

치과보철용 자석재료의 전기화학적 안정성 개선효과

조선대학교 치과대학 치과보철학교실 및 *치과재료학교실

곽중하 · 오상호 · 최한철* · 정재현

I. 서 론

치과영역에서의 영구자석은 Behrman과 Egan¹⁾이 보철물의 유지를 위해 최초로 도입한 이래 오버덴처(overdenture),²⁾ 가철성 국소의치,^{3,4)} 악안면 보철물, 폐쇄장치(obturator), 임플란트,^{5,6)} 교정영역^{7,8,9)} 등 다양한 임상적용¹⁰⁾이 시도되고 있다.

Tsutsui 등⁶⁾은 부식으로 인하여 Sm-Co계 자석의 무게감소가 부식환경에서 크게 나타남을 보고하였고, Vardimon 등¹¹⁾은 전기화학적 실험으로부터 희토류 자석이 산화되기 쉽다는 것을 보고하였다. Kitsugi 등¹²⁾은 Nd-Fe-B계 자석과 Sm-Co계 자석간의 부식정도 및 부식에 따른 유지력의 관계를 연구한 결과 영구자석은 구강 내 타액에 대한 부식 저항성이 낮고 일단 부식이 되면 탈자화에 의해 자력이 급격히 감소한다고 보고하였다. Nakano 등¹³⁾은 Sm-Co계 자석은 젖산과 염산용액에서 Sm과 Co이온을 많이 용출한다고 보고하였다. 부식문제를 해결하기 위한 방법으로 자성체 표면을 스테인레스 강으로 캡슐화하여 시판하고 있지만 이는 자성체의 부파를 증가시켜 작은 치아에 사용할 때는 제한이 생기고 유지장치와의 거리를 증가시켜 유지력을 감소시킨다는 문제점이 있다. 따라서 최상의 방법은 스테인리스 강으로 캡슐화하는 방법을 피하고 자석재료에 직접 박막의 코팅을 통하여 자석의 안정성을 부여하는 방법이지만 구강 내에서 자석체와 키퍼사이의 화학적인 침식과 동적인 침식이 병행하는 에로존 부식(erosion corrosion)¹⁴⁾이 발생되어 임상적으로 사용되면 단기간 내에 부식되어 자력을 잃게 된다. 즉 임상적으로 사용한 자석체의 기능상실은 키퍼와 자

성체표면의 마모로 인하여 마이크로 pit가 발생하고 그 부위로 구강내의 타액이 침투함으로써 재료의 퇴화가 급속도로 진행되어 결국 자석의 수명이 짧은 시간 안에 이루어지게 된다. 일반적으로 금속이나 교정재료에 내식성과 내마모성을 부여하기 위하여 금속공학적으로 TiN을 보호피막으로 코팅하는 연구^{15,16)}가 계속되고 있으며 TiN은 면심입방격자(fcc)구조와 4.235Å의 격자상수를 가지고 2000Hv 이상의 경도와 우수한 화학적 안정성으로 내식성이나 내마모성을 필요로 하는 재료에 코팅¹⁵⁾하고 있으며 현재 응용되고 있는 코팅방법은 TiCl₄, N₂, H₂가스를 이용하는 CVD, 이온도금법 및 PVD법이 있다.¹⁶⁾

과거에는 TiN 코팅이 주로 CVD(chemical vapor deposition)법에 의해 수행되었으나 반응가스에 의한 오염과 600℃이상의 고온처리에 따른 모재의 변형¹⁷⁾을 피하기 위해 현재는 주로 PVD(physical vapor deposition)법이나 이온도금법에 의해 처리되고 있으며 그중 이온도금은 다른 PVD 방법에 비하여 도금막과 기지(substrate)와의 접착력이 가장 우수한 장점이 있다.¹⁶⁾ 일반적으로 TiN 박막의 기계적 성질은 코팅층의 표면이나 계면특성에 의해 크게 영향을 받으므로 이러한 결함을 억제하는 것이 중요하다. Harju¹⁷⁾는 강(steel)에 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 모재-박막층간의 우수한 접착력을 얻기 위해서는 모재의 온도가 중요하며 이온도금방법이 좋은 방법이라고 알려져 있다. 이러한 효과를 치과용

재료에 적용하기 위한 연구가 임플란트재료에 행해졌으나 자성재료에는 행해지지 않았다. 또한 TiN 코팅층의 내식성을 향상시키기 위해서 모재에 코팅을 행하며 전해액에서 산화피막(TiO₂)의 형성을 촉진하여 생체적합성과 재료의 안정성을 증가시키며 TiN 박막이 결합부위를 막아 내식성을 향상시키는 것으로 보고되어 있다.¹⁸⁾ 그러나 자성재료에 이온도금법을 이용하여 TiN을 코팅하였을 때 자석의 내식성과 안정성을 고찰한 연구가 거의 없고 자석자체를 코팅한 후 스테인리스강을 이용하여 캡슐화하였을 때 안정성에 관한 연구는 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Sm-Co와 Nd-Fe-B자성재료를 제조한 후 재료표면에 이온도금법을 이용하여 TiN을 코팅한 시편과 다시 스테인리스강을 이용하여 캡슐화한 시편의 전기화학 특성과 자석특성을 조사하였다.

II. 연구재료 및 방법

1. 연구재료

1) 시편제작

치과용 자성재료 가장 많이 사용되는 Sm-Co계 자성재와 Nd-Fe-B계 자성재를 Table I과 같은 조성이 되도록 설계를 한 후 고순도의 Sm, Co, Nd, Fe 및 B를 준비하여 시편의 크기를 Fig. 1과 같이 ϕ 3.0 × 3.0과 ϕ 3.3 × 2.0 mm의 크기로 제조하기 위하여 압

분체 다이를 제조하여 압분체를 만든 후 소결하여 자석체를 제조하였다. 준비된 시편을 실리콘 카바이드 연마포를 이용하여 # 1,000, # 1200, # 1,500, # 2,000 및 # 2,400 순으로 연마하고 0.1 μ m Al₂O₃ 분말로 최종연마 후 초음파 세척기로 세척하고 건조하였다.

2) Sm-Co 및 Nd-Fe-B 자성재의 TiN 코팅

Sm-Co계와 Nd-Fe-B계의 자석 시편을 플라즈마 아아크 이온도금 장치(Cliotek ion-plating, Cliotek, Inc. Korea)를 이용하여 시험편을 챔버에 장착 후에 진공챔버를 3.0×10^{-5} torr까지 배기시키고 mass flow controller를 이용하여 Ar gas를 10 ~ 20 m torr로 공급하였다. 이후 900 W의 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. 이온도금을 위하여 질소가스를 TiN 코팅의 경우 10 ~ 20m torr로 공급하였으며 도금시간을 60 min으로 하여 도금두께가 약 5.0 μ m이내가 되도록 하였다. 시편의 회전 속도는 0.5 RPM으로 하여 시편의 모든 부위에 코팅이 균일하게 이루어지도록 하였다. 자석은 특정한 온도 이상이 되면 자력이 저하되어 Curie 온도 이상에서는 완전히 소실되므로 희토류자석의 경우, Curie 온도는 약 150~300℃이기 때문에 코팅온도를 100℃의 조건으로 TiN을 코팅 처리하였다. 코팅된 시편의 표면을 광학현미경을 사용하여 조사하였다.

Table I. Chemical Composition of Nd-Fe-B and Sm-Co alloy

Specimens	Composition(weight %)			
Sm-Co based magnet	Sm : 29.9	Co : 52.2	Fe : 14.1	Cu : 3.8
Nd-Fe-B based magnet	Nd : 32.5	Fe : 61.7	B : 5.6	Cu : 0.2

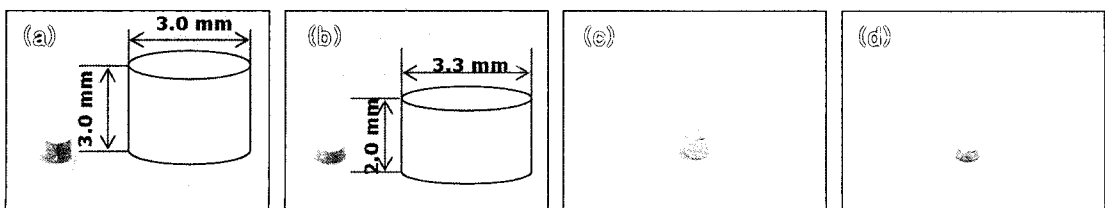


Fig. 1. Photographs of Nd-Fe-B and Sm-Co magnetic attachment. (a), (b) Nd-Fe-B (c), (d) Sm-Co.

