特輯

새時代를 여는 新素材

# 形狀記憶合金에 대하여

## Over View of Shape Memory Alloys

공학박사 신 명 철

한국과학기술원 정밀금속재료연구실장

### 1. 序 論

형상기억효과(Shape Memory Effect)란 마르텐사이트(Martensite)상에서 변형한 후 오스테나이트(Austenite)로의 변태온도 이상으로 가열하면 변형전의 형상으로 돌아가는 현상이다.

역사적으로 형상기억효과는 1950년대 초 미국의 일리노이 대학에서 Au-Cd계, In-Tl계 합금에서 발견되었으나 그 당시에는 별로 주목을 끌지 못하였다.

1963년 미국 해군병기연구소(Naval Ordnance Laboratory)에서 기계적 성질과 형상 기억능이 우수한 Ni-Ti계 합금을 개발하여 합금 원소와 해군병기연구소의 이니셜에서 Nitinol로 명명하게 되었으며, 이를 계기로 이 특이한 현상에 대한 연구에 박차를 가하게 되었다. 형상기억효과를 갖는 합금으로는 Ag-Cd, Au-Cd, Cu-Al-Ni, Ca-Zn-Sn, Cu-Zn-Al, Ni-Al, Ni-Ti계 등으로 약 30여 종에 이르고 있다. 그러나 이 중에서 현재 실용화되어 있는 것은 Ni-Ti계와 Cu-Zn-Al계 뿐이다. 그밖의 합금은 결정입계가 취약하거나 단결정이 아니면 형상기억효과가 나타나지 않아 공업적인 생산이 부적합하기 때문이다. 위의 두가지 합금중 Ni-Ti계 합금은 반복사용 수명이나 내식성등 성능면에서 우수하며 Cu-Zn-Al계 합금은 가격면에

서 유리하다.

형상기억효과는 종래의 합금에서는 없었던 성질로 여러가지 분야로의 응용이 고안되고 있다.

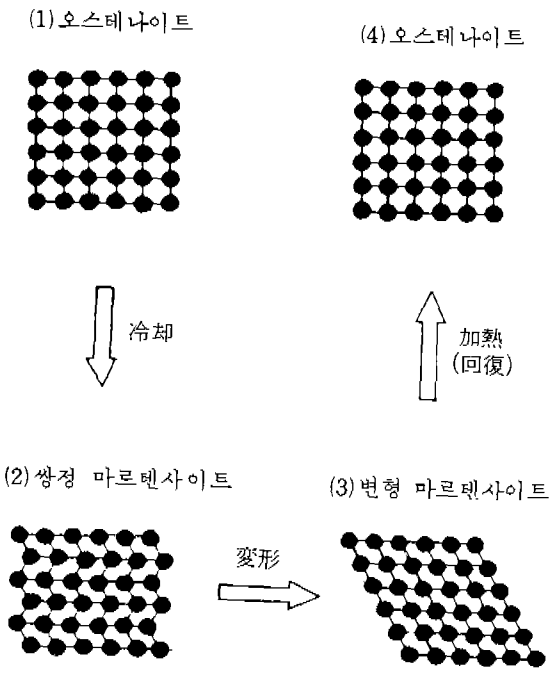
형상기억합금의 장점은 형상회복이나 회복시 발생하는 응력이 20~30℃의 짧은 온도구간에서만 일어나므로 작은 온도 차이에서도 큰 작동력을 발휘할 수 있다는 것이다. 이 형상회복이 일어나는 온도는 합금조성이나 열처리 등으로 조절이 가능하여 앞으로 응용분야는 무궁무진하다.

## 2. 形狀記憶效果의 原理

일반금속이 변형될 때 응력이 항복점에 도달하면 전위(Dislocation)의 움직임에 의해서 모양이 변하게 된다. 이때 전위는 비가역적으로 움직이므로 한번 모양이 변화하면 온도를 올리거나 하여도 다시 원래의 형상으로 돌아가지 못한다.

이에 반하여 형상기억합금의 변형기구는 전위가 아니므로 다시 원래의 형상으로 되돌아 가는 것이 가능하며 그 모형도를 **그림 1**에 나타내었다.

