

# 고온용 Nitinol 형상기억합금의 열적/동역학적 특성평가

차수영<sup>+</sup>, 박상연<sup>+</sup>, 조채룡<sup>++</sup>, 박종권<sup>+++</sup>, 정세영<sup>\*</sup>

## Thermo-dynamic Characteristics Of High Temperature Nitinol Shape Memory Alloy

S.Y.Cha<sup>+</sup>, S.E.Park<sup>+</sup>, C.R.Cho<sup>++</sup>, J.K.Park<sup>+++</sup>, S.Y.Jeong<sup>\*</sup>

### Abstract

In the resent years, as the research and the development of micro and precision machinery become active, the interest of micro actuators using SMA(Shape Memory Alloy) has been increased. But, no detailed researches between the thermo-dynamic property in Nitinol alloy have been done yet. In this study, the thermal property of high temperature Nitinol shape memory alloy were evaluated using differential scanning calorimeter(DSC). The structure property was investigated using X-ray diffraction(XRD). A dynamic mechanical analyzer(DMA) with three point bending mode was used to study storage and loss modulus of shape memory alloy according to the thirteen frequencies in the temperature range between 30 and 200°C. The effects of the temperature heating/cooling rate, the frequency on the damping capacity have been systematically investigated. Such a frequency and temperature changes also influenced significantly to the damping behavior of the shape memory alloy. It was also found that Nitinol exhibited high damping capacity during phase transformation.

**Key Words :** shape memory alloy, 형상기억합금, Nitinol, DMA, damping capacity

## 1. 서론

최근 전 세계적으로 MEMS(Micro Electro Mechanical Systems) 기술에 관한 연구 및 개발이 활발히 이루어지면서 형상기억합금(Shape Memory Alloy : SMA)을 이용한 초소형 액츄에이터(Micro Actuator)에 관한 관심이 증대되고 있다.

그 이유 중의 하나는 형상기억합금을 이용한 구동 방식은 다른 구동 방식보다 높은 에너지 대 부피 비율을 가지고 있기 때문이다. 형상기억합금은 온도의 변화에 따라 그 형상이 변하고 힘을 발생하며 이 원리를 소형 로봇 액츄에이터, 초소형 유체 밸브(Flu-dic valve) 및 내시경(Endo-scope)의 액츄에이터 등에 응용하는 연구가 선진

\* 정세영, 부산대학교 나노과학기술학부  
(syjeong@pusan.ac.kr)  
주소 : 609-735 부산광역시 금정구 장전동 산30번지  
+ 부산대학교 물리학과  
++ 한국기초과학지원연구원 부산센터  
+++ 한국기계연구원 지능형정밀기계부

외국에서 활발히 진행 중이다<sup>1</sup>. 형상기억합금 중에서도 Ni과 Ti의 조합으로 야금된 SMA는 조작성 및 내구성의 측면에서 우수한 특성을 지니고 있는 반면, 그 특성이 주변 환경(열, 응력 등)에 민감하게 변화하는 금속학적 특성 때문에 가공에 많은 어려움이 있는 것으로 알려져 있다. 형상기억합금의 거동은 높은 온도에서는 잘 변형되지 않는 오스테나이트 상과 낮은 온도에서는 쉽게 변형되는 마르텐사이트 상 사이의 비확산적인 상변화에 의해 지배된다. 형상기억합금은 형상기억효과와 초탄성효과를 가지는데, 형상기억효과는 규정된 온도보다 낮은 온도에서 응력을 받는 경우 큰 변형률이 발생하여 응력을 제거하더라도 변형률은 그대로 남게 된다. 이때 일정 온도이상을 가하게 되면 원래의 형상으로 복원되어지는 현상이다. 초탄성효과는 규정온도 이상에서 형상기억합금에 큰 응력을 작용시키면 작용하중에 대응되는 큰 변형률이 유발되지만 응력을 제거하면 원래의 형상으로 다시 복원되는 현상이다. 이와 같은 형상기억합금을 구조물에 효율적으로 응용하기 위해서는 형상기억합금의 거동에 대한 명확한 이해 뿐 만 아니라 응력과 온도에 따른 열적/동역학적 특성의 정량적인 평가가 필요하다<sup>2</sup>. 본 연구에서는 DSC와 DMA를 이용하여 고온용 형상기억합금의 열적/동역학적 특성을 평가하였다. 특히 본 연구에서는 주파수에 따른  $\tan\delta$ 의 의존성을 조사하여 실제응용 시에 활용이 적절한 주파수영역을 선택하고자 하였다.

