

Ti 적층을 이용한 Ni-Ti 계 판재의 양방향 형상기억 기능성 개선 연구

권하늘¹ · 박용한² · Daniyal Abolhasani³ · 문영훈^{4, #}

Enhancing the Two Way Shape Memory Functionality of Ni-Ti Sheet through the Deposition of Ti Layer

H. N. Kwon, Y. H. Park, D. Abolhasani, and Y. H. Moon

(Received August 12, 2024 / Revised September 6, 2024 / Accepted September 9, 2024)

Abstract

The martensitic Ni-Ti shape memory alloys(SMA) can achieve a two-way shape memory effect (TWSME) through thermomechanical training/cycling. In this study, the surface of Ni-Ti SMA sheets was treated by depositing a certain number of titanium (Ti) powder layers using a selective laser melting (SLM) process to enhance TWSME. The results showed that a unique TWSME of approximately 12% with good stability was achieved after 100 training cycles when the optimum number of five Ti layers was deposited. A larger HAZ and lower cooling rate pushed more Ti particles into the grains rather than the grain boundaries, providing more time for Ti to react with NiTi to form Ti-rich intergranular Ti₂Ni(Ox) precipitates. This resulted in further hindering of dislocation movement within the grains and the generation of internal stress fields required for attaining a larger TWSME. With an increase in the number of Ti-deposited layers, there was no noticeable reduction in the one-way shape memory effect (OWSME) through the initial cycling. This was due to the high residual tensile stress caused by the lower thermal expansion of the Ti layer compared to the Ni-Ti sheet.

Keywords : Nitinol Training Two-way shape memory effect Ti powder Selective Laser melting

1. 서 론

지능형 재료는 주변환경의 변화를 감지하여 능동적으로 반응하는 특성을 갖고 있기 때문에 다양한 분야에서 주목을 받고 있다. 지능형 재료를 이용하면 열, 자기, 전기 에너지를 기계적 에너지로 변환할 수 있을 뿐만 아니라 역방향으로의 변환도 가능하다. 특히 형상기억합금(shape memory alloy)은 형상기억효과와 초탄성효과(superelasticity)라는 독특한 특성을 갖고 있다. 초탄성효과를 이용하면 고온영역에

서 하중에 의해 크게 변형되더라도 하중을 제하면 바로 본래의 형상을 회복할 수 있다. 하지만 저온영역에서는 하중에 의해 크게 변형된 이후에 하중을 제하면 영구변형이 남아있는 것처럼 보인다. 이것을 가열하면 본래의 형태를 회복하게 되며, 이것을 형상기억효과라고 부른다. 형상기억합금에는 여러 종류가 있지만 그 중에서도 현재 실용적으로 많이 연구된 형상기억합금은 우수한 기계적 특성을 갖는 Ni-Ti 기반의 합금이며, 의학, 항공우주, 로봇산업 등의 다양한 부분에서 사용되어왔다[1, 2].

형상기억합금은 미세구조적으로 온도와 응력에 따라 크게 2가지 상으로 존재한다. 높은 온도에서는 오스테나이트(austenite)상으로 존재하며 낮은 온도에서는 마르텐사이트(martensite)상으로 존재한다. 마르텐사이트상은 응력상태에 따라 쌍정(twinned)구조와

1. 주식회사 태웅, 연구원
2. 부산대학교 기계공학부, 석사과정
3. 부산대학교 기계공학부, 박사후과정 연구원
4. 부산대학교 기계공학부, 교수
#Corresponding Author: Pusan National University,
E-mail: yhmoon@pusan.ac.kr, ORCID: 0000-0001-9766-9891

역쌍정(detwinned)구조로 나뉘며, 이러한 결정학적 구조변화는 형상기억합금의 거시적인 변형을 가져온다. 형상기억합금은 오스테나이트 마무리 온도(A_f), 시작 온도(A_s) 마르텐사이트 시작 온도(M_s), 마무리 온도(M_f)의 상변이 온도를 가지며 일반적으로 $M_f < M_s < A_s < A_f$ 관계를 갖는다. 무응력하에서 형상기억합금은 A_f 이상의 온도에서 오스테나이트로 존재하며 온도가 감소함에 따라 자기조정(self-accommodating)을 거쳐 다변체(multi variants)를 갖는 마르텐사이트상으로 변화한다. 또한 하중이 가해지게 되면 역쌍정 구조의 마르텐사이트로 변화한다. 그리고 제하(unloading)후 A_f 이상으로 가열할 경우 쌍정구조의 마르텐사이트를 거치지 않고 원상태를 회복한다.

형상기억효과는 재료의 가역적 마르텐사이트 변태로 인해 나타나게 되며, 이러한 형상기억효과는 일방향 형상기억효과(One-Way Shape Memory Effect: OWSME)와 양방향 형상기억효과(Two-Way Shape Memory Effect: TWSME)로 분류할 수 있다. 형상기억합금에 응력을 가하면 역쌍정 구조 마르텐사이트상으로 상변이되면서 큰 잔류변형률을 얻을 수 있다. 이때 온도를 A_f 이상으로 올려주면 재료가 오스테나이트상으로 변하면서 잔류변형률이 소멸되어 원래의 형상으로 돌아가게 된다. 만약 잔류응력이 남아있는 상태에서 시편이 변형을 일으키지 못하도록 구속한 후에 A_f 이상으로 가열할 경우 변형전의 형상으로 돌아가고자하는 형상회복력이 발생한다. 이것을 형상기억효과에 의한 일방향 형상회복력이라 한다.

양방향 형상기억효과란 과도한 변형이나 반복적인 변형이 형상기억합금에 가해질 경우 합금내에 전위(dislocation)밀도가 높아지게 되고 이로 인해 잔류응력장이 형성되어 온도에 따른 가역적이고 자발적인 변형을 가져오는 현상을 말한다[3].

이것은 일방향 형상기억효과와는 다르게 고온의 모상의 형태뿐만 아니라 저온에서의 변형형태를 기억시킬 수 있다. 하중을 가하지 않은 상태에서 저온과 고온에서의 변형차이로 얻게 되는 변형을 양방향 변형률이라 한다.

양방향 효과는 고유한 형상기억합금의 물성치가 아니기 때문에 양방향 효과를 생성시키기 위해서는 잔류응력장을 형성하기 위한 별도의 반복훈련(training)과정이 필요하다[4, 5].

