

치아색으로 코팅된 NiTi 와이어의 전기화학적 특성

김 원 기·조 주 영·최 한 철[†]·이 호 종¹

조선대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 생체재료나노계면활성화센터

¹순천대학교 공과대학 미래전략신소재공학전공

(2010년 7월 23일 접수, 2010년 10월 13일 수정, 2010년 10월 15일 채택)

Electrochemical Characteristics of Tooth Colored NiTi Wire

Won-Gi Kim, Joo-Young Cho, Han-Cheol Choe[†], and Ho-Jong Lee¹

Department of Dental Materials & Research Center of Nano-Interface Activation for Biomaterials,
School of Dentistry, Chosun University, Gwangju, 501-759, Korea

¹Department of Materials Science & Metallurgical Engineering, Suncheon National University, Chonnam 540-742, Korea

(Received July 23, 2010; Revised October 13, 2010; Accepted October 15, 2010)

NiTi alloy has been used for orthodontic wire due to good mechanical properties, such as elastic strength, friction resistance, and high corrosion resistance. Recently, these wire were coated by polymer and ceramic materials for aesthetics. The purpose of this study was to investigate electrochemical 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 optical microscopy (OM), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS). The corrosion properties of the specimens were examined using potentiodynamic tests (potential range of -1500~2000 mV) and electrochemical impedance spectroscopy (frequency range of 100 kHz~10 mHz) in a 0.9 % NaCl solution by potentiostat. From the results of polarization behavior, 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. From the results of EIS, 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 NiTi wire. R_p of coated round and rectangular NiTi wire at curved part showed $1.31 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ and $1.19 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$.

Keywords : NiTi wire, Corrosion, Polymer

1. 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 중 심미성에 대한 요구도 증가되고 있다. 심미적인 교정 치료는 교정 장치가 외관상 치아와 구별이 되지 않도록 브라켓 및 와이어에 레진 혹은 세라믹 등을 표면 처리하여 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 교정 치료에 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 상태,¹⁾ 와이어의 재료, 교정 와이어의 굵기와 단면 형태,^{2),3)} 결찰재의 종류 및 결찰력, 브라켓 slot의 크기와 폭경,⁴⁾ 교정력의 방향 등과 환경적 요소인 타액, 치태, 부식 등의 영향을 받는다.^{5),6)} 금속와이어의 심미성 향상을 위해 와이어 표면을 치아색을 띄게 하고자 연구와 개발이 진행되었고 현재 폴리머를 코팅한 와이어가 주종을 이루고

[†] Corresponding author: hcchoe@chosun.ac.kr

있으며, 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.

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. 또한 심미성뿐만 아니라 부식에 의한 부작용을 고찰할 필요성을 가지고 있다. 니켈 함량이 높은 NiTi 와이어가 인체 내에서 부식된다면 부식으로 인한 니켈의 부작용이 우려되므로 고유의 물리적 특성을 지니면서 내식성이 우수한 치과교정용 NiTi 와이어 사용이 요구되고 있다. 하지만 아직까지 이에 관한 체계적인 연구는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 교정치료 시 심미성을 부여하고 우수한 교정력을 부여 할 수 있는 심미적 표면개질된 교정용 NiTi 와이어의 표면을 관찰한 다음, 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 연구방법

2.1 NiTi 와이어의 코팅

NiTi 와이어를 준비하여 표면을 스트라이킹(에칭) 하였

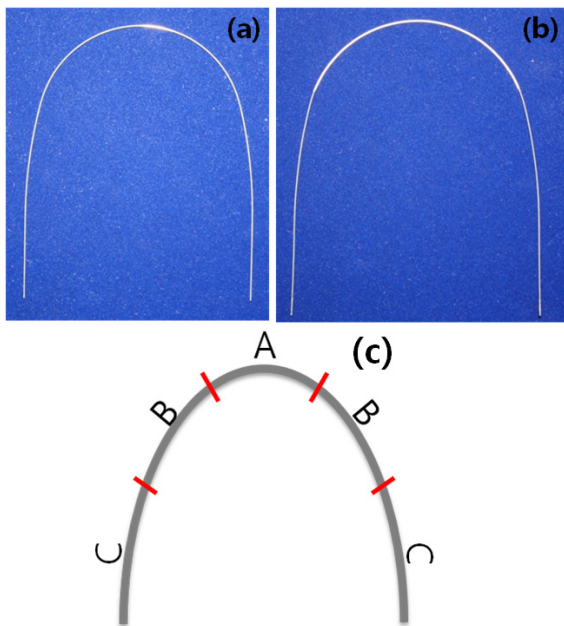


Fig. 1. The samples used in this study. (a) non-coated sample, (b) polymer coated sample, (c) sample preparation part

