
 논문

급냉응고된 $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ 합금 스트립의 형상기억특성과 기계적특성

김연욱[†]

계명대학교 공과대학 신소재공학과

Shape Memory Characteristics and Mechanical Properties of Rapidly Solidified $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ Alloy Strips

Yoen-Wook Kim[†]

Dept. of Advanced Materials Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

Abstract

Microstructures and shape memory characteristics of $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ alloy strips fabricated by arc melt overflow have been investigated by means of XRD, optical microscopy and DSC. The microstructure of as-cast strips exhibited columnar grains normal to the strip surface. X-ray diffraction analysis showed that one-step martensitic transformation of B2-B19 occurred in the alloy strips. According to the DSC analysis, it was known that the martensitic transformation temperature (M_s) of B2 \rightarrow B19 in $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ strip is 57°C. During thermal cyclic deformation with the applied stress of 60 MPa, transformation hysteresis and elongation associated with the B2-B19 transformation were observed to be 3.7°C and 1.6%, respectively. The as-cast strip of $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ alloy also showed a superelasticity and its stress hysteresis was as small as 14 MPa. These mechanical properties and shape memory characteristics of the alloy strips were ascribed to B2-B19 transformation and the controlled microstructures produced by rapid solidification of the arc melt overflow process.

Key words : Shape memory alloy, Ti Ni Cu alloy, Martensitic transformation, Superelasticity, Transformation hysteresis.

(Received August 17, 2009 ; Accepted September 7, 2009)

1. 서 론

Ti-Ni계 형상기억합금은 우수한 형상기억특성과 초탄성 특성으로 인해 많은 분야에서 응용되고 있다. 또한 고강도와 연성을 가진 실용적인 형상기억합금으로서 액추에이터, 온도센서, 의료용 생체재료, 우주항공재료 등 다양한 분야에서 넓게 활용되고 있다[1]. Ti-Ni합금 결정구조는 CsCl 구조인 cubic(B2) 모상과 monoclinic(B19') 마르텐사이트상만이 존재하며, 석출물이 존재하거나 또는 Fe, Cu, Mo 등의 제3원소를 소량 첨가할 경우에 냉각 시 마르텐사이트 변태가 억제되어 B2상과 마르텐사이트상 사이에 orthorhombic(B19) 결정구조를 갖는 R상 변태가 일어난다. 이러한 B2-R변태도 B2-B19'와 같이 형상기억 효과를 나타내며, B2-R변태는 비교적 작은 약 0.8% 변태변형량, 약 20°C의 높은 변태이력을 가지는 반면, B2-B19' 변태는 비교적 큰 약 7%의 변태변형량과 약 10°C의 작은 변태이력을 갖는다. 특히 Ti-Ni-Cu 형상기억합금은 Cu농도가 10 at% 이상인 경우 B2-B19-B19' 2단계 변태거동을 나타낸다[2]. Ti-Ni-Cu합금의 B2-B19 변태의 변태 시 변형량과 이력은 Ti-Ni합금의 B2-B19' 변태와 B2-R 변태의 중간 값을 가지며 열싸이클에 대한 안정성이 우수하여 액추에이터 구동소

자에 적합하다고 알려져 있다[3].