Fig. 1에 일방향 형상기억효과(One-Way Shape

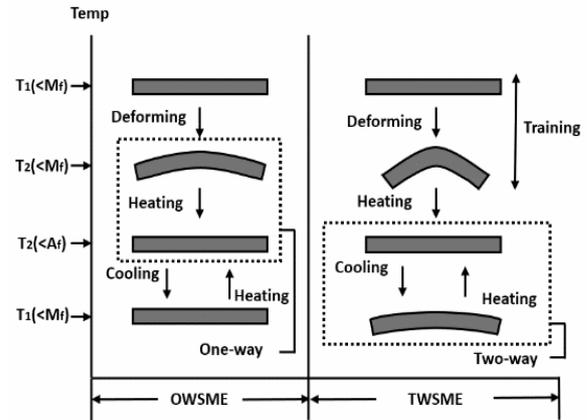


Fig. 1 Schematic of one way shape memory and two way shape memory effects

Memory Effect)와 양방향 형상기억효과(Two-Way Shape Memory Effect)의 원리를 도식적으로 비교하였다.

Fig. 1에 도식적으로 보인 바와 같이, 양방향 형상기억효과는 고온에서의 마르텐사이트 배열과는 별도로, 반복훈련 과정을 통해 저온에서의 마르텐사이트 배열도 동시에 형성시켜 외력을 가하지 않은 상태에서 단순히 온도 변화만으로 형상기억효과를 얻게 하는 것이 양방향 형상기억효과의 특성이다[6]. 양방향 형상기억효과를 유도하기 위한 반복훈련은 일반적으로 일방향 형상기억효과를 계속 반복시켜 저온에서의 마르텐사이트 배열을 형성시켜줘야 한다.

Fortini 등은 양방향 형상기억효과를 유도하기 위해 빈도를 높여가며 열-기계적 훈련을 진행하고 반복훈련 과정에서 양방향 형상기억효과의 축적정도를 연구하였으며[7], Balak 등은 Ni-Ti의 조성 및 미세구조에 따른 양방향 형상기억효과 변형률을 연구하였다[8]. Tahaei 등은 굽힘 점에 따른 미세구조 이미지를 비교하여 양방향 형상기억효과를 극대화하는 안정적인 방법을 제안하였다[9]. Karakoc 등은 Ni-Ti-Hf 과 Ni-Ti-Zr 을 어닐링하고 여러 힘의 값으로 고온에서 2000번의 반복훈련을 진행하였다. 그 결과 Ni-Ti-Hf 가 Ni-Ti-Zr 보다 더 큰 양방향 형상기억효과를 보인다는 사실을 입증하였다[10]. 이러한 양방향 형상기억효과 관련연구에서는 양방향 형상기억효과로 얻게 되는 변형률의 증가를 통한 기능성을 개선시키는데 연구의 주안점을 두고 있다.

따라서 본 연구에서는 선택적 레이저 용융공정을 적용하여 Ni-Ti 합금의 표면에 Ti 층을 적층시킨 후 반복훈련을 통해 양방향 형상기억효과를 개선시키

는 연구를 수행하고자 하였다. Ti 과 Ni-Ti 합금의 열팽창계수가 각각 $8.5 \times 10^{-6}/K$ 와 $11 \times 10^{-6}/K$ 로 그 차이가 큰 점에 착안하여 Ni-Ti 합금의 표면에 적층된 Ti 층의 열기계적-야금학적 영향을 이용하여 양방향 형상기억효과를 개선시키고자 하였다.

타이타늄 시트와 Ni-Ti 판재를 접합(cladding)을 할 경우 유사한 효과가 얻어질 것으로 예상할 수 있으나 이 공법은 대면적 또는 대량생산에 보다 적합한 공법이다. 본 연구에서는 기능성 개선에 대한 분석을 위해 맞춤식(tailoring) 공정이 가능하고 국부(local)적으로 선택적 적층을 용이하게 할 수 있는 선택적 레이저 용융 공정(SLM: selective laser melting)을 선택하였다.

선택적 레이저 용융 공정은 레이저 스캐닝을 통해 금속 분말을 기판 위에 녹여 한 층씩 쌓아 올리는 적층 제조방식이다. 따라서 선택적 레이저 용융 공정에서는 금속 분말의 선택과 레이저 출력, 스캔 속도(Scan speed), 분말 층 두께, 빔 스폿(Beam spot) 크기, 해치 거리(Hatch distance) 등 분말의 특성에 영향을 미치는 매개변수를 고려하여 적정조건을 정하였다[11, 12]. 본 연구에서는 타이타늄 분말을 선택적 레이저 용융 공정을 통한 적층을 진행한 후 최대 100 사이클까지 반복훈련을 하였으며, 횡수별 양방향 형상기억효과와 변형률을 측정하였다. 또한 반복훈련 후의 잔류응력과 미세조직의 변화를 분석하여 양방향 형상기억효과에 타이타늄 적층부가 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 재료

본 연구에 사용된 소재는 대표적 형상기억합금인 Ni-Ti 합금(Ni 50.8%, Ti 49.2%)을 사용하였다. Ni-Ti 시트는 Fig. 2(a)와 같이 1mm x 10mm x 50mm 직사각형으로 절단하였다. 그림 2(b)는 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter; DSC)를 사용하여 -50 ~ 100 °C 에서 $20K/min^{-1}$ 의 가열 및 냉각 속도로 곡선을 도출해서 얻은 Ni-Ti 시트의 상변태 온도(M_s , M_f , A_s , A_f)를 보여준다.

