

이온선 혼합법이 도재-금속 계면 변화에 미치는 영향에 관한 실험적 연구

경희대학교 치과대학 치과보철학교실

정극모 · 박남수 · 우이형

목 차

- I. 서 론
- II. 연구 재료 및 방법
- III. 연구성적
- IV. 총괄 및 고안
- V. 결 론
- 참고문헌
- 영문초록

I. 서 론

보철치료에서 심미성에 대한 요구가 점차 증가하고 있으며 심미 보철재료로서 여러가지가 이용되고 있으나, 금속과 도재를 이용한 수복물이 도재의 심미성과 금속 구조체의 견고성, 그리고 변연적합을 함께 지니고 있는 장점때문에 가장 널리 사용되고 있으며, 이 분야에서의 발전은 매우 빠르게 이루어 지고 있다¹⁻⁵⁾.

이러한 도재금속 수복물의 임상적인 성공은 도재와 금속의 결합강도와 적합성에 달려있으며, 결합강도는 합금의 구성성분, 도재의 종류, 합금 표면의 도재 소성전 처리, 도재의 용융온도로 부터의 냉각비, 도재소부용 합금의 표면상태, degassing 조건, opaque 도재의 소성온도에 의하여 다양하게 영향을 받을 수 있으며 연구방법에 따라 결합력도 다양하게 나타나고 있다⁶⁻¹¹⁾.

여러 선학들이 도재와 금속의 결합기전에 대

한 연구를 하였으나 아직 명확한 구명은 하지 못하고 있는 실정이며¹²⁾ 현재까지 알려진 금속과 도재의 결합은 기계적인 결합^{13,14)}, 화학적인 결합^{15,16)}, van der Waals force에 의한 결합¹⁷⁾ 및 도재와 금속의 열팽창 계수의 차이로 발생하는 수축력에 의한 결합¹⁸⁾ 등이 있는데 이중 특히 화학적인 결합과^{12,19)} van der Waals force에 의한 결합이 중요한 역할을 한다고 보고된 바 있다²⁰⁾. 이들 모두는 소성하는 동안에 금속 표면과 도재와의 젖음이 요구되며⁵⁾ Stein과 Kuwata는²¹⁾ 도재 금속 수복물에 있어서 도재층이 처리된 합금에 제일 먼저 축성되기 때문에 젖음의 역할이 매우 중요하며 금속과 opaque의 계면이 결합강도를 결정하므로 최소한 2층의 opaque 도재를 축성해야 한다고 보고하였고, McLean은⁵⁾ 젖음을 촉진시키고 결합력을 증가시키기 위해 제조회사가 권장한 opaque 소성온도보다 20°C 높은 온도에서 소성할 것을, Wight등¹¹⁾은 권장온도보다 80°F 높게 소성할 것을 권장했으며 Preston과 Berger는²²⁾ 구조후 매물재로 부터 구조체를 분리하고 opaque를 축성하는 과정이 결합력에 미치는 영향이 가장 크고 중요하다고 보고하였다.

적절한 화학적 결합은 금속이온이 도재로 이동하여 금속과 도재의 계면에서 단층 산화막을 통하여 이온 결합의 연속체를 형성할때 일어나며²³⁾, Roberts는²⁴⁾ 귀금속의 경우 도재와의 결합에 있어서 비귀금속과는 달리 산화막 형성이 불충분하므로 주석이나 인디움과 같은 비귀금속을 미량 함유시켜 적당한 산화막을 형성한다고 보고 하였다. Anusavice등²⁵⁾과 von Radnoth와 Lau-

tenschlager는²⁶⁾ 도재 용착후 계면에서 주석 산화물의 존재에 대해서 보고하고, 귀금속 합금은 도재소성시에 합금과 도재의 계면에 주석과 인디움의 집중현상이 일어나고 이들 주석과 인디움의 oxidizer의 이동때문에 열화학적 에너지 안정이 이뤄지며 화학적 결합을 이루게 된다고 보고하였다.

조와 김은²⁷⁾ Ni-Cr합금에 알루미늄을 sputtering후 도재를 소성한 경우, 다른 비귀금속보다 전단결합강도가 우수하다고 하였고, Orio는²⁸⁾ 도재 금속 계면에 얇은 알루미늄 산화막을 만들기 위해 sputtering 술식을 이용하여 계면에 알루미늄을 풍부하게 하려고 시도하였으며, 홍등²⁹⁾은 치과 분야에서 최초로 이온선 혼합법을 이용한 연구에서 Al₂O₃를 비귀금속, 반귀금속, 귀금속에 각각 sputtering 후 이온선혼합을 시행하였을 때 결합력이 증가되었음을 보고하였다.

이에 본인은 치과 도재용 합금의 주성분으로 사용되고 있는 금과 여러 선학들의 보고에 의하여 도재와 금속간의 화학적 결합에 중요하게 기여하리라 여겨지는 주석, 인디움과 도재와의 계면에 이온선을 혼합한 후, 도재와 금속의 계면의 결합력을 증밀리기 테스트를 사용하여 조사하고 증착된 박막부의 원소들의 결합양상을 구명하고자 ESCA(electron spectroscopy of chemical analysis)를 이용한 연구로 다수의 흥미로운 지견을 얻었기에 이에 보고하는 바이다.

II. 실험 재료 및 방법

1) 실험 재료

실험용 도재로는 Vintage(Shofu Inc., Japan) 색조 A2 상아질 도재를 사용하였고, 금속 시편은 순도 99.90% 이상의 귀금속인 금과 비귀금속인 인디움(Metal Indio Inc., Peru.), 주석(Amalgamet Inc., U.S.A.) 3종류의 금속을 선정하여 실험에 이용하였다.

2) 실험 방법

a) 도재 시편의 제작

도재 시편은 규격을 통일시키기 위하여 대각선 길이 12.5mm, 두께 3mm의 육각형의 금속 mold를 이용하여 축조, 제조회사의 지시에 따라 상아질 도재를 축성 및 소성한 다음, 돌출된 부위는 Sic 연마지 #100, #600, #1000, #1200 및 지름0.05micron의 alumina를 이용하여(Buehler Inc., U.S.A.) 연마기(Precision Scientific Co., U.S.A)로 연마 조정하였다.

b) sputtering

금속이온의 증착방법에는 여러가지 증착방법이 있으나 본 실험에서는 진공증착기를 이용하여 진공상태($10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torr)에서 도재 시편위에 각각의 금, 인디움 그리고 주석을 진공증착시켰다.(Fig. 1)

본 실험에서는 두께를 미리 정하지 않고 증착한 후 Talystep(Taylor-Habson Co., U.S.A. resolution 20Å)을 이용하여 측정하였다. 일반적으로 정해진 이온선 가속 전압에 따른 각 물질의 Rp값을 정하여 Rp값과 같은 양을 증착하지만 본 실험에서와 같이 진공증착을 할 경우 두께의 조절이 어려우므로, 미리 진공증착을 한 후에 진공증착의 두께와 유사한 Rp값을 얻기 위한 가속 전압을 TRIM89 code에서 계산하여 Table 1.과 같은 이온선 가속 전압을 사용하였다.

c) 이온선 혼합

이온선 혼합을 위한 이온선은 불활성 기체인

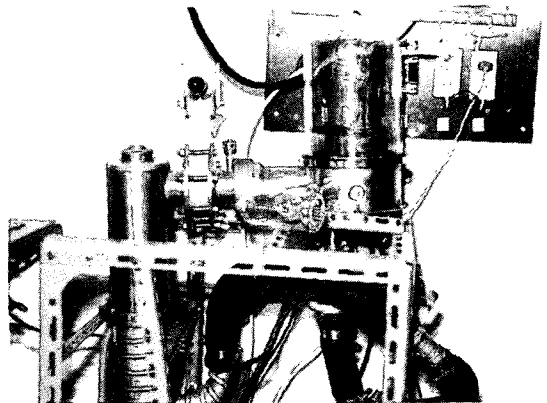


Fig. 1. Vacuum evaporator

Table 1. Experimental conditions for the ion-beam-mixing

Added layer	Substrate	Thickness(Å)	Rp*	Acceleration Voltage
Au	Porcelain	350	400	80KeV
In	Porcelain	1400	595	80KeV
Sn	Porcelain	1000	560	80KeV

