

數種 齒科鑄造用合金의 腐蝕에 關한 電氣化學的 研究*

서울大學校 齒科大學 補綴學教室

梁 在 鎬

ELECTROCHEMICAL STUDIES ON THE CORROSION OF VARIOUS DENTAL CASTING ALLOYS

Joe Ho Yang, D.D.S., M.S.D., Ph.D.

Dept. of Prosthodontics, College of Dentistry, Seoul National University.

.....» **Abstract** «.....

The purpose of this study was to measure and compare the corrosion tendency of various dental casting alloys used in Korea in a 1% NaCl solution by electrochemistry, on the basis of potentiostatic polarization curves, and to observe their as-cast microstructure.

Total 16 pieces of 10mm×10mm×2mm alloy specimens with small hook for lead wire were made by casting. After polishing the surface, it was connected to a lead wire, and mounted in a wax-lined casting ring with a cold-curing acrylic resin or Homaica to expose the measuring surface of 1cm². The mounted specimens were ground by hand with 100, 200, 400, 600, 800 and 1000 grit wet silicon carbide paper, and then were polished metallographically on the wet velvet of metallographic polisher and on the polishing board with 0.05μ polishing alumina.

Two specimens were prepared for the experiment of eight each different alloy, and one piece was used for electrochemical study while the other was used for the observation of microstructure. What was used in measuring the polarization of specimens was Potentiostat Model 173 produced by Princeton Applied Research Corp., U.S.A.

Each alloy specimen as a working electrode, platinum plate as a counter electrode and saturated calomel electrode as a reference electrode were all connected to Potentiostat.

Each polarization curve of alloy was recorded automatically on a semilogarithmic graphic paper by X-Y recorder.

From the polarization curves of each alloy, corrosion potential and corrosion rates, that is, corrosion current density were compared and the order of corrosion tendency was determined.

In addition, the microstructure of each alloy was observed by etching each alloy with suitable etching solution using the Union optic microscope.

From the foregoing experiments, the following results were obtained.

- 1) It was found that 20 karat gold alloy showed the least corrosion tendency (0.07μA/cm²).
- 2) Alloy V showed the least corrosion tendency (0.23μA/cm²) of all nickel-chromium based casting alloys.
- 3) Orden revealed the highest corrosion tendency (20μA/cm²).

* 本 論文의 研究費 一部는 1980年度 서울大學校 病院 臨床研究費補助로 이루어진 것임.

- 4) Alloy B which has been frequently used in Korea showed considerable corrosion tendency ($1.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$).
- 5) The corrosion tendency was increased in the order of 20 karat gold alloy, alloy V, alloy D, alloy N, alloy H, alloy A, alloy B and Orden.
- 6) The microstructure of alloy A,B,D,H,N,V was the dendritic structure as shown in base metal alloys.
- 7) The microstructure of 20karat gold alloy showed small grain with indistinctive grain boundary.
- 8) The microstructure of Orden showed large grain size.

— 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. 緒 論

齒科 補綴用 合金 材料는 鑄造物의 正確한 適合度와 強度, 硬度 및 耐蝕性等 適當한 物理的, 機械的 性質을 갖추어야 함은 周知의 事實이다.^{3,16,65)}

最近 10年동안 國際的인 金價의 昂騰으로 美國齒科 醫師會(A.D.A.) 規格 第5號²⁾대로 高價의 貴金屬만을 使用할 수 없게되어 많은 低金含有合金 및 非貴金屬合金이 開發되어 韓國 齒科臨床에서도 많이 使用되고 있으나 補綴物 裝着後 가끔 變色 및 腐蝕을 觀察하는 수가 있다.

齒科用 合金의 變色 및 腐蝕에 關해서는 많은 先學들의 研究報告가 있었다. Aderer¹⁾, Swartz 外 2人⁶¹⁾, Kim²⁰⁾, Tucillo와 Nielsen^{63,64)}, Burse 外 3人⁶²⁾, Ingersoll¹⁶⁾, Sarkar 外 2人⁴⁴⁾, Gettleman 外 2人¹¹⁾, Lubovich 外 2人²³⁾ 등은 齒科用 合金의 變色에 關하여 報告하였고, Mueller 外 2人³¹⁾, Sarkar⁴²⁾, DuDoc⁹⁾, Marek와 Mahler²⁵⁾, Marek²⁶⁾ 등은 齒科用 아탈감의 腐蝕에 關하여 報告하였다.

齒科鑄造用合金의 腐蝕에 關하여는 化學的인 方法을 中心으로 많은 研究가 있었으나 1957年 Stern^{57,58,59)} 이 金屬의 腐蝕을 電氣化學的인 術式으로 測定하는 方法을 發表한 以後로 各種 齒科用 合金의 腐蝕研究에

電氣化學的 方法이 많이 利用되어 오고있다.

Greene과 Jones¹²⁾, Steinemann⁶⁰⁾ 등은 外科用 埋植物의 腐蝕에 關해서, Sarkar 外 3人⁴⁸⁾ 등은 矯正用 wire의 腐蝕에 關해서 電氣化學的 實驗을 하였다.

齒科鑄造用合金의 腐蝕實驗에 電氣化學的 方法을 利用한 研究를 보면 Hoar과 Mears¹³⁾, Tani와 Zucchi⁶²⁾, Ishizaki¹⁷⁾, Mueller 外 2人³¹⁾, Sakar^{41,42,45,46,47,50,51)}, Brugirard 外 4人⁴⁾, Mayer와 Nally²⁷⁾, Laub 外 3人²¹⁾, Du Doc과 Tissot⁹⁾, Gettleman 外 5人¹¹⁾, Marek²⁶⁾, Wright 外 2人⁷⁰⁾ 등 多數의 研究가 있으나 國內에서는 齒科鑄造用合金의 腐蝕에 關한 電氣化學的 研究가 없었다.

齒科用 合金의 顯微鏡的 構造에 關해서는 Rush 外 2人³⁹⁾, Karies와 Thompson¹⁹⁾, Huget 外 2人^{14,15)}, Meyer 外 2人²⁸⁾, Sarkar 外 2人⁴⁷⁾, Morris 外 3人³⁰⁾, Park³⁴⁾, Vermilyea 外 2人⁶⁸⁾, Wright 外 2人⁷⁰⁾ 등의 研究報告가 있다.

著者는 上記한 先賢들의 研究를 土臺로 韓國齒科界에서 많이 使用되고 있는 20K金合金, 低金含有合金 및 Ni-Cr 合金 4種 및 銅合金을 電氣化學的으로 腐蝕을 시켜 電位差에 따른 腐蝕電流를 測定하여 各合金의 腐蝕傾向을 比較觀察하고 各合金의 顯微鏡的 構造를 觀察한바 있어茲에 報告하는 바이다.

