



저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2016년 2월
석사학위논문

엔도 파일용 Ti-Ni계 합금의 상변태 및 초탄성 특성에 미치는 열처리 영향

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

장 홍 섭

엔도 파일용 Ti-Ni계 합금의 상변태 및 초탄성 특성에 미치는 열처리 영향

Effect of Heat Treatment on the Phase Transformation
and Superelastic Characteristics of the Ti-Ni Alloy for
Endodontic Files

2016년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

장 홍 섭

엔도 파일용 Ti-Ni계 합금의 상변태 및 초탄성 특성에 미치는 열처리 영향

지도교수 장 우 양

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2015년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

장 홍 섭

장홍섭의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 장희진 (인)

위원 조선대학교 교수 김희수 (인)

위원 조선대학교 교수 장우양 (인)

2015년 11월

조선대학교대학원

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iii
Abstract	ix
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	3
2. 1. Ni-Ti계 형상기억합금	3
2. 1. 1. Ni-Ti계 합금의 상태도	3
2. 1. 2. Ni-Ti계 합금의 결정구조 및 마르텐사이트 변태	6
2. 1. 3. Ni-Ti계 합금의 형상기억효과 및 변태 의탄성의 온도 의존성	9
2. 2. Ni-Ti계 합금의 형상기억효과 및 초탄성효과	10
2. 3. 엔도 파일(Endodontic file)	14
제 3 장 실험 방법	17
3. 1. 시편의 화학조성	17
3. 2. 어닐링처리	18
3. 3. 열싸이클링 시험	19
3. 4. 인장변형 특성시험	20
3. 5. 열분석에 의한 변태온도 측정	21
3. 6. 미세조직 시험	22
3. 7. X-선 회절시험	22

제 4 장 결과 및 고찰	23
4. 1. 합금조성에 따른 상변태 특성	22
4. 2. 어닐링온도에 따른 상변태 특성	26
4. 3. 어닐링온도에 따른 인장변형 특성 및 변형률 거동	39
4. 4. 변형온도에 따른 변형률 거동	47
4. 5. 어닐링 온도에 따른 상변화	52
4. 6. 열사이클링에 따른 상변태 및 변형률 거동	56
제 5 장 결 론	60
참 고 문 헌	62

List of Tables

Table 2.1. Precipitates in binary Ni-Ti alloy	4
Table 2.2. Crystal structure of R(Trigonal), B2(Cubic), B19(Orthorhombic) and B19'(Monoclinic)	7
Table 2.3. Shape memory alloys and Pseudoelastic alloys	8
Table 3.1. Chemical composition of superelastic alloys in this study(at.%)	17
Table 4.1. change in martensitic and austenitic transformation temperature with chemical composition	25
Table 4.2 Interplaner spacing of B2 phase presented in Ti-Ni alloy(Å)	52
Table 4.3 X-ray diffraction angle of B2 phase presented in Ti-Ni alloy(Degree)	52

List of Figures

Fig. 2.1. Phase diagram for the Ni-Ti binary alloy system	4
Fig. 2.2. Schematic representation of the appearance of the SME and transformation pseudoelasticity	9
Fig. 2.3. The one way shape memory effect	10
Fig. 2.4. The two way shape memory effect	11
Fig. 2.5. The superelastic effect	12
Fig. 2.6. Hypothetical plot of property change vs. temperature for martensitic transformation occurring in a shape memory alloy	13
Fig 2.7. Engine used Ti-Ni dental protaper rotary endodontic files.	14

Fig. 2.8. Components of endodontic rotary instrument	15
Fig. 2.9. The Finite element meshing of 5 endodontic instruments	16
Fig. 3.1. Vacuum tube furnace	18
Fig. 3.2. Apparaturer for thermal cycling of Ti-Ni alloy wire	19
Fig. 3.3. tensile composition testing machine and temperature chamber	20
Fig. 3.4. Differential scanning calorimetry.	21
Fig. 4.1. DSC thermograms for forward and reverse transformation of NT-3 alloy.	24
Fig. 4.2. DSC thermograms for forward and reverse transformation of NT-5 alloy.	24
Fig. 4.3. DSC thermograms for forward and reverse transformation of NT-6 alloy..	25
Fig. 4.4. DSC thermograms for forward transformation of NT-3 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature; (a) as-received, (b) $250^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$, (c) $300^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$, (d) $350^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$ and (e) $400^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$	27
Fig. 4.5. DSC thermograms for forward transformation of NT-5 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature; (a) as-received, (b) $250^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$, (c) $300^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$, (d) $350^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$ and (e) $400^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$	28
Fig. 4.6. DSC thermograms for forward transformation of NT-6 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature; (a) as-received, (b) $250^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$, (c) $300^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$, (d) $350^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$ and (e) $400^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$	29
Fig. 4.7. DSC thermograms for reverse transformation of NT-3 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature; (a) as-received, (b) $250^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$, (c) $300^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$, (d) $350^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$ and (e) $400^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$	31
Fig. 4.8. DSC thermograms for reverse transformation of NT-5 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature; (a) as-received, (b) $250^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$,	

(c) 300°Cx20min, (d) 350°Cx20min and (e) 400°Cx20min. 32

Fig. 4.9. DSC thermograms for reverse transformation of NT-6 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250°Cx20min, (c) 300°Cx20min, (d) 350°Cx20min and (e) 400°Cx20min. 33

Fig. 4.10. Change in B2 Phase \rightarrow R phase transformation temperature of NT-3 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature 34

Fig. 4.11. Change in R Phase \rightarrow B19' martensite transformation temperature of NT-3 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature. 34

Fig. 4.12 Fig. 4.12. Change in B19' martensite \rightarrow B2 phase transformation temperature of NT-3 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature. 35

Fig. 4.13 Change in R Phase \rightarrow B19' martensite transformation temperature of NT-5 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature. 35

Fig. 4.14. Change in B19' martensite \rightarrow R phase transformation temperature of NT-5 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature. 36

Fig. 4.15. Change in R Phase \rightarrow B19' martensite transformation temperature of NT-6 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature. 36

Fig. 4.16. Change in B19' martensite \rightarrow R phase transformation temperature of NT-6 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature. 37

Fig. 4.17. SEM micrographs of Ti-Ni superelastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature; (a) as-received, and (b) 400°Cx20min. 38

Fig. 4.18. Stress-strain curves of NT-3 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing at different temperature and then cooled to 25°C; (a) as-received, (b) 250°Cx20min, (c) 300°Cx20min, (d) 350°Cx20min and (e) 400°Cx20min. 41

Fig. 4.19. Stress-strain curves of NT-5 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing at different temperature and then cooled to 25°C; (a) as-received, (b)

250°Cx20min, (c) 300°Cx20min, (d) 350°Cx20min and (e) 400°Cx20min. 42

Fig. 4.20. Stress-strain curves of NT-6 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing at different temperature and then cooled to 25°C; (a) as-received, (b) 250°Cx20min, (c) 300°Cx20min, (d) 350°Cx20min and (e) 400°Cx20min. 43

Fig. 4.21 Change in plateau stress of NT-3 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) annealing at different temperature and then cooled to 25°C; (a) as-received, (b) 250°C, (c) 300°C, (d) 350°C and (e) 400°C. 44

Fig. 4.22 Change in plateau stress of NT-5 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) annealing at different temperature and then cooled to 25°C; (a) as-received, (b) 250°C, (c) 300°C, (d) 350°C and (e) 400°C. 44

Fig. 4.23 Change in plateau stress of NT-6 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) annealing at different temperature and then cooled to 25°C; (a) as-received, (b) 250°C, (c) 300°C, (d) 350°C and (e) 400°C. 45

Fig. 4.24 Change in yield-Stress of super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing at different temperature and then cooled to 25°C; (a) as-received, (b) 250°C, (c) 300°C, (d) 350°C and (e) 400°C. 45

Fig. 4.25 Change in plateau Stress of NT-6 super elastic wire with ($\varnothing=1.2\text{mm}$) annealing at different temperature and then cooled to 25°C; (a) as-received, (b) 250°C, (c) 300°C, (d) 350°C and (e) 400°C. 46

Fig. 4.26 Chage in Stress-strain curve of super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) various test temperature ; (a) 15°C, (b) 25°C, (c) 35°C, (d) 45°C and (e) 55°C 48

Fig. 4.27 Chage in Stress-strain curve of super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) various test temperature ; (a) 15°C, (b) 25°C, (c) 35°C, (d) 45°C and (e) 55°C 49

Fig. 4.28 Maximum-Stress and relieving stress curve of super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) at various test temperature. 50

Fig. 4.29 yield-Stress curve of super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) at various test

temperature. 50

Fig. 4.30 Plastic deformation-Stress curve of super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) at various Test temperature. 51

Fig. 4.31 X-ray diffraction patterns($2\theta = 25^\circ \sim 80^\circ$) of NT3 Ti-Ni super elastic wire with annealed temperature. 53

Fig. 4.32 X-ray diffraction patterns($2\theta = 38^\circ \sim 50^\circ$) of NT3 Ti-Ni super elastic wire with annealed temperature. 53

Fig. 4.33 X-ray diffraction patterns($2\theta = 25^\circ \sim 80^\circ$) of NT5 Ti-Ni super elastic wire with annealed temperature. 54

Fig. 4.34 X-ray diffraction patterns($2\theta = 38^\circ \sim 50^\circ$) of NT5 Ti-Ni super elastic wire with annealed temperature. 54

Fig. 4.35 X-ray diffraction patterns($2\theta = 25^\circ \sim 80^\circ$) of NT6 Ti-Ni super elastic wire with annealed temperature. 55

Fig. 4.36 X-ray diffraction patterns($2\theta = 38^\circ \sim 50^\circ$) of NT6 Ti-Ni super elastic wire with annealed temperature. 55

Fig. 4.37. DSC thermograms for forward transformation of NT-3 superelastic wire($\varnothing=1.2\text{mm}$) with the number of thermal cycling ; (a) as-received, (b) 10^3 cycle and (c) 10^4 cycle. 57

Fig. 4.38. DSC thermograms for reverse transformation of NT-3 superelastic wire($\varnothing=1.2\text{mm}$) with the number of thermal cycling ; (a) as-received, (b) 10^3 cycle and (c) 10^4 cycle. 58

Fig. 4.39. Stress-strain curves of NT-3 superelastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with the of number thermal cycling test temperature 25°C ; (a) as-received, (b) 10^3 cycle and (c) 10^4 cycle. 59

Fig. 4.40. Stress-strain curves of NT-3 superelastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with the of number thermal cycling test temperature 30°C ; (a) as-received, (b) 10^3 cycle

and (c) 10^4 cycle. 59

Abstract

Effect of Heat Treatment on the Phase Transformation and Superelastic Characteristics of the Ti-Ni Alloy for Endodontic Files

By Jang Hong-Sub

Advisor : Prof. Jang Woo-Yang Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

The effects of annealing temperature and thermal cycling on the martensitic transformation and stress-strain characteristics have been studied Ni-rich Ti-Ni binary alloy for endodontic files. The stress-strain behavior with loading-unloading temperature also has been investigated to clarify superelasticity with the change in oral cavity temperature for practical application.

The results obtained are as follows;

(1) When the specimen NT-3 is cooled to -100°C and then $\sim 100^{\circ}\text{C}$ and the $\text{B2} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{B19}'$ forward transformation occurs on cooling and $\text{B19}' \rightarrow \text{B2}$ reverse transformation undergoes on heating in specimen NT-3. In the case of specimens NT-5 and NT-6, only $\text{B2} \rightarrow \text{R}$ transformation occurs on cooling but endothermic peak on heating is divided two peaks. This means that $\text{R} \rightarrow \text{B19}'$ transformation undergoes below -100°C .

(2) Plateau stress of specimen NT-3 is lower than those of specimens NT-5 and NT-6. Stress hysteresis of specimen NT-3, which is the difference between loading stress and unloading stress, is also lower than those of specimens NT-5 and NT-6. The stress for inducing stress-induced martensite from parent phase decreases with rising in annealing temperature while plastic deformation occurs.

(3) When the specimen NT-5($R_s=17^\circ\text{C}$) is tensile-deformed and undeformed at the range of $15\sim 55^\circ\text{C}$, the stress for inducing stress-induced martensite from parent phase increases while plateau stress also increases. An increase in stress with increasing of deformation temperature can be explained Clausius-Clapeyron equation ($d\sigma_a/M_s = -\Delta H/T\varepsilon_0$).

(4) Heat flow of as-received specimen NT-3 decreases with increase in the number of cycling. However, the stress for inducing stress-induced martensite and the amount of superelasticity increases with increase in the number of cycling because of higher dislocation density inducing during thermal cycling.

제 1장 서 론

Ti-Ni계 합금은 열탄성 마르텐사이트 변태에 의해 형상기억효과(Shape memory effect), 의탄성(Pseudoelasticity) 및 진동감쇄능(Damping capacity) 등을 나타낸다. 이러한 고유의 특성때문에 Ti-Ni계 형상기억합금은 로봇, 항공, 마이크로 전자 및 의치학 분야 등에 온도센서, 액츄에이터 및 초탄성 재료로 널리 사용되어 왔다¹⁾.

Ti-Ni계 합금은 여러 온도에서 다른 열-기계적 특성을 나타낸다²⁾. 즉 오스테나이트 변태 종료온도(A_f) 보다 높은 온도에서 규칙 구조의 오스테나이트는 응력유기 마르텐사이트로 변태하나 응력을 제거하면 마르텐사이트는 다시 오스테나이트로 변태하면서 의탄성을 나타낸다. 그러나 마르텐사이트 변태 종료온도(M_f) 보다 낮은 온도에서 변형하면 마르텐사이트 형제정(Varients)의 재배열 및 detwinning이 일어나며 변형이 남게 된다. 그러나 이 상태에서 A_f 온도 이상으로 가열하면 마르텐사이트는 오스테나이트로 역변태함과 동시에 원래의 형상을 회복하게 된다.

이러한 열-기계적 특성을 나타내는 Ti-Ni계 합금으로 제작된 바이메탈이나 액츄에이터는 회복력 및 구동거리가 크고 온도변화에 대해 선형적으로 동작하기 때문에 기존의 바이메탈 또는 액츄에이터의 단점을 보완할 수 있다. 즉 Ti-Ni계 형상기억합금 액츄에이터는 합금 자체가 주위의 온도변화나 전기펄스에 의한 가열에 의해 구동하기 때문에 온도감지는 물론 기존 유공압 액츄에이터에 비해 무소음, 무진동 및 동작의 유연성을 기대할 수 있고 특히 제품의 소형화 및 경량화를 꾀할 수 있다³⁾.

또한 Ti-Ni계 합금은 A_f 온도 이상에서 탄성 회복이 인장변형률 기준으로 8% 내외로 매우 크고 내식성 및 생체적합성이 우수하기 때문에 치아교정 와이어, 스텐트, 가이드 와이어 또는 엔도 파일 등과 같은 의치학 분야에 응용⁴⁾되고 있다.

특히 Ti-Ni계 합금은 초탄성 특성이 우수할 뿐만 아니라 생체적합성이 우수하기 때문에 치아 근관의 염증이나 괴사된 펄프 조직을 제거하는데 사용되는 엔도 파일(Endodontic file)제조용 소재로 사용되고 있다^{5,6)}. 몇몇 연구에 의하면 항균성이 우수한 Ti-Ni계 합금은 기존의 엔도 파일용 소재로 사용된 스테인레스 강에 비해 연

성, 피로특성, 균주 회수특성, 생체 적합성 및 내식성 등이 우수한 것으로 보고되고 있다.⁷⁾

그러나 Ti-Ni계 합금에서 초탄성특성은 온도에 따라 변하므로 일반 금속재료와는 절삭가공 특성을 나타내며 환자에 따라 치아 근관의 형상, 크기 및 굴곡 등이 다르기 때문에 파일 설계 및 제조에 많은 어려움⁸⁾이 따르게 된다. 또한 근관 치료 중에 엔도 파일에 가해지는 의탄성 변형 특성 또는 반복하중에 의한 피로 특성 등을 고려하여야 한다. 즉, 치아 근관은 개개인 환자에 따라 그 형태, 크기 그리고 곡률 등이 다르기 때문에 엔도파일에 작용하는 응력 상태 및 탄성 변형량 등이 달라서 치료 중 파단이 일어나거나 또한 근관 치료 중 구강 내에서 온도의 변화에 따라 파일의 변태 구동력은 변하므로 이에 따라 유연성(초탄성)은 다르게 나타난다.

본 연구에서는 엔도파일 제조용 소재로 사용되고 있는 Ni과잉 조성의 Ti-Ni 이원계 초탄성 합금 화이어의 어닐링 온도 및 열싸이클링에 따른 상변태 거동 및 응력 - 변형률 특성에 대하여 연구하였다. 또한 실제 응용상의 문제점인 구강내의 온도 변화 즉 변형온도에 따른 의탄성 거동을 알아보기 위하여 변형온도에 따른 응력- 변형률 특성에 대하여 조사하였다.

제 2 장 이론적 배경

2. 1. Ni-Ti계 초탄성 합금

2. 1. 1. Ni-Ti계 합금의 상태도

Ni-Ti계 형상기억합금은 비확산형 변태인 $B2 \rightarrow B19'$ 변태, $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ 변태 또는 $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ 변태에 의해 형상기억효과 또는 초탄성효과를 나타낸다^{2~11,12.)}

Ti-Ni 이원계 합금 상태도는 Fig. 2.1과 같다. 형상기억효과 또는 초탄성효과를 나타내는 등원자 조성 근처에서 Ti이 풍부한 쪽의 상 경계선은 거의 수직에 가까운 형태로 보이나 Ni이 많은 쪽의 상 경계선은 온도가 낮아 질수록 양의 기울기를 갖으며 온도가 873 K에 이르면 TiNi 금속간화합물은 등원자 조성으로만 존재한다.

확산형 변태는 $Ti_3Ni_4 \rightarrow Ti_2Ni_3 \rightarrow TiNi_3$ 의 순서로 진행되며 이 때 Ti_3Ni_4 와 Ti_2Ni_3 는 중간상이고 $TiNi_3$ 는 평형상이다⁹⁾. TiNi는 B2(CsCl) 형태의 규칙구조, Ti_2Ni 는 Fd3m 그룹에 속하는 입방체(Cubic), $TiNi_3$ 는 $D0_{24}$ (Hexagonal) 형태의 규칙구조이다. Ti_3Ni_4 는 R3 그룹에 속하는 능면체(Rhombohedral)이며 형상기억효과와 관련된 매우 중요한 상이다.

Table 2. 1은 Ti-Ni계 합금에서 나타나는 석출물들의 특성을 나타낸 것이다. 즉 Ti-Ni계 합금에서 나타나는 석출물들은 주로 TiNi, Ti_3Ni_4 , Ti_2Ni_3 , $TiNi_3$ 및 Ti_2Ni 금속간 화합물들로서 등원자 조성인 TiNi 이외에 결정구조가 서로 다른 Ni 과잉 및 Ti 과잉 석출물들이 존재한다.

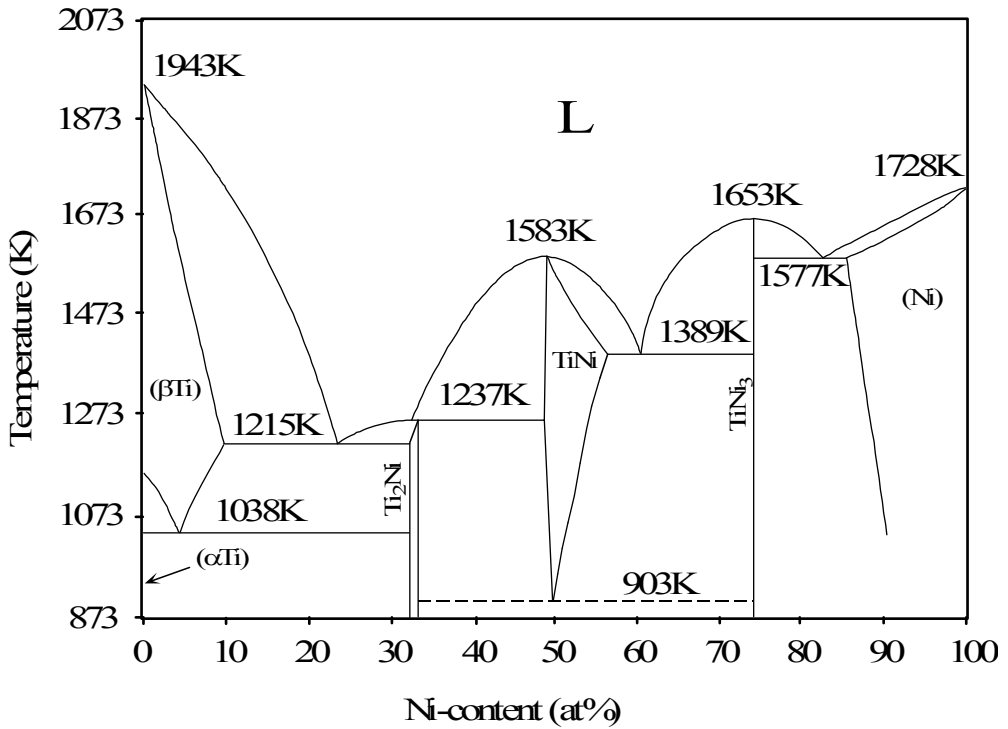


Fig. 2.1. Phase diagram for the Ni-Ti binary alloy system¹⁰⁾.