으며 표면처리 시 발생하는 수소취성을 제거하기 위해 진공도 10 mTorr에서 온도를 120 °C로 하여 4시간 동안 열처리하였다. 폴리머를 코팅 시 접착성 향상을 위하여 온도금을 두께가 약 3 μm가 되도록 처리하였으며 다시 열처리 공정으로 진공도 10 mTorr에서 온도를 120 °C로 하여 4시간 처리하였다. 치아색을 한 폴리머를 코팅하기 위하여 진공도를 15 mTorr 및 상온에서 4시간동안 플라즈마 코팅장비를 이용하여 코팅처리 하였다. 다시 물성변화제거와 폴리머의 접착강도를 증가시키기 위하여 진공도 10 mTorr에서 온도를 130 °C로 하여 2시간 열처리하였다. Fig. 1에 사용된 NiTi 와이어와 각각 분석에 사용된 시편의 준비 사항을 그림으로 나타내었다. 또한, NiTi 와이어는 미국 Ormco사(Glendora, CA)에서 제조한 직경 0.016 inch의 원형(round type)과 0.016×0.022 inch의 각형(rectangular type)을 사용하였다.

2.2 코팅된 NiTi 와이어의 표면관찰 및 조성분석

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

2.3 코팅된 NiTi 와이어의 전기화학적 부식시험

전기화학적 방법을 이용한 부식시험은 Fig. 2에 나타난 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 작업

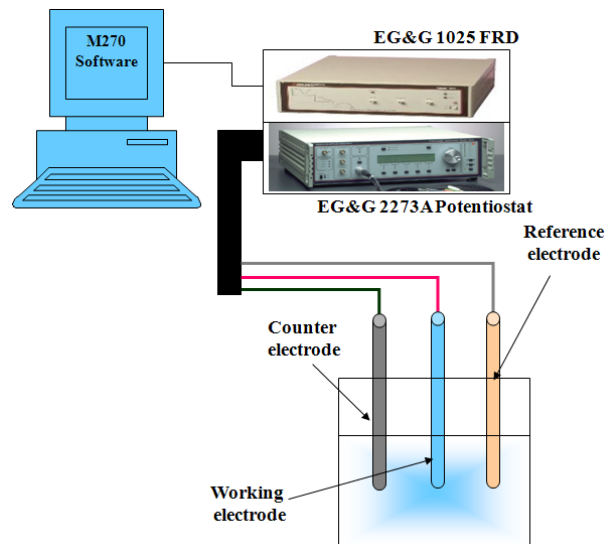


Fig. 2. The experimental diagram for corrosion test.

전극은 준비된 시편으로 하였다. 시편과 표준전극(reference electrode)간의 거리를 약 1 mm로 조절하였으며, 보조전극(counter electrode)으로 고밀도 탄소전극을 사용하였다. 양극분극곡선(anodic polarization curve)을 얻기 위해 36.5 ± 1 °C의 0.9% NaCl 전해액(pH가 5.34)에서 동전위 방법을 이용하여 10 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 ± 1 °C의 0.9% NaCl 전해액에서 측정하였다. 임피던스 측정 장치는 PARSTAT 2273(EG&G, USA)를 사용하였으며 측정방식은 3전극 식으로 SCE(KCl)를 기준전극으로 고밀도 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.

2.4 코팅된 NiTi 와이어의 부식표면 관찰

0.9% NaCl 전해액에서 코팅된 시편의 전기화학적 거동을 조사하기 위하여 동전위법의 시험을 행한 NiTi 와이어 표면

의 금속조직변화를 조사하기 위하여 FE-SEM 및 EDS를 사용하여 관찰하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 코팅된 NiTi 와이어의 표면층과 표면조사

NiTi 와이어의 코팅층과 단면의 조직을 FE-SEM으로 관찰한 사진과 화학적인 조성을 EDS의 선 분석을 이용하여 조사한 것이 Fig. 3이다. 원형의 NiTi 와이어와 각형의 NiTi 와이어의 주성분은 주로 Ni, Ti로 구성된 합금이었다. Fig. 3(a)는 코팅한 경우의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 것으로 표면은 입자모양을 하여 조밀하게 코팅이 잘 이루어졌다. Fig. 3(b)는 이 표면을 EDS로 표면의 성분을 분석한 것으로 Ag의 성분이 주를 이루고 있다. Fig. 3(c)는 코팅된 단면을 FE-SEM으로 관찰한 사진이고 코팅 층의 구성성분을 조사한 것이 Fig. 3(d)의 선분석이다. 코팅두께는 약 300 μm 정도로 코팅되었음을 보인다. 코팅단면의 구성성분인 Ni 및 Ag는 다소 검출되고 있으며, Ti는 거의 미량 검출되고 있다. 또한, Ag는 NiTi 와이어 표면 쪽에서 높은 농도가 검출되고 있음을 보인다. 코팅된 층과 단면을 보면 표면은 작은 입자가 모여 있는 모양(Fig. 4a)으로 나타나고 두께는 300 μm 정도로 코팅이 되어 있어 기계가공에 의한 표면의

