

2008 년 2 월
석사학위논문

치과주조용 합금의 안정성에
미치는 TiN 코팅막의 영향

조선대학교 대학원

치 의 공 학 과

조 호 형

치과주조용 합금의 안정성에
미치는 *TiN* 코팅막의 영향

*Effects of TiN Film Coating on the Stability of
Dental Casting Alloy*

2008年 2月 日

조선대학교 대학원

치 의 공 학 과

조 호 형

치과주조용 합금의 안정성에 미치는 TiN 코팅막의 영향

지도교수 최 한 철

이 논문을 이학 석사학위 논문으로 제출함.

2007년 10 월 일

조선대학교 대학원

치 의 공 학 과

조 호 형

조호형의 석사학위 논문을 인준함.

위원장 조선대학교 교수 류 훈 인

위 원 조선대학교 교수 김 홍 중 인

위 원 조선대학교 교수 최 한 철 인

2007 년 10월 일

조선대학교 대학원

목 차

영문초록	iv
I. 서 론	1
II. 연구재료 및 방법	3
III. 연구성적	8
IV. 총괄 및 고안	16
V. 결 론	20
참고문헌	22

표 목 차

Table 1. Chemical composition of Co-Cr and Ni-Cr alloy.....	3
Table 2. Deposition condition of TiN film on the alloys.....	5
Table 3. The condition of electrochemical corrosion test.....	7
Table 4. Corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (I_{corr}), pitting potential (E_{pit}), repassivation potential (E_{rep}) of Co-Cr & Ni-Cr alloy after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	13

도 목 차

Fig. 1. Schematic diagram of RF-magnetron sputtering system.....	5
Fig. 2. Schematic diagram of corrosion apparatus.....	7
Fig. 3. FE-SEM micrographs showing casting structure for Co-Cr alloy. (a) centrifugal casting, (b) high frequency induction casting and (c) vacuum pressure casting.....	8
Fig. 4. FE-SEM micrographs showing casting structure for Ni-Cr alloy. (a) centrifugal casting, (b) high frequency induction casting and (c) vacuum pressure casting.....	9
Fig. 5. FE-SEM micrographs and EDX showing TiN coated surface(a) and layer(b).....	10
Fig. 6. Anodic polarization curves of Co-Cr & Ni-Cr alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$	11
Fig. 7. Cyclic potentiodynamic polarization curves of Co-Cr & Ni-Cr alloy after cyclic potentiodynamic polarization test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$	12
Fig. 8. FE-SEM micrographs showing corrosion morphology of Co-Cr alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$. (a),(b) centrifugal casting, (c),(d) high frequency induction casting and (e),(f) vacuum pressure casting.....	14
Fig. 9. FE-SEM micrographs showing corrosion morphology of Ni-Cr alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$. (a),(b) centrifugal casting, (c),(d) high frequency induction casting and (e),(f) vacuum pressure casting.....	15

Effects of TiN Film Coating on the Stability of Dental Casting Alloy

Ho-Hyeong Jo

Advisor : Prof. Han-Cheol Choe, Ph. D.

Dept. of Dental Engineering,

Graduate School of Chosun University

Effects of TiN film coating on the stability of dental casting alloy have been researched by using various electrochemical methods. Three casting alloys (Alloy 1: 63Co-27Cr-5.5Mo, Alloy 2: 63Ni-16Cr-5Mo, Alloy 3: 63Co-30Cr-5Mo) were prepared for fabricating partial denture frameworks with various casting methods; centrifugal casting, high frequency induction casting and vacuum pressure casting. The casting temperature was 1380°C (Alloy1,2) and 1420°C (alloy 3). The specimens were coated with TiN film by RF-magnetron sputtering method. The microstructures were observed by using field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX).

The corrosion behaviors were investigated using potentiostat (EG&G Co, 263A. USA) in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$. The corrosion morphologies were analyzed using FE-SEM and EDX

These results are as follows:

1. 63Co-27Cr-5.5Mo (Alloy 1) and 63Co-30Cr-5Mo (Alloy 2) show the α

-Co and ϵ -Co phase on the matrix, and it was disappeared in case of TiN coated alloy 1 and 2. In the 63Ni-16Cr(Alloy 3), γ' -Ni₂Cr second phases were appeared at matrix.

2. Corrosion potentials of TiN coated alloy were higher than that of non-coated alloy, but current density at passive region of TiN coated alloy was lower than that of non-coated alloy.

3. Pitting corrosion resistances were increased in the order of centrifugal casting(CF), high frequency induction casting(HFI) and vacuum pressure casting method(VP) from cyclic potentiodynamic polarization test.

I. 서론

치과용 주조합금인 Co-Cr 및 Ni-Cr 합금은 굴곡강도, 강성 및 탄성계수가 금합금의 2배이고 우수한 내구성 및 내열성을 갖는다. 또한 귀금속에 필적하는 내식성을 갖기 때문에 국소의치 구조물, 도재소부용 금속, 교정용 선재 등에서 사용되고 있다. 특히 기계적 성질이 뛰어나고 생체 적합성이 우수하여 의치상, 바, 클래스프, 교정용 선재, 정형외과용 인공 관절용으로 사용되고 있다. 그러나 고용점이기 때문에 용해를 비롯한 주조방법에 어려운 점이 있고 주조체에 결함이 발생하여 구강 내에서 안정성이 요구되고 있다.

주조합금으로 가장 일반적으로 사용되는 Cr-Co합금은 고온에서 높은 강도와 안정성을 지녀 Superalloy라고 하며 가볍고 인장강도와 비례한도가 크고 경도가 높아 주로 국부의치의 제작에 널리 사용되었으나 파절되기 쉬운 단점 때문에 다소 사용이 제한되었다¹⁻³⁾.

Ni-Cr계 합금은 제 IV형 금합금의 대응으로 금관가공의치용과 국소의치 구조물, 도재소부용 금속으로 사용되고 있으며 Co-Cr 합금보다 유연하고 연성이 크나 인장강도는 작다. 고용점, 주조성, 주조 수축율에서 문제점이 있어 내열성이 큰 매물재가 필요하다.

치과기공 과정에서 주조에 의하여 얻어진 주조체에 있어서 결함이 육안으로 발견될 경우 일반적으로 재제작을 하거나 납착이나 연마 등을 통하여 수정을 하게 된다. 그러나 주조체의 주조결함이 육안으로 확인 되지 않는 경우 주조결함이 있는 주조체를 구강 내에 그대로 장착해서 결함이 있는 부위에서 주로 파절되는 현상이 발생하고 한다.

