대한치과기재학회지 31(2):143-150, 2004

불소이온을 함유한 인공타액 내에서의 Ti-Ag 합금의 부식저항성

연세대학교 치과대학 치과생체재료공학 교실 및 연구소

심형민 · 오근택 · 김경남

Corrosion Resistance of Titanium-Silver Alloys in Artificial Saliva Containing Fluoride Ions

Hyung-Min Shim, Keun-Taek Oh, Kyoung-Nam Kim

Department and Research Institute of Dental Biomaterials and Bioengineering, College of Dentistry, Yonsei University, Seoul 120-752, Korea.

Received March 03, 2004 ; Accepted May 03, 2004

Fluoride has been one of the most widely studied caries-preventive agent since it was found to be responsible for reduction of dental caries. Dental gels and rinses for caries prophylactic contain fluoride at concentrations ranging from 0.1% to 1%. In addition, many types of fluoride releasing materials have been used in dental applications. The purpose of the study was to investigate the addition effect of fluoride into artificial saliva on the corrosion resistance of pure titanium and titanium-silver alloys. Titanium and titanium-silver alloys were arc-melted, homogenized at 950℃ for 72 hours, hot-rolled, and solution heat-treated and quenched. In order to investigate the effect of the fluoride ions on the corrosion resistance, potentiodynamic polarization testing, potentiostatic testing and open circuit potential measurement were performed in artificial saliva containing 0.1% and 1% NaF. Passive current densities of titanium and titanium-silver alloys increased with increasing NaF concentration. Titanium-silver alloys had a higher corrosion resistance than titanium in high NaF concentrations. The open circuit potential of titanium reacted sensitively and decreased with increasing fluoride concentration but that of titanium-silver alloys with a high silver content reacted less sensitively to fluoride ion concentration. Titanium-silver alloys had a higher resistance against the aggressive attack of fluoride ions and showed a more stable open circuit potential and current density than titanium in the fluoride-containing solution. Therefore, it is thought that their use in complicated environments like dental fields could reduce the concern about corrosion by existence of fluoride in oral cavity.

Key Words : titanium-silver alloys; fluoride; corrosion resistance; passive film

J Korean Res Soc Dent Mater 31(2):143-150, 2004

주 소 : 서울시 서대문구 신촌동 134 우편번호 120-752
연세대학교 치과대학 치과생체재료공학 연구소, 오근택

ISSN: 1225-1631

*이 논문은 2004년도 두뇌한국 21 사업 연세대학교 의과학사업단 및 한국과학재단 MRC 프로그램(R13-2003-013)에 의하여 지원되었음.

서 론

Ti와 그 합금은 우수한 내식성, 높은 비강도, 다른 금속재료에 비해 낮은 탄성율을 가지고 있을 뿐만 아니라 우수한 생체적합성을 가지고 있어 생체재료로 널리 사용되고 있으며(Niinomi, 1998; Davies 등, 1990; Therin 등, 1991) 치과, 정형외과 등 의료 분야에서 손상 또는 변형된 인체 부위에 대한 임플란트 및 교정, 수복을 위한 여러 제품의 소재로 사용되고 있다(Wang과 Fenton, 1996). Ti와 그 합금의 주요한 특성들은 그 표면에 생성되는 산화막에 의한 특성이며 이러한 산화막은 우수한 부식저항성을 가지게 할 뿐만 아니라 생리용액, 단백질, 경조직 및 연조직이 Ti 표면과의 부착됨에 있어 중요한 역할을 한다(Escalas 등, 1976; Gonzalez 와 Mirza-Rosca, 1999; Lautenschlager 와 Monaghan, 1993). 그러나 순수 Ti는 코발트-크롬계 합금이나 스테인레스 합금 보다 강도 및 마모저항성이 낮아 사용에 제한이 있으며, 비틀림 변형 저항성, 진동취약성, 주조성, 가공성, 수소취성 등의 단점이 있다(Collings, 1984; Brunski 등, 1996). 따라서 이러한 단점을 보완하고 물성의 향상을 위한 새로운 합금을 개발하려는 노력이 지속되고 있다. 이러한 Ti 합금 중 Ti-Ag 합금은 높은 강도와 우수한 내식성을 띠며 순수 Ti와 유사한 생체적합성을 가지는 우수한 합금으로 보고되어 있다(오 등, 2002).