형상기억합금을 구동소자로 응용하기 위해서는 박판 혹은 선재 형태로 가공되어야 한다. 그러나 Cu의 농도가 10 at.% 이상인 Ti-Ni-Cu 합금은 소성가공성이 매우 열악하여 선재나 판재로 기계적 가공이 불가능하기 때문에 액추에이터로 활용하기에 실질적인 제약을 받는다[4,5]. 따라서 bulk 연마법, 박막 제조법 및 급냉응고법인 melt spinning 및 melt overflow 방법 등을 고려할 수 있다. 한편 시편 연마법은 경우에는 정확한 두께의 제어가 어렵고, sputtering 법 등의 박막제조법은 각 성분의 증기압 차이로 인하여 시편조성 제어 어려움으로 조성 에 민감한 형상기억효과를 얻는 데 많은 어려움이 있다. Melt spinner는 두께가 50 μ m 이하인 리본을 제조하기 때문에 급냉응고 효과를 최대한으로 얻을 수 있지만 형상과 두께에 제약이 따른다. 그러나 급냉응고법의 하나인 melt overflow를 이용하면 가공성이 열악한 Ti-Ni-Cu 형상기억합금을 비교적 두꺼운 판재 및 선재 형태로 응고가공이 가능하다. 또한 형상기억합금에 급냉응고 기술을 적용하면 응고조직의 미세화, 용질원자 고용량의 증가, 비정질 및 미세 분산상의 형성 등의 효과를 얻을 수 있다. Melt spinning법으로 제조된 Ti-Ni-Cu 형상기억합금 리본의 연구한 결과에 따르면 응고조직의 변화로 형상기

[†]E-mail : ywk@kmu.ac.kr

역합금의 상변태 거동과 형상기억 특성을 결정하는 중요한 요인이 되는 것으로 보고되었다[6]. 따라서 본 연구에서는 melt overflow 급냉응고법을 이용하여 Ti₅₀Ni₂₀Cu₃₀ 합금을 리본 보다는 두꺼운 스트립을 제조하였고, 제조된 합금 스트립의 마르텐사이트 변태거동 및 기계적 특성을 평가하여 초탄성 거동 및 변태이력을 조사하였다.

2. 실험 방법

Ti₅₀Ni₂₀Cu₃₀(at.%) 모합금은 진공에서 arc melter를 이용한 아르곤 아크 용해법을 사용하여 합금을 제조하였다. 스펀지 Ti(순도 99.8%), 입상 Ni(순도 99.9%), 무산소 Cu(순도 99.9%)를 소정의 조성대로 copper hearth에 장입하고 1 × 10⁻⁵ torr의 고진공 분위기를 조성한 후 고순도 Ar을 장입하고 텅스텐 gun에서 방출되는 arc beam을 이용하여 Ti-Ni-Cu 모합금을 제조하였다. 이때 시편의 편석을 방지하기 위하여 5회 반복하여 용해하였다. Ti₅₀Ni₂₀Cu₃₀ 합금을 비교적 두꺼운 형상기억합금 스트립으로 제조하기 위하여 arc melt overflow법을 이용하였다. 약 20 g 크기로 절단한 모합금을 melt overflow 장치의 copper hearth에서 장입한 후 고진공 처리 후 Ar 분위기에서 플라즈마 빔으로 용해하였다. 용해된 합금은 copper hearth의 측면에서 회전하는 냉각휠에 의하여 drag되면서 냉각휠과 접촉하며 얇은 판재 형상으로 연속주조하였다. 이 때 용탕의 수위를 조절하기 위하여 copper hearth를 천천히 기울여 연속적인 용탕공급이 이루어지도록 한다. 이와 같은 melt overflow 급냉응고법의 장점으로는 냉각휠의 위 정점 부위에서 용탕을 가압하여 리본을 제조하는 melt spinning과 달리 비교적 두꺼운 스트립을 제조할 수 있으며 스트립의 폭도 상당히 크게 조절할 수 있다는 점이다. 시편의 두께는 냉각휠의 선속도에 반비례하며 본 실험에서는 지름이 121.95 mm인 폴리브렌넨 냉각휠을 이용하였다.

