

치과용 Ni-Ti합금의 표면특성에 미치는 Mo함량의 영향

최한철^{1,†} · 김재운¹ · 박순균²

¹조선대학교 치과대학, 광주시 동구 조선대길 146

²(주)비피시, 전남 순천시 해룡면 율촌산단1로 19-49

(2023년 2월 21일 접수, 2023년 2월 22일 수정, 2023년 2월 23일 채택)

Effects of Mo Content on Surface Characteristics of Dental Ni-Ti Alloys

Han-Cheol Choe^{1,†}, Jae-Un Kim¹, and Sun-Kyun Park²

¹Department of Dental Materials, College of Dentistry, Chosun University, Gwangju 61452, Korea

²BPC Co, 19-49, Yulchonsandan 1-ro, Haeryong-myeon, Suncheon-si, Jeollanam-do, Republic of Korea

(Received February 21, 2023; Revised February 22, 2023; Accepted February 23, 2023)

Ni-Ti shape memory alloy for dental nerve treatment devices was prepared by adding Mo to Ni-Ti alloy to improve flexibility and fatigue fracture characteristics and simultaneously increase corrosion resistance. Surface properties of the alloy were evaluated. Microstructure analysis of the Ni-Ti-xMo alloy revealed that the amount of needle-like structure increased with increasing Mo content. The shape of the precipitate showed a pattern in which a long needle-like structure gradually disappeared and changed into a small spherical shape. As a result of XRD analysis of the Ni-Ti-xMo alloy, R-phase structure appeared as Mo was added. R-phase and B2 structure were mainly observed. As a result of DSC analysis, phase transformation of the Ti-Ni-Mo alloy showed a two-step phase change of B2-R-B19' transformation with two exothermic peaks and one endothermic peak. As Mo content increased, R-phase formation temperature gradually decreased. As a result of measuring surface hardness of the Ti-Ni-Mo alloy, change in hardness value due to the phase change tended to decrease with increasing Mo content. As a result of the corrosion test, the corrosion potential and pitting potential increased while the current density tended to decrease with increasing Mo content.

Keywords: Ni-Ti file, Shape memory alloy, R-phase, Corrosion resistance, Ni-Ti-Mo alloy

1. 서론

Ni-Ti 파일은 근관치료 시 근관형성에 사용되며 근관계 내 조직잔사와 세균을 포함한 모든 내용물을 제거하고 미세누출이 생기지 않도록 성공적으로 근관충전을 할 수 있는 근관의 형태를 만드는데 사용되고 있다 [1]. 근관치료는 신경치료라고 잘 알려져 있으며 치근이 모두 전치를 제외하고 만곡되어 있어 신경을 제거하는 과정에서 힘이 발생하고 회전력을 이용해서 처리하기 때문에 치료과정에서 쉽게 파절된다 [2]. 기존에는 스테인리스강을 이용한 파일을 사용하였으나 구동형으로는 파절저항성이 낮기 때문에 초탄성을 갖는 형상기억합금인 Ni-Ti 합금을 사용하게 되었다.

초탄성특성은 탄성영역에서 오스테나이트와 마르텐사

이트상이 서로 상변화를 하여 탄성을 얻는 효과이며 이를 이용하여 만곡된 신경치료에 적용하고 있다. Ni-Ti 합금은 초탄성, 형상기억, 부식 저항성 및 우수한 생체친화성을 지니고 있어 최근 치과용 전동파일에 거의 사용되고 있다. Ni-Ti 파일은 연속 회전에 의해 삭제 효율이 높고 잔사제거가 우수하여 근관치료에서 Ni-Ti 파일 수요는 크게 증가되고 있다. 그러나 Fig. 1과 같이 Ni-Ti 파일은 치근 내에서 사진과 같이 파절이 발생하여 임상적으로 위험성이 높다는 큰 단점이 있다 [1,3].

이러한 기구의 파절은 두 개의 근관이 하나로 합쳐지는 부위나, 만곡이 심한부분, S-형 근관 등과 같은 부위에서 주로 발생하며, 일단 파일이 파절되면 제거하기 위해 많은 시간과 노력이 필요하고, 제거가 불가능한 경우도 있다 [4]. 파절의 주원인은 표면가공 시에 나타나는 표면의 결함에 의하여 반복하중 시에 균열이 전파하여 파절되게 되는데 이를 방지하기 위하여 표면에 여러 가지 물질을 코팅하거나 열처리하여 이를 개선하고 있으나

[†]Corresponding author: hcchoe@chosun.ac.kr

최한철: 교수, 김재운: 박사과정, 박순균: 연구소장

이러한 문제를 완벽하게 해결하지 못하고 있는 상태이다 [2]. 대부분의 파일소재는 Ni-Ti합금으로 제조되며 이는 유연성이 확보되는 스프링 백(항복강도/탄성계수)이 큰 소재이나 파일제조과정에서 표면에 기계적인 가공결함이 발생하여 피로파괴에 취약함을 보인다. 또한 기존의 합금에 비하여 열처리와 Mo와 같은 합금원소의 첨가로 강도를 유지하면서 유연성이 확보되는 R-phase [5-8] Ni-Ti 합금의 제조가 필요하다.

본 연구에서는 Mo합금원소를 첨가하여 Ni-Ti합금을 제조하고 열처리과정을 통하여 R-phase의 변태를 가지도록 제조하고 그 합금의 표면특성을 조사하였다.

