

NiTiCu 형상기억합금의 피로특성

한지원[†] · 박성범^{*}

호서대학교 기계공학과 · *동국대학교 안전공학과
(2014. 5. 7. 접수 / 2014. 7. 22. 채택)

Fatigue Characterization of NiTiCu Shape Memory Alloys

Ji-Won Han[†] · Sung Bum Park^{*}

Department of Mechanical Engineering, Hoseo University

^{*}Department of Safety Engineering, Dongguk University

(Received May 7, 2014 / Accepted July 22, 2014)

Abstract : Recently, the actuator worked by the driving recovery-force of the thermo elastic martensitic transformation of shape memory alloys(SMA) has been studied. This paper presents a study on the fatigue life of shape memory alloy (SMA) actuators undergoing thermally induced martensitic phase transformation under various stress levels. shape memory recoverable stress and strain of Ti-44.5at.%Ni-8at.%Cu alloys were by means of constant temperature tensile tests. Differential scanning calorimetry (DSC) was employed in order to investigate the transformation characteristics of the alloy before the tests. the results were summarized as follows. The martensite inducing stress increased with the increasing of the Cu-contents. The fatigue life decreased with the increasing of the test load and the Cu-content. The data acquired will be very useful during the design process of an SMA NiTiCu element as a functional part of an actuator.

Key Words : fatigue life curve, NiTiCu, recoverable stress, recoverable strain, transformation temperature, shape memory alloy

1. 서론

지난 10여 년간 형상기억합금은 기계, 의료 및 항공 우주 산업 분야에서의 사용이 증가하고 있는 실정이다.¹⁾ 또한, 다양한 기계 및 열 사이클링설비에 있어서 NiTi 형상기억합금의 열 기계적 응답은 매우 광범위하게 연구되고 있다²⁻⁴⁾. 그러나, 대부분의 결과는 사이클의 횟수가 제한된 주로 양방향 변형 및 소성 변형의 진행에 대한 개발 및 형상기억합금의 안정성에 초점이 맞춰져 있는 현실이다.

대표적인 형상기억합금인 Ti-Ni합금의 Ni를 Cu로 치환한 Ti-Ni-Cu 합금은 변태거동 및 형상기억효과에 있어서 Ti-Ni 2원 합금과는 매우 다른 특징을 나타낸다. 변태거동에 있어서 용체화 처리한 Ti-Ni-Cu 형상기억합금은 Cu 농도가 10at.% 이상이 되면 모상인 B2(cubic)구조로부터 B19(orthorhombic) 구조를 갖는 마르텐사이트로의 변태가 유기되고 이어서 B19'(monoclinic) 구조를 갖는 마르텐사이트가 생성되는 2단계 변태 거동을 나타

낸다⁵⁾. 그러나 Ti-Ni 2원합금에서는 B19 마르텐사이트는 생성되지 않고 B2구조의 모상으로부터 직접 B19' 구조의 마르텐사이트가 생성된다⁶⁾. 용체화 처리한 Ti-Ni-Cu 형상기억합금은 변태거동에 있어서 B2-B19-B19'의 2단계 변태거동을 나타낸다⁷⁾. 그러나 Ti-Ni-Cu 3원합금의 B2-B19 변태는 큰 변형(약 3%)과 작은 변태이력을 수반함으로 Ti-Ni 2원합금에서는 얻을 수 없는 형상기억효과를 나타낸다. 특히 형상기억합금을 액추에이터(기계적 구동소자)에 응용할 때에는 가능한 큰 변형과 작은 변태이력이 요구되므로 Ti-Ni-Cu계 합금은 실용적인 측면에서 유리하다고 알려져 있다⁹⁾.

형상기억합금을 액추에이터로 사용하려는 경우 합금은 일정한 하중하에서 작동하는 경우가 많으므로 실용적인 측면에서 부하응력하의 반복 사용에 의한 피로거동이 매우 중요하다. 그러나 Ti-Ni 2원합금에 대한 피로시험에 관한 형상기억특성에 관한 연구는 많이 진행되어 있으나 Ti-Ni-Cu 3원합금에 대한 연구는 많이 진행되어 있지 않은 실정이며 이에 대한 연구가 필요하다^{10,11)}.

