

열처리와 기계적 연마가 니티놀 스텐트에 미치는 영향¹

박상수 · 강성권³ · 이세철² · 김규석² · 최성훈 · 박찬수 · 윤창진³ · 박재형⁴

목적: 열처리와 기계적 연마가 니티놀 세션 표면의 화학적 성분과 물리적 형상에 끼치는 효과를 알아보려고 하였다.

대상과 방법: 직경 1.0 cm, 길이 8-10 cm의 스텐트를 니티놀 세션을 이용하여 제작하고, 500℃에서 30분간 열처리한 다음, 호두 껍데기 가루를 이용하여 기계적 연마를 시행하였다. 열처리와 기계적 연마 전과 후의 표면 형상을 전자주사현미경과 광학현미경을 이용하여 조사하고 표면의 원소 분포를 에너지 분산형 X-선 분광법(EDX)으로 조사하였다.

결과: 원재료의 표면에서 세션의 길이 방향으로 긴 마이크로크랙이, 그리고 세션의 수직 방향으로 짧은 마이크로크랙이 전자주사현미경으로 관찰되었다. 열처리 후, 세션의 표면은 푸른색으로 변화하였고, EDX 측정 결과 최초의 니티놀세션에는 없었던 Na, K, Cl, Si, Al 원소가 관찰되었다. 기계적 연마 후, 표면의 푸른색은 제거되었고, Na, K, Cl, Si, Al 원소도 모두 사라졌다.

결론: 호두 껍데기 가루를 이용한 기계적 연마는 니티놀 세션의 마이크로크랙과 열처리과정에서 생성된 불순물을 제거하는 데 효과적이었다.

인체의 내강 확장을 위한 금속 스텐트의 재료로는 스테인리스 스틸(316L-SUS) 혹은 니켈과 티타늄의 합금인 니티놀이 주로 이용되고 있다(1). 이중 니티놀은 형상기억 성질과 초탄성의 성질을 가지고 있어서 자가팽창형 스텐트의 재료로 주로 이용되고 있는데, 니티놀 스텐트는 형상기억 성질을 이용하여 얼음물에서 삽입관에 장착할 수 있도록 작은 부피로 압축하는 것이 가능하며, 초탄성의 성질과 형상기억 성질이 동시에 작용하여 삽입관에서 나오면서 원래의 형태로 완전히 복원된다. 이러한 장점 덕분에 니티놀 스텐트는 현재 전 세계 스텐트 시장의 약 60%를 점유하고 있다(2).

스텐트 재료로서의 니티놀의 이러한 장점에도 불구하고 니티놀은 스텐트 설치 후 피로와 부식작용에 의한 파괴가 보고되고 있다(3-5). 인체 내에 설치되고 나서 스텐트는 지속적인 압축력을 받게 되므로 혈관의 수축 혹은 내강 벽으로부터의 압력에 의하여 스텐트 세션에는 응력(stress)이 발생된다. 니티놀 세션의 제조 시 발생하는 표면의 미세한 스크래치나 균열이 이 응력에 의하여 점점 성장하고 결국에는 스텐트 세션이 파괴되

는데, 이러한 현상은 스텐트 세션에 가해지는 압축력은 일회성이 아니고 끊임없이 반복되므로, 반복되는 압축력에 의한 피로 파괴(fatigue fracture)라고 정의되어진다(6-8). 현재까지 표면의 미세한 균열을 제거하여 피로에 의한 니티놀 세션의 파괴를 방지하고 니켈 이온의 용출을 방지하기 위한 여러 화학적 및 기계적 표면 처리 방법들이 제안되고 있는데(9-11), 본 연구에서는 그 방법 중 하나인 기계적 연마에 의하여 니티놀 세션 표면의 미세한 균열이 제거될 수 있는지를 알아보려고 하였다.

대상과 방법

연구에 사용된 니티놀 세션은 NDC 회사(Nitinol Device & Components, U.S.A.)에서 구입한 것으로 직경 0.1 inch(0.254 mm)의 세션을 원통형의 지그에 엮어 직경 10 mm 길이 8-10 cm로 제작하였다(Fig. 1).