3) 스테인리스강을 이용하여 TiN코팅된 자석의 캡슐화

스테인리스강 316L을 이용하여 레이저가공기를 사용하고 NC선반을 이용하여 자석 캡을 제조하였으며 크기는 $\varnothing 4.0 \times 4.0$ mm와 $\varnothing 4.0 \times 3.0$ mm 크기로 제작하였다. 같은 방법으로 스테인리스강 444(페라이트계)를 이용하여 자석실링용 디스크를 제작하였다. 캡에 코팅된 자석체를 삽입한 후 특수 레이저용접기를 이용하여 아르곤가스 분위기에서 용접을 행하였다.

2. 연구 방법

1) 자성체의 표면관찰 및 조성분석

표면은 금속현미경으로 관찰하였으며 조성은 분산 X-선 분광기(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)를 사용하여 분석하였다.

2) 전기화학적 부식시험

전기화학적 방법을 이용한 부식시험은 potentiostat(EG & G Co, Model: 263A, 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 조절하였다. 보조전극(counter electrode)은 고밀도 탄소전극을 사용하였다. 양극분극곡선(anodic polarization curve)을 얻기 위해 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 0.9% NaCl 전해액에서 동전위방법을 이용하여 100 mV/min의 주사속도로 -700 mV에서 +400 mV까지 전위를 걸어 1차 전기화학적 부식시험을 하였으며 실험시마다 시편과 전해액을 교환하였다. X축은 전류밀도의 로그값을 Y축은 전위로 하여 곡선을 얻었다.

자석표면의 안정성을 조사하기 위하여 구강내의 전위는 -300 mV에서 + 300 mV범위에 속하며 따라서 높은 전위인 + 250 mV에서 시간에 따른 전류밀도의 변화를 조사하여 평가하였다.

자석표면에서 도금막의 전기화학적 거동을 조사하기 위하여 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 0.9% NaCl 전해액과 개방회로에서 10분간 안정화를 시킨 후 - 700 mV에서부터 - 100 mV까지 양극분극시험을 행하였다. 양극분극

시험된 표면을 EIS(electrochemical impedance spectroscopy)와 1025 frequency response detector(EG & G사, USA)를 사용하여 주파수범위를 1 mHz에서 100 KHz 까지의 범위로 하여 조사하였다. 부식시험이 끝난 시편은 광학현미경을 사용하여 morphology를 관찰하였다.

3) 용출된 원소 정량분석

전기화학적 부식반응으로 용출된 원소량을 측정하기 위하여 유도결합 플라즈마 방출 분광기(Inductively coupled plasma emission spectroscopy, ICP, Model: 38 plus, Jobin Yvon Co., Paris, France)를 사용하여 Sm-Co계 자성체에서는 주성분인 Sm, Co, Ti를, Nd-Fe-B계 자성체에서는 주성분인 Nd, Fe, B, Ti를 정량분석하였다.

4) 표면조도(surface roughness) 측정

각각의 시편에서 코팅표면과 부식으로 인하여 발생하는 표면 거칠기를 비교하고자 표면조도측정기(Surfcorder SE 1700, Kosaka lab. Ltd., Tokyo, Japan)를 사용하여 부식실험을 하기 전의 코팅된 시편의 표면조도와 부식을 시킨 후의 표면조도를 측정하였다. 표면조도측정기의 stylus는 시편 표면의 중앙을 가로질러 일직선으로 이동하게 하였으며 표면조도의 평균값(Ra)¹⁹⁾을 주어진 곡선 상에 10 곳에서 측정하였다.

5) 부식표면 관찰

코팅된 시편을 0.9% NaCl 전해액에서 전기화학적 거동을 조사하기 위하여 행한 동전위법, 정전위법, impedance법의 시험을 행한 자석의 표면의 금속조직의 변화를 조사하기 위하여 금속현미경(metallurgical microscope, Olympus, Tokyo, Japan)으로 관찰하였다.

6) 유지력시험과 자력시험

만능시험기의 5 kg load cell (AGS-1000D, Shimadzu, Japan)을 이용하여 자석구조체와 keeper사이 인장력으로 유지력을 평가하였고 인장속도는 0.5 mm/min, 하중은 1.0 kg이었다. Gaussmeter (Model 450, Lakeshore, USA)을 이용하여 자력을 측정하였다.

Ⅲ. 연구 성적

1. 자성재의 조직과 코팅표면조사

가. 자성재의 코팅조직 및 조성

광학현미경으로 관찰한 Sm-Co계 자성재의 표면은 입계상(粒界狀)은 거의 관찰되지 않았으며 Nd-Fe-B계 자성재에서는 직경 10 μm 내외의 Nd₂Fe₁₄B 상과 Nd rich 상으로 구성되어 있다. EDS를 사용하여 시편의 조성을 분석한 결과, Table I과 같았다.

자성재의 조직과 표면거칠기는 Fig. 2, 3, 4에 나타내었다. Fig. 2는 TiN을 코팅한 경우와 코팅하지 않는 자석체를 보이며 자성재료 표면에 금색(gold color)으로 코팅된 표면을 나타내었다. 현미경으로 관찰한 결과 약 3-4 μm 두께, 즉 5 μm 이내로 코팅되었고 코팅층은 미세한 주상정조직(columnar structure)으로 성장하였다. Fig. 2에서 나타난 표면의 거칠기는 육안으로 확연히 구별되는데 코팅된 경우가 매끄러운 형태를 보였다. Fig. 3은 코팅된 경우와 코팅되지 않은 경우의 표면거칠기를 조사한 결과이며 TiN 코팅된 Nd-Fe-B의 평균거칠기 값(Ra)은 1.3836 μm 이지만 Sm-Co는 0.4376 μm 로 크게 감소됨을 보였다. 또한 코팅하지 않은 경우는 훨씬 거친 표면을 나타내었다. Fig. 4의 사진에서도 많은 기공이 존재하였으나 코팅으로 인하여 미세한 기공이 제거되어 표면

의 거칠기가 크게 감소되었다.

2. 자성재의 부식특성조사

가. 양극분극곡선

Fig. 5에서와 같이 Sm-Co계 자성재의 경우, Nd-Fe-B자석에 비하여 전류밀도가 전체적으로 감소하여 왼쪽에 위치하지만 Nd-Fe-B자석은 오른쪽으로 이동하여 전류밀도가 증가하는 경향을 보였다. Nd-Fe-B계 자성재는 Sm-Co계 자성재보다 부식전위가 전체적으로 낮아진 경향을 보였다. Fig. 6은 Nd-Fe-B자석에 TiN을 코팅한 경우로 전류밀도가 약간 감소하여 왼쪽에 위치하지만 코팅하지 않은 경우는 오른쪽으로 이동하여 전류밀도가 다소 증가하는 경향을 보였다. Fig. 7은 Sm-Co자석에 TiN을 코팅한 경우는 Nd-Fe-B에 코팅한 경우에 비하여 전류밀도가 크게 감소하여 왼쪽에 위치하여 내식성이 훨씬 우수함을 알 수 있었다.

나. 부식표면관찰

Fig. 8에서 (a)와 (b)는 Nd-Fe-B와 Sm-Co의 부식사진으로 앞의 양극분극곡선시험을 한 후의 것이다. 기공이 존재한 부위에 공식(pit)이 많이 형성되었으며 입계(grain boundary)에서도 부식이 많이 되었음을 보였다. Nd-Fe-B는 전면에서 부식이 발생되었



Fig. 2. Photographs of Nd-Fe-B and Sm-Co magnetic attachment. (a) TiN coated Nd-Fe-B, (b) non coated Nd-Fe-B, (c) TiN coated Sm-Co, (d) non coated Sm-Co.

