

形狀記憶合金의 性質 및 그 應用

金 泳 吉
 〈韓國科學技術院教授·工博〉

1. 서 론

일반적으로 금속재료는 비교적 저온에서 외부 응력에 의하여 변형을 받으면 초기에는 탄성거동(elastic behavior)을 보이지만 곧이어 소성변형(plastic deformation)이 일어나 영구변형이 되어버린다. 그러나 몇몇 합금계에서는 영구변형되었던 재료를 특정온도 이상으로 가열하면 변형되기 전의 원래의 형상으로 돌아가는 현상이 일어나는데 이와 같은 현상을 形狀記憶效果(shape memory effect)라 부르며, 이 효과를 나타내는 재료를 形狀記憶合金(shape memory alloy)이라 부르고 있다.¹⁾

1932년에 처음으로 Au-Cd 합금계가 제모양을 기억하는 성질을 갖고 있다고 보고되었으나 그 원인을 알 수 없었다. 그 후에도 Cu-Zn과 In-Tl 합금계에서도 形狀記憶효과가 관찰되었지만 이것이 고유한 특성이라기보다는 무엇인가 잘못되어서 생긴 실패작이라고 생각되어 왔다. 더욱이 Au와 Cd는 고가의 희귀금속이며 인체에 해롭다는 결점이 있어 학문적인 흥미 외에는 크게 주목받지 못했다. 그러나 1963년 미해군연구소(U.S Naval Ordnance Laboratory)의 Buehler 박사팀이 합선용 구조용 재료를 개발하던중 50% Ni-50% Ti계 합금에서 우수한 形狀記憶효과가 우연히 발견되었으며²⁾ 이 합금의 우수한 성질 때문에 학계 및 산업계의

대단한 관심을 불러 일으켰다. 이때부터 形狀記憶合金에 대한 연구가 본격적으로 진행되었으며 이에 따라서 다른 많은 합금계에서도 形狀記憶효과가 발견되었다.

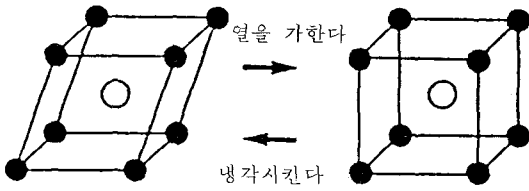
形狀記憶합금의 응용가능성에 대한 연구가 현재 활발히 진행되고 있으며 이 합금을 이용한 장치에 대한 특허도 2,000여종에 달한다. 形狀記憶합금을 응용하려면 우선 이 합금의 동작원리 및 성질을 이해해야 한다. 그러므로 形狀記憶합금의 제반기초사항을 먼저 서술하고 기존의 응용 실례를 설명하고자 한다.

2. 形狀記憶합금의 원리 및 성질

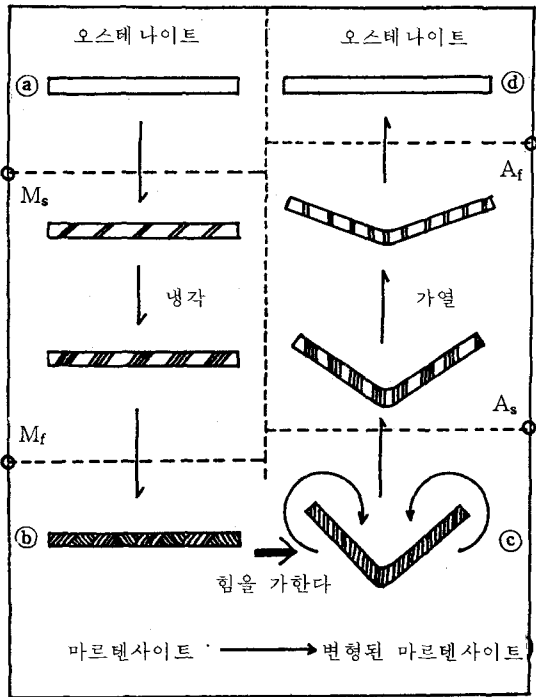
1) 形狀記憶효과와 원리

形狀記憶효과를 이해하기 위해서는 우선 形狀記憶합금의 온도에 따른 구조의 변화를 알아야 한다. 물은 온도에 따라서 기체(수증기), 액체, 고체(얼음)의 3가지 상태로 변화하는 것처럼 합금에서도 온도가 변화하면 내부의 원자의 배열상태(결정구조)가 변화하게 된다. 形狀記憶합금은 온도가 높을 때 입방정구조의 오스테나이트(austenite)상으로 존재하지만 온도가 낮아지면 사방정구조의 마르텐사이트(martensite)상으로 변화하게 된다(〈그림-1〉).

