



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0087211
(43) 공개일자 2022년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 45/04 (2006.01) C22C 1/00 (2006.01)
C22F 1/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 45/04 (2013.01)
C22C 1/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0177694
(22) 출원일자 2020년12월17일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
이태규
서울특별시 송파구 올림픽로 111, 116동 404호 (잠실엘스)
최경식
서울특별시 노원구 동일로215길 48, 304동 1501호 (상계주공3단지아파트)
(74) 대리인
특허법인 신세기

전체 청구항 수 : 총 14 항

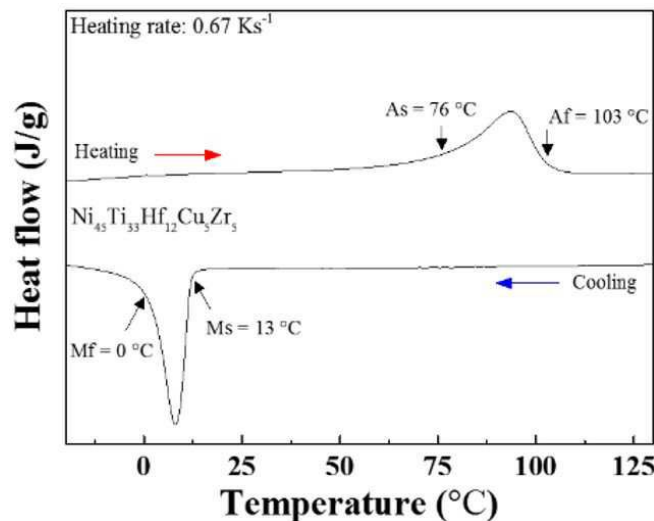
(54) 발명의 명칭 **형상기억합금용 비정질 전구체와 이를 이용한 형상기억합금 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 단순 열처리 공정을 통하여 나노크기의 결정립을 갖는 형상기억합금의 제조가 가능한 형상기억합금용 비정질 전구체와 이를 이용한 형상기억합금 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

한편, 본 발명의 일 실시형태에 따른 형상기억합금은 Ni, Ti, Hf, Cu 및 Zr로 이루어지면서 오스테나이트상과 마르텐사이트상의 가역상전이 반응이 일어나는 5원계 합금이고, $Ni_aTi_bHf_cCu_dZr_e$ 으로 표현되는 원자비로 이루어지되, $a = 45$, $b = 33$, $c = 12 \sim 17$, $d = 5$, $e = 5$ 이하 및 $a+b+c+d+e = 100$ 을 만족하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도3b



(52) CPC특허분류

C22F 1/10 (2013.01)

(72) 발명자

홍성환

서울특별시 광진구 동일로54길 17, 202호

김기범

서울특별시 강남구 언주로130길 30, 102동 1102호
(동양파라곤)

명세서

청구범위

청구항 1

열처리를 통하여 형상기억합금을 제조하기 위한 전구체로서,

Ni, Ti, Hf, Cu 및 Zr로 이루어지는 비정질 상태의 5원계 합금이고,

$Ni_aTi_bHf_cCu_dZr_e$ 으로 표현되는 원자비로 이루어지되,

$a = 45$, $b = 33$, $c = 12 \sim 17$, $d = 5$, $e = 5$ 이하 및 $a+b+c+d+e = 100$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 형상기억합금용 비정질 전구체.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 비정질 전구체는 $Ni_{45}Ti_{33}Hf_{12}Cu_5Zr_5$ 인 것을 특징으로 하는 형상기억합금용 비정질 전구체.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 비정질 전구체는 상온에서 비정질 상태인 것을 특징으로 하는 비정질 전구체.

청구항 4

Ni, Ti, Hf, Cu 및 Zr로 이루어지면서 오스테나이트상과 마르텐사이트상의 가역상전이 반응이 일어나는 5원계 합금이고,

$Ni_aTi_bHf_cCu_dZr_e$ 으로 표현되는 원자비로 이루어지되,

$a = 45$, $b = 33$, $c = 12 \sim 17$, $d = 5$, $e = 5$ 이하 및 $a+b+c+d+e = 100$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 형상기억합금.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 형상기억합금은 $Ni_{45}Ti_{33}Hf_{12}Cu_5Zr_5$ 인 것을 특징으로 하는 형상기억합금.

청구항 6

청구항 4 또는 청구항 5에 있어서,

상기 형상기억합금은 열처리에 따라 결정화된 이후 온도변화에 따라 오스테나이트상과 마르텐사이트상의 가역상전이 반응이 일어나는 것을 특징으로 하는 형상기억합금.

청구항 7

청구항 4 또는 청구항 5에 있어서,

상기 형상기억합금은 결정립의 크기가 10nm ~ 1 μ m인 것을 특징으로 하는 형상기억합금.

청구항 8

청구항 4 또는 청구항 5에 있어서,

상기 형상기억합금은 변형률이 최대 6.05%인 것을 특징으로 하는 형상기억합금.

청구항 9

청구항 4 또는 청구항 5에 있어서,

상기 형상기억합금의 가역상전이 반응이 일어나는 온도는 0℃ ~ 150℃인 것을 특징으로 하는 형상기억합금.

청구항 10

Ni, Ti, Hf, Cu 및 Zr로 이루어지는 비정질 상태의 5원계 합금이고, $Ni_aTi_bHf_cCu_dZr_e$ 으로 표현되는 원자비로 이루어지되, $a = 45$, $b = 33$, $c = 12 \sim 17$, $d = 5$, $e = 5$ 이하 및 $a+b+c+d+e = 100$ 을 만족하는 전구체를 준비하는 전구체 준비단계와;

준비된 전구체를 열처리하여 오스테나이트상과 마르텐사이트상의 가역상전이 반응이 일어나도록 결정화시키는 결정화 열처리단계를 포함하는 형상기억합금의 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 전구체 준비단계에서 준비되는 전구체는 $Ni_{45}Ti_{33}Hf_{12}Cu_5Zr_5$ 인 것을 특징으로 하는 형상기억합금의 제조방법.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 전구체 준비단계에서 전구체는 성분이 조정된 용강을 급속응고법으로 주조하여 비정질 상태로 형성되는 것을 특징으로 하는 형상기억합금의 제조방법.

