

底金含量의 齒科用 合金類에 關한 研究

慶北大學校 齒科大學 補綴學教室

徐 昌 換

A STUDY OF LOW GOLD CONTAINING DENTAL ALLOYS IN SALIVA FOR 11 MONTHS

Suh Chang Hwan, D.D.S.

School of Dentistry, Department of Prosthodontic, Kyung Buk National University

» Abstract <

The study of the alloys which contents Gold limited about 30% below and of which chief ingredient is palladium-silver based alloy (27—51% by weight), in contrast with ADA specification Type I & II against Tarnish Resistance & Corrosion Resistance in saliva for 11 months

I have obtained the following conclusion

(1) From the Tarnish Resistance study.

I had not observed the special changes in white colored type alloy, during the first 3 months, and, 11 months later, it had revealed a slight greish discoloration with naked eye. (after 11 months)

(2) Yellowish white colored type alloys had revealed, somewhat, slight reddish discoloration.

(3) From the corrosion Resistance study.

though it has revealed 0.25—0.4% change in maximum, nevertheless, Being thought that it was caused by the errors of Santorius Balance itself, and manipulated errors.

We'd better ignore these errors, and take them for granted, concludingly, in this study, corrosion reaction did not occurred even though low-gold containing alloys were submerssed.

(4) Alloys, itself has, somewhat, discolored to grayised.

which will not cause any problems, clinically.

—目 次—

I. 緒 論

II. 實驗材料 및 方法

III. 實驗成績

IV. 總括 및 考按

V. 結 論

參考文獻

I. 結論

國際的인 金의 消耗는 날로 精密化 되어가는 工業用需要와 더불어 生產量의 限界性 때문에 深刻한 問題가 아닐수 없다.

1977年 度 國內 金總生產量은 非公式 集計에 依하면 700kg으로서 國內 需要의 絶對數의 不足現狀를 나타내고 齒科用으로 消耗되는 600kg 程度를 充足할 뿐일 것이다.

齒科用 合金는 大부분이 貴金屬(Noblest of metal)의 含量을 75% 以上으로 規定한 것이 美國齒科醫師會(A. D. A. specification No 5) 規格 第五號와 國際齒科醫師會(I. D. A. specification No. 7). 規格 第七號¹⁾다. 그러나 最近 Hugat²⁾, 金³⁾, Moffa⁴⁾ 等은 金의 含量을 減少시킨 齒科用 合金類와 非貴金屬 合金類의 使用可能性을 立證한 바 있다.

本論文은 著者가 發表한바 있는 市販齒科用 合金類의唾液에 對한 耐性實驗⁵⁾에서 50% 以下의 貴金屬을 含量하고 있는 國內 H社, B社 等의 Inlay, Crown and Bridge 및 clasp用 金屬에 對한 變色實驗, 腐蝕實驗, 金屬觀察反射顯微鏡實驗 및 唾液內 實驗 等을 實施하여 0.05% HCl 溶液과 0.1% NaS 溶液內에서 銀의 含量이 35%以上인 合金이 黑色變色反應을 나타내었고, 50% H₂SO₄ 溶液에서는 沈한 腐蝕反應을 나타내었다. 그리고 唾液에 3個月間 浸漬한 結果 齒科用으로 使用하여도 無妨害 程度의 反應이 없었음을 觀察하였다. 그래서 本論文은 名試片들을 約11個月間 唾液內에 浸漬시켜 變色 및 腐蝕反應을 觀察하여 下記와 같은 結論을 얻었기에 報告하는 바이다.

II. 實驗材料 및 方法

現國內에서 生產되고 있는 底金含量의 (less than 50%, Gold platinum and palladium by weight) 齒科用 合金을 8種 選擇하여 齒科用 Roller로 0.5cm × 0.5cm의 試片을 製作하였다. 이것을 一般齒科用 Handpiece와 Rubber wheel 및 Brush를 利用하여 面을 研磨하였다. 對照群으로서는 美國齒科醫師會 規格 第一形과 第二形을 製作 使用하였다.

