

고온자전합성법으로 제조된 다공성 TiNi 생체재료의 기공구조 및 기계적 특성

김지순 · 강지훈* · 양석균 · 정순호 · 권영순

울산대학교 첨단소재공학부, 기계부품 및 소재특성평가센터(ReMM)

*(주)바이오스마트

Pore Structure and Mechanical Property of Porous TiNi Biomaterial Produced by Self-Propagating High-Temperature Synthesis

Ji Soon Kim, Ji Hoon Kang*, Suk Gyun Yang, Soon Ho Jeong and Young Soon Kwon

School of Materials Science and Engineering, Research Center for Machine Parts and

Materials Processing(ReMM), University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

*Biosmart. Ltd. Ulsan 689-891, Korea

(Received 10 January 2003 ; Accepted form 5 February 2003)

Abstract Porous TiNi bodies were produced by Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) method from a powder mixture of Ti and Ni. Porosity, pore size and structure, mechanical property, and transformation temperature of TiNi product were investigated. The average porosity and pore size of produced porous TiNi body are 63% and 216 μm , respectively. XRD analysis showed that the major phase of produced TiNi body is B2 phase. Its average fracture strength and elastic modulus measured under dry condition were 22 ± 2 MPa and 0.18 ± 0.01 GPa, respectively. It could be strained up to 7.3%. The transformation temperatures determined by DSC showed the M_s temperature of 67°C and A_f temperature of 99°C .

Keywords : Self-propagating, High-temperature, Synthesis (SHS), Porous TiNi body

1. 서 론

TiNi는 현재까지 알려져 있는 형상기억합금 가운데 가장 우수한 형상기억특성과 기계적, 화학적 특성을 지니고 있어, 1960년대 초 개발된 이후, 현재 우주선 안테나, 열구동소자(thermal actuator), 센서, 로봇 구조물 등 주로 산업분야에 다양하게 활용되고 있다¹⁻²⁾. 또한, 1970년대에는 TiNi가 우수한 생체적합성을 나타내는 것이 알려지면서³⁻¹⁰⁾, 혈관, 요도, 식도 등 인체의 장기관(organ and tissue) 확장용 스텐트(stent), 내시경 수술용 가이드와이어(guide wire), 치열교정용 와이어, 골절치료용 기구 등, TiNi 형상기억합금 생체재료를 이용한 다양한 의료기구 제품들이 개발되었고, 연구가 매우 활발히 진행되고 있다¹¹⁻¹⁷⁾.

사고나 질병 등의 원인으로 인체골이 손상되었을 경우, 손상 부위의 수복을 위해 인체골 또는 인체골을 대체할 수 있는 소재가 필요하게 되는데, 우수한 내식성과 인체 구성조직이 나타내는 초탄성 특성을 갖고 있는 TiNi 형상기억합금을 다공체 형태로 사용할 경우, 기존 상용 다공성 대체재료에 비해 많은 장점이 있을 것으로 기대된다. 즉 초탄성을 나타내지 못하는 상용 제품과 달리 Stress Shield 효과를 현저히 줄일 수 있어 다공체로의 인체조직 내방성장(bone ingrowth)을 매우 효과적으로 유도할 수 있을 뿐 아니라, 접촉면적의 증가로 고정(fixation)에 대한 초기안정성이 확보되어 시술 후 회복기간이 단축되고 성공률 또한 크게 제고될 것으로 판단된다¹⁸⁻¹⁹⁾.

고온자전합성법(Self-Propagating High-Temperature

Synthesis, 이후 SHS)은 구성원소들간의 자체 발열반응열에 생성물을 제조하는 공정으로 TiNi와 같은 금속간화합물의 다공체 제조에 매우 효과적이다. 특히, 공정이 간단하고, 고온의 연소온도에서 표면 불순물들이 기화됨으로써 반응물 보다 최종 생성물의 순도가 높아진다는 이점이 있다^{20,22)}. 공정변수를 조절하여 연소과정을 제어함으로써 생성물의 특성과 기공구조를 제어하는 것도 가능하다. 그러나, 현재 대부분 TiNi 소재의 SHS 관련 연구는 기공이 없는 고밀도(dense material) 재료 제조 연구에 집중되어 있으며, 다공체의 제조와 특성 평가에 대한 연구는 쉽게 찾아보기 어려운 현실이다.

