ZrN 및 TiN 코팅된 치과교정 용 미니나사의 표면특성과 전기화학적 거동

김신영, 문영필, 박근형, 조호형, 김원기, 손미경, 최한철*

조선대학교 치과대학 생체재료학교실 및 생체재료나노계면활성화센터, 2단계 BK21

Surface Characteristics and Electrochemical Behaviors of TiN and ZrN Coated Orthodontic Mini-screw

S. Y. Kim, Y. P. Moon, G. H. Park, H. H. Jo, W. G. Kim, M. K. Son, H. C. Choe*

Department of Dental Materials & Research Center of Nano-Interface Activation for Biomaterials,
College of Dentistry, 2nd Stage of Brain Korea 21 for College of Dentistry,
Gwangju, 501-759, Korea

(Received September 22, 2008 ; revised October 7, 2008 ; accepted October 30, 2008)

Abstract

The dental orthodontic mini-screw requires good mechanical properties and high corrosion resistance for implantation in the bone. The purpose of this study was to investigate the electrochemical characteristics of TiN and ZrN coated orthodontic mini-screws, mini-screws were used for experiment. Ion plating was carried out for mini-screw using Ti and Zr coating materials with nitrogen gas. Ion plated surface of each specimen was observed with field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX), and electrochemical tester. The surface of TiN and ZrN coated mini-screw were more smooth than that of other kinds of non-coated mini-screw due to decrease of machined defects. The corrosion current density of the TiN and ZrN coated mini-screw decreased compared to non-coated sample. The corrosion potential of TiN and ZrN coated mini-screw were higher than that of non-coated mini-screw in 0.9% NaCl solution. The pitting corrosion resistance increased in the order of ZrN coated, TiN coated and non-coated wire. Pitting potential of ZrN coated mini-screw was the highest in the other specimens.

Keywords: Orthodontic mini-screw, TiN coating, ZrN coating, Electrochemical characteristics, Ion-plating

1. 서 론

교정용 미니스크류는 선재, 브라켓과 더불어 교정부분에서 필수적인 기구로 알려져 있으며 치아를 이동하려는 힘에 대한 저항을 고정원이라고 하는데 주로 입술이 많이 돌출되어 있는 경우와 같이 절대적 고정원이 필요 하거나 치아의 상실 등으로 적절한 치아 이동을 위한 고정원을 얻을 수 없을 경우에 사용한다. 대개는 고정성 교정장치와 함께 사용되고 여러 개의 치아를 동시에 이동시키는 것을 가능하게 하므로 치료 기간을 단축시킬 수 있으며 티타늄 재질의 작은 나사 형태로 잇몸 뼈에 심어서

사용하게 된다. 미니스크류(미니 임플란트)를 이용해서 치아를 빨리 움직이고 어금니를 전혀 앞으로 나오지 않게 하여 돌출된 이를 효과적으로 빠르게 원하는 만큼 넣을 수 있다. 또한 종전 치료방법 만으로는 힘들었던 치아 이동도 미니스크류를 이용할 경우 가능해 저서 교정치료의 한계를 넓히는 역할을 하고 있다. 이러한 미니스크류는 구강 내에 매식되기 때문에 생체안정성을 포함하여 강도가 어느 정도 유지 되어야 하며 이들 교정용 미니스크류는 보철용 임플란트와 같이 구강 내에서 재료의 내식성과 물리적 특성에 대한 개선이 선행되어야 한다. 교정용 미니스크류는 침단 부위가 가늘고 약하여 매식하는 도중에 끝이 휘거나 부러지는 문제점이 있다. 이를 개선하기 위한 방법은 이온플레이팅법

*Corresponding author. E-mail : hcchoe@chosun.ac.kr

을 이용한 표면처리를 통하여 개선할 수 있다. plasma 기술을 응용한 ion-plating 법이 개발된 이래 내식, 내마모, 장식 등의 목적으로 피막을 증착시킬 수 있고, 기판으로는 금속, 유리, 세라믹, 플라스틱 재료까지 대상이 될 뿐 아니라 화합물이나 복합 재료의 피막도 얻을 수 있다. TiN은 내식, 내마모, 낮은 마찰계수의 특성을 가지는 피막¹⁾이라고 보고하였으며, ion-plating 법의 응용으로 여러 가지 치과용 금속에 TiN 피막을 코팅처리한 후 TiN 피막의 기초적 성질을 조사한 결과, 내마모성, 내변색성이 향상되었고 기계적 성질도 증가하였다는 것을 보고²⁾하였다.