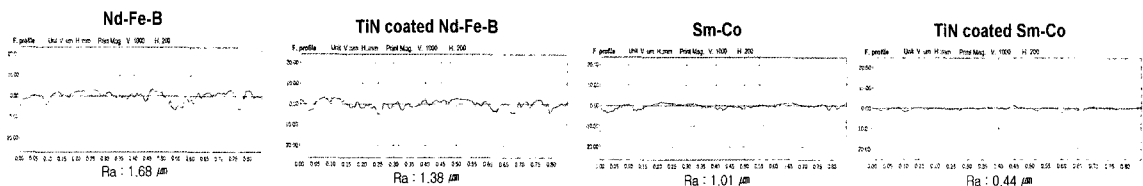


Fig. 3. Surface roughness of magnetic attachment.

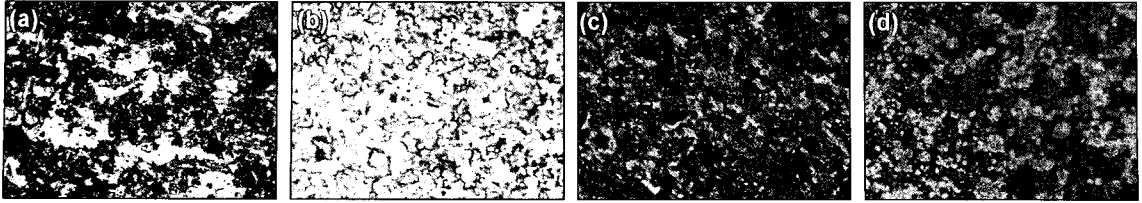


Fig. 4. Optical micrographs of magnetic attachment ($\times 200$). (a) Nd-Fe-B, (b) Sm-Co, (c) TiN coated Nd-Fe-B, (d) TiN coated Sm-Co.

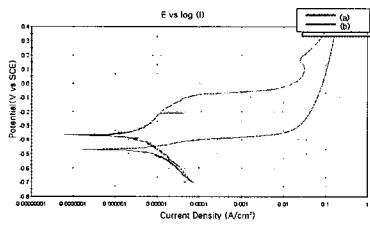


Fig. 5. Anodic polarization curves of magnetic attachment after potentiodynamic test in 0.9% NaCl at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$. (a) Nd-Fe-B, (b) Sm-Co.

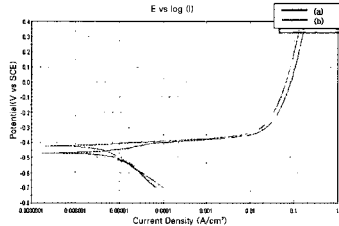


Fig. 6. Anodic polarization curves of magnetic attachment after potentiodynamic test in 0.9% NaCl at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$. (a) Nd-Fe-B, (b) TiN coated Nd-Fe-B.

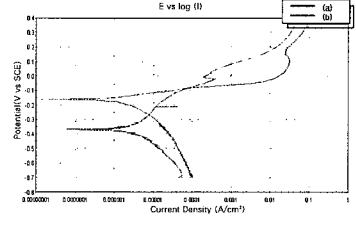


Fig. 7. Anodic polarization curves of magnetic attachment after potentiodynamic test in 0.9% NaCl at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$. (a) Sm-Co, (b) TiN coated Sm-Co

지만 Sm-Co는 큰 공식이 보이며 전면에서 부식은 일어나지 않았다. 특히 Nd-Fe-B는 Sm-Co계 자성재와 달리 시편 표면에 많은 부식생성물을 형성하고 있었다.

Fig. 8에서 (c)와 (d)는 TiN을 코팅처리한 Nd-Fe-B와 Sm-Co계 자성재의 부식특성을 보여 주었다. TiN막은 0.9% NaCl 용액에서 도금피막이 아직 박리되지 않은 상태에서 피막사이로 공식이 다소 발견되었다.

Fig. 9는 부식 후에 측정된 표면의 거칠기를 보여 주고 있으며 부식하기전의 표면거칠기에 비하여 코팅하지 않는 Sm-Co의 경우는 Ra가 $1.01 \mu\text{m}$ 에서 $4.34 \mu\text{m}$ 으로 크게 증가하여 표면에서 부식반응이 심하게 일어남을 알 수 있으며 특히 Nd-Fe-B는 $4.78 \mu\text{m}$ 까지 증가하였다. 그러나 코팅을 한 경우는 $1.83 \mu\text{m}$ 와 $0.74 \mu\text{m}$ 로 크게 감소하는 경향을 보였다.

다. 용출된 원소 정량분석

부식결과로 용출된 원소량을 조사한 결과, Sm-Co계 자성재에서는 TiN을 코팅한 경우와 비교하면 주

성분인 Sm과 Co가 많이 용출되었고 특히 Sm의 용출량은 코팅한 경우는 $7.4 \text{ ppm}/\text{cm}^2$ 와 코팅하지 않는 경우는 $25.5 \text{ ppm}/\text{cm}^2$, Co의 양은 18.9 와 $55.5 \text{ ppm}/\text{cm}^2$ 를 나타냈다. Nd-Fe-B계 자성재에서 Nd와 Fe가 많이 용출되었으며 특히 용출된 Nd의 양은 코팅된 경우는 28.5 와 코팅하지 않는 경우 $45.5 \text{ ppm}/\text{cm}^2$ 로, Fe의 양은 $72.5 \text{ ppm}/\text{cm}^2$ 와 $150.7 \text{ ppm}/\text{cm}^2$ 으로 다른 Sm-Co보다 많이 용출되었다.

3. 코팅된 자성피막의 안정성

Fig. 10과 11은 0.9% NaCl용액에서 구강 내와 같은 조건의 250 mV전위에서 시간이 경과함에 TiN코팅을 하지 않은 Nd-Fe-B는 초기에 전류밀도가 크게 증가하다가 약간 감소되고 있으나 TiN을 코팅한 경우는 코팅하지 않은 Nd-Fe-B에 비하여 전류밀도가 감소하기 시작하며 시간이 경과하면 Nd-Fe-B와 점점 큰 차이로 전류밀도가 감소하였다. Fig. 11에서 코팅되지 않은 Sm-Co는 Fig. 10의 Nd-Fe-B에 비하여 전류밀도가 낮은 값을 보이며 TiN이 코팅된 경우

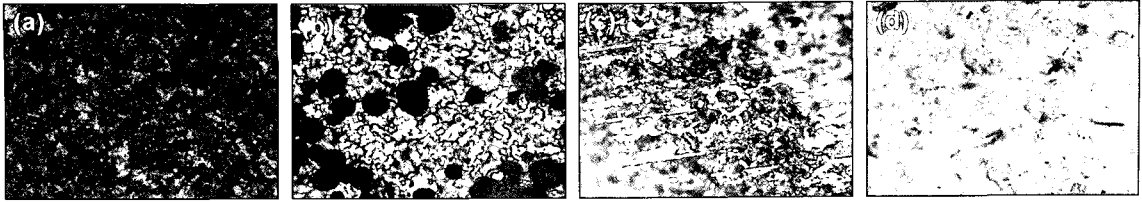


Fig. 8. Optical micrographs showing corrosion morphology of magnetic attachment($\times 200$) after potentiodynamic test in 0.9% NaCl at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$. (a) Nd-Fe-B, (b) Sm-Co, (c) TiN coated Nd-Fe-B, (d) TiN coated Sm-Co.

