

Ion-plating법에 의하여 TiN 피막처리된 교정용 장치물의 변색성 및 내식성

김진희¹⁾ · 권오원²⁾ · 최영윤³⁾

I. 서 론

이상적인 치과 교정 장치 및 재료는 자체의 역할을 수행하기 위한 물리적 및 기계적 성질을 만족시켜야 할 뿐 아니라 구강내에서 장기간 사용시 야기될 수 있는 변색 및 부식에 대한 내성과 치료 기간 동안 장치물로 인한 환자의 심리적 부담을 없애줄 수 있어야 한다¹⁾. 특히 성인 여성 환자인 경우 보다 심미적인 교정 장치물을 선호하는 경향이 있다. 이러한 욕구와 더불어 교정 장치물의 심미성 개선을 위한 시도가 오래전부터 계속되어 오고 있다. 그 대표적인 것으로 1964년 Newman²⁾이 epoxy adhesive에 의한 plastic orthodontic attachment와 치아와의 직접 부착 방법을 보고한 이후, Miura 등³⁾에 의해 새로운 direct bonding system이 소개되어 실제 임상적용에서 좋은 결과를 얻음으로써 고정성 교정 장치물의 심미성 개선에 크게 기여하였다. 그 밖에도, plastic bracket 및 ceramic bracket과 같은 치아와 유사한 색상의 bracket의 개발뿐 아니라 금속만의 전유물이었던 선재에 있어서도 teflon과 같은 비닐로 싸여진 선재에서부터 광섬유를 소재로 한 선재에 이르기까지 교정 장치물의 심미성을 개선하기 위한 노

력은 꾸준히 계속되고 있다. 그러나 이와같이 심미성을 향상시킨 bracket 및 선재들은 마찰⁴⁻⁸⁾이나 장기간 사용시 변형⁹⁾, 변색, 파절¹⁰⁻¹²⁾ 및 법랑질의 손상¹³⁻¹⁵⁾ 등의 문제점을 가지고 있어 이 점에서는 스테인레스 스틸계를 비롯한 금속 재료의 사용이 보다 유리하다.

반면, 금속 재료는 비심미적인 단점과 부식 문제를 지니고 있다. 비록 스테인레스 스틸계를 비롯한 교정용 금속 재료들이 우수한 내식성을 지니고 있다고 하나, 수 개월에서 수 년씩 구강내 환경에 노출되는 동안 금속의 부식 저항을 위해 필요한 산화막이 불안정해져 여러 형태의 부식이 발생된다. 교정용 금속 재료의 부식 경향에 대해서 여러 선학들¹⁶⁻²¹⁾의 연구가 있어 왔고, 특히 교정용 금속 재료의 부식이 인체 및 치료 효과에 미치는 영향에 대해서는 Park과 Shearer²²⁾ 및 박과 이²³⁾가 부식에 의한 금속 이온의 유리가 장치의 파절 및 좋지 못한 임상 결과를 초래하거나 부식산물의 독성이 주위 조직이나 체내로 흡수되어 과민반응이나, 전신 건강 상태에 영향을 준다고 보고하였고, Ceen과 Gwinnett²⁴⁾, Maijer와 Smith²⁵⁾, 및 Gwinnett²⁶⁾는 bracket base의 부식에 의한 법랑질의 영구 변색을, Toms²⁷⁾는 부식에 의한 교정력의 감소 및 장치의 파절을 보고하였다. 높은 산도와 Cl⁻ 이온의 양이 금속 재료의 부식을 촉진시킴을 고려해 볼 때 구강내 환경은 Cl⁻ 이온이 풍부한 타액이나 산도 높은 치태 및 여러 가지

접수일 : 1993년 6월 1일

¹⁾ : 경북대학교 치과대학 교정학교실, 대학원생

²⁾ : 경북대학교 치과대학 교정학교실, 교수

³⁾ : 경북대학교 치과대학 재료학교실, 대학원생

음식물 등으로 인해 항상 좋은 부식 조건을 갖추고 있다²⁶⁾고 볼 수 있으며, 따라서 재료의 내식성은 교정 재료에 있어서 아주 중요한 요소라 하겠다.

이러한 비귀금속 재료의 단점인 심미성 및 내식성을 향상시키기 위해서 많은 연구가 금속 피막 분야에서 이루어지고 있으며, 특히 고용점, 고경도, 우수한 내마모성 및 내식성뿐 아니라 매력적인 황금색상을 띠는 특성^{28,29)}으로 인해 TiN 화합물의 피막처리 기술에 대한 연구²⁸⁻³²⁾가 활발히 행해지고 있다. 이 중 근래 본격적으로 연구되고 있는 ion-plating법³⁻³⁶⁾은 기상 증착(P.V.D : Physical vapor deposition)법의 일종으로 1963년 Mattox와 McDonald³³⁾에 의해 진공 증착 기술과 저온 플라즈마 기술을 기초로 하여 개발된 이래, 종래의 피막처리 방법에 비해 밀착성이 우수한 얇은 피막을 얻을 수 있고, 미세 부위 및 반대측 부위까지 피막처리가 잘되며 종래의 습식 도금에서와 같은 공해 문제를 야기시키지 않는다는 것 등의 장점^{34,36)}으로 인해 이미 공업 및 상업용으로 내식, 내열, 내마모, 윤활 및 장식 용도의 피막처리법으로 널리 응용^{34,36,37)}되고 있다.

치과용 재료에 대한 ion-plating법의 응용에 관한 연구는 많지 않으나, 吉成³⁸⁾은 1984년 Ag-In합금 등의 치아 수복 재료에 TiN ion-plating처리를 함으로써 기계적 성질 및 내변색성의 개선과, 특히 금과 유사한 색상의 광택을 나타내므로써 심미성이 증가함을 보고한 이래, 1985년 및 1986년에는 각각 Type IV gold alloy³⁹⁾ 및 TiN⁴⁰⁾ ion-plating에 관한 보고를 하였고, 1988년에는 吉成 등⁴¹⁾이 스테인레스 스틸에 대한 Alumina ion-plating에 관해서 보고하였다. 최근 국내에서 권과 김⁴²⁾은 스테인레스 스틸계 교정용 장치물의 표면에 TiN ion-plating처리를 함으로써 얻어지는 TiN 피막의 성상 및 색채적 성질과 기계적 성질의 개선을 연구하고, 교정용 장치물에 대한 TiN ion-plating의 응용 가능성을 보고하였으나, 구강내 장기간 장착시 예상될 수 있는 부식

및 변색에 대한 연구 보고는 없었다.

이에 저자는 교정용 장치물의 표면에 금빛에 가까운 광택을 갖는 TiN 화합물을 ion-plating법을 이용하여 피복시킴으로써 얻어지는 재료의 색채적 성질 조사와 부식 실험 및 변색 실험을 통하여 TiN 피막처리에 의한 장치물의 심미성 개선과 더불어 내식성 및 내변색성의 향상 여부를 확인함으로써, 교정용 재료에 대한 TiN ion-plating의 임상 응용 가능성을 검토하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료 및 전처리

Ion-plating처리될 모재로서 스테인레스 스틸계의 교정용 roll band(.180"×.005", Rocky Mountain Co., U.S.A)를 사용하였다.