니티놀 세션의 원재료를 주사전자현미경 SEM(Hitachi S-4700, Japan)으로 관찰하고, 전자주사현미경에 부착된 에너지분산형 X-ray 분광기(Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX)로 표면의 원소분석을 하였다.

¹울지대학교 의료공학과

²(주)에스엔지바이오텍

³분당서울대학교병원 영상의학과

⁴서울대학교병원 영상의학과

이 논문은 2008년 12월 13일 접수하여 2009년 5월 11일에 채택되었음.

스텐트 열처리

지그를 이용하여 제작된 스텐트는 지그에 고정된 상태로 500℃의 전기오븐(조선과학, 한국)에서 30분간 열처리하였다. 스텐트와 지그를 전기로에서 꺼내 공기 중에서 서냉하고, 스텐트를 지그에서 제거하고, 스텐트 세선의 일부를 잘라 광학현미경(BX 51, Olympus, Japan) 및 전자주사현미경으로 관찰하고, 에너지분산형 X-ray 분광기로 표면의 원소분석을 하였다.

기계적 표면 연마

열처리가 끝난 스텐트를 Mechanical Polishing Machine (Heinz Schade GmbH, Reutlingen, Germany)에 넣고, 동일 회사에서 제공한 평균직경 0.8 mm의 walnut shell granule를 사용하여 기계적 표면연마를 실시하였다(Fig. 2). 기계적 표면연마의 효과를 관찰하기 위하여 2, 4, 6, 8 시간마다 스텐트의 세선을 잘라 내어 광학현미경으로 500배의 배율

로 표면을 관찰하였다. 8시간 연마 후의 표면의 원소 분포를 EDX로 분석하였다.

결 과

스텐트 제작 전 니티놀 세선을 구입한 상태로 전자주사현미경을 이용하여 관찰한 결과 원재료에 표면에 스텐트 세선의 제작 시에 형성된 미세한 균열을 확인할 수 있었다(Fig. 3A). 미세한 균열은 세선의 길이 방향으로 길게 만들어져 있었으며, 세선 길이의 수직 방향으로도 짧은 미세한 균열들이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. EDX 분석 결과 니켈, 티타늄, 산소, 탄소 원자가 발견되었다(Fig. 3B).

니티놀 세선을 특별한 세정과정 없이 전자주사현미경으로 관찰한 결과, 세선의 길이 방향으로 긴 크랙이 형성되어 있었으며 길이에 수직인 방향으로도 짧은 미세한 균열을 관찰할 수 있었다.

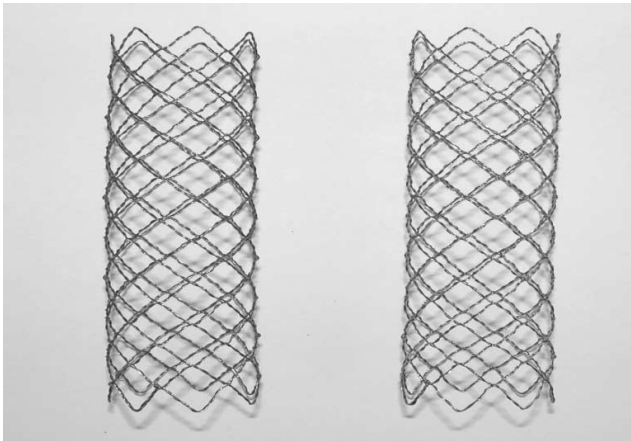


Fig. 1. Nitinol stent after heat treatment at 500 °C for 30 minutes (Left), and the stent after the mechanical polishing (Right). The mechanical polishing removes the blue color layer formed during the heat treatment.

