

Thema

| 니켈-타이타늄 합금의 형상기억효과와 응용

김 영곤 교수
(인제대 의용공학과)

1. 형상기억합금

합금이란 금속의 특성을 나타내는 원소를 포함하여 두 종류 이상의 원소로 구성된 물질이다[1]. 이러한 합금은 화학조성에 따라서 물리적 성질과 기계적 성질이 달라진다. 대부분의 합금은 특정한 온도영역에서 결정 내부의 격자조직이 불안정하게 되어 점차 다른 상태의 결정으로 변화되어 가는 특성이 있다. 이러한 미시적인 결정구조의 변화를 상변태라고 부른다. 합금의 상변태가 시작되면 결정을 구성하는 원자들은 자유에너지가 낮은 격자구조로 이동하고 재배열하여 새로운 결정을 형성하며 성장한다. 이와 같이 합금의 상변태 과정에서 나타나는 결정구조의 변화 때문에 기계적 성질과 물리적 특성이 변화되며 화학적 조성의 변화도 수반된다[2, 3].

형상기억합금이란 상변태 온도영역(Phase Transformation Temperature Range: TTR) 이하의 온도에서 기계적으로 변형된 시편이 TTR 이상의 온도로 가열할 경우 본래의 형상으로 회복되는 특성을 지닌 합금이다. 이와 같이 가열에 의하여 형상이 회복되는 효과를 형상회복효과(Shape Memory Effect : SME)라고 부른다[3-5]. 형상기억합금이 이처럼 특이한 현상이 나타나는 이유는 원자들이 확산과정 없이 단원자간 이내로 동시에 이동하는 마르텐사이트 상변태(Martensitic Phase Transformation)가 나타나기 때문이다[6, 7].

니켈-타이타늄 형상기억합금은 두 종류의 안정된 상, 즉 고온에서 안정한 모상(Parent phase) 또는 오스테나이트(Austenite)상과 저온에서 안정한 마르텐사이트 상이 존재한다. 냉각이 되거나 기계적인 응력을 받게 되면 상변태가 진행되어 마르텐사이트상이 생성된다. 냉각과정에 의하여 생성된 마르텐사이트를 열 유기 마르텐사이트(Thermally Induced Martensite : TIM)라고 칭하며, 기계적인 응력에 의하여 생성되는 마르텐사이트를 응력 유기 마르텐사이트(Stress Induced Martensite : SIM)이라고 한다[8].

TIM은 온도가 낮아지면 마르텐사이트가 연속적으로 생성되고 성장하며, 반대로 온도가 높아지면 수축하고 소멸되는 금속 결정조직이다. SIM

은 일정한 온도에서 응력을 가하면 마르텐사이트가 생성되고 성장하며, 응력이 제거되면 점차 수축하고 소멸되는 특성을 지닌 금속 결정조직이다. 그러나 TTR 이하의 온도에서는 응력을 가하여 생성된 SIM은 응력을 제거하더라도 본래의 결정으로 되돌아가지 않는다. 이 경우 SIM에 열을 가하여 TTR 이상으로 온도를 높이면 결정구조가 본래의 모상으로 회복되고 변형전의 형상으로 회복하게 된다[9].

그림1은 형상기억효과를 2차원적인 원자모델로 도식화하여 설명한 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 입방구조의 모상을 TTR 이하로 냉각하게 되면 외형의 변형 없이 쌍정(Twin Structure)구조를 나타내는 TIM이 생성된다. 이러한 결정구조에 응력을 가하면 적은 응력으로 쌍정이 재배열되면서 SIM가 생성되어 형상이 변형된다. 쌍정형태로 재배열된 SIM 결정조직을 TTR 이상의 온도로 가열하면 SIM은 더 이상 안정한 상태를 유지하지 못하고 고온에서 안정한 모상으로 결정구조가 변화된다. 이러한 상변화는 모든 원자들이 동시에 수천분의 일초 이내의 매우 빠른 속도로 진행되어 순식간에 변형전의 형상으로 회복된다. 이러한 현상을 형상기억효과(SME)라고 한다. 이러한 형상회복과정은 가역과정으로서 수 없이 많이 반복되더라도 특정한 응력범위 내에서는 형상회복능력이 퇴화되지 않는다[10].

형상기억합금은 TTR이상의 온도에서 인장할 경우 고무줄과 같이 탄성범위가 매우 넓은 초탄성효과를 나타낸다. 초탄성이란 그림2에서 설명하는 바와

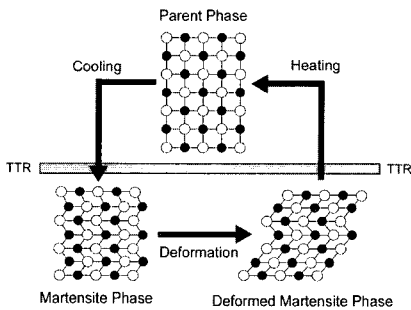


그림 1. Schematic illustration of the shape memory effect.

같이 형상기억합금을 TTR 이상의 온도에서 응력을 가하면 소성변형이 일어나기 전까지 모상이 SIM으로 상변태가 진행되어 형상이 변형되지만, 응력을 제거하면 생성되었던 SIM가 곧 바로 소멸되어 모상으로 되돌아가고 변형되었던 외형이 본래의 형상으로 바로 회복되는 현상으로서 일반 탄성재료와는 달리 탄성구간이 매우 넓게 나타나는 현상이다[11].

형상기억효과와 초탄성효과는 근본적으로 동일한 상변태 현상이지만 두 효과의 차이점은 응력이 주어지는 온도가 다른 것이다. 만약 니켈-타이타늄 합금이 TTR보다 낮은 온도에서 응력을 받아 변형되었다면 가열에 의하여 형상기억효과가 나타나며, TTR보다 높은 온도에서 응력을 받아 변형되었다면 응력을 제거함과 동시에 형상이 회복되어 고무줄과 같은 초탄성 효과가 나타나게 된다.