*Rp : Vertically penetrated distance

Ar⁺ 이온을 매체로 하여 소형의 전용 80KeV 선형가속기를 사용하였고, 이때 사용된 이온선량은 $6\sim 7 \times 10^{15}$ ion/cm²으로 조사하였으며 이온선 방출과 시편의 예열 온도는 상온에서 이루어지도록 하였다.(Fig. 2)

d) 도재와 금속 계면의 부착강도 측정과 성분 분석

도재위에 증착된 금속의 부착강도를 측정하기

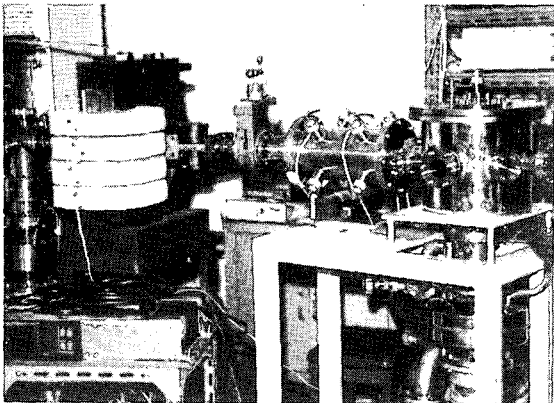


Fig. 2. Linear accelerator

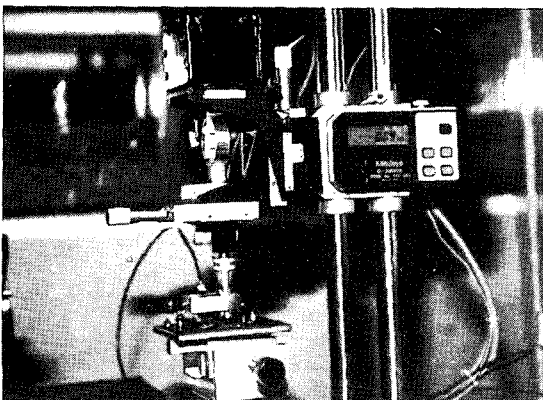


Fig. 3. Scratch tester

위해 층밀리기 테스트 기계를 이용하여 층밀리기에 의한 전단응력을 측정하고자 층밀리기를 할때 나오는 신호음을 컴퓨터 기록하여 각 조건에 따른 결합력을 측정하였고(Fig. 3), 광학 현미경으로 긁힌 표면의 양태를 관찰한 다음, 이온선 혼합에 의한 계면에서의 산화물 및 화합물 생성 여부를 분석하기 위해 ESCA(electron spectroscopy of chemical analysis)를 이용하여 분석하였다(Fig. 4).

III. 연구 성적

1) 층밀리기 실험(Scratch test)

층밀리기(Scratch test)에 의한 전단 응력을 측정하여 계면의 접착력을 상대적으로 알아보기 위하여 50μm 지름의 pin size로, 일정하게 부하(0~1Kg)를 증가시키면서 시편의 표면에 3mm까지 스크래치를 가한 다음, 전단 변화에 의한 음향신호를 증폭하여 컴퓨터의 고분해능 장치를 이용하여 분석한 후 광학 현미경으로 조사하였다. 광학 현미경 사진 분석 결과 금 박막은 이

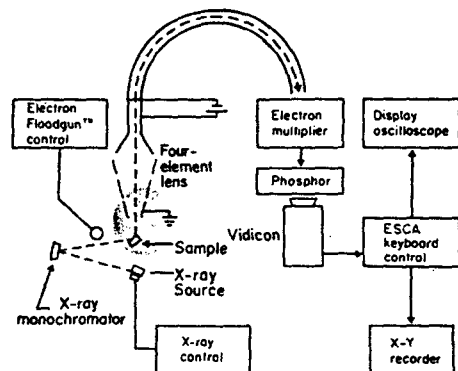


Fig. 4. Simplified block diagram of HP-5950B ESCA spectrometer

은선 혼합을 하지 않은 시편보다 이온선 혼합 후 결합 강도가 증가됨을 나타내었으나, 주석과 인디움은 별 차이가 없었다.

접착력이 좋지 않은 경우 증착된 표층에서만 스크래치가 시작되어 원형무늬의 형태로 조직이 파괴되었고 부하가 늘어나 계면을 통과하게 되면서 원형 무늬의 반경은 줄어들고 기판표면의 파괴가 시작되었다.

그러나, 접착력이 향상된 경우 원형 무늬는 잘 발생되지 않았고 주사되는 방향으로의 stream만 보였다.

컴퓨터를 이용한 음향신호분석에서 이온선 혼합한 금박막에서 음향신호가 상대적으로 가장 늦게 나타났고 그 다음 인디움에서 약간의 차이를 발견할 수 있었으나 주석에서는 별다른 차이를 볼 수 없었다.

2) ESCA분석(상 변태 조사)

실제로 각각의 금속 박막과 도재 계면에서 혼합이 일어난 다른 화합물의 생성 여부를 조사하기 위하여 금, 주석 그리고 인디움 박막이 부착

된 도재 시료를 ESCA를 이용하여 초진공(10^{-10} Torr)상태에서 조사하였다.

ESCA는 Mg K α radiation, 125.6eV, 250W의 source로 시행하였고 검사시 take-off angle은 90°로 하였다. Fig. 5는 이온선 혼합을 시행한 시편에서의 금의 wide scan analysis로 표면 오염으로 인한 금 이외의 원소들을 관찰할 수 있다. 이러한 오염층과 산화층을 제거하고 박막의 두께가 너무 두껍기 때문에 이를 조절하기 위해서 sputtering을 시행하여 박막의 두께를 균일하게 하였다. 이온선 혼합을 시행하지 않은 시편의 narrow scan analysis (pass energy as 50eV)의 spectrum(Fig. 6)에서 금의 4f $_{7/2}$ 과 4f $_{5/2}$ level의 차이가 금의 전형적인 binding energy인 3.65eV를 나타낸 반면 이를 시행한 시편에서는 모든 level에서 그 차이가 4.3eV를 나타내어 산화물을 형성한 것으로 나타났다(Fig. 7).

그리고 인디움에서도 이온선 혼합 전의 인디움의 inner shell 3d $_{5/2}$ -3d $_{3/2}$ value가 8.5eV인 것에 비해(Fig. 8) 이온선 혼합 후 binding energy가 8.79eV로 증가 하였으며(Fig. 9) 주석에서도 이온선 혼합 전과 후의 inner shell 3d $_{5/2}$ -3d

