



치과용 주조합금의 주조방법에 따른 부식거동

최한철*, 고영무

조선대학교 치과대학 치과재료학교실 및 생체재료나노계면활성화센터

Corrosion Behavior of Dental Alloys Cast by Various Casting Methods

Han-Cheol Choe*, Yeong-Mu Ko

Department of Dental Materials & Research Center of Nano-Interface Activation for Biomaterials,
 College of Dentistry, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received 8 October 2004 ; accepted 24 October 2004)

Abstract

The defects of partial denture frameworks are mainly shrinkage porosity, inclusions, micro-crack, particles from investment, and dendritic structure. In order to investigate a good casting condition of partial denture frameworks, the three casting alloys and casting methods were used and detected casting defects were analyzed by using electrochemical methods. Three casting alloys (63Co-27Cr-5.5Mo, 63Ni-16Cr, 63Co-30Cr-5Mo) were prepared for fabricating partial denture frameworks with various casting methods; centrifugal casting (Kerr, USA), high frequency induction casting (Jelenko Eagle, USA), vacuum pressure casting (Bego, Germany). The casting temperature was 1,380°C (63Co-27Cr-5.5Mo and 63Ni-16Cr) and 1,420°C (63Co-30Cr-5Mo). The casting morphologies were analyzed using FE-SEM and EDX. The corrosion test of the dendritic structure was performed through potentiodynamic method in 0.9% NaCl solutions at 36.5°C and corrosion surface was observed using SEM. The defects of partial denture frameworks improved in the order of centrifugal casting, high frequency induction casting, and vacuum pressure casting method, especially, pore defects were found at part of clasp in the case of centrifugal casting method. The structure of casting showed dendritic structure for three casting alloys. In the 63Co-27Cr-5.5Mo and 63Co-30Cr-5Mo, α -Co and ϵ -Co phases were identified at matrix and γ -Ni₂Cr second phase were shown in 63Ni-16Cr. Also, the corrosion resistance of cast structure increased in the order of vacuum pressure casting, high frequency induction casting, and centrifugal casting method.

Keywords : Dental casting alloy, Corrosion behavior, Partial denture, Centrifugal, High Frequency induction, Vacuum pressure

1. 서 론

치과용으로 사용되는 비귀금속 합금중에서 코발트-크롬계 합금, 니켈-크롬계 합금, 스테인레스 강 및 티타늄계 합금 등은 금관, 가공의치, 매식체와 주조합금과 교정장치의 가공합금으로 사용하고 있다^{1,4)}. 특히 치과용 국소의치 구조물은 주로 Co-Cr 합금이 사용되며 기계적 성질이 뛰어나고 생체와의 적합성도 좋아 클래스프, 교정용 선재 등으로 많이 사용되고 있으며 인공관절용 재료로도 많이 사용되

고 있다. 국소의치용 구조물의 수명은 clasp 부분의 주조성에의해 크게 의존하며 환자가 국소의치를 탈부착시 그림 1과 같이 clasp 부분에서 쉽게 파괴되어 의치로서의 생명을 다하게 된다. 이는 주조성과 내식성의 개선이 중요한 요인으로 작용하고 있다. 주조성을 좌우하는 것은 재료내의 불균일한 불순물도 문제이지만 주조과정이나 주조 후에 발생하는 미세한 균열과 기공 및 수축공을 방지하는 것이며 최적의 주조조건을 찾는 것이 제품의 성공을 좌우하는 제일 중요한 요인이다. 그러나 표면상으로는 이러한 결함을 발견할 수 없지만 방사선투과시험을 사용하면 이러한 결함을 쉽게 검출할 수 있다. 치

*Corresponding author. E-mail : hcchoe@chosun.ac.kr

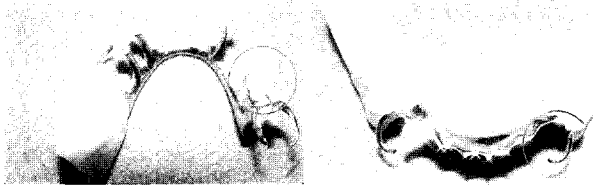


Fig. 1. Clinical case of failed partial denture frame.

