

2007년 8월
박사학위논문

질화 티타늄 코팅된 치과용
니켈-티타늄 파일의 표면안정성
개선효과

조선대학교 대학원

치 의 공 학 과

서 강

2007년 8월

박사학위논문

질화 티타늄 코팅된 치과용 니켈-티타늄 파일의 표면안정성 개선효과

서

강

질화 티타늄 코팅된 치과용
니켈-티타늄 파일의 표면안정성
개선효과

Effects on the Surface Stability Improvement
of Dental Ni-Ti Files Coated with Titanium Nitride

2007年 8月 日

조선대학교 대학원

치 의 공 학 과

서 강

질화 티타늄 코팅된 치과용
니켈-티타늄 파일의 표면안정성
개선효과

지도교수 황 호 길

이 논문을 치의학 박사학위 논문으로 제출함.

2007년 4월 일

조선대학교 대학원

치 의 공 학 과

서 강

서 강의 박사학위 논문을 인준함.

위원장	경희대학교	교수	최기운	인
위원	전남대학교	교수	오원만	인
위원	조선대학교	교수	김광원	인
위원	조선대학교	교수	김수관	인
위원	조선대학교	교수	황호길	인

2007 년 6월 일

조선대학교 대학원

목 차

영문초록	vi
I. 서 론	1
II. 연구재료 및 방법	3
III. 연구성적	7
IV. 총괄 및 고안	24
V. 결 론	34
참고문헌	35

표 목 차

Table 1. The condition of potentiodynamic corrosion test	5
Table 2. The condition of AC impedance test	6
Table 3. Corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (I_{corr}) of Ni-Ti files after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	11
Table 4. Corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (I_{corr}), pitting potential (E_{pit}), repassivation potential (E_{rep}) of Ni-Ti files after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	13
Table 5. Electrochemical impedance parameter of Ni-Ti files in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	15

도 목 차

Fig. 1. Photos showing Ni-Ti files before titanium nitride coating	3
Fig. 2. Equipments of electrochemical test in this study	4
Fig. 3. SEM showing the mechanical surface defects of Ni-Ti files before titanium nitride coating. (a) X 1000, (b) X 3000, (c) X 50, (d) X 500 ..	7
Fig. 4. Photos showing titanium nitride coated Ni-Ti files. (a) non-coated (b) titanium nitride coated at 25°C (c) titanium nitride coated at 40°C (d) titanium nitride coated at 300°C	8
Fig. 5. SEM showing the titanium nitride coated surface morphology of Ni-Ti files at 25°C. (a), (b) non-coated; X200, 1000, (c), (d) coated; X200, 1000	9
Fig. 6. SEM showing titanium nitride coated surface of Ni-Ti files at 25, 40, 300°C. (a) coated at 25°C, (b) coated at 40°C, (c) coated at 300°C	10
Fig. 7. Anodic polarization curves of non-coated and titanium nitride coated Ni-Ti files after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C	11
Fig. 8. Cyclic potentiodynamic polarization curves of non-coated and titanium nitride coated Ni-Ti files after corrosion test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C	12
Fig. 9. Nyquist plots of non-coated and titanium nitride coated Ni-Ti files after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C	14
Fig.10. Bode plots of non-coated and titanium nitride coated Ni-Ti files after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C	14

Fig. 11. Bode-phase plots of non-coated and titanium nitride coated Ni-Ti files after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.	16
Fig. 12. SEM showing the dissolved surface morphology of non-coated Ni-Ti files after cyclic potentiodynamic polarization test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C	17
Fig. 13. SEM showing the dissolved surface morphology of titanium nitride coated Ni-Ti files at 25°C after cyclic potentiodynamic polarization test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C	18
Fig. 14. SEM showing the dissolved surface morphology of titanium nitride coated Ni-Ti files at 40°C after cyclic potentiodynamic polarization test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C	19
Fig. 15. SEM showing the dissolved surface morphology of titanium nitride coated Ni-Ti files at 300°C after cyclic potentiodynamic polarization test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C	20
Fig. 16. SEM showing the pitting behavior of upper part of non-coated Ni-Ti files after cyclic potentiodynamic polarization test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C	21
Fig. 17. SEM showing the pitting behavior of upper part of titanium nitride coated Ni-Ti files at 40°C after cyclic potentiodynamic polarization test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C	22
Fig. 18. SEM showing the pitting behavior of upper part of titanium nitride coated Ni-Ti files at 300°C after cyclic potentiodynamic polarization test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C	23
Fig. 19. Mechanism of crack propagation and pitting corrosion at surface defects	26

Fig. 20. Anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior 27

Fig. 21. Nyquist plots according to various reaction type 30

Effects on the Surface Stability Improvement of Dental Ni-Ti Files Coated with Titanium Nitride

Seo, Kang

Advisor : Prof. Hwang, Ho-Keel

Department of Dental Engineering,

Graduate School of Chosun University

Ni-Ti file demands on instruments used to clean and shape root canals. The clinical Ni-Ti file is required the longest fatigue fracture life and wear resistance with small metallic ion dissolution in root canal space. Ni-Ti files has been shown to be exceptionally elastic, having a lower bending movement and lower permanent set after torsion, lower fatigue resistance, compared with stainless steel file.

The purpose of this study was to investigate the surface stability improvement effects of titanium nitride coated dental Ni-Ti files , ProTaper[®](Maillfer, Dentsply, Ballaigues, Switzerland) were used, respectively, for experiment.

In order to observe the surface defects of Ni-Ti file before coating, surfaces of specimens were observed by field emission scanning electron microscope (FE-SEM) at the upper, middle and lower part of Ni-Ti file. In order to decrease the defects, TiN film coating was carried out on the Ni-Ti file surface using pure Ti target materials with nitrogen gas at 25°C, 40°C and 30 0°C. TiN coated surface of Ni-Ti file was observed with FE-SEM. The metallic ion dissolution of TiN coated Ni-Ti file surface was investigated by using potentiodynamic, cyclic potentiodynamic polarization test and AC impedance test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1°C.

The results were as follows:

1. The surface of Ni-Ti file showed the mechanical defects like a scratch formed by manufacture machine, whileas TiN coated surface showed decrease of

mechanical defects.

2. From the results of anodic polarization and cyclic potentiodynamic polarization behavior of TiN coated Ni-Ti file, it was found that the corrosion potential of coated specimen was increased and current density was decreased with TiN coating temperature. Also pitting corrosion resistance of TiN coated Ni-Ti file was higher than that of non coated Ni-Ti file.
3. Polarization resistance(R_p) values of non-coated and TiN coated Ni-Ti file at 300°C showed $1.40 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$ and $6.44 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$ respectively. R_p of TiN coated Ni-Ti file was higher than that of non-coated Ni-Ti file.
4. TiN coated Ni-Ti file showed morphology of non metallic dissolution, but non-coated file was severely attacked by Cl^- ion.

It is considered that the dissolution of metallic ion of Ni-Ti file depended on TiN coating or not, and confirmed that maximum condition of TiN coating such as substrate temperature can be improved the bio-stability, wear resistance and fatigue fracture resistance of Ni-Ti file.

I. 서 론

최근 개발된 니켈-티타늄 파일은 굴절성과 유연성이 우수하여 파일을 사전 만곡시킬 필요 없이 근관의 원래모양을 유지하며, 삭제율과 성형능이 우수하여 zipping이나 ledge 형성의 위험을 감소시킬 수 있고 스테인리스강 보다 10배나 스트레스에 저항하는 등의 여러 장점을 지닌다. 이런 많은 장점에도 불구하고 초기의 니켈-티타늄 파일은 특히 급격한 만곡을 보이거나 석회화된 근관에서 기구파절이나 근관 형성 후 근관 내에 남아있는 도말층 제거 및 많은 수의 파일을 번갈아 끼워 사용하는 관계로 기술상의 복잡성 등의 문제점을 가지고 있다. 니켈-티타늄 파일은 이런 단점을 보완하고 보다 효과적으로 임상에서 쉽게 사용 가능하도록 파일 근침 디자인과 삭제날의 변형이나 다양한 경사도를 갖는 니켈-티타늄 파일의 개발 등 다각적인 방법으로 문제점을 해결하려고 시도하고 있다. 니켈-티타늄 파일의 삭제력은 날의 절삭각에 의해서 영향을 받으며 양의 각 (positive rake angle) 은 기구의 절삭면이 가해진 힘과 같은 방향으로 표면에 놓이게 되어 보다 적극적으로 치질을 삭제하나 빠른 마모를 초래하는 반면, 음 (negative rake angle) 의 각은 문지르는 효과가 있다고 보고되고 있다¹⁾

Civjan 등²⁾이 처음으로 니켈-티타늄 합금에 대하여 보고한 이래, 1989년 Wildey와 Senia³⁾는 니켈-티타늄 파일이 스테인리스강 파일 보다 유연성이 높아 만곡된 근관에서 사용할 때 근단의 변위가 적고 근관을 보다 둥글게 형성시킬 수 있다는 장점을 살려 수동기구 (Canal masterTM)를 개발하였으나 이 기구는 높은 마모도와 낮은 파절 저항성⁴⁾으로 인해 니켈-티타늄 합금을 소재로 하고 날 디자인을 변형시킨 엔진 구동형 근관확대 니켈-티타늄 기구가 개발되었고, 최근에는 300 rpm까지 사용할 수 있는 엔진 구동형 니켈-티타늄 파일이 개발되었다.

그러나 니켈-티타늄 파일은 육안으로 관찰할 수 있는 구부러짐이나 폴립 등의 소성변형이 없이 기구의 탄성한계 내에서 갑작스럽게 파절되는 경우가 있으며, 만

곡 근관 내에서 기구가 회전하는 동안 만곡의 안쪽에는 압축응력이, 만곡의 바깥쪽에는 인장응력이 주기적으로 가해짐으로써 표면에 미세 파절과 균열이 발생하고 파급되어 결국 피로파절을 야기하게 된다⁵⁾. Kuhn 등⁶⁾은 사용하지 않은 니켈-티타늄 파일을 구부러 응력을 받게 한 상태에서 주사전자현미경으로 관찰한 결과 기계 가공 과정에서 발생한 균열, 미세 결함, 굵은 자국 및 불균질성 등을 발견하였다. Karn⁷⁾은 표면결함을 갖는 니켈-티타늄 파일을 산화알루미늄 마모제가 들어 있는 기구에 넣고 회전시켜 표면결함을 제거함으로써 파절 저항성이 증가함을 보고하였다. 이와 같이 니켈-티타늄 파일의 표면결함은 균열의 핵으로 작용할 수 있고 특히 만곡 근관 내에서 반복적인 응력의 작용은 조기 파절을 일으키는 원인이 될 수 있다. 니켈-티타늄 파일의 피로파절에 표면결함이 주로 영향을 미치므로 이 결함을 줄이는 방법으로 이 전에 수행된 연구⁸⁾에서 질화티타늄 막을 코팅하여 표면결함을 제거하고 니켈-티타늄 파일의 절삭날과 절삭면에서 빠른 마모를 초래하는 것⁷⁾을 방지할 수 있음을 발견하였다. 이와 같이 질화티타늄 피막의 코팅은 파일의 내마모성을 부여하고 표면결함을 제거하여 피로파절수명을 연장⁹⁾하지만 마모과정에서 파일로부터 용출되는 금속이온이 생체안정성을 저하시키기 때문에 이에 대한 고찰이 필요하다.

따라서 본 연구의 목적은 임상에서 사용하기 전에 니켈-티타늄 파일을 arc ion plating기를 이용하여 질화 티타늄 피막을 25℃, 40℃ 및 300℃에서 코팅한 후 코팅표면에서 생체에 영향을 미칠 수 있는 이온들의 유리현상을 살펴보고 전기화학적 방법을 통해 파일의 표면안정성을 조사하는데 있다.

II. 연구재료 및 방법

1. 연구재료

표면결함을 제거하고 표면의 생체안정성을 부여할 목적으로 질화티타늄 코팅막 형성을 위한 시편으로 ProTaper[®](Maillfer, Dentsply, Ballaigues, Switzerland)의 니켈 티타늄 (Ni-Ti) 파일을 사용하였다. 각 각의 파일은 30번 크기를 가진 길이 25mm의 F3를 선택하였다(Fig. 1).

