

## Cobalt-Chromium 합금의 표면처리가 4-META/MMA-TBB 레진과의 접착에 미치는 영향

경북대학교 치과대학 치과보철학교실

진재식 · 김교한 · 이청희 · 조광현

### 1. 서 론

치과용 비귀금속 합금인 Ni-Cr (nickel-chromium) 합금이나 Ni-Cr-Be (nickel-chromium-beryllium) 합금은 레진 접착성 고정성 부분가공의치의 (resin bonded fixed partial denture) 제작에 많이 사용되어 왔다. 그러나 최근 들어 Ni-Cr 합금과 Ni-Cr-Be 합금에서 Ni의 알러지성<sup>1)</sup>, Be의 발암성<sup>2)</sup>이 밝혀지면서 그 사용이 기피되고 있어, 우수한 기계적 성질을 나타내면서 생체적합성이 뛰어난 Cobalt-Chromium 합금이 치과용 합금으로 많이 사용되고 있다<sup>3)</sup>.

심미성을 필요로 하는 보철물 제작에 있어서 도재 소부금관이 일반적으로 사용되고 있으나, 가공 과정이 복잡하고, 도재의 일부 또는 전체가 파절되거나 금속으로부터 탈락한 경우 수리가 어려운 단점이 있다. 특히 구강 내에 장착되어 있는 도재소부금관에서 문제가 야기된 경우 도재로는 수리가 불가능하고 레진을 이용하여 수리하게 된다. 복합 레진은 수복용 레진과 치관용 경질레진으로 분류되는데, 치관용 경질레진은 아직 도재만큼 일반적으로 사용되고 있지는 않지만, 가공 과정이 빠르고 간단하며, 구강 내에서 수리가 용이하여 점차 그 사용이 확대되고 있다. 또한 telescope (cone) 금관이나 가철성 부분의치 (RPD) 제작에도 레진이 이용되고 있고<sup>4)</sup>, 임플란트 보철에 있어서도 레진이 이용된다.

이와 같은 레진 접착성 보철물의 성공은 금속의 framework와 레진 사이의 결합상태에 가장 큰 영향을 받는 것으로 생각된다. 최근 레진 접착성 보철물

의 금속-레진 접착에 있어서 임상적으로 비교적 성공적인 결과를 얻고는 있지만, 금속의 retainer와 레진 사이의 결합상태는 아직 다른 기질에 대한 레진의 결합에 비해 상대적으로 불안정하고 실패의 주된 원인으로 지목되고 있다.

치과용 비귀금속 합금에 대한 우수하고 장기간 안정된 레진의 접착 상태를 얻기 위해 합금에 대한 여러가지 표면처리 방법이 개발되었고, 이들 방법으로는 전기적 부식법 (electrolytic etching)<sup>5-8)</sup>, 화학적 부식제법 (chemical etchant)<sup>9-12)</sup>, silica coating 법<sup>13,14)</sup> 등이 이용되고 있다. Silicoating 법은 금속표면 위에서 silica 층을 소환시키거나, silane으로 덮힌 알루미늄 입자로 sandblast 처리하는 방법 등이 있고, 합금에 대한 레진의 결합을 분자 수준에서 얻을 수 있다고 주장되고 있다.

한편 치과용 비금속 합금의 접착성 레진으로는 현재 여러 종류가 소개되어 있으나, 그 가운데에서 4-META/MMA-TBB 레진이 높은 결합력을 나타내는 것으로 알려져 있다. 이 접착제는 4-META (4-methacryloxyethyl trimellitate anhydride) 와 MMA (methyl methacrylate)를 주성분으로 하는 단량체에 TBB (tri-n-butylborane)를 개시제로 하여 PMMA (polymethyl methacrylate)를 중합시키는 합성수지로써 치질과 금속 그리고 복합레진에 강력한 결합력을 나타내는 것으로 보고되고 있다<sup>15)</sup>. 이 레진의 금속과의 결합 기전은 4-META 종단의 산소나 4-META의 카복실기의 수소가 금속표면의 산화물의 산소나 hydroxyl group과 수소결합을 이루는 것

으로 설명되고 있다<sup>16)</sup>.

최근에 비귀금속에 대한 레진 접착을 향상시키기 위한 한 방법으로 기능성 모노머를 함유하는 접착성 프라이머가 개발되어 사용되고 있다. 치과용 합금에 화학적으로 결합할 수 있는 접착성 프라이머의 유용성은 비귀금속 합금의 표면 처리 과정을 단순화시켜 왔는데, Yoshida 등<sup>17)</sup>은 인산 에스테르 모노머를 함유하는 레진 시멘트가 Co-Cr 합금에 강하게 접착했다고 보고하였고, Imai 등<sup>18)</sup>은 귀금속과 비귀금속 합금에 대한 내구성 있는 결합상태는 thiophosphate monomer를 가진 접착성 프라이머와 레진 시멘트의 조합에서 얻어진다고 보고하였다. 그러나 레진 접착에 있어서 비귀금속용 접착성 프라이머의 효과는 아직까지 완전히 밝혀져 있지 않은 상태이다.

현재까지 합금과 레진과의 접착력을 향상시키기 위한 방법으로 치과용 합금에 대한 종래의 방법들을 이용한 다양한 연구가 있었으나, 각각의 연구방법에 따라 다양한 접착력을 나타내어 전처리의 분명한 효과가 밝혀져 있지 않다. 특히 Ni-Cr에 합금에 대한 레진의 접착강도에 대한 연구는 비교적 풍부한데 비하여, Co-Cr 합금에 대한 접착 시스템의 연구는 아직 부족한 편이다.

따라서 본 연구에서는 Co-Cr 합금에 대한 레진의 접착력을 향상시키기 위한 방안을 알아보기 위하여, 현재 이용되고 있는 표면 전처리 방법 중, 접착성 프라이머인 10-methacryloxydecyl dihydrogen phosphate (MDP)와 11-methacryloyloxyundecane-1,1-dicarboxylic acid (MAC-10) 그리고 silicoating 처리법을 이용하여 합금 표면을 처리한 후, 4-

META/MMA-TBB 레진을 접착시켜 치과용 Co-Cr 합금에 대한 표면 전처리 방법이 4-META/MMA-TBB 레진의 접착에 미치는 영향에 대하여 알아보았다.

## II. 실험재료 및 방법

### 1. 실험재료

본 실험에서 사용한 Co-Cr 합금으로는 Co 67%, Cr 28.5%, Mo 5.3%를 주성분 (기타 성분으로 Si 0.5%, Mn 0.5%, C 0.4%)으로 하는 시판의 Biosil-F (Degussa Co., Germany)를 사용하였다. 접착성 프라이머로는 MDP와 MAC-10을 성분으로 하는 시판의 Cesead Opaque Primer와 MR Bond를 각각 사용하였고, 접착성 레진으로는 4-META/MMA-TBB계 레진인 Super-Bond C&B를 사용하였다 (Table 1). MDP, MAC-10, MMA 그리고 4-META의 분자구조식은 Fig. 1과 같다.

### 2. 실험방법

#### 1) 합금시편의 제작

합금을 통상의 방법으로 주조하여 12×12×1mm 크기의 시편을 제작하였다. 주조한 시편을 50 $\mu$ m의 산화알루미늄으로 10초간 sandblast 처리 후, 아세톤으로 초음파 세척기에서 10분간 세척하였다. Sandblast 처리는 0.5 MPa의 압력 하에서 sandblast 장치의 노즐에서 5mm 떨어진 곳에 시편을 위치시

Table 1. Primers and auto-polymerizing resin investigated in this study

	Trade name	Manufacturer /trader	Fuctional monomer
Primer	Cesead opaque primer	Kuraray CO.,Ltd, Osaka, Japan	MDP (dihydrogen phosphate)
	MR bond	Tokuyama America Inc., San Mateo, U.S.A.	MAC-10 (carboxylic acid)
Resin Material	Super bond C & B	Sun Medical CO., Ltd	Powder PMMA liquid 4-META (carboxylin anhydride) Initiator TBB

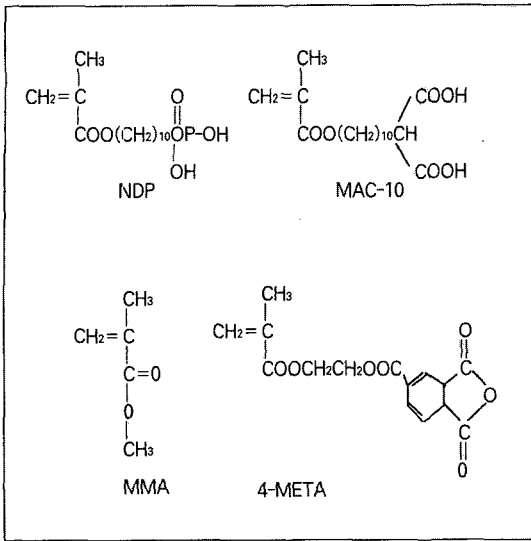


Fig. 1. Structural formulae of MDP, MAC-10, MMA and 4-META

켜 행하였다.

