



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0153226
(43) 공개일자 2022년11월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C21D 9/00 (2014.01) C21D 11/00 (2014.01)
(52) CPC특허분류
C21D 9/0012 (2013.01)
C21D 11/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0060519
(22) 출원일자 2021년05월11일
심사청구일자 2021년05월11일

(71) 출원인
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
최벽과
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동, 한국과학기술원)
최원석
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동, 한국과학기술원)
고원석
울산광역시 울주군 청량읍 율리영해2길 8, 101동 302호(문수데시앙1단지아파트)
(74) 대리인
양성보

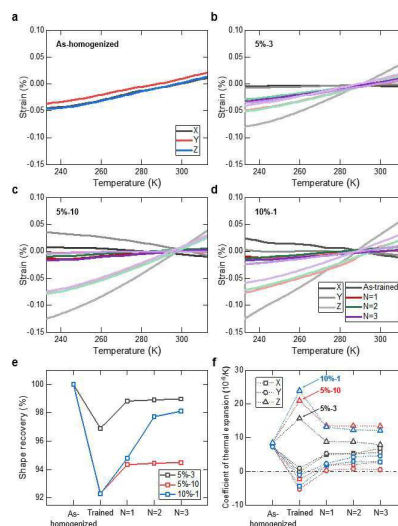
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 열-기계적 처리를 통한 열팽창 제어형 형상기억합금 및 그의 제조 방법

(57) 요약

다양한 실시예들은 열-기계적 처리를 통한 열팽창 제어형 형상기억합금 및 그의 제조 방법을 제공할 수 있다. 다양한 실시예들에 따르면, 열팽창 제어형 형상기억합금은, 오스테나이트 상을 갖고 상이하게 배향되는 복수의 결정립들을 포함하는 소재를 준비하고, 오스테나이트 상의 적어도 일부에 대한 마르텐사이트 상(martensite phase)으로의 변형을 유도하기 위해, 소재에 열-기계적 처리를 적용함으로써, 소재로부터 제조될 수 있다. 다양한 실시예들에 따르면, 형상기억합금의 열 팽창 계수는 열-기계적 처리에 의해 제어되며, 소재 상이한 축 방향들에 따라 상이한 열팽창 특징들을 나타내는 이방성 열팽창 특성을 갖도록 구현될 수 있다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

C21D 2201/01 (2013.01)

C21D 2211/001 (2013.01)

C21D 2211/008 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345315390
과제번호	2018R1D1A1B07045549
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(교육부)(R&D)
연구과제명	마이크로 시스템용 small-scale 고회복능/고기능성 형상기억합금 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

열팽창 제어형 형상기억합금의 제조 방법에 있어서,

오스테나이트 상(austenite phase)을 갖고 상이하게 배향되는 복수의 결정립들을 포함하는 소재를 준비하는 단계; 및

상기 오스테나이트 상의 적어도 일부에 대한 마르텐사이트 상(martensite phase)으로의 변형을 유도하기 위해, 상기 소재에 열-기계적 처리를 적용하는 단계

를 포함하고,

이로써, 상기 소재로부터 상기 열-기계적 처리에 의해 열 팽창 계수가 제어된 형상기억합금이 제조되는, 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 형상기억합금의 상기 열 팽창 계수는,

상기 소재에 적용되는 기계적 로드(mechanical load)와 열적 로드(thermal load)의 크기에 따라 결정되는, 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 소재에 상기 열-기계적 처리를 적용하는 단계는,

상기 오스테나이트 상의 적어도 일부에 대한 상기 마르텐사이트 상으로의 변형을 유도하기 위해, 미리 정해진 온도 하에서, 상기 소재에 대해 상기 기계적 로드를 적용하는 단계; 및

상기 소재에 상기 열적 로드를 적용하는 단계

를 포함하는,

제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 기계적 로드를 적용하는 단계, 또는 상기 열적 로드를 적용하는 단계 중 적어도 하나는,

미리 정해지는 반복 횟수만큼 수행되며,

상기 형상기억합금의 상기 열 팽창 계수는,

상기 반복 횟수에 따라, 결정되는,

제조 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 소재는 상이한 축 방향들에 따라 상이한 열팽창 특징들을 나타내는 이방성 열팽창 특성을 갖도록 구현되는,

제조 방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

상기 소재에 상기 열적 로드를 적용하는 단계는,

상기 마르텐사이트 상의 비율을 증가시키기 위해, 상기 온도보다 낮은 온도로 상기 열적 로드를 적용하는 단계; 및

상기 오스테나이트 상의 비율을 증가시키기 위해, 상기 온도보다 높은 온도로 상기 열적 로드를 적용하는 단계를 포함하는,

제조 방법.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 기계적 로드는 특정 방향으로 적용되는 압축(compression) 로드를 포함하고,

상기 소재는,

상기 압축 로드가 적용됨에 따라, 상기 방향으로 양의 열팽창 특징으로 나타내고, 상기 방향에 직교하는 방향으로 음 또는 영의 열팽창 특징을 나타내는,

제조 방법.

청구항 8

제 2 항에 있어서,

상기 기계적 로드는 특정 방향으로 적용되는 인장(tension) 로드를 포함하고,

상기 소재는,

상기 인장 로드가 적용됨에 따라, 상기 방향으로 음의 열팽창 특징을 나타내고, 상기 방향에 직교하는 방향으로 양의 열팽창 특징을 나타내는,

제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 소재는,

NiTi, Cu-계(base), Fe-계와 같은 열탄성 마르텐사이트 상변태를 기반으로 하는 형상기억합금으로부터

준비되고,
상기 형상기억합금은,
구성에 따라, 높은 열전도도, 높은 전기전도도, 또는 우수한 기계적 특성 중 적어도 하나를 추가로 획득하는,
제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 따라 제조되는 형상기억합금.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 다양한 실시예들은 열-기계적 처리를 통한 열팽창 제어형 형상기억합금 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 재료의 열팽창(Positive Thermal Expansion; PTE)은 제어하기가 매우 어려운 재료의 본질적인 특성이며, 이것은 다양한 구조물의 안정성과 특히 정밀기기 및 장치의 거동 및 성능을 좌우하는 중요한 역할을 한다. 따라서, 산업적인 측면에서 열팽창 계수를 0에 가깝게 만들거나(Zero Thermal Expansion; ZTE) 다른 소재와의 복합 구성을 통해 열팽창 조절을 가능케 하는 음의 열팽창(Negative Thermal Expansion; NTE)을 보이는 소재를 제조하는 것이 중요하다.

