

特輯 : 특수재료의 접합 및 접합에 의한 재료의 복합화

형상기억합금의 용접 및 접합

강 정 윤 · 김 속 환

Welding and Bonding of Shape Memory Alloys

Chung-Yun Kang and Sook-Hwan Kim



강정윤/부산대학교/
1953년생/접합공학 및
용접야금



김속환/포항산업과학
연구원/1959년생/고에
너지 밀도 용접 및 표
면개질분야

1. 서 언

변형 전의 형상을 기억하였다가 온도가 변화하면, 원래 형상으로 회복하는 형상기억합금(Shape Memory Alloy : SMA)은 첨단 기능성 신소재로 각광을 받아 왔다. 그러나 과거 수십년 동안 활발한 연구에도 불구하고 실용화되어 있는 것은 1963년에 발견되어, 최초로 형상기억합금으로 이름이 붙여진 TiNi합금(상품명 : Nitinol)과, 1970년 후반에 개발된 Cu-Zn-Al합금이다. 그러나 후자의 이용도는 미약한 편으로 TiNi에 못미친다. 형상기억합금의 재료 개발과 더불어 실용화를 위해 많은 노력을 경주해 왔지만 발전속도는 점차 둔해지고 있다.

형상기억합금의 응용 범위를 보다 확대하기 위해서는 접합기술을 확립할 필요가 있다. 예를 들면 변태온도가 다른 여러 종류의 형상기억합금 기리용접 및 접합하여 적층하면, 아주 복잡한 열감응장치(Thermal actuator)를 보다 간단한 시스템으로 소형화할 수 있다. 터빈식 열구동 엔진에 사용되고 있는 소자는 Endless이므로, 고효율 엔진을 제작하

기 위해서는 형상기억합금을 반드시 접합을 하여야만 가능하다. 또한 재료의 용접성 및 접합성을 고려하지 않을 경우, 제작 후에 설계시 생각했던 기능이 나오질 않을 경우가 허다하다. 이것은 형상기억시킨 합금을 용접 혹은 접합시키면, 접합부가 동작온도 보다 높은 열이력을 받기 때문에 초기 형상기억 효과를 상실하기 때문이다. 따라서 열영향부를 될 수 있는 한 얇게 하던가, 접합과정에서 새로운 열처리를 실시할 필요가 있다. 이러한 이유 때문에 기능재료의 실용화를 위한 개발연구 시에는 개발 당초부터 접합에 대한 연구를 반드시 병행할 필요가 있다. 그러나, 형상기억합금의 경우에는 용접에 대한 연구가 거의 없다고 할 정도로 전혀 이루어지지 않고 있다. 본 해설에서는 형상기억합금의 특성과 얼마되지 않는 형상기억합금의 접합에 관한 연구 결과를 정리하여 기술한다.

2. 형상기억 합금의 특징과 용도

형상기억합금의 기능은 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 즉 가열하기 이전의 형상으로 돌아가는

형상기억효과(SME)와 어떤 특정 온도 영역에서 고무처럼 큰 변형 후에도 다시 원상 복귀하는 초탄성(Superelasticity) 혹은 (Transformation pseudoelasticity) 현상이 있다.

형상기억효과란 어떤 형상의 시료를 임계온도(Af) 이상으로 가열하면 원래 형상으로 회복되는 현상을 말한다. 이 현상을 시각적으로 나타낸 것이 그림 1¹⁾이다. (a)는 모상에서 제작한 Ti-Ni합금의 코일이다. 이것을 마르텐사이트 상태에서 (b)와 같이 변형하여도, 그후 Af점 이상으로 가열하면 (c)와 같이 원래상태로 돌아온다. 변형 방법은 인장, 압축, 굽힘, 비틀림이라도 관계가 없다. 이와 같은 현상을 형상기억효과라고 한다.

