

형상기억합금



최 영 택 (제조야금실 선임연구원)

- '72-'76 서울대학교 금속공학과 졸업(학사)
- '86-'90 경북대학교 금속공학과 졸업(석사)
- '76-'81 국방부조병창 열처리담당 선임연구원
- '81-현재 한국기계연구원 선임연구원

1. 형상기억합금이란?

일반적으로 금속재료는 비교적 저온에서 외부 응력에 의해 변형을 받으면 초기에는 탄성거동을 보이나 곧이어 소성변형이 형성되어 영구변형되어 버린다.

그러나 특정의 합금계에서는 외부응력을 가하여 변형시킨 후 그 합금을 특정온도 이상으로 가열하면 변형되기 전의 원래의 형상으로 되돌아 간다. 이와 같은 현상을 형상기억효과(Shape Memory Effect)라 부르며 이러한 현상을 보이는 합금을 형상기억합금(Shape Memory Alloy)이라고 한다.

2. 형상기억효과의 종류 및 기구

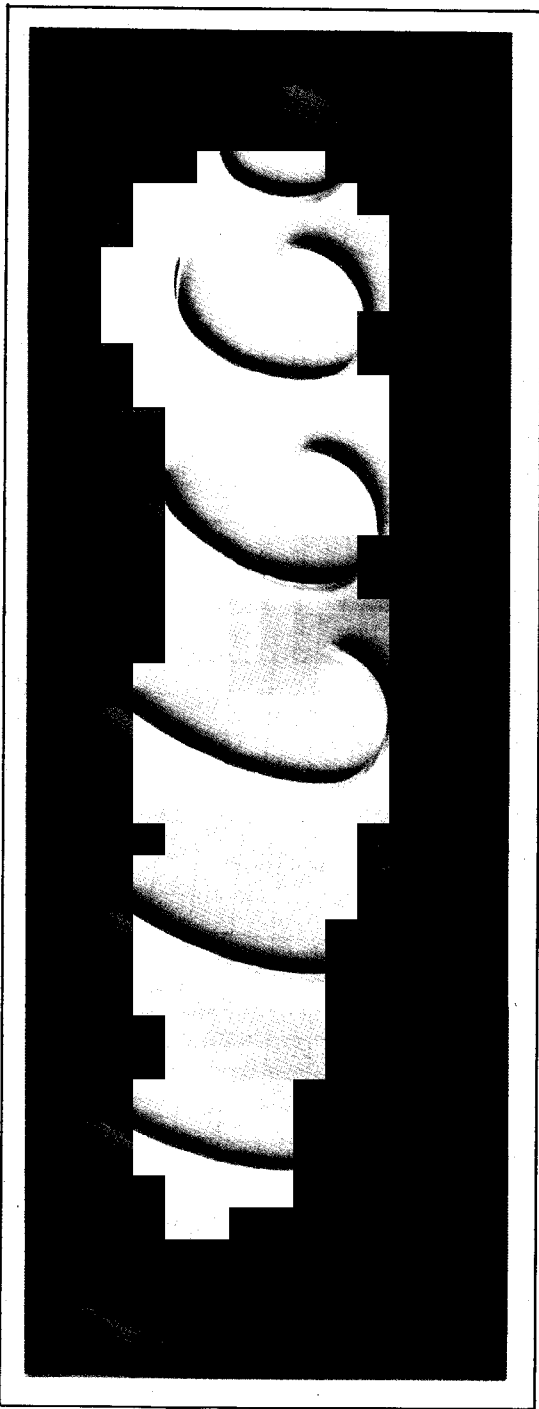
2.1 형상기억효과의 종류

2.1.1 일방향형상기억효과(One-way Shape Memory Effect)

서론에서 언급한 바와 같이 마르텐사이트 상태에서 재료를 변형시킨 후 가열하면 변형 전의 원래의 상태로 되돌아가는 즉, 고온상의 형상 하나만을 기억하는 경우를 일방향형상기억효과라 한다.

2.1.2 이방향형상기억효과(Two-way Shape Memory Effect)

모상 즉 고온상의 형상 외에도 저온상인 마르텐사이트상이 변형을 받았을 때의 형상도 기억하는 경우를 이방향형상기억효과 또는 가역형상기억효과(RSM : Reversible Shape Memory Effect)라 한다. 이와 같은 이방향형상기억효과를 형성



〈금냉응고된 82Cu-13.7Al-4.3Ni 리본의 형상기억회복거동 (KIMM 제작)〉

上: 상온에서의 변형상태

下: 변형전 상태 및 A_r 이상 상태

기억합금에 부여하는 방법에는 외부응력 또는 온도 등을 변화시켜 정변태와 역변태를 반복하여 생기게 하는 방법(trainning), 재료를 기억시키고자 하는 형상으로 구속하여 모상으로 되는 온도에서 일정시간 가열하는 방법(구속가열), 영구변형을 일으킬 정도의 큰 변형을 가하는 방법(강변형), 재료의 모상 중에 미세한 석출물을 분산 석출시키는 방법(시효처리) 등이 있다. 이러한 방법들은 재료의 모상 중에 내부응력장을 잔류시켜 이 응력장이 냉각시에 특정방위의 마르텐사이트를 우선적으로 생성시키기 때문에 정변태에 의해 형상변화가 생기도록 하는 것이다.

2.1.3 전방위형상기억효과(All-round Shape Memory Effect)

Ti-51 at% Ni합금을 박판상으로 성형하여 원호상으로 구속시킨 상태에서 시효처리(400-500 °C에서 1시간 유지)후 냉각하면 냉각도중에 그 형상이 직선상으로 되고 다시 온도가 저하하면 그 형상이 구속시와는 반대 방향의 원호상으로 된다. 이것을 다시 가열하면 원래 구속시의 원호상으로 돌아간다. 이러한 현상을 전방위형상기억효과라 한다. 이 현상은 시효 중에 생성되는 Ti_3Ni_4 석출물에 의해 모상에 〈111〉 방향으로의 인장응력장이 석출물 주위에 형성되고, 이 응력장의 영향에 의해 우선적으로 생성되는 특정방위의 R상(입방정↔능면체정: R상변태) 및 마르텐사이트상(능면체정↔단사정: 보통의 마르텐사이트 변태)의 상호작용에 의해 자발적인 형상변화가 일어나는 것이다.

2.1.4 역형상기억효과(Reverse Shape Memory Effect)

M_s 온도이하 또는 그 보다 약간 높은 온도에서 영구변형이 될 정도로 강하게 변형시켜 A_r 온도 이상으로 가열하면 그 형상회복은 불완전하게 된다. 이것을 다시 보다 높은 온도로 가열하면 형상기억효과에 의해 형상회복을 나타낸 후에 변형시의 그것에 가까운 방향으로 그 형상이 자발적으로 변화한다. 이러한 현상을 역형상기억효과라 한다. 동 현상은 1974년 H. Pops에 의해 Cu-

Zn-Al 합금에서 처음 발견되었으며 동 합금의 Zn 원자의 확산변태인 bainite 변태에 의한 것으로 설명하고 있다.