일반적으로 금속이나 교정재료에 내식성과 내마모성을 부여하기 위하여 금속공학적으로 TiN과 ZrN을 보호피막으로 코팅하는 연구³⁾가 계속되고 있으며 TiN은 면심입방격자(fcc)구조와 4.235 Å의 격자상수를 가지며 2000 Hv 이상의 경도를 나타내고 ZrN은 2500 Hv의 경도를 나타낸다고 보고³⁾하고 있다. 대체적으로 TiN보다는 ZrN피막이 안정하고 표면의 특성이 좋을 수 있으며 우수한 화학적 안정성으로 내식성, 내마모성 및 강도를 필요로 하는 재료에 코팅⁴⁾하고 있다. 현재 응용되고 있는 코팅방법은 TiCl₄, N₂ 및 H₂가스를 이용하는 CVD (chemical vapor deposition), ion-plating법 및 PVD (physical vapor deposition)법이 사용되고 있다⁵⁾. 과거에는 ZrN과 TiN 코팅이 주로 CVD법에 의해 수행되었으나 반응가스에 의한 오염과 600°C 이상의 고온처리에 따른 소재의 변형⁶⁾을 피하기 위해 현재는 주로 PVD법이나 ion-plating법에 의해 처리되고 있으며 그 중 ion-plating은 다른 PVD 방법에 비하여 코팅막과 기저와의 접착력이 가장 우수한 장점이 있다. 일반적으로 ZrN과 TiN 박막의 기계적 성질은 코팅층의 표면이나 계면특성에 의해 크게 영향을 받으므로 이러한 결함을 억제하는 것이 중요하다. Harju 등⁷⁾은 강에 질화층을 형성시킨 후 TiN을 코팅하여 이 질화층이 TiN 코팅층의 내마모성에 미치는 영향을 조사한 결과 질화층을 형성시키지 않은 경우보다 우수한 내마모성을 갖는다고 하였으나 현재까지의 연구자들에 따르면 코팅층의 높은 경도와 인성 및 소재-박막층간의 우수한 접착력을 얻기 위해서는 소재의 온도가 중요하며 ion-plating방법이 좋은 방법이라고 알려져 있다. 또한 재료의 내식성을 향상시키기 위해 소재에 TiN 코팅을 행하며 전해액에서 산화피막(TiO₂)의 형성을 촉진하여 생체적합성과 재료의 안정성을 증가시키고 TiN 박막이 결함부위를 막아 내식성을 향상시키는 것으로 보고되어 있다⁸⁾. 그러나 교정선과 브

라켓과 같은 교정용기구에 ion-plating법을 이용하여 TiN과 ZrN을 코팅하였을 때의 마찰력이나 교정력에 미치는 연구는 있으나 미니나사에 ZrN과 TiN을 코팅하여 내식성과 생체안정성을 고찰한 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 내마모 및 내식성이 우수한 TiN과 ZrN을 교정용 미니스크류에 ion-plating시킨 후, 부식특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 연구재료

본 실험의 코팅과 부식시험에 사용된 미니스크류는 Ti-6Al-4V합금을 이용하여 JAEIL MEDICAL Co, Korea에서 제조한 것을 사용하였다.

