

전류밀도와 식각시간이 니켈-크롬-베릴륨 합금의 식각깊이와 표면조도에 미치는 영향

부산대학교 치과대학 보철학교실

정성권 · 전영찬 · 정창모 · 임장섭

I. 서 론

레진-유지 고정성 국소의치(resin-retained fixed partial denture)는 범랑질충내의 삭제만을 요하는 치질 보존적 술식이며, 치경부변연을 치은연상에 위치시키므로 치주학적 관점에서도 매우 유리하다.¹⁻³⁾

전기화학적 식각처리는 금속주조체 내면에 전기화학적 부식을 일으켜 미세요철을 형성하는 것으로, 고정성 국소의치의 기계적인 유지력을 얻기 위해 선호되는 방법으로서⁴⁾ undercut perforation^{2,5-7)}이나 mesh pattern^{8,9)}을 이용한 유지방법에 비하여 주조체의 두께를 얇게 제작할 수 있다는 장점을 갖고 있으며, 식각처리된 주조체 내면의 미세유지구조는 레진과의 접촉면적을 증가시키고 젖음성을 좋게 하여 유지력을 증진시킨다.

Creugers 와 Van' Hof¹⁰⁾는 모든 형태의 레진-유지 고정성 국소의치에 관한 60개의 임상연구를 고찰한 결과 4년간의 생존율이 74%이었음을 보고하였으며, 특히 Williams 등¹¹⁾은 10년간의 후향적 연구를 통해 32%의 식각처리된 보철물에 접착실패가 일어났다고 보고하였다. 또한 Pegoraro와 Barrack¹²⁾은 식각처리된 보철물의 실패율은 다양하며, 불충분한 식각처리가 주요한 실패요인 중의 하나라고 지적하였다. 비록 근자에 들어 접착성 레진의 개발로 기계적인 유지력 외에 부가적인 화학적 결합력을 얻을 수 있게 되어 금속과 레진간의 결합력이 향상되었다고는¹³⁻¹⁶⁾ 하나, 아직도 레진과 금속의 계면에서 일어나는 접착실패는 개선되어야 할 문제점 중의 하나이다.¹⁷⁾

일반적으로 식각처리에는 다상 구조를 갖는 니켈, 크롬 또는 코발트 등의 비금속합금이 주로 사용되며¹⁸⁾, 전해질로는 황산, 질산, 염산 또는 과염소산 등이 주로 이용되고 있다. 식각효과에 영향을 주는 요소로는 합금성분과 결정입의 방향 등과 같은 내적 인자들과, 전해질의 종류, 농도, 및 온도 그리고 식각 시간과 두 전극사이의 거리, 전류밀도등과 같은 외적인자들이 있다.¹⁸⁻²⁰⁾ 흔히 임상에서는 식각처리를 위하여 합금의 종류에 따라 적절한 전해질의 종류와 농도를 선택하고 그에 따른 전류밀도 및 식각시간을 조절한다.

전류밀도와 식각시간은 공식(pitting corrosion)의 형태를 결정하는 주요인자들이다.²¹⁾ Tanaka²¹⁾등은 공식을 발생하기 위해서는 과부동태부식(transpassive corrosion)을 일으킬 수 있도록 전위를 관통전위(breakdown potential) 이상에서 유지시킬 수 있는 전류밀도가 필요하다고 하였다. 한편 Simonsen 등³⁾은 어느 이상의 높은 전위에서는 오히려 금속표면의 전해연마(electropolishing)가 일어나며, 식각처리를 위해서는 식각영역의 중간정도의 전류밀도를 사용할 것을 추천하였다. 그러나 전류밀도 변화에 따른 발생 전위는 금속의 종류와 용존이온의 종류 및 농도에 따라 고유하기 때문에 적절한 식각효과를 얻기 위해서는 사용된 합금과 선택된 전해질의 종류와 농도에 따라 적정 전류밀도를 찾는 일이 선행되어야 한다.

또한 Del Castillo와 Thompson⁴⁾은 식각영역 내에서 전류밀도와 식각시간 간에 명확한 상관관계가 있

였다고 보고하였으나, 이러한 결과는 레진 합착제를 이용한 결합강도를 비교하여 얻어진 결과로서 실제로 서로 다른 조합의 전류밀도와 식각시간이 식각면에 동일한 식각깊이와 표면조도를 야기할지는 확실치 않다.

이에 본 연구에서는 광학식 3차원 표면조도 측정기를 이용한 계측과 주사전자현미경 관찰을 통하여 니켈-크롬-베릴륨 합금을 효과적으로 식각처리하는데 필요한 전류밀도와 식각시간 조건을 알아보고자 하였다.

II. 연구재료 및 방법

1. 금속시편제작 및 식각처리

$12 \times 10 \times 1.5\text{mm}$ 크기의 플라스틱 납형을 통법에 따라 매몰, 소환한 후 니켈-크롬-베릴륨 합금인 Verabond[®](Aalba Dent Inc., USA)를 이용하여 고주파유도주조기에서 주조하였다. 주조된 금속시편을 평면연삭기(Nagase, Japan)에서 표면조도 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 이하로 연마한 후 식각처리될 부위($10 \times 10\text{mm}$)를 제외한 나머지 금속면을 sticky wax로 masking하였다.

식각처리는 30% 과염소산(HClO_4)을 사용하여 금속연마식각기(Polectrol, Struers, Denmark)에서 시행하였으며, 식각될 금속표면과 전극사이의 거리

는 1.5cm 를 유지하였다. 이때 실험조건으로 4가지 전류밀도($300, 450, 600, 750\text{mA/cm}^2$)와 5가지 식각시간($3, 5, 6, 7, 9\text{분}$)을 적용하였으며, 전체 금속시편들은 전류밀도와 식각시간의 조합에 따라 20개의 실험군으로 분류되고 각 실험군당 5개씩 총 100개의 시편이 사용되었다. 식각처리 후에는 부식생성을 제거를 위하여 식각처리된 금속시편을 18% 염산에서 10분간 초음파 세척하고, 증류수로 수세한 후 건조시켰다.

2. 광학식 3차원 식각깊이 및 표면조도 측정

광학식 3차원 표면조도측정기(Accura 1500M, Intek Engineering Co., Korea)를 이용하여 연마부와 식각부의 경계부위에서 연마된 면의 표면조도(R_{a1})와 식각된 면의 표면조도(R_{a2})의 수직거리인 식각깊이(etching depth)를 구하고(Fig. 1), 실시야 크기 $420 \times 420\mu\text{m}$ 에서 식각부에 대한 표면조도(R_a , $R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx$)를 계측하였다.