구강환경에서의 전기화학적 특성은 치과용 합금의 생체적합성을 결정하는 중요한 인자가 될 수 있다. 치과용 합금의 전기화학적 특성은 보철물이나 임플란트의 기계적인 특성 뿐만 아니라 이온 유리에 의한 원소독성, 생물학적 특성에 큰 영향을 미치기 때문이다. 부식산물이나 보철물과 조직단백질과의 직접적인 반응에 의한 염증유발, 간접적인 반응에 의한 금속이온의 유리에 따른 만성적 과민반응, 전기화학적 반응에 의해 생성된 전자들이 조직 주위에 축적됨에 따른 신경세포의 생리적 이온의 운동 방해 및 역할 저해를 유발할 수 있으므로 치과용 또는 의료용 금속재료의 전기화학적 특성은 생체적합성 면에서 매우 중요하다고 할 수 있다. 구강 내에 사용하는 치과용 합금은 수분, 온도 변화(0~70℃) 및 섭취한 음식물의 분해에 따른 pH 변화(pH 2~11)에도 우수한 부식저항성을 유지하여야 하며 최근 예방치과제재 사용의 증가로 치과용 합금의 부식저항성은 여러 조건의 인공타액 내에서 평가되어야 한다. 불소는 우식 발생을 억제하고 초기 우식의 재석회화를 촉진하는 작용이 있어 현재까지 국소도포용 용액이나 젤 또는 치약에 첨가되며 치과수복 재료에도 포함되어있다(Carvalho와 Cury, 1999). 일상적으로 사용되는 구강청결제나 충치예방용 치약의 불소 함량은 약 0.1%에서 최대 1%까지 함유되어 있다고 보고되어 있다(Fovet 등, 2001; Nakagawa 등, 1999). 이러한 불소를 함유한 많은 예방치과제재, 불소제재의 사용이 증가하면서 치과용으로 사용되는 Ti와 그 합금의 물성에 큰 영향을 줄 수 있는데 Ti 표면에 형성한 산화층이 불소이온에 의해 손상될 수 있으며, 이 경우 부식저항성의 감소 뿐 아니라 골접합성에도 나쁜 영향을 줄 수 있다. 이에 불소 함유량에 따른 치과용 금속재료의 전기화학적 거동을 밝혀내는 연구가 지속적으로 진행되었다. Lausmaa 등(1985), Probster 등(1992)은 Ti의 부식저항성이 불소가 함유된 수용액 상에서 손실될 수 있다고 하였고, Schutz 등(1987)은 pH가 6~7 이하이거나 불소이온 농도가 20 ppm 이상인 조건에서 Ti가 국소 부위나 전체적으로 부식될 수 있다고 하였고 Wigg 등(1993)은 불소이온의 농도와 산도가 높을수록 Ti의 부식은 증가한다고 하였으며 Johansson과 Bergman(1995)은 불소가 첨가된 용액에서 Ti의 전기화학적 활성도가 증가하여 Ti 자체의 부식뿐만 아니라 주변 이종 금속과의 부식 또한 증가한다고 보고하였다. 또한 구강 내의 불소에 의해 금속 수복물의 부식이 발생하면 금속이온의 용출과 더불어 수복물의 변색이나 파괴를 가져올 수 있으며 부식과정에서 용출된 금속이 다량 체내에 누적되면 독성물질로 작용하여 생체기능상의 장애를 가져올 수도 있다고 하였다. 따라서 불소의 사용이 일상적인 구강 내에 사용되는 치과용 금속재료의 불소에 대한 부식저항성은 그 재료의 사용 여부 및 재료의 안정성을 결정함에 있어 중요한 인자가 될 수 있을 것이다.

본 연구에서는 불소이온이 첨가된 인공타액 내에서 Ti 및 Ti-Ag 합금의 부식저항성을 평가하고 불소이온의 농도 차이, Ag 원소의 첨가량에 따른 합금의 전기화학적 안정성과 부동태 피막 특성변화를 알아보고자 한다.

재료 및 방법

본 연구에 사용된 Ti-Ag 합금의 원소재는 스폰지 Ti(순도 99.99%)과 입상의 Ag(순도 99.99%)를 사용하였다. Ti-Ag 합금은 Ti에 Ag 함량을 0부터 5.0 at%까지 0.5 at%씩 조성을 증가시켜 합금 설계를 하였다. 시편의 용해는 아크 용해로를 이용하였고, 용해 조건은 챔버 내의 압력을 5×10^{-3} torr로 유지한 뒤 고순도 아르곤 가스를 200 torr까지 주입시켜 아르곤 분위기에서 용

해하였다. 시편 주물은 균일하게 용해 될 수 있게 5회 반복 용해하였다. 용해에 의해 얻어진 주물(30 g 단추 시편)은 조성의 균질화를 위해 950℃의 온도를 유지하는 진공 열처리로에서 72 시간 동안 열처리하였다. 이 시편을 약 2 ㎜의 균일한 두께로 제작하기 위해 950℃에서 열간 압연하였고, 열간 압연 시 생성된 산화물을 산세(불산: 질산: 증류수의 비, 1:3:7)하여 제거한 후 950℃의 진공 열처리로에서 1 시간 동안 용체화 처리하였고, 상온의 수중에서 냉각하였다.

Ti-Ag 합금의 부식저항성에 미치는 인공타액 내에 존재하는 불소이온의 영향을 조사하기 위하여 인공타액 내에 NaF를 첨가하여 동전위 실험을 행하였고, 인공타액 내의 NaF의 농도를 바꾸어 가며 반복 실험하였다. 또한 Ti-Ag 합금의 불소이온이 존재할 때 인공타액 내에서의 전기화학적 특성과 부동태 피막의 안정성을 평가하기 위하여 정전위 실험을 행하였고 개방전위를 측정하였다.