2.1.5 초탄성(의탄성)효과 (Superelastic (Pseudoelastic)Effect)

열탄성형 마르텐사이트 변태를 일으키는 합금의 경우 A_r 온도 이상에서 응력에 의해 마르텐사이트가 유기 생성되며 이 응력유기마르텐사이트(Stress Induced Martensite)는 응력하에서만 안정하기 때문에 응력을 제거하면 바로 모상으로 역변태한다. 이러한 응력유기 마르텐사이트 변태에 의해 생성된 결보기상의 소성변형은 역변태 시에 소멸되어 버리는 비선형탄성 거동을 보인다. 이와 같은 비선형탄성 거동을 초탄성 또는 변태 의탄성이라 한다.

2.2 형상기억효과의 기구

형상기억효과는 주로 전단변태인 마르텐사이트 변태에 의해 생성된다. 이때, 마르텐사이트 변태시 변태전의 고온상을 모상, 저온상을 마르텐사이트상이라 한다. 형상기억합금에 있어서 모상을 냉각하여 마르텐사이트 변태를 시키면 모상 1개의 결정립 내에는 정벽면(habit plane)의 방위가 다른 24개의 마르텐사이트가 생성되는데 이것을 마르텐사이트 형제정(variant)이라한다. 각각의 마르텐사이트 형제정의 생성에는 국부적인 형상변화가 발생하지만 인접하는 마르텐사이트가 합체 성장되는 자기조정기능(self accommodation)에 의해 서로의 형상변화를 상쇄시켜 전체로서의 형상변화는 생기지 않는다. 이 상태에 외력을 가하면 24개의 마르텐사이트 정은 합체하여 특정방위의 마르텐사이트 정으로 성장하기 때문에 외력에 의해 시료의 형상이 변한다.(그림 1.참고) 이 상태를 A_r 점 이상의 온도로 가열하면 역변태가 일어나서 원래의 형상으로 되돌아가는 것이 형상기억효과이다.

이때, 형상회복의 구동력은 가열온도에 있어서의 2상의 자유에너지의 차이에 의해 결정된다.(그림 2 참고) 한편, 형상회복이 완전하게 되기 위해서는 가열시에 마르텐사이트상으로 부터 반드시 원래의

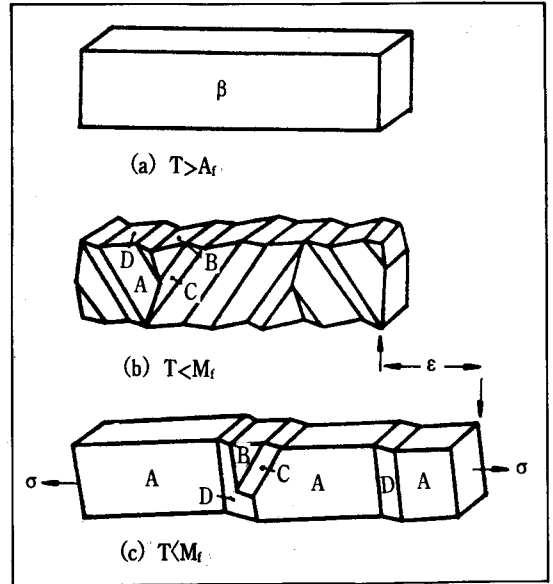


그림 1) 열탄성 마르텐사이트의 변태, 자기조정거동 및 형제정의 성장 모식도
(a)모상(β 상)
(b)마르텐사이트변태시 자기조정 거동
(c)응력부하시 variant A상의 성장

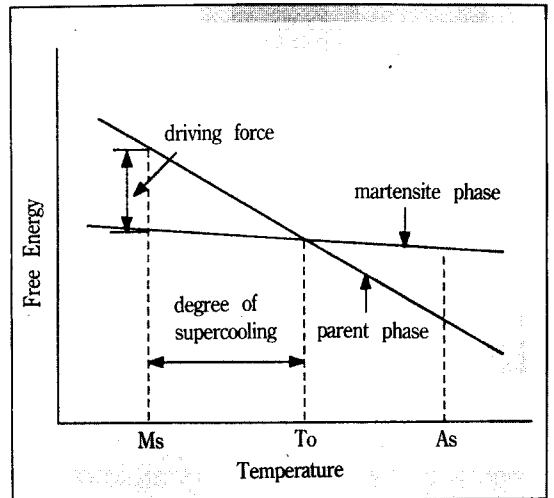


그림 2) 모상과 마르텐사이트상의 자유에너지의 온도 의존성과 마르텐사이트 변태와의 관계

결정구조와 결정방위를 갖는 모상으로 복원되어야 하기 때문에 결정학적으로 가역성이 있는 열탄성형(thermoelastic) 마르텐사이트 변태를 보이는 합금에서만 형상기억효과가 나타난다. 이러한 열

탄성형 마르텐사이트의 특징은 변태온도의 히스테리시스가 좁고, 일단 생성된 마르텐사이트는 온도저하에 따라서 다시 성장하고, 온도가 상승하면 수축도 한다. 그래서 모상과 마르텐사이트상의 계면은 어떠한 단계에서도 정합성을 유지한다.

이와 같은 형상기억효과의 기구를 결정구조학적인 모식도로 보면 그림 3과 같다. 즉, 형상기

억합금을 소정의 열처리에 의해 본래의 형상을 기억시킨 모상상태인 (a)를 만들고, 동 소재를 냉각하여 마르텐사이트 변태를 완료시키면 결정구조학적으로 (b)와 같이 쌍정변형을 일으킨 마르텐사이트 상으로 된다. 이것에 외력을 가하여 변형시키면 (c)와 같이 외력 방향에 가까운 방위로 결정격자가 변하고 그 방향의 마르텐사이트가 다른 방향의 마르텐사이트와 합체 성장하여 변형이 완료된다. 이와 같이 변형된 마르텐사이트를 가열하면 A_s점으로 부터 역변태가 시작되어 A_s점 이상에서는 100% 모상상태로 되어 원래 기억된 모상상태의 형태로 되돌아 간다.

한편 초탄성 즉, 변태의탄성 현상을 결정구조학적인 모식도로 보면 그림 3의 점선 진행과정과 같이 모상상태 (a)인 결정에 응력을 가하면 변태점이 상승하여 마르텐사이트변태가 생기고 변형이 진행되어 (c)의 상태로 된다. 이때 힘에 의한 변형은 응력을 완화하는 방위의 마르텐사이트가 우선해서 생성하는 마르텐사이트 변태에 의해 진행된다. 이 상태에서 응력을 제거하면 변태점이 다시 낮아져서 역변태에 의해 마르텐사이트가 소멸되어 형상도 원래의 상태 (a)로 되돌아간다.

