(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0024976
(43) 공개일자 2017년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 10/00 (2006.01) *C22F 1/10* (2006.01)
C23C 10/02 (2006.01) *C23C 10/28* (2006.01)
C23C 10/30 (2006.01) *C23C 10/36* (2006.01)
C23C 10/60 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 10/00 (2013.01)
C22F 1/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0120701
(22) 출원일자 2015년08월27일
심사청구일자 2015년08월27일

(71) 출원인
한발대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
김정한
대전광역시 유성구 송림로 13 송림마을아파트 103동 1604호
(74) 대리인
특허법인 플러스

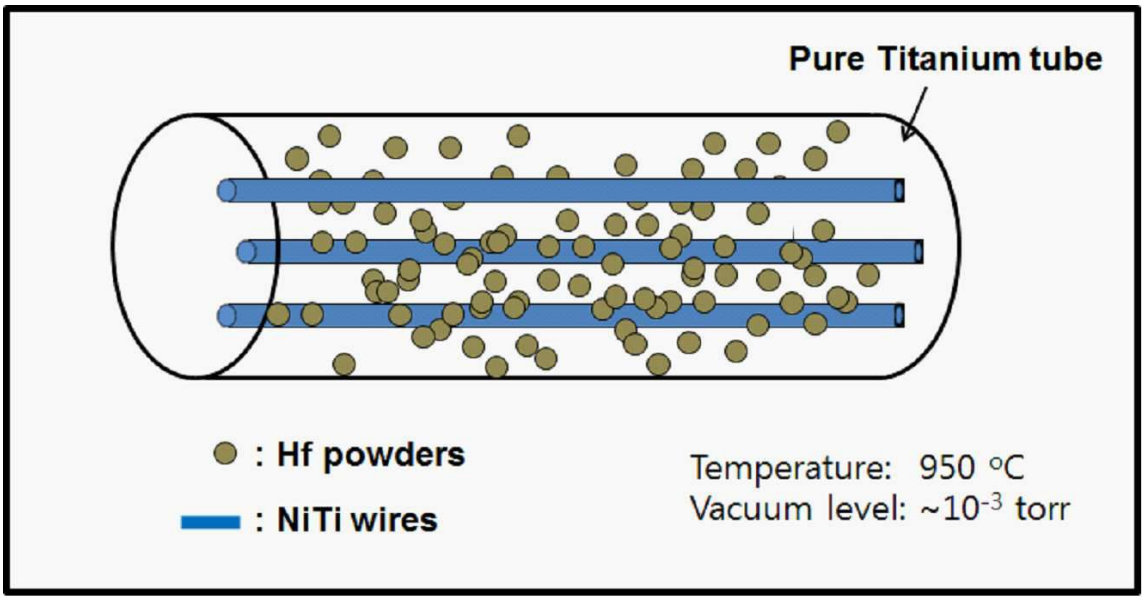
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **Ni-Ti계 형상 기억 와이어**

(57) 요 약

본 발명은 Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투된 의료용 Ni-Ti계 복합 와이어에 관한 것으로, 팩시멘테이션법을 이용하여 와이어 표면에 하프늄을 확산 및 침투시킴으로써, 형상 기억 특성의 저하 없이 현저히 작은 직경을 갖을 수 있으며, 현저히 높은 마르텐시틱 변태 온도를 가지는 장점이 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 10/02 (2013.01)
C23C 10/28 (2013.01)
C23C 10/30 (2013.01)
C23C 10/36 (2013.01)
C23C 10/60 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 C0217068
부처명 중소기업청
연구관리전문기관 대전충남지방중소기업청
연구사업명 2014년도 산학연협력 기술개발사업 도약 자율편성형(단독)
연구과제명 용종제거용 스네어의 회전 제어력 향상을 위한 코어드와이어 개발
기 여 율 1/1
주관기관 한밭대학교 산학협력단
연구기간 2014.08.01 ~ 2015.07.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투된 의료용 Ni-Ti계 복합 와이어.

청구항 2

제1항에 있어서,

퓩시멘테이션법에 의해 제조되는 Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투된 의료용 Ni-Ti계 복합 와이어.

청구항 3

제2항에 있어서,

a) Ni-Ti계 와이어 및 하프늄 분말을 관에 장입하는 단계 및

b) 열처리 하는 단계를 포함하여 제조되는 것인 Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투된 의료용 Ni-Ti계 복합 와이어.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 a) 단계는 0.01 torr 이하의 진공에서 수행되는 것인 Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투된 의료용 Ni-Ti계 복합 와이어.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 b) 단계의 열처리는 700 내지 1300℃에서 수행되는 것인 Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투된 의료용 Ni-Ti계 복합 와이어.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 b) 단계의 열처리는 20 내지 180 시간 동안 수행되는 것인 Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투된 의료용 Ni-Ti계 복합 와이어.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 a) 단계 이전에 Ni-Ti계 와이어를 산으로 에칭하는 단계를 더 포함하여 제조되는 것인 Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투된 의료용 Ni-Ti계 복합 와이어.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 b) 단계 이후에 열에 의한 균질화 단계를 더 포함하여 제조되는 것인 Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투된 의료용 Ni-Ti계 복합 와이어.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 Ni-Ti계 복합 와이어의 직경은 0.05 내지 10 ㎜인 것인 Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투된 의료용 Ni-Ti계 복합 와이어.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 Ni-Ti계 복합 와이어의 직경은 0.05 내지 10 ㎜인 것인 Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투된 의료용 Ni-Ti계 복합 와이어.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 Ni-Ti계 복합 와이어는 마르텐시틱 변태 온도가 110℃ 이상인 것인 Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투된 의료용 Ni-Ti계 복합 와이어.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 마르텐시틱 변태 온도는 첫 번째 온도 및 두 번째 온도를 포함하며, 첫 번째 온도는 110℃ 이상이며, 두 번째 온도는 137℃ 이상인 것인 Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투된 의료용 Ni-Ti계 복합 와이어.

청구항 13

제1항 내지 제8항 중에서 선택되는 어느 한 항에 따른 Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투된 의료용 Ni-Ti계 복합 와이어를 코어로, SUS 와이어가 상기 코어에 권취된 Ni-Ti계 복합 코어드 와이어를 열처리하여 제조되는 것인 의료용 Ni-Ti계 복합 코어드 와이어.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 열처리 온도 및 시간은 각각 200 내지 600℃ 및 10 내지 120 시간인 것인 의료용 Ni-Ti계 복합 코어드 와이어.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 Ni-Ti계 형상 기억 와이어에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] Ni-Ti 합금은 다른 형상 기억 합금에 비하여 우수한 탄성 및 형상 기억 특성을 가진다. 또한 Ni-Ti 합금은 일반적으로 약 100℃ 내외의 온도에서 사용되거나, 마르텐시틱 변태(Martensitic transformation, MT) 온도에서 사용된다. 이러한 합금은 이러한 다양한 종류의 형상 기억 합금을 기초로 하여 의학 제품, 기능성 제품, 산업 제품 등의 다양한 용도로 적용 또는 응용되어 사용된다.