과용 생체재료로 사용하는 비 귀금속계 합금은 구강내의 수용성 용액에 노출되면 부식될 수 있는데 구강 안에서 부식은 치과수복물의 결합부위에서 쉽게 발생된다. 수용액 내에서 치과용 비귀금속계 합금중 코발트-크롬계 합금, 니켈-크롬계 합금 및 스테인레스 강은 크롬이 합금표면에 크롬산화막으로 부동태막을, 티타늄계 합금에서는 티타늄이 산화막을 형성하여 부식저항성을 높이게 되는데 이러한 구조물의 결합과도 밀접한 관계에 있다. 비귀금속계 합금에서 부식저항은 부동태막의 형성과 안정성에 큰 영향을 받으며 안정성은 합금의 조성 뿐 아니라 구조조직에도 좌우되므로 귀금속계 합금에서 보다 영향을 더 많이 받게 된다. Kuhn⁵⁾은 수용액에서 코발트-크롬계 합금의 부식에 관하여, Brune 등⁶⁾은 코발트-크롬계 합금이 부동태화한 경우와 부동태화하지 않은 경우의 부식성향을, Pourbaix⁷⁾는 생체재료로 사용하는 금속의 전기화학적 부식에 관하여, Melo 등⁸⁾은 마모가 치과용 코발트-크롬계 합금의 부식에 주는 영향에 관하여, Angelini와 Zucchi⁹⁾는 치과용 코발트-크롬 및 니켈-크롬 합금에서 열처리와 부식에 주는 영향에 관하여 보고한 바 있다.

이러한 많은 연구결과에도 불구하고 구조조직과 구조결합과 부식특성에 관한 연구는 미미하며 따라서 본 연구에서는 국소의치용 주조합금을 선택하여 주조방법을 달리하여 국소의치 구조물을 주조조직과 내식성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 주조합금은 국소의치 구조물로

주로 사용되는 합금으로 63Co-27Cr-5.5Mo, 63Ni-16Cr 및 63Co-30Cr-5Mo의 3종류를 제조하였으며 이들 합금의 화학적 조성은 표 1에 나타내었다. 국소의치 구조물제작은 준비된 합금을 사용하여 원심주조기(Kerr, USA), 고주파주조기(Jelenko Eagle, USA) 및 진공음압주조기(Bego, Germany)를 이용하여 주조온도를 1,380°C(63Co-27Cr-5.5Mo and 63Ni-16Cr) 및 1,420°C(63Co-30Cr-5Mo)로 하여 시편용 국소의치 구조물을 제작하였다. 주조된 시편의 구조조직과 합금의 조직은 FE-SEM과 EDX를 사용하여 조사하였다.

내식성시험은 EG&G사의 263A potentiostat을 사용하여 동전위방법으로 수행하였다. 국소의치의 clasp 부위를 절취하여 부식실험시편으로 사용하였고 실험에 사용된 전해액은 실험이 시작되기 60분 전부터 실험종료 때까지 아르곤 가스를 유입시켜 cell 내에 잔류하는 용존산소를 충분히 제거하고 기준전극은 포화칼로멜전극, 보조전극은 고밀도 탄소전극, 시험전극은 준비된 시편을 각각 사용하였다. 시편의 합금성분과 주조방법에 따른 부식특성을 조사하기 위해서 0.9% NaCl 전해액과 전해액의 온도를 36.5±1°C로 하여 양극분극실험을 행하였으며 이때 전위주사속도는 100 mV/min로 하였다. 부식시험이 끝난 시편은 SEM을 사용하여 morphology를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 주조방법과 주조합금에 따른 주조조직

주조된 시편의 구조조직과 합금의 조직은 주사전자현미경 및 EDX를 사용하여 조사한 결과, 주조하기 전 합금의 조직은 63Ni-16Cr의 경우 주상정조직을 보였으며 63Co-27Cr-5.5Mo와 63Co-30Cr-5Mo는 수지상구조를 보였다. 그림 2와 그림 4는 63Co-27Cr-5.5Mo 합금과 63Co-30Cr-5Mo를 주조방법을 달리하여 얻은 주조조직으로 주조조직이 치밀하게 됨에 따라서 원심주조법보다는 진공음압주조방법으로 갈수록 기지내의 미세기공이나 주조조직이 개선됨을 보이고 있다. 조직은 수지상조직으로 전형적