청구항 13

청구항 10에 있어서,

상기 결정화 열처리단계는 상기 전구체를 509℃ ~ 600℃에서 1 ~ 60분간 열처리하는 것을 특징으로 하는 형상기억합금의 제조방법.

청구항 14

청구항 10에 있어서,

상기 결정화 열처리단계에서 상기 전구체는 509℃ ~ 522℃의 온도 구간에서 결정화가 이루어지는 것을 특징으로 하는 형상기억합금의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 형상기억합금용 비정질 전구체와 이를 이용한 형상기억합금 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 단순 열처리 공정을 통하여 나노크기의 결정립을 갖는 형상기억합금의 제조가 가능한 형상기억합금용 비정질 전구체와 이를 이용한 형상기억합금 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 형상기억합금(shape memory alloy: SMA)은 외력에 의해 변형된 재료에 적절한 열처리를 행하면 이전에 기억되었던 본래의 형상으로 복원되는 특성이 있는 금속 재료를 말한다.

[0004] 이러한 형상기억합금은 Ni-Ti계 합금으로 처음 개발되었고, 이후 Cu-Zn계, Au-Cd계 합금 등 10여 종이 개발되었다. 하지만, Ni-Ti계 형상기억합금이 열, 기계적 피로 수명과 형상 회복율이 우수하며, 원형으로의 형상 회복시 30kg/mm 정도의 큰힘을 내는 등 특성이 우수하여 우주선 안테나, 의료기기, 안경테, 센서를 겸한 구동장치, 파이프 커플링 등의 다양한 산업분야에서 응용되고 있다.

[0005] 최근에는 자동차 분야에서도 형상기억합금을 자동차용 소형 액추에이터에 적용하기 위한 마이크로와이어(microwire)의 개발 및 적용을 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0006] 한편, 일반적인 나노결정립 형상기억합금은 주조재의 균질화 열처리-강소성 가공-회복 및 재결정 열처리 공정을 통하여 제작되는데, 특히, 강소성 가공 공정은 소재에 약 50% 이상의 매우 큰 변형량을 필요로 함에 따라 공정수가 많고 공정 진행시 비용이 많이 소요되는 단점이 있었다.

[0007] 또한, 대표적인 형상기억합금인 Ni-Ti 2원계 합금 중 수십 마이크로미터의 조대 결정립이 형성되는 형상기억합금의 경우, 반복 사용 시 잔류 변형에 의해 형상 기억 효과가 저하되는 문제가 발생하였다.

