

## Ni과잉 Ti-Ni 합금의 형상기억특성 및 피로 특성에 미치는 시효처리의 영향

김재일<sup>†\*</sup> · 성장현\* · 官崎修一<sup>\*\*</sup> · 이상화\*

<sup>†\*</sup>동아대학교 신소재공학과

<sup>\*\*</sup>일본 筑波대학 물질공학계

## Effect of Aging Treatment on Shape Memory and Fatigue Properties in Ni-rich Ti-Ni Alloy

J. I. Kim<sup>†\*</sup>, J. H. Sung\*, S. Miyazaki<sup>\*\*</sup>, S. H. Lee\*

<sup>†\*</sup>Materials and Science Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

<sup>\*\*</sup>Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

**Abstract** The fatigue properties of Ti-Ni shape memory alloy wires were investigated. In Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys,  $Ti_3Ni_4$  precipitates formed by aging treatments are believed to vary the shape memory and mechanical properties. In this study, the effect of aging temperature and aging time on shape memory properties and fatigue life were investigated using Ti-50.9 at% Ni alloy wires. The specimens were solution-treated at 1073 K for 3.6 ks followed by aging at 573 K, 673 K and 773 K for periods between 3.6 ks and 3600 ks. It was found that the fatigue life under a constant stress decreased with increasing aging temperature. When the specimens were aged at 573 K for periods between 36 ks and 360 ks, superior shape memory and fatigue properties were obtained. The fatigue life also decreased when the test temperature and strain amplitude increased. It was concluded that the fatigue life exhibited a linear relationship with the critical stress for slip.

(Received November 27, 2006; accepted December 27, 2006)

**Key words:** Aging, Shape memory alloys, Fatigue,  $Ti_3Ni_4$  precipitate

### 1. 서 론

Ti-Ni 합금은 우수한 형상기억 특성뿐만 아니라 내식성, 생체적합성, 가공성 등이 뛰어나 공업분야 및 생체분야에서 폭 넓게 응용되어지고 있다. 이러한 Ti-Ni 합금의 형상기억 특성에 미치는 인자로써는 냉간가공 후 중간온도에서의 어닐링처리[1-4], 용체화 처리 후 시효처리[1, 2, 5-7], 제 3원소(Fe, Cu, Al 등) 첨가[8-10] 등을 들 수 있다. 이 중 시효 처리는 전처리 과정에서 시료의 형상의 변화 없이 사용할 수 있고 시효 석출물에 의해 안정한 형상기억효과를 얻을 수 있는 방법이다. Ni 과잉 Ti-Ni 합금의 시효처리 시 생성되는 석출물에는 안정상인  $TiNi_3$  석출물[11]과 준안정상인  $Ti_2Ni_3$ [12-13]과  $Ti_3Ni_4$ [14-16] 석출물이 있다. 이 중  $TiNi_3$ 와  $Ti_2Ni_3$

등은 기계적 성질에 큰 영향을 미치지 않는다고 알려져 있다. 그러나  $Ti_3Ni_4$ 는 형상기억특성에 큰 영향을 미치고, 특히 미세하고 치밀하게 형성된  $Ti_3Ni_4$  석출물은 형상기억특성을 대폭 향상시킨다고 보고되어 있다[1, 2, 5-7].

Ti-Ni 합금이 안정태 등에서의 같이 선재로써 사용될 때는 변태에 의한 반복싸이클 특성이 중요하기 때문에 선재의 피로특성 평가는 중요하다고 사료된다. 특히 Cu의 첨가는 이러한 변태에 반복싸이클 특성을 향상시킨다고 알려져 있다[8]. 그러나, 지금까지 보고된 Ti-Ni 및 Ti-Ni-Cu 합금의 피로특성에 관한 연구는 소수에 불과하다[17-19]. 특히 시효처리에 의한 석출물이 피로특성에 미치는 영향에 관한 연구는 전무한 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 회전 굽힘 피로시험기(Rotary-bending fatigue test)을

<sup>†</sup>E-mail : kimchi@dau.ac.kr

이용하여 시효처리가 Ni-과잉 Ti-Ni 합금의 피로특성에 미치는 영향을 조사하였다.