Table 2.1. Precipitates in binary Ni-Ti alloy⁹⁾

	Crystal structure	Spacing Group	Lattice parameter	Orientation relationship between precipitates and B2
TiNi	B2 (CsCl type)		a=0.3015nm	
Ti ₃ Ni ₄	Rhombohedral	R3	a=0.67nm, a=113.8°	V1 (1-10) _{Ti₃Ni₄} [-321] _{B2} [111] _{Ti₃Ni₄} [111] _{B2} V2 (1-10) _{Ti₃Ni₄} [-312] _{B2} [111] _{Ti₃Ni₄} [111] _{B2}
Ti ₂ Ni ₃	Orthorhombic (lower temp.)	Bbmm	a=0.4398nm b=0.4370nm c=1.3544nm	[501] _{Ti₂Ni₃} [111] _{B2}
	Tetragonal (higher temp.)	I4/mmm	a=0.3095nm c=1.3585nm	
TiNi ₃	Hexagonal	P6 ₃ /mmc	a=0.51nm c=0.831nm	(0001) _{TiNi₃} (110) _{B2} [10-10] _{TiNi₃} [111] _{B2}
Ti ₂ Ni	Cubic	Fd3m	a=1.1278nm	(440) _{Ti₂Ni} (110) _{B2}

2. 1. 2. Ni-Ti계 합금의 결정구조와 마르텐사이트 변태

형상기억 합금 및 초탄성 합금은 모상이 bcc 구조인 하부격자 즉 규칙격자 구조를 가진다.

Ni-Ti 합금에서 나타나는 마르텐사이트 변태에는 3가지 종류가 있다^{13~14)}.

- (i) B2 → B19' 마르텐사이트 변태
- (ii) B2 → R → B19' 마르텐사이트 변태
- (iii) B2 → B19 → B19' 마르텐사이트 변태

B2상은 Ti-(50 ~ 51at.%)Ni 조성인 합금에서 고온(>923°K)에서 안정한 모상 (Parent phase)으로서 규칙-불규칙 변태에 의해 상온에서 규칙구조를 갖는 입방정이다.

B19' 마르텐사이트는 용체화처리 후에 급랭시키면 나타나는 단사정 (Monoclinic)이며 B19 마르텐사이트는 사방정(Orthorhombic)으로 구조가 단순하며 Au-47.5Cd 합금의 g'_2 마르텐사이트와 동일하다.

또한 R상은 모상인 B2상이 B19'상으로 마르텐사이트 변태되기 전 중간 단계에서 나타나는 상이다. R상 변태는 Ti-50Ni 합금에서 수%의 Ni이 Fe 또는 Al 원자로 치환될 때, Ni이 풍부한 Ti-Ni 합금이 400°C 정도의 적당한 온도에서 시효처리하여 Ti_3Ni_4 상이 석출할 때 그리고 Ti-Ni 합금을 냉간가공한 후 열처리하여 전위조직이 재배열될 때 발생한다¹⁶⁾.

Table 2. 2는 B2, R, B19 및 B19' 상의 단위격자 및 각 상이 나타나는 대표적인 합금들을 나타낸다. 또한 2. 3은 형상기억효과 및 초탄성을 나타내는 합금들의 합금 조성, 모상-마르텐사이트의 결정구조, 변태온도 히스테리시스 및 모상의 규칙도 등을 나타낸다.

Table 2.2. Crystal structure of R(Trigonal), B2(Cubic), B19(Orthorhombic) and B19'(Monoclinic)

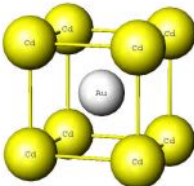
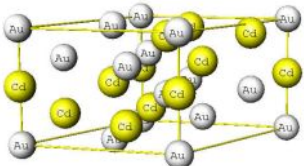
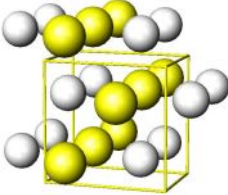

Crystal system	Unit cell	Alloys
B2(Cubic)		Ag-Cd, Au-Cd, Cu-Zr Ni-Al, Ti-Ni, Ti-Ni-Cu Ti-Pd-Ni
R(Trigonal)		Au-Cd, Ti-Ni (B2->R = 1%)
B19(Orthorhombic)		Ti-Ni-Cu, Ti-Pd-Ni (B2->B19 = 4%)
B19'(Monoclinic)		Ti-Ni (B2->B19' = 8%)

Table 2.3. Shape memory alloys and Pseudoelastic alloys

Alloy	Composition (at%)	Structure change	Temperature hysteresis(K)	Ordering	Ref. on structure	Ref. on crystallography, SME and SE
Ag-Cd	44-49 Cd	B2-2H	~ 15	ordered	26	27, 28
Au-Cd	46.5-48.0 Cd	B2-2H	~ 15	ordered	29, 30	31-34
	49-50 Cd	B2-trigonal	~ 2	ordered	35, 36	33, 37
Cu-Zn	38.5-41.5 Zn	B2-M (modified) 9R	~ 10	ordered	38	10, 39
Cu-Zn-X (X = Si, Sn, Al, Ga)	A few at%	B2-M9R	~ 10	ordered	38	9, 10, 11, 28, 40
Cu-Al-Ni	28-29 Al, 3.0-4.5 Ni	D0 ₃ -2H	~ 35	ordered	41, 42	3, 8, 43-45
Cu-Sn	~15 Sn	D0 ₃ -2H, 18R	-	ordered	46, 47	48
Cu-Au-Zn	23-28 Au, 45-47 Zn	Heusler-18R	~ 6	ordered	49	50
Ni-Al	36-38 Al	B2-3R, 7R	~ 10	ordered	51, 52	53-56
Ti-Ni	49-51 Ni	B2-monoclinic	~ 30	ordered	57	59-61
		B2-R-phase-(monoclinic)	~ 2	ordered	58	62, 63, 64
Ti-Ni-Cu	8-20 Cu	B2-orthorhombic-(monoclinic)	4-12	ordered	65	66
Ti-Pd-Ni*	0-40 Ni	B2-orthorhombic	30-50	ordered	67, 68	69-71
In-Ti	18-23 Ti	FCC-FCT	~ 4	ordered disordered	72	73-75
In-Cd	4-5 Cd	FCC-FCT	~ 3	ordered disordered	76	76
Mn-Cd	5-35 Cu	FCC-FCT	-	ordered	77	78

* Ti-Pd-Ni alloys with high Pd content do not exhibit good SME unless specially thermomechanically treated

2. 1. 3. Ti-Ni계 합금의 형상기억효과 및 변태 의탄성의 온도 의존성

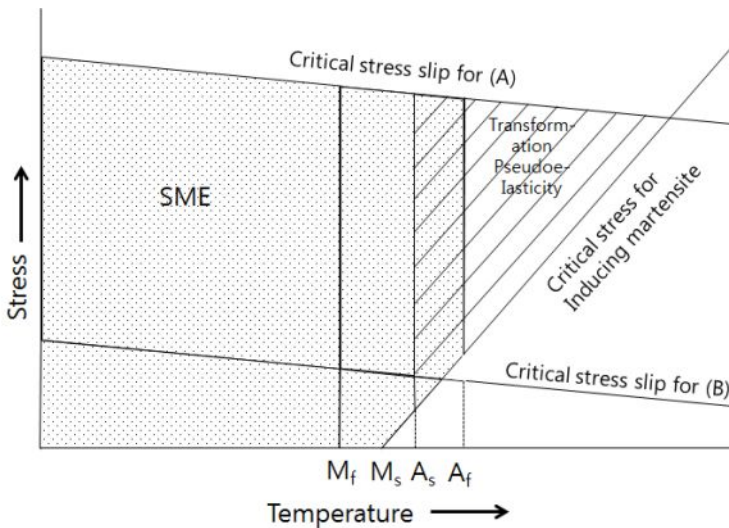


Fig. 2.2. Schematic representation of the appearance of the SME and transformation pseudoelasticity .

Fig. 2. 2는 형상기억효과 및 변태 의탄성이 나타나는 온도 범위를 나타낸 것으로 점으로 표시된 구역은 형상기억효과를 나타내는 온도 구간이며 사선으로 표시된 구역은 변태 의탄성(Transformation Pseudoelasticity)을 나타내는 구간이다.

슬립은 열화성화 과정(Thermally activated process)이므로 임계 슬립응력(A 또는 B)온도가 상승하면 감소한다. 그러나 M_s 온도 이상에서 오스테나이트로부터 응력유기 마르텐사이트를 일으키는데 필요한 임계응력은 변형온도 상승에 따라 증가한다. Ti-Ni계 합금에서 변태 의탄성을 나타내기 위해서는 A와 같이 슬립에 대한 임계응력이 응력유기 마르텐사이트를 일으키는데 필요한 응력보다 커서 A_s 온도 이상에서 변형할 때 슬립에 우선하여 응력유기 마르텐사이트 변태가 일어나야 한다. 그러나 슬립 임계응력이 응력유기 마르텐사이트를 일으키는데 필요한 응력보다 작은 B의 경우에는 슬립 변형이 일어난다.

2. 2. Ni-Ti계 합금의 형상기억효과 및 초탄성효과

형상기억합금은 합금의 조성, 가공 또는 열처리 방법 등에 따라 형상을 기억하는 방식이 다르며, 일방향 형상기억효과, 이방향 형상기억효과 및 전방위 형상기억효과 등 몇 개의 독특한 기능적 특성들을 나타낸다^{17,18)}.

또한 형상기억효과를 나타내는 대부분의 합금에서는 높은 회복력을 일으키는 구속회복(Constrained recovery), 액츄에이터(Actuator)기능, 의사탄성효과(Pseudoelastic effect) 및 제진효과(Damping effect)를 수반하는 특수한 성질들이 함께 나타난다^{17,19)}.

형상기억합금에서 나타나는 몇 개의 현상들을 각각 비교해 보면¹⁹⁾ Fig. 1.2에서 보는 바와 같이 일방향 형상기억효과는 마르텐사이트 상태($T < M_f$)에서 변형된 재료(A→B)가 A_f 온도 이상의 가열에 의해 변형전의 형상으로 회복되나(B→D) M_f 온도 이하의 냉각에 의해서는 원래의 형상으로 되돌아가지 않는다(B→C).

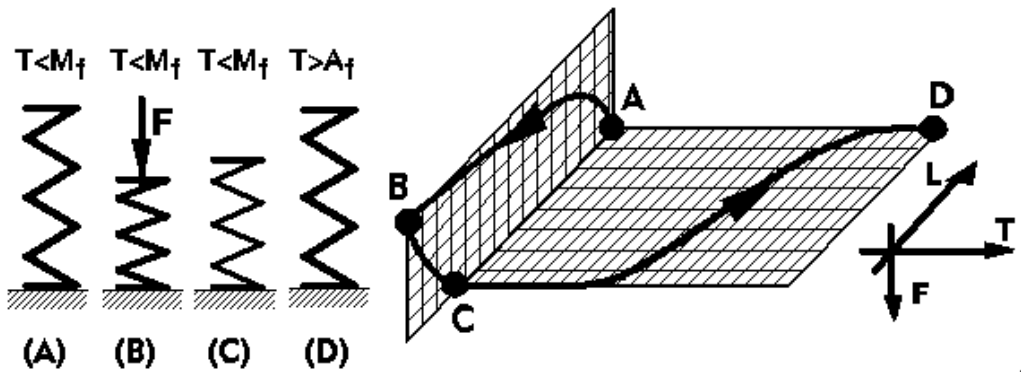


Fig. 2.3. The one way shape memory effect¹⁹⁾.

그러나 이방향 형상기억효과(Fig. 1.3)는 형상기억합금을 특별한 조건에서 가공 또는 열처리하면 일방향 형상기억효과와는 다르게 A_f 온도 이상에서의 형상과 M_f 온도 이하에서 변형시킨 형상으로 되돌아가게 된다¹⁹⁾.

한편, Fig. 1.4에 나타낸 초탄성 효과(Superelastic effect) 또는 의탄성 효과(Pseudoelastic effect)는 모상 상태에 있는 재료에 응력을 가하여 변형시킨 후 (A→B) 응력을 제거시키면 그 응력을 가하기 전의 형상(B→C)으로 회복되는 현상이며, 형상기억효과와 마찬가지로 재료를 변형시켜 겹보기에는 소성변형 범위라고 여겨지는 상태에서도 어느 변형량 이내에서는 응력 제거시 원래의 형상으로 되돌아가게 된다¹⁹⁾.

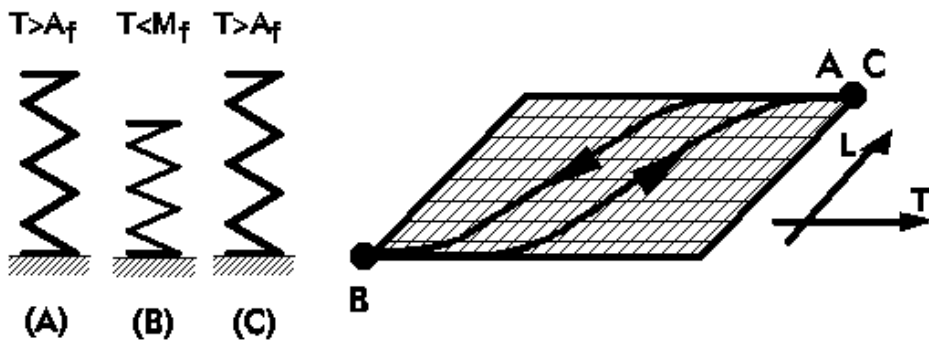


Fig. 2.4. The two way shape memory effect¹⁹⁾.

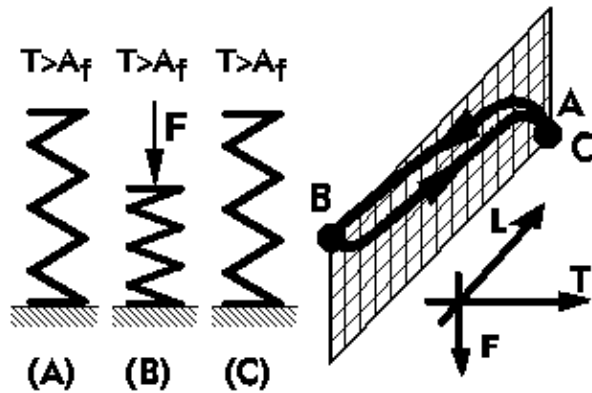


Fig. 2.5. The superelastic effect¹⁹⁾.

이러한 모든 기능적 성질들은 열탄성 마르텐사이트 변태와 관계가 있다. Fig. 1.5에서 보는 바와 같이 이 변태는 일반적으로 정변태의 시작과 끝 온도인 M_s 와 M_f 온도, 역변태의 시작과 끝 온도인 A_s 와 A_f 온도에 의해 규정되고, 마르텐사이트와 모상의 형성시에는 변태히스테리시스(Transformation hysteresis)가 나타나는데 변태히스테리시스는 대략 20°C 이며¹⁵⁾, 반면에 변태온도들은 $-273^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 범위에 있다¹⁶⁾. 또한 마르텐사이트↔모상 변태에 기인하는 전기저항, 길이변화, 체적변화 및 회복력 등과 같은 물리적 특성들의 변화는 생각시 마르텐사이트 변태와 가열시 모상으로의 역변태의 변태량과 밀접한 관련이 있다.

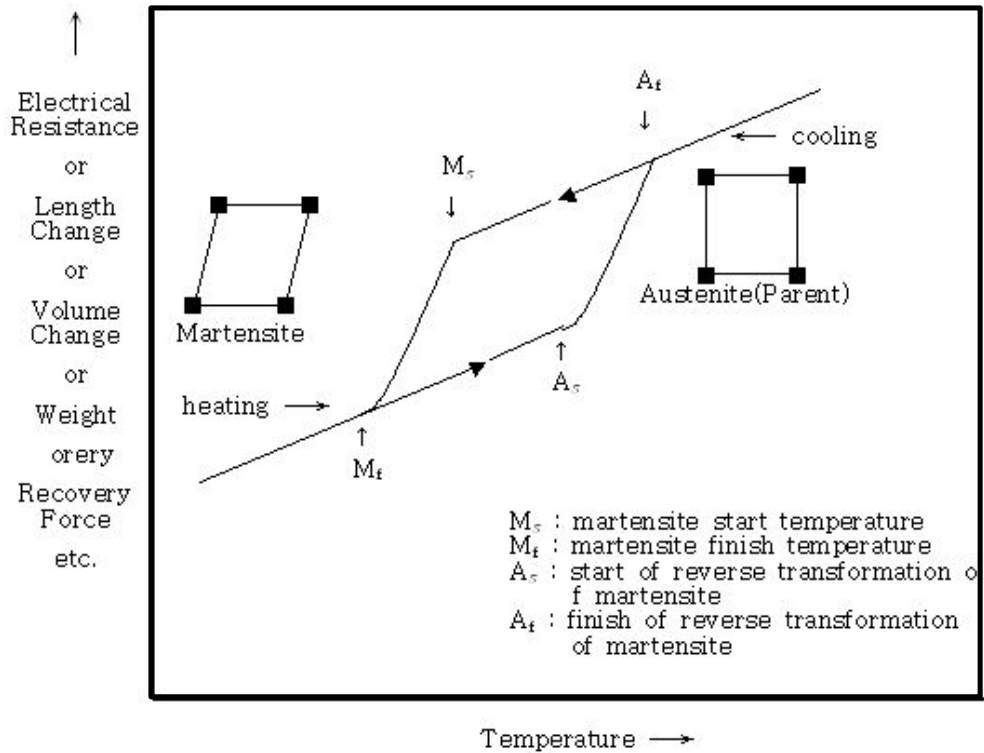


Fig. 2.6. Hypothetical plot of property change vs. temperature for martensitic transformation occurring in a shape memory alloy¹⁵⁾.

2. 3. 엔도 파일(Endodontic file)

치아 근관 회절 기기는 1885년에 Edward Maynard에 의해 최초로 개발되었다. 이후 1889년 William H. Rollins에 의해 최초의 자동화 치아 근관 회전기기가 고안 되었으며, 360도 회전이 가능하고 기기의 파손을 방지하기 위하여 회전속도는 100Rpm으로 제한하였다.

기존의 스테인리스강을 대체하기 위하여 유연성 및 피로저항이 우수한 합금이 2007년 Tulsa사에 의해 개발되었다.

치아 근관 회절 기기는 기존의 근관 치료에서 염증이나 피사 펄프 조직을 제거 하는데 사용되어 왔다. 그러나 치아 근관의 형태와 뿌리의 곡률은 다양하고 이러한 요소는 치과 의사에 큰 영향력을 제공하였다³⁾. Ti-Ni 합금에 의한 근관 치료에 우수한 유연성 및 전체 성능에 점차적 스테인리스 파일에서 교체되어 지난 30년 동안 근관 회절 기기로 사용되고 있다⁴⁾.



Fig 2.7. Engine used Ti-Ni dental protaper rotary endodontic files²⁰⁾.

치아 근관 치료는 Fig. 2.7과 같이 ① 치근에 염증이 있는 치아를 ② 치아 펄프 및 신경 고리를 제거하여 ③ 치아 내부의 근관을 엔도 파일을 사용하여 청소하고 빈 공간을 생기게 한다. ④ 공간이 생긴 근관 부분을 약물로 채워 밀봉하여 치아 근관을 치료하게 된다.

치아 근관 회절 기기의 구성 요소는 Fig 2.8과 같으며 엔도파일의 성능을 극대화하기 위해서는 나선의 각도, 홈의 길이, 곡선의 방향 또는 팁의 길이 등을 고려하여야 한다.

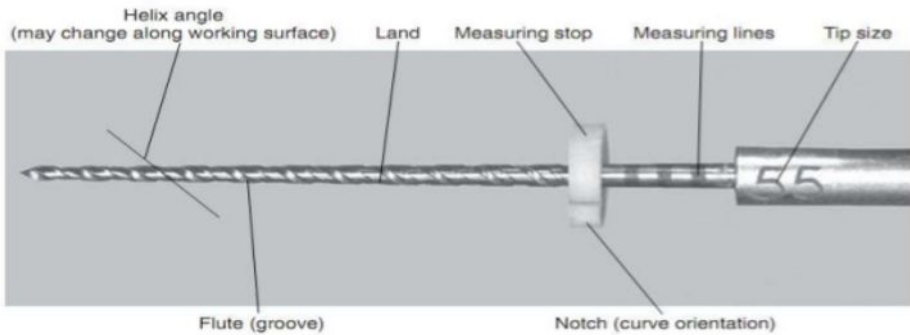


Fig. 2.8. Components of endodontic rotary instrument²⁰⁾.