[0009] 상기의 배경기술로서 설명된 내용은 본 발명에 대한 배경을 이해하기 위한 것일 뿐, 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 이미 알려진 종래기술에 해당함을 인정하는 것으로 받아들여져서는 안 될 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 등록특허공보 제10-1748082호 (2017.06.09)
(특허문헌 0002) 등록특허공보 제10-1665170호 (2016.10.05)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 단순 열처리 공정을 통한 나노결정립 형상기억합금 제조가 가능한 형상기억합금용 비정질 전구체와 이를 이용한 형상기억합금 및 이의 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 일 실시형태에 따른 형상기억합금용 비정질 전구체는 열처리를 통하여 형상기억합금을 제조하기 위한 전구체로서, Ni, Ti, Hf, Cu 및 Zr로 이루어지는 비정질 상태의 5원계 합금이고, $Ni_aTi_bHf_cCu_dZr_e$ 으로 표현되는 원자비로 이루어지되, $a = 45$, $b = 33$, $c = 12 \sim 17$, $d = 5$, $e = 5$ 이하 및 $a+b+c+d+e = 100$ 을 만족하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 비정질 전구체는 $Ni_{45}Ti_{33}Hf_{12}Cu_5Zr_5$ 인 것이 바람직하다.
- [0016] 상기 비정질 전구체는 상온에서 비정질 상태인 것이 바람직하다.
- [0018] 한편, 본 발명의 일 실시형태에 따른 형상기억합금은 Ni, Ti, Hf, Cu 및 Zr로 이루어지면서 오스테나이트상과 마르텐사이트상의 가역상전이 반응이 일어나는 5원계 합금이고, $Ni_aTi_bHf_cCu_dZr_e$ 으로 표현되는 원자비로 이루어지되, $a = 45$, $b = 33$, $c = 12 \sim 17$, $d = 5$, $e = 5$ 이하 및 $a+b+c+d+e = 100$ 을 만족하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 상기 형상기억합금은 $Ni_{45}Ti_{33}Hf_{12}Cu_5Zr_5$ 인 것이 바람직하다.
- [0020] 상기 형상기억합금은 열처리에 따라 결정화된 이후 온도변화에 따라 오스테나이트상과 마르텐사이트상의 가역상전이 반응이 일어나는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 형상기억합금은 결정립의 크기가 $10nm \sim 1\mu m$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0022] 상기 형상기억합금은 변형률이 최대 6.05%인 것을 특징으로 한다.
- [0023] 상기 형상기억합금의 가역상전이 반응이 일어나는 온도는 $0^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0025] 또한, 본 발명의 일 실시형태에 따른 형상기억합금의 제조방법은 Ni, Ti, Hf, Cu 및 Zr로 이루어지는 비정질 상태의 5원계 합금이고, $Ni_aTi_bHf_cCu_dZr_e$ 으로 표현되는 원자비로 이루어지되, $a = 45$, $b = 33$, $c = 12 \sim 17$, $d = 5$, $e = 5$ 이하 및 $a+b+c+d+e = 100$ 을 만족하는 전구체를 준비하는 전구체 준비단계와; 준비된 전구체를 열처리하여 오스테나이트상과 마르텐사이트상의 가역상전이 반응이 일어나도록 결정화시키는 결정화 열처리단계를 포함한다.
- [0026] 상기 전구체 준비단계에서 준비되는 전구체는 $Ni_{45}Ti_{33}Hf_{12}Cu_5Zr_5$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0027] 상기 전구체 준비단계에서 전구체는 성분이 조정된 용강을 급속응고법으로 주조하여 비정질 상태로 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 상기 결정화 열처리단계는 상기 전구체를 $509^{\circ}C \sim 600^{\circ}C$ 에서 1 ~ 60분간 열처리하는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 상기 결정화 열처리단계에서 상기 전구체는 $509^{\circ}C \sim 522^{\circ}C$ 의 온도 구간에서 결정화가 이루어지는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명의 실시예에 따르면, Ni-Ti-Hf-Cu-Zr로 이루어지는 5원계 합금을 기반으로 합금 조성 설계 및 급속응고법을 이용하여 비정질 전구체를 제조하고, 비정질 전구체를 단순 결정화 열처리를 통해 형성된 결정상이 온도변화에 따라 오스테나이트-마르텐사이트 상간 가역상전이 반응을 나타내는 나노결정립 형상기억합금을 제조할 수 있는 효과가 있다.
- [0032] 이렇게 제조되는 나노결정립을 갖는 형상기억합금은 반복 사용에 따른 잔류변형에 의한 형상 기억 효과의 열화를 억제하여 부품의 신뢰성 향상 및 새로운 부품으로의 적용에 기여할 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 Ni-Ti-Hf-Cu-Zr로 이루어지는 5원계 합금은 상온에서 형상기억 효과를 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1a는 실시예(G2)에 따른 비정질 상태의 전구체에 대한 X-선 회절 분석 결과를 보여주는 도면이고, 도 1b는 실시예(G2)에 따른 비정질 상태의 전구체에 대한 시차주사열량 분석 결과를 보여주는 도면이며, 도 2a는 비교예(G1)에 따른 비정질 상태의 전구체에 대한 X-선 회절 분석 결과를 보여주는 도면이고, 도 2b는 비교예(G1)에 따른 비정질 상태의 전구체에 대한 시차주사열량 분석 결과를 보여주는 도면이며, 도 3a는 실시예(G2)에 따른 형상기억합금에 대한 X-선 회절 분석 결과를 보여주는 도면이고, 도 3b는 실시예(G2)에 따른 형상기억합금에 대한 시차주사열량 분석 결과를 보여주는 도면이며, 도 4는 실시예(G2)에 따른 변형 전 형상기억합금(a)과 변형 후 형상기억합금(b) 및 복원 후 형상기억합금(c)를 보여주는 사진이고, 도 5는 실시예(G2)에 따른 형상기억합금의 투과전자현미경으로 관찰한 사진이며, 도 6a 및 도 6b는 비교예(G1) 및 실시예(G2)에 따른 비정질 전구체의 결정화 온도와 시간 변수에 대한 가역상전이 온도를 보여주는 도면이고, 도 7a 및 도 7b는 실시예(G2)에 따른 비정질 전구체의 결정화 온도 및 시간에 따라 가역상전이가 반응이 이루어지는 동안의 열량 변화를 보여주는 도면이며, 도 8은 실시예(G2)에 따른 비정질 전구체와 형상기억합금의 인장 응력-변형률 선도를 보여주는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 더욱 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 비정질 전구체는 열처리를 통하여 형상기억합금을 제조하기 위한 전구체로서, Ni, Ti, Hf, Cu 및 Zr로 이루어지는 비정질 상태의 합금이다.
- [0039] 비정질 전구체는 성분이 조정된 용강을 주조 시 급속응고법을 적용하여 상온에서 비정질 구조를 갖는 합금으로 형성된다. 이러한 비정질 상태의 전구체는 열처리 시 결정화 이후 형성되는 결정상이 온도 변화에 따른 오스테나이트-마르텐사이트 상간 가역 상전이 반응을 통해 형상기억효과의 구현이 가능하도록 합금의 성분 및 함량이 설계된다.
- [0040] 이에 따라 본 발명의 일 실시예에 따른 비정질 전구체는 Ni, Ti 및 Hf을 기반으로 하는 주합금 원소와, 이러한 주합금 원소와 음의 혼합열 관계에 있는 Cu 및 Zr을 포함하는 5원계 합금으로 이루어진다.
- [0041] 이에 따라 비정질 전구체는 $Ni_aTi_bHf_cCu_dZr_e$ 으로 표현되는 원자비로 이루어진다. 이때 $a = 45$, $b = 33$, $c = 12 \sim 17$, $d = 5$, $e = 5$ 이하 및 $a+b+c+d+e = 100$ 을 만족하는 것이 바람직하다. 예를 들어 비정질 전구체는 $Ni_{45}Ti_{33}Hf_{12}Cu_5Zr_5$ 일 수 있다.
- [0043] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 비정질 전구체를 열처리하여 제조되는 형상기억합금은 열처리에 따라 결정화된 이후 온도변화에 따라 오스테나이트상과 마르텐사이트상의 가역상전이 반응이 일어나는 합금으로서, 전술된 비정질 전구체와 동일한 합금 성분 및 함량으로 이루어진다.
- [0044] 예를 들어 형상기억합금은 비정질 전구체와 마찬가지로 Ni, Ti, Hf, Cu 및 Zr로 어지는 5원계 합금이고, $Ni_aTi_bHf_cCu_dZr_e$ 으로 표현되는 원자비로 이루어지되, $a = 45$, $b = 33$, $c = 12 \sim 17$, $d = 5$, $e = 5$ 이하 및

$a+b+c+d+e = 100$ 을 만족한다. 바람직하게는 형상기억합금은 $Ni_{45}Ti_{33}Hf_{12}Cu_5Zr_5$ 일 수 있다.

