

## 황 이온에 의한 치과용 합금의 변색



조교수 임범순

서울대학교 치과대학 생체재료학 교실

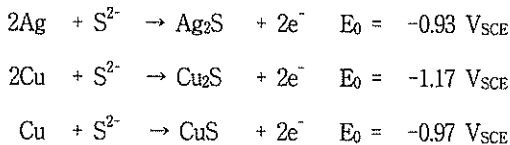
부식력이 강한 할로젠족 이온, 특히 염소 이온은 치과 금속 수복물에 가장 위험하다고 알려져 있어 염수용액과 생리식염수 등 염소 이온을 포함한 전해액에서 치과용 합금의 부식에 관하여는 많은 연구 보고가 있다. 타액에 용해된 염소 이온은 표면산화막의 기공(pore)이나 결함부위(defect)를 통해 합금으로 침투하여  $O^-$  및  $OH^-$  이온과 경쟁적으로 표면에 흡착(adsorption) 하게된다. 금속 표면에 흡착한 염소 이온은 금속 이온을 수화(hydration) 하여 금속의 용해를 용이하게 하며 결과적으로 금속의 부식저항성은 감소하게 된다. 그러나 금속 표면에 흡착한 산소 이온은 금속산화막을 형성하므로 금속의 용해를 감소하여 부식저항성을 증가시키는 반대의 영향을 준다.

염소 이온과 다른 할로젠족 이온 들은 철, 크롬, 니켈, 코발트 및 스테인레스강 등 치과용 비귀금속계 합금에서 이미 형성한 부동태막(passivation film)을 파괴하거나 부동태막 형성 자체를 방해한다. 주로 부동태를 형성하는 금속과 합금의 부식저항성은 염소 이온에 취약하지만 치과용 귀금속계 합금에서는 염소 이온이 부식저항성에 큰 영향을 주지 않는다. 반면에 치과용 귀금속계 합금은 구강내에서 주로 황 이온에 의한 변색으로 심미성 및 물성이 악화된다고 알려져 있으며, 니켈계 합금, 코발트계 합금 및 철계 합금 등 치과용 비귀금속계 합금의 경우 황화물에 의한 변색의 우려가 없는 특징이 있다. 실험실에서 금속을 연구하는 연구자의 경우 염소 이온에 의한 합금의 부식(corrosion)에 많은 관심을 갖고 있지만, 실제 치과의사, 환자 및 치과용 합금 제조자 들은 황 이온에 의한 합금의 변색(tarnish)에 더욱 관심을 갖고 있다.

우리가 섭취하는 계란, 생선 및 음료수 등에 포함된 황 이온이 타액에 용해될 수 있는데, 최근 식생활 패턴의 변화로 육류, 우유 및 치즈 등의 소비가 급증하여 이들에 함유된 황 이온의 섭취가 증가하여 타액의 황 이온 농도가 증가할 수 있으며, 흡연자의 경우 비흡연자의 타액 보다 높은  $SCN^-$  농도를 보인다

는 연구 보고가 있다. 따라서 치과용 합금의 부식에서 다소 소홀히 다루었던 타액의 황 이온 농도 증가에 따른 치과용 합금의 변색저항성에 관하여 많은 관심을 갖게 되었다.

변색은 전기화학적 반응으로 불용성이고 접착성이 있는 표면피막의 형성에 의한 것이다. 치과용 합금의 변색 원인은 대부분 황화반응에 의해 생성한 은-황화물과 동-황화물이라고 알려져 있으며 실제로 변색된 치과용 합금의 표면을 정성분석한 결과 Ag<sub>2</sub>S 와 Cu<sub>2</sub>S 가 검출되었다고 한다. 치과용 재료의 변색은 색계측기 (colorimeter) 를 이용하여 직접 색 변화를 측정하는 방법이 많이 사용되고 있지만 금속-황화물은 전기화학적 반응으로 형성되므로 부식 측정법과 같이 전기화학적 방법으로 변색을 측정할 수 있다. 변색을 유도하는 대표적인 금속-황화물은 아래와 같은 전기화학적 반응으로 형성한다.