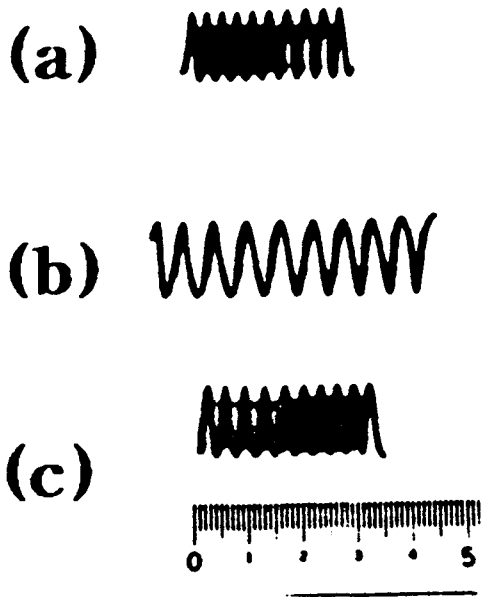


그림 1. Ni-Ti 형상기억합금의 형상기억효과 예

형상기억효과의 기구는 인장시험, 광학현미경 조직, 전자현미경 조직, 등에 의해 상세히 연구되었지만, 기구를 단순화하면 그림 2¹⁾와 같다. 단순화하기 위하여 (a)와 같이 단결정 모상을 생각한다. 이것을 Mf점 이하로 냉각하면 (b)와 같이 마르텐사이트 상으로 변태하지만, 외형은 변화하지 않는다. 이때 생긴 마르텐사이트는 서로 결정방위

가 다르고, 이것을 형제정(Variant)라고 한다. Mf 이하의 온도에서 변형시키면, 쌍정변형에 의해 하나의 형제정이 다른 형제정을 침식하면서 성장하여, (c)와 같이 변형한다. 변형을 더욱시키면 (d)와 같은 상태로 된다. 여기서 시료를 Af점 이상으로 가열하면 역변태가 일어나서 (e)와 같이 원형상태로 복원된다.

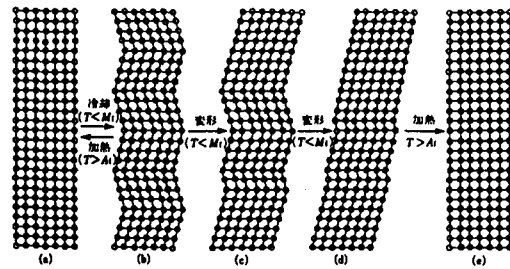


그림 2. 형상기억효과의 기구를 나타낸 모식도

마르텐사이트의 역변태는 결정학적으로 가역변태이고, 열탄성형과 비열탄성 변태가 있다. Fe-Ni 합금 등에서 나타나는 비열탄성 변태와 형상기억합금에서 나타나는 열탄성 변태를 비교하면 다음과 같다. 비열탄성 마르텐사이트 변태는 Ms점에서 급격히 일어나고, 새로운 핵이 연속적으로 생성되면서 진행되고, 마르텐사이트 계면에 다수의 전위가 생성되므로 성장이 어려워 마르텐사이트 결정립의 크기가 그다지 크지 않은 것이 특징이다. 또한 역변태 시에도 마르텐사이트 결정 중에 새로운 오스테나이트 핵이 생성되어 역변태가 진행되는 경우가 많고, 완전한 가역성을 나타내지 않는 경우가 많다. 따라서 변태에 필요한 구동력이 크고, 변태온도 히스테리시스도 크다.

한편 열탄성 마르텐사이트 변태는 모상인 오스테나이트와 마르텐사이트의 자유에너지 차가 작고, 계면의 정합성이 양호하여, 계면이 쉽게 움직이기 때문에 변태에 필요한 구동력이 적고, 변태온도 히스테리시스도 적다. 이 경우 시료를 냉각하면 구동력이 크게 되어 마르텐사이트가 성장하지만, 성장과 더불어 마르텐사이트 주변의 모상에 생기는 탄성에너지도 증가하여, 냉각을 멈추면 변태도 중지된다. 이 상태는 열적인 구동력과 탄성에너지가 평형을 이루기 때문에 열탄성 평형이라

고 부르고 이러한 이유에서 열탄성 마르텐사이트 변태라고 한다.