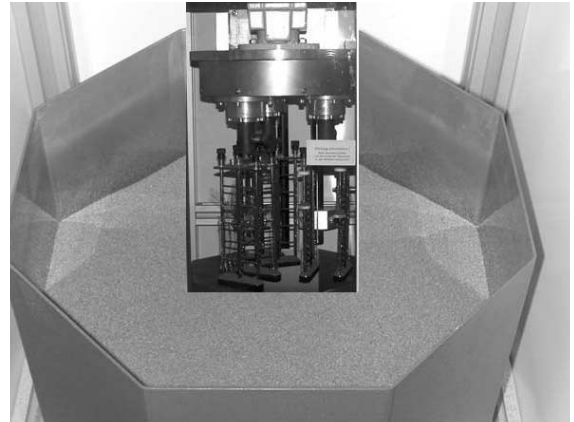
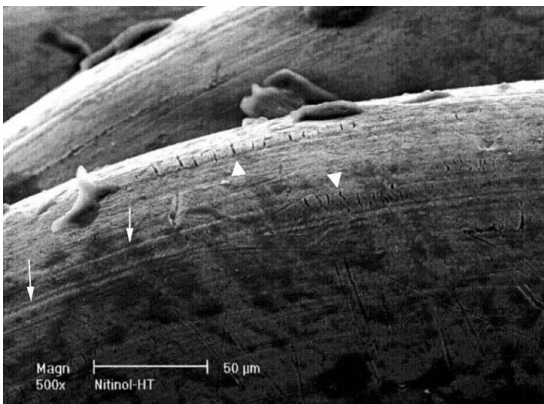
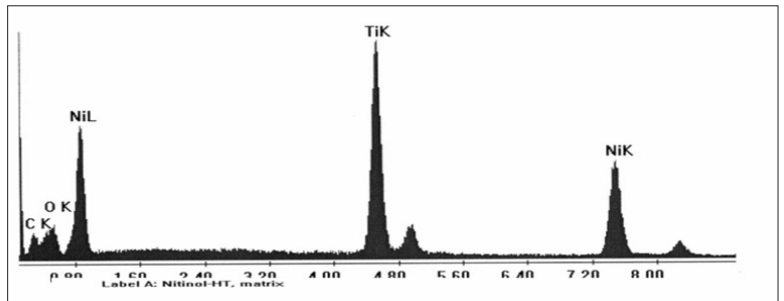


Fig. 2. Mechanical polishing machine and walnut granules. After attaching the stent tightly onto the holder, the stent and the holder were immersed in the granules and moved circularly for mechanical polishing of the stent surface.



A



B

Fig. 3. Nitinol wire surface of the raw nitinol wire.

A. SEM photograph. The arrows show the microcracks along the wire-drawing machine direction and the arrowheads show the microcracks along the cross direction.

B. The EDX result shows that the wire surface is composed mostly of nickel and titanium oxide.

지그를 이용하여 제작한 스텐트는 형상을 고정하기 위하여 500℃의 전기로에서 30분간 열처리하였는데, 열처리 후 스텐트의 표면은 푸른색을 띠고 있었다(Fig. 1). 전자주사현미경으로 관찰한 결과 표면에는 새로운 층이 만들어진 것처럼 보였으나, 이 새로운 층은 균일하지 않고 불완전하게 세션의 표면을 덮고 있었다(Fig. 4A). EDX 분석 결과 세션의 표면에는 원래 존재하던 니켈, 티타늄, 산소, 탄소 원자 이외에 나트륨, 칼륨, 염소, 규소, 알루미늄 원자가 추가로 발견되었다(Fig. 4B).

기계적 연마에 의한 표면의 변화가 광학현미경으로 관찰되었다(Fig. 5). 표면에 존재하던 요철 형태의 굴곡은 연마시간이 증가하면서 감소하여 8시간의 연마 후에는 거의 모두 사라졌다. 이 결과는 전자주사 현미경으로도 확인되었으며, 미세한 균열이 더 이상 존재하지 않는 것을 볼 수 있었다(Fig. 6).

EDX 분석 결과, 열처리 후 표면에 존재하던 나트륨, 칼륨, 염소, 규소, 알루미늄 원소는 더는 발견할 수 없었으며, 원재료에 존재했던 탄소 원소도 모두 사라진 것을 확인하였다(Fig. 7).