2.2 연구방법

2.2.1 미니스크류의 TiN 및 ZrN ion-plating

연구에 사용된 코팅조건은 Table 1과 같으며 플라즈마 아아크 ion-plating 장치(Cliotek Ion-Plating, Cliotek, Inc. Korea)에 시험편을 장착한 후, 진공챔버를 3.0×10^{-5} torr까지 배기시키고 mass flow controller를 이용하여 Ar gas를 10~20 mtorr로 공급하였다. 이후 900W의 power로 Ar 플라즈마를 발생시킨 후 시료대에 DC를 인가하여 약 10분 동안 산화층을 비롯한 시험편 표면의 오염물질을 제거한 후, 진공챔버를 다시 3.0×10^{-5} torr로 배기시켰다. ion-plating을 위하여 질소가스를 TiN 코팅의 경우 10~20 mtorr, ZrN 코팅의 경우는 9~10 mtorr로 공급하였으며 코팅시간을 10 min으로 하여 코팅층의 두께가 2.0~2.5 μm 가 되도록 하였다. 시편의 회전속도는 0.5 RPM으로 하여 미니스크류의 모든 부위에 코팅이 균일하게 이루어지도록 하였으며 접착도를 증가시키기 위하여 나사의 온도는 350~380°C로 하였다.

2.2.2 코팅된 미니스크류의 표면관찰 및 조성분석

Ion-plating된 교정선과 브라켓 표면은 금속현미경과

Table 1. Coating condition of TiN and ZrN

	TiN	ZrN
Base Pressure	3.0×10^{-5} torr	3.0×10^{-5} torr
Gas	Ar(10-20 m torr)/ N ₂ (10-20 m torr)	Ar(10-20 m torr)/ N(9-10 m torr)
Deposition Time	60 min	60 min
Power Supply	900W	900W
Thickness	2.0-2.5 μm	2.0-2.5 μm

Table 2. The condition of electrochemical corrosion test

Potentiodynamic Test	CPPT Test
Potential: -1500~2000 mV	Potential E_i : -1000 mV Potential E_v : 1500 mV Potential E_F : -800 mV
Solution : 0.9%NaCl Working electrode : Sample Reference electrode : SCE Counter electrode : High dense carbon Scan rate : 1.667 mV/S Temp.: $3.65 \pm 1^\circ\text{C}$	

FE-SEM(field-emission scanning electron microscopy)으로 관찰하였으며 조성은 EDX(Energy Dispersive X-ray spectroscopy)를 사용하여 분석하였다.

2.3 전기화학적 시험

전기화학적 방법을 이용한 부식시험은 Table 2와 같이 potentiostat(model:263A, EG & G Co, USA)을 사용하여 동전위법으로 실시하였다. 전해액 700 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 고밀도 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 주사

속도로 -1500 mV에서 +2000 mV까지 전위를 가하여 1차 전기화학적 부식시험을 하였으며 실험시마다 시편과 전해액을 교환하였다. X축은 전류밀도의 로그값을 Y축은 전위로 하여 컴퓨터에서 자동으로 곡선을 얻었다.

미니스크류의 공식특성(pitting corrosion)을 조사하기 위하여 CPPT(cyclic potentiodynamic polarization test)방법⁹⁾을 사용하였다. 즉 0.9% NaCl 전해액에서 1.667 mV/s의 전위주사속도로 정방향주사를 전위 E_v 가 1500 mV까지 행한 후 같은 전위주사속도로 -800 mV까지 역방향주사시킨 다음 부식실험을 중지하였을때 공식전위(pitting potential) 또는 부동태 파괴전위(E_{pit} : passive film breakdown potential)와 재부동태화전위(E_{rep} : repassivation potential)로 TiN 및 ZrN 코팅표면의 공식저항을 조사하였다.

