은(Ag) 첨가에 따른 교정용 Titanium 합금의 특성

연세대학교 대학원

치의학과

박 기 호

은(Ag) 첨가에 따른 교정용 Titanium 합금의 특성

지도 유 영 규 교수

이 논문을 박사 학위논문으로 제출함.

2001년 12월 일

연세대학교 대학원

치의학과

박 기 호

박 기호의 박사 학위논문을 인준함

심사위원 _____ 인

심사위원 _____ 인

심사위원 _____ 인

심사위원 _____ 인

심사위원 _____ 인

연세대학교 대학원

2001 년 12 월 일

감사의 글

어느 덧 학위과정은 끝나가지만 아직도 앞에는 가야할 길이 멀다는 것을 압니다. 사계절이 끝나면 또 새로운 계절이 오듯 앞으로도 많은 공부가 남아 있습니다. 오랜 시간동안 저를 이끌어주시고 저의 가정까지도 축복해주신 유 영규 지도교수님께 먼저 감사의 말씀을 드립니다. 그간 저를 아껴주신 손 병화 교수님, 박 영철 교수님, 백 형선 교수님, 이 원유 교수님, 황 충주 교수님, 김 경호 교수님, 최 광철 교수님, 유 형석 교수님들의 고마움을 가슴에 다시 새기며 늘 주위에서 울타리가 되어주는 송 주헌 학형을 비롯한 의국동문들과 수련의 식구들, 박 영호 소장님께 감사의 말씀을 전합니다.

이번 연구에 아이디어를 주시고 보살펴 주신 김 경남 교수님께도 다시 한 번 감사드리며 밤늦은 시간까지 실험을 도와주시고 갖은 충고를 아끼지 않은 오 근택 선생님, 또 형민, 용석, 금진에게도 고마운 마음을 간직할 것입니다.

이제까지 저에게 배움의 길을 열고 걷게 해주신 아버지, 어머니께 감사드리며 아들 수현에게도 제가 왔던 이 길을 열어주고 싶습니다. 늘 사랑으로 어우러진 기혁, 주연 내외들에게도 고마운 마음을 전합니다. 연구의 와중에도 마음의 휴식을 준 위연과 윤석에게도 행복을 기원합니다.

연구에 전념할 수 있게 받쳐주고 사랑으로 감싸주는 연인이자 아내인 유선에게 이 논문을 바칩니다.

2001 년 12월

저자 씀

차 례

그림 목차

표 목차

국문 요약

교정 치료용 Titanium 합금의 특성에 대한 은(Ag) 첨가의 영향

교정용 NiTi 합금은 초탄성과 형상기억효과가 있으나 니켈과 titanium의 조성비와 구성상태에 매우 민감하다. Fe, Al, Cr, Co, V, Pt, Pd, Zr, Hf, Nb 와 Cu 등의 많은 원소와의 결합에 대한 다양한 연구가 진행되어 왔다. 니켈은 생체 내에서 알러지 반응을 일으키는 요소로 논란이 되고 있다. Titanium은 생체적합성이 우수하나 성형성과 접합성이 낮고 파절에 약하다. 본 연구에서는 치의학 및 의학적 용도로 NiTi 합금과 Titanium에 은(Ag)을 첨가하여 그 효과를 조사하였다.

NiTiAg 합금과 TiAg 합금을 제작하기 위해 아크 용해하고 시편을 진공로에서 950℃로 72시간 열처리하여 균질화시켰다. 950℃에서 압연하여 판형의 시편을 만들고 950℃의 진공로에서 열처리한 뒤 냉각하였다. NiTiAg 합금과 TiAg 합금의 특성을 조사하기 위해 XRD, DSC, EDS, AAS, 양극 분극 실험, 미세 비커스 경도기 등을 이용하여 상, 변태온도, 조성, 내식성, 그리고 경도를 평가하였다.

NiTiAg 합금에서는 은과 titanium의 융점차가 커서 은의 회수율이 낮아 은이 NiTi 합금에 잘 용해되지 않았으며, 은을 NiTi 합금에 첨가한 결과 변태온도범위가 100℃ 이상으로 높아졌고 실온에서 단사정의 마르텐사이트 상을 안정화시켰다. X선 회절분석 결과 마르텐사이트 상과 오스테나이트 상이 혼재했다.

TiAg 합금에서는 Ti에 비하여 경도, 내식성, beta-titanium상 안정화 효과가 증가하였다.

따라서 은을 Ti에 첨가하는 경우 내식성과 물리적 성질을 개선하며 첨가량에 영향을 받는 것으로 보인다.

핵심되는 말 : 형상기억효과, 초탄성, NiTi 합금, 티타늄, 은(Ag), 변태온도범위, 내식성

은(Ag) 첨가에 따른 교정용 Titanium 합금의 특성

연세대학교 대학원 치의학과
(지도 유 영 규 교수)
박 기 호

제 1장 서 론

금속이 여러 가지 의학적인 용도로 체내에서 사용될 경우 금속이온의 장, 단기적 용출이 문제가 된다. 교정치료 초기단계 배열에 이용되고 있는 Nitinol, Japanese 그리고 Chinese NiTi 선재 등에는 니켈 성분이 공통적으로 함유되어 있으며 니켈 이온의 용출에 의한 알러지 반응은 일종의 항원-항체 반응으로[1,2] 과민반응(hypersensitivity), 접촉성 피부염, 천식 [3] 등을 유발하며 중등도의 세포독성을 나타내는 것으로 알려져 있다[4,5] .

Lugowski[6]는 니켈은 인간과 동물에게 독성물질로 작용한다고 하였고, 호흡계와 비강의 발암물질로 알려져 있으며 임플란트용 니켈 합금의 발암성에 대한 임상적 증거를 제시한 문헌[7]도 있다. Schriver[8]는 교정치료중의 심한 치은염이 비위생적인 구강관리 뿐 아니라 교정장치와의 접촉성 과민반응에 의한 것이라 하였고, Fernandez [9], Spiechowicz [10], Romaguera [11]등은 니켈 합금으로 제작한 보철물로 인해 식도와 목 부위에서 작열감과 미각상실이 일어난 바 있음을 보고하였으며 Kalkwarf [12]는 심미적 도장금관으로 인한 심한 정도의 치은증식을 보고하였고, Loon [13]은 니켈 조각을 하악 협점막에 부착시켜 인접부위에서 접촉성 구내염이 나타났음을 보고하였다. Bergman [14] 등과 Magnusson [15] 등은 치과용 합금에서 니켈 이온이 유리되어 알러지가 유발되거나 더욱 악화된다고 하였고 Greig [16]와 Dickson[17]은 head gear의 사용 시 발생한 접촉성 피부염에 대해서 보고한 바 있으며 Rickles [18]와 Levy [19] 등은 치과 재료가 알러지 반응을 일으키는데 그 중에서도 교정장치물의 니켈 알러지에 대해서 보고하였다. Park와 Schearer [20], Gjerdet과 Hero [21], Berge [22] 등은 다양한 물리적, 화학적 환경에서 금속 유리량을 측정하고 그 결과를 보고하였는데, 생체 내 금속 재료 사용은 이온 용출로 인해 알러지에 연관관계가 있는 것이라 하였다. 그러나, 이에 대한 Janson, [23] Spiechowicz [24] , Staerkjaer, [25] Shroeder [26] 와 Jones [27] 등의 반론도 있으며 니켈에 대한 장기적인 노출에 관한 연구결과가 없는 등 명확한 정설이 없는 실정이다. 실제 임상에서 NiTi 선재는 널리 사용되고 있으나 니켈에 알러지가 있는 환자의 경우에는 사용 시 문제가 된다. 그러므로, 니켈의 유리를 최소화할 수 있는 합금을 개발하거나 니켈을 근본적으로 대체할 수 있는 새로운 합금의 개발이 요구되고 있다.

또한 교정용 NiTi 합금 선재는 인체에 대한 적합성 문제 외에도 물리적, 기계적 성질에 있어서도 개선할 점이 있다. 즉, 변형이 되지 않으며 납착(soldering)이나 용접(welding)이 되기 어려운데, 이는 구성 성분인 titanium에 기인한다. 또, 소위 제 3세대 NiTi선재들은 형상기억효과를 지니고 있으나 그 효과가 발현되는 온도가 매우 낮아 구강 내 온도에서는

이용할 수 없으며 현재로서는 초탄성효과가 주로 이용되고 있다.

NiTi 선재의 구성성분이면서 다른 생체재료로 사용되고 있는 Titanium은 인체 내에서 사용될 분야가 광범위하고, 그 수요가 점차 증가되고 있는 추세이며, 지속적인 치료기술의 개발로 이에 부합되는 재료의 개발에 대한 요구가 점차 증가되고 있다. 구강악안면외과, 교정과, 보철과, 정형외과, 일반외과, 신경외과, 성형외과, 산부인과 등에서 새로운 재료에 대한 필요성이 지속적으로 증가하고 있고, 그 형상 및 특성 또한 다양하게 요구되고 있어, 여기에 부합되는 기술의 개발은 필수적이라고 생각된다. Titanium 합금을 생체재료로 사용하는 이유는 높은 내식성을 보유하고 있어 인체 내 체액과의 반응에 의해 이온 용출의 가능성이 낮아 인체에 대한 독성이 거의 없는 것으로 보고되고 있으며 낮은 탄성률 및 비중을 가지고 있기 때문이다. 그러나, 결점으로는 비틀림 변형 저항성 및 내마모성, 수소취성, 진동취약성, 용접성, 가공성(machinability)과 주조성이 낮다. 기존의 Titanium과 그 합금이 갖는 단점을 보완할 수 있고, 생체적합성, 가공성, 용접성 등이 개선된 재료의 개발이 필요하다.

Fe, Al, Cr, Co, V, Pt, Pd, Zr, Hf, Nb 와 Cu 등의 많은 원소와의 결합에 대한 다양한 연구가 진행되어 왔는데, 은(Ag)은 젖음성(wettability)과 내식성이 우수하고 연성이 뛰어나 납착과 용접을 용이하게 하고 가공성을 개선하며 진동부식(fretting corrosion)이나 부식마모(corrosion wear)에 대한 저항성을 개선하는 효과가 기대된다. Ti-Ag 합금에 대해 제시된 상태도 상에는 많은 부분이 점선으로 그려져 있고, 이것은 아직까지 정확한 상태도가 결정되지 않았음을 의미한다. 이처럼 Ti-Ag 이원합금에 대한 전세계적인 연구의 결과가 거의 없고, 1970 년대의 상태도에 관한 연구 이외에는 그 연구 보고를 찾아 보기 힘들다.

본 연구에서는 은을 첨가하여 형상기억 효과와 초탄성 효과를 가지고 있으면서 니켈 이온의 용출을 최소화할 수 있는 내식성이 높은 새로운 NiTi 합금과, 니켈성분을 대체한 새로운 titanium 합금을 개발하고자 하였다.

제 2장 연구 재료 및 방법

2.1 연구 재료

새로운 합금의 설계를 위해 스펀지 Ti (순도 99.99%), 입상 Ni (순도 99.99%), 입상 Ag (순도 99.99%), 입상 Cu (순도 99.99%), 입상 Co (순도 99.99%)를 사용하였다

2.2 연구 방법

2.2.1 합금의 용해 및 시편제작

원하는 새로운 NiTi 합금조성과 비교를 위한 NiTiCu, NiTiCo 합금 조성으로 table 1 - 1과 같이 합금설계를 하였고, Ti - Ag 합금 개발을 위한 합금설계는 table 1 - 2와 같이 하였다.

Table 1 - 1. Alloy design of Ni - Ti - Ag (unit : wt%)

Sample	Ti	Ni	Ag	Cu	Co
NiTi	Bal.	55	-		-
NiTi0.5Ag	Bal.	54.7	0.5	-	-
NiTi1.0Ag	Bal.	54.3	1.0	-	-
NiTi1.5Ag	Bal.	53.9	1.51	-	-
NiTi2.0Ag	Bal.	53.5	2.0	-	-
NiTiCu	Bal.	43.66	-	11.81	-
NiTiCo	Bal.	52.2	-	-	2.8

Table 1 - 2. Alloy design of Ti - Ag (unit : wt%)

\

Alloys	Ti	Ag
Ti	100	0
Ti0.5Ag	98.891	1.109
Ti1.0Ag	97.782	2.218
Ti1.5Ag	96.673	3.327
Ti2.0Ag	95.564	4.436
Ti2.5Ag	94.455	5.545
Ti3.0Ag	93.346	6.654
Ti3.5Ag	92.237	7.763
Ti4.0Ag	91.128	8.872
Ti4.5Ag	90.019	9.981

설계한 내용에 따라 아크 용해로에서 각 군 당 30g씩 용해하고 용해과정에서 얻은 주물을 조성의 균질화 (homogenization)를 위해 950° C의 진공 열처리로에서 72시간 진공상태로 가열 처리하였는데, 이는 편재되어있는 Ni, Ti, Ag 및 Ti, Ag 원소들을 골고루 섞어주는 과정이다.

이 시편들을 열연 (hot rolling) 하기위해 950° C에서 1차 압연, 다시 전기로에 넣고 가열 후 반복 압연하여 2mm의 균일한 두께의 시편으로 제작하고 1cm x 1cm의 크기가 되도록 절단하였다. 이 과정에서 석출물, 즉 Ni, Ti, Ag이 3가지가 고루 섞이는 것이 아니라 TiAg, Ti_2Ag 등 같은 석출물이 발생하는데 이를 제거하기 위해 950° C의 진공 열처리로에서 1시간동안 용체화 처리 (solution heat treatment) 하고 상온의 수중에 냉각하였으며 목적한 일련의 관찰을 위해 표면을 세마 (polishing) 및 초음파 세척 (ultrasonic cleaning)을 시행하였다.

2.2.2 조성분석

에너지 분산 분석기(EDS, Energy Dispersive Spectroscopy, Superdry model, Kervex, USA)를 이용하여 Ni, Ti, Cu, Co의 원소 함량을 측정하였고 은(Ag)이 첨가된 군은 은(Ag) 함량이 낮아 EDS로 측정이 불가능하여 시편을 질산과 불산의 혼합용액에서 녹인 뒤 원자 흡광 분석기 (Atomic Absorption Spectroscope, 6601 model, Shimadzu Co. Ltd., Japan)를 이용하여 분석하였다. 그리고 불순물 원소 C, S, O, N의 성분분석을 위해 CS analyzer와 NO analyzer (CS - 200, TC - 300, LECO, Michigan, USA)를 이용하였다.