## 2. 이론

형상기억합금은 Fig. 1과 같이 일정 온도 이상에서는 오스테나이트의 상을 갖지만 규정된 온도보다 낮은 온도에서는 twinned 마르텐사이트 상으로 변하며 온도를 다시 높이면 오스테나이트 상으로 돌아가게 된다. 또한 오스테나이트 상이나 twinned 마르텐사이트 상으로 되어 있는 형상기억합금이 외부에서 응력을 받으면 detwinned 마르텐사이트 상으로 변하게 되고 온도를 증가시키면 다시 오스테나이트 상으로 변하게 된다<sup>2</sup>.

형상기억합금의 동역학적 특성을 알아보기 위해

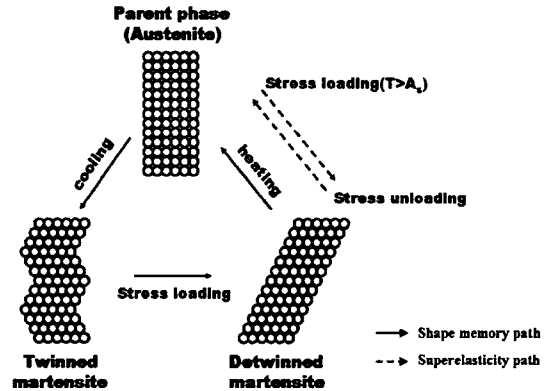


Fig. 1 Shape memory effect and superelasticity according to temperature and stress

DMA 장치를 이용하였으며, 이 DMA 장치는 저장탄성률( $E'$ ), 손실탄성률( $E''$ ) 그리고  $\tan\delta$  값들을 측정할 수 있다.

$$E' = \frac{\sigma^o}{\epsilon^o} \cos\delta \quad (1)$$

$$E'' = \frac{\sigma^o}{\epsilon^o} \sin\delta \quad (2)$$

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} \quad (3)$$

$\sigma^o$ 는 동적 응력의 진폭,  $\epsilon^o$ 는 동적 변형률의 진폭,  $\delta$ 는 손실 tanzent(loss-angle), 즉 위상차를 나타낸다. 식(1)-식(3)은 형상기억합금의 탄성에너지 효율을 계산하는 척도가 된다.

## 3. 실험방법 및 고찰

### 3.1 시료의 사양

2원계 형상기억합금인 Ni-Ti를 사용하였다. 시료는 Ni-Ti합금(바이오스마트 사)을 사용하였다. 시료의 조성비는 50.1Ni/49.9Tiwt.%로서 상변환 온도는 마르텐사이트 상과 오스테나이트 상의 중간상인 R상의 시작온도가 46℃이고, 오스테나이트 상의 끝 온도가 70℃임을 알았다. 시료의 밀도는 6.45g/cm<sup>3</sup>, 비열은 0.46kJ/(kg·K)이고 열팽창계수는 10.4×10<sup>-6</sup>mm/°C이다.

### 3.2 XRD(X-ray diffraction)

XRD를 사용하여 상변환에 따라 달라지는 상의 구조적 특성을 파악하였다. 시편은 얇고 평평한 보(plate)로 된 시편을 그대로 사용하였고, 실험장치로는 Philips X'Pert Pro를 사용하였다. 형상기억합금의 상변환은 마르텐사이트 시작 온도( $M_s$ )와 끝 온도( $M_f$ ), 오스테나이트 시작 온도( $A_s$ )와 끝 온도( $A_f$ )로 구분되는데, 열처리 온도에 따라 사이에 R상이 존재하게 된다. 조성비에 따라 Ni-Ti 는 상변환 온도가 매우 민감하게 변하며 온도에 따라 cubic, rhombohedral, monoclinic 등 세 가지 상을 가진다. 본 연구에서는 200°C에서 열처리를 한 후 상온에서 XRD를 측정 하였다. Fig. 2 와 같이 rhombohedral상과 저온상인 monoclinic상이 동시에 존재함을 알 수 있었다.