II. 實驗材料 및 方法

1) 試片製作

韓國 齒科 臨床에서 鑄造用合金으로 使用中인 20K 金合金(略稱: G合金), 低金含有合金인 東明 A型合金(略稱: A合金), 東明 B型合金(略稱: B合金)과 Ni-Cr 合金인 Dan-Chrom(略稱: D合金), Hi-Crown(略稱: H合金) New Young(略稱: N合金), Vera Bond(略稱: V合金)와 對照群으로 Orden(略稱: O合金) 등 8種의 合金(Table 1)을 使用하였으며, 合金 試片은 Ishizaki¹⁷⁾,

Table 1. Tested alloys

Alloys	Code	Brand name	Manufacturer
Gold	G	20K Casting Gold	Experimental alloy
Gold-Silver	A	Dong Myung Cast Gold, TypeA (Au45%, Pd 6%, Ag 40% others:9%)	Dong Myung Cast Gold Hwaig Keum Sa, Korea
Palladium-Silver	B	Dong Myung Cast Gold, Type B (Au 15%, Pd 20%, Ag 55%, others:10%)	Dong Myung Cast Gold Hwang Keum Sa, Korea
Nickel-Chromium	D	Dan-Chrom, soft	Nihon Shika Kinzoku Kenyu Sho, Japan
	H	Hi-Crown	Mondo, Japan
	N	New Young	Young Chin, Korea
Nonprecious PFM	V	Vera Bond	Alba Dental Inc., U.S.A.
Copper	O	Orden	Experimental alloy

Sarkar^{外 2人}⁴⁷⁾, Wright^{外 2人}⁷⁰⁾ 등의 방법을 변형시켜
腐蝕實驗과 顯微鏡 觀察을 同時에 할수 있도록, 10mm×
10mm×2mm의 蠟型에 導線이 連結된 꼬리를 만들어
준 蠟型試片을 鑄造하여 絶緣된 導線을 連結한 後, 腐
蝕을 要하는 試片 部位(10mm×10mm)가 wax로 內面
을 被蓋한 鑄造 ring의 中央에 놓이게 한 後 常溫重台

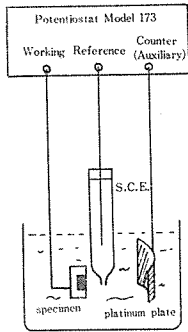


Fig 2. Cell structure for experimental installation.

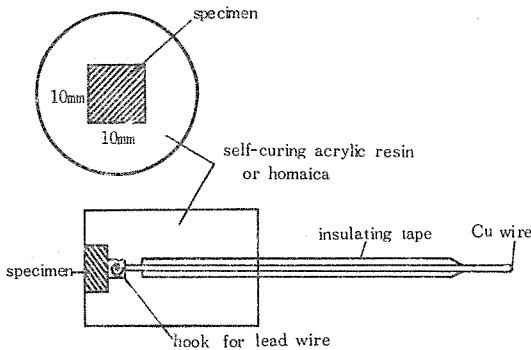


Fig. 1. Size and shape of specimen.

레진이나 호마이카로 鑄造 ring內에 試片과 導線을 埋
沒했다. 約 二時間 後 硬化된 試片을 ring에서 分離시켜
各 試片의 腐蝕시킨 表面을 100, 200, 400, 600, 800
및 1000grit의 젖은 silicon carbide 研磨布上에서 平坦하
게 研磨한 後 金屬顯微鏡 觀察用 研磨器(metallographic
polisher) 및 polishing board (Finest Quality Microcloth,
Buehler Ltd.) 위에서 0.05μ 研磨用 alumina(No. 40
-6352 AB Alpha Polishing Alumina, Buehler Ltd.)懸
濁液을 塗布하여 金屬顯微鏡 觀察用으로 高度로 研磨

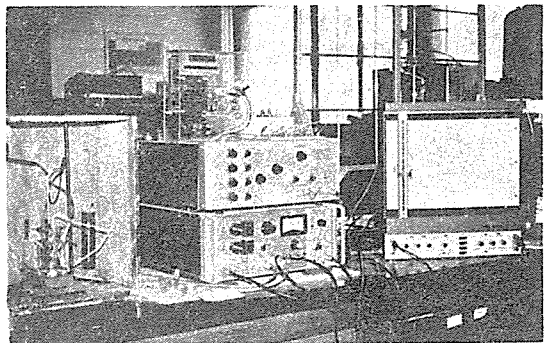


Fig. 3 Experimental installation

Potentiostat Model 173 (Princeton Applied Research Corp.), Universal Programmer Model 175(Princeton Applied Research Corp.),

Logarithmic Current-to-Voltage Converter Model 376, Princeton Applied Research Corp.), and X-Y Recorder (Watanabe, Japan)

했다.

各合金試片은 2個씩 製作해 1個는 電氣化學의 腐蝕實驗에 使用했고, 1個는 金屬顯微鏡 觀察用으로 使用했다.

2) 測定器具 및 方法

電氣化學의 方法으로 合金의 腐蝕을 測定한 Stern⁵⁸⁾, Uhlig⁶⁶⁾, Mueller外 2人³¹⁾, Vernik와 Pourbaix⁶⁷⁾ 및 Sakar外 2人^{47,51)} 및 Gettleman外 5人¹¹⁾等의 方法에 따라 Universal Programmer (Model 175, U.S.A.), Logarithmic Current-to-Voltage Converter (Model 376, U.S.A.) 및 X-Y Recorder (Watanabe, Japan)等을 連結시킨 Potentiostat (Model 173, Princeton Applied Research Corp., U.S.A.) (Fig. 2, 3, 4)를 使用하였으며, 試片의 基準電極으로는 表準甘汞電極 (S.C.E.)⁶⁸⁾을 使用하였고 補助電極으로는 白金電極을 使用하였고 電解質溶液은 Sarkar外 2人⁵¹⁾等의 方法에 따라 1% NaCl 溶液

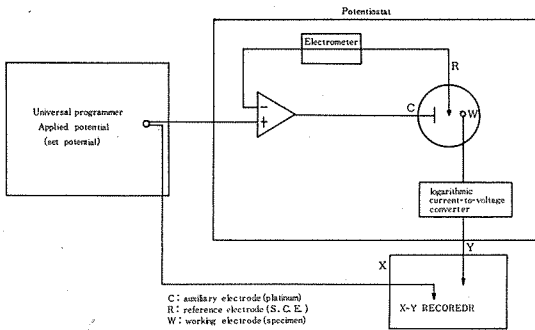


Fig. 4. The block diagram of experimental installation.

을 使用하였다.

電位差에 따른 電流密度를 計算하기 爲해 X-Y 記錄裝置에 電流의 log 값을 記錄하여 電位差에 따른 腐蝕速度를 測定하였다. anode나 cathode 分極曲線의 接線이 平衡電位에서 갖는 값을 腐蝕速度로 定하였다.