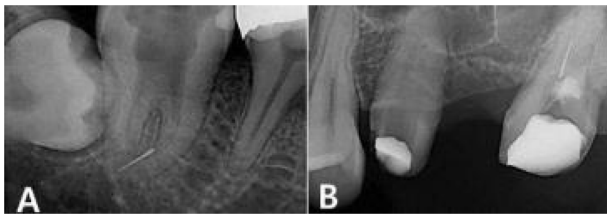


Fig. 1. Failure of root canal treatment due to fracture in the curved area of the tooth root

2. 연구방법

본 연구에서 사용한 합금의 설계와 제조는 Ti 분말(99.9%), Ni 분말(99.9%), 및 Mo 선(99.9%)를 이용하여 Ti-Ni(50-x)-Mo(x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 at.%) 5가지 조성으로 합금을 설계하고 Table 1과 같이 설계 및 제작하였다. 형상기억합금을 온도와 응력이 작용하는 환경에서 사용하려면 변태온도의 정도를 유지하기 위해 $\pm 0.1\%$ 이 내의 극히 정확한 조성의 제어가 필요하기 때문에 특히 본 과제에서 요구하는 R-phase를 얻기 위하여 합금 조성을 정확히 제어하기 위하여 분말야금법에 의한 합금을 제조하였다. 용해 전 정확히 측정된 분말을 불밀을 이용하여 혼합함으로써 재료의 균질성을 확보하였으며, 아크 용해 시 균질한 용해를 확보할 수 있다. 장시간 혼합할수록 혼합율이 개선되었으며 불밀은 정확히 측량한 Ni분말과 Ti분말 200 g을 원통형 유리병에 넣고 100 rpm으로 회전시켜 분말을 혼합하였다. 분말들이 더 잘 혼합될 수 있도록 10 Φ 지르코늄 볼을 20 ea 정도 넣고 함께 회전시켜 혼합하였다.

Table 1. Alloy design according to atomic ratio

Samples		Atomic ratio	Atomic weight X atomic ratio	Atomic weight	Weight
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
		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
		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
		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
		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
		100.00%			100.00

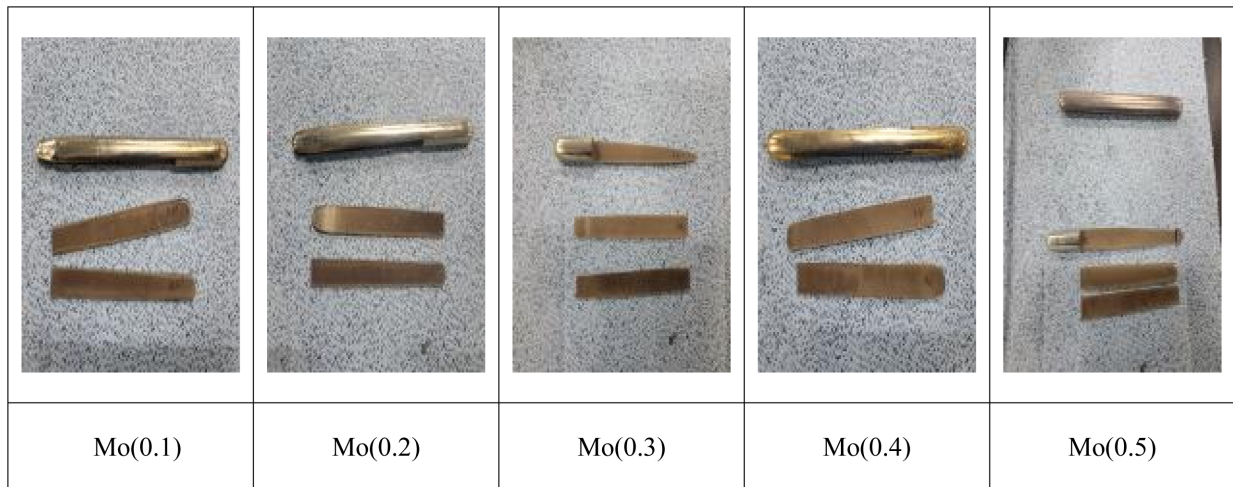


Fig. 2. Ni-Ti-Mo ingots

타이타늄 합금은 용점이 높은 것과 고온에서 활성이기 때문에 용해방법이 한정되어져 있으며 타이타늄의 용해 방법은 고용점 재료에 대해서는 아크방전, 플라즈마, 전자빔 그리고 고주파유도가열과 같은 고에너지밀도의 열원이 필요하다. 용해의 분위기는 진공 또는 He이나 Ar 등의 불활성 가스 분위기가 필요하고 주형은 수냉동도가니에 의한 스킨용해가 사용되어지고 있다. 소모전극식 진공 아-크용해법이 타이타늄용해의 90%를 차지하고 있으며 광범위하게 사용되고 있으나, 본 실험에서는 텅스텐 전극을 사용한 비소모식 진공 아-크용해로에 의해 Ti-Ni-Mo합금을 제조하였다. 먼저 타이타늄 및 니켈 분말을 프레스에 의해 브리켓으로 성형하여 수냉 동 노(copper hearth)에 장입 후, 진공아크를 이용하여 용해하였다. 용해는 일반적으로 1차, 2차로 반복되며 1차가 가스성분의 배제 등을 위한 정련, 2차 용해는 건전한 잉곳의 제작을 위해서 수행하였다. 과도한 아-크 발생열에 의해 동 노가 녹는 것을 방지하기 위하여 수냉시켰으며, 양호한 아-크 발생을 위해서는 전극과 용탕과의 거리를 일정하게 유지하였다. 용해가 진행되면 챔버의 내부진공도는 약간 떨어지는데 이것은 용해 시 발생하는 연기나 가스(fume)의 영향으로 판단된다. 위에 기술한 바와 같이 Ti-Ni-Mo합금에서 Ti의 경우 다른 금속과 달리 용해되면 매우 활성이고, 산화되기가 쉽기때문에 진공 중이나, Ar 분위기에 용해해야 하는데, 다음 조건으로 비 소모식 진공 아-크용해로를 이용하여 Ti-Ni잉곳을 제작하였다. 용해는 진공도 : 1.6×10^{-5} torr에서 여러 차례 실험을 통하여 용해 시 산화가 일어나지 않는 조건이며, 1.0×10^{-4} torr에서도 산화는 일어나지 않았으나 용해 후 잉곳의 품질을 고려하여 최대한 고진공 상태에서 용해하였다. 혼합한 분말을 압축하여 제조한 Ti-Ni-Mo 브리켓을 진공 아-크용해로 내에 수냉식 동 노에 장입 후, 용해하기 전에 활성

Table 2. The condition of wire drawing for Ni-Ti-Mo alloy

Contents	Condition
Diameter (mm)	5.00
Area (mm ²)	19.44
Tensile strength (kg/mm ²)	96.10
Max load (kg)	1868
Yielding load (kg)	1822
Yielding point (kg/mm ²)	93.73
Elongation (%)	9.78
Area reduction (%)	43.79
Twist (cycle)	30.00

금속인 Ti 게터(getter)를 먼저 용해하여 노 내에 잔류하는 산소를 게터를 통해 제거하였다. 용해 시 재료의 균질성을 확보하기 위해 1~2차 용해하였으며, 다시 뒤집어 2회 용해를 반복하였으며, 아-크의 세기를 조절하며 용탕의 교반 및 균질한 조성의 잉곳을 만들었다. Fig. 2는 제조된 합금의 잉곳 사진을 보여주고 있다.

