

교정용 초내식성 스테인리스강(UNS No. S32050) 선재의 내식성

오 근 택·김 경 남·박 용 수*

연세대학교 치과대학 치과재료학 연구소, 연세대학교 공과대학 금속공학과*

Corrosion resistance of orthodontic super stainless steel wire

Keun-Taek Oh, Kyoung-Nam Kim, Yong-Soo Park*

Research Institute of Dental Materials, College of Dentistry, Yonsei University
Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University*

Conventionally used orthodontic wires are made of 302 or 304 stainless steel with the high probability of localized corrosion, such as pitting and crevice corrosion. Therefore, in this study, the orthodontic wire was made experimentally of super stainless steel (UNS No. S32050) with high corrosion resistance by drawing process. Subsequently, stress relieving heat treatment was applied to the orthodontic wires. Super stainless steel and conventionally used orthodontic wires were heat-treated in an air, argon or vacuum environment, at 500°C, for 6 min, and were either cooled in a furnace or a water bath. The properties, such as phase fraction, surface oxidation, corrosion resistance of the wires were investigated.

The conventionally used orthodontic wires showed twinned martensite by stress-induced transformations in XRD patterns, but S32050 wire did not. S32050 showed the low passive current density of about $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and the stable passive region to a high potential in artificial saliva, compared with conventionally used orthodontic wires which showed high current density because of the pitting occurred at a certain potential. S32050 wires heat treated in either vacuum or argon environment showed high corrosion resistance regardless of cooling method, but S32050 wires heat-treated in an ambient showed relatively low corrosion resistance. Conventionally used orthodontic wires heat-treated in an ambient or water-cooled wires after all heat treatment, showed very low corrosion resistance in artificial saliva, due to the porous, unstable and nonprotective film formation. Conclusively, S32050 wire with high corrosion resistance to inhibit the release of metallic ions in an oral cavity where the localized corrosion environment exists is considered to satisfy with a requisite of the orthodontic wire. It is considered that S32050 wire has high corrosion resistance after heat-treated in vacuum or argon environment and cooled in a furnace or even a water bath.

Keywords : Super stainless steel, Orthodontic wires, Stress relief heat treatment, Corrosion resistance

1. 서 론

이상적인 치아 배열을 위해 사용되는 교정용 선재는 치아이동 방법과 교정력을 조절하기 위해서 탄성한도, 탄성률, 최대 휨성이 요구조건에 적합해야 하고 휨성과 강성이 동시에 요구되며, 구강 내에서 부식에 의한 부작용을 최소화하기 위해서는 우수한 내식성이 요구된다. 또한 교정 재료의 심미적 특성이 요구된다.¹⁾ 이와 같은 교정용 선재의 임상적 중요성과 매년 그 사용량의 증가에도 불구하고 아직까지 국내에서는 교정용 선재의 수요를 외국산에 의존할 뿐만 아니라 선재에 대한 연구가 외국 제품 평가에 중점을 두고 있는 실정이고 새로운 교정용 선재의 개발은 거의 없는 실정이다. 외국의 경우는 각 종 교정용 선재를 비롯한 기타의 교정용 재료를 전문적으로 생산해낼 뿐만 아니라 이에 대한 많은 연구도 진행되고 있다.

금 합금 선재가 교정용 선재로 사용되었지만 가격이 비싸고 기계적 특성이 부족하여 널리 사용되지 않았다. 그 후 스테인리스강 선재가 교정용 선재로 사용된 이래 많은 연구가 이루어졌고, 상용화되었다. 이외에도 Co-Cr alloy, NiTi alloy, 그리고 β -Ti alloy 선재가 개발되었다. 현재 치료 단계별로 여러 종류의 재료가 사용되고 있으나 아직까지 스테인리스강 선재가 가장 많이 사용되고 있다. 교정용 스테인리스강 선재는 일반적으로 302, 304 스테인리스강으로 제작되고 있으나 이러한 스테인리스강은 염소이온의 환경에서 공식 및 틈부식과 같은 국부부식 저항성이 낮아 구강 내에 사용 시 부식의 가능성이 높은 것으로 알려져 있다. 그러므로 구강 내에 사용되기 위해서는 높은 내식성과 교정에 필요한 생역학적 특성을 보유해야 한다.

교정용 스테인리스강 선재에 관한 많은 연구가 Funk,²⁾ Backofen과 Gales,³⁾ Kohl,⁴⁾ Howe 등,⁵⁾ Gardiner와 Aamodt,⁶⁾ Marcotte,⁷⁾ Kusy와 Dilley,⁸⁾ Brantley와 Myers,⁹⁾ Yoshikawa 등¹⁰⁾에 의해 이루어졌다. 교정용 선재의 부식에 관해서 Sarkar 등¹¹⁾은 염소 부식에 대하여 연구하였고, Berge 등¹²⁾은 납착된 교정용 선재의 부식에 대하여 연구하였다. Edie 등¹³⁾은 Nitinol과 스테인리스강 선재의 구강 내 부식에 대해 연구하였고, Ravnholt,¹⁴⁾ Speck과

Fraker¹⁵⁾는 부식 및 양극분극 거동에 대해 연구하였다. 니켈 합금 및 니켈계 교정용 선재의 부식에 관하여 Lee 등,¹⁶⁾ Hero 등¹⁷⁾이 연구한 바 있다. Toms¹⁸⁾는 부식이 교정 장치의 부피를 감소시켜 치아에 적용되는 힘을 감소시키며 응력이 집중되는 부위에 부식이 발생하면 장치가 파절될 수 있다고 하였다. 그리고 부식 생성물의 독성이 주위의 조직이나 체내로 흡수되는 것은 바람직하지 않다고 보고하였다. Greener 등¹⁹⁾은 교정 장치의 내식성은 구강 내에서 사용되는 금속성 교정 장치를 선택할 때 고려되어야 할 중요한 요소라고 주장하였다. 또 이것이 교정 장치를 제작하는데 사용될 수 있는 재료가 제한되는 이유들 중의 하나라고 하였다. 그러나 이러한 합금들도 구강 내에서 부식을 일으켜 금속 이온이 유리되는 문제를 초래하고 있다. Barrett 등²⁰⁾은 니켈과 크롬 이온의 용출에 대해 보고하였고, Bishara 등²¹⁾은 교정 장치에서 유리된 니켈의 혈중 농도 변화에 관하여 연구하였고, Bass 등²²⁾은 교정 환자의 니켈 과민성에 관하여 보고하였다.