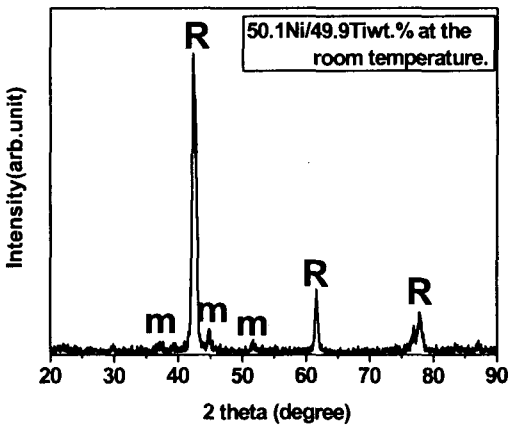


Fig. 2 XRD result at the room temperature

rhombohedral상은 cubic상이 왼쪽으로 이동한 상으로 예상된다. 저온 열처리에서는 마르텐사이트 상과 오스테나이트 상 사이에 냉각과 가열시 R상이 존재하고, 고온 열처리에서는 냉각과 가열시 R상이 존재하지 않는다. 중간 열처리에서는 냉각 시 마르텐사이트 상과 오스테나이트 상 사이에 R상이 존재하고 가열 시에는 R상이 존재하지 않는다<sup>3,4</sup>.

### 3.3 DSC(differential scanning calorimeter)

응력이 적용되지 않은 상태에서의 형상기억합금은 DSC를 사용하여 구조적으로 조사한 상변환 온도를

확인하였다. 이때 실험장치로는 Thermal analyzer DSC 2920을 사용하였으며, 시료는 18.50mg을 준비하였다. 준비된 시료를 챔버에 넣고  $N_2$ 분위기로 측정하였다. 상온에서 200°C까지 온도를 상승시키고 -180°C로 온도를 감소시키고 다시 200°C까지 온도를 상승시켜 열량의 변화선도를 측정하였다. 이때 온도 상승률 및 온도 하강률은 5°C/min로 하였다.

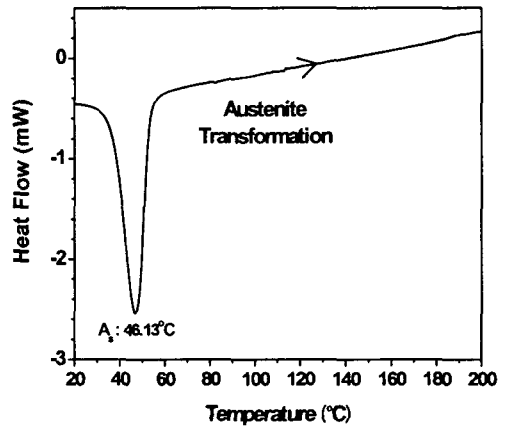


Fig. 3 DSC heating result for annealed(200°C) sample

Fig. 3은 가열 시 얻은 변화선도를 나타내고 있다. 이때 흡열 반응에 의해 형상기억합금의 상변환이 이루어진다. 46.13°C 에서 오스테나이트 상이 시작됨을 알 수 있다. 냉각 시 얻은 열량의 변화선도는 하강률이 일정하지 못해서 사용할 수 없었으나, 마르텐사이트 상의 시작 값이 36.98°C 임을 알 수 있었다<sup>4,5</sup>.

### 3.4 DMA(dynamic mechanical analyzer)

DMA를 이용하여 동역학적인 응력이 작용된 상태에서의 형상기억합금에 대한 상변환 온도를 측정하였다. 실험장치로는 Seiko DMA 6100을 사용하였다. 시편은 길이가 47mm, 폭이 8.05mm, 두께가 0.5mm인 얇은 보를 사용하였고, 3점굽힘 시험치구에 장착하여 측정하였다. DMA측정에서는 0.81MPa의 응력이 가해졌고 합성주파수를 사용하였다. 낮은 주파수영역(0.05Hz~1Hz)에서 냉각과 가열 시 상변환 온도를 측정하였다. 200°C까지 annealing 한 후 상온에서 200°C까지 냉각과 가열

하였다.