실험용액은 인공타액(Table 1)(Gjerdet 과 HerØ, 1987; Johansson 등, 1989)을 37℃±1℃로 유지하여 사용하였고 용액 내의 불소이온 농도를 변화시키기 위해 각각 NaF를 0.1%, 1.0%씩 첨가하였다. 실험을 위하여 각 합금의 조성 당 3개의 시편이 준비되었고 각 시편의 0.5 ㎠가 인공타액에 노출되도록 제작하였다. 용액이 담긴 반응조에 시편을 장입하고 Electrochemical Interface(SI 1287, Solatron instruments, Hampshire, UK)에 연결하였고, 실험을 위한 cell 구성은 보조전극으로 백금전극을 사용하였으며, 기준전극은 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. 실험 중 용액은 전동식 교반기를 이용하여 교반을 시켰다. 동전위 실험은 -800 ㎷(SCE)의 음극 전류 하에서 10 분간 강제 환원을 거쳐 시편 표면의 불순물 및 산화물을 제거한 후 다시 10 분간 개방전위 하에서 안정화시킨 후 -1200 ㎷(SCE)부터 1 ㎷/sec의 주사 속도로 양극 방향으로 1200 ㎷(SCE)까지 전위를 증가시키면서 그 때의 전류밀도를 조사하였고, 정전위 실험은 구강 내 전위 중 높은 전위라 할 수 있는 250 ㎷(SCE)의 전위를 인가한 상태에서 2 시간동안 유지하여 그 때의 전류밀도를 조사하였고 개방전위를 측정하였다.

Table 1. Constituents of artificial saliva

Constituent	Concentration(g/ℓ)
NaCl	0.40
KCl	0.40
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.795
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	0.780
$Na_2S \cdot 9H_2O$	0.005
$CO(NH_2)_2$(Urea)	1.0
Distilled water	1 ℓ

결 과

Ti-Ag 합금의 부식저항성에 미치는 인공타액 내에 존재하는 불소이온의 영향을 조사하기 위하여 인공타액 내에 NaF를 첨가하여 동전위 실험을 행하였고, 실험 결과를 Fig. 1에 도시하였다. 불소가 인공타액 내에 첨가되었을 때 동전위 분극곡선에서 Ti 및 Ti-Ag 합금의 부동태 전류밀도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 합금의 부동태 전류밀도는 0.1% NaF가 첨가된 인공타액 내에서는 NaF를 첨가하지 않았을 때와 거의 변화가 없었지만, 1% NaF가 첨가된 인공타액에서 실험한 결과에서는 전류밀도의 증가량이 크게 나타났다. Ti와 Ti-Ag 합금의 부동태 전류밀도를 비교해 보았을 때 NaF가 첨가되지 않은 인공타액 내에서는 4~5 ㎂/㎠, 0.1% NaF가 첨가된 인공타액 내에서는 8~10 ㎂/㎠의 유사한 값을 나타냈지만 1% NaF가 첨가된 인공타액 내에서는 Ti의 부동태 전류밀도가 Ti-Ag 합금의 부동태 전류밀도보다 약 10 ㎂/㎠ 정도 크게 나타났다. 특히 Ti2.0Ag, Ti3.0Ag 합금에서의 부동태 전류밀도 변화량이 Ti에 비해 작게 나타났으며 NaF 첨가량에 따른 부동태 전류밀도의 증가가 작게 나타났다.

Fig. 2는 인공타액 내의 NaF 농도 차에 대한 Ti와 Ti-Ag 합금의 개방전위의 변화를 보여주고 있다. NaF 첨가 및 그 첨가량에 따라 Ti 및 Ti-Ag 합금의 개방전위가 감소하는 것으로 나타났다. 즉, 인공타액 내에 NaF가 첨가되면 합금의 개방전위가 감소하고, 감소량은 인공타액 내의 NaF의 농도에 비례함을 알 수 있었다. Ti에 비해 Ti-Ag 합금은 NaF 첨가에 따라 큰 변화가 나타나지 않았으며 Ti-Ag 합금 중 Ag 첨가량이 많은 합금일수록 더욱 안정된 개방전위를 나타냈다. 또한 개방전위도 부동태 전류밀도와 마찬가지로 0.1% NaF가 첨가된 인공타액에서는 Ti, Ti-Ag 합금 모두 변화가 크게 나타나지 않았지만, 1% NaF가 첨가된 인공타액에서는 그 변화량이 컸다. 1% NaF가 첨가된 인공타액 내에서 Ti의 개방전위는 크게 감소한 반면 Ti-Ag 합금은 Ti와 비교해 보았을 때 대체적으로 감소량이 작았다. 합금의 조성별로 비교해 보았을 때는 Ag 함량이 증가함에 따라 개방전위가 증가하는 경향을 나