구강내에서 귀금속계 합금의 부식전위 (corrosion potential)는 일반적으로 위 반응식의 평형전위 보다 (+) 값을 갖으며, pH 가 중성에 가까운 타액에서 금속-황화물은 열역학적으로 안정하고 물에 잘 용해되지 않는다. 그러나 소량의 황 이온을 타액이나 인공타액에 첨가할 경우 용액은 알칼리로 변화하게 되며, 금속-황화물은 타액에 용해가 가능하여 금속 착이온을 형성할 수도 있다고 한다. pH 증가 정도는 첨가한 황 이온의 농도와 용액의 완충능 (buffer capacity) 에 좌우되며, pH 와 황화물의 농도는 황화반응이 진행되는 동안 지속적인 변화를 일으켜 일정한 값으로 예측하기는 어렵다.

양극 반응으로 합금표면에 금속-황화물 피막이 형성되면 부식전위는 변화하게 되고, 황 이온 첨가에 따른 황화반응으로 양극반응율은 증가하게 된다.

또한 양극반응율과 평형을 맞추기 위하여 음극반응율도 증가하게 되므로 부식전위는 (-) 방향으로 이동하게 된다. 금속-황화물 피막이 형성되는 정도는 합금의 성분에 영향을 받으며, 황화막의 형성속도는 공기 또는 물에 노출되어 이미 형성된 합금표면의 산화막에도 큰 영향을 받는다.

최근 금 가격의 급격한 상승으로 금 및 백금족 원소의 함량이 50% 미만인 치과용 저금계 합금과 은-팔라듐계 합금의 사용이 증가하는 있는데, 이러한 합금에서 귀금속 원소 함량의 감소에 따른 변색과 부식저항성의 문제가 제기되고 있다. 저금계 합금에서는 금 함량의 감소에 따라 많은 양의 은을 첨가하는데 귀금속 원소가 아닌 은은 부식저항성에 문제가 있어 팔라듐의 첨가로 부식저항성을 향상하려는 연구가 진행되고 있다. 동은 치과용 귀금속계 합금 성분인 금, 백금, 팔라듐 및 은 등과 결합하여 열처리를 통해 합금을 강화할 수 있는 특성이 있기 때문에 귀금속계 합금에서 중요한 합금 성분중의 하나이다. 또한 치과용 합금에서 금의 함량이 낮아지면서 합금이 황금색을 띠도록 하기 위하여 동을 첨가한 합금이 사용되고 있다. 따라서 치과용 저금계 합금 및 은-팔라듐계 합금에서 황 이온에 의한 변색의 주원인이 되는 은과 동의 함유량을 감소하기란 어려운 일이며 다만 합금의 성분과 변색기전 및 변색과정의 관계를 충분히 이해하여 적절한 변색저항성을 갖는 합금을 사용하는 것이 중요하다.

저금계 합금에 팔라듐을 소량 첨가하면 변색저항성을 향상할 수 있다는 보고가 있다. 예를들면 금-은-동계 합금에 약 3% 의 팔라듐만 첨가하여도 Na<sub>2</sub>S 수용액에서 형성되는 금속-황화물 피막의 두께를 감소할 수 있다고 한다. 즉 팔라듐 첨가에 따라 합금 표면에서 은 및 동-황화물의 형성이 지연되어 변색율이 상당히 감소하는데 이것은 합금이 황 이온에 노출되기전 공기중에 노출되었을때 이미 합금의 표면에 팔라듐과 금의 농도가 높아졌기 때문이라고 한다. 따라서 변색하기 쉬운 원소가 내부에서 표면으

로 확산하는 속도는 팔라듐의 높은 농도에 의해 억제되고, 황화반응을 위한 합금표면의 활성부위는 팔라듐 원자에 의해 방해되어 변색저항성이 향상된다.

일반적으로 합금의 귀금속 함량이 50% 이상인 경우 만족할 만한 변색저항성을 보이나, 귀금속 함량이 50% 이하인 합금의 경우 변색저항성은 귀금속 함량 뿐아니라 함유하고 있는 팔라듐/금 원자비율에도 영향을 받는다고 한다. 저금계 합금에 팔라듐을 10% 까지 첨가할 경우 확산속도는 감소하여 변색저항성이 팔라듐 첨가에 비례적으로 향상되지만, 팔라듐 첨가량이 10% 이상 되면 확산속도는 더이상 감소하지 않으며, 팔라듐의 첨가량이 10% 이상으로 증가하여 금 원자를 팔라듐 원자가 대체하면 합금표면의 화학적 안정성 (chemical stability)이 감소하여 오히려 변색저항성이 감소한다고 한다.

