



### 저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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](#)

TiN/Ti 및 ZrN/Ti 다층막 코팅된  
Ni-Ti합금 파일의 전기화학적 특성

Electrochemical Characteristics of TiN/Ti and ZrN/Ti  
Multilayer Coated Ni-Ti Alloy Files

2009年 2月 日

조선대학교 대학원

치 의 공 학 과

박 준 모

# TiN/Ti 및 ZrN/Ti 다층막 코팅된 Ni-Ti합금 파일의 전기화학적 특성

지도교수    황   호   길

이 논문을 치의학 박사학위 논문으로 제출함.

2008년    12월    일

조선대학교 대학원

치 의 공 학 과

박 준 모

박 준 모의 박사학위 논문을 인준함.

위원장	서울대학교	교수	백 승 호 인
위 원	연세대학교	교수	김 의 성 인
위 원	조선대학교	교수	고 영 무 인
위 원	조선대학교	교수	최 한 철 인
위 원	조선대학교	교수	황 호 길 인

2008 년 12월 일

조선대학교 대학원

# 목 차

영문초록 .....	iv
I. 서 론 .....	
II. 연구재료 및 방법 .....	
III. 연구성적 .....	
IV. 총괄 및 고안 .....	
V. 결 론 .....	
참고문헌 .....	

## 표 목 차

Table 1. The coating conditions of TiN/Ti and ZrN/Ti multilayer.....	
Table 2. The conditions of electrochemical corrosion test.....	
Table 3. The results of corrosion potential( $E_{\text{corr}}$ ), corrosion current density( $I_{\text{corr}}$ ) and current density( $I_{300\text{mV}}$ ), polarization resistance( $R_p$ ) of coated Ni-Ti files after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$ .....	

## 도 목 차

Fig. 1. Ni-Ti files used in this study.....	
Fig. 2. The schematic diagram of sputtering equipment.....	
Fig. 3. The schematic diagram of electrochemical test equipment.....	
Fig. 4. Photographs showing multilayer coated Ni-Ti files. (a) TiN/Ti coated (b) ZrN/Ti coated.....	
Fig. 5. FE-SEM micrographs showing the non-coated and Ti coated Ni-Ti file surface. (a) non-coated (X 200), (b) non-coated (X 3000), (c) Ti coated (X 200), and (d) Ti coated (X 3000).....	
Fig. 6. FE-SEM micrographs showing the TiN and ZrN coated Ni-Ti file surface. (a) TiN coated (X 200), (b) TiN coated (X 3000), (c) ZrN coated (X 200), and (d) ZrN coated (X 3000).....	
Fig. 7. FE-SEM micrographs showing the TiN/Ti and ZrN/Ti coated Ni-Ti file surface. (a) TiN/Ti coated (X 200), (b) TiN/Ti coated (X 3000), (c) ZrN/Ti coated (X 200), and (d) ZrN/Ti coated (X 3000).....	
Fig. 8. FE-SEM micrographs showing the Ti coated surface and layer of Ni-Ti file. (a) X 5000, (b) X 5000.....	
Fig. 9. Potentiodynamic polarization curves of non-coated, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti, and ZrN/Ti coated Ni-Ti files after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$ . (a) non-coated and Ti coated, (b) TiN, and ZrN coated, (c) TiN/Ti and ZrN/Ti coated.....	
Fig. 10. Duplicated potentiodynamic polarization curves of non-coated, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti, and ZrN/Ti coated Ni-Ti files after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$ .....	
Fig. 11. Nyquist plots of non-coated, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti, and ZrN/Ti coated Ni-Ti files after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$ . (a) non-coated and Ti coated, (b) TiN, and ZrN coated, (c) TiN/Ti and ZrN/Ti coated.....	
Fig. 12. Duplicated Nyquist plots of non-coated, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti, and ZrN/Ti coated Ni-Ti files after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$ .....	
Fig. 13. Bode plots of non-coated, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti, and ZrN/Ti coated Ni-Ti files after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$ . (a) non-coated and Ti coated, (b) TiN, and ZrN coated, (c) TiN/Ti and ZrN/Ti coated.....	

Fig. 14. Duplicated Bode plots of non-coated, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti, and ZrN/Ti coated Ni-Ti files after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at  $36.5\pm 1^\circ\text{C}$ . (a) non-coated and Ti coated, (b) TiN, and ZrN coated, (c) TiN/Ti and ZrN/Ti coated.....

Fig. 15. Bode-phase plots of non-coated, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti, and ZrN/Ti coated Ni-Ti files after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at  $36.5\pm 1^\circ\text{C}$ . (a) non-coated and Ti coated, (b) TiN, and ZrN coated, (c) TiN/Ti and ZrN/Ti coated.....

Fig. 16. Duplicated Bode-phase plots of non-coated, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti, and ZrN/Ti coated Ni-Ti files after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at  $36.5\pm 1^\circ\text{C}$ .....

Fig. 17. FE-SEM morphologies and EDS peaks of corroded Ni-Ti file surface after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5\pm 1^\circ\text{C}$ . (a) non-coated surface, (b) EDS peaks of non-coated surface, (c) Ti coated surface, (d) EDS peaks of Ti coated surface.....

Fig. 18. FE-SEM morphologies and EDS peaks of corroded Ni-Ti file surface after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5\pm 1^\circ\text{C}$ . (a) TiN coated surface, (b) EDS peaks of TiN coated surface, (c) ZrN coated surface, (d) EDS peaks of ZrN coated surface.....

Fig. 19. FE-SEM showing the pitting corrosion of Ni-Ti file surface after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5\pm 1^\circ\text{C}$ . (a) Ti coated surface, (b) TiN coated surface, (c) ZrN coated surface.....

Fig. 20. FE-SEM morphologies and EDS peaks of corroded Ni-Ti file surface after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5\pm 1^\circ\text{C}$ . (a) TiN/Ti coated surface, (b) EDS peaks of TiN/Ti coated surface, (c) ZrN/Ti coated surface, (d) EDS peaks of ZrN/Ti coated surface.....



# Electrochemical Characteristics of TiN/Ti and ZrN/Ti Multilayer Coated Ni-Ti Alloy Files

Park, Jun-Mo, D.D.S., M.S.D.

Director : Prof. Hwang, Ho-Keel, D.D.S., M.S.D., Ph.D.  
Department of Dental Engineering,  
Graduate School of Chosun University

Ni-Ti file demands on instruments used to clean and shape the 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.

The purpose of this study was to investigate the electrochemical characteristics of TiN/Ti and ZrN/Ti multilayer coated Ni-Ti alloy files, ProTaper®(Maillfer, Dentsply, Ballaigues, Switzerland) were used, respectively, for experiment.

In order to observe the coating film and mechanical manufacturing defects of Ni-Ti file before coating and after coating, surfaces of specimens were observed by field emission scanning electron microscope(FE-SEM). TiN/Ti and ZrN/Ti multilayer coating was carried out on the Ni-Ti file surface using pure Ti and Zr target materials with nitrogen gas at 25°C. The electrochemical tests of TiN/Ti and ZrN/Ti multilayer coated Ni-Ti file surface were performed by using potentiodynamic and AC impedance test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1°C. After anodic polarization test, corrosion morphology was observed by FE-SEM and energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS).

The results were as follows:

1. The surface of TiN/Ti and ZrN/Ti multilayer coated Ni-Ti files showed the smooth surface without mechanical defects like a scratch formed by

manufacturing process compared to non-coated and monolayer coated Ni-Ti files.

2. The corrosion potentials of TiN/Ti and ZrN/Ti(-732 mV) multilayer coated Ni-Ti files were higher than those of non-coated(-1084 mV) and monolayer coated Ni-Ti files, whereas current density of TiN/Ti and ZrN/Ti( $6.16 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>) multilayer coated Ni-Ti files was lower than those of non-coated( $4.47 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>) and monolayer coated Ni-Ti files.

3. Polarization resistance( $R_p$ ) of TiN/Ti(5,080,585  $\Omega$ cm<sup>2</sup>) and ZrN/Ti(6,750,688  $\Omega$ cm<sup>2</sup>) multilayer coated Ni-Ti files were higher than those of non-coated(3,033,490  $\Omega$ cm<sup>2</sup>) and monolayer coated Ni-Ti files

4. The corrosion morphology of non-coated and monolayer coated Ni-Ti files showed the many pit on the surface compared to TiN/Ti and ZrN/Ti multilayer coated Ni-Ti files.

It is confirmed that TiN/Ti and ZrN/Ti multilayer coating on the Ni-Ti files can be improved the bio-stability, wear resistance and fatigue fracture resistance of Ni-Ti file due to delete the mechanical manufacturing defects.

# I. 서 론

근관치료에 도중 기구가 근관 내에서 파절되는 경우가 있으며 Ni-Ti 파일이 도입되면서 파절경향은 증가되고 있다. 기구의 파절은 예측이 힘들고 파절 후 제거나 우회하는데 시간과 노력이 필요하여 임상가들에게 정신적인 피로를 가중하게 된다<sup>1)</sup>.

파일이 파절되기 쉬운 근관 형태에는 두 근관이 합쳐지는 경우, 급격한 만곡을 보이는 경우, S자형 근관 등이 있다. 또한 부적절하게 형성된 와동에 무리하게 기구를 상용하거나 날이 풀리거나 늘어난 파일을 사용하는 경우에도 파절 경향이 높다<sup>2)</sup>. Ni-Ti파일의 이런 단점을 보완하고 보다 효과적으로 임상에서 쉽게 사용 가능하도록 새로운 파일 근침 디자인과 삭제 날의 변형이나 다양한 경사도를 갖는 Ni-Ti파일을 개발하는 등 다각적인 방법으로 문제점을 해결하려고 시도하고 있다.

Ni-Ti합금에 대한 연구<sup>3)</sup>가 처음 이루어진 이래, Ni-Ti 파일이 스테인리스강 파일 보다 유연성이 높아 만곡된 근관에서 사용할 때 근단의 변위가 적고 근관을 보다 둥글게 형성시킬 수 있는 수동기구<sup>4)</sup>를 개발하였다. 그러나 이 기구는 높은 마모도와 낮은 파절 저항성이 단점으로 나타나 Ni-Ti 합금을 소재로 하고 날의 디자인을 변형시킨 엔진 구동형 근관확대 Ni-Ti기구가 개발되었고, 최근에는 300 rpm으로 사용하는 엔진 구동형 Ni-Ti 파일이 개발되었다<sup>5)</sup>.

그러나 Ni-Ti 파일은 육안으로 관찰 할 수 있는 구부러짐이나 풀림 등의 소성변형 없이 기구의 탄성한계 내에서 갑작스럽게 파절되는 경우가 있으며, 만곡 근관 내에서 기구가 회전하는 동안 만곡의 안쪽에는 압축응력이 만곡의 바깥쪽에는 인장응력이 주기적으로 가해짐으로써 표면에 미세 파절과 균열이 발생하고 전파되어 결국 피로파절을 야기하게 된다<sup>6)</sup>. Ni-Ti파일을 구부려서 응력을 받게 한 상태에서 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 파절은 기계 가공 과정에서 발생한 균열, 미세 결함, 굽힌 자국 및 불균질성<sup>7)</sup>때문인 것으로 조사되었다. 이를 개선하기 위

하여 표면결함을 갖는 Ni-Ti 파일을 산화알루미늄 마모제가 들어있는 기구에 넣고 회전시켜 표면결함을 제거함으로써 파절 저항성이 증가함을 보고<sup>8)</sup>하였다.