1) 變色實驗: 唾液은 耳下腺에서 輸出하였으며 對象은 著者나 著者周圍의 專攻醫들을 選擇하여 耳下腺의 開口에 tube를 接着하여 이것은 口腔外로 誘導하여 唾液이 流出되도록 裝置하였다. 가끔 Citric Acid나 Orange Juice 같은 刺戟的인 溶液을 使用하여 唾液의 分泌

를 促進시켰다. 이렇게 하여 採取된 唾液을 沙器로 된 溶器에 각각의 金屬試片과 함께 incubator에 保管하고 唾液이 蒸發할 때마다 適當量의 唾液을 添加하였고 平均 1週日에 1回式 全體의 唾液을 같아주고 試片의 表面은 Ultrasonic Cleaner와 蒸流水로 씻어주곤 했다. 또 다른 한 群의 試片들은 對照群으로 室內에 그대로 放置한 후에 金屬의 表面을 肉眼의으로 比較 觀察하였다.

2) 腐蝕實驗: 各 試片들을 1/10,000gm 까지 測定할 수 있는 Santorius Balance에 10回式 測定하여 그 平均重量을 算出하고 唾液內에 11個月間 浸漬시킨 試片들도 같은 方法으로 10回式 測定하였다. 이례는 各試片들을 Ultrasonic cleaner 95% Ethyl alcohol 및 蒸流水로 洗滌하여 汚物을 除去하였다.

이렇게 한 前後者の 重量을 比較하여 減量程度를 腐蝕程度로 計算하였다.

III. 實驗成績

1) 變色抵抗度: 各試片의 變色程度는 表 I에서 보는 바와 같다. 모든 試片들이 對照群과 比較할 때 表面의 滑澤度가 若干消失되어 있었고 이것은 美國齒科醫師會 規格 第1形과 第2形도 같은 變化像을 나타내고 있었다. 그리고 C₂, C₃ 및 P₁ 試片은 肉眼의으로 觀察可能할 만큼의 灰色變色을 나타내고 T₂ 試片은 微細하나마 赤色變色反應을 나타내고 있었다.

이 외에 徐⁵⁾의 報告에서 觀察되는 化學試藥에서의 赤色 및 黑色變色을 觀察할 수 없었다.

2) 腐蝕抵抗度: 10個의 試片의 平均變化는 表 II에서 보는 바와 같이 -0.0004gm에서 +0.0005gm 까지의 變化를 나타내고 있었다. 이것은 0.04%에서 0.25% 까지의 重量의 增減을 보이고 있다.

IV. 總括 및 考按

徐⁵⁾는 純金의 含量을 30%內外로 製造된 現國內에서 市販되고 있는 齒科用 合金에 對한 耐性實驗에서 몇몇의 試片들은 0.05% HCl 溶液에서 赤色反應을 0.1% H₂S 溶液에서 黑色反應을 나타내고 50%의 H₂SO₄ 溶液에서는 全體重量의 3/1까지 減量된 沈한 腐蝕反應을 나타내는 試片들도 있다고 報告했다. 그러나 唾液內에서는 3個月間 浸漬한 結果 Santorius Balance 自體의 誤差를勘案할 때 거의 無視해도 좋을 程度의 腐蝕反應을 報告한 바 있다.

Huget²⁾는 國際의 金價格의 增加 趨勢에 代置하기 為하여 가장 現實의 齒科用合金의 開發이 活潑히 進行

Table I. Tarnish Resistance

	Polished Surface	Color
C ₁ (W-Y)	loss of gristening	
C ₂ (W)	"	
C ₃ (W)	"	Slight grayish
P ₁ (W)	"	Slight grayish
P ₂ (W-Y)	"	Slight Reddish
P ₃ (W-Y)	"	
T ₁ (W-Y)	"	
T ₂ (W)	"	Slight grayish
A ₁ (W-Y)	"	
A ₂ (W-Y)	"	

• W : White

• W-Y: Whitish-Yellow

• In Saliva for II months.

Table II. Corrosion Resistance

	Weight Before Expt.	After Expt.	Change	Percentage.
C ₁	0.2725	0.2721	-0.0004	-0.15
C ₂	0.2567	0.2564	-0.0003	-0.16
C ₃	0.2171	0.2169	-0.0002	-0.09
P ₁	0.3142	0.3144	+0.0002	+0.06
P ₂	0.1980	0.1981	+0.0001	+0.09
P ₃	0.2742	0.2739	-0.0003	-0.16
T ₁	0.2379	0.2375	-0.0004	-0.17
T ₂	0.1876	0.1872	-0.0004	-0.21
K ₁	0.1743	0.1741	-0.0002	-0.17
K ₂	0.2072	0.2073	+0.0001	+0.04

In Saliva For II Months.

