

2010년 2월
박사학위논문

치아색으로 코팅된 NiTi 와이어의
표면특성

조선대학교 대학원

치 의 학 과

조 주 영

2010년
2월
박사학위논문

치아색으로
코팅된 NiTi
와이어의
표면특성

조
주
영

치아색으로 코팅된 NiTi 와이어의
표면특성

Surface Characteristics of Tooth Colored NiTi Wire

2010년 2월 25일

조선대학교 대학원

치 의 학 과

조 주 영

치아색으로 코팅된 NiTi 와이어의 표면특성

지도교수 최 한 철

이 논문을 치의학 박사학위신청 논문으로 제출함.

2009년 10월 일

조선대학교 대학원

치 의 학 과

조 주 영

조주영의 박사학위 논문을 인준함.

위원장	조선대학교 명예교수	김 광 원	인
위 원	조선대학교	교 수 고 영 무	인
위 원	조선대학교	교 수 김 흥 중	인
위 원	조선대학교	교 수 임 성 훈	인
위 원	조선대학교	교 수 최 한 철	인

2009년 12월 일

조선대학교 대학원

목 차

영문초록	v
I. 서 론	1
II. 연구재료 및 방법	3
III. 연구성적	7
IV. 총괄 및 고안	25
V. 결 론	32
참고문헌	33

표 목 차

Table 1. The results of surface roughness (R_a) for non-coated and coated NiTi wire(rectangular type) after conventional surface roughness test15
Table 2. Polarization resistance (R_p) and solution resistance(R_s) of non-coated NiTi wire(round and rectangular type) after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$ 23
Table 3. Polarization resistance (R_p) and solution resistance(R_s) of coated NiTi wire(round and rectangular type) after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$ 23

도 목 차

Fig. 1. The samples used in this study. (a) non-coated sample, (b) polymer coated sample, (c), (d) sample preparation	4
Fig. 2. The experimental diagram for corrosion test	6
Fig. 3. The microstructure of NiTi wire. (a),(b) at outer matrix, (c),(d) at inner matrix	7
Fig. 4. TMDSC curves for non-coated NiTi wire at various part in Fig. 1(c)	8
Fig. 5. TMDSC curves for coated NiTi wire at various part in Fig. 1(c)	9
Fig. 6. FE-SEM and EDS peaks showing coated surface and layer of NiTi wire. (a) coated surface, (b) EDS peaks, (c) coated layer, (d) EDS line profile	10
Fig. 7. FE-SEM showing non-coated surface of NiTi wire(round type). A: curved part, B: curved and straight part, C: straight part	11
Fig. 8. FE-SEM showing coated surface of NiTi wire(round type). A: curved part, C: straight part	12
Fig. 9. FE-SEM showing non-coated surface of NiTi wire(rectangular type). A: curved part, B: curved and straight part, C: straight part	12
Fig. 10. FE-SEM showing coated surface of NiTi wire(rectangular type). A: curved part, B: curved and straight part, C: straight part	13
Fig. 11. AFM showing the non-coated and coated surface of NiTi wire(rectangular type). (a),(b) non-coated, (c),(d) coated	14
Fig. 12. AFM showing the non-coated surface of NiTi wire(rectangular type). (a) low magnification (b) high magnification	15
Fig. 13. AFM showing the coated surface of NiTi wire(rectangular type). (a) low magnification (b) high magnification	16
Fig. 14. Anodic potentiodynamic polarization curves of non-coated and coated	

	NiTi wire(round type) after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C. (a) non-coated, (b) coated	18
Fig. 15.	Anodic potentiodynamic polarization curves of non-coated and coated NiTi wire(rectangular type) after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C. (a) non-coated, (b) coated	18
Fig. 16.	FE-SEM showing corrosion morphology of non-coated surface of NiTi wire(round type) after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C. A: curved part, B: curved and straight part, C: straight part	20
Fig. 17.	FE-SEM showing corrosion morphology of coated surface of NiTi wire(round type) after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C. A: curved part, B: curved and straight part, C: straight part	20
Fig. 18.	FE-SEM showing corrosion morphology of non-coated surface of NiTi wire(rectangular type) after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C. A: curved part, B: curved and straight part, C: straight part	21
Fig. 19.	FE-SEM showing corrosion morphology of coated surface of NiTi wire(rectangular type) after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C. A: curved part, B: curved and straight part, C: straight part	21
Fig. 20.	Bode plots of non-coated and coated NiTi wire after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C. (a) non-coated round type wire(A,B,C), (b) non-coated rectangular type wire(A,B,C), (c) coated round type wire(A,B,C), and (d) coated rectangular type wire(A,B,C)	24
Fig. 21.	Diagram of shape memory effect and super-elasticity of NiTi alloy ⁸⁾	27

Surface Characteristics of Tooth Colored NiTi Wire

Cho, Joo-Young, D.D.S., M.S.D.

Director : Prof. Choe, Han-Cheol, Ph.D.

Department of Dentistry,

Graduate School of Chosun University

NiTi alloy has been used for orthodontic wire due to good mechanical properties, such as elastic strength and frictional resistance, combined with a high resistance to corrosion. Recently, these wire were coated by polymer and ceramic materials for aesthetics. The purpose of this study was to investigate surface characteristics of tooth colored NiTi wire using various instruments. Wires (round type and rectangular type) were used, respectively, for experiment. Polymer coating was carried out for wire. Specimen was investigated with field emission scanning electron microscopy(FE-SEM), energy dispersive x-ray spectroscopy(EDS) and atomic force microscopy(AFM), and electrochemical tester.

1. The phase transformation of non-coated NiTi wire from martensite to austenite occurred at the range of 14°C ~ 15°C, in the case of coated wire, it occurred at the range of 16°C ~ 18°C.
2. Polymer coating on NiTi wire surface decreased the surface defects such as scratch which was formed at severe machined surface.
3. From the AFM results, the average surface roughness of non-coated and

coated NiTi wire was 13.1nm, and 224.5nm, respectively. From conventional surface roughness test, the average surface roughness of non-coated and coated NiTi wire was 0.046 μ m, and 0.718 μ m, respectively.

4. The passive region of non-coated NiTi wire showed largely, whereas, the passive region of curved NiTi wire showed shortly in anodic polarization curve. In the case of coated NiTi wire, pitting and crevice corrosion occurred severely at interface between non-coated and coated region.

5. The pitting corrosion resistance $|E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}|$ of round and rectangular wire showed 650mV and 400mV, respectively.

6. From the AC impedance in 0.9% NaCl solution, polarization resistance (R_p) value of non-coated round and rectangular NiTi wire at curved part showed $5.10 \times 10^5 \Omega_{\text{cm}^2}$ and $4.43 \times 10^5 \Omega_{\text{cm}^2}$. lower than that of coated Ti-30Ta-xZr alloys. R_p of coated round and rectangular NiTi wire at curved part showed $1.31 \times 10^6 \Omega_{\text{cm}^2}$ and $1.19 \times 10^6 \Omega_{\text{cm}^2}$.

It is considered that the polymer coated NiTi wire can be used for aesthetics and corrosion resistant in the clinical orthodontic field. But, in this study, pitting and crevice corrosion can be severely occurred at interface between non-coated and coated region. For this problem, the elaborate coating method should be developed to increase the corrosion resistance at interface between non-coated and coated region.

I. 서 론

교정치료 분야에서 치아이동을 쉽게 하여 치료기간을 단축하려는 연구가 집중되고 있으며 치료과정에서 심미적인 효과를 얻기 위한 표면처리 방법을 부여하고 있다. 최근에 교정치료 뿐만 아니라 의료분야에서 심미성의 개선을 위한 노력이 진행되고 있으며 세계적인 추세가 되고 있다. 이에 따라 치과 영역에서도 심미적인 영역, 특히 교정치료가 차지하는 관심도가 증가되고 있으며 치아교정환자 수의 증가와 교정 치료과정 중에 심미성에 대한 요구도 증가되고 있다. 심미적인 교정치료는 교정 장치가 외관상 치아와 구별이 되지 않도록 레진 및 세라믹 등을 이용하여 브라켓 및 와이어를 이용하여 심미적인 교정 치료가 가능하게 되었다. 사용되는 교정용 와이어를 보면 단면 형태에 따라서 원형과 각형으로 대별되며, 재질에 따라서 여러 종류로 구분된다. 과거에는 귀금속 재료를 많이 사용하였으나 이후는 스테인리스강 계열과 코발트-크롬계 와이어(Elgiloy)를 주로 사용하고 있으며, 1960년대에 니켈-티타늄계 와이어인 Nitinol을 교정치료에 이용하게 되었으며, 최근에는 베타-티타늄계 와이어가 개발되어 이용되고 있다. 교정용와이어와 브라켓은 교정 치료 시에 주위조직에 손상 없이 치아가 가능한 빠르고 정확하게 이동될 수 있도록 적절한 교정력을 발휘하여야 하지만 치아가 호선을 따라 이동할 때 생기는 마찰 저항력으로 인해 교정력의 손실이 많이 온다. 또한 기계적 요소인 브라켓의 재료, 표면 상태¹⁾, 와이어의 재료, 교정 와이어의 굵기와 단면 형태^{2,3)}, 결찰재의 종류 및 결찰력, 브라켓 slot의 크기와 폭경⁴⁾, 교정력의 방향 등과 환경적 요소인 타액, 치태, 부식 등의 영향을 받는다^{5,6)}. 그러나 금속와이어는 심미적인 효과가 크게 떨어지고 코팅을 인하여 교정력을 변화시킬 수 있는 문제가 있다. 특히 많이 사용되고 있는 NiTi 와이어는 제조과정이나 임상적으로 사용환경에 매우 민감하며 온도와 응력에 따라 마르텐사이트에서 오스테나이트로의 변태를 이용하여 교정력을 얻을 수 있는 합금으로 알려져 있다. 즉 낮은 온도에서 마르텐사이트가 오스테나이트로 변하고^{7,8)} 치료외력에 의해 오스테나이트가 응력을 받으면 마르텐사이트로 변하는데 이러한 변화를 반복하면서 교정력을 얻는 것으로 알려져 있다⁹⁾. 금속와이어의 심미성 향상을 위해 와이어 표면을 치아색을 띠게 하고자 연구와 개발이 진행되었고 현재 폴리머를 코팅한 와이어가 주종을 이루고 있

으며, 소수의 금속 코팅 와이어가 시판되고 있는데, 금속 코팅 와이어의 경우 폴리머 코팅 와이어의 일부 단점을 보완할 수 있으나 폴리머 코팅 와이어에 비해 비교적 고가이면서 심미적으로는 우수하지 못한 단점으로 인해 폴리머 와이어에 비해 널리 사용되고 있지 않다. 온도와 응력에 민감한 NiTi 와이어에 심미적인 폴리머 코팅을 행할 때 에칭과 열처리 및 코팅등과 같은 여러 가지 제조과정을 거치게 되는데 각각의 제조과정에서 상변태에 영향을 미칠 것으로 생각되나 이에 관한 연구는 이루어 지지 않았다. 심미성 폴리머 코팅 NiTi 와이어에서 가장 중요한 점은 교정치료에 필요한 물리적인 특성, 즉 NiTi 와이어의 특성인 초탄성의 변화가 최소가 되어야하고 교정치료 시에 브라켓과 와이어 사이에 발생하는 마찰력의 증가를 최소화하는 코팅조건을 찾아야 한다.

따라서 본 연구에서는 교정치료 시 심미성을 부여하고 우수한 교정력을 부여 할 수 있는 심미적 표면개질된 교정용 NiTi 와이어의 표면특성을 조사하여 심미성과 교정력을 확보할 수 있는 코팅 조건을 조사해 보고자 하였다.

II. 연구재료 및 방법

가. 연구재료

본 실험의 코팅과 부식시험에 사용된 NiTi 와이어는 미국 Ormco사(Glendora, CA)에서 제조한 직경 0.016 inch의 원형(round type)과 0.016 x 0.022 inch의 각형(rectangular type)을 사용하였다.

