

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0169321
(43) 공개일자 2022년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A61C 5/40 (2017.01) A61C 5/48 (2017.01)
C21D 8/02 (2006.01) C22C 1/04 (2006.01)
C22C 19/03 (2006.01) C22F 1/10 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01) C23C 14/32 (2006.01)

(52) CPC특허분류

A61C 5/40 (2017.02)
A61C 5/42 (2017.02)

(21) 출원번호 10-2021-0079612

(22) 출원일자 2021년06월18일

심사청구일자 2021년06월18일

(71) 출원인

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)

(72) 발명자

최한철

광주광역시 동구 의재로 149-7(운림동, 라인2차아파트)

(74) 대리인

특허법인리채

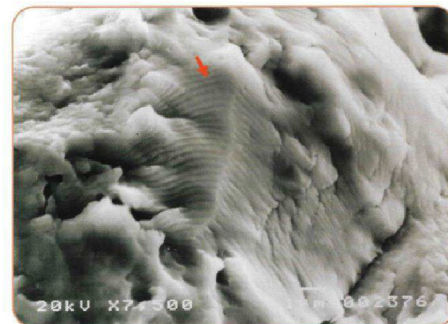
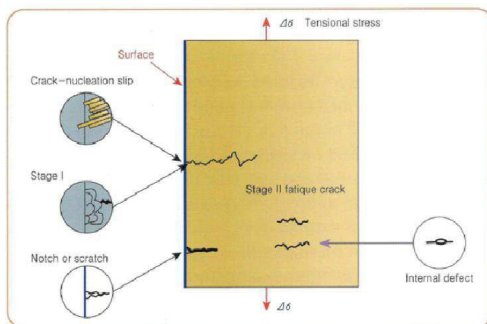
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 치과용 파일

(57) 요약

본 발명은 Ni-Ti 합금 또는 Ni-Ti-Mo 합금으로 제조되고, 나선 형상으로 선단을 향하여 단면이 작아지는 본체; 및 상기 본체 외표면의 ta-C(tetrahedral amorphous carbon) 코팅층을 포함하는 치과용 파일에 관한 것으로, 상기 치과용 파일은 유연성이 우수하다는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

A61C 5/48 (2017.02)
C21D 8/0226 (2013.01)
C22C 1/0433 (2013.01)
C22C 19/03 (2013.01)
C22F 1/10 (2013.01)
C23C 14/0605 (2013.01)
C23C 14/325 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425142692
과제번호	S2892839
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	산학연CollaboR&D
연구과제명	피로파괴개선 치과용 Ni-Ti 파일 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	조선대학교 산학협력단
연구기간	2020.06.22 ~ 2021.06.21

명세서

청구범위

청구항 1

Ni-Ti 합금으로 제조되고, 나선 형상으로 선단을 향하여 단면이 작아지는 본체; 및 상기 본체 외표면의 ta-C(tetrahedral amorphous carbon) 코팅층을 포함하는 치과용 파일.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 합금은 Mo 을 더 포함하여 제조된 것인, 치과용 파일.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 본체는 나선 형상의 가공 방향이 길이 방향과 평행한, 치과용 파일.

청구항 4

청구항 2에 있어서, 상기 합금은 Ni 50 중량부 대비 Ti 40 내지 60 중량부 및 Mo 0.05 내지 1 중량부로 포함하는, 치과용 파일.

청구항 5

청구항 2에 있어서, 상기 합금은 분말야금법에 의해 제조된 것인, 치과용 파일.

청구항 6

청구항 2에 있어서, 상기 본체는 진공아크 용해법에 의해 제조된 Ni-Ti-Mo 합금 잉곳(Ingot)으로 성형된 것인, 치과용 파일,

청구항 7

청구항 2에 있어서, 상기 본체는 Ni-Ti-Mo 합금을 700 내지 1000 °C에서 열간 압연하는 공정; 및 스웨이징 공정을 포함하여 제조된, 치과용 파일.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 압연 공정의 압하율이 1 내지 5 %인, 치과용 파일.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 코팅층은 두께가 0.5 내지 5 μm 인, 치과용 파일.

청구항 10

청구항 1에 있어서, 상기 코팅층은 표면 거칠기가 0.1 내지 0.5 μm 인, 치과용 파일.

청구항 11

청구항 1에 있어서, 상기 코팅층은 마찰 계수가 0.1 내지 0.2인, 치과용 파일.

청구항 12

청구항 1에 있어서, 상기 코팅층은 나노인텐터를 이용하여 측정한 탄성계수가 50 내지 110인, 치과용 파일.

청구항 13

청구항 1에 있어서, 상기 코팅층은 아크-이온 플레이팅 방법으로 형성된 것인, 치과용 파일.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 치과용 파일에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 소재 개발을 위한 Ni-Ti-Mo 합금의 제조와 관련하여, 치과용 파일에 주로 사용되는 합금은 Ni-Ti 합금으로 만곡된 근관내의 신경을 제거해야 하기 때문에 유연성과 피로수명, 내마모성 및 내식성이 있어야 한다.

[0004] Ni-Ti 합금은 구성하는 상(phase)을 조절하여 물리적인 성질을 확보할 수 있는 것으로, 구성하는 상은 크게 B2 상(CsCl), B19' 상(monoclinic), R 상(rhombohedral), B19 상(orthorhombic)으로 분류되어 나타날 수 있다. 이러한 상들이 변화됨에 따라서 형상 기억 효과와 초탄성효과를 얻을 수 있다. 즉, 500℃의 온도에서 시효 처리를 한 Ti-51at.%Ni 합금을 냉각시키면 B2-B19' 변태사이에서 R 상이 나타나 B2-R-B19'과 같은 2단계 변태가 발생한다. Ti-51at.%Ni 합금에서 석출물이 존재하거나, Ti-Ni에 3원소(Cu, Hf, Mo 등)를 첨가하여 냉각시키면 R 상의 변태가 일어나고, B2-B19' 변태처럼 B2-R 변태도 형상 기억 효과를 얻을 수 있다.

[0005] B2-B19'의 경우, 10℃의 작은 변태 이력과 7%의 높은 변태 변형량을 가지며 B2-R은 20℃의 높은 변태 이력과 0.8%의 낮은 변형량을 가진다. 예를 들면 Ni-Ti-Cu 3원 합금은 Cu 함유량이 10at.%이상일 때, 2단계 변태 거동이 나타난다고 하였으나, 피로 파절의 효과는 미미하다. 즉 Ni-Ti 합금 중의 Ni을 Cu로 10at% 치환하면, B2상 → B19상(orthorhombic)으로 변태가 일어나고, B19 상에서 B19' 상으로 상변태가 일어나며 B2 상 → B19' 상 변태를 보인다.

[0006] B2 → R 변태를 유도시킬 수 있는 방법으로는 등원자 조성비의 Ni-Ti 2원계 합금을 가공 열처리를 함으로써 냉간 가공 시 도입된 전위에 의해서 내부 응력을 발생시키거나 열처리 사이클에 의해서 도입된 전위에 의해서도 유도시킬 수 있다. Mo, Al, Co, Fe와 같은 제 3원소를 첨가하거나 Ni 조성이 50.5at% 이상일 경우에는 500 내지 600℃에서 시효 처리를 함으로써 Ti_3Ni_4 와 같은 석출물을 생성시켜 B2→R 변태를 유도시킬 수 있다. 따라서, Ni-Ti 이원합금의 경우 가공 열처리와 시효 처리에 의해서 R 상을 생성시킬 수 있으나, 가공과 열처리가 반복적으로 이루어지는 제조공정 상의 문제로 변태 거동 및 형상 기억 특성을 안정화시키기는 어렵다.

[0007] 또한, Ni-Ti 합금으로 제조된 치과용 파일은 유연성, 내식성이 부족하여 개선할 필요가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제 10-2020-0128744호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 유연성과 내식성 및 기계적 특성이 우수한 치과용 파일을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 부식성 및 피로파괴가 우수한 치과용 파일을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 치과용 파일의 제조 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 1. Ni-Ti 합금으로 제조되고, 나선 형상으로 선단을 향하여 단면이 작아지는 본체; 및 상기 본체 외표면의 ta-C(tetrahedral amorphous carbon) 코팅층을 포함하는 치과용 파일.
- [0015] 2. 위 1에 있어서, 상기 합금은 Mo 을 더 포함하여 제조된 것인, 치과용 파일.
- [0016] 3. 위 1에 있어서, 상기 본체는 나선 형상의 가공 방향이 길이 방향과 평행한, 치과용 파일.
- [0017] 4. 위 2에 있어서, 상기 합금은 Ni 50 중량부 대비 Ti 40 내지 60 중량부 및 Mo 0.05 내지 1 중량부로 포함하는, 치과용 파일.
- [0018] 5. 위 1에 있어서, 상기 합금은 분말야금법에 의해 제조된 것인, 치과용 파일.
- [0019] 6. 위 1에 있어서, 상기 본체는 진공아크 용해법에 의해 제조된 Ni-Ti-Mo 합금 잉곳(Ingot)으로 성형된 것인, 치과용 파일,
- [0020] 7. 위 1에 있어서, 상기 본체는 Ni-Ti-Mo 합금을 700 내지 1000 ℃에서 열간 압연하는 공정; 및 스웨이징 공정을 포함하여 제조된, 치과용 파일.
- [0021] 8. 위 7에 있어서, 상기 압연 공정의 압하율이 1 내지 5 %인, 치과용 파일.
- [0022] 9. 위 1에 있어서, 상기 코팅층은 두께가 0.5 내지 5 μm인, 치과용 파일.
- [0023] 10. 위 1에 있어서, 상기 코팅층은 표면 거칠기가 0.1 내지 0.5 μm인, 치과용 파일.
- [0024] 11. 위 1에 있어서, 상기 코팅층은 마찰 계수가 0.1 내지 0.2인, 치과용 파일.
- [0025] 12. 위 1에 있어서, 상기 코팅층은 나노인덴터를 이용하여 측정한 탄성계수가 50 내지 110인, 치과용 파일.
- [0026] 13. 위 1에 있어서, 상기 코팅층은 아크-이온 플레이팅 방법으로 형성된 것인, 치과용 파일.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 치과용 파일은 Ni-Ti-Mo 합금으로 제조되었고, 이를 감싸는 ta-C(tetrahedral amorphous carbon) 코팅층을 포함하여 유연성이 우수한 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 파일의 표면에서 균열의 전파와 피로파괴 균열양상을 나타낸 것이다.

도 2는 ta-C 코팅층 막 형성을 나타낸 것이다.

도 3은 합금을 제작하기 위한 Ti 분말, Ni 분말 및 Mo 와이어를 사진으로 나타낸 것이다.

도 4는 진공아크 용해 장비를 사진으로 나타낸 것이다.

도 5는 진공 아크에 의한 Ti-Ni-Mo 합금 잉곳을 제조하는 것을 사진으로 나타낸 것이다.

도 6은 Ni-Ti-Mo 합금 잉곳을 Mo의 함량 별로 사진으로 나타낸 것이다.

도 7은 냉간, 열간 조건에서 스웨이징 처리한 것을 사진으로 나타낸 것이다.

도 8은 과도한 압하율로 인해 표면 크랙이 발생한 것을 사진으로 나타낸 것이다.

도 9는 Mo 함량에 따른 Ti-Ni-Mo_(x) 합금의 미세조직을 나타낸 것이다.

도 10은 제조된 Ti-Ni-Mo_(x) 합금의 EDS 분석과 성분 분석을 나타낸 것이다.

도 11은 제조된 Ti-Ni-Mo 합금 잉곳의 DSC를 측정한 것이다.

도 12는 코팅 작업 공정을 간략한 도면 및 사진으로 나타낸 것이다.

도 13은 filtered arc deposition 공정을 사진으로 나타낸 것이다.

도 14a 는 Ni-Ti 파일에 각각 코팅한 후의 사진을 나타낸 것, 도 14b는 Ti-Ni-Mo_(x) 합금에 (a) 코팅을 안 한 것과 (c) ta-C 코팅을 한 것을 사진으로 나타낸 것이다.

도 15는 Ni-Ti 제1 파일의 코팅 전 FE-SEM 사진을 나타낸 것이고, 도 16은 Ni-Ti 제2 파일의 코팅 전 FE-SEM 사진을 나타낸 것이다.

도 17은 Ni-Ti 파일의 표면을 EDS 성분 분석한 결과이다.

도 18은 ta-C 코팅한 후 Ni-Ti 제1 파일의 FE-SEM 사진을 나타낸 것이다.

도 19는 ta-C 코팅한 후 Ni-Ti 제2 파일의 FE-SEM 사진을 나타낸 것이다.

도 20은 ta-C 코팅한 후 Ni-Ti 파일 표면의 EDS를 분석한 것이다.

도 21은 코팅 조건에 따른 X선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 22는 DLC 코팅된 합금의 나노 인덴테이션 시험 결과를 나타낸 것이다.

도 23은 ta-C 코팅된 합금의 나노 인덴테이션 시험 결과를 나타낸 것이다.

도 24는 스크래치 테스트 후 Ni-Ti 합금의 사진을 나타낸 것으로, (a)는 DLC에서, (b)는 ta-C에서의 결과를 나타낸 것이다.

도 25는 내마모 시험 후 Ni-Ti 합금의 사진을 나타낸 것으로, (a)는 DLC, (b)는 ta-C에서의 결과이다.

도 26은 내마모 시험 후 Ni-Ti 합금의 FE-SEM 사진을 나타낸 것으로, (a)는 DLC, (b)는 ta-C에서의 결과이다.

도 27은 Mo 함량에 따른 Ni-Ti-Mo_(x) 합금의 내식성 평가 결과를 나타낸 것이다.

도 28은 Ni-Ti 파일의 임상 적용 실험 모습을 사진으로 나타낸 것이다.

도 29는 치과치료와 같은 모형 치근 확장 임상실험 결과를 시간 별로 나타낸 것으로, (a)는 bulk 제1 파일, (b)는 DLC 코팅된 제1 파일, (c)는 ta-C 코팅된 제1 파일, (d)는 bulk 제2 파일, (e)는 DLC 코팅된 제2 파일, (f)는 ta-C 코팅된 제2 파일의 경우를 나타낸 것이다.