Table 1. Chemical compositions of dental casting alloys used in this study

Samples	Composition (wt%)								
	Cr	Co	Mo	Al	Mn	Be	Ni	C	Fe
63Co-27Cr-5.5Mo	27	63	5.5	-	-	-	0.99	-	2.0
63Ni-16Cr	16	8	5	3	3.5	1.5	63	-	-
63Co-30Cr-5Mo	30	63	5	-	-	-	-	0.4	-

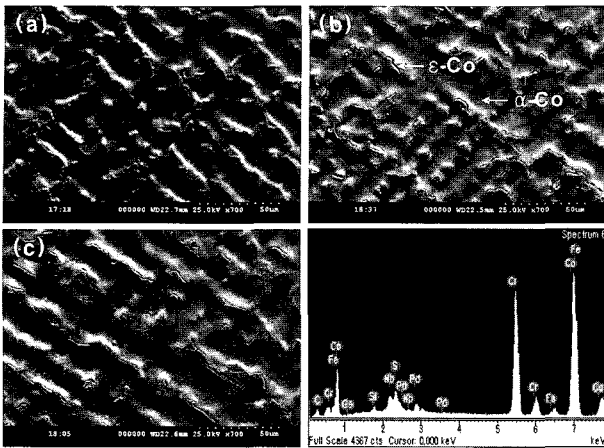


Fig. 2. SEM micrographs showing casting structure for 63Co-27Cr-5.5Mo alloy (a) centrifugal (b) high frequency induction (c) vacuum pressure.

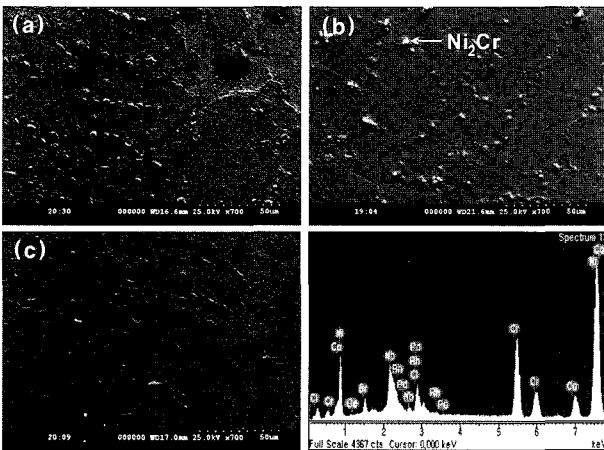


Fig. 3. SEM micrographs showing casting structure for 63Ni-16Cr (a) centrifugal (b) high frequency Induction (c) vacuum pressure.

인 주조조직을 보이며 EDX 결과에서도 합금성분이 주를 이루어 합금이 잘 이루어졌음을 보인다.

그림 3은 63Ni-16Cr 합금을 주조방법을 달리하여 주조하면 63Co-27Cr-5.5Mo의 주조조직과는 달리 주상정상이 나타났다. 주조조직인 수지상조직은 원심주조에서 3가지 합금 모두 관찰되었고 고주파주조와 진공음압주조의 경우 주조조직인 수지상이 점차 소멸되어 거의 주조 전의 조직과 비슷한 양상을 보였다. 특히 원심주조의 경우는 기지 내에 많은 핏트 등을 보임으로써 국소의치구조물의 주조결합이 증가시키는 조건임을 알 수 있다. 주조된 시편의 주조조직은 주조 전보다는 주조 후에 주로 수지상구조로 변화됨을 알 수 있었다. 정교한 주조방법일 수록 수지상조직의 형성은 감소되고 주조전의 조직과 비슷한 양상을 보였는데 이는 빠르게 주입되고 빠르게 냉각됨으로써 주조조직인 수지상조직

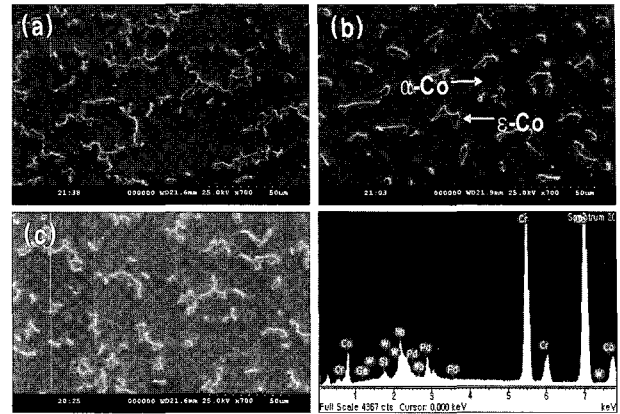


Fig. 4. SEM micrographs showing casting structure for 63Co-30Cr-5Mo (a) centrifugal (b) high frequency Induction (c) vacuum pressure.