나. 연구방법

1. NiTi 와이어의 코팅

NiTi 와이어를 준비하여 표면을 스트라이킹(에칭) 하였으며 표면처리 시 발생하는 수소취성을 제거하기 위하여 열처리를 진공도 10 mTorr에서 온도를 120°C로 하여 4시간 처리하였다. 폴리머를 코팅 시 접착성 향상을 위하여 온도금을 두께가 약 3 μm 가 되도록 처리하였으며 다시 열처리 공정으로 진공도 10 mTorr에서 온도를 120°C로 하여 4시간 처리하였다. 치아색을 한 폴리머를 코팅두께 10 μm 가 되도록 진공도를 15 mTorr 및 상온에서 4시간동안 처리 하였다. 다시 물성변화제거와 폴리머의 접착강도를 증가시키기 위하여 열처리를 진공도 10 mTorr에서 온도를 130°C로 하여 2시간 처리하였다. Fig. 1에 사용된 NiTi 와이어와 각각 분석에 사용된 시편의 준비 사항을 그림으로 나타내었다.

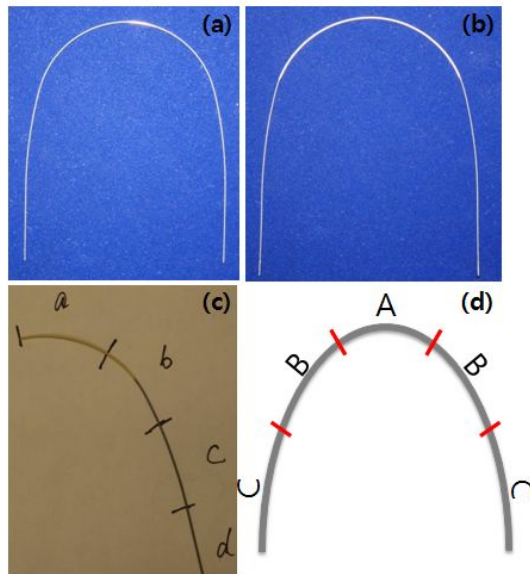


Fig. 1. The samples used in this study.

(a) non-coated sample, (b) polymer coated sample, (c), (d) sample preparation

2. NiTi 와이어의 TMDSC분석

NiTi 와이어의 상변화를 TMDSC(temperature-modulated differential scanning calorimetry; Q100 DSC, TA Instruments, Wilmington, DE)를 이용하여 분석하였으며 각각의 Fig. 1의 (c)와 같이 시편을 준비하여 4 ~ 5 mm크기로 컷팅한 다음, 시편을 -80°C 에서 150°C 까지 가열하여 수행하고 다시 냉각 -80°C 까지 냉각하여 상을 분석하였다. 가열과 냉각속도는 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하였으며 시험분위기는 질소가스를 사용하여 분석하였다.

3. 코팅된 NiTi 와이어의 표면관찰 및 조성분석

코팅된 NiTi 와이어의 표면은 코팅 전후의 조직의 변화를 조사하기위하여 금속 현미경과 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy)으로 관찰하였으며 조성은 분산 X-선 분광기(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)를 사용하여 분석하였다.

4. 코팅된 NiTi 와이어의 표면거칠기 분석

Atomic force microscopy(AFM: Digital Instrument Co. Multi Mode)와 조도계(Model: DSF-1000, Kosaka, Japan)를 이용하여 평균표면거칠기 값(R_a)과 최대거칠기 값(R_{max})을 구하여 표면의 조도를 측정하였다.

5. 코팅된 NiTi 와이어의 전기화학적 부식시험

전기화학적 방법을 이용한 부식시험은 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 PARSTAT 2273(EG&G, USA)을 사용하여 동전위법으로 실시하였다. 전해액 600 ml를 넣고 각각의 시편을 정전위 장치에 연결한 후 포화칼로멜전극(saturated calomel electrode, SCE)을 표준전극으로 하였으며 작업전극은 준비된 시편으로 하였다. 시편과 표준전극(reference electrode)간의 거리를 약 1 mm로 조절하였으며, 보조전극(counter electrode)으로 고탄도 탄소전극을 사용하였다. 양극분극곡선(anodic polarization curve)을 얻기 위해 $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 0.9% NaCl 전해액(pH가 5.34)에서 동전위방법을 이용하여 100 mV/min의 주사속도로 -1500 mV에서 +2000 mV까지 전위를 가하여 1차 전기화학적 부식시험을 하였으며 실험시마다 시편과 전해액을 교환하였다. X축은 전류밀도의 로그 값을 Y축은 전위로 하여 곡선을 얻었다.

교류 임피던스 측정 시험은 동전위 분극시험과 같은 $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 0.9% NaCl 전해액에서 측정하였다. 임피던스 측정 장치는 PARSTAT 2273(EG&G, USA)를 사용하였으며 측정방식은 3전극 식으로 SCE(KCl)를 기준전극으로 고탄도 탄소봉은 카운터 전극에 시편은 작업전극으로 하여 측정하였다. 측정에 사용한 주파수 영역은 100 kHz ~ 10 mHz까지의 범위로 하여 조사하였고 ZSimWin(Princeton applied Research, USA) 소프트웨어를 사용하여 분극저항(R_p) 값을 구하였다.

6. 코팅된 NiTi 와이어의 부식표면 관찰

0.9% NaCl 전해액에서 코팅된 시편의 전기화학적 거동을 조사하기 위하여 동전위법의 시험을 행한 NiTi 와이어 표면의 금속조직변화를 조사하기 위하여 FE-SEM 및 EDS를 사용하여 관찰하였다.

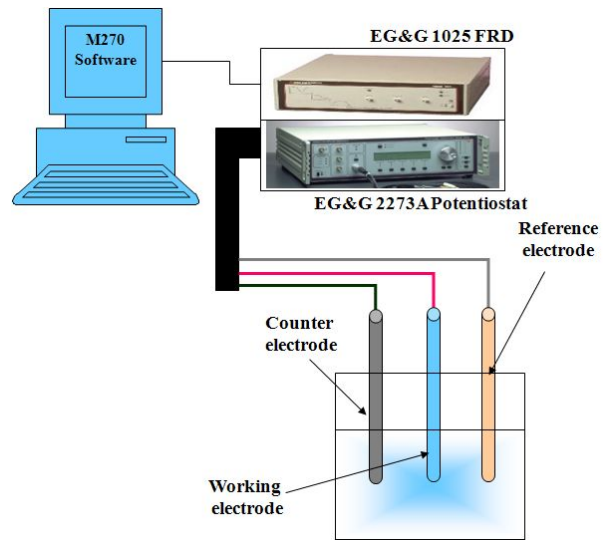


Fig. 2. The experimental diagram for corrosion test.

Ⅲ. 연구 성적

1. NiTi 와이어의 미세조직

NiTi 와이어의 단면의 조직을 광학현미경으로 관찰한 사진이 Fig. 3이다. 원형의 NiTi 와이어와 각형의 NiTi 와이어의 주성분은 주로 Ni 및 Ti로 구성된 합금이였다. (a)는 NiTi 와이어의 코팅부분을 광학현미경으로 관찰한 것이고 (b)는 배율을 높여 관찰한 것이다. (c)는 코팅 면으로 부터 먼 내부의 단면을 관찰한 사진이고 (d)는 배율을 높여 관찰한 것이다. 조직은 전형적인 (d)에서 보면 오스테나이트 조직을 보여 기지의 조직변화에 코팅의 영향이 없었음을 보인다.

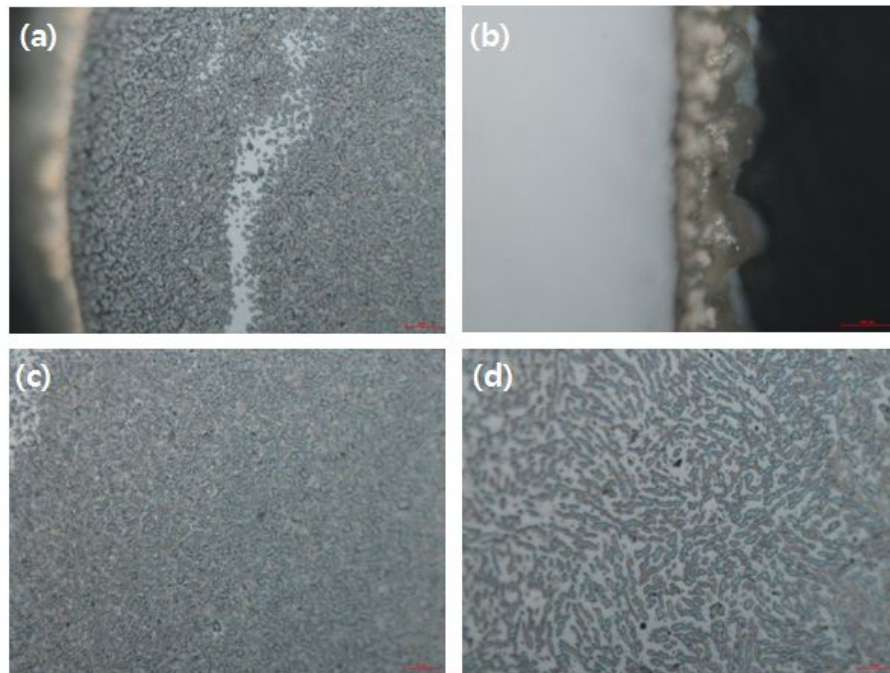


Fig. 3. The microstructure of NiTi wire. (a),(b) at outer matrix, (c),(d) at inner matrix

2. NiTi 와이어의 TMDSC분석

Fig. 4는 코팅효과가 상변화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 코팅하기전의 시편을 TMDSC분석을 통하여 조사한 그림이다. a, b, c, d는 Fig. 1(c)에서 나타낸 각각의 부위에서 얻어진 그림들이다. 만곡부위인 a는 가열시 마르텐사이트에서 오스테나이트로 상변화가 14.22°C, 냉각 시는 14.96°C를 보였으며, 만곡이 심하지 않은 b는 가열시 상변화가 14.64°C, 냉각 시는 15.22°C를 보였다. 만곡의 정도가 낮은 c는 가열시 상변화가 14.52°C, 냉각 시는 15.46°C를 보였으며 만곡이 없는 d는 가열시 상변화가 14.51°C, 냉각 시는 15.41°C를 보였다. 이와 같이 코팅하지 않은 경우는 상변화가 14°C~15°C근처에서 이루어짐을 알 수 있다.

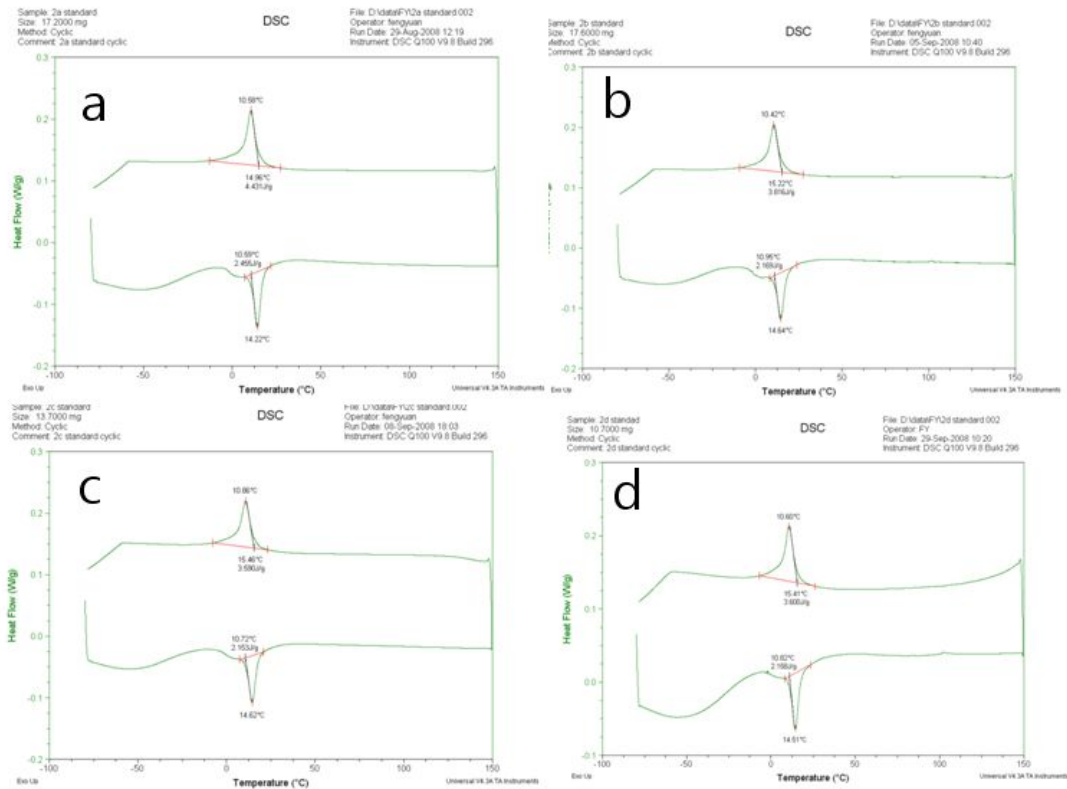


Fig. 4. TMDSC curves for non-coated NiTi wire at various part in Fig. 1(c).