2.2 선택적 레이저 용융

본 연구에 사용된 선택적 레이저 용융 시스템의 개략도는 Fig. 3에 나타내었다

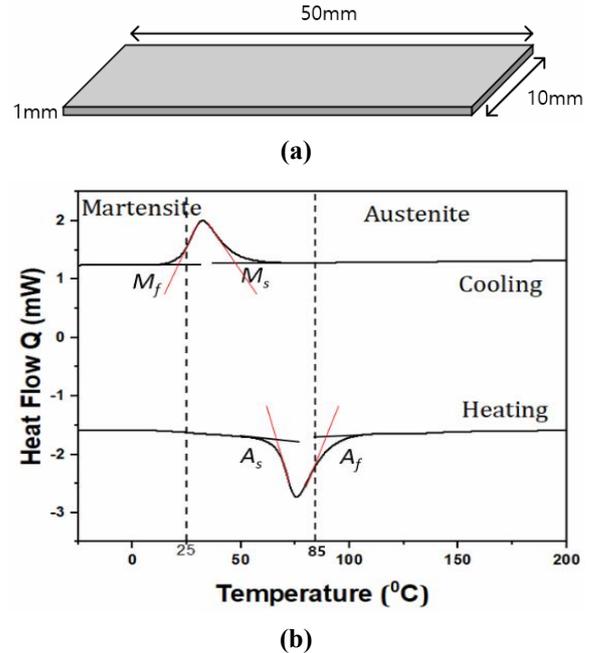


Fig. 2 (a) Dimension of Ni-Ti sheet; (b) DSC curves of Ni-Ti sheet

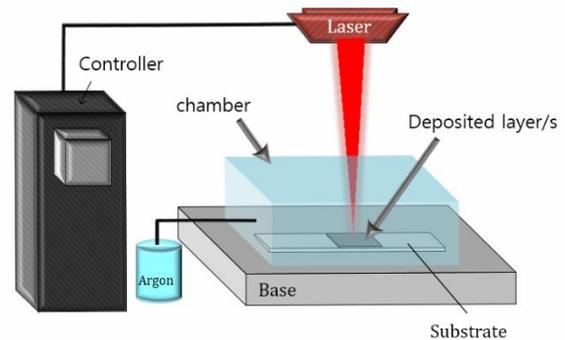


Fig. 3 Schematic of the SLM system

SLM 시스템의 사양으로는 최대 출력 500W, 빔 직경 $80\mu m$, 파장은 $1070nm$ 이다. 산화를 방지하기 위해 아르곤 분위기 조성이 가능한 챔버를 사용하였다. 레이저, 스캐너 및 기타 매개변수는 산업용 PC에 의해 제어된다. 다양한 레이저 공정 매개변수를 사용하여 형성된 bead의 폭과 깊이를 분석하여 최적의 공정 매개변수를 결정하고, 광학 현미경(OM)으로 관찰 및 비교하였다. 양방향 형상기억효과와 변형률을 최대화하기 위해 열팽창계수 차이가 큰 Ti 분말을 레이저 출력 150W, 스캔속도 $200mm/s$, 폭 $1.5mm$ 길이 1mm, 적층 두께 $80\mu m$ 로 Ni-Ti 시트에 적층하였다.

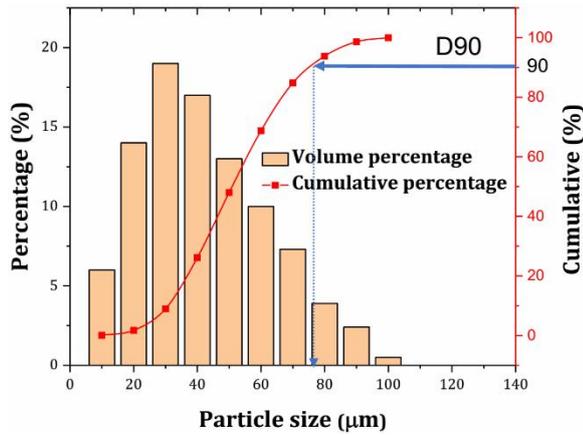


Fig. 4 Particle-size distribution of titanium powder particle

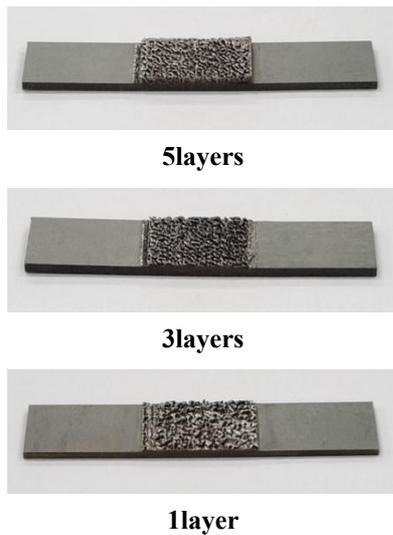


Fig. 5 Selective laser deposited Ti layers on the Ni-Ti sheets

구형(spherical) 티타늄 분말은 어벤션(AVENTION Co., Ltd., Korea)에서 공급하는 평균입자크기 30 μm , 순도 99.9 wt% 을 사용하였다. 체질(sieving)을 통해 얻은 입자의 크기 분포는 Fig. 4에 나타내었다. 각 치수별로 체(sieve)를 통과하는 전체 중량의 비율을 나타내는 누적 크기 분포는 D10은 약 33 μm , D50은 48 μm , D90은 77 μm 였다. D값의 경우, 일반적으로 층 내에 최소 90%의 분말을 포함하는 것이 바람직하므로, 본 연구에서는 층 두께를 D90 값인 77 μm 를 약간 초과하는 80 μm 로 설정하였다. Fig. 5에 실험을 위해 제작한 Ti 가 적층된 Ni-Ti sheet 를 나타내었다.

적층된 표면의 건전성은, 적층된 면을 절단하고 SiC paper #220-#2400과 1 μm diamond paste를 사용하여

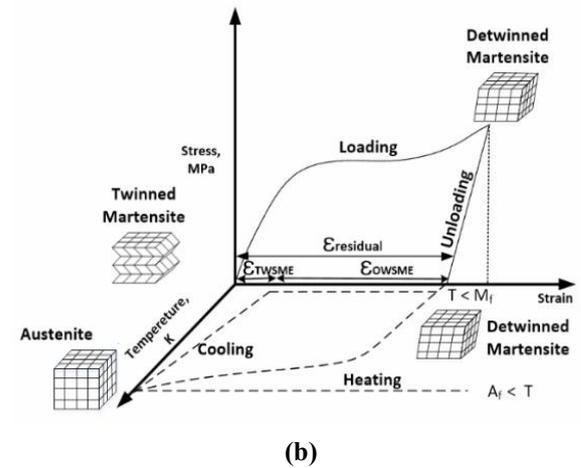
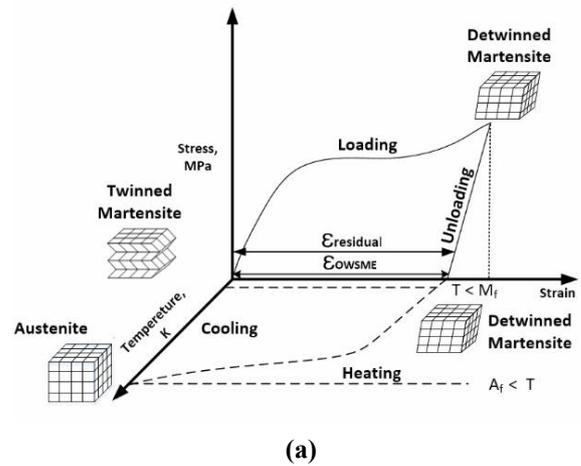


Fig. 6 Schematic illustration of (a) OWSME; (b) TWSME measurements

연마한 후 증류수 100ml, HNO₃ 10ml, HF 5ml를 혼합한 용액으로 3초간 에칭하고 관찰하였다. 미세조직은 SEM과 FE-TEM(TALOS F200X)을 사용하여 분석하였다.

