

Ernesto Rapisarda  
Antonio Bonaccorso  
Teresa Roberta Tripi

Università degli Studi di Catania  
Facoltà di Medicina e Chirurgia  
Corso di Laurea in Odontoiatria  
e Protesi Dentaria  
Cattedra di Odontoiatria Conservatrice  
Titolare: Prof. Ernesto Rapisarda

Corrispondenza:  
Prof. Ernesto Rapisarda  
95128 Catania - Via Francesco Fusco, 37  
Tel./Fax 095-551667  
E-mail: erapisa@unict.it - errapis@tin.it

# Deposizione di film sottili su strumenti endodontici in nichel - titanio

## Film depositions on nickel-titanium endodontic instruments

### RIASSUNTO

La superficie degli strumenti endodontici in nichel-titanio (Ni-Ti) presenta caratteristiche peculiari. Gli studi XPS rivelano che lo stato della superficie della lega Ni-Ti non è funzione dello stato di fase della lega in profondità (*bulk*). Scopo dello studio è valutare le modificazioni della superficie degli strumenti endodontici in nichel-titanio dopo trattamenti di deposizione di differenti film sottili ottenuti con l'impiantazione ionica, la deposizione chimica mediante vapore (CVD), la deposizione mediante corrente di plasma (PVD) e la deposizione conseguente a impulsi laser.

In seguito ad impiantazione di ioni azoto (N), adoperando fasci di ioni N da 150 KeV, correnti dell'ordine di 1 A e dosi di impianto comprese tra  $10^{15}$  e  $10^{17}$  ioni/cm<sup>2</sup>, gli strumenti endodontici in nichel-titanio mostrano all'analisi XPS una composizione superficiale differente rispetto a quella degli strumenti non trattati. L'impiantazione ionica determina, tra l'altro, una migrazione del nichel verso gli strati più interni dello strumento. Dopo trattamento CVD, utilizzando quale precursore una combinazione di TiCl<sub>4</sub> + NH<sub>3</sub>, con temperature di deposizione comprese tra 300 e 700 °C, gli elementi più presenti in superficie risultano essere il carbonio e l'ossigeno. Le quantità superficiali di titanio e azoto non sono elevate, ma i due elementi sono presenti in superficie con un rapporto pressoché unitario (N/Ti = 1). La concentrazione superficiale del nichel è molto bassa.

Lo strato ottenuto mediante tecnica PVD, a una temperatura di 300 °C, sotto flusso d'azoto a  $10^{-6}$  Torr, è attribuibile al TiN, in cui l'azoto è legato al titanio anche in superficie, con un rapporto N/Ti = 1.

L'irraggiamento con fascio laser Nd:Yag di 1064 nm di lunghezza d'onda, 9 ns di durata del singolo impulso, 30 Hz di frequenza di ripetizione, 450 mJ di energia di fascio, 1 cm<sup>2</sup> di spot, 30 sec di tempo di irraggiamento, produce in superficie una quantità di azoto pressoché nulla. Il trattamento laser non determina quindi la formazione di sottili film di

TiN, ma causa la costituzione di forti legami tra il titanio e il carbonio, con formazione di TiC.

La superficie degli strumenti endodontici sottoposti a deposizione di film sottili subisce peculiari modifiche, con scomparsa delle discontinuità spesso presenti sulla superficie di strumenti nuovi. In particolare, la deposizione sotto vuoto mediante corrente di plasma (PVD) di ioni azoto crea uno strato superficiale di nitrato di titanio che funge da "barriera sacrificale" nei confronti dei fenomeni meccanici che causano il rapido decremento delle capacità di taglio e dell'efficienza clinica dei comuni strumenti endodontici in nichel-titanio oggi in commercio. Tale strato di nitrato di titanio aumenta con il progredire della durata del trattamento PVD (fino a tre ore); mantiene le caratteristiche di elasticità e flessibilità della lega NiTi, se la temperatura non supera i 350 °C; modifica il colore delle lime, per cui gli strumenti sottoposti a deposizione mediante corrente di plasma (PVD) si presentano classicamente dorati; riduce l'ossidazione superficiale degli strumenti determinata dai cicli di autoclavazione.

**Parole chiave:**

Strumenti endodontici NiTi, deposizione di film, modificazioni superficiali.

### ABSTRACT

#### Introduction

Root canal preparation has been considered the most important step in root canal therapy. In root canal preparation the use of rotary nickel-titanium instruments is gaining more acceptance. Therefore, the surface quality of the cutting surfaces and cutting heads after repeated use is of clinical interest. A variety of surface engineering techniques have brought about improvements in hardness and wear resistance by the production of hard surface coatings such as titanium nitride. The aim of this study was to investigate the applicability of CVD (Chemical Vapor Deposition) in the fabrication of surface layers with different physical and chemical properties

(i.e. composition and thickness). Moreover, alternative methods based on the Arc Physical Vapor Deposition (Arc PVD), Ionic implantation and Laser deposition were tested on rotary endodontic NiTi instruments.

#### Materials and methods

60 GT Rotary Files Maillefer 12, 10, .08 e .06 taper, number 20 were used. The instruments were divided into five groups of 12 elements each. Group A: samples were not exposed to any process and were utilized as a control group. Group B: samples were treated with ionic implantation process. Group C: samples were treated with CVD method. Group D: samples were treated with PVD method. Group E: samples were treated with Laser Deposition method. All instruments were analyzed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). All the instruments were used to make preparations in acrylic endodontic training-blocs (e.t.b.). Before the observation under the SEM, all the instruments were cleaned in an ultrasonic dish and were not autoclaved. The chemical nature of the coatings obtained with the four methods was compared. XPS analysis and sputter etching were also used to evaluate the amount of nickel on the surface and in the in-depth layers.

#### Results

XRD patterns of all samples show the typical crystalline phase of NiTi material, thus showing that the deposition processes do not affect the bulk structure of the instruments.

