

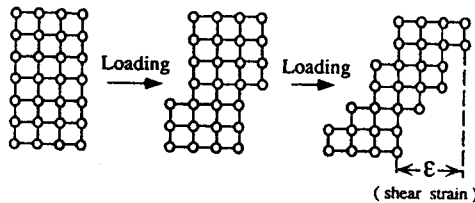
형상기억 합금의 용접과 그 피로특성

한국해양대학교 재료공학과 김 영 식

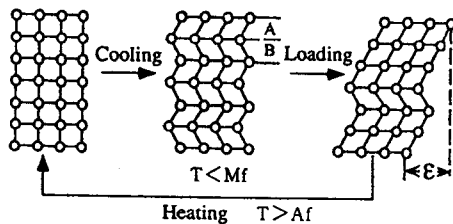
1. 형상기억 합금의 특성

형상기억 합금은 7~8% 정도의 소성변형 후 除荷와 가열과정을 통해 원래의 형상으로 되돌아가는 형상기억 효과와 결보기상의 소성범위에서도 除荷만으로 원래의 형상으로 되돌아가는 초탄성의 성질을 지닌 합금이다. 이 합금은 1950년대에 발견된 Au-Cd합금을 시작으로 Ti-Ni, Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al합금 등 다양한 종류가 개발되어 있다. 이들 합금이 형상기억 효과를 갖는 이유는 온도 히스테리시스(hysteresis)가 작은 열탄성형 마르텐사이트 변태를 하기 때문이다. 마르텐사이트相이란 高温相인 母相으로부터 저온역으로 이행시 나타나는 변태 相으로, 독일의 유명한 금속학자 Martens의 이름을 딴 조직이다. 이 조직은 鋼의 담금질(Quenching)시 나타나는 우리에게 익숙한 조직이다. 보통의 마르텐사이트 변태를 일으키는 재료에서는 형상기억효과가 나타나지 않는다. 그 이유는 일반 鋼材의 마르텐사이트 변태시는 母相과 마르텐사이트相 사이의 界面에 무리한 변형률을 일으키지 않기 위해 大量의 전위도 도입되어 소성변형이 일어나 버리기 때문이다. 한편 형상기억합금의 경우에는 마르텐사이트 변태시 그 界面에 轉位대신에 쌍정(Twin)이 도입되어, 이의 逆변태시에는 쌍정이 완전히 소멸되기 때문에, 소성변형이 일어나지 않는다. 즉 소성변형을 하지 않고 마르텐사이트 변태가 일어날 수 있는 재료가 형상기억합금이다.

(a) Slip deformation



(b) Shape Memory Effect



(c) Pseudo Elasticity ($T > Af$)

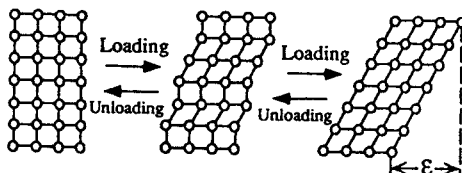


Fig.1 Schematic figure showing the mechanism of slip deformation, shape memory effect, and pseudo elasticity

형상기억합금이 마르텐사이트 변태를 함으로써 결보기상의 소성 변형 후 처음에 기억한 형상으로 되돌아가는 기구에 대해 Fig.1을 이용하여 설명한다. 먼저 일반재료에서의 변형은 (a)와 같이 힘을 가하면 원자면이 미끌어짐으로서 변형한다. 이것을 슬립변형이라고 하며, 이 경우에는 변형 후 원자사이의 관계가 변형 前과는 다른 위치로 변화하여 버린다. 이 경우에는 결정구조가 변화하여, 변형전과 변형후의 결정구조의 안정도가 같기 때문에 원래의 원자 위치로 돌아가지 않고, 슬립변형(영구변형)이 된다. 이것이 영구 변형의 기구이다. 형상기억합금의 경우는 (b)와 같이 최초의 모상 상태의 시료를 냉각하면, 마르텐사이트 상으로 변태 한다.