제조된 형상기억합금 스트립의 상변태 거동을 조사하기 위해 DSC 2010을 이용하여 시차주사열분석을 행하였다. 실험 중 시료의 산화를 방지하기 위하여 아르곤 가스를 60 ml/min의 속도로 흘려주며 실험하였고, 냉각과 가열 속도는 10°C/min으로 하였으며 냉각 시에는 액체질소를 사용하였다. Ti₅₀Ni₂₀Cu₃₀ 합금 스트립의 마르텐사이트상 및 모상의 결정구조를 분석하기 위하여 X선 회절시험을 하였으며, CuKα선을 이용하였다. 본 실험에서 scanning speed는 2°/min, 2θ는 20~80°로 하였다. 스트립의 미세조직은 광학현미경을 이용하여 관찰하였다. 리본의 단면 관찰을 위하여 cold mounting 시켜 기계연마를 한 후 H₂O:HNO₃:HF = 10:5:1의 부피비의 에칭액에 약 10~20 초간 부식시켜 관찰하였다. 형상기억합금 스트립의 인장거동 및 초탄성 특성을 관찰하기 위하여 DSC로 측정된 A_f(오스테나이트 변태온도) 온도에서 인장시험을 수행하였다. 형상기억특성을 조사하기 위하여 정하중열사이클 시험을 수행하였다. 시험은 60~100 MPa의 부하응력 하에서 이루어졌다. 시료가 완전히 모상이 되는 온도까지 가열한 후 부하응력을 가하였으며, 변태변형량이 포화치에 이를 때까지 냉각한 다음, 가열은 회복 변형량이 포화치에 이를 때까지 수행하였다. 냉각과 가열시 발생하는 시

료의 변형은 LVDT(linear variable differential transformer)를 이용하여 측정하였다. 온도 매체는 n-프로필알콜을 사용하였으며, 시료의 가열과 냉각속도는 1°C/min로 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Ti₅₀Ni₂₀Cu₃₀ 형상기억합금을 80 rpm(선속도 0.51 m/s) 조건에서 급냉응고한 폭 10 mm, 두께가 550 μm 스트립으로 연속주조한 것을 Fig. 1에 나타냈다. 이 때 냉각휠의 회전속도를 변화시키면서 두께를 조절할 수 있으며, 용탕의 응고 시 몰드 역할을 수행하는 냉각휠의 기하학적 모양을 설계하여 다양한 형상을 연속적으로 주조할 수 있다. 따라서 Fig. 1의 사진에서와 같이 얇은 스트립은 물론이고 직경이 1 mm 정도의 선재형상으로도 응고가공이 가능하다.

Ti₅₀Ni₂₀Cu₃₀ 합금 스트립의 마르텐사이트 변태 거동에 대한 DSC 분석결과는 Fig. 2의 시차열분석 곡선으로 표시하였다. 냉각 시 발열피크가 증가하기 시작하는 부분이 마르텐사이트 변태 개시온도(M_s)이며, 발열피크가 감소되는 부분이 마르텐사이트

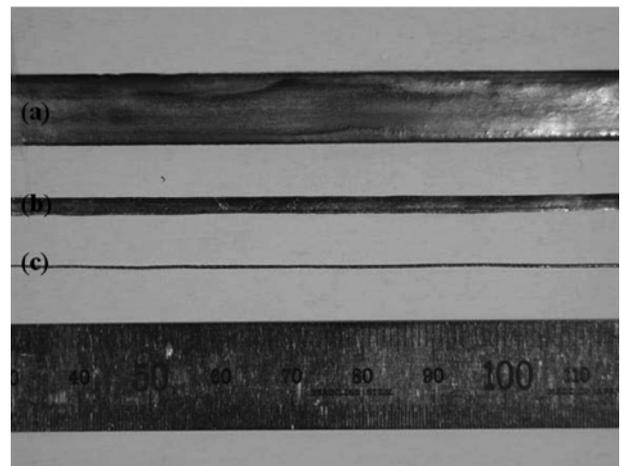


Fig. 1. Photo of as-cast (a) strip, (b) ribbon and (c) filament of Ti₅₀Ni₂₀Cu₃₀.