## 2) 합금표면의 전처리

합금표면의 전처리는 군 당 5개씩 4개의 군으로 나누어 행하였다.

- ① 제 1군은 비교군으로써, sandblast 처리 후 추가적인 처리를 행하지 않았다 (no treatment).
- ② 제 2군은 sandblast 처리후 접착성 프라이머로 MDP를 도포하였다.
- ③ 제 3군은 sandblast 처리후 접착성 프라이머로 MAC-10를 도포하였다. 제 2, 3군에서 접착성 프라이머 처리시 각 프라이머를 붓으로 1회 합금표면에 바르고 공기 중에서 건조시켰다.
- ④ 제 4군은 silicoating 처리군으로 sandblast 처리 후 Siloc pre (CE0123, Heraeus Kulzer)로 먼저 처리하고 2분간 공기 중에 방치한 후, Silicoater MD oven (Kulzer & Co. GmbH, Germany)에서 5분간 silicoating 처리하였다. 처리 후 시편을 oven에서 꺼내어 5분 동안 공기 중에서 냉각시켰다. Silicoating 처리한 시편에 다시 Siloc bond (CE0123, Heraeus Kulzer)를 그 위에 얇게 한층 바르고 공기 중에서 건조시켰다.

## 3) 전처리한 시편의 표면분석

합금표면에 대한 각 군의 전처리 후의 표면조성을 EDAX (Topcon Sm-701, Akashi, Japan)와 FT-IR (IFS120/HR, Bruker Co., Germany)을 이용하여 분석하였다.

## 4) 시편의 접착

표면 전처리를 행한 각 군의 시편에 직경 4mm의 구멍이 있는 50 $\mu\text{m}$  두께의 masking tape를 부착하여 접착면을 규정하였다. 접착성 레진의 monomer와 catalyst를 4 : 1의 비율로 혼합하고 시편과 아크릴 봉에 도포한 후 PMMA 분말을 이용하여 시편에 직경 8mm의 아크릴봉을 접착시켰다. 제작된 시편들은 공기 중에서 30분간 방치하고 증류수에 넣어 37 $^{\circ}\text{C}$  항온조에서 24시간 보관하였다.

한편 합금-레진 접착에 대한 thermocycling의 효과를 알아보기 위해 준비한 시편의 반을 thermocycling 시험기를 이용하여 4 $^{\circ}\text{C}$ 와 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 수조에 각각 1분씩 침적시켜 20,000회 thermocycling을 시행하였다. 각 실험은 군별로 3회 이상 실시하였고, 1회 5개의 시편을 사용하였다.

Thermocycling 전후의 레진층의 경도가 접착강도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각 군에서 thermocycling 전후의 각 시편을 저속 다이아몬드 절단기 (Isomet, Buehler Ltd., U.S.A.)로 주수 하에 접착 계면에 수직 방향으로 시편을 절단하였다.

절단된 시편을 사포 # 600, 1000, 1200의 순으로 주수 하에 연마하고, 다이아몬드 페이스트를 사용하여 6 $\mu\text{m}$ , 3 $\mu\text{m}$ , 1 $\mu\text{m}$ , 0.25 $\mu\text{m}$ , 0.1 $\mu\text{m}$ 의 순으로 연마한 다음, 레진 층의 경도를 비이커스 경도측정기 (FUTURE-TECH, FM-7, Matsuzawa 10., Japan)를 이용하여 하중 50g, 하중 부하시간 5초의 조건하에서 측정, 비교하였다.

## 5) 인장 접착강도의 측정과 통계 처리

시편제작 후 37 $^{\circ}\text{C}$  항온조에서 24시간 보관한 시편 (thermocycle 0)과 thermocycling한 시편 (thermocycle 20,000)의 인장접착강도를 만능시험기 (Instron Co., U.S.A.)로 5mm/min의 crosshead speed로 측정하였다. 실험에 의해서 얻어진 인장 접착강도 값을 일원변량 분석법 (One-way ANOVA)을 이용하여 각 군 간의 유의성을 검증하였다.

### 6) 주사 전자현미경 관찰

각 군의 합금표면에 대한 표면 처리 후의 표면 성상 변화, 레진을 접착한 합금 시편에 대한 thermocycling 전후의 접착계면의 양상, 그리고 인장 실험 후의 파단면 양상을 주사 전자현미경 (S-2300, Hitachi, Japan)으로 관찰하여 계면 양상의 변화, 표면 양태 및 파단면 양상과 인장 접착강도와의 관계를 비교하였다.

## III. 결 과

### 1. 전처리후의 주사전자현미경적 소견

각 군의 시편의 표면성상의 SEM상을 Fig. 2에 나타내고 있다. Sandblast 처리만 행한 군에서는 분사 처리에 의해 매우 거친 표면이 형성되었다.

MDP와 MAC-10을 처리한 군에서는 sandblast 처리된 거친면에 프라이머가 침투해 들어가 그 위에 얇은 층을 형성하였고, silicoating 처리된 군에서는 sandblast에 의해 형성된 요철사이에 silicoating의 피막이 형성되어 있었다.

### 2. 합금 표면의 성분 분석

Sandblast 처리한 1군과 silicoating 처리한 4군은 EDAX 분석을 행하였고, MDP 처리한 2군과 MAC-10처리한 3군은 FT-IR을 이용하여 MDP와 MAC-10의 유기성분을 분석, 확인하였다.

1군과 4군의 표면 EDAX 분석 결과를 Fig. 3에 나타내고 있다. 1군과 4군 모두에서, Co-Cr 합금의 주성분인 크롬, 코발트, 몰리브덴이 확인되었다. 산화 알루미늄의 sandblast 처리에 의한 알루미늄 원소

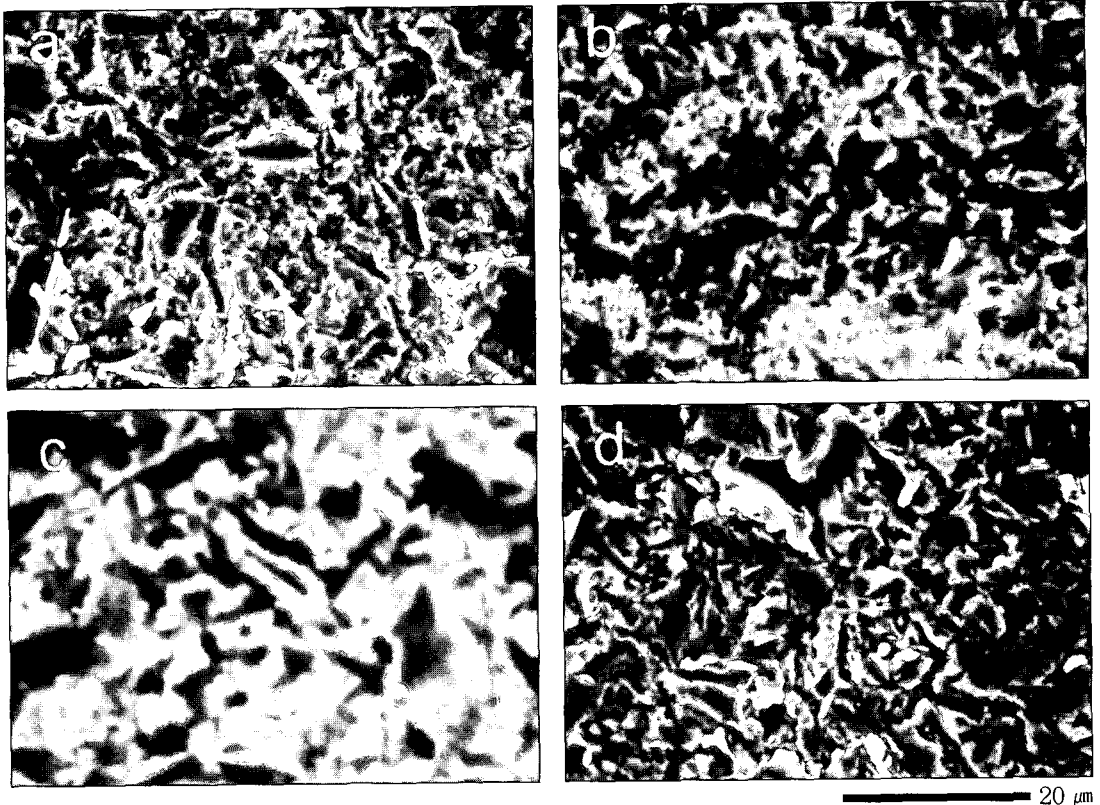


Fig. 2. SEM photographs of surface of specimens pretreated after sandblasting :

(a) No treatment, (b) MDP treated, (c) MAC-10 treated, (d) Silicoating treated.

