

어버트먼트 나사에 아-크 이온도금된 TiN과 ZrN피막의 부식특성과 표면 형상 (II)

정용훈¹ · 광동목² · 정재현² · 김원기³ · 최한철^{1,*}

¹조선대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 생체재료나노계면활성화센터

²조선대학교 치의학전문대학원 보철학교실

³대구보건대학 치기공과

(2011년 12월 5일 접수, 2011년 12월 29일 수정, 2011년 12월 29일 채택)

Corrosion Characteristics and Surface Morphologies of TiN and ZrN Film on the Abutment Screw by Arc-ion Coating(II)

Y. H. Jeong¹, D. M. Kwag², C. H. Chung², W.G. Kim³, and H. C. Choe^{1,*}

¹Department of Dental Materials & Research Center of Nano-Interface Activation for Biomaterials,

School of Dentistry, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

²Department of Prosthodontics, School of Dentistry, Chosun University

³Department of Dental Technology, Daegu Health College

(Received December 5, 2011; Revised December 29, 2011; Accepted December 29, 2011)

In this study, corrosion characteristics of TiN and ZrN film on the abutment screw by arc-ion plating were investigated using a potentiodynamic anodic polarization test in deaerated 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C. The surface morphologies of the coating layers before and after corrosion test were investigated by a field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) and a energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS).

The surfaces of the TiN and ZrN coated abutment screws showed the smooth surfaces without mechanical defects like scratches which can be formed during the manufacturing process, compared with those of the non-coated abutment screw. The corrosion and passive current densities of TiN and ZrN coated abutment screws were lower than those of the non-coated abutment screw.

Keywords : Corrosion, TiN and ZrN film, abutment screw, arc-ion coating, dental implant

1. 서 론

치과용 어버트먼트나사의 표면코팅은 오래전부터 풀림 문제를 해결하기 위하여 이루어졌다. 이러한 문제의 원인이 되는 어버트먼트 (abutment) 나사 (screw)의 표면의 특성 즉, 거칠기를 최소화하여 조임과 풀림에 대한 저항을 개선하는 방법이 가장 중요하다. 또한 어버트먼트 나사의 파절수명을 연장 시키려면 표면에 강도가 높은 물질을 코팅하여 나사 표면에 내마모성을 부여하거나, 표면결함을 제거하여 피로 파절 수명을 연장¹⁾하는 등의 방법에 대한 연구가 꾸준히 진행되어왔다. 최근 TiN (titanium nitride), ZrN (zirconium nitride) 및 WC (tungsten carbide) 등의 코팅을 통하여 반복적인 조임과 풀림의 효과를 높일 수 있는 연구 결과가 나왔다.^{2),3)} 특히 WC, DLC (diamond like carbon), Au, 및 에폭시 등을 코팅하여 이를 해결하고자하는 노력이

시도되었다.⁴⁾ 이들 코팅방법들은 여러 가지 물리적인 증착법인 스퍼터링법, 전자빔 증착법 등으로 행해졌다. 표면에서 접착성을 향상시키기 위하여 아-크 이온 플레이팅법 (AIP; arc-ion plating)을 이용한 방법이 시도되고 있는데 이 방법은 접착력이 우수하고 다량 생산할 수 있는 장점이 있다. 기존의 이온 플레이팅은 진공 용기 내에 증착시키고 싶은 금속을 증발시켜, 피 가공물의 표면에 금속피막을 증착시키거나, 동시에 반응가스를 진공 용기 내에 도입하여 피 가공물의 표면에 두 성분으로 된 화합물을 형성시키는 두 가지 경우가 있다. TiN과 ZrN과 같은 세라믹 코팅에는 후자가 이용되는 것이며, 반응성 이온 플레이팅이라고도 한다.⁵⁾ 즉, 아크방전으로 금속을 급속하게 증발시키는 까닭에 증발된 금속의 일부는 이온으로 되어 플라즈마가 되고, 증발원과 피처리물 간에 걸린 바이어스 전압에 의한 그로우 방전으로 플라즈마화가 촉진된다. 이 점이 다른 이온 플레이팅법과 다른 특징이며, 플라즈마 중의 이온화율이 80~90%에 달할 정도로 높게 되어 코팅효과가 우수하다.

