



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2008년 2월

석사학위논문

인공근육용 $Ni-Ti$ 계 합금 세선의 상변태
및 회복특성에 미치는 열처리 영향

조 선 대 학 교 대 학 원

첨 단 소 재 공 학 과

김 미 선

인공근육용 *Ni-Ti*계 합금 세션의 상변태
및 회복특성에 미치는 열처리 영향

*Effect of Heat Treatment on the Transformation and
Recovery Characteristic in Ni-Ti based SMA Wire
for Artificial Muscle*

2008년 2월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 미 선

인공근육용 $Ni-Ti$ 계 합금 세션의 상변태
및 회복특성에 미치는 열처리 영향

지도교수 장 우 양

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2007년 10월

조선대학교대학원

첨단소재공학과

김미선

김미선의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 백승남 (인)

위 원 조선대학교 교수 강조원 (인)

위 원 조선대학교 교수 장우양 (인)

2007년 11월

조 선 대 학 교 대 학 원

목 차

<i>List of Tables</i>	I
<i>List of Figures</i>	I
<i>Abstract</i>	IV
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	3
2. 1. Ni-Ti계 형상기억합금	3
2. 1. 1. Ni-Ti계 합금의 상태도	3
2. 1. 2. Ni-Ti계 합금의 결정구조 및 마르텐사이트 변태	6
2. 2. 마르텐사이트 변태 및 형상기억효과	9
2. 3. 형상기억소자의 변형 특성	14
제 3 장 실험 방법	18
3. 1. 시편	18
3. 2. 어닐링	18
3. 3. 변태온도 측정	19
3. 4. 인장변형 특성시험	19
3. 5. 형상회복 특성시험	20
제 4 장 결과 및 고찰	22
4. 1. 가열온도에 따른 변태온도의 변화	22

4. 2. 어닐링온도에 따른 변태특성 변화	27
4. 3. 어닐링온도에 따른 인장변형 특성	34
4. 4. 어닐링온도에 따른 형상회복 거동	42
제 5 장 결 론	53
참 고 문 헌	55
부 록	57

List of Tables

<i>Table 2. 1.</i> Precipitates in binary Ni-Ti alloy	5
<i>Table 2. 2.</i> Crystal characteristic of martensite in Ni-Ti alloy	8
<i>Table 3. 1.</i> Transformation temperature(°C) of Ni-Ti shape memory wires	18

List of Figures

<i>Fig. 2. 1.</i> Phase diagram for the Ni-Ti binary alloy system	4
<i>Fig. 2. 2.</i> Crystal structure of β_2 type structure(β_2 parent phase)	7
<i>Fig. 2. 3.</i> The one way shape memory effect	10
<i>Fig. 2. 4.</i> The two way shape memory effect	10
<i>Fig. 2. 5.</i> The generation of recovery stress of the shape memory helical spring	12
<i>Fig. 2. 6.</i> The work output of the shape memory helical spring	12
<i>Fig. 2. 7.</i> The superelastic effect	13
<i>Fig. 2. 8.</i> Hypothetical plot of property change vs. temperature for martensitic transformation occurring in a shape memory alloy	13
<i>Fig. 2. 9.</i> Classification of isothermal stress-strain characteristics of a NiTi alloy, showing an R-phase and a martensitic phase transformation	15
<i>Fig. 2. 10.</i> Displacement-Temperature characteristics of a NiTi cantilever beam specimen with a Ti content of 50.3 at.%(cold deformation 30%, heat treatment at 673 K for 1h)	16
<i>Fig. 2. 11.</i> Stress rates determined from bending tests, as shown in Fig. 2. 10 ..	17
<i>Fig. 3. 1.</i> Photograph of universal test machine attached LASER extensometer	

.....	20
Fig. 3. 2. Apparatus for measuring shape memory rate	21
Fig. 4. 1. DSC thermograms for forward transformation of shape memory wire (ϕ 100 μ m) with heating temperature (holding time: 30sec); (a) 80 $^{\circ}$ C, (b) 90 $^{\circ}$ C, (c) 100 $^{\circ}$ C, (d) 110 $^{\circ}$ C and (e) 120 $^{\circ}$ C	23
Fig. 4. 2 DSC thermograms for reverse transformation of shape memory wire(ϕ 100 μ m) with heating temperature (holding time: 30sec); (a) 80 $^{\circ}$ C, (b) 90 $^{\circ}$ C, (c) 100 $^{\circ}$ C, (d) 110 $^{\circ}$ C and (e) 120 $^{\circ}$ C	24
Fig. 4. 3. DSC thermograms for forward transformation of shape memory wire (ϕ 100 μ m) with heating temperature (holding time: 180sec); (a) 80 $^{\circ}$ C, (b) 90 $^{\circ}$ C, (c) 100 $^{\circ}$ C, (d) 110 $^{\circ}$ C and (e) 120 $^{\circ}$ C	25
Fig. 4. 4. DSC thermograms for reverse transformation of shape memory wire (ϕ 100 μ m) with heating temperature (holding time: 180sec); (a) 80 $^{\circ}$ C, (b) 90 $^{\circ}$ C, (c) 100 $^{\circ}$ C, (d) 110 $^{\circ}$ C and (e) 120 $^{\circ}$ C	26
Fig. 4. 5. DSC thermograms for forward transformation of shape memory wire (ϕ = 300 μ m) with annealing temperature; (a) as-received, (b) 200 $^{\circ}$ Cx30min, (c) 3000 $^{\circ}$ Cx30min, (d) 400 $^{\circ}$ Cx30min, (e) 500 $^{\circ}$ Cx30min and (f) 600 $^{\circ}$ Cx30min	29
Fig. 4. 6. DSC thermograms for reverse transformation of shape memory wire (ϕ = 300 μ m) with annealing temperature; (a) as-received, (b) 200 $^{\circ}$ Cx30min, (c) 30 $^{\circ}$ Cx30min, (d) 400 $^{\circ}$ Cx30min, (e) 500 $^{\circ}$ Cx30min and (f) 600 $^{\circ}$ Cx30min	30
Fig. 4. 7. Change in B2 Phase \rightarrow R phase transformation temperature of shape memory wire (ϕ = 300 μ m) with annealing temperature	31
Fig. 4. 8. Change in R Phase \rightarrow B19' martensite transformation temperature of shape memory wire(ϕ = 300 μ m) with annealing temperature	32
Fig. 4. 9. Change in B19' martensite \rightarrow B2 phase transformation temperature of shape memory wire(ϕ = 300 μ m) with annealing temperature	33

Fig. 4. 10. Stress-strain curve of shape memory wire($\varnothing = 300\mu\text{m}$) annealed at different temperature and then cooled to 20°C ; (a) as-received, (b) 200°C , (c) 300°C , (d) 400°C (e) 500°C and (f) 600°C 36

Fig. 4. 11. Stress-strain curve of shape memory wire($\varnothing = 300\mu\text{m}$) annealed at different temperature and then cooled to -196°C ; (a) as-received, (b) 200°C , (c) 300°C , (d) 400°C (e) 500°C and (f) 600°C 39

Fig. 4. 12. Change in length of shape memory wire($\varnothing = 300\mu\text{m}$) cooled to 20°C and then tensile-deformed to 6% with annealing temperature; (a) as-received, (b) 200°C , (c) 300°C , (d) 400°C (e) 500°C and (f) 600°C 45

Fig. 4. 13. Change in length of shape memory wire($\varnothing = 300\mu\text{m}$) cooled to -196°C and then tensile-deformed to 6% with annealing temperature; (a) as-received, (b) 200°C , (c) 300°C , (d) 400°C (e) 500°C and (f) 600°C 48

Fig. 4. 14. Change in reverse transformation temperature of the shape memory wire($\varnothing = 300\mu\text{m}$) tensile-deformed to 6% and then heated in silicon oil bath with annealing temperature; (a) A_s temperature and (b) A_f temperature 51

Abstract

Effect of Heat Treatment on the Transformation and Recovery Characteristic in Ni-Ti based SMA Wire for Artificial Muscle

By Kim Mi-Sun

Advisor : Prof. Jang Woo-Yang Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

The effect of annealing temperature on transformation characteristics such as transformation temperature and transformation hysteresis has been investigated in Ni-Ti based shape memory wires for artificial muscle. The tensile deformation and shape recovery behaviors also have been studied in shape memory wires showing different transformation characteristics with annealing temperature.

(1) Heating temperature and holding time during reverse transformation affected subsequent martensitic transformation characteristics; M_s temperature and heat flow was decreased with higher heating temperature and longer holding time.

(2) R phase \rightarrow B19' martensitic transformation at lower temperature range as well B2 \rightarrow R phase transformation at higher temperature range occurred in the shape memory wires at annealed 200 ~ 500°C. Transformation temperature and

heat flow of B19' martensite was risen but that of R phase was almost constant even with increasing annealing temperature.

(3) In case of wires annealed and then cooled to 20 °C, plateau on stress-strain curves could be observed due to the collapse of R phase variants and the formation of deformation induced B19' martensite. In case of wires annealed and then cooled to -196 °C, however, plateau on stress-strain curves did not appear and stress was increased steadily with increasing tensile deformation.

(4) The shape recovery of wires annealed at 200°C and 300°C and then cooled to 20 °C were 78% and that of wire annealed at 500°C was increased above 95%. Meanwhile, the shape recovery of wire annealed at 600°C was decreased due to lower strength of matrix. The shape recovery change, on the other hand, of wires annealed and then cooled to -196 °C was much the same to those of wires annealed and then cooled to 20 °C. Comparing with shape recovery with cooling temperature after annealing, the shape recovery of the former was higher than that of the later.

(5) A_s and A_f temperatures measured during shape recovery tests after tensile-deformed appeared higher than those measured by DSC tests even though same annealing temperature.

제 1 장 서 론

어떤 온도에서 변형하여 특정온도 이상으로 가열하면 원래의 형상으로 복원되는 형상기억소자는 합금자신이 온도를 감지하고 특히 형상을 회복할 때 큰 복원력 ($>60\text{kg/mm}^2$)을 갖기 때문에 바이메탈, 온도감지·제어용 센서, 액츄에이터 등으로서 응용이 검토되고 있거나 일부 실용화단계에 있다^{1~7)}.

기존 바이메탈의 경우 열팽창계수가 같지 않은 이중금속을 접합하여 제조하였기 때문에 온도변화에 따른 구동력과 구동거리가 서로 상반되는 관계에 있으며 온도변화에 따라 응답속도가 늦고 비선형적 동작을 한다. 또한 전기모터 또는 유공압을 이용한 기존의 액츄에이터의 경우, 소음·진동을 유발하여 기기의 정밀도를 저하시키고 동작의 유연성이 부족하며 어느 크기 이하로는 소형화할 수 없는 결점을 갖고 있다.

반면에 형상기억소자를 이용하여 제작된 바이메탈이나 액츄에이터는 회복력 및 구동거리가 크고 온도변화에 대해 선형적으로 동작하기 때문에 기존의 바이메탈 또는 액츄에이터의 단점을 보완할 수 있다. 즉 형상기억소자를 이용하여 제작된 액츄에이터의 경우 합금자체가 주위의 온도변화 또는 전기펄스에 의한 가열에 의해 구동소자로 작동하기 때문에 기존 액츄에이터에 비해 무소음, 무진동 및 동작의 유연성을 기대할 수 있고 특히 제품의 소형화 및 경량화를 꾀할 수 있다⁵⁾.

그러나 형상기억소자를 여러 산업분야에 응용하는데 있어서 형상기억효과가 제대로 발휘되기 위해서는 합금계의 종류, 합금조성 및 열처리 온도와 같은 제조공정도 중요시 되지만 이에 못지 않게 재료의 형상회복 특성이 달라지는 중요한 인자 중의 하나는 형상기억소자의 형상이다.

현재 가장 보편적으로 사용되는 형상기억소자는 선경이 0.5~2mm인 선재를 인장·압축 코일스프링 형태로 제작한 형상기억 코일 스프링으로서 이러한 코일 스프링은 형상회복에 의한 변위를 크게 증대시킬 수 있기 때문에 온도센서 기능과 함께 스트로크가 큰 액츄에이터 기능을 동시에 기대할 수 있다.

그러나 형상기억 코일 스프링의 경우 형상기억 선재에 비해 형상회복력이 낮고 자연 냉각상태에서는 냉각속도가 늦어지므로 빠른 응답속도를 기대할 수 없는 단

점을 갖고 있다. 최근에는 형상기억합금의 선경을 $100\mu\text{m}$ 이하로 인발가공하여 작은 외력에 의해서도 변형이 가능한 선재를 제작하여 코일 스프링의 단점 즉, 낮은 회복력과 낮은 응답속도를 개선할 수 있는 세선형 형상기억소자(Muscle wire)에 대한 많은 관심이 고조되고 있다^{2~4)}. 특히 이러한 세선형 형상기억소자는 코일 스프링에 비해 형상회복 스트로크는 크지 않으나 회복력과 응답속도를 크게 할 수 있기 때문에 로봇 팔의 인공근육용 형상기억소자로서의 많은 연구가 진행되고 있다.

그러나 로봇 팔의 인공근육용 형상기억소자는 선경을 $100\mu\text{m}$ 이하로 인발가공하기 때문에 가공 중 여러 단계의 중간 어닐링이 필요하고 형상비가 크기 때문에 큰 선재 또는 판재와는 다른 상변태 특성 및 형상회복 특성을 나타낼 것으로 판단된다.

본 연구에서는 선경이 $50\sim 300\mu\text{m}$ 범위의 인공근육용 형상기억소자를 어닐링하여 어닐링 온도에 따른 변태온도 및 변태히스테리시스 등과 같은 변태특성의 변화에 대하여 조사하였으며 이러한 변태특성의 변화가 R상 및 마르텐사이트상의 변형특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 상온에서 인장변형하여 어닐링 조건에 따른 응력-변형률 곡선을 비교하였다. 또한 실제 응용상의 문제점을 검토하기 위하여 A_f 온도이상에서의 가열온도에 따른 회복온도의 변화와 어닐링 조건에 따른 형상회복률의 변화를 조사하였다

제 2 장 이론적 배경

2. 1. Ni-Ti계 형상기억합금

2. 1. 1. Ni-Ti계 합금의 상태도

Ni-Ti계 형상기억합금은 비확산형 변태인 $B2 \rightarrow B19'$ 변태, $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ 변태 또는 $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ 변태에 의해 형상기억효과 또는 초탄성효과를 나타낸다^{5~7,8)}.

그러나 금속간 화합물로 이루어진 Ti-Ni계 합금상태도에서는 많은 종류의 금속간 화합물이 존재하며 이들 금속간 화합물의 출현 및 소멸은 확산형 변태기구에 따른다.

Ni-Ti계 합금에서 마르텐사이트 변태가 최초로 발견된 때는 1961년으로 Prude와 Parr가 “ π 상”으로 불리는 NiTi(hexagonal) 변태조직을 관찰하였다. 그리고 1971년에 Wasilewski는 X-선 회절과 EPMA를 이용하여 “X 상”인 Ti_2Ni_3 조직을 발견하였다⁹⁾.

Fig. 2. 1의 Ni-Ti계 합금 상태도를 보면 Ti이 풍부한 쪽의 Ti-Ni 경계선은 거의 수직에 가까운 형태로 보이고 Ni이 풍부한 쪽의 경계선은 온도가 낮아 질수록 크게 감소하여 온도가 600°C에 이르면 용해도는 무시할 정도로 작아진다. 확산형 변태는 $Ti_3Ni_4 \rightarrow Ti_2Ni_3 \rightarrow TiNi_3$ 의 순서로 진행되며 Ti_3Ni_4 와 Ti_2Ni_3 는 중간상이고 $TiNi_3$ 는 평형상이다⁹⁾. TiNi는 B2(CsCl) 형태의 규칙구조, Ti_2Ni_3 는 Fd3m 그룹에 속하는 입방체(Cubic), $TiNi_3$ 는 DO_{24} (Hexagonal) 형태의 규칙구조이다. Ti_3Ni_4 는 R3 그룹에 속하는 능면체(Rhombohedral)이며 형상기억과 관련하여 매우 중요한 상이다.

Table 2. 1은 Ti-Ni계 합금에서 나타나는 석출물들의 특성을 나타낸 것이다. 즉 Ti-Ni계 합금에서 나타나는 석출물들은 주로 TiNi, Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 , $TiNi_3$ 및 Ti_2Ni 금속간 화합물들로서 등원자 조성인 TiNi 이외에 결정구조가 서로 다른 Ni 과잉 및 Ti 과잉 석출물들이 존재한다.