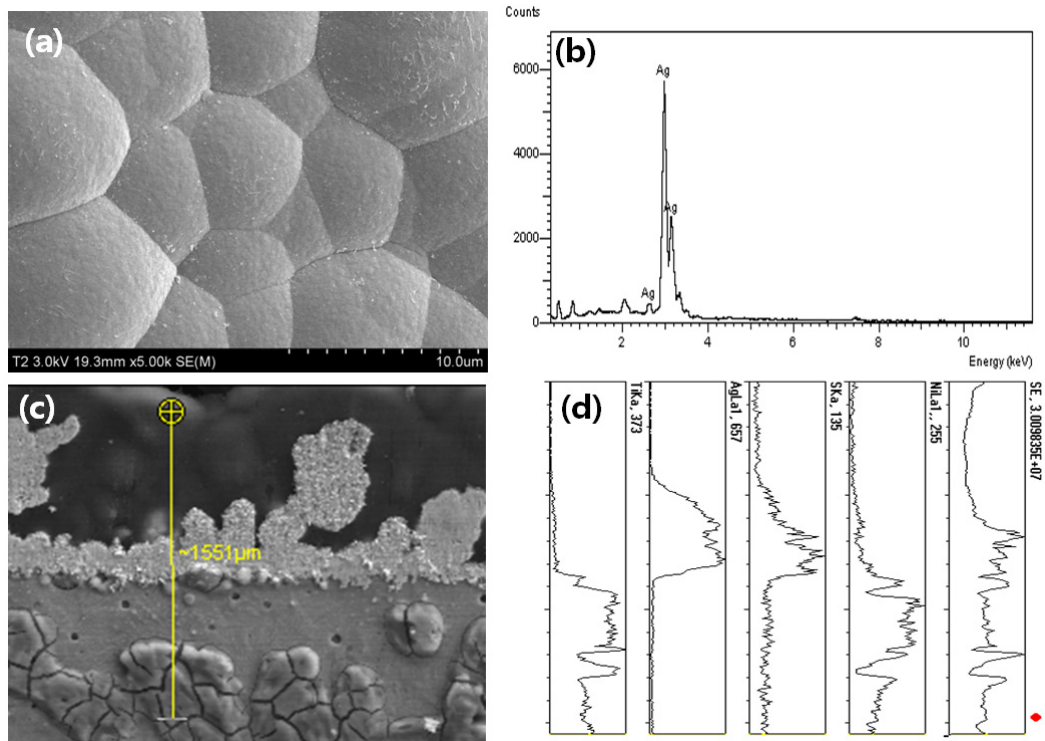


Fig. 3. FE-SEM and EDS peaks showing coated surface and layer of NiTi wire. (a) coated surface, (b) EDS peaks, (c) coated layer, (d) EDS line profile⁷⁾

스크래치를 덮는 효과를 다소 나타낼 수 있을 것으로 생각되고 따라서 표면의 안정성이 개선될 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 주기율표상에서 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 양이 검출됨을 알 수 있는데 코팅 시 에칭과정에서 Ni의 용출에 의한 것으로 생각된다.⁷⁾⁻⁸⁾

Fig. 4는 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 만곡부위보다는 많이 스크래치가 감소된 경향을 보이고 C와 같이 직선부위에서는 스크래치가 크게 감소된 양상을 보인다.

Fig. 5은 코팅한 각형 NiTi 와이어의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 사진으로 A는 만곡부위에서, B는 만곡부위와 직선부위가 존재하는 부위로 코팅부분과 코팅하지 않은 부분

의 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. 위에서 고찰한 바와 같이 코팅을 하게 되면 대부분의 가공결함이 사라지고 코팅물질에 의한 표면의 특성을 나타낸다. 각형 NiTi 와이어의 표면을 보면 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 둘째는 임상적으로 사용과정 중에 갈바닉 전자쌍⁹⁾이 이루어질 수 있는 기회를 제공할 수 있다는 것이다. 이러한 경계부위에서 마무리처리를 잘 할 수 있다면 이러한 문제를 충분히 제거할 수 있을 것으로 생각한다.

3.2 NiTi 와이어의 부식시험

심미코팅을 하지 않은 원형과 각형 NiTi 와이어의 양극분극시험을 행한 결과를 Fig. 6 및 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6의 (a)에서 코팅되지 않은 원형의 경우, 만곡부위인 A에서