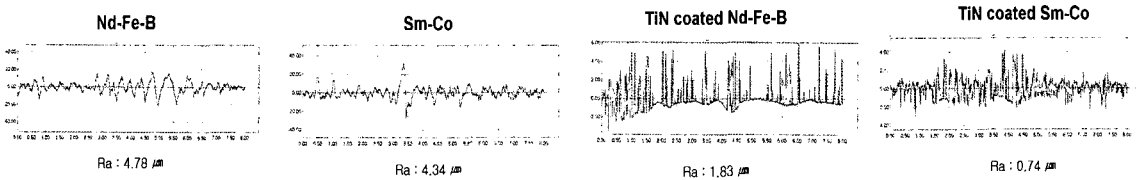


Fig. 9. Surface roughness of magnetic attachment after potentiodynamic test in 0.9% NaCl at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

는 전류밀도가 크게 감소하는 경향을 보였다. Sm-Co는 코팅한 효과가 크게 나타나며 초기에 전류밀도가 증가하다가 시간이 경과함에 따라 전류밀도가 감소함을 보였다. 부식후의 사진을 보면 Nd-Fe-B는 TiN 코팅한 경우나 하지 않는 경우가 거의 같은 양상의 부식형태를 보이며 Sm-Co는 코팅하지 않는 경우는 많은 핏트가 보이지만 코팅한 경우는 표면이 안정화된 양상을 보였다. Fig. 12와 13의 Nyquist plot과 Bode plot에서 시편표면에 주파수를 가하여 교류저항값의 거동을 보면 피막을 통한 TiN이 코팅된 Sm-Co의 경우, 37 deg와 75 deg에서 high phase shift가 발생되어 0.1 Hz에서 1000 Hz사이에서 기울기가 -1값에 가까워 표면에 완전한 부동태피막형성이 이루어지는 조건과 거동이 나타나 TiN과 Co에 의한 부동태 피막이 형성되고 있음을 알 수 있으나 Nd-Fe-B에서는 그러한 거동이 관찰되지 않았다.

4. 코팅된 자성재의 캡슐화

스테인리스강 316L의 캡과 스테인리스강 444(페라이트계)를 이용하여 디스크를 제작하여 레이저용접을 하고 TiN코팅된 자석을 캡슐화하는 과정을 Fig. 14에 나타내었다. Fig. 15는 스테인리스강 캡과 디스크를 부식시험한 결과로 자성을 띤 페라이트계

(444) 스테인리스강과 내식성이 우수하고 비자성을 띤 오스테나이트계(316L)를 사용하였기 때문에 구강내에서 나타내는 전위영역에서 메탈 캡이 디스크보다 약간의 내식성이 증가함을 알 수 있었다.

5. 자성재의 자력 및 유지력조사

자성재의 유지력은 만능시험기를 이용하여 측정하였으며 Table II에서와 같이 유지력이 코팅하지 않고 부식도 시키지 않은 경우는 Nd-Fe-B와 Sm-Co 각각 748 gf 및 759 gf로 700 gf이상을 나타내다가 TiN을 코팅시키면 Nd-Fe-B는 698 gf 및 Sm-Co는 728 gf로 감소하여 코팅을 함으로써 50에서 30gf 정도 감소하는 것으로 나타나 유의성 있게 차이를 보였다($P < 0.05$). 전기화학적으로 양극분극부식시험을 하면 코팅하지 않는 경우는 Nd-Fe-B가 545 gf 및 Sm-Co가 583 gf에서 636 및 697 gf로 코팅하는 경우는 부식을 시켜도 유지력의 감소율이 낮게 나타나 유의성있게 차이를 보여($P < 0.05$), 코팅효과가 큼을 알 수 있었다. 자력의 측정을 Gauss meter를 이용하여 측정한 결과 Table III에서와 같이 코팅함으로써 부식시키지 않는 경우는 Nd-Fe-B와 Sm-Co 모두 720G 및 761G로 700G이상을 나타내다가 TiN을 코팅시키면 Nd-Fe-B 및 Sm-Co의 경우 8에서 11G정

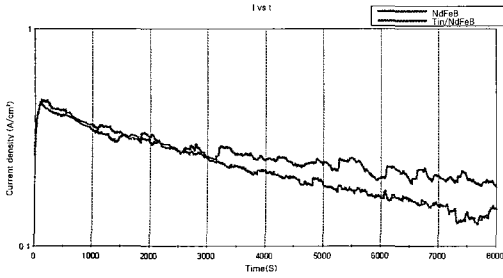


Fig. 10. Current-time curves of non-coated and TiN coated Nd-Fe-B magnetic attachment after potentiostatic test at 250mV in 0.9% NaCl at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

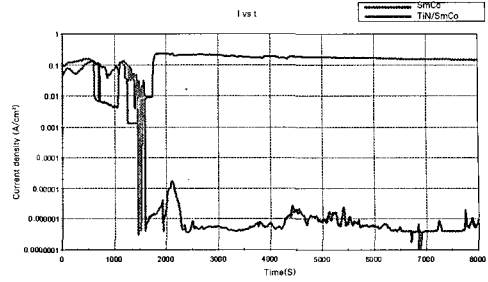


Fig. 11. Current-time curves of non-coated and TiN coated Sm-Co magnetic attachment after potentiostatic test at 250mV in 0.9% NaCl at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

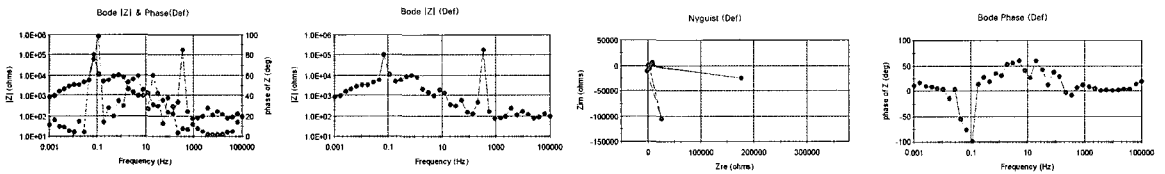


Fig. 12. Nyquist and Bode plots for of TiN coated Nd-Fe-B magnetic attachment after potentiodynamic test from -700mV to +100mV in 0.9% NaCl at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

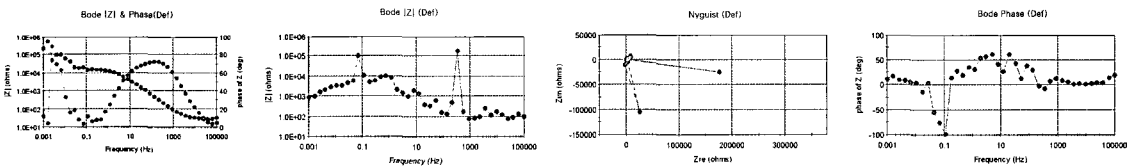


Fig. 13. Nyquist and Bode plots for of TiN coated Sm-Co magnetic attachment after potentiodynamic test from -700mV to +100mV in 0.9% NaCl at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

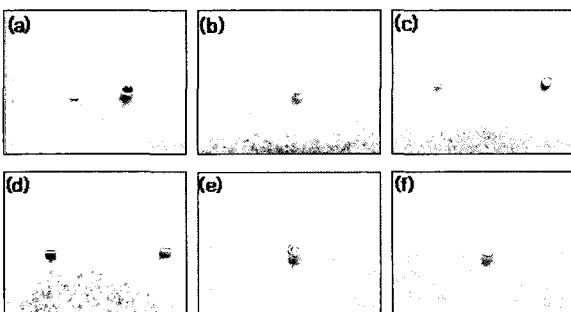


Fig. 14. Process of magnetic attachment. (a) metal cap, (b) magnetic attachment, (c), (d) TiN coated magnetic attachment, (e), (f) magnetic attachment sealed metal.

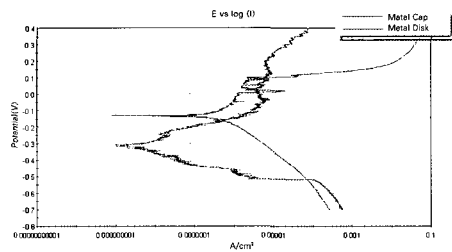


Fig. 15. Anodic polarization curves of metal cap and disk after potentiodynamic test in 0.9% NaCl at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

도의 감소가 발생되었다. 부식시험을 하면 코팅하지 않는 경우는 Nd-Fe-B가 515G 및 Sm-Co가 617G에서 코팅하는 경우는 606G 및 685G로 코팅하는 경우는 부식을 시켜도 유지력의 감소율이 8.66% 낮게 나타나 유의성 있게 차이를 보였다(P<0.05).

