



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2019년

8월

박사학위논문

근관세척액에 따른 ProTaper Gold™
파일의 부식 거동

2019년 8월
박사학위 논문

근관세척액에 따른 ProTaper Gold™ 파일의 부식 거동

조선대학교 대학원

치 의 학 과

김 선 재

김
선
재

근관세척액에 따른 ProTaper Gold™ 파일의 부식 거동

The corrosion behavior of ProTaper Gold™ file
according to root canal irrigants

2019년 8월 23일

조선대학교 대학원

치 의 학 과

김 선 재

근관세척액에 따른 ProTaper Gold™ 파일의 부식 거동

지도교수 민 정 범

이 논문을 치의학 박사학위 신청 논문으로 제출함

2019년 4월

조선대학교 대학원

치의학과

김 선 재

김선재의 박사학위논문을 인준함

위원장	조선대학교	교수	<u>황 호 길 (인)</u>
위 원	전남대학교	교수	<u>황 인 남 (인)</u>
위 원	조선대학교	교수	<u>최 한 철 (인)</u>
위 원	조선대학교	교수	<u>김 흥 중 (인)</u>
위 원	조선대학교	교수	<u>민 정 범 (인)</u>

2019년 06월

조선대학교 대학원

목 차

Abstract	v
I . 서론	1
II . 재료 및 실험방법	3
III . 결과	6
IV . 고찰	13
V . 결론	18
참고문헌	19

표목차

Table 1. Nickel-titanium files and root canal irrigants used in this study...3

Table 2. The corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr}), and corrosion rate of Ni-Ti files obtained from anodic polarization curves after electrochemical test6

Table 3. The solution resistance(R_s), capacitance($\mu\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \text{S}^n$), and polarization resistance(R_p) of Ni-Ti files obtained from curve fitting after AC impedance test8

도목차

Fig. 1. The schematic diagram of electrochemical test equipment.	4
Fig. 2. Duplicated potentiodynamic polarization curves of PTU and PTG after potentiodynamic test in 6% NaOCl and 17% EDTA solution at 25°C: (a) NaOCl and (b) EDTA.	6
Fig. 3. Duplicated cyclic potentiodynamic polarization curve of PTU and PTG after potentiodynamic test in 6% NaOCl and 17% EDTA solution at 25°C: (a) NaOCl and (b) EDTA.	7
Fig. 4. Equivalent circuit for Ni-Ti files after impedance test.	7
Fig. 5. Duplicated Bode plots and Bode-phase plots of PTG and PTU after AC impedance test in 6% NaOCl and 17 % EDTA solutions at 25±1°C: (a) Bode plots and (b) Bode-phase plots in 6% NaOCl, (c) Bode plots and (d) Bode-phase plots in 17% EDTA.	8
Fig. 6. FE-SEM morphologies and EDS peaks of PTU before corrosion test: (a), (b) surface of PTU and (c) EDS peaks of PTU surface.	9
Fig. 7. FE-SEM morphologies and EDS peaks of PTG before corrosion test: (a), (b) surface of PTG and (c) EDS peaks of PTG surface.	9
Fig. 8. FE-SEM morphologies of PTU and PTG after corrosion test in 6% NaOCl solution: (a), (b) surface of PTU and (c), (d) surface of PTG.	10
Fig. 9. FE-SEM morphologies of PTU and PTG after corrosion test in 17% EDTA solution: (a), (b) surface of PTU and (c), (d) surface of PTG.	10

Fig. 10. FE-SEM morphologies and EDS peaks of PTU. (a) surface of PTU, (b) EDS peaks of PTU surface in 6% NaOCl solution.11

Fig. 11. FE-SEM morphologies and EDS peaks of PTG. (a) surface of PTG, (b) EDS peaks of PTG surface in 6% NaOCl solution.11

Fig. 12. FE-SEM morphologies and EDS peaks of PTU. (a) surface of PTU, (b) EDS peaks of PTU surface after corrosion test in 17% EDTA solution.12

Fig. 13. FE-SEM morphologies and EDS peaks of PTG. (a) surface of PTG, (b) EDS peaks of PTG surface after corrosion test in 17% EDTA solution.12

ABSTRACT

Corrosion behavior of ProTaper Gold™ file according to root canal irrigants

Kim SunJae

Advisor : Prof. Mim JeongBum, DDS, Ph.D.

Department of Dentistry,

Graduate School of Chosun University

Currently, there are two different types of alloys mainly used for endodontic instruments, stainless steel and nickel-titanium (Ni-Ti). Endodontic Ni-Ti files were introduced in 1988 and many clinicians have used it to date. They have a lot of advantages: super-elasticity, efficiency, reduced treatment time and procedural error, such as apical transportation during canal preparation. Despite having many advantages, there is a disadvantage; it shows fatigue failure due to the effect of repeated stress in curved canals.

Clinicians use endodontic irrigants to remove infectious sources in inaccessible areas (dentinal tubules, accessory canals, isthmuses). The effect of irrigants to fatigue fracture of endodontic instruments is reported but only few studies have been conducted about risks associated with failure by surface roughness using root canal irrigants. This study evaluated corrosion susceptibility of heat-treated Ni-Ti instruments in commonly used root canal irrigants and probability of fatigue failure.

Two types of Ni-Ti rotary instruments and endodontic irrigants were subjected: ProTaper™ Gold (PTG, Dentsply, Tulsa Dental Specialties, Tulsa, OK, USA), ProTaper® Universal (PTU, Dentsply Maillefer, Ballaigues, Switzerland) and 6% NaOCl, 17% EDTA. Potentiodynamic test (PD), cyclic potentiodynamic polarization test (CPPT) and AC impedance test were conducted to evaluate corrosion behavior using potentiostat (Parstat 2273, Princeton Applied Research, USA). The surface of instruments before and after corrosion was observed using a field-emission

scanning electron microscopy (FE-SEM, S-4800 Hitachi, Japan) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS, E-MAX, Horiba Co., Japan) analysis.

PTG had high corrosion potential and low current density. There is more severe corrosion in NaOCl. In AC impedance test, PTG shows high polarization resistance and low in NaOCl. PTG has less corrosion such as pitting corrosion, and its surface was eroded a lot in NaOCl. PTG shows a smoother surface than PTU and it has less defect on the surface.

The results imply that the fatigue life of Ni-Ti instruments is associated with surface roughness and a higher fatigue resistance of PTG than PTU. The result that much corrosion exist in NaOCl than EDTA which implies that fatigue life will decrease in NaOCl.

1. 서론

근관내 감염된 조직과 미생물 등을 기계적으로 제거하고¹, 직접적인 기구조작으로 제거하기 어려운 부분(상아세관, 부근관, isthmus 등)의 감염조직에 세척액을 이용한 화학적인 세척은 성공적인 근관치료를 위해 필요하다.

수동식 또는 전동식 근관치료용 기구를 이용한 기계적 기구조작은 효과적인 세척과 멸균에 효과적이다. 기계적 제거를 위해 사용되는 기구 중 스테인레스 스틸(stainless-steel, SS) 파일과 니켈-티타늄(nickel-titanium, Ni-Ti) 파일이 대표적이다. 근관치료용 Ni-Ti 기구는 1988년에 소개되어 현재까지 많은 임상가들이 사용하는 기구이다. Ni-Ti 전동 파일은 SS 파일에 비해 초탄성, 삭제효율, 근관의 성형 및 확대할 때 치근단 변위(apical transportation)의 감소와 치료시간을 줄이는데 유리하기 때문에 많이 사용되고 있다².

