

## Au-Ag-Cu-Pd합금과 복합레진간의 접착결합강도에 관한 연구

부산대학교 치과대학 보철학교실

설영훈 · 정창모 · 전영찬

### I. 서 론

최근 심미적 보철수복을 위한 외부 피개재료로서 도재나 아크릴릭 레진외에 복합레진이 임상에 널리 이용되고 있다<sup>1, 15)</sup>. 일반적으로 레진 피개 보철물은 기존의 도재소부전장금관에 비하여 구강내 수리가 용이하고 자연치질과 유사한 마모도를 갖고 있으며 대부분의 치과합금으로 제작이 가능하다는 장점이 있다<sup>3, 22, 34)</sup>. 특히 복합레진은 아크릴릭 레진에 비하여 색조안정성과 마모저항도가 우수하며 레진과 금속계면에서의 누출이 적고 체적안정성이 우수한 장점을 가지고 있다<sup>1, 19, 27, 31)</sup>.

그러나 레진피개 보철물의 여러가지 장점에도 불구하고 내부 금속관과 피개 레진간의 낮은 결합강도는 레진피개 보철물의 임상적용에 가장 큰 문제점으로 지적되고 있다<sup>3, 34)</sup>. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위한 방법으로 spherical powder, loops, wires, beads, bars, corrosion pits 등의 기계적인 유지형태를 부여하여 레진과 금속간의 유지력을 증진시키려는 노력이 있었다<sup>9, 24, 34, 37, 38, 44)</sup>. 그러나 이러한 시도는 일부 기계적 유지형태를 수용하기 위한 추가적인 치아 순면삭제를 필요로 하며 또한 단순한 기계적 유지형태로는 기존의 변연부 누출과 변색의 문제점을 해결할 수 없었다. 따라서 레진

과 금속의 화학적 결합을 통하여 치아 삭제량을 줄이고 결합강도와 심미성을 증가시킬 수 있는 chemical adhesive system들이 개발되었다<sup>3, 10, 27)</sup>.

Musil과 Tiller<sup>25)</sup>는 SiOx-C intermediate layer와 silane bonding agent를 이용하여 레진과 금속간의 결합강도를 증진시킬 수 있는 silicoating 방법을 소개하였으며 Tanaka등<sup>40, 41)</sup>은 4-META(4-metacryloxyethyl trimellitate anhydride)를, Omura등<sup>50)</sup>은 MDP(10-methacryloxydecyl dihydrogen phosphate)를 adhesion-promoting promotor로써 이용하여 다양한 치과 합금과 레진간의 결합강도 증가를 보고하였다. 그러나 몇몇 선학들의 연구를 통하여 이러한 water-resistant carboxylic 또는 phosphoric acid derivatives 등의 monomer들은 천금속과 레진간의 결합강도를 증가시키나 귀금속에는 큰 효과가 없는 것으로 보고되었고 따라서 귀금속과 레진간의 화학적 결합을 증진시키기 위한 귀금속 레진접착면의 부가적인 표면처리가 필요하게 되었다<sup>3, 12, 27, 54)</sup>.

Tanaka등<sup>39)</sup>은 금합금 표면에 single 또는 double heating으로 산화막을 형성시킴으로써 4-META resin과의 보다 우수한 결합을 얻을 수 있다고 보고하였으며, Watanabe등<sup>47)</sup>은 금합금에 주석 전석처리를 하여 레진접합수복

물에 대한 레진 시멘트의 결합강도 증가를 보고하였고, Tanaka 등<sup>36)</sup>은 금속 표면에 ion sputtering을 시행하여 레진과 귀금속 및 친금속합금간의 결합강도 및 결합 지속성의 증가를 보고하였다.

그러나 이처럼 다양한 adhesive system의 개발과 아울러 변연접합성, 내부식성, 생체적합성, 작업성 등이 우수한 귀금속과 레진간의 결합강도를 증진시키기 위한 몇가지 귀금속 표면처리방법이 소개되고 있으나, 과거 특정 adhesive system과 표면처리방법에 따른 결합강도에 대한 몇몇 선학들의 서로 다른 연구결과가 보고되고 있을 뿐<sup>3, 4, 11, 13, 22, 27, 36, 47)</sup>, 실제 임상에서 흔히 사용되고 있는 여러가지 adhesive system이나 귀금속 표면처리방법에 따른 귀금속과 레진간의 결합강도의 차이를 상호 비교하여 보다 효율적인 임상적 지침을 제시할 만한 비교 연구는 미흡한 실정이다.

이에 저자는 복합레진피개 보철물 제작시 귀금속과 레진간의 우수한 결합강도를 얻을 수 있는 방법을 비교 연구하고자 Silicoater system, Superbond C & B, Cesead opaque primer 등의 adhesive system과 alumina blasting, alumina blasting-heating, alumina blasting-Sn plating 등의 금속 표면처리방법에 따른 Au-Ag-Cu-Pd합금과 복합레진간의 결합강도의 차이를 4점 굴곡시험을 이용하여 비교 분석하고, 표면처리 후 금속표면과 굴곡시험 후 금속시편의 레진 접착면을 주사전자현미경으로 비교 관찰한 결과 다소의 지견을 얻었기에 이에 보고하는 바이다.

## II. 실험재료 및 방법

### 가. 시편 제작

각 실험조건에 따른 총 90개(Fig.1)의 0.7×8×25mm의 납형을 제작한 후 Cristobalite

inlay investment(Whip-Mix Co.,U.S.A.)로 매몰하여 통법에 따라 소환하고 Au-Ag-Cu-Pd합금인 Duallor G(Degussa A.G., Germany)로 주조하였다(Table I). 주조된 금속시편은 carborundum disc로 주입선을 절단하고 silicone carbide point로 연마하였다.

### 나. 표면처리

총 90개의 금속 시편을 sandblaster(Pen blaster, Woo Sung Co., Ltd, Korea)를 이용하여 50 $\mu$ m aluminum oxide로 15초간(방출압력 5kg/cm<sup>2</sup>, 방출거리 5mm) 분사한 후 초음파세척기로 증류수에서 30분간 세척하였다.

이 중 30개의 시편은 대조군으로 alumina blasting과 초음파 세척만을 시행하였고 나머지 60개의 시편은 각각 30개씩 alumina blasting과 초음파 세척후 다음과 같은 표면처리를 시행하였다(Table II).

#### 1) Alumina blasting-Sn plating

30개의 금속시편을 치과용 전석기(Kura Ace Mini, Nippon Avionics Co., Ltd, Japan)를 이용하여 제조회사의 지시에 따라 주석 전석처리를 하였다.

#### 2) Alumina blasting-heating

30개의 금속시편을 전기소성로(Mark III Modular, Ney Co., Ltd, U.S.A.)에 위치시키고 400°C에서 5분간 heating 후 실온에서 서냉시켰다.

### 다. Adhesive system

위의 3가지 방법으로 표면처리된 각 30개의 시편을 다시 10개씩 3개의 군으로 나누어 다음과 같은 3가지 adhesive system을 각각 적용시켰다(Table III).