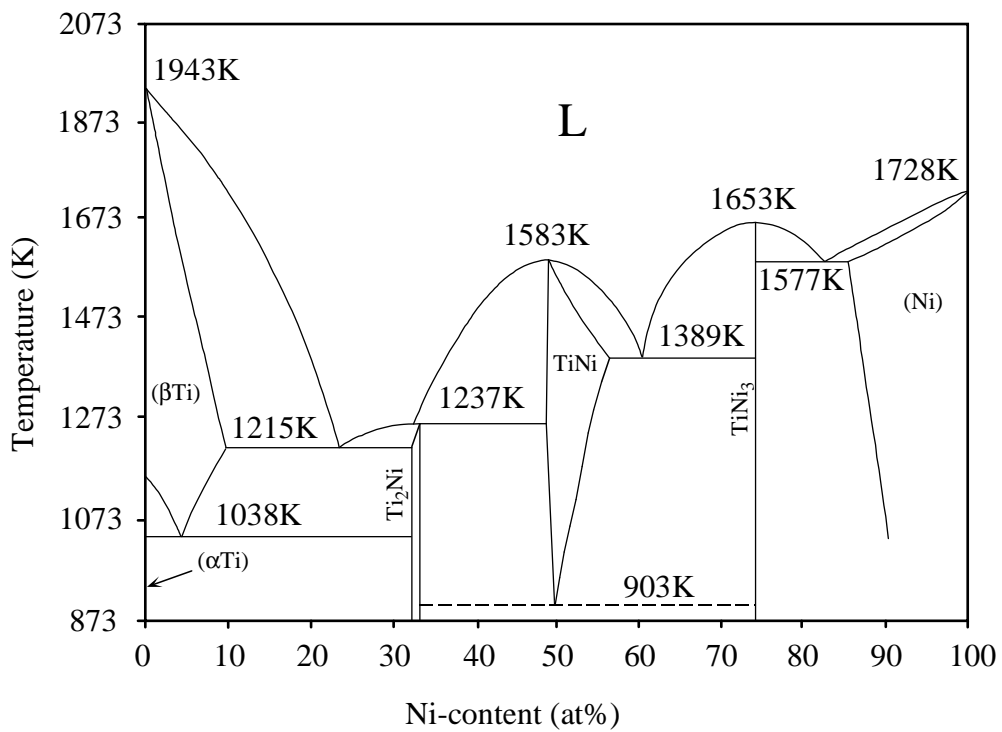


Fig. 2. 1. Phase diagram for the Ni-Ti binary alloy system¹⁰⁾.

Table 2. 1. Precipitates in binary Ni-Ti alloy⁹⁾

	Crystal structure	Spacing Group	Lattice parameter	Orientation relationship between precipitates and B2
TiNi	B2 (CsCl type)		a=0.3015nm	
Ti ₃ Ni ₄	Rhombohedral	R3	a=0.67nm, a=113.8°	V1 (1-10) _{Ti₃Ni₄} [-321] _{B2} [111] _{Ti₃Ni₄} [111] _{B2} V2 (1-10) _{Ti₃Ni₄} [-312] _{B2} [111] _{Ti₃Ni₄} [111] _{B2}
Ti ₂ Ni ₃	Orthorhombic (lower temp.)	Bbmm	a=0.4398nm b=0.4370nm c=1.3544nm	[501] _{Ti₂Ni₃} [111] _{B2}
	Tetragonal (higher temp.)	I4/mmm	a=0.3095nm c=1.3585nm	
TiNi ₃	Hexagonal	P6 ₃ /mmc	a=0.51nm c=0.831nm	(0001) _{TiNi₃} (110) _{B2} [10-10] _{TiNi₃} [111] _{B2}
Ti ₂ Ni	Cubic	Fd3m	a=1.1278nm	(440) _{Ti₂Ni} (110) _{B2}

2. 1. 2. Ni-Ti계 합금의 결정구조와 마르텐사이트 변태

대부분 형상기억합금은 모상이 bcc 구조인 하부격자 즉 규칙격자 구조를 가진다. 합금의 모상이 bcc 구조의 규칙격자를 가지며 전자/원자 비율이 1.5에 근접하면 β 상 합금으로 분류된다.

대부분 β 상 합금은 규칙격자 또는 조성비에 따라 분류되며, Ti-Ni계 합금의 경우 50:50의 조성비를 갖는 CsCl 형인 B2 규칙격자인 β_2 상으로 정의되고 결정구조는 Fig. 2. 2에 나타내었다.

Ni-Ti 합금에서 나타나는 마르텐사이트 변태에는 3가지 종류가 있다^{11~12)}.

- (i) B2 \rightarrow B19' 마르텐사이트 변태
- (ii) B2 \rightarrow R \rightarrow B19' 마르텐사이트 변태
- (iii) B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19' 마르텐사이트 변태

1) B19' 마르텐사이트의 결정구조

- Ni-Ti 합금을 용체화처리 후에 급랭시키면 단사정계(Monoclinic)의 B19' 마르텐사이트가 나타나며, Otsuka, Hehmann과 Sandrock, Micheal과 Sinclair, 그리고 Kudoh 등이 회절실험과 최소제곱법을 사용하여 분석한 결정학적 특성은 Table 2. 2와 같다.

2) B19 마르텐사이트 결정구조

- 사방정계(Orthorhombic)이고 구조가 단순하며 Au-47.5Cd 합금의 g'_2 마르텐사이트와 동일하다.
- 49.5Ti-40.5Ni-10Cu 합금에서 Saburi가 측정한 모상의 격자 길이는 0.3030 nm, 마르텐사이트의 격자상수($a_0 \times b_0 \times c_0$)는 0.2881nm \times 0.4279nm \times 0.4514 μm 이다.

3) R-상의 결정구조

- NiTi 합금에서 B2상이 B19'상으로 마르텐사이트 변태되기 전에 중간 단계에서 R 상으로 변태된다.
- R-상의 마르텐사이트 변태는 Ti-50Ni 합금에서 수%의 Ni이 Fe 또는 Al 원자로 치환될 때, Ni이 풍부한 Ti-Ni 합금이 400°C 정도의 적당한 온도에서 시효처리 하여 Ti_3Ni_4 상이 석출할 때 Ni-Ti 합금을 냉간가공한 후 열처리를 실시하여 전위조직이 재배열될 때 발생한다¹³⁾.

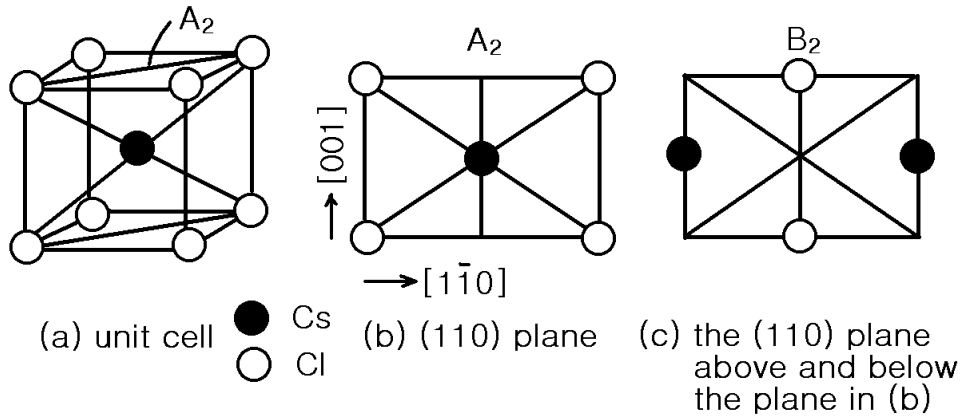


Fig. 2. 2. Crystal structure of β_2 type structure(β_2 parent phase)¹⁴⁾.

Table 2. 2. Crystal characteristic of martensite in Ni-Ti alloy¹⁵⁾

		OSS	HS	MS	KTSO
Lattice parameter	a (nm)	0.2889	0.2883	0.2885	0.2898
	b (nm)	0.4120	0.4117	0.4120	0.4108
	c (nm)	0.4623	0.4623	0.4622	0.4646
β (°)		96.8	96.8	96.8	97.78
V (nm ³)		0.05463	0.05449	0.05455	0.05479
atoms (ea/cell)		4	4	4	4
space group		P2/c	P2 ₁ /m	P2 ₁ /m	P2 ₁ /m

2. 2. 마르텐사이트 변태 및 형상기억효과

형상기억합금은 합금의 조성, 가공 또는 열처리 방법 등에 따라 형상을 기억하는 방식이 다르며, 일방향 형상기억효과, 이방향 형상기억효과 및 전방위 형상기억효과 등 몇 개의 독특한 기능적 특성들을 나타낸다^{16,17}. 또한 형상기억효과를 나타내는 대부분의 합금에서는 높은 회복력을 일으키는 구속회복(constrained recovery), 액추에이터(actuator) 기능, 의탄성효과(superelastic effect) 및 제진효과(damping effect)를 수반하는 특수한 성질들이 함께 나타난다^{16,18}.

이러한 형상기억합금에서 나타나는 몇 개의 현상들을 각각 비교해 보면^{18~22}) Fig. 2. 3에서 보는 바와 같이 일방향 형상기억효과는 마르텐사이트 상태에서 A_f 이하의 온도로 변형된 재료(A→B)가 A_f 온도 이상의 가열에 의해 변형전의 형상으로 회복되나(B→D) M_f 온도 이하의 냉각에 의해서는 원래의 형상으로 되돌아가지 않으며(B→C), 이방향 형상기억효과는 형상기억합금을 특별한 조건에서 가공 또는 열처리하면 일방향 형상기억효과와는 다르게 A_f 온도 이상에서의 형상과 M_f 온도 이하에서 변형시킨 형상으로 되돌아가게 된다¹⁸. 즉 이것은 Fig. 2. 4에 나타낸 것처럼 가열(A)과 냉각(B)을 일정하게 반복하더라도 이 두 형상은 반복하여 나타나기 때문에 가역형상기억효과라고도 불리우며¹⁸) 이러한 가역형상기억효과를 나타내는 합금에는 Cu-Zn, Ti-Ni, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni 및 기타 Fe계 합금을 들 수 있다. 이와 같은 합금은 합금단독으로 반복동작을 하므로 사용하는 입장에서는 매우 편리한 잇점이 있으나 A_f 이상의 온도로 가열시 모상(Austenite)으로 변태될 때는 일방향 형상기억합금과 같은 정도의 큰 힘을 발생시키는데 비해, 냉각시 마르텐사이트 상태로 변태될 때는 가열시의 약 1/5의 힘밖에 발생하지 못하는 문제점이 수반된다. 또한 전방위 형상기억효과는 Fig. 2. 4의 이방향 형상기억효과와 같은 특성을 보이거나 M_f 이하의 온도로 냉각하면 모상으로부터 중간상(R상)을 거쳐 마르텐사이트로 변태하기 때문에 A_f 이하의 온도로 가열할 때의 형상과는 정반대의 현상이 나타나는 특성을 지니며 변형시효시킨 Ni과잉 Ni-Ti계 합금에서 주로 나타난다.

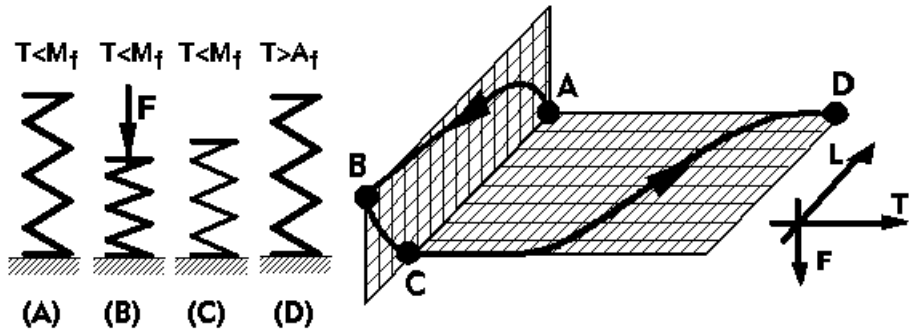


Fig. 2. 3. The one way shape memory effect¹⁸⁾.

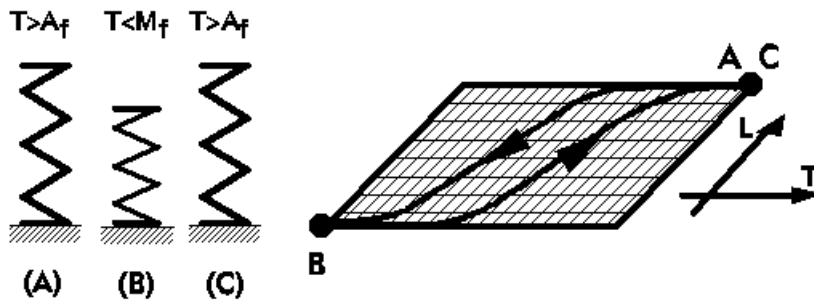


Fig. 2. 4. The two way shape memory effect¹⁸⁾.

Fig. 2. 5는 큰 회복력을 발생시키는 구속회복에 대해서 도식화한 그림이다¹⁸⁾. 이것은 M_f 이하의 온도까지 냉각하여 마르텐사이트 변태를 일으킨 형상기억합금에 하중을 주어 변형시킨 후(A→B) M_f 이하의 온도에서 하중을 제거하면(B→C) 형상의 아무런 회복변화가 일어나지 않지만 A_s 에서 A_f 의 온도까지 가열시(D→C) 회복력은 발생하게 된다. 형상기억합금이 액추에이터로 이용될 때 일어나는 형상회복을 도식화한 Fig. 2. 6는 M_f 이하의 온도에서 변형된(A→B) 재료가 하중이 주어지지 않더라도 M_f 이하의 온도에서는 형상회복의 변화가 없지만(B→C) 하중이 주어지고(C→D) A_f 이상의 온도로 가열하는 동안 반대 방향으로 회복력이 발생하는 것을 보여준다(D→E). 이와 같이 형상기억합금이 액추에이터 기능을 할 때 가장 큰 장점은 큰 스트로크(stroke)를 발생시킬 수 있다는 것이다. Fig. 2. 7에 나타낸 보여준 초탄성 또는 의탄성효과(pseudoelastic effect)는 모상 상태에 있는 재료에 응력을 가하여 변형시킨 후(A→B) 응력을 제거시키면 그 응력을 가하기 전의 형상(B→C)으로 회복되는 현상이며, 형상기억효과와 마찬가지로 재료를 변형시켜 결보기에는 소성변형 범위라고 여겨지는 상태에서도 어느 변형량 이내에서는 응력 제거시 원래의 형상으로 되돌아가게 된다²⁴⁾. 마지막으로 충격하중에 대해서 90%정도의 높은 감쇄능을 갖는 형상기억합금은 합금 자체가 소음 및 진동을 흡수하는 제진효과를 가지고 있다.

이러한 모든 기능적 성질들은 열탄성 마르텐사이트 변태와 관계가 있다. Fig. 2. 8에서 보는 바와 같이 이 변태는 일반적으로 정변태의 시작과 끝 온도인 M_s 와 M_f 온도, 역변태의 시작과 끝 온도인 A_s 와 A_f 온도에 의해 규정되고, 마르텐사이트와 모상의 형성시에는 변태히스테리시스(transformation hysteresis)가 나타나는데 변태히스테리시스는 대략 20℃이며²³⁾, 반면에 변태온도들은 -273℃~300℃ 범위에 있다¹⁶⁾. 또한 마르텐사이트↔모상 변태에 기인하는 전기저항, 길이변화, 체적변화 및 회복력 등과 같은 물리적 특성들의 변화는 냉각시 마르텐사이트 변태와 가열시 모상으로의 역변태의 변태량과 밀접한 관련이 있다.

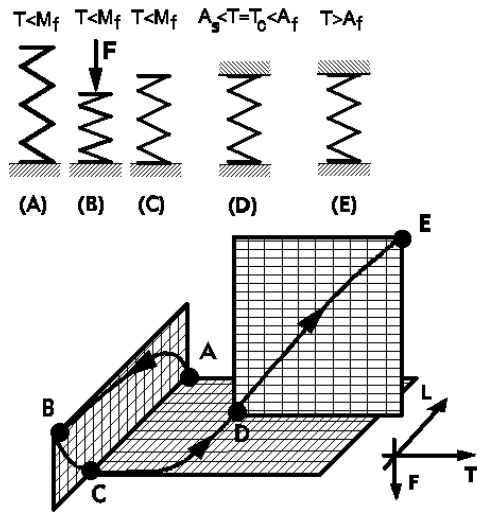


Fig. 2. 5. The generation of recovery stress of the shape memory helical spring¹⁸⁾.

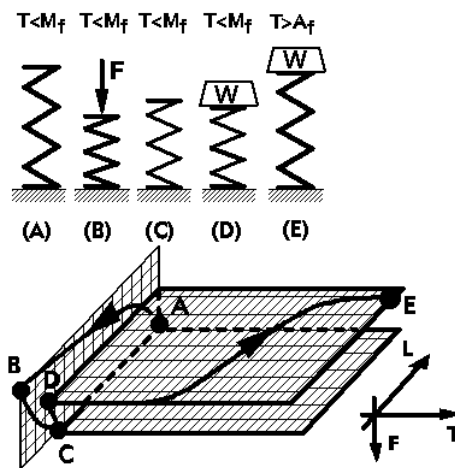


Fig. 2. 6. The work output of the shape memory helical spring¹⁸⁾.

