

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 5월 19일 (19.05.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/076466 A1

- (51) 국제특허분류:
C22C 14/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/011039
- (22) 국제출원일: 2014년 11월 17일 (17.11.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0159121 2014년 11월 14일 (14.11.2014) KR
- (71) 출원인: 경상대학교 산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY) [KR/KR]; 660-701 경상남도 진주시 진주대로 501, Gyeongsangnam-do (KR).
- (72) 발명자: 남태현 (NAM, Tae-Hyeon); 660-768 경상남도 진주시 신안들말길 47 205 동 1107 호, Gyeongsangnam-do (KR). 조규봉 (CHO, Gyu-bong); 660-771 경상남도 진주시 진주대로 805 105 동 1702 호, Gyeongsangnam-do (KR).
- (74) 대리인: 정홍식 (JEONG, Hong-sik); 06626 서울시 서초구 강남대로 343 신덕빌딩 9층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

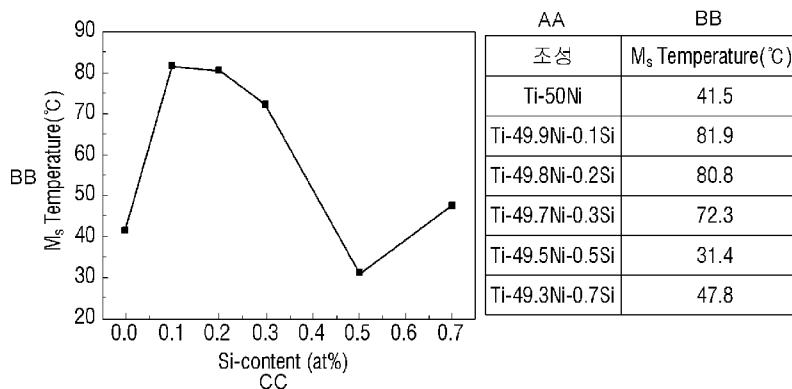
— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: SHAPE MEMORY ALLOY COMPRISING TI, NI AND SI

(54) 발명의 명칭: Ti, Ni 및 Si로 구성된 형상기억합금



AA ... Composition
BB ... M_s temperature (°C)
CC ... Si-content (at%)

(57) Abstract: Disclosed is a shape memory alloy. The shape memory alloy comprises Ti, Ni and Si, wherein Si is contained in an amount of 0.1 to 0.3 at.%,

(57) 요약서: 형상기억합금이 개시된다. 본 형상기억합금은 Ti, Ni 및 Si로 구성되며, Si가 0.1 내지 0.3 at.%로 포함된 것이다.

WO 2016/076466 A1

명세서

발명의 명칭: Ti, Ni 및 Si로 구성된 형상기억합금 기술분야

- [1] 본 발명은 Ti, Ni 및 Si로 구성된 형상기억합금에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, Ti-Ni 2원계 형상기억 합금에 Si가 첨가된, 고온용 형상기억합금에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 형상기억기억효과를 나타내는 합금으로는 Au-Cd, Ti-Ni, Cu-Al-Ni, Ag-Cd, Fe-Pt, Cu-Zn, Cu-Au-Zn 등이 보고되고 있었다. 한편, 실용적인 측면에서는 형상기억효과 안정성 및 가공성이 우수한 Ti-Ni계 합금이 가장 유력한 것으로 알려져 있었다.
- [3] 그러나 Ti-Ni 2원계 형상기억 합금은 변태온도가 330~220 K로서, 그보다 더 높은 온도에 노출되는 고온 가전제품, 자동차, 항공기, 고온용 액추에이터 등의 부품에는 아직 적용되지 못하고 있다. 이를 극복하기 위해 고온용 형상기억합금의 개발을 위한 연구가 진행되었다. 구체적으로, Ti-Ni 2원합금에 Pd, Pt, Au, Hf와 같은 원소를 첨가하였을 때는 변태온도가 상승하는 것으로 알려져 있었다.
- [4] 그런데, Pd, Pt, Au, Hf와 같은 원소는 가격이 매우 비싸므로, 이들 원소를 이용한 고온용 형상기억합금의 실용화 측면에는 어려움이 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, Ti-Ni 2원계 형상기억 합금에 Si가 첨가된, 저가의 고온용 형상기억합금을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [6] 이상과 같은 목적을 달성하기 위한, 본 발명의 일 실시 예에 따른 Ti, Ni 및 Si로 구성된 형상기억합금은, 상기 Si가 0.1 내지 0.3 at.%로 포함된 것이다.
- [7] 이 경우, 상기 형상기억합금은, $50\text{Ti}-(50-x)\text{Ni}-x\text{Si}(\text{at.}\%)(0.1 \leq x \leq 0.3)$ 로 구성될 수 있다.
- [8] 한편, 상기 형상기억합금은, $50.2\text{Ti}-(49.8-x)\text{Ni}-x\text{Si}(\text{at.}\%)(0.1 \leq x \leq 0.3)$ 로 구성될 수 있다.
- [9] 한편, 상기 형상기억합금은, 70°C 내지 90°C 사이에서 마르텐사이트변태 시작온도(M_s)를 가질 수 있다.
- [10] 한편, 상기 형상기억합금은, 특정 온도 구간에서 B2상(Cubic)에서 R상(Rhombohedral)으로의 상변태(phase transformation)가 일어날 수 있다.
- [11] 이 경우, 상기 상변태는, 60°C 내지 75°C 사이의 온도에서 일어날 수 있다.
- [12] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따른, 온도 변화에 따라 동작하는

액추에이터(actuator)는, 상술한 형상기억합금으로 구성된 것이다.

발명의 효과

- [13] 이상의 다양한 실시 예에 따르면, Pd, Pt, Au, Hf와 같은 고가의 원소를 사용하지 않고도 고온용 형상기억합금을 얻을 수 있으며, 이를 이용한 고온용 액추에이터를 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [14] 도 1은 비교 예에 따른 형상기억합금의 시차주사열분석 결과를 도시한 도면,
 [15] 도 2 내지 도 6은 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 형상기억합금의 시차주사열분석 결과를 도시한 도면,
 [16] 도 7은 비교 예 및 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 형상기억합금의 마르텐사이트 변태 개시온도(M_s)를 정리한 도면,
 [17] 도 8 내지 도 10은 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 형상기억합금의 미세조직 관찰을 위해 EPMA(Electron Probe X-ray micro analyzer)를 실시한 결과를 도시한 도면,
 [18] 도 11은 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 형상기억합금의 결정구조분석 및 상(phase) 분석을 위하여 상온에서 X-선 회절시험을 수행한 결과를 도시한 도면,
 [19] 도 12 내지 도 14는 본 발명의 또 다른 다양한 실시 예에 따른 형상기억합금의 시차주사열분석 결과를 도시한 도면,
 [20] 도 15는 본 발명의 또 다른 다양한 실시 예에 따른 형상기억합금의 마르텐사이트 변태 개시온도(M_s)를 정리한 도면,
 [21] 도 16 내지 도 21은 가공열처리된 본 발명의 일 실시 예에 따른 형상기억합금의 시차주사열분석 결과를 도시한 도면, 그리고,
 [22] 도 22는 가공열처리된 본 발명의 일 실시 예에 따른 형상기억합금의 변태온도를 열처리온도에 따라 정리한 결과를 도시한 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [23] 본 발명은 형상기억합금에 대한 것이다. 형상기억합금은 형상기억효과(초탄성 효과)를 갖는 합금으로서, 형상기억효과란, 고온에서 임의의 형태로 형상을 만들어 형상을 기억시킨 다음 냉각하여, 마르텐사이트 변태 시작온도(M_s) 이하에서 변형을 시키면 본래의 형상으로 되돌아가지 않지만 모상인 오스테나이트 변태 시작온도(A_s) 이상으로 가열하면 본래의 형상으로 되돌아가는 것을 말한다.
- [24] 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 형상기억합금은, Ti-Ni계 합금을 기본 성분으로 하고, 여기에 Si를 소량 첨가함으로써, 합금의 마르텐사이트 변태개시온도(M_s)가 증가된 것을 특징으로 한다. 즉, 본 발명의 형상기억합금은 고온에서 작동할 수 있다는 효과가 있다. 따라서, 고온 가전제품, 자동차, 항공기 등의 부품에 이용될 수 있다.
- [25] 특히, 본 발명의 형상기억합금은, 액추에이터(actuator)에 응용될 수 있다.

