TiN 및 ZrN 코팅된 교정용 브라켓의 부식특성

김원기, 김도영, 최한철*

조선대학교 치과대학 생체재료학교실 및 생체재료나노계면활성화센터, 2단계 BK21

Corrosion Characteristics of TiN and ZrN Coated Orthodontic Brackets

W.G. Kim, D.Y. Kim, H.C. Choe*

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

(Received August 11, 2008 ; revised August 26, 2008 ; accepted August 28, 2008)

Abstract

The dental orthodontic bracket requires good mechanical properties, such as elastic strength and frictional resistance, combined with a high resistance to corrosion. The objective of this study was to investigate the effects of TiN and ZrN coating on corrosion resistance of orthodontic brackets using various electrochemical methods. Brackets manufactured byOrmco Co. were used, respectively, for experiment. Ion plating was carried out for coatings of bracket using Ti and Zr coating materials with nitrogen gas. Ion plated surface of each specimen was observed with field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and electrochemical tester. The corrosion potential of the TiN and ZrN coated bracket was comparatively high. The current density of TiN and ZrN coated bracket was smaller than that of non-coated bracket in 0.9% NaCl solution. Pit nucleated at angle of bracket slot.

Keywords : Orthodontic bracket, TiN coating, ZrN coating, Surface treatment

1. 서 론

일반적으로 금속이나 교정재료에 내식성과 내마모성을 부여하기 위하여 금속공학적으로 TiN과 ZrN을 보호피막으로 코팅하는 연구¹⁾가 계속되고 있으며 TiN은 면심입방격자(fcc) 구조와 4.235 Å의 격자상수를 가지며 2000 Hv 이상의 경도를 나타내고 ZrN은 2500 Hv의 경도를 나타낸다고 보고¹⁾하고 있다. 대체적으로 TiN보다는 ZrN 피막이 안정하고 표면의 특성이 좋을 수 있으며 우수한 화학적 안정성으로 내식성이나 내마모성을 필요로 하는 재료에 코팅²⁾하고 있다. 현재 응용되고 있는 코팅방법은 TiCl₄, N₂ 및 H₂ 가스를 이용하는 CVD (chemical vapor deposition), ion-plating법을 포함하는 PVD(physical vapor deposition)법이 사용되고 있

다³⁾. 과거에는 ZrN과 TiN 코팅이 주로 CVD법에 의해 수행되었으나 반응가스에 의한 오염과 600°C 이상의 고온처리에 따른 소재의 변형⁴⁾을 피하기 위해 현재는 주로 PVD법에 의해 처리되고 있으며 그 중 ion-plating은 다른 PVD 방법에 비하여 코팅막과 기지와의 접착력이 가장 우수한 장점이 있다. 일반적으로 ZrN과 TiN 박막의 기계적 성질은 코팅층의 표면이나 계면특성에 의해 크게 영향을 받으므로 이러한 결함을 억제하는 것이 중요하다. Harju 등⁵⁾은 강에 질화층을 형성시킨 후 TiN을 코팅하여 이 질화층이 TiN 코팅층의 내마모성에 미치는 영향을 조사한 결과 질화층을 형성시키지 않은 경우보다 우수한 내마모성을 갖는다고 하였으나 현재까지의 연구자들에 따르면 코팅층의 높은 경도와 인성 및 소재-박막층간의 우수한 접착력을 얻기 위해서는 소재의 온도가 중요하며 ion-plating 방법이 좋은 방법이라고 알려져 있다. 또한 재료의 내식성을

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

향상시키기 위해 모재에 TiN 코팅을 행하며 전해액에서 산화피막(TiO_2)의 형성을 촉진하여 생체적합성과 재료의 안정성을 증가시키고 TiN 박막이 결합부위를 막아 내식성을 향상시키는 것으로 보고되어 있다⁶⁾. 그러나 교정재료에 ion-plating 법을 이용하여 TiN을 코팅하였을 때의 마찰력이나 교정력에 미치는 연구는 있으나 ZrN을 코팅하여 내식성과 내마모성 및 생체안정성을 고찰한 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 내마모 및 내식성이 우수하고 광택으로 심미성을 겸비한 TiN과 ZrN을 교정용 브라켓에 ion-plating시킨 후, 브라켓의 표면특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 연구재료

본 실험의 코팅과 부식시험에 사용된 브라켓은 Ormco사(Glendora, USA)의 mini diamond를 사용하였다.