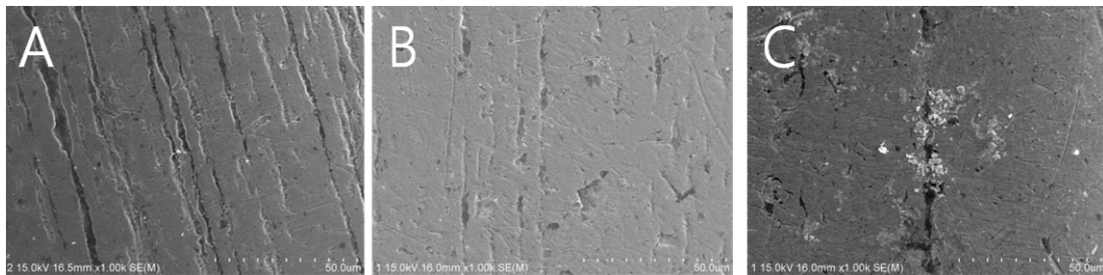


Fig. 4. FE-SEM showing non-coated surface of NiTi wire (rectangular type). A: curved part, B: curved and straight part, C: straight part

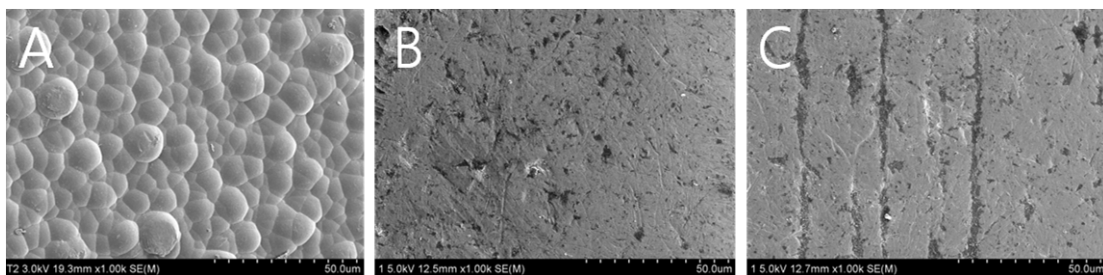


Fig. 5. FE-SEM showing coated surface of NiTi wire (rectangular type). A: curved part, B: curved and straight part, C: straight part

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 공식전위가 높게 나타나 표면에 아주 치밀한 부동태 피막이 형성되었음을 나타내었다. 또한 1000 mV 부근에서 부동태파괴가 나타났다. 코팅한 경우인 Fig. 6의 (b)는 코팅한 경우로 코팅하지 않은 것에 비하여 전류밀도의 변화가 거의 없이 부동태피막의 특성처럼 거의 일정하게 나타나고 있는데 이는 표면에서 폴리머의 코팅으로 인하여 나타난 특성으로 생각된다. 1000 mV의 부동태파괴가 나타나지 않아 내식성이 우수함을 보였다. 코팅한 부위와 코팅하지 않은 부위가 공존하는 B의 경우 공식전위(E_{pit})가 50 mV대에서 존재하여 구강내의 전위인 300 mV대에 있어 구강 내에서 코팅한 부위와 코팅하지 않은 부위가 공존

하면 좋지 않은 결과를 나타냄을 알 수 있다. C의 경우는 코팅하지 않은 와이어의 특성을 나타내고 있으나 표면처리 과정에서 재료표면에 화학적인 처리효과가 나타나 내식성이 낮게 나타났음을 알 수 있었다. 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 코팅된 표면의 내식성이 높게 나타났다. 공식전위는 코팅한 경계부위가 공존하는 B 경우는 50 mV 및 500 mV 부근에서 나타나 코팅막이 점진적으로 파괴되는 양상을 보여 공식저항성은 매우 낮게 나타났다. 각형의 NiTi 와이어인 경우 Fig. 7에 나타내었는데 원형에 비하여 전체적으로 내식성이 낮은 경향을 보였다. Fig. 7의 (a)에서 코팅되지 않은 원형의 경우, 만곡부위인 A에서 분극곡선의 위치가 만곡부위와 직선부위가 존재한 B, 직선부위인 C에 비하여 부동태영역까지는 같은 양상을 보이다가 750 mV 대 전위에서 갑자기

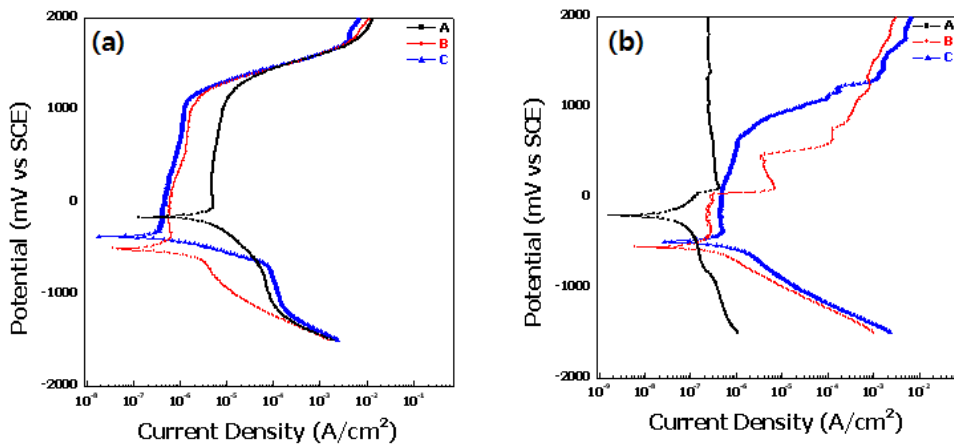


Fig. 6. Anodic potentiodynamic polarization curves of non-coated and coated NiTi wire(round type) after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C. (a) non-coated, (b) coated