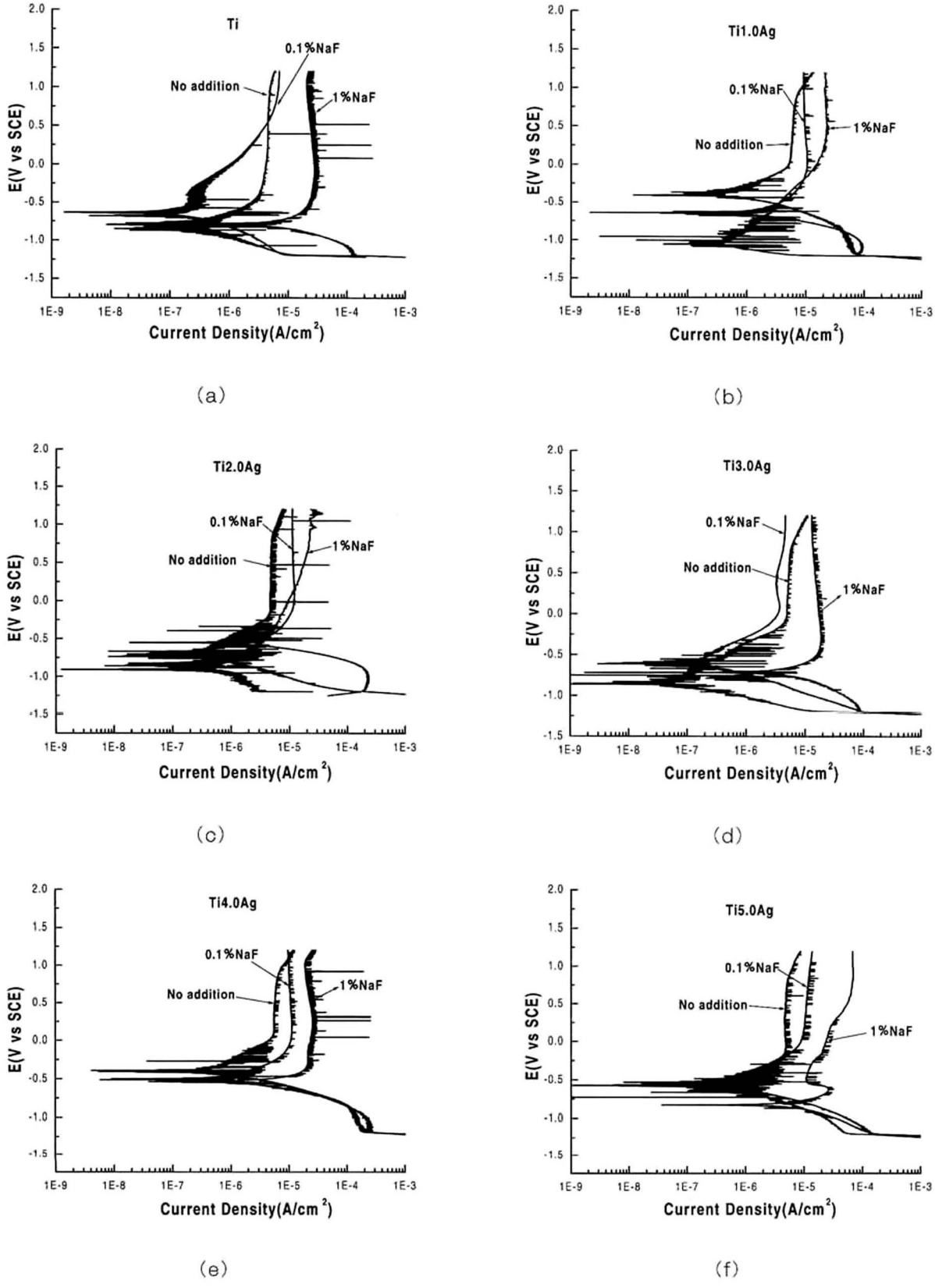


Fig. 1. Potentiodynamic polarization curves of Ti and Ti-Ag alloys when NaF was added to artificial saliva, at 37℃. (a)Ti, (b)TI1.0Ag, (c)Ti2.0Ag, (d)Ti3.0Ag, (e)Ti4.0Ag, (f)Ti5.0Ag.

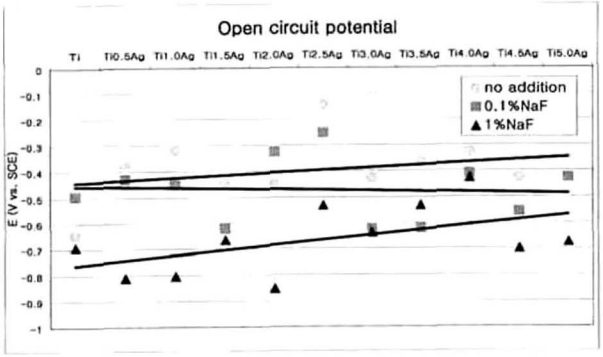


Fig. 2. Open circuit potentials of Ti and Ti-Ag alloys when NaF was added to artificial saliva, at 37℃.

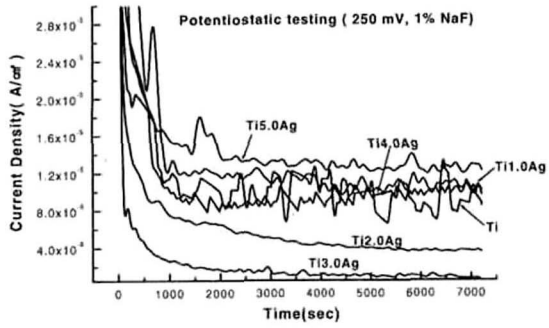
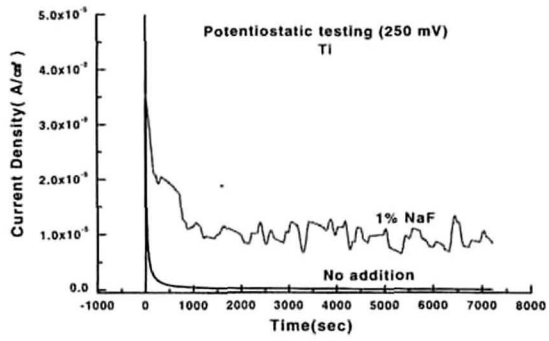


Fig. 3. Current densities of Ti and Ti-Ag alloys at 250 ㎷(SCE) when 1% NaF was added to artificial saliva, at 37℃.