2.2 연구방법

2.2.1 브라켓의 TiN 및 ZrN ion-plating

Ion plating은 고체물질을 가열 혹은 입자를 충돌시켜 원자, 분자로 분해하고 다시 이것을 D.C나 R.F 전원으로 이온화시켜 처리 물질의 표면에 응축시켜서 박막을 형성하는 방법이다.

시험편을 장착한 후에 진공챔버를 3.0×10^{-5} torr 까지 배기시키고 mass flow controller를 이용하여 Ar gas를 10~20 mtorr로 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. Ion-plating을 위하여 질소가스를 TiN 코팅의 경우 10~20 mtorr, ZrN 코팅의 경우는 9~10 mtorr로 공급하였으며 코팅시간을 10 min으로 하여 코팅층의 두께가 2.0~2.5 μm 가 되도록 하였다. 시편의 회전 속도는 0.5 RPM으로 하여 브라켓의 모든 부위에 코팅이 균일하게 이루어지도록 하였으며 접착도를 증가시키기 위하여 온도는 350~380°C로 하였다.

2.2.2 코팅된 브라켓의 표면관찰 및 조성분석

Ion plating된 브라켓 표면은 금속현미경과 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy)으로 관찰하였으며 조성은 분산 X-선 분광기(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)를 사용하여 분

석하였다.

2.2.3 전기화학적 부식시험

전기화학적 방법을 이용한 부식시험은 potentiostat (model:263A, EG & G Co, USA)을 사용하여 동전위법으로 실시하였다. 전해액 700 ml를 넣고 각각의 시편을 정전위 장치에 연결한 후 포화칼로멜전극(saturated calomel electrode, SCE)을 표준전극으로 하였으며 작업전극은 준비된 시편으로 하였다. 시편과 표준전극(reference electrode)간의 거리를 약 1 mm로 조절하였으며, 보조전극(counter electrode)으로 고밀도 탄소전극을 사용하였다. 양극분극곡선(anodic polarization curve)을 얻기 위해 $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 0.9% NaCl 전해액(pH가 5.34)에서 동전위방법을 이용하여 100 mV/min의 주사속도로 -500 mV에서 +1300 mV까지 전위를 걸어 1차 전기화학적 부식시험을 하였으며 실험시마다 시편과 전해액을 교환하였다. X축은 전류밀도의 로그값을 Y축은 전위로 하여 곡선을 얻었다.

2.2.4 부식표면 관찰

0.9% NaCl 전해액에서 코팅된 시편의 전기화학적 거동을 조사하기 위하여 동전위 시험을 행한 후 브라켓 표면의 금속조직변화를 조사하기 위하여 금속현미경(metallurgical microscope, Olympus, Tokyo, Japan), FE-SEM 및 EDS를 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiN 및 ZrN 코팅된 교정용 브라켓의 표면조사

스테인리스강 브라켓에 ion-plating된 ZrN과 TiN 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 1~3에 나타내었다. Fig. 1은 브라켓에 코팅을 하지 않은 경우의 FE-SEM 사진으로 (a)는 저배율로 코팅된 브라켓의 전체 표면상태를 나타내며 (b)는 사진(a)의 A지점에서 1000배로 확대한 것이다. A는 교정선과 직접 접촉이 이루어지는 부위로 기계적 가공에 의한 스크래치와 기계적 결함이 그대로 존재하였다. Fig. 2와 3에서 100,000배의 고배율로 본 표면은 아주 작은 알갱이로 구성되어있는데 TiN과 ZrN을 코팅시킨 후 코팅층의 단면부를 전자현미경으로 조사한 결과 주상정의 조직(columnar structure)을 보이고 특정방향으로의 결정이 성장하면서 코팅이 잘 이루어진 것으로 보고되어 있다⁷⁾. 이는 표면에너지가 가장 낮은 방향으로 결정성장이 이루어지며 TiN(111)이 우선방위로 성장하며 TiN(200)과 TiN(220)의 방향으로도 성장한다. 이러한 성장

Fig. 1. The surface morphology of dental bracket observed by FE-SEM. (a) non-coated bracket (b) slot surface at A point of photo (a).

Fig. 2. The surface morphology of dental bracket observed by FE-SEM. (a) TiN-coated bracket (b) slot surface at A point of photo (a).

Fig. 3. The surface morphology of dental bracket observed by FE-SEM. (a) ZrN-coated bracket (b) slot surface at A point of photo (a).