구강 내에서 치과용 주조합금인 Co-Cr계 합금과, Ni-Cr계 합금은 크롬산화막으로 부동태막을 형성하여 부식저항성을 높이게 되는데 이것은 주조시의 결함이 존재하면 내식성을 크게 감소시키고 결국 클래스프와 같은 약한 부분에서 쉽게 파절되어 그 수명을 단축시키게 된다. 특히 주조조직을 따라 구강

환경에 노출되면 쉽게 재료의 특성을 잃어버리기 때문에 치과용 의치보철물의 표면처리가 필요하다. 또한 금합금과 같이 귀금속의 특성을 나타내어 심미적인 효과를 얻기 위해서는 표면에 골드 색깔의 TiN의 피막을 코팅하여 이를 해결 할 수 있을 것으로 생각된다. Co-Cr 합금은 산화피막에 의한 부동태 형성으로 우수한 내식성을 갖고 있으나 생체나 구강 내 환경에서 부식되면 조직이나 세포에 독성과 알레르기를 유발하게 되어 생체 적합성을 크게 감소시키게 된다. 심미효과를 얻고 생체안정성을 부여하기 위한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구의 목적은 현재 임상에서 사용되어지고 있는 치과용 주조합금인 Co-Cr계 합금과 Ni-Cr계 합금의 합금조성과 주조방법을 다르게 하여 주조한 후, RF-Sputtering 법으로 TiN 코팅된 Co-Cr 및 Ni-Cr 합금 표면의 전기화학적 특성을 평가를 통하여 주조합금표면의 안정성을 평가하였다.

II. 연구 재료 및 방법

A. 연구재료

본 실험에 사용한 재료는 Co-Cr계 합금과 Ni-Cr계 치과 주조용 합금인 PDS(Albadent Co., USA), Ticonium(Ticonium Co., USA), 및 Wironit(BEGO, Germany)의 3종류의 제품을 사용하였으며, 합금의 화학적인 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of Co-Cr and Ni-Cr alloy

Composition Samples (wt%)	Co	Ni	Cr	Mo	Al	Mn	Be	C	Fe
#1 Alloy	63	0.99	27	5.5	-	-	-	-	2.0
#2 Alloy	63	-	30	5	-	-	-	0.4	-
#3 Alloy	8	63	16	5	3	3.5	1.5	0.4	-

B. 연구방법

실험에 사용된 시편은 Co-Cr계 합금인 PDS와 Wironit, Ni-Cr계 합금인 Ticonium을 사용하여 원심주조기(centrifugal casting method: Casting machine, Kerr Co., USA), 고주파유도주조기(high frequency induction casting method: Eagle, Jelenko Co., USA), 및 진공음압주조기(vacuum pressure casting method: Nautilus, Bego, Germany)를 사용하여 1380℃ (Alloy 1, Alloy 2)와 1420℃ (Alloy 3)의 주조온도에서 제작하였다. 주조된 시편은 샌드페이퍼를 이용하여 #100부터 #1200까지 순차적으로 습식 연마하여

표면의 스크래치를 제거하였고, Al_2O_3 분말을 사용하여 $0.1\mu\text{m}$ 까지 미세연마하였다. 미세연마 된 시편은 초음파세척기를 사용하여 아세톤, 알코올, 증류수에서 각각 10분씩 세척하였다.

미세조직 관찰을 위한 시편은 고속 다이아몬드 정밀절단기를 이용하여 적당한 크기로 절단한 후 2000 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최종적으로 $0.3\mu\text{m}$ 알루미나 분말로 마무리 한 후 초음파 세척을 하였다. 준비한 시편은 2 ml HF + 3 ml HCl + 5 ml HNO_3 + 190 ml H_2O Keller's 용액으로 에칭한 후 FE-SEM과 EDX를 이용하여 기지조직을 관찰하였다.

TiN코팅은 타겟으로 Ti(99.99%, Williams Advanced Materials, USA)와 고순도질소를 사용하였다. TiN코팅은 RF-magnetron sputtering 장비를 사용하여 코팅하였으며 그 개략적인 구조는 Fig. 1에 나타내었다. 코팅막을 만들기 위해서 초고순도 N_2 와 Ar 이 사용되었고 초기 진공은 로타리 펌프를 사용하여 10^{-3} Torr까지 진공도를 유지한 후, 오일 확산 펌프를 사용하여 10^{-6} Torr까지 진공도를 떨어뜨렸다. 이때 진공도는 페닝 게이지를 사용하여 진공도를 확인하였으며 기판의 온도는 TiN을 코팅할 때 250°C 로 하였다. RF 파워는 200W로 하였고 고순도 N_2 와 Ar의 혼합가스의 유량을 40 sccm이 되도록 고정하여 코팅하였다. 코팅을 시행하기 전에 20분간 사전공정을 시행하여 타겟 표면의 불순물을 제거한 후 40분간 코팅을 시행하였으며 코팅의 조건은 Table 2에 나타내고 있다.

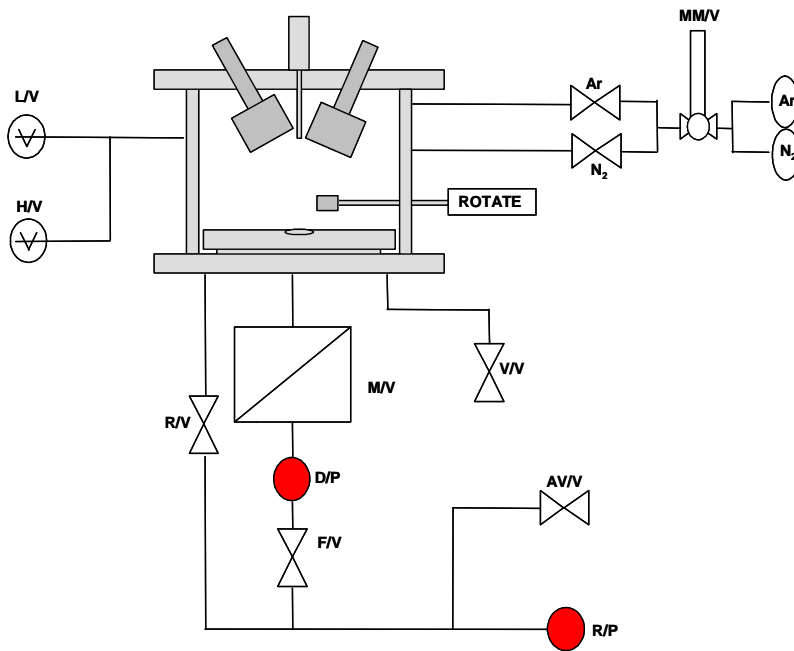


Fig. 1. Schematic diagram of RF-magnetron sputtering system.

