

## 침적법과 전기화학법을 이용한 티타늄의 갈바닉 부식에 관한 연구

조선대학교 치과대학 보철학교실, 치주학교실\*,  
보존학교실\*\*, 치과재료학교실\*\*\*

계기성, 정재현, 강동완  
김병옥\*, 황호길\*\*, 고영무\*\*\*

### 1. 서론

최근 치과 재료의 개발에 따라 다양한 치료 술식이 소개되면서 보철분야에서는 전통적인 의치제작 대신에 임플란트 술식이 많이 사용되고 있다. 과거에는 재료의 이공학적 성질에만 주된 관심을 가졌으나 요즘에는 생체 적합성(biocompatibility)이 더욱 중요한 문제로 제기되었다.

임플란트 고정물(fixture)로 주로 사용되는 티타늄릴 조진에서 부식저항성(corrosion resistance)이 뛰어나고 보직에 대한 독성과 과민 반응이 없으며 양호한 강도 및 낮은 탄성계수를 갖고 있으므로 많이 사용되어 왔다. 임상적으로매식체인 티타늄은 치아수복시 상부구조물(suprastructure)로 사용될 때는 다른 종류의 금속과 직접 또는 간접적으로 접촉하게 된다. 이런 경우 두 종류의 금속은 갈바닉전지(galvanic cell)를 형성하는데, 갈바닉부식(galvanic corrosion)은 전위가 다른 두 금속이 전해질에서 전기적으로 연결되었을 때 발생하는 것으로 구강내에서

일어나는 갈바닉 진지에는 농도전지(concentration cell) 꼭 이중금속전지(bimetallic cell)가 있다<sup>(4)</sup>.

임플란트와 상부구조물사이에 발생하는 갈바닉부식은 접촉한 금속사이에서 전자가 전달되고 타액, 점막, 조직액을 통하여 이온이 운반되어 회로가 형성되며 합금 성분의 유리화 갈바닉 쌍(galvanic couples)을 이룬 합금에서 전류가 발생하여 골파괴와 주위조직의 완충능을 소모시켜 손상을 끼치는 생물학적 영향<sup>(18)</sup>과 부식으로 인한 수복물의 약화<sup>(20)</sup> 및 이중금속과의 접촉에 의해 임플란트 매식체 성분이 생체내에서 약화될 가능성이 있다는 측면에서 매우 중요한 의미를 갖는다<sup>(29, 52)</sup>. 임플란트 시술시 상부구조물로 주로 사용하는 금합금은 고가(高價)이므로 더욱 다양하고 갈바닉 전류가 안정된 저렴한 재료로 대체하는 필요성이 요구된다. 주조용 금합금 대신에 저금함량(lowcarat gold alloy), 주조용 세라믹(castable ceramic), 준귀금속합금(semi-precious alloy), 비귀금속합금(non-precious alloy) 등이 대체 재료로 사용될 수 있다. 이런 경우 변색 및 부식이 일어나지 않아야 한다는 등 구강내의 다양한 조건에 부합되면

\*1993년도 "조선대학교 부설연구소 학술연구비"에 의하여 연구되었음.

서 치아에 정확한 적합성, 강도, 경도, 환자에 대한 기능성과 심미성을 가져야 한다는 조건<sup>(46, 28)</sup>때문에 금합금 이외에는 이에 대응되는 합금이 없는 것으로 알려져 있다.

준귀금속합금에 속하는 은-팔라듐합금은 제3형 금합금과 비슷한 강도를 갖고 있으며<sup>(24)</sup> 가격이 저렴하고 주조물이 비교적 정확하고 gold coping과 접촉시 결합이 용이하다. 또한 납착이 쉽고 귀금속합금 중에서 가장 큰 sag 저항도(sagresistance)를 갖고 있다. 은-팔라듐합금의 상부구조물의 물성은 임플란트의 금관계속가공 의치로 충분히 사용할 수 있을만큼 물성이 우수하다<sup>(40, 48)</sup>. 그러나 열팽창계수가 너무 높고<sup>(56)</sup>, 가열 주조시 탄소의 흡착이 발생하여 합금의 기계적 성질에 나쁜 영향을 미치므로 탄소가 없는 환경에서 은-팔라듐합금을 주조해야 하는 어려움이 있다. 여러가지 조성의 은-팔라듐 합금이 상부구조물로 사용되는데 이것의 효능에 관한 임상연구가 완전하게 확립되지 않았다.

비귀금속합금에 속하는 니켈-크롬합금은 금-백금 합금보다 sag 저항도가 9배정도 크며 탄성계수는 2-2.5배이며 비중이 낮고 가격이 1/10정도이다<sup>(30)</sup>. 그러나 정확한 주조물의 제작이 어렵고 접촉시 과민반응(hypersensitivity)을 유발하고 도재소부용 니켈-크롬합금은 용해온도가 높기 때문에 고온주조용 매몰재 및 특수한 용해열원이 필요하며 주조수축이 금합금보다는 더 크다는 불리한 점이 있다. 또한 니켈과 크롬은 인체내에서 금속과민성을 가장 흔하게 유발하는 원소<sup>(6, 12, 35, 44, 54)</sup>중의 하나이며 니켈 과민반응은 여성에서 약 10~15%, 남성에서 약 2~8% 정도 일어난다<sup>(38, 41, 47, 51)</sup> 크롬 과민반응은 약 1-8% 정도 발생한다<sup>(35, 38, 47)</sup>고 보고되었다. 그러나 저렴한 가격과 높은 강도, 구강위생청결에 양호한 구조로 설계가 가능하기 때문에 니켈-크롬합금을 사용하는 경우가 증가하게 되었다.

치과주조용 합금의 갈바닉 부식에 관해서는 주로 금합금과 아말갈사이에서 연구되었다<sup>(10, 19, 50, 57)</sup>. 최근에는 정형외과 분야의 임플란트에 여러 금속을 혼합할 필요가 생기면서 갈바닉 부식에 대한 연구가 활발히 진행되었다<sup>(21, 31)</sup>. 한편 Bränemark 등<sup>(8)</sup>은 상부구조물의 재료로 제3형 금합금과 은-팔라듐합금을 추천하였고, Ravnholt 등<sup>(45)</sup>은 임플란트의 상부구조

물에 대한 전기화학적 연구에서 은-팔라듐합금을 대상으로 하였으며 Geis-Gerstorfer 등<sup>(18)</sup>은 상부구조물의 대체가능성을 알아보기 위해서 니켈-크롬합금과 티타늄의 전기화학적 반응을 연구한 적이 있으며, 국내에서는 전 등<sup>(3)</sup>이 수중 임플란트 금속의 내식에 관하여 전기화학적 방법으로 연구를 하였다.

본 실험은 임플란트 고정틀에 사용하는 티타늄과 상부구조물에 사용되는 치과주조용 금합금 외에 은-팔라듐합금 및 니켈-크롬합금으로 각각의 갈바닉 쌍을 형성하여 인공타액의 용액을 전해질로 사용하였으며 침적법(immersion method)과 전기화학법(electrochemical method)을 이용하여 갈바닉부식에 대한 결과를 비교 분석함으로써 상부구조물 대체 재료로 금합금 이외의 가장 많이 사용되는 은-팔라듐합금과 니켈-크롬합금의 사용 가능성을 측정함바, 구강내 조직의 생체적합성 평가에 도움이 되는 결과를 얻었기에 이에 보고하는 바이다.

## II. 실험재료 및 방법

### 1. 실험재료

#### 1) 금속 시편

현재 국내에서 치과주조용 합금으로 사용되고 있는 미국치과의사협회 규격의 치과주조용 금합금(Neocast 4, fenders & Metauxsa, Switzerland), 은-팔라듐합금(Novopal 3, fonder & Metauxsa, Switzerland), 니켈-크롬합(Verabond, Aalbadent. Inc., U.S.A.)과 치과용 임플란트 재료인 순티타늄(Dental titanium Ohara Co. Ltd., Japan)을 실험대상으로 하였고 제조회사가 지시한 각 합금의 성분은 아래와 같다(Table 1).

#### 2) 전해액

전해액은 Fusayama법을 기준으로 한 변형된인공타액(modified artificial saliva)<sup>(20)</sup>을 사용하였으며 전해액의 무기질 조성은 아래와 같고 인공타액의 pH는 5.8이며 실험기간 21주동안 전해액의 온도는  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하였다(Table 2).

Table 1. Composition of the alloys used in this study(weight %)

Products/Elements	Au	Pt	Ag	Pd	Cu	Zn	Ni	Cr	Be	Ir	In
Neocast 4	76.5	2.5	13.5	1.5	5.0	1.0					
Novopal 3	2.0	<1.0	58.0	27.0	11.5	1.2				<1.0	<1.0
Verabond						84.1~86.4	12~14	1.6~1.9			
Dental titanium	99.5(Ti)										

Table 2. Constituents of the modified Fusayama's artificial saliva used

constituents	amount(mg/l)	Constituents	amount(mg/l)
NaCl	400	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	490
KCl	400	Na <sub>2</sub> S · 7~9H <sub>2</sub> O	5
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	795	Urea	1,000
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	1,347		

## 2. 실험방법

### 1) 침적법

#### ① 판상(plates)시편과 plug의 제작

가로 1.00mm, 세로 30.0mm, 두께1.0mm의 납형을 제작하고 여기에 직경이 5.0mm인 세개의 구멍을 뚫은 후 각각의 합금에 따라 제조회사가 추천한 매몰재로 매몰하로 주조하였다. 판상시편의 총 면적은 약 6cm<sup>2</sup>이며 아크릴릭 레진도 동일한 형태로 제작하였다. 티타늄 plates 15개와 각각 5개씩의 금합금, 은-팔라듐 합금, 니켈-크롬합금 plate 및 20개의 아크릴릭 레진 plate 를 제작하였다. 또한 총 표면적이 1cm<sup>2</sup>인 plug 제작을 위해 스테인레스 강주형에 두께 4.0mm, 직경 5.0mm인 구멍을 뚫고(Fig. 1) 여기에 왁스로 충전한 후 주형에서 제거하여 판상시편과 동일한 방법으로 티타늄 plug 60개와 금합금, 은-팔라듐합금 및 니켈-크롬합금 plug를 각각 30개씩 만들어 총 150개의 plug를 제작하였다. plate와 plug의 면적 비는 약 6 : 1이며 표면연마는 #600의 실리콘 카바이드 연마포로 시행한 후, 증류수와 아세톤으로 초음파 세척하여 건조시켰다.

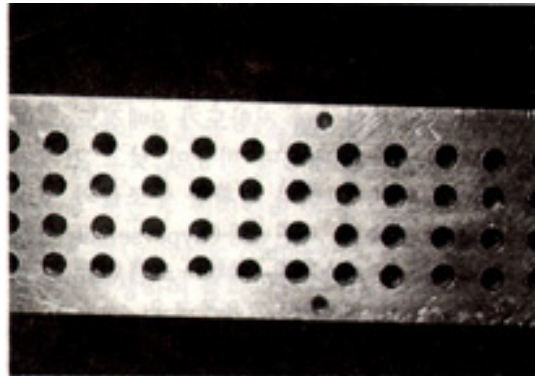


Fig. 1. Stainless steel mold used for the fabrication of plugs

#### ② 판상시편과 plugs의 조합

이미 제작된 각각의 판상합금에 plug를 끼워 넣은 후 조합하여 10개 균일하고 분류하고 각 군당 5개씩 제작하였으며 시편조합 및 실험방법은 아래와 같다 (Table 3, Fig. 2).