XPS analysis shows a different in-depth concentration of nitrogen among samples of four groups. The experimental instruments showed surface chemical composition that was different from that seen in the control group. In the case of Arc PVD the nitrogen/titanium ratio is about 1 after sputter, thus showing that the layers under the surface are also nitrogen-rich. This ratio

suggests that the deposited material is TiN. Instruments exposed to ion implantation showed a higher surface ratio, due to the presence of a layer TiN. XPS analysis seems to confirm that the nitrogen deposition process moves the Ni (nickel) element from the surface towards the bulk. Note that the lower amount of the nickel on the surface was found in the samples with the higher surface N/Ti ratio. Previous studies have shown that also the nickel concentration on the surface is strongly affected by surface treatment. In this respect, the evaluation of the surface nickel amount is important in order to characterize the chemical composition of NiTi instruments.

The surfaces of all the instruments used in this study had few defects before usage. The SEM observations show that the deposition processes change the surface morphology. However, the layers obtained by the four methods of deposition seem to have different morphologic characteristics. The nitrogen-containing film deposited on the instruments of group of CVD is not constituted by well defined crystalline grains, but mainly by continuous layers. This morphology suggests the presence of amorphous materials, with a poor crystalline structures. Samples of the group of the Arc plasma deposition showed a deposited film composed of well defined grains.

### Conclusions

The four processes have been proved able to fabricate hard coating on NiTi instruments. Adequate treatments of the surface, using different methods of nitrogen deposition, creates a surface layer of titanium nitride with a 1/1 proportion of nitrogen and titanium. This layer of titanium nitrate created on the surface of the instrument increases the cutting efficiency in that the instrument becomes harder on the surface and thus more effective in its shaping ability. Deposited instruments with nitrogen ions did not manifest the typical signs of wear and did not show the surface changes that quickly affect the working life of untreated endodontic instruments manufactured from nickel titanium. The photographic observations under SEM agree with XPS analyses, because the surface morphology is chan-

ged by the deposition processes. Adequate treatment of the instrument surface by using a deposition of nitrogen prevents possible oxidation of the outer layers of the instruments during the autoclave processes. This study proposes alternative methods already used for other materials, that should increase the already interesting physical properties of the NiTi alloy.

### Key words:

NiTi endodontic instruments, film deposition, surface modifications.

## INTRODUZIONE

La superficie dei diversi strumenti endodontici in nichel-titanio presenta caratteristiche peculiari. Gli studi XPS rivelano che lo stato della superficie della lega NiTi non è funzione dello stato di fase della lega in profondità (*bulk*) (Tab. I) (1). In superficie, oltre al titanio e al nichel, sono presenti percentuali predominanti di ossigeno e carbonio e piccole quantità di azoto, sodio, calcio e silicio (2). La superficie esposta all'aria presenta elevate quantità di carbonio (62%) e ossigeno (30%), mentre le percentuali di nichel (2%) e titanio (5 %) sono basse. Mantenendo i campioni all'aria, lo spessore dello strato di ossido di titanio aumenta mentre diminuiscono le concentrazioni superficiali di Ni e Ti. In queste condizioni il nichel e il titanio sono completamente ossidati a  $Ti^{4+}$  e  $Ni^{3+}$  e la composizione superficiale dell'ossido è  $Ti_2Ni_2O_3$  (3). La percentuale di ossigeno aumenta progressivamente durante i processi di autoclavazione. Dopo cicli di sterilizzazione di 30 minuti si registra un incremento della concentrazione di ossigeno dal 30 al 38% e di titanio dal 5 all'8,6%, a conferma del-

la suscettibilità della lega ai processi di ossidazione (4).

Le fasi industriali metallurgiche di produzione degli strumenti endodontici in nichel - titanio possono determinare talune irregolarità a livello della superficie. Uno studio al SEM condotto sulla superficie di strumenti nuovi e mai autoclavati ha dimostrato che possono essere presenti differenti tipi di imperfezioni e irregolarità (Fig. 1 a,b) (5). È probabile che queste imperfezioni possano costituire, in condizioni di stress meccanico, iniziali punti di frattura (*microcrack*) anche in strumenti che non hanno ancora subito alcun fenomeno di usura da fatica ciclica.

I fenomeni di usura causati dalla rotazione all'interno dei canali radicolari modificano la superficie degli strumenti endodontici in nichel - titanio, che va incontro rapidamente a tipiche alterazioni morfologiche, osservate e dimostrate mediante analisi SEM e mediante test su simulatori endodontici in resina. Queste alterazioni macro e microscopiche superficiali causano una perdita nell'efficacia di taglio degli strumenti e una diminuzione complessiva della loro resa. I Profile, ad esempio, dopo 80 secondi d'utilizzo all'interno degli endo-training-bloc ISO 15 conicità .02, perdono il 30% della loro efficienza di taglio (Fig. 2 a,b) (6).

Ci siamo allora chiesti quali siano i fenomeni che determinano così rapide modificazioni a livello della superficie degli strumenti endodontici in nichel-titanio.

Lo studio delle leghe NiTi ha portato a sviluppare processi di deposizione di film o di modificazioni della superficie allo scopo di ottenere un miglioramento delle proprietà superficiali degli strumenti endodontici in nichel-titanio, in termini di biocompatibilità, resistenza alla corrosione e aumento della durezza, senza causare modificazioni rilevanti delle proprietà chimiche e fisiche del *bulk* (7). Numerose tecniche atte a formare

ELEMENTI	In aria	Etching chimico	Autoclavazione	In H <sub>2</sub> O	In H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Nichel	2.0	6.1	5.2	0.4	27.2
Ti/Ni	2.6	2.5	1.7	33.1	0.3
Titanio	5.3	15.4	8.6	14.2	7.1
Carbonio	62.4	44.5	48.3	36.5	18.8
Ossigeno	30.3	34.0	38.0	46.5	45.4

Tab. I - Concentrazione chimica degli strati più superficiali (fino a 500 Å) di strumenti endodontici in nichel-titanio sottoposti a differenti trattamenti chimico-fisici.

Tab. I - Atomic concentration on the surface of nickel-titanium endodontic instruments.



