

어닐링 열처리 조건에 따른 NITINOL 형상기억합금의 상변환 특성 연구

여동진*(금오공대 기계공학부), 윤성호(금오공대 기계공학부)

Phase Transformation Characteristic of Nitinol Shape Memory Alloy with Annealing Treatment Conditions

D. J. Yeo(School of Mech. Eng., Kumoh Nat. Inst. of Tech.), S. H. Yoon(School of Mech. Eng., Kumoh Nat. Inst. of Tech.)

ABSTRACT

In this study, phase transformation characteristics of Nitinol shape memory alloy with 54.5wt%Ni-45.5wt%Ti were investigated by varying with annealing treatment and cutting conditions through DSC(differential scanning calorimetry). Annealing treatment conditions were considered as heat treated time of 5 min, 15 min, 30 min, and 45 min, heat treated temperature of 400°C, 500°C, 525°C, 550°C, 575°C, 600°C, 700°C, 800°C, and 900°C, and environmental condition of heat treatment under vacuum or air. Cutting conditions were considered as no cutting, one side cutting, and two side cutting. Tensile test was also conducted on Nitinol shape memory alloy to investigate thermomechanical characteristics by varying with annealing heat treatment histories. According to the results, annealing treatment and cutting conditions were found to significantly affect on phase transformation and thermomechanical characteristics of Nitinol shape memory alloy.

Key Words : Phase transformation characteristics(상변환 특성), Shape memory alloy wire(형상기억합금 와이어), Annealing treatment condition(어닐링 열처리 조건), Cutting condition(절단 조건), thermomechanical characteristics(열적/기계적 특성)

1. 서론

일반 금속재와는 달리 형상기억 효과와 초탄성 효과를 갖는 형상기억합금은 낮은 열전도성과 우수한 피로저항성, 부식저항성, 형상회복력 등으로 인해 각종 센서 및 작동기의 개발을 위한 스마트 재료로 적용되어지며 최근에는 이러한 형상기억합금을 항공 우주, 의공학, 가전 등의 고부가가치 산업에 응용하려는 많은 노력이 행해졌다. 형상기억합금의 열적/기계적 특성은 높은 온도에서는 잘 변형되지 않는 오스테나이트 상과 낮은 온도에서 쉽게 변형되는 마르텐사이트 상 사이의 비확산적 상변환에 의해 지배된다. 오스테나이트 상에서 마르텐사이트 상으로의 변하는 상태를 마르텐사이트 변환이라 하고 마르텐사이트 상에서 오스테나이트 상으로 변하는 상태를 역변환이라 한다. 기존의 형상기억합금 중에서 니켈과 티타늄으로 구성된 Nitinol 형상기억합금은 체심입방

구조인 B₂구조를 갖는 오스테나이트 상, 사방육면체인 R상, 마르텐사이트 상의 사방정계구조인 B₁₉과 단사정계구조인 B_{19'} 등의 네 가지 상으로 되어 있다. 특히 R상은 니켈 과잉된 상태에서 노화되는 경우, 냉간작업 후 행해지는 낮은 온도에서의 어닐링 처리가 된 경우, 제3의 원소가 첨가되는 경우에 제한적으로 나타난다. 이러한 형상기억합금을 효율적으로 응용하기 위해서는 형상기억합금의 열적/기계적 특성에 미치는 인자에 대한 체계적인 연구가 수행되어야 한다[1-4].

본 연구에서는 어닐링 열처리 조건에 따른 형상기억합금에서의 상변환 특성을 고찰하였다. 이를 위해 사용한 형상기억합금은 54.5wt%Ni-45.5wt%Ti로 구성된 직경 1mm의 형상기억합금 와이어(Nitinol SM495, Nitinol Devices & Components)이며 열처리 온도, 열처리 시간, 열처리 분위기 조건 등의 변화에

따른 다양한 열처리 조건을 고려하였다. 특히 열처리 조건에 따른 상변환 특성을 조사하기 위해 (1) 열처리 온도를 고정한 다음 열처리 시간을 변화시키는 경우 (2) 열처리 시간을 고정한 다음 열처리 온도를 변화시키는 경우 (3) 형상기억합금의 표면에 형성되는 산화막의 존재 유무 등을 고려하였으며 절단 조건에 따른 상변환 특성을 조사하기 위해 (1) 절단면이 없는 경우 (2) 절단면이 한쪽인 경우 (3) 절단면이 두쪽인 경우를 고려하였다. 마지막으로 인장실험을 통해 열처리 조건에 따른 기계적 특성도 조사하였다.