[0003] 현재까지 상용화된 가장 대표적인 ZTE형 Fe-Ni계 인바(invar) 합금의 경우 고정된 성분계로 인해 기술 개발의 한계에 봉착해 있다. 따라서, 이러한 한계를 보완하여 재료의 열팽창을 맞춤형으로 조절할 수 있을 뿐만 아니라 작동 온도의 다양화, 기계적 특성, 전기/열전도도 등 다른 필요 특성을 동시에 고려할 수 있는 새로운 합금의 개발이 시급한 상황이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 다양한 실시예들은, 열-기계적 처리를 통한 열팽창 제어형 형상기억합금 및 그의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0005] 다양한 실시예들은, 그 재료에 따라 열전도도, 전기전도도, 또는 기계적 특성 중 적어도 하나를 획득할 수 있는 열팽창 제어형 형상기억합금 및 그의 제조 방법을 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 다양한 실시예들에 따른 열팽창 제어형 형상기억합금의 제조 방법은, 오스테나이트 상(austenite phase)을 갖고 상이하게 배향되는 복수의 결정립들을 포함하는 소재를 준비하는 단계, 및 오스테나이트 상의 적어도 일부에 대한 마르텐사이트 상(martensite phase)으로의 변형을 유도하기 위해, 소재에 열-기계적 처리를 적용하는 단계를 포함하고, 이로써, 소재로부터 열-기계적 처리에 의해 열팽창 계수가 제어된 형상기억합금이 제조될 수 있다.

[0007] 다양한 실시예들에 따른 열팽창 제어형 형상기억합금은, 상이한 축 방향들에 따라 상이한 열팽창 특징들을 나타내는 이방성을 갖도록 구현될 수 있다.

[0008] 다양한 실시예들에 따르면, 적절한 열-기계적 처리를 적용하였을 때 판재의 평면방향(in-plane direction)이나 봉재나 선재의 장축방향(longitudinal direction) 등, 실제 소재의 활용을 고려하였을 때 중요한 방향으로의 열팽창을 억제하거나 음(-)의 열팽창을 보이도록 이방성을 조절하는 것이 가능하다.

발명의 효과

[0009] 다양한 실시예들에 따르면, 열-기계적 처리를 통해, 열팽창 제어형 형상기억합금이 제조될 수 있다. 즉, 열-기계적 처리를 통해, 형상기억합금이 상이한 축 방향들에 따라 상이한 열팽창 특징들을 나타내도록 구현되고, 이로써 최종 활용 형태를 고려했을 때 적합한 형태로 형상기억합금의 열 팽창 계수의 조절이 가능하다. 이를

통해, 형상기억합금이 적용되는 구조물의 안정성이 향상되고, 형상기억합금이 적용되는 정밀기기 및 장치의 거동 및 성능이 개선될 수 있다. 아울러, 형상기억합금의 구성 성분 선택에 따라, 열팽창 조절과 더불어 높은 열전도도, 높은 전기전도도, 또는 우수한 기계적 특성 중 적어도 하나를 추가로 획득할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1은 다양한 실시예들에 따른 열팽창 제어형 형상기억합금의 제조 방법을 도시하는 순서도이다.
- 도 2a 및 도 2b는 오스테나이트 상(austenite phase)과 마르텐사이트 상(martensite phase)을 나타내는 예시도이다.
- 도 3은 일 실시예에 따른 형상기억합금의 열 팽창 조절을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 4는 다른 실시예에 따른 형상기억합금의 열 팽창 조절을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 5, 도 6 및 도 7은 다양한 실시예들에 따른 형상기억합금에 대한 실험에 대해 설명하기 위한 도면들이다.
- 도 8은 다양한 실시예들에 따른 형상기억합금의 열 팽창 계수를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이하, 본 문서의 다양한 실시예들이 첨부된 도면을 참조하여 설명된다.
- [0013] 도 1은 다양한 실시예들에 따른 열팽창 제어형 형상기억합금의 제조 방법을 도시하는 순서도이다. 도 2a 및 도 2b는 오스테나이트 상(austenite phase)과 마르텐사이트 상(martensite phase)을 나타내는 예시도이다.
- [0014] 도 1을 참조하면, 110 단계에서, 다결정(polycrystal) 소재가 준비될 수 있다. 이 때, 소재는, 도 2a에 도시된 바와 같은 오스테나이트 상을 갖고 무작위한 방향성을 가지면서 상이하게 배향되는 복수의 결정립(grain)들을 포함할 수 있다. 여기서, 소재는, NiTi, Cu-계(base), Fe-계와 같은 열탄성(thermoelastic) 마르텐사이트 상변태를 기반으로 하는 형상기억합금으로부터 준비될 수 있다. 일 예로, 소재는 NiTi(nickel titanium) 형상기억합금으로 이루어지며, 도 2에서, 자주색은 니켈(Ni) 원자를 나타내고 녹색은 티타늄(Ti) 원자를 나타낼 수 있다.
- [0015] 다음으로, 120 단계 및 130에서, 준비된 형상기억합금 소재에 열-기계적 처리가 적용될 수 있다. 이를 통해, 소재 내에서, 오스테나이트 상의 일부 또는 전체 분율에 대한 도 2b에 도시된 바와 같은 마르텐사이트 상으로의 상변태가 유도될 수 있다. 이 때, 저온 상인 마르텐사이트 상이 편향된 방위를 지니도록 유도될 수 있다. 이를 통해, 소재는 상이한 축 방향들에 따라 상이한 열팽창 특징들을 나타내는 이방적 열팽창 특성을 갖도록 구현될 수 있다. 이에 따라, 소재에 있어서, 변형축에 수직한 방향에서는 안정적인 영(0)의 열팽창(ZTE)이 확보될 수 있다.
- [0016] 구체적으로, 120 단계에서, 미리 정해진 온도 하에서, 소재에 대해 기계적 로드(mechanical load)가 적용될 수 있다. 이를 통해, 소재 내에서, 오스테나이트 상의 일부 또는 전체에 대한 마르텐사이트 상으로의 상변태가 유도될 수 있으며, 그에 따라 거시적인 열팽창의 이방성이 발현될 수 있다. 이 때, 기계적 로드는 압축(compression) 로드 또는 인장(tension) 로드 중 적어도 하나를 포함하여 반복적인 형태로 가해질 수 있다. 이후, 130 단계에서, 소재에 열적 로드가 가해질 수 있다. 이를 통해, 소재 내에서 오스테나이트 상과 마르텐사이트 상의 비율이 조절되고 거시적인 열팽창의 이방성이 조절될 수 있다. 이 때, 열적 로드는 기계적 로드가 적용될 때의 온도 보다 낮거나, 높을 수 있다. 이에 대해, 도 3 및 도 4를 참조하여, 보다 상세하게 후술될 것이다.
- [0017] 어떤 실시예들에 따르면, 120 단계에서, 미리 정해진 온도 하에서, 셀에 대해 기계적 로드가 수차례 반복적으로 적용될 수 있다(cyclic mechanical loading). 이 때, 각 결정립의 열 팽창의 평균적인 이방성이 미세 조정될 수 있다. 즉, 형상기억합금의 거시적인 방향에 따른 열 팽창 계수(CTE)가 미세 조정될 수 있다.
- [0019] 도 3은 일 실시예에 따른 형상기억합금의 열 팽창 조절을 설명하기 위한 도면이다.
- [0020] 도 3을 참조하면, 미리 정해진 온도, 예컨대 300 K의 온도 하에서, 소재에 대해 특정 방향으로 압축 형태의 기계적 로드가 수차례 반복적으로 적용될 수 있다. 예를 들면, 특정 평균 결정립 크기 (12 nm)를 갖는 소재에 압축 로드가 반복적으로 적용됨에 따라, 도 3의 (a)에 도시된 바와 같이, 소재가 변형될 수 있다. 이 때, 소재 내