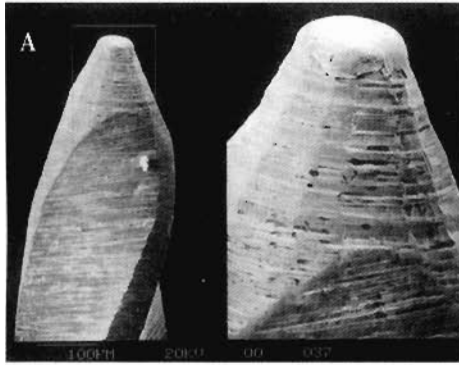


Fig. 1 a,b - Microfotografie SEM a differenti ingrandimenti delle tipiche microfessure presenti sulla superficie di strumenti endodontici nuovi e mai autoclavati. Aspetto della superficie di un ProFile a 80 ingrandimenti (a) e a 1.500 ingrandimenti (b).

Fig. 1 a,b - Surface of new and unsterilized nickel-titanium endodontic instruments. Typical defect (original magnification X80, X1500).

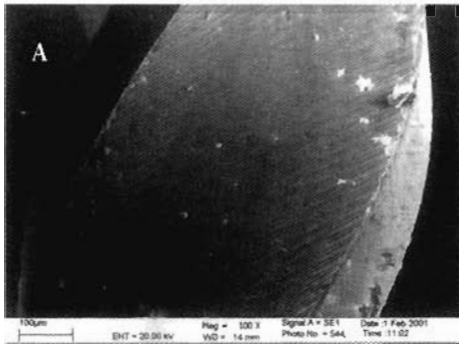
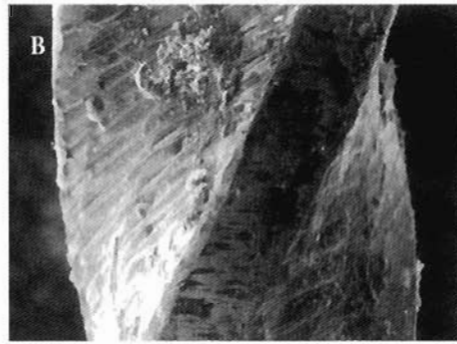


Fig. 2 a,b - Particolare di uno strumento endodontico prima (a) e dopo (b) l'utilizzo clinico.

Fig. 2 a,b - Nickel titanium endodontic instrument before (a) and after (b) use.

strati superficiali in nitrato di titanio (TiN) si sono sviluppate negli ultimi anni. Il principale interesse verso l'ottenimento di tali film superficiali risiede nelle particolari proprietà del TiN. Il TiN è dorato ed esibisce le proprietà caratteristiche dei composti covalenti quali stabilità termodinamica, elevata durezza, resistenza alla corrosione, basso coefficiente d'attrito, bassa resistenza di contatto e bassa resistività elettrica. Il TiN è estesamente utilizzato per rivestimenti tribologici di differenti strumenti di taglio, allo scopo di incrementarne la vita media e la capacità di rimuovere i materiali (8).

Il numero di materiali duri che presentano valori di durezza comparabili a quelli del TiN è abbastanza elevato. Ognuno di essi differisce dall'altro per proprietà chimiche, termiche, meccaniche ed elettriche. In molti casi questi materiali duri sono combinati e miscelati. Il carburo di titanio (TiC), per le sue eccellenti proprietà di durezza, resistenza all'usura, basso coefficiente di frizione e



stabilità alle alte temperature, è divenuto uno dei principali materiali utilizzati per ottenere validi rivestimenti superficiali. I rivestimenti in TiC hanno raramente spessore elevato, poiché in tal caso comparirebbero alcuni effetti negativi, quali fragilità e sfaldamento. L'aggiunta di azoto al TiC incrementa la stabilità chimica del film sottile, rendendolo più resistente all'usura. Il carbonitrato di titanio (TiCN) è oggi considerato una valida alternativa ai più classici rivestimenti superficiali in TiC e/o TiN, evidenziando migliori proprietà di durezza superficiale e di resistenza all'usura (9).

## MATERIALI E METODI

Abbiamo studiato le modificazioni della superficie di strumenti endodontici in nickel-titanio dopo trattamenti di deposizione di film sottili. I rivestimenti sono stati realiz-

zati mediante le seguenti quattro tecniche:

### a) Impiantazione ionica

L'impiantazione ionica consiste nell'introdurre particelle cariche ad elevata energia su di un substrato. La prima impiantazione ionica su strumenti endodontici è stata effettuata con ioni boro (10). In seguito all'irraggiamento un'elevata concentrazione di boro veniva incorporata nella lega NiTi, provocando un aumento della durezza superficiale. Gli strumenti endodontici in NiTi trattati secondo questa tecnica hanno una durezza superficiale superiore. Abbiamo effettuato l'impiantazione di ioni azoto, adoperando fasci di ioni N da 150 KeV, correnti dell'ordine di 1 A e dosi di impianto comprese tra  $10^{15}$  e  $10^{17}$  ioni/cm<sup>2</sup> (11).

### b) Deposizione chimica mediante vapore (CVD)

La tecnica CVD è utilizzata per effettuare deposizioni a bassa temperatura utilizzando opportuni precursori. Consiste nel convogliare molecole in fase gassosa, tramite l'ausilio di un gas di trasporto inerte, verso la superficie di deposizione allo scopo di formare un rivestimento (12). Un film di nitrato di titanio è stato deposto utilizzando quale precursore una combinazione di  $\text{TiCl}_4$  +  $\text{NH}_3$ , con temperature di deposizione comprese tra 300 e 700 °C. Con queste temperature si sono ottenuti film altamente conformi. Un film sottile di nitrato di titanio è stato da noi ottenuto utilizzando come precursore  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  (TDMAT, Tertrakis-dimetilamminotitanio) combinato con ammoniaca. Il vantaggio di tale coppia di precursori risiede nella minore temperatura di deposizione, oscillante tra i 150 e i 400 °C. In tal modo si possono ottenere film con rapporto N/Ti = 1. Un altro precursore metallo organico impiegato è stato il  $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$  (TDEAT, Tertrakis-dietilamminotitanio), sempre combinato con ammoniaca.

### c) Deposizione mediante corrente di plasma (PVD)

Questo processo di deposizione consiste nella trasposizione del materiale di rivestimento da una sorgente al substrato mediante vaporizzazione o polverizzazione ionica. Normalmente gli spessori dei rivestimenti PVD sono più sottili di quelli CVD. Il nostro apparato sperimentale ha previsto il titanio quale substrato simultaneamente evaporato e accelerato sull'intero strumento endodontico. La sperimentazione è stata condotta a una temperatura di 300 °C, sotto flusso di

azoto a  $10^{-6}$  Torr. Il titanio è ionizzato mediante un fascio elettronico focalizzato, usato come fonte energetica, per formare una corrente di plasma, che viene trasferita sull'inserito insieme all'azoto (13).