Table 2. Deposition condition of TiN film on the alloys.

Coating condition	TiN film
Target	Ti (99.99%)
Base pressure	1×10^{-6} Torr
Working pressure	1×10^{-3} Torr
Gas	N ₂ (35 sccm) + Ar (5 sccm)
Operation temperature	100°C
Pre-sputtering	20 min
Deposition time	40 min
Power supply	100W

실험 합금의 부식 특성을 전기 화학적 방법을 통해 정량적으로 평가하기 위해 동전위시험을 행하였다. 시편을 SiC 연마지로 2000 grit까지 습식 연마한 후, Al_2O_3 분말을 이용하여 1.0 ~ 0.3 μm 까지 미세연마한 후 분극거동을 확인하기 위하여 0.9% NaCl 전해액에서 100 mV/min의 주사 속도로 동전위 분극 시험을 실시하였으며 시험에 사용된 장비는 소프트웨어(Princeton Applied Research, USA)로 제어되는 potentiostat (EG&G, model 263, USA)을 이용하였다. 각 시편은 아세톤, 에탄올 및 증류수 순으로 초음파 세척 후 건조시킨 후 시험을 실시하였고 이때 사용된 작업전극은 시편을, 보조전극은 고밀도 탄소 전극을 사용했고, 기준전극은 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. - 1500 mV의 음극 전류 하에서 10분간 인위적으로 환원을 시키는 동시에 Ar 가스를 주입하여 교반함으로써 시편 표면의 불순물, 산화물 및 용존산소를 제거하였다. 동전위시험은 - 600 mV에서 + 1300 mV의 범위에서 시험을 행하였다. 순환동전위시험은 정방향주사를 -600 ~ + 1000 mV까지 시행하고 같은 전위범위에서 역방향 주사를 시행하였으며 코팅 조건은 Table 3에 나타냈다. Fig. 2는 전기화학적 시험에 사용된 장비의 개략적인 그림이다. 부식 후 합금의 부식거동은 FE-SEM을 통하여 조사하였다.

Table 3. The condition of electrochemical corrosion test.

	Potentiodynamic test	CPPT
Electrolyte	0.9% NaCl	0.9% NaCl
Working electrode	Sample	Sample
Counter electrode	High dense carbon	High dense carbon
Reference electrode	SCE	SCE
Scan rate	1.66 mV/s	1.66 mV/s
Temperature	36.5 ± 1°C	36.5 ± 1°C
Forward Potential Range	- 600 ~ +1300 mV	- 600 ~ +1000 mV
Reverse Potential Range	—	+1000 ~ -600 mV
Atmosphere	Ar gas	Ar gas

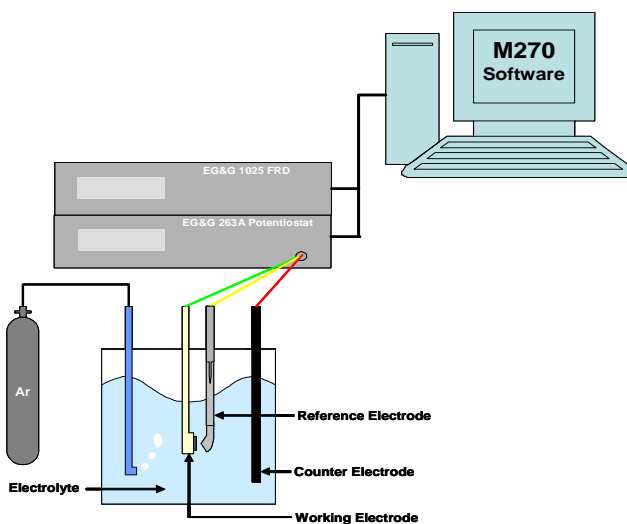


Fig. 2. Schematic diagram of corrosion apparatus.

III. 연구 성적

3.1 주조합금의 주조방법에 따른 조직변화

주조합금조직은 Co-Cr계 합금인 Alloy 1과 Alloy 2에서 주로 수지상구조(dendritic structure)를 보였으며 α -Co, ϵ -Co 상이 나타났다. Ni-Cr계 합금인 Alloy 3에서는 주상정구조(columnar structure)를 보였으며 Ni_2Cr 상이 나타났다. 원심주조법에서는 3가지 합금에서 수지상구조(dendritic structure)가 관찰되었으며, 고주파유도주조법과 진공음압주조법의 경우에는 원심주조법에 비해서 수지상조직(dendritic structure)이 점차 소멸되어 주조 전의 조직과 비슷한 양상을 보였다. 특히 원심주조법의 경우에는 기지 내에 많은 피트를 보여 주조결함이 많이 존재함을 보인다(Fig. 3, 4).

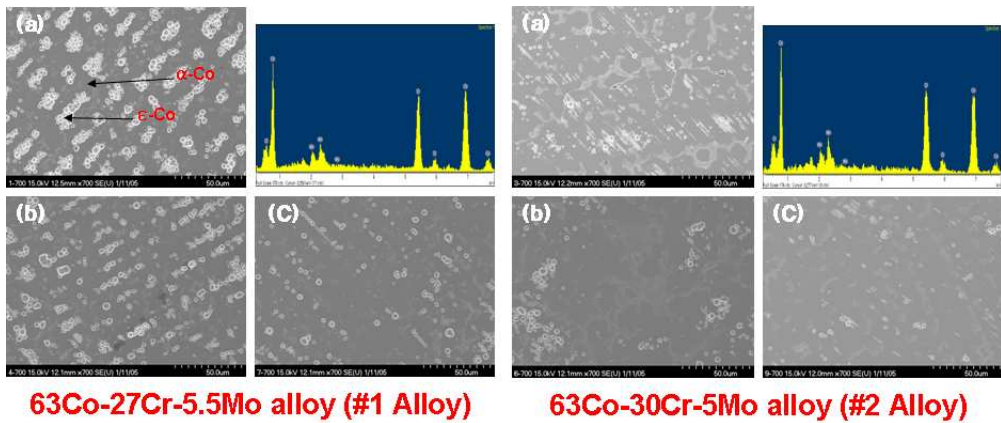


Fig. 3. FE-SEM micrographs showing casting structure for Co-Cr alloy. (a) centrifugal casting, (b) high frequency induction casting and (c) vacuum pressure casting.