도 30은 Ni-Ti 파일의 임상실험에 사용된 근관모형을 나타낸 것으로, (a)는 사용 전, (b)는 사용 후 근관모형을 나타낸 것이다.

도 31은 임상실험 후 각 코팅파일을 사용함에 따라 근관이 확장된 모습을 나타내는 것으로, (a)는 사용 전 근관 모형, (b)는 bulk 제1 파일, (c)는 DLC 코팅된 제1 파일, (d)는 ta-C 코팅된 제1 파일, (e)는 bulk 제2 파일, (f)는 DLC 코팅된 제2 파일, (g)는 ta-C 코팅된 제2 파일을 나타낸 것이다.

도 32는 임상실험 중 근관모형 안에서 파단된 Ni-Ti 파일 사진이다.

도 33은 신경치료 시 사용되는 Ni-Ti 파일 및 실제 실험에서 사용된 SX 및 F2 Type 파일을 사진으로 나타낸 것이다.

도 34는 (a) 확장 전 근관 및 (b) 확장 후 근관을 나타낸 것이다.

도 35는 각 파일에서 시간 별 최대 사용시간을 확인하기 위한 측정 실험 결과를 나타낸 것으로, (a) bulk 제1 파일, (b) DLC 코팅된 제1 파일, (c) ta-C 코팅된 제1 파일, (d) bulk 제2 파일, (e) DLC 코팅된 제2 파일, (f) ta-C 코팅된 제2 파일의 경우를 나타낸다.

도 36은 코팅하지 않은 Ni-Ti 제1 파일의 사용 후 FE-SEM 사진을 나타낸 것이다.

도 37은 코팅하지 않은 Ni-Ti 제2 파일의 사용 후 FE-SEM 사진을 나타낸 것이다.

도 38은 ta-C 코팅된 Ni-Ti 제1 파일의 사용 후 FE-SEM 사진을 나타낸 것이다.

도 39는 ta-C 코팅된 Ni-Ti 제2 파일의 사용 후 FE-SEM 사진을 나타낸 것이다.

도 40은 코팅하지 않은 Ni-Ti 제1 파일의 임상 사용 시 파손된 단면을 나타낸 것이다.

도 41은 코팅하지 않은 Ni-Ti 제2 파일의 임상 사용 시 파손된 단면을 나타낸 것이다.

도 42는 ta-C 코팅한 Ni-Ti 제1 파일의 임상 사용 시 파손된 단면을 나타낸 것이다.

도 43은 ta-C 코팅한 Ni-Ti 제2 파일의 임상 사용 시 파손된 단면을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031]

이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0033]

도 1은 치과용 파일의 표면에 기계적인 결함이 존재할 때 균열은 표면에서 내부로 진행되는 양상을 그림으로 보여주고 있으며, 신경 제거 과정에서 반복적인 사이틀을 피할 수 없기 때문에 그림의 피로파절 양상에서 볼 수 있듯이 균열의 흔적이 나타나 이를 방지하기 위한 표면의 코팅이 필수적이다.

[0034]

Ni-Ti 파일을 이용한 피로파절에 대한 연구에서는 파일의 직경이나 경사도, 단면 형태, 회전 속도 및 표면 결함 등이 파절에 영향을 미친다고 보고되어있다. 사용하지 않은 Ni-Ti 파일을 구부려 응력을 가한 상태에서 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과, 기계 가공 과정에서 발생한 균열, 미세 결함, 긁힌 자국 및 불균질성 등이 발견되었다. 이러한 파일의 변형이나 파절을 예방하기 위하여 토크 설정이 되는 엔진이 개발되었으며, 토크 조절 엔진을 사용할 경우 설정된 토크에서 저항이 느껴질 때 근관 내에서 파일이 정지하거나 역회전 하도록 고안되어 있기 때문에 파일이 근관에 끼이거나 변형, 파절되는 상태를 줄일 수 있다. 토크 조절이 안되는 엔진으로 사용한 파일은 삭제능의 조절이 어렵기 때문에 기구의 끼임, 변형, 파절이 증가하는 경향이 있으며, 토크 조절이 되면 기구의 삭제 기능이 감소하고 근단부로의 진행이 좀 더 어려울 수 있다.

[0035]

현재까지 파일의 디자인을 다양하게 고안하여 파일의 변형이나 파절을 예방하고 삭제 기능을 조절하려는 시도가 있었지만, 보다 근본적인 파절의 원인은 표면에서의 기계적인 가공에 의한 파일의 표면에 형성된 미세 흔적이라고 할 수 있다.

[0036]

따라서 본 발명에서는 표면 결함을 최소화하고 기구의 회전 응력 하에서 피로파절 저항성을 향상시키기 위하여 건식 도금 방법인 arc-ion plating(filtered cathodic arc plasma) 방법을 이용하여 ta-C (tetrahedral amorphous carbon) 막을 코팅한 Ni-Ti 파일을 제공한다. 종래 파일의 경우는 표면에 산화막을 형성하여 수명을 증가시키는 경우도 있으나, 치아 절삭력이 낮고 파절수명이 낮은 문제점이 있다.

[0037]

본 발명에서는 Ni-Ti-Mo의 상변화를 코팅 과정에서 최소화 하기 위해 상온에서 코팅하여 결합력을 높이고, 표면 경도를 높여 절삭성과 피로파절 수명을 개선하기 위하여 도 2와 같은 tetrahedral amorphous carbon(ta-C) 막을 형성하여 이를 개선한다.

[0039]

본 발명은 Ni-Ti 합금으로 제조되고, 나선 형상으로 선단을 향하여 단면이 작아지는 본체; 및 상기 본체 외표면

의 ta-C(tetrahedral amorphous carbon) 코팅층을 포함하는 치과용 파일에 관한 것이다.

- [0040] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 본체를 형성하는 Ni-Ti 합금은 Ni(Nickel) 및 Ti(Titanium) 금속으로 제조된 합금을 의미하는 것으로 치과용 파일에 사용할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 본체는 Ni-Ti 합금을 나선 형상으로 가공하여 제조될 수 있으며, 가공 방법은 당 분야에 알려진 것을 제한없이 적용할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 본체는 나선 형상의 가공 방향이 길이 방향과 평행할 수 있다. 가공 방향이 길이 방향과 평행하면 피로파절을 억제하는 데 보다 효과적일 수 있다.
- [0044] 본 발명의 치과용 파일은 상기 본체의 외표면에 ta-C(tetrahedral amorphous carbon)가 코팅된 코팅층을 포함한다.
- [0045] 본 발명에 따른 치과용 파일은 ta-C 코팅층을 구비함으로써 현저하게 향상된 유연성 및 내구성을 나타낼 수 있다. 또한, ta-C 코팅층은 표면 거칠기 및 마찰 계수를 낮춤으로써 파일의 절삭력을 향상시킬 수 있고, 경도를 향상시킴으로써 내마모성 및/또는 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0046] 본 발명에서 코팅층은 두께가 0.5 내지 5 μm 일 수 있고, 예를 들어 0.5 내지 4 μm , 0.5 내지 3 μm , 0.5 내지 2 μm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 두께 범위인 경우 유연성 및 내구성 등이 우수하다는 장점을 가질 수 있다.
- [0048] 본 발명에서 코팅층은 표면 거칠기가 0.1 내지 0.5 μm 일 수 있고, 예를 들어 0.1 내지 0.45 μm , 0.2 내지 0.5 μm , 0.2 내지 0.45 μm , 0.2 내지 0.4 μm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 본 발명에서 코팅층은 마찰 계수가 0.1 내지 0.2일 수 있고, 예를 들어 0.1 내지 0.15, 0.12 내지 0.15 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 표면 거칠기 및/또는 마찰계수를 갖는 경우 유연성 이 우수하고 마찰 저항이 작아 절삭력은 증가한다는 장점을 가질 수 있다.
- [0051] 본 발명에서 코팅층은 나노인텐터를 이용하여 측정된 탄성계수가 50 내지 110일 수 있고, 예를 들어 60 내지 110, 70 내지 110, 75 내지 110일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 탄성계수 범위인 경우 우수한 유연성을 나타낼 수 있다.
- [0053] 본 발명에서 코팅층은 일반적으로 ta-C(tetrahedral amorphous carbon)를 코팅하는 데 사용되는 방법이라면 모두 가능하고, 예를 들어, 상온에서 건식으로 수행할 수 있는 아크-이온 플레이팅 방법(filtered arc deposition)으로 형성될 수 있다. 상온에서 건식으로 수행하는 경우 본체를 형성하는 합금의 상변화를 최소화하여 파일의 기계적 물성을 우수하게 유지할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예에 있어서 본체를 형성하는 합금은 Mo(molybdenum)을 더 포함하여 Ni-Ti-Mo 합금으로 형성될 수 있다. Ni-Ti-Mo 합금은 일반적으로 합금을 제조하는 방법이라면 모두 가능하고, 예를 들어 용해법, 통전가압소결법, 분말야금법 등에 의할 수 있고, 바람직하게는 분말야금법에 의해 제조될 수 있다.
- [0056] 본 발명에서 Ni-Ti-Mo 합금은 Ni 50 중량부 대비 Ti을 40 내지 60 중량부, 45 내지 60 중량부, 45 내지 55 중량부, 40 내지 55 중량부 등으로 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, Ni-Ti-Mo 합금은 Ni 50 중량부 대비 Mo을 0.05 내지 1 중량부, 0.05 내지 0.8 중량부, 0.05 내지 0.7 중량부, 0.1 내지 0.7 중량부, 0.1 내지 0.5 중량부 등으로 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 함량 범위인 경우 유연성 및 내식성이 우수하다는 장점을 가질 수 있다.
- [0057] 본 발명에서 나선 형상으로 선단을 향하여 단면이 작아지는 본체는 일반적으로 치과용 파일을 검색하였을 때 나오는 형상을 의미하는 것이고, 이는 Ni-Ti 합금 또는 Ni-Ti-Mo 합금으로 제조된 것이다. 구체적으로, 도 14a에서 손잡이 또는 기계에 장착시키는 부분을 제외한 실제 치과 치료에 쓰이는 부분을 의미한다.

- [0058] 본 발명에서 본체는 진공아크 용해법에 의해 제조된 Ni-Ti-Mo 합금 잉곳(Ingot)으로 성형된 것일 수 있고, 구체적으로 소모전극식 진공아크 용해법, 비소모식 진공아크 용해법에 의할 수 있고, 더 구체적으로 텅스텐 전극을 사용한 비소모식 진공아크 용해법에 의할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 본 발명에서 본체는 Ni-Ti-Mo 합금을 700 내지 1000 °C에서 열간 압연하는 공정; 및 스웨이징 공정을 포함하여 제조된 것일 수 있다.
- [0060] 상기 열간 압연하는 공정은 700 내지 1000 °C에서 수행될 수 있고, 예를 들어 800 내지 1000 °C, 800 내지 900 °C, 700 내지 900 °C, 700 내지 800 °C에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 온도 범위인 경우 적절한 인장강도 및 연신율을 가질 수 있다.
- [0061] 또한, 상기 압연 공정에서 압연의 가공도를 의미하는 압하율은 1 내지 5 %일 수 있고, 예를 들어, 1 내지 4 %, 2 내지 5 %, 2 내지 4 % 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 압하율 범위인 경우 적절한 압연 봉재 표면을 가질 수 있고, 표면에 크랙이 발생하는 것을 줄일 수 있다.
- [0063] 상기 스웨이징 공정은 스웨이징 머신 및 인발기를 이용하여 합금 봉재를 제조하는 것으로, 공정 시 표면 상태가 매우 중요하여 스웨이징 공정 전에 표면 결함 등 압연 후 표면에 부착된 이물질을 제거하기 위한 연마 공정을 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다.
- [0067] **실험 방법**
- [0068] 1. 마모성 확인
- [0069] 기존의 Ni-Ti 파일과 ta-C 코팅된 Ni-Ti 파일을 이용하여 표면의 마모성을 관찰하여 결함을 평가하였다.
- [0070] 2. 기공 환경에 따른 치근의 형성능 확인
- [0071] 시편을 사용하여 치근 삭제를 가공하면서 치료 정도를 관찰하였다.
- [0072] 3. 기계적 경도 측정
- [0073] 임상 사용된 Ni-Ti-Mo 합금의 경도 시험은 직경 20mm의 원형 시편을 예폭시 레진에 매몰하고 SiC 연마지로 100 내지 1200 grit 까지 단계적으로 습식 연마한 후 0.3 μm의 알루미나 분말을 사용하여 표면의 거칠기가 없어질 때까지 자동 연마기로 미세연마를 시행하였다. 이후 모든 시편은 에탄올을 사용하여 초음파 세척하고 비커스 경도 시험기에서 5kg 하중을 30초간 작동시켜 시편에 나타난 압흔 자국을 측정하여 평균값을 구한다. 각 시편은 총 10회에 걸쳐서 측정하며, 최대값과 최소값을 제외한 그 평균으로 경도 값을 나타낸다.
- [0074] 4. 치근형성 및 임상 적용 시험
- [0075] 실시예 및 비교예의 파일로 시술한 치근의 형성 과정을 관찰하고 가공된 과정을 시간 별로 촬영, 관찰하고 가공된 파일의 표면은 주사전자현미경으로 관찰하였다.
- [0077] **R 상 Ni-Ti 파일의 미세조직 및 결정 구조 관찰**
- [0078] R 상 Ni-Ti 파일의 미세 조직 관찰을 위하여 샘플을 고속 다이아몬드 정밀 절단기(Acculom-5, STRUERS, Denmark)를 사용하여 3000 rpm의 속도로 절단한 후, 2000 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마 후 최종적으로 0.3 μm 알루미나 분말로 미세연마를 실시한다.
- [0079] 이후 초음파 세척을 통해 표면의 이물질을 제거한 후, 준비한 시편은 KCN과 (NH₄)₂S₂O₈을 1:1로 혼합한 후 부식액으로 에칭한 후, OM과 FE-SEM을 통해 조직을 관찰하였다. 각 샘플의 성분 변화는 EDS 분석을 통해 확인하고 결정 구조는 XRD를 통해 분석하였다.