액추에이터는 시스템을 움직이거나 제어하는 데 쓰이는 기계 장치로, 다양한 에너지를 이용하는 원동 구동장치를 두루 일컫는 용어이다. 액추에이터가 형상기억합금으로 구성되는 경우, 온도의 변화에 따라 물리적으로 변형됨으로써 작동한다. 예컨대, 온도 변화에 따라 온/오프 할 수 있는 스위치로 구현가능하다. 본 발명의 형상기억합금으로 구성되는 액추에이터는 특히 고온용 액추에이터로 적합하다. 또한, 본 발명의 형상기억합금은, 고열 파이프 이음새 또는 고온용 센서 등과 같은 장치에 사용될 수 있다.

[26] 다만, 본 발명의 형상기억합금이 상술한 예들에만 한정되는 것은 아니고, 온도변화에 따른 기계적 물리력을 이용하는 장치라면 어디에든 이용될 수 있다.

[27]

[28] 이하에선 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 형상기억합금의 제조 및 제조된 합금의 성질에 대해 설명하도록 한다.

[29] 합금 제조를 위해, 스폰지 Ti(순도 99.7%), 입상의 Ni(순도 99.9%)와 Si(순도 99.9%)를 Arc melting법을 이용하여 용해하여, 아르곤 분위기에서 합금을 제조하였다. 이때, 합금의 조성은, Ti-(50-x)Ni-xSi (x=0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7) (at.%) 총 5가지 조성으로 제조하였다. 그리고 비교 예로서 Si가 추가되지 않은 Ti-Ni(50Ti-50Ni)을 제조하였다. 여기서 합금의 조성비는 at.%로 나타낸다.

[30] 제조된 합금을 미세조직과 성분의 균질화를 위해 850°C에서 1시간 동안 유지한 후에 얼음물에 냉간하는 용체화처리(solution treatment)를 하였고, 시차주사열분석(Differential scanning calorimetry, DSC)를 실시하였다. 이때, 시료의 산화를 방지하기 위하여 질소가스를 80 ml/min의 속도로 흘려주며 시험하였다. 그리고 냉각과 가열 속도는 0.17K/sec로 하였으며, 냉각 시에는 액체 질소를 사용하였다. 마르텐사이트 변태온도는 DSC 곡선의 발열 피크의 온도를 측정하였고, 오스테나이트 변태 온도는 DSC 곡선의 흡열 피크의 온도를 측정하였다. 도 1 내지 도 6에 그 결과를 도시하였다.

[31] 도 1 내지 도 6은 상변태 거동과 변태온도를 조사하기 위해서, 상술한 조성에 따른 합금을 850°C에서 1시간 동안 용체화 처리한 후에 시차주사열분석을 한 결과이다.

[32] 도 1 내지 도 6을 참조하면, Si 함량이 일정 범위 이내일 때, 비교 예인 Ti-Ni에 비하여 변태 시작온도(M_s)가 증가했음을 알 수 있다.

[33] 구체적으로, 도 1을 참조하면, 비교 예인 Ti-Ni의 경우, 마르텐사이트 변태 시작온도(M_s)는 41.5°C이고, 마르텐사이트 변태 종료온도(M_f)는 24.1°C이고, 오스테나이트 변태 시작온도(A_s)는 53.9°C이고, 오스테나이트 변태 종료온도(A_f)는 74.6°C인 것을 알 수 있다.

[34] 그리고 도 2를 참조하면, 50Ti-49.9Ni-0.1Si의 경우, 마르텐사이트 변태 시작온도(M_s)는 81.9°C이고, 마르텐사이트 변태 종료온도(M_f)는 60.7°C이고, 오스테나이트 변태 시작온도(A_s)는 88.7°C이고, 오스테나이트 변태 종료온도(A_f)는 110.8°C인 것을 알 수 있다.

- [35] 그리고 도 3을 참조하면, 50Ti-49.8Ni-0.2Si의 경우, 마르텐사이트 변태 시작온도(M_s)는 80.8°C이고, 마르텐사이트 변태 종료온도(M_f)는 52.3°C이고, 오스테나이트 변태 시작온도(A_s)는 79.9°C이고, 오스테나이트 변태 종료온도(A_f)는 111.7°C인 것을 알 수 있다.
- [36] 그리고 도 4를 참조하면, 50Ti-49.7Ni-0.3Si의 경우, 마르텐사이트 변태 시작온도(M_s)는 72.27°C이고, 마르텐사이트 변태 종료온도(M_f)는 54.47°C이고, 오스테나이트 변태 시작온도(A_s)는 79.00°C이고, 오스테나이트 변태 종료온도(A_f)는 102.82°C인 것을 알 수 있다.
- [37] 그리고 도 5를 참조하면, 50Ti-49.5Ni-0.5Si의 경우, 마르텐사이트 변태 시작온도(M_s)는 31.40°C이고, 마르텐사이트 변태 종료온도(M_f)는 21.93°C이고, 오스테나이트 변태 시작온도(A_s)는 45.92°C이고, 오스테나이트 변태 종료온도(A_f)는 61.14°C인 것을 알 수 있다.
- [38] 그리고 도 6을 참조하면, 50Ti-49.3Ni-0.7Si의 경우, 마르텐사이트 변태 시작온도(M_s)는 47.82°C이고, 마르텐사이트 변태 종료온도(M_f)는 33.82°C이고, 오스테나이트 변태 시작온도(A_s)는 55.33°C이고, 오스테나이트 변태 종료온도(A_f)는 76.25°C인 것을 알 수 있다.
- [39] 도 7은 도 1 내지 도 6의 실험 결과로 도출된 각 조성에서의 마르텐사이트 변태 개시온도(M_s)를 정리한 것이다. 도 7을 참고하면, Si 함량 범위가 약 0.1at.% 내지 0.3at.% 사이인 경우 마르텐사이트 변태 시작온도(M_s)가 비교적 고온으로, 약 72°C 내지 82°C임을 알 수 있다. 이 중에서도 Si의 함량 범위가 0.1at.%일 때 마르텐사이트 변태 시작온도(M_s)가 가장 높게 나타나는 것으로 확인되었다. 그리고, Si의 함량 범위가 0.1at.% 미만이거나, 0.3at.%를 초과하는 경우, 마르텐사이트 변태 시작온도(M_s)가 그다지 증가하지 않는 것으로 확인되었다.
- [40] 종합하자면, 이상의 실험 결과들로 미루어 볼 때, Ti-Ni 2원계 합금에 Si를 약 0.1at.% 내지 0.3at.% 정도로 미량 첨가하였을 때 고온용에 적합한 형상기억합금을 얻을 수 있고, Si가 0.1at.% 미만 또는 0.3at.% 초과하는 함량으로 포함된 경우엔 고온용에 적합하지 않다는 결론을 내릴 수 있다.
- [41]
- [42] 도 8 내지 도 10은 합금의 미세조직 관찰을 위해 EPMA(Electron Probe X-ray micro analyzer)를 실시한 결과로, 후방산란전자영상(Back scattered electron image, BSE) 이미지를 도시한 것이다. 그리고 합금의 조성분석을 위하여 EDS(Energy Dispersive X-ray spectro-meter)를 실시하였다.
- [43] 구체적으로, 도 8 내지 도 10은 50Ti-49.7Ni-0.3Si, 50Ti-49.5Ni-0.5Si 및 50Ti-49.3Ni-0.7Si에 대한 후방산란전자영상(Back scattered electron image, BSE) 이미지와, 점 분석 및 면 분석 결과로서, ①이라고 표시된 기지 내에 회색 상(②)과 검은색 상(③)이 관찰되었다. 기지에선 Si를 확인할 수 없었는바, 기지 내에 Si가 고용되지 않았다는 것을 알 수 있다.
- [44] 도 11은 합금의 결정구조해석 및 상(phase) 분석을 위하여 상온에서 X-선

