

# COBALT-CHROMIUM 합금의 표면처리방법에 따른 레진 의치상의 접착강도 및 표면상태에 대한 연구

전남대학교 치과대학 보철학교실 재료학교실\*

방몽숙, 박영준\*

## I. 서론

부분적인 치아 상실이나 유리단 결손은 국소의치에 의해 회복되며, 국소의치는 금속구조물(metal framework)과 인공치를 지지하며 고합압을 하부조직에 전달하는 의치상 레진으로 구성되어 있다.

금속구조물은 기계적 성질 적합도 및 생체 적합성이 우수한 Co-Cr(Cobalt-Chromium) 합금이, 의치상 레진 부분은 물리적 성질, 조작성 등으로 PMMA(polymethymethacrylate) 레진이 임상에서 널리 사용되고 있으나 금속과 화학적으로 결합하지 못하므로 여러 가지 기계적인 형태를 부여하는 등 금속구조물과 의치상 레진 간의 유지력을 증진시키려는 선행들의 연구가 시도되어 왔다.<sup>(1-8)</sup>

그러나 금속구조물과 의치상 레진의 경계부분인 finishing line 부분은 금속의 두께가 다르므로 기능시 응력이 집중되어 파절되기 쉬우며<sup>(9)</sup>, 구강 내에서 흡수성 및 온도변화에 따른 금속과 레진의 열팽창 계수가 다르므로 두 재료사이에 미세한 공간이 생기게 되며 여기에 치태의 부착과 오염으로 인하여 지대치의 치경부 우식, 치주질환 및 변색 등의 원인이 될 수 있다.<sup>(10, 11)</sup>

최근 고분자 재료에 대한 연구가 활발히 진행되어 치과 재료학 분야에 많은 발전이 있었으며 특히 Methacryloxy ethyl trimellitate anhydride, 4-META)이 개발되어 Ni-Cr 합금 및 Co-Cr 합금에 대한 접착력이 보고되고 있다.<sup>(12, 16)</sup> 합금과 레진 간의 효과적인 접착을 위한 금속면의 처리 방법으로 전기 화학적 식각법<sup>(17-21)</sup>, retention bead를 이용하는 방법<sup>(22-27)</sup>, 주조 후 피착면을 식각하거나<sup>(28, 29)</sup> sandblasting하는 방법<sup>(30-32)</sup>, 작은 금속입자로 다공성 피막을 형성하는 방법<sup>(33, 34)</sup>, 산화용액으로 처리하는 방법<sup>(15, 35, 36)</sup> silocoating을 이용하는 방법<sup>(37-47)</sup>, 표면 열처리법<sup>(48, 49)</sup> 주석전석법<sup>(50, 51)</sup>, 및 이온 도금법<sup>(48, 52)</sup> 등이 있으며 합금의 종류와 이용되는 부분에 따라 선택하여 사용할 수 있다.

본 연구는 국소의치 제작시 임상에서 흔히 쓰이는 Co-Cr 합금의 금속구조물과 의치상 레진간의 우수한 접착력을 얻을 수 있는 방법을 모색하기 위해서 Co-Cr 합금의 표면을 sandblasting법, silicoating법, 전기화학적 식각법, 산화용액 처리법 및 retention bead 형성법 등으로 처리하여 금속면 처리방법이 의치상 레진과의 접착력에 미치는 영향을 비교분석하기 위하여 시행되었다.

\* 이 논문은 1994년도 전남대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

Table 1. Materials used in this study

	Products	Components	Manufacturer
Alloy	Remanium	Co-Cr	Bego Co. USA
	Ticonium	Co-Cr	Ticonium Co. USA
Resin	Meta-Dent	4-META(heat-curing)	Sun-Medical Co. Japan
	Meta-Fast	4-META(self-curing)	Sun-Medical Co. Japan

## II. 연구 재료 및 방법

### 1. 연구재료

본 실험에서 금속시편은 국소의치용 금속으로 사용되는 Co-Cr합금인 remanium(Bego Co., U.S.A.)과 Ticonium(Ticonium co., U.S.A.)을 이용하였으며, 레진 시편은 금속과 화학적 접착력을 가지고 있는 것으로 보고된 4-META 접착성 레진으로 열 중합형인 Meta-Dent(Sun Medical Co. Japan)와 자가 중합형인 Meta-Fast(Su Medical Co. Japan)를 사용하였다(Table 1).

### 2. 연구 방법

레진이 접착되는 금속면의 처리 방법에 따라 6개군으로 분류하였는데, 50 $\mu$ m의 산화 알루미늄(Hi-alumina<sup>®</sup>, Shofu, Japan)으로 sandblasting한 군을 1군, 250 $\mu$ m의 산화 알루미늄(cobra, Renfert, Germany)으로 sandblasting하고 silicoating한 군을 3군, 금속 표면을 10% 황산 용액에서 전기화학적 식각처리한 군을 4군, 250 $\mu$ m의 산화 알루미늄으로 sandblasting하고 3% 황산(sulfuric acid)과 1% 과망간산 칼륨(potassium permanganate) 용액에서 산화처리한 군을 5군, 200 $\mu$ m의 bead(Micro-peals, Renfert, Germany)를 형성하고 silicoating한 군을 6군으로 분류하고(Table 2) 각 시편에 접착하였다. 이들 시편을 만능재료시험기(Instron 4302, Instron, England)에서 금속과 의치상 레진간의 접착강도를 측정하였다.

Table 2. Experimental groups

Group	Surface treatment
1	50 $\mu$ m Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> blasting
2	250 $\mu$ m Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> blasting
3	250 $\mu$ m Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + silicoating
4	Electrochemical etching
5	Oxidizing Solution
6	200 $\mu$ m bead + silicoating

#### 1) 시편제작

금속시편은 Remanium과 Ticonium 2종류의 금속을 각 군당 40개씩 총 240개를 제작하였다.

24-gauge sheet wax를 이용하여 30 $\times$ 10 $\times$ 0.05mm의 크기의 납형을 만들고 bead를 형성해야 하는 6군에서는 200m의 bead를 납형 중심부의 bead접착제를 이용하여 부착하였다. 제작된 납형을 통법에 따라 진공매몰하고 주조하였다. 주조된 금속시편의 표면에 부착된 매물제를 제거하기 위하여 가볍게 분사하였으며 초음파세척기에서 10분간 세척하였다. 1군, 2군 및 3군에서는 50 $\mu$ m 또는 250 $\mu$ m의 산화 알루미늄으로 4bar의 압력으로 30초 동안 sandblasting하였으며 3군 및 6군은 sandblasting후 silicoating을 하였으며 4군에서는 시편의 중앙 10 $\times$ 10mm부위를 Oxy-Ethch식각기(Oxydental product Inc, Hillside, New Jersey, U.S.A.)를 사용하여 10% 황산 용액에서 300mA/cm<sup>2</sup>의 전류로 3분간 식각처리하고 18% 염산 용액에 10분간 초음파 세척 후 증류수에 수세하여 건조하였으며 5군은 분사 후 3% 황산과 1% 과망간산칼

를 포함한 산화용액에 2분간 넣어 산화 처리한 후 1분 동안 증류수에서 초음파에 세척하였다. 3군 및 6군은 sandblasting 후 silicoating을 시행하였는데 ethylacetate(Siliclean, kulzer, Germany)에서 시편을 세척한 후 공기 중에서 건조하고 silica용액(Sililink, kulzer, Germany)을 도포하고 300℃로 가열(Silicoater MD, kulzer, Germany)하여 silicoating(Siliseal, kulzer, Germany) 처리 하였다.