완전한 형상기억효과를 표시하는 합금은 비철합금이 압도적으로 많고, 규칙격자를 갖는 합금이 많다. 예를들면, Au-Cd, Cu-Al-Ni, Cu-Au-Zn, Cu-Zn, Cu-Zn-Al 합금이 있고, 고온에서 BCC구조이고, 저온에서는 2H, 2R, PR 등의 조밀육방정계 구조로 변태하고 마르텐사이트도 규칙격자이다. Ti-Ni, NiAl 등도 규칙격자이다. 그러나 Ti-Mo-Al 및 철합금계의 형상기억합금들은 규칙격자가 아닌 경우가 많다.

그림 3은 Ms이하의 온도로 냉각시켜 마르텐사이트 상을 만들고, Ms이하의 온도에서 변형할 경우 TiNi합금의 전형적인 응력-변형을 곡선이다. 합금을 변형하면 우선 탄성 변형①이 일어나고, 항복현상 때문에 평행부②가 나타난다. 이 항복 응력에서 변형은 일반의 슬립변형이 아니고 일종의 쌍정변형에 의한 것이지만, 외견상은 소성변형과 변함없다. 만약 항복영역②도중에 하중을 제거하면 잔류 변형률③이 남는다. 그러나 합금을 가열하면 이 변형율은 완전히 원래 0으로 돌아간다. 더욱 변형율을 증가시키면 통상의 가공경화 현상과 같은④와 같이 증가하고, 이 상태에서 가열하여도 완전히 원래대로 되지 않고 영구적인 변형량⑥으로 잔류한다. 변형량을 더욱 증가시키면 가공경화에 의한 응력의 증가로 최후에 파단한다. 파단 근처 까지 가공경화한 상태인⑦에서는 형상기억효과는 없다.

따라서 양호한 형상회복 특성을 유지하기 위해서는 변형율을 항상 일정한 값을 넘지 않도록 할 필요가 있다. 적정 변형율은 반복사용수, 형상기억 열처리, 사용온도범위 등의 요인에 의존한다. 예를들면 반복회수가 적은 경우 TiNi합금에서 약 6%, Cu-Zn-Al 합금에서 약 2%, 반복회수가 많은 경우 각각 1% 및 0.3% 이하이다. Ni-Ti의 As점은 Ms점 보다 10-20K 크고, 170~370K 범위이다. 성능면에서 Ti-Ni이 우수하여 여러분야에 많이 사용되고 있다. 예를들면, 형상회복을 이용한 핀, 회복형상과 변태응력을 이용한 콘넥터, 온도감응장치, 온도감지기, 로봇용 감온장치(acuator) 등과 의료용으로 많이 사용되고 있다.

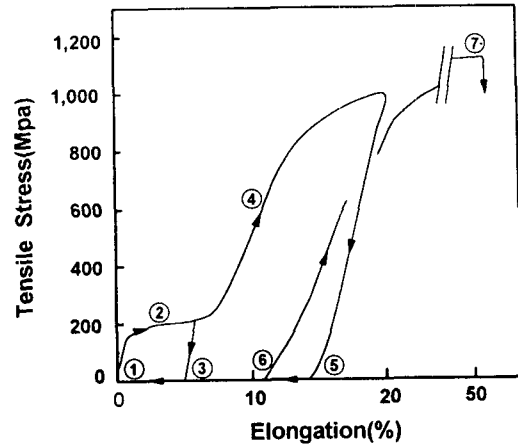


그림 3. 형상기억합금의 전형적인 응력-변형률 곡선

3. 형상기억합금의 용접 및 접합

3.1 용융용접

전술한 바와 같이 형상기억합금에는 크게 Ti-Ni계, Cu계, Fe계 등이 실용화되어 있지만, Ti-Ni합금이 형상기억성, 내식성, 피로특성 등이 다른 합금계 보다 우수하고, 이미 실용화된 부분이 많기 때문에 여기서 Ti-Ni합금계의 용융용접성에 대한 연구결과들을 소개하고자 한다. 그러나 용접에 관한 연구가 극소수이기 때문에 완전히 확립된 것은 없다.