교정 재료에 관한 많은 연구가 진행되었고, 이들의 연구보고에서도 부식에 의한 부작용에 대한 경고를 잊지 않고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 내식성이 좋은 재료를 사용하는 것이 기본적으로 요구된다. 그리고 여러 가지 조작에 의한 교정 재료의 열화, 특히 부식 발생 가능성을 높일 수 있는 원인은 반드시 제거되어야 한다고 생각된다. 본 연구에서는 높은 내식성을 갖는 초내식성 스테인리스강(UNS No. S32050)으로 0.016×0.022 inch 각형 선재를 제조하였고, 이 선재 역시 소성가공 후와 슬자의 소성변형 후에 응력제거 열처리를 수행해야 하기 때문에 응력제거 열처리를 통해 표면 특성을 고찰하였다. 또한 열처리 분위기 및 냉각 방법에 따른 내식성을 평가함으로써 교정용 선재로서의 적합성을 알아보고, 열처리 및 냉각 방법에 따른 교정용 선재의 특성에 관해 알아보려고 하였다.

2. 실험 방법

초내식성 오스테나이트계 스테인리스강인 S32050으로 직경 6.4mm의 신선용 봉재(wire rod)를 제조하고 이로부터 인발과 압연가공에 의해 0.016×

0.022 inch 각형으로 제조하였다. 이를 위해 S32050 선재는 선선용 봉재를 면 다듬기하고 코일로 만들어 작업성을 높인 후 피막을 입히고, 선선 그리고 열처리 과정을 반복하였다. 1회 인발 시 단면감소율은 약 12~15%로 하였으며, 인발 속도는 평균 18m/min로 하였다. 매 pass마다 연화 열처리를 행하여 선재의 파단이 없도록 하였다. 최종적으로 인발한 원형 세선을 4단 압연하여 최종 규격 제품을 만들었으며 허용 오차는 $\pm 0.003\text{mm}$ 정도로 하였다.

국내에서 많이 사용되고 있는 교정용 스테인리스강 선재 중, 0.016×0.022 inch 표준 각형 선재로 Remanium (Dentaurum, Ispringen, Germany), Permachrome (3M Unitek, Monrovia, USA), Colboloy (G&H, Greenwood, US)와 Archwire (Ormco, Glendora, US)을 선택하였다. 이들은 오스테나이트 스테인리스강으로서 Fe-18Cr-8Ni의 조성을 갖는다. 이들 스테인리스강 선재와 S32050 선재의 화학조성을 Table 1에 나타내었다.

술자들의 필요에 따라 교정용 선재를 변형시키게 되는데 이때 선재 내부에 잔류응력이 남게 된다. 이를 제거하기 위해 술자들은 대부분 대기중에서 열처리 후 수냉을 한다. 이에 교정용 선재에 대한 응력 제거 열처리 조건에 따른 특성 변화를 알아보기 위해 진공, 대기, 아르곤의 3 가지 분위기 하에서 열처리를 수행하였고, 냉각 방법은 수냉과 노냉의 2 가지 방법을 이용하였다. 열처리 온도와 시간은 500°C, 6분으로 고정하였고, 노 내에 선재를 장입한 후 승온 속도는 분당 10°C로 하였으며, 노냉은 분당 5°C로 하였다. 수냉은 노에서 시편을 탈취하여 실온의 수조에 켄칭하였다.

Table 1. Chemical compositions of S32050 and conventionally used stainless steel wires

Specimen	Cr	Ni	Si	Mo	N	C	S	Classification
S32050	22.69	21.23	0.80	6.21	0.28	0.03	0.003	Super Grade
Remanium	18.75	8.29	1.13	-	-	0.11	0.006	302 S. S.
Permachrome	19.92	9.00	1.56	-	-	0.08	0.003	304 S. S.
Colboloy	19.71	8.65	0.79	-	-	0.08	0.002	304 S. S.
Archwire	19.45	8.79	1.77	-	-	0.08	0.004	304 S. S.

XRD(D-Max Rint 2400 model, Rigaku, Japan)를 이용하여 각 선재의 상분석 및 상분율을 측정하였다. XRD는 Cu target의 K α 선을 사용하여 scan range 30°~95°, scan rate 4°/min으로 상분석을 행하였다. 상분율 측정은 혼합상의 정량분석 방법 중에서 직접비교법을 선택하여 사용하였고, 오스테나이트와 마르텐사이트 상의 (200) 회절선을 선택하였다. 열처리에 의한 선재 표면의 산화정도에 따른 색변화를 측정하기 위해 색차 색도계(CM-S7w model, Minolta, Japan)를 이용하여 색도 및 반사도를 3 회씩 측정하였다.

실험 시편의 부식 특성을 평가하기 위해 양극 분극 시험을 행하였다. 교정용 선재를 4cm로 절단하여 동선에 연결하여 사용하였고, 선재의 선단에서의 일방적인 부식을 억제하기 위해 시편의 끝점을 상업용 레진으로 밀봉하였다. 양극분극 실험은 Potentiostat(Model 263, EG&G, US)을 사용하였고, 부식 전지(corrosion cell)의 보조 전극(auxiliary electrode)으로는 두 개의 고밀도 탄소 전극을 사용하였으며, 기준 전극(reference electrode)으로는 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. 시험 용액은 37°C, 인공 타액(Table 2)을 사용하였다. 시편을 장착하고 표면에 생성된 산화물이나 불순물의 영향을 제거하기 위해 -600mV (SCE)의 음극 전위를 인가하여 10분간 강제 환원한 후에 개방 회로 전위 상태로 10분간 유지하였다. 음극 전위부터 양극 방향으로 1mV/sec의 주사 속도로 1.6 V(SCE)까지 전위를 증가시키면서 시험을 행하였다. 각각의 조건에 대해 3 회씩 양극 분극 실험을 수행하였다. 양극분극 실험 후에 시편의 표면 상태를 검사하기 위해 하이스코프(Hiscope, Hirox/KH 1000 model, Micro Hiscope System, Japan)를 이용하였다.