Ti-Ni-Mo 합금에서의 인장 특성은 300 °C이하에서는 온도의 상승에 따라서 인장강도는 증가하지만 400 °C를 초과하면 인장강도는 급격히 떨어지고 연신율은 증가하고 800 °C보다 고온에서는 100%를 초과하는 연신율을 보이기 때문에 제조된 잉곳을 이용하여 800 – 900 °C에서 열간압연을 행하고 스웨이징을 하였다. Ti-Ni-Mo 합금의 열간 가공은 충분히 가능하지만 온도가 높을수록 산화스케일도 증가하므로 주의하여 처리하였다. Ti-Ni-Mo 합금 압연 공정 시 압하율은 3%정도로 하며, 과도한 압연으로 인해 압연 봉재 표면이 접히거나 표면 크랙발생 등 표면에 흠이 없도록 하였다. 스웨이징 공정 시 봉재의 표

면상태가 매우 중요함으로 Ti-Ni-Mo 합금 압연봉재는 스웨이징 공정 전에 표면결함 등 압연 후 표면에 부착된 이물질의 제거를 위하여 연마하였다. 압연으로 제조된 Ti-Ni-Mo 합금봉재를 스웨이징 머신 및 인발기를 이용하여 Table 2와 같은 조건으로 제조하였다.

스웨이징 후, 재료의 균질화와 가공경화된 응력을 제거하기 위하여 열처리를 하였으며 650 °C에서 열처리 시간이 길수록 피막생성이 증가하는 것을 확인할 수 있으나, 700–750 °C의 경우, 시간이 증가할수록 피막 이외의 산화층이 형성되는 것을 확인하였다. 피막형성과 온도, 시간 및 가스 분위기 등의 변수를 주어 최적의 열처리 조건으로 하여 산화피막이 형성되지 않게 처리하였다.

합금의 미세조직관찰은 각 시편을 절단한 후, 마운팅하여 기계연마하였고 HF:HNO₃:H₂O = 0.1:4:9의 혼합용액에서 에칭한 후 광학현미경, FE-SEM (field-emission scanning electron microscope: Hitachi 4800, Japan)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 또한, EDS (energy X-ray dispersion spectroscopy: Hitachi 4800, Japan), XRD (X-ray diffractometer: Philips X'pert Pro, Netherlands)를 이용하여 성분과 결정구조를 관찰하였으며 상변화는 DSC (differential scanning calorimeter: 200 PC, Netzsch, Germany)를 이용하여 조사하였다. 합금의 기계적인 특성은 비커스경도시험을 통하여 관찰하였다. 합금의 표면에서 부식의 관찰은 전위차계(PARSTAT MC, AMETEK, USA)를 이용하여 0.9% NaCl용액에서 1.67 mV/min의 주사속도로 -1000 mV에서 2500 mV까지 동전위분극시험을 통하여 조사하였으며 부식 후 표면의 관찰은 FE-SEM을 통하여 조사하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1. 합금의 미세조직관찰

Fig. 3과 4는 합금의 미세조직을 확인하기 위해 시편을 기계연마 후, HF:HNO₃:H₂O = 0.1:4:9의 혼합용액을 이용하여 에칭 후 미세조직을 관찰하였으며 Mo 함량에 따른 Ni-Ti-xMo합금의 광학현미경과 주사전자현미경사진을 각각 나타내고 있다. Fig. 3에서 (a)는 Mo가 첨가되지 않은 시편의 것을, (b~f)는 Mo를 증가하여 제조한 시편의 것으로 그림에서 보면 Mo의 함량이 증가함에 따라 침상으로 보이는 조직의 양이 증가되어 나타나는 것으로 보인다. Ti-Ni합금에서 TiNi₃외에 TiNi₃ 금속간 화합물이 평형상으로 존재하기 때문에 용체화 처리에 의해서 석출물이 기지에 완전히 고용되지 않기 때문에 이러한 제 2차 상들이 석출되었다 [5,6]. Ni-Ti-xMo합금에서 Mo의 함량이 증가함에 따라 R-phase에 기인하는 Ti₃Ni₄ 상이 형성되었기 때문이다 [6]. 이러한 상을 FE-SEM으로 관찰한 Fig. 4에서도 보면 석출물이 존재한 부위에서 쉽게 에칭되었음을 알 수 있다. 또한, 사진에서 보면 석출물의 형태가 긴 침상의 조직이 점점 사라지고 작은 구상 형태로 바뀌는 양상을 보이고 있다. 이는 결정의 구조와도 관련성이 있을 것으로 판단되며 기계적인 특성과 부식특성에도 영향을 미칠 것으로 판단된다.

Fig. 5는 시편의 표면을 EDS분석을 이용하여 성분분석을 한 결과로 (a)는 Mo가 첨가되지 않은 시편의 것을, (b~f)는 Mo를 증가하여 제조한 시편의 것으로 Mo의 성분이 첨가하지 않은 시편에서는 나타나지 않지만 Mo가

