대한치과보철학회지 : Vol. 37, No. 2, 1999

이온빔 보조 증착법에 의한 TiN 박막도포가 니켈-크롬-베릴륨 합금의 표면 성상에 미치는 영향에 관한 연구

서울대학교 치과대학 치과보철학교실

최수영 · 이선형 · 장익태 · 양재호 · 정현영

Ⅰ. 서 론

금합금은 일찍이 기원전 700년경 부터 치과분야에 사용되어 왔다. 1907년 Taggart에 의해 lost wax technique에 의한 인레이 주조법이 소개된 이후에 치과보철학은 기술적인 발달을 이루게되었다. 또한 금속학의 발달로 인하여 구강환경 내에서 금과 백금 이외에도 화학적인 안정성을 보이며 주조에 적합한 합금의 양산이 가능하게 되었다[1].

비귀금속은 저렴하고, 가볍고, 기계적 성질이 우수한 장점을 가지고 있다. 1930년대에 코발트-크롬-니켈 합금이 가철성 국소의치제작에 소개되었고, 그 후 고정성 보철물에도 니켈-크롬 합금을 사용하게 되었다[1]. 1970년대 이후부터는 귀금속의 가격 상승으로 인하여 도재전장 주조관에 고금합금의 사용이 감소하는 반면에 비귀금속 합금의 사용이 증가하는 추세이다[2]. 또한 나라마다 여러 이유에서 그 비율은 다르지만 미국에서는 보철물의 70~80%가 고금합금 이외의 대체합금으로 제작되고 있고, 세계적으로도 그 비중은 크다[3].

비귀금속 합금의 생체친화도는 검증되어져 있지만, 성분중 일부는 여러 경로를 통해 인체내로 흡수된다. 이로 인하여 알러지 반응이나 점막병소를 야기할 수 있으며, 심한 경우 악성으로 전이되는 경우도 있다[4-9]. 비귀금속 합금의 성분중 니켈은 철에 비해 화학적으로 안정하지만 세포독성과 조직자극성이 있으며 발암성 및 알러지 반응을 보인다고 하여 북유럽 국가에서는 니켈이 함유된 합금의 사용을 줄여야 한다고 경고하였다[10,11]. 그러나 이러한 생물학적 현상은 크롬의 배합으로 거의 소멸되는 것으로 알려져 있다. 베릴륨은 소량 첨가되면 합금의 용융온도를 100℃ 정도 하강시키나, 기공과정중 분진이나 금속 증기로 흡입되면 인체에 유독하다[1].

치과적 의미에서의 마모는 저작에 의한 교합면의 손상이라 정의할 수 있다. 그러므로 개개 보철물을 고안하는데 있어서 반드시 고려해야할 사항중에 하나로 수복재의 마모를 들 수 있다. 마모는 하중의 형태와 속도, 윤활제의 유무와 교합면을 수복하기 위하여 사용된 재료의 양, 경도, 표면 활택도와 매개물질의 유무, 온도, 주위환경의 화학적인 성질에 의해 영향을 받는다[12]. 부식은 금속이 산화되어 산화물을 형성하는 것을 말하며[1], 금속표면에서 유리된 금속이온은 주위조직에 영향을 미치게 된다[6,11]. 따라서 마모와 부식 저항성은 생체재료의 필수조건이라 할 수 있다.

완벽한 물성을 가지는 생체재료는 드물다. 모든 조건을 고려하여 최적의 재료를 선택하더라도 그 재료의 표면 성질에 의하여 기능수행에 제한을 받거나 사용이 금지되는 경우도 있다. 이러한 경우에 하나의 해법으로 표면공학을 들 수 있는데, 이는 기판의 성질을 유지하면서 표면 성질을 개선하여 생체친화도나 기능성을 증진시키고 평균 수명을 늘리는데 효과적으로 사용되고 있어, 점점 그 중요성을 인식해 가고 있다. 생체재료의 물성을 개선하기 위한 표면처리법은 매우 다양하다. 물리적 기상 증착법(physical vapor deposition)중 전자빔 증착법은 유용성이

넓고, 저온상태에서도 처리가 가능하며, 진행 조절능이 우수하고, 신뢰성과 재현성이 우수한 장점이 있다. 이중에서 이온빔 보조 증착법(ion-beam-assisted deposition, IBAD)은 전자빔 증착법의 장점외에도 이온들이 코팅 원자들과 반응하여 우수한 계면을 형성하고 밀착력을 증가시키며 거의 모든 재료를 코팅시킬 수 있는 장점이 있다[13,14].

타이타늄은 생체친화력이 우수하고 니켈 등과 같은 다른 금속과 비교하여 알레르기를 유발할 가능성이 적기 때문에 의료용 재료로 사용과 연구가 활발히 진행되고 있다. 이에 본 연구는 이온빔 보조 증착법을 이용하여 저가의 치과도재용 니켈-크롬-베릴륨계 합금 표면에 질화 타이타늄(titanium nitride, TiN) 박막을 도포하여 마모 시험 및 부식 시험을 시행하여 향상된 표면특성을 연구함을 목적으로 한다.

Ⅱ. 연구 재료 및 방법

1. 시편 제작

치과용 합금중 비귀금속 합금 1종(니켈-크롬-베릴륨 합금, Rexillium III®, Jeneric/Pentron, U.S.A.)과 귀금속 합금 3종(금-백금 합금, GLORY®, 동명합금; 금-백금-팔라듐 합금, DM-53®, 동명합금; 팔라듐-금 합금, Semi-Non Silver®, 동명합금)을 직경 25.4mm, 두께 2mm 원판형으로 lost wax technique을 사용하여 주조하였다. 이 원판들을 연마기(RotoPol-22®, Struers, Denmark)에서 300rpm의 속도로 #120, 320, 800 SiC 연마지를 이용하여 가수하며 연마하였고, 150rpm의 속도로 6㎛, 1㎛ diamond paste를 이용하여 연마하였다.

연마 후 각 합금의 성분 조성을 SEM/EDS (scanning electron microscopy; JSM-5310®, Jeol, Japan/energy disperse x-ray surface analysis; Link ISIS®, Oxford Instruments, UK)을 사용하여 분석하였다.

2. 이온빔 보조증착

연마된 니켈-크롬-베릴륨 합금원판에 이온빔 보조증착법(IBAD)을 이용하여 질화 타이타늄(TiN)을 약 2.5㎛ 두께로 증착하였다(Fig. 1). 챔버 내에 장착

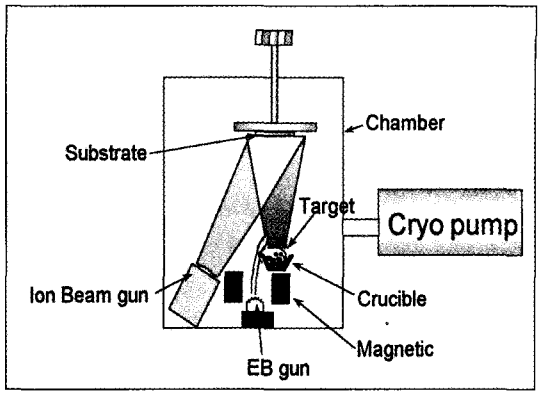


Fig. 1. Schematic representation of ion-beam-assisted deposition system.

하기 전 비누와 에탄올을 사용하여 시편을 깨끗이 세척한 후, 최종적으로 초음파 세척하였다. 회전 홀더에 시편을 장착한 다음 mechanical rotary pump에 의한 초기 펌핑을 시행한 후 cryopump(Helix Technology, Mansfield, MA, U.S.A.)로 $\sim 5\times10^{-7}$ torr의 최종 진공도를 유지하였다. 증착하기 전 이온 에칭에 의한 시료표면의 세척과 microtexturing 효과에 의한 밀착력 향상을 위해 end-hall type 이온총(Mark II , Commonwealth Scientific, U.S.A.)으로 120V, 2A의 아르곤 이온빔을 20분간 주사하였다.

전자빔총(Telemark, USA)의 가속 전압을 8.5kV로 유지하였고, 반응성 이온빔 보조증착에 의한 질화물 형성을 위하여 순수 타이타늄 증발원을 증발시킴과 동시에 이온총으로부터 아르곤과 반응성 가스인 질소의 혼합 이온빔을 주사하였다. 이온총의 전압은 150V, 이온빔 전류는 1.0A로 고정하였으며, 사용된 아르곤과 질소는 99.999%의 순도를 가지는 고순도 기체였다. 아르곤과 질소 혼합 가스의 전체 유량은 8sccm이었고, 아르곤과 질소 가스의 혼합비는 5:5로 일정하게 유지하였다. 이때 증착조건으로 작업압력은 6.5×10^{-5}torr, 증착율은 1Å/sec이었다. 증착시 타이타늄과 질소 이온의 반응성을 증가시키기 위하여 할로겐 등을 이용한 간접 가열방식으로 시편을 250℃로 가열하였다.

박막 증착 후 표면 조도기(Tencor®, P-10, U.S.A.)를 이용하여 10㎛/s의 scan speed와 5mg의 stylus force로 박막의 두께를 측정하였고, 증착된 TiN 박막의 우선성장방위(preferred orientation)를 측정하는

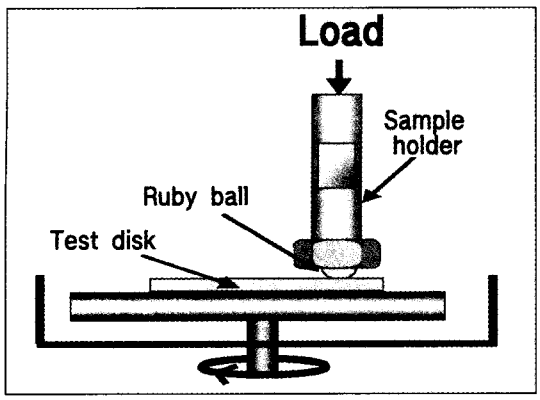


Fig. 2. Schematic representation of wear test.

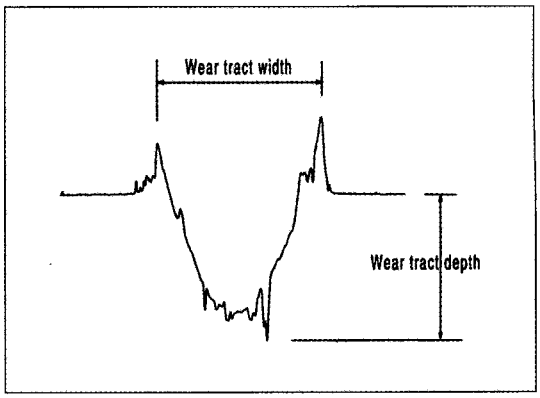


Fig. 3. Measurements for wear tract width and depth.

수단으로 X-선 회절기(X-ray Diffractometer; XRD; M18XHF-SRA®, Max Science Corp., Japan)를 사용하였다.

3. 마모 시험

마모시험은 니켈-크롬-베릴륨 합금원판과 TiN이 증착된 니켈-크롬-베릴륨 합금원판을 대상으로 시행하였다(Fig. 2). pin-on-disk형 마모시험기(TE67-8554®, PLINT Co, U.K.)를 이용하여 5N의 하중을 가하면서 200rpm의 회전속도와 8mm의 회전반경으로 시험하였고, 상대마모재는 직경 5mm의 루비볼을 사용하였다. 이동거리는 각각 100m, 200m, 300m, 400m가 되도록 하였고, 각각의 이동거리에서 마모궤적의 단면을 표면 조도기를 이용하여 2차원 및 3차원으로 측정하였다. 각각 이동거리에서의 마모궤적의 너비(㎛)와 깊이(㎛)를 측정하고 전체 마모량(mm^3)과 마모율(mm^3/m)을 계산하였다. 또한 마모 표면을 광학현미경(Axiophot®, Zeiss, Germany)과 주사전자현미경(JSM-5310®, Jeol, Japan)으로 관찰하였다.

단면의 profile에서 마모궤적의 너비는 가장 높은 두 점 사이의 길이로 측정하였고, 마모궤적의 깊이는 표면에서 마모면의 가장 깊은 부위까지의 거리로 측정하였다(Fig. 3).