Ni-Ti계 합금의 경우 고온에서는 입방정 구조의 오스테나이트상이 되며 냉각하면 단사정구조의 마르텐사이트로 변태한다. 이 변태를 마르텐사이트 변태라고 하는데, 이때 원자의 확산이 수반되지 않고 순식간($10^{-5}$sec)에 전단되어 일어난다. 마르텐사이트상의 내부에는 수 많은 미소 쌍정이 24개 방향으로 존재하고 있다. 외부에서 응력을 가하여 변형을 주면 전위가 움직이는 데 필요한 응력(항복점)보다 낮은 응력에서 쌍정의 계면이 이동하여 형상이 변하게 된다.이때 24개의 쌍정방향중 외부응력상태에 대해서 유리한 방향은 확장하고 불리한 방향은 수축하게 된다. 이렇게 변형된 마르텐사이트상을 오스




〈그림 1〉 형상기억합금의 결정구조변화의 모형도

테나이트상 안정온도로 가열하면 역 변태를 일으키면서 미소 쌍정이 완전히 소멸되어 가공효과가 완전히 무효로 되어 원래의 형상으로 되돌아 가게 되는 것이다. 이때 형상 기억효과가 가능한 변형량은 Ni-Ti계 합금이 8%(즉 100cm의 길이를 108cm로 늘린 다음 가열하면 100cm의 원래 길이로 된다. 만일 110cm로 늘린 다음 가열하면 102cm가 되는데 이때 2cm는 전위에 의해서 변형됐으므로 복원이 불가능 하다)이고 Cu-Zn-Al계 합금은 5%정도이다.

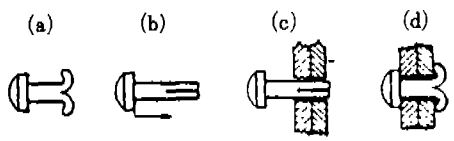
## 3. 形狀記憶效果의 種類

현재까지 일방향, 이방향, 전방위의 세가지 형상기억효과가 알려져 있다.

**그림 2**에 나타난바와 같이 일방향은 가열시에

| | 一方向 | 二方向 | 全方位 |
|---|---|---|---|
| 初期形狀<br>400℃記憶形狀 | —— | —— | —— |
| 20℃變形形狀 | —— | —— | —— |
| 100℃加熱形狀 | ◡ | ◡ | ◡ |
| 20℃冷却形狀 | ◡ | —— | —— |
| −30℃冷却形狀 | ◡ | —— | ◠ |

〈그림 2〉 형상기억효과의 종류와 형상변화




(a) 기억시킨 형태
(b) 곧게 편다.
(c) 연결부위에 쉽게 넣는다.
(d) 가열하면 원형 (a)으로 돌아간다.

〈그림 3〉 형상기억합금을 이용하여 손이 닿지 않는 곳에 자물쇠 핀 설치방법

만 형상기억효과가 나타나는 것이고, 이방향은 가열시는 물론 냉각시에도 형상기억효과가 있으나 냉각시에는 거의 회복력이 없다.

한편 전방위 기억효과는 Ni−Ti계 합금에서 최근 발견된 현상으로 냉각시에는 형상이 고온형상에서 반전되는 상태로 가열이나 냉각시 모두 큰 회복력을 수반한다.

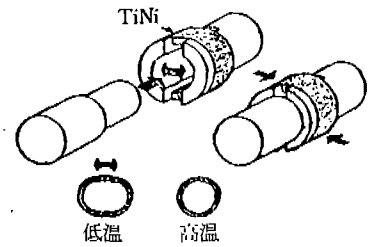
## 4. 形狀記憶合金의 應用

형상기억합금의 응용예중 가장 획기적인 것은 운반이 불편하거나 손이 닿지 않는 곳에 물체를 설치할 때 형상기억효과를 이용하는 것이다. 그림 3은 손이 닿지 않는 곳에 자물쇠 핀을 설치하는 방법을 예로 나타낸 것이다. 원하는 형상의 핀으로 500℃에서 기억시킨 다음(a) 마르텐사이트상에서 설치가 쉽게 편다음(b) 삽입하여 (c) 가열하면 원래의 형상이 되어 손이 닿지 않는 곳에도 설치가 가능하다. 이와 같은 원리로 구형의 우주선 안테나도 운반에 편리하게 변형시켜 목적지에 도달하여 열을 가하면 구형이 된다.