[†] Corresponding Author : Ji-Won Han, Tel : 82-41-540-5801, E-mail : jwhan@hoseo.edu

Department of Mechanical Engineering, Hoseo University, 20, Hoseo-ro 79 beon-gil, Baebang-eup, Asan-si, Chungcheongnam-do 336-795, Korea

Melton 등¹²⁾은 NiTi 시편의 피로 특성에 대한 최초의 연구논문을 보고 했는데, 그들의 연구는 열에 의해 완전히 변태되는 기계적 피로에 대한 결과를 포함하고 있다. Lagoudas 등¹³⁾은 15분 동안 550°C에서 어닐링 처리한 TiCuNi 합금에 대한 약 20,000 사이클의 열 피로 수명을 보고 열 150 MPa의 일정 응력수준에서 순환되는 형상기억합금의 피로 특성을 나타내었다. 또한, Ti-Ni 합금이 안정태 등에서와 같이 선재로써 사용될 때는 피로 사이클 특성이 중요하기 때문에 선재의 피로특성 평가는 중요하다고 사료된다. 특히 Cu의 첨가는 이러한 변태에 반복 사이클 특성을 향상시킨다고 알려져 있다¹³⁾.

따라서, 본 연구는 Ti-Ni-Cu 3원합금 중 Ti-44.5at.% Ni-8at.%Cu 합금을 이용하여 일정한 하중범위내에서 피로사이클을 시행한 후, 형상회복효과 즉 형상회복 변형을 및 형상회복 응력을 측정, 고찰을 진행하였다.

2. 실험재료와 실험방법

Ti-44.5at.%Ni-8at.%Cu 합금 잉곳트는 스폰지 Ti상, 입상 Ni 및 무산소 Cu를 소정의 비율로 평량한 후, 흑연도가니에 장입하고 진공 고주파 용해하여 제작하였다. 잉곳트는 1130°C에서 열간압연하여 두께 1.5 mm의 판재로 가공하였고, 시편은 이 판재로부터 폭 3 mm, 평행부 길이 8 mm인 dog-bone 타입의 형상으로 제작하였다. 그 후 용체화 처리는 시편의 산화를 방지하기 위하여 시편을 석영관에 진공 봉입한 후, Lineberg/Blue 전기로를 이용하여 1130°C에서 1시간 유지 후 얼음물 속에서 석영관을 파괴하는 담금질을 실시하였다. 이후 시편을 시효처리하기 위해서 730°C에서 2시간 유지 후 상온의 물속에 급냉을 실시하였다.

온도유기변태를 측정하기 위해 DSC(Perkins-Elmer, Pyris 1)를 사용하였다. 인장실험 및 일정한 하중에서 사이클제어를 통한 실험은 Instron model 8801을 사용하였으며 변위의 측정은 Epsilon사의 변위측정길이 5 mm인 miniature extensor meter를 사용하였다. 형상회복 변형율은 온도가 일정하게 유지되는 챔버 내에 시편을 장착한 후, 하중제어를 통하여 인장응력에 도달할 때까지 변형을 시킨 후 하중을 제거한다. 이때 탄성변형 및 의탄성에 의한 변형은 회복된다. 하중을 완전히 제거한 후 챔버 내의 온도를 상승시켜 형상기억변형을 측정한다. 또한 별개의 시편으로 동일한 실험을 진행하여 하중을 완전히 제거한 후 변위제어로 온도 상승에 따른 형상기억회복응력을 구하였다. 피로시험은 하중제어로 정현파, 하중비 R은 0.1, 하중반복수는 0.1

Hz로 하면서 사이클수를 0, 10, 100, 400회까지 점차 증가시키면서, 각 단계에서의 형상기억변형율과 형상기억회복응력을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 무하중시 열사이클에 의한 변태거동

시효 처리된 Ti-44.5at.%Ni-8at.%Cu 시편의 DSC 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 가열, 냉각시 곡선상에서 각각 1개씩의 피크가 관찰되었으며 이는 SMA의 전형적인 1단계 상변태를 나타내는 것으로서 냉각시에는 오스테나이트(B2)에서 마르텐사이트(B19)로, 가열시에는 B19'에서 B2로 역변태가 일어나고 있다. 우 등¹⁴⁾의 NiTi 형상기억합금의 시효처리 연구결과에서 시효처리의 온도나 시효시간에서 액추에이터에 이용할 경우 550°C 이상에서 1시간 이상 시효처리할 경우의 조건이 온도이력이 가장 적게 나타나므로 본 연구의 730°C 1시간 시효처리가 유리하다고 생각된다. 또한, DSC 곡선으로부터 법선외삽법(tangential extrapolation)에 따라서 M_s (마르텐사이트 변태개시온도)는 12°C, M_f (마르텐사이트 변태종료 온도)는 -13°C, A_s (오스테나이트 변태개시 온도)는 19°C, A_f (오스테나이트 변태종료 온도)는 35°C로 결정하였다. 이의 결과를 토대로 Ti-44.5at.% Ni-8t.%Cu 3원합금의 형상회복변형율과 형상회복응력을 측정할 수 있는 실험의 온도 조건을 35°C 이상으로 결정하였으며, 이 결과는 Table 1에 나타내었다.