- 회절시험을 수행한 결과를 도시한 것이다. 구체적으로, Cu Ka 선을 이용하였고, scanning speed는 2 °/min으로 하였다. 그리고 2θ는 20°에서 80°까지 측정하였다.
- [45] 도 11을 참고하면, 50Ti-49.5Ni-0.5Si, 50Ti-49.3Ni-0.7Si 및 50Ti-49.7Ni-0.3Si 합금에선 상온에서 B19'상(monoclinic martensite)과 B2상(Cubic)만 확인할 수 있었고, Si 화합물은 관찰되지 않음을 알 수 있다.
- [46]
- [47] 이상의 실시 예에선 합금에서 Ti함량을 50at.%로 고정시켰으나, 마르텐사이트 변태 시작온도(M_s)를 상승시키기 위해 Ti함량을 더 증가시켜 보았다. 이때, Si 함량은 상술한 실험에서 도출된 최적의 함량 범위인 0.1at.% 내지 0.3at.%인 것으로 하였다. 실험 결과, Ti를 50.5at.%미만 함유한 합금의 경우가 고온용에 적합함을 알 수 있었다. 이는, Ti가 50.5at.% 이상인 경우 Ti_2Ni 의 형성에 의해 변태 온도가 감소하기 때문이다.
- [48] 이하에선 Ti를 50.2at.%로 고정시킨 채, Si 함량을 0.1, 0.2, 0.3at.%로 변화시킨 실시 예들에 대해 설명하도록 한다.
- [49] 합금 제조를 위해, 스폰지 Ti(순도 99.7%), 입상의 Ni(순도 99.9%)와 Si(순도 99.9%)를 Arc melting법을 이용하여 용해하여, 아르곤 분위기에서 합금 잉고트(Ingot)를 제조하였다. 이때, 합금의 조성은, 50.2Ti-(49.8-x)Ni-xSi (x=0.1, 0.2, 0.3) (at.%) 총 3가지 조성으로 제조하였다.
- [50] 제조된 합금을 미세조직과 성분의 균질화를 위해 850°C에서 1시간 동안 유지한 후에 얼음물에 냉간하는 용체화처리(solution treatment)를 하였고, 시차주사열분석(Differential scanning calorimetry, DSC)를 실시하였다. 시료의 산화를 방지하기 위하여 질소가스를 80 ml/min의 속도로 흘려주며 시험하였다. 냉각과 가열 속도는 0.17K/sec로 하였으며, 냉각 시에는 액체 질소를 사용하였다. 마르텐사이트 변태온도는 DSC 곡선의 발열 피크의 온도를 측정하였고, 오스테나이트 변태 온도는 DSC 곡선의 흡열 피크의 온도를 측정하였다. 도 12 내지 도 14에 그 결과를 도시하였다.
- [51] 도 12 내지 도 14는 상변태 거동과 변태온도를 조사하기 위해서 850°C에서 1시간 동안 용체화 처리 후의 시차주사열분석시험을 한 결과이다.
- [52] 구체적으로, 도 12를 참조하면, 50.2Ti-49.7Ni-0.1Si의 경우, 마르텐사이트 변태 시작온도(M_s)는 80.0°C이고, 마르텐사이트 변태 종료온도(M_f)는 58.9°C이고, 오스테나이트 변태 시작온도(A_s)는 87.8°C이고, 오스테나이트 변태 종료온도(A_f)는 109.4°C인 것을 알 수 있다.
- [53] 그리고 도 13을 참조하면, 50.2Ti-49.6Ni-0.2Si의 경우, 마르텐사이트 변태 시작온도(M_s)는 77.8°C이고, 마르텐사이트 변태 종료온도(M_f)는 56.4°C이고, 오스테나이트 변태 시작온도(A_s)는 84.7°C이고, 오스테나이트 변태 종료온도(A_f)는 107.8°C인 것을 알 수 있다.
- [54] 그리고 도 14를 참조하면, 50.2Ti-49.5Ni-0.3Si의 경우, 마르텐사이트 변태 시작온도(M_s)는 87.4°C이고, 마르텐사이트 변태 종료온도(M_f)는 62.6°C이고,

오스테나이트 변태 시작온도(A_s)는 90.2°C이고, 오스테나이트 변태 종료온도(A_f)는 116.1°C인 것을 알 수 있다.

[55] 도 15는 도 12 내지 도 14의 실험 결과로 도출된 각 조성에서의 마르텐사이트 변태 개시온도(M_s)를 정리한 것이다. 도 7의 결과와 비교하였을 때, Ti가 50at.%인 경우에 있어선, Si 함량이 0.1at.%일 때 마르텐사이트 변태 개시온도(M_s)가 가장 높게 나타나는 것으로 확인되었으나, Ti가 50.2at.%인 경우에 있어선, Si 함량이 0.3at.% 일 때 마르텐사이트 변태 개시온도(M_s)가 가장 높게 나타나는 것으로 확인되었다.

[56] 이상의 실험 결과를 종합하자면, 50.2Ti-(49.8-x)Ni-xSi ($x=0.1, 0.2, 0.3$) (at.%) 총 3가지 조성의 합금도 역시 고온용으로 적합하다는 결론을 내릴 수 있다.

[57] 상기 50.2Ti-(49.8-x)Ni-xSi ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 조성의 합금의 마르텐사이트 변태 시작온도(M_s)가 높게 나타나는 이유를 살펴보기 위해 XRD, EPMA분석을 수행해 보았으나, 원인이 되는 상은 나타나지 않았다. 다만, Zarinejad, M. et al(Zarinejad, Mehrdad, and Yong Liu. "Dependence of transformation temperatures of shape memory alloys on the number and concentration of valence electrons." Shape memory alloys: manufacture, properties and applications. New York: Nova Science Publishers (2009).)을 참고해보면, 형상기억합금의 변태 온도는, 합금의 조성뿐만이 아니라, 원자 당 원자가전자 갯수(number of valence electrons per atom, e_v/a) 및 원자가 전자 농도(valence electron concentration, c_v)에 영향을 받는다고 보고되어 있다. 이에 근거하여, 상술한 다양한 합금 조성에 대한 e_v/a 및 c_v 를 분석해 보았다. 이하 표 1은 상술한 다양한 합금 조성에 대한 오스테나이트 변태 시작온도(A_s), 마르텐사이트 변태 시작온도(M_s), 원자 당 원자가전자 갯수(e_v/a), 원자가 전자 농도(c_v)를 정리한 것이다.

[58] 표 1.

[59]

조성	A_s Temperature(°C)	M_s Temperature(°C)	e_v/a (e atom ⁻¹)	C_v
Ti-50Ni	53.9	41.5	7	0.28
Ti-49.9Ni-0.1Si	88.7	81.9	6.994	0.2799
Ti-49.8Ni-0.2Si	79.9	80.8	6.988	0.2798
Ti-49.7Ni-0.3Si	79	72.3	6.982	0.2797
Ti-49.5Ni-0.5Si	45.9	31.4	6.97	0.2795
Ti-49.3Ni-0.7Si	55.3	47.8	6.951	0.2791
50.2Ti-49.7Ni-0.1Si	87.8	80	6.982	0.27957
50.2Ti-49.6Ni-0.2Si	84.7	77.8	6.976	0.27948
50.2Ti-49.5Ni-0.3Si	90.2	87.4	6.97	0.2794

[60] 이상의 분석 결과에 기초하였을 때, 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 형상기억합금의 변태 온도는 원자가 전자 갯수 또는 농도에 관련 있다는 결론을

내릴 수 있다.

[61]

[62] 한편, Ti-Ni형상기억합금에는 B2 상(Cubic), B19' 상(Monoclinic), 중간상인 R(Rhombohedral)상의 3가지 다른 상이 나타난다. 이 3 가지 상들 간에는 3 가지 다른 마르텐사이트 변태(B2-R, R-B19', B2-B19')가 나타난다. B2 $\leftrightarrow$ B19' 변태에서 열사이클, 가공 열처리 등이 이루어질 경우, 중간상인 R상이 출현하여 B2 $\leftrightarrow$ R $\leftrightarrow$ B19'의 2단계 변태가 일어날 수 있다. R-B19', B2-B19' 변태는 큰 변태 변형율과 큰 변태 히스테리시스를 가지므로, 반복적인 변태에 의한 큰 격자 변형으로 미세조직의 구조적인 결함이 유발되어 열기계적 안정성이 낮아지게 된다. 하지만 B2-R 변태에 수반되는 변태변형율 및 변태이력은 각각 7% 및 50K로서 매우 크지만 B2 $\leftrightarrow$ R 변태에 수반되는 변태변형율 및 변태이력은 각각 0.8% 및 2K로서 매우 작아, 작은 변태 히스테리시스를 가지므로 반복적인 변태에서도 미세조직의 구조적인 결함이 작고, 높은 가역성과 높은 열 응답율을 가진다. 따라서 구동소자분야에 응용되기 적합하다.

[63] 이러한 B2 $\leftrightarrow$ R 변태의 형상기억 특성의 응용을 위해서 가공 열처리(Thermomechanical treatment, TMT)를 더 수행해 보았다.

[64] 구체적으로, 50.2Ti-49.5Ni-0.3Si 합금을 25% 냉간 압연하고 이를 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C 각각의 온도에서 한시간 동안 열처리하는 가공 열처리를 수행하였다. 이와 같이 가공열처리된 50.2Ti-49.5Ni-0.3Si 합금의 DSC곡선을 도 16 내지 도 21에 도시하였다.