되고 있으며 그 主된 方法으로는 Nickel-chromium system과 Palladium-silver system이라고 했고 Nickel-chromium system은 이 合金이 High Sag Resistance lower specific gravity 및 底價格 때문에 臨床의 利點을 報告되었고⁶⁻⁸ Palladium-silver system은 이 미 20種以上이 開發되어 使用하고 있으며 Palladium은 lower melting point, 單位重量當底價格 및 low density와 platinum과 비슷한 strength ductility 및 色을 가지고 있기 때문이다.

Palladium과 Silver와 Gold는 Single phase 金屬이

며 이 金屬이 적은 量의 Copper 等과 合金을 할 때 precipitation 혹은 age hardening이 되기 쉬우며 이러한 Two phase 合金은 Single phase 金屬보다 腐蝕抵抗度가 더 낮을 수 있다. 이 때는 Palladium과 Silver의 量을 增加시키고 Gold의 量을 減少시킬 수 있어서 經濟的 인 利點이 있다고 한다¹¹⁻¹⁸. 여기다가 low melting base metal인 少量의 Zinc나 Indium 等을 添加하여 Castalish를 增加시킬 수도 있다고 했다. 그러나 Hugget²는 50% 以上의 palladium을 가진 合金은 變色에 抵抗하지만 750~1380°F로 加熱하면 Palladium Oxide를 形成하기 때문에 變色될 수도 있다고 했으며 이런 合金은 molten state에서 쉽게 大氣中의 gas와 相互 쉽게 作用하여 Porous Casting을 만들 可能성이 많기 때문에 鑄造過程을 重要視해야 한다고 했다.

즉 50% 以上의 Palladium을 含有하는 合金은 mechanical properties가 long-term function에는 充足시킬 수 있으나 唾液內에서는 變色을 일으킬 수 있으며 이것을 Porcelain-fused metal用으로 使用할려면 Silver가 8~10% 程度만 超過하여도 firing operation 동안 Porcelain に 黃綠色의 變色을 일으킨다.

때문에 이런 合金들은 여러 가지의 報告를 綜合하여 볼 때 臨床의 流用性이 確實하다는 것에는 의문점이 없으나 Cast 裝置를 正確하게 製作하고 Technical sensitivity를 減少시키기 為한 새로운 製作過程의 開發 및 Porcelain¹⁰ Bond 關係의 strength 等을 平價해야 되며 더불어 口腔內에서의 腐蝕反應도 더욱 더 研究되어야 한다고 했다.

Nitkin⁹과 Asger¹⁰는 mechanical properties에서 이런 底金含量의 齒科用 合金이 患者에게 經濟的인 이익은 있지만 finishing과 Adjustment가 보다 어려우며 Casting fit¹¹ 좋지 못하여 여러 가지 方法의 技巧와硬化 및 軟化 热處理 等을 시도해 보았으나 美國齒科醫師會 規格에適合하지 않다고 했다.

Moon과 Modjeski¹²는 Burnishability는 부주의한 鑄造過程에서 일어나는 marginal error를 보상해 줄 수 있다고 報告했고, 이 Burnishability는 Elastic modulus, Yield stress Rate of strain hardening 및 Percent of elongation에 影響을 받으며 Brinell hardness Number (BHN)를 Percent of Elongation으로 나누어서 Burnishability Number (BN)으로 表示했고 實驗에서 美國齒科醫師會 規格 허용한도인 10 以上的 合金은 Burnishing¹³ 不可能하다고 했다. 이런 合金들은 아무리 齒科醫師의 技巧와 mis fit의 量 margin의 design이正確했다 하더라도 조작상의 微細한 誤差도 實際로 補償하기가 不可能하다고 했다. 그의 實驗에서 美國齒科醫師會 規格外의 貴金屬合金이나 非貴金屬合金類들이

軟化熱處理를 한 境遇라도 約 3倍程度의 BN을 보이고 As-cast 狀態에서는 Palladium-silver를 主成分으로 하는 合金은 약 2.6倍의 BN數置를 보이고 있다.