[0004] 하지만 이러한 형상 기억 합금은 오스테나이트 상(Austenite phase)이 마르텐사이트 상으로 되돌아오는 온도가 충분히 낮지 않기 때문에 인체 온도 정도로 낮은 온도 환경에서 사용되는 의료용으로는 사용될 수 없다. 이런 이유에서, 100℃ 이상의 높은 온도에서 형상 기억 반응을 보이는 재료를 제조하기 위한 대한 연구가 활발히 진행되었다. 예컨대 마르텐시틱 변태 온도를 증가시키기 위해, Ni-Ti 합금에 세 번째 물질을 부가하여 상기 재료를 제조하기 위한 연구가 일본공개특허 JP2015-507085A에 공지되어 있다.

[0005] 그러나 현재까지 이러한 Ni-Ti계 합금은 극도로 높은 온도의 작업 환경에서 실질적으로 사용이 가능하기 때문에 산업적 응용성이 현저히 떨어지는 문제가 존재한다. 특히 마이크로 단위의 작은 장치에 사용되기 위해서는 빠른 냉각에 의한 얇은 와이어 형태 또는 시트 형태로서, 작은 크기(직경)를 갖도록 제조될 수 있어야 한다. 하지만

상기 형태는 단조(鍛造), 압연(壓延), 인발(引拔) 등에 의해 취성의 현저한 저하 및 불안정한 상(예컨대 $(Ti,Hf)_2Ni$)으로 인하여 와이어 형태 또는 시트 형태로 제조되기가 매우 어려운 문제가 존재한다. 최근까지 개발된 Ni-Ti계 형상 기억 와이어는 그 직경이 약 1.0 mm 정도로, 1 Hz의 반응속도를 가짐에도 여전히 충분치 않아, 더욱 작은 직경을 갖는 Ni-Ti계 형상 기억 와이어의 제조가 가능하여야 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본공개특허 JP2015-507085A (2015.03.15)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 형상 기억 특성의 저하 없이 직경이 현저히 작은 의료용 Ni-Ti계 복합 와이어를 제공하는 것이다.

[0009] 또한 본 발명의 목적은 현저히 높은 마르텐시틱 변태 온도를 갖는 의료용 Ni-Ti계 복합 와이어를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투된 의료용 Ni-Ti계 복합 와이어를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 일 예에 있어서, 본 발명의 Ni-Ti계 복합 와이어는 팩시멘테이션법(Pack-cementation, PC)에 의해 제조될 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 예에 있어서, 본 발명의 Ni-Ti계 복합 와이어는 a) Ni-Ti계 와이어 및 하프늄 분말을 관에 장입하는 단계 및 b) 열처리 하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 예에 있어서, b) 단계의 열처리는 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 20 내지 100 시간 동안 수행될 수 있다.

[0015] 상기 a) 단계 이전에 Ni-Ti계 와이어를 산으로 에칭하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 예에 있어서, b) 단계 이후에 열에 의한 균질화 단계를 더 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 예에 있어서, 본 발명의 Ni-Ti계 복합 와이어의 직경은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 0.05 내지 10 mm일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 의료용 Ni-Ti계 복합 와이어는 팩시멘테이션법을 이용하여 와이어 표면에 하프늄을 확산 및 침투시킴으로써, 형상 기억 특성의 저하 없이 현저히 작은 직경을 갖을 수 있는 장점이 있다.

[0020] 또한 본 발명의 의료용 Ni-Ti계 복합 와이어는 현저히 높은 마르텐시틱 변태 온도를 가지는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 예에 따른 제조 방법의 모식도를 나타낸 것이다.

도 2는 주사전자현미경으로 와이어의 횡단면을 관측한 것으로, 실시예 1에 따른 24 시간 동안 열처리된 경우의

Ni-Ti계 복합 와이어(a) 및 48 시간 동안 열처리된 경우의 Ni-Ti계 복합 와이어(b)의 하프늄이 표면에 확산 처리된 와이어의 횡단면을 각각 도시한 것이다.

도 3은 주사전자현미경으로 와이어의 횡단면을 관측한 것으로, 실시예 2에 따른 24 시간 동안 열처리된 경우의 균질화 처리된 Ni-Ti계 복합 와이어(a) 및 48 시간 동안 열처리된 경우의 균질화 처리된 Ni-Ti계 복합 와이어(b)의 하프늄이 표면에 확산 처리된 와이어의 횡단면을 각각 도시한 것이다.

도 4는 에너지분산분광기로 원소 농도를 측정한 것으로, 실시예 1에 따른 24 시간 동안 열처리된 경우의 Ni-Ti계 복합 와이어(a), 실시예 1에 따른 48 시간 동안 열처리된 경우의 Ni-Ti계 복합 와이어(b), 실시예 2에 따른 24 시간 동안 열처리된 경우의 균질화 처리된 Ni-Ti계 복합 와이어(c) 및 실시예 2에 따른 48 시간 동안 열처리된 경우의 균질화 처리된 Ni-Ti계 복합 와이어(d)의 원소 농도를 측정한 것이다.

도 5는 시차주사열량측정법으로 측정한 마르텐시틱 변태 온도를 포함하는 결과를 나타낸 것으로, 일반적인 Ni-Ti 와이어(a), 실시예 1에 따른 24 시간 동안 열처리된 경우의 Ni-Ti계 복합 와이어(b) 및 실시예 1에 따른 100 시간 동안 열처리된 경우의 Ni-Ti계 복합 와이어(c)에 대한 마르텐사이트에서 오스테나이트로의 변태 온도 및 오스테나이트에서 마르텐사이트로의 변태 온도를 나타낸 것이다.

도 6은 실시예 3의 열처리 온도 및 시간에 따른 결착 제거 후의 와이어 직경 변화를 나타낸 것이다.

도 7은 실시예 3의 2차 열처리에 따른 결착 제거 후의 와이어 직경 변화를 주사전자현미경으로 관측하여 나타낸 것이다.

도 8은 실시예 3의 2차 열처리(500℃ 및 30 분)가 완료된 와이어를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 Ni-Ti계 형상 기억 와이어를 상세히 설명한다.