초탄성은 형상이 회복되는 거동에 따라서 두 가지, 즉 초탄성(Superelasticity)과 고무줄특성(Rubber-Like Behavior)으로 구별된다. 형상회복이 SIM의 생성과 소멸에 의하여 이루어지면 초탄성이라고 부르며, 응력에 의하여 생성된 쌍정 입계(Twin Boundary)와 마르텐사이트 입계(Martensite Boundary)사이에서 가역적으로 변형이 진행되면 고무줄 특성이라고 한다[10].

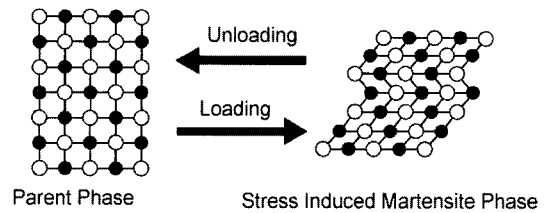


그림 2. Schematic illustration of the superelasticity of a SMA above TTR. During the loading process, the applied load changes the parent phase into stress-induced martensite, which disappears instantly on unloading.

2. 형상기억합금의 역사

형상기억합금은 1932년 Oelander가 Au-Cd 합금에서 고무줄과 같은 초탄성효과가 관찰되면서 처음으로 알려지게 되었다[12]. 그 후 1938년에 Greninger와 Mooradian이 황동(구리-아연 합금)시편에서 마르텐사이트 상이 온도가 변화됨에 따라서 규칙적으로 생성되고 소멸되는 형상기억효과를 발견하였다. 1949년에 Kurdjumov와 Khandros[13]는 Au-Cd 합금에서 열탄성효과를 나타내는 마르텐사이트 상변태가 형상기억효과의 기본적인 거동임을 이론적으로 주장하였다. 이 후로부터 많은 형상기억합금이 발견되어졌으며, 1963년 미국 해군병기 연구소(U.S. Naval Ordnance Laboratory)의 Buehler와 그의 동료들에[4] 의해 니켈-타이타늄 형상기억합금인 Nitinol이 발명되면서 산업적으로 새로운 전환기를 맞게 되었다.

이후 형상기억효과는 Ag-Cd, Au-Cd, Au-Cu, Cu-Zn, Cu-Zn-X(X=Si, Sn, Al, Ga), Cu-Al-Ni, Cu-Au-Zn, Cu-Sn, Ni-Al, Ni-Nb, Ni-Ti, Ni-Ti-Cu, Ti-Pd-Ni, In-Tl, In-Cd, Mn-Cd, Fe-Ni, Fe-Mn, Fe-Pt, Fe-Pd, Fe-Ni-Co-Ti와 같이 많은 합금계에서 확인되었다[14-16]. 그러나 형상기억합금의 결정구조와 열역학적 거동기구는 수년이 더 지나서야 밝혀지게 되었다. 일반 금속재료와는 달리 고유한 특성을 지닌 형상기억합금은 항공우주공학, 해양선박공학, 기계공학, 전기전자공학, 의공학, 의학과 같이 형상 조절기능이 필요한 분야에 응용되고 있다[9]. 예를 들면 Ni-Ti 형상기억합금과 Cu-Zn-Al 형상기억합금은 튜브 연결장치, 클램프, 휴대폰 안테나, 온도조절장치, 스텐트, 가이드와이어, 치열교정용선처럼 상업적으로 사용되고 있다[5, 17-19].

특히 1971년 아이오와대학의 Andreasen에 의하여 Nitinol 선이 우수한 내식성과 초탄성 특성을 나타내기 때문에 치열교정용 선으로 매우 효과적임을 발표하면서[20] 기능성 의료기기로 사용되기 시작하였다. 그 후 니켈-타이타늄 형상기억합금은 정형외과용 고정기구, 최소침습법 시술에 필요한 심장혈관 수술용 가이드와이어, 혈관색전코일, 스텐트[21], 혈관필터, 복강경 수술도구로 사용되고 있다.

뿐만 아니라, 새로운 기능을 부여한 의료기기도 끊임없이 개발되고 있다. 특히 1989년 어깨 시술용으로 Nitinol Mitek Anchor가 미국 FDA의 승인을 받게 되면서, 니켈-타이타늄 형상기억합금은 의료기기로 더욱 활발하게 응용되기 시작하였다[22].

그림3은 1993년 Kim 등이 개발한 복강경 시술의 편의성을 제고한 형상기억봉합침[23]이 온도변화에 의하여 형상이 회복되는 과정을 설명한 사진들이다. 제일 위의 사진은 형상기억 처리된 반달형 봉합침을 보여주며, 두 번째 사진은 TTR보다 낮은 5.4 °C에서 반달형 봉합침을 직선형으로 변형시켜도 직선형태를 계속 유지하는 사진이다. 세 번째 사진은 직선형 봉합침을 36.5 °C로 가열하였더니 본래 형태인 반달형으로 회복된 사진이다.

대부분의 형상기억합금은 낮은 온도에서 형상을

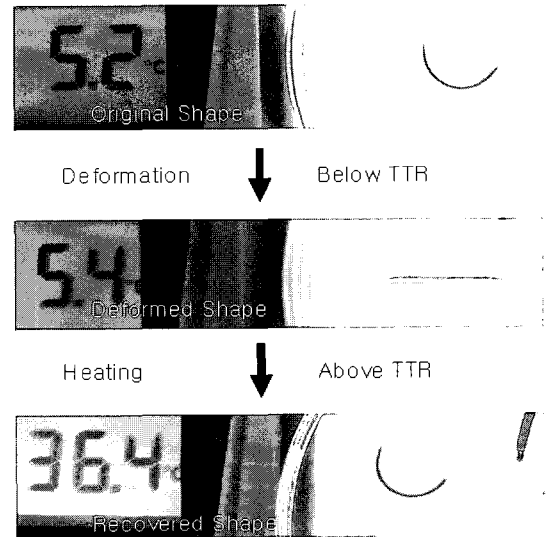


그림 3. Shape-memory effect in a SMA suture needle(Top : cooling the SMA suture needle below its TTR, middle: straightening the SMA suture needle below its TTR, Bottom : recovering the original shape of the SMA suture needle above its TTR).