이와 같이 고온에서 냉각시에 오스테나이트로부터 마르텐사이트로 변화하는 것을 금속공학적인 용어로 “마르텐사이트 변태”라고 한다.

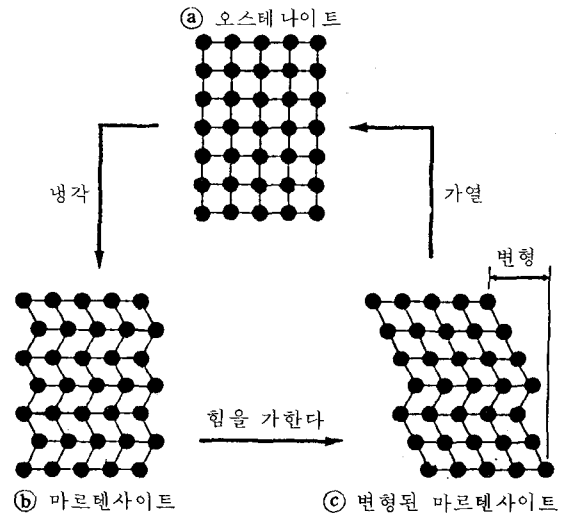


〈그림-1〉 오스테나이트와 마르텐사이트의 결정구조

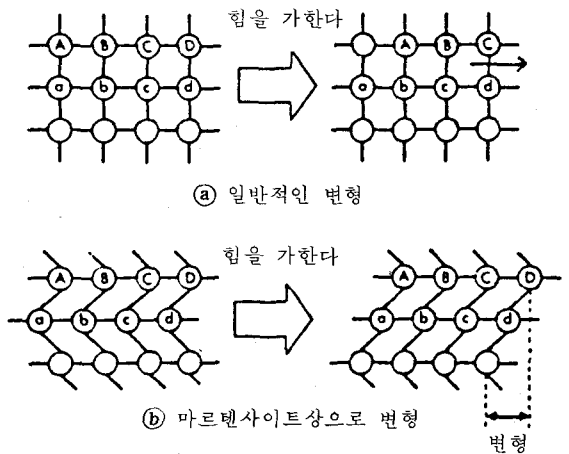


〈그림-2〉 형상기억합금의 열처리 경로와 형상의 변화

마르텐사이트 변태는 한 온도에서 일어나는 것이 아니라 냉각시에 M_s (마르텐사이트 변태 개시점) 온도에서 변태가 시작하여 M_f (마르텐사이트 변태 종료점) 온도에서 변태가 완료되어 합금전체가 마르텐사이트로 변태된다(〈그림-2〉에서 (a)→(b) 과정). 마르텐사이트 변태와 마찬가지로 가열시의 역변태도 A_s 온도에서 변태가 시작되어 A_f 온도에서 완료되어 합금전체가 마르텐사이트에서 오스테나이트로 환원된다(〈그림-2〉의 (c)→(d) 과정). 또한 이때 온도 및 변형에 따른 결정구조의 변화과정을 〈그림-3〉에



〈그림-3〉 온도에 따른 결정구조의 변화



〈그림-4〉 변형의 차이점

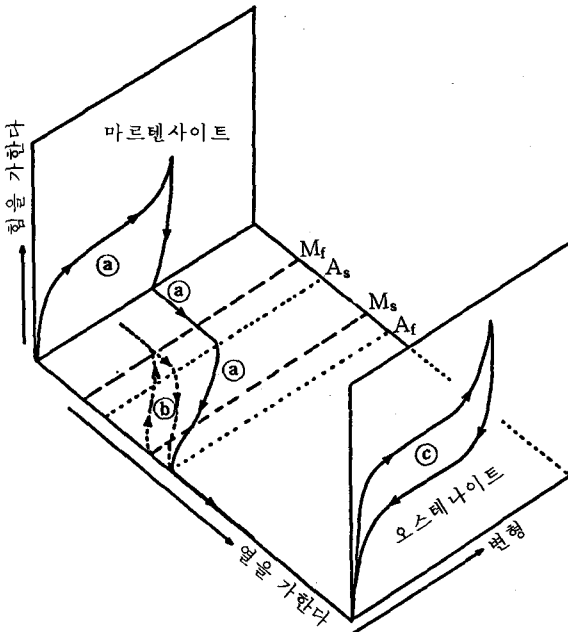
도시하였다.