[0024] 도면이 기재되어 있을 경우, 이는 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명은 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 상기 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.

[0025] 또한 본 발명에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다. 또한 본 발명에서 특별한 언급 없이 불분명하게 사용된 %의 단위는 중량%를 의미한다.

[0027] 본 발명은 Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투된 의료용 Ni-Ti계 복합 와이어를 제공하는 것이다.

[0028] 본 발명에서 “와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투”라는 의미는 상기 와이어 표면에서 와이어 내부까지 하프늄이 침투하거나, 확산되어 침투하는 것을 의미하며, 상기 와이어 표면에 도포 또는 증착되는 것 또한 포함한다.

[0029] 본 발명의 일 예에 있어서, 본 발명의 Ni-Ti계 복합 와이어는 팩시멘테이션법(Pack-cementation, PC)에 의해 제조될 수 있다. 팩시멘테이션법은 팩에 재료가 되는 물질을 투입한 후 밀봉하여 열처리 등의 에너지를 인가하는 방법이다.

[0030] 본 발명의 일 예에 있어서, Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투될 경우, 상기 와이어 표면 내부로 하프늄이 확산 및 침투하여 와이어와 하프늄 간의 결합력이 현저히 향상되므로 취성의 저하가 없으며, 불안정한 상으로 존재하지 않아, 기계적 물성이 매우 우수한 특성이 있다. 뿐만 아니라 충분히 얇은 직경의 Ni-Ti계 복합 와이어의 제조가 가능하여, 높은 마르텐시틱 변태(Martensitic transformation, MT) 온도를 갖는 특성이 있다.

[0031] 본 발명의 일 예에 있어서, 본 발명의 Ni-Ti계 복합 와이어는 a) Ni-Ti계 와이어 및 하프늄 분말을 관에 장입하는 단계 및 b) 열처리 하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 예에 있어서, 관은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 금속관일 수 있으며, 예컨대 티타늄 관이 예시될 수 있다. 또한 본 발명에서 “관”은 밀봉될 수 있는 형태 및 재질이라면 제한되지 않는다.

[0033] 본 발명의 일 예에 있어서, Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투될 경우, 불활성 분위기에서 수행될 수 있다. 예컨대 통상적으로 사용되는 불활성 기체가 사용될 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 예에 있어서, a) 단계는 진공에서 수행될 수 있으며, 예컨대 0.01 torr 이하, 바람직하게는 0.001 이하의 진공에서 수행될 수 있다. 이러한 진공 상태에서 하프늄이 Ni-Ti계 와이어 표면에 확산 및 침투될 경우, HfO_2 등의 산화물의 생성을 최소화 할 수 있으므로, 상기 산화물에 의한 마르텐시틱 변태 온도 등의 형상 기억 특성의 저하를 방지할 수 있으며, 보다 효과적인 하프늄의 확산 및 침투 반응을 유도할 수 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 본 발명의 일 예에 있어서, 본 발명의 Ni-Ti계 복합 와이어는 a) 단계 이전에 Ni-Ti계 와이어를 산 또는 산 수용액으로 에칭하는 단계를 더 포함하여 제조될 수 있다. 하프늄이 Ni-Ti계 와이어 표면에 확산 및 침투되기 이전에 에칭하는 단계를 더 거침으로서, 다른 부반응을 야기할 수 있는 산소 또는 산소를 함유하는 산화물을 사전에 제거하여 보다 우수한 마르텐시틱 변태 온도 등의 형상 기억 특성 및 보다 효과적인 하프늄의 확산 및 침투 반응을 유도할 수 있다.

[0036] 구체적인 일 예로, 산은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, HF 또는 HNO_3 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 예에 있어서, b) 단계의 열처리 방법은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 석영관을 이용하여 열처리를 수행하는 것일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 예에 있어서, b) 단계의 열처리 온도는 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 700 내지 1300℃일 수 있다. 상기 온도 범위를 만족하는 경우, 하프늄이 Ni-Ti계 와이어 표면에 과도하게 확산 및 침투하는 문제 및 하프늄이 Ni-Ti계 와이어 표면에 확산 및 침투하는 반응 외의 부반응이 발생되는 문제를 최소화 할 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 예에 있어서, b) 단계의 열처리 시간은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 20 내지 180 시간, 바람직하게는 24 내지 150 시간, 보다 바람직하게는 120 시간 이상일 수 있다. 상기 시간 범위를 만족하는 경우, 하프늄이 Ni-Ti계 와이어 표면에 과도하게 확산 및 침투하거나, 제대로 확산 및 침투를 하지 못하는 문제 및 하프늄이 Ni-Ti계 와이어 표면에 불균일하게 확산 및 침투하는 문제를 최소화 하여 효과적으로 Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄의 확산 및 침투 반응을 유도할 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 예에 있어서, 본 발명의 Ni-Ti계 복합 와이어는 b) 단계 이후에 균질화 단계를 더 포함하여 제조될 수 있다. 이러한 균질화 단계를 더 거칠 경우, 보다 효과적으로 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투되도록 유도할 수 있다. 구체적으로, 와이어 표면인 외부 영역 및 와이어 표면 아래의 내부 영역까지 균질하게 분포된 상태로 하프늄이 확산 및 침투되도록 할 수 있다.

[0041] 구체적인 일 예로, 상기 균질화 단계는 에너지를 인가하는 방법일 수 있으며, 예컨대 열을 가하는 방법일 수 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 구체적인 일 예로, 열에 의한 균질화 단계의 진행 온도는 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 700 내지 1300℃일 수 있다. 상기 온도 범위를 만족하는 경우, 하프늄이 Ni-Ti계 와이어 표면에 확산 및 침투하는 반응 외의 부반응이 발생되는 문제를 방지 할 수 있다.

