(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월13일
(11) 등록번호 10-1345332
(24) 등록일자 2013년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61K 6/04 (2006.01) *A61L 27/04* (2006.01)
A61C 13/08 (2006.01) *A61C 5/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0145678
(22) 출원일자 2012년12월13일
심사청구일자 2012년12월13일
(56) 선행기술조사문헌
JP63134641 A
KR1020060013858 A
KR100630505 B1
KR1020030085286 A

(73) 특허권자
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
정희원
경상남도 김해시 장유면 월산로 74, 203동 1902호(석봉마을대동피렌체2단지아파트)
서성문
경상남도 창원시 성산구 원이대로 774, 506동 204호 (상남동, 성원아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인남촌

전체 청구항 수 : 총 2 항 심사관 : 문선흡

(54) 발명의 명칭 **도재와의 접합강도가 우수한 니켈-크롬-코발트계 치과용 합금**

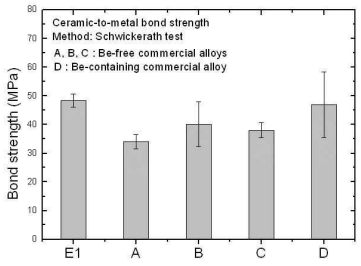
(57) 요 약

본 발명에 의한 도재와의 접합강도가 우수한 니켈-크롬-코발트계 치과용 합금은, 니켈(Ni)과 크롬(Cr)을 주성분으로 하고 베릴륨(Be)을 사용하지 않으면서 항복강도 향상을 위해 몰리브덴(Mo), 규소(Si), 마그네슘(Mg) 등을 적정량 첨가하고, 연신율 향상을 위해 니오븀(Nb), 붕소(B), 탄소(C), 철(Fe) 등을 적정량 첨가하며, 우수한 도재와의 접합강도를 위해 코발트(Co)를 적정량 첨가하여 제조되는 치과 도재소부용 합금에 관한 것이다.

본 발명에 의하면, 인체에 무해하면서도 항복강도나 연신율 등을 만족하게 됨으로써 기공소에서의 기공이나 성형 공정에서의 주조성이 크게 향상되는 이점이 있을 뿐 만 아니라 도재와의 결합력을 향상시킴으로써 저작강도와 치아의 심미성을 좋게 하여 치아를 보다 오래 사용할 수 있는 이점이 있다.

대 표 도 - 도3

	1st	2nd	3rd	평균	표준편차	비고
E1	50.1	45.7	49.3	48.4	2.3	
A	34.1	31.6	36.5	34.1	2.5	베릴륨 비함유 상용합금
B	34.9	36.4	49.1	40.1	7.8	베릴륨 비함유 상용합금
C	36.5	41	36.6	38.0	2.6	베릴륨 비함유 상용합금
D	36.5	59.1	45.1	46.9	11.4	베릴륨 함유 상용합금



(72) 발명자

나영상

경상남도 창원시 성산구 대암로 253, 103동 1303호(일신대동프리빌리지아파트)

김병준

부산광역시 해운대구 해운대로 428, 113동 304호 (우동, 동부올림픽타운)

유영수

경상남도 창원시 성산구 대정로 77, 111동 1501호 (남양동, 성원1차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10040628/PNK3150
부처명	지식경제부
연구사업명	부품소재기술개발사업/주요사업
연구과제명	에너지플랜지용 고성능 내열합금 설계기술 개발(1/3)/치과도재소부용 Be-Free Ni-Cr계 합금 개발(1/2)
기 여 율	20/100
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2011.10.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

11.0 내지 15.0 중량%의 코발트(Co)와, 22.0 내지 27.0 중량%의 크롬(Cr)과, 3.0 내지 5.0 중량%의 몰리브덴(Mo)과, 0.4 내지 0.6 중량%의 알루미늄(Al)과, 1.0 내지 3.0 중량%의 규소(Si)와, 0.4 내지 0.6 중량%의 철(Fe)과, 0.15 중량% 이하의 붕소(B)와, 0.01 중량% 이하의 탄소(C)와, 니켈(Ni)을 포함하는 구성을 가지는 것을 특징으로 하는 도재와의 접합강도가 우수한 니켈-크롬-코발트계 치과용 합금.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