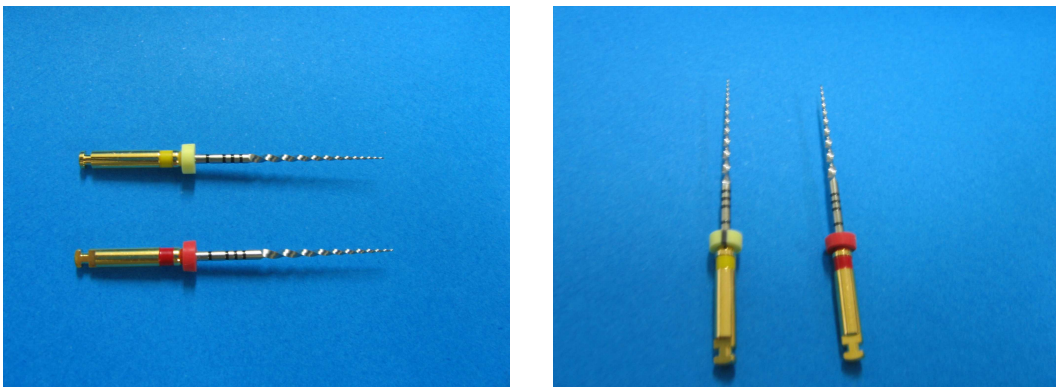


Fig. 1. Photos showing Ni-Ti files before titanium nitride coating.

2. 연구방법

1) 코팅 전 니켈-티타늄 파일 표면결함의 주사전자현미경적 관찰

본 연구에서 코팅전 표면의 관찰은 field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM;S-4800, Hitach, Japan)와 electron dispersive x-ray spectroscopy(EDS; S-4800, Hitach, Japan)를 사용하였다.

2) 니켈-티타늄 파일의 질화티타늄 코팅 및 코팅표면의 관찰

표면개질과 표면결함을 제거할 목적으로 파일의 표면에 질화티타늄의 코팅을 실시하였으며 사용된 장비는 플라즈마 아아크 이온 도금 장치(Cliotek Ion-Plating, Cliotek Inc. Korea)를 사용하였다. 시험편을 장착 후에 진공챔버를 3.0×10^{-5} torr 까지 배기시키고 mass flow controller를 이용하여 Ar gas를 3.0×10^{-2} m torr로

공급하였다. 이후 900 W의 arc 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. 코팅을 위하여 타겟으로 고순도 티타늄을 사용하였고 질소가스를 3×10^{-2} m torr로 공급하였으며 코팅시간을 40분으로 하여 도금두께가 3.0 - 3.5 μm 가 되도록 하였다. 시험의 회전 속도는 0.5 RPM으로 하여 나사산의 모든 부위에 코팅이 균일하게 이루어지도록 하였으며 접착도의 영향을 조사하기 위하여 온도는 25 $^{\circ}\text{C}$, 40 $^{\circ}\text{C}$ 및 300 $^{\circ}\text{C}$ 로 하였다. 코팅 표면조사는 FE-SEM과 EDS를 사용하여 코팅표면조직의 변화를 조사 분석하였다.

3) 질화티타늄 코팅된 니켈-티타늄 파일 표면의 안정성시험

코팅된 파일의 표면안정성을 평가하기 위하여 전기화학적인 방법(potentiostat/galvanostat 263A, EG&G, 1025 FRD, USA)을 이용하여 동전위시험(potentiodynamic test)과 교류임피던스측정시험(AC impedance test)을 행하였다 (Fig. 2).

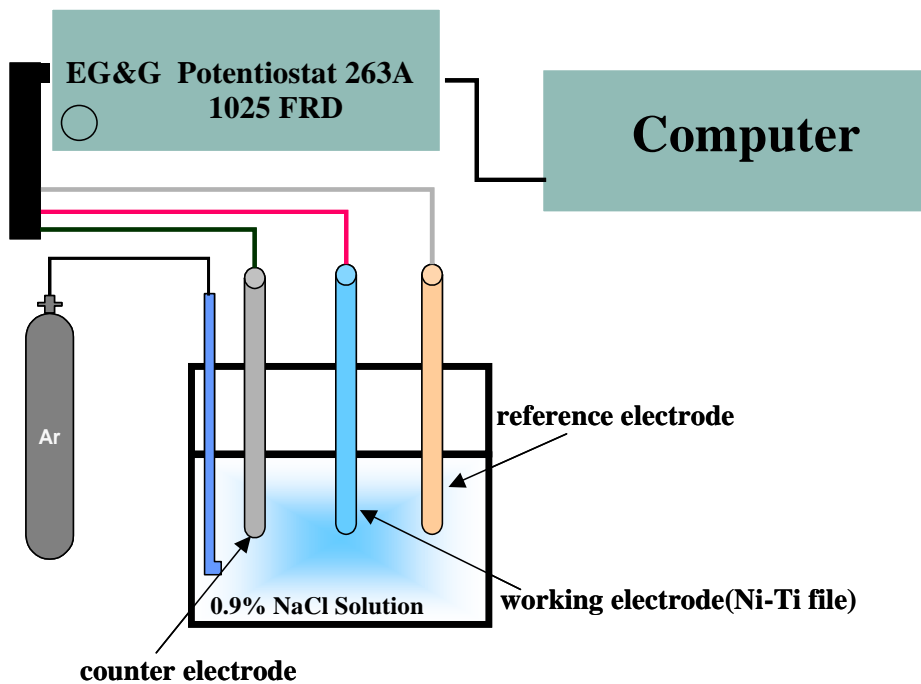


Fig. 2. Equipments of electrochemical test in this study.

실험용액은 $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 0.9% NaCl액을 사용하였고 기준전극(reference electrode)으로는 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을, 보조전극(counter electrode)으로는 고밀도 탄소전극을 작업전극으로는 준비된 시편을 사용하였다. 준비된 시편의 일반적인 부식특성을 조사하기 위하여 100 mV/min의 주사속도로 동전위시험과 순환동전위시험을 실시하였다 (Table 1).

Table 1. The condition of potentiodynamic corrosion test

Solution	0.9% NaCl
Working electrode	samples
Counter electrode	High dense carbon
Reference electrode	SCE
Potential range	-1500 ~ 2000 mV
Scan rate	1.66 mV/s
Temp	$36.5 \pm 1^\circ\text{C}$

동전위시험은 -1500 mV 에서 +2000 mV까지 전위를 가하였으며 순환동전위시험은 -1500 mV 에서 +2000 mV까지 전위를 가한 후 역방향으로 -1000 mV까지 가하며 시험을 행하여 부식전위, 부식전류밀도, 부동태전류밀도 및 공식전위를 측정하였다. 교류임피던스시험은 동전위 분극실험과 같은 $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 0.9% NaCl 전해액에서 측정하였다 (Table 2). 임피던스 측정장치로 frequency response detector (Model 1025, EG & G, USA)를 사용하였으며 측정에 사용한 주파수 영역은 0.01 Hz의 저주파에서 100 KHz의 고주파까지의 범위에서 Nyquist plot, Bode plot 및 Bode-phase plot을 얻어 이로부터 분극저항(R_p)값과 용액의 저항(R_Ω)값을 조사하여 파일표면에서 금속이온 용출현상에 대하여 조사하였다.

Table 2. The condition of AC impedance test

Solution	0.9% NaCl
Working electrode	samples
Counter electrode	high dense carbon
Reference electrode	SCE
Frequency range	100kHz~10mHz
AC amplitude	10 mV
Point	5point/decade
Temp	36.5 ± 1 °C

Ⅲ. 연구 성적

1. 코팅 전 표면결함의 주사전자현미경적 관찰

사용하지 않은 니켈-티타늄 파일의 표면결함을 SEM으로 관찰하였다. 파일의 모든 부분(끝부분과 중간부분)을 확대하여 관찰시 상당히 많은 스크래치가 기계가공부위에서 관찰되었다 (Fig. 3).

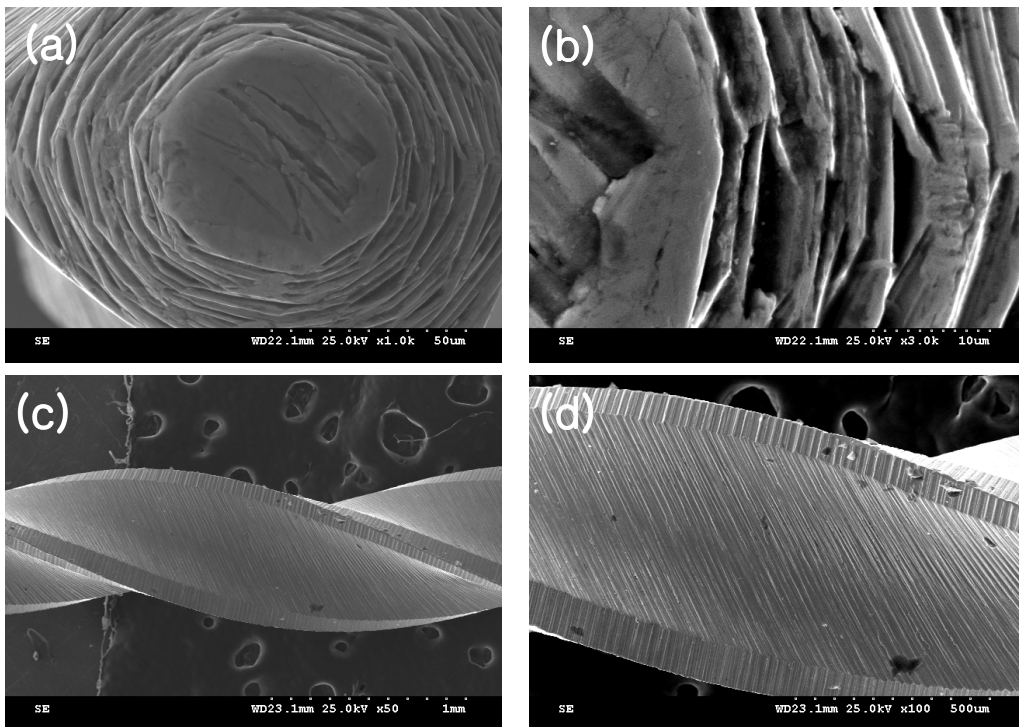


Fig. 3. SEM showing the mechanical surface defects of Ni-Ti files before titanium nitride coating. (a) X 1000, (b) X 3000, (c) X 50, (d) X 500

2. 질화티타늄 코팅된 니켈-티타늄 파일표면의 주사전자현미경적 관찰

코팅하기 전과 후의 니켈-티타늄 파일의 표면을 SEM으로 관찰하였다. 코팅한 것과 하지 않는 것의 차이는 황금색을 띠고 있는 것으로 구분이 되며 (a)는 코팅하지 않은 경우이고 (b)는 25℃에서 질화티타늄을 코팅한 경우이며 (c)는 40℃에서 질화티타늄을 코팅한 경우이고 (d)는 300℃에서 질화티타늄을 코팅한 경우의 사진이다. 코팅하지 않은 경우는 은색의 색깔을 보이고 있으나 질화티타늄을 코팅한 경우 황금색의 색깔을 보였다 (Fig. 4).

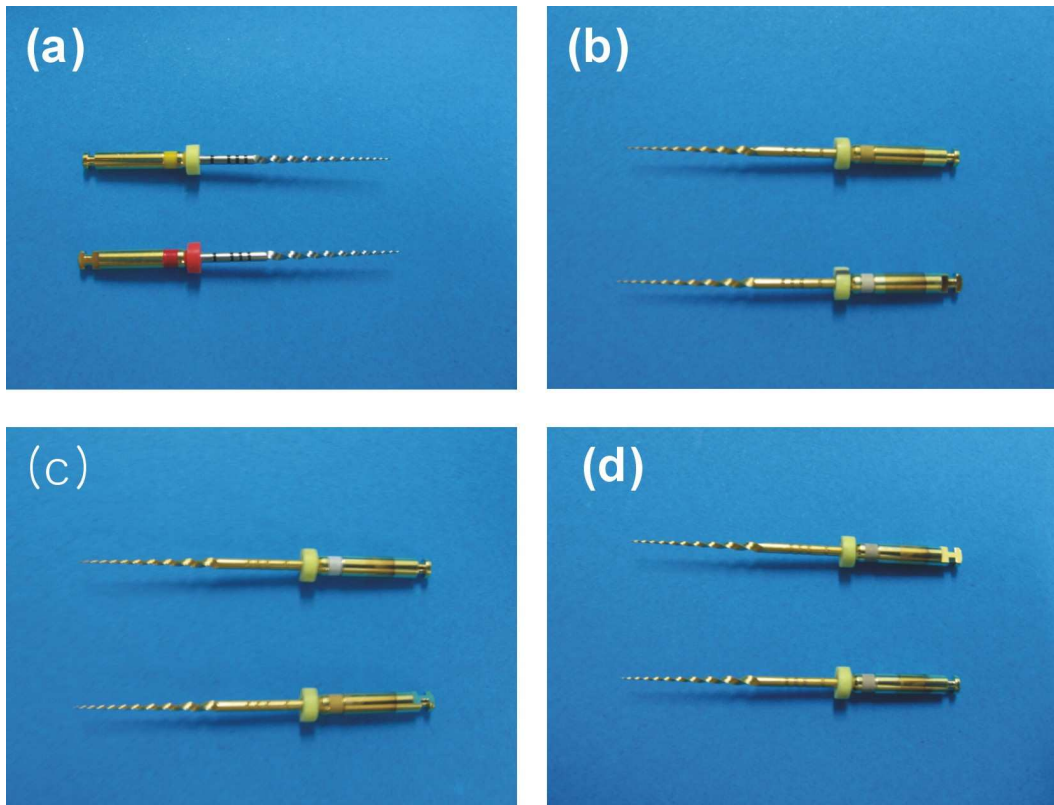


Fig. 4. Photos showing titanium nitride coated Ni-Ti files. (a) non-coated (b) titanium nitride coated at 25°C (c) titanium nitride coated at 40°C (d) titanium nitride coated at 300°C

코팅하지 않은 니켈-티타늄 파일의 끝부분을 FE-SEM으로 관찰한 것으로 코팅하지 않은 (a)와 (b)의 경우는 표면에 다량의 스크래치가 관찰되었고 25℃에서 코팅을 한 (c)와 (d)의 경우는 코팅막의 형성으로 스크래치와 결함이 제거된 양상을 보였다 (Fig. 5).