各合金의 鑄造像의 顯微鏡의 構造는 常溫重合제진에 埋沒된 研磨 試片을 Table 2와 같이 各合金에 適當한 etchant³⁵⁾를 使用하여 腐蝕시킨 後 金屬 顯微鏡 (Union Co. Japan)으로 觀察한 後 100倍 擴大 撮影하였다.

III. 實驗成績

本實驗에 使用된 7種의 鑄造用 合金과 對照群으로 使用한 銅合金 (O)의 分極曲線은 Fig. 5와 같다.

走査速度 0.2mV/sec, initial potential -500mV, 20°C의 溶液에서 試驗했다.

低金含有合金인 B는 腐蝕電位가 緩慢하게 下降한 後 anodic 에션 +66mV (vs.S.C.E.)에서 頂點을 이루는데, 이 點이 臨界電流密度가 되며, 여기서 가장 많은 電流가 흐르며 그후 漸次 電流가 減少되었다. Ni-Cr 合金인 D, H, N, V의 分極曲線은 比較的 典型的인 陽極과 陰極의 分極曲線을 나타냈으나, 陽極과 陰極 分極曲線의 接線이 腐蝕電位에서 한點으로 一致하지는 않았다.

Cu 合金인 Orden의 陰極曲線은 -500mV (vs. S.C.E.), 56 μ A/cm²에서 下降하여 腐蝕電位에 到達한 後 다시 陽極曲線으로 急上昇하여 -220mV (vs.S.C.E.)까지 上昇後若干 緩慢하게 上昇하였다.

Table 2. Etchant³⁵⁾ of eight alloys used in this study.

Brand name of Alloys	
20K Gold	61% HNO ₃ : 36% HCl = 2 : 1, 1~2min.
Type A alloy	61% HNO ₃ : 36% HCl = 2 : 1, 10~20sec.
Type B alloy	61% HNO ₃ : 36% HCl = 2 : 1, 10~20sec.
Dan-Chrom	Nitric acid 80ml, 40% HF 3ml, 5~10min.
Hi-Crown	Nitric acid 80ml, 40% HF 3ml, 5~10min.
New Young	Nitric acid 80ml, 40% HF 3ml, 5~10min.
Vera Bond	Nitric acid 80ml, 40% HF 3ml, 5~10min.
Orden	Distilled water 50ml, HNO ₃ 50ml, AgNO ₃ 5gm, 1min.

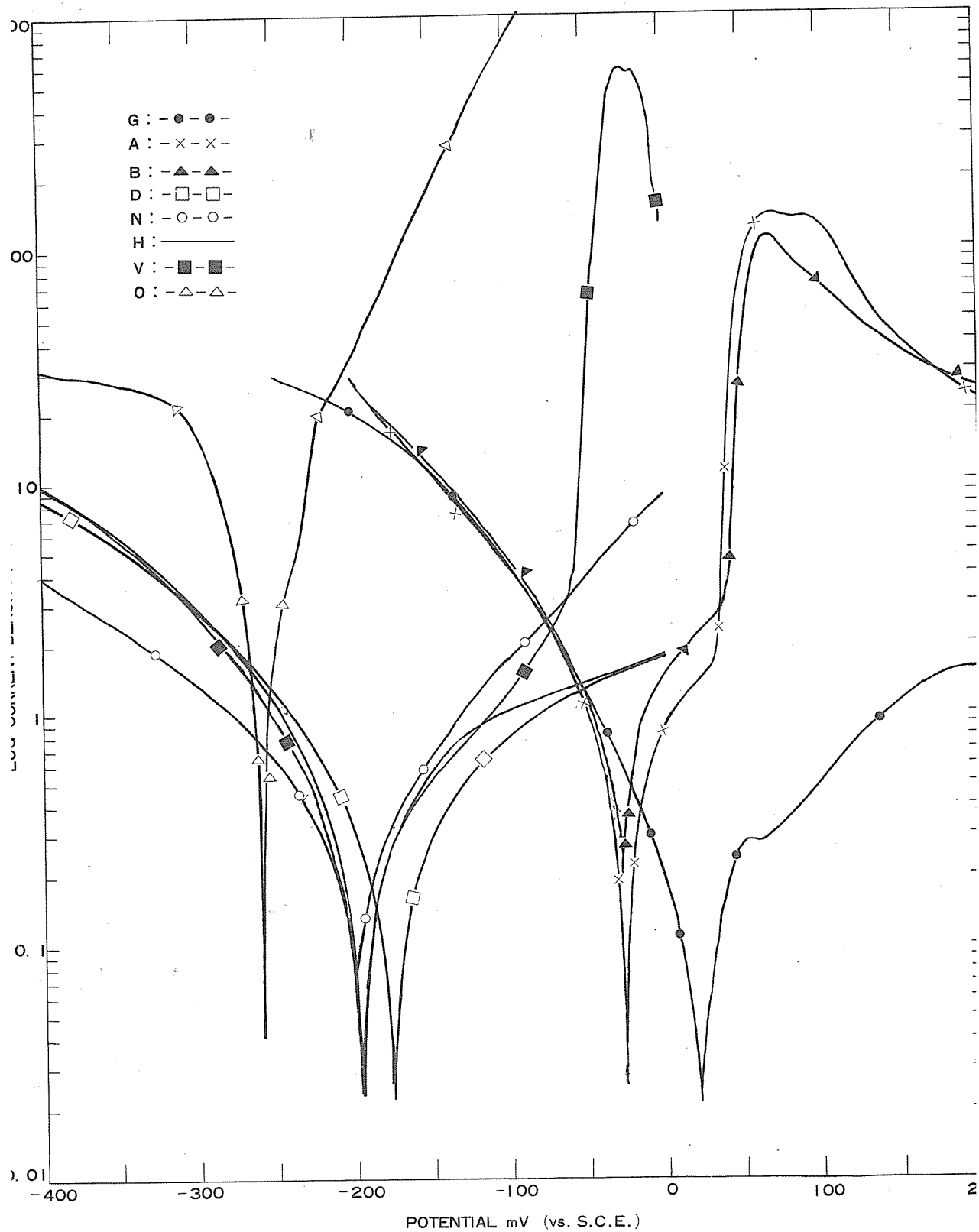


Fig. 5. Polarization curves of 8 dental casting alloys in 1% NaCl solution.

以上の分極曲線에서 陽極分極曲線과 陰極分極曲線이 分枝되는 點을 腐蝕電位로 定하였고, 陰極分極曲線과 的 接線이 腐蝕電位에서 갖는 값을 腐蝕速度로 定하여 Table 3과 Fig. 6, Fig. 7과 같은 結果를 얻었다.