4. 부식 시험

부식 시험은 귀금속 합금 3종, 니켈-크롬-베릴륨 합금과 TiN을 증착한 니켈-크롬-베릴륨 합금을 대상

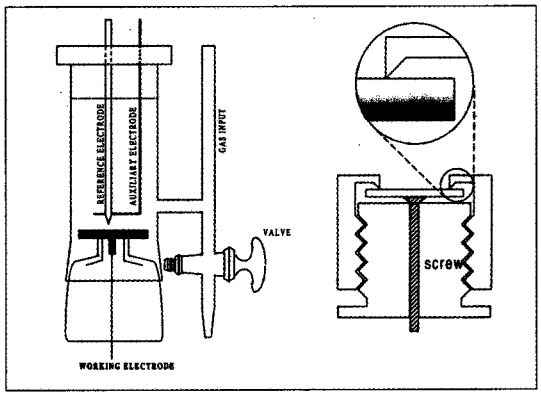


Fig. 4. Schematic representation of potentiodynamic test.

으로 시행하였다. Pyrex 유리로 제작된 electrochemical cell(CMS 100®, Gamry Instruments Inc., USA)을 Fig. 4와 같이 조립하였다. 시편의 연마를 제외한 모든 부식 시험과정은 ASTM G5-87[15]의 기준을 따라서 시행하였다. 표준전극으로는 포화칼로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE)를 사용하였고, 백금박을 보조전극으로 사용하였다. 부식시험을 시작하기 전에 용액 속의 용존산소를 제거하기 위해 질소 가스(99.999%)를 30분 동안 주입하여 혐기상태를 만들었으며, 시험 중에도 혐기상태를 유지하였다.

전해액(1N H_2SO_4, 0.9% NaCl)에 담겨진 시편은 2cm2를 노출하여 부식 시험을 행하였으며, potentiostat를 이용하여 각 시편의 부식전위에 대하여 0.2V 낮은 전위(vs SCE)에서 1.5V(vs SCE)까지

2.5V/hr의 scan rate로 측정하여 potentiodynamic curve를 얻었으며, 부식전위(Ecorr, mV), 부식전류(Icorr, $\mu A/cm^2$), breakdown 전위(mV)를 측정하였다.

새로운 시험을 시행하기 전에 용액의 오염을 최소화하기 위해 시편과 용액의 준비에 세심한 주의를 하였으며, 부식시험 종료 후 원자 흡광 광도계(Atomic Absorption Spectrophotometer, AAS; Zeeman 880Z®, Varian, Australia)를 이용하여 표준물 첨가법으로 니켈-크롬-베릴륨 합금원판과 TiN이 증착된 니켈-크롬-베릴륨 합금원판으로부터 니켈과 크롬 성분의 용출량($\mu g/cm^2$)을 분석하였다.

Ⅲ. 연구결과

1. 합금의 조성

제작사에서 제공한 합금의 조성과 SEM/EDS로 분석한 합금의 조성은 Table 1과 같았으며, 두 조성비는 거의 일치하였다.

2. 박막의 특성

니켈-크롬-베릴륨 합금에 증착된 TiN 박막은 미려한 황금색을 띠었다. 증착된 TiN 박막의 우선성장 방위를 측정하는 수단으로 사용된 XRD 분석 결과는

Table 1. Chemical composition of alloys used in the study (wt %)

Alloys		Pt	Au	Pd	Ni	Cr	Bal.
Pt-Au*	Manufac. Comp.#	8.5	90.0	0.5	-	-	etc 1.0
	Chemical Analysis##	9.18	90.82	-	-	-	-
Au-Pt§	Manufac. Comp.#	3.6	53.0	2.4	-	-	etc 41.0
	Chemical Analysis##	3.64	54.18	2.91	-	-	Ag 25.98,Cu 13.28
Pd-Au☆	Manufac. Comp.#	-	2.0	78.5	-	-	etc 19.5
	Chemical Analysis##	-	2.57	85.91	-	-	Cu 8.49,Ga 3.04
Ni-Cr-Be★	Manufac. Comp.#	-	-	-	74~78	12~14	Mo 4~6,Be less than 1.8
	Chemical Analysis##	-	-	-	74.29	15.01	Al 3.86, Mo 6.84

* Alloy for PFM restoration. GLORY , Dongmyung, Korea.
§ Type III gold alloy. DM-53 , Dongmyung, Korea.
☆ Alloy for PFM restoration. Semi-Non Silver , Dongmyung, Korea.
★ Alloy for PFM restoration. Rexillium III , Jeneric/Pentron, USA
Chemical composition of alloys as reported by the manufacturer
Chemical composition of alloys by EDS (energy disperse X-ray surface analysis)

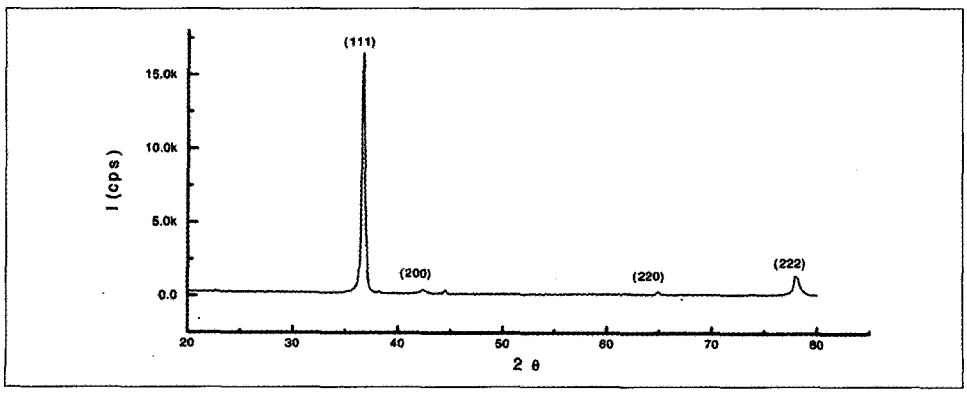


Fig. 5. XRD pattern of TiN coated layer.

Table 2. Wear tract width and depth

Sliding distance(m)	Ni-Cr-Be alloy		TiN on Ni-Cr-Be alloy	
	Wear tract width(㎛)	Wear tract depth(㎛)	Wear tract width(㎛)	Wear tract depth(㎛)
100	445.6	10.3	278.0	1.9
200	508.8	14.8	274.4	2.4
300	734.4	25.1	302.8	2.9
400	1030.0	55.2	441.6	8.5

Table 3. Wear volume and wear rate

Sliding distance(m)	Ni-Cr-Be alloy		TiN on Ni-Cr-Be alloy	
	Wear tract width(mm^3)	Wear tract depth(mm^3)	Wear tract width(mm^3)	Wear tract depth(mm^3)
100	0.78	0.0788	0.075	0.0076
200	0.66	0.1334	0.038	0.0077
300	1.82	0.5476	0.052	0.0158
400	2.85	1.1461	0.285	0.1147

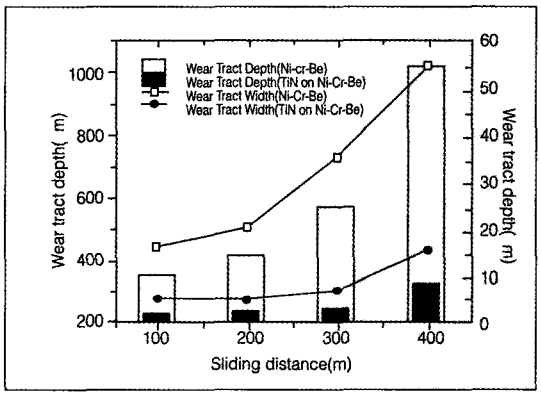


Fig. 6. Wear tract width and depth.

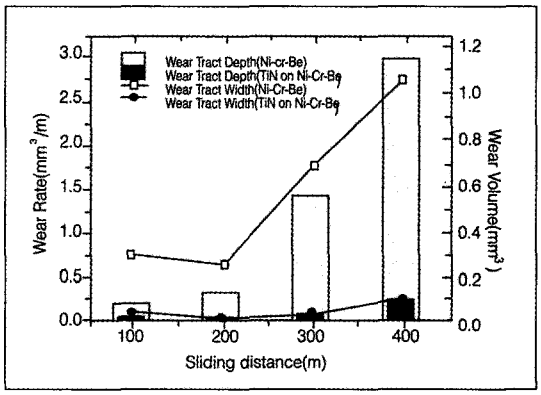


Fig. 7. Wear volume and wear rate.

TiN의 (111)면 성장이 지배적임을 보여 주었다(Fig. 5). X-선 회절 피크중(111)면과 (222)면의 피크의 위치는 평형상태의 피크위치($2\theta_{111}=36.68°$, $2\theta_{111}=78.00°$)와 일치하는 36.68°와 77.98°를 보였다.

3. 마모 시험

마모시험에 의한 마모궤적 너비와 깊이는 Table 2와 Fig. 6에 나타난 바와 같으며, 전체 마모량과 마모율은 Table 3과 Fig. 7에 나타난 바와 같다. 니켈-크롬-베릴륨 합금은 TiN 코팅을 한 경우 마모궤적의 너비와 깊이, 마모량, 마모율 모두 현저히 감소하였다. 예를 들면, 300m 이동거리에서 TiN 코팅을 하지 않은 경우에는 마모율이 $5.476\times10^{-1}mm^3/m$를 보였으나, TiN 코팅을 한 경우에는 마모율이 1.58×10^{-2} mm^3/m로서 약 35배의 마모 저항성 증진을 보였다.

각 실험군에서 4종의 이동거리에 따른 단면의 profile을 중첩한 결과는 Fig. 8과 같다. 니켈-크롬-베릴륨 합금은 거리에 따라 마모량의 점진적인 증가를 보였으나, TiN 코팅을 한 경우 코팅층이 벗겨지지 않은 200m의 이동거리까지는 거의 동일한 마모량을 보이다가 코팅층이 벗겨진 300m 이동거리 이후 마모량의 상당한 증가를 보였다.

이동거리에 따른 두 실험군의 비교는 Fig. 9와 같다. 각 이동거리에서 니켈-크롬-베릴륨 합금은 TiN 코팅을 한 경우 마모저항성이 상당히 증진됨을 보였다. 표면 조도기에 의해 얻어진 3차원 profile 중 200m 이동거리에서의 형상은 Fig. 10과 같다.

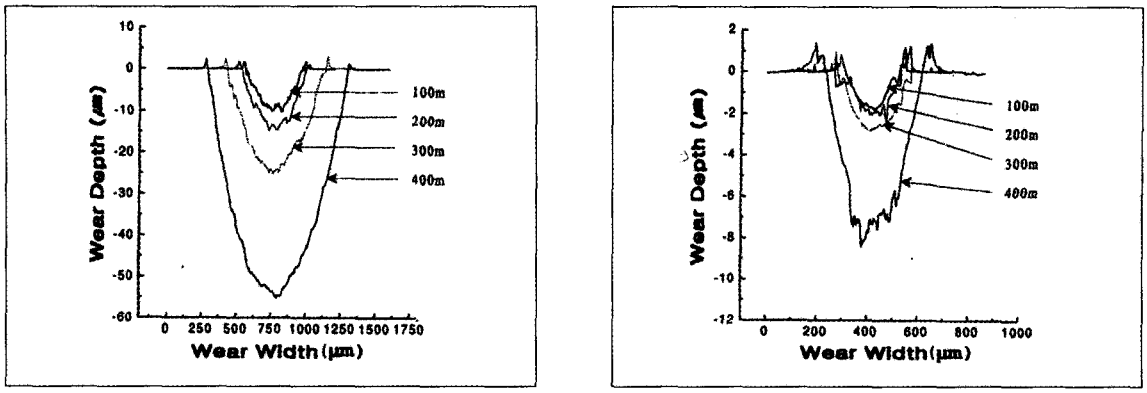


Fig. 8. Superimposition of the profiles. (a) Ni-Cr-Be alloy, (b) TiN on Ni-Cr-Be alloy.