이 변태는 여러 가지의 variant(쌍정)가 나타남으로서 매크로적인 변형이 일어나지 않고 변태가 일어난다. 이것을 자기조정(self accommodation)이라고 한다. 그 후 힘을 가하면 특정한 종류의 variant가 성장해서 매크로적인 변형이 일어난다. 그러나 이때에는 인접하고 있는 원자끼리의 관계는 전혀 변화하지 않기 때문에, 가열하여 모상으로서 역변태를 일으키면 원래의 형상으로 되돌아간다¹⁾.

또한 형상기억합금에는 초탄성(super plasticity)이라는 성질이 있다. Fig.1의 (c)와 같이 일정한 온도를 유지한 채 모상의 상태에서 힘을 가하면, 그 에너지에 의해 마르텐사이트 변태가 유기된다. 이러한 마르텐사이트를 응력유기 마르텐사이트라고 하며, 이때에는 힘의 방향에 따라 마르텐사이트의 variant가 성장하기 때문에 변형이 일어난다. 그러나 힘을 제거하면, 본래 모상상태에서 안정하기 때문에 곧 역변태를 일으키며, 따라서 원래의 형상으로 되돌아간다. 이때의 변형량은 보통재료의 탄성변형량이 0.2% 정도인데 비해서 이의 20~30배의 변형을 탄성적으로 일으킬 수 있기 때문에 초탄성이라고 한다. 이러한 거동은 탄성스프링과 같은 거동으로, 일반 탄성 스프링은 힘과 변형량이 비례하는데 비해서, 초탄성은 변형량에 관계없이 일정한 힘을 발생하는 것이 특징이다²⁾.

2. 형상기억합금 응접시의 문제점

이상에서 설명한 형상기억합금의 미시적 변형기구에 의해 이 합금의 거시적인 변형거동은 시험온도에 따라 크게 변화한다.

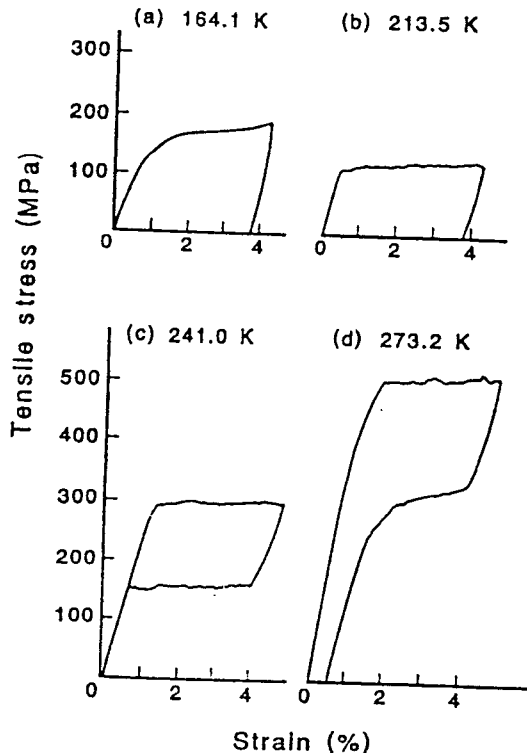


Fig.2 Stress-strain curve of Ti-Ni shape memory alloys as a function of temperature

Fig.2는 Ti-50.6at%Ni 합금 ($M_s=190K$, $A_f=221K$)에 대해 (a) 164.1K, (b) 213.5K, (c) 241.0K, 및 (d) 273.2K의 시험온도에서 각각 4%까지의 스트레인을 가한 후 除荷했을 경우의 응력-변형을 선도를 나타낸 것이다³⁻⁴⁾.

이 도면으로부터 응력-변형을 선도의 형상의 변화는 그 특징으로부터 이하에서 기술하는 Type I~IV으로 분류할 수 있다. 시험온도를 T라고 하면

Type I : $T < M_s$ 의 온도영역인

Fig.2(a)인 경우로 負荷와 더불어 포물선형 곡선을 나타낸다. 이 온도영역에서는 마르텐사이트相이기 때문에 응력의 증가와 더불어 마르텐사이트晶內의 쌍정 界面의 이동, variant의 再配列에 의해 변형이 진행된다.

Type II : $M_s < T < A_f$ 의 온도영역인 (b)의 경우로, 용력-변형을 곡선은 용력유기 마르텐 사이트의 생성이 시작되는 항복점에서 뚜렷하게 꺾이는 특징을 보인다. 톱날형상과 같이 보이는 부분은 용력유기 마르텐사이트가 생성되고 있는 부분이다.