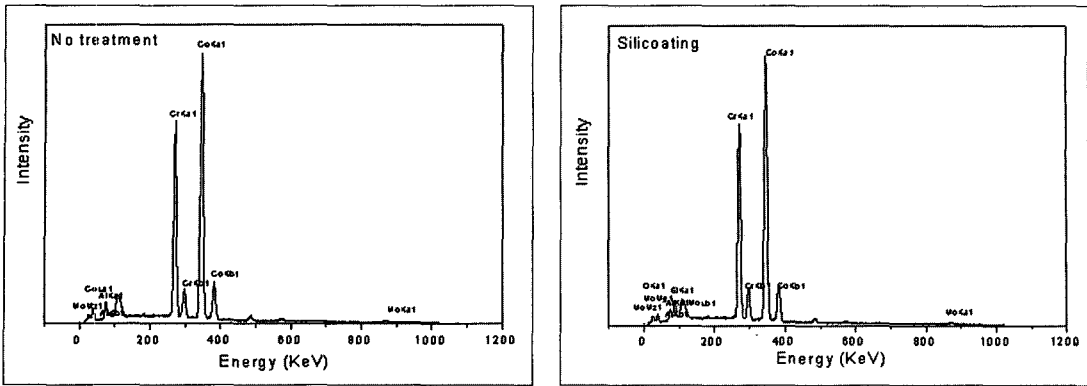


Fig. 3. EDAX line scan of specimens

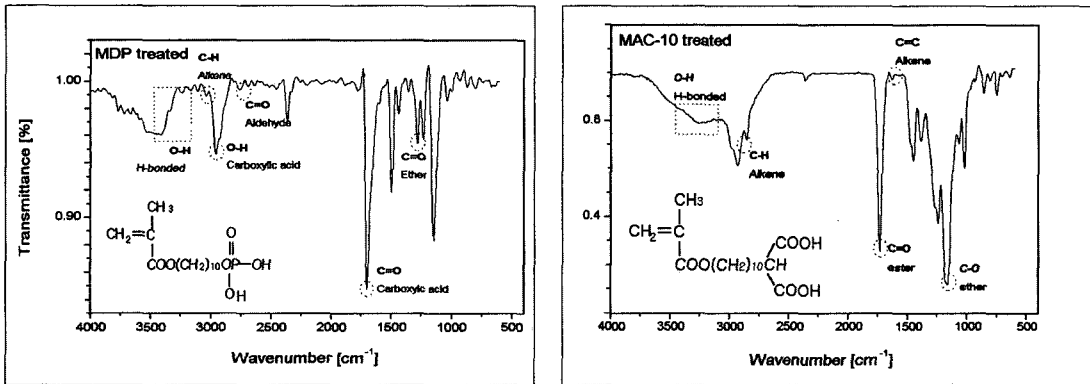


Fig. 4. FT-IR spectra of the surfaces of specimens treated with MDP and MAC-10.

Table 2. Tensile bond strength of 4-META/MMA-TBB resin to Co-Cr alloy

Group	Thermocycle 0 mean±SD(MPa)*	Thermocycle 20,000 mean±SD(Mpa)*
No treatment	14.48±2.25	6.42±2.40
MDP	17.51±2.74	11.30±1.16
MAC-10	15.66±2.75	12.10±2.96
Silicoating	16.23±2.54	11.90±1.25

\* : Statistically significant by one-way ANOVA at  $\alpha=0.05$ . Bracket one denoted significant difference by Duncan's multiple range at  $\alpha=0.05$ .

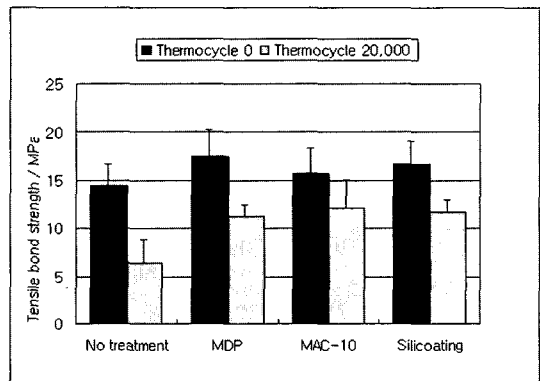


Fig. 5. Tensile bond strength of 4-META/MMA-TBB resin to Co-Cr alloy.

가 소량 확인되었는데, 그 양은 1군보다 4군에서 약간 감소하였고, 이는 sandblast 처리를 한 표면이 sil-

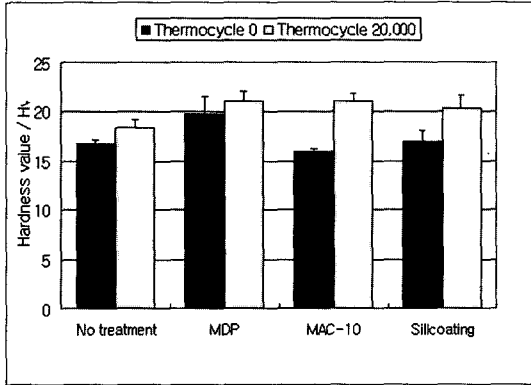


Fig. 6. Vickers hardness value of adhesive resin layer of each group.

icoating 막으로 덮였기 때문인 것으로 생각된다. Silicoating 처리한 4군에서는 전체가 silicoating의 막을 형성하고 있으므로 해서 silicoating 막의 성분으로 보이는 Si이 확인되었다.

MDP 처리와 MAC-10 처리 후 시편표면의 FT-IR 분석결과를 Fig. 4에 나타내고 있다. MDP로 처리한 시편에서는  $3,500\sim 3,200\text{cm}^{-1}$ 에서 수소결합에 의한 OH 결합이,  $3,100\sim 3,000\text{cm}^{-1}$ 에서 alkenes의 stretch,  $3,400\sim 2,400\text{cm}^{-1}$ 에서 carboxylic acid 부분의 OH 결합이 나타났다. MAC-10을 처리한 시편에서는  $3,500\sim 3,200\text{cm}^{-1}$ 에서 수소결합에 의한 OH 결합이,  $3,100\sim 3,000\text{cm}^{-1}$ 에서 alkenes의 stretch,  $3,400\sim 2,400\text{cm}^{-1}$ 에서 carboxylic acid 부분의 OH 결합이 나타났다. 그리고 ester에 의한  $\text{C}=\text{O}$ 가  $1,750\sim 1,730\text{cm}^{-1}$ 에서, ether의  $\text{C}-\text{O}$ 에 대해  $1,300\sim 1,000\text{cm}^{-1}$ 에서 피크가 나타났다.

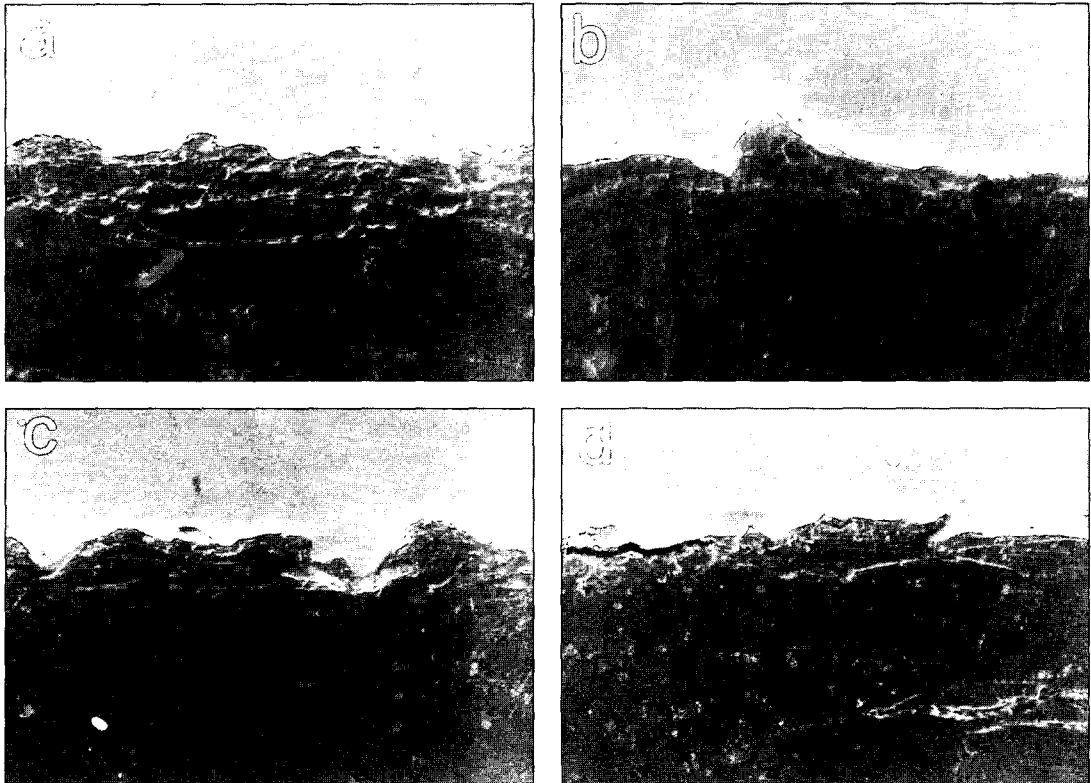


Fig. 7. SEM photographs of the cross-section of differently treated Co-Cr specimens (thermocycle 0), (a) No treatment, (b) MDP, (c) MAC-10, (d) Silicoating.