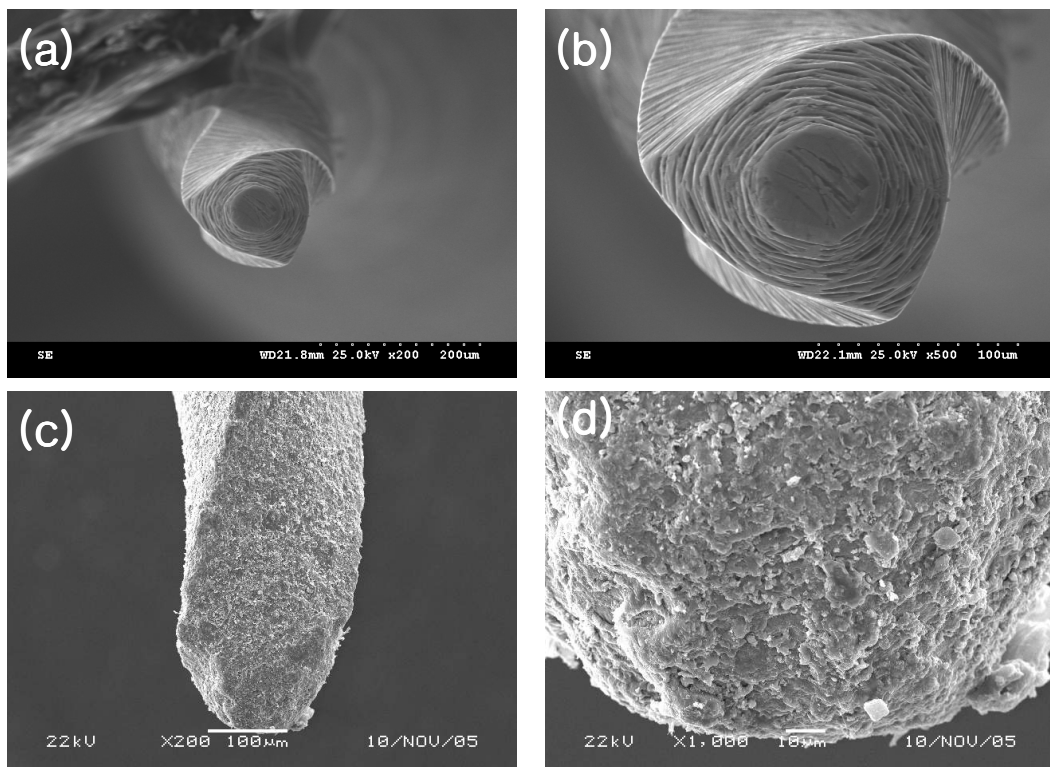


Fig. 5. SEM showing the titanium nitride coated surface morphology of Ni-Ti files at 25°C. (a), (b) non-coated; X200, 1000, (c), (d) coated; X200, 1000

고배율로 관찰한 결과 (a)는 25℃, (b)는 40℃ 및 (c)는 300℃에서 코팅한 표면을 나타낸 것으로 온도가 올라갈수록 기계적 결함이 나타나지 않고 표면에 작은 질화물의 알갱이들로 촘촘히 덮여져 있었으며 코팅온도가 증가할수록 매끄러운 형상을 나타내었다. 코팅온도를 300℃까지 증가시킨 경우에는 기계적인 결함을 따라 질화티타늄 피막이 성장하여 나타났다 (Fig. 6).

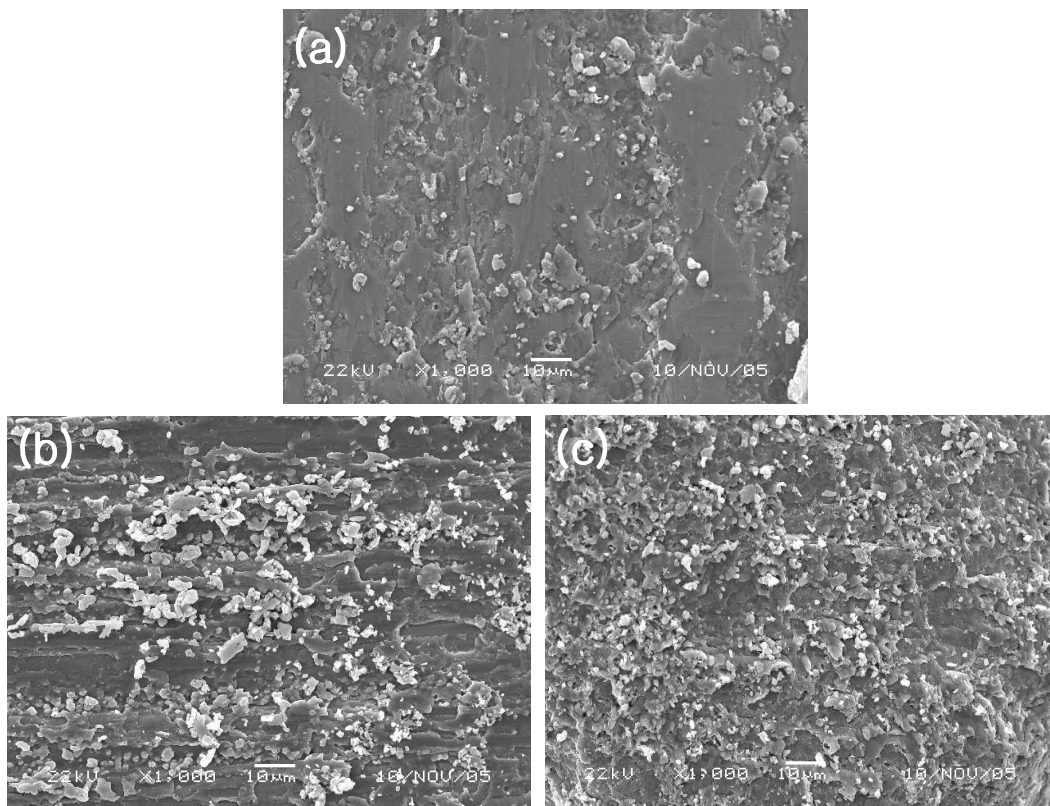


Fig. 6. SEM showing titanium nitride coated surface of Ni-Ti files at 25, 40, 300°C. (a) coated at 25°C, (b) coated at 40°C, (c) coated at 300°C

3. 질화티타늄 코팅된 니켈-티타늄 파일 표면의 동전위 분극특성

0.9% NaCl의 $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 용액에서 코팅하지 않은 니켈-티타늄 파일과 질화티타늄을 25°C, 40°C 및 300°C에서 코팅한 니켈-티타늄 파일의 부식전위가 코팅하지 않은 경우는 -800 mV를, 코팅한 경우 25°C에서 코팅한 시편은 -250 mV, 40°C는 -210 mV 및 300°C는 +20 mV를 나타냈다 (Fig. 7, Table 3).

Table 3. Corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (I_{corr}) of Ni-Ti files after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

	Non Coated	Coated at 25 °C	Coated at 40 °C	Coated at 300 °C
I_{corr} (A/Cm ²)	6.532×10^{-7}	9.487×10^{-8}	5.457×10^{-6}	2.215×10^{-8}
E_{corr} (mV)	-800	-250	-210	20
I_{300} (A/Cm ²)	1.49×10^{-6}	4.84×10^{-7}	1.80×10^{-5}	1.67×10^{-7}

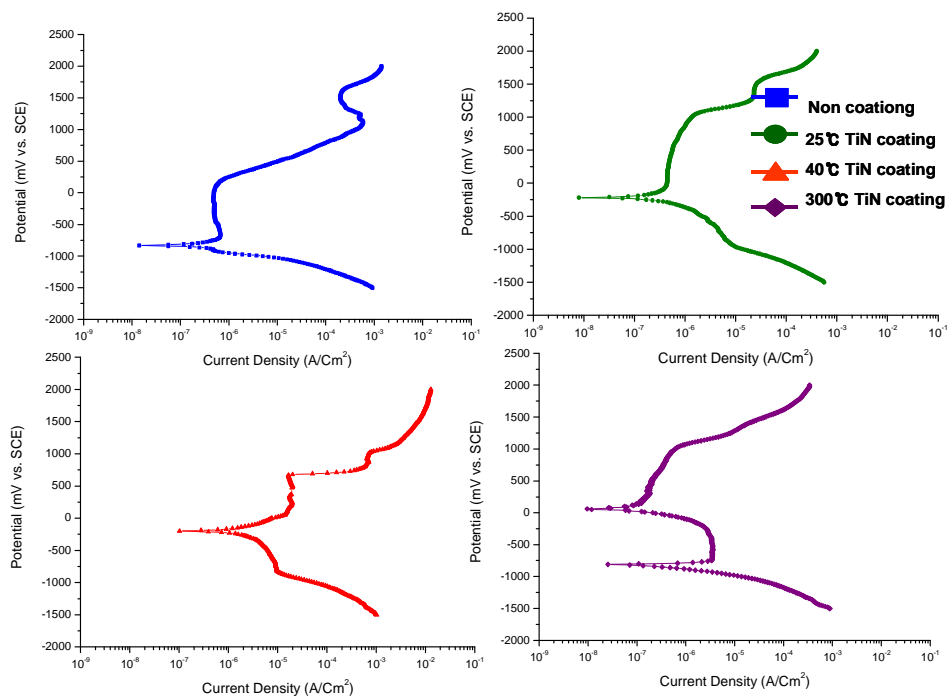


Fig. 7. Anodic polarization curves of non-coated and titanium nitride coated Ni-Ti files after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

고온에서 질화티타늄을 코팅 할수록 높은 부식전위를 나타내었다. 부식전위에서 전류밀도(I_{corr})도 이온의 용출을 나타내는 중요한 값으로 코팅하지 않은 경우가 10^{-7} A/cm² 범위를, 코팅한 경우가 10^{-8} A/cm² 범위를 나타내어 크게 감소하였다. 구상 내 전위범위인 300 mV로 일정하게 하여 측정된 전류밀도(I_{300})의 변화에서도 전류밀도가 10^{-6} A/cm² 범위를, 코팅한 경우가 10^{-7} A/cm² 범위를 나타내어 금속 이온의 용출이 크게 저하되었다.

4. 질화티타늄 코팅된 니켈-티타늄 파일 표면의 순환동전위 분극특성

0.9% NaCl의 $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 용액에서 코팅하지 않은 니켈-티타늄 파일과 질화티타늄을 25°C , 40°C 및 300°C 에서 코팅한 니켈-티타늄 파일의 순환동전위 분극곡선을 나타낸 것으로 코팅하지 않은 니켈-티타늄 파일의 경우는 공식전위가 500 mV이고, 코팅한 경우는 25°C 에서 1000 mV, 40°C 는 1150 mV 및 300°C 는 1250 mV를 나타내었다 (Fig. 8, Table 4).