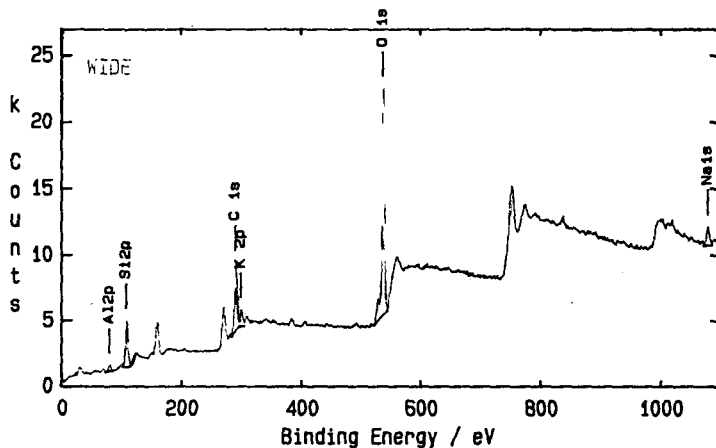


Fig. 5. ESCA survey wide scan of ion-beam-mixed Au/porcelain specimen

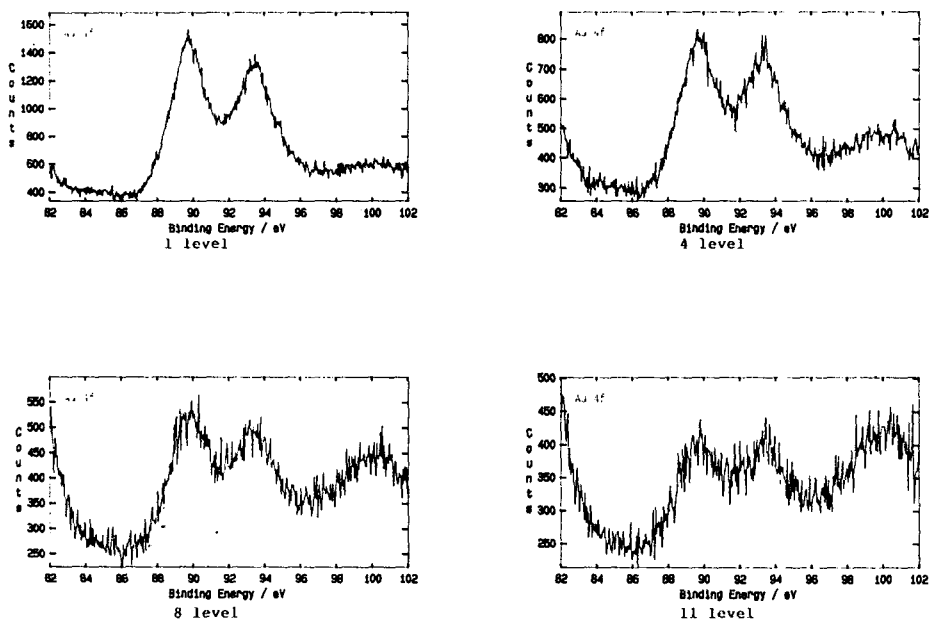


Fig. 6. Depth profile analysis of an ion-beam-mixed Au/porcelain specimen after 18 min. sputtering.

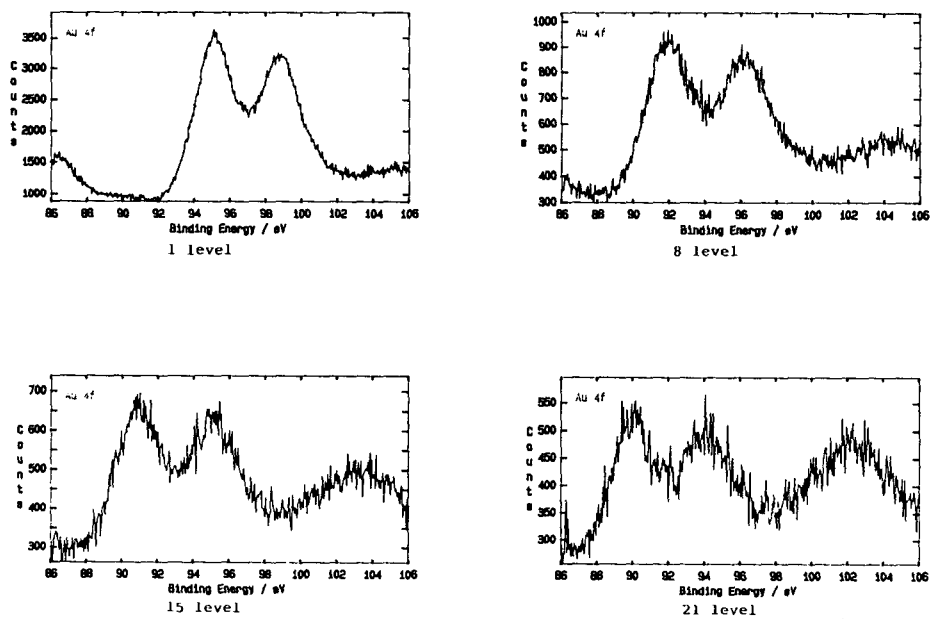


Fig. 7. Depth profile analysis of ion-beam-mixed Au/porcelain specimen after 18 min. sputtering.