Ion-plating처리를 실시하기 전, 먼저 #1200 emery paper로 연마한 다음, 초음파 세척기에서 trichlorethane, NaOH, distilled water, isopropyl alcohol에 차례로 세척하여 유기 및 무기 오염 물질을 제거하였다.

준비된 시편은 밀착력을 높이기 위하여 약 10^{-5} torr 정도로 배기된 진공조내에서 기판에 200V의 전압을 가하면서 10분간 Ar gas bombardment를 실시하였다.

2. TiN ion-plating처리

본 실험에서는 ARC 방전형 고진공 Ion-plating장치(PG-SY, Ion-plating system, Shinko Co., Japan)를 사용하여 증발원으로 순도 99% 이상의 titanium을, 반응성 가스로는 질소(N_2)를 각각 사용하여 TiN 피막을 얻었다.

특별한 방전용 가스를 사용하지 않고도 증발물의 증기압을 이용하여 ARC 방전을 일으켜 증발물을 이온화시키는 원리를 가지는 ARC 방전형 고진공 Ion-plating 장치의 진공조내에는 전자총, 증발원, 열전자 방사용 필라멘트, 이온화 전극, 기판(모재) 및 셔터

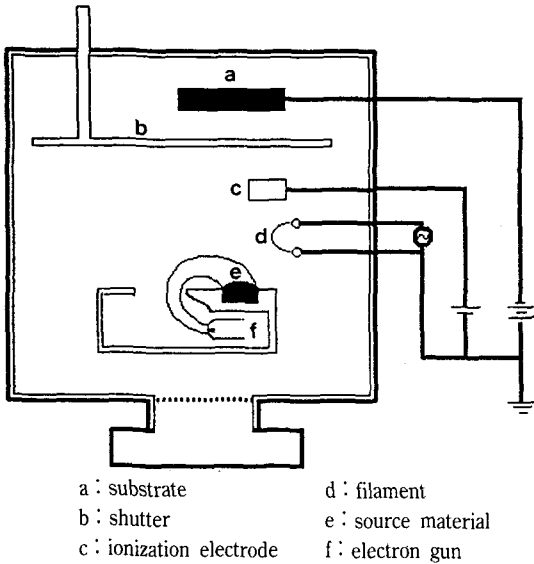


Fig. 1. Schematic diagram of ARC discharge type high vacuum ion-plating system.

등이 Fig. 1에서와 같이 설계되어 있다.

Ion-plating처리 과정은 먼저 진공조 내부를 $10^{-5} - 10^{-7}$ torr의 고진공을 유지하도록 배기하고, 전자 beam에 의해 증발물(Titanium)을 증발시킨다. 이때 이온화 전극에 증발원에 대한 정전압을 걸어주면 증발원에서 방출한 열전자 혹은 2차 전자는 증발원 근처에 위치하는 이온화 전극으로 나아가게 되며, 이때 전자들과 증발입자의 충돌에 의해 이온화가 된다. 이렇게 이온화된 증발입자는 또 다른 이온 혹은 증발입자와 충돌하여 +이온과 -이온(전자)을 만들어내고, 이 이온들은 기관(모재) 주위의 강한 전기에 의해 가속되어 높은 에너지를 가지면서 반응성 가스(N_2)와 반응하여 피처리체인 시편(모재) 표면에 TiN형태로 증착되어, 약 $1\mu m$ 두께의 TiN 피막이 형성된다.

Ion-plating처리시 장치 내부의 조건으로서, 진공조내의 온도는 $250^\circ C$ 를 유지하고, 기관에는 150V의 정전압을 걸어주었으며, 질소가스 분압은 6×10^{-4} torr로 하였다.

Ion-plating처리후, 진공조내의 온도가 100

$^\circ C$ 이하로 내려간 후, 진공조로부터 시편을 꺼내어 데시케이트에 보관하였다.

3. TiN Ion-plating막의 색채적 성질 조사

TiN Ion-plating법에 의해 피막처리된 교정용 roll band 시편의 색채적 성질을 색조색차기(Topscan TC-1800W, Color Analyzer, Tokyo Densokoku Co. LTD., Japan)를 이용하여 측정하였다.

이 장치는 국제조명위원회(CIE ; Commission International de l'Eclairage)의 X, Y, Z filter 방식의 표준 C 광원을 이용하여 물체의 색상을 분석하고 이를 숫자화하여 나타내는 원리⁴³⁾를 가지는 장치로서, 먼저 광원에 대한 3 자극치 X, Y, Z(X ; 광원에 대한 적색의 평균 반사율 양, Y ; 녹색의 평균 반사율 양, Z ; 청색의 평균 반사율 양)를 구하고, 이 값으로부터 Hunter의 색공간 좌표계의 L^* , a^* , b^* 및 채도를 나타내는 C^* 를 다음 방정식⁴⁴⁾으로부터 구하였다.

$$L^* = 10.0 \sqrt{Y}$$

$$a^* = 17.5(1.02X - Y) / \sqrt{Y}$$

$$b^* = 7.0(Y - 0.847Z) / \sqrt{Y}$$

$$C^* = Q a^* \times b^{*2}$$

명도를 나타내는 L^* 는 0(black)에서 100(white)까지의 값을 가지고, a^* 는 색상의 적·녹 정도를 나타내는 지표로 -60에서 80까지 값을 가지며 값이 클수록 적색, 작을수록 녹색 경향을 가짐을 나타내고, b^* 는 색상의 황·청 정도를 나타내는 지표로 -80에서 60까지의 값을 가지며 값이 클수록 황색, 작을수록 청색 경향을 가짐을 나타낸다.

본 실험에서는 TiN ion-plating처리한 교정용 band 시편의 색조를 5회 측정하여 얻은 L^* , a^* , b^* 의 평균값으로부터 명도, 색상 및 채도를 구하고, 일반적으로 심미적이라 생각되는 치과용 금합금, 순금 등의 색채적 성질과 비교함과 동시에 변색 실험의 기준으로 사용하였다.

4. 부식 실험

Ion-plating법에 의한 TiN피막처리가 재료의 내식성에 미치는 효과를 알아보기 위하여 침적 실험을 통한 부식 실험을 행하였다.

실험군으로서 TiN ion-plating처리한 roll band시편과 대조군으로서 ion-plating처리하지 않은 제조상태 그대로의 roll band시편을 각각 20mm 길이로 절단하여 각군당 25개씩 준비하였다. 준비된 시편은 alcohol과 증류수에 2-3회 세척하여 오염물질을 제거하고 완전히 건조시켜 전자저울(METTLER AJ 100, METTLER Instrument AG., Switzerland)로 무게를 측정후, 뚜껑이 있는 50ml 용량의 용기 50개를 증류수로 2-3회 세척하고 건조시킨 다음, 각 용기에 1N HCl용액 50ml를 넣고 각 용기당 1개씩 시편을 침적시킨 후, $\pm 1^\circ\text{C}$ 범위에서 자동 조절되는 항온조를 이용하여 부식액의 온도를 37°C 로 유지하면서 24시간 간격으로 각 군당 5개의 시편을 꺼내어 증류수로 3회 세척하고 완전히 건조시킨 후, 무게를 측정하여 부식에 따른 시편의 무게 변화의 평균을 구하고 다시 용액에 시편을 침적시키는 실험을 10일간 반복하였다.