[65] 도 16 내지 도 21에서 T_R(R변태개시온도)에서 시작하는 피크는 B2 $\rightarrow$ R 변태에 기인하고, M_s에서 시작하는 피크는 R $\rightarrow$ B19' 변태에 기인한다. 실험 결과, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C 열처리한 경우에 R상이 유기되어, B2-R-B19'의 2단계 상변태가 나타나는 것을 확인하였다.

[66] 구체적으로, 도 16을 참고하면, 400°C에서 1 시간 동안 열처리된 50.2Ti-49.5Ni-0.3Si 합금의 T_R은 65.4°C임을 알 수 있다.

[67] 그리고 도 17을 참고하면, 450°C에서 1 시간 동안 열처리된 50.2Ti-49.5Ni-0.3Si 합금의 T_R은 67.0°C임을 알 수 있다.

[68] 그리고 도 18을 참고하면, 500°C에서 1 시간 동안 열처리된 50.2Ti-49.5Ni-0.3Si 합금의 T_R은 62.7°C임을 알 수 있다.

[69] 그리고 도 19를 참고하면, 550°C에서 1 시간 동안 열처리된 50.2Ti-49.5Ni-0.3Si 합금의 T_R은 66.4°C임을 알 수 있다.

[70] 그리고 도 20을 참고하면, 600°C에서 1 시간 동안 열처리된 50.2Ti-49.5Ni-0.3Si 합금의 T_R은 72.5°C임을 알 수 있다.

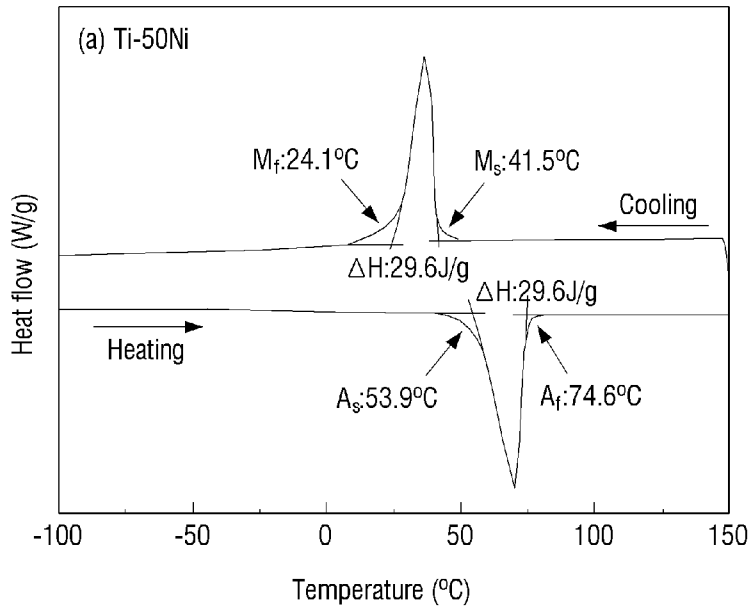
[71] 그리고 도 21을 참고하면, 700°C에서 1 시간 동안 열처리된 50.2Ti-49.5Ni-0.3Si 합금에선 R상이 유기되지 않았음을 알 수 있다. 이는, 700°C 이상의 온도에서는 재결정이 일어남에 따라 전위의 효과가 점차 사라져 R상이 유기되지 않는 것으로 판단된다.

- [72] 도 16 내지 도 21의 DSC곡선으로부터 변태온도를 측정한 후 열처리온도에 대하여 정리한 결과를 도 22에 나타내었다.
- [73] 도 22를 참고하면, 각각의 열처리 온도에 대한 T_R 이 평균적으로 약 67 °C에서 형성됨을 알 수 있고, 이는, 종래의 형상기억합금에서 보고된 온도인 50 °C 보다 10°C 이상 높은 것이다. 따라서, 본 발명에 따른 형상기억합금은 고온에서 사용되는 장치의 부품, 특히 고온용 액추에이터에 적합하다.
- [74] 한편, 이상의 실시 예들에선 합금의 조성 비율을 정확한 수치로 기술하였지만, 정확하게 해당 비율을 갖는 것만으로 본 발명의 형상기억합금의 조성이 한정되는 것은 아니다. 왜냐하면 실제 제조 공정에선 오차범위 내의 다른 조성비로 제조될 수도 있으며, 불가피한 불순물이 더 추가될 수도 있기 때문이다.
- [75] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시 예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특정의 실시 예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어져서는 안 될 것이다.

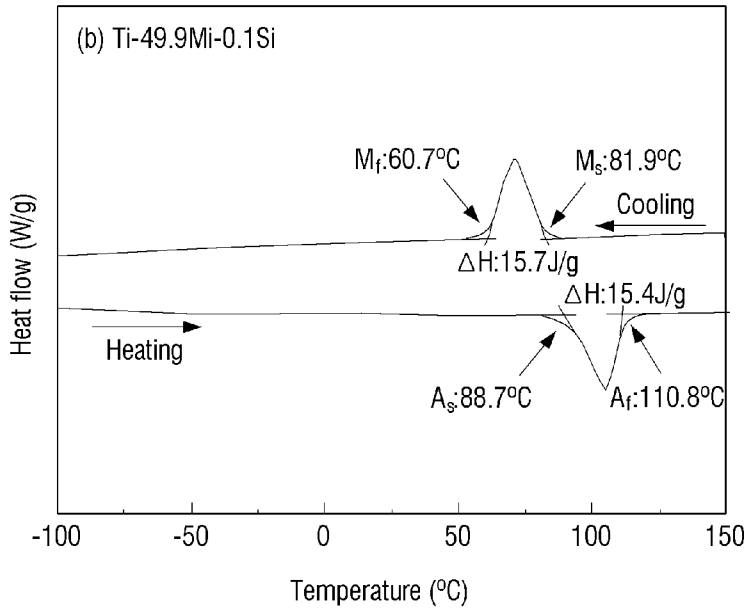
청구범위

- [청구항 1] Ti, Ni 및 Si로 구성된 형상기억합금에 있어서,
상기 Si가 0.1 내지 0.3 at.%로 포함된 것을 특징으로 하는
형상기억합금.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 형상기억합금은,
 $50\text{Ti}-(50-x)\text{Ni}-x\text{Si}(\text{at.}\%)(0.1 \leq x \leq 0.3)$ 로 구성된 것을 특징으로 하는,
형상기억합금.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 형상기억합금은,
 $50.2\text{Ti}-(49.8-x)\text{Ni}-x\text{Si}(\text{at.}\%)(0.1 \leq x \leq 0.3)$ 로 구성된 것을 특징으로
하는 형상기억합금.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 형상기억합금은,
70°C 내지 90°C 사이에서 마르텐사이트변태 시작온도(M_s)를 갖는
것을 특징으로 하는 형상기억합금.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 형상기억합금은,
특정 온도 구간에서, B2상(Cubic)에서 R상(Rhombohedral)으로의
상변태(phase transformation)가 일어나는 것을 특징으로 하는
형상기억합금.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 상변태는,
60°C 내지 75°C 사이의 온도에서 일어나는 것을 특징으로 하는
형상기억합금.
- [청구항 7] 온도 변화에 따라 동작하는 액추에이터(actuator)에 있어서,
상기 액추에이터는 제1항에 따른 형상기억합금으로 구성된 것인,
액추에이터.

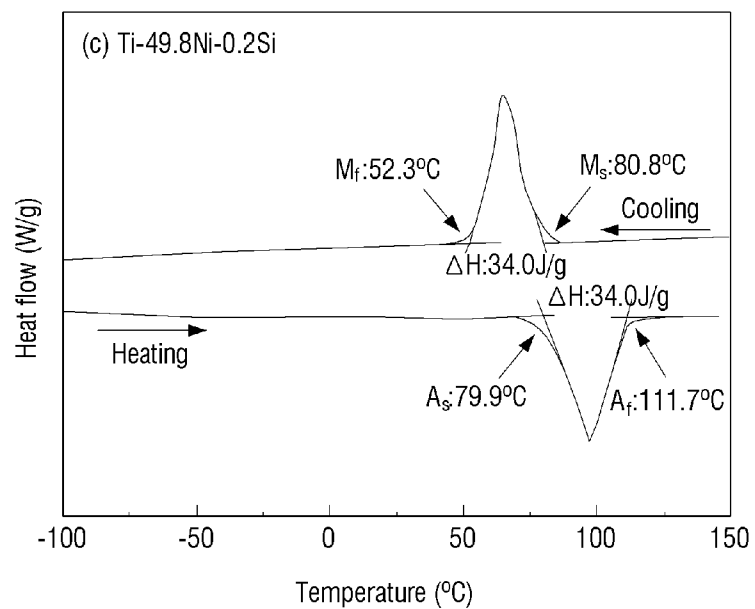
[Fig. 1]