이와 같이 Ni-Ti 파일의 표면결함은 균열의 핵으로 작용할 수 있고 특히 만곡근관 내에서 반복적인 응력의 작용은 조기 파절을 일으키는 원인이 될 수 있다. Ni-Ti 파일의 피로파절에 표면결함이 주로 영향을 미치므로 이 결함을 줄이는 방법으로 이 전에 수행된 연구<sup>9)</sup>에서 질화타이타늄 막을 코팅하여 표면결함을 제거하고 Ni-Ti합금파일 절삭날과 절삭면에서 빠른 마모를 초래하는 것을 저지할 수 있음을 알았다.

질화타이타늄 피막의 코팅은 파일의 내마모성을 부여하고 표면결함을 제거하여 피로파절수명을 연장<sup>10)</sup>하지만 마모과정에서 파일로부터 용출되는 금속이온의 억제를 위한 방안이 모색되어야 한다는 것이 문제로 남아있었다<sup>11)</sup>. 질화타이타늄을 코팅하는 것은 피로 파절을 개선하는 방안이었지만 생체안정성과 동시에 파절저항을 향상시킬 수 있는 방안을 찾는 것이 본 연구의 목적이다. ZrN을 코팅한 경우의 TiN을 코팅한 것 보다 경도가 높아 안정한 코팅 막을 형성하는데 일반적으로 강에 코팅을 할 경우 기지의 강도에 따라 다를 수 있다. ZrN은 강도가 2500 kg/mm<sup>2</sup>으로 TiN의 2000 kg/mm<sup>2</sup>에 비하여 강도가 높고 마찰저항이 TiN의 경우 0.6이상을 나타내나 ZrN피막의 경우 0.6보다 낮아 안정된 표면의 특성을 유지할 수 있지만 전기화학적인 연구는 미미하다.

따라서 본 연구에서는 임상에서 사용 전의 Ni-Ti 파일을 RF-sputtering기를 이용하여 TiN/Ti 및 ZrN/Ti 다층막을 코팅하여 구강 내의 환경 조건에서 파일합금 금속이온들의 용출현상을 전기화학적인 방법을 이용하여 측정하였다.

## II. 연구재료 및 방법

### 가. 연구재료

치과 보존용 파일의 피로파절 저항성을 증가시키고 표면결함을 제거하기 위하여 표면에 TiN/Ti 및 ZrN/Ti 코팅처리 시편으로 사용하기 위하여 ProTaper<sup>®</sup> (Maillfer, Dentsply, Ballaigues, Switzerland)의 Ni-Ti파일을 준비하였다. 각 각의 파일은 25 mm의 F1 및 F2를 선택하였다 (Fig. 1).



Fig. 1. Ni-Ti files used in this study.

### 나. 연구방법

#### a. Ni-Ti 파일 표면과 표면결함 관찰

본 연구에서 표면과 파절면의 관찰은 field-emission scanning electron microscopy(FE-SEM;S-4800, Hitach, Japan)와 energy dispersive x-ray spectroscopy(EDS; S-4800, Hitach, Japan)를 사용하였으며 이는 초고분해능을 가지며 다른 주사전자현미경보다 고해상도를 갖는 특징이 있다. EDS방법으로 X선의 세기가 y축으로 나타나고 에너지는 x축으로 표시된 그래프가 얻어진다. EDS 시스템의 컴퓨터에는 모든 특정 X 선의 위치가 기억되어 있으므로 스펙트럼의 피크로부터 원소를 알아내어 정성분석을 하였다.

**b. Ni-Ti파일의 단층, TiN/Ti 및 ZrN/Ti 다층막코팅**

표면개질과 표면결함을 제거할 목적으로 파일의 표면에 단층, TiN/Ti 및 ZrN/Ti 다층막의 코팅을 하였으며 사용된 장비는 RF-sputtering장치(Cliotek Ion-Plating, Cliotek, Inc. Korea)를 사용하였으며 공정과정은 Fig. 2에 나타내었다. 타겟으로 순수 Ti 및 Zr(99.998%, Williams Advanced Materials, USA)(99.99%)을 사용하였다. TiN/Ti 및 ZrN/Ti 다층막을 만들기 위해서 초고순도 N<sub>2</sub>와 Ar 이 사용되었고 초기 진공은 로타리 펌프를 사용하여 10<sup>-3</sup> Torr까지 진공도를 유지한 후, 확산 펌프를 사용하여 3.0 × 10<sup>-5</sup> Torr까지 진공도를 떨어뜨렸다. TiN 및 ZrN 코팅 시 균질한 코팅막을 만들기 위해서 10 ~ 20 mTorr의 진공도에서 Ar과 N<sub>2</sub> 가스량의 비율을 35 sccm : 5 sccm으로, Ti는 Ar을 40 sccm으로 하여 전체 40 sccm의 유량으로 일정하게 유입시킨 후, 기판온도 25℃에서 100W의 DC 파워를 가해 코팅을 시행하기 전에 20분간 사전공정을 시행하여 타겟 표면의 불순물을 제거한 후 60분간 코팅을 시행하였다. 도금두께가 약 3.0 - 3.5 μm가 되도록 하였다. 시편의 회전 속도는 0.5 rpm으로 하여 나사의 모든 부위에 코팅이 균일하게 이루어지도록 하였으며 Ni-Ti합금의 조직변화를 방지하기 위하여 코팅온도를 25℃로 하였다. 코팅조건은 Table 1에 나타내었다. 코팅된 표면과 층은 FE-SEM 및 EDS를 사용하여 분석하였다.

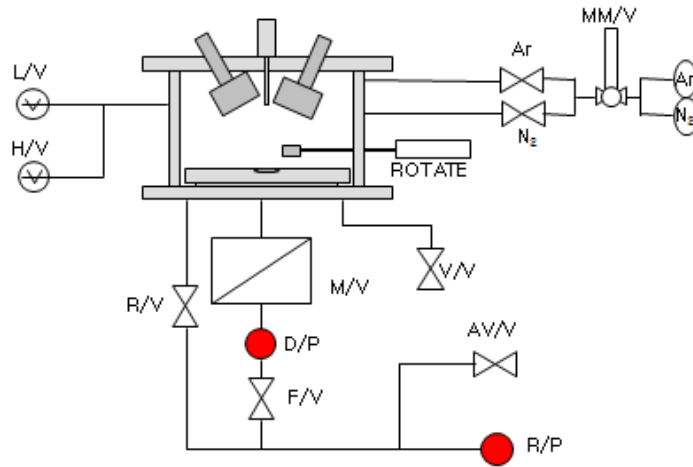


Fig. 2. The schematic diagram of sputtering equipment.

Table 1. The coating conditions of TiN/Ti and ZrN/Ti multilayer

Conditions	RF-Sputtering		
	TiN	Ti	ZrN
Coating Film	TiN	Ti	ZrN
Base Pressure	$3.0 \times 10^{-5}$ Torr	$3.0 \times 10^{-5}$ Torr	$3.0 \times 10^{-5}$ Torr
Working Pressure	10 ~20 mTorr	10 ~20 mTorr	10 ~20 mTorr
Gas	N <sub>2</sub> (35 sccm) Ar (5 sccm)	Ar (40 sccm)	N <sub>2</sub> (35 sccm) Ar (5 sccm)
Operation Temperature	25 °C	25 °C	25 °C
Pre-sputtering	20 min	20 min	20 min
Deposition Time	60 min	60 min	60 min
Power	100W	100W	100W

c. 단층, TiN/Ti 및 ZrN/Ti 다층막코팅된 Ni-Ti과일의 표면 및 층의 분석

코팅표면조사는 코팅표면조직의 변화를 조사하기 위하여 FE-SEM과 EDS를 사용하여 표면을 분석하였다.

**d. 단층,  $TiN/Ti$  및  $ZrN/Ti$  다층막코팅된  $Ni-Ti$ 과일의 전기화학적시험**

코팅된 과일의 표면 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 정전위차계 (potentiostat/galvanostat 263A, EG&G, 1025 FRD, USA)를 이용하여 동전위시험 (potentiodynamic test)과 교류임피던스측정시험(AC impedance test)을 행하였다 (Fig. 3). 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 100mV/min의 주사속도로 동전위시험을 실시하였다(Table 2). 동전위시험은 -1500 mV 에서 +2000 mV까지 전위를 가하여 시험을 행한 후 부식전위, 부식전류밀도, 부동태전류밀도 및 공식전위를 측정하였다. 교류임피던스시험은 동전위분극실험과 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 10 mHz의 저주파에서 100 kHz의 고주파까지의 범위에서 Nyquist plot, Bode plot 및 Bode-phase plot을 얻어 이로부터 분극저항( $R_p$ )값과 용액의 저항( $R_\Omega$ )값을 조사하여 과일표면에서 금속이온 용출특성에 대하여 조사하였다.

**e. 단층,  $TiN/Ti$  및  $ZrN/Ti$ 막코팅된  $Ni-Ti$ 과일의 전기화학적시험후 표면관찰**  
전기화학적 시험이 끝난 시편의 표면은 FE-SEM 및 EDS를 사용하여 부식표면을 관찰하였다.



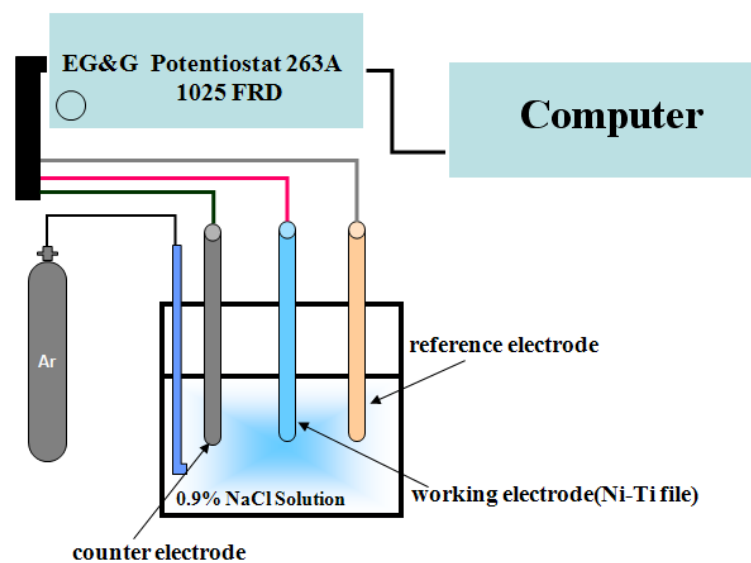


Fig. 3. The schematic diagram of electrochemical test equipment.