Fig. 5는 코팅효과가 상변화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 코팅한 시편을 TMDSC분석을 통하여 조사한 그림이다. a, b, c, d는 Fig. 1(c)에서 나타낸 각각의 부위에서 얻어진 그림들이다. 만곡부위인 a는 가열시 마르텐사이트에서 오스테나이트로 상변화가 15.56°C, 냉각 시는 15.98°C를 보였으며, 만곡이 심하지 않은 b는 가열시 상변화가 15.94°C, 냉각 시는 17.54°C를 보였다. 만곡의 정도가 낮은 c는 가열시 상변화가 15.37°C, 냉각 시는 18.03°C를 보였으며 만곡이 없는 d는 가열시 상변화가 16.48°C, 냉각 시는 18.39°C를 보였다. 이와 같이 코팅한 경우는 상변화가 16°C~18°C 근처에서 이루어짐을 알 수 있다.

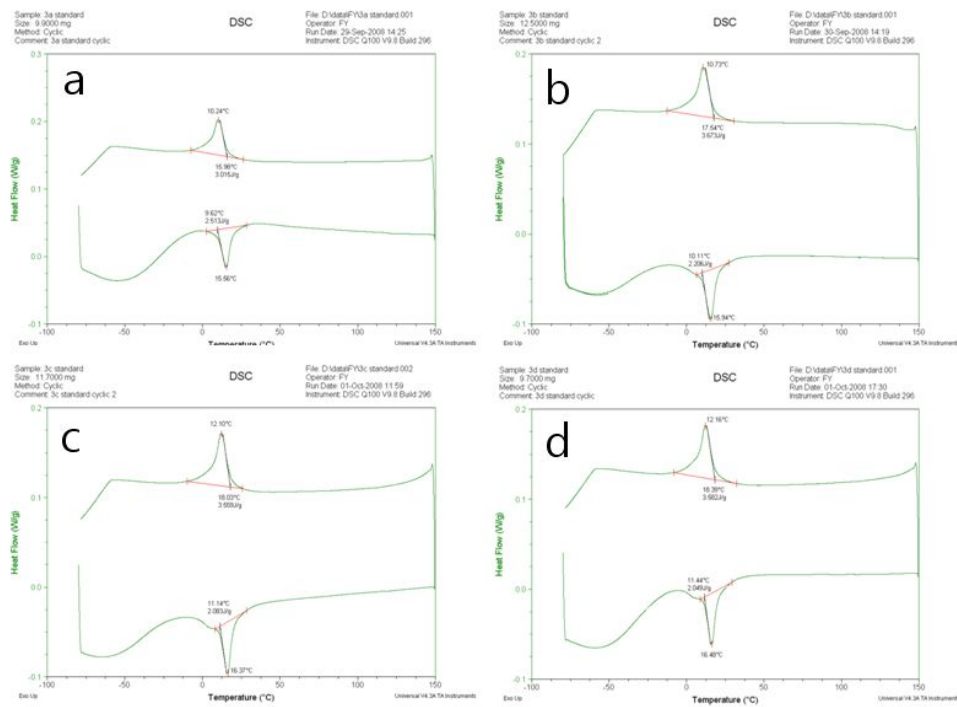


Fig. 5. TMDSC curves for coated NiTi wire at various part in Fig. 1(c).

3. 코팅된 NiTi 와이어의 표면층과 표면조사

NiTi 와이어의 코팅층과 단면의 조직을 FE-SEM으로 관찰한 사진과 화학적인 조성을 EDS의 선 분석을 이용하여 조사한 것이 Fig. 6이다. 원형의 NiTi 와이어

와 각형의 NiTi 와이어의 주성분은 주로 Ni, Ti로 구성된 합금이었다. (a)는 코팅한 경우의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 것으로 표면은 입자모양을 하여 조밀하게 코팅이 잘 이루어졌음을 보인다. (b)는 이 표면을 EDS로 표면의 성분을 분석한 것으로 Ag의 성분이 주를 이루고 있다. (c)는 코팅된 단면을 FE-SEM으로 관찰한 사진이고 코팅 층의 구성성분을 조사한 것이 (d)의 선분석이다. 코팅두께는 약 300 μm 정도로 코팅되었음을 보인다. 코팅단면의 구성성분은 Ni 및 Ag는 다소 검출되고 있으며 Ti는 거의 미량 검출되고 있다. Ag는 NiTi 와이어 표면 쪽에서 높은 농도가 검출되고 있음을 보인다.

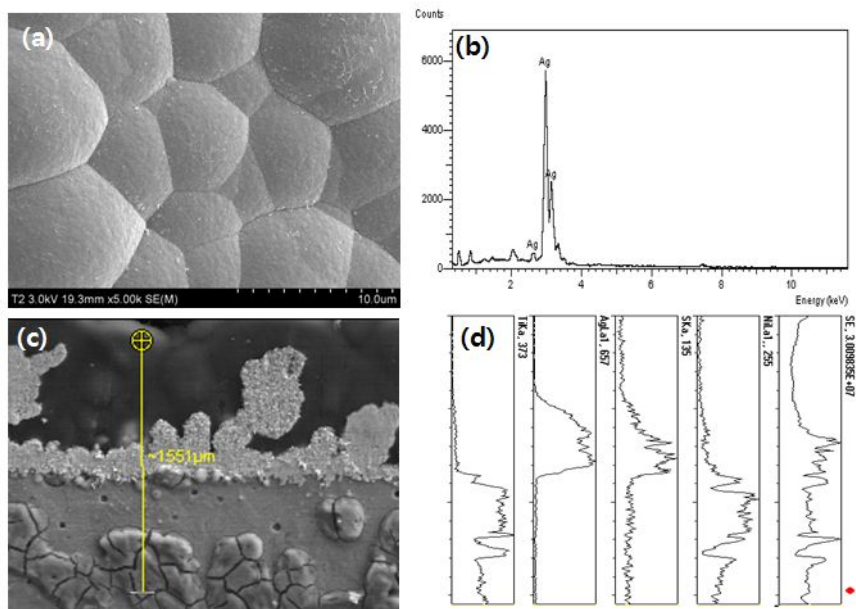
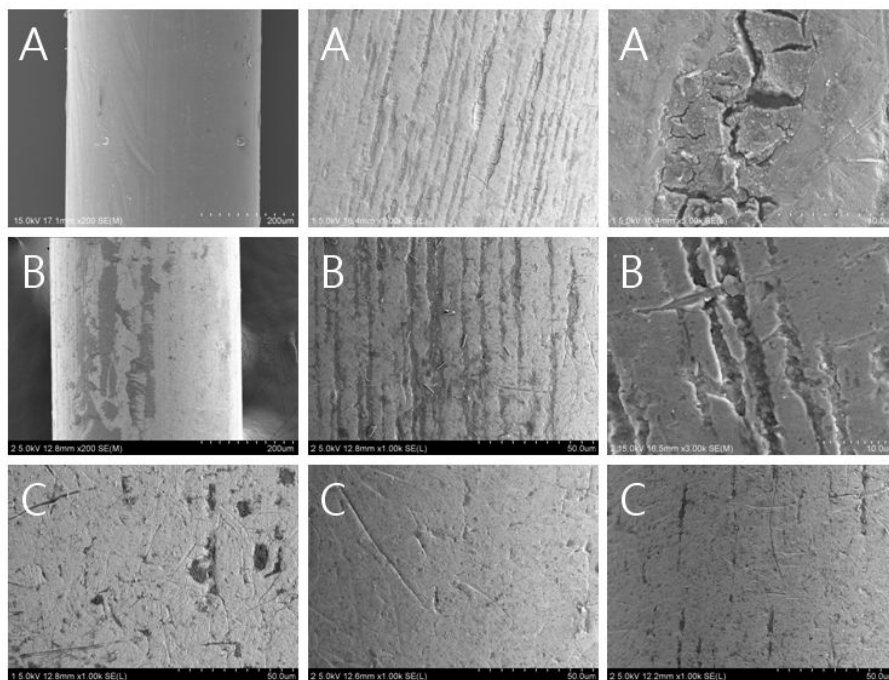


Fig. 6. FE-SEM and EDS peaks showing coated surface and layer of NiTi wire. (a) coated surface, (b) EDS peaks, (c) coated layer, (d) EDS line profile

Fig. 7은 코팅하지 않은 원형 NiTi 와이어의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 사진으로 A는 만곡부위에서, B는 만곡부위와 직선부위가 공존하는 부위를, C는 직선부위에서의 표면사진을 보인다. A부분을 고배율로 촬영해보면 저배율에서 보이지 않았던 가공스크래치가 많이 보이고 있다. B는 만곡부위와 비슷한 표면의 결함을 보이지만 C와 같이 직선부위에서는 스크래치가 크게 감소된 양상을 보인다.



**Fig. 7. FE-SEM showing non-coated surface of NiTi wire(round type).
A: curved part, B: curved and straight part, C: straight part**

Fig. 8은 코팅한 원형 NiTi 와이어의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 사진으로 A는 만곡부위에서, C는 직선부위에서의 표면사진을 보인다. A부분을 고배율로 촬영해보면 코팅하지 않은 표면에서 보였던 가공스크래치는 보이지 않고 표면에 코팅된 물질로 이루어진 morphology를 보이고 있다. C는 만곡부위와 달리 코팅이 되지 않아 표면의 결함이 존재하고 있다.

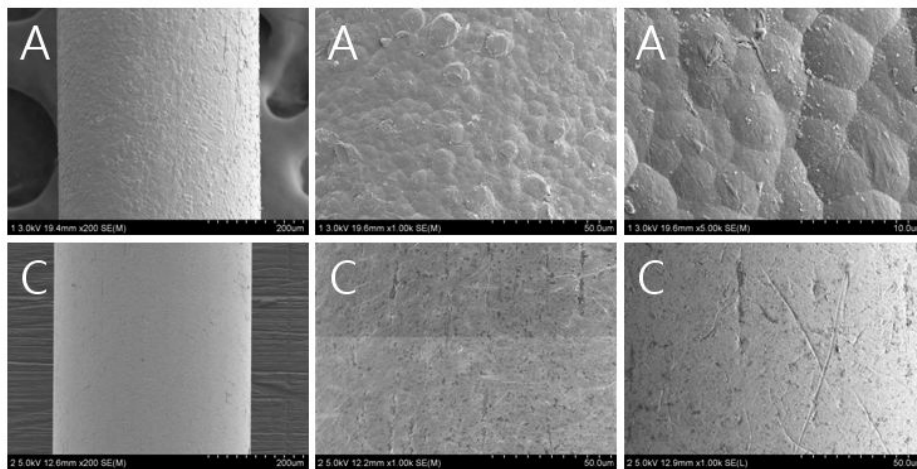


Fig. 8. FE-SEM showing coated surface of NiTi wire(round type). A: curved part, C: straight part

Fig. 9는 코팅하지 않은 각형 NiTi 와이어의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 사진으로 A는 만곡부위에서, B는 만곡부위와 직선부위가 공존하는 부위를, C는 직선부위에서의 표면사진을 보인다. 각형 와이어에서는 원형에 비하여 많은 스크래치가 보인다. A부분을 보면 가공스크래치가 많이 보이고 그 크기도 원형보다는 크게 나타나 있다. B는 만곡부위 보다는 많이 스크래치가 감소된 경향을 보이고 C와 같이 직선부위에서는 스크래치가 크게 감소된 양상을 보인다.