따라서 본 연구에서는 고온자전합성법을 사용하여 기공구조와 기계적 특성 면에서 인체골과 유사한 TiNi 다공체를 제조하였으며, 제조된 다공체의 기공구조, 구성상, 기계적 특성, 변태온도 등을 조사하였다.

2. 실험 방법

Ti와 Ni 원료분말을 등원자비(1:1)의 조성으로 각각 무게를 측정 후, 이를 폴리머 재질의 혼합용기에 넣고, 볼밀을 이용, 회전수 90 rpm, 혼합시간 1~24시간으로 분쇄매체를 사용하지 않고 건식 혼합하였다.

혼합된 분말은 석영관에 넣고, 태핑(tapping)하여 직경 20 mm, 길이 100 mm로 성형하였다. 성형체가 들어있는 석영관을 수평관상로 내에 설치된 원통형 반응기 안으로 장입하였다. 성형체의 위치는 관상로 내부의 평균 최대 온도 영역에 위치하도록 하였으며, 성형체의 온도측정을 위한 열전대(K-type)와 접화를 위한 W 필라멘트를 성형체 표면에 삽입하였다. 이때 열전대와 접화기 반대쪽으로부터 반응기 내부로 혼합 분말의 산화 방지를 위하여 Ar 가스를 흘려주었다. 승온속도 10°C/min로 430°C까지 승온하여 20분간 유지한 후 접화시켰다. 접화부에서 시작된 연소는 성형체를 관통하여 진행되는 연소파를 형성하였다. 연소파가 성형체를 통과하여 반응이 완료된 후에는 생성된 다공체와 석영관이 반응기 내에 밀봉된 상태로 수냉하였으며, 냉각 중에도 Ar 가스를 반응기내로 계속 주입하였다.

기공도는 측정된 무게와 치수를 이용, 계산된 밀도 값과 TiNi 이론밀도 6.44 g/cm³를 상대비교하여 구하

였다. 기공크기는 Image Analyzer(Omnimet S/W, Buehler Ltd.)를 사용하여 평균 기공크기 및 다공체 시편의 위치별 기공크기를 측정하였다. 제조된 다공체를 반응 시작부분(즉 접화 부위), 시편의 정중앙 부분, 끝 부분으로 나누어 연소와 진행 방향에 수직과 평행으로 각각 와이어방전 가공하였다. 방전가공된 시편은 증류수 : 질산 : 불산(H₂O : HNO₃ : HF)=10 : 8 : 1의 비율로 혼합한 용액에 1~2분간 dipping하여 산세 처리하여 충분히 건조시킨 후 절단면을 20배로 확대하여 주사전자현미경으로 촬영하고, 이미지 수정 소프트웨어를 이용하여 기공인 부분과 기공이 아닌 부분의 명암 대비가 보다 명확하게 되도록 수정하여 기공크기를 조사하였다.

제조된 다공체 생체재료의 상분석은 생성된 화합물의 구성상과 미반응물의 존재여부 등을 알아보기 위하여 X선 회절(X-ray Diffraction, 이후 XRD, Cu- α , 실온(25°C)) 분석을 행하였다. 변태온도의 측정을 위하여 시차주사열량분석기(Differential Scanning Calorimeter, DSC)를 이용하여, -150°C~200°C의 온도범위에서 냉각과 가열의 방식으로 측정하였다.

기계적 거동과 특성은 인장시험법으로 조사하였다. 가로×세로×길이=3×5×50(mm) 크기로 방전가공하고 두께 1 mm의 아크릴을 시편에 부착하여 Cross Head Speed는 1 mm/min, 표점 거리는 30 mm, 측정온도 25°C에서 인장시험을 행하였다. 측정된 데이터로부터 응력-변형률 곡선을 구하고, 이 곡선으로부터 다공체의 파괴강도, 최대변형률, 탄성율을 구하였다. 파단 부위의 미세조직은 주사전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성형체 밀도(기공도)

(Ti+Ni) 혼합분말을 석영관에 넣고 tapping하여 얻은 성형체의 밀도는 평균 2.66 g/cm³이었다. 순수한 Ti와 Ni의 밀도를 이용하여 혼합율에 의해 계산한 이론밀도 6.19 g/cm³와 비교하면 성형체의 평균 기공도는 57%이다.