2. 실험방법

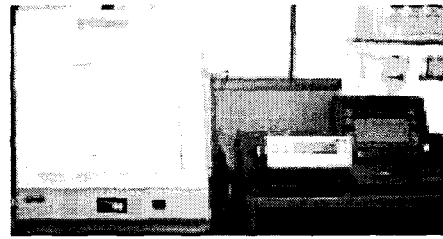
2.1 어닐링 열처리

Fig. 1(a)에는 어닐링 열처리를 위한 전기로(Lindberg, General Signal Company)와 열전대(K-type, Omega)가 장착된 온도측정장치(SA 32, AOIP)가 나타나 있다. 어닐링 열처리를 수행하는 동안 시료의 표면에 형성되는 산화막의 영향을 최소화하기 위해 Fig. 1(b)와 같이 시료를 석영관에 넣고 진공처리를 한 다음 규정된 열처리 조건을 적용하였다.

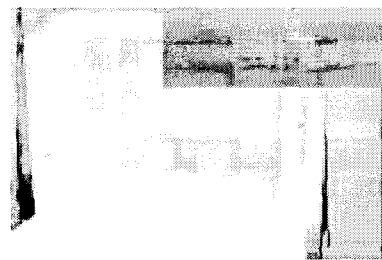
안정화된 상변환을 얻을 수 있는 어닐링 열처리 시간을 결정하기 위해 열처리 온도를 700°C로 고정한 다음 열처리 시간을 (1) 5분 (2) 15분 (3) 30분 (4) 45분 등으로 변화시킨 경우를 고려하였으며 어닐링 열처리 온도가 상변환 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 열처리 시간을 30분으로 고정한 다음 열처리 온도를 (1) 400°C (2) 500°C (3) 525°C (4) 550°C (5) 575°C (6) 600°C (7) 700°C (8) 800°C (9) 900°C 등으로 변화시킨 경우를 고려하였다. 또한 어닐링 열처리시 형상기억합금의 표면에 형성되는 산화막이 상변환 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 (1) 진공 상태에서 700°C의 어닐링 열처리 온도를 적용한 경우 (2) 공기 중에서 700°C의 어닐링 열처리 온도를 적용한 경우를 고려하였다.

2.2 DSC 실험

응력이 작용하지 않은 무부하 상태에서의 어닐링 열처리 조건에 따른 형상기억합금의 상변환 특성을 조사하기 위해 Fig. 2와 같은 DSC(Pyris 1, Perkin Elmer)를 적용하여 열분석을 수행하였다. DSC는 시료에 열을 가함으로써 시료를 담고 있는 팬과 시료를 담고 있지 않은 기준 팬에서의 상대적인 열흐름 차이를 시간 또는 온도 변화에 따라 측정하는 방법이다. DSC를 적용한 열분석을 위해서는 15~25mg 정도의 시료를 준비하여 알루미늄 팬에 넣고 압축기로 압착시킨 다음 챔버에 넣고 열을 가하며 시료에서 방출 또는 흡수하는 열흐름을 측정하는 과정이 필요하다. 본 연구에서는 팬에 담긴 시료를 120°C에서 3분 정도 유지한 후 10°C/min의 온도변화율로 -50°C까지 냉각시켰으며 연이어 -50°C에서 3분 정도 유지시킨 후 10°C/min의 온도변화율로 120°C까지 다시 가열시키는 조건을 적용하였다.