이런 點들을 고려할때 이런 種類의 合金은 最大限의 軟化熱處理를 한다고 해도 美國齒科醫師會 規格의 話容限度內의 合金을 만들수 없다고 報告했다.

金³은 現代 補綴術이 完全被覆金冠形으로 變化하고 있기 때문에 特別한 柔軟性과 伸張性이 要求되지 않고 咀嚼壓에 依하여 伸張될 수만 있고 對合齒나 支台齒의 周圍組織에 為害作用이 없는 程度의 硬度와 口腔內에서 變色이나 腐蝕作用만 없다면 25% 以下의 金含量을 가진 境遇라도 補綴物로써 充分하다고 했다.

徐⁵도 3個月間 唾液內에 浸漬한後 變色 및 腐蝕實驗에서 特別한 變化가 없었다고 報告한바 있다.

本實驗에서 觀察할 수 있는 變色反應은 philip²⁰ 및 Lane²¹의 報告와 유사한 結果로써 3種에서는 微細하나마 灰色의 變色을 1種에서는 赤色의 微細反應을 보이고 있고 全合金이 滑澤度를 消失하고 있었다. 즉 3個月에는 特別한 變化가 없었던 反應이 11個月에서는 變色反應이 나타났다.

唾液內의 腐蝕反應은 操作上의 誤差와 Santorius Balance 自體의 誤差를 감안하더라도 0.004%에서 0.025%의 重量의 變化는 確實치는 않다하더라도 腐蝕反應이 唾液內에서 일어난다는데 對해서는 그 可能性을 排除할 수 없을 것이다.

本實驗에서 그의 大部分의 唾液이 耳下腺에서 輸出된 純粹成分으로써 口腔內의 細菌, 飲食物의 殘絲, sulfide, oxide, chloride, phosphorus, 및 Lactic acid 等의 量으로 比較的 少量 包含되어 pH의 變化로 口腔內에서와 같다고는 할 수 없을 것이다.

合金類의 口腔內 變色이나 腐蝕反應을 患者들에게 심각한 問題라는 것은 틀림없는 事實이다.

向後 좀더 口腔內의 환경과 同一한 條件의 환경에서 좀더 장시간의 研究와 보다 많은 合金의 量을 使用하여 誤差의 幅을 넓게 만들어서 腐蝕反應의 確實性을 紛明해야 할 것이고 Moon 等의 主張과 같이 金屬性의 特性이 좋고 底金含量으로 經濟的이고 口腔內 變化가 없는 合金類에 對해서는 보다 進步된 研究가 必要할 것이다.

V. 結論

貴金屬(noblest of Metal)의 含量을 約 50% 以內로 制限하고 主로 Palladium-silver Based Alloys(21%~51% by Weight)를 主成分으로 한 國內에서 市販되는 合金類와 美國齒科醫師會 規格 第1形과 2形에 對한 變

色 및 腐蝕實驗을 耳下腺의 唾液을 利用하여 約 11個月間施行한 結果下記와 같은 結論을 얻었다.

1. 變色抵抗度 實驗에서 白色係統의 合金類는 3個月間은 滑澤度의 消失外는 特別한 像을 觀察할 수 없었으나 11個月後에는 肉眼的으로도 觀察可能할 만큼의 微弱한 灰色 및 赤色 變化를 나타내었다.

2. 腐蝕抵抗度 實驗에서 最大 0.25%에서 0.04%의 重量의 增減은 Balance 自體의 誤差와 操作上の 差誤를勘察할때 無視해도 좋을 것이다 11個月間 浸漬시켰다하여도 腐蝕反應이 심각하지 않다고 推測 되며 腐蝕이 일어난다는에 對한 可能性은 排除할 수 없다.

3. 이 程度의 腐蝕과 若干의 變色이 臨床的으로 큰 問題點이 될 수 있다는 文獻의 根據는 찾을 수 없었다.