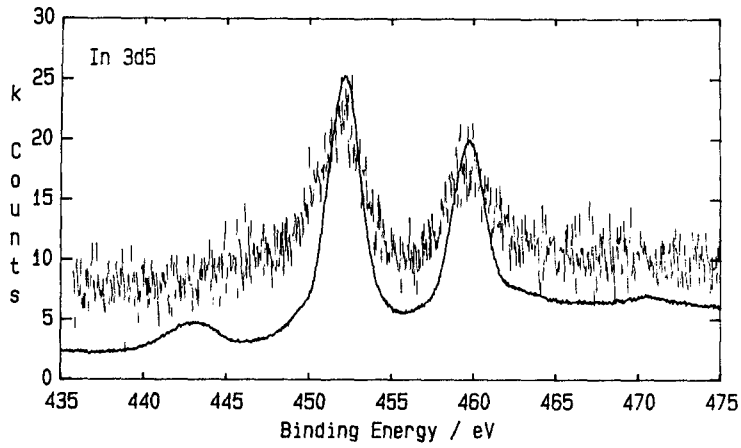


Fig. 8. Depth profile analysis of an ion-beam-mixed In/porcelain specimen

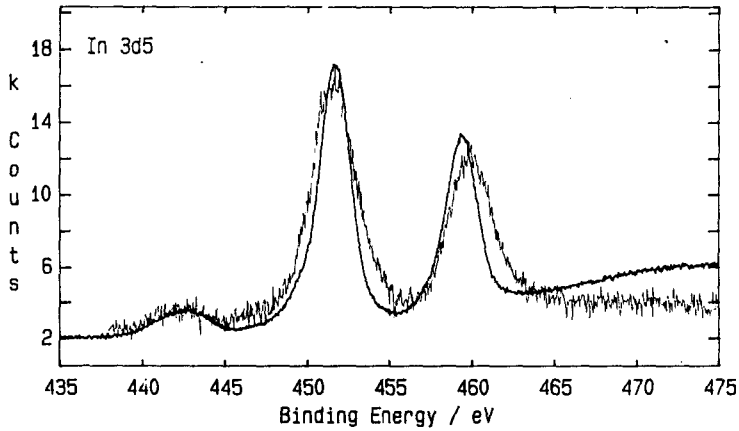


Fig. 9. Depth profile analysis of ion-beam-mixed In/porcelain specimen

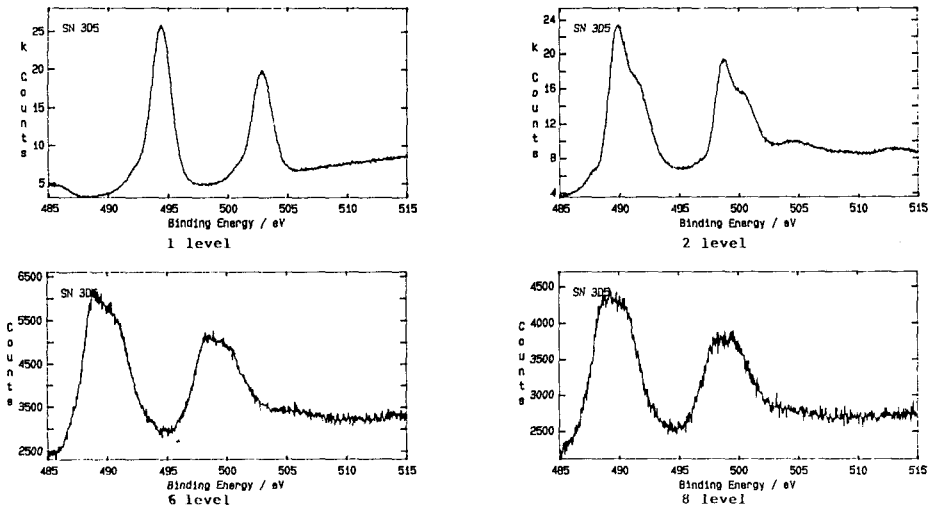


Fig. 10. Depth profile analysis of an ion-beam-mixed Sn/porcelain specimen

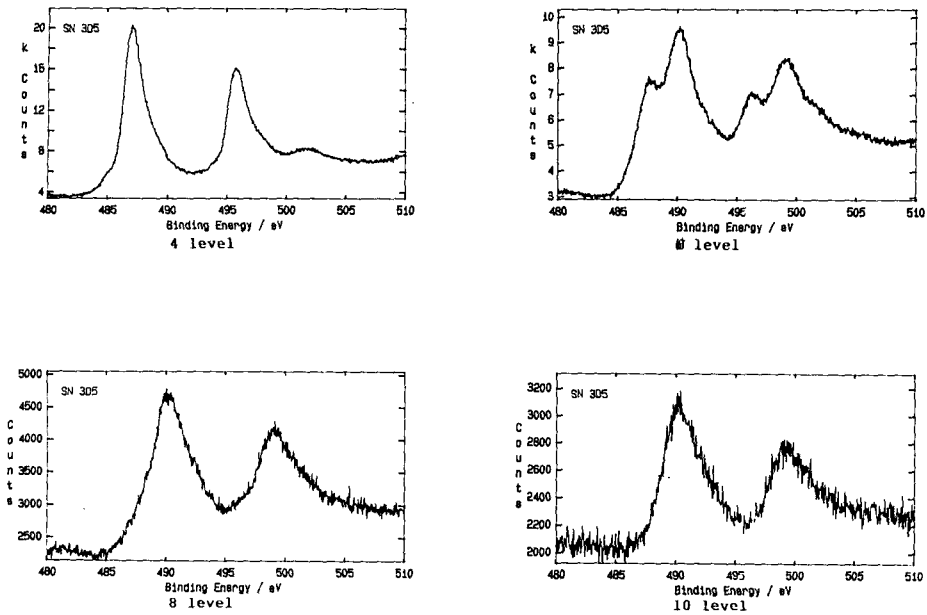


Fig. 11. Depth profile analysis of ion-beam-mixed Sn/porcelain specimen

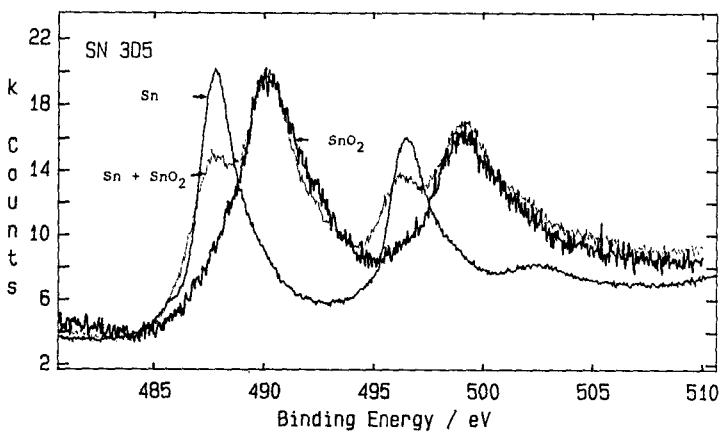


Fig. 12. Superimposed depth profile analysis of ion-beam-mixed Sn/porcelain specimen

3/2 value가 8.5eV(Fig. 10) 가 8.79eV로 증가했고(Fig. 11) 주석 박막의 표층 가까운 부위에서부터 반응의 표시를 보였으며 표층에서부터 계면까지 11 level으로 나누어서 scanning 하였을 때 6번째 level에서 주석과 주석-산화주석의 복합물이 나타났으며 8번째 level에서는 산화주석이 나타났다(Fig. 12).

IV. 총괄 및 고안

도재와 금속의 결합에 관여하는 요소로는, 열 변화에 따른 도재와 금속간의 수축과 열팽창계수³⁰⁾, 금속 하부구조의 설계³¹⁾, 합금의 금속성분³²⁾과 열처리(degassing)³³⁾등이 있다. 이들 중에서 화학적 결합에 관여하는 요소는 금속의 성분과 열처리이다²⁷⁾.

비귀금속 합금은 귀금속 합금에 비하여 경제적인 장점 이외에 견고하며, sag 저항성이 크고, 영구적인 변형에 대한 저항이 우수하나 도재와 금속결합에 있어서 실패의 가능성이 크다는 큰 단점을 지니고 있다⁶⁾.

McLean과¹⁾ Philips는³⁴⁾ 도재와 금속의 기계적인 결합이 결합력을 증진시킨다고 하였으며 Mackert등³⁵⁾은 표면의 거칠기가 계면에서 기포를 발생시키면 결합력은 감소한다고 하였고, Lubovich는³⁶⁾ 표면 거칠기가 반귀금속, 비귀금속 합금에서 약간의 결합강도를 증가시켰으나 귀금속 합금에서는 별 영향을 미치지 못한다고 하였고 Shell과 Nielsen은³⁷⁾ 표면거칠기가 결합강도에 미치는 영향은 미미하다고 보고하였다.

Lacy등³⁸⁾은 과도하게 거친 표면과 유기물에 의해 오염된 표면은 젖음을 방해하고 van der Waals 결합력을 감소시킨다고 보고하였고, 김과 최는³⁹⁾ 도재 소성온도가 높을수록 화학적 결합이 커짐을 알 수 있었으나 도재와 도재용 합금사이 계면에서 온도 상승에 따른 기포의 증가는 결합력과 압축강도를 더욱 낮추는 원인이 된다고 하였다. Daftary와 Donovan은⁴⁰⁾ 비귀금속 합금과 도재의 결합을 개선시키는 한 방법으로 합금의 표면에 금을 전기도금(electrodeposition)하여 두꺼운 산화막을 단층 산화막으로 감소시키는 것

을 권장하였고, Bowers등⁶⁾은 도재와 금속의 결합강도와 적합도를 증가시키기 위해 도재의 축성에 앞서 조절재를 사용할 것을 권하였다. Preston과 Berger는²²⁾ 첫번째 opaque를 축성하는 과정이 결합력에 미치는 영향이 가장 크고 중요하다고 보고하였고, Hammad등⁴¹⁾은 도재를 권장하는 온도보다 65°F 높게 소성하였을 때 결합강도가 상당히 증가된다는 것을 보고하였으며, Wight등¹¹⁾은 권장온도보다 80°F 높게 소성할것을 권장하였는데 본 실험에서는 온도 변화에 의한 결합력의 변화를 배제하기 위하여 제조사의 지시대로 소성을 하였다.

현재까지 밝혀진 도재와 금속간의 결합기전중화학적 결합과^{4,12,19)} van der Waals force에 의한 결합이 결정적인 역할을 한다고 알려져 있으며¹²⁾, McLean은¹²⁾ 그 이유로 기계적인 결합과 열팽창계수의 차이로 발생하는 결합이 일어날 수 없는 고도로 연마된 면에서 매우 강한 결합이 이루어진다는 것을 보고 하였으며 본 연구에서도 기계적인 결합을 배제한 상태에서 분석을 하기 위하여 도재표면을 고도로 연마한 후, 금속을 sputtering하였다.

금속과 도재의 계면에서의 산화막의 구성성분과 두께는 합금의 내용물에 따라 다양하며⁴²⁾, 계면에서의 화학적 상호작용에서 가장 중요한 것은 금속의 표면에 얇은 부착 산화막을 만드는 것이고⁶⁾, 두꺼운 산화막은 얇은 산화막에 비해 적은 응집력을 가지는 것으로 보고되었다⁴³⁾.