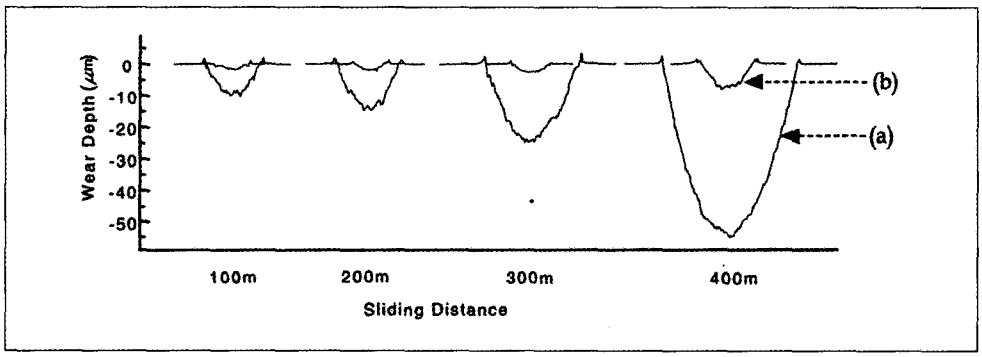


Fig. 9. Superimposition of the profiles at each sliding distances in Ni-Cr-Be alloy(a) and TiN on Ni-Cr-Be alloy(b).

광학현미경과 주사전자현미경 소견은 Fig. 11, 12와 같다. TiN 코팅을 한 경우의 주사전자현미경 소견에서는 코팅층이 벗겨지며 마모궤적이 넓어지는 양상을 보였다. 200m 이동거리에서의 광학현미경 소견에서 TiN을 코팅한 경우 더 좁은 마모궤적을 보였으며, TiN 코팅한 시편을 500배로 관찰한 광학현미경 소견에는 TiN층이 이동방향을 따라 모발형으로 균열이 나타나며 파괴되어가는 양상을 보였다 (Fig. 12 화살표).

4. 부식 시험

부식 시험에 의한 potentiodynamic curve와 부식전위(Ecorr, mV), 부식전류(Icorr, $\mu A/cm^2$), breakdown 전위(mV)는 Fig. 13, 14와 Table 4와 같다. 전반적으로 귀금속은 높은 부식전위와 낮은 전류밀도를 보여 우수한 부식저항성을 보였다. TiN을 코팅한 군은 니켈-크롬-베릴륨 합금의 부식저항성을 증진시켜 전류밀도의 많은 감소를 보였으며, 팔라듐-금 합금과 유사한 분포의 전류밀도를 보였다. 부식 시험 후 금속표면의 부식이 일어난 광학현미경적 소견은 Fig. 15와 같다.

원자 흡광 광도계에 의한 분석 결과는 Table 5와 Fig. 16과 같다. 니켈이 크롬보다 많이 용출되었으며, 1N H2SO4 용액에서 0.9% NaCl 용액보다 더 많은 금속이온의 용출을 보였다. 니켈-크롬-베릴륨 합금에 TiN을 코팅한 경우 니켈과 크롬의 용출이 약 10배에서 20배 정도 감소하였다. 예를 들면, 니켈-크롬-베릴륨 합금을 1N H2SO4 용액에서 부식 시험한 결과에서 니켈이 2231.25㎍/cm2, 크롬이 84.68㎍/cm2의 금속이온 용출을 보인 반면에, TiN을 코팅한 경우에는 니켈이 137.48㎍/cm2, 크롬이 7.53㎍

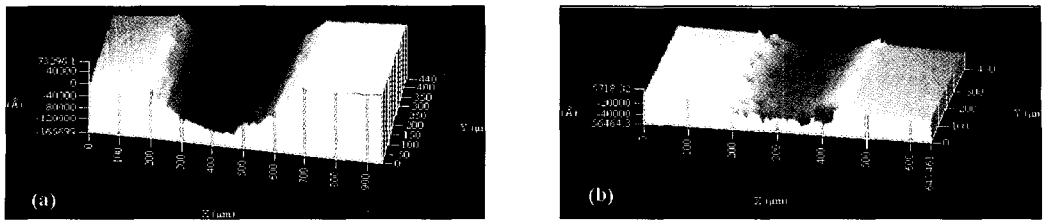


Fig. 10. 3-dimensional profiles at 200m sliding distance. (a) Ni-Cr-Be alloy, (b) TiN on Ni-Cr-Be alloy

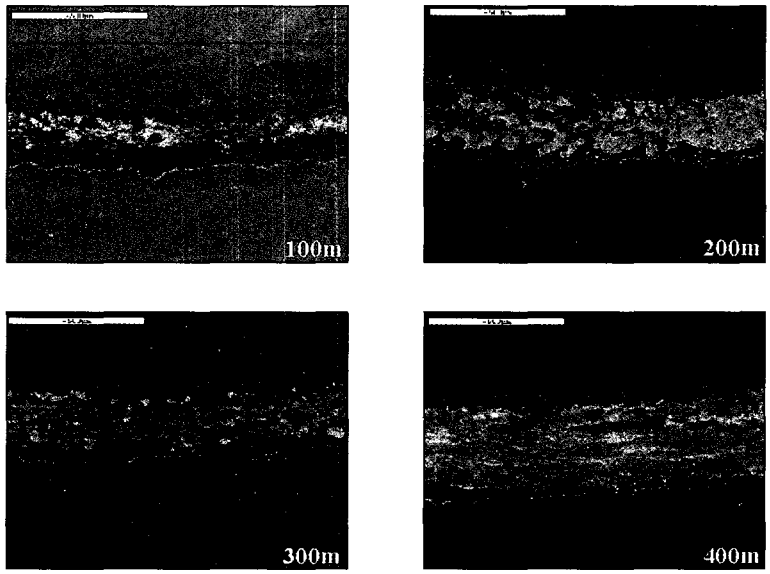
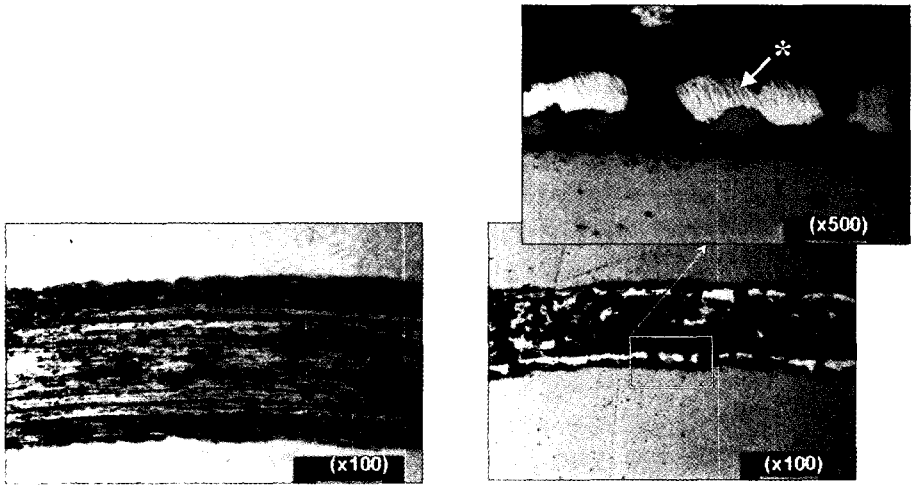
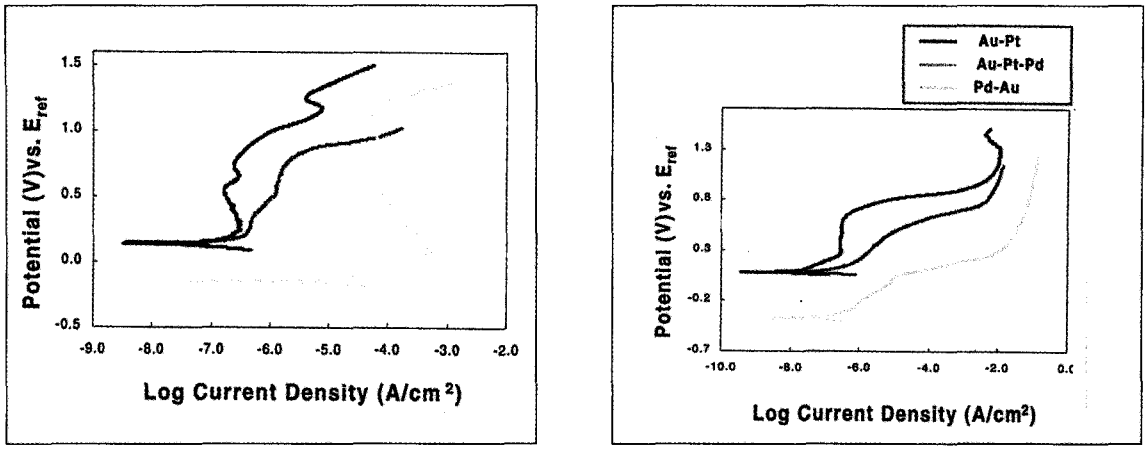


Fig. 11. Scanning microscopic view of TiN on Ni-Cr-Be alloy.



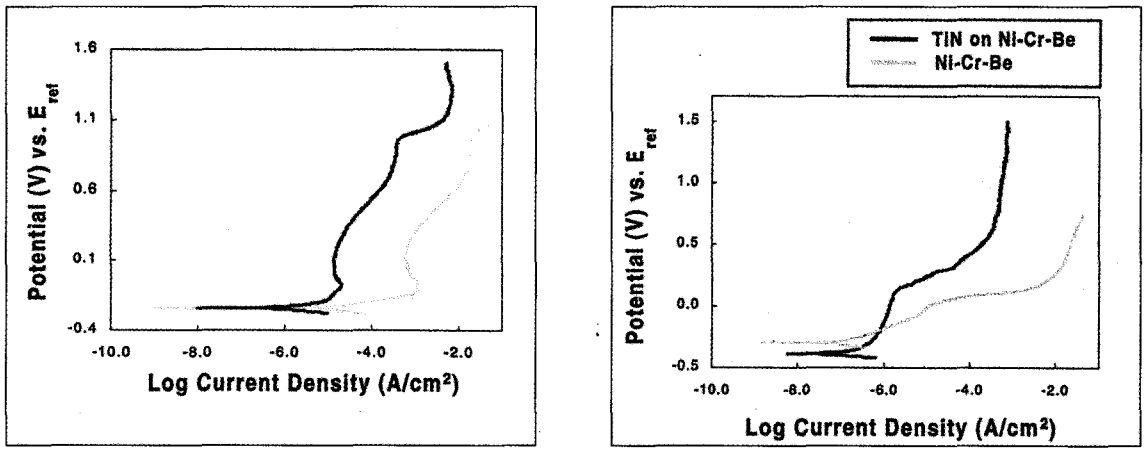
(TiN on Ni-Cr-Be alloyon) (Ni-Cr-Be alloy)

Fig. 12. Optical microscopic view after 200m sliding movement.



(a) (b)

Fig. 13. Potentiodynamic curve of noble metal alloys. (a) 1N sulfuric acid, (b) 0.9% NaCl solution.



(a) (b)

Fig. 14. Potentiodynamic curve of Ni-Cr-Be alloy and TiN on Ni-Cr-Be alloy.
(a) 1N sulfuric acid, (b) 0.9% NaCl solution.

Table 4. Quantitative corrosion results

	1N H_2SO_4			0.9% NaCl		
Materials	Ecorr (mV)	Icorr ($\mu A/cm^2$)	Breakdown potential (mV)	Ecorr (mV)	Icorr ($\mu A/cm^2$)	Breakdown potential(mV)
Au-Pt*	140.8	-7.6	1,279	101.7	-8.0	-
Au-Pt-Pd§	143.9	-7.4	797	104.8	-7.2	-
Pd-Au☆	-137.3	-5.2	1,226	-364.0	-7.4	-
Ni-Cr-Be★	-237.0	-5.3	1,004	-290.0	-7.5	-
TiN on Ni-Cr-Be	-201.6	-6.5	973	-371.2	-7.3	-

* Alloy for PFM restoration. GLORY , Dongmyung, Korea.
§ Type III gold alloy. DM-53 , Dongmyung, Korea.
☆ Alloy for PFM restoration. Semi-Non Silver , Dongmyung, Korea.
★ Alloy for PFM restoration. Rexillium III , Jeneric/Pentron, USA.