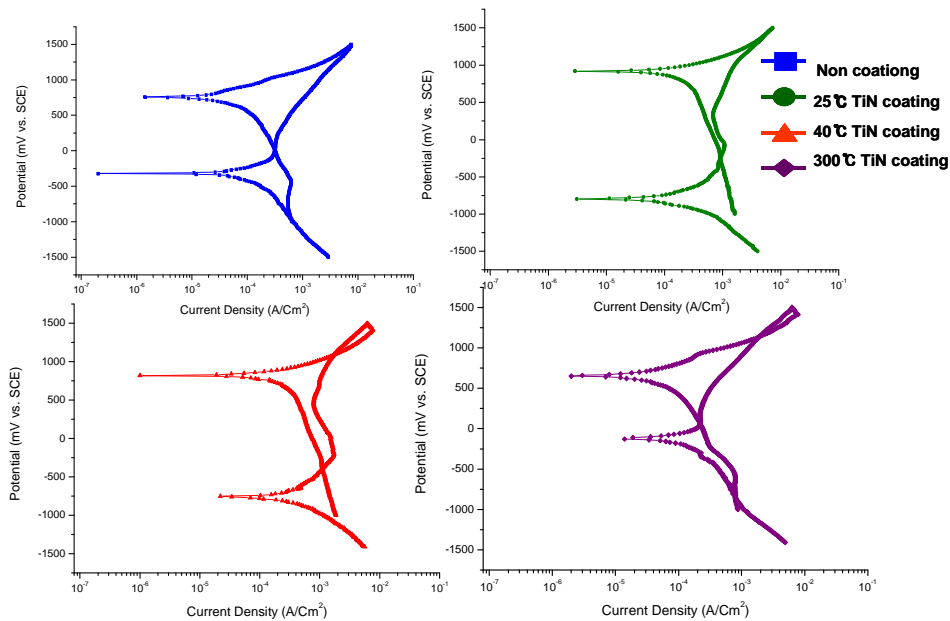


Fig. 8. Cyclic potentiodynamic polarization curves of non-coated and titanium nitride coated Ni-Ti files after corrosion test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

또한 니켈-티타늄 파일에 질화티타늄을 코팅하고 순환동전위분극 실험을 행하여 얻은 부식 데이터에서 부식전위 (E_{corr})는 코팅하지 않은 경우가 -320 mV, 25°C 에서 코팅한 경우 -800 mV, 40°C 에서 -756 mV 및 300°C 에서는 -130 mV를 나타내었다. 공식의 저항성을 나타내는 $|E_{pit}-E_{corr}|$ 의 절대 값은 코팅하지 않은 경우의 $|E_{pit}-E_{corr}|$ 는 820 mV를, 25°C 에서 코팅한 경우 1800 mV, 40°C 에서 1900 mV 및 300°C 에서 1380 mV를 나타내었다. 질화티타늄을 코팅하지 않은 시편의 $|E_{pit}-E_{corr}|$ 값이 가장 낮고, 25°C 및 40°C 에서 코팅한 값이 가장 높게 나타났으며 300°C 에서 코팅한 경우는 약간 감소하는 경향을 보였다 (Table 4).

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

Data	Non Coated	Coated at 25°C	Coated at 40°C	Coated at 300°C
I_{corr} (A/cm ²)	2.53×10^{-5}	5.24×10^{-5}	7.58×10^{-5}	1.16×10^{-5}
I_{300mV} (A/cm ²)	3.78×10^{-4}	6.95×10^{-4}	9.29×10^{-4}	1.28×10^{-4}
E_{corr} (mV)	-320	-800	-756	-130
E_{pit} (mV)	+500	+1000	+1150	+1250
E_{rep} (mV)	-	-	+1100	+1200
$ E_{pit} - E_{corr} $	820	1800	1900	1380

5. 질화티타늄 코팅된 니켈-티타늄 파일 표면의 AC 임피던스 특성

0.9% NaCl의 $36.5 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 용액에서 코팅하지 않은 니켈-티타늄 파일과 질화티타늄을 25°C , 40°C 및 300°C 에서 코팅한 니켈-티타늄 파일의 임피던스 측정을 나타낸 Nyquist plot으로 코팅하지 않은 니켈-티타늄 파일의 반원의 궤적이 크게 감소였고 25°C , 40°C 및 300°C 에서 코팅한 니켈-티타늄 파일의 궤적이 점점 증가하여 무한대로 저항이 크게 나타났다 (Fig. 9).

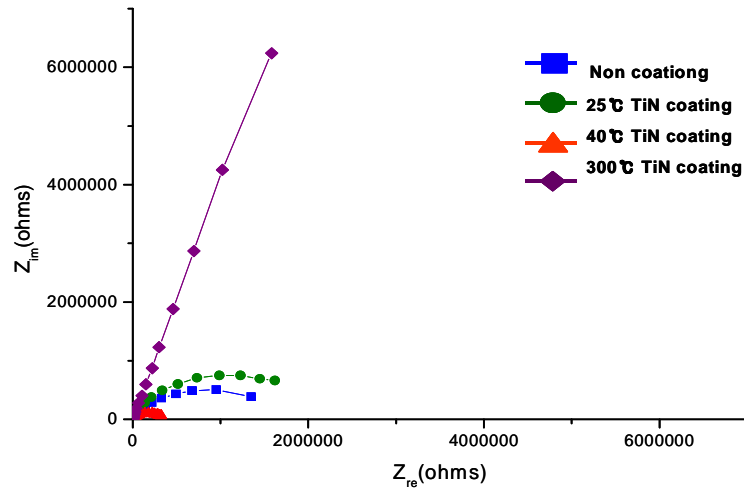


Fig. 9. Nyquist plots of non-coated and titanium nitride coated Ni-Ti files after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

Bode plot으로 용액저항을 나타내는 R_Ω 는 우측에 나타나 코팅하지 않은 경우 $12.4 \Omega\text{cm}^2$ 를, 25°C 에서 코팅한 경우 $23.3 \Omega\text{cm}^2$, 40°C 에서 $24.7 \Omega\text{cm}^2$ 및 300°C 에서 $16.5 \Omega\text{cm}^2$ 를 나타냈다 (Fig. 10).

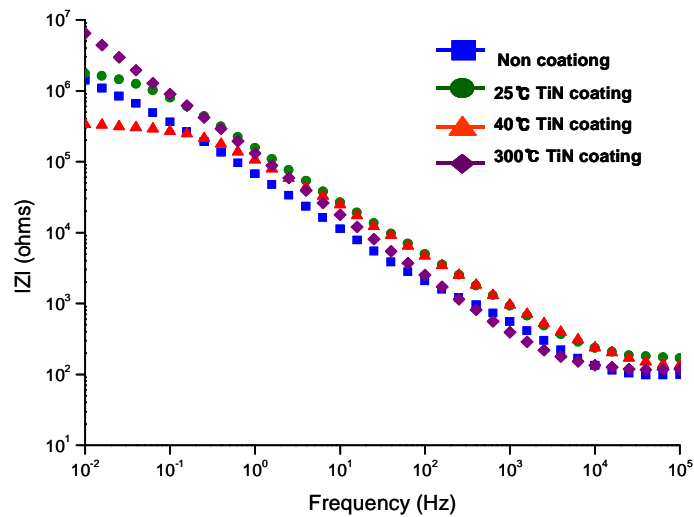


Fig. 10. Bode plots of non-coated and titanium nitride coated Ni-Ti files after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

금속이온의 용출정도를 나타내는 $R_{\Omega} + R_p$ 값은 코팅하지 않은 경우는 $10^6 \Omega\text{cm}^2$ 를, 코팅한 경우는 $10^7 \Omega\text{cm}^2$ 를 나타내었다. 이 범위에서 R_{Ω} 값을 제거한 R_p 값이 실제 이온의 용출속도를 나타내는 것으로 코팅하지 않은 경우는 $1.40 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$ 을, 25°C에서 코팅한 경우 $1.75 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$, 40°C에서 $3.27 \times 10^5 \Omega\text{cm}^2$ 및 300°C에서 $6.44 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$ 를 나타내었다 (Table 5).

Table 5. Electrochemical impedance parameter of Ni-Ti files in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

Sample	R_p (Ωcm^2)	R_{Ω} (Ωcm^2)
Non-coated	1.40×10^6	12.4
Coated at 25°C	1.75×10^6	23.3
Coated at 40°C	3.27×10^5	24.7
Coated at 300°C	6.44×10^6	16.5

코팅하지 않은 경우와 코팅한 경우의 시편을 AC 임피던스 실험 후 phase-frequency plot은 모든 시편에서 phase angle이 고주파수에서 0° 쪽으로 감소하다가 증가하여 중간범위 주파수 영역에서 90° 대에 까지 이르며 300°C에서 코팅한 경우가 저주파수 영역에서 유지되고 있음을 관찰할 수 있었다 (Fig. 11).

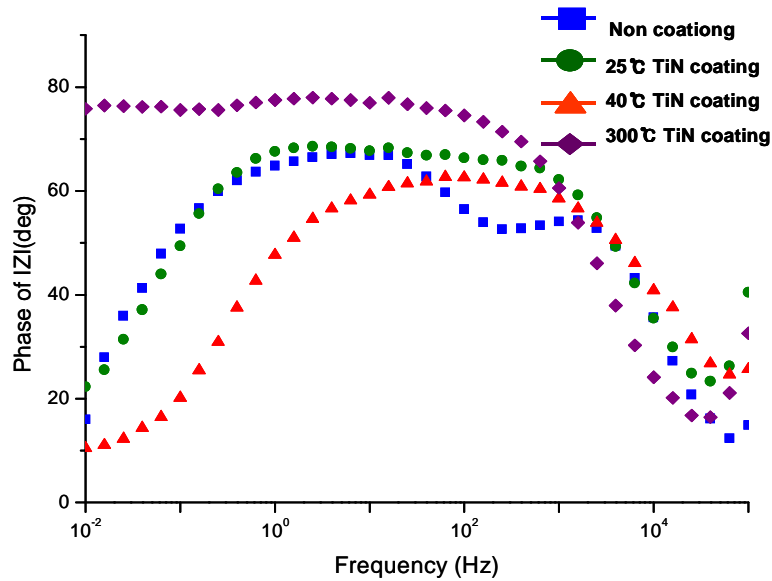


Fig. 11. Bode-phase plots of non-coated and titanium nitride coated Ni-Ti files after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

6. 질화티타늄 코팅된 니켈-티타늄 파일표면의 순환동전위부식시험 후 표면관찰

니켈-티타늄 파일의 금속이온 용출현상을 코팅하지 않은 시편과 코팅한 시편에서 순환동전위시험한 후 표면을 FE-SEM을 이용하여 조사한 결과로 질화티타늄을 코팅하지 않은 니켈-티타늄 파일을 부위별로 (a)는 파일의 윗부분, (b)는 파일의 중간 부분에서 절삭날 바깥 부분, (c)는 파일의 중간 부분에서 절삭날 끝부분, (d)는 파일의 끝부분에서 금속이온용출현상을 관찰하였다. 코팅이 하지 않은 시편에서 공식 (Pit)의 발생이 심하게 나타났으며 주로 기계적인 가공결함을 따라서 나타났음을 알 수 있었다. 절삭날이 형성되지 않은 윗부분에서 깊게 파인 공식이 심하게 발생되었지만 (d)와 같이 절삭날에서는 기계적인 결함으로 스크래치가 있는 부분에서 심하게 공식이 발생되어 이온용출이 심하게 나타났다 (Fig. 12).