* Corresponding author: hcchoe@chosun.ac.kr

이러한 우수한 장점이 있음에도 불구하고 AIP를 이용하여 치과용 어버트먼트 나사에 TiN 및 ZrN 등을 코팅함으로써 풀림과 조임력을 개선하는 효과에 대한 적용 연구는 아직 많지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 구강 내에서 임플란트 시스템에 사용되는 어버트먼트 나사의 풀림방지를 위하여 TiN과 ZrN을 아-크 이온플레이팅법으로 코팅하였을 때 두 물질이 나사의 표면에서 접착 및 표면코팅에 따른 부식특성을 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

어버트먼트나사의 부식특성을 조사하기 위하여 Ti-6Al-4V합금으로 제조된 치과용 어버트먼트 나사(Internal type, Shinhung. Co, Korea)를 준비하여 코팅하지 않은 것과 TiN 및 ZrN을 코팅한 것을 준비하여 부식특성을 조사하였다.

TiN과 ZrN을 코팅하기 위하여 아-크 이온 플레이팅 장치(AIP: AMS Co, Korea)를 이용하여 450 °C의 온도에서 arc power 는 150 A, bias voltage 는 -50 V로 하고 N₂ gas를 4 x 10³ Pa로 약 30분 동안 코팅하였다. 코팅된 표면은 EDS (energy dispersive x-ray spectroscopy, Oxford ISIS 310, England) 및 FE-SEM (field-emission scanning electron microscopy, Hitachi 4800, Japan) 을 이용하여 관찰하였다.

어버트먼트 나사의 부식특성을 조사하기 위하여 potentiostat (potentiostat / galvanostat 273A, EG&G, USA)을 이용하여 전기화학적인 방법으로 동전위 양극 분극 시험(potentiodynamic anodic polarization test)을 행하였다. 실험용액은 36.5 ± 1 °C의 0.9% NaCl 용액을 사용하였고 기준전극(reference electrode)으로는 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을, 보조전극(counter electrode)으로는 고밀도 탄소전극을, 작업전극으로는 준비된 시편을 각각 사용하였다. 실험용액은 실험이 시작되기 30분 전부터 끝날 때까지 아르곤가스를 흘려보내 탈기된(deaerated) 분위기를 유지시켜 주었다. 준비된 시편의 일반적인 이온용출특성을 조사하기 위하여 0.9% NaCl 전해액에서 1.667 mV/sec의 주사속도로 동전위 양극 분극 시험을 실시하였다. -1500 mV의 음극 전류 하에서 10분간 인위적으로 환원시켜 시편의 표면을 안정화시키고 동시에 Ar 가스를 주입하여 교반함으로써 시편 표면의 불순물, 산화물 및 용존산소를 제거하여 각각의 시편마다 동일한 조건으로 -1500 mV 에서 +2000 mV까지 전위를 주사하면서 분극시험을 행하여 부식전위, 부식전류밀도, 부동대전류밀도를 측정하였다. 부식 후 표면은 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiN 및 ZrN 코팅된 표면관찰

치과용 임플란트시스템에 사용되는 어버트먼트 나사에 코팅하기 전의 시편은 금속의 색깔인 회색빛을 보였으며 AIP법으로 TiN과 ZrN을 코팅한 시편의 경우 TiN을 코팅한 경우는 황금색을, ZrN을 코팅한 경우는 옅은 노란색의 코팅층을 육안으로 확인 할 수 있었으며,³⁾ 이와 같이 AIP를 사용하여 TiN과 ZrN을 코팅하여 표면에서 마찰저항을 감소시키고 안정한 표면을 제공하기 위하여 어버트먼트 나사에 코팅하였다. 코팅표면을 보면 코팅하지 않은 나사는 색깔이 은백색이나 TiN을 코팅하면 잘 알려진 바와 같이 황금색을 띤다. 특히 ZrN은 연두색에 가까운 옅은 황색을 나타내는데 각각의 결정구조가 다르기 때문에 이러한 색깔의 차이가 난 것으로 생각된다.