금속시편의 중앙 10×10mm 부분에 의치상 레진이 접착되도록 하기 위하여 base plate왁스를 이용하여 10×10×2mm 크기로 납형을 만들었다. 이것을 금속시편중앙에 붙인 후 주위의 왁스를 녹여 고정시킨 다음 flask(samki, Korea)내에 치과용 석고 및 경석을 이용하여 통상의 방법으로 매몰하였다.

경화 후에 flask를 분리하고 끓는 물 고압세척기 및 용매를 사용하여 왁스 찌꺼기를 완전히 제거한 후 레진을 제조회사의 지시에 따라 혼합하여 병상 상태(dough stage)에서 유압식가압기(samki, Korea)로 가압 전입한 후 열 중합형 Meta-Dent는 온성조(Hanau curing unit, Teledyne, U.S.A.)에 넣어 가열 중합시켰으며, 자가중합형 Meta-Fast는 실온에서 경화된 후 분리하였다. 모든 시편을 5℃와 55℃수조에서 30초 간격으로 1000회 thermocycling을 시행하였다.

## 2) 금속과 레진 간의 접착강도 측정

금속과 레진 간의 접착강도는 특별히 제작된 jig를 이용하여 만능재료시험기에서 1 mm/min crosshead speed로 금속시편과 레진이 파절될 때의 인장강도를 측정하였다(Fig. 1).

## 3) 금속표면의 주사전자현미경적 관찰

금속표면의 표면상태를 관찰하기 위하여 주조후 50 μm 및 250m 산화 알루미늄으로 sandblasting한 경우, silicoating한 경우, 전기화학적 식각처리한 경우, 산화 처리한 경우 및 bead를 부착하고 silicoating한 경우의 시편을 주사전자현미경(JSM-5400 JEOL Japan)을 이용하여 관찰하였다.

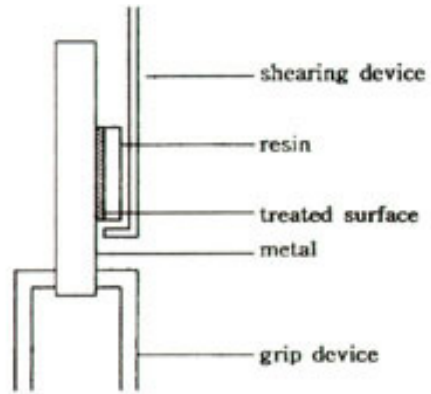


Fig. 1. Schematic drawing of specimen in testing apparatus shearing device resin treated surface metal grip device

## III. 연구결과

### 1. 접착강도

각 군에서 측정된 thermocycling후의 금속과 레진 간 접착강도의 평균값 및 표준편차와 각 군간의 비교 분석은 ANOVA와 Duncan 다중비교검증으로 하였으며 그 결과는 다음과 같다.

Remanium과 열 중합형 Meta-Dent를 접착시킨 경우 1군은 22.21±4.20kgf, 2군은 20.65±3.83kgf, 3군은 21.55±2.17kgf, 4군은 18.00±7.38kgf, 5군은 8.36±2.19kgf 및 6군은 33.84±7.92 kgf를 나타내어(Table 3) 금속과 레진의 접착 강도의 크기는 6군이 1군, 3군, 2군 및 4군보다 높게 나타났으며 (P<0.05), 1군, 3군, 2군 및 4군들 사이에는 통계학적으로 유의한 차이가 없었다.(P>0.05)(Table 4) Remanium과 Meta-Fast를 접착시킨 경우 1군은 19.99±5.23kgf, 2군은 16.69±1.50kgf, 3군은 24.58±2.86kgf, 4군은 17.49±1.50kgf, 5군은 14.83±3.35kgf, 4군은 17.49±5.77kgf, 5군은 14.83±3.35 kgf, 6군은 29.85±4.43 kgf를 나타내어(Table 3) 금속과 레진의 접착 강도의 크기는 6군이 3군과 1군, 4군, 2군 및 5군들보다 높게 나타났으며 (P<0.05), 1군, 4군, 2군 및 5군들 사이에는 통계학적으로 유의한 차이가 없었다.(P>0.05)(Table 4)

Table 3. Mean shear bond strength(Kgf)between metal and resin

Group	N	Remanium		Ticonium	
		META-DENT	META-FAST	META-DENT	META-FAST
		MEAN(SD)	MEAN(SD)	MEAN(SD)	MEAN(SD)
1	7	22.21(4.20)	18.99(5.23)	22.13(2.27)	17.22(5.98)
2	7	20.65(3.83)	16.69(1.50)	20.83(5.54)	17.14(2.93)
3	7	21.55(2.17)	24.58(2.86)	21.07(3.01)	29.16(5.88)
4	7	18.00(7.38)	17.49(5.77)	14.27(3.40)	12.15(3.80)
5	7	8.36(2.19)	14.83(3.35)	5.39(1.66)	6.44(2.31)
6	7	33.84(7.92)	29.85(4.43)	33.88(7.83)	37.74(9.11)

SD : Standard deviation

Table 4. Duncan's multiple range test for bond strength : Kgf

RD		RF		TD		TF	
Group	Duncan Grouping	Group	Duncan Grouping	Group	Duncan Grouping	Group	Duncan Grouping
6	A	6	A	6	A	6	A
1	B	3	B	1	B	3	B
3	B	1	C	3	B	1	C
2	B	4	C	2	B	2	C
4	B	2	C	4	D	4	E
5	C	5	C	5	E	5	E

The same letter is not significantly different.

R : Remanium      T : Ticonium

D : Meta-Dent      F : Meta-Fast

Ticonium과 Meta-Dent로 접착시킨 경우 1군이 22.13±2.27kgf, 2군은 20.83±5.54kgf, 3군이 21.07±3.01kgf, 4군이 14.27±3.40kgf, 5군이 5.39±1.66kgf, 6군이 33.88±7.83kgf 를 나타내어 (Table 3) 금속과 resin의 접착강도의 크기는 6군, 1군, 3군 및 2군과 4군, 5군의 순으로 나타났으나 1군, 3군 및 2군들 사이에는 유의한 차이가 없었다.(P>0.05)(Table 4)

Ticonium과 Meta-Fast를 접착시킨 경우에는 1군이 17.22±5.98kgf, 2군은 17.14±2.93kgf, 3군이 29.16±5.88kgf, 4군이 12.15±3.80kgf, 5군이 6.44±2.31kgf, 6군이 37.74±9.11kgf의 접착력을 나타내어(Table 3) 접착력의 크기가 6군, 3군, 1군 및 2군과

4군 및 5군의 순으로 나타났으며 1군 및 2군과 4군 및 5군들 사이에는 유의한 차이가 없었다.(P>0.05)(Table 4)

레진의 종류에 관계없이 접착력은 6군, 3군, 1군 및 2군과 4군, 5군의 순으로 나타났으며(P<0.05) 1군과 2군간에는 유의한 차이가 없었다.(P>0.05)(Table 5)

각 군에 관계없이 금속과 레진의 결합강도는 Remanium과 Meta-Dent, Remanium과 Meta-FAST, Ticonium과 Meta-Dent 및 Ticonium과 Meta-FAST의 순서로 나타났으며 금속의 종류에 따른 접착강도는 유의한 차이가 없었다.(P>0.05)(Table 5)

Co-Cr 합금과 접착성이 없는 열 중합 레진인

Table 5. Two-way ANOVA and Duncan's multiple range test for variable : Kgf

Group	MEAN	Duncan grouping	N	ANOVA	
				F Value	Pr>F
				72.27	0.0001
6	33.833	A	28		
3	24.094	B	28		
1	20.140	C	28		
2	18.831	C	28		
4	15.480	D	28		
5	8.758	E	28		
Material				1.38	0.2523
RD	20.773	A	42		
RF	20.408	A	42		
TD	19.979	A	42		
TF	19.598	A	42		
Group×Material				8.82	0.0001

Means with the same letter are not significantly different.

