

정밀 주조한 생체용 Ni-Ti합금의 조성변화에 따른 특성 연구

권오원·김교한*

= Abstract =

A Study of the Characteristics of Cast Ni-Ti Alloy for Biomaterial with Compositional Change

Oh-Won Kwon, Kyo-Han Kim*

In this study, the effects of the compositional change of cast Ni-Ti alloys on its characteristics including mechanical properties, phase transformation temperature, and ion releasing rate were investigated.

Brittle behavior was shown in the stress-strain curve of the alloy containing low Ti content (Ni-44.0%Ti). By increasing the Ti content, the trend in stress-strain curves changed from that of superelasticity to that of shape memory effect(Ni-44.4%Ti, Ni-45.1%Ti, Ni-45.5%Ti).

Phase transformation temperature(A_s , M_s point) increased with increasing the Ti content. Ion releasing rate of four types of Ni-Ti alloys was very low compared to that of the dental commercial Ni-Cr alloy.

1. 서론

1960년대 Ti과 Ni을 약 1:1의 비율로 섞은 Ni-

<접수 : 1993년 5월 17일>

경북대학교 치과대학 치과교정학교실

*경북대학교 치과대학 치과재료학교실

*본 연구는 1991년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모(지방대육성)과제 학술연구조성비에 의해 연구되었음.

Department of Orthodontics, School of Dentistry, Kyungpook National University

*Department of Dental Materials, School of Dentistry, Kyungpook National University

Ti 합금에서 종래의 금속재료에서는 볼 수 없었던 형상기억 효과나 초탄성의 특수한 성질이 나타나는 것을 발견하였다. 그 후 형상기억 효과를 나타내는 합금에는 Ag-Cd, Au-Cd, Cu-Zn-Al, Cu-Zn등 수십 종류가 개발되었으나 Ni-Ti, Cu-Zn-Al, 이외에는 거의 실용성이 없고, 그 가운데에서도 Cu-Zn-Al은 Ni-Ti합금에 비해 가격이 비싸고 성능적으로도 떨어지는 것으로 알려져 있다[1]. Ni-Ti 합금은 형상기억 효과, 초탄성 효과뿐만 아니라 내식성이나 내마모성에서도 뛰어나 의료용 재료로 부터 치과 재료에 이르기까지 넓은 범위에서의 응용이 기대되고 있다. 치과 영역에 있어서도 치열 교정용 초탄성 선재로써 이미 임상에서 널리 이용되고 있고[2-6],

형상기억 implant나 초탄성 clasp로써도 이용되고 있다.

Ni-Ti합금이 생체 재료 특히 치과용 재료로써 이용되기 위해서는 정밀 주조가 가능해야 하나, 특히 이 합금은 비교적 용점이 높고, 고온에서 활성이 큰 Ti이 약 1:1의 atomic percent의 비율로 Ni과 섞여 있기 때문에 주조가 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 이 합금을 주조할 때 문제가 될 수 있는 것으로 용해 및 주조 시의 산화, 산소의 흡수 및 주형체와의 반응에 의한 기계적 성질의 저하 등을 들 수 있다. 현재 Ti주조를 위한 특수한 주조기의 설계 및 기존 주조기의 계량, 새로운 Ti 및 Ti합금 전용 메몰재의 개발 등이 이루어져 어느 정도 Ti 주조 및 Ni-Ti 합금의 주조가 가능하게 되었다[7-14]

한편 Ni-Ti합금에서 나타나는 형상기억 효과와 초탄성 효과는 Ni-Ti의 매우 좁은 조성 범위에서 각각 나타나므로, Ni과 Ti의 조성을 변화시켜 그 기계적 성질의 변화를 관찰하므로써 각각의 효과가 나타내는 조성 범위를 확인할 필요가 있다. 또 Ni-Ti합금은 본질적으로 거의 함량의 반이 Ni이기 때문에 Ni^{2+} ion의 용출이 문제가 될 수 있다. 공업적으로 제조된 Ni-Ti합금 선재에 대해서 이온용출 실험을 행한 결과 생체에 대한 위해 작용이 없고 거의 안전하다는 결론이 얻어졌지만, 정밀 주조한 Ni-Ti 합금의 경우 용해 및 주조시에 불순물 원소의 흡수가 예상된다.