Table 2. Constituents of artificial saliva

Constituent	Concentration(g/l)
NaCl	0.40
KCl	0.40
CaCl $_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.80
Na $_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.01
CO(NH $_2$) $_2$ (Urea)	1.0
Distilled water	1000 ml

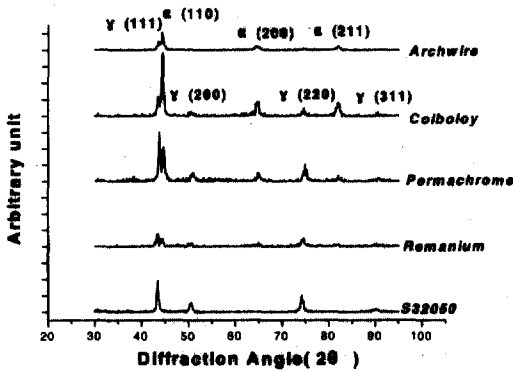


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the orthodontic wires.

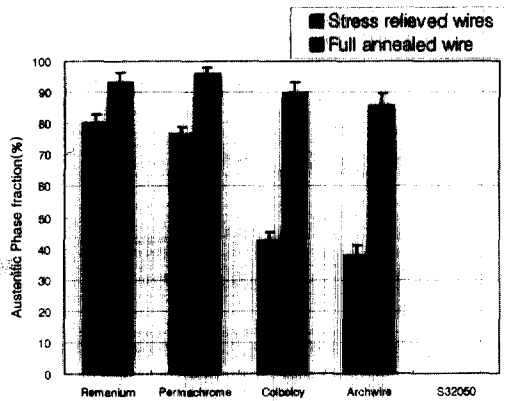


Fig. 2. The austenitic phase fractions (%) of the orthodontic wires.

3. 결 과

XRD 분석결과(Fig. 1), S32050을 제외한 기존 교정용 선재 4종류 모두 오스테나이트와 마르텐사이트 상이 공존하였고, 이들 상의 우선성장 방위는 γ (111)과 α' (110)이었다. 교정용 선재의 인발 과정에서 도입된 응력은 상변태를 유기시켜 강도에 영향을 미칠 수 있으므로 상변태 발생 여부를 알아보기 위해 상분율을 측정하였다(Fig. 2). 교정용 선재의 종류에 따라 오스테나이트와 마르텐사이트의 상분율이 다르게 나타났다. Remanium(79.9±2.78%)과 Permachrome(76.3±2.62%)은 오스테나이트 상분율이 높았고, Colboloy(42.8±2.44%)와 Archwire(37.8±3.24%)는 오스테나이트 상분율이 마르텐사이트 상분율보다 낮았다.

하지만 Fig. 1과 2에서 보듯이 S32050 선재는 오스테나이트 회절선만이 관찰되었고, 마르텐사이트 상이 존재하지 않았다. 기존 교정용 선재의 경우 완전소둔 열처리를 수행하였을 경우 오스테나이트 상분율이 크게 증가하였음을 알 수 있었다. Remanium, Permachrome, Colboloy 그리고 Archwire의 완전소둔재의 경우 각각 오스테나이트의 상분율이 93.1%, 96%, 89.6%와 85.5%로 나타났다.

Table 3에서 색도 측정 결과를 보여주고 있다. $L^*a^*b^*$ 표색계에서 L^* 는 색의 밝기를 나타내는 명도지수이고, a^* 와 b^* 는 채도지수로서, a^* 의 (+)측은 적색, (-)측은 녹색으로의 변이를 나타내고, b^* 의 (+)측은 황색, (-)측은 청색으로의 변이를 나타낸다. 비교재로 사용된 선재와 S32050 선재 모두 열처리 시 명도가 감소하는 것을 관찰할 수 있었으며, 이는 산화에 의해 표면의 색이 검정색 성분을 많이 포함하는 것을 의미한다. S32050 선재의 명도는 대조군이 가장 높았고, 진공, 아르곤, 대기 분위기 순으로 감소하는 것을 볼 수 있었다. 냉각 방법에 대해서는 진공 열처리 후 노냉된 선재가 높은 명도를 보여주었으나, 대기에서 열처리된 경우는 수냉된 선재가 높은 명도를 보였다. 반면 아르곤의 경우는 냉각 방법에 무관하게 유사한 명도를 갖는 것으로 나타났다. 채도 결과를 보면 대조군과 진공 및 아르곤 열처리 후 노냉된 선재는 황색 성분이 높게 나타나고 대기 열처리된 후 노냉과 수냉된 선재들과 진공, 아르곤 열처리 후 수냉된 선재는 적색 성분이 비교적 높게 나타나는 것으로 나타났다. 비교재 및 S32050의 대기중 열처리는 진공과 아르곤 분위기에서 열처리된 선재보다 색상(hue)에서 적색 성분이 높게 나타났다. 열처리된 시편의 경우는 대부분 황색을 띠고 있었지만 열처리 분위기 및 냉각 방법에 따라 색상이 약간씩 차이가 있었다. 특히 Colboloy의 경우는 대기중에서 열처리되고 수냉한 경우 b^* 가 (-)값을 보였는데 이는 육안으로 관찰했을 경우 녹색 성분에 의해 남색 및 보라색을 띠는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 3에서는 열처리하지 않은 선재의 양극분극 곡선을 보여주고 있다. S32050 선재는 인공 타액 내에서 낮은 부동태 전류 밀도를 보여주고 있고, 전

Table 3. Results of spectrophotometer measurement on the super stainless steel wires after the stress relief heat treatment.

Wire Type	Condition	Furnace Cooling			Water Cooling		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*
Remanium	Control	69.04±1.89	0.68±0.18	8.09±2.54			
	Vacuum	57.57±3.41	2.47±0.53	15.78±3.49	47.38±3.65	4.39±0.42	17.84±3.28
	Air	34.87±6.38	13.81±1.98	8.13±2.25	36.71±3.86	8.15±1.24	7.46±1.67
	Ar	45.34±4.62	7.78±1.21	20.58±4.51	46.22±4.85	2.37±0.40	12.41±2.82
Permachrome	Control	70.91±1.12	0.56±0.06	6.35±1.95			
	Vacuum	54.19±2.94	3.61±0.75	19.59±3.51	58.13±3.97	3.06±0.52	17.30±2.78
	Air	35.22±4.78	13.10±3.41	13.79±1.98	45.13±7.52	5.69±1.65	17.11±2.56
	Ar	55.97±2.78	2.91±0.69	18.95±3.45	50.47±2.43	2.17±0.71	11.85±3.46
Colboly	Control	64.92±1.93	1.32±0.07	10.16±3.16			
	Vacuum	46.27±3.57	4.96±1.26	19.30±2.34	49.11±3.49	5.19±1.65	23.54±2.64
	Air	38.69±6.81	1.57±0.58	-3.32±1.49	36.60±3.85	8.94±2.39	10.33±2.72
	Ar	49.40±4.51	4.39±0.85	19.40±2.46	44.04±6.46	2.21±0.78	9.73±1.38
Archwire	Control	74.99±2.34	0.67±0.03	6.42±1.61			
	Vacuum	54.40±2.56	3.15±1.13	17.20±1.24	68.07±6.28	0.99±0.02	8.63±1.64
	Air	46.75±4.56	5.60±1.57	19.64±2.57	44.62±3.97	5.53±1.23	17.81±2.96
	Ar	61.52±2.34	2.39±0.59	13.22±1.97	63.24±4.25	0.95±0.04	5.57±2.73
S32050	Control	70.01±1.52	0.70±0.01	7.11±0.042			
	Vacuum	68.44±2.34	0.88±0.025	7.39±0.057	55.84±4.28	5.15±0.052	21.88±0.19
	Air	38.33±5.32	10.36±0.16	11.39±0.13	47.11±4.87	6.66±0.089	19.87±0.67
	Ar	58.18±3.35	0.97±0.064	7.16±0.049	60.49±3.95	1.60±0.072	11.47±0.08