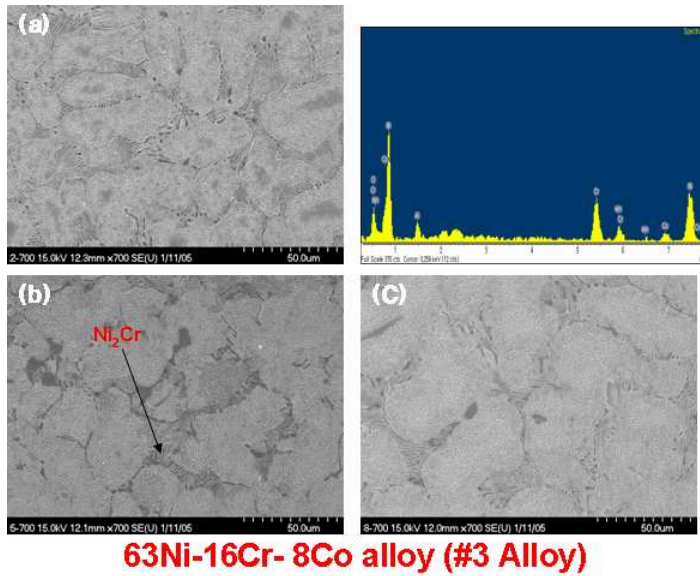


Fig. 4. FE-SEM micrographs showing casting structure for Ni-Cr alloy. (a) centrifugal casting, (b) high frequency induction casting and (c) vacuum pressure casting.

3.2 치과용 주조합금의 TiN 코팅표면조사

Fig. 5는 표면에 RF-magnetron sputtering법을 이용하여 TiN을 코팅한 단면을 FE-SEM으로 관찰한 사진이다. 코팅면 관찰 결과 TiN은 주상조직의 형태의 미세구조를 갖는 것을 관찰할 수 있었다. 코팅막의 두께를 측정된 결과 TiN은 약 1,000 nm의 두께를 나타내었다. 표면에서 알갱이들이 무수히 많이 존재함을 보였다. TiN을 Ti 합금의 표면에 코팅 할 경우 TiN(111)면이 우선방위로 성장하였으며 EDX를 이용하여 Si기판 표면에 코팅하여 코팅막의 성분을 분석한 결과, TiN의 주 피크인 Ti성분이 주로 검출되고 있다(Fig. 5).

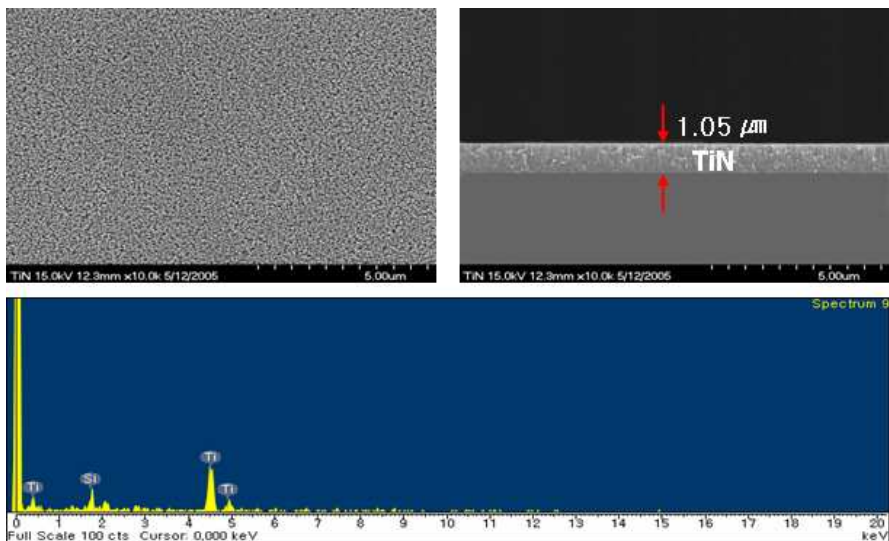


Fig. 5. FE-SEM micrographs and EDX showing TiN coated surface(a) and layer(b).

3.3 치과용 주조합금의 부식거동 조사

동전위분극시험을 이용하여 원심주조법으로 제조한 시편의 경우 주조조직의 결함으로 인해서 부식전위와 공식전위가 낮아지고 전류밀도가 증가한 반면 고주파유도주조법과 진공음압주조법으로 제조한 시편의 경우에는 부식전위가 높아지고 전류밀도가 전반적으로 감소하였다. 특히 합금성분에 따른 결과는 Ni₂Cr상을 형성하는 Alloy 3에서는 공식전위가 가장 낮았지만, α-Co, ε-Co 상을 형성하는 Alloy 1과 Alloy 2는 높은 공식전위 값을 보였다(Fig. 6). TiN 을 코팅하면 공식전위가 코팅하지 않은 경우에 비하여 현저히 증가함을 보였 으며 합금성분에 따라 다소차이는 있지만 특히 Alloy 3에서 코팅효과가 크게 나타났다.

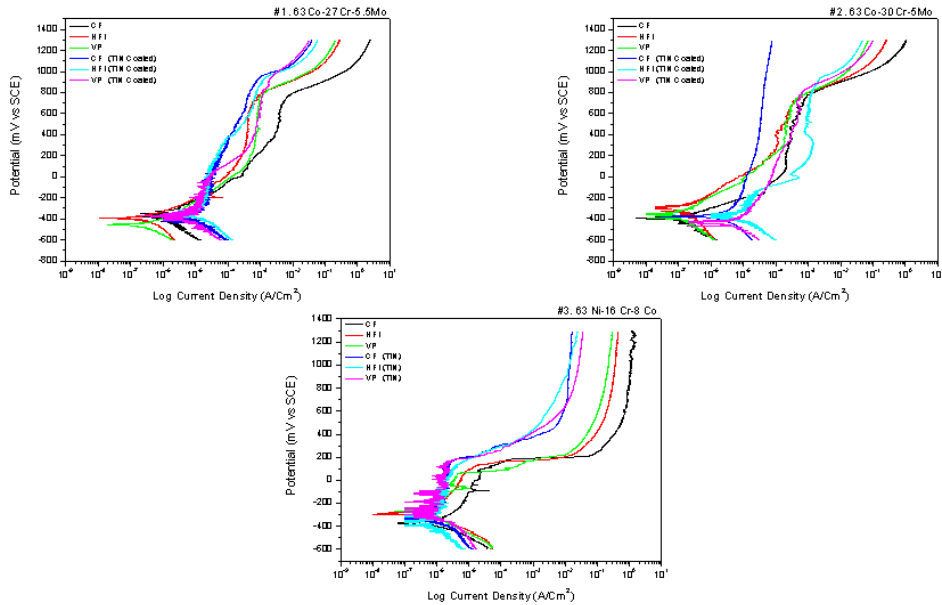


Fig. 6. Anodic polarization curves of Co-Cr & Ni-Cr alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.