나사의 표면을 FE-SEM을 사용하여 고배율로 보면 표면에서 많은 스크래치들이 존재하고 이러한 스크래치들이 조임력과 파절저항에 영향을 크게 미칠 것으로 생각된다. 자세한 관찰을 위하여 FE-SEM 및 EDS를 이용하여 표면을 조사한 결과를 Fig. 1, 2, 3 및 4에 나타내었다. Fig. 1은 코팅하지 않은 나사를 주사전자현미경으로 조사한 것으로 (a)는 나사산 및 (b)는 나사골에서 관찰한 것이다. 전체적인 부분에서 기계적인 가공에 의한 결함을 보이고 있으며 거친 표면을 보인다. Fig. 2는 TiN을 코팅한 표면을 주사전자현미경으로 촬영한 것으로 (a)는 나사산에서, (b)는 나사골에서 (c)는 나사헤드부분에서 관찰한 것이다. 나사산이나 나사골에서 조밀하고 균일한 표면의 특성을 보인다. 특히 표면을 확대해서 보면 코팅물질이 알갱이 형태로 존재함을 알 수 있다. 이러한 코팅물질이 나사산 가공 시 존재한 기계적인 가공결함위에 코팅되어 나사면과 나사골에서 매끈한 표면을 보인다. Fig. 3은 ZrN를 코팅한 표면으로 나사산과 나사면에서 표면을 관찰한 것으로 (a)에서 보면 표면에 알갱이 형태로 골고루 코팅층을 형성한 것을 확인할 수 있으며, (a-1) 및 (a-2) 에서와 같이 좀 더 고배율로 확대해서 관찰하여 보면 매끈한 형태의 코팅층이 형성된 것을 알 수 있었다. Fig. 4 에서 표면에서 코팅이 잘 이루어졌는지를 EDS 분석을 통하여 확인하였는데 코팅하지 않은 경우는 Ti-6Al-4V의 성분이 주를 이루지만 코팅한 경우는 Ti, Zr 및 N의 피크를 보여 TiN과 ZrN이 잘 코팅되었음을 확인할 수 있다.³⁾

이와 같이 표면을 조사한 결과, 코팅하지 않은 경우는 어버트먼트 나사의 나사산 (top), 평평한 면 (flank), 나사골 (valley)등에서 기계적인 가공에 의한 결함을 보였고 거친 표면을 보여 이온이 쉽게 용출되는 자리로 작용할 수 있다.⁶⁾ TiN과 ZrN을 코팅하면 나사산이나 나사골에서 조밀하고 균일한 표면이 얻어지는데 TiN의 경우 8개의 원자가 단위

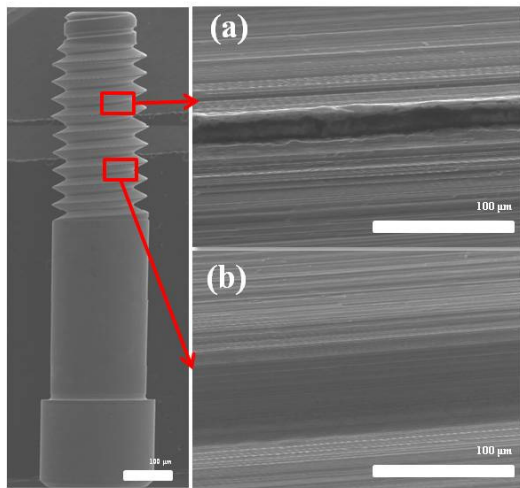


Fig. 1. FE-SEM micrographs showing the non-coated screw surface: (a) screw top and (b) screw flank and screw valley.