**d) Irraggiamento con fascio laser Nd:Yag**  
Allo scopo di promuovere processi di ricristallizzazione e reazioni chimiche sulla superficie di strumenti endodontici in nichel-titanio, questi sono stati trattati con laser ad alta potenza sotto flusso di  $N_2$ . Il laser da noi utilizzato è stato un Nd:Yag, 1064 nm di lunghezza d'onda, 9 ns di durata del singolo impulso, 30 Hz di frequenza di ripetizione, 450 mJ di energia di fascio,  $1\text{ cm}^2$  di spot, 30 sec di tempo di irraggiamento. Allo scopo di uniformare la superficie trattata, gli strumenti sono stati montati singolarmente su un supporto dotato di due movimentazioni meccaniche: rotazione dello strumento a velocità di 250 giri/minuto e traslazione oscillante a 30 cicli/minuto. Uno splitter ha permesso di inviare il 2% dell'energia laser ad un calorimetro calibrato per la misura dell'energia irradiante.

Per lo studio comparativo dei trattamenti di superficie sopra indicati si sono adoperati 60 strumenti endodontici a conicità aumentata: quindici GT Rotary Files conicità .12; quindici di conicità .10; quindici .08 e quindici .06. Tutti gli strumenti ammessi alla sperimentazione presentano il medesimo diametro in punta (0.20 mm).

Gli strumenti sono stati casualmente ripartiti in cinque gruppi di 12 elementi ciascuno, costituiti da tre strumenti per ognuno dei quattro tipi di GT Rotary Files testati. **Gruppo A:** questi strumenti non sono stati sottoposti ad alcun trattamento e sono serviti come controllo.

**Gruppo B:** 12 GT Rotary Files sono stati sottoposti a trattamento di impiantazione ionica con ioni azoto da 150 KeV, con correnti dell'ordine di 1 A e dosi di impianto comprese tra  $10^{15}$  e  $10^{17}$  ioni/cm<sup>2</sup>.

**Gruppo C:** 12 strumenti sono stati sottoposti a deposizione chimica mediante vapore (CVD).

**Gruppo D:** 12 strumenti sono stati sottoposti a trattamento PVD.

**Gruppo E:** 12 GT Rotary Files sono stati sottoposti a irraggiamento con fascio laser Nd:Yag sotto flusso di ioni azoto.

Tutti gli strumenti sono stati esaminati mediante analisi XPS, Auger, diffrazione mediante raggi X, microscopia elettronica a scansione (SEM).

Per valutare il grado di usura e la residua capacità di taglio abbiamo fatto lavorare "a secco", all'interno di simulatori endodontici (*endo-training-bloc*), i vari GT Rotary Files, senza adoperare alcun tipo di irrigante canalare. Tutti gli strumenti erano nuovi e mai autoclavati. Dopo essere stati ripuliti con un getto d'aria pura (Dust-Off Plus), tutti gli strumenti sono stati preventivamente osservati al SEM, prima di essere adoperati all'interno degli *endo-training-bloc*. Ciascun GT Rotary Files testato è stato introdotto all'interno di un simulatore endodontico e vi è stato fatto ruotare per 80 secondi, alla velocità di 250 giri al minuto. Dopo questo primo passaggio si sono osservate al SEM le eventuali modifiche presentate dalla superficie dello strumento. Successivamente il medesimo GT Rotary Files ha nuovamente lavorato all'interno di un altro canale radicolare simulato per gli stessi tempi operativi (80 secondi) e alla stessa velocità di rotazione, prima di essere nuovamente osservato al SEM. Ulteriori cicli di 80 secondi, seguiti da nuove osservazioni microscopiche, sono stati effettuati fino al macroscopico deterioramento della porzione attiva degli strumenti.

## RISULTATI

### a) Analisi chimica

In seguito al trattamento di *impiantazione ionica* con ioni azoto gli strumenti endodontici in nichel-titanio mostrano all'analisi XPS una composizione superficiale differente rispetto a quella degli strumenti non trattati (Tab. II). Negli strumenti impiantati il rapporto N/Ti è = 1.2. Dopo ablazione degli strati più superficiali mediante 10 minuti di *sputtering*, tale rapporto tende a diminuire, evidenziando che lo strato prodotto dal processo di impiantazione non è molto spesso. Dopo 30 minuti di *sputtering* il rapporto N/Ti è = 0.19.

Il rapporto Ni/Ti è minore di uno sia sulla superficie dei campioni impiantati che nei

campioni non trattati. Nei campioni non trattati tale rapporto cresce rapidamente dopo pochi minuti di *sputtering*, mentre nei campioni impiantati questo valore decresce. Ciò indica che l'impiantazione ionica determina una migrazione del nichel verso gli strati più interni dello strumento (*bulk*).

In seguito a trattamento di CVD gli elementi più presenti in superficie risultano essere il carbonio e l'ossigeno. Le quantità superficiali di titanio e azoto non sono elevate, ma i due elementi sono presenti in superficie con un rapporto pressoché unitario (N/Ti = 1). La concentrazione superficiale del nichel è molto bassa (Fig. 3).