- [0045] 이때 형상기억합금은 결정립의 크기가 나노 사이즈를 갖는 것이 바람직하다. 예를 들어 형상기억합금의 결정립 크기는 $10nm \sim 1\mu m$ 인 것이 바람직하다.
- [0046] 형상기억합금은 비정질 전구체의 열처리 후에 냉각을 통하여 트윈드 마르텐사이트(Twinned Martensite)상이 형성되고, 외력에 의해 변형이 이루어지면 디트윈드 마르텐사이트(Detwinned Martensite)상이 형성된다.
- [0047] 이때 본 발명에 따른 형상기억합금은 외력에 의한 변형률이 최대 6%일 수 있다.
- [0048] 이렇게 변형된 형상기억합금은 가역상전이 반응이 일어나도록 열처리된다. 이때 가역상전이 반응이 일어나는 온도는 $0 \sim 150^{\circ}C$ 일 수 있다.
- [0049] 부연하자면, 변형 후 디트윈드 마르텐사이트(Detwinned Martensite)상이 형성된 본 발명에 따른 형상기억합금을 가열하면 약 $76^{\circ}C$ 부근에서 오스테나이트화가 시작(As)되어, $103^{\circ}C$ 부근에서 오스테나이트화가 완료(Af)된다. 따라서 열처리는 $150^{\circ}C$ 까지 충분히 가열해주는 것이 바람직하다.
- [0050] 형상기억합금의 오스테나이트화가 완료되면, 트윈드 마르텐사이트(Twinned Martensite)상의 형성을 위하여 냉각시킨다. 그래서 오스테나이트(Austenite)상이 형성된 형상기억합금을 냉각하면 약 $13^{\circ}C$ 부근에서 마르텐사이트화가 시작(Ms)되어, $0^{\circ}C$ 부근에서 마르텐사이트화가 완료(Mf)된다.
- [0051] 이렇게, 형상기억합금은 오스테나이트(Austenite)상에서 트윈드 마르텐사이트(Twinned Martensite)상으로 상변이 되면서 형상 기억 효과에 의해 원래의 형태로 복원되는 것이다.
- [0053] 다음으로, 상기와 같은 형상기억합금을 제조하는 방법에 대하여 설명한다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 형상기억합금의 제조방법은 크게 전구체를 준비하는 하는 전구체 준비단계와; 전구체를 열처리하여 결정화 시키는 결정화 열처리단계를 포함한다.
- [0055] 전구체 준비단계는 Ni, Ti, Hf, Cu 및 Zr로 이루어지는 비정질 상태의 5원계 합금으로 이루어진 비정질 전구체를 준비하는 단계로서, 앞선 설명된 바와 같이 $Ni_aTi_bHf_cCu_dZr_e$ 로 표현되는 원자비로 이루어지되, $a = 45$, $b = 33$, $c = 12 \sim 17$, $d = 5$, $e = 5$ 이하 및 $a+b+c+d+e = 100$ 을 만족한다.
- [0056] 이때 전구체는 성분이 조정된 용강을 급속응고법으로 주조하여 상온에서 비정질 상태로 형성된다.
- [0057] 결정화 열처리단계는 비정질 상태로 주조된 비정질 전구체를 오스테나이트상과 마르텐사이트상의 가역상전이 반응이 일어나도록 결정화시키는 단계로서, 전구체를 $509 \sim 600^{\circ}C$ 에서 $1 \sim 60$ 분간 열처리하여 나노 사이즈의 결정립을 형성시킨다. 이때 전구체는 $509 \sim 522^{\circ}C$ 의 온도 구간에서 결정화가 이루어진다.
- [0059] 다음으로, 비교예와 실시예를 통하여 본 발명에 따른 비정질 전구체 및 형상기억합금을 설명한다.
- [0060] 먼저, $Ni_{45}Ti_{33}Hf_{12}Cu_5Zr_5$ 로 5원계 합금 성분으로 조정된 용강을 급속냉각법으로 주조하여 비정질 상태의 전구체(실시예)를 제조하여 X-선 회절 분석을 실시하였고, 준비된 전구체를 결정화시키는 공정을 실시하면서 시차주사 열량 분석을 실시하였다. 그리고, 그 결과를 도 1a 및 도 1b에 각각 나타내었다.
- [0061] 도 1a에서 알 수 있듯이, 결정성 물질에 대한 피크가 확인되지 않는바, $Ni_{45}Ti_{33}Hf_{12}Cu_5Zr_5$ 성분을 갖는 전구체(실시예)는 급속냉각법에 의해 상온에서 비정질 상태인 것을 확인할 수 있었다.
- [0062] 그리고, 도 1b에서 알 수 있듯이, 비정질 상태의 전구체는 가열에 의해 약 $509^{\circ}C$ 부터 결정화에 따른 발열 반응을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.
- [0063] 한편, 비교예로 $Ni_{45}Ti_{33}Hf_{17}Cu_5$ 로 4원계 합금 성분으로 조정된 용강을 급속냉각법으로 주조하여 비정질 상태의 전구체(비교예)를 제조하여 X-선 회절 분석을 실시하였고, 준비된 전구체를 결정화시키는 공정을 실시하면서 시차주사열량 분석을 실시하였다. 그리고, 그 결과를 도 2a 및 도 2b에 각각 나타내었다.
- [0064] 도 2a에서 알 수 있듯이, 결정성 물질에 대한 피크가 확인되지 않는바, $Ni_{45}Ti_{33}Hf_{17}Cu_5$ 성분을 갖는 전구체(비교

예)도 급속냉각법에 의해 상온에서 비정질 상태인 것을 확인할 수 있었다.

[0065] 그리고, 도 2b에서 알 수 있듯이, 비정질 상태의 전구체는 가열에 의해 약 522℃부터 결정화에 따른 발열 반응을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0066] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 전구체는 509 ~ 522℃의 온도 구간에서 결정화가 이루어지는 것을 확인할 수 있었다.

[0068] 다음으로, 실시예에 따른 비정질 전구체를 열처리하여 결정화시킨 형상기억합금의 X-선 회절 분석을 실시하였고, 준비된 형상기억합금에 외력을 가하여 변형시킨 후 오스테나이트(A)-마르텐사이트(M) 가역상전이 반응이 일어나도록 가열 및 냉각을 실시하면서 시차주사열량 분석을 실시하였다. 그리고, 그 결과를 도 3a 및 도 3b에 각각 나타내었다. 그리고, 도 4는 본 실험에 적용된 변형 전 형상기억합금(a)와 변형 후 형상기억합금(b) 및 복원 후 형상기억합금(c)를 보여주는 사진이다.

[0069] 도 3a에서 알 수 있듯이, 결정성 물질에 대한 피크가 여러 포인트에서 확인되는바, 비정질 상태의 전구체에 대한 결정화 열처리에 의해 형상기억합금은 결정립이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[0070] 그리고, 도 3b에서 알 수 있듯이, 오스테나이트(A)-마르텐사이트(M) 가역상전이 반응이 일어나도록 하기 위하여 먼저 변형된 형상기억합금을 가열하는 동안 약 76℃ 부근에서부터 오스테나이트(A)화가 시작(As)되어, 103℃ 부근에서 오스테나이트(A)화가 완료(Af)되는 것을 확인할 수 있었다.

[0071] 그리고, 오스테나이트화가 완료된 형상기억합금을 원래의 형태로 복원하기 위하여 냉각하는 동안 약 13℃ 부근에서 마르텐사이트화가 시작(Ms)되어, 0℃ 부근에서 마르텐사이트화가 완료(Mf)되는 것을 확인할 수 있었다.