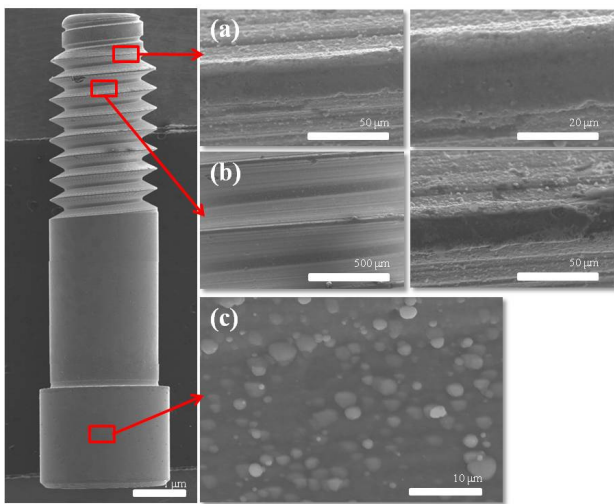


Fig. 2. FE-SEM micrographs showing the TiN coated screw surface: (a) screw top, (b) screw flank and valley (c) screw head.

격자를 형성하여 면심입방정⁷⁾을 이루어 공유결합형태의 금속-비금속 혼성 결합을 나타내며 높은 화학적 및 열적 안정성 및 내마모성이 우수하여 마찰저항이 감소한 특성을 나타낸다. 특히 이러한 코팅물질이 나사산 가공 시 존재한 기계적인 가공결함위에 코팅되어 나사면과 나사골에서 매끈한 표면을 제공함으로써 마찰저항을 크게 감소시킬 것으로 생각된다.

3.2 TiN 및 ZrN 코팅표면의 동전위 양극분극특성

Fig. 5는 0.9% NaCl의 36.5 ± 1 °C 용액에서 코팅하지 않은 나사와 TiN을 코팅한 나사 및 ZrN을 코팅한 나사표면을 부식시킨 후 얻어진 동전위 양극분극곡선을 나타내고 있

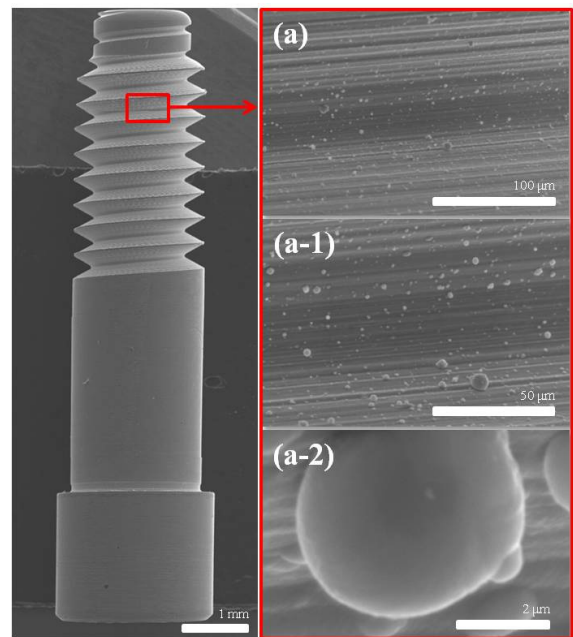
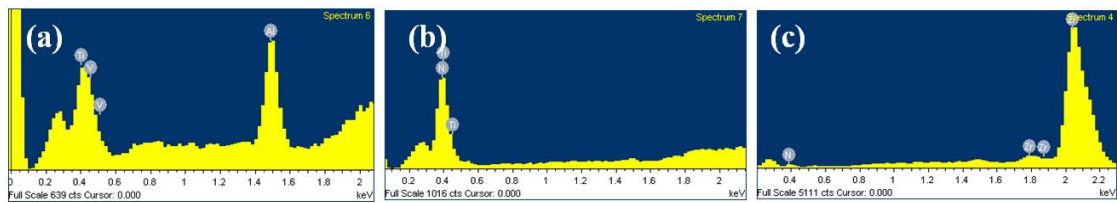


Fig. 3. FE-SEM micrographs showing the ZrN coated screw surface: (a) screw top, (a-1) x 500 magnified and (a-2) x 1000 magnified.



Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
Al K	6.42	10.87	NK	19.99	46.07	NK	9.85	41.58
Ti K	90.09	86.00	Ti K	80.01	53.93	Zr L	90.15	58.42
V K	3.49	3.13	Totals	100.00		Totals	100.00	

Fig. 4. EDS results of (a) the non-coated, (b) TiN, and (c) ZrN coated abutment screw.

다. 여기에서 보면 코팅하지 않은 나사의 부식전위는 -480 mV_{SCE}를, TiN 코팅한 경우는 -262 mV_{SCE}, ZrN를 코팅한 경우는 -523 mV_{SCE}를 각각 타내어 TiN을 코팅한 경우가 높은 부식전위를 보여 구강내에서 안정한 피막을 형성함을 알 수 있다. 또한 용출속도는 부식전류밀도 (I_{corr})로 나타낼 수 있는데 코팅하지 않은 경우가 1.38×10^{-6} A/cm²를 나타내어 TiN을 코팅한 경우인 2.90×10^{-7} A/cm²보다 높게 나타내 기계적인 결합부위에서 용출이 진행됨을 알 수 있다. 부동태 피막의 안정성을 평가하기 위해서, 부동태 영역에 해당하는 어떤 임의의 300 mV_{SCE} 에서 측정된 부동태 전

류밀도 ($I_{300mV_{SCE}}$) 값이 코팅하지 않은 것은 9.50×10^{-7} A/cm²를, TiN 을 코팅한 경우는 2.85×10^{-7} A/cm² 를, ZrN 을 코팅한 경우는 2.43×10^{-7} A/cm² 를 각각 나타내어 코팅한 경우가 안정한 부동태 피막 특성을⁸⁾ 유지함을 알 수 있었다. 이를 정리하여 Table 1에 나타내었다.

3.3 TiN 및 ZrN이 코팅된 나사의 부식표면

나사의 코팅효과에 따른 표면의 부식의 정도를 관찰하기 위하여 동전위 양극 분극시험한 후 표면을 FE-SEM을 이용하여 관찰한 결과 Fig. 6, 7 및 8에 나타내었다.

Fig. 6은 코팅하지 않은 나사의 동전위 양극 분극시험 후 촬영한 것으로 (a)는 나사산 부분, (b)는 나사골, 및 (c)는 나사면에서 사진이다. 코팅이 하지 않은 시편은 표면에서 기계적인 가공결함을 따라서 표면이 부식된 양상을 보인다. TiN을 코팅한 경우인 Fig. 7에서 보면 (a)는 나사산과 면에서 부식형태를 보이고 있고 (b)는 코팅한 나사골에서 부식 현상을 보이고 있다. 코팅하기 전 표면과 유사하며 코팅하지 않은 것에 비하여 표면에서 코팅물질이 많이 잔존하고 있다.

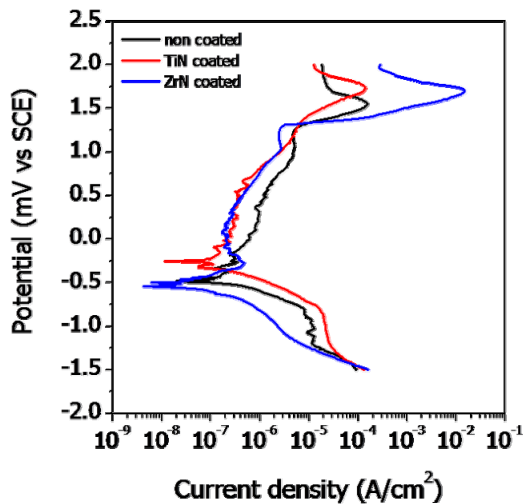


Fig. 5. Potentiodynamic anodic polarization curves of the non-coated, TiN, and ZrN coated abutment screw in deaerated 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.