엔도 파일은 반복적인 굽힘과 과도한 응력으로 인하여 치아 근관 치료 시 골절이 발생할 수 있기 때문에 일정한 트위스트 형태의 각도 및 팁의 편반향이 중요하다. 특히 엔도파일의 기계적성질에 미치는 중요한 사실은 치아 근관 치료 시 굽힘응력이 반복적으로 가해져 피로현상이 나타나고, 근관 내에서 치과의사의 손조작으로 인한 비틀림응력에 의해 파단이 일어나는 것이다. 치아 신경내부에서 엔도파일이 파단되면, 치료가 어려워지고 치주를 도려내야 하는 경우가 발생하기 때문에 엔도파일의 트위스트 형태와 각도 및 팁 편향이 중요하다.

Fig 2.9는 엔도파일 사용시 발생할 수 있는 피로 또는 비틀림에 의한 파단을 방지하기 위해서 설계한 여러형태의 엔도파일의 형태를 보여준다.

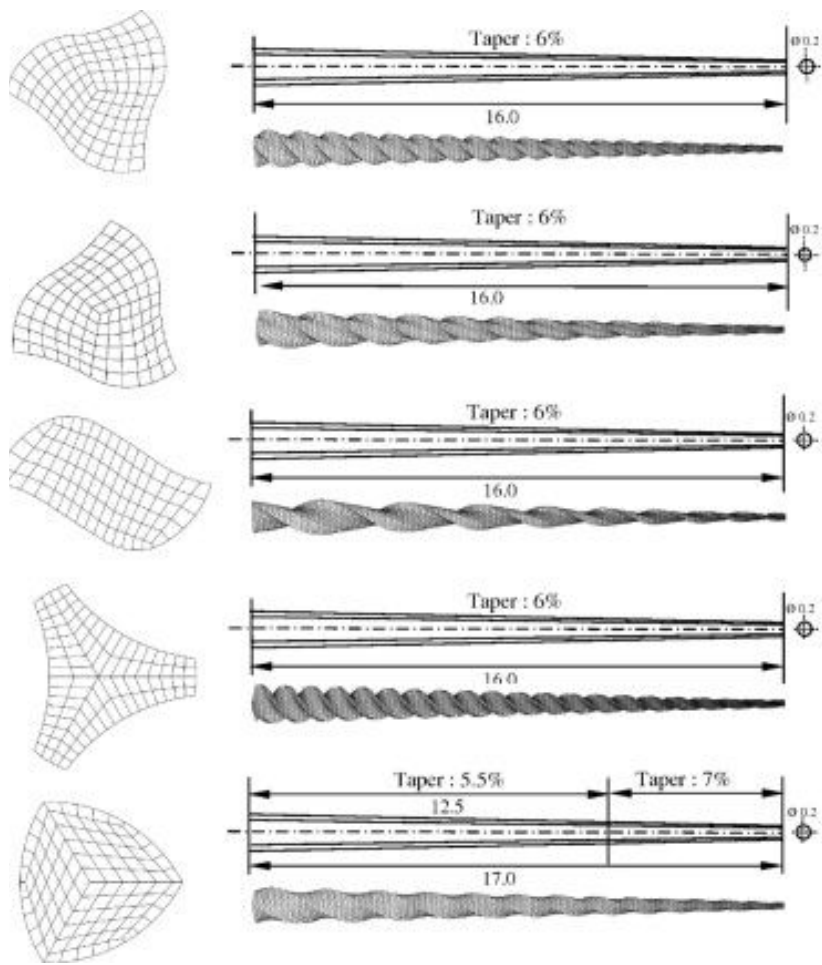


Fig. 2.9. The Finite element meshing of 5 endodontic instruments²¹⁾.

3. 실험 방법

3.1 시편의 화학조성

Ni-Ti계 합금의 형상기억효과 또는 초탄성효과는 B2 구조를 갖는 TiNi 금속간화합물의 마르텐사이트 변태(B2→R상, B2→B19 또는 B2→R상→B19' 변태)에 의해 발현된다. 이 때 마르텐사이트 변태온도는 Ti 및 Ni의 원자비, 첨가원소 그리고 결정립 크기 등에 의해 영향을 받는다.

특히 Ni-Ti 이원계 합금에서 마르텐사이트 변태온도는 Ni 함량에 따라 민감하게 변하며 Ni 함량이 증가하면 Ms 온도는 감소한다.

<표 1>은 NT-3(중국), NT-5(미국) 및 NT-6(러시아)에서 구입한 Ni-Ti 선재의 화학조성을 나타낸 것으로서 원자자비로 Ti가 약 49at%, Ni가 약 50.5at%로 Ni과잉 조성의 Ni-Ti 이원계 합금임을 알 수 있다. 그리고 불순물원자로 C, H 및 O가 소량 포함되어 있다. NT-3 및 NT-5의 경우 C의 함량이 0.17%로 NT-6에 비해 높으며 이는 용해시 흑연도가니로부터 유입된 것으로 판단된다.

Table 3.1. Chemical composition of superelastic alloys in this study(at.%)

	Ti	Ni	C	H	O	N
NT-3	49.04	50.74	0.165	0.026	0.053	0.005
NT-5	48.99	50.49	0.175	0.207	0.132	0.001
NT-6	48.98	50.97	0.001	0.002	0.00373	

3.2 어닐링처리

Ti-Ni이원계 합금의 어닐링 온도에 따른 상변태 및 응력-변형률 특성을 비교하기 위하여 관상로를 이용하여 250~450℃ 온도구간에서 어닐링 처리를 하였다.

어닐링 처리를 위하여 $\varnothing=1.2\text{mm}$ 합금 와이어를 각각 13 cm로 절단하여 2.3×10^{-3} torr의 진공분위기의 석영관에 시편을 장입하였다. 어닐링 처리중 Ti-Ni 와이어의 산화를 방지하기 위하여 시편의 장입 전에 알루미늄 포일로 밀봉하였다. 관상로에 장입한 시편은 250℃, 300℃, 350℃, 400℃ 및 450℃에서 30분간 유지한 후 20℃ 대기 중에 공냉하였다.



Fig.3.1 Vacuum tube furnace.

3.3 열싸이클링 시험

열싸이클링에 따른 상변태 특성 및 응력-변형률 특성을 조사하기 위하여 Ti-Ni계 합금 와이어를 R_s 온도이상 또는 R_f 이하 온도에서 열싸이클링 시험을 실시하였다.

각각의 항온수조에 냉각 시 -20°C 의 온도를 얻기 위하여 부동액을 순환시키는 칠러를 사용하였으며, 가열 시 50°C 의 온도를 얻기 위하여 고정용 히터를 사용하여 가열하였다, 또한 물의 상하부의 온도를 일정하게 하기 위해 교반기를 사용하였다.

Fig. 3.2는 열싸이클링 시험장치의 외관을 나타낸다.

Fig. 3.2를 사용하여 상온에서 각각 10초 씩 침지하였으며, 온도 싸이클링을 위하여 상온에서 3초씩 이동시간을 주어 진행하였다.



Fig. 3.2 Apparatur for thermal cycling of Ti-Ni alloy wire.

3.4 인장변형 특성시험

관상로를 이용하여 250~400℃에서 어닐링된 10±0.5mg의 선재를 자체 제작한 선재용 지그에 고정하였다.

Ti-Ni계 초탄성합금은 온도 변화에 따라 상변화가 이루어지고 초탄성 특성 즉 하중-제하(Loading-Unloading) 변형특성이 다르게 나타나기 때문에 자체 제작한 항온 챔버를 사용하여 25±0.5℃에서 인장시험을 실시하였다. 또한 변형온도에 따른 초탄성 특성을 조사하기 위하여 항온 챔버의 온도를 $M_s \sim A_s$ 온도 구간으로 설정하여 변형온도에 따른 응력-변형률 곡선을 구하였으며 변형온도는 시편에 부착한 K-타입의 열전대 온도계로 확인하였다.

하중-제하 변형속도는 2mm/min 이었으며 최대 변형률은 8%이었다. 하중은 10kN의 로드셀을 이용하여 측정하였으며 변위는 크로스헤드 이동거리에 의해 측정하였다.



Fig..3.3. tensile composition testing machine and temperature chamber.

3.5 열분석에 의한 변태온도 측정

어닐링처리온도와 인장변형 후의 변태온도 및 변태히스테리시스 등 변태특성의 변화를 조사하기 위하여 Fig. 3.4 시차주사열량계(DSC) TA-Instruments DSC2920을 이용하여 가열·냉각에 따른 열분석곡선을 구하였다.

시편은 $10 \pm 0.5 \text{mg}$ 의 무게를 갖도록 시편을 준비하여 $-100 \sim 100^\circ\text{C}$ 온도구간에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 가열·냉각하여 얻어진 가열·냉각에 따른 열분석곡선을 얻었다. 얻어진 열분석곡선으로 부터 M_s , M_f , R_s , R_f , A_s 및 A_f 온도 및 변태히스테리시스 등을 구하였다.



Fig. 3.4. Differential scanning calorimetry.

3.6 미세조직 시험

Ni-Ti계 합금의 어닐링 온도에 따른 미세조직은 전해연마하여 전계방사형 주사 전자현미경으로 관찰하였다.

as-received 상태의 시편과 300°C 및 400°C에서 어닐링 처리를 한 시편을 길이 20mm로 절단하여 마운팅한 후 SiC연마지(#4000)로 조 연마 후 전해액온도 15°C, 전압 40V, 연마시간 30s에서 전해연마를 실시하였다.

이 때 전해액의 조성은 (Perchloric acid 2%, methanol 18% 및 butoxy ethanol 80%) 이었다.

3.7 X-선 회절실험

열처리 조건에 따른 결정구조 및 상변화를 조사하기 위하여 X-선 회절 시험하였다. 시편은 #2000의 SiC 연마지로 연마후 Al₂O₃(1 um~0.05 um) 입자로 미세 연마하였다. CuKα 특성 X-선 사용하여 전압 40kV 및 전류 30mA에서 25° ~ 80°의 범위의 X-선 회절 도형을 얻었다.

오스테나이트 및 마르텐사이트의 격자상수를 측정하기 위하여 ASTM 규격에 따른 X-선 회절 시험조건인 0.5° 2θ/min 이하의 스캔속도에 의하여 시험결과를 얻었다.

제 4 장 실험결과 및 고찰

4. 1. 합금조성에 따른 상변태 특성

Ti-Ni계 초탄성 합금을 치아 근관치료용 엔도파일 소재로 사용하기 위해서는 생체적합성, 내식성 및 유연성이 우수하여야 할 뿐만 아니라 초탄성 특성 역시 양호하여야 한다. 초탄성은 오스테나이트 상태의 Ti-Ni 와이어에 외력을 가했을 때 응력에 의해 유기된 불안정한 마르텐사이트가 외력을 제거하면 다시 오스테나이트로 역변태하면서 나타나는 의탄성 효과로서 합금의 화학조성, 열처리조건 또는 격자결함 등에 따른 변태온도에 따라 다르게 나타난다.

합금조성에 따른 상변태 온도의 변화를 조사하기 위하여 TA-instruments DSC 2920 시차주사열량계를 사용하여 열분석 실험을 하였다. 10mg의 무게를 갖는 와이어 형태의 시편을 원형 기둥형태로 3개의 시편으로 절단하여 소정의 온도 구간에서 10°C/min의 승온으로 냉각·가열하여 정변태 및 역변태시 발열 및 흡열곡선을 얻었으며 이로 부터 변태온도를 구하였다.

Fig. 4.1~4.3은 Table 3.1과 같이 합금의 화학 조성이 다른 NT-3, NT-5 및 NT-6의 열분석 곡선을 나타낸다.

NT-3 합금의 경우 모상으로부터 냉각 중 $R_s = 15.5^\circ\text{C}$ 에서 B2 \rightarrow R상 변태가 나타났으며 냉각이 더 진행되면 $M_s = 75.6^\circ\text{C}$ 에서 종료하였다. 가열에 의해 B19' 마르텐사이트는 $A_s = 6.9^\circ\text{C}$ 에서 모상으로 역변태하기 시작하여 $A_f = 25.2^\circ\text{C}$ 에서 종료하였다.

한편 NT-5합금의 경우 가열·냉각 중 합금과 유사한 상변태 거동을 나타내나 가열 중의 역변태시 흡열피크가 2개로 겹쳐서 나타났다. 이러한 이유는 저온 측 시험 온도 구간인 -100°C 근방에서 R \rightarrow B19' 변태가 종료되지 않기 때문에 역변태시 R \rightarrow B19' 변태가 종료되지 않기 때문에 역변태시 R \rightarrow B2 및 B19' \rightarrow B2 변태가 동시에 나타나기 때문이다. 또한 NT-6 합금의 경우에도 NT-5합금과 유사한 열분석 곡선을 나타냈다.

Table. 4.1은 Fig. 4.1.~4.2의 DSC 열분석 곡선으로부터 구한 NT-3, NT-5 및 NT-6의 B2 \rightarrow R, R \rightarrow B19', R \rightarrow B2 또는 B19' \rightarrow B2 변태의 시작온도 및 종료 온도를 나타낸다.

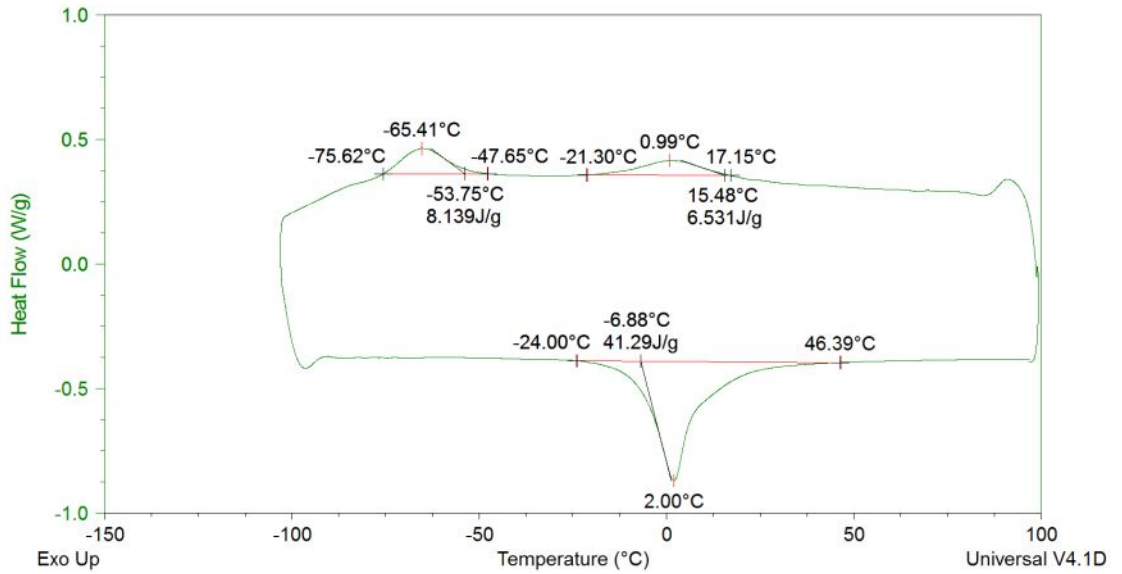


Fig. 4.1. DSC thermograms for forward and reverse transformation of NT-3 alloy.

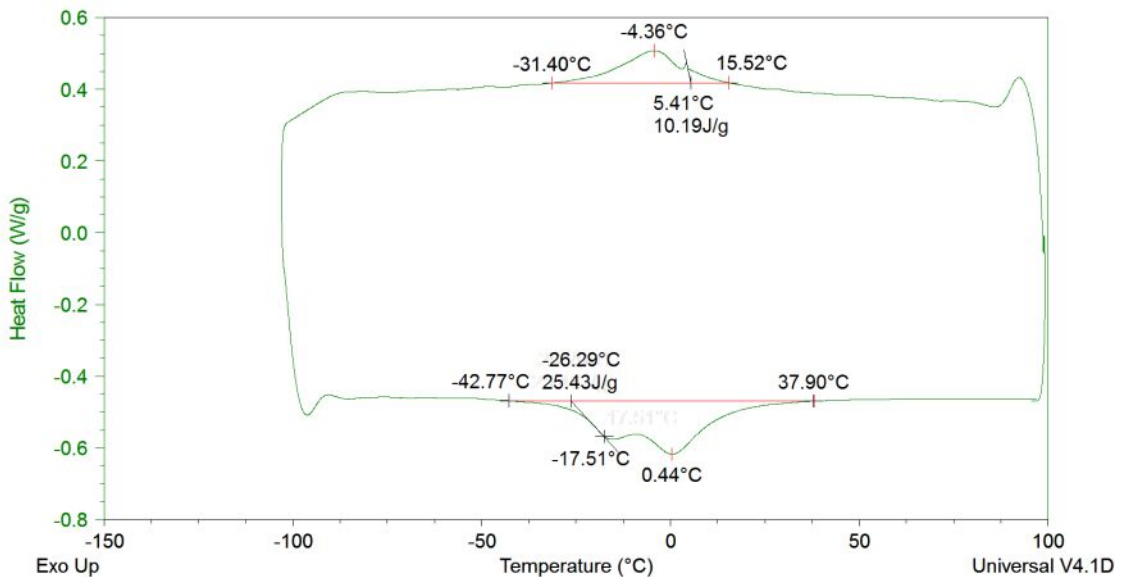


Fig. 4.2. DSC thermograms for forward and reverse transformation of NT-5 alloy.

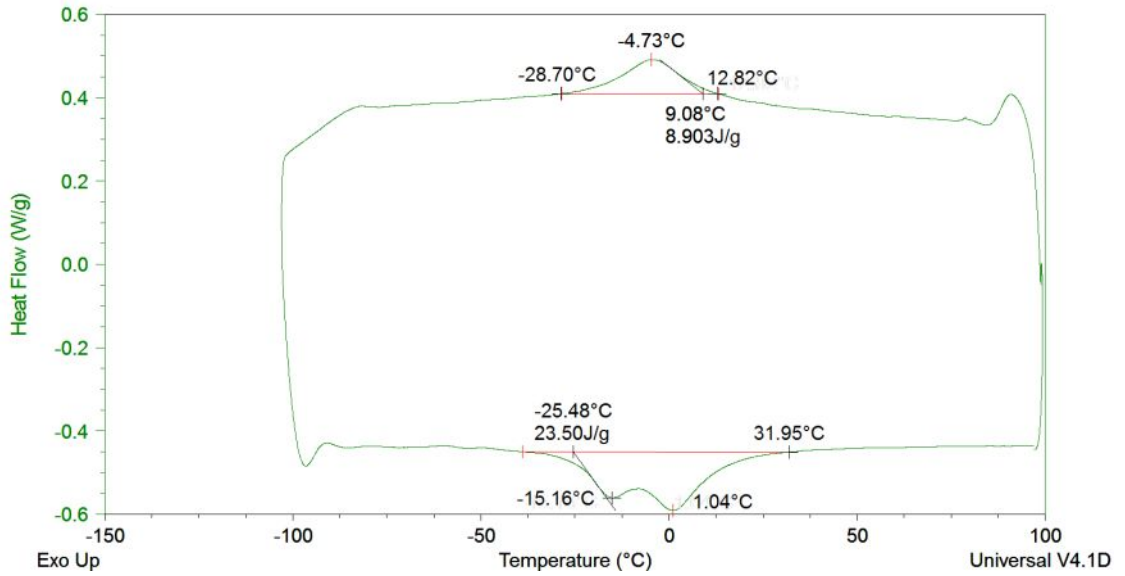


Fig. 4.3. DSC thermograms for forward and reverse transformation of NT-6 alloy.

Table 4.1. change in martensitic and austenitic transformation temperature with chemical composition

temperature Specimen	R _s	R _p	R _f	M _s	M _p	M _f	A _s	A _p	A _f
NT-3	18	2	-21	-54	-65	-75	-7	2	87
NT-5	-	-	-	-49	-3	6	-51	0	46
NT-6	-	-	-	12	-5	-53	-46	1	43

4. 2 어닐링온도에 따른 상변태 특성

마르텐사이트 변태온도는 합금조성, 미세조직, 가공도 및 열처리 등에 따라서 다르게 나타난다. 본 연구에서의 시편은 와이어 형태로 초탄성합금을 선재형태로 제조하기 위하여 인발과정을 거쳤기 때문에 결정립 변형, 집학조직의 발달 및 전위밀도의 증가 등을 예상할 수 있으며 이러한 격자결함 등은 변태특성에 영향을 미치게 된다²⁷⁾.

인발된 초탄성 합금 와이어의 어닐링 온도에 따른 변태특성의 변화를 조사하기 위하여 250°C~400°C 온도 범위에서 각각 20분간 유지한 후 상온으로 공냉한 시편들에 대하여 DSC를 이용하여 열분석실험을 하였으며 그 결과는 Fig. 4.4~4.6과 같다.