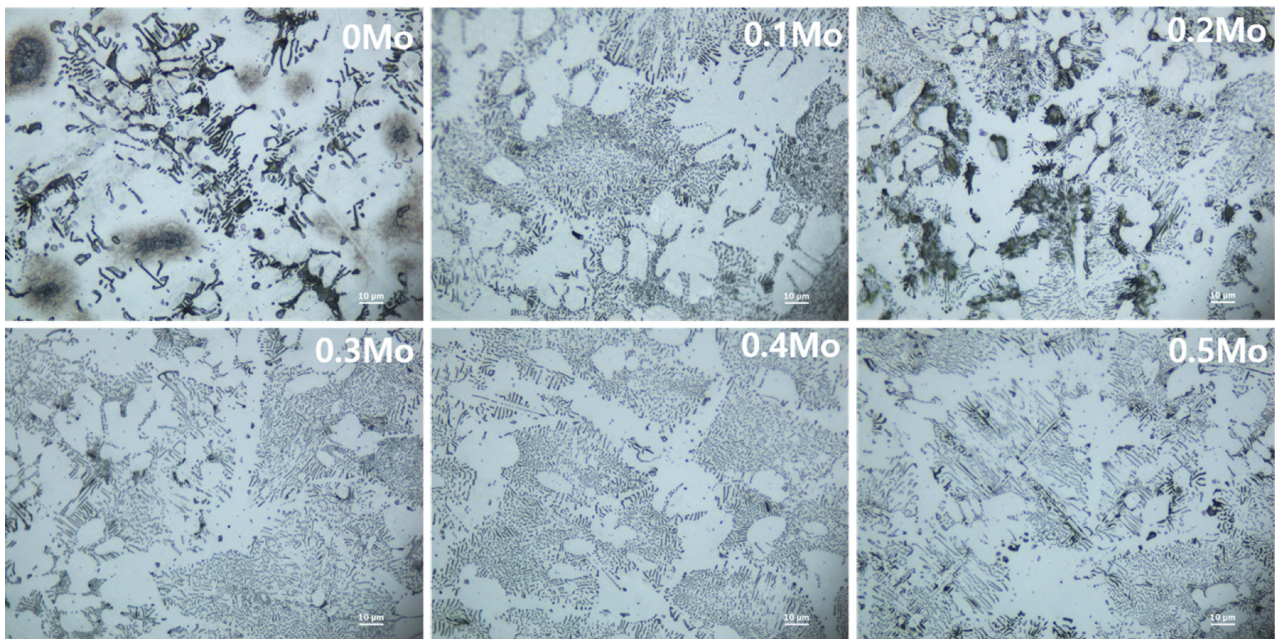


Fig. 3. Optical micrographs of Ni-Ti-xMo alloy with Mo content

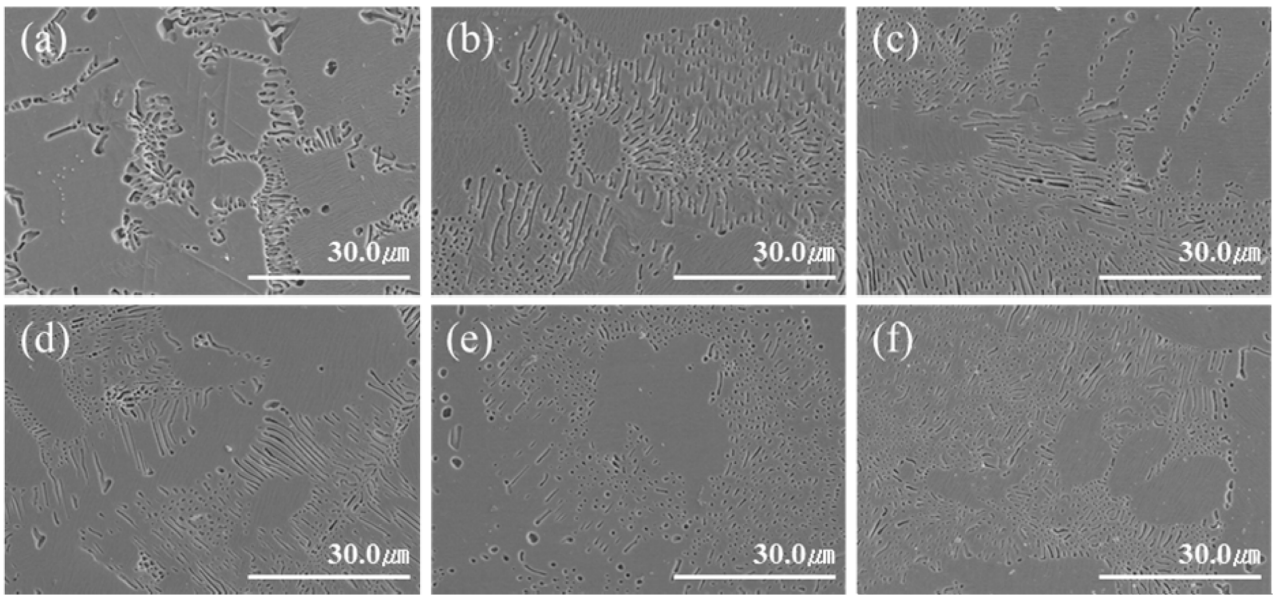


Fig. 4. FE-SEM microstructures of Ni-Ti-xMo alloys with Mo content: (a) 0Mo, (b) 0.1Mo, (c) 0.2Mo, (d) 0.3Mo, (e) 0.4Mo, and (f) 0.5Mo