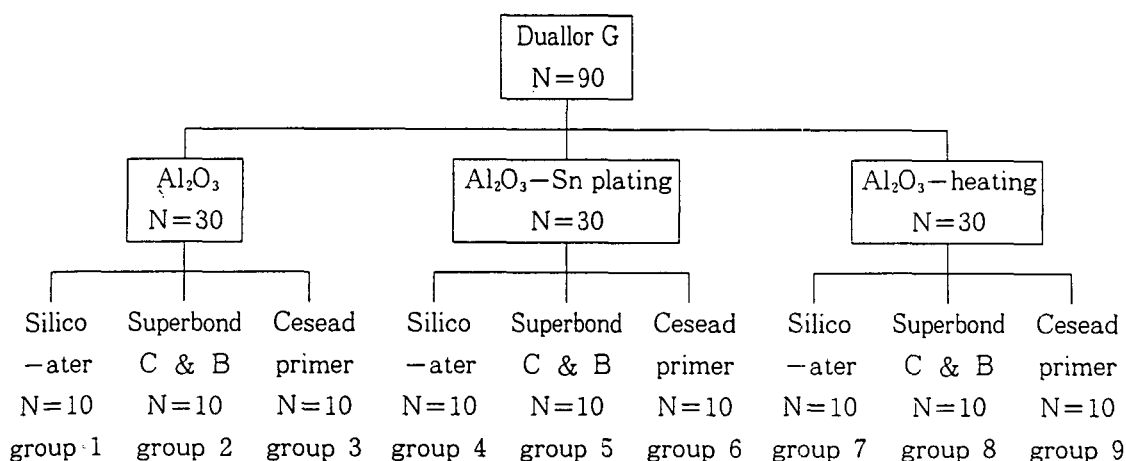


Fig. 1. Testing scheme.

Table I. Alloy, opaque resin and composite resin used

Material	Name	Manufacturer	Component
Alloy	Duallor G	Degussa, A.G., Germany	Au 55 wt %, Ag 25 wt %, Cu 11.6 wt %, Pd 7.9 wt %
Opaque and Composite resin	Dentacolor	Heraeus Kulzer GmbH, Germany	methacrylic ester highly dispersive SiO <sub>2</sub>

Table II. Surface preparation of metal specimens

Surface preparation	Apparatus manufacturer	condition
Sandblasting	Pen Blaster (Woo Sung Co., Ltd, Korea)	50 $\mu$ m Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 15sec 5kg/cm <sup>2</sup> , 5mm distance
Sn plating	Kura Ace Mini (Avionics Co., Ltd, Japan)	tin solution
Heating	Mark III Modular (Ney Co., Ltd., U.S.A.)	400°C, 5min

Table III. Adhesive systems tested

Brand name	Manufacturer	Component
Silicoater	Heraeus Kulzer GmbH, Germany	SiO <sub>x</sub> -C layer & silane
Superbond C & B	Sun Medical Co., Ltd., Japan	4-META
Cesead opaque primer	Kuraray Co., Ltd., Japan	MDP

1) Silicoater system

시편을 먼저 Siliclean(ethyl acetate)에서 10분간 세척 후 Sililink를 금속표면에 적용하고 Silicoater MD에서 temperature-time-program 2로 처리한 후 4분동안 서냉시키고 즉시 Siliseal(silane coupling agent)을 적용하였다.

2) Superbond C & B

액상의 base(methyl methacrylate & 4-Meta)와 catalyst의 혼합액을 시편표면에 전처치한 후 poly(methyl methacrylate) based powder에 혼합액을 섞어서 금속표면에 붓으로 적용하였다.

3) Cesead opaque primer

인산에스테르계 monomer MDP를 함유한 화학중합형 primer를 금속시편에 도포한 후 30초간 방치하였다.

라. 레진축성 및 경화

본 실험에서 복합레진은 Dentacolor system (Heraeus Kulzer GmbH, Germany)을 사용했으며 opaque resin은 liquid와 powder를 1:1 ratio로 혼합하여 각 시편의 중앙 11mm부위에 도포한 후 Unilux AC(Heraeus Kulzer GmbH, Germany)를 이용하여 15 irradiation code동안 경화시켰으며, opaque layer는 2번

씩 적용하였다. Silicoater system의 경우는 Sililink적용 후 30분 이내에, Superbond C & B의 경우는 적용 후 10분 후에, Cesead opaque primer는 적용 후 즉시 1차 opaque resin을 각각 도포하였다.

opaque layer가 경화된 후 dentine material (shade DA10)를 1.5×8×11mm의 window를 가진 special jig를 이용하여 opaque layer 위에 축성하고 Unilux AC에서 15 irradiation code동안 경화시켰다(Fig.2).

마. Thermocycling 및 굴곡시험

굴곡시험전에 시편들은 thermocycling machine에 위치시켜 4°C와 60°C사이에서 30초씩 500회 thermocycling시켰다.

thermocycling 후 각 시편들은 만능시험기 (Instron; Model 4301, U.S.A.)에 설치된 4점 하중전달장치에서 lower support사이의 거리를 23mm로 하고 중앙에서 양쪽으로 5.5mm지점에 cross head speed 0.05 in/min의 속도로 하중을 가하여 금속과 레진의 계면에서 분리가 일어나 Instron load-time curve에서 하중의 갑작스런 감소를 나타내는 지점의 하중치를 측정하였다.

바. 주사전자현미경관찰

각 표면처리후 금속 시편의 표면변화와 굴곡 시험후 각 실험군간의 failure양상을 비교하기

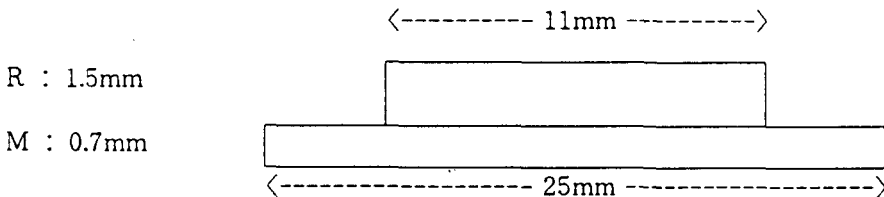


Fig. 2. Schematic diagram of specimen for 4-point flexural bending test.

R : Opaque and dentin layer, M : metal layer.

위하여 시편의 각 표면 처리단계에서의 금속 시편의 표면과 굴곡시험후 레진이 탈락된 금속의 접착면을 주사전자현미경(JEOL, SSM-840A, Japan)으로 비교 관찰하였다.

### Ⅲ. 실험결과

#### 가. 4점하중 굴곡시험에 의한 결합강도

굴곡시험후 각 실험군의 평균 결합강도 및 표준편차를 Table IV에, 2원변량분석에 의한 분산분석표를 Table V에 각각 나타내었다. 분산 분석결과 adhesive system과 표면처리사이에 교호작용이 있었으며 ( $P < 0.0001$ ), 따라서 Scheffe's multiple comparison test를 이용하여 수준의 조합에서 모평균을 추정한 결과를 Table VI에 나타내었다. 실험결과 alumina blasting-heating으로 표면처리를 하고 Su-

perbond C & B로 결합시킨 군에서 가장 높은 평균 결합강도를 보였으며 이는 alumina blasting-Sn plating처리 후 Cesead opaque primer로 결합시킨 군을 제외한 모든 실험군과 통계학적으로 유의성있는 차이를 보였다( $P < 0.05$ ).

Silcoater system을 이용한 실험군에서는 각 표면처리 방법간에 유의성있는 결합강도의 차이를 보이지 않았고 Superbond C & B를 이용한 실험군에서는 alumina blasting-heating처리를 한 군이 alumina blasting, alumina blasting-Sn plating처리한 군보다 통계학적으로 유의성있는 높은 결합강도를 보였으며, Cesead opaque primer를 이용한 실험군에서는 alumina blasting-Sn plating처리를 한 군만이 alumina blasting처리한 군보다 통계학적으로 유의성있는 큰 결합강도를 나타내었다( $P < 0.05$ ).

Table IV. Means and standard deviations of bond strengths(Kgf)

Adhesive system	Surface treatment		
	Alumina blasting	Alumina blasting + Sn plating	Alumina blasting + heating
Silcoater	6.90 ( $\pm 1.00$ )	7.23 ( $\pm 1.27$ )	9.40 ( $\pm 1.58$ )
Superbond C & B	8.73 ( $\pm 1.46$ )	9.44 ( $\pm 1.68$ )	12.7 ( $\pm 2.89$ )
Cesead opaque primer	6.84 ( $\pm 1.30$ )	10.6 ( $\pm 1.41$ )	8.16 ( $\pm 2.38$ )

Standard deviations are shown in parentheses.