이러한 개념을 응력-변형 관계곡선에서 보면 그림 4처럼 보통의 금속재료는 (a)와 같이 외력을 가하여 변형시킨 후 외력을 제거하면 영구변형이 존재한다. 반면 형상기억효과를 나타내는 금속은

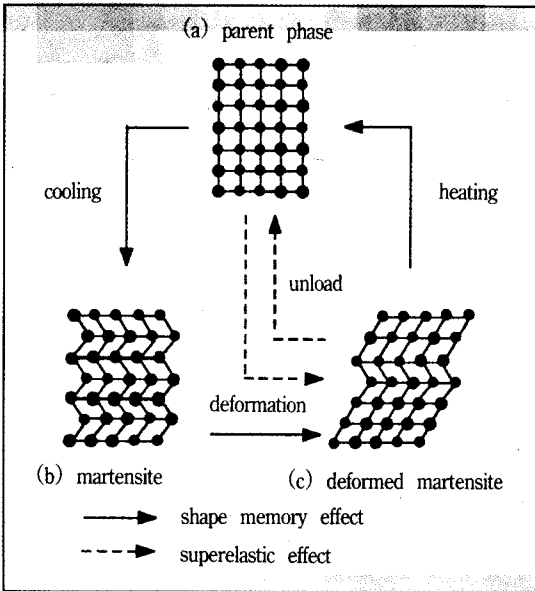


그림 3) 형상기억효과와 초탄성효과의 결정구조학적 모식도

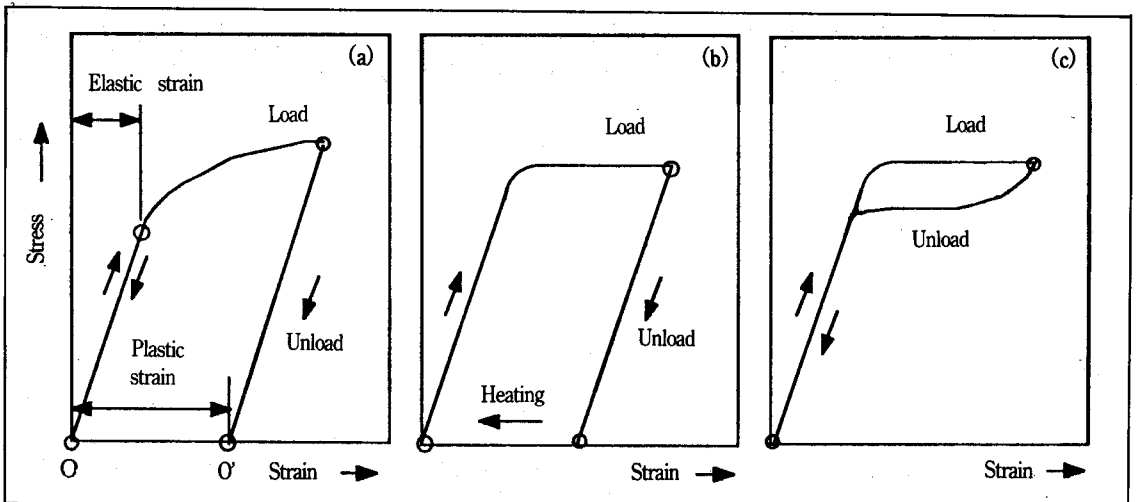


그림 4) 형상기억효과와 초탄성효과의 응력-변형곡선 개념도

응력을 제거한 후 가열하면 (b)처럼 변형이 소멸되어 원래의 상태로 회복된다. 또한 초탄성효과 (c)처럼 외력이 가해지고 있는 동안은 소성변형된 것처럼 보이나 외력을 제거하면 변형이 소멸되어 원래의 형상으로 회복된다.

형상기억합금에서 나타나는 초탄성과 형상기억 효과에 의한 형상 변화에 있어서 전자는 응력 제거에 의해, 후자는 가열에 의해 생성되는 역변태에 의한 것만 다를 뿐 본질적으로는 같은 현상이다. 여기서 초탄성과 형상기억효과가 생성되는 영역을 온도 및 변형 크기의 변화에 따라 살펴보면 그림 5와 같다. 즉, A_s 점 이하의 100% 마르텐사이트 상태에서 생긴 변형은 형상기억효과에 의해 소

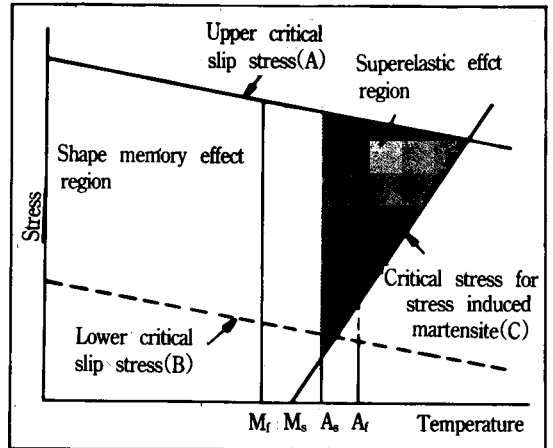


그림 5) 형상기억효과와 초탄성효과의 출현조건

표 1) 각종 형상기억합금의 특성 비교

Alloy	Composition, at%	Change in structure	Temperature hysteresis °k	Ordered or disordered
Ag-Cd	44-49Cd	B2-2H	~15	Ordered
Au-Cd	46.5-50Cd	B2-2H	~15	〃
Cu-Zn	38.5-41.5Zn	B2-9R, rhombohedral M9R	~10	〃
Cu-Zn-X (X=Si, Sm, Al, Ga)	數 at%	B2(DO ₃)-9R, M9R(18R, M18R)	~10	〃
Cu-Al-Ni	28-29Al 3-4.5Ni	DO ₃ -2H	~35	〃
Cu-Sn	~15Sn	DO ₃ -2H, 18R	-	〃
Cu-Au-Zn	23-28Au 45-47Zn	heusler-18R	~6	〃
Ni-Al	36-38Al	B2-3R	~10	〃
Ti-Ni	49-51Ni	B2-monoclinic B2-rhombohedral	20~100 1~2	〃
In-Tl	18-23Tl	FCC-FCT	~4	disordered
In-Cd	4-5Cd	FCC-FCT	~3	〃
Mn-Cu	5-35Cu	FCC-FCT	-	〃
Fe-Pt	~25 at%Pt	Ll ₂ -ordered BCT	small	ordered
Fe-Pd	~30 at%Pd	FCC-FCT	〃	disordered
Fe-Ni-Co-Ti	33% Ni, 10% Co, 4% Ti(wt)	FCC-BCT	〃	〃
Fe-Ni-C	31% Ni, 0.4% C(wt)	FCC-BCT	large	〃
Fe-Mn-Si	~30% Mn, ~5% Si(wt)	FCC-HCP	〃	〃
Fe-Cr-Ni-Mn-Si-Co	~10% Cr, <10% Ni, <15% Mn <7% Si, <15% Co(wt)	FCC-HCP	〃	〃

떨되고, A점 이상의 100%의 모상상태에서는 (A)와 (B) 교차점 온도까지는 재료가 응력을 받으면 초탄성효과에 의해 응력제거와 동시에 변형이 소멸된다. 한편, A_s와 A_f 사이의 온도에서 변형시키면 일부는 초탄성효과에 의해, 나머지는 형상기억효과에 의해 변형이 회복된다.