Table 1. Corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (I_{corr}) and current density at 300 mV (I_{300mV}) of the non-coated, TiN coated, and ZrN coated abutment screw measured from the potentiodynamic anodic polarization curves of Fig. 5

Samples	E_{corr} (mV)	I_{corr} (A/cm ²)	I_{300mV} (A/cm ²)
Non coated	-480	1.38×10^{-6}	9.5×10^{-7}
TiN coated	-262	2.90×10^{-7}	2.85×10^{-7}
ZrN coated	-523	1.04×10^{-6}	2.43×10^{-7}

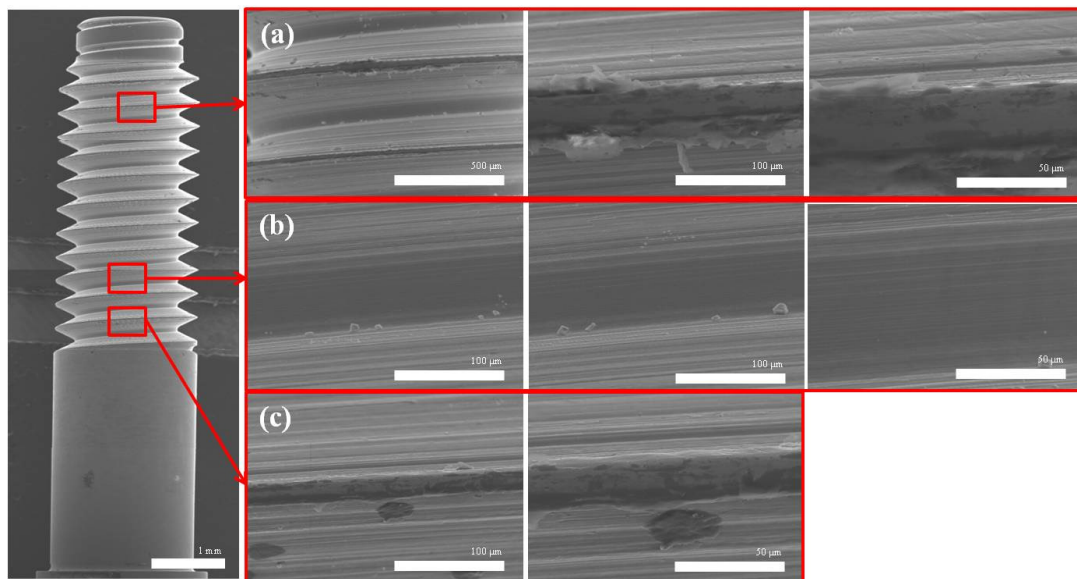


Fig. 6. FE-SEM micrographs showing the corrosion surface of the non-coated abutment screw after the potentiodynamic test in deaerated 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C: (a) screw top, (b) screw valley and (c) screw flank.

Fig. 8은 ZrN를 코팅한 후 부식시험을 한 경우로 (a)는 나사산과 면에서 부식사진을, (b)는 나사골에서 부식사진을 각각 보여 주고 있다. TiN과 유사한 부식표면을 보이고 있으며 코팅물질이 역시 많이 잔존하고 있음을 보이고 있다.