일반적인 합금의 경우(본 형상기억합금에서 오스테나이트에 해당됨) 외부에서 큰 힘이 가해지면 원자와 원자 사이에 엇갈림(slip)에 의해서 원자 상호간의 상대적인 위치가 변화하여 영구 변형이 재료에 남게 된다(〈그림-4〉). 그러면 마르텐사이트를 변형시킬 경우 어떻게 될 것인지를 생각해 보자. 마르텐사이트는 〈그림-3〉의 (b)에서 알 수 있듯이 결정학적으로 동등한 여러 방향의 마르텐사이트 판들로 구성되어 있으므로

힘을 가할 때 변형에 용이한 일정한 방향의 마르텐사이트 판만이 생성되어 변형을 수용할 수 있다(그림-4)의 ⑥). 이때 원자 상호간의 상대적 위치는 변화되지 않았으므로 가열시에 오스테나이트로 변태하면서 원래의 형상으로 회복될 수 있다.

형상기억합금을 응용하고자 할 때 고온의 상태에서 제품을 만들어야 한다. 이때 고온에서 재료가 갖는 모양이 기준이 되는 원래의 형상이 되는 것이다. 여기에서 그 제품을 <그림-2>의 ③처럼 적선적인 모양이라고 가정할 때 이 재료를 M_f 온도 이하로 냉각시키면 마르텐사이트 변태가 일어나서 원자 배열이 바뀌게 된다. 하지만 결정구조가 변해도 겉보기에 제품의 형태는 조금도 변하지 않는다(그림-2)의 ④).

그 다음 외부로부터 힘을 가하여 <그림-2>의 ⑤와 같이 V자 모양으로 변형시킬 때 단지 마르텐사이트 판의 방향 바꿈에 의해서 이 변형은 수용될 수 있다. 그 이후 변형된 제품을 가열하면 역변태가 일어나 오스테나이트로 원자 배열이 바뀌면서 원형으로 돌아간다(그림-2)의 ⑥→⑦ 과정).



<그림-5> 힘-변형-온도의 관계에 대한 도식

마르텐사이트는 8% 정도의 변형까지 수용할 수 있으며 그 이상의 변형을 주면 영구변형이 잔존해서 가열해도 완전히 회복되지 않는다. 또한 이때 변형은 마르텐사이트 상태에서 주어야 하며 오스테나이트 상태에서의 변형은 영구변형이 되므로 주의하여야 한다.

2) 형상기억합금의 여러 성질

동일한 조성의 형상기억합금이라도 사용전의 열처리과정과 사용온도에 따라서 여러가지 특이한 성질을 나타낸다.

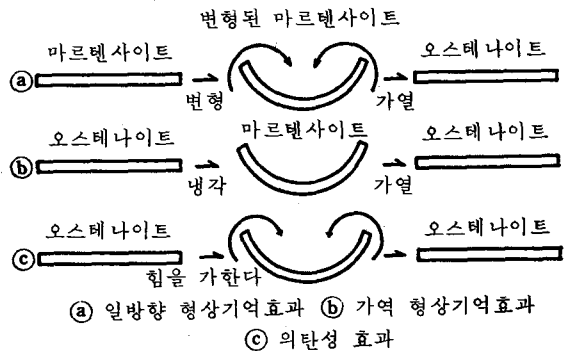
(1) 일방향 형상기억효과(one way shape memory effect)

고온상인 오스테나이트상의 형상만을 기억하는 것으로 통상 형상기억합금이란 일방향 형상기억합금을 말한다.

<그림-5>의 ③ 및 <그림-6>의 ③에 나타냈듯이 M_f 이하에서 변형을 주고 가열하면 A_s 온도에서 형상이 회복되기 시작하여 A_f 온도 이상에서는 원래의 형상으로 돌아간다.