2.2.3 상분석

NiTi 합금 및 Ti - Ag 합금의 변태온도 및 변태거동을 조사하기 위하여 DSC (Differential Scanning Calorimeter, Perkin - Elmer, Connecticut, USA)를 이용하였고 scan range는 30~150° C 였다. 이들의 미세조직 관찰을 위해 시편 연마 후 에칭 (etching) 하여 광학현미경으로 관찰하였다. 그리고 합금의 변태거동 및 상 분석을 위하여 Cu 타겟의 Kα선을 이용하여 scan range 20~65° , scan rate 4° /min 로 X선 회절 분석 (XRD, X- ray, Diffraction, D- Max Rint 240 model, Rigaku Co., Japan)을 시행하였다. XRD법은 금속의 결정구조를 파악하는 유용한 방법이다. 원자평면과 X선이 서로 간섭하여 회절된 X선 파장은 금속시편내의 원자배열 평면간의 거리와 유사하므로 Bragg 법칙에 의해 그 거리를 구할 수 있다. XRD는 NiTi 합금의 다양한 결정구조를 구별하는데 도움이 된다. 매우 유사한 결정구조를 구별하기는 어렵지만 오스테나이트와 마르텐사이트의 대칭성 구별에는 확실한 결과를 얻을 수 있다.

2.2.4 미세경도측정

기계적 특성을 평가하기 위해 미세 비커스 경도측정기 (MXT - α 7E model, Matsuzawa Seiki Co., Japan)을 이용하여 1,000g 하중으로 10회씩 미세경도를 측정하였다.

2.2.5 내식성시험

내식성 평가를 위해 인공타액 (table 2) 내에서 양극 분극 시험을 행하였다. 각 시편의 뒷면에 구리선을 납착하여 연결하고 단면적 1㎠만이 인공타액에 노출되도록 상업용 레진에 포매하였다. 인공타액을 실험 온도인 37℃까지 가열한 후 유지하다가 10㎖/min의 속도로 30분간 질소 bubbling을 하여 용액내의 용존산소를 제거하고 10분간 기상 탈기로 용기내의 잔여 산소를 배출하였다. 인공타액이 담긴 반응조에 시편을 장입하고 Potentiostat (model 263, EG & G)에 연결하였고 corrosion cell은 보조 전극(auxiliary electrode)으로 고밀도 탄소전극을 사용하였으며 기준 전극 (reference electrode)은 포화감흥전극 (saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. -600 mV의 음극 전류 하에서 10 분간 강제 환원을 시켜 시편 표면의 불순물 및 산화물을 제거한 후 다시 10분 간 개방 전위 하에서 안정화 후 -600㎷부터 1600㎷까지 분당 1㎷의 속도로 전위를 증가시키면서 양극 분극 시험을 시행하였다.

Table 2. Constituents of artificial saliva

Constituent	Concentration(g/ℓ)
NaCl	0.40
KCl	0.40
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.80
$Na_2S \cdot 5H_2O$	0.01
$CO(NH_2)_2$(Urea)	1.0
Distilled water	1000㎖

2.2.6 세포독성시험

세포 독성 실험을 위해서는 각 재료 당 시편을 4개씩 준비하고 agar와의 접촉 면적이 1 ㎠가 되도록 가공하여 ethylene oxide gas로 멸균한 후 멸균 증류수로 세척하였다. 양성 대조군은 구리 합금(NPG, Albadent Co., U. S. A.)을 사용하였고 음성 대조군은 Polyethylene을 사용하였다. α-MEM 배지에서 쥐의 섬유세포인 L-929 cell을 배양하여 부유액을 만들고 petri dish에 세포 부유액 10 ml를 첨가한 다음 24 시간 동안 배양하였다. α-MEM 배지를 제거하고 45 50℃의 Eagle's agar medium 10 ml를 각각의 petri dish에 첨가하여 30 분간 실온에서 방치하였다. Eagle's agar medium이 고체화된 후 중앙에 neutral red vital stain 용액 10 ml를 천천히 첨가하여 염색약이 전면에 퍼지게 한 다음, 30 분간 방치하였다. 염색약을 제거한 즉시 시편을 한천에 밀착되도록 얹은 후 37℃, 5 % CO_2의 배양

기에서 24시간 동안 배양하였다. Petri dish를 백지 위에 놓고 탈색 범위의 크기를 관찰하여 Zone index를 구하고, inverted phase contrast microscope(CK2, Olympus, Japan)로 탈색된 부위에서 세포가 사멸된 비율을 계산하여 lysis index를 구하였다. 시편 4 개의 zone index 및 lysis index를 평균하여 response index(ISO 7405:1997(E))를 구하였다.

제 3장 연구 결과

3.1 NiTi-Ag

3.1.1 조성분석

본 연구에서 제조된 Ni-Ti-X 합금들의 화학조성을 table 3에 나타내었다. Ti의 합금 조성은 일정하게 유지하고 Ni을 대체하기 위해 Ag, Cu, Co를 첨가하였다. Ti는 약 45 wt% 정도로 유지되었고 Ni은 첨가된 양에 따라 변화되는 것을 볼 수 있었다. 그리고 Ag를 첨가한 경우, 합금 설계에 의해 첨가한 양보다 아주 작은 양만이 합금에 함유되었다. NiTi, NiTiCu와 NiTiCo의 경우는 회수율이 높았으나, Ag가 첨가된 NiTi-Ag 합금의 경우는 Ag의 증발에 의해 회수율이 낮게 나타났다. 아크 용해 및 진공 열처리 등 여러 공정을 거치는 동안의 시편 오염 정도를 파악하기 위해 불순물 원소를 분석한 결과 오염의 방지가 충분히 이루어진 것으로 나타났다.

Table 3. Chemical compositions of NiTi alloys made in this study (unit : wt%)

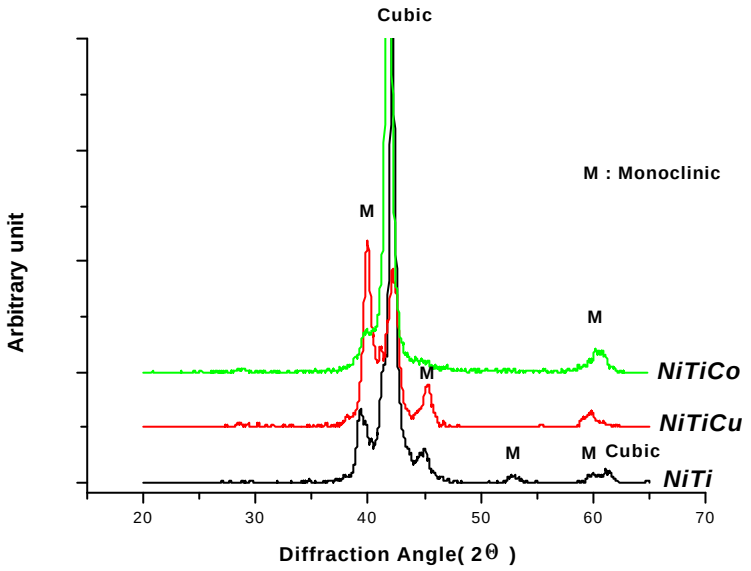
Sample	Ti	Ni	Ag	Others	O	N	C	S
NiTi	45.06	54.94	-	-	0.01757	0.00465	0.02942	0.00553
NiTi0.5Ag	44.02	55.98	0.1205	-	0.02354	0.00353	0.01378	0.00436
NiTi1.0Ag	45.95	54.09	0.1496	-	0.02035	0.00296	0.01447	0.00330
NiTi1.5Ag	44.50	55.50	0.1535	-	0.01451	0.00254	0.01877	0.00598
NiTi2.0Ag	46.28	53.72	0.2633	-	0.02318	0.00299	0.01310	0.00409
NiTiCu	42.37	43.33	-	14.30	0.03031	0.00280	0.01149	0.00479
NiTiCo	45.02	51.10	-	3.88	0.02533	0.00511	0.01368	0.00552

3.1.2 상분석

NiTi 합금들의 상 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. NiTi 합금들 모두가 입방정(cubic) 구조의 오스테나이트상과 단사정(monoclinic) 구조의 마르텐사이트상이 혼재된 상태로 존

재하고 있는 것으로 나타났다. 합금에 첨가된 원소와 양에 따라 마르텐사이트의 양이 다르게 나타나고 있음을 보여주고 있다. 용체화 처리된 NiTi 합금들 중에서 은이 첨가된 합금들에서 마르텐사이트상이 다른 합금들보다 많이 나타나는 것으로 나타났다.

NiTi 합금들의 미세조직 관찰 결과 (Fig. 2)에서 오스테나이트뿐만 아니라 마르텐사이트도 관찰되었다. NiTi와 NiTi - 1.5Ag에서 더 자세히 보면 (Fig. 3), 결정립 내부에 줄무늬처럼 보이는 것이 마르텐사이트 변태의 특징인 표면기복(surface distortion)으로 마르텐사이트상 생성에 기인된 것이다. 합금들의 조성에 따라 마르텐사이트 상의 분율이 변화되는 것으로 나타났다. NiTi, NiTiCo와 NiTi - 2.0Ag의 경우는 오스테나이트 상이 많이 관찰되었고, NiTiCu와 NiTi - 2.0Ag을 제외한 NiTi - Ag 합금은 마르텐사이트 상분율이 높은 것으로 나타났다.



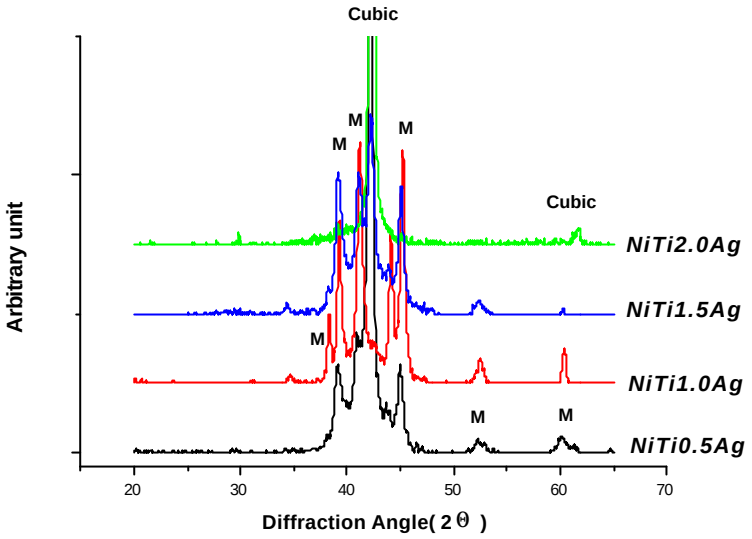
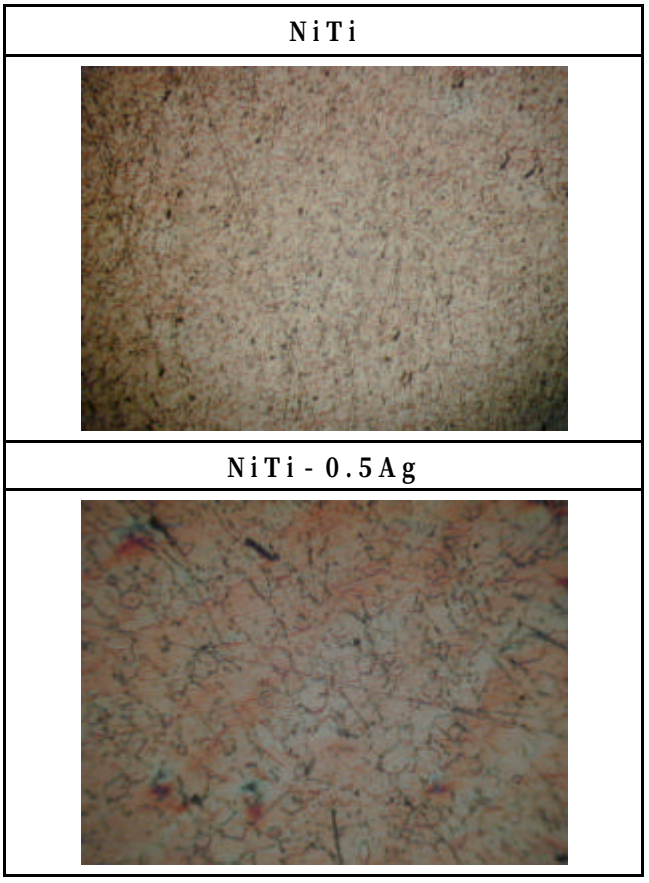
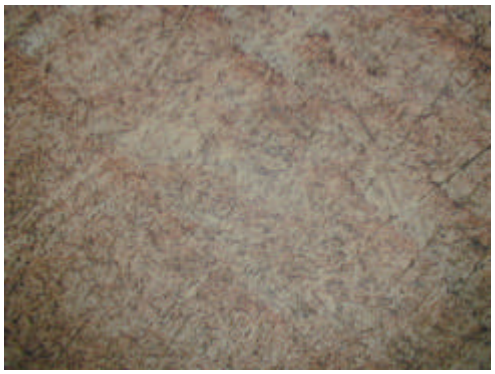
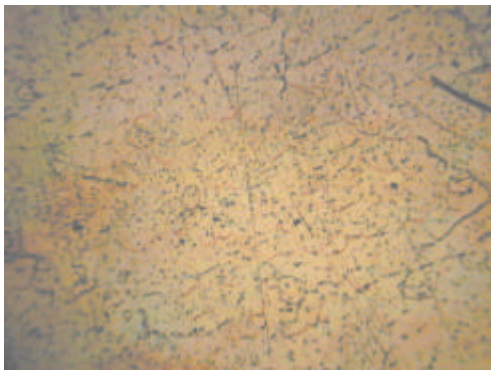
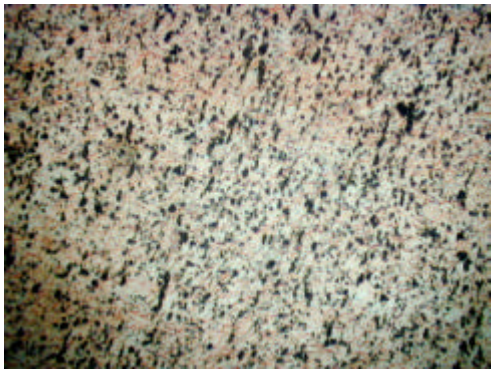


Fig. 1. X - ray diffraction patterns of NiTi alloys.