1) 腐蝕電位

Table 3과 Fig. 6에서 보는바와 같이 20K 金合金은 +20mV(vs. S.C.E.)로 가장 noble했고 低金含有合金인 A와 B는 -27.5mV(vs. S.C.E.)와 -29mV(vs. S.C.E.)로 비슷하였고 Ni-Cr 合金인 D,H,V,N 合金은 各各 -177, -196, -197, -200mV(vs. S.C.E.)로 比較的 높은 腐蝕電位를 보였고, 對照群으로 使用한 Orden 合金이 -260mV(vs. S.C.E.)로 가장 높은 腐蝕電位를 나타냈다.

Table 3. Experimental results of eight alloys obtained.

Code	Corrosion potential (mV)	Corrosion current ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
G	+ 20	0.07
A	- 27.5	1.2
B	- 29	1.5
D	-177	0.35
H	-196	0.62
N	-200	0.42
V	-197	0.23
O	-260	20

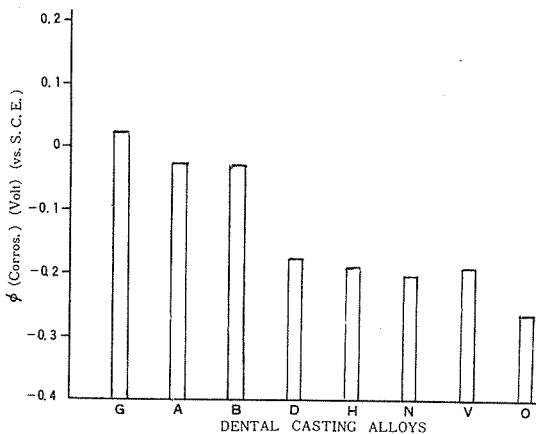


Fig. 6. Comparison of corrosion potentials of various dental casting alloys.

이것은 Ishizaki¹⁷⁾의 實驗에서와 같이 Ag-Pd 合金에서 noble metal인 Pd 含量이 增加할수록, 即 腐蝕電位가 더 높고 Ag 含量이 增加할수록 腐蝕電位가 陰極

쪽으로 나타나 이온化傾向이 크고 活動性이 커 腐蝕이 잘 된다는 것을 알 수 있다.

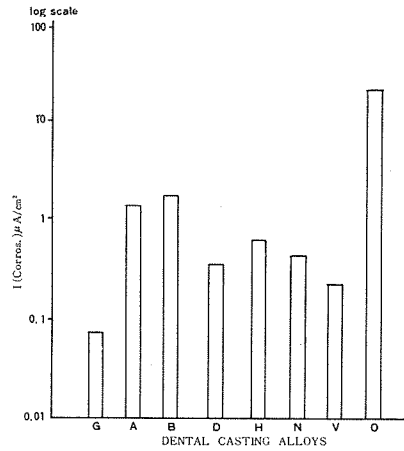


Fig. 7. Comparison of corrosion rates of various dental casting alloys.

2) 腐蝕速度

Table 3, Fig. 5 및 Fig. 7에서 보는 바와 같이 20K 金合金이 $0.07\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 가장 낮은 腐蝕電流를 나타냈고, 低金含有合金인 A와 B 合金은 各各 $1.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $1.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 對照群으로 使用한 Orden을 除外하곤 가장 높은 腐蝕電流를 보였고, Ni-Cr 合金인 D, H, N, V 合金은 各各 $0.35\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $0.62\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $0.42\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $0.23\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 거의 腐蝕이 일어나지 않았으며, 對照群으로 使用한 銅合金인 Orden은 $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 가장 높은 腐蝕電流를 記錄했다. 따라서 20K 金合金과 Ni-Cr 合金인 D, H, N, V 合金은 腐蝕電流가 낮아 腐蝕速度가 느리며 A나 B合金과 같은 低金含有合金보다 훨씬 耐蝕性이 높은 것을 알 수 있다.

3) 金屬顯微鏡的 組織所見

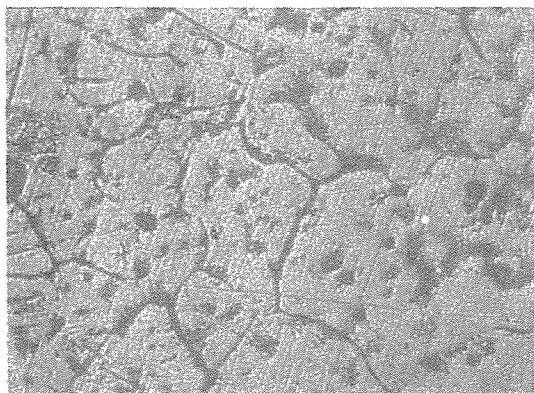
本 實驗에 使用한 各合金의 鑄造組織像은 Fig. 8-㉓, Fig. 8-㉔, Fig. 8-㉕, Fig. 8-㉖, Fig. 8-㉗, Fig. 8-㉘와 같다. 各 合金의 鑄造試片은 Union社의 光學顯微鏡으로 100倍 擴大 檢鏡하여 撮影하였다.

Fig. 8-㉓는 20K 金合金의 鑄造像으로 크고 작은 粒子가 나타났으며, 不連續的인 粒界의 검은 部分은 金以外的 成分이 析出된 것이다.

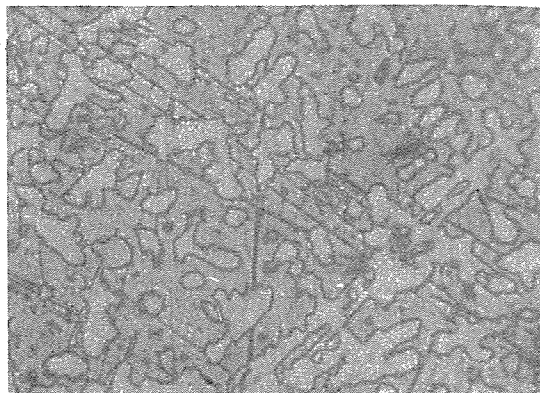
Fig. 8-㉔는 低金含有合金인 A合金의 鑄造像으로 成分의 差異로 인해 黑白으로 나타나며 樹枝狀 core의 成長이 있으나 樹枝狀 傾向이 弱했다.

B合金의 鑄造像은 Fig. 8-㉕와 같이 A合金과 같이 적은 樹枝狀 傾向을 나타냈다.

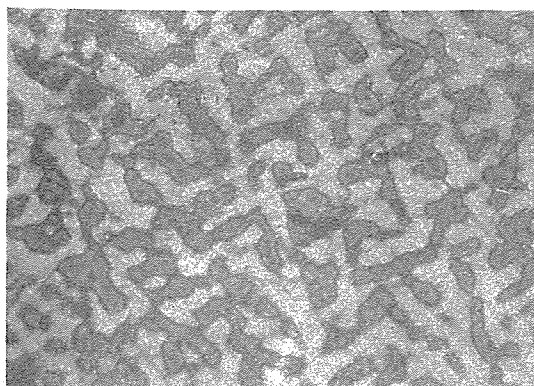
Fig. 8. As-cast microstructures of 8 dental casting alloys used in this study.