2.3 반복훈련 과정

Fig. 6(a)와 (b)는 일방향 형상기억효과와 양방향 형상기억효과를 도식적으로 나타낸 그림이다. 전술한 바와 같이 형상기억합금은 냉각 시에는 마르텐사이트 변체(variant)의 자기조정으로 인해 거시적 형상변화는 미미하나, 외력이 가해지면 더 이상 자기조정을 하지 않고 가장 변형하기 쉬운 하나의 변체로 성장한다. 이렇게 함으로 인해서 거시적 변형이 가능하고 이를 다시 가열하게 되면 오스테나이트로 돌아오기 때문에 일방향형상기억효과를

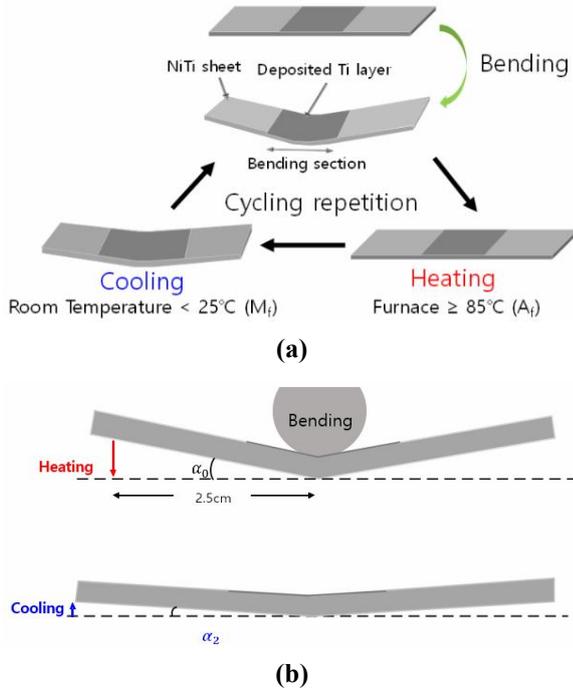


Fig. 7 (a) Schematic of training cycle; (b) Measurement of angles

보인다(Fig. 6(a)).

재료내부에 전위나 석출물(precipitates) 등의 내부 결함이 있으면 변체에 의해 에너지 상태가 달라지기 때문에 냉각에 의해 에너지적으로 가장 안정한 변체가 많이 생성되어 거시적으로 형상이 변하게 되며, 이를 이용하면 일방향 형상기억효과와는 다르게 고온의 모양의 형태 뿐만 아니라 저온에서의 변형형태를 기억시킬 수 있다. 전술한 바와 같이, 저온에서의 변형형태를 기억시켜 줌으로서, 하중을 가하지 않은 상태에서 저온과 고온에서의 변형차이로 얻게 되는 변형을 양방향 변형률 (ϵ_{TWSME})이라 한다 (Fig. 6(b)).

따라서 양방향 효과를 생성시키기 위해서는 저온에서의 변형형태를 기억시킬 수 있는 별도의 반복 훈련 과정이 필요하다[4, 5]. 양방향 형상기억효과를 유도하기 위한 반복훈련은 일반적으로 일방향 형상기억효과를 계속 반복시켜줌으로써 저온에서의 마르텐사이트 배열을 형성시켜주는 과정을 거친다.

Fig. 7(a)에 ϵ_{TWSME} 를 증가시키기 위해 반복훈련을 나타내었다. 반복훈련을 위해 시료를 $A_1(85^\circ\text{C})$ 이상과 $M_1(25^\circ\text{C})$ 이하에서 가열 및 냉각을 반복하였다. 훈련은 100사이클까지 반복 수행되었으며, 식 (1)과

Table 1 Notations of specimens

Number of deposited Ti layers	ID
1	1L-Ti
3	3L-Ti
5	5L-Ti

(2)를 사용하여 일방향 형상기억효과와 양방향 형상기억효과를 비교하였다. Fig. 7(b)에서 각도는 α_0 으로 9° 에서 실험을 진행하였으며, α_1 은 가열 상태의 각도를, α_2 는 냉각 후 시트의 각도이다. 각 각도는 각 단계에서 동일한 거리에서 카메라로 촬영한 후 Camera MeasureTM 소프트웨어로 분석하였다[13].

$$\epsilon_{OWSME} = \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_1}{\alpha_0} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

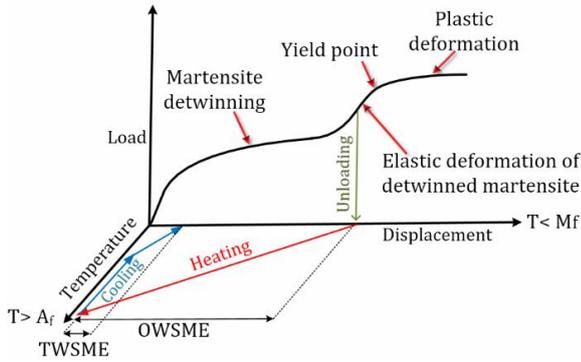
$$\epsilon_{TWSME} = \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \cdot 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

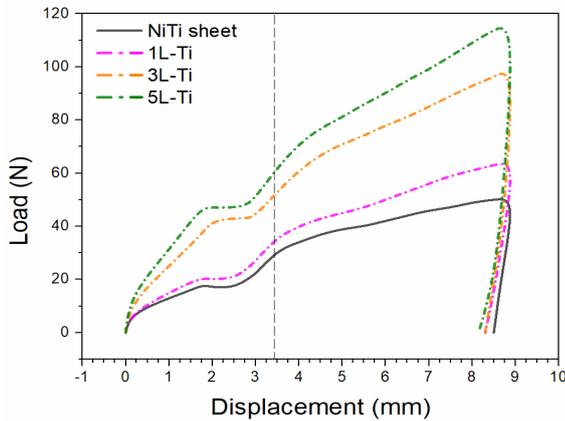
기계적 관점에서 Ni-Ti 시트에 레이저 빔이 조사되면 열영향으로 인해 응력과 변형상태가 변하게 되며, 미세 조직학적 관점에서 볼 때, Ti가 Ni-Ti로 확산하면서 새로운 석출물이 생성되거나 마르텐사이트 변형에 영향을 미쳐 형상기억효과에 영향을 미치게 된다. Table 1에 실험에 사용된 시험편 표기를 나타내었다.

형상기억합금에 대한 굽힘변형시 이상적인 하중 변위 곡선은 Fig. 8(a)에 나타내었다. 본 연구에서 사용될 Ni-Ti 시트와 Ti 층이 적층된 Ni-Ti 시트를 이용하여 얻어낸 굽힘 하중 변위곡선을 Fig. 8(b)에 나타내었다. 그림에 점선으로 표시된 소성변형이 일어나기 이전의 변위까지 하중을 가한 후 시료의 열기계적 거동의 변화를 분석하였으며, Fig. 8(b)에 나타낸 것처럼 시험 시료들이 소성 변형을 일으키기 이전의 수직변위가 약 3.4mm 정도이었으며 이는 굽힘 각도로 환산하면 약 9° 에 해당하였다.