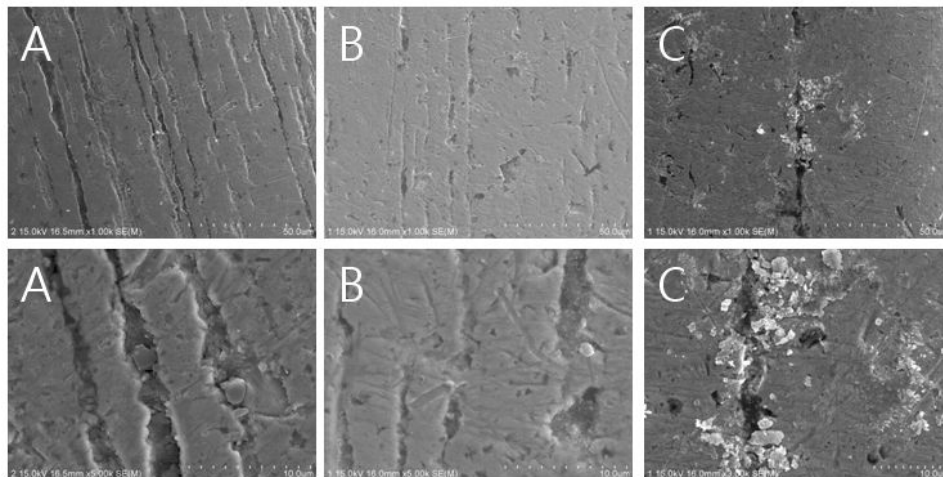


Fig. 9. FE-SEM showing non-coated surface of NiTi wire(rectangular type). A: curved part, B: curved and straight part, C: straight part

Fig. 10은 코팅한 각형 NiTi 와이어의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 사진으로 A는 만곡부위에서, B는 만곡부위와 직선부위가 존재하는 부위로 코팅부분과 코팅하지 않은 부분의 경계부분을 나타내고 있다. C는 직선부위에서의 표면사진을 보인다. A부분을 고배율로 보면 코팅이 균일하게 이루어지고 가공스크래치는 코팅물질로 제거된 양상을 보인다. B는 코팅부분과 코팅되지 않은 부분의 경계로 마무리가 깨끗하게 되지 않았음을 보이고 틈이 심하게 노출된 양상을 보인다. C는 코팅이 되지 않은 부분으로 표면의 스크래치와 같은 결함이 존재하고 있다.

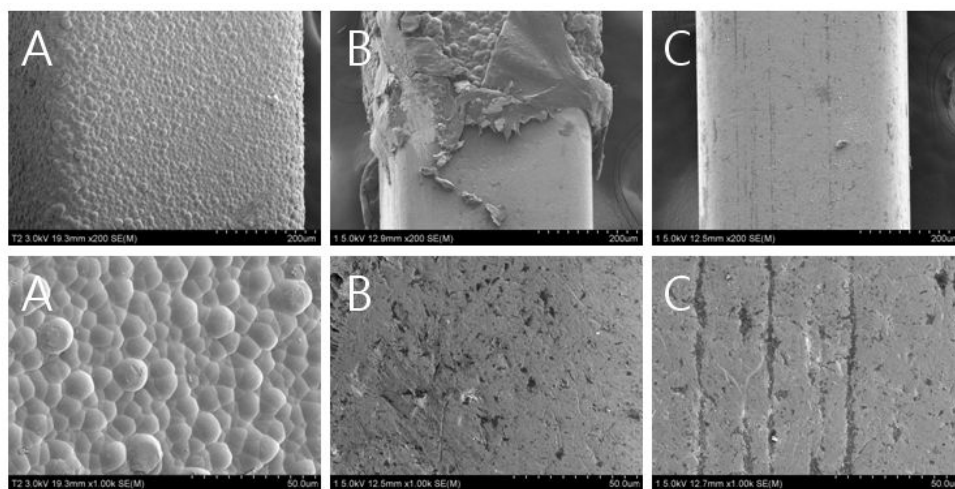


Fig. 10. FE-SEM showing coated surface of NiTi wire(rectangular type).
A: curved part, B: curved and straight part, C: straight part

4. NiTi 와이어의 표면거칠기조사

Fig. 11은 코팅한 표면과 코팅하지 않은 표면의 거칠기를 조사하기 위하여 AFM으로 표면을 촬영한 것이다. (a)와 (b)는 코팅하지 않은 경우는 표면을 고배율과 저배율로 조사한 것이고 (c)와 (d)는 코팅한 경우를 고배율과 저배율로 조사한 것이다. 저배율에서 보면 코팅하지 않은 경우는 3차원적으로 표면에서 거칠기의 정도가 심하게 보이지 않지만 코팅한 경우는 코팅물질의 알갱이가 보이고 있다. 이를 고배율로 관찰하면 알갱이 자체 표면에서 거칠기를 알 수 있다.

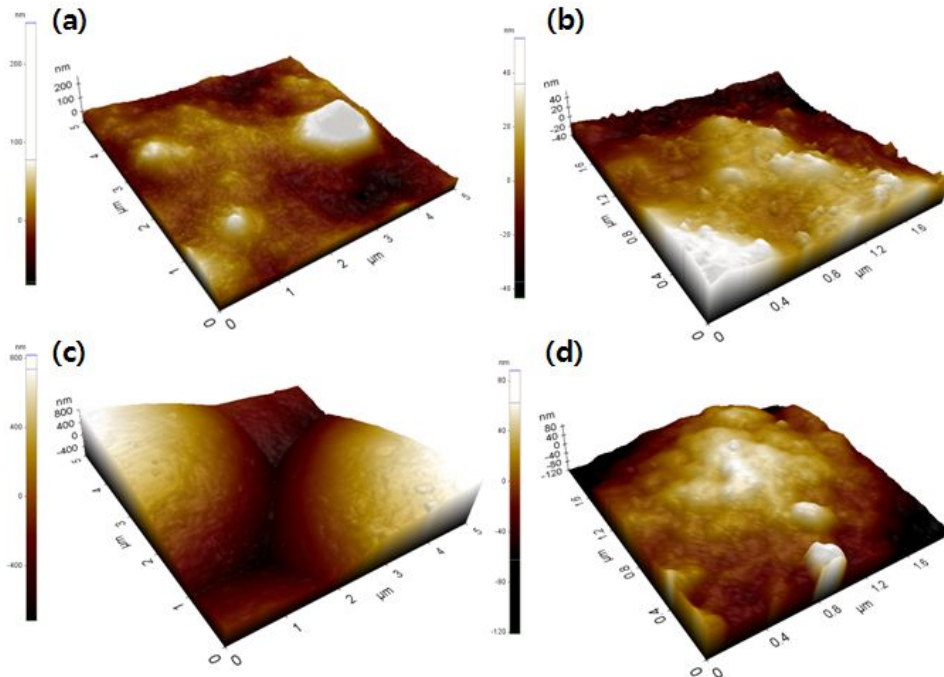


Fig. 11. AFM showing the non-coated and coated surface of NiTi wire(rectangular type). (a),(b) non-coated, (c),(d) coated

Fig. 12에서 이를 2차원으로 나타내어 표면의 거칠기 값을 얻어낸 그림이다. 여기에서 보면 코팅하지 않은 경우는 저배율에서 거칠기인 R_a 가 13.1 nm를 보이고 고배율에서는 5.22 nm를 보여 고배율에서 R_a 값이 낮게 나타남을 알 수 있다. 그러나 코팅을 하게 되면 R_a 값이 크게 증가함을 보인다. Fig. 13은 코팅한 경우의 2차원 표면거칠기를 나타낸 것으로 저배율에서 거칠기인 R_a 가 224.5 nm를 보이고 고배율에서는 13.0 nm를 보여 고배율에서 R_a 값이 낮게 나타남을 알 수 있다. 일반적으로 사용되는 표면거칠기 시험에서도 코팅하지 않은 경우는 $0.046\mu\text{m}$ 를 코팅한 경우는 $0.718\mu\text{m}$ 로 크게 나타나 Table 1과 같이 표면거칠기가 증가함을 알 수 있다.

Table 1. The results of surface roughness (R_a) for non-coated and coated NiTi wire(rectangular type) after conventional surface roughness test.

Surface Roughness						
R_a (μm)	1	2	3	4	5	Average
NiTi wire (non-coated)	0.0474 μm	0.0451 μm	0.0427 μm	0.0454 μm	0.0512 μm	0.04636 μm
NiTi wire (coated)	0.7223 μm	0.7174 μm	0.7175 μm	0.7178 μm	0.7196 μm	0.71892 μm

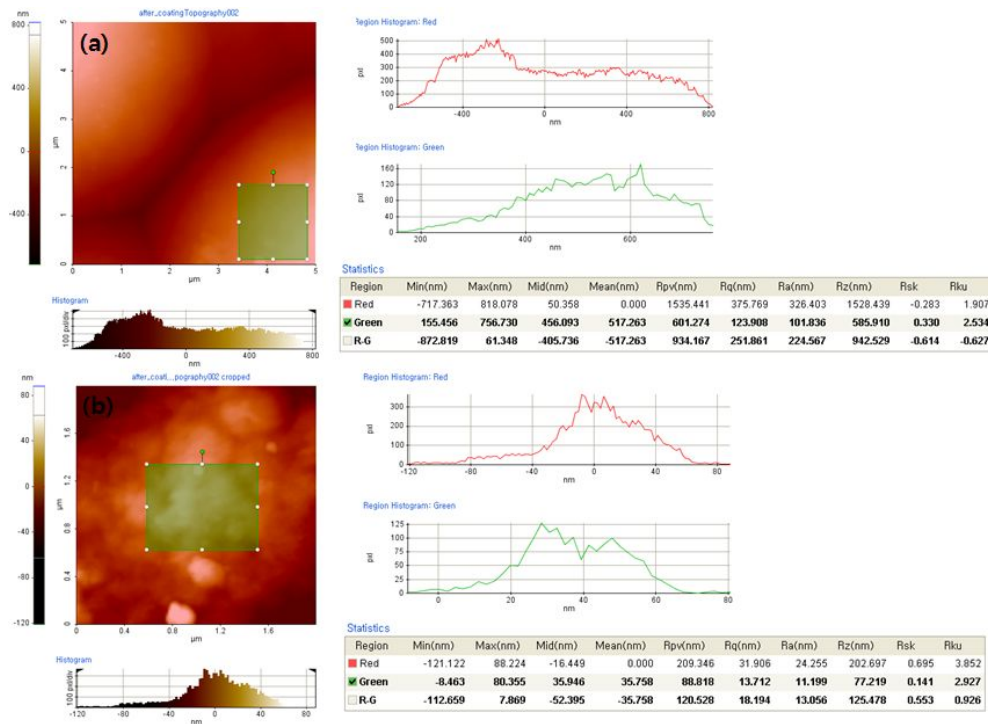


Fig. 12. AFM showing the non-coated surface of NiTi wire(rectangular type). (a) low magnification (b) high magnification

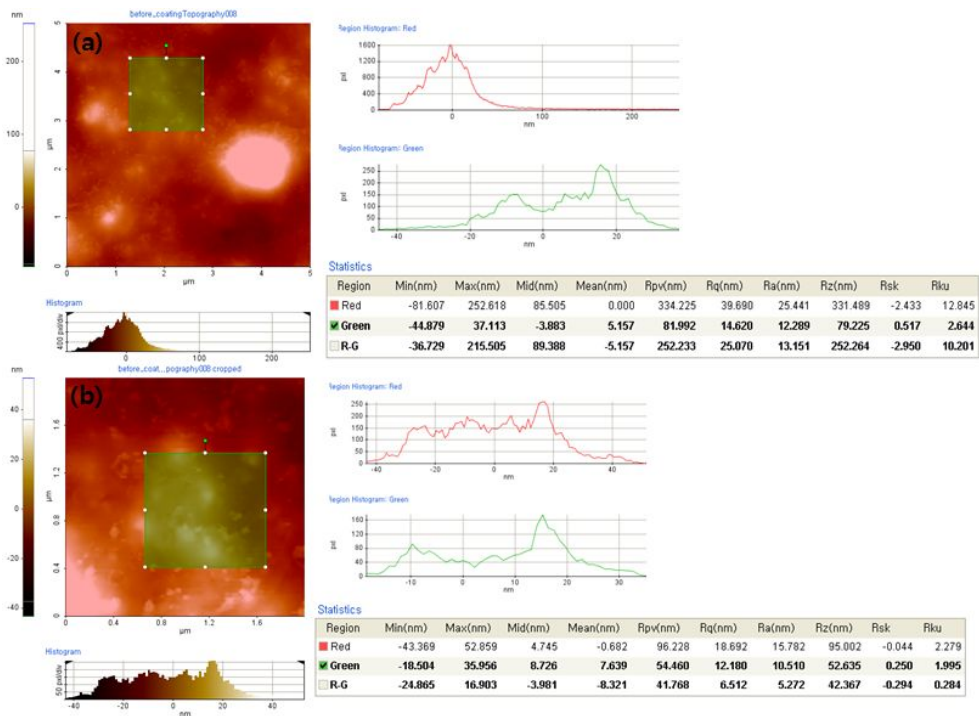


Fig. 13. AFM showing the coated surface of NiTi wire(rectangular type). (a) low magnification (b) high magnification