또한, 응력 측면에서 변형의 회복여부는 slip 변형의 생성 여부에 따라 결정되는 것으로 위의 두 현상은 slip에 대한 임계응력 (C) 보다 낮은 응력범위에서 나타난다. 따라서, slip에 대한 임계응력이 (B)와 같이 낮으면 영구변형이 먼저 생성되어 두 현상이 나타나지 않는다. 반면, 초탄성현상이 생성되기 위해서는 마르텐사이트변태를 유기할 수 있는 임계응력 (C)보다 높은 응력을 가해야 한다.

3. 형상기억합금의 종류

형상기억합금은 1951년 Au-Cd 합금계에서 처음으로 발견된 후에 1953년 In-Tl합금, 1958년 Ag-Cd합금 등에서도 형상기억효과가 발견되었으나 각 합금의 금속이 고가이고 회귀금속이며 유해한 결점이 있어 큰 주목을 받지 못하였다.

그러나 1963년 미해군병기연구소(Naval Ordnance

Lab.)의 Buehler 박사의 연구진이 선박용재료를 개발하는 과정에서 우연히 Ni-Ti 합금이 우수한 형상기억효과를 보인다는 것을 발견하였고, 동합금 NITINOL이라고 명명하였다. 이때부터 형상기억효과란 용어가 처음 사용되기 시작하였고, 학계나 산업계에서 형상기억효과 및 형상기억합금에 대한 연구가 적극적으로 추진되었다. 이에 따라 최근까지 표 1과 같은 Cu계 및 Fe계 합금 등의 여러가지 합금조성에서 형상기억효과가 발견되었다.

형상기억합금에서 형상회복의 구동력은 마르텐사이트상이 모상으로 역변태할 때 두 상의 자유에너지의 차이로 결정되나, 역변태시 원래의 모상방위로 돌아가는 개념은 상기의 각 합금계에 따라 다르다. 상기 표 중에서 규칙구조를 갖는 비철합금 및 Fe-Pt 합금의 경우 역변태에 따른 원래의 모상방위로의 복원시의 기구는 그림 6으로 설명할 수 있다. 즉, B19 마르텐사이트상의 규칙 배열을 무시하면 원래의 결정구조상 3개의 등가 격자대응 구조인 A, B, C로 구성되고 각각의 역변태시의 원자의 이동은 화살표와 같다. 이때, A의 경우는 (b)와 같이 원래 방위의 B2 구조로 역변태되지만, B나 C는 (c)와 같이 B2 구조와는 다른 구조로 된다. 그 결과 B, C의 격자대응을 갖고 역변태하면 B2 구조보다 자유에너지가 높은 구

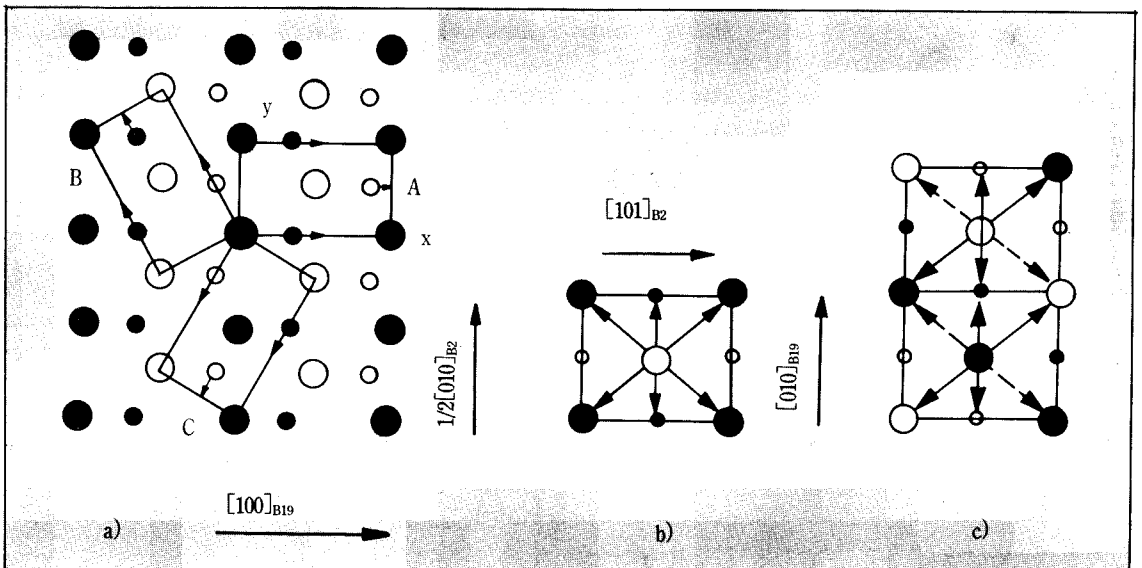


그림 6) 규칙합금에서의 결정구조학적 가역성의 해석도

표 2) 형상기억합금의 응용 현황

제조회사(국명)	소 재	용 도
Raychem사(미국)	Ti-Ni, Cu-Zn-Al	Cryofit, Cryocon 등의 각종 접속관
Unitec사(미국)	Ti-Ni	치열교정용 선재
Foxboro사(미국)	Ti-Ni	기록계용 펜 구동장치
Essex International사(미국)	Cu-Zn-Si	집적회로 접착장치
Special Metals사(미국)	Ti-Ni	분말법에 의한 소재
Titanium Metal사(미국)	Ti-Ni	소재
Delta Memory Metal사(영국)	Cu-Zn-Al	Auto vent 등의 온도제어장치
Bakaert사(벨기에)	Cu-Zn-Al	온도제어장치
Furukawa전공(일본)	Ti-Ni	건조기개폐기, 안경테
Sharp(일본)	Ti-Ni	전자레인지용 개폐기
Matsusita(일본)	Ti-Ni	에어콘 풍향조절장치
Tohoku 금속(일본)	Ti-Ni	소재
Sendai Mechanics(일본)	Ti-Ni	온도경보기

조로 되기 때문에 그와 같은 역변태는 생기지 않고 원래의 모상방위로 돌아가게 된다.