2.4 부식표면 관찰

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

3. 연구결과

3.1 TiN 및 ZrN 코팅된 미니스크류의 표면조사

교정용 미니스크류에 ion-plating된 ZrN과 TiN 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 1~3

Fig. 1. FE-SEM and EDX showing surface morphology of non-coated orthodontic screw. (a) overall (b) surface at arrow mark point of photo (a), (c) EDX

Fig. 2. FE-SEM and EDX showing surface morphology of TiN-coated orthodontic screw. (a) overall (b) surface at arrow mark point of photo (a), (c) EDX

Fig. 3. FE-SEM and EDX showing surface morphology of ZrN-coated orthodontic screw. (a) overall (b) surface at arrow mark point of photo (a), (c) EDX

에 나타내었다. Fig. 1은 미나사아에 ZrN과 TiN을 코팅하지 않은 경우의 FE-SEM사진으로 (a)는 저배율로 코팅되지 않은 미나스크류의 전체 표면상태를 나타내며 (b)는 화살표부분을 고배율로 촬영한 사진이다. 화살표부분은 골에 해당하는 부분으로 기계적 가공에 의한 스크래치와 기계적 결함이 그대로 존재하였다. 그 부분에서 EDX를 이용하여 표면의 성분을 조사한 것이 (c)이다. 여기에서 보면 미

나스크류의 성분인 Ti-6Al-4V합금을 구성하는 Ti, Al, V의 성분이 검출되고 있다. TiN을 코팅한 경우는 Fig. 2에 나타내었으며 (a)는 전체 미나스크류를 나타내고 (b)는 화살표부분에서 FE-SEM을 사용하여 500배로 관찰한 것으로 표면에서 기계적 결함인 스크래치가 나타나지 않고 표면에 질화물이 형성되었음을 알 수 있다. (c)는 EDX를 사용하여 표면에서 성분을 검출한 결과로 Ti와 N의 피크가 높

Fig. 4. Anodic polarization curves of non-coated, TiN coated and ZrN coated orthodontic screw after potentiodynamic test in 0.9%NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

게 나타나 질화물이 표면에 형성되었음을 보인다. Fig. 3은 ZrN을 코팅한 미니스크류이며 (a)는 전체 사진을 보이며 (b)는 화살표부분에서 ZrN코팅된 표면을 보인다. (c)는 EDX를 이용한 표면의 성분 검출결과이며 Zr 및 N 등이 검출되고 있어 코팅이 잘 이루어졌다.

3.2 TiN 및 ZrN 코팅된 미니스크류의 전기화학적 시험

코팅효과가 미나사의 양극분극특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 양극분극시험을 행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 양극분극 곡선은 전류밀도가 낮은 경우가 내식성이 우수하다고 생각할 수 있는데 코팅된 미니스크류의 경우가 코팅되지 않은 것에 비하여 전류밀도가 전체적으로 감소하는 경향을 보였다. ZrN을 코팅한 경우는 TiN을 코팅한 경우에 비하여 곡선이 왼쪽에 위치하여 내식성이 증가하였으며 구강내 최대전위인 250 mV대에서 전류밀도 값은 ZrN이 코팅된 경우가 $3.0 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, TiN 코팅의 경우가 $5.0 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 코팅하지 않은 경우는 $3.0 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 를 나타내어 ZrN 코팅한 경우 전류밀도가 가장 낮게 나타났다. 부식전위 값은 ZrN 코팅한 경우는 -280 mV를, TiN을 코팅한 경우는 -270 mV를, 코팅하지 않은 경우는 -510 mV로 낮게 나타나 내식성이 TiN 및 ZrN 코팅한 경우가 높게 나타났다. 데이터를 정리하여 Table 3에 나타내었다.

3.3 TiN 및 ZrN 코팅된 미니스크류의 공식시험

Fig. 5는 TiN 및 ZrN 코팅된 미니스크류를 0.9% NaCl용액에서 공식을 측정한 CPPT곡선이다. CPPT

Table 3. Corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (I_{corr}), and current density ($I_{250\text{mV}}$) of orthodontic screw alloy after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

	Non-coated	TiN-coated	ZrN-coated
E_{corr} (mV)	-510	-270	-280
I_{corr} (mA/cm^2)	1.2×10^{-6}	1.8×10^{-7}	7.0×10^{-7}
$I_{250\text{mV}}$ (mA/cm^2)	3.0×10^{-6}	5.0×10^{-7}	3.0×10^{-7}