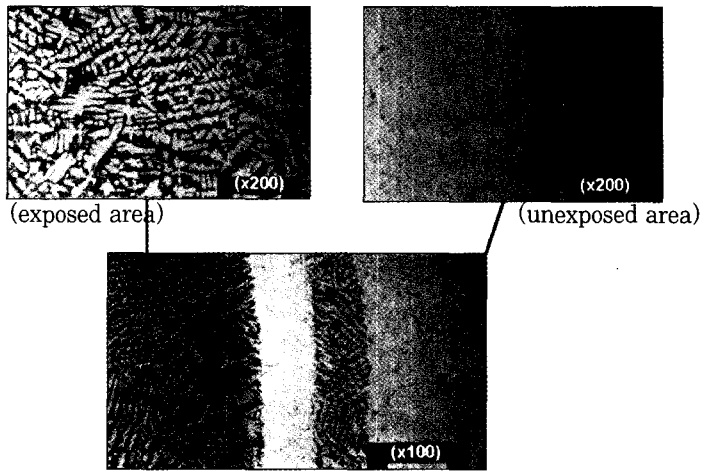


Fig. 15. Optical microscopic view of Ni-Cr-Be alloy after corrosion test.

Table 5.The amounts of Ni and Cr released from Ni-Cr-Be alloy and TiN on Ni-Cr-Be alloy in 1N H_2SO_4 and 0.9% NaCl solutions

	Amounts of metal ions released ($\mu g/cm^2$)			
	1N H2SO4		0.9% NaCl	
Materials	Ni	Cr	Ni	Cr
Ni-Cr-Be alloy	2231.25	84.68	1461.75	95.78
TiN on Ni Cr-Be alloy	137.48	7.53	74.55	9.48

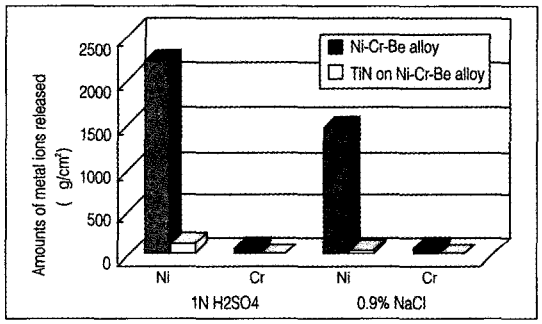


Fig. 16. The amounts of Ni and Cr released from the Ni-Cr-Be alloy and TiN on Ni-Cr-Be alloy in 1N H_2SO_4 and 0.9% NaCl solutions.

/cm2의 금속이온 용출을 보여 약 16배와 11배의 금속이온 용출의 감소를 보였다.

Ⅳ. 총괄 및 고안

1. 요업재료(Ceramics)

요업재료는 비금속 무기물질로 구성되어진 고형물질로, 도재나 유리 외에도 비금속 자성물질, ferroelectrics들을 포함하며 최근에는 여러 종류의 첨단요업재료가 개발되었다. 요업재료는 과거 수십년동안 트라이볼러지적 재료로서 아주 적합한 것으로 알려져 왔으며, 특히 최근의 알루미나(Al_2O_3), 지르코니아(ZrO_2), 질화규소(Si_3N_4), 사이알론(sialon), 질화타이타늄(TiN), 탄화타이타늄(TiC) 등의 첨단요업재료들은 금속이나 고분자재료에 비해 경도와 압축강도가 높고, 고온에서도 기계적인 성질을 유지하며, 화학적으로 안정하고, 비중이 낮고, stiffness가 높으며, 전기적, 열적, 자기적으로 우수한 성질을 지니는 장점을 가지고 있어 극한 환경에서의 내마모성재료로서 많은 연구가 이루어지고 있다[16-19]. 첨단요업재료들이 극복해야 하는 단점으로는 요업재료 특유의 취성에 의한 급격한 파괴가 일어나기 쉽다는 점이다. 이러한 첨단요업재료는 볼펜심에서부터 정밀한 기계의 베어링이나 절단 공구의 삽입물에 이르기까지 다양한 방면에서 사용되고 있다. 또한, 인체내에 첨단요업재료를 적용하려는 노력이 관절용 임플란트[13,17,20,21], 삽입관이나 의료용 수지[13,17,22-27], 또는 인체내에 삽입되는 인공전극[13,17,28]의 표면특성 개선의 측면에서 활발히 행해지고 있으며, 치과용 기구[18]나 교정

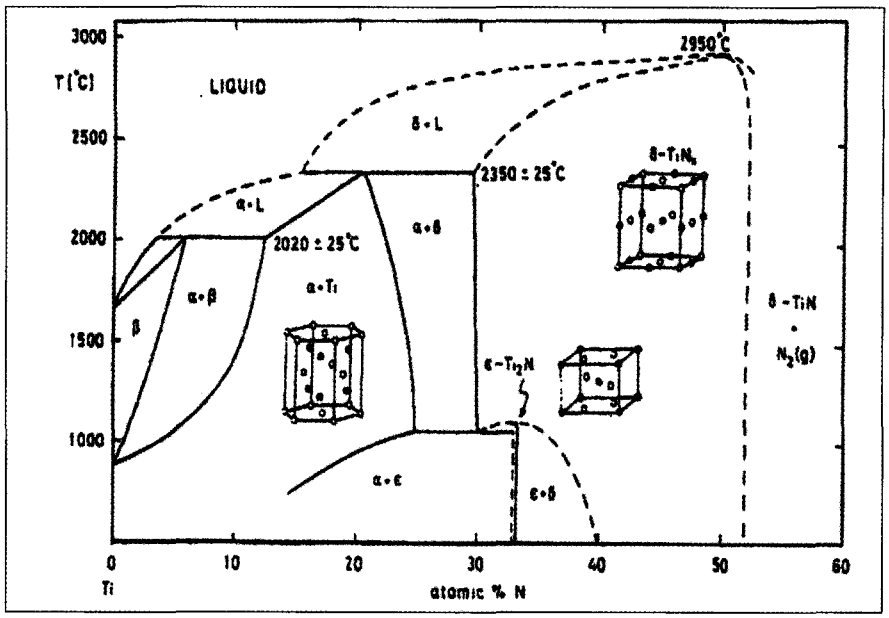


Fig. 17. Equilibrium phase diagram of Ti-N binary system[34].

용 선재[29-31]에도 적용하려는 노력이 행해지고 있다.

첨단요업재료의 일종인 TiN은 매우 단단하고, 마모와 부식에 대한 저항성이 우수하여 다양한 분야에 적용하고 있는 요업재료어다. 초기에는 절단 기계의 코팅에 사용되었으나 최근에는 적용 범위가 넓어져 베어링이나 기어의 마찰면이나 광학 기기의 코팅에 사용되고 있다. 증착된 TiN막의 색상은 공정변수에 따라 N/Ti 조성비 변화에 의해 그 색상이 다소 차이를 보여서 색만으로 코팅의 질을 전적으로 평가할 수는 없지만, 코팅면의 색으로 질을 평가할 수 있는 장점이 있다. 일반적으로 TiN이 치밀하게 도포되면 경도는 약 2,200kgf/mm^{2}에 이르고, 5㎛의 두께로 도포된 TiN의 밀착력은 50N 이상이다. 강도외에도 용융점이 거의 3,000℃로 높아서 고온에도 적용이 가능하다[32]. 증착된 TiN막은 높은 내마모성과 내부식성을 보이며 귀금속과 유사한 금색을 띠어 기존의 습식 금도금을 대신하여 장식분야에 널리 응용된다[17,32,33].

타이타늄은 생체친화력이 있고 니켈 등과 같은 다른 금속에 비해 알레르기를 유발할 가능성이 적기 때문에 TiN을 의료용으로 사용하는 것은 타당하다. TiN은 절단용이나 마모 마찰면을 가진 의료용 기구의 코팅이나 인체내에 사용되는 보철물이나 교정용 브라켓 등의 코팅에 적합하다. 또한 TiN의 우수한 마모 저항성은 이러한 기구를 사용할 때 발생할 수 있는 오염의 문제를 줄여줄 수 있다[32].

2. 질화 타이타늄(Titanium nitride;TiN)

일반적으로 TiN은 단일조성(N/Ti=1)을 갖는 것이 아니라 비교적 넓은 범위의 조성을 갖는 화합물이며, McClaine과 Coppel이 이전의 연구성적들을 수집하여 종합한 Ti-N계의 평형상태도는 Fig. 17과 같다[34]. 이 상태도에 의하면 질소함량이 적은 상태에서 많은 상태로 갈수록 금속상태인 β-Ti과 α-Ti의 영역에서 ϵ-Ti2N과 δ-TiNx가 존재하는 영역으로 된다. 질소함량이 적은 경우에는 hcp (hexagonal close-packed) 구조인 α-Ti에 질소원자들이 침입형으로 고용되어 있다. Tetragonal ϵ-Ti$_2$N은 질소함량이 33at%인 매우 좁은 영역에 존재하고 있으며, 질소함량이 약 33~52 at%일 때에는 일반적으로 알려진 TiN 화합물인 δ-TiNx 화합물이 형성된다. TiN의 격자상수는 0.4240Å이며, 화학 양론적 결정구조는 fcc (face-centered cubic) 구조를 서로 엮어 놓은 형태인 NaCl 구조를 이루고 있다(Fig. 18)[35,36]. 질소함량이 50at% 이하일 때에는 N의 위치가 공동이 된다. 고온에서는 액상으로 존재하며, 각 영역의 경계

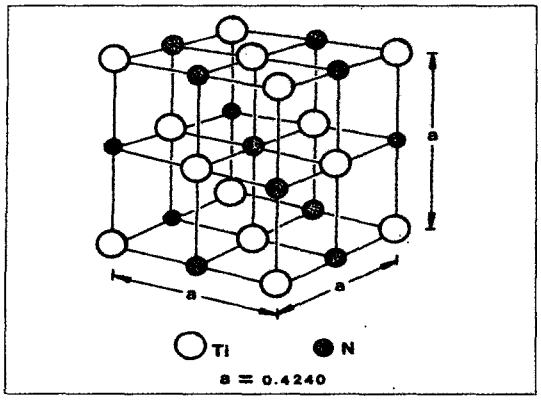


Fig. 18. Crystal structure of stoichiometric TiN[35,36].

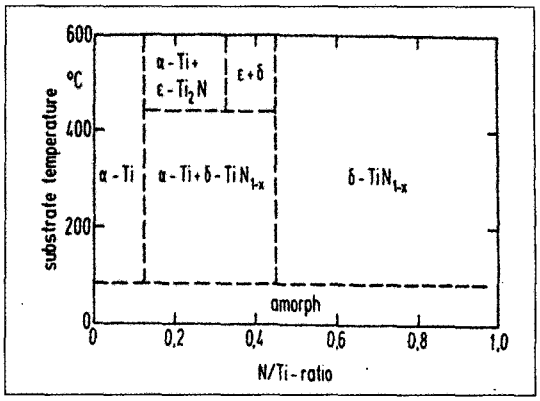


Fig. 19. Metastable PVD phase diagram of the Ti-N system[32].

부위에는 두가지 상태가 혼재하는 영역이 있다[32,34-37].

증착온도와 질소함량의 영향에 관한 코팅의 준안정 상태도는 Fig. 19에 나타나 있다[32]. 이 상태도에 따르면 질소함량이 높을수록 순수 δ-TiN이 생성됨을 알 수 있다. 구조연구에 의하여 알려진 바에 의하면 Ti-N계에서 코팅의 증착 반응은 일반적으로 온도가 증가할 경우 결정립의 크기가 증가하고 공극이 크게 감소하여, 조직이 치밀해지기 때문에 마이크로 경도가 증가한다고 보고되고 있다[18].

3. 치과용 비귀금속 합금

도재전장 금속관 제작에 사용되는 합금은 크게 금합금, 팔라듐-은 합금 및 니켈-크롬 합금으로 나눌 수 있다. 치과용 합금 중에서 금합금이 주조성, 강도, 연성, 부식저항성 및 색상에 있어서 가장 이상적이며 따라서 임상에서 가장 많이 사용되어 왔다. 근래에 들어 비싼 금합금을 대체할 수 있는 비귀금속 합금이 개발되어 주조성, 강도, 부식저항성 등에 있어서 금합금을 대신할 수 있는 물리적 성질의 개선이 있었다[3,38]. 1983년 Smith의 조사에 의하면 미국의 100개 기공소에서 제작한 도재전장 주조관중 60%가 치과용 비귀금속 합금으로 제작되었다고 하였으며, 이는 금값의 상승과 맞물려 점차 증가하는 추세라고 하였다[2]. 그의 연구가 16년 전에 행하여 졌음을 감안한다면 현재에는 비귀금속 합금으로 제작되는 예가 더 많아졌을 것으로 예측된다.