표면 조직 관찰은 24시간 간격으로 각 군당 2개씩 시편을 꺼내어 역시 증류수로 3회 세척하고 완전히 건조시킨 후, 주사전자현미경(S-2300, SEM, Hitachi Co., Japan)을 이용하여 시간 경과에 따른 표면 부식 양상을 관찰하였다.

5. 변색 실험

TiN 피막처리가 재료의 내변색성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 표면 조직 관찰 실험이 끝난 시편에 대하여 변색의 정도를 확인하였다.

시간의 경과에 따른 변색 정도를 색조색차기를 이용하여 시편당 3회씩 L^* , a^* , b^* 값을 측정하여 평균값을 구하고, TiN피막의 색채적 성질 조사에서 얻은 L^* , a^* , b^* 의 값을 기준

으로, 각 시편에 대한 색차 ΔE 를 다음 방정식⁴⁾을 이용하여 구함으로써 변색의 정도를 확인하였다.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

$$\Delta L^* = L_t^* - L_o^*$$

$$\Delta a^* = a_t^* - a_o^*$$

$$\Delta b^* = b_t^* - b_o^*$$

L_t^*, a_t^*, b_t^* : 침적후 시간 경과에 따른 시편

L_o^*, a_o^*, b_o^* : 침적전 시편

판정은 얻어진 색차 ΔE 를 미국국가표준국에서 제작된 N.B.S.단위(National Bureau of Standard Unit)에 적용시켜 ΔE 가 0이상 0.5 미만이면 미약(trace), 0.5 이상 1.5 미만이면 근소한(slight) 차이, 1.5이상 3.0미만이면 감지할 수 있는 정도(appreciable), 3.0 이상 6.0 미만인 경우는 눈에 띈 정도(noticeable), 6.0 이상 12.0 미만인 경우는 많은(much) 변색, 그리고 12.0 이상인 경우는 매우 많은(very much) 변색 즉, 완전히 다른 계통의 색을 의미하는 것으로 하였다.

IV. 성 적

1. 색채적 성질

TiN 피막처리된 시편의 색채적 성질을 Table 1에, 그리고 이 결과를 치과용 금합금의 색채적 성질과 비교하여 Fig. 2에 나타내었다.

측정결과 얻어진 L^* 값의 평균은 $73.10(\pm 0.10)$ 이었으며, 이 값은 type IV gold alloy의 L^* 값인 $65.90^{45)}$ 보다 큰 값으로서, 약간 더 밝은 경향을 나타내었다.

평균 a^*, b^* 값은 각각 $-0.68(\pm 0.02)$ 과 $23.87(\pm 0.03)$ 로서 Munsell 기호⁴⁶⁾의 약 5Y의 색상을 보였으며, 이 값은 type II, IV gold alloy나 순금에 비해 더 강한 황색 경향을 나타내었다. 또, 평균 C^* 값인 $23.88(\pm 0.05)$ 은 Munsell 기호의 약 3의 채도로서 type IV gold alloy보다는 다소 강하며, 순금보다는 약한 즉, type II gold alloy와 유사한 채도를 보였다.

Table 1. Color characteristics of TiN ion-plated specimens

NO.	X	Y	Z	L*	a*	b*	c*
1	52.30	53.61	33.80	73.22	-0.67	23.92	23.93
2	51.92	53.21	33.48	72.94	-0.65	23.89	23.89
3	52.10	53.41	33.67	73.08	-0.68	23.88	23.80
4	52.15	53.47	33.83	73.12	-0.69	23.87	23.88
5	52.18	53.49	33.76	73.14	-0.69	23.87	23.88
Mean	52.13	53.44	33.71	73.10	-0.68	23.87	23.88
(±SD)	±0.14	±0.15	±0.14	±0.10	±0.02	±0.03	±0.05

2. 부식 실험

침적 실험에서 얻어진 부식의 진행에 따른 시편의 무게 변화의 결과를 Table 2에, 그리고 이 값을 도식적으로 Fig. 3에 나타내었다. 한편, 부식 진행에 따른 시편 표면조직이 변화 양상을 주사전자현미경으로 관찰하였고, 그 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다.

Tin 피막처리된 실험군에서는 침적 1일 경과시 약간의 무게 증가를 보다가 2일 경과시부터 무게가 감소기 시작하여 침적 10일 경과시 3.56mg의 무게 감소를 보였으나 육안적으로 관찰 가능한 부식 양상은 볼 수 없었다. 표면 조직 관찰에서는 무게가 증가한 침적 1일후의 경우, 시편 표면에 염화물이 생성되어 있는 것을 관찰할 수 있었으며(Fig. 5-b), 무게 감소량이 다소 증가되는 3일후부터 부위에 따라서 국소적인 약간의 pitting corrosion 양상을 보이기 시작하였으나(Fig. 5-c), 10일 경과시까지 전체적으로 침적전의 시편 표면 양상과 큰 차이가 없었다(Fig. 5-a, Fig. 5-f).

반면, TiN 피막처리되지 않은 대조군에 있어서는 침적 1일 경과시 육안적으로도 뚜렷이 관찰되는 광택 소실 및 변색과 더불어 무게의 감소를 보였으며 실험군의 무게 감소량과 비교시 매 24시간 간격마다 2배 이상의 무게 감소량을 보이면서 침적 10일후에는 7.52mg의 무게 감소를 보여쌌다. 표면 조직 관찰에서는

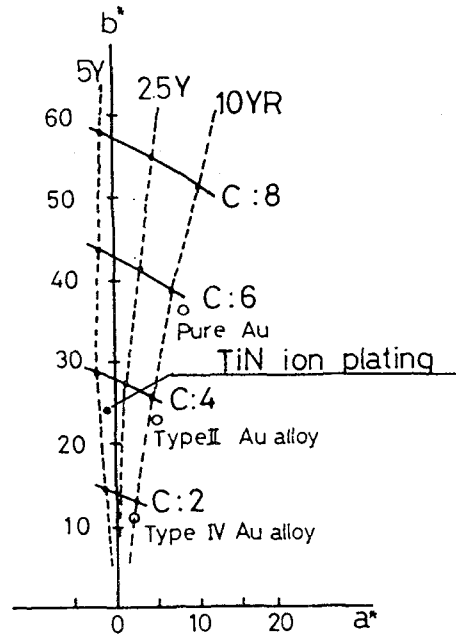


Fig. 2. Colorimetric properties of TiN ion-plated films.

침적 1일 경과시 국소적인 pitting corrosion 양상과 상당량의 부식산물이 시편 표면에 생성되어 있었고(Fig. 6-b), 2일 경과시 pitting corrosion 양상이 더욱 뚜렷하게 나타나기 시작하여, 3일 경과시부터는 시편 전면에 걸쳐 부식의 양상을 나타내었다(Fig. 6-c). 이들 부식 양상은 시간의 경과에 따라 더욱 심해져 5일, 7일, 0일로 갈수록 pitting의 크기가 증가하였고, 또한 표면에 부착된 부식 생성물도 관찰할 수 있었다(Fig. 6-d, Fig. 6-e, Fig. 6-f).