한편, FCC→FCT 상변태를 일으키는 In-Tl, In-Cd, Mn-Cu, Fe-Pd 합금의 경우에는 마르텐사이트 변태에 따른 격자변위가 극히 작아서 다른 격자 대응 방위로 돌아가는 것보다 원래의 방위로 돌아가는 것이 용이하기 때문에 모상방위로 역변태된다.

마지막으로 그 외의 철계 합금의 대부분은 불규칙구조이고 모상은 FCC이나 합금의 종류에 따라 마르텐사이트상의 구조는 다르지만 완전한 형상 기억효과를 보인다. 예를들면 α' (BCT) 마르텐사이트상이 나타나는 Fe-Ni-Co-Ti은 L1₂ 규칙구조를 한 정합석출물인 γ_2 가 오스테이징으로 형성되기 때문에 모상을 강화시켜 변태에 의해 충분한 탄성변형이 축적되어 역변태시의 구동력을 부여한다. 반면, Fe-Mn-Si는 ϵ 상(HCP)이 유기되는 경우에만 형상기억효과 생기며 이때 형성되는 응력장이 역변태의 방향을 결정한다.

4. 형상기억합금의 응용

형상기억합금의 응용은 지금까지 실용재료로서의 관점에서 대부분 Ti-Ni, Cu-Zn-Al합금을 이용

하여 공학적인분야나 의학적인 분야에서 시도되었거나 연구되고 있다. 최근까지 선진외국에서 연구개발되어 활용되고 있는 형상기억합금의 종류 및 용도를 보면 표2와 같다.

4.1 공학분야

공학적으로는 표 2에서 처럼 1975년 미국의 Raychem사가 파이프 이음관(그림 7)의 개발을 선두로

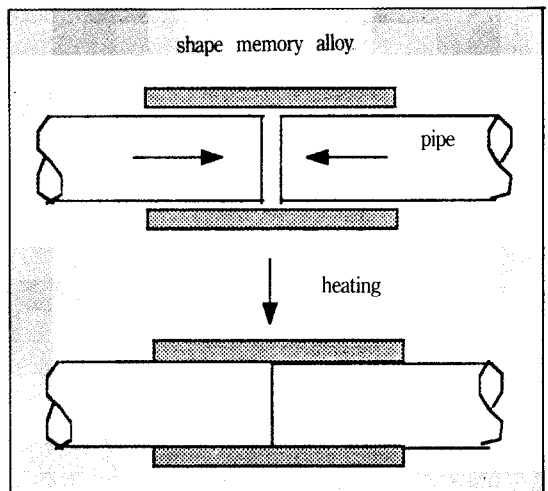


그림 7) 파이프 이음관

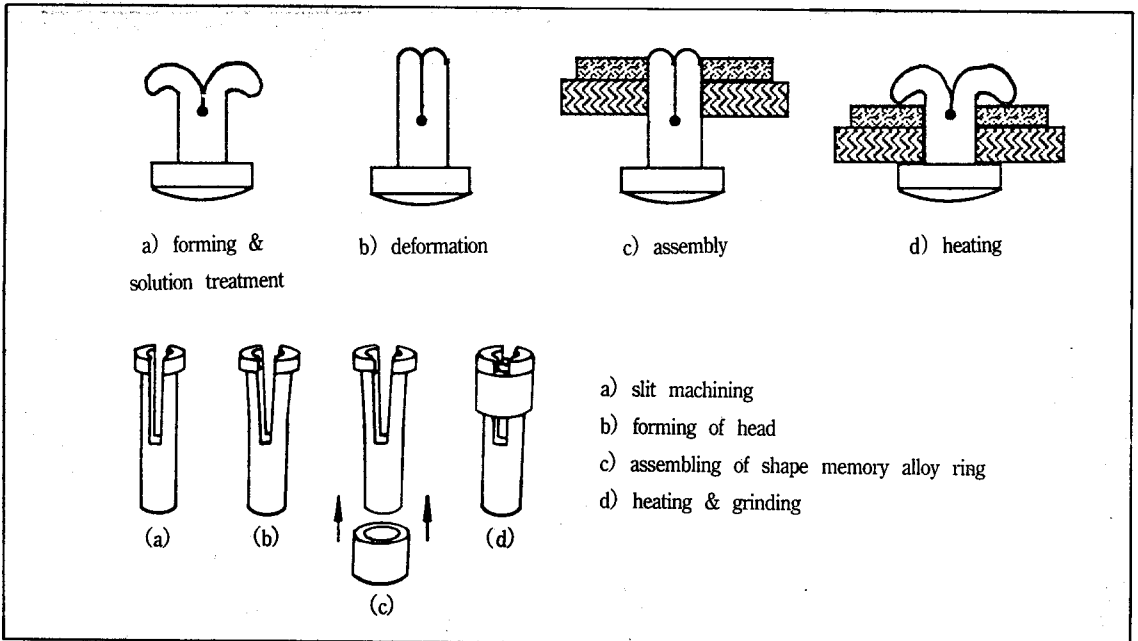


그림 8) 체결용 핀(上), 콘넥터(下)

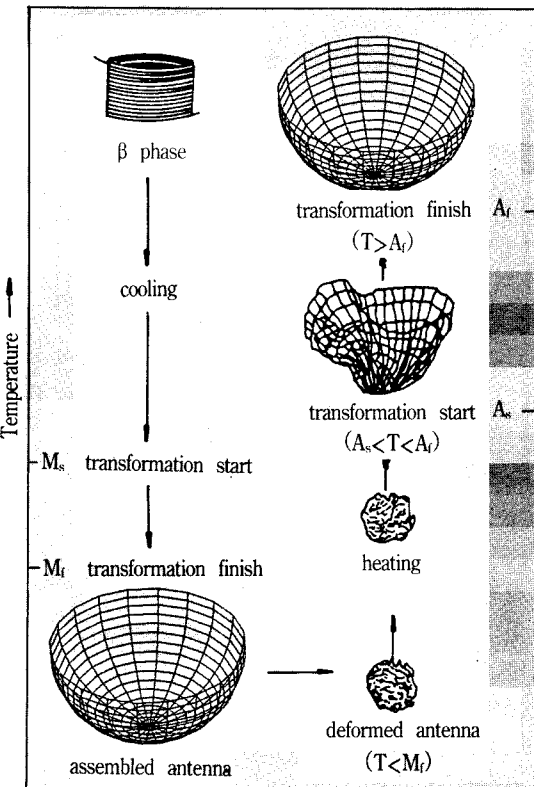


그림 9) 월면안테나

체결용 핀 또는 connector(그림 8), 월면 안테나(그림 9)등과 같이 형상기억합금의 회복현상을 주로 이용한 경우와 형상기억소자의 온도감지 기능과 전기 및 열 에너지를 기계적 에너지로 변환하는 기능을 이용하여 영국의 Delta Memory Metal 사에서 개발한 auto vent라는 상품명의 온실창개폐장치가 시판되고 있으며, 그외에 화재경보기 및 각종온도조절용 스프링, 자동차 라디에이터 냉각용 팬클러치, 진공장치용 패킹, 건조기용 댐퍼의 개폐장치, 에어컨용 풍향조절장치, 열엔진 및 로봇용 actuator등에 응용되고 있다.