변형시키고 고온으로 가열하여 원상을 회복시키는 과정들을 반복하면 내부 결정조직이 훈련을 받게 되어 고온형상과 저온형상을 모두 기억하게 된다. 이러한 훈련을 거친 형상기억합금은 가열할 경우에는 기억된 고온형상으로 변형되고 냉각할 경우에는 기억된 저온형상으로 바뀌게 된다. 이와 같이 고온형상과 저온형상을 모두 기억하는 형상기억합금을 2방향 형상기억합금이라고 한다.

3. 니켈-타이타늄 형상기억합금의 물리적 특성

55 wt% 니켈-타이타늄 형상기억합금은 상온 근처에서 형상기억효과를 나타내기 때문에 산업용과 의료용으로 많이 사용되고 있다. 가장 많이 사용되고 있는 55 wt% 니켈-타이타늄 합금의 물리적 특성과 기계적 특성들을 표1에 나타내었다[24, 25]. 이 합금은 기계적인 가공성이 우수하여 와이어, 튜브, 봉, 판재, 리본형태로 제작되어 시판되고 있다.

표 1. Some physical and mechanical properties of nominal 55-Nitinol[24, 25].

Density	6.45 g/cm ³
Melting point	1310°C
Magnetic permeability coefficient	< 1.002
Electrical resistivity	
20°C	80 Ohm-cm
900°C	132 Ohm-cm
Thermal expansion	10.4x10 ⁻⁶ /°C
Hardness	
950°C furnace cooled	89 HRB
950°C quenched	89 HRB
Yield strength	103-138 MPa (15-20x10 ³ psi)
U.T.S.	860 MPa (125x10 ³ psi)
Elongation	60%
Young's modulus	70 GPa (10.2x10 ⁶ psi)
Shear modulus	24.8 GPa (3.6x10 ⁶ psi)
Poisson's ratio	0.33
Fatigue (Moore test) stress 10 ⁷ counts	480 MPa (70x10 ³ psi)
Charpy impact	
Unnotched (R.T.)	155 ftlb
Unnotched (80°C)	160 ftlb
Notched (R.T.)	24 ftlb
Notched (80°C)	17 ftlb

4. 니켈-타이타늄 합금의 평형상태도

새로운 형상기억합금을 설계하고 이해하기 위해서는 합금의 평형상태도가 필요하다. 니켈-타이타늄 합금의 평형상태도를 그림4에 나타내었다[26]. 상태에서 50 at% Ti 조성을 나타내는 중앙부위에 NiTi 영역이 삼각형 형태로 존재한다. 삼각형 영역의 왼쪽 선분(Solubility Limit)의 기울기가 오른쪽 선분의 기울기보다 수직으로 나타나 있다. Ti이 풍부한 왼쪽 선분의 기울기는 매우 크기 때문에 고온의 TiNi합금을 냉각하더라도 제 2상의 석출이 잘 나타나지 않으며 석출경화도 일어나기 어렵다. 그러나 Ni이 풍부한 오른쪽 영역의 기울기는 완만하여서 냉각에 의하여 제 2상이 생성될 수 있으며 열처리 온도와 시간을 조절하면 석출현상도 조절할 수가 있다. 즉 니켈이 풍부한 형상기억합금은 열처리 조건을 조절하는 방법으로 형상기억온도를 조절할 수 있다.

상태도에 나타난 TiNi 합금의 결정구조는 1090 °C 이상에서는 체심입방격자(Body Centered Cubic : BCC)를 나타내며 1090 °C이하에서는 CsCl형 규칙 격자인 B2 결정구조를 나타낸다. 이러한 B2 결정구조는 외부에서 응력이 가해지거나 온도가 낮아지면 쉽게 단사정계(Monoclinic)로 바뀌게 되고 쌍정변형을 동반하는 마르텐사이트 상변태를 하게 된다. 이러한 마르텐사이트 상변태는 원자들의 뒤틀림에

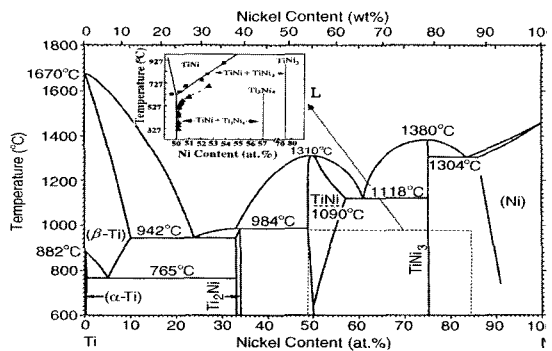


그림 4. Phase diagram of a Ti-Ni alloy and details between TiNi and TiNi₃ phases[26].

해 유발되기 때문에 확산 상변태보다 매우 큰 잠열 ($\Delta H: 4150 \text{ J/mole}$)을 나타낸다[27].

5. 형상기억합금의 열탄성

니켈-타이타늄 형상기억합금의 기계적 특성은 외부 온도조건에 따라서 변화된다. TTR 이하의 온도에서 형상기억합금에 기계적인 응력을 가하면 마르텐사이트로 상변태가 일어나 적은 응력으로도 쉽게 상변태가 일어난다. 그러나 TTR 이상의 온도에서 응력을 가하면 마르텐사이트 역변태가 유발되어 추가로 많은 에너지가 필요하게 되어 변형이 어렵게 된다. 이와 같이 기계적인 탄성이 시험온도 조건에 따라서 달라지는 현상을 열탄성(Thermoelasticity)이라고 한다.