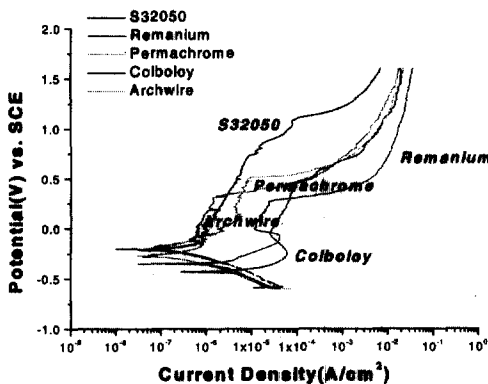
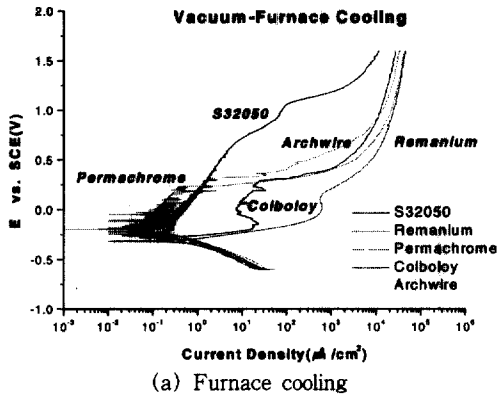


Fig. 3. Anodic polarization curves of S32050 and conventionally used wires.

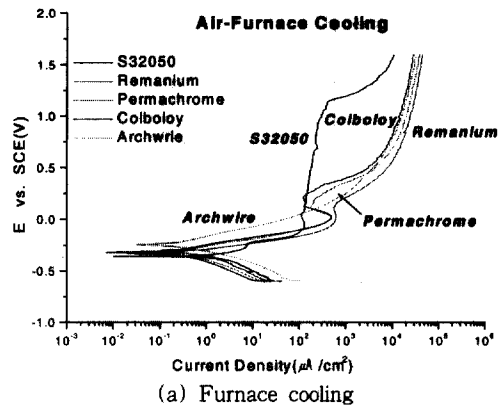
위 상승에 따른 공식의 발생이 없었지만, 기존 상용 선재의 경우는 모두 공식이 발생하였고, 공식 전위는 선재의 종류에 따라 차이를 보이고 있었다. Remanium 선재는 다른 교정용 선재에 비해 가장 낮은 공식전위를 갖는 것으로 나타났고, 부동태 영역이 비교적 작은 구간을 보여주고 있다. Per-

machrome 선재는 약 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 부동태 전류 밀도를 보여 주었고, 약 320 mV(SCE)의 공식전위를 갖는 것으로 나타났다. Colboly는 높은 부동태 전류 밀도(45 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)와 약 450 mV(SCE)의 공식전위를 보여 주었고, Archwire의 경우 약 4.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 부동태 전류 밀도와 510 mV(SCE)의 공식전위를 보여주고 있다.

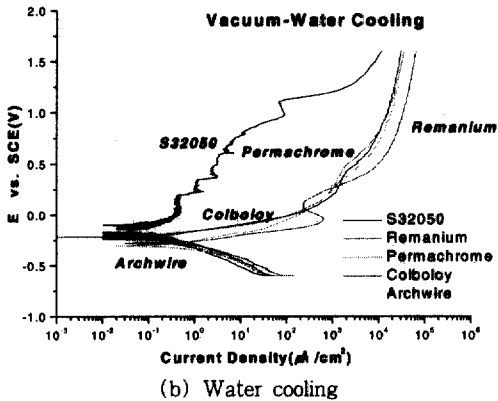
응력 제거 열처리 조건 변화에 따른 교정용 선재의 내식성 평가를 위해 양극 분극 시험을 수행하였고, 공식 전위, 전류 밀도, 부식 전위를 측정하였다. Fig. 4에서는 진공에서 열처리된 후의 교정용 선재의 양극 분극 곡선을 보여주고 있다. 먼저 노냉된 선재를 비교해 보면(Fig. 4(a)), S32050 선재는 열처리하지 않은 선재에 비해 양극분극 곡선상의 기울기가 작아졌지만 진공 열처리에 의해 내식성의 급감은 없는 것으로 나타났다. 그리고 기존 교정용 선재와 비교해 볼 때 부동태 영역이 가장 크고, 공식의 발생이 일어나지 않는 것으로 나타났다. Remanium의 경우는 부동태 구간이 존재하지 않고 전위 상승에 대해 지속적인 용해가 일어나는 것으로



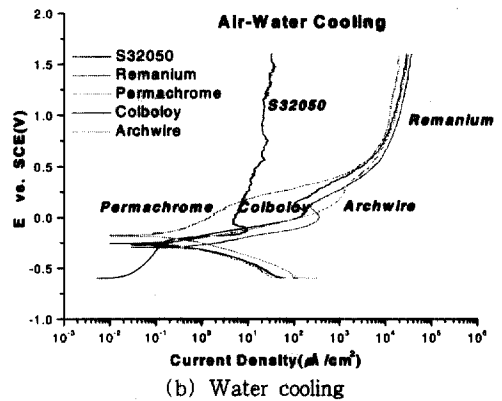
(a) Furnace cooling



(a) Furnace cooling



(b) Water cooling



(b) Water cooling

Fig. 4. Anodic polarization curves of the wires heat-treated in vacuum.