고 찰

니티놀은 니켈과 티타늄의 합금으로 형상기억효과와 초탄성의 성질을 가지고 있어서 의료용 재료로 널리 이용되고 있는데, 예를 들면 스텐트, 가이드 와이어, 치아교정용 와이어, 골고정용 링, 하대정맥 필터 등이다(10, 11). 니티놀의 초탄성 성질은 의료용 기구를 체내에 삽입할 때 가능하면 작은 직경의 기구를 통하여 삽입해야 한다는 관점에서 삽입 시의 부피를 최소화할 수 있는 기능을 제공하며, 또한 형상기억 성질은 낮은 온도에서 변형이 쉽게 일어나고 체내 온도에서는 원래 상태로

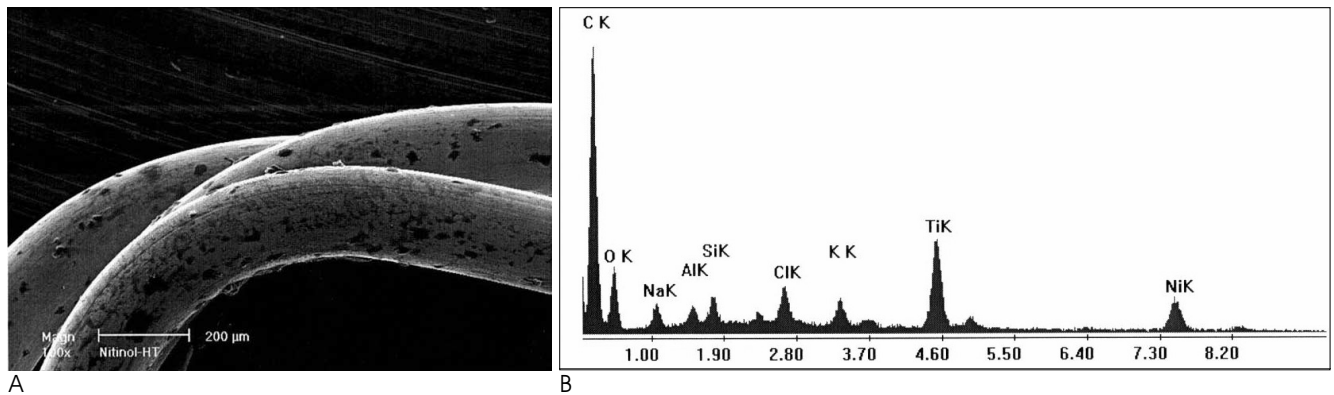


Fig. 4. Nitinol wire surface after heat treatment.

A. The SEM photograph shows that the wire surface is covered, although incompletely, with a new layer upon the heat treatment. B. Sodium (Na), potassium (K), and chloride (Cl) atoms in EDX result are apparently from the hands of the worker, and the silicon and aluminium atoms from the ceramic furnace.

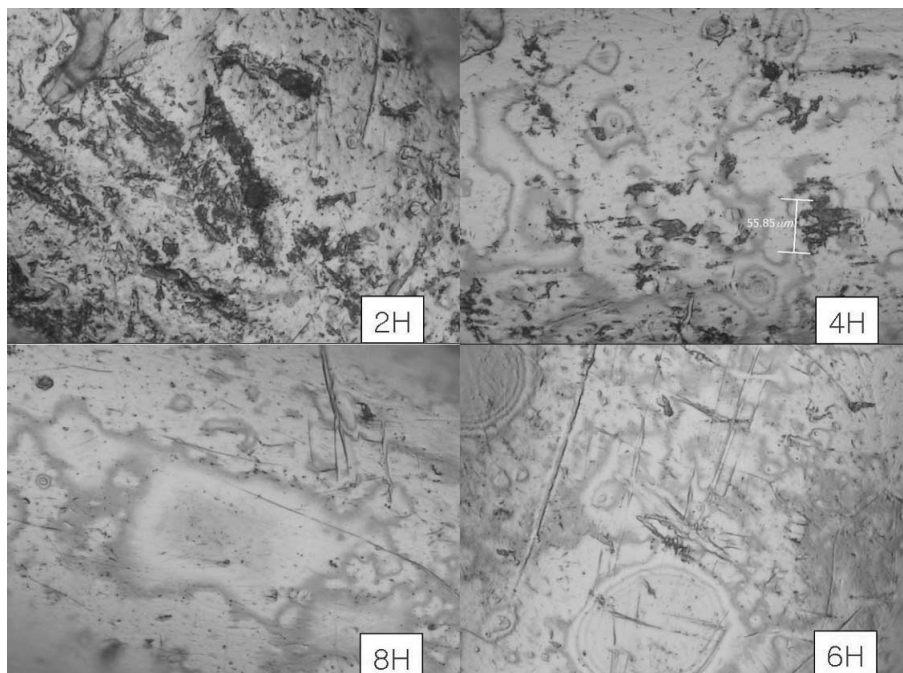


Fig. 5. Light Microscopy showing the nitinol wire surface after 2, 4, 6, 8 hours of mechanical polishing.