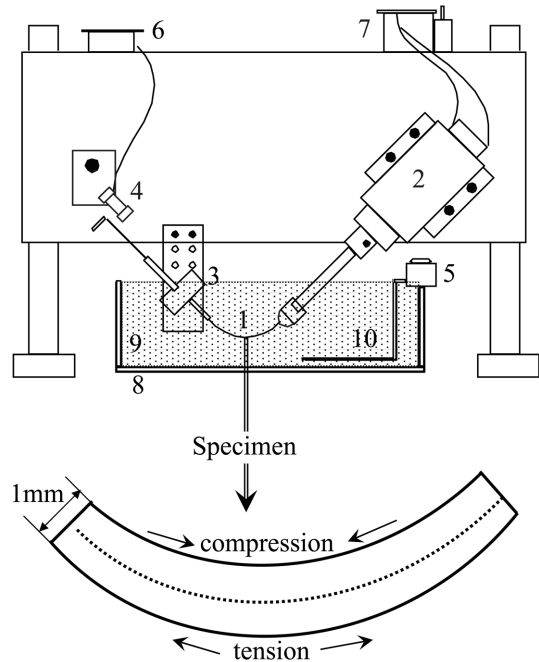
## 2. 실험장치 및 방법

Ti-50.9at%Ni 합금은 고주파 진공유도에서 용해하였으며 용해된 Ingot은 열간 단조 및 열간 압출한 후 냉간 인발과 중간온도에서 어닐링을 반복하면서 직경 1 mm의 선재로 만들었다. 최종적으로 제작한 선재의 냉간 가공율은 30%이었다. 인장시험용 및 피로시험용으로 선재를 각각 40 mm와 100 mm의 길이로 절단한 후 표면의 산화피막을 제거하기 위해서 사포로 폴리싱을 하였으며, 모든 시료는 1073 K에서 3.6 ks동안 용체화 처리 후 급냉을 하였고, 이 용체화 처리제는 다시 573 K, 673 K, 773 K의 온도에서 1시간에서 1000시간까지 시효처리를 한 후 급냉하였다. 또한 시효처리가 끝난 시료는 산화피막 제거를 위하여 사포로 가볍게 폴리싱한 후 표면의 잔류응력을 제거하기 위하여 전해연마하였다. 기계적 특성은 시료의 가열 및 냉각을 쉽게 하기 위하여 실리콘 오일 챔버가 부착되어 있는 인장시험기를 사용하여 시험하였다. 인장시험은 218 K에서 383 K의 온도 범위에서 수행되었다. 회전-굽힘 피로시험기는 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 시료는 특정한 변형률(strain amplitude)을 가하기 위하여 구부린 후 시료 양끝을 고정하였으며 이 때 아래쪽에는 인장변형이, 위쪽에는 압축변형이 가해지게 된다. 또한 이 굽힘 정도에 의해 시료에 가해지는 변형률(strain amplitude)을 조절하였다. 이러한 변형률은 아래와 같은 식에 의해 구해진다.

$$\varepsilon_{\alpha} = \frac{l_0 - l}{l_0} \times 100$$

( $l_0$ : 굽힘 전의 시료의 길이,  $l$ : 굽힘 후의 시료의 길이)

그리고 이 상태에서 오른쪽 모터가 회전하므로 시료의 중앙부는 인장 및 압축 변형을 연속적으로 받게 되어 회전수의 증가에 따라 피로가 누적되어서 결국 파단에 이르게 된다. 시료는 실리콘오일 챔버에 담겨져서 시험온도가 조절되며 피로시험은 308 K에서 368 K 범위에서 수행하였고 Fig. 1의 4번의



- |                           |                           |
|---------------------------|---------------------------|
| 1. Specimen               | 6. Revolution counter     |
| 2. Motor                  | 7. Motor speed controller |
| 3. Ball bearing           | 8. Dipping chamber        |
| 4. Light sensor           | 9. Silicon oil            |
| 5. Temperature controller | 10. Heater                |

Fig. 1. Schematic figure of rotary-bending fatigue tester.