Table V. Summary of Two-way ANOVA

Source of variation	SS	DF	MS	F-value	P
Adhesive system	94.79	2	47.40	15.35	$< 0.0001$
Surface treatment	101.72	2	50.86	16.47	$< 0.0001$
Interaction	93.78	4	23.44	7.59	$< 0.0001$
Error	250.08	81	3.09		

SS, Sum of squares; MS, mean squares; DF, degrees of freedom; P, statistical probability.

Table VI. Scheffe's multiple range test

Group	8	6	5	7	2	9	4	1	3
Mean	12.66	10.56	9.44	9.40	8.73	8.16	7.23	6.90	6.84

Any groups with common underscoring are not significantly different ( $P > 0.05$ ).

Group numbers as shown in Fig. 1.

#### 나. 주사전자현미경적 소견

표면처리 후 금속표면과 굴곡시험 후 금속시편의 레진 접착면을 주사전자현미경으로 관찰한 후 대표적인 현미경 사진을 Fig. 3-7에 나타내었다. 각 표면처리방법에 따른 금속표면의 형태 변화(Fig. 3,4)를 관찰한 결과 alumina blasting으로 처리한 시편에서는 연마면에 비하여 매우 거친 미세요철을 관찰할 수 있었고, alumina blasting 후 Sn plating처리를 한 시편에서는 alumina blasting으로만 처리한 시편에 비하여 미세요철 전면에 걸친 주석 전석층으로 인한 뚜렷한 표면형태 변화를 관찰할 수 있었으나 heating처리를 한 시편에서는 산화막에 의한 표면형태 변화가 크지 않았다. 굴곡시험후 레진이 탈락된 금속표면을 관찰한 결과 결합강도가 높게 나타나는 alumina blasting-heating처리 후 Superbond C & B로 결합시킨 군과 alumina blasting-Sn plating처리 후 Cesead opaque primer로 결합시킨 군들에서는 금속표면에 잔존 레진이 많이 남아 있는 mixed type failure(partial cohesive & partial adhesive failure)를 보였으며(Fig. 6-c, 7-c), 비교적 결합강도가 높게 나타난 alumina blasting-Sn plating처리 후 Superbond C & B로 결합시킨 군에서는 미량의 잔존 레진이

금속표면에서 관찰되었고(Fig. 6-b), 그 외 나머지 군들에서는 금속표면에 잔존물이 없이 레진과 금속의 완전한 분리가 일어나는 adhesive failure를 주로 보였다(Fig. 5-7).

#### IV. 총괄 및 고찰

오늘날 색조 안정성, 마모저항성, 체적안정성, 활택성 등이 우수한 복합레진의 개발은 보다 심미적인 구강기능 회복에 대한 시대적 욕구에 부응하여 전치부나 구치부의 수복치료는 물론 laminate veneer 또는 고정성 국소의치나 임플란트 보철 등의 심미성이 요구되는 다양한 보철술식에 복합레진의 임상적용을 가능케 하였다.

그러나 도재와 금속 산화막간의 화학적 결합을 통하여 피개도재와 내부 금속관간의 높은 결합력을 쉽게 얻을 수 있었던 기존의 도재소부전장관에 비하여 레진피개 보철물에서는 금속과 레진간의 결합을 증진시키기 위하여 요철구조를 이용한 기계적 유지방법, 전기화학적 식각법 등이 이용되어 오다가<sup>9, 24, 26, 35, 42, 55)</sup>, 근자에 이르러 여러가지 adhesive system이나 금속 표면처리방법의 개발로 천금속은 물론 귀금

속등 다양한 치과합금과 레진간의 화학적 결합을 얻을 수 있게 되었다<sup>1, 5, 12, 22, 30, 39, 42, 47, 54, 57</sup>.

이에 본 실험에서는 귀금속을 효과적으로 레진과 결합시킬 수 있는 방법을 비교 연구하고자 현재 시판되고 있는 수종의 adhesive system과 임상에서 쉽게 활용할 수 있는 표면처리 방법들을 이용하여 실험하였다. 먼저 표면처리방법으로써 기계적 유지형태를 부여하는 alumina-blasting을 대조군으로 이용하였으며, 부가적 화학적 유지를 얻기 위한 표면처리 방법으로는 Sn plating과 heating을 이용하였다.

금속의 레진접착면에  $Al_2O_3$ 를 분사하는 것은 금속 표면의 요철형성과 함께 접착면적을 증가시키고 금속 표면의 debris를 기계적으로 제거함으로써 접착제의 wettability를 향상시킨다. 또한 부가적인 exoelectron 현상으로 금속 표면에 전자가 방사되어 여러 화학반응에 관여함으로써 결합력이 증가된다<sup>46, 55, 58, 59</sup>.

William 등<sup>49</sup>에 의하면 alumina blasting시  $110\mu m$ 나  $250\mu m$ 의 particle로 blasting한 경우가  $50\mu m$  particle을 이용한 경우보다 더 높은 결합강도를 보인다고 보고하였고 Silicoater system에서도  $250\mu m$  particle를 추천하고 있으나 본 실험에서는 기계적인 결합요소를 줄이고 화학적 결합요소들을 비교 관찰하기 위하여  $50\mu m$ 의 aluminum oxide를 사용하였다.

금속표면에 산화막을 형성하여 화학적 결합력을 높이는 heating의 방법에는 single과 double heating의 2가지 방법이 있으나 두 방법간의 결합강도에는 큰 차이가 없는 것으로 보고되고 있으며<sup>22, 39</sup>, 본 실험에서는 간단하고 비교적 낮은 온도에서 표면처리가 가능하며 대부분의 합금에 적용할 수 있는 single heating을 이용하였다.

본 실험에서 사용한 Au-Ag-Cu-Pd합금은 Cu를 함유하고 있으므로 heating시 생기는 산화막은 주로 copper oxide이며 이러한 산화막은 3층 즉, outer layer CuO, second layer

$Cu_2O$ , innermost layer  $Cu_2O$ 로 구성되어 있다. 일반적으로 single heating시는 double heating의 2차 가열에서보다 copper oxide가 과형성될 수 있으므로 가열 시간과 온도를 줄여서 시행해야 한다<sup>39</sup>.

heating시 금속표면의 색깔 변화가 적절한 산화막형성의 지침으로 사용될 수 있는데 정상 조건하에서는 수 분 후에 brown으로 변화되고 점차 purple, blue, blue-white, 최종적으로 dark gray로 변하게 되며 이 색깔의 변화는 산화막 조성 변화가 아니라 산화막 두께의 증가를 의미한다. 가장 적절한 산화막 두께는 blue, blue-white, 또는 gray한 색깔을 보일 때이며 본 실험에서는 가열시간 및 온도를 선행학들의 보고와 예비실험결과를 참고하여  $400^\circ C$ 에서 약 5분간 가열한 후 시편의 색깔이 blue로 변하는 것을 확인한 후 소성로에서 제거하였다.

또 하나의 표면처리방법으로 이용한 Sn plating은 전기화학적으로 금속표면에  $0.5\mu m$  정도의 주석층을 침착시켜 micromechanical retention을 위한 표면적을 증가시키며 또한 Sn plating한 금속표면은 heating이나 EZ Oxizor를 이용하여 산화막을 형성시킴으로써 복합레진과의 화학적 결합을 증진시킬 수 있다<sup>42, 36, 22, 12, 47</sup>.