NiTi - 1.0Ag

NiTi - 1.5Ag

NiTi - 2.0Ag

NiTi - Cu


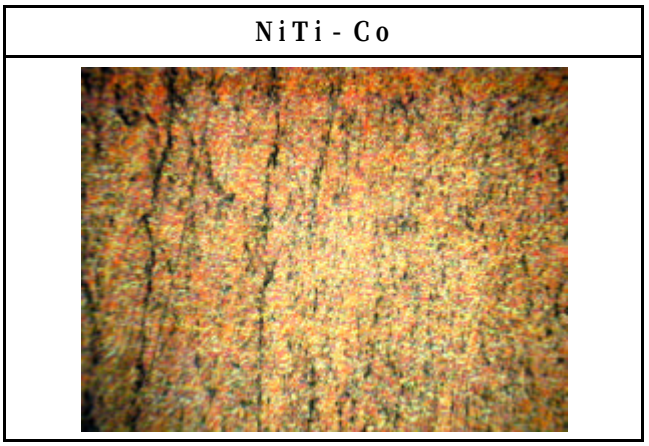
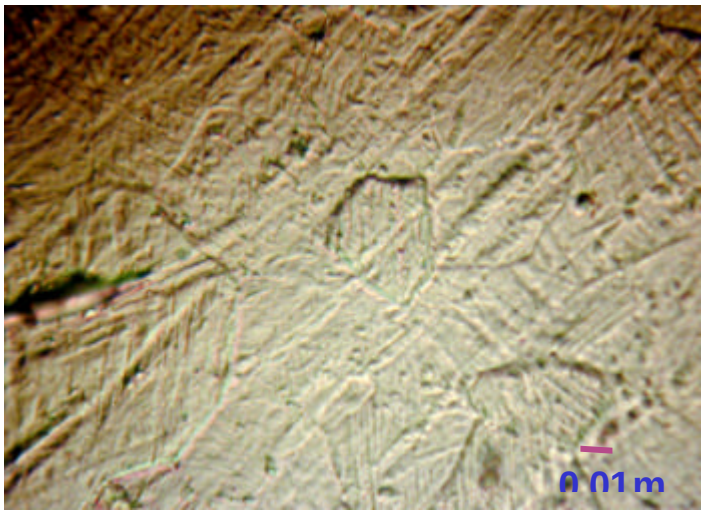


Fig. 2. Microstructural photographs of NiTi, NiTi - Ag, NiTiCu and NiTiCo alloys (×100).



(a) NiTi

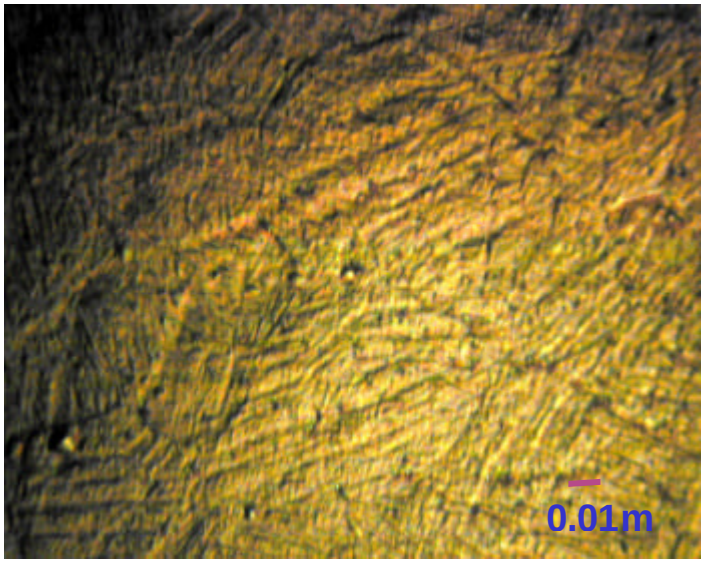


Fig. 3. Microstructural photographs of NiTi and NiTi - 1.5Ag (×400)

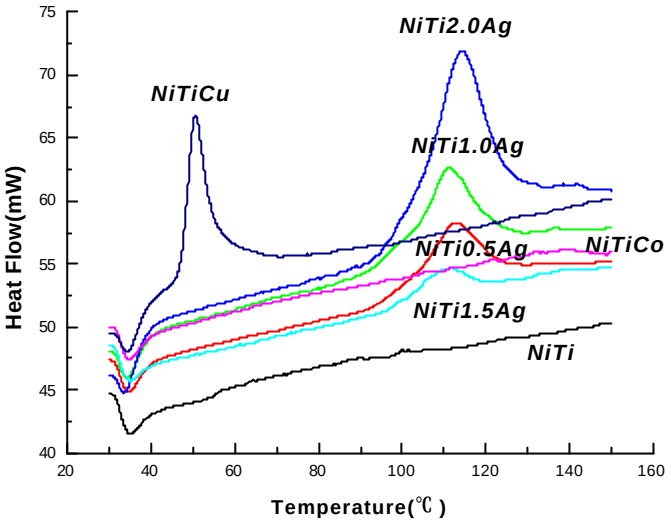


Fig. 4. Transformation Temperature of NiTi alloys measured by DSC

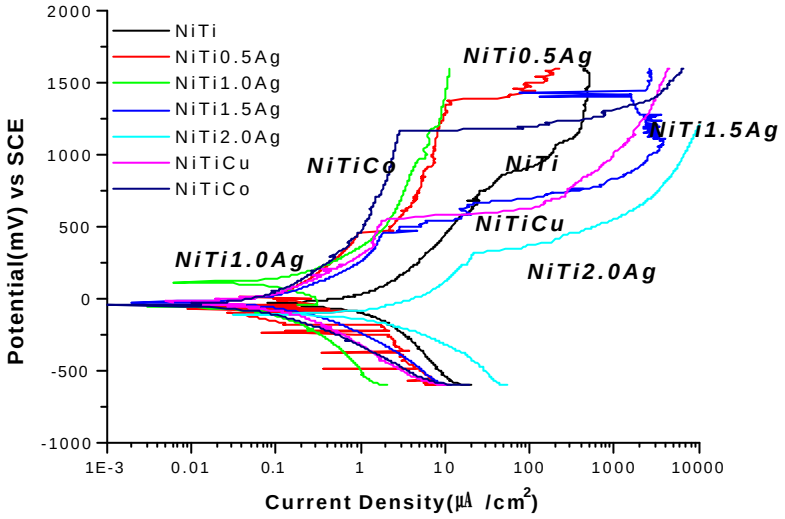


Fig. 5. Anodic polarization curves of NiTi alloys in artificial saliva

3.1.3 상변태 분석

상변태 거동을 관찰하기 위해 변태온도를 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. NiTi와 NiTiCo는 측정 범위에서 변태 거동을 보이지 않았다. NiTiCu는 45 55℃ 구간에서 변태가 일어나고 있음을 알 수 있다. 그리고 NiTi-Ag의 경우는 약 100℃에서 변태의 시작이 이루어졌고, 0.5, 1.0, 1.5와 2.0wt% Ag 첨가에 따라 각각의 변태 시작온도가 100.1, 100.4, 101.6 그리고 101.9℃로 은이 첨가되지 않은 NiTi에 비해 변태 온도가 상승하였음을 알 수 있다. 은 함량 증가에 따라 약간의 변태 온도가 증가하는 경향을 보였지만 유의한 차이는 없는 것으로 나타났다.

3.1.4 내식성 분석

NiTi 합금들의 내식성 평가를 위해 양극분극 실험을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. NiTi 합금들은 인공타액 내에서 높은 내식성을 갖는 것으로 나타났다. 부동태 전류 밀도의 관점에서 보면, NiTi-2.0Ag를 제외한 NiTi-Ag 합금, NiTiCu 그리고 NiTiCo가 NiTi보다 낮은 부동태 전류밀도를 보이고 있었고, 전류밀도는 약 1 μA/cm^2 이었다. 그리고, NiTiCu, NiTi-1.5Ag와 NiTi-2.0Ag가 각각 약 545, 456 와 319 mV(SCE)에서 공식이 발생되는 것으로 나타났지만, 나머지 합금들은 공식의 발생이 없는 것으로 나타났다.

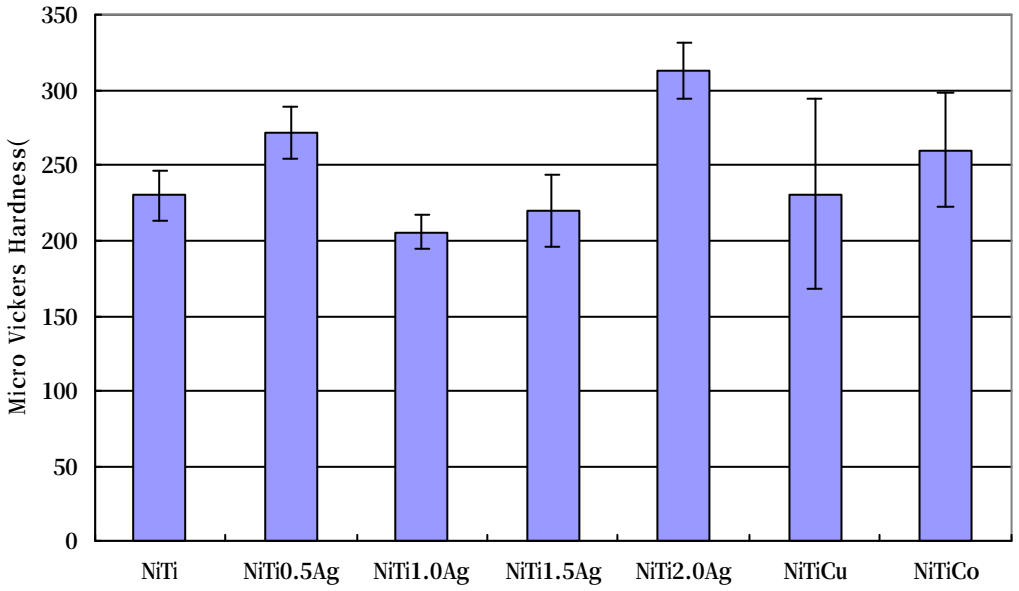


Fig. 6. Microhardness (Hv) of NiTi alloys

3.1.5 경도측정

기계적 특성 평가를 위해 수행된 미소 경도 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이들 합금의 경도 값은 약 205 313 Hv에 분포되어 있었고, NiTi-2.0Ag가 가장 높은 경도 값을 갖는 것으로 나타났지만, 은(Ag) 함량에 따른 경도의 증가를 보이지 않았다.

3.1.6 세포독성분석

NiTi-Ag 합금의 세포독성 평가결과를 Table 4에 나타내었다. NiTi-Ag 합금의 세포 독성이 none 또는 mild로 나타나 은첨가에 의한 독성이 없는 것으로 보인다.

Table 4. Cytotoxicity of NiTi-Ag alloys

	Zone Index	Lysis Index	Response Index	
0.25Ag	0 0	0 1	0/1	mild
0.5Ag	0 0	0 0	0/0	none(-)
0.75Ag	0 0	0 1	0/1	mild
1.0Ag	0 1	1 1	0/1	mild
NiTi	1 1	1 2	1/2	mild(+)
NiTiCu	1 1	1 2	1/2	mild(+)
NiTi-Co	1 1	1 2	1/2	mild(+)
Positive(NPG)	2 4	4 4	2/4	Moderate(++)
Negative(glass)	0 0	0 0	0/0	none(-)

3.2 Ti-Ag

3.2.1 조성분석

Ti에 은 함량을 0부터 4.5 at%까지 0.5 at%씩 증가시키면서 설계한 합금의 용해 및 주조성을 파악하기 위해 EDS, CS와 ON analyzer를 이용하여 조성 검사를 수행하였다. 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 조성 분석 결과 시편의 순도는 99.9% 이상의 순도를 유지하고 있었다. 본 연구에서 제작된 합금은 아크 용해 및 균질화 열처리, 열간 압연, 용체화 열

처리되어 그 과정에서 불순물이 혼입될 수 있다. 그러나 조성 분석 결과에서 높은 순도를 유지하고 있다는 것은 제작 과정에서 불순물의 유입은 크지 않았다는 것을 의미한다. 특히 Ti 합금에서 문제시 되는 산소의 혼입은 0.07 wt%이하로 조절되었다. Ti 와 은(Ag)의 함량은 설계된 조성과의 차이를 보였으나 그 차이는 크지 않았다.

Table 5. Chemical compositions of Ti - Ag alloys manufactured in this study

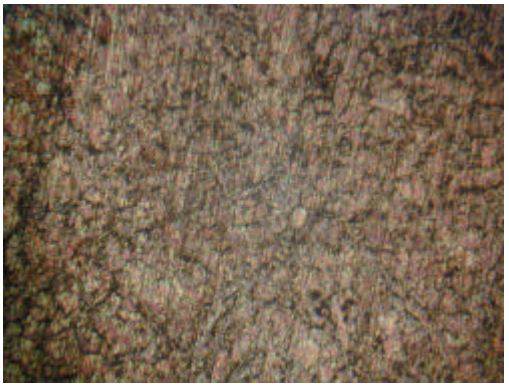
Alloys	Ti		Ag		Carbon	Sulfur	Oxygen	Nitrogen
	wt%	at%	wt%	at%	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)
Ti	98.94	99.53	1.06	0.47	0.03718	0.01067	0.02177	0.00142
Ti0.5Ag	98.78	99.45	1.22	0.55	0.04480	0.01355	0.01378	0.00001
Ti1.0Ag	96.39	98.36	2.93	1.32	0.03553	0.00099	0.01211	0.00080
Ti1.5Ag	97.07	98.68	3.61	1.64	0.01500	0.00366	0.02729	0.00026
Ti2.0Ag	95.83	98.10	4.17	1.90	0.02775	0.00427	0.01578	0.00065
Ti2.5Ag	93.33	96.63	6.67	3.07	0.03567	0.00429	0.03830	0.00285
Ti3.0Ag	92.31	96.43	7.69	3.57	0.02419	0.00262	0.05200	0.00201
Ti3.5Ag	92.21	96.38	7.79	3.62	0.04121	0.01187	0.05955	0.00300
Ti4.0Ag	91.79	96.18	8.21	3.82	0.04959	0.00111	0.01508	0.00078
Ti4.5Ag	89.86	95.23	10.14	4.77	0.02528	0.00400	0.06725	0.00245

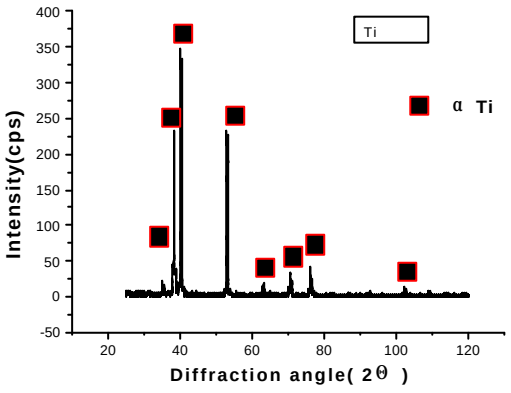
3.2.2 상분석

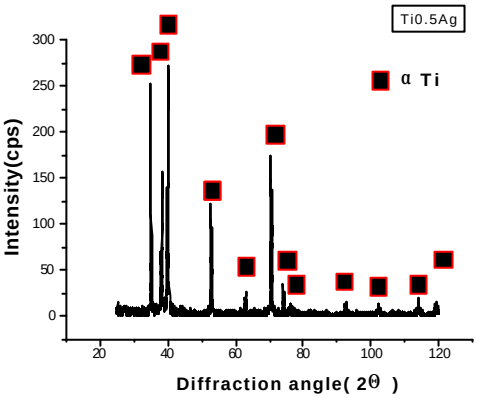
XRD를 이용한 상분석 결과가 Fig. 7에 나타나 있다. Ti - Ag 합금들 중에서 2.5 at% Ag 까지는 α phase(hcp structure)만을 관찰할 수 있었고, 3.0 at% 이상의 은에서는 β phase(bcc structure)이 안정하였고, α phase도 관찰할 수 있었다. 이러한 결과를 볼 때, Ti - Ag 합금에 대한 은은 β 상 안정화 원소임을 알 수 있었다. 그리고, Ti - 3.0Ag 합금의 XRD 회절선에서 금속간 화합물인 TiAg 회절선이 관찰되었다. 합금 내에 일정 분율 이상이 존재해야 회절선에 나타나는 것으로서 이 조성의 합금은 다른 합금에 비해 높은 석출이 있었던 것으로 관찰되었다. Ti 합금에 은 함량이 증가하면 Fig.7에 제시된 상태도에서처럼 α phase와 Ti_2Ag, TiAg와 같은 석출물들이 공존할 수 있음을 알 수 있다.