- [0081] **R 상 Ni-Ti 파일 및 합금의 기계적 경도 측정**
- [0082] 임상 사용된 R 상 Ni-Ti 파일의 경도 시험은 직경 20mm의 원형 시편을 에폭시 레진에 매몰하고 SiC 연마지로 100 내지 2000 grit 까지 단계적으로 습식 연마하여 표면의 거칠기가 기계적 가공과 비슷하게 자동 연마기로 미세 연마를 시행하였다. 이후 모든 시편은 에탄올을 사용하여 초음파 세척 후 비커스 경도 시험기에서 5 kg의 하중을 30초 간 작동시켜 시편에 나타난 압흔 자국을 측정하여 평균값을 구한다.
- [0083] 각 시편은 총 10회에 걸쳐서 측정하며, 최대값과 최소값을 제외한 그 평균으로 경도값을 나타낸다.
- [0085] **나노인텐터를 이용한 R 상 Ni-Ti 파일의 탄성 계수와 나노 경도 조사**
- [0086] 탄성 계수와 표면 경도는 나노 인텐테이션(TTX-NHT3, Anton Paar, Austria)을 사용하여 최대 하중 범위 20 mN, loading rate 40 mN/min, unloading rate 40 mN/min, pause 5 sec 조건으로 측정하였다.
- [0088] **R 상 Ni-Ti 파일 합금의 표면 처리**
- [0089] R 상 Ni-Ti 파일 합금을 이용하여 PVD 방법으로 ta-C 코팅처리를 하였다. 아크 이온플레이팅법을 주로 이용하여 표면에 접착력과 마찰력이 가장 우수한 표면을 구현하기 위하여 생체 적합성이 우수한 ta-C 막의 형성을 통하여 가장 우수한 물질을 코팅하였다.
- [0091] **R 상 Ni-Ti 파일의 표면 특성 및 물성 조사**
- [0092] 코팅된 R 상 Ni-Ti 파일의 합금을 이용하여 PVD 방법으로 ta-C 코팅 처리된 시편의 내마모성과 표면 접착력을 측정하였다. 또한, 공인 시험 기관을 통하여 내마모성, 수명, 코팅막 접착력을 시험하였다.
- [0094] **Ni-Ti-Mo 형상기억 합금 소재 제작**
- [0095] **1. 분말 야금법에 의한 합금화 공정(도 3)**
- [0096] $Ti-Ni_{(50-x)}-Mo_{(x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)}$ 의 5가지 조성으로 합금을 제작하였다. 형상기억합금은 온도와 응력이 작용하는 환경에서 사용하려면 변태 온도의 정도를 유지하기 위해 $\pm 0.1\%$ 이내의 극히 정확한 조성의 제어가 필요하다. 특히 본 과제에서 요구하는 R 상을 얻기 위하여 조성의 제어가 중요하므로, 합금 조성을 정확히 제어하기 위하여 분말야금법에 의해 합금을 제조하였다. 하기 표 1은 원자비에 따라 소재를 준비한 것을 나타낸 표이다.

[0097] [표 1]

		원자비 (%)	원자량*원자비	원자량	중량
Ni-Ti-Mo _(0.1)	Ni	49.90	29.29	58.69	54.92
	Ti	50.00	23.94	47.88	44.898
	Mo	0.10	0.10	95.00	0.178
총량		100.00			100.00
Ni-Ti-Mo _(0.2)	Ni	49.80	29.23	58.69	54.78
	Ti	50.00	23.94	47.88	44.867
	Mo	0.20	0.19	95.00	0.356
총량		100.00			100.00
Ni-Ti-Mo _(0.3)	Ni	49.70	29.17	58.69	54.63
	Ti	50.00	23.94	47.88	44.837
	Mo	0.30	0.29	95.00	0.534
총량		100.00			100.00
Ni-Ti-Mo _(0.4)	Ni	49.60	29.11	58.69	54.48
	Ti	50.00	23.94	47.88	44.806
	Mo	0.40	0.38	95.00	0.711
총량		100.00			100.00
Ni-Ti-Mo _(0.5)	Ni	49.50	29.05	58.69	54.34
	Ti	50.00	23.94	47.88	44.776
	Mo	0.50	0.48	95.00	0.888
총량		100.00			100.00

[0098]

[0099]

용해 전 정확히 측정된 분말을 불밀을 통해 혼합함으로써 재료의 균질성을 확보하며, 아크 용해 시 균질한 용해를 확보할 수 있다. 장시간 혼합할수록 혼합율이 좋아졌다. 불밀은 정확히 측정한 Ni 분말과 Ti 분말 200g을 원통형 유리병에 넣고 100 rpm으로 회전시켜 분말을 혼합하였다. 분말들이 더 잘 혼합될 수 있도록 10Φ 지르코늄 볼을 20ea 정도 넣고 함께 회전시켜 혼합하였다.

[0100]

2. Ti-Ni-Mo 진공 아크 용해 및 잉곳 제조(도 4 및 도 5)

[0101]

티타늄 합금은 용점이 높은 것과 고온에서 활성이기 때문에 용해 방법이 한정되어져 있다. 티타늄의 용해법은 고용점 재료에 대해서는 아크 방전, 플라즈마, 전자빔 그리고 고주파 유도 가열과 같은 고에너지 밀도의 열원이 필요하다. 용해의 분위기는 진공 또는 He 이나 Ar 등의 불활성 가스 분위기가 필요하고, 주형은 수냉동도가나에 의한 스킵 용해가 사용되어지고 있다. 소모 전극식 진공 아크 용해법이 티타늄 용해의 90%를 차지하고 있으며 광범위하게 사용되고 있으나, 본 실험에서는 텅스텐 전극을 사용한 비소모식 진공아크용해로에 의해 Ti-Ni-Mo 합금을 제조하였다. 먼저 티타늄 및 니켈 분말을 프레스에 의해 브리켓으로 성형하여 수냉동 hearth에 장입 후 진공아크를 이용하여 용해하였다. 용해는 일반적으로 1차, 2차로 반복되며 1차가 가스 성분의 배제 등을 위한 정련, 2차 용해는 건전한 잉곳의 제작을 위해서 수행하였다. 과도한 아크 발생열에 의해 동 hearth가 녹는 것을 방지하기 위하여 수냉시켰으며 양호한 아크 발생을 위해서는 전극과 용해 pool 과의 거리를 일정하게 유지하였다. 용해가 진행되면 챔버의 내부 진공도는 약간 떨어지는데 이것은 용해 시 발생하는 연기나 fume의 영향으로 판단된다. 전술한 바와 같이, Ti-Ni-Mo 합금에서 Ti의 경우 다른 금속과 달리 용해되면 매우 활성이고, 산화되기가 쉽기 때문에 진공 중이나, Ar 조건에서 용해해야 하는데, 진공아크용해 - vacuum 는 1.6×10^{-5} torr, Ar 가스는 -0.045, Power는 3000 내지 4000의 조건으로 비 소모식 진공아크용해로를 이용하여 Ti-Ni 잉곳을 제작하였다.

[0102]

상기 조건은 여러 차례 실험을 통하여 용해 시 산화가 일어나지 않는 조건이며, 1.0×10^{-4} torr 에서도 산화는 일어나지 않았으나, 용해 후 잉곳의 품질을 고려하여 최대한 고진공 상태에서 용해하였다.

[0103]

혼합한 분말을 압축하여 제조한 Ti-Ni-Mo 브리켓을 진공 아크용해로 내에 수냉식 동 hearth에 장입한 후 용해하기 전에 활성 금속인 Ti Getter를 먼저 용해하여 챔버 내에 잔류하는 산소를 Getter를 통해 제거하였다.

[0104]

용해 시 재료의 균질성을 확보하기 위해 1~2차 용해하였으며, 다시 뒤집어 2회 용해를 반복 실시하였으며, 아크의 세기를 조절하며 용탕의 교반 및 균질한 조성의 잉곳을 만들 수 있도록 하였다.

[0105] **3. 압연 및 스웨이징**

[0106] Ti-Ni-Mo 합금에서의 인장 특성은 300 ℃ 이하에서는 온도의 상승에 따라서 인장 강도는 증가하지만 400 ℃를 초과하면 인장 강도는 급격히 떨어지고 연신율은 증가한다. 고온에서는 100%를 초과하는 연신을 보이기 때문에 800 내지 900℃에서 열간압연을 행하고 스웨이징을 하였다. Ti-Ni-Mo 합금의 열간 가공은 충분히 가능하지만 온도가 높을수록 산화 스케일도 증가하므로 주의가 필요하다.

[0107] Ti-Ni-Mo 합금 압연 공정 시 압하율은 3% 정도로 하며, 도 8처럼 과도한 압연으로 인해 압연 불량 표면이 접히거나 표면 크랙 발생 등 표면에 흠이 없도록 압연 시 주의하는 것이 중요하다. 스웨이징 공정 시 불량 표면 상태가 매우 중요하므로 Ti-Ni-Mo 합금 압연 불량은 스웨이징 공정 전에 표면 결함 등 압연 후 표면에 부착된 이물질을 연마를 통해 완전히 제거하였다.

[0108] 압연으로 제조된 Ti-Ni-Mo 합금 불량을 스웨이징 머신 및 인발기를 이용하여 불량을 제조하였다. 스웨이징 공정 시 불량 표면 상태가 매우 중요하므로 Ti-Ni-Mo 합금 압연 불량은 스웨이징 공정 전에 표면 결함 등 압연 후 표면에 부착된 이물질을 연마를 통해 완전히 제거하였다. 스웨이징 공정을 위해서는 표면 결함이 없는 압연 불량의 제조가 선행되어야 함으로, 압연 공정 시 세심한 주의가 요구되며, 스웨이징 전, 불량 표면 연마가 선행되어야 스웨이징 불량 제조가 가능하였다.

[0109] **4. 제조된 합금의 미세조직 관찰**

[0110] 합금의 미세조직을 확인하기 위해 각 용해방법에 따른 시편을 절단한 후 마운팅하였으며, 시편을 기계 연마 후 EDS 분석, 광학현미경은 HF:HNO₃:H₂O = 0.1:4:9 의 혼합 용액을 활용하여 에칭 후 미세조직을 관찰하였다. 용체화 처리에 의해서도 석출물이 기지에 완전히 고용되지 않는 이유는 Ni 과잉의 TiNi 합금에서 TiNi 이외에 TiNi₃ 금속 간 화합물이 평형상으로 존재하기 때문인 것으로 보인다. Mo의 합금이 증가함에 따라서 R 상에 기인하는 Ti₃Ni₄ 상이 형성되기 때문으로, 도 9에서 미세한 상들이 증가됨을 확인할 수 있다.

[0111] 잉곳 시편의 EDS를 활용하여 성분을 분석한 결과(도 10), 잉곳의 부위 별로 약간의 오차는 있으나, 초기 설계한 합금의 성분과 비슷하게 분석되었다. 도 10은 잉곳의 성분 분석 결과 값이며, 초기 설계한 Ti-Ni-Mo 성분과 조성을 나타내고 있어 합금의 제조가 잘 이루어짐을 알 수 있었다.

[0112] **5. 형상기억합금 특성 조사**

[0113] 합금 재료가 산소에 취약하여 열처리 공정 및 형상처리 공정 등을 진공상태 및 분위기 상태에서 진행하였다. 형상기억 열처리 조건의 경우, 온도 및 시간에 따라 달라질 수 있으며, 열처리 조건은 400 ℃에서 30분 동안 열처리를 실시하였고, 퀴칭 처리를 하여 형상기억 특성을 부여하였다. DSC에 의한 변태점의 측정은 마르텐사이트의 변태량과 관계가 분명하며 측정 정도가 높기 때문에 변태 온도의 측정에 널리 사용되고 있으며, 특히 Ti-Ni-Mo 합금의 측정에 적합하다. 또한 자화율과 마찬가지로 측정 시료가 작아도 측정할 수 있으며 시료의 형상에 구애를 받지 않으므로 제조 공정 중에 변태점의 체크에 적합하다. 형상 기억 효과는 합금을 변태점 이하의 온도(M_f)로 변형한 후, A_f 점 이상으로 가열하면 나타나는 현상인데, DSC 분석을 통해 마르텐 사이트와 오스테나이트로의 상변태 온도 및 형상기억 특성을 발현하는 온도를 확인할 수 있었다. -20 ℃에서 400 ℃ 까지 10℃/min으로 측정하였고, 최초 -20 ℃에서 5분 간 유지하고, 천천히 승온시키고, 400 ℃에서 5분 간 다시 유지하며, 온도를 내리면서 측정하였다. 발열, 흡열 피크가 가까울수록 초탄성 효과가 나타났다. 초탄성 효과란 변형을 가한 후 응력을 가하면 원래 기억된 형태로 돌아가는 능력이다.

[0114] 도 11은 Mo의 첨가로 조성 변화에 의한 상 변화 온도를 특정한 것으로 조성 R 상의 변태 개시 온도(Rs), 마르텐 사이트 변태 개시온도(Ms) 및 오스테나이트 변태 종료 온도(Af) 측정값을 나타낸 것이다. Ti-Ni-Mo 합금의 상변태 발열 피크 2개, 흡열 피크 1개인 B2-R-B19' 변태의 2단 변태로 나타났다. Mo가 증가함에 따라서 R 상 형성 온도가 낮아짐을 알 수 있다. Ni을 대신해 Mo의 양이 증가할수록 상 변태 온도가 전체적으로 낮아지는 경향을 보였다. 치과 치료 초탄성 특성을 발휘하기 위해서는 Af 온도가 인체와 비슷하거나 낮아야하므로 Mo_(0.4) 또는 Mo_(0.5)에서 가장 유사하게 나타났다.

