—대한치과의사협회지 : Vol. 16, No. 2, Feb., 1978—

市販齒科用 合金類의 唾液等에 對한 耐性實驗

慶北大學校 醫科大學 齒醫學科

徐 昌 煥

AN EXPERIMENTAL STUDY ON RESISTANCE OF DENTAL GOLD ALLOYS WITH LESS THAN 30% GOLD IN SALIVA AND CHEMICAL AGENTS

School of Dentistry, Kyung Buk National University.

Suh Chang Hwan, D.D.S.

≫Abstract≪

The followings are dealing with 10 dental alloys with less then 30% gold, manufactured by S company 7, and by H company 3.

We could find several noticable things by examining them about tarnish and corrosion with human saliva and several other chemicals, and through metal microscopy.

1) After the samples were submerged in human saliva for 3 months, the colour of the samples were no remarkable change.
2) Taking a consideration of the error of santorius balance, also there had been little corrosive changes in human saliva.
3) The colour of A-4 was changed into red in 0.05% HCl solution, while that of P-B was changed into black in 0.1% Na_2S solution and severely corroded samples, P-B, X, and Z lost their original colour and turned black.
4) In case of submerging in H_2NO_3 reagent, 50%, it caused serious diminishing changes in weight, that is, X 2.7%, Pb 31.0%, Z 40.5%, and there happened tremble corrosive reaction.
5) Seeing them through metal microscopy, we can obserre the corroded samples changed into the shape of 凹.

——目 次——

Ⅰ. 緖 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
寫眞附圖
英文抄錄

Ⅰ. 緖　　論

金價格의 國際的 引上으로 齒科分野에서는 좀 더 經濟的인 價格으로 齒科補綴物을 鑄造할 수 있는 合金類의 開發이 現在 國內外에서 活發히 進行되고 있다. 國內에서도 H社 S社 및 B社 等에서 金의 含量을 約 30% 以內로 하여 製造하고 있고 이것을 國內 齒科分野에서 多少 利用하고 있는 實情이다(表 1 參照). 그러나 美國 齒科醫師會規格第五號(American Dental Association Speeification No. 5)나 國際齒科醫師會規格 第七號(Federation Dentaire international Specification No. 7)[1]에 依한 最少限의 齒科用 合金의 含量을 65%～95%(約 75%)를 含有해야만 한다는 規定이나 Phillip[2]는 65%以下의 金含量을 가진 境遇에는 變色을 일으키고 Lane[3]은 最少한 50% 以上의 Noblest of metal (Gold, Platinium, Palladium)을 含有하고 있어야 腐蝕을 일으키지 않는다는 報告를 했고 Huget[4] 等은 Palladium (22%～5% by weight)과 Silver(35%～65% by weight)를 主成分으로한 合金을 對驗한 報告에서 齒科分野에서의 使用 可能性을 立證하였고, 國內 金[5]等도 25% 以下의 金을 含有한 賓城合金을 實驗한 報告에서도 物理的性狀과 變色 및 腐蝕抵抗度에서 美國齒科醫師會規格 第五號나 國際齒科醫師會規格 第七號에 큰 差異가 없었고 現代補綴術이 完全被覆金冠形으로 變化하고 있기 때문에 特別한 伸張性이나 柔軟性이 要求되지 않고 咀嚼壓에 依하여 伸張될 수 있고 對合齒나 支臺齒의 周圍組織에 爲害作用이 없는 程度의 硬度와 口腔內에서 變色이나 腐蝕作用만 없다면 구태여 金의 含量을 75% 까지 높힐 必要가 없다고 했다. 그래서 本論文은 現在 國內에서 製造되는 30% 以下의 齒科用合金과 Porcelain fused metal을 美國齒科醫師會規格 第一形과 第二形에 比較하여 變色 및 腐蝕抵抗度를 化學的 方法으로 實驗하고 아울러 液內 約 3個月內 浸漬시켜 同一한 方法으로 實驗한 結果 多少의 興味있는 知見을 얻었는바 이에 報告하는 바이다.

Table 1. Range of percentage composition of Dental casting Gold alloys.