미세조직 관찰을 통해 상분석 결과를 다시 한번 확인하였다. Ti - Ag 합금들의 미세조직 사진을 Fig. 7 에 제시하였다. Ti의 경우 α phase만이 존재하는 것을 관찰하였고 결정립계가 명확하게 보이는 것을 볼 수 있었다. 이에 은의 함량을 1.5 at%까지 증가시키면 결정립계가 명확하게 관찰되지 않았지만 결정립의 크기가 Ti 보다 작은 것으로 관찰되었다. 그리고 검은색 줄이 조직사진에서 관찰되었는데 이는 조성 불균일에 의해 선택적으로 우선 에칭

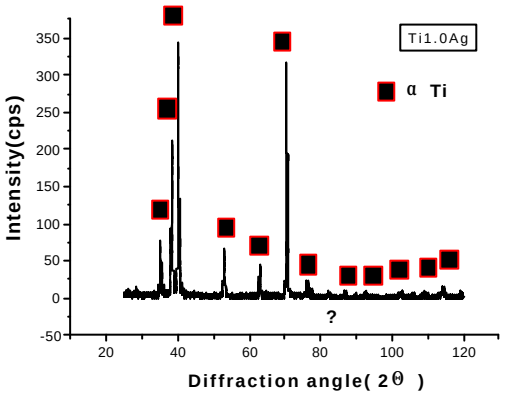
이 된 것으로 생각된다. 은 함량이 2.0 - 3.0 at% 범위에서 β 상 내에 침상의 α phase이 형성되는 것을 관찰하였다. 그런데 4.0 at% Ag에서는 이러한 상 구조가 관찰되지 않았고, 4.5 at% Ag에서는 석출물들의 형성을 관찰할 수 있었다.

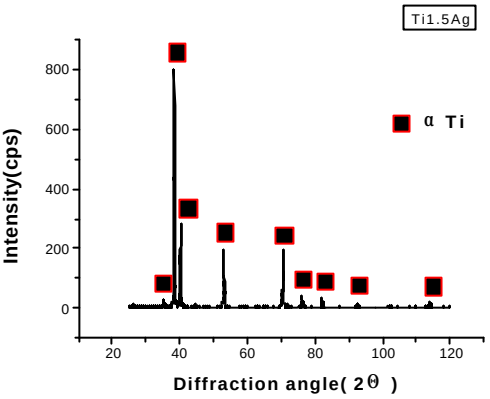






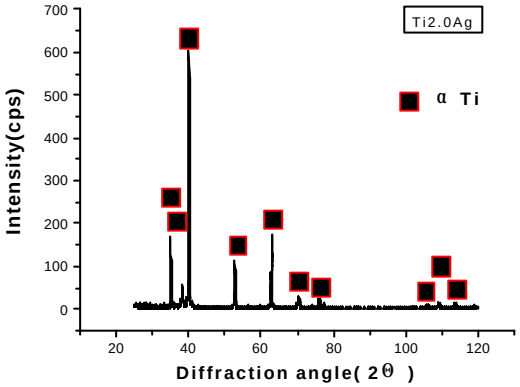
(a) Ti (b) Ti - 0.5Ag



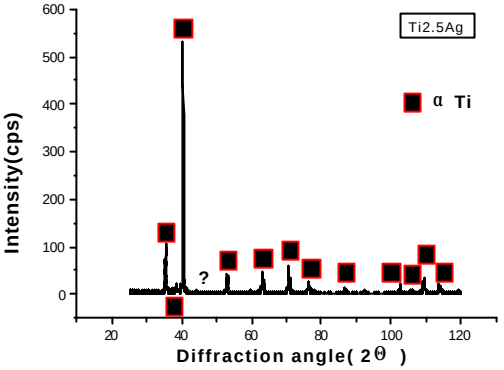


c) Ti - 1.0Ag

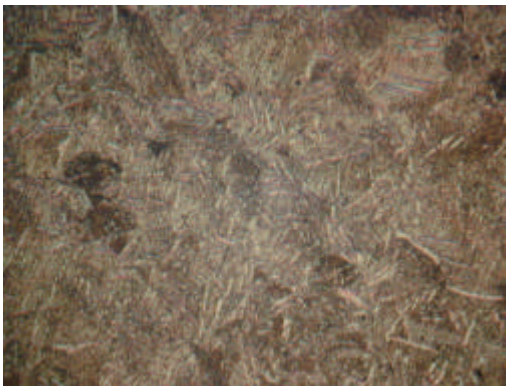
(d) Ti - 1.5Ag

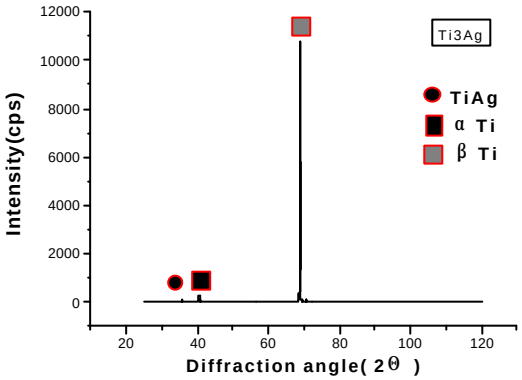


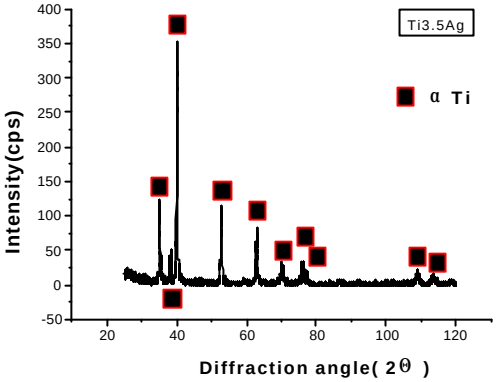
(e) Ti - 2.0Ag



(f) Ti - 2.5Ag

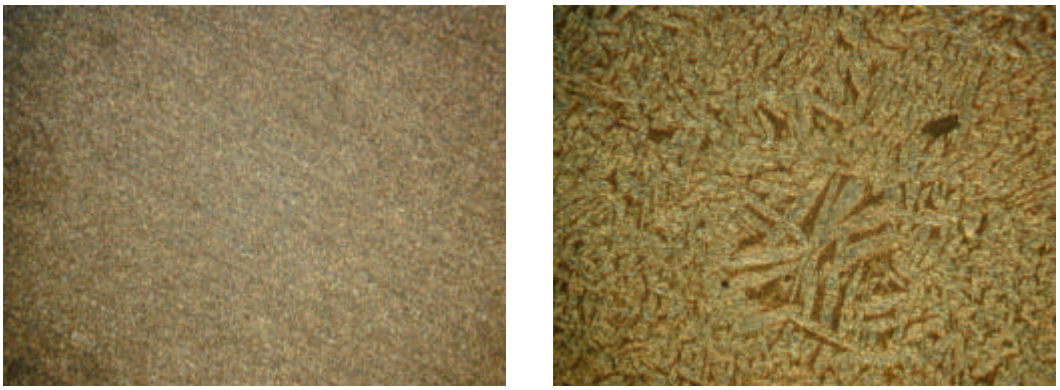


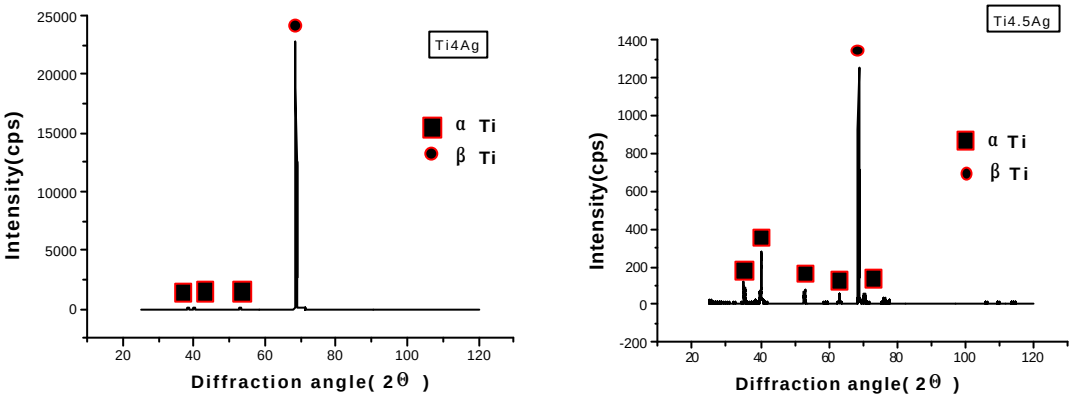




(g) Ti - 3.0Ag

(h) Ti - 3.5Ag





(i) Ti - 4.0Ag (j) Ti - 4.5Ag

Fig. 7. Microphotographs and XRD patterns of Ti - Ag alloys

3.2.3 내식성 분석

Ti에 Ag를 첨가한 합금의 내식성 평가를 위해 양극분극실험을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Ti에 은을 첨가한 경우 양극분극곡선 상에서 부동태 전류밀도를 감소시키고 있었으며, 공식전위는 나타나지 않고 안정한 상태를 유지하였다. 2.0 at% Ag가 첨가된 합금이 가장 높은 부동태 전류밀도(1 mA/cm2)를 보였고 나머지 합금은 비교적 높은 내식성을 갖는 것으로 나타났다. Ti 와 Ti - 1.0Ag가 약 50 μA/cm2의 부동태전류밀도를 보였고, Ti - 0.5Ag, Ti - 1.5Ag, Ti - 3.0Ag, Ti - 4.0Ag가 약 2 - 5 μA/cm^2정도의 부동태 전류밀도를 보였고, Ti - 2.5Ag와 Ti - 3.5Ag가 가장 낮은 부동태 전류밀도를 보였다. 부동태 피막은 비교적 안정한 것으로 관찰되었다. Ti에 은을 첨가한 경우 내식성의 증가가 관찰되었

다.

Ti-2.0Ag 합금의 내식성 저하의 원인을 알아보기 위해 합금의 미세조직을 관찰한 결과 (Fig.10) 이 합금의 경우 많은 석출물이 미세조직 사진에서 관찰되었다. 이는 Ti-Ag의 석출물로 생각되면 이러한 원인에 의해 높은 부동태 전류밀도를 보인 것으로 생각된다.

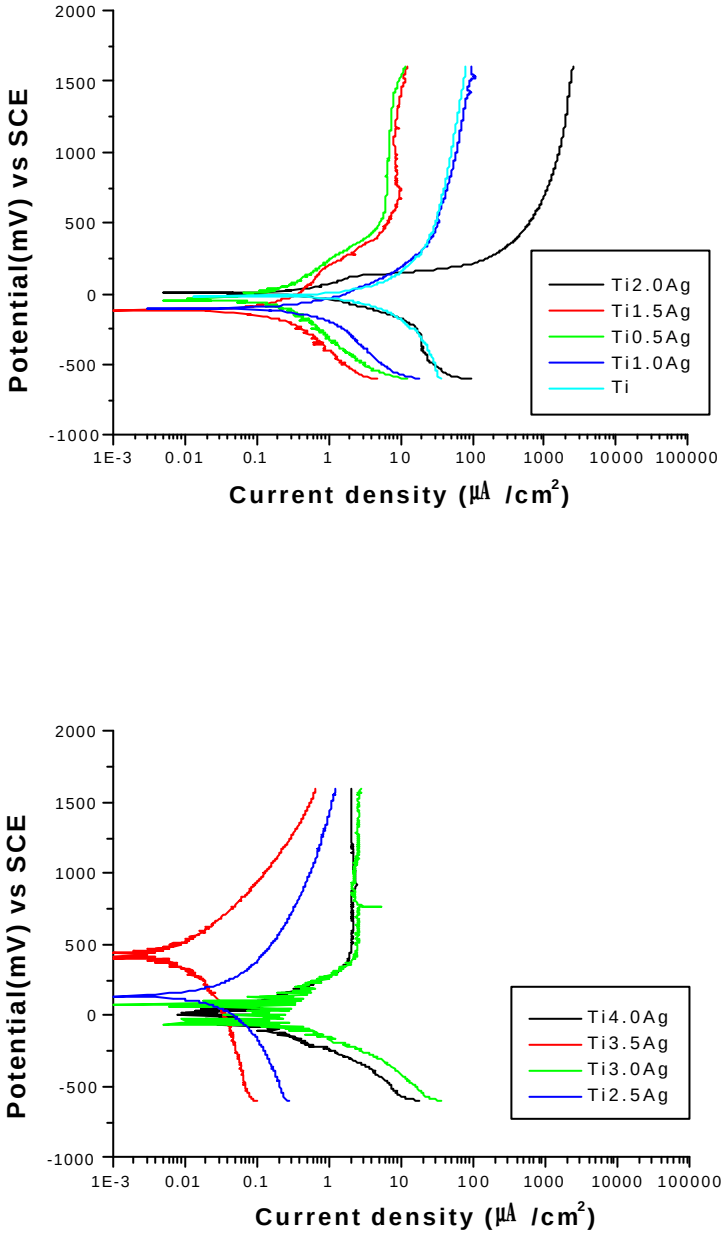


Fig. 8. Anodic polarization curves of Ti-Ag alloys in artificial saliva at 37℃

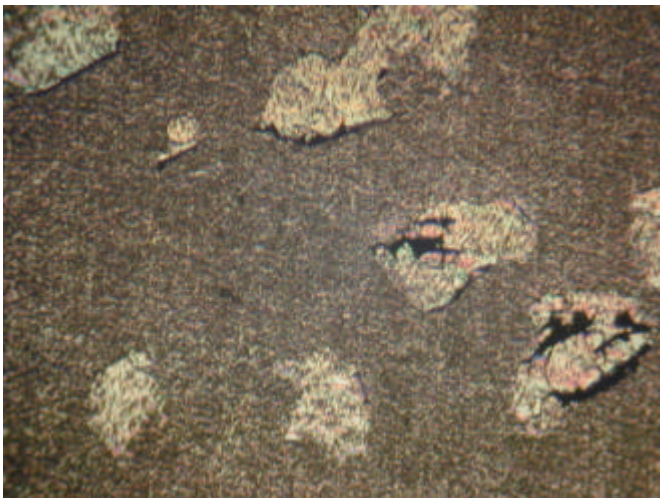


Fig. 9. The precipitates are shown in microphotograph of Ti - 2.0Ag alloy

3.3.4 경도측정

Ti - Ag 합금의 미세조직이 기계적 특성과 어떠한 관계를 가지고 있는지 알아보기 위해 측정된 미소 경도 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