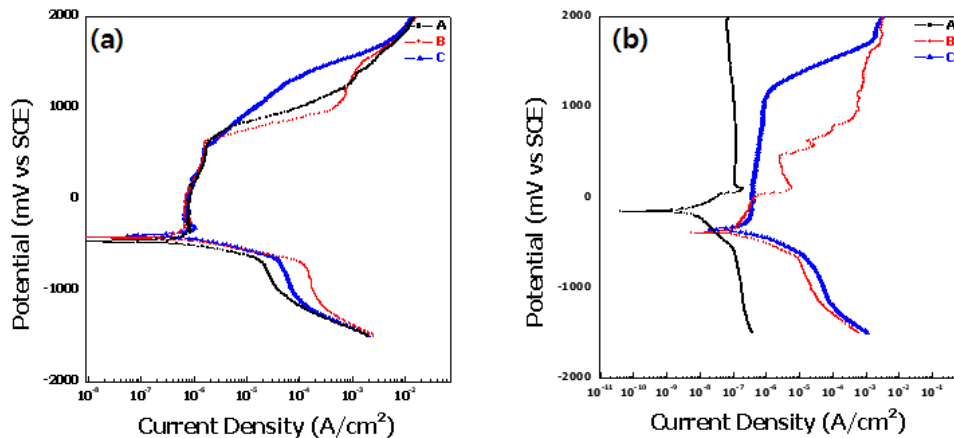


Fig. 7. Anodic potentiodynamic polarization curves of non-coated and coated NiTi wire(rectangular type) after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C. (a) non-coated, (b) coated

전류밀도가 높게 나타남을 보였다. 이는 많은 스크래치의 존재로 나타난 현상이며 원형에 비하여 내식성이 낮게 나타났다. 그러나 C의 경우는 스크래치의 감소로 내식성이 가장 우수한 경향을 보였다. 코팅한 경우인 Fig. 7의 (b)는 Fig. 6(b)와 마찬가지로 사각형의 와이어에서도 폴리머를 코팅한 경우가 구강 내에서 내식성이 우수하게 나타나지만 코팅된 부분과 되지 않은 경계부분에서는 경우로 전류밀도의 변

화가 심하게 나타나 부동태피막의 불안정성을 나타내어 교정용 와이어의 특성을 쉽게 잃게 될 수 있을 것으로 생각된다. 코팅한 경우는 만곡부위인 A가 가장 왼쪽에 위치하여 내식성이 가장 높게 나타났으며 750 mV의 부동태피막전이 영역이 나타나지 않아 내식성이 우수함을 보였다. 코팅부위와 코팅하지 않은 부위가 공존하는 B의 경우 공식전위가 -50 mV대에서 존재하여 구강내의 전위인 300 mV대에

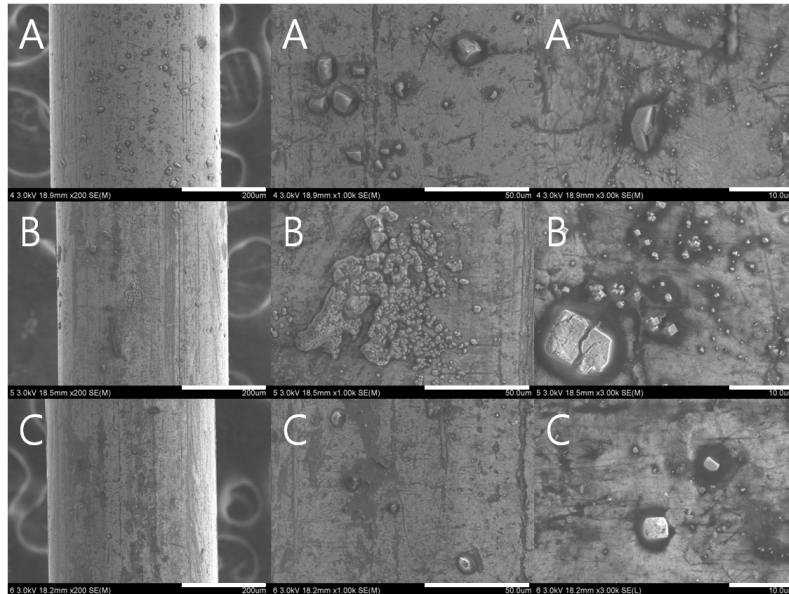


Fig. 8. FE-SEM showing corrosion morphology of non-coated surface of NiTi wire(round type) after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$. A: curved part, B: curved and straight part, C: straight part