Sn plating은 금합금이나 Au-Ag-Pd합금에서는 비교적 안정된 금속과의 결합을 보이거나 천금속과 high-palladium alloy에서는 큰 효과가 없는 것으로 보고되고 있다. 또 전석의 효과가 Au-Ag-Pd합금보다 금합금에서 약간 더 우수한 것으로 보고되고 있는데 이는 palladium이 수소를 흡수하는 성질이 있어 Sn plating과정에 영향을 주기때문이라 추측되고 있다<sup>4, 20, 42</sup>.

화학적인 결합을 위한 adhesive system으로 본 실험에서는 Silicoater system, Superbond C & B, Cesead opaque primer를 사용하였는

데 Silicoater system은 ceramic interfacial bonding을 이용한 system으로 금속표면에 형성된 약  $0.5\mu\text{m}$ 두께의  $\text{SiO}_x\text{-C}$  layer는 금속산화막과 화학적결합을 하고, 레진 접착면에서는 silane bonding을 위한  $\text{Si-OH}$  또는  $\text{Al-OH}$  군을 제공함으로써 금속과 레진간의 화학적 결합을 가능하게 한다. 또한  $\text{SiO}_x\text{-C}$  layer에 첨가된 탄소나 수산화기는 탄성을 부여하여 온도 변화에 따른 strain이나 구강 내에서의 shearing force를 분산시킴으로써 레진과 금속간의 접촉소실을 막아준다<sup>3, 10, 16, 17, 23, 30, 45, 55</sup>).

Laufer 등<sup>17)</sup>은 Silicoater system을 사용할때 결합강도에 영향을 주는 인자로 첫째,  $\text{SiO}_x\text{-C}$  molecule에 화학적으로 결합할 수 있는 금속산화막의 양과 종류 둘째, alumina blasting alloy hardness의 차이로 인한 표면적의 차이를 제시했으며, 이러한  $\text{SiO}_x\text{-C}$  layer와 금속간의 결합은 도재와 금속사이에 형성되는 화학적 결합과 유사한 산화막에 대한 도재분자의 결합이라고 생각되어 지고 있다<sup>5, 27</sup>.

본 실험결과 Silicoater system으로 처리한 실험군들에서는 각 표면처리 방법에 따라 유의성있는 차이를 나타내지 않았으나 alumina blasting-heating처리한 군이 비교적 높은 결합강도를 보였으며 alumina blasting-Sn plating처리한 군과 alumina blasting처리한 군은 서로 비슷한 결합강도를 보였다. 이는 heating으로 형성된 copper oxide와  $\text{SiO}_x\text{-C}$  layer간의 화학결합의 결과로 사료된다.

본 실험결과 Silicoater system을 이용한 실험군들이 다른 adhesive system을 이용한 실험군에 비하여 비교적 낮은 결합강도를 나타내었으며, 또한 이러한 결합강도의 문제점외에 4-META나 MDP를 포함한 adhesive system에 비하여 고가의 장비가 필요하고 구강내 수리가 불가능한 점 등은 Silicoating의 임상적 효율성을 크게 감소시키는 요소들로 생각된다.

Superbond C & B system과 금속의 결합은

4-META molecule의 극성에 기인하는데 MMA-4-META-based resin이 금속면을 향하여 배열하여 산화막에 있는 산소나 수산화기와 수소결합을 형성하게 되어 금속과 화학적으로 결합하게 된다. 따라서 귀금속의 경우 금속 표면에 산화막을 형성시킴으로써 레진과의 더욱 강한 결합을 얻을 수 있다<sup>3, 21, 42, 40, 53</sup>).

Ohno 등<sup>29)</sup>은 4-META monomer가 천금속에 주로 형성되는 chromium oxide같은 금속산화막이나 다양한 methacrylate에 효과적으로 결합한다고 하였고, Tanaka 등<sup>39, 41)</sup>은 Ni-Cr alloy를 EZ oxidizer 또는 potassium permanganate같은 산화용액으로 표면처리를 한 경우, 그리고 금합금에서는 heating으로 금속표면에 copper rich deposit을 형성시킨 경우에 더 강한 4-META 레진과 금속의 결합을 얻을 수 있다고 보고하였다. 또한 Yamashita 등<sup>51)</sup>은 금합금에 tin 또는 tin oxide를 전석시킨 경우 4-META 레진에 대한 결합력이 증가된다고 하였고, Matsumura 등<sup>22)</sup>은 4-META 레진이 5000 thermal cycle 후에는 heating처리군에서 Sn plating 이나 ion coating처리군보다 더 높은 결합강도를 보였지만 20000 thermal cycle 후에는 각 표면처리군간에 유의성있는 결합강도의 차이를 관찰하지 못하였다고 보고하였다.

본 실험에서는 4-META 레진으로 결합시킨 실험군들에서 heating으로 표면처리한 군이 다른 군에 비하여 통계학적으로 유의성있는 결합강도 증가를 보였으며 이는 4-META가 copper oxide deposit에 강한 친화력을 갖기 때문인 것으로 사료되나, Matsumura의 보고에서 처럼 thermocycling에 의한 결합강도의 변화에 대해서는 앞으로 더 많은 연구가 필요하리라 사료된다.

Cesead opaque primer는 인산에스테르계 monomer MDP를 함유한 metal primer로써 금속과의 결합은 MDP 구성원자단의 인산기



(P-OH, P=O)와 금속 표면의 산화막사이 형성되는 수소결합과 그외 금속표면의 금속이온과 접착제중의 음이온사이에 생기는 정전기적 상호작용 및 van der Waals' force에 의한 분자간 결합 등에 의한다<sup>55)</sup>. 따라서 MDP는 산화막에 친화력이 크며 4-META보다 chromium oxide에 화학적으로 더 강하게 결합한다고 보고되고 있다<sup>2, 10, 43, 48)</sup>. 그렇지만 MDP도 역시 4-META처럼 귀금속 합금에 대한 결합력이 부족하므로 귀금속 표면에 산화막을 형성시켜 주는 것이 필요하다<sup>11, 12, 47, 54)</sup>.

Yamashita 등<sup>52)</sup>은 귀금속면에 Sn plating처리를 한 후 MDP를 함유한 Panavia를 결합시켜 결합 강도의 증가를 관찰하였으며 이는 귀금속함량이 높은 합금일수록 효과적이었다고 보고하였고, Tanaka 등<sup>36)</sup>도 금속표면에 tin oxide coating을 한 후 Panavia, Superbond C & B와 금속간의 향상된 결합강도를 보고하였다. 또한 Yoshida 등<sup>54)</sup>은 귀금속에 heating처리를 한 후 Cesead opaque primer를 이용하면 레진과의 결합강도를 향상시킬 수 있다고 주장하였다.

본 실험의 Cesead opaque primer를 이용한 실험군들에서는 alumina blasting한 군과 alumina blasting-heating으로 표면처리한 군 사이에 유의성 있는 결합강도 차이를 보이지 않았으나 alumina blasting-Sn plating으로 표면처리한 군은 alumina blasting한 군에 비하여 유의성 있는 결합강도의 증가를 보였다. alumina blasting-heating처리군과 alumina blasting-Sn plating처리군 간에는 통계학적으로 유의성있는 결합강도의 차이를 나타내지 않았으나 두 표면처리 방법간의 평균 결합강도를 비교해 볼 때 MDP monomer가 copper oxide보다는 Sn plating한 귀금속에 더 친화력을 갖는 것으로 사료된다.