열간압출한 Ti-Ni합금을 He가스로 실드가스로 사용하며, TIG용접한 경우, 용접부의 조직은 수지상정이고, 수지상정 경계부에 각형 혹은 별모양의 Ti_2Ni 이나 $TiNi_3$ 입자가 생성되어 변태점이 변화하고, 강도 저하 원인이 된다고 보고⁴하고 있다. 특히 TiNi합금은 N_2 , O_2 , H_2 에 의한 재료취화가 크므로, 실드가스를 불완전하게 하면 용접부의 기계적 강도 저하의 원인이 된다고 추측하고 있다.

이런 배경하에 荒木⁵⁻⁷ 등은 Ar가스로 완전하게 치환한 상태에서 TIG용접 및 Laser용접을 시도하였다. 앞에서 결과와 달리 용접부의 조직은 TIG용접 및 Laser용접에서 모두 셀수지상정(cellular dendrity) 조직이고, 수지상 경계에 존재하는 산화물 량도 모재와 거의 같은 수준이었다. TEM 관찰

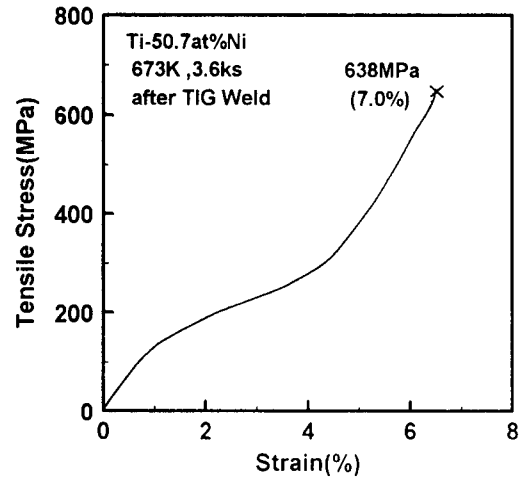
결과, 기지는 B2형 TiNi상이고, 산화물은 Ti_3Ni_2O 인 것으로 확인되었다. 표 1은 모재와 용접부와 모재와 변태점을 비교한 것이다. 모재와 용접부의 Af점과 Ms점 온도는 크게 차이가 없으며, Δs 점 및 Mf점 온도가 모재 보다 약간 낮다.

표 1. 용접재와 모재의 변태점 비교

Materials		Transformation Temperature (K)			
		A _f	A _s	M _s	M _f
Base metal		296	251	248	194
weld metal	TIG	300	229	251	174
	Laser	296	238	250	185

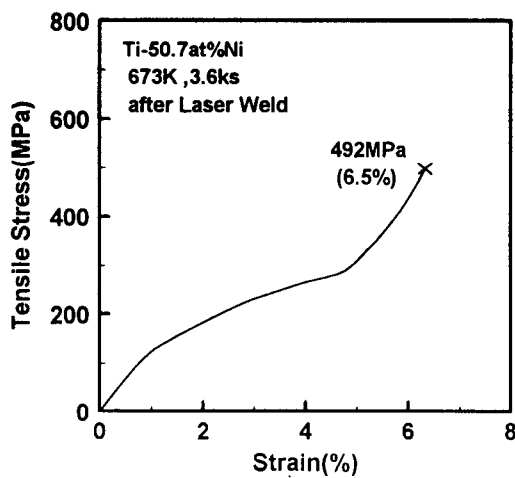
그림 4는 Laser용접재 및 TIG용접재의 233K에서 인장시험결과이다. 인장강도는 TIG용접 쪽이 약간 높다. 변형율은 모두 6-7%이고, 이 변형율은 Ni-Ti합금의 형상기억효과 기능면에서 충분한 값이다.

