

도재-금속의 결합 강도에 미치는 비금속 합금의 열처리 효과

부산가톨릭대학교 치기공학과, 인제대학교 의용공학과*, 광양보건대학 의료공학과**
김치영, 김영곤*, 조현설**

=Abstract=

The effect of preheat treatment on ceramic to metal bond strength

Chi-young Kim, Young-gon Kim*, Hyun-Seol Cho**

Dept. of Dental Lab. Science, Catholic University of Pusan
*Dept. of Biomedical Engineering, Inje University**
*Dept. of Biomedical Engineering, Gwang Yang health College ***

In dental prosthetics, the application of metal-ceramic restorations has steadily increased since their introduction. This is due to excellent esthetics in combination with high mechanical stability. In order to optimum bond strength between metal and ceramics, controlled oxidation of metal substructure is essential factor.

Beryllium containing and beryllium free Ni-Cr alloys for metal-ceramic restorations were evaluated for the metal-ceramic bond strength by changing heat treatment for oxide formation. A mechanical three-point bending test was employed to evaluate the interfacial bond strength of metal-ceramic. In each metal, plate type specimens were used for mechanical three-point bending test.

With Ni-Cr alloys for metal ceramics, mechanical three-point bending test showed that double degassing was more available preheat treatment method than another. It was found that beryllium containing Ni-Cr alloys are more effective than beryllium-free for metal-ceramic bond strength.

* Key words : Ni-Cr alloy for metal-ceramic restorations , preheat treatment, bond strength.

* 본 논문은 2001년도 부산가톨릭대학교 학술연구비 지원을 받아 수행되었음.

교신 · 성명: 김치영 · 전화: 051)510-0592 · E-mail: cykim@cup.ac.kr
저자 · 주소: 부산시 급정구 부곡3동 9번지 부산가톨릭대학교 보건과학대학 치기공학과

I. 서 론

자연치아의 색조를 회복시켜주기 위한 치과보철재료로 사용되는 도재는 심미성이 좋고 내마모성, 내식성, 경질성, 생체 재료로서의 안정성이 뛰어나지만 도재만으로 제작되는 전부도재관은 지대치에 적합도가 떨어지며 파절저항성이 낮다는 문제를 가지고 있다. 이러한 문제의 해결을 위해 1950년대 초 도재와 금합금과의 소성법이 개발된 이래 그 적용례가 꾸준히 증가하고 있는 금속-도재수복물(Porcelain Fused to Metal crown: P.F.M)은 금속위에 도재를 소성함으로써 상부구조인 도재의 특색과 하부구조인 금속의 우수한 기계적 안정성을 함께 갖춘 보철물로 각종 도재용 합금의 지속적인 개발과 함께 도재와 금속 양자간의 융착강도 개선을 위한 많은 연구가 진행되고 있다 (McLean, 1983 ;Bruggers et al., 1986).

1970년대의 국제적인 금가격의 폭등 이 후 귀금속 합금을 대체할 보다 저렴한 합금에 대한 요구에 부응하여 연구, 개발이 활발하게 이루어지는 가운데 최근에는 그 사용이 증가하고 있는 금속-도재수복물용 비귀금속 합금에는 Ni-Cr계 합금, Co-Cr계 합금, Ti, Ti-6Al-4V합금이 있으나 임상에서는 거의 Ni-Cr계가 사용되고 있다.

금속-도재관이 성공적인 보철물로서 그 기능을 하기 위해서는 도재와 금속이라는 이종재료간의 융착에 의한 결합강도가 중요한 요소로 금속과 도재의 결합 방식에는 일반적으로 기계적 결합, 화학적 결합, 압축시 계면에 발생하는 선형적인 열팽창계수의 차이에 의한 결합, Van der Waals force 등이 있으며 이들이 복합적으로 작용하여 양자간의 결합력을 결정하게 된다.

이러한 결합 기제 중 특히 화학적 결합력이 도재와 금속의 결합에 있어 중요한 역할을 하는 것으

로 보고되고 있다(Miyagawa, 1978; Wagner et al., 1993). 합금을 열처리 하면 산소와의 친화력이 크고 확산 속도가 빠른 원소들이 표면으로 이동하여 산화물을 형성하고 그 결과, 금속 표면에 생성된 산화막이 도재에 함유되어 있는 산화물과 이온 결합하여 금속-도재사이의 결합력을 증진시키는 결합방식이 화학적 결합으로 이를 좌우하는 산화막은 사전 열처리 기법에 따라 생성되는 양태가 달라져 도재-금속간의 결합 강도에 영향을 미치게 된다.