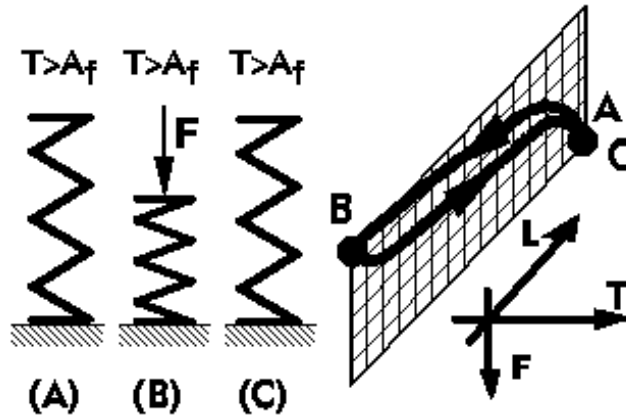


Fig. 2. 7. The superelastic effect¹⁸⁾.

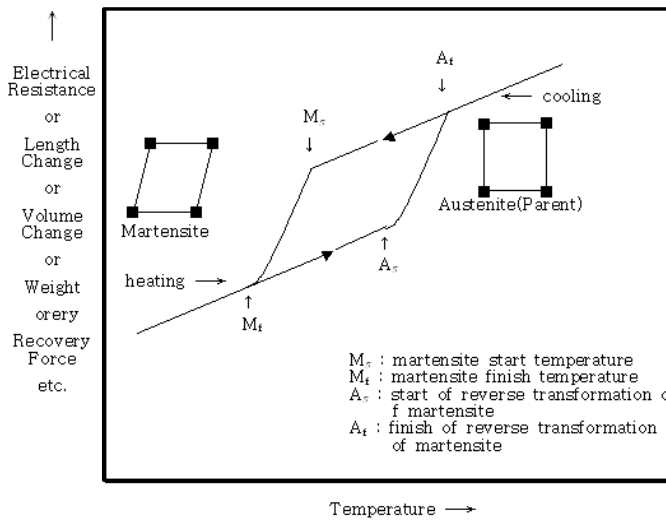


Fig. 2. 8. Hypothetical plot of property change vs. temperature for martensitic transformation occurring in a shape memory alloy²³⁾.

2. 3 형상기억소자의 변형 특성

형상기억소자의 변형거동은 열기계적 하중상태에 따라 변한다. 일반적으로 이러한 변형거동은 일정한 온도 또는 일정한 하중상태에서 측정이 되나 형상기억소자의 액츄에이터에 대한 실제 하중은 응력 및 온도의 조합에 의해 결정된다.

R상 및 마르텐사이트 변태가 일어나는 경우 변형거동은 Fig. 2. 9와 같이 6 종류의 온도범위로 나누어 생각할 수 있다²⁵⁾.

(a) $T < M_f$: 마르텐사이트 베리언트의 합체에 의한 한 단계의 변태

(b) $M_f < T < M_s$: R상 및 마르텐사이트상의 공존에 의한 다 단계의 변태. 각각의 단계는 R상 및 마르텐사이트의 베리언트의 합체와 관련이 있다.

(c) $M_s < T < A_f$: R상 베리언트의 합체에 의한 변형이 먼저 일어나고 하중이 증가하면 응력유기마르텐사이트 변태가 일어난다.

(d) $A_f < T < T_R$: 마르텐사이트 변태에 기인한 의탄성 구역. 그러나 변형의 일부는 R상 베리언트의 합체에 기인한다. T_R 은 R상의 역변태 종료온도이다.

(e) $T_R < T < T_X$: R상 및 마르텐사이트 변태에 기인한 2단계의 의탄성 변형이 일어난다. 마르텐사이트의 경우보다 R 상을 유기하는데 필요한 임계응력은 온도에 따라 더 가파르게 증가한다.

(f) $T > T_X$: R상 변태에 대한 임계응력이 너무 높아서 마르텐사이트 변태에만 기인하는 한 단계의 의탄성 거동

또한 가하는 하중의 형태(인장, 굽힘, 비틀림 및 압축 등)에 따라 온도범위 내에서 상응하는 응력-변형률 곡선의 기울기와 히스테리시스 폭은 변하게 된다.

Fig. 2. 10은 Ti-49.7%Ni 조성의 합금을 가공열처리하여 제작한 캔티레버를 굽힘 시험하였을 때의 변위-온도 특성을 나타낸다²⁶⁾. 냉각 중 시편은 먼저 R상으로 변태하나 그래프상에는 변위는 나타나지 않는다. 그러나 R상이 존재하면 이에 상응하는 전기저항 특성으로부터 R상의 존재를 확인할 수 있다. 가열 중에는 직접 $B2 \rightarrow B19'$ 마르텐사이트 변태가 일어난다. 하중이 증가함에 따라 변태온도는 상승한다. 굽힘정도는 캔티레버에 걸리는 최대응력에 의해 결정된다. 따라서 변태온도의 이동은 캔티레버의 최대응력과 관련지을 수 있다. 최대응력과 변태온도 사이의 관계를 Fig. 2.

11에 나타낸다. Fig. 2. 11에서 응력과 변태온도사이의 관계는 Clausius-Clapeyron 식을 만족한다.

4 및 6 Mpa/K사이의 온도에 따른 응력 변화율은 마르텐사이트 변태온도 M_f , A_s 및 A_f 온도로부터 결정할 수 있으며 R_s 온도의 응력변화율은 20 Mpa/K 이다. 상대적으로 작은 R_s 의 응력 의존성은 B2 \rightarrow R상 변태의 보다 더 작은 변태 스트레인에 기인한다.

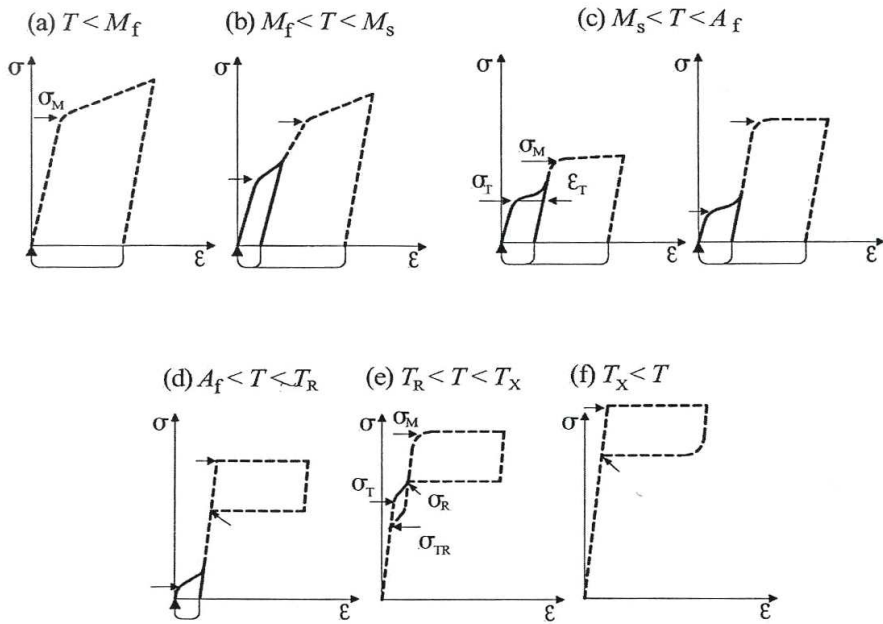


Fig. 2. 9. Classification of isothermal stress-strain characteristics of a NiTi alloy, showing an R-phase and a martensitic phase transformation²⁵⁾.

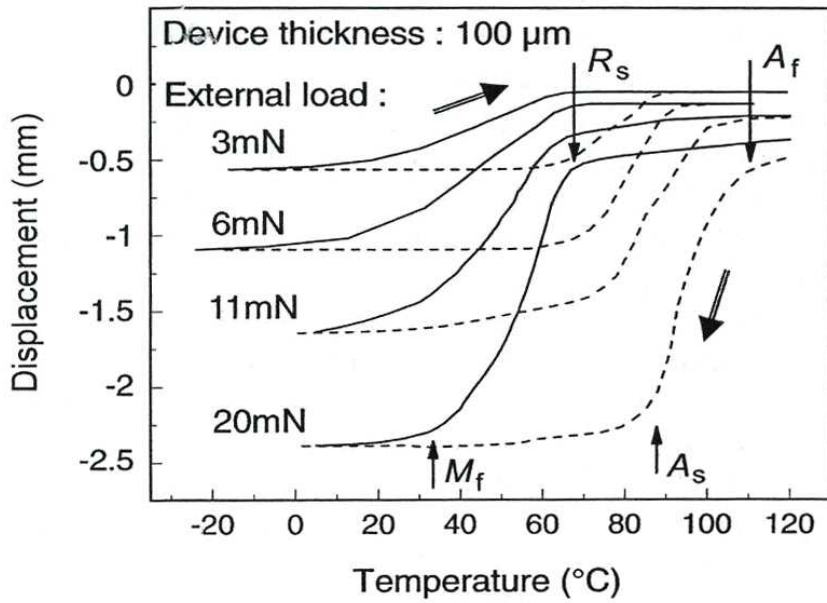


Fig. 2. 10. Displacement-Temperature characteristics of a NiTi cantilever beam specimen with a Ti content of 50.3 at.%(cold deformation 30%, heat treatment at 673 K for 1h)²⁶⁾.

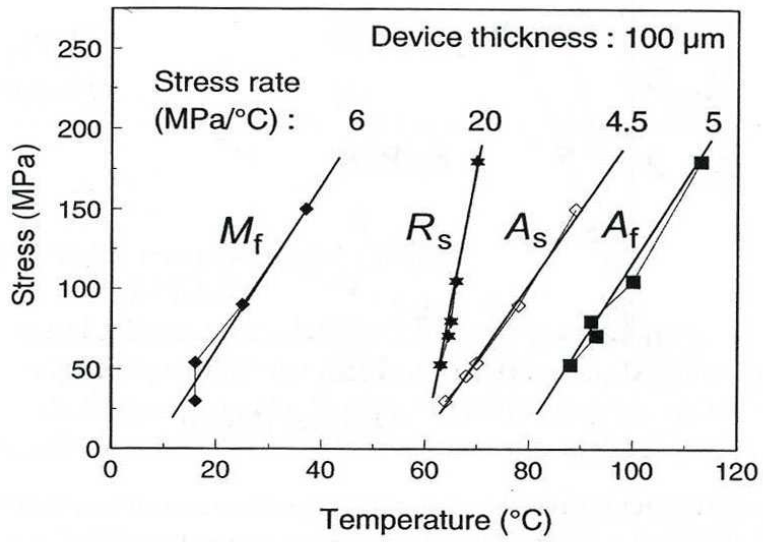


Fig. 2. 11. Stress rates determined from bending tests, as shown in Fig. 2. 10²⁶⁾.

제 3 장 실험방법

3. 1. 시편

형상기억합금 세선은 Mondotronics에서 제조한 $\varnothing=50\mu\text{m}$, $100\mu\text{m}$ and $150\mu\text{m}$ 와이어와 국내 진성기업에서 제작한 $\varnothing=300\mu\text{m}$ 의 와이어 형태의 Ni-Ti 계 2원계 형상기억합금으로서 적정 어닐링온도 및 변태특성 등을 조사하기 위하여 시차주사열량계를 이용하여 변태특성을 조사하였으며 그 결과는 각각 Table 3. 1과 같다.

Table 3. 1. Transformation temperature(°C) of Ni-Ti shape memory wires.

Diameter (μm)	Transformation temperature(°C)					
	M_s	M_f	A_s	A_f	R_s	R_f
50	18.4	-30.5	45.2	64.9	65.6	44.1
100	24.8	-1.3	60.0	62.8	65.2	48.7
150	23.9	-24.1	41.6	61.5	66.3	48.4
300	0.2	-31.0	45.2	62.5	56.7	45.7

3. 2. 어닐링처리

Nitinol 합금의 형상기억처리온도에 따른 형상회복과 특성을 비교하기 위하여 지름이 다른 두 세선을 어닐링 처리를 하였다.

어닐링 처리를 위하여 $\varnothing=100\mu\text{m}$ 와 $\varnothing=300\mu\text{m}$ 인 합금 세선을 각각 25cm로 절단하고 50mbar의 Ar 가스가 충전된 석영관에 시편을 장입하였다. 어닐링 처리중 시편의 장입전에 알루미늄 포일로 밀봉하여 산화를 방지하였다. 관상로에 장입한 시편을 200°C, 300°C, 400°C, 500°C 및 600°C에서 30분간 유지한 후 20°C 물에 수냉하였다.

그리고 인발상태에서 표면이 산화된 시편의 산화피막을 제거하기 위하여 HF+ HNO₃+ H₂O를 1: 3: 5의 비율로 섞어 산세하였다.

3. 3. 변태온도 측정

어닐링처리온도와 인장변형 후의 변태온도 및 변태히스테리시스 등 변태특성의 변화를 조사하기 위하여 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 가열·냉각에 따른 열분석곡선을 구하였다.

시편은 12mg의 무게를 갖도록 시편을 준비하여 -60~150℃ 온도구간에서 10℃/min의 속도로 가열·냉각하여 얻어진 가열·냉각에 따른 열분석곡선을 얻었다.

얻어진 열분석곡선으로 부터 M_s, M_f, R_s, R_f, A_s 및 A_f 온도 및 변태히스테리시스 등을 구하였다.

3. 4. 인장변형 특성시험

관상로를 이용하여 200~600℃에서 어닐링된 Ø=300μm의 선재를 자체 제작한 선재용 지그에 고정하였다. 그리고 선재에 직접 변위계의 부착이 어려워 비접촉 방식인 레이저 extensometer를 장착하여 변위를 측정하였다.

인장시험의 인장속도는 1mm/min로 하였고 500N의 로드셀을 이용하여 어닐링한 시편을 상온냉각(20℃)한 시편과 저온냉각(LN₂ 냉각, -197℃)한 시편을 각각 6% 및 8%로 인장하였다. Fig. 3. 1과 같은 레이저 extensometer가 부착된 만능시험기의 외관을 나타냈다.



Fig. 3. 1. Photograph of universal test machine attached LASER extensometer.

3. 5. 형상회복 특성시험

형상기억합금 세선의 회복률을 측정하기 위하여 Fig. 3. 2와 같은 변위측정장치 (LVDT: Linear Variable Differential Transformer) 및 열전대 온도계를 조합하여 측정 장치를 제작하였다.

회복률의 측정은 각각 다른 냉각조건으로 6% 및 8%로 인장한 세선을 균일 연신된 부분에서 70mm로 절단하였고 시편의 한끝을 고정시키고 반대쪽을 끝을 LVDT에 연결하였다. 연결한 시편을 실리콘 오일에 침지하여 핫 플레이트를 이용하여 실

온도로부터 120℃까지 가열시키면서 오일의 온도가 균일하도록 교반봉을 이용하여 교반하였다.

가열에 따른 온도의 변화는 K타입의 열전대를 이용하여 측정하였고 이와 동시에 인장된 시편의 수축량의 변화는 LVDT를 이용하여 측정하였다.

열전대 및 LVDT에서 나오는 전압의 변화를 A/D로 변화하여 데이터기록계에 의해 온도에 따른 형상회복률을 기록하였다.

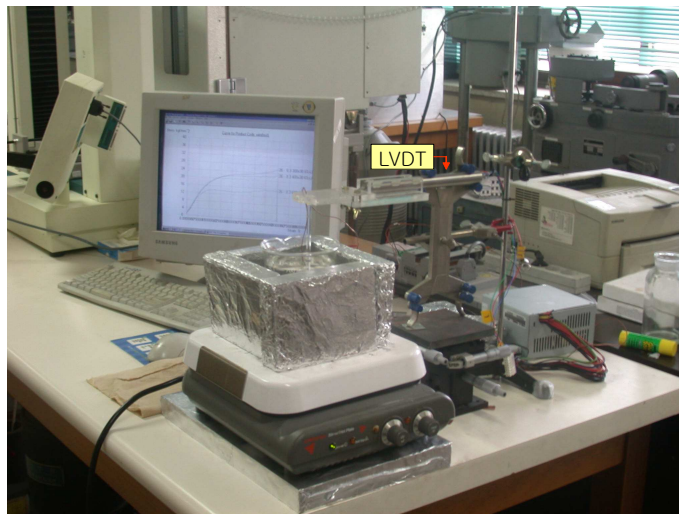


Fig. 3. 2. Apparatus for measuring shape memory rate.

제 4 장 실험결과 및 고찰

4. 1. 가열온도에 따른 변태온도의 변화

형상기억 합금 소자를 생체 모방형 삼지형 핸드의 인공근육으로 사용하는 경우 높은 에너지 집적도 및 큰 힘을 얻을 수 있는 높은 에너지 효율을 가지고 있다^{2~4)}. 또한 전기저항에 의해 형상회복온도(A_f 온도) 이상으로 가열하여 삼지형 핸드를 구동시킬 수 있다. 그러나 가열온도가 A_f 온도 이상으로 지나치게 높거나 그 온도에서 유지시간이 길어지면 회복특성이 변하거나 성능이 열화될 수 있다. 따라서 형상기억소자의 종류, 칫수 및 열처리 조건 등이 다른 시편에서 가열온도 및 유지시간에 따른 변태거동이 규명되어야 한다.