Table IV와 V는 스테인리스강으로 캡슐화를 한 자석어태치먼트의 유지력과 자력을 측정된 것이다. 캡슐화된 Nd-Fe-B와 Sm-Co 모두 522 gf 및 532 gf로, TiN을 코팅시키면 Nd-Fe-B는 506 gf 및 Sm-Co는 512 gf로 감소하여 코팅한 경우와 거의 차이가 없는 것으로 나타나며 캡슐화시킴으로써 Table II의 캡슐화시키지 않는 자성재와 약 200 gf의 차를 보여

유의성 있게 차이를 보였다(P<0.05). 심하게 부식시킨 경우도 내부의 자력의 감소에 크게 영향을 주지 않았다. Gauss meter를 이용하여 자력을 측정된 결과 Table V에서와 같이 코팅함으로써 부식시키지 않는 경우는 Nd-Fe-B와 Sm-Co 모두 570G 및 616G이고 TiN을 코팅시키면 Nd-Fe-B 및 Sm-Co의 경우 550G 및 575G를 나타내었다. 부식시험을 하면 코팅하지 않는 경우는 Nd-Fe-B가 468G 및 Sm-Co가 487G에서 코팅하는 경우는 513G 및 540G로 코팅하는 경우는 부식을 시켜도 유지력의 감소율이 낮게 나타났다.

Table II. Retention Force of Sample

Specimens	Retention Force[kgf]		Retention Forceloss	P value
	Non	Corrosion		
Nd-Fe-B	0.748	0.545	- 0.203 (-27.13%)	0.049
Sm-Co	0.759	0.583	- 0.176 (-23.18%)	0.001
TiN Coated Nd-Fe-B	0.698	0.636	- 0.062 (-8.88%)	0.002
TiN Coated Sm-Co	0.728	0.697	- 0.031 (-4.25%)	0.000

Table III. Magnetic Force of Sample

Specimens	Magnetic Force[Gauss]		Magnetic Forceloss	P value
	Non	Corrosion		
Nd-Fe-B	720	515	- 205 (-28.47%)	0.001
Sm-Co	761	617	- 144 (-18.92%)	0.002
TiN Coated Nd-Fe-B	712	606	- 106 (-14.88%)	0.003
TiN Coated Sm-Co	750	685	- 65 (-8.66%)	0.008

Table IV. Retention Force of Products

Specimens	Retention Force[kgf]		Retention Forceloss	P value
	Non	Corrosion		
Nd-Fe-B	0.522	0.440	- 0.082 (-15.70%)	0.018
Sm-Co	0.532	0.457	- 0.075 (-14.09%)	0.034
TiN Coated Nd-Fe-B	0.506	0.485	- 0.021 (-4.15%)	0.016
TiN Coated Sm-Co	0.512	0.505	- 0.007 (-1.36%)	0.018

Table V. Magnetic Force of Products

Specimens	Magnetic Force[Gauss]		Magnetic Forceloss	P value
	Non	Corrosion		
Nd-Fe-B	570	468	- 102 (-17.89%)	0.005
Sm-Co	616	487	- 129 (-20.94%)	0.001
TiN Coated Nd-Fe-B	550	513	- 37 (-6.72%)	0.000
TiN Coated Sm-Co	575	540	- 35 (-6.08%)	0.000

IV. 총괄 및 고안

자성재료의 최대 단점은 구강내의 환경에서 부식으로 인하여 재료의 특성을 쉽게 상실함으로써 그 수명이 다하게 되는 결과를 초래하고 있다. 이 때문에 많은 연구자들이 자석자체의 전기화학적 안정성을^{20,21)} 개선하는 방법을 찾고 있으며 스테인리스강으로 캡슐하는 방법을 최상의 방법으로 선택하고 있다. 본 연구에서는 Sm-Co자석과 Nd-Fe-B자석을 제조하여 코팅의 안정성이 좋은 이온도금법을 이용하여 표면에 TiN코팅처리를 행하여 안정성을 확보하고 스테인리스강을 이용하여 캡슐화하여 유지력을 조사함으로써 코팅효과가 자석의 안정성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

Choe 등²¹⁾은 TiN을 전자이온빔증착방법을 통하여 상온에서 코팅하였으며 자성재료에 전자 빔을 이용하여 Ti와 TiN을 도금시킨 후 도금층의 단면부를 전자현미경으로 조사한 결과 주상정의 조직을 보였는데 이는 특정방향으로의 결정이 성장하면서 코팅이 이루어진 것으로 보고되어있다. 이러한 성장방향은 증착공정(기판온도, 증착속도, 모재)의 인자에 따라 좌우되며 치밀한 성장을 하여 내식성과 내마모성을 증가 시킨다.²²⁾ 따라서 본 연구에서는 자석의 지지와 접착성을 확보하기 위하여 이온도금법을 사용하였으며 이온도금법은 시편과 코팅챔버 내에서 시편에 음극을 챔버를 양극으로 하여 바이어스를 인가하였고 기판의 온도도 100℃로 하여 코팅하였기 때문에 우수한 코팅막의 접착성을 얻었으며 두께는 5 μm 이내로 형성하였다. 코팅된 표면의 거칠기는 육안으로 확연히 구별되는데 코팅된 경우가 매끄러운 형태를 보여 전기화학적으로 안정한 표면을 제공할 수 있다는 것을 알 수 있다. 표면거칠기시험기를 이용한 결과에서도 TiN 코팅된 Nd-Fe-B의 평균거칠기값(Ra)은 1.38 μm이지만 TiN 코팅된 Sm-Co는 0.44 μm로 크게 감소됨을 보이지만 코팅하지 않은 Nd-Fe-B는 1.68 μm로 코팅한 경우와 다소의 차이를 보이는데 이는 표면에 많은 기공이 존재하고 소결과정 중에 형성된 기공이 Sm-Co에 비하여 많이 형성됨으로써 코팅으로 인하여 미세한 기공이 제거되지만 기공이 큰 경우는 제거되기가 힘들기 때문으로 생각된다. 따라서 TiN이 코팅됨으로써 기포의 노

출을 억제하고 표면이 구강 내 용액에서 쉽게 용출되는 것을 방지할 수 있기 때문에 안정성의 확보가 이루어져 내식성이 크게 향상될 것으로 생각 된다.

도금효과에 따른 자성재의 부식특성을 조사하기 위하여 0.9% NaCl에서 분극시험한 결과, Fig. 5에서와 같이 도금하지 않은 Sm-Co계와 Nd-Fe-B계를 비교하면 Nd-Fe-B의 경우, 부동태영역(passive region)의 전류밀도가 10-1 A/cm²대를 나타내나 Sm-Co계는 부동태영역의 전류밀도가 10-5 A/cm²대를 나타내어 내식성이 우수한 특성을 보인다. 즉 분극곡선이 우측에 존재하면 내식성이 감소하는 경향을 나타내는데 전체적으로 Sm-Co는 왼쪽에 위치하지만 Nd-Fe-B자석은 오른쪽으로 이동하여 전류밀도가 증가하는 경향을 보였다. Nd-Fe-B계 자성재는 부식전위도 -475 mV를 나타내어 Sm-Co계의 -350 mV보다 100 mV낮아 부식이 쉽게 발생됨을 알 수 있다. 이는 시편에 존재하는 기포의 영향으로 알려져 있으며 표면에는 부동태피막을 형성하고 있을지라도 기공 내에서는 심한 용출을 보이기 때문이다. 즉 Sm-Co는 Co에 의하여 산화피막이 형성되어 귀한(noble)표면을 제공하고 기공 내에서는 천한(base) 경향이 크게 되어 염소에 의한 자기촉매반응¹⁴⁾을 촉진함으로써 부식이 더 심하게 된다. 자성재료는 기공을 많이 포함하고 있기 때문에 부식은 피할 방법이 없으며 특히 기공을 많이 포함하는 Nd-Fe-B계에서 더욱 심하게 나타난다. 이를 방지하는 방법중 하나가 TiN을 이온도금하는 방법이며 Fig. 6과 7에서 확인이 되고 있다. Nd-Fe-B자석에 TiN을 코팅할 경우 부식전위가 50 mV정도 증가한 -425 mV를 나타내고 Sm-Co의 경우는 무려 200 mV증가한 -150 mV를 나타내어 TiN의 코팅효과가 크게 나타났다. 즉 Nd-Fe-B에 코팅한 경우는 전류밀도가 감소하여 왼쪽에 위치하지만 코팅하지 않은 경우는 오른쪽으로 이동하여 전류밀도가 증가하는 경향을 보이는데 이는 TiN이 코팅됨으로써 자력에는 그다지 영향을 미치지 않지만 내식성에는 영향을 미침으로써 코팅효과가 크게 나타남을 알 수 있다. Sm-Co자석에 TiN을 코팅한 경우는 Nd-Fe-B에 코팅한 경우에 비하여 전류밀도가 Nd-Fe-B에 비하여 크게 감소하여 왼쪽에 위치하여 내식성이 훨씬 우수함을 알 수 있다. 이와 같이 Nd-Fe-B보다 내식성이 우수한 이유는 Sm, Co등이 표면에 산화물을 형성함으로써 내식성