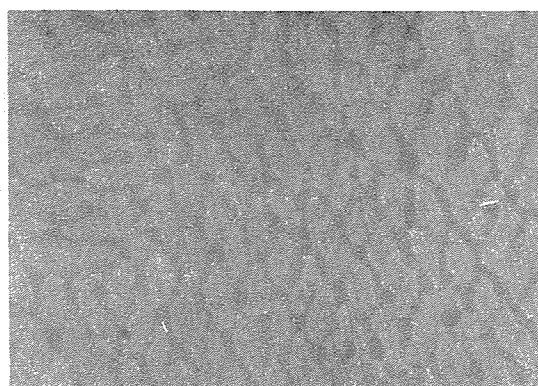
Ⓐ 20K gold alloy($\times 100$)



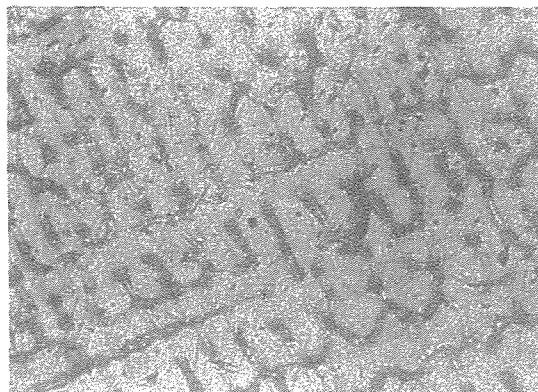
Ⓑ Type A alloy($\times 100$)



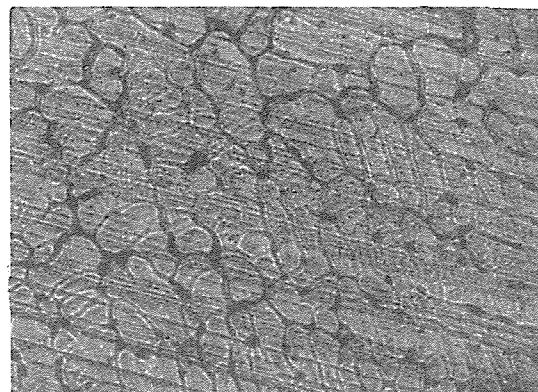
Ⓒ Type B alloy($\times 100$)



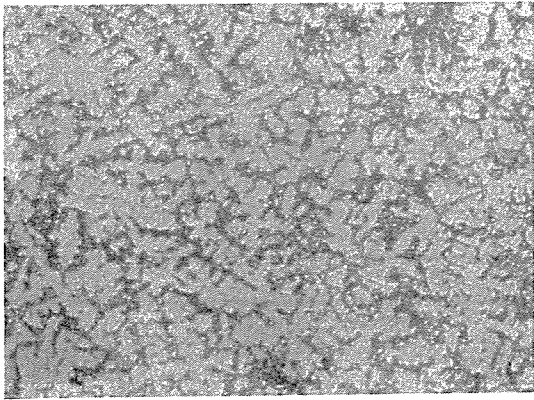
Ⓓ alloy D($\times 100$)



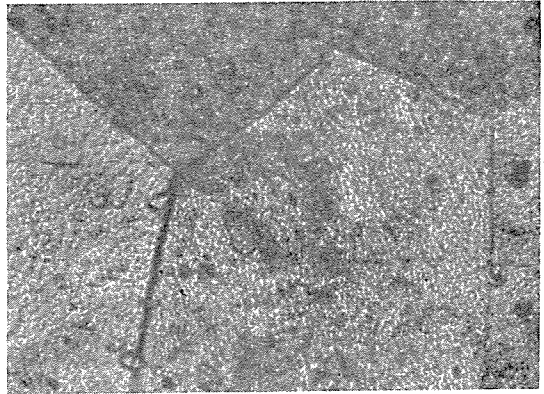
Ⓔ alloy H($\times 100$)



Ⓕ alloy N($\times 100$)



㉔ alloy V(×100)



㉕ Copper alloy(×100)

Ni-Cr 합금인 D합금의鑄造像은 Fig. 8-㉑와 같이弱하고 적은 樹枝狀 組織을 나타냈고, H합금은 Fig. 8-㉒와 같이 D합금보다 강한 樹枝狀을 나타냈고, N합금은 Fig. 8-㉓와 같이 가장 크고 강한 樹枝狀을 보였고, V합금은 Fig. 8-㉔와 같이 樹枝가 적은 樹枝狀을 보였다.

Fig. 8-㉕는 銅合金인 Orden의鑄造像으로 粒子의 크기가 8種의 試片中에서 가장 큰것을 보여주었다.

IV. 總括 및 考按

Skinner⁵³⁾等에 依하면 變色은 金屬表面에 酸化物, 硫化物, 鹽化物의 細膜이 形成되어 光澤이 消滅하는 것이며 腐蝕은 金屬이 酸化되어 酸化物을 形成하는 것이라고 하였으나 變色과 腐蝕을 臨床的으로 區別하기는 困難하다고 하였다.

腐蝕은 化學的 腐蝕과 電解質의 또는 電氣化學的 腐蝕으로 大別할 수 있다.

口腔內에서 Ag₂S와 같은 硫化物의 形成이 化學的 腐蝕의 가장 흔한 原因이 된다. 그러나 口腔內에선 化學的 腐蝕 單獨으로 일어나는 境遇는 드물고 거의 항상 電氣化學的 腐蝕과 함께 일어난다.

口腔內에서는 金과 아말감 修復物이 直接 接觸하지 않을 때도 約 0.5~1μA의 電流가 흐르고 500mV에 相當한 electromotive force가 作用한다.

唾液은 salts를 包含한 弱電解質이므로 本 實驗에서도 1%NaCl 溶液을 電解質 溶液으로 使用하였다.

口腔內에서 合金의 電解質 腐蝕은 異種金屬間의 結

合時的 腐蝕, 金屬表面이 heterogenous 組成을 갖을 時的 腐蝕, inhomogeneous 表面 構造를 갖고 있을 때의 腐蝕과 電解質의 變化나 組成의 變化가 왔을 때 나타나 是 concentration cell 腐蝕으로 分類된다.

腐蝕을 防止하기 爲해서 基底(base)金屬보다 cathodic인 貴金屬을 表面에 coating 하거나 chromium과 같은 passive한 金屬을 添加시켜 不動態의 被膜을 形成해 腐蝕을 防止할 수 있다고 하였다⁵³⁾.