Fig. 5. CPPT curves of non-coated, TiN coated and ZrN coated orthodontic screw after potentiodynamic test in 0.9%NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

곡선으로부터 코팅한 경우는 재부동태화곡선이 훨씬 왼쪽에 나타나 공식에 대한 저항성이 크게 나타났으며 ZrN을 코팅한 경우는 공식전위가 750 mV이고, TiN은 600 mV 및 코팅하지 않은 경우는 250 mV를 나타내고 있다. 부식전위는 ZrN코팅한 경우가 -500 mV, TiN을 코팅한 경우는 -250 mV 및 코팅하지 않은 경우는 -550 mV 이므로 공식저항성을 나타내는 $|E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}|$ 값은 ZrN이 1250 mV이다. TiN을 코팅한 경우는 850 mV 및 코팅하지 않은 경우는 800 mV를 나타내어 ZrN을 코팅한 경우가 내공식성이 가장 우수함을 보였다.

부식시험 후 부식표면을 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6은 FE-SEM을 이용하여 촬영한 코팅하지 않은 시편(a)과 TiN(b) 및 ZrN(c)을 코팅한 부식사진으로 코팅되지 않은 (a)는 표면에서 pit와 많은 부식생성물을 보였지만 TiN과 ZrN을 코팅한 (b)와 (c)에서는 (a)와 같이 pit는 발견되지 않았고 질화표면을 그대로 유지하고 있음을 보인다. 부식표면의 EDX분석결과, 표면에서는 코팅물질과 더불어 부식생성물을 나타내는 Cl이 검출되고 있다.

4. 고 찰

적절한 치아 이동을 위한 고정원을 얻을 수 없을

Fig. 6. SEM and EDX peaks showing the corrosion surface of non-coated (a), TiN coated(b) and ZrN coated(c) orthodontic mini-screw after potentiodynamic test in 0.9%NaCl solution at 36.5±1°C.

경우에 사용하는 미니스크류는 구강 내에 매식되기 때문에 생체안정성을 포함하여 강도가 어느 정도 유지 되어야 하며 구강 내에서 재료의 내식성과 물리적 특성을 필요로 한다.

본 연구에서는 ion-plating법을 사용하여 TiN과 ZrN을 코팅하였으며 사용된 ion-plating법은 Berghaus¹⁰⁾에 의해 처음 보고된 이후 질화장비의 하드웨어적인 발달과 플라즈마의 용이한 조절이 가능해짐에 따라 급격한 발전을 거듭하여 이미 저합금강의 표면경화목적으로 사용되고 있다¹¹⁾. 이 방법은 고온에서 행하는 침탄에 의한 경화와는 달리, 이온 질화의 경우 플라즈마를 이용한 저온공정이 가능하므로 재료의 변형을 최소화하면서 표면경화를 얻을 수 있다⁶⁾.

이러한 장점을 이용하여 ZrN과 TiN피막을 미니스크류에 코팅하여 보면 TiN의 경우는 금빛을 보이며 ZrN은 옅은 금빛을 보인다고 알려져 있다¹²⁾. 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 미니스크류에 코팅을 하지 않은 경우에 비하여 코팅한 경우가 아주 매끄러운 형상을 보였는데 ZrN은⁵⁾ TiN에 비하여 코팅이 균일하게 뿔뿔더러 고배율로 관찰하더라도 입자가 아주 작게 나타나 표면에서 코팅이 균질하고 코팅피막의 밀도가 높음을 알 수 있었다. FE-SEM으로 관찰된 미니스크류의 표면거칠기는 기계적 가공에 의한 스크래치에 따라서 차이를 보이는데 TiN과 ZrN을 코팅처리하면 그 표면의 거칠기는 크게 감소되며 특히 ZrN의 코팅표면의 거칠기를 최소화하였다. Fig. 2와 3에서 고배율로 본 표면은 아주 작은 알갱이로 구성되었는데 이들 알갱이는 TiN과 ZrN을 코팅시킨 후 코팅층의 단면부를 조사에서 주상정의 조직(columnar structure)으로 성장하고 특정