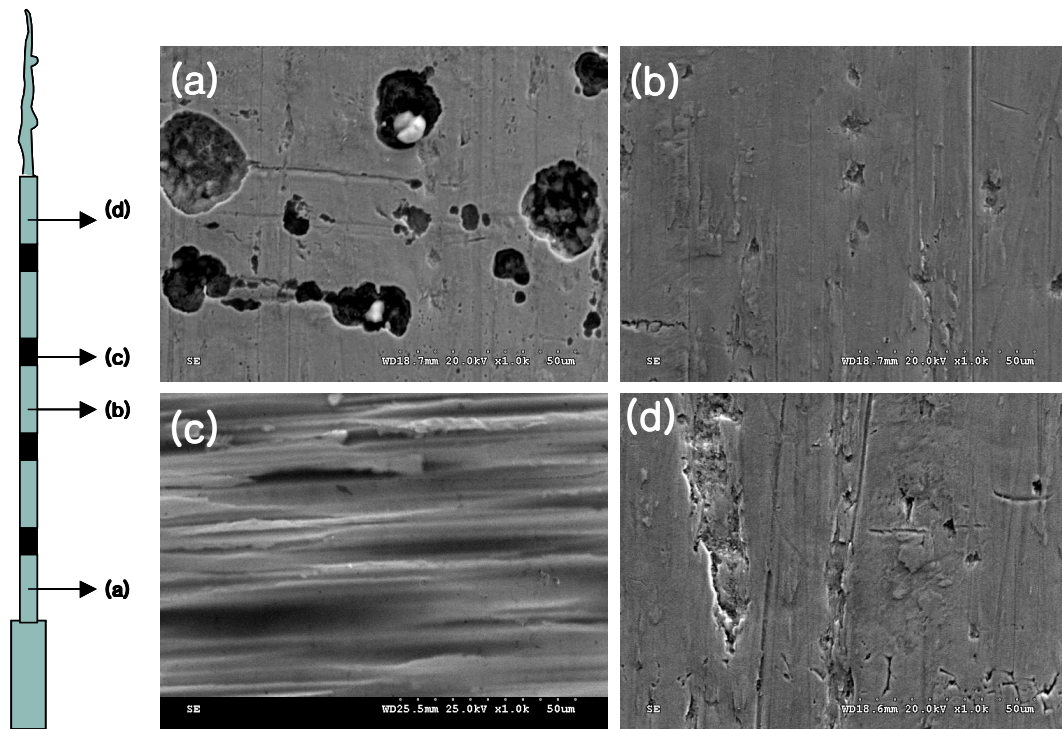


Fig. 12. SEM showing the dissolved surface morphology of non-coated Ni-Ti files after cyclic potentiodynamic polarization test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$.

25℃에서 코팅한 니켈-티타늄 파일의 표면에서 각각 부위별로 금속의 이온용출 현상을 관찰한 사진으로 코팅하지 않은 시편과는 달리 표면에서 질화물에 의한 표면의 결함이 제거되어 기계적인 결함에서 공식이 심하게 나타나지 않았다. 절삭 날 끝부분에서는 여전히 사진 (c)와 같이 기계적인 결함이 나타났다 (Fig. 13).

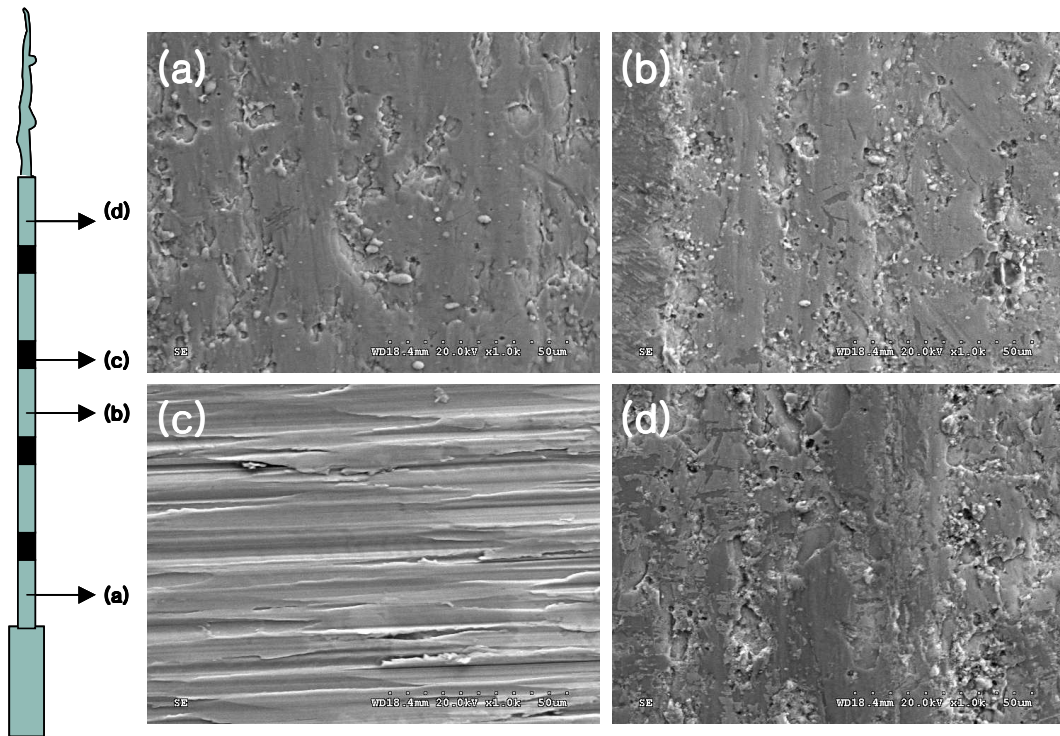


Fig. 13. SEM showing the dissolved surface morphology of titanium nitride coated Ni-Ti files at 25 °C after cyclic potentiodynamic polarization test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.

40°C에서 코팅한 니켈-티타늄 파일의 표면에서 각각 부위별로 금속의 이온용출 현상을 관찰한 사진으로 질화온도를 40°C로 높이면 표면에서 공식에 의한 부식 현상이 크게 감소하여 나타났다. 또한 표면에서 질화코팅 부분이 부분적으로 이탈되는 현상을 보였다 (Fig. 14).

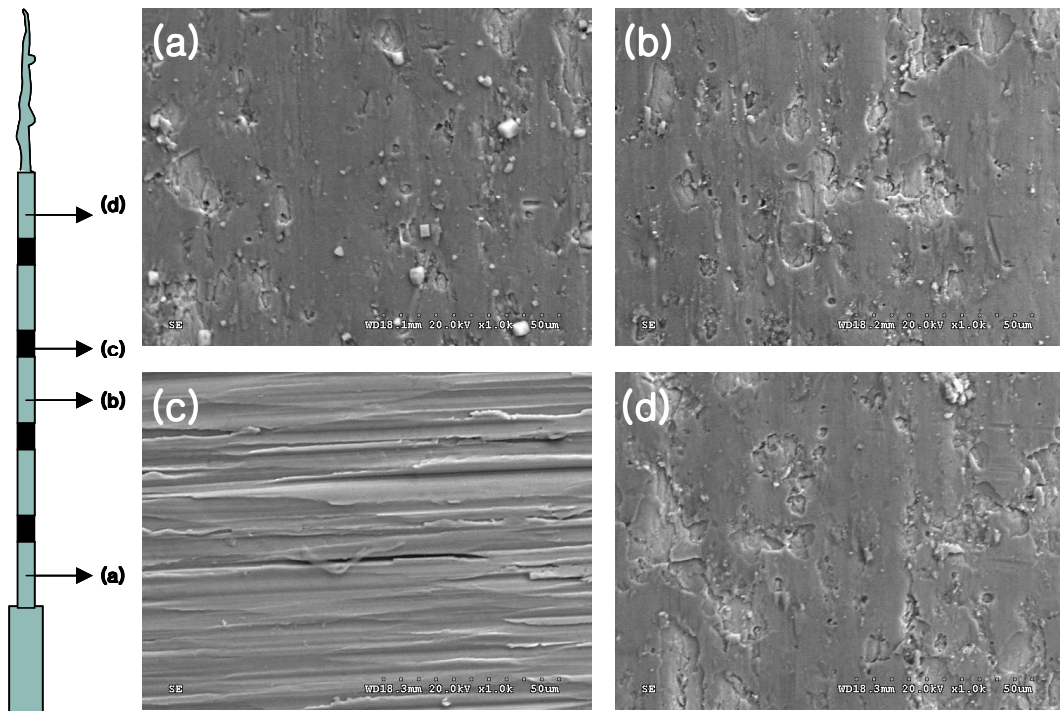


Fig. 14. SEM showing the dissolved surface morphology of titanium nitride coated Ni-Ti files at 40 °C after cyclic potentiodynamic polarization test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.

300℃에서 코팅한 니켈-티타늄 파일의 표면에서 각각 부위별로 금속의 이온용출 현상을 관찰한 사진으로 질화온도를 300℃로 높이면 25℃와 40℃에서 코팅한 표면과 달리 표면에서 거의 공식의 현상이 없고 균일한 부식현상을 보여주고 있었으며 기계적인 가공결함 부위에서도 공식에 의한 금속의 용출은 나타나지 않았다 (Fig. 15).

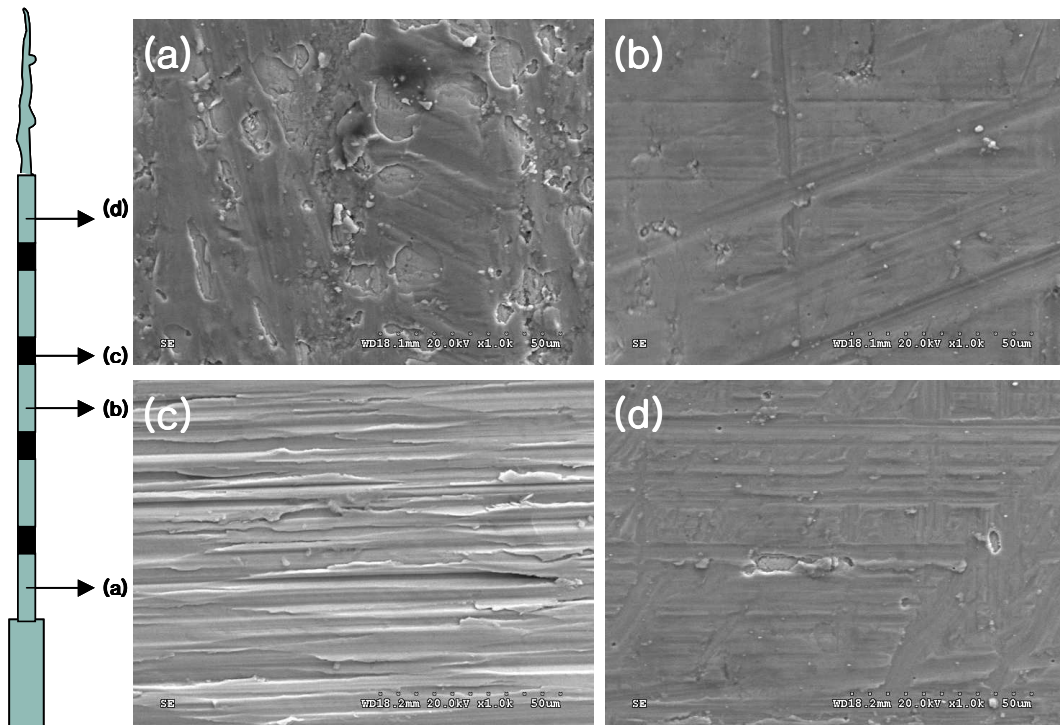


Fig. 15. SEM showing the dissolved surface morphology of titanium nitride coated Ni-Ti files at 300 °C after cyclic potentiodynamic polarization test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1 °C.

코팅하지 않은 니켈-티타늄 파일의 Fig. 12 (a)에 해당되는 부분에서 공식현상을 관찰하기 위하여 촬영한 사진으로 기계적인 스크래치를 따라서 공식이 심하게 발생되었음을 보여주고 있다 (Fig. 16).

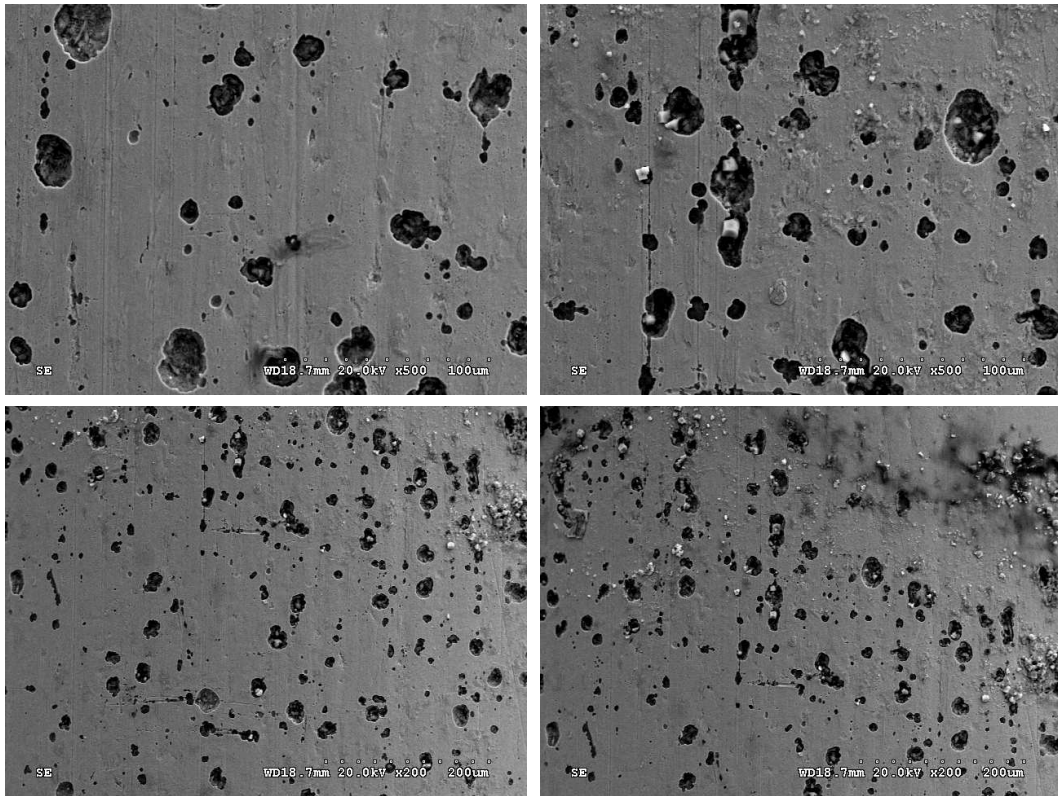


Fig. 16. SEM showing the pitting behavior of upper part of non-coated Ni-Ti files after cyclic potentiodynamic polarization test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^{\circ}\text{C}$.