나사의 코팅효과에 따른 표면의 부식의 정도를 관찰하기 위하여 동전위 양극 분극시험한 후 표면을 FE-SEM을 이용하여 조사한 결과, 코팅하지 않은 나사의 경우 표면에서 기계적인 가공결함을 따라서 표면이 침식⁹⁾⁻¹⁰⁾되었고 TiN

을 코팅하면 코팅하기 전의 표면을 그대로 유지하여 침식의 흔적은 찾기가 힘들다. ZrN을 코팅한 경우도 코팅물질이 많이 유지하고 있어 혹은 분위기에서 코팅표면이 잘 유지되어 안정성이 강함을 알 수 있었다.

이와 같이 나사에 AIP법을 이용하여 TiN과 ZrN를 코팅하여 표면의 이온 용출정도를 감소시킴으로써 내구성을 부여하고 파절과 풀림의 원인이 되는 문제를 개선할 수 있으며 또한 구강 내에서 안전한 피막을 형성 유지할 수 있는 방법

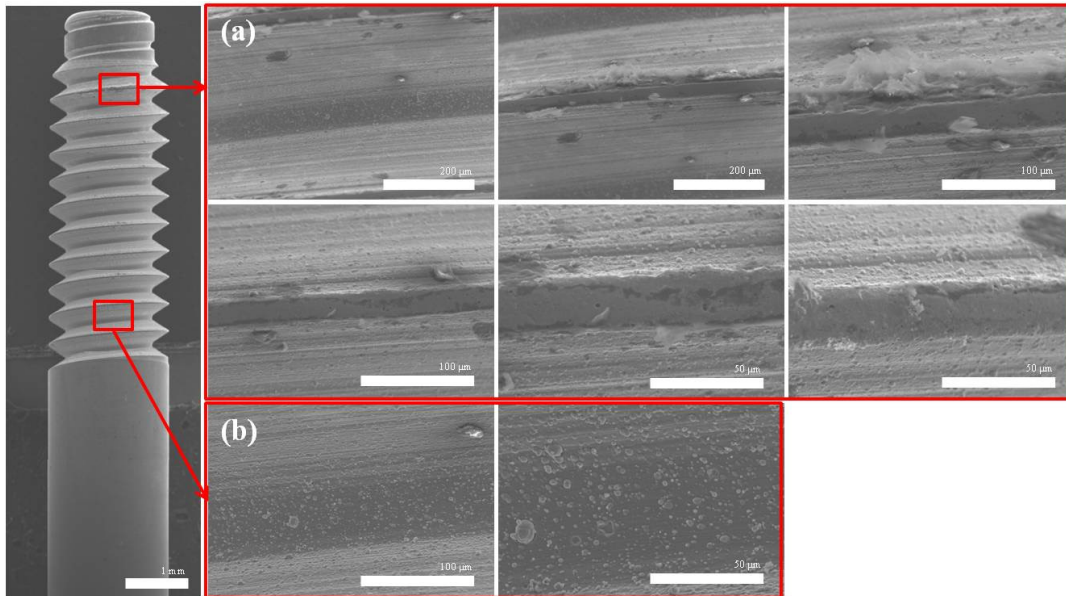


Fig. 7. FE-SEM micrographs showing the corrosion surface of TiN coated abutment screw after potentiodynamic test in deaerated 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C: (a) screw top and flank and (b) screw valley.