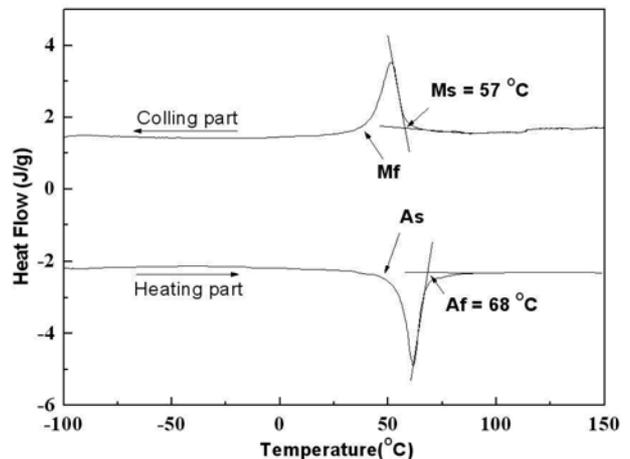


Fig. 2. DSC curve of Ti₅₀Ni₂₀Cu₃₀ alloy strip.

트변태 종료온도(M_f)이다. 반대로 가열 시 흡열피크가 발생하기 시작하는 부분은 모상(B2)인 오스테나이트변태 개시온도(A_s)이며, 흡열피크가 감소되는 부분을 오스테나이트변태 종료온도(A_f)가 된다. 따라서 Fig. 2의 DSC 결과 $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ 합금 스트립의 경우 냉각 시 peak가 증가하기 시작되는 M_s 는 $57^\circ C$ 이며, 반대로 가열 시 A_s 는 $68^\circ C$ 이다. DSC 곡선상의 마르텐사이트 변태 거동을 설명하기 위하여 XRD를 이용하여 상온에서 $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ 합금 스트립의 결정구조를 조사하였으며, Fig. 3은 스트립의 응고가 시작된 wheel side와 응고가 완료된 free side의 X선 회절 결과를 보여준다. 마르텐사이트변태 종료온도(M_f) 부근인 상온에서 스트립의 양쪽 면은 거의 모두 B19 마르텐사이트 피크가 관찰되며, 모상(B2)의 경우 (110) 회절피크 1개만 약하게 관찰되었다. 따라서 Fig. 2의 열분석곡선의 냉각과 가열시 명확하게 측정된 각각 1개의 DSC 피크는 B2 \leftrightarrow B19 마르텐사이트변태에서 기인하며, 급냉응고된 $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ 합금은 $-100 \sim 150^\circ C$ 온도 구간에서 B2-B19 1단 변태를 수행하는 것으로 판단된다.