그림5는 TTR보다 높은 온도에서 니켈-타이타늄 형상기억합금 시편으로 압축인장을 반복 실시하여 얻어진 응력변위곡선이다[28]. 일반적인 응력변위곡선과는 다르게 BC 평형구간이 존재하는 전형적인 초탄성 형태를 나타낸다. AB구간에서는 일반 금속과 같은 순수한 탄성변형이 일어나고 있다. 임계응력이 B점에 도달하면 응력 에너지가 SIM 생성에 사용되기 시작하여 응력을 가하더라도 더 이상 응력

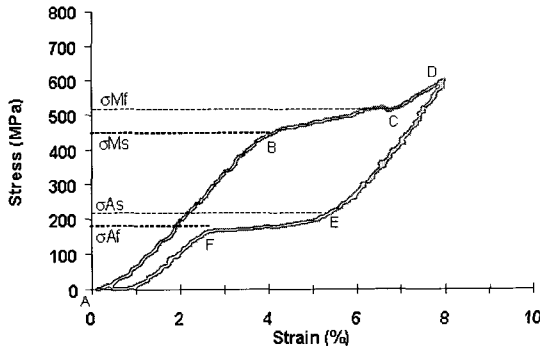


그림 5. Compressive stress-strain curve of a heat-treated 6-mm-diameter Ni-Ti rod at 4C. Three distinct stages are observed on the stress-strain curve(Mf: stress-induced martensite finishing stress, Ms: stress-induced martensite starting stress, As: parent phase starting stress, Af: parent phase finishing stress)[28].

이 증가하지 않고 일정한 값을 유지하게 된다. 이와 같이 변화가 시작되는 B점의 응력을 SIM 개시응력(σMs)이라고 한다. 계속하여 기계적인 변형 에너지를 가하면 SIM 생성이 종료될 때까지 응력의 변화는 조금씩 증가하게 되고, SIM 생성이 종료되는 C점에 도달하면 다시 일반적인 응력-변위 곡선 형태를 나타내면서 소성변형이 진행되어 응력이 증가한다. 소성변형이 이루어진 D점에서 압축응력을 제거하면 E점까지는 일반적인 탄성회복곡선이 나타난다. 그러나 임계응력 E점에 이르면 압축과정에서 생성되었던 SIM 결정들이 모상으로 역상변태를 시작하여 부피가 팽창되기 때문에 압축에너지가 제거되더라도 응력이 감소하지 않고 일정한 값을 유지하게 된다. 이러한 응력을 모상회복 개시응력(σAs)이라고 한다. 계속하여 압축력을 제거하면 생성되었던 SIM 가 모두 모상으로 회복이 완료되는 F점에 이를 때까지 응력이 일정한 값을 유지하면서 변형이 회복된다. 그러나 SIM결정이 모상으로 회복이 종료되는 F점에 이르면 일반적인 응력-변위 곡선형태로 탄성변형이 회복되어 원점A에 이르거나 영구소성변형을 남기게 된다.

1953년 Burkart와 Read는[29] Ti-In 합금의 SIM 개시응력(σMs)과 모상회복 개시응력(σAs)이 그림6과 같이 시험 온도와 직선적인 함수 관계가 있음을 발표하였다. 이러한 상변태 개시 응력들은 엔탈피 변화와 함수관계가 있으므로 Clausius-Clapeyron

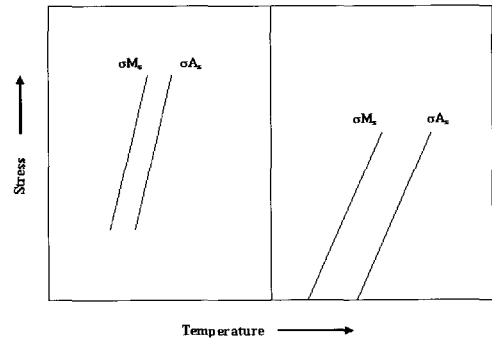


그림 6. The effect of compressive (a) and tensile (b) loading on martensite formation and disappearance in 20.7% Ti-In alloy[29].

Equation을 이용하여 이론적으로 상변태에 관여하는 엔탈피 변화량을 계산할 수가 있다. 1989년 Kim은 니켈-타이타늄 형상기억합금에 대하여 인장시험으로 변형된 시편들에 대하여 SIM 개시응력(σMs)과 모상회복 개시응력(σAs)들을 측정하고 Clausius- Clapeyron Equation을 이용하여 상변태 엔탈피변화량을 계산한 값이 6.24 cal/g 이었고 DSC를 이용하여 실험적으로 측정한 값이 6.79 cal/g 임을 보고하여 상변태 개시온도와 엔탈피와의 관계가 유의함을 설명하였다[9].

6. 형상기억합금의 상변태 온도 측정법

형상기억합금을 실용화하기 위해서는 형상회복 온도를 정확하게 측정하는 것이 중요하다. 니켈-타이타늄 형상기억합금의 형상회복온도는 경도, 소리전파속도, 진동흡수능, 탄성계수, 열팽창계수, 전기 비저항, 비열, 열전도도, 격자상수와 같은 물리적 특성과 기계적특성들이 온도에 따라서 변화되는 정도를 측정하는 방법으로 찾아낼 수 있다. 이러한 방법들 중에서 가장 간편하고 보편적인 측정 방법으로는 전기저항측정법과 시차열분석법(Differential Scanning Calorimetry : DSC)이 사용된다[28].

DSC를 사용하면 형상기억합금의 상변태온도와 엔탈피변화량을 동시에 측정할 수 있다. 그림7에 DSC를 사용하여 상변태온도를 측정하는 방법을 도식화 하여 설명하고 있다. DSC 장치의 가열부는 두

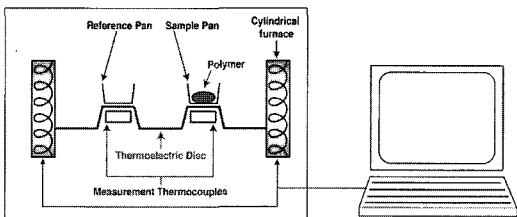


그림 7. Schematic illustration of measurement of the Differential Scanning Calorimetry.

