

열처리에 의한 치열교정용 니켈-타이타늄 합금선의 형상기억 변태온도 변화에 관한 연구

*김 영곤, **박준부

*인제대학교 의용공학과,

**Dept. of Biomedical Engineering, University of Iowa

Shape memory temperature change of nickel-titanium dental arch wire by heat treatment.

*Young Kon Kim, **Joon Bu Park

*Dept. of Biomedical Engineering, Inje University,

**Dept. of Biomedical Engineering, University of Iowa.

서론

치열교정용으로 사용되는 니켈-타이타늄 합금선은 1960년대 초반에 미국의 William F. Buehler에 의하여 연구발명되었다.¹ 이 합금은 일반 금속과는 달리 형상 기억효과, 초탄성, 우수한 내식성, 흡진성, 생체적합성 등의 독특한 성질들을 지니고 있기 때문에 첨단산업의 소재로 이용될 뿐만 아니라 의용재료로서도 많이 이용된다. 특히 이 합금은 1972년 George F. Andreasen의 연구결과가 발표된 이후부터 치열교정용선으로 사용되기 시작하였다. 그는 기존의 stainless steel 교정선보다도 니켈-타이타늄 합금인 Nitinol (Ni-Ti-Naval-Ordinance-Laboratory) 교정선이 다음의 세 가지 관점에서 우수한 성질을 나타내고 있음을 발표하였다.²

첫째: 동일한 크기의 응력을 가하였을 경우 Nitinol에 더 많은 탄성에너지가 저장되기 때문에 같은 양의 힘을 치아에 가할 경우 Nitinol의 경우가 더 효율적으로 치열을 교정할 수 있다. 둘째: 동일한 크기의 길이 변화에 따라서 유발되는 응력변화가 더 작으므로 치아의 위치가 교정되어 변화되더라도 Nitinol의 경우가 더 균일한 힘을 치아에 전달할 수 있다. 셋째: 탄성계수가 stainless steel보다 적으므로 치아가 느끼는 압력이 작게 되어 보다 편안한 느낌을 준다.

니켈-타이타늄 합금은 그림 1에서 보는바와 같이 소둔 (Annealing) 열처리를 실시한 직선 모양의 시편에 응력을 가하게 되면 변형되기 시작한다. 변형되는 동안 본래의 결정구조가 응력에 의하여 마르텐사이트 상태의 결정구조로 상변태를 시작하며 변형이 완전히 종료되면 마르텐사이트 변태도 아울러 종료된다. 이러한 방법으로 생성된 결정조직을 응력유기 마르텐사이트 (Stress induced martensite)라 한다. 응력유기 마르텐사이트는 준평형상태의 쌍정과 유사한 형태로서 결정 내부에 응력에너지가 매우 쉽게 저장된다. 한편 이 결정조직을 가열하여 마르텐사이트의 역변태 (Reverse martensitic transformation) 온도에 이르게 되면 준평형상태에 놓여있던 조직들은 빠른속도로 모체의 결정상태로

되돌아간다. 이 과정에서 결정내부에 저장되었던 에너지가 일의 형태로 방출되어 시편 본래의 모습으로 되돌아가게 된다. 이러한 현상을 형상기억 효과라 한다.

이러한 재료를 변태온도 이하에서 변형을 시키면 일단 금속과 유사하게 부드럽게 형태가 변형되지만 형상기억 온도 이상에서는 모체의 형상을 유지하려는 강인한 탄성을 지니게 된다. 이러한 형상기억 효과의 주된 거동기구는 마르텐사이트 상변태 (martensitic phase transformation)와 그의 역변태 (Reverse martensitic transformation)로 설명되며 마르텐사이트 상 변태 온도들은 화학적 조성, 기계적 가공도, 열처리 등의 방법으로 조정되어질 수 있다. 따라서 형상기억 온도도 이와 같은 방법으로 조절이 가능하다.^{3,6}

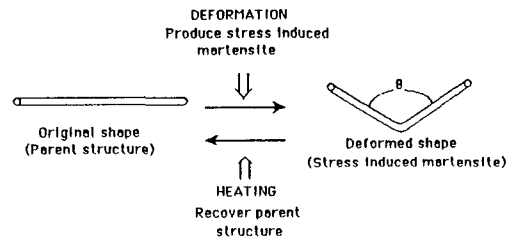


Figure 1. Schematic explanation of shape memory mechanism and following martensitic transformations