이렇게 생성되는 산화물은 Ni이 함유된 합금에서는 NiO가 금속표면에 형성되어 도재와 금속의 결합에 기여하고(Vone radnorth과 Lautenschlager, 1969), Be을 함유한 Ni-Cr합금과 함유하지 않은 Ni-Cr합금에서는 생성되는 산화물을 EPMA와 Auger analysis로 분석한 결과 Be이 함유되지 않은 Ni-Cr합금의 산화물은 corundum type Cr_2O_3 와 spinel type $NiCr_2O_4$ 로 uniform, thick, porous하여 합금과의 밀착성(adhesion)이 약한 것으로, Be이 함유된 Ni-Cr합금의 산화물은 BeO의 산화물로 uniform, thin, condense하며 합금과의 밀착성이 좋은 것으로 나타나 도재와 금속간의 결합이 표면에 생성되는 산화막의 질이(Watanabe, 1989) 도재-금속간의 결합강도를 높이는데 기여한다(Deger와 Caniklioglu, 1998)고 하였다. 그러나 합금표면에 생성되는 산화막의 두께가 두껍다고 해서 도재와의 결합력이 저하되는 것이 아니고 소성된 도재의 완전 용해를 막으려면 오히려 충분한 양의 산화막이 필요하다(Mackert et al., 1984)고 밝혀 산화막의 생성도에 비중을 두지 않는 보고가 있으며 산화막의 생성을 위한 열처리에 있어서도 각종 열처리 방법에 따른 유의 차는 없으나 사용 금속의 종류에 따른 결합력의 차이가 있다(Daftary와 Donovan, 1987)고 하여 도재와 금속의 결합에 있어 중요한 산화막 생성을 위한 열처리 방법에 대해 다양한

견해를 보이고 있다.

따라서 본 연구에서는 현재 시판되고 있는 Be 함유 Ni-Cr합금과 Be을 함유하지 않은 Ni-Cr합금을 사용하여 산화막의 생성을 위한 금속의 사전 열처리 방법이 도재-금속간의 결합 강도에 미치는 효과를 조사하였다.

II. 실험방법

1. 실험 재료

실험 재료는 현재 시판되고 있는 금속-도재 수복물용 비귀금속 합금 중 Ni-Cr계 합금으로 Be을 함유하고 있는 Verabond와 Be을 함유하지 않은 Verabond II (Chosun Dental Co., U.S.A)를, 도재 분말은 Vintage porcelain powder(Shofu Dental Mfg. Co., Japan)를 선택하였다.

Verabond와 Verabond II의 구성 성분은 <표 1>과 같다.

<표 1> Compositions of alloys(%)

	Ni	Cr	Mo	Be
Verabond	Principal Constituent	12-14		1.6-1.9
Verabond II	Principal Constituent	11-12	3-4	

<표 2> Preparation specimen for three-point bending test.

Specimen		Firing Condition(37°C/min)		Temp(°C) and Hold time(min)
Verabond	Verabond II			
A	a	Air		650 → 980
B	b	Vacuum		650 → 980
C	c	Vacuum		650 → 980(3)
D	d	1st	Air	650 → 980
		2nd	Vacuum	650 → 980(sand blasting and cleaning after 1st firing)

2. 실험방법

1) 금속시편의 제작

금속시편의 크기가 1.1×12×30mm가 되도록 base plate wax로 각 방법마다 8개씩의 납형을 제작하여 인산염계 매몰재인 Hi-temp (Whip mix corp., U. S. A)를 제조 회사의 작업서에 따라 진공 매몰기(DAIEI Dental Co. Ltd., Japan)로 혼합하여 2중 매몰법으로 매몰, 경화시킨 후 소환, 원심주조기로 주조하였다.

주조된 금속시편은 직경 50 μ m의 Al₂O₃로 sand blasting하여 잔여매몰제 및 산화막을 제거한 후 No. 200, 400, 800의 emery paper로 삭합하여 증기 세척기(Omec Co., Italy)로 세정하였다.

2) 금속시편 처리

금속시편은 도재로(Jae Myoung Industrial Co., Korea)를 사용하여 <표 2>와 같이 사전 열처리 조건을 변화시켜 처리한 다음 각 금속 시편의 표면 산화물 생성상태를 주사전자현미경(SEM, Hitachi Co., Japan)을 이용하여 관찰하였다<그림 1-8>.

3) 도재의 축성 및 소성

각각의 준비된 시편의 중앙에 폭 12mm의 간격을 정한 후 Vintage B₂O porcelain을 축성하여 제조 회사가 제시한대로 소성하였다.