에서, 도 3의 (c)에 도시된 바와 같이, 상변태가 발생할 수 있다(① → ② → ③). 도 3의 (c)에서, 파란색은 오스테나이트 상을 나타내고, 빨간 색은 마르텐사이트 상을 나타낼 수 있다. 즉, 압축 로드가 반복적으로 적용됨에 따라, 오스테나이트 상의 일부 또는 전체가 마르텐사이트 상으로 상변태를 일으킬 수 있다. 여기서, 상이한 색들은 상이한 결정 방향들을 나타낼 수 있도록 도 3의 (d)에 도시된 바와 같이, 소재 내 마르텐사이트 상 결정립들이 특정 방향을 선호하도록 미세 구조의 변화가 이루어질 수 있으며, 이로써 마르텐사이트 상으로 구성된 결정립들의 방향성이 재배열될 수 있다. 마르텐사이트 상의 비율과 각 결정립의 방향성은 압축 로드의 반복 횟수와 각 로드의 최대 응력(maximum stress)의 선택에 따라 조절이 가능하다.

[0021] 이 후, 소재에 반복적인 열적 로드가 적용될 수 있다. 일 예로, 상기 정해진 온도, 예컨대 300 K의 온도보다 높은 온도와 낮은 온도를 오가는 열적 로드가 적용될 수 있다. 이러한 경우, 도 3의 (c)에 도시된 바와 같이, 상변태가 발생할 수 있다(⑥). 즉, 반복적인 가열과 냉각에 의한 열적 로드가 적용됨에 따라, 마르텐사이트 상의 비율이 변화되고 각 결정립의 방향성이 조절될 수 있다. 여기서, 상이한 색들은 상이한 결정 방향들을 나타내는 도 3의 (d)에 도시된 바와 같이, 소재 내 미세 구조의 변화가 이루어질 수 있으며, 마르텐사이트 상으로 구성된 결정립들의 방향성이 재배열될 수 있다. 이를 통해, 도 3의 (b)에 도시된 바와 같이, 소재는 정해진 온도, 예컨대 300 K보다 낮은 온도에서, 로드 방향으로 양(+)의 열팽창 특징을 나타내고, 로드 방향에 직교하는 축 방향으로 음(-) 또는 영(0)의 열팽창 특징을 나타낼 수 있다.

[0023] 도 4는 다른 실시예에 따른 형상기억합금의 열 팽창 조절을 설명하기 위한 도면이다.

[0024] 도 4를 참조하면, 미리 정해진 온도, 예컨대 300 K의 온도 하에서, 소재에 대해 특정 방향으로 인장 형태의 기계적 로드가 수차례 반복적으로 적용될 수 있다. 예를 들면, 특정한 평균 결정립 크기(12 nm)를 가지는 소재에 대해 인장 로드가 반복적으로 적용됨에 따라, 도 4의 (a)에 도시된 바와 같이, 소재가 변형될 수 있다. 이 때, 소재 내에서, 도 4의 (c)에 도시된 바와 같이, 상변태가 발생할 수 있다(① → ② → ③). 도 4의 (c)에서, 파란색은 오스테나이트 상을 나타내고, 빨간 색은 마르텐사이트 상을 나타낼 수 있다. 즉, 인장 로드가 반복적으로 적용됨에 따라, 오스테나이트 상의 일부가 마르텐사이트 상으로 상변태를 일으킬 수 있다. 여기서, 상이한 색들은 상이한 결정 방향들을 나타내는 도 4의 (d)에 도시된 바와 같이, 소재 내 미세 구조의 변화가 이루어질 수 있으며 마르텐사이트 상으로 구성된 결정립들의 방향성이 재배열될 수 있다. 마르텐사이트 상의 비율과 각 결정립의 방향성은 압축 로드의 반복 횟수와 각 로드의 최대 응력(maximum stress)의 선택에 따라 조절이 가능하다.

[0025] 이 후, 소재에 반복적인 열적 로드가 적용될 수 있다. 일 예로, 상기 정해진 온도, 예컨대 300 K의 온도보다 높은 온도와 낮은 온도를 오가는 열적 로드가 적용될 수 있다. 이러한 경우, 도 4의 (c)에 도시된 바와 같이, 상변태가 발생할 수 있다(⑥). 즉, 반복적인 가열과 냉각에 의한 열적 로드가 적용됨에 따라, 마르텐사이트 상의 비율이 변화되고 각 결정립의 방향성이 조절될 수 있다. 여기서, 상이한 색들은 상이한 결정 방향들을 나타내는 도 4의 (d)에 도시된 바와 같이, 소재 내 미세 구조의 변화가 이루어질 수 있으며, 마르텐사이트 상으로 구성된 결정립들의 방향성이 재배열될 수 있다. 이를 통해, 도 4의 (b)에 도시된 바와 같이, 소재는 정해진 온도, 예컨대 300 K보다 낮은 온도에서, 로드 방향으로 음(-)의 열팽창 특징을 나타내고, 로드 방향에 직교하는 축 방향으로 양(+)의 열팽창 특징을 나타낼 수 있다.

[0027] 도 3 및 도 4는 각각 순환 압축 로드와 인장 로드를 고려한 분자동력학 시뮬레이션 결과를 보여준다. 300 K에서 5회의 주기적 압축 또는 인장 로드를 가했을 때의 응력-변형률 곡선이 각각 도 3의 (a) 및 도 4의 (a)로 제시되어 있다. 도 3의 (b) 및 도 4의 (b)는 각 방향에 대한 원자당 부피(atomic volume)와 변형률의 온도 의존성을 보여준다. 이러한 결과에서, 기계적 로드를 적용한 후 소재를 냉각하는 대신 곧바로 고온(500 K)으로 가열하는 작업이 수행되었(도 3의 (b) 및 도 4의 (b)에서 ③→⑤). 이 과정에서, 초기 기계적 로드에서 얻은 마르텐사이트 상이 완전히 사라지고 오스테나이트 상으로 상변태를 일으킨다. 이후 냉각 과정 중에서 오스테나이트에서 마르텐사이트로의 상변태는 부피의 급격한 변화를 수반하여 발생한다(도 3의 (b) 및 도 4의 (b)의 ⑤→⑥).