변색 실험

침적 1일 경과시부터 육안적으로 뚜렷이 구별되는 광택 소실 및 변색을 보인 TiN 피막처리되지 않은 대조군에 반해, 침적 10일 경과후에도 육안적으로 변색 유무를 관찰할 수 없었던 TiN 피막처리된 실험군의 시간 경과에 따른 변색 정도를 침적전 TiN 피막처리된 시편의 색채적 성질 조사에서 얻은 L*, a*, b* 값은 73.10, -0.68, 23.87을 기준으로

Table 2. Weight changes(Wo-Wt) of specimens immersed in 1N HCl solution for 10 days (Unit : mg)

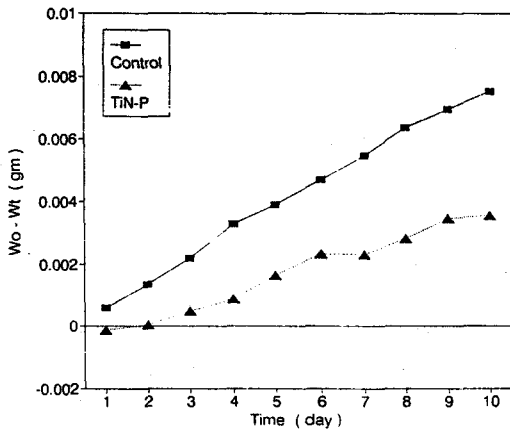
Group	Time(day)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Experimental : TiN-P	-0.12	0.02	0.48	0.88	1.64	2.32	2.30	2.82	3.46	3.56	
(Mean± SD)	± 0.13	± 0.27	± 0.30	± 0.40	± 0.22	± 0.22	± 0.20	± 0.26	± 0.21	± 0.19	
Control : Non TiN-P	0.58	1.34	2.18	3.28	2.90	4.70	5.46	6.36	6.96	7.52	
(Mean± SD)	± 0.20	± 0.09	± 0.30	± 0.56	± 0.60	± 0.84	± 0.96	± 1.24	± 1.40	± 1.50	

Wo : weight of specimen before immersion

Wt : weight of specimen for each day

Table 3. Color differences(ΔE) of TiN ion-plated specimens immersed in 1N HCl solution for 10 days (Unit : mg)

Time(day)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	ΔE	0.19	0.41	0.66	0.73	0.92	0.96	0.97	1.10	1.38
(Mean± SD)	± 0.02	± 0.04	± 0.03	± 0.03	± 0.04	± 0.05	± 0.02	± 0.09	± 0.04	± 0.04



Wo : weight of specimen before immersion

Wt : weight of specimen for each day after immersion

Fig. 3. Weight changes(Wo - Wt) of specimens immersed in 1N HCl solution for 10days.

색차 ΔE 를 구하여, Table 3과 Fig. 4에 나타내었다.

변색 정도는 침적 1일에서 2일까지는 ΔE 가 0.19-0.41의 범위로서 미약(trace)하였

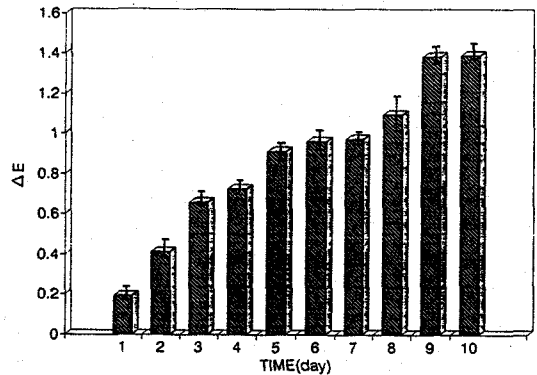


Fig. 4. Color differences(ΔE) of TiN ion-plated specimens immersed in 1N HCl solution for 10days.

고, 침적 3일에는 0.66, 10일에서는 1.39로서 시간의 경과에 따라 ΔE 가 증가하였으나 그 값은 모두 1.5 미만으로 미국국가표준국 단위로 판정시 근소한(slight) 정도의 차이만을 보여 주었다.

V. 고 찰

치과 교정용 재료 및 장치물의 심미성을 개선하기 위한 여러 가지 연구와 노력이 행하여지고 있으나, 아직까지 이들 재료가 갖추어야 할 기계적 및 물리적 성질, 부식, 변색, 마모, 변형 등의 문제는 많은 논란이 되고 있다. 본 연구에서는 이미 공업적으로 널리 이용되고 있는 ion-plating법을 이용하여, titanium nitride라고 불리는 고융점, 고경도, 내구력, 내마찰력 및 내식성이 뛰어난 질화물인 TiN을 교정용 장치물의 표면에 피막처리함으로써 TiN의 금빛 광택을 이용하여 교정용 장치물의 심미성을 향상시키고자 하였다.

TiN 피막의 색채적 성질에 관해서 吉成³⁸⁾는 치아 수복 재료로 사용되는 Ag-In alloy, Ni-Mn alloy 및 Gu-Al alloy 등에 TiN ion-plating처리를 하여 type IV gold alloy와 유사한 황금색(2.5Y, 6V, 4C)을 얻었다고 보고하였고, 권과 김⁴²⁾은 교정용 선재 및 band에 TiN ion-plating처리를 함으로써 type II gold alloy보다 약간 황색이 강하고 채도가 유사한 피막을 얻었다고 보고하였다. Ion-plating법에 의해 얻어지는 TiN 피막의 색채적 성질은 반응성 가스 분압, 정전압, 온도 등의 피막처리시의 조건에 의해 크게 변할 수 있다^{38,47-49)}. 특히, 질소 가스 분압이 2×10^{-4} torr인 경우 처리된 피막의 색상은 거의 은백색을 띄게 되며, 6×10^{-4} 에서 4×10^{-3} torr까지 증가할수록 흰색을 띄는 금색에서 푸른빛을 띄는 green gold, 그리고 순금에 가까운 yellow gold로 변하게 되며, 증발물의 증발속도 저하를 방지하기 위해 첨가되는 수소 gas와 같은 질소 이외의 다른 가스를 반응성 gas에 첨가함으로써 색상을 변화시킬 수 있다⁴⁷⁾. 본 실험에서는 질소 가스를 단독 사용하였고 가스 분압을 6×10^{-4} torr로 하였으므로 약간 green gold 색조를 나타내게 되어 금합금이나 순금에 비해 황색 경향이 더 강하게 나타난 것으로 생각된다.