마르텐사이트인 B19 결정상의 이론 회절강도 및 구조범으로

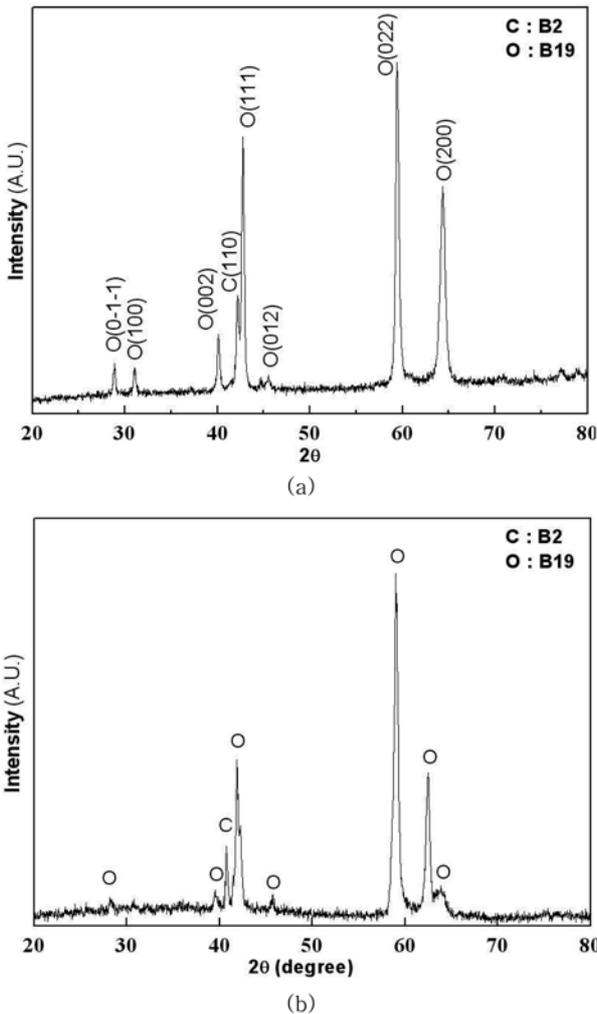


Fig. 3. XRD patterns of $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ alloy strip from (a) free side and (b) wheel side.

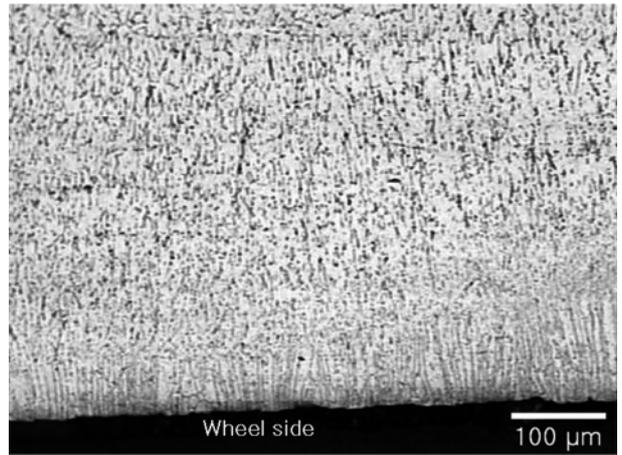


Fig. 4. Cross-sectional micrograph of $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ alloy strip.

제조된 잉고트의 경우 (111) 회절피크의 강도가 최대강도를 갖는다고 보고되었다[7]. 그러나 Fig. 3의 $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ 합금 스트립의 회절패턴에서는 (022) 회절피크가 최대강도를 갖는다. 이러한 회절강도의 차이는 응고 시 생성된 집합조직에서 기인한 것으로 판단된다[8]. Fig. 4는 $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ 합금 스트립의 단면을 폴리싱하고 에칭한 후 응고조직을 관찰한 미세조직사진이다. 스트립의 응고조직에서 wheel side에서부터 성장한 미세한 주상조직을 관찰할 수 있다. Melt overflow 장치에서 용탕이 회전하는 냉각휠에 접촉하여 응고할 때 열은 냉각휠 방향으로 전달되며, 결정립은 열이 전달되는 반대방향 즉, 스트립의 wheel side 표면에 수직방향으로 성장하게 되어 미세한 주상조직이 형성된다. 이와 같은 미세응고조직은 Fig. 3의 X선 회절패턴에서도 확인할 수 있다. 마르텐사이트상 B19의 회절패턴에서 최대강도는 (220) 회절선에서 발견되며, 미세응고조직에서의 주상조직은 스트립이 (220) 집합조직으로 응고된 것을 알 수 있다.

Arc melt overflow 법으로 제조된 합금 스트립의 형상기억 특성을 조사하기 위하여 정하중열싸이클 시험을 수행하였다. 정하중열싸이클 시험 시 부하응력은 60 MPa에서 120 MPa 까지 20 MPa 씩 증가시키면서 시행하였다. Fig. 5는 급냉응고된 $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ 합금 스트립을 정하중열싸이클 실험하여 얻어진 온도-변형량 곡선의 결과를 나타낸 것이다. 모든 부하응력 하에서 온도-변형량 곡선은 B2-B19 변태에서 기인하는 1단 변형 거동을 나타냈다. Fig 5(a)의 온도-변형량 곡선은 형상기억합금 스트립을 60 MPa의 부하응력을 가하고 $100^\circ C$ 의 온도 까지 가열한 후 $20^\circ C$ 까지 냉각하면서 변형량을 측정한 결과를 보여준다. 이때 마르텐사이트변태 개시온도인 M_s 로 표시된 $61^\circ C$ 에서 급격히 변형이 발생하기 시작하는데 이는 B2 \rightarrow B19 변태에 기인한다. 스트립을 계속냉각하면 변형은 M_f 로 표시한 온도에서 거의 포화치에 도달하며 B2 \rightarrow B19 변태를 종료한다. M_s 와 M_f 사이에 발생한 변형은 B2-B19 마르텐사이트변태에 기인하는 변형량, ϵ 라고 정의한다. Fig. 5의 그림으로 부터 알 수 있듯이 부하응력이 60에서 120 MPa로 증가함에 따라 ϵ 는 1.6%에서 1.8%로 증가한다. 이는 부하응력이 증가함에 따라 B2-B19 변태에 수반되는 격자변형량이 증가하기 때문이다. 한