參考文獻

- 1) Brumfied, B.C.: Tentative standard Methods of Testing Precious metal Dental Materials. J. A. D. A. 49 : 17, 1954.
- 2) Huget, E.F. & Civjan, S.: Status reports on Palladium-Silever based crown and bridge alloys J. A. D. A. Vol. 89, Aug. 1974.
- 3) 金仁哲, :寶城齒科 鑄造用 金合金의 物理的 性狀과 腐蝕 및 變色에 關한 實驗的研究, 大齒協會誌: Vol. 13, No. 11, Nov. 1975.
- 4) J.P. Moffa, & W.A. Jenkins, ; status Report on base-metal Crown and Bridge Alloys J. A. D. A. Vol. 89, Sept. 1974.
- 5) 徐昌煥, :市販齒科用 合金類의 唾液等에 對한 耐性 實驗. 大齒協會誌: Vol. 16, No. 2, Feb. 1978.
- 6) Starkar, N.K., and Greener, E.H. : In vitro corrosion resistance of new dental alloys. Biomater Med Devics Artif Prgans 1 : 12129, 1973.
- 7) Sarkar, N.K. : and Greener, E.H. :In vitro corrosion behavior of high nickel prosthetic alloys. American Society of Metals, 1973 Materials Engineering conference, chicago, Oct. 1973.
- 8) Moffa, J.P., and Others, :An evaluation of non precious alloys for use with porcelain veneers. part II, industrial safety and biocompatibility of nickel-base dental alloys, Biomater Med Devices Artif Organs, in press.
- 9) Nitken, D.A.; An Evaluation of alternative alloys to Type III Gold for use in Fixed Prosthodontics, Master's Thesis, University of

Michigan, 1974.

- 10) Asgar, K. : Metal casting in Dental Biomaterials Research Priorities, Department of Health, Education and welfare Publication No. (NIH) 74-758, p. 27, 1973.
- 11) Anderson, J.N. Applied dental materials. ed 3. Oxford, Blackwell Scientific Publication, 1967, p. 82.
- 12) Phillips, R.W. Skinner's science of dental materials, : ed 7, philadelphia, W.B. Saunders Co., 1973, p.390.
- 13) Peyton, F.A., and Graig, R.G., eds. : Restorative dental materials, ed 4. St. Louis, C.V. Mosby co., 1971, p.286.
- 14) Taylor, N.O.:Precious metal alloy composition. US patent no. 1, 965, 012. Patented July 3, 1934.
- 15) Tayor, N.O.:Precious metal alloy composition. US patent no. 1, 987, 452. Pantented Jan. 8, 1935.
- 16) American Dental Association. Guide to dental materials and devices, ed 6. Chicago, American Dental Association, 1972, p. 271.
- 17) Hafner, J., and Volterra, R. : Palladium-silver alloys. In Metals handbook, Ed.8 Metals Park, Ohio. American Society for Metals, 1974, Vol p. 194.
- 18) Peyton, F.A., and Craig, R.G., eds. : Restorative Dental Materials, St. Louis, C.V. Mosby Co. 1971, p. 282.
- 19) Moon, P.C., and Modjeski, P.J. : The Burnisability of Dental Casting Alloys, J. Prosthet. Dent. Vol. 36. No. 4. October, 1976.
- 20) Philip, R.W.; Skinner's science of Dental materials. W.B. Saunders Company. 7th, Edition. pp. 298, 1973.
- 21) Lane, J.R. ; Survey of Dental Alloys. J. A. D. A, 39 : 414~439, 1949.

移 轉 人 事 말 쯤

약진하는 己未新年을 맞이하여 선생님의 안녕과 寶業에 발전을 기원하면서 본 기공소 이전인사 말씀 드립니다.

평소 도와주신 은덕에 힘입어 본 기공소의 거래 확충으로 부득히 구태를 탈피하여 새로운 환경과 모든 시스템을 확장하여 아래 장소로 이전케 되었으며 평소 지극하신 지도에 이긋남이 없이 계속 주워진 업무에 충실 하겠습니다.

끊임 없이 아껴주시고 배려의 지도편달 있으시기를 바랍니다.

1979 1.

중 앙 치 과 기 공 소

金 昌 永 올림

이전장소 서울·중구 남대문로 5가 6-25
신한빌딩 407호실

전화는 변동없읍니다

☎ 23-6892