Fig. 5. Anodic polarization curves of the wires heat-treated in air.

나타났다. Permachrome은 낮은 부동태 전류 밀도를 보였고, 240 mV(SCE)의 공식 전위를 보였다. Colboloy의 경우는 약 12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도의 부동태 전류 밀도와 281 mV(SCE)의 공식 전위를 갖는 것으로 나타났고, Remanium의 경우가 가장 높은 전류 밀도를 보였고, 전위 상승에 따라 지속적인 용해를 보이는 것으로 나타났다. 진공에서 열처리된 후 수냉된 경우(Fig. 4(b))는 S32050 선재의 부동태 전류 밀도가 가장 낮게 나타났고, 공식의 발생은 없는 것으로 나타났다. 하지만 진공 열처리 후 노냉된 선재에 비해 부동태 피막이 불안정하다는 것을 볼 수 있다. Permachrome과 Archwire의 경우는 진공 열처리 후 노냉된 선재와 비교해 수냉은 아주 높은 전류 밀도를 보이는 것으로 나타났고, 부동태 구간이 존재하지 않는 것으로 나타났다. 기존 교정용 선재가 진공 열처리 후 수냉될 경우 전위 상승에 따라

지속적으로 용해가 일어나는 것을 볼 수 있고, 수냉에 의해 전류 밀도의 증가를 관찰할 수 있었다.

Fig. 5은 대기중에서 열처리된 교정용 선재의 양극분극 곡선을 나타내고 있다. 대기중에서 열처리된 후 노냉된 선재의 양극 분극 곡선을 보면, S32050 선재는 열처리되지 않은 선재에 비해 높은 전류 밀도를 보여주고 있지만 기존 교정용 선재에 비해 낮은 전류 밀도를 보여주고 있다. 대기중에서의 열처리는 전류 밀도를 크게 증가시켜 선재의 내식성을 저하시키는 것으로 나타났다. 대기중에서 열처리된 후 수냉된 S32050 선재의 부동태 전류 밀도가 약 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도로 기존 교정용 선재에 비해 낮은 전류 밀도를 보여주었다. 기존 교정용 선재의 경우는 노냉과 수냉의 양극 분극 곡선상에서 큰 차이를 보이지 않았고 대기중에서의 열처리에 의해 내식성의 손상이 큰 것으로 나타났다. S32050 선재의 경우

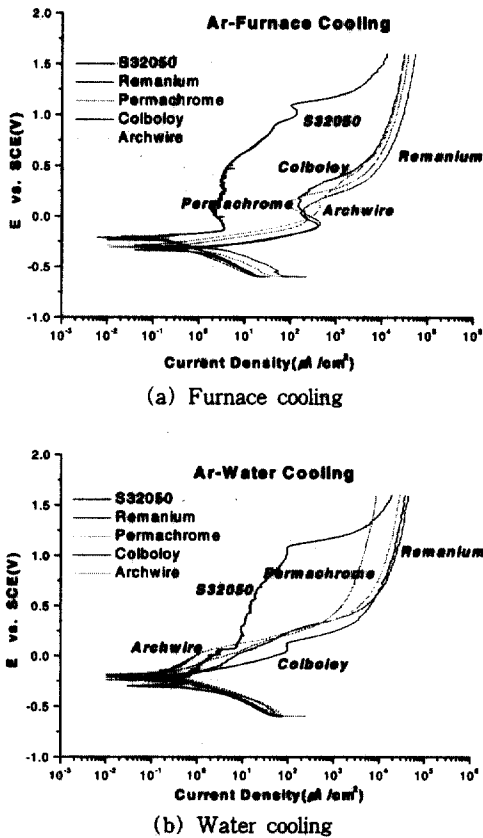


Fig. 6. Anodic polarization curves of the wires heat-treated in argon.

대기중에서 열처리된 후 수냉된 선재의 내식성이 노냉된 선재보다 높은 것으로 나타났다.

Fig. 6은 아르곤 분위기에서 열처리된 교정용 선재의 양극분극 곡선을 나타내고 있다. 아르곤 분위기에서 열처리된 경우에도 S32050 선재의 전류밀도가 가장 낮게 나타났고, 노냉된 선재가 수냉된 선재보다 약간 낮은 전류밀도를 보이는 것으로 나타났다. 아르곤 분위기에서 열처리된 후 노냉과 수냉된 시편의 양극분극 곡선 상에서 active region에서의 곡선의 기울기가 차이가 있는 것으로 나타났다. 그리고 노냉된 선재의 경우는 부식에 대한 저항성을 갖는 구간이 존재하지만 수냉된 4 종류의 시편에서는 보이지 않았다.

각 선재가 열처리되지 않은 경우, Archwire가 가장 낮은 전류밀도를 보였고, S32050, Permachrome 순으로 전류밀도가 높게 나타났고, Remanium과

Colboly가 가장 높은 전류밀도를 나타냈다. S32050은 양극분극 곡선상에서 공식의 발생이 없었고, Permachrome이 비교적 높은 공식 저항성을 갖는 것으로 나타났고, Colboly, Archwire 순으로 낮았고, Remanium이 가장 낮은 공식 저항성을 갖는 것으로 나타났다. 각 선재 모두 열처리하지 않은 선재가 가장 높은 공식 저항성을 보였고, 열처리된 선재의 경우는 공식 전위가 감소하는 것으로 나타났다. 진공 열처리된 선재가 비교적 높은 공식 전위를 보여 주었다. 진공 열처리 후 노냉과 수냉된 선재의 공식 전위 및 전류 밀도가 큰 차이를 보여주고 있다. 열처리되지 않은 선재와 진공 열처리 후 노냉된 선재가 가장 낮은 전류 밀도와 높은 공식 전위를 보이고 있다. 대기와 아르곤 열처리 분위기나 수냉의 경우는 높은 전류 밀도와 낮은 공식 전위를 보이고 있다. 대기중에서의 열처리 후 노냉된 선재와 수냉된 선재의 전류 밀도는 유의차가 존재하지 않는 것으로 나타났다. 대기중에서 열처리보다는 진공 열처리가 좋은 내식성을 갖는 것으로 나타났다. 열처리 후 수냉된 선재들간의 내식성은 유의차가 없는 것으로 나타났다.