[0028] 이 주기적인 기계적/열적 로드 공정 동안 관찰된 흥미로운 점은 기계적 로드를 적용한 후 가열시켜 오스테나이트로 완전히 되돌린 후 추가적인 냉각과정에서 열팽창의 이방성이 여전히 나타난다는 것이다(도 3의 (c) 및 도 4의 (c)). 즉, 단일 압축 로드에 대한 축방향은 음(-) 또는 영(+)의 열팽창과, 단일 인장 로드에 의한 인장 방향에 따른 음(-)의 열팽창이 동일하게 나타나고 있다. 각 결정립의 방향성 시각화에서 보듯이(도 3의 (d) 및 도

4의 (d)), 초기 기계적 로드를 통해 얻은 여러 결정립의 색상 패턴은 이후의 가열 및 냉각 공정에 의해 얻어진 결정립에서도 동일하게 나타난다. 이 결과는 여러 결정립에서 마르텐사이트의 방향성과 트윈(twin) 구조가 초기 주기적인 기계적 하중 하에서 유발된 상변태과정에서 기억된 이후 온도 변화에 따른 상변태 과정에서 재현된다는 것을 암시한다. 이 동작은 고온의 오스테나이트 상으로 이뤄진 소재의 형태뿐만 아니라 저온의 마르텐사이트 상으로 이뤄진 소재의 형태 역시 기억하는 잘 알려진 양방향 형상기억 효과(two-ways shape-memory effect)와 유사하다.

[0029] 이는 주기적인 기계적 로드와 열에 의해 결정립계나 전위(dislocation)에 의한 소성변형이 점차 축적되고, 이것이 상변태 과정에서 나타나는 마르텐사이트 결정립의 이방성에 영향을 미치기 때문이다. 국부적 소성변형을 시각화한 도 3의 (e) 및 도 4의 (e)에서 볼 수 있듯이, 실제 소성 변형이 결정립계 영역에서 누적되고 있다. 이렇게 주기적인 기계적 로드 중 축적된 소성 변형은 인근 마르텐사이트 상이 주변 환경에 적응하고 기억할 수 있는 요소로서 작용한다. 후속하는 열적 로드 과정 동안, 마르텐사이트의 형성은 이렇게 미리 축적된 소성변형에 의해 안내되어 특정 방향성을 선호하도록 유도된다.

[0030] 도3및 도 4에 표시된 결과는 주기적인 기계적/열적 로드와 열처리(pre-training) 과정이 원하는 열팽창 거동을 얻기 위해 조절 가능한 추가 변수가 될 수 있다는 것을 알려준다.

[0032] 상술된 열팽창 제어형 형상기억합금의 이방적 열팽창 특성을 확인하기 위해, 실험이 진행되었다. 도 5, 도 6 및 도 7을 참조하여, 이에 대해 후술될 것이다.

[0033] 도 5, 도 6 및 도 7은 다양한 실시예들에 따른 형상기억합금에 대한 실험에 대해 설명하기 위한 도면들이다.

[0034] 먼저, 도 5의 (a)에 도시된 바와 같이, 주조 열처리된 소재가 정육면체로 준비되었다. 여기서, 소재는 도 6의 (a)에 도시된 바와 같은 상변태 온도를 나타내었다. 이러한 소재의 상변태 온도를 기반으로, 소재에 적용하기 위한 열-기계적 특성과 이후 열처리 온도가 결정될 수 있다. 이 후, 소재에 열-기계적 처리가 적용되었다. 이때, 도 5의 (b)에 도시된 바와 같이, 소재의 온도(검정색 선)가 변화되었으며, 소재에 대해 기계적 변형(주황색 선)이 발생되었다. 여기서, 소재는 고온 상인 오스테나이트 상이 안정한 온도까지 가열되었다. 그런 다음, 소재에 반복적인 기계적 로드가 적용되었다. 기계적 로드가 가해진 상태로 소재를 냉각시켜, 특정 방위로 편향된 마르텐사이트 결정립을 생성시켰다. 도 6의 (b)에 도시된 바와 같은 소재에 대한 X-선 회절 실험 결과 및 도 6의 (c)에 도시된 바와 같은 투과전자현미경을 통한 확인 결과, 열-기계적 처리가 적용됨에 따라, 소재는 상온에서 마르텐사이트 상으로만 구성되어 있다.

[0035] 이 때, 주조 열처리된 소재의 열팽창 특성은 도 7의 (a)에 도시된 바와 같이 모든 방향에서 동일한 열팽창 특성을 나타냈다. 여기서, 소재의 열팽창 특성은, 기울기가 양수인, 즉 가열에 의해 팽창하는 특성을 나타냈다. 그리고, 소재에 열-기계적 처리를 적용함에 따라, 소재는 도 7의 (b), (c) 및 (d)에 도시된 바와 같은 이방적 열팽창 특성을 나타냈다. 열-기계적 처리가 5 %의 변형율로 3회 반복되는 경우, 소재는 도 7의 (b)에 도시된 바와 같은 이방적 열팽창 특성을 나타냈다. 열-기계적 처리가 5 %의 변형율로 10회 반복되는 경우, 소재는 도 7의 (c)에 도시된 바와 같은 이방적 열팽창 특성을 나타냈다. 열-기계적 처리가 10 %의 변형율로 1회 적용되는 경우, 소재는 도 7의 (d)에 도시된 바와 같은 이방적 열팽창 특성을 나타냈다.

[0036] 아울러, 주조 열처리된 상태(As-homogenized)에서 고온 열-기계적 처리를 적용한 후, 소재에 대한 변형 및 회복 정도가 측정되었다. 여기서, 도 7의 (e)에 도시된 바와 같이, 열-기계적 처리가 적용된 상태(Trained)의 경우, 열-기계적 처리의 변형율과 반복 횟수에 따라, 기존(100 %)에 비해 소재에 대해 상이한 변형율이 측정되었다. 이 후, 기계적 로드를 제거한 상태에서 오스테나이트 상변태가 완료되는 120 도로 열처리한 후 형상기억특성을 통해 변형율이 회복된 정도가 확인되었다. 여기서, 도 7의 (e)에 도시된 바와 같이, 한 번(N=1), 두 번(N=2) 및 세 번(N=3)의 120 도 열처리가 적용된 상태에서, 소재에 대한 변형율의 회복율이 확인되었다.