Component						
Type of allog	Gold	Silver	Copper	Palladium	Platinium	Zino
Ⅰ	80.2—95.8	2.4—12.0	1.6—6.2	0.0—3.6	0.0.—1.0	0.0—1.2
Ⅱ	73.0—83.0	6.9—14.6	5.8—10.5	0.0—5.6	0.0—4.2	0.0—1.4
Experimental materials						
H Co Less than 30% Gold, Others; Unknown						
S Co						
Porcelain fused metal unknawn						

Ⅱ. 實驗材料 및 方法

現國內 齒科에서 使用되고 있는 30% 以下의 金을 含有하고 있는 H社의 6種, S社의 3個種, Porcelain-fused metal 및 美國齒科醫師會規格 第一形과 第二形을 各各 1gm 程度를 使用하고 美國齒科醫師會規格 第二形 및 第二形은 對照群으로 使用하였다. 이것을 齒科用 Roller로 平面이 되도록 눌려서 各各 6等分하여 P_1～P_4, P_a～P_c, X, Y, Z, 와 對照群을 K_1, K_2로 命名하고 下記와 같은 實驗을 行하였다.

一. 變色實驗
二. 腐蝕實驗
三. 金屬觀察反射顯微鏡實驗
四. 唾液內 實驗

一. 變色實驗：各種類의 12個試片을 한 組로 하여 이것을 0.05% Hcl, 1% Nacl, 0.1% NaS, 50% H_2NO_3 溶液에 浸漬하였다. 이때 各試片은 硏磨한 後 超短波洗滌品 및 95% ethyl alcohol 溶液으로 汚物을 除去하였다. 이것을 4日間 室溫에 放置해 둔 후 比較群과 對照變色程度를 肉眼으로 觀察하였다.

二. 腐蝕實驗：上記와 같은 溶液에 放置했던 試片을

$\frac{1}{10,000}$gm까지 測定할 수 있는 Santorius balance에 10回씩 測定하여 그 平均置를 算出하였다. 이때 各試片은 各溶液에 浸漬하기 前에 同一한 方法으로 重量을 測定하여 두었고 이 前後者의 重量을 比較하여 重量의 減量程度를 腐蝕程度로 計算하였다.

三. 金屬觀察反射顯微鏡 實驗：다른 群의 試片도 各溶液에 浸漬시키기 前과 後를 各各 顯微鏡像으로 觀察하였다. 이때 各試片은 Direet Resin을 利用하여 寫眞 I과 같은 方法으로 mount 하였다.

四. 唾液內 實驗：各試片을 사기로된 溶器에 唾液을 採取하여 浸漬시키고 37°C의 incuvator에 保管하였다. 이때 唾液이 蒸發할 때마다 적당량의 唾液을 添加하였고 數日에 한번씩 全體의 唾液을 갈아 주었다. 이것을 3個月 施行한 後 比較群과 比較하였고 또한 試片의 1/2部位만 滑澤硏磨하여 比較하였다.

Ⅲ. 實 驗 成 績

實驗抵抗度：0.05% Hcl 1% NaCl 0.1% Na_2S 50% H_2NO_3 溶液內의 試片의 肉眼的 變色所見은 表2에 보는 바와같다. A_4의 試片은 0.05% 弱한 赤色反應을 Pb 試片은 0.1% Na_2S 溶液에서 黑色反應을 나타내고 있었다. 그러나 50% H_2NO_3 溶液에서는 Pb, X, 및 Z 試片은 濫한 黑色으로 變하였고 이때 溶液도 赤褐色으로 變化하였으며 이 試片의 表面도 肉眼的으로 監別할 수 있는 程度로 많은 氣包를 形成하고 있었다. 그러나 나머지 試片들은 特別한 變化像을 觀察할 수 없고 단지 表面의 滑澤度가 若干 消失되어 있었으며 唾液內에 3個月間 放置한 試片도 特別한 變化像을 觀察할 수 없었다.

腐蝕抵抗度：$\frac{1}{10,000}$gm까지 測定할 수 있는 Santorius Balance에 10回式 測定하여 平均置를 求한 것으로 實驗溶液에 浸漬한 前後의 重量은 表3에 보는 바와 같다. 美國齒科醫師會規格 第2形 만이 約 0.3%의 重量 增加를 나타낸것 外는 모든 試片이 重量의 減少를 나타내고 特히 X의 2.7% Pb의 31.0% 및 Z의 40.5%의 重量減少 를 보이고 이中 Pb와 Z는 거의 $\frac{1}{2}$에 가까운 腐蝕現狀을 나타내고 있었다.

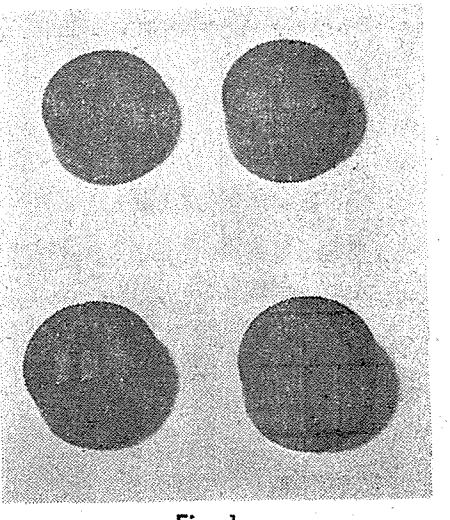


Fig. 1.