개의 샘플 팬으로 구성되어 있다. 두 샘플팬의 한쪽에는 형상기억합금 시편을 넣고 다른 한쪽은 비어두고 동일한 열량을 공급하여, 가열하면 두 샘플 팬의 비열의 차이에 의하여 온도 변화 속도가 다르게 된다. 이러한 차이를 컴퓨터로 분석하여 도식화하면 그림8과 같은 전형적인 열분석 곡선을 얻을 수 있다 [30].

열분석곡선의 하부 곡선은 가열곡선이고 상부곡선은 냉각곡선이다. 상변태가 시작되는 온도에서 봉우리가 형성되기 시작하고 상변태가 종료되는 온도에서 봉우리 형성이 끝나게 된다. 봉우리의 내부 면적은 상변태과정중 발생한 엔탈피 변화량을 나타내며 시편의 크기에 따라서 달라진다. 그림에 나타난 화살표들은 상변태 시작과 종료 온도들이다. DSC 열분석법은 시편이 작고 준비과정의 간편하며 잔류 변형에너지를 측정할 수 있는 장점이 있다.

전기저항 측정법으로 상변태온도를 측정할 경우 표준형 4단자 전기저항 측정기와 온도주사장치

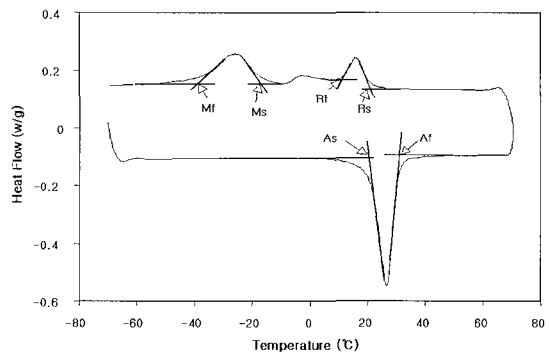


그림 8. A cyclic DSC curve of the specific heat versus temperature for a Ni-Ti alloy wire from 70 to 70°C. The lower and upper parts of the cyclic curve represent heating and cooling processes, respectively(As: shape recovery starting temperature, Af: shape recovery finishing temperature, Ms: martensitic transformation starting temperature, Mf: martensitic transformation finishing temperature, Rs: R phase transformation starting temperature, Rf: R phase transformation finishing temperature)[28].

사용된다. 형상기억합금의 비저항을 온도별로 측정하면 그림9와 같은 비가역적인 그래프가 얻어진다. 연속선으로 표시한 곡선은 가열시 얻어진 곡선이고 점선으로 표시한 곡선은 냉각과정에서 얻어진 곡선이다. 가열곡선은 온도가 높아질수록 비저항이 점차 높아지기 시작하여 As점에 이르면 형상회복 상변태가 시작되고 비저항이 낮아지기 시작하여 Af점에 이르면 형상기억 상변태가 종료되어 비저항의 감소가 종료된다. 계속하여 온도를 높이면 비저항은 일반 소재와 같은 양상으로 증가한다.

가열곡선의 기울기가 변화되어 감소하기 시작하는 As온도는 형상회복이 시작되는 온도이고 기울기가 다시 증가하기 시작하는 Af온도는 형상회복이 종료되는 온도이다. 그러나 가열과정과는 달리 냉각과정에서는 두 단계의 변화가 관찰된다. 즉 모상에서 중간상인 R상으로 상변태가 먼저 일어나서 비저항이 급격하게 증가한다. 마르텐사이트 상변태가 일어나면 열에너지를 흡수하게 되어 비저항이 급격하게 감소하는 특성을 보인다.

이와 같이 전기저항법이나 DSC법을 사용하면 형상기억합금의 상변태온도를 측정할 수 있으며 물리적특성과 기계적특성을 나타낸 자료들은 산업적으로 적용하는 기기나 제품들을 설계하는 용도로 활용될 수 있다.

7. 형상기억합금의 공학적 응용

형상기억합금을 공학적으로 응용하기 시작한 시기는 니켈-타이타늄 형상기억합금이 발명되고 10여년 후이다. 그림10에서 보여주는 바와 같이 형상기억합금을 산업용으로 제일 처음으로 사용한 예는 Raychem Corp(USA)에서 개발하고 제작한 파이프를 이어주는 형상기억 커플링(Coupling)이다. 이러한 커플링은 연결장치의 부피를 최소화 할 수 있기 때문에 항공기나 잠수함의 유압장치에 아주 유용하게 사용될 수 있다. 또한 고무줄과 같은 초탄성 특성 때문에 파이프 원주표면에 응력을 균일하게 분포시킨다. 따라서 응력집중에 의하여 발생하는 응력부식 균열을 최소화 할 수가 있다.

형상기억합금은 온도에 민감하게 변화되기 때문

에 2 방향 형상기억합금을 이용하면 부가적인 조절장치 없이도 특정한 온도에서 자동으로 구동하는 조절기로 사용될 수 있다. 그림11은 토토사에서 개발한 형상기억 Thermostatic Mixing Valve의 모식도이다. 온수와 냉수의 공급량을 자동으로 조절하고 급격히 온도가 상승될 경우 자동으로 차단하는 지능형 열구동장치이다.

이외에도 형상기억합금은 그림12와 같이 스프링 상태로 제조되어 고속철의 유량조절기에 사용되기도 한다. 휴대폰 안테나는 형상기억합금의 초탄성 특성을 이용하여 휘어짐 복원력을 극대화하여 편리성을 높인 가전부품이다.

8. 형상기억합금의 의학적 응용

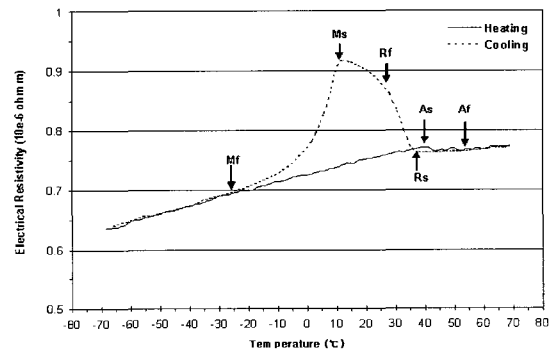


그림 9. The electrical resistivity versus temperature curve of a 1.89-mm Ni-Ti alloy wire that was heat treated at 550 °C[31].