Fig. 7은 양극분극 실험 후에 시편의 표면 형상을 관찰하였다. 그 결과 S32050의 경우, 열처리되지 않은 선재와 대기에서 열처리된 후 수냉된 선재가 1600 mV(SCE)까지 전위를 상승시킨 경우에도 선재의 표면에 공식이 발생되지 않았다. 하지만 나머지 4 종류의 시편 모두 열처리되지 않은 경우와 대기에서 열처리 후 수냉된 선재 모두 공식의 발생으로 시편에 큰 pit들을 관찰할 수 있었다.

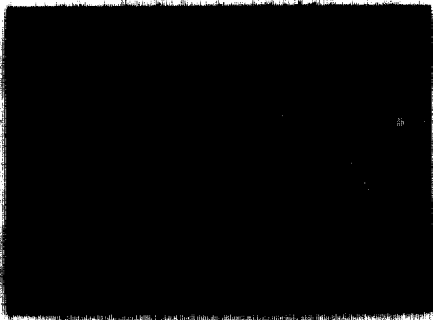
S32050 선재를 열처리한 경우와 열처리하지 않은 경우에 부동태 전류밀도의 현격한 차이와 공식의 발생을 관찰할 수 없었다. 열처리 분위기 및 냉각 방법에 대해 S32050 선재가 비교재료 사용된 상용 교정용 선재보다 덜 민감하고, 부동태 피막 및 열처리에 의해 형성된 새로운 피막의 안정성이 높은 것으로 나타났다. 진공 및 아르곤 열처리 후 노냉된 선재는 열처리되지 않은 경우와 유사한 부동태 전류밀도를 갖는 것을 볼 수 있으나 대기중에서 열처리된 후 노냉된 선재는 약 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 부동태 전류 밀도를 보여주었다. 진공 분위기에서 열처리된 후 수냉된 선재는 부동태 전류밀도가 가장 낮은 것



(a) S32050 (Control)



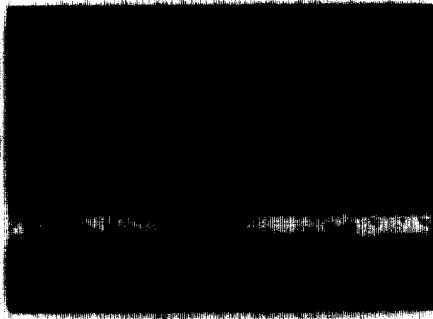
(b) S32050 (Air-Water cooling)



(c) Remanium (Control)



(d) Remanium (Air-Water cooling)



(e) Permchrome (Control)



(f) Permchrome (Air-Water cooling)



(g) Colbolov (Control)



(h) Colbolov (Air-Water cooling)

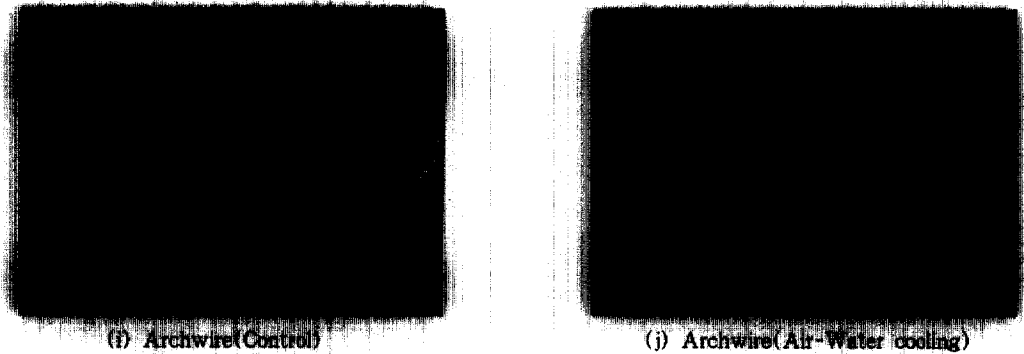


Fig. 7. Photographs of the wires after the anodic polarization test.

으로 나타났지만 피막이 일부에서 약간씩 불안정하여 양극 분극 곡선이 단계를 이루고 있는 것을 볼 수 있다. 양극분극 실험에서 S32050 선재를 높은 전위까지 상승시켜도 공식이 발생되지 않았다.

4. 고 찰

금속성 교정 장치는 부식으로 인한 금속 이온 용출의 가능성이 존재하므로 내식성이 우수한 재료의 사용과 교정 장치의 부식 특성을 고찰하는 것이 필수적이라 하겠다. 교정 장치 각각의 구성원들은 좋은 내식성을 보유한 재료를 사용하여 제조하고 있지만 이들 구성원간의 조합에 의해 부식 발생 확률이 높아질 수 있다. 브라켓과 교정용 선재, 결합선 사이의 결합에 의한 틈부식 및 갈바니 부식이 발생할 수 있고, 금속성 밴드에 브라켓의 집합을 위해 납땀된 부위의 부식이 발생할 수 있다. 그리고 구강 내에 존재하는 타액 및 기타 음식물에 존재하는 염소 이온에 의한 공식이 발생할 수 있다. 염화물의 농도가 상당히 높고 산소 농도가 인접 부위와 서로 다르며 pH가 낮은 환경에서는 스테인리스강의 부동태 피막이 불안정해지고 공식 및 틈부식이 발생할 가능성이 높다. 이와 같은 상황은 pH가 낮은 치태와 염화물이 풍부한 타액이 존재하는 구강 내의 환경과 유사하다고 할 수 있다. 부식에 의해 유리된 니켈 및 크롬 이온들은 인체에 유해한 반응을 일으킬 수 있으므로, 항상 부식의 발생을 최소화할 수 있도록 사용하여야 한다. 또한, 각종 조작 시 발생할 수 있는 결합의 원인들을 제거해야 한다.

본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위해 해수 및 인체 유사 용액에서 우수한 내식성이 입증된 초내식성 스테인리스강을 이용하여 교정용 선재를 제작하였다. 그리고 교정용 선재의 기계적 특성 향상을 위해 수행된 응력 제거 열처리 방법에 따른 교정용 선재의 부식 특성을 고찰해 보고자 하였다. 교정용 선재의 열처리 온도 및 시간 등에 관한 연구는 많이 보고 되었지만 열처리 분위기에 따른 교정용 선재의 내식성 변화에 관해 고찰한 연구는 없는 상태이므로 응력 제거 열처리 분위기와 냉각 방법에 따른 교정용 선재의 내식성 변화를 고찰하였다.