많은 장점에도 불구하고 NiTi 전동파일들은 근관 내에서 파절 위험성이 높다고 보고되고 있다³. Ni-Ti 전동파일의 파절은 SS 파일과 달리 전구증상이나 표면결함을 발견하기 어렵기 때문에 파절을 예측하기 어렵다. Sattapan 등은 연구에서 파일의 파절을 두 가지로 분류하였다. 하나는 비틀림에 의한 파절(torsional fracture)이고 다른 하나는 반복 피로(cyclic fatigue)에 의한 굴곡 파절(flexural fracture)이다⁴. 비틀림 파절은 파일의 끝이 근관벽에 끼인 상태로 회전하면서 탄성한계를 초과할 때 발생하는데 이 때 파절 부위에 소성변형(plastic deformation)이 나타난다. 굴곡 파절은 만곡된 근관에서 지속적인 압축응력과 인장응력을 받을 경우 반복 피로에 의해 금속에 균열이 생기고 이러한 균열이 성장하여 결국 파절이 발생하는데 소성변형은 관찰되지 않는다. 파면조직시험(fractography)는 이러한 표면의 형태를 다양한 배율의 현미경을 이용하여 관찰하는 검사로, 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 통한 파절 단면의 관찰 시, Ni-Ti 전동파일에서 주로 발생하는 파절은 반복적인 피로에 의한 굴곡 파절이라고 보고되고 있다⁵.

근관세척은 근관치료에서 중요한 과정으로 근관세척 용액은 기계적 기구조작을 통한 근관내 미생물이나 조직잔사 등의 제거를 용이하게 하고 근관내 유기 및 무기 조직을 용해시키며 항균작용을 하기도 한다⁶.

차아염소산나트륨(sodium hypochlorite, NaOCl)과 에틸렌디아민사아세트산

(ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA)는 근관 치료에서 자주 사용되는 근관세척 용액이다. NaOCl은 0.5~6 %의 농도로 근관 내에서 소독, 용해 및 윤활 목적으로 사용되며, EDTA는 도말층과 무기 파편을 제거하는데 사용되는데(6), NaOCl과 EDTA는 치과용 기구의 금속 표면에 부식을 일으킬 수 있어 파일의 파절 저항에 부정적인 영향을 줄 수 있다고 보고되고 있다^{7,8}.

Ni-Ti 파일의 단점을 극복하고 향상된 성능을 위해, 파일 단면이나 테이퍼 등 외형에 변화를 주거나, 전해연마(electropolishing), 또는 열처리를 한 제품들이 판매되고 있다. 이중 최근 ProTaper Gold™ (PTG, Dentsply, Tulsa Dental Specialties, Tulsa, OK, USA)가 소개되었는데 PTG는 ProTaper® Universal (PTU, Dentsply Maillefer, Ballaigues, Switzerland)과 동일한 기하학적 구조를 가지고 파일 구성 역시 shaping file과 finishing file로 동일하지만 새로운 열처리를 통해 주기적인 피로에 대한 저항력이 더 크고 유연하다고 보고되고 있다⁹.

Ni-Ti 전동 파일들은 초탄성으로 인해 SS 파일처럼 꼬아서 만들지 못하고 절삭 가공하여 제조한다. 이러한 제조과정 중 발생하는 표면결함(milling marks, pits, scratch, roll-over)¹⁰과 기구의 사용 중 발생하는 결함 등은 근관세척제에 의한 부식으로 인해 피로파절의 균열기시점(crack initiation)을 악화시키는 요인이 될 수 있다.

따라서 본 연구의 목적은 NaOCl과 EDTA 용액에 침전시킨 열처리된 Ni-Ti 기구의 부식거동(corrosion behavior)을 평가하여 근관세척액과 Ni-Ti 기구에 따른 파절 위험성을 예측하기 위함이다.

II. 재료 및 실험방법

가. 연구재료

Ni-Ti 전동 파일은 사이즈 F2, 길이 25mm의 ProTaper Gold™ (PTG, Dentsply, Tulsa Dental Specialties, Tulsa, OK, USA)와 ProTaper® Universal (PTU, Dentsply Maillefer, Ballaigues, Switzerland)를 시편으로 사용하였다. 실험용액은 25 ± 1°C에서 6% NaOCl과 17% EDTA 용액을 사용하였다(Table 1).

나. 연구방법

Ni-Ti파일의 부식특성을 평가하기 위하여 정전위차계(potentiostat/galvanostat 2273, EG&G, USA)를 이용하여 동전위분극시험(potentiodynamic polarization test)과 순환동전위분극시험(CPPT, cyclic potentiodynamic polarization test), 교류임피던스측정시험(AC impedance test)을 시행하였다. 기준전극(reference electrode)으로 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하고, 보조전극(counter electrode)으로 고밀도 탄소전극을 사용하였으며, 작업전극(working electrode)으로는 Ni-Ti 파일을 사용하였다(Fig. 1).

Table 1. Nickel-titanium files and root canal irrigants used in this study

Materials	Brands/name	Manufacturers
Nickel-titanium files	ProTaper™ Gold	Dentsply, Tulsa Dental Specialties, Tulsa, OK, USA
	ProTaper® Universal	Dentsply Maillefer, Ballaigues, Switzerland
Root canal irrigants	SENSE CLEANER(NaOCl)	Sunjinbio, Gwangmyung, Gyeonggido, Korea
	MD-Solution™ EDTA	MDCLUS Co., Cheongju, Chungbuk, Korea

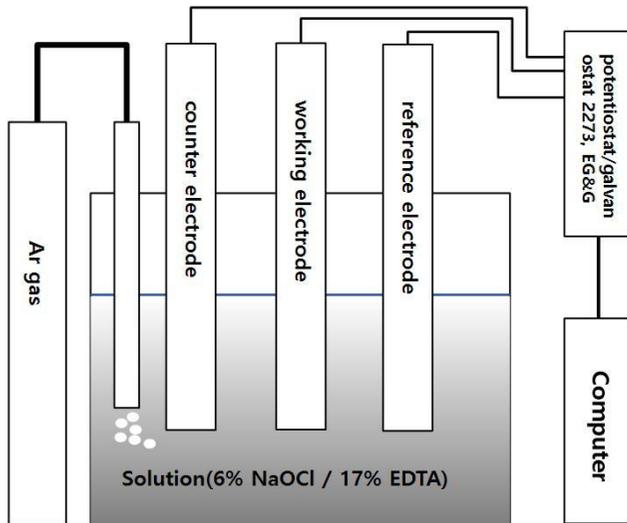


Fig. 1. The schematic diagram of electrochemical test equipment.

a. 동전위분극시험 및 순환동전위분극시험

Ni-Ti 파일의 일반적인 부식특성을 조사하기 위하여 100mV/min의 주사속도로 동전위분극시험과 CPPT를 실시하였다. 동전위분극시험은 -750 mV 에서 +1000 mV까지 전위를 가하여 시험을 하였고, CPPT는 forward scan으로 -750 mV 에서 +1500 mV까지 전위를 가한 후 0mV까지 backward scan을 하여 부식전위, 부식전류밀도, 부동태전류밀도를 측정하였다.