[0116] **Ta-C 코팅 조건과 물성 확인**

[0118] 본 실시예에서 코팅 처리를 하지 않은 bulk 제1 파일 및 bulk 제2 파일을 비롯하여 코팅 처리를 하지 않았다고 표시된 파일과 DLC 코팅 처리된 파일은 비교예에 해당하고, ta-C 코팅 처리된 파일은 실시예에 해당하는 것이다.

[0120] **1. ta-C 코팅 처리**

[0121] 코팅을 위하여 Ti-Ni-Mo 합금과 가공방향이 파일 본체의 길이방향과 수직인 제1 파일 및 가공방향이 파일 본체의 길이방향과 평행인 제2 파일의 2 종류의 파일을 이용하여 ta-C 코팅을 하였다. 먼저 도 12와 같이 치과용 파일 몸체의 두께 50 nm가 에칭되게 하는 이온 에칭 단계를 수행하였다. 이 때, 상기 이온 에칭 단계는 기판 전압 2.0kV, 50sccm의 Ar 가스가 유입된 후, 100 내지 150 mA 전류를 인가하여 40분 동안 반응시켰다. 그 다음, 이온 에칭된 치과용 파일 표면에 8A, 20sccm의 C₆H₆ 가스를 유입시킨 후 8분 동안 반응시켜 티타늄의 버퍼 층을 50 nm의 두께로 형성하였다. 이후, 상온에서 아크 전류 100A, 300V, 5 분 동안 1차 코팅시킨 후, 상온에서 아크 전류 100A, 150V, 5분 동안 2차 코팅 시켰으며, 이어 상온에서 아크 전류 100A, 30V, 30분 동안 3차 코팅 시킴으로써, 버퍼 층의 표면에 코팅 층을 1 μm 두께로 형성하였다. 코팅 시 챔버 온도는 25 °C로 유지하였다.

[0122] 도 13과 같이 filtered arc deposition 공정을 이용하여 표 2와 같은 조건으로 ta-C 박막을 제조하였다.

[0123] [표 2]

공정변수	실험 조건
초음파세척	아세톤
기본 진공도	1×10^{-3} Torr
기판 온도	상온
Arc 전류	100A
기판 Bias 전압	300V(10분) → 30분 냉각 → 150V(10분) → 30분 냉각 → 30V (70분)
코팅 시간	총 90분
코팅 두께	2μm

[0124]

[0125] **2. 코팅된 Ti-Ni 합금의 표면 특성**

[0126] 도 14a 는 Ti-Ni 파일에 각각 코팅한 후의 사진을 나타낸 것으로, (a)는 bulk 제1 파일, (b)는 ta-C 코팅된 제1 파일, (d)는 bulk 제2 파일, (e)는 ta-C 코팅된 제2 파일을 나타낸 것이다. 도 14b는 Ti-Ni-Mo(x) 합금에 (a) 코팅을 안 한 것과 (c) ta-C 코팅을 한 것을 사진으로 나타낸 것이다.

[0127] 도 14에서 코팅하지 않은 파일 및 합금은 원래의 금속 색깔인 은색으로, ta-C를 코팅한 경우는 청푸른 색을 띠는 검정색을 각각 나타내었다. 이는 일반적으로 알려진 각 코팅 물질의 색을 보여주고 있어 코팅이 균일하게 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

[0128] 도 15 및 16은 코팅하지 않은 Ni-Ti 파일의 표면 형태를 알아보기 위하여 FE-SEM 이미지를 얻은 것이다. 각각의 도면에서도 볼 수 있듯이 파일의 끝 부분부터 기계적 가공에 의한 결함인 스크래치들이 존재하는 것을 확인할 수 있는데, 가공의 방향이 서로 달라서 제1 파일은 스크래치의 형태가 파일의 수직 방향으로 형성되어 있으나, 제2 파일의 경우는 파일 방향으로 형성되어 있는 것이 특징이다. 본 실시예에서도 가공 방향을 파일 길이 방향으로 설계하는 것이 피로파절의 특성을 개선시킬 수 있다.

[0129] 도 17은 Ni-Ti 파일의 표면을 EDS 성분 분석한 결과이다. 분석 결과로는 제1 파일은 Ti 성분이 45.25 wt.%가 검출되었으며, Ni 성분이 54.75 wt.%로 검출되었다. 사진에서 알 수 있듯이 기계적 가공에 의한 심한 결함을 발견할 수 있는데, 이는 파일을 가공하는 과정 중에 밀링과 선반과 같은 기계 가공을 하면서 피할 수 없는 결함으로 전동파일의 만곡부위에서 회전식 반복하중으로 인하여 피로파절의 균열 핵생성 자리가 되어 균열로 전파될 수 있는 자리이다. 즉 만곡근관 내에서 기구가 회전하는 동안 만곡의 안쪽에는 압축응력이 만곡의 바깥쪽에는 인장

응력이 주기적으로 가해짐으로써 표면에 미세 파절과 균열이 발생하고 전파되어 결국 피로파절을 일으키기는 자리가 되기 때문에 이러한 자리를 제거해야 된다. 특히 제2 파일의 경우는 스크래치 방향이 파일 길이 방향으로 형성되어 있으며, 구성 성분도 Mg, Si가 검출되어 합금 원소 첨가로 R 상의 형성을 위한 것으로 판단된다.

[0130] 3. 코팅 후 Ni-Ti 파일의 FE-SEM 관찰과 EDS 분석

[0131] 도 18 내지 20은 ta-C를 코팅하였을 때를 나타낸 것으로, 표면의 거칠기 값이 $0.0323 \pm 0.107 \mu\text{m}$ 를 보였고, 인증시험평가센터에 의뢰하여 얻은 값은 $0.032 \pm 0.11 \mu\text{m}$ 값을 보여 거칠기가 작게 나타났다. 또한, 도 18 내지 20에서 보여지는 것처럼, 표면의 거칠기가 낮아 매끈하게 보이고 있고 표면의 성분에서도 Si도 검출되지 않아 코팅 조건이 다름을 알 수 있다. 시편 표면에서 얻어진 모든 성분과 조성은 하기 표 3에 나타내었다.

[0132] [표 3]

Specimens	제2 파일-bulk		제2 파일-DLC 코팅		제2 파일-ta-C 코팅		제1 파일-bulk		제1 파일-DLC 코팅		제1 파일-ta-C 코팅	
	Wt %	At%	Wt %	At%	Wt %	At%	Wt %	At%	Wt %	At%	Wt %	At %
C	10.87	34.09	83.18	94.71	45.99	79.11	-	-	82.27	94.58	47.61	80.02
Mg	1.96	3.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Si	2.32	3.11	3.80	1.85	-	-	-	-	3.08	1.51	-	-
Ti	36.84	28.97	7.67	2.19	23.78	10.25	45.25	50.32	8.75	2.52	25.38	10.69
Ni	48.01	30.80	5.35	1.25	30.23	10.64	54.75	49.68	5.90	1.39	27.01	9.29
Totals	100											

[0133] 4. 코팅 표면의 거칠기 및 경도 실험 결과

[0135] 각 조건 별 코팅에 따른 기계적 특성을 측정하기 위해 마이크로 비커스 경도기(AFFRI, Italy)를 사용하여 먼저 코팅 전의 경도를 측정한 후 ta-C로 코팅된 시편을 측정하였다. 경도 측정의 경우, 980.7mN의 하중으로 5회에 걸쳐 비커스 경도기(HMV-2, Shimadzu, Japan)를 사용하여 코팅 전의 경도와 ta-C로 코팅된 시편을 측정하였다. 표면 거칠기의 경우 표면거칠기측정(Surfcorder SE1700, Automation and Metrology, Japan) 장비를 이용하여 4mm의 범위를 0.5mm/s의 속도로 총 6회 이상에 걸쳐 코팅 전의 시편과 ta-C로 코팅된 시편의 거칠기를 측정하였다.

[0136] 또한, 인증시험평가센터에 실험을 의뢰하여 경도와 표면 거칠기를 측정하였다. 표면거칠기의 경우 표면거칠기(SV-402, Mitutoyo, Japan) 장비를 이용하여 600 μm 범위를 0.1 mm/min의 속도로 총 5회에 걸쳐 코팅 전과 후의 시편거칠기를 측정하였다. 시편 표면에 표면거칠기의 부여는 코팅하기 전, 시판되고 있는 Ni-Ti 파일의 표면에 형성된 기계적 가공에 의한 거칠기와 유사한 조건으로 실험하기 위해 SiC 연마지를 사용하여 2000번까지 연마한 후 모든 시편에 적용하여 코팅하였다. 따라서, 코팅 후의 표면 거칠기를 측정한 결과, 표 4 및 표 5과 같이 모두 코팅하지 않은 경우와 비교하여 감소하는 결과를 보였다. 표 4는 코팅 조건에 따른 표면 거칠기 값을, 표 5는 인증기관에서 수행한 코팅 조건에 따른 표면 거칠기 값을 나타낸 것이다.

[0137] 표 6는 비커스 경도를 측정한 값을 보여주고 있는 것으로, 비커스 경도계를 이용하여 코팅한 표면과 코팅하지 않은 표면의 경도를 측정한 결과, 표면에 나타난 압흔자국으로부터 구한 경도 값이다. 경도 값은 코팅하지 않은 Ni-Ti 파일은 939, ta-C를 코팅한 경우는 1912로 코팅한 경우가 코팅하지 않은 경우에 비하여 높게 나타났다. 코팅된 피막의 경우 표면에 나타난 압흔 자국의 크기가 코팅하지 않은 경우 크게 나타나고, 코팅한 경우 작게 나타나 표면 경도가 높은 것을 알 수 있는데, 이는 안정적인 코팅 막이 형성되었음을 알 수 있다.

[0138] [표 4]

Surface roughness (μm)	Bulk	ta-C
1	0.100	0.560
2	0.096	0.279
3	0.081	0.260
4	0.086	0.262
5	0.106	0.292
6	0.100	0.287
7	0.090	
8	0.092	
9	0.108	
10	0.094	
Avg.	0.095±0.008	0.323±0.107

[0139]

[0140] [표 5]

Surface Roughness (μm)	Bulk	ta-C
Ra1	0.08	0.56
Ra2	0.06	0.28
Ra3	0.06	0.26
Ra4	0.06	0.26
Ra5	0.06	0.29
Ra6		0.29
Avg.	0.06±0.01	0.32±0.11

[0141]

[0142] [표 6]

Hardness (Hv)	Bulk	ta-C
1	920	1915
2	918	1827
3	994	1900
4	902	2037
5	963	1825
6		1972
Avg.	939.4±38.0	1912±75.2

[0143]

[0144] **5. X-선 회절 분석을 이용한 코팅 표면의 결정구조 조사**

[0145] 시편의 결정구조는 10° 내지 90° 의 회절각 범위에서 XRD로 분석하였다. 결정구조는 각 특성 피크를 JCPDS 카드(joint committee on power diffraction standards, PCPDFWIN)를 사용하여 확인하였다.

[0146] 도 21은 코팅된 Ni-Ti 합금 표면의 결정상을 관찰하기 위한 X-ray 회절패턴이다. XRD를 이용하여 결정상을 분석한 결과에서 보여주듯이, 코팅처리를 하면, Ti-Ni 합금에서 나오는 기존의 피크들이 세기가 감소되며 코팅물질에 의한 피크들이 검출되고 있어 코팅이 잘 이루어졌음을 알 수 있다. Bulk에서 나오는 피크인 2와 3(102), (201), (200), (310)의 피크가 코팅함에 따라서 점점 감소함을 보인다. 반면에 탄소에서 나오는 1은 증가하고 Mo에서 나오는 4는 증가하여 코팅함에 따라 기지가 코팅 물질로 덮여진 구조를 보임을 알 수 있다. 특히 코팅한 경우는 Bulk에서 나오는 피크와 코팅 물질에서 나오는 특유의 피크가 각각 나오고 있음을 확인할 수 있다.

[0147] **6. 나노인텐터를 이용한 코팅표면의 탄성계수 측정**

[0148] 탄성계수는 나노인텐테이션(TTX-NHT3, Anton Paar, Austria)을 사용하여 최대 하중범위 10mN, loading rate 40mN/min, unloading rate 40mN/min, pause time은 5초로 설정하여 실험하였다.

[0149] 도 22 및 23은 나노 스케일의 표면특성을 측정한 것으로 박막의 코팅막에서 탄성계수를 정교하게 알아볼 수 있는 결과를 나타낸 것이다. 표 7은 나노인텐터로 측정한 코팅 표면의 탄성 계수를 보여주고 있다. Ta-C 탄성계수는 비교군으로 확인한 DLC 코팅막의 탄성계수 보다 낮게 나타났다. 탄성계수는 유연성을 평가하는 중요 인자로 사용되는 것으로, 강도/탄성계수의 비를 스프링 백으로 나타내어 탄성계수가 낮을수록 같은 강도에서 유연성의 효과가 큰 것을 나타내기 때문에, DLC 코팅 보다는 ta-C 코팅의 경우가 초탄성 효과가 더 크게 나타남을 알 수 있다.

[0150] [표 7]

Elastic modulus (GPa)	DLC	ta-C
0	143	110
1	167	80
2	114	92
3	144	88
4	147	90
5	149	78
Avg.	144	89

[0151]

[0152] **7. 코팅막의 밀착력, 내마모성 및 마찰계수 실험 결과**

[0153] 코팅막의 밀착력 및 마모 손실량을 측정하였으며, 공인기관인 한국생산기술연구원에 실험 의뢰를 하였다. 밀착력 및 내마모시험은 각각 총 3회씩 실시하였으며, 밀착력 측정의 실험 방법은 Load 0.1 내지 50N, Scratch Length 10 mm 및 Scratch Speed는 0.10mm/s로 설정하였다. 내마모성 및 마찰계수 측정 실험은 KS L ISO20808을 사용하여 Load 10N, Distance 2000m, 및 Speed는 100mm/s로 하여 실험을 진행하였으며 손실마모량(mm^3)으로 평가하였다.