이 크게 증가함을 알 수 있다.

TiN의 코팅피막이 내식성에 미치는 영향은 표면에 TiO, TiO₂ 및 부식생성물을 표면에 형성하는 것으로 생각된다. 즉 $TiN + O_2 \rightarrow TiO_2 + 1/2N_2$ 과 같은 반응^{23,24)}이 촉진되고 따라서 TiO₂, TiO₂N, 및 TiO₂·H₂O가 표면에 형성됨으로써,^{18,21)} Cl⁻이온에 대한 저항을 하여 공식을 억제하는 것으로 알려져 있다. TiN코팅효과가 크다는 것은 분극곡선과 부식사진을 비교함으로써 알 수 있는데 Fig. 8에서 코팅이 안된 경우는 기공이 존재한 부위에 공식이 많이 형성되었으며 Nd-Fe-B는 기공 뿐아니라 입계에서도 부식이 많이 되었음을 보여 거의 전면에서 부식이 발생되었고 조직사진에서도 알 수 있듯이 Nd-Fe-B계 자성재가 내식성이 좋지 않은 이유는 다상(多狀)구조를 갖고 있기 때문이며 자성재를 이루는 Nd₂Fe₁₄B 상, NdFe₄B₄ 상 및 Nd-rich 상 중에서 NdFe₄B₄ 상이 화학적농도 기울기에 기인하여 Nd의 pH-전위도²⁴⁾와 같이 pH 5.34인 0.9% NaCl 용액 분위기하에서는 $Nd \rightarrow Nd^{3+} + 3e^-$ 로 용출되어 부식이 가장 일어나기 쉽고 입계부식이 이 상에서 시작되어 전면부식이 발생함으로써 내식성이 감소한 것으로 생각된다. 특히 Nd-Fe-B는 Sm-Co계 자성재와 달리 시편 표면에 많은 부식생성물을 형성하고 있는데 이는 용출된 Fe가 Fe₂O₃, Fe₃O₄ 및 Fe(OH)₃ 등과 같은 철산화물을 형성하고 있기 때문이며 Cl⁻가 함유된 용액에서 심한 부식형태를 보였다. Sm-Co는 기공에서 큰 공식만 보이고 전면에서 부식은 일어나지 않았으며 $Sm \rightarrow Sm^{+2} + 2e^-$ 로 많은 양이 용출되며²⁴⁾ 특히 공식형태의 부식을 보인다.

TiN이 코팅된 막은 0.9% NaCl 용액에서 도금피막이 아직 박리되지 않은 상태에서 피막사이로 공식이 다소 발견되었다. TiN피막이 코팅되었다 할지라도 결함이 존재하면 코팅결함부위로 Cl⁻가 침투하여 기공이 존재하였던 부위에서 공식이 발생되고 그 자리가 계속 깊게 침식되며 기지의 재료와 반응하여 표면에 부식생성물을 많이 형성됨을 알 수 있었다. 고배율로 관찰한 Fig. 12에서도 부식생성물이 다량 형성되고 있음이 확인되고 있다.

부식된 표면의 거칠기를 조사해보면 부식의 정도와 부식물형성정도를 평가할 수 있는데 Fig. 9는 부식 후에 측정된 표면의 거칠기를 보여주고 있으며 부식하기전의 표면거칠기는 Nd-Fe-B가 1.68 μm에서

4.78 μm로 증가하며 코팅하면 1.83 μm까지 감소하여 코팅효과가 크게 나타남을 알 수 있다. 특히 Sm-Co의 경우도 코팅하지 않은 경우는 Ra가 1.01 μm에서 4.34 μm으로 크게 증가하지만 코팅함으로써 0.74 μm로 크게 감소하는 경향을 보여 자성재 모두 TiN의 피막을 코팅처리함으로써 내식성이 크게 개선되었음을 알 수 있다.

부식결과로 용출된 원소량을 조사한 결과, Sm-Co계 자성재에서는 TiN을 코팅한 경우와 비교하면 주성분인 Sm과 Co가 많이 용출되었고 특히 Sm의 용출량은 코팅한 경우는 7.4 ppm/cm²와 코팅하지 않은 경우는 25.5 ppm/cm²로, Co의 양은 18.9와 55.5 ppm/cm²로 도금된 자성재가 도금되지 않은 자성재보다 용출된 원소량이 적음을 나타냈다. Nd-Fe-B계 자성재에서 Nd와 Fe가 많이 용출되었으며 특히 용출된 Nd의 양은 코팅된 경우는 28.5와 코팅하지 않은 경우 45.5 ppm/cm²로, Fe의 양은 72.5 ppm/cm²와 150.7 ppm/cm²로 다른 Sm-Co보다 많아 역시 Sm-Co계 자성재가 훨씬 좋은 내식성을 보임을 알 수 있다.

양극분극곡선을 통하여 코팅피막의 안정성을 고찰하기가 어려우며 정전위법으로 고찰하여 보면 Fig. 10 및 11의 전류밀도-시간곡선과 같이 0.9% NaCl 용액에서 구강 내와 같은 조건의 250 mV전위에서 시간이 경과함에 따라 TiN코팅을 하지 않은 Nd-Fe-B는 초기에 시편 표면의 불안정화로 전류밀도가 크게 증가하다가 다소 감소됨을 보인다. TiN을 코팅한 Nd-Fe-B는 초기에 시편 표면이 불안정한 상태로 인하여 전류밀도가 증가하다가 TiN의 코팅막의 유지로 초기에 전류밀도가 감소하는 경향을 보이며 코팅막 아래의 기공의 존재로 TiN피막이 쉽게 박리됨으로써 부식이 촉진되기 때문에 TiN을 코팅하지 않은 경우와 비슷한 전류밀도-시간곡선을 나타내 코팅하더라도 안정성에는 Sm-Co에 비하여 떨어지는 경향을 보인다. 코팅된 Sm-Co는 코팅되지 않은 Sm-Co에 비하여 낮은 전류밀도 값을 보이는데 이는 기공이 없는 표면에 안정한 TiN코팅막의 형성으로 시간이 경과하여도 250 mV의 높은 에너지에서 표면을 유지할 수 있기 때문이다. 따라서 Sm-Co는 코팅한 효과가 크게 나타나 내식성이 크게 증가함을 보인다. Sm-Co는 코팅한 효과가 크게 나타나 시간이 경과함에 따라 전류밀도가 감소함으로써 시편표면의

안정성이 크게 증가하였는데 이는 Nd-Fe-B에 TiN을 코팅한 경우나 하지 않는 경우가 거의 같은 부식 형태인 반면 Sm-Co는 코팅하지 않는 경우는 많은 핏트가 보이지만 코팅한 경우는 표면이 안정화된 양상을 보여 표면의 안정성에 TiN을 코팅한 효과는 Sm-Co가 가장 안정함을 알 수 있다.