Vertex(Vertex Co., U.S.A.) 및 자가중합 레진 Coe-cure(Coe-cure Co., U.S.A.)를 사용한 경우 Vertex는 flask내에서 석고와 시편을 분리할 때 3군 및 6군을 제외한 모든 군에서 레진과 금속이 분리되었으며 자가중합 레진은 thermocycling도중 6군을 제외한 1군, 2군, 4군 및 5군에서 금속과 레진이 분리되어 본 실험에서 제외하였다.

## 2. 금속표면의 주사전자 현미경적 관찰

50 $\mu$ m의 산화알루미늄으로 sandblasting한 1군에서는 예리하고 미세한 요철구조가 관찰되었으며(Figs. 2, 8), 250 $\mu$ m의 산화알루미늄으로 분사한 2군 및 3군에서는 1군보다 흠이 길고 넓게 파여 있었으며 예리한 향상을 나타내었고(Figs. 3, 4, 9 및 10) 금속표면을 전기화학적으로 식각처리한 4군에서는 수지상 결정 구조 사이에 전반적으로 식각된 양상을 나타냈다.(Figs. 5, 7) 산화처리한 5군에서는 전기화학적 식각처리한 군과 유사하게 관찰되었으며(Figs. 6, 12), 금속표면에 bead를 형성한 6군에서는 구형의 bead모양이 관찰되었으며 매몰제 제거시 사용한 것으로 보이는 예리하고 미세한 요철 구조가(Figs. 7, 13) 관찰되었다.

## V. 총괄 및 고안

국소의치의 금속구조물로 사용되는 Co-Cr합금은 기계적 성질이 우수하며 금합금에 비해 가볍고 값이 저렴하므로 임상에서 널리 사용되고 있으나 PMMA레진과 접착력이 없으므로 loops, bars, nailheads, perforated mesh, undercut finish line, open lattice, beads 등의 기계적인 유지장치를 사용하게 된다<sup>(1-3)</sup>. 그러나 금속과 레진의 기계적인 접착은 교합력, 구강내의 온도변화 등에 의하여 간격이 발생되어 오염되기 쉽고 또한 치태의 부착 등으로 인하여 불쾌할 뿐만 아니라 의치상 레진의 박리, 파손등을 임상에서 자주 경험할 수 있으며 임상 적용에 있어서 큰 문제점으로 지적되고 있으므로 이러한 점을 해결하기 위하여 금속면을 기계적인 방법 및 화학적인 방법으로 처리하여 의치상 레진과의 접착력을 증가시키려는 연구가 진행되고 있다<sup>(7-11)</sup>.

금속에 대한 레진의 접착이 금속면의 기계적인 처리인 sandblasting은 산화알루미늄에 의하여 금속의 표면에 기계적인 요철 및 미세한 균열을 만들며<sup>(9)</sup> 금속찌꺼기를 기계적으로 제거함으로써 wettability를 증진

시킬 뿐 아니라 금속 표면에서 반사되는 전자가 여러 화학 반응에 관여하여 레진과의 접착강도를 증가시킨다<sup>(38, 41)</sup>.

Silicoating 방법은 1984년 Musil과 Tiller<sup>(37)</sup>에 의해 소개되었는데 처음에는 veneer 레진을 금속에 결합시키기 위해 개발되었으나 현재는 모든 치과용 합금에 이용하여 접착강도를 증가시킬 수 있다<sup>(26, 38)</sup>. 금속면을 우선 50 $\mu$ m 내지 250 $\mu$ m 크기의 입자로 sandblasting하는데 비귀금속의 경우 30초간 처리하면 화학적으로 활성화가 증가된 표면이 형성된다<sup>(39)</sup>. 그후 Siliclean으로 sandblasting한 면을 세척하여 Siliclean으로 sandblasting한 면을 세척하여 Silicoater에 위치시키므로 SiOx-C층을 형성하여 금속산화막과 화학적 결합을 하여 Silane을 표면에 도포하여 레진과 화학적 결합을 하며 Silane을 표면에 도포하여 레진과 화학적 결합이 가능하게 된다. SiOx-C층에 탄소 또는 수산화기가 첨가되면 금속 피착면은 덜 단단하고 탄성이 생기며 온도 변화에 따른 변형과 응력을 분산시킴으로써 레진과 금속간의 접착소실을 막아 준다고 한다<sup>(39, 42)</sup>.

전기화학적 식각 및 산화용액을 이용한 방법은 금속 표면에 산화막을 형성하여 레진과의 접착력을 증가시키는 방법으로, 1976년에 Dunn과 Resibick<sup>(17)</sup>이 vitallium에 ceramic coating을 하기 위하여 치과에서 처음 이용하였으며 Tanaka<sup>(14)</sup> 등이 레진 전장 주조관 제작시 Ni-Cr 합금 표면을 전기화학적 식각시켜 retention beads 대신 레진과의 접착을 증진시키기 위하여 사용한 이후 Thompson 등<sup>(18)</sup>은 전기화학적 식각법을, Barzilay 등<sup>(18)</sup>과 Kondo 등<sup>(36)</sup>은 산성 용액을 이용한 표면 처리 등에 관하여 연구하였으며 또한 Tanaka 등은 질산 용액에 담금으로써 산화막 형성에 의한 접착강도의 증가를 얻으려 하였으나, 내수성 등의 문제로 인하여 과망간산 칼륨이 첨가된 황산 용액에서 만약 과도하게 산화막이 형성된다면 오히려 접착력의 감소를 가져올 수 있다고 하였다.

국소의치 금속구조물로 가장 많이 사용하고 있는 Co-Cr합금은 PMMA레진과 열팽창계수가 다르며 기능성 응력이 집중되어 파손되기 쉬우므로 금속과 보다 강력한 접착력을 가진 4-META 레진이 개발되었다. 4-META 레진은 치질과의 접착을 목적으로 개발되었

으나 충전재, 교정용 bracket의 접착 및 치면열구전색 등에 사용되며 치과용 합금인 Co-Cr 합금에 대해 우수한 접착력을 가지고 있다고 보고되었다.

본 연구에서 Co-Cr 합금인 Remanium과 Ticonium을 사용하여 6종류의 금속면 처리를 한 후 접착성 열 중합형인 Meta-Dent와 접착성 자가중합형인 Meta-Fast로 접착하여 금속처리면 방법에 따른 접착강도를 측정하여 본 결과 bead와 silicoating 처리한 6군이 33,833Kgf, 250 $\mu$ m 산화 알루미늄 분사 후 silicoating 처리한 1(20,14Kgf), 2군(18,83Kgf) 및 전기화학적 식각 및 산화 용액 처리한 4(15,480Kgf), 5군(8,758Kgf)보다 높은 접착 강도를 나타내었다.