Type I 및 Type II의 영역, 즉 Fig.2의 (a)와 (b)의 경우는 除荷후에 잔류변형이 남는 것이 특징으로, 이 상태에서 A_f 점 이상으로 가열하면 완전히 원래의 형상으로 되돌아간다. 즉 이 합금은 이 온도영역에서 형상기억효과를 나타낸다.

Type III : $A_f < T < T_c$ 의 온도영역인 경우로 그 용력-변형을 곡선은 Fig.2의 (c)와 같다. 여기서 T_c 란 전위의 이동에 의한 소성변형이 시작되는 임계온도이다. 이 영역은 負荷中の 용력유기 마르텐사이트 생성과, 除荷中の 마르텐사이트 역변태로 특징 지을 수 있다. 이 온도 영역에서는 除荷만으로 완전한 형상회복이 일어난다. 즉 초탄성을 나타내는 영역이다.

Type IV : $T_c < T$ 의 온도 영역에서의 변형으로 Fig.2의 (d)에 보인다. 이 온도영역에서는 용력유기 마르텐사이트의 생성 이전에 전위의 이동 등에 의한 소성변형이 일어나, 除荷, 가열을 실시하더라도 완전한 원상회복은 일어나지 않는다.

형상기억합금은 이와 같이 변형특성이 그 합금의 M_s , A_f 점과 같은 변태온도와 밀접한 관련을 갖기 때문에 용접시 어떻게 하여 용접부에서의 변태온도가 모재와 같게 하고, 또한 일정온도에서 변형이 균형 있게 일어날 수 있도록 할 것인가가 문제로 된다.

Ti-Ni 형상기억합금 효과는 그 화합물의 相變태와 밀접한 관련을 가지며, 또한 이들의 高溫相, 低溫相은 모재의 조성, 열처리, 시효, 그리고 함유불순물등에 따라 변화한다는 것이 알려져 있다⁵⁻⁷⁾.

따라서 용접시는 용접열 사이클에 의한 열처리효과나 용접후의 냉각과정에서의 시효, 그리고 용융 과정에서 수반되는 필요원소의 증발현상 및 산소 등의 불순물의 혼입을 최소한도로 억제하는 용접방법의 연구가 필요하다. 또한 반복사용으로 인한 피로현상의 발생시 용접부의 피로특성이 열화되지 않도록 함에도 유의해야 한다. 이러한 관점에서 용접부의 크기와 열영향을 최소한도로 줄일 수 있는 압접법이나 빔용접법이 유력한 수단이라고 할 수 있다.

3. 형상기억 합금의 피로특성

형상기억 합금의 형상기억효과와 초탄성현상을 변형-회복의 반복수가 증가함에 따라 (1) 변태온도의 변동 (2) 원상회복거동의 변화 (3) 사용온도 아래서 시효효과로 인해 변태온도와 원상회복거동의 변화와 같은 기능피로현상과 (4) 피로균열의 발생과 전파와 같은 기계적인 피로현상을 야기한다.

실용상 이들 피로현상이 문제로 되는 것은 가열-냉각사이클 또는 반복 변형중 변태온도가 변동하게 되면 가령 센서로 사용시 그 작동을 誤作케하고, 원상회복 거동의 변화는 Actuator등 으로 사용시 그 작동력을 불안정하게 하며, 또한 기계적인 피로현상은 그 부품의 사용수명을 결정짓는 요인으로 작용한다. 따라서 형상기억 합금의 피로특성은 매우 중요하며 용접시 용접부의 피로특성이 열화되지 않도록 함이 중요하다.

Fig.3은 Ti-50.9at%Ni 합금 와이어에 대해 여러 가지 온도와 부하조건에서 피로사이클의 증가에 따른 변태온도의 거동을 보인 것이다⁸⁾. 여기서 R^* 는 마르텐사이트변태의 前단계의 변태相 인 R(Rhombohedral)相의 변태온도이며, A^* 는 모상의 역변태 온도, AR^* 는 R相의 역변태온도이다.

