대치교정지 1995. 25 : 43-54

TiN 피막 처리된 스테인레스강 교정용 장치물의 금속 유리에 대한 연구

김 명 숙[1] · 성 재 현[2] · 권 오 원[3]

TiN 피막 처리된 스테인레스강 교정용 장치물이, 전해질이 있는 구강내에 장기간 장착될 때 발생할 수 있는 금속 유리 정도를 파악하기 위해 상악 편측에 해당하는 모조 교정 장치를 제작하였다.

welding을 실시하고 TiN 피막 처리한 시편을 제1군으로, welding을 실시하지 않고 TiN피막 처리한 시편을 제2군으로, welding을 실시하고 TiN 피막 처리를 하지 않은 시편을 제3군으로 welding과 TiN 피막 처리를 실시하지 않은 시편을 제4군으로 하여 각 군당 10개씩의 시편을 준비하였다.

각 시편을 인공 타액내에 15일간 침적하여 용액 속에 유리되어 용해된 니켈과 크롬의 누계와 침전물 형태로 존재하는 니켈과 크롬의 양을 측정하여 총량의 차이를 TiN 피막 처리 유무와 welding 유무에 따라 t-test로 검정한 결과, welding을 실시한 두 군중 TiN 피막 처리한 군에서 금속 유리량이 더 적었으며, TiN 피막 처리한 두 군중 welding을 실시하지 않은 군에서 금속 유리량이 더 적은 것으로 나타났다.

표면 조직 관찰시 welding을 실시한 두 군에서 수많은 침전물과 pitting corrosion이 보였으며 이 중 Tin 피막 처리한 군에서 그 정도가 낮았다.

본 실험을 통하여 스테인레스강 교정용 장치물에 TiN 피막 처리시 심미성 및 각종 물성의 개선 이외에도 금속 유리의 정량적인 분석 결과 내식성이 현저히 개선됨을 알 수 있었다.

(주요단어 : 금속 유리, TiN 피막 처리, 내식성)

I. 서 론

부식 저항이 강한 강철의 개발을 위한 선학들의 꾸준한 노력에 이어 1900년대 초 Strauss & Maurer는 니켈과 크롬이 다량 함유된 강철의 개발과 함께 이의 우수한 부식 저항성을 확인한 바 있으며 이후 수십여 종의 스테인레스강이 개발되어져 왔다[1]. 또한 1930년대 초 전기용접과 납착법이 교정 영역에 응용[2-4]되어지면서 스테인레스강은 그 조작성과 가공성이 개선되어져 현재까지 임상 교정에서 가장 널리 쓰이는 재료가 되고 있다.

주로 사용되는 스테인레스강 합금은 부식 저항이 가장 뛰어난 오스테나이트군으로서 철과 함께 17-20%의 크롬, 7-10%의 니켈, 0.08%-2%의 탄소와 이외 소량의 금속 원소들로 구성되어져 있으며[1,5,6] 이중 크롬은 합금의 내식성을 부여하고, 니켈은 오스테나이트상태를 안정화시키고 강도와 부식 저항성을 증가시키며, 탄소는 강도의 부여와 함께 니켈과 더불어 오스테나이트 형성을 도운다[7-9].

이러한 스테인레스강은 우수한 경도와 강도, 탄성 및 내식성등의 기계적, 화학적, 물리적 제 성질에도 불구하고 비귀금속 특유의 금속 광택으로 인하여 오랜 기간을 요하는 교정 치료에서 환자들에게 심미적인 면에서 다소의 결함을 안겨주고 있으며, 또한 구강내는 온도, 타액의 양과 성질, 미생물, 효소작용, 치태, 단백질, 음식물의 물리적 · 화학적 성질, 그리고 신체와 구강의 건강상태 등이 복합적으로 작용하여 금속

[1]경북대학교 치과대학 치과교정학교실, 개원의
[2]경북대학교 치과대학 치과교정학교실, 교수
[3]경북대학교 치과대학 치과교정학교실, 교수

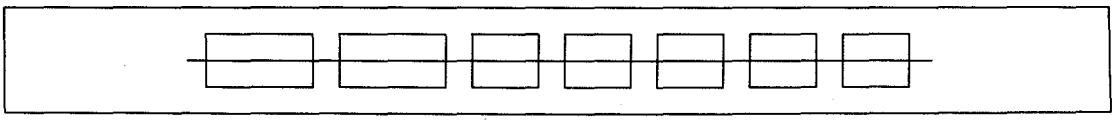


Fig. 1. Simulated maxillary half-arch used to measure the release of nickel and chromium in artificial saliva.

의 안정성에 영향을 미칠 수 있으므로 치과계에서는 일찍부터 비귀금속의 부식에 대한 문제가 제기되어 왔다. 그리고 전기용접, 납착, 기계적 작용 및 열처리 등은 크롬에 의한 부동태 피막층을 소실시켜 금속의 부식 감수성을 더욱 증가시킨다[2-4,7,10-14].

Toms[7]는 이러한 금속의 부식이 장치의 형태(dimension)를 변화시키고 치아에 가해지는 응력을 감소시키며, 장치의 파절과 함께 독성의 부식 산물에 의한 인체의 과민 반응을 야기할 수도 있다고 하였다.

Mueller 등[10]은 차아염소산과 산이 금속에 침해 작용을 일으켜 표면의 파괴와 함께 부식 저항성을 감소시키고 납착 부위에서 부식이 더 증가하였음을 보고한 바 있고, 또한 탄소 함유량이 많은 금속에서 부식 저항성이 감소한다고 하였으며[11,15], Sarkar 등[19], Sarkar와 Schwaninger[20], Schwaninger 등[21] 및 Edie 등[22]은 제조 과정에서 선재의 인발(drawing)과 산세(pickling)시 발생한 표면의 결함에 의해 부식이 증가한다고 하였다.

Ceen과 Gwinnett[18], Maijer와 Smith[15] 및 Gwinnett[16]는 브라켓의 metal base에서 유리된 금속이 접착용 레진내에 존재하는 균열을 통하여 법랑질의 영구변색을 야기함을 보고한 바 있다. 부식에 의해 유리된 금속은 인체에 악영향을 미칠 수 있으며 실제로 정형외과나 악안면 구강외과에서 사용하는 스테인레스강 매식물이나 선재에서 유리되는 니켈 등의 금속성분에 의해 과민 반응이 발생한 예[23-26]가 여러 차례 있었다. Bergman 등[27]과 Magnusson 등[28]은 치과용 합금으로부터의 니켈의 유리를 보고하고 이에 의해 알러지가 유발되거나 더욱 악화된다고 하였으며, 교정 영역에서도 Greig[29]와 Dickson[30]이 headgear의 사용으로 발생한 접촉성 피부염에 대해 보고한 바 있고, Rickles[31]와 Levy 등[32]은 치과 재료가 알러지 반응을 일으킨다고 하고 교정 장치물에 의한 니켈 알러지를 보고한 바 있다.