5. NiTi 와이어의 부식시험

심미코팅을 하지 않은 원형과 각형 NiTi 와이어의 양극분극시험을 행한 결과를 Fig. 14 및 Fig. 15에 나타내었다. Fig. 14의 (a)에서 코팅되지 않은 원형의 경우, 만곡부위인 A에서 분극곡선의 위치가 만곡부위와 직선부위가 존재한 B, 직선부위인 C에 비하여 양극분극곡선의 전류밀도가 우측에 존재하여 내식성이 크게 감소함을 보였다. 그러나 C의 경우는 스크래치의 감소로 내식성이 가장 우수한 경향을 보였다. 코팅하지 않은 경우는 모두 공식의 특성은 보이지 않아 표면에 아주 치밀한 부동태 피막이 형성되었음을 나타내었다. 또한 1000 mV 부근에서 부동태 천이영역이 나타내었다. 코팅한 경우인 Fig. 14의 (b)는 코팅한 경우는 코팅하지 않은 것에 비하여 특이한 특성을 나타내었는데 코팅한 만곡부위인 A가 가장 왼쪽에 위치하여 내식성이 크게 증가하였고 1000 mV의 부동태피막천이 영역이 나타나지 않아 내식성이 우수함을 보였다. 코팅부위와 코팅하지 않은 부위가 공존하는 B의 경우 공식전위(E_{pit})가 50 mV대에서 존재하여 구강내의 전위인 300 mV대에

있어 구강 내에서 좋지 않은 부위임을 나타내었다. C의 경우는 코팅하지 않은 와이어의 특성을 나타내고 있으나 표면처리과정에서 재료표면에 화학적인 처리효과가 나타나 내식성이 감소함을 보였다. 구강 내 전위인 300 mV대에서 만곡부위의 전류밀도 값은 코팅되지 않은 경우가 6.0×10^{-6} A/cm², 코팅된 경우가 4.0×10^{-7} A/cm²로 크게 감소하여 나타났다. 공식전위는 코팅한 경계부위가 공존하는 B경우는 50 mV 및 500 mV부근에서 나타나 코팅막이 점진적으로 파괴되는 양상을 보여 공식저항성은 매우 낮게 나타났다. 각형의 NiTi 와이어인 경우 Fig. 15에 나타내었는데 원형에 비하여 전체적으로 내식성이 낮은 경향을 보였다. Fig. 15의 (a)에서 코팅되지 않은 원형의 경우, 만곡부위인 A에서 분극곡선의 위치가 만곡부위와 직선부위가 존재한 B, 직선부위인 C에 비하여 부동태영역까지는 같은 양상을 보이다가 부동태전이영역으로 750 mV 대 전위에서 갑자기 전류밀도가 크게 증가함을 보였다. 이는 많은 스크래치의 존재로 나타난 현상이며 원형에 비하여 내식성이 감소함을 보였다. 그러나 C의 경우는 스크래치의 감소로 내식성이 가장 우수한 경향을 보였다. 코팅한 경우인 Fig. 15의 (b)는 코팅한 경우는 코팅하지 않은 것에 비하여 특이한 특성을 나타내었는데 코팅한 만곡부위인 A가 가장 왼쪽에 위치하여 내식성이 크게 증가하였고 750 mV의 부동태피막전이 영역이 나타나지 않아 내식성이 우수함을 보였다. 코팅부위와 코팅하지 않은 부위가 공존하는 B의 경우 공식전위가 -50 mV대에서 존재하여 구강내의 전위인 300 mV대에 있어 구강 내에서 좋지 않은 부위임을 나타내었다. C의 경우는 코팅하지 않은 와이어의 특성과 같은 경향을 보였다. 구강 내 전위인 300 mV대에서 만곡부위의 전류밀도 값은 코팅되지 않은 경우가 2.0×10^{-6} A/cm², 코팅된 경우가 2.0×10^{-7} A/cm²로 감소하여 나타났지만 원형에 비하여 약간 증가하는 경향을 보인다. 공식전위는 코팅한 경계부위가 공존하는 B경우는 -50 mV 및 500 mV부근에서 나타나 코팅막이 점진적으로 파괴되는 양상을 보여 공식저항성은 매우 낮게 나타났다. 공식전위가 나타나는 Fig. 14(b) 및 15(b)에서 코팅부분과 코팅하지 않은 경계부위가 존재하는 B시편의 분극곡선으로부터 원형의 경우는 부식전위(E_{corr})가 -600 mV이고 공식전위가 50 mV이므로 공식저항성을 나타내는 $|E_{pit}-E_{corr}|$ 값은 650 mV이다. 각형의 경우인 Fig. 15(b)에서 보면 부식전위는 -350 mV이고 공식전위는 -50 mV를 나타내 공식저항성을 나타내는 $|E_{pit}-E_{corr}|$ 값은 400 mV로서 원형의 650에 비하여 150 mV 작은 값을 나타내 내공식성이 낮음을 보였다.

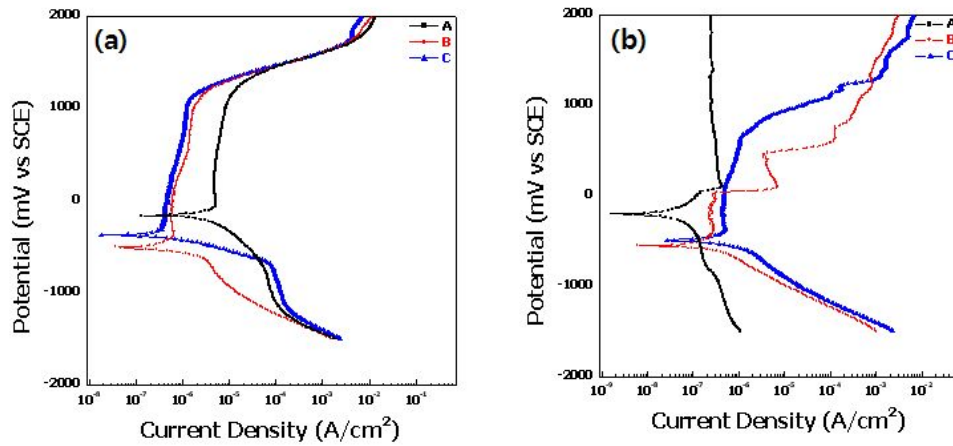


Fig. 14. Anodic potentiodynamic polarization curves of non-coated and coated NiTi wire(round type) after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$. (a) non-coated, (b) coated

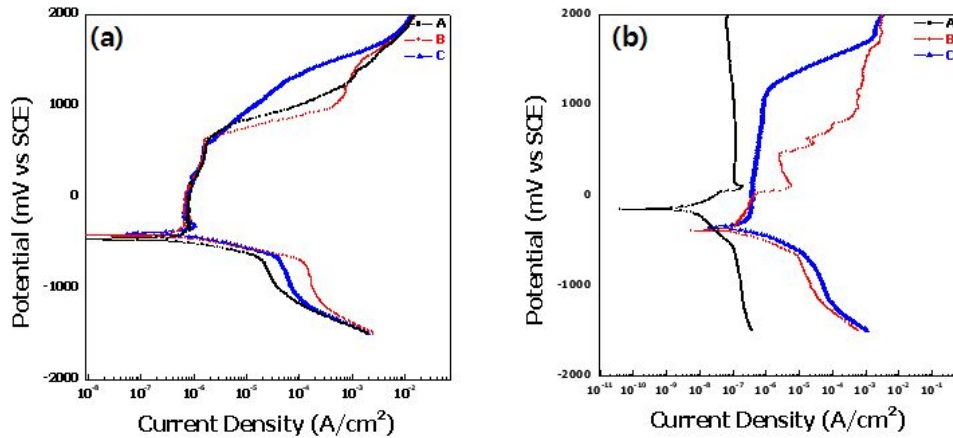


Fig. 15. Anodic potentiodynamic polarization curves of non-coated and coated NiTi wire(rectangular type) after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$. (a) non-coated, (b) coated

부식시험 후 부식표면을 관찰한 결과를 Fig. 16, Fig. 17, Fig. 18 및 Fig. 19에 나타내었다. Fig. 16은 FE-SEM을 이용하여 촬영한 코팅하지 않은 원형 NiTi 와이어의 부식사진으로 만곡부위인 A에서 스크래치부분에서 심한 부식이 관찰되었고 만곡부위와 만곡되지 않은 B 및 직선부위인 C부분에서도 심한 부식이 관찰되었다. 코팅되지 않은 A부분은 큰 pit를 보였으며 표면에서는 많은 부식생성물이 형성되어있다. 코팅한 경우인 Fig. 17에서는 코팅막부분에서 코팅막이 파괴되는 현상이 관찰되었고 코팅부분과 코팅하지 않은 경계부위인 B에서 코팅막 부분은 파괴되지 않지만 그 주변의 금속에서 심한 부식이 발생되었음을 알 수 있다. C는 코팅되지 않은 경우와 비슷한 부식경향을 보였다.

Fig. 18은 FE-SEM을 이용하여 촬영한 코팅하지 않은 각형 NiTi 와이어의 부식사진으로 만곡부위인 A에서 부식생성물이 다량 형성되어 원형에 비하여 심한 부식이 관찰되었고 부식생성물 아래로 스크래치가 존재한 부분이 선명하게 보이고 있다. 만곡부위와 만곡되지 않은 B 및 직선부위인 C부분에서도 심한 부식이 관찰되었다. 코팅한 경우인 Fig. 19에서는 코팅막 아래 부분으로 spalling현상이 관찰되었는데 코팅막의 파괴가 이루어짐을 확인할 수 있다. 특히 코팅부분과 코팅하지 않은 경계부위인 B에서 코팅막 부분이 심하게 파괴되어 내식성이 낮은 양극분극곡선과 잘 일치함을 보인다. C는 코팅되지 않은 경우와 같이 스크래치부분에서 부식이 심하게 나타났다.

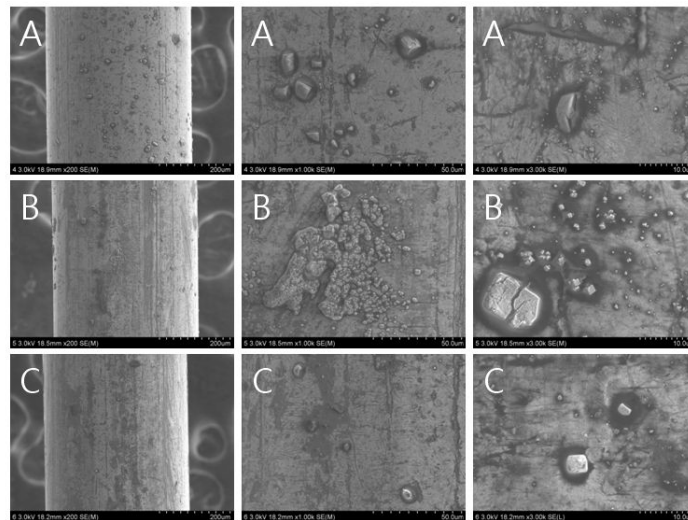


Fig. 16. FE-SEM showing corrosion morphology of non-coated surface of NiTi wire(round type) after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$. A: curved part, B: curved and straight part, C: straight part

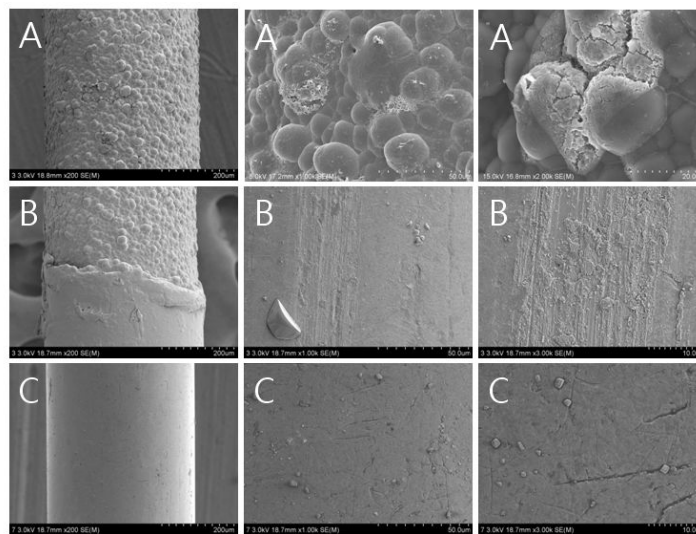


Fig. 17. FE-SEM showing corrosion morphology of coated surface of NiTi wire(round type) after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$. A: curved part, B: curved and straight part, C: straight part