치과도재용 비귀금속 합금의 조성은 니켈이 약 59~80%이고 크롬이 약 8~22%, 그 외에 알루미늄, 몰리브데늄 등이 포함되어 있다. 베릴륨의 포함여부에 따라 니켈-크롬, 니켈-크롬-베릴륨 합금으로 분류하기도 하며, 니켈-크롬-베릴륨 합금에는 크롬의 함량이 니켈-크롬 합

금보다 적다[1,39-42]. 니켈-크롬 합금은 금합금보다 기계적 성질이 우수하다. 경도와 탄성계수는 금합금보다 높고, 밀도는 낮아서 가벼운 장점도 있다[1,38].

이온 코팅에 의한 비귀금속 합금의 표면 성질을 개선시키려는 노력이 치과계에서도 다방면으로 행해지고 있다. 양 등[38], Tanaka 등[43,44]은 이온 코팅이 금속과 레진간의 결합력에 미치는 영향에 관하여 보고하였고, 양 등[45]은 금전착에 의한 전장 레진의 색채에 미치는 영향을 보고하였다. Rawlings 등[18]은 요업재료의 코팅에 의한 치과용 기구의 마모 저항성 증진을 보고하였고, 장 등[31], 이 등[30], Endo 등[29]은 교정용 선재에 TiN 코팅을 하여 마찰 저항력의 개선과 부식 저항성의 증진을 보고하였다. Buth[46], Wirz[47], Laetzsch 등[48]은 비귀금속 합금으로 제작된 보철물에 대한 TiN의 금장효과에 관하여 보고하였다.

4. 표면 처리

표면 공학은 표면의 수행능력을 유도하고, 수정하며, 증진하는데 사용되는 기술과 과정으로 정의된다. 표면의 수행능력은 마모 저항성, 피로 저항성, 부식 저항성과 생체친화도를 들 수 있다. 이러한 표면공학은 표면의 특성을 최적화하는 분야와 코팅 기술분야, 코팅의 특성을 부여하는 분야를 포함한다[49].

JIS C5610(1975)의 집적회로 용어정의에 의하면

Table 6. A general classification of thin/thick film manufacturing processes[50]

Thin/thick film	Wet	Sol-gel process	
		Electroplating	
		Electroless plating	
	Dry	CVD (Chemical vapor deposition)	CVD
			Low pressure CVD
			Plasma CVD
		PVD (Physical vapor deposition)	Vacuum metallizing
			Sputtering
			Ion plating
		Plasma spray	Plasma spray
			Low pressure plasma spray
	Other	Roller process	
		Screen printing Extrusion film	

박막(thin film)은 기판 상에 진공증착, 이온 스파터링 등에 의해 얻어진 표면층으로 막층의 두께는 단원자층 혹은 단분자층으로부터 약 수 마이크로미타까지의 것으로 규정하고 있다. 일반적으로 면적의 크기가 두께보다 훨씬 큰 2차원적 형상의 재료에 사용되는 용어는 가장 두꺼운 판(plate)으로부터 박판(sheet), 박(foil), 막(film), 박막의 순서로 사용되고 있다. 박막은 기판과는 다른 기존 기능이 훨씬 향상되거나 혹은 전혀 새로운 전기적, 전자적, 광학적 효과를 나타내고 이를 이용한 여러 응용분야가 창출되고 있다[14,17,32,50].

막의 제조방법은 매우 다양하지만 크게 분류해보면 습식법과 건식법이 있고, 그 외에 인쇄 및 압출법이 있다(Table 6)[50]. 진공증착은 평균 자유 행정(mean free path)이 증발면으로부터 응축면까지의 거리에 비해서 충분히 길어지도록 진공용기 속의 압력을 충분히 낮게 해서 증발원을 가열시키고 증발시켜서 증착하는 공정으로 물리적 기상 증착의 일종이다[14]. 전자빔 진공 증착은 전자빔을 이용해서 증발한 물질을 기판위에 퇴적시키는 진공증착의 일종을 말한다. 전자빔을 이용하는 증착의 가장 큰 특징은 투입전력만 크게 하면 다른 방법으로 할 수 없는 높은 융점의 금속이나 세라믹 또는 화합물이라도 증발시킬 수 있는 이점이 있다. 이러한 증착은 고출력의 전자총의 개발과 고진공의 영향으로 가능하게 되었으며, 이러한 전자빔 코팅은 증착막의 물리적, 화학적 우수한 특징으로 인해 산업적인 면에 많이 응용되고 있다[13,14,50].

본 연구에 사용된 이온빔 보조증착법은 전자빔에 의해 증발된 원자들이 물리적 기상증착을 할 때 반응 가스를 주입하여 동시에 기상증착이 이루어지도록 유도하는 새롭게 응용된 진공증착의 한 형태이다. 증발원으로부터 증발된 원자들과 반응 가스의 이온들이 서로 반응하여 기판에 증착된 막은 균일하고 밀착력이 증가된 막으로 평가되고 있으며, 이 방법을 사용할 경우 고분자 재료를 포함하는 거의 모든 기판에 어떠한 재료라도 코팅할 수 있다[13,14]. 또한 박막이 최적의 강도를 얻을 수 있도록 하기 위해 화학적 조성을 자유로이 조절할 수 있는 장점도 있다[51]. 본 연구에서는 타이타늄을 증발원으로 하고 질소를 반응 가스로 사용하여 TiN막을 증착하였다.

박막의 조성 및 구조특성 분석기술은 다양한 방법이 있다. 본 연구에서 사용한 방법중 SEM/EDS는 화학조성 분석법의 일종으로 영상이 우수하고, 결과를 신속하게 알 수 있으며, 반정량 또는 반정석 분석이 가능한 장점이 있으나 감도가 낮은 단점이 있다. X-선 회절분석법은 결정 및 결함구조 분석법의 일종으로 격자상수, 결정입자 크기, 열팽창계수 및 우선성장 방위를 측정할 수 있고, 미확인 물질의 결정구조를 측정할 수 있으며(결절상 분석 및 각 상의 정량분석), 결정축 측정과 단결정의 결함측정이 가능하다. X-선 회절분석기는 시편이 결정체이어야 하고, 최소 검출 가능량이 1% 이상이어야 하며, 분석 표준화된 상의 검출만이 가능하다는 분석의 한계가 있다

[36,50,52]. 본 연구의 XRD 분석에서 (111)면이 우성성장 방위를 보이는 것으로 나타났는데, 이 (111)면은 면 밀도가 가장 높은 면이며, 표면 에너지가 가장 낮은 우수한 면 방위로 알려져 있다[35,53].

5. 마모 시험

마모는 두 개의 고체사이의 상대적 미끄럼운동의 결과에 의해 고체의 표면으로부터 그 물체의 일부가 떨어져 나가는 것으로 정의된다[19]. 치과용 수복재가 갖추어야 할 특성중의 하나는 마모저항성이다. 마모는 저작이나 이갈이, 혹은 칫솔질을 할 때에도 발생할 수 있다. 이러한 마모로 인하여 수복물의 평균수명은 단축될 수 있으며, 이는 특히 심하게 마모된 치열을 가지는 환자에게서 문제가 될 수 있다[54].

마모는 여러 가지 변수에 의해서 결정되어지기 때문에 단정적으로 이를 이해하고 평가한다는 것은 매우 어려운 일이다. 마모를 야기할 수 있는 변수들로는 운동의 종류, 하중, 속도, 실험시간, 온도 등을 들 수 있으며, 이들의 상호작용에 의해 복합적으로 나타나는 것이 보통이다[19]. 구강내에서의 마모에 관한 연구가 일부 시행되었으나[54-60] 체계적이고 과학적인 지식은 드물고 대부분 실험실 연구에 기초를 두고 있다.

구강 내에서 일어나는 마모를 재현해 내려는 시도로는 치약과 칫솔질 기구를 사용하거나[61-65], 악관절의 형태를 모방하여 왕복운동을 하는 기구를 사용하여 간헐적인 접촉을 유도하거나[66], 마모대상이 회전하는 동안 상대 마모재와 간헐적인 접촉을 유도하거나[67], 특별히 고안된 교합기를 사용하거나[7,68,69], 단순왕복운동[70-73], 또는 회전운동[74]을 시행하는 등 매우 다양하였다. 선현들의 연구에서 사용된 마모대상이나 상대 마모재는 치아를 비롯한 치과 수복재들을 사용하였고, 가해진 하중 또한 2.35N[61]에서 4Kg force[72]까지 매우 다양하였다.

마모 실험 방법은 매우 다양하고, 그 방법에 따라 여러가지 형태의 마모시편 제작이 가능하다. 본 연구에서는 마모에 작용할 수 있는 많은 요소를 줄이기 위하여 표준화하려고 노력하였다. 본 연구에 사용된 상대마모재인 루비는 강옥(鋼玉, corundum)의 일종으로 보석이다. 적색 계통의 색이 주종을 이루나, 백색 또는 무색, 청색, 황색, 녹색, 갈색, 진홍색, 연분홍색 등 매우 다양한 색을 띨 수도 있다. 성분은 Al_2O_3로 이루어져 있으며, 방해석(calcite), zoisite, 장석(feldspar), 운모(mica)나 석류석(garnet) 등의 광물들과 연관되어 있다[75]. 이 루비는 모 경도(Mohs hardness) 9로 금강석 다음으로 강한 물질로 마모 시험시 상대마모재의 마모는 일어나지 않고 마모재료의 마모만이 일어나길 기대하며 사용하였다. 그러나 마모 시험후 TiN층 사이에 남아있는 마모산물을 모아 EDS 분석을 해본 결과 루비볼의 성분인 Al_2O_3가 검출되어 상대마모재의 마모도 일어남을 알 수 있었다.

본 연구에서 시행한 5N(약 500g force)의 하중은 비교적 적은 하중으로 코팅층이 박리되는 것을 확인하기 위하여 적은 힘을 가했으며, 그 임계점으로 300m 이동거리를 확인할 수 있었다. Shimstock의 두께가 13㎛임을 감안한다면[76], 2.5㎛의 TiN 코팅이 파괴되는 동안 니켈-크롬-베릴륨 합금이 약 25㎛의 깊이로 마모됨을 비교할 때 마모저항성이 매우 증진되었음을 알 수 있었다.

마모시험 중 혹은 그 이후의 평가에 의해 마찰력, 마찰계수, 마찰열, 마모율 등이 측정되며, 재료의 손상정도를 알아보기 위해 마모된 시편의 표면조사가 이루어진다. 이 중 마모율은 시편의 표면형태 변화, 시편의 무게변화, 마모량 등을 측정하는 직접 측정법과 마모와 시간의 비, 마모와 마모거리의 비 등을 측정하는 간접 측정법, 또는 마모계수(wear coefficient K=wear volume/(load×distance))를 구함으로서 얻어진다[19]. 본 연구에서는 직접 측정법으로는 마모량을 측정하였고, 간접 측정법으로는 마모와 마모거리의 비를 측정하였다. 마모량과 마모율은 점진적으로 증가하는 양상을 띠었고, 마모율이 일정하게 유지되지 않고 증가한 것은 마모가 됨에 따라 마모대상과 상대 마모재간의 접촉면적이 증가하여 일어난 것으로 사료된다.

마모에 대한 체계화된 이론의 부족으로 인해 어떤 재료가 실제 임상에 사용될 때 어느 정도의 마모율이 가장 바람직한지 결정하기는 힘들다. 본 실험에서의 TiN 코팅층이 벗겨지는 임계 거리 300m가 실제 임상에서의 사용연한이라든가 또는 몇 번의 치아 접촉 회수에 상응하는 지를 도출해 낼 수는 없었다. 또한 마모시험 중에 발생하는 온도 변화가 합금에 미치는 영향[77] 등은 평가하지 못했다. 실험실에서 얻

어진 결과를 실제 임상에 적용하기는 쉬운 일이 아니지만 이에 대한 이해는 실용화와 직결되는 문제이므로 더 많은 연구가 필요하리라 사료된다.