돌아오므로, 삽입기구에 장착을 쉽게 해주는 장점이 있다. 이러한 장점을 바탕으로 국내에서 제작하는 스텐트는 대부분 니티놀을 이용하고 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 니티놀의 물리적, 화학적, 생물학적 성질에 대한 연구가 매우 적어서 더 많은 의료적 이용에 제약이 있다. 본 연구에서는 스텐트 제작 시 사용되는 열처리 및 기계적 연마 과정이 니티놀 세선의 표면에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

니티놀 세선 원재료의 표면에서는 세선의 길이 방향과 수직 방향으로 미세균열들이 발견되었다. 니티놀 세선은 굵은 선을 가는 구멍을 가진 다이(die)를 통과시켜 제조하는데, 이때 다이의 재료는 강도가 높은 텅스텐 카바이드(WC)이거나 탄소 다이아몬드이다. 이 다이 구멍의 표면이 완전히 평탄하지 않고 요철이 존재하므로, 니티놀 세선의 길이 방향으로 긴 크랙이 만들어진다. 니티놀 세선은 다이를 통과한 후 원형으로 감아서 보관하게 되는데 원형으로 감은 상태에서는 굴곡 응력이 발생하게 된다. 이 굴곡응력에 의하여 길이에 수직인 방향으로 짧은 마이크로 크랙이 형성되는 것으로 해석된다. 니티놀 세선의 원재료에는 EDX 분석 결과 니켈과 티타늄 이외에 탄소와 산소가 발견되었다. 산소는 티타늄이 공기 중에 노출되는 경우 쉽게 산화되어 이산화티타늄(TiO_2)을 형성하기 때문이라고 생각하며, 탄소가 발견되는 것은 다이의 재료가 텅스텐 카바이드 혹은 탄소 다이아몬드이므로 니티놀 세선 제조 시 다이 구멍과의 마찰 과정에서 니티놀 세선으로 옮겨진 것으로 해석된다.

Shabalovskaya 등(9)은, 여러 가지 니티놀 세선의 표면을 X-ray 광전자 분광법으로 분석하였는데, 이들은 본 연구의 결과와 달리 니티놀 세선의 표면에서 니켈이나 티타늄보다 더 짙은 농도의 탄소와 산소를 발견하였다. 이들의 실험이 본 연구의 결과와 다른 것은 표면 분석에 사용한 기기가 다르기 때문이다. 즉 이들이 사용한 X-ray 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)은 두께 1.5 나노미터 정도의 표면을 분석하는데 비하여 본 연구에서 사용하는 EDX는 약 1 마이크로미터의 표면을 분석하기 때문에, 분석하는 표면의 두께가 600배 정도의 차이가 난다.

니티놀 세선의 열처리 후, 세선의 색깔이 변화하였는데(Fig. 1), 색깔의 변화는 니티놀 세선의 표면에 만들어지는 산화티타늄 피막 때문이며 일반적으로 산화티타늄 피막은 금속 이온의 용출을 방지하고 내부 금속의 부식을 억제하는 기능을 가지고

있다. 그러나 고온의 공기 중에서 만들어지는 산화피막은 균일하지 않고, TiO_2 이외의 여러 가지 산화물이 생성되기 때문에, 오히려 부식에 취약하다고 보고되고 있다(11, 12). 고온 열처리 후, 니티놀 세선에는 EDX 측정결과 나트륨, 칼륨, 염소, 규소, 알루미늄이 추가로 관찰되었다(Fig. 4). 이 중 나트륨과 칼륨, 그리고 염소는 니티놀 세선을 지그에 엮을 때 작업자의 손에서 니티놀 세선의 표면으로 옮겨진 것으로 해석되며, 규소와 알루미늄은 전기로의 내벽이 세라믹 재질이므로 고온에서 열처리할 때 표면에 흡착된 것으로 생각한다. 스텐트를 구성하는 금속재료에 다른 원소가 불순물로 존재하면, 체내 삽입 후 서로 다른 원소 간의 전위차에 의한 전자교환 반응을 통하여 부식이 일어날 수 있는데 이를 이종금속접촉부식 혹은 갈바니 부식이라고 한다. 따라서 고온 열처리 후 추가적인 표면처리를 하지 않는 경우에는 초음파 세정 등의 과정을 제조 공정에 포함해야 하는 당위성을 제기하여 준다.