Barzilay 등<sup>3)</sup>은 수종의 금속에 대한 Silicoater system과 Superbond C & B의 결합강

도에는 유의성있는 차이가 없었다고 보고하였으며 Ishijima 등<sup>13)</sup>은 다양한 금속에 Silicoater system, Panavia, Superbond C & B를 결합시켜 본 결과 Silicoater가 가장 큰 결합강도를 보였고 Panavia와 Superbond C & B는 대부분의 금속에서 비슷한 결과를 보였지만 Superbond C & B는 특별한 금속에서 특히 높은 결합강도를 보였다고 보고하였다. 한편 Imbery 등<sup>11)</sup>은 금합금에 air abraded-Sn plating한 후 Panavia로 부착시킨 경우가 Silicoating 후 Superbond C & B로 부착시킨 경우보다 더 높은 결합강도를 보였다고 보고하였으며 Yoshida 등<sup>54)</sup>은 carboxylic, phosphoric acid, 6-(4-vinylbenzyl-n-propyl)amino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol(VBATDT) monomer함유한 3개의 adhesive system의 heating처리한 귀금속에 대한 결합강도를 비교해 본 결과 VBATDT primer가 가장 높은 결합강도를 보였으며 4-META와 MDP를 함유한 primer는 비슷한 결합강도를 보였다고 보고하였다.

본 실험에서는 alumina blasting-heating처리 후 Superbond C & B로 결합시킨 군이 alumina blasting-Sn plating처리 후 Cesead opaque primer로 결합시킨 군과 비록 통계학적인 유의차는 보이지 않았으나 본 실험결과 중 가장 높은 평균 결합강도를 보였으며, 또한 Superbond C & B로 결합시킨 실험군들이 Silicoater system이나 Cesead opaque primer로 결합시킨 실험군보다 대체로 높은 평균 결합강도를 보이는 것으로 나타났으며, 이는 4-META가 Au-Ag-Cu-Pd합금에 선택적인 친화성을 갖기 때문인 것으로 사료된다.

본 실험에서 사용한 4점 굴곡시험은 과거에 사용되어져 오던 3점 굴곡시험을 개량한 것으로서 하중을 받았을 때 시편의 응력이 레진과 금속 결합부의 양 끝단에 정확히 가해진다는 특징을 가지며 시편 제작 및 실험 방법이 간단

하고 레진과 금속의 두께가 임상적으로 타당성이 있으며 레진과 금속간의 파절이 하중 적용 부위에서 대부분 일어난다는 장점을 가지고 있으나 금속의 탄성율에 의하여 결합력이 크게 영향을 받는다는 것이 문제점으로 지적되고 있다<sup>6,7,14</sup>). 따라서 금속시편 제작시 생긴 잔류응력이나 heating과 silicoating 등의 과정에 생길 수 있는 금속시편의 hardening 효과도 굴곡시험의 결과에 영향을 미쳤을 것으로 사료되며 앞으로 이러한 요인들이 고려된 보다 깊은 연구가 필요하리라 사료된다.

주사전자현미경으로 각 표면처리 후 금속시편을 700배 및 2000배로 관찰했을 때 alumina blasting처리한 시편에 비하여 heating처리한 시편에서는 현저한 형태 변화를 보이지 않았지만 Sn plating한 시편에서는 뚜렷한 형태 변화를 나타내었다. 그리고 굴곡시험 후 금속 접착면을 관찰한 결과 결합강도가 큰 alumina blasting-heating처리 후 Superbond C & B로 결합시킨 군과 alumina blasting-Sn plating처리 후 Cesead opaque primer로 결합시킨 군들에서는 주로 레진이 금속표면에 남아있는 cohesive-adhesive failure를 보였으며 나머지 군들에서는 금속표면에 잔존레진이 거의 없이 레진과 금속의 완전한 분리가 일어나는 adhesive failure가 주로 관찰되었다. 따라서 레진과 금속간의 결합강도가 증가할수록 피개레진층내에서 cohesive failure가 일어남을 추측할 수 있었다.

이상에서 살펴본 바와 같이 레진과 귀금속간의 결합강도를 증진시키기 위한 많은 방법들이 연구 개발되고 있으나 아직까지 금속과 도재의 결합력에 비하여 결합강도가 낮은 것으로 보고되고 있다. 따라서 이러한 문제점을 보완하기 위하여 레진과의 보다 더 강한 결합을 이룰 수 있는 금속산화막 형성방법 및 보조적인 기계적 유지방법, 그리고 화학적 결합력이 우수한 레진 adhesive의 개발이 요구되며, 더불어 다양

한 표면처리 방법과 adhesive systems의 상호작용에 관한 지속적인 연구와 분석도 필요하리라 사료되어 진다.

## V. 결 론

복합레진피개보철물 제작시 귀금속과 레진간의 우수한 결합강도를 얻을 수 있는 방법을 비교 연구하고자, Au-Ag-Cu-Pd합금의 금속시편을 제작한 후 alumina blasting, alumina blasting-heating, alumina blasting-Sn plating을 이용하여 각각의 금속시편을 표면처리한 후 Silicoater, Superbond C & B, Cesead opaque primer 등의 adhesive system을 이용하여 복합레진과 결합시켰다. 각 시편을 500회 thermocycling한 후 4점 굴곡시험법으로 결합강도를 측정하고 주사전자현미경으로 금속 접착면을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Alumina blasting-heating처리 후 Superbond C & B로 결합시킨 실험군이 가장 높은 평균 결합강도를 보였으며, 이는 alumina blasting-Sn plating처리 후 Cesead opaque primer로 결합시킨 실험군을 제외한 모든 실험군과 유의성있는 결합강도의 차이를 보였다( $P < 0.05$ ).
2. Cesead opaque primer로 결합시킨 실험군들에서는 alumina blasting-Sn plating처리군과 alumina blasting처리군 사이에서만 유의성있는 결합강도의 차이를 보였으며, alumina blasting-Sn plating처리군이 alumina blasting처리군에 비하여 더 높은 결합강도를 보였다( $P < 0.05$ ).
3. Silicoater system으로 결합시킨 실험군들에서는 각 표면처리방법에 따라 유의성있는 결합강도의 차이를 보이지 않았다( $P < 0.05$ ).
4. 주사전자현미경관찰시 결합강도가 큰 alu-

mina blasting-heating 처리 후 Superbond C & B로 결합시킨 실험군과 alumina blasting-Sn plating 처리 후 Cesead opaque primer로 결합시킨 실험군들에서는 주로 cohesive-adhesive failure를 보였으며, 나머지 실험군들에서는 대부분 adhesive failure를 보였다.

### 참 고 문 헌

1. Atsuta, M., Matsumura, H. and Tanaka, T.: Bonding fixed prosthodontic composite resin and precious metal alloys with the use of a vinyl-thiol primer and an adhesive opaque resin. *J. Prosthet. Dent.*, 67:296, 1992.
2. Atta, M.O., Smith, G.N. and Brown, D.: Bond strengths of three chemical adhesive cements adhered to a nickel-chromium alloy for direct bonded retainers. *J. Prosthet. Dent.*, 63:137, 1990.
3. Barzilay, I., et al.: Mechanical and chemical retention of laboratory cured composite to metal surfaces. *J. Prosthet. Dent.*, 59:131, 1988.
4. Bertolotii, R., Lacy, A.M. and Watanabe, L.G.: Adhesive monomers for porcelain repair. *Int. J. prosthodont.*, 2:483, 1989.
5. Caeg, C., et al.: Effectiveness of a method used in bonding resins to metal. *J. Prosthet. Dent.*, 59:37, 1990.
6. Caputo, A.A., Dunn, B. and Reisbick, M. H.: A flexural method for evaluation of metal-ceramic bond strengths. *J. Dent. Res.*, 56:1501, 1977.
7. Dehoff, P.H., Anusavice, K.J. and Hathcock, P.W.: An evaluation of the four-point flexural test for metal-ceramic bond strength. *J. Dent. Res.*, 61:1066, 1982.
8. Dykema, R.W., Goodacre, C.J. and Phillips, R.W.: *Johnston's Modern practice in fixed prosthodontics*. 4th ed., p.358, W.B.saunders Co., 1986.
9. Hudgins, J.L., et al.: Particle-roughened resin-bonded retainers. *J. Prosthet. Dent.*, 53:471, 1985.
10. Hannsson, O.: The silicoater technique for resin-bonded prostheses: clinical and laboratory procedures. *Quintessence Int.*, 20:85, 1989.
11. Imbery, T.A., Burgess, J.O. and Naylor, W.P.: Tensile strength of three resin cements following two alloy surface treatments. *Int. J. Prosthodont.*, 5:59, 1992.
12. Imbery, T.A., Evans, D.B. and Koeppen, R.G.: A new method of attaching cast gold occlusal surfaces to acrylic resin denture teeth. *Quintessence Int.*, 24:29, 1993.
13. Ishijima, T., Caputo, A.A. and Mito, R.: Adhesion of resin to casting alloys. *J. Prosthet. Dent.*, 67:445, 1992.
14. Jochen, D.G., Caputo, A.A. and Matyas, J.: Effect of metal surface treatment on ceramic bond strength. *J. Prosthet. Dent.*, 55:186, 1986.
15. Jones, R.M., et al.: A Comparison of the physical properties of four prosthetic veneering materials. *J. prosthet. Dent.*, 61:38, 1989.
16. Kolodney, H., Puckett, A.D. and Brown, K.: Shear strength of laboratory-processed composite resins bonded to a silane-coated nickel-chromium-berylli-