(2) 가역 형상기억효과(two way shape memory effect)

냉각→변형→가열의 과정을 반복(training)하거나 변형시킨 후 힘을 제거하지 않은 채로 가열(구속가열)하면 형상기억합금은 오스테나이트의 형상뿐만 아니라 변형된 마르텐사이트의 형상도 기억하게 된다(그림-5)의 ④). 이것은 위의 열처리중에 오스테나이트 내부에서 특정한



③ 일방향 형상기억효과 ④ 가역 형상기억효과 ⑤의탄성 효과

<그림-6> 형상기억합금의 여러 성질

대표적인 형상기억합금

〈表-1〉

형상기억합금	조성	마르텐사이트 변태온도	규칙화 정도
Ag-Cd	44 ~ 49 at % Cd	-190 ~ - 50 (°C)	규칙
Au-Cd	46.5 ~ 50 at % Cd	- 30 ~ 100	규칙
Cu-Al-Ni	14 ~ 14.5 wt % Al 3 ~ 4.5 wt % Ni	-140 ~ - 40	규칙
Cu-Sn	~ 15 at % Sn	-120 ~ - 30	규칙
Cu-Zn	38.5 ~ 41.5 at % Zn	-180 ~ - 10	규칙
Cu-Zn-X (X=Si, Sn, Al, Ga)	수 wt % X	-180 ~ 100	규칙
In-Tl	18 ~ 23 at % Tl	60 ~ 100	불규칙
Ni-Al	36 ~ 38 at % Al	-180 ~ 100	규칙
Ti-Ni- (Fe, Cu)	49 ~ 51 at % Ni	- 50 ~ 100	규칙
Fe-Pt or Fe-Pd	25 at % Pt	~ -130	규칙
Mn-Cu	25 ~ 35 at % Cu	-250 ~ 180	불규칙

형상기억합금 제조회사

〈表-2〉

회사명	형상기억합금	제품명
Raychem 社 (미국)	Ti - Ni, Cu-Zn-Al	Cryofit, Cryocon 등의 각종 접속판
Uuitec 社 (미국)	Ti - Ni	치열교정용 Nitinol 선
Foxboro 社 (미국)	Ti - Ni	기록계용 펜 구동장치
Essex International 社 (미국)	Cu - Zn - Si	집적회로 접착장치
Special Metals 社 (미국)	Ti - Ni	Ti-Ni (분말법) 소재
Titanium Metal 社 (캐나다)	Ti - Ni	Ti-Ni 소재
Deltamemory Metal 社 (영국)	Cu - Zn - Al	Autovent 등 온도제어장치
Bakaert 社 (벨기에)	Cu - Zn - Al	온도제어장치
Furukawa 社 (일본)	Ti - Ni	자동건조기, 안경테
Sharp 社 (일본)	Ti - Ni	전자렌지용 개폐기
Matsusita 社 (일본)	Ti - Ni	에어콘 풍향조절 장치
Tohoku Metal 社 (일본)	Ti - Ni	Nitinol 소재
Sendai Mechanics 社 (일본)	Ti - Ni	온도 경보기

방향의 마르텐사이트 판만이 생성되기가 용의하기 때문이다. 예를 들어 오스테나이트의 형상을 반듯한 모양이라고 하고 변형된 마르텐사이트의 형상을 굽은 모양이라고 할 때 생각하면 굽은 모양이 되고 가열하면 반듯하게 펴지게 된다 (〈그림-6〉의 ㉞).

(3) 의탄성 (pseudoelastic)

A_f 온도 이상에서 (즉 오스테나이트 상태에서) 매우 큰 힘을 가하여 변형을 주더라도 힘을 제거하면 고무와 같이 변형이 회복되는 현상이다 (〈그림-5〉의 ㉞와 〈그림-6〉의 ㉞). 이는 힘

을 가했을 때 오스테나이트가 응력유기 마르텐사이트(stress induced martensite)로 변하면서 변형을 수용했다가 힘을 제거했을 때 반대로 오스테나이트로 변하면서 원형으로 돌아가기 때문이다.

3) 형상기억합금의 종류

현재까지 형상기억효과를 나타내는 합금은 Ni-Ti 계 합금(Nitinol)을 비롯해 구리기초형상기억합금(Cu-Zn, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni) 등 많이 있으며 <表-1>에 나타내었다. 그 중에서도 니티놀은 강도 및 연성이 뛰어나 가장 우수한 형상기억합금이지만 제조공정상 비용이 많이 들며 가공이 어렵다는 결점을 안고 있다.

이에 많은 금속학자들은 값싸고 성질이 우수한 Cu-Zn-Al 혹은 Cu-Al-Ni 계 형상기억합금의 개발에 박차를 가하고 있지만 이러한 구리계통합금은 강도 및 연신율의 성질이 니티놀보다 나쁜 것으로 알려져 있다. 형상기억합금의 응용 및 수요확대를 위해서라도 값싸고 우수한 Cu-Zn-Al 형상기억합금의 개발은 시급하다고 말할 수 있다.