[0072] 따라서, 형상기억합금의 가역상전이 반응이 일어나는 온도는 0℃ ~ 150℃, 바람직하게는 0℃ ~ 103℃인 것을 확인할 수 있었다.

[0073] 이렇게, 형상기억합금은 오스테나이트(Austenite)상에서 트윈드 마르텐사이트(Twinned Martensite)상으로 상변이 되면서 형상 기억 효과에 의해 원래의 형태로 복원된다.

[0075] 다음으로, 본 실험에 적용된 결정화 처리되어 변형이 이루어지기 전 형상기억합금(도 4의 (a))에 대한 결정립 크기를 투과전자현미경으로 관찰하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0076] 도 5는 명시야상 및 제한시야 회절도형(왼쪽), 고분해능 투과전자현미경 사진 및 각 영역의 회절 도형(오른쪽)을 보여준다.

[0077] 도 5에서 알 수 있듯이, 결정화 열처리에 의해 트윈드 마르텐사이트(Twinned Martensite)상이 형성된 형상기억합금은 10nm ~ 1μm의 크기를 갖는 결정립으로 이루어진 나노결정립 형상기억합금인 것을 확인할 수 있었다.

[0079] 다음으로, 비정질 전구체를 결정화 열처리하는 단계에서 열처리 온도 및 시간을 제어하여 오스테나이트상과 마르텐사이트상의 가역상전이 반응의 온도를 제어할 수 있는지 확인하는 실험을 실시하였다.

[0080] Ni₄₅Ti₃₃Hf₁₇Cu₅로 4원계 합금 성분으로 형성된 비정질 전구체(비교예, G1)와 Ni₄₅Ti₃₃Hf₁₂Cu₅Zr₅로 5원계 합금 성분으로 형성된 비정질 전구체(실시예, G2)를 대상으로 결정화 온도와 시간 변수를 하기의 표 1과 같이 변경하여 제조된 형상기억합금에 대하여 가열시 오스테나이트화가 이루어지는 피크온도(Ap)와 냉각시 마르텐사이트화가 이루어지는 피크온도(Mp)를 측정하였고, 그 결과를 표 1과 도 6a 및 도 6b에 나타내었다.

표 1

비교예(G1)			실시예(G2)		
Isothermal temp.	Ap	Mp	Isothermal temp.	Ap	Mp
522℃	40℃→53℃	-	509℃	83℃→90℃	6℃→8℃
600℃	55℃→62℃	up to -30℃	600℃	93℃→96℃	11℃→23℃

[0082] 표 1과 도 6a 및 도 6b에서 알 수 있듯이, 비정질 전구체를 결정화시키는 열처리단계에서 열처리 온도 및 열처

리 시간을 조절하여 형상기억합금의 오스테나이트상 및 마르텐사이트상의 가역상전이 반응 온도가 제어 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0083] 특히, 비교예는 영하의 온도(up to -30°C)에서 상변이가 이루어지는 반면에, 실시예는 상온에서 상변이가 가능하다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 실시예는 상온에서 형상기억 효과를 기대할 수 있다.

[0085] 다음으로, 비정질 전구체를 결정화 열처리하는 단계에서 열처리 온도 및 시간에 따라 가역상전이 반응이 이루어지는 동안 열량 변화를 확인하는 실험을 실시하였다.

[0086] $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{33}\text{Hf}_{12}\text{Cu}_5\text{Zr}_5$ 로 5원계 합금 성분으로 형성된 비정질 전구체(실시예, G2)를 대상으로 결정화 온도와 시간 변수를 도 6a 및 도 6d와 같이 변경하였다. 그리고, 그에 따른 가역상전이 반응이 이루어지도록 가열 및 냉각시키는 동안 열량 변화를 측정하였고, 그 결과를 도 7a 내지 도 7b에 나타내었다.

[0087] 7a에서 알 수 있듯이, 결정화 조건이 509°C 에서 1분간 결정화 열처리한 시편은 가열하는 동안 상전이 반응이 일어나지 않은 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 결정화 조건이 509°C 에서 10분, 30분 및 60분과 600°C 에서 1분, 30분 및 60분간 결정화 열처리한 시편은 상전이 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있었고, 특히 결정화 열처리 조건에 따라 오스테나이트화가 이루어지는 피크온도(A_p)가 변화된 것을 확인할 수 있었다.

[0088] 그리고, 7b에서 알 수 있듯이, 결정화 조건이 509°C 에서 1분간 결정화 열처리한 시편은 냉각하는 동안 상전이 반응이 일어나지 않은 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 결정화 조건이 509°C 에서 10분, 30분 및 60분과 600°C 에서 1분, 30분 및 60분간 결정화 열처리한 시편은 상전이 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있었고, 특히 결정화 열처리 조건에 따라 마르텐사이트화가 이루어지는 피크온도(M_p)가 변화된 것을 확인할 수 있었다.

[0089] 이러한 결과에 따라 결정화 열처리단계는 비정질 전구체를 $509^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 에서 1 ~ 60분간 열처리하여 결정화를 진행시킬 수 있고, 이때 열처리 온도 및 열처리 시간을 조절하여 가역상전이 반응이 일어나는 온도를 제어할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[0091] 다음으로, 실시예(G2)에 따른 형상기억합금의 기계적 특성을 알아보는 실험을 실시하였다.

[0092] $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{33}\text{Hf}_{12}\text{Cu}_5\text{Zr}_5$ 로 5원계 합금 성분으로 형성된 비정질 전구체(실시예, G2)를 600°C 에서 10분간 결정화 열처리를 실시하여 나노결정립의 형상기억합금을 준비하였다. 이렇게 준비된 비정질 전구체와 형상기억합금에 대하여 마르텐사이트 상의 detwinning 시작에 따른 유사 항복 거동을 측정하였고, 그 결과를 하기의 표 2와 도 8에 나타내었다.