### 3. 인장 접착강도

Cobalt-Chromium 합금의 전처리에 따른 4-META/MMA-TBB 레진의 인장 접착강도 값을 Table 2, Fig. 5에 나타내고 있다.

인장 접착강도는 thermocycling 하지 않는 경우, 전처리를 하지 않은 1군이 14.48 MPa로 가장 낮았고, 전처리를 행한 나머지 3개 군에서는 MDP 처리한 2군이 17.51 MPa, MAC-10 처리한 3군에서는 15.56 MPa, silicoating 한 4군에서 16.32 MPa를 나타내었고, 1군과 2군 사이에는 통계적으로 유의한 차이가 있었으나, 나머지 군들 간에는 유의성이 없었다. 4℃와 60℃에서 각각 1분씩 침적하여 20,000회의 thermocycling을 한 경우, 전처리를 하지 않은 1군은 6.42 MPa, 전처리를 행한 3개군에서는 11~12 MPa로 비슷한 값을 나타내었고, 1군은 나머지 각각

의 군에 대하여 유의한 차가 있었고, 나머지 3개의 군들 사이에는 통계적으로 유의한 차이가 없었다 ( $P \geq 0.05$ ). 각 군에서 thermocycling 하지 않은 경우와 한 경우를 비교한다면 전처리를 하지 않은 1군의 경우, 거의 50% 정도로 접착강도가 감소하였고, 전처리를 행한 3개 군에서는 약 30% 정도의 접착강도의 감소를 나타내었고, 각 군에서 thermocycling 행한 후의 접착강도는 thermocycling 하지 않은 경우에 비해 통계적으로 유의성 있게 감소하였다.

### 4. 레진층의 경도

Thermocycling 전후의 레진의 경도값은 Table 3, Fig. 6에 나타내고 있다. Thermocycling을 하지 않은 경우 약 17~20 정도의 비이커스 경도값을 나타내었고, thermocycling에 의해 레진 층의 경도값이

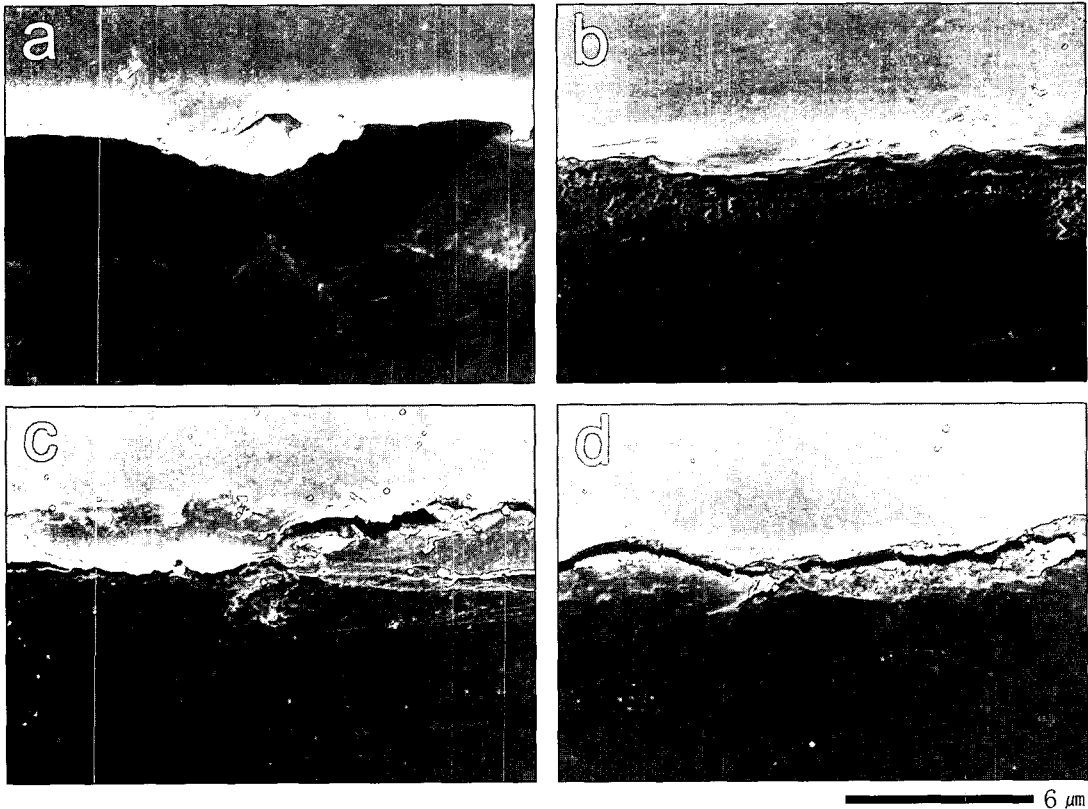


Fig. 8. SEM photographs of the cross-section of differently treated Co-Cr specimens (thermocycle 20,000), (a) No treatment, (b) MDP, (c) MAC-10, (d) Silicoating.

약간 증가함을 알 수 있었다.

### 5. 계면 및 파단면의 주사전자현미경 관찰

접착 실험후 각 군의 thermocycling 전후의 접착계면양상의 주사전자현미경 관찰상을 Fig. 7 (thermocycling 0)과 Fig. 8 (thermocycling 20,000)에, 인장실험 후의 파단면 양상의 주사전자현미경 관찰상을 Fig. 9 (thermocycle 0)와 Fig. 10 (thermocycle 20,000)에 각각 나타내고 있다.

Thermocycling을 하지 않은 경우 (Fig. 7) 모든 군에서 합금표면과 레진과의 접착이 견고하게 이루어져 있음을 알 수 있었다. 각 군의 합금표면의 sandblast 처리에 의해 형성된 요철면으로 레진이 침투하여 1차적인 기계적 결합력이 얻어졌음을 알 수 있다. 20,000회의 thermocycling을 행한 경우, 각 군에서

레진과 합금표면에서 gap이 형성되었는데, 전처리를 하지 않은 1군에서는 그 gap이 약 5 $\mu$ m, 나머지 전처리를 행한 군에서는 약 1 $\mu$ m 정도의 gap이 형성되어 있었다.

인장시험 후의 파단면 관찰에서 thermocycling을 하지 않은 경우 (Fig. 9) 모든 군에서 레진 내부의 응집파괴 양상을 보였고, 파단면에는 레진의 취성파단을 특징적으로 나타내는 벽계면 (cleavage plane)으로 이루어져 있었다. Thermocycling을 행한 경우 (Fig. 10) 레진과 합금표면에서의 adhesive failure와 레진 내부의 cohesive failure가 동시에 나타났는데, 아무런 처리를 하지 않은 1군에서는 파단면에서 adhesive failure의 부분이 많고, 처리를 한 3개 군에서는 가장 자리에는 레진이 분리된 adhesive failure가, 내부에서는 cohesive failure의 양상을 나타내었다.

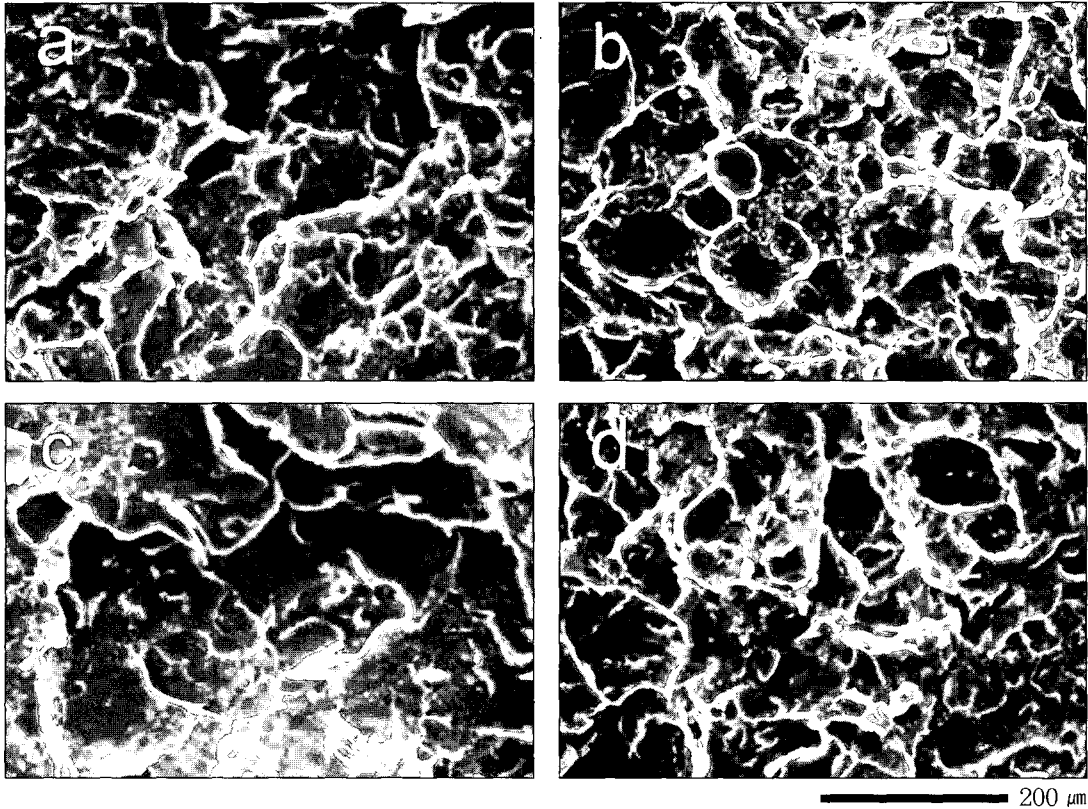


Fig. 9. SEM photographs of the fractured surface of differently treated Co-Cr specimen(thermocycle 0), (a) No treatment, (b) MDP, (c) MAC-10, (d) Silicoating.