귀금속의 경우 주석이나 인디움과 같은 비귀금속을 미량 함유시켜 적절한 산화막을 형성하나²⁶⁾ 비귀금속 합금의 경우 귀금속 합금과는 달리 과도하게 두꺼운 산화막이 형성되는 경향이 있기 때문에 결합실패는 이러한 산화막을 통해 발생하여 결국 파절이 발생한다⁴⁴⁾. 이와같이 비귀금속의 경우 쉽게 산화하기 때문에 그 막이 두꺼워지면 경계면에서 온도 변화로 인한 균열이 생기거나 전위에 의해 변형이 발생하여 도재와 합금의 분리가 일어나기 쉽다^{12,45)}. 본 실험에서는 모든 시편에서 degassing을 실시하지 않았는데 그 이유는 도재에 금속을 증착시켰기 때문에 이의 필요가 없고 이온선 혼합법만의 효과

확인하기 위함이었다. 도재-금속 수복물의 경우, 금속 하부구조를 먼저 만든후 도재를 그 위에 소성하지만 본 연구에서는 이와는 반대로 소성된 도재위에 금속을 증착시켜서 분석하였는데 이는 도재-금속 계면의 분석을 용이하게 하기 위함이었으며 본 실험의 목적은 이온선 혼합 효과를 위하여 금속의 도재내로의 침투여부, 화학적 반응 및 계면에서의 결합력을 알기 위함이었다.

Henning은⁴⁶⁾ degassing 과정동안에 합금의 미세구조의 분자 재배열이 일어나 열-연화된 금속을 만들어 결국 결합강도를 저하시킬 뿐만 아니라 금속 구조물에 조절할 수 없는 비틀리는 효과를 초래하기 때문에 시간만 낭비하는 과정이라고 하였고, Baran은¹⁶⁾ 합금의 상변화는 결합이 일어나는 동안에, 그리고 나중에 사용하는 동안에 발생할 수도 있다고 하였으며, Lacy는³⁸⁾ 계면에서의 비교적 많은 농도의 금속 산화막은 도재 계면의 열팽창계수를 변경시킬수 있고 이러한 변화는 열처리 과정 동안 내부 인장 응력을 야기할 수있어서 파절을 조장하며 이러한 효과는 도재가 과도하게 산화된 니켈-크롬 합금과 결합할때 특히 심하게 나타난다고 하였다.

von Radnoth와 Lautenschlager는²⁶⁾ 미량의 금속이 귀금속 합금에 존재하면 추적-금속 산화막이 결합을 야기하는데 이러한 경우 도재는 산화막의 공유 또는 이온 화학결합을 통해 금합금과 결합할 것이라고 하였고, King등⁴⁷⁾은 금속결합에 의해 서로 결합한다고 하였으나, Weyl과⁴⁸⁾ Marboe와 Weyl는⁴⁹⁾ 특히 귀금속 합금에서 도재와 금속의 결합은 van der Waals에 의해 일어난다고 하였는데 이러한 이론은 보통 도재가 귀금속과 결합하지 않는다는 관찰에 근거했다.

금속의 전처리는 도재가 축성될 계면에 합금 중에 함유된 주석, 인듐, 망간, 철, 갈리움등의 미량원소들을 이동시켜 산화물을 만들고 이 산화물이 결합력에 영향을 미치게 되는것으로 추측하고 있으며^{12,16,50,51)} Brugger등⁵⁰⁾은 금속과 도재간의 결합에 망간이 중요한 역할을 한다고 하였으며, Starker등⁵²⁾은 갈리움을 관찰하였다.

Mackert는⁵¹⁾ Auger전자분광분석기를 이용하여

산화과정시 금속 표면에 발생하는 결절이 주석과 인듐의 산화물에 의한것 이라고 보고하고 조와 김은²⁷⁾ 도재와 금속의 계면에 주석, 철, 그리고 인듐이 모여 있다는 것을 보고하였다. Sputtering은 다양한 물질의 얇은 박막을 적용시키기 위해 제조공업에서 널리 사용된 진공과정으로, Bullard등⁵³⁾은 Al_2O_3 나 In_2O_3 , SnO_2 를 도재와 귀금속 합금 사이에 진공도금한 결과 Al_2O_3 나 In_2O_3 가 결합력을 증진시킨다고 보고한 바 있다. Daftary⁵⁴⁾가 니켈-크롬합금에 금을 증착하였을 때에도 결합력이 증가되는 것은 금이 니켈, 크롬 산화물생성을 억제하기 보다는 증착 전에 행해지는 sputter etching때문이라고 했다.

그러나, Bullard등⁵³⁾은 sputtering은 피막의 두께를 일정하게 하기 어렵고 고가의 장비가 필요하여 임상에 적용하기는 어렵다고 하였고, Benjamin⁵⁵⁾은 금과 백금 박막이 유리상에 아주 빈약한 부착을 보인 반면 알루미늄은 좋은 부착상태를 보였다고 보고하였으며, Pretorius등⁵⁶⁾은 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 백금, 그리고 팔라듐은 SiO_2 와 반응하지 않는 것이 실험적으로 확인하였으나, 김등⁵⁹⁾은 박막을 증착한 후 시편을 열처리하면 접착력이 증가하였다고 하였고, Collins등⁶⁰⁾은 이온선 혼합법 또는 원자전이가 박막의 부착을 증강시키는데 영향을 끼친다고 보고하였으며, Clark등⁶¹⁾은 ion beam irradiation에 의해 발생된 계면간의 작용으로 박막에 SiO_2 의 부착을 증가시킨다고 보고하였다. Sood등⁵⁶⁾은 glass상에 알루미늄 박막을 금 이온과 산소 이온으로 충격을 시켰을때 이로인한 이온선 혼합효과로 인해 부착이 거의 100배 가량 향상 되었다고 보고하였는데 이와 같은 이온선혼합법이 새로운 화합물 박막을 제조하기 위한 유망한 기술로 각광을 받고 있으며 금속-반도체계에서 주로 사용되는 이온선 혼합법은 이온선 혼합을 이용하여 표면을 개질시킬 수 있으며 재래의 야금학적인 방법으로 제조할 수 없는 합금이나 고용도 한계 이상의 합금 및 복합재료를 개발할 수 있으며 고가의 장비가 필요없고 국내기술로 100% 제작이 가능하기 때문에 손쉽게 연구를 진행할 수 있다⁵⁷⁾.

접착력 측정방법으로는 충밀리기 측정법, 접착

테이프 측정법, 가속 측정법, pull test, topple test, peel test, abrasion test, shock-wave test 등이 있으며 층밀리기 테스트는 임계하중, 즉 박막이 벗겨질때의 하중을 알아내는 방법으로 보호용 박막이나 마모저항용 박막의 접착성을 평가하는데 이 방법이 광범위하게 쓰이고 있으며 다른 방법에 비해 시편 준비가 쉽고 간단하며 빠르게 측정할 수 있다⁵⁹⁾. 층밀리기 테스트는 sliding indenter technique으로 debonding 또는 spalling에 의한 coating failure가 발생하였을 때의 부하가 부착력의 크기로 받아 들여지고 이러한 부하는 시각적으로, 청각적으로 또는 마찰적 특성에 의해 결정된다.

본 실험에서는 층밀리기 실험으로 나타나는 청각 신호를 컴퓨터에 입력하여 확인하고 광학 현미경을 이용하여 굵힌 표면의 양태를 확인하였는데, 이온선 혼합시 선량이 적은 경우 보다 큰 경우에서 층밀리기에 의한 변화가 잘 나타난 것으로 알려져 있으나,²⁹⁾ 본 실험에서는 선량을 일정하게 했기 때문에 이러한 차이는 볼 수 없었으나, 이온선 혼합을 시행한 시편과 그렇지 않은 시편과의 광학 현미경상의 스크래치된 부위의 양상 비교에서 귀금속의 경우 비귀금속에서 보다 더욱 확실하게 알 수 있었는데 이는 홍등²⁹⁾의 보고와 일치하였다. 또한 컴퓨터를 이용한 음향신호의 분석에서도 마찬가지로의 결과를 얻을 수 있었는데 이 두가지 검사 즉, 광학 현미경과 컴퓨터를 이용한 음향 신호분석 모두에서 이온선을 혼합한 금, 인디움시편에서 다소의 결합력의 증가를 보였으나 주석에서는 어떠한 차이도 보이지 않았다. 인디움의 경우 광학 현미경상에서는 별다른 차이를 발견할 수 없었으나 음향 신호분석에서는 약간의 차이가 있었다. 이는 표면의 연마와 관계되어 그 굵힌 표면에서의 미세한 차이를 발견하지 못한 것으로 사료되며 도재 자체의 물리적인 특성과 연마의 어려움 때문에 층밀리기 테스트후의 광학 현미경 사진 분석에서 확실한 의형무늬를 찾는데 어려움이 있었다.