따라서 본 연구에서는 모든 시료의 훈련시 굽힘 각도를 9° 의 일정한 각도로 수행하였다. 양방향 형상기억효과를 유도하기 위한 훈련 사이클은 마르텐사이트 상태에서 실온에서 시료를 loading 및 unloading 후, Fig. 8(a)에 개략적으로 표시된 것처럼



(a)



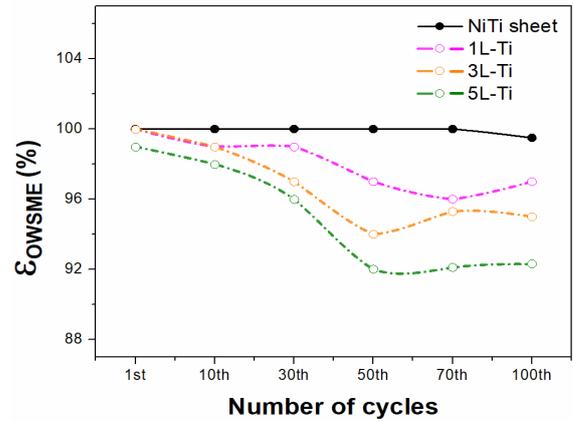
(b)

Fig. 8 (a) Characteristic constitutive response of Ni-Ti martensitic SMA at $T < M_s$; (b) Load-displacement curves of the bent sheets obtained at room temperature

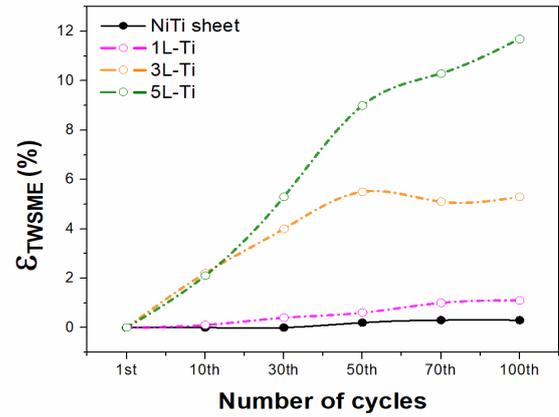
A_f 이상으로 가열한 다음 상온에서 냉각하는 과정을 한 사이클로 하여 이를 반복하여 양방향 형상기억 효과를 유도하였다. 양방향 형상기억효과를 얻기 위한 반복훈련은 100번 동안 일정한 굽힘 각도로 수행하였다[14].

Ni-Ti 시트에 비해 적층된 시료들의 강도가 더 높은 것은 체적효과 이외에도 Ti가 Ni-Ti 표면으로 확산되어 기관의 Ni/Ti 비율을 변화시키기 때문이다. Ti 함량을 증가시켜 Ni/Ti 비율을 낮추면 M_s 의 증가가 예상되며[15], 이는 다시 상온에서 마르텐사이트의 비율을 증가시키게 되므로 굽힘 강도가 향상된다[16].

100번의 사이클 훈련과정동안 Ni-Ti 시트와 적층된 Ti 시료의 일방향 형상기억효과와 양방향 형상기억효과 반응은 Fig. 9(a), (b)에 나와있다. 기존의 Ni-Ti 시트와 1L-Ti 시료는 양방향 형상기억효과에



(a)

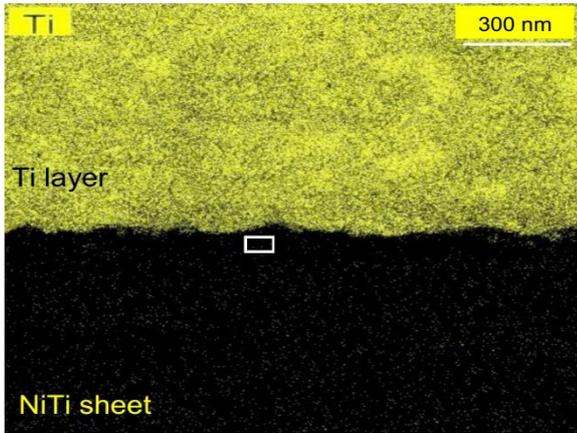


(b)

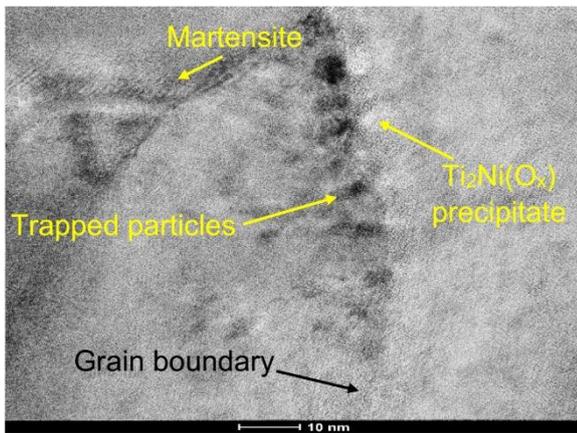
Fig. 9 (a), (b) Combination of OWSME and TWSME results of the samples with and without deposited Ti layer/s

서 미미한 효과를 보였지만, 모든 시료의 공통적인 특징은 일방향 형상기억효과가 사이클링 중에 서서히 감소하고 50번째 및 70번째 사이클 동안 변동하는 반면, 양방향 형상기억효과는 지속적으로 증가한다는 것이다.

상대적으로 얇게 적층된 Ti 이지만 1L-Ti 및 3L-Ti 시료는 Ni-Ti 시트와 비교했을 때 감소하는 일방향 형상기억효과 측면에서 유사한 경향을 보였다. 잠재적 원인으로 Ti가 Ni-Ti 표면으로 확산되는 현상에 기인한 것으로 보고 1L-Ti 시료를 대상으로 EDS X선 분광법 및 TEM을 사용하여 분석하였다. Fig. 10(a)는 1L-Ti 시료에 대한 EDS 맵이며 Fig. 11(b)에는 Fig. 11(a)의 사각형 부분을 고배율로 나타내었다. Fig. 10(b)에서 검은 점의 모양은 Ni-Ti 합금 내부에



(a)



(b)

Fig. 10 (b) A TEM image in the 1L-Ti sample after laser processing showing trapped Ti particles, as well as the $Ti_2Ni(O_x)$ precipitate along a grain boundary

형성된 Ti 입자의 존재를 나타내고, 1L-Ti 및 3L-Ti 시료와 관련된 높은 응고 속도로 인해 입자 내부가 아닌 입자 경계를 가로질러 갇혀 있는 것처럼 보인다. 이러한 입자는 변형 후 또는 가열 중에 마르텐사이트 변체의 재정렬 (reorientation) 을 방해하여 1L-Ti 및 3L-Ti 시트의 일방향 형상기억효과가 Ni-Ti 시트에 비해 일방향 형상기억효과를 감소시키는 효과를 나타내었다. 반면에 이 시료들의 양방향 형상기억효과가 Ni-Ti 시트에 비해 높은 것은 경계를 가로지르는 전위의 이동이 방해받기 때문인 것으로 판단된다.