3. 주사전자현미경 관찰

금속시편의 식각양상을 주사전자현미경(SEM S-4200, HITACHI, Japan)을 이용하여 1,000배율로 관찰하였다.

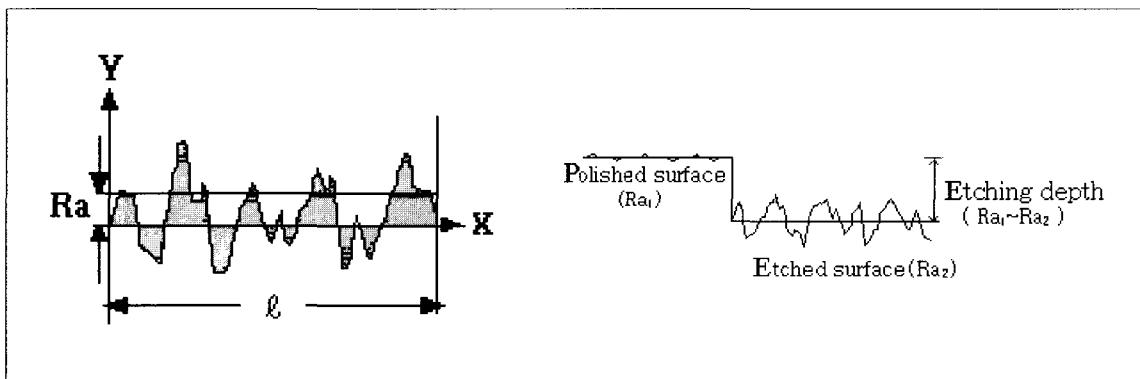


Fig. 1. Surface roughness average(R_a) and etching depth.

III. 연구성적

광학식 3차원 표면조도측정기로 계측한 각 실험군의 식각깊이와 표면조도의 평균값과 표준편차는 Table I, Fig. 2 그리고 Fig. 3과 같으며, 식각조건에 따른 식각깊이와 표면조도의 전형적인 변화양상을 보여주는 3차원형상과 주사전자현미경적 관찰결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 정리하여 나타내었다.

전류밀도와 식각시간에 따른 식각깊이와 표면조도의 유의성 여부를 검정하기 위하여 two-way ANOVA를 시행하였다. 통계처리결과 식각깊이와 표면조

도 모두에서 전류밀도와 식각시간에 따라 차이가 있었으며 또한 두 변수간에 상호작용이 존재하였다 ($P<0.05$) (Table II). 전류밀도와 식각시간이 식각깊이에 영향을 미치는 정도를 Omega-square공식 ($\omega^2 = \frac{SSx - dfxMSw}{SSr + MSw}$)으로 검정한 결과, 전류밀도 (49.7%), 식각시간(40.2%), 전류밀도와 식각시간의 상호작용(7.7%) 순으로 나타났으며, 표면조도에 영향을 미치는 정도는 전류밀도와 식각시간의 상호작용(58.9%), 전류밀도(22.4%), 식각시간(1.5%) 순으로 나타났다.

전류밀도와 식각시간에 따른 식각깊이와 표면조도

Table I. Means and SD of etching depth and surface roughness(μm)

min	Etching depth				Surface roughness			
	300	450	600	750	300	450	600	750
3	3.94±0.39	5.69±0.84	19.28±1.57	21.93±0.73	2.71±0.92	3.17±0.47	4.66±0.55	3.80±0.42
5	6.98±1.53	9.88±0.71	32.86±2.50	37.30±2.32	2.35±0.50	2.10±0.29	7.90±0.88	4.25±0.69
6	8.92±1.38	24.46±4.71	41.21±3.13	51.19±2.16	2.76±0.80	5.33±0.44	5.46±1.00	2.93±0.34
7	11.36±1.75	30.28±3.43	47.80±3.39	60.94±6.01	3.56±0.37	4.94±0.50	3.95±0.42	4.14±0.43
9	15.59±1.88	55.07±4.62	63.83±8.48	79.07±3.45	5.43±0.87	4.17±0.45	3.76±0.51	2.67±0.39

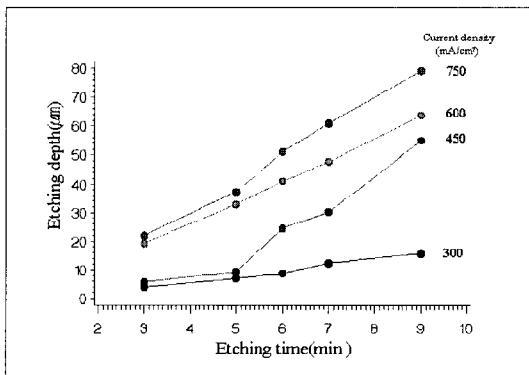


Fig. 2. Etching depth of etched metal surface.

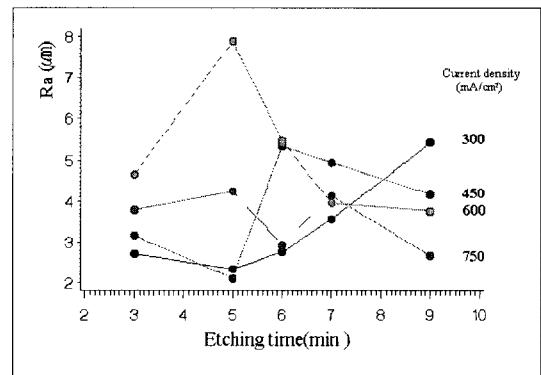


Fig. 3. Surface roughness of etched metal surface.

Table II. Result of 2-way ANOVA

Source	Etching depth			Surface roughness		
	DF	F value	P>F	DF	F value	P>F
Current density(I)	3	694.67	0.0001	3	44.50	0.0001
Etching time(T)	4	421.12	0.0001	4	3.23	0.0164
I×T	12	27.95	0.0001	12	29.57	0.0001

Table III. Result of Duncan's test for etching

min \ mA/cm ²	300	450	600	750
3	M	LM	HI	GH
5	LM	K	F	E
6	KL	G	E	CD
7	JK	F	D	B
9	IJ	C	B	A

The etching depth significantly decreases in alphabetical order($P<0.05$).