Brudvik<sup>(27)</sup>은 약간 거리가 적절하다면 bead만으로도 충분한 결합력을 얻을 수 있다고 하였으며 Jones 등<sup>(26)</sup>은 레진과 금속간의 접착력이 bead를 부여했을 경우 silicoating을 사용했을 때보다 높다고 하였으나, Barzilay 등<sup>(25)</sup>은 silicoating을 이용한 화학적 접착방법이 bead를 이용한 기계적인 접착력보다 우수하다고 하였으며 최와 방<sup>(45)</sup>은 silicoating을 이용한 화학적 접착강도가 bead를 이용한 기계적인 결합보다 더 우수하다고 하였으며, 37 $^{\circ}$ C 수중에서 3일간 보관한 경우 bead를 부여한 군과 silicoating군간의 접착강도는 서로 비슷하였으나 5 $^{\circ}$ C와 55 $^{\circ}$ C 수조 속에서 1000회 thermocycling한 후에는 bead만 형성한 군이 상대적으로 감소한다고 하였다.

본 실험은 bead를 형성하고 silicoating한 후 5 $^{\circ}$ C와 55 $^{\circ}$ C 수조 속에서 1000회 thermocycling하였는데 bead와 silicoating처리한 군이 silicoating만 한 군보다 접착강도가 높게 나타난 bead와 같은 기계적인 유지장치와 함께 사용하면 더 높은 접착강도를 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 bead를 균일하게 일정한 간격으로 부착하는 것이 어려우며 금속의 두께가 얇은 쪽이 두꺼운 부위를 향하여 변형이 일어날 수 있으므로 금속의 두께에 관하여 고려하여야 한다. silicoating처리한 3군(24,094kgf)과 6군(33,833kgf)이 1군(20,140kgf), 2군, 4군 및 5군보다 비교적 높은 접착력을 나타내어 silicoating이 우수한 금속면 처리 방법이라고 생각되며 silicoating시 접착력을 증가시키기 위하여 기계적인 유지장치의 사용에 대한 연구도

필요하다고 생각된다.

William과 Wiltshire<sup>(28)</sup>에 의하면 금속합금에서 sandblasting을 이용할 때 110 $\mu$ m나 250 $\mu$ m가 50 $\mu$ m을 사용한 경우보다 더 높은 접착강도를 보인다고 하였으나 Peutzfeldt와 Asmussem<sup>(29)</sup>은 Co-Cr 합금에서 최와 방<sup>(45)</sup>은 Ni-Cr 합금에서 산화 알루미늄 입자 크기가 접착강도에 영향을 미치지 않는다고 하였다.

본 실험에서 50 $\mu$ m의 산화 알루미늄을 사용한 1군과 250 $\mu$ m의 산화 알루미늄을 사용한 2군이 통계학적으로 유의한 차이가 없었는데 표면이 단단한 비귀금속 합금에서는 입자 크기가 표면적을 넓히는데 큰 영향을 주지 않는 것으로 생각된다.

Zurasky와 Duke<sup>(7)</sup>는 Ni-Cr 합금의 표면을 전기화학적 식각처리한 군과 bead처리한 군에 의치상 레진을 접착시켰을 때 전기화학적 식각 처리한 군이 bead 처리한 군보다 접착력이 증가한다고 하였으며 전기화학적 식각처리를 이용하여 약간거리가 부족한 경우에도 인공치 배열을 위한 충분한 공간을 제공하여 줄 수 있다고 하였다.

본 실험에서는 bead 부여 후 silicoating을 한 6군이 전기화학적 식각처리한 4군과 통계학적으로 유의한 차이가 있었으며 6군은 2배 높은 접착력을 나타내었는데 이것은 bead만 부여한 경우와 비교해볼 때 bead 부여 후 silicoating했기 때문으로 생각된다. 이는 silicoating이 전기화학적 식각처리보다 높은 강도를 줄 수 있는 표면처리라는 Musil과 Tiller<sup>(37)</sup>, Peutzfeldt 및 Asmussem<sup>(29)</sup>의 보고와 일치한다고 생각된다. 본 실험에서 5 $^{\circ}$ C와 55 $^{\circ}$ C수조에서 1000회 Thermocycling하였는데, 이것에 대해서 silicoating은 저항성이 있고 습한 환경에 잘 견디며 silicate layer가 수분을 흡수하지 않으나 전기화학적 식각처리는 저항성이 없으며 술식이 대단히 예민하므로 접착강도가 더욱 낮아지게 되었을 것으로 생각된다<sup>(29, 37)</sup>. 또한 전기화학적 식각처리한 4군의 접착력이 sandblasting만 시행한 1군과 2군보다 낮게 나타났는데 전기화학적 식각처리는 복잡한 장비와 처리과정을 거쳐야 하므로 접착력을 증가시키기 위한 금속면 처리 방법은 sandblasting이 보다 효율적인 방법으로 생각

된다.

3% 황산과 1% 과망간산칼륨 용액에서 산화처리한 5군은 가장 낮은 결합강도를 나타냈는데 Ni-Cr 합금은 산화용액에서 처리하여 충분한 접착력을 얻을 수 있으나 Co-Cr 합금은 50 $\mu$ m snablasting 만으로 충분한 접착강도를 얻을 수 있으며 산화처리한 Co-Cr 합금은 산화처리하지 않는 경우보다 더 낮은 접착력을 나타낸다는 Tanaka 등<sup>(15, 52)</sup>의 보고와 일치하였다. 이것은 과망간산칼륨이 포함된 산화용액으로 산화처리하는 경우 1일 이상 방치하면 과망간산칼륨이 manganate dioxide로 변화되어 pH의 변화에 따라 산화의 정도를 조절하기 때문인 것으로 생각된다.

한편 주사전자현미경적 관찰 결과 50 $\mu$ m의 산화 알루미늄으로 sandblasting한 군에서는 예리하고 미세한 요철 구조가 관찰되었고 250 $\mu$ m의 산화 알루미늄으로 sandblasting한 2군 및 3군에서는 50 $\mu$ m의 경우보다 홈이 깊고 넓게 파여 있었으며 예리한 향상을 나타내었다. 금속표면을 전기화학적으로 식각처리한 군에서는 수지상 결정 구조 사이에 전반적으로 식각된 양상을 나타냈다. 산화처리한 군에서는 전기화학적 식각처리한 군과 유사하게 관찰되었으나 불충분한 식각상태를 나타내었다. 금속 표면에 bead를 형성한 군에서는 구형의 bead 모양이 관찰되었으며 매몰제 제거시 사용한 것으로 보이는 예리하고 미세한 요철구조가 관찰되었다. 이를 각 군의 결합력과 비교해 볼 때 Co-Cr 합금에서 bead등의 기계적인 유지 장치 및 sandblasting으로 금속 표면을 처리하는 것이 다른 방법보다 우수하며 silicoating시 접착력을 증진시켜 주는 것으로 생각되며 금속면의 처리방법에 따른 금속 표면의 정량적 및 정성적 분석에 대한 연구가 필요하다고 생각된다.

본 연구에서 Co-Cr계 합금인 Remanium과 Ticonium 및 4-META 레진인 Meta-Dent와 Meta-Fast를 사용하였는데 Yasuda등<sup>(13)</sup>은 4-META coating system이 dough system 보다 높은 접착력을 가진다고 보고하였으나 본 실험에서 접착력을 가진다고 보고하였으나 본 실험에서 접착력의 크기는 Remanium과 Meta-Dent, Remanium과 Meta-

Fast, Ticonium과 Meta-Dent 및 Ticonium과 Meta-Fast 순으로 나타났으나 통계학적으로 유의한 차이가 없었다. 이것은 동일한 성분의 금속과 레진을 사용하였으며 Meta-Fast를 Meta-Dent와 같은 방법으로 병상 상태(dough stage)에서 유입하였으므로 금속면을 단량체가 충분히 적시지 못한 것으로 생각된다. 그러나 일반적으로 열중합형이 자가중합형보다 더 안정성이 있으므로 사용에 따른 구강 조직의 적합상태에 관해서는 장기적인 관찰이 필요하다고 생각된다.