### 2) 전기화학법

#### ① 금속시편 제작

직경 11.0mm, 두께 1.5mm의 납형을 만든 후 제

Table 3. Combination method of the specimens

Group 1	: Three titanium plug inserted into the acrylic resin plate
Group 2	: Three gold alloy plugs inserted into the acrylic resin plate
Group 3	: Three silver-palladium alloy plugs inserted into the acrylic resin plate
Group 4	: Three nickel-chromium alloy plugs inserted into the acrylic resin plate
Group 5	: Three titanium plugs inserted into the gold alloy plate
Group 6	: Three gold alloy plugs inserted into the titanium plate
Group 7	: Three titanium plugs inserted into the silver-palladium alloy
Group 8	: Three silver-palladium alloy plugs inserted into the titanium plate
Group 9	: Three titanium plugs inserted into the nickel-chromium alloy plate
Group 10	: Three nickel-chromium alloy plugs inserted into the titanium plate

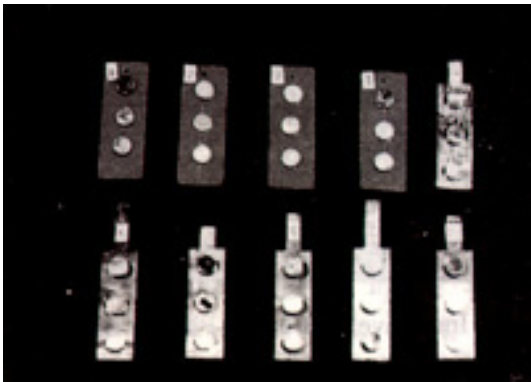


Fig. 2. The plugs inserted into tile plate  
 (1 : titanium plugs inserted into acrylic resin plate,  
 2 : gold alloy plugs inserted into acrylic resin plate,  
 3 : silver-palladium alloy plugs inserted into acrylic resin plate,  
 4 : nickel-chromium alloy plugs inserted into acrylic resin plate,  
 5 : titanium plugs inserted into gold alloy plate,  
 6 : gold alloy plugs inserted into titanium plate,  
 7 : titanium plugs inserted into silver palladium alloy plate,  
 8 : silver-palladium alloy plugs inserted into titanium plate,  
 9 : titanium plugs inserted into nickel-chromium alloy plate,  
 10 : nickel-chromium alloy plugs inserted into titanium plate)

조자가 추천한 매몰재로 매몰하고 주조 하였다. 시편에 동선을 연결하고 아크릴릭 레진으로 주위를 포매하였다. 표면연마는 # 2000 까지의 실리콘 카바이드 연마조로 시행한 후,

초음파 세척하였고 건조한 후 레진과 시편 경계면에서의 미서누플 방지를 위하여 락커로 도포하였으며 시편표면적이  $1\text{cm}^2$  가 되도록 하였다.

#### ② 양극분극곡선(Anodic polarization curve)의 측정

1,000ml의 용량을 가진 분극실험 용기에 인공타액 700ml를 넣고 정전위장치(Autostat 251, Sycopel scientific Ltd., U.K)에 연결한 후, 시편과 참조전극(reference electrode)간의 거리를 약 1mm로 조절하였으며, 포화칼로멜전극(Saturated calomel electrode : SCE)을 참조 전극으로 하였다. 양극분극곡선을 얻기 위해서 정전위장치에 연결된 전위차 발생장치에서 백금전극을 보조전극(counter electrode)으로 하여  $-700\text{mV}(\text{SCE})$ 에서  $75\text{mV}/\text{min}$ 의 주사속도로  $+1,000\text{mV}(\text{SCE})$ 까지 전위를 주사하여 분극실험을 하였으며 실험시마다 시편 및 인공타액을 교환하였다. X축은 전류밀도의 로그값을 Y축은 전위를 표시하는데, 본 실험에서 사용된 실험전극과 주사조건은 아래와 같다(Table 4).

Table 4. Electrode and scanning conditons in this study

Counter electrode	: Platinum(Pt)
Reference electrode	: Saturated calomel electrode
Working electrode	: Specimens
Scanning range	: -700mV~+1,000mV
Scanning rate	: 75mV/min.
Electrolyte	: Modified Fusayama's artificial saliva
Temperature	: 37±1℃

### ③ 갈바닉부식(Galvanic corrosion)의 측정

각각의 시편을 분극시험과 동일한 방법으로 연마하고 세척하였다. 티타늄과 대응하는 시편을 1,000ml의 인공타액속에 약 1cm의 거리를 두고 위치시킨 후 1시간동안 개방회로 상태에서 고유전위를 찾도록 안정화시켰다. 전극을 연결하고 이때 발생하는 갈바닉전류(galvanic current)를 24시간동안 측정하고 기록하였다.

조합된 시편을 아세톤 용액으로 깨끗이 세척하고 건조한 후, 150ml용량의 유리비이커에 각각 70ml의 인공타액 용액을 담고 10종류의 시편을 침적하여 총 50개로 부식실험을 하였다. 유리비이커는 37±1℃ 온도를 유지하며 매번7주 간격으로 전해액을 교환하였고 21주동안 실험을 하였다. 시편의 표면에 침착되어 있는 부식산물은 인공타액내에서 부드러운 솔로 제거하였다.

인공타액내에 있는 유리된 금속량을 분석하기 위해서 침전된 부식산물은 10ml 12M HCl 용액을 첨가하여 완전히 용해시켰으며 은(Ag)을 분석할 때는 은화합물을 용해시키기 위하여 희석된 암모니아수를 첨가하였다. 유도결합플라즈마 방출분광기(Inductively coupled plasma emission spectroscopy : ICPES, Model ; 38 plus, Jobin Yvon Co., France)를 사용하여 인공타액 내에 들어 있는 티타늄(Ti), 금(Au), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 동(Cu), 아연(Zn), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 베릴륨(Be)을 정량분석 하였다(Fig. 3).



Fig. 3. Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy(ICPES)

## III. 실험성적

### 1. 침적법(Immersion method)

각 실험군의 부식반응으로 인하여 유리된 금속의 양을 유도결합플라즈마 방출분광기(ICPES, Fig. 3)로 분석하여 Table 5~8 및 Fig.4~10과 같은 결과를 얻었으며 본 실험에서는 ANOVA test와 Student t-test를 이용하여 통계적 처리를 하였다.

티타늄 단독으로 인공타액 용액에 21주동안 침적시킨 경우(group 1), 처음 7주동안은 0.18 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>/day의 티타늄이 유리되었으나 8주가 지나면서부터 유리량은 뚜렷이 감소하였고 15주가 시작되면서부터 유리량은 없었으며 8군과10군의 경우보다 티타늄의



유리량은 더 많았다( $p < 0.05$ , Table 5~8, Fig. 4).

금합금 단독으로 침적시킨 경우(group 2), 금은 시간이 지남에 따라 유리량이 점점 감소하다가 15주가 지나면서부터 뚜렷이 감소하였으며( $p < 0.05$ ) 은은 유리량이 없었다. 동과 아연은 처음 7주동안의 유리량이 8~14주와 15~21주의 유리량보다 뚜렷이 많았고( $p < 0.05$ ), 3군의 경우보다 유리량이 더 적었다( $p < 0.001$ , Table 5~8, Fig. 5).

은-팔라듐합금 단독으로 침적시킨 경우(group 2), 은은 시간이 지남에 따라 유리량이 점차로 감소하다가 15주부터 뚜렷이 감소하였으며( $p < 0.05$ ) 팔라듐은 처음 7주동안에  $0.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 이 유리되었으나 8주부터 유리량이 전혀 없었고 7군과 8군보다 유리량은 8~14주와 15~21주의 유리량보다 뚜렷이 많은 경향을 보였고( $p < 0.05$ ) 2군의 경우보다 유리량이 더 많았다( $p < 0.05$ ). 동과 아연은 2군과 마찬가지로 처음 7주동안의 유리량이 더 많았다( $p < 0.001$ ). 모든 금속 이온의 총유리량은 3군의 경우가 2군보다 약 3.4배 정도 더 많았다(Table 5~8, Fig. 6).

니켈-크롬합금 단독으로 침적시킨 경우(group 4), 니켈의 유리량이  $11.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 으로 가장 많았고 처음 7주동안의 유리량이 8~14주와 15~21주보다 뚜렷이 많았으며( $p < 0.001$ ), 10군 보다는 유리량이 더 적었다( $p < 0.05$ ). 크롬은 9군과 10군에 비해서 유리량은 약간 더 많았으나 통계적으로 유의할 만한 차이가 없었으며( $p > 0.05$ ) 시간이 경과함에 따라 유리량은 점차로 감소하였으나 역시 통계적으로 유의할 만한 차이가 없었다( $p > 0.05$ ). 모든 금속이온의 총유리량은 4군의 경우가 3군의 경우보다 약 2.3배, 2군의 경우보다 약 7.8배 정도 더 많았다(Table 5~8, Fig. 7).

티타늄과 금합금이 접촉한 경우(group 5, 6), 티타늄의 유리량은 8~14주동안에는 유리량이 감소하다가 15~21주동안에는 약간 증가하였으며, 음극인 금합금과 양극인 티타늄의 면적비가 6 : 3인 경우(group 5)는  $0.03 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 로 3 : 6인 경우(group 6)의  $0.028 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$  보다 약간 많았으나 통계적으로 유의할 만한 차이는 없었다( $p > 0.05$ ). 금과 은은 유리량이 없었으며 동의 유리량은 처음 7주동안의 유리량이 8~14주와 15~21주의 유리량보다 뚜렷이 많았으며 7군과 8군에 비하여 유리량이 더 적었다

( $p < 0.01$ ). 아연은 8주부터 뚜렷이 감소하였으며( $p < 0.001$ ) 6군의 아연 유리량은 3군과 8군에 비하여 더 적었다( $P < 0.05$ ). 5군의 동과 아연의 유리량은 6군의 경우보다 약 3~5배가 더 많았다( $p < 0.05$ , Table 5, 6, Fig. 8).

티타늄과 은-팔라듐합금이 접촉한 경우(group 7, 8), 티타늄의 유리량은 점점 더 감소하다가 15주가 지나면서부터 없었으며 음극인 은-팔라듐합금과 양극인 티타늄의 면적비가 6 : 3인 경우(group 7)는  $0.045 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 로 3 : 6인 경우(group 8)의  $0.004 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$  보다 많았으나 통계적으로 유의할 만한 차이가 없었다( $p > 0.05$ ). 은의 유리량은 8주부터 뚜렷이 감소하였으나 15주 이후의 유리량은 8~14주와 거의 비슷하였고 2군과 5, 6군에 비하여 은의 유리량이 더 많았다( $p < 0.001$ ). 6군은 5군보다 은의 유리량이 약간 더 많았으나 통계적으로 유의할 만한 차이는 없었다( $p > 0.05$ ). 팔라듐의 유리량은 전혀 없었으며 동의 유리량은 7군의 경우에는 처음 7주동안의 유리량이 8~14주와 15~21주의 유리량보다 뚜렷이 많았으며( $p < 0.001$ ) 5군의 경우보다 약 3배, 6군의 경우보다 약 25배 정도 유리량이 많았다( $p < 0.001$ ). 또한 8군은 7군보다 동의 유리량이 많았으나 통계적으로 유의할 만한 차이는 없었다( $p > 0.05$ ). 모든 금속원소의 총유리량은 7군이 5군보다 약 2배, 8군이 6군보다 약 14배가 많았다(Table 5~8, Fig. 9).

티타늄과 니켈-크롬합금이 접촉한 경우(group 9, 10), 티타늄의 유리량은 점점 감소하다가 15주가 지나면서부터 유리량이 없었고, 음극인 티타늄과 양극인 니켈-크롬합금의 면적비가 3 : 6인 경우(group 9)는  $0.0051 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$  비로 3 : 6인 경우(group 10)의  $0.0036 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$  보다 많았으나 통계적으로 유의할 만한 차이는 없었다( $p > 0.05$ ). 9군의 경우, 니켈의 유리량은 15주부터 약간 감소하였으나 통계적으로 유의할 만한 차이는 없었고( $p > 0.05$ ), 10군의 경우는 8주부터 유리량이 감소하다가 15주부터는 약간 증가하였다( $p > 0.05$ ). 9군 경우, 니켈의 유리량은 4군보다 적었으나 통계적으로 유의할 만한 차이가 없었고( $p > 0.05$ ), 10군은 4군보다 더 많았으며( $p < 0.05$ ) 10군은 9군보다 유리량이 더 많았다. 크롬의 유리량은 15주가 지나면서부터 없었으며 4군에 비하여 유리량은 약간 더 적었으나 통계적으로 유의할 만한 차이는 없

Table 5. Amount of metal elements released

(unit :  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )

	Ti	Au	Ag	Pd	Cu	Zn	Ni	Cr	Be	Sum
Group 1	0~ 7W	9.0								9.0
	8~14W	0.7								0.7
	15~21W	0.0								0.0
	Sum	9.7								9.7
Group 2	0~ 7W		19.3	0.0		75.3	52.0			146.6
	8~14W		15.3	0.0		17.3	14.0			46.6
	15~21W		9.3	0.0		9.3	21.3			39.9
	Sum		44.0	0.0		102.0	87.3			233.3
Group 3	0~ 7W			47.0	14.7	227.7	186.3			457.7
	8~14W			29.7	0.0	110.7	59.3			199.7
	15~21W			18.3	0.0	66.3	34.7			119.3
	Sum			95.0	14.7	404.7	280.3			794.7
Group 4	0~ 7W						701.0	2.7	123.3	827.0
	8~14W						471.0	1.3	72.0	544.3
	15~21W						390.7	0.7	64.7	456.1
	Sum						1562.7	4.7	259.0	1827.4
Group 5	0~ 7W	1.7	0.0	0.0		82.8	117.3			201.8
	8~14W	0.8	0.0	0.0		56.3	49.7			106.8
	15~21W	1.7	0.0	0.0		16.0	19.8			37.5
	Sum	4.2	0.0	0.0		155.1	186.8			346.1
Group 6	0~ 7W	3.5	0.0	0.0		19.7	31.0			54.2
	8~14W	0.2	0.0	0.0		8.3	9.0			17.5
	15~21W	0.2	0.0	0.0		4.7	12.0			16.9
	Sum	3.9	0.0	0.0		32.7	52.0			88.6
Group 7	0~ 7W	6.0		69.8	0.0	248.8	104.0			428.6
	8~14W	0.3		5.3	0.0	147.2	23.8			176.6
	15~21W	0.0		3.0	0.0	61.8	23.3			88.1
	Sum	6.3		78.1	0.0	457.8	151.1			693.3
Group 8	0~ 7W	0.3		67.0	0.0	569.3	200.7			837.3
	8~14W	0.2		9.3	0.0	136.7	55.7			201.9
	15~21W	0.0		8.0	0.0	134.7	53.7			196.4
	Sum	0.5		84.3	0.0	840.7	310.1			1235.6

Group 9	0~ 7W	0.4	436.2	1.4	85.0	523.0
	8~14W	0.3	438.3	0.7	79.2	518.5
	15~21W	0.0	397.8	0.0	52.5	450.3
	Sum	0.7	1272.3	2.1	216.7	1491.8
Group 10	0~ 7W	0.3	699.0	0.7	103.7	803.7
	8~14W	0.2	533.3	1.0	94.7	629.2
	15~21W	0.0	715.0	0.0	84.7	799.7
	Sum	0.5	1947.3	1.7	283.0	2232.6

( W : week

Table 6. Difference of the amount of metal elements released according to the galvanic couples(ANOVA test)

1) Ag

	G2	G3	G5	G6	G7	G8
G2	/	*	NS	NS	*	*
G3	*	/	*	*	NS	NS
G5	NS	*	/	NS	*	NS
G6	NS	*	NS	/	NS	*
G7	*	NS	*	NS	/	NS
G8	*	NS	NS	*	NS	/

\* :  $p < 0.05$ , NS : Nonsignificant

G : Group

3) Zn

	G2	G3	G5	G6	G7	G8
G2	/	*	NS	NS	NS	*
G3	*	/	NS	*	NS	NS
G5	NS	NS	/	NS	NS	NS
G6	NS	*	NS	/	NS	*
G7	NS	NS	NS	NS	/	NS
G8	*	NS	NS	*	NS	/

\* :  $p < 0.05$ , NS : Nonsignificant

2) Cu

	G2	G3	G5	G6	G7	G8
G2	/	*	NS	NS	*	*
G3	*	/	*	NS	NS	NS
G5	NS	*	/	NS	*	NS
G6	NS	NS	NS	/	NS	*
G7	*	NS	*	NS	/	NS
G8	*	NS	NS	*	NS	/

\* :  $p < 0.05$ , NS : Nonsignificant

4) Ti

	G1	G5	G6	G7	G8	G9	G10
G1	/	NS	NS	NS	*	NS	*
G5	NS	/	NS	NS	NS	NS	NS
G6	NS	NS	/	NS	NS	NS	NS
G7	NS	NS	NS	/	NS	NS	NS
G8	*	NS	NS	NS	/	NS	NS
G9	NS	NS	NS	NS	NS	/	NS
G10	*	NS	NS	NS	NS	NS	/

\* :  $p < 0.05$ , NS : Nonsignificant

5) Au

	G2	G5	G6
G2	/	*	*
G5	*	/	NS
G6	*	NS	/

\* :  $P < 0.001$

6) Pd

	G3	G7	G8
G3	/	*	*
G7	*	/	NS
G8	*	NS	/

\* :  $P < 0.05$

7) Ni

	G4	G9	G10
G4	/	*	*
G9	*	/	NS
G10	*	NS	/

\* :  $P < 0.05$

8) Cr, Be

	G4	G9	G10
G4	/	NS	NS
G9	NS	/	NS
G10	NS	NS	/

NS :  $P > 0.05$



Table 7. Differences of the amount of metal elements released according to the area ratio(Student t-test)

① In case of the titanium in contact with gold alloy (Group 5,6)

1) Ti

	G5	G6
G5	/	NS
G6	NS	/

NS : P>0.05

2) Cu

	G5	G6
G5	/	*
G6	*	/

p value : 0.003

3) Zn

	G5	G6
G5	/	*
G6	*	/

p value : 0.017

② In case of the titanium in contact with silver-palladium alloy (Group 7, 8)

1) Ti, Ag, Cu, Zn : Nonsignificant (p>0.05)

③ In case of the titanium in contact with nickel-chromium alloy (Group 9,10)

1) Ti, Cr

	G9	G10
G9	/	NS
G10	NS	/

NS : P>0.05

2) Ni

	G9	G10
G9	/	*
G10	*	/

p value : 0.000

3) Be

	G9	G10
G9	/	*
G10	*	/

p value : 0.004

Table 8. Difference of the amount of metal element released according to the elapsed time

1st Period : 0~7 week, 2nd Period : 8~14 week, 3rd Period : 15~21 week

① Group 1

1) Ti

	P1	P2	P3
P1	/	*	*
P2	*	/	*
P3	*	*	/

p value : 0.0000

P : Period

② Group 2

1) Au

	P1	P2	P3
P1	/	NS	*
P2	NS	/	NS
P3	*	NS	/

p value : 0.0184

2) Cu, Zn

	P1	P2	P3
P1	/	*	*
P2	*	/	NS
P3	*	NS	/

p value Cu : 0.0021

Zn : 0.0015

③ Group 3

1) Ag

	P1	P2	P3
P1	/	NS	*
P2	NS	/	NS
P3	*	NS	/

p value : 0.0190

2) Pd

	P1	P2	P3
P1	/	*	*
P2	*	/	NS
P3	*	NS	/

p value : 0.0000

3) Cu, Zn

	P1	P2	P3
P1	/	*	*
P2	*	/	NS
P3	*	NS	/

p value Cu : 0.0021

Zn : 0.0011

④ Group 4

1) Ni

	P1	P2	P3
P1	/	•	•
P2	•	/	NS
P3	•	NS	/

p value : 0.0001

2) Cr

	P1	P2	P3
P1	/	NS	NS
P2	NS	/	NS
P3	NS	NS	/

p > 0.05

3) Be

	P1	P2	P3
P1	/	•	•
P2	•	/	NS
P3	•	NS	/

p value : 0.0021

⑤ Group 5

1) Ti

	P1	P2	P3
P1	/	•	NS
P2	•	/	•
P3	NS	•	/

p value : 0.0001

2) Cu

	P1	P2	P3
P1	/	•	•
P2	•	/	•
P3	•	•	/

p value : 0.0000

3) Zn

	P1	P2	P3
P1	/	•	•
P2	•	/	NS
P3	•	NS	/

p value : 0.0004

⑥ Group 6

1) Ti

	P1	P2	P3
P1	/	•	NS
P2	•	/	NS
P3	NS	NS	/

p value : 0.0000

2) Cu

	P1	P2	P3
P1	/	NS	•
P2	NS	/	NS
P3	•	NS	/

p value : 0.0298

3) Zn

	P1	P2	P3
P1	/	NS	NS
P2	NS	/	NS
P3	NS	NS	/

p > 0.05

⑦ Group 7

1) Ti, Ag

	P1	P2	P3
P1	/	•	•
P2	•	/	NS
P3	•	NS	/

p value : 0.0000

2) Cu

	P1	P2	P3
P1	/	•	•
P2	•	/	•
P3	•	•	/

p value : 0.0005

3) Zn

	P1	P2	P3
P1	/	•	•
P2	•	/	NS
P3	•	NS	/

p value : 0.0008

⑧ Group 8

1) Ti

	P1	P2	P3
P1	/	NS	•
P2	NS	•	•
P3	•	/	/

p value : 0.0020

2) Ag

	P1	P2	P3
P1	/	•	•
P2	•	/	NS
P3	•	NS	/

p value : 0.0000

3) Cu, Zn

	P1	P2	P3
P1	/	•	•
P2	•	/	NS
P3	•	NS	/

p value Cu : 0.0000

Zn : 0.0001

⑨ Group 9

1) Ti				2) Cr				3) Be			
	P1	P2	P3		P1	P2	P3		P1	P2	P3
P1	/	NS	•	P1	/	•	•	P1	/	NS	•
P2	NS	•	•	P2	•	/	•	P2	NS	/	•
P3	•	/	/	P3	•	•	/	P3	•	•	/

p value : 0.0004                      p value : 0.0000                      p value : 0.0011

4) Ni : p>0.05

⑩ Group 10

1) Ti				2) Ni				3) Cr				4) Be		
	P1	P2	P3		P1	P2	P3		P1	P2	P3		P1	P2
P1	/	NS	•	P1	/	•	NS	P1	/	•	•	P1	/	NS
P2	NS	/	•	P2	•	/	•	P2	•	/	•	P2	NS	/
P3	•	•	/	P3	NS	•	/	P3	•	•	/	P3	•	•

p value : 0.0020                      p value : 0.0000                      p value : 0.0000                      p value : 0.0000

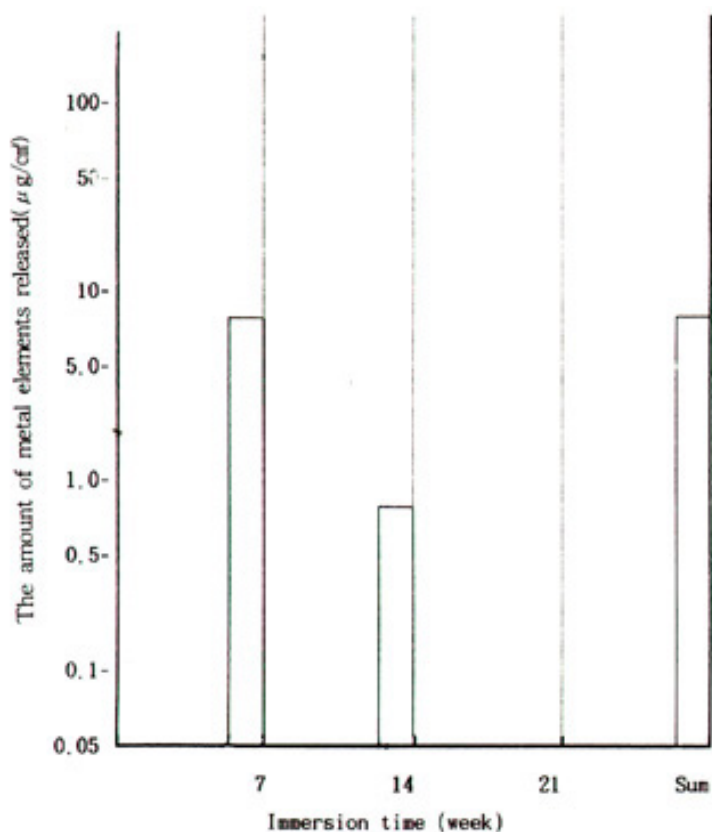


Fig. 4. The amount of titanium released in case immersing titanium plugs solely

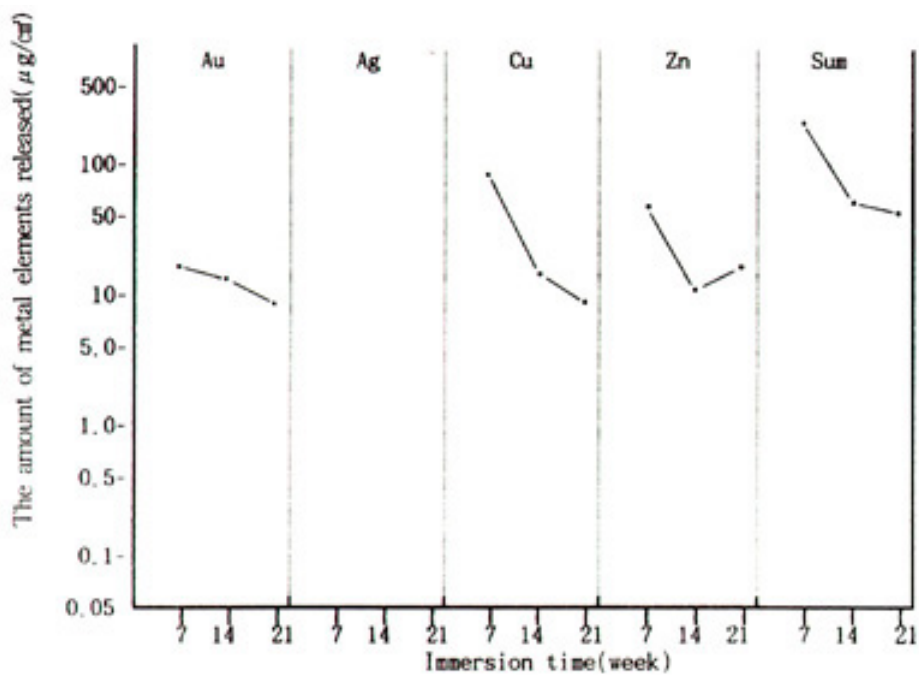


Fig. 5. The amount of metal elements released in case of immersing gold alloy plugs solely