스테인레스강에서 유리되는 성분으로는 니켈과 크롬이 주종을 이루며 니켈이 금속에 의해 유발되는 알러지성 접촉성 피부염의 가장 흔한 원인 중의 하나로 알려져 있으며[33-35] 크롬 또한 중요한 원인이 된다[34,36].

스테인레스강은 현대인의 일상 생활과 밀접한 관계를 가지며 그 사용 빈도의 증가와 함께 니켈에 대한 과민 반응도 점점 증가[37,38]하고 있으므로 구강내 장기간 장착되는 교정용 재료의 금속 유리는 임상 교정에서 중요하게 인지되어야 할 문제라고 생각된다.

비귀금속 재료의 심미성, 내식성 및 내마모성을 증가시키기 위해 표면 처리 기술이 여러 산업 분야에서 널리 활용되어져 왔으며 1960년대에 진공 증착 기술과 저온 plasma 기술을 응용한 건식 도금 기술의 일종인 ion-plating법[39]이 개발된 이래, 고융점, 고경도, 우수한 내마모성, 내열성 및 내식성과 심미성을 가진 TiN화합물의 피막 처리에 대한 연구[40-50]가 실시되면서 상업적, 공업적으로 광범위하게 응용되고 있다. 그리고 1984년 이후 小成[51,52]은 치과용 수복물로 이용되는 다양한 금속 합금에 TiN 피막 처리를 실시하여 기계적 성질, 내식성 및 내변색성의 개선과 특히 귀금속 광택에 의한 심미성이 증가함을 보고하였다.

최근 국내에서 권과 김[53]은 스테인레스강 교정용 장치물에 TiN 피막 처리를 실시하여 TiN 피막의 색채적 성질, 막의 성상 및 기계적 성질을 관찰하여 임상적 사용 가능성을 제시한 바 있으며, 이후 장[54]과 김[55]은 각각 이의 마찰 저항력과 색채적 성질 및 부식성을 연구 보고한 바 있다.

이에 저자는 TiN 피막 처리된 스테인레스강 교정용 장치물이, 전해질이 있는 구강내에 장기간 장착될 때 발생할 수 있는 금속유리 정도를 파악하여 이의 임상 적용 가능성의 일면을 조사해 보고하고자 한다.

Ⅱ. 재료 및 방법

1. 재료 및 시편 제작

SUS 304 스테인레스강 교정용 weldable bracket과 weldable buccal tube(Tomy Co., Japan), .016″ × .022″ 교정용 각선재(Dentaurum Co., Germany) 및

Table 1. The composition of artificial saliva

(pH:5.1)

Formula	Concentration(gm/l)
NaCl	0.40
KCl	0.40
CaCl2 · 2H2O	0.80
Na2S · 5H2O	0.01
CO(NH2)2(Urea)	1.0
Distilled water	1000 ml

* formulated by Indiana University.

.180" × .005" 교정용 roll band(Dentaurum Co., Germany)를 사용하였다.

상악 편측 제2소구치, 제1대구치와 제2대구치의 band길이의 총합을 11cm로 추정하여 roll band를 절단하고, 선재는 6cm로 절단하였으며, buccal tube, 제1대구치, 제1,2소구치, 견치 그리고 상악 중절치와 측절치용 bracket을 사용하여 상악 편측에 해당하는 모조 교정 장치를 제작하였다(그림. 1).

welding을 실시하고 TiN 피막 처리한 시편을 제1군으로, welding을 실시하지 않고 TiN 피막 처리한 시편을 제2군으로, welding을 실시하고 TiN 피막 처리를 하지 않은 시편을 제3군으로, welding과 TiN 피막 처리를 실시하지 않은 시편을 제4군으로 하여, 총 네개의 군으로 분류하였으며 각 군당 10개의 시편을 준비하였다.

welding은 506A welder(RMO,U.S.A.)를 사용하여 동일한 온도와 맥동으로, bracket당 같은 횟수로 시행하였다.

2. TiN ion-plating처리

TiN ion-plating 처리를 실시할 시편은 trichloroethan, NaOH, 증류수와 isoprophyl alcohol등에 차례로 초음파 세척하여 탈지를 행한 후 진공조내에서 진공(약 10^{-5}torr)으로 배기한 다음 Ar 가스(4×10^{-2} torr)를 주입하여 기판에 200V의 전압을 가하면서 30분간 Ar gas bombardment를 실시하여 부동태 피막층의 제거등 TiN 피막의 밀착력을 높이기 위한 전처리를 시행하였다.

본 실험에서는 특별한 방전용 가스를 사용하지 않고, 증발물의 증기압을 이용하여 ARC방전을 일으켜 증발물을 이온화시키는 ARC방전형 고진공 ion-plating장치(PG-SY, Ion-plating system, Shinko Co., Japan)를 사용하였다.

입자의 입사각도가 90° 로 설계된 장치의 진공조 내부는, 증발물을 Ti, 반응성 가스를 질소(N_2)로 하며, 6×10^{-4}torr의 고진공 상태를 유지하면서 질소 가스 분압을 3 - 6×10^{-4}torr로 하고, 진공조 내부 온도는 250 ℃로 유지하며, 기판에는 100V의 정전압을 가하였다.

3. 금속유리 실험

먼저 시편을 아세톤으로 초음파 세척 후 증류수로 세척하여 건조시키고, 이중 뚜껑이 있는 200ml 용량의 40개의 폴리에틸렌용기를 세제로 세척하여 수돗물로 수회 헹구어 건조시킨 후 증류수로 1회 세척, 건조시키고, 인공타액으로 헹구어 건조시킨 후, 각각의 용기에 200ml의 인공타액(표 1)을 담고 준비된 시편을 침적시킨 후 37℃로 유지시켰다.

3,6,9,12일에 각 용기에서 5ml의 인공 타액을 채취하여 상온에 보관하고, 동량의 새로운 인공 타액을 첨가하였다.

15일째에는 5ml의 인공타액을 채취한 후 나머지는 여과법으로 침전물을 수집하였다.

가용성 니켈과 크롬의 양은 전처리 없이 ICP-AES (JY-38 Plus, JOBIN YVON Co., France)를 이용하여 측정하였다. 침전물은 유리섬유 여과지(GF/C, Whatman Co., U.S.A.)로 거른 후 증류수로 5회이상 세척 후 Teflon vessel에 담고 염산 1.5ml와 질산 0.5ml을 혼합하여 Micro-wave Digestion System(MDS-81D, CME Co., U.S.A.)을 이용하여 10ml의 시료용액을 만들어 ICP-AES을 이용하여 침전물중의 니켈과 크롬의 양을 측정하였다. 표준용액은 미국 SPEX사의 ICP용 표준용액을 사용하였으며, ICP-AES의 작동 조건은 표 2와 같았다.

4. 통계처리

두개의 다른 조건, 즉 TiN 피막 유무와 welding 유무에 따른 유리된 니켈과 크롬의 각각의 총량의 차이를 t-test로 검정하였다.