<表-2>에 현재 생산되고 있는 형상기억합금을 열거했는데 대부분이 니티놀이며 Cu-Zn-Al은 아직도 시험단계라 할 수 있다.

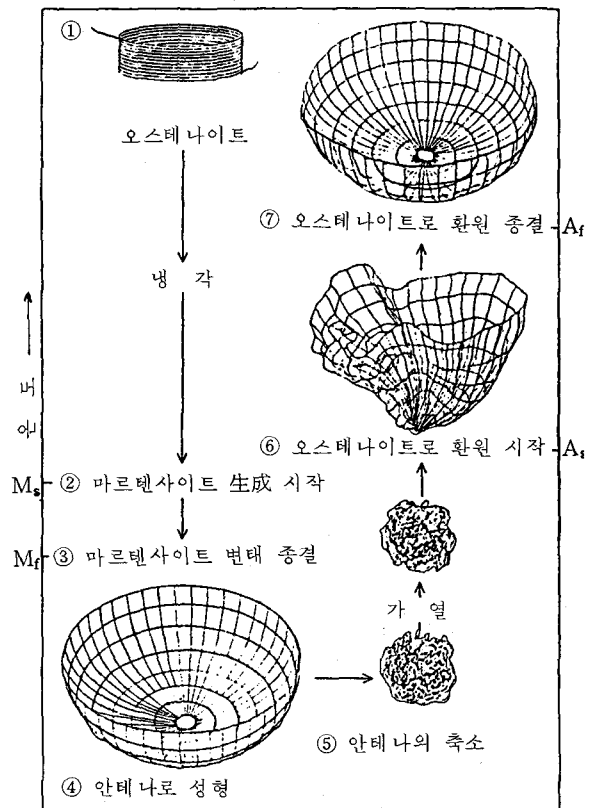
3. 형상기억합금의 응용

1) 특수공간에서의 응용

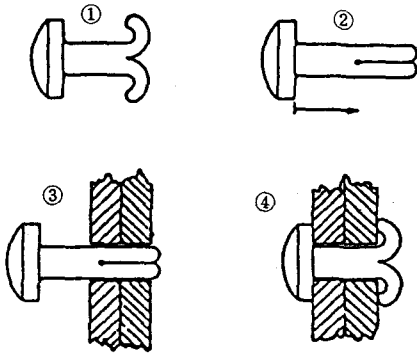
형상기억합금의 응용으로서 최초로 보고된 것은 미항공우주국(NASA)의 월면 안테나이다. 우주선이나 인공위성의 통신용 안테나는 부피가 커서 우주공간으로 운반하기가 어려우며 또한 우주공간에서 운석 등에 의해서 변형을 받게 된다면 통신에 악영향을 줄 수 있다. 이러한 이유로 NASA에서 형상기억합금 안테나를 고안하였다. 니티놀금속세선을 코일형 고온상으로 만들고(<그림-7>의 ①) 냉각하면 마르텐사이트상으로 변태하게 되며 이 금속세선을 <그림-7>의 ④처럼 안테나를 성형한다. 이제 이것을 운

반하기 편리한 형태로 둥글게 뭉쳐서 우주선에 넣을 수 있다(<그림-7>의 ⑤). 월면에서 안테나를 사용하고자 할 때는 태양열을 이용해서 가열하면 변형된 안테나는 고온상으로 회복되어 <그림-7>의 ⑦과 같이 완전한 안테나가 된다.

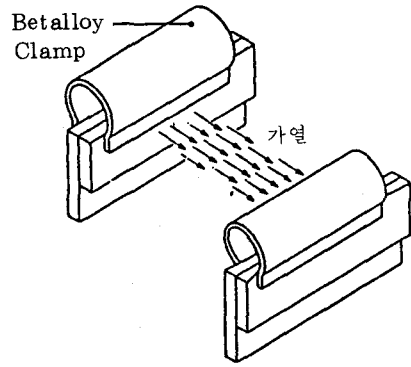
이와 같이 형상기억합금은 사람의 손이 미치지 못하는 특수 공간인 핵발전소, 진공장치, 심해, 우주공간 등에 이용될 수 있으며 <그림-8>은 이러한 공간에서의 첩쇠(fastener)의 예를 나타내고 있다.³⁾ 고온상태에서 <그림-8>의 ①과 같은 모양의 첩쇠를 만들어 냉각하면 마르텐사이트상으로 변화하게 될 것이다. 이제 이 첩쇠를 <그림-8>의 ②와 같이 마르텐사이트 상태에서(즉 M_f 이하의 온도에서) 변형을 준다. 변형된 첩쇠를 M_f 이하에서 ③처럼 끼워 넣고 A_f 이상으로 가열만 해주면 ④와 같이 ①의 형상으