초기 사이클링을 거친 5L-Ti 시료의 경우, 일방향 형상기억효과가 눈에 띄게 감소하지는 않았다. 적층된 Ti 층의 수가 증가함에 따라 Ni-Ti 시트 내의 잔

류 인장 응력은 증가하게 된다. 적층할수록 Ti의 낮은 열팽창계수로 인해 인장 응력 성분이 증가하게 되므로 형상기억효과가 영향을 받게 된다. 또한 굽힘변형후 편평하게 펴진 영역은 구부러진 후 더 많은 잔류 응력을 발생시키게 되고 높은 잔류 인장 응력은 구부러진 시료를 편평하게 해주는 경향을 갖는다. 이 효과는 5L-Ti 시료에 더 큰 영향을 미쳐 Fig. 9(a)에 나타낸 바와 같이 30 사이클 이내에서 나타나는 상대적으로 높은 일방향 형상기억효과에 기여하게 된다.

열 영향부(HAZ) 또한 일방향 형상기억효과와 양방향 형상기억효과에 영향을 미치게 된다[23]. Fig. 11(a)-(c)는 Ti 층이 추가됨에 따라 티타늄 층(Ti layer) 크기도 증가하고 HAZ[24]의 깊이도 증가했음을 보여준다. 그러나 3L-Ti와 5L-Ti는 비슷한 깊이를 가진다. 이러한 HAZ의 확장은 반복훈련 중에 생성된 소성 영역(plastic region)을 약화시키는 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며[17], 약화된 소성 영역은 30번의 훈련동안 5L-Ti에서 나타난 일방향 형상기억효과에 기여한 것으로 추정된다.

그러나 확장된 HAZ는 Ni-Ti 시트의 Ti 확산깊이에는 거의 영향을 미치지 않는다. 이는 Fig. 11(d)에 표시된 것처럼 EDS 분석을 통해 확인되었다. 이미 응고된 초기 분말 층이 Ti 원자가 Ni-Ti 시트로 더 이상 확산되는 것을 방지한 것으로 보인다.

양방향 형상기억효과가 나타나기 위해서는 외부에서 응력이 가해지지 않은 상태에서 내부 응력장을 자체적으로 생성시켜야 한다. 훈련 사이클링을 통해 생성된 전위, 석출물, 잔류 마르텐사이트(오스테나이트 상태로 가열 후 잔류응력)와 같은 변형에 기인한 내부결함이 내부 응력장을 생성시켜 냉각 중의 마르텐사이트의 핵 생성을 우선적으로 유도할 수 있으며, 이러한 요인들이 양방향 형상기억효과에 기여한 것으로 판단된다[18].

HAZ가 클수록 레이저 조사시 시트 상단의 가열된 영역의 응고 속도가 낮아진다[19]. Fig. 12(a)와 (b)는 5L-Ti 시료의 낮은 냉각 속도가 1L-Ti 시료에서 관찰된 것처럼 더 많은 Ti 입자가 내부로 확산하였음을 보여준다.

Ti와 Ni-Ti 간의 침투 시간은 냉각 속도에 반비례한다. 냉각 속도가 낮을수록 Fig. 13(a)에서 볼 수 있듯이 레이저 조사 중에 Ti가 Ni-Ti와 반응하여 $Ti_2Ni(O_x)$ 와 같은 Ti가 풍부한 입계 석출물을 더욱

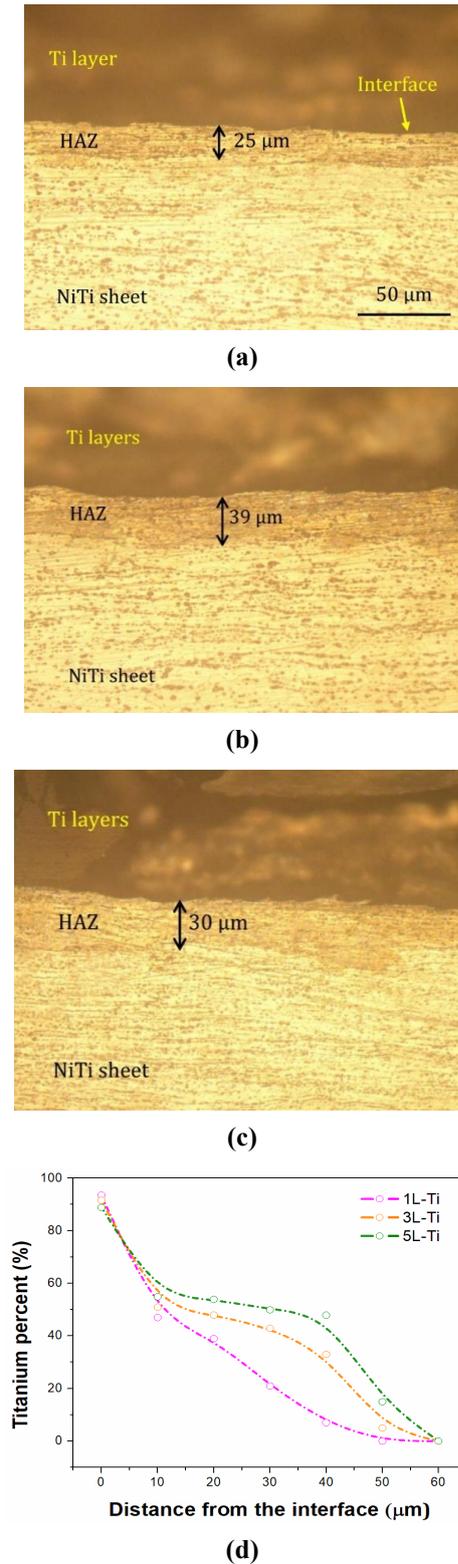


Fig. 11 Non-etched micrographs of the heat-affected zones (HAZs): (a) 1L-Ti; (b) 3L-Ti; (c) 5L-Ti sample; (d) Compositional profile of Ti diffusion into the Ni-Ti sheet obtained from EDS analysis