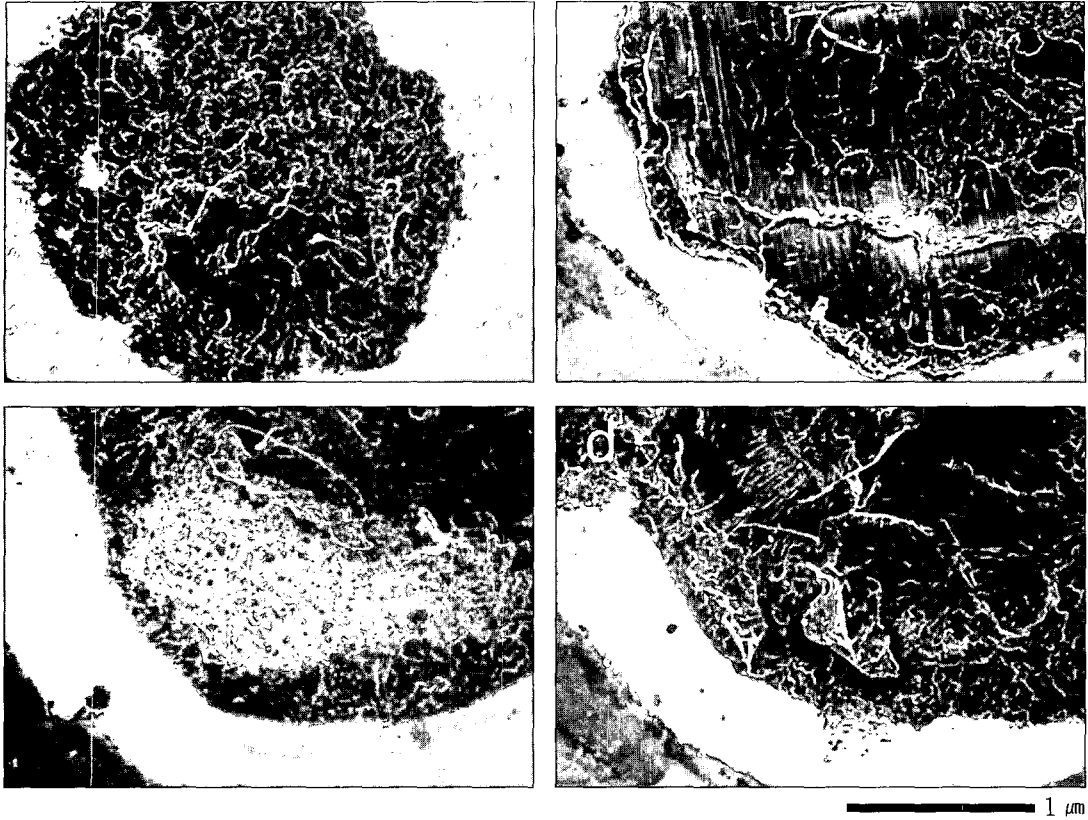


Fig. 10. SEM photographs of the fractured surface of differently treated Cobalt-Chromium specimens (thermocycle 20,000). (a) No treatment, (b) MDP, (c) MAC-10, (d) Silicoating.

#### IV. 총괄 및 고안

보철물의 수명을 결정하는 중요한 인자 가운데 하나로 보철물의 레진-금속 간의 결합력을 들 수 있다. 레진과 금속간의 결합력을 향상시키기 위하여 여러 가지 방법들이 시도되어 왔는데, 이러한 방법에는 크게 기계적으로 결합력을 향상시키는 방법과 화학적으로 결합력을 향상시키는 방법으로 나눌 수 있다.

기계적인 결합력을 향상시키는 방법에는 거시적 (macro) 방법과 미시적 (micro) 방법이 있는데, 거시적으로 레진이 기계적 유지를 얻는 방법은 구조된 framework 상에서 latticework, mesh, bead, post 등을 이용하는 것으로, 유지력을 얻을 수 있는 가장 일차원적인 방법으로 사용되어 왔고, 미시기계적 유지 방법으로는 sandblasting, electrochemical etching,

chemical etching 법 등이 이용되고 있다<sup>19)</sup>.

화학적으로 결합력을 얻는 방법은 tin electroplating, porous metal coating, tribochemical coating, silicoating 법 등과 같이 금속표면에 피막을 형성시켜 접착성 레진 시멘트와 화학적으로 결합력을 향상시키는 방법이다<sup>20)</sup>. 특히 미시기계적인 유지력을 얻을 수 있는 sandblast 처리법은 미시기계적 유지력 뿐 아니라 합금표면을 깨끗이 하고, 표면적을 증가시켜 결합력을 증가시키기 때문에 대부분의 화학적인 접착 시스템에서도 접착에 선행하여 처리를 행하고 있다<sup>20)</sup>.

한편 silica를 매개체로 하여 무기질과 유기질을 접착시켜주는 방법인 silane treatment를 이용하여 금속과 접착성 레진 사이에 화학적인 결합을 증가시키는 방법으로 silicoating법이 있는데, 단순히 silane coupling agent를 도포하는 화학적인 방법과 sili-

coating technique<sup>21-23)</sup>, 그리고 tribochemical silica coating (Rocatec system)<sup>24)</sup> 등이 있다.

Silicoating 방법은 1984년 Musil 등에 의해 개발된 술식으로써<sup>21)</sup>, tetraethoxy silane을 가열을 통하여 금속표면에 부착시켜 주는 방법으로 thermal silica coating이라고도 한다. 여러 가지 silanation 방법 중 비교적 화학적으로 안정되고 강력한 접착력을 보이는 신뢰성이 있는 방법으로 평가되고 있으며, 최근에 system의 일부가 개선되어 Kevloc이라는 이름으로 공급되고 있다.

Silicoater MD법으로 알려진 silicoating법은 금속표면에 실리카층을 적용하기전에 금속표면을 전처리하는데, 이 과정은 매우 얇은 두께의 실리카-금속표면을 형성하기 위해 금속 표면상의 free bond site에 실리카 분자를 결합시켜, 강하고 탄성이 높은 결합층이 얻어지고, 금속표면에서의 온도변화와 전단력에 의해 나타날 수 있는 strain을 분산시킨다고 알려져 있다. Silicoater 시스템은 특히 기계적 유지를 얻기에 충분하지 않은 상황에서도 안정된 결합을 얻을 수 있고, 그 계면에서의 미세누출을 감소시키므로, 임상적으로 널리 사용되고 있다.

최근 들어 치과용 귀금속 및 비귀금속과 레진과의 접착을 위해 다양한 종류의 접착성 레진 시멘트와, 레진 시멘트의 접착력을 더욱 향상시키기 위한 접착성 프라이머가 시판 개발되고 있다. 접착성 레진 시멘트로 MDP를 기능성 모노머로 포함하는 Panavia EX (Kuraray Ltd., Japan), Panavia 21 (Kuraray Ltd., Japan), 4-META를 포함하는 Super-Bond C&B (Sun-Medical Co., Japan), MAC-10을 포함하는 Bistite Resin Cement (Tokuyama America Inc., U.S.A.), 4-AET를 가지는 Imperva Dual (Shofu Co., Japan) 등이 있다. 접착성 프라이머로는 4-META를 함유하는 Super-Bond Liquid (Sun-Medical Co., Japan), MAC-10을 포함하는 MR Bond (Tokuyama America Inc., U.S.A.), 4-AET를 포함하는 Acryl Bond (Shofu Inc., Japan), MDP를 포함하는 Cesead Opaque primer (Kuraray Co., Japan), MEPS를 포함하는 Metal Primer (GC International, Chicago, Ill.), VDT를 포함하는 V-Primer (Sun-Medical Co., Japan) 등이 있고 임상에서 많이 사용되고 있다.