은 함량이 증가함에 따라 경도가 증가하는 경향을 보였다. 하지만 3.0 at% 이상의 은을 함유한 합금에서 합금의 경도 감소가 관찰되었다. Ti에 대해 은 첨가에 따른 경도값의 최고 증가량은 약 100% 정도였다. 은 함량이 2.0 - 3.0 at% 에서 경도의 높은 증가는 고용강화 및 α→β transition에 의한 효과로 생각된다. 3.5 at% 이상에서의 경도값이 0 - 1.5 at% Ag 합금의 경도값 범위로 감소하였다. 미세 조직 사진에서 관찰된 각 합금의 상의 존재 형태와 경도값의 결과가 전반적으로 일치하는 것으로 나타났다.

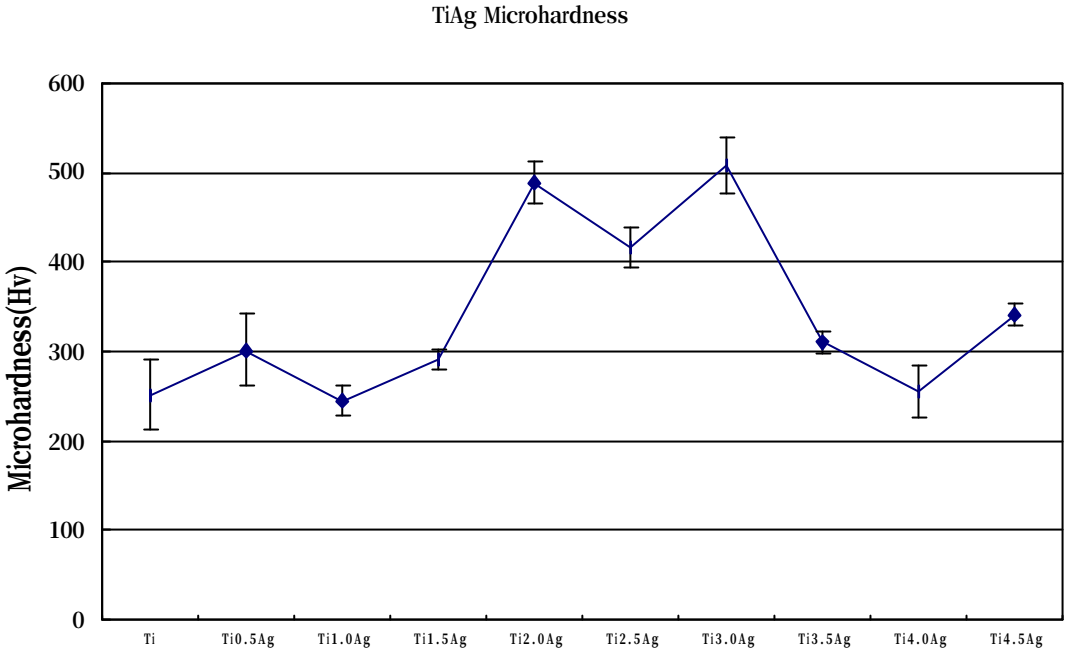


Fig. 10. Microhardness (Hv) of Ti-Ag alloys

3.3.5 세포독성시험

Ti-Ag 합금의 세포독성 평가결과를 Table 6에 나타내었다. Ti-Ag 합금의 세포 독성이 none 또는 mild로 나타났다. Ti-Ag 합금은 Ti에 비해 높은 경도, 높은 내식성을 보였고, 은 첨가에 의한 독성이 없는 것으로 나타났다. 그러므로 Ti-Ag 합금은 순수 Ti에 비해 높은 생체재료로서의 특성을 갖는 것으로 생각된다.

Table 6. Cytotoxicity of Ti - Ag alloys

Sample	Zone Index	Lysis Index	Response Index	Result
Ti	0 0	0 0	0/0	none(-)
Ti 0.5Ag	0 0	0 1	0/1	mild
Ti 1.0Ag	0 0	0 0	0/0	none(-)
Ti 1.5Ag	0 0	0 0	0/0	none(-)
Ti 2.0Ag	0 0	0 1	0/1	mild
Ti 2.5Ag	0 1	1 1	0/1	mild
Ti 3.0Ag	1 1	1 2	1/2	mild(+)
Ti 3.5Ag	0 1	1 1	0/1	mild
Ti 4.0Ag	1 1	1 2	1/2	mild(+)
Ti 4.5Ag	0 1	1 1	0/1	mild
Positive(NPG)	2 4	4 4	2/4	Moderate(++)
Negative(glass)	0 0	0 0	0/0	none(-)

제 4장 총괄 및 고찰

생체금속재료는 구조 또는 기능을 보강하는 목적으로 사용되기 때문에 사용목적에 따라 재료에 요구되는 조건이 다르며, 이러한 목적에 따라 재료의 선택이나 개발이 이루어져야 한다. 인공치아의 경우는 높은 탄성계수, 마모와 충격에 대한 높은 저항성을 보유하고 있어야 하고, 인공뼈나 인공관절의 경우는 뼈와 유사한 기계적 특성과 탄성률을 가지고 있어야 하고, 피로와 마모에 대한 저항성을 가져야 하고 적당한 중량과 밀도를 가져야 한다. 현재까지 사용되는 생체금속재료 중 Ti와 그 합금이 이러한 조건을 가장 잘 만족하는 것으로 알려져 있다. 그리고 형상기억합금 또는 초탄성 합금의 인체 내 응용이 현재 활발하게 이루어지고 있다. 현재 가장 널리 사용되고 있는 것은 NiTi 합금으로서 합금의 조성, 가공, 열처리 정도에 따라 형상기억효과 또는 초탄성 효과를 갖는다. 이들 합금의 낮은 탄성 계수, 넓은 작용 범위, 높은 되튕김 현상(spring back)은 현재 치과 교정용 선재로서 널리 이용되고 있는 특성이다. 그리고 골절 부위의 치료를 위한 골절용 클립의 사용이 확대되고 있다.

하지만 이러한 합금 또한 변형 및 접합이 곤란하고, 니켈과 Ti의 원자 조성비가 1:1로 높은 니켈 함량을 가지고 있기 때문에 장기간의 골 내 매식재로서의 사용에 대한 논란이 있다.

본 연구에서는 NiTi 합금의 니켈 용출에 의한 부작용을 최소화하기 위해 합금의 내식성 향상과 변형 특성을 개선하기 위해 새로운 합금을 개발하고자 하였다. 그리고 순수 Ti의 경우 높은 내식성과 생체적합성을 보유하고 있어, 생체금속 재료 중 가장 각광 받고 있는 재료이지만 낮은 강도 및 낮은 내마모성에 의한 그 사용 범위에 대한 제약이 많은 실정이다. 그래서, Ti 합금의 내식성의 향상과 더불어 강도가 증가된 합금의 개발에 그 목적을 두었다.

순수 Ti와 그 합금의 경우 불순물 및 합금원소의 첨가는 순수 Ti에 비해 내식성의 저하가 이루어지고 기계적 특성의 향상이 있는 것이 보편적이다. Ti 합금 중 순수 Ti에 첨가되어 내식성을 향상시킬 수 있는 원소는 Pt와 Au로 알려져 있고, 나머지 합금 원소는 내식성이 저하되는 것으로 보고되고 있다 [28]. 이처럼 기계적 특성과 내식성과는 상반된 결과를 초래하는 것이 일반적이다. 하지만 본 연구에서는 기계적 특성의 개선과 내식성의 향상을 동시에 이룰 수 있는 합금의 개발을 목표로 하여 NiTi 합금 및 Ti 합금에 은을 첨가하여 NiTi-Ag와 Ti-Ag합금을 제조하였다.

4.1 NiTi-Ag 합금

보통의 금속재료에서는 탄성한도 이하의 변형은 제하하면 완전히 원형으로 돌아가나 탄성한도에서 다시 항복점을 넘으면 탄성변형분만 회복하고 소성변형분은 남아서 영구변형이 되며 이것을 가열해도 연화할 뿐이다. 형상기억합금은 변형응력을 가한 때에는 일반금속과 같으나 제하 후는 겉보기 소성변형이 남는다. 그러나 이들 변형은 합금을 마르텐사이트 변태의 온도 범위 이상으로 가열하면 변형전의 상태로 돌아간다. 초탄성 합금은 항복구역까지 변형한 후 제하하면 원상태로 돌아간다. 초탄성 효과에 의해 회복될 수 있는 변형량에는 일정한 한도가 있으며 어느 변형량에 이르면 원형으로 돌아가지 않게 된다. 이들의 한계치는 NiTi 합금에서는 약 7~8%이다. 형상기억 합금 또는 초탄성 합금이 온도변화에 의하여 상변태가 일어나는 것을 온도유기변태라고 하고, 온도의 변화외에 응력에 의해서도 상변태가 일어날 수 있는데, 이를 응력유기변태라고 한다. NiTi 합금이 열탄성 혹은 형상기억의 성질을 나타내는 것은 온도유기 변태에 의한 것이고, 초탄성의 성질을 나타내는 것은 응력유기 변태에 의한 것이다.

Buehler, Gilfrick, and Wiley [29]에 의해 1960년대 초반에 개발되어 1971년 Andreasen에 의해 교정학 분야에 도입된 Nitinol은 안정화된 상에 따라 오스테나이트 nitinol (A-Niti)과 마르텐사이트 Nitinol (M-Niti)로 구분된다. 최초로 소개되었던 M-Niti 탄선의 가장 큰 장점은 되튕김 성질과 유연성 (flexibility)이 우수하다는 것이라 할 수 있다. 따라서 낮은 힘으로 먼 거리를 activation하여야 하는 초기 배열 시기에 유리한 탄선재라고 할 수 있으며, 교정용 철사 교환 횟수의 단축, 임상 시간의 단축, leveling에 소요되는 치료기간의 단축, 환자의 불편감의 감소등이 M-NiTi 탄선의 장점으로 거론된 바 있다. 그러나, 제 1세

대인 Nitinol 합금이나 다른 비초탄성 NiTi 합금 선재들은 주로 가공경화된 (work-hardened) 마르텐사이트상으로 초탄성의 성질이 없으며, 48~82° C에서 상변태가 일어나므로 구강내 온도에서는 형상기억 혹은 열탄성의 특성도 응용할 수 없다. 또한 성형성 (formability)이 불량하기 때문에 preadjusted appliance에서만이 적합한 재료이며 가공경화가 되어 있어 쉽게 brittle fracture와 fatigue fracture가 일어난다는 점 등을 단점으로 들 수 있고, bend를 부여하기도 어려울 뿐만 아니라 bend에 의하여 역학적 성질이 변화하는 것으로 보고되어 있다. 이런 필요에 따라 제 2 세대 NiTi는 초탄성을, 제 3세대 NiTi는 열탄성과 응력유기변태에 의한 탄성을 지니도록 고안되었다. cobalt 성분을 첨가하여 제조한 Titanol이나 Orthonol은 약간의 bend를 부여할 수 있다. A-NiTi wire의 장점은 되튕김 특성이 M-NiTi보다도 우수하고 특히 초탄성의 성질을 지닌 것이라 할 수 있다. 이의 단점은 성형성과 용접성 (joinability)이 불량하다는 것과 가격이 너무 비싸다는 것을 들 수 있다. A-NiTi에 대하여 Burstone [30] 등이 보고한 역학적 성질을 살펴보면, 되튕김 성질이 M-NiTi에 비하여 1.6배, 스테인레스 강에 비하여 4.4배인 것을 알 수 있다.

형상기억효과는 NiTi 합금의 고유성질로서 온도에 의해 원자결합이 변화하는 데서 기인한다. 이런 결합의 변화가 일어나는 온도범위를 보통 TTR(transition temperature range)라고 부르며 이 범위 아래에서는 NiTi 합금이 연성을 가지며 소성변형을 한다. 변형을 준 뒤 가열하여 이 범위보다 높은 온도로 올라가면 합금은 원래의 형태를 회복한다. 이 온도범위는 합금의 화학적 조성과 제작방법에 따라 달라진다. 가령, 니켈과 Ti의 조성비를 변화시키거나 니켈 대신에 코발트를 첨가하면 달라진다. 보통 이런 형상기억효과를 선재에 나타내려면 원하는 형태로 만든 뒤 450~500 °F까지 10분간 가열했다가 냉각한다. 이렇게 제작된 선재는 TTR 이하에서는 소성변형이 일어나도 TTR 이상이 되면 원형태를 회복한다.