또한 40℃에서 코팅한 경우도 어떤 경우에는 심하게 부식된 형상을 보이는데 주로 결합부위에서 발생하는 공식이 주변의 공식과 합해져 표면에서 용출이 심하게 나타나 결국 큰 공식을 형성하였다 (Fig. 17).

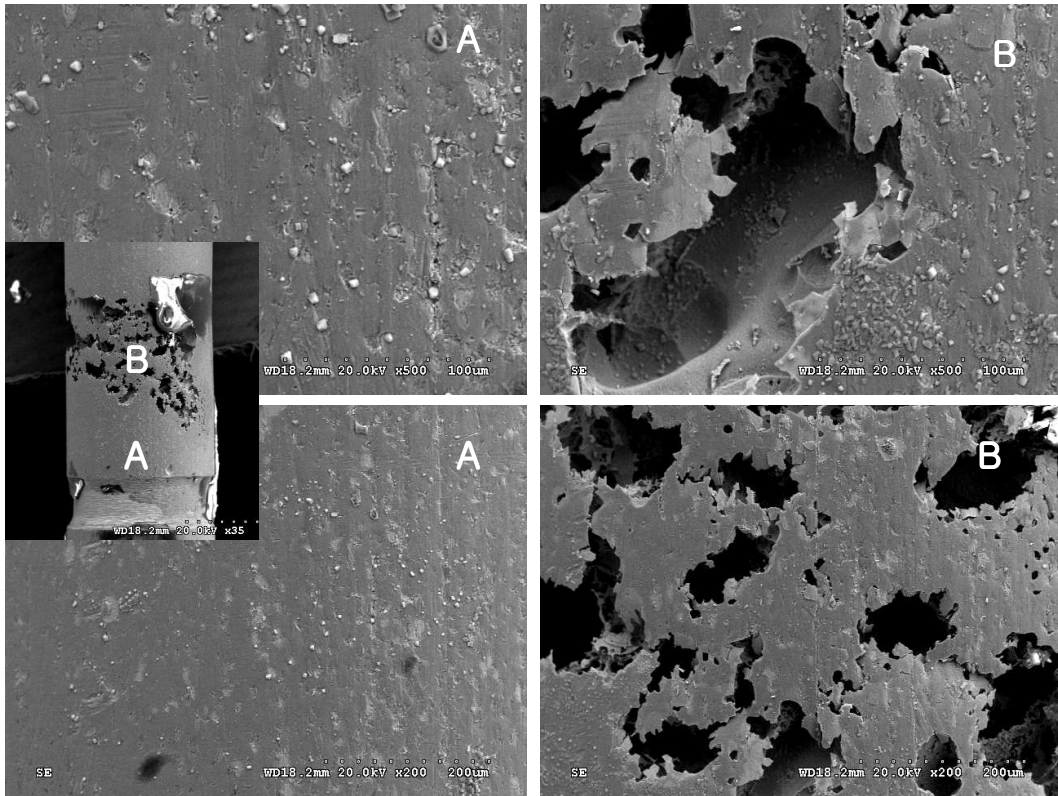


Fig. 17. SEM showing the pitting behavior of upper part of titanium nitride coated Ni-Ti files at 40 °C after cyclic potentiodynamic polarization test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.

300℃에서 코팅한 경우는 거의 공식이 발생하지 않았다 (Fig 18).

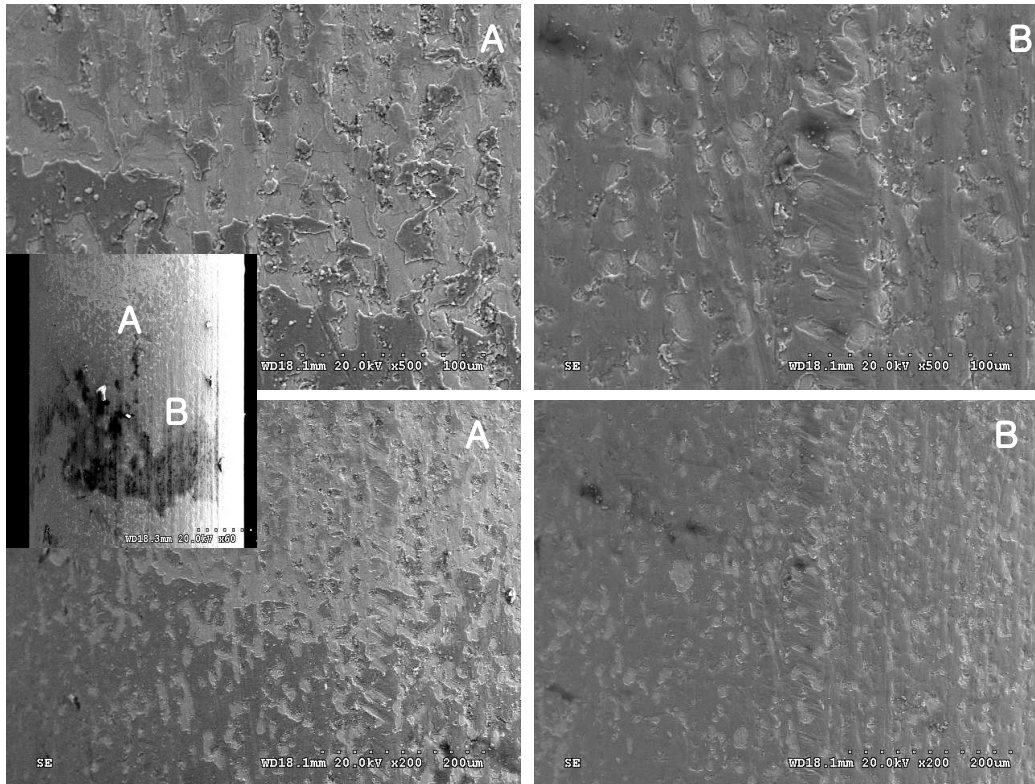


Fig. 18. SEM showing the pitting behavior of upper part of titanium nitride coated Ni-Ti files at 300 °C after cyclic potentiodynamic polarization test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.

IV. 총괄 및 고안

니켈-티타늄 파일은 임상에서 쉽게 사용 가능하도록 새로운 파일 삭제날의 변형이나 다양한 경사도, 및 표면처리 등 다각적인 방법으로 내마모성을 개선하거나 파절되는 문제점을 해결하려고 시도하고 있다. 니켈-티타늄 파일의 삭제력은 날의 절삭각에 의해서도 영향을 받으며, 양의 각은 기구의 절삭면이 가해진 힘과 같은 방향으로 표면에 놓이게 되어 보다 적극적으로 치질을 삭제하나 빠른 마모를 초래하게 된다¹⁾.

Willey와 Senia³⁾는 니켈-티타늄 파일이 만족된 근관에서 사용할 때 근단의 변위가 적고 근관을 보다 둥글게 형성시킬 수 있는 수동형 파일을 개발하였으나 높은 마모도와 낮은 파절 저항성이 단점으로 나타나⁴⁾, 이를 보완하기 위하여 최근 Ni-Ti 합금을 소재로 하고 날 디자인을 변형시킨 엔진 구동형 근관확대 Ni-Ti 기구가 사용되고 있다. 그러나 니켈-티타늄 파일은 육안으로 관찰 할 수 있는 구부러짐이나 플립 등의 소성변형 없이 기구의 탄성한계 내에서 갑작스럽게 파절되는 경우가 있고 표면에 미세 파절과 균열이 발생하여 결국 피로파절을 야기하게 된다⁵⁾. 파절의 주 요인은 기계가공과정에서 발생한 균열, 미세 결함, 굽힌 자국 및 불균질성 등이며 이를 제거하는 방법은 표면에 압축응력을 주는 방법¹⁰⁾이 있지만 복잡한 나선형의 파일임을 감안 하면 표면에 강도가 높은 질화티타늄을 코팅하여 파일표면에 내마모성을 부여하고 표면결함을 제거하여 피로파절수명을 연장할 수 있는 방법⁹⁾이 최근에 보고되었다. 이러한 방법은 단순히 표면에 압축응력을 부여하여 피로 파절을 감소시키는 방법과는 달리 코팅물질을 사용함으로써 표면에서 금속이온의 용출현상이 어떻게 되는지에 대한 보완 연구가 필요하게 되어 전기화학적 방법을 이용하여 코팅된 표면에서 금속이온의 용출에 코팅효과가 어떠한 영향을 미치는가에 대한 연구를 한 결과, 코팅하지 않고 임상적으로 사용되고 있는 니켈-티타늄 파일의 표면을 FE-SEM을 사용하여 고배율로 보면 육안으로 관찰되지 않은 날카롭고 예리하게 표면에서 형성된 스크래치들을 볼 수 있다 (Fig. 3). 최근 파일의 파절에 관한 연구에서도 보고되었듯이^{9,11)} 이러한 스크래치는

만곡된 근관 내에서 빠른 구동장치에 의한 300rpm에 해당되는 회전이 직선의 파일 표면에 600회/분 정도의 반복하중에 해당되기 때문에 쉽게 미세균열이 핵생성되어 파절로 이어질 수 있는 결함이다⁶⁾.

이러한 결함을 제거하기 위하여 이온플레이팅기로 코팅을 행하였으며 질화티타늄을 코팅한 파일은 질화티타늄이 갖는 전형적인 코팅표면 색깔인 황금색을 띠다 (Fig.4). 코팅한 표면과 코팅하지 않은 표면에서의 기계적인 결함의 제거 정도는 현저하게 감소되는 모습으로 나타내는데 (Fig. 5) 파일 끝의 스크래치가 비록 25℃의 낮은 온도에서 코팅이 이루어질지라도 현저히 감소하는 표면을 보인다. 이는 스크래치의 면을 따라 질화피막이 성장을 하게 되며 결국 각각의 면에서 성장된 피막은 주상정의 조직(columnar structure)을 가지고 특정방향으로의 결정이 성장¹²⁾ 하면서 표면전체에 질화물이 덮여짐으로써 기계적 결함이 제거되게 된다. 질화티타늄은 모두 8개의 원자가 단위격자를 형성하는 NaCl형의 면심입방정(face centered cubic)¹³⁾을 이루며 Ti와 결합하는 N은 공유결합형태의 금속-비금속 혼성 결합을 이루고 있어 높은 경도 값과 취성을 가진다고 보고되어 있다¹³⁾. 질화티타늄은 N의 조성비에 따라 넓은 범위에서 화합물을 형성하며 그 조성비에 따라 격자 상수 및 경도 값이 크게 달라진다. 질화티타늄화합물에서는 많은 공공(vacancy)이 존재하여 N/Ti의 비가 0.5~1의 값을 가지는데 N/Ti의 비가 증가할수록 경도는 증가하며 경도는 보통 합금강에 코팅을 할 경우 질화티타늄은 2000 kg/mm²을 가지며¹⁴⁾ 질화티타늄_{1.0}일 때 최고의 경도와 내마모성을 가진 것으로 알려져 있다.