Table 2. The conditions of electrochemical corrosion test

Conditions	Potentiodynamic test	A.C. impedance
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	1.667 mV/s	—
Temperature	36.5 ± 1°C	36.5 ± 1°C
Potential range	-1500 ~ 2000 mV	—
Frequency range	—	100 kHz ~10 mHz
A.C amplitude	—	10 mV
Point	—	5 point/decade

### Ⅲ. 연구 성적

#### 1. 단층, TiN/Ti 및 ZrN/Ti 다층막코팅된 Ni-Ti파일의 코팅표면

Fig. 4는 RF-sputtering기를 사용하여 Ni-Ti파일의 표면에 Ti, TiN 및 ZrN박막을 다층막으로 코팅한 사진을 보여주고 있다. (a)는 TiN/Ti을 다층막으로 코팅한 사진을, 및 (b)는 ZrN/Ti을 다층막으로 코팅한 사진을 보여주고 있다. 코팅하기 전의 파일은 Fig. 1에서 은색을 보이지만 다층막을 코팅한 경우는 코팅하지 않은 경우에 비하여 시편의 색깔이 다르다. TiN/Ti을 코팅한 경우는 황금색을 보이지만 ZrN/Ti을 코팅한 경우는 약간의 옅은 녹색을 보였다. 모든 시편에서 다층막코팅이 잘 이루어 졌음을 보였다.

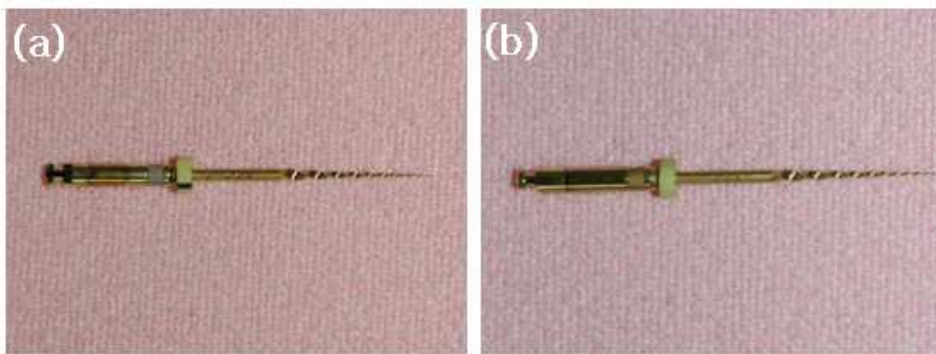


Fig. 4. Photographs showing multilayer coated Ni-Ti files. (a) TiN/Ti coated  
(b) ZrN/Ti coated

이를 자세히 관찰하기 위하여 FE-SEM사진으로 표면을 조사해 보면 Fig. 5는 코팅되지 않은 Ni-Ti파일의 표면과 Ti을 코팅한 표면으로 (a), 및 (b)는 코팅하지 않은 파일을, (c) 및 (d)는 Ti을 코팅한 파일을 200배 및 3000배로 관찰한 것이다. (a)에서 전체적으로 측면과 표면을 관찰해 보면 기계가공 방향으로 상당히 많은 스크래치가 존재하고 있다. (b)를 (a)를 확대해 보면 큰 스크래치가 존재하여 기계적인 가공에 의한 표면결함이 심하게 나타났다. Ti을 코팅한 Ni-Ti파일의 표면을

보면 (a) 및 (b)에 비하여 Ti을 코팅한 경우 예리한 기계적인 가공 결함은 나타나지 않으나 결함방향을 따라 코팅물질이 성장하였다. 배율을 높여 관찰한 (d)를 보면 거의 Ti코팅막이 균일하게 코팅되었음을 보인다.

Fig. 6은 TiN을 코팅한 Ni-Ti파일의 표면과 ZrN을 코팅한 표면으로 (a), 및 (b)는 TiN을 코팅한 파일을, (c) 및 (d)는 ZrN을 코팅한 파일을 200배 및 3000배로 관찰한 것이다. 표면에서 기계적인 가공에 의한 표면결함이 나타나지 않고 고배율로 관찰한 (b)와 (d)에서 보면 기계적인 가공에 의한 표면결함이 나타나지 않고 표면에 작은 질화물의 알갱이들로 덮여져 있었다. 코팅을 하지 않은 경우에 비하여 매끄러운 형상을 보였다. 하지만 Ti을 완충층으로 사용하지 않았기 때문에 아직도 골을 따라서 코팅막이 형성되었음을 알 수 있다. ZrN을 코팅한 것은 표면에서 TiN코팅과 같이 기계적인 가공에 의한 표면결함이 나타나지 않고 더 치밀한 코팅막이 형성되었다. (d)에서 보면 표면에 구형을 한 ZrN입자들이 무수히 많이 존재하고 기계적인 가공에 의한 표면결함을 따라서 예리한 부분은 덮여지고 매끄러운 코팅표면형상을 보였다.

Fig. 7은 TiN/Ti을 코팅한 Ni-Ti파일의 표면과 ZrN/Ti을 코팅한 표면으로 (a), 및 (b)는 TiN/Ti을 코팅한 파일을, (c) 및 (d)는 ZrN/Ti을 코팅한 파일을 200배 및 3000배로 관찰한 것이다. 먼저 Ti을 표면에 코팅하였기 때문에 TiN만을 코팅한 Fig. 6과는 달리 표면에서 두꺼운 피막이 코팅되었음을 알 수 있다. 또한 기계적인 가공에 의한 표면결함이 존재한 방향으로 코팅막이 성장하였으며 서로의 코팅막간의 겹쳐 성장한 양상을 보인다. 고배율의 (b)와 (d)에서 보면 이를 확인할 수 있고 표면에 구형의 무수히 많은 작은 질화물의 알갱이들로 구성되었음을 알 수 있다. ZrN/Ti을 다층막으로 코팅한 표면에서 두꺼운 피막이 코팅되었음을 알 수 있다. 특히 기계적인 가공에 의한 표면결함은 거의 나타나지 않고 아주 치밀한 질화물이 표면에 코팅되었음을 보인다. (d)에서 이를 확인할 수 있다.

Fig. 8은 Ti이 코팅된 파일의 표면과 단면을 FE-SEM으로 관찰한 사진으로 (a)는 표면을 (b)는 코팅단면을 나타낸 것이다. (a)에서 보면 코팅표면에 구형의 알갱이들이 표면에 있고 스크래치를 따라 코팅막이 성장된 형태를 보인다. 코팅막의

성장은 주상정조직(columnar)을 갖으면서 표면에 수직방향으로 성장되었다. 두께는 약  $0.6\mu\text{m}$  정도로 코팅이 이루어 졌다.

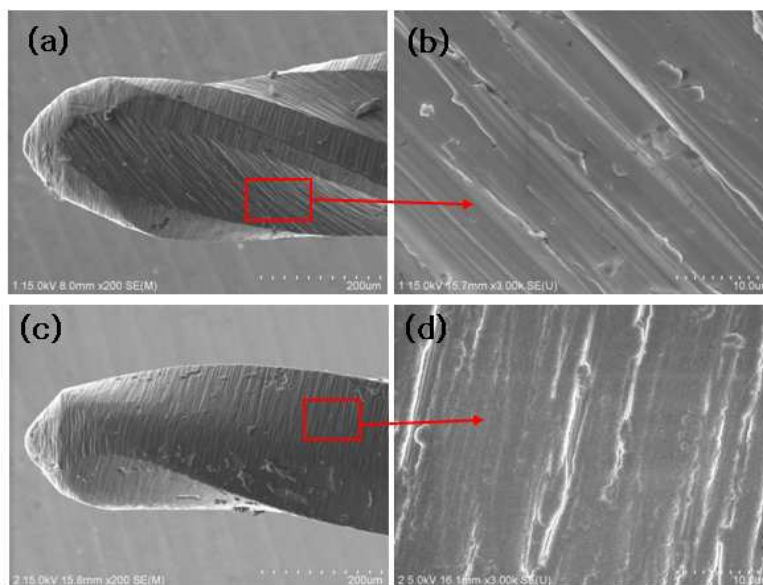


Fig. 5. FE-SEM micrographs showing the non-coated and Ti coated Ni-Ti file surface. (a) non-coated (X 200), (b) non-coated (X 3000), (c) Ti coated (X 200), and (d) Ti coated (X 3000)

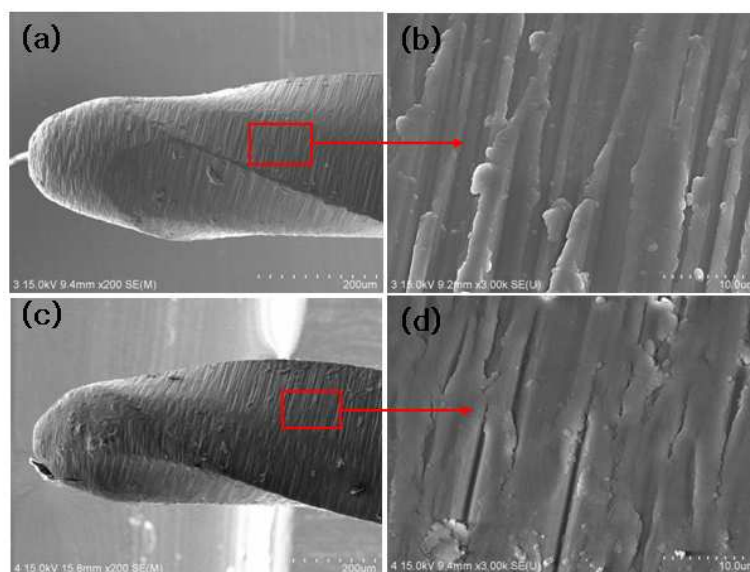


Fig. 6. FE-SEM micrographs showing the TiN and ZrN coated Ni-Ti file surface. (a) TiN coated (X 200), (b) TiN coated (X 3000), (c) ZrN coated (X 200), and (d) ZrN coated (X 3000)

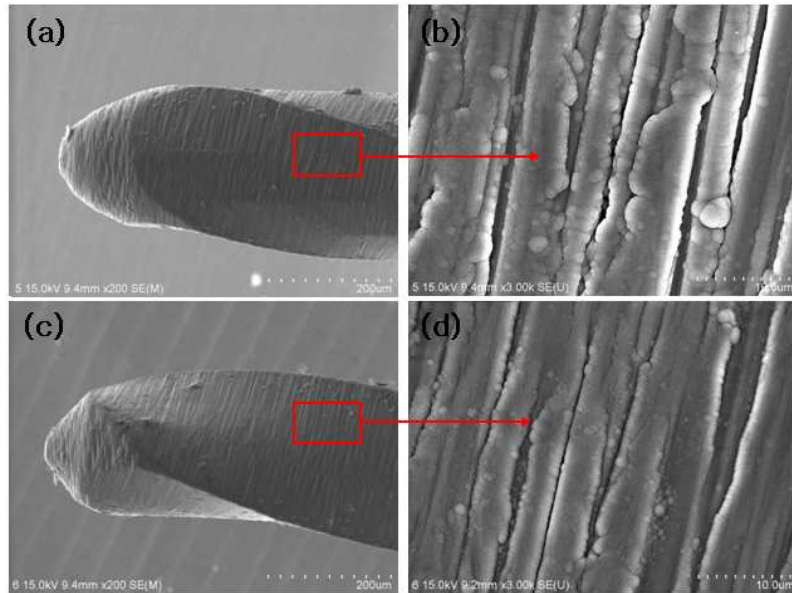


Fig. 7. FE-SEM micrographs showing the TiN/Ti and ZrN/Ti coated Ni-Ti file surface. (a) TiN/Ti coated (X 200), (b) TiN/Ti coated (X 3000), (c) ZrN/Ti coated (X 200), and (d) ZrN/Ti coated (X 3000)