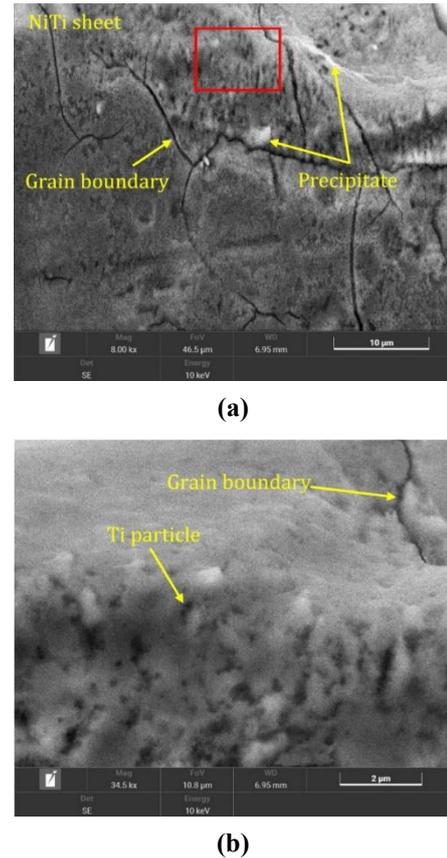


Fig. 12 (a), (b) SEM image showing formation of precipitates and Ti particles entrapped within the grains in the 5L-Ti sample before cycling. In the 5L-Ti sample after 50 cycles

많이 형성할 수 있게 한다[10]. 이로 인해 5L-Ti 시료, 50 사이클 이상에서 변체와 전위가 석출물에 의해 교차되는 결정립 내 전위 이동이 더 방해 받을 것으로 판단된다. 그러나 석출물은 마르텐사이트 변체를 고정시킬 수 없고, 전위는 반복훈련 사이클을 통해 결정립 경계를 가로질러 생성된다. 이러한 입계 석출물은 양방향 형상기억효과에 필요한 내부 응력장을 생성할 수 있으며, 이는 Fig. 13(a)에서 볼 수 있듯이 입자 내 석출물 주변의 전위 발생으로 이어질 수 있다.

50 사이클 후 5L-Ti 시료의 결정립 경계에서 촬영한 Fig. 13(b)의 TEM 이미지에서, Fig. 13(a)의 좁은 화살표로 표시된 다른 방향의 변체와 달리 두 개의 유사한 패턴을 가진 마르텐사이트 변체가 결정립 경계를 가로질러 같은 방향에서 발생하였다. 이는 마르텐사이트 변체와 입자 경계를 가로지르는 전위

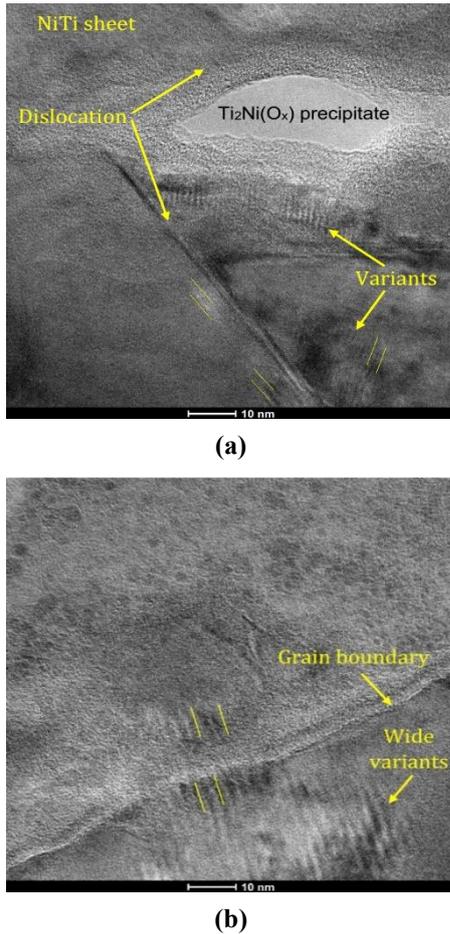


Fig. 13 (a) TEM images showing collision between a $Ti_2Ni(O_x)$ precipitate with dislocations and martensite variants within the grain; (b) martensite variants crossed a grain boundary with the same direction

사이의 상호 작용이 적다는 것이며, 내부 응력장의 생성으로 인해 안정적인 양방향 형상기억효과가 생성될 수 있음을 의미한다[18]. 즉, 경계를 가로지르는 마르텐사이트의 안정화는 내부 응력장의 생성으로 인해 제한된 양이 양방향 형상기억효과를 개선할 수 있음을 의미한다.

또한 Fig. 13(c)의 넓은 마르텐사이트 변형은 재료에서 생성된 높은 잔류 응력을 나타낸다. 5L-Ti 시료에서 관찰된 더 나은 양방향 형상기억효과와 안정성은 냉각 및 방향 전환 중 층들이 적고 더 넓은 변체의 형성에도 관련이 있을 수 있다. 따라서 높은 잔류 인장 응력, 큰 석출물, 넓은 변이 및 낮은 Ti의 열팽창계수값은 100 사이클에 걸쳐 5L-Ti 시료에서

12%의 양방향 형상기억효과 값을 얻게하였음을 알 수 있다.

4. 결론

(1) 본 연구를 통해 SLM공정을 이용하여 Ti 을 Ni-Ti 표면 위에 적층 시킴으로써 양방향 형상기억 효과의 값을 현저히 증가시킬 수 있음을 확인하였다. Ti을 5층 적층한 후 100 회 반복훈련을 통하여 약 12%의 우수한 안정성을 가진 양방향 형상기억효과를 얻을 수 있었다.

(2) 5개의 Ti 층이 증착된 샘플에서는 더 큰 HAZ와 더 낮은 냉각 속도로 인해 더 많은 Ti 입자가 결정립 경계가 아닌 결정립으로 밀려들어 Ti가 NiTi와 반응하여 Ti가 풍부한 입자간 $Ti_2Ni(O_x)$ 석출물을 형성하게 한다. 이로 인해 입자 내 전위 이동이 더욱 방해되고 내부 응력장의 생성을 통해 양방향 형상기억효과에 기여하였다.

(3) NiTi 시트 표면에 Ti 분말이 적층되면서 NiTi 시트의 결정립 경계를 가로질러 갇힌 Ti 입자가 변형 후 또는 가열 중에 마르텐사이트 변체(variant)의 재정렬을 방해하여 1L-Ti 및 3L-Ti 시트의 일방향 형상기억효과가 Ni-Ti 시트에 비해 일방향 형상기억 효과의 크기를 감소시키는 효과를 나타낸 반면 경계를 가로지르는 전위의 이동을 방해하여 양방향 형상기억효과를 증가시켰다.