[0043] 구체적인 일 예로, 열에 의한 균질화 단계의 진행 시간은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 120 내지 360 시간, 바람직하게는 190 내

[0044] 지 300 시간, 보다 바람직하게는 240 시간 이상일 수 있다. 상기 시간 범위를 만족하는 경우, 외이어 표면인 외부 영역 및 와이어 표면 아래의 내부 영역까지 균질하게 분포된 상태로 하프늄이 확산 및 침투될 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 예에 있어서, b) 단계의 열처리 시간이 120 시간 이상을 만족하며 다음의 균질화 단계의 진행 시간이 240 시간 이상을 만족하는 경우, 하프늄 원자 농도가 10 at.% 이상으로 증가할 수 있어, 마르텐시틱 변태 온도가 150℃ 이상으로 증가될 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 예에 있어서, Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투될 경우, 상기 와이어 표면인 외부 영역에서 상기 와이어 표면 아래의 내부로 확산 및 침투되는 깊이는 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 10 내지 500 ㎛일 수 있다. 따라서 와이어와 하프늄 간의 결합력이 현저히 향상되어 취성 등의 기계적 물성이 향상될 뿐만 아니라, 마르텐시틱 변태 온도 등의 형상 기억 특성 또한 현저히 향상될 수

있다. 하지만 이는 바람직한 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 본 발명의 일 예에 있어서, 본 발명의 Ni-Ti계 복합 와이어의 직경은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 0.05 내지 10 ㎜, 바람직하게는 0.05 내지 0.5 ㎜일 수 있다. 이는 Ni-Ti계 와이어 표면에 하프늄을 확산 및 침투시켜 하프늄과 와이어의 결합력을 현저히 향상시킨 것에 기인하는 것으로, 종래에서는 구현할 수 없었던 매우 작은 크기의 Ni-Ti계 형상 기억 합금 또는 와이어를 제공할 수 있다는 점에서 큰 의의가 있다.

[0048] 본 발명의 일 예에 있어서, 본 발명의 Ni-Ti계 복합 와이어의 마르텐시틱 변태 온도는 110℃ 이상일 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 마르텐시틱 변태 온도는 첫 번째 온도 및 두 번째 온도를 포함할 수 있다. 구체적인 일 예로, 첫 번째 온도는 110℃, 바람직하게는 115℃ 이상이며, 두 번째 온도는 137℃, 바람직하게는 142℃ 이상일 수 있다. 이는 종래의 Ni-Ti계 형상 기억 와이어에 비하여 현저히 높은 마르텐시틱 변태 온도를 갖는 것으로, 이에 따라 보다 다양한 분야에 사용될 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 예에 있어서, 본 발명의 Ni-Ti계 복합 와이어를 코어로, SUS 와이어가 상기 코어에 권취된 Ni-Ti계 복합 코어드 와이어를 열처리하여 의료용 Ni-Ti계 복합 코어드 와이어에 적용될 수 있다. 상기 열처리는 Ni-Ti계 복합 와이어를 제조하는 데에 명명한 열처리와 구분하기 위해 하기부터는 2차 열처리 또는 2차 열처리 단계로 구분한다.

[0051] 본 발명의 일 예에 있어서, SUS 와이어가 Ni-Ti계 복합 와이어 표면에 권취된 Ni-Ti계 복합 코어드 와이어에서, SUS 와이어의 길이, 직경 등은 당업자가 용이하게 조절하여 채택할 수 있는 것이므로 제한되지 않는다.

[0052] 일반적으로, Ni-Ti계 코어드 와이어는 다이스 곡률과 인발비에 따라 임의의 각도로 휘어져 있는 상태이므로, 예컨대 내시경 이너시스용 와이어 등의 의료용 장치로서 사용되기 어려운 문제가 있다. 따라서 상기 2차 열처리 단계를 더 거침으로서, 직진성 및 탄성이 보다 향상될 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 예에 있어서, 2차 열처리 단계의 열처리 온도는 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 200 내지 600℃, 바람직하게는 300 내지 500℃, 보다 바람직하게는 400 내지 500℃일 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 예에 있어서, 2차 열처리 단계의 열처리 시간은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 10 내지 120 시간, 바람직하게는 15 내지 100 시간, 보다 바람직하게는 20 내지 80 시간일 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 예에 있어서, 2차 열처리 단계에서의 냉간가공량은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 30 내지 70%, 바람직하게는 40 내지 60%, 보다 바람직하게는 45 내지 55%일 수 있다. 상기 냉간가공량은 최종 인발 단계에서 얻어지는 것일 수 있다.

[0056] 따라서 상기 온도 범위, 상기 시간 범위 및/또는 상기 냉간가공량 범위를 만족하여 제조되는 Ni-Ti계 복합 코어드 와이어의 경우, 직진성 및 탄성이 현저히 향상될 수 있으며, 스프링백 현상이 현저히 감소될 수 있다. 구체적으로, 상기 와이어는 양 끝단부가 결착이 된 상태로 진행이 되나, 실제 내시경 이너시스 등의 의료용 장치에 적용하기 위해서는 결착이 풀린 상태로 삽입되어야 한다. 즉, 결착이 제거되면 시스 구조의 SUS 스테인레스에 기인하여 스프링백 현상에 의해 탄성회복되어 Ni-Ti 복합 와이어의 심선 주위로 권취 반경이 증가하게 된다. 따라서 와이어를 감싸고 있는 튜브와의 마찰력이 증가하게 되어 회전력이 감소하게 되지만, 상기 2차 열처리 단계를 거친 것일 경우에는 결착 프레스가 제거된 상태에서도 일정 수준의 내경(예컨대 0.5 내지 1.0 ㎜, 0.8㎜)을 유지할 수 있는 효과가 있다.

[0058] 본 발명의 일 예에 있어서, 본 발명의 Ni-Ti계 복합 와이어는 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 의료용, 군사용, 산업용 등 다양한 분야에 널리 적용 또는 응용되어 사용될 수 있다. 예컨대 의료용으로 사용되는 것이 바람직하며, 의료용으로서, 용종 제거 장치, 복강경 삽입 장치, 수술용 인스트루먼트, 미세수술용 현미경 등의 인체 내부에 삽입되어 수행되는 장치 또는 로봇 등에 적용될 수 있다.

[0060] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실 시 예 1

[0062] 초기 산화물을 제거하기 위해, 49.5 at.%(약 54.6 wt.% Ni)의 Ni-Ti를 기초로 한 와이어(Memry corporation, Connecticut, USA)를 HF 및 HNO_3를 함유하는 수용액으로 10 분 동안 화학적으로 에칭하였다. 에칭된 상기 와이어 표면에 하프늄을 확산 및 침투시키기 위하여, 도 1과 같이 하프늄 분말과 상기 에칭된 와이어를 티타늄 관에 투입한 후, 석영관에 넣어 0.01 torr 이하의 진공 상태 및 950℃에서 24 시간, 48 시간 및 100 시간 동안 각각 열처리하여, 팩시멘테이션법을 이용한 Ni-Ti계 복합 와이어를 각각 제조하였다. 또한 상기 각각의 Ni-Ti계 복합 와이어를 길이 방향으로 수직 절단하여 시편을 각각 제작하였다.

[0063] 상기 각각의 시편에 대하여, 에너지분산분광기(Energy dispersive spectroscope, EDS)가 구비된 원소분석기(JSM-5800) 및 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, SEM)을 이용하여 횡단면 관측 및 원소 농도를 측정하였다.