팔라듐 첨가에 따른 변색저항성 향상 효과는 2 상의 미세구조 (2 phase microstructure)를 갖는 합금에서 더 뚜렷하게 관찰할 수 있다. 금-동-은계 합금을 시효 열처리 (aging treatment)하면동이 많은 상과 은이 많은 상으로 상분리 (phase separation)가 일어나는데 이 경우 변색율은 합금의 미세구조가 단일상(Single phase)인 경우 보다 2 배 정도 증가하게 된다. 이러한 합금에 팔라듐을 5% 정도 첨가하여도 상분리에 의한 변색의 증가를 관찰할 수 없으며 오히려 변색저항성이 향상된다고 한다. 이 경우 금은 은이 많은 상에 포함되고 팔라듐은 동이 많은 상에 포함되어 합금의 화학적 안정성을 향상하여 변색저항성이 증가한다고 한다. 따라서 팔라듐은 은에 의한 변색 뿐아니라 동을 많이 함유하는 합금의 변색저항성을 향상하는 역할을 한다.

금-은-동계 합금과 팔라듐-은-동계 합금에서 은과 동의 함량이 동일한 경우 변색저항성을 비교한 결과 금-은-동계 합금의 변색저항성이 팔라듐-은-동계 합금 보다 우수하다고 하여 팔라듐 보다 금에 의한 은의 변색저항성 증가 효과가 우수하다는 보고가 있다. 그러나 팔라듐 함량을 20% 에서 39.6% 로 증가한 경우 금 함량을 45.4% 에서 12% 로 감소할 수 있어 은의 변색저항성을 향상하는 역할은 금의

첨가 보다 팔라듐의 첨가가 더 효과적이라는 상반된 보고도 있다.

ADA Specification No. 5 와 FDI Specification No. 7 에 치과주조용 금계 합금은 변색 및 부식저항성을 위하여 최소한 금 및 백금족 원소를 75~83% 함유하여야 한다고 규정하고 있지만, 실험실에서 측정된 실험결과와 임상결과와는 아직 명확한 상관성이 확립되어 있지 않은 상태이다. 즉, 금계 합금에서 높은 금 및 백금족 원소의 함량은 합금의 변색저항성을 갖기 위한 필요조건이나 충분조건이 될 수 없다는 보고가 있다. 제 4 형 금 합금 (75% < Au+Pt), 18-carat 금 합금 (75% Au, 12.5% Ag, 12.5% Cu), 및 실험실에서 제조한 저금 합금 (39~46% Au)의 변색저항성을 비교한 연구에서 제4형 금 합금과 실험실에서 제조한 저금 합금의 변색저항성은 유의한 차이가 없었으나 금의 함량이 75% 인 18-carat 금 합금의 경우 높은 변색을 보였다는 보고가 있다. 즉, 귀금속의 함량 뿐아니라 첨가되는 비귀금속 원소의 종류 및 함량도 합금의 변색저항성에 중요한 역할을 한다고 생각할 수 있다. 제 3 형 금 합금 (75% < Au + Pt) 의 경우 변색의 주요인은 은-황화물에 의하지만 18-carat 금 합금의 경우 변색의 주요인은 동-황화물이라는 연구 보고가 있어 합금의 성분에 따라 변색을 유발하는 금속-황화물이 변화할 수 있음을 보였다.

치과주조용 고금계 합금은 합금의 주요성분인 금, 팔라듐 및 백금이 모두 면심입방격자 (face-centered cubic) 이고 상호 용해도가 높아 일반적으로 단일상 (single phase) 의 미세구조를 갖는다. 그러나 저금계 합금과 은-팔라듐계 합금은 2 상 구조를 갖는 경우가 많은데 일반적으로 수지상 (dendrite) 은 팔라듐 성분을 많이 포함하고, 기질 (matrix) 은 은 성분을 많이 포함하고 있다. 합금 성분이 많아질수록 합금의 미세구조는 편석 (segregation) 등의 구조결함으로 복잡한 구조가 된다. 금-은-동의 삼원계 합금에서는 은/동의 비율에 따라 편석이 좌우되는데, 은/동 비율이 크면 은이 많이 포함된 수지상이

형성되고 은/동 비율이 적으면 동이 많이 포함된 수지상이 형성된다. 특히 은이 많이 포함된 수지상은 황에 의한 변색에 취약하므로 은/동 비율이 증가할수록 변색저항성은 감소한다. 금, 은 및 동의 함량을 변화한 금-은-동계 합금의 변색 양상을 조사한 연구에서 5 가지 형태의 변색이 관찰되었다고 한다. 즉, 합금의 성분 에 따른 미세구조 변화가 균일한 얼룩반점, 수지상 결정입 변색, 기질 변색, 결정입 방향에 따른 변색의존성 및 결정입계 변색 등 변색양상에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다.