따라서 본 연구에서는 Ni과 Ti의 조성의 변화에 따른 기계적 성질, 변태온도, 이온용출의 영향을 검토하여 체온 부근에서 초탄성이나 형상기억 효과를 나타내고 또한 내식성이 좋은 주조용 Ni-Ti 합금의 개발의 가능성을 검토하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1 합금의 조성

본 연구에서 사용한 Ni-Ti합금의 조성을 Table 1에 나타내고 있다. Ti과 Ni의 성분의 차이에 따라 초탄성 효과와 형상기억 효과가 나타나며, 대체로 Ni-44.5Ti의 경우 A_1 점(Austenite finished point)이 체온 부근에서 나타나고 또 A_1 점의 온도가 Ti의 조성에 따라 변화되므로, 이 성분을 기준으로 Ti의 함량이 적을수록 초탄성 효과가, Ti의 함량이 많아

질수록 형상기억 효과 쪽으로 변화할 것으로 예상하여 조성을 Ni-44.5Ti 부근에서 Ti의 함량은 0.5%씩 변화시킨 Ni-44.0Ti, Ni-44.5 Ti, Ni-45.0Ti, Ni-45.5Ti의 4가지를 선택하였다. 그러나 Table 1에 나타난 바와 같이 처음 선택한 조성과 고주파 용해한 후 Inductory Coupled Plasma Atomic Emission (ICP-AE) (JY-38 Plus, JOBIN YVON Co., France)에 의한 성분 분석 결과와는 약간의 차이가 있었다.

2.2 합금의 용해

합금의 용해를 위해서는 고순도의Ti (99.9%), Ni (99.9%)을 사용하였고, 이것을 성분에 맞추어 고주파 유도로(IF-10, IECO CO., Italy)에서 지름 약 4.5cm, 두께 1cm, 무게 약100g의 단추상의 모합금을 만들었다. 이 모합금을 약10g 정도로 세분하여 Ti용 정밀주조기에 의해 정밀주조하였다.

2.3 주조기

본 연구에서 사용한 주조기는 순Ti 및 Ti 계 합금의 주조에 알맞은 고용점 금속용의 새로운 방식의 주조기 (Super Castor, Teikoku Dental, Japan)를 사용하였다.

이 주조기의 특징으로써는 주조실이 두개의 부분으로 구성되어 윗부분은 아르곤가스에 의해 아랫부분은 진공에 의해 압력 차이가 생기게 함으로써 Ti과 같이 비중이 작은 금속의 주조에 있어서도 균등한 주조압을 내부로 가하여 주조 결함을 줄일 수 있었다는 것과, 금속의 용해에서 부터 주조까지 전과정을 진공 혹은 불활성 가스중에서 행할 수 있었으며, Ti은 고온 활성이 크기 때문에 주조시에도가니와 반응하기 쉽고 열전도율도 낮기 때문에 Cu 도가니를 이용한 skull melting 방식을 사용한 것 등을 들 수 있다.

2.4 주조 방법

Taper가 있는 고무 링을 이용하여 시험편을 원추대에 세우고 인산염계 메몰재(Titanvest-D, Denko, Japan)로 제조 회사의 지시에 따라 메몰하였다.

실온에서 약 10~15분 지난 후 고무 링에서 꺼내어 2시간 정도 실온에서 건조시킨다. 그 후 전기로에서 1시간에 걸쳐서 300°C까지 승온 시킨 후 1시간 유지시키고, 다시 1시간에 걸쳐 900°C까지

승은 시킨 후 1시간 유지한 후 노냉시켜 완전히 왁스를 제거함과 동시에 매물체에 강도를 부여하였다. 주형을 주조기에 넣고 약 5분에 걸쳐 주조실 윗부분과 아랫부분을 10^{-3} Torr까지 배기 시킨 후 아르곤 가스의 압력과 아르크의 열원을 이용하여 주조를 행하였다.

2. 5 인장 실험

Fig.1과 같은 직경 2mm, 표점거리 10mm의 시험편을 이용하여 만능시험기 (4202, Instron, U.S.A)에서 cross head speed 1mm/min로 인장 실험을 행하여 하중-연신 곡선의 형태로 부터 형상기억 효과, 초탄성 효과를 확인하였다..