순환동전위분극시험결과(Fig. 7), 같은 성분으로 구성된 Alloy1과 Alloy 2에서 공식의 저항성 $|E_{pit}-E_{rep}|$ 이 20 - 40 mV를 나타내어 거의 현저한 차이는 없으나 TiN코팅을 하면 재부동태화전위를 나타내지 않고 전체표면이 부동태화되는 특성을 보인다. Alloy 3에서는 공식의 저항성을 나타내는 $|E_{pit}-E_{rep}|$ 값이 주조방법에 따라 470 - 350 mV로 감소하여 내공식성이 감소하였다. TiN을 코팅하면 400mV - 260mV로 크게 감소하을 보였다. 원심주조법에서 공식전위(pitting potential)와 재부동태전위(repassivation potential)와의 차가 크게 나타나 내공식성이 가장 좋지 않았으며, 고주파유도주조법, 진공음압주조법 순으로 공식전위와 재부동태전위와의 차가 감소하여 내공식성이 개선되었고 TiN이 코팅된 경우 크게 감소하였다(Table 4). 특히 합금에 따라서는 Co-Cr계 합금이 Ni-Cr계 합금보다 우수한 내공식성을 보였다.

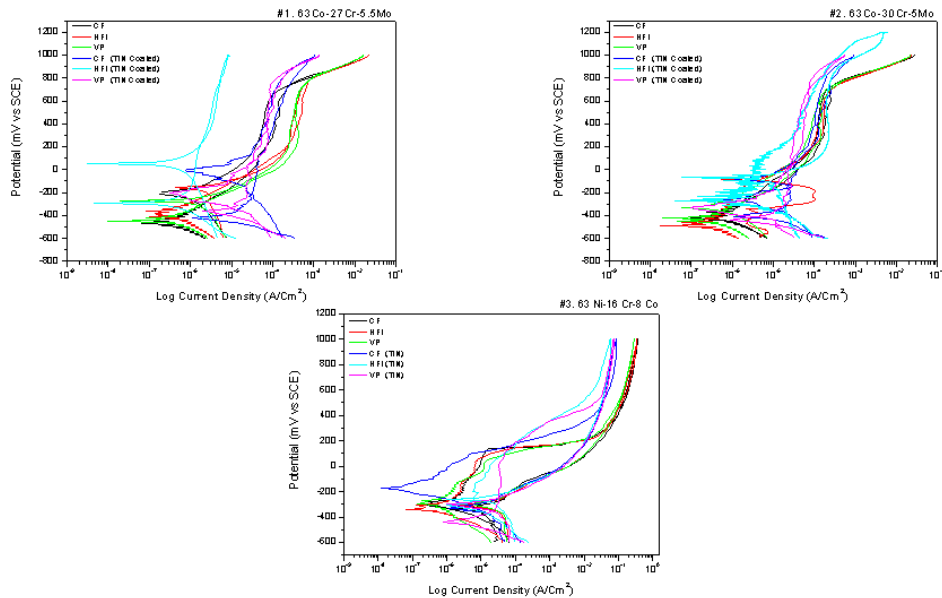


Fig. 7. Cyclic potentiodynamic polarization curves of Co-Cr & Ni-Cr alloy after cyclic potentiodynamic polarization test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.

Table 4. Corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (I_{corr}), pitting potential (E_{pit}), repassivation potential (E_{rep}) of Co-Cr & Ni-Cr alloy after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

Non (TiN)	Centrifugal casting		High frequency induction casting		Vacuum pressure casting	
	#1 alloy	#2 alloy	#1 alloy	#2 alloy	#1 alloy	#2 alloy
I_{corr} (A/cm ²)	1.88×10 ⁻⁷ (7.49×10 ⁻⁶)	5.13×10 ⁻⁷ (8.14×10 ⁻⁶)	1.65×10 ⁻⁷ (1.50×10 ⁻⁶)	1.39×10 ⁻⁷ (7.81×10 ⁻⁶)	1.81×10 ⁻⁷ (6.78×10 ⁻⁶)	1.20×10 ⁻⁷ (6.80×10 ⁻⁶)
I_{300mV} (A/cm ²)	1.06×10 ⁻⁶ (9.00×10 ⁻⁵)	1.80×10 ⁻⁴ (1.20×10 ⁻⁴)	3.35×10 ⁻⁴ (2.24×10 ⁻⁶)	1.09×10 ⁻⁴ (2.90×10 ⁻⁵)	4.19×10 ⁻⁴ (6.00×10 ⁻⁵)	1.43×10 ⁻⁴ (5.00×10 ⁻⁵)
E_{corr} (mV)	-461 (-422)	-401 (-394)	-381 (-289)	-475 (-261)	-444 (-245)	-436 (-309)
E_{pit} (mV)	+720 (+830)	+740 (+900)	+740 (N.D.)	+750 (+808)	+750 (+770)	+800 (+830)
E_{rep} (mV)	+750 (+830)	+760 (+900)	+780 (N.D.)	+720 (N.D.)	+780 (+770)	+780 (+830)
$ E_{pit} - E_{rep} $	30 (0)	20 (0)	40 (N.D.)	30 (N.D.)	30 (0)	20 (0)

Non (TiN)	Centrifugal casting	High frequency induction casting	Vacuum pressure casting
	#3 alloy	#3 alloy	#3 alloy
I_{corr} (A/cm ²)	1.42×10 ⁻⁶ (1.19×10 ⁻⁶)	6.62×10 ⁻⁷ (5.93×10 ⁻⁷)	8.87×10 ⁻⁷ (7.14×10 ⁻⁶)
I_{300mV} (A/cm ²)	1.65×10 ⁻¹ (8.64×10 ⁻⁵)	4.26×10 ⁻² (7.22×10 ⁻⁵)	2.58×10 ⁻² (6.89×10 ⁻⁵)
E_{corr} (mV)	-373 (-330)	-287 (-355)	-268 (-260)
E_{pit} (mV)	+130 (+150)	+132 (160)	+65 (+190)
E_{rep} (mV)	+600 (+550)	+522 (+430)	+415 (+450)
$ E_{pit} - E_{rep} $	470 (400)	390 (270)	350 (260)

부식 후 시편의 조직을 관찰한 결과 주조조직을 따라 부식이 이루어져 부식 생성물이 형성됨을 알 수 있었고, Alloy 1과 2는 수지상조직(dendritic structure)에서 부식되었으나 Alloy 3은 주상정조직(columnar structure)에서 부식되었다. TiN을 코팅한 Alloy 1과 2의 경우는 거의 부식이 이루어 지지 않았고 Alloy 3은 상의 경계면에서 부식이 발견되었다(Fig. 8, 9).