b. 교류임피던스시험

교류임피던스시험은 동전위분극실험과 같은 용액에서 측정하였고, 임피던스 측정장치로 frequency response detector (Model 2273, EG & G, USA)를 사용하였다. 개방회로 전위(open circuit potential)에서 10 mHz에서 100 kHz까지의 주파수 영역을 사용하여 Bode plot 과 Bode-phase plot을 얻었고 이로부터 캐패시턴스 값, 분극저항(R_p)값과 용액의 저항(R_Ω)값을 조사하여 파일표면에서 부식특성을 정교하게 분석하였다.

c. 표면관찰

부식시험 전과 후 시편의 표면은 field-emission scanning electron

microscopy(FE-SEM, S-4800 Hitachi, Japan) 및 energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS, E-MAX, Horiba Co., Japan)를 사용하여 morphology와 표면의 성분분포를 관찰하였다.

III. 결과

1. 동전위분극시험 및 순환동전위분극시험

동전위분극시험 후 NaOCl 용액에서 PTG는 PTU보다 부식전위 값이 높게 나타났고 EDTA 용액에서는 PTU가 높게 나타났다(Fig. 2). NaOCl 용액에서 부식 전위는 PTG가 541.163mV, PTU는 244.418mV로 PTG가 PTU보다 높게 나왔고 부식전류밀도는 PTG가 $2.149 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$, PTU는 $1.092 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ 로 PTG가 PTU보다 낮게 나왔다. EDTA 용액에서 부식전위는 PTU가 -188.525mV, PTG는 -255.464mV로 PTG가 PTU보다 다소 낮게 나왔으나, 부식전류밀도는 EDTA 용액에서 PTG가 $1.15329 \times 10^{-10} \text{A/cm}^2$, PTU는 $4.32548 \times 10^{-10} \text{A/cm}^2$ 로 PTG가 PTU보다 낮게 나왔다(Table 2). 용액간 비교에서는 NaOCl 용액이 EDTA 용액에 비해 부식전위, 부식전류밀도 모두 높게 나왔다.

Table 2. The corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(i_{corr}), corrosion rate of Ni-Ti files obtained from anodic polarization curves after electrochemical test

Solutions	Specimens	E _{corr} (mV)	i _{corr} (A/cm ²)	Corrosion Rate (mpy)
NaOCl	PTU	244.418	1.092×10^{-6}	3.4462×10^{-2}
	PTG	541.163	2.149×10^{-7}	6.7766×10^{-3}
EDTA	PTU	-188.525	4.32548×10^{-10}	1.3639×10^{-5}
	PTG	-255.464	1.15329×10^{-10}	3.6365×10^{-6}

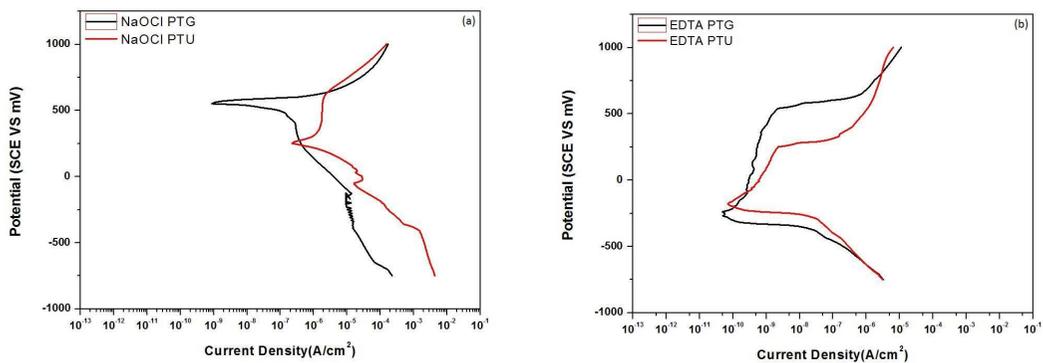


Fig. 2. Duplicated potentiodynamic polarization curves of PTU and PTG after potentiodynamic test in 6% NaOCl and 17% EDTA solution at 25°C: (a) NaOCl, (b) EDTA.

순환동전위분극시험에서 backward scan 시, NaOCl과 EDTA에서 PTG와 PTU 둘 다 forward scan보다 전방에서 내려왔으며 PTG가 PTU보다 넓은 간격이 관찰되었다 (Fig. 3).

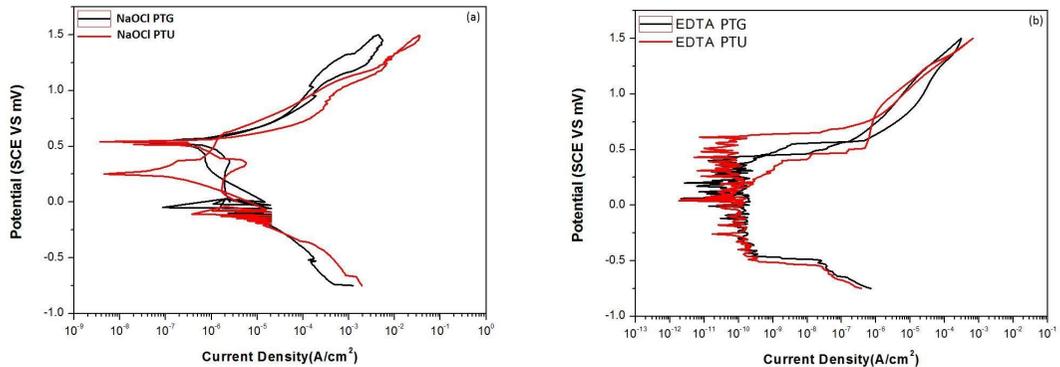


Fig. 3. Duplicated cyclic potentiodynamic polarization curve of PTU and PTG after potentiodynamic test in 6% NaOCl and 17% EDTA solution at 25°C: (a) NaOCl and (b) EDTA.

2. 교류임피던스시험

교류임피던스시험 후 측정된(msd: measured) 곡선으로부터 전기화학적 값을 얻기 위하여 등가회로(equivalent circuit)를 사용하여 커브피팅(curve fitting)을 하여 계산된(cal: calculated)값을 얻었다(Fig. 4).

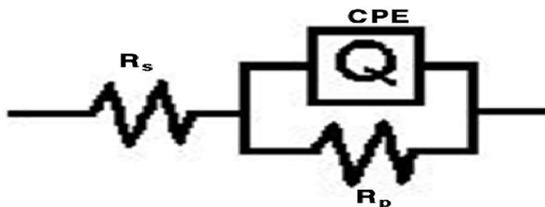


Fig. 4. Equivalent circuit for Ni-Ti files after impedance test.