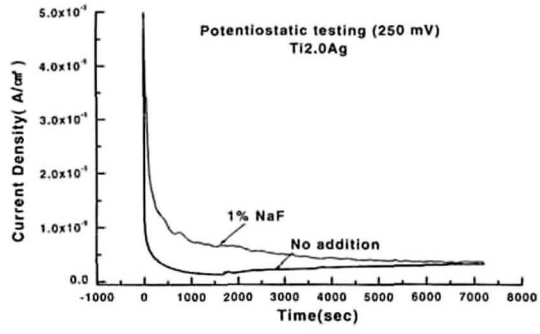
타냈다.

Fig. 3은 NaF가 1% 첨가된 인공타액 내에서 250 ㎷(SCE)의 전위에서 정전위 실험을 한 결과를 보여주고 있다. Ti의 전류밀도는 변동이 심하고 불안정하였으나 이에 반해 Ti2.0Ag, Ti3.0Ag 합금의 경우는 매우 낮은 전류밀도를 유지하였고 매우 안정적인 거동을 보였다. Ti의 전류밀도는 7~13 ㎂/㎠ 값을 가지며 시간에 따라 크게 변화하였고 Ti2.0Ag 합금은 5 ㎂/㎠, Ti3.0Ag 합금은 2 ㎂/㎠ 이하의 낮은 전류밀도를 나타냈으며 심한 변동 없이 안정된 값을 가졌다.

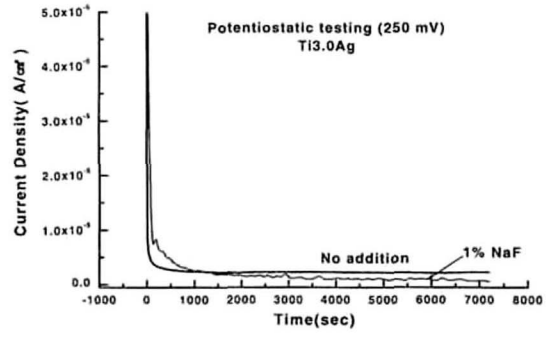
Fig 4는 Ti와 Ti-Ag 합금 중 Ti2.0Ag, Ti3.0Ag의 NaF를 첨가하지 않았을 때와 NaF를 1% 첨가했을 때 250 ㎷의 정전위 실험결과를 비교하여 도시하였다. Ti2.0Ag, Ti3.0Ag 합금의 경우 NaF를 첨가한 경우와첨가하지 않은 경우 유사한 전류밀도를 나타냈으며



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Comparison of current densities of alloys between no NaF added and 1% NaF added artificial saliva from potentiostatic testing(at 250 ㎷(SCE)).(a)Ti, (b)Ti2.0Ag, (c)Ti3.0Ag.

큰 변화 없이 안정된 값을 유지하였으나 이에 비해 Ti는 NaF가 첨가에 따른 전류밀도의 증가가 컸고, 전류밀도가 심하게 변화하여 불안정한 값을 나타내었다.

고 찰

Ti 및 그 합금은 낮은 밀도, 적절한 기계적 성질과 우수한 내식성을 가지며, 세포조직에 대한 독성과 알레르기 반응이 없고, 다른 금속에 비해 낮은 탄성률을 가져 뼈와 가장 유사한 탄성률을 가지고 있으며, 단일 금속 또는 합금의 형태로 존재하더라도 높은 내식성을 보유하고 있어 인체 내에 체액과의 반응에 의해 이온 용출의 가능성이 낮아 현재 생체재료로서 널리 이용되고 많은 연구가 진행되고 있다(Breme 등, 1998). 순수한 Ti의 경우는 강도가 낮고, 마모저항성, 진동 부식저항성, 비틀림 저항성 등이 약해 그 사용 환경이 제한되기 때문에 Ti 합금의 사용이 늘고 있으며 합금화 원소에 대한 연구가 계속 진행되고 있다. 현재 널리 사용되고 있는 Ti 합금에는 Ti6Al4V 합금이 있으나 알루미늄원소와 바나듐원소의 독성으로 인한 생체적합성 측면에서 문제가 제기되고 있다(Lugowski 등, 1991; Okazaki 등, 1998; Winship, 1992). 연구 되고 있는 Ti 합금 중 Ti-Ag 합금은 높은 강도를 가지며 세포독성이 순수 Ti와 유사하여 생체적합성이 우수한 새로운 합금으로 보고되었다(오 등, 2002). Ag 원소는 귀금속(precious metal) 원소로서 기전력(electromotive force)이 높아 수용액상에서 합금의 화학적 안정성을 높일 수 있고, 우수한 연성을 지녀 가공성을 증가시킬 수 있으며, 합금화를 통해 마모저항성, 진동부식저항성, 비틀림 저항성 등의 향상을 이룰 수 있을 것이다.