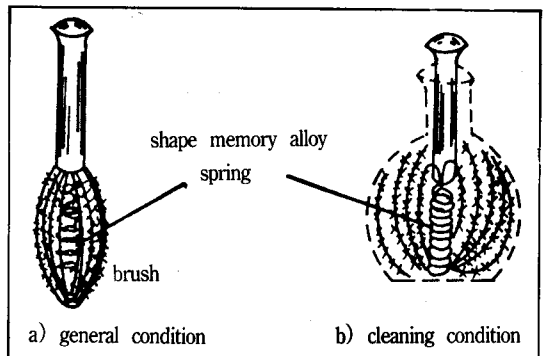


그림 10) 용기내부의 세척기

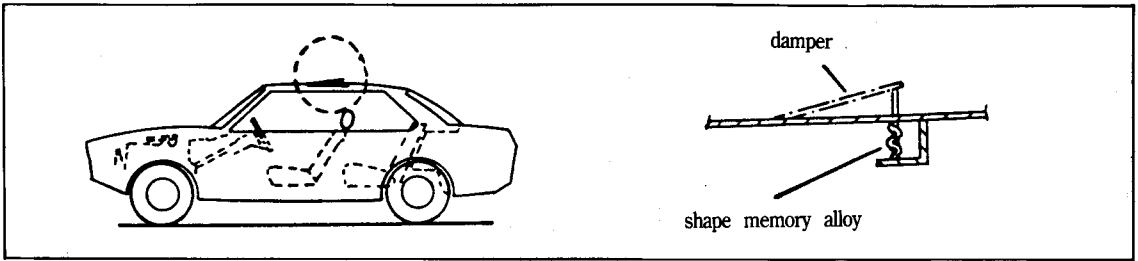


그림 11) 자동차의 환기장치

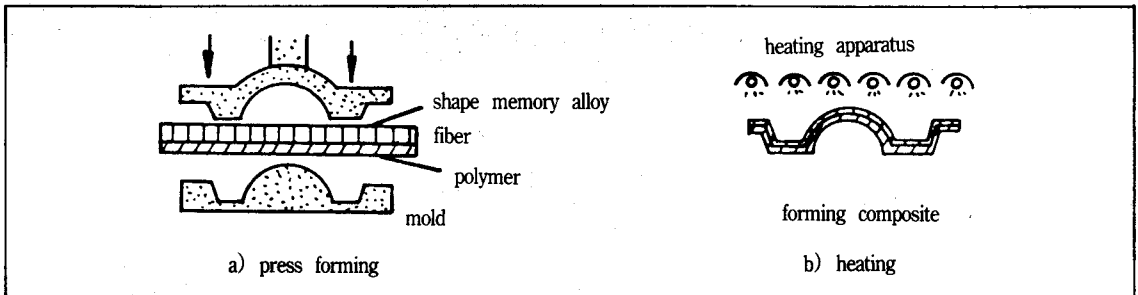


그림 12) 합성수지 및 형상기억합금 Fiber에 의한 복합성형품 제조

4.2 의학분야

형상기억합금을 의학에 응용할 경우에는 기계적 기능의 신뢰성은 물론 화학적신뢰성(생체내열화, 분해, 용출, 부식 등)과 생물학적 신뢰성(생체적 합성, 독성, 발암성, 항혈전성, 항원성 등) 등의 특성에 대해서도 요구되는 기능을 만족해야 한다. 1970년대 초 미국에서 인공관절, 곱추교정용(Harrington)봉에 응용하기 시작한 것이 의료용 분야에 형상기억합금을 사용한 시발점이었다.

형상회복을 응용한 예로는 Ti-Ni 합금선을 사용한 응혈제거용 필터, 인공심장 등이 있고, 그 외에 정형외과용 재료로 인공관절의 골두 및 스텝, 골절합용 플레이트, 핀 및 스텝플 등이 있고, 치과용재료로는 스테인레스선이나 Co-Cr선을 이용하던 치열교정선재를 Ti-Ni 합금 선재의 초탄성 특성을 이용하여 대체한 것이 그 예이다.

4.3 열에너지 변환분야

대체에너지 개발의 일환으로 지열, 태양열 등의 저급열을 이용한 열에너지 변환장치(고체엔진)의

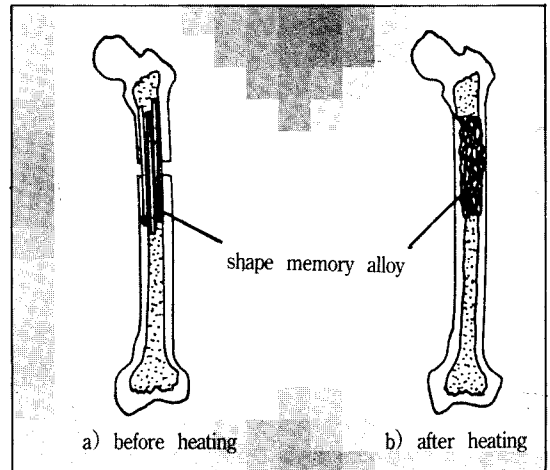


그림 13) 골절접합재료

작동소자로 Ti-Ni 합금세선의 이용이 연구되고 있다. 현재까지 소개되어진 것 중에는 일본의 Sharp사가 600개의 Ti-Ni선을 이용하여 개발한 고체엔진이 650 Watt의 출력을 낸 것이 최대의 규모로 알려져 있는 정도이다. 그러나 태양열, 공장폐열, 지열 등의 저급에너지를 이용하면 새로운 에너지 자원의 개발이라는 점에서 흥미있는

분야라 할 수 있겠다.

이상과 같이 형상기억합금의 응용분야는 다양할 뿐 아니라 최근 전형적인 기능성첨단 재료의 하나로 각광을 받고 있음은 물론 21 세기의 신소재로서 우주개발용기기, 에너지관련 부품, 자동차 부품, 전자기기, 생활관련 기기 및 신체이식재료 등의로의 활용이 더욱 증가될 것으로 기대된다.