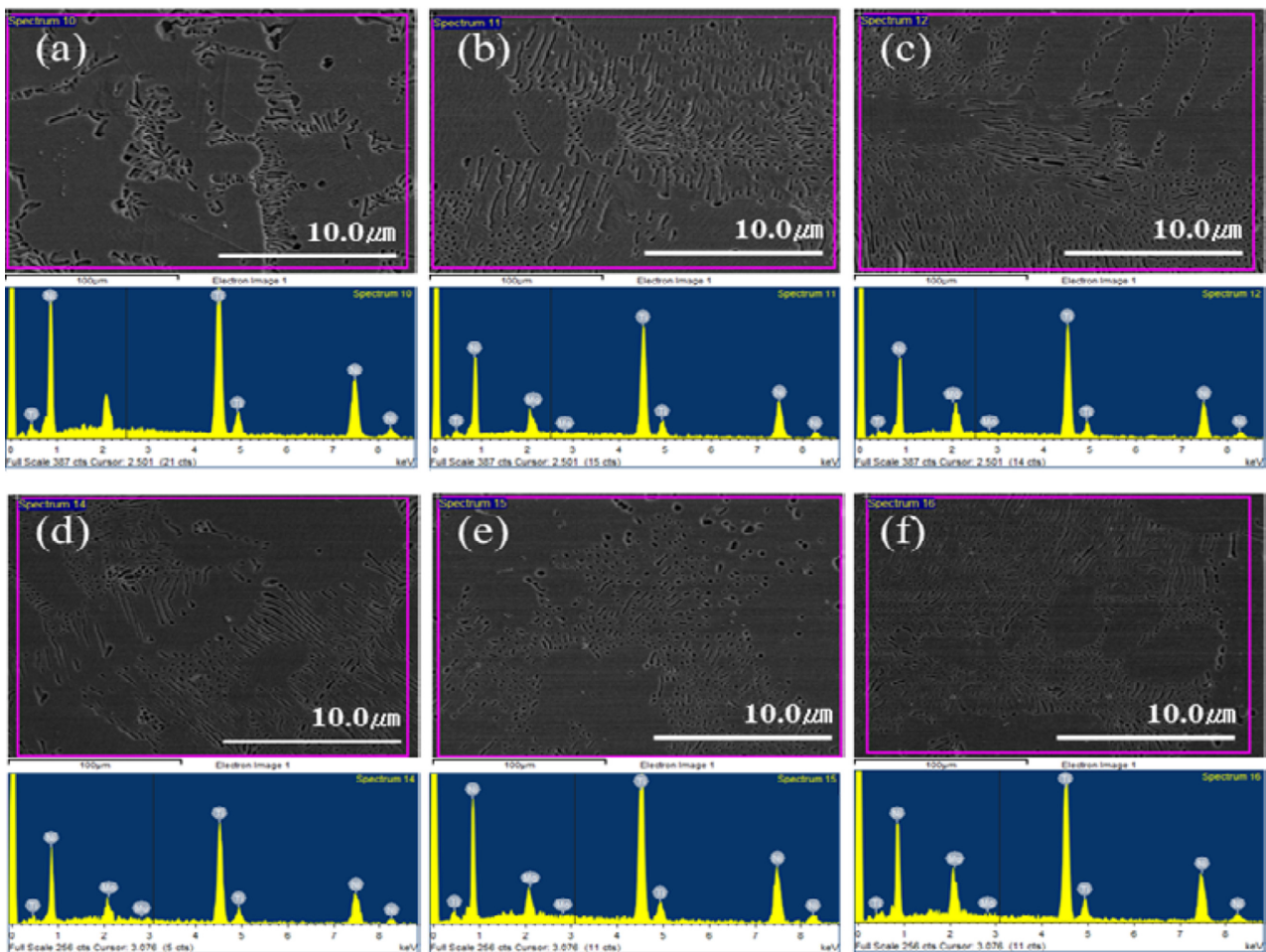


Fig. 5. EDS analysis result of Ni-Ti-xMo alloy: (a) 0Mo, (b) 0.1Mo, (c) 0.2Mo, (d) 0.3Mo, (e) 0.4Mo, and (f) 0.5Mo

첨가된 시편에서는 모두 검출되고 있다. 따라서 시편의 표면에서 합금설계에 사용한 원소들이 모두 검출되고 있으며 합금성분의 함량은 설계한 합금과 같게 나타나 합금의 제조가 잘 이루어졌음을 확인하였다.

3.2. 합금의 결정구조관찰

Fig. 6은 Ni-Ti-xMo합금의 XRD분석결과로 Mo가 첨가에 따라 R-phase의 구조가 나타남을 확인할 수 있다. 일반적으로 Ni-Ti합금에서 구성하는 상은 크게 B2상(CsCl), B19'상(monoclinic), R-phase (rhombohedral), B19 (orthorhombic)상으로 분류되어 나타날 수 있으며 이러한 상들이 변화됨에 따라서 형상기억효과와 초탄성효과를 얻을 수 있다. 즉, 500°C의 온도에서 시효처리를 한 Ti-51 at.%Ni합금을 냉각시키면 B2-B19'변태사이에 R-phase가 나타나 B2-R-B19'과 같은 2단계 변태를 하게 된다. Ti-51 at.%Ni합금에서 석출물이 존재하거나 Ti-Ni에 3원소(Cu, Hf, Mo 등)를 첨가하여 냉각시키면 R상의 변태가 일어나고, B2-B19' 변태처럼 B2-R 변태도 형상기억효과를 얻을 수 있다 [7,8]. B2-B19'경우 10°C의 작은 변태이력과 7%의 높은 변태 변형량을 가지며 B2-R은 20°C의 높은 변태이력과 0.8% 낮은 변형량을 갖는다. 예를 들면 Ni-Ti-Cu 3원계 합금은 Cu의 함유량이 10 at.%이상일 때 2단계 변태가 동시에 나타나는데 Ni-Ti 합금 중의 Ni를 Cu로 10 at.% 치환하면 B2상 → B19'상(orthorhombic)으로 변태가 일어나고 B19'상에서 B19'상으로 상변태가 일어나며 B2상 → B19'상 변태를 보인다. 이와 같이 합금의 원소를 변화시켜 상변화를 얻을 수 있는 반면에 B2 → R 변태를 유지시킬 수 있는 방법으로는 등원자 조성비의 Ni-Ti 2원계 합금을 가공열처리를 함으로써 냉간가공 시 도입된 전위에 의해서 내부응력을 발생시키거나 열처리 싸이클에 의해서 도입된 전위에 의해서도 유지시킬 수 있다.