시편의 변태온도를 측정하기 위하여 PL-STA625 시차주사열량계를 사용하여 열분석 실험을 하였다. 25mg의 무게를 갖는 시편을 소정의 온도 구간에서 10°C/min의 속도로 냉각·가열하여 정변태 및 역변태시 발열 및 흡열곡선을 얻었으며 이로 부터 변태온도를 구하였다.

Fig. 4. 1~4. 4는 Ni-Ti 이원계 합금 선재의 가열온도 및 유지시간에 따른 변태특성의 변화를 나타낸다. 가열온도가 상승하면 M_p 온도는 저하하였으며 heat flow (변태량)역시 감소하였다. 즉 가열온도가 80 °C인 경우 M_p 온도는 11.5°C이었으나 가열온도가 상승하여 120 °C인 경우 M_p 온도는 3.6°C로 감소하였으며 heat flow 역시 약 10% 내외로 감소하였다.

그리고 같은 가열온도에 유지시간을 30초와 180초로 각각 유지 시켰을 때 차이를 비교할 수 있다. 유지시간을 180초를 유지하였을 때 보다 30초를 유지했을 때 M_p 온도와 M_f 온도가 상승함을 확인하였다. 한편 역변태 온도인 A_s 온도를 비교해 보면 가열시간인 30초인 Fig. 4. 2에서와 같이 가열온도가 상승하면 80°C인 경우 A_s 온도는 60°C 이었으나 가열온도가 120°C인 경우에는 49°C로 저하하였다. 이러한 경향은 가열시간이 180초인 Fig. 4. 4에서도 유사하게 나타났다.

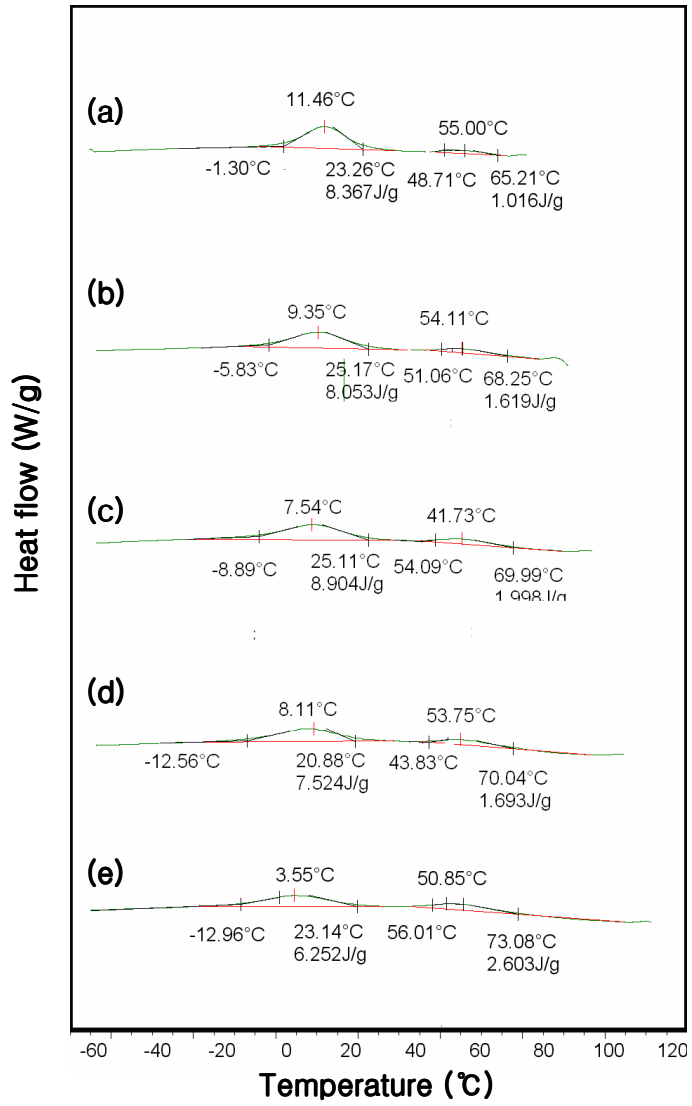


Fig. 4. 1. DSC thermograms for forward transformation of shape memory wire(Ø=100µm) with heating temperature(holding time: 30sec); (a) 80°C, (b) 90°C, (c) 100°C, (d) 110°C and (e) 120°C.

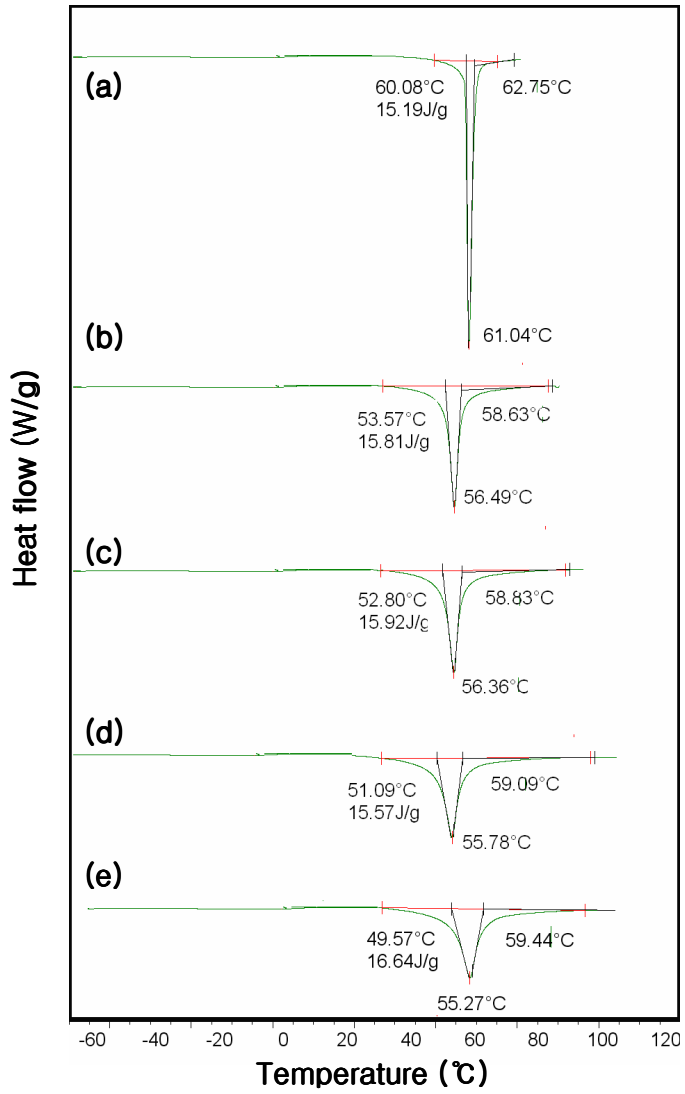


Fig. 4. 2. DSC thermograms for reverse transformation of shape memory wire ($\varnothing=100\mu\text{m}$) with heating temperature (holding time: 30sec); (a) 80°C, (b) 90°C, (c) 100°C, (d) 110°C and (e) 120°C.

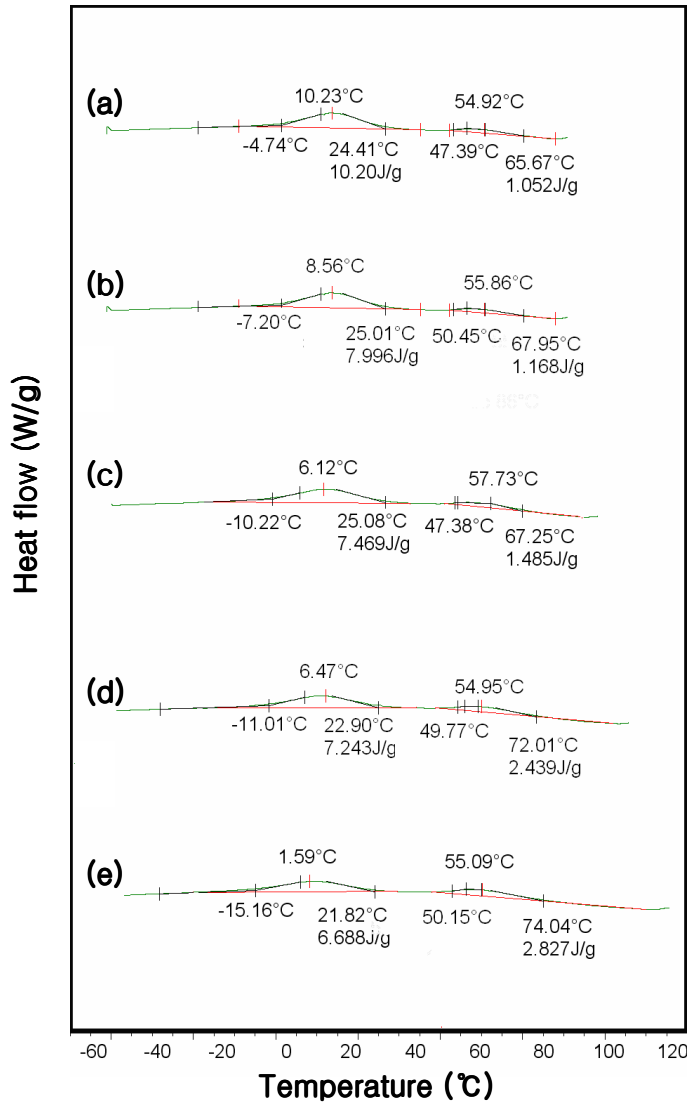


Fig. 4. 3. DSC thermograms for forward transformation of shape memory wire (ϕ 100 μ m) with heating temperature(holding time: 180sec); (a) 80°C, (b) 90°C, (c) 100°C, (d) 110°C and (e) 120°C.

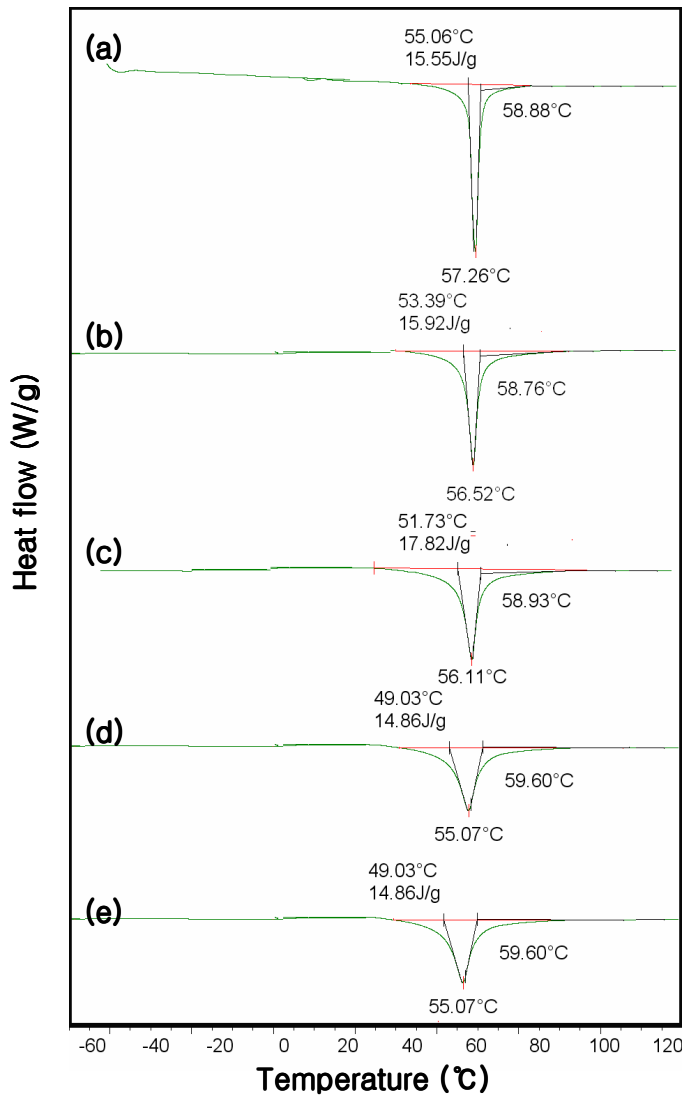


Fig. 4. DSC thermograms for reverse transformation of shape memory wire ($\varnothing=100\mu\text{m}$) with heating temperature (holding time: 180sec); (a) 80°C, (b) 90°C, (c) 100°C, (d) 110°C and (e) 120°C.

4. 2 어닐링온도에 따른 변태특성 변화

마르텐사이트 변태온도는 합금조성, 미세조직 가동도 및 열처리 등에 따라서 다르게 나타난다. 본 연구에서의 시편은 세선의 형태로 형상기억소자를 제조하기 위하여 인발과정을 거쳤기 때문에 결정립 변형, 집학조직의 발달 및 전위밀도의 증가 등을 예상할 수 있으며 이러한 격자결함등은 변태특성에 영향을 미치게 된다²⁷⁾.

인발된 형상기억 세선의 어닐링 온도에 따른 변태특성의 변화를 조사하기 위하여 200°C~600°C 온도 범위에서 각각 30분간 유지한 후 20°C의 물에 수냉한 시편들에 대하여 DSC를 이용하여 열분석실험을 하였으며 그 결과는 Fig. 4. 5~4. 6과 같다.

인발된 세선의 경우 냉각시 2개의 발열피크가 관찰되었으며 고온측에서 오스테나이트 → R상 변태에 해당하는 발열피크가, 저온측에서 R상 → B19' 마르텐사이트 변태에 해당하는 발열피크가 관찰되었다. 이러한 인발상태의 세선을 각각 200°C 및 300°C에서 30분간 어닐링하여도 열분석곡선에는 큰 변화가 없으나 400°C 어닐링에서는 R상 변태 및 B19' 마르텐사이트 변태온도는 상승하며 heat flow 역시 증가하는 경향을 보이고 있다.

한편 어닐링온도가 500°C로 상승하면 R상 변태온도 구간이 약간 저하함과 동시에 B19' 마르텐사이트 변태온도는 상온 근처까지 증가하였으며 600°C 어닐링 처리에서는 R상 변태 및 B19' 마르텐사이트 변태 구간이 서로 중첩됨을 알수있다.

Ni-Ti계 합금에서 모상 → 마르텐사이트 변태는 합금조성 또는 가공도에 따라 변태특성이 다르게 나타난다. 즉 Ti 과잉 조성 또는 충분히 어닐링된 등원자 조성의 Ni-Ti 합금계에서는 직접 B2 → B19' 마르텐사이트 변태가 일어난다²⁵⁾. 그러나 Ni 과잉조성 또는 가공열처리 된 등원자 조성의 Ni-Ti 합금계에서는 B2 → R상 → B19' 마르텐사이트 변태는 냉간 인발 → 어닐링 처리와 같은 가공열처리에 의해 나타나는 현상으로 가공 중에 도입된 전위가 R상 변태의 핵으로 작용하여 냉각 중에 B2 → R상변태가 일어나게 된다²⁵⁾. 따라서 Fig. 4. 5에서 as-received 상태나 어닐링처리온도가 낮아 회복이 충분히 일어나지 않고 500°Cx30min 어닐링 처리 경우에는 B2 → R상 변태가 일어나나 600°Cx30min 어닐링처리의 경우에는 B2 → R상 변태는 소멸됨을 알 수 있다.

한편 Fig. 4. 6은 각각 200~600°C 온도구간에서 어닐링 처리한 세션들의 역변태 시 DSC곡선들을 나타낸다.

냉각의 경우와는 달리 가열의 경우에는 B19' 마르텐사이트 → B2상으로의 1단계 변태가 일어남을 알 수 있으나 as-received 상태 또는 어닐링 처리온도가 낮아서 냉각시 충분히 R상 → B19' 마르텐사이트 변태가 완료되지 않은 Fig. 4. 5의 (a), (b) 및 (c)에 대한 역변태 곡선 Fig. 4. 6의 (a), (b) 및 (c)에서는 B19' 마르텐사이트 → B2상 및 R상 → B2상 변태구역이 중첩되어 나타났다.

Fig. 4. 7 ~ 4. 9는 열분석곡선으로부터 구간 B2상 → R상, R상 → B19' 마르텐사이트 및 B19' 마르텐사이트 → B2상 역변태온도의 변화를 나타낸다.

B2상 → R상 변태온도의 변화를 나타낸 Fig. 4. 7을 보면 R_s 온도는 400°C에서 어닐링온도까지는 크게 변하지 않으나 500°C에서는 급격히 저하하였으며 R_p 및 R_f 온도는 어닐링처리온도의 상승에 따라 R_s 의 경우보다 급격히 증가함을 알 수 있다.