초탄성은 의탄성 (pseudoelasticity)이라고도 부르며, NiTi 선재를 어느 정도의 하중을 주어 활성화(activation)시키면 체심입방 오스테나이트 구조에서 대칭성이 떨어지는 monoclinic, triclinic 또는 hexagonal closed-packed 마르텐사이트 구조로 상변태 (phase transformation)를 일으키면서 마르텐사이트 변태온도보다 조금 높은 구역에서 나타나며, 결정의 배열상 확산(diffusion)이 없고 결정의 방향만 바뀌는 쌍정(雙晶, twinning) 기전에 의하여 원자배열이 변형되었다가 응력이 제거되면 다시 원상으로 회복되는, 다시말해 마르텐사이트에서 오스테나이트로 역상변태가 일어난다. 고로 초탄성 성질을 잘 나타내려면 선재를 제작할 때에 오스테나이트상이 많이 존재하도록 만들어야하나, 오스테나이트 상은 가공이 어려운 단점이 있다. 마르텐사이트 변태온도보다 훨씬 높은 온도구역에서는 이상과 같은 현상은 볼 수 없으나 우수한 내식성과 내마모성을 겸비한 구조재가 된다.

현재까지 형상기억효과나 초탄성 현상을 나타내는 합금으로 알려져 있는 것들은 NiTi, Ni-Al, Ag-Cd, Au-Cd, Cu-Al-Zn, Cu-Au-Zn, Cu-Sn, Cu-Zn, In-Tl, In-Cd, Ti-Ni-Cu, Ti-Ni-Fe, Cu-Zn-Al이며, 이중 실용합금으로는 NiTi 계와 Cu 계의 Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al 합금의 3 종류이다. [31] NiTi 합금은 금속간화합물인데도 소성가공할 수 있고 상온부근에서 마르텐사이트 변태하는 특성을 갖고 있다. NiTi 형상기억합금은 오스테나이트

상에서 CsCl 형의 결정구조를 갖는데 원자비가 1 : 1 의 정수로 이루어진 규칙격자를 갖는 금속간 화합물이다. 일반적으로 금속간 화합물은 재료의 경도가 높고 취성을 지니는 재료이나 NiTi 형상기억합금은 이러한 금속간 화합물과는 달리 금속간 화합물 중 소성가공을 할 수 있는 몇 안 되는 재료 중의 하나로서 타 금속간 화합물보다 가공이 용이한 편이다. 초탄성 기구는 Au - Cd 및 In - Ti 합금에서 규명된 이래 1970년 초까지 형상기억효과와 별개의 주제로 초탄성 효과의 연구가 수행되었기 때문에 연구자들은 NiTi 형상기억합금에서 어느 일정한 조건을 만족하여 주면 형상기억 효과를 나타내고 또한 초탄성 효과를 나타낸다는 사실을 발견하지 못하였으나 이러한 초탄성 기구가 규명되면서 NiTi 형상기억합금의 이용범위가 확대되었으며 초탄성을 이용한 응용제품 개발의 전기가 마련되었다. 초탄성 효과를 이용한 제품은 형상기억 효과보다 뒤늦게 발견된 특성임에도 불구하고 그 응용이 매우 활발히 이루어지고 있다. 초탄성 효과를 이용한 응용제품의 최초의 산업화는 치열 교정용 선재에 의해 이루어졌으며 NiTi 형상기억합금으로 제조된 치열 교정용 선재의 특성이 기존 재료보다 우수하여 그 수요가 급속히 증가하고 있다. 인체 내에서 사용하기 위한 형상 기억 합금은 변태 구간이 인체의 온도와 유사한 범위에 존재해야 하기 때문에 여러 종류의 형상기억합금이 개발되었지만 현재 그 사용이 NiTi 합금에 국한되는 이유이기도 하다.

NiTi 합금의 변태온도는 화학조성, 가공 및 열처리 등에 의해 결정되는데 변태온도 변화에 가장 큰 영향을 초래하는 변수는 합금의 화학 조성이다. NiTi 합금은 Ni:Ti를 원자 %로 50 : 50 정도에서 바람직한 형상기억 효과를 나타내는데 이러한 조성 부근에서 니켈의 1% 증가에 따라 약 100 ℃의 변태온도가 강하되는 것으로 보고되고 있다. [32] 변태온도와 관련된 응용제품의 작동온도를 기준으로 ±1℃의 정밀도 있는 응용부품을 제조하고자 하면 합금조성의 범위를 ± 0.01% 이하로 조절하여야만 용해 후 적절한 열처리 및 가공 등에 의하여 목표 구동온도를 달성할 수 있다. 이러한 용해시의 조성조절기술은 기존의 용해시의 조성조절 범위인 ~0.1 %보다 한 단위가 높은 조성조절기술을 요구하는 용해기술로서 종래의 일반적인 용해기술로는 목표 조성범위내의 주괴를 주조하기는 용이하지 않기 때문에 각 제조회사의 경험을 바탕으로 한 know - how로 관리되고 있다. 상기의 이유로 주괴 회수율이 낮아 NiTi 형상기억합금의 소재 가격이 일반 금속소재보다 고가이다. 구강내 온도에서 형상기억효과를 나타내기 위해서는 이러한 정밀한 용해기술이 필요하다.

임상적으로 유용하게 초탄성의 성질이 나타나려면 제작사가 어떤 열처리를 했느냐에 따라 달라진다. Japanese NiTi (상품명 Sentinol)의 경우 400° C의 열처리는 선재의 bending 행태에 영향을 주지 않으나 500° C에서 5분에서 2시간 정도의 열처리는 일정한 힘을 내는 초탄성을 갖게 된다. 열처리가 600° C를 넘어가면 다시 초탄성은 사라진다. Japanese NiTi의 경우 적절한 열처리에 의해 light, medium, heavy 3단계의 force range를 부여해줄 수 있다. 다른 제품들도 원칙적으로는 이런 열처리 효과를 거둘 수 있을 것으로 보인다. 이 때 주의할 것은 NiTi 합금은 고온에서 공기와 빨리 반응하므로 진공 또는 불활성 환경 하에서 처리해야 한다는 것이다. 용해방법으로서는 일반적으로 진공 아크 용해, 진공 전자빔 용해 또는 진공 유도용해의 방법을 이용하며 최근에는 용해조성 조절기술의 급진화 및 열처리 및

가공 기술의 급진화로 목표 구동 온도의 범위로 조절 가능하게 되어 정밀도 있는 작동온도를 요구하는 정밀구동 응용제품의 연구가 성과를 거두고 있다.

NiTi 합금은 치열 교정용 선재로 그 사용이 점차 확대되고 있으나 생체재료를 연구하거나 실제 임상을 수행하는 의사들은 니켈 함량에 대한 우려를 가지고 있어 [33~35] 그 사용에 불안감을 갖고 있다. 과거에는 니켈을 함유한 교정장치가 니켈 과민반응을 일으킨다는 보고는 별로 없었다. 주로 스테인레스 강을 이용한 장치를 사용하였고, 여기에는 니켈이 약 8% 밖에 함유되어 있지 않다. 그래서 교정장치에서의 니켈이나 Cr 이온 유리량은 섭생을 통한 1일 섭취량과 차이가 없다는 것이 일반적인 견해였다. [36, 37] 그러나 요즘에는 NiTi 교정용 합금의 개발에 의해 70%의 니켈을 함유한 장치가 쓰여지고 있다. 그리하여 의학 및 치의학계에서는 스테인레스 강 및 니켈을 포함한 장치에 대한 알러지 반응에 관한 많은 보고가 있었다. 니켈은 인체에 여러 가지 영향을 주는 것으로 알려져 있다. [38~40] 다른 어떤 금속보다도 니켈이 접촉성 피부염을 호발한다고 하며 [41], 니켈 알러지에 유전적인 소인도 작용한다고 보는 견해도 있다. [42~48] 구미, 유럽권에서는 니켈 과민반응증상의 유병률을 9 [49~52] ~ 28.5 % [53~55]으로 보고된 바 있으나 많은 학자들이 10%정도로 보고 있다. [52~54] 남녀간의 차이도 있어서 Bass [56] 등은 여자는 28% 남자는 0%라고 하였고, Peltonen [55]은 남녀 비율이 1:10에 이른다고 보고하였다. 또, 니켈에 노출된 뒤 20~25년의 잠복기를 거쳐 암이 발생했음을 보고한 사례도 있다. [7, 57~59] Magnusson [60] 이나 Nielsen 과 Klaschka [61]는 니켈을 함유한 장치를 니켈에 알러지가 있는 환자에게 사용해도 아무런 이상이 없었다는 보고를 하였는데, Magnusson은 피부에서보다 구강점막에서는 더 높은 밀도의 allergen이 접촉되어야한다고 결론지었고, 그 밀도에 대해서는 Nielsen과 Klaschka [61]는 5~12배 정도를 제시하였다. Maijer와 Smith [62, 63]는 교정장치로부터의 금속이온유리에 영향을 미칠 수 있는 인자들로 재료의 내식성, 금속의 납착이나 용접, 이형금속에 의한 galvanic corrosion, 치태 내 미생물 대사에 의한 상호 작용, 장치의 표면적, 표면 연마 정도 등을 들었다. 치아교정용으로 사용되는 것 이외에, 정형외과, 심장 내과에서 사용되고 있는 기기 및 기구에도 NiTi 합금이 사용되고 있으나 높은 니켈의 함량에 대해 조심스런 접근을 하고 있는 실정이다. 니켈의 부작용을 줄이고, 형상기억 효과와 초탄성을 갖는 합금의 개발은 생체 재료를 연구하는 자에게 주어진 중요한 과제라고 할 수 있다. 그리고 형상기억 합금에 대한 변태온도의 정확성 및 기계적 특성 또한 개선의 여지가 있고, 접합성, 변형 가능성, 탄성률의 변화 가능성 등이 절실히 요구되는 실정이다. 그러므로 본 연구는 구강 내에서 형상기억 효과 및 초탄성 효과를 갖는 NiTi 합금의 개발을 하고자 하며, 접합성 개선을 위해 은을 첨가하였다.

본 연구에서는 아크 용해로를 이용하여 각각 은, Cu, Co를 첨가한 NiTi 합금을 제조하였다. Cu와 Co는 대조군으로 현재 시판되어 사용되고 있는 NiTi 교정용 선재와 유사한 조성이다. 이들의 조성 분석 결과를 보면 NiTi, NiTi-Cu와 NiTi-Co는 높은 회수율을 보였지만 NiTi-Ag 합금들은 은의 회수율이 낮게 나타났다. 이는 은의 융점이 962℃, Ti의 융점은 1,670℃, 니켈의 융점은 1,455℃로 Ti, 니켈과 은의 융점 차이가 크기 때문에 이들 합

금의 용해 시 은의 증발이 많이 일어나기 때문으로 생각된다. 용해된 합금 원소의 분석 시, Ni, Ti, Cu, Co 등의 원소는 에너지 분산 분석기(EDS)에 의해 측정되었으나, 은의 경우는 EDS에 의해 검출할 수 있는 한계 이하의 함량을 가지고 있어 측정상의 오차가 심하여 습식법에 의해 시편을 용해하여 원자흡광분석기를 이용하여 분석하였다. 이 방법에 측정된 은 함량이 합금 설계에 의해 첨가하고자 한 양보다 작게 나타났는데, 이것도 역시 시편을 용해하는 과정에서 올 수 있는 오차를 감안하면 실제로 합금 내에 함유된 양이 실제 측정치보다 높을 것으로 생각된다. 소량 첨가된 은 함량에 대한 측정 방법에 대한 연구가 좀 더 보완되어야 할 것으로 생각된다. 그리고 은 첨가를 위한 용해 기술의 개발 역시 필요하다고 생각된다.

NiTi 합금의 상분석 결과를 보면, 마르텐사이트와 오스테나이트가 혼재된 조직을 보이고 있었다. 마르텐사이트 구조는 단사정의 구조를 가지고 있었고, 오스테나이트는 입방정의 구조를 가지고 있었다. 미세조직 사진에서 결정립 내부에 줄무늬 형태의 기복이 생기는 것이 마르텐사이트 변태의 특징이라 할 수 있다. 마르텐사이트의 형성 시에는 모상 결정 내에 상당한 왜곡 (distortion)이 일어난다. 이로부터 마르텐사이트와 오스테나이트 상의 구별이 가능하게 된다. 첨가된 원소에 따라 이들 상간의 분율차를 보이는 것으로 나타났다. 은이 첨가된 합금의 경우가 높은 마르텐사이트 함량을 갖는 것으로 나타났고, 이들은 미세조직 사진에서도 같은 결과를 갖는 것으로 나타났다. 그리고 변태온도 측정 결과와도 일치하는 것으로 나타났다. NiTi - Ag 합금의 가열시 오스테나이트 변태의 시작 온도가 약 100 ℃ 이상으로 다른 합금들에 비해 높은 As (austenite transformation start temperature)를 보였다. 이는 NiTi - Ag 합금이 용체화 처리되었을 때 오스테나이트 조직이 안정하게 되지만, 냉각시 오스테나이트 조직이 상온까지 냉각되면서 마르텐사이트 변태를 일으켜 상온 조직에서 마르텐사이트 분율이 높게 나타나는 것으로 생각된다. 나머지 합금들은 NiTi - Ag 합금들보다 낮은 As 온도를 보이는 것으로 보아 상온까지 냉각될 때 마르텐사이트 변태에 대한 구동력이 작아 오스테나이트 분율이 높게 나타나는 것으로 판단된다.

현재까지 NiTi 합금에 대한 첨가 원소의 영향에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다. 합금 조성에 대한 연구 결과들을 보면 [28, 64] , 초탄성 효과는 49.0 49.4 at% Ti에서 일어나고, 형상기억 효과는 49.7 50.7 at% Ti에서 일어난다고 하였다. 그리고 이원계 NiTi 합금은 Ms (martensite transformation start temperature)가 일반적으로 -50 100℃ 정도에 위치한다고 하였고, 삼원계 합금의 경우는 Ms가 -200℃까지 떨어질 수 있다. 이런 상황에서는 구강내에서의 형상기억효과의 이용은 불가능하다. 그리고 NiTi 합금은 첨가 원소에 대해 아주 민감한 반응을 보인다고 하였다. 첨가 원소의 영향은 산소의 경우는 $Ti_4Ni_2O_x$ 산화물을 형성시켜 Ms를 낮추고 결정립 성장을 지연시키고, 강도를 증가시킨다. 질소의 경우는 산소와 유사한 효과를 갖는 것으로 보고되고 있다. Fe, Al, Cr, Co와 V은 니켈을 치환하여 첨가되고, Ms를 현저히 감소시키고, 초탄성 합금의 강도를 높여 주는 것으로 보고되고 있다. Pt와 Pd는 소량(5 10%)으로 Ms를 감소시키기도 하고, 350℃까지의 높은 온도를 요구할 때 첨가되기도 한다. Zr과 Hf는 Ti를 치환하여 첨가되고 Ms를 증가시킨다고 보고되고 있지

만 그 효과는 일반적으로 중성이라고 알려져 있다. Nb와 Cu는 이력(hysterisis)과 마르텐사이트 강도를 조절하기 위해 첨가된다. 이처럼 많은 첨가 원소들에 대한 연구 결과들이 보고 되고 있고, 상업화된 조성도 많이 존재하는 것으로 알려져 있다. 특히 교정용 선재의 재질로서 여러 가지 조성이 개발되어 시판되고 있는 실정이다. 그러나 NiTi 합금에 대한 은 첨가에 관한 연구는 현재까지 없었다. 본 연구에서는 은의 소량 첨가에 의해 As 온도가 약 100℃ 부근까지 상승하였는데 Ms는 As보다 낮은 온도에 나타나므로, 적절한 가공 처리과정을 거치면 구강내 온도에 근접한 Ms가 나타나리라 사료된다.