그림 2는 역변태 온도 이상에서 형상기억 합금의 응력-변위곡선이다. 그림에서 보는바와 같이 변형 초기에는 일반 금속과 같이 직선탄성구간을 나타내고 있으나 탄성구간을 초월하여 소성변형을 실시하면 응력 에너지가 응력유기 마르텐사이트 결정을 생성하는데 사용되어 응력은 더 이상 증가하지 않게 되어 응력변위 곡선은 수평으로 나타나게 된다. 반대로 응력을 제거하면 마르텐사이트 상이 바로 모상으로 역변태하여 본래의 형상으로 고무줄처럼 되돌아오게 된다. 이 결과 회복이 가능한 탄성한계가 직선경사구간을 초월하여 수평구간까지 이르게 되어 일반 금속과는 달리 매우 큰 탄성한계를 보여준다. 이러한 성질을 초탄성이라 한다.

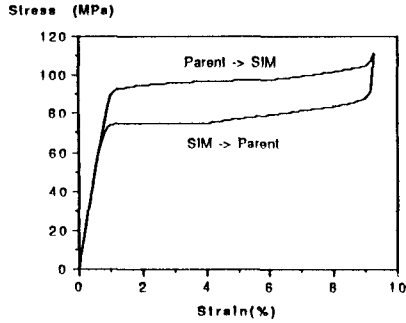


Figure 2. Stress-strain curve for a thermoelastic shape memory alloy deformed above the M_s temperature, showing superelastic behavior as a consequence of the formation and reversion of a reversible, stress-induced martensite.

이같은 형상기억효과와 초탄성효과의 거동기구는 마르텐사이트변태와 역변태로 동일하나 역변태 온도가 상온보다 높고 낮음에 따라서 형상기억효과와 초탄성효과로 구별되어 나타난다.

따라서 초탄성효과 역시 화학적조성, 기계적가공도, 열처리등의 방법으로 역변태온도와 수평구간의 크기를 조절할 수 있다. 즉 가공량이 많아지면 역변태온도는 높아지면서 초탄성의 평행구간이 줄어들게 되며 열처리를 행하면 원자들이 재배열을 하게되어 가공에 의하여 소멸되었던 형상기억효과와 초탄성이 회복된다.³

상용 니켈-타이타늄 합금은 제조회사마다 그 화학적, 기계적 성질의 차이가 많이 있다. 특히 냉간가공방법으로 제조된 제품은 상온영역에서는 형상기억능력과 초탄성효과를 나타내고 있지 않다. 그러므로 상실된 형상기억 능력과 초탄성 효과를 화학조성변화, 열처리, 소성가공 방법으로 부여한다면 응력에 에너지를 더 많이 저장할 수 있게 되어 필요한 용도에 효과적으로 이용될 수가 있게 된다.⁵

따라서 본 연구는 시중에서 구입이 가능한 니켈-타이타늄 합금선에 대하여 미분열분석기를 이용하여 열처리시간과 열처리온도에 따라서 변화되는 마르텐 사이트 상변태와 역변태의 거동을 조사하였다.

실험방법

본 실험에 사용된 재료는 시중에서 구입이 가능한 직사각형 단면의 치열교정용 니켈-타이타늄 합금선 (0.016" X 0.022" Flexmedics Corp. MN U.S.A.) 이 사용되었다. 시편은 먼저 EDX(Energy Dispersive X-ray Microanalysis)을 이용하여 화학적조성을 반정량적으로 조사하였다. 그 결과 본 재료는 46.6 atomic % Ti와 나머지 Ni로 구성되어 있음을 알수 있었다. 다음으로 이 시편의 기계적 성질을 MTS (Mechanical Testing System) 만능 인장시험기로 -43°C, 25°C, 78°C 의 세 온도에서 각각 인장시험을 실시하여 탄성계수를 구하였다. 각 온도에서의 탄성계수는 각각 34 Gpa, 40 Gpa, 53 Gpa 이었으며 모두 초탄성수평구간은 나타나지 않았다.⁷

다음으로 열처리에 의한 상변태 온도들의 변화를 조사하기 위하여 시편의 길이를 약 5mm 로 절단하여 열처리와 열분석 용시편을 준비하였다. 준비된 시편을 미리 정해진 온도로 예열된 관형 전기로에 투입하여 200°C 에서 600°C 까지 질소분위기에서 소둔 (annealing) 열처리를 실시하였다. 열처리온도는 각각 200°C, 300°C, 400°C, 450°C, 500°C 그리고 600°C 이었으며 열처리시간은 각 온도에서 10 분, 20 분, 30 분, 40 분, 60 분, 90 분 그리고 120 분간이었다.