한편, 교정용 재료에 있어서 내식성 및 내

변색성은 이들 재료가 장기간 장착되어지는 구강내 특성으로 인해 일찍부터 그 중요성이 인지되어 왔다. 부식 저항이라는 측면에서는 전통적인 금합금이 가장 우수하지만 강도가 약하고 고가로 인해 현재는 크롬, 티타늄, 몰리브덴 등을 포함시켜 부식 저항을 높인 합금을 많이 사용하고 있다^{50,51)}. 특히 교정용 재료로는 스테인레스 스틸이 bracket, band, 교정용 선재, 그밖의 보조 재료로 많이 이용되고 있는데 이는 스테인레스 스틸의 우수한 기계적 성질과 더불어 산소와 접촉되는 표면에 형성되는 산화 크롬과 수산화 크롬으로 이루어진 부동층이 부식에 대해 보호막 역할을 하여 내식성이 우수하기 때문이다^{16,52)}. 그러나 이러한 스테인레스 스틸도 구강내에서 장기간 사용할 경우 전해질 역할을 하는 타액 등에 의해 전기 화학적 반응이 일어나 국소적인 부분에서 먼저 부동태층이 소실되게 되며, 이것이 진행하여 표면 전체에 걸쳐서 galvanic corrosion, intergranular corrosion, crevice corrosion, pitting corrosion 등 여러 종류의 부식의 형태가 모두 나타나게 된다^{22,25)}. 이들 부식의 주된 원인으로서는 전해질 역할을 하는 타액을 들 수 있으며, 구강내 존재하는 미생물이 만들어낸 유기산과 효소도 원인 인자로 작용하며, 또한 산소 농도가 인접 부위와 다를 때, 부식은 더욱 일어나기 쉽게 된다. 일반적으로 낮은 산도, 급격한 온도 변화, 치태의 단백질, 타액의 양과 질 등은 부식을 야기시키는 요소로 작용한다.

한편, 타 재료로 피복된 금속의 내식성에 있어서는, 얻어지는 피막의 미세 구조가 재료의 내식성에 미치는 영향이 크다는 것을 고려해야 한다. 이러한 피막의 미세 구조는 피막의 성분뿐 아니라 피막처리 방법⁵³⁾과 처리 과정⁵⁴⁾의 변수에 따라 달라질 수 있다. TiN의 경우도 자체 화합물은 매우 우수한 부식 저항력을 가지고 있으나, 여러 가지 목적으로 다른 금속 표면에 얇게 피복되어질 경우, 그 미세 구조에 따라 내식성에 크게 영향을 받는다. 즉, 피막의 표면에서부터 기

판에까지 도달하는 pin-point pore가 존재할 경우, TiN 피막과 기관의 서로 다른 전기 전도도에 의해 galvanic current가 생기므로 오히려 부식이 더 잘 일어나게 된다⁵⁵⁾.

Erdemir 등⁵⁶⁾은 타 피막처리 방법에서보다 Ion-plating법에 의해 얻어진 피막이 보다 결함이 적은 치밀한 equi-axed structure를 가져 내식성이 우수하다고 보고하였다. 그러나 이러한 Ion-plating법으로 얻어진 TiN 피막의 내식성도 그 처리 조건 즉, 기관의 온도 및 전압, 증착속도 등의 변수에 따라 달라질 수 있다. 일반적으로 기상 증착으로 얻어진 피막의 경우 pitting type corrosion이 잘 발생되고⁵⁷⁾ 이러한 pitting type corrosion은 Cl^- 과 같은 할로젠족 이온이 있는 곳에서 더욱 잘 발생한다⁵⁸⁾고 알려져 있으므로, 본 실험에서는 TiN 피막의 내식성을 알아보기 위하여, 전해질로서 다량의 Cl^- 이온을 함유하는 1N HCl용액을 사용하였고, 구강내 온도와 동일한 37°C의 온도를 유지하면서 실험을 실시하였다.

또, 부식 실험의 방법에 있어서는 실제 사용 조건을 그대로 실험실에서 재현시켜 실험하는 장기 실험법과 부식에 의한 침식이 실제 사용 조건보다 단시간에 일어나도록 하기 위해 한 개 혹은 몇 개의 부식 인자를 강화시켜 실시하는 가속 단기 실험법으로 분류할 수 있는데⁵⁹⁾, 교정 치료에 사용되는 재료들은 구강내에서 수 개월에서 수 년씩 장착되므로 재료의 실제 구강내에서의 부식 반응을 알아 보려면 오랜 시간이 필요하게 되며, 따라서 실험은 가속 단기 실험법으로 주로 행하고 있다. 본 실험에서 사용된 부식액인 1N HCl용액은 Cl^- 이온의 농도가 약 3.7%로서, 타액내 Cl^- 이온의 평균 농도인 0.05%에 비해⁶⁰⁾ 약 70배 정도 부식 인자를 강화시킨 가속 단기 실험으로 행하였다. 실험 결과 TiN 피막처리된 시편은 대조군에 비해 무게의 변화가 적었으며, 초기에 나타나는 약간의 무게 증가는 용액내의 Cl^- 이온이 Ti와 반응하여 생성된 염화물이 표면에 부착되어 나타나는

결과라 생각되며, 이후 시간의 경과에 따른 무게의 감소는 ion-plating처리 결과 생성된 TiN 화합물 중 표면에 남아 있던 불안정한 Ti_2O_3 이 떨어져 나가거나 혹은, TiN 피막처리 시 원래 시편 표면에 존재하던 결함이나 scratch 부위의 shadow effect^{53,61)} 등으로 인해 피막처리가 완전하지 못한 부위와 화학적으로 안정된 TiN이 피막된 부위가 부식액내에서 국부전위를 형성하게 되어 보다 비환(less noble) 결함부가 Cl^- 이온에 의해서 국소적 pitting 양상을 보이기 때문이라 생각된다. 그러나 전반적으로 표면 조직에서 뚜렷한 부식 양상을 관찰할 수는 없었다. Ion-plating처리되지 않은 대조군에 있어서는 침적후 1일 경과시 용액내 Cl^- 이온과 표면 금속 이온이 반응하여 형성된 것이라 생각되는 염화물이 시편의 표면에서 상당량 관찰되었으나 시편의 무게는 꾸준히 감소하였으며, 이는 염화물의 생성속도에 비해 부식의 속도가 빠르기 때문인 것으로 생각된다. 시편의 표면은 시간의 경과에 따라 더욱 심해지는 전형적인 pitting corrosion 양상의 부식을 보였다. 이는 ion-plating처리되지 않은 대조군에 비해 TiN ion-plating피막처리시 내식성이 현저히 개선되었음을 보여 주는 것이라 생각되어진다.

변색 실험에 있어서도 대조군에 있어서는 침적 1일 경과후 육안적으로 뚜렷이 구분되는 심한 변색 양상을 보였으나, TiN 피막처리된 실험군에 있어서는 육안적으로는 변색을 관찰할 수 없었으며, 색조 분석에 의해 구한 색차 ΔE 도 최고값이 1.39로서 근소한(slight) 차이만을 보였다. 따라서, TiN ion-plating처리시 변색성 또한 현저히 향상됨을 알 수 있었다.

이상의 실험을 통하여 ion-plating법을 이용하여 TiN 피막처리시 기대되는 심미성, 내식성 및 내변색성의 향상에 대하여 알아보았다. 그러나 본 실험은 TiN ion-plating의 교정용 재료에 대한 응용 가능성을 알아보는 기초적 단계라 하겠으며, 이후 내마모성, 마찰저항 등에 관한 연구와 더불어 스테인레스 스틸계 재료뿐만 아닌 다른 금속 재료에 대한

ion-plating법의 응용에 관한 연구가 이루어진다면 실제 임상에 널리 응용할 수 있을 것으로 생각된다.