Table IV. Result of Duncan's test for surface roughness

min \ mA/cm ²	300	450	600	750
3	HI	FGH	BCD	EF
5	HI	I	A	CDE
6	GHI	B	B	GHI
7	EFG	BC	DEF	CDE
9	B	CDE	EF	HI

The surface roughness significantly decreases in alphabetical order($P<0.05$).

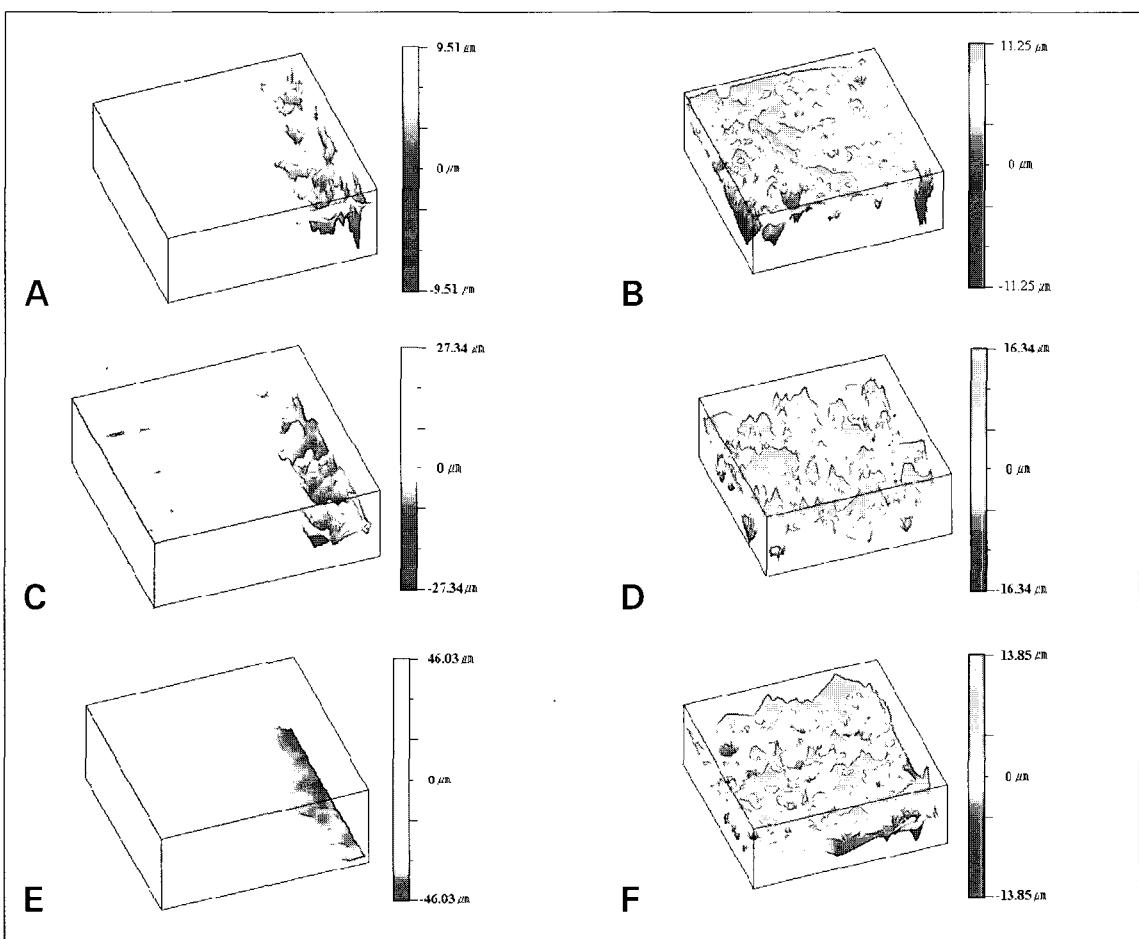


Fig. 4. Typical 3-dimensional characteristics of etched metal surface. A, shallow etching depth(6.98 μm) and B, low surface roughness(2.35 μm) under etching condition of low current density(300mA/cm²) and short etching time(5min). C, optimal etching depth(32.86 μm) for space of resin cement and D, high surface roughness(7.90 μm) for mechanical retention under selected etching condition of current density(600mA/cm²) and etching time(5min). E, increased etching depth(79.07 μm) and F, reduced surface roughness(2.67 μm) under etching condition of high current density(750mA/cm²) and long etching time(9min).