광센서가 회전수를 측정한다. 그리고 시료의 회전속도는 400 rpm으로 고정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

일반적으로 형상기억특성을 평가하기 위하여는 크게 최대회복변형률(Maximum recovery strain :  $\varepsilon_A^{\max}$ )과 슬립임계응력(Critical stress for slip :  $\sigma_s$ )이 평가되어야 한다. 특히  $\sigma_s$ 는 특정 응력 하에서도 온도변화에 의해서 원래의 형상이 회복될 수 있는가를 나타내는 척도로서 형상기억 특성을 평가하는데 가장 중요한 인자이며, Ti-Ni 합금에서는  $\sigma_s$ 는 냉간 가공경화와 석출경화 등에 의해서 향상될 수 있다. 인장시험에 의해 573 K의 시효제에서 구한  $\sigma_s$ 의 시효시간 의존성을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서와 같이  $\sigma_s$ 는 시효시간의 증가와 함께 따라 증가하여 최대값을 보인 후 감소하였다. 이는 비교적

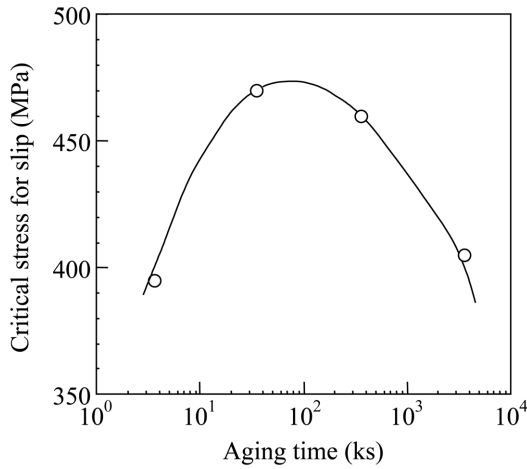


Fig. 2. Effect of aging time on critical stress for slip in the specimens aged at 573 K.

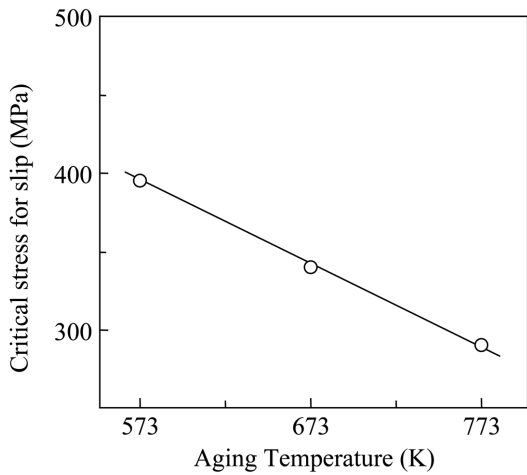


Fig. 3. Effect of aging temperature on critical stress for slip in the specimens aged for 1 hr.

낮은 온도인 573 K에서의 확산속도는 느리기 때문에 단시간의 시효의 경우,  $Ti_3Ni_4$  석출물의 조대화보다는 핵생성이 우선적으로 일어난다[7]. 그러므로 시효시간의 증가에 따라 미세한  $Ti_3Ni_4$  석출물이 다수 생성 되어, 석출물의 밀도가 증가하여 석출물이 전위 이동의 효과적인 장애물(pinning point)로 작용하기 때문에 시효시간의 증가에 따라  $\sigma_s$ 가 증가한다고 생각된다[7]. 하지만 시효시간이 100시간 이상이 되면 서서히 석출물의 조대화가 일어나 전위 이동이 보다 용이하게 일어나서  $\sigma_s$ 가 감소한다고 사료된다. 이러한  $\sigma_s$ 의 시효시간 의존성은 시효온도에 따라 다른