VI. 결론

스테인레스 스틸계 교정용 band에 ion-plating법을 이용한 TiN 피막처리를 하여 그 색채적 성질 조사 및 부식 실험과 변색 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

· TiN 피막의 L*, a*, b* 평균은 각각 73.10, -0.68, 23.87이었고, 이 값은 Munsell 기호의 약 5Y의 색상과 약 7의 명도, 약 3의 채도를 나타내었다.

· 침적 실험을 통한 부식 실험 결과, TiN 피막처리된 실험군이 대조군보다 무게의 감소가 적게 나타나 재료의 내식성이 향상됨을 알 수 있었다.

· 표면 부식 양상 관찰시, 심한 pitting corrosion을 보이는 대조군에 비해서 TiN 피막처리된 실험군에서는 침적전의 시편의 표면양상과 큰 변화를 보이지 않음으로써 내식성이 향상됨을 알 수 있었다.

· 변색 실험 결과, 대조군에서는 실험 1일 경과시부터 육안적으로 구별되는 변색을 보였고 TiN 피막처리된 실험군에서는 색차 ΔE의 최고값이 약1.39로서 육안적으로 구별할 수 없는 근소한(slight) 차이를 보여 내변색성이 향상됨을 알 수 있었다.

REFERENCE

1. Philips, R.W. : Skinner's science of dental materials, 8th ed., W.B. Saunders Co., Philadelphia(1982) pp. 598-599.
2. Newman, G.V. : Epoxy adhesives for orthodontic attachment : Progress report, Am.J.Orthod., 51 : 901-912, 1965.
3. Miura, F., Nakagawa, K., and Masuhara, E. : New direct bonding system for plastic brackets, Am.J.Orthod., 59 : 350-361, 1971.
4. Riley, J.L., Garrett, S.G., and Moon, P.C. : Frictional forces of lighthed plastic and metal edgewise brackets, J.Dent. Res.(IADR Abstracts), 58 : 98, 1979.
5. 조명숙, 김종철 : 고정성 교정장치를 이용한 치아이동시

- 발생되는 마찰력, 대한치과교정학회지, 20 : 407-417, 1990.
6. Kusy, R.P. and Whitley, J.Q. : Coefficients of friction for arch wires in stainless steel and polycrystalline aluminal bracket slots, Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop., 98 : 300-312, 1990.
7. Tanne, K., Matsubara, S., Shibaguchi, T., and Sakuda, M. : Wire friction from ceramic brackets during simulated canine retraction, angle Orthod., 61 : 285-290 1991.
8. Kusy, R.P., Whitley, J.Q., and Prewitte, M. J. : Comparison of the frictional coefficients for selected archwire-bracket slot combinations in the dry and wet states, Angle Orthod., 61 : 293-302, 1991.
9. Dobrin, R., Kamel, I.L., and Musich, D.R. : Load-deformation characteristics of polycarbonate orthodontic brackets, Am.J.Orthod., 67 : 24-33, 1975.
10. Scott, G.E. : Ceramic brackets, J.Clin.Orthod., 21 : 872, 1987.
11. Swartz, M.L. : Ceramic brackets, J.Clin.Orthod., 22 : 82-88, 1988.
12. Lew, K.K.K. and Djeng, S.K. : Recycling ceramic brackets, J.Clin.Orthod., 24 : 44-47, 1990.
13. Limb, M.W. : Bond strength of the ceramic orthodontic bracket-adhesive interface, Master's Thesis, 1988.
14. Viazis, A.D., DeLong, R., Bevis, R.R., Rudney, J.D., and Pintado, M.R. : Enamel abrasion from ceramic orthodontic brackets under an artificial oral environment, Am.J.Orthod.Dentofac.Orthop., 98 : 103-109, 1990.
15. Bishara, S.E. and Trulove, T.S. : Comparisions of different debonding techniques for ceramic brackets : An in vitro study, Am.J.Orthod.Dentofac.Orthop., 98:145-153, 1990.
16. 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.
17. Edie, J.W., Andraesen, G.F., and Zaytoun, M.P. : Surface corrosion of nitinol and stainless steel under clinical conditions, Angle Orthod, 51 : 319-324, 1981.
18. 권오원, 손병화 : 교정용 스테인리스강선재의 물리적 성질에 관한 비교 연구 대한치과교정학회지, 15 : 163-173 1985.
19. 장세경, 권오원, 성재현 : 수종의 열처리 방법이 Elgiloy 교정용 선재의 부식에 미치는 영향, 경대치대논문집, 4 : 77-89, 1987.
20. 윤영주, 이동주 : 화학처리 및 열처리한 재생금속 Bracket의 내식성에 관한 주사전자현미경적 연구, 대한치과교정학회지, 19 : 85-93, 1989.
21. 최철민, 이병태 : 열처리한 교정용 호선의 기계적 성질과 금속유리에 대한 연구, 대한치과교정학회지, 20 : 381-390,