니켈의 부작용을 최소화하기 위해서는 합금 내에 니켈의 함량을 최소화하거나 또는 합금 자체의 내식성을 향상시키는 방법이 있다. 그러나 본 연구에서는 NiTi에 대한 은의 용해도가 아주 작기 때문에 은이 니켈을 대체하는 데는 한계가 있는 것으로 판단되어, 합금 자체의 내식성을 향상시켜 니켈 이온의 용출을 최소화하는 것이 바람직하다고 생각된다.

내식성 평가를 위해 양극 분극 실험을 수행하였다. 양극분극 곡선은 실험 용액 내에서 합금의 부동태 전류 밀도, 부식 전위, 공식 전위 등을 알 수 있게 해준다. 부동태 전류 밀도가 낮다는 것은 실험 용액에서 부동태 피막이 안정하여 부식에 대한 저항성이 높다는 것을 의미한다. 그리고 공식 전위는 실험 용액 내에서 전위 상승에 대해 부동태 피막 파괴에 의한 공식 발생을 의미한다. 인공 타액 내에는 부동태 피막을 파괴할 수 있는 공격성 음이온인 염소 이온이 존재하기 때문에 부동태 피막이 특정 전위에서 공식이 발생할 수 있다. 본 연구에 사용된 실험 합금의 경우, NiTiCu, NiTi-1.5Ag와 NiTi-2.0Ag가 약 300 mV 이상에서 공식이 발생되는 것으로 나타났다. NiTi 합금에 많은 양의 원소를 첨가한 경우 피막의 안정성이 저하되어 공식이 발생하는 것으로 생각된다. 부동태 전류밀도의 경우도 NiTi-2.0Ag가 가장 높은 전류밀도를 보인 것으로 보아 피막이 불안정한 것으로 생각된다. NiTi에 대한 은의 용해도가 아주 낮기 때문에 고용된 은의 양을 제외한 나머지는 석출물을 만들게 되고 이러한 석출물은 조성 불균일을 가지고 오게 되며, 이는 피막의 불안정으로 이어질 수 있어, 높은 부동태 전류밀도와 낮은 공식전위를 갖게 되는 것으로 생각된다. 그러므로 NiTi-Ag의 경우, 은 첨가량에 대한 한계가 있는 것으로 생각되며, 소량의 첨가에 의해 변태 온도를 조절할 수 있으므로 NiTi에 대한 첨가량은 0.5 또는 1.0 wt% 은이 적합한 것으로 생각된다

기존의 교정용 선재로 사용되고 있는 재료는 Cu, Co 등을 다량 함유하여 변태 온도 및 형상 회복력, 초탄성 등을 개선하였지만, 이들의 내식성은 상당히 저하되는 것으로 보고되고 있고, 본 연구 결과에서도 이들 합금의 내식성이 NiTi에 비해 저하되는 현상을 관찰할 수 있었다. 하지만 NiTi-Ag의 경우는 소량의 은 첨가에 의해 변태 온도의 큰 증가를 가져왔고, 또한 내식성의 저하가 없던 것으로 나타났다

본 연구에서 변태 거동을 알아보기 위해 DSC 분석을 수행하였다. NiTi-Ag 합금은 가열시 변태 온도가 약 100℃로 나타났다. 대조군으로 사용된 NiTi, NiTi-Co는 상온 이하에서 As가 나타났고 NiTiCu는 약 40℃에서 As가 나타났다. 이러한 결과로 보아, 3 합금 모두 냉각시 Ms 점은 상온 이하로 내려가게 되고, NiTi-Ag 합금은 약 50-60℃가 될 것으로

생각된다. 초탄성 및 형상기억효과를 갖기 위해서는 약 40℃ 정도로 변태구간을 설정하여야 한다. 그러므로 본 연구에서 제작한 NiTi-Ag 합금은 가공 열처리를 통해 변태 온도 구간을 구강내 온도로 조절해야 할 것이다.

NiTi-Ag의 높은 내식성과 강도의 증가 및 변태 온도의 증가는 NiTi-Ag 합금의 유용성에 대한 기대를 갖게 하지만 아직도 용해시 합금에 대한 은 조성의 조절이 곤란하다는 것과 변태 온도의 조절 및 형상 회복력과 같은 문제점을 해결하기 위한 계속적인 연구가 있어야 할 것으로 생각된다.

기계적 특성 평가를 위해 미소 경도를 측정한 결과를 보면, 은 함량에 따른 경도의 유의한 차를 찾기 힘들었는데, 이는 마르텐사이트 분율증가에 의한 경도 약화효과와 고용 강화기구의 경도 증가효과의 복합적인 영향에 의한 것으로 생각된다. NiTi 합금은 일반적으로 오스테나이트 조직은 경도 및 강도가 증가하여 가공이 어려운 것으로 보고되고 있고, 마르텐사이트 조직은 가공이 용이하다고 하였다.

4.2 Ti-Ag alloy 합금

Ti 합금은 다른 금속재료에 비해 비강도가 높고 고온성질, 특히 크립 (creep) 성질이 우수할 뿐만 아니라 산화성 및 염기성 분위기 하에서 내식성이 우수한 특성을 가지고 있기 때문에, 항공기 구조용 재료로서 뿐만 아니라 화학 공장용, 해양 구조용, 생체용 재료 등으로 그 용도를 크게 넓혀가고 있다. 1954년에 Ti 재료가 처음 생산된 이래 대부분의 재료가 항공 산업용 구조재료로 사용되었고, 80년대까지도 항공산업에 사용되는 양이 약 70% 이상으로 일반산업에 사용되는 양보다 월등히 많은 양상을 보여왔다. Ti 합금을 민수용으로 사용하고자 하는 다양한 시도에 의하여 약 50%의 소재가 민수용으로 사용되고 있다.

Ti의 큰 특징은 비중이 적어 순금의 약 1/4 정도이고, 백금에 필적할 만한 뛰어난 내식성을 갖고 있고, 고온강도가 뛰어나다는 것이다. 뛰어난 내식성은 Ti이 공기 중의 산소와 결합하여 표면에 치밀한 부동태막을 형성하기 때문이다. 융점이 높고(1668 ℃), 고온에서 산소, 질소를 흡수하기 때문에 고진공중 또는 아르곤 가스 분위기에서 아크 용해할 필요가 있다.

생체와의 적합성이 매우 좋기 때문에 생체 매식용으로도 널리 사용된다. Ti 합금에는 Al을 6-8% 첨가한 α형 합금, 6Al-4V를 넣은 α+β형 및 13V-11Cr-13Al이나 Mo를 10-15% 정도 첨가한 β형 합금이 있어, 생체 재료, 항공기 재료, 화학 공장용 재료로써 널리 이용되고 있다. 치과용으로는 매식용, 현재로는 주조용으로도 그 이용이 점차 늘고 있다. β-Ti 합금으로 알려진 Ti-Mo 합금은 가공용 교정용 선재로 1979년에 소개되었다. 스테인리스 강과 Elgiloy와 비교하여 β-Ti 합금 선재는 낮은 탄성계수, 높은 되튕김 현상, 최대한의 탄성 변형, 낮은 항복강도, 높은 연성, 용접성, 부식 저항성을 나타낸다.

Ti과 그 합금은 부식이 잘 안 되고 생체와의 친화성도 좋아 인체 내에 체액과의 반응에 의해 이온 용출의 가능성이 낮으며 인체에 대한 독성이 거의 없는 것으로 보고되고 있다 생

체재료로 초기에는 순수한 Ti이 사용되었으나 강도 문제로 보다 고강도인 Ti-6Al-4V 을 사용하게 되었다. Ti-6Al-4V의 내식성은 거의 순수한 Ti 정도이고 기계적 강도 특히 피로 강도가 순 Ti에 비해서 개량되었다. Ti 및 Ti 합금은 위의 특징 외에 비중과 탄성률이 작은 이점을 가지고 있으며 스테인리스 강에 비해 뼈와의 친화성도 좋다. 결점으로는 비틀림 등의 변형 응력에 대한 강도가 낮다. 그 때문에 뼈의 고정에는 부적합하다. 또 내마모성이 작아서 인공관절과 같은 마찰 부분이 있는 경우 그대로의 상태로는 이용할 수 없으며, 또 성형 가공성도 스테인리스 강보다 떨어지고 용해, 주조가 어렵다. 대퇴부와 같은 마모현상이 일어나는 지역에는 사용을 제한하고 있다. 또한 고가의 Ti은 수소취성, 진동취약성이 있으며 용접성, 가공성과 제조상 난점 등의 결점이 있다. 고로, 기존의 Ti과 그 합금이 갖는 단점을 보완할 수 있고, 생체적합성, 가공성, 용접성 등이 개선된 재료의 개발이 필요하다고 할 수 있다.

순수 Ti와 그 합금의 경우 용해 및 주조가 곤란하여 제조 기술을 보유하기가 어렵다. 그 이유는 순수 Ti가 대기중의 산소와 반응에 의하여 쉽게 산화되고, Ti의 점도가 높아 주조성이 낮으므로 복잡한 형상을 제조하기 어렵다. 가공 또한 높은 인성 (toughness)에 의해 어려운 실정이다. 국내에서 Ti의 제조 및 가공에 관한 많은 연구가 이루어지고 있지만 실제로 제품으로 생산된 것은 거의 없는 실정이다.

Beta-Titanium 선재는 1980년에 교정학 분야에 소개되었으면서도 마찰이 크고 가격이 고가인 단점 때문에 널리 사용되지 않다가 최근 화학적 증발 분해법 (chemical vapor deposition)에 의해 마찰 문제가 해결되면서 다시 각광을 받기 시작했다. α-phase의 순 titanium을 β-phase의 결정구조로 안정시켜 stiffness를 상당히 감소시키는 안정제의 역할을 하는 것이 molybdenium이다. TMA 탄선은 여러 가지 장점이 많은 탄선이라고 할 수 있는데 우선 welding에 의하여 결합이 잘 되기 때문에 임상에서 손쉽게 보조적인 장치나 직경이 다른 탄선을 추가할 수 있고, 가장 큰 장점은 loop mechanic을 이용할 때 발휘된다. Nitinol 탄선에는 loop를 형성해주기 힘들며 stainless steel 강선의 경우는 한번에 loop를 activation시켜줄 수 있는 양이 1 2mm 정도로 제한적이다. 또한 Elgiloy 강선은 보다 많은 양을 activation시키는 것이 가능하나 변형에 대한 저항성이 약한 단점이 있다. 그러나 TMA 탄선의 경우 stainles steel wire에 비해 2배 이상 activation을 시도할 수 있으며 구강내에서 변형이 쉽게 되지 않는다.

본 연구에서는 아크 용해로를 이용하여 Ti-Ag 합금을 제조하였고, 이들의 용해 과정이 적합한 가를 알아보기 위해 조성 검사를 시행하였다. 그 결과 99.9%의 높은 순도를 보인 것으로 나타났다. Ti 합금에 불순물의 혼입은 합금의 강도를 증가시키지만 내식성을 크게 감소시키는 결과를 가져온다. 하지만 본 연구에서 제조된 합금에 대해 불순물로 혼입된 산소의 최대 함량이 0.07%로서 산화가 심하게 발생되지 않았던 것으로 생각된다. 이는 여러 가지의 제조 과정을 거쳤지만 대부분의 과정이 진공 상태에서 수행되었기 때문으로 보인다.

그리고 은과 Ti의 경우 융점 및 비점의 차이가 상당히 큰 원소들로서 은의 손실이 클 것으로 생각되었지만 Ti-Ag의 합금 용해시 은의 손실이 적었던 것으로 나타났다. 이 또한

불순물의 혼입과 더불어 중요한 요소라고 할 수 있다.

Ti-Ag 합금의 상분석 결과 Ti-Ag 합금들 중에서 2.5 at% 은까지는 α phase (hcp structrue)만이 관찰되었고, 3.0 at% 이상의 은에서는 β phase (bcc structure)도 관찰되었다. Ti에 은 함량이 일정 한계를 넘게 되면 α phase (hcp structrue)에서 β phase (bcc structure)로의 전이가 일어나는 것으로 생각된다. 이로서, Ti-Ag 합금에 대한 은은 β 상 안정화 원소임을 알 수 있었다. 현재까지 알려진 Ti 합금에 대한 α phase 안정화 원소는 Al, Sn, O, N, C이고, β phase상 안정화 원소는 Mn, Cr, Fe, Ni, Co, Cu, Pb, Si, W로 알려져 있다. α 형 합금에 비해 β 형 합금은 높은 강도를 가지고 있고, 가공성이 좋아 압연하여 판재 등으로 만들어 사용이 가능하다. 치과 교정용 선재로 사용되고 있는 β-Ti가 이러한 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있고, 이 합금은 순수 Ti에 비해 접합성이 높은 것으로 보고되고 있다.

미세조직에서도 상분석 결과와 마찬가지로 β 상을 확인할 수 있었고, 경도 측정 결과에서 높은 경도의 증가는 α 상에서 β 상으로의 전이에 기인된 것으로 생각된다.

결론적으로 합금의 강도를 증가시키면서 내식성의 손상이 없는 합금의 개발이 Ti-Ag 이원계 합금에서 이루어질 수 있었다. 이러한 특성을 갖는 합금은 기존의 순수 Ti 또는 그 합금의 문제점을 해결할 수 있을 것으로 생각된다. 예를 들면, 치과용 매식재의 경우 낮은 항복강도 및 내마모성을 개선할 수 있고, screw, plate 등의 마모 및 fretting corrosion에 대한 높은 저항성을 갖는 재료를 제작하는 데 적합할 수 있다. 그리고 교정용 mini implant의 경우 시술 및 제거시 헤드부의 마모를 최소화할 수 있고, 접합성이 개선된 치과 교정용 선재로서도 충분히 사용이 가능할 것으로 생각된다.