TiN 코팅된 자성재 표면의 안정성은 impedance 시험결과로도²⁵⁾ 확인이 가능하며 Nyquist plot과 Bode plot에서 TiN이 코팅된 Sm-Co의 경우, 37 deg와 75 deg에서 high phase shift가 발생되어 0.1 Hz에서 1000 Hz의 주파수사이에서 기울기가 -1값에 가까워 표면에 완전한 부동태피막형성이 이루어지만 Nd-Fe-B는 불규칙한 기울기를 보임으로써 표면에 안정한 피막의 형성을 이루지 못함을 확인할 수 있다. 또한 표면에서 impedance 값이²⁵⁾ TiN코팅된 Sm-Co는 0.001 Hz의 저주파수에서 $5.0 \times 10^5 \Omega$ 이고 Nd-Fe-B는 0.001 Hz의 저주파수에서 $1.0 \times 10^6 \Omega$ 으로 저항이 낮아 피막의 안정성이 우수함을 보였으며 TiN 코팅된 Sm-Co의 경우, 표면에 안정한 피막이 형성됨을 보여 내식성이 우수함을 보였다.

자성재 자체만의 어태치먼트로 적용은 내구성이 너무 약하여 어렵고 스테인리스강을 이용하여 자석을 레이저용접으로 캡슐화하여야 한다는 필요성이 제기되었다. 그 과정이 Fig. 14에 나타나있으며 실제로 임상에 적용될 제품화를 하기위한 기초과정이기도 하다. 용접은 정교한 용접을 위하여 독일 TRUMPF Co에서 하였으며 이때 캡슐은 자석을 유효하게 이용하기위하여 폐자료를 선택하여 제작하였다. 폐자로는 개자로에서 자력선이 공중을 통하게 하는 것으로 공기층은 자속의 양을 대폭 감소시켜 자석의 흡인력을 크게 저하시키는 단점을 보완한 것이다.²⁶⁾ 이를 위하여 필수적으로 스테인리스강의 강종을 자력이 통과하는 페라이트계 스테인리스강과 자력을 통과시키지 못하는 오스테나이트계 스테인리스강을 사용하여 이중간의 용접을 행하여야하는 단점을 가지고 있다. 2종간의 금속을 용접하는 경우는 부식에 민감하며 본 연구에서 부식시험을 행한 결과도 페라이트계가 낮은 내식성을 나타내었지만 우려할만한 결과는 나타나지 않았다.

유지력은 자석구조체와 keeper와의 흡인력을 인장강도로 측정된 힘으로 실제로 어태치먼트에서는 유지력에 미치는 영향이 더 중요하다. 유지력에 관

한 연구는 몇 가지 보고가 있는데 500 - 1000 gf가 타당하고 보고한 연구가²⁶⁾ 대부분이며 최저 400 gf를 필요로 한다고 하고 있다.^{27,28)} 그러나 실제 임상적으로 적용하였을 경우 유지력은 400 gf이하로 되는 경우가 많으며 임상경험적으로 자석의 유지력을 400 gf로 목표를 하여 연구개발을 시도한 경우도 있다.²⁶⁾

따라서 본 연구에서도 인스트롱을 이용하여 자석체와 스테인리스강으로 캡슐화한 경우 모두 측정하였으며 유지력이 코팅하지 않고 부식도 시키지 않은 경우는 Nd-Fe-B와 Sm-Co 모두 748 gf 및 759 gf로 700 gf이상을 나타내다가 TiN을 코팅시키면 Nd-Fe-B는 698 gf 및 Sm-Co는 728 gf로 감소하여 코팅을 함으로써 50에서 30 gf 정도 감소하는 것으로 나타나 코팅효과에 의한 감소는 현저하지 않았다. 부식 시험을 하면 코팅하지 않는 경우는 Nd-Fe-B가 545 gf를 나타내고 Sm-Co는 583 gf를 나타내어 크게 감소하지만 코팅을 하면 636 gf 및 697 gf로 유지력의 감소율이 낮게 나타나 코팅효과가 부식하였을 경우 효과가 큼을 알 수 있다. 자력의 경우도 코팅하면 감소의 폭은 Nd-Fe-B가 205G로 크게 감소하고 Sm-Co가 144G로 크게 감소하지만 코팅을 하면 부식시켜도 Nd-Fe-B가 106G까지 감소하고 Sm-Co가 65G로 감소하여 코팅하지 않는 경우는 유지력 뿐만 아니라 자력에서도 감소 폭이 큼을 알 수 있다. 이는 부식으로 인하여 위에서 고찰한 바와 같이 기지의 기공의 존재여부가 자성재의 수명에 치명적인 영향을 미침을 확인할 수 있다.

이 때문에 스테인리스강을 이용하여 캡슐화를 한 경우의 유지력과 자력의 변화를 조사한다는 것은 중요하다. 스테인리스강으로 캡슐화를 한 자석어태치먼트의 유지력과 자력을 측정해 보면 캡슐화된 Nd-Fe-B와 Sm-Co모두 522 gf 및 532 gf으로, TiN을 코팅시키면 Nd-Fe-B는 506 gf 및 Sm-Co는 512 gf로 감소하여 코팅한 경우와 거의 차이가 없는 것으로 나타나며 캡슐화시킴으로써 캡슐화하지 않는 자성재와는 약 200 gf의 차를 보인다. 또한 캡슐화하지 않은 자성재의 부식시험 조건으로 심하게 부식시킨 경우도 내부의 자력의 감소에 크게 영향을 주지 않아 82 gf에서 7 gf의 범위로 코팅시킨 경우나 시키지 않은 경우나 감소의 폭이 낮게 나타나 자석체의 부식과 안정성은 캡슐화시킨 경우가 가장 좋게 나타나며 내부에 TiN을 코팅한 경우가 훨씬 우수한 안정성

을 보였다. Gauss meter를 이용하여 측정 한 결과에서도 TiN을 코팅하지 않은 경우는 Nd-Fe-B가 102G로 크게 감소하고 Sm-Co가 129G로 감소하였지만 TiN을 코팅한 경우는 Nd-Fe-B가 37G감소하고 Sm-Co의 경우 35G감소하여 TiN코팅한 경우가 자력과 유지력의 안정성을 개선할 수 있는 방법으로 생각된다. 시판된 제품의 유지력은 Aichi Magfit-IP는 유지력이 750 gf 이고 자석체 체적당 유지력비(F/V: retentive force/volme)가 28.4 gf/mm³이고 Dyna Magnet가 500 gf의 유지력과 F/V가 9.8 gf/mm³이고 Titanmagnetics의 경우는 170 gf와 2.3 gf/mm³ 나타냈지만 본 연구에서는 TiN을 코팅하지 않는 경우는 532 gf와 14.3 gf/mm³을 코팅한 경우는 512 gf와 13.8 gf/mm³을 각각 나타내어 우수한 유지력을 나타내었다.

V. 결 론

본 연구에서는 Sm-Co와 Nd-Fe-B자성재료를 제조한 후 재료표면에 이온도금법을 이용하여 TiN을 코팅한 자석체와 다시 스테인리스강을 이용하여 캡슐화한 자석체의 안정성을 전기화학 특성과 자석특성의 조사를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TiN이 코팅된 자성체는 표면의 거칠기가 매끈하고 Sm-Co에 코팅된 경우가 Nd-Fe-B에 코팅된 경우보다 훨씬 우수하여 코팅효과가 크게 나타났다.
2. 동전위시험에서, TiN 코팅된 Sm-Co 자성체는 0.9% NaCl 용액에서 부식전위가 크게 증가하고 부동태영역의 전류밀도가 감소하여 TiN 코팅된 Nd-Fe-B보다 내식성이 우수한 경향을 보였다.
3. 정전위시험과 impedance시험에서 TiN코팅된 Sm-Co자성체의 표면안정성은 TiN 코팅된 Nd-Fe-B자성체에 비하여 우수하였으며 시간이 경과함에 따라 전류밀도가 감소하였고 표면의 impedance도 증가하여 시판표면의 안정성이 크게 증가하였다.
4. 코팅되지 않은 자성체는 부식시킬 경우 유지력과 자력이 크게 감소하나 TiN을 코팅한 자성체는 유지력과 자력의 감소가 작게 일어나 안정성이 우수함을 보였다.
5. 자성체를 스테인리스강으로 캡슐화한 경우는 캡슐화하지 않은 경우보다 유지력과 자력이 감소하나 캡슐화한 경우는 유지력과 자력의 감소 폭이

작았으며 TiN을 코팅한 후 캡슐화한 경우는 유지력과 자력의 변화가 거의 없었다.