5. 시편 표면조직 관찰

금속유리 실험 후 각 군의 표면조직 양상을 비교하

Table 2. Operating Conditions(ICP-AES)

Sample introduction	-----	JY. Pt-Ir concentric nebulizar PTFE nozzle
Spray chamber	-----	Scott-type coaxial plastic
Sample delivery	-----	Force fed Miniplus II Peristaltic Pump 1.5ml/min
Torch	-----	Modified Trassy-Mermet demountable quartz with Sapphire Injector.
Gas flows Ar(l/min)	-----	Cooling : 13 Coating : 0.2-0.4 Nebulizing : 0.3-0.5
Observation height	-----	15mm above upper coil
Measurement times	-----	Peak search direct wave length addressing 13 steps 0.002nm/step 300ms
Gratings	-----	2400gr/mm. 1/2 order
Slit widths	-----	Entrance : 30 μm, exit : 30 μm
Spectral range(nm)	-----	170 - 780
		Ni | Cr | Ti 231.604 | 205.552 | 337.280
Generator frequency	-----	40.68MHz

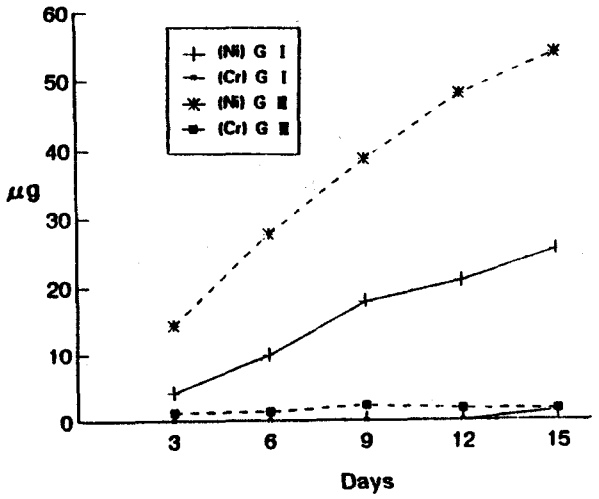


Fig. 2. Cumulative amounts of release of soluble nickel and chromium released from simulated orthodontic appliance into artificial saliva.

기 위하여 각 군별로 주사전자현미경(S-2300, Hitachi Ltd., Japan)을 이용하여 1000배의 배율로 관찰하였다.

Ⅲ. 성 적

Welding을 실시한 제1군과 제3군에서는 인공타액 속으로 유리되어 용해된 가용성 니켈의 누계가 시간의 경과에 따라 지속적으로 증가하였으며, 가용성 크롬의 누계는 TiN 피막 처리와 welding을 실시한 제1군에서는 15일째 미량 검출되었고 welding을 실시하고 TiN 피막 처리하지 않은 제3군에서는 3일이후 거의 변화가 없었다(그림. 2).

15일간 유리되어 용해된 가용성 니켈의 총량은 제1군이 25.38 μg, 제3군이 53.89 μg이었고, 제2군과 제4군에서는 검출되지 않았으며, 가용성 크롬의 총량은 제1군에서 1.4 μg, 제3군에서 1.64 μg이었고, 제2군과 제4군에서는 검출되지 않았다(표 3,4).

15일간 인공타액내에 축적된 침전물을 수집하여 측정한 결과 니켈은 제1군에서 0.08 μg, 제2군에서 0.05 μg, 제3군에서 0.80 μg, 제4군에서는 0.05 μg이었으며, 크롬의 경우 제1군은 16.01 μg, 제2군은 0.34 μg, 제3군은 83.63 μg, 제4군은 0.61 μg이었다(표 3,4).

그리고 15일간 용액속으로 유리된 가용성 니켈과 침전물 속에 존재하는 니켈의 총량은 제1군에서 25.46

Table 3. Cumulative amounts of nickel released from maxillary half arch appliance after 15 days in artificial saliva

(μg/200ml)

Form of nickel	G I M ± S.D.	G II M ± S.D.	G III M ± S.D.	G IV M ± S.D.
Soluble	25.38±16.85	0	53.89±30.08	0
Precipitated	0.08± 0.03	0.05±0	0.80± 0.86	0.05±0
Total	25.46±16.88	0.05±0	54.69±30.91	0.05±0

* G I : welding and TiN ion-plating
G II : TiN ion-plating only
G III : welding only
G IV : no welding and no ion-plating
* Statistically significant difference between group I and II, group III and IV($P<0.001$), and group I and III($P<0.05$).

Table 4. Cumulative amounts of chromium released from maxillary half arch appliance after 15days in artificial saliva

(μg/200ml)

Form of chromium	G I M ± S.D.	G II M ± S.D.	G III M ± S.D.	G IV M ± S.D.
Soluble	1.40± 0.52	0	1.64± 0.99	0
Precipitated	16.01±20.46	0.34±0.06	83.63±78.76	0.61±0.08
Total	17.41±20.92	0.34±0.07	85.27±79.48	0.61±0.08

* Statistically significant difference between group I and II, group I and III($P<0.05$), group III and IV, and group II and IV($P<0.001$).