SHS 공정에서 일반적으로 알려져 있는 주요 공정 변수로는 원료분말 특성, 성형체 밀도, 예열온도(접화 온도), 승온속도 등 다양한데, 이 중에서 원료분말 특성과 성형체 밀도는 생성물의 제조 이전 단계에서의

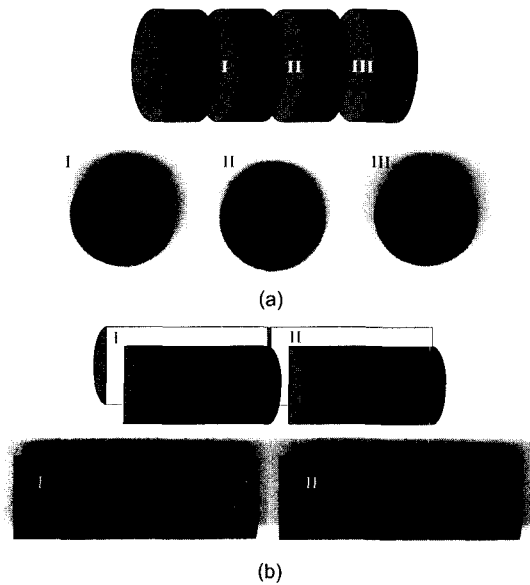


Fig. 1. Photographs of porous TiNi body sectioned (a) normal and (b) parallel to combustion wave propagation.

초기조건 중 생성물의 기공도에 영향을 미치는 매우 중요한 변수이다. 본 연구에서는 이 두 변수는 변화시키지 않고 고정시켜 다공체를 제조하였다.

3.2. 다공체의 형태, 골격구조 및 기공도

제조된 다공체의 형태를 Fig. 1에 나타내었다. 외관과 치수를 조사한 결과, 반응 전과 후의 치수 변화는 거의 없었으며, 다공체 표면에서는 내부와는 다른 밝은 회색층이 관찰되었으며, EDS 결과 다량의 Ti이 검출되었다. 다공체의 표면은 석영관과 접촉해 있었던 부분으로 표면산화물이거나 미 반응물이 잔류하고 있는 것으로 판단된다. 점화부분인 I영역은 대부분 점화 시 발생하는 순간적인 높은 반응열에 의해 흑청색을 띠고 있어 산화가 일어난 것으로 생각된다. 안정된 연소파가 진행된 중간 부분인 II 영역과 보호가스로 흘러준 Ar 가스의 주입부인 III 영역은 상대적으로 건전한 외관을 보였다. 제조된 다공체에 대한 XRD 분석결과(Fig. 2), 입방정 구조의 B2상 TiNi이 형성되었음을 확인하였다.

제조된 다공체 내부의 골격구조를 전체적으로 살펴보기 위하여 연소파 진행방향에 수직 절단면과 평행 절단면을 Fig. 3에 나타내었다. 다공체는 골격과 기공의 이중구조로 되어 있으며, 그 결과를 여기서 제

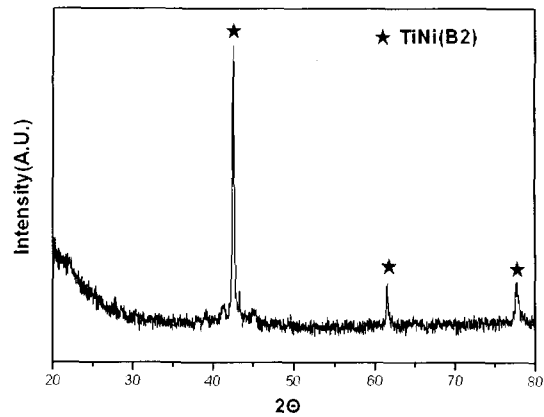


Fig. 2. XRD results of porous TiNi bodies produced in this study.