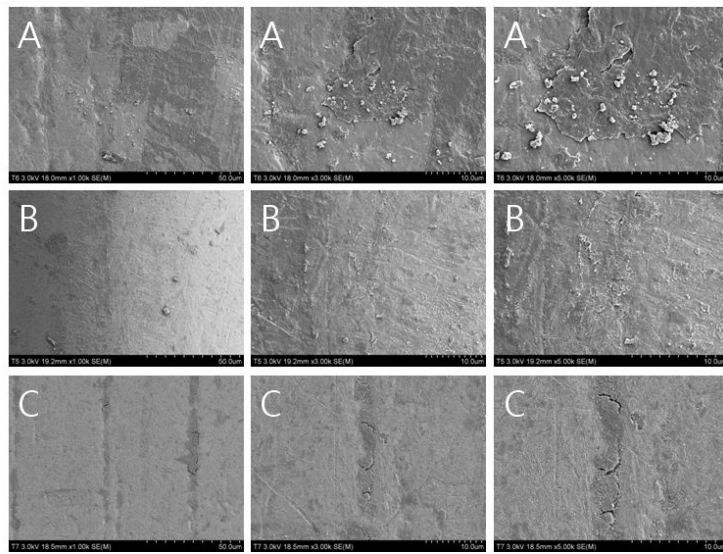


Fig. 18. FE-SEM showing corrosion morphology of non-coated surface of NiTi wire(rectangular type) after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$. A: curved part, B: curved and straight part, C: straight part

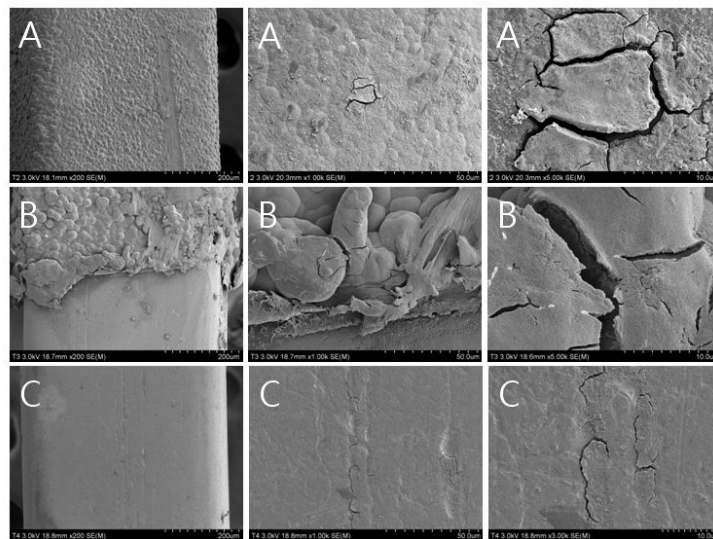


Fig. 19. FE-SEM showing corrosion morphology of coated surface of NiTi wire(rectangular type) after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$. A: curved part, B: curved and straight part, C: straight part

Fig. 20은 0.9% NaCl의 $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 용액에서 코팅하지 않은 NiTi와이어와 코팅한 NiTi와이어의 임피던스 측정을 나타낸 Bode plot이다. (a)는 코팅하지 않은 원형의 와이어이며 (b)는 코팅하지 않은 사각 와이어를, (c)는 코팅한 원형와이어를, 및 (d)는 코팅한 사각 와이어의 것을 각각 나타낸다. Bode plot에서는 용액저항(R_Ω)을 우측에 나타 있고 $R_\Omega + R_p$ 값은 왼쪽에 나타나 있다. 중요한 것은 금속이온의 용출정도를 나타내는 R_p 값은 코팅하지 않은 원형 와이어의 A경우, $5.10 \times 10^5 \Omega\text{cm}^2$ 를, B의 경우 $7.34 \times 10^5 \Omega\text{cm}^2$ 및 C의 경우는 $1.72 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$ 로 만곡정도에 따라 점점 증가하는 결과를 보인다. 역시 사각 와이어에서도 같은 경향을 보여 A경우, $4.43 \times 10^5 \Omega\text{cm}^2$ 를, B의 경우 $1.44 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$ 및 C의 경우는 $1.92 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$ 로 증가되어 표면에 스크래치 영향이 크게 작용함을 알 수 있다. 이를 정리하여 Table 2에 나타내었다.

코팅한 경우의 R_p 값은 코팅하지 않은 경우에 비하여 크게 증가하는 경향을 보이는데 원형 와이어의 A경우, $1.31 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$ 를, B의 경우 $7.95 \times 10^5 \Omega\text{cm}^2$ 및 C의 경우는 $2.41 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$ 로 코팅한 부분과 하지 않은 부분이 공존하는 경우인 B는 크게 감소함을 알 수 있다. 또한 사각 와이어에서도 A경우, $1.19 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$ 를, B의 경우 $1.65 \times 10^5 \Omega\text{cm}^2$ 및 C의 경우는 $1.96 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$ 로 B의 경우가 원형과 같이 가장 낮은 R_p 값을 보였다. 이를 정리하여 Table 3에 나타내었다.

Table 2. Polarization resistance (R_p) and solution resistance(R_s) of non-coated NiTi wire(round and rectangular type) after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$

Round	A	B	C
R_p (Ωcm^2)	5.10×10^5	7.34×10^5	1.72×10^6
R_s (Ωcm^2)	1.17×10^1	2.44×10^1	2.26×10^1
Rectangular	A	B	C
R_p (Ωcm^2)	4.43×10^5	1.44×10^6	1.96×10^6
R_s (Ωcm^2)	0.95×10^1	1.97×10^1	1.60×10^1

Table 3. Polarization resistance (R_p) and solution resistance(R_s) of coated NiTi wire(round and rectangular type) after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$

Round	A	B	C
R_p (Ωcm^2)	1.31×10^6	7.95×10^5	2.41×10^6
R_s (Ωcm^2)	4.39×10^3	2.11×10^1	1.60×10^1
Rectangular	A	B	C
R_p (Ωcm^2)	1.19×10^6	1.65×10^5	1.96×10^6
R_s (Ωcm^2)	1.09×10^3	3.56×10^1	1.60×10^1

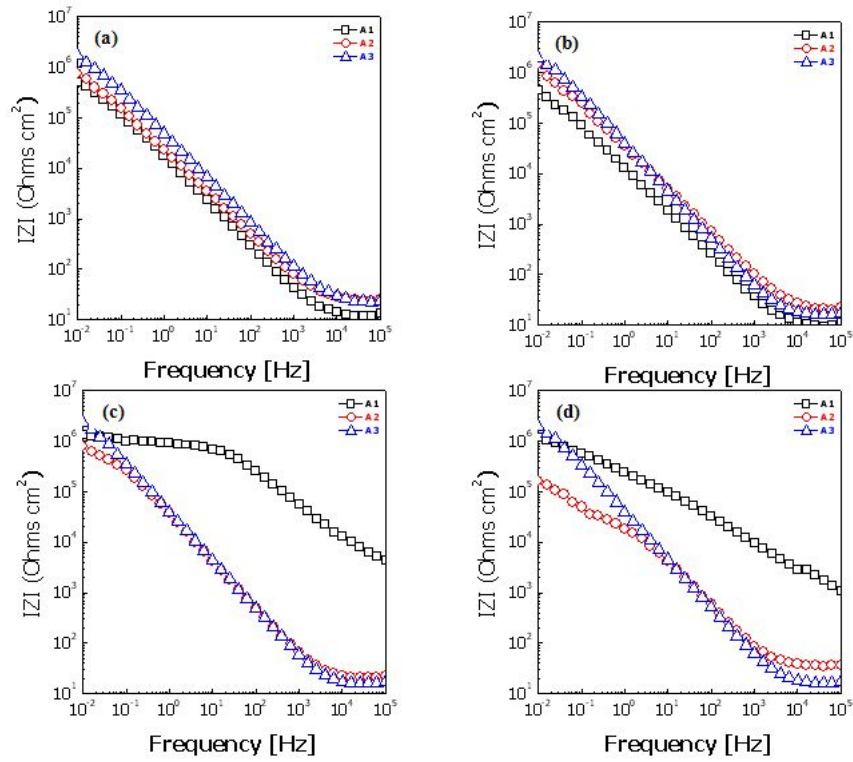


Fig. 20. Bode plots of non-coated and coated NiTi wire after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C. (a) non-coated round type wire(A,B,C), (b) non-coated rectangular type wire(A,B,C), (c) coated round type wire(A,B,C), and (d) coated rectangular type wire(A,B,C)

IV. 총괄 및 고안

치과용 교정용 와이어는 금속재료를 주로 사용하여 제조하며 탄성효과를 나타내는 스프링백과 브라켓과 NiTi 와이어 사이에 나타나는 마찰력의 영향으로 치아의 이동을 결정하게 된다. 치아 교정과정에서 가해지는 과도한 교정력은 치아와 주위조직 손상의 원인이 되기도 하며 따라서 교정영역에 있어 마찰력의 감소와 재료의 안정성은 주요한 요소^{1,10)}로 고려되고 있다. 최근에는 표면에 마찰저항을 감소시킬 목적으로 TiN, TiC, TiB₂ 및 DLC등을 코팅하는 효과에 관한 연구¹¹⁾를 하고 있으며 심미적인 효과를 최대화하기 위하여 폴리머나 세라믹을 와이어에 코팅하여 판매되고 있다. 하지만 임상적으로 사용도중 코팅막이 벗겨지거나 브라켓과의 마찰저항을 증가시키는 영향을 미친다. 따라서 본 실험에서는 심미성을 개선할 목적으로 폴리머를 코팅한 원형과 각형 NiTi 와이어의 표면특성을 조사하였다.

본 연구에 사용된 합금은 NiTi파일이며 형상기억효과와 초탄성을 나타내는 대표적인 합금이다. 따라서 NiTi 와이어의 조직은 일반적으로 면심입방정을 갖는 오스테나이트 조직을 갖으며 응력을 받거나 냉각과 가열과정에서 체심방정의 마르텐사이트 구조로 변태를 하게 된다. 이 과정에서 형상기억효과와 초탄성의 현상이 나타나게 된다. Fig. 3에서 보여 주듯이 전형적인 오스테나이트 조직을 보여 원재료의 제조가 잘 되었음을 확인 할 수 있다. 여기서 형상기억효과와 초탄성을 고찰해보면, 먼저 형상기억합금이란 적절한 온도로 가열하였을 때 변형 전의 형태로 되돌아 갈 수 있는 금속 재료를 말하고 이러한 특성을 형상기억 효과 (shape memory effect, SME)⁸⁾라고 한다(Fig. 21). 형상기억 효과는 주로 마르텐사이트 변태 (martensitic transformation)로 인해 발생하게 되는데 이는 일반적인 탄소강에서의 마르텐사이트 변태와 유사하다. 고온의 오스테나이트(austenite) 상태의 형상기억 합금을 마르텐사이트 변태 종료 온도, M_f 이하로 냉각시키면 저온의 마르텐사이트로 변태를 하게 된다. 이때 자기적응특성(self-accommodating property)에 의해 최대 24 방향의 쌍정구조(twinned martensite)를 갖게 된다. 이로 인해 마르텐사이트 변태에 의해 발생된 미시적인 형상 변화는 서로 상쇄되어 거시적인 형상 변화는 거의 없게 된다. 그러나 이러한 쌍정구조의 마르텐사이트 상태의 형

상기억합금에 힘을 가하게 되면 서로 다른 방향의 쌍정들이 일정한 방향을 갖게 되고(detwined martensite), 이로 인해 힘이 가해진 방향으로 거시적인 형태가 변하게 된다. 형태가 변화된 형상기억합금을 오스테나이트 변태 종료 온도(A_f) 이상으로 가열하면 형상기억합금은 고온의 오스테나이트로 되돌아가게 되고 거시적인 형태도 변형 전의 초기 형태로 되돌아 간다^{12,13)}. 형상기억합금은 형상기억효과 이외에 NiTi 파일이 갖는 의탄성이라고 하는 독특한 성질을 갖는다. A_f 온도 이상에서 형상기억합금에 힘을 가하면 마르텐사이트 변태가 일어나게 된다. 이때 힘을 제거하면 다시 역방향의 변태가 일어나게 되고 형상기억 효과에 의하여 본래의 형태로 되돌아가게 되는데 이러한 거동을 의탄성(pseudo-elasticity) 또는 초탄성(super-elasticity)이라고 한다. 의탄성 과정이나 이방향성 형상기억 효과를 나타내는 과정은 이력(hysteresis) 현상을 동반하게 된다¹⁴⁾.