紛川⁸⁾ 등은 용접부의 N₂의 함유량에 따라 변태 거동에 영향을 미칠 것으로 생각되어, Ti-50at% Ni합금의 Ms점에 미치는 질소 함유량의 영향을 열 유속주사열량계로 조사를 하였다. 그림 5는 Ni 함유량이 약간 다른 3개의 Ti-Ni합금을 대상으로 질소 함유량에 따른 Ms점 변화를 관찰한 결과이다. 합금에 따라 Ms점이 원래 다르지만, 질소함유량



(b) TIG

그림 4. TIG 및 Laser 용접된 Ni-Ti 형상기억합금의 응력-변형률 곡선



(a) Laser

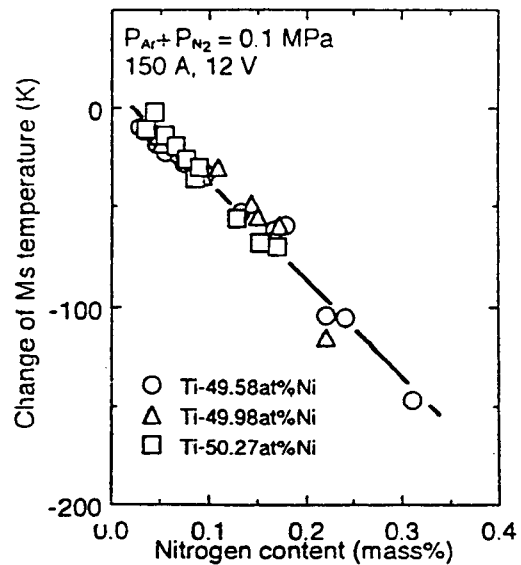


그림 5. Ms 변태온도에 미치는 질소함유량의 영향

이 증가할수록 변태점이 저하하는 것을 볼 수 있다. 이것은 질소가 Ti와 반응하여 상대적으로 Ti량이 저하하는 것이 주요 원인이다. 따라서 용접 중에 대기의 질소가 용접금속으로 유입되면, 용접부의 형상기억효과능이 변화할 가능성이 많다.

전자빔 용접의 경우 두께 1.16mm 판재를 I형 개선으로 맞대기 용접을 시도한 연구⁹⁾가 있다. 모재는 압연 후 평판을 973K×3.6Ks의 조건으로 열처리한 것을 사용하였고, 기계적 성질은 표 2에 표시한다. 표 2는 모재 및 용접부의 파단응력과 연신율을 표시한다. 용접재의 파단강도는 모재보다 낮고, 파단부위는 비이드 중앙부 혹은 끝단부이다. 이것은 비이드 끝단부에 작은 종균열과 횡균열이 존재하기 때문이다. 그래서 균열부를 제거하기 위하여 약 0.2mm 정도 연마한 후 인장시험한 결과 파단강도는 증가한 반면 연신율은 큰 변화가 없다. 또한 용접재를 937K에서 7.2Ks 동안 가열 후 수냉처리하여 인장성질을 조사한 결과 연신율은 약간 증가하였지만 모재 보다 낮았다. 이것도 역시 비이드부에서 파단한다. 전자빔용접부의 조직은 셀 조직이다. 모재의 산화 스케일이 용접금속 내에 혼입하여 개재물로 잔류함으로써 강도가 저하하는 것으로 추측되었다. 따라서 용접 전처리가 중요할 것으로 예상된다.

표 2. 모재 및 전자빔 용접부의 파단응력 및 연신율

재 료	열처리 및 표면처리	파단응력 (MPa)	연신율 (%)	
모 재	973k 3.6ks W. Q	T<M _r	860	31
		T>A _r	740	36
용접부	열처리 : 무	T<M _r	410	9.8
	연 마 : 무	T>A _r	560	11
	열처리 : 무	T>A _r	710	7.2
	연 마 : 유	T<A _r	660	16

3.2 저항용접

저항용접은 접합면에 용융부를 압셋트시키므로 가공 후에 접합부의 폭의 좁기 때문에 용접부의 영향을 적게 할 수 있다는 장점이 있다. 또한 적당한 압셋트압력은 모재의 응력으로 작용하여 형상 회복특성에 좋은 영향을 줄 수 있다는 장점이 있다. 이와같은 장점 때문에 전기저항용접을 시도한 연구보고^{10,11)}도 있다.