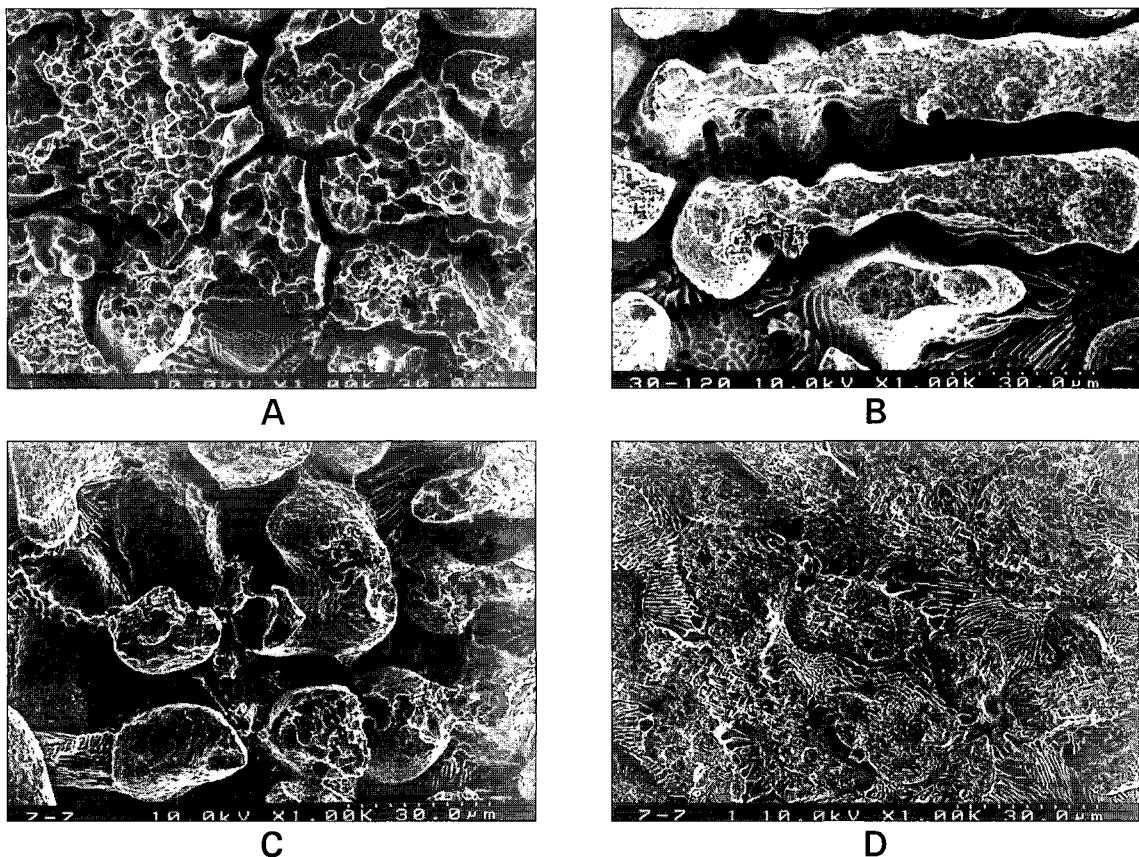


Fig. 5. Scanning electron microscopy of etched metal surface.(Original magnification $\times 1,000$) A. low current density($300\text{mA}/\text{cm}^2$) and short etching time(5min). Note very little retentive surface created by removal of interlamellar eutectic and gamma prime phase in dendritic arm. B. Optimal current density($600\text{mA}/\text{cm}^2$) and etching time(5min). Note more uniformly dissolved interlamellar eutectic. It gives excellent mechanical resin-to-metal bond strength. C. High current density($750\text{mA}/\text{cm}^2$) and long etching time(9min). Note excessive removal of interlamellar eutectic and dendritic arm. D. Electropolishing observed at the edge of specimen C. Note the stripped surface similar to general corrosion.

에 대한 각 실험군 사이의 유의성을 유의수준 5%에서 Duncan's test로 사후비교한 결과는 Table III, Table IV와 같다.

식각깊이는 전류밀도 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 실험군들, 식각시간 3분의 실험군들을 제외한 나머지 실험군들에서는 전류밀도 또는 식각시간이 증가함에 따라 유의성 있게 커졌다($P<0.05$). 가장 큰 식각깊이를 보인 식각조건은 $750\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 9분으로서 $79.07\mu\text{m}$ 의 식각깊이를 보였으며($P<0.05$), 약 $30\sim40\mu\text{m}$ 의 식각깊이가 나타난 식각조건은 $450\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 7분과 $600\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 5분과 6분, 그리고 $750\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 5분이었다(Fig. 2와 4).

표면조도에 있어서는 식각깊이와는 달리 표면조도와 전류밀도 또는 식각시간 사이에 특정한 상호관계가 나타나지 않았으며, 가장 높은 표면조도를 보인 식각조건은 $600\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 5분으로서 $7.90\mu\text{m}$ 의 표면조도를 보였다($P<0.05$)(Fig. 3과 4).

주사전자현미경 사진인 Fig. 5의 A, B, C는 식각면에 일어난 결정입계 부식과 결정입내부식의 양상을 보여주고 있으며, 전류밀도와 식각시간이 증가할수록 결정입계부식이 좀 더 뚜렷하게 관찰되는 것을 알 수 있다. 한편 식각조건 $600\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 9분과 $750\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 6, 7, 9분의 시편들에서는 육안적으로 식각면의 가장자리에 약간의 전해연마(electropol-

ishing) 현상을 관찰할 수 있었는데, Fig. 5의 D는 연마가 일어난 부위의 주사전자현미경 사진으로 이처럼 과도하게 높은 전류밀도와 긴 시간에서 과부식으로 인하여 전면부식양상이 나타나는 것을 볼 수 있었다.

IV. 총괄 및 고찰

공식은 산화물로 덮여진 금속표면에 발생하는 국부침식을 말하며, 이것은 활성화 음이온에 의한 양극반응의 촉진과 산화제의 존재 또는 낮은 분극을 가진 유효 음극반응의 촉진 때문에 일어나게 된다.²²⁾ 공식은 흡집, 슬랙개재물, 제2상의 석출물과 같은 특정한 결합이 있는 부위에서 개시하며²²⁾, 일반적으로 금속표면의 국부에만 집중하여 일어나기 때문에 부동태화(passivation)되기 쉬운 금속에 일어날 가능성은 많다.²³⁾

부동태화하는 금속은 산소와 친화력이 크며 표면 변태층은 100Å이하이다. 이 변태층은 소수성이므로 산에 잘 녹지 않아서 환경의 부식작용에 대한 장벽 층의 역할을 하며, 부동태화에는 특유한 양극분극곡선(anode polarization curve)을 나타낸다(Fig. 6).^{22,23)}

Tanaka 등²¹⁾은 관통전위(breakdown potential)이하의 전위에서는 금속표면은 산화물로 이루어진 보호막으로 덮여 있으나, 관통전위를 초과하면 보호막은 용해되어 공식이 발생한다고 하였다. 따라서 공

식을 발생하기 위해서는 과부동태부식을 일으킬 수 있도록 전위를 관통전위이상에서 유지시킬 수 있는 양극 전류밀도가 필요하다.²³⁾

특히 염소이온이 용존하는 액 속에서는 금속의 부동태화가 현저히 방해받아 공식을 쉽게 야기한다. 이와 같이 염소이온이 부식을 촉진하는 작용은 우선적으로 염소이온이 금속면에 흡착되어 부동태의 형성을 방해하거나 혹은 이미 형성되어 있는 부동태피막 속의 산소와 치환해서 그 이온전도성을 증가하기 때문이다.²³⁾ 염화물을 액 속에 첨가할 경우 양극분극곡선에서 과부동태의 전위보다 훨씬 낮은 전위에서 전류급증이 나타나며, 이 전위보다 높은 전위가 되어서 비로소 공식이 발생하기 시작하고 할로겐 이온의 유해작용이 현저해진다. 이 전위는 일종의 관통전위이며 소위 공식전위(pitting potential)라고 한다. 공식전위는 금속의 종류와 용존이온의 종류 및 농도에 따라 다르며, 공식을 일으키기 쉬운 재료일수록, 또 공식발생의 작용이 강한 액일수록 공식의 한계전위는 낮아진다.²⁴⁾ 또한 할로겐 이온은 일반적으로 이온반경이 작은데다 수산화물을 분산시키는 작용을 하고 있다는 점에서도 부식작용을 촉진한다.