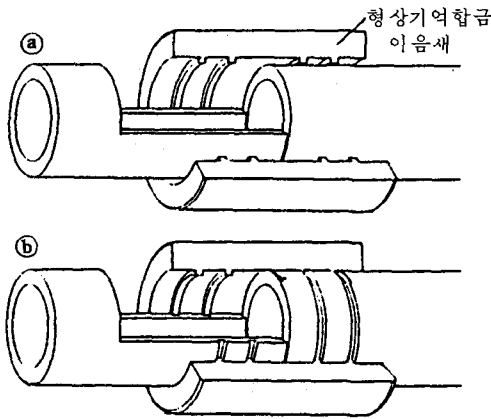
<그림-7> 우주안테나에의 응용



〈그림-8〉 첩쇠(fastener)로의 응용



〈그림-10〉 형상기억합금 클램프(clamp)



〈그림-9〉 니티놀을 이용한 파이프 이음(pipe coupling)

로 회복되어 완전한 첩쇠가 된다.

2) 파이프 이음새(pipe coupling)에의 응용

미국의 Raychem (주)에서는 니티놀을 이용한 파이프나 튜브의 이음장치를 고안하였다. 이러한 이음새는 원자력잠수함 및 F-14 전투기의 유압계통의 관이음이나 복해와 같은 심해에서 파이프 이음의 연결부로 사용된 바 있다.

니티놀 형상기억합금을 파이프 연결부로 이용하는 기본개념은 다음과 같다. 먼저 연결될 파이프의 외부직경보다 약간 작은 내부직경을 갖는 니티놀연결관을 가공한다. 이제 이 연결관을 액체질소통(-196℃)에 담그면 마르텐사이트 변태가 일어나면서 니티놀은 4% 정도 팽창하게

된다. 이때 연결관의 내부직경은 파이프의 외부직경보다 커지게 된다. 그러므로 극저온으로 냉각된 니티놀연결관을 M_f 이하의 저온으로 유지하면서 〈그림-9〉의 ㉔처럼 파이프의 접촉부분에 쉽게 끼울 수 있다. 이때 시간이 지남에 따라서 니티놀 이음새의 온도는 증가하게 될 것이며 마침내 $A_s \sim A_f$ 의 온도 범위에서 오스테나이트로 변태하면서 4%의 수축이 일어나 파이프는 실온에서 완전히 조여지게 된다(〈그림-9〉의 ㉕).

이와 같이 형상기억합금을 이용하면 Cu, Al과 같은 용접이 서로 안되는 재료를 연결하는 것이 가능할 뿐만 아니라 금속의 용접부는 구조적 결함을 갖고 있어서 용접부에서 사용중에 파괴가 일어나기 쉬운데 이러한 피로에 의한 파괴를 예방할 수 있다. 특히 매우 복잡하고 비좁은 공간에서 용접을 한다는 것은 대단히 어려운 일 이므로 항공기와 잠수함 등의 복잡한 유압관 이음에 매우 편리한 방법이다. 또한 이 접합방법은 가스의 누출이 거의 없으므로 화학공장의 파이프라인에 쓰여지며 파이프의 접속을 5분 이내의 짧은 시간에 완성할 수 있으므로 핵발전소와 같은 방사선이 있는 공간에서는 아주 유용한 것으로 알려져 있다.

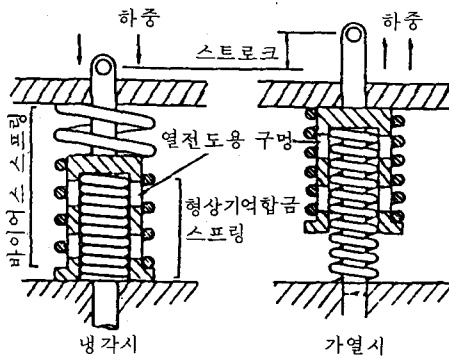
최근에 Raychem (주)에서는 값싼 Cu-Zn-Al 형상기억합금(Betalloy)을 이용한 파이프 이음새, 리테이너, 클램프(〈그림-10〉) 등을 개발하여 형상기억합금의 수요확대에 박차를 가하고

있다.