열처리된 시편은 무게를 측정후 다음의 방법으로 미분열분석기 (DSC: Differential Scanning Calorimeter: perkin Elmer DSC4) 를 사용하여 변태 온도와 엔탈피 변화를 측정하였다. 일회의 열분석 주기는 가열기와 냉각기로 구성하였으며 시편의 가열구간은 -40°C 에서 120°C 까지로 선택하였으며 가열속도는 10°C/min 로 하였다. 냉각구간은 120°C 에서 -40°C 까지로 하고 냉각속도는 10 °C/min로 하였다. 미분 열분석기의 열감도는 10mcal/sec로 고정하였으며 열분석기 측정치의 이동속도는 10mm/min로 선택 하였다. 열분석 중에는 계속하여 20psi 압력의 질소 기체를 시편 물림 장치에 주입하여 시편의 산화를 방지 하였다. 한편 냉각 장치의 냉열원으로는 드라이 아이스와 알코올을 혼합 한 냉매를 사용하여 -65°C 의 저온상태를 유지하였다. 열분석이 끝난 뒤 특징의 자료포선들은 그림 3과 같은 방법으로 분석하여 변태온도들 (A_s : shape recovery (reverse martensitic transformation) starting temperature, A_f : shape recovery finishing temperature, M_s : martensitic transformation starting temperature, M_f : martensitic transformation finishing temperature) 과 엔탈피 변화량 (ΔH) 을 측정하고 계산하여 얻었다.

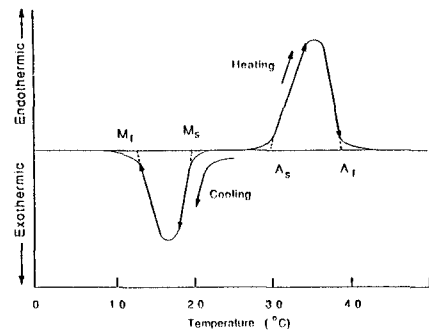


Figure 3. A typical DSC curve of the specific heat (thermal energy) versus temperature.⁶

열처리된 시편들은 결정조직검사를 위하여 아르킬 수지에 삽입하여 경화시킨후 표면을 평면 연마하고 알루미늄 분말을 이용하여 거울처럼 광택연마를 실시하였다. 다음으로 시편을 불산:질산: 물 = 1 : 2 : 17 비율의 혼합부식용액에 약 30 초간 부식시킨 다음 단면의 미세 결정구조를 광학현미경과 전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

각 조건으로 열처리한 시편들의 미세 조직을 주사전 자현미경과 광학현미경으로 관찰한 결과 300°C 이하에서 열처리한 시편에서는 열처리 시간에 관계없이 회복된 결정립을 관찰할 수 없었으나 400°C 이상에서 열처리한 시편에서는 재결정되고 성장된 결정립들이 관찰되었다. 다시 말하면 본 시편이 냉간 가공에 의하여 결정상태가 파괴되었던 입자들이 열처리에 의하여 회복되는 재결정 온도가 400°C 부근으로 간주된다. 재결정에 의하여 새로이 형성된 조직은 응력 또는 온도 변화에 의하여 마르텐사이트 상으로 변화될 수 있으므로 형상 기억 현상은 초탄성에 관여할 수 있게 된다.

미분열 분석 결과도 역시 300°C 이하로 열처리한 시편들에서는 변태 온도들과 엔탈피 변화량을 전혀 감지할 수 없었다. 즉 형상 기억 능력은 재결정되어 규칙성을 지닌 모상에 의해서 나타남을 알려준다.