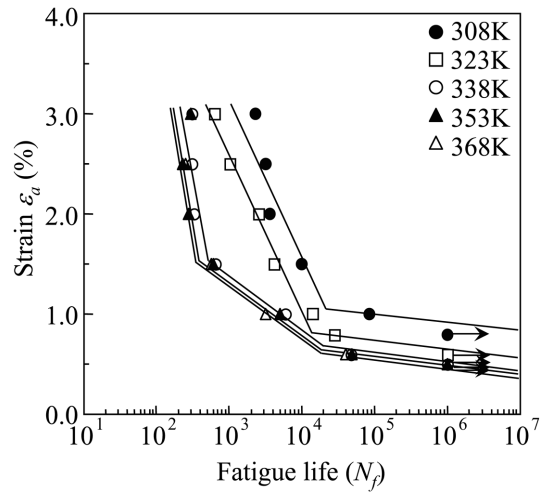
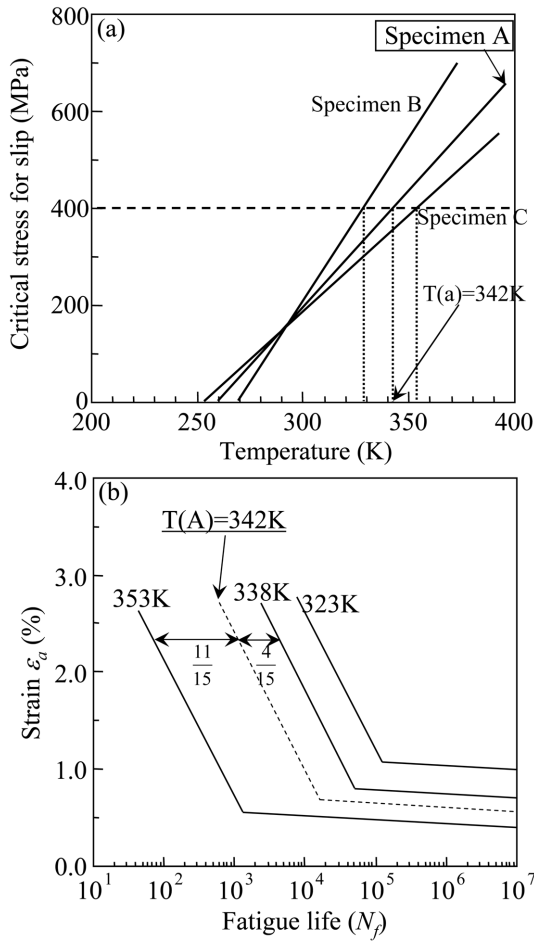


Fig. 4. Strain amplitude ( $\epsilon_a$ ) vs. fatigue life ( $N_f$ ) curves measured at various temperatures for specimen at 673 K for 1 hr.

경향을 보이는데 773 K의 시효온도에서는 시효시간의 증가함에 따라  $\sigma_s$ 가 직선적으로 감소하는 경향을 보이며 이것은 시효온도가 고온이어서 석출물의 조대화가 보다 빨리 일어나기 때문이다. Fig. 3은 1시간 시효재에서  $\sigma_s$ 의 시효온도 의존성을 보여 주고 있다. 그림에서와 같이 시효 온도가 증가함에 따라  $\sigma_s$ 는 직선적으로 감소한다. 시효온도가 증가함에 따라 석출물의 조대화가 빠르며, 이로 인하여 전위 이동이 보다 용이하게 일어나기 때문에  $\sigma_s$ 가 감소한다고 사료된다. 이 결과로부터 1시간 시효재의 경우는 시효온도가 증가함에 따라 피로수명도 감소할 것으로 예상된다.