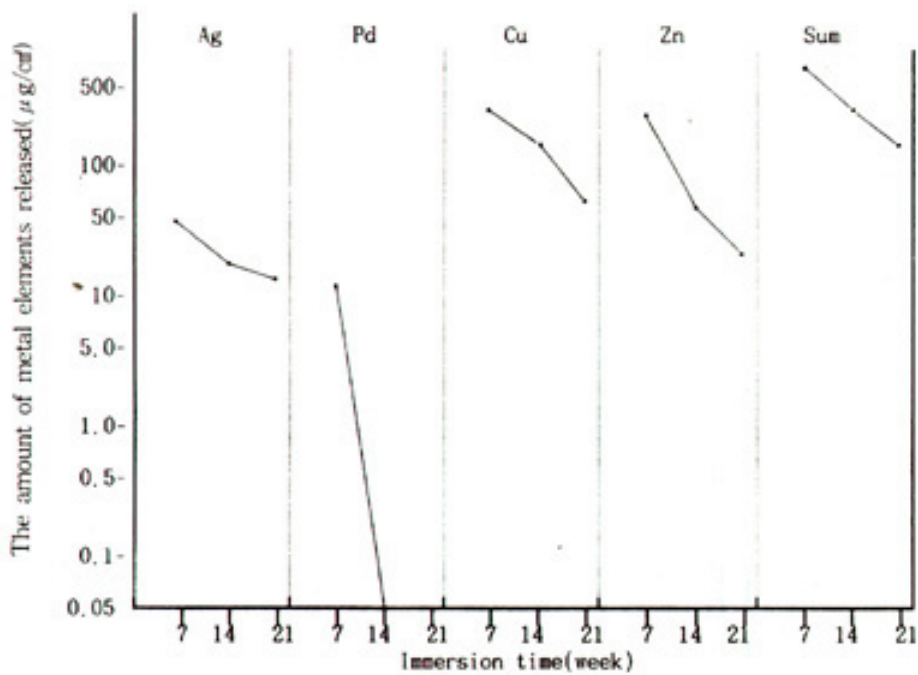


Fig 6. The amount of metal elements released in case of immersing silver-palladium alloy plugs solely

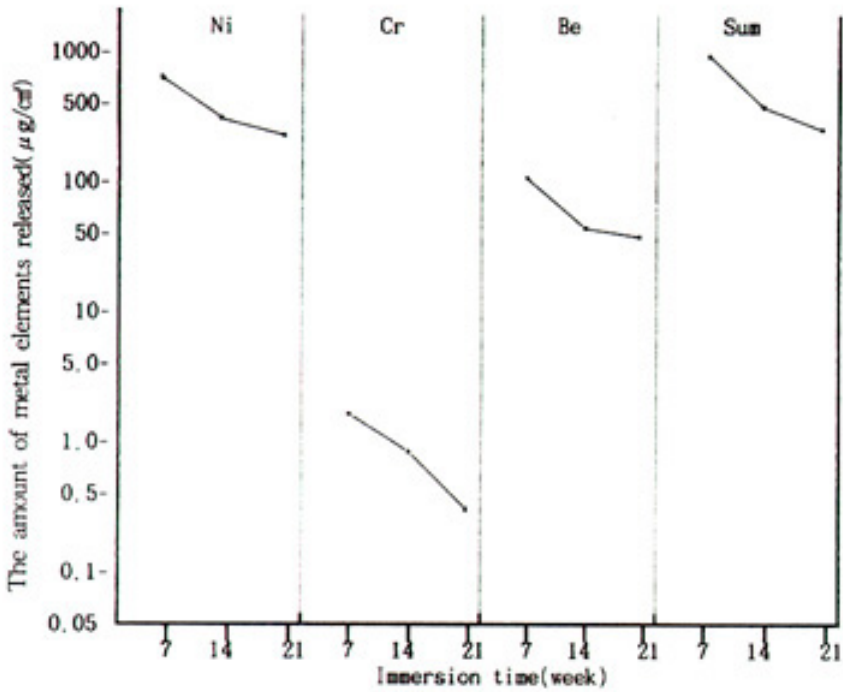


Fig. 7. The amount of metal elements released in case of immersing nickel-chromium alloy plugs solely

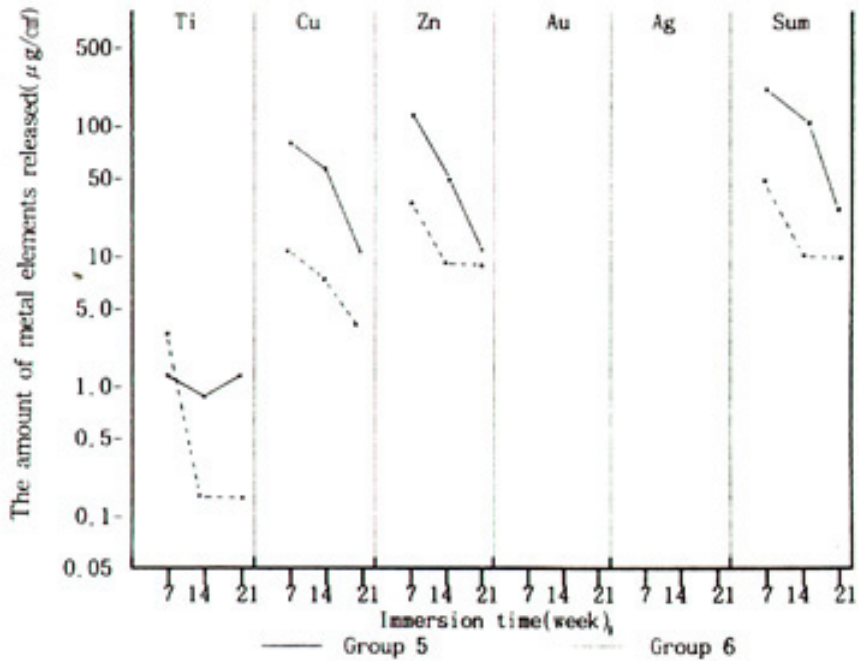


Fig. 8. The amount of metal elements released in case of titanium in contact with gold alloy



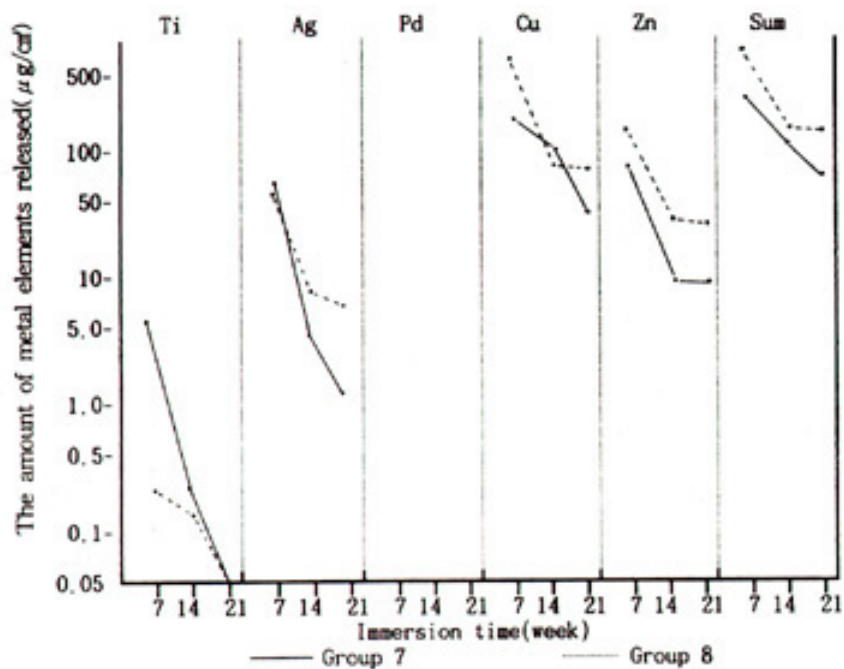


Fig. 9. The amount of metal elements released in case of titanium in contact with silver palladium alloy

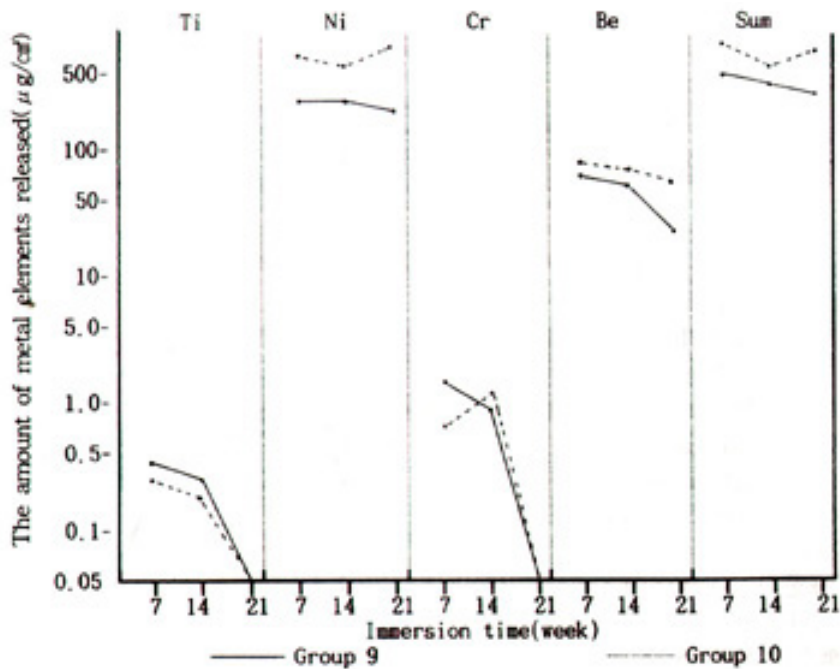


Fig. 10. The amount of metal elements released in case of titanium in contact with nickel-chromium alloy

있고( $p>0.05$ ) 9군이 10군보다 유리량이 약간 더 많았으나 역시 통계적으로 유의할 만한 차이는 없었다( $p>0.05$ ). 베릴륨의 유리량은 점점 감소하다가 15주부터 유리량이 뚜렷이 감소하였으며 9군은 4군보다 약간 적었으며 10군은 4군보다 약간 많았으나 통계적으로 유의할 만한 차이는 없었고( $p>0.05$ ), 10군의 유리량은 9군보다 더 많았다( $p<0.05$ ). 모든 금속원소의 총유리량은 9, 10군이 5, 6군보다 4.3~25배, 7, 8군보다 1.8~3.2배정도 더 많았다(Table 5~8, Fig. 10).

## 2. 전기화학법(Electrochemical method)

### 1) 양극분극곡선

각 시편을 대상으로 측정된 양극분극곡선은 Fig. 11~14에 있으며 X축은 전류밀도( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )의 log 값이고 Y축은 포화칼로멜전극에 대한 전위(mV vs. SCE)를 나타내었다.

순티타늄의 경우는 부식전위가 -150mV(SCE)이었으며 본 연구의 전위측정범위인 -700(SCE)~+1,000mV(SCE)내에서는 파괴전위(break potential)를 보이지 않음으로써 우수한 내식성이 입증되었다(Fig. 11).

금합금인 Neocast 4의 경우에는 부식전위가 -50mV(SCE)초 순티타늄의 경우보다 더 높았으며 역시 본 연구의 전위측정범위에서는 파괴전위가 나타나지 않았다(Fig. 12).

은-팔라듐합금인 Nolropal 3의 경우에는 부식전위가 -130mV(SCE)로 순티타늄보다 약간 더 높았으며 +500mV(SCE) 이상에서는 전류밀도가 증가하다가 +700mV(SCE)에서는 서서히 부동태화의 경향을 보였다(Fig. 13).