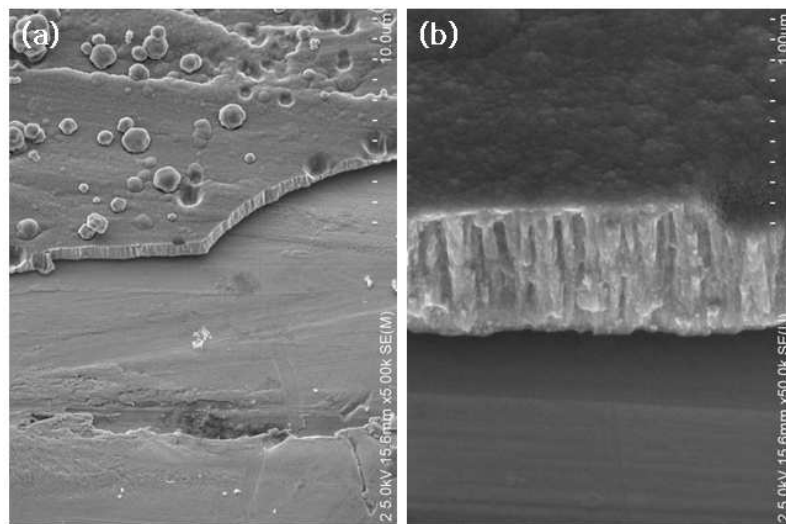


Fig. 8. FE-SEM micrographs showing the Ti coated surface and layer of Ni-Ti file. (a) X 5000, (b) X 50000

## 2. 단층, TiN/Ti 및 ZrN/Ti 다층막코팅된 Ni-Ti파일의 동전위분극특성

Fig. 9는 0.9% NaCl의  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$  용액에서 코팅하지 않은 Ni-Ti 파일, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti 및 ZrN/Ti을 코팅한 Ni-Ti 파일의 분극곡선을 나타낸 것이다. (a)는 코팅하지 않은 것과 Ti을 코팅한 것으로 부식전위가 코팅하지 않은 경우는  $-1084\text{ mV}$ 를, Ti을 코팅한 경우는  $-1113\text{ mV}$ 를 나타내고 있다. TiN과 ZrN만을 코팅한 (b)에서 부식전위는 TiN을 코팅한 시편은  $-1000\text{ mV}$ , ZrN을 코팅한 경우는  $-881\text{ mV}$ 로 크게 증가하였다. (c)는 TiN/Ti와 ZrN/Ti을 다층막으로 코팅한 것으로  $-753\text{ mV}$  및  $-732\text{ mV}$ 를 나타내어 다층막으로 코팅한 경우, 부식전위가 크게 증가하였다(Table 3).

부식전류밀도( $I_{\text{corr}}$ )는 이온의 용출을 나타내는 중요한 값으로 다층막으로 코팅한 경우가  $10^{-7} \sim 10^{-8}\text{ A/cm}^2$  범위를, 코팅하지 않은 경우가  $10^{-6}\text{ A/cm}^2$  범위를 나타내어 다층막으로 코팅한 경우가 부식전류밀도가 크게 감소하였다. 구강 내 전위범위인  $300\text{ mV}$ 로 일정하게 하여 측정된 전류밀도( $I_{300}$ )의 변화에서도 다층막으로 코팅한 경우는 전류밀도가  $10^{-7}\text{ A/cm}^2$  범위를, 코팅하지 않은 경우는  $10^{-5}\text{ A/cm}^2$  범위를 나타내어 Ni-Ti파일 표면에서 금속이온의 용출이 적음을 보였다. Fig. 10은 6가지의 실험조건으로 각각의 시편을 함께 비교하기 위하여 도시적으로 나타낸 것으로, 코팅한 경우는 좌측으로 양극분극곡선이 위치해 있고 코팅하지 않은 경우는 우측에 위치하고 있음을 보여 내식성이 낮음을 나타낸다.

공식전위는 안정한 부동태피막이 파괴되면서 나타나는 전위로 거의  $500\text{ mV}$ 이상에서 갑자기 파괴되는 현상을 보인다. TiN/Ti와 ZrN/Ti을 다층막으로 코팅한 경우가 가장 높은 값을 보인다.

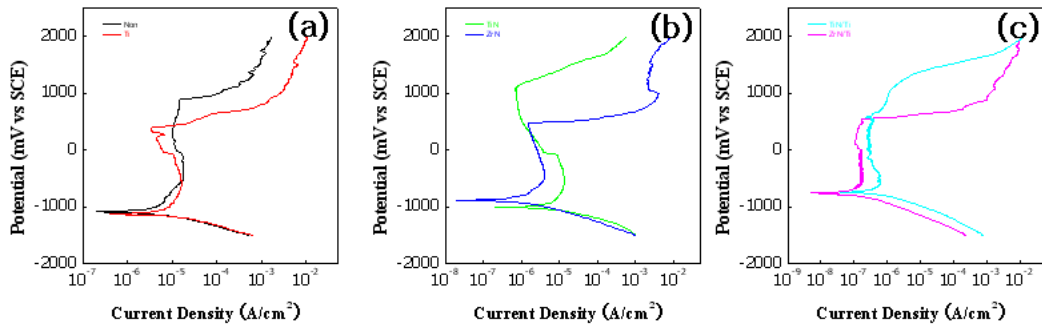


Fig. 9. Potentiodynamic polarization curves of non-coated, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti, and ZrN/Ti coated Ni-Ti files after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ . (a) non-coated and Ti coated, (b) TiN, and ZrN coated, (c) TiN/Ti and ZrN/Ti coated

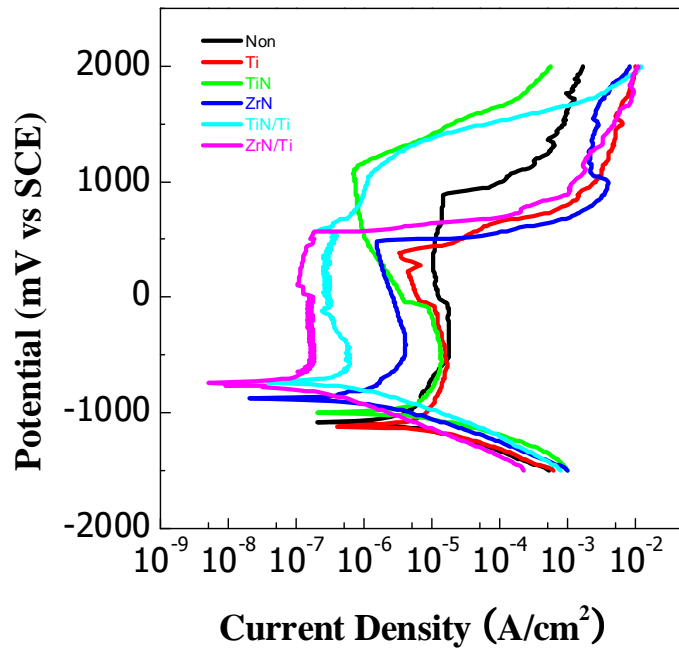


Fig. 10. Duplicated potentiodynamic polarization curves of non-coated, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti, and ZrN/Ti coated Ni-Ti files after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ .



### 3. 단층, *TiN/Ti* 및 *ZrN/Ti* 다층막코팅된 *Ni-Ti*파일의 AC 임피던스특성

Fig. 11은 0.9% NaCl의  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$  용액에서 코팅하지 않은 Ni-Ti 파일, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti 및 ZrN/Ti을 코팅한 Ni-Ti 파일의 임피던스 측정을 나타낸 Nyquist plot이다. (a)는 코팅하지 않은 것과 Ti을 코팅한 것으로 코팅하지 않은 경우 반원의 궤적이 작게 나타났고 Ti을 코팅한 경우는 크게 나타났다. TiN과 ZrN만을 코팅한 (b)에서 반원의 궤적은 코팅하지 않은 것에 비하여 크게 증가하였고 (c)는 TiN/Ti와 ZrN/Ti을 다층막으로 코팅한 것으로 반원의 궤적이 다층막으로 코팅하지 않은 코팅시편에 비하여 크게 증가하였다. Fig. 12는 서로의 비교를 위하여 하나의 그림으로 나타내었다. ZrN/Ti을 코팅한 경우가 가장 반원의 궤적이 크게 나타났다.

Fig. 13은 0.9% NaCl의  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$  용액에서 코팅하지 않은 Ni-Ti 파일, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti 및 ZrN/Ti을 코팅한 Ni-Ti 파일의 Bode plot이다. (a)는 코팅하지 않은 것과 Ti을 코팅한 것으로 코팅하지 않은 경우이며 (b)는 TiN과 ZrN을 코팅한 경우를, (c)는 TiN/Ti와 ZrN/Ti을 다층막으로 코팅한 것을 각각 나타낸다. Bode plot에서는 용액저항( $R_\Omega$ )을 우측에 나타 있고  $R_\Omega+R_p$ 값은 왼쪽에 나타나 있다. 중요한 것은 금속이온의 용출정도를 나타내는  $R_p$ 값은 코팅하지 않은 경우, 3,033,490  $\Omega\text{cm}^2$ 를, Ti을 코팅한 경우는 27,546  $\Omega\text{cm}^2$ 를, TiN을 코팅한 경우는 1,641,881  $\Omega\text{cm}^2$ 를, ZrN을 코팅한 경우는 2,457,880  $\Omega\text{cm}^2$ 를, TiN/Ti을 다층막으로 코팅한 경우는 5,080,585  $\Omega\text{cm}^2$ 를, ZrN/Ti을 코팅한 경우는 6,750,688  $\Omega\text{cm}^2$ 를 나타내어 가장 저항이 높음을 보인다(Table 3). Fig. 14는 서로의 비교를 위하여 하나의 그림으로 나타내었으며 ZrN/Ti을 코팅한 경우가 가장  $R_p$ 값이 크게 나타났다.

Fig. 15는 0.9% NaCl의  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$  용액에서 코팅하지 않은 Ni-Ti 파일, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti 및 ZrN/Ti을 코팅한 Ni-Ti 파일의 Bode-phase plot이다. (a)는 코팅하지 않은 것과 Ti을 코팅한 것으로 코팅하지 않은 경우이며 (b)는 TiN과 ZrN을 코팅한 경우를, (c)는 TiN/Ti와 ZrN/Ti을 다층막으로 코팅한 것을 각각 나타낸다. 코팅하지 않은 경우와 코팅한 경우의 시편을 AC 임피던스 실험 후 Bode-phase plot을 보면 모든 시편에서 phase angle이 고주파수에서  $0^\circ$ 쪽으로 떨

어지다가 증가하다가 중간범위 주파수 영역에서  $-90^\circ$ 대에 까지 이르며 Ti을 코팅한 경우는 저주파수 영역에서 phase angle이 다시  $0^\circ$ 쪽으로 감소함을 보인다. Fig. 16은 서로의 비교를 위하여 하나의 그림으로 나타내었다.