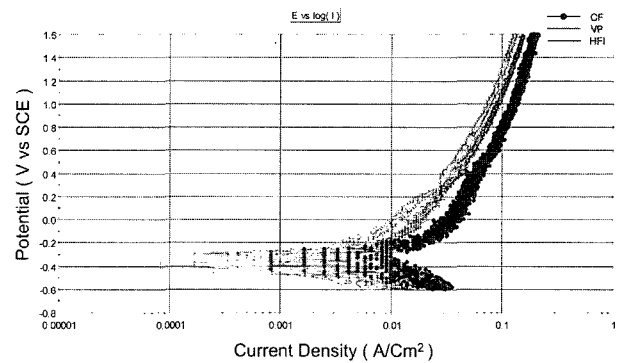


Fig. 5. Anodic polarization curves of partial denture frame for 63Co-27Cr-5.5Mo alloy after potentiodynamic test (a) centrifugal casting (b) high frequency induction casting (c) vacuum pressure casting.

의 형성을 억제하는 것으로 판단된다¹⁰⁾. 또한 합금성분에 따라서는 α-Co, ε-Co 상이 63Co-27Cr-5.5Mo와 63Co-30Cr-5Mo 합금에서 주로 형성되고 63Ni-16Cr에서는 Ni₂Cr상을 보이는데 이러한 상들의 형성은 강도를 증가시키지만 부식저항성을 감소시키는 인자로 알려져 있다¹¹⁾. 따라서 주조조직의 형성을 최대한 억제시키는 방법이 최고의 국소의치물을 제작하는 방법이다. 주사전자현미경을 관찰한 조직 사진에서 보더라도 기지 내에 많은 기공과 결함이 존재하는 경우는 원심주조법으로 치밀한 주조조직을 갖지 못함을 보인다.

3.2 주조방법과 주조합금에 따른 내식성

전기화학적 방법을 이용한 내식성시험은 EG&G사의 263A potentiostat을 사용하여 동전위 부식시험을 행한 결과, 원심주조법으로 제조한 주조조직의 결함으로 인하여 부식전위가 크게 낮아지며 전류밀도가 증가되는 경향을 보이나 고주파와 음압주

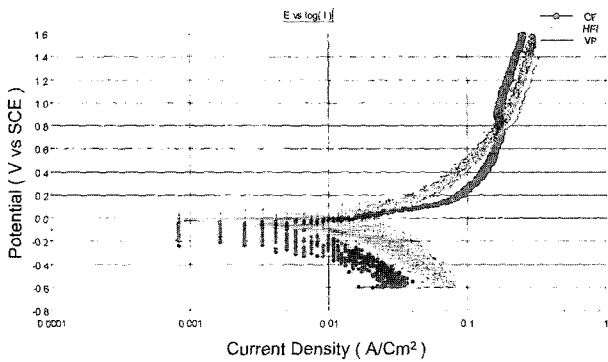


Fig. 6. Anodic polarization curves of partial denture frame for 63Ni-16Cr after potentiodynamic test (a) centrifugal casting (b) high frequency induction casting (c) vacuum pressure casting.

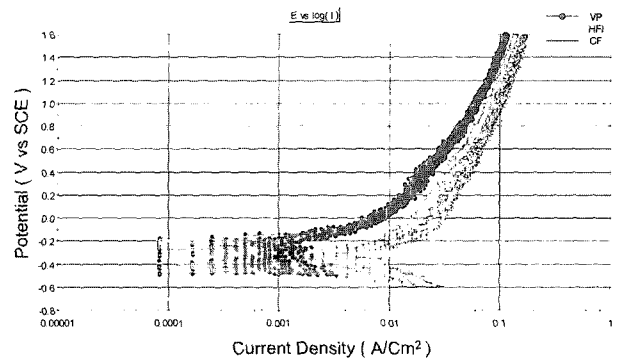


Fig. 7. Anodic polarization curves of partial denture frame for 63Co-30Cr-5Mo after potentiodynamic test (a) centrifugal casting (b) high frequency induction casting (c) vacuum pressure casting.