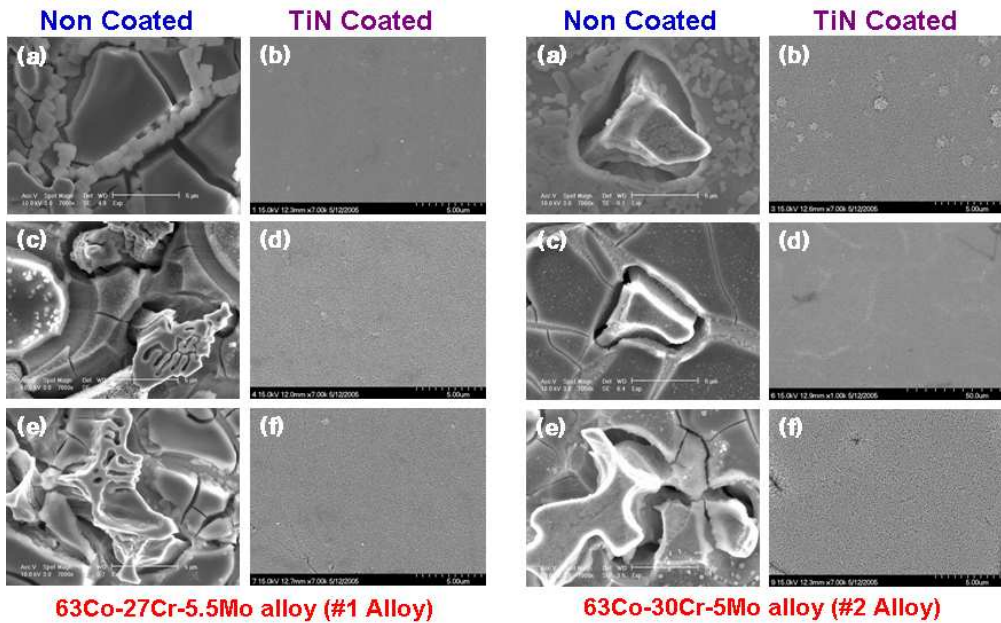


Fig. 8. FE-SEM micrographs showing corrosion morphology of Co-Cr alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C. (a),(b) centrifugal casting, (c),(d) high frequency induction casting and (e),(f) vacuum pressure casting.

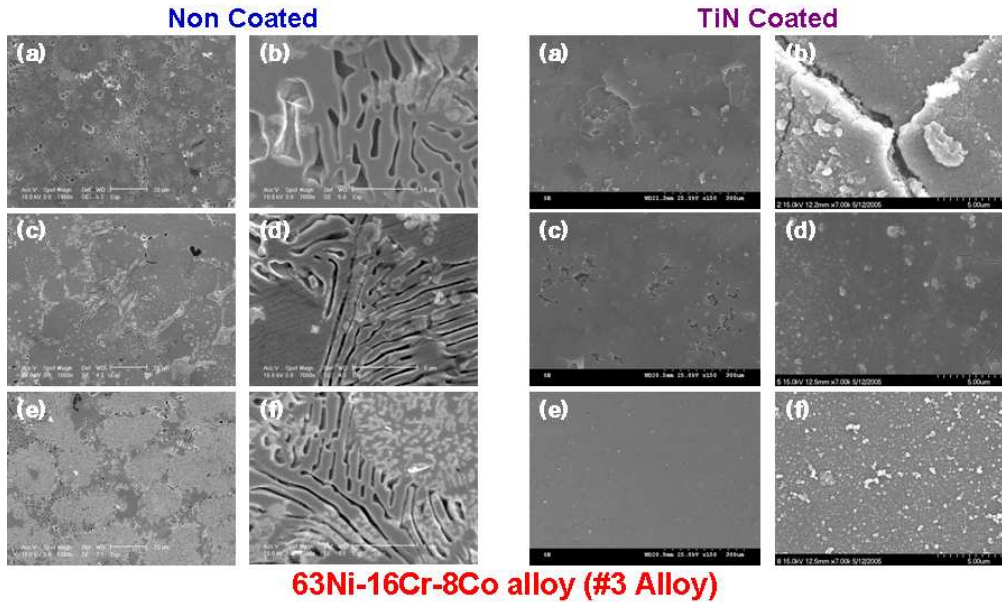


Fig. 9. FE-SEM micrographs showing corrosion morphology of Ni-Cr alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$. (a),(b) centrifugal casting, (c),(d) high frequency induction casting and (e),(f) vacuum pressure casting.

IV. 총괄 및 고안

치과용 주조합금은 내식성이 우수하여 국소의치 구조물, 도제소부용 금속, 교정용 선재 등에서 사용되고 있다. 그러나 고용점에서 주조를 하여 주조체를 제조하기 때문에 용해를 비롯한 주조방법에 어려운 점이 있고 주조체에 결함이 발생하여 구강 내에서 안정성이 요구되고 있다. 국소의치 금속구조물의 주조 결함(casting defect)은 클래스프, 교합면레스트, 주연결장치, 부연결장치 등 어떤 특정한 부위가 아닌 여러 부위에서 광범위하게 발생되어 임상 사용시 파절을 유발하게 된다. 국소의치 금속구조물의 파절은 주조과정에서 발생된 수축공(shrinkage porosity), 미세균열(micro-crack), 기공(pore) 등의 결함이나 재료 내에 주조과정에서 불순물이 혼입되거나 모합금의 불균일 등 여러 원인 요소들이 있다^{4,5)}. 이러한 보철물의 합금들은 저작압에 의한 반복 하중과 국소의치의 삽입·철거시 파절되게 하고 의치로서의 기능을 상실하게 된다. 이러한 결함을 감소시키기 위하여 RF-sputtering장비를 이용하여 주조시에 발생하는 결함을 최소화하여 구강내에서 안정성을 개선하기 위하여 TiN을 코팅하여 부식특성을 조사한 결과, 먼저 주조조직을 FE-SEM으로 관찰해 보면 주조방법에 따라 주형내로 용융금속의 침투가 용이하지 않은 원심주조법의 경우가 거의 표면에 주조조직을 따라서 기공과 같은 결함이 발견되고 있으며 진공주조법이나 음압법의 경우는 주물의 두께가 얇고 복잡한 부분까지 용융금속이 응고되기 전에 빠른 속도로 침투하게 됨으로써 완전한 채움 효과 때문에 주조결함이 감소되는 것으로 생각이 된다(Fig.3). 합금의 종류에 따라서는 Ni이 다량 첨가된 Alloy 3의 경우는 칠(chill) 방지효과로 원심주조법이라 할지라도 결함이 발생되지 않았지만 Ni첨가원소의 영향으로 조직의 변화가 심하게 나타났음을 알 수 있다(Fig. 4). 따라서 주조결함은 원심주조기를 이용한 경우 Cr-Co합금에서 관찰되었으나 Ni-Cr합금에서는 발견되지 않는 경향을 보였지만 주조조직의 성장은 뚜렷하게 나타나 내식성이 좋지 않