Swartz外 2人⁵¹⁾ 및 Kim²⁰⁾等의 實驗에 依하면 金의 純度가 높을수록 耐蝕性은 顯著한 增加를 보이며 硫化物, 鹽化物, 水中에서는 變色程度가 높고, 酸化物, 空氣中에서는 僅少한 傾向이 있다고 報告하였다.

Souder⁵⁴⁾, Brumfield⁵⁵⁾等은 銀, 銅量이 많은 合金은 硫化物에서 Ag₂S를 形成하여 淡黃色, 褐色, 黑色으로 變化함을 認定하였고 Samans⁴⁰⁾는 硫化物에서 가장 腐蝕性이 높고 貴金屬 含量이 65%以下인 境遇에 變色을 惹起한다고 하였다. 本 實驗에서도 銅量이 많은 Orden에서 가장 심한 腐蝕을 나타냈다.

또한 Ni-Cr 合金이 耐蝕性이 높은것으로 나타났는데 그 理由로는 Skinner⁵³⁾, O'Brien³³⁾ 및 Lee²²⁾等이 主張한 바와같이 Cr이 耐蝕性을 높여주는 것으로 思料된다. 即 Cr은 合金表面에 不活性인 不動態의 酸化膜(Cr₂O₃)을 形成하여 外部腐蝕으로 부터 保護하는 作用을 한다고 했다.

Ishizaki¹⁷⁾等에 依하면 Ag-Pd 合金에서 Pd 含量이 增加할수록 耐蝕性이 增加하였다고 報告하고 있으며, 本 實驗에서 使用한 A合金과 B合金에서도 金代身 Pd를 配合해서 低金含有合金으로서의 耐蝕性을 增加시키

러는것 같다.

물론 齒科用 合金은 반드시 耐蝕성이 強해야하나 個人別 食事의 內容物, 藥物攝取, 口腔衛生 狀態에 따라 同一 合金으로 同一方法으로 製作해 使用한 境遇라도 若干의 變色 및 腐蝕의 差를 惹起한다고 했다²⁰⁾.

過去에는 金屬의 腐蝕을 測定하기 爲하여 重量 減少量의 測定같은 方法을 使用해 數日 또는 數週以上の 長期間을 要했으나 最近엔 數時間이던 腐蝕을 일으킬 수 있는 電氣化學의 方法⁵⁷⁾을 利用하여 耐蝕성이 높은 金屬이나 合金의 腐蝕을 短時間에 正確하게 測定할 수 있게 되어 本 實驗에서도 potentiodynamic polarization術式을 利用해 腐蝕様相을 定量的으로 表示할 수 있었다.

最近 많은 學者들이 齒科用 合金의 腐蝕을 電氣化學의인 方法으로 測定하여 定量的으로 報告하고 있다.

Sarkar外 2人⁴⁷⁾은 Progold라는 Cu-Ni 合金의 腐蝕과 微細構造를 觀察했는데 著者と 같이 potentiostat를 利用해 腐蝕程度를 觀察했다.

Wright外 2人⁷⁰⁾ 등은 線電氣化學의 分極法을 利用하여 Cu-Ni-Mn, Cu-Ni-Mn-Au, Cu-Ni-Mn-Ag와 Cu-Ni-Mn-Au-Ag 合金을 人工唾液內에 浸潤시켜 時間經過에 따른 腐蝕速度를 試驗管 內에서 測定하여 定量的으로 表示했다. 그들의 實驗에서는 Au와 Ag를 添加함으로써 腐蝕速度를 顯著히 減少시켰다고 報告했다.

本 研究에서도 Cu가 主成分인 Orden 合金은 20K 合金보다 腐蝕速度가 顯著히 增加되었다.

N 合金에서 腐蝕電流는 작으나 腐蝕電位가 陰極으로 向하는 理由는 水素過電壓이 크기 때문이다.

顯微鏡的 構造에서 粒子의 크기가 작은 것이 強度, 適合度 및 耐蝕성이 優秀하여 齒科用 合金으로 適當하며, 20K 金合金은 작은 粒子를 나타냈고, A와 B 合金은 相分離가 많아 黑과 白으로 分離가 되었고, D와 H 合金도 他卑金屬 合金의 組織像³³⁾과 類似하였다. N 合金은 相分離가 적어 固溶되었다고 할 수 있고 合金의 成分이 적다고 思料된다.

結晶粒 境界가 腐蝕이 잘되어 겹게 보이는 理由는 첫째로 微粒의 不純物이 粒內部보다 粒界에 集合되어 不純物 金屬 間에 電流作用(galvanic reaction)이 일어나 急速하게 腐蝕되어 겹게 보이는 것이며,

둘째로 凝固時의 收縮으로 粒界에 微細한 間隔을 發生시켜 腐蝕液이 쉽게 侵入하여 쉽게 腐蝕되며

셋째로 粒界의 에너지는 粒內보다 높아 腐蝕되기 쉽다고 했다³⁴⁾.

Ni-Cr을 主成分으로 한 合金에서 炭素(C)含量은 어

면 金屬 成分과 結合하여 carbide를 形成 할 수 있다. 이들 carbide 析出物은 合金의 強度를 增加시키나 過量 形成時는 合金을 脆弱하게 한다.

Ni-Cr 合金의 微細構造는 鑄造用 金合金과 比較時 粒子가 크고 固溶體의 基地(matrix)는 core나 樹枝狀 構造를 보이며 interdendritic carbide의 island를 보여 준다. dendrite는 희미하게 보이며 粒界에 carbide가 析出될 수 있다.

carbide가 粒界를 따라 連續的으로 形成되면 延性が 減少되고 鑄造體는 脆弱해 破折되기 쉽고 不連續的으로 存在時는 延性が 增加된다.

또한 carbide 構造는 破折을 일으키는데 必要한 energy를 增加시키는 core로서 作用한다.

Ni-Cr 合金에서 黑色部分은 一般的으로 Ni 含量이 많은 固溶部分의 樹枝狀 組織에서 析出된 一次의 carbide로 構成된 것이라고 할 수 있고 白色 部分은 Ni 含量이 많은 固溶體라고²⁴⁾ 할 수 있다.

以上の 組織所見으로 보아 鑄物의 一般의 組織像은 樹枝狀 構造를 나타내는 것을 알 수 있다.

以上の 實驗을 始作으로 해서 앞으로 各 合金의 人工唾液 및 生體 內에서의 電氣化學的 腐蝕測定에 관한 더 깊은 研究 및 長期間에 걸쳐 變色 및 腐蝕을 臨床的으로 觀察해야 된다고 생각한다.