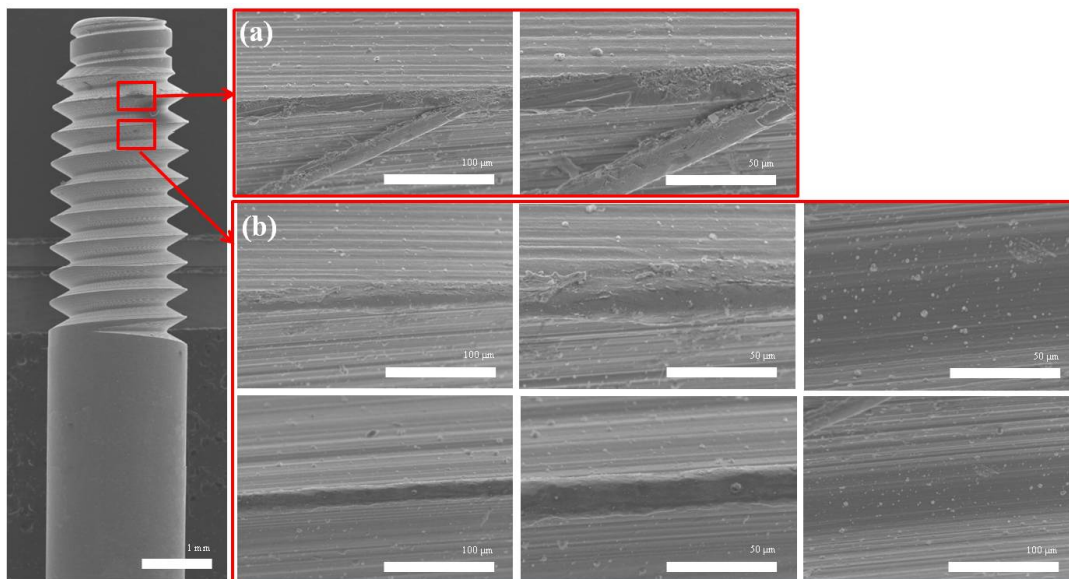


Fig. 8. FE-SEM micrographs showing the corrosion surface of ZrN coated abutment screw after potentiodynamic test in deaerated 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C: (a) screw top and screw flank and (b) screw valley.

으로 그 응용이 가능하다고 사료된다.

참 고 문 헌

4. 결 론

본 연구에서는 AIP법을 이용하여 치과용 어버트먼트 나사에 TiN 및 ZrN 코팅하여 부식특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TiN 및 ZrN 코팅된 경우가 표면에 균질한 피막의 형성으로 기계적인 가공결함이 감소되었음을 표면미세구조분석에 의해 관찰 되었다.

2) TiN 및 ZrN 코팅된 경우가 코팅하지 않은 경우보다 부식전류밀도 및 부동태 전류밀도가 감소하였다.

3) TiN 및 ZrN 코팅된 경우가 코팅하지 않은 경우보다 안정한 부동태 특성을 나타내었다.

이와 같이 나사에 AIP법을 이용하여 TiN과 ZrN를 코팅하여 표면의 거칠기를 감소시킴으로써 구강 내에서 안전한 피막을 유지할 수 있어 내식성을 개선할 수 있는 방법으로 생각된다.

1. Y. M. Shin, E. S. Kim, K. M. Kim, and K. Y. Kum, *J. Kor. Acad. Cons. Dent.*, **29**, 267 (2004).
2. M. K. Son, C. H. Lee, C. H. Chung, Y. H. Jeong, and H. C. Choe, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **41**, 292 (2008).
3. D. M. Kwag, Y. H. Jeong, Y. M. Ko, H. C. Choe, and C. H. Chung, *Kor. Res. Soc. Dent. Mater.*, **38**, 209 (2011).
4. J. Y. Koak, S. J. Heo, I. T. Chang, S. H. Yim, J. Y. Lee, and K. R. Lee, *J. Kor. Acad. Prothodont.*, **41**, 128 (2003).
5. Y. M. Ko and H. C. Choe, *Mater. Sci. Forum*, **539**, 726 (2007).
6. G. Kuhn and B. Tavernier, *L. Jordan, J. Endod.*, **27**, 516 (2001).
7. J. F. Marco, A. C. Agudelo, J. R. Gancedo, and D. Hanel, *Surf. Interface Anal.*, **27**, 71 (1998).
8. C. H. Choe, Y. M. Ko, and J. J. Park, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **38**, 134 (2005).
9. J. B. Foreword, *Corrosion*, ed. by L. Shreir, et al., 2th p. 16 (1987).
10. D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, p. 243 Maxwell Macmillan international editions (1992).