조법은 부식전위가 증가되고 전류밀도가 감소되는 양상을 보였다. 특히 합금에 따라서는 α -Co, ϵ -Co 상을 형성하는 63Co-27Cr-5.5Mo와 63Co-30Cr-5Mo 합금에서 내식성이 감소되며 Ni_2Cr 상을 형성하는 63Ni-16Cr에서는 내식성이 크게 증가되는 경향을 보였다. 이는 주조결함 뿐만 아니라 내부의 상변화에 따라 내식성이 크게 좌우됨을 알 수 있었다(그림 5, 6, 7). 부식 후 시편의 부식형상은 수지상조직을 따라 부식생성물이 형성되었고 주조조직에서 부식이 이루어짐을 보였다. 63Co-27Cr-5.5Mo와 63Co-30Cr-5Mo는 수지상조직에서 부식된 반면 63Ni-16Cr은 주상정조직에서 부식이 이루어져 있음을 보였다(그림 8, 9, 10).

부식은 조직사진에서 보더라도 기지와 석출물 사이에 계면이 존재하며 그 부분에서 농도차이에 의한 국부전지가 형성되고¹¹⁾ 구강내의 용액에서 부식이 가속화되는 결과를 가져온다. 전기화학적 방법을 이용한 내식성시험을 행한 결과, 이러한 조직변화의 영향으로 인하여 분극곡선 상에서 원심주조법의 경우는 부식전위가 크게 낮아지며 고주파와 음압주조법은 부식전위가 증가되는 양상이며 전류밀도도 원심주조법에서는 증가되지만 다른 방법들은 감소되는 경향을 보였다. 이는 미세조직의 변화와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 전류밀도가 증

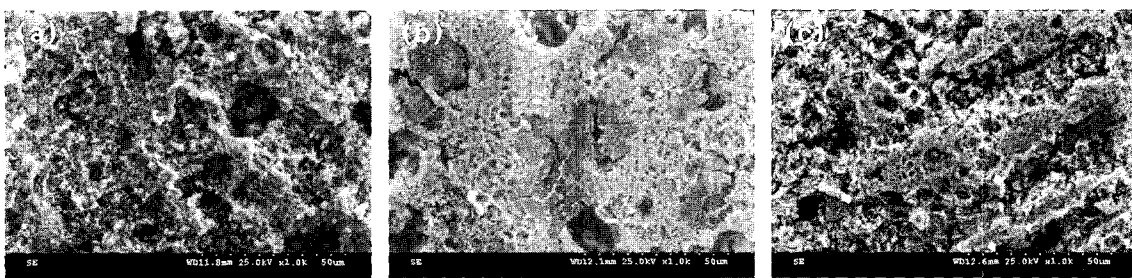


Fig. 8. SEM micrographs showing corrosion morphology of 63Co-27Cr-5.5Mo alloy after potentiodynamic test in 0.9%NaCl (a) centrifugal (b) high frequency induction (c) vacuum pressure.

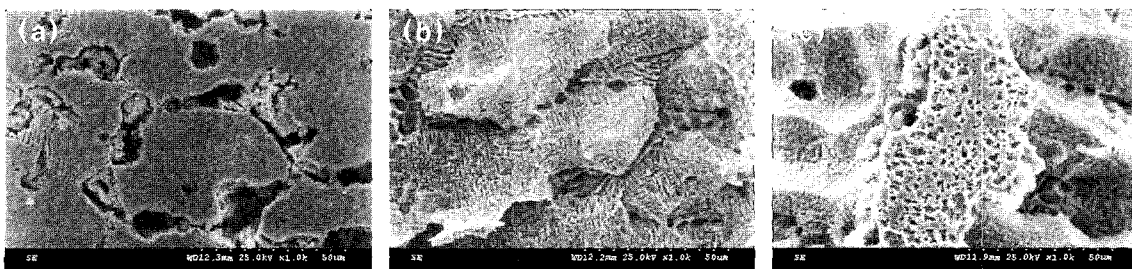


Fig. 9. SEM micrographs showing corrosion morphology of 63Ni-16Cr after potentiodynamic test in 0.9%NaCl (a) centrifugal (b) high frequency induction (c) vacuum pressure.