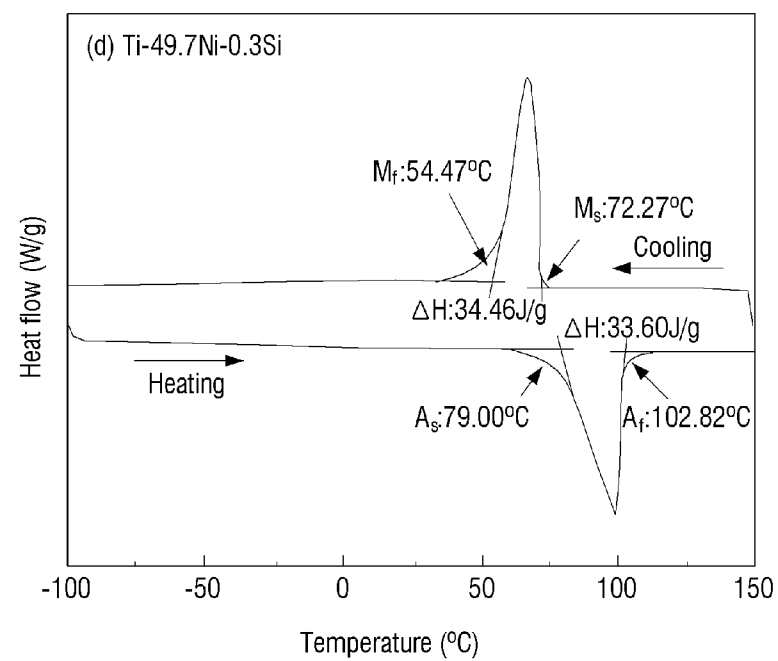
[Fig. 2]



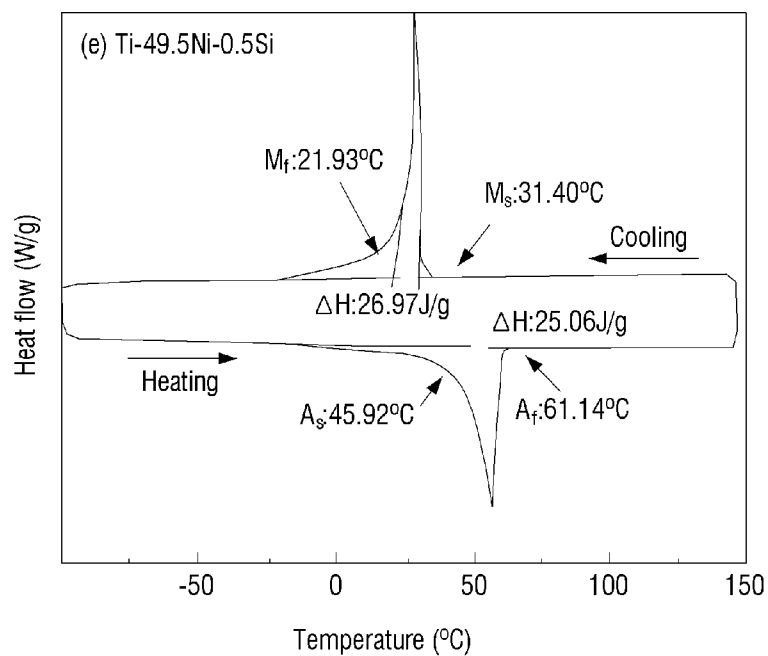
[Fig. 3]



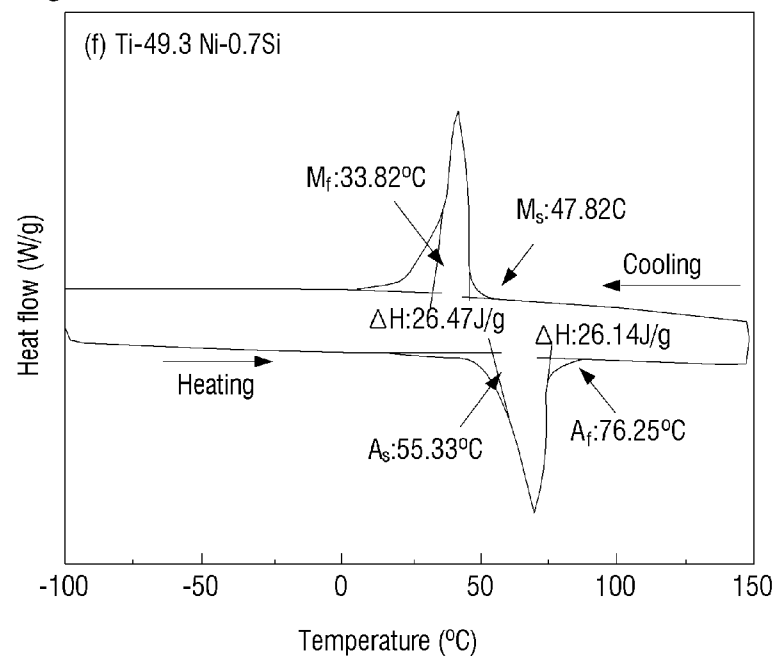
[Fig. 4]



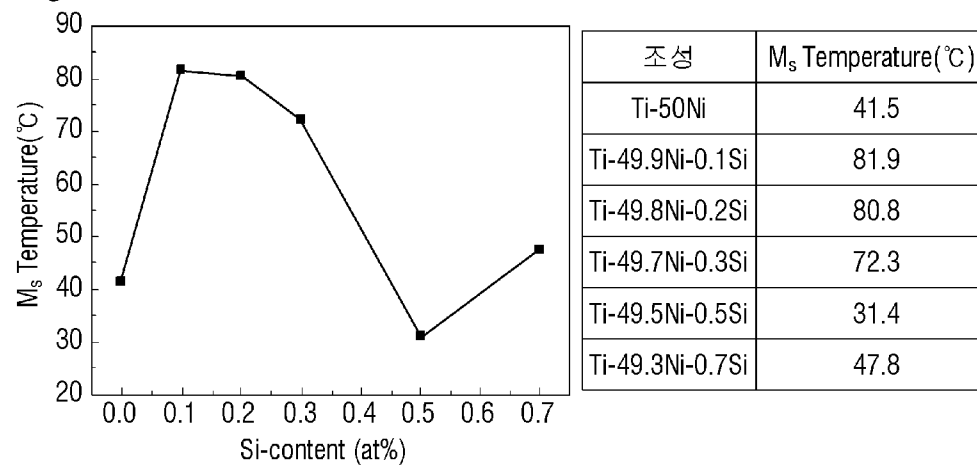
[Fig. 5]



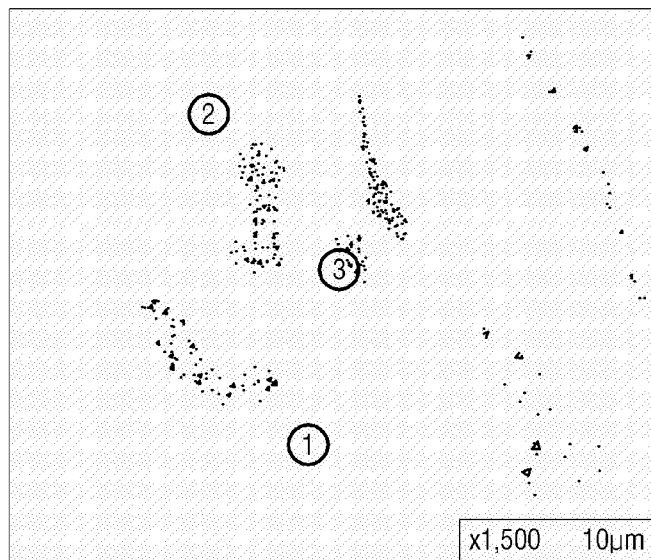
[Fig. 6]



[Fig. 7]



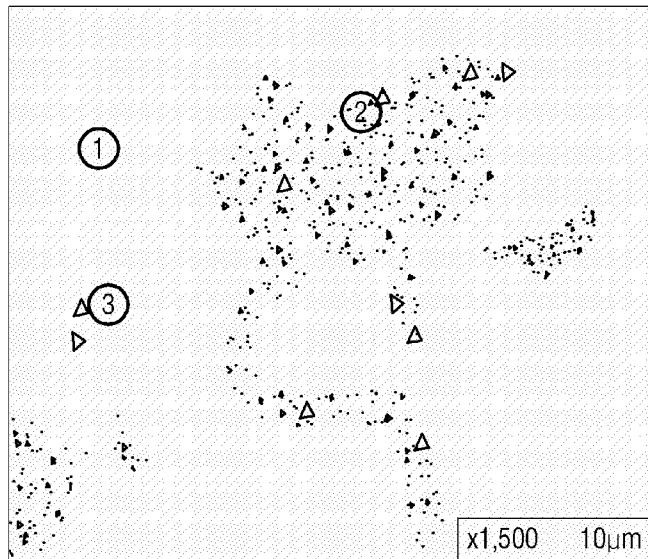
[Fig. 8]