실험은 37°C로 유지된 항온조 중에서 하였으며, 초탄성 효과, 형상기억 효과를 확인하기 위하여 우선 연신을 4%정도까지 하중을 가한 후 하중을 제거하고, 다시 시험이 파단될때까지 하중을 가하여 하중-변위 곡선을 구하였다.

2. 6 변태점 측정

Ti과 Ni의 함량의 변화에 따른 변태점의 변화를 시차주사열량측정법(Differential Scanning Calorimetry ; DSC)에 의하여 측정하였다. 측정에는 시차주사열량계(DSC 10, Du Pont Instruments, U.S.A.), 온도 제어장치 Thermal Analyst 2000을 사용 하였다.

측정의 표준 시료로는 Indium 분말 10mg을 사용하였다. 측정은 실온에서 50°C까지 승온 시킨 후 10분간 유지하고 오스테나이트상으로한 후 드라이 아이스를 이용하여 -50°C까지 냉각하여 이 동안에 Ms점(martensite start point)을 측정하였다. -50°C에서 5분간 유지한 후 승온속도 1°C/min로 하여 100°C까지 가열하여 Ar(austenite finish ponit)를 측정하였다.

2. 7 이온 용출 실험

이온용출 실험에는 4종류의 Ni-Ti 합금과 시판 치과용 Ni-Cr합금 (Ni;63.5, Cr;15.5, Co;7.8, Mo;4.9, Mn;4.1 in wt. %) 1종류를 이용하였다. 지름 1cm, 두께 1mm의 원반형으로 주조한 시험편을 1200번 사포까지 연마한 후 평균입경 1 μ m의 알루미나 분말에 의한 buff연마까지 행하였다. 연마한 시험편을 아세톤 용액에 초음파 세척후 중류수로 다시 세척 건조하여 1% lactic acid 20ml를 넣은 폴리에틸렌용기에 7일간 침적시켰다. 침적액 중의 Ni²⁺ 이온의 양을 ICP-AE에 의해 측정하고, 시료의 단위 면적당의 Ni²⁺이온 용출량을 구하였다. 이때 항온조의 증압판 부위에 폴리에틸렌 용기를 두고 용기내의 용액부 이상으로 물을 넣어 37 \pm 1°C로 유지시켰고 분당 10회씩 용기를 놓은 판을 진동시켜 용기내의 용액의 순환이 일어나도록 하였다.

3. 결 과

3. 1 인장실험

Fig. 2--Fig. 5까지 Ni과 Ti의 성분을 변화시켰을 때의 37°C에서의 응력-연신 곡선을 나타내고 있다.

Ni-44.0%Ti의 경우는 강도는 높고 연신율이 적어 비교적 취성적인 성질을 나타내었다 (Fig. 2). Ti의 함량이 0.4% 증가된 Ni-44.4%Ti의 경우 (Fig. 3), 연신을 4%까지 하중을 가하였다가 제거하면, 연신율이 약 2%까지 회복되어 초탄성에 가까운 성질을 나타내었다. Ti의 함량이 더욱 증가된 Ni-45.1%Ti의 경우 37°C에서 형상기억 현상에 가까운 응력-연신 곡선을 보였고 (Fig. 4), 45.5%Ti의 경우 45.1%와 거의 비슷한 응력-연신 곡선이 얻어졌다 (Fig. 5), Ti의 함량이 증가할수록 항복점

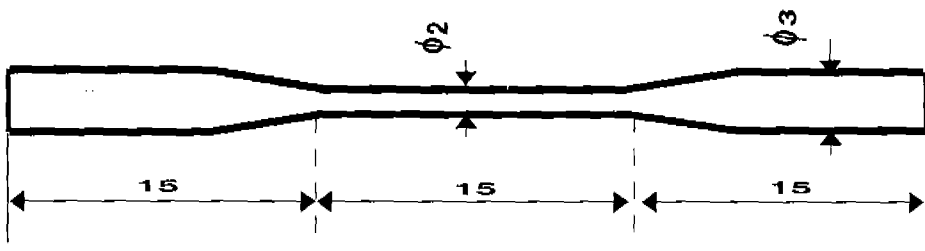


Fig. 1 Geometry of tensile specimen (unit : mm)