제 5장 결론

본 연구에서는 NiTi 합금과 Ti에 은을 첨가하여 새로운 합금을 제작하였는 바, 다음과 같은 결과를 얻었다.

Ni - Ti - Ag

1. NiTi 합금에 대한 은의 용해도가 낮아 첨가량에 한계가 있어서 니켈을 완전히 대치할 수 없었다.
2. NiTi 합금에 은을 첨가한 결과 변태온도(As)가 상승하였다.
3. NiTi 합금에 대한 은의 첨가는 내식성의 향상을 가져오지만 일정량 이상을 첨가하면 내식성이 저하되었다.
4. 미소 경도 측정 결과, NiTi - 0.5Ag와 NiTi - 2.0Ag가 비교적 높은 경도값을 갖는 것으로 나타났지만, 은 함량에 따른 경도의 증가는 관찰할 수 없었다.
5. Ni - Ti - Ag 합금은 세포독성이 없고 생체에 적합한 것으로 나타났다.

Ti - Ag

1. Ti에 대한 은의 첨가는 β 상을 상온까지 안정화시키는 것으로 사료된다.
2. Ti에 2.0 - 3.0 at% Ag을 첨가한 결과 강도가 더 높아졌는데 이는 고용강화와 β 상 형성에 기인하는 것으로 판단된다.
3. Ti에 은을 첨가한 결과 인공타액 내에서 내식성이 향상되었다.
4. Ti - Ag 합금은 세포독성이 없고 생체에 적합한 것으로 나타났다.

이상의 결과로 NiTi 합금에 대한 은 첨가는 변태온도를 상승시키고, 내식성 및 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 가능성을 확인하였으며, Ti - Ag 합금은 Ti의 기계적 성질을 개선하면서 내식성의 손실은 없으므로 향후 이용성이 넓어질 것이 기대된다.

참고 문헌

1`. Ricketts, R.M.1979. Bioprogressive therapy, Denver : Rocky Mountain Orthodontics.

2. Arvidson, K. and Johansson, E.G. 1977. Galvanic series of some dental alloys, Scand. J. Dent. Res., 85; 485 - 491.

3. Fisher, J.R. and Rosenblum, G.A. 1982. Asthma induced by nickel, J.Am. Med. Assoc., 248;1065 - 1066.

4. Fisher, A.A. and Shapiro, A. 1956. Allergic eczematous contact dermatitis due to metallic nickel. J. Am. Medical Assoc., 161; 717 - 9.

5. Raitt, I., Brostoff, J., and Male, D. 1985. Immuniology. London: Gower Medical Publishing Ltd..

6. Lugowski, S., Smith, D.C., and Loon, J.C. 1987. The determination of Al, Cr, Co, Fe, and Ni in whole blood by electrothermal atomic absorption spectrophotometry, J. Biomed. Mater. Res., 21; 657 - 674.

7. Leonard, A., Gerber, G.B. and Jacquet, P. 1981. Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of nickel. Mutat. Res., 87; 1 - 15.

8. Schriver, W.R.1976. Allergic response to stainless steel wire, Oral Surg. 42(5); 578 - 581.

9. Fernandez, J.P., Veron, C., Hildebrand, H.F., and Martin, P.1986. Nickel allergy to dental prostheses, Contact Dermatitis, 14; 312 - 327.

10. Spiechowicz, E., Glantx, O., and Axell, T.1984. Oral exposure to a nickel - containing dental alloy of persons with hypersensitivity skin reactions to nickel, Contact Dermatitis, 10; 206 - 211.

11. Romaguera, C., Grimalt, F., and Vilaplana, J. 1988. Contact dermatitis from nickel; an investigation of its sources, Contact Dermatitis, 19; 52 - 57.

12. Kalkwarf, K.L. 1984. Allergic gingival reaction to esthetic crowns, Quint. International, 7; 741 - 45.

13. Loon, L.A.J., Elsas, P.W., Joost, T., and Davidson, C.L. 1984. Contact stomatitis and dermatitis to nickel and palladium, Contact Dermatitis, 11; 294 - 297.

14. Bergman, M., Bergman, B., and Soremark, R. 1980. Tissue accumulation of nickel released due to electrochemical corrosion of non - precious dental casting alloys, J. Oral Rehab., 7; 325 - 330.

15. Magnusson, B., Bergman, M., Bergman, B., and Soremark, R. 1982. Nickel allergy and nickel - containing dental alloys, Scand. J. Dent. Res., 90; 163 - 7.

16. Greig, D.G.M. 1983. Contact dermatitis reaction to a metal buckle on a cervical headgear, Brit. Dent. J., 155;61 - 62.
17. Dickson, G. 1983. Contact dermatitis and cervical headgear, Brit. Dent. J., 156;112.
18. Rickles, N.H.1980. Allergy in surface lesions of the oral mucosa, Oral Surg., 33; 744 - 754.
19. Levy, A., Hanau, D., and Foussereau, J. 1980. Contact dermatitis in children, Cont. Derm. 6: 260 - 262.
20. Park, H.Y. and Shearer, T.R. 1983. In vitro release of nickel and chromium from simulated orthodontic appliances, Am. J. Orthod. 84(2); 156 - 159.
21. Gjerdet, N.R. and Hero, H. 1987. Metal release from heat - treated orthodontic archwires, Acta Odontol. Scand., 45:409 - 414.
22. Berge, M., Gjerdet, N.R. and Erichsen, E.S. Corrosion of silver soldered orthodontic wires, Acta Odontol. Scand., 40; 75 - 79, 1982.
23. Janson, G.R.P., Dainesi, E.A. and Consolaro, A. 1998. Nickel hypersensitivity reaction before, during, and after orthodontic therapy, Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop., 113(6);655 - 660.
24. Spiechowicz, E., Glantz, O. and Axell, T. 1984. Oral exposure to a nickel - containing dental alloy of persons with hypersensitive skin reactions to nickel, Contact Dermatitis, 10; 206 - 11.
25. Staerkjaer, L. and Menne, T. 1990. Nickel allergy and orthodontic treatment, Eur. J. Orthod., 12; 284 - 9.
26. Schroeder, H.A., Balassa, J.J. and Tipton, I.H. 1962. Abnormal trace metals in man ; nickel, J. Chronic Dis., 15; 51 - 65.
27. Jones, R.K., Hansen, C., Singer, M. and Kessler, H. 1986. Dental implications of nickel hypersensitivity, J. Prosthet. Dent., 56; 507 - 9.
28. Boyer, R., Welsch, G., and Collings, E.W. 1990. Materials properties handbook: Titanium alloys in ASM Handbook, ASM international, Ohio; 1035 - 1048.
29. Buehler, W.l., Gilfrick, J.V. and Wiley, R.C. 1975. Effect of low - temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi, J. Appl. Physiol., 34; 1475 - 7.
30. Burstone, C.J., Qin, B. and Morton, J.Y. 1985. Chinese NiTi wire – a new orthodontic alloy, A. J. O. - D. O., Jun; 445 - 452.
31. 양 훈영. 1995. 신금속재료학, 문운당, 서울; 494 - 502.
32. 한광현, 이상신, 김정우, 이덕훈. 1991. 니켈-티타늄 형상기억 합금의 특성과 응용, 대한금속학회회보 4(1); 36-41.
33. Moffa, J.P., Beck, W,D., and Hoke, A.W. 1977. Allergic response to nickel -

containing dental alloys, J. Dent. Res., 56; B78, Abstract No. 107.
34. Temesvari, E. and Racz, I. 1988. Nickel sensitivity from dental prosthesis, Contact Dermatitis, 18; 50 - 64.
35. Espana, A., Alonso, M., Soria, C., Guimaraens, D., and Ledo, A. 1989. Chronic urticaria after implantation of two nickel - containing dental prostheses in a nickel - allergic patient, Contact Dermatitis, 21; 204 - 6.
36. Bishara, S.E., Barrett, R.D. and Selim, M.I. 1993. Biodegradation of orthodontic appliances. Part II.Changes in blood level of nickel, A. J. O. - D. O., Feb; 115 - 119.
37. Haudrechy, P., Mantout, B., and Frappaz, A. 1997. Nickel release from stainless steels, Contact Dermatitis, 37;113 - 117.
38. Shelly, W.B. 1981. Gingival hyperplasia from dental braces, Cutis, 28; 149 - 50.
39. Cooley, R.L. 1984. Detection and diagnosis of biocompatibility of metals, Am. Dent. Assoc., July 11 - 13.
40. Grandjean, P. 1984. Human exposure to nickel, IARC Sci. Publ., 53; 469 - 85.
41. Fisher, A.A. 1973. Contact dermatitis. Philadelphia: Lea & Febiger, pd. 2.
42. Franz, G. 1982. The frequency of allergy to dental materials, J. Dent. Assoc. S. Afr., 2, 37; 805 - 10.
43. Moffa, J.P. 1982. Biological effects of nickel - containing dental alloys, J. Am. Dent. Assoc. 104; 501 - 5.
44. Miranda, F.J. and Duncanson, M.G. Jr. 1985. The allergenic potential of metals in dental alloys, Nat. Dent. Assoc. J., 42; 25 - 38.
45. Menne, T. and Holm, N.V. 1983. Nickel allergy in a female twin population, Int. J. Dermatol. 22; 22 - 8.
46. Menne, T., Borgan, O. and Green, A. 1982. Nickel allergy and hand dermatitis in a stratified sample of the Danish female population: an epidemiological study including a statistic appendix, Acta. Derm. Venerol. (Stockh), 62; 35 - 41.
47. Boss, A. and Menne, T. 1982. Nickel sensitization from ear piercing, Contact Dermatitis, 8; 211 - 13.
48. Bencko, V. 1983. Nickel: a review of its occupational and environmental toxicology, J. Hyg. Epidemiol. Microbiol. Immunol., 27; 237 - 7.
49. Prystowsky, S.D., Allen, A.M. and Smith, R.W. 1978. Contact sensitivity to nickel, neomycin, ethylediamine, and benzocaine in a general population: relationships between age, sex, history of exposure, and reactivity to standard patch tests. Clin. Res., 26; 301A.
50. Schubert, H., Berova, N. and Czernielewski, A. 1987. Epidemiology of nickel allergy, Contact Dermititis, 16; 122 - 8.

51. Fisher., A.A. 1986. Ear piercing and nickel allergy. Contact Dermatitis, 14; 328 - 32.
52. Blanco - Dalmau, L., Carrasquillo - Albert, H. and Silva - Perro, J. 1984. A study of nickel allergy, J. Prosthet. Dent., 52; 116 - 9.
53. Prystowsky, S.D., Allen, A.M., Smith, R.W., Nanomura, J.H., Odom, R.B. and Akers, W.A. 1979. Allergic contact hypersensitivity to nickel, neomycin, ethylenediamine and benzocaine, Arch. Dermatol., 115; 959 - 62.
54. Menne, T. 1983. Nickel allergy, [Thesis]
55. Peltonen, L. 1979. Nickel sensitivity in the general population, Contact Dermatitis, 5; 27.
56. Bass, J.K., Fine, H. and Cisneros, G.J. 1993. Nickel hypersensitivity in the orthodontic patient, A.J.O. - D.O. Mar; 280 - 285.
57. Newman, S.M. 1986. The relationship of metal of the general health of the patient, the dentist and the office staff, Int. Dent. J., 36; 35 - 40.
58. Smith, D.C. and Williams, D.F. 1982. Biocompatibility of dental materials. Vol. 1. Characteristics of dental tissues and their response to dental materials. 1st ed. Boca Raton, Fla., CRC Press, 10 - 20; 179 - 80.
59. Black, J. 1985. Metallic ion release and its relationship to oncogenesis. In: Fitzgerald RH Jr, ed. The hip. St. Louis, CV Mosby, 199 - 213.
60. Magnusson, B., Bergman, M., Bergman, B., and Soremark, R. 1982. Nickel allergy and nickel and nickel - containing dental alloys, Scand. J. Dent., 90; 163 - 167.
61. Nielsen, C. and Klaschker, F. 1971. Tesstudien an der Mundschleimhaut bei Ekzemallergikern. Dtsch Zahn - Mund - Kieferheilkd, 57; 201 - 18.
62. Maijer, R., and Smith, D.C. 1982. Corrosion of orthodontic bracket bases, Am. J. Orthod., 81; 43 - 48.
63. Maijer, R. and Smith, D.C. 1986. Biodegradation of the orthodontic bracket system, Am. J. Orthod., 90(3); 195 - 198.
64. Perkins, J. 1975. Shape memory effects in alloys, Plenum press, New York, 305 - 326.

ABSTRACT

Effect of silver addition to titanium alloys for orthodontic application

Geeho Park

Department of Dentistry, the graduate school, Yonsei University
(Directed by professor Young - Kyu Ryu, D.D.S., Ph.D.)

Equiatomic and near - equiatomic nickel - titanium alloys have shape memory effect and superelasticity. However nickel - titanium alloys are extremely sensitive to the precise nickel - titanium ratio and alloying additions. Allergic reaction due to nickel release in the human body is suspected. Titanium has good biocompatibility, but has low formability and joinability, also is weak to fracture. The purpose of this study was to investigate the effect of silver addition to nickel - titanium alloy and titanium for dental and medical application.

Arc melting process was used to fabricate nickel - titanium - silver alloys and t itanium - silver alloys. The casts were heat - treated in a vacuum furnace at 950℃ for 72 hours to homogenize their composition. Subsequently, they were hot - rolled at 950℃ to obtain the plate samples and annealed in a vacuum furnace at 950℃. To investigate the properties of nickel - titanium - silver alloys and titanium - silver alloys, phases, transformation temperature, compositions, corrosion resistance and hardness were evaluated using X - ray diffractometer, differential scanning calorimeter, energy dispersive spectroscopy or atomic absorption spectroscopy, potentiostat and micro - vickers hardness tester, respectively.

Nickel - titanium - silver alloys showed the low silver recovery rate for the cast due to its relatively low evaporation temperature, and showed low silver solubility to nickel - titanium alloys. Silver addition to nickel - titanium alloy increased transition temperature range (TTR) above 100℃ and stabilized martensitic phase(monoclinic structure) at room temperature because Ms temperature was above room temperature. Martensitic and austenitic phase existed in x - ray diffraction patterns of solution annealed nickel - titanium - silver alloys. Silver addition(2.0~3.0 at%Ag) to titanium increased hardness, corrosion resistance and exhibited beta - titanium phase stabilization effect. Silver addition is considered to improve corrosion resistance and change largely the mechanical properties depending upon the amount of alloying addition.

Key Words : Shape memory alloy, Superelasticity, NiTi alloy, Silver, TTR, Corrosion resistance, Titanium alloy