이 결과에 의하면 부하조건이나 온도에 관계없이 변태점은 변화가 없으나 변태 엔탈피는 변화하고 있음을 알 수 있다. 즉 고온에서의 반복 大變形조건 아래서는 반복수의 증가와 더불어

어 변태 엔탈피가 현격히 감소하고 있어 회복거동이 현격히 열화되고 있음을 보이고 있다.

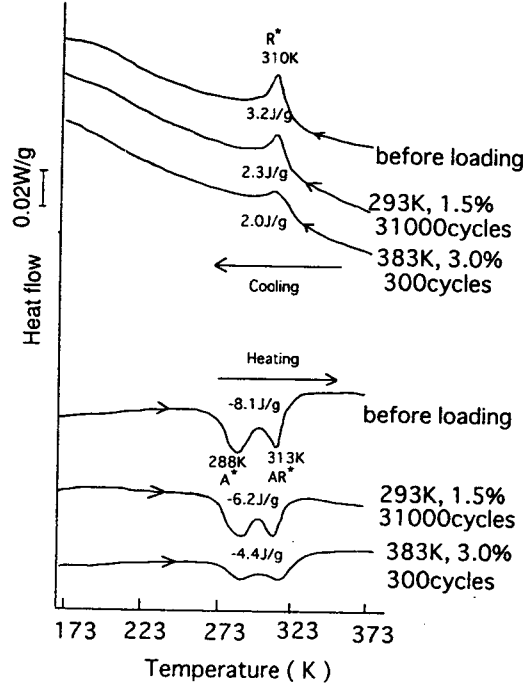


Fig.3 Comparison of DSC curves measured in Ti-50.9at%Ni wires failed under various loading conditions

Fig.4는 Fig.3에서와 同一한 試料에 대해 여러 가지 온도범위에서 반복 변형량과 피로수명과의 관계를 보인 것이다⁹⁾. 이에 의하면 일정한 온도에서의 수명곡선은 大 변형영역, 중간 변형영역, 소 변형영역에서 각각 다른 특성을 보인다. 또한 이들 영역의 경계 區分점들은 정적인장시험에서의 탄성한계 변형률 및 비례한계 변형률과 각각 一致함을 보이고 있다. 이러한 현상은 일반 재료와는 매우 다른 형상기억 합금의 피로특성이다. 또한 이러한 피로특성은 온도조건에 매우 민감하게 변화하여 온도가 높아짐에 따라 중간 수명영역과 短 수명영역에서의 피로수명은 현격하게 짧아짐을 보이고 있다.

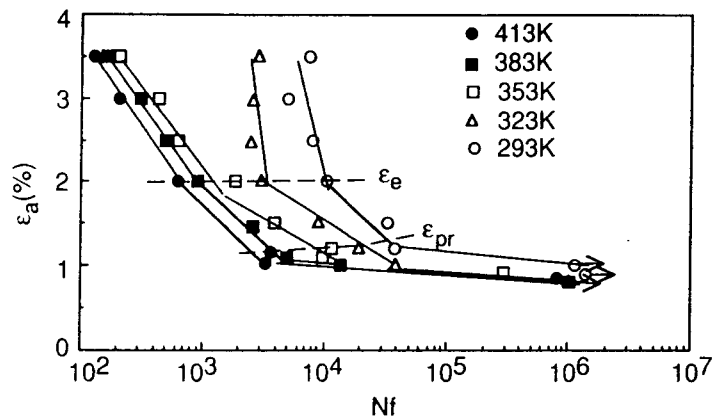


Fig.4 Strain amplitude(ϵa)-fatigue life(N_f) curves at various temperature

4. 형상기억 합금의 레이저용접성과 그 피로특성

앞에서 기술한 바와같이 형상기억 합금의 용접시는 용융부의 폭을 될 수 있는 한 좁게 하고 필요 원소의 증발을 최소로 억제하는 것이 바람직하다. 레이저 용접은 작은 입열량과 고 에너지밀도의 관점에서 이러한 조건을 만족시킬수 있기 때문에 적합한 방법이라고 할 수 있다.