한편 어닐링처리 온도에 따른 R상 → B19' 마르텐사이트 변태온도의 변화를 나타낸 Fig. 4. 8를 보면 400°C 이상에서는 M_s 및 M_f 온도가 급격히 상승함을 알 수 있으며 이는 어닐링처리에 회복 및 재결정이 충분히 진행되어 R상 → B19' 마르텐사이트 변태가 더 높은 온도에서 쉽게 일어나기 때문이다. B19' 마르텐사이트 변태는 B2상, R상 또는 B19' 마르텐사이트 상의 화학적 자유에너지차 및 기계적 자유에너지 차이에 의한 변태구동에 의해서 일어나게 되며 이러한 변태구동력은 합금 조성, 가공도 및 어닐링처리조건 등에 따라 달라지게 된다. 본 실험에서와 같이 냉간 인발된 세션을 어닐링한 경우 어닐링처리에 의해 회복, 재결정 및 결정립 성장이 충분히 일어나는 500°C 이상에서는 R상 → B19' 마르텐사이트 변태에 대한 변태구동력이 감소하며 더 높은 온도에서 B19'마르텐사이트가 생성된다.

또한 Fig. 4. 9는 마르텐사이트 → B2상 역변태온도를 나타낸 것으로서 어닐링처리온도의 상승에 따라 M_s 및 M_f 온도는 상승하고 이에 따라 A_s 및 A_f 온도는 상승함을 알 수 있다.

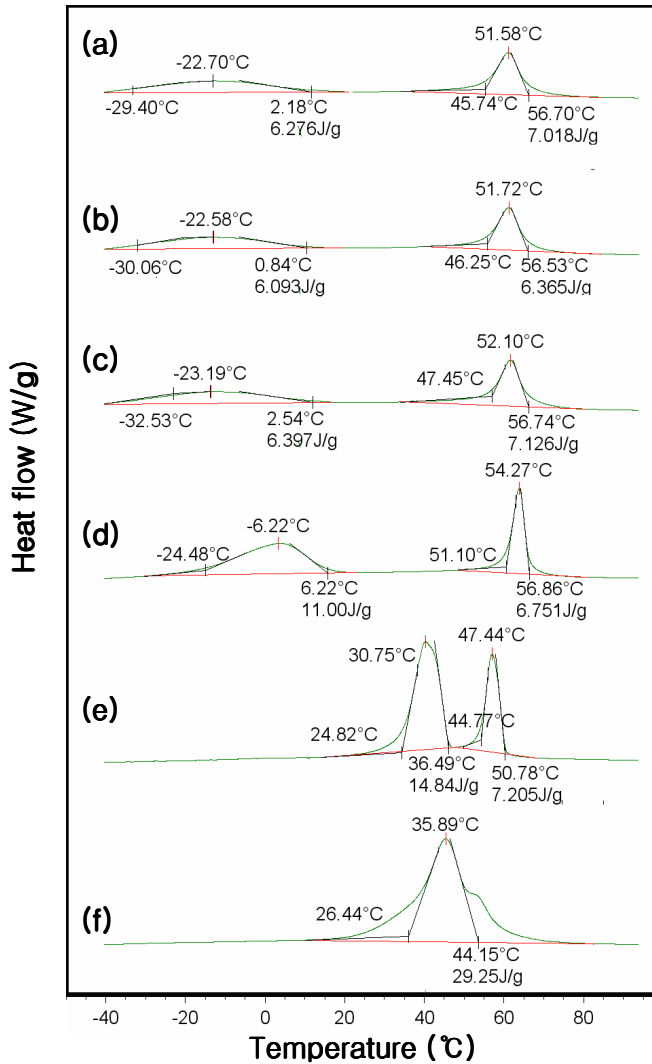


Fig. 4. 5. DSC thermograms for forward transformation of shape memory wire (Ø=300µm) with annealing temperature; (a) as-received, (b) 200°Cx30min, (c) 3000°Cx30min, (d) 400°Cx30min, (e) 500°Cx30min and (f) 600°Cx30min.

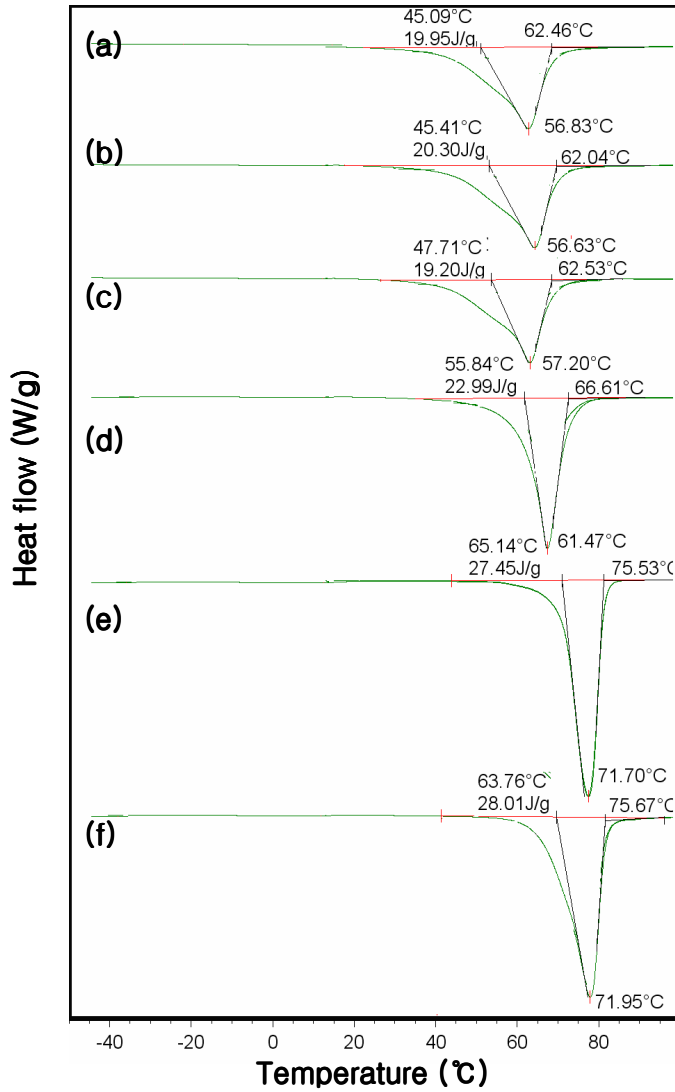


Fig. 4. 6. DSC thermograms for reverse transformation of shape memory wire ($\varnothing = 300\mu\text{m}$) with annealing temperature; (a) as-received, (b) $200^\circ\text{C}\times 30\text{min}$, (c) $30^\circ\text{C}\times 30\text{min}$, (d) $400^\circ\text{C}\times 30\text{min}$, (e) $500^\circ\text{C}\times 30\text{min}$ and (f) $600^\circ\text{C}\times 30\text{min}$.

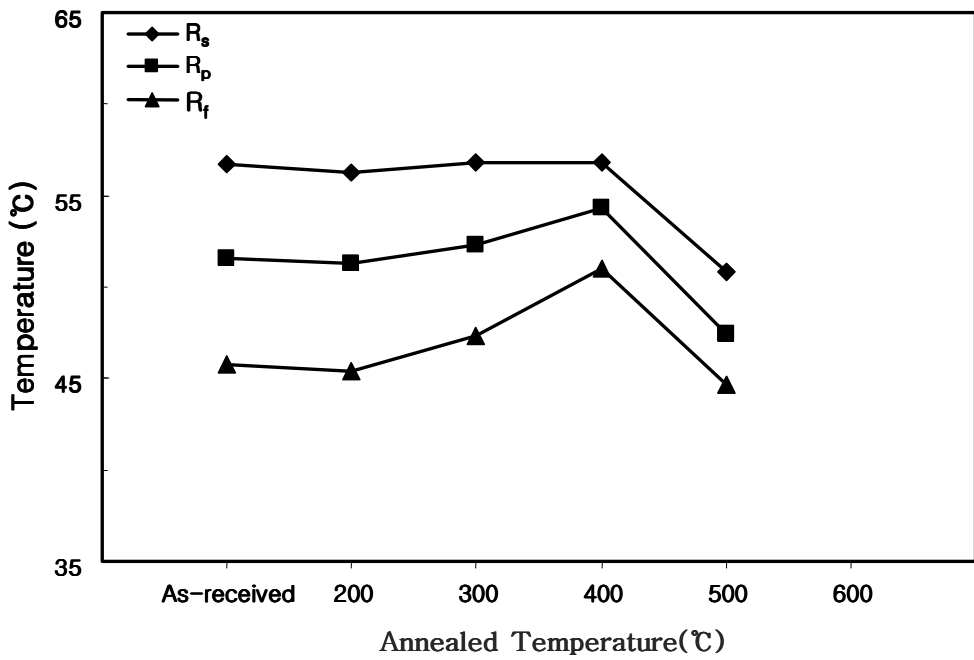


Fig. 4. 7. Change in B2 Phase \rightarrow R phase transformation temperature of shape memory wire ($\varnothing=300\mu\text{m}$) with annealed temperature.

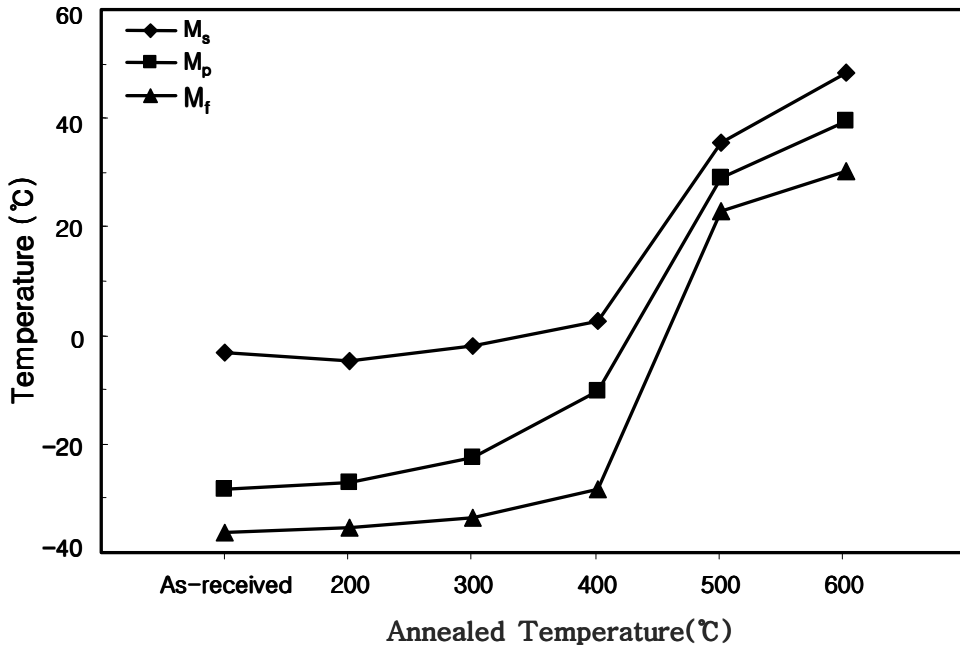


Fig. 4. 8. Change in R Phase \rightarrow B19' martensite transformation temperature of shape memory wire ($\varnothing=300\mu\text{m}$) with annealed temperature.

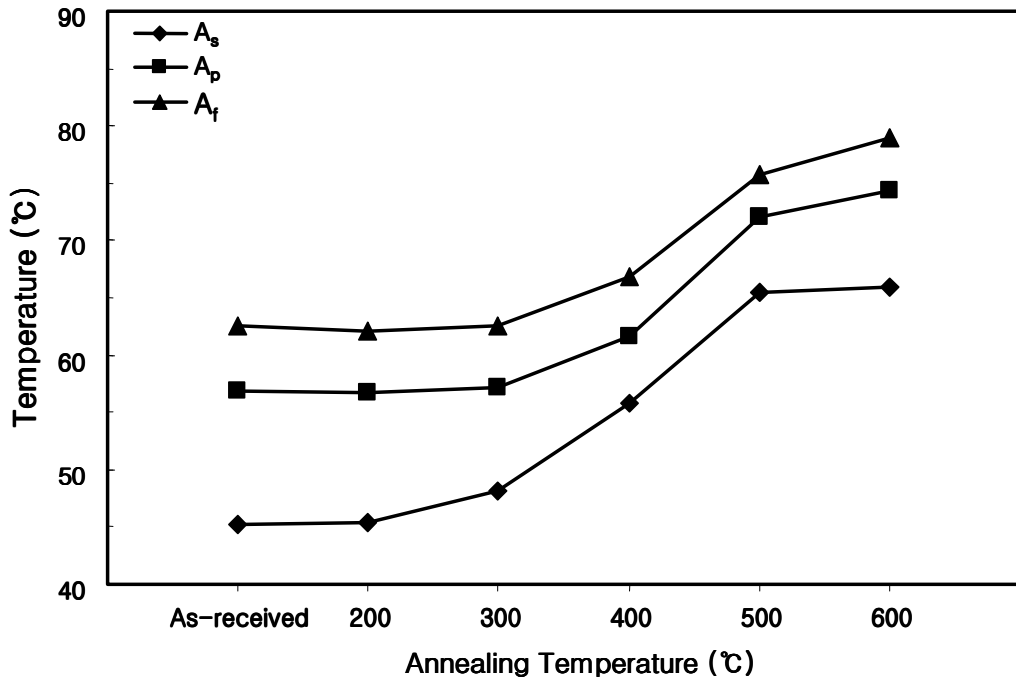


Fig. 4. 9. Change in B19' martensite \rightarrow B2 phase transformation temperature of shape memory wire ($\varnothing=300\mu\text{m}$) with annealed temperature.

4. 3 어닐링 온도에 따른 인장변형 특성

Fig. 4. 5~4. 6에서와 같이 어닐링처리온도에 따라 변태특성이 다른 세션들의 인장변형 특성들을 조사하기 위하여 200~600°C에서 어닐링한 후 20°C의 물에 냉각한 시편과 액체질소(-196°C)에 냉각한 시편을 상온에서 인장변형하여 응력-변형률곡선을 구하였다.

Fig. 4. 10은 소정의 온도에서 어닐링처리한 후 20°C 물에 냉각하여 상온에서 R상 또는 B19' 마르텐사이트가 존재하는 시편의 응력-변형률 곡선을 나타낸다.

As-received, 200~400°C 어닐링처리한 시편의 경우 2개의 변형률 축과 수평인 구간을 관찰할 수 있으며 이는 형상기억 세션의 변태특성과 밀접한 관련이 있다. 즉 변형률 1% 이하에서의 수평구간(b)은 낮은 응력에서도 가동이 가능한 R상 베리언트의 합체에 의해 변형량이 증가하더라도 응력이 증가하지 않는 구간이다. 이후 변형량이 증가하게 되면 R상 베리언트 합체에 의해 변형량이 증가하더라도 응력이 증가하지 않는 구간이다. 변형량이 증가하게 되면 R상으로부터 변형유기 B19' 마르텐사이트가 생성되어 생성된 B19' 마르텐사이트의 베리언트가 합체되는 구간(d)으로 구분할 수 있다. 이러한 변형거동은 B19' 마르텐사이트 변태 종료온도인 M_f 온도와 변형온도 이상인 시편 즉 400°C 이하에서 어닐링한 시편들에서는 유사한 경향을 나타내고 있다.

일반적으로 변형유기 마르텐사이트 변태는 모상의 격자변형에 의해 일어나므로 외부에서 전단응력이 작용하면 변태는 조장될 수 있다. 즉 전단응력에 의해 행해진 기계적인 일의 양(U)만큼 변태에 필요한 구동력은 감소하게 되므로 M_s 온도는 상승하여 M_s 온도 이상에서도 마르텐사이트 변태가 일어나게 된다. 외부에서 가해진 응력에 따른 M_s 온도의 변화는 식 (3. 1)과 같다²⁸⁾.

$$dM_s / d\sigma = U_{\max} / (d\Delta G / dT) \quad (3.1)$$

즉 M_s 온도 바로 위에서 모상에 응력이 가해지면 화학적 구동력에 기계적 구동력이 가산되면 마르텐사이트 변태는 총구동력이 모상 -> 마르텐사이트 변태에 필요한 자유에너지에 일치하는 임계응력에서 개시한다.

물론 응력유기 마르텐사이트에 기여하는 기계적 구동력은 결정방위함수이며 마르텐사이트의 habit plane에서 분해 전단응력(shear stress), habit plane에서 변태 전단방향으로의 전단변형량(shear strain), habit plane에서 수직 분해응력, 변태시 habit plane에 수직으로 팽창된 양에 의존한다.

한편 변형유기 R상 \rightarrow B19' 마르텐사이트로 변태에 필요한 임계응력을 비교하면 어닐링온도가 낮은 200~300°C의 경우 21~22kg/mm² 인 반면에 어닐링처리에 의해 온도가 6°C로 상승한 400°C 어닐링 처리한 시편의 경우 임계응력은 17kg/mm²로 낮아짐을 알 수 있다. 이와 같이 더 낮은 응력에서도 변형유기 R상 \rightarrow B19' 마르텐사이트 변태가 일어나는 이유는 400°C 어닐링처리에 의해 변태구동력이 저하하여 더 낮은 응력에서도 B19' 마르텐사이트가 유기되기 때문이다.