4-META를 함유하지 않은 열중합레진인 Vertex는 deflasking 후 석고로부터 시편을 분리하기 위하여 시편 하부에 힘을 가한 경우 금속과 레진이 분리되었으며 자가중합레진인 Coe-Cure는 thermocycling 도중에 탈락하여 접착 강도를 측정할 수 없었다. 그러나 4-META 레진인 Meta-Dent와 Meta-Fast는 금속과 강한 접착을 하고 있는 것으로 나타났다. 이상의 결과는 국소의치 금속구조물인 Co-Cr 합금에 접착성 레진인 Meta-Dent와 Meta-Fast를 접착시킴으로 의치상 레진의 바리, 우식, 치주병등의 구강내 오염을 방지할 수 있다고 생각되면 Co-Cr합금과 의치상 레진간의 접착력을 증진시키기 위하여 표면 처리 및 접착 방식에 관한 연구가 있어야 할 것으로 생각된다.

## V. 결론

본 연구는 Co-Cr 합금인 Remanium과 Ticonium의 금속 표면처리방법에 따른 의치상레진간의 접착강도를 알아보기 위하여 금속 표면을 50 $\mu$ m의 산화 알루미늄으로 sandblasting한 군을 1군과, 250 $\mu$ m의 산화 알루미늄으로 sandblasting한 군을 2군, 250 $\mu$ m의 산화 알루미늄으로 sandblasting하고 silicoating한 군을 3군, 전기화학적 식각처리한 군을 4군, 산화용액으로 처리한 군을 5군, bead를 부여하고 silicoating한 군을 6군으로 분류하여 금속면을 주사전자현미경으로 관찰한 후 모든시편에 4-META 레진으로 열 중합형인 Meta-Dent와 자가중합형인 Meta-Fast를 접착하여 5 $^{\circ}$ C와 55 $^{\circ}$ C 수조에서 30초 간격으로 1000회

thermocycling한 경우 4-META 의치상 레진과 금속간의 접착강도를 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 4-META레진인 Meta-Dent 및 Meta-Fast는 Co-Cr 합금과 우수한 접착강도를 나타내었다.
2. 금속과 레진의 접착강도는 6군, 3군, 1군 및 2군, 4군, 5군의 순이었으며 1군 및 2군 사이에는 통계학적으로 유의한 차이는 인정되지 않았다.
3. Co-Cr 합금인 Remanium과 Ticonium은 Meta-Dent 및 Meta-Fast와 접착강도에 있어서 차이가 없었다.
4. 금속시편의 주사전자현미경적 소견은 1군, 2군 및 3군에서 예리한 요철 구조를 보였으며 4군 및 5군은 식각된 양상을 보였다.
5. Sandblasting에 의한 금속면 처리가 전기화학적 식각 및 산화용액에 의한 것보다 강력한 접착강도를 나타내었다.

## 참 고 문 헌

1. Morrow RM, Rudd KD, Eissman HF : Dental Laboratory Procedures : Removable Partial Dentures. St. Louis, 1980, The C.V. Mosby Co., vol 3. pp 234-249.
2. Henderson D, Steffel VL, McCracken's removable partial prosthodontics. 6th ed. St. Louis, The C.V. Mosby Co., 1981. p. 108.
3. Boucher JI, Renner RP, Treatment of Partially Edentulous Patients. St. Louis, 1982, The C.V. Mosby Co., pp 52-55.
4. O'Brien WJ, Ryge G : an outline of dental materials, Philadelphia, W.B. Saunders Co., 1978. p. 79.
5. Dunny JA, King GE : Minor connector designs for anterior acrylic resing bases : a preliminary study. J.Prosthet. Dent., 1975, 34 : 496.



6. Garfield RE : An effective method for relining metal-based prostheses with acid etch technique. *J. Prosthet. Dent.*, 1984, 51 : 719.
7. Zurasky JE, Duke ES : Improved adhesion of denture acrylic resins to base metal alloys. *J. Prosthet. Dent.*, 1987, 57 : 520.
8. Brown DT, Deshardins RP, Chao EY : Fatigue failure in a acrylic resin retaining minor connections. *J. Prosthet. Dent.*, 1987, 58 : 329.
9. Craig RG, Peyton FA : Strain on the framework of a Mandibular Free-End Saddle Partial Denture Under Load. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1967, 1 : 263.
10. Jacobson TE, Chang JC, Keri PP, Watanabe LG : Bond strength of 4-META acrylic resin denture base to cobalt chromium alloy. *J. Prosthet. Dent.*, 1988, 60 : 570.
11. Jacobson TE : The significance of adhesive denture base resin. *Int. J. Prosthodont.*, 1989, 2 : 163.
12. Mogi T : Studies on adhesion of methacrylic resin to cobalt-chromium alloy for denture base. *J. Japan Prosthodont. Soc.*, 1979, 23 : 600.
13. Yasuda N, Sasaki M, Mogi T, Ai M : te application of adhesive resins containing 4-META in metal based prostheses. part 1 : a logical background and the basic studies on 4-META. *Rev Japan Dent.*, 1980, 50 : 33.
14. Tanaka T, Nagata K, Takeyama M, Atsuta M, Nakabayashi N, Masuhara E : 4-META opaque resin-A new resin strongly adhesive to nickel-chromium alloy. *J. Dent. Res.*, 1981, 60 : 1697.
15. Tanaka T, Fujiyama E, Shimizu H, Takaki A, Atsuta M : Adhesion fixed partial dentures. *J. Prosthet. Dent.*, 1986, 55 : 456.
16. Takeyama M : Adhesions between new self-curing resin and denture base alloys. *J. Stomatol. Soc. Japan*, 1986, 61 : 129.
17. Dunn B, Resbick HM : Adherence of ceramic coating on chromium-cobalt structures. *J. Dent. Res.*, 1976, 55 : 328.
18. Tanaka T, Atsuta M, Uchiyama Y, Kawashima I : Pitting corrosion for retaining acrylic resin facings. *J. Prosthet. Dent.*, 1979, 43 : 282.
19. Thompson VP, Del Castillo E, Livaditis GJ : Resin bond to electrolytically etched nonprecious alloys for resin bonded prosthesis. *J. Dent. Res.*, 1981, 60(Special issues A) : 327(Abstr. No. 265).
20. Livaditis GJ, Thompson VP : Etched castings. An improved mechanism for resinbonded retainers. *J. Prosthet. Dent.*, 1982, 57 : 47.
21. Thompson VP, Del castillo E, Livaditis GJ : Resin bond to electrolytically etched nonprecious alloys. *J. Prosthet. Dent.*, 1983, 58 : 771.
22. La Barre EE, Ward HE : An alternative resin-bonded restoration. *J. Prosthet. Dent.*, 1984, 52-247.
23. Taleghani M, Leinfelder KF, Taleghani AM : An alternative to cast etched retainers. *J. Prosthet. Dent.*, 1987, 58 : 424.
24. Shue SL, Nicholls JI, Townsind JD : The effect of metal retentive designs on resin veneer retention. *J. Prosthet. Dent.*, 1987, 58 : 297.
25. Barzilay I, Mayers ML, Cooper LB, Graser GN : Mechanical and chemical retention of laboratory cured composite to metal surfaces. *J. Prosthet. Dent.*, 1988, 59 : 131.
26. Jones RM, Moore BK, Goodacre CJ, Munoz-Viveros CA : Microleakage and shear bond strength of resin and porcelain veneers bonded to cast alloys. *J. Prosthet. Dent.*, 1991, 65 : 221.
27. Brudvick JS : *Dental laboratory Procedures : complete Dentures*. St. Louis, 1980 The DV Mosby Co. vol 1, p 457.
28. Livaditis GJ : A chemical etching system for creating micromechanical retention in resin-