니켈-크롬합금인 Verabond의 경우에는 부식전위가 -90mV(SCE)로 Novopal 3와 순티타늄보다 오히려 더 높았으나 210mV(SCE)에서 급격한 전류밀도가 나타나는 파괴전위가 관찰되었다. 또한 +550mV(SCE) 이상에서는 전류밀도가 증가되지 않은 부동태화 영역을 보이기 시작했으며 전류밀도가  $10^2 \sim 10^3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  범위내로 거의 변화가 없었다(Fig. 14).

### 2) 갈바닉스의 측정

티타늄과 각 치과용합금이 갈바닉 쌍을 이룬결과 양극분극곡선(Fig. 15) 및발생된 전류밀도(Table 9, Fig. 16)는 아래와 같다. 금합금인

Neocast 4의 경우는 접촉 1시간 후에  $0.25\mu\text{A}$ 의 전류가 측정되었고 이후 감소되어  $0.15 \sim 0.46\mu\text{A}$ 의 미세한 전류의 흐름이 기록되어 실험시편중 가장 우수한 결과를 보였다. 은-팔라듐합금인 Novopal 3의 경우는 접촉 1시간 후에 0.22로 매우 낮은 전류가 측정되었고 서서히 계속 증가와 감소를 반복하다가 24시간 후에는  $1.56\mu\text{A}$ 까지 기록되었다. 니켈-크롬합금인 Verabond의 경우, 금합금(Neocast 4)과 은-팔라듐합금(Novopal 3)보다는 약간 높은  $0.81 \sim 2.56 \mu\text{A}$ 의 범위에서 지속적으로 용해되었으며 그용해양상이 서서히 증가되었다. Fig. 16에서 보듯이 티타늄과 금합금의 갈바닉 쌍이 가장 낮은 갈바닉 전류를 보임으로써 가장 우수하였고 티타늄과 은-팔라듐합금의

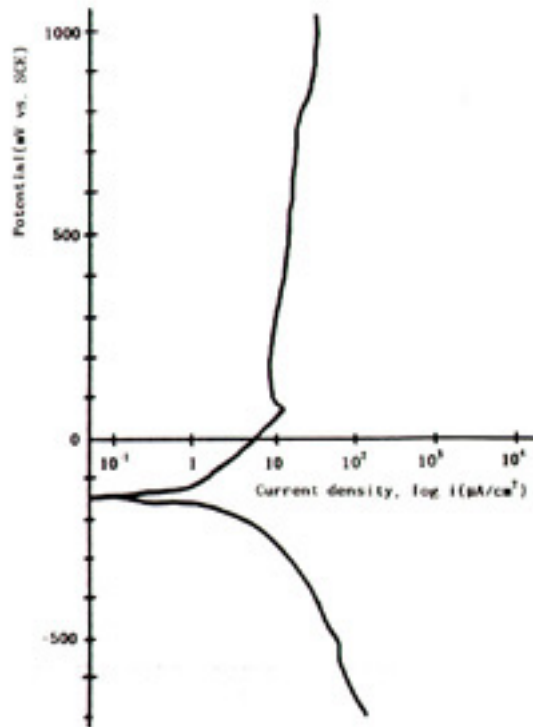


Fig. 11. Anodic polarization curve of pure Ti

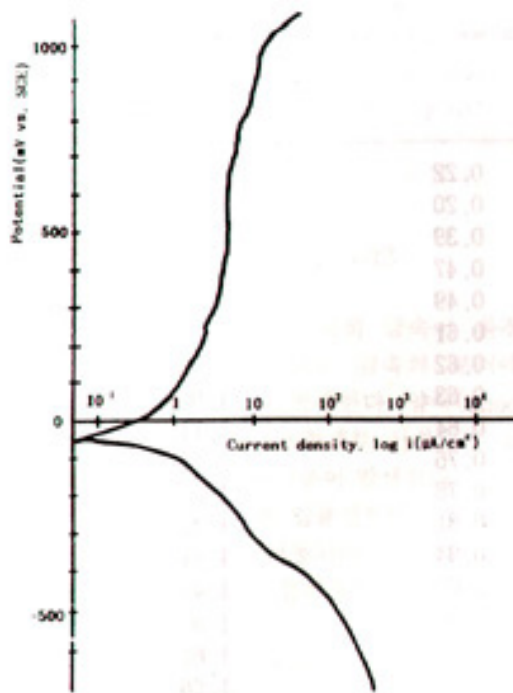


Fig. 12. Anodic polarization curve of gold alloy (Neocast 4)

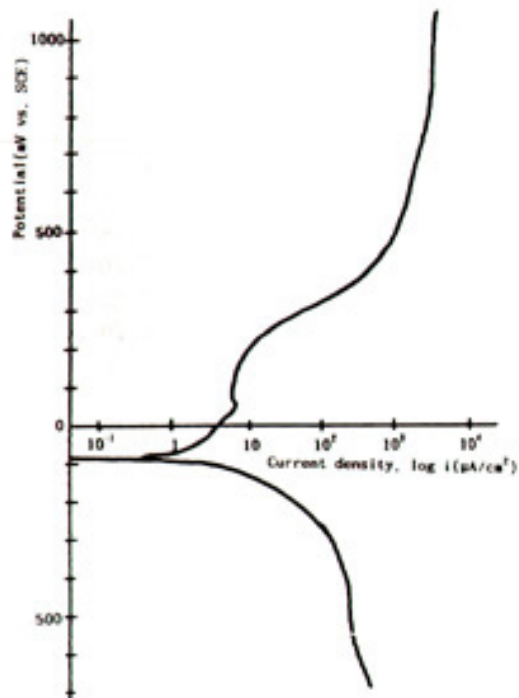


Fig. 14. Anodic polarization curve of nickel-chromium alloy (Verabond)

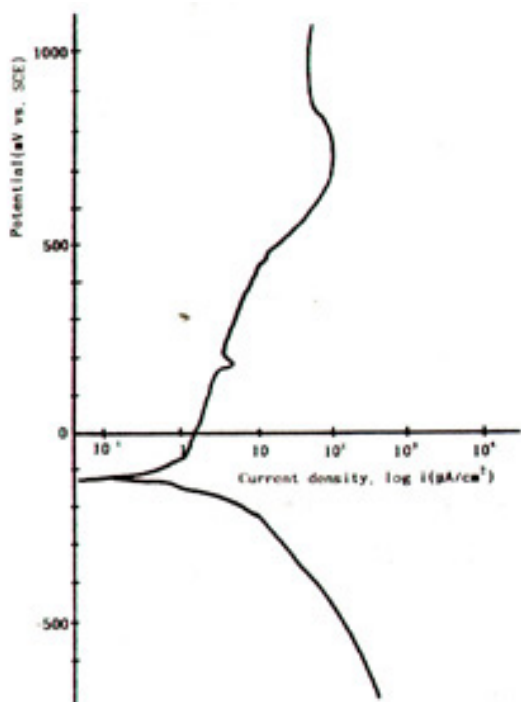


Fig. 13. Anodic polarization curve of silverpalladium alloy (Novopal 3)

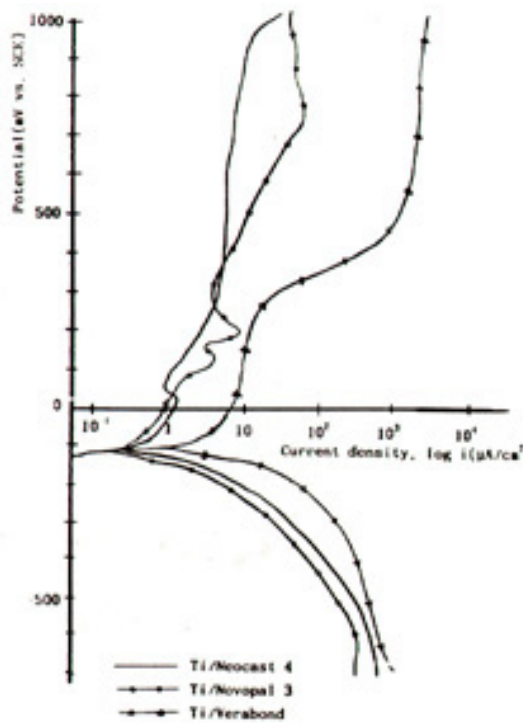


Fig. 15. Potentiodynamic polarization curve of galvanic couple

Table 9. Galvanic current with elapsed time between titanium and 3 types of alloy( $\mu\text{A}$ )

Time(hour)	Ti/Neocast 4	Ti/Novopal 3	Ti/Verabond
1	0.25	0.22	0.81
2	0.15	0.20	0.78
3	0.15	0.39	0.77
4	0.20	0.47	0.79
5	0.29	0.49	0.88
6	0.29	0.61	0.93
7	0.30	0.62	0.98
8	0.31	0.63	1.06
9	0.32	0.64	1.11
10	0.33	0.76	1.13
11	0.38	0.78	1.21
12	0.40	0.81	1.32
13	0.41	0.94	1.41
14	0.42	1.02	1.48
15	0.43	1.07	1.56
16	0.43	1.12	1.62
17	0.44	1.18	1.66
18	0.45	1.22	1.81
19	0.45	1.26	1.91
20	0.45	1.32	2.03
21	0.46	1.37	2.18
22	0.46	1.48	2.31
23	0.46	1.50	2.45
24	0.45	1.56	2.56

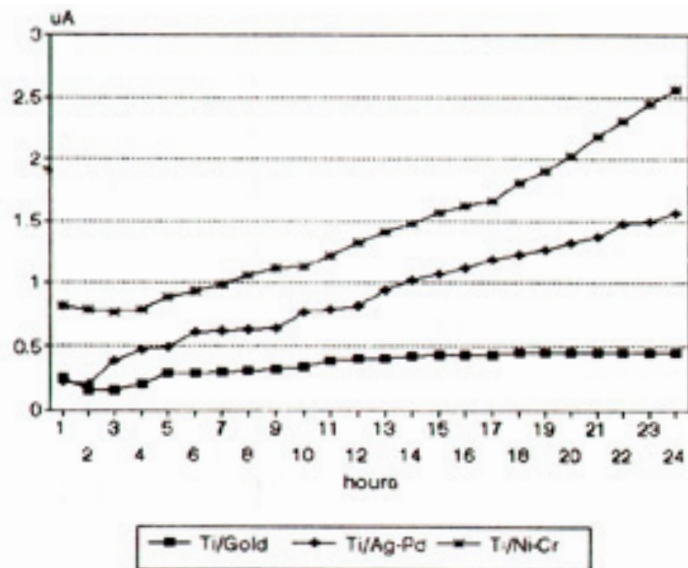


Fig. 16. Comparison of galvanic current

갈바닉 쌍은 초기에는 금합금보다 낮은 전류가 흘렀으나 점차 증가하여 약간 더 높게 기록되었다. 티타늄과 니켈-크롬합금의 갈바닉 쌍은 세 종류의 갈바닉 쌍 중에서 제일 높은 전류밀도를 보임으로써 가장 불리한 결과를 보였다.

#### IV. 총괄 및 고안

부식이란 어떤 물질, 특히 금속이 환경과 반응하여 파괴되는 것으로 금속의 부식에는 두가지 전기화학 반응이 발생한다. 양극(anode)에서는 금속성분이 이온형태로 산화되고 음극(cathode)에서는 환원반응이 발생한다. 이러한 반응이 골내에 매식된 임플란트에서 발생되면 금속이온이 조직내로 이동되어 국소적인 자극을 유발하거나 오랜동안 전신적으로 영향을 미칠 수 있다<sup>9)</sup>.

부식의 정확한 기전은 복잡하므로 완전히 이해하기란 어렵다. 이종금속(dissimilar metal)이 많고 환경이 복잡할수록 부식반응은 많이 일어난다. Lucas 등<sup>32)</sup>은 수복용 금속재료의 생체분해는 합금의 조성, 금속구조상, 표면상태, 기능상의 기계적 인자, 국소적, 전신적 상태에 영향을 받는데 즉, 금속의 성분, 주위 매개체의 화학적 성분, 농도, 온도, 금속표면에 접하는 매개체의 운동, 순환상태 및 부식산물의 성질과 용해도에 따라서 부식반응의 특성이 결정된다고 하였다.