0.5 내지 1.5 중량%의 마그네슘(Mg)이 더 포함되는 것을 특징으로 하는 도재와의 접합강도가 우수한 니켈-크롬-코발트계 치과용 합금.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 치과 도재소부용 합금에 관한 것으로, 보다 상세하게는 베릴륨(Be)이 포함되지 않아 인체에 무해하면서도 항복강도나 연신율 등을 만족하고 기공이나 성형 등의 주조성이 우수함은 물론 도재와의 결합력을 향상시켜 치아를 보다 오래 사용하도록 하는 도재와의 접합강도가 우수한 니켈-크롬-코발트계 치과용 합금에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 금속은 인장강도나 압축강도 같은 기계적 성질은 우수하나, 금속 특유의 색상 때문에 자연치아의 색상을 얻을 수 없으며 또한 부식이 되는 단점이 있다. 따라서 이러한 단점을 극복하기 위하여 심미성이 우수한 도재와 금속의 뛰어난 기계적 성질 및 정밀성을 결합한 치과 보철용 합금을 사용하는데 이러한 합금을 도재소부용 합금이라 한다.

[0003] 치과용 합금은 온도, 산도, 압력변화 등의 다양한 환경변화가 일어나는 구강내에서 사용되기 때문에 우선적으로, 저작압에 견딜 수 있어야 하고 마모, 변형 등이 없어야 하며, 치아의 경도 및 강도와 비슷해야 하며, 치아 색과 유사해야 한다. 또한, 구강내에서 부식이나 변색 등이 없어야 하며 인체 유해성이 없어야 한다. 이와 같은 관점에서 모든 조건을 만족하는 치과 도재소부용 비귀금속 보철합금은 도재용 니켈(Ni)-크롬(Cr)계가 있다.

[0004] 그러나, 현재 세계적으로 판매되고 있는 거의 대부분의 니켈(Ni)-크롬(Cr)계 합금은 독성으로 인해 각종 질병 발생 가능성이 있는 베릴륨(Be)을 함유하고 있는 문제점이 있다. 이러한 베릴륨(Be)이 인체에 유해함에 불구하고 니켈(Ni)-크롬(Cr)계 합금에 첨가하는 이유는 베릴륨(Be)이 합금의 융점을 낮추고 주조성을 향상시킬 뿐만 아니라 도재 소결온도에서 생성되는 산화층의 두께가 얇아 우수한 심미성과 아울러 도재와의 접합강도를 향상시키기 때문이다. 이와 같은 베릴륨(Be)의 독성이 알려지면서 그 사용이 제한되었고 베릴륨(Be)을 함유하지 않은 상용합금이 개발되었지만, 도재와의 접합강도가 베릴륨(Be)을 함유하는 합금에 비해 낮은 실정이다. 한편, 합금과 도재와의 접합강도는 금속의 열팽창계수와 금속의 표면에 형성되는 산화층의 두께, 조성, 조도 등에 의존하는 것으로 알려져 있는데, 베릴륨(Be)을 함유하지 않은 합금에서 도재와의 접합강도 향상을 위해서는 합금의 조성을 적절하게 설계하여 산화층의 특성을 제어하는 것이 핵심기술이라 할 수 있다.

[0005] 상기 베릴륨(Be)은 주기율표 제2족에 속하는 알칼리토금속으로 원자로의 감속재, 반사재로 쓰이며, 유해물질로 알려져 있다. 따라서, 고농도의 분진에 단기간 혹은 저농도의 먼지에 장시간 노출시에는 급성으로 접촉성 피부염을 유발하고, 1년 이상 지속적으로 노출된 경우 수년 후에는 만성폐질환, 급성 간질성 폐렴, 만성 베릴륨 중독증 등을 유발할 수 있다.

[0006] 이에 따라 식품의약품안전청은 2008년 7월 '의료기기 기준 규격 일부 개정 고시'를 통해 베릴륨(Be) 최대 허용 함유량을 2%에서 0.02%로 조정하고, 베릴륨(Be)을 포함한 치과용 합금의 제조 및 수입금지 명령을 내린바 있다.

[0007] 또한, 상기 도재소부용 니켈(Ni)-크롬(Cr)계 합금의 경우에는 다른 목적으로 사용되는 합금과 달리 인간의 치아를 대신하는 것으로, 의치 시술 후 착용감이라든지 사람마다 상이한 치아의 구조로 주조되기 위해 항복강도 혹은 연신율 등이 적정 기준치에 부합되어야 한다.