이상의 결과로 치과용 자성체의 표면을 TiN으로 이온도금함으로써 자성체의 부식문제를 해결할 수 있었으며 스테인리스강으로 캡슐화함으로써 내구성이 우수한 어태치먼트를 제조할 수 있었다.

참고문헌

1. Behrman SJ, Egan G. Implantation of magnets in the jaw and denture retention. *New York State Dental Journal* 1953; 19:353-371.
2. Moghadam BK, Scandrell FR. Magnetic retention overdentures. *J Prosthet Dent* 1979;41:26-29.
3. Pezzoli M, Highton R, Caupito AA. Magnetizable abutment crowns for distal-extension removable partial dentures. *J Prosthet Dent* 1986;55:475-480.
4. Pezzoli M, Highton R, Caupito AA, Matyas J. Retention magnets in guiding plates of distal-extension removable partial dentures. *J Prosthet Dent* 1988;60:577-582.
5. Connor RJ, Svare CW. Proplast-coated high strength magnets as potential denture stabilization devices. *J Prosthet Dent* 1977;37:339-343.
6. Tsutsui H, Kinouchi Y, Sasaki H, Shiota M, Ushita T. Studies on the Sm-Co magnets as a dental material. *J Dent Res* 1979;58:1597-1606.
7. Blechman AM, Smiley H. Magnetic force in orthodontics. *Am J Orthod* 1978; 84:435-443.
8. Kawata T, Matsuga M, Kitano N, Kishigami H. Further Study of New Orthodontic Treatment with a Magnetic Appliance. *J Dent Res* 1978;57:175(Abstr. No. 402).
9. Kawata T, Matsuga M. A Study of New Orthodontics treatment by means of Magnet. *J Dent Res* 1979;58-2:1292(Abstr.

- No.46).
10. Hayes RJ, Von Gonten AS. Clinical application of rare-earth magnets. *General Dentistry* 1990;38:357-360.
 11. Vardimon AD, Graber TM, Drescher D, Bourauel C. Rare earth magnets and impaction. *Am J Orthod Dentofac Orthop* 1991;100:494-512.
 12. Kitsugi A, Okuno O, Nakano T, Hamanaka H, Kuroda T. The corrosion behaviour of Nd₂Fe₁₄B SmCo₅ magnets. *Dent Mat J* 1992;11:119-129.
 13. Nakano T, Okuno O, Hamanaka H. Released elements from Sm-Co magnet and dental casting ferromagnetic alloy by corrosion. *Reports of the Institute for Medical and Dental Engineering* 1988;22:17-22.
 14. Jones DA. Principles and prevention of corrosion. Maxwell MacMillan International Ed, New York. 1992: p.21.
 15. Knight JC, Page TF. The fine-scale microstructure of thin hard TiN and TiC coatings on steels. *Thin Solid Films* 1990; 193:431-441.
 16. Erturk E, Heuvel HJ. Adhesion and structure of TiN arc coatings. *Thin Solid Films* 1987;153:135-147.
 17. Harju E, Korhonen AS, Jiang L, Ristolainen E. Effect of work material composition on the wear life of TiN-coated tools. *Surf Coat Technol* 1996;85:189-203.
 18. Ramalho, Viera T, Miranda AS. Proceedings of 6th international congress on tribology (EUROTRIB 93), Budapest (Hungary), Edited by Mihaly Kosma, 1993;3:309.
 19. DIN Standard 4768 : Ermittlung der Rauheitsmessgrößen Ra, Rz, Rmax mit elektrischen Tastschnittgeräten. Grundlagen, 1974.
 20. Choe HC, Ko YM, Hwang KY. Corrosion characteristics of EB-PVD Ti/TiN multilayer coated Sm-Co and Fe-Nd-B magnets. *J Japan Institute for Metals* 2001;65:253-261.
 21. Choe HC. Effects of nitrogen ion implantation on the corrosion characteristics of Cu-electroless plated and sintered stainless steels. *Surface & Coatings Technology* 1999;112:299-306.
 22. Choe HC, Ko YM. Effects of HA/TiN coated film on the surface activation of bone plate alloys. *Materials Science Forum* 2005;475:2287-2290.
 23. Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P. Titanium in medicine, Springer 2001:320.
 24. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press, 1966;p193, New York.
 25. Varama R, Selman JR. Techniques for characterization of electrodes and electrochemical processes, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1991:515-647.
 26. Cho PS. Magnetic attachment, Bomunsa, p33, 1995.
 27. Lehamann KM, Arnim FV. Studies on the retention forces of snap-on attachment. *Quint Dent Technol* 1978;2:45-48.
 28. Jacson TR. The application of rare earth magnetic retention to osseointegrated implants. *Int J Oral Maxillofacial Implant* 1986;1:81-92.

Reprint request to:

Chae-Heon Chung, D.D.S., M.S.D., Ph.D.
 DEpartment of Prosthodontics, College of Dentistry, Chosun University
 421, Seosuk-Dong, Dong-Gu, Gwangju, 501-759, Korea
 jhjung@chosun.ac.kr

ABSTRACT

IMPROVEMENT EFFECTS OF ELECTROCHEMICAL STABILITY OF MAGNETIC MATERIALS FOR PROSTHETIC DENTISTRY

Jongha Kwack, D.D.S., M.S.D., Ph.D., Sang-Ho Oh, D.D.S., Ph.D., Han-Cheol Choe, Ph.D.,
Chae-Heon Chung, D.D.S., M.S.D., Ph.D.

*Department of Prostodontics, *Department of Dental Materials,
College of Dentistry, Chosun University*

Statement of problem: Dental magnetic materials have been applied to removable prosthetic appliances, maxillofacial prostheses, obturator and dental implant but they still have some problems such as low corrosion resistance in oral environments.

Purpose: To increase the corrosion resistance of dental magnetic materials, surfaces of Sm-Co and Nd-Fe-B based magnetic materials were plated with TiN and sealed with stainless steels.

Materials and methods: Surfaces of Sm-Co and Nd-Fe-B based magnetic materials were plated with TiN and sealed with stainless steels, and then three kinds of electrochemical corrosion test were performed in 0.9% NaCl solution: potentiodynamic, potentiostatic, and electrochemical impedance test. From this study, corrosion behavior, amount of elements released, mean average surface roughness values, the changing of retention force, and magnetic force values were measured comparing with control group of non-coated magnetic materials.

Results: The values of surface roughness of TiN coated Sm-Co and TiN coated Nd-Fe-B based magnetic materials were lower than those of non coated Sm-Co and Nd-Fe-B alloy. From results of potentiodynamic test, the passive current density of TiN coated Sm-Co alloy were smaller than those of TiN coated Nd-Fe-B alloy and non coated alloys in 0.9% NaCl solution. From results of potentiostatic and electrochemical impedance test, the surface stability of the TiN coated Sm-Co alloy was more drastically increased than that of the TiN coated Nd-Fe-B alloy and non-coated alloy. The retention and magnetic force after and before corrosion test did not change in the case of TiN coated magnetic alloy sealed with stainless steel.

Conclusion: It is considered that the corrosion problem and improvement for surface stability of dental magnetic materials could be solved by ion plating with TiN on the surface of dental magnetic materials and by sealing with stainless steels.

Key words : Corrosion resistance, Dental magnetic materials, TiN coated Sm-Co alloy, TiN coated Nd-Fe-B alloy, Electrochemical corrosion test