[0037] 이 때, 각 상태, 즉 주조 열처리된 상태, 열-기계적 처리가 적용된 상태 및 120 도 열처리가 적용된 상태에서의 소재에 대해 각 방향별로 열팽창 계수가 도 7의 (f)에 도시된 바와 같이 측정되었다. 그 결과, 변형축과 수직인 방향으로 열-기계적 처리의 반복 횟수가 증가할수록, 소재에 대해 더 안정적인 ZTE가 확보될 수 있음이 확인되었다. 여기서, 도 7의 (e)에 도시된 바와 같은 회복율로 볼 때, 열-기계적 처리의 반복 횟수 증가가 양방향성 형상기억특성(two-way shape memory effect)을 야기시켜, 상온에서의 마르텐사이트 방위가 120 도 열처리 후에도 지속적으로 유지되어, 소재에 대해 도 7의 (f)에 도시된 바와 같은 열팽창 특성을 확보할 수 있다. 따라서, 열-기계적 처리 과정은 형상기억합금의 상변태 온도, 적용하고자 하는 온도 범위, 필요 열팽창 계수 등을 고려

하여 결정될 수 있을 것이다.

- [0039] 도 8은 다양한 실시예들에 따른 형상기억합금의 열 팽창 계수를 나타내는 도면이다.
- [0040] 도 8을 참조하면, 상술된 형상기억합금은 그 재료에 따라, 상이하게 발현되는 열 팽창 계수를 가질 수 있다. 이때, 형상기억합금 제조시에 적용되는 기계적 로드 또는 열적 로드 중 적어도 하나의 적용 횟수의 조절에 따라, 형상기억합금의 열 팽창 계수는 원하는 형태로 미세하게 조정될 수도 있다. 예를 들면, 형상기억합금 소재는, NiTi, Cu-계, Fe-계와 같은 열탄성 마르텐사이트 상변태를 기반으로 하는 형상기억합금으로부터 준비되어, 열팽창 조절을 만족함과 동시에 선택된 구성에 따라, 높은 열전도도, 높은 전기전도도, 또는 우수한 기계적 특성 중 적어도 하나를 추가로 획득할 수 있다.
- [0042] 다양한 실시예들에 따르면, 열-기계적 처리를 통해, 열팽창 제어형 형상기억합금이 제조될 수 있다. 즉, 열-기계적 처리를 통해, 형상기억합금을 구성하는 마르텐사이트 상의 방향성을 원하는 형태로 조절함으로써 거시적인 방향 별 열 팽창 계수의 조절이 가능하다. 이러한 과정을 통해 얻어지는 소재를 적용함으로써, 구조물의 안정성이 향상되고, 정밀기기 및 장치의 거동 및 성능이 개선될 수 있다. 아울러, 형상기억합금의 구성 성분 선택에 따라, 열팽창 조절과 더불어 높은 열전도도, 높은 전기전도도, 또는 우수한 기계적 특성 중 적어도 하나를 추가로 획득할 수 있다.
- [0044] 다양한 실시예들에 따른 열팽창 제어형 형상기억합금의 제조 방법은, 초기 오스테나이트(austenite) 상을 갖고 상이하게 배향되는 복수의 결정립들을 포함하는 소재를 준비하는 단계(110 단계), 및 오스테나이트 상의 일부 또는 대부분에 대한 마르텐사이트 상(martensite phase)으로의 상변태를 유도하기 위해, 소재에 열-기계적 처리를 적용하는 단계(120 단계, 130 단계)를 포함한다.
- [0045] 다양한 실시예들에 따르면, 적절한 열-기계적 처리를 적용하였을 때 판재의 평면방향(in-plane direction)이나 봉재나 선재의 장축방향(longitudinal direction) 등, 실제 소재의 활용을 고려하였을 때 중요한 방향으로의 열팽창을 억제하거나 음(-)의 열팽창을 보이도록 이방성을 조절하는 것이 가능하다.
- [0046] 다양한 실시예들에 따르면, 형상기억합금의 열 팽창 계수는 소재에 가해지는 기계적 로드와 열적 로드의 선택(반복 횟수, 최대 응력 등)에 따라 결정될 수 있다.
- [0047] 다양한 실시예들에 따르면, 소재에 열-기계적 처리를 적용하는 단계(120 단계, 130 단계)는, 오스테나이트 상의 일부 또는 대부분에 대한 마르텐사이트 상으로의 변형을 유도하기 위해, 미리 정해진 온도 하에서, 소재에 대해 기계적 로드를 적용하는 단계(120 단계), 및 소재에 열적 로드를 적용하는 단계(130 단계)를 포함할 수 있다.
- [0048] 다양한 실시예들에 따르면, 기계적 로드를 적용하는 단계(120 단계), 또는 열적 로드를 적용하는 단계(130 단계) 중 적어도 하나는, 미리 정해지는 반복 횟수만큼 수행되며, 형상기억합금의 열 팽창 계수는, 반복 횟수에 따라, 결정될 수 있다.
- [0049] 다양한 실시예들에 따르면, 소재는 상이한 거시적 방향들에 따라 상이한 열팽창 특징들을 나타내는 이방성을 갖도록 구현될 수 있다.
- [0050] 다양한 실시예들에 따르면, 소재에 열적 로드를 적용하는 단계(130 단계)는, 마르텐사이트 상의 비율을 증가시키기 위해, 상변태 온도보다 낮은 온도로 열적 로드를 적용하는 단계, 및 오스테나이트 상의 비율을 증가시키기 위해, 상변태 온도보다 높은 온도로 열적 로드를 적용하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0051] 다양한 실시예들에 따르면, 기계적 로드는 특정 방향으로 적용되는 압축과 인장 로드를 포함할 수 있다.
- [0052] 일 실시예에 따르면, 압축 로드와 인장 로드 중 적어도 하나는, 상변태 온도보다 낮은 온도에서, 로드 방향으로 양(+)의 열팽창 특징을 나타내고, 로드 방향에 직교하는 축 방향으로 음(-) 또는 영(0)의 열팽창 특징을 나타낼 수 있다.
- [0053] 다른 실시예에 따르면, 인장 로드와 압축 로드 중 적어도 하나는, 상변태 온도보다 낮은 온도에서, 로드 방향으로 음(-)의 열팽창 특징을 나타내고, 로드 방향에 직교하는 축 방향으로 양(+)의 열팽창 특징을 나타낼 수 있다.
- [0054] 다양한 실시예들에 따르면, 소재에 있어서, 변형축에 수직인 방향에서는 안정적인 영(0)의 열팽창(ZTE)이 확보

될 수 있다.