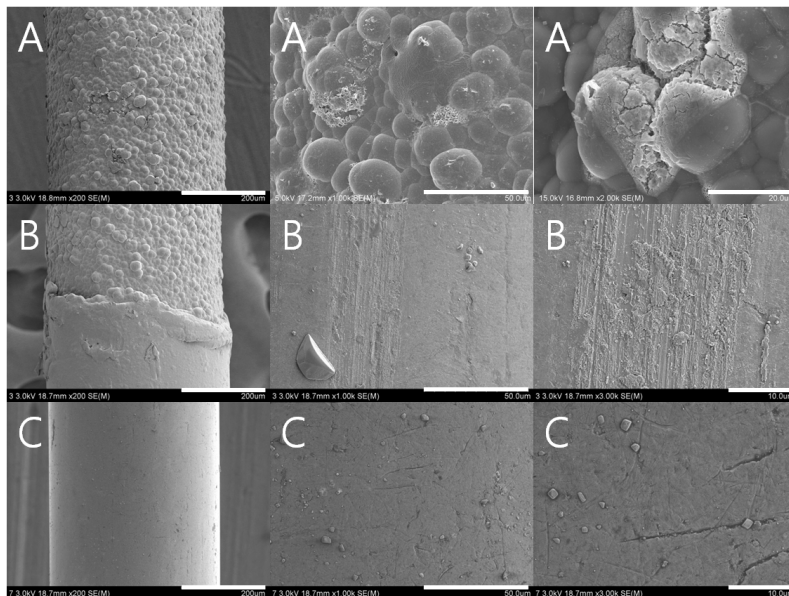


Fig. 9. FE-SEM showing corrosion morphology of coated surface of NiTi wire(round type) after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$. A: curved part, B: curved and straight part, C: straight part

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 전류밀도 값이 낮게 나타났지만 원형에 비하여 전류밀도 값은 약간 높게 나타나는 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. 6(b) 및 7(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. 7(b)에서 보면 부식전위는

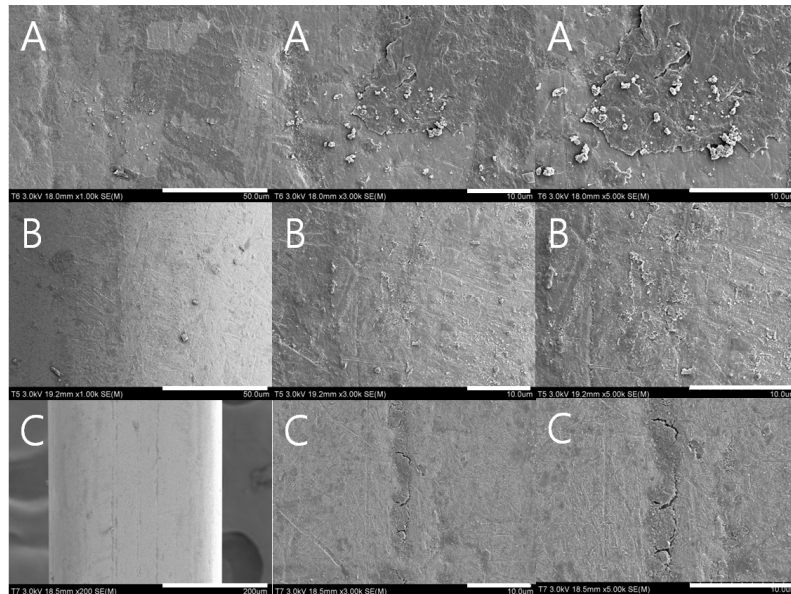


Fig. 10. FE-SEM showing corrosion morphology of non-coated surface of NiTi wire(rectangular type) after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$. A: curved part, B: curved and straight part, C: straight part