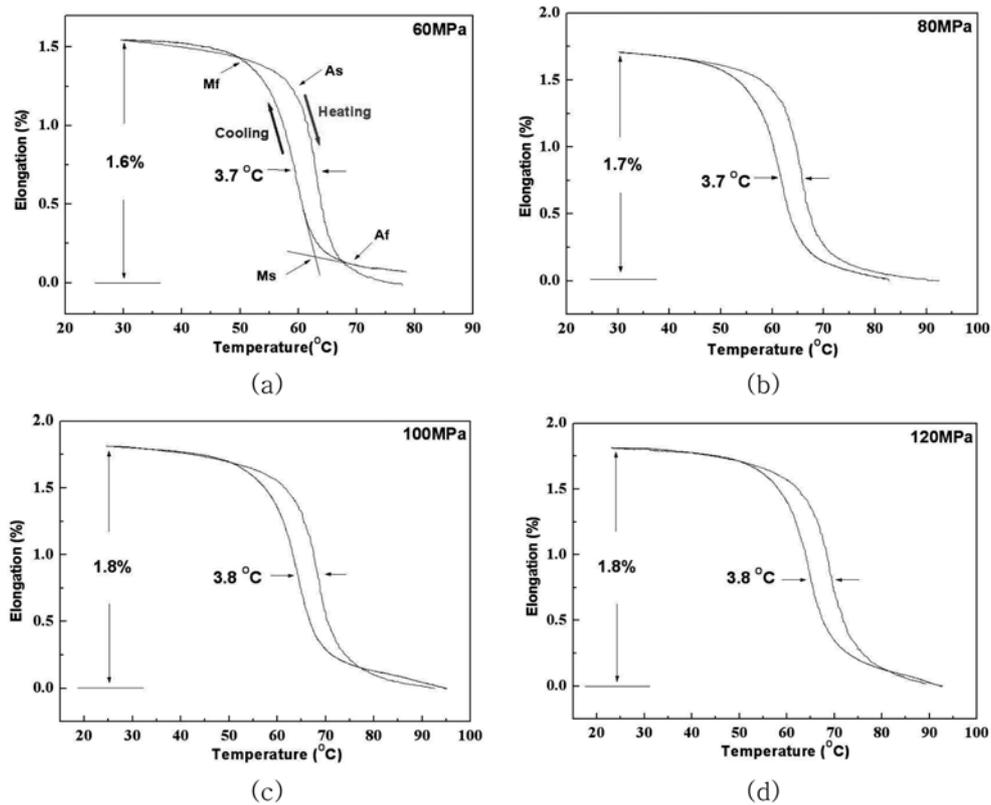


Fig. 5. Elongation versus temperature curves of $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ alloy strip under the applied stresses of (a) 60, (b) 80, (c) 100 and (d) 120 MPa.