[0154] 표 8은 ta-C 코팅막의 결합력 테스트 결과를 나타낸 것으로, 코팅막의 밀착력을 측정하여 나타내었다. 또한, 도 24는 스크래치 시험 후 표면에서 나타난 흔적을 나타낸 것이다.

[0155] 표 9에서 마찰계수를 보면 ta-C가 낮게 나타나 마찰 저항이 작아 절삭력은 증가할 것으로 판단된다. 마찰계수는 표면거칠기와 관계되며, 표면거칠기가 증가할수록 계수는 증가한 것으로 나타난다. 본 실시예에서도 표면 거칠기가 낮은 ta-C 코팅 표면에서 0.13의 마찰계수 값을 얻을 수 있었다. 이는 표면에서 형성된 기계적인 표면 결합을 최소화하고 표면에 존재한 작은 알갱이들의 감소로 낮은 마찰계수를 보임을 알 수 있다.

[0156] [표 8]

< 시료 정의 및 측정방법 >				
주요 성능지표	시편	단위	밀착력 (LC 2/Critical Load 2)	시험방법
결합력	ta-C 1	N	30	<i>Load : 0.1~50 N</i> <i>Scratch Length : 10 mm</i> <i>Scratch Speed : 0.1 mm/s</i>
	ta-C 2		34	
	ta-C 3		27	
	ta-C 4		21	
	ta-C 5		24	
	ta-C 6		21	

[0157]

[0158] 도 25 및 도 26은 코팅 표면에서 내마모시험을 행한 후 표면의 변화를 관찰한 FE-SEM 사진이다. 사진에서 보면, ta-C는 거의 마모가 되지 않았으며, 비교군인 DLC와 비교하여서도 마모 손실량이 적게 나타났다. 이는 표면에서 거칠기 감소로 마찰계수가 낮고, 높은 결합력 때문으로 생각된다. 표 9에서 마모손실량을 보면 DLC는 0.15mm^3 이며, ta-C는 0.13mm^3 으로 기준치인 1.0mm^3 보다 모두 낮게 나타났으며, 그 중에서도 ta-C의 경우가 가장 낮게 나타났다. 도 26에서도 DLC와 ta-C는 표면코팅막이 거의 벗겨지지 않아 내마모성이 우수함을 보여주고 있다.

[0159] [표 9]

< 시료 정의 및 측정방법 >				
주요 성능지표	시편	마찰계수	마모손실량(mm^3)	시험방법
내마모성	ta-C 1	0.1326	0.337	<i>KS L ISO20808</i> <i>Load : 10N</i> <i>Distance : 2000m</i> <i>Speed : 100mm/s</i>
	ta-C 2	0.1334	0.279	
	ta-C 3	0.1346	0.249	

[0160]

[0161] 7. 코팅 처리된 Ni-Ti 파일의 부식 시험

[0162] 도 27은 제조된 합금의 부식시험 결과를 나타낸 것이다. 부식은 구강 내에서 사용하는 기구의 안정성에 영향을 미치기 때문에 평가가 중요하다. 따라서 코팅 물질에 관하여 조사하기 앞서, 제조된 합금의 부식 특성을 전기화학적으로 평가하였다. 도 27에서 보면, 부식 전위와 부식전류밀도가 Mo가 증가하면 크게 증가하는 경향을 보였다. 이는 Mo의 원소가 염소이온에 의하여 부식되기 보다는 염소 이온을 밀어내는 역할을 하기 때문으로 알려져 있어, 우수한 내식성을 보임을 확인하였다. 또한 분극곡선으로부터 Tafel 분석을 통하여 부식 속도를 구한 결과, 0.0115mpy 를 보여 요구하는 목표에 접근함을 알 수 있다.

[0163] 각 조건 별 Ni-Ti 파일의 임상 적용

[0164] 1. 각 조건 별 Ni-Ti 파일의 임상 적용 실험

[0165] 코팅되지 않은 Ni-Ti 파일과 ta-C로 코팅된 Ni-Ti 파일은 근관 모형을 통해 임상 적용 실험을 하였다. 실험 방법은 X-Smart Plus Endo Motor(Dentsply, UK) 장비를 사용하여 300 RPM과 최대 토크 4.0에서 5 sec 간격으로 근관에 10번 삽입/탈착을 50 sec 동안 반복 진행하여 근관을 확장하였다. 만곡의 경우는 임상이가 이와 같은 조건으로 신경을 제거하고 파일의 사용수명은 다하게 되어 버린다. 그 동안에 파일이 부서지면 근관에 남게 되는데, 그 이상으로 수명이 연장되어야 성공적으로 신경치료를 마무리할 수 있다. 보통 근관 내의 적용시간은 근관 내에서 5 내지 10초, 윤활제는 EDTA를 사용한다. 직선의 근관은 10회 사용을, 심한 만곡 근관에서는 5회 사용으로 제한하고 있다. 임상 실험은 각 조건 별로 12회 진행하였으며, 파절된 개수와 근관의 뿌리 및 입구의 직경을 측정하였다. 도 28은 임상 조건으로 실험을 수행하고 있는 사진을 보여주고 있다.

[0166] 도 29는 임상 조건으로 실험을 시간에 따라 수행한 사진으로, 후 근관확장을 하고 있는 사진을 나타낸다. 시간이 지남에 따라 근관의 휨은 크게 나타나고, 연속적으로 회전 시킴으로써 반복적인 압축과 인장의 응력이 표면에 가해짐으로써 결국 파괴되게 된다. 실험 과정에서 ta-C의 경우는 유연성이 확보되어 휨의 크기가 많은 반복

하중에서도 변형이 적게 나타남을 확인하였다. 도 30은 근관확장 전후의 치근 모형이다. 사용 전과 비교하여 치근이 크게 확장된 모습을 보인다. 이러한 치근 확장 과정에서 파일의 피로파절이 발생되지 않아야 하며, 이를 위하여 기계적인 가공 흔적을 코팅 물질로 제거하여 수명을 연장하는 방법이 필요함을 알 수 있다. 실제로 도 31은 각각 코팅한 파일과 코팅하지 않은 파일을 이용하여 근관확장을 한 후의 사진으로, 근관확장이 모두 잘 이루어진 모습을 보이고 있다. 도 32는 근관확장 과정 중에 1/3 지점에서 파절이 발생된 경우의 사진으로, 일반적으로 만족된 부위에서 파절이 발생되며 이는 반복된 하중에 의해 일어난다.

표 10 및 표 11은 임상 실험을 마친 후, 근관의 상부와 하부에서 확장된 직경을 측정하여 평균을 각각 구한 값이다. 근관의 확장은 유연한 ta-C가 잘 이루어짐을 알 수 있다. 이는 ta-C 코팅 파일이 만족을 따라 유연하게 절삭할 뿐만 아니라, 코팅된 표면이 마모되지 않아 오랜 시간 절삭할 수 있기 때문으로 생각된다.

[표 10]

	bulk	ta-C
제1 파일	0.05	0.09
제2 파일	0.08	0.10
Avg. (cm)		

[표 11]

	bulk	ta-C
제1 파일	0.030	0.07
제2 파일	0.045	0.050
Avg. (cm)		

2. Ni-Ti 파일의 임상 적용 시 최대 사용시간 측정

코팅되지 않은 Ni-Ti 파일과 ta-C로 코팅된 Ni-Ti 파일은 근관 모형 속에서 파절될 때까지 회전하여 임상적용 시 최대 사용시간을 측정하였다. 일반적으로 신경치료 시, 도 33의 SX Type과 같이 짧고, 얇은 Type의 Ni-Ti 파일을 우선적으로 사용하며, 점진적으로 길고, 두꺼운 파일을 이용하여 근관을 확장시켜주게 된다. 따라서, Ni-Ti 파일의 최대 사용시간을 측정하기 위해, SX Type의 파일을 이용하여 근관을 확장시켜 준 후 조건 별로 코팅된 F2 Type의 파일을 이용하여 실험을 진행하였다. 실험 방법은 X-Smart Plus Endo Motor (Dentsply, UK) 장비와 SX Type Ni-Ti 파일을 이용하여 300 RPM, 4.0 토크, 10 sec 조건으로 근관 모형의 직경을 도 34와 같이 확장시켰다. 확장된 근관모형을 통해 조건별 Ni-Ti 파일을 삽입한 후, 300 RPM, 4.0 토크로 파일이 파절될 때까지 회전시켰으며, 파절될 때의 시간을 측정하여 기록하였다. 도 33은 신경치료를 사용되는 Ni-Ti 파일을 나타낸 것이다.

도 35는 근관을 형성하고 코팅되지 않은 것과 코팅된 것이 파절될 때까지 시간을 측정하여 나타낸 그림이다. 여기에서 보면, 코팅되지 않은 제1 파일은 190초, 제2 파일은 306초이며, ta-C를 코팅하면 473초로 피로파절까지의 시간이 가장 길게 나타나 우수한 특성을 보임을 확인하였다.

3. 코팅 처리된 Ni-Ti 파일의 임상 사용 후 표면 관찰

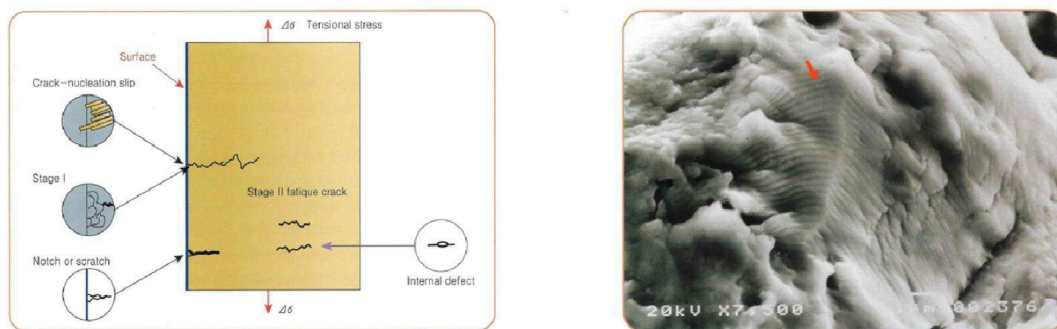
도 36 내지 도 41은 코팅하지 않은 파일과 코팅한 파일의 임상 사용 후, 파일의 표면을 관찰한 것이다. 코팅하지 않은 경우는 표면에서 기계적인 결함이 있는 부분에서 많은 균열이 발견되고 파일 날이 무더졌지만, ta-C 코팅을 한 경우는 균열이 나타나지 않고 절삭을 하는 날이 무더지지 않아 내마모성이 우수한 결과와 일치함을 알 수 있다.

[0179] 도 40 내지 도 43은 코팅하지 않은 파일과 코팅한 파일의 임상 사용 후 파일의 파단 표면을 관찰한 것이다. 파단면을 보면, 균열의 전파가 빠르게 이루어졌는지 여부를 알 수 있는데, 코팅하지 않은 경우는 표면으로부터 균열이 쉽게 발생되고, 진행한 양상을 보인 반면, 코팅한 경우는 균열의 전파가 더디게 이루어짐을 알 수 있다. 특히 제2 파일의 경우는 기계적인 결합에 의한 균열의 형성이 파일 길이 방향으로 형성되었기 때문에 스크래치 부분에서 더욱 빠른 전파를 보이는 벽개면이 보이지 않고 있다.

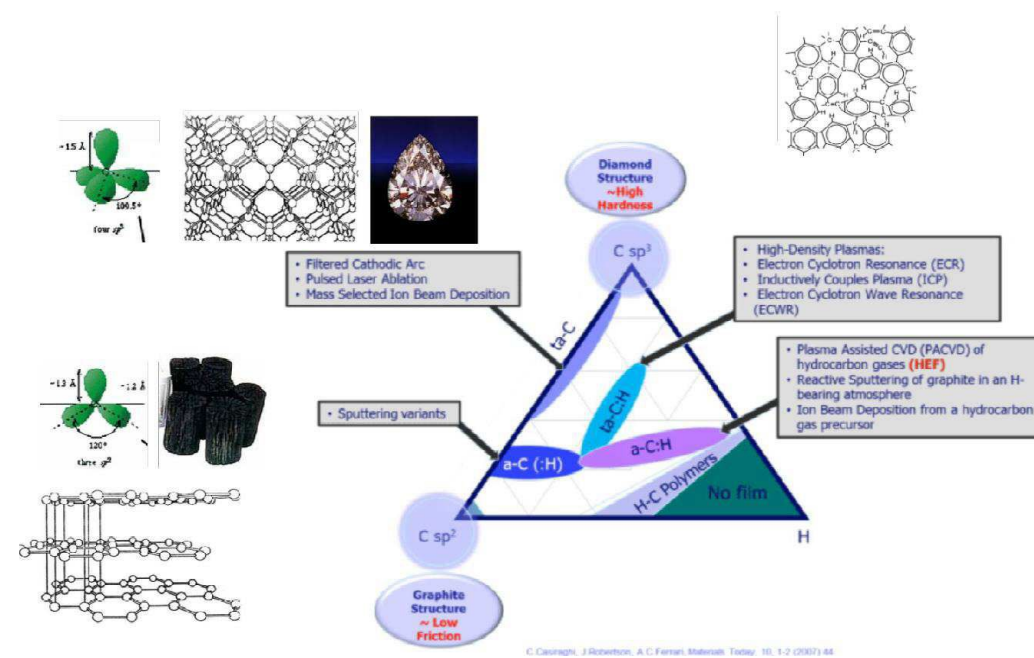
[0180] 이를 통해, Ni-Ti 파일의 피로파절을 개선할 수 있는 방법은 ta-C를 코팅함으로써 파절균열의 핵생성과 성장이 이루어지는 기계 가공 과정에서 발생한 균열, 미세 결함, 금인 자국 및 불균질성 자리를 최소화하여 피로파절을 방지할 수 있을 뿐 아니라, 절삭날에서 마모가 최소화가 됨으로써 만족된 근관에서 신경을 제거하는데 가장 효과적일 것으로 확인된다.