점 분석 (%)			
Average	Si	Ti	Ni
①기지	-	50.324	49.676
②회색	14.200	50.630	35.172
③검은색	8.394	51.800	37.360

면 분석 (%)			
	Si	Ti	Ni
Average	0.324	50.255	49.415

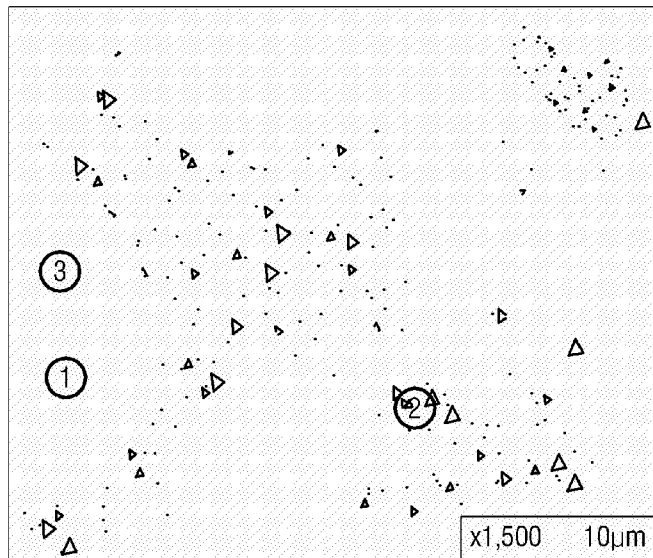
[Fig. 9]



점 분석 (%)			
Average	Si	Ti	Ni
①기지	-	50.242	49.758
②회색	11.482	51.074	37.442
③검은색	8.388	50.286	41.330

면 분석 (%)			
	Si	Ti	Ni
Average	0.555	49.860	49.585

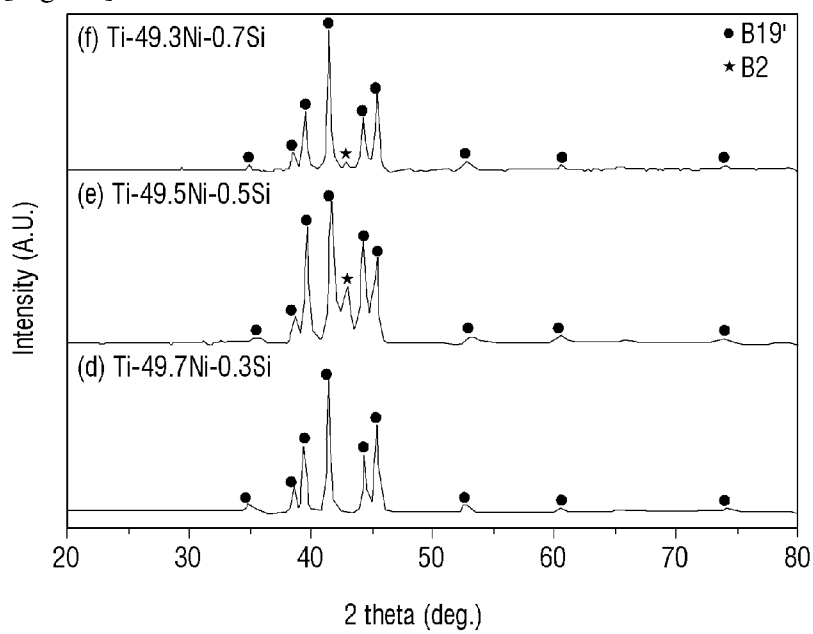
[Fig. 10]



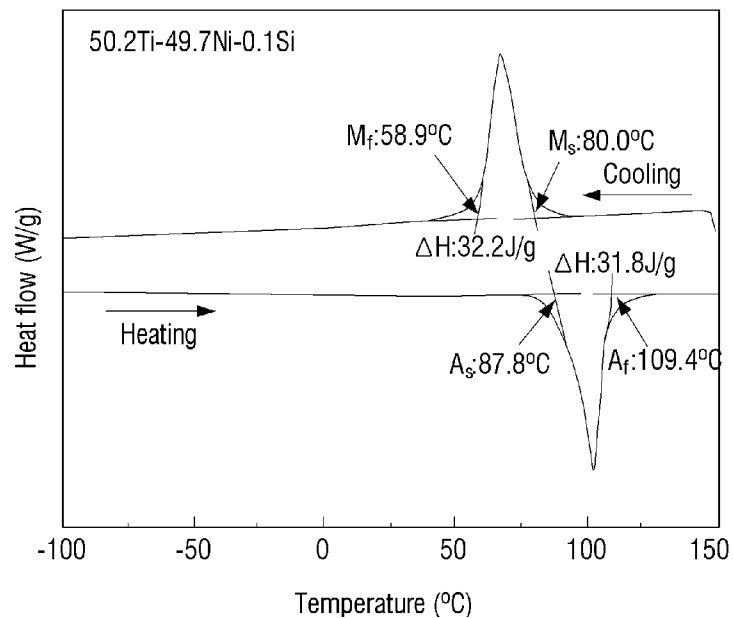
점 분석 (%)			
Average	Si	Ti	Ni
①기지	-	50.268	49.732
②회색	14.348	51.400	34.252
③검은색	8.738	51.036	40.222

면 분석 (%)			
	Si	Ti	Ni
Average	0.765	51.435	47.800

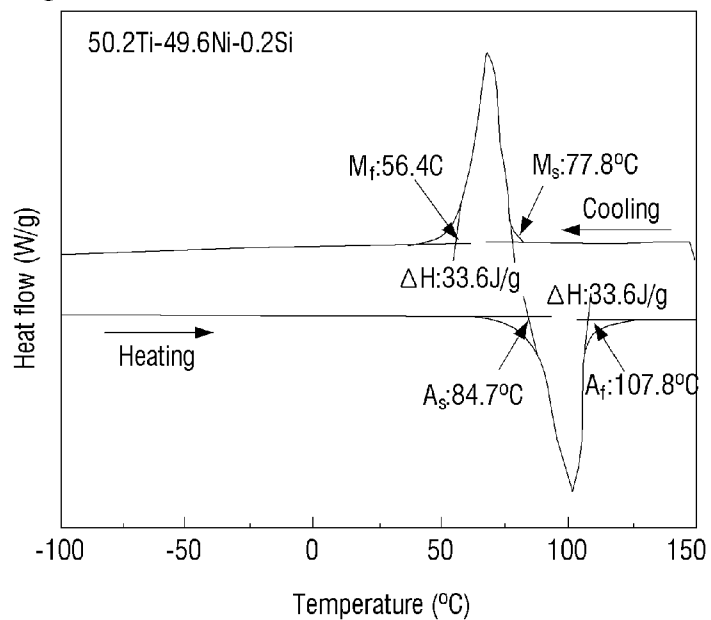
[Fig. 11]



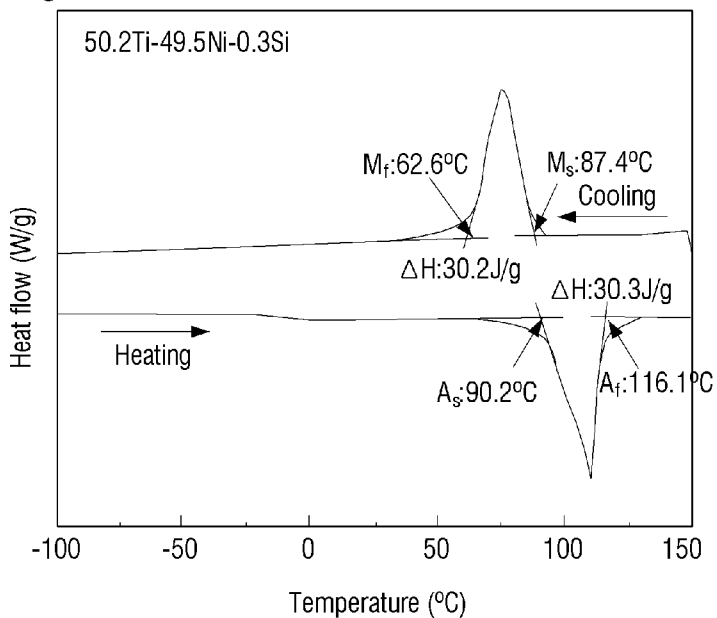
[Fig. 12]