6. 부식 시험

부식은 금속이 산화되어 산화물을 형성하는 것을 말하며, 어떤 재료가 주어진 환경 하에서 화학적 또는 전기화학적 반응에 의해 파괴되는 것으로 정의된다[1,78]. 부식이 진행되면 주위환경에 대해 부식산물이나 가용의 형태로 금속표면에서 금속이온이 유리되어 주위조직에 영향을 미치게 된다[79-82]. 따라서 생체재료로 사용하기 위해서는 높은 부식저항성을 갖추어야 한다. 생체재료가 인체내에서 기능을 수행하는 것에 대한 인체의 반응은 재료의 기계적, 물리적 성질과 생체조직간의 상호작용에 따르며 기능을 수행하는 곳의 상황도 역시 중요한 변수이다. 금속이나 합금의 생체친화도를 평가할 때에는 주변으로 유출되는 부식산물의 양과 유출률, 그리고 화학적 형태가 중요하다[81].

부식은 화학적 부식과 전해질적 또는 전기화학적 부식으로 구별할 수 있으나, 구강내에서는 화학적 부식 단독으로 일어나는 것은 드물고 거의 항상 전기화학적 부식과 함께 일어난다. 구강내에서 합금의 전기화학적 부식은 이종금속간 결합에 의한 부식, 불균질한 표면구조에 의한 부식과 전해액의 변화나 전해액의 조성 변화에 의한 concentration cell 부식으로 분류된다. 부식을 방지하기 위해서는 기저금속 표면에 귀금속을 도금하거나 크롬과 같은 수동적인 금속을 첨가시켜 부동태의 피막이 형성되도록 하는 것 등이 있다[1,83].

체내에 삽입된 모든 금속재료는 주위의 체액과 반응하여 부식을 일으킬 수 있다고 보고된다[84,85]. 더욱이 구강내에는 수분이 많고, 온도변화가 심하며, 음식물에 의한 수소이온농도의 변화가 잦으며, 음식물 잔사가 존재하여 부식이 용이하게 일어날 수 있는 환경이다[86]. 갈바니즘에 의한 전류는 불편감이나 동통[6,87-89], 구강점막의 병소를 유발할 수 있으며, 이러한 병소는 악성으로 전이되는 경우도 있다[5]. 또한 직접적인 증거는 부족하지만 갈바니즘이 전신적인 증상이나 질병의 원인이 될 수 있을 것이라는 보고도 있다[6]. 부식에 의한 증세는 보철치료를 포함한 수복치료와 연관되어 나타나는 기술적인 또는 생물학적인 합병증에 비해 미약하지만[90-92], 조직내에서 바람직하지 못한 작용을 할 수 있다.

부식산물의 양과 질을 평가하기 위해서는 침수 연구(immersion study)와 전기화학적 방법이 있다. 침수 연구는 수일 또는 수주 이상의 장기간을 요하지만, 전기화학적 방법은 수시간이면 부식을 일으켜 부식성을 측정할 수 있다[83]. 양[83], Johnson 등[93], Canay 등[86], Wataha 등[94], Swartz 등[95]은 금함량이 높을수록 높은 부식 저항성을 보인다고 하였고, Holland 등[96]은 아말감 합금이나 니켈-크롬 합금은 낮은 부식 저항성을 보이고 크롬-코발트 합금은 상대적으로 높은 부식 저항성을 보인다고 하였다. M lders 등[97], Canay 등[86], Moberg[98]는 니켈-크롬 합금이 타 합금보다 부식이 두드러졌다고 하였고, Geis-Gerstorfer 등[99]은 타이타늄 임플란트와 타합금의 접촉시 베릴륨을 함유한 니켈-크롬 합금에서 가장 많은 부식산물이 유출됨을 보였다고 하였다.

Covington 등[100], Her 등[101], Johansson 등[102], Geis-Gerstorfer 등[103], Bumgardner 등[104]은 니켈-크롬 합금 중에서 베릴륨을 함유한 합금이 낮은 부식 저항성을 지닌다고 하였다. 니켈-크롬-베릴륨 합금의 부식 저항성이 낮은 이유로 Bumgardner 등[104]은 Auger electron spectroscopy(AES)로 표면 분석을 행한 결과 산화막이 균일하지 않기 때문이라고 하였고, Sarkar와 Greener는 크롬 함량이 적어서 부식 저항성을 갖는 산화막을 충분히 생성할 수 없기 때문이라고 하였다[104]. 그러나 베릴륨이 합금에 소량 첨가되면 합금의 용융온도를 100℃ 정도 하강시켜서 기공과정이 용이해지는 장점이 있다. 본 연구에 사용된 Rexillium III 도 베릴륨을 함유하고 있으며, 부식 저항성이 낮으리라 예견되었다. 그러므로 TiN 코팅이 부식 저항성이 낮은 니켈-크롬-베릴륨 합금의 부식 저항성을 증가시킨다면 임상에 더욱 유용하리라 사료되어 선택하게 되었다.

부식 시험중 질소가스로 전해액 내를 혐기상태로 유지하는 것은 용존 산소분압을 줄여주어 부식에 의해 발생한 전자와 물과 산소가 반응하여 수산화기를 형성하게되는 과정을 막아 순수한 부식만이 일어나도록 유도하기 위함이다. 또한 치주낭 속이나 치태의 아래는 혐기 상태이므로 구강 환경을 더 잘 재현한 것이라 여겨진다[105].

본 연구에서는 표준 전극으로 포화 칼로멜 전극을 사용하였다. 금속의 부식전위 측정은 실험적으로 가능하다. 그러나 어느 금속표면의 절대 전위값을 측정한다는 것은 불가능하고, 용액에 그 자신의 전위를 갖는 다른 금속 전극을 넣어서 이들의 전위차이를 측정하는 것이 유일한 방법이다. 이를 위해 표준 전극이 개발되어 이들과 비교하여 측정하고 있다. 이들 표준 전극들은 측정하고자 하는 전극의 전위가 변하더라도 자신의 전위는 일정한 값을 유지하게 된다. 이렇게 일정하고, 또 재현성이 있는 전위는 평형조건을 얻음으로써 가능하게 된다. 현재 사용되고 있는 표준 전극으로는 표준 수소 전극, 칼로멜 전극, 염화은 전극, 황화동 전극 등이 있다. 이 중 본 연구에 사용된 칼로멜 전극은 Hg와 Hg_2Cl_2(mercurous chloride 또는 calomel)의 평형을 이용한 것이다[78,106].

부식전위란 open circuit 조건에서 표준전극에 대하여 부식되는 시편의 표면에서 발생하는 전위를 말하며, breakdown 전위란 시편이 급격히 부식되며 대용량의 전류가 흐르고 시편의 표면에서 급격한 파괴가 일어나는 전위를 말한다[84]. Canay 등은 open circuit 조건에서 시간 경과에 따른 부식전위를 측정한 결과, 전해액과 금속의 접촉이 있은 후 초기 15분 동안 부식전위의 급격한 상승이 있었고 그 후 비교적 안정적인 부식전위가 보였다고 하였다[86]. 본 연구에서는 실험을 시작하기 전에 30분 동안 open circuit 상태를 유지하여 부식전위의 안정을 도모하였다.

본 연구에서는 금함량이 높은 경우에 우수한 부식저항성을 보여, 여러 연구와 유사한 결과를 낳았다. 비귀금속 합금인 니켈-크롬-베릴륨 합금의 경우에는 TiN 코팅으로 합금의 부식저항성이 증가되었으며, potentiodynamic curve 상에서 팔라듐-금 합금의 전류밀도 위치와 유사하게 나타날 정도로 개선됨을 볼 수 있었다. H_2SO_4 용액보다 NaCl 용액에서 더 높은 부식전위를 보였으며, 특히 NaCl 용액에서는 breakdown 전위를 찾기 힘들 정도로 지속적인 부식이 일어났다. 이는 금속이 염소 이온에 노출될 때 pitting corrosion이 유발되었기 때문으로 사료된다[78].

원자 흡광 광도계는 이용 유기 및 무기물질 속에 포함되어 있는 극미량의 금속 원소를 화학적인 불꽃 또는 전기로에서 정량분석하는 것으로 균일한 용액 상태의 시료를 흡입하여 불꽃 또는 전기로 내의 열적화학반응을 통해 자유원자들이 광원으로부터 방사되는 특정파장의 복사 에너지를 흡수하는 양을 측정하여 물질 속에 포함된 금속원소의 양을 측정한다. 응용 분야는 토양, 대기, 수질 등의 환경 오염 물질인 중금속을 분석하며, 반도체, 철강, 전자제품, 석유화학, 제약, 식품, 음료 등 모든 생산 제품 중에 포함되어 있는 금속 원소를 간단한 전처리 과정을 통해 정량, 정성 분석해 낼 수 있다. 특히 ppb 단위 농도의 극미량 분석이 가능하므로 환경 오염 물질인 중금속의 분석이나, 혈액이나 뇨 중에 포함된 중금속을 측정 분석함으로써 인체나 동물의 생리, 생태 연구에도 쓰인다[107].

원자 흡광 광도계를 이용한 연구로는 Bergman 등[108]은 치과 도재용 비귀금속 합금을 쥐의 경부 피하조직에 매식하여 일부 조직과 기관에 니켈의 침착을 보고하였고, Reuling 등[109]은 5종의 비귀금속 합금을 토끼 근육에 매식하여 금속 이온의 축적을 연구하여 임플란트 근접 조직에서 이온 검출이 증가하였음을 보고하였고, Stokes 등[110]은 인공 전극을 토끼에 매식 후 이온 용출을 평가하였다. Bumgardner 등[111]은 4종의 니켈-크롬 합금의 세포 독성을 평가하기 위하여 세포 배양 후 원자 흡광 광도계를 이용하였으며, Brown 등[112]은 니켈, 코발트, 크롬의 금속염을 햄스터에 주사하여 배뇨되는 금속 이온을 검출하기 위하여 원자 흡광 광도계를 이용하였다. Wever 등[113]은 형상기억 합금(NiTi alloy) 임플란트에서 니켈의 용출을 평가하여 NiTi 합금이 우수한 부식특성을 보임을 보고하였고, Strietzel 등[114]은 타이타늄 임플란트를 수종의 전해액에 침수하여 불화액에서 이온 용출이 심화됨을 보고하였고, Geis-Gerstorfer 등[99]은 타이타늄 임플란트와 베릴륨이 함유된 니켈-크롬 합금의 접촉으로 이온 용출이 많았음을 보고하였다. Wataha 등[115]은 수종의 합금을 대상으로 침수 연구한 결과 고금 합금에서 이온 용출이 가장 적음을 보고하였고, Wataha 등[94]은 합금 표면의 귀금속과 비귀금속의 비율이 1보다 적을 때 이온 용출이 증가한다고 하였다. Moberg[98]는 수종 합금의 침수 연구에서 니켈-크롬 합금이, Geis-Gerstorfer 등[103]은 특히 크롬과 몰리브덴의 함량이 적은 니켈-크롬 합금에서 이온의 용출이 많았다고 보고하였다. 본 연구에서는 니켈-크롬-베릴륨 합금에서 니켈의 유출이 대부분을 차지하여 타 연구들[98,99,103,108,111]과 유사한 결과를 보였

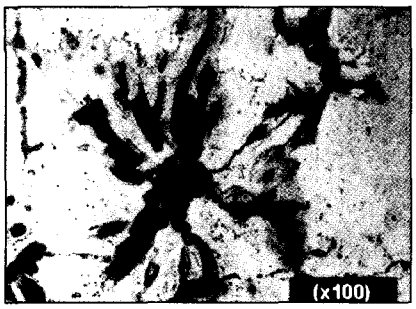


Fig. 20. Optical microscopic view of TiN on Ni-Cr-Be alloy after corrosion test.

으며, TiN으로 코팅한 경우 니켈과 크롬의 용출량이 약 10배에서 20배 정도로 감소하였다.