치과용 파일에 주로 사용되는 Ni-Ti합금은 만곡된 근

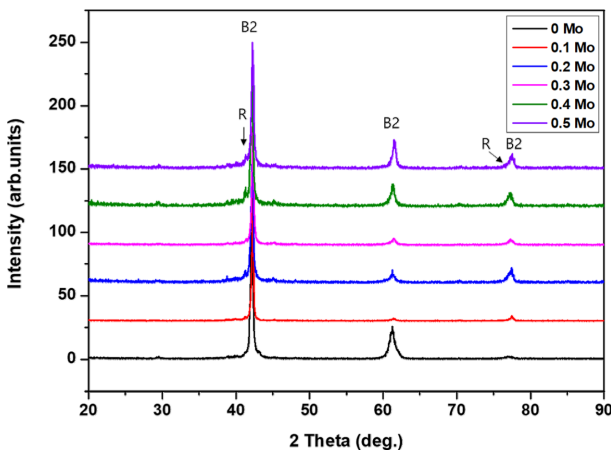


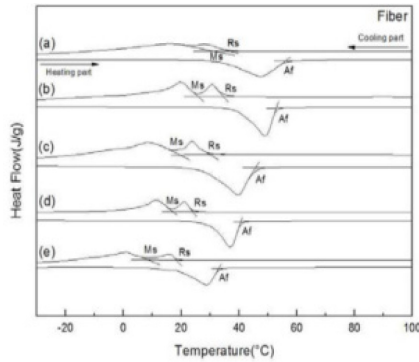
Fig. 6. XRD analysis results of Ni-Ti-xMo alloy

관 내의 신경을 제거해야하기 때문에 유연성과 피로수명 및 내마모성 그리고 내식성이 필요하며 열처리 등의 방법을 이용하여 유연성부여를 위한 상의 조절이 필요하다. 즉, Ni-Ti합금은 구성하는 상(phase)을 조절하여 물리적인 성질을 확보할 수 있다. 본 연구에서와 같이 Mo를 첨가하여 R-phase를 형성하도록 유도하는 것이 유연성을 확보는 방법이다. 즉, Mo, Al, Co, Fe와 같은 제 3원소를 첨가하거나, Ni의 조성이 50.5 at.% 이상일 경우에는 500–600°C에서 시효처리를 함으로써 Ti_3Ni_4 와 같은 석출물을 생성시켜 B2 → R 변태를 유지시킬 수 있다. 따라서 Fig. 6에서도 확인할 수 있듯이 Mo의 함량을 변화시켰을 때 유연성이 우수한 R-phase를 얻을 수 있음을 확인하였다.

3.3. 형상기억합금 특성조사

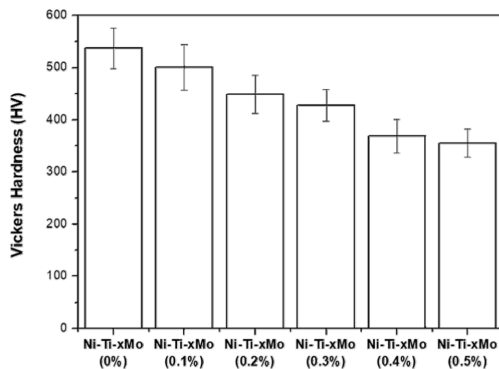
제조합금은 산소에 취약하여 열처리 공정 및 형상처리 공정을 진공상태에서 제조하였으며 형상기억합금의 특성이 열처리 조건인 온도와 시간에 의해서 달라지기 때문에 열처리 조건을 최적화하기 위하여 먼저 400°C에서 30분 동안 유지한 후, 웬칭 처리를 함으로써 형상기억특성을 부여하여 상변화를 조사하기 위하여 DSC분석을 하여 Fig. 7과 같은 결과를 얻었다. DSC에 의한 변태점의 측정은 마르텐사이트의 변태량과의 관계가 분명하며 측정정도가 높기 때문에 변태온도의 측정에 널리 사용되고 있으며, 특히 Ti-Ni-Mo합금의 측정에 적합하다. 또한 자화율과 마찬가지로 측정시료가 작아도 측정할 수 있으며 시료의 형상에 상관없이 제조공정 중에 변태점의 체크에 적합하기에 적용하였다.

형상기억효과는 합금을 변태점 이하의 온도(Mf)로 변형한 후, Af점 이상으로 가열하면 나타나는 현상인데 DSC분석을 통해 마르텐사이트와 오스테나이트로의 상변태 온도 및 형상기억특성을 발현하는 온도를 확인할 수 있었다. -20°C에서 400°C까지 10°C/min으로 측정하였고, 최초 -20°C에서 5분간 유지하고, 서서히 승온시키고, 400°C에서 5분간 다시 유지하며, 온도를 내리면서 측정하였다. 초탄성효과는(superelasticity) 변형을 가한 후 응력을 제거하면 원래 기억된 형태로 돌아가는 능력이며 발열과 흡열피크가 가까울수록 초탄성 효과가 나타난다. 본 연구에서 Mo의 첨가에 의한 Ni-Ti합금의 조성변화로 인한 상변태를 유도한 것으로 Mo조성에 따른 R-phase 변태개시온도(Rs), 마르텐사이트 변태개시온도(Ms) 및 오스테나이트 변태종료온도(Af)를 측정할 값을 Fig. 7에 나타내었다. Ti-Ni-Mo 합금의 상변태에서 발열 peak가 2개, 흡열 peak가 1개인 B2-R-B19'변태의 2단계 상변화가 나타났음을 보이고 있다. Mo가 증가함에 따라서 R-phase 형성 [8] 온도가 점점 낮아짐을 알 수 있는데 Ni을 대신해 Mo의 양을 증가할수록 상변태온도가 전체적으로 낮



Ti-Ni-Mo(x)	Rs	Ms	Af
(a) Mo(0.1)	36.7 °C	31.1 °C	56 °C
(b) Mo(0.2)	34.3 °C	25.6 °C	51.3 °C
(c) Mo(0.3)	29.7 °C	19.2 °C	45.5 °C
(d) Mo(0.4)	24 °C	16.5 °C	40.3 °C
(e) Mo(0.5)	18.1 °C	8.6 °C	33 °C

Fig. 7. DSC measurement results of Ti-Ni-Mo alloy



Samples	Ni-Ti-xMo (0%)	Ni-Ti-xMo (0.1%)	Ni-Ti-xMo (0.2%)	Ni-Ti-xMo (0.3%)	Ni-Ti-xMo (0.4%)	Ni-Ti-xMo (0.5%)
1	510	440	403	423	415	322
2	500	547	441	450	328	373
3	517	511	464	395	369	391
4	607	546	510	474	391	366
5	552	459	426	398	340	325
Average	537.2	500.6	448.8	428	368.6	355.4
STDEV.P	39.05	44.10	36.48	30.38	32.00	27.31