한편 산화물로 이루어진 보호막은 식각처리과정 중에 무분별한 식각으로부터 금속표면을 보호할 수 있도록 충분히 강해야 한다.²¹⁾ Dunn과 Reisbick²⁴⁾는 크롬-코발트 합금의 보호막형성을 위해 강질산을 산화제로 사용하였으나, 강한 휘발성 산은 조작의 어려움이 있다.²¹⁾ 따라서 Tanaka 등²¹⁾은 공기중 산소가

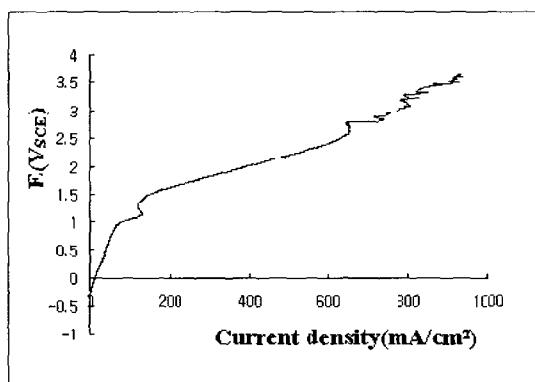


Fig. 6. The polarization curve for Verabond in 30% HClO₄.

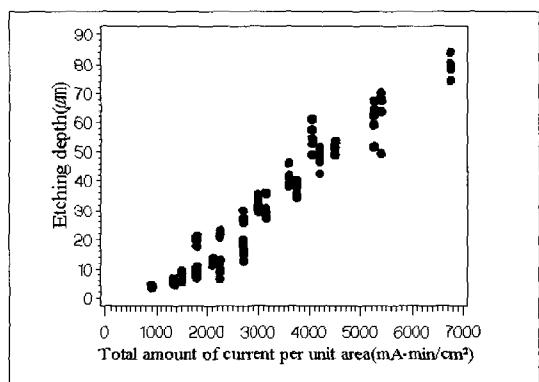


Fig. 7. Scatter diagram for etching depth and total amount of current per unit area of etched metal surface.

용해되어 전해질이 포화될 때까지 저어준 후 부동태 유지전류를 30초간 가하여 부동태화처리를 시행할 것을 추천하였다. 그러나 이러한 보호막 강화가 식각표면에 어떠한 영향을 주는지 아직은 확실히 보고된 바가 없다.

식각주조 보철물의 유지력은 전해부식한 금속과 인산으로 탈회한 법랑질, 그리고 그 사이에 개재된 레진과의 결합으로 얻어진다. 이 중 금속표면의 식각은 다상구조의 합금에서 일부 상(phase)들이 빠져나감으로써 이루어지는 것이기 때문에 금속을 식각시켜 결합력을 얻기 위해 적당한 표면구조를 만들기 위해서는 비귀금속합금이 적절한 것으로 보고^{18,25)}되고 있으며, 본 연구에서는 니켈-크롬-베릴륨계 비귀금속합금인 Verabond를 사용하였다.

크롬은 과부동태영역에서 부동태막이 완전히 용해되며, 그 결과 소지금속에 대한 소위 과부동태부식이 상당히 급속히 일어난다.²²⁾ 크롬은 양극반응에 의해 고원자가의 가용성산화물을 생성하는데, pH가 낮은 경우에는 Cr₂O₇²⁻가, pH가 높은 경우에는 Cr₂O₄²⁻와 같은 6가이온이 생겨서 크롬이 용해된다. 몰리브덴도 크롬과 비슷한 거동을 보이며, 니켈에 크롬을 첨가한 합금도 크롬용출에 의한 관통전위를 나타낸다.²³⁾

본 연구에 사용된 전해질로는 실험에 사용된 금속연마식각기 제조사의 추천에 따라 과염소산을 사용하였으며, 전해질 농도의 선택은 과염소산을 이용하여 전해질 농도와 식각시간에 따른 식각효과를 비교연구한 결과 30% 전해질 농도가 식각처리에 가장 효과적이었다는 허 등²⁶⁾의 보고를 근거로 하였다.

또한 본 연구에서는 실험조건인 전류밀도치를 선택하기 위하여 먼저 예비실험으로 30% 과염소산에서 칼로멜전극을 표준전극으로 하는 양극분극곡선(Fig. 6)을 구하여 관통전위를 확인 한 후 이 전위를 상회하는 과부동태영역의 전류밀도들을 실험조건으로 설정하였다.

한편, 기존의 식각된 금속 표면에 관한 연구들은 주사전자현미경적 관찰이 대부분을 차지하고 있으며^{1,25,27,28)}, 식각깊이에 대한 소수의 연구^{21,29)}도 계측현미경이나 profilometer를 이용한 2차원적인 계측학적 연구들이었다. 반면 본 연구에서는 백색광의 제한 간섭성을 이용한 광학식 3차원 표면조도측정기로 식각처리된 금속표면의 3차원적 표면형상을 계측분

석하고, 더불어 주사전자현미경적 관찰을 통하여 식각양상을 알아보자 하였다.

실제 식각처리 중의 금속표면에서는 부식공의 형성과 함께 전면부식이 같이 일어나기 때문에 식각깊이 또는 표면조도 하나만으로는 식각처리면의 상태를 올바로 표현할 수 없을 것이다. 따라서 본 연구에서는 실험조건에 따른 금속면의 식각상태를 전면부식에 따른 침식깊이 즉 주조체의 적합도와 연관이 있는 식각깊이와 실제 기계적 유지력에 큰 영향을 줄 것으로 생각되는 미세 표면조도로 나누어 비교하여 보자 하였다.

선학들의 연구^{21,26,29)}를 통하여 일정한 전해질농도와 전류밀도 조건하에서는 식각시간이 증가함에 따라 식각깊이가 커지는 것으로 알려져 있으며, 특히 허 등²⁶⁾은 전해질 농도보다는 식각시간의 영향이 더 커음을 보고한 바 있다. 또한 Tanaka 등²¹⁾은 식각시간이 증가할수록 실제적인 식각깊이는 증가하지만 증가하는 속도(growth rate)는 감소하는데 그 이유는 표면적 증가에 따른 전류밀도의 감소 때문이라고 하였다.