Fig. 5와 Fig. 6은 기계적 연마의 효과를 광학현미경과 전자주사현미경으로 보여주고 있다. Fig. 5는 광학현미경을 이용하여 제조과정 중의 표면의 굴곡 상태를 관찰할 수 있다는 예를 보여주고 있으며, 연마 8시간 후에 표면이 평탄해지고 미세한 균열이 제거된 사실은 전자주사현미경으로도 확인되었다(Fig. 6). EDX 분석 결과도 니켈과 티타늄 원소만이 확인되고, 열처리 후 존재하던 나트륨, 칼륨, 염소, 규소, 알루미늄 원소는 완전히 없어진 결과를 보여준다(Fig. 7).

본 연구의 결과로 스텐트 제조에 사용되는 니티놀 세선의 미

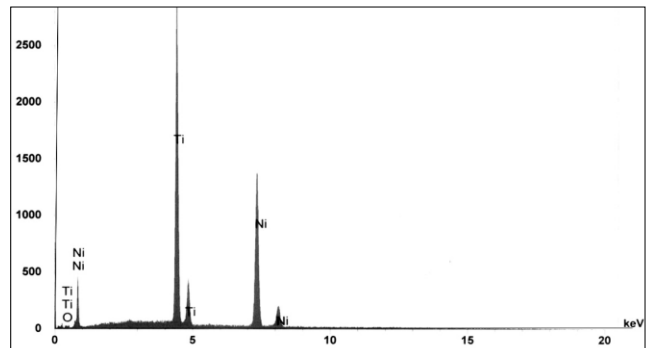


Fig. 7. EDX of nitinol wire after mechanical polishing. Na, K, Cl, Al, Si, and C atoms were completely removed after the polishing.

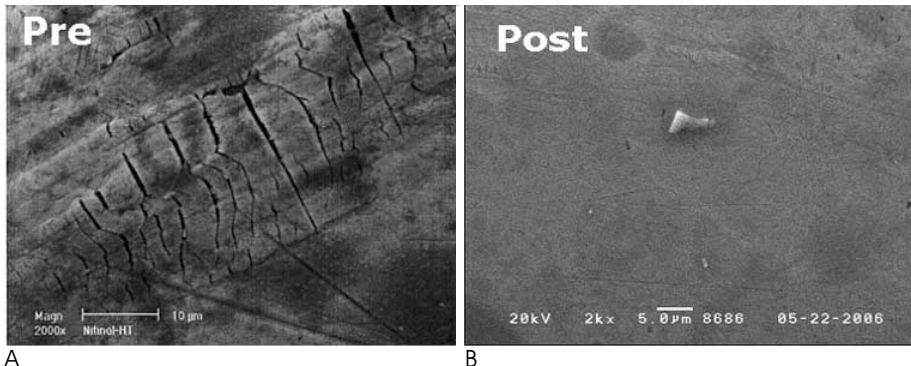


Fig. 6. SEM photographs showing the effect of mechanical polishing on nitinol wire surface. The microcracks on the nitinol wire (A) were completely removed after the mechanical polishing for 8 hours (B).