시험 결과 NaOCl 용액에서 PTU의 분극저항은 $4.979 \times 10^5 \text{M}\Omega$ 이고, PTG는 $4.892 \times 10^5 \text{M}\Omega$ 으로 나왔고, EDTA 용액에서는 PTU는 $1.322 \times 10^6 \text{M}\Omega$, PTG는 $9.927 \times 10^6 \text{M}\Omega$ 으로 측정되었다 (Table 3). NaOCl 용액에서는 PTU가 PTG보다 분극저항 값이 약간 높게 나왔고 EDTA 용액에서는 PTG가 PTU보다 높게 나왔다(Fig 5). 용액의 저항값은 NaOCl에서 PTU와 PTG는 각각 3.012 Ω , 2.473 Ω 이고, EDTA에서는 3.379 Ω 와 3.588 Ω 로 측정되었다.

Table 3. The solution resistance(R_s), capacitance($\mu F/cm^2 \cdot S^n$), and polarization resistance(R_p) of Ni-Ti files obtained from curve fitting after AC impedance test

Solutions	Specimens	$R_s(\Omega)$	CPE ($\mu F/cm^2 \cdot S^n$)	n_1	$R_p(M\Omega)$
NaOCl	PTU	3.012	2.048×10^{-6}	1	4.979×10^5
	PTG	2.473	5.331×10^{-6}	0.9506	4.892×10^5
EDTA	PTU	3.379	9.576×10^{-6}	0.9254	1.322×10^6
	PTG	3.588	5.114×10^{-6}	0.9432	9.927×10^6

캐패시턴스 값은 NaOCl에서 PTU는 $2.048 \times 10^{-6} \mu F/cm^2 \cdot S^n$, PTG는 $5.331 \times 10^{-6} \mu F/cm^2 \cdot S^n$ 이 나왔고, EDTA에서는 PTU는 $9.576 \times 10^{-6} \mu F/cm^2 \cdot S^n$, PTG $5.114 \times 10^{-6} \mu F/cm^2 \cdot S^n$ 으로 측정되었다.

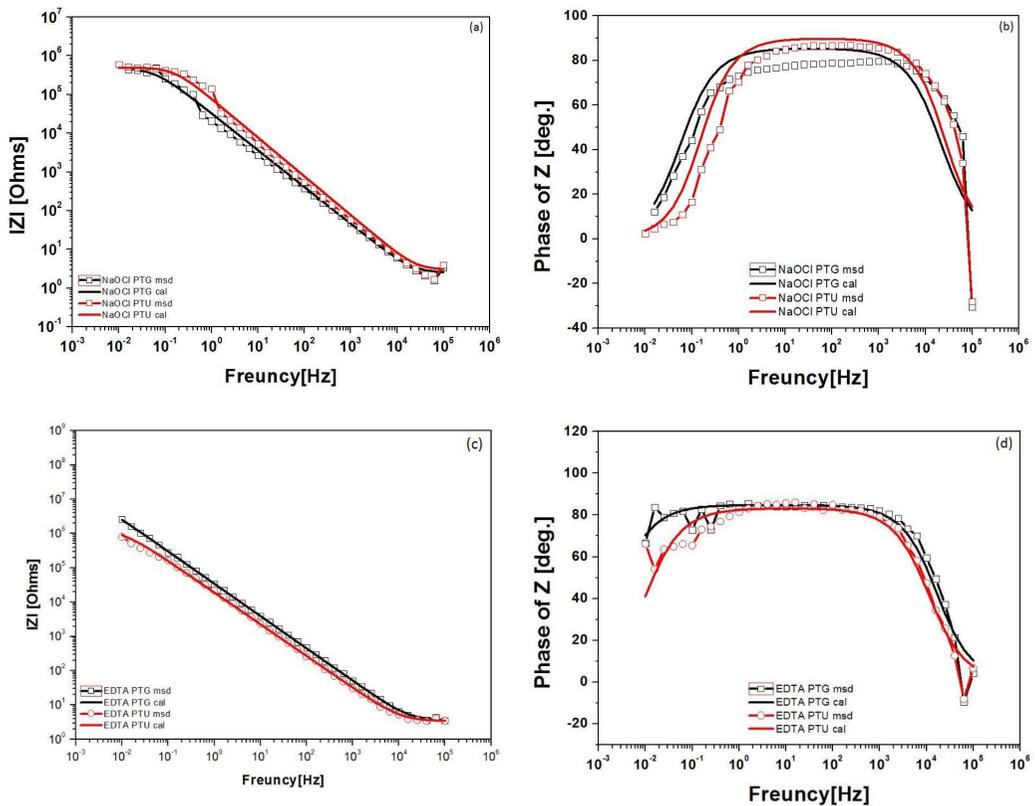


Fig. 5. Duplicated Bode plots and Bode-phase plots of PTG and PTU after AC impedance test in 6% NaOCl and 17 % EDTA solutions at $25 \pm 1^\circ C$: (a) Bode plots and (b) Bode-phase plots in 6% NaOCl, (c) Bode plots and (d) Bode-phase plots in 17 % EDTA solution.

*msd:measured, cal:calculated.

3. 표면관찰

실험 전 PTU 표면에서 scratch, roll-over 같은 가공결함이 관찰되었고, PTG는 표면에서 PTU에 비해 매끄러운 표면이 관찰되었다. EDS 결과 PTG, PTU 모두 Ti, Ni, O가 검출되었다(Fig 6,7).

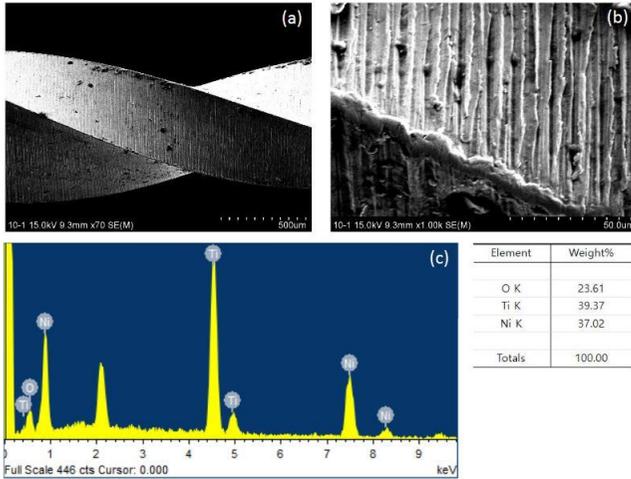


Fig. 6. FE-SEM morphologies and EDS peaks of PTU before corrosion test: (a), (b) surface of PTU and (c) EDS peaks of PTU surface.

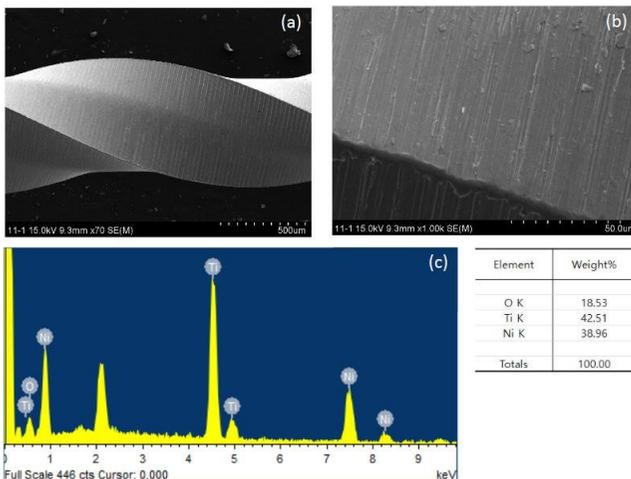


Fig. 7. FE-SEM morphologies and EDS peaks of PTG before corrosion test: (a), (b) surface of PTG and (c) EDS peaks of PTG surface

부식 후 FE-SEM으로 PTG와 PTU의 표면을 관찰한 사진에서 PTU는 부식 전과 비교 시 더욱 거친 표면이 관찰되었고 PTG는 PTU에 비해 덜 거친 표면이 관찰되었다 (Fig. 8,9).