- 1990.
22. 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.
 23. 박수병, 이병태 : Bracket과 호선의 금속유리, *대한치과 교정학회지*, 19 : 75-84, 1989.
 24. Ceen, R.F. and Gwinnett, A.J. : Indelible iatrogenic staining of enamel following debonding, *J. Clin. Orthod.* 15 : 713-715, 1980.
 25. Maijer, R. and Smith, D.C. : Corrosion of orthodontic bracket bases, *Am. J. Orthod.*, 81 : 43-48, 1982.
 26. Gwinnett, A.J. : Corrosion of resin-bonded orthodontic brackets, *Am. J. Orthod.*, 81 : 441-446, 1982.
 27. Toms, A.P. : The corrosion of orthodontic wire, *European J. Orthod.*, 10 : 87, 1988.
 28. Sundgren, J.E. : Structure and properties of TiN coatings, *Thin Solid Films*, 128 : 21-44, 1985.
 29. 김홍윤 : 반응성 스퍼터링법에 의한 TiN 피막 특성에 관한 연구, 석사학위 논문, 1989.
 30. Ting, C.Y. : Tin formed by evaporation as a diffusion barrier between Al and Si, *J. Vac. Sci. Technol.*, 21 : 14-18, 1982.
 31. Ertürk, E. and Heuvel, H.J. : Adhesion and structure of TiN arc coatings, *Thin Solid Films*, 153 : 135-147, 1987.
 32. 권식철, 백운승 : Plasma 응용 코팅기술 개발(III), 과학 기술처 보고서, 1989.
 33. Mattox, D.M. and McDonald, J.E. : Interface formation during thin film deposition, *J. Appl. Phys.* 34 : 2493-2494, 1963.
 34. 河野昌, 南二郎 : イオンプレーティング法による耐摩耗, 耐食性表面被覆, 金屬臨時増刊号, 55-59, 1977.
 35. 柏木邦宏 : イオンプレーティング, 金屬表面技術, 30 : 232-240, 1979.
 36. 유명철, 권식철 : 프라즈마응용 표면 코팅 기술(I), 대한금속학회지, 26 : 307-317, 1988.
 37. 小宮宗治 : 真空蒸着, 스파ッタ링, 이온プレー팅, 金屬材料, 15 : 27-35, 1983.
 38. 이온プレー팅의 齒科修復物への應用に關する研究(I), 齒科材料・器械, 3 : 71-78, 1984.
 39. 吉成正雄 : 이온プレー팅의 齒科修復物への應用に關する研究(II), 齒科材料・器械, 4 : 97-105, 1985.
 40. 吉成正雄 : 이온プレー팅의 齒科修復物への應用に關する研究(III), 齒科材料・器械, 5 : 17-25, 1986.
 41. 吉成正雄, 清藤太郎, 住井俊夫 : 이온プレー팅法によるアルミナ-ステン레스鋼複合材料の物性について, 齒科材料・器械, 7 : 585-591, 1988.
 42. 권오원, 김교한 : 교정용 장치물에 대한 TiN ion-plating의 응용, 대한치과교정학회지, 21 : 7-15, 1991.
 43. 김공주 : 색채과학, 개정판, 대광서림, 서울(1991) pp. 62-80.
 44. 김공주 : 색채과학, 개정판, 대광서림, 서울(1991) p. 198.
 45. 丹野研 : 齒科用合金の變色の測定方法に關する 연구, 齒科學報, 81 : 1819-1832, 1981(cited by reference 38).
 46. Philips, R.W. : Skinner's science of ental materials, 8th ed., W.B. Saunders Co., Philadelphia(1982) pp. 48-52.
 47. 黃燕清, 松村義人 : 金色に至る道, 金屬, 51 : 16-21, 1981.
 48. Perry, A.J. : The color of TiN and HfN : Aging effects, *J. Vac. Sci. Technol.*, 4 : 2670-2673, 1986.
 49. Perry, A.J., Georgson, M., and Ribbing, C.G. : The reflectance and color of titanium nitride, *J. Vac. Sci. Technol.*, 4 : 2674-2677, 1986.
 50. Niemi, L. and Holland, R.I. : Tarnish and corrosion of a commercial dental Ag-Pd-Cu-Au casting alloy, *J. Dent. Res.*, 63 : 1014-1018, 1984.
 51. Holland, R.I. : Use of potentiodynamic polarization technique for corrosion testing of dental alloys. *Scand. J. Dent. Res.*, 19 : 75-85, 1991.
 52. 윤병하, 김대용 : 금속의 부식과 방식태론, 형설출판사, 서울(1989) p. 83.
 53. Telama, A., Mäntylä, T., and Kettunen, P. : A study of defects in sputtered TiN coatings by electrochemical polarization, *J. Vac. Sci. Technol.*, 4 : 2911-2914, 1986.
 54. 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.
 55. Mäntylä, T.A., Helevirta, P.J., Lepistö, T.T., and Siitonen, P.I. : Corrosion behaviour and protective quality of TiN coatings, *Thin Solid Films*, 126 : 275-281, 1985.
 56. 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.
 57. 福富勝夫, 岡田雅年 : イオンプレーティングにより得られモリブデン被膜の 蝕食, 金屬表面技術, 35 : 45-49, 1984.
 58. 윤병하, 김대용 : 금속의 부식과 방식태론, 형설출판사, 서울(1989) pp. 120-124.
 59. 윤병하, 김대용 : 금속의 부식과 방식태론, 형설출판사, 서울(1989) pp. 247-248.
 60. Oser, B.L. : Hawk's physiological chemistry. 14th ed., Tata McGrawHill publishing Co. LTD., New Delhi(1976) p. 460.
 61. Perry, A.J. : Tempering effects in ion-plated TiN films : Texture, residual stress, adhesion and colour, *Thin Solid Films*, 146 : 165-174, 1987.

- ABSTRACT -

**DISCOLORATION AND CORROSION RESISTANCE OF TiN-COATED
ORTHODONTIC APPLIANCES PRODUCED BY ION-PLATING METHOD***

Jin-Hee Kim, D.D.S., Oh-Won Kwon, D.D.S., M.S.D., Ph.D., Young-Yun Choi, D.D.S.

*Department of Orthodontics, Collage of Dentistry,
Kyungpook National University*

The purpose of this study was to estimate the possibility of practical application of TiN ion-plating method on orthodontic appliances.

TiN was coated on the surface of orthodontic stainless steel roll band by means of ion-plating method, and colorimetric properties of its obtained TiN film were investigated by using color analyzer. Also its corrosion and discoloration properties were compared with those of non ion-plated stainless steel roll band by using immersion test, which was done in 1N HCl solution for 10 days.

Both weight changes and surface corrosion appearances of specimens for each day were respectively investigated by using electronic weighing machine and SEM(Scanning Electron Microscope). The discoloration degrees of TiN-coated specimens immersed in 1N HCl solution were investigated by using color analyzer and then judged by N.B.S.(National Bureau of Standard) Unit.

The results of this study were summarized as follows.

- TiN ion-plated films showed the hue of 5Y, the value of 7, and the chroma of 3 by Munsell notations.
- The weight losses and surface changes of TiN ion-plated specimens immersed in 1N HCl solution were less than those of non ion-plated specimens. It was shown, therefore, that the corrosion resistance was significantly improved by TiN ion-plating.
- The discoloration degrees of non ion-plated specimens were too significant to be examined by color analyzer, while those of TiN ion-plated specimens were slight when judged by N.B.S. Unit. It was also apparent, therefore, that the anti-discoloration property was significantly improved by TiN ion-plating.

KOREA J. ORTHOD 1993 ; 23(3) : 327-340.

Key words : TiN ion-plating, colorimetric property, corrosion, discoloration

EXPLANATION OF FIGURES

Fig. 5. Scanning electron microscopic findings of TiN ion-plated specimens before and after immersion in 1N HCl solution.

(Original magnification $\times 500$, 20KV)

a : before immersion ; As compared with Fig. 6-a, it shows more smooth and homogeneous surface.

b : after 1 day ; White deposits regarded as chloride compounds are shown on the surface.

c : after 3 day ; It starts showing pitting corrosion appearance at the center.

d : after 5 day ; Locally it shows pitting corrosion, but any severe corrosion appearance isn't shown.

e : after 7 day ; Same as Fig. 6-d.

f : after 10 day ; Locally it shows pitting corrosion, but totally it doesn't show any remarkable difference from Fig. 5-a.

Fig. 6. Scanning electron microscopic findings of non ion-plated specimens before and after immersion in 1N HCl solution.

(Original magnification $\times 500$, 20KV)

a : before immersion ; As compared with Fig. 5-a, it shows more rough and scratched surface.

b : after 1 day ; Both a quantity of white deposits and local corrosion appearance are shown.

c : after 3 day ; It shows remarkable pitting corrosion on the surface.

d : after 5 day ; Same as Fig. 6-c.

e : after 7 day ; Pitting is more grown.

f : after 10 day ; On the whole surface it shows severe pitting corrosion appearance.