본 연구결과에 따르면 일정한 전해질 농도하에서 식각시간보다는 전류밀도가 식각깊이에 더 큰 영향을 주는 것으로 나타났으나 그 차이는 크지 않았으며, 전류밀도 300mA/cm²의 실험군들, 식각시간 3분의 실험군들을 제외한 나머지 실험군들에서는 전류밀도 또는 식각시간이 증가함에 따라 식각깊이가 유의성 있게 증가되었다. 이러한 결과는 어느 정도 이상의 전류밀도와 식각시간에서부터는 식각깊이와 전류밀도 또는 식각시간 사이에 어떤 상호관계가 존재한다는 것을 의미한다. 따라서 전류밀도와 식각시간의 곱, 즉 식각과정동안 단위면적당 전해질을 통과하는 총 전류량(mA · min/cm²)과 식각깊이 사이의 함수적 관련성을 알아보기 위하여 회귀분석을 시행해 본 결과 (Fig. 7), 상관관계계수가 0.9666으로서 강한 양의 상관이 있음을 알 수 있었으며 추정된 회귀방정식은 다음과 같다.

$$\text{식각깊이} = -13.36 + 0.014 \times \text{단위면적당 총 전류량}$$

식각주조보철물의 적합도는 매우 중요하다. 적합도가 우수할수록 레진 접합제의 막 두께(film thickness)는 얇아지기 때문에, 레진의 물흡수나 온도변화에 따른 체적변화가 부착(adhesive) 및 응집(cohe-

sive) 결합강도에 미치는 영향이 작아진다.²⁹⁾ 따라서 임상적으로 충분한 결합력을 제공해주면서 가능한 얇은 식각처리가 바람직하다고 할 수 있다.

한편 접합제의 사용은 보철물의 완전한 안착을 방해하며³⁰⁾, 보철물을 시적할 때보다 접합 후 변연부 적합오차가 더 커진다.³¹⁾ 기공과정 중에 사용하는 die spacer는 적합도에 큰 영향을 미치며³²⁾, 변연부 1mm를 제외하고는 주조체 내면에 접합제를 위한 약 25 μm 의 공간을 부여한다. 대부분 보철물 고정에 이용되는 접합용 레진의 막 두께는 약 35 μm 정도로 알려져 있다.^{8,33)} 따라서 식각처리 중에 일어나는 금속 소실은 die spacer처럼 접합제를 위한 주조체 내면의 공간을 부여해줄 수 있으며 적절한 내면공간(또는 식각깊이)이 얻어졌다면 접합제 두께로 인한 적합오차는 감소될 것이다.²⁹⁾

이러한 문헌 고찰을 통하여 적합도의 측면에서 식각깊이는 약 30~40 μm 정도가 적당하다고 판단되며, 본 연구결과로부터 이 정도의 식각깊이를 보이는 식각조건, 즉 450mA/cm²의 7분, 600mA/cm²의 5분과 6분, 그리고 750mA/cm²의 5분이 주조체 내면에 레진 접합제를 위한 적절한 공간을 형성시켜줄 수 있는 바람직한 식각조건이라고 생각된다.

본 연구의 실험조건하에서 표면조도에 미치는 영향은 전류밀도와 식각시간의 상호작용이 가장 컸으며, 다음으로 전류밀도, 식각시간의 순이었다. 따라서 표면조도의 경우에는 식각깊이와는 달리 표면조도와 전류밀도 또는 식각시간 사이에 어떠한 특정한 상호관계보다는 전류밀도와 식각시간의 조합에 따라 표면조도는 고유하였다. 이러한 여러 가지 전류밀도와 식각시간의 조합 중에 가장 큰 표면조도를 보인 식각조건은 600mA/cm²의 5분으로서 이때 표면조도는 7.90 μm 이었으며, 주사전자현미경관찰을 통해서도 매우 뚜렷한 입계부식을 관찰할 수 있었다.

3차원 표면형상을 통하여 볼 수 있듯이 낮은 전류밀도 또는 얕은 식각시간 조건하에서의 표면조도는 금속표면으로부터 일어난 공식의 결과이지만(Fig. 4 B), 어느 정도 이상의 전류밀도 또는 식각시간에서부터의 표면조도는 공식과 전면부식의 결과라는 것을 알 수 있다(Fig. 4의 D와 F). 따라서 식각면이 유사한 정도의 표면조도를 갖고 있다하더라도 식각조건에 따라 전체적인 형상은 달라질 수 있으며, 이러

한 형상의 차이가 기계적 유지력에 어떠한 영향을 줄는지는 아직은 알 수 없다.

Thompson과 Del Castillo⁴⁾는 300mA/cm²의 3분, 150mA/cm²의 6분, 그리고 600mA/cm²의 5분 식각조건들 사이에 레진 결합력의 유의한 차이가 없었음을 보고하면서, 식각영역 안에서는 전류밀도와 식각시간 사이에 명확한 상관관계가 존재한다고 하였다. 그러나 본 연구결과에서는 전술한 것처럼 식각깊이에는 비교적 명확한 상관관계가 존재하였으나 표면조도에서는 그런 상관관계를 확인할 수 없었다. 따라서 금속과 레진의 결합력을 표면조도보다는 식각깊이에 의존한다는 추론이 가능하기는 하지만, 이러한 추론이 논리적으로 합당하다고 볼 수는 없을 것이다. 결국 이러한 결과들은 금속표면의 식각상태가 금속과 레진간의 결합력을 직접적으로 반영하지는 않으며, 금속과 레진간의 결합력은 단순한 금속표면의 처리상태뿐만 아니라 주조체의 설계나 사용되는 접합용 레진의 종류에 따라 달라질 수 있다는 것을 의미한다.^{12,34)} 또한 적절한 식각처리로 기계적인 유지력이 레진의 인장강도보다 크게 된 경우에는 부착실패보다는 주로 레진의 응집실패가 일어날 것이기 때문에 어느 정도이상의 표면조도는 의미가 없을 수도 있다. 따라서 추후 접착용 레진의 기계적 또는 화학적 성질과 연관하여 표면조도나 식각깊이가 실제금속과 레진간의 결합강도에 미치는 영향에 대한 포괄적인 실험연구가 필요할 것으로 생각된다.

공식은 내부를 향한 진행속도가 상당히 크기 때문에 부식공은 단시간 내에 천공을 야기할 수 있다. 이처럼 공식이 너비보다는 깊이에 의존하게 되는 이유는 공식의 바닥에 염소이온의 농도가 가장 높고 pH가 가장 낮기 때문이다.²¹⁾ 이러한 공식의 특성에도 불구하고 본 연구의 식각조건 600mA/cm²의 9분과 750mA/cm²의 6, 7, 9분의 시편들에서는 유판적으로 식각면의 가장자리에 오히려 전해연마된 것 같은 부위들이 관찰되었다(Fig. 5D).