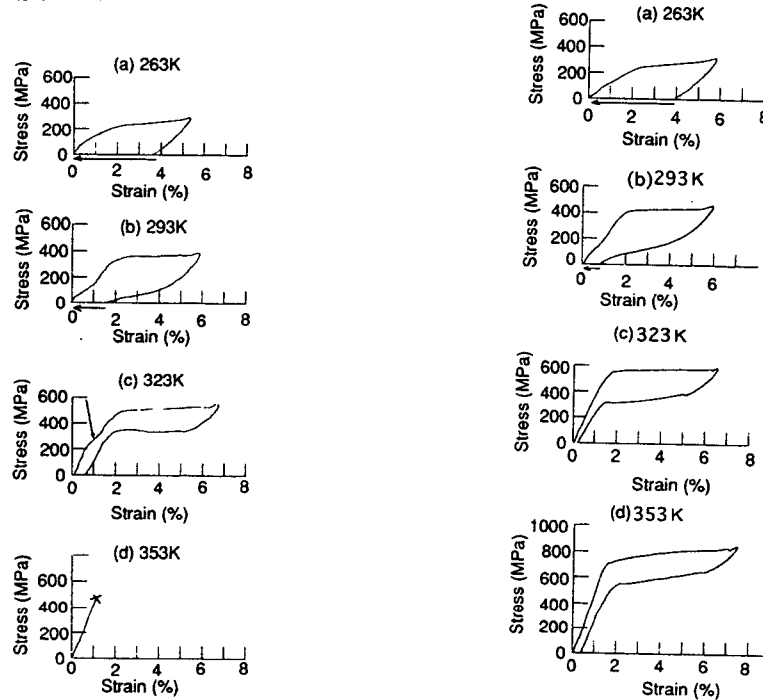


Fig.5 Strain-stress curve of welded specimen with 6mm defocusing distance. Arrows in (c) indicates 1-step martensitic transformation
Fig.6 Strain-stress curve for base metal

Fig.5는 Ti-50.9at%Ni 합금의 직경 1mm 와이어에 대해 YAG Pulse 레이저 용접 (focal length=150mm, defocusing distance=6mm, Lamp voltage=320V, Pulse energy=7.8J, Shield gas=Ar 30 l/min)을 실시하여 용접선재에 대한 온도변화에 따른 응력-변형률 곡선을 나타낸 것이며 Fig.6은 비교를 위해 모재에 대한 각 온도에서의 응력-변형률 선도를 나타낸 것이다¹⁰⁾.

이 결과에 의하면 323K 이하의 온도에서는 모재와 동등한 형상기억 효과와 초탄성을 나타내고 있으나 353K와 같이 온도가 상승하면 탄성한계 이내에서 파단하고 있음을 보인다.

Fig.7은 Fig.5에서와 동일한 용접시험편에 대해 회전굽힘 피로시험을 실시한 결과를 나타낸 것이다. 이 도면상에는 모재에 대한 데이터와 YAG Pulse 레이저용접시 Defocusing Distance(f_d)가 6mm와 8mm인 경우 및 후열처리를 실시한 시험편에 대한 피로수명 데이터가 함께 표시되어있다¹⁰⁾.

이 결과에 의하면 모재에 비해 레이저용접 시험편의 피로수명은 현격히 짧아져서 모재는 3.5%의 반복 변형률에서도 4×10^3 회 정도의 수명을 보이고 있으나 용접시험편은 탄성한계 이상에서의 피로수명은 0에 가까워 형상기억 합금 용접소재는 탄성한계 이상의 반복부하조건에서는 사용이 불가능함을 보이고 있다. 또한 용접후 용접부의 조직 조정이나 잔류응력제거 목적으로 후열처리를 실시해도 그 효과는 거의 기대할 수 없음을 보인다.