불소는 법랑질에 흡수되어 fluorapatite와 calcium fluoride를 형성하여 법랑질의 용해도를 감소시키고, 재석회화를 용이하게 하며 세균의 활성도와 조성에 영향을 주어 세균에 의해 생성되는 산의 양을 감소시켜 항우식 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다(Larson 등, 1976). 이러한 불소의 항우식성 때문에 다양한 치과재료에 불소가 첨가되고 있으며 구강청결제, 불소젤과 같은 예방치과재료뿐만 아니라 불소 유리 글래스 아이노머 시멘트나 불소함유 레진 등 치과 수복 재료에도 널리 사용되고 있다. 이러한 불소가 첨가된 재료의 사용 시 구강내의 Ti 매식물이나 보철물의 변색, 부식을 유도하거나 표면변화를 발생시킬 수 있다. 불소이온이 구강 내에 존재하게 되면 치과용 금속재료의 부식을 초래하며, 특히 Ti의 부식저항성을 약화시키는데 이는 불소이온이 Ti 산화막과 반응하여 $TiOF_2$ 화합물을 형성하게 되어 이 화합물이 산화막에 구조적 결함을 유도하여 피막특성을 저해하기 때문이다(Toumelin-Chemla 등, 1996; Reclaru와 Meyer, 1998; Schiff 등, 2002). 현재 치아 우식을 방지하기 위해 치약, 구강청결제 등 여러 가지 불소함유 제품들을 사용하고 있고 그러한 제품을 사용함에 따라 존재하게 되는 구강내의 불소이온이 치과금속재료의 내식성에 큰 영향을 미치게 된다. 통상적으로 사용되어지고 있는 구강청결제, 치약, 불소 젤은 불소를 0.1%부터 최대 1%까지 함유되어 있다고 한다. Ti 및 그 합금으로 고정성 가공의치나 가철성 국소의치의 금속구조물을 제작할 경우 잔존치아의 예방적 처치로 불소제재를 사용할 수 있을 뿐 아니라 최근에는 NiTi 합금을 교정용 선재로 많이 사용하는데, 교정치료에서 우식 예방을 위하여 행하는 불소도포는 필수적이며 이러한 불소도포 후 구강 내에 잔존하는 불소이온은 교정용 선재의 변색 및 부식저항성에 영향을 줄 수 있다(Harzer 등, 2001, Watanabe와 Watanabe, 2003). 또한 Ti 산화막과 치과용 시멘트 성분인 폴리카복실기나 인산기에 의해 형성된 화학적 결합은 시멘트에서 유리되는 불소이온에 의하여 나쁜 영향을 받을 수 있으며, Ti 합금의 부식을 유발하여 수복물의 탈락을 가속하는 역할을 할 수 있다. 따라서 불소이온에 대한 치과용 합금의 인공타액 내에서의 부식저항성과 전기화학적 안정성은 실제 임상적용에서 고려되어야할 중요한 인자이다.

Fig. 1의 동전위 실험결과를 보면 NaF가 첨가되지 않았을 때의 합금의 부동태 전류밀도와 NaF가 1% 첨가되었을 때의 부동태 전류밀도의 차이를 비교해 보았을 때 Ti-Ag 합금은 Ti에 비해 그 차이가 작았다. 인공타액 내에 첨가된 불소이온의 농도가 증가함에 따라 Ti와 Ti-Ag 합금의 부동태 전류밀도는 증가하였다. 또한 1% NaF가 첨가된 인공타액 내에서 Ti-Ag 합금이 Ti에 비해 약 10 $\mu A/cm^2$ 정도 낮은 부동태 전류밀도를 보였다. 이상의 결과는 Ti-Ag 합금이 불소이온의 공격에 대한 저항성이 강하고 부식저항성이 강하며 안정된 부동태 피막으로 인해 불소이온의 영향을 덜 받은 것을 의미한다. 용액내의 불소는 HF분자 또는 불소이온, 크게 두 가지 형태로 존재하게 된다. 용액 상의 두 가지 불소의 형태 모두가 Ti와 그 합금의 부식저항성에 영향을 미칠 수 있다. 첫째, HF 분자는 산화막의 기공으로 확산되어 들어가 보호층이라고 할 수 있는 Ti 산화막을 파괴하거나 부분적으로 용해시킨다. 이러한 과정은 기공 직경을 증가시키게 되며 이런 과정을 통해 Ti 산화막의 수소이온에 의한 분해 및 파괴를 가속화시키게 된다(Boere, 1995). Ti 산화막은 불산에 쉽게 분해되며 TiF_3 혹은 TiF_4와 같은 불화물을 형성하게 된다. 둘째, 불소이온들은 Ti와 그 합금의 산화층을 약화, 퇴화시키는 공격성 이온들이다. Ti 산화층에 $TiOF_2$와 같은 다양한 분자들이 형성됨으로 인해 Ti 산

화막은 약화되고 파괴된다. 용액의 pH 값이 7에 가까울 때는 그 용액의 불소는 대부분이 불소이온으로 존재한다. 본 연구에서 사용된 용액들의 pH 값을 측정한 결과 모두 5.5에서 6.7사이의 값을 가졌다. 따라서 본 연구에서 Ti와 Ti-Ag 합금의 부식저항성에 영향을 미치는 불소의 형태는 HF 분자에 의한 영향이기 보다는 불소이온에 의한 영향으로 생각된다.

Fig. 2는 불소이온 농도의 변화에 따른 Ti와 Ti-Ag 합금의 개방전위를 나타내고 있으며, 합금의 Ag 함량에 따른 개방전위의 변화를 추세선으로 나타내 주고 있다. Ti-Ag 합금에서 Ag의 함량이 증가할수록 개방전위 또한 증가하고 있다. 그리고 Ag 함량이 큰 합금(Ti3.0Ag, Ti4.0Ag, Ti5.0Ag)들은 불소이온의 첨가량에 따른 개방전위의 변화량이 크지 않았다. 이는 귀금속으로 분류되는 Ag가 그 합금의 개방전위를 상승시키며, 불소이온이 존재하는 인공타액 내에서의 개방전위의 감소를 작게 하고 유지하는 것으로 생각된다.