V. 結 論

著者는 現在 韓國齒科 臨床에서 흔히 使用되고 있는 20K 金合金과 低金含有合金인 A 合金 및 B 合金과 Ni-Cr 合金인 D 合金, H 合金, N 合金, V 合金等 7 種의 鑄造用 合金과 對照群으로 Cu 合金인 Orden을 使用하여 各 合金의 腐蝕傾向을 Potentiostat를 利用하여 電氣化學的인 方法으로 比較測定하고 各 合金의 鑄造像을 金屬顯微鏡으로 觀察하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. 가장 腐蝕傾向이 적은 合金은 20K 金合金이었다.
2. Ni-Cr 合金中에서 V 合金이 가장 적은 腐蝕傾向을 보였다.
3. 銅合金인 Orden이 가장 높은 腐蝕傾向을 보였다.
4. 低金含有合金인 B 合金은 對照群으로 使用한 Orden을 除外하고는 가장 높은 腐蝕傾向을 나타냈다.
5. 各 合金의 腐蝕傾向은 20K 金合金, V 合金, D 合金, N 合金, H 合金, A 合金, B 合金, Orden의 順序로 增加되었다.

6. Ni-Cr 合金의 鑄造像은 一般의으로 樹枝狀構造를 나타냈다.
7. 20K 金合金은 작은 粒子와 不分明한 粒界를 나타냈다.
8. 銅合金인 Orden이 가장 큰 粒子를 나타냈다.

REFERENCES

- 1) Aderer, F.: Discoloration of gold in the mouth, Australian D. Summary, 7: 446, 1926.
- 2) American Dental Association Specification No.5 for dental casting gold alloy, In guide to dental materials and devices, 6th ed. Chicago, American Dental Association, pp. 182-185. 1972.
- 3) American Society for Testing and Materials, Standard Specification No. F75-74 for cast cobalt-chromium-molybdenum-base alloy for surgical implants. In ASTM Book of Standards, Part 46, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1975.
- 4) Brugirard, J., Bargain, R., Dupuy, J.C., Mazille, H., and Monnier, G.: Study of the electrochemical behavior of gold dental alloys, J. Dent. Res. 52:828-836, 1973.
- 5) Brumfield, R.C.: Tentative standard methods of testing precious metal dental materials, J.A.D.A. 49:17, 1954.
- 6) Burse, A.B., Swartz, M.L., Phillips, R.W., and Dykema R.W.: Comparison of the in vitro and in vivo tarnish of three gold alloys, J. Biomed. Mater. Res. 6:267, 1972.
- 7) Civjan, S., Huget, E.F., Dvivedi, N., and Cosner, H.J., Jr.: Further studies on gold alloys used in fabrication of porcelain-fused-to-metal restorations, J.A.D.A. 90:659, 1975.
- 8) Dale, J.W., and Moser, J.: A clinical evaluation of semiprecious alloys for dowels and cores, J. Prosthet. Dent. 38:161-164, 1977.
- 9) Do Duc H., Tissot, P.: Detection of soluble species produced during anodic polarization of dental amalgam by rotating ring-disc electrode, J. Dent. Res. 58:1578-1580, 1979.
- 10) Gettleman, L., Amman, C., and Sarkar, N.K.: Quantitative in vivo and in vitro measurement of tarnish, I.A.D.R. Abst. No. 969, 1979.
- 11) Gettleman, L., Cocks, F.H., Darmiento, L.A., Levin, P.A., Wright, S., and Nathanson, D.: Measurement of in vivo corrosion rates in baboons, and correlation with in vitro tests, J. Dent. Res. 59:689, 1980.
- 12) Greene, N.D., and Jones, D.A.: Corrosion of surgical implants, J. Mater. 1:345, 1966.
- 13) Hoar, T.P., and Mears, D.C.: Corrosion resistant alloys in chloride solutions: Materials for surgical implants, Proc. Roy. Soc., Ser. A., 294, 1966.
- 14) Huget, E.F., Dvivedi, N., and Cosner, H.E., Jr.: Characterization of gold-palladium-silver and palladium-silver for ceramic-metal restorations, J. Prosthet. Dent. 36:58, 1976.
- 15) Huget, E.F., Vlica, J. M., and Wall, R.M.: Characterization of two ceramic-base-metal alloys, J. Prosthet. Dent. 40:637, 1978.
- 16) Ingersoll, C.E.: A sulfide tarnish test for dental casting alloys, IADR Program and Abstracts of Papers, Paper No. 467, J. Dent. Res. 54A., 1975.
- 17) Ishizaki, N.: Corrosion resistance of Ag-Pd alloy system in artificial saliva: An electrochemical study, J. Osaka Dental University, 3: 121, 1969.
- 18) Johnston, J.F., Phillips, R.W., and Dykema, R. W.: Modern practice in crown and bridge prosthodontics, ed. 3, Philadelphia, 1971, W.B. Saunders Co., p. 270.
- 19) Kaires, A.K. and Thompson, J.C.: The effect of heat treatment variables on the microstructure and hardness of a cast dental gold alloy, J. Dent. Res. 888, Sep.-Oct., 1959.
- 20) Kim, C.W.: An experimental study on the tarnish of the dental gold alloys and amalgam alloys, The New Medical Journal 6 : 1357, 1963.
- 21) Laub, L.W., Fuys, R.A., Jr., Stanford, J. W., and Sarkar, N.K.: Corrosion behavior of nickel-chromium casting alloys, I.A.D.R. Abst. No. 966, 1979.
- 22) Lee, C.N.: Dental casting gold alloys, J. Korean Institute of Metals 18:117, 1980.
- 23) Lubovich, R.P., Kovarik, R.E., and Kinser, D.