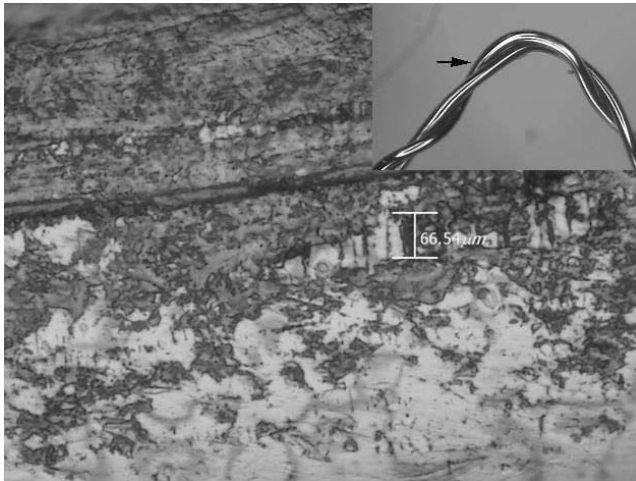


Fig. 8. Light microscopy showing the incompleteness of mechanical polishing. The blue color of TiO_2 layer remains after mechanical polishing, because the granules cannot gain access to the wire crossing point (arrow).

세한 균열은 기계적 연마를 통하여 완전히 제거될 수 있음을 보여주었지만, 본 연구에 사용된 연구 방법의 몇 가지 취약점도 지적되어야 한다.

첫째, 호두 껍데기 가루를 이용한 기계적 연마는 가루의 평균직경이 0.8 mm이어서 니티놀 세선이 서로 엮인 틈 사이에는 연마가 이뤄지지 않는 것이 확인되었다(Fig. 8). 스텐트 세선이 엮인 틈새에는 열처리 과정에서 생긴 푸른색이 그대로 있는 것이 육안으로도 확인되었으며, 광학현미경으로도 연마된 부분과 연마되지 않은 부분이 쉽게 구분되었다. 따라서 기계적 연마의 효율을 향상시키려면 연마제의 크기가 더 작아야 할 것으로 생각한다.

둘째, 연마 후 니티놀 세선 표면의 산화피막 형성을 위한 연구가 추가되어야 한다. 니티놀 세선 표면의 산화티타늄 피막은 니켈 이온의 용출을 방지하고, 산화피막 내부 금속원소의 부식을 방지하는 효과가 있다. 기계적 연마 후 효과적인 산화피막 형성을 위해서는 질산과 불산을 이용한 화학적 연마, 끓는 물에서의 산화, 전해연마 등의 방법이 있는데 가장 효과적인 산화피막 형성방법에 대한 연구를 통하여 니티놀 스텐트의 생체적합성을 향상시키기 위한 연구가 계속되어야 할 것이다(9).

셋째, 본 연구에 사용한 EDX 측정방법의 한계이다. EDX 측정법은 표면에서 약 1 마이크로미터 깊이의 원자분포를 조사하는 실험법으로 전자주사현미경으로 표면을 관찰하면서 동시에 표면의 원소분석을 할 수 있다는 편리함이 있다. 그러나 EDX로 측정하는 표면은 깊이 약 1 마이크로미터까지 분포하는 원소를 종류별로 측정하므로 깊이 1.5 나노미터까지의 표면 원소의 종류별 분포를 조사하는 X-선 광전자 분광법(XPS)

에 비하여 정밀도가 떨어지는 단점이 있다. 따라서 좀 더 세밀한 표면의 원자분포를 연구하려면 X-선 광전자 분광법을 사용해야 한다.

본 연구를 통하여 호두 껍데기 가루를 이용한 기계적 연마는 니티놀 스텐트 세선의 제조과정에서 생기는 미세한 균열과 열처리 과정에서 생기는 스텐트 표면의 불순물을 제거할 수 있음을 확인하였다. 그러나 세선이 서로 엮이는 곳의 틈새에는 표면 연마가 이루어지지 않았으며, 니티놀 세선의 표면에 열처리를 통하여 형성되었던 산화피막 역시 제거되므로, 균일한 산화피막을 형성하여 니티놀 스텐트의 생체적합성을 향상시키기 위한 기술의 개발이 필요하다.