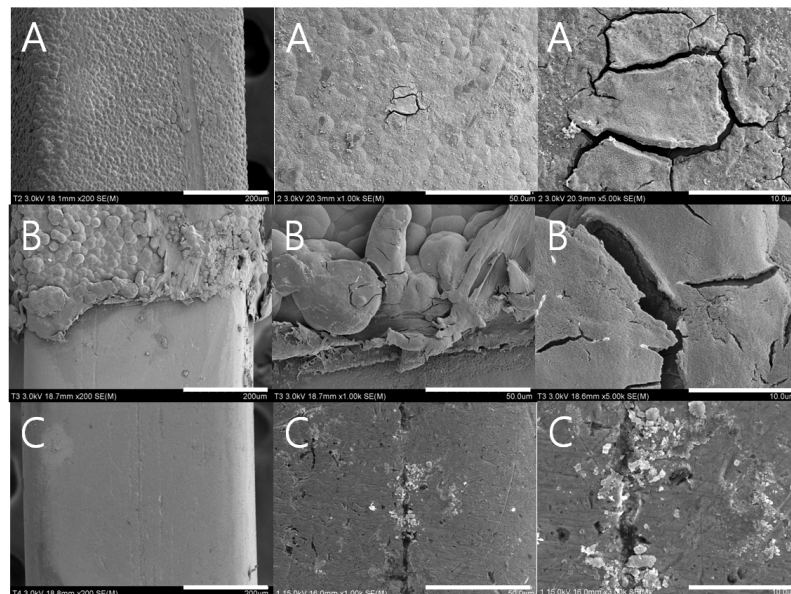


Fig. 11. FE-SEM showing corrosion morphology of coated surface of NiTi wire(rectangular type) after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$. A: curved part, B: curved and straight part, C: straight part

-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. 이는 앞에서도 언급하였듯이 표면에 존재한 가공결함의 영향이 큰 영향을 미쳤기 때문으로 생각된다.

부식시험 후 부식표면을 관찰한 결과를 Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10 및 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 8은 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 형성되어 있다. 코팅한 경우인 Fig. 9에서는 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. 이와 같이 코팅된 부분과 코팅되지 않은 부분에서는 확연히 안정성에 차이가 나타났으며 코팅한 경우가 안정화된 것처럼 보이는 이유는 코팅하지 않은 경우가 표면에 많은 NaCl결정체를 포함한 부식생성물을 보이기 때문이다.

Fig. 10은 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. 11에서는 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. 코팅부분과 코팅하지 않은 경계부위에서 더 부식이 가속된 현상을 보이는데 이는 코팅막인 폴리머는 음극으로 작용하고 코팅되지 않은 금속 NiTi는 양극으로 작용⁹⁾하여 코팅막경계 부분에서 금속 쪽으로 심하게 부식이 이루어짐을 알 수 있다. 또한 경계부분의 틈을 보면 금속 쪽에서 부식이 가속되고 동시에 틈에서 공식의 원리에 따라 부식이 더욱 더 활성화가 되고 있음을 알 수 있다. 이러한 사진 상의 부식현상은 양극분극곡선특성과 잘 일치함을 보인다.

Fig. 12은 0.9% NaCl의 36.5±1 °C 용액에서 코팅하지

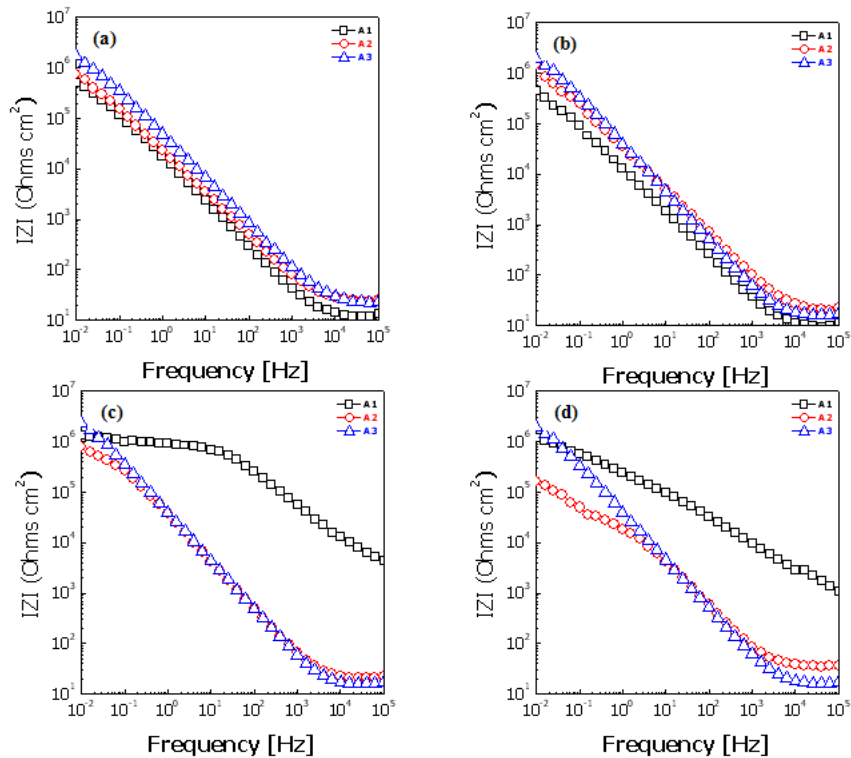


Fig. 12. Bode plots of non-coated and coated NiTi wire after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1 °C. (a) non-coated round type wire(A,B,C), (b) non-coated rectangular type wire(A,B,C), (c) coated round type wire(A,B,C), and (d) coated rectangular type wire(A,B,C)

얇은 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 용출 정도를 나타내는 R_p 값은 코팅하지 않은 원형 와이어의 A 경우, $5.10 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ 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 만족정도에 따라 점점 증가하는 결과를 보인다. 역시 사각 와이어에서도 같은 경향을 보여 A 경우, $4.43 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ 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 1에 나타내었다.