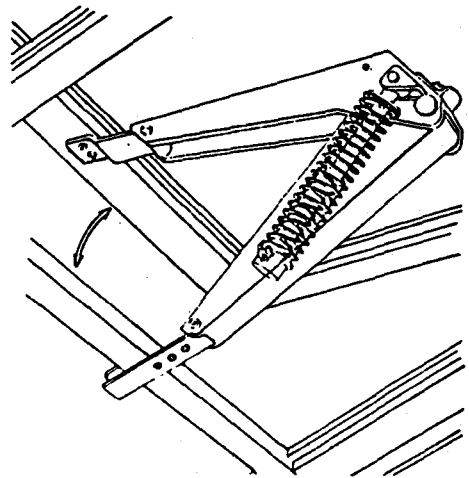
3) 열조절기 (thermal actuator) 로의 응용

형상기억효과는 특정한 온도(A_f)에서 일어나므로 형상기억합금은 열적센서로 사용될 수 있을 뿐 아니라 변태응력을 이용해서 기계적 조작기의 이중적 성격을 갖고 있다. 형상기억합금을 이용하면 장치가 단순해지고 소형화될 수 있다는 장점이 있다고는 하지만 실제로 열적조절기로 응용될 때 형상기억효과는 A_s 와 A_f 의 온도범위에서 일어나므로 이러한 온도범위효과를 보완하기 위해서 바이어스 스프링 (bias spring)을 형상기억합금 스프링과 직렬로 연결하여 사용하고 있다(〈그림-11〉).

냉각시에 〈그림-11〉의 마르텐사이트상의 형상기억합금 스프링은 수축하게 되며 온도를 증가시키는 경우 마르텐사이트가 오스테나이트로 변태하면서 원래의 형상으로 회복되려고 하며 이때의 변태응력이 바이어스 스프링의 억제력을 극복하게 되어 형상기억 스프링은 팽창하게 된다. 영국의 Delta Memory (주)는 〈그림-12〉와 같은 그린 하우스용 창문자동 개폐기를 고안하였는데 이것은 온실내의 온도를 자동 조절하는 기능을 갖고 있다. 18°C 이하의 온도에서 형상기억합금은 마르텐사이트 상태로 완전히 수축되므로 창문은 닫혀진 상태로 되며 반대로 온도가 증가함에 따라서 오스테나이트로 변태하면서 형상기억합금은 팽창하게 된다. 결국 형상기억합금



〈그림-11〉 형상기억 열조절기의 작동원리



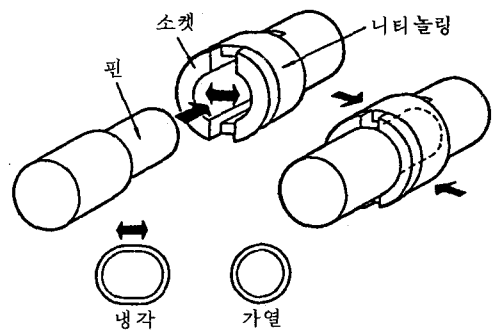
〈그림-12〉 온실 (green house)용 온도조절 자동창문 개폐기

스프링의 변태응력은 바이어스 스프링의 힘을 극복하여 25°C에서 창문은 완전히 열리게 된다.

이와 유사한 장치는 에어컨 내부의 자동개폐장치, 자동차 관련분야의 엔진과열 방지용 팬 클러치 (fan clutch)와 연료분사장치용 엔진, 난방용 라디에이터의 온도조절밸브, 공장의 환기장치, 오리피스제어기 등에도 응용되고 있다.

4) 기타 응용

〈그림-13〉은 Raychem (주)이 개발한 전기 접속장치인 Cryocon을 나타낸 것이다. 접속장치 시스템이 냉각될 때 형상기억합금 링이 팽창하므로 아무 힘을 들이지 않고도 소켓 속에 핀



〈그림-13〉 Cryocon 핀-소켓 접속장치

을 쉽게 끼워 넣을 수 있다. 하지만 온도가 상승하여 실온이 되었을 때 마르텐사이트는 오스테나이트로 변하므로 링이 수축하여 소켓 안의 핀은 단단히 조여지게 되므로 빠지지 않게 된다.