NT-3 시편의 경우 Fig. 4.1과 같이 냉각시 2개의 발열피크가 관찰되었으며 고온측에서 오스테나이트 → R상 변태에 해당하는 발열피크가, 저온측에서 R상 → B19' 마르텐사이트 변태에 해당하는 발열피크가 관찰되었다. 이와같은 상변태 특성을 갖는 초탄성 합금선재를 각각 250°C, 300°C, 350°C 및 400°C에서 20분간 어닐링하였다.

250°C 및 300°C에서 어닐링한 시편의 열분석 곡선에서는 큰 변화가 없었으나 350°C 및 400°C에서는 R상 변태는 하강하며 R → B19' 마르텐사이트 변태온도는 상승하며 heat flow 역시 증가하는 경향을 보이고 있다.

Ti-Ni계 합금에서 모상 → 마르텐사이트 변태는 합금조성 또는 가공도에 따라 변태특성이 다르게 나타난다. 즉 Ti 과잉 조성 또는 충분히 어닐링된 등원자 조성의 Ti-Ni 합금계에서는 직접 B2 → B19' 마르텐사이트 변태가 일어난다. 그러나 Ni 과잉조성 또는 가공열처리 된 등원자 조성의 Ti-Ni 합금계에서는 B2 → R상 → B19' 마르텐사이트 변태는 냉간 인발 → 어닐링 처리와 같은 가공열처리에 의해 나타나는 현상으로 가공 중에 도입된 전위가 R상 변태의 핵으로 작용하여 냉각 중에 B2 → R상변태가 일어나게 된다.

따라서 Fig. 4.4~4.6에서 as-received 상태나 어닐링온도가 낮은 경우에는 회복이 충분히 일어나지 않고 어닐링 온도가 상승할수록 B2 → R상 및 R → B19'상 변태가 더 일어나며 400°Cx30min 어닐링처리의 경우에는 B2 → R 및 R → B19'상 변태는 더 원활히 일어나며 heat flow가 증가하는 것을 알 수 있다.

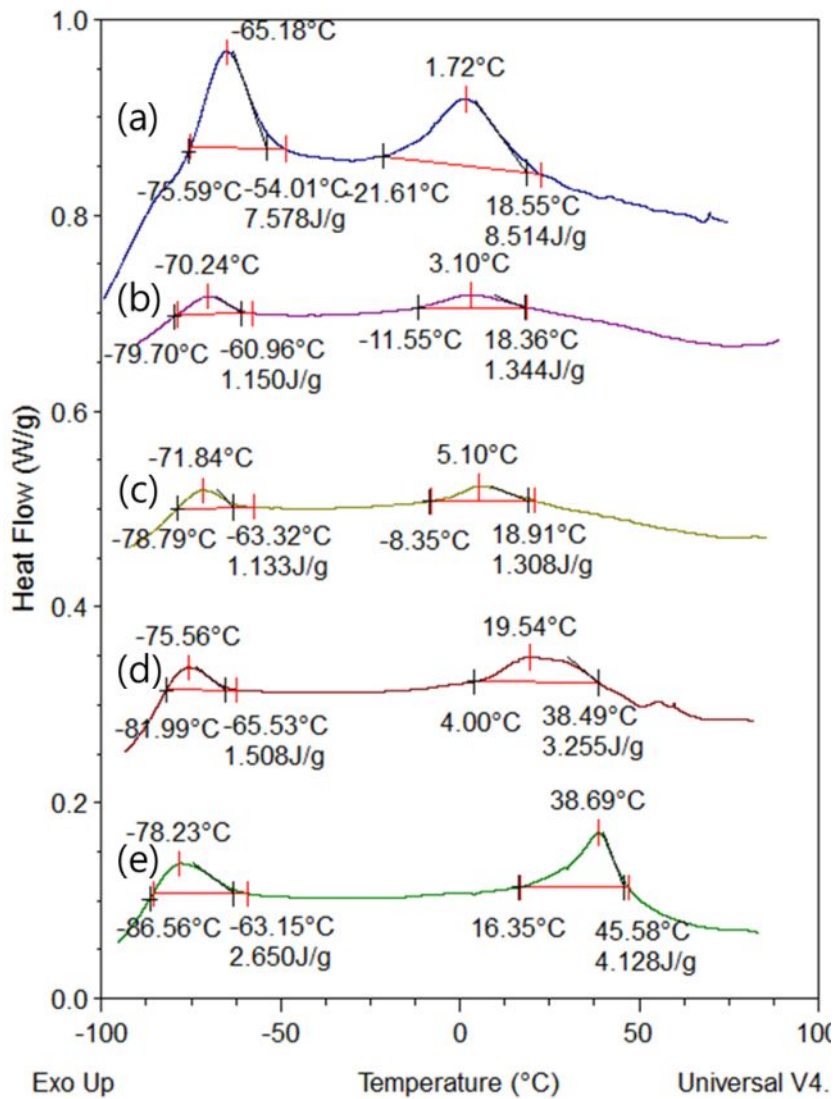


Fig. 4.4. DSC thermograms for forward transformation of NT-3 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature; (a) as-received, (b) 250°Cx20min, (c) 300°Cx20min, (d) 350°Cx20min and (e) 400°Cx20min.

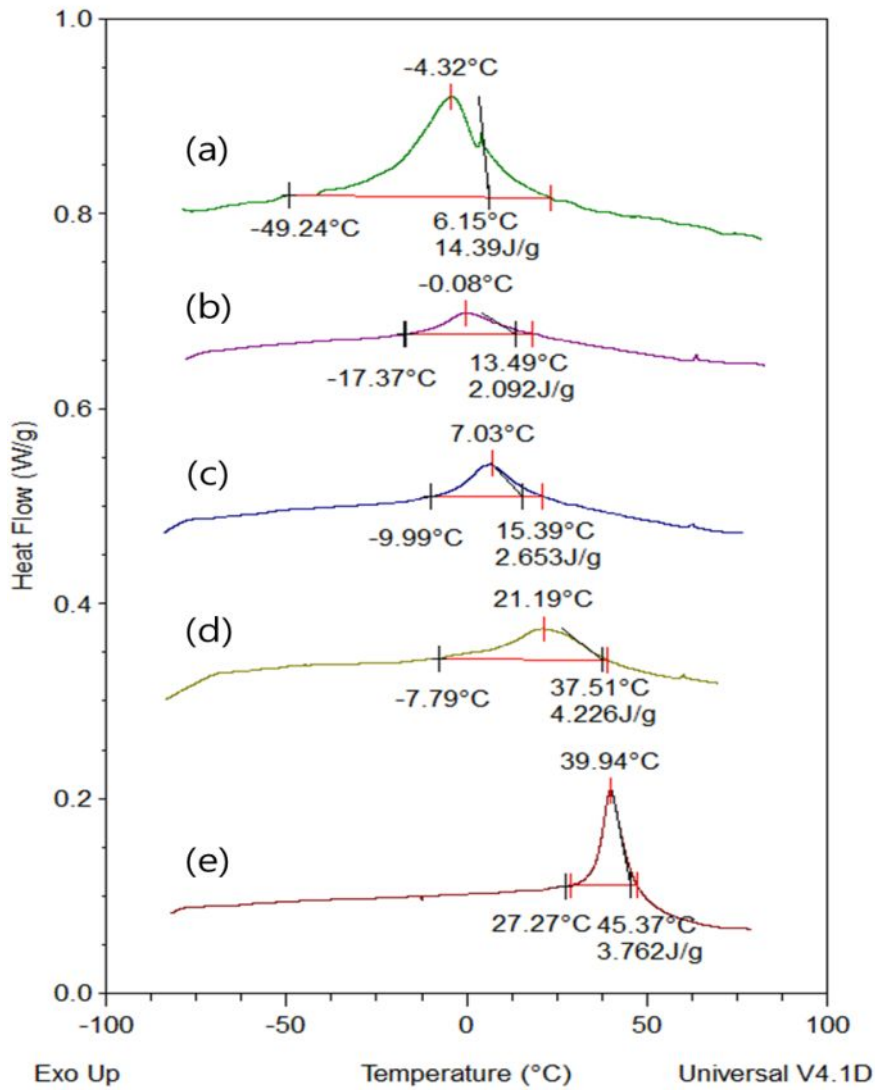


Fig. 4.5. DSC thermograms for forward transformation of NT-5 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature; (a) as-received, (b) $250^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$, (c) $300^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$, (d) $350^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$ and (e) $400^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$.

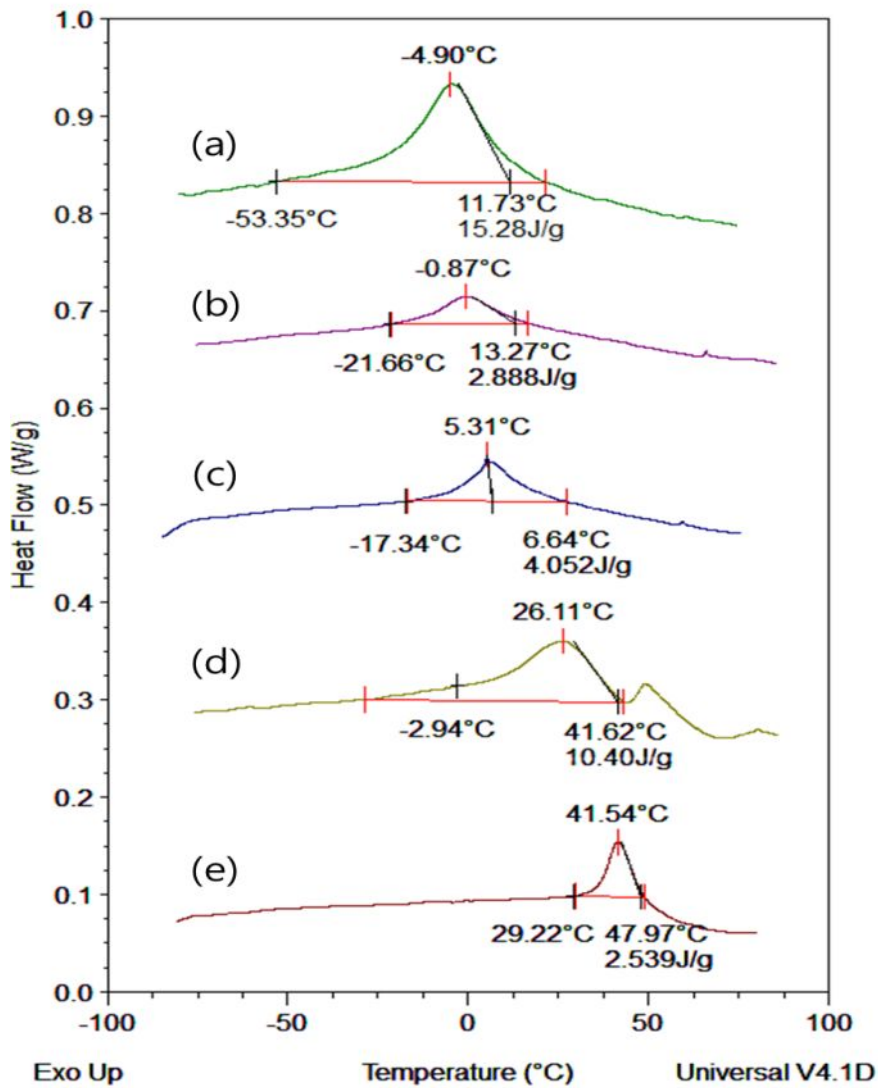


Fig. 4.6. DSC thermograms for forward transformation of NT-6 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature; (a) as-received, (b) $250^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$, (c) $300^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$, (d) $350^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$ and (e) $400^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$.

한편 Fig. 4.7~4.9은 각각 250~400°C 온도구간에서 어닐링 처리한 초탄성 합금의 역변태시 DSC곡선들을 나타낸다.

냉각의 경우와는 달리 가열의 경우에는 B19' 마르텐사이트 → B2상으로의 1단계 변태가 일어남을 알 수 있으나 as-received 상태 또는 어닐링 처리온도가 낮아서 냉각시 충분히 R상 → B19' 마르텐사이트 변태가 완료되지 않은 Fig. 4. 4의 어닐링한 시편의 가열에 대한 역변태 곡선 Fig. 4. 7는 냉각피크에서 B19' 마르텐사이트 → B2상 및 R상 → B2상 변태구역이 중첩되어 나타났다.

Fig. 4.10 ~ 4.18는 열분석곡선으로부터 구간 B2상 → R상, R상 → B19' 마르텐사이트 및 B19' 마르텐사이트 → B2상 역변태온도의 변화를 나타낸다.

B2상 → R상 변태온도의 변화를 나타낸 Fig. 4.10을 보면 R_s 및 R_p 온도는 300°C에서 어닐링온도까지는 크게 변하지 않으나 350°C에서는 급격히 상승하였으며 R_f 온도는 어닐링처리온도의 상승에 따라 R_s 및 R_p 의 경우보다 급격히 증가함을 알 수 있다.

한편 어닐링처리 온도에 따른 R상 → B19' 마르텐사이트 변태온도의 변화를 나타낸 Fig. 4.11를 보면 M_s , M_p , M_f 온도가 하강함을 알 수 있으며 이는 어닐링처리에 회복 및 재결정이 충분히 진행지 못하여 R상 → B19' 마르텐사이트 변태가 더 낮은 온도에서 쉽게 일어나기 때문이다.

B19' 마르텐사이트 변태는 B2상, R상 또는 B19' 마르텐사이트 상의 화학적 자유에너지차 및 기계적 자유에너지 차이에 의한 변태구동에 의해서 일어나게 되며 이러한 변태구동력은 합금조성, 가공도 및 어닐링처리조건 등에 따라 달라지게 된다.

본 실험에서와 같이 냉간 인발된 초탄성 합금을 어닐링한 경우 어닐링처리에 의해 회복, 재결정 및 결정립 성장이 충분히 일어나는 300°C 이상에서는 R상 → B19' 마르텐사이트 변태에 대한 변태구동력이 감소하며 더 높은 온도에서 B19'마르텐사이트가 생성된다.

또한 Fig. 4.12는 마르텐사이트 → B2상 역변태온도를 나타낸 것으로서 어닐링처리온도의 상승에 따라 M_s 및 M_f 온도는 하강하고 이에 따라 A_s 및 A_f 온도는 상승함을 알 수 있다.

하지만 R상이 존재 하지 않는 B2 마르텐사이트 → B19'상을 가지는 Fig. 4.13 및 Fig 4.15는 M_s , M_p , M_f 온도가 상승하고 있으며, 회복 및 재결정이 충분히 일어남을 알 수 있다.

Fig. Fig. 4.14 및 Fig 4.16은 B19' 마르텐사이트 → B2상 역변태온도를 나타낸 것으로서 어닐링처리온도의 상승에 따라 A_s 및 A_f 온도는 상승함을 알 수 있다.

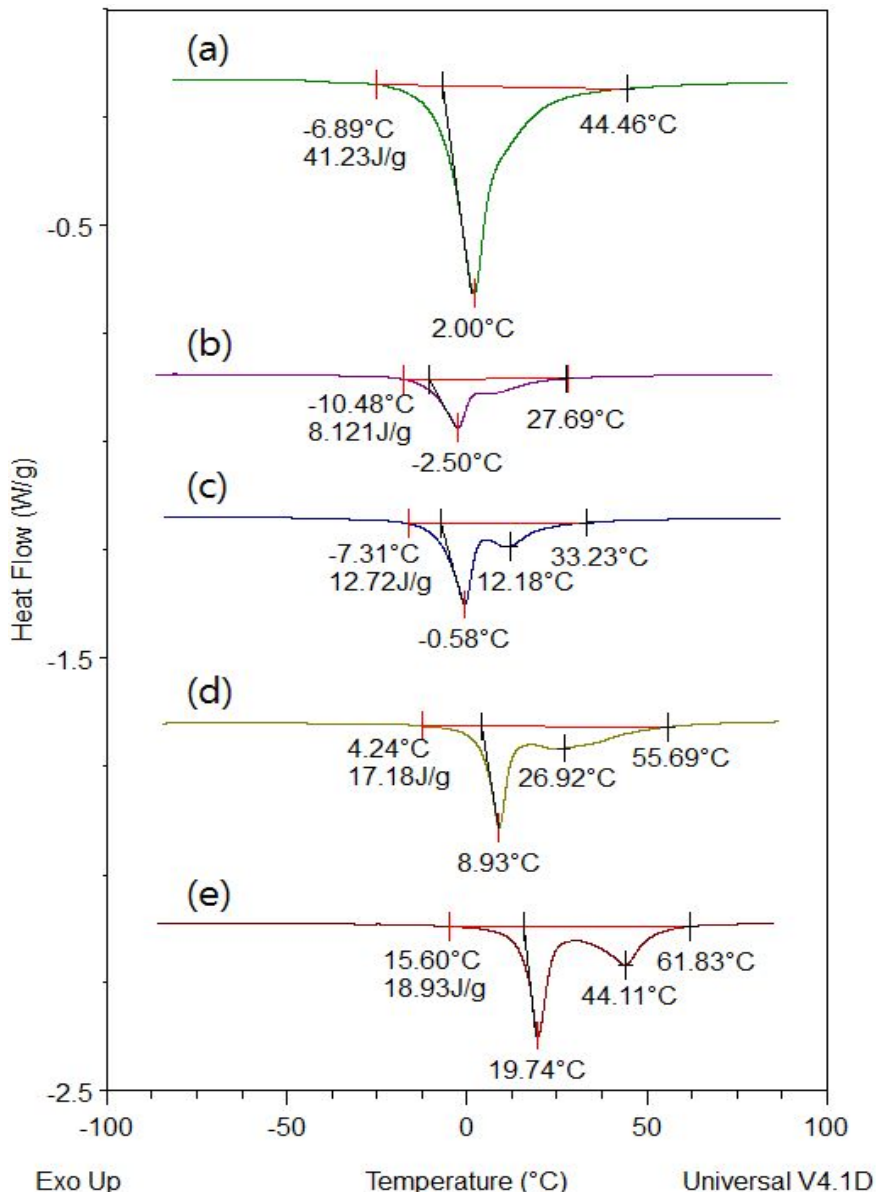


Fig. 4.7. DSC thermograms for reverse transformation of NT-3 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature; (a) as-received, (b) $250^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$, (c) $300^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$, (d) $350^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$ and (e) $400^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$.

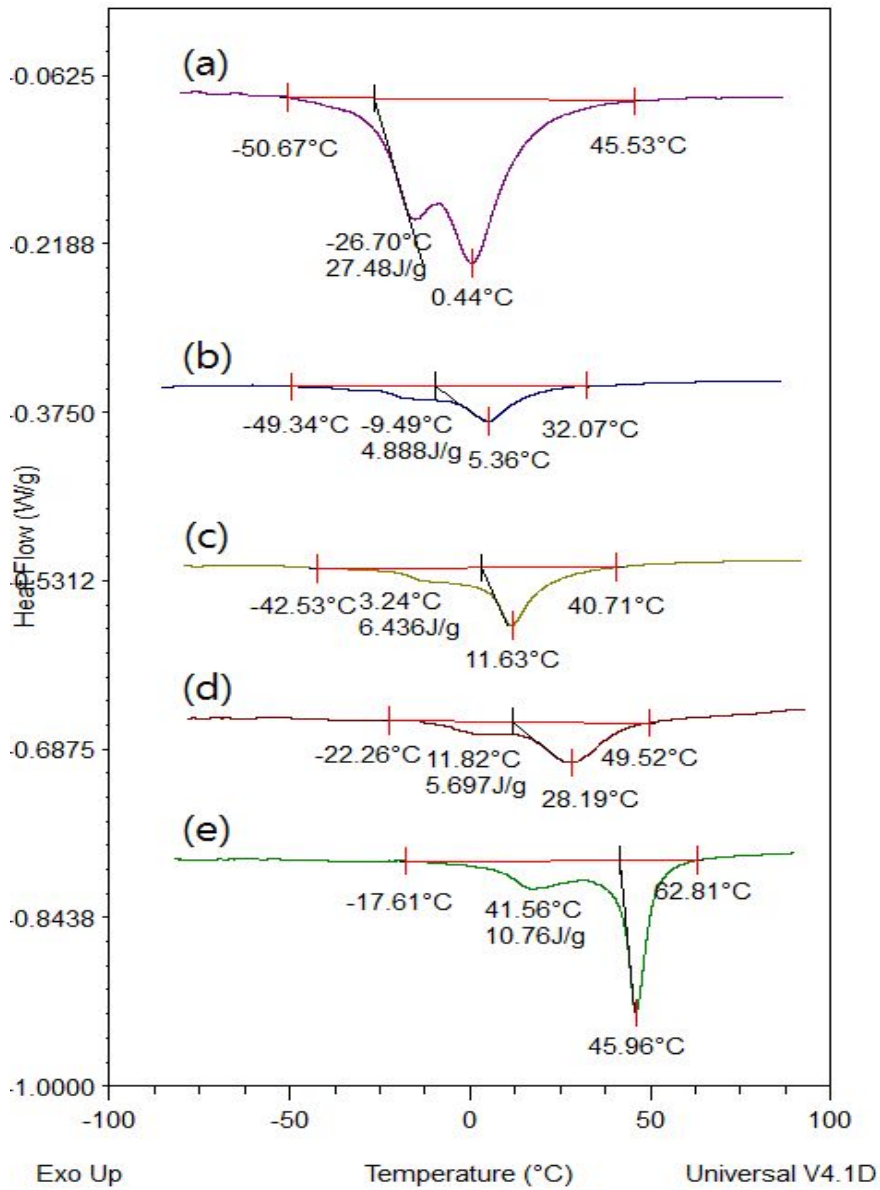


Fig. 4.8. DSC thermograms for reverse transformation of NT-5 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature; (a) as-received, (b) $250^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$, (c) $300^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$, (d) $350^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$ and (e) $400^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$.