본 연구에서의 TiN 코팅에 의한 부식저항성 개선 효과는 TiN 본래의 부식 저항성에 비해 저조하였다. 그 이유는 TiN을 코팅하지 않은 경우보다 코팅한 경우에서 potentiodynamic curve가 좌측으로 평행이동하는 듯한 양상을 띠는 것으로 보아 TiN 코팅을 하여도 기판의 부식특성을 완전히 제어하지 못하는 것으로 사료되며, 이로 인하여 TiN 본래의 부식특성이 니켈-크롬-베릴륨 합금의 부식특성과 혼합되어 일어난 현상으로 사료된다. 또한 세심히 주조를 하였음에도 불구하고 고도 연마하는 동안에 주조체 내면에 존재하던 미세기공이 노출되었고, 이 미세기공에 의해 국소적으로 pitting corrosion이 유발되어 많은 부식이 일어난 것으로 여겨진다(Fig. 20). 주조체는 항상 어느 정도의 기공이나 흠이 있으며, 이러한 기공에서 pitting corrosion이 유발된다. 이 pitting corrosion을 최소화하는 방법은 주조체의 기공 수를 줄이고, 기공의 크기를 가능한 한 작게 만들며, 기공의 하부가 수분에 노출되는 시기를 지연하는 것이다[78]. 이를 비추어 볼 때, 동일 재질의 합금이라도 부식 저항성을 높이기 위해서는 미세기공이 없는 완벽한 주조가 필수적이라고 사료되며, 기공이 존재하더라도 코팅에 의해 기공이 노출되는 시기를 늦춰야 할 것으로 사료된다. 본 연구 결과에 의하면 TiN 코팅으로 TiN 자체의 부식 저항성에 의해 부식이 적어질 뿐아니라, 니켈-크롬-베릴륨 합금의 노출이 지연되어 부식 가능성이 더욱 적어졌다고 사료된다.

부식은 타액이나 음식물, 약물의 특정 성분에 의해서도 영향을 받을 수 있으며, 개인별 식사의 내용물이나 약물섭취, 구강위생 상태에 따라 동일 합금과 동일 방법에 의해 제작한 경우라도 약간의 부식 차이를 야기할 수 있다[83]. 실험실에서 얻어진 결과가 구강 내에서의 부식진행과 반드시 일치하는 것은 아니다. 또한 in vitro에서 만족스럽지 않은 결과를 보인 합금이라도 임상에서는 아무런 문제를 일으키지 않을 수도 있다. 개개인의 생물학적인 특성은 실험실에서 완벽하게 재현해내기 불가능할 정도로 많은 요소를 가지고 있으므로, 새로운 합금을 만들어 내거나 새로운 재료를 개발할 때에는 극한 상황에 저항할 수 있고, 대부분의 환경에서 만족스러운 결과를 보여야 할 것이다. 본 연구에서는 부식저항성이 높은 TiN의 코팅으로 비귀금속의 부식저항성을 증진시켰으나, 그 효율의 극대화를 위해서는 미세한 기포가 없는 완벽한 주조가 선행되어야 할 것으로 사료되며, 이를 임상에 적용하기 위해서는 더 많은 연구가 시행되어야 할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 치과도재 전장관용 비귀금속 합금에 이온빔 보조 증착법을 이용한 TiN 코팅을 행하여 마모저항성과 부식저항성 측면에서 표면특성의 상당한 개선이 이루어짐을 확인할 수 있었다. 그러나 이를 임상에 적용하기 위해서는 더 많은 연구가 시행되어야 할 것으로 사료된다.

V. 결 론

저자는 치과도재용 비귀금속 합금인 니켈-크롬-베릴륨 합금의 마모저항성과 부식저항성을 증가시키기 위하여 이온빔 보조 증착법을 이용하여 합금표면에 두께 2.5㎛ 질화 타이타늄(TiN)을 증착시켰다. 마모저항성을 평가하기 위하여 5N의 하중과 200rpm의 속도로 각각 100m, 200m, 300m, 400m 이동거리의 마모 시험을 행하였다. 그리고 부식저항성을 평가하기 위하여 1N의 황산과 0.9% 생리 식염수를 전해액으로 하여 부식 시험을 시행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 마모 시험 조건에서 2.5㎛의 TiN 박막이 벗겨지는 임계 이동거리가 300m이었다.
2. 이온빔 보조 증착법에 의한 TiN 박막 증착은 마모저항성과 부식저항성 측면에서 표면 특성을 개선시켰다.
3. 증착된 TiN 박막은 X-선 회절 분석으로 TiN의 (111)면이 지배적으로 성장함을 보여주었다.

4. 니켈-크롬-베릴륨 합금에 TiN을 증착한 경우 니켈과 크롬의 용출이 상당히 감소하였다.

참 고 문 헌

1. Phillips R.W. : Skinner's Science of dental materials , W.B. Saunders Co., 1982.
2. Smith D.L. : Dental casting alloys: technical and economic considerations in the USA. Int. Dent. J., 33:25, 1983.
3. Mj r I.A. and Hensten-Pettersen A. : The biological compatibility of alternative alloys. Int. Dent. J., 33:35, 1983.
4. S remark R., Wing K., Olsson K. and Goldin J. : Penetration of metallic ions from restorations into teeth. J. Prosthet. Dent., 20:531, 1968.
5. Banoczy J., Roed-Petersen B., Pindborg J.J. and Inovay J. : Clinical and histological studies on electrogalvanically induced oral white lesions. Oral Surg., 48:319, 1979.
6. Nilner K., Glantz P., Ryge G. and Sundberg H. : Oral galvanic action after treatment with extensive metallic restorations. Acta. Odontol. Scand., 40:381, 1982.
7. Tai Y., Long R.D., Goodkind R.J. and Douglas W.H. : Leaching of nickel, chromium, and beryllium ions from base metal alloy in an artificial oral environment. J. Prosthet. Dent., 68:692, 1992.
8. Moffa J.P., Beck W.D. and Hoke A.W. : Allergic response to nickel-containing dental alloys. (Abstract) J. Dent. Res., 56:78B, 1997.
9. Johansson B.I., Stenman E. and Bergman M. : Clinical registration of charge transfer between dental metallic materials in patients with disorders and/or discomfort allegedly caused by corrosion. Scand. J. Dent. Res., 94:357, 1986.
10. 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, 1976.
11. Magnusson B., Bergman M., Bergman B. and S remark R. : Nickel allergy and nickel-containing dental alloys. Scand. J. Dent. Res., 90:163, 1982.
12. Mahalick J.A., Knap F.J. and Weiter E.J. : Occlusal wear in prothodontics. J. Am. Dent. Assoc., 82:154, 1971.
13. Sioshansi P. and Tobin E.J. : Surface treatment of biomaterials by ion-beam process. Med. Plastics Biomat., 50, 1995.
14. 최원섭, 전형탁, 김영도 : 전자빔에 의한 재료의 증착기술. 대한 금속학회 회보, 10:60, 1997.
15. ASTM G5-87. Annual Book of ASTM Standards. Vol 03.02
16. Woydt M. and Habig K.H. : High temperature tribology of ceramics. Tribol. Int., 22:75, 1989.
17. Jahanmir S. : Friction and Wear of ceramics. Marcel Dekker, Inc., New York, 1993.
18. Rawlings R.D., Robinson P.B. and Rogers P.S. : The durability of ceramic coated dental instruments. (Abstract) Eur. J. Prosthodont. Restor. Dent., 3:211, 1995.
19. 한병동, 박동수 : 세라믹스의 마모, 마찰 및 응용. 기계와 재료, 10:39, 1998.
20. Wisbey A., Gregson P.J. and Tuke M. : Application of PVD TiN coating to Co-Cr-Mo based surgical implants. Biomaterials. 8:477, 1987.
21. Maurer A.M., Brown S.A., Payer J.H., Merritt K. and Kawalec J.S. : Reduction of fretting corrosion of Ti-6Al-4V by various surface treatments. (Abstract) J. Orthop. Res., 11:865, 1993.
22. Sioshansi P. : New processes for surface treatment of catheters. (Abstract) Artif.

Organs, 18:266, 1994.
23. Pappas M.J., Makis G. and Buechel F.F. : Tatanium nitride ceramic film against polyethylene. A 48 million cycle wear test. (Abstract) Clin. Orthop., 317:64, 1995.
24. Venkatesan T. : High energy ion beam modification of polymer films. Nucl. Instr. and Meth., B7/8:461, 1985.
25. Suzuki Y., Kusakabe M., Iwaki M. and Suzuki M. : Surface modification of silicone rubber by ion implantation. Nucl. Instr. and Meth., B32:120, 1988.
26. Lee E.H., Rao G.R., Lewis M.B. and Mansur L.K. : Ion beam application for improved polymer surface properties. Nucl. Instr. and Meth., B74:326, 1993.
27. Koh S.K., Song S.K., Choi W.K. and Jung H.J. : Improving wettability of polycarbonate and adhesion with aluminum by Ar^+ ion irradiation. J. Mater. Res., 10:2390, 1995.
28. Stoetmann B., Siemsen G. and Straehler B. : TiN: a suitable coating for defibrillator electrode? (Abstract) Pacing Clin. Electrophysiol., 18:237, 1995.
29. Endo K., Sachdeva E., Araki Y. and Ohno H. : Effects of titanium nitride coatings on surface and corrosion characteristics of Ni-Ti alloy. (Abstract) Dent. Mater. J., 13:228, 1994.
30. 이호규, 권오원, 김교한 : TiN 피막처리된 Co-Cr계 교정용 선재의 마찰저항력. 대한 치과 교정 학회지, 28:123, 1998.
31. 장시호, 권오원, 김교한 : TiN 피막 처리된 교정장치물의 마찰저항력에 관한 비교연구. 대한 치과 교정 학회지, 23:671, 1993.
32. Glocker D.A. and Shah S.I. : Handbook of thin film process technology. Institute of physics Publishing Ltd. (Bristol and Philadelphia), 1995.
33. Mumtaz A. and Class W.H. : Color of titanium nitride prepared by reactive dc magnetron sputtering. J. Vac. Sci. Technol., 20:345, 1982.
34. Molarius J.M., Korhonen A.S. and Ristolainen E.O. : Ti-N phases formed by reactive ion plating. J. Vac. Sci. Technol., A3:2419, 1985.
35. Sundgren J.E. : Structure and properties of TiN coatings. Thin Solid Films, 128:21, 1985.
36. Ashcroft N.W. snd Mermin N.D. : Solid State Physics. Holt, Rinehart, and Winston, 1976.
37. Metals Handbook, 8th ed., Vol.8. ASM, 1973.
38. 양홍서, 박영준 : 금전착이 치과용 합금과 전장 레진간의 접착강도에 미치는 영향. 대한치과 보철 학회지, 35:103, 1997.
39. Morris H.F., Asgar K., Rowe A.P. and Nasjleti C.E. : The influence of heat treatments on several types of base-metal removable psrtial denture alloys. J. Prosthet. Dent., 41:388, 1979.
40. McLean J.W. : Dental ceramics: Proceedings of the first international symposium on ceramics. Quintessence Publishing Co., Inc., 1983.
41. O' Brien W.J. : Dental materials: Properties and selection. Quintessence Publishing Co., Inc., 1989.
42. 靑嶋仁 (이종엽 역) : Ceramo-metal crown. 상아출판사, 1995.
43. Tanaka T., Hirano M., Kawahara M., Matsumura H. and Atsuta M. : A new ion-coating surface treatment of alloys for dental adhesive resins. J. Dent. Res., 67:1376, 1988.
44. Tanaka T., Hirano M., Matsumura H., Atsuta M. and Nagata K. : Study on ion-plating surface treatment of dental alloys for adhesion. 2. Effect of Sn and Cu-Sn target on Au-Ag-Pd alloy (Abstract). Nippon