도면

도면1



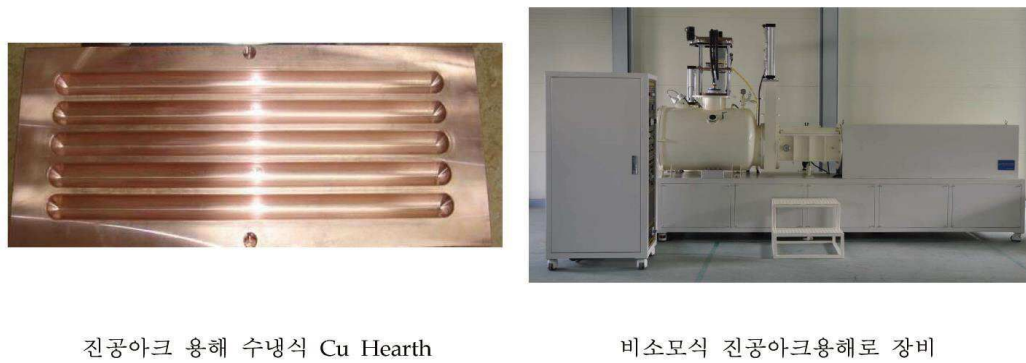
도면2



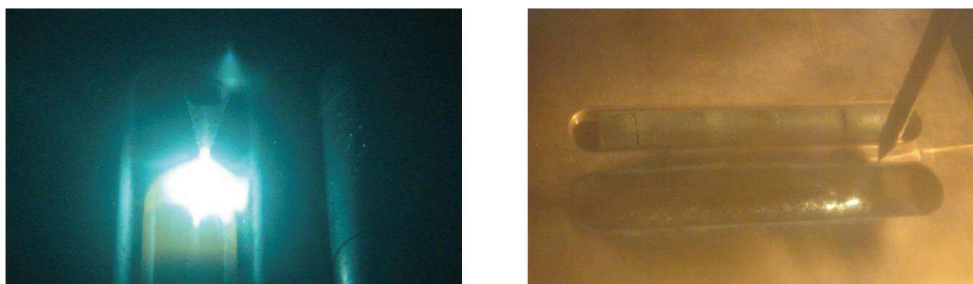
도면3



도면4



도면5



도면6



도면7



압연 (압하율 3% 이하)

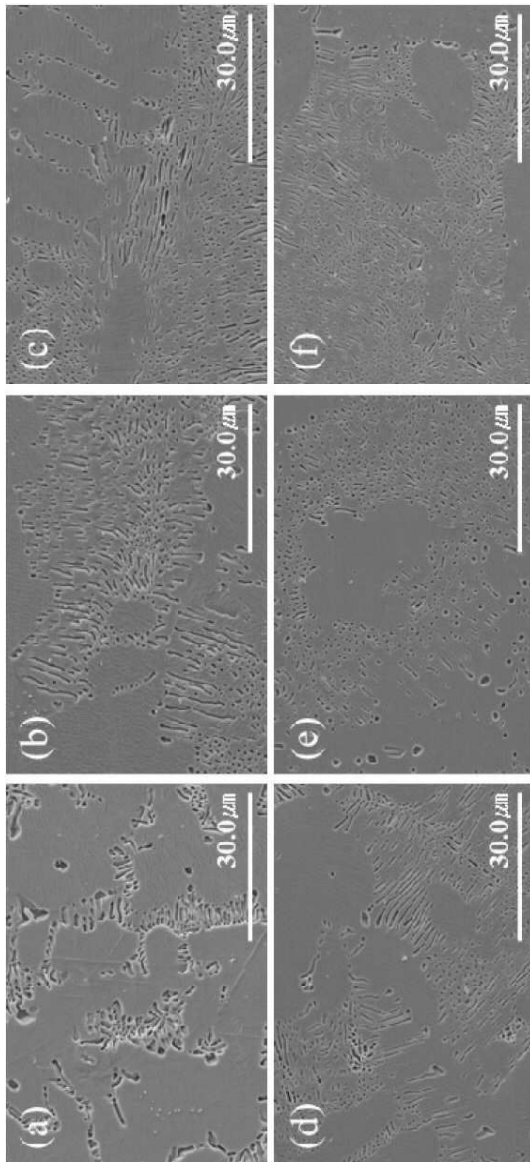


열간 (700~800℃)