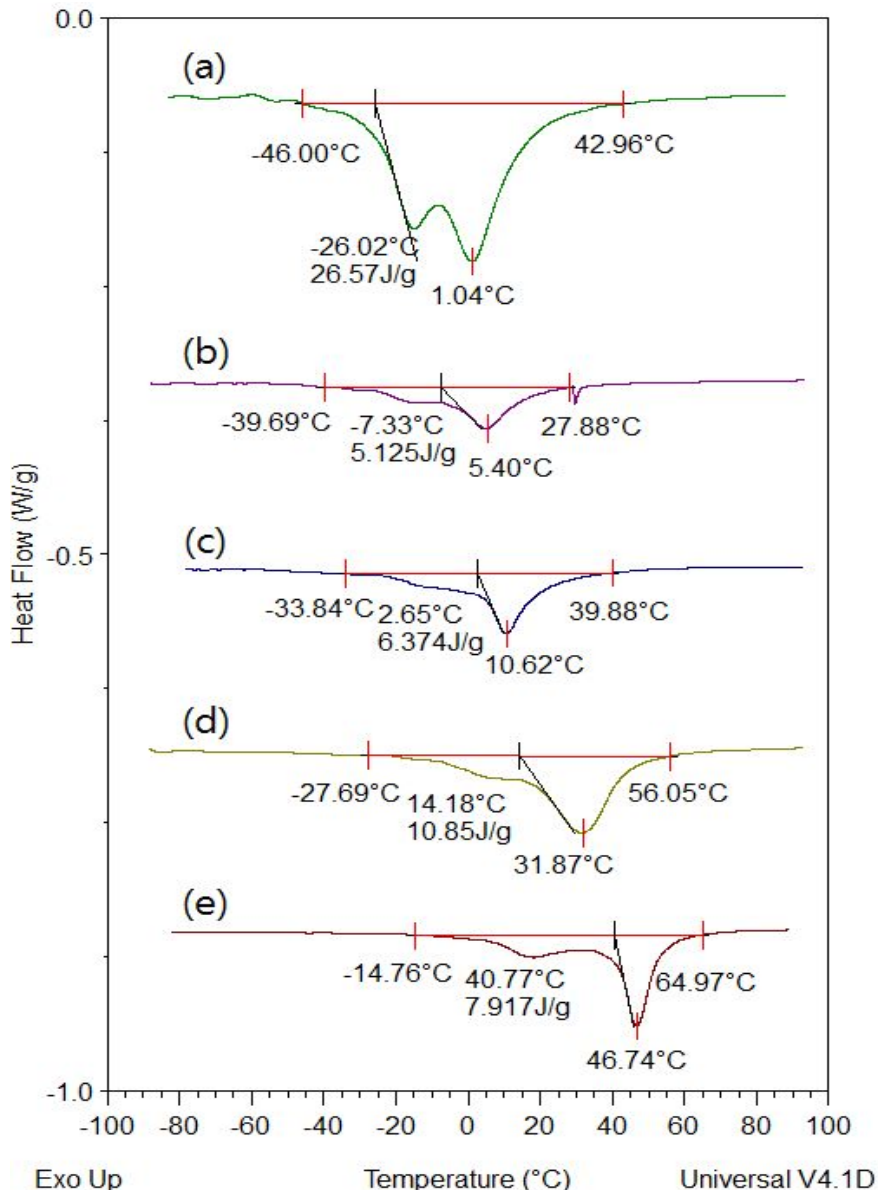


Fig. 4.9. DSC thermograms for reverse transformation of NT-6 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature; (a) as-received, (b) $250^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$, (c) $300^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$, (d) $350^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$ and (e) $400^{\circ}\text{C}\times 20\text{min}$.

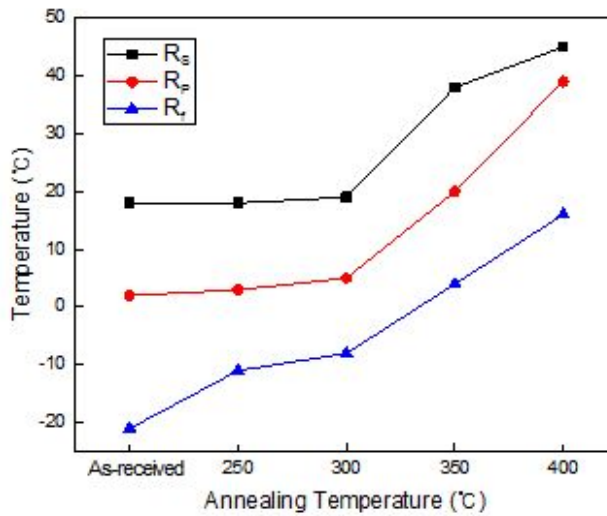


Fig. 4.10. Change in B2 Phase → R phase transformation temperature of NT-3 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature.

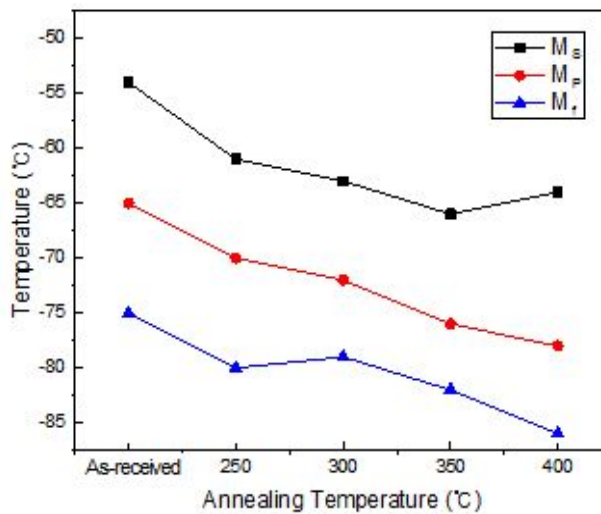


Fig. 4.11. Change in R Phase → B19' martensite transformation temperature of NT-3 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature.

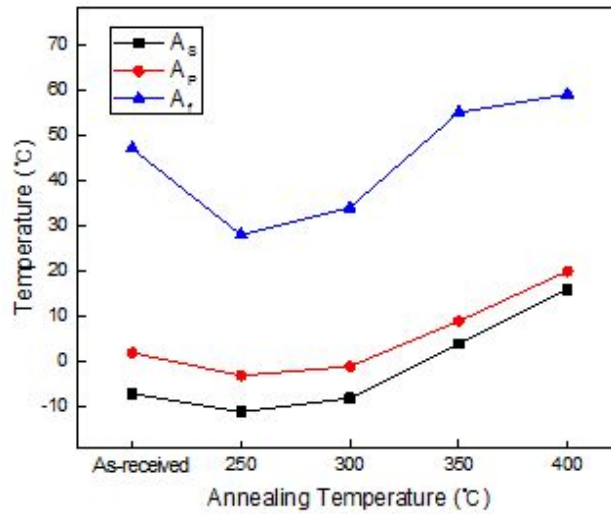


Fig. 4.12. Change in B19' martensite \rightarrow B2 phase transformation temperature of NT-3 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature.

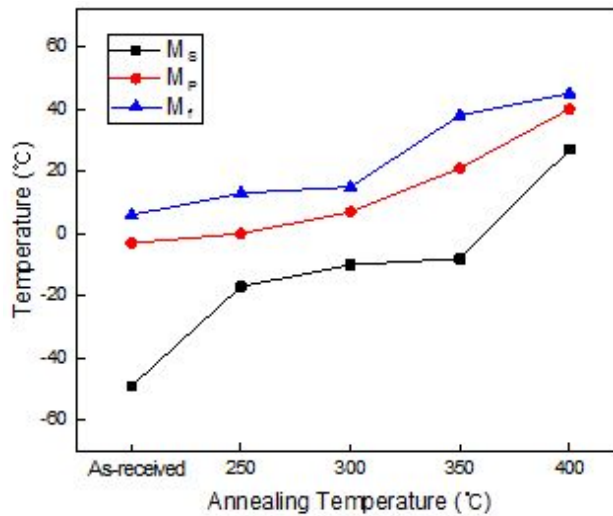


Fig. 4.13. Change in R Phase \rightarrow B19' martensite transformation temperature of NT-5 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature.

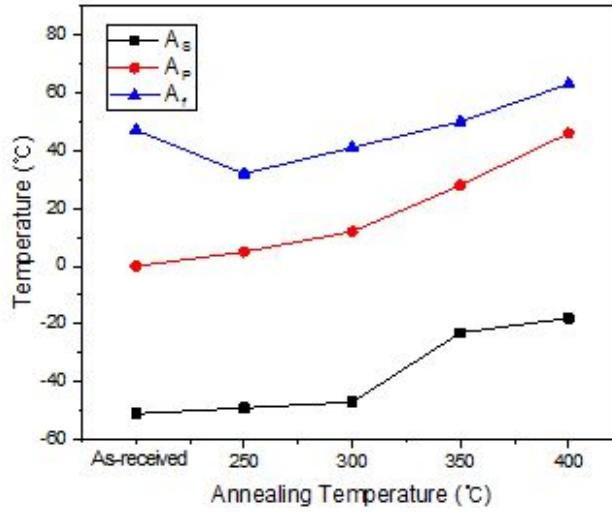


Fig. 4.14. Change in B19' martensite \rightarrow R phase transformation temperature of NT-5 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature.

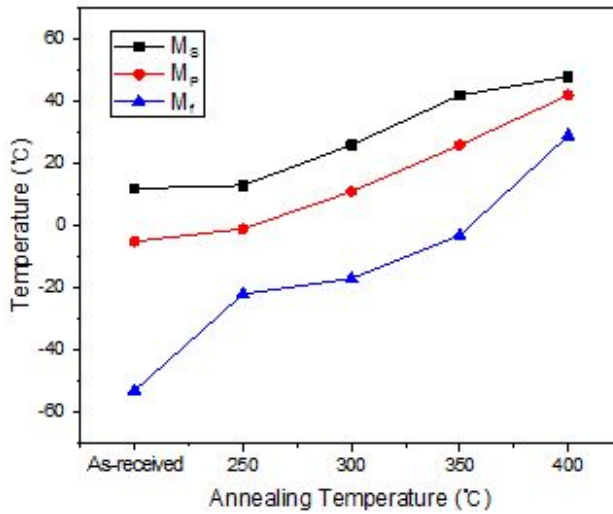


Fig. 4.15. Change in R Phase \rightarrow B19' martensite transformation temperature of NT-6 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature.

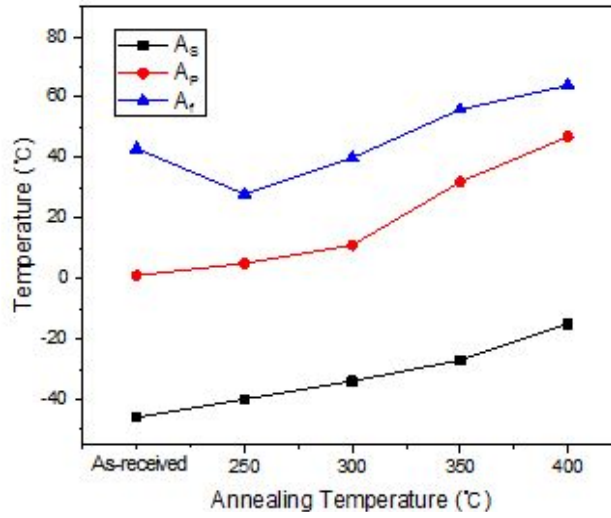


Fig. 4.16. Change in B19' martensite \rightarrow R phase transformation temperature of NT-6 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature.

Fig. 4. 17은 NT-6 초탄성와이어를 400°C에서 어닐링한 시편의 미세조직을 as-received 상태와 비교하여 나타낸 것이다. 400°C에서 어닐링 처리한 경우 Ni와 Ti 조성에서 평형상으로 나타나는 Ti_2Ni_3 금속간 화합물이 석출한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 Ti 금속간 화합물의 석출은 기지의 Ni 농도를 감소시키고 이에 따라 M_s 온도를 상승시킨다. Fig. 4. 6과 같이 어닐링 온도가 상승함에 따라 R→B19' 변태가 상승하는 이유는 어닐링에 의해 Ti_2Ni_3 금속간 화합물이 기지에 석출하기 때문이다.

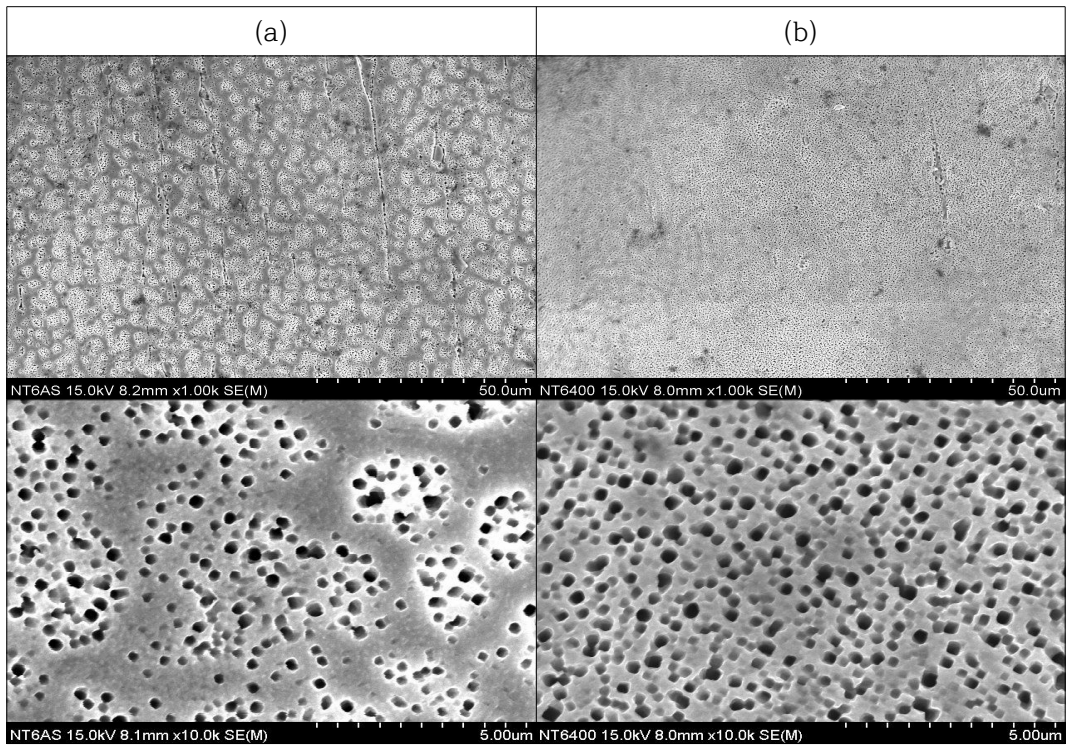


Fig. 4.17. SEM micrographs of Ti-Ni superelastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing temperature; (a) as-received, and (b) 400°Cx20min.

4. 3 어닐링 온도에 따른 인장변형 특성 및 변형률 거동

소정의 온도에서 어닐링하여 공냉하였을 때 실온인 25℃에서 R상 또는 B19' 마르텐사이트인 NT-3, NT-5 및 NT-6 시편들의 응력-변형률 곡선을 나타낸다.

Fig. 4. 18~4. 20에서와 같이 어닐링처리온도에 따라 변태특성이 다른 초탄성 합금의 인장변형 특성들을 조사하기 위하여 25℃ 항온으로 유지된 항온챔버 내에서 하중-제하(Loding-Unloading) 시험을 실시하여 구하였으며, 이로부터 항복응력, 응력 히스테리시스(응력-제하 시험), 소성변형응력 등을 구하였다.

NT-3 시편의 응력-변형률 곡선을 나타낸 Fig. 4. 18을 보면 as-received 상태에서는 변형초기 오스테나이트의 탄선영역($\epsilon=0.3\%$)을 지나 응력증가에 의해 모상(B2)으로부터 응력유기 마르텐사이트(B19') 생성됨을 알 수 있다. 그러나 $\epsilon=7\%$ 이상에서는 응력유기 마르텐사이트 변태뿐만 아니라 소성변형이 일어나 변형량이 증가함에 따라 응력이 급격히 상승함을 알 수 있다. 그러나 어닐링 온도가 높아지면 모상의 항복응력은 점차 감소하였다.

또한 어닐링온도가 높아지면 소성변형이 나타나는 변형률은 감소함과 동시에 소성변형 응력과 변형량은 증가하면서 제하시 의탄성이 나타나지 않았다. 어닐링 온도에 따른 이러한 응력-변형률 곡선은 모상-마르텐사이트 변태의 구동력, 모상의 강도 및 미세조직과 관련이 있는 것으로 어닐링 온도에 따른 결정립 크기 또는 석출상의 출현과 관련이 있을 것으로 판단된다. 한편 Fig. 4. 18(e)에서는 B2→R→B19'에 상응하는 응력-변형률 곡선이 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 4. 19 및 Fig. 4. 20는 NT-5 및 NT-6의 응력-변형률 거동을 나타낸다. Fig. 4. 18과는 다르게 as-received 상태에서 모상의 항복응력은 500MPa/mm² 이상으로 높게 나타났으며, 두 시편모두 250℃, 300℃ 및 350℃ 어닐링 온도에서 의탄성이 나타났으나 400℃×20min 어닐링 처리의 경우에만 형상 회복이 일어나지 않았다.

Fig. 4. 21은 최대응력 및 제하응력을 나타낸 그래프로 NT-3시편에서는 제하응력이 나타나지 않았으며, as-received, 250℃ 및 300℃에서는 최대응력이 감소하였으나 350℃에서 증가하였으며 400℃에서 다시 감소하였음을 알 수 있다. 이런 현상은 가공도 및 시편의 상온에서 화학조성의 영향을 받는 것으로 판단된다.

Fig. 4. 22~23은 최대응력 및 제하 하중을 실험한 결과이다. As-received 상태에서 어닐링 처리를 한 후 시편은 응력이 줄어들었으나 250°C 및 300°C 어닐링을 한 시편은 제하 하중이 증가하였음을 알 수 있다. 이와 같이 최대 응력은 감소 하였으나, 회복력과 관련된 제하 하중은 증가 하였다는 것은 치아 근관 치료 시 회복력이 증가 하면 유동성 및 굴곡도에 좋다는 점을 알 수 있다. 그러나 400°C 어닐링 한 시편은 최대응력도 감소하며 탄성 영역인 마르텐사이트 영역에서 오스테나이트 영역으로 소성이 일어난다는 점을 알 수 있다.

Fig. 4. 24는 항복응력으로 NT-3 시편은 as-received, 250°C 및 300°C에서는 점차 감소하였으며 350°C 시편에서는 증가하였으며 400°C에서는 항복응력이 감소 하였다. 하지만 NT-5 및 NT-6은 as-received 및 250°C, 300°C에서는 일정한 항복응력을 알 수 있으며 350°C 및 400°C에서는 감소한다는 것을 알 수 있으며 두 시편은 Ti 조성 함량이 같다는 점에서 비슷한 경향을 나타낸다는 점을 알 수 있다.

Fig. 4. 25는 소성변형 응력으로 NT-3 시편은 as-received 상태에서는 소성변형이 높게 나타났지만 250°C, 300°C 및 350°C 어닐링한 시편에서는 증가하였으며 400°C에 약간 감소하였다는 점을 알 수 있다.

NT-5 및 NT-6 시편에서는 as-received, 250°C, 300°C, 350°C에서는 일정한 값이 나왔지만 400°C 시편에서는 크게 증가함을 알 수 있다. 이는 원래의 형상인 초탄성 효과 상태에서 소성영역인 슬립 영역으로 상변태가 이루어진다는 것을 알 수 있다.