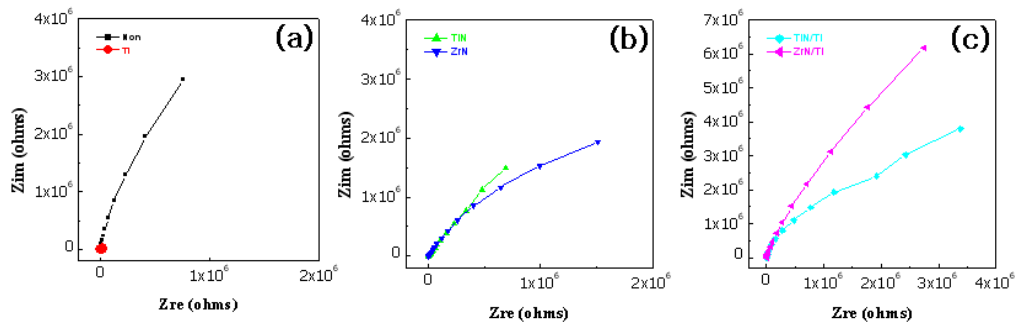


Fig. 11. Nyquist plots of non-coated, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti, and ZrN/Ti coated Ni-Ti files after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ . (a) non-coated and Ti coated, (b) TiN, and ZrN coated, (c) TiN/Ti and ZrN/Ti coated

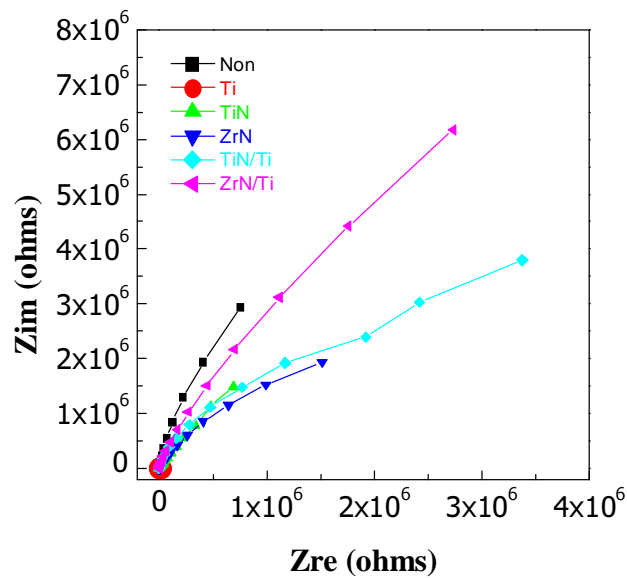


Fig. 12. Duplicated Nyquist plots of non-coated, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti, and ZrN/Ti coated Ni-Ti files after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ .

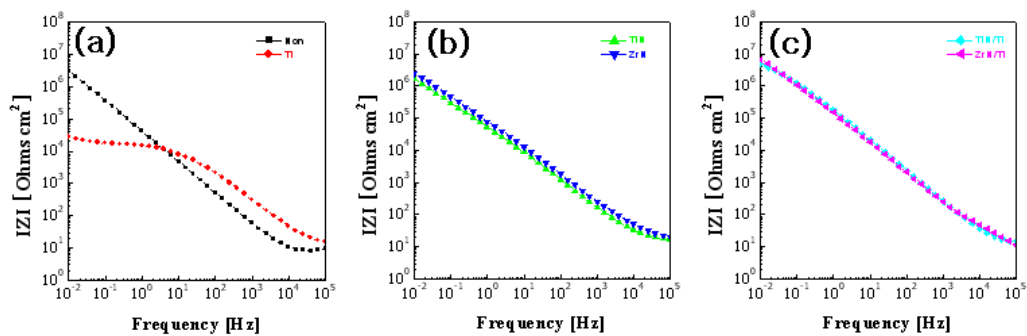


Fig. 13. Bode plots of non-coated, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti, and ZrN/Ti coated Ni-Ti files after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ . (a) non-coated and Ti coated, (b) TiN, and ZrN coated, (c) TiN/Ti and ZrN/Ti coated

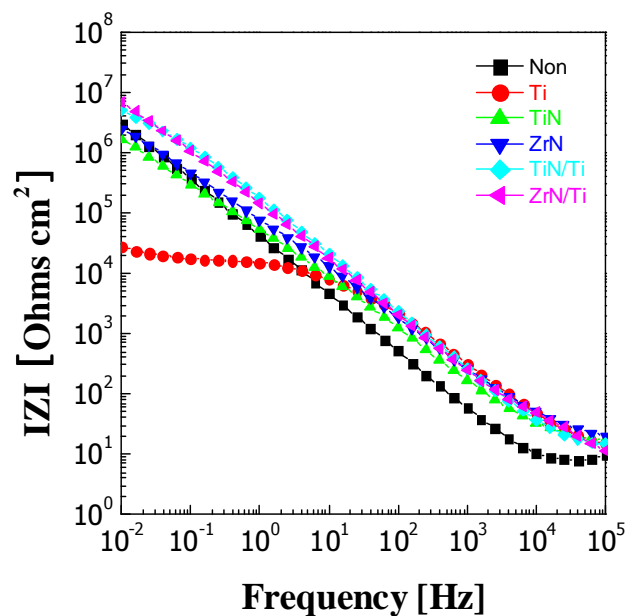


Fig. 14. Duplicated Bode plots of non-coated, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti, and ZrN/Ti coated Ni-Ti files after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ . (a) non-coated and Ti coated, (b) TiN, and ZrN coated, (c) TiN/Ti and ZrN/Ti coated

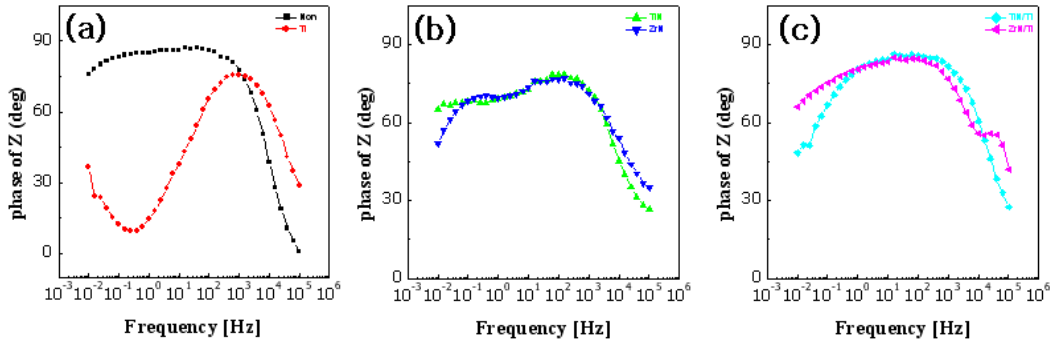


Fig. 15. Bode-phase plots of non-coated, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti, and ZrN/Ti coated Ni-Ti files after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ . (a) non-coated and Ti coated, (b) TiN, and ZrN coated, (c) TiN/Ti and ZrN/Ti coated

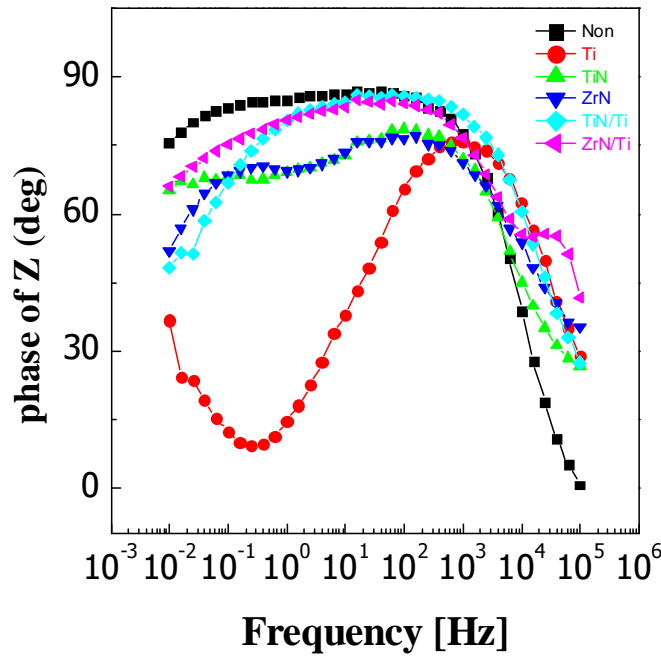


Fig. 16. Duplicated Bode-phase plots of non-coated, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti, and ZrN/Ti coated Ni-Ti files after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Table 3. The results of corrosion potential( $E_{\text{corr}}$ ), corrosion current density( $I_{\text{corr}}$ ) and current density( $I_{300\text{mV}}$ ), polarization resistance( $R_p$ ) of coated Ni-Ti files after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$

Conditions	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$I_{\text{corr}}$ (A/Cm <sup>2</sup> )	$I_{300}$ (A/Cm <sup>2</sup> )	$R_p$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_{\Omega}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )
Non	-1084	$4.47 \times 10^{-6}$	$1.01 \times 10^{-5}$	3,033,490	9.56
Ti	-1113	$7.47 \times 10^{-6}$	$5.45 \times 10^{-6}$	27,546	15.42
TiN	-1000	$5.23 \times 10^{-6}$	$1.70 \times 10^{-6}$	1,641,882	17.07
ZrN	-881	$7.03 \times 10^{-7}$	$1.79 \times 10^{-6}$	2,457,880	20.20
TiN/Ti	-753	$7.01 \times 10^{-7}$	$2.63 \times 10^{-7}$	5,080,585	14.55
ZrN/Ti	-732	$6.16 \times 10^{-8}$	$1.19 \times 10^{-7}$	6,750,688	11.55

#### 4. TiN/Ti 및 ZrN/Ti 다층막코팅된 Ni-Ti파일의 부식시험 후 표면관찰

Ni-Ti파일의 금속이온 용출현상을 코팅하지 않은 시편과 코팅한 시편을 동전위 시험한 후 표면을 FE-SEM을 이용하여 조사한 결과는 Fig. 17 ~ Fig. 20에 나타내었다. Fig. 17은 코팅하지 않은 Ni-Ti파일과 Ti을 코팅한 것의 부식사진과 그 표면에서 EDS분석결과를 나타낸 것이다. (a)와 (b)는 코팅하지 않은 것을, (c)와 (d)는 Ti을 코팅한 것을 각각 보여주고 있다. 코팅이 하지 않은 시편에서 공식의 발생이 심하게 나타났으며 주로 기계적인 가공 흔적을 따라서 심하게 발생되었음을 알 수 있다. 또한 그 표면에서는 합금원소인 Ni과 Ti의 성분만이 나타나고 있다. 반면 Ti을 코팅한 경우는 표면에 많은 부식생성물이 나타났으며 표면에서 코팅 부분이 부분적으로 이탈되는 현상을 보였다. EDS분석결과에서도 표면에서 Cl이 검출되고 있다.

Fig. 18은 TiN과 ZrN을 코팅한 Ni-Ti파일 표면의 부식사진과 그 표면에서 EDS분석결과를 나타낸 것이다. (a)와 (b)는 TiN을 코팅한 것을, (c)와 (d)는 ZrN을 코팅한 것을 각각 보여주고 있다. 사진에서 코팅하지 않은 시편과는 달리 표면에서 질화물에 의한 표면의 결함이 제거되어 기계적인 결함에서 공식이 심하게

나타나지 않았지만 양극분극곡선에서 나타났던 부동태가 파괴되는 영역이 나타났었는데 이와 일치하여 코팅표면에서 공식(pitting corrosion)이 발견되었다. 자세하게 관찰한 사진이 Fig. 19이다. 여기에서 보면 Ti의 표면에서 심하게 코팅막이 파괴된 현상도 보이고 있고 TiN이나 ZrN코팅표면에서 pit가 많이 형성되었음을 보인다. EDS분석에서는 각각 코팅물질인 Zr과 Ti이 검출되었으며 합금의 성분인 Ni도 검출되었다.