김과 조는²⁷⁾ 치과 도재용 귀금속 합금을 진공 도재소성 열처리한 결과 인디움이 계면으로 이동한것을 EDXA 및 EPMA로 확인하였는데, 본

연구에서는 화합물의 존재 여부를 알아보려고 이것이 가능한 ESCA를 사용하였는데 이 방법은 inner-shell electrons의 sample atoms로부터 emission을 일으키는 X-ray를 사용하는 것으로 표면의 원소 분포사항을 확인하는 방법이며 주로 파절후의 시편에 이 방법을 사용하였다²⁰⁾. 그러나 이 경우 계면에서의 성분 분석만이 가능하므로 박막의 표면에서부터 sputtering을 하면서 금 박막의 경우 21층으로 나누어 그중 1, 8, 15, 21층에서 원소의 이동 상황을 분석 확인한 바 이온선 혼합을 시행하지 않은 금과 도재계면의 8, 15번째에서 Au4f7/2-Au4f5/2의 값차이가 순수한 금의 차이인 3.65eV 를 나타냈으나 이온선 혼합법을 시행한 것에서는 그 값차이가 3.65eV 보다 큰 4.3eV를 나타냈다. 일반적으로 이러한 peak separated value의 변화는 산화수의 증가시켜지는 경향을 나타내는데 이온선 혼합을 시행한 시편의 금 박막에서 peak separated value 값이 변화가 있는것으로 보아 박막의 상태가 이온선 혼합을 하지 않은 금 박막이 도재위에 침착되어 있는것과는 달리 금 합금 또는 금의 복합산화상태로 있는것으로 사료되며 narrow scan analysis시 검사한 층에서 Au4f peak shift를 발견할 수 있었는데 이는 시편의 charging때문에 생긴 결과라고 생각된다.

그리고 인디움에서도 이온선 혼합 전의 인디움의 inner shell 3d5/2-3d3/2 value가 7.6eV인 것에 비해 이온선 혼합후 binding energy가 9.43 eV로 증가하여 금의 경우와 유사한 결과를 나타내 산화물이나 어떤 형태의 혼합물의 생성을 추론 할 수 있었으나 금이 귀금속인 것을 고려해 볼 때 인디움에서 생각한 만큼의 반응을 보이지는 못했다. 주석에서도 이온선 혼합 전과 후의 inner shell 3d5/2-3d3/2 value가 8.5eV 가 8.79 eV로 증가했으며 주석 박막의 표층 가까운 부위에서 부터 반응의 표시를 보였으며 표층에서 부터 계면까지 11 level으로 나누어서 scanning 하였는데 6 번째 level에서 주석과 주석-산화주석의 혼합물이 나타났으며 8 번째 level에서는 산화주석이 나타났다. 주석에서는 층밀리기 테스트의 광학 현미경상의 분석과 음향신호 분석의 결과

와는 상이하게 ESCA분석에서 계면에서의 변화가 가장 뚜렷하게 나타났는데 이는 층밀리기 테스트시의 하중이 세가지 금속에 똑같이 적용했는데 주석시편에서는 물질 자체의 강도에 비해서 너무 크게 가해져 이와 같이 상반된 결과가 나온것으로 생각된다. 다시 말해서 무딘 금속에 너무 강한 하중이 가해져서 어떠한 차이도 나타나지 않았던 것으로 생각된다.

본 연구를 통한 두가지 실험 즉, 결합력을 측정 한 층밀리기 테스트와 도재와 금속 계면에서의 화학적인 반응에 관해서 알아본 ESCA의 분석을 기초로 할때, 금/도재 시편에서의 화학적인 반응은 결합력의 증가를 나타냈고, 인디움/도재 시편에서는 약간의 결합력의 증가를 볼 수 있었으며, 주석/도재에서는 별다른 결합력의 차이를 보이지 않아 비귀금속의 경우, 도재와 금속의 계면에서 화학적인 반응이 별다른 결합력의 증진을 가져오지 않은 것으로 나타나, McLean 등^{12,15,16,19)}의 화학적 결합이 도재와 금속의 결합에 결정적인 역할을 한다는 주장과는 상반된 결과를 보였다. 이와 같은 결과가 나타난 것은 다음과 같은 몇가지 요인을 생각해 볼 수 있다.

첫째 본 연구에서는 도재가 금속위에 통법대로 축조 및 소성후 분석한 것이 아니라 실험상의 편의를 위해 통법과는 반대로 도재위에 금속을 진공 증착시켜 지금까지의 선학들의 연구 방법과는 달랐고, 둘째 이온을 강제적으로 혼합시키는 이온선 혼합법을 사용했기 때문에 고온 소성시 열에 의한 원자이동 및 반응과는 다소의 차이가 있으리라 여겨지며, 셋째 결합력 측정에는 여러가지 방법이 있는데 본인이 선택한 층밀리기 테스트와 다른 연구자들이 선택한 실험 방법상의 차이에 따른 결과라고 여겨지며, 넷째 본 연구에서는 임상에서 쓰이는 합금상태가 아닌 순수한 단일 금속에 대한 도재의 결합력 및 화학적인 반응을 분석했기 때문에 합금상태의 금속과의 반응과는 차이가 있으리라 추측할 수 있다.

결국 도재와 금속의 결합시 화학적인 결합만이 관여하는 것이 아니라 그외의 다른 요인이 복합적으로 기여하리라 여겨진다. 그러므로 본

연구성적을 토대로 도재-금속 수복물에 대한 계면에서의 변화 및 분석과 도재와 금속간의 결합 기전에 대해 더 많은 분석이 필요하리라 사료되며 이온선 혼합법에 의한 도재와 금속의 원소 이동에 따른 복합물 및 산화물 생성을 관찰할 수 있었는데 이 방법을 더욱 더 개발하면 임상에서도 사용가능 하리라 사료된다.

V. 결 론

치과용 합금으로 주로 쓰이는 금과 화학적 결합에 중요하리라 여겨지는 인디움, 주석 3가지 금속을 각각 도재위에 진공 증착한 후, 불활성 기체인 Ar^+ 이온을 이용하여 이온선 혼합을 한 다음, 층밀리기 테스트기에 연결된 컴퓨터로 음향신호를 분석하고, 광학 현미경으로 굽힌 면의 양태 변화로 결합력의 변화를 관찰하고, 도재와 금속간의 계면 및 결합력의 변화를 측정하기 위하여 ESCA(electron spectroscopy of chemical analysis)를 이용하여 도재와 금속막막 계면에서의 산화물 및 혼합물의 생성을 추적하여 계면의 변화를 관찰 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 층밀리기 테스트에서 이온선 혼합이 된 금/도재, 인디움/도재 시편은 이온선 혼합을 하지 않은 시편에서보다 음향신호가 더 늦게 나타나 결합력의 증가를 알 수 있었으나, 주석/도재 시편에서 별 다른 차이가 없었다.

2. 광학 현미경 상에서 이온선 혼합이 된 금/도재 시편은 안된 시편보다 좁게 스크래치된 stream이 나타나 결합력의 증가를 알 수 있었으나, 주석, 인디움과 도재의 시편에서는 어떠한 차이도 나타나지 않았다.

3. 이온선 혼합후, 층밀리기 테스트를 이용한 결합력 측정에서 금/도재 시편에서 가장 뚜렷한 결합력 증가를 보였고, 인디움/도재 시편에서는 약간의 증가를 보였으나, 주석/도재 시편에서는 별다른 증가를 보이지 않았다.