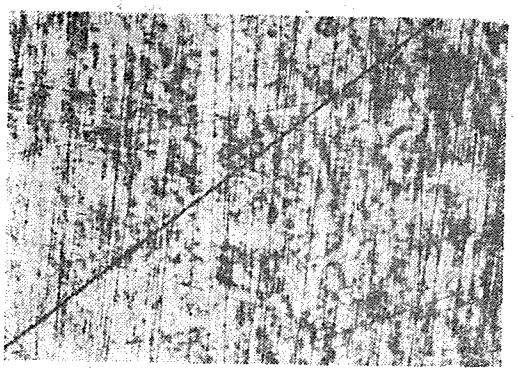
Table 2. Tarnish resistance

	0.05% HCl	1% NaCl	0.1% Na_2S	50% H_2NO_3
A_1	—	—	—	—
A_2	—	—	—	—
A_3	—	—	—	—
A_4	+	—	—	—
P_a	—	—	—	—
P_b	—	—	+ (Black)	+ (Black)
P_c	—	—	—	—
X	—	—	—	+ (Black)
Y	—	—	—	—
Z	—	—	—	+ (Black)
K_1	—	—	—	—
K_2	—	—	—	—

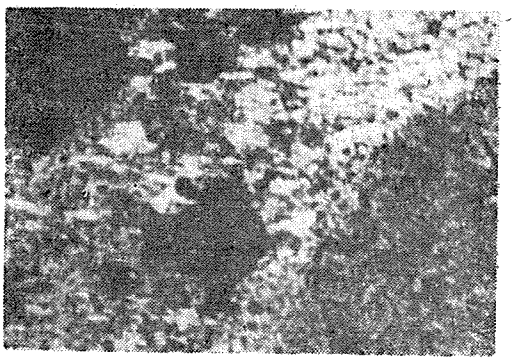
Table 3. Corrosion resistance.

	Weight Exp Plate (gm)	50% H_2NO_3 (gm)	Change (gm)	%
A_1	0.1215	0.1211	−0.0004	−0.3
A_2	0.0992	0.0988	−0.0004	−0.4
A_3	0.0993	0.0992	−0.0001	−0.1
A_4	0.1026	0.1024	−0.0002	−0.1
P_a	0.1089	0.1087	−0.0002	−0.1
P_b	0.0646	0.0446	−0.0200	−31.0
P_c	0.0939	0.0930	−0.0009	−0.1
X	0.0876	0.0852	−0.0024	−2.7
Y	0.1014	0.1013	−0.0001	−0.1
Z	0.1065	0.0634	−0.0431	−40.5
K_1	0.0666	0.0665	−0.0001	−0.2
K_2	0.0655	0.0657	+0.0002	+0.3

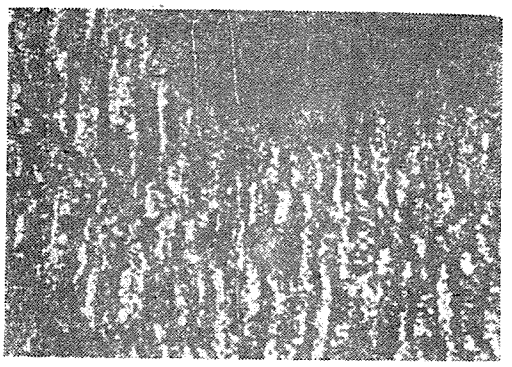
金屬觀察反射顯微鏡實驗：0.05% HCl, 1% NaCl 0.1 % Na_2S 및 唾液內에 浸漬한 境遇는 顯微鏡的 所見에 있어서는 比較群과 거의 同一한 樣相을 나타내고 있으나 50% H_2NO_3 溶液에 浸漬한 Pb, X 및 Z는 氣包化한 部分의 寫眞 2에서 보는바와 같이 不規側하고 多樣한 黑色陷沒部를 나타내고 있으며 美國齒科醫師會規格 第2形인 K_2는 特別한 陷沒部位를 觀察할 수 없었다.