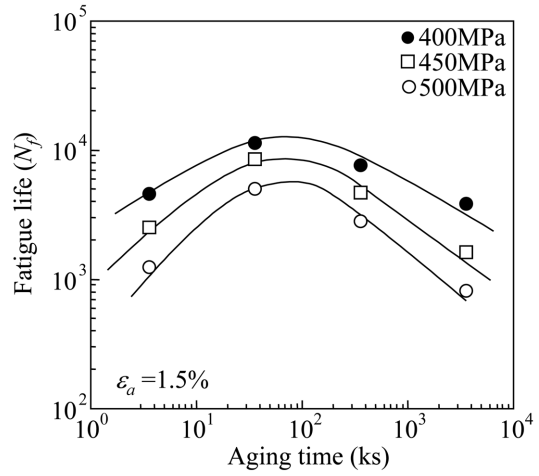
다음은 각 시료의 피로특성에 미치는 시효의 효과를 조사하였다. Fig. 4는 각 시험온도에서의 673 K-1 h의 시효재의 변형률(strain amplitude :  $\epsilon_a$ )과 피로수명( $N_f$ )과의 관계를 나타낸 그림이다. 그림에서와 같이  $\epsilon_a$ 가 증가함에 따라  $N_f$ 는 감소하고, 시험온도가 증가함에 따라  $N_f$ 는 감소하는 경향을 보이고 있다. 일반적으로 초탄성(superelasticity : SE)을 보이는 시료에서 유기 마르텐사이트 변태 응력(stress for inducing martensitic transformation :  $\sigma_M$ )이 증가함에 따라서 슬립변형(slip deformation)은 쉽게 일어난다고 알려져 있다. 인장시험으로부터 구한  $\sigma_M$ 와 시험온도와의 관계(Clausius-Clapeyron 관계, Fig. 5(a)참조)에서 알 수 있듯이 온도가 증가하면  $\sigma_M$ 는 증가하므로 시험온도가 증가하여  $\sigma_M$ 가 증가하



**Fig. 5.** Schematic diagram showing (a) the relationship between the stress for inducing martensitic transformation ( $\sigma_M$ ) and test temperature. (b) Strain amplitude ( $\epsilon_a$ ) vs. fatigue life ( $N_f$ ) curves.

여 피로수명이 짧아진다고 생각된다. 이와 같이 피로 수명은 시험 중에 시료에 가해지는 응력에 크게 의존하고 있음을 알 수 있다. 하지만 이러한 시료에 가해지는 응력은 실험적으로는 구할 수 없어 시험 도중에 시료에 가해지는 응력을 구하기 위해서 Fig. 5와 같은 방법을 사용하였다.

Fig. 5(a)는  $\sigma_M$ 와 시험 온도와의 관계 (Clausius-Clapeyron관계)를 예를 들기 위해 모식적으로 나타낸 그림으로 모든 시료에서 시험 온도의 증가와 함께  $\sigma_M$ 는 증가하고 각 시료의 기울기는 서로 다르다는 것을 알 수 있다. 그림에서와 같이  $\sigma_M$ 가 400 MPa가 되는 온도는 시료 A, B, C에서 각각 342 K, 338 K, 353 K가 된다. Fig. 5(b)는 시료A의



**Fig. 6.** Fatigue life ( $N_f$ ) as a function of aging time for the specimens aged at 573 K under a test condition with the applied stress of 400 MPa and the strain amplitude of 1.5%.

$N_f$ - $\epsilon_a$ 와의 관계를 모식적으로 나타낸 그림이다. 시료 A에 400 MPa가 가해지는 온도인 342 K에서의  $N_f$ - $\epsilon_a$ 의 그래프는 비례적으로 그림의 점선과 같이 유출해 낼 수 있으며 시료B와 C의 경우에도 같은 방법으로 400 MPa의 응력이 가해졌을 때의  $N_f$ - $\epsilon_a$ 와의 관계를 구할 수가 있게 되어 각 시료의 피로수명을 같은 응력 하에서 비교할 수 있게 된다.