[0064] 또한 상기 각각의 시편에 대하여, 마르텐사이트 상에서 오스텐사이트 상으로의 변태 온도를 측정하기 위해, 시차주사열량측정법(Differential scanning calorimetry, DSC)을 이용하였으며, 열중량 분석기(Mettler Toledo DSC1)로 측정하였다. 구체적으로, 50.0 mg의 Ni-Ti 시편에 대하여 ±10℃/min의 속도로 22℃ 내지 250℃ 구간의 범위 내에서 측정하였다.

실 시 예 2

[0065] 실시예 1의 Ni-Ti계 복합 와이어 대신 실시예 1의 Ni-Ti계 복합 와이어가 제조된 이후에 균질화 처리를 더 수행하여 제조된 균질화 처리된 Ni-Ti계 복합 와이어를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 구체적으로, 하프늄 원소를 함유하는 하프늄 확산층이 균질한 분포를 갖도록 하프늄이 확산 및 침투된 Ni-Ti계 복합 와이어에 균질화 처리를 950℃에서 240 시간 동안 수행하여 균질화 처리된 Ni-Ti계 복합 와이어를 제조한 것을 사용하였다.

실 시 예 3

[0066] 실시예 2에서 제조된 균질화 처리된 Ni-Ti계 복합 와이어를 코어로, SUS 스테인레스를 시스로 하여 코어-시스 구조를 갖는 SUS 와이어가 권취된 Ni-Ti-코어드 와이어(Ni-Ti-cored wire)를 도 8의 구조를 갖는 Ni-Ti-코어드 와이어를 제조하였다. 상기 Ni-Ti-코어드 와이어의 양 끝단을 고정시킨 후, 상기 양 끝단을 절단하여 5 cm 길이의 Ni-Ti-코어드 와이어 8 개를 200, 300, 400 및 500℃에서 30 분 및 1 시간 동안 각각 열처리한 후, 상온으로 자연 냉각시킨 후에 양 끝단을 절단하여 시편을 제작하였다. 그리고 상기 시편의 직경을 각각 측정하였다.

[0068] 도 2는 주사전자현미경으로 와이어의 횡단면을 관측한 것으로, 실시예 1에 따른 24 시간 동안 열처리된 경우의 Ni-Ti계 복합 와이어(a) 및 48 시간 동안 열처리된 경우의 Ni-Ti계 복합 와이어(b)의 하프늄이 표면에 확산 처리된 와이어의 횡단면을 각각 도시한 것이다. 상기 와이어 근처 표면 영역에 형성된 특유의 산화층은 없었으며, 새로운 입자 및 상 형성 또한 발견되지 않았다. 또한 도 2에 관측되는 다소의 흰색 입자는 본 발명의 팩시멘테이션법 이전, Ni-Ti 와이어가 제조될 때 초기에 형성된 Ti_2Ni 또는 Ti_3Ni_4인 것으로 판단된다.

[0069] 도 3은 주사전자현미경으로 와이어의 횡단면을 관측한 것으로, 실시예 2에 따른 24 시간 동안 열처리된 경우의 균질화 처리된 Ni-Ti계 복합 와이어(a) 및 48 시간 동안 열처리된 경우의 균질화 처리된 Ni-Ti계 복합 와이어(b)의 하프늄이 표면에 확산 처리된 와이어의 횡단면을 각각 도시한 것이다. 상기 와이어 표면 영역 하부에 다소의 불특정 모양의 입자가 관찰되는 것을 알 수 있는데, EDS 측정 결과에 따르면, 예컨대 HfO_2 등의 하프늄 옥사이드인 것으로 판단되며, 이는 상기 불특정 모양이 HfO_2 산화물층의 모양과도 비슷한 것에 의해 확인할 수 있다. 또한 0.01 torr 정도의 중간 수준의 진공 분위기에서 열처리가 진행된 것과 산소와 친화력이 높은 하프늄 특성인 것을 고려하여 볼 때, 100 시간 이상의 장시간 및 높은 온도에서도 문제없이 진행됨을 알 수 있다.

[0070] 도 4는 에너지분산분광기로 원소 농도를 측정한 것으로, 실시예 1에 따른 24 시간 동안 열처리된 경우의 Ni-Ti계 복합 와이어(a), 실시예 1에 따른 48 시간 동안 열처리된 경우의 Ni-Ti계 복합 와이어(b), 실시예 2에 따른 24 시간 동안 열처리된 경우의 균질화 처리된 Ni-Ti계 복합 와이어(c) 및 실시예 2에 따른 48 시간 동안 열

처리된 경우의 균질화 처리된 Ni-Ti계 복합 와이어(d)의 원소 농도를 측정한 것이다. 도 4에서 증명하듯, Ti, Ni 및 Hf 원소 농도는 표면으로부터의 거리에 따라 변화함을 알 수 있다. 구체적으로, 24 시간 동안 열처리한 경우(a)는 하프늄이 Ni-Ti 와이어 표면에 효과적으로 확산 및 침투하였으나, 하프늄 확산 및 침투 거리는 12 ㎛ 이하로 현저히 길지는 않았다. 반면 48 시간동안 열처리한 경우(b)의 하프늄 확산 및 침투 거리는 35 ㎛ 이상으로 현저히 증가하는 것을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라, 원소 농도에 있어서도, 24 시간 동안 열처리한 경우(a) 대비 48 시간 동안 열처리한 경우(a)의 하프늄 원소 농도는 각각 12 at% 및 24 at.%로 약 2배 이상 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0071] 비록 Ni-Ti 와이어 표면에 하프늄이 성공적으로 확산 및 침투하였으나, 균질화 처리를 통해 보다 효과적으로 상기 표면에 하프늄이 확산 및 침투할 수 있으며, 이는 도 4로부터 알 수 있다. 구체적으로, 상기 와이어 표면 방향의 외부 영역의 하프늄 원소 농도는 상기 와이어 내부 방향의 내부 영역의 하프늄 원소 농도보다 높다. 즉, 와이어 내부 영역까지 균질하게 분포된 상태로 확산 및 침투되지 않는 것을 확인할 수 있다. 따라서 균질화 처리가 더 수행된 경우, 상기 외부 영역 및 상기 내부 영역의 하프늄 원소가 균질하게 분포되는 것을 알 수 있다. 즉, 실시예 2에 따른 24 시간 동안 열처리된 경우의 균질화 처리된 Ni-Ti계 복합 와이어(c)의 하프늄 원소 농도가 실시예 2에 따른 48 시간 동안 열처리된 경우의 균질화 처리된 Ni-Ti계 복합 와이어(d) 대비 내부 영역은 최대 30%까지 증가한 반면, 외부 영역은 약 50%까지 감소한 것을 확인할 수 있다.