편 스트립을 다시 가열하면 A_s 라고 표시한 온도에서 변형은 회복되기 시작하는데 이는 $B_{19} \rightarrow B_2$ 변태에 기인한다. 계속 가열하면 A_f 로 표시된 온도에서 모상 B_2 로 변태가 종료되어 변형은 완전히 회복된다. 그리고 이와 같은 상변태가 냉각과 가열 시 변태온도의 차이가 발생하며 이를 온도 변태이력이라고 부르며 스트립의 변태이력은 $3.7^\circ C$ 로 측정되었다. 부하응력이 증가하여도 온도 변태이력은 거의 변화가 없다. 그러나 Fig. 2의 DSC 분석에서 부하응력이 없는 스트립의 변태개시온도 M_s 는 $57^\circ C$ 이지만, 부하응력이 60 MPa에서 120 MPa로 증가함에 따라 변태개시온도 M_s 는 $61^\circ C$ 에서 $70^\circ C$ 로 증가함을 알 수 있다. 이는 마르텐사이트변태가 응력이 주어졌을 때 변태반응이 지체된다는 사실을 잘 반영한다. 또한 Ti-Ni 2원계합금의 주조재에서 변태이력이 $20^\circ C$ 이며 Ti-Ni-Cu 3원계 주조재의 변태이력이 $12^\circ C$ 인 사실과 비교하면 melt overflow법으로 급냉응고된 $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ 형상기억합금 스트립의 변태이력은 훨씬 작은 값을 알 수 있다[9]. 이 결과는 스트립의 마르텐사이트변태가 그만큼 온도에 민감하여 기능성재료로 응용할 경우 그만큼 작동이 빠르다는 사실을 반영한다.

Fig. 6은 melt overflow법으로 급냉응고된 $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ 합금 스트립의 기계적 특성 평가결과, 초탄성 거동을 잘 보여주고 있다. 인장시험 시 오스테나이트 변태온도(A_f)인 $69^\circ C$ 에서 스트립을 인장할 경우, 약 75 MPa까지는 탄성적으로 변형하지만, 75 MPa의 일정한 응력 하에서 응력유기 마르텐사이트 변태(stress induced martensitic transformation)에 의하여 $B_2 \rightarrow B_{19}$ 상변태가 발생하면서 스트립이 고무줄처럼 약 2% 정

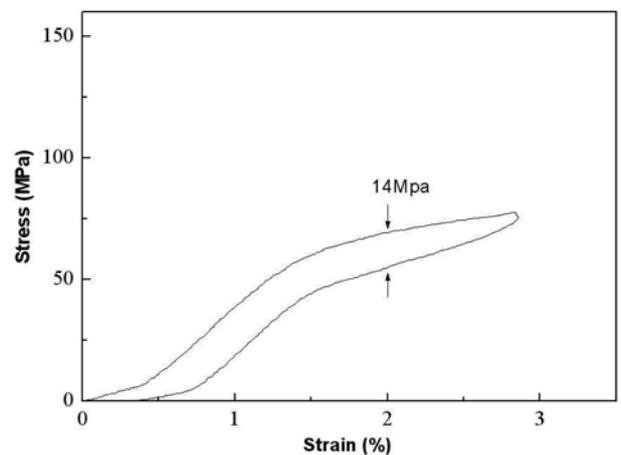


Fig. 6. Stress versus strain curve of $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ shape memory alloy strip.

도 늘어나는 응력평탄부(flat stress-plateau)를 보여준다. 그러나 응력을 제거하면 $B_{19} \rightarrow B_2$ 역변태가 일어나면서 변형이 회복되는 사실을 관찰할 수 있으며, 응력 변태이력은 약 14 MPa이다. 냉간압연한 판재 및 스퍼터링으로 제조된 박막에서도 집합조직이 발견된다고 보고되어 있고[10], 그 결과 집합조직이 있지 않은 경우에 비하여 큰 변태변형량 및 작은 변태이력을 나타낸다. 이는 시편 내에 변형이 발생하는 방향으로 결정립이 배열하기 때문이라고 생각된다. 따라서 melt overflow법으로 급냉응고된 $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$ 합금 스트립의 경우 우수한 형상기억

특성은 냉간압연한 판재 및 스퍼터링에 의하여 제조된 박막과 유사한 집합조직의 생성에 기인한 것으로 사료된다.