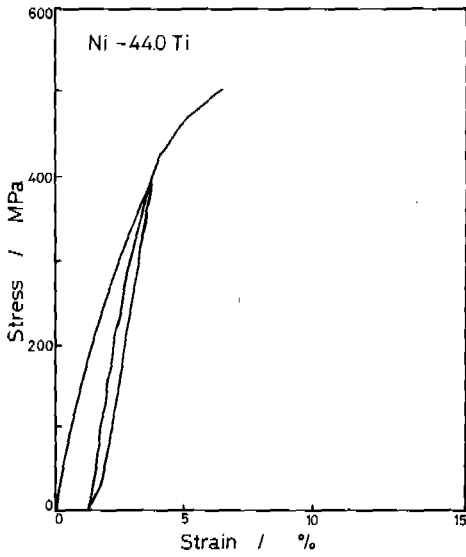


Fig. 2 Stress-strain curve of cast Ni-44.0Ti alloy

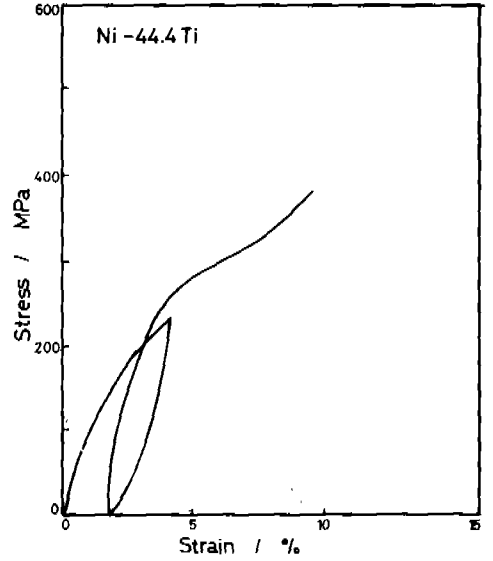


Fig. 3 Stress-strain curve of cast Ni-44.4Ti alloy

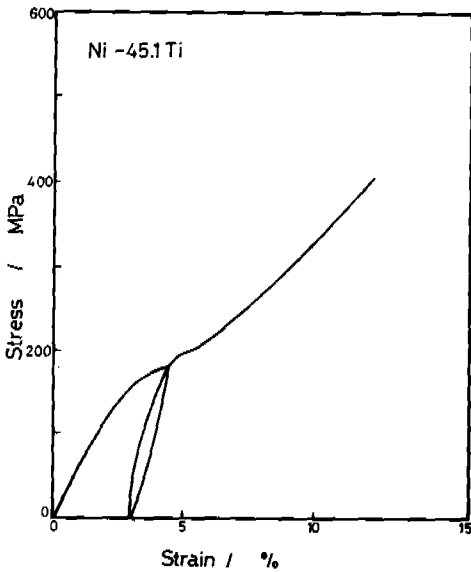


Fig. 4 Stress-strain curve of cast Ni-45.1Ti alloy

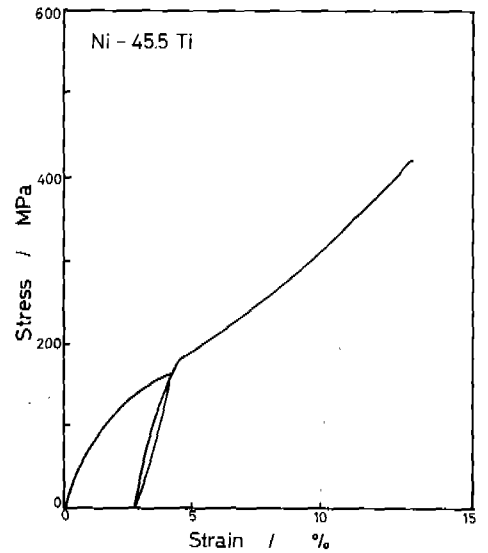


Fig. 5 Stress-strain curve of cast Ni-45.5Ti alloy

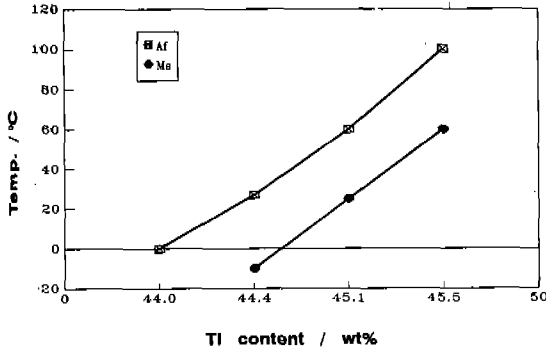


Fig. 6 The change of the transformation temperature (A₁, M_s) of cast Ni-Ti alloys

의 용력은 감소하였고, 이에 따라 연신율은 증가하는 경향을 나타내었다.