- L.: A quantitative and subjective characterization of tarnishing in low-gold alloys, *J. Prosthet. Dent.* 42:534, 1979.
- 24) Lyman, T., (editor) : *Metals handbook*, 7, ed. 8., Metals Park, Ohio, 1972, American Society for Metals, p. 313.
- 25) Marek, M., and Mahler, D.B.: The corrosion susceptibility of a high copper amalgam and a function of the mercury content, *I.A.D.R. Abst. No. 968*, 1979.
- 26) Marek, M.: Corrosion test for dental amalgam, *J. Dent. Res.* 59:63-69, 1980.
- 27) Mayer, J.M., and Nally, J.N.: Corrosion resistance of commercial Ni-Cr dental casting alloys, *I.A.D.R. Abst. No. L452*, 1975.
- 28) Meyer, J. M., Payan, J., and Nally, J.N.: Evaluation of alternative alloys to precious ceramic alloys, *J. Oral Rehab.* 6: 291, 1979.
- 29) Moffa, J.P., Jenkins, W.A.: Status report on base-metal crown and bridge alloys, *J.A.D.A.* 89 : 652, 1974.
- 30) Morris, H.F., Asgar, K., Rowe, A.P., and Nasjleti, C.E.: The influence of heat treatments on several types of base-metal removable partial denture alloys, *J. Prosthet. Dent.* 41 : 388, 1979.
- 31) Mueller, H.J., Greener, E.H., and Crimmins, D.S.: The electrochemical properties of dental amalgam, *J. Biomed. Mat. Res.* 2 : 95, 1968.
- 32) Nagai, K.: Corrosion testing in the mouth, *J. Nihon Univ. Sch. Dent.* 11 : 129-139, 1969.
- 33) O'Brien, W.J., and Ryge, G.: An outline of dental materials and their selection, Philadelphia, 1978, W.B. Saunders Co., p.195.
- 34) Park, H.S.: *Metallography*, Dong Myung Sa Co., Seoul, 1980.
- 35) Petzow, G.: *Metallographic etching*, American Society for Metals, 1978.
- 36) Pinkley, V.A., and Morris, D.R.: Use of non-precious metal for cast dowel and core, *J. Prosthet. Dent.* 32: 78-79, 1974.
- 37) Princeton Applied Research Corporation: Application Note 148, Tafel plots, Princeton, 1978.
- 38) Restoker W., and Dvorak, J.R.: Interpretation of metallographic structures, ed. 2, New York, 1977, Academic Press, p.193.
- 39) Rush, S.H, Taylor, D.F., and Peyton, F.A.: A comparison of the mechanical properties, chemical composition and microstructure of dental gold wire, *J. Prosthet. Dent.* 1: 177, 1951.
- 40) Samans: *Engineering metals and their alloys*, Macmillan Co., New York, 1949.
- 41) Sarkar, N.K., and Greener, E.H.: Corrosion of an experimental Co-based alloy, *I.A.D.R. Abst. No. 538*, 1970.
- 42) Sarkar, N.K., and Greener, E.H.: Electrochemical properties of copper and gold-containing dental amalgams, *Oral Rehab.* 2:139, 1975.
- 43) Sarkar, N.K., Marshall, G.W., Moser, J.B., and Greener, E. H.: In vivo and in vitro corrosion products of dental amalgam, *J. Dent. Res.* 54: 1031, 1975.
- 44) Sarkar, N.K., Fuys, R.A., Jr., and Stanford J. W.: The effect of copper on the sulfide tarnish resistance of dental amalgams, *I.A.D.R. Abst. No. 895*, 1976.
- 45) Sarkar, N. K., and Greener, E.H.: An application of potentiostatic current-time transients to study the corrosion of dental amalgams, *J. Oral Rehab.* 4:55, 1977.
- 46) Sarkar, N.K., Fuys, R.A., Jr., and Stanford, J.W.: Application of electrochemical techniques to characterize the corrosion of dental alloys, A. S.T.M. Symposium Proceedings on Corrosion and Degradation of Implant Materials, May, 1978.
- 47) Sarkar, N.K., Fuys, R.A., Jr., and Stanford, J.W.: Corrosion and microstructure of Progold, *J. Prosthet. Dent.* 40: 50-55, 1978.
- 48) Sarkar, N.K., Redmond, W., Schwaninger, L. M., Golderg, J.A.: The corrosion behavior of four orthodontic wires, *I.A.D.R. Abst. No. 22*, 1979.
- 49) Sarkar, N.K., and Nanda, C.R.: The in vivo corrosion of a γ_2 -free dental amalgam, *I.A.D.R. Abst. No. 970*, 1979.
- 50) Sarkar, N.K., and Gettleman, L.: Cyclic voltametry and electrochemistry of high copper dental amalgams, *I.A.D.R. Abst. No. 971*, 1979.
- 51) Sarkar, N.K., Fuys, R.A., Jr., and Stanford, J. W.: The chloride corrosion behavior of silver-base

- casting alloys, *J. Dent. Res.* 58:1572-1577, 1979.
- 52) Schnoover, I.C., and Souder, W.: Corrosion of dental alloys, *J.A.D.A.* 28: 1278-1291, 1941.
- 53) Skinner, E.W., and Phillips, R.W.: *The Science of Dental Materials*, ed.7, 1973, W.B.Saunders Co., pp.289-300.
- 54) Souder, W.: Standards for dental materials, *J.A.D.A.* 22: 1873-1878, 1935.
- 55) Speck, K.M., and Fraker, A.C.: Anodic polarization behavior of Ti-Ni and Ti-6Al-4V in simulated physiologic solution, *J. Dent. Res.* 59: 15 90-1595, 1980.
- 56) Steinemann, S. G., and Perren, S.M.: "In Vivo" corrosion measurements of pure metals and some alloys combined with observation of tissue reaction, *Soc. for Biomat. Abst. No. 115*, 1977.
- 57) Stern, M., and Geary, A.L.: *Electrochemical Society*, 104: 56, 1957.
- 58) Stern, M.: A method for determining corrosion rates from linear polarization data, *corrosion* 14: 440t-444t, 1958.
- 59) Stern, M., and Makrides, A. C.: *Electrochemical methods in corrosion research*, *J. Electrochem. Soc.* 107:782, 1960.
- 60) Steinemann, S.G.: Corrosion of surgical implant—in vitro tests. To be published in *J. Bioengineering*.
- 61) Swartz, M.L., Phillips, R.W., and El Tannir, M.D.: Tarnish of certain dental alloys, *J. Dent. Res.* 37:837-847, 1958.
- 62) Tani, G., and Zucchi, F.: Electrochemical evaluation of the corrosion resistance of commonly used metals in dental prosthesis, *Minerva Stomatol.* 16:710-713, 1967.
- 63) Tuccillo, J.J., and Nielsen, J.P.: Observations of onset of sulfide tarnish on gold-base alloys, *J. Prosthet. Dent.* 25:629-637, 1971.
- 64) Tuccillo, J.J., and Nielsen, J.P.: Microprobe analysis of an in vivo discoloration, *J. Prosthet. Dent.* 31:285-289, 1974.
- 65) Tylman, S.D., and Tylman, S.G.: *Theory and practice of crown and bridge prosthodontics.*, ed. 4, St. Louis, 1960, C.V. Mosby Co., P. 705-718.
- 66) Uhlig, H.H.: *Corrosion and corrosion control*, ed 1, New York, 1967, John Wiley & Sons, Inc., p.290.
- 67) Verink, E. D., Jr., and Pourbaix, M.: Use of electrochemical hysteresis technique in developing alloys for saline exposures, *Corrosion*, 27: 495, 1971.
- 68) Vermilyea, S.G., Huget, E. F., and Vilca, J. M.: Observations on gold-palladium-silver and gold-palladium alloys, *J. Prosthet. Dent.* 44:294, 1980.
- 69) Wranglen, G.: *An introduction to corrosion and protection of metals*, New York, 1972, Halsted Press, p.39.
- 70) Wright, S.R., Cocks, F.H., and Gettleman, L.: Corrosion behavior of Au and Ag modified Cu-Ni-Mn alloys, *J. Dent. Res.* 59:708-715, 1980.