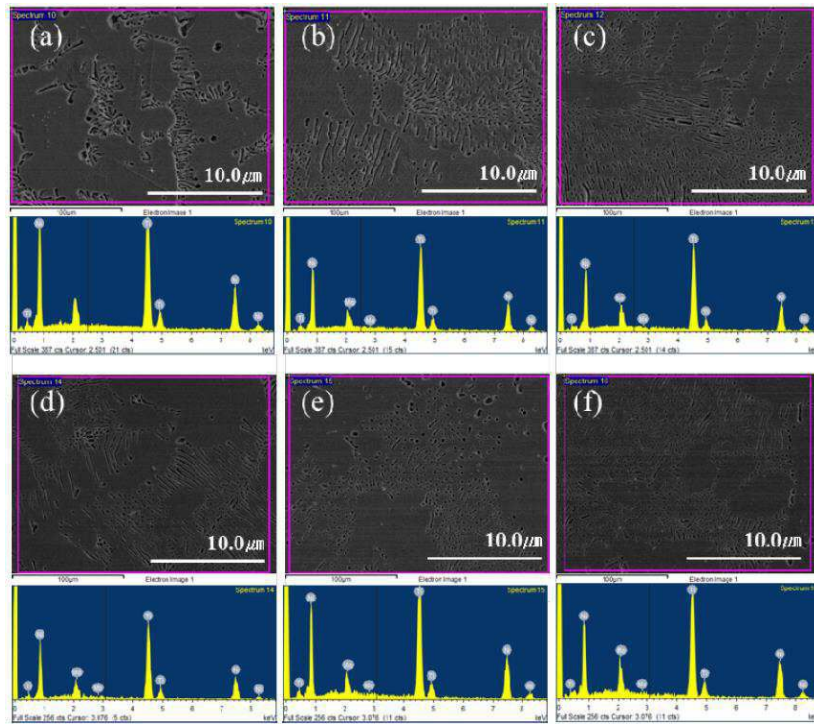
도면8



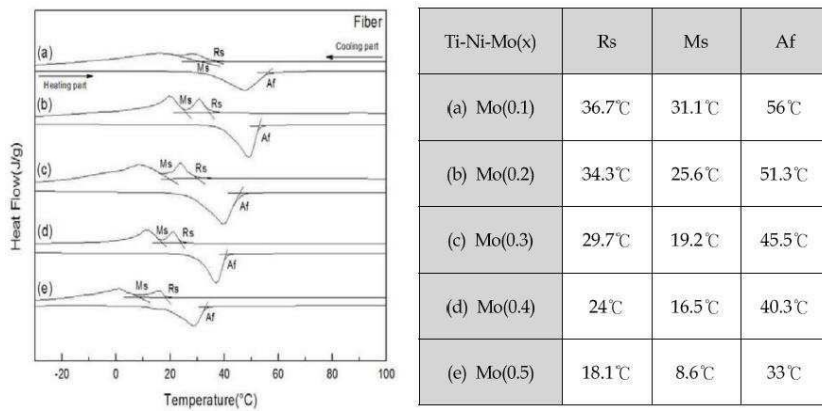
도면9



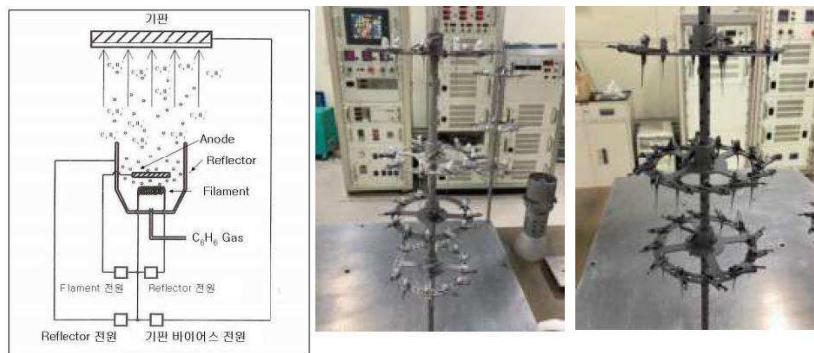
도면10



도면11



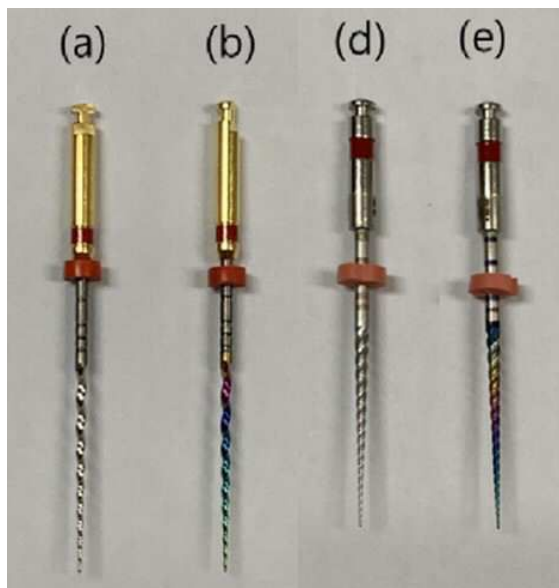
도면12



도면13



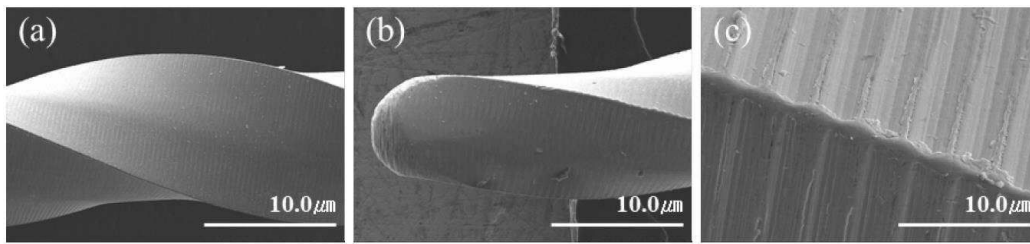
도면14a



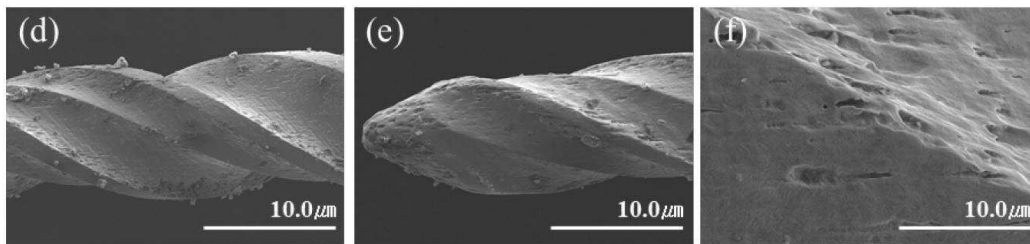
도면14b



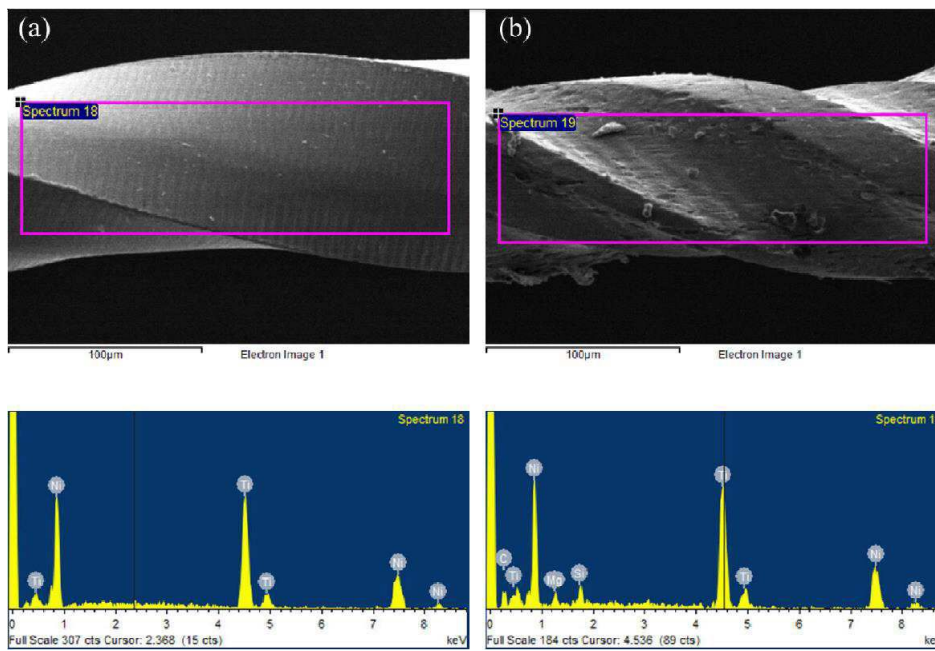
도면15



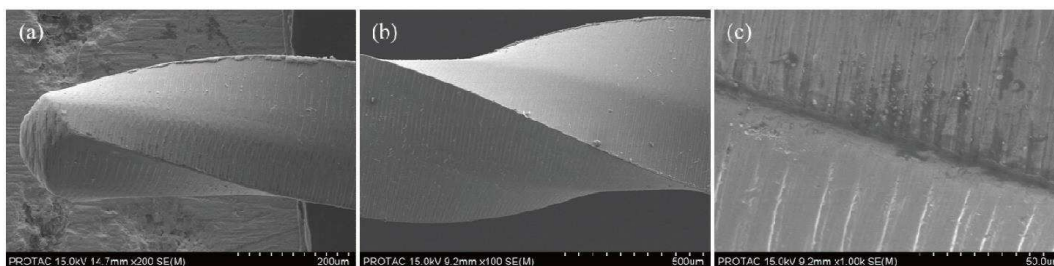
도면16



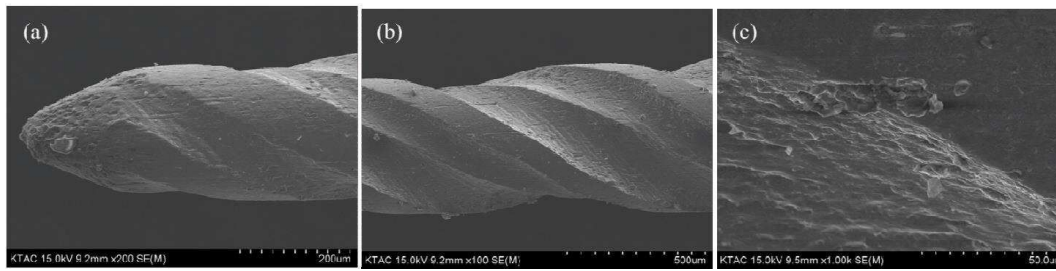
도면17



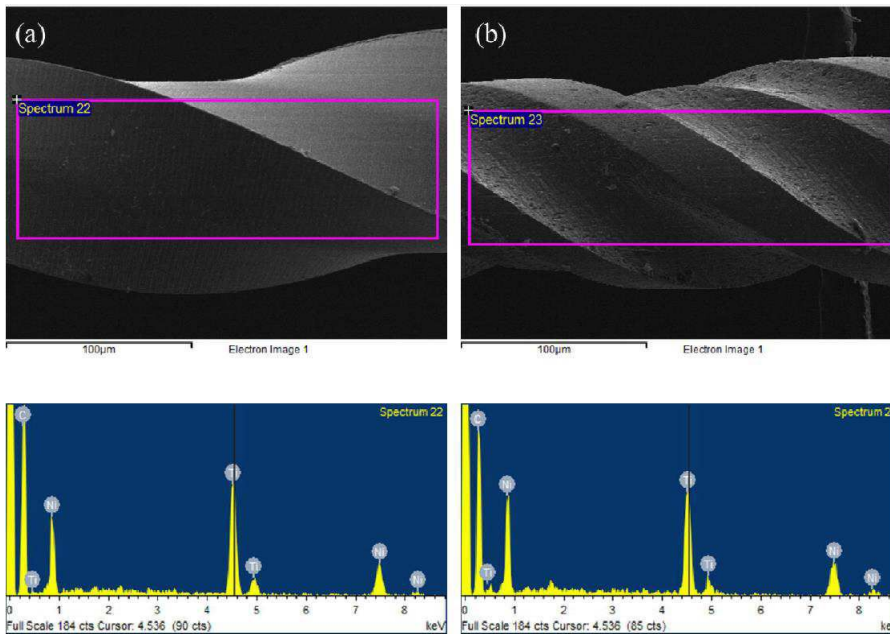
도면18



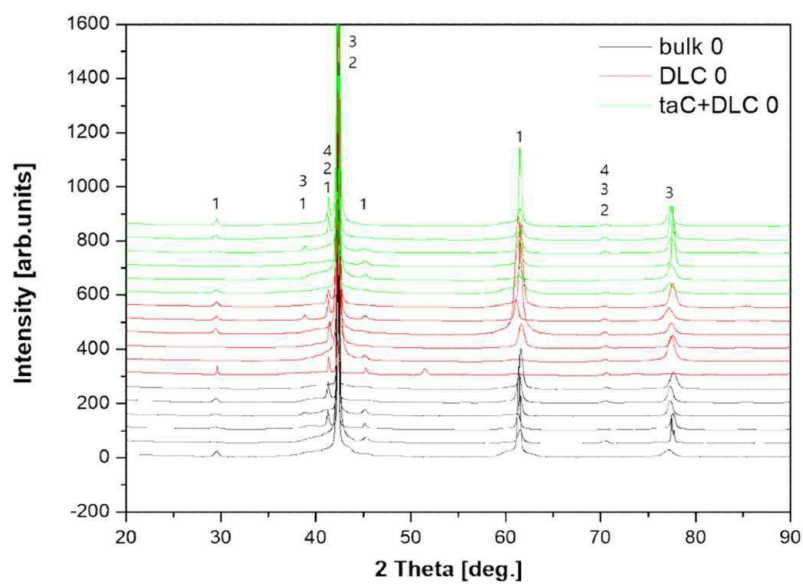
도면19



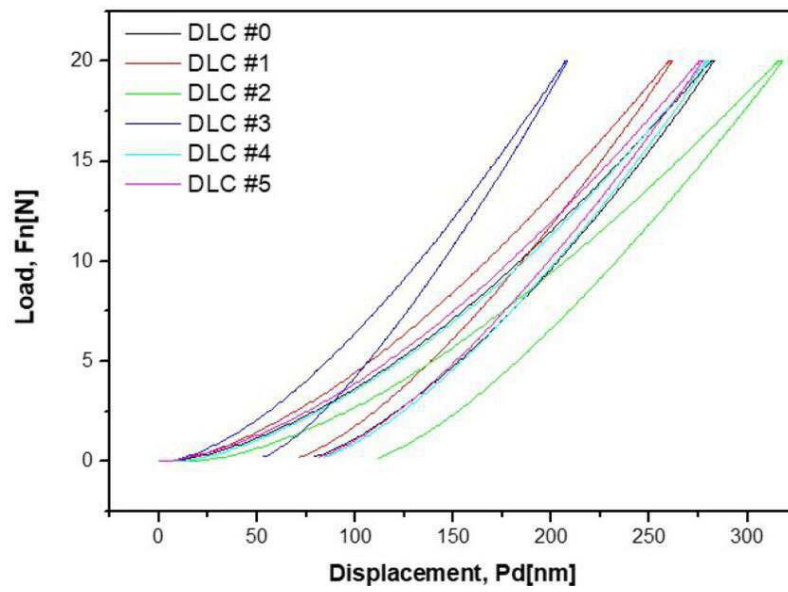
도면20



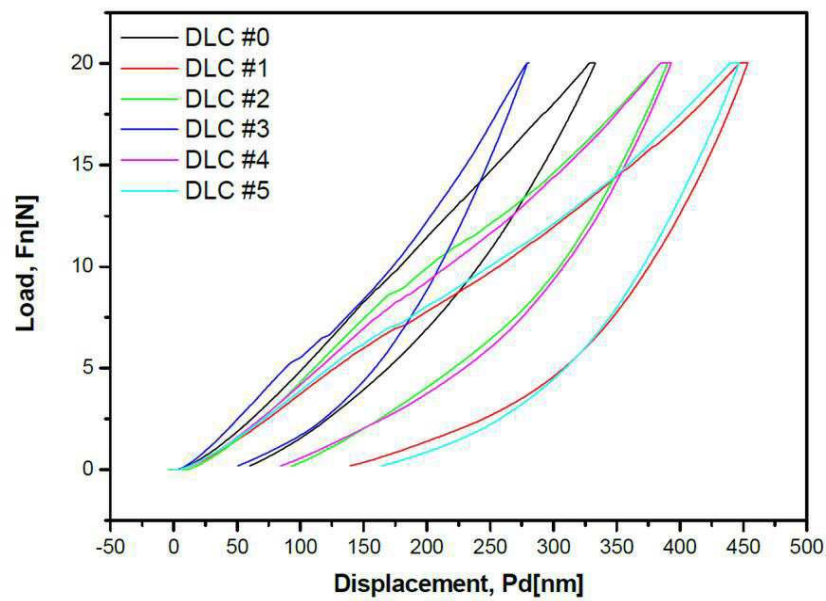
도면21



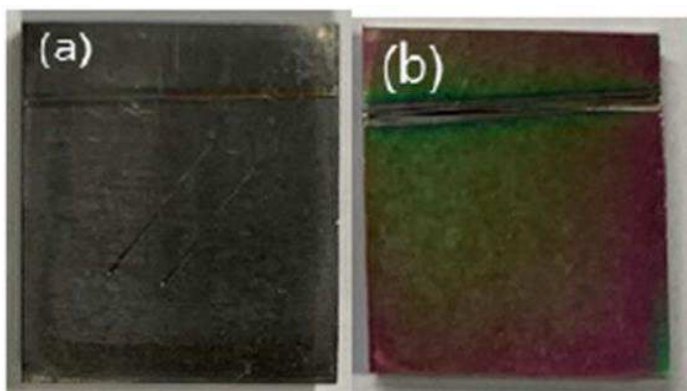
도면22



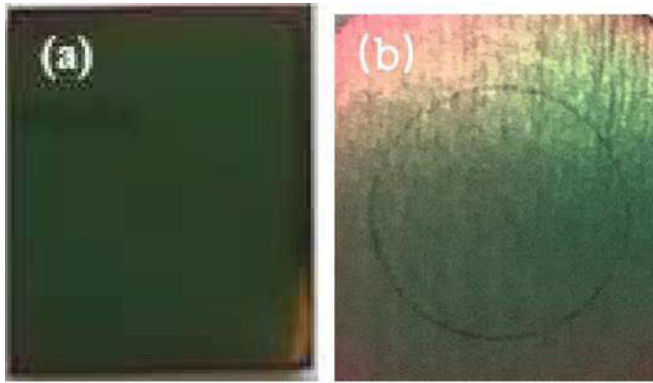
도면23



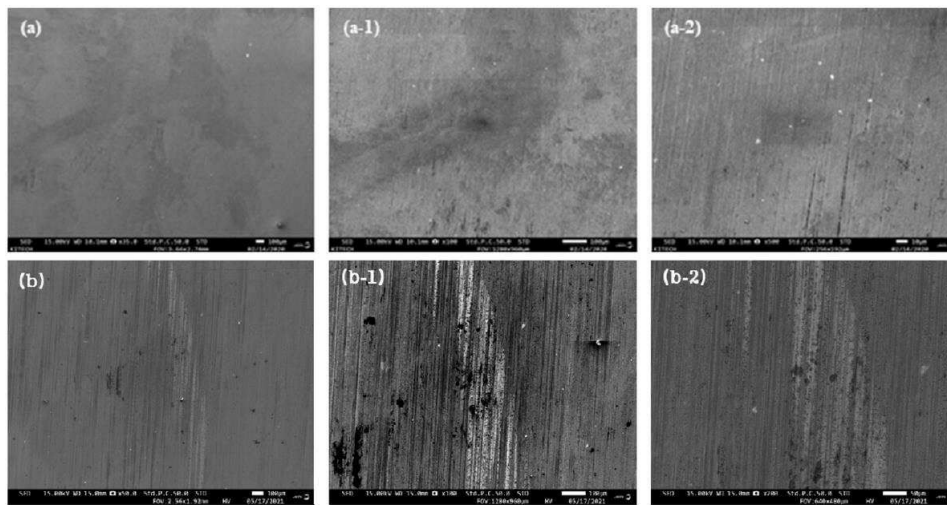
도면24



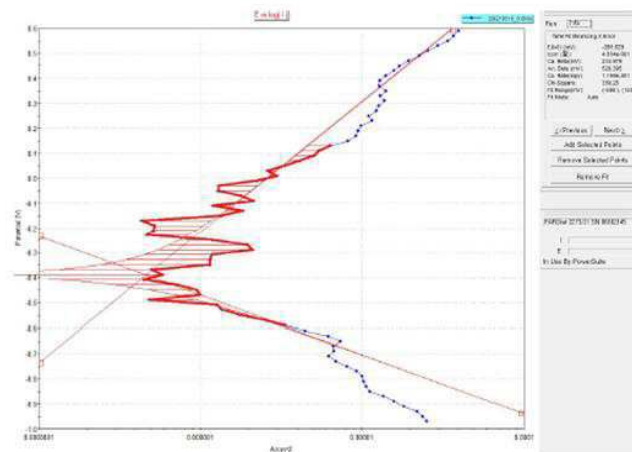
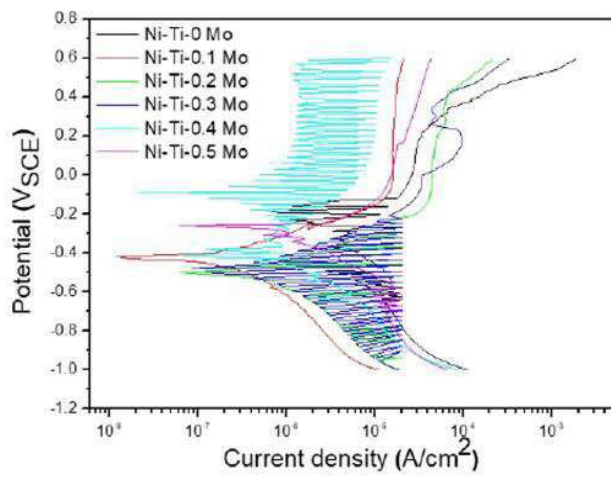
도면25