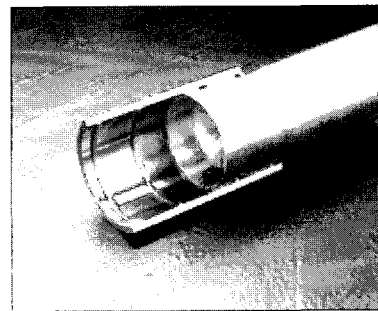


그림 10. Photograph of the Ni-Ti shape memory alloy coupling[32].

니켈-타이타늄 형상기억합금은 타이타늄 산화피막 때문에 내식성과 생체적합성이 우수하기 때문에 의학적으로 많이 사용되고 있다. Andreasen은 초탄성 효과를 나타내는 니켈-타이타늄합금으로 치열교정용 선을 제작하여 사용하면 기존의 스테인

리스 교정선보다도 치열교정 성능이 우수함을 보고 하였다[34]. 이후 니켈-타이타늄 형상기억합금은 온도변화를 감지하는 지능을 갖춘 의학적 치료 및 진단 도구로 사용되기 시작하였다. 그림13은 초탄성 교정용 와이어를 사용하여 치열을 교정하는 모습을 보여주는 사진이다.

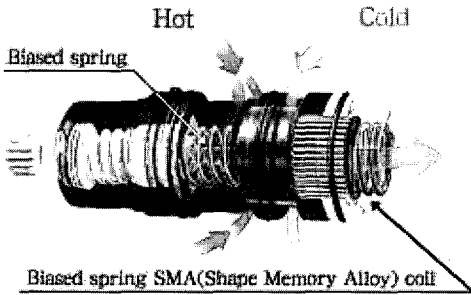


그림 11. Schematic diagram of the shape memory alloy thermostatic unit[33].

중재적 심혈관수술에 사용되는 니켈-타이타늄 형상기억합금 카테터 가이드와이어는 초탄성을 나타내기 때문에 기존의 스테인레스스틸 가이드와이어보다 혈관 선택이 용이하고 뒤틀어짐 효과가 적고 부드러워서 혈관내벽에 발생하는 상처를 최소화할 수 있는 장점들 때문에 사용이 증대되고 있다.

니켈-타이타늄 형상기억합금 스텐트는 그림14와 같이 혈관내벽에 이상이 발생하여 내경이 좁아지거나 막힌 혈관을 외과적인 수술 없이 혈관을 따라 가서 병변부위에 도관을 설치하여 혈관을 개통하

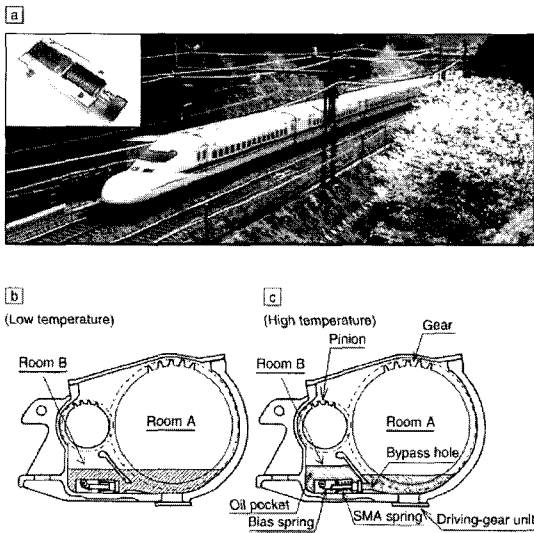


그림 12. Application of SMAs to an automatic oil-level-adjustment device for the Shinkansen bullet train (a) Photograph of the Shinkansen Nozomi-700 bullet train; the inset shows an oil-level-adjustment device, which consists of a SMA coil spring and a belt-type bias spring (b), (c) Structure of the gear unit[26].

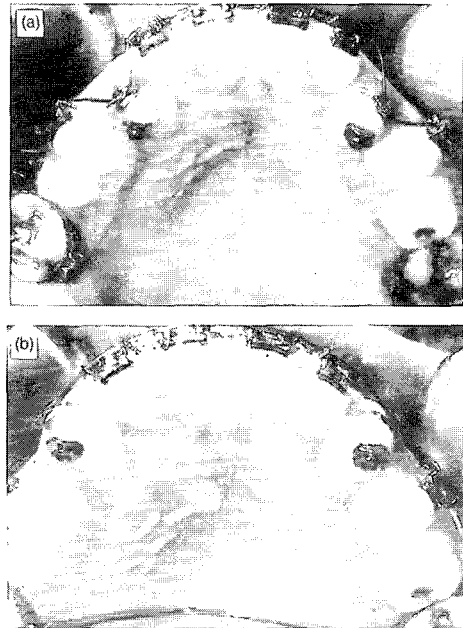


그림 13. Orthodontic treatment using a Ni-Ti super-elastic arch wire. (a) Malaligned teeth before treatment and (b) normally aligned teeth after the first stage of treatment[35].

나 확장하는 용도로 사용된다. 이 외에도 초탄성을 나타내는 니켈-타이타늄 형상기억합금은 혈관폐색용 코일, 정형외과용 Spinal Cage, Bone Plate, Rod, Clip 등 다양한 형태의 기능성 의료기기로 개

발되어 사용되고 있다.

그림15는 형상기억합금을 사용하여 굴곡이 심한 생체조직 내부를 용이하게 관찰할 수 있는 능동형 복강경 또는 내시경에 적용이 가능한 조정장치의 사진이다.