[0072] 도 5는 시차주사열량측정법으로 측정한 마르텐시틱 변태 온도를 포함하는 결과를 나타낸 것으로, 일반적인 Ni-Ti 와이어(a), 실시예 1에 따른 24 시간 동안 열처리된 경우의 Ni-Ti계 복합 와이어(b) 및 실시예 1에 따른 100 시간 동안 열처리된 경우의 Ni-Ti계 복합 와이어(c)에 대한 마르텐사이트에서 오스테나이트로의 변태 온도 및 오스테나이트에서 마르텐사이트로의 변태 온도를 나타낸 것이다. 일반적인 Ni-Ti 와이어(a)의 경우, 마르텐사이트에서 오스테나이트로의 변태 온도는 ~107℃였으며, 마르텐사이트로 돌아오는 변태 온도는 ~71℃였다. 이러한 변태 온도는 이성분계 Ni-Ti 와이어 시스템에서 거의 최대치에 가까운 값이다. 실시예 1에 따른 24 시간 동안 열처리된 경우의 Ni-Ti계 복합 와이어(b)의 경우, 상기 와이어 표면에 하프늄이 확산 및 침투되었음에도 불구하고, 특별한 온도 변화는 없었다. 이는 마르텐시틱 변태 온도를 증가시킬 수 있는 충분한 양의 하프늄이 존재하지 않기 때문이다. 이와 대조적으로, 실시예 1에 따른 100 시간 동안 열처리된 경우의 Ni-Ti계 복합 와이어(c)의 경우, 오스테나이트에서 마르텐사이트로의 변태 온도가 2 개의 피크로 측정되었다. 첫 번째 마르텐시틱 변태 온도는 ~115℃로 측정되었으며, 두 번째 마르텐시틱 변태 온도는 ~142℃로 측정되었다. 이는 하프늄의 확산 및 침투에 의해 변태 온도를 효과적으로 증가시킬 수 있음을 암시한다. 또한 이러한 2 개의 피크가 측정되는 이유는 하프늄의 확산 및 침투된 거리가 균일하지 못한 것에 기인하는 것으로, 실시예 2와 같이 균질화 처리를 더 수행할 경우, 마르텐시틱 변태 온도에 대한 단일 피크를 가질 수 있다.

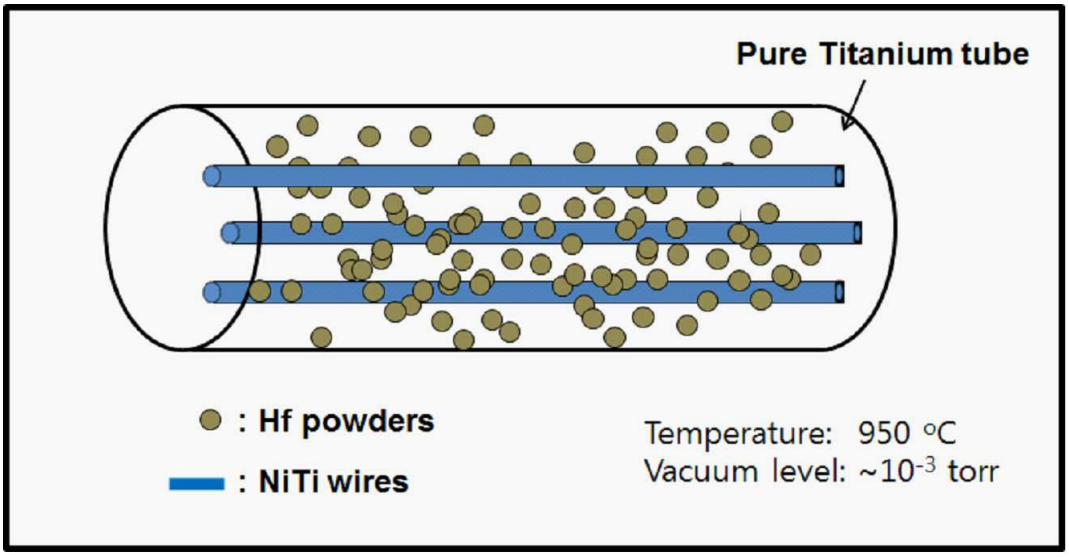
[0073] 도 6은 실시예 3의 2차 열처리 온도 및 시간에 따른 결착 제거 후의 와이어 직경 변화를 나타낸 것이며, 도 7은 이를 주사전자현미경으로 관측하여 나타낸 것이다. 2차 열처리를 하지 않은 경우 결착이 풀리게 되면 와이어의 직경이 약 0.80 ㎜에서 약 0.85 ㎜로 증가하는 것으로 나타났다. 실시예 3의 30 분 동안 2차 열처리된 시편의 경우 300℃까지는 2차 열처리의 효과가 거의 없었으나, 400℃ 이상에서 스프링백 효과가 상당히 감소하는 것으로 나타났다. 500℃까지 상승한 경우 스프링백의 효과가 거의 사라져서 최종 직경은 0.81 ㎜ 이하로 나타났다. 실시예 3의 1 시간 동안 2차 열처리된 시편의 경우 300℃에서도 상당한 효과가 있었으나 최종적으로 500℃에서의 2차 열처리 효과가 30 분 동안의 2차 열처리의 경우와 비교해 큰 차이가 없었다. 따라서 시간 효율을 감안하여 볼 때, 500℃에서 30 분 열처리 조건이 가장 우수함을 알 수 있다.

[0074] 도 8은 실시예 3의 2차 열처리(500℃ 및 30 분)가 완료된 와이어를 나타낸 것으로, 와이어의 전체 길이는 2500 ㎜ 수준이며, 직경은 약 1.15 ㎜ 수준이었다. 결착을 제거한 후에도 권취된 SUS와이어가 풀리지 않고 감겨진 상태로 유지되고 있음을 확인할 수 있다.