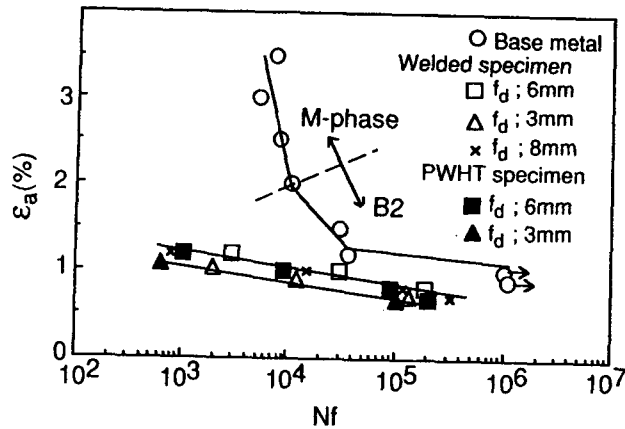


Fig.7 Strain amplitude(ϵ_a)-number of cycle to failure(N_f) curve for base metal and welded specimen. (PWHT:Post Weld Heat Treatment:673K 1hr, WQ)

5. 금후의 展望

형상기억 합금 용접연구는 지금까지 압접법과 전자빔, 레이저빔 등 빔 용융 용접연구가 몇건 발표되고 있을뿐 아직 신뢰성 있는 용접법이 확립되지 않은 단계이다.

앞에서 설명한 Ni-Ti 형상기억 합금의 레이저 용접의 경우 용접부는 353K 이하의 저온 영역에서의 단일 변형조건에서는 모재와 거의 동등한 형상기억 특성을 보이나 그 이상의 온도영역에서는 탄성한계 이내에서 파단한다. 또한 반복 변형이 작용하는 조건 아래서는 실온에서도 탄성한계 이하의 반복 변형조건 아래서만 유용함이 밝혀졌다. 이와같이 용접된 線材의 형상기억 특성과 피로특성이 모재에 비해 열화하는 이유는 레이저 용접시 용융부에서 Ni 원소의 증발로 인해 Ni량이 감소하기 때문인 것으로 밝혀졌다¹⁰⁾.

따라서 Ni-Ti 형상기억 합금의 레이저 용접이나 전자빔 용접시는 Ni원소의 증발을 억제하거나 용접 공정중 Ni원소를 첨가하는 방법의 연구가 필요하다고 사료된다.

형상기억 합금은 그 독특한 특성으로 인해 다방면으로의 응용이 전개되고 있다. 형상기억 합금의 실용화를 확대해 나가기 위해서는 이 합금의 접합기술의 확립이 무엇보다 중요하다. 이러한 관점에서 압접법이나 빔 용접법을 중심으로 이들 용접법에서 제기된 문제점들을 보완하는 방향으로 신뢰성 있는 용접방법이 확립될 것이다.

참고 문헌

- 1) 宮崎修一, 大塚和弘: 金屬 59, 8月号(1989), P.2
- 2) 宮崎修一, 大塚和弘: 日本金屬學會會報 22, (1983), P.22
- 3) S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka and Y. SuZuKi, Transformation Pseudoelasticity and Deformation behavior in Ti-50.6at%Ni Alloy, Scripta Metallurgica, Vol.15(1981) P.287
- 4) K. N. Melton and O. Mercier, Deformation behavior of NiTi-Based Alloys, Metallurgical Transactions A, Vol.9A(1978)P. 1487
- 5) 西田稔, 加藤清一, 本間夫, TiNi化合物のマルテンサイトの微細構造に及ぼす熱處理の影響, 東北大學選礦精練研究所錄集, 第36卷, 第1号(1980) P.55
- 6) M. Nishida, C. M. Wayman and T. Honma, Precipitation Processes in Near-

- Equiatomic TiNi Shape Memory Alloys, Metallurgical Transactions A, 17A(1986)
P.1505
- 7) T. Tadaki, Y. Nakata, K. Simizu and K. Otsuka, Crystal Structure
Composition and Morphology of a Precipitate in an Aged Ti-51at%Ni Shape
Memory Alloy, Transactions of the Japan Institute of Metals, Vol.27(1986),
P.731
- 8) 金永植, 宮崎修一, Ti-Ni形状記憶合金の疲勞特性, 1996年 日本金屬學會講演概要(199
6.9月) P.170
- 9) Y. S. Kim and S. Miyazaki, Fatigue Properties of Ti-50.9at%Ni Shape Me
-memory Wires, Proc. Inter. Conf. on Shape Memory and Super-elastic Techn
-ologies, SMST-97, Pacific Grove, California(1997) in Press
- 10) Y. S. Kim, J. D. Kim and S. Miyazaki, Laser Welding of Ti-Ni Shape
Memory Alloy Wire and its Fatigue Properties, 現在 未發表