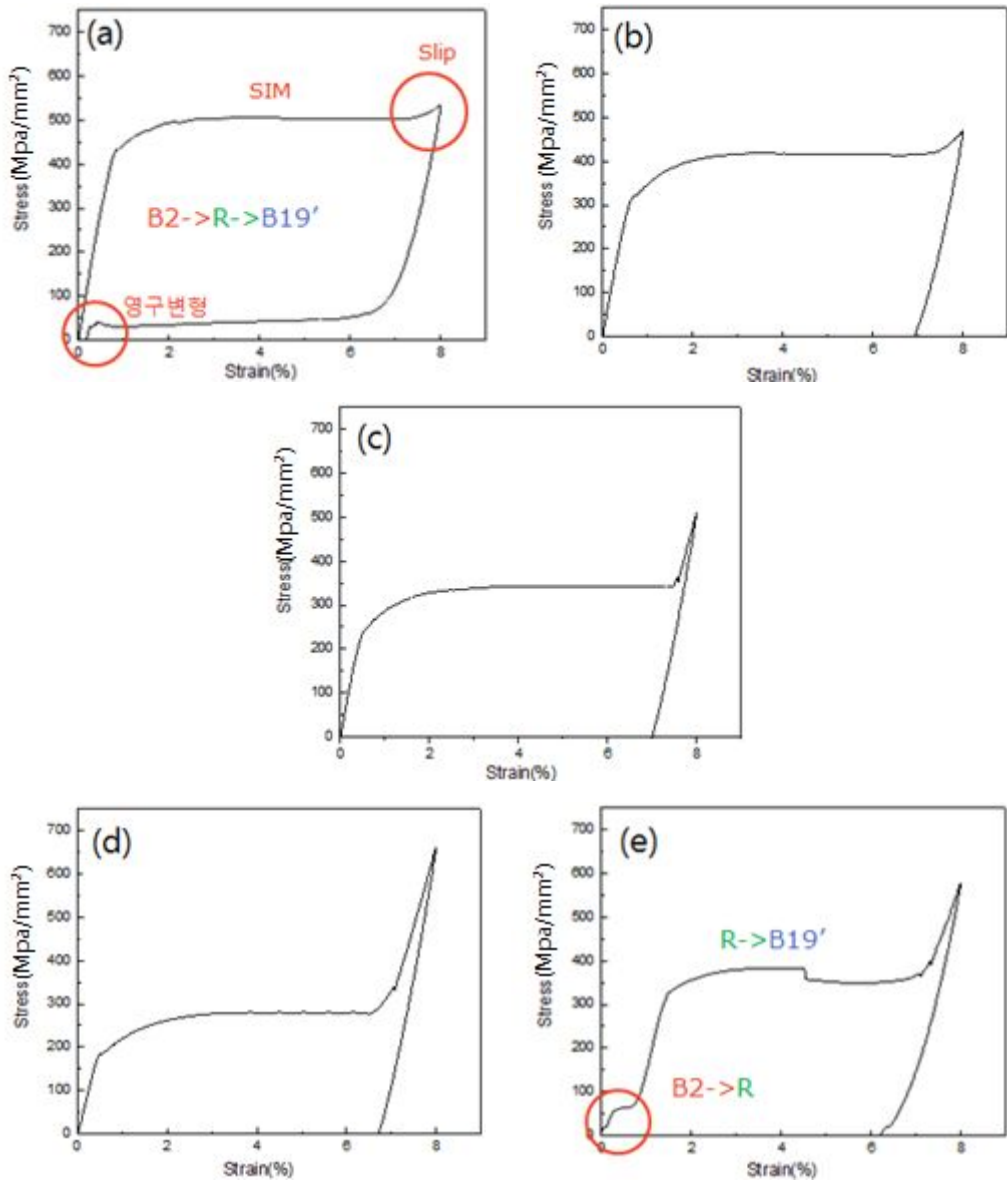


Fig. 4.18. Stress-strain curves of NT-3 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing at different temperature and then cooled to 25°C ; (a) as-received, (b) $250^\circ\text{C}\times 20\text{min}$, (c) $300^\circ\text{C}\times 20\text{min}$, (d) $350^\circ\text{C}\times 20\text{min}$ and (e) $400^\circ\text{C}\times 20\text{min}$.

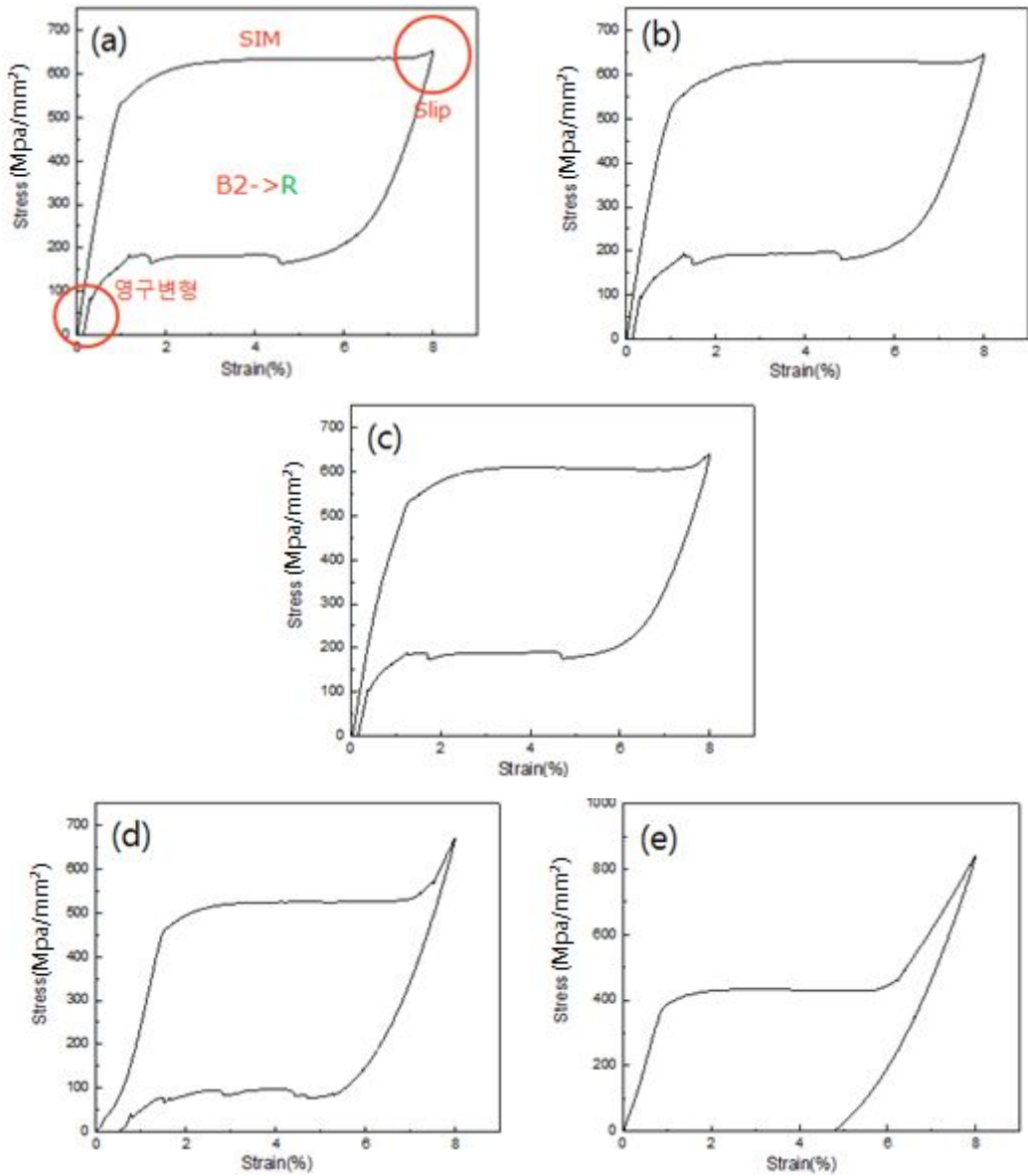


Fig. 4.19. Stress-strain curves of NT-5 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing at different temperature and then cooled to 25°C; (a) as-received, (b) 250°Cx20min, (c) 300°Cx20min, (d) 350°Cx20min and (e) 400°Cx20min.

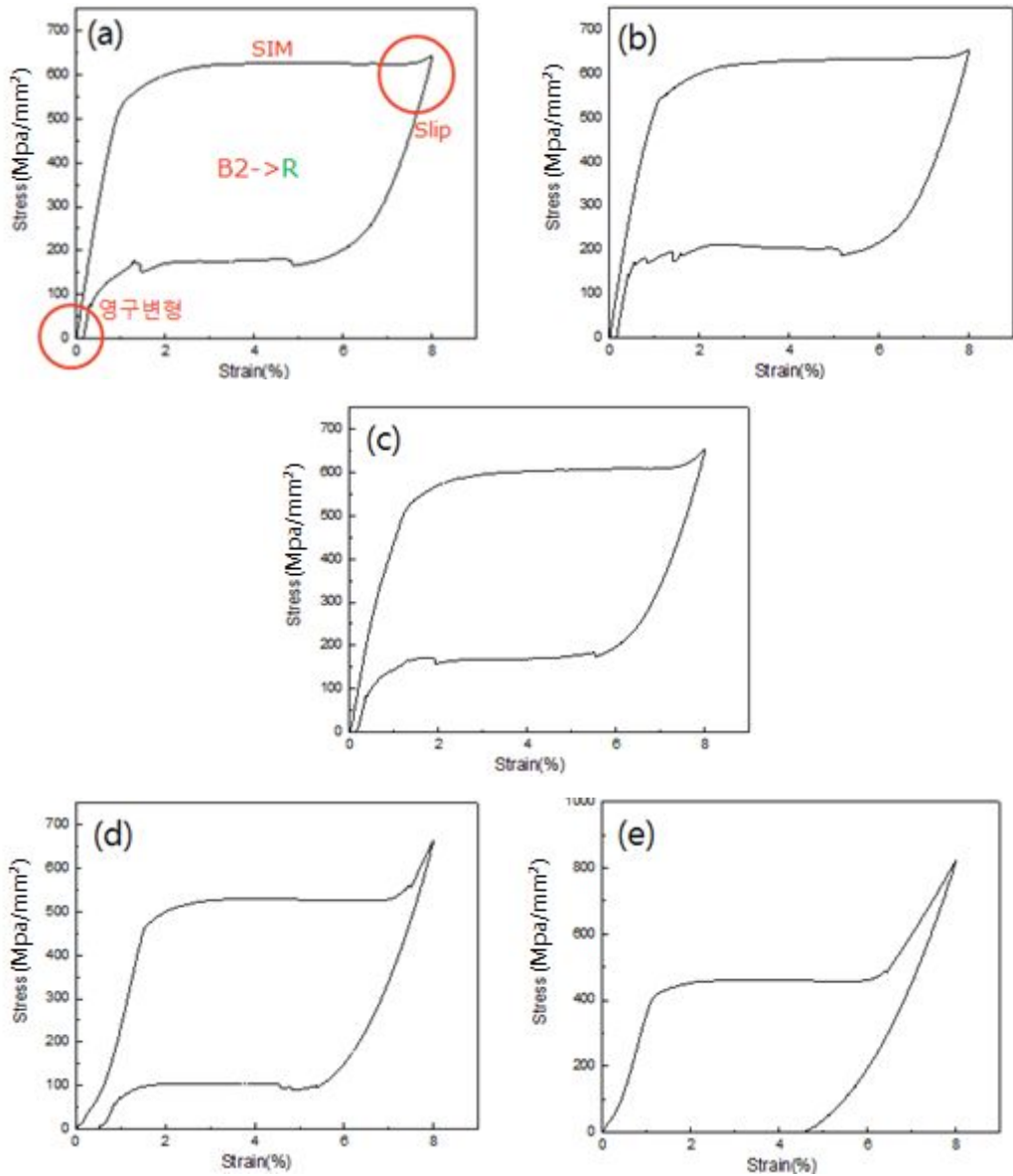


Fig. 4.20. Stress-strain curves of NT-6 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing at different temperature and then cooled to 25°C ; (a) as-received, (b) $250^\circ\text{C} \times 20\text{min}$, (c) $300^\circ\text{C} \times 20\text{min}$, (d) $350^\circ\text{C} \times 20\text{min}$ and (e) $400^\circ\text{C} \times 20\text{min}$.

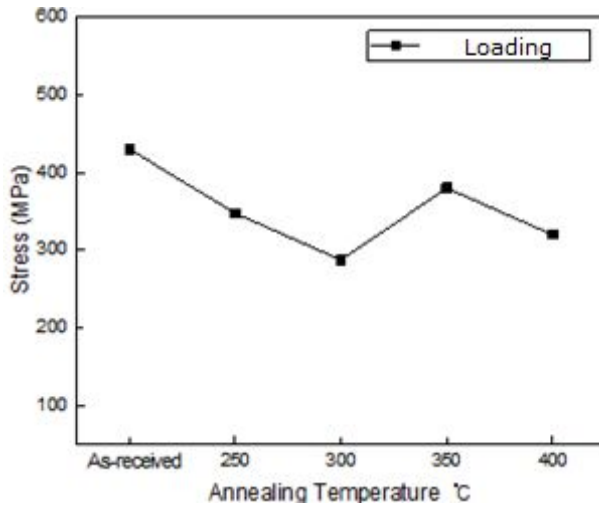


Fig. 4.21. Change in plateau stress of NT-3 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) annealing at different temperature and then cooled to 25°C ; (a) as-received, (b) 250°C , (c) 300°C , (d) 350°C and (e) 400°C .

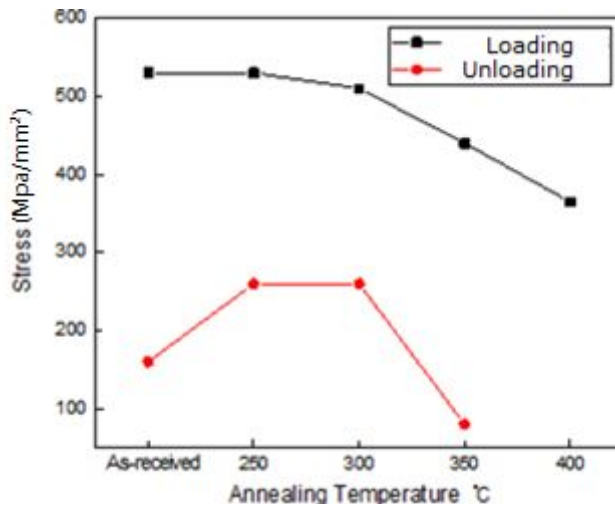


Fig. 4.22. Change in plateau stress of NT-5 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) annealing at different temperature and then cooled to 25°C ; (a) as-received, (b) 250°C , (c) 300°C , (d) 350°C and (e) 400°C .

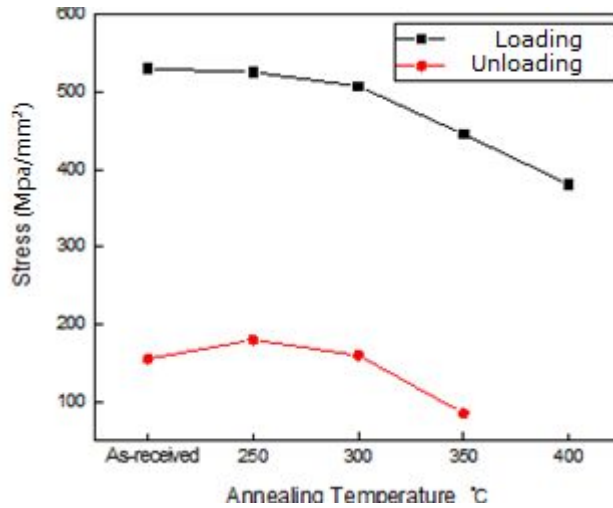


Fig. 4.23. Change in plateau stress of NT-6 super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) annealing at different temperature and then cooled to 25°C; (a) as-received, (b) 250°C, (c) 300°C, (d) 350°C and (e) 400°C.

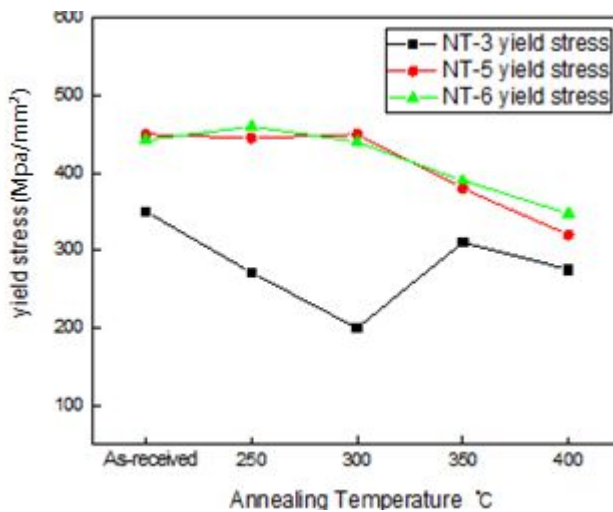


Fig. 4.24. Change in yield-Stress of super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with annealing at different temperature and then cooled to 25°C; (a) as-received, (b) 250°C, (c) 300°C, (d) 350°C and (e) 400°C.

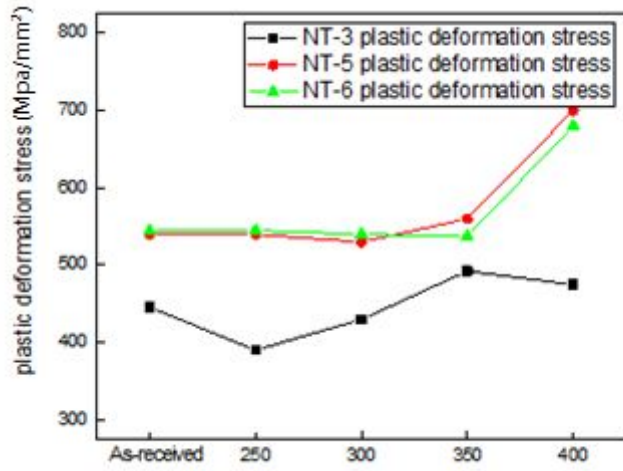


Fig. 4.25. Change in plateau Stress of NT-6 super elastic wire with ($\varnothing=1.2\text{mm}$) annealing at different temperature and then cooled to 25°C; (a) as-received, (b) 250°C, (c) 300°C, (d) 350°C and (e) 400°C.

4. 4 변형온도에 따른 변형률 거동

Ti-Ni합금에서 초탄성을 모상이 안정한 온도(M_s 온도 이상)에서 모상에 응력을 가하면 응력에 의해 생성된 응력유기 마르텐사이트는 변형온도에서 불안정하므로 응력을 제거하면 불안정 마르텐사이트는 다시 모상으로 역변태하면서 형상회복이 일어나며 이때 형상회복의 정도(의탄성의 크기)는 변형온도와 밀접한 관련이 있다. $R_s = 17^\circ\text{C}$ 인 as-received 상태의 NT-5 시편을 $15\sim 55^\circ\text{C}$ 에서 변형온도를 다르게 하여 8% 변형한 시편들의 응력-변형률 곡선을 Fig. 4.26 및 4.27에 나타낸다.

Fig. 4.26에서와 같이 전체적으로 시험 변형온도가 증가함에 따라 응력이 증가함을 알 수 있다. 시험 온도 15°C 에서는 Fig. 4. 2와 같이 B19'상이 이미 존재하기 때문에 안정화 상태에 있으며, M_s 온도 이하에서 인장시험을 진행하였기 때문에 회복력은 전혀 없었으며 약 1.7%정도의 회복력이 나타남을 알 수 있다

또한 RT 25°C 이상에서는 불안정 상태인 오스테나이트 상의 구역에서 시험을 진행하였기 때문에 회복력이 발생 하였으며 Fig. 4. 25와 같이 실험 변형온도가 증가함에 따라 최대응력 및 제하응력이 증가하며, 초기 변형온도 15°C 에서 실험을 진행한 것보다도 40°C 로 변형 온도가 증가함에 의해 최대응력 값이 2배 이상 증가하였으며, 제하 응력 또한 최대 응력 값과 동일한 수치로 증가함을 알 수 있다.

Fig. 4.28에서는 Fig. 4.26와 같이 항복응력이 변형온도 15°C 에서는 $200\text{MPa}/\text{mm}^2$ 이하에서 존재 하였지만 25°C 에서 급 2배이상 증가 함에 의해 회복력이 발생하였음을 나타낸다.

한편 Fig. 4. 26 및 4.27은 Fig. 4.28. 및 4.29의 응력-변형률 곡선으로부터 구한 하중-제하시 계단응력(Plateau stress) 및 항복응력을 나타낸다.

변형온도가 증가함에 따라 하중-제하시 계단응력은 증가하였으나 응력히스테리시스는 거의 일정하였다. 또한 모상의 항복응력 역시 일반 금속재료와는 다르게 증가하는 경향을 나타냈다.