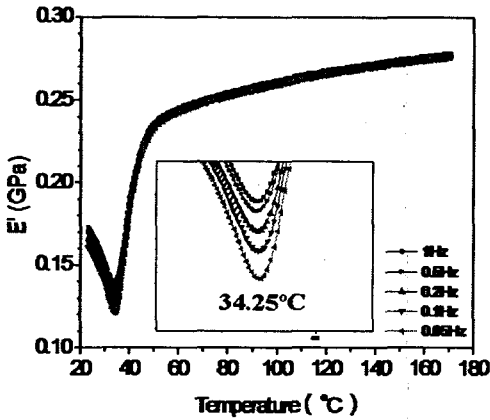


Fig. 4 DMA cooling result for annealed(200°C) in low frequency

온도 상승률 및 온도 하강률은 1°C/min로 하였다.

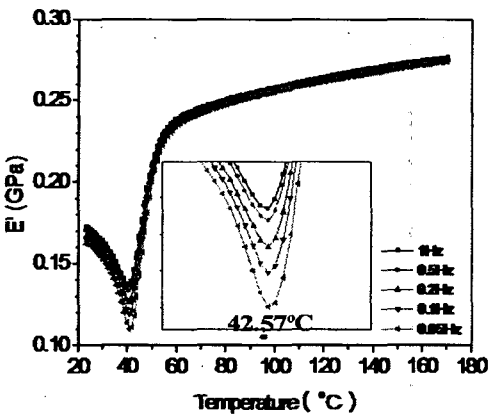


Fig. 5 DMA heating result for annealed(200°C) in low frequency

냉각 시 34.25°C는 마르텐사이트의 시작온도이고, 가열 시 42.57°C는 오스테나이트의 시작온도이다. 저장탄성률 측정 시 Fig. 4 와 Fig. 5 에서처럼 peak가 생성되는데, 그 이유는 마르텐사이트 상과 R상, 오스테나이트 상과 R상이 동시에 존재할 때

슬립 간에 에너지손실이 많아지고 저장 탄성률 값은 낮아지게 된다.

또한 크기가 같은 시편으로 3점굽힘 시험치구에 장착하여, 응력을 0.81MPa로 고정하고 주파수는 13개 주파수영역에 대해 저장탄성률과 손실탄성률을 측정하였다. 이때 온도 상승률 및 하강률은 3°C/min로 하였다. 합성파는 5개의 주파수를 주입시키는 것이 일반적이다. 13개 주파수 영역을 높은 주파수 영역(10Hz~100Hz), 중간 주파수 영역(1Hz~10Hz), 낮은 주파수영역(0.05Hz~1Hz)에 대해 5개씩의 합성파로 묶어 각각 동역학적인 응력을 줄 수 있다. Nitinol시료에 동적인 주파수를 세 영역에 대해 각각 주입하여 측정된 결과 값들을 Fig. 6에 나타내었다<sup>5</sup>.

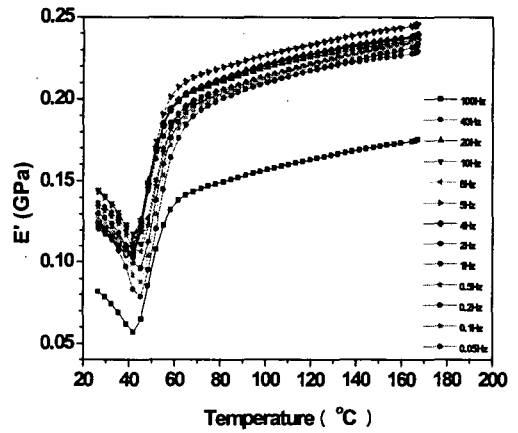


Fig. 6 Variation of storage modulus with temperature for annealed(200°C) specimen according to frequencies

100Hz에서는 저장탄성률이 현저히 감소되는 현상을 볼 수 있었으며, 손실탄성률은 가장 높게 측정되었다. 따라서 100Hz에서는 Nitinol에 대한 형상 기억효과와 초탄성효과가 많이 손실됨을 알 수 있다.