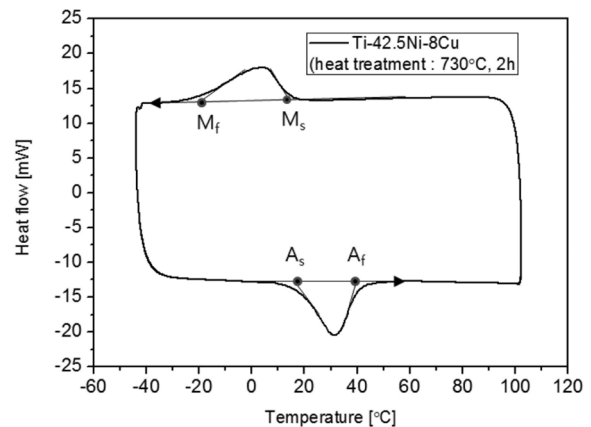


Fig. 1. DSC curve for Ti-44.5at.%Ni-8at.%Cu alloy processed at 730°C for 2 hour.

Table 1. Phase transformation temperature for Ti-44.5at.%Ni-8at.%Cu alloy

	M_f	M_s	A_s	A_f
Temperature (°C)	-13	12	19	35

3.2. 정온인장실험에 의한 형상회복 변형을 및 형상회복 응력

Fig. 2는 Ti-44.5at.%Ni-8at.%Cu 3원합금의 형상회복 응력 및 형상기억변형율을 측정하기 위해 23°C에서 정온 인장 및 제하실험을 실시한 결과 얻어진 응력-변형률 선도를 나타낸 것이다. Fig. 2의 a, b, c, d는 각기 초기하중을 75, 100, 150, 200 MPa로 하였을 때, 각기 초기변형율이 1.5 %, 4.2 %, 4.8 %, 5.7 %에 이르렀으며 이후, 하중을 제거하고 A_r이상의 온도로 가열하여 형상회복변형을 및 형상회복응력을 측정하였다. Fig. 3은 각각의 하중에 대한 형상회복변형률 및 형상회복응력, 의탄성, 형상기억 변형율을 나타낸 것으로 형상회복 변형율은 의탄성변형률과 형상기억회복변형율의 합이며, 의탄성변형율은 마르텐사이트가 오스테나이트로 변태하는 과정에서 발생하며 Fig. 2에서와 같이 외부하중을 제거함에 따라서 의탄성거동에 의해 회복된 변형율을 나타낸다.

Fig. 3의 결과 초기하중이 75 MPa에서 200 MPa로 증가함에 따라 형상회복변형율은 1.6%에서 6.1%까지 증가하였고, 형상회복응력은 초기하중이 75에서 100으로 증가할때는 48 MPa에서 82 MPa로 증가하였으나 200 MPa로 초기하중이 증가할 경우 33 MPa로 감소하였다. 이는 가장 대표적인 형상기억합금인 Ni-Ti 2원합금과는 상이한 결과를 보였다. Ni-Ti 2원합금은 형상회복변형률과 형상회복응력이 초기변형율에 의존하지만, Ni의 조성을 Cu로 치환할 경우 초기변형율이 증가함에 따라 하중을 제거한 후 잔류하는 변형율이 증가하여,