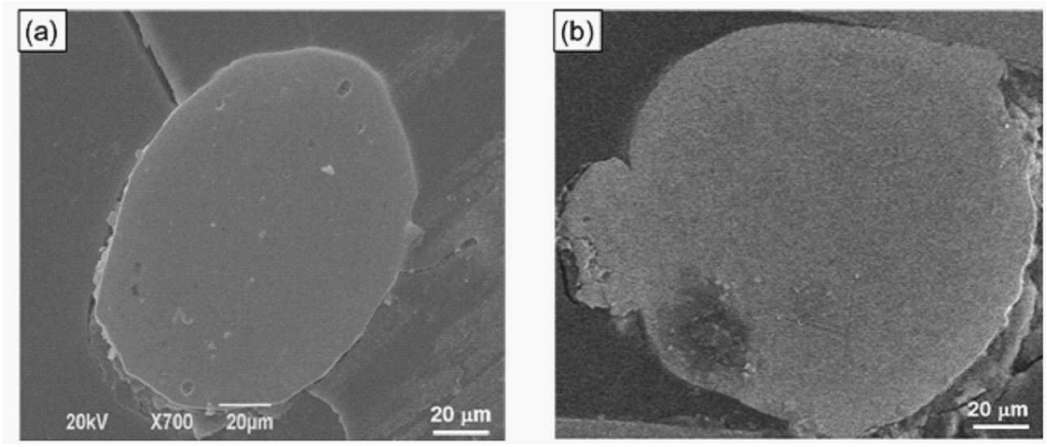
[0076] 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

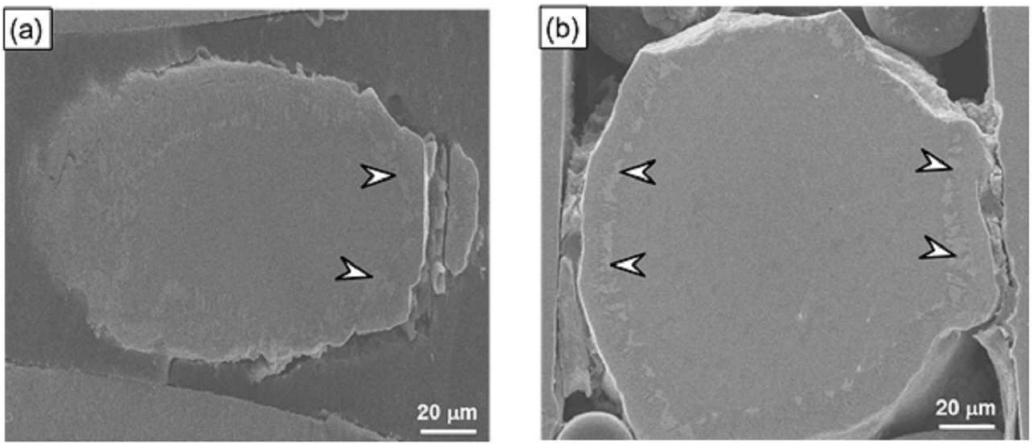
도면1


Pure Titanium tube
: Hf powders
: NiTi wires
Temperature: 950 °C
Vacuum level: ~10-3 torr