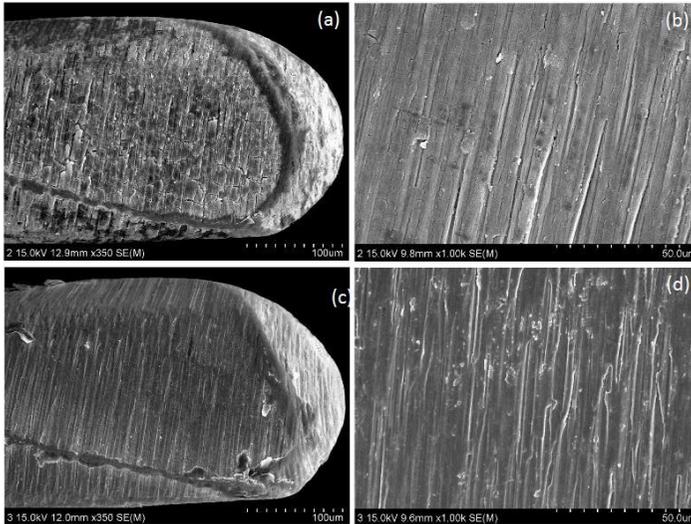


Fig. 8. FE-SEM morphologies of PTU and PTG after corrosion test in 6% NaOCl solution: (a), (b) surface of PTU and (c), (d) surface of PTG

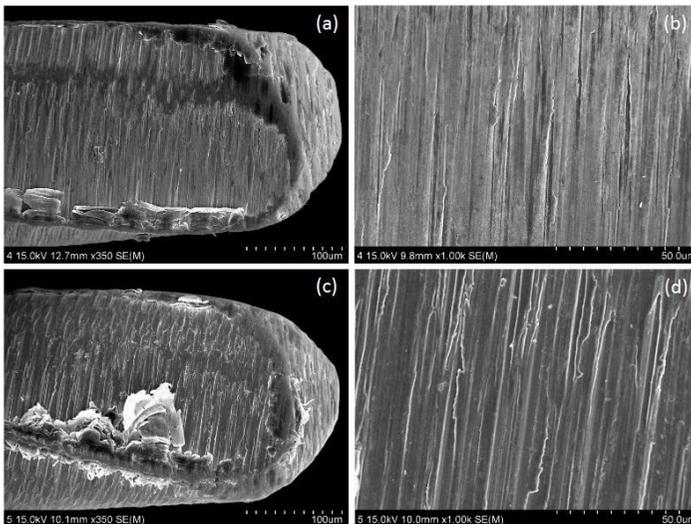


Fig. 9. FE-SEM morphologies of PTU and PTG after corrosion test in 17% EDTA solution: (a), (b) surface of PTU and (c), (d) surface of PTG

부식 후 FE-SEM과 EDS로 PTG와 PTU의 표면과 표면에 형성된 부식생성물의 조성을 조사한 결과, PTU 및 PTG표면에서 성분의 차이는 없고 NaOCl과 EDTA 용액에서는 부식 전과 비교시 부식 후에는 EDTA 경우 성분의 차이는 없으나 NaOCl의 경우 Na와 Cl이 표면에서 검출되었다(Fig. 10, 11, 12, 13).

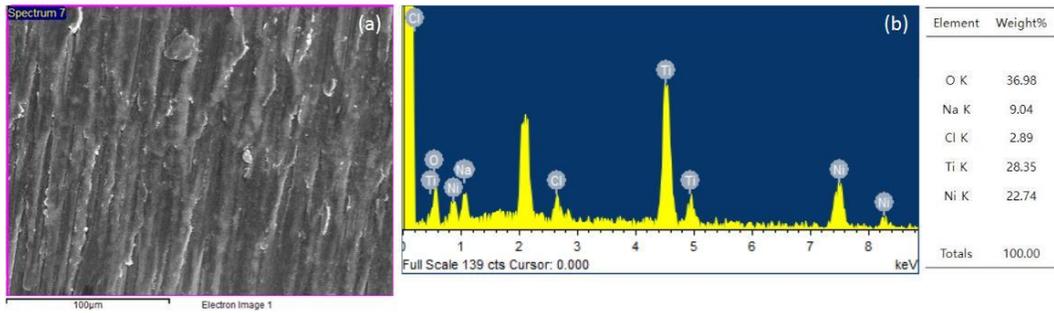


Fig. 10. FE-SEM morphologies and EDS peaks of PTU after corrosion test in 6% NaOCl solution. (a) surface of PTU and (b) EDS peaks of PTU surface.

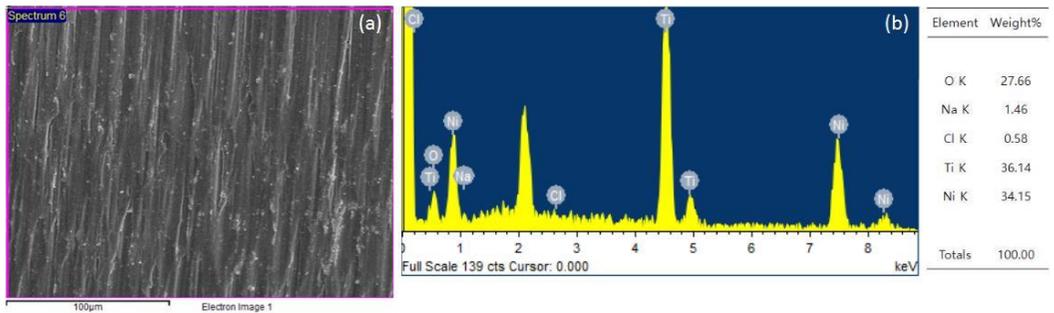


Fig. 11. FE-SEM morphologies and EDS peaks of PTG after corrosion test in 6% NaOCl solution. (a) surface of PTG, (b) EDS peaks of PTG surface.