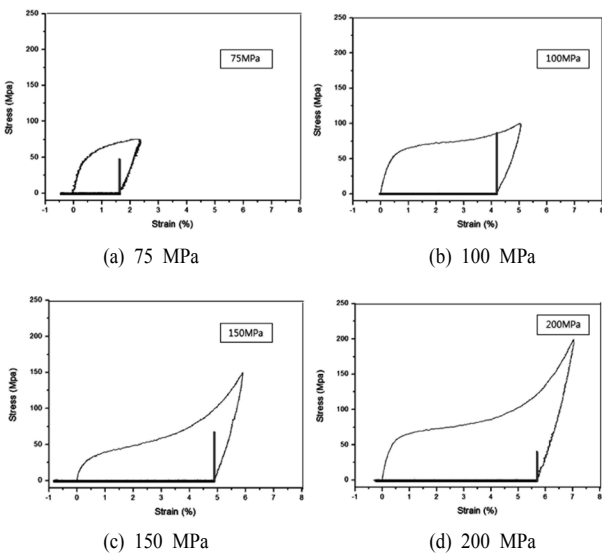


Fig. 2. Stress-strain behavior, recoverable stress and strain for aged Ti-44.5at.%Ni-8at.%Cu alloys. Maximum stress is (a) 75 MPa, (b) 100 MPa, (c) 150 MPa, (d) 200 MPa.

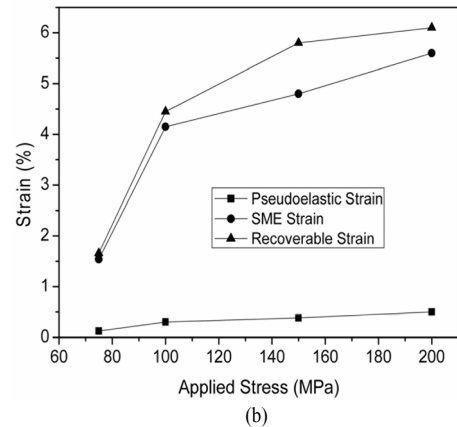
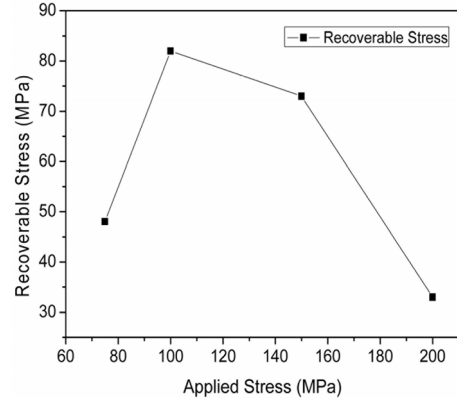


Fig. 3. Stress dependence of (a) recoverable stress, (b) recoverable strain, pseudo elastic strain and SME strain for aged Ti-44.5at.%Ni-8at.%Cu alloys.

역변태시 형상회복 응력에 기여하는 마르텐사이트의 양이 증가하는 Ni-Ti 2원합금과 달리 R상이 존재하지 않고 바로 B19상으로 변태가 나타나기 때문이라고 사료된다.

3.3. 피로시험에 의한 형상회복변형을 및 형상회복응력

피로시험의 부하응력을 결정하기 위해서 정온인장 시험 결과인 Fig. 2를 참고하여 회복응력이 가장 크게 나타나는 부하응력 75 MPa과 150 MPa를 선택하였다.

Fig. 4는 용체화처리한 합금의 피로시험 후의 응력-변형률 곡선을 나타낸 것이다. 초기하중이 75 MPa에서 열사이클 횟수가 증가함에 따라 형상회복변형율은 점차 감소하는 경향을 나타내고 형상회복응력은 증가하는 경향을 나타내었다. 임계사이클횟수인 100 사이클 이상 진행하였을 경우에 2.2 %의 잔류변형이 존재하지만 A_r이상 가열하면 변형이 회복되는 완전한 형상기억 효과를 나타내었다. 일반적으로 Cu계 형상기억합금의