정전위 실험은 재료의 용액 내에서의 전기화학적 반응성과 안정성을 조사하는데 매우 적절한 실험법이라 할 수 있다. 시간에 따른 전류밀도의 거동을 확인함으로서 그 재료의 용액 내에서의 안정성을 평가할 수 있다. 정전위 실험 결과를 보면 Ti의 전류밀도가 매우 불안정하며 그 값이 크게 요동하는 것을 알 수 있다. 반면, 대부분의 Ti-Ag 합금은 매우 낮은 전류밀도를 나타냈으며, 안정한 거동을 보였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 Ti 경우는 불소이온 존재에 따른 전류밀도의 증가가 크고, 시간에 따른 수치의 변화가 심하게 나타난 반면, Ti2.0Ag, Ti3.0Ag 합금의 경우는 불소이온 존재에 따른 변화가 거의 없고 안정된 거동을 보였다. 이 결과는 Ti가 용액내의 불소이온의 영향으로 표면 산화막이 약화되었으며 전기화학적 안정성이 감소한 것을 의미한다.

불소가 첨가된 용액 내에서의 Ti-Ag 합금의 전기화학적 안정성에 대한 원인은 두 가지로 설명될 수 있다. 한 가지 원인은 Ti-Ag 합금이 근본적으로 강력한 부동태 피막을 형성하여 불소이온의 공격에 대한 저항성이 강하게 나타날 수 있다는 것이고, 또 다른 원인은 Ti-Ag 합금이 불소가 과량으로 존재하는 환경에서 피막을 손상시키는 불소 이온의 영향을 억제하는 능력을 가지고 있는 것이라고 할 수 있다. 모든 실험 결과를 통해 Ti-Ag 합금이 Ti에 비해 불소이온의 영향을 크게 받지 않는 안정한 부동태 피막을 가지는 것으로 나타났다. 전해액에서 합금의 부식저항성은 금속의 기전력에 따라 크게 영향을 받는데, 금, 백금, 팔라듐과 같은 귀금속 원소는 기전력이 높아 화학적으로 안정하여 우수한 부식저항성을 유지할 수 있다. 따라서 기전력이 높은 Ag 원소를 첨가한 Ti-Ag 합금의 경우도 화학적으로 안정하여 불소 첨가 시에도 산화막을 안정하게 유지하며 부식저항성의 감소가 크게 나타나지 않은 것으로 생각된다. 또한 이러한 Ti-Ag 합금의 화학적 안정성이 용액 내 불소이온들로 인해 Ti 산화막에 형성될 수 있는 $TiOF_2$와 같은 다양한 분자의 형성을 억제한 것으로 생각되며 이에 대한 확실한 규명은 앞으로 표면분석과 같은 실험이 추가로 진행되어야 될 것으로 생각된다.

결론적으로 Ti-Ag 합금은 불소이온이 포함된 인공타액 내에서 안정한 부동태 피막을 형성하고 유지되어 우수한 내식성을 나타내며 전기 화학적으로 안정하여 구강 내에 불소함유 제품의 사용에도 큰 영향을 받지 않을 것으로 예상되므로 Ti-Ag 합금은 치과용 금속재료로 충분히 적용될 수 있을 것으로 생각된다.

결 론

Ti-Ag 합금의 불소이온에 대한 부식저항성을 평가하기 위해 0.1%, 1% NaF가 첨가된 인공타액 내에서 동전위 실험을 행하였고, 전기화학적 특성 및 합금 표면의 부동태 피막의 안정성을 평가하기 위해 정전위 실험과 개방전위를 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 동전위 실험 결과 NaF가 인공타액 내에 첨가되었을 때 Ti 및 Ti-Ag 합금의 부동태 전류밀도가 증가하였고 NaF가 첨가되지 않은 인공타액 내에서는 4~5 $\mu A/cm^2$, 0.1% NaF가 첨가된 인공타액 내에서는 8~10 $\mu A/cm^2$의 유사한 값을 나타냈지만 1% NaF가 첨가된 인공타액 내에서는 Ti의 부동태 전류밀도가 Ti-Ag 합금의 부동태 전류밀도보다 약 10 $\mu A/cm^2$ 정도 크게 나타났다.
2. Ti 및 Ti-Ag 합금의 개방전위 측정 결과 NaF 첨가 및 그 첨가량에 따라 Ti 및 Ti-Ag 합금의 개방전위가 감소하는 것으로 나타났으며 Ti에 비해 Ti-Ag 합금의 개방전위의 감소가 크지 않았고, Ti-Ag 합금 중 Ag 첨가량이 많은 합금일수록 더욱 안정된 개방전위를 나타냈다.
3. Ti 및 Ti-Ag 합금의 250 mV(SCE)에서의 정전위 측정 결과 Ti의 7~13 $\mu A/cm^2$의 전류밀도를 나타내며 시간에 따라 크게 변화하였고 Ti2.0Ag 합금은 5 $\mu A/cm^2$, Ti3.0Ag 합금은 2 $\mu A/cm^2$ 이하의 낮은 전류밀도를 나타냈으며 심한 변동 없이 안정된 값을 유지하였다.