표 2

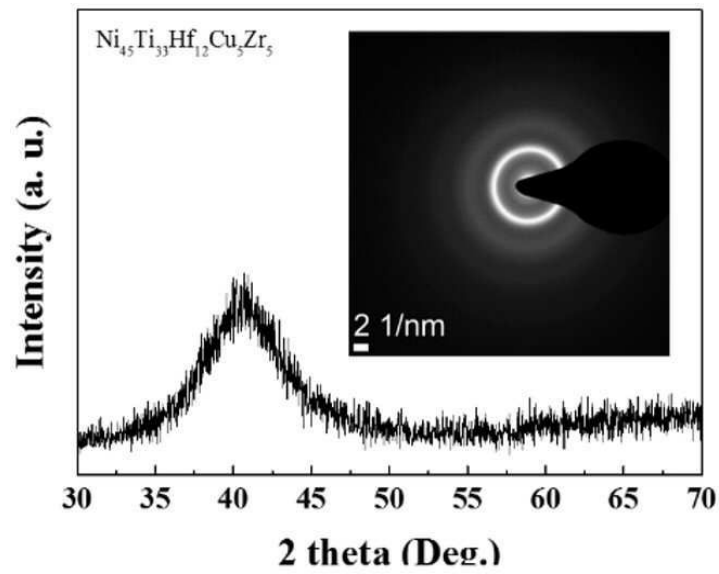
구분	비정질 전구체(G2)	형상기억합금(G2)
열처리 온도($^{\circ}\text{C}$)	As-spun	600
열처리 시간(min)	None	10
항복/인장 stress(MPa)	- /1100	475 / 616
파단 변형률(%)	3.4	6.05

[0094] 표 2와 도 8에서 알 수 있듯이, 실시예(G2)에 따른 형상기억합금은 변형률이 최대 6.05%로 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

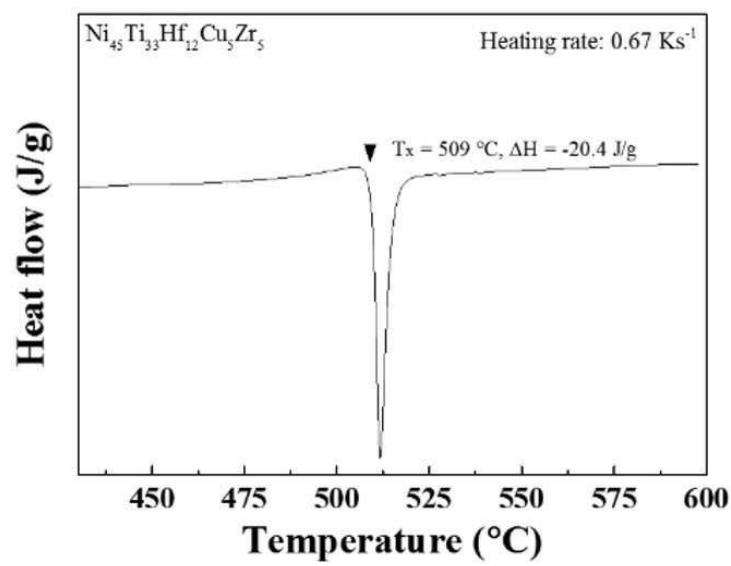
[0096] 본 발명을 첨부 도면과 기술된 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였으나, 본 발명은 그에 한정되지 않으며, 후술되는 특허청구범위에 의해 한정된다. 따라서, 본 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 후술되는 특허청구범위의 기술적 사상에서 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변형 및 수정할 수 있다.