(4) Ti 의 낮은 열팽창계수로 인해, 적층된 Ti 층의 수가 증가함에 따라 Ni-Ti 시트 내의 잔류 인장 응력은 증가하게 되므로 구부러진 시료를 편평하게 해주는 경향을 보이며, 특히 5L-Ti 시료의 30 사이클 이내에서 나타나는 상대적으로 높은 일방향 형상기억효과에 기여하였다.

후 기

이 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] M. Lazić, M.M. Lazić, M.J. Karišik, M. Lazarević, A. Jug, I. Anžel, J. Milašin, 2022, Biocompatibility

- Study of a Cu-Al-Ni Rod Obtained by Continuous Casting. *Processes*, Vol. 10, pp. 1507.
<https://doi.org/10.3390/pr10081507>
- [2] Q.Y Hamid, W.Z. Wan Hasan, W.Z., Azmah Hanim, M.A., Nuraini, A.A., M.N Hamidon, H.R, Ramli, 2023, Shape memory alloys actuated upper limb devices: A review, *Sens. Actuators Rep.*, Vol. 5, pp 100160. <https://doi.org/10.1016/j.snr.2023.100160>
- [3] T.W. Duwrig, K.N. Melton, D. Stockel, C.M. Wayman, *Engineering aspects of shape memory alloys*, Butterworth-heinemann, London, UK), 1990, pp.195-206.
<https://doi.org/10.1080/10426919308934859>
- [4] X. M. Zhang, J. Fernandez, J. M. Guilemany, Role of external applied stress on the two-way shape memory effect, *Materials Science and Engineering: A25* November 2006, Vol. 438-440, pp. 431-435.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.093>
- [5] E.P. Ryklina, S.D. Prokoshkin, I.Y. Khmelevskaya, A.A. Shakhmina, 2008, One-way and two-way shape memory effect in thermomechanically treated TiNi-based alloys, *Mater. Sci. Eng. A.*, Vol. 481-482, pp. 134-137. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.03.118>
- [6] W. Tarng, C.J. Chen, C.Y. Lee, C.M. Lin, Y.J. Lin, 2019, Application of Virtual Reality for Learning the Material Properties of Shape Memory Alloys, *Appl. Sci.*, No. 9, pp. 580.
<https://doi.org/10.3390/app9030580>
- [7] A. Fortini, M. Merlin, R. Rizzoni, S. Marfia, TWSME of a NiTi strip in free bending conditions: experimental and theoretical approach, 2014, *Frat. ed Integrita Strutt.*, Vol. 29, pp. 74-84.
<https://doi.org/10.3221/IGF-ESIS.29.08>
- [8] Z. Balak, S.M. Abbasi, 2012, Effect of Primary Microstructures during Training Producers on TWSME in NiTi Alloys, *Int. J. Eng.*, Vol. 25, pp. 337-341. <https://doi.org/10.5829/idosi.ije.2012.25.04b.10>
- [9] A. Tahaei, A. Aghajani, M. Abbasi, B. Bagheri, Merlin, G.L. Garagnani, 2023, Effects of Predefined Thermomechanical Procedure on the Microstructure and Mechanical Properties of the Two-Way Shape Memory Effect in the NiTi Alloy, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, Vol. 2023, pp. 1524836.
<https://doi.org/10.1155/2023/1524836>
- [10] O. Karakoc, K.C. Atli, A. Evirgen, J. Pons, R. Santamarta, O. Benafan, R.D. Noebe, I. Karaman, Effects of training on the thermomechanical behavior of NiTiHf and NiTiZr high temperature shape memory alloys, *Mater. Sci. Eng. A.*, Vol. 794, pp. 139857. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139857>
- [11] D. Abolhasani, S.W. Han, C.J. Van Tyne, N.H. Kang, Y.H. Moon, 2022, Powder bed fusion of two-functional Cu-Al-Ni shape memory alloys utilized for 4D printing, *J. Alloys and Compd.*, Vol. 922, pp. 166228.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166228>
- [12] A. Khorasani, I. Gibson, U.S. Awan, A. Ghaderi, 2019, The effect of SLM process parameters on density, hardness, tensile strength and surface quality of Ti-6Al-4V, *Addit. Manuf.*, Vol. 25, pp. 176-186.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.09.002>
- [13] D. Abolhasani, S.M.H Seyedkashi, Y.T Kim, M. Hoseinpour Gollo, Y.H. Moon, 2019, A double raster laser scanning strategy for rapid die-less bending of 3D shape, *J. Mater. Res. Technol.*, Vol. 8, pp. 4741-4756. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.08.021>
- [14] G. Bigelow, S.A. Padula, A. Garg, D. Gaydos, R.D. Noebe, 2010, Characterization of ternary NiTiPd high-temperature shape-memory alloys under load-biased thermal cycling, *Metall Mater Trans A.*, Vol. 41, pp. 3065-3079.
<https://doi.org/10.1007/s11661-010-0365-5>
- [15] E. Farber, J.-N. Zhu, A. Popovich, V. Popovich, 2020, A review of NiTi shape memory alloy as a smart material produced by additive manufacturing, *Mater. Today: Proc.*, Vol. 30, No. 3, pp. 761-767.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.563>
- [16] N. Babacan, 2022, Shape memory characteristics of silver-added Fe-30Mn-6Si alloy, *Trans. Indian Inst. Met.*, Vol. 75, pp. 1595-1601.
<https://doi.org/10.1007/s12666-022-02542-4>
- [17] A. Ostendorf, S. Paschko, A. Von Busse, J. Bunte, M. Hustedt, M. Fargas, 2004, Laser-based induction of the two-way memory effect into shape memory alloy components, *Proc. SPIE.*, Vol. 5662, pp. 586-592.
<https://doi.org/10.1117/12.596571>

- [18] L. Del-Río, M.L. Nó, A. Sota, I. Perez-Casero, J.F. Gómez-Cortés, M. Pérez-Cerrato, A. Veiga, I. Ruiz-Larrea, S. Ausejo, N. Burgos, J.M. San Juan, 2022, Internal friction associated with ϵ martensite in shape memory steels produced by casting route and through additive manufacturing: Influence of thermal cycling on the martensitic transformation, *J. Alloys Compd.*, Vol. 919, pp. 165806.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165806>
- [19] D. Abolhasani, S.M.H. Seyedkashi, M. Hoseinpour Gollo, Y.H. Moon, 2019, Effects of laser beam parameters on bendability and microstructure of stainless steel in three-dimensional laser forming, *Appl Sci.*, Vol. 9, pp. 4463.
<https://doi.org/10.3390/app9204463>