이상의 결과로부터 Ti-Ag 합금은 불소이온 존재 시에도 인공타액 내에서 안정하고 두꺼운 부동태 피막을 형성하고 형성된 피막이 안정적으로 유지되어, 우수한 부식저항성을 나타내어 구강 내에 불소함유 제품의 사용에도 큰 영향을 받지 않을 것으로 예상되므로 Ti-Ag 합금은 치과용 금속재료로 충분히 적용될 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

오근택, 심형민, 황충주, 김경남(2002). 치과용 Ti-Ag 합금의 특성. *대한치과기재학회지* 29:221-228.

Boere G(1995). Influence of fluoride on titanium on an acidic environment measured by polarization resistance technique. *J Appl Biomater* 6:283-288.

Breme HJ, Helsen JA(1998). Metals as biomaterials. Helsen JA and Breme HJ Ed: John Wiley & Sons. Chichester. pp. 1-35.

Brunski JB, Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemons JE(1996). Biomaterials Science. Academic Press. San Diego. pp. 37-50.

Carvalho AS, Cury JA(1999). Fluoride release from some different dental materials in different solutions. *Oper Dent* 24:14-19.

Collings EW(1984). Titanium alloys. ASM. Metals Park. Ohio. pp. 111-162.

Davies JE, Lowenberg B, Shiga A(1990). The bone-titanium interface in vitro. *J Biomed Mat Res* 24:1289-1306.

Escalas F, Galante J, Rostoker W(1976). Biocompatibility of materials for total joint replacement. *J Biomed Mater Res* 10:175-195.

Fovet Y, Gal JY, Toumelin F(2001). Influence of pH and fluoride concentration on titanium passivating layer: stability of titanium dioxide. *Talanta* 53:1053-1063.

Gonzalez JEG, Mirza-Rosca JC(1999). Study on the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. *J Electroanal Chem* 471:109-115.

Gjerdet NR, HerØ H(1987). Metal release from heat-treated orthodontic archwire. *Acta Odontol Scand* 45:409.

Harzer W, Schroter A, Gedrange T, Muschter F(2001). Sensitivity of titanium brackets to the corrosive influence of fluoride-containing toothpaste and tea. *Angle Orthod* 71:317-323.

Johansson BI, Bergman B(1995). Corrosion of titanium and amalgam couples: effect of fluoride, area size, surface preparation and fabrication procedures. *Dent Mater* 11:41-46.

Johansson BI, Lemons JE, Hao SQ(1989). Corrosion of dental copper, nickel, and gold alloys in artificial saliva and saline solutions. *Dent Mater* 5:324-328.

Larson MJ, Fehr FR, Birkeland JM(1976). Effect of fluoride on the saturation of an acetate buffer with respect to hydroxyapatite. *Arch Oral Biol* 21:723-728.

Lausmaa J, Kasemo B, Hansson S(1985). Accelerated oxide grown on titanium implants during autoclaving caused by fluorine contamination. *Biomaterials* 6:23-27.

Lautenschlager EP, Monaghan P(1993). Titanium and titanium alloys as dental materials. *Int Dent J* 43:245-253.

Lugowski SJ, Smith DC, McHugh AD, Loon JCV(1991). Release of metal ions from dental implant materials in vivo: Determination of Al, Co, Cr, Mo, Ni, V, and Ti in organ tissue. *J Biomed Mater Res* 25:1443-1458.

Nakagawa M, Matsuya T, Shiraishi T Ohta M(1999). Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use. *J Dent Res* 78:1568-1572.

Niinomi M(1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Sci Eng A* 243:231-236.

Okazaki Y, Rao S, Ito Y, Tateishi T(1998). Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. *Biomaterials* 19:1197-1215.

Probster L, Lin W, Hutteman H(1992). Effect of fluoride prophylactic agents on titanium surface. *Int J Oral Max Impl* 7:390-394.

Reclaru L, Meyer JM(1998). Effects of fluorides on titanium and other dental alloys in dentistry. *Biomaterials* 19:85-92.

Schiff N, Grosgogeat B, Lissac M, Dalard F(2002). Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. *Biomaterials* 23:1995-2002.

Schutz RW, Thomas DE(1987). Corrosion of titanium and titanium alloys in Metal Handbook ed, 9 ASM. Metals Park. Ohio. Vol 13. pp. 669-701.

Therin M, Meunierr A, Christel P(1991). A histomorphometric comparison of the muscular tissue reaction to stainless steel, pure titanium and titanium alloy implant materials. *J Mater Sci-Mater M* 2:1-8.

Toumelin-Chemla F, Rouelle F, Burdairon G(1996). Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium. *J Dent* 24:109-115.

Wang RR, Fenton A(1996). Titanium for prosthodontic applications : A review of the literature. *Quintessence Int* 27:401-408.

Watanabe I, Watanabe E(2003). Surface changes induced by fluoride prophylactic agents on titanium-based orthodontic wires. *Am J Orthod Dentofac* 123:653-656.

Wiig P, Ellingsen JE, Videm K(1993). Corrosion of titanium by fluoride. *J Dent Res* 72:195(abstract #735).

Winship KA(1992). Toxicity of aluminium: a historical review, Part 1. *Adv Drug React Toxicol Rev* 11:123-141.