[0008] 그러나, 종래의 니켈(Ni)계 합금의 경우 항복강도, 연신율 및 탄성계수가 적정 기준치 이상에 부합되지만, 이러한 기준치 이상에 부합되기 위해 소량이지만 베릴륨(Be)이 함유되어 상기한 바와 같은 인체에 해로움을 끼치고 있다. 그래서, 근래에는 유해한 베릴륨(Be)이 함유된 니켈(Ni)계 합금의 단점을 극복하기 위해서 코발트(Co)가 주성분인 코발트(Co)계 합금이 일부 생산되고 있으나, 이는 녹는점이 높아 용해 등의 주조에 상당한 애로점이 발생되며, 녹는점이 낮은 일부 코발트(Co)계를 사용하여도 제품은 용해가 되나 코발트(Co)의 특성상 용해시 두터운 산화막이 형성되므로 수차례의 연마 작업이 필요할 뿐만 아니라 잘못된 연마작업으로 인해 산화층이 잔류함으로써 도재와의 결합력이 약해지는 경우가 발생하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은, 베릴륨(Be)이 포함되지 않아 인체에 무해하면서도 항복강도나 연신율, 탄성계수를 만족하고 녹는점이 낮아 기공이나 성형 등의 주조성이 우수함은 물론 도재와의 결합력을 향상시켜 치아를 보다 오래 사용하도록 하는 도재와의 접합강도가 우수한 니켈-크롬-코발크계 치과용 합금에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 도재와의 접합강도가 우수한 니켈-크롬-코발트계 치과용 합금은, 11.0 내지 15.0 중량%의 코발트(Co)와, 22.0 내지 27.0 중량%의 크롬(Cr)과, 3.0 내지 5.0 중량%의 몰리브덴(Mo)과, 0.4 내지 0.6 중량%의 알루미늄(Al)과, 1.0 내지 3.0 중량%의 규소(Si)와, 0.4 내지 0.6 중량%의 철(Fe)과, 0.15 중량% 이하의 붕소(B)와, 0.01 중량% 이하의 탄소(C)와, 니켈(Ni)을 포함하는 구성을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 합금에는 0.5 내지 1.5 중량%의 마그네슘(Mg)이 더 포함되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0012] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 도재와의 접합강도가 우수한 니켈-크롬-코발트계 치과용 합금에서는, 니켈(Ni)과 크롬(Cr)을 주성분으로 하는 합금에 베릴륨(Be)을 사용하지 않고 항복강도 향상을 위해 몰리브덴(Mo), 규소(Si), 마그네슘(Mg) 등을 적정량 첨가하고, 연신율 향상을 위해 니오븀(Nb), 붕소(B), 탄소(C), 철(Fe) 등을 적정량 첨가하며, 도재-금속 간의 우수한 접합강도를 얻기 위해 코발트(Co)를 적정량을 첨가하여 도재소부용 합금을 제조하게 되었다.

[0013] 따라서, 인체에 무해하면서도 항복강도나 연신율 등을 만족하게 됨으로써 기공소에서의 기공이나 성형 공정에서의 주조성이 크게 향상되는 이점이 있다.

[0014] 또한, 도재와의 결합력을 향상시킴으로써 저작강도와 치아의 심미성을 좋게 하여 치아를 보다 오래 사용할 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1 은 본 발명에 의한 도재와의 접합강도가 우수한 니켈-크롬-코발트계 치과용 합금의 일실시예에 따른 기계

적 특성 평가 결과표.

도 2 는 본 발명에 의한 도재와의 접합강도가 우수한 니켈-크롬-코발트계 치과용 합금의 일실시예에 따른 굴곡변위-굴곡하중 결과를 나타낸 그래프.

도 3 은 본 발명에 의한 도재와의 접합강도가 우수한 니켈-크롬-코발트계 치과용 합금의 일실시예에 따른 결합강도를 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 의한 도재와의 접합강도가 우수한 니켈-크롬-코발트계 치과용 합금에 대해서 상세히 설명하기로 한다.

[0017] 도 1 에는 본 발명에 의한 도재와의 접합강도가 우수한 니켈-크롬-코발트계 치과용 합금의 일실시예에 따른 기계적 특성 평가 결과표가 도시되어 있고, 도 2 에는 본 발명에 의한 도재와의 접합강도가 우수한 니켈-크롬-코발트계 치과용 합금의 일실시예에 따른 결합강도를 나타낸 그래프가 도시되어 있다.