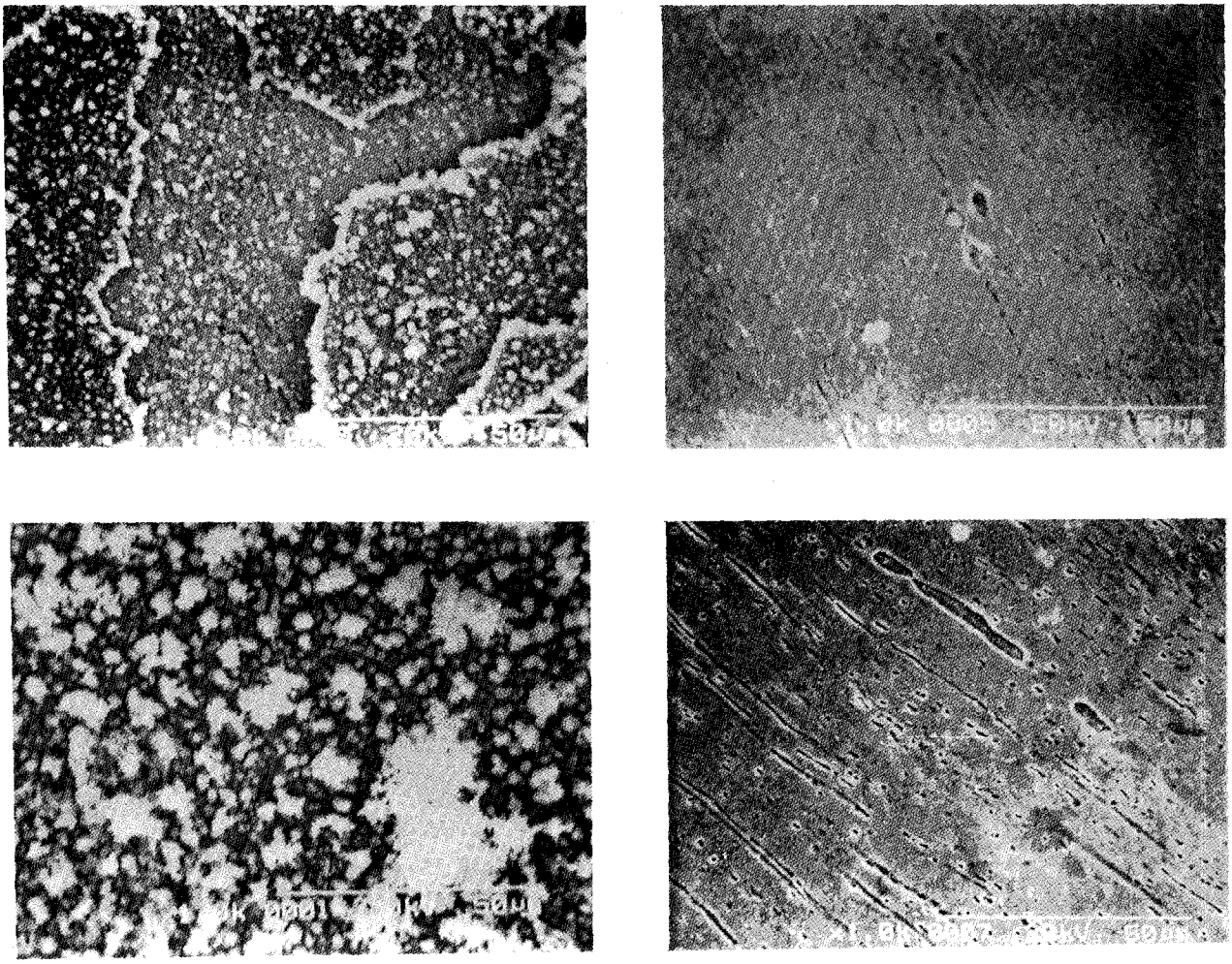
μg, 제2군에서 0.05μg, 제3군에서는 54.69μg, 제4군에서는 0.05μg이었으며, 크롬의 경우 제1군에서는 17.41μg, 제2군에서는 0.34μg, 제3군에서는 85.27μg, 제4군에서는 0.61μg이었다(표 3,4).

Welding을 실시한 두 군중 TiN 피막 처리한 제1군이 제3군보다 유리된 니켈과 크롬의 총량이 모두 적었으며($p<0.05$), welding을 실시하지 않은 두 군에서는 니켈의 경우 서로간에 유의한 차이가 없었고, 크롬의 경우 차이가 있었으나($p<0.001$) 모두 미량 검출되었다(표 3,4).

Ion-plating을 실시한 두 군에서 welding을 실시하지 않은 제2군이 제1군보다 유리된 니켈과 크롬의 총량이 적었으며($p<0.001$, $p<0.05$), ion-plating을 실시하지 않은 두 군에서도 welding을 실시하지 않은 제4군이 제 3군보다 유리된 니켈과 크롬의 양이 적었다($p<0.001$, $p<0.01$)(표 3,4).

실험 9일째부터 welding을 실시한 제1군과 제3군에서 미색 침전물이 육안적으로 관찰되었으며 그 양이 시간에 따라 점점 증가하였다. 실험이 종료된 후 시편을 건조시켜 육안적 관찰시 제1군에서는 welding을 실시한 부위에서 녹황색, 암회색등으로의 변색과 부식 양상이 관찰되었으며 제3군에서는 welding부위가 보다 광범위한 변색과 부식 양상을 보였다. 그리고 제2군과 제4군에서는 변색이나 부식이 관찰되지 않았다.

주사전자현미경으로 표면 조직을 1000배의 배율로 관찰한 결과 제1군에서는 welding에 의한 TiN 피막의 비균질성과 함께 금속유리에 의한 침전물이 생성되어 있는 것을 관찰할 수 있었으며, 제2군에서는 평탄한 TiN 피막층에 약간의 pitting corrosion양상이 보였고, 제3군에서는 시편 전면에 걸쳐 침전물이 존재하고 수많은 균열이 발견되었으며, 제4군에서는 bracket의 가공 과정에서 생긴 scratch와 군데군데 pitting corrosion양상이 관찰되었다(그림. 3).



Group Ⅲ　　Group Ⅳ

Fig. 3. SEM photographs of Group Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ and Ⅳ(after testing).
Group Ⅰ. It showed much precipitate and inhomogeneous surface caused by welding.
Group Ⅱ. It indicated a little of pitting corrosion in the smooth TiN-plated layer.
Group Ⅲ. There were formed precipitate and cracks which seem to be caused by the welding.
Group Ⅳ. Locally it showed pitting corrosion and scratches occurred in process of manufacturing the bracket.

Ⅳ. 고　찰

Ion-plating은 피도금 물체의 표면에 높은 에너지를 갖는 도금물질의 ion-flux가 원자적 배열로 도금되는 방법으로, 유리나 세라믹 등의 비전도성 소재에도 도금이 가능하며, 기체화된 도금금속의 이온화 및 반응성 가스의 이온화로 산화물, 질화물, 탄화물등의 금속화합물의 피막형성도 가능한 방법이다[56,57].

본 연구에서는 이중 화학적으로 매우 안정되고, 경도, 내마모, 내식성, 내마찰성등의 우수한 물리적 특성을 가지며, 특히 금빛 광택으로 심미성이 뛰어난 질화물인 TiN을 스테인레스강 교정용 재료에 피막 처리하여, 심미성과 물성의 개선 이외에도 교정 재료의 가장 중요한 요건의 하나인 내식성 개선 여부를 알아보고자 하였다.