도면

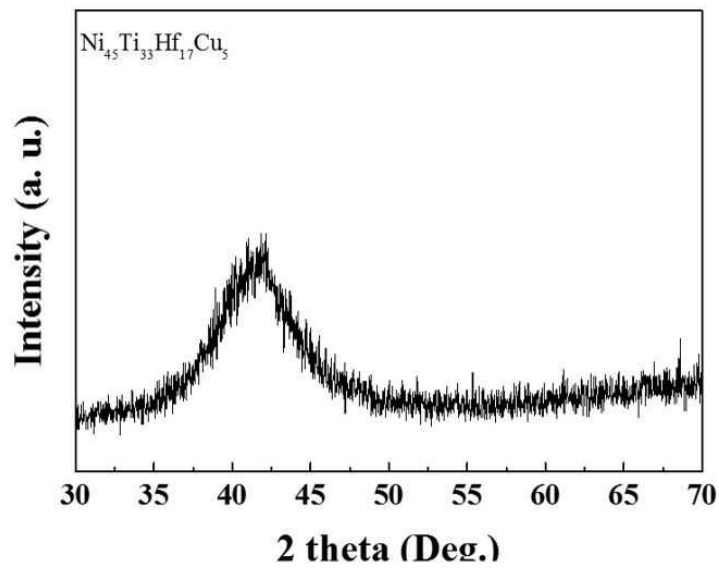
도면1a



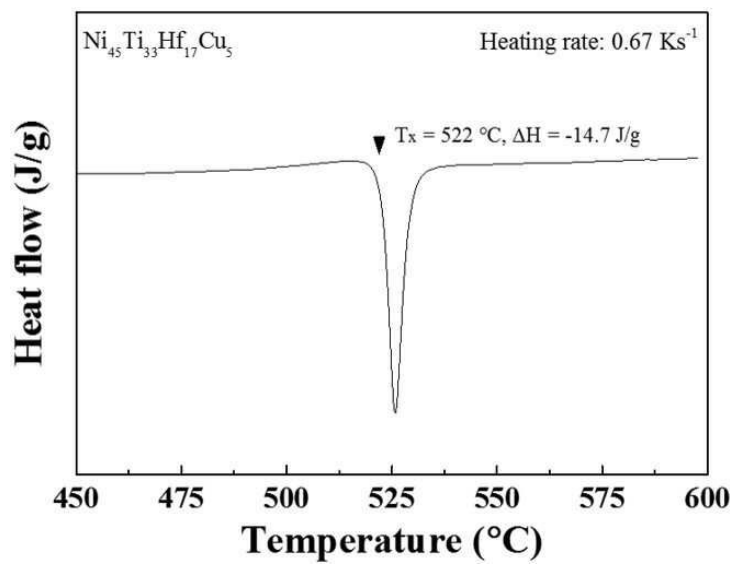
도면1b



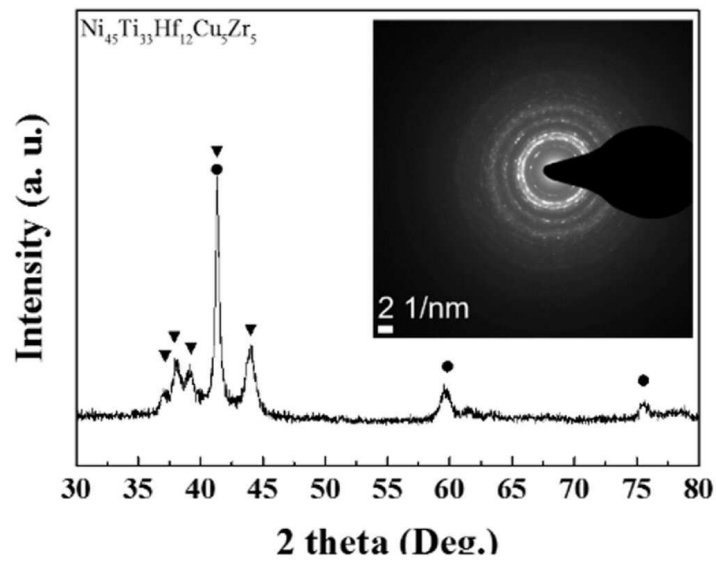
도면2a



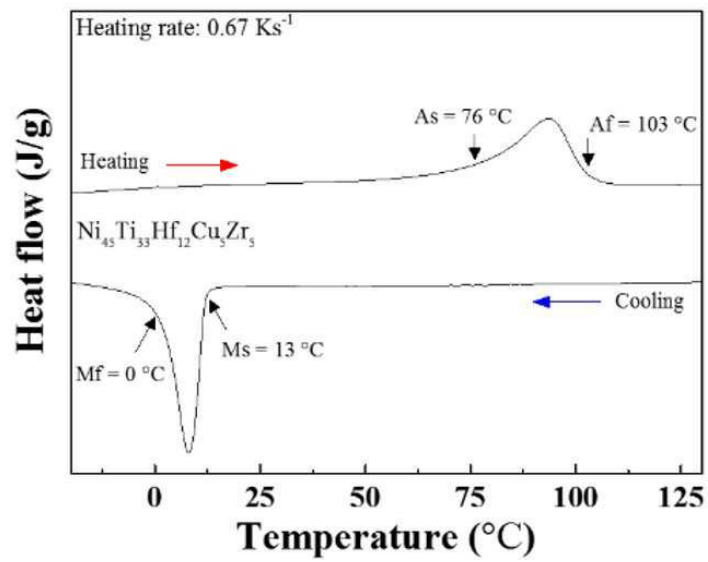
도면2b



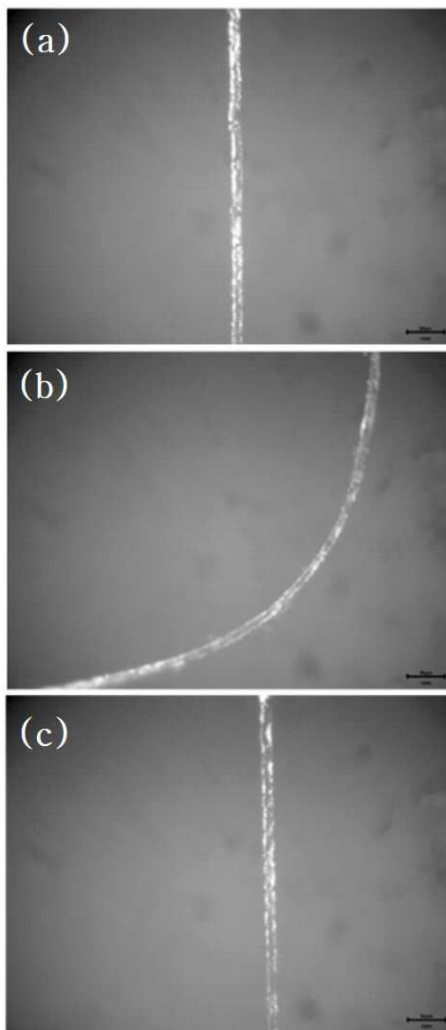
도면3a