논문 사진부도 ①

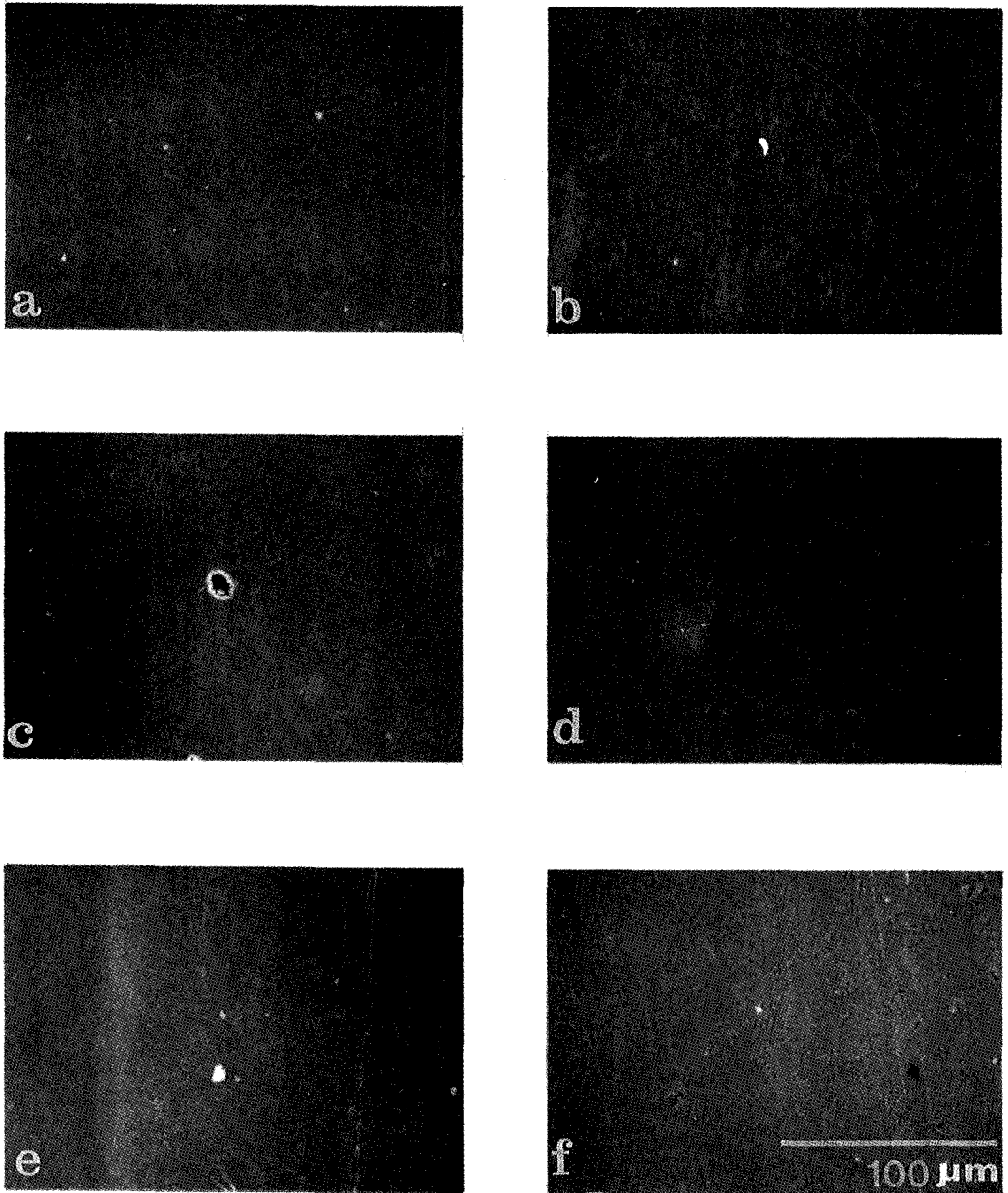


Fig. 5.

논문 사진부도 ②

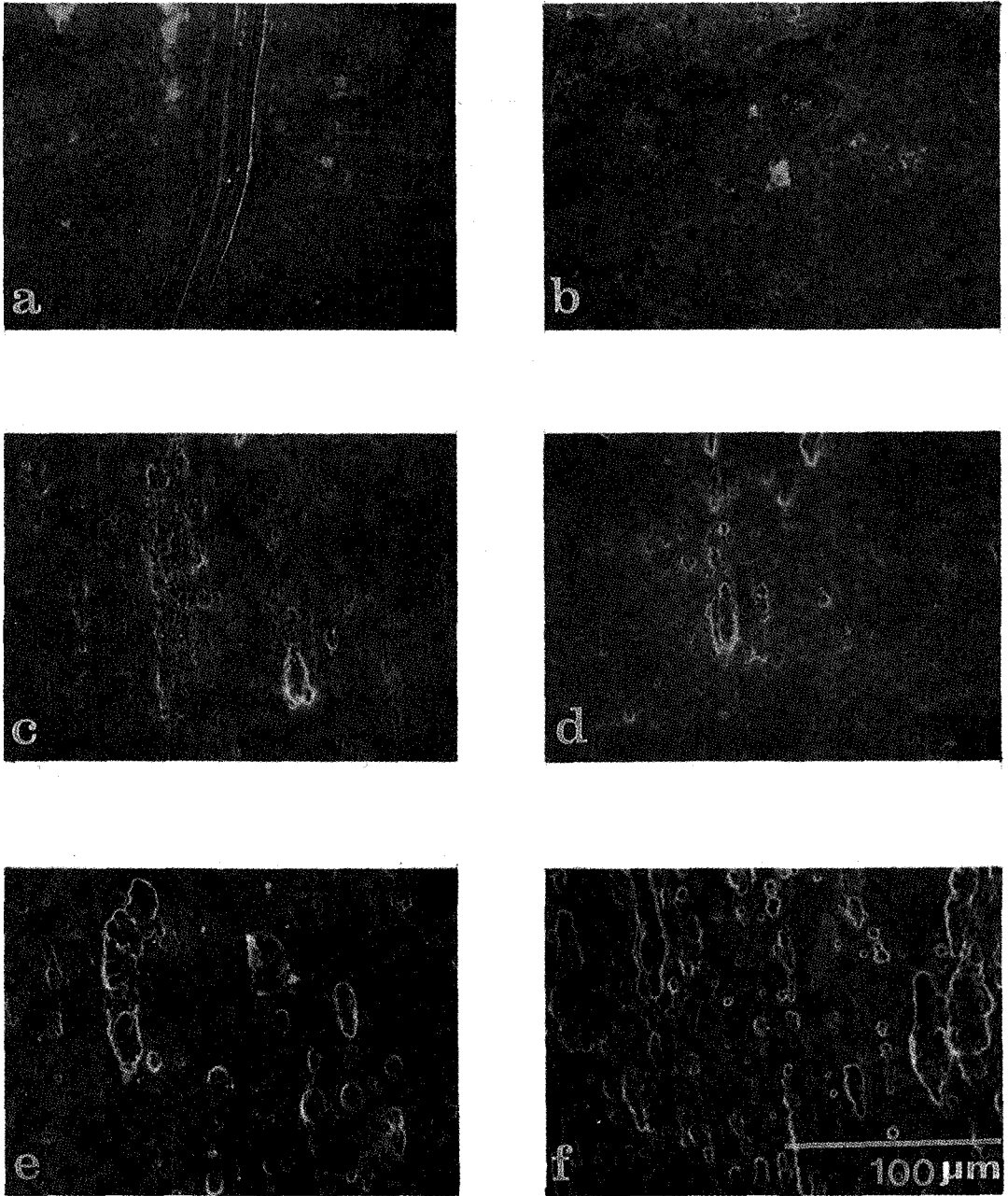


Fig. 6.