여러 가지 전처리 방법 중 접착성 프라이머의 사용

과 silicoating법이 임상적으로 가장 많이 사용되고 있다. 현재까지 국내외적으로 Ni-Cr 합금이나 귀금속 합금에 대한 이러한 전처리의 효과에 대한 연구보고는 많이 있으나, 특히 국내에서는 Co-Cr 합금에서 4-META/MMA-TBB의 접착성 레진을 사용하였을 때의 접착 프라이머와 silicoating에 대한 연구보고가 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 4-META/MMA-TBB의 접착성 레진을 사용할 때의 전처리 과정 중 접착 프라이머인 MDP와 MAC-10, 그리고 silicoating법이 접착강도에 미치는 효과를 알아보았다. 또 접착시스템의 내구성을 알아보기 위하여 4℃와 60℃의 항온조에서 20,000회의 thermocycling을 시행한 후 인장 접착강도를 측정하였다.

본 실험에서 sandblast 처리한 군과 나머지 3개 군의 시편 표면 주사전자현미경적 소견을 보면 sandblast 처리한 군에서 매우 불규칙한 양상을 보였고, 프라이머 처리한 2, 3군에서는 프라이머 처리에 의해 얇은 레진층이 형성되어 있었고, silicoating한 군에서는 silicoating에 의해 형성된 막이 요철 부위에 덮혀져 있음을 알 수 있었다. Sandblast 처리를 한 군에서 대부분의 알루미늄 입자는 초음파 세척에 의해 제거되므로 주사 전자현미경 상에서는 명확히 보이지 않았으나, EDAX 분석으로는 알루미늄 원소가 소량 검출되는 것으로 보아 (Fig. 3), 초음파 세척 후에도 일부 산화 알루미늄 입자들이 잔류하고 있음을 알 수 있다. Kern 등<sup>25)</sup>은 산화 알루미늄 입자로 sandblast 처리하는 것은 단지 표면을 미세기계적으로 거칠게 할 뿐 아니라, 표면에 남아있는 알루미늄 입자가 접착에서 어떠한 역할을 하는 것으로 생각되나 그 기전은 아직 알려져 있지 않다고 하였다. 또 Yamashita 등<sup>9)</sup>은 금속 표면을 50 $\mu$ m의 aluminium oxide로 sandblast 처리함으로 주조된 합금 표면에 형성된 산화된 nickel, chromium, cobalt, tin과 접착성 레진 시멘트 사이에 강한 결합이 형성된다고 주장하였다.

Silicoater MD를 이용한 silicoating 처리법에 의해서는 주사전자현미경 관찰로는 본 실험에서 silicoating 처리로 형성된 실리카 층이 매우 얇지만 sandblast에 의해 형성된 요철면을 덮고 있는 양상을 나타내었다. Silicoater bonding layer의 측정된 두께는 Vojvodic 등<sup>4)</sup>은 1.4~3 $\mu$ m, Barzilay 등<sup>26)</sup>은 3~4

$\mu\text{m}$ 이라고 보고하였다. 또 Tiller 등<sup>27)</sup>은 그 보다 더 얇은 20nm라고 보고하였으나, 본 실험에서 얻어진 silicoating층의 두께는 수  $\mu\text{m}$  정도의 것으로 측정되었다. 접착성 프라이머로 처리한 2, 3군에서는, sandblast에 의해 합금 표면에 형성된 요철면을 프라이머에 의해서 형성된 수십  $\mu\text{m}$  정도 두께의 층이 덮은 것으로 생각된다.

본 실험에서 사용한 4가지 전처리 방법에 의해서 얻어진 4-META/MMA-TBB 레진의 접착강도 값은 thermocycling을 하지 않은 경우, sandblast 만 처리한 군에서는 약 15MPa, MDP, MAC-10, silicoating 처리한 군에서는 약 16~17MPa의 접착강도를 나타내었다.

Fig. 9의 파단면 주사전자현미경 사진에서 알 수 있는 것과 같이 모든 군에서 접착레진의 응집파괴의 양상을 나타냄으로써 Co-Cr 합금과 접착레진 사이에는 충분한 결합이 얻어졌음을 알 수 있다. Sandblast 처리한 1군에서도 약 15MPa의 높은 접착강도가 얻어졌는데, 이는 4-META/MMA-TBB 레진 자체가 Co-Cr합금에 대하여 접착강도가 충분히 높다는 것을 나타낸다.

4-META 레진의 금속에 대한 접착 기전은 화학 분석 등에 의해 연구되어 왔는데, Ohno 등<sup>28)</sup>은 Co-Cr 합금 표면을 X-ray photoelectron spectroscopy로 분석한 결과, 높은 접착강도를 나타낸 연마된 표면은 chromium을 포함하는 무정형의 부동태 피막으로 덮여 있는 반면에, 비교적 낮은 접착강도를 나타낸 산화된 표면은 cobalt oxide 또는 흡수된 물로 덮여 있었다고 하였다. 또 Echizenya<sup>16)</sup>는 4-META 레진과 치과용 합금 사이의 상호반응을 x-ray photoelectron spectroscopy와 FT-IR spectroscopy로 분석한 결과, 4-META 레진과 비귀금속 합금의 산화층 사이의 수소 결합이 검출된 반면, 귀금속 합금 상에서는 금속 산화물 또는 화학결합이 검출되지 않았다고 보고하였다. Tanaka 등<sup>11)</sup>은 Co-Cr 합금은 Ni-Cr 합금보다 4-META 레진을 접착시켰을 때 더 우수한 접착 내구성을 보였는데 그 이유는 chromium oxide가 4-META의 adherend로써 더 적합하기 때문이라고 주장하였다.

본 연구에서 접착성 프라이머를 사용한 2군, 3군에서는 프라이머를 처리하지 않은 1군에 비해 2~3 MPa 정도의 접착강도가 증가하였다. 이와 같이 프

라이머 처리로만 접착강도 향상은 MDP나 MAC-10에 존재하는 수산기 (hydroxy group)와 금속표면에 중에 존재하는 수산기가 이차결합의 일종인 수소결합을 형성하기 때문인 것으로 생각된다. Yoshida 등<sup>29)</sup>은 Co-Cr 합금표면에 4가지 접착 프라이머를 사용하고, MMA-PMMA 레진을 접착시켰을 때 프라이머를 처리하지 않은 경우에 비해 높은 접착강도를 나타내었다고 하였다. 그 이유로는 접착 프라이머의 기능성 모노머들이 주조한 Co-Cr 합금의 표면위에 형성된 chromium oxide와 화학적으로 친화성이 있기 때문이라고 하였다. 특히 hydrogen phosphate를 가지는 MDP는 MAC-10보다 Co-Cr 합금의 산화층인 chromium oxide와 화학적으로 더 잘 반응하기 때문에 더 높은 접착강도를 나타내었다고 하였다<sup>30)</sup>. 본 실험에서도 MDP는 MAC-10보다 다소 높은 접착강도를 나타내었는데, 이는 Fig. 4에서 alkene의 C-H를 기준으로, MDP에서 나타난 수소결합한 OH의 피크는 MAC-10의 그것보다 강한 intensity를 보였고, 이는 금속표면의 자유전자와 프라이머의 OH기의 결합에 있어, OH결합과 인접해 있는 인산기가 MAC-10의 카르보닐기에 비해 전기음성도가 크기 때문에 금속의 자유전자에 대한 인력이 커서 Co-Cr 합금표면과 더 많은 화학결합이 이루어졌다고 생각할 수 있다.

한편 20,000 회의 thermocycling을 행한 경우의 접착강도는 sandblast 처리한 경우에는 약 50%이하로 접착강도가 낮아졌고, MDP, MAC-10, silicoating으로 전처리한 2군, 3군, 4군에서는 20-30% 정도의 접착강도가 낮아졌다. Thermocycling 후의 합금-레진 계면의 SEM 관찰상 (Fig. 8)에서 알 수 있듯이 sandblast 처리만 한 1군에서는 이미 레진-합금 표면에 5 $\mu\text{m}$  정도의 gap이 형성되어 있었고, 2, 3, 4군에서는 1군의 약 1 $\mu\text{m}$  정도의 gap이 형성되어 있었다.

Thermocycling 후의 인장접착시험후의 파단면 관찰 (Fig. 10)에서 알 수 있듯이 sandblast 처리만 한 1군에서는 thermocycling에 의해 레진과 합금 표면사이에서의 열팽창계수의 차에 의해서 레진과 합금표면이 약하게 되어<sup>31)</sup> 결과적으로 adhesive failure가 시편의 가장자리에서 나타나게 되어 결과적으로 접착강도가 낮아졌음을 알 수 있다. 2, 3, 4군에서도 이러한 현상에 의해 레진-합금계면이 열화되어 접착강

도가 감소되기를 하였으나, 1군에 비해서는 adhesive failure의 정도가 적음을 알 수 있다.