In seguito a *sputtering* la composizione chimica superficiale degli strumenti varia. Le quantità di titanio, ossigeno e nichel aumentano, mentre quella del carbonio diminuisce sensibilmente. Il rapporto N/Ti passa, dopo cinque minuti di *sputtering*, da 1 a 0.1. Il trattamento di CVD ha generato un'effettiva modificazione della superficie producendo strati superficiali nei quali il 10% del titanio si trova legato all'azoto (Ti-N), mentre la restante quantità si trova sotto forma di ossido di titanio. Lo strato così ottenuto è costituito da ossidi e nitruri di titanio. La formazione del  $TiO_2$  su superfici di Ti e TiN rappresenta un fenomeno tipico e avviene in seguito ad esposizione di tali leghe all'aria. Mediante profilo di profondità XPS di strumenti endodontici in NiTi sottoposti a trattamento CVD, si può notare che dopo i primi 3 minuti di *sputtering* le concentrazioni atomiche variano. Il titanio e l'ossigeno subiscono un brusco incremento. Il titanio si stabilizza poi su valori costanti, mentre l'ossigeno tende a diminuire. L'azoto, invece, dopo 3 minuti di *sputtering* si presenta con un rapporto N/Ti di 0.05; col proseguire dello *sputtering* la percentuale di azoto aumenta per raggiungere il valore massimo dopo 38 minuti (N/Ti = 0.14). Il carbonio, dopo un rapido decremento, assume valori simili a quelli dell'azoto (C/Ti = 0.11); il nichel rimane sempre su valori bassi. Ciò indica che dopo 50 minuti di *sputtering* non

ELEMENTI	Titanio	Nichel	Azoto	Ossigeno	Carbonio
As received	5.70	1.0	1.30	36.50	48.60
Impiantati	1.23	0.59	1.47	20.16	70.43

Tab. II - Concentrazione chimica della superficie degli elementi costituenti gli strumenti endodontici sottoposti allo studio, prima e dopo impiantazione ionica.

Tab. II - Atomic concentration of Titanium, Nickel, Nitrogen, Oxygen and Carbonium on the surface of the instruments after the ionic implantation process.



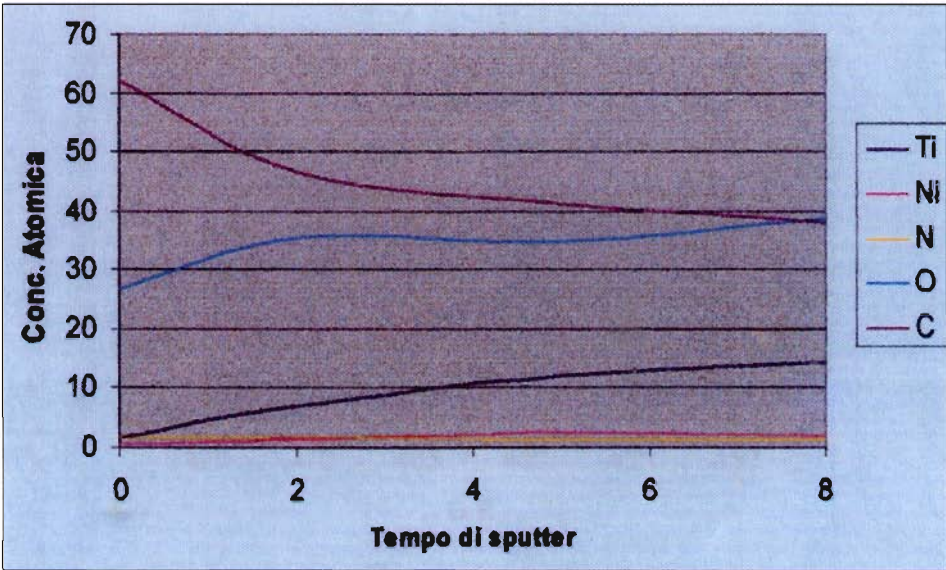


Fig. 3 - Concentrazione atomica del titanio, nichel, azoto, ossigeno e carbonio rilevati sulla superficie dei GT Rotary Files sottoposti a trattamento CVD.  
Fig. 3 - Atomic concentration of Titanium, Nickel, Nitrogen, Oxygen and Carbonium on the surface of the instruments CVD process.

è stata ancora raggiunta l'interfaccia tra lo strato di rivestimento ottenuto e la superficie originale dello strumento endodontico in nickel-titanio, a conferma che lo spessore del film ottenuto tramite deposizione chimica mediante vapore supera il centinaio di nanometri.

Lo strato ottenuto mediante tecnica PVD è attribuibile al TiN, in cui l'azoto è legato al Ti anche in superficie. In superficie questi due elementi presentano un rapporto N/Ti pari a uno (Tab. III). La presenza del TiN è confermata dall'analisi della posizione del picco dell'N1s, che si trova perfettamente centrato su valori di 397 eV, posizione tipica del TiN. Dopo sputtering il rapporto N/Ti da 1 scende a 0.57, mentre il rapporto Ni/T sale a 0.49. Ciò differenzia questi strumenti da quelli sottoposti a trattamento CVD, dove TiN e TiC risiedono in zone più interne del film.

Mediante profili di profondità ed analisi XPS si può determinare che gli strumenti sottoposti a trattamento laser presentano sulla loro superficie una percentuale di azoto pressoché nulla. L'irraggiamento con fascio laser Nd:Yag non determina quindi la formazione di un sottile film di TiN, ma produce la costituzione di tenaci legami tra il titanio e il carbonio, con formazione di TiC (Tab. IV). Dopo 3 minuti di sputtering gli spettri del Ti2p e del C1s cambiano forma e presentano componenti relative al TiC, per il Ti a

454,6 eV e per il carbonio a 282,5 eV. Il rapporto tra il C a 282 eV (carburo di titanio) e titanio è di circa 0.38.

**b) Analisi SEM**  
Gli strumenti "controllo" (Gruppo A) hanno spesso evidenziato sulla loro superficie, ancor prima di essere adoperati all'interno degli endo-training-bloc, irregolarità e difetti da addebitare con molta probabilità ai processi di fabbricazione (Fig. 4 a,b). Nei campioni del Gruppo A la punta e l'area ad essa prossima sono risultate le parti che vanno incontro più velocemente ad usura (Fig. 5 a,b).  
La superficie degli strumenti sottoposti a deposizione di film sottili (Gruppi B, C e D) mostra significative modifiche (Fig. 6 a,b). Dopo trattamenti di deposizione le discontinuità spesso presenti sulla superficie di strumenti nuovi diminuiscono (Fig. 7 a,b). In particolare, tra tutti i trattamenti di deposizione sperimentati, si è potuto costata-

ELEMENTI	Titanio	Nichel	Azoto	Ossigeno	Carbonio	N/Ti
Superficie	7.8	0.14	8.15	34.33	62.49	1.04
5' sputter	10.28	5.07	5.87	29.53	20.72	0.57

Tab. III - Concentrazione chimica dei principali costituenti gli strumenti in nickel-titanio sottoposti a trattamento PVD, in superficie e dopo 5 minuti di sputtering.  
Tab. III - Atomic concentration of Titanium, Nickel, Nitrogen, Oxygen and Carbonium on the surface of the instruments after PVD process.