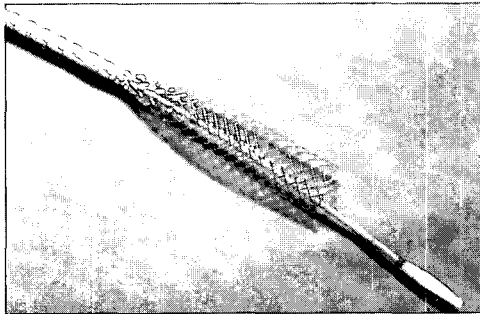


그림 14. Deployment of a commercial Ni-Ti self-expandable stent(Taewoong Medical, Korea)[31].

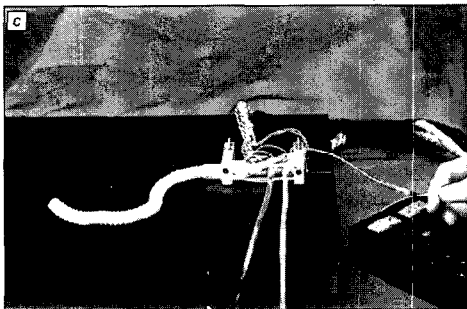
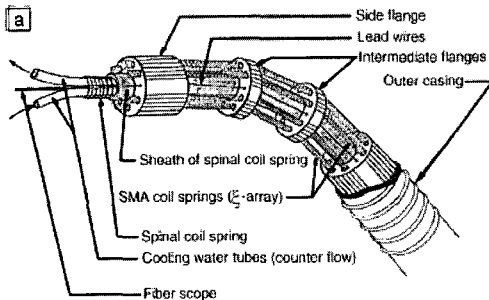


그림 15. Application of SMAs to an active endoscope. (a) The unit segment of the active stem of endoscope. (c) The test-produced active endoscope in test motion[26].

9. 결론

니켈-타이타늄 형상기억합금은 초탄성효과와 형상기억효과를 나타내는 금속재료이다. 이 두가지 현상은 냉각과 가공시 나타나는 마르텐사이트 상변태와 가열시 발생하는 역상변태에 의하여 구동된다. 형상기억합금의 특성을 좌우하는 상변태온도는 화학적 조성을 변화하거나, 열처리조건과 기계적인 가공량을 조절하는 방법으로 변화시킬 수 있다. 니켈-타이타늄 합금은 우수한 생체적합성과 탁월한 초탄성과 형상기억특성 때문에 의학적 임플란트, 기능성 치료기기, 온도에 반응하는 자동 조절기로 사용될 수가 있다.

이상의 설명과 예들을 종합하면, 니켈-타이타늄 형상기억합금은 의학과 공학이 발달될수록 복잡해지고 지능화되는 현대 기술의 요구조건을 만족시켜 줄 수 있는 기능성 재료로서 활용도가 점차 확대될 것으로 예측된다.

READING LIST

1. L. S. Castleman and S. M. Motzkin, "The Biocompatibility of Nitinol", D. F. Williams Ed., Biocompatibility of Clinical Implant Materials volume I, p 129, CRC press, Florida, 1981.
2. R. Kousbrock, "Shape Memory Alloys", P. Ducheyne and G. W. Hastings Eds., Metal and Ceramic Biomaterials Volume II, p 63, CRC Press, Florida, 1984.
3. K. Otsuka and C. M. Wayman Eds. Shape Memory Materials, Cambridge University Press, 1998.
4. Z. Nishiyama, M. E Fine, M. Meshii and C. M. Wayman Eds., Martensitic Transformation, Academic Press, London, 1978.
5. A. K. Jena and M. C. Chaturvedi, Phase Transformation in Materials, prentice Hall, New Jersey, 1992.
6. T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stockel and C. M. Wayman,

Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann, London, 1990.

7. C. M. Wayman and H. K. D. H. Bhadeshia, "Phase Transformations, Nondiffusive". R. W Cahn and P. Hassen Eds. Physical Metallurgy 4th Ed., pp 1507-1554, North-Holland, Amsterdam, 1996.

8. P. Filip, "Titanium-Nickel Shape Memory Alloys in Medical Applications", D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor and P. Thomsen Eds., Titanium in Medicine, p 53, Springer, Berlin, 2001.