Fig. 4. 5 및 4. 6의 열분석실험에서 확인한 바와 같이 500°C 및 600°C 어닐링처리에 의해 실온 이상에서 B19' 마르텐사이트 변태가 종료된 시편에서는 B19' 마르텐사이트의 탄성영역(a'), 마르텐사이트 베리언트의 합체영역(b') 및 소성영역(c')으로 구분할 수 있다. Fig. 4. 11에서 500°C 및 600°C에서 어닐링한 (e) 및 (f)를 비교해 보면 (f)의 경우가 소성영역의 개시점이 더 빠르게 나타났으며 이는 더 높은 어닐링온도인 600°C에서는 평균 결정립크기의 증가에 따른 기지조직의 항복강도의 저하에 기인하는 것으로 판단된다.

Fig. 4. 11 의 (a), (b), (c) 및 (d)의 경우에는 탄성변형 후 베리언트 합체구간에서도 완만한 응력 증가를 보이는데 이는 인발가공시 도입된 전위의 영향을 받는 것으로 판단된다. 한편 어닐링온도가 400, 500 및 600°C로 증가하면 변형률축에 평행한 구간의 응력은 15kg/mm²이하로 감소하였다.

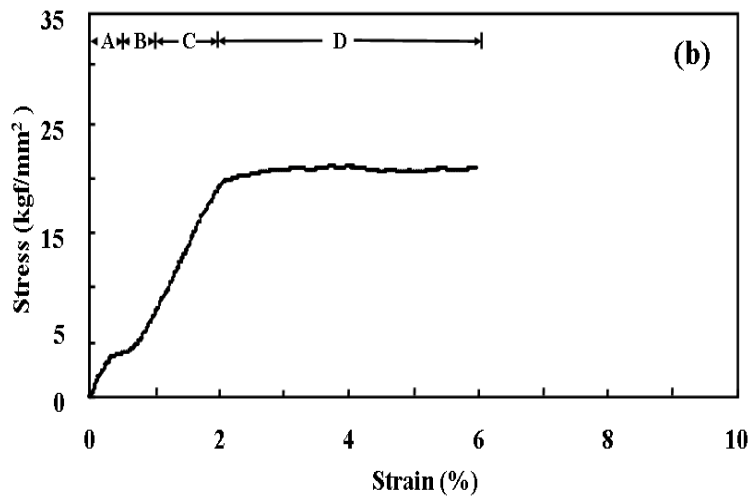
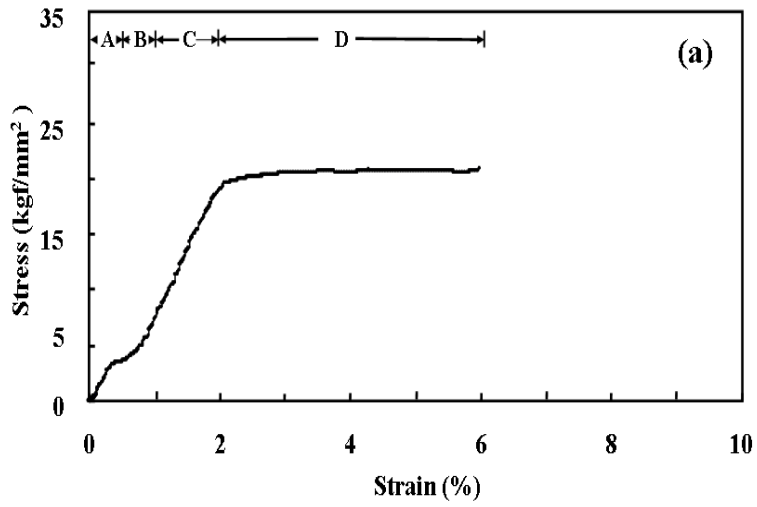


Fig. 4. 10. Stress-strain curve of shape memory wire($\varnothing=300\mu\text{m}$) annealed at different temperature and then cooled to 20°C; (a) as-received, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C (e) 500°C and (f) 600°C.

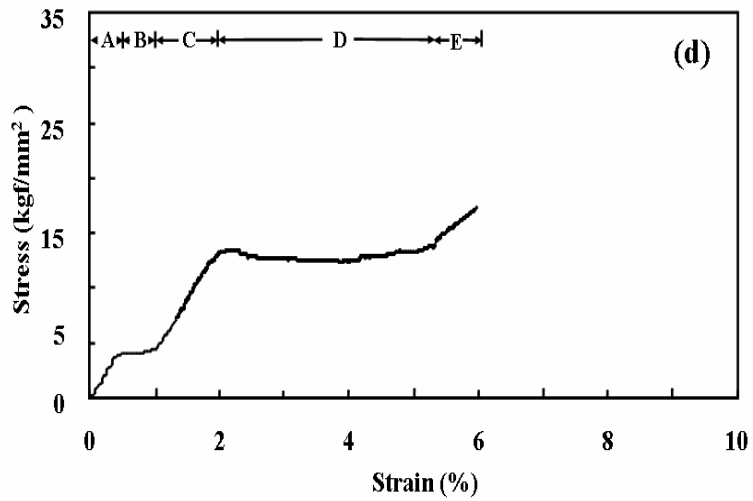
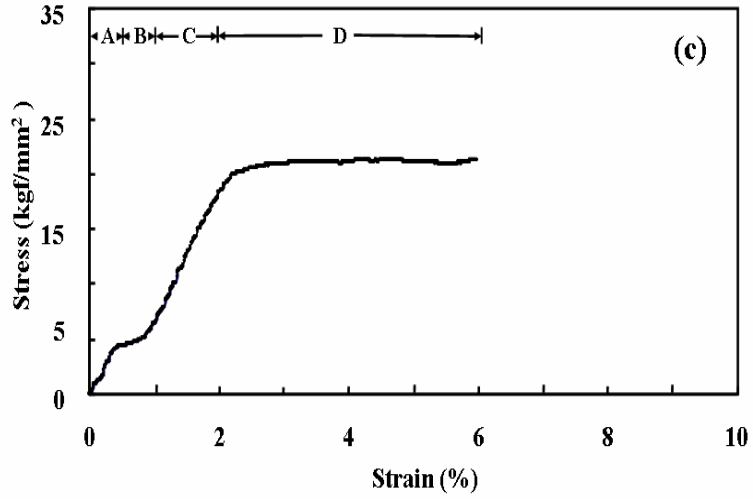


Fig. 4. 10. (Continued).

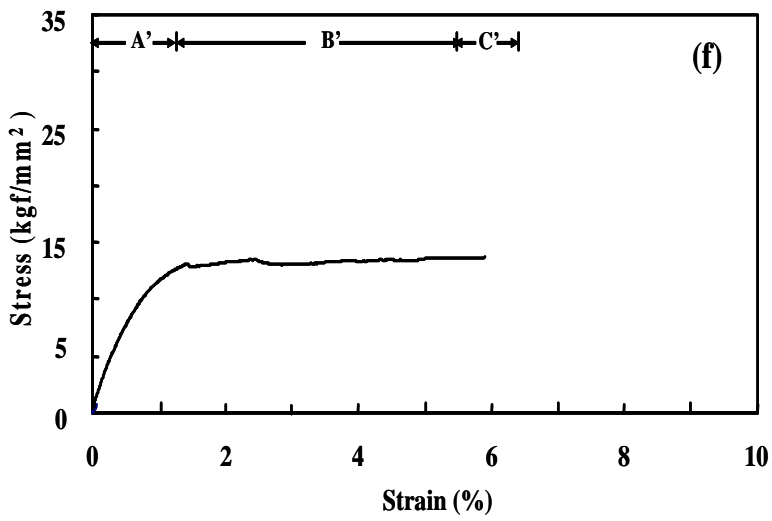
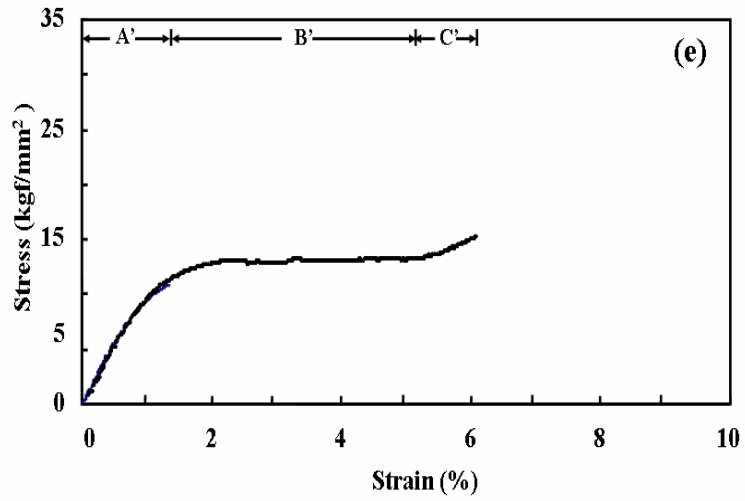


Fig. 4. 10. (Continued).

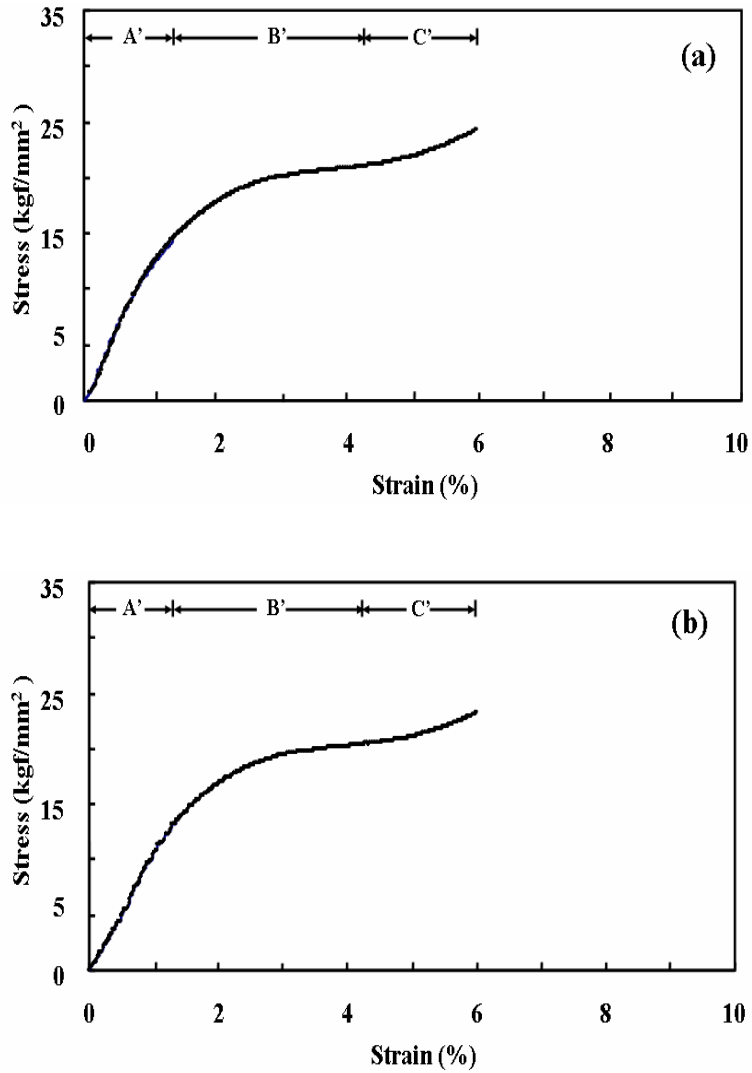


Fig. 4. 11. Stress-Strain curve of shape memory wire($\varnothing=300\mu\text{m}$) annealed at different temperature and then cooled to -196°C ; (a) as-received, (b) 200°C , (c) 300°C , (d) 400°C (e) 500°C and (f) 600°C .

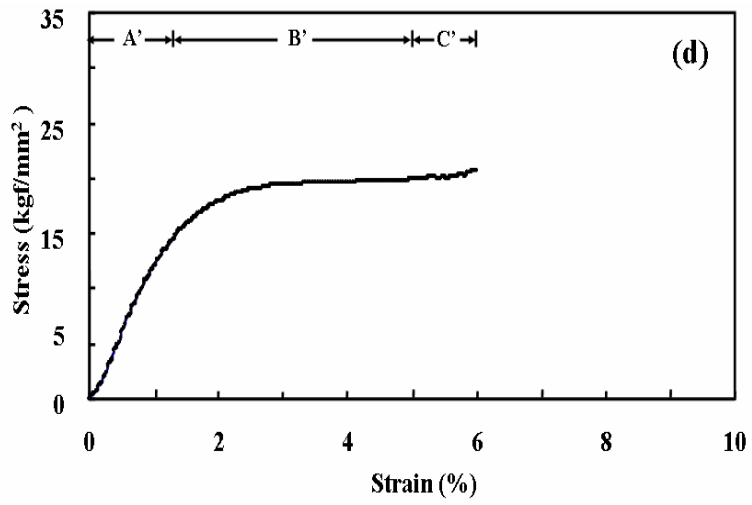
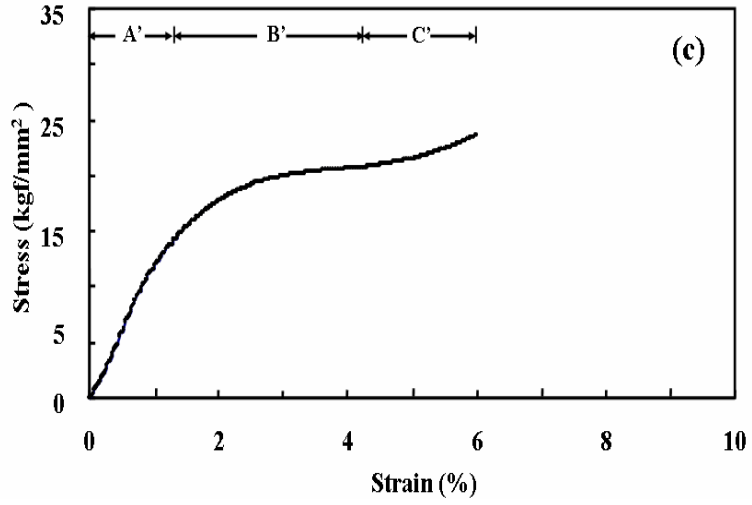


Fig. 4. 11. (Continued).

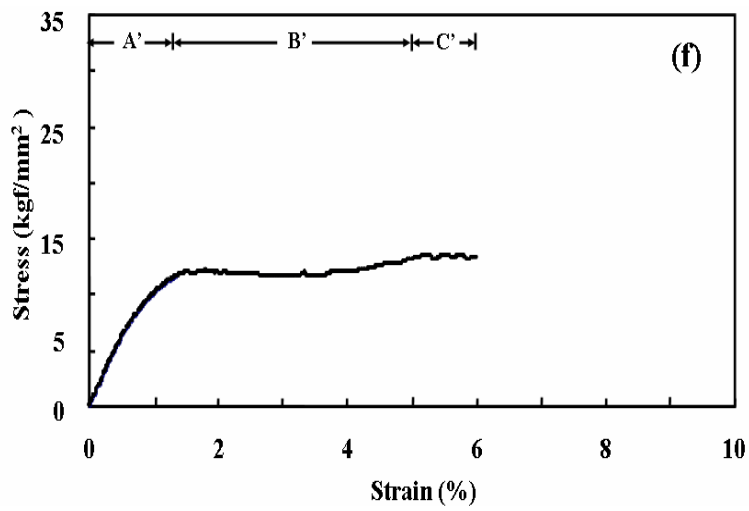
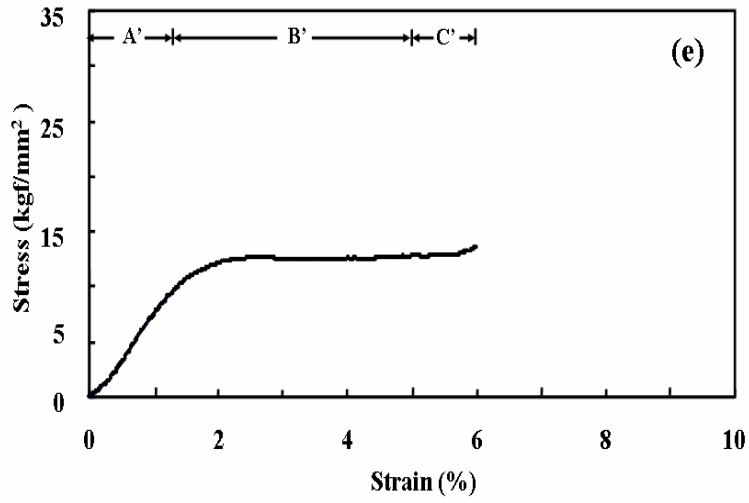


Fig. 4. 11. (Continued).

4. 4 어닐링 온도에 따른 형상회복거동

어닐링온도에 따라 변태특성 및 상온에서의 인장변형특성이 다른 형상기억 세션의 형상회복거동을 비교하기 위하여 각각 6 및 8% 인장변형한 세션($l_0 + \Delta l = 70$ mm)를 실리콘 오일에서 상온으로부터 A_f 온도 이상으로 가열하여 길이변화를 측정하였으며 그 결과는 Fig. 4. 12 및 Fig. 4. 13과 같다.