ELEMENTI	Titanio	Nichel	Azoto	Ossigeno	Carbonio	N/Ti
Superficie	8.26	0.64	0.98	42.42	35.32	0.11
3' sputter	19.96	7.27	0.35	48.45	7.52	0.02

Tab. IV - Concentrazione chimica dei principali costituenti gli strumenti in nickel-titanio sottoposti a trattamento laser, in superficie e dopo 3 minuti di sputtering.  
Tab. IV - Atomic concentration of Titanium, Nickel, Nitrogen, Oxygen and Carbonium on the surface of the instruments after laser deposition.

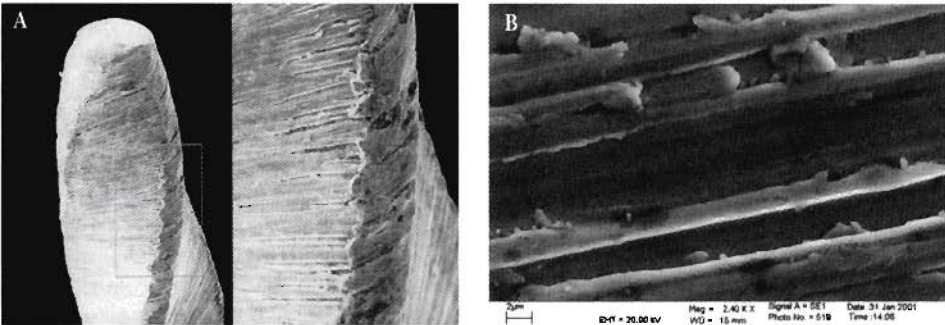


Fig. 4 a,b - Microfotografie SEM di strumenti controllo prima di essere adoperati all'interno degli endo-training-bloc. Sono evidenti tipiche microfessure longitudinali.  
Fig. 4 a,b - Surface of new nickel-titanium endodontic instruments. Typical longitudinal features (original magnification X80, X2400).



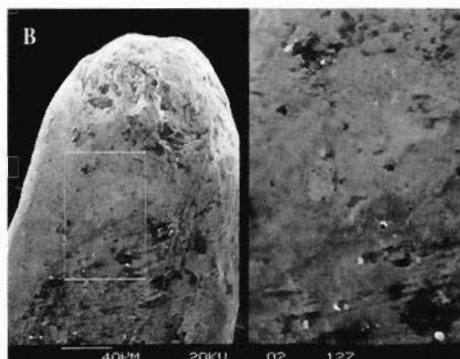
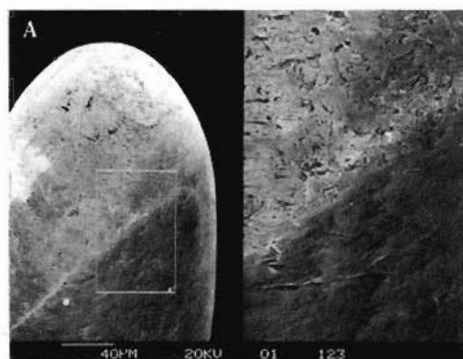


Fig. 5 a,b - Microfotografie SEM della punta di uno strumento del gruppo controllo prima (a) e dopo (b) utilizzo negli endo-training-bloc.  
Fig. 5 a,b - Imaging using SEM of GT Rotary from group A (control) before (a) and after use (b).

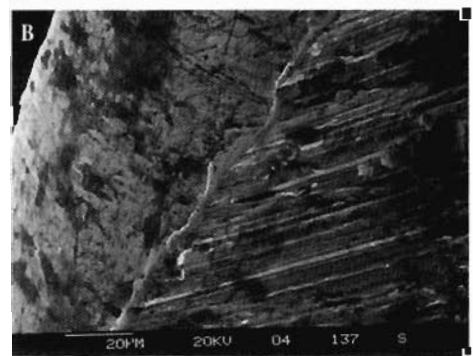
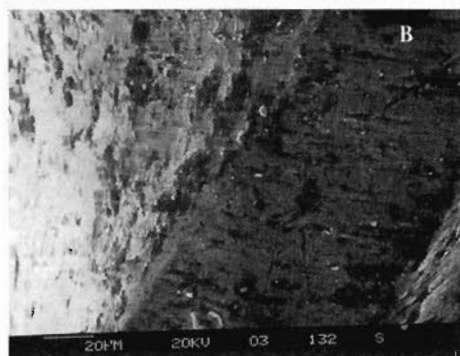
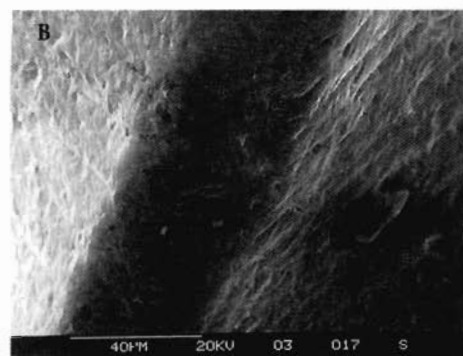
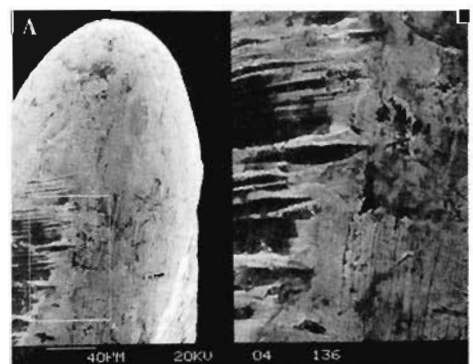
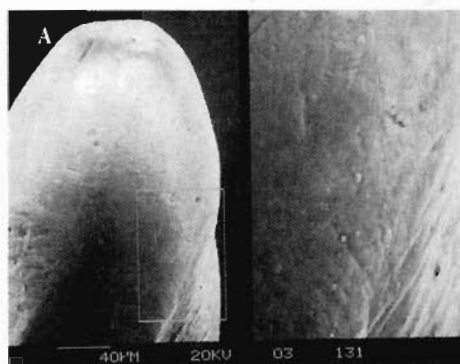
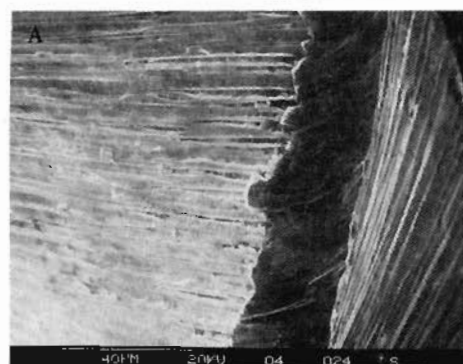


Fig. 6 a,b - Microfotografie SEM della superficie di un GT-Rotary sottoposto a trattamento PVD. Le microfessure superficiali presenti nello strumento nuovo (a) risultano meno evidenti dopo deposizione (b).