코팅온도를 40℃ 및 300℃까지 증가시켜 코팅을 하면 스크래치 방향을 따라 늘어선 코팅결정을 볼 수 있다. 표면에 작은 질화물의 알갱이들로 구성이 되어있고 결함을 따라 질화티타늄피막이 성장하였는데 (Fig. 6b) 질화표면의 성장방향은 질화티타늄(111), 질화티타늄(200) 및 질화티타늄(220)의 방향¹²⁾으로 보고하고 있다. 이러한 성장방향은 코팅온도에 따라 크게 좌우되며 치밀한 성장을 하여 표면의 결함이 제거되고 접착성, 내식성과 내마모성을 증가시킬 수 있다¹⁵⁾.

금속이온의 용출을 알아보는 방법으로 여러 가지가 있으며, 대표적인 방법 중

하나가 전기화학적 시험방법이다. 금속이온의 용출이란 일반적으로 니켈-티타늄 파일과 같은 금속표면이 타액과 같은 수용액 노출되면 스크래치 등과 같은 표면의 불균일성 때문에 양극부위와 음극부위가 형성되어 국부전지작용에 의해 금속이온이 용출되게 되며, 이를 전기화학적 반응이 진행된다고 한다. Fig. 19와 같이 양극부에서는 금속이 이온으로 용출되고, 음극부에서는 전자를 받아 수소발생 반응(또는 산소환원반응)¹⁶⁾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.

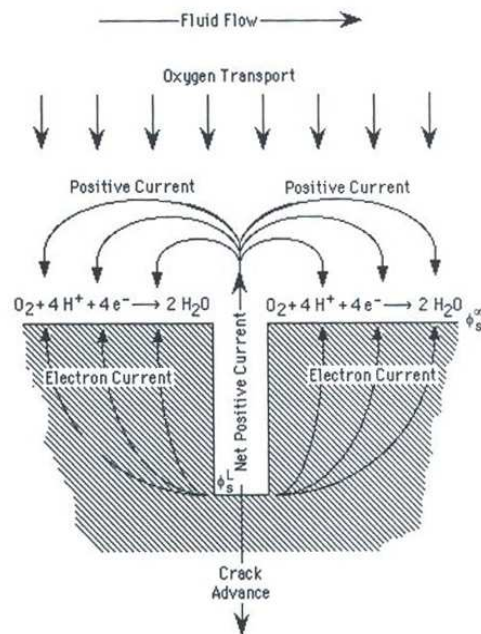


Fig. 19. Mechanism of crack propagation and pitting corrosion at surface defects.

금속을 전해액이 염산용액에 노출되면 다음과 같이 반응하며 수소를 발생하고



동전위분극시험은 이를 이용하여 용출되는 전하량을 측정하는 방법으로 합금의 중량감소를 측정하거나 전해질에 의해 녹아있는 금속이온의 양을 측정하는 방법들이 있지만 장시간의 실험기간이 필요하기 때문에 최근에 전기화학적 방법을 이용하고 있다. 니켈-티타늄 파일과 같이 표면에 부동태피막을 형성하는 재료는 Fig. 20과 같은 양극분극곡선을 나타낸다. 금속이온의 용출속도의 관점에서 볼 때 금속의 부동태화는 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내는 분극곡선으로 알 수 있다¹⁷⁾. 전류밀도의 증가에 따른 금속의 부동태화를 보면 부식전위 E_{corr} 값을 가질 때의 전류밀도를 부식전류밀도 I_{corr} 라 한다. 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.

Fig. 20. Anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior.

질화티타늄 코팅된 니켈-티타늄 파일 표면의 동전위 분극특성(Fig. 7)을 보면 0.9% NaCl의 $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 용액에서 표면에서 금속이온이 용출되기 시작한 전위, 이를 부식전위(corrosion potential; E_{corr})라고 하는데, 즉 부식전위가 코팅하지 않은 경우는 -800mV 를, 코팅한 경우, 25°C 에서 코팅한 시편은 -250mV , 40°C 는 -210mV 및 300°C 는 $+20\text{mV}$ 을 각각 나타내어 코팅한 경우가 용출이 크게 감소하며 부식전위가 높을수록 금속의 이온용출이 어렵다고 생각할 수 있는데 고온에서 질화티타늄을 코팅 할수록 높은 부식전위를 나타내어 코팅두께가 증가되고 조밀한 질화물피막의 영향으로 기계적 결합부위가 크게 감소되어 금속의 용출이 크게 감소됨을 알 수 있다. 부식전위에서 전류밀도(I_{corr})도 이온의 용출을 나타내는 중요한 값으로 코팅하지 않은 경우가 10^{-7} A/cm^2 범위를 코팅한 경우가 10^{-8} A/cm^2 범위를 나타내어 크게 감소함을 보였다. 중요한 것은 구강내의 전위는 환자에 따라 다르게 나타나는데 $-250\text{mV} \sim +300\text{mV}$ 범위에 해당되며 본 연구에서 300mV 로 일정하게 하여 측정한 전류밀도(I_{300})의 변화에서도 전류밀도가 10^{-6} A/cm^2 범위를 코팅한 경우가 10^{-7} A/cm^2 범위를 나타내어 금속이온의 용출이 크게 저하됨을 알 수 있다. 모든 시편에서 코팅된 시편이 코팅되지 않은 것에 비하여 내식성이 증가하는 것을 관찰할 수 있었는데 질화티타늄을 코팅한 경우 시편 표면의 N^{3-} 막이 보호층 역할을 하기 때문에 내식성이 향상된 것으로 생각된다¹⁸⁾.

동전위방법을 응용하여 동전위시험을 한 후 다시 역주사를 시켜 곡선을 얻은 것인데 정방향으로 인가전위를 가한 뒤 다시 공식전위(E_{pit})보다 약간 높은 전위에서 다시 역방향 전위를 가하여 표면에서 깊게 수직방향으로 금속의 용출이 발생하는 현상, 즉 공식(pitting corrosion) 특성을 평가하는 방법이다. 공식은 Fig. 19와 같이 스크래치와 같은 결함이 존재하는 부위에서 전하의 용출로 계속 깊게 부식되어 가는 기구로 결국 반복 하중이 작용 시에는 균열의 핵생성과 성장이 쉽게 발생하게 된다. 따라서 질화티타늄과 같은 피막으로 코팅을 할 경우 이를 현저히 감소시킬 수 있는데 0.9% NaCl의 $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 용액에서 코팅하지 않은 니켈-티타늄 파일과 질화티타늄을 25°C , 40°C 및 300°C 에서 코팅한 니켈-티타늄 파일의 순환동전위 분극곡선(Fig. 8)을 보면 코팅하지 않은 니켈-티타늄 파일에 비하여 공식전위가

500mV에서 1000mV, 1150mV, 및 1250mV로 크게 증가함을 알 수 있다(Table 4). 이는 표면에 치밀한 질화층의 형성으로 Fig. 19와 같이 작용할 공식자리를 제거했기 때문으로 생각된다. 공식의 발생확률을 $|E_{pit}-E_{corr}|$ 혹은 $|E_{pit}-E_{rep}|$ 의 절대 값¹⁹⁾으로 나타낼 수 있는데 그래프상에서 재부동태화 전위(E_{rep})라고 하는 값이 코팅하지 않은 경우와 25℃에서 코팅한 시편에서 나타나지 않아 $|E_{pit}-E_{rep}|$ 값으로 나타낼 수 없고 $|E_{pit}-E_{corr}|$ 값을 사용하여 이온의 용출 정도를 평가해보면, 코팅하지 않은 경우는 $|E_{pit}-E_{corr}|$ 는 820 mV를, 25℃에서 코팅한 경우, 1800mV, 40℃는 1900mV 및 300℃는 1380mV를 각각 나타내었다. 질화티타늄을 코팅하지 않은 시편의 $|E_{pit}-E_{corr}|$ 값이 가장 낮고 25℃ 및 40℃에서 코팅한 값이 가장 높게 나타나고 다시 300℃에서 코팅한 경우는 감소하는 경향을 보이는데 이는 질화표면에서 형성된 입자가 코팅 층에서 불안정한 코팅피막의 약한 부분에서 이온의 용출이 나타났기 때문으로 생각된다. 즉 용액 내에 존재하는 Cl^- 이온이 집중되어 국부적으로 파괴가 진행되고, 파괴된 부분에서 금속과 코팅층 사이에서 공식(pitting corrosion)이 진행되기 때문이라고 생각된다. 질화티타늄을 코팅한 니켈-티타늄 파일에서 질화티타늄의 코팅막이 Cl^- 이온에 대하여 보호 기능을 하여 안정한 부동태영역이 유지되는 것²⁰⁾과 일치된다.

니켈-티타늄 파일이 질화티타늄을 코팅하여 순환동전위분극 실험을 행하여 얻은 부식 데이터에서 전체적인 금속의 이온 용출은 질화티타늄을 코팅하지 않은 경우보다 질화티타늄을 코팅한 경우가 전반적으로 낮은 전류밀도를 보여 용출이 억제되었음을 알 수 있다 (Table 4).

A.C. 임피던스 측정은 직류대신 작은 진폭 및 주파수를 가진 교류를 작업 전극에 가해 실수부와 허수부의 임피던스 값을 얻는 방법으로 기존의 직류 분극법으로는 접근하기가 곤란한 세라믹특성을 갖는 질화티타늄과 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 용량 C_d 와 활성화분극에 필요한 전하이동저항성분 (charge transfer resistance : R_{ct})와 확산임피던스(Diffusion impedance : Z_d)가

조합된 등가회로를 구성할 수 있다. 이러한 등가회로를 주파수의 변화에 따라 복소평면에 도시한 것을 Nyquist plot이라 하며 A.C. 임피던스 측정결과 해석에 가장 보편적인 방법으로 사용하고 있다. 전극계면에서의 반응율속 단계가 활성화 분극에 의해 지배되는 경우 A.C. 임피던스 궤적은 C_d 와 R_{ct} 에 의한 한 개의 반원궤적을 그린다. 반응율속이 확산제어에 의한 경우 A.C. 임피던스 궤적은 45° 의 직선궤적을 갖는 Warburg 임피던스가 관찰된다. 전극 계면에서의 반응이 활성화분극과 확산반응이 공존할 경우, Nyquist plot은 각각의 특성이 동시에 표현되는 한 개의 반원궤적과 직선궤적으로 나타나게 된다. Fig. 21은 Kendig 등²¹⁾이 제안한 전극용액 계면에서 피막 층이 존재할 경우와 존재하지 않을 경우의 Nyquist plot을 나타낸다. 피막 층이 존재하지 않을 경우는 용액자체 저항(R_Ω), 전극용액 계면에 존재하는 정전용량성분(Double layer capacitance : C_{dl})과 전하이동저항성분이 병렬로 연결된 등가회로로 제시되며 평면에 도식화하면 1개의 반원이 관찰된다. 피막 층이 존재할 경우는 피막 층에 의한 정전용량성분(Coating layer capacitance : C_{cc}), 피막저항(coating layer resistance : R_c)과 피막층을 투과하는 부식인자의 확산임피던스가 전극 용액 계면에서 구성된 등가회로와 병렬로 연결된 등가회로 모형으로 제시된다.



Fig. 21. Nyquist plots according to various reaction type.

본 연구에서도 0.9% NaCl의 $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 용액에서 코팅하지 않은 니켈-티타늄 파일과 질화티타늄을 25°C , 40°C 및 300°C 에서 코팅한 니켈-티타늄 파일의 임피던스 거동을 보면(Fig. 9) 코팅하지 않은 니켈-티타늄 파일의 반원의 궤적이 코팅한 경우에 비하여 크게 감소하였는데 이는 표면에 조밀한 질화물의 형성으로 표면에서 세라믹과 같이 전하의 이동이 거의 없는 반도체적인 특성을 시편표면과 용액 계면에서 보였기 때문으로 생각된다. Nyquist plot상에서 R_p 값을 측정할 수 있으나 저주파 영역에서 산란 등을 고려하면 Fig. 10과 같은 Bode plot상에서 저주파 영역과 고주파 영역에서 얻는 임피던스의 차를 구하는 것이 더 일반적인 방법이다²²⁾. Nyquist plot은 피상적으로 전하의 이동을 알아볼 수 있지만 mode를 Bode plot을 이용하여 측정하면 용액에서 이온의 용출량과 속도를 정확히 측정할 수 있는데 분극저항이라는 R_p 값으로 이를 알 수 있다. Fig. 10의 오른쪽 축은 용액의 저항 R_Ω 를 나타내고 왼쪽 축은 $R_\Omega + R_p$ 값을 나타내어 이로부터 금속의 이온 용출 속도인 R_p 값을 구할 수 있다. R_p 값은 코팅하지 않은 경우는 $1.40 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$ 을, 25°C 에서 코팅한 시편은 $1.75 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$, 40°C 는 $3.27 \times 10^5 \Omega\text{cm}^2$ 및 300°C 는 $6.44 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$ 를 각각 나타내어 코팅한 경우가 금속이온의 용출이 현저히 감소함을 알 수 있다. Bode plot은 모든 시편에서 2개영역으로 나뉘어 비슷한 특성을 보이는데 왼쪽의 고주파 영역에서의 Bode plot은 phase angle이 0° 에 가까워질수록 $\log(f)$ 에 따른 $\log|Z|$ 의 값이 일정하였는데 이는 전해질의 저항(R_s) 때문에 나타나는 특성으로 생각된다. phase angle이 90° 에 가까운 저주파 영역인 왼쪽에서 $\log|Z|$ 값은 분극저항(R_p)과 전해질 저항(R_s)의 더해진 값²³⁾을 나타낸다. 또한 중, 저의 주파수영역에서는 $\log(f)$ 에 따른 $\log|Z|$ 의 값이 대략 -1에 가까운 기울기를 갖는데, 이것은 순수 캐패시터를 나타낸 영역으로 질화티타늄필름이 조밀한 부동태 피막의 캐패시턴스(C_p)²³⁾를 나타냈기 때문으로 생각된다.