여러 연구자들은 4-META/MMA-TBB 레진이 thermocycling 후에도 여러 기질에 우수한 접착강도를 유지한다고 주장하였는데, Lorey 등<sup>32)</sup>은 레진 접착성 보철물을 유지시키는데 사용되는 접착제를 thermocycling 전후에 있어서 비교하였는데, 4-META 접착제가 다른 재료에 비해 가장 높은 접착강도를 유지하였다고 하였다. 또 Atta 등<sup>33)</sup>은 Super-Bond C&B가 Ni-Cr 합금에 대하여 thermocycling에 있어서 접착강도를 상당히 향상시켰다고 보고하였고, Barkmeier 등<sup>34)</sup>은 Superbond C&B가 상아질에 대하여 높은 접착강도를 보여주었으나, thermocycling 후 금속에 대해서는 접착강도의 감소를 보였다고 하였다. Matsumura 등<sup>35)</sup>은 4-META/MMA-TBB 레진은 thermocycling 후에 MMA-TBB 레진에 4-META를 프라이머로 처리한 것 보다 접착 강도가 높았다고 보고하였는데, 양자가 모두 4-META를 접착 촉진제로 사용하였으나, 전자에서 더 내구성 있는 접착이 얻어진 것은 경화 반응 중에 레진-금속 계면에서 TBB 개시제와 4-META 기능성 모노머가 모두 존재했기 주장하였는데, 이 결과는 임상적으로 4-META/MMA-TBB 레진이 Co-Cr 합금에 대해 좀 더 내구성 있는 접착을 얻을 수 있음을 보여주는 것이다. Yoshida 등<sup>31)</sup>은 Cesead Opaque Primer (MDP)로 처리된 Co-Cr 합금 시편에 Super-Bond C&B를 접착시켰을 때, 프라이머로 처리되지 않은 시편에 비해 20,000과 50,000회의 thermocycling 후에 유의성있는 높은 전단 접착강도가 얻어졌고, 또 Cesead Opaque Primer를 사용한 경우 thermocycle 0과 50,000에서 프라이머로 처리하지 않은 시편에 비해 접착강도의 감소가 적었다고 보고하였는데, 이러한 결과는 MDP 내의 dihydrogen phosphate기와 비귀금속 합금 표면 사이의 결합이 열응력 등에 대해 좀더 안정적인을 나타낸 것으로 보고하였다.

본 실험에서 얻어진 접착강도는 다른 연구자들이 보고한 Co-Cr 합금과 접착성 레진과의 접착강도보다 낮은 값을 나타내었는데, Matsumura 등<sup>35)</sup>은 Co-Cr 합금과 4-META/MMA-TBB 레진과의 접착강도 측정에서 sandblast 처리만 한 경우 약 40 MPa, MDP 프라이머 처리한 경우 43MPa의 전단 접착강도를 나타내었고, thermocycling에 의해서도

접착강도의 감소가 거의 나타나지 않았다고 보고하였다. 그러나 그들이 사용한 Co-Cr 합금은 PFM 용의 Co-Cr 합금으로 산화피막의 형성 정도가 일반 주조용 Co-Cr 합금과 다를 것으로 예상되며, 합금조성에서도 차이가 있을 것으로 생각된다. Taira 등<sup>36)</sup>은 Co-Cr 합금을 대상으로 여러 가지 프라이머를 사용하였을 때, 프라이머의 종류에 따라서 다르지만 19~23 MPa의 인장접착강도가 얻어졌다고 보고하였다. 이와같이 Co-Cr 합금이라 하더라도 그 구성에 따라서 접착강도의 차이가 나타날 수 있으며, 접착 실험의 방식 즉 인장접착강도 실험과 전단접착강도 실험에 따라 접착강도의 차이가 있을 수 있을 것으로 생각된다.

Thermocycling의 경우 본 연구에서는 접착강도의 감소가 나타났는데, 앞의 연구자들은 일반적으로 합금과 합금을 접착시켜 접착강도를 측정하였지만, 본 실험에서는 합금 위에 아크릴 봉을 접착시켜 접착강도를 측정함으로 thermocycling에 의해 아크릴 봉의 열팽창계수와 Co-Cr 합금의 열팽창계수 차가 합금-합금의 실험경우에 비해서 7배 이상 크므로, 이에 따른 열응력의 발생이 커서 레진과 합금 계면으로의 수분침투가 용이했을 것으로 생각된다.

Thermocycling에 의한 접착강도의 감소는 레진층의 경도 증가로써 설명할 수 있는데, Table 3, Fig. 6에서와 같이 thermocycling 한 후 레진층의 경도가 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 열응력의 발생 또는 고온에서의 중합의 계속적인 진행 등으로 설명할 수 있다. 접착성 레진의 경도 즉 강성이 증가하면 응집파괴를 일으키는 경우 레진의 강성이 어느 정도까지 증가할수록 접착강도는 증가하고, 그 이상이 되면 오히려 접착강도가 감소함으로 이러한 현상에 의해서 본 실험에서의 thermocycling 후 접착강도가 감소한 것으로 생각된다.

이상 본 연구에서는 Co-Cr 합금에 일반 치과용 합금에 사용되는 처리법인 sandblast 처리 후, MDP와 MAC-10 프라이머 처리, silicoating 처리를 행하여, 4-META/MMA-TBB 레진으로 접착시켰을 때 MDP 프라이머를 사용한 경우 우수한 인장 접착강도를 보였다. Thermocycling을 한 후 sandblast 처리만 행한 합금 시편은 현저한 인장 접착강도의 감소를 보였으나 나머지 군에서는 인장 접착강도의 저하가 적었다. Silicoating 처리도 Co-Cr 합금에 대한

4-META/MMA-TBB 레진의 접착에서 우수한 효과를 가지지만, 단순성과 비용을 고려하면 MDP 또는 MAC-10 등의 접착성 프라이머를 사용하는 것이 임상에서도 더 효과적으로 생각된다. 그러나 본 실험은 접착 24시간 후와 thermocycle 20,000의 접착강도이므로 4-META/MMA-TBB 레진의 장기침적의 취약성을 고려할 때 추가적인 thermocycling 실험, 장기침적실험, 미세누출 실험 등을 통한 추가연구가 필요할 것으로 사료된다.

#### IV. 요약

Co-Cr 합금과 접착성 레진과의 접착력을 향상시키기 위하여 접착성 프라이머인 MDP와 MAC-10 그리고 silicoating 처리법을 이용하여 합금표면을 전처리한 후 4-META/MMA-TBB 레진을 접착시켜, 치과용 Co-Cr 합금에 대한 전처리 방법이 4-META/MMA-TBB 레진의 인장 접착강도에 미치는 영향에 관하여 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 전처리 후의 표면 양상에서 sandblast 처리만 한 1군에서는 매우 거친 표면 양상을 나타내었고, MDP, MAC-10의 프라이머를 처리한 2군, 3군에서는 프라이머가 한 층 덮혀 있는 양상을, silicoating 처리한 4군에서는 sandblast 처리한 표면에 silicoating 피막이 형성되어 있었다.
2. Thermocycling 하지 않은 경우의 인장접착강도는 MDP 처리한 군에서 가장 높았고, 그 다음이 silicoating 처리한 군, MAC-10 처리한 군의 순이었고, sandblast 처리만 한 군에서는 가장 낮은 접착강도를 나타내었다.
3. 20,000회의 thermocycling을 한 경우에는 sandblast 처리만 한 군에서는 약 50% 이상 접착강도가 감소하였고, 나머지 3군에서는 약 20~30% 정도의 접착강도의 감소가 나타났다.
4. 접착계면의 SEM 관찰 상에서, 모든 군에서 sandblast에 의해 형성된 요철면 내에 레진이 침투해 들어가 긴밀한 접착 양상을 나타내었고, thermocycling에 의해 접착계면의 gap이 형성되었는데 sandblast 처리만 한 군은 나머지 3군에 비해 형성된 gap이 더 넓었다.
5. 파단면 양상을 보면 모든 군에서 레진의 응집파단이 보였고, thermocycling에 의해 접착시편의 가

장자리 부분에 adhesive failure의 양상이 나타났는데, thermocycling 후 접착강도가 가장 낮은 1군에서 adhesive failure의 면적이 가장 컸다.