부식학적으로 전해연마는 양극의 한계전류밀도 조건하에서 시행되는데, 그 이유는 양극의 한계전류밀도는 양극부동태화의 초기단계로되는 수가 많기 때문이다.²³⁾ 부동태화되면 금속표면에 금속염이 포화되어 굳힌 자국이나 홈에 금속염이 석출하게 되고 따라서 금속표면의 돌출부가 먼저 녹아 연마작용이 초래된다.²²⁾

한편 Simonsen 등³⁾은 10% 황산용액 속의 니켈-크롬-베릴륨 합금인 Rexillium III에 대한 양극분극곡선을 이용하여 식각과정을 전해연마현상에 비유하여 설명하였는데, 전위가 2.7volt보다 낮고 전류밀도가 600mA/cm²보다 낮은 영역에서는 식각이 일어나지 만 이보다 전위가 더 증가하면 전류밀도가 감소하고 금속표면의 가장자리에 전해연마가 일어나며, 전위가 더 높아지게 되면 전류밀도가 다시 증가하고 균일한 전해연마가 일어난다고 하였다. 따라서 저자들³⁾은 식각이 일어나는 영역의 중간 전류밀도를 식각처리에 적절한 전류밀도의 크기로 간주하였으며, 이러한 전류밀도는 식각영역에 존재하면서 면적계산의 오차를 어느 정도 허용할 수 있다고 주장하였다.

비록 Simonsen 등³⁾이 보고한 전해연마가 시작되는 전위영역에서의 전류밀도 감소가 통상적인 부동태화 초기단계에 나타나는 양극분극곡선의 양상과 일치하기는 하지만, 금속의 부동태화를 위한 한계전류밀도와 Simonsen 등³⁾이 보고한 전류밀도 사이에는 큰 차이가 있기 때문에 추후 이러한 현상을 규명하기 위한 심도 깊은 재고찰이 필요할 것으로 생각된다. 그러나 본 연구에서는 이러한 연마현상이 높은 전류밀도외에도 긴 식각시간과도 연관되어 있을 뿐만 아니라 연마가 일어난 시편들에서의 식각깊이는 매우 큰 반면 표면조도는 비교적 낮은 수치를 보이는 것으로 미루어, 이러한 현상은 아마도 부동태화와 연관된 전해연마보다는 Fig. 4F와 Fig. 5D에서 볼 수 있는 것처럼 과부식으로 인하여 부식 양상이 공식보다는 전면부식형태로 전환되어 나타난 결과로 추측된다. 어쨌든 이러한 연마현상은 금속-레진 간의 기계적 유지력을 감소시킬 것은 자명한 사실이며 따라서 너무 높은 전류밀도의 사용은 바람직하지 못할 것으로 생각된다.

또한 금속표면의 가장자리에서부터 연마가 일어났다는 사실로부터 금속시편의 중앙부위보다는 변연부위에 양극전류가 더 높은 밀도로 집중되어 있음을 알 수 있으며, 따라서 전류밀도의 균등한 분산을 위하여 금속과 음극 사이에 등거리가 유지될 수 있도록 주조체 외형에 부합되는 형태의 음극을 사용하는 것이 바람직할 것이다.²¹⁾

결론적으로 주조체 표면을 효과적으로 식각처리하기 위해서는 먼저 금속에 따른 전해질의 선택 및 유효 농도를 결정하여야 하며, 다음으로 주어진 전해

질 조건하에서 적절한 식각깊이와 표면조도를 얻을 수 있는 적정 전류밀도와 식각시간을 찾는 것이 무엇보다 중요하리라 생각된다.

V. 결 론

본 연구에서는 30% 파염소산을 이용하여 Ni-Cr-Be 합금을 식각처리할 경우, 적절한 식각깊이와 표면조도를 얻을 수 있는 전류밀도와 식각시간을 광학식 3차원 표면조도계측과 주사전자현미경 관찰을 통하여 알아보자 하였다. 식각조건으로 4가지 전류밀도(300, 450, 600, 750mA/cm²)와 5가지 식각시간(3, 5, 6, 7, 9분)을 적용하였다.

본 실험조건하에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 식각깊이는 450mA/cm²이상, 그리고 5분이상의 조건에서부터 전류밀도 또는 식각시간이 증가함에 따라 커졌으나, 표면조도는 전류밀도와 식각시간 상호작용의 영향이 컸다.
2. 레진 합착제의 공간을 위한 적절한 식각깊이와 기계적인 유지력을 위해 가장 높은 표면조도를 보인 식각조건은 600mA/cm²의 5분이었으며, 그 때의 식각깊이와 표면조도는 각각 32.86μm과 7.90μm이었다.
3. 주사전자현미경 관찰결과 식각면에는 결정입계부식과 결정입내부식이 함께 일어났으며, 전류밀도와 식각시간이 증가할수록 결정입계부식이 좀 더 진행된 것을 관찰할 수 있었으나, 높은 전류밀도와 긴 식각시간에서는 과부식으로 인한 전면부식양상이 나타났다.

참고문헌

1. Livaditis GJ, Thompson VP. Etched castings : An improved retentive mechanism for resin-bonded retainers. J Prosthet Dent 1982;47:52-9.
2. Livaditis GJ. Cast metal resin-bonded retainers for posterior teeth. J Am Dent Assoc 1980;101:926-9.
3. Simonsen RJ, Thompson V, Barrack G. Etched cast restorations: Clinical and laboratory technique. Chicago: Quintessence