- bonded retainers, J. Prosthet. Dent., 1986, 56 : 181.
29. Peutzfeldt A, Asmussen E : Silicoating : Evaluation fo a new method of bonding composite resin to metal, Scand J Dent Res 1988, 96 : 171.
  30. William A, Wiltshire B : Tensile bond strengths of various alloy surface treatments for resin-bonded bridges. Quint. Dent Technol 1986, 10 : 227.
  31. El sherif MH, El Messery A, Halhoul MH : The effects of alloy surface treatments and resins on the retention fo resinbonded retainers. J. Prosthet. Dent., 1991, 65 : 782.
  32. 정금태, 양재호, 이선형 정현영 : 반복주조된 치과용 합금의 피착면 처리방법에 따른 접착성 수지와와의 접착강도에 관한 실험적 연구. 대한치과보철학회지. 1990, 28 : 53.
  33. Hanson GH, Gibbon WM, Shimizu H : Bonding bases coated with porous metal powder : A compariosn with foil mesh, Am J Ortho. 1983, 83 : 1.
  34. Stokes AN, Tidmarsh BG : Porous metal coating-a microretentive alternative to etched metal prosheses. Quint. Int. 1987, 18 : 675.
  35. Yamashita A, Yamami S, Ishii M, Yamaguchi T, Uramoto T : Procedure for applying adhesive resin(MMA-TBB) to crown and bridge restoration. J. Jpn. Pros. Soc., 1982, 26 : 1118.
  36. Kondo Y, Uramoto T, Yamashita A : Adhesive strength of adhesive resin PA-NAVIA EX to dental alloy : Part 1, Adhesive strength of Ni-Cr alloys. J. Jpn. Prostho. Soc. 1984, 28 : 587.
  37. Musil R, Tiller HJ : Die molekulare Kopplung der Kunststoff-Verblendung an die legierungsOberfl che. Dental labor XXXII, Heft : 1155, 1984.
  38. Twesme DA, Lacefield WR, O' Neal SJ : Effect of silicoating and etching no alloycomposite bonding. J. Dent. Res. 1986, 65 : 314,(Abstract)% 1304.
  39. Creugers NHJ, Welle PR, Vrijhoef MMA. : Four bonding system for resin-retained cast metal prostheses. Dent Mater 1988, 4 : 85.
  40. Re GJ, Kasier DA, Malone WFP, Garcia-Godoy F : Shear bond strengths and scanning electron microscope evaluation of three different retentive methods for resin-bonded retainers. J. Prosthet. Dent., 1988, 59 : 568.
  41. 신현수, 한동후, 이근우 : Silicoating이 수지접합 수복물의 결합력에 미치는 영향에 관한 실험적 연구. 대한치과보철학회지 1989, 27 : 101.
  42. Garcia-Godoy F, Kaiser DA, Malone WFP, Hubbard G : Shear bond strength of two resin adhesives for acid-ethched metal prostheses. J. Prosthet. Dent., 1991, 65 : 787.
  43. Hansson O : The Silicoater technique for resin-bonded prestheses : Clinical and laboratory procedures. Quint. Int. 1989, 20 : 85.
  44. 林 榮, 河村訓陸, 岩井正彦, 加 治正, 長谷川二郎 : シリコーター法による 金屬と レジンの接着 強 きの 評價, 愛院大齒誌, 1989, 25 : 170.
  45. 최낙준, 방몽숙 : 레진전장관의 금속면 처리방법이 레진과 금속간 접착강도에 미치는 영향. 대한치과보철학회지. 1994, 32 : 471.
  46. Caeg C, Leinfelder KF, Lacefield WR, Bell W : Effectiveness of a method used in bonding resins to metal. J. Prosthet. Dent., 1990, 64 : 37.
  47. Veen JH, Bronsdijk AE, Slager AP, Poel ACM, Arends J : Tensile bond strength of Comspan resin to six differently treated metal surface. Dent. Master, 1988, 4 : 272.
  48. Tanaka T, Nagata K, Takeyama M, Nakabayashi N, Masugara E : Heat treatment of gold alloy to get adhesions with resins. J. Jps. Soc. Dent. Appar. Mater., 1980, 21 : 96.
  49. 山下 敦 : 치과접착성 레진의 기초와 임상(하권),

- Quintessence 출판주식회사, Tokyo, 1983.
50. Watanabe F, Powers JM : In vitro bonding of prosthodontic adhesive to dental alloys. J. Dent. Res., 1988, 67 : 479.
51. Tanaka T, Hirano M, Kawahara M, Matsumura H, Atsrta M : A new ion-coating surface treatment of alloy for dental adhesive resin. J. Dent. Res., 1988, 67 : 1376.
52. Tanaka T, Atsuta M, Nakabayashi N, Masuhara E : Surface treatment of gold alloys for adhesion. J. Prosthet. Dent., 1988, 60 : 271.

## Explanation of figures

Fig. 2. SEM photomicrograph showing the Rermanium surface sandblasted with 50 $\mu\text{m}$  aluminium oxide.

A $\times$ 500

B $\times$ 1000

Fig. 3. SEM photomicrograph showing the Rermanium surface sandblasted with 250 $\mu\text{m}$  aluminium oxide.

A $\times$ 500

B $\times$ 1000

Fig. 4. SEM photomicrograph showing the Rermanium surface and sandblasted with 250 $\mu\text{m}$  aluminium oxide.

A $\times$ 500

B $\times$ 1000

Fig. 5. SEM photomicrograph showing the Rermanium surface electrolytically etched.

A $\times$ 500

B $\times$ 1000

Fig. 6. SEM photomicrograph showing the Rermanium surface treated with oxidizing solution.

A $\times$ 500

B $\times$ 1000

Fig. 7. SEM photomicrograph showing the Rermanium surface beaded with 200 $\mu\text{m}$  retention structure.

A $\times$ 35

B $\times$ 150

Fig. 8. SEM photomicrograph showing the Ticonium surface sandblasted with 50 $\mu\text{m}$  aluminium oxide.

A $\times$ 500

B $\times$ 1000

Fig. 9. SEM photomicrograph showing the Ticonium surface sandblasted with 250 $\mu\text{m}$  aluminium oxide.

A $\times$ 500

B $\times$ 1000

Fig. 10. SEM photomicrograph showing the Ticonium surface silicated and sandblasted with 250 $\mu\text{m}$  aluminium oxide.

A $\times$ 500

B $\times$ 1000

Fig. 11. SEM photomicrograph showing the Ticonium surface electrolytically etched.

A $\times$ 500

B $\times$ 1000

Fig. 12. SEM photomicrograph showing the Ticonium surface treated with oxidizing solution.

A×500

B×1000

Fig. 13. SEM photomicrograph showing the Ticonium surface beaded with 200 $\mu$ m retention structures.