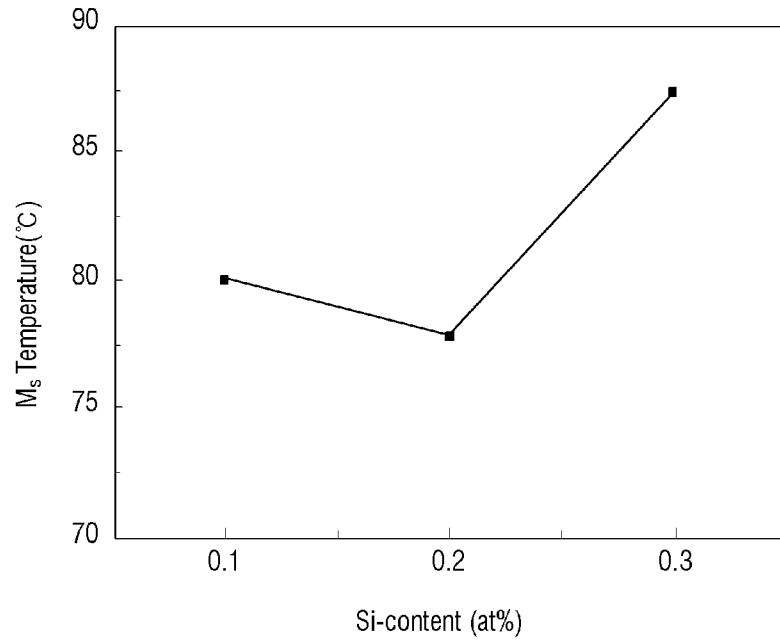
[Fig. 13]



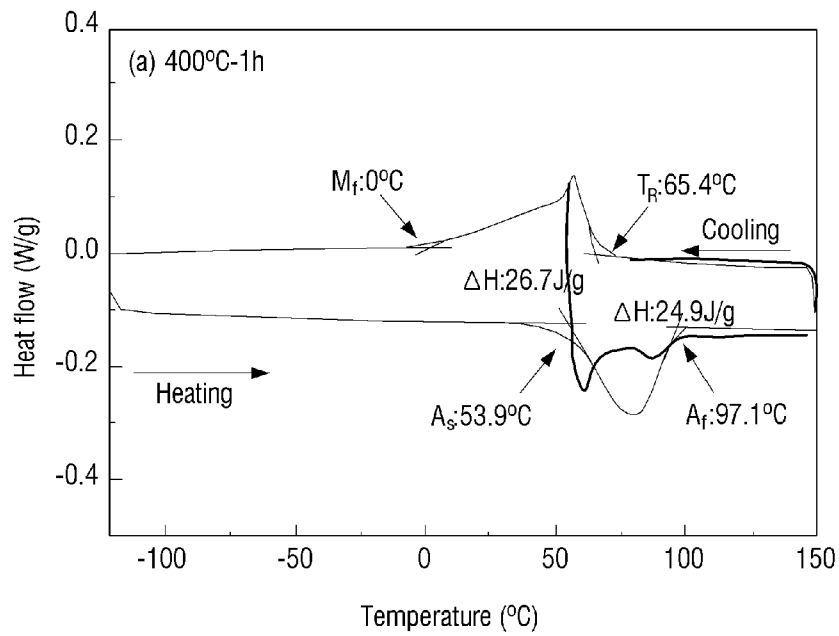
[Fig. 14]



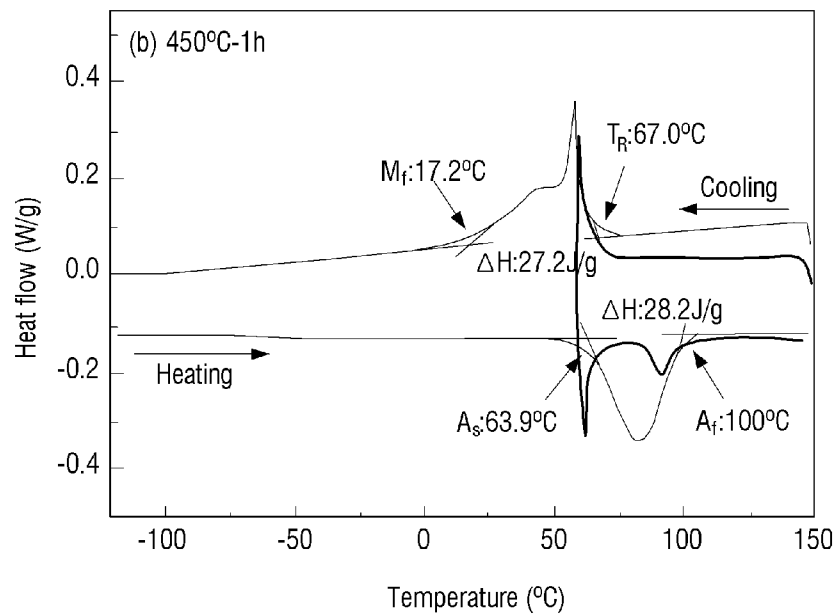
[Fig. 15]



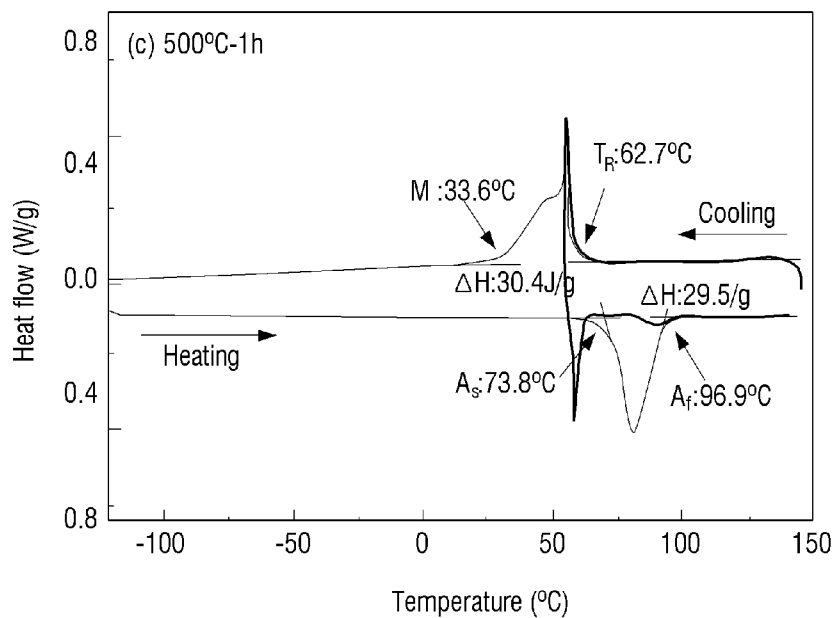
[Fig. 16]



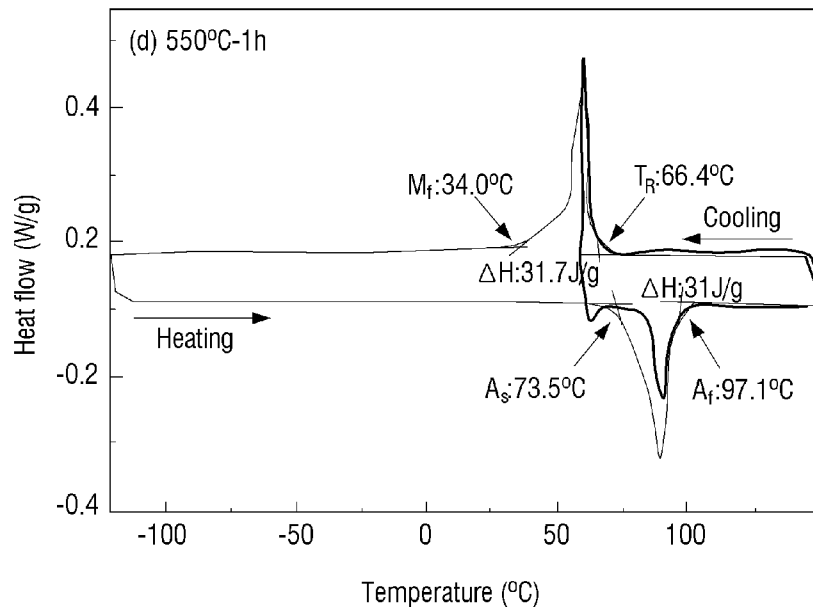
[Fig. 17]