Fig. 20은 TiN/Ti 및 ZrN/Ti을 다층막으로 코팅한 것의 부식사진과 그 표면에서 EDS분석결과를 나타낸 것이다. (a)와 (b)는 TiN/Ti 다층막코팅을, (c)와 (d)는 ZrN/Ti 다층막코팅한 것을 각각 보여주고 있다. 다층막으로 코팅하게 되면 두꺼운 코팅막의 형성으로 공식의 거의 발생하지 않았으며 기계적인 가공 흔적을 따라서 심하게 발생하는 공식도 나타나지 않았다. 또한 그 표면에서는 합금원소인 Ni의 성분이 거의 검출되지 않고 Ti와 Zr의 성분만이 검출되어 다층막에 기여한 Ti와 Zr이 대부분 성분으로 나타났다.

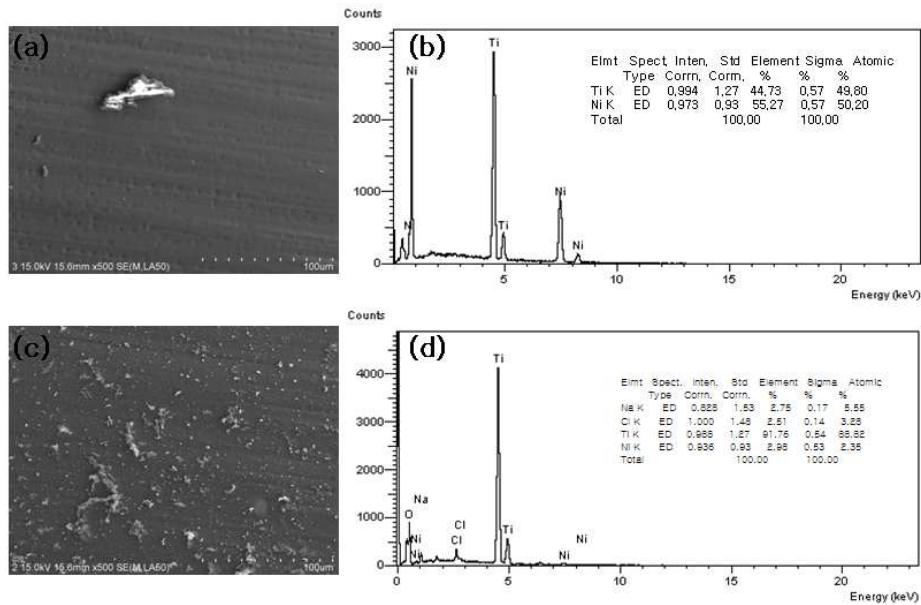


Fig. 17. FE-SEM morphologies and EDS peaks of corroded Ni-Ti file surface after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ . (a) non-coated surface, (b) EDS peaks of non-coated surface, (c) Ti coated surface, (d) EDS peaks of Ti coated surface

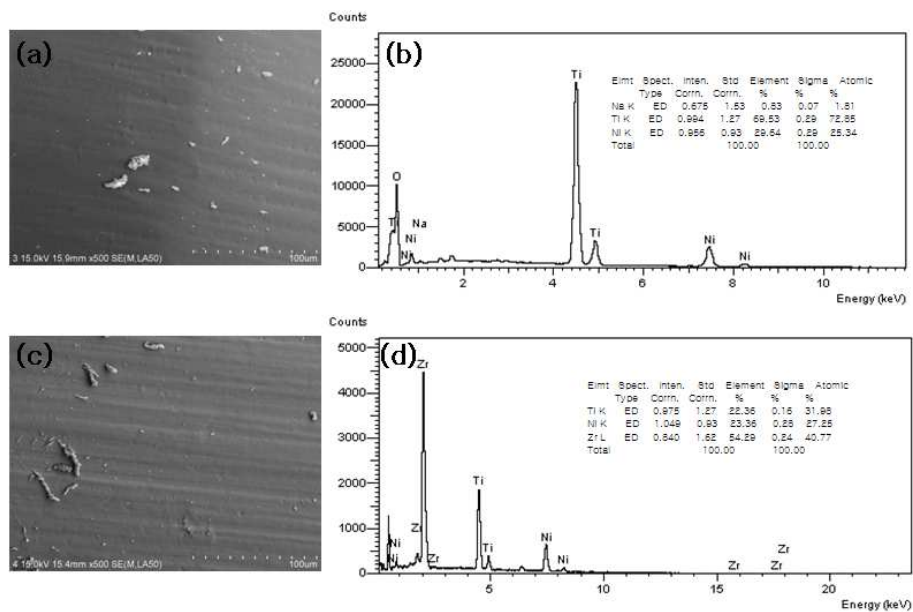


Fig. 18. FE-SEM morphologies and EDS peaks of corroded Ni-Ti file surface after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ . (a) TiN coated surface, (b) EDS peaks of TiN coated surface, (c) ZrN coated surface, (d) EDS peaks of ZrN coated surface

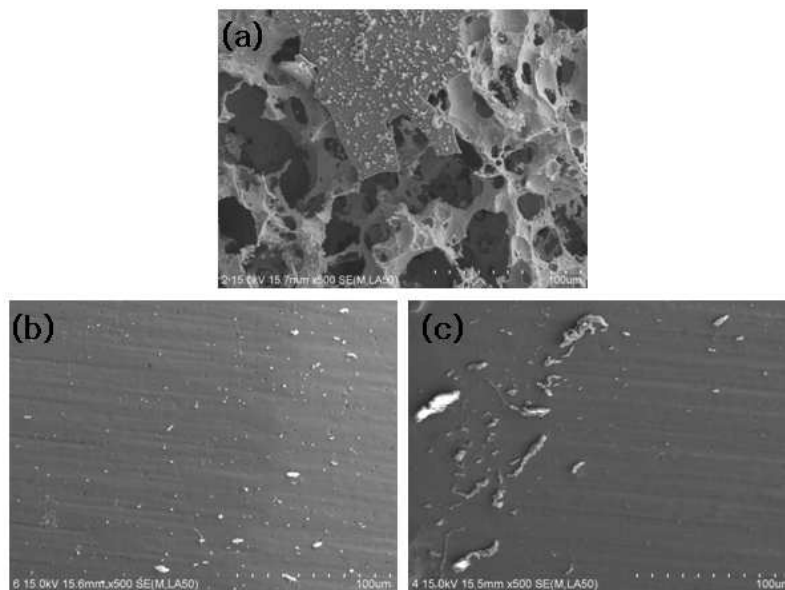


Fig. 19. FE-SEM showing the pitting corrosion of Ni-Ti file surface after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ . (a) Ti coated surface, (b) TiN coated surface, (c) ZrN coated surface



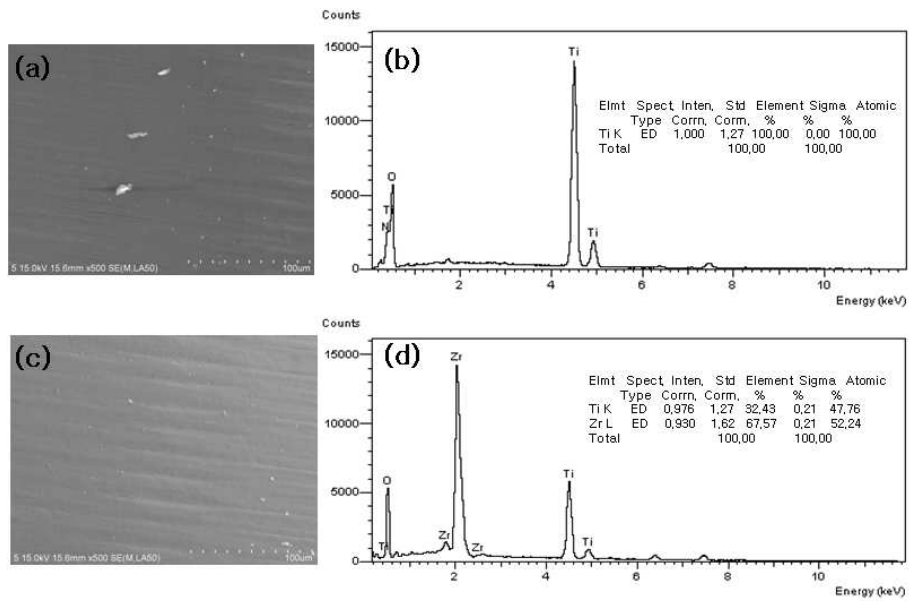


Fig. 20. FE-SEM morphologies and EDS peaks of corroded Ni-Ti file surface after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ . (a) TiN/Ti coated surface, (b) EDS peaks of TiN/Ti coated surface, (c) ZrN/Ti coated surface, (d) EDS peaks of ZrN/Ti coated surface

## IV. 총괄 및 고안

Ni-Ti 파일의 피로파절에 표면결함이 주로 영향을 미치므로 이 결함을 줄이는 방법으로 Choe등이 수행한 연구<sup>9)</sup>에서 질화타이타늄 막을 코팅하여 표면결함을 제거하고 Ni-Ti합금파일의 내마모이 우수함을 알았다. 이와 같이 질화타이타늄 피막의 코팅은 파일의 내마모성을 부여하고 표면결함을 제거하여 피로파절수명을 연장<sup>10)</sup>하지만 마모과정에서 파일로부터 용출되는 금속이온의 억제를 위한 방안이 모색되어야 한다는 것이 문제로 남아있었다<sup>11)</sup>. 질화타이타늄을 코팅하는 것은 피로 파절을 개선하는 방안이었지만 생체안정성과 동시에 파절저항을 향상시킬 수 있는 방안을 찾아보기 위하여 Ni-Ti 파일에 TiN/Ti 및 ZrN/Ti 다층막을 코팅하여 표면에서 생체안정성에 미치는 영향을 전기화학적인 방법을 이용하여 조사하였다.

TiN/Ti 및 ZrN/Ti을 다층막으로 코팅한 경우, 코팅하지 않은 경우, 단층으로 코팅한 표면을 각각 비교해 보면, 코팅하지 않은 경우가 기계적 가공에 의한 결함이 많이 발견되었다(Fig. 5). 이는 파일을 가공하는 과정 중에 밀링과 선반과 같은 기계가공을 하면서 피할 수 없는 결함으로 전동파일의 만곡부위에서 회전식반복하중 시에 피로파절의 균열 핵생성 자리가 되어 균열로 전파될 수 있다. 즉 만곡근관 내에서 기구가 회전하는 동안 만곡의 안쪽에는 압축응력이 만곡의 바깥쪽에는 인장응력이 주기적으로 가해짐으로써 표면에 미세 파절과 균열이 발생하고 전파되어 결국 피로파절을 일으키는 자리가 된다<sup>6)</sup>.

Kuhn등의 연구<sup>7)</sup>에 의하면 사용하지 않은 Ni-Ti파일을 구부러서 응력을 받게 한 상태에서 주사전자현미경으로 관찰한 결과 기계 가공 과정에서 발생한 균열, 미세 결함, 굽힌 자국 및 불균질성 등을 발견하였으며 이러한 자리에서 파절의 시작이 이루어 질 수 있다고 하였다. Ti, TiN 및 ZrN을 단층으로 코팅한 경우, 이러한 결함자리를 제거할 수 있지만 파일과의 코팅박과의 접착(adhesion)이 가장 중요한 문제이다. Ti을 코팅한 Ni-Ti파일의 표면은 기계적인 가공에 의한 표면결함을 제거한 것으로 보이지만 표면의 경도가 낮고 내마모성의 결여 등이 문제점

으로 나타난다(Fig. 5). 하지만 Ti코팅막과 Ni-Ti합금기지(matrix)와의 관계에서 결정학적 구조의 유사관계로 코팅 시에 표면에서 접착력이 개선되고 코팅막의 우선방향으로 성장이 잘 이루어지도록 하는 기능을 한다.