아울러 형상기억효과를 전술한 바와 같은 금속속에서 뿐아니라 강유전체(변형량은 작으나 열을 받으면 응답성이 빨라 미소변위의 정밀제어 특성이 우수한 특성보유), 고분자수지(회복력은 작으나 형상회복변형이 200%로 높아 착색 등에 이용할 수 있음), 세라믹(회복온도가 900°K로 높은 것이 특징) 등과 같은 재료에서도 나타나고 있다. 따라서 이러한 금속 및 비금속 재료들을 복합적으로 이용하여 상호 보완적인 개념에서 실용화에 대한 연구를 추진하므로써 꿈의 소재를 현실에 보다 편리하게 활용할 수 있을 것이다.

5. 실용화 과제

현시점에서의 실용화의 주요 장애 요인은 소재의 경제성과 특성 증대 및 용도개발을 들 수 있다. 현재 실용화되고 있는 형상기억합금 중 Ti-Ni 합금이 다른 합금에 비해 제반 특성이 우수하나 재료의 가격이 높은 것으로 지적되고 있다. 즉, Cu계 합금은 Ti-Ni 합금의 가격에 비해 약 1/10, 최근 연구되고 있는 Fe계 합금은 Cu계의 1/2 정도에 불과하기 때문에 Cu계나 Fe계 합금에서 재료의 제반특성이 개선된다면 경제적 측면에서 그 활용도가 증가할 것으로 기대된다. 이러한 관점에서 형상기억합금 재료의 개발상 검토되어야 할 문제점을 보면 다음과 같다.

-형상회복력

형상기억효과 및 초탄성은 가역적 변형 양식인 마르텐사이트의 계면이동 또는 마르텐사이트 변태에 따른 변형양식이기 때문에 slip 같은 비가역변형양식이 되면 그 효과가 나타나지 않는다. 따라서, slip에 대한 임계응력을 높게하든가 형상

기억회복력을 높이는 것이 중요하다.

Ti-Ni 합금 외의 형상기억합금에서는 중간온도에서 상분리가 생기기 때문에 형상회복 능력이 나쁘다. 따라서 종래 형상기억합금에 대한 연구는 상분리를 막고 냉각 후에 단상으로 유지하기 위해 고온의 단상영역에서 용체화처리 후에 소입을 하였다. 그러나, Ti-Ni 합금은 소둔 후 소입 또는 서냉에 관계없이 형상기억효과를 보이기 때문에 중간 온도 구역의 이용이 가능하여 석출경화 및 가공경화에 의해 slip에 대한 임계응력을 높이는 것이 가능하다. 이때 석출경화는 Ti_3Ni_4 의 석출에 의해 가능하기 때문에 석출경화에 의한 방법은 Ni 과잉조성(50.5 at% 이상)의 재료에서만 가능하나, 냉간가공에 의한 경화는 전 조성의 합금에 적용할 수 있는 강화방법이다.

이같은 강화방법에 의해 형상회복기능을 안정화할 수 있으며 연성이나 내식성이 우수한 특성 때문에 Ti-Ni 합금이 실용재료로서 많이 이용된다.

-변태온도의 조정

형상기억합금의 이용시 형상회복의 작동온도를 조정하는 것이 필요하다. 여기서 작동온도인 합금의 변태온도에 영향을 미치는 인자는 합금조성, 열처리조건, 내부조직 및 제3원소 등이다.

먼저 합금조성의 영향을 보면 Cu-Al-Ni 합금의 경우 Al, Ni 농도가 증가하면 변태온도는 저하하고, Ti-Ni 합금에서는 Ni가 증가하면 변태온도는 저하한다.

열처리 조건 및 내부조직 면에서 볼 때 Cu계 합금은 규칙-불규칙변태가 773°K이고, Ti-Ni 합금은 1360°K이기 때문에 Cu계 합금에서의 열처리온도는 위의 온도보다 높아야하고 소입속도도 빨라야 한다. Ti-Ni합금에서는 석출물이나 전위와 같은 내부조직이 변태시 변형을 억제하기 때문에 M_s 점을 저하시키는 효과가 있다. 그러나 석출물이 성장하면 기지의 Ni 농도를 저하시켜 오히려 M_s 점이 상승하는 경우도 있다.

마지막으로 제 3원소 첨가의 영향은 Ti-Ni 합금에 Au, Pd, Zr, Pt등의 첨가는 M_s 를 높이고, Fe, Al, Co, V, Mn, Cr 등은 M_s 점을 낮춘다. 또한 산소나

탄소는 기지의 Ti등과 결합하여 기지의 Ti 농도를 저하시키기 때문에 M_2 점을 낮춘다.

-응력 및 온도 hysteresis의 조정

형상기억효과를 이용할 경우 온도 hysteresis는 중요한 인자로 냉각과 가열시 작동온도가 넓으면 각종 온도조절기로서의 기능은 상실된다. 이 경우에는 온도 hysteresis가 1-2°K의 R상변태를 하는 합금이 효과적이다. 반면, pipe fitting류의 경우에는 온도 hysteresis가 큰 편이 좋다.

한편 초탄성효과를 이용하는 데는 형상기억효과를 이용하는 것보다 높은 응력을 가하기 때문에 실용재료 중 Ti-Ni 합금이 이용되고 있으며 일반적으로 응력 hysteresis가 적은 편이 효과적이다.

-열 및 응력 cycle 효과

열 cycle 및 반복 응력 cycle은 변태온도, 변형 거동에 영향을 미쳐서, 피로수명을 좌우하기 때문에 주요한 인자이다. 즉, 변태온도의 변화는 소자의 작동온도를 넓히고, 변형거동의 변화는 actuator 등의 작동력을 불안정하게 하여 피로 수명의 변화를 초래한다.

특히 Cu계 합금에서는 열 cycle을 가하지 않아도 사용 중에 시효효과가 모상상태나 마르텐사이트 상태에서 생성되기 때문에 이러한 점에 대한 특성의 개선이 필요하다. Cu계 합금에서 시효에 의한 모상의 규칙화, α , γ , γ_2 등의 평형상의 석출 및 마르텐사이트상의 안정화는 에비시효나 단계소입과 같은 열처리에 의해 가능하나, 사용가능 온도범위가 100°C이하이다. 이같은 면에서 고온에서도 안정한 형상기억합금의 개발에 대해 연구되고 있다. 그 예로 Cu-Al-Be, Cu-Al-Ni-Ti-Mn 및 Cu-Zn-Al-B 등과 같은 합금이 있다. 이 외에도 300-700°C에서 형상변화를 일으키는 Cu-Zn-Al 합금이 연구되고 있다.

-가공성

Cu계 합금의 실용화가 늦어지는 이유는 시효가

용이하게 발생하는 것 외에 취약한 입계파괴가 그 원인이다. 이점을 개선하기 위해 합금의 결정립미세화에 대한 방법이 연구되고 있다.