음을 예견할 수 있다. Cr-Co합금일지라도 고주파주조기와 진공음압주조기를 사용하여 제조된 시편은 결함이 표면에서 발견되지 않아 우수한 국소의치 구조물을 제조할 수 있음을 알았다. 조직을 면밀히 관찰해보면 주조방법을 달리하여 주조하면 Alloy 1과 2는 주로 수지상구조를 가졌으며 α -Co, ϵ -Co 상이 나타났고 Alloy 3에서는 Ni_2Cr 상이 columnar조직이 나타났다. 주조조직인 수지상조직은 원심주조에서 3가지 합금 모두 관찰되었고 고주파주조와 진공음압주조의 경우 주조조직인 수지상이 점차 소멸되어 거의 주조 전의 조직과 비슷한 양상을 보였다. 특히 원심주조의 경우는 기지 내에 많은 팻트 등을 보임으로써 국소의치구조물의 주조결함이 증가시키는 조건임을 알 수 있었다. 정교한 주조방법일수록 수지상조직의 형성은 감소되는 양상을 보였는데 이는 빠르게 주입되고 빠르게 냉각됨으로써 주조조직인 수지상조직의 형성을 억제하는 것으로 판단된다.⁶⁾ 또한 합금성분에 따라서는 α -Co, ϵ -Co 상이 Alloy 1과 Alloy 2합금에서 주로 형성되고 Alloy 3에서는 Ni_2Cr 상을 보이는데 이러한 상들의 형성은 강도를 증가시키지만 부식저항성을 감소시키는 인자로 알려져 있다. 따라서 주조조직의 형성을 최대한 억제시키는 방법이 최고의 국소의치물을 제작하는 방법이다. 주사전자현미경을 관찰한 조직사진에서 보더라도 기지 내에 많은 기공과 결함이 존재하는 경우는 원심주조법으로 치밀한 주조조직을 갖지 못함을 보인다.

RF-sputtering방법으로 코팅된 TiN피막을 보면 코팅온도를 250℃로 하여 치밀한 피막이 코팅되었음을 보이는데 주조결함은 거의 나타나지 않았으며 표면에 작은 질화물의 알갱이들로 구성이 되어있고 결함을 따라 TiN피막이 성장하였음을 알 수 있다. TiN을 Ti 합금의 표면에 코팅 할 경우 TiN(111)면이 우선방위로 성장하게 되는데 이는 진공증착법을 이용하여 코팅할 경우 TiN 박막이 주로 (111)면에서 우선방위로 성장⁷⁾하기 때문이다. 이러한 결과는 내식성을 향상시킨다고 보고되었다.⁸⁾ 따라서, TiN을 코팅은 주조합금의 전기화학적 특성에 영향을 미칠 것으로 생각된다. EDX를 이용하여 Si기판 표면에 코팅하여 코팅막의 성분을 분석한 결과, TiN의 주 피크인 Ti성분이

주로 검출되고 있다(Fig. 5).

이때 질화표면의 성장방향은 주상정의 조직 (columnar structure)을 가지면서 특정방향으로의 결정이 성장하는데⁹⁾ 이는 표면에너지가 가장 낮은 방향으로 결정성장이 이루어지며 TiN (111)이 결정학적 우선방위로 성장하며 TiN (200)과 TiN (220)의 방향으로도 성장한다고 보고하였다. 이러한 성장방향은 코팅온도, 코팅속도, 모재에 따라 크게 좌우되며 치밀한 성장을 하여 표면의 결함이 감소되고 접착성, 내식성과 내마모성을 증가 시킬 수 있다¹⁰⁾. 이러한 이유로 TiN 코팅된 구조체의 결함을 조사해보면 이를 확인할 수 있는데 코팅한 경우가 크게 결함이 감소함을 보인다 (Fig. 5).

전기화학적 방법을 이용한 내식성시험은 EG&G사의 263A potentiostat을 사용하여 동전위 부식시험을 행한 결과, 원심주조법으로 제조한 구조조직의 결함으로 인하여 부식전위가 크게 낮아지며 전류밀도가 증가되는 경향을 보이나 고주파와 음압주조법은 부식전위가 증가되고 전류밀도가 감소되는 양상을 보였다. 특히 합금에 따라서는 α -Co, ϵ -Co 상을 형성하는 Alloy 1과 Alloy 2는 구상전위에 가까운 낮은 전위영역에서 Ni_2Cr 상을 형성하는 Alloy 3보다 내식성이 감소되지만 높은 전위에서는 Cr에 의한 부동태피막의 형성으로 크게 증가되는 경향을 보였다(Table 4). 같은 합금성분으로 구성된 Alloy 1과 Alloy 2에서 공식의 저항성 $|E_{pit}-E_{rep}|$ 이 20 - 40 mV를 나타내어 거의 현저한 차이는 없으나 TiN코팅을 하면 재부동태화전위를 나타내지 않고 전체표면이 부동태화되어 내식성이 크게 개선되는 경향을 보였다.