부식의 측정법에는 동전위 분극곡선법(potentiodynamic polarization method)과 정전위 분극곡선법(potentiostatic polarization method)으로 구성된 전기화학법(electrochemical corrosion test)<sup>13, 14)</sup>, 동물실험법(animal experiment), 임상측정법(clinical method)<sup>33)</sup> 및 침적법(immersion method)<sup>1, 3, 27)</sup>이 있는데, 이 중에서 전기화학법은 실험방법이 용이하고 빠르며 경제적이고 재현성이 있으며 비교적 정확하다는 장점 때문에 대부분의 연구가 이 방법에 의해 수행되어 왔으나 장기간 동안 합금의 부식경향을 관찰할 수가 없고 부식으로 인해 발생하는 금속원소의 양을 측정할 수가 없으며 시편을 부식시키는 인공적인 방법이므로 다른 부식기전이 관련될 수 있는 장기간의 연구를 대

체하면 안되는 불리한 면이 있으므로 본 실험에서는 두 방법의 단점을 보완하기 위하여 침적법과 전기화학법의 두 가지 실험방법을 동시에 시행하였다.

유리된 금속의 양을 측정하는 방법으로 원자흡수분광계(atomic absorption spectrometar)를 이용하는 방법<sup>27)</sup>, 방사선 동위원소 추적법(nuclear tracer technique)<sup>11)</sup>, 유포결합 플라즈마 방출분광기를 이용하는 방법<sup>1, 39)</sup> 등으로 연구한 다수의 문헌이 있으며 본 실험에서 10<sup>-9</sup>gm(ppb)까지 측정가능한 유도결합플라즈마 방출분광기(ICPES)을 사용하였다.

생체의 실험을 할 경우에는 체액이나 타액과 유사한 조건을 제공하는 전해액의 활용이 중요하다. 일반적으로 부동태(passivation)의 파괴에 관여하는 이온이 체액이나 타액에 존재하는 염소이온이라는 보고<sup>36)</sup>때문에 임플란트 재료의 부식시험은 생리식염수 용액에서 주로 수행되어 왔으나 타액내에서는 효소, 단백질 등의 유기화합물이 존재하는 복잡한 양상을 보이고 식염수(saline)를 이용한 생체의 실험의 결과보다 부식성이 더 강하기 때문에 본 실험에서는 변형된 인공타액 용액(modified Fusalama's artificial saliva)<sup>23)</sup>을 이용하였다.

티타늄에 관한 연구문헌은 다수가 있으며 Rindin<sup>46)</sup>은 티타늄이 인공발한액(artificial Sweat)에서 우수한 안정성을 보인다고 하였다. 본 실험에서도 제1군의 경우, 처음 7주간은 0.18  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 의 티타늄이 유리되었으나 8주가 지나면서부터 유리량은 뚜렷이 감소하였고 15주가 지나면서 유리되지 않아서 우수한 내식성이 입증되었는데(Table 5, 8, Fig. 4), 이것은 Arason등<sup>5)</sup>, Solar등<sup>23)</sup>, Griffin등<sup>21)</sup>의 연구결과와 일치하였으며, 티타늄의 이러한 부동태 거동은 티타늄 표면에서 보호막 역할을 하는 산화막(TiO<sub>2</sub>)이 형성되기 때문이라고 설명하였다. 본 실험의 전기화학법에서도 순티타늄의 경우는 부식전위 -150mV(SCE)이었으며 본 연구의 전위측정법위인 -700(SCE)~+1,000mV(SCE)내에서는 파괴전위(break potential)를 보이지 않음으로써 우수한 내식성이 입증되었다(Fig. 11).

치과구조용 금합금에 관한 연구로, Moberg<sup>37)</sup>는 금합금을 35주간 0.9% NaCl용액에 침적하였을 때, 초기 7주간은 동, 아연의 유리량이 많았고 은, 금과



백금도 소량 유리되었으나 팔라듐은 유리되지 않았다고 보고하였다. 귀금속합금의 주된 부식원소는 은과 동이라고 보고<sup>(26)</sup>하였으며 아연은 부식과정에서 부동태화 되는데, 이것이 파괴되면 부식속도를 가속화 하는 역할을 한다<sup>(45)</sup>고 하였으며, Samans<sup>(49)</sup>는 귀금속의 함량이 65%이하일 경우에 변색을 야기하고 70%이상일 때 변색저항성이 있다고 하였다. 본 실험에서는 금합금을 단독으로 침적시켰을 경우(제2군), 금은 시간이 지남에 따라 유리량이 점점 감소하다가 15주가 지나면서부터 뚜렷이 감소하였으며( $p>0.05$ ) 은의 경우는 유리량이 없었다. 동과 아연은 처음 7주 동안의 유리량이 8~14주와 1~21주의 유리량보다 더 많았다(Table 5, 8, Fig. 5). 본 실험의 전기화학법에서 금합금인 Neocast 4의 경우에는 부식전위가-50mV(SCE)로 순티타늄의 경우보다 더 높았으며 역시 본 연구의 전위측정범위에서는 파괴전위가 나타나지 않았다(Fig. 12).

치과주조용 은-팔라듐합금에 관하여 Niemi 등<sup>(42)</sup>은 팔라듐 양이 증가하면 변색저항성은 증가한다고 하였으며, 동이 풍부한 상에서는 동이, 그리고 은이 풍부한 상에서는 은이 유리 되었으나 팔라듐은 유리되지 않았다<sup>(43)</sup>고 하였으며 Tuccillo<sup>(25)</sup>는 은에 25% 팔라듐을 첨가하면 황화물 복합물( $Ag_2S$  compound)의 형성이 감소된다고 하였다. Myers 등<sup>(40)</sup>과 Ruyter 등<sup>(48)</sup>은 은-팔라듐합금은 치과용 임플란트의 금관계 속가공의치로 충분히 사용할 수 있으나 서로 다른 금속이 연결되면 전기화학적으로 부식을 유발할 수 있다고 하였다. 요즈음의 연구에서는 주조용 은-팔라듐합금에서는 티타늄 임플란트에서 부식전류, 부식산물이 발생되지 않고 pH의 변화가 없다고 보고되었다. 본 실험에서는 은-팔라듐합금 단독으로 침적시켰을 경우(Group 3), 은의 경우는 시간이 지남에 따라 은의 유리량이 계속 감소하다가 15주부터 뚜렷이 감소하였으며 팔라듐은 처음 7주간은  $0.3 \mu g/mm^2/day$ 이 유리되었으나 8주부터 유리량이 전혀없었고 동과 아연의 유리량은 가장 많았으며 2군의 경우와 마찬가지로 처음 7주 동안의 유리량이 8~14주와 15~21주의 유리량보다 더 많았다( $p>0.05$ ). 모든 금속의 총유리량은 3군이2군의 경우보다 약 3.4배정도 더 많았다(Table 5, 6, 8, Fig. 6). 본 실험의 전기화학법에서 은-팔라듐합금인

Novopal 3의 경우에는 부식전위가-130mV(SCE)로 순티타늄보다 약간 더 높았으며 +500mV(SCE) 이상에서는 전류밀도가 증가하다가 1700mV(SCE)에서는 서서히 부동태화의 경향을 보였다(Fig. 13).

치과주조용 니켈-크롬합금에 관하여 Lucas 등<sup>(32)</sup>은, 니켈, 코발트, 동, 철과 티타늄합금은 열역학적으로 귀금속합금보다 불안정하므로 주로 표면 부동태막(passivation films)에 의하여 부식이 억제된다고 보고하였다. 크롬함량이 16-27%일때 부식을 가장 잘 억제하며, 일단 부동태막이 파괴된 후에는 다시 부동태막의 생성이 어려운 이력현상(hysteresis)이 나타난다고 하였다. Baran<sup>(6)</sup>은 베릴륨이 함유된 치과 주조용 니켈-크롬합금에서 부식정도는 치과용 아말감보다는 낮으나 치과주조용 코발트-크롬합금보다는 높으며 16%의 크롬함량을 경계로 부동태화 정도에 차이가 있다고 하였다. 크롬은 합금표면에 불활성인 산화막( $Cr_2O_3$ )을 형성하여 외부부식으로부터 보호하는 작용을 한다고 하였으며 보호막에 크롬의 증가는 틈 부식저항(crevise corrosion resistance)을 증가시킨다<sup>(25)</sup>고 하였다. 본 실험에 사용된 니켈-크롬합금의 시편에는 약 1.8%의 베릴륨 첨가되었는데, 베릴륨은 응용온도를 저하시키는 역할을 하지만 니켈-베릴륨상이 주로 부식되어 베릴륨은 첨가되지 않은 합금보다 불리하다<sup>(48)</sup>고 보고되었다. Müller 등<sup>(39)</sup>은 6종의 니켈-크롬-몰리브덴합금을 인공타액에서 부식실험을 한 후, 유도결합플라즈마 방출분광기로 금속유리량을 측정할 결과 니켈이 가장 많이 검출되었다고 보고하였다. 본 실험에서는 니켈-크롬합금 단독으로 침적시켰을 경우(group 4), 니켈의 유리량이  $11.2 \mu g/mm^2/day$ 로 가장 많았고 처음 7주 동안의 유리량이 8~14주와 15~21주보다 뚜렷이 많았으나( $p<0.001$ ) 21주가 경과한 후에도 다른 금속원소에 비해서 여전히 유리량이 많은 이유든 니켈-크롬합금에 이력현상이 발생하여 니켈-베릴륨상이 주로 부식되기 때문인 것으로 사료되었다. 크롬은 시간이 경과함에 따라 유리량은 점차로 감소 하였으나 통계적으로 유의할 만한 차이는 없었다( $p>0.05$ ). 모든 금속의 총유리량은 4군의 경우가 3군의 경우보다 약 2.3배, 2군의 경우보다 약 7.8배정도 더 많았다(Table 5, 6, 8, Fig. 7). 본 실험의 전기화학법에서 Verabond의 경우에는 부식전위가-90mV(SCE)로 Novopal 3와

순티타늄보다 오히려 더 높았으나 +210mV(SCE)에서 급격한 전류밀도가 나타나는 파괴전위가 관찰되어 가장 좁은 범위의 부동태영역을 보였다. 또한 +550mV(SCE) 이상에서는 전류밀도가 증가되지 않은 부동태화 영역을 보이기 시작했으며 전류밀도가  $10^2 \sim 10^3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  범위내로 거의 변화가 없었다(Fig. 14).

접촉하는 주조합금의 종류에 따른 갈바닉부식에 대한 연구 결과, 티타늄과 금합금과의 접촉이 가장 유리한 결과를 보였고 티타늄의 유리량은 거의 없었으며, 전기화학법에서도 금합금인 Neocast 4의 경우는 접촉 1시간 후에  $0.25 \mu\text{A}$ 의 전류가 측정되었고 이후 감소되어  $0.15 \sim 0.46 \mu\text{A}$ 의 미세한 전류의 흐름이 기록되어 실험시편 중 가장 우수한 결과를 보였다. 은-팔라듐합금에서는 양극으로 작용하는 티타늄의 유리량은 금합금과 접촉시 유리되는 티타늄의 유리량과 비교해 볼 때 차이가 없었지만 오히려 음극으로 작용하는 은-팔라듐합금으로부터 다량의 동과 아연이 유리된 것은 흥미로웠다(Table 5, Fig. 8). 7군과 8군은 5군과 6군에 비해서 은의 유리량은 더 많았으며( $p < 0.001$ ) 동은 7군은 5군보다 약 3배, 8군은 6군보다 약 25배 정도 더 많았고 아연의 경우는 8군이 6군보다 약 6배가 더 많았으며 모든 금속원소의 총유리량은 7군은 5군보다 약 2배, 8군은 6군보다 약 14배 정도가 더 많았다(Table 5, 6, Fig. 9). 이에 대해서는 English<sup>(12)</sup>가 상부구조물의 재료로 최소한 40%의 금이 첨가된 팔라듐합금이나 고평라듐도재용합금을 권장한 것처럼 성분이 다른 팔라듐합금에 대하여 더 많은 연구가 수행되어져야 할 것으로 사료되었다. 전기화학법에서도 은-팔라듐합금인 Novopal 3의 경우는 접촉 1시간 후에  $0.22 \mu\text{A}$ 로 매우 낮은 전류가 측정되었고 서서히 계속 증가와 감소를 반복하다가 24시간 후에는  $1.56 \mu\text{A}$ 까지 기록되었다. 니켈-크롬합금의 결과는 가장 불리한 것으로 나타났다(Lemons<sup>(29)</sup>는 철거된 임플란트를 대상으로 티타늄과 니켈-합금으로 이루어진 갈바닉 쌍의 연구한 결과, 니켈-크롬합금이 부식되어 치은열구부위에 부식산물이 축적된 것을 관찰하였으므로 비슷하거나 귀한 전기화학적 전위를 갖는 금속들을 선택하여야 한다고 주장하였다. Geis-Gerstorf<sup>(18)</sup>는 티타늄과상부구조물인 니켈-크롬합금이 접촉하였을 때

발생하는 갈바닉부식으로 인한 금속유리량을 측정하는 결과, 모든 금속의 총유리량이 Wiron 88(Bego Germany)은  $6.1 \sim 14.3 \mu\text{g}/\text{mm}^2/\text{day}$ , Rexillium III (Jeneric Pentron, U.S.A.)는  $424 \sim 721 \mu\text{g}/\text{mm}^2/\text{day}$  정도 유리되었으므로 Rexillium III는 티타늄 임플란트의 상부구조물로 사용하기가 어렵다고 보고하였다. 본 실험에서 사용된 니켈-크롬합금(Verabond)으로부터 유리된 금속의 양은  $10.6 \sim 15.9 \mu\text{g}/\text{mm}^2/\text{day}$ 로 Wiron 88과 비슷한 유리량을 보였다. 그러므로 니켈-크롬합금 중에서도 제조회사의 제조방법에 따라서 부식 경향이 상이한 결과를 보였다.