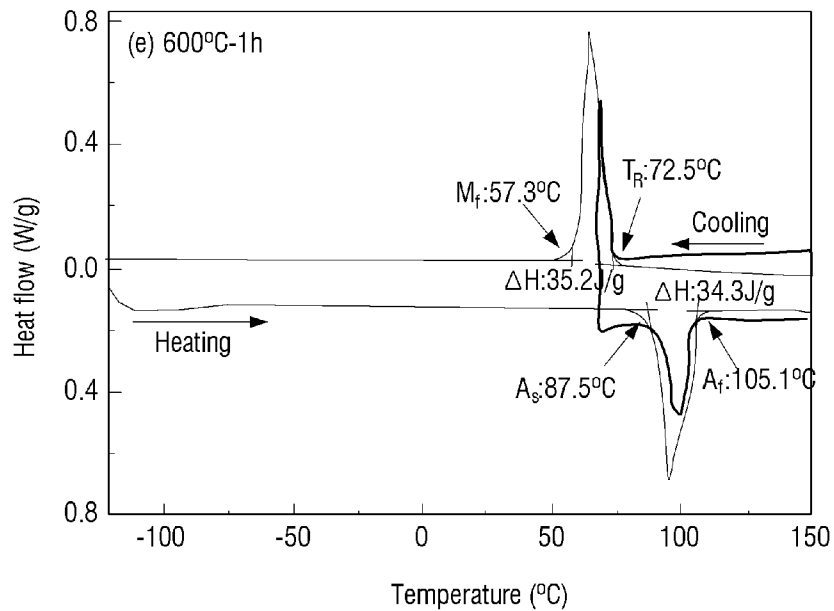
[Fig. 18]



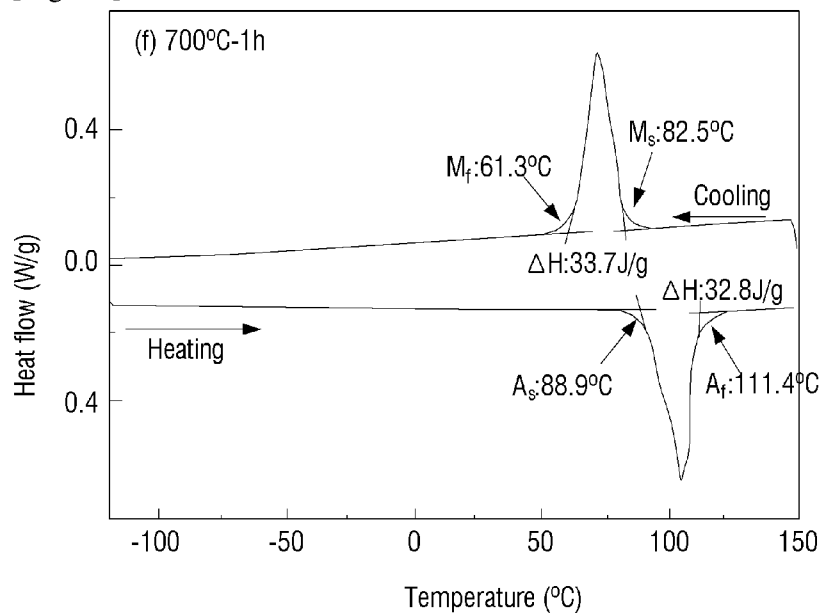
[Fig. 19]



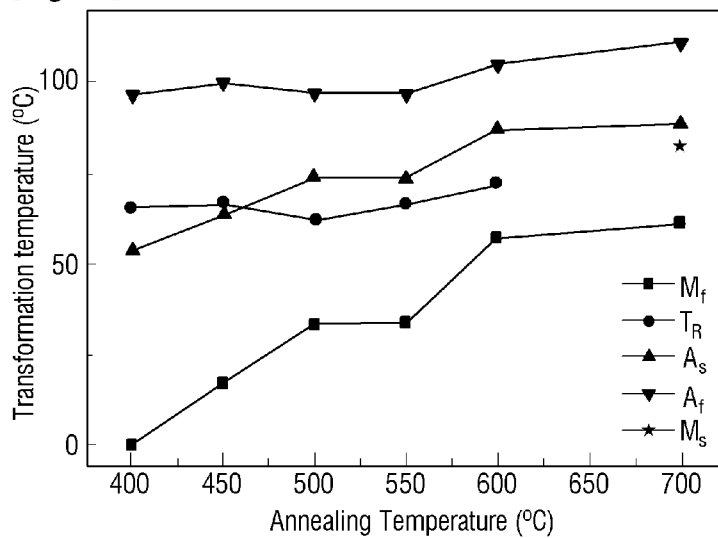
[Fig. 20]



[Fig. 21]



[Fig. 22]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/011039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 14/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 14/00; A61C 7/20; A61F 2/00; C22C 38/00; C22C 38/38; A61L 27/04; C22C 19/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: shape-memory alloy, titanium, nickel, silicone, martensite transformation starting temperature

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2012-0127965 A (HUBIT CO., LTD.) 26 November 2012 See abstract, paragraphs [0009]-[0013] and claims 1-3.	1-7
A	JP 3013384 B2 (DAIDO STEEL CO., LTD.) 28 February 2000 See abstract, page 1, column 2, line 7-page 2, column 1, line 32 and claims 1, 2.	1-7
A	KR 10-2006-0126896 A (HONEYWELL INTERNATIONAL INC.) 11 December 2006 See abstract and claims 1-18.	1-7
A	JP 06-072285 B2 (NIPPON STEEL CORP.) 14 September 1994 See abstract, paragraphs [0003]-[0007] and claims 1, 2.	1-7
X	NAM, Tae Hyeon et al., "Phase transformation behavior and shape memory characteristics of Ti-(50-x)Ni-xSi (x=0. 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7 at%) alloys according to change of Si concentration", Fall Conference of the Korean Institute of Metals and Materials (2014), pages 2-11 See pages 2-11. ※The above document is a document declaring non-prejudicial lack of novelty by the applicant.	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 JULY 2015 (22.07.2015)

Date of mailing of the international search report

22 JULY 2015 (22.07.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/011039

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0127965 A	26/11/2012	KR 10-1318817 B1	16/10/2013
JP 3013384 B2	28/02/2000	JP 03-295562 A	26/12/1991
KR 10-2006-0126896 A	11/12/2006	US 2006-0037672 A1	23/02/2006
		WO 2005-049876 A2	02/06/2005
		WO 2005-049876 A3	04/08/2005
JP 06-072285 B2	14/09/1994	JP 04-365837 A	17/12/1992

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C22C 14/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C22C 14/00; A61C 7/20; A61F 2/00; C22C 38/00; C22C 38/38; A61L 27/04; C22C 19/03

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 형상기억합금, 티타늄, 니켈, 실리콘, 마르텐사이트 변태 시작온도

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2012-0127965 A (유비트 주식회사) 2012.11.26 요약, 단락 [0009]-[0013] 및 청구항 1-3 참조.	1-7
A	JP 3013384 B2 (DAIDO STEEL CO., LTD.) 2000.02.28 요약, 페이지 1, 칼럼 2, 라인 7 - 페이지 2, 칼럼 1, 라인 32 및 청구항 1, 2 참조.	1-7
A	KR 10-2006-0126896 A (허니웰 인터내셔널 인코포레이티드) 2006.12.11 요약 및 청구항 1-18 참조.	1-7
A	JP 06-072285 B2 (NIPPON STEEL CORP.) 1994.09.14 요약, 단락 [0003]-[0007] 및 청구항 1, 2 참조.	1-7
X	남태현 등, 'Si 농도 변화에 따른 Ti-(50-x)Ni-xSi (x=0. 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7 at%) 합금의 상변태 거동 및 형상기억 특성', 대한금속 재료학회 추계학술대회 초록집 (2014), 페이지 2-11 페이지 2-11 참조. ※ 위 문헌은 출원인이 신규성 상실의 예외로서 선언한 공지문헌임.	1-7

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 07월 22일 (22.07.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 07월 22일 (22.07.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

조한술

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0127965 A	2012/11/26	KR 10-1318817 B1	2013/10/16
JP 3013384 B2	2000/02/28	JP 03-295562 A	1991/12/26
KR 10-2006-0126896 A	2006/12/11	US 2006-0037672 A1	2006/02/23
		WO 2005-049876 A2	2005/06/02
		WO 2005-049876 A3	2005/08/04
JP 06-072285 B2	1994/09/14	JP 04-365837 A	1992/12/17