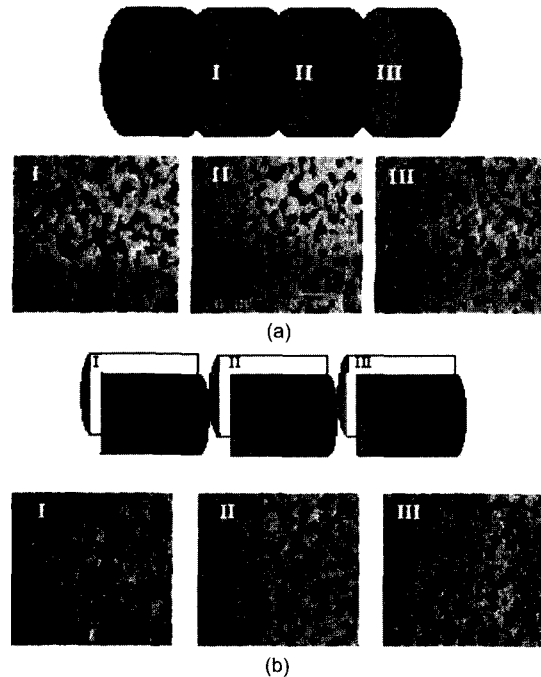


Fig. 3. SEM images of porous TiNi bodies sectioned (a) normal and (b) parallel to combustion wave propagation ($\times 20$).

시하지는 않았으나, 골격 부분을 확대 관찰할 경우, 골격 내부에 폐기공 형태의 미세 기공들도 존재하는 것으로 확인되었다. 즉, 기공구조를 보다 세분할 경우, 골격과 골격사이의 크기가 조대한 개기공, 골격 내부에 존재하는 미세한 폐기공으로 정리할 수 있다. 기공구조 형성에는 1차적으로 성형과정에서 성형체

내부에 형성된 기공들의 영향이 가장 크다고 판단되며, 이 외에도 표면에 흡착되었던 불순물들의 연소과정에서의 기화나, 연소 반응시 국부적으로 고온에 이르게 되어 형성되는 액상이 Ar 보호가스의 유동에 의해 재배열되는 과정에도 영향을 받았을 것으로 판단된다.

제조된 다공체의 기공도를 무게와 부피 측정 결과와 TiNi 화합물의 이론밀도인 6.45 g/cm^3 를 이용하여 구한 상대밀도로 부터 구한 결과는 다공체 시편 내부의 위치와 무관하게 60%이었다. 이는 성형체의 기공도 57% 보다 증가한 것으로, 화합물(TiNi)의 이론 밀도가 혼합율로 구한 (Ti+Ni) 혼합물의 밀도보다 크기 때문에 상대밀도가 더 작게 나온 데에 기인한다. 즉, 반응 전과 후의 치수나 질량 변화가 거의 없어 부피에도 큰 변화가 없었으나, 이론밀도값이 6.19에서 6.45로 약 4% 증가함에 따라 상대적으로 기공도가 더 높게 나온 것으로 판단된다.

위에 기술한 기공도는 무게와 부피 측정 결과로부터 얻은 겉보기 기공도로서 앞서 설명한 골격 내부에 위치한 폐기공과 개기공 모두를 포함한 기공도이다. 미세 폐기공이 전체 기공에 대해 차지하는 분율을 구하기 위해 아르키메데스법을 활용한 ASTM C373의 방식으로 개기공도를 구한 결과 55%임을 확인하였다. 이 값과 겉보기 기공도값의 비는 약 92%이며, 이는 전체 기공 중에서 미세 폐기공의 분율이 약 8% 정도임을 나타내고 있다.

3.3. 기공크기와 기공구조 특성

기공크기는 영상분석기(Image Analyser)를 이용하여 다공체 내부 위치별로 구하였다. 즉 Fig. 3에 나타난 연소과 진행 방향 수직 절단면과 평행 절단면의 정 중앙부를 I, II, III 영역으로 표시한 부분들에 대해 분석하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 수직 절단면(transverse section)과 평행 절단면(longitudinal section) 모두에서 점화가 되어 연소가 진행되는 방향으로 갈수록 기공 크기가 미세해지는 것을 알 수 있다. 이와 같은 경향은 전자의 경우 더 현저한 것을 알 수 있는데, 이는 SHS 반응이 일어나는 과정에서 분위기 가스로 사용된 Ar 가스의 영향이 큰 것으로 판단된다. 점화부의 반대쪽에서부터 유입이 되는 Ar 가스의 냉각효과가 시편의 위치에 따라 다르기 때문이다. 즉, 점

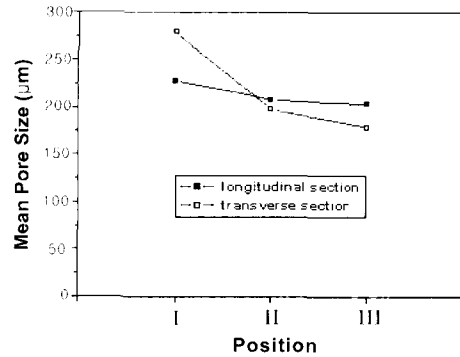


Fig. 4. Mean pore size of the marked region in Fig. 3.