치과주조용 금계 합금의 변색은 표면의 기공, 표면부근의 기공 및 주조의 균일한 정도 등에 큰 영향을 받는다. 치과용 저금속 합금과 은-팔라듐계 합금은 일반적으로 복잡한 미세구조를 갖으므로 균질화 처리한 경우가 주조한 경우 보다 높은 변색저항성을 보일 수 있으나, 치과용 고금속 합금은 단일상을 갖으므로 균질화 (homogenization) 처리에 의한 변색저항성의 향상 효과를 관찰할 수 없을 것으로 생각한다.

치과용 합금의 부식저항성은 염소 수용액에서의 염소 부식과 황 이온 수용액에서의 황화물 변색으로 각각 분리하여 시험하고 있는데, 이와같이 염소 이온에 의한 부식과 황 이온에 의한 변색을 분리하여 실시하는 방법에 문제가 있을 수 있다. 염소 이온은 주로 부동태를 형성하는 금속 및 합금에 나쁜 영향을 주지만 치과용 귀금속 합금에는 큰 영향을 주지 않기 때문이다. 또한  $S^{2-}$  이온과  $HS^-$  이온은 순은 및 은계 합금을 변색하고 부식한다고 알려져 있다. 은계 합금의 경우 염소 분위기에서 부식하고 황 분위기에서 단지 표면 변색만 일어난다고 단정하기는 어렵다. 그 예로 Ag-Pd-Cu 계 합금에서  $S^{2-}$  이온과  $HS^-$  이온에 의한 부식이  $Cl^-$  이온에 의한 부식보다 더 심각하다는 보고가 있고, 생리식염수용액에서 Ag-Pd-Cu 계 합금은 높은 부식저항성을 보이지만 황화물을 포함한 수용액에서 쉽게 부식된다는 보고가 있다.

황화물을 포함한/포함하지 않은 인공타액에서 귀

금속계 합금들의 양극분극 (anodic polarization) 을 비교한 경우, 황화물을 포함하지 않은 인공타액에서의 귀금속계 합금의 전기화학적 반응은 주로 염소 이온에 영향을 받지만, 합금의 전류밀도는 매우 적고 합금간의 유의한 차이를 관찰하기 어려웠다고 한다. 그러나 황화물이 첨가된 인공타액에서는 귀금속계 합금 중 활성이 높은 금속원소의 선택적인 황화 반응을 관찰할 수 있었고 합금간의 유의한 차이를 관찰할 수 있다고 한다. 그러나 염소 이온에 의한 부식과 황 이온에 의한 변색등 서로 다른 전기화학적 반응이 상호 연관되어 합금에 추가적인 영향을 줄 가능성은 높지 않을 것이라는 보고가 있다. 황화물 피막은 변색을 유발하지만 합금 표면에서 보호막 작용을 하여 금속이온의 용해도를 감소하여 부식정도를 감소할 수 있다고 하며 특히 황화물 피막이 치과용 아말감에서 염소에 의한 부식을 감소한다고 보고도 있다.

치과용 귀금속계 합금은 아니지만 아말감 합금은 은 40~70%, 주석 16~30% 및 동 3~29% 를 함유하여 황 이온에 의한 변색에 취약할 수 있다. 재래형 아말감에서  $\gamma_2$ -상 ( $Sn_8Hg$ )은 부식에 가장 취약하다고 알려져 있어  $\gamma_2$ -상을 함유하지 않는 고동분산형 아말감 합금과 고동단일조성 아말감 합금이 개발되었다. 고동 아말감의 경우 염소 이온 농도를 1,000 배 증가한 전해액에서도 양극분극곡선에 큰 변화가 없으며 재래형 아말감에 비교하여 우수한 부식저항성을 보였다. 그러나 고동형 아말감은 재래형 아말감과 유사한 변색저항성을 보여 적당한 변색저항성이 부족한 단점이 있다.