코팅한 경우의 R_p 값은 코팅하지 않은 경우에 비하여 크게 증가하는 경향을 보이는데 원형 와이어의 A 경우, $1.31 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ 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 A 경우, $1.19 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ 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 2에 나타내었다. 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

Table 1. 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 ± 1 °C

Round	A	B	C
$R_p (\Omega \text{cm}^2)$	5.10×10^5	7.34×10^5	1.72×10^6
$R_s (\Omega \text{cm}^2)$	1.17×10^1	2.44×10^1	2.26×10^1
Rectangular	A	B	C
$R_p (\Omega \text{cm}^2)$	4.43×10^5	1.44×10^6	1.96×10^6
$R_s (\Omega \text{cm}^2)$	0.95×10^2	1.97×10^1	1.60×10^1

Table 2. 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 ± 1 °C

Round	A	B	C
$R_p (\Omega \text{cm}^2)$	1.31×10^6	7.95×10^5	2.41×10^6
$R_s (\Omega \text{cm}^2)$	4.39×10^3	2.11×10^1	1.60×10^1
Rectangular	A	B	C
$R_p (\Omega \text{cm}^2)$	1.19×10^6	1.65×10^5	1.96×10^6
$R_s (\Omega \text{cm}^2)$	1.09×10^3	3.56×10^1	1.60×10^1

용액저항(R_s)을 나타낸다. 저주파 영역에서 log | Z | 값은 분극저항(R_p)과 R_s 의 합⁹⁾⁻¹¹⁾을 나타낸다. 실험 결과 코팅 전과 코팅 후의 와이어의 곡선이 중주파수영역과 저주파수 영역에서는 주파수에 따른 저항 값의 기울기가 -1에 가까운데 이는 안정된 부동태피막이 형성되었음을 의미한다.⁹⁾⁻¹¹⁾ 일반적으로 전해질에 대한 저항은 거의 비슷하며 분극에 대한 저항으로 내식성을 평가하는 것이 중요하다.

이러한 결과를 토대로 NiTi 와이어의 표면에 폴리머를 코팅하여 심미성을 확보하고 만족부위의 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.

4. 결 론

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

1) 코팅하지 않은 NiTi 와이어는 만족도가 심한 부분에서 가공결함이 많이 관찰되었으며 코팅을 행하면 가공결함이 제거되어 나타났다.

2) 코팅하지 않은 NiTi 와이어는 양극곡선 상에서 부동태 영역이 넓게 나타났고 만족부분에서 내식성이 감소하였다. 코팅한 와이어의 경우는 코팅한 부분과 코팅하지 않은 경계부분에서 심한 공식과 틈 부식이 발생하였다.

3) 코팅한 원형의 NiTi 와이어의 경우, $|E_{pit} - E_{corr}|$ 값은 650 mV를, 각형의 경우, $|E_{pit} - E_{corr}|$ 값은 400 mV를 나타내 원형의 와이어가 내공식성이 우수함을 보였다.

4) R_p 값은 코팅하지 않은 원형의 NiTi 와이어 경우, 만족부위에서 $5.10 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ 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 만족부위에서 내식성이 우수하였다.

참 고 문 헌

1. J. T. Yun, S. W. Kim, H. A. Hwang, I. U. H. Toor, and M. Y. Shon, *Corros. Sci. Tech.*, **8**, 209 (2009).
2. U. J. Lim, B. D. Yun, and J. J. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **5**, 90 (2006).
3. K. T. Oh, K. N. Kim, and Y. S. Park, *J. Corros. Sci. Soc. Kor.*, **30**, 184 (2001).
4. J. R. Bednar, G. W. Gruendeman, and J. L. Sandrik, *Am. J. Orthod.*, **100**, 513 (1991).
5. A. Kaplila, P. V. Angolkar, M. G. Duncanson, and R. S. Nanda, *Am. J. Orthod.*, **98**, 117 (1990).
6. P. V. Angolkar, S. Kaplila, M. G. Duncanson, and R.

- S. Nanda, *Am. J. Orthod.*, **98**, 499 (1990).
7. J. Y. Cho, W. G. Kim, H. S. Choi, H. J. Lee, and H. C. Choe, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.* **43**, 127 (2010).
8. H. Y. Yang, *Advanced Metallic Materials*, p.494 MoonUnDang Co, Seoul, Korea, 1995.
9. J. E. G. Gonzalez and J. C. Mirza-Rosca, *J. Electroanal. Chem.*, **471**, 109 (1999).
10. E. Kobayashi, T. J. Wang, H. Doi, T. Yoneyama, and H. Hamanaka, *Mater. Sci. Mater. Med.*, **9**, 567 (1998).
11. A. K. Shukla, R. Balasubramaniam, and S. Bhargava, *Intermetallics*, **13**, 631 (2005).