A×35

B×150

사진부도 1

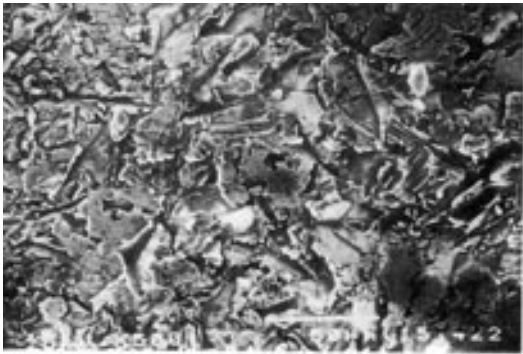


Fig. 2A

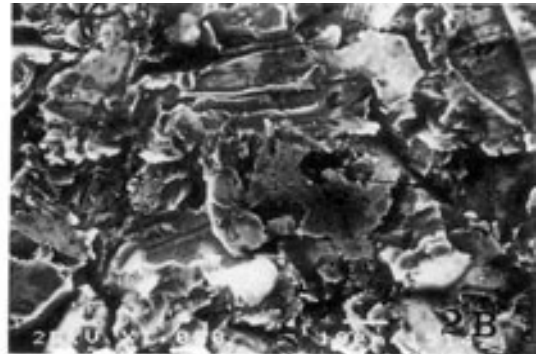


Fig. 2B

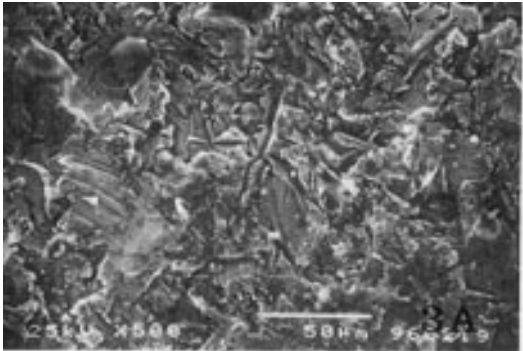


Fig. 3A



Fig. 3B

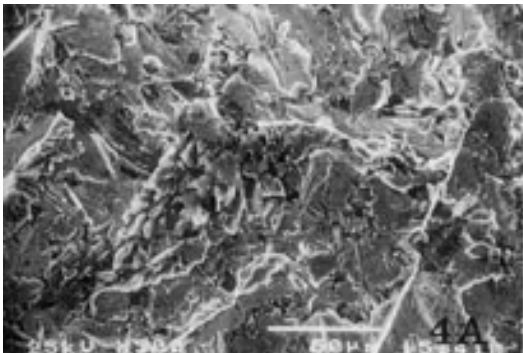


Fig. 4A

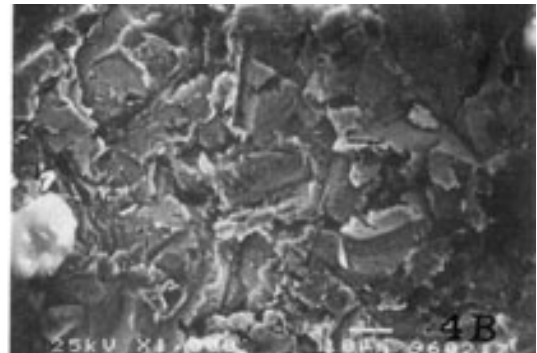


Fig. 4B

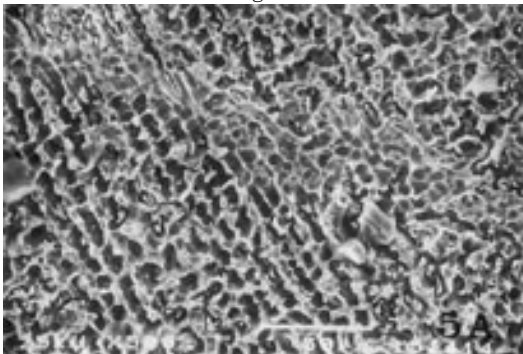


Fig. 5A

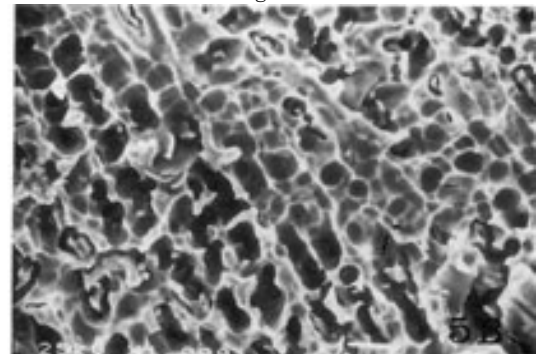


Fig. 5B

사진부도 2

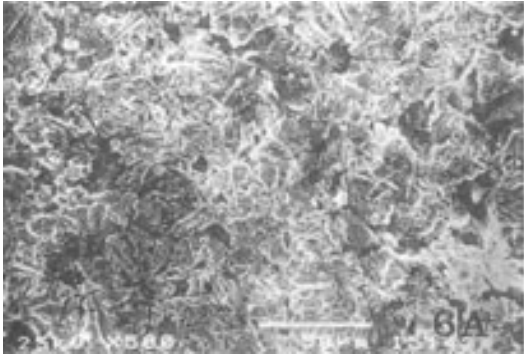


Fig. 6A

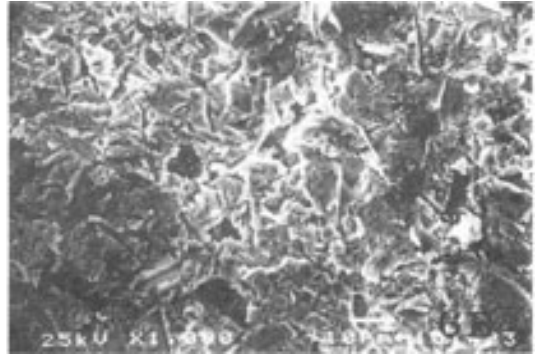


Fig. 6B

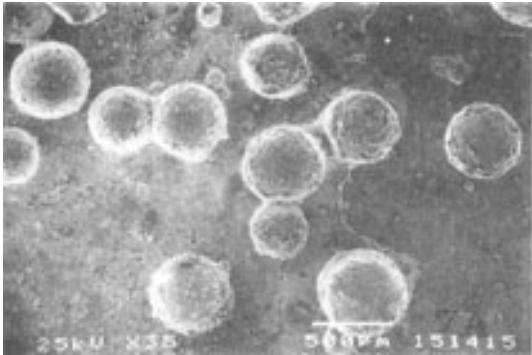


Fig. 7A

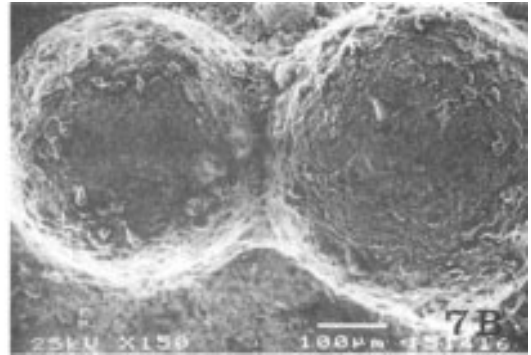


Fig. 7B

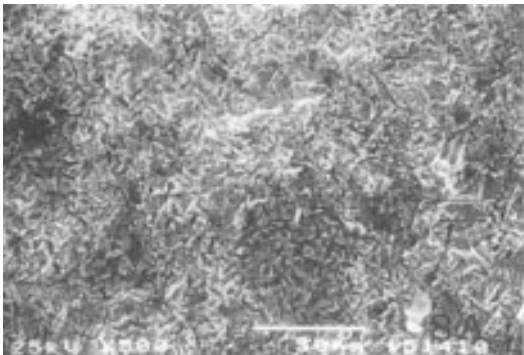


Fig. 8A



Fig. 8B

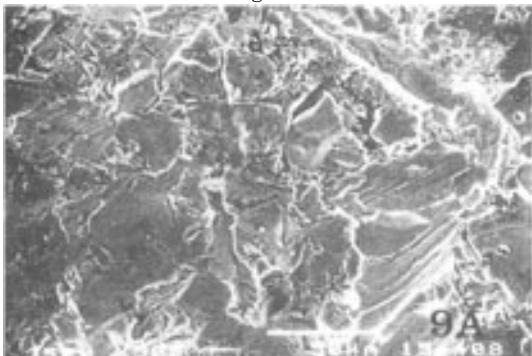


Fig. 9A



Fig. 9B

사진부도 3

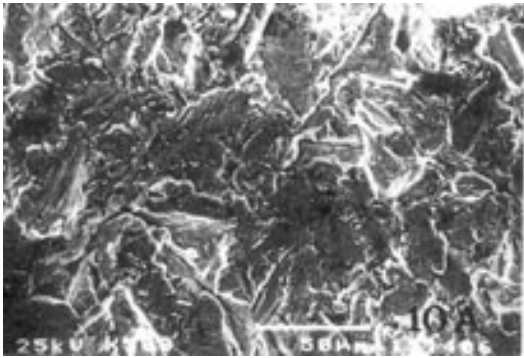


Fig. 10A

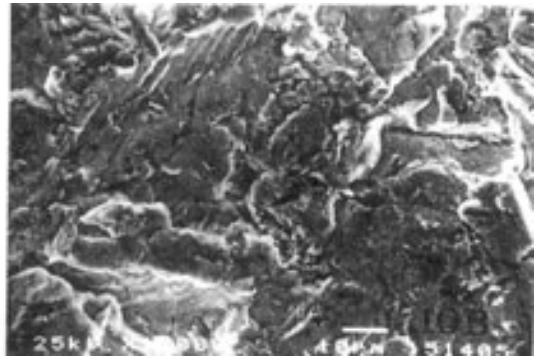


Fig. 10B

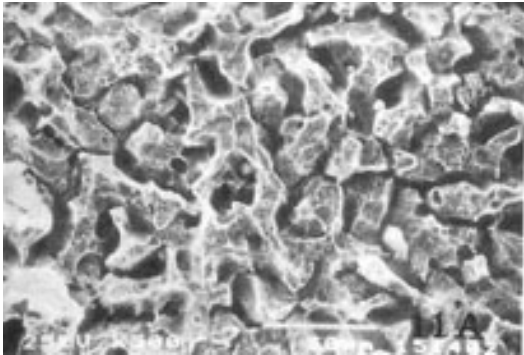


Fig. 11A

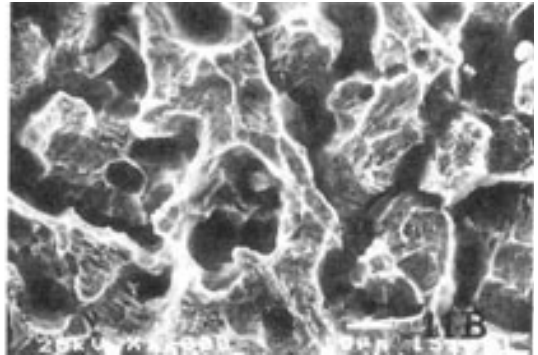


Fig. 11B



Fig. 12A

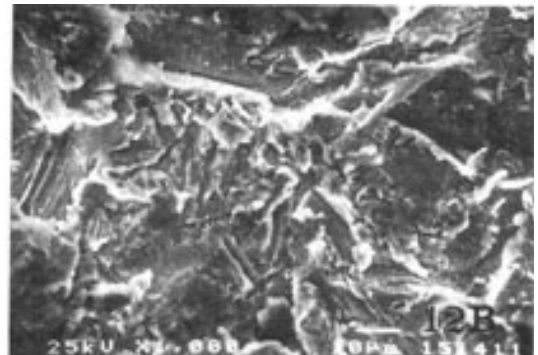


Fig. 12B

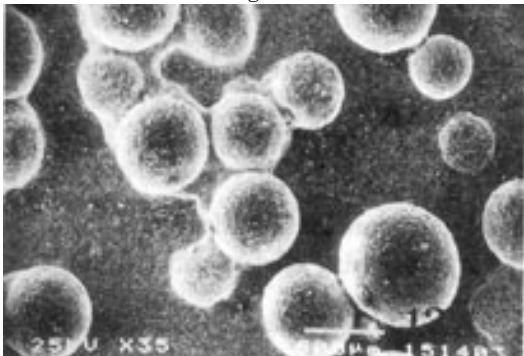


Fig. 13A

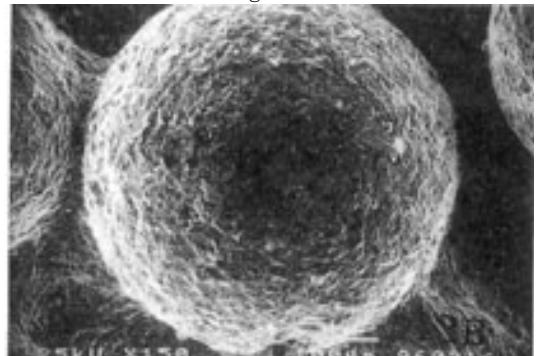


Fig. 13B



=Abstract =

## **A STUDY ON THE SURFACE MORPHOLOGY AND BOND STRENGTH OF DENTURE BASE RESIN TO COBALT-CHROMIUM ALLOY AFTER VARYING MODES OF SURFACE TREATMENT**

**Mong-Sook Vang, Young-Jon Park\***

*Department of Prosthodontics and Dental Materials\* college of dentistry, Chonnam National University*

The purpose of this experiment was to determine the effects of various treatments on denture base resin to metal bond for cobalt-chromium alloy.