- um alloy. *J. Prosthet. Dent.*, 67:419, 1992.
17. Laufer, B.Z., Nicholls, J.I. and Townsend, J.D.: SiO<sub>x</sub>-C coating: A composite-to-metal bonding mechanism. *J. Prosthet. Dent.*, 60:320, 1988.
  18. Laufer, B.Z. and Nicholls, J.I.: Time delay effects on the tensile bond strength developed by the silicoater. *Quint. Dent. Technol.*, 11:199, 1987.
  19. Lutz, F. and Phillips, R.W.: A classification and evaluation of composite resin systems. *J. Prosthet. Dent.*, 50:480, 1983.
  20. Matsumura, H., Varga, J. and Masuhara, E.: Composite type adhesive opaque resin. *Dent. Mater. J.*, 5:83, 1986.
  21. Matsumura, H. and Nakabayashi, N.: Adhesive 4 - META/MMA - TBB opaque resin with poly(methyl methacrylate) - coated titanium dioxide. *J. Dent. Res.*, 67:29, 1988.
  22. Matsumura, H., et al.: Surface preparations for metal frameworks of composite resin veneered prostheses made with an adhesive opaque resin. *J. Prosthet. Dent.*, 66:10, 1991.
  23. Matsumura, H., et al.: A new porcelain repair system with a silane coupler, ferric chloride, and adhesive opaque resin. *J. Dent. Res.*, 68:813, 1089.
  24. Mondelli, J., et al.: Tensile strength of five types of retention for resin-bonded prostheses. *J. Prosthet. Dent.*, 66:759, 1991.
  25. Munsil, R. and Tiller, H-J.: The adhesion of dental resins to metal surfaces. The Silicoater technique. Kulzer & Co GmbH, Wehrheim 1985.
  26. Myers, M.L., et al.: Comparison of electrochemical etching and adhesive resin for resin-bonded retainers. *J. Dent. Res.*, 66:198, 1987.
  27. Naegeli, D.G., et al.: Adhesive bonding of composites to a casting alloy. *J. Prosthet. Dent.*, 60:279, 1988.
  28. O'Brien, W.J.: *Dental Materials; properties and selection.* p. 308, Quintessence Publishing Co., 1989.
  29. Ohno, H., Araki, Y. and Sagara, M.: The adhesion mechanism of dental adhesive to the alloy - relationship between Co-Cr alloy surface structure analyzed by ESCA and bonding strength of adhesive resin. *Dent. Mater. J.*, 8:629, 1986.
  30. Peutzfeldt, A. and Asmussen, E.: Silicoating; Evaluation of a new method of bonding composite resin to metal. *Scand. J. Dent. Res.*, 96:171, 1988.
  31. Phillips, R.W.: *Skinner's science of dental materials.* 8th ed., p. 216, W.B. Saunders Co., 1982.
  32. Re, G.J., et al.: Shear bond strengths and scanning electron microscope evaluation of three different retentive methods for resin-bonded retainers. *J. Prosthet. Dent.*, 59:568, 1988.
  33. Re, G.J., et al.: Three different retentive methods for the resin-bonded retainer. *J. Dent. Res.*, 66:206, 1987.
  34. Shue, S.L., Nicholls, J.I. and Townsend, J.D.: The effect of metal retentive designs on resin veneer prostheses. *J. Prosthet. Dent.*, 58:297, 1987.
  35. Simonsen, R., Thompson, V. and Barrack, G.: Etched cast restorations: Clinical

- and laboratory techniques, p. 78, Quintessence Publishing Co., 1983.
36. Tanaka, T., et al.: A new ion-coating surface treatment of alloys for dental adhesive resins. *J. Dent. Res.*, 67:1376, 1988.
  37. Tanaka, T., et al.: Pitting corrosion for retaining acrylic resin facings. *J. Prosthet. Dent.*, 42:282, 1979.
  38. Tanaka, T., et al.: Spherical powder for retaining thermosetting acrylic resin veneers. *J. Prosthet. Dent.*, 39:295, 1978.
  39. Tanaka, T., et al.: Surface treatment of gold alloys for adhesion. *J. Prosthet. Dent.*, 60:271, 1988.
  40. Tanaka, T., et al.: 4-META opaque resin—A new strongly adhesive to nickel—chromium alloy. *J. Dent. Res.*, 60:697, 1981.
  41. Tanaka, T., et al.: Surface treatment of nonprecious alloys for adhesion—fixed partial dentures. *J. Prosthet. Dent.*, 55:456, 1986.
  42. Tay, W.M.: Resin-bonded bridges: A practitioner's guide. p. 13, Martin Dunitz Ltd., 1992.
  43. Thompson, V.P., Grolman K.M. and Liao R.: Bonding of adhesive resins to various nonprecious alloys. *J. Prosthet. Dent.*, 64:314, 1985.
  44. Tuner, C.H. and Sinclair, L.: Sprayed opaque porcelain as a retentive surface for resin-bonded restorations. *Int. J. Prosthodont.*, 3:384, 1990.
  45. Twesme, D.A., Lacefield, W.R. and O'Neal, S.J.: Effects of thermocycling, silicoating and etching on composite bonding to Cu, Au and Ni base alloys. *J. Dent. Res.*, 66:206, 1987.
  46. Lin, T.H., Chang, H.J. and Chung, K.H.: Interfacial strengths of various alloy surface treatments for resin-bonded fixed partial dentures. *J. Prosthet. Dent.*, 64:158, 1990.
  47. Watanabe, F., Power, J.M. and Lorey, R. E.: In vitro bonding of prosthodontic adhesives to dental alloys. *J. Dent. Res.*, 67:479, 1988.
  48. Williams, V.D., Diaz—Arnold and Aquilino, S.A.: Bond versus rebond strengths of three luting agents for resin-bonded fixed partial dentures. *J. Prosthet. Dent.*, 67:289, 1992.
  49. William, A. and Wiltshire, B.: Tensile bond strengths of various alloy surface treatments for resin bonded bridges. *Quint. Dent. Technol.*, 10:227, 1986.
  50. Yamauchi, J., Omura, I. and Harada, I.: Adhesive and mechanical properties of a new dental adhesive. *J. Dent. Res.*, 63:314, 1984.
  51. Yamashita, A. and Yamami, T.: Procedures for applying adhesive resin(MMA—TBB) to crown and bridge restorations. Part 1. The influence of dental non-precious alloys and the treatment of inner surface of metal to adhesion. *J. Jpn. Prosthet. Dent.*, 26:584, 1982.
  52. Yamashita, A., Kondo, Y. and Fujita, M.: Adhesive strength of adhesive resin PANA VIA Ex to dental alloys. Parts 2. Adhesive strength of precious alloys. *J. Jpn. Prosthodont. Soc.*, 28:1023, 1984.
  53. Yoshida, K., Matsumura, H. and Atsuta,