본 실험의 기재로 사용된 스테인레스강은 철강의 최대 결점인 부식을 방지하기 위하여 크롬이 주성분

의 하나로 포함되어져 있는 특수강이다[1-4,9]. 즉, 산소와 접촉하는 표면의 크롬이, 산화크롬과 수산화크롬으로 이루어지는 불용성의 부동태 피막층을 형성하여 내식성을 발휘하게 된다[1-9,58]. 스테인레스강의 부식 감수성은 표면의 비균질성, 냉간가공, 불순물, 은납착, 전기용접등의 여러 원인에 의해 나타나며, 특히 열처리시 부식 감수성은 현저히 증가한다[1-4,7,10-14]. 스테인레스강 선재를 800°F-1650°F(425-960℃)로 가열하면 결정입계의 탄소는 크롬과 반응하여 탄화크롬이라는 석출물을 형성함으로써, 결정입계를 따라 좁은 영역에서 크롬의 함량이 부동태를 형성하기 위해 필요한 12%이하로 되기 때문에 소위 결정입계 부식이 발생하게 된다[4,7-9]. 또한 전해질 역할을 하는 타액 내에서 galvanic corrosion이 흔히 발생할 수 있다. 이는 서로 다른 합금이 존재하거나 재료내에서의 존재하는 상이 다를 때 또는 같은 재료에서도 전해질의 구성성분이 달라 전해 농도가 달라지는 부위가 있거나, 기계적 비틀림과 과도한 냉간작업으로 응력이 발생하여 더욱 양극화될 때 흔히 유발되는 부식의 형태이다. Gwinnett[16], Maijer와 Smith[15] 및 Ceen과 Gwinnett[18]는 어느 정도의 염소이온의 농도가 존재하는 환경에서 브라켓과 레진과 치면사이의 불충분한 결합으로 생긴 작은 균열들에서 서로 다른 산소 농도에 의한 crevice corrosion이 발생하였음을 보고하였다. 그리고 pH가 중성 부근에서 산과 할로겐 이온 특히 염소이온(Cl)이 존재할때 표면의 금속 이온들이 전해질 속으로 유리됨으로써 발생되는 pitting corrosion이 있으며[59], 이러한 pitting corrosion은 몰리브덴을 첨가하여 감소시킬 수 있다[9]. 구강내에서는 산성 pH의 치태, 풍부한 염소이온, 급격한 온도변화, 타액내 전해질 성분 및 미생물에 의한 유기산과 효소등이 복합적으로 작용하여 위에서 언급한 여러 형태의 부식들이 혼합되어 발생할 수 있다고 생각된다. 이러한 구강 상태와 유사한 조건에서 실험을 하기 위하여 본 실험에서는 pH5.1의 인공 타액을 전해질로 사용하여 시편을 37℃에서 천천히 진동시키고, 또한 실제 구강내 고정성 교정장치와 유사한 부식과 금속유리의 정도를 알아 보기 위하여 제1군과 제3군에서 welding을 실시하였다. 임상교정에서 널리 사용되고 있는 welding은 고온의 열로 인해 스테인레스강의 부식저항성에 많은 영향을 끼칠 것으로 생각된다. spot welding시 중앙부는 약 1600°F 가량의 열이 발생하여 인접부도 열의 영향을 받으므로 결정입계 부식을 유발하여 결정구조의 재형성 및 변형과 함께 표면이 거칠어져 부식 감수성을 더욱 증가시키게 된다[2,4]. 실제로 welding 부위에서 부식이 증가된 보고[11,17]들이 있었으며, Maijer와 Smith[15]는 bracket의 제품에 따라 부식 특성이 다른 이유는 브라켓 몸체와 base를 brazing 또는 welding시 각기 다른 방법을 사용하기 때문이라 하였다. 임상에서는 실제로 welding시 국소부위에 과도한 열이 발생할 위험성이 있으므로 잘못된 welding은 금속 부식과 유리의 중요한 변수가 될 것으로 생각된다. 본 실험에서도 welding을 실시한 제1군과 제3군에서, welding을 실시하지 않은 제2군과 제4군에서보다 유리되는 니켈과 크롬의 양이 훨씬 더 많은 것으로 나타났다. 열에 의한 스테인레스강의 입계부식을 방지하기 위해서는 탄소의 함량을 줄이거나 티타늄, 나이오비움이나 콜롬비움등이 함유되어 안정화된 합금을 사용하기도 한다[4,9].

금속의 부식과 유리는 자체의 물성변화와, 치아의 변색, 그리고 부식 산물이 인접 조직에 흡수되어 과민반응을 유발할 수도 있으므로, 교정용 재료의 부식 특성을 이해하는 것은 임상적으로 의의 있는 일이라 생각된다. 니켈과 크롬은 스테인레스강의 중요한 성분이 되며, 또한 부식산물 중에서도 가장 많은 양을 차지하며, 니켈은 중등도의 세포 독성을 가지며 크롬은 약한 세포 독성을 나타내는 것으로 보고[60]된 바있다. 생활용품이나 의료 기자재등의 용도로 스테인레스강의 사용이 점점 증가되고 있으며 특히 장식 용구등에 니켈의 도금이 사용되어지면서 Fisher[35]는 니켈이 알러지성 접촉성 피부염의 가장 흔한 원인 중의 하나가 된다고 하였다. 니켈 알러지는 주로 접촉되는 부위에서 발현되고, 원인을 제거하면 증상은 완화된다. 이는 T-세포 매개성 면역 반응으로 나타나며 지연형으로서 일차항원에 재노출시 과민반응의 정도는 급상승하며 과민현상은 몇년간 지속된다[31]. 니켈 알러지의 빈도는 특히 여성의 경우에서 10%이상으로 나타나며, 남성의 3-5배에 이른다[34]. 비록 접촉성 피부염보다는 접촉성 구내염의 발현 빈도가 낮고 구강내로 유리된 금속이 구강점막에는 국소적 반응을 일으키지 않더라도, 타액이나 연,경 조직을 통해 흡수되어 신체 타 부위에서 알러지 반응을 일으키거나 악화시킬 수 있다[27,28]. 그리고 교정치료와 관련된 심한 치은염이 불결한 구강위생 뿐만 아니라 장치물의 부식시 발생하는 니켈과 크롬의 유리에 의한 접촉성 과민반응일 수도 있다[24,34]. 그러므로 임상가는 니켈 또는 크롬

에 감수성이 있는 환자에서 스테인레스강의 재료를 사용할 때 발생할 수 있는 지연성 과민반응에 대해 알고 있어야 할 것으로 생각된다. 이러한 관점에서 티타늄은 니켈 또는 크롬에 감수성이 있는 환자에서 만족할 만한 대체물질이 될 수 있다[25]. Burrow[61], Burg 등[62], Menne 등[63], 그리고 Staerkjaer와 Menne[64]은 니켈이나 크롬이 함유된 치과 재료에 의해 발생한 알러지 반응은 극히 드물다고 하였으며, 감수성이 없는 환자에서는 오히려 내성을 일으킬 수 있다고 하였다. 그러나 Burg 등[62]은 이미 감작된 환자에서는 구내 접촉이 내성을 야기하기 보다는 반응을 악화시킬 수 있다고 하였다.

TiN의 화학적, 물리적 특성으로 미루어 대부분의 경우에 피막처리시 스테인레스강의 부식저항성을 증가시켜야 한다. 그러나 습식에 대한 저항성을 증가시키기 위해서는 피막이 아주 조밀하여야 한다[41,42,44]. 피막의 미세구조는 분자구조와 더불어[43] 기판의 온도, 기판의 정전압, 가스의 분압, 피막의 두께, 입자의 입사각도와 충돌속도등 여러 처리 조건에 따라 영향을 받으며, 기판의 청결과 균질성도 중요한 변수가 된다[41-47,65-68]. 물질의 융점을 척도로 융점의 25%와 50%를 경계로 하였을 때 온도 범위는 Zone 1,2,3으로 구분되고 Zone 1에서 3으로 갈수록 밀도가 낮은 막에서 조밀한 막이 얻어진다[66]. 또한 정전압이 높고, 가스의 분압이 낮을수록 조밀한 막이 얻어질 수 있다.