[0018] 본 발명에 의한 도재와의 접합강도가 우수한 니켈-크롬-코발트계 치과용 합금에서의 각 성분 원소의 효과는 매우 복잡하게 작용을 하므로 그 함량이 각각의 특정 범위를 초과하거나 미달하는 경우에는 오히려 역효과를 일으키게 된다. 따라서 본 발명에서는 니켈(Ni)을 주성분으로 하여 크롬(Cr), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al), 규소(Si), 철(Fe), 붕소(B), 탄소(C)를 적정량 첨가하게 되는데, 바람직하게는 코발트(Co) 11.0 내지 15.0 중량%, 크롬(Cr) 22.0 내지 27.0 중량%, 몰리브덴(Mo) 3.0 내지 5.0 중량%, 알루미늄(Al) 0.4 내지 0.6 중량%, 규소(Si) 1.0 내지 3.0 중량%, 철(Fe) 0.4 내지 0.6 중량%, 붕소(B) 0.15 중량% 이하, 탄소(C) 0.01 중량% 이하의 비율로 혼합하고 백분율의 나머지는 니켈(Ni)로 구성되어지도록 혼합한다.

[0019] 그리고, 상기 합금에 0.5 내지 1.5 중량%의 마그네슘(Mg)이 더 포함되도록 구성하여 혼합되게 한다.

[0020] 상기 혼합물에서 니켈(Ni)은 내식성과 변색저항이 우수한 소재로써 합금의 인장강도 및 항복강도를 현저하게 증가시키며 크롬(Cr)과의 배합으로 생물학적으로 안정하고, 크롬(Cr)은 내식성이 좋은 장점을 가지고 있으며 치밀한 산화피막의 형성에 의한 부동태화 기구로써 구강내 환경하에서 안정성을 유지할 수 있다. 따라서, 상기와 같은 특성을 얻기 위해서 니켈(Ni)은 47 내지 62 중량%의 범위로 혼합되게 하고, 크롬(Cr)은 내식성 향상을 위해 22 내지 27 중량%의 범위로 혼합되도록 하는 것이 적합하다.

[0021] 그리고, 코발트(Co)는 비철합금으로서 고온에서 내산화성 · 내식성 · 내마모성 · 기계적 성질 등이 뛰어난 것을 얻을 수 있고, 몰리브덴(Mo)은 열팽창계수 및 부식저항을 향상시키고 합금의 강도를 증가시키는 장점이 있으며, 알루미늄(Al)은 합금을 만듦으로써 강도가 약한 단점을 보완하여 가벼우면서도 강도가 높고 내구성이 강한 특성을 만들 수 있어 마그네슘(Mg)과 규소(Si)와의 합금으로 성형성과 내부식성이 뛰어난 장점이 있으며, 규소(Si)는 강도가 좋고 융점을 낮춰주므로 주조성이 좋은 장점이 있다. 따라서, 상기와 같은 특성을 얻기 위해 코발트(Co)는 11.0 내지 15.0 중량%의 범위로 혼합되도록 하며, 몰리브덴(Mo)은 3.0 내지 5.0 중량%의 범위로 제한하고, 알루미늄(Al)은 0.4 내지 0.6 중량%, 규소(Si)는 1.0 내지 3.0 중량%의 범위로 한정하는 것이 바람직하다.

[0022] 또한, 철(Fe)은 연신율을 향상시킬 뿐만 아니라 산화층의 특성을 개선하여 도재와의 결합력을 좋게 하는 장점이 있고, 붕소(B)는 합금의 융점저하와 주조성을 향상시킴과 아울러 결정립계를 강화시키고 연신율을 향상시키는 장점이 있으며, 탄소(C)는 결정입계를 강화하여 강도를 높이는 장점을 가지고 있고, 마그네슘(Mg)은 상기 알루미늄(Al)과 규소(Si)와의 합금으로 성형성과 내부식성이 뛰어나며 강도를 향상시키는 장점이 있다. 따라서, 상기와 같은 특성을 얻기 위해 철(Fe)은 0.4 내지 0.6 중량%의 범위로 혼합되도록 하며, 붕소(B)는 0.15 중량% 이하로 한정하고, 탄소(C)는 미량으로 0.01 중량% 이하로 한정하여 혼합되도록 하며, 마그네슘(Mg)은 0.5 내지 1.5 중량%의 비율로 함께 혼합되도록 하는 것이 적합하다.