- M.: Monomer composition and bond strength of light-cured 4-META opaque resin. J. Dent. Res., 69:849, 1990.
54. Yoshida, K., et al.: Effect of adhesive metal primers on bonding a prosthetic composite resin to metals. J. Prosthet. Dent., 69:357, 1993.
55. 치과 접착성 레진의 기초와 임상. p. 69, 치원사역.
56. 신현수, 한동후, 이근우: Silicoating이 수지접합 수복물의 결합력에 미치는 영향에 관한 실험적 연구. 대한치과보철학회지, 27:101, 1989.
57. 임현승, 허성주, 조인호: 도재소부전장관 파절수리시 표면처리 방법에 따른 수복레진의 유지력에 관한 연구. 대한치과보철학회지, 30:73, 1992.
58. 정애리, 방몽숙: 파절된 도재전장관의 표면처리 방법에 따른 수복레진의 접합강도에 관한 연구. 대한치과보철학회지, 29:117, 1991.
59. 정금태, 양재호, 이선형, 정현영: 반복주조된 치과용 합금의 피착면 처리방법에 따른 접착성 수지와와의 접착강도에 관한 실험적 연구. 대한치과보철학회지, 28:53, 1990.

## EXPLANATION OF FIGURES

**Fig. 3.** SEM photomicrographs of surface treated metal specimens( ×2000)

- a ; Specimen treated by alumina blasting only
- b ; Specimen treated by alumina blasting—Sn plating
- c ; Specimen treated by alumina blasting—heating

**Fig. 4.** SEM photomicrographs of surface treated metal specimens( ×700)

- a ; specimen treated by silicone carbide point
- b ; Specimen treated by alumina blasting only
- c ; Specimen treated by alumina blasting—Sn plating
- d ; Specimen treated by alumina blasting—heating

**Fig. 5.** SEM photomicrographs showing bond failure of Silicoater system bonded groups( ×700)

- a ; Specimen treated by alumina blasting only
- b ; Specimen treated by alumina blasting—Sn plating
- c ; Specimen treated by alumina blasting—heating

**Fig. 6.** SEM photomicrographs showing bond failure of Superbond C & B bonded groups ( ×700)

- a ; Specimen treated by alumina blasting only
- b ; Specimen treated by alumina blasting—Sn plating
- c ; Specimen treated by alumina blasting—heating

**Fig. 7.** SEM photomicrographs showing bond failure of Cesead opaque primer bonded groups ( ×700)

- a ; Specimen treated by alumina blasting only
- b ; Specimen treated by alumina blasting—Sn plating
- c ; Specimen treated by alumina blasting—heating