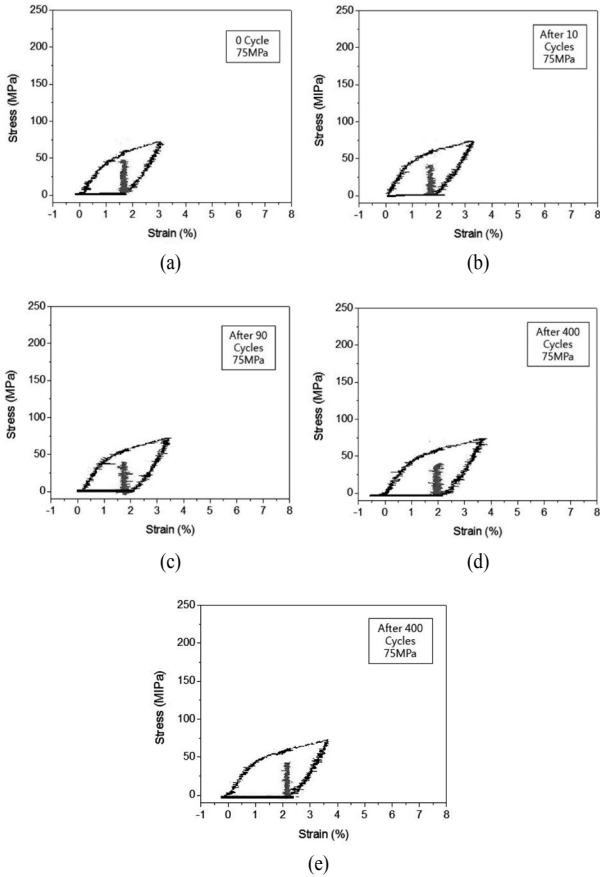


Fig. 4. Effect of fatigue cycling on the stress–strain curves under 75 MPa. (a) 0 cycle, (b) 10 cycles, (c) 90 cycles, (d) 400 cycles, (e) 500 cycles.

실용상 문제점으로 지적되고 있는 문제점이 반복사이클에 의한 피로수명이 짧다는 것인데 본 실험에 있어 사이클수가 증가함에 따라 회복응력 및 회복 변형율의 차이가 거의 나타나지 않으며 임계사이클 수인 100회 이상에서도 약간의 감소는 나타나나 급격한 감소는 나타나지 않는 경향을 나타내었다. 이는 반복사이클 수의 증가 후, 초기에 가역적인 효과를 나타내는 마르텐사이트가 어느 정도 열사이클 수가 증가함에 따라 A_f 점 이상으로 가열하여도 잔존하는 비가역적인 마르텐사이트로 되기 때문이라고 판단하며 비가역적인 마르텐사이트가 생성되는 것은 계속되는 반복변형과 마르텐사이트 변태에 따른 체적변화가 내부에 전위를 도입하기 때문으로 판단된다. 또한 저응력 범위인 75 MPa의 하중범위에서 피로시험에 의한 변형율이 크게 나타나지 않으므로 미소 액추에이터의 적용 재료로서, Cu 첨가 형상기억합금의 사용에 문제가 없을 것으로 판단된다. 또한 이와 같은 현상은 시효처리에 의해 생성된

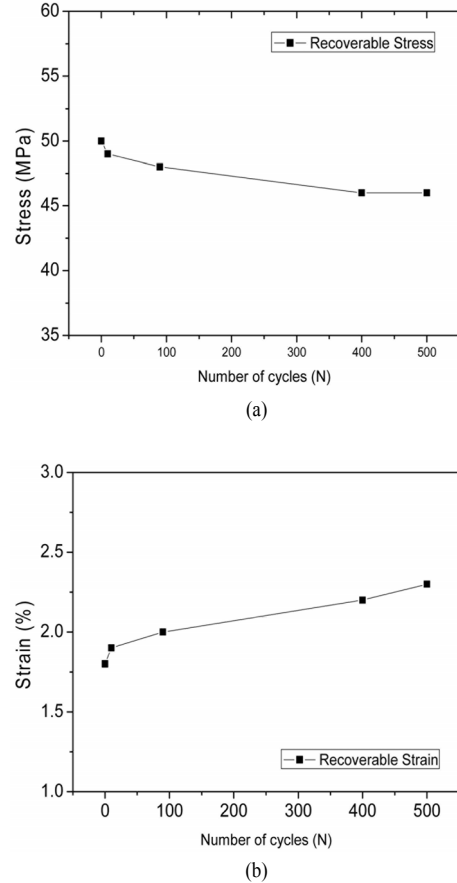


Fig. 5. Stress dependence of (a)recoverable stress, (b) recoverable strain under each applied cycles.

석출물과 피로시험 진행시 생성된 전위의 응력장이 슬립의 임계 응력을 높임으로써 형상 회복율을 향상시킨다고 생각된다.

Fig. 6은 인가하중을 150 MPa로 증가하여 사이클 횟수를 증가시킨 피로시험의 응력-변형율 그래프이다. 앞서 설명한 Fig. 4의 75 MPa의 실험결과와 비교하여 고하중을 인가하고 그래프의 오스테나이트 변태에 의한 plateau 영역이 나타나는 경향을 보이지만 형상회복 응력과 변형률은 A_f 온도까지 상승시켰을 경우 완전히 회복함을 알 수 있었다.