Ion-plating법이 타 피막처리 방법보다 결함이 적은 등축정 구조의 피막형성이 가능하다고 하나[42] ion-plating등의 기상 증착법에 의한 피막 재료가 내열, 내식성 재료로서 아직도 많이 실용화되지 않는 하나의 이유는 pitting corrosion의 발생에 있다[67]. 이러한 부식 발생의 주요한 원인으로는, 기상 반응에 의한 피막은 주상 조직을 가지며 그 입계 부근에는 기재까지 도달하는 pinhole의 결함이 자주 생기는 것이다. 이외에도 피막의 미세균열, Ti_2N등 이상 성장립의 박피, 그리고 nodule에 의한 shadow effect[44] 등에 기인한다. 또한 welding에 의한 표면의 비균질성에 의해 TiN의 성장을 방해할 수도 있는 것이다.이러한 결함들은 부식을 가속화 시킬 수 있다. 즉 결함부를 통해 전해질 용액에 노출되는 기재는 양극화되며, 음극부가 되는 TiN 피막층보다 매우 좁으므로 국부적으로 높은 부식전류가 발생되어 결함부의 하방에서 전기화학적 용해가 급속히 진행되는 galvanic action이 작용하며, 또한 결함부는 차단된 corrosion cell을 형성하여 이 부위의 산소와 염소이온의 농도가 증가하여 crevice corrosion이나 pitting corrosion이 발생하고, capillary condensation mechanism에 의해 전해질이 농축되어 부식을 촉진시킬 수 있다[41].

본 실험에서는 기판의 온도를 250℃ 정도로 유지하였으며,실제로는 정전압이나 가스 분압,입자의 충돌 등에 의해 그보다 높을 것으로 생각되며, 기판의 물성 평가와 색상등으로 미루어 350℃ 정도로 추정된다 하더라도 이는 TiN의 융점인 2950℃의 25%에도 못미쳐 Zone 1에 해당하는 표면 조직을 가지게 된다고 할 수 있다. 또한 가스분압도 6×10^{-4}torr로 높은 편이므로, 이들 조건들에 의해 전체적으로 주상화되고 약간은 거칠은 미세 구조가 얻어졌다고 생각된다. 내식성과 밀착성이 높은 피막을 얻기 위해서는 증착온도를 높이는 것이 가장 효과적이나[67] Zone 2에 해당하는 온도를 적용하면 기재인 스테인레스강의 annealing과 함께 결정입계 부식이 발생하여 물성이 변하게 되므로 온도의 적용에 있어 한계가 있는 것이다. 따라서 본 실험에서 welding 후 TiN 피막 처리한 제1군에서 welding 후 TiN 피막 처리하지 않은 제3군에서보다 비록 양은 적었으나 금속유리가 있었던 것은 피막의 성상이 치밀하지 않고 특히 welding에 의한 표면결함 부위로 산화성 이온의 확산에 의해 다양한 부식기전이 작용한 결과로 생각된다. 그러므로 과도한 welding은 피하고 또한 welding된 장치물의 피막 처리시는 표면의 평활과 연마에 세심한 주의가 필요할 것으로 생각된다.

표면조직의 관찰에서도 제1군에서는 welding에 의한 표면의 비균질성으로 평탄하지 않은 비늘모양의 피막과 함께, 표면에 침전물이 형성되어 있었으며, 제3군에서는 welding에 의한 표면의 수많은 균열과 시편 전면에 걸쳐 크고 작은 침전물이 발견되었다.

본 실험에서 TiN 피막층의 부식과 Ti의 유리는 거의 없었으며, 니켈은 주로 용액 속에 유리되어 존재하였고 크롬은 침전물 형태로 존재하였다. 실험 9일째부터 육안적으로 관찰되기 시작한 미색 침전물은 니켈과 크롬이 인공타액 내에 존재하는 이온들과의 반응에 의한 수산화물, 황화물, 인산염 그리고 약간의 염화물들일 것으로 생각되며, 이중에서도 크롬이 니켈보다 반응성이 높으므로 크롬화합물이 차지하는 양이 더 컸던 것으로 생각된다.

본 실험에서 사용한 시편은 상악의 편측에 해당하는 것으로 전 악궁을 고려하면 얻어진 값의 4배에 해

당하며 이를 다시 1일 유리량으로 환산하면 TiN 피막 처리와 welding을 실시한 전대환 교정장치를 장착한 환자의 구강내에서 유리되는 니켈의 양은 6.79㎍, 크롬의 양은 4.60㎍이었다. 미국인 기준으로 매일 음식물로 섭취하는 니켈은 300-500㎍이며, 크롬은 5-100㎍이므로[17], 본 실험에서 유리된 니켈과 크롬의 양은 매일 음식물로 섭취하는 양보다 적으며 대부분의 경우 임상적 중요성은 없는 것 같다. 그러나 구강내는 구성성분이 서로 다른 금속 수복물의 존재, 온도변화, 미생물에 의한 유기산과 효소, 단백질과 산성음식물이 존재하며 장치물간의 마찰력이 발생하고 응력이 가해지는 등 여러 요인이 작용하므로 실제 유리량은 이들 값보다 더 클 것으로 생각된다.

본 실험을 통하여 스테인레스강 교정용 장치물에 TiN 피막 처리시 금빛 광택에 의한 심미성의 개선과 각종 물성의 개선 이외에도 금속유리의 정량적인 분석으로 내식성이 현저히 개선됨을 알 수 있었다.

V. 결 론

TiN 피막 처리된 스테인레스강 교정용 장치물의 금속유리를 조사하기 위하여, 상악 편측에 해당하는 모조 교정장치를 제작하여, TiN 피막 처리한 군과 TiN 피막 처리를 실시하지 않은 군으로 나누고, 이를 다시 welding을 실시한 군과 실시하지 않은 군으로 분류하여, 인공 타액내에 15일간 침적하여 용액속에 유리되어 용해된 니켈과 크롬의 누계와 침전물 형태로 존재하는 니켈과 크롬의 양을 측정하여 총량을 구하였다. 그리고 SEM으로 표면조직의 부식 양상을 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 유리된 니켈과 크롬의 총량은 welding후 TiN 피막 처리한 제1군이 각각 25.46㎍, 17.41㎍이었으며, welding후 TiN 피막 처리를 실시하지 않은 제3군은 54.69㎍, 85.27㎍으로, TiN 피막 처리한 군이 금속유리량이 더 적었다($p<0.05$).
2. 유리된 니켈과 크롬의 총량은 welding을 실시하지 않고 TiN 피막 처리한 제2군이 각각 0.05㎍, 0.34㎍으로, welding후 TiN 피막 처리한 제1군보다 금속유리량이 더 적은 것으로 나타났다($p<0.01$, $p<0.05$).
3. 표면조직 관찰시 welding을 실시한 제1군과 제3군에서 수많은 침전물과 pitting corrosion이 보이며, TiN 피막 처리한 제1군이 제3군에 비해 그 정도가 낮았으며 welding을 하지 않은 제2군과 제4군에서는 미약한 pitting corrosion 양상을 보였다.
4. 육안적 관찰시 welding을 실시한 제1군과 제3군에서 심한 변색과 부식현상이 관찰되었으며, welding을 실시하지 않은 제2군과 제4군에서는 뚜렷한 변화가 없었다.