그림 6은 직경 0.73mm의 TiNi합금을 맞대기 저항용접한 시편의 용접조건과 인장강도와의 관계를

나타낸다. 시편을 신선 가공후, 형상기억효과를 주기 위하여 673K×1.8ks의 조건으로 열처리를 행하여 용접재로 사용하였다. Af점은 약 333K이다. 용접과정에서 맞대기시 맞대기면의 불균일성을 완화시키기 위하여 초기에 앞끝만을 용융시키고, 열간상태에서 종료하는 방법을 사용하였다. 가압력과 관계없이 용접전류가 약 500A 까지 증가함에 따라 인장강도가 증가한다. 이것은 소성변형량이 입열량이 증가함에 따라 증가하고 압셋트량도 크게 되어 청정면으로 접합되었기 때문이라고 생각된다. 500A 보다 입열량을 증가시키면 오히려 인장강도는 감소한다. 이것은 접합과정 초기에 후레쉬가 나와 맞대는 면을 오염과 산화시키기 때문이다. 저입열측 450A까지는 가압력이 증가할수록 약간 인장강도는 증가하고 있지만, 최대강도가 나타나는 500A에서는 가압력이 낮을수록 인장강도가 상승한다. 이것은 초기의 접촉저항에 의한 발열이 크므로 소성변형량, 압셋트량이 크기 때문이다.

적정 용접조건 하에서는 용접조직인 수지상조직이 나타나지 않고, 청정한 면끼리 맞대기 압접되는 것을 알 수 있다.

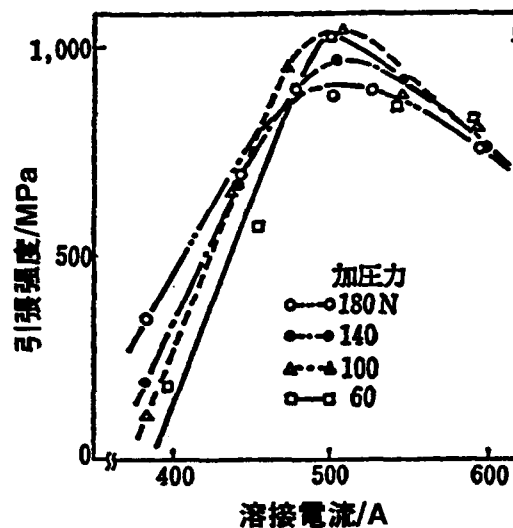


그림 6. 저항용접시 용접조건과 인장강도와의 관계

용접부의 형상특성을 살펴보기용 위하여 그림 7에서 표시한 방법으로 평가한다. 우선 직선으로 기억하고 있는 반경 r₀의 실온에서 곡률 R로 굽힌다.

다음에 368K의 온수에 침적하여 어느정도 직선으로 회복하는가를 평가한다. 즉 회복하지 않는 부분이 모두 용접부에 기인한다면 그 각도 θ 는 $\theta = (\delta H/r_0) (\epsilon R_{max}/10^{-3})$ (rad)으로 된다. 단 $\epsilon R_{max} = r_0/R_R \times 100$ (%)이다.

접합 후 최초의 변형을 굽힘변형을 10%로 부여하여 모재와 비교하였다. 접합부가 없는 모재에서는 형상기억회복특성인 $\epsilon R_{max} = 0.6 \sim 0.7\%$ 정도이었다. 접합재의 경우 가장 양호한 조건에서 $\epsilon R_{max} < 1.35\%$ 정도이었다. 이것은 앞에서 최고강도가 나타내는 500A에서 60~100N가 압력이었으나, 형상회복성은 가압력이 약간 높은 120N가 양호하다. 형상회복성도 가공도에 미묘하게 의존하므로, 접합시 가압력이 높은 것이 바람직하다.