4. ESCA분석에서 이온선 혼합한 금/도재 시편의 Au4f7/2-Au4f5/2 에서 전자층의 값은 전형적인 3.65eV보다 큰 4.3eV를 나타냈고, 이온선 혼합한 인디움/도재 시편의 In3d5/2-In3d3/2 에서 전자층의 값은 전형적인 7.6eV보다 큰 9.43eV를 나타냈으며, 이온선 혼합한 주석/도재 시편의 Sn 3d5/2-Sn3d3/2에서 전자층의 값은 전형적인 8.5 eV보다 큰 8.79eV를 나타냈고 SnO₂ 및 SnO₂-Sn의 혼합물이 나타났다.

5. ESCA분석에서는 이온선 혼합이 된 금/도재, 인디움/도재 및 주석/도재 시편의 계면에서 금속과 도재의 산화물 및 혼합물의 생성을 알 수 있었고, 주석에서 그 변화가 가장 뚜렷하게 나타났다.

6. 금/도재 시편에서는 계면에서의 화학적인 반응이 결합력의 증가를 보여 주었으나, 인디움/도재, 주석/도재 시편에서는 별다른 결합력의 증가를 나타내지 않았으며 특히 인디움에서 보다 주석에서 뚜렷하였다.

References

- McLean, J.W. : The science and art of dental ceramics, Vol.1. The nature of dental ceramics and their clinical use. Chicago : Quintessence, 63, 71, 1979
- Jones, D.W. : Development of dental ceramics. Dent Clin North Am 29 : 621-44, 1985
- Mumford G., Ridge, A. : Dental porcelain. Dent Clin North Am 15 : 33-42, 1971
- Riley, E.J. : Ceramo-metal restorations-state of the science. Dent. Clin North Am 21 : 669-82, 1977
- McLean, J.W. : The metal-ceramic restoration. Dent Clin North Am. 27 : 747-761, 1983
- J.E. Bower, S.G. Vermilyea and W.H. Griswold : Effect of metal conditioners on porcelain-alloy bond strength. J. Prosthet. Dent 54 : 201-203, 1985
- Anusavice, K.J., Ringle, R.D., Fairhurst, C.W. : Bonding mechanism evidence in a ceramic-nonprecious alloy system. J. Biomed Mater Res 11 : 701, 1977
- Caputo, A.A. : Effect of surface preparation on bond strength of nonprecious and semiprecious alloy. J. Calif Dent Assoc, November pp. 42-46, 1978
- Lubovich, R.P., Goodkind, R.J. : bond strength studies of precious, semiprecious, and nonprecious ceramic metal alloys with two porcelains. J. Prosthet. Dent 37 : 288, 1977
- Malhotra, M.L., Maickel, L.B. : Shear bond strength of porcelain-fused-to-alloys of varying noble metal contents. J. Prosthet. Dent 44 : 405, 1980
- Wight, T.A., Bauman, J.C. and Pelleu, G.B. : An evaluation of four variables affection the bond strength of porcelain to nonprecious alloy. J. Prosthet. Dent., 37 : 570, 1977
- McLean, J.W. : Dental ceramics proceedings of the first international symposium on ceramics. Quintessence publishing Co., Inc. pp. 77-440, 1983
- Kelly, M., Asgar, K., O'Brien, W.J. : Tensile strength determination of the interface between porcelain fused-to gold. J. Biomed Mater Res 3 : 403, 1969
- Carpenter, M.A., Goodkind, R.J. : Effect of varying surface texture on bond strength of one semiprecious and one nonprecious ceramo-alloy. J. Prosthet. Dent., 42 : 86, 1979
- Al-Jassim, G.A., et al. : Oxidation effects on the metal-porcelain bond of palladium-silver and base metal alloy. J. Dent. Res., 61 : 284, 1982
- Baran, G.R. : Phase changes in base metal alloys along metal porcelain interface. J. Dent. Res., 58 : 2095, 1979
- O'Brien, W.O., Ryge, G. : Relation between molecular force calculation and observed strengths of enamel-metal interfaces. J. Am Ceram Soc,

1964 ; 47 : 5-8

18. Bertolotti, R.L., and Fukui, H. : Measurement of softening temperature in dental bake-on porcelains. *J. Dent. Res.*, 61 : 480, 1981
19. Kuwata, M. : Theory and practice for ceramic-metal restorations. Quintessence Pub. Co., Chicago, 1980
20. Anusavice, K.J., Ringle, R.D., and Fairhurst, C.W. : Identification of fracture zone in porcelain-veneered-to-metal bond rest specimens by ESCA analysis. *J. Prosthet. Dent.*, 42 : 417, 1979
21. Stein, R.S., Kuwata, M. : A dentist and a dental technologist analyze current ceramo-metal procedures. *Dent Clin North Am*, 1977 ; 21 : 729-49.
22. Preston, J.D., and Berger, R. : Some laboratory variables affecting ceramo-metal alloys. *Dent Clin North Amer* 21 : 717, 1977
23. Nally, J.N., Meyer, J.M. : Chemical bonding in porcelain baked to metal technique. *J. Dent Res* 50 : 760, 1971
24. Roberts, B. : Probing semiconductor-semiconductor interfaces. *Physics today* 40 : 27, 1987
25. Anusavice, K.J., Horner, J.A., and Fairhurst, C.W. : Adherence controlling elements in ceramic-metal system. I. Precious alloys, *J. Dent. Res.*, 56 : 1045, 1977
26. von Radnoth, M.S., Lautenschlager, E.P. : Metal surface changes during porcelain firing. *J. Dent. Res.*, 48 : 321, 1969
27. 조 성암, 김 광남 : 금속 박막이 치과용 합금과 도재의 화학적 결합에 미치는 영향. *서울치대논문집*, 11 : 203, 1987
28. Orio, E. : Contribution a l'Empoli d' Alliages vils dans la Realisation de prothese Dentaire Conjointe. Doctoral Dissertation, University of Lill'e, France.
29. 홍 준표, 우 이형, 최 부병 : 이온선 혼합법이 도재와 금속의 결합에 미치는 영향에 관한 실험적 연구. *경희치대논문집*, 13 : 159, 1991
30. Cascone, P.J. : The effect of thermal properties on porcelain to metal compatibility. *J. Dent. Res.* 56(A) : 262,(Abst.No.683) 1969.
31. Miller, L.L. : Framework design in ceramo-metal restorations, *Dent. Clin. North. Am*, 21 : 4, 1977
32. McLean, J.W., Sced, I.R. : Bonding of dental of dental porcelain to metal. I.The gold alloy porcelain bond. *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* 72 : 229, 1973
33. McLean, J.W. : Bonding for dental porcelain to metals.The base-metal alloy/porcelain bond. *Tran. and J. Brit. Cer. Soc.* 72 : 235, 1973
34. Phillips, R.W. : Skinner's science of dental materials 8th ed. philadelphia : WB Saunders, 25, 523, 1982
35. Mackert, J.R. Jr., Parry, E.E., Fairhurst, C.W. : Oxide/metal interface morphology related to oxide adherencd<Abstract>. *J. Dent. Res* 63 : 215, 1984
36. Lubovich, R.P. : A study of the bond strength of precious, semi-precious, and non-precious alloys with two porcelains. Thesis, University of Minnesota, 1975
37. Shell, T.S., Niesel, J.P. : Study of bond between gold alloy and porcelain. *J. Dent. Res.*, 41 : 1424, 1982
38. Lacy, A.M. : The chemical nature of dental porcelain. *Dent. Clin. North. Am.* 21 : 661, 1977
39. 김 경선, 최 부병 : 도재와 도재 소부용 Ni-Cr 계 합금간의 결합력에 관한 실험적 연구. *경희치대 논문집*. 3 : 403, 1981
40. Daftary, F., Donovan, T. : Effect of electrodeposition of gold on porcelain-to-metal bond strength. *J. Prosthet. Dent.* Vol 57 : 41, 1987
41. Hammad, I.A., Goodkind, R.J., and Gerberich, W. W. : A shear test for the bond strength of ceramometals. *J. Prosthet. Dent.* Vol. 58, 431, 1987
42. Lautenschlager, E.P., Greener, E.H., and Elkington, W.E. : Microprobe analysis of gold-porcelain bonding. *J. Dent. Res.*, 48 : 1206, 1969
43. Caitucoli, F., Tarayre, J. : Influence of the deg-