4. 결 론

Melt overflow법을 이용하여 Ti₅₀Ni₂₀Cu₃₀ 형상기억합금 스트립을 제조하여 급냉응고 효과에 따른 상변태거동 및 기계적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Ti₅₀Ni₂₀Cu₃₀ 형상기억합금을 급냉응고하여 폭이 10 mm, 두께가 550 μm인 스트립으로 연속주조가 가능하였다.
- 2) DSC 열분석 결과에 따르면 급냉응고된 Ti₅₀Ni₂₀Cu₃₀ 스트립은 B2↔B19 1 단계 마르텐사이트변태가 일어나며, 마르텐사이트변태 개시온도(M_s)는 57°C이며 마르텐사이트변태 종료온도(A_s)는 68°C이다.
- 3) 정하중열사이클 시험에 따르면 B2-B19 열탄성 마르텐사이트변태의 결과로 60 MPa의 부하응력 하에서 1.6%의 큰 변태 변형량과 3.7°C의 작은 온도 변태이력을 나타내었다. 또한 Ti₅₀Ni₂₀Cu₃₀ 합금 스트립의 응력변형을 곡선에서 B2 → B19 변태에 기인된 응력평탄부(flat stress-plateau)가 나타나며, 응력을 제거하면 B19 → B2 역변태가 일어나면서 변형이 회복되는 초탄성효과를 보이고 14 MPa의 작은 응력 변태이력을 보여준다.

참고문헌

[1] K. Otsuka and K. Shmizu: Scr. Metall., “Memory effect and thermoelastic martensite transformation in Cu-Al-Ni alloy”, 4(6), 1970, 469-472.

[2] K. Otsuka and X. Ren: Progress in Materials Science, “Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloy”, 50, 2005, 511-678.

[3] T. H. Nam, T. Saburi and K. Shimizu: Master. Trans., JIM, “Shape memory characteristics associated with the B2↔B19 and B19↔B19' transformations in a Ti-40Ni-10Cu (at.%) alloy”, 31(4), 1990, 262-269.

[4] H. Rösner, A.V. Shelyakov, A.M. Glezer, K. Feit and P. Schloßmacher, Mater. Sci. Eng., “A study of an amorphous-crystalline structured Ti-25Ni-25Cu (at.%) shape memory alloy”, A273-A275, 1999, 733-737.

[5] Y.W. Kim and T.H. Nam: Functional Materials, “Shape memory properties of rapidly solidified Ti₅₀Ni_{50-x}Cu_x(X=20,25) alloy strips”, 1(3), 2008, 203-208.

[6] J.H. Kim, M.S. Choi, H.W. Lee, T.J. Kim, Y.W. Kim and T.H. Nam: J. Kor. Inst. Met. & Mater., “Phase transformation behavior and shape memory characteristics of Ti-Ni-Cu alloy ribbons fabricated by melt spinning”, 40(7), 2002, 717-722.

[7] Y. Kudoh, M. Tokomani, S. Miyazazaki and K. Otsuka: Acta Metall., “Crystal structure of the martensite in Ti-49.2 at.%Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method”, 33, 1985, 2049-2056.

[8] M. Matsumoto, T. Tazuki and Y. Furuya: proceedings of ICOMAT, “Thermoelastic phase transformation of melt-spun Ti50Ni50Cux (x=0-20at.%) ribbons”, 1992, 971-9074.

[9] T. H. Nam, T. Saburi and K. Shimizu: Master. Trans., JIM, “Shape memory characteristics associated with the B2↔B19 and B19↔B19' transformations in a Ti-40Ni-10Cu (at.%) alloy”, 31(4), 1990, 262-269.

[10] S. Miyazaki, V.N. No, K. Kitamura, A. Khantachawana and H. Hosoda: International J. Plas., “Texture of Ti-Ni rolled thin plates and sputter-deposited thin films”, 16, 2000, 1135-1141.