화부에 형성된 고온의 연소파는 시편의 온도를 상승시키고, Ar 가스가 유입되는 부분을 향하여 진행된다. 이때 진행되는 연소파의 앞쪽에서 유입되고 있는 Ar 가스는 먼저 연소파를 냉각시키게 되고, 이 과정에서 온도가 상승하여 이미 연소파가 지나온 영역에 대해서는 효과적인 냉각효과를 나타내지 못하게 된다. 따라서, 연소반응이 시작되는 부분은 Ar 가스가 유입되는 부분에 비해 상대적으로 고온을 형성하게 되고, 일부 액상이 형성되거나 온도 상승에 의해 부피가 팽창된 Ar 가스가 시편 바깥으로 빠져나가는 과정에서 기공의 크기가 증가하였을 것으로 판단된다.

시편 내부 위치에 따른 기공 크기 차이를 무시하고 구한 시편 전체에 대한 수직 절단면과 평행 절단면의 평균 기공 크기는 각각 $219 \mu\text{m}$ 과 $213 \mu\text{m}$ 이었다. 골모세포(osteoblast)가 기공 내부로 3차원적으로 성장해 들어가 재흡수(resorption) 되지 않고 안정적으로 계속 성장할 수 있는 기공 크기가 약 $150 \mu\text{m}$ 이상이 되어야 하는 것으로 보고된 바 있는데²³⁾, 이는 본 연구에서 제조된 다공체의 기공 크기가 적절한 크기임을 시사해 주고 있다.

3.4. 기계적 특성 및 변태 온도

기계적 특성을 조사하기 위하여 인장시험을 시행하여 얻은 응력-변형률 곡선을 Fig. 5에 나타내었다. 인장시험은 통상적인 방법의 건조 조건과 시편을 인공혈장에 하루 동안 담갔다가 측정하는 습식의 두 가지 방법을 행하였다. 그림에서 보는 바와 같이 다공체 시편이 매우 유연한 기계적 거동을 보임을 알 수 있다. 이는 기공과 골격으로 구성된 이중 복합구조에 의한 탄성 효과와 외력에 대하여 쌍정경계(Twin

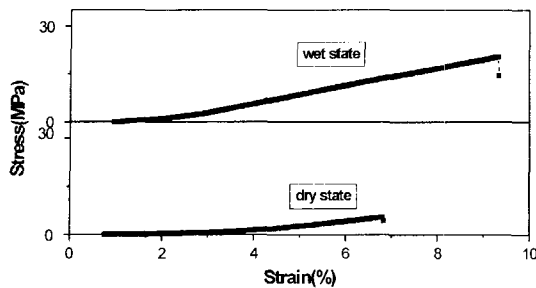


Fig. 5. Stress-strain curves of porous TiNi bodies produced in this study.

boundary)가 쉽게 이동하는 TiNi 합금 고유의 특성에 기인한 것으로 판단된다.

건식으로 측정된 다공체의 파괴강도, 변형률 및 탄성률은 각각 20 MPa, 7.3%, 0.18 GPa이었으며, 습식 측정의 경우는 22 MPa, 9.6%, 0.21 GPa로 건식 측정 결과에 비해 다소 높은 값을 나타내었다. 이와 같은 기계적 특성치는 인체골 중에서 다공성의 특징을 지니는 골소주형성골(Trabecular Bone)의 특성과 매우 유사한 것이다. 생체재료의 기계적 특성에 관한 편람에 보고된 바에 의하면²⁴⁾, 기공도에 따라 강도와 탄성률값이 다르기는 하나, 강도는 0.1–30 MPa, 탄성률은 0.01–2 GPa의 범위이며, 특히, 대퇴골(Femur)의 경우, 299개 샘플로부터 얻은 결과로부터 인장강도 0.56–22.9 MPa, 탄성률은 0.044–1.531 GPa인 것으로 보고하고 있다. 그러나, 60%의 높은 기공도를 지니면서도 7–9% 이상 변형됨으로써 매우 큰 탄성 변형능을 지니고 있음은 확인하였으나, 기대했던 초탄성 거동은 나타나지 않았다. 기계적 특성 측정 결과를 Table 1에 정리하였다. Fig. 6은 다공체 인장시편의 파단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 통상적인 용해, 주조법으로 제조된 TiNi 파괴 표면에서 관찰되는 것과 같은 취성 파괴 표면을 나타내었다.