이러한 이론을 근거로 NiTi 와이어에 폴리머를 코팅한 본 실험에서 사용한 시편의 경우 마르텐사이트에서 오스테나이트로의 상변화를 조사해 볼 필요가 있다. 상변화온도는 DSC를 주로 사용하여 측정하며 좀 더 진보적인 TMDSC를 이용하여 정확한 변태온도를 측정할 수 있다. 코팅효과가 상변화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 코팅하기전의 시편을 TMDSC분석을 해 보면 Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 만곡도가 심한 부분에서 내부에 존재한 응력의 영향으로 다른 부분의 14.64°C에 비해서 14.22°C로 낮은 온도에서 상변화가 이루어지고 대부분의 시편의 상변화가 14°C~15°C 근처에서 이루어짐을 알 수 있다. 코팅을 하게 되면 만곡부위에서 마르텐사이트에서 오스테나이트로 상변화가 15.56°C에서 일어나 대체적으로 높아짐을 보였다(Fig. 5). 이는 코팅과정에서 접착성을 증가시키기 위하여 Ag를 코팅하며 이때 여러 단계의 열처리, 산세과정을 거치면서 표면에서 Ni의 용출이 발생되어 Ni-Ti 합금에서 Ni함량의 감소로 상대적으로 Ti함량이 증가되어 변태온도가 상승된 것으로 생각된다(Fig.6d). 따라서 코팅효과가 Ni-Ti 와이어의 상변태 온도에 미치는 영향은 코팅한 경우는 상변화가 16°C~18°C 근처에서 이루어짐을 알 수 있다. 폴리머 코팅처리는 형상기억합금의 특성을 쉽게 잃지 않음을 확인 하였으며 Ni-Ti 합금의 변태온도인 -50°C에서 110°C 사이에 있음을 알 수 있었다.⁸⁾

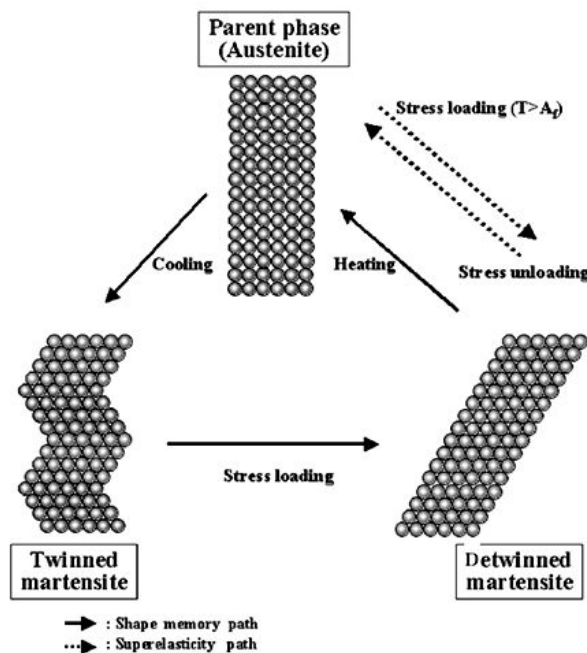


Fig. 21. Diagram of shape memory effect and super-elasticity of NiTi alloy⁸⁾.

코팅된 층과 단면을 보면 표면은 작은 입자가 모여 있는 모양(Fig. 6a)으로 나타나고 두께는 300 μm 정도로 코팅이 되어 있는데 이는 표면에 형성되어 있는 스크래치를 제거하는 효과를 나타낼 수 있고 표면에서 표면의 안정성을 증가시키는 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 표면에서 Ag의 검출은 NiTi 합금표면과 폴리머의 접착을 증가시키기 위하여 코팅된 은의 성분이며 폴리머를 구성하고 있는 탄소나 수소의 원소는 나타나지 않고 있다. EDS분석을 이용하여 조사하면 주기율표 상에서 산소이전의 원소는 분석이 되지 않은 결과 Ag만이 검출되었다. 단면의 성분을 분석해보면 합금표면으로 갈수록 Ni, Ti은 코팅 층에서 검출되지 않고 Ag와 S가 검출되어 코팅과정에서 형성된 것으로 생각된다. 여기서 보면 Ti의 경우는 코팅 층에서 미량 나타나지만 Ni은 Ti에 비하여 많은 량이 검출됨을 알 수 있는데 코팅 시 에칭과정에서 Ni의 용출에 의한 것으로 생각된다. 이는 앞 상변화에서 고찰한 바와 같이 Ni의 용출로 인하여 마르텐사이트에서 오스테나이트로 상변태 온도를 상승한 효과⁸⁾에 기인한 것으로 생각할 수 있다.

교정와이어도 원형과 각형에 따라 가공도의 증가로 인하여 표면에 많은 가공결

함을 나타내는데 특히 만곡부에서 많은 스크래치가 발견되었다. 이는 인발과정에서 힘을 부여하기 위하여 많은 가공도를 필요로 하는 데에 기인한 것으로 생각된다. 실제로 Fig. 7과 8에서 이를 확인할 수 있는데 만곡부위인 A에서 심한 가공결함을 그리고 만곡부위와 직선부위가 공존하는 B부위에서 다소 많은 결함을, 직선부위인 C에서 스크래치가 감소된 현상을 볼 수 있다. 특히 원형의 와이어보다는 각형의 와이어에서 심한 가공결함이 관찰되었다. 이러한 결함은 치아교정 시 표면의 거칠기에 영향을 미치고 브라켓과의 마찰력을 증가시킴으로써 교정력을 상실할 수 있고 또한 구강 내 분위기에서 생체안정성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

위에서 고찰한 바와 같이 코팅을 하게 되면 대부분의 가공결함이 사라지고 코팅물질에 의한 표면의 특성을 나타낸다. 원형과 각형 NiTi 와이어의 표면을 보면 (Fig. 9, 10) 만곡부위에서 코팅이 균일하게 이루어지고 가공스크래치는 코팅물질로 제거되어 심미적인 효과를 충분히 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 문제는 코팅부분과 코팅되지 않은 부분의 경계가 생체안정성이나 심미적인 부분에 영향을 크게 미칠 것으로 판단이 되는데 특히 틈 부식을 유발할 수 있도록 장소를 제공할 수 있고 들쭉는 임상적으로 사용과정 중에 갈바닉 전자쌍¹⁵⁾이 이루어질 수 있는 기회를 제공할 수 있다는 것이다. 이러한 경계부위에서 마무리처리를 잘 할 수 있다면 이러한 문제를 충분히 제거할 수 있을 것으로 생각한다.

코팅을 하게 되면 대부분의 가공결함이 사라지고 코팅물질에 의한 표면의 거칠기를 나타낸다(Fig. 11, 12). 이때 나타나는 거칠기는 금속과 폴리머에서 나타나는 같은 거칠기라도 강도나 마모성에 미치는 영향은 크게 차이가 날 수 있다. 표면거칠기를 AFM으로 조사해보면 저배율에서 보면 코팅하지 않은 경우는 3차원적으로 표면에서 거칠기의 정도가 높게 나타나지 않지만 코팅한 경우는 코팅물질의 알갱이까지 볼 수 있다. 고배율로 관찰하면 저배율에서 관찰한 알갱이 자체 표면에서 거칠기까지 알 수 있었다. 표면의 거칠기는 코팅하지 않은 경우는 저배율에서 R_a 가 13.1 nm를, 고배율에서는 5.22 nm를, 코팅한 경우는 저배율에서 224.5 nm를, 고배율에서 13.0 nm를 보여 약 코팅한 경우가 약 15배정도 높게 나타나 코팅효과가 표면거칠기에 크게 영향을 미침을 알 수 있다. AFM과 달리 macro적인 표면거칠기 시험을 해 보면 코팅하지 않은 경우는 $0.046\mu\text{m}$ 를, 코팅한 경우는 $0.718\mu\text{m}$ 로 크게 나타나 약 15배 정도 높게 나타나 표면거칠기가 증가함을 알 수 있다.

이러한 표면의 코팅여부나 거칠기가 전기화학적 특성에 어떠한 영향을 미치는지를 조사한 결과(Fig. 14, 15), 원형과 각형의 와이어에서 내식성의 경향은 비슷하게 나타나는데 특히 코팅되지 않은 경우 각형의 경우가 만곡부위에서 심하게 부식되는 현상이 관찰되었다. 이는 만곡부위에서 심한 가공으로 인한 가공결함의 존재가 크게 영향을 미친 것으로 생각된다. 금속표면에서 용출은 주로 표면의 결함 즉, 스크래치, 기공, 석출물 존재, 입계 및 불순물¹⁵⁾이 존재하는 부위에서 쉽게 용출이 가속되는 경향이 있다. 따라서 만곡도가 감소할수록 스크래치는 감소하며 내식성이 증가되는 현상을 나타낸다. 또한 Ni-Ti합금은 표면에 부동태피막을 형성하여 전위를 점진적으로 증가시켜보면 원형은 1000mV, 각형은 750mV부근에서 부동태를 형성한 산소가 용액 속으로 다시 방출되는 구간이 나타나는데 구강 내에서 안정한 부동태피막을 형성함을 알 수 있다. 원형이 부동태피막을 형성하는 점에서도 우수한 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

코팅을 하게 되면 코팅하지 않은 경우와 달리 공식전위(E_{pit})가 나타나는데 원형의 경우는 50 mV대, 사각의 경우는 -50 mV대에서 나타나 공식저항에 매우 취약함을 알 수 있다. 이들은 구강내의 전위인 300 mV대의 전위아래에 있게 되어 구강 내에서 좋지 않은 결과를 보이고 있다. 일반적으로 ISO규정¹⁶⁾에 의하면 부식시험을 300 mV에서 안정한 부동태피막을 갖도록 하고 있는데 코팅경계부위는 내식성이 현저히 저하되어 구강분위기에 적합하지 않음을 알 수 있다. 구강 내 전위에서 원형의 만곡부위 전류밀도 값은 코팅되지 않은 경우가 6.0×10^{-6} A/cm², 코팅된 경우가 4.0×10^{-7} A/cm²로 크게 감소하여 나타나 코팅효과가 크게 나타났음을 알 수 있다. 사각의 경우는 코팅되지 않은 경우가 2.0×10^{-6} A/cm², 코팅된 경우가 2.0×10^{-7} A/cm²로 감소하여 나타났지만 원형에 비하여 약간 증가하는 경향을 보인다.

공식저항성을 정량적으로 비교해 보면 양극분극곡선에서(Fig. 14b, 15b)에서 코팅부분과 코팅하지 않은 경계부위가 존재하는 시편에서 공식현상이 나타나기 때문에 원형의 경우는 부식전위(E_{corr})가 -600 mV이고 공식전위가 50 mV이므로 공식저항성을 나타내는 $|E_{pit}-E_{corr}|$ 값은 650 mV를, 각형의 경우, 부식전위는 -350 mV이고, 공식전위는 -50 mV를 나타내 공식저항성 $|E_{pit}-E_{corr}|$ 은 400 mV로 원형의 650에 비하여 150 mV 작은 값을 나타내 내공식성이 훨씬 낮음을 보였다. 이는 앞서서도 언급하였듯이 표면에 존재한 가공결함의 영향이 큰 영향을

미쳤기 때문으로 생각된다.