코팅하지 않은 경우와 코팅한 경우의 시편을 AC 임피던스 실험 후 phase-frequency plot에서 phase angle이 고주파수에서 0° 쪽으로 떨어지다가 증가하다가 중간 대 주파수 영역에서 90° 대에 까지 이르며 300°C 에서 코팅한 경우가 저주파수 영역에서 유지하고 있음을 관찰할 수 있다 (Fig. 11). Bode phase plot을 살펴

보면 모든 시편에서 phase angle이 고주파수에서 0°쪽으로 떨어지다가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 고주파수영역에서의 임피던스는 용액의 저항(R_{ω})²⁴⁾을 나타낸다. 이와는 반대로 중, 저 주파수영역에서 phase angle이 300°C에서 코팅한 시편을 제외한 나머지 시편에서 낮은 값으로 떨어지는 것을 관찰할 수 있는데 이는 임피던스에서 표면필름의 저항에 지배를 받은 것으로 생각되고 넓은 주파수영역에 걸쳐 phase angle이 90°에 가깝게 일정한 phase가 존재하는데, 이는 모든 시편의 캐패시티 반응을 나타내고 있으며 이런 현상은 표면에 존재하는 부동태피막²⁵⁾형성을 의미한다. 300°C에서 코팅한 시편처럼 90°에 가까운 phase angle 영역이 넓을수록 합금의 표면에 매우 안정한 부동태피막을 형성하여 금속 이온의 용출이 크게 감소한 것으로 생각된다.

전기화학시험 후 금속의 용출거동을 FE-SEM으로 관찰해보면 질화티타늄을 코팅하지 않은 니켈-티타늄 파일은 절삭날 바깥 부분과 절삭날 골부분등 모든 부분에서 공식이 심하게 발생되었고 기계적인 가공결함을 따라서 심하게 발생되어 스크래치가 공식이 발생될 수 있는 자리임을 알 수 있었다. 공식의 반응은 초기에 전체 표면에 균일하게 일어나며 잠시 후 스크래치 내에서 Cl^{-} 이온의 농도가 증가한다. 반응의 평형을 이루기 위하여 금속의 용출속도가 빨라지며 부동태화를 형성하는 니켈-티타늄은 스크래치 내부에서는 anode 반응($M \rightarrow M^{+} + e^{-}$)과 cathode 반응($O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$)이 진행하고 어느 시간 경과하면 스크래치 내의 산소는 소비되어 cathode 반응이 억제되며 OH^{-} 의 생성이 감소한다. 공식 내부의 이온량이 감소하여 전기적 균형이 깨어지며 공식부위에서 전기적 중성이 유지될 필요가 있으므로 외부로부터 Cl^{-} 이온이 침입하여 금속염($M^{+}Cl^{-}$)을 형성한다. 이 염(鹽)은 가수(加水)분해 하여 $MCl + H_2O \rightarrow MOH + HCl$ 의 반응에 의해 염산이 생겨 pH가 저하하여 금속용출이 가속화하기 쉬운 조건으로 된다. 이러한 기전에 의하여 공식이 크게 형성되고 그 주위로 성장 합병하면서 공식은 빠른 속도로 진행하여 금속의 이온용출을 크게 한다 (Fig. 12a). 25°C와 40°C에서 코팅한 니켈-티타늄 파일의 파일 윗부분에서도 이러한 공식이 관찰되었는데 (Fig. 17) 이런 부위에서는 질화코팅 시에 부분적으로 불균일하게 코팅이 이루어진 부분일 것으로 생각된다.

코팅한 니켈-티타늄 파일의 표면에서 금속이온용출현상을 각각의 부위별로 관찰해보면 절삭날 바깥 부분과 절삭날 끝부분에서 표면용출현상이 달리 나타나는데 끝부분은 절삭날 바깥부분과 달리 내부이기 때문에 질화티타늄이 균일하게 코팅되기 어려웠기 때문으로 생각된다 (Fig. 13-15c). 질화온도를 300℃로 높이면 25℃와 40℃에서 코팅한 표면과 달리 표면에서 거의 공식의 현상이 없고 균일한 부식현상만 관찰되었고 기계적인 가공결함 부위에서도 공식에 의한 금속의 용출 부분이 나타나지 않아 금속의 용출이 어려운 것으로 생각된다.

이와 같이 니켈-티타늄 파일을 만족된 근관치료 시 반복하중으로 인한 파일의 수명이 단축되고 마모성이 증가되기 때문에 이를 개선하기 위하여 파일에 질화티타늄을 코팅하면 이를 개선할 수 있으며 표면에서 금속이온의 용출이 생체안정성이나 피로파절저항에 영향을 미치는 지를 조사한 결과 질화를 시킨 경우가 이온의 용출이 크게 감소되고 고온에서 질화를 시킬수록 표면에 치밀한 질화피막을 형성하여 스크래치와 같은 기계적인 결함을 감소함으로써 금속이온용출을 크게 감소하는 것으로 조사되어 니켈-티타늄 파일에 최적의 질화티타늄코팅조건을 최적화하여 표면결함을 최소화할 수 있는 방법이 피로파절과 내마모성 및 생체안정성을 해결할 수 있는 방안으로 사료된다.

V. 결 론

본 연구에서는 치과용 Ni-Ti 합금 파일의 질화티타늄 코팅표면의 안정성을 평가할 목적으로 질화티타늄 피막을 25℃, 40℃ 및 300℃에서 코팅한 후 코팅표면에서 생체에 영향을 미칠 수 있는 이온들의 유리현상을 살펴보고 전기화학적인 방법을 통해 파일의 표면안정성을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 질화티타늄을 코팅한 경우에서 표면결함이 제거되어 아주 매끄러운 표면형상을 보였다.
2. 동전위 및 순환동전위 시험결과, 코팅한 경우가 코팅하지 않은 것에 비하여 부식전위가 증가하였고 전류밀도가 감소하여 금속이온의 유리속도가 낮았으며 공식저항이 높았다.
3. 임피던스시험결과, 300℃에서 코팅한 경우의 분극저항 값이 $6.44 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ 으로 코팅하지 않은 경우의 분극저항 값 $1.40 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ 에 비하여 크게 증가하였다.
4. 순환동전위시험 후 파일의 표면을 조사한 결과, 코팅된 파일은 이온의 용출부위가 거의 나타나지 않았지만 코팅하지 않은 경우는 Cl^- 이온에 의해 용출이 심하게 나타나 표면 안정성이 좋지 않은 것으로 나타났다.

이상의 결과로부터 니켈-티타늄 파일의 금속이온의 용출은 질화티타늄필름 코팅여부에 크게 의존하며, 코팅온도와 같은 코팅조건의 설계를 최적화함으로써 생체안정성과 내마모성을 향상시키며 파절수명을 증가시킬 수 있는 방안으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. Haikel Y, Gasser P, Allemann C. Dynamic fracture of hybrid endodontic hand instruments compared with traditional files. *J Endod* 17:217-218, 1991.
2. Civjan S, Huget EF, DeSiomon LB. Potential applications of certain Ni-Ti(nitinol) alloys. *J Dent Res* 54:89-96, 1975.
3. Wildey WL, Senia ES. A new root canal instrument and instrumentation technique—a preliminary report. *Oral Surg* 67:198-207, 1989.
4. Massa GR, Nicholls JI, Harrington GW. Torsional properties of the canal master instrument. *J Endod* 18:222-227, 1992.
5. Pruett JP, Clement DJ, Carnes DL. Cyclic fatigue testing of nickel-titanium endodontic instruments. *J Endod* 23:77-85, 1997.
6. Kuhn G, Tavernier B, Jordan L. Influence of structure on Nickel-titanium endodontic instrument failure. *J Endod* 27:516-520, 2001.
7. Karn T. Fractographic analysis of experimentally separated NiTi rotary files. MS Thesis, University of Connecticut, 2003.
8. Choe HC, Bae SC, Ko YM, Hwang HK. *Journal of the Korean Institute of Metals and Materials* 44:392-399, 2006.
9. Bae SC, Hwang HK, Choe HC. 질화티타늄 피막 코팅법을 통한 치과용 엔진 구동형 티켈-티타늄 파일의 피로파절 개선방법. *Korea Patent*. #726620, 2007.
10. George E. Dieter. *Mechanical Metallurgy*, 2nd ed., McGraw-Hill, Co, Paris, France, 403-450, 1976.
11. Shin YM, Kim ES., Kim KM, Kum KY. Effects of surface defects and cross-sectional configuration on the fatigue fracture of NiTi rotary files under cyclic loading. *J Korean Academy of Conservative Dentistry*,

- 29:267-272, 2004.
12. Zhang ZL, Bell T. *Surface Engineering*. 1:131-137, 1985.
 13. Marco JF, Agudelo AC, Gancedo JR, Hanel D. Corrosion resistance of single TiN layers, Ti/TiN bilayers and Ti/TiN/Ti/TiN multilayers on iron under a salt fog spray (phohesion) test: an evaluation by XPS. *Surface and Interface Analysis* 27:71, 1998.
 14. Thornton JA and Penfold AS. *Thin Film Processes*. edited by *J.L.Vossen and W. Kern, Academic Press* 75-118, 1978.
 15. Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P. *Titanium in medicine*. Springer, p320, 2001.
 16. Foreword JB. *Corrosion*. ed by Shreir. L., et al., 2th eds., p16, 1987.
 17. Scully JR. Electrochemical methods of corrosion testing. *Metals handbook*, ed. by Baker. H., et al., 9th eds., Corrosion 13:212, 1987.
 18. MacDonald DE, Betts F, Stranick M, Doty S, Boskey AL. Physicochemical Study of Plasma-sprayed Hydroxyapatite-Coated Implants in Humans. *J Biomed Mater Res* 54:4480-4490, 2001.
 19. Son MK, Choe HC, Chung CH. Corrosion behavior between dental implant abutment and cast gold alloy. *Metals and Materials International* 10:153-159, 2004.
 20. Choe HC, Ko YM, Park JJ. Effects of TiN and ZrN coating on the electrochemical characteristics of Ti alloy. *Journal of The Korean Institute of Surface Engineering* p134, 2005.
 21. Ho WF, Ju CP, ChernLin JH. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. *Biomaterials*, 20:2115, 1999.
 22. Ibris N and Rosca JCM. EIS study of Ti and its alloys in biological media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 526:53, 2002.

23. Gonzalez JEG and Mirza-Rosca JC. Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 471:109, 1999.
24. Shukla AK, Balasubramaniam R, Bhargava S. Properties of passive film on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4Al-29Nb alloys in simulated human body conditions. *Intermetallics*. 13: 631, 2005.
25. Kobayashi E, Wang TJ, Doi H, Yoneyama T and Hamanaka H. Mechanical properties and corrosion resistance Ti-6Al-7Nb alloy dental casting. *Mater Sci. Mater. Med* 9:567, 1998.

저작물 이용 허락서

학 과	치의공학과	학 번	20057597	과 정	박사
성 명	한글: 서 강 한문: 徐 强 영문 : S대 Kang				
주 소	전남 목포시 연산동 1266				
연락처	E-MAIL : dent0221@hanmail.net				
논문제목	한글 : 질화 티타늄 코팅된 치과용 니켈-티타늄 파일의 표면안정성 개선효과 영문 : Effects on the Surface Stability Improvement of Dental Ni-Ti Files Coated with Titanium Nitride				

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 7 월 6 일

저작자: 서 강 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하