Malten 등<sup>(34)</sup>은 니켈과 접촉시 피부질환을 일으킬 수 있는 최소의 양은  $0.6 \mu\text{g}/\text{ml}$ 이라고 하였으며, Hamilton<sup>(22)</sup> 등은 사람이 하루에 섭취하는 니켈의 양은  $350 \mu\text{g}$  이하이고 크롬의 섭취량은  $150 \sim 300 \mu\text{g}/\text{day}$ 이라고 하였다. 본실험에 사용된 Verabond의 경우, 니켈의 유리량은  $0.04 \sim 0.05 \mu\text{g}/\text{ml}$ 로 비교적 안전한 양상으로 사료되었다. 또한 금속원소의 총유리량은 9군과 10군이 7군과 8군보다 약 1.8~3.2배, 5군과 6군보다 4.3~25배정도 더 많았다(Table 5, 6, Fig. 10). 전기화학법에서도 니켈-크롬합금인 Verabond의 경우, 금합금(Neocast 4)과 은-팔라듐합금(Novopal 3)보다는 약간 높은  $0.81 \sim 2.56 \mu\text{A}$ 의 범위에서 지속적으로 용해되었으며 그 용해양상이 서서히 증가되었다. 티타늄과 니켈-크롬합금의 갈바닉 쌍은 세 개의 갈바닉 쌍 중에서 제일 높은 전류밀도를 보임으로써 가장 불리한 결과를 보였다.

접촉하는 금속의 면적차이에 의한 금속원소의 유리량을 살펴보면, Holland<sup>(23)</sup>는 음극의 표면적이 양극의 표면적에 비해서 클수록 부식속도가 빠르다고 주장한 바와 같이 본 실험에서도 티타늄과 금합금이 접촉하는 경우, 음극인 금합금과 양극인 티타늄의 면적비가 6 : 3인 경우(group 5 :  $0.03 \mu\text{g}/\text{mm}^2/\text{day}$ )가 3 : 6인 경우(group :  $0.0281 \mu\text{g}/\text{mm}^2/\text{day}$ )보다 티타늄의 유리량이 더 많았으나 통계적으로 유의할 만한 차이는 없었다( $p > 0.05$ ). 동과 아연의 유리량은 5군이 6군보다 더 많았다(동, 아연 :  $p < 0.05$ ). 티타늄과 은-팔라듐이 접촉하는 경우, 음극인 은-팔라듐합금과 양극인 티타늄의 면적비가 6 : 3인 경우(group 7 :  $0.045 \mu\text{g}/\text{mm}^2/\text{day}$ )가 3 : 6인 경우(group 8 :  $0.0036 \mu\text{g}/\text{mm}^2/\text{day}$ )보다 티타늄의 유리량이 더 많았고, 동과

아연의 유리량은 8군이 7군보다 많았으나 통계적으로 유의할 만한 차이는 없었다( $p>0.05$ ). 티타늄과 니켈-크롬합금이 접촉하는 경우, 티타늄의 유리량은 9군이 10군보다 많았으나 통계적으로 유의할 만한 차이는 없었고( $p>0.05$ ) 니켈과 베릴륨의 유리량은 10군이 9군보다 더 많았다( $p$

$<0.005$ ). 금속원소의 총유리량은 10군( $15.93\mu\text{g}/\text{mm}^2/\text{day}$ )이 9군( $10.64\mu\text{g}/\text{mm}^2/\text{day}$ )보다 더 많았다(Table 5, 7).

시간 경과에 따른 금속원소의 유리량을 7주간격으로 살펴보면, 티타늄과 금합금이 접촉한 경우와 티타늄과 은-팔라듐합금이 접촉하는 경우에는 각각의 금속원소 유리량이 현저하게 감소하였는데 반하여 티타늄과 니켈-크롬합금이 접촉하는 경우, 니켈과 베릴륨의 유리량이 15주후에도 별 차이가 없었는데(Table 5, 8), 이는 니켈-베릴륨상(Ni-Be phase)이 주로 부식되기 때문인 것으로 사료되었다.

결론적으로, 티타늄과 니켈-핀롬합금의 갈바닉쌍의 경우(group 9,10), 금속원소의 총 유리량은 티타늄과 은-팔라듐합금의 갈바닉쌍(group 7,8)보다 약 1.8~3.2배, 티타늄과 금합금의 갈바닉 쌍(group 5,6)보다 약 4.3~25배정도 더 많은 양상을 보임으로써 가장 불리한 결과를 보였고, 인공타액 용액에 단독으로 침 적시킨 경우(group 1,2,3,4), 금속원소의 총유리량은 제 4군이 제 3군보다 약 2.3배, 2군보다 약 7.8배정도 더 많게 나타남으로써 니켈-크롬합금 자체의 부식거동은 금합금과 은-팔라듐합금보다 불리한 것으로 나타났으나 본 실험에 사용된 Verabond의 경우, 니켈의 유리량은 비교적 안전한 양으로 사료되어 금합금 대체재료로서 사용가능성을 시사하였다.

그러나, 니켈-크롬합금 중에서도 제조회사와 상품에 따라서 부식거동이 상이하므로 더 많은 연구가 필요하리라 사료된다.

## V. 결론

본 실험은 티타늄(Dental titanium), 금합금(Neocast 4), 은-팔라듐합금(Novopal 3) 니켈-크롬합금(Verabond<sup>TM</sup>)을 인공타액 용액(modified Fusayama's artificial solution)에서 단독으로 침 적시킨 경우와 티타늄과 금합금 티타늄과 은-팔라듐합금, 티타늄과 니켈-크롬합금을 접촉시켜 세 종류의 갈바닉쌍을 형성한 경우에서 침적법과 전기화학법으로 갈바닉부식을 측정하여 아래와 같은 결과를 얻었다

1. 인공타액 용액에 단독으로 침 적시킨 경우(group 1,2,3,4), 금속원소의 총유리량은 군이 3군보다 약 2.3배, 2군보다 약 7.8배정도 더 많았으며, 1군의 경우에는 8주가 지나면서부터 티타늄의 유리량은 없었다( $p<0.001$ ).
2. 티타늄과 금합금의 갈바닉 쌍의 경우(group 5, 6), 금속원소의 총유리량은 티타늄과 은-팔라듐합금의 갈바닉 쌍(group 7,8), 티타늄과 니켈-크롬합금의 갈바닉 쌍(group 9,10)보다 더 적었다( $p<0.05$ ).
3. 티타늄과 은-팔라듐합금이 갈바닉 쌍의 경우(group 7,8), 금속원소의 총유리량은 7군은 5군보다 약 2배, 8군은 6군보다 14배정도 더 많았다( $p<0.05$ ).
4. 티타늄과 니켈-크롬합금의 갈바닉 쌍의 경우(group 9,10), 금속원소의 총 유리량은 티타늄과 은-팔라듐합금의 갈바닉 쌍(group 7,8),보다 약 1.8~3.2배, 티타늄과 금합금의 갈바닉 쌍(group 5,6),보다 약 4.3~25배정도 더 많았다( $p<0.05$ ).
5. 양극과 음극의 면적차이에 의한 갈바닉부식에 대한 영향에서 금속원소의 총유리량이 5군의 경우가 6군보다 약 4배정도 더 많았고, 8군의 경우가 7군보다 약 2배정도 더 많았으며, 10군의 경우가 9군보다 약 1.5배정도 더 많았다( $p<0.05$ ).
6. 7주 간격으로 21주동안 시간 경과에 따른 갈바닉부식에 대한 영향에 티타늄과 금합금의 갈바

니켈(group 5,6),과 티타늄과 은-팔라듐합금의 갈바닉 쌍(group 7,8),의 경우에는 각각의 금속유리량이 현저하게 감소하였으나 티타늄과 니켈-크롬합금의 갈바닉 쌍(group 9,10)의 경우에는 니켈과 베릴륨의 유리량이 뚜렷이 감소하지 않았다(p<0.05).

7. 티타늄과 금합금(Neocast 4)의 갈바닉 쌍의 경우, 가장 적은 갈바닉전류를 발생시켰다.
8. 티타늄과 치켈-크롬합금(Verabond)의 갈바닉 쌍의 경우, 가장 많은 갈바닉전류를 발생시켰다.

## 참고문헌

1. 고영무, 계기성 : “아말감과 금합금 및 니켈-크롬합금의 부식에 관한 연구”, 『대한치과기재학회지』, 20(2) : 107, 1993.
2. 김춘호, 고영무, 계기성 : “티타늄과금합금, 은-팔라듐합금 및 니켈-크롬합금의 접촉시 부식에 관한 연구”, 『대한치과기재학회지』, 21(1) : 37, 1994.
3. 전진영, 김영수 : “수중 임플란트 금속의 내식성에 관한 전기화학적 연구”, J. of Dental college, Seoul National diversity, 15(2) : 147, 1991.
4. American Dental Association. American Dental Association status report on the occurrence of galvanic corrosion in the mouth and its potential effects, J.A.D.A., 115 : 783, 1987.
- 5) Aragon, p. J., Hulbert, F. : “Corrosion of Ti-6Al-4V in stimulated body fluids and bovine plasma”, J. Biomed. Mater. Res., 6 : 155, 1972.
6. Baran, G. R. : “The metallurgy of Ni-Cr alloys for fixed prosthodontics”, J. Prosthet. Dent., 50 : 639, 1983.
7. Blanco-Dalmau, L., Carrasquillo-Alberty, H., and Silva-Parra, J. : “A study of nickel allergy”, J. Prosthet. Dent., 52 : 116, 1984.
8. Brånemark, p.1., Zarb, G.A., and Albrektsson, T. : 『Tissue integrated prostheses osseointegration in clinical dentistry』 Chicago : Quintessence Publishing Co Inc., 99 : 116, 1985.
9. Brown, 5.4., Farnsworth, L.J., Merritt, K., and Crowe, T.D. : “In vitro and in vivo metal ion release”, J. Biomed. Mater. Res 22 : 321, 1988.
10. Brugirad, J., Bargain, R., Dupuy, J.C., Mazille, H., and Monnier, G. : “Study of the electrochemical behavior of gold dental alloys”, J. Dent. Res., 52 : 828, 1973.
11. Brune, D., Evje, D., and Melsom, S. : “Corrosion of gold alloys and titanium in artificial saliva”, Scand. J. Dent. Res., 90 : 168, 1982.
12. Burrows, D. : “Chromium and the skin”, Br. J. Dermatol., 99 : 587, 1978.
13. Choi, B.C., Kim, C.W. : “Corrosion of porcelain-fused-to-metal alloys”, Dent. Mattar. 3. J., 5.N.U., 2(1) : 155, 1992.
14. Choi, K.Y., Kim, C.W. : “Corrosion evaluation of gold-based dental alloys”, Dent. Mater, J., S.N.U., 2(1) : 1, 1992.
15. Corso, P.P.Jr., German, R.M., and Silmons, H.D, Jr. : “Corrosion evaluation of gold-based dental alloys”, J. Dent. Res 64(5): 864, 1985.
16. Dale, J.W., Moser, J. : “A clinical evaluation of semiprecious alloys for dowels and cores”, J. Prosthet. Dent., 38 : 161, 1977.
17. English, C.E. : “Cylindrical implants”, J. Can. Dent. Assoc., p.17, 1988.
18. Geis-Gerstorfer, J., Weber, H., and Sauer, K.H. : “In vitro substance loss due to galvanic corrosion in Ti implant/Ni-Cr supraconstruction systems”, Int. J. Oral Maxil-locfac. Implants, 4 : 119, 1989.
19. Gjerdet, N.R., Brune, D. : “Measurements of currents between dissimilar alloys in the oral cavity”, Scand. J. Dent. Res., 85 : 500, 1977.
20. Goehlich, V., Mareli, M. : “Corrosion behaviour of Pd-Co alloys in synthetic saliva”, Dent. Mater., 6 : 103, 1990.
21. Griffin, C.D., Buchanan, R.4., and Lemons, J.E. : “In vitro electrochemical corrosion study of coupled surgical implant materials”, J. Biomed. Mater. Res., 17 : 489, 1983.
22. Hamilton, E.1., Minskl, M.J. : “Abundance of the chemical elements in man's diet and possible relations with environmental factors”, Sci. Total