이같은 방법에는 결정립미세화 원소 첨가에 의한 주조법, 분말야금법이나 급냉응고법에 의한 연구가 추진되고 있다.

첨가원소법으로는 난용성원소인 Ti, Zr등을 미량 첨가하여 20 μm 까지 미세화시켜 피로수명이 크게 개선된 경우가 있으며, 또한 Cu-Al-Ni-Mn-Ti 합금을 분말야금법으로 결정립을 5-10 μm 크기로 미세화시켜 우수한 특성을 보였다는 보고가 있으며, 최근에는 무첨가 Cu-Al-Ni 합금을 열간압연과 재결정처리에 의해 결정립을 5 μm 까지 미세화시켜 파단응력 1200MPa, 파단변형 10%까지 개선하였으며, 330MPa의 응력하에서 275,000회의 피로수명을 얻는 결과가 소개되고 있다.

이와같이, 입계파괴에 대한 문제점은 결정립미세화로 개선가능하나, 아직도 열 cycle에 의해 발생하는 전위생성기구와 억제책에 대해서는 많은 연구가 필요한 것으로 검토되고 있다.

6. 국내의 연구동향 및 향후 전망

6.1 연구동향

현재 실용화되고 있는 Ti-Ni계 및 Cu계 형상기억합금에 있어서의 연구방향은 소재 특성증대 기술과 용도개발의 2가지 측면이 주요 주제로 부각되고 있으며 선진외국에서는 이에 대한 많은 연구가 추진되고 있다. 여기서 최근 선진외국에서의 형상기억합금과 관련된 국제학술회의나 연구회의 연구현황을 보면 표 3과 같다.

이와 같이 마르텐사이트변태와 형상기억합금에 대한 연구는 세계적인 규모로 연구되고 있으며, 특히 일본에서는

- 형상기억합금의 기초와 응용에 관한 연구회 (일본금속학회 분과회)
- 형상기억합금분과회(석유대체전원용 신소재 표준화 조사연구위원회)

등 2개의 연구회를 발족시켜 형상기억합금의 특성개선과 용도개발 등에 많은 연구를 하고 있으며,

표 3) 선진외국의 형상기억합금 관련 학술회의 현황

년도	회 의 명	주최기관 및 개최지
'88	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 첨단재료 국제회의 - 형상기억재료 ◦ 형상기억합금공학 국제 WORK SHOP ◦ 중국형상기억합금 국내회의 	Materials Research Society(MRS)주최 미국금속학회상변태분과 물리아금분과회 Raychem사, 미시간주립대 Memory Metal사 공동주최 중국유색금속학회 주최
'89	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 형상기억합금에 관한 과학기술 세미나 ◦ 제 6회 마르텐사이트 변태 국제회의(ICOMAT-89) ◦ 형상기억합금 유럽회의 ◦ 신미래재료와 가공 국제회의 - 형상기억재료 심포지움 	스페인 호주 독일 Society for the Advancement of Materials and Process Engineering(SAMPE) 주최
'90	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 제3회 Martensite 국내회의 ◦ Bainite 변태의 최근 문제 	중국 일본금속학회주최

최근 SHS(Self-propagated High-temperature Synthesis)법의 적용에 의해 Ti-Ni 합금소재를 생산하고 있는 것으로도 소개되고 있다.

반면, 국내에서는 아래와 같이 최근까지 주로 학계나 연구기관에서 학술적인 규모면에서 여러 종류의 합금에 대한 연구가 추진되어 왔고 부분적으로는 기업에서도 연구가 되어 실용화의 초기 단계에 까지 도달한 것으로 분석되나, 선진 외국의 연구개발 실정에 비추어보면 국내는 아직 학술적이며 초보적인 연구단계에 머물고 있는 실정이다.

- Ti-Ni계 합금, Cu-Zn-Al계 합금에 대한 연구(한국과학기술원, 1982년)
- Ti-Ni계 합금소재 제조 및 응용기술개발(금성전선연구소, 1986년)
- Cu계 합금의 제조 및 특성연구(경북대학교, 정인상 교수 연구실, 1985년-현재)
- Fe계 합금의 제조 및 특성해석(연세대학교, 최종술 교수 연구실)
- pipe fitting 부품용 Cu계 형상기억합금 제조 및 기능분석 ((주) 유유, 부설연구소)
- 분말야금법 및 급냉용고기술을 이용한 Cu계

형상기억합금제조공정연구(한국기계연구원, 제조야금실, 1989-현재)

6.2 향후 전망

선진국의 경우에는 그 동안 축적된 기술과 연구자료에 의해 형상기억합금제조기술이 상당한 수준에 도달하였으며, 보다 공업적인 수요충출을 위해 부가가치가 높고, 소재가 보유한 기능을 최대한 활용할 수 있는 용도개발과 소재의 신뢰성 제고를 위한 특성증대 및 개선에 대한 기술개발에 역점을 두고 있어서 멀지 않은 장래에 제품의 품질과 물성이 일정한 규격재료가 공급될 수 있다고 본다면 본격적인 실용화에 대한 개발은 지금부터 시작된다고도 볼 수 있다.

이러한 배경하에서 볼 때 기술적인 면에서는

- 1) 소재의 기계적 특성 및 신뢰성에 관한 특성제고
- 2) 효율적인 형상기억능에 대한 제어법의 개발
- 3) 각종 용도에 따른 안정성 제고와 평가기술 개발

아울러 용도개발측면에서는 고부가성의 새로운 기능을 갖는 용도의 개발 및 극한환경영역분야에의 응용개발 등과 같은 분야에 대한 연구개발이 필요할 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

- 1) 丹九保 熙康編：形狀記憶合金 1984. 産業圖書
- 2) 石川 昇治, 木梨 貞男, 三輪 學 編著：形狀記憶合金應用アイデア集 1987. (株) 工業調查會
- 3) 趙顯麒：新素材合金, 慶北大學校 自然科學叢書 1, 慶北大學校出版部. p3-14
- 4) 李種文：新素材-基礎理論 및 應用開發一世宗出版社. 1989. p15-34
- 5) 唯木 次男, 清水 謙一：形狀記憶合金, 金屬, 1990. 4 p3-6
- 6) 板木 英和, 清水 謙一：形狀記錄合金의開發와狀態圖, 金屬. 1989. 3 p42
- 7) 宮崎 修一, 大塚 和弘：形狀記錄合金의基礎와今後의課題, 金屬, 1989. 8 p2-9
- 8) 唯木 次男：銅系形狀記憶合金開發における問題點とその對策研究の現狀, 金屬. 1989. 8. p19-24
- 9) 清水 謙一：形狀記憶合金に關する國內外の最近の研究開發動向, 金屬. 1989. 8. p93-98
- 10) Darel E. Hodgson: Shape Memory Alloys, Metals Handbook 10th Ed. Vol.2 ASM p897