참 고 문 헌

1. 문정섭, Upper GI stenting: detailed techniques in esophageal and stenting. *대한소화기내시경학회지* 2006;32:158-163
2. Bonsignore C. A decade of evolution in stent design. In: Pelton AR, Duerig T, *Proceedings of the international conference on shape memory and superelastic technologies*. Menlo Park, CA: SMST Society, Inc., 2003:519-528
3. Jacobs TS, Won J, Gravereaux EC, Faries PL, Morrissey N, Teodorescu VJ, et al. Mechanical failure of prosthetic human implants: a 10-year experience with aortic stent graft devices. *J Vasc Surg* 2003;37:16-26
4. Allie DE, Hebert CJ, Walker CM. Nitinol stent fractures in the SFA. *Endovasc Today* 2004;Jul/Aug:22-24
5. Riepe G, Heintz C, Kaiser E, Chakfé N, Morlock M, Delling M, et al. What can we learn from explanted endovascular devices? *Eur J Vasc Endovasc Surg* 2002;24:117-122
6. Stankiewicz JM, Robertson SW, Ritchie RO. Fatigue-crack growth properties of thin-walled superelastic austenitic Nitinol, tube for endovascular stents. *J Biomed Mater Res A* 2007;81:685-91
7. Robertson SW, Ritchie RO. A fracture-mechanics-based approach to fracture control in biomedical devices manufactured from superelastic Nitinol tube. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2008;84:26-33
8. Robertson SW, Ritchie RO. In vitro fatigue-crack growth and fracture toughness behavior of thin-walled superelastic Nitinol tube for endovascular stents: a basis for defining the effect of crack-like defects. *Biomaterials* 2007;28:700-709
9. Shabalovskaya SA, Anderegg J, Laab F, Thiel PA, Rondelli G. Surface conditions of Nitinol wires, tubing, and as-cast alloys. The effect of chemical etching, aging in boiling water, and heat treatment. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 2003;65:193-203
10. Gautam P, Valiathan A. Bio-Smart Dentistry: Stepping into the Future! *Trends Biomater Artif Organs* 2008;21:94-97
11. Haidopoulos M, Elfeninat F, Mantovani D. Memory Metals. In Wnek GE, Bowlin GL, *Encyclopedia of biomaterials and biomedical engineering*. New York: Marcel Dekker, 2004:1340-1347
12. Kimura H, Sohmura T. Surface coating on TiNi shape memory implant alloys. *J Osaka Univ Dent Sch* 1987;27:211-223

The Effect of Heat Treatment and Mechanical Polishing on Nitinol Stent¹

Sangsoo Park, Ph.D., Sung Gwon Kang, M.D.³, Se Chol Lee, M.S.², Kyu Suk Kim, M.S.²,
Seong Hoon Choi, B.S., Chan Soo Park, B.S., Chang Jin Yoon, M.D.³, Jae Hyung Park, M.D.⁴

¹Department of Biomedical Engineering, Eulji University, ²SNG Biotech, Inc.,

³Department of Radiology, Seoul National University Bundang Hospital

⁴Department of Radiology, Seoul National University Hospital

Purpose: To understand the effect of heat treatment and mechanical polishing of a Nitinol wire on the chemical composition and physical morphology of the wire surface.

Materials and Methods: Stents with a diameter of 1.0 cm, length of 8–10 cm, and composed of a Nitinol wire, were heat-treated at 500 °C for 30 minutes, and mechanically polished with walnut shell granules. The wire surface morphology was studied with both an optical and a scanning electron microscope (SEM). In addition, an elemental analysis was performed by Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

Results: Long microcracks along the wire direction and short microcracks across the wire were observed by SEM from the raw Nitinol wire. Upon heat treatment, the color of the wire turned blue, and Na, K, Cl, Si, Al atoms were seen from the EDX of the heat treated wire, which were absent in the original wire. The microcracks disappeared with the mechanical polishing, and the Na, K, Cl, Si, Al atoms all disappeared after the mechanical polishing.

Conclusion: Mechanical polishing using walnut shell granules effectively removed the microcracks of a nitinol wire and impurities produced from the heat treatment.

Index words : Stents

Titanium dioxide

Surface properties

Biocompatible materials

Nickel

Address reprint requests to : Sung Gwon Kang, M.D., Deptment of Radiology, Seoul National University Bundang Hospital,
300 Gumi-dong, Bundang-gu, Seongnam-si, Gyeonggi-do, 463-707, South Korea
Tel. 82-31-787-7609 Fax. 82-31-787-4011 E-mail: gangsg@snu.ac.kr