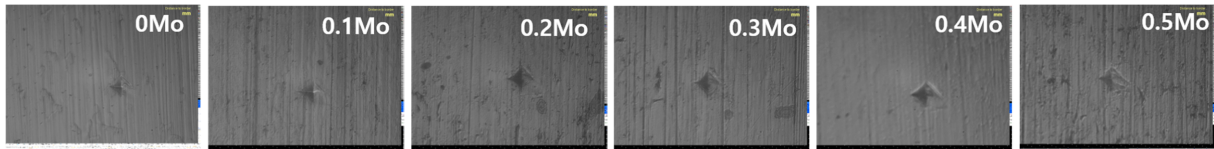


Fig. 8. Vickers hardness results of Ti-Ni-Mo alloy

아지는 경향을 보이고 있다. Rs는 B2→R상 변태 개시온도이며, Af는 R→B2상 변태 종료온도를 나타낸 것으로서, Fig. 7에서 400 °C에서 30분 동안 유지한 후, 퀘칭 처리한 경우에 열분석 특성을 비교한 결과로 R-phase개시와 오스테나이트 종료온도가 체내의 온도에 근접하여 나타나고 있어 치과에 적용할 수 있을 것으로 보인다.

Fig. 8는 Ti-Ni-Mo 합금의 표면경도를 비커스경도계를 이용하여 측정한 값으로 Mo의 첨가에 따른 상변화로 인하여 경도가 감소함을 보이고 있다. 경도 값의 변화는 537 Hv에서 375 Hv까지 감소하는 양상을 보이며 특히 경도측정 후 관찰된 압흔자국의 크기에서도 이를 확인할 수 있다. 이는 위에서 고찰한 바와 같이 유연한 특성을 지니는 R-phase의 형성 [7,8]에 기인하는 것으로 판단된다.

3.4. 부식시험결과

Fig. 9는 0.9%NaCl용액에서 Ti-Ni-Mo합금의 양극분극곡선을 나타낸 것이다. 부식은 구강 내에서 사용하는 기

구의 안정성에 영향을 미치기 때문에 평가가 중요하다 [9]. 따라서 제조된 합금의 부식특성을 전기화학적으로 평가를 하였으며 그림에서 보면 분극곡선에서 크게 차이는 없어 보이나 Mo가 첨가되면 부식전위와 공식전위가 증가하고 전류밀도가 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 Mo의 원소가 Cl이온에 의하여 부식되기 보다는 표면에 형성된 molybdate ion (MoO_4^{2-})이 Cl이온을 밀어내는 역할 [10,11]을 하기 때문으로 알려져 있어 보다 우수한 내식성을 보이는 것으로 생각한다. 그러나 Mo가 증가된 합금일지라도 표면에 형성되는 석출물이 내식성을 크게 좌우하기 때문에 앞에서 관찰한 석출물의 증가가 공식저항성을 감소시킬 수 있다. 분극곡선에서도 0.5%첨가된 합금이 0.3%첨가된 합금에 비하여 공식전위가 약간 낮아지는 것도 그 영향으로 판단된다. 또한 분극곡선으로부터 0.2%첨가된 합금의 경우 Tafel분석을 통하여 부식속도를 구한 결과 0.0115 mpy를 보여 내식성이 우수함을 보임을 알 수 있다.

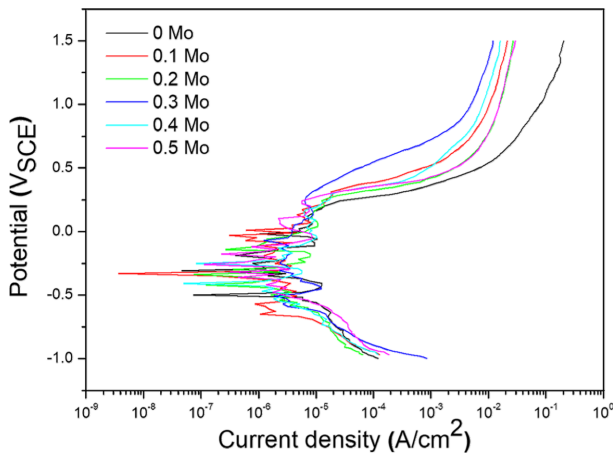


Fig. 9. Anodic polarization curves of Ti-Ni-Mo alloy in 0.9%NaCl solution

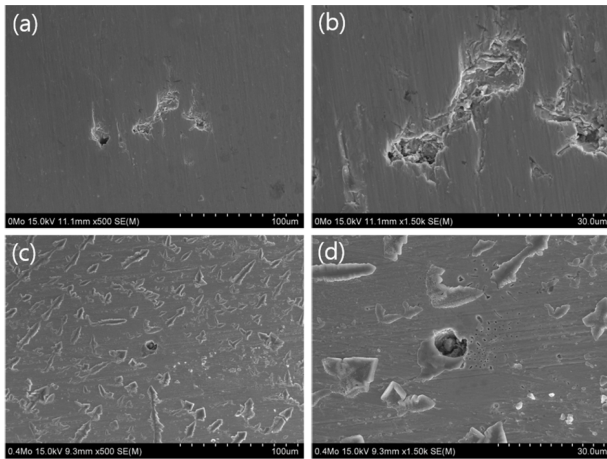


Fig. 10. FE-SEM corrosion morphologies of Ti-Ni-Mo alloys after potentiodynamic test in 0.9%NaCl solution: (a, b) without Mo and (c, d) with 0.4% Mo added

Fig. 10은 Mo가 첨가되지 않은 Ti-Ni-Mo합금(a,b)와 0.4%Mo가 첨가된 합금(c,d)의 동전위분극시험 후 FE-SEM 부식표면사진으로 Mo가 첨가되지 않은 시편의 경우는 표면에서 큰 공식이 발생되었으며 Mo가 첨가된 경우는 작은 공식이 발생되어 Mo의 효과가 크게 나타남을 알 수 있다. 특히 0.4%의 Mo가 첨가된 경우는 석출물이 존재한 부위에서 작은 공식들이 발생되어 있어 석출물을 주위에서 부식이 심하게 발생되어 분극곡선의 결과와 일치하고 있음을 확인하였다.