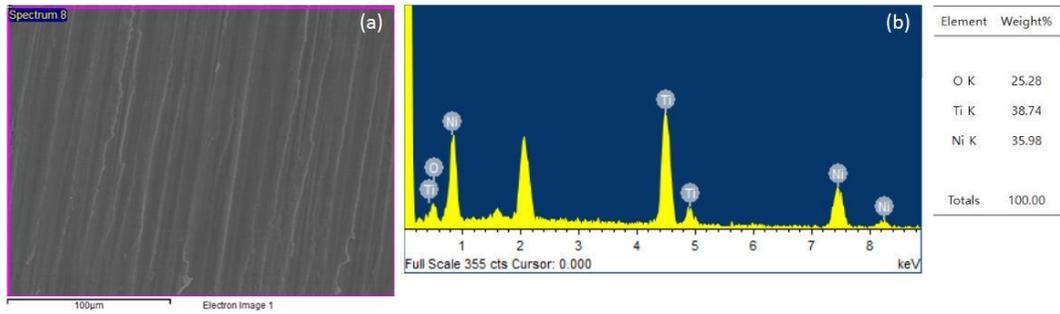


Fig. 12. FE-SEM morphologies and EDS peaks of PTU after corrosion test in 17% EDTA solution. (a) surface of PTU, (b) EDS peaks of PTU surface

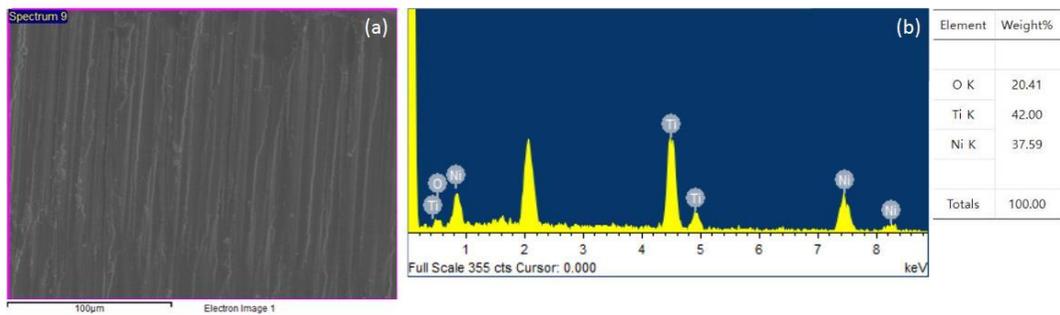


Fig. 13. FE-SEM morphologies and EDS peaks of PTG after corrosion test in 17% EDTA solution. (a) surface of PTG, (b) EDS peaks of PTG surface.

IV. 고찰

Ni-Ti 합금은 제조방법에 따라 기계적 성질의 차이를 보이는데 열처리 방법에 따라 미세구조와 상변환을 보이고 결국 다른 기계적 성질을 야기하게 된다¹¹. PTG는 PTU와 비교시, 제조사의 독점적 열처리를 통해 austenite finishing temperature(A_f)가 약 50°C로 상승하여 약 35°C인 근관내에서 사용 시 주로 martensite나 R-phase로 존재하기 때문에 유연성과 피로저항성의 향상을 보이며 형상 기억 효과를 가지게 된다¹². 또한 PTG는 표면에 금색을 띄는데¹³, 이러한 색은 표면처리에 의한 색깔의 변화로 판단된다.

근관 형성을 위해 파일을 사용하여 기구조작 시, 근관 내에는 치수잔사나 감염된 조직 등의 유기물과 상아질 절편과 같은 무기질이 발생한다. 이는 근관 세척 또는 근관 내 침약의 침투를 방해하고 근관 충전을 방해한다. 따라서 근관 내 잔존하는 세균, 괴사된 조직과 도말층을 제거하기 위해 근관세척액의 사용이 중요하다. NaOCl은 유기물의 용해작용과 항균 작용이 있지만 도말층의 무기물을 제거하지 못하기 때문에 EDTA, 구연산(citric acid)같은 킬레이트제가 필요하다^{6,14}.

파일은 근관 내에서 세척액이 존재하는 상태에서 사용되는데, 이는 금속에 부식을 발생시키는 위험요인이 되고 결국 파일의 파절저항성에 좋지 않은 영향을 주게 된다. Peters 등의 연구에서 NaOCl에 의한 부식은 피로 및 비틀림 파절에 대한 저항을 잠재적으로 제한하는 요인이 된다고 보고하였고⁸, Pedulla 등은 EDTA에 침전한 Ni-Ti 파일의 피로파절 저항성에 영향을 준다고 보고하였으며¹⁵, Ametrano 등은 NaOCl과 EDTA 용액에 Ni-Ti 파일을 침전시킨 후 atomic force microscopy(AFM)를 이용하여 표면을 분석한 결과, 두 용액에 의해 파일의 표면에 부식이 발생함을 발견하였다¹⁶. 근관세척 용액이 Ni-Ti 파일의 파절에 영향을 주지 않는다는 연구가 존재하나^{17,18} 이는 파일을 근관세척 용액에 침전시키고 세척과 건조 과정을 거친 후 실험한 연구였다. 그러나 실제 임상에서는 파일이 근관내에서 근관세척 용액과 지속적으로 접촉된 상태에서 작용하므로 임상과 유사한 상태에서 실험한 연구에서는 근관세척 용액이 파일의 파절 저항성에 영향을 있다고 보고하였다^{12,19}.

파일의 NaOCl 용액이나 EDTA 용액에서 금속이온의 용출을 알아보는 방법으로 여러 가지가 있으며 대표적인 방법 중 하나가 전기화학적인 시험방법이다. 금속이온의 용출이란 일반적으로 Ni-Ti파일과 같은 금속표면이 타액과 같은 수용액에 노출 되면 스크래치 등과 같은 표면의 불균일성 때문에 양극부위와 음극부위가 형성되

어 국부전지작용에 의해 금속이온이 용출되며 이를 통해 전기화학적 반응이 진행된다고 한다. 양극부에서는 금속이 이온으로 용출되고, 음극부에서는 전자를 받아 수소발생반응(또는 산소환원반응)이 일어나 전하적으로 양쪽이 균형을 이루게 된다. 금속의 용출 반응은 금속의 산화반응과 용액 내의 환원반응으로 구성되어 있으며 환원반응은 용액 내에 존재하는 용존산소의 환원 반응과 수소이온의 환원에 의한 수소 발생 영역으로 구분할 수 있다. 동전위분극시험은 이를 이용하여 용출되는 전하량을 측정하는 방법이며, 여러 가지 부식측정방법으로 합금의 종량감소를 측정하거나 전해질에 의해 녹아있는 금속이온의 양을 측정하는 방법들이 있지만 장시간의 실험기간이 필요하기 때문에 최근에 전기화학적 방법을 이용하고 있다. Ni-Ti 파일과 같이 표면에 부동태피막을 형성하는 재료는 Fig. 1,2와 같은 양극분극곡선을 나타낸다. 금속이온의 용출속도의 관점에서 볼 때 금속의 부동태화는 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내는 분극곡선으로 알 수 있다²⁰.

부식전위(E_{corr})는 특정용액에서 물질의 이온화되는 경향을 나타내는 값으로 부식이 발생하는 전위이다. 일반적으로 부식전위가 높을수록 초기 부식이 발생하기 전까지 부식저항성이 높음을 나타낸다. 부식전류밀도(I_{corr})는 부식전위값을 가질 때의 전류밀도로, 표면에서 용출되는 이온의 수나 전자수를 의미한다. 부식전류밀도는 부식이 시작된 후 부식이 얼마나 많이 일어났는지 비교하는데 유용하다. 전위가 증가하면 금속이 활성화되고 전류밀도 즉, 부식속도가 지수의 함수로 증가되는데 인가전위가 초기 부동태화전위(E_{pp})에 도달하면 부동태피막의 생성으로 반응성이 감소하고 전류밀도는 부동태구역 전류밀도(I_p)인 낮은 값으로 나타난다. 부동태 통과구역 이하에서는 전위가 증가되더라도 부동태구역에서 전류밀도는 I_p 로 유지되지만 그 이상으로 전위가 증가하면 부동태피막의 파괴로 금속용출이 다시 활성화되어 전류밀도가 증가하게 된다.