3. 2 변태점 측정

Fig. 6에는 Ni과 Ti의 함량의 변화에 따른 변태점의 변화를 나타내고 있다. Ti 44.0%의 경우 A₁ 변태점은 약 0°C 부근에서 나타났고, M_s점은 측정할 수 없었다. 44.4%의 경우 A₁점은 약 27°C, M_s점은 -10°C를 45.1%의 경우 A₁점이 60°C, M_s점이 25°C, 45.5%의 경우 A₁점이 60°C를 나타내어 변태점 (A₁, M_s)은 Ti의 함량이 증가할수록 직선적으로 증가하였다.

3. 3 이온 용출 실험

Table 2에는 4종류의 Ni-Ti합금과 시판의 Ni-Cr합금을 1%의 lactic acid에 넣어 7일간 37°C의 항온조에서의 침적 실험한 후에 단위 면적당의 Ni²⁺이온의 용출량을 나타내고 있다. Ni-Ti합금의 조성에 관계없이 거의 일정한 용출량을 보였고, 이 값은 시판의 Ni-Cr합금의 용출량에 비해 거의 무시될 수 있을 정도의 Ni²⁺이온이 용출되었다.

4. 고 찰

Ni-Ti합금은 형상기억 효과, 초탄성의 특수한 성질을 나타내는 것으로 알려져 생체용 재료로서의 용도가 날로 증가하고 있고, 최근에 들어서는 치과 재료로서의 응용도 크게 기대된다. 그러나 Ni-Ti합금은 Ni과 고온 활성이 높은 Ti이 거의 반으로 구

Table 1 Compositions of Ni-Ti alloy investigated in this study (wt. %).

Element	Ni	Ti
Sample No. 1	56.0	44.0
Sample No. 2	55.6	44.4
Sample No. 3	54.9	45.1
Sample No. 4	54.5	45.5

Table 2 Amount of released Ni²⁺ ion per unit area of alloys after 7days immersion in 1% of lactic acid

Alloys	released Ni ²⁺ ion (μg/cm ²)
Ni-Cr	362
Ni-44.0Ti	3.0
Ni-44.4Ti	3.70
Ni-45.1Ti	2.78
Ni-45.5Ti	3.25

성되어 있어, 용해시의 산소와의 반응, 매물제와의 반응등 Ti합금 주조에 있어서 해결해야 할 문제점은 많다.

본 연구에서는 Ti합금 전용의 인산계 매물제를 사용하였고, 주조는 아르곤 분위기 하에서 차압식으로 행하였으므로 Ti 합금 주조에서 흔히 나타나는 주조 결함을 최소한으로 줄였다.

재료가 어떤 형상을 일단 기억하면, 다른 형태로 변형시켜도 온도를 변화시키면 기억하고 있던 원래의 형상으로 복귀하는 현상을 형상기억 효과라고 한다. 이와 같은 현상은 열탄성형 마르텐사이트 변태라고 부르는 결정구조의 변화에 의한 것이다. 변태온도 이상에서는 오스테나이트상만이 존재하지만 온도를 낮추어가면 마르텐사이트 변태가 시작되고 이때 기계적 성질은 저하한다. 이 온도를 마르텐사이트 변태 개시온도 (M_s)라고 하고, 온도를 더욱 낮추어가면 마르텐사이트상이 점차 증가하여 모두가 마르텐사이트상으로 변하게 된다. 이때 마르텐사이트 변태가 종료하는 온도를 M_f점으로 부른다. 반대로 온도를 높여 가면 오스테나이트 상로의 역변태가 나타나기 시작하고 (A_s), 어느 지점에서는 원래의 오스테나이트상으로의 변태가 완료되게 되고 이 온도를 A_f점이라고 부른다. 즉, 형상

기억 효과는 온도의 저하에 따라 마르텐사이트상이 성장하고 저온의 마르텐사이트상에서는 외력을 가하면 쉽게 변형되고, 역으로 온도를 상승시키면 원래의 오스테나이트상으로 변화하면서 원래의 형태를 되찾는 현상을 이야기 한다.