부식표면을 관찰(Fig. 16 ~ 19)하여 이를 확인 할 수 있는데 코팅하지 않은 원형과 사각의 와이어 부식사진인 FE-SEM사진에서 만곡부위에서 스크래치를 중심으로 심한 부식이 관찰되었고 만곡부위와 만곡되지 않은 B 및 직선부위인 C부분에서도 심한 부식이 관찰되었다. 코팅된 원형과 사각의 와이어에서는 코팅막 아래 부분으로 spalling현상이 관찰되었는데 코팅막의 파괴가 Cl이온의 침투로 쉽게 파괴되었음을 확인할 수 있다. 코팅부분과 코팅하지 않은 경계부위에서 더 부식 가속된 현상을 보이는데 이는 코팅막인 폴리머는 음극으로 작용하고 코팅되지 않은 금속 NiTi는 양극으로 작용¹⁵⁾하여 코팅막경계 부분에서 금속 쪽으로 심하게 부식이 이루어짐을 알 수 있다. 또한 경계부분의 틈을 보면 금속 쪽에서 부식 가속되고 동시에 틈에서 공식의 원리에 따라 부식이 더욱 더 활성화가 되고 있음을 알 수 있다. 이러한 사진 상의 부식현상은 양극분극곡선특성과 잘 일치함을 보인다.

틈부식은 공식(pitting corrosion)¹⁵⁾과 유사한 현상이며 그 기전은 다음과 같다¹⁵⁾. 반응은 초기에 전체 표면에 균일하게 일어나며 잠시 후 틈에서는 산소가 완전히 소모되어 음극 반응은 일어나지 않고, 양극 반응 즉 양이온이 증가하여 균형을 맞추기 위해 음이온인 Cl⁻이온이 틈으로 이동한다. 그 결과 틈의 Cl⁻이온 농도가 증가한다. 따라서 금속의 용해속도는 빨라진다. 즉 틈 내부에서는 anode 반응($M \rightarrow M^+ + e^-$)과 cathode 반응($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$)이 진행하고 어느 시간 경과하면 틈내의 산소는 소비되어 cathode 반응이 억제되며 OH⁻의 생성이 감소한다. 그래서 틈 내부의 이온량이 감소하여 전기적 균형이 깨어진다. 틈 부식의 특징은 틈이 있는 경우나 침전물이 있는 환경에서 주로 발생하고 구강 내와 같이 Cl이온을 포함하는 염화물 환경에 노출 시 주로 발생한다. 따라서 이를 방지하기 위해서는 틈을 완벽하게 밀봉하거나 날카로운 모서리를 피하고 용액이 정체될 수 있는 영역이 생기지 않도록 코팅된 부분과 코팅되지 않는 부분이 틈이 발생되지 않도록 표면을 균일하게 처리해야 한다.

전기를 통하지 않은 폴리머와 같이 직류부식방법으로 평가가 어려운 경우 정교성을 위하여 교류부식방법(AC)¹⁵⁾을 이용하여 평가한 결과, Nyquist plot상에서 내식성의 정도를 평가할 수 있는 분극저항인 R_p 값을 측정할 수 있으나 저주파 영역에서 산란 등을 때문에 Bode plot상에서 저주파영역과 고주파 영역에서 얻는

임피던스의 차를 구하는 것이 더 일반적인 방법으로 알려져 있다¹⁷⁾. Bode plot(Fig.20)에서 R_p 값을 구해보면 Bode plot에서는 용액저항(R_s)을 우측에 나타내고 R_s+R_p 값은 왼쪽에 나타나 있다. 중요한 것은 금속이온의 용출정도를 나타내는 R_p 값은 코팅하지 않은 원형 와이어의 만곡된 $5.10 \times 10^5 \Omega\text{cm}^2$ 를, 사각의 경우 $4.43 \times 10^5 \Omega\text{cm}^2$ 를 나타내 사각의 경우가 내식성이 저하됨을 알 수 있다. 또 직선 부분의 경우 원형의 시편이 $1.72 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$ 로, 사각시편의 경우 $1.92 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$ 로 비슷하지만 만곡의 정도에 따라 내식성이 변화함을 알 수 있다. 코팅한 경우는 코팅부분과 코팅하지 않은 경계부분에서 원형의 경우 $7.95 \times 10^5 \Omega\text{cm}^2$ 를, 사각의 경우 $1.65 \times 10^5 \Omega\text{cm}^2$ 로 크게 감소함을 보인다. 즉 Bode plot은 모든 곡선에서 두 영역으로 나타나는데 고주파 영역에서 phase angle이 0° 에 가까워질수록 $\log(f)$ 에 따른 $\log|Z|$ 의 값이 일정한 부분은 용액저항(R_s)을 나타낸다. 저주파 영역에서 $\log|Z|$ 값은 분극저항(R_p)과 R_s 의 합¹⁸⁻²⁰⁾을 나타낸다. 실험 결과 코팅전과 코팅후의 와이어의 곡선이 중주파수영역과 저주파수영역에서는 주파수에 따른 저항값의 기울기가 -1에 가까운데 이는 안정된 부동태피막이 형성되었음을 의미한다.¹⁸⁻²⁰⁾ 일반적으로 전해질에 대한 저항은 거의 비슷하며 분극에 대한 저항으로 내식성을 평가하는 것이 중요하다.

이러한 결과를 토대로 NiTi 와이어의 표면에 폴리머를 코팅하여 심미성을 확보하고 만곡부위의 내식성을 현저히 증가시키는 효과를 얻었으나 코팅부분과 코팅되지 않은 부분의 경계부분에서 심한 금속의 용출이 발생되어 이를 개선할 필요가 있어 NiTi 와이어에 코팅을 행함에 있어 이러한 문제점 해결이 필요하다고 생각된다.

V. 결 론

치아색 코팅된 NiTi 와이어의 표면특성을 조사하기 위하여 폴리머 코팅을 행한 후 표면특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 코팅하지 않은 NiTi 와이어는 상변화가 14°C ~ 15°C에서 이루어지고 코팅한 NiTi와이어는 상변화가 16°C ~ 18°C 근처에서 이루어졌다.
2. 코팅하지 않은 NiTi 와이어는 만곡도가 심한 부분에서 가공결함이 많이 관찰되었으며 코팅을 행하면 가공결함이 제거되어 나타났다.
3. AFM 결과, 코팅하지 않은 경우의 R_a 가 13.1 nm를, 코팅한 경우의 R_a 가 224.5 nm를 나타내었으며 일반 표면거칠기로 측정된 결과, 코팅하지 않은 경우는 0.046 μm 를, 코팅한 경우는 0.718 μm 로 나타났다.
4. 코팅하지 않은 NiTi 와이어는 양극곡선 상에서 부동태영역이 넓게 나타났고 만곡부에서 내식성이 감소하였다. 코팅한 경우는 코팅한 부분과 얇은 부분에서 심한 공식과 틈 부식이 발생하였다.
5. 코팅한 원형의 NiTi 와이어의 경우, $|E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}|$ 값은 650 mV를, 각형의 경우, $|E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}|$ 값은 400 mV를 나타내 원형의 와이어가 내공식성이 우수함을 보였다.
6. R_p 값은 코팅하지 않은 원형의 NiTi 와이어 경우, 만곡부위에서 $5.10 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ 를, 사각의 NiTi 와이어 경우 $4.43 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ 를 나타내었고, 코팅한 경우는 원형의 경우 $1.31 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ 를, 사각의 경우 $1.19 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ 를 나타내어 코팅한 경우가 만곡부위에서 내식성이 우수하였다.

이러한 결과를 토대로 NiTi 와이어의 표면에 폴리머를 코팅하여 심미성을 확보하고 만곡부위의 내식성을 현저히 증가시키는 효과를 얻었으나 코팅부분과 코팅되지 않은 부분의 경계부분에서 심한 금속의 용출이 발생되어 이를 개선할 필요가 있어 NiTi 와이어에 코팅을 행함에 있어 이러한 문제점 해결이 필요하다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. Bednar, J. R., Gruendeman, G. W., and Sandrik, J. L. : A comparative study of frictional forces between orthodontic bracket and arch wires, *Am. J. Orthod.*, 100:513-522, 1991.
2. Kaplila, A., Angolkar, P. V., Duncanson, M. G., and Nanda, R. S. : Evaluation of friction between edgewise stainless steel brackets and orthodontic wires of four alloys, *Am. J. Orthod.*, 98:117-126, 1990.
3. Angolkar, P. V., Kaplila, S., Duncanson, M. G., and Nanda, R. S. : Evaluation of friction between ceramic brackets and orthodontic wires of four alloys, *Am. J. Orthod.*, 98:499-506, 1990.
4. Frank, C. A. and Nikolai, R. J. : A comparative study of frictional resistances between orthodontic bracket and arch wire, *Am. J. Orthod.*, 78: 593-609, 1980.
5. Stannard, J. G., Gau, J. M., and Hanna, M.a. : Comparative friction o orthodontic wires under dry and wet conditions, *Am. J. Orthod.*, 89:485-491, 1986.
6. Baker, K. L., Nieberg, L. G., Weimer, A. D., and Hanna, M. : Frictional charges in force values caused by saliva substitution, *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.*, 91:302-361, 1987.
7. Andreasen, G. Heilman, H. Krell, D. : Stiffness changes in thermodynamic nitinol with increasing temperature, *Angle Orthod.*, 55:120-126, 1985
8. Yang, H.Y. : *Advanced Metallic Materials*, MoonUnDang Co, Seoul, Korea, 494-502, 1995.
9. Santoro, M. Beshers, D.N. : Nickel-titanium alloys; Stress-related temperature transition range, *Am J. Orthd Dentofacial Orthop.*, 118:685-692, 2000.
10. Berger, J. L. : The influence of the speed bracket's selfligating design on force levels in tooth movement, *Am. J. Orthod.*, 97:219-228, 1990.
11. Habig, K. H. : Friction and wear of sliding couples coated with TiC, TiN

- or TiB₂, Surf. Coat. Technol., 42:133–147, 1990.
12. Jonnalagadda K., Kline G.E., Scotts N.R.; Experimental Mechanics, 37:78, 1997.
 13. Otsuka K., Kakeshita T.; MRS Bulletin, p.91, 2002.
 14. Liu Y., Xie Z.; Scripta Materialia, 41:1273, 1999.
 15. Jones, D.A. : Principles and prevention of corrosion, Maxwell Macmillan international editions pp.243–285. 1992.
 16. ISO 10271; Dental Metallic Materials; Corrosion test methods, 2005
 17. Ibris, N. Rosca, J.C.M. : EIS study of Ti and its alloys in biological media. Journal of Electroanalytical Chemistry 526:53, 2002.
 18. Gonzalez, J.E.G. Mirza-Rosca, J.C.: Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. Journal of Electroanalytical Chemistry, 471:109, 1999.
 19. Kobayashi, E. Wang, T.J. Doi, H. Yoneyama, T. Hamanaka, H. : Mechanical properties and corrosion resistance Ti-6Al-7Nb alloy dental casting. Mater Sci.:Mater. Med 9:567, 1998.
 20. Shukla, A.K. Balasubramaniam, R. Bhargava, S. : Properties of passive film on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4Al-29Nb alloys in simulated human body conditions. Intermetallics 13:631, 2005

감사의 글

사랑하는 부모님, 시부모님,

나의 세 자녀 세주, 정국, 용국, 특히 제 남편 박 하옥 교수께 감사의 마음을 전합니다.

곁에서 지켜 봐 준 동생들, 시동생들과도 영광을 같이 하겠습니다.

조선대 교정과 의국원들과 김광원교수님, 임성훈 교수님께도 감사의 마음을 전합니다.

그리고 이번 논문에 많은 도움을 주신 최한철 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다.

2010년 12월

조 주영

저작물 이용 허락서

학 과	치의학과	학 번	20057501	과 정	박사
성 명	한글: 조주영 한문: 曹珠映 영문 : Cho, Joo-Young				
주 소	서울특별시 송파구 잠실3동 갤러리아팰리스 B동 2804호				
연락처	E-MAIL : pho4654@hanmail.net				
논문제목	한글 : 치아색으로 코팅된 NiTi 와이어의 표면특성				
	영문 : Surface Characteristics of Tooth Colored NiTi Wire				
<p>본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.</p> <p style="text-align: center;">- 다 음 -</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함 2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함. 3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함. 4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함. 5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함. 6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음 7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함. <p style="text-align: center;">동의여부 : 동의(○) 반대()</p> <p style="text-align: center;">2010 년 2 월 일</p> <p style="text-align: center;">저작자: 조 주 영 (서명 또는 인)</p> <p style="text-align: center;">조선대학교 총장 귀하</p>					