- En~ · iron, 1 : 375, 1973.
23. Holland, R.1. : "Use of potentiodynamic polarization technique for corrosion testing of dental alloys", *Scand. J. Dent. Res.*, 19 : 75, 1991.
  24. Huget, E.F., Dvivedi, N., and Cosher, H.E. "Characterization of gold-palladium-silver and palladium-silver for ceramic-metal restorations", *J. Prosthet. Dent.*, 36 : 58, 1988.
  25. Hultquist, G., Leygraf, C. : "Highly protective films on stainless steels", *Mater. Sci. Eng.*, 42 : 199, 1980.
  26. Ingersoll, C.E. : "Characterization of tarnish, microfilmed paper No.144 delivered at the annual meeting of the Inter. Associ. for Dental Res.", *Dent. Mater. Group, Miami Beach, Fl.*, 25, 1976.
  27. Johansson, G., Moberg, L.-E. : "Area ratio effects on metal ion release from amalgam in contact with gold", *Scand. J. Dent. Res.*, 99 : 246, 1991.
  28. Johnston, I.F., Phillips, R.W., and Dykema R.W. : "Modern practice in crown and bridge prosthodontics", Ed. 3, Philadelphia, W.B. Saunders Co., p.270, 1971.
  29. Lemons, J.E. : "Dental implant retrieval analyses", *J. Dent. Educ.*, 52 : 748, 1988
  30. Lubovich, R.p., Goodkind, R.J. : "Bond strength studies of semiprecious, and nonprecious ceramic-metal alloys with two porcelain", *J. Prosthet. Dent.*, 37 : 288, 1977
  31. Lucas, L.C., Buchanan, R.A., and Lemons J.E. : "Investigations on the galvanic corrosion of multialloy total hip prostheses" *J. Biomed. Mater. Res.*, 15 : 731, 1983.
  32. Lucas, L.C., Lemons, J.E. : "Biodegradation of restorative metallic systems", *Adv. Dent. Res.*, 6 : 32, 1992.
  33. Luu, K.O., Walker, R.7. : "Corrosion of ; nonprecious metal post : A case report *Quint. Int.*, 23 : 399, 1992.
  34. Malten, K.E., Spruit, D. : "The relative importance of various environmental exposures to nickel in causing contact hypersensitivity", *Acta. Derm. Venerol.*, 49 : 14, 1969.
  35. Menne, T., Burrows, D. : "Contact sensitizations to nickel, chromate and cobalt. Epidemiology-effect of local and systemic exposure", *Chicago : Workshop on biocompatibility of metals in dentistry*, 11-13 : 79, 1984.
  36. Mezger, P.R., Vrijhoef, M.M.A., and Greener, E.H. "The corrosion behavior palladium-silver-ceramic alloys", *Dent. Mater.*, 5 : 97, 1989.
  37. Moberg, L.-E. : "Longterm corrosion studies In vitro of gold, cobalt-chromium, and nickel-chromium alloys in contact", *Acta. Odontol. Scand.*, 43 : 215, 1985.
  38. Moffa, J.P., Ellison, J.E., and Hamilton, J.C. : "Incidence of nickel sensitivity in dental patients", [Abstract 271] *J. Dent. Res.*, 1983.
  39. Muller, W.J., Maessen, F.J.M.J., and Davidson, C.L. : "Determination of the corrosion rates of six dental NiCrMo alloys in artificial saliva by chemical analysis of the medium using ICP-AES", *Dent. Mater.*, 6 : 63, Jan., 1990.
  40. Myers, G.W., Cruickshanks-Boyd, D.W. : "mechanical properties and casting characteristics of a silver-palladium bonding alloy", *Br. Dent. J.*, 153 : 323, 1982.
  41. Nethercott, J.R., Holness, D.L. : "Cutaneous nickel sensitivity in Toronto, Canada", *J. Am. Acad. Dermatol.* 22 : 756, 1990.
  42. Niemi, L.J., HerfØ, H. : "Structure, corrosion, and tarnishing of Ag-Pd-Cu alloys", *J. Dent. Res.*, 64 : 1163, 1985.
  43. Niemi, L.J., Minni, E., and Ivaska, A. : "An electrochemical and multispectroscopic study of corrosion of Ag-Pd-Cu-Au alloys", *J. Dent. Res.*, 65 : 888, 1986.
  44. Polak, L., Turk, J.L., and Frey, J.R. : "Studies on contact hypersensitivity to chromium compounds", *Progr. Allergy*, 17 : 145, 1973.
  45. Ravnholt, G. : "Corrosion current and pH rise around titanium coupled to dental alloy" *Scand. J. Dent. Res.*, 96 : 466, 1988.
  46. Randin, J.p. "Corrosion behavior of nickel-containing alloys in artificial sweat", *J. Biomed.*



- Mater. Res., 22 : 649, 1988.
47. Rudner, E.J., Clendenning, W.E., and Epstein, E., : "Epidemiology of contact dermatitis in North America", Arch, Dermato., 108 : 537, 1972.
  48. Ruyter, I.E., Ekstrand, K., and Bjorn, N. : "Development of carbon/graphite fiber reinforced poly(methyl methacrylate) suitable for implant fixed dental bridge", Dent. Mater., 2 : 6, 1986.
  49. Samans : "Engineering metals and their alloys, Macmillan Co., New York, 1949.
  50. Schriever, W., Diamond, I.E. : "Electromotive forces and electric currents caused by metallic dental fillings", J. Dent. Res., 31 : 205, 1952.
  51. Schubert, H., Berova, N., and Czernielewski, A., : "Epidemiology of nickel allergy", Contact dermatitis, 16 : 122, 1987.
  52. Smith, D.C. : "Future directions for research on materials and design of dental implants", J. Dent. Educ., 52 : 815, 1988.
  53. Solar, R.J., Pollack, S.R., and Korostoff, E. : "In vitro corrosion testing of titanium surgical implants", J. Biomed. Mater. Res., 13 : 217, 1979.
  54. Tilsley, A. D., Rotstein, H. : "Sensitivity caused by internal exposure to nickel, chrome and cobalt", Contact Dermatitis, 6 : 175, 1980.
  55. Tucillo, J.J. : "Composition and functional characteristics of precious metal alloys for dental restoration, alternatives to gold alloys in dentistry. Conference proceedings", NIH publication 77-1227 : 24-26, Bethesda : 40-7, 1977.
  56. Tucillo, J. J., Cascorle, P. J. : "The evolution of porcelain-fused-to metal (PFM) alloy systems. In McLean, J.W., ed. Dental Ceramics. Proceeding of the First International Symposium on Ceramics", Chicago : Quintessence Publ. Co. Inc., 364, 1983.
  57. Von Fraunhofer, J.A., Staheli, P.J. : "Gold amalgam galvanic cells", Brit. Dent.J., 132 : 357, 1972.
  58. Zitter, H., Plenk, H. : "The electrochemical behavior of metallic implant materials as an indicator of their biocompatibility", J. Biomed. Mater. Res., 21 : 881, 1987.

=Abstract=

## **A STUDY ON THE GALVANIC CORROSION OF TITANIUM USING THE IMMERSION AND ELECTROCHEMICAL METHOD**

**Kee-Sung Kay, D.D.S., M.S.D., Ph.D., Chae-Heon Chung, D.D.S., M.S.D., Ph.D.,  
Dong-Wan Kang, D.D.S., M.S.D., Ph.D., Byeong-Ok Kim\*, D.D.S., M.S.D., Ph.D.,  
Ho-Gil Hwang\*\*, D.D.S., M.S.D., Ph.D., Yeong-Mu Ko\*\*\*, D.D.S., M.S.D.**

*Dept. of prosthodontics, Periodontics\*, Operative Dentistry\*\*,  
and Dental Materials\*\*\*, School of Dentistry, Chosun University.*

The purpose of this study was to evaluate the difference of the galvanic corrosion behaviour of the titanium in contact with gold alloy, silver-palladium alloy, and nickel-chromium alloy using the immersion and electrochemical method. And the effects of galvanic couples between titanium and the dental alloys were assessed for their usefulness as materials for superstructure.

The immersion method was performed by measuring the amount of metal elements released by Inductively coupled plasma emission spectroscopy(ICPES) The specimen of fifteen titanium plates, the five gold alloy, five silver-palladium, five nickel-chromium plates, and twenty acrylic resin plates were fabricated, and also the specimen of sixty titanium plugs, the thirty gold alloy, thirty silver-palladium, and nickel-chromium plugs were made. Thereafter, each plug of gold alloy, silver-palladium, and nickel-chromium inserted into the titanium and acrylic resin plate, and also titanium plug inserted into the acrylic resin plate. The combination specimens of galvanic couples immersed in 70ml artificial saliva solution, and also specimens of four type alloy(that is, titanium, gold, silver-palladium and nickel-chromium alloy) plugs were immersed solely in 70ml artificial saliva solution. The amount of metal elements released was observed during 21 weeks in the interval of each seven week.

The electrochemical method was performed using computer-controlled potentiostat(Autostat 251. Sycopel Scientific Ltd., U.K). The wax patterns(diameter 11.0mm, thickness, in 1.5mm) of four dental casting alloys were casted by centrifugal method and embedded in self-curing acrylic resin to be about 1.0cm<sup>2</sup> of exposed surface area. Embedded specimens were polished with silicone carbide paper to #2,000, and ultrasonically cleaned. The working electrode is the specimen of four dental casting alloys, the reference electrode is a saturated calomel electrode(SCE) and the counter electrode is made of platinum plate. In the artificial saliva solution, the potential scanning was carried out starting from -700mV(SCE) TO +1,000mV(SCE) and the scan rate was 75mV/min.

Each polarization curve of alloy was recorded automatically on a logarithmic graphic paper by X-Y recorder. From the polarization curves of each galvanic couple, corrosion potential and corrosion rates, that is, corrosion density were compared and order of corrosion tendency was determined.

From the experiments, the following results were obtained :

1. In the case of immersing titanium, gold alloy, silver-palladium alloy, and nickel-chromium alloy solely in the artificial saliva solution (group 1, 2, 3, and 4), the total amount of metal elements released was that group 4 was greater about 2, 3 times than group 3, and about 7.8 times than group 2. In the case of group 1, the amount of titanium released was not found after 8 week ( $p < 0.001$ ).
2. In the case of galvanic couples of titanium in contact with alloy (group 5, 6), the total amount of metal elements released of group 5 and 6 was less than that of group 7, 8, 9, and 10 ( $p < 0.05$ ).
3. In the case of galvanic couples of titanium in contact with silver-palladium alloy (group 7, 8), the total amount of metal elements released of group 7 was greater about twice than that of group 5, and that of group 8 was about 14 times than that of group 6 ( $p < 0.05$ ).
4. In the case of galvanic couples of titanium in contact with nickel-chromium alloy (group 9, 10), the total amount of metal elements released of group 9 and 10 was greater about 1.8-3.2 times than that of group 7 and 8, and was greater about 4.3~25 times than that of group 5 and 6 ( $p < 0.05$ ).
5. In the effect of galvanic corrosion according to the difference of the area ratio of cathode and anode, the total amount of metal elements released was that group 5 was greater about 4 times than group 6, group 8 was greater about twice than group 7, and group 10 was greater about 1.5 times than group 9 ( $p < 0.05$ ).
6. In the effect of galvanic corrosion according to the elapsed time during 21 week in the interval of each 7 week, the amount of metal elements released was decreased markedly in the case of galvanic couples of the titanium in contact with gold alloy and silver-palladium alloy but the total amount of nickel and beryllium released was not decreased markedly in the case of galvanic couples of the titanium in contact with nickel-chromium alloy ( $p < 0.05$ ).
7. In the case of galvanic couples of titanium in contact with gold alloy, galvanic current was lower than any other galvanic couple.
8. In the case of galvanic couples of titanium in contact with nickel-chromium alloy, galvanic current was highest among other galvanic couples.