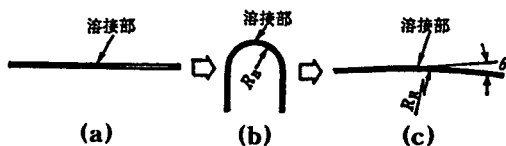


그림 7. 세션 용접부의 형상기억특성 시험법

3.3 마찰용접

Ti-Ni합금계는 고온에서 산소, 질소, 수소 등과 반응하여 취화하기 쉽기 때문에 대기 중에서 용융 용접이 곤란하는 것은 전술한 바와 같다. 그러나 마찰압접법은 원래 표면부를 밖으로 밀어내기 때문에 이러한 문제를 해결할 수 있고, 결정립도 미세화할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 이유 때문에 마찰용접법이 적용된 연구보고¹²⁾도 있다. 직경 6mm, 길이 100mm 봉상의 시험편으로 40~200MPa의 압셋트 압력으로 마찰압접한 결과 다음과 같은 결과가 얻어졌다. 압셋트 압력을 127.8MPa 이상으로 마찰압접하면, 맞대는 두 표면에 존재하는 산화피막이 압셋트 압력으로 추출되므로 인해 청정면끼리 접합이 가능하다. 또한 압셋트 압력이 증가할수록 결정립이 미세화되는 경향이 있다.

표 3은 모재와 마찰압접재의 변태점을 비교한 것이다. 여기서 A 및 E는 압셋트 압력을 각각 39.2 및 191.1 MPa로 부과한 것이고, HT는 773K×1.8Ks의 조건의 열처리이고, HT는 전후에 표시한

것은 각각 마찰압접 전후에 열처리를 행하였다는 것을 표시한다. 마찰압접재 자체는 변태점이 저하한다. 이것은 마찰압접 시 열이력을 받았기 때문이다. 반면에 마찰압접 후 소정 열처리를 행하면 모재가 거의 같은 변태점을 갖게 된다.

표 3 모재 및 마찰압접부의 변태점 비교

Specimen	M_s	M_f	A_s	A_f
Base metal	309.0	277.5	314.2	331.0
A-HT	309.5	279.0	316.3	332.0
E-HT	309.2	276.3	316.3	334.5
HT-A	245.0	216.4	287.4	310.0
HT-E	267.6	216.7	286.9	309.8

A : upsetting pressure 39.2 Mpa

E : upsetting pressure 196.1 Mpa

HT (heat Treatment) : 773k×1.8ks → WQ

한편, 그림 8은 압셋트 압력을 127.8MPa로 압접한 열처리한 시험편을 293K와 353K에서 인장시험한 결과이다. 여기서 293K에서는 마르텐사이트상이고, 353K에서는 모상이다. 293K의 인장시험 결과에서는 형상기억합금의 전형적인 응력-연신율 곡선 형태인 탄성변형이 연속되어 항복이 일어나, 잠시 응력 상승이 둔해지는 평탄부가 계속된 후 응력이 급격히 상승하여 가공경화가 시작하는 형태의 곡선으로 나타난다. 마찰압접재의 파단응력은 약 1060Mpa이지만, 모재는 약 990 Mpa이었다. 압접재가 오히려 인장특성이 우수하다. 353K의 인장시험 결과는 고강도를 가지면서 연신율도 30% 이상이다. 결국 마찰압접 후 열처리를 행하면 접합부에 파단되지 않고, 강도도 모재와 동등한 수준의 강도를 얻을 수 있다.