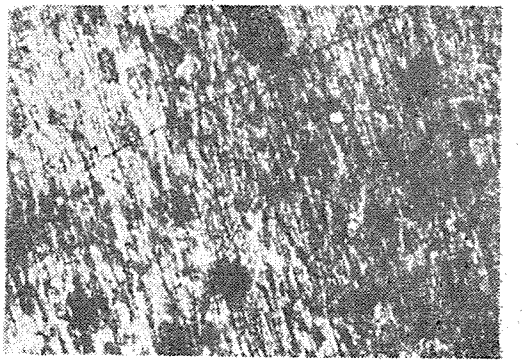
K_2



P_b



X



Z

Ⅳ. 總括 및 考按

1954年 Brumfield[1]는 貴金屬監時試驗方法을 發表했고 이것이 1966年 美國齒科醫師會規格 第五號와 國際齒科醫師會規格 第七號로 規定되어 齒科用 金의 含量은 最少限 65%以上 規定했다(約65~約96%以上).

이런 規格이여야만 口腔內에서 咀嚼壓에 견딜수 있고 延伸張性等 優秀한 物理的性質과 唾液內에서 變色 및 腐蝕하지 않아 口腔內에서 長期間 裝着하여 있어도 無妨하다고했다. 또한 phillip[2]은 65%以下의 金含量을 가진 境遇 口腔內에서 變色을 일으킬 수 있으며 platinium 代身에 變色抵抗度가 높은 palladium을 使用한다해도 50~55%는 Noflest of metal을 含有하고 있어야 하며 Lane[3]은 最少限 50%以上의 Noflest of metal을 含有하고 있어야 腐蝕反應을 일으키지 않는다고 報告하였다.

사람의 口腔은 恒常 濕한 狀態에 있고 温度의 變化에 敏感하고 口腔內의 細菌과 음식물 中의 Sulfide, Chloride, Phosphoric 및 Lactic acid等의 影響을 받아 pH를 變化시키고 飮食物 잔사는 齒面이나 補綴物에 强하게 接着되어 이런 有機物과 無機物 및 細菌等이 적당한 環境下에서는 恒常 金屬類를 溶解시켜 腐蝕을 일으킨다. 即, 齒牙面이나 補綴物 表面에 Stain, Film, Plaque 및 Callulus가 附着되어 變色을 일으키고 이것의 化學的成分은 主로 Sulfide, Oxide, 및 Chloride等으로 構成되어 있고 이것이 金屬自體의 構造를 變化시켜 物理的性狀까지도 變化하게 한다.

Kahn[5]는 補綴物 그 表面이 物理的이거나 化學的作用으로 거친 境遇 齒周疾患을 惹起시켜 齒牙를 喪失하는 例가 齒牙腐蝕症의 境遇보다 많다고 했으며 齒牙周圍疾患의 原因的 要素라고 報告했고 Waehaug[6]는 이런 補綴物 周邊緣에는 많은 細菌群을 殘留시킨다고 했고 Zander[7]는 이런 殘留物이 化學的 또는 細菌學的 作用에 依해서 齒齦炎을 發生시킨다고 했다.

1947年 Hugat[4] 等은 Palladium (22%~5% by weight)과 銀(35%~66% by weight)을 主成分으로 하여 Palladium-Silver를 基礎로한 齒科用 合金類를 試驗한 報告에서 50% 以下의 Palladium이 含有할 때는 口腔內의 變色을 일으키고 銀의 8~10% 以上 일때 이것이 porcelain funace에서 黃綠色(green)의 變色反應을 惹起시킨다고 報告했다. 그러나 1967年 金[8] 等은 純金含量을 25% 以內로 하여 國內에서 製造된 寶城合金을 實驗한 報告에서는 이 合金의 物理的 性狀은 美國齒科醫師會 規格과 큰 差異가 없었고 現代 齒科補綴物이 Inlay나 3/4冠과 같은 境遇에는 優秀한 伸張性과 柔軟性이 要求되나 現代 鑄造冠은 全部鑄造冠形態로 變遷되어가고 있어 咀嚼壓에 伸張될 수 있고 對合齒나 支臺齒 周圍組織에 危害作用이 없을 程度의 硬度가 있으면 使用하여도 無妨하며 그 實驗에서 變色 및 腐蝕作用이 거의 없다고 報告했다.

그러나 Noblest of metal 外에 他金屬을 合金으로 使用했을때 口腔內의 變色이나 腐蝕作用은 排除될 수 없을 것이다.

變色이나 腐蝕反應을 實施함에 있어 口腔內와 꼭 같은 狀況을 再演 시킬 수는 없기 때문에 實驗에서는 이와 類似한 形態로 여러種類의 補充實驗을 行하고 있다.