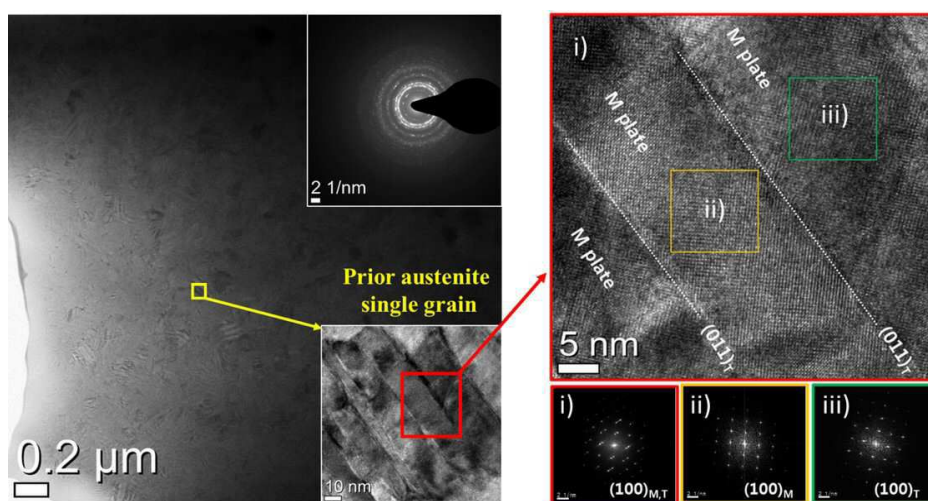
도면3b



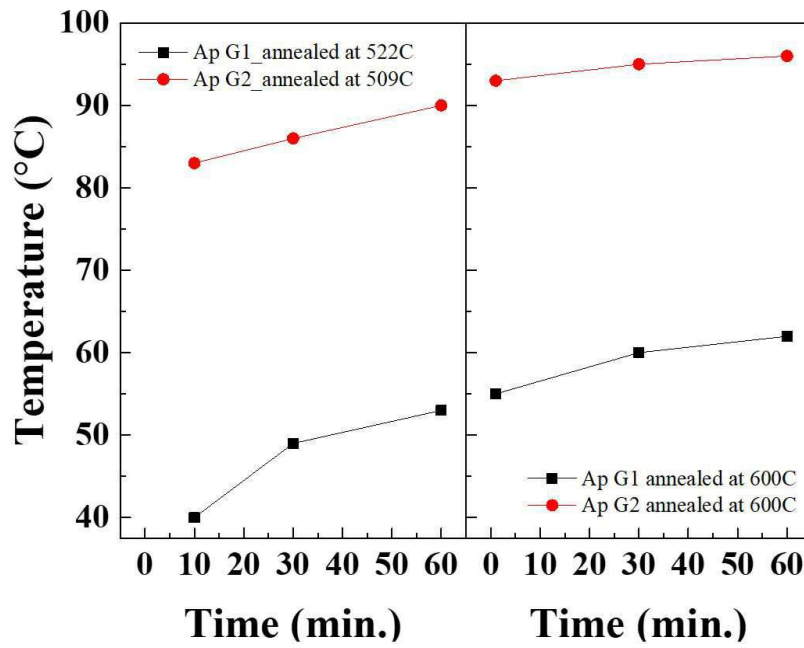
도면4



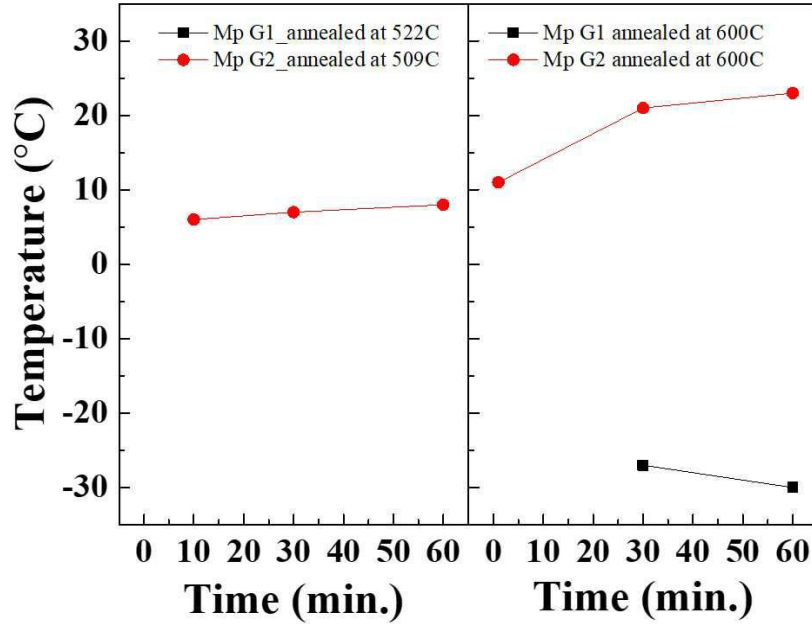
도면5



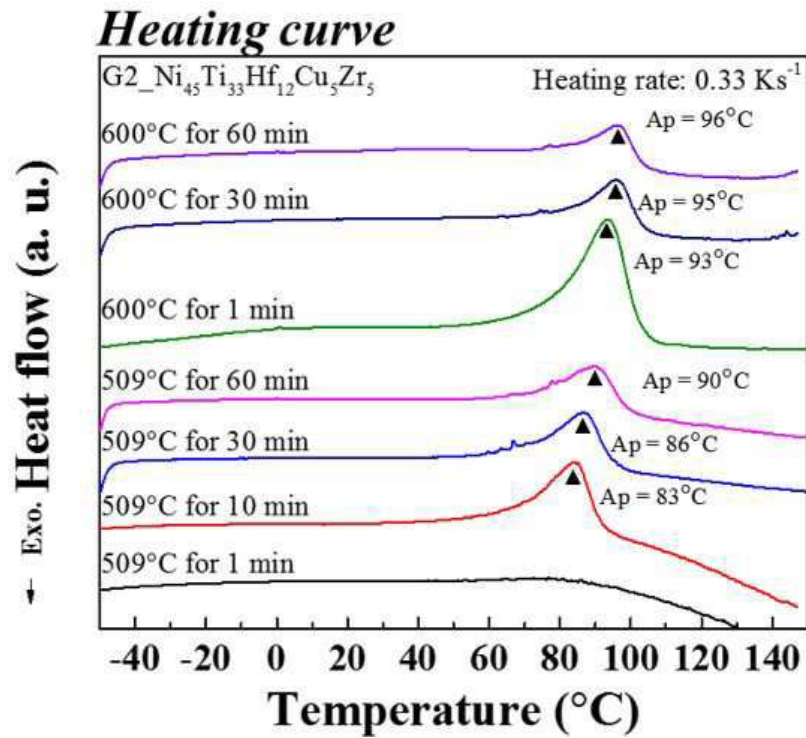
도면6a



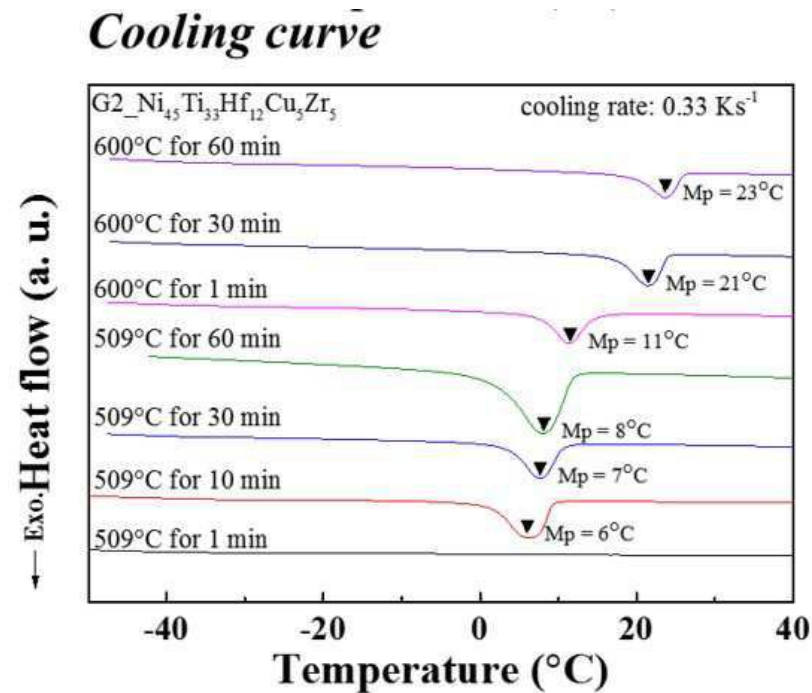
도면6b



도면7a



도면7b



도면8