- 1983.
4. Thompson VP, De Castillo E, Livaditis GJ. Resin-bonded retainers. Part I: Resin bond to electrolytically etched nonprecious alloys. *J Prosthet Dent* 1983;50:771-9.
 5. Rochette AL. Attachment of a splint to enamel of lower anterior teeth. *J Prosthet Dent* 1973;30:418-23.
 6. Howe DF, Denehy GE. Anterior fixed partial dentures utilizing the acid- etch technique and a cast metal framework. *J Prosthet Dent* 1977;37: 28-31.
 7. Eshleman JR, Moon PC, Barnes RF. Clinical evaluation of cast metal resin-bonded anterior fixed partial dentures. *J Prosthet Dent* 1984;51: 761-4.
 8. Forbes JF, Horn JS. Characterization of bonding composites for two types of metal retainers(Abstract). *J Dent Res* 1984;63:320.
 9. Taleghani M, Leinfelder KF, Taleghani AM. An alternative to cast etched retainers. *J Prosthet Dent* 1987;58:424-8.
 10. Creugers NHJ, Van THof MA. An analysis of clinical studies on resin bonded bridges. *J Dent Res* 1991;70:146-9.
 11. Williams VD, Thayer KE, Denehy GE, Daniel BB. Cast metal, resin- bonded prostheses: A 10-year retrospective study. *J Prosthet Dent* 1989; 61:436-41.
 12. Pegoraro LF, Barrack G. A comparison of bond strengths of adhesive cast restorations using different designs, bonding agent, and luting resins. *J Prosthet Dent* 1987;57:133-8.
 13. Atta MO, Smith BGN, Brown D. Bond strengths of three chemical adhesive cements adhered to nickel-chromium alloy for direct bonded retainers. *J Prosthet Dent* 1990;63:137-43.
 14. Creugers NHJ, Welle PR, Vrijhoef MA. Four bonding systems for resin-retained cast metal prostheses. *Dent Mater* 1988;4:85-8.
 15. Diaz-Arnold AM, Mertz JM, Aquilino SA. Tensile strength of three luting agents for adhesive fixed partial dentures. *Int J Pros* 1989;2: 115-22.
 16. Diaz-Arnold AM, Mertz JM, Aquilino SA, Ryther JS, Keller JC. A comparison of the tensile strength of four prosthodontic adhesives. *J Prosthodont* 1993;2:215-9.
 17. Creugers NHJ, Snoek PA, Van' T Hof Ma, Kayser AF. Clinical performance of resin-bonded bridges: A 5-year prospective study. Part III: Failure characteristics and survival after rebonding. *J Oral Rehab* 1990;17:179-86.
 18. 염회택, 여운관. 최신 금속표면처리. 동명사 1985,pp.25-37,347-58.
 19. 박용수. 금속부식. 민음사 1988,pp.181-200, 137-80.
 20. Schäffer H. Determination of the etching surface of metal frameworks in resin-bonded prostheses. *J Prosthet Dent* 1991;65:51-3.
 21. Tanaka T, Atsuta M, Uchiyama Y, Kawashima I. Pitting corrosion for retaining acrylic resin facings. *J Prosthet Dent* 1979;42:282-91.
 22. Wraglén G. 윤병하 김대용 공역. 금속의 부식과 방식 개론. 형설출판사 2000, pp.79-94,109-30.
 23. 임우조, 양학희, 인현만, 이진열 공역. 부식과 방식. 원창출판사 2000,pp. 167-90,141-66.
 24. Dunn B, Reisbick MH. Adherence of ceramic coatings on chromium-cobalt structures. *J Dent Res* 1976;55:328-32.
 25. Hun-Young Chung, Sun-Hyung Lee. Scanning Electron Micrographic study on the etched surface of base metal alloys for dental restorations. *J Korean Acad Prosthodont* 1985;23:83-95.
 26. Huh JW, Jeon YC, Jeong CM, Lim CS. Effect of electrolyte concentration and etching time on surface roughness of Ni-Cr-Be alloy. *J Korean Acad Prosthodont* 2000;38(2):178-89.
 27. Doo-Joong Yoon. Bond strength of bisphenol A and glycidyl methacrylate based resin to Ni-

- Cr alloys. *J Korean Dent Assoc* 1984; 22(8):705-14.
28. Jackson TR, Healey KW. Chairside electrolytic etching of cast alloys for resin bonding. *J Prosthet Dent* 1985;54:764-9.
29. Schäffer H, Piffer A. Evaluation of the electrolytic etching depth of a nickel-chromium base alloy used in resin-bonded cast restorations. *J Prosthet Dent* 1990;64:680-3.
30. Eames WB, et al. Techniques to improve the seating of castings. *J Am Dent Assoc* 1978;96:432-7.
31. Molvar MP, Gores M. Seating of cast gold inlays and onlays with and without margin bevels. *Oper Dent* 1988;13:138-43.
32. Antonson DE, Fischl Schweiger W. Scanning electron microscopy in clinical dental research. *Dent J Fla* 1983;54:15-8.
33. Kullmann W. Die Filmdicken von Befestigungskunststoffen. *Zahnarztl Welt Ref* 1985;94:943-53.
34. Saad AA, et al. Effects of groove placement on retention/resistance of maxillary anterior resin-bonded retainers. *J Prosthet Dent* 1995;74:133-9.

Reprint request to:

Young-Chan Jeon, D.D.S., M.S.D., Ph.D.
Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Pusan National University
1-10 Ami-dong, Seo-Gu Pusan, 602-739, Korea
Tel. 82-51-240-7438
E-mail. cmjeong@hyowon.cc.pusan.ac.kr

ABSTRACT

EFFECTS OF CURRENT DENSITY AND ETCHING TIME ON ETCHING DEPTH AND SURFACE ROUGHNESS OF NI-CR-BE ALLOY

Seong-Kweon Jeong, Young-Chan Jeon, Chang-Mo Jeong, Jang-Seop Lim

Department of Prosthodontics, Collage of Dentistry, Pusan National University

The purpose of this study is to investigate which current densities and etching times will result in an optimal etching depth and surface roughness when an Ni-Cr-Be alloy is etched with 30% perchloric acid(HClO_4). For this study, observations were made by means of an optical three-dimensional surface roughness measuring machine and a scanning electron microscope. The etchings took place under the following conditions using current densities of 300mA/cm^2 , 450mA/cm^2 , 600mA/cm^2 and 750mA/cm^2 , and using etching time of three, five, six, seven and nine minutes. Under the conditions, the experiments reached the following conclusions.

1. When the current density is above 450mA/cm^2 and the etching time is longer than five minutes, the etching depth increased as the current density and etching time increased. And the surface roughness was significantly influenced by the interaction of the current density and etching time.
2. Under the etching conditions of 600mA/cm^2 and five minutes, the optimal etching depth for a resin cement space and the highest surface roughness for mechanical retention were obtained. The etching depth and surface roughness were $32.86\mu\text{m}$ and $7.90\mu\text{m}$, respectively.
3. Observations under the scanning electron microscope showed that both the corrosion at the grain boundary and the corrosion within the grain occurred on the etched surface. It was also observed that the corrosion at the grain boundary became more severe as the current density and etching time increased. In addition, at higher current densities and longer etching times, general corrosion appeared.

Key words : Current density, Electrolytic etching, Etching time, Surface roughness