상분석 결과에서 S32050 선재는 오스테나이트 상만이 존재함을 알 수 있었고, Rermanium과 Permchrome 선재는 오스테나이트 상분율이 높게 나타났다. Colboloy와 Archwire는 마르텐사이트 상분율이 높게 나타났다. S32050은 302, 304 스테인리스강에 비해 많은 양의 Cr, Ni, Mo, N가 합금원으로 첨가되었다. 따라서 오스테나이트 안정화 원소인 Ni, N의 함량이 높을수록 상태도 상에서 오스테나이트 영역을 넓히고 Ms(martensite transformation starting temperature) 온도를 떨어뜨리며,²³⁾ 체심입방(bcc) 구조로의 변태를 어렵게 하기 때문에 초내식성 오스테나이트 스테인리스강에서 마르텐사이트를 형성하는 것이 상대적으로 어려워진다. 또한 페라이트 안정화 원소인 Cr, Mo 등도 페라이트를 형성하려는 경향을 보이기 때문에 Ms 온도를 떨어뜨리며,²⁴⁾ 교정용 선재 제작 시 즉 인발 과정에 의해 준안정상인 마르텐사이트로의 변태를 어렵게 만

들었다고 생각된다. 냉간 가공에 의한 소성 유기 마르텐사이트의 형성은 교정용 선재가 자기적 특성을 부여한다. 자기적 특성이 인체 내에 사용되는 다른 의료용 전자기기에 영향을 줄 수 있기 때문에 자기적 특성에 관한 충분한 임상적 연구가 이루어져야 한다고 생각된다.

열처리 조건 및 냉각 방법에 따른 색도 측정 결과에서, 열처리된 시편은 금속성 광택이 사라지고, 대부분의 선재는 straw color를 갖는 것으로 나타났는데, 이것은 열처리 시 형성된 Fe_2O_3 의 산화물에 의해 기인된 색으로 생각되며, 대기중에서 열처리된 교정용 선재는 적색 성분이 높게 나타나는 것을 볼 수 있었다. 그리고 이러한 산화물 외에 다른 산화물들의 생성에 의해 선재 표면이 나타내는 색은 산화물 분율과 두께 등에 의해 다르게 나타났다. 이렇게 열처리에 의해 형성된 산화물의 안정성은 산화물 조성과 구조에 따라 보호성 피막으로서 작용할 수 있는 지가 결정된다. 열처리된 S32050 선재의 표면은 straw color를 갖는 것으로 나타났고, 형성된 피막은 Fe_2O_3 또는 $FeCr_2O_4$ 인 것으로 생각된다. 기존 교정용 선재도 열처리에 의해 straw color를 갖는 것으로 나타났지만 S32050 선재의 표면에 형성된 산화물 피막의 구조가 다른 것으로 생각된다. 이들 산화물의 구조에 따라 열처리된 교정용 선재의 내식성이 결정되기 때문에 본 연구에서는 양극분극 실험을 통하여 이들 산화물의 특성 및 내식성 등을 평가하였다.

Ewers와 Greener²⁵⁾는 구강 내 특성에 관한 보고에서 실험관 부식실험 조건의 기준이 되는 구강 내 산화-환원 전위는 $-58 \sim 212$ mV(SCE)이고, pH는 6.1~7.9이며, 비자극성 타액의 산화-환원 전위는 $-17 \sim 152.5$ mV(SCE)라고 하였는데, 이와 같은 차이는 측정점, 치주 건강도 및 장착물의 질과 양에 따라 차이가 있다고 하였다. 일반적으로 실험관 부식 실험 시 대개 구강 내 전위 범위를 넓게 하여 $-300 \sim 300$ mV(SCE)로 하여 실험을 수행한다. 본 연구에서는 응력제거 열처리된 선재의 넓은 전위 영역에서의 거동을 알아보기 위해 $-600 \sim 1600$ mV(SCE)까지 양극 분극을 수행하였다. 교정용 선재의 양극 분극 시험으로부터 부동태 전류 밀도와 공식 전위 측정 결과를 보면 응력 제거 열처

리 분위기 및 냉각 방법에 의해 교정용 선재의 내식성은 크게 변화되는 것으로 나타났다. S32050 선재는 대기중에서의 열처리를 제외하고 진공 및 아르곤 열처리는 높은 내식성을 갖게 하는 것으로 나타났다. 대기중에서의 열처리 후 수냉된 선재가 노냉된 선재보다 높은 내식성을 갖는 것으로 나타났다. 열처리되지 않은 기존 교정용 선재들은 충분한 내식성을 보유하고 있는 것으로 나타났지만 진공 열처리 후 노냉된 선재를 제외한 응력 제거 열처리된 선재의 내식성이 저하되는 것으로 나타났다. 그리고 S32050 선재는 열처리에 의해 공식의 발생이 일어나지 않았지만 기존 교정용 선재는 모두 공식이 발생하였고, 높은 전류 밀도 증가를 보여주었다. 이러한 차이는 스테인리스강 선재 표면에 형성된 피막 구조에 의해 결정되는 것으로 생각된다. S32050 선재는 염소 이온과 같은 공격성 이온에 대한 높은 저항성을 갖는 피막구조를 가지고 있고, 응력 제거 열처리에 사용된 분위기에서 산화물 형성 시 이들 산화물 구조가 치밀한 것으로 판단되지만 기존 교정용 선재는 302, 304 스테인리스강으로 공격성 음이온에 대한 저항성이 낮은 불안정한 피막구조를 가지고 있으며, 열처리에 의해 높은 전류 밀도 증가를 보이는 것으로 보아 형성된 산화물 구조가 다공성이며 불안정한 것으로 생각된다.

모든 교정용 선재에 대해 인공 타액 내에서 특정 전위에서 측정된 전류 밀도를 보면, 부동태 영역 즉 전위 상승에 따른 지속적인 전류 밀도가 일정하게 유지되는 구간은 열처리 분위기 및 냉각 방법에 따라 변화되는 것을 보여 주고 있다. 이러한 현상은 교정용 선재 표면에 형성된 피막의 특성에 의해 결정되는 것으로 나타났다. 열처리되지 않은 선재와 진공 열처리 후 노냉된 선재는 부동태 구간을 갖는 것으로 나타났고, 이외에 열처리 후 수냉된 선재의 경우는 대부분이 많은 양극 용해 과정을 겪은 후 형성된 구간이 존재하지만, 높은 전류 밀도를 보이고 있기 때문에 이 영역을 부동태 영역으로 보기 어려웠다.