그림 4는 형상 기억 온도인 As 변태 온도가 열처리 시간 변화에 따라서 변화되는 경향을 도식화한 그래프이다. 이 그림은 열처리 시간의 증가에 따라서 상변태 온도가 지수 적으로 증가됨을 나타내고 있다. 역상 변태 온도와 열처리 시간과의 관계는 식 (1)과 같이 표현된다.

$$\text{Transition temperature} = k t^n \quad (1)$$

여기서 t는 분 단위의 열처리 시간이며 n은 시편이 나타내는 고유 지수로서 상변태 속도를 결정하는 인자이다. 또한 k는 열처리 온도 조건에 따라 정하여지는 고유의 값이다. 그림 4에서 구한 기울기 지수 (n)의 값은 0.11이다. 즉 지수의 절대값이 1보다 작은 양수이므로 형상 기억 변태 온도는 열처리 시간이 길어질수록 증가하나 증가추세는 시간이 경과할수록 감소함을 나타낸다. 이상의 결과는 Koistner Marburger 가지적한 관계와 유사함을 알 수 있다.⁹

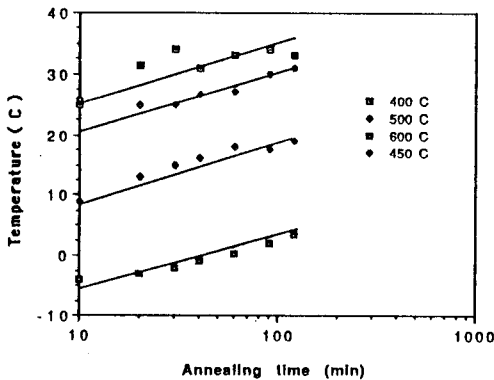


Figure 4. The plot of As transition temperature versus annealing time of annealed NiTi alloy at four different temperatures.

그림 5는 시편을 120분간 열 처리 하였을 경우 열처리 온도 변화에 따라서 상변태 온도들 (As, Af, Ms, Mf)이 변화되는 모습을 나타낸 그래프이다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리 온도와 상변태 온도들은 다음의 관계식 (2)와 같은 관계를 갖는다.⁵

$$\text{Transition temperature} = a T + b \quad (2)$$

여기서 T는 열처리 온도이며 a는 기울기로서 열처리 온도가 상변태 온도에 미치는 계수이다. b는 재료의 조건에 따라서 결정되는 상수이다. 마르텐사이트 역변태의 기울기 값 a는 -0.165 이고 마르텐사이트 변태의 기울기는 -0.21 을 나타내고 있다. 기울기가 음수이므로 열처리 온도가 증가함에 따라서 상변태 온도들이 낮아지고 있음을 보여준다. 마르텐사이트 변태의 기울기의 절대값이 역변태 경우보다 크므로 본 그래프 상에서는 열처리 온도가 높아질수록 두 변태 온도 사이의 간격이 커지게 된다. 따라서 높은 온도로 열처리하게 되면 초탄성 효과 보다는 형상 기억 효과가 잘 일어나게 됨을 의미한다. 이상의 두 관계식을 이용하면 사용자가 원하는 형상 기억 상변태 온도를 설계할 수가 있다.

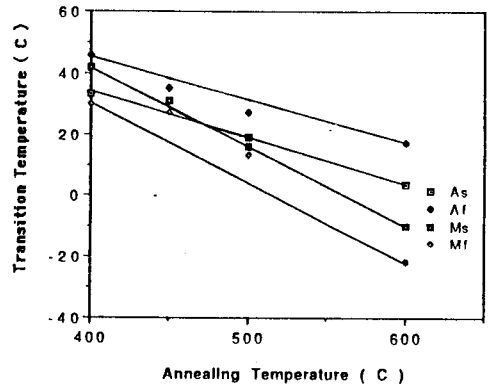


Figure 5. The plot of transition temperature versus annealing temperature of 120 minutes annealed NiTi alloy.