본 실험에서는 NaOCl 용액에서 PTG가 PTU보다 부식전위가 높고 부식전류밀도가 낮게 측정되었다. 이를 통해 PTG가 NaOCl 용액에서 부식이 늦게 발생하고 부식이 덜 발생한 것으로 보아 부식저항성이 높음을 알 수 있었다. EDTA 용액에서 부식전위와 부식전류밀도는 PTG가 PTU보다 낮았는데 PTG가 EDTA 용액에서 부식은 다소 빨리 시작되나 부동태피막의 형성영역이 크게 나타나 내식성이 우수함을 알 수 있으며 부식된 양은 더 적음을 알 수 있었다. 용액간 비교에서 NaOCl 용액이 EDTA 용액보다 부식전위 값이 높게 나타났는데 NaOCl 용액에서 부식전위가 높게 나온 이유는 pH에 의한 영향으로 EDTA 용액은 산성이고 NaOCl 용액은 염기성이기 때문

에 기인한 것으로 판단된다²¹. 타 연구에서는 EDTA 용액이 NaOCl 용액보다 부식이 더 많이 나타났다고 보고되었으나¹⁶, 본 실험에서 NaOCl의 부식전위가 높게 나왔지만, 산화피막을 형성하는 부동태영역의 전류밀도가 10^{-5} 대에 있으며 EDTA는 3 order 정도 감소한 10^{-9} 대에 존재하여 내식성이 크게 감소함을 보인다. 또한 NaOCl 용액에서는 부동태피막의 형성영역이 크게 감소하여 내식성이 감소함을 나타내었다. 부식전류밀도는 NaOCl 용액이 EDTA 용액보다 높게 나타났는데, EDTA는 사용 가능한 모든 이온이 결합되면 평형상태로 더 이상 반응하지 않는 자기 제한성 (self-limiting)이 있고, NaOCl은 Ni-Ti 파일의 기구 표면으로부터 선택적으로 nickel을 제거하여 미세공식(micropitting)을 생성하기 때문에²² 이로 인해 부식이 진행될수록 표면적이 넓어져 부식전류밀도의 차이가 크게 난 것으로 보인다. 또한 표면개질여부에 따라서도 표면처리한 시편이 부동태피막을 형성하는 영역이 크게 증가한 모습을 보여 표면처리한 경우가 표면을 안정적으로 제공함으로써 내식성이 우수함을 알 수 있다.

양극분극곡선상에서 보면 부동태피막천이영역(transpassive region)이 있는데 부동태피막을 형성하는 표면이 이 이온이 존재하는 용액에 노출되면 부동태영역에서 필연적으로 나타나는데 이때의 전위를 공식전위라고 한다. 공식전위(E_{pit})는 안정한 부동태피막이 파괴되면서 나타나는 전위로 부동태 피막 형성 후 지속적인 전류가 흐르면서 부동태막이 용해되고 다시 전류가 흐르게 되는 과부동태영역으로 진입하는데 이때 backward scan을 통해 부동태 피막의 공식 형성과 회복능력을 평가할 수 있다. 공식(pitting corrosion)은 짧은 시간의 접촉에서는 발생하지 않는다고 보고되었지만^{12,19}, 스크래치와 같은 결함이 존재하는 부위에서 전하의 용출로 계속 깊게 부식이 되는 결과로 결국 반복 하중이 작용 시에는 균열의 핵생성과 성장이 쉽게 발생하게 된다. backward scan시 기존 곡선보다 위에서 내려올 경우 회복이 우수하다고 할 수 있다. PTG 경우 부동태 피막 회복 능력이 PTU보다 좋은 결과를 보이는데 이를 통해 부식저항성이 더 우수함을 알 수 있다. 또한 backward scan 후 곡선이 forward scan의 곡선 하방으로 내려간 간격이 넓을수록 공식이 심함을 알 수 있는데 PTG의 경우 PTU에 비하여 공식은 적었으며 용액 중 NaOCl 용액이 EDTA 용액보다 부식이 심하였다. 이는 EDTA에 의해 형성된 부동태 피막이 NaOCl에 의해 형성된 것에 비해 안정되고 내구성이 있기 때문으로 생각된다²³. 즉, CPPT 시험은 표면에 형성된 부동태피막(passive film)을 인위적으로 부식시키고 나서

다시 산화피막을 형성시켜 보면 재부동태화(repassivation)가 이루어지는데 이를 근거로 공식저항(pitting resistance)을 측정하는 방법으로 높은 전위에서 재부동태화가 이루어지면 내공식성이 우수하다는 것이다. 연구결과에서 EDTA 및 PTG에서 높은 재부동태화전위(repassivation potential)를 보이는데 이는 내공식성이 우수함을 나타낸다.

교류임피던스시험은 직류대신 작은 진폭 및 주파수를 가진 교류를 작업 전극에 가해 실수부와 허수부의 임피던스 값을 얻는 방법이다²⁰. 이는 기존의 직류 분극법으로는 접근하기가 곤란한 세라믹특성을 갖는 TiN 및 ZrN과 같은 피막이나 유기물 코팅(organic coating)된 시편의 이온용출과정을 시편표면과 용액계면 반응해석 등의 평가에 응용되고 있다. 금속이 전해액 내에 존재할 때 금속표면과 수용액의 계면에서 생기는 전기 이중층 캐퍼시턴스(C_d)와 활성화분극에 필요한 전하이동저항 성분(charge transfer resistance : R_{ct})와 확산임피던스(diffusion impedance : Z_d)가 조합된 등가회로를 구성할 수 있다. 교류임피던스 시험은 분극저항과 용액의 저항을 통해 부식 저항성을 평가하여 Bode plot과 Bode phase plot을 얻을 수 있다. Bode plot 좌측 상단 끝은 분극저항과 용액의 저항을 합한 값이고 우측 하단 끝은 용액의 저항값이다. 양측 값의 차이가 클수록 분극저항 값이 크다는 것을 알 수 있다. 분극저항의 역수가 부식속도에 비례하기 때문에 분극저항이 클수록 부식 저항성이 크다. 본 연구에서 분극저항 측정시, NaOCl 용액에서는 PTG가 PTU보다 약간 낮게 나왔으나 캐퍼턴스값이 크게 나타나 안정된 피막을 제공함을 확인하였고 EDTA 용액에서는 PTG가 더 높게 나와 표면개질한 파일이 내식성이 우수함을 확인하였다.