일반적으로 Ti-Ni 합금에서 형상회복률은 7-8%이라고 알려지고 있다¹⁴⁾. 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 격자결함이 도입될 수 있다. 회전-굽힘 피로 시험 시 시료는 압축-인장이 반복되면서 마르텐사이트 변태 및 그 역변태를 반복하게 되어 격자에 결함이 누적되

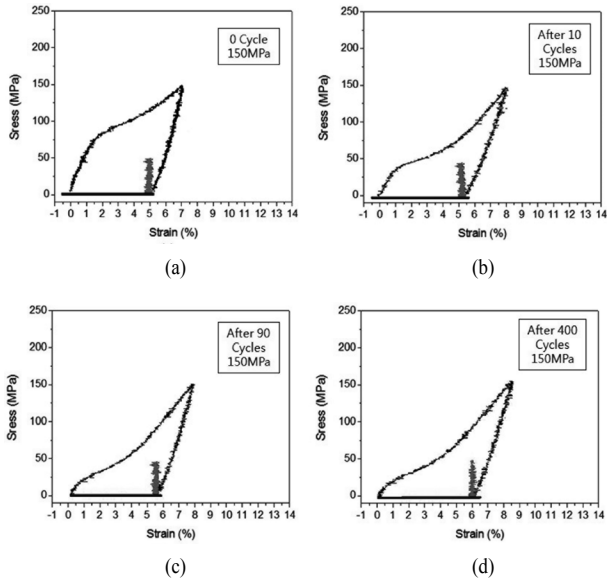


Fig. 6. Effect of fatigue cycling on the stress–strain curves under 150 MPa. (a) 0 cycle, (b) 10 cycles, (c) 90 cycles, (d) 400 cycles.

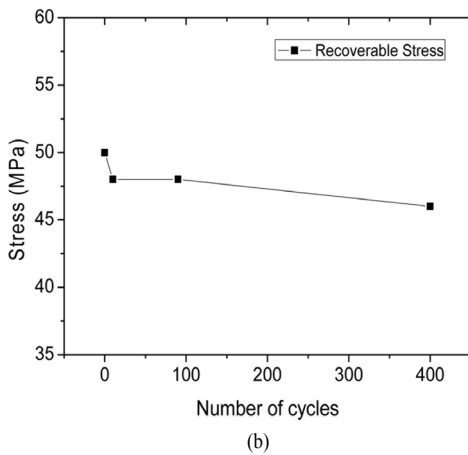
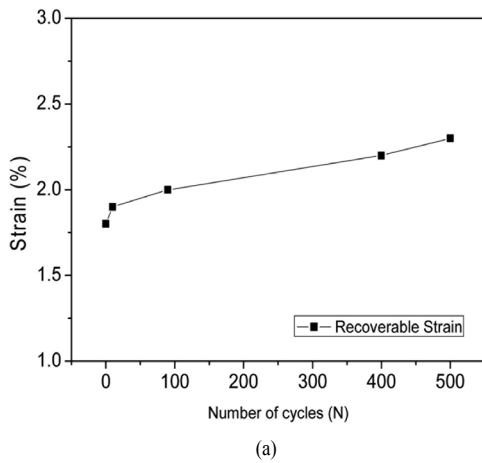


Fig. 7. Stress dependence of (a) recoverable stress, (b) recoverable strain.

고 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 Cu의 첨가로 억제하는데 효과적이라는 것을 알 수 있도록 한다. 물론 Cu의 도입이 기계적 강도의 감소 등과 같은 단점도 있지만 마르텐사이트내의 슬립의 발생을 억제하는 효과도 나타내는 것으로 판단된다. 이와 같이 부하응력이 150 MPa에서 피로시험의 결과 부하응력이 증가함에 따라 형상회복변형율은 증가하지만 회복응력은 감소하게 된다. 이는 소성변형이 발생함에 따라 회복가능한 변형율이 감소하므로 판단되며 회복응력과 회복변형율을 증가시키기 위해 가공열처리 등의 방법을 고려하여 슬립임계응력을 상승시켜 소성변형의 도입을 억제할 필요가 있다.