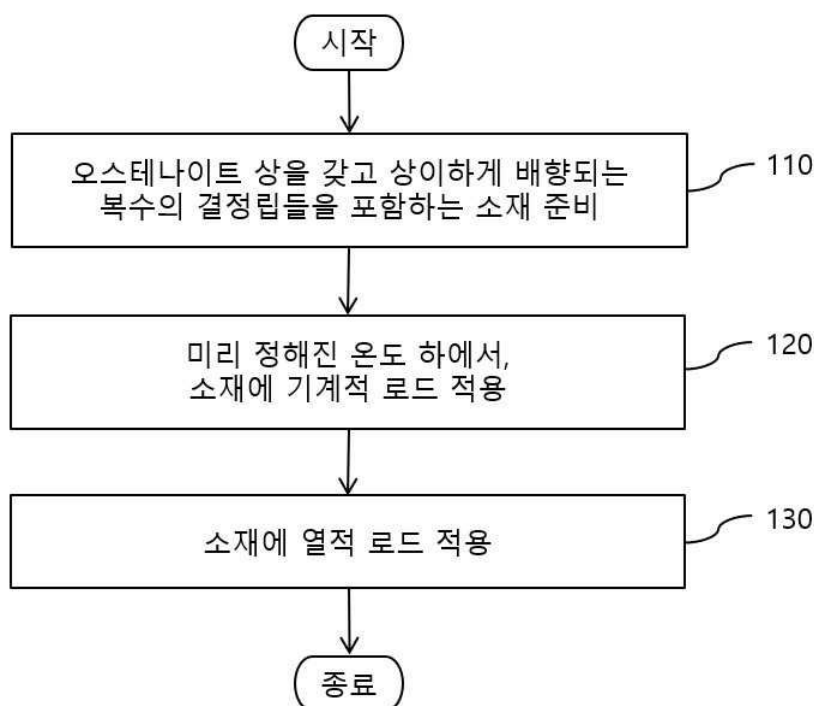
[0055] 다양한 실시예들에 따르면, 소재는 NiTi, Cu-계(base), Fe-계와 같은 열탄성 마르텐사이트 상변태를 기반으로 하는 형상기억합금으로부터 준비되고, 열팽창이 제어된 형상기억합금은, 구성 성분의 선택에 따라, 높은 열전도도, 높은 전기전도도, 또는 우수한 기계적 특성 중 적어도 하나를 추가로 획득할 수 있다.

[0057] 본 문서의 다양한 실시예들 및 이에 사용된 용어들은 본 문서에 기재된 기술을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 해당 실시 예의 다양한 변경, 균등물, 및/또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 도면의 설명과 관련하여, 유사한 구성 요소에 대해서는 유사한 참조 부호가 사용될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함할 수 있다. 본 문서에서, "A 또는 B", "A 및/또는 B 중 적어도 하나", "A, B 또는 C" 또는 "A, B 및/또는 C 중 적어도 하나" 등의 표현은 함께 나열된 항목들의 모든 가능한 조합을 포함할 수 있다. "제 1", "제 2", "첫째" 또는 "둘째" 등의 표현들은 해당 구성 요소들을, 순서 또는 중요도에 상관없이 수식할 수 있고, 한 구성 요소를 다른 구성 요소와 구분하기 위해 사용될 뿐 해당 구성 요소들을 한정하지 않는다. 어떤(예: 제 1) 구성 요소가 다른(예: 제 2) 구성 요소에 "연결되어" 있다거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 상기 어떤 구성 요소가 상기 다른 구성 요소에 직접적으로 연결되거나, 다른 구성 요소(예: 제 3 구성 요소)를 통하여 연결될 수 있다.

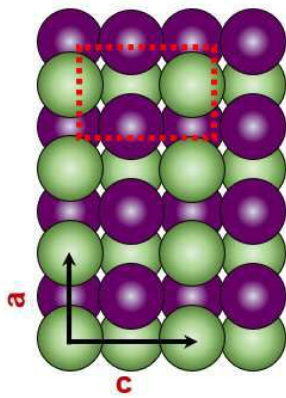
[0058] 다양한 실시예들에 따르면, 기술한 구성 요소들의 각각의 구성 요소는 단수 또는 복수의 개체를 포함할 수 있다. 다양한 실시예들에 따르면, 기술한 해당 구성 요소들 중 하나 이상의 구성 요소들 또는 단계들이 생략되거나, 또는 하나 이상의 다른 구성 요소들 또는 단계들이 추가될 수 있다. 대체적으로 또는 추가적으로, 복수의 구성 요소들은 하나의 구성 요소로 통합될 수 있다. 이런 경우, 통합된 구성 요소는 복수의 구성 요소들 각각의 구성 요소의 하나 이상의 기능들을 통합 이전에 복수의 구성 요소들 중 해당 구성 요소에 의해 수행되는 것과 동일 또는 유사하게 수행할 수 있다. 다양한 실시예들에 따르면, 모듈, 프로그램 또는 다른 구성 요소에 의해 수행되는 단계들은 순차적으로, 병렬적으로, 반복적으로, 또는 휴리스틱하게 실행되거나, 단계들 중 하나 이상이 다른 순서로 실행되거나, 생략되거나, 또는 하나 이상의 다른 단계들이 추가될 수 있다.