The metal surface was treated as follows.

Group 1 : Sandblasted with 50 $\mu$ m aluminum oxide.

Group 2 : Sandblasted with 250 $\mu$ m aluminum oxide.

Group 3 : Sandblasted with 250 $\mu$ m aluminum oxide and followed by silicoating.

Group 4 : Electrochemically etched.

Group 5 : treated with oxidizing solution.

Group 6 : Beaded with 200 $\mu$ m retention structure and followed by silicoating.

All specimens were applied with 4-META resin and were thermocycled 1000 times at temperature of 5 $^{\circ}$ C to 55 $^{\circ}$ C. The effects of various surface treatments on the bond strength between 4-META resin and metal interface were measured by using the universal testing machine.

All specimens were observed with SEM.

The results were as follows

1. The bond strength of 4-META resin were significantly higher to Co-Cr alloy.
2. The bond strength decreased in the following orders : group 6, group 3, groups 1 and 2, group 4, group 5 and there was no statistically significant difference in bond strength among groups 1 and 2.( $p>0.05$ )
3. The bond strength of cobalt-chromium alloy to 4-META resin were not significantly different.( $p>0.05$ )
4. The treated surface of groups 1, 2 and 3 has more fine undercut than that of groups 4 and 5 with SEM.
5. Stable adhesion can be achieved when mechanically roughened metal surface by sandblasting than treating in an electrochemical etching and an oxidizing solution with potassium manganate.

---

**Key words** : Co-Cr alloy, Surface treatment, 4-META