Saunder[9]는 과산화수소수, 난황, ammonium sulfide 溶液을 使用하였고 普遍的인 方法으로는 warm sulfide oil bath를 利用한다고 報告했으며 金[8] 等은 0.05% HCl, 1% $C_3H_6O_3$ 1% NaCl 및 0.1% Na_2S 溶液을 使用했다.

本 實驗에서도 金等의 方法을 利用했고 上記 溶液에 依한 反應에는 金의 結果와 큰 差異가 없었으며 腐蝕反應에 있어서 Santorious Balance 自體의 誤差 0.00005 gm과 K_2形의 50% H_2NO_3 溶液內에서의 0.0002gm (0.3%)의 重量增加와 唾液內 實驗에서 0.0004gm까지의 重量增加는 操作上의 誤差를 생각 함이 無妨할 것이며 만약 實際로 腐蝕이 있었다고 하드라도 200倍의 金屬觀察反射顯微鏡像에서도 觀察할 수 없는 程度의 表面에 어떻게 口腔內 有機物이 作用하는가에 對한 보다 많은 硏究가 必要한 것이며 Hugat, Phillip 및 Lane의 報告에서 50% 以下의 Noblest of metal을 含有한 合金類는 口腔內에서 變色 및 腐蝕反應을 惹起시킨다는 報告에 對해 著者는 採取한 唾液의 成分과 實際 口腔內의 唾液의 成分에서 差異가 있던가 혹은 3個月의 浸漬期間이 充分치 못했던가 또는 S社와 H社의 特殊 非貴金屬材料로서 口腔內에서 全혀 變色 및 腐蝕反應을 일으키지 않게 製造했는지에 對해 向後 보다 나은 進步된 硏究가 必要할 것이다.

Ⅴ. 結 論

純金의 含量을 30%以內로 製造된 現國內서 市販되는 S社와 H社의 製品 10種과 美國齒科醫師會規格 第一形 및 第二形에 對한 變色 및 腐蝕反應을 化學的 實驗, 金屬觀察顯微鏡的實驗 및 唾液內 實驗에 依해서 下記와 같은 結論을 얻었다.

1) 各種의 試片을 唾液에 3個月間 浸漬한 結果 特別한 變色反應을 觀察할 수 있었으며 唾液內 腐蝕反應에서 Santorius Balance의 誤差와 操作上의 誤差를 勘案할 때 거의 無視해도 좋을 程度로 唾液內에서는 腐蝕

反應이 일어나지 않았다.

2) A_4의 試片은 0.05% HCl 溶液에서 赤色反應을 Pb 試片은 0.1% Na_2S 溶液에서 黑色反應을 나타내었다.

3) 50% H_2NO_3 溶液에 浸漬한 後의 腐蝕反應은 X가 2.7%, Pb가 30.1%, Z가 40.5%의 沈한 減量을 招來하여 極熱한 腐蝕現狀을 惹起했다.

4) X, Pb 및 Z 試片의 金屬顯微鏡像은 沈한 陷沒部를 觀察할 수 있었고 이는 酸에 依하여 腐蝕된 部位라 斷定지을 수가 있다.

(여러모로 協助해 주신 慶大金屬工學科 김래룡先生님과 化學科 곽영우先生님 및 本敎室 이상일 先生께 感謝드립니다).

參 考 文 獻

1) Brumfied, B.C.; Tentatire standard methods of Testing precious metal Dental materials. J.A.D.A., 49 : 17, 1954.
2) Phillip, R.W.; Skineris Science of Dental materials. W.B. Saunders Compang, Seventh Edition, 1973, pp. 298.
3) Lane, J.R; Surveg of Dental alloys. J.A.D.A, 39 : 414~439, 1949.
4) Huget, E.F. & Civjan, S. status reports on palladium-silver Based. crown and bridge alloys J.A.D.A. Vol. 89, Aug, 1974.
5) Kahn, A.E.; Consideration in use of partial and full coverage in periodontal prosthesis J. Pros. Pent. Vol. 15 : 83, 1965.
6) Waer haug; effect of Rough surface upon gingival Tissue. J.D.R, 35 : 323, 1956.
7) Zander; effect of Dental material on the periodontal tissue J.A.D.A. 34 : 65, 1956.
8) 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 造한 實驗的 硏究. 大韓齒科協會誌: Vol. 13, No. 11, Nov, 1975.
9) Saunder, W.; standard for Dental meterials. A.A.D.A. 22 : 1873~1878, 1935.

■ 서울시 인정 제39호 ■■ 地 方 注 文 拜 受 ■■

□ 알림 : 96국이 966국으로 변경되었기에 알려 드립니다.

조양치과기공소

代 表 金 幸 一

서울시 동대문구 제기 1동 483

전화 (966) 6 8 3 4