- ree of oxidation of the alloy on the strength of the connection between metal and ceramic material. *Rev Odontostomatol MiDi France* 30 : 120, 1972(Abst)
44. O'Brien, W.J. : Cohesive plateau stress of ceramic-metal system. *J. Dent. Res.* 56 : 177, 1977
 45. Baran, G.R. : Auger chemical analysis of oxide on Ni-Cr alloys. *J. Dent. Res.* 63 : 76, 1984
 46. Henning, P. : Symposium on ceramo-metal alloys. Lecture. 1973. Kiel. Germany. (cited from 11)
 47. King, B.W., Tripp, H.P., and Duckworth, W.H. : Nature of adherence of porcelain enamels to metals. *J. Am. Ceram. Soc* 42 : 504, 1959
 48. Weyl, W.A. : "Surface forces of solids as affected by the polarization properties of ions" in *adhesion and adhesives fundamentals and practice*, New York : John Wiley and Sons Inc. pp. 36-44, 1954
 49. Marboe, E.C., Weyl, W.A. : A method for studying the forces between metals and ionic substance. *J. Appl Physiol* 20 : 124, 1949
 50. Brugger, K., et al. : Role of manganese in porcelain nonprecious alloy bonding. *J. Dent. Res.*, 59(special issue, A.) : 430, 1980
 51. Mackert, J.R., et al. : High temperature behavior of palladium-silver alloy for porcelain. *J. Dent. Res.*, 61 : 284, abstr. #354, 1982
 52. Sarkar, N.K., Verrat, M.M., and Jeansonne, E.E. : Role of gallium in porcelain-noble alloy bonding. *J. Dent. Res.*, 60(special issue A.) 517, abstr, #831, 1981
 53. Bullard, J.T., Dill, R.E., Marker, V.A. and Payne, E.V. : Effect of sputtered metal oxide films on the ceramic-to-metal bond. *J. Prosthet. Dent.* 54 : 776, 1985
 54. Daftary, F. : Influence of Au spitter coating on metal porcelain bond strength of non-precious dental alloy. *J. Dent. Res.* 59(special issue A) : 521, 1980
 55. P. Benjamin, C. Weaver, *Proc Roy. Soc. Lon A* 261(1961)516.
 56. D.K. Sood, W.M. Skinner and J.S. Williams : Helium and electron beam induced enhancement in adhesion of Al,Au and Pt films on glass, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B7/8(1985)* 893-899, North-Holland, Amsterdam
 57. 황 정남, 송 종한 : 이온선을 이용한 표면개질. *한국 물리학회지 "응용물리"* Vol 2, 483-8, 1989
 58. R. Pretorius, J.M. Harris and M-A. Nicolet : Reaction of thin metal films with SiO₂ substrates. *Solid-state Electronics*, 21 : 667, 1978
 59. 김 영호외 4인 : 박막기술을 이용한 다층회로 기판 개발에 관한 연구. *한국과학 기술원*, 1990
 60. L.E. Collins, J.G. Perkins and P.T. Stroud : Thin solid film \$. (1969)41
 61. G.J. Clark et al : Ion beam irradiation of metal films on SiO₂. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 27 : 55 (1984)

AN EXPERIMENTAL STUDY ON THE ALTERATIONS OF ION-BEAM-ENHANCED ADHESIONS ON A VARIETY OF CERAMIC-METAL INTERFACES

Keug - Mo Chung, Nam - Soo Park, Yi - Hyung Woo
Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Kyung Hee University

This study was performed to analyze bond strength, the alterations of the interfaces between metal films which are popularly used and considered to contribute to the chemical reaction with porcelain, according to constant ion-beam-mixing, and the relation between interfacial chemical reactions and bond strength in metal/porcelain specimens.

For this study, three separate metals: selected-gold, indium and tin were chosen; each to be bonded to a separate body porcelain. Bonding occurs when the metal is deposited to the body porcelain using a vacuum evaporator.

The vacuum evaporator used 10^{-5} – 10^{-6} Torr vacuum states for the evaporation of various metals (Au, Sn, In). Ion-beam-mixing of the porcelain/metal interfaces caused reactions when the Ar^+ was implanted into thin films using a 80 KeV accelerator.

These ion-beam-mixed specimens were then compared with an unmixed control group.

An analysis of bond strength and ionic changes between the metal and porcelain was performed by electron spectroscopy of chemical analysis (ESCA) and scratch test.

The finding led to the following conclusions:

1. Light microscopic views of the scratch test: The ion-beam-mixed Au/porcelain specimen showed narrower scratched streams than the unmixed specimen. However, the Sn/porcelain, In/porcelain specimens showed no differences in the two conditions.
2. Acoustic emissions in scratch tests: The ion-mixed Au/porcelain, In/porcelain specimens showed signals closer to the metal/porcelain interfaces than unmixed specimens. Conversely, the ion-mixed Sn/porcelain specimen showed more critical signals in superficial portions than unmixed specimens.
3. After ion-beam-mixing, the Au/porcelain specimen showed apparently increased bond strength, and the In/porcelain specimen showed very slightly increased bond strength. However, the Sn/porcelain specimen showed no differences between ion mixed specimen and the unmixed one.

4. ESCA analysis: The ion-beam-mixed Au/porcelain specimen showed a higher peak separated value (4.3eV) than that of the unmixed specimen(3.65eV), the ion-beam-mixed In/porcelain specimen showed a higher peak separated value (9.43eV) than that of the unmixed specimen(7.6eV) and the ion-beam-mixed Sn/porcelain specimen showed a higher peak separated value (8.79eV) than that of the unmixed specimen(8.5eV).
5. Interfacial changes were observed in the ion-mixed Au/porcelain, In/porcelain and Sn/porcelain specimens. Especially, significant interfacial changes were measured in the ion-mixed Sn/porcelain specimen. Tin dioxide(SnO₂) and a combination of pure tin and tin dioxide(Sn+ SnO₂) were produced.
6. In the Au/porcelain specimen, the interfacial chemical reaction showed increased bond strength between gold and porcelain substrate. But, in the In/porcelain, Sn/porcelain specimens, interfacial chemical reactions did not affect the bond strength between metal and porcelain substrate.
Especially, bonding strength on the ion mixed Sn/porcelain specimen showed the least amount of difference.

사 진 부 도

- 사진 1-a. LM view of un ion-beam-mixed Au/porcelain specimen ($\times 400$)
- 사진 1-b. LM view of ion-beam-mixed Au/porcelain specimen ($\times 400$)
- 사진 2-a. LM view of un ion-beam-mixed In/porcelain specimen ($\times 400$)
- 사진 2-b. LM view of ion-beam-mixed In/porcelain specimen ($\times 400$)
- 사진 3-a. LM view of un ion-beam-mixed Sn/porcelain specimen ($\times 400$)
- 사진 3-b. LM view of ion-beam-mixed Sn/porcelain specimen ($\times 400$)
- 사진 4-a. Acoustic emission of un ion-beam-mixed Au/porcelain specimen
- 사진 4-b. Acoustic emission of ion-beam-mixed Au/porcelain specimen
- 사진 5-a. Acoustic emission of un ion-beam-mixed In/porcelain specimen
- 사진 5-b. Acoustic emission of ion-beam-mixed In/porcelain specimen
- 사진 6-a. Acoustic emission of un ion-beam-mixed Sn/porcelain specimen
- 사진 6-b. Acoustic emission of ion-beam-mixed Sn/porcelain specimen