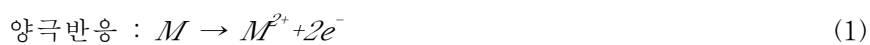
또한 TiN이나 ZrN을 단독으로 Ni-Ti합금표면에 코팅하면 황금색을 띄는데(Fig. 4), ZrN은 TiN에 비하여 코팅이 균일<sup>13)</sup>하게 될뿐더러 고배율로 관찰하더라도 입자가 아주 작게 나타나 표면에서 코팅이 균질하고 코팅피막의 밀도가 높음을 알 수 있었다(Fig. 6). 파일의 표면 거칠기는 기계가공 과정에서 발생한 균열과 미세결함에 따라서 차이를 보이는데 TiN과 ZrN을 코팅처리하면 그 표면의 거칠기는 크게 감소되며 특히 ZrN의 코팅표면의 거칠기를 최소화하였다. 그러나 코팅하기 전 가공 시 나타나는 표면의 결함이 아주 심하게 나타난 경우는 코팅을 하더라도 큰 결함은 그대로 존재하여 나타난다. 이 때문에 다층막의 코팅이 필요하게 된다. 고배율로 본 표면에서는 아주 작은 알갱이로 구성되어 있다. Ti을 코팅시킨 후 코팅층의 단면부를 파단면상에서 보면 주사전자현미경으로 조사한 결과(Fig. 8) 주상정의 조직(columnar structure)을 보이고 특정방향으로의 결정이 성장하면서 코팅이 잘 이루어져 있다<sup>12)</sup>. 이는 Ti와 같이 표면에너지가 가장 낮은 방향으로 결정 성장이 이루어지며 TiN이 (111)의 결정면에서 우선방위로 성장하며 또한 TiN이 (200)과 (220)의 방향으로도 성장한다. 여기서 (111)등은 결정구조에서 나타나는 면들을 표시하는 방법이다. 이러한 성장방향은 증착공정(기판온도, 증착속도, 모재)의 인자에 따라 좌우되며 치밀한 성장을 하여 내식성과 내마모성을 증가 시키지만<sup>13)</sup>. 특히 기판위에 일차로 Ti을 코팅하면 더 큰 효과를 얻을 수 있는데 그 기구는 일차 코팅된 Ti이 TiN 박막의 결정구조를 치밀한 방향으로 개선하여 코팅층의 경도와 내마모성을 크게 향상시키게 된다.

TiN/Ti을 다층막으로 코팅한 것은 먼저 Ti을 표면에 코팅하였기 때문에 TiN만을 코팅한 것(Fig. 6)과는 달리 표면에서 두꺼운 피막이 코팅되고 또한 기계가공 과정에서 발생한 균열과 미세결함이 존재한 방향으로 성장하여 서로의 코팅막간의 두껍게 겹쳐 성장한 형태로 나타나 내마모성과 피로파절강도가 크게 향상될 것으로 예상된다(Fig. 7). ZrN/Ti을 다층막으로 코팅한 경우도 기계적인 가공에

의한 표면결합은 거의 사라지고 아주 치밀한 질화물이 표면에 코팅되어 같은 효과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다. TiN과 ZrN은 모두 8개의 원자가 단위격자를 형성하는 NaCl형의 면심입방정(face centered cubic)<sup>14)</sup>를 이루며 Ti와 결합하는 N은 공유결합형태의 금속-비금속 혼성 결합을 이루고 있어 높은 경도 값과 취성을 가진다고 보고되어 있다<sup>14)</sup>. TiN은 N의 조성비에 따라 넓은 범위에서 화합물을 형성하며 그 조성비에 따라 격자 상수 및 경도 값이 크게 달라진다. TiN화합물에서는 많은 공공(vacancy)이 존재하여 공식과 같은 결합이 나타날 수 있는데 N/Ti의 비가 0.5~1사이의 값을 가지는데 N/Ti의 비가 증가할수록 기계적인 특성이 개선된다<sup>15)</sup>.

금속이온의 용출을 알아보는 방법으로 여러 가지가 있으며 대표적인 방법 중 하나가 전기화학적인 시험방법이다. 금속이온의 용출이란 일반적으로 Ni-Ti과일과 같은 금속표면이 타액과 같은 수용액 노출되면 스크래치등과 같은 표면의 불균일성 때문에 양극부위와 음극부위가 형성되어 국부전지작용에 의해 금속이온이 용출되게 되며 이를 전기화학적인 반응이 진행된다고 한다. 양극부에서는 금속이 이온으로 용출되고, 음극부에서는 전자를 받아 수소발생반응(또는 산소환원반응)<sup>16)</sup>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.

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. Ni-Ti과일과 같이 표면에 부동태피막을 형성하는 재료는 Fig. 9와

같은 양극분극곡선을 나타낸다. 금속이온의 용출속도의 관점에서 볼 때 금속의 부동태화는 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내는 분극곡선으로 알 수 있다<sup>17)</sup>. 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.

여러 가지 물질이 코팅된 Ni-Ti과일 표면의 동전위 분극특성(Fig. 10)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  $-1084$  mV를, Ti을 코팅한 경우는  $-1113$  mV를, TiN을 코팅한 시편은  $-1000$  mV, ZrN을 코팅한 경우는  $-881$  mV로 크게 증가하였으며 TiN/Ti와 ZrN/Ti을 다층막으로 코팅한 것은  $-753$  mV 및  $-732$  mV를 각각 나타내어 다층막으로 코팅한 경우의 부식전위가 크게 증가하는 것으로 나타났다(Table 3). 이와 같이 다층막의 코팅이 이루어진 시편에서 부식전위가 상승하는데 이 이유는 안정한 코팅막이 표면에 형성됨으로써 기지(matrix)에 존재하는 Ti나 Ni의 용출이 어렵다는 것을 의미한다<sup>18)</sup>. 또한 부식전류밀도( $I_{corr}$ )는 이온의 용출을 나타내는 중요한 값으로 다층막으로 코팅한 경우가  $10^{-7} \sim 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> 범위를, 코팅하지 않은 경우가  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> 범위를 나타내어 다층막으로 코팅한 경우가 부식전류밀도가 크게 감소하였는데 전류밀도는 표면에서 용출되는 이온의 수나 전자수를 의미한 것<sup>18)</sup>으로 다층막으로 코팅된 경우는 이들의 수가  $10^{-7} \sim 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> 범위에서 나타나기 때문에 아주 내식성이 우수하다고 설명할 수 있다. 실제로 임상적으로 응용되고 있는 구강분위기인 300 mV의 전위 하에서 나타나는 전류밀도를 보면 다층막으로 코팅한 경우는 전류밀도가  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> 범위를, 코팅하지 않은 경우는  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> 범위를 나타내어 코팅의 효과가 크게 나타남을 다시 확인할 수 있다. 또한

모든 시편에서 코팅된 시편이 코팅되지 않은 것에 비하여 내식성이 증가한다는 의미는 표면에 코팅결함이 존재하지 않는다고 가정할 때 다층막에서 기여한 질소가 표면에서  $N^3$ -막을 형성하여 보호층역할을 하기 때문에 내식성이 향상된다<sup>19)</sup>.

양극분극곡선상에서 보면 부동태피막전이영역(transpassive region)이 있는데 부동태피막을 형성하는 표면이  $Cl^-$ 이온이 존재하는 용액에 노출되면 부동태영역에서 필연적으로 나타나는데 Fig. 10에서 코팅한 대부분의 시편에서 이러한 현상이 나타남을 알 수 있다. 이때의 전위를 공식전위라고 한다. 안정한 부동태피막이 파괴되면서 나타나는 전위로 거의 500 mV 이상에서 갑자기 파괴되는 현상을 보인다. TiN/Ti와 ZrN/Ti을 다층막으로 코팅한 경우가 가장 높은 값에서 갑자기 파괴되는 현상을 보인다. 공식은 스크래치와 같은 결함이 존재하는 부위에서 전하의 용출로 계속 깊게 부식이 되는 기구로 결국 반복 하중이 작용 시에는 균열의 핵생성과 성장이 쉽게 발생하게 된다. 또한 다층막을 코팅하였다고 할지라도 코팅표면에서 코팅이 균일하게 잘 이루어 졌는지에 대하여 크게 의존한다. 본 실험에서는 코팅이 잘 이루어져 공식에 대한 저항성이 크게 증가한 것으로 생각된다. 즉 용액 내에 존재하는  $Cl^-$ 이온이 집중되어 표면의 결함부위에서 국부적으로 파괴가 진행되고, 파괴된 부분에서 금속과 코팅층 사이에서 공식이 진행되는데 TiN/Ti와 ZrN/Ti을 코팅한 Ni-Ti 과일에서는 TiN의 코팅막이  $Cl^-$ 이온에 대하여 보호 기능을 하여 안정한 부동태영역을 유지함으로써 공식에 대한 저항성<sup>20)</sup>이 크게 된다.

A.C. 임피던스 측정<sup>21)</sup>은 직류대신 작은 진폭 및 주파수를 가진 교류를 작업 전극에 가해 실수부와 허수부의 임피던스 값을 얻는 방법으로 기존의 직류 분극법으로는 접근하기가 곤란한 세라믹특성을 갖는 TiN 및 ZrN과 같은 피막이나 유기물코팅(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 가

장 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  $45^\circ$ 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. Nyquist plot에서 피막 층이 존재하지 않을 경우는 용액자체 저항( $R_\Omega$ ), 전극용액 계면 간에 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.

본 연구에서도 0.9% NaCl의  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$  용액에서 코팅하지 않은 Ni-Ti 파일과 다층막으로 코팅한 Ni-Ti 파일의 임피던스 거동을 보면(Fig. 12) 코팅하지 않은 Ni-Ti파일의 반원의 궤적이 코팅한 경우에 비하여 크게 감소하였는데 이는 표면에 조밀한 질화물의 형성으로 표면에서 세라믹과 같이 전하의 이동이 거의 없는 반도체적인 특성을 시편표면과 용액계면에서 보였기 때문으로 생각된다. Nyquist plot상에서  $R_p$  값을 측정할 수 있으나 저주파 영역에서 산란 등을 고려하면 Fig. 14와 같은 Bode plot상에서 저주파영역과 고주파 영역에서 얻는 임피던스의 차<sup>22)</sup>를 구하는 것이 정확하다. 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. 14의 오른쪽 축은 용액의 저항  $R_\Omega$ 를 나타내고 왼쪽 축은  $R_\Omega + R_p$ 값을 나타내어 이로부터 금속의 이온 용출속도인  $R_p$ 값을 구할 수 있다.