4. 결론

Ti-44.5at.%Ni-8t.%Cu 3원합금을 이용하여 정온인장 시험에 의한 형상회복변형율과 형상회복응력을 측정하고 정온력하에서 피로시험을 따른 결과를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 정온하중 실험시 초기 하중의 변화에 따른 회복 변형율은 증가하나 회복응력은 증가하다가 감소하는 경향으로 나타났다. Ni의 조성을 Cu로 치환할 경우 초기변형율이 증가함에 따라 하중을 제거한 후 잔류하는 변형율이 증가하여 역변태시 형상회복 응력에 기여하는 마르텐사이트의 양이 증가하는 Ni-Ti 2원합금과 달리 R상이 존재하지 않고 바로 B19상으로 변태가 나타나기 때문이라고 사료된다.

2) 정온력 피로시험시 저하중인 75 MPa과 고하중인 150 MPa의 실험결과 역변태 완료온도(A_r 온도)이상까지 가열하면 변형이 완전히 회복되었다.

3) 초기하중이 75 MPa에서 열사이클 횟수가 증가함에 따라 형상회복변형율은 점차 감소하는 경향을 나타내고 형상회복응력은 증가하는 경향을 나타내었다.

4) Cu 첨가의 효과는 마르텐사이트 변태 시 수반하는 격자의 뒤틀림에 의한 결함의 도입을 억제하는데 효과적이라는 것을 알 수 있었다. 물론 Cu의 도입이 기계적 강도의 감소 등과 같은 단점도 있지만 마르텐사이트 내의 슬립의 발생을 억제하는 효과가 더 큰 것으로 판단된다.

감사의 글: 이 논문은 2012년도 호서대학교 학문연구 조성비에 의하여 연구되었음

References

- 1) V. Birman, "Review of Mechanics of Shape Memory Alloy Structures", Applied Mechanics Reviews, Vol.50, No.11, pp. 629-645, 1997.
- 2) D. Hebda and S. R. White, "Effect of Training Conditions and Extended Thermal Cycling on Nitinol Two-way Shape Memory Behavior", Smart Materials and Structures, Vol.4, pp. 298-304, 1995.
- 3) Z. Bo and D. C. Lagoudas, "Thermomechanical Modeling of Polycrystalline SMAs under Cyclic Loading, Part III: Evolution of Plastic Strains and Two-Way Memory Effect", Int J Eng Sci., at press 1999.
- 4) T. J. Lim and D.L. McDowell, "Degradation of a Ni-Ti alloy During Cyclic Loading", Proceedings of the 1994 North American Conference on Smart Structures and Materials, SPIE, Orlando, Florida, pp.153-165, 1994.
- 5) Y. Shugo and T. Honma, Bull Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Thhoku University, Vol.43, p.117, 1987.
- 6) Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki and K. Otsuka, "Crystal Structure of the Martensite in Ti-49.2%Ni Alloy Analyzed by the Single Crystal X-ray Diffraction Methode", Acta Metall., Vol.33, No.11, pp. 2049-2059, 1985.
- 7) T. H. Nam, Saburi and K. Shimizu, Materials Transactions, Japan Institute of Metals, Vol.33, p.814, 1991.
- 8) T. H. Nam, Saburi and K. Shimizu, Mater. Trans., JIM, 31, p.959, 1990.
- 9) T. H. Nam, Saburi, K. Shimizu, Materials Transactions, Japan Institute of Metals, Vol.31, pp. 262, 1990.
- 10) T. Todoroki, H. Tamura, Materials Transactions, Japan Institute of Metals, Vol.28, pp.83, 1987.
- 11) K. N. Melton and O. Mercier, "The Mechanical Properties of NiTi-based Shape Memory Alloys", Acta Metall., 29, pp.393, 1981.
- 12) K. N. Melton and O. Mercier, Fatigue of NiTi Thermoelastic Martensites, Acta Metallurgica, Vol.27, 137-144, 1979.
- 13) D. C. Lagoudas, C. Li, D. A. Miller and L. Rong, "Thermo Mechanical Transformation Fatigue of SMA Actuators", Proceedings of SPIE, Vol.3992, pp. 420-429, 2000.
- 14) H. S. Woo and S. B. Park, B.-S. Kang and S.-J. Kim, "The Effect of Ageing on the Transformation Behavior of Ti-50.1at%Ni Alloy(I)", Journal of the Korean Society of Safety, Vol.19, No. 4, pp. 1-7, 2004.