TiNi 형상기억합금에서 변태온도는 응력유기변태와

Table 1. Mechanical properties of porous TiNi body produced in this study [σ_f (fracture strength), ϵ (strain) and E (elastic modulus)].

	Dry	Wet
σ_f (MPa)	20±1 (17)	22±2
ϵ (%)	7.3±0.4 (4.2)	9.6±0.1
E (GPa)	0.18±0.01 (0.18)	0.21±0.01

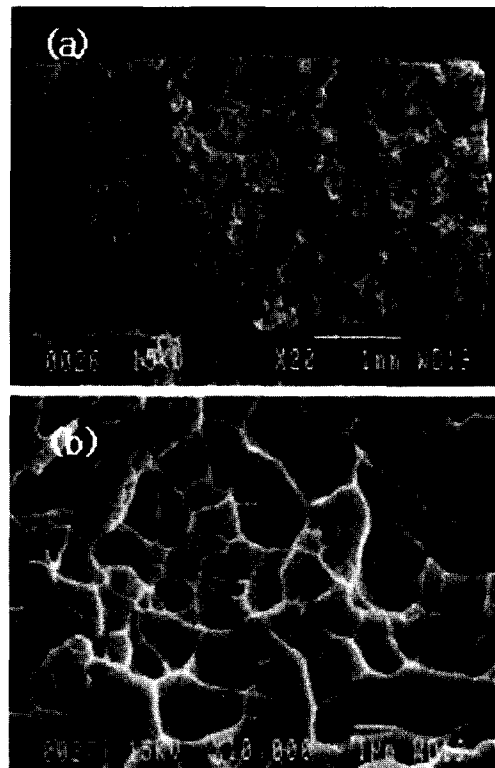


Fig. 6. SEM images of fracture surface of porous TiNi body.

관련된 초탄성 등 실제적 활용에 있어 중요한 데이터라 할 수 있다. 일반적으로 마르텐사이트 변태온도는 Ni 농도에 매우 의존적이어서 원자량비로 약 0.1% 변함에 따라 변태온도는 10°C 이상 변화되는 것으로 알려져 있으며, Ti₂Ni상과 같은 제 2상의 석출은 기지의 조성 변화에 영향을 미쳐 변태온도를 변화시킬 수 있다. 따라서 제조된 TiNi 다공체의 변태온도를 알아보기 위하여 시차주사열량분석기를 이용하여 측정된 결과를 Table 2에 정리하였다. 마르텐사이트 변태 개시온도 M_s 는 67°C, 오스테나이트 모상으로의 회복 종료온도 A_f 는 117°C임을 알 수 있다. 이는

Table 2. transformation temperature of porous TiNi body measured by DSC (°C) [M and A stands for martensite and austenite transformation. suffix s and f mean start and finish].

M_s	M_f	A_s	A_f
67	55	99	115

통상적인 용해공정에 의해 제조된 등원자비 조성의 고밀도 TiNi 형상기억합금의 변태온도($M_s=60^\circ\text{C}$, $A_f=110^\circ\text{C}$) 보다 다소 높은 값이다.

4. 결 론

고온자전합성법으로 TiNi 다공체를 제조하여 기공 구조와 기계적 특성, 변태온도 등을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 제조된 다공체의 평균 기공도는 60%이었다. 다공체 내부는 TiNi 골격과 평균 기공 크기 210 μm 범위의 조대 기공이 연결된 개기공 구조이었으며, TiNi 골격 내에는 미세기공이 존재하였다.

(2) 다공체 내부의 위치에 따라 기공 크기가 변화하였다. 점화에 의해 연소 반응이 시작되는 부분으로부터 연소파가 시편을 관통하여 빠져나가는 부분을 향하여 기공 크기가 감소하였다.