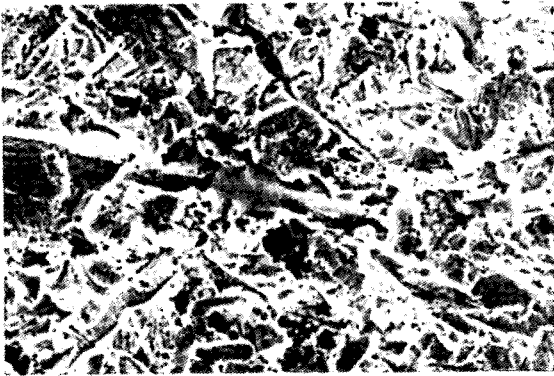


Fig. 3 - a

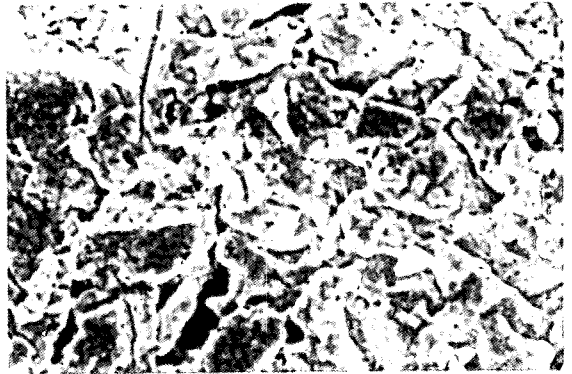


Fig. 3 - b

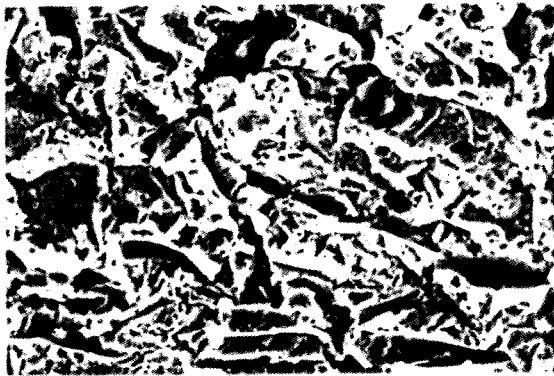


Fig. 3 - c

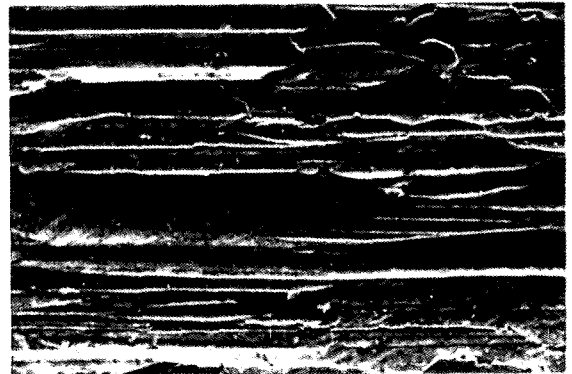


Fig. 4 - a

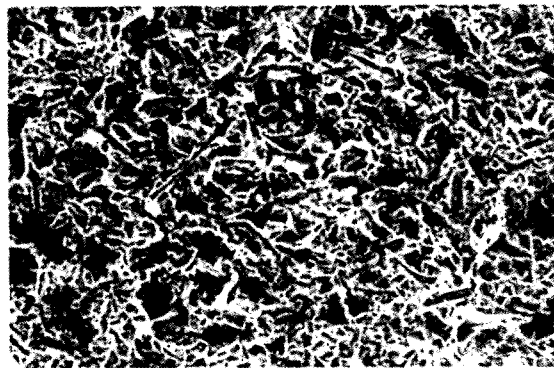


Fig. 4 - b

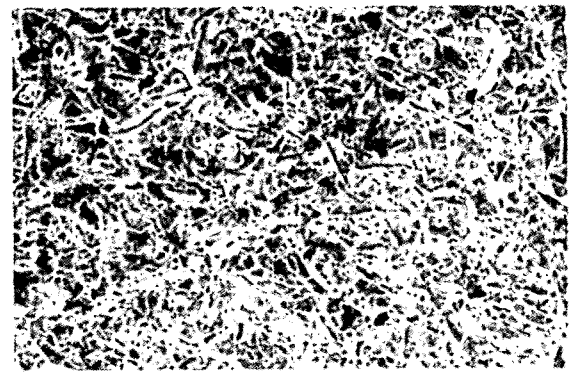


Fig. 4 - c



Fig. 4 - d

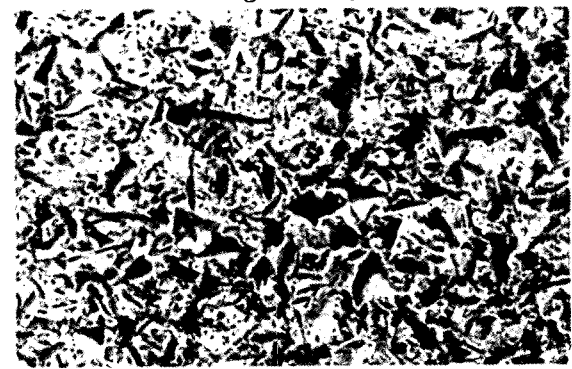


Fig. 5 - a



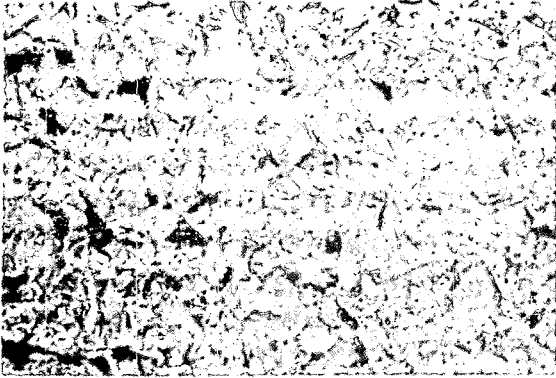


Fig. 5 - b

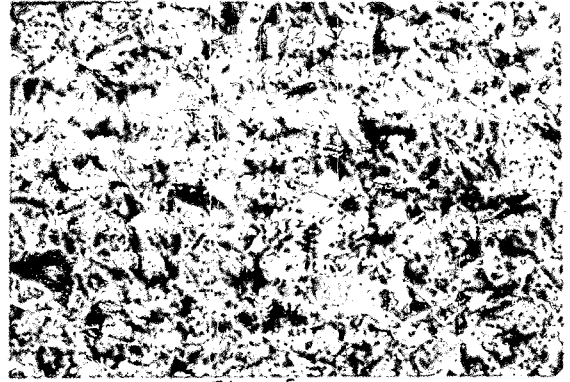


Fig. 5 - c

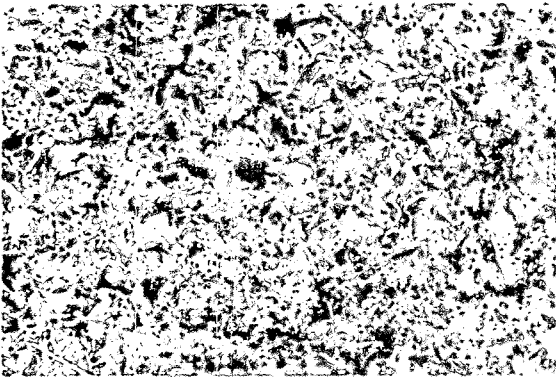


Fig. 6 - a



Fig. 6 - b

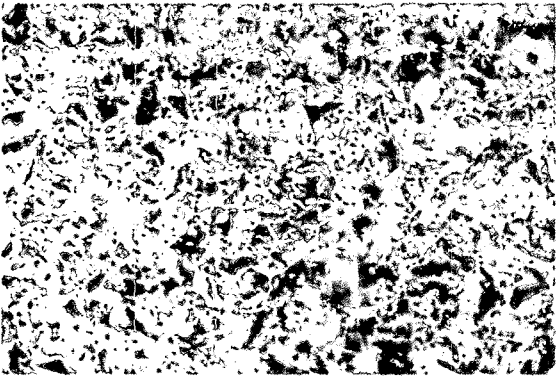


Fig. 6 - c

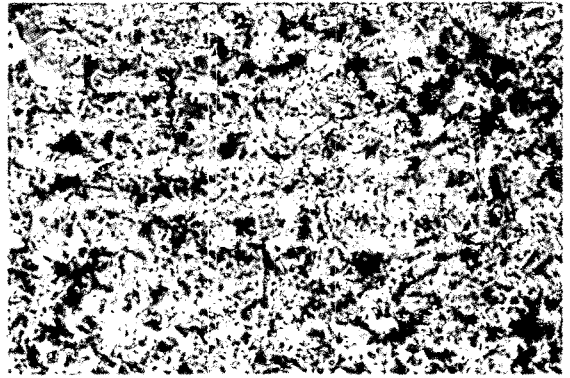


Fig. 7 - a

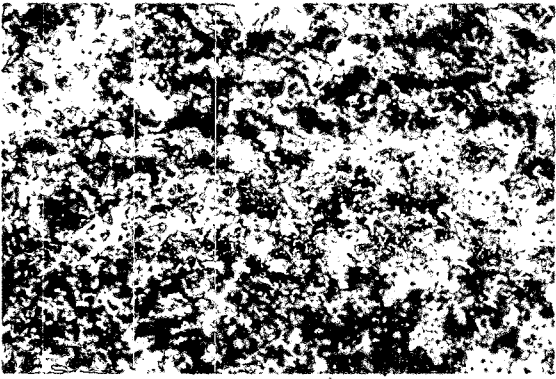


Fig. 7 - b

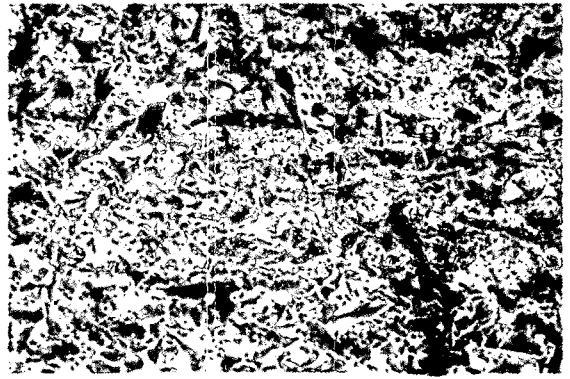


Fig. 7 - c

## A STUDY ON THE ADHESIVE BOND STRENGTH OF COMPOSITE RESIN TO Au-Ag-Cu-Pd ALLOY

Young-Hoon Seol, Chang-Mo Jung, Young-Chan Jeon

*Dept. of prosthodontics, College of Dentistry, Pusan National University*

The purpose of this study was to investigate the effect of various metal surface treatments and adhesive systems on the flexural bond strength of composite resin to Au—Ag—Cu—Pd alloy.

The specimens were divided into nine groups by the combinations of surface treatment methods and adhesive systems. The types of surface treatment in this study were alumina blasting only, alumina blasting—Sn plating, alumina blasting—heating and three kinds of adhesive system used in this study were Silicoater system(Heraeus Kulzer GmbH,Germany), Superbond C & B(Sun Medical Co.,Ltd.,Japan) and Cesead opaque primer(Kurary Co.,Ltd.,Japan).

After surface treatments and adhesive systems were applied, each specimen was built up with Dentacolor composite resin(Heraeus Kulzer GmbH,Germany).

Four—point flexural bond strength was measured by Instron universal testing machine (Model 4301,U.S.A.) and modes of failure were observed by SEM(JEOL,SSM—840A,Japan).

The obtained results were as follows:

1. The group that was bonded with Superbond C & B after alumina blasting—heating showed the highest bond strength with significant difference among the groups, except the group with Cesead opaque primer after alumina blasting—Sn plating( $P < 0.05$ ).
2. In the groups bonded with Cesead opaque primer, there was significant difference only in the bond strength between the alumina blasting—Sn plating group and alumina blasting group, where the former showed a higher bond strength( $P < 0.05$ ).
3. In the groups bonded with Silicoater system, there were no significant differences in bond strength regardless of the surface treatment method( $P < 0.05$ ).
4. In SEM evaluation, the groups of high bond strength, especially bonded with Superbond C & B after alumina blasting—heating and Cesead opaque primer after alumina blasting—Sn plating, revealed mainly cohesive—adhesive failure, whereas the others showed the tendency of adhesive failure.