[0023] 한편, 도 1 에 도시된 바에 따른 기계적 특성 평가 결과표를 얻으려면 먼저 시편을 제작해야 하는데, 이러한 시편 제작을 위해 각 실시예를 통해서 살펴보기로 한다.

표 1

[0024]

	Co	Cr	Mo	Al	Si	Fe	B	C	Mg	Ni
E1	13.0	24.0	4.0	0.5	2.0	0.5	0.1	0.01		55.89

[0025] 코발트(Co) 13.0 중량%, 크롬(Cr) 24.0 중량%, 몰리브덴(Mo) 4.0 중량%, 알루미늄(Al) 0.5 중량%, 규소(Si) 2.0 중량%, 철(Fe) 0.5 중량%, 붕소(B) 0.1 중량%, 탄소(C) 0.01 중량%, 나머지는 니켈(Ni)로 55.89 중량%를 준비하여 진공이나 아르곤(Ar)분위기 속에서 도가니에 상기한 원소들을 장입하고 1500℃ 내지 1550℃의 고온으로 용해한 뒤, 주형에 주입하여 1시간 내지 2시간 정도 자연 냉각시킴으로써 상기 표에서의 E1 결과치를 얻을 수 있다.

표 2

[0026]

	Co	Cr	Mo	Al	Si	Fe	B	C	Mg	Ni
E2	13.0	24.0	4.0	0.5	2.0	0.5	0.1	0.01	0.5	55.39

[0027] 코발트(Co) 13.0 중량%, 크롬(Cr) 24.0 중량%, 몰리브덴(Mo) 4.0 중량%, 알루미늄(Al) 0.5 중량%, 규소(Si) 2.0 중량%, 철(Fe) 0.5 중량%, 붕소(B) 0.1 중량%, 탄소(C) 0.01 중량%에 마그네슘(Mg)을 0.5 중량% 추가하고, 나머지는 니켈(Ni)로 55.39 중량%를 준비하여 상기 E1을 얻는 실험과 같은 방법으로 시편을 제조함으로써 상기 표에서의 E2 결과치를 얻을 수 있다.

표 3

[0028]

	Co	Cr	Mo	Al	Si	Fe	B	C	Mg	Ni
E3	13.0	24.0	4.0	0.5	2.0	0.5	0.1	0.01	1.5	54.39

[0029] 코발트(Co) 13.0 중량%, 크롬(Cr) 24.0 중량%, 몰리브덴(Mo) 4.0 중량%, 알루미늄(Al) 0.5 중량%, 규소(Si) 2.0 중량%, 철(Fe) 0.5 중량%, 붕소(B) 0.1 중량%, 탄소(C) 0.01 중량%에 마그네슘(Mg)의 함량을 높여 1.5 중량%로 하고, 나머지는 니켈(Ni)로 54.39 중량%를 준비하여 상기 E1을 얻는 실험과 같은 방법으로 시편을 제조함으로써 상기 표에서의 E3 결과치를 얻을 수 있다.

표 4

[0030]

	Co	Cr	Mo	Al	Si	Fe	B	C	Mg	Ni
E4	13.0	24.0	4.0	0.5	2.0	0.5	0.1	0.01	1.0	54.89

[0031] 코발트(Co) 13.0 중량%, 크롬(Cr) 24.0 중량%, 몰리브덴(Mo) 4.0 중량%, 알루미늄(Al) 0.5 중량%, 규소(Si) 2.0 중량%, 철(Fe) 0.5 중량%, 붕소(B) 0.1 중량%, 탄소(C) 0.01 중량%에 마그네슘(Mg)의 함량을 1.0 중량%로 낮추고, 나머지는 니켈(Ni)로 54.89 중량%를 준비하여 상기 E1을 얻는 실험과 같은 방법으로 시편을 제조함으로써 상기 표에서의 E4 결과치를 얻을 수 있다.