9. J. Perkins Ed., Shape Memory Effects in Alloys, Plenum Press, New York, 1975.

참고 문헌

- [1] "Properties and selection", Metal handbook 8th edition volume 1., American Society for Metals, p. 1., 1961.
- [2] Jena A. K. and Chaturvedi M. C., Phase transformation in materials, Prentice Hall, p. 1, 1992.
- [3] Park J. B. and Kim Y. K., Metallic biomaterials. J. D. Bronzino Ed. The biomedical engineering handbook 2nd Ed. Vol.1, p 37-1, CRC press, Florida, 2000.
- [4] Buehler W. J., Gilfrich J. V., and Wiley R. C., "Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi", J. Appl. Phys., Vol. 34, p. 1475, 1963.
- [5] Wayman C. M. and Duerig T. W., "An introduction to martensite and shape memory", . Engineering aspects of shape memory alloys, Ed. By T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stoeckel, C. M. Wayman, Butterworth-Heinemann, p. 3, 1990.
- [6] Wang F. E., Buehler W. J. and Pickart S. J., "Crystal structure and a unique martensite transition on TiNi", J. Appl. Phys., Vol. 36, p. 3232, 1965.
- [7] Ling, C. H. and Kaplow R., "stress-induced shape changes and shape memory in the R and Martensite transformations in equiatomic NiTi", Metallurgical Transactions A, Vol. 12A, p. 2101, 1981.
- [8] Martensitic Transformation, Eds., Nishiyama Z., Fine M. E, Meshii M. and Wayman C. M., Academic Press, London, p. 1, 1978.
- [9] Kim Y. K., "Thermo-mechanical study of annealed and laser heat treated nickel-titanium alloy dental arch wire", Ph. D. thesis, University of Iowa, USA, Dec. 1989.
- [10] Wayman C. M. and Bhadeshia H. " Phase transformations, Nondiffusive", Physical Metallurgy 4th ed. Vol 2, Ed by Cahn R.W. and Haasen P, North-Holland, p. 1507, 1996.
- [11] Otsuka K., Wayman C. M., Nakai K, Sakamoto H. and Shimizu K, "Superelasticity effects and stress-induced martensite transformations in Cu-Al-Ni alloys", Acta Metallurgica Vol. 24, p. 207, 1976.
- [12] Oelander A., Z. Kristallogr, 83A, 145, 1932. as cited in Lieberman D. S., "Crystal geometry and mechanisms of phase transformations in crystalline solids", Phase Transformations, Ed. By H. I. Aaronson, American Society for Metals, p. 1, 1970.
- [13] Kurdjumov G. V. and Khandros L. G., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 66, 211, 1949., (as cited in Delaey L., Krishnan R. V., Tas H., and Warlimont H., "Review: thermoelasticity, pseudoelasticity and memory effects associated with martensitic transformations", J. Mater. Sci., Vol. 9, p. 1521, 1974.)
- [14] Delaey L., Krishnan R. V., Tas H. and Warlimont H., "Review Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations Part 1 Structural and microstructural changes associated with the transformations", J. Mat. Sci. Vol. 9, p. 1521, 1974.
- [15] Krishnan R. V., Delaey L., Tas H. and Warlimont H., "Review Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations Part 2 The macroscopic mechanical behaviour", J. Mat. Sci. Vol. 9, p. 1536, 1974.
- [16] Warlimont H., Delaey L., Krishnan R. V., and Tas H., "Review Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations Part 3 Thermodynamics and kinetics", J. Mat. Sci. Vol. 9, p. 1545, 1974.
- [17] Melton K. N., "General applications of SMA's and smart materials", Engineering aspects of shape memory alloys, Ed. By T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stoeckel, C. M. Wayman, Butterworth-Heinemann, p. 220, 1990.
- [18] Miyazaki S., "Medical and dental applications of shape memory alloys", Engineering aspects of shape memory alloys, Ed. By T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stoeckel, C. M. Wayman, Butterworth-Heinemann, p. 67, 1990.
- [19] Filip P., "Titanium-Nickel shape memory alloys in medical applications", Titanium in Medicine, D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor and Thomsen P., Springer, p. 53, 2001.
- [20] Andreasen G. F. and Hilleman T. B., "An evaluation of 55 cobalt substituted Nitinol wire for use in orthodontics", JADA, Vol. 82, p. 1373, 1971.

[21] Dotter C. T., Bushmann R. W., McKinney M. K. and Rosch J., "Transluminal expandable nitinol coil stent grafting: preliminary report". Radiology, Vol. 147, p. 259, 1983.

[22] Kauffman G. B. and Mayo I., "The story of Nitinol: the serendipitous discovery of the memory metal and its applications", Chem. Educator, Vol. 2. No. 2, S1430-4171, 1997, <http://chemeducator.org/bibs/0002002/00020111.htm>, Feb. 2. 2005.

[23] Kim Y. K., Doo J. K. and Park J. P., "The application of shape memory alloy to abdominoscopic suture needles", Proceeding. of 2nd Pacific RIM International conference on Advanced Materials and Processing, Korean Institute of Metals and Materials, Ed. by Shin K. S., Yoon J. K. and Kim S. J., (ISBN 89-86418-00-2), p. 1691, 1995.

[24] Castleman L. S. and Motzkin S. M., "The Biocompatibility of Nitinol", Biocompatibility of Clinical Implant Materials volume I. Ed by D. F. Williams, CRC press, p. 129, 1981.

[25] Cross W. B., Karitos A. H., and Wasilewski R. J., "Nitinol characterization study", NASA CR-1433, National Aeronautics and Space Administration, Houston, 1969.

[26] Buehler W. J. and Wiley R. C., "TiNi-ductile intermetallic compound", Trans. ASM, Vol. 55, p. 269, 1962.

[27] Wang F. E., Pickart S. J and Alperin H. A., "Mechanism of the TiNi transformation and the crystal structures of TiNi-II and TiNi-III phases", J. Appl. Phys., Vol. 43, p. 97, 1972.

[28] Shin S. H. "The study of heat-treatment temperature effect on hardness and compressional properties of nickel-titanium alloy", Master. Thesis, Inje University, Korea, Dec. 1998.

[29] Burkart M. W. and Read T. A., Trans. Met. Soc. AIME, Vol. 197, 1516, 1953, (as cited in Krishnan R. V., Delaey L., Tas H. and Warlimont H., "Review Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations Part 2 The macroscopic mechanical behaviour", J. Mat. Sci. Vol. 9, p. 1536, 1974.)

[30] Richard Hull 18th Jan 2004, University of Bolton, UK, <http://www.bolton.ac.uk/fire/Thermana.htm>

[31] Kim Y. K., unpublished experimental data(ykkim@bme.inje.ac.kr)

[32] Smart Technology Inc. Website, Feb. 2005, <http://www.smarttechnology.com/images/brasscut.jpg>

[33] Toto Ltd. Website, Feb. 2005, (<http://www.toto.co.jp/en/products/showerset/>)

[34] Andreasen G. F. and Fahl J. L., "Alloys, Shape Memory", Encyclopedia of Medical Devices and Instrumentation, Ed. J. G. Webster, A Wiley-Interscience Pub. Vol. 1, p. 15, 1988.

[35] Miyazaki S., "Medical and dental applications of shape memory alloys". Shape memory materials, Cambridge university press, Ed. by K. Otsuka and C. M. Wayman, p. 267, 1998.

저자약력



성명 : 김 영곤

◆ 학력

- 1978년 연세대 금속공학과 공학사
- 1985년 연세대 대학원 금속공학과 공학석사
- 1989년 미국 Univ. of Iowa Biomedical Engineering Ph.D.

◆ 경력

- 1990년 ~ 현재 인제대 의용공학과 교수
- 2003년 ~ 2004년 인제대 의생명공학대학장