한편 초탄성 현상이란, A_1 점보다 약간 위의 온도에서의 오스테나이트상은 아직 불안정한 상태이고, 따라서 같은 온도에서도 외부에서 응력을 가해주면 쉽게 마르텐사이트상으로의 변태가 일어난다. 이러한 현상은 응력유기변태에 의해서 나타나고, 이때 응력을 더 가하면 변형에 의하여 변태가 유발되므로 변형량이 증가하여도 응력의 증가는 적게 되고 마치 소성변형이 일어나는 것과 같은 현상이 나타나, 응력이 제거되면 같은 온도에서 응력유기 마르텐사이트상이 원래의 상으로 돌아가기 때문에 영구변형이 생기지 않고 원래의 형태대로 형상을 복귀하게 된다. 이와같이 형상기억 효과나 초탄성 효과는 마치 다른 현상처럼 보이지만 같은 기전에 의하여 나타난다.

Ni-Ti계 합금에 나타나는 형상기억 효과나 초탄성 효과는 마르텐사이트변태 혹은 오스테나이트변태에 의해서 나타나는 현상이고, 또 이러한 변태들은 합금의 조성에 의해 크게 좌우된다.

Ni-44.0%Ti의 경우 A_1 점이 0°C 부근으로 측정되었고, 37°C 에서 실험한 경우 A_1 점보다 실험 온도가 너무 높았기 때문에 응력유기변태에 의해 마르텐사이트상으로 변태하지 못하여 취약한 오스테나이트상이 나타내는 응력-연신 곡선을 보여 강도는 높고 연신율이 낮았다. Ti의 함량이 증가된 Ni-44.4%Ti의 경우에 변태점 측정 결과 A_1 점이 27°C 부근으로 나타났고, 실험은 A_1 점보다 10°C 정도 위인 37°C 에서 행하였으므로 일부 불안정한 오스테나이트상이 응력유기변태에 의해 마르텐사이트상으로 변하게 되어 초탄성에 가까운 응력-연신 곡선을 보였다. Ni-45.5%Ti의 경우는 M_s 점이 60°C 부근이 되어, 실험 온도를 높이지 않으면 오스테나이트상으로의 역변태가 일어나지 않아 형상기억 효과에 가까운 응력-연신 곡선을 나타낸 것으로 생각된다. Ni과 Ti의 2원계 합금에서는 그 조성 범위에 따른 온도의 변화에 따라 형상기억 효과나 초탄성 효과가 나타나지만, 본 실험에서 정한 4가지 조성으로는 초탄성, 형상기억 효과의 확실한 조성 범위를 정할 수 없었고, 약 0.1% 정도로 조성을 변화시킬

으로서 더 정확하게 각 효과가 나타내는 조성 범위를 알 수 있을 것으로 사료된다.

한편 생체용 재료는 부식, 혹은 이온용출에 의한 주위 조직의 allergy 반응등을 일으키는 경우가 있고, 특히 Ni^{2+} 이온의 용출량의 문제가 되는 경우가 많다. 일반적으로 금속의 세포독성은 주기율표 상에서 구분할 수 있는데 제 2족의 Be, Mg, Ca, Cd 등은 강력한 세포독성을 나타내며, 제 3족의 Al, In, Ga이나, 제 4족의 Si, Ti, Zr, Sn 등은 세포독성을 나타내지 않으며, 원자량이 작은 금속은 세포 독성을 나타내므로 제 1족의 Cu, 제 5족의 V, As, Sb, 제 8족의 Fe, Co 등은 세포 독성을 나타내나, 원자량이 큰 제 1족의 Au, 제 5족의 Ta, 제 8족의 Pd, Pt 등은 세포 독성을 나타내지 않는 것으로 알려져 있다. 따라서 생체용 특히 치과용 비귀금속 합금을 구성하는 대부분의 원소들은 약간의 독성을 나타낼 것으로 생각되며, 그 가운데 특히 Ni, Co, Be, Cu, Fe 등이 문제가 된다.