$M_s \sim M_f$ 온도에서 일어나는 모상 \rightarrow 응력유기마르텐사이트 변태는 M_s 이상의 시험온도에서 모상과 마르텐사이트의 자유에너지 차이 만큼 응력 또는 자장과 같이 외부에서 에너지를 공급해 주어야한다.

또한 이와 같이 시험온도에서 외부로부터 추가적으로 공급하여야 할 에너지의 크

기는 Fig 4.5와 같이 변형온도가 상승하면 증가하게 된다. Fig. 4.25에서 시험온도의 상승과 함께 하중-제하시 계단응력이 증가하는 것은 시험온도에 따라 격자전단에 의해 일어나는 마르텐사이트 구동력이 다르기 때문이다.

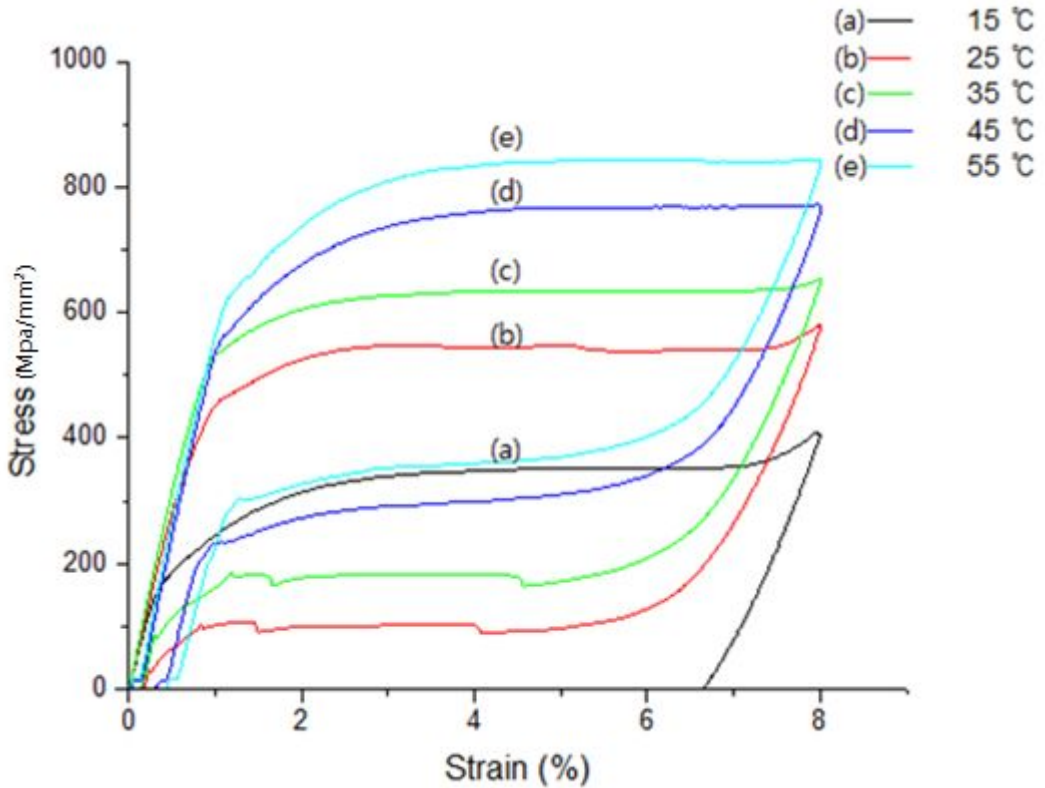


Fig. 4.26 Change in stress-strain curve of super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) various test temperature ; (a) 15°C, (b) 25°C, (c) 35°C, (d) 45°C and (e) 55°C.

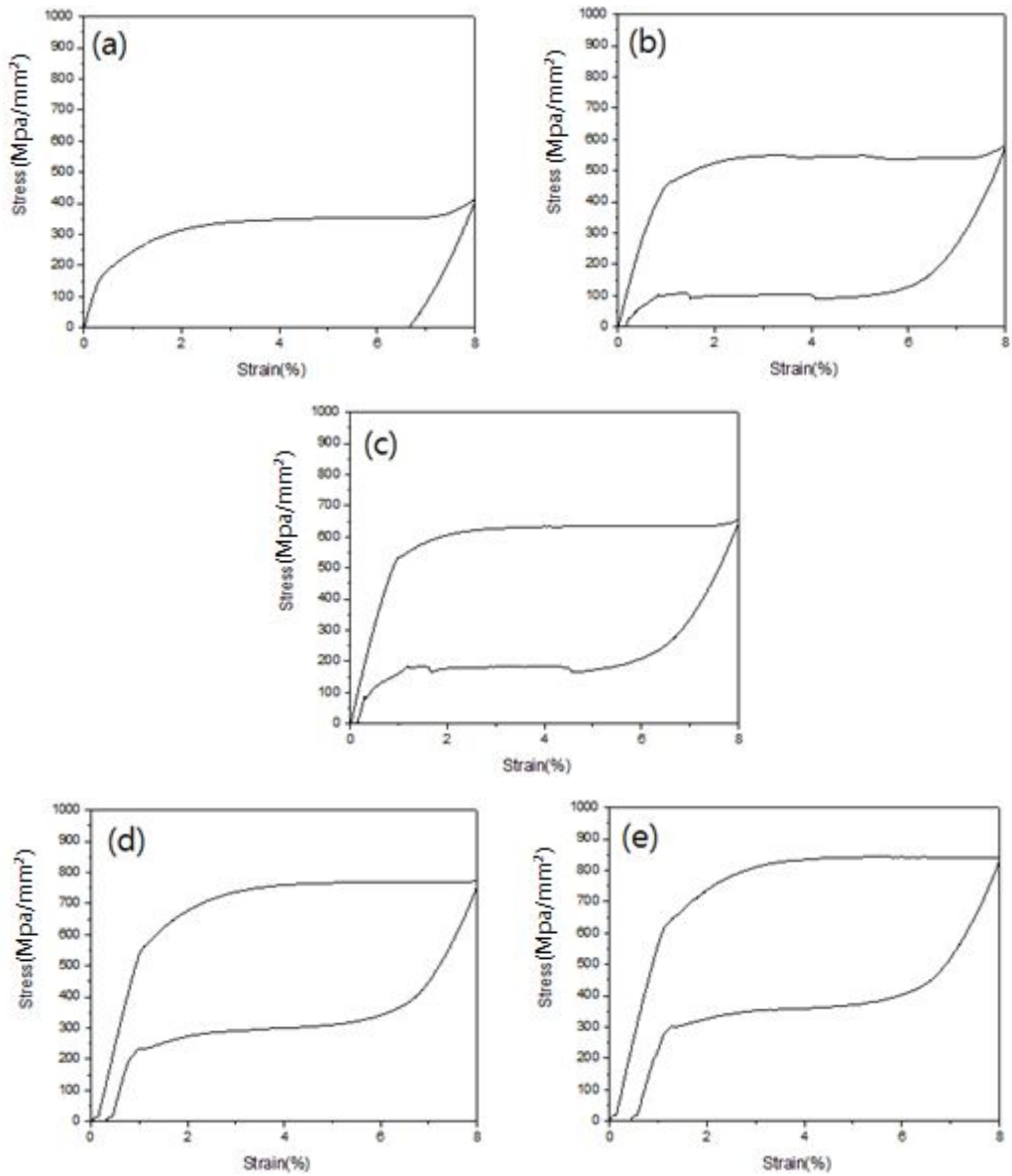


Fig. 4.27 Change in stress-strain curve of super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) various test temperature ; (a) 15°C, (b) 25°C, (c) 35°C, (d) 45°C and (e) 55°C.

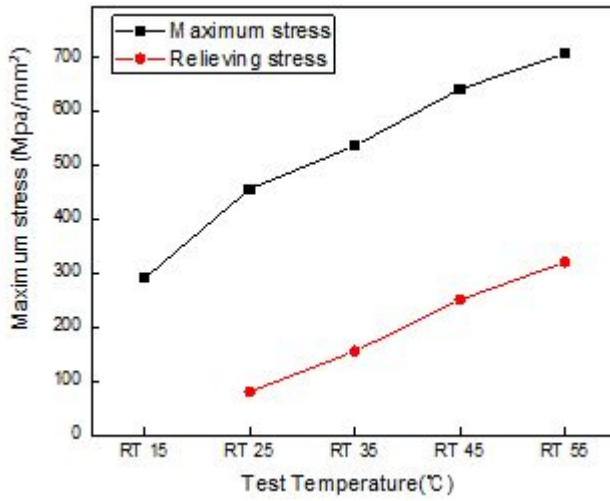


Fig. 4.28 Maximum-stress and relieving stress curve of super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) at various test temperature.

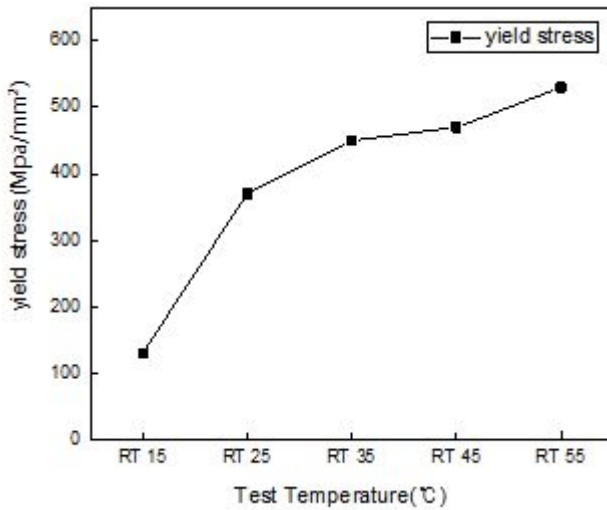


Fig. 4.29 yield-stress curve of super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) at various test temperature.

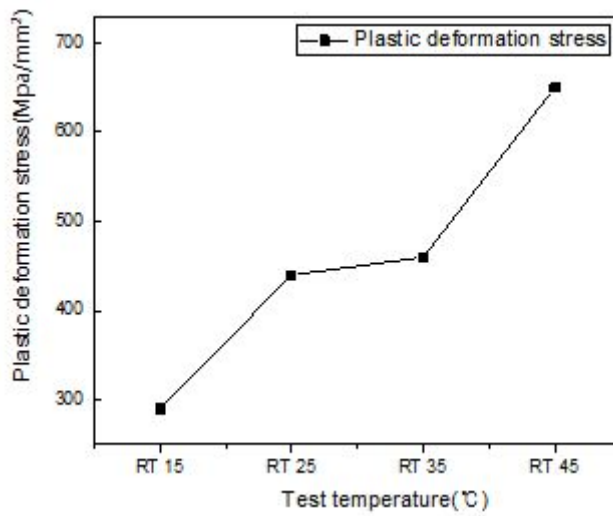


Fig. 4.30 Plastic deformation-stress curve of super elastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) at various test temperature.

4. 5 어닐링 온도에 따른 상변화

어닐링온도에 따른 상변화를 조사하기 위하여 NT-3, NT5 및 NT-6 초탄성 선재의 as-received 상태와 400°C에서 어닐링한 시편들에 대하여 실온에서 X-선 회절시험을 실시하였으며 그 결과는 Fig 4.31 ~ 4.36과 같다.

Ti-Ni 합금에서 모상인 B2상은 규칙구조를 갖으며 $a=3.015\text{\AA}$ 인 입방정(Cubic crystal)인 것으로 보고되고 있다⁹⁾. Table 4.2는 $a=3.015\text{\AA}$ 인 입방정에서 몇몇 저지수의 면간거리를 계산한 결과를 나타낸다. 또한 Table 4.3은 $\lambda=1.5129\text{\AA}$ 인 CuK α 특성 X-선을 이용하여 X-선회절시험을 하였을 때 주피크 및 서브피크의 회절각을 나타낸다.

Table 4.2 Interplaner spacing of B2 phase presented in Ti-Ni alloy(\AA)

d_{100}	d_{110}	d_{111}	d_{200}	d_{210}	d_{211}
3.015	2.132	1.741	1.508	1.348	1.231

Table 4.3 X-ray diffraction angle of B2 phase presented in Ti-Ni alloy(Degree)

$2\theta_{100}$	$2\theta_{110}$	$2\theta_{111}$	$2\theta_{200}$	$2\theta_{210}$	$2\theta_{211}$
29.6	42.4	52.6	61.8	70.2	77.6

Table 4.2 및 4.3을 이용하여 Fig. 4.31 ~ 4.36에 나타난 피들로부터 $(011)_{B2}$, $(202)_{B2}$ 및 $(211)_{B2}$ 모상 피크들을 확인할 수 있었다. 또한 이러한 모상들의 피크이외에 B2상으로부터 마르텐사이트로 변환한 $(011)_R$, $(002)_R$ 또는 $(\bar{1}10)_{B19'}$, $(021)_{B19'}$ 피크들을 확인할 수 있었다.

한편, NT-3, NT-5 및 NT-6 초탄성 선재의 as-received상태의 R_s 온도는 각각 18.6°C, 11.7°C 또는 6.2°C로서 X-선 회절시험 결과로부터 세 시편 모두 상온에서 B2상임을 확인할 수 있었다. 그러나 400°C에서 어닐링하면 Ti_2Ni_3 금속간화합물의 석출에 의해 기지의 Ni농도는 저하되고 이에 따라 변태온도는 상승한다. 따라서 X-선 회절시험 온도인 상온에서도 B2→R 또는 R→B19' 변태에 의해 R상 또는 B19'상이 나타나며 이를 X-선 회절 시험을 통하여 확인할 수 있었다.

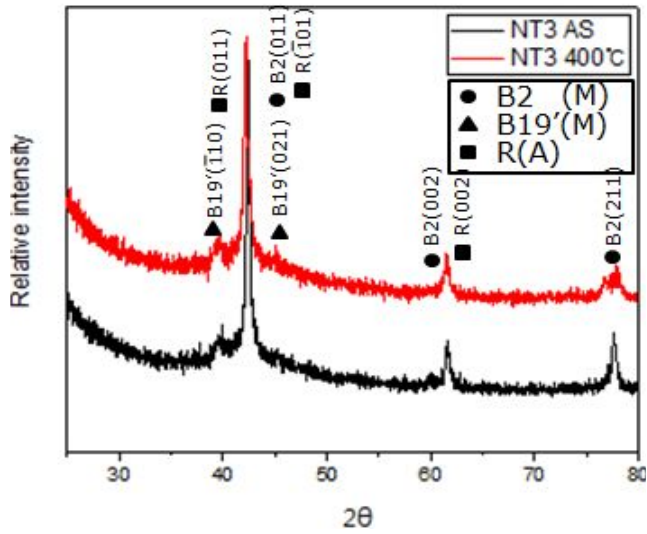


Fig. 4. 31 X-ray diffraction patterns($2\theta = 25^{\circ}\sim 80^{\circ}$) of NT3 Ti-Ni super elastic wire with annealed temperature.

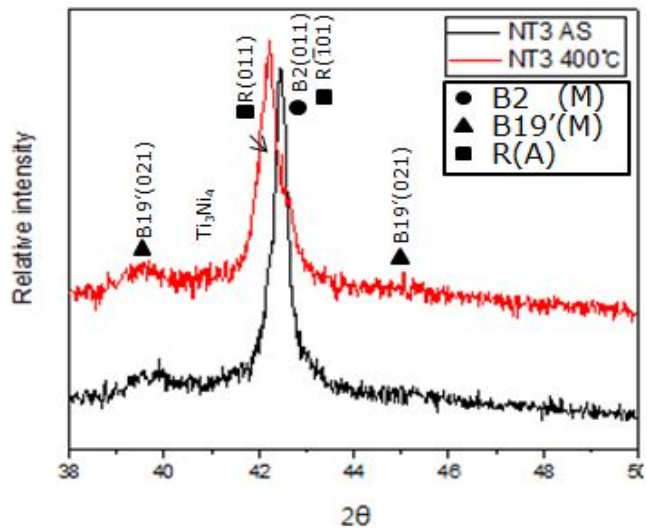


Fig. 4. 32 X-ray diffraction patterns($2\theta = 38^{\circ}\sim 50^{\circ}$) of NT3 Ti-Ni super elastic wire with annealed temperature.

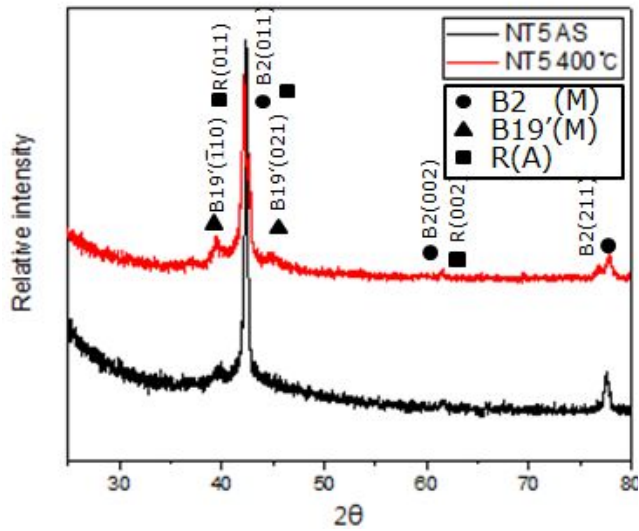


Fig. 4. 33 X-ray diffraction patterns($2\theta = 25^{\circ}\sim 80^{\circ}$) of NT5 Ti-Ni super elastic wire with annealed temperature.

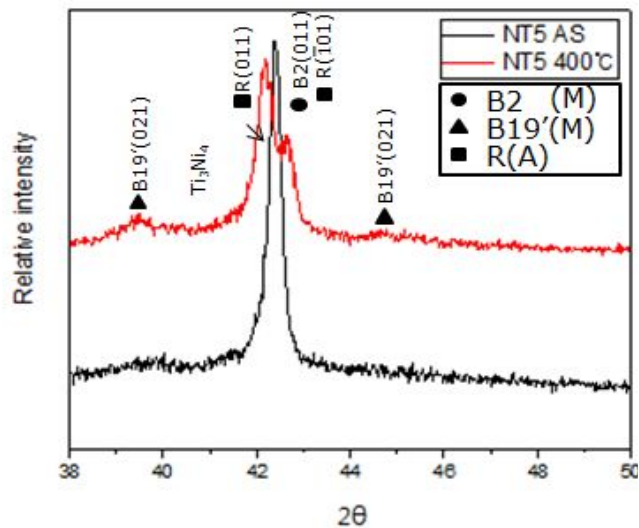


Fig. 4. 34 X-ray diffraction patterns($2\theta = 38^{\circ}\sim 50^{\circ}$) of NT5 Ti-Ni super elastic wire with annealed temperature.

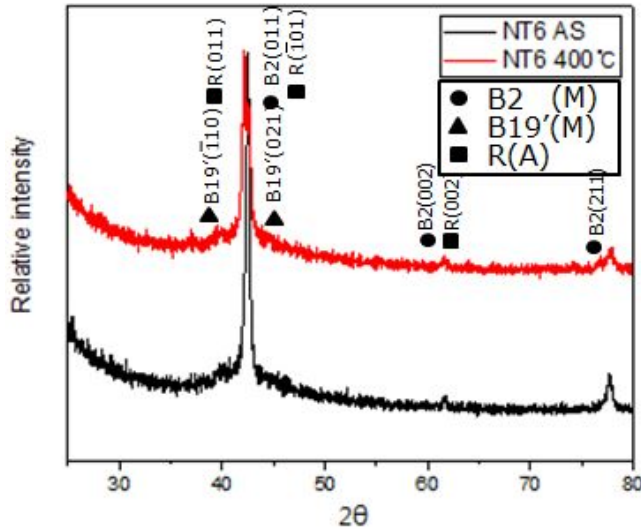


Fig. 4. 35 X-ray diffraction patterns($2\theta = 25^\circ \sim 80^\circ$) of NT6 Ti-Ni super elastic wire with annealed temperature.

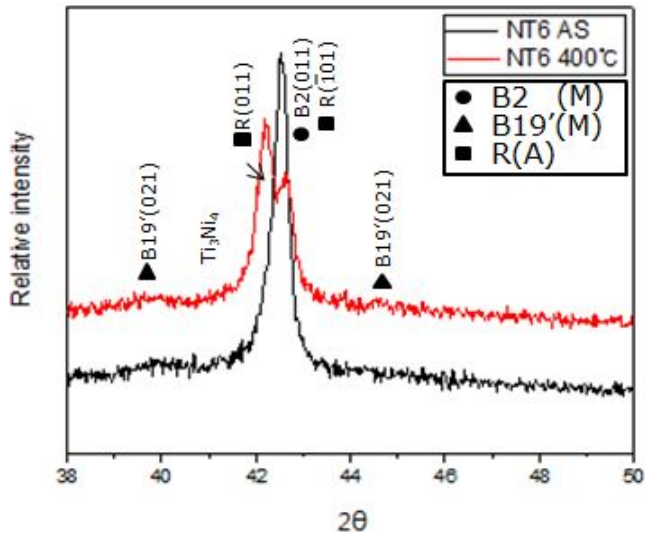


Fig. 4. 36 X-ray diffraction patterns($2\theta = 38^\circ \sim 50^\circ$) of NT6 Ti-Ni super elastic wire with annealed temperature.