이러한 접합장치는 ① 가스누출이 없는 완전한 전기적 접속이며 ② 심한 충격이나 고진동의 특수한 환경에서 안전성을 확보할 수 있고 ③ 매우 큰 변태응력에서 기인한 큰 기계적 강도를 갖는 접합을 얻을 수 있으며 ④ 전압강하를 방지하여 안정된 저항을 유지할 수 있고 ⑤ 소켓에서 핀을 끼우고 제거하는데 힘을 들이지 않아도 된다는 장점을 갖고 있다.

Cryocon과 비슷하게 형상기억합금을 이용하여 광학섬유(optical fiber)를 연결하는 매우 새로운 접합방법이 개발되었는데 이 방법은 접합부에서 광학섬유의 손실을 극소화하며 안전성을 얻을 수 있어 전자통신분야의 혁신적 방법으로 평가되고 있다.⁴⁾

대체에너지 개발의 일환으로 태양열, 지열 등의 저급열을 이용한 열에너지 변환장치의 작동소자로의 응용이 모색되고 있으며 석유·석탄 등의 에너지 자원이 부족한 우리나라 실정에서는 매우 관심있는 분야이다. 이러한 교체엔진(heat engine)의 작동소자로 많이 쓰이는 니티놀合金細線을 이용하는 방법에는 ① U자형 세션 ② 인장된 세션 ③ 코일형 세션 등이 있으나 형상기억합금의 내구성, 열에너지 변환효율이 매우 낮다는 결점이 있어 아직도 연구과제가 많다. 현재까지 보고된 것 중에서 일본 Sharp(주)의 중앙연구소가 600개의 니티놀세션을 이용하여 제작한 교체엔진이 650와트의 출력을 내어 최대규모로 알려져 있다.⁵⁾

의료용 소재분야에의 응용은 미국, 일본 등에서 주로 연구되고 있으며 치열교정용 니티놀세션(orthodontic dental arch wires)과 안경테가 현재 시판되고 있다. 그러나 인체에 해가 없어야 한다는 큰 난점을 안고 있으므로 애로가 있으나 인공심장, 인공신장, 용혈제거용 필터, 짚추 교정용 봉(harrington rod), 인공관절, 골절 압박고정대 등으로의 응용가능성을 검토하고 있다.

4. 결 론

형상기억합금을 이용하고 그 수요를 확대하기 위해서는 형상기억합금이 가지는 재료학적인 문제점과 제조기술상의 문제를 검토해 보아야 한다. 현재 세계적으로 실용화되어 있는 합금계는 Cu-Zn-Al계를 포함하는 Cu계 형상기억합금과 Ti-Ni계의 형상기억합금이다.

Ti-Ni계 합금은 연성이 우수하고 내식성, 내열성, 내마모성이 우수한 장점이 있다. 그러나 일반 구조용재료에 비해 기계가공성이 매우 나쁘고 제조단가가 높다는 단점을 갖고 있다. 따라서 응용 개발연구로서는 제조기술 및 소재가공기술의 향상을 위한 연구, 경제성 향상을 위한 Ti-Ni-X삼원소 합금에 관한 연구, 응용부품의 설계 및 실용화를 위한 연구 등이 수행되어야 한다.

한편 Cu계 형상기억합금은 Ti-Ni계 합금보다 강도 및 내구성이 부족하지만 제조비용이 싸고 가공성이 우수하다는 장점이 있어 상업적인 실용화가 유망하다. 그러나 특히 문제가 되는 것은 반복사용에 따른 여러가지 특성의 변화가 커서 형상기억효과가 사용중에 급속히 저하된다는 점이다. 또한 피로 및 파괴강도에 있어서도 문제가 있으며, 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 제3의 첨가원소 및 粒度 미세화에 의한 효과 등에 대한 연구가 수행되어야 할 것으로 본다. 따라서 Cu-Zn계 합금에서도 Ti-Ni계 합금의 경우와 같이 기초물성연구와 응용개발연구를 병행하면 멀지않은 장래에 선진기술국으로의 도약가능성이 매우 밝다고 할 수 있다.

〈참 고 문 헌〉

- 1) J. Perkins, Shape memory effects in alloys, New York, Plenum (1975).
- 2) W. J. Buehler and F. E. Wang, Ocean Enging., 1 105 (1968).
- 3) W. J. Buehler and W. B. Cross, J. Wire, 2 41 (1969).
- 4) Lasor Focus, 2 86 (1980).
- 5) H. Tanaka, M. Kanda, S. Sugimoto, M. Mori, T. Okuda and T. Tanaka, Presented at 93rd Annual Meeting of Japan Institute of Metals, Akita (1983). ♣