(a) Electrical furnace and temperature acquisition device.



(b) Vacuum treated quartz tube with Nitinol specimen.

Fig. 1 Experimental equipment for annealing heat treatment conditions.

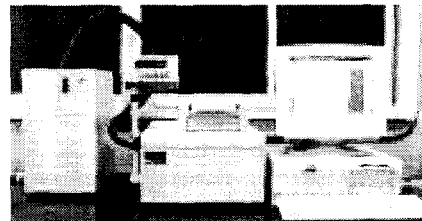


Fig. 2 Experimental equipment for DSC.

2.3 인장실험

인장실험을 위해 길이 90mm의 와이어를 Fig. 3과 같이 시험치구에 장착한 다음 작용하중으로 인한 와이어에서의 변형률을 extensometer로 측정하였다. 이때 하중장치는 Zwick/Z100를 사용하였으며 시험치구 사이의 간격은 70mm, extensometer의 게이지 길이는 25mm로서 2mm/min의 변위제어 상태로 하중을 적용하였다. 또한 인장실험을 위해서는 (1) 120°C로 열을 가한 다음 상온으로 유지시킨 as-received 시편 (2) 0°C로 냉각을 시킨 후 상온으로 유지시킨 as-received 시편 (3) 600°C의 어닐링 열처리 조건이 적용된 시편 등을 적용하였다. 특히 (1)의 경우는 상온에서 R상을 갖는 경우이며 (2)의 경우는 상온에서 마르텐사이트 상을 갖는 경우이다.

3. 결과 및 고찰

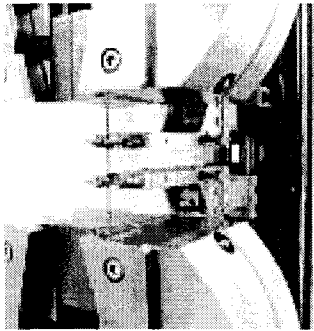


Fig. 3 Tensile test of wire

Fig. 4에는 열처리 온도를 700°C로 고정하고 다음 열처리 시간을 (1) 5분 (2) 15분 (3) 30분 (4) 45분 등으로 변화시킨 경우의 DSC 결과가 나타나 있다. 여기에서 보면 형상기억합금에 열을 가하게 되면 흡열반응이 나타나고 냉각을 시키게 되면 발열반응이 나타남을 알 수 있다. 특히 흡열반응 선도의 최대값에서의 온도는 열처리 시간이 5분인 경우 74.0°C, 15분인 경우 75.5°C, 30분인 경우 75.5°C, 45분인 경우 75.1°C이며 발열반응 선도의 최대값에서의 온도는 열처리 시간이 5분인 경우 38.6°C, 15분인 경우 40.4°C, 30분인 경우 40.6°C, 45분인 경우 40.9°C로서 비교적 안정된 상변환을 갖는 형상기억합금을 얻기 위해서는 15분 이상의 열처리 시간을 적용하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

Fig. 5에는 열처리 시간을 30분으로 고정하고 다음 열처리 온도를 (1) 400°C (2) 500°C (3) 525°C (4) 550°C (5) 575°C (6) 600°C (7) 700°C (8) 800°C (9) 900°C 등으로 변화시킨 경우의 DSC 결과가 나타나 있다. 특히 Fig. 5(a)에서 보면 as-received 시편의 경우 냉각시키면 R상과 M상이 함께 존재하는 두 개의 최대값을 갖는 발열반응 선도가 나타난다. 이러한 양상은 열처리 온도가 525°C까지 유사하지만 열처리 온도가 증가함에 따라 R상과 M상의 최대값에서의 온도 차이는 점차 감소한다. 그러나 550°C의 열처리 온도를 적용하는 경우 R상과 M상이 결합되어 한 개의 최대값을 갖는 발열반응 선도가 나타난다. 또한 700°C까지 열처리 온도가 증가되면 발열반응 선도의 최대값에서의 온도는 열처리 온도가 증가함에 따라 점차 증가하지만 700°C 이상으로 열처리 온도를 적용하는 경우 거의 변하지 않는다. Fig. 5(b)와 같이 열을 가하는 경우 Fig. 5(a)의 냉각시키는 경우와는 달리 한 개의 최대값을 갖는 흡열반응 선도가 나타난다. 발열반응 선도의 최대값에서의 온도는 열처리 온도가 증가함에 따라 서서히 증가하지만 발열반응 선도의 최대값에서의 온도는 R상이 나타나지 않는 550°C의 열처리 온도를 경계로 큰 차이가 나타나며 700°C까지는 발열반응 선도의 최대값에서의 온도는 열처리 온도가 증가함에 따라 서서히 증가하는 양상을 갖는다. 그러나 700°C 이상으로 열처리 온도를 증가시키는 경우 발열반응 선도의 최대값에서의 온도는 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