Alloy 3에서는 공식의 저항성을 나타내는 $|E_{pit}-E_{rep}|$ 값이 주조방법에 따라 470 - 350 mV로 감소하여 내공식성이 감소하였다. TiN을 코팅하면 400mV - 260mV로 크게 감소하을 보였다. 원심주조법에서 공식전위(pitting potential)와 재부동태전위(repassivation potential)와의 차가 크게 나타나 내공식성이 가장 좋지 않았으며, 고주파유도주조법, 진공음압주조법 순으로 공식전위와 재부동태전위와의 차가 감소하여 내공식성이 개선되었고 TiN이 코팅된 경우 크게 감소하였다(Table 4). 특히 합금에 따라서는 Co-Cr계 합금이

Ni-Cr계 합금보다 우수한 내공식성을 보였다. 이는 TiN이 코팅됨으로써 세라믹특성을 갖는 표면을 제공하여 구강 분위기에서 내식성이 우수한 결과를 보여준다. 주조합금의 부식은 조직사진에서 보더라도 기지와 석출물 사이에 계면이 존재하며 그 부분에서 농도차이에 의한 국부전지가 형성되고 구강내의 용액에서 부식이 가속화되는 결과를 가져오는데 코팅하지 않은 경우는 표면과 주조조직에서 주조방법에 관계없이 심한 부식표면을 보이지만 TiN이 코팅이 되면 거의 부식되지 않은 표면을 보여 이를 알 수 있다(Fig. 8). 그러나 주조조직이 현저하게 형성된 Ni-Cr합금은 원심주조법으로 주조를 한 경우 주조조직을 따라 질화피막이 균열되고 부식이 심하게 발생되었음을 알 수 있다. 이는 미세조직의 변화가 심한 표면에 TiN피막의 균열의 발생으로 Cl이온이 침투하고 내부에서 심한 부식생성물의 형성으로 spalling현상을 야기시켜 질화피막이 균열되어 부식이 심하게 되었음을 알 수 있다(Fig. 9).

따라서 α -Co, ϵ -Co 상을 형성하는 합금과 Ni_2Cr 상을 형성하는 합금에 TiN을 코팅하였을 때 내식성이 크게 개선되었으며 또한 내식성은 주조방법에 따라 원심주조법, 고주파유도법, 진공주조법 순으로도 개선된다는 것을 알 수 있다.

V. 결 론

치과용 주조 합금으로 사용되는 Co-Cr계 합금과 Ni-Cr계 합금을 원심주조법, 고주파유도주조법, 및 진공음압주조법(vacuum pressure casting method)의 3가지 주조법에 의해서 주조하여 시편을 제조한 후, 그 표면에 RF-sputtering을 이용하여 TiN을 코팅하여 0.9% NaCl 용액에서 전기화학적 안정성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 63Co-27Cr-5.5Mo합금(Alloy 1)과 63Co-30Cr-5Mo합금(Alloy 2)에서는 α -Co 와 ϵ -Co 상이 나타났으며 TiN을 코팅하면 α -와 ϵ -상이 제거되어 균일한 표면을 보였으며, 63Ni-16Cr합금(Alloy 3)에서는 γ' -Ni₂Cr second 상이 나타났고 이 조직을 따라 부식이 발생하였다.
2. 동전위시험결과 부식전위는 TiN 코팅된 시편이 코팅되지 않은 시편에 비해 높았고, 부동태피막의 전류밀도는 TiN 코팅된 시편이 코팅되지 않은 시편에 비해 낮은 값을 가졌다.
3. 순환분극시험결과 내공식성은 주조방법에 따라 진공주조법(VP)에서 가장 높게 나타났고, 고주파유도주조법(HFI), 원심주조법(CF) 순으로 높게 나타났다.
4. TiN 코팅된 경우가 공식전위(E_{pit})와 재부동태전위(E_{rep})값의 차가 작게 나타나 TiN 코팅을 하지 않은 경우에 비해서 공식저항성이 우수하였는데, 이는 부식 후 사진관찰결과 코팅하지 않은 경우가 코팅한 경우보다 공식이 심하게 발생된 것으로 보아 알 수 있었다.

결론적으로, 주조방법에 따라서는 진공음압주조법에서 내식성이 우수하였으며 TiN을 코팅한 경우가 공식저항성이 크게 개선되어 주조체에 적용한다면 구강 내에서 안정한 보철물을 제조할 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. Craig RG, O'brien WJ, Powers JM(1979). *Dental materials* 2nd ed. The C.V Mosby Co. p201.
2. Craig, RG, Peyti, FA(1975). *Restorative dental materials* 5th ed. The C.V Mosby Co. p201.
3. Earnshaw, R(1956). Cobalt-chromium alloys in dentistry. *Brit Dent J* 67:101.
4. Civjan S, Hugut EF, Erhard WL, Vaccaro GJ(1972). Properties of surgical casting alloys. *J Pros Dent* 28:77.
5. Choe HC, Ko YM(2004). Defects Characteristics of Minor Connector for Partial Denture with Various Casting Methods. The Korea research society for Dental material 31:21.
6. Choe, H.C. Ko, Y. M : Effects of HA/TiN coated film on the surface activation of bone plate alloys, *Materials Science Forum*, 475:2287-2290, 2005.
7. TC Nilson, Oliveira, A Elivelton, Ferreira, T Laís, Duarte, R Sonia Biaggio, C Romeu, Rocha-Filho, Nerilso Bocchi(2005). Corrosion resistance of anodic oxides on the Ti - 50Zr and Ti - 13Nb - 13Zr alloys. *Electrochimica Acta*, In Press, Corrected Proof.
8. DE MacDonald, F Betts, M Stranick, S Doty and A L Boskey(2001). Physicochemical Study of Plasma-sprayed Hydroxyapatite-Coated Implants in Humans, *J Biomed Mater Res* 54:4480-4490.
9. Zhang, Z.L., Bell, T.: *Surface Engineering* 1:131-137, 1985.
10. Brunette, D.M, Tengvall,P, Textor,M, Thomsen,P: *Titanium in medicine*, Springer, 320, 2001.

감사의 글

논문을 마무리 하면서 부족한 저에게 관심과 격려로 많은 가르침을 주시며
변함없이 따뜻하게 지도해주신 지도교수 최한철 교수님께 진심으로 감사드립니다.

그리고 논문심사를 흔쾌히 맡아주시고 많은 조언을 베풀어 주셨던 류훈 교수님
께
깊은 감사를 드립니다.

실험하는 동안 여러 가지로 많은 도움을 주시고 조언을 해주었던 치과재료학교
실
식구들에게도 깊이 감사드립니다.

오늘이 있기까지 항상 따뜻한 관심과 사랑으로 늘 함께해주었으며 힘들고 어려
운
때마다 끊임없이 힘이 되 주었던 사랑하는 가족들과 주위의 모든 분께 깊은 감
사의
마음을 전합니다.

2007.12

저자 조 호 형

저작물 이용 허락서

학 과	치의공학과	학 번	20057312	과 정	석사
성 명	한글: 조 호 형 한문: 조 호 형 영문 : Ho-Hyung Cho				
주 소	광주광역시 북구 두암동 현대 Apt. 108-1101				
연락처	E-MAIL : chh8581@nate.com				
논문제목	한글 : 치과주조용 합금의 안정성에 미치는 TiN 코팅막의 영향 영문 : Effects of TiN Film coating on the Stability of Dental Casting Alloy				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

2007 년 12 월 일

저작자: 조 호 형 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하