방향으로의 결정이 성장하면서 표면에서는 알갱이로 나타난 것으로 보고되어있다¹²⁾. 이는 표면에너지가 가장 낮은 방향으로 결정성장이 이루어지며 TiN(111)이 우선방위로 성장하며 TiN(200)과 TiN(220)의 방향으로도 성장한다. 이러한 성장방향은 증착공정(기판온도, 증착속도, 모재)의 인자에 따라 좌우되며 치밀한 성장을 하여 내식성과 내마모성을 증가 시킨다¹³⁾. 특히 기판위에 일차로 Ti를 코팅하면 더 큰 효과를 얻을 수 있는데 그 기구는 일차코팅된 Ti가 TiN 박막의 결정구조를 치밀한 방향으로 개선하여 코팅 층의 경도와 내마모성을 크게 향상시킨다. 본 연구에서도 코팅된 표면의 거칠기는 육안으로 확연히 구별되는데 코팅된 경우가 매끄러운 형태를 보여 내마모성을 감소시키고 전기화학적으로 안정한 표면을 제공할 수 있다는 것을 알 수 있다.

미니스크류의 구강내에 매식은 끝부분의 강도부여와 함께 내식성을 증가시켜야 하기 때문에 코팅처리한 효과가 부식특성에 미치는 영향을 조사한 결과 코팅된 미니스크류의 경우, 코팅되지 않은 것에 비하여 전류밀도가 전체적으로 감소하여 왼쪽에 위치하여 전류밀도 값이 감소하는 경향을 보였다. 전류밀도는 미나사의 표면에서 금속이온을 방출하도록 외부에서 인위적으로 전위를 가하여 전자의 크기로 이온의 용출을 측정하는 것이므로 전류의 크기가 작을수록 이온의 용출이 작다는 것을 의미하므로 결국 구강 내에서 나타나는 전위가 보통 -300 mV에서 +300 mV범위 내에 있기 때문에 250 mV를 가하여 전류밀도를 보면 ZrN이 코팅된 경우가 $3.0 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 으로 가장 낮고 TiN코팅의 경우가 $5.0 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 으로, 코팅하지 않는 경우가 $3.0 \times$

10^{-6} A/cm^2 으로, 이런 순으로 증가되어 ZrN코팅한 경우가 전류밀도가 가장 낮게 나타내어 내식성이 가장 우수함을 보였다. 이는 Fig. 1, 2, 및 3에서 표면관찰을 통하여 확인하였듯이 ZrN을 코팅한 경우 아주 조밀한 코팅이 이루어짐으로써 내식성이 크게 증가된 것으로 생각된다. 재료의 표면에서 산화와 환원이 발생되기 시작하는 부식전위 값이 ZrN코팅된 표면에서 가장 높게 나타나 표면에 가장 안정된 피막의 형성으로 내식성이 가장 우수함을 알 수 있다.