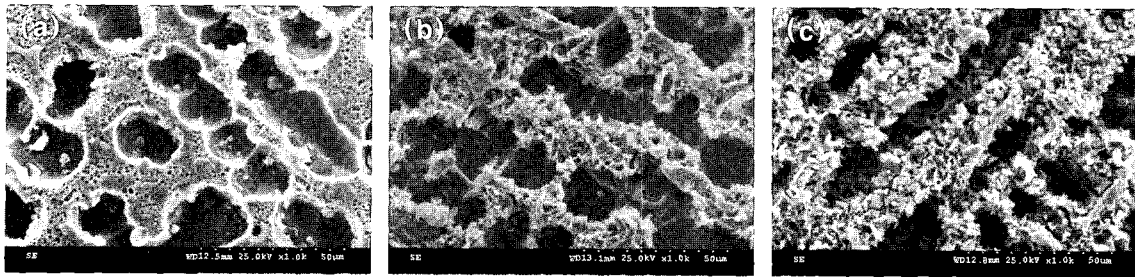


Fig. 10. SEM micrographs showing corrosion morphology of 63Co-30Cr-5Mo after potentiodynamic test in 0.9%NaCl (a) centrifugal (b) high frequency induction (c) vacuum pressure.

가되는 이유는 기지와 이차상의 계면사이에서 전위차와 수지상조직사이의 농도차로 인하여 부식이 촉진되었기 때문으로 생각된다. α -Co, ϵ -Co 상을 형성하는 63Co-27Cr-5.5Mo와 63Co-30Cr-5Mo 합금의 내식성이 감소되며 Ni_2Cr 상을 형성하는 63Ni-16Cr에서는 내식성이 크게 증가되는 경향을 보였다. 부식후의 조직사진에서도 수지상조직을 따라서 부식이 진행되었음을 알 수 있는데 수지상 조직부분에 많은 부식생성물을 형성하여 이를 뒷받침하고 있다.

따라서 clasp의 내식성은 주조방법에 따라 원심주조법, 고주파유도법, 진공주조법 순으로 개선되었으며 주조합금에 따라 2차상의 형성 여부에 따라 내식성이 개선된다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

치과용 주조합금의 주조방법에 따른 부식거동을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 주조결함은 주조체 내의 기공등을 감소시켜 원심주조법, 고주파유도법, 진공음압주조법의 순으로 개선되어 결함이 없는 균질한 주조체를 얻을 수 있었다.

2) 주조조직은 주로 수지상구조를 가졌으며 α -Co, ϵ -Co 상이 63Co-27Cr-5.5Mo와 63Co-30Cr-5Mo 합

금에서 나타났으며 63Ni-16Cr에서는 Ni_2Cr 상이 나타났다.

3) 내식성은 주상정 조직을 갖는 63Co-27Cr-5.5Mo와 63Co-30Cr-5Mo 합금에 비해 63Ni-16Cr 주조합금이 우수하였고 역시 원심주조법, 고주파유도법, 진공음압주조법의 순으로 우수하였다.

참고문헌

1. B. P. Bannon, E. E. Mild, ASTM STP, 796 (1983) 7.
2. E. P. Lautenschlager, P. Monaghan, Int. Dent. Journal., 43 (1993) 245.
3. K. F. Leinfelder, J. E. Lemons, Philadelphia, Lea and Febiger. (1988) 139.
4. R. V. Noort, J. Master Sci., 43 (1987) 3801.
5. A. T. Kuhn, Biomaterials, 2 (1981) 68.
6. D. Brune, G. Hultquist, C. Leygraf, J. Dent. Res., 92 (1984) 262.
7. M. Pourbaix, Biomaterials, 5 (1984) 122.
8. J. F. De Melo, N. R. Gjerdet, E. S. Erichsen, Acta Odontol. Scand., 43 (1985) 69.
9. E. Angelini, F. Zucchi, J. Mat. Sci., 2 (1991) 27.
10. D. A. PORTER, Van Norstrand Reinhold Co. New York, (1981) 232.
11. 이학열, 금속부식공학, 연경문화사 (1997) p. 104.