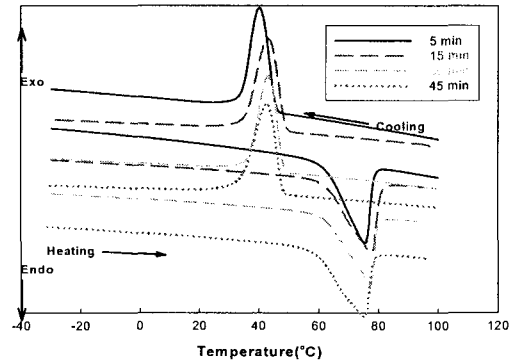
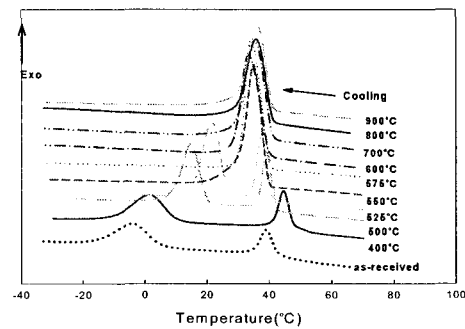
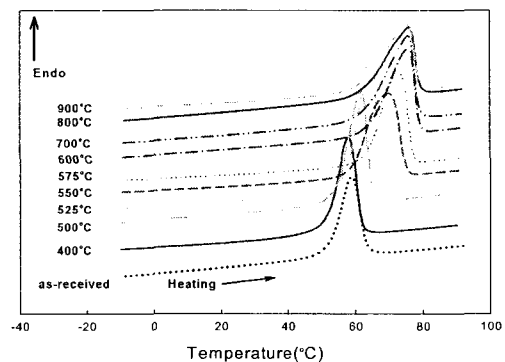


Fig. 4 DSC results by varying with annealing heat treated time.



(a) In case of cooling



(b) In case of heating

Fig. 5 DSC results by varying with annealing heat treated temperature.

Fig. 6에는 형상기억합금의 표면에 형성되는 산화막이 상변환 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 산화막이 있는 경우와 산화막이 없는 경우의 DSC 결과가 나타나 있다. 이때 산화막이 있는 경우는 진공처리를 하지 않고 공기 중에서 열처리를 한 경우이며 산화막이 없는 경우는 진공 상태에서 열처리를 한 경우이다. 여기에서 보면 흡열반응 선도 및 발열반응 선도의 최대값에서의 온도는 각각 산화막의 형성에 무관하게 거의 비슷한 값을 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 7에는 형상기억합금을 절단하는 경우에 유발될 수 있는 응력 야기 마르텐사이트 상에 의한 상변환 특성을 조사한 DSC의 결과가 나타나 있다. 이때 적용한 시편은 (1) 절단된 시편을 열처리하여 절단 효과를 억제시킨 경우 (2) 열처리된 시편의 한쪽 면을 절단한 경우 (3) 열처리된 시편의 양쪽면을 절단한 경우 등을 고려하였다. 여기에서 보면 절단면이 클수록 흡열반응 선도 및 발열반응 선도에서의 단위 무게당 열흐름은 점차 감소함을 알 수 있다.