방향은 증착공정(기판온도, 증착속도, 모재)의 인자에 따라 좌우되며 치밀한 성장을 하여 내식성과 내마모성을 증가시킨다⁷⁾. 특히 기판위에 일차로 Ti를 코팅하면 더 큰 효과를 얻을 수 있는데 그 기구는 일차 코팅된 Ti가 TiN 박막의 결정구조를 치밀한 방향으로 개선하여 코팅 층의 경도와 내마모성을 크게 향상시키고 TiN으로부터 N의 확산과 Ti가 산소나 탄소 같은 계면에서의 오염물질을 용해시켜 TiC나 TiO₂를 형성하여 접착성을 크게 향상시킨다고 하였으나 코팅과정이 한 단계 증가됨에 따라 비경제적인 관계로 기판의 온도 등 변수를 조절하여

이를 개선할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 브라켓과 코팅물질간에 접착성을 확보하기 위하여 ion-plating법을 사용하였으며 ion-plating법은 시편과 코팅챔버 내에서 시편에 음극을, 챔버를 양극으로 하여 바이어스를 인가하였고 기판의 온도도 300°C 이상으로 하여 코팅하였기 때문에 우수한 코팅막의 접착성을 얻었으며 두께는 4 μ m 이내로 형성하였다. 코팅된 표면의 거칠기는 육안으로 확연히 구별되는데 코팅된 경우가 매끄러운 형태를 보여 내마모성을 감소시키고 전기화학적으로 안정한 표면을 제공할 수 있다는 것을 알 수 있다.

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

3.2 TiN 및 ZrN 코팅된 교정용 브라켓의 부식시험

코팅효과가 브라켓의 부식특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 양극분극시험을 행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 브라켓의 마찰저항을 감소시키면서 내식성을 증가시켜야 하기 때문에 코팅처리한 효과가 부식특성에 미치는 영향을 조사한 결과 코팅된 브라켓의 경우, 코팅되지 않은 브라켓에 비하여 전류밀도가 전체적으로 감소하여 왼쪽에 위치하여 전류밀도 값이 감소하는 경향을 보였다. 전류밀도는 브라켓의 표면에서 금속이온을 방출하도록 외부에서 인위적으로 전위를 가하여 전자의 크기로 이온의 용출을 측정하는 것이므로 전류의 크기가 작을수록 이온의 용출이 작다는 것을 의미하므로 결국

구강 내에서 나타나는 전위가 보통 -300 mV 에서 $+300\text{ mV}$ 범위 내에 있기 때문에 250 mV 를 가하여 전류밀도를 보면 ZrN이 코팅된 경우가 $4.0 \times 10^{-3}\text{ A/cm}^2$ 으로 가장 낮고 TiN 코팅의 경우, 코팅하지 않은 경우 순으로 증가되어 ZrN 코팅한 경우가 전류밀도가 가장 낮게 나타내어 내식성이 가장 우수함을 보였다. 이는 Fig. 2와 Fig. 3에서 표면관찰을 통하여 확인하였듯이 ZrN을 코팅한 경우 아주 조밀한 코팅이 이루어짐으로써 내식성이 크게 증가된 것으로 생각된다. 재료의 표면에서 산화와 환원이 발생되기 시작하는 부식전위 값은 ZrN 코팅한 경우는 -50 mV 를, TiN을 코팅한 경우는 -200 mV 를, 코팅하지 않은 경우는 -21 mV 로 다소 낮게 나타나

Fig. 5. FE-SEM showing corrosion morphology of dental bracket. (a) TiN-coated bracket. (b) slot surface at B point of photo (a), (c) slot surface at C point of photo (a), (d) slot surface at D point of photo (a), after potentiodynamic test in 0.9%NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

내식성이 ZrN 코팅한 경우가 높게 나타나 표면에 가장 안정된 피막의 형성으로 내식성이 가장 강함을 알 수 있다.

부식시험 후 부식표면을 관찰해보면 양극분극곡선결과와 잘 일치함을 보이는데 브라켓을 Fig. 5와 Fig. 6에서와 같이 3부분으로 나누어 FE-SEM으로 관찰해 보면 slot과 교정선이 주로 접촉하는 면과 측면의 부식표면은 거의 부식이 되지 않았고 접촉면과 측면의 경계부위에서 부식이 발생하는 양상을 보였다. 이는 접촉면과 측면은 코팅이 잘 이루어져 평활한 면을 보이나 접촉면과 측면의 경계면에서는 코팅이 이루어졌지만 모서리부분에서 기계적인 가공결함이 크게 나타나 코팅을 하더라도 결함이 제거되지 않았기 때문으로 생각된다. 이러한 이유로