가장 경제적으로 성공한 케이스로 미국 Raychem사의 F-14 전투기의 유압계통의 파이프연결관을 들 수 있다. 지금까지는 용접으로 파이프를 접속하였으나 공정이 번거롭고 용접결함으로 사고가 빈번하였다. Ni−Ti계 형상기억합금을 이용한 파이프 연결법은 다음과 같다. 접속하고자 하는 파이프들의 외경보다 내경이 작은 Ni−Ti계 합금의 이음 튜브를 만드는데, 이 이음 튜브의 마르텐사이트 변태온도가 −100℃ 정도 되도록 합금성분이나 열처리로 조절한다. 이 이음 튜브를 −196℃의 액체질소에 담그면 마르텐사이트가 형성되어 변형이 쉬워진다. 이음 튜브의 내경을 접속 파이프의 외경보다 약간 크게 변형시킨 다음 파이프 위에 끼운다.

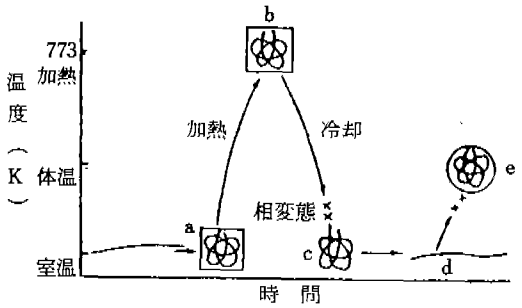
이 이음 튜브는 상온이 되면 거대한 회복응력 (50kgf/mm²)을 발생하면서 두개의 파이프를 강하게 접속시키게 된다. 이 Ni−Ti계 합금 튜브는 1970년 이래 수십만개 이상 응용하였는데 아직 한건의 파손사고가 없는 것으로 보고되어 있다.

형상기억합금중 Ni−Ti계 합금은 뛰어난 내식성과 생체 적응성으로 의료용 재료로 많이 사용되고 있다. 혈전방지용 필터의 경우 그 모양이 매우 복잡하여 혈관을 통해서 삽입하기가 매우 어렵다.




(a) 저온에서는 약간 크게 벌린다.
(b) 가열하면 원래의 크기로 돌아가 꼭 낀다.

〈그림 4〉 형상기억합금을 이용한 파이프 연결

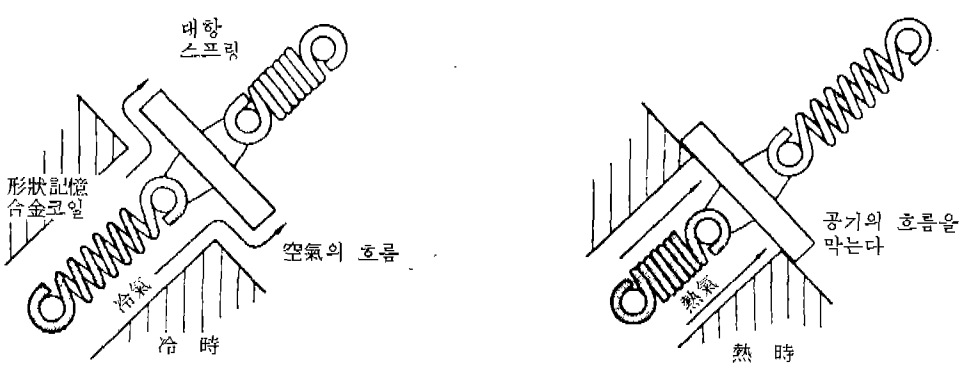



〈그림 5〉 Ni-Ti계 형상기억합금 대정맥필터의 성형과정 모식도

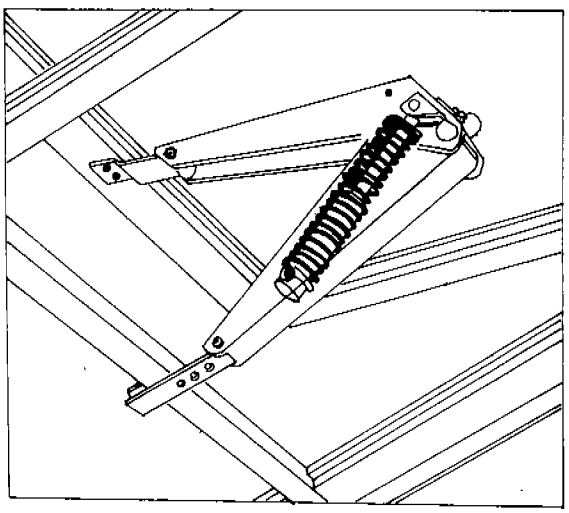
**그림 4**와 같이 500℃ 정도의 고온에서 필터 모양으로 기억시킨 뒤 마르텐사이트상으로 냉각하여 혈관삽입이 용이하게 선재를 편다. 이 선재를 혈관을 통하여 심장 앞의 대정맥에 넣은 다음 이 선재가 체온까지 따뜻해지면 복잡한 형태의 필터로 되는 원리이다. 이밖에 Ni-Ti계 합금의 큰 회복력은 정형외과용으로 골절부 압박고정용 Bone Plate 등으로 응용되고 있다.