Fig. 8에는 인장실험을 통해 얻은 as-received 시편과 열처리된 시편에서의 기계적 특성이 나타나 있다. 이때 (1) 0°C로 냉각시킨 후 상온 상태를 유지한 as-received 시편 (2) 120°C로 열을 가한 다음 상온 상태를 유지한 as-received 시편 (3) 600°C의 열처리 온도를 진공 상태에서 적용한 시편 등을 적용하였다. 특히 (1)은 마르텐사이트 상을 가지는 경우이고 (2)는 R상을 가지는 경우이며 (3)은 마르텐사이트 상을 가지는 경우이다. 여기에서 보면 600°C의 열처리 온도가 적용된 시편의 경우는 as-received 시편의 경우에 비해 작용된 응력에 의해 큰 응력 야기 마르텐사이트가 형성됨을 알 수 있다.

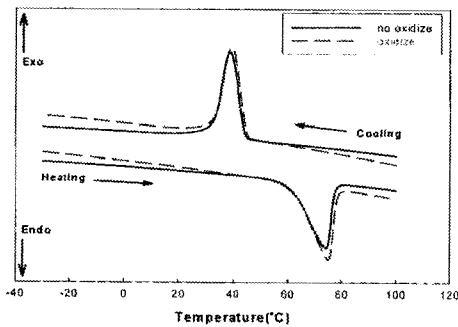


Fig. 6 DSC results for surface oxidation effect.

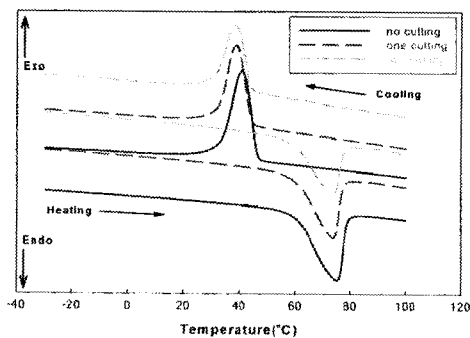


Fig. 7 DSC results for cutting effect.

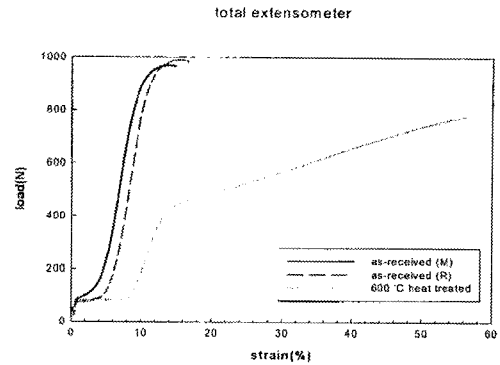


Fig. 8 Stress-strain relations for as-received and heat treated specimens.

4. 결론

본 연구에서는 DSC를 적용한 열분석과 인장실험을 통해 어닐링 열처리 조건과 절단 조건에 따른 형상기억합금에서의 상변환 특성과 열적/기계적 특성을 조사하였다. 연구결과에 따르면 어닐링 열처리 조건과 절단 조건 등은 형상기억합금에서의 상변환 특성과 열적/기계적 특성에 민감한 영향을 미침을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Cross, W., Kariotis, A., and Stimler, F., "Nitinol Characterization Study," NASA CR-1433, 1969.
2. Ford, D.S. and White, S.R., "Thermomechanical Behavior of 55Ni45Ti NITINOL," Acta Mater., Vol. 44, pp. 2295-2307, 1996
3. Huang, X. and Liu, Y., "Effect of Annealing on the Transformation Behavior and Superelasticity of NiTi Shape Memory Alloy," Scripta Materialia, Vol. 45, pp. 153-160, 2001.
4. Yoon, S.H., Krishnan, S., and White, S.R., "Thermomechanical Characterization of High Temperature NITINOL Shape Memory Alloy," Journal of Korean Society of Precision Engineering, Vol. 19, pp. 52-59, 2002.