이와 같은 방법으로 400 MPa의 응력 하에서  $\epsilon_a$ 가 1.5%일 때 573 K 시효재의  $N_f$ 와 시효시간과의 관계를 비교한 그래프를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서와 같이 시효 시간이 증가함에 따라  $\sigma_s$ 는 증가하여 최대값을 나타낸 후 감소하였으며 이것은 앞의 Fig. 3에서 나타낸  $\sigma_s$ 와 시효시간과의 관계와 같은 경향을 보여 주고 있다. Fig. 7은 400 MPa의 응력 하에서  $\epsilon_a$ 가 1.5%일 때 구한  $N_f$ 와 시효온도와의 관계를 보여주는 그래프이다. 그림에서와 같이 시효 온도가 증가함에 따라  $N_f$ 는 감소하고 있으며 이 또한 앞의 Fig. 4와 같은 경향을 보여 주고 있다. Fig. 6과 Fig. 7의 결과에서 피로 특성은 그 시료의  $\sigma_s$ 과 큰 상관 관계를 보임을 알 수 있다.

피로 특성과  $\sigma_s$ 와의 관계를 알아 보기 위해서 모든 시효재에서 구한  $\sigma_s$ 와 일정 하중하(400 MPa)의  $N_f$ 를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 시효조건에 상관없이 피로수명은 슬립 임계응력의 증가에 따라 직선적으로 증가하였으며 이로 인하여 피

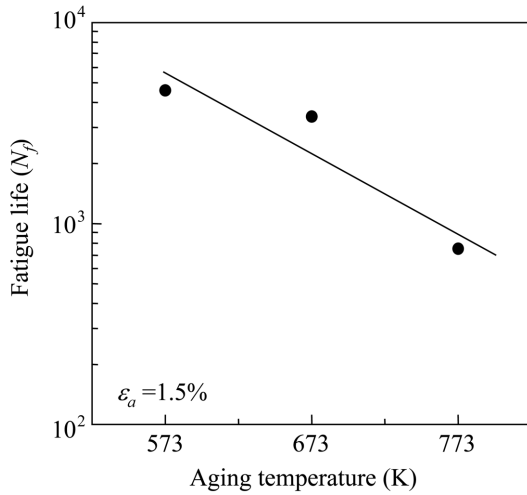


Fig. 7. Fatigue life ( $N_f$ ) as a function of aging temperature for the specimens aged at 573 K under a test condition with the applied stress of 400 MPa and the strain amplitude of 1.5%.

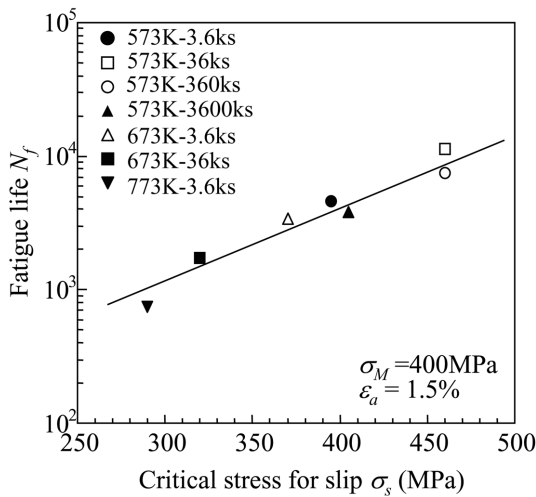


Fig. 8. A linear relationship between  $N_f$  and  $\sigma_s$  for all specimens tested under a test condition with the applied stress of 400 MPa and the strain amplitude of 1.5%.

로수명은  $\sigma_s$ 에 크게 의존하고 있음을 알 수 있다.

일반적으로 Ti-Ni 합금에서 형상회복률은 7-8%이다. 이러한 회복률은 마르텐사이트 변태시 수반되는 격자의 뒤틀림(distortion)에 기인하며 이와 같이 큰 격자 뒤틀림은 격자결함(eg. 전위 등)을 유발하여 마르텐사이트 변태는 열적 및 기계적 변태에 대해 안정하지 못하다. 즉 상변태를 반복함으로써 많은 격자 결함이 도입될 수 있다. 회전-굽힘 피로 시험 시 시

료는 압축-인장이 반복되면서 마르텐사이트 변태 및 그 역변태를 반복하게 되어 격자에 결함이 누적되고 그 결과 파단에 이르게 된다. 본 연구의 결과는 시효처리에 의해 형성된 미세하고 치밀하게 분포하는  $Ti_3Ni_4$  석출물은 마르텐사이트 변태 시 수반하는 격자의 뒤틀림에 의한 결함의 도입을 억제하는데 효과적이라는 것을 알 수 있도록 한다.