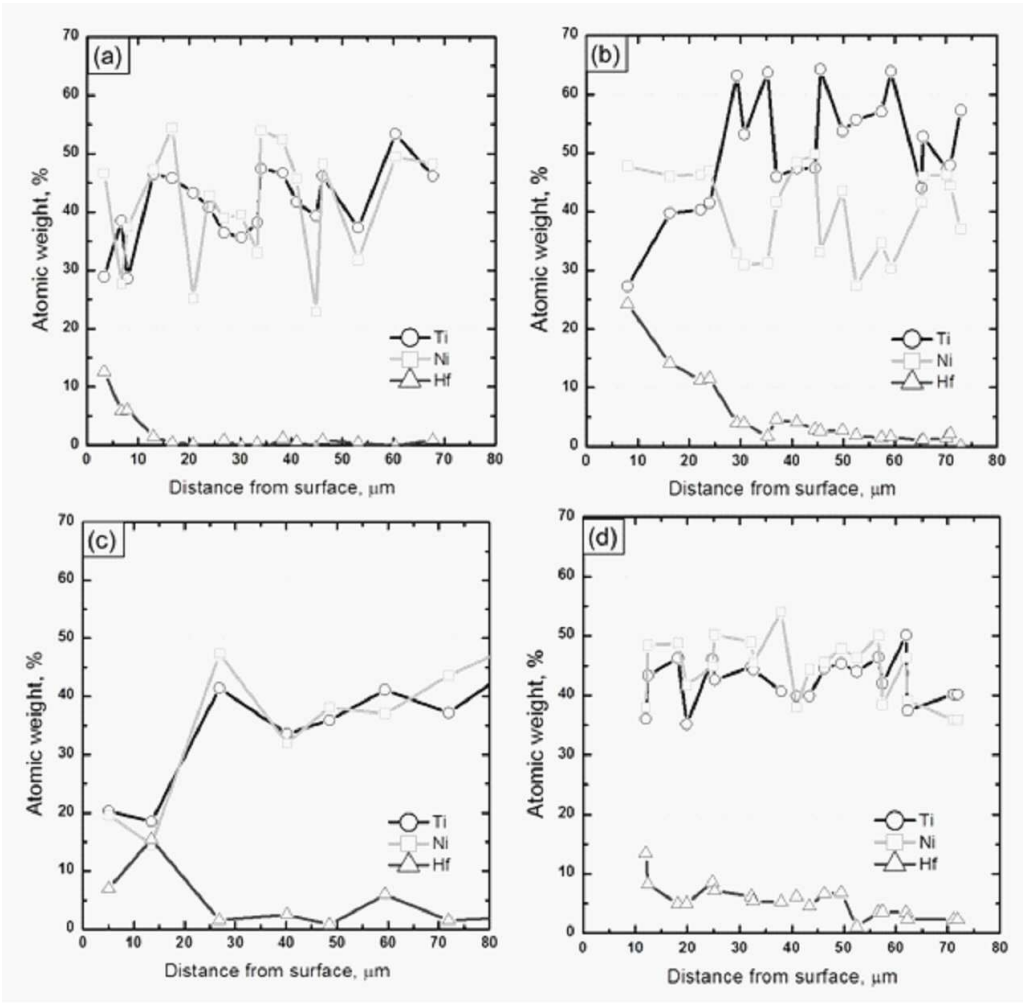
도면2


(a)
20kV X700 20μm
20 μm
(b)
20 μm

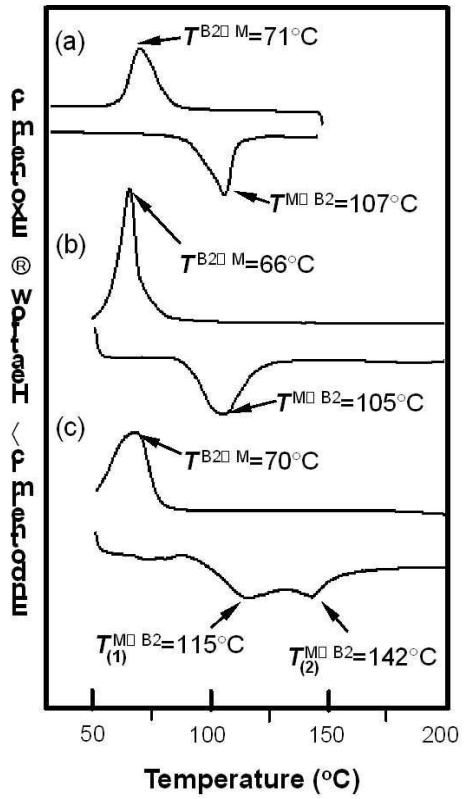
도면3


(a)
20 μm
(b)
20 μm

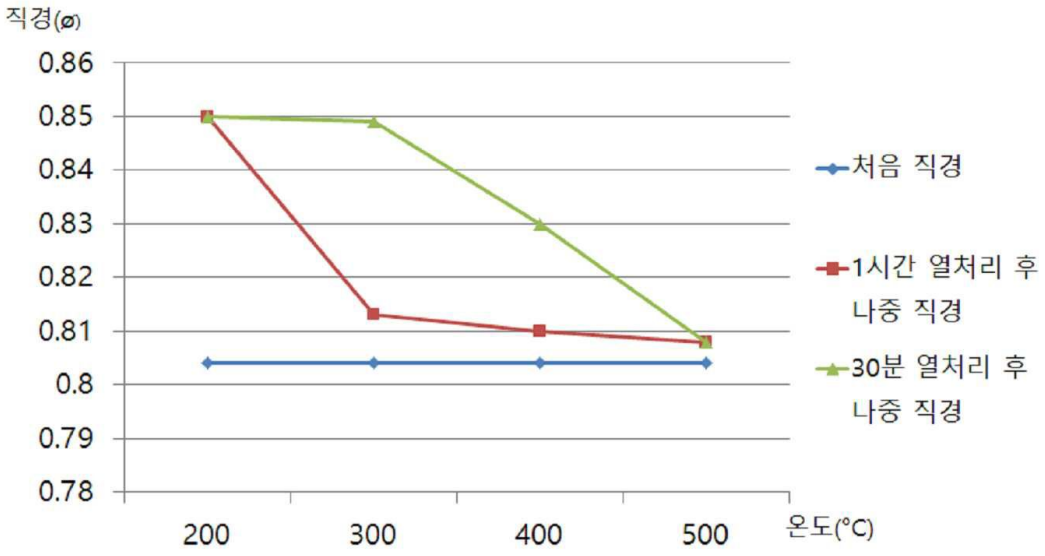
도면4


(a)
(b)
(c)
(d)
Atomic weight, %
Distance from surface, μm
Ti
Ni
Hf

도면5

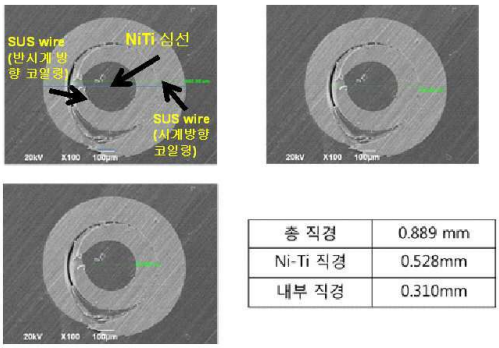

(a)
$T^{B2\square M}$=71°C
$T^{M\square B2}$=107°C
(b)
$T^{B2\square M}$=66°C
$T^{M\square B2}$=105°C
(c)
$T^{B2\square M}$=70°C
$T_{(1)}^{M\square B2}$=115°C
$T_{(2)}^{M\square B2}$=142°C
50
100
150
200
Temperature (°C)

도면6


직경(ø)
0.86
0.85
0.84
0.83
0.82
0.81
0.8
0.79
0.78
200
300
400
500
온도(°C)
처음 직경
1시간 열처리 후 나중 직경
30분 열처리 후 나중 직경

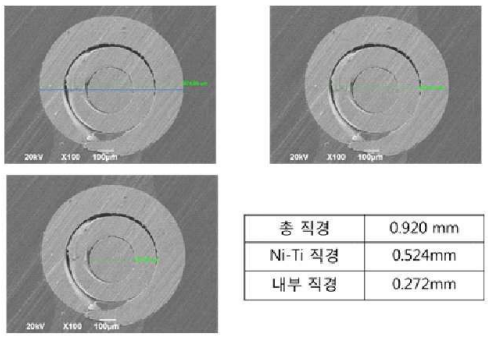
도면7

30분 200°C열처리한 Ni-Ti cored wire SEM 결과



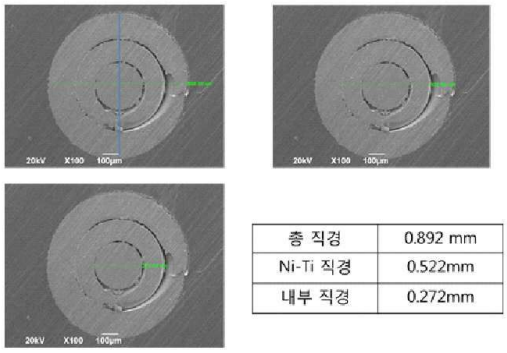
총 직경	0.889 mm
Ni-Ti 직경	0.528mm
내부 직경	0.310mm

30분 300°C열처리한 Ni-Ti cored wire SEM 결과



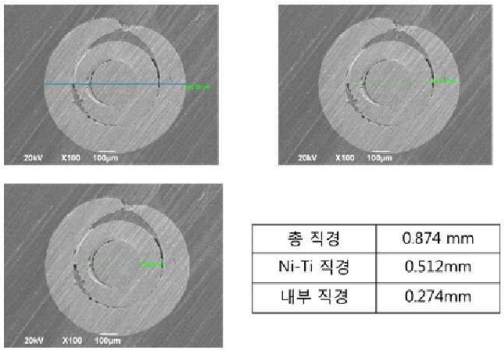
총 직경	0.920 mm
Ni-Ti 직경	0.524mm
내부 직경	0.272mm

30분 400°C열처리한 Ni-Ti cored wire SEM 결과



총 직경	0.892 mm
Ni-Ti 직경	0.522mm
내부 직경	0.272mm

30분 500°C열처리한 Ni-Ti cored wire SEM 결과



총 직경	0.874 mm
Ni-Ti 직경	0.512mm
내부 직경	0.274mm

도면8