도면26



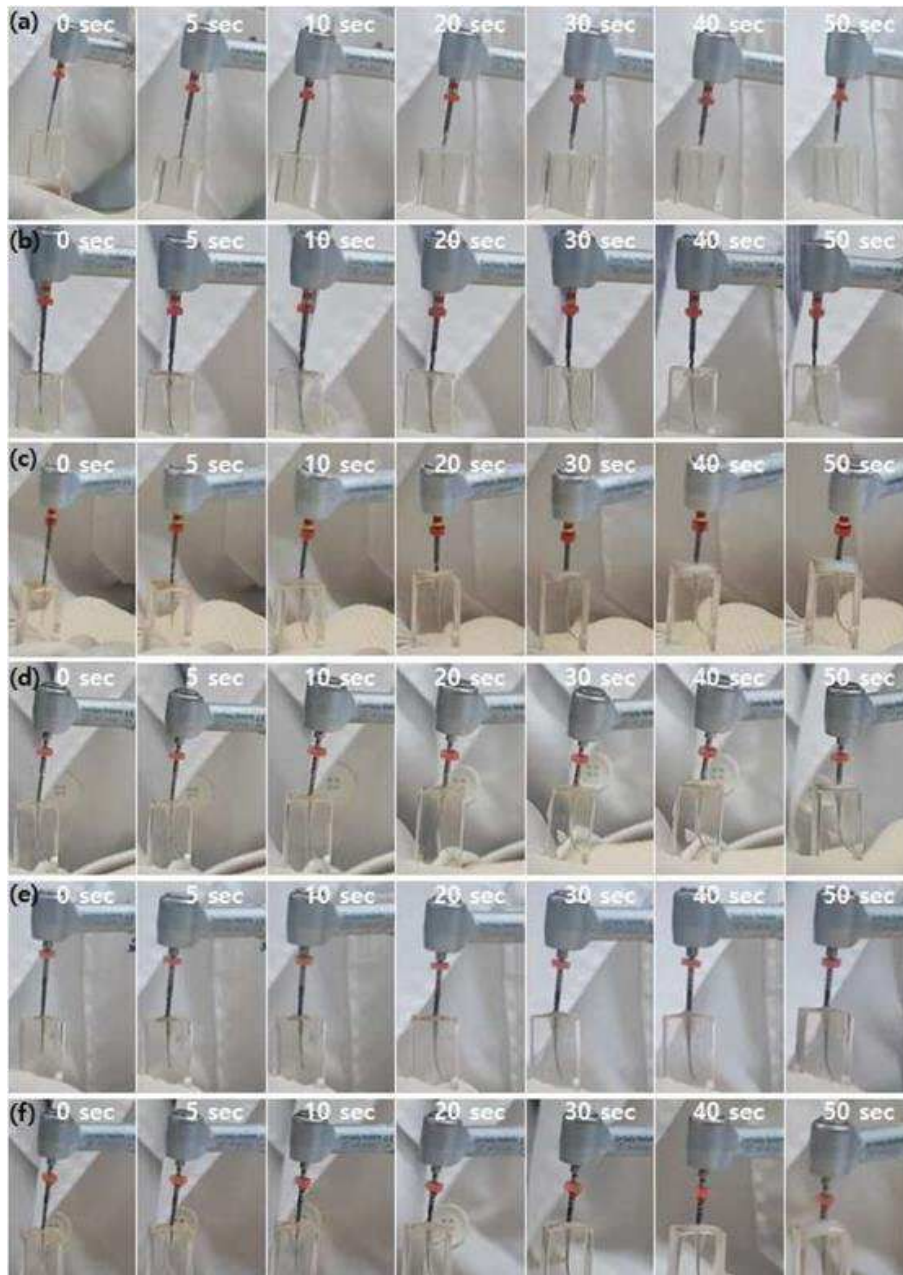
도면27



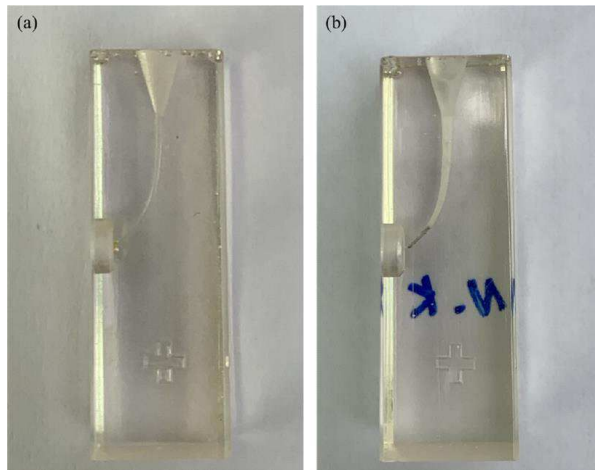
도면28



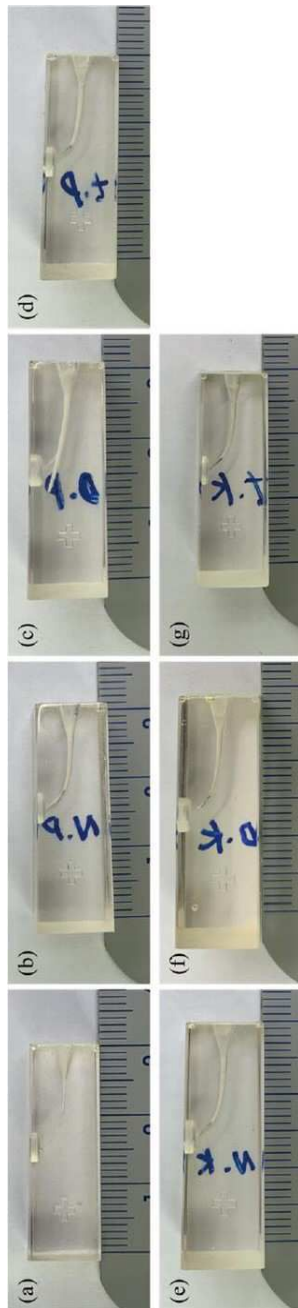
도면29



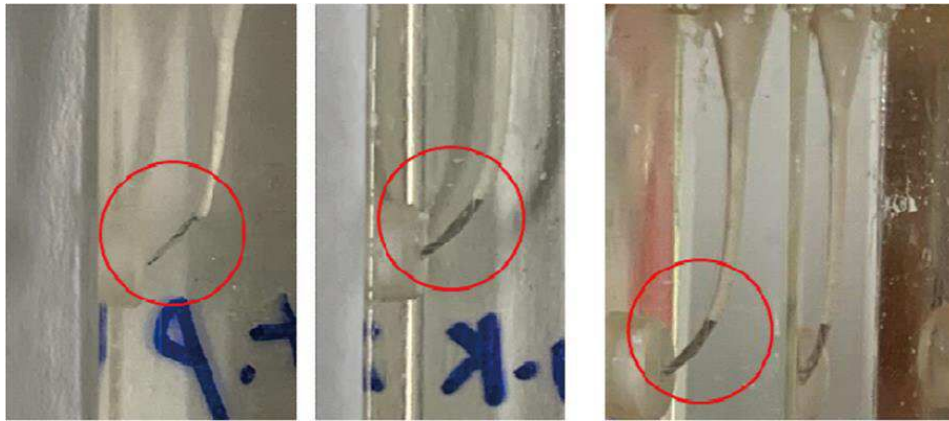
도면30



도면31



도면32



도면33

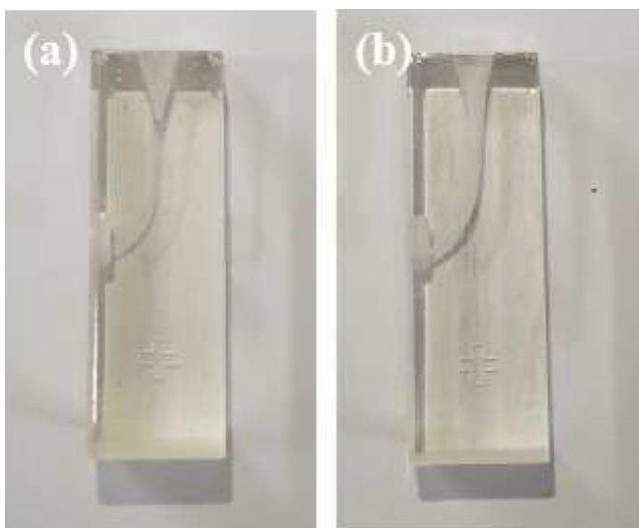


신경치료시 사용되어지는 Ni-Ti file



실험에 사용되어진 SX 및 F2 Type file

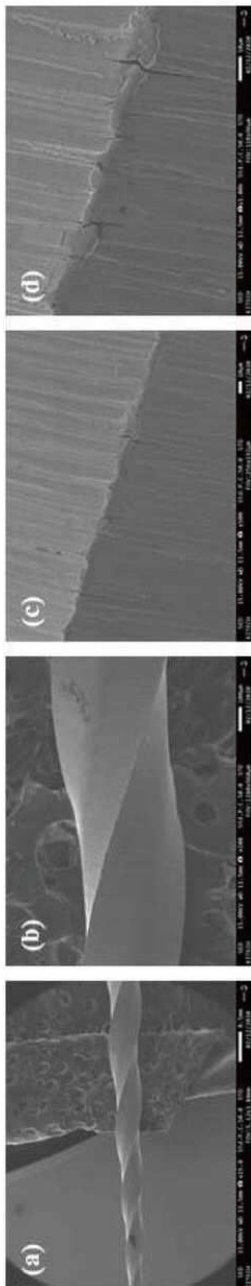
도면34



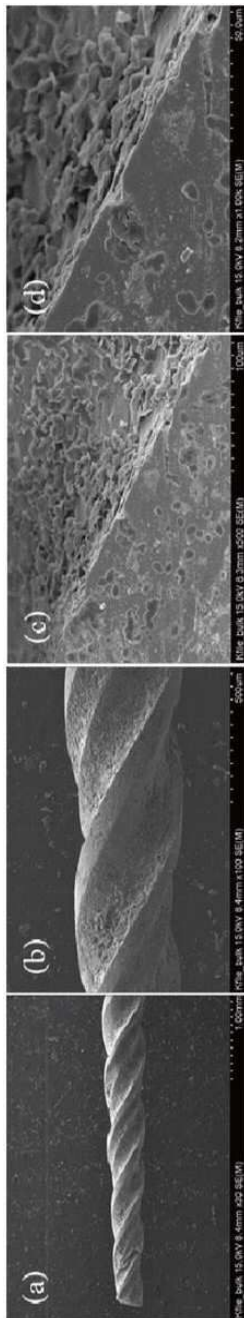
도면35



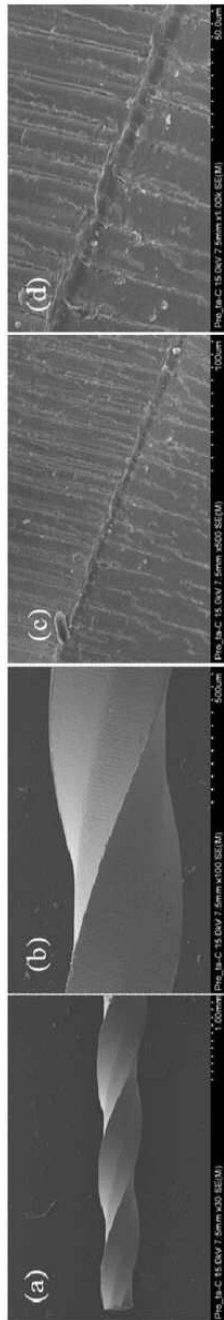
도면36



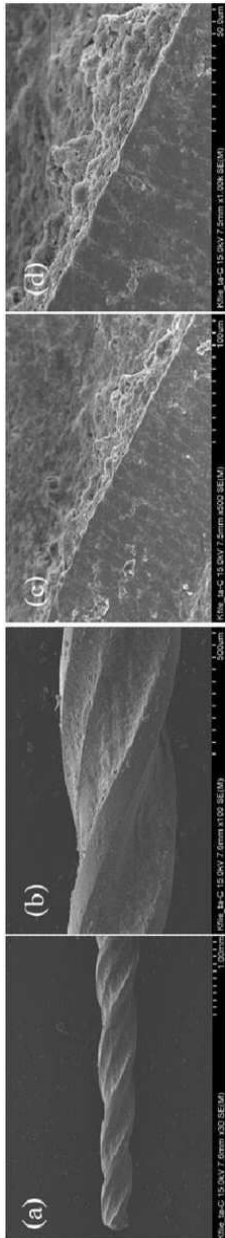
도면37



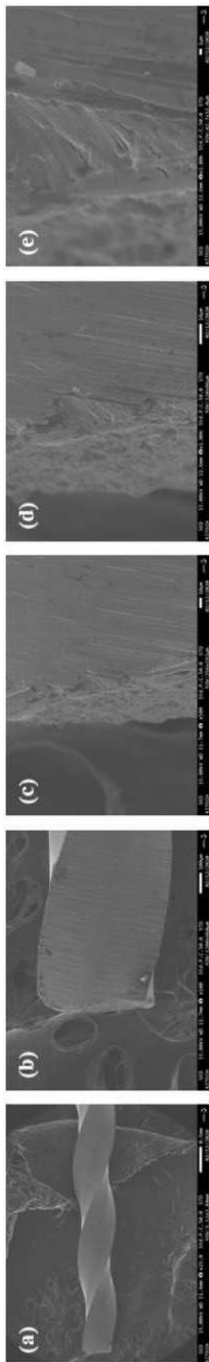
도면38



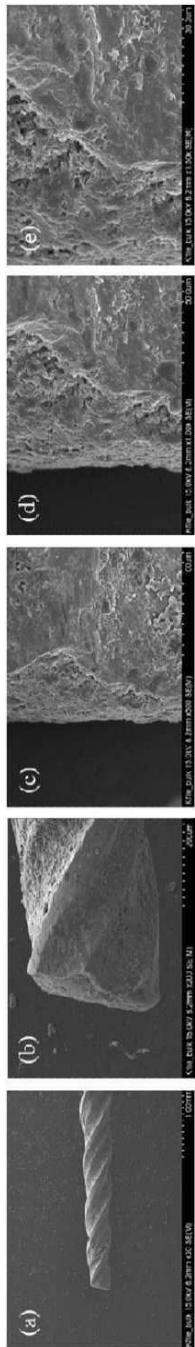
도면39



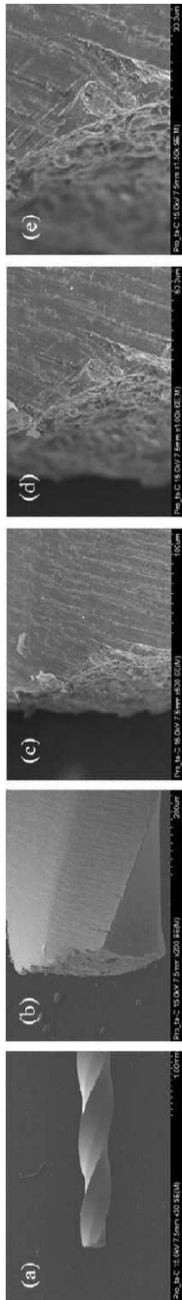
도면40



도면41



도면42



도면43