(3) 인장시험 결과, 전식 측정의 경우, 다공체의 파괴강도, 변형률 및 탄성률은 각각 20 MPa, 7.3%, 0.18 GPa이었으며, 습식 측정의 경우 22 MPa, 9.6%, 0.21 GPa이었다. 이는 인체골 중에서 다공성의 특징을 지니는 골소주형성골(Trabecular Bone)에 대한 보고된 계로가와 매우 유사한 것이다.

(4) XRD 분석 결과, 다공체 내에는 B2상의 TiNi가 형성되었으며 미반응상은 확인되지 않았다. DSC 분석에 의한 변태온도 측정 결과 67°C 부근에서 M_s , 115°C 부근에서 A_f 온도를 나타내어 통상적인 용해법에 의해 제조된 벌크형 TiNi 형상기억합금에서와 비슷한 결과를 얻었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 울산대학교 기계부품 및 소재특성평가연구센터의 지원에 의한 것입니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. I. Otsuka, Kazuhiro: *Shape memory alloys*, Cambridge University Press, (1998) 1.
2. T.W. Duerig, K.N. Melton, D. St ckel, C.M. Wayman:

Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heinemann Ltd, (1990) 11.

3. Irena Gotman: *J. Endourology*, **11** (1997) 383.
4. Jef A. Helsen: *Metal as Biomaterials*, John Wiley & Sons Ltd. Press, (1998) 102.
5. 三浦維四: Tiの医療への適用のために, 日本 TITANIUM 協會 (1999) 17.
6. C. Trepanier, T. K. Leung, M. Tabrizian, L.H. Yahia, J.-G. Bienvenu, J.-F. Tanguay, D. L. Piron, L. Bilodeau: *Biomaterial Material Research*, **43** (1998) 433.
7. S. A. Shabalovskaya, J. W. Anderegg: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A13** (1995) 2624.
8. F. Takeshita, H. Takata, Y. Ayukawa and T. Suetsugu: *Biomaterials*, **18** (1997) 21.
9. J. Ryhanen, E. Niemi, W. Serlo, E. Niemela, P. Sandvik, H. Pernu, T. Salo: *J. Biomed. Mater Res.*, **35** (1997) 451
10. L. S. Castleman, S. M. Motzkin, F. P. Alicandri, and V. L. Bonawit: *J. Biomed. Mater. Res.*, **10** (1976) 695.
11. P. P. F. Kuo, P. J. Yang, Y. F. Zhang, H. B. Yang, Y. F. Yu, K. R. Dai, W. Q. S. Lu: *Orthopedics*, **12** (1989) 68.
12. M. Assad, E. A. DesRosiers, L.H. Yahia, and C. H. Rivard: *Proceed. Soc. Biomater.*, Boston, (1994) 297.
13. H. Ohnishi, E. Tsuji, M. Miyaga, T. Hamada, Y. Suzuki, T. Nabeshima, T. Hamaguchi, and N. Okabe: *Second World Congress on Biomaterials*, Washington, D. C, (1984) 183.
14. J. W. Edie, G. F. Andreasen, M. P. Zaytoun: *Angle Orthod.*, **51** (1981) 319.
15. J. L. M. Patters, D. M. K. S. Kaulesar Sukul, G. R. de Zeeuw, A. Bijma, and P. A. Besselink: *Eur. Surg. Res.*, **24** (1992) 378.
16. C.M. Agrawal: *Reconstructing the human body using Biomaterials*, JOM, (1998) 287.
17. B.Y. Li, L.J. Rong, Y.Y. Li and V.E. Gjunter: *Acta Mater.*, **48** (2000) 3895.
18. C. Trepanet, N. Tabrizian: *J. Biomed. Mat. Res.*, **43** (1998) 433.
19. V.E. Gunter: *Delay Law and New Class of Materials and Implants in Medicine*, Med. Eng. Center of S.M.A., (2000), 419.
20. Z.A. Munir : *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **4** (1978) 519.
21. J. Surbrahmanyam, M. Vijayakumar : *J. Mat. Sci.*, **27** (1992) 6249.
22. V.I. Itin, V.E. Gjunter, L.A. Monasevitch and YU.F. Yasenchuk: *International Journal Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, **1** (1992) 294.
23. J.B. Park and R.S. Lakes: *Biomaterials An introduction*, Plenum Press, New York, (1992) 177.
24. *Handbook of Biomaterial Properties* J. Black and G. Hastings (Ed.), Chapman & Hall, London, 1998, 16.