Berutti 등의 연구에서 미세구조적 결함은 응력집중과 균열의 형성, 기구 구조의 약화를 야기한다고 하였다²⁴. 파일을 가공하는 과정과 임상 사용후 발생하는 표면결함은 전동파일의 만곡부위에서 회전식반복하중 시에 피로파절의 균열 기시점이 되어 균열로 전파될 수 있다. 즉 만곡 근관 내에서 기구가 회전하는 동안 만곡의 안쪽에는 압축응력이 만곡의 바깥쪽에는 인장응력이 주기적으로 가해짐으로써 표면에 미세 파절과 균열이 발생하고 전파되어 결국 피로파절을 일으키는 자리가 된다. 본 연구에서 FE-SEM 관찰 시, PTU에서 milling marks, pits, scratch, roll-over같은 표면 가공 결함이 관찰되었고, PTG에서는 PTU에 비해 매끈한 표면과 적은 가공 결함 형태가 관찰되었다. Ni-Ti 근관치료용 합금은 합금의 원소 조성보다 주로 독점적인 열처리에 의해 기계적 성질과 변형 온도 및 상 조성이 영향을 받는다고 보

고되었는데²⁵ PTG의 독특한 열처리가 표면결함을 줄이는 작용을 한 것으로 보인다. 부식실험 후 FE-SEM으로 관찰시, PTU에서 공식의 발생이 심하게 나타났으며 주로 표면 결함을 따라 발생되었음을 알 수 있다. 또한 NaOCl 용액에 부식 후 EDS 분석에서 PTU가 PTG보다 Cl 이온의 함량이 상대적으로 높게 측정됐는데, Cl 이온은 금속의 부식에 직접적인 영향을 주는 이온으로 Cl 이온이 많을수록 부식이 많이 진행되었음을 의미한다. 따라서 PTU가 PTG보다 부식 저항성이 낮은 것을 알 수 있었다.

V. 결론

본 연구에서는 PTG와 PTU의 표면성분의 차이점을 알 수 없었지만 실험을 통해 PTG는 PTU보다 부식 저항성이 높음을 알 수 있었다. 또한 Ni-Ti 파일은 NaOCl과 EDTA 용액에 의한 부식에 영향을 받았으며 NaOCl 용액에서 부식이 더 심하게 나타났다. 따라서 근관세척액은 Ni-Ti 파일의 피로저항에 영향을 미칠 것으로 판단되며 PTG와 PTU 표면의 차이를 밝히기 위한 추가적인 연구를 통해 Ni-Ti 재료의 선택과 임상에서 근관세척 용액을 사용할 때 주의가 필요할 것이다.

참고문헌

1. Dalton B, Clark, Ørstavik D, Phillips C, Pettiette M, Trop M. Bacterial reduction with nickel-titanium rotary instrumentation. *J Endod* 1998;24:763-767.
2. Walia H, Brantley WA, Gerstein H. An initial investigation of the bending and torsional properties of nitinol root canal files. *J Endod* 1988;14:346-351.
3. Madarati A, Hunter MJ, Dummer PMH. Management of intracanal separated instruments. *J Endod* 2013;39:569-581.
4. Sattapan B, Nervo GJ, Palamara JEA, Messer HH. Defects in rotary nickel-titanium files after clinical use. *J Endod* 2000;26:161-165.
5. Wei X, Ling J, Jiang J, Huang X, Liu L. Modes of failure of ProTaper nickel-titanium rotary instruments after clinical use. *J Endod* 2007;33:276-279.
6. Zehnder M. Root canal irrigants. *J Endod* 2006;32:389-398.
7. Busslinger A, Sener B, Barbakow F. Effects of sodium hypochlorite on nickel-titanium Lightspeed(R) instruments. *Int Endod J* 1998;31:290-294.
8. Peters OA, Roehlike JO, Baumann MA. Effect of immersion in sodium hypochlorite on torque and fatigue resistance of nickel-titanium instruments. *J Endod* 2007;33:589-593.
9. Plotino G, Grande NM, Bellido MM, Testarelli L, Gambarini G. Influence of temperature on cyclic fatigue resistance of ProTaper Gold and ProTaper Universal rotary files. *J Endod* 2017;43:200-202.
10. Alapati SB, Brantley WA, Svec TA, Powers JN, Mitchell J. Scanning electron microscope observations of new and used nickel-titanium rotary files. *J Endod* 2003;29:667-669.
11. Hieawy A, Haapasalo M, Zhou H, Wang ZJ, Shen Y. Phase transformation behavior and resistance to bending and cyclic fatigue of ProTaper Gold and ProTaper Universal instruments. *J Endod* 2015;41:1134-1138.
12. Alfawaz H, Alqedairi A, Alsharekh H, Almuzaini E, Alzahrani S, Jamleh A.

Effects of Sodium Hypochlorite Concentration and Temperature on the Cyclic Fatigue Resistance of Heat-treated Nickel-titanium Rotary Instruments. *J Endod* 2018;44:1563-1566.

13. Elnaghy AM, Elsaka SE. Mechanical properties of ProTaper Gold nickel-titanium rotary instruments. *Int Endod J* 2016;49: 1073-1078.

14. Hulsmann M, Heckendorff M, Lenoon A. Chelating agents in root canal treatment: mode of action and indications for their use. *Int Endod J* 2003;36:810-830.

15. Pedulla E, Franciosi G, Ounsi HF, M, Tricarico M, Rapisarda E, Grandini S. Cyclic Fatigue Resistance of Nickel-Titanium Instruments after Immersion in Irrigant Solutions with or without Surfactants. *J Endod* 2014;40:1245-1249.

16. Ametrano G, D' Anto V, Di Caprio MP, Simeone M, Rengo S, Spagnuolo G. Effects of sodium hypochlorite and ethylenediaminetetraacetic acid on rotary nickel titanium instruments evaluated using atomic force microscopy. *Int Endod J* 2011;44:203-209.

17. Pedulla E, Benites A, La Rosa GM, Plotino G, Grande NM, Rapisarda E, Generali L. Cyclic Fatigue Resistance of Heat-treated Nickel-titanium Instruments after Immersion in Sodium Hypochlorite and/or Sterilization. *Endod* 2018;44:648-653.

18. Pedulla E, Grande NM, Plotino G, Pappalardo A, Rapisarda E. Cyclic Fatigue Resistance of Three Different Nickel-Titanium Instruments after Immersion in Sodium Hypochlorite. *Endod* 2011;37:1139-1142.

19. Elnaghy AM, Elsaka SE. Effect of sodium hypochlorite and saline on cyclic fatigue resistance of WaveOne Gold and Reciproc reciprocating instruments. *Int Endod J* 2018;50:991-998.

20. Mansfeld F, Kendig MW, Tsai S. Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. *Corrosion* 1982;38:570-580.

21. Bayramoglu G, Alemdaroglu T, Kedici S, Aksut AA. The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys. *J Oral Rehabil* 2000;27:563-575.

22. Mohammadi Z. Sodium hypochlorite in endodontics: an update review. *Int Den J* 2008;58: 328-341.
23. Darabara M, Bourithis L, Zinelis S, Papadimitriou GD. Susceptibility to localized corrosion of stainless steel and NiTi endodontic instruments in irrigating solutions. *Int Endod J* 2004;37:705-710.
24. Berutti E, Angelini E, Rigolone M, Migliaretti G, Pasqualini D. Influence of sodium hypochlorite on fracture properties and corrosion of ProTaper Rotary instruments. *Int Endod J* 2006;39:693-699.
25. Zupanc J, Vahdat-Pajouh N, Schafer E. New thermomechanically treated NiTi alloys—a review. *Int Endod J* 2018;51:1088-1103.