Fig. 4. 13은 소정의 온도에서 각각 30분간 어닐링 한 후 20°C의 물에 냉각하여 6% 인장한 시편들의 길이변화를 나타낸다. 6% 인장변형 후 시편길이가 70mm인 세션의 원래 길이(l_0) 및 늘어난 길이(Δl)는 식 (3. 2)~(3. 4)에 의해 계산하였다.

$$\frac{\Delta l}{l_0} \times 100 = 6\% \dots\dots\dots(3. 2)$$

$$l_0 = 70 - \Delta l (\because l_0 + \Delta l = 70) \dots\dots\dots(3. 2)$$

식 (3. 3)를 식 (3. 2)에 대입하면

$$\Delta l = \frac{(0.06)(70)}{1.06} \dots\dots\dots(3. 4)$$

그러나 인장변형 후의 스프링·백(부록 1)을 고려하면 실제 늘어난 길이의 변화는 식(3. 3)에서 구한 값보다는 작게 된다.

식 (3. 4)에서 스프링·백을 고려하지 않으면 6% 인장하였을 때 늘어난 길이(Δl)은 3960 μ m이나 As-received 상태에서 스프링·백을 고려하면 실제 늘어난 길이는 3160 μ m가 된다.

따라서 스프링·백을 고려하여 형상회복률을 계산해 보면 As-received, 200°C 및 300°C 어닐링 경우에는 형상회복률이 약 78%정도로 나타났으며 400, 500°C 어닐링 온도에서는 형상회복률이 95%이상으로 증가하였으나 600°C에서는 다시 감소하는 경향을 나타냈다.

이러한 형상회복률의 변화는 Fig. 4. 5 및 Fig. 4. 6에 나타난 어닐링 온도변화에 따른 변태특성(Fig. 4. 5 및 4. 6) 및 인장변형(Fig. 4. 10 및 4. 11)과 밀접한 관련이 있다. 즉 양호한 형상기억능을 나타내기 위해서는 외부응력에 의해 B19' 마르텐사이트 베리언트의 재배열이 쉽게 일어날 수 있는 적절한 변태온도의 조정이 필요하고 이를 위해서는 결정립 변형 또는 전위와 같은 격자결함들이 없어야 한다. 또한 변형중에 전위가 도입되지 않을 정도의 기지의 강도가 충분히 높아야 한다. Fig. 4. 12에서 어닐링 온도에 따라 형상회복률이 변하는 이유는 다음과 같다. As-received 상태 또는 어닐링온도가 낮은 200 및 300℃의 경우 인발중에 결정립이 변형되고 또한 높은 전위밀도에 의해 형상회복에 주로 기여하는 B19' 마르텐사이트의 생성 또는 베리언트의 재배열이 쉽지 않기 때문에 형상회복률이 저하하게 된다.

그러나 400 및 500℃ 어닐링의 경우에는 높은 어닐링처리에 의해 결정격자 내에 존재하는 결함들이 소멸되고 이에 따라 변태온도는 상승하게 되며 인장변형 중 전위의 도입에 우선하여 마르텐사이트의 핵생성, 마르텐사이트의 성장 및 베리언트의 재배열이 보다 더 낮은 응력에서 일어날 수 있기 때문에 형상회복률은 증가한다.

그러나 600℃ 어닐링의 경우에는 인발중에 도입된 격자결함들이 소멸될 수 있는 어닐링온도이나 격자결함들의 소멸과 동시에 결정립이 성장하기 때문에 인장변형 중에 R상 → B19' 마르텐사이트 변태 이외에 기지의 슬립이 개재되어 형상회복률이 저하하는 것으로 판단된다.

Fig. 4. 13은 소정의 온도에서 어닐링하여 액체질소(-196℃)에 냉각한 시편들을 상온에서 각각 6% 인장한 후 형상회복능을 비교한 결과를 나타낸다. 어닐링 후 200℃의 물에 냉각하여 어닐링온도에 따른 형상회복률을 비교한 Fig. 4. 12와 유사한 경향을 나타내고 있다.

즉 As-received 상태나 낮은 어닐링온도에서는 형상회복률이 낮게 나타났으며 어닐링온도가 400 및 500℃로 상승하면 형상회복률이 증가하여 500℃어닐링에서 최대치를 나타내나 600℃에서는 다시 감소하는 경향을 나타냈다.

그러나 Fig. 4. 13을 동일한 어닐링온도에서 비교하면 어닐링 후 액체질소 온도에 냉각한 경우보다 실온에 냉각한 경우가 형상회복률이 더 낮게 나타났다.

한편 Fig. 4. 14는 Fig. 4. 12 및 4. 13으로부터 구간 역변태 온도를 인장변형전

DSC로부터 구한 역변태온도와 비교하여 나타낸 것이다. 먼저 역변태 개시온도인 A_s 온도 변화를 보면 변형후의 A_s 온도가 전체적으로 높게 나타났으며 이러한 경향은 어닐링온도가 상승할 수록 더 크게 나타났다. 이러한 A_s 온도의 차이는 인장변형에 따른 격자결함의 도입에 따라 역변태 구동력이 증가하여 더 높은 온도에서 B19' 마르텐사이트 \rightarrow B2 변태가 일어나기 때문이다.

한편 역변태 종료 온도인 A_f 온도를 비교해보면 as-received 상태 및 저온의 어닐링온도에서는 큰 차이를 나타내지는 않으나 400°C 이상의 어닐링에서는 인장변형 후의 A_f 온도가 더 높게 나타났다.

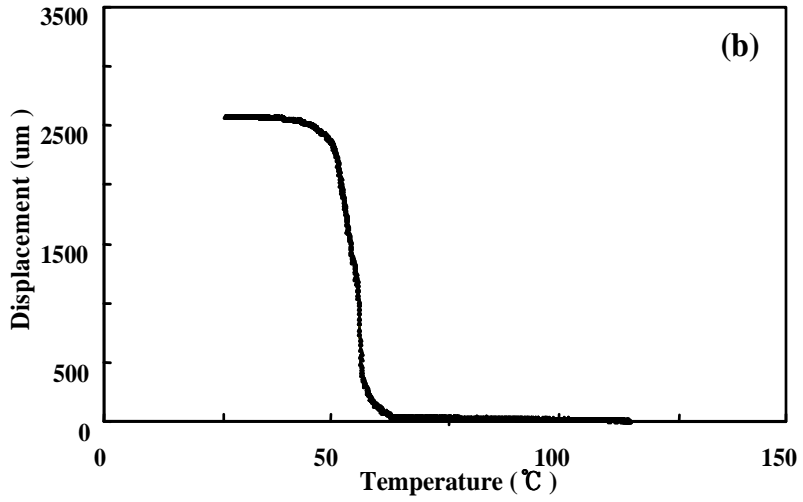
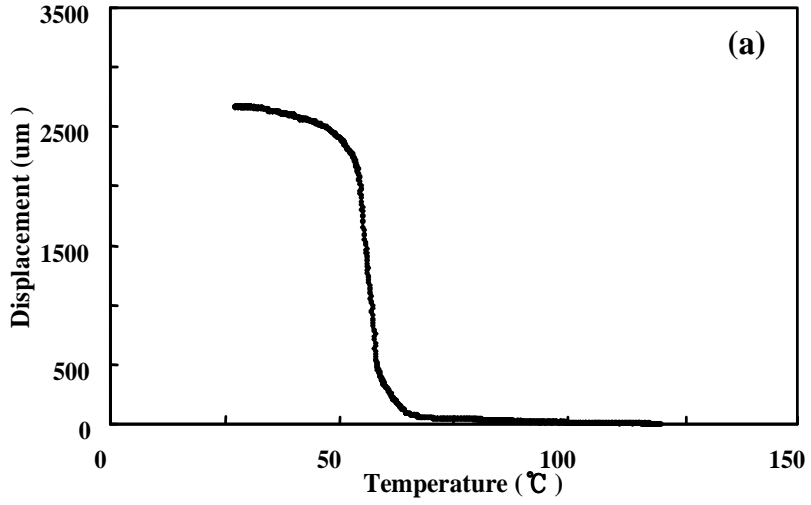


Fig. 4. 12. Change in length of shape memory wire ($\varnothing=300\mu\text{m}$) cooled to 20°C and then tensile-deformed to 6% with annealing temperature; (a) as-received, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C (e) 500°C and (f) 600°C.

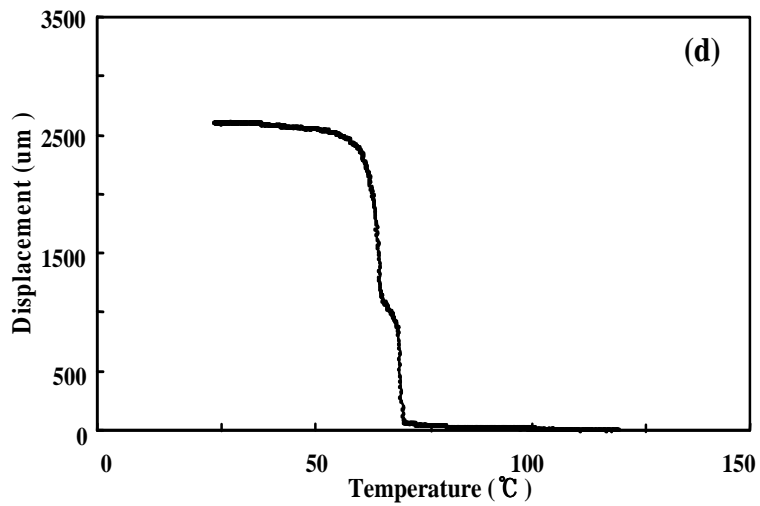
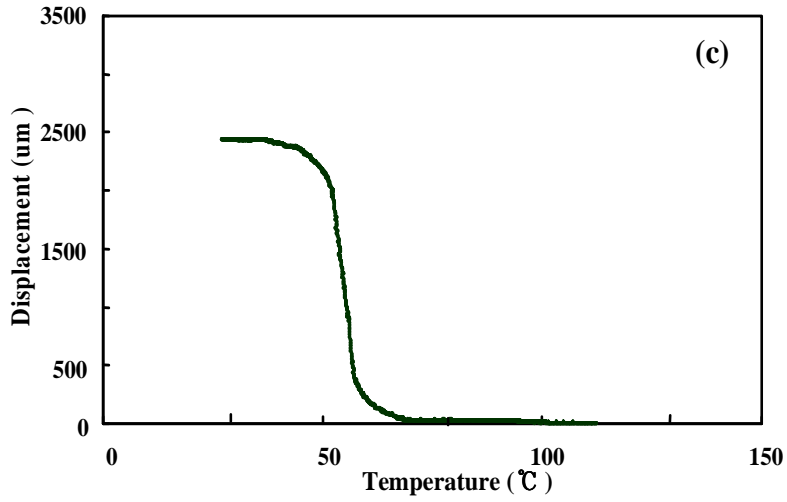


Fig. 4. 12 (Continued).

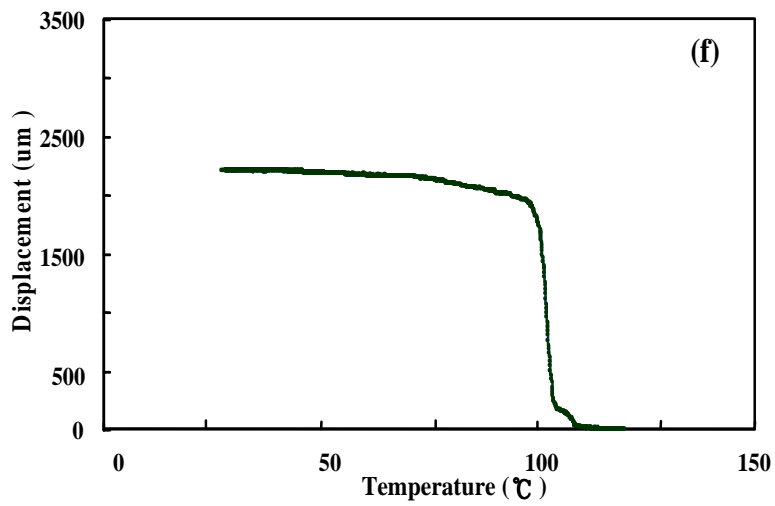
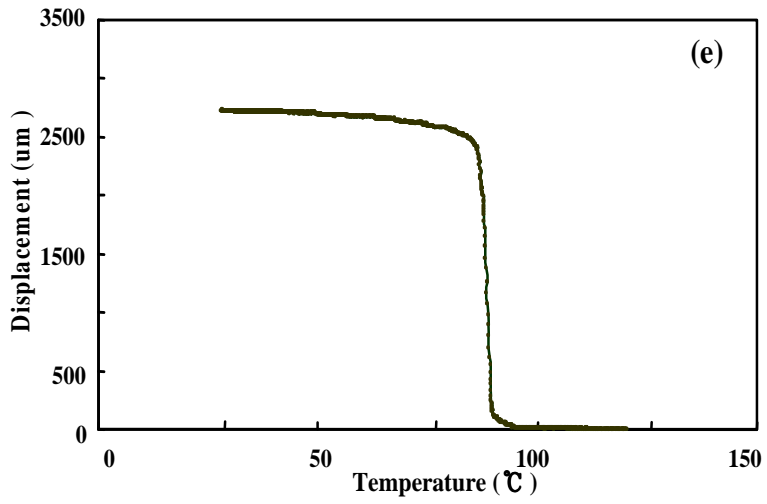


Fig. 4. 12 (Continued).

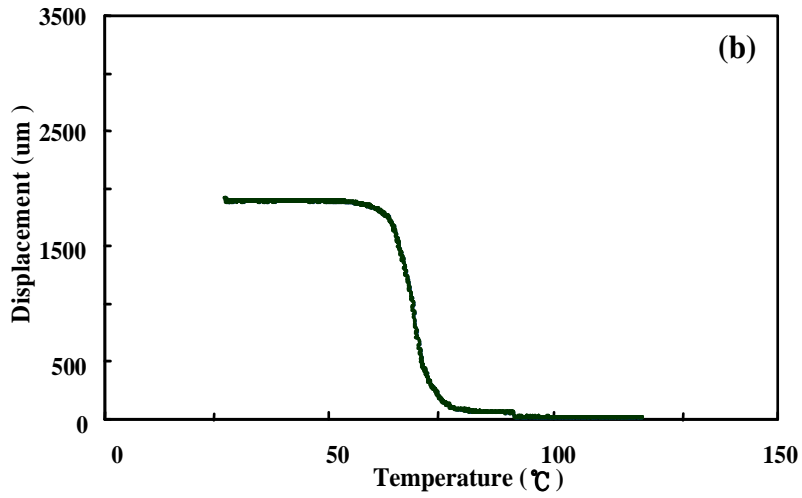
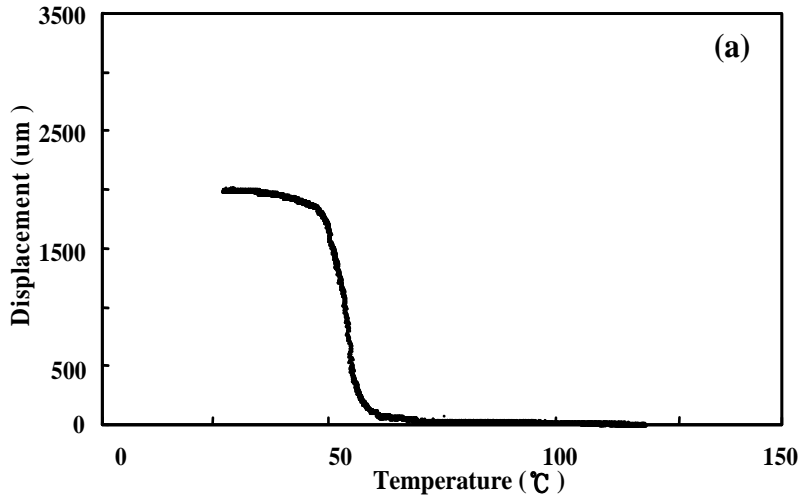


Fig. 4. 13. Change in length of shape memory wire($\varnothing=300\mu\text{m}$) cooled to -196°C and then tensile-deformed to 6% with annealed temperature; (a) as-received, (b) 200°C , (c) 300°C , (d) 400°C (e) 500°C and (f) 600°C .