S32050 선재의 경우는 진공에서 열처리된 후 노냉 및 수냉된 선재 모두가 높은 내식성을 보유하고, 대기에서의 열처리된 후 수냉된 선재가 노냉된 선재보다 높은 내식성을 갖는 것 등이 기존 교정용

선재의 경우와 다르게 나타났다. 비교제로 사용된 선재는 수냉할 경우 내식성의 저하가 크게 일어나므로 수냉은 피해야 한다. 하지만 S32050 선재를 열처리한 후 수냉해도 내식성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. S32050 선재는 인공 타액 내에서 넓은 범위의 전위에 대해 공식 발생이 거의 발생하지 않았고, 열처리 분위기 및 냉각 방법에 대해 내식성 변화가 기존 선재에 비해 아주 작게 나타났다. 이는 S32050의 피막의 안정성과 산화에 대한 높은 저항성이 내식성을 높게 유지시키는 것으로 생각된다. 비교제로 사용된 선재의 경우는 구강 내 산화-환원 전위에서 공식 및 균일 부식이 충분히 일어날 수 있으므로 열처리 분위기 및 냉각 방법의 선택에 신중을 기해야 할 것이다.

5. 결 론

1. 인공 타액 내에서 초내식성 스테인리스강 (UNS No. S32050)은 높은 내식성을 보였다. 양극 분극 곡선에서 약 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하의 낮은 부동태 전류 밀도를 보였고, 공식 발생이 없는 안정한 부동태 구간을 가지고 있었다. 하지만 비교제들은 전위 상승에 따른 공식 발생으로 높은 전류 밀도를 보였다.
2. S32050 선재를 대기에서 열처리하면 표면 산화에 의해 내식성이 저하되었고, 노냉된 선재가 수냉된 선재보다 낮은 내식성을 갖는 것으로 나타났다. 하지만 대기중에서 열처리된 S32050 선재도 4 종류의 기존 선재보다 높은 내식성을 갖는 것으로 나타났고, S32050 선재는 대기중에서의 열처리 후 수냉해도 내식성의 큰 저하가 없는 것으로 생각된다.
3. S32050 선재는 진공 및 아르곤 분위기에서 높은 내식성을 보유하고 있었고, 열처리 후 수냉된 선재의 내식성을 크게 손상시키지 않았다. 하지만 비교제는 냉각 방법에 따라 내식성에 큰 차이를 보이고 있었다. 응력제거 열처리된 S32050 선재는 구강 내 산화-환원 전위에서 공식이 발생되지 않을 것으로 판단된다. 비교제는 열처리 조건에 따라 구강 내에서 공식 및 지속적인 부식이 발생할 가능성이 높은 것으로 나타났다.
4. 초내식성 스테인리스강 선재는 높은 내식성을

보유하고 있기 때문에 구강 내에서 공식 및 틈부식과 같은 국부 부식에 의한 이온 용출이 억제되기 때문에 교정용 선재로서 구강 건강 및 청결상 우수한 특성을 갖는 것으로 판단된다. S32050 선재의 경우는 열처리에 의해 내식성의 변화가 크지 않았고 안정한 피막을 유지하는 것으로 나타났다.

후 기

이 논문은 2000년도 두뇌한국 21 사업 및 국가지정연구실 사업에 의하여 지원되었음.

References

1. Y. B. Kim, *J of Korean foundation for Gnatho-Orthodontic Res.*, **2**, 151 (1995).
2. A. C. Funk, *Angle Orthod.*, **21**, 129 (1951).
3. W. A. Backofen and G. F. Gales, *Am. J. Orthod.*, **38**, 755 (1952).
4. R. W. Kohl, *Angle Orthod.*, **24**, 37 (1964).
5. G. L. Howe, E. H. Greener, D. S. Crimms, *Angle Orthod.*, **38**, 244 (1968).
6. J. H. Gardiner and A. C. Aamodt, *Dent. Practit.*, **20**, 65 (1969).
7. M. R. Marcotte, *J. Dent. Res.*, **52**, 1171 (1973).
8. R. P. Kusy and G. J. Dilley, *J. Dent. Res.*, **63**, 1232 (1984).
9. W. A. Brantley and C. L. Myers, *J. Dent. Res.*, **58**, 1696 (1979).
10. D. K. Yoshikawa, C. J. Burstone, A. J. Goldberg and J. Morton, *J. Dent. Res.*, **60**, 139 (1981).
11. N. K. Sarkar, W. Redmond, B. M. Schwaninger and J. A. Goldberg, *J. Dent. Res.*, **10**, 121 (1983).
12. M. Berge and N. R. Gjerdet, *Acta Odontol. Scand.*, **40**, 75 (1982).
13. J. W. Edie, G. F. Andreasen and M. P. Zaytoun, *Angle Orthod.*, **51**, 319 (1981).
14. G. Ravnholt, *Scand. J. Dent. Res.*, **96**, 466 (1988).

15. K. M. Speck and A. C. Fraker, *J. Dent. Res.*, **59**, 1590 (1980).
16. J. Lee, L. Lucas, J. O'Neal, W. Lacefield and J. Lucas, *J. Dent. Res.*, **64**, 317 Abs. No. 1285 (1985).
17. H. Hero, J. Valderhaug and R. B. Jørgensen, *Dent. Mater.* **3**, 125 (1987).
18. A. P. Toms, *European J. Orthodontics* **10**, 87 (1988).
19. E. H. Greener, J. K. Harcourt and E. P. Lautenschlager, *Materials science in Dentistry*, p.352, Williams and Wilkins, Baltimore (1972).
20. R. D. Barrett, S. E. Bishara and J. K. Quinn, *Am. J. Orthodon. Dentofac. Orthop.*, **103**, 8 (1993).
21. S. E. Bishara, R. D. Barrett and M. I. Selim, *Am. J. Orthodon. Dentofac. Orthop.*, **103**, 115 (1993).
22. J. K. Bass, H. Fine and G. J. Cisneros, *Am. J. Orthodon. Dentofac. Orthop.*, **103**, 280 (1993).
23. A. K. Jena and M. C. Chaturvedi, *Phase Transformation in Materials*, p.432, Prentice-Hall, New Jersey (1992).
24. G. Krauss, *Steels: Heat Treatment and Processing Principles*, p. 47, ASM International, Ohio (1990).
25. G. J. Ewers and E. H. Greener, *J. Oral Rehab.* **12**, 469 (1985).