Fig. 6 a,b - Imaging using SEM of GT Rotary from group D (PVD) at the level of the blades. After PVD process of the instruments there are no longitudinal features.

Fig. 7 a,b - Aspetto ai diversi ingrandimenti della superficie di uno strumento sottoposto a PVD prima dell'utilizzo all'interno degli endo-training-bloc. Non sono evidenziali difetti morfologici a livello della porzione più prossima alla punta (a). A maggiore ingrandimento si notano i tipici micro granuli prodotti dal processo di deposizione (b).

Fig. 7 a,b - Imaging using SEM of GT Rotary from group D (PVD) at the level of the tips. The surface of the instrument seems to be more homogeneous and flat. The instrument seem to be covered by layers of deposited materials.

Fig. 8 a,b - Aspetto ai diversi ingrandimenti della superficie di uno strumento sottoposto a trattamento PVD dopo utilizzo all'interno dei simulatori endodontici. A livello della punta sono evidenti segni di usura, ma la morfologia complessiva rimane comunque inalterata (a). Anche a livello delle lame l'usura non intacca significativamente lo strato depositato dal trattamento PVD (b).

Fig. 8 a,b - Imaging using SEM of GT Rotary from group D (PVD). After work the tips and the blades do not show significant morphological alterations.

re che il rivestimento realizzato con metodica PVD permane più a lungo e sembra risentire meno dei fenomeni di usura che colpiscono ben presto gli strumenti controllo (Fig. 8 a,b).

#### c) Analisi dell'usura

Tutti gli strumenti testati presentano una

buona capacità di taglio. In particolare gli strumenti a conicità e diametro in punta maggiore (20, conicità 12) asportano consistenti quantità di plexiglass nell'unità di tempo. I risultati riguardanti la capacità di taglio sono differenti se si confrontano gli strumenti trattati con quelli controllo. Tutti gli strumenti "controllo" manifestano un'u-

sura rilevante, che si manifesta già dopo 80 secondi d'alesaggio all'interno dei simulatori endodontici (Fig. 9). I risultati più significativi in termini d'efficienza di taglio e di resistenza all'usura sono da riferirsi agli strumenti sottoposti a irraggiamento laser e/o a deposizione mediante corrente di plasma PVD (Fig. 10). Queste due metodiche di de-

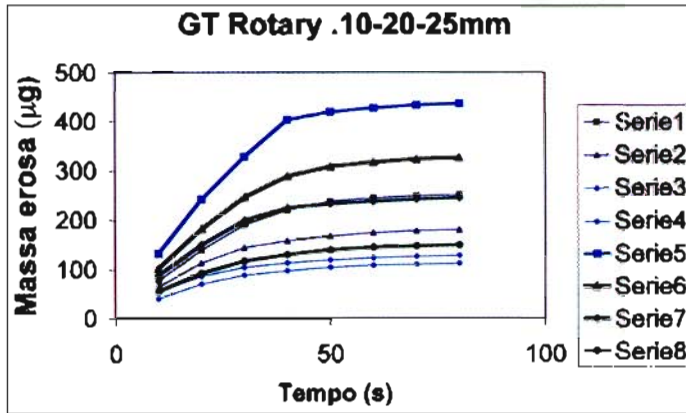


Fig. 9 - Confronto tra la massa di resina asportata nell'unità di tempo dall' interno dei simulatori endodontici dai GT Rotary Files di conicità .10 e diametro in punta 0.20 mm sottoposti a irraggiamento laser (serie 5, 6, 7 e 8) e strumenti controllo (serie 1, 2, 3 e 4).

Fig. 9 - Control and laser deposition instruments (GT Rotary .10 taper and 0.20 in tip). Dependence of removed mass on usage time is shown for control samples (series 1-4) and laser deposition instruments (series 5-8).

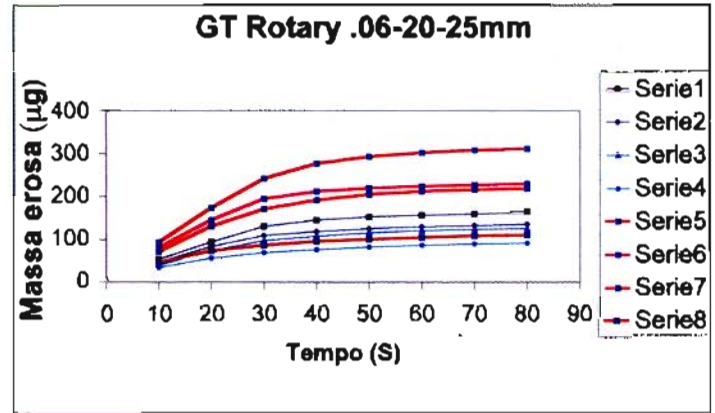


Fig. 10 - Confronto tra la massa di resina asportata nell'unità di tempo dai GT-Rotary conicità .06 e punta 20 trattati con irraggiamento laser (serie 5, 6, 7 e 8) e strumenti controllo (serie 1, 2, 3 e 4).

Fig. 10 - Control and laser deposition instruments (GT Rotary .06 taper and 0.20 in tip). Dependence of removed mass on usage time is shown for control samples (series 1-4) and laser deposition instruments (series 5-8).

posizione aumentano significativamente la capacità di taglio nell'unità di tempo e riducono la progressiva perdita d'efficienza conseguente all'usura.

## DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

Le quattro procedure di deposizione sperimentate (impiantazione ionica, irraggiamento laser, CVD e PVD) riconoscono come comune denominatore il fatto di utilizzare azoto.

Sono state realizzate con lo scopo di:

- 1) aumentare la durezza superficiale degli strumenti e migliorare quindi il loro comportamento nei confronti dell'attrito e dell'usura;
- 2) diminuire in superficie la presenza di quelle microfessure (*microcrack*) spesso presenti anche in strumenti nuovi;
- 3) creare sulla superficie una barriera protettiva sacrificale capace di proteggere la sottostante lega dagli stress meccanici ripetuti (14).

La Microscopia Elettronica a Scansione (SEM), le analisi Auger e XPS, oltre a ripetute prove *in vitro* su *endo-training-bloc* confermano che tutte le procedure testate migliorano le caratteristiche degli strumenti endodontici in NiTi in condizioni di stress, pur apparentemente non compromettendo il comportamento superelastico e le caratteri-

stiche fisiche della lega. Infatti, le analisi XRD hanno confermato che le deposizioni realizzate non alterano le proprietà tipiche della lega con cui sono costruiti gli strumenti endodontici in nichel-titanio.

In particolare, il trattamento mediante PVD crea uno strato superficiale di nitrato di titanio che funge da "barriera sacrificale". Il rapporto N/Ti sulla superficie degli strumenti raggiunge valori uguali ad uno. Osservazioni SEM dimostrano che questo sottile strato di nitrato di titanio modifica sensibilmente la superficie degli strumenti, diminuendo la presenza in superficie delle tipiche microfessure dovute ai processi di fabbricazione. Il rivestimento superficiale di nitrato di titanio permane per diversi utilizzi dello strumento, prima di essere rimosso dai normali fenomeni d'usura. Lo strato di nitrato di titanio depositato sulla superficie degli strumenti endodontici aumenta con il progredire della durata del trattamento PVD (fino a tre ore); mantiene le caratteristiche di elasticità e flessibilità della lega NiTi, se la temperatura non supera i 350 °C; modifica il colore delle lime, per cui gli strumenti sottoposti a tale procedura si presentano classicamente dorati; riduce l'ossidazione della superficie degli strumenti determinata dai cicli di autoclavazione.

Sulla superficie degli strumenti controllo è stata frequentemente osservata la presenza di vere e proprie microfessure, che potrebbero rappresentare punti di partenza di inattese separazioni in canali e in condizioni operative apparentemente semplici (15).

L'assenza di difetti su tutti gli strumenti trattati con metodiche di deposizione è da mettere in relazione all'azione dello strato protettivo depositato. Esso agisce da difesa (*barriera sacrificale*) nei confronti dei fenomeni meccanici che sono la causa di queste piccole dislocazioni di materiale. Altri studi hanno evidenziato che i processi di nitrurazione termica e impiantazione ionica riescono a migliorare la capacità di taglio dei campioni in esame. In altre parole gli strumenti trattati asportano più dentina nell'unità di tempo. Tale incrementata capacità di taglio si mantiene anche dopo ripetuti utilizzi, andando incontro a un più lento decremento, dimostrando così che gli strumenti endodontici in nichel-titanio trattati risentono meno dei fenomeni d'usura che affliggono tutti gli strumenti endodontici in nichel - titanio oggi in commercio.



## BIBLIOGRAFIA

1. Weeks RA. In: Material Science and Technology. Weinheim, Germany: J Zarsegyki VCH Ed, 1991; (9):331-342.
2. Wever DJ, Veldhuizen AG, De Vries J, Busscher HJ, Uges DRA, Van Horn JR. Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy. *Biomaterials* 1998; 19:761-769.
3. Shabalovskaya SA, Anderegg JW. Surface spectroscopic characterization of TiNi nearly equiatomic shape memory alloys for implants. *J Vac Sci Technol* 1995; 13 (5): 2624-2632.
4. Rapisarda E, Bonaccorso A, Tripi TR, Condorelli GG. Effect of the sterilization on the cutting efficiency of rotary nickel-titanium endodontic files. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod* 1999; 88 (3): 343-347.
5. Eggert C, Peters O, Barbakow F. Wear of nickel-titanium Lightspeed instruments evaluated by scanning electron microscopy. *J Endodon* 1999; 25:494-497.
6. Rapisarda E, Tripi TR, Bonaccorso A, Torrisi L, Gentile C. Valutazione in vitro delle lime endodontiche in NiTi. *Dental Cadmos* 1998; 66(11):37-45.
7. Torrisi L. Ion implantation and thermal nitridation of biocompatible titanium. *Bio-med Mater Eng* 1996; 6(5):379-388.
8. Fix R, Gordon RG, Hofmann DM. Chemical Vapor Deposition of Titanium, Zirconium, and Hafnium Nitride thin film. *Chem Mater* 1991; 3:1138-1148.
9. Anderson JC, Leaver KD, Alexander JM, Rawlings A. Scienza dei Materiali. Firenze: Sansoni Ed., 1980.
10. Lee DH, Park B, Saxena A, Serene TP. Enhanced surface hardness by boron implantation in Nitinol alloy. *J Endodon* 1996; 22(10):543-546.
11. Rapisarda E, Tripi TR, Bonaccorso A. L'impiantazione ionica di strumenti endodontici in NiTi. Osservazioni al SEM *G It Endo* 1999; 13(4):201-207.
12. Tripi TR, Bonaccorso A, Rapisarda E, Tripi V, Condorelli GG, Marino R, Fragalà I. Deposition on nitrogen on NiTi instruments. *J Endodon* 2002 (in press).
13. Rapisarda E, Bonaccorso A, Tripi TR, Fragalà I, Condorelli GG. The effect of surface treatments of nickel-titanium files on wear and cutting efficiency. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod* 2000; 89(3):363-368.
14. Rapisarda E, Bonaccorso A, Tripi TR, Condorelli GG, Torrisi L. Wear of Nickel-titanium endodontic instruments evaluated by scanning electron microscopy: effect of ion implantation. *J Endodon* 2001; 27(9): 588-592.
15. Tripi TR, Bonaccorso A, Tripi V, Condorelli GG, Rapisarda E. Defects in GT Rotary Files instruments after use: An SEM study. *J Endodon* 2001; 27(12):782-785.