도면

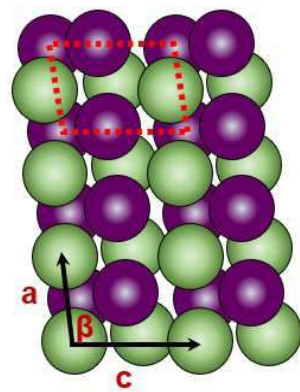
도면1



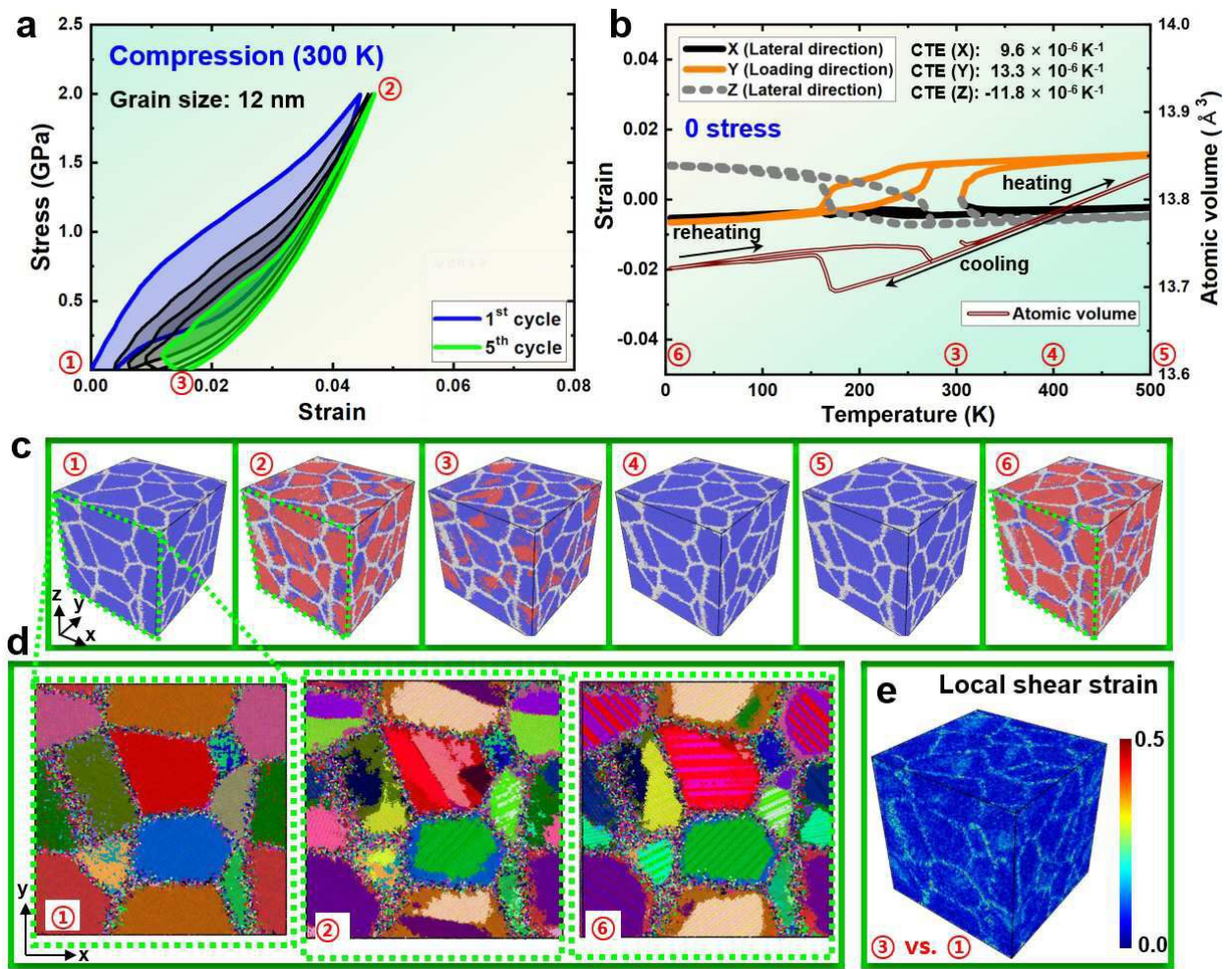
도면2a



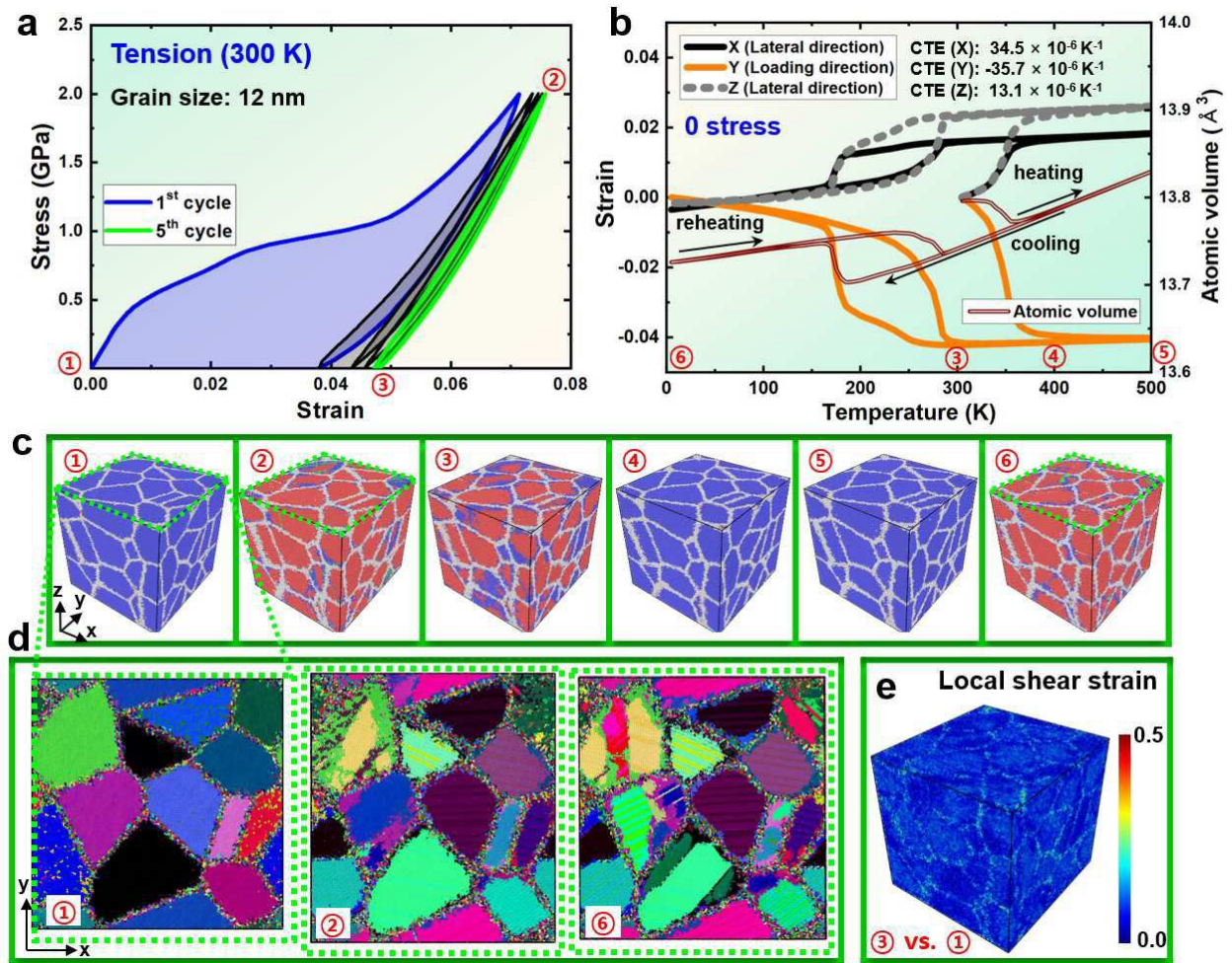
도면2b