지금까지의 응용례는 한 방향, 즉 가열시의 작동에 관한 것이었으나 Thermostat 등에 응용할 때에는 대항 스프링을 이용하면 양방향으로 작동이 가능하다. **그림 6**은 공기의 흐름을 개폐하여 전자회로를 가열 및 냉각시키는 방식으로 냉기는 통과시키고 열기는 형상기억합금 코일의 수축력(원상으로 가려는 힘)에 의해서 차단되는 장치이다. 즉 형상기억합금 코일은 수축된 상태로 기억되어 있으며 온도가 낮으면 대항스프링의 수축력이 상대적으로 커서 기억 코일이 늘어나며 문이 열려 냉기를 밖으로 흘려 준다.

온도가 상승하면 형상기억합금 코일의 수축력




〈그림 6〉 형상기억합금을 이용하여 전자회로를 가열, 냉각하는 장치



〈그림 7〉 형상기억합금을 이용한
온실창문 개폐기

이 대항 스프링의 그것보다 커져 원래의 수축된 형상이 되면서 공기의 흐름을 막게 된다. 이와 같이 형상기억합금은 온도에 의해서 작동이 가능하며 센서와 Actuator의 기능을 모두 갖고 있어 로보트 등 그 응용분야가 날로 넓어지고 있다. 형상기억합금 Actuator는 전기방식과 열방식이 있는데 전자는 전류에 의해서 신속 가열하는 것으로 소레노이드에 필적한다. 코스트, 중량, 잡음 등에서는 유리하지만 리세트가 다소 느리다는 단점이 있다. 열방식 Actuator는 작동을 위해서 일부러 가열시키는 것이 아니고 **그림 7**과 같이 환경온도의 변화에 의해서 구동하는 것으로 적정온도 이상이면 창문을 열고 이하이면 닫는 방법으로 바이메탈이나 온도 센서를 부착한 소레노이드 보다 코스트가 낮고 간단하다는 이점이 있다.

또 하나의 응용형태로는 제 1차 석유파동 이후 형상기억합금의 에너지 변환장치로의 응용이다. 앞서 설명한 바와 같이 형상기억합금은 짧은 온도구간에서 큰 힘을 발휘하므로 60~70℃의 공장폐열이나 온천수를 이용하여 발전이 가능하다. 이에 미국의 맥도널 더글러스사 등에서는 10kW급의 형상기억합금 열 엔진을 개발한 바가 있으며 국내에서는 KAIST에서 5W급 열 엔진을 개발하였다.

## 5. 技術開發 課題 및 그 動向

현재 실용화되고 있는 형상기억합금은 대부분 Ni-Ti계 합금으로 진공용해가 필요하고 그 밖의 제조공정이 까다로와 현재 ₩1,800/g 정도로 고가이다. 그 밖에 일부 실용화되고 있는 Cu-Zn-Al계 합금은 제조가 비교적 용이해 단가가 Ni-Ti계의 1/10정도이나 기억능력이나 특히 반복사용시 문제점이 있다. 따라서 최근에는 Cu-Zn-Al계 합금에 다른 원소를 첨가하는 방법으로 성능개선에 주력하고 있으며 아주 값이 싼 Fe-Mn-Si계 형상기억합금도 개발되고 있다. 현재까지는 Ni-Ti계 합금이 가장 뛰어난 성질을 가진 것으로 알려져 있으며 이 합금의 Cost Down을 위해서는 보다 넓은 분야로 응용되어 대량 생산을 유도하는 길이다. 현재 추세로 형상기억합금시장이 확장되어 나가면 1995년 경에는 현재시장의 50여배로 약 1/10정도로 Cost Down이 기대된다.

특히 Ni-Ti계 합금은 재질특성 등 기초연구가 거의 끝난 상태이며 앞으로는 그 응용을 위한 Idea 경쟁이라고 본다. 이웃 일본의 경우 매년 형상기억합금의 응용에 관한 특허가 3,000건씩 쏟아져 나오고 있고 특히 여성용 브래지어에 응용한 아이디어는 쇠퇴기에 접어 든 회사를 다시 황금기로 끌어 올리는 계기가 되기도 했다. 우리나라에서도 보다 넓은 분야로 아이디어창출과 응용연구가 있기를 기대한다. *