본 실험에서는 치과 주조용으로 사용되는 Ni-Cr 합금과 4가지의 Ni-Ti 합금을 1%의 lactic acid에서 7일간 침적한 다음 Ni^{2+} 이온의 용출량을 측정하였다. Ni-Ti 합금은 성분에 관계없이 $2.7\text{--}3.7\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 의 용출량을 보여 치과 주조용 Ni-Ti 합금의 $362\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 에 비해 매우 적은 양을 나타내었다. 따라서 정밀 주조한 Ni-Ti 합금에 있어서의 Ni^{2+} 이온의 용출량은 문제가 되지 않을 정도로 적은 것으로 생각되어, 강한 부동태 피막을 생성하는 Ni-Ti 합금의 양호한 내식성이 확인되었다.

5. 결 론

본 연구에서는 정밀 주조한 Ni-Ti 합금의 조성의 변화에 따른 기계적 성질, 변태점, 이온 용출량을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Ni-44.0%Ti의 경우 연신율이 적었고 취성적인 성질을 보였다.
- 2) Ni-44.4%Ti 합금에서는 초탄성에 가까운 응력-연신 곡선을 보였다.
- 3) Ni-45.1%Ti, Ni-45.5%Ti의 경우에는 형상기억 효과에 가까운 응력-연신 곡선을 나타내었다.
- 4) A_1 점, M_s 점 모두 Ti의 함량이 증가할수록 증가하여 Ni-44.0%Ti의 경우 A_1 점이 약 0°C , Ni-44.

4%Ti의 경우 A_1 점이 약 27°C, M_s 점이 -10°C, Ni-45.1%Ti에서는 A_1 점이 60°C, M_s 점이 25°C, Ni-45.5%Ti에서는 A_1 점이 100°C, M_s 점이 60°C이었다.

5) 4가지 정밀 주조한 Ni-Ti합금에서의 Ni^{2+} 이온의 용출량은 주조용 Ni-Cr합금에 비해 현저히 적어 양호한 내식성을 보였다.

참 고 문 헌

- 1)鈴木 雄一: Ni-Ti係形狀記憶合金의用途開發의現狀, 日本金屬學會會報, 22:730-736, 1983.
- 2)Andreasen, G.F. and Brady, P.R.: A use hypothesis for 55 Nitinal wire for orthodontics, Angle Orthod., 42:172-177, 1972.
- 3)Lopez, I., Goldberg, J., and Burstone, C.J.: Bending characteristics of nitinal wire, Am. J. Orthod., 75:569-575, 1979.
- 4)Burstone, C. J., Qin, B., and Morton, J.Y.: Chinese Ni-Ti wire-A new orthodontic alloy, Am. J. Orthod., 87:445-452, 1985.
- 5)大浦 好章: 超彈性型ニッケルチタン合金線の齒科矯正學的研究, 日矯齒誌, 43:71-80, 1984.
- 6)浜中 人士, 米山 降之, 土居 壽, 岡本 安生, 木 正邦, 三浦 不二夫: 招彈性Ni-Ti合金ワイヤの機械的性質と相變態について, 齒科材料. 器械, 8:216-223, 1989.
- 7)河野 理: Ni-Ti-Cu係形狀記憶合金の齒科鑄造に關する研究, 日本口腔病學會, 54, 27-39, 1987.
- 8)浜中 人士, 土居 壽, 河野 理 三浦 維四: Ni-Ti系 刑狀記憶合金の齒科鑄造に關する研究, 日本齒科材料. 器械, 4, 573-579, 1985.
- 9)米山 降之: 齒科鑄造用 Ni-Ti系 合金の基礎的研究, 日本齒科材料. 器械, 6, 472-480, 1987.
- 10)井田 一夫, 竹內 正敏: 日本齒科材料. 器械, 37, 45-52, 1980.
- 11)三浦 維四: 齒科理工學雜誌, 3, 9-15, 1962.
- 12)井田 一夫, 竹內 正敏, 都賀谷 紀宏: Ti合金の齒科鑄造に關する研究, 日本齒科材料. 器械, 37, 145-153, 1980.
- 13)井田 一夫, 竹內 正敏, 都賀谷 紀宏: Ti合金の齒科鑄造に關する研究, 日本齒科材料. 器械, 37, 297-300, 1980.
- 14)井田 一夫, 竹內 正敏, 都賀谷 紀宏: Ti合金の齒科鑄造に關する研究, 日本齒科材料. 器械, 38, 460-467, 1981.