#### 참고 문헌

1. Council on Dental Materials, Instrument and Equipment : Biological effects of nickel-containing dental alloys, J. Am. Dent. Assoc., 104:501-505, 1982.
2. Sittig, M. : Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens, 2nd ed., Noyes, Park Ridge, NJ, 1985.
3. Lawson, J. R. : Alternative alloys for resin-bonded retainers, J. Prosthet. Dent., 65:97-99, 1991.
4. Vojvodic, D., Jerolimov, V., Celebic, A. and Catovic, A. : Bond strength of silicoated and acrylic resin bonding system to metal, J. Prosthet. Dent., 81:1-6, 1999.
5. Tanaka, T., Atsuta, M., Uchiyama, Y. and Kawashima, I. : Pitting corrosion for retaining acrylic resin facings, J. Prosthet. Dent., 42:282-291, 1979.
6. Livaditis, G. J. and Thompson, V. P. : Etched castings: an improved retentive mechanism for resin-bonded retainers, J. Prosthet. Dent., 47:52-58, 1982.
7. Thompson, V. P., Del Castillo, E. and Livaditis, G. J. : Resin-bonded retainers. Part I : Resin bond to electrolytically etched non-precious alloys, J. Prosthet. Dent., 50:771-779, 1983.
8. Watanabe, F., Powers, J. M. and Lorey, R. E. : In vitro bonding of prosthodontic adhesive to dental alloys, J. Dent. Res., 67:479, 1988.
9. Yamashita, A. and Yamami, T. : Procedures for applying adhesive resin (MMA-TBB) to crown and bridge restorations. Part I. The Influence of dental non-precious alloys and the treatment of inner surface of metal to adhesion,

- J. Jpn. Prosthet. Soc., 26:584, 1982.
10. Livaditis, G. J. : A chemical etching system for creating micromechanical retention in resin-bonded retainers, *J. Prosthet. Dent.*, 56:181-188, 1986.
  11. Tanaka, T., Fujiyama, E., Shimizu, H., Takaki, A. and Atsuta, M. : Surface treatment of nonprecious alloys for adhesion-fixed partial dentures, *J. Prosthet. Dent.*, 55:456-462, 1986.
  12. Krueger, G. E., Diaz-Arnold, A. M., Aquilino, S. A. and Scandrett, F. R. : A comparison of electrolytic and chemical etch systems on the resin-metal tensile bond strength, *J. Prosthet. Dent.*, 64:610-617, 1990.
  13. Musil, R. and Tiller, H. J. : Die Molekulare Kopplung der Kunststoff-Verblendung an die Legierungsoberfläche, *Dent. Labor*, 32:1155, 1984.
  14. Laufer, B. Z., Nicholls, J. I. and Townsend, L. D. : SiO<sub>2</sub>-C coating: a composite-to-metal bonding mechanism, *J. Prosthet. Dent.*, 60:320-327, 1988.
  15. Tanaka, T., Nagata, K., Takeyama, M., Atsuta, M., Nakabayashi, N. and Masuhara, E. : 4-META opaque resin - a new resin strongly adhesive to nickel-chromium alloy, *J. Dent. Res.*, 60:1697-1706, 1981.
  16. Echizenya, T. : Interfaces between metals and 4-META/MMA-TBBO resin, *J. Jpn. Dent. Mater.*, 11:628-641, 1992.
  17. Yoshida, K., Sawase, T., Watanabe, I., and Atsuta, M. : Shear bond strengths of four resin cements to cobalt-chromium alloy, *Am. J. Dent.*, 8:285-288, 1995.
  18. Imai, Y. : A new metal surface treatment. An Extra Issue of Practice Prosthodontics, Ishiyaku Publishers Inc., Tokyo, pp. 265-267.
  19. Hansson, O. : The Silicoater technique for resin-bonded prosthesis: clinical and laboratory procedures, *Quintessence Int.*, 20:85-99, 1989.
  20. Albers, H. F. : Metal-resin bonding, *Adept. Report*, 2:25-40, 1991.
  21. Musil, R. and Tiller H. J. : The adhesion of dental resins to metal surfaces. The Kulzer Silicoater technique. 1st ed., Kulzer Co. Wehrheim, Gmbh, pp. 9-53, 1984.
  22. May, K. B., Russell, M. M., Razzog, M. E. and Lang, B. R. : The shear strength of polymethyl methacrylate bonded to Ti partial denture framework material, *J. Prosthet. Dent.*, 70:410-413, 1993.
  23. Yang JK, Bae JS : The effect of time delay after silicoating on the bond strength between the metal and resin cement. *J Korean Acad Prosthodont* 1995;33:1-12.
  24. Kern, M. and Thompson, V. P. : Sandblasting and silica-coating of dental alloys : Volume loss, morphology and changes in the surface composition, *Dent. Mater.*, 9:155-161, 1993.
  25. Kern, M. and Thompson, V. P. : Effect of sandblasting and silica-coating procedures on pure titanium, *J. Dent.*, 22:300-306, 1994.
  26. Barzilay, I., Myers, M. L., Cooper, L. B. and Graser, G. N. : Mechanical and chemical retention of laboratory cured composite to metal surfaces, *J. Prosthet. Dent.*, 59:131-137, 1988.
  27. Tiller, H. J., Göbel, R., Magnus, B., Musil, R. and Bimberg, R. : Werkstoffliche Grundlagen zum Silicoater-MD-Verfahren, *Dent. Labor*, 38:78-82, 1990.
  28. Ohno, H., Araki, Y. and Sagara, M. : The adhesion mechanism of dental adhesive resin to the alloy: relationship between Co-Cr alloy surface structure analyzed by ESCA and bonding strength of adhesive resin, *Dent. Mater. J.*, 5:46-65, 1986.
  29. Yoshida, K., Kamada, K. and Atsuta, M. : Adhesive primers for bonding cobalt-chromium alloy to resin, *J. Oral Rehabil.*, 26:475-478, 1999.
  30. Yoshida, K., Taira Y., Matsumura, H.,

- Atsuta, M : Effect of adhesive metal primer materials on bonding a prosthetic composite resin to metals, *J. Prosthet. Dent.*, 69:357-362, 1993.
31. Gendudsa, N. J. : Hydrolysis of 4-META/MMA-TBB resins: a myth, *J. Esthet. Dent.*, 4:58-60, 1992.
32. Lorey, R. E., Aksu, M. N., Jaarda, M. J. and Lorey, H. S. : Enhancing dentin/enamel bonding for etched metal resin bonded bridges, *J. Dent. Res. (Special Issue)*, 69:362. Abstract 2090, 1990.
33. Atta, M. O., Smith, B. G. N. and Brown, D. : Bond strengths of three chemical adhesive cement adhered to a nickel-chromium alloy for direct bonded retainers, *J. Prosthet. Dent.*, 63:137-143, 1990.
34. Barkmeier, W. W., Cooley, R. L. and Douville, C. J. : Adhesive resin bond strength to dentin and NiCrBe alloy, *J. Dent. Res. (Special Issue)*, 70:526. Abstract 2076, 1991.
35. Matsumura, H., Tanaka, T., Taira, Y. and Atsuta, M. : Bonding of a luting agents, *J. Prosthet. Dent.*, 76:194-199. 1996.
36. Yoshida, K., Kamada, K., Tanagawa, M. and Atsuta, M. : Shear bond strengths of three resin cements used with three adhesive primers for metal, *J. Prosthet. Dent.*, 75:254-261, 1996.
37. Taira, Y., Imai, Y. : Primer for bonding resin to metal, *Dent. Mater.*, 11:2-6, 1995.

---

**Reprint request to:**

**Kwang-hun Jo, D.D.S., Ph.D.**

Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Kyungpook National University  
101, Dongin-Dong 2ga, Jung-Gu, Taegu, 740-422, Korea  
khjo@kyungpook.ac.kr

ABSTRACT

**EFFECT OF COBALT-CHROMIUM ALLOY SURFACE TREATMENT  
WHEN BONDING WITH 4-META/MMA-TBB RESIN**

Jae-Sik Jin, D.D.S., Kyo-Han Kim, Ph.D.,  
Cheong-Hee Lee, D.D.S., Ph.D., Kwang-hun Jo, D.D.S., Ph.D.

*Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Kyungpook National University*

The effects of pretreatment of Co-Cr alloy, including two adhesive primers that contain either MDP or MAC-10, and silicoating on the bond

The results obtained as follows:

- Strength of 4-META/MMA-TBB resin were investigated using FT-IR, SEM, and EDAX.
- In the SEM observation of surface morphologies, the sandblasted specimen exhibited a very rough surface, whereas the surfaces of the two groups primed with either MDP or MAC-10 were covered with a layer of primer, and the surface morphology of the silicoated specimen remained almost the same after sandblasting.
- Before the thermocycling tests, the group treated with MDP demonstrated the highest mean tensile bond strength and the sandblasted group showed the lowest bond strength.
- After 20,000 thermocycling, the mean tensile bond strength of the sandblasted group exhibited a 50% reduction in bond strength, while the others showed a 20~30% reduction.
- Observation of the metal-resin interface revealed that in all groups the resin permeated the rough surface formed by sandblasting thereby producing a mechanical bond between the metal and the resin. It was also found that thermocycling resulted in a gap formation at the metal-resin interface of the specimens, and the sandblasted group exhibited a larger gap width than the other groups.
- In fracture mode, all specimens indicated a cohesive fracture within the resin before thermocycling. However, thermocycling produced adhesive failure at the edge of the resin-metal interface in most specimens. The sandblasted group, which exhibited the lowest bond strength after thermocycling, also demonstrated the largest area of adhesive failure.