참 고 문 헌

1. Gaston, N.G. : Chrome alloy in orthodontics, Am.J. Orthod., 37 : 779-797,1951.
2. Richman, G. Y. : Practical metallurgy for the orthodontist, Am.J.Orthod., 42 : 573-587, 1956.
3. Wilkinson, J.V. : Some metallurgical aspects of orthodontic stainless steel, Am.J.Orthod., 48 : 194-206, 1962.
4. Kohl, R.W. : Metallurgy in orthodontics, Angle Orthod., 34 : 37-52, 1964.
5. 권오원, 손병화 : 교정용 스테인레스강선재의 물리적 성질에 관한 비교 연구, 대한치과교정학회지, 15 : 163-172, 1985.
6. Phillips, R.W. : Skinner's science of dental materials, 8th ed., W.B. Saunders Co., Philadelphia, p.602, 1982.
7. Toms, A.P. : The corrosion of orthodontic wire, European J.Orthod., 10 : 89-97, 1988.
8. O'Brien, W.J. and Ryge, C. : An outline of dental materials, W.B. Saunders Co., Philadelphia, pp.307-319, 1978.
9. 한국종합특수강주식회사 : 특수강, 서울, pp.172-278, 1978.
10. Mueller, H.J., Greener, E.H. and Marker, B.C. : Corrosion by external polarization of soldered orthodontic wires in cleanser solutions, Am.J.Orthod., 76 : 555-564, 1979.
11. Maijer, R. and Smith, D.C. : Biodegradation of the orthodontic bracketsystem, Am.J.Orthod., 90 : 195-198, 1986.
12. Gjerdet, N.R. and Hero, H. : Metal release from heat-treated orthodontic archwire, Acta.Odontol.Scand., 45 : 409-414, 1987.
13. 윤영주, 이동주 : 화학처리 및 열처리한 재생금속 Bracket의 내식성에 관한 주사전자현미경적 연구, 대한치과교정학회지, 19 : 85-93, 1989.
14. 최철민, 이병태 : 열처리한 교정용 호선의 기계적 성질과 금속 유리에 대한 연구, 대한치과교정학회지, 20 : 381-390, 1990.
15. Maijer, K. and Smith, D.C. : Corrosion of orthodontic bracket bases, Am.J.Orthod., 81 : 43-48, 1982.
16. Gwinnett, A.J. : Corrosion of resin-bonded orthodontic brackets, Am.J.Orthod., 82 : 441-446, 1982.
17. Park, H.Y. and Shearer, T.R. : In vitro release of nickel

and chromium from simulated orthodontic appliances, Am.J.Orthod., 84 : 156-159, 1983.
18. Ceen, R.F. and Gwinnett, A.J. : Indelible iatrogenic staining of enamel following debonding, J.Clin.Orthod., 15 : 713-715, 1980.
19. Sarkar, N.K., Redmond, W., Schwaninger, B. and Goldberg, J. : The chloride corrosion behavior of four orthodontic wires, J. Dent. Res., 58A : 98, 1979(Abst).
20. Sarkar, N.K. and Schwaninger, B. : The in vivo corrosion of nitinol wire, J. Dent. Res., 59A : 528, 1980(Abst).
21. Schwaninger, B., Sarkar, N.K. and Foster, B.E. : Effect of long-term immersion corrosion on the fleural properties of nitinol, Am.J.Orthod., 82 : 45-49, 1982.
22. Edie, J.W., Andreasen, G.F. and Zaytoun, M.P. : Surface corrosion of nitinol and stainless steel under clinical conditions, Angle.Orthod., 51 : 319-324, 1981.
23. Benson, M.K., Goodwin, P.G. and Brostoff, J. : Metal sensitivity in patients with joint replacement arthroplasties, Brit.Med.J., 15 : 374-375, 1975.
24. Schriver, W.R., Shereff, R.H., Domnitz, J.M., Swintak, E.F. and Civjan,S. : Allergic response to stainless steel wire, Oral Surg., 42 : 578-581,1976.
25. Cramers, M. and Lucht, U. : Metal sensitivity in patients treated for tibial fractures with plates of stainless steel, Acta Orthop.Scand., 48 : 245-249, 1977.
26. Deutman, R., Mulder, TH.J., Brian, R. and Nater, J.P. : Metal sensitivity before and after total hip arthroplasty, J.Bone Joint Surg., 59 : 862-865, 1977.
27. Bergman, M., Bergman, B. and Söremark, R. : Tissue accumulation of nickel released due to electrochemical corrosion of non-precious dental casting alloys, J. Oral Rehabil., 7 : 325-330, 1980.
28. Magnusson, B., Bergman, M., Bergman, B. and Söremark, R. : Nickel allergy and nickel-containing dental alloys, Scand.J.Dent.Res., 90 : 163-167, 1982.
29. Greig, D.G.M. : Contact dermatitis reaction to a metal buckle on a cervical headgear. Brit.Dent.J., 155 : 61-62, 1983.
30. Dickson, G. : Contact dermatitis and cervical headgear, Brit.Dent.J., 156 : 112, 1983.
31. Rickles, N.H. : Allergy in surface lesions of the oral mucosa, Oral Surg., 33 : 744-754, 1972.
32. Levy, A., Hanau, D. and Foussereau, J. : Contact dermatitis in children, Cont.Derm., 6 : 260-262, 1980.
33. Calnan, C.D., Bandmann, H.J., Cronin, E., Fregert, S., Hjorth, N., Magnusson, B., Malten, K., Meneghini, C. L., Pirilä, V. and Wilkinson, D.S. : Hand dermatitis in housewives, Brit.J.Derm., 82 : 543-548, 1970.
34. North American Contact Dermatitis Group : Epidemiology of contact dermatitis, Arch. Dermatol., 108 : 537-540, 1973.
35. Fisher, A. A. : Contact dermatitis, 3rd. ed., Lea and Febiger Publishers, Philadelphia, pp.711,745, 1986.
36. Cronin, E. : Chromate dermatitis in men, Br.J.Derm., 85 : 95-96, 1971.
37. Marcussen, P.V. : The rise in incidence of nickel sensitivity, Br.J.Derm., 71 : 97-101, 1959.
38. Baer, R.L., Lipkin, G., Kanot, N.B. and Biondi, E. : Changing patterns of sensitivity to common contact allergens, Arch. Dermatol., 89 : 3-8, 1964.
39. Mattox, D.M. and McDonald, J.E. : Interface formation during thin film deposition, J.App.Phys., 34 : 2493-2494, 1963.
40. Ting, C.Y. : TiN formed by evaporation as a diffusion barrier between Al and Si, 21 : 14-18, 1982.
41. Mäntylä, T.A., Helevirta, P.J., Lepistö, T.T. and Siitonen, P.T. : Corrosion behavior and protective quality of TiN coatings, Thin Solid Films, 126 : 275-281, 1985.
42. Erdemir, A., Carter, W.B. and Hochman, R.F. : A study of the corrosion behavior of TiN films, Materials Science and Engineering., 69 : 89-93, 1985.
43. Sundgren, J.E. : Structure and Properties of TiN coatings, Thin solid Films, 128 : 21-44, 1985.
44. Telama, A., Mäntylä, T. and Kettunen, P. : A study of defects in sputtered TiN coatings by electrochemical polarization, J.Vac.Scl.Technol., 4 : 2911-2914, 1986.
45. Motojima, S. and Kohno, M. : Corrosion and abrasion resistivities to sea water and whirled sea sand of TiN-coated stainless steel, Thin solid Films, 137 : 59-63, 1986.
46. Perry, A.J. : Tempering effects in ion-plated TiN films : texture, residual stress, adhesion and colour, Thin Solid Films, 146 : 165-174, 1987.
47. Ertürk, E. and Heuvel, H.J. : Adhesion and structure of TiN arc coatings, Thin solid Films, 153 : 135-147, 1987.
48. 권식철, 백운승 : Plasma 응용 코팅기술 개발(III), 과학기술처 보고서, 1989.
49. 김홍윤 : 반응성 스퍼터링법에 의한 TiN피막 특성에 관한 연구, 석사학위논문, 1989.
50. 김규호, 신현준, 이해덕 : Arc방전형 고진공 ion-plating에 의한 TiN 증착층의 특성에 관한 연구
51. 吉成正雄 : イオンプレーテイングの齒科收復物への應用に關する硏究(I), 齒科材料・器械 3 : 71-78, 1984.
52. 吉成正雄 : イオンプレーテイングの齒科收復物への應用に關する硏究(III), 齒科材料・器械 5 : 17-25, 1986.
53. 권오원, 김교한 : 교정용 장치물에 대한 TiN Ion-plating의 응용, 대한치과교정학회지, 21 : 7-15, 1991.
54. 장시호 : TiN피막 처리된 교정 장치물의 마찰 저항력에 관한 비교연구, 박사학위논문, 경북대학교, 1992.
55. 김진희 : Ion-plating법에 의하여 TiN피막 처리된 교정용 장치물의 변색성 및 내식성, 석사학위논문, 경북대학교, 1992.