그림 6은 열처리 온도와 열처리 시간의 변화에 따라서 상변태에 관계되는 엔탈피 변화량이 변화되는 모습을 나타낸 그림이다. 이 그림은 열처리 온도가 높아지면 상변태에 관계되는 엔탈피 변화량이 증가함을 보여준다. 즉 열처리 온도가 높아질수록 상변태에 사용되는 에너지가 증가한다. 또한 열처리 시간이 길어질수록 상변태에 관계되는 엔탈피 변화량이 증가함도 보여준다. 엔탈피 변화량이 크면 일정한 압력 하에서 상변태가 진행되기 위해서 더 많은 에너지가 필요하게 된다. 반면에 역변태를 하게 되면 같은 크기의 에너지가 방출되어 보다 많은 일을 행할 수 있게 된다. 따라서 더 많은 양의 형상이 기억될 수 있음을 보여준다. 본 그림은 또한 엔탈피 변화량의 변화는 열처리 시간보다는 열처리 온도에 더 예민하게 변화되고 있음을 보여주고 있다.

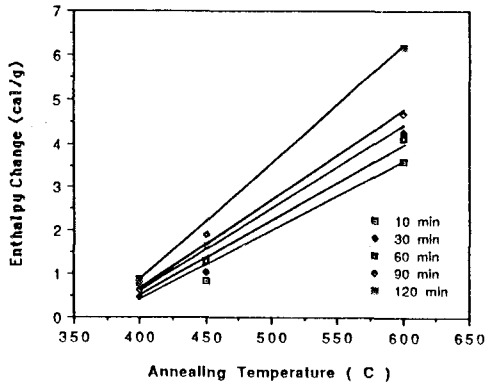


Figure 6. The plot of enthalpy change versus annealing temperature of heating cycle for various annealing time.

결론

이상의 결과를 종합하면 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

첫째 : 치열교정용 니켈-타이타늄 합금선은 열처리에 의하여 형상 기억 효과를 개선할 수 있으며 열처리 시간이 길어질 수록 형상기억 상변태 온도는 지속적으로 증가하며 열처리 온도가 증가함에 따라서 직선적으로 감소한다.

둘째 : 형상기억에 사용되는 에너지변화인 엔탈피 변화는 열처리 시간보다는 열처리 온도에 의하여 더 많은 지배를 받는다.

이상의 결과들이 이용하면 현재 사용되고 있는 치열교정용 니켈-타이타늄 합금선에 부족한 형상기억 효과와 초탄성현상을 열처리 방법으로 필요에 따라 개질하여 효과적인 의용재료로 사용할 수 있게 된다.

참고문헌

- 1 Cross, W. B., Karitos, A. H. and Wasilewski, R. J., "Nitinol characterization study", NASA CR-1433, National Aeronautics and Space Administration, Houston, 1969.
- 2 Andreasen, G. F. and Morrow, R. E., "Laboratory and clinical analyses of nitinol wire", Am. J. Orthodontics, 73., 142-151, 1978.
- 3 Kim, Y. K., Park, J. B., Lakes, R. S., Lee, J. H., and Andreasen, G. F., "Thermomechanical study of laser heat treated NiTi shape memory alloys", paper presented in 26th Annual Rocky Mountain Bioengineering Symposium, Ames, IA, Apr., 1989.
- 4 Kim, Y. K., Park, J. B., Lakes, R. S. and Andreasen, G. F., "Thermomechanical Study of Laser Heat Treated NiTi Dental Arch Wire", Proceedings of the Spring Symposium of Korean Society of Medical and Biological Engineering, 9-12, Seoul, Korea, May 1989
- 5 Kim, Young Kon, "Thermo-mechanical study of annealed and laser heat treated nickel-titanium alloy dental arch wire", Ph. D. Thesis, University of Iowa, U.S.A. Dec. 1989
- 6 Nishiyama, Zenji, "Characteristics of martensite in steel", Martensitic Transformation, Academic Press, New York, 6-13, 1978
- 7 Kim, Young kon, Park, J. B. and Lakes, R. S., "Surface modification of nickel-titanium alloy with laser treatment", Proceedings of Far Eastern Conference on Medical and Biological Engineering 1990, 270-271, Tokyo Japan, Oct. 1990
- 8 Lee, J. H., Park, J. B., Andreasen, G. F. and Lakes, R. S., "Thermo mechanical study of Ni-Ti alloys.", J. Biomed. Mater. Res., 22, 573-588, 1988.
- 9 Koistner, D. P. and Marburger, R.E. Acta Metall, vol. 7, pp. 59, 1959. (cited from Magee, C. L., "The Nucleation of Martensite", Phase Transformation, American Society for Metal, Metals Park, Ohio, Ch. 3, 115-156, 1970.)