Hotetsu Shika Gakkai Zasshi, 33:621, 1989.
45. 양홍서, 박영준 : Pd-Ag 및 Ni-Cr 합금의 금 전착이 전장 레진의 색채에 미치는 영향. 대한 치과 보철 학회지, 33:645, 1995.
46. Buth K. : Gold-colored titanium nitride coating of non-precious metal adhesive bridge. Dent. Labor. Munch., 39:491, 1991.
47. Wirz J. : "Gold coloring" of denture bases with titanium nitride. Quintessenz., 40:2285, 1989.
48. Laetzsch E., Blank K. Lunk A., Moller E. and Pilgrim H. : Gold-colored metal surface film in prosthetic treatment - preclinical studies. Stomotol. D.D.R., 36:269, 1986.
49. Strafford K.N., Datta P.K. and Gray J.S. : Surface engineering practice: processes, fundamentals and applications in corrosion and wear. Ellis Horwood, 1990.
50. KAIST : Survey study on status and future prospect of thin/thick film technology. 1991.
51. Cotell C.M. and Hirvonen J.K. : Effect of ion energy on the mechanical properties of ion beam assisted deposition(IBAD) wear resistant coatings. Surf. Coat. Technol., 81:118, 1996.
52. 한봉희 : X-선 회절의 기초. 동명사, 1983.
53. Alberts L., Leutenecker R. and Wolf G.K. : Texture of IBAD TiN films as a function of ion-beam intensity and angular incidence. Surf. Coat. Technol., 84:443, 1996.
54. Ekfeldt A. and ilo G. : Occlusal contact wear of prosthodontic materials : An in vivo study. Acta Odontol. Scand., 46:159, 1988.
55. Ogle R.E., David L.J. and Ortman H.R. : Clinical wear study of a new tooth material : part II. J. Prosthet. Dent., 54:67, 1985.
56. Ekfeldt A. and Ø ilo G. : Wear mechanisms of resin and porcelain denture teeth. Acta Odontol. Scand., 47:391, 1989.
57. Williams D.F., Cunningham J., Lalor M.J., Groves D. and Atkinson J.T. : Laser techniques for the evaluation of wear in class II restorations. J. Oral Rehabil., 10:407, 1983.
58. Ekfeldt A., Fl ystrand F. and Ø ilo G. : Replica techniques for in vivo studies of tooth surfaces and prosthetic materials. Scand. J. Dent. Res., 93:560, 1985.
59. Ogle R.E. and Ortman L.F. : Measuring wear of artificial teeth with stereophotography. J. Prosthet. Dent., 53:807, 1985.
60. Braem M., Lambrechts P., van Doren V. and Vanherle G. : In vivo evaluation of four posterior composites: quantitative wear measurements and clinical behavior. Dent. Mater., 2:106, 1986.
61. Johannsen G., Redmalm G. and Ryden H. : Surface changes on dental materials. Swed. Dent. J., 13:267, 1989.
62. Craig R.G. and Powers J.M. : Wear of dental tissues and materials. Int. Dent. J., 26:121, 1976.
63. Powel J.M., Phillips R.W. and Norman R.D. : In vitro wear response of composite resin, amalgam and enamel. J. Dent. Res., 54:1183, 1975.
64. Jones P.A., Fisher S.E. and Wilson H.J. : Abrasivity of dentifrices on anterior restorative materials. Br. Dent. J., 158:130, 1985.
65. Donly K.J., Vargas M., Meckes M., Sharma A., Kugel G. and Hurley E.: Invitro comparison of restoration wear and tensile strength following extended brushing with Sonicare and a Manual

Toothbrush. J. Clin. Dent., 8:30, 1997.
66. Monasky G.E. and Taylor D.F. : Studies on the wear of porcelain, enamel, and gold. J. Prosthet. Dent., 25:299, 1971.
67. Mahalick J.A., Knap F.J. and Weiter E.J. : Occlusal wear in prosthodontics. J. Am. Dent. Assoc., 82:154, 1971.
68. Cornell J.A., Jodan J.S., Eillis S. and Rose E.E. : A method of comparing the wear resistance of various materials used for artificial teeth. J. Am. Dent. Assoc., 54:608, 1957.
69. Coffey J.P., Goodkind R.J., DeLong R. and Douglas W.H. : In vitro study of the wear characteristics of natural and artificial teeth. J. Prosthet. Dent., 54:273, 1985.
70. Tillitsn E.W., Craig R.G. and Peyton F.A. : Friction and wear of restorative dental materials. J. Dent. Res., 50:149, 1971.
71. Abe Y., Sato Y. and Akagawa Y. : An in vitro study of high-strength resin posterior denture tooth wear. Int. J. Prosthodont., 10:28, 1997.
72. Jacobi R., Shillingburg H.T. and Duncanson M.G. Jr. : A comparison of the abrasiveness of six ceramic surfaces and gold. J. Prosthet. Dent., 66:303, 1991.
73. 엄상호, 오상천, 동진근 : 수종 치과수복재료의 마모도에 관한 연구. 대한·치과 보철 학회지, 36:514, 1998.
74. Palmer D.S., Barco M.T., Pelleu G.B. Jr. and McKinney J.E. : Wear of human enamel against a commercial castable ceramic restorative material. J. Prosthet. Dent., 65:192, 1991.
75. Greenwood N.N. and Earnshaw A. : Chemistry of the elements. Pergamon press, 1984.
76. 양재호 : 금관 가공 의치학. 대진출판사, 1984.
77. Wang Y., Qian Z., Li X.Y. and Tandon K.N. : Sliding wear properties of TiAl alloys with/without TiN coatings. Surf. Coat. Technol., 91:37, 1997.
78. Uhlig H.H. : Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering. (2nd ed.) John Wiley & Sons Inc., 1971.
79. Akagawa Y., Hashimoto M., Kondo N., yamasaki A. and Tsuru H. : Tissue reaction to implated biomaterials. J. Prosthet. Dent., 53:681, 1985.
80. Albrektsson T. and Jacobsson M. : Bone-metal interface in osseointegration. J. Prosthet. Dent., 57:597, 1987.
81. Wise D.L., Trantolo D.J., Altobelli D.E., Yaszemski M.J., Gresser J.D. and Schwartz E.D. : Encyclopedic handbook of biomaterials and bioengineering. Vol. 2, Part B : Applications, 1995.
82. 최병철 : 치과용 임플란트에 사용되는 생체재료. 대한 치과 임플란트 학회지, 10:58, 1990.
83. 양재호 : 수종 치과주조용합금의 부식에 관한 전기화학적 연구. 대한 치과의사 협회지, 19:147,1981.
84. 김태인, 한준현, 이규환 : 한국형 임플란트 개발 프로젝트 연구결과 보고서(1). 대한 치과 의사 협회지. 35:927, 1997.
85. Kawahara H. : Cellular responses to implant materials: biological, physical and chemical factors. Int. Dent. J., 33:350, 1983.
86. Canay S. and Öktemer M. : In vitro corrosion behavior of 13 prosthodontic alloys. Quintessence Int., 23:279, 1992.
87. Schriever W. and Diamond L.E. : Electromotive forces and electric currents caused by metallic dental fillings. J. Dent. Res., 31:205, 1952.
88. Mumford J.M. : Electrolytic action in the mouth and its relationship to pain. J.

Dent. Res., 36:632, 1957.
89. Mumford J.M. : Pain due to galvanism. Br. Dent. J., 108:299, 1960.
90. Silness J. : Periodontal conditions in patients treated with dental bridges. J. Periodontal Res., 5:60, 1970.
91. Valderhaug J. and Birkeland J.M. : Periodontal conditions in patients 5 years following insertion of fixed prostheses. J. Oral Rehabil., 3:237, 1976.
92. Nyman S. and Lindhe J. : A longitudinal study of combined periodontal & prosthetic treatment of patients with advanced periodontal disease. J. Periodontol., 50:163, 1979.
93. Johnson D.L., Rinne V.W. and Bleich L.L. : Polarization-corrosion behavior of commercial gold- and silver-base casting alloys in Fusayama solution. J. Dent. Res., 62:1221, 1983.
94. Wataha J.C. and Malcolm C.T. : Effect of alloy surface composition on release of elements from dental casting alloys. J. Oral Rehabil., 23:583, 1996.
95. Swartz M.L., Phillips R.W. and El Tannir M.D. : Tarnish of certain dental alloys. J. Dent. Res., 37:837, 1958.
96. Holland R.I. : Corrosion testing by potentiodynamic polarization in various electrolytes. Dent. Mater., 8:241, 1992.
97. M lders M., Darwish M. and Holze R. : The influence of alloy composition and casting procedure upon the corrosion behavior of dental alloys: an in vitro study. J. Oral Rehabil., 23:825, 1996.
98. Moberg L-E. : Long-term corrosion studies in vitro of gold, cobalt-chromium, and nickel-chromium alloys in contact. Acta. Odontol. Scand., 43:215, 1985.
99. Geis-Gerstorfer J, Weber H. and Sauer K-H. : In vitro substance loss due to galvanic corrosion in Ti implant/Ni-Cr supraconstruction systems. Int. J. Oral Maxillofac. Implants, 4:119, 1989.
100. Covington J.S., McBride M.A., Slagle W.F. and Disney A.L. : Quantization of nickel and berillium leakage from base metal casting alloys. J. Prosthet. Dent., 54:127, 1985.
101. Herø H., Valderhaug J. and Jorgensen R.B. : Corrosion in vivo and in vitro of a commercial NiCrBe alloy. Dent. Mater., 3:125, 1987.
102. Johansson B.I., Lemons J.E. and Hao S.Q. : Corrosion of dental copper, nickel, and gold alloys in artificial saliva and saline solutions. Dent. Mater., 5:324, 1989.
103. Geis-Gerstorfer J. and Weber H. : In vitro corrosion behavior of four Ni-Cr dental alloys in lactic acid and sodium chloride solutions. Dent. Mater., 3:289, 1987.
104. Bumgardner J.D. and Lucas L.C. : Surface analysis of nickel-chromium dental alloys. Dent. Mater., 9:252, 1993.
105. Corso P.P., German R.M. and Simmons H.D. Jr. : Corrosion evaluation of gold-based dental alloys. J. dent. Res., 64:854, 1985.
106. 박용수. : 금속부식. 민음사, 1988.
107. AAS 용도 설명서. Instek Inc.
108. Bergman M., Bergman B. and Soremark R. : Tissue accumulation of nickel released due to electrochemical corrosion of non-precious dental casting alloys. J. Oral Rehabil., 7:325, 1980.
109. Reuling N., Wisser W., Jung A. and Denschlag H.O. : Release and detection of dental corrosion products in vivo: development of an experimental model in rabbits. J. Biomed. Mater. Res., 24:979, 1990.
110. Stokes K., Urbanski P. and Upton J. : The in vivo auto-oxidation of polyether polyurethane by metal ions. J. Biomater.

Sci. Polym. Ed., 1:207, 1990.
111. Bumgardner J.D. and Lucas L.C. : Cellular response to metallic ions released from nickel-chromium dental alloys. J. Dent. Res. 74:1521, 1995.
112. Brown S.A., Farnsworth L.J., Merritt K. and Crowe T.D. : In vitro and in vivo metal ion release. J. Biomed. Mater. Res. 22:321, 1988.
113. Wever D.J., Veldhuizen A.G., de Vries J., Busscher H.J., Uges D.R. and van Horn J.R. : Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy. Biomaterials 19:761, 1998.
114. Strietzel R., Hosch A., Kalbfleisch H. and Buch D. : In vitro corrosion of titanium. Biomaterials 19:1495, 1998.
115. Wataha J.C., Malcolm C.T. and Hanks C.T. : Correlation between cytotoxicity and the elements released by dental casting alloys. Int. J. Prosthodont. 8:9, 1995.

ABSTRACT

A STUDY OF ION BEAM ASSISTED DEPOSITION(IBAD) OF TiN ON Ni-Cr Be ALLOY FOR SURFACE CHARACTERISTIC

Soo-Young Choi, Sun-Hyung Lee, IK-Tae Chang, Jae-Ho Yang, Hun-Young Chung

Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Seoul National University

Dental restorative materials must have the physical properties to withstand wear and corrosion. Base metal alloys possess better mechanical properties and lower price than the gold alloys. For these reasons such alloys have largely replaced the precious metal alloys. One aspect to consider is the release of metal substances to oral environment. The release of elements from dental alloys is a continuing concern because the elements may have the potentially harmful biological effects on local tissues. The purpose of this study was to minimize metal release on the nonprecious metal surfaces by ion beam assisted deposition(IBAD) of titanium nitride (TiN).

Ni-Cr-Be alloys with and without TiN coatings were secured in an wear test machine opposing ruby ball to determine their relative resistance to wear with 100m, 200m, 300m and 400m sliding distance. And the corrosion behavior of the Ni-Cr-Be alloys with and without TiN coatings and 3 dental noble alloys have been studied. Potentiodynamic curves were used to analyse the corrosion characteristics of the alloys. The measurement of the released Ni and Cr ions was conducted by analysis of the electrolyte solution with atomic absorption spectroscopy.

The results were as follows:

1. The critical sliding distance that wore down TiN coatings of 2.5㎛ thickness in this study condition was 300m.
2. Ion beam assisted deposition of TiN showed a good surface modification with respect to the properties of wear and corrosion resistance.
3. X-ray diffraction showed that the strongest peak of TiN is TiN(111) in the coatings.
4. The release of Ni and Cr ions from alloys measured by means of atomic absorption spectroscopy was reduced by ion beam assisted deposition of TiN.

Key words : Ion beam assisted deposition(IBAD), Titanium nitride(TiN), Wear, Corrosion