56. 河野昌, 南二郎 : イオンプレーテイング法による 耐摩耗, 耐食性表面被覆, 金屬臨時增刊號 8 : 55-59, 1977.
57. 유명철, 권식철 : 프라즈마응용 표면 코팅 기술(I), 대한금속학회지, 26 : 307-317, 1988.
58. 윤병하, 김대용 : 금속의 부식과 방식개론, 형설출판사, 서울, p.93, 1989.
59. 윤병하, 김대용 : 금속의 부식과 방식개론, 형설출판사, 서울, pp.120-124, 1989.
60. Kawata, Y., Shiota, M., Tsutsui, H., Yoshida, Y., Sakaki, H. and Kinouchi Y. : Cytotoxicity of Pd-Co dental casting feromagnetic alloy, J.Dent.Res., 60 : 1403-1409, 1978.
61. Burrow, D. : Hypersensitivity to mercury, nickel and chromium in relation to dental materials, Interna.Dent.J., 36 : 30-34, 1986.
62. Van der Burg, C.K.H., Bruynzeel, D.P., Vreeburg, K.J.J., Von Blomberg, B.M.E. and Scheper, R.J. : Hand eczema in hairdressers and nurses : a prospective study, Cont. Derm., 14 : 275-279, 1986.
63. Menné, T., Brandrup, F., Thestiup-Pedersen, K., Veien, N.K., Yding, F. and Valeur, G. : Patch test reactivity to nickel alloys, Cont. Derm., 16 : 255-259, 1987.
64. Staerkjaer, L. and Menné, T. : Nickel allergy and orthodontic treatment, European.J.Orthod., 12 : 284-289, 1990.
65. 吉原秀雄, 木內幹保, 靑木 武, 梅村 茂 : 銀イォンプレーティング膜の 諸性質, 日本金屬學會誌, 41 : 999-1006, 1977.
66. 小宮宗治 : 眞空蒸着, スパッタリング イオンプレーティング, 金屬材料, 15 : 27-35, 1983.
67. 福富 勝夫, 岡田 雅年 : イオンプレーティングにより得られた モリブデン被膜の点食, 金屬表面技術, 35 : 45-49, 1984.
68. Holleck, H. and Schulz, H. : Advanced layer material constitution, 14th International Conference on Metallurgical Coatings, San Diego, 1987.

-ABSTRACT-

A STUDY ON METAL RELEASE OF TIN ION-PLATED STAINLESS STEEL ORTHODONTIC APPLIANCES*

Myung-Sook KIM · Jae-Hyun Sung · Oh-Won Kwon

Department of Orthodontics, College of Dentistry, Kyungpook National University

This study was conducted to examine the metal release of TiN-plated stainless steel orthodontic appliances by constructing the simulated orthodontic appliances equivalent to maxillary half arch, by dividing into TiN-plated and TiN-nonplated groups and by dividing again these groups into welded and nonwelded groups. And then, the total quantity of metal release was obtained by measuring the amounts of both soluble and precipitated nickel and chromium after immersing in artificial saliva for 15 days. And then, the corrosion appearance of surface structure was observed by using SEM. The results of this study were summarized as follows.

1. The total amounts of released nickel and chromium showed that the TiN-plated group after welding(Group I) was 25.46 μg, respectively, and 17.4 μg, while the TiN-nonplated group after welding(Group III) was 54.69 μg, respectively, and 85.27 μg. Then, the TiN-plated group indicated less amounts of metal release($p<0.05$).

2. The total amounts of the TiN-plated group without welding(Group II) was 0.05 μg and 0.34 μg, respectively. Then, it was shown that the TiN-plated group without welding(Group II) indicated less metal release than that of the TiN-plated group after welding(Group I)($p<0.01$, $p<0.05$).

3. When observing their surface structure, there were a lot of precipitate and pitting corrosion in the groups with welding(Group Ⅰ & Ⅲ), when the TiN-plated group(Group Ⅰ) showed lower level than the TiN-nonplated group(Group Ⅲ). On the other hand, the groups without welding(Group Ⅱ & Ⅳ) indicated a little of pitting corrosion.

4. In case of observation with the naked eyes, it was shown that there were significant discoloration and corrosion in the groups with welding(Group Ⅰ & Ⅲ), while there was no any remarkable change in the groups without welding(Group Ⅱ & Ⅳ).

KOREA. J. ORTHOD. 1995 ; 25 : 43-54

※ **Key words** : TiN ion-plating, metal release