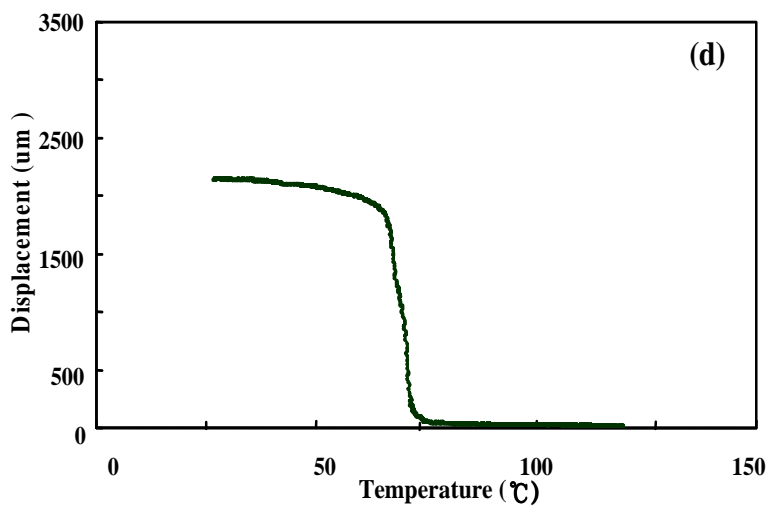
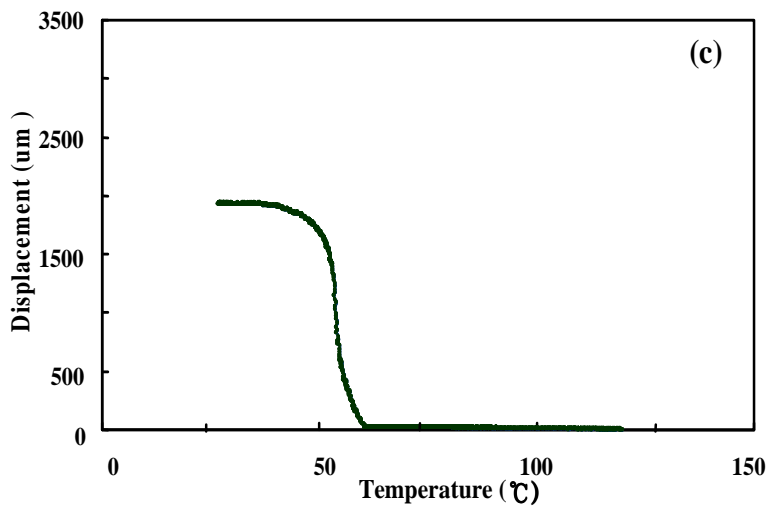


Fig. 4. 13. (Continued).

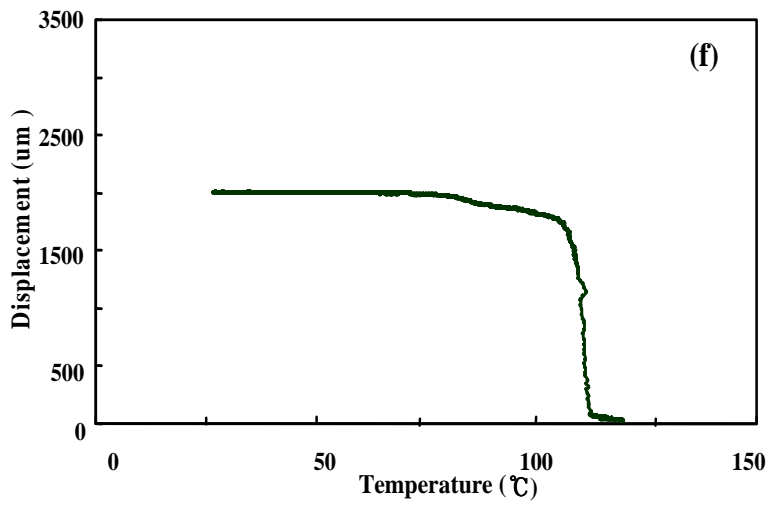
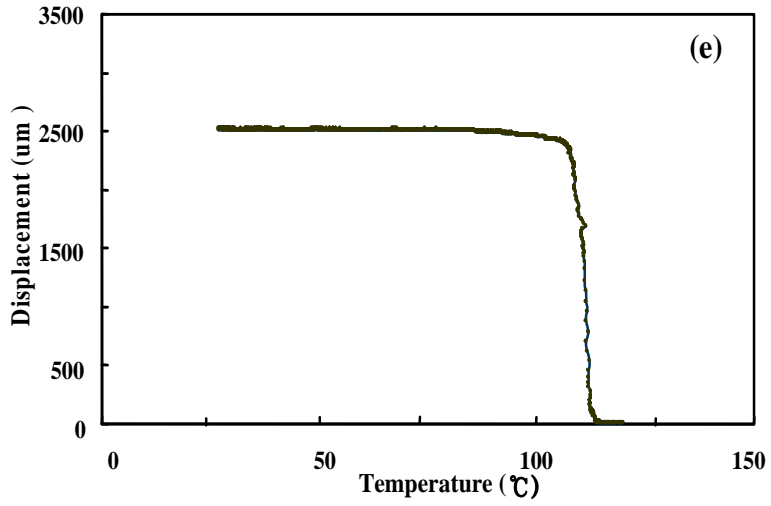


Fig. 4. 13. (Continued).

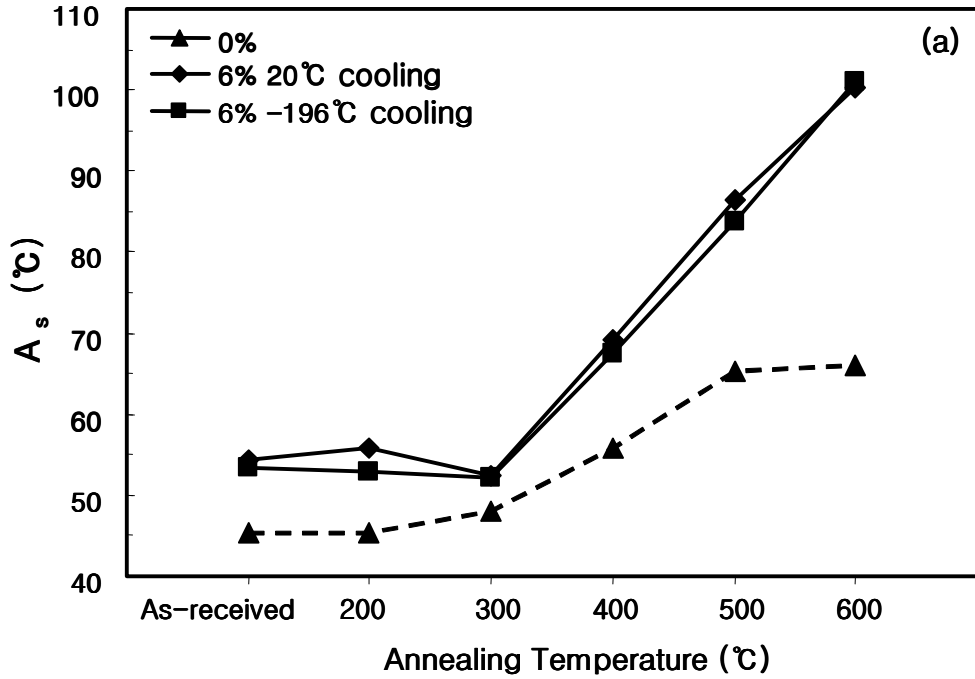


Fig. 4. 14. Change in reverse transformation temperature of the shape memory wire($\varnothing=300\mu\text{m}$) tensile-deformed to 6% and then heated in silicon oil bath with annealing temperature; (a) A_s temperature and (b) A_f temperature.

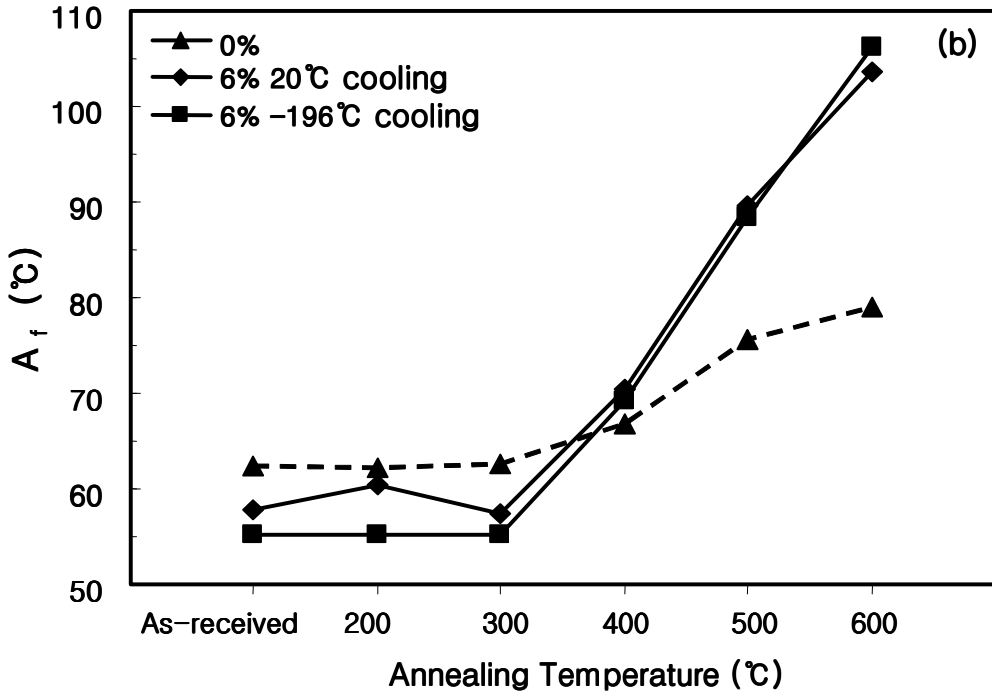


Fig. 4. 14. (Continued).

제 5 장 결 론

인공근육용 형상기억합금 세션의 어닐링 온도에 따른 변태온도 및 변태히스테리시스 등과 같은 변태특성 및 인장변형 특성과 실제 응용상의 문제점을 검토하기 위하여 인장변형 후 A_f 온도 이상으로 가열하여 형상회복률 및 역변태 온도의 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 역변태시 가열온도 및 가열온도에서의 유지시간에 따른 변태온도의 변화를 조사한 결과 가열온도가 상승하면 M_s 온도는 저하하였으며 heat flow 역시 감소하였다. 또한 동일한 가열온도에서 유지시간이 증가하면 M_s 온도는 저하하였다

(2) 200 ~ 600 °C 구간에서 어닐링하여 변태특성을 조사한 결과 고온측에서 B2 → R상 변태에 해당하는 발열피크가, 저온측에서 R상 → B19' 마르텐사이트 변태에 해당하는 발열피크가 관찰되었다. 어닐링 처리온도가 상승함에 따라 R상 변태 개시온도는 큰 변화가 없었으나 B19' 마르텐사이트 변태 개시온도는 상승하며 heat Flow 역시 증가하였다.

(3) 소정의 온도에서 어닐링하여 실온에 냉각한 후 인장변형한 시편의 경우에는 응력-변형률곡선에서 변형률 축과 수평인 구간이 관찰되며 이는 낮은 응력에서도 가동이 가능한 R상 베리언트의 합체 및 변형유기 B19' 마르텐사이트가 생성에 기인한다. 그러나 어닐링후 액체질소 온도까지 냉각한 경우에는, 베리언트 합체 및 변형유기 B19' 마르텐사이트가 생성되는 구간에서 완만한 응력의 증가를 나타냈다.

(4) 어닐링 온도에 따른 형상 회복률을 비교해보면 어닐링 후 실온에 냉각한 경우에는 200°C 및 300°C 어닐링에서는 형상회복률이 약 78%정도로 나타났으며 400, 500°C 어닐링온도에서는 형상회복률이 95%이상으로 증가하였으나 600°C에서는 다시 감소하였다. 어닐링후 액체질소에 냉각한 시편들의 경우에도 실온에 냉각한 경우와 유사한 경향을 나타냈으나 동일한 어닐링온도에서의 형상회복률을 비교하면 어닐링

후 액체질소 온도에 냉각한 경우보다 실온에 냉각한 경우가 형상회복률이 더 높게 나타났다.

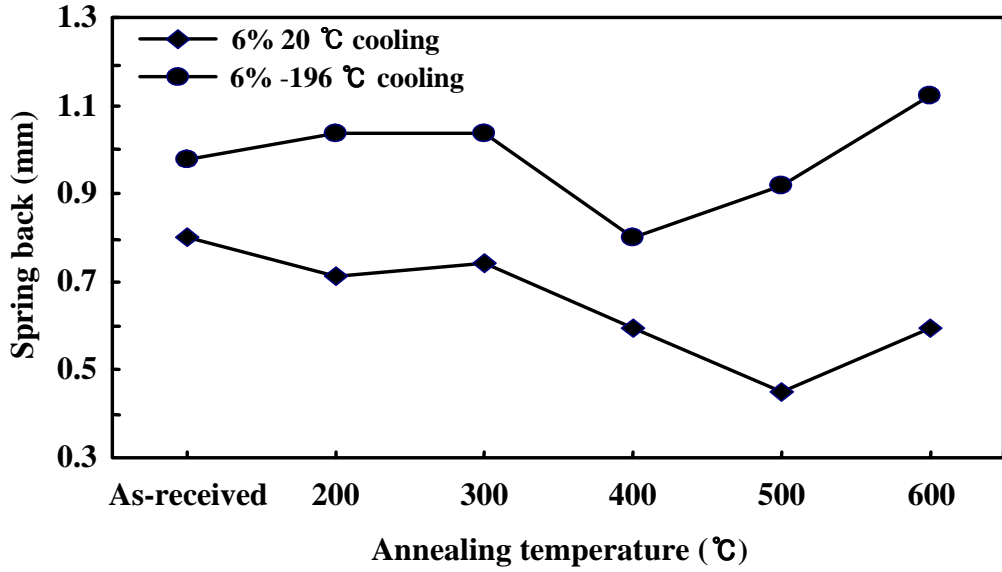
(5) 형상회복시 측정된 역변태 온도와 인장변형 전 DSC로부터 구한 역변태 온도를 비교하면 인장변형 후의 A_s 온도는 전체적으로 높게 나타났으며 A_f 온도의 경우에는, 저온의 어닐링온도에서는 큰 차이를 나타내지는 않으나 400°C 이상의 어닐링에서는 인장변형 후의 A_f 온도가 더 높게 나타났다.

참 고 문 헌

1. K. K. Safak and G. G. adams, *Robotics and Autonomous* 41 (2002) 225.
2. G. S. B. Kelly, B. N. Agrawal, D. C. Lam and T. S. Srivatsan, *J. Mater. Eng. & Performance* 9 (3) 2000.
3. C. Cocud, A. Price, A. Jnifene and H. Naguib, *Int. J. Mech. Mater. Eds*, in press, 2007
4. W. Liang, D. J. Srolovitz and M. Zhou, *J. Mech. & Phys. Solids* 55 (2007) 1729.
5. J. Van Humbeeck, *Mater. Sci. and Eng.*, A273-275 (1999) 134.
6. W. Huang, *Materials and Design*, 23 (2002) 11.
7. S. Trolrier-Mckinstry and R. E. Newnham, *MRS Bulletin*, (1993) 27.
8. W. J. Buehler, J. V. Gilfrich and K. C. Weiley, *J. Appl. Phys.*, 34 (1963) 1469.
9. L. Delaey, E. V. Krishran and H. Tas, *J. Mat. Sci.*,9 (1974) 1521.
10. E. Hornbongen and G. Wassermann, *Z Metallk.*, 47 (1956) 427.
11. N. Nakanish, Y. Murakami, Y. Kaxhi, T. Mori and S. Miura, *Phy. Lett.*, 37A (1971) 61.
12. S. Miyazaki, K. Otusuka, H. Sakamoto and K. Shimizu *Trans. Jap. Inst. Metal*, 4 (1981) 224.
13. J. W. Kim, D. W. Roh, E.S. Lee and Y. G. Kim, *Metall. Trans.*, 21A (1990) 741.
14. M. Miki, Y. Ogino and Y. Hiramatsu, *J. Jap. Inst. Met.*, 51 (1987) 815.
15. S. Miyazaki, and K. Otusuka, *ISIJ International*, 29 (1989) 353.
16. 李揆暢, 朴榮哲, 古屋泰文; *大韓金屬學會會報*, 7 (1994) 319.
17. R. Stalmans and J. Van Humbeeck; "Shape Memory Alloys: Functional and Smart", 1996.
18. J. Perkins and R. O. Sponholz; *Met. Trans*, 15A (1984) 313.
19. S. S. Leu and C. T. Hu; *Scripta Met*, 23 (1989) 1925.
20. M. Z. Hu and D. Z. Yang; *Scripta Met*, 22 (1988) 5.
21. K. Takezawa and S. Sato; *J. Jap. Inst. Met*, 44 (1980) 852.

22. C. M. Wayman; *J. Mat.* , (1993) 49.
23. X. K. Meng, M. K. Kang, Y. Q. Yang and D. H. Liu; *Met. Mat. Trans*, 25A (1994) 2601.
24. N. B. Morgan and C. M. Friend; *J. Phys IV*, 3 (1997) C5-615.
25. S. Miyazaki and K. Otsuka, *Metall. Trans. A*, Vol. 17A, (1986), pp. 53-63.
26. M. Kohl, K. D. Skrobanek, C. M. Goh and D. M. Allen, *Mechanical Characterization of Shape Memory Micromaterials* , *Proc. Int. Conf. on Microlithography and Metrology in Micromachining II*, Austin, Texas, USA, Eds. M. T. Postek and C. Friedrich, SPIE Vol. 2880, (1996), 108.
27. Z. Nishiyama, *Martensitic Transformations*, New York Academic Press, (1978) 74.
28. Z. Nishiyama, *ibid* 269.

부 록



Appendix 1. Change in spring back with annealing temperature.