## 결론

Ti-50.9at%Ni 합금의 피로특성과 기계적 성질에 미치는 시효의 영향을 조사하기 위하여 573 K-773 K의 온도범위에서 1 hr-1000 hr의 사이의 시간에서 시효처리를 하여 인장시험과 회전-굽힘 피로 시험(Rotary-bending fatigue test)을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다;

573K의 시효재의 임계슬립응력( $\sigma_s$ )은 시효시간의 증가와 함께 증가하여 최대값을 나타낸 후 감소하였고 피로특성은 10hr와 100hr의 시효재에서 양호하였다.

시효 온도가 증가함에 따라 임계슬립응력( $\sigma_s$ )은 직선적으로 감소하였다.

피로 수명은 시험온도가 상승함에 따라 변형 진폭( $\epsilon_a$ )가 증가함에 따라 감소하였다.

573 K의 시효재의 피로 수명은 시효시간이 증가함에 따라 증가하여 최대값을 보인 후 감소하였다. 이것은 임계슬립응력( $\sigma_s$ )과 시효시간과의 관계와 같은 경향을 보였다.

모든 시효재의 정하중 하에서 구한 피로수명은 시효조건에 관계없이 임계슬립응력( $\sigma_s$ )과 직선적인 관계를 보였다.

## 후기

본 연구는 2003학년도 동아대학교 학술연구비(공모 과제)에 의하여 수행한 연구결과입니다.

## 참고문헌

1. S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka, and Y. Suzuki : J de Phys **43** (1982) (suppl.12) : C4-255-260.
2. S. Miyazaki, In: T.W. Duerig et al., editors. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys.

- Butterworth-Heinenmann (1990) 394-413.
3. H. C. Lin and S. K. Wu : Acta Metall Mater. **42** (1994) 1623-1630.
  4. D. Wurzel : Mater Sci and Eng. **A 273-275** (1999) 643-638.
  5. S. Miyazaki and K. Otsuka : Metall Trans A. **17A** (1986) 53-63.
  6. Miyazaki, I. Shiota, K. Otsuka, H. Tamura. MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats. **9** (1989) 153-156.
  7. J. I. Kim and S. Miyazaki : Acta. Mater., **53** (2005) 4545-4554.
  8. T. H. Nam, T. Saburi and K. Shimizu : Mater. Trans. JIM, **31** (1990) 959.
  9. C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon, C. M. Wayman : Phil. Mag. A, **47** (1983) 9-30.
  10. C. M. Hwang and C. M. Wayman : Scripta. Metall., **17** (1983) 1449-1453.
  11. F. Laves and H. J. Wallbaum : Z. Krist., **101** (1939) 78.
  12. M. Nishida and C. M. Wayman : Metall. Trans., **18A** (1987) 785-799.
  13. T. Hara, T. Ohba, K. Otsuka and M. Nishida : Mater. Trans. JIM, **38** (1997) 277-284.
  14. T. Suburi, A. Nenno and T. Fukuda : J. Less-common Met., **125** (1986) 157.
  15. M. Nishida, C. M. Wayman, R. Kainuma and T. Honma : Scripta. Metal., **20** (1986) 899.
  16. T. Tadaki, Y. Nakata, K. Shimizu and K. Otsuka : Japan Inst. Metals, **27** (1986) 731.
  17. Y. S. Kim and S. Miyazaki : Proceeding of International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST-97), Pacific Grove, California, (1997) 473.
  18. J. L. McNichols Jr, P. C. Brookes, and J. S. Cory : J. Appl. Phys., **52**, (1981) 7442.
  19. H. Tobushi, P. H. Lin, A. Ikai, and S. Yamada : Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng., **61**, (1995) 2355.