$R_p$ 값은 코팅하지 않은 경우,  $3,033,490 \Omega\text{cm}^2$ 를, Ti을 코팅한 경우는  $27,546 \Omega\text{cm}^2$ 를, TiN을 코팅한 경우는  $1,641,881 \Omega\text{cm}^2$ 를, ZrN을 코팅한 경우는  $2,457,880 \Omega\text{cm}^2$ 를, TiN/Ti을 다층막으로 코팅한 경우는  $5,080,585 \Omega\text{cm}^2$ 를, ZrN/Ti을 코팅한 경우

는 6,750,688  $\Omega\text{cm}^2$ 를 나타내어 가장 저항이 높음을 보였다(Table 3). ZrN/Ti을 코팅한 경우가 가장  $R_p$ 값이 크게 나타나 가장 안정한 표면의 상태를 보임을 알 수 있다. 이와 같이 분극저항이 크게 증가하는 이유는 표면에 조밀하게 형성된 코팅 박막이 이중으로 잘 접착이 이루어져 전하의 이동을 최소화한 것으로 생각된다. 하지만 단일층으로 코팅한 경우는 분극저항이 크게 감소하는데 코팅박막에 존재한 결함이 전하의 이동통로로 기여함으로써 낮은 분극저항을 나타낸 것으로 판단된다. 이는 양극분극곡선과 잘 일치함을 알 수 있다.

Bode plot은 모든 시편에서 2개영역으로 나뉘어 비슷한 특성을 보이는데(Fig. 14) 왼쪽의 고주파 영역에서의 Bode plot은 phase angle이  $0^\circ$ 에 가까워질수록  $\log(f)$ 에 따른  $\log|Z|$ 의 값이 일정하였는데 이는 전해질의 저항( $R_s$ ) 때문에 나타나는 특성으로 생각된다. phase angle이  $90^\circ$ 에 가까운 저주파 영역인 왼쪽에서  $\log|Z|$  값은 분극 저항( $R_p$ )과 전해질 저항( $R_s$ )의 더해진 값<sup>23)</sup>을 나타낸다. 또한 중주파수와 저주파수영역에서  $\log(f)$ 에 따른  $\log|Z|$ 의 변화가 대략 -1의 기울기를 갖은 것으로 나타나는데 표면에 세라믹과 같은 피막이 형성되었기 때문<sup>23)</sup>으로 생각된다.

코팅하지 않은 Ni-Ti 파일, Ti, TiN, ZrN, TiN/Ti 및 ZrN/Ti을 코팅한 Ni-Ti 파일의 Bode-phase plot에서도 코팅하지 않은 경우와 코팅한 경우의 시편을 AC 임피던스 실험 후 Bode-phase plot을 보면 모든 시편에서 phase angle이 고주파수에서  $0^\circ$ 쪽으로 떨어지다가 증가하다가 중간범위 주파수 영역에서  $-90^\circ$ 대에 까지 이르며 Ti을 코팅한 경우는 저주파수 영역에서 phase angle이 다시  $0^\circ$ 쪽으로 감소함을 보이는데(Fig. 16) 이는 임피던스가 표면에 형성된 조밀한 코팅막의 저항에 의존하였기 때문으로 생각되고 넓은 주파수영역에 걸쳐 phase angle이  $-90^\circ$ 에 가깝게 일정한 phase가 존재하는데, 이는 모든 시편의 표면에서 부동태피막<sup>24)</sup> 같은 부도체적인 피막이 형성되었음을 의미하고 있다. 다층막으로 코팅한 시편의 경우  $-90^\circ$ 에 가까운 phase angle 영역이 넓게 나타나 표면에 매우 안정한 부도체 피막을 형성한 것으로 생각된다.

전기화학시험 후 금속의 용출거동을 FE-SEM으로 관찰해보면 코팅이 하지 않



은 시편에서 공식의 발생이 심하게 나타났으며 주로 기계적인 가공 흔적을 따라서 심하게 발생되었음을 알 수 있다. 또한 그 표면에서는 합금원소인 Ni과 Ti의 성분만이 나타나고 있다. 반면 Ti을 코팅한 경우는 표면에 많은 부식생성물이 나타났으며 표면에서 코팅 부분이 부분적으로 이탈되는 현상을 보였다. EDS분석결과에서도 표면에서 Cl이 검출되고 있다. 이는 임피던스측정에서 표면에 형성되는 Ti 피막이 쉽게 파괴되었음을 예측할 수 있었다. 사진 상에서 이를 확인할 수 있는데 Fig. 19에서 심한 공식과 피막이 거의 파괴된 것으로부터 알 수 있고 분극곡선에서 쉽게 부동태피막이 파괴<sup>18)</sup>되는 현상에서도 이를 확인할 수 있다. 이와 같이 심하게 부식된 이유는 표면에 코팅결함이 존재한 경우에 나타나는데 ZrN과 TiN만을 코팅한 경우에도 무수히 많은 pit가 관찰되었다. 하지만 TiN/Ti 및 ZrN/Ti을 다층막으로 코팅한 것은(Fig. 20) 이를 관찰할 수 없는데 이는 다층막으로 코팅하게 되면 두꺼운 코팅막의 형성으로 단층으로 코팅할 때 발생하는 표면결함을 쉽게 제거할 수 있기 때문<sup>9,10)</sup>이다.

따라서 다층막으로 코팅한 표면에서는 거의 pit가 발견되지 않아 표면에서 부식 현상이 관찰되지 않았고 기계적인 가공결함 부위에서도 공식이 발견되지 않아 내식성이 아주 우수함을 알 수 있었다.

이와 같이 결과를 토대로 Ni-Ti과일을 만족된 근관치료 시 반복하중으로 인한 과일의 수명이 단축되고 마모성이 증가되기 때문에 이를 개선하기 위하여 과일에 TiN/Ti 및 ZrN/Ti와 같은 다층막으로 코팅을 행하면 스크래치와 같은 기계적인 결함을 감소하고 표면의 부도체와 같은 피막의 형성으로 전하의 이동을 억제하여 피로파절의 원인을 제거할 수 있을 뿐만 아니라 생체안정성을 동시에 해결할 수 있을 것으로 예상된다.

## V. 결 론

본 연구에서는 치과용 Ni-Ti 합금 파일의 내마모성, 내식성, 및 생체안정성을 부여할 목적으로 파일의 표면에 TiN/Ti 및 ZrN/Ti 다층막을 코팅하여 전기화학적 평가를 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ni-Ti과일표면에 TiN/Ti 및 ZrN/Ti 다층막의 코팅은 단층으로 코팅한 경우나 코팅하지 않은 시편에 비하여 매끄러운 표면형상을 보였으며 코팅의 결과 표면에 존재한 결함이 제거되었다.
2. Ni-Ti과일표면에 TiN/Ti 및 ZrN/Ti 다층막 코팅한 경우가 단층으로 코팅한 경우나 코팅하지 않은 것(-1084 mV,  $4.47 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>)에 비하여 부식전위(-732 mV)가 높고 전류밀도( $6.16 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>)가 낮았다.
3. Ni-Ti과일표면에 TiN/Ti( $5,080,585 \Omega\text{cm}^2$ ) 및 ZrN/Ti( $6,750,688 \Omega\text{cm}^2$ ) 다층막 코팅한 경우가 단층으로 코팅한 경우나 코팅하지 않은 것( $3,033,490 \Omega\text{cm}^2$ )에 비하여 분극저항이 높았다.
4. Ni-Ti과일표면에 TiN/Ti 및 ZrN/Ti 다층막 코팅한 경우가 단층으로 코팅한 경우나 코팅하지 않은 것에 비하여 pit의 발생이 없었으며 단층으로 코팅한 경우는 무수히 많은 pit가 형성되었다.

이상의 결과로 부터 Ni-Ti과일의 피로파절수명과 내마모성을 개선하기 위하여 파일에 다층막으로 코팅을 행하면 스크래치와 같은 기계적인 결함과 단층막 코팅으로 해결할 수 없는 코팅층의 결함을 감소시켜 전해액 내에서 이온용출을 억제함으로써 생체안정성을 개선할 수 있을 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

1. Mounce R. The heartache of separation. *Dental Today* 22:83-85, 2003.
2. Kim HJ, Jang HS, Park SH, Cho KM, Kim JW. Management of separated file in the root canal, *J Kor Endod* 31:161-168, 2006
3. Civjan S, Huget EF, DeSiomon LB. Potential applications of certain Ni-Ti(nitinol) alloys. *J Dent Res.* 54:89-96, 1975.
4. Wildey WL. Senia ES. A new root canal instrument and instrumentation technique. *a preliminary report oral surg.*, 67:198-207, 1989.
5. Massa GR, Nicholls JI, Harrington GW. Torsional properties of the canal master instrument. *J Endod* 18:222-227, 1992.
6. Pruett JP, Clement DJ, Carnes DL. Cyclic fatigue testing of nickel-titanium endodontic instruments. *J Endod* 23:77-85, 1997.
7. Kuhn G. Tavernier B, and Jordan L. Influence of structure on Nickel-titanium endodontic instrument failure. *J Endod* 27:516-520, 2001.
8. Karn T. Fractographic analysis of experimentally separated NiTi rotary files. MS Thesis, University of Connecticut, 2003.
9. Choe HC, Bae SC, Ko YM, Hwang HK. Fatigue fracture phenomena of clinically used dental Ni-Ti alloy files. *J Kor Inst Met & Mater* 44:392-399, 2006.
10. Bae SC, Hwang HK, Choe HC. *Korea Patent* 10-0726620, 2007.
11. Choi HW, Choe HC, Hwang HK. Surface Stability of Titanium Nitride Coated Dental Ni-Ti Alloy Files. IADR conference 2008.

12. Zhang, ZL, Bell, T. *Surface Engineering*, 1:131-137, 1985.
13. Choe HC, Ko YM. Effects of HA/TiN coated film on the surface activation of bone plate alloys, *Materials Science Forum* 475:2287-2290, 2005
14. Marco JF, Agudelo AC, Gancedo JR and Hanel D. Corrosion resistance of single TiN layers, Ti/TiN bilayers and Ti/TiN/Ti/TiN multilayers on iron under a salt fog spray test: an evaluation by XPS. *Surface and Interface Analysis* 27:71, 1998.
15. Thornton, JA, and Penfold, AS. *Thin Film Processes*, edited by *J.L.Vossen and W. Kern*, Academic Press pp.75-118, 1978.
16. Foreword JB. *Corrosion*. ed by Shreir. L., et al., 2th, p.16, 1987.
17. Scully JR. Electrochemical methods of corrosion testing, *Metals handbook*, ed. by Baker. H., et al., 9th eds., Corrosion 13:212. 1987.
18. Jones DA. Principles and prevention of corrosion, Maxwell Macmillan international editions pp.243-285, 1992.
19. 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.
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. F. Mansfield. Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies: Background and methods for analysis. *Corrosion* 37:301, 1981.
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. Kobayashi E, Wang TJ, Doi H, Yoneyama T, 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	20067450	과 정	박사
성 명	한글: 박준모 한문: 朴俊模 영문 : Park, Jun-Mo				
주 소	경북 의성군 봉양면 화전리 106-8				
연락처	E-MAIL : p13823@hanmail.net				
논문제목	한글 : TiN/Ti 및 ZrN/Ti 다층막 코팅된 Ni-Ti합금 파일의 전기화학적 특성 영문 : Electrochemical Characteristics of TiN/Ti and ZrN/Ti Multilayer Coated Ni-Ti Alloy Files				

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.

2008 년 12 월 일

저작자: 박 준 모 (서명 또는 인)

## 조선대학교 총장 귀하