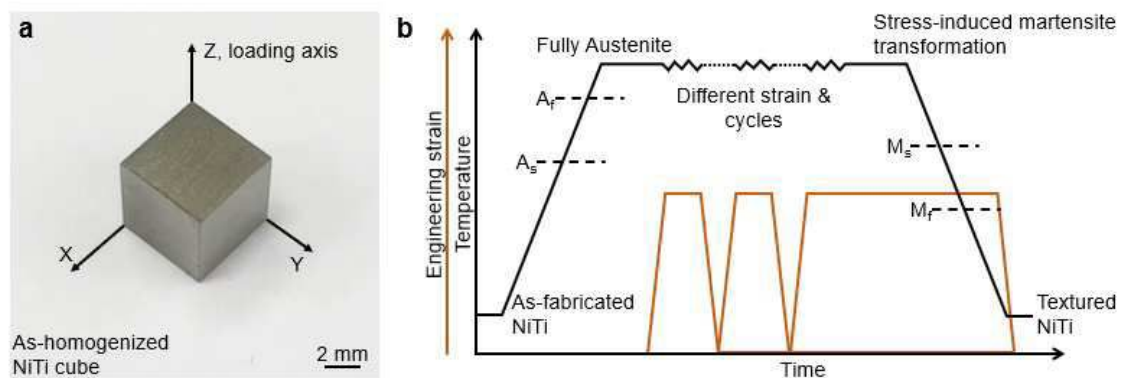
도면3



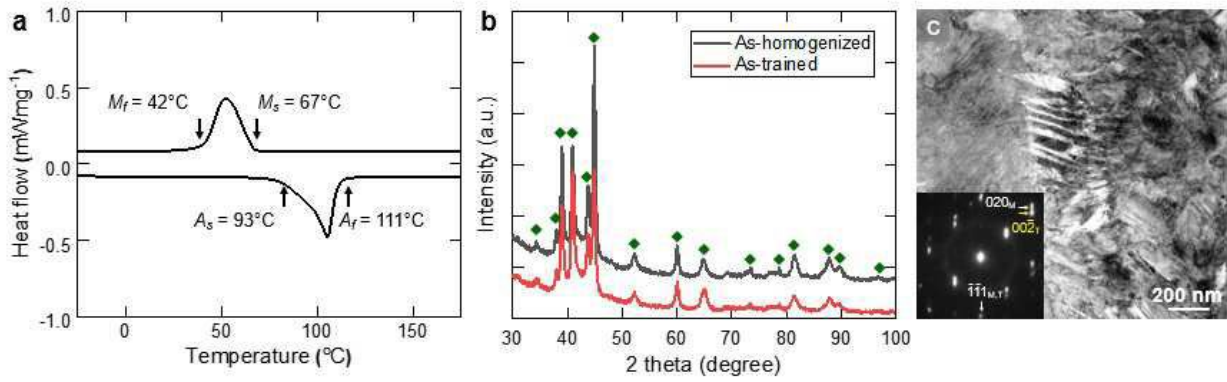
도면4



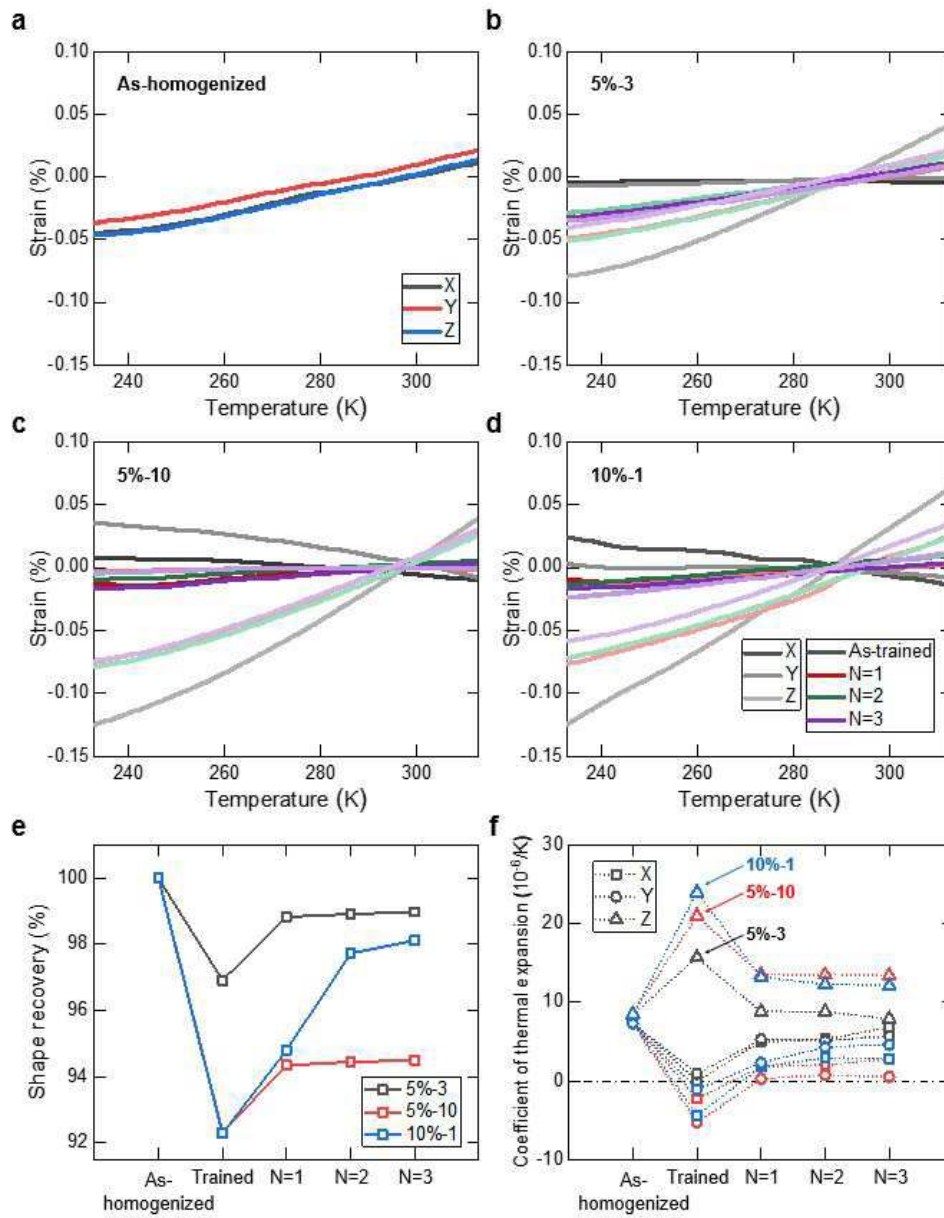
도면5



도면6



도면7



도면8