TiN 및 ZrN 코팅된 미니스크류의 공식시험결과, 코팅된 미니스크류의 경우, 코팅되지 않은 것에 비하여 코팅된 경우가 전류밀도의 감소로 왼쪽에 위치하여 전반적인 영역에서 전류밀도 값이 감소하는 경향을 보여 내공식성이 우수함을 보였다. 코팅된 것과 되지 않은 것의 공식특성차이는 표면에 형성된 기계적 결합의 노출과 코팅물질로 인한 결합의 감소 때문이며 0.9% NaCl에서 Ti-6Al-4V합금의 표면에 형성된 TiO_2 피막이 Cl 이온에 의해 pit가 쉽게 발생되는데 주로 기계적인 결합부위에서 우선적으로 침식이 되기 때문으로 생각된다. 공식전위가 코팅되지 않은 경우 250 mV이지만 ZrN코팅의 경우는 750 mV를 나타내어 공식저항성이 우수함을 보인다. 또한 TiN과 ZrN이 코팅됨으로써 공식전위의 값은 크게 상승함으로써 0.9% NaCl용액에서 아주 우수한 내공식특성을 나타내 코팅의 효과가 큼을 알 수 있다. 공식의 저항성을 CPPT방법으로 조사하면 코팅효과를 알 수 있는데 CPPT방법은 Fig. 5에서와 같이 공식저항은 분극곡선상에서 전위를 정방향 주사하고 다시 역방향 주사를 행하면 정방향에서 공식전위(E_{pit})가 나타나고 역방향에서 재부동태화전위(E_{rep})가 나타나며 재부동태화전위와 부식전위의 차 $|E_{\text{pit}} - E_{\text{rep}}|$ 를¹³⁾ 이용하거나 $|E_{\text{pit}} - E_{\text{rep}}|$ 를 사용하여 공식저항성을 나타내는데 $|E_{\text{pit}} - E_{\text{rep}}|$ 값은 ZrN이 1250 mV, TiN을 코팅한 경우는 850 mV 및 코팅하지 않은 경우는 800 mV를 나타내어 ZrN을 코팅한 경우가 내공식성이 가장 우수함을 알 수 있다. 이는 코팅표면에서 $\text{TiN}(\text{ZrN}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2(\text{ZrO}_2) + 1/2\text{N}_2$ 와 같은 반응¹⁴⁾이 촉진되고 따라서 TiO_2 , TiO_2N , $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 및 ZrO_2 가 표면에 형성됨으로써^{8,9)}, Cl 이온에 대한 저항을 하여 공식을 억제하기 때문으로 생각된다. 이로 인하여 Fig. 6의 사진과 같이 코팅하지 않은 경우는 많은 pit가 표면에서 발견되고 있으며 TiN 및 ZrN 코팅을 행하면 코팅피막 그대로 존재하여 내공식성이 크게 증가함을 알 수 있다. 부식 후 표면에서 TiN이 코팅된 경우는 주로 Ti, N, Cl, Al, V, Na 등이 검출되었으며 ZrN을 코팅한 경우는 표면에서 Zr, N, Al, V, Ti, Na 및 Cl이 검출

되었는데 이는 TiO 나 Ti_2O_3 를 표면에 형성하고 Cl 이온이 존재한 전해액에서 코팅층의 Ti가 $\text{Ti} + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiCl}_2 + 2\text{NaOH} + 2\text{H}$ 와 같이 반응하여 TiCl_2 등이 표면에 형성되었기 때문에 Cl 이온 등이 검출되고 있다.

부식시험 후 부식표면을 관찰한 해보면 CPPT곡선결과와 잘 일치함을 보이는데 코팅하지 않은 미니스크류는 기계적인 가공결함이 있는 부위에서 부식생성물이 많이 나타나 결함이 존재한 부분에서 집중적으로 부식되었음을 알 수 있다. 이러한 이유로 ZrN이나 TiN이 코팅된 표면에서는 pit가 거의 나타나지 않는다. 이는 앞에서 고찰한 바와 같이 TiN과 ZrN이 표면에 TiO , TiO_2 및 ZrO_2 등과 같은 부식생성물을 표면에 형성하는 것으로 생각된다. 즉 TiN의 경우, $2\text{TiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{TiO}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2$, $2\text{TiO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_4\text{TiO}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2$ 등이 나타날 수 있으며, $\text{TiN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + 1/2\text{N}_2$ 와 같은 반응¹⁵⁾이 촉진되고 따라서 TiO_2 , TiO_2N , 및 $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 표면에 형성됨으로써^{8,9)}, Cl 이온의 침식에 대한 저항을 하여 공식을 억제하는 것으로 알려져 있다. 또한 pH가 5.34인 0.9% NaCl 용액에서의 TiN이 코팅되지 않은 경우 거의 부식이 되지만 TiN이 코팅된 경우는 코팅층에 존재한 Ti가 티타늄의 pH-전위도표¹⁵⁾와 같이 pH 5.34정도에서는 TiO 나 Ti_2O_3 를 형성하여 내식성이 우수함을 보이며 Cl 이온이 존재하면 $\text{Ti} + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiCl}_2 + 2\text{NaOH} + 2\text{H}$ 반응으로 TiCl_2 를 표면에 형성될 수 있다. 그러나 TiN피막의 코팅이 완벽하게 이루어지지 않는 부분에서는 코팅피막이 염소이온에 의해 쉽게 파괴되면서부터 이러한 결합부위에서 TiN이 귀한(noble)표면을 제공하고 결합부위에서 천한(base) 경향이 크게 되어 염소에 의한 자기촉매반응¹³⁾을 촉진함으로써 부식이 더 심하게 발생되면서 큰 pit가 생성될 수도 있다. 표면에 형성된 부식생성물은 표면에 주로 NaCl이 석출되고 Ti와 Zr에 의해 형성되어 EDX분석에서 이들 원소가 검출된 것으로 생각된다.