4. 6 열싸이클링에 따른 상변태 및 변형률 거동

인발된 초탄성 합금 와이어의 열싸이클링에 따른 변태특성의 변화를 조사하기 위하여 NT-3 시편의 변태온도 구간인 B2→R상은 $-15^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 온도 범위에서 각각 열싸이클링 10^3 , 10^4 회 실험 한 후 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온으로 냉각·가열하여 정변태 및 역변태 시 발열 및 흡열 곡선을 얻었으며, 그 결과는 Fig. 4. 37~4. 38와 같다.

Fig. 4. 37은 as-received, 10^3 회 및 10^4 회 열싸이클링한 NT-3 시편의 B2→R→B19'변태에 대한 열분석 곡선을 나타낸다. As-received 상태에서 B2→R상 변태 또는 R상→B19'변태는 뚜렷하게 구분 되었으며 heat flow 역시 각각 7.5J/g 및 8.5J/g 으로 나타났다. 그러나 10^3 회 및 10^4 회 열싸이클링에 의해 R상 및 B19'변태의 heat flow는 급격히 감소하였다. 그러나 R_s 또는 M_s 온도는 크게 변하지 않았다.

Fig. 4. 37은 NT-3시편의 R상 변태온도 구간 ($R_s = 18.0^{\circ}\text{C}$, $R_f = -28.3^{\circ}\text{C}$)인 $-15^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 온도구간에서 열싸이클링한 시편들의 열분석곡선으로서 열싸이클링 횟수가 증가함에 따라 B2↔R상 변태가 반복적으로 일어난다. 그러나 B2↔R상 변태는 격자전단(Lattice shear)에 의해 일어나기 때문에 B2↔R상 변태에 따라 전위와 같은 격자결함이 도입되고 전위밀도는 열싸이클링 ϵ 의 증가에 따라 증가하게 된다.

Fig. 4. 37에서 열싸이클링 횟수의 증개 따라 heat flow가 감소하는 이유는 열싸이클링 시 도입된 전위가 B2→R상 변태를 억제하고 이에 따라 R상→B19'변태 역시 일어나기 어렵기 때문이다. 한편 Fig 4. 38는 Fig. 4. 37에 대응하는 역변태 곡선으로서 as-received 상태에서는 변태량이 크나 열싸이클링 횟수가 증가하면 감소하였다.

Fig. 4. 39 및 4. 40은 NT-3 시편의 as-received 상태와 10^3 회 및 10^4 회 열싸이클링한 시편들에 대해서 각각 25°C 및 30°C 에서 하중-제하 실험한 결과를 나타낸다.

Fig. 4. 39에 나타낸 25°C 에서 하중-제하 실험한 시편들의 응력-변형률 곡선을 보면 모든 시편에서 잔류변형이 남아 있으나 as-received 상태의 시편보다 열싸이클링한 시편에서 그 크기는 감소하는 것을 알 수 있다.

또한 열싸이클링한 시편(a 및 b)에서 모상의 항복강도 즉 모상 → R상 변태가 일어나기 시작하는 응력이 증가함을 알 수 있다. 이러한 모상 → R상 변태응력의 증가는 열싸이클링에 의해 도입된 전위에 기인하는 것으로 판단된다.

한편 Fig. 4. 40은 30°C에서 하중-제하 실험한 결과로서 모든 시편에서 인장 변형은 응력제거 시 회복되었으며 모상 → R상 변태가 일어나는 응력 역시 열쓰이클링 시 도입된 전위에 의해 증가하였다.

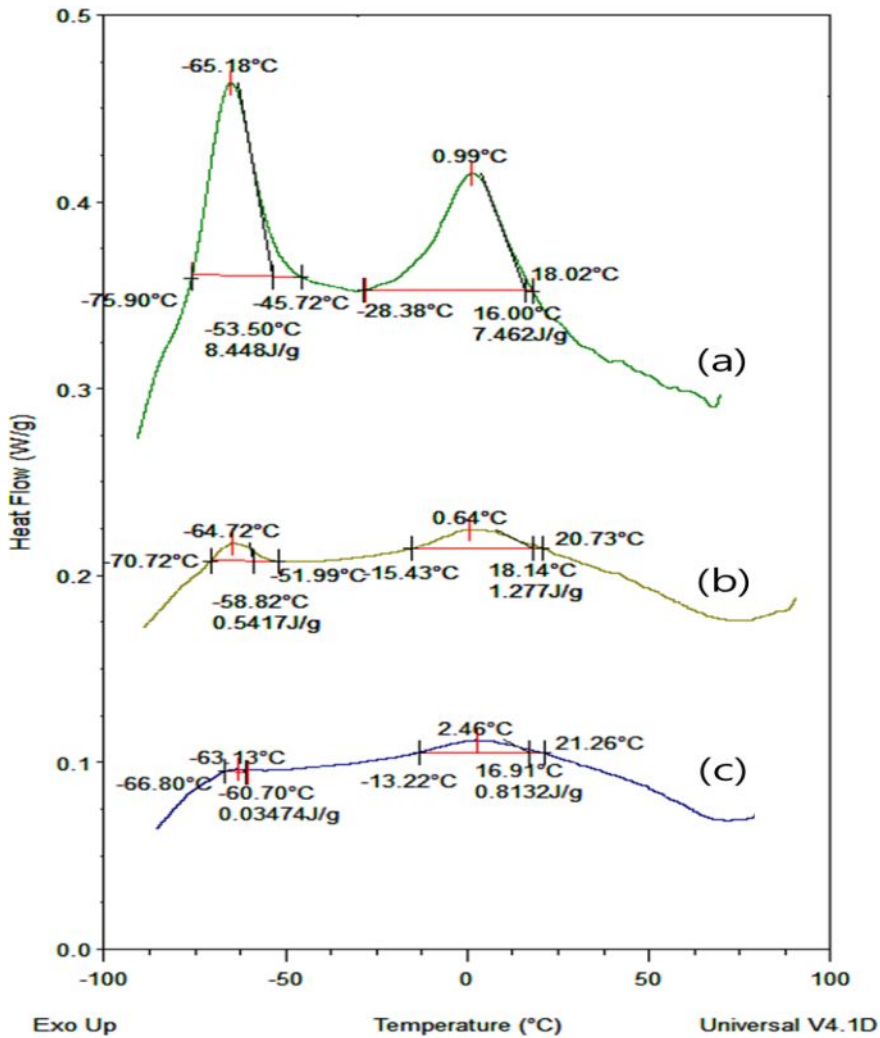


Fig. 4.37. DSC thermograms for forward transformation of NT-3 superelastic wire($\varnothing=1.2\text{mm}$) with the number of thermal cycling ; (a) as-received, (b) 10^3 cycle and (c) 10^4 cycle.

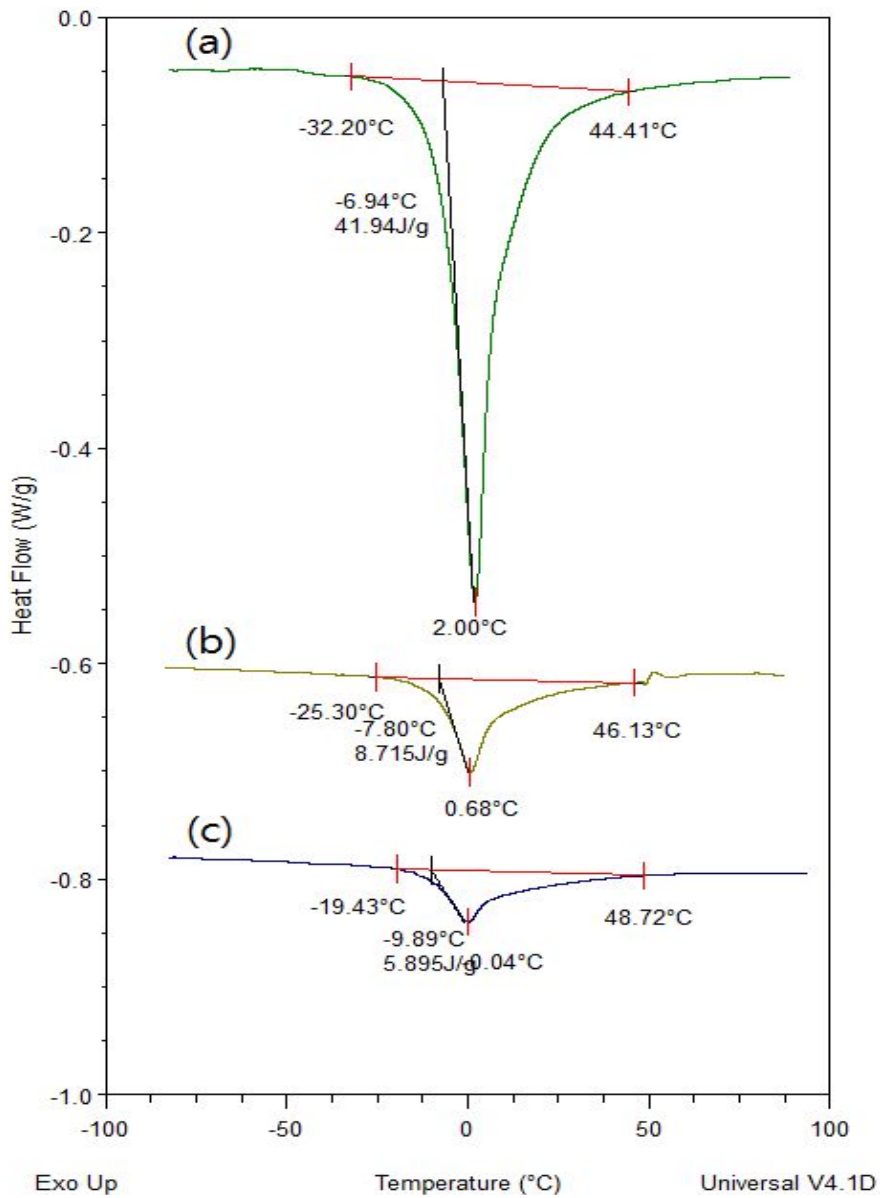


Fig. 4.38. DSC thermograms for reverse transformation of NT-3 superelastic wire($\varnothing=1.2\text{mm}$) with the number of thermal cycling ; (a) as-received, (b) 10^3 cycle and (c) 10^4 cycle.

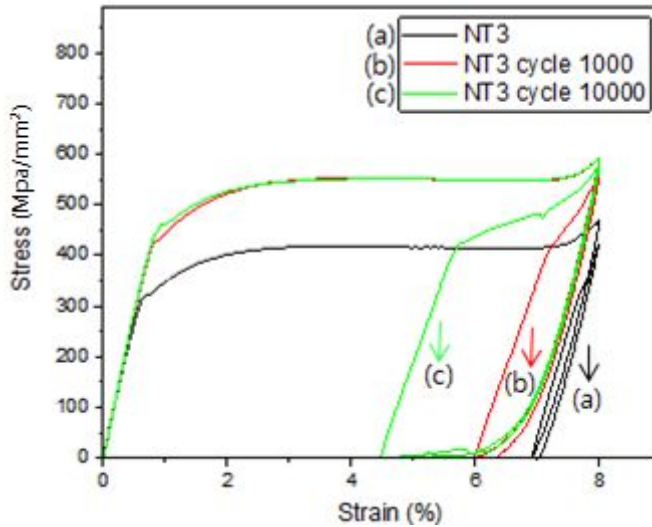


Fig. 4.39. Stress-strain curves of NT-3 superelastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with the of number thermal cycling test temperature 25°C ; (a) as-received, (b) 10^3 cycle and (c) 10^4 cycle.

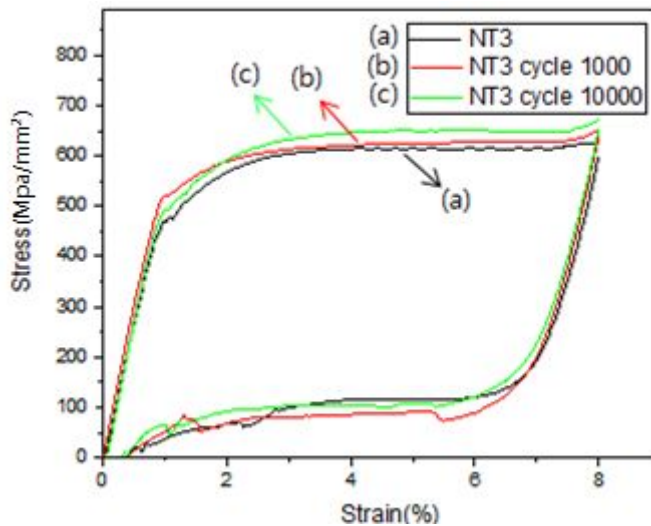


Fig. 4.40. Stress-strain curves of NT-3 superelastic wire ($\varnothing=1.2\text{mm}$) with the of number thermal cycling test temperature 30°C ; (a) as-received, (b) 10^3 cycle and (c) 10^4 cycle.

제 5 장 결 론

본 연구에서는 엔도파일 제조용 소재로 사용되고 있는 Ni과잉 조성의 Ti-Ni 이원계 초탄성 합금 화이어의 어닐링 온도 및 열싸이클링에 따른 상변태 및 응력-변형을 거동에 대하여 연구하였다. 또한 실제 응용상의 문제점인 구강내의 온도 변화 즉 변형온도에 따른 의탄성 거동을 알아보기 위하여 변형온도에 따른 응력-변형을 특성에 대하여 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) DSC를 이용하여 열분석 실험한 결과 NT-3 시편에서는 -100°C 까지 냉각할 때 B19'변태가 일어났으며 가열시 B19'은 모상인 B2상으로 역변태 하였다. 그러나 NT-5 및 NT6 시편에서는 -100°C 까지 냉각하더라도 R→B19'변태는 일어나지 않고 B2→R상 변태만 일어났다. 그러나 가열에 의한 역변태 피크를 보면 흡열 피크가 2단으로 분리된 것으로 미루어 -100°C 근방에서 R→B19' 변태가 일어난 것으로 판단된다.

(2) As-received 상태에서 NT-3 시편은 낮은 plateau 응력을 나타냈으나 NT-5 및 NT-6에서는 600 Mpa 이상의 높은 plateau 응력을 나타냈으며 하중-제하시 응력차를 나타내는 응력 히스테리시스 역시 적은 값을 나타냈다. 또한 어닐링 온도가 상승함에 따라 모상으로부터 응력유기 마르텐사이트 변태에 필요한 응력은 감소하였으며 외력에 의해 응력유기 마르텐사이트 변태이외에 소성변형이 수반하였으며 변형량은 증가하였다.

(3) $R_s=17^{\circ}\text{C}$ 인 NT-5 시편을 $15\sim 55^{\circ}\text{C}$ 범위의 구간에서 하중-제하 시험한 결과 변형온도가 증가함에 따라 모상으로부터 응력유기 마르텐사이트변태에 필요한 응력은 증가하였으며 계단응력(Plateau) 역시 증가하였다. 변형 온도에 따른 이러한 응력의 증가는 Clausius-Clapeyron관계식($d\sigma_a/M_s = -\Delta H/T\varepsilon_0$)에 의해 설명이 가능하다.

(4) As-received상태의 NT-3시편을 $-20^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 구간에서 열싸이클링한 결과 열싸이클링 횟수가 증가함에 따라 heat flow는 감소하였다. 그러나 하중-제하 시험 시 열싸이클링한 시편에서 모상 \rightarrow R상 변태응력 및 의탄성의 크기는 증가하였으며 이러한 이유는 열싸이클링시 도입된 전위에 의한 모상이 강화에 기인하는 것으로 판단된다.

(5) Ti-Ni계 초탄성 와이어를 엔도파일용 소재로 사용하기 위해서는 어닐링 온도의 선택, 변형온도(구강내의 치과치료용 기기로 사용온도), 하중-제하시 plateau 응력 등을 고려하여야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. Anand, L., Gurtin, M.E., J. Mech. Phys. Solids 51, (2003) 1015 - 1058.
2. J. Van Humbeeck, Mater. Sci. and Eng., A273-275 (1999) 134.
3. S. Cohen, R.C. Burns, Pathways of the Pulp, 8th ed., Elsevier Health Sciences, (2001).
4. T. Kell, A. Azarpazhooh, O.A. Peters, O. El-Mowafy, B. Tompson, B. Basrani, J. Endod. 35 (2009) 1278 - 1281.
5. E. Schäfer, M. Oitzinger, J. Endod. (2008) 61 - 65.
6. Siqueira Jr JF, Rôcas IN. ibid (2008) 1291-301.
7. P.K. Kumar, D.C. Lagoudas, Springer Science (2008)
8. Pruett JP, Clement DJ, Carnes Jr DL. J Endod (1997) 77 - 85.
9. Hülsmann M, Peters OA, Dummer Endod Top (2005) 30-76.
10. Parashos P, Messer HH, Ni Rotary Ti. J Endod (2006) 1031-43.
11. S. Trolier-Mckinstry and R. E. Newnham, MRS Bulletin, (1993) 27.
12. W. J. Buehler, J. V. Gilfrich and K. C. Weiley, J. Appl. Phys., 34 (1963)1469.
13. N. Nakanish, Y. Murakami, Y. Kaxhi, T. Mori and S. Miura, Phy. Lett., 37A (1971) 61.
14. S. Miyazaki, K. Otusuka, H. Sakamoto and K. Shimizu Trans. Jap. Inst. Metal, 4 (1981) 224.
15. J. W. Kim, D. W. Roh, E.S. Lee and Y. G. Kim, Metall. Trans., 21A (1990) 741.
16. S. Miyazaki, and K. Otusuka, ISIJ International, 29 (1989) 353.
17. 李揆暢, 朴榮哲, 古屋泰文; 大韓金屬學會會報, 7 (1994) 319.
18. R. Stalmans and J. Van Humbeeck; "Shape Memory Alloys: Functional and Smart", (1996)
19. J. Perkins and R. O. Sponholz; Met. Trans, 15A (1984) 313.
20. <http://www.slideshare.net/>
21. Reza Arbab-Chirani, DDS, PhD,a,b Valérie Chevalier, DDS,a,c Shabnam

Arbab-Chirani, PhD,c,d and Sylvain Calloch, PhD,cBrest and Plouzané, Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontology (2011) 115-121

감사의 글

我立이라는 마음으로 2년이라는 시간이 흘러 논문이 완성된 것 같습니다. 대학원 진학 전 학부로서 대학원생의 꿈을 꾸지 못한 상태에서 꾸준한 칭찬과 고매한 지도를 아낌없이 해주신 장우양 교수님께 감사드립니다.

논문 심사 외에도 많은 조언을 해주신 김희수 교수님, 최병상 교수님, 김정석 교수님, 장희진 교수님께 감사드립니다.

학위과정동안 물리야금실협실에서 같이 논문 작성하느라 고생한 용국이형, 먼저 나갔지만 항상 그리운 조은이 누나, 논문쓰는 동안 형그리 정신으로 1년여간 라면을 먹었던 록형이, 새로운 식구 태준이에게 감사드립니다.

강도실험실 식구, 표면실험실 식구, 주조실험실 식구들인 성격이 가장 비슷한 원식이형, 투덜투덜 귀차니즘 윤성이형, 헤어스타일 비슷하다고 우기는 신욱이, 종합병동 경섭이, 쉬크한 중현이, 친구 잘못 만나서 대학원생활 하는 학민이 및 학부생 식구들에게 감사드립니다.

대학원 생활도중 장비운영팀 공동실험실습관 전자현미경분석실에서 근무 중에도 학위를 위하여 배려하여주신 김삼혁박사님, 김종균박사님, 황철호박사님, 이란희선생님께 감사드립니다.

우리 화정동 패밀리 엔틱 좋아하는 광현호, 팬션감각 나름있는 (구)이지훈, (신)이현민, 잘생기긴 했지만 뭔가가 조금 부족한 이승용에게 감사하며, 항상 힘내라고 응원해준 박여사, 심여사에게 감사드립니다.

말바우 패밀리 민성형님, 희철형님, 도국형님, 진수형님, 충훈형님 감사드리며, 급속과 모임인 인격있는 배를 소지하신 용권성, 실험실 선배이자 항상 응원해준 원일이형, 원석이형 및 옆집살지만 항상 바쁜 경민성에게 감사드립니다.

남부 교통안전계 식구들인 오중서 경정님, 정기성 경위님, 김병호경사님 외 17인의 민중의 지팡이님들께 감사드리며, 대부격이자 저를 항상 지지하시고 믿어주신 영원한 저의 회장님인 김재필 사장님께 감사드립니다.

마지막으로 대학원진로 결정에 우호적으로 응원해주신 아버지, 어머니, 여동생 보미, 새벽에 귀가에도 불철주야 주무시다가 깨어나서 꼬리쳐준 여름양에게 감사드립니다.