3.4 브레이징

브레이징에 대한 연구는 거의 없다. 渡¹³⁾ 등은 대중에서 Ni-Ti 형상기억합금의 브레이징하기 위한 일환으로 플라스와 Ag-Cu계 공정계 삼입금속의 개발을 시도하였다. 가장 강력한 플라스로서는 25%AgCl-25%KF-50%LiCl가 가장 적합한 것으로 나타났다. 시판되고 있는 Ag-Cu공정계 삼입금속인 BAg-7(57%Ag-20%Cu-16%Zn-7%Sn)보다,

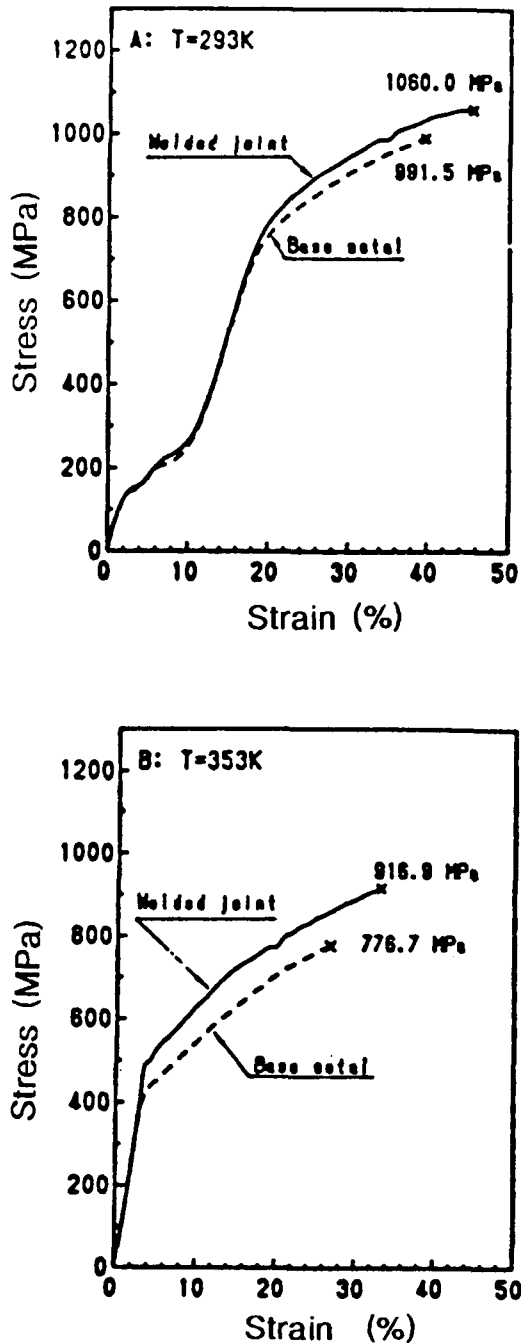


그림 8. Ni-Ti 형상기억합금 마찰압접부의 응력-변형률 곡선

Ni이 2% 정도 함유된 59%Ag-23%Cu-15%Zn-1%Sn-2%Ni 삽입금속이 접합강도가 우수한 것으로 나타났다. 이것은 삽입금속 중의 Ni이 접합면에 편석하여 계면 근방의 모재표면을 용해시켜 산화 피막의 영향을 적게하기 때문인 것으로 추측하였다.

참고 문헌

1. 形状記憶合金用途開發委員會編：形状記憶合金とその方，日刊工業社，(1987)
2. 丹久：形状記憶合金，産業圖書，(1984)
3. 堂山：機能性金屬材料，東京大學出版社(1985)，37
4. 西川：日本鎔接技術(1987-7)，83
5. 荒木，廣瀨：材料，38(1989)，478
6. 廣瀨，荒木：金屬，59-8(1989)，61~68
7. 荒木，廣瀨：日本鎔接學會全國大會講演概要集 44(1989)，78
8. 紛川：日本鎔接學會全國大會講演概要集 59(1996)，202
9. 西川：日本金屬學會報，24-01(1985)，56~60
10. 西川：金屬，53-6(1983)，36
11. 勝野：機械學會論文集，949(1987)，36
12. 全：日本鎔接學會論文集 9(1991)，69
13. 渡：日本鎔接學會論文集 10(1992)，95