Fig.7 에서는 저장탄성률과 손실탄성률이 최소, 최대를 보이는 온도인 45°C의 값에 대해서 tanδ를 계산하여 그것의 주파수의존성을 나타내었다. 주파수에 따른 tanδ의 변화를 관찰해본 결과 Nitinol의 동역학적 특성이 낮은 주파수와 높은 주파수에 대

해서는  $\tan\delta$ 가 증가하지만 특정 주파수영역에서는 최소값을 가짐을 알 수 있었다. 특히 이러한 경향은 냉각과정과 가열과정에 무관하게 나타났고 2차 열처리된 시료에 대해서도 비슷한 경향을 보였다. 이는 Nitinol 형상기억합금의 주파수 의존성임을 잘 나타내고 있다.

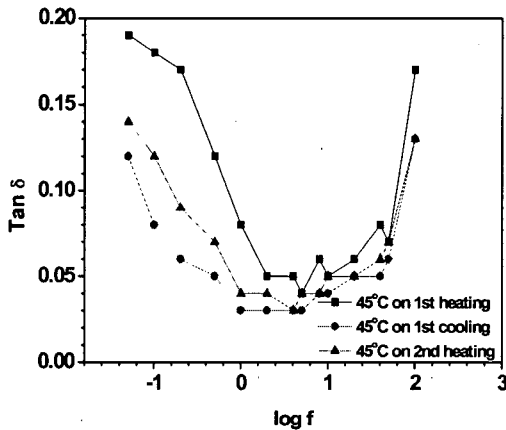


Fig. 7 Tan-loss( $\tan\delta$ ) shows lowest at a certain frequency region

#### 4. 결론

50.1Ni/49.9Tiwt.%의 조성비를 갖는 고온용 Nitinol 형상기억합금에 대해 열적인 상변환 특성을 XRD와 DSC로 평가하였다. DMA를 통해 측정된 상변환 온도는 34.25°C와 42.57°C이며 DSC에 비해 통상적으로 4~5°C 낮게 나타나는데 이는 시료의 열적 반응과 역학적 반응속도의 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 동적주파수(0.05Hz~100Hz)에 따라 Nitinol의  $\tan\delta$ 를 측정해본 결과 1Hz~10Hz의 주파수영역에서  $\tan\delta$ 는 최소가 됨을 알 수 있었다. 이는 Nitinol을 사용한 소자 구동 시 주파수영역의 선택에 중요한 자료로 활용될 것으로 기대된다.

#### 참고 문헌

(1) S. H. Jeong, K. S. Kim, W. Y. Jang, H. U.

Kim, K. R. Cha and S. Song, 2002, "A study on the Development of Bidirectional Actuator using NiTi Shape Memory Alloy", *Journal of the Korean Society of Precision Engineering*, pp. 723~726

(2) S. H. Yoon, Sridhar and Scott R. White, 2002, "Thermo-mechanical Characteristics of High Temperature NITINOL Shape Memory Alloy", *Journal of the Korean Society of Precision Engineering*, Vol.19, No.10, pp. 52~59.

(3) A. Mehta, Valentina Imbeni, R. O. Richie and T. W. Duerig, 2004, "On the electronic and mechanical instabilities in Ni50.9Ti49.1", *Materials Science and Engineering A*, 378, pp. 130~137.

(4) Cynthia L. Lach, Travis L. Turner, Karen M. Taminger and Ravi N. Shenoy, 2002, "Effects of thermomechanical history on the tensile behavior of Nitinol ribbon", *Behavior and Mechanics*, Vol.4699, No.45

(5) Yong Liu, Jan Van Humbeeck, Rudy Stalmans, Luc Delaey, 1997, "Some aspects of the properties of NiTi shape memory alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, 247, pp. 115~121.