[0032] 이러한 E의 기계적 특성 결과표가 도 1 에 도시되어 있고, 결합강도를 평가하기 위하여 의료기기 기준규격에 고시된 방법으로 실시된 굴곡변위-굴곡하중 결과가 도 2 에 도시되어 있으며, 그에 따른 도재와의 결합강도가 도 3 에 각각 도시되어 있는데, 이는 실험을 통하여 3번의 굴곡실험으로 얻은 최대 굴곡하중으로부터 계산된 결합강도를 평균으로 해서 나타나게 되었다.

[0033] 이에 도시된 바에 따르면 상용화된 합금 제품인 Supranium(A), Nobel(B), Verabond 2V(C), T3(D)와 비교했을 때 연신율과 결합강도가 우수함을 알 수 있다. 특히, T3(D)의 경우에는 인체에 유해한 베릴륨(Be)이 포함된 제품인 것을 감안하여 살펴보면 본 발명에서의 베릴륨(Be)이 포함되지 않은(Be-free) 성분 조성으로서의 연신율은 월등하게 우수하며, 결합강도는 T3(D)와 거의 비슷한 결과치를 나타나게 되었음을 알 수 있다.

[0034] 이러한 본 발명의 범위는 상기에서 예시한 실시예에 한정하지 않고, 상기와 같은 기술범위 안에서 당업계의 통상의 기술자에게 있어서는 본 발명을 기초로 하는 다른 많은 변형이 가능할 것이다.

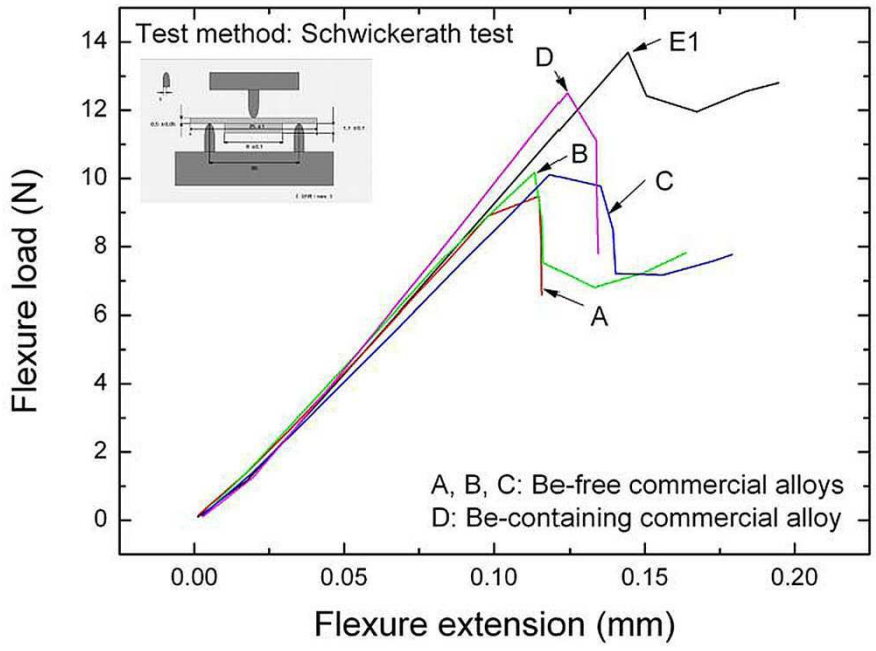
도면

도면1

	액상선 (°C)	고상선 (°C)	압축항복강도* (MPa)	인장강도 (MPa)	항복강도 (MPa)	연신율 (%)	비고
E1	1384	1333	225	644	306	26.9	
E2	1384	1332					
E3	1380	1324					
E4	1379	1315	291				
A	1375	1329	291	665 over	277	52.9 over	베릴륨 비함유 상용합금
B	1337	1258	513	681	461	14.4	베릴륨 비함유 상용합금
C	1305	1175	1045	988	875	2.1	베릴륨 비함유 상용합금
D	1305	1160	896	1143	766	19.6	베릴륨 함유 상용합금

* Cross head speed: 0.3mm/min

도면2



도면3

	1st	2nd	3rd	평균	표준편차	비고
E1	50.1	45.7	49.3	48.4	2.3	
A	34.1	31.6	36.5	34.1	2.5	베릴륨 비함유 상용합금
B	34.9	36.4	49.1	40.1	7.8	베릴륨 비함유 상용합금
C	36.5	41	36.6	38.0	2.6	베릴륨 비함유 상용합금
D	36.5	59.1	45.1	46.9	11.4	베릴륨 함유 상용합금