측면에서는 pit가 관찰되고 있는데 ZrN이나 TiN이 코팅된 표면에서는 pit가 거의 나타나지 않는다. 이는 TiN과 ZrN이 표면에 TiO , TiO_2 및 ZrO_2 등과 같은 부식생성물을 표면에 형성하는 것으로 생각된다. 즉 TiN의 경우, $\text{TiN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + 1/2\text{N}_2$ 과 같은 반응⁸⁾이 촉진되고 따라서 TiO_2 , TiO_2N , 및 $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 표면에 형성됨으로써^{5,6)}, Cl^- 이온의 침식에 대한 저항을 하여 공식을 억제하는 것으로 알려져 있다. 또한 pH가 5.34인 0.9% NaCl 용액에서의 TiN이 코팅되지 않은 경우 거의 부식이 되지만 TiN이 코팅된 경우는 코팅층에 존재한 Ti가 티타늄의 pH-전위도표⁹⁾와 같이 pH 5.34 정도에서는 TiO 나 Ti_2O_3 를 형성하여 내식성이 우수함을 보이며 Cl^- 이온이 존재하면 $\text{Ti} + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiCl}_2 + 2\text{NaOH} +$

Fig. 6. FE-SEM showing corrosion morphology of dental bracket. (a) ZrN-coated bracket. (b) slot surface at B point of photo (a) (c) slot surface at C point of photo (a), (d) slot surface at D point of photo (a), after potentiodynamic test in 0.9%NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

Fig. 7. EDS peaks showing the corrosion surface of TiN(a) and ZrN(b) coated bracket after potentiodynamic test in 0.9%NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

2H 반응으로 TiCl_2 를 표면에 형성할 수 있다. 그러나 TiN 피막의 코팅이 완벽하게 이루어지지 않는 접촉면과 측면의 경계부위의 경우는 기계적인 결함이 존재하여 코팅피막이 염소이온에 의해 쉽게 파괴되면서부터 이러한 결함부위에서 TiN이 귀한(noble) 표면을 제공하고 결함부위에서 천한(base) 경향이 크게 되어 염소에 의한 자기촉매반응¹⁰⁾을 촉진함으로써 부식이 더 심하게 발생되면서 큰 pit가 생성될 수도 있다. 표면에 형성된 부식생성물은 표면에 주로 NaCl이 석출되고 Ti와 Zr에 의해 형성된 산화피막과 Cr 및 Fe에 의한 산화물도 다소 형성되어 Fig. 7의 EDS 분석에서 Ti, N, Cl, Cr, Na, Zr, Fe 등이 검출된 것으로 생각된다.

4. 결 론

TiN 및 ZrN 코팅이 교정용 브라켓 표면특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 ion-plating법을 이용하여 TiN과 ZrN을 코팅한 후 표면특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ZrN과 TiN을 코팅한 bracket은 매끄러운 형상을 보여 표면의 거칠기가 크게 감소되었으며 ZrN 코팅된 표면에서 거칠기가 가장 크게 감소되었다.
2. 브라켓에 ZrN과 TiN이 코팅된 경우에는 전류 밀도가 감소하고 부식전위가 증가하였으며 slot 모

서리 부분에서 공식이 발생되었다.

이러한 결과를 토대로 브라켓의 표면에 TiN 및 ZrN을 코팅하여 내식성의 개선과 표면개선으로 교정용 장치에 코팅을 행함으로써 임상적인 교정효과를 증대시킬 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. R. I. Damaschek, L. Strydom, H. W. Bergmann, Surf. Eng., 13 (1997) 128-132.
2. J. C. Knight, T. F. Page, Thin Solid Films, 193 (1990) 431-441.
3. E. Erturk, H. J. Heuvel, Thin Solid Films, 153 (1987) 135-147.
4. E. Harju, A. S. Korhonen, L. Jiang, E. Ristolainen, Surf. Coat. Technol., 85 (1996) 189-203.
5. A. Ramalho, M. T. Viera, A. S. Miranda, Edited by Mihaly Kosma, 3 (1993) 309.
6. H. C. Choe, Surface & Coatings Technology, 112 (1999) 299-306.
7. H. C. Choe, Y. M. Ko, Materials Science Forum, 475 (2005) 2287-2290.
8. D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, Springer, 1 (2001) 320.
9. M. Pourbaix, Pergamon Press, 1 (1966) 193.
10. D. A. Jones, Maxwell MacMillan International Ed, New York, 1 (1992) 21.