이러한 결과로 부터 교정용 미니스크류의 표면에 TiN 및 ZrN을 코팅하여 세포독성 없이 내식성을 개선하고 강도부여로 인한 매식과정에서 파절되는 문제를 개선시킬 수 있어 교정용 기구에 코팅을 행함으로써 임상적인 효과를 증대시킬 수 있을 것으로 생각된다.

5. 결 론

치과교정용 미니나사의 부식특성에 미치는 ZrN 및 TiN 코팅영향을 조사하기 위하여 ion-plating법

을 이용하여 TiN과 ZrN을 코팅한 후 표면특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ZrN과 TiN을 코팅한 미니스크류는 표면에서 기계적인 가공 결함이 감소하고 작은 알갱이가 조밀하게 구성된 균일한 코팅표면을 나타냈다.

2. 미니스크류에 ZrN과 TiN이 코팅된 경우에는 전류밀도가 감소하고 부식전위가 증가하였으며 부식전류밀도는 감소하여 내식성이 향상되는 경향을 나타냈다.

3. 미니스크류의 공식저항은 ZrN을 코팅한 경우가 가장 우수하였으며, TiN 및 코팅하지 않은 순으로 감소되었다.

이러한 결과를 토대로 미니스크류의 표면에 TiN 및 ZrN을 코팅하여 내식성의 개선과 강도의 부여하기 위하여 교정용 장치에 코팅을 행함으로써 임상적인 교정효과를 크게 증대시킬 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. D.E. Peebles, L.E. Pope, Thin Solid Films 173, (1989) 19.
2. K.H. Habig, Surf. Coat. Technol., 42, (1990) 133.
3. R.I. Damaschek, L. Strydom, H.W. Bergmann, Surf. Eng., 13, (1997) 128.
4. J.C. Knight, T.F. Page, Thin Solid Films, 193, (1990) 431.
5. E. Erturk, H.J. Heuvel, Thin Solid Films, 153, (1987) 135.
6. A.T. Santhanam, US Patent 5, (1993) 257.
7. E. Harju, A.S. Korhonen, L. Jiang, E. Ristolainen, Surf. Coat. Technol., 85, (1996) 189.
8. A. Ramalho, M.T. Viera, A.S. Miranda, Proceedings of 6th international congress on tribology (EUROTRIB93), Budapest(Hungary), Edited by Mihaly Kosma, 3, (1993) 309.
9. H.C. Choe, Surf. Coat. Technol., 112, (1999) 299.
10. B. Berghaus, German Patent DRP (1932) 639.
11. J.A. Thornton and A.S. Penfold, Thin Film Processes, edited by J.L.Vossen and W. Kern, Academic Press, (1978) 75.
12. H.C. Choe, Y.M. Ko, Materials Science Forum, 475, (2005) 2287.
13. D.A. Jones, Principles and prevention of corrosion, Maxwell MacMillan International Ed, New York, (1992) 21.
14. D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, Titanium in medicine, Springer, (2001) 320.
15. M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press, New York, (1966) 193.