따라서 Ni-Ti 이원합금의 경우 가공 열처리와 시효처리에 의해서 R-phase를 생성시킬 수 있으나 가공과 열처리가 반복적으로 이루어지는 제조공정상의 문제로 변태 거동 및 형상기억특성을 안정화시키는 어렵기때문에 R-phase를 유지시키기 위한 방법으로 제 3원소를 첨가하는 방법은 여타의 방법에서처럼 특별한 가공이나 열처리가 필요 없이 R-phase를 유지시킬 수 있는 장점이 있을

것으로 생각된다. Mo를 첨가한 Ni-Ti-Mo 형상기억합금의 경우, 내식성이 우수하고 기계적인 특성이 우수하여 치과신경치료용 파일을 사용하는 분위기가 EDTA 및 NaOCl등의 용액 [12]과 함께 사용하기 때문에 부식특성과 피로특성이 우수한 소재로 응용될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

치과용 신경치료기구에 사용되는 Ni-Ti형상기억합금에 유연성을 부여하고 피로파절특성을 개선함과 동시에 내식성을 증가시키는 것을 목적으로 Ni-Ti합금에 Mo를 첨가하여 제조한 후, 표면특성을 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) Mo 함량에 따른 Ni-Ti-xMo합금의 미세조직을 관찰한 결과, Mo의 함량이 증가함에 따라 침상으로 보이는 조직의 양이 증가되고 기지에서 R-phase에 기인하는 Ti_3Ni_4 상과 같은 석출물들이 형성되었다. 석출물의 형태는 긴 침상의 조직이 점점 사라지고 작은 구상형태로 바뀌는 양상을 보였다.

2) Ni-Ti-xMo합금의 XRD분석결과, Mo가 첨가됨에 따라 R-phase의 구조가 나타났으며 R-phase와 B2구조가 주로 관찰되었다.

3) DSC분석결과, Ti-Ni-Mo 합금의 상변태에서 발열 peak가 2개, 흡열 peak가 1개인 B2-R-B19'변태의 2단계 상변태가 나타났다. Mo가 증가함에 따라서 R-phase형성 온도가 점점 낮아졌다.

4) Ti-Ni-Mo 합금의 표면경도를 측정된 결과, 상변태로 인하여 경도 값의 변화는 Mo의 첨가에 따라 537Hv에서 375 Hv까지 감소하는 경향을 보였으며 경도측정 후 관찰된 압흔자국의 크기가 크게 증가하였다.

5) 부식시험결과, Mo가 첨가되면 부식전위와 공식전위가 증가하고 전류밀도가 감소하는 경향을 보이지만 0.5% Mo첨가된 합금이 0.3% Mo첨가된 합금에 비하여 석출물의 영향으로 공식전위가 약간 낮아지는 경향을 보였다.

감사의 글

본 연구논문은 2022년 조선대학교 교내연구비 지원으로 수행되었음.

References

1. A. Madarati, M. J. Hunter, P. M. H. Dummer, Management of intracanal separated instruments, *Journal of Endodontics*, **39**, 569 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.joen.2012.12.033>

2. B. Sattapan, G. J. Nervo, J. E. A. Palamara, H. H. Messer, Defects in Rotary Nickel-titanium Files after Clinical Use, *Journal of Endodontics*, **26**, 161 (2000). Doi: <https://doi.org/10.1097/00004770-200003000-00008>
3. O. A. Peters, J. O. Roehlike, M. A. Baumann, Effect of Immersion in Sodium Hypochlorite on Torque and Fatigue Resistance of Nickel-Titanium Instruments, *Journal of Endodontics*, **33**, 589 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.joen.2007.01.007>
4. X. Wei, J. Ling, J. Jiang, X. Huang, L. Liu, Modes of Failure of ProTaper Nickel-titanium Rotary Instruments after Clinical Use, *Journal of Endodontics*, **33**, 276 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.joen.2006.10.012>
5. M. Frost, A. Jury, L. Heller, P. Sedláč, Experimentally Validated Constitutive Model for NiTi-based Shape Memory Alloys Featuring Intermediate R-phase Transformation: A case study of Ni₄₈Ti₄₉Fe₃, *Materials and Design*, **203**, 109593 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109593>
6. B. Feng, X. Kong, S. Hao, Y. Liu, Y. Yang, H. Yang, F. Guo, D. Jiang, T. Wang, Y. Ren, L. Cui, In-situ Synchrotron High Energy X-ray Diffraction Study of Micro-mechanical Behaviour of R phase Reorientation in Nanocrystalline NiTi Alloy, *Acta Materialia*, **194**, 565 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.05.004>
7. F. Seifried, H. Leiste, R. Schwaiger, S. Ulrich, H. J. Seifert, M. Stueber, Structure, Morphology and Selected Mechanical Properties of Magnetron Sputtered (Mo, Ta, Nb) Thin Films on NiTi Shape Memory Alloys, *Surface and Coatings Technology*, **347**, 379 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.014>
8. B. Liu, S. Huang, J. V. Humbeeck, J. Vleugels, Influence of Mo Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of TiC-NiTi Cermets, *Journal of Alloys and Compounds*, **712**, 579 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.151>
9. O. W. Stokes, P. M. Di Fiore, J. T. Barss, A. Koerber, J.L. Gilbert, E.P. Lautenschlager, Corrosion in Stainless-Steel and Nickel-Titanium Files, *Journal of Endodontics*, **25**, 17 (1999). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0099-2399\(99\)80392-6](https://doi.org/10.1016/S0099-2399(99)80392-6)
10. Y. C. Lu, C. R. Clayton, A. R. Brooks, A Bipolar Model of the Passivity of Sainless Steels—II. The Influence of Aqueous Molybdate, *Corrosion Science*, **29**, 863 (1989). Doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(89\)90058-9](https://doi.org/10.1016/0010-938X(89)90058-9)
11. Y. S Kim, Synergistic Effect of Nitrogen and Molybdenum on Localized Corrosion of Stainless Steels, *Corrosion Science and Technology*, **9**, 20 (2010). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2010.9.1.020>
12. G. Uslu, T. Ozyurek, K. Yimaz, G. Plotino, Effect of Dynamic Immersion in Sodium Hypochlorite and EDTA Solutions on Cyclic Fatigue Resistance of WaveOne and WaveOne Gold Reciprocating Nickel-titanium Files, *Journal of Endodontics*, **44**, 834 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.joen.2017.11.014>