치과용 아말감의 변색정도를 측정된 결과 혼합형 고동 아말감에서 변색을 관찰할 수 있었고 고동단일조성 아말감에서는 재래형 아말감 보다 다소 낮은 변색을 관찰하였지만 재래형 아말감과 거의 유사한 정도의 변색을 보였으며 변색의 정도는 환자에 좌우된다고 한다. 아말감 합금에 포함된 동이 치과용 아말감의 변색 저항성에 나쁜 영향을 준다고 하며 변색은 동의 함량이 상대적으로 많은 부분에서 시작된

다고 한다. 고동 아말감에서는 동-주석 화합물이 많은 부위에서 부분적인 변색의 가능성은 높아진다. 따라서 동 함유량이 증가할수록 변색가능성은 더욱 높아진다고 할 수 있으므로 변색의 관점에서 보면 동의 함유량이 증가할수록 변색저항성을 유지하기에는 바람직하지 않다고 할 수 있다. 고동 아말감의 부식저항성은 재래형 아말감 보다 우수하나 변색저항성은 재래형 아말감 보다 오히려 낮을 가능성이 많다고 예측할 수 있다.

치과용 저금계 및 은-팔라듐계 합금에서 금 함량이 감소한 경우 팔라듐을 첨가하여 변색저항성을 향상할 수 있으며, 첨가하는 은/동의 비율도 변색저항성에 중요한 역할을 한다. 금 함량이 50% 정도인 저금계 합금에서 팔라듐 함량이 약 9% 이고 은/동의 비율이 1.2~1.4인 경우 가장 좋은 변색저항성을 보인다고 한다. 금을 함유하지 않은 은-팔라듐 합금의 변색저항성은 팔라듐의 함량에 크게 좌우되는데 은에 팔라듐을 25% 첨가한 경우 변색정도는 10배 정도 감소한다고 한다. 동은 변색에 취약한 2 상구조의 형성 가능성을 높이므로 변색저항성에 나쁜 영향을 준다고 하여 동을 첨가하는 대신에 인듐과 아연을 첨가한 금-은-팔라듐-인듐-아연계 합금이 개발되었다. 이 합금은 2 차상 (second phase) 인 팔라듐-인듐의 금속간화합물에 의해 금색을 띠게 되고, 구강내 전위범위 (< 300 mV<sub>SCE</sub>) 에서 적당한 부식저항성을 보이지만 2 차상의 낮은 귀금속 함량으로 합금성분의 함량에 따라 부식저항성에 문제가 있을 수 있다고 한다.

황 이온에 의한 치과용 합금의 변색을 최소화하기 위하여 은과 동을 함유한 합금의 경우에는 적절한 은/동의 비율 및 팔라듐을 함유한 합금, 또는 인듐과 아연 등의 첨가로 동을 대체하여 동을 함유하지 않은 합금을 사용하거나, 적절한 열처리로 2 상구조를 형성하지 않고 균일한 단일상을 미세구조를 갖는 합금을 사용하면 변색의 가능성은 감소할 수 있다고 생각한다.

### 참고문헌

1. M. Marek : The corrosion of dental materials, in Corrosion : Aqueous Processes and Passive Films, Vol. 23, Treatise on Materials Science and Technology, Ed. by J.C. Schully, Academic Press, 1983, p. 331-394.
2. M. Marek : An electrochemical test for the evaluation of sulfide tarnishing of dental alloys, in Corrosion and Degradation of Implant Materials, Ed. by A.C. Fraker and C.D. Griffin, ASTM STP 859, p. 168, 1985.
3. H. J. Mueller : Tarnish and corrosion of dental alloys, in Corrosion, Vol. 13, Metals Handbook 9th ed., ASM International, 1987, p. 1336-1366.
4. Endo, K., Araki, Y., and Ohno, H. : Corrosion of tarnish of dental silver-based alloys in 0.1 % Na<sub>2</sub>S and Ringer's solutions (Part 1) electrochemical study, Dent. Mat. J., 8 : 46, 1989.
5. M. Otha, M. Nakagawa, and S. Matsuya : Effect of palladium addition on the tarnishing of dental gold alloys, J. Mater. Sci. : Mater. in Medicine, 1 : 140, 1990.
6. R.I. Holland : Use of potentiodynamic polarization technique for corrosion testing of dental alloys, Scand. J. Dent. Res., 19 : 75, 1991.
7. E. Angelini, P. Bianco, S. Mascellani, and F. Zucchi : Low-noble metal alloys : in vitro corrosion evaluation, J. Mater. Sci. : Mater. in Medicine, 4 : 142, 1993.