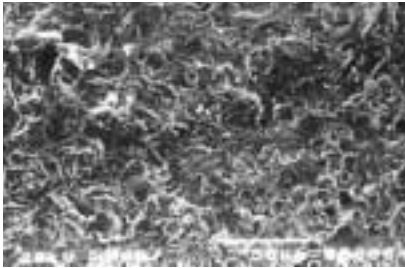
불투명 도재의 소성이 끝난 각 시편은 Vintage B₂B porcelain을 통법에 의해 축성, 소성한 다음



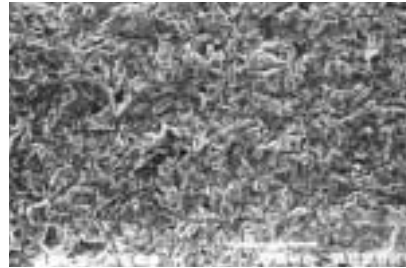
〈그림 1〉 The SEM micrograph of the specimen A
(650 → 980°C[no hold] in air,×500)



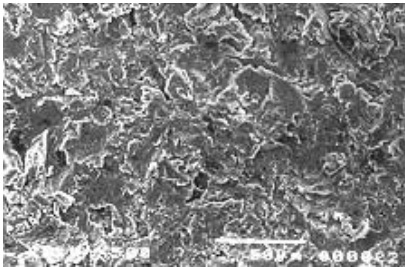
〈그림 2〉 The SEM micrograph of the specimen B
(650 → 980°C[no hold] under vacuum,×500)



〈그림 3〉 The SEM micrograph of the specimen C
(650 → 980°C[3min.hold] under vacuum,×500)



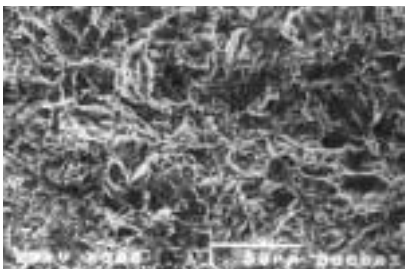
〈그림 4〉 The SEM micrograph of the specimen D
(1st ; 650 → 980°C[no hold] in air,
2nd : 650 → 980°C[no hold] under vacuum,×500)



〈그림 5〉 The SEM micrograph of the specimen a
(650 → 980°C[no hold] in air,×500)



〈그림 6〉 The SEM micrograph of the specimen b
(650 → 980°C[no hold] under vacuum,×500)

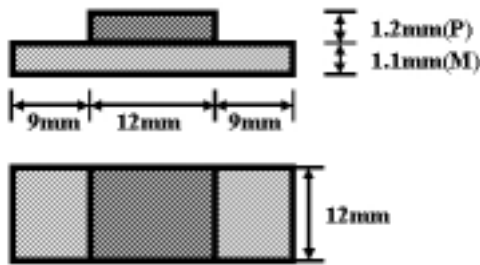


〈그림 7〉 The SEM micrograph of the specimen c
(650 → 980°C[3 min. hold] under vacuum,×500)



〈그림 8〉 The SEM micrograph of the specimen d
(1st ; 650 → 980°C[no hold] in air,
2nd : 650 → 980°C[no hold] under vacuum,×500)

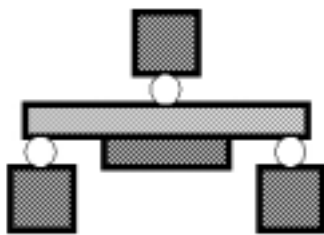
porcelain adjustment kit(Shofu Dental Mfg. Co., Japan)를 사용하여 도재의 두께가 1.2mm가 되도록 삭제, 조정하여 <그림 9>와 같은 시편을 완성시켰다.



<그림9> Schematic diagram of specimen for the three point bending test
(P: porcelain, M: metal)

4) Three point bending stress test

완성된 시편은 UTM(United Calibration Co., U. S. A)상의 three point compression cage에서 도재가 아래로 오도록 하여 좌우 균일하게 위치시킨 후 분당 0.5mm의 비율로 도재와 금속간의 결합 실패가 일어날 때까지 압축 응력을 줌으로서 도재-금속간의 결합 강도를 측정하였다<그림 10>.



<그림 10> Schematic diagram of the three point bending stress test

Ⅲ. 결과 및 고찰

금속-도재 수복물은 금속과 무기재료라는 이종 재료간의 결합에 의해 제작되므로 금속구조물의 표면처리 방법이나 도재와 금속이 가지는 서로 다른 재질적 특성등에 의해 양자간의 융착경계면에서 도재의 파절이 발생하기 쉬운 문제점을 가지고 있다. 그러므로 도재-금속간의 결합을 어떻게 유도할 것인가에 관한 고려는 성공적인 금속-도재 수복물의 제작여부를 결정하는 중요한 요인이다.

금속과 도재의 결합 방식에는 일반적으로 기계적 결합, 화학적 결합, 압축시 계면에 발생하는 선형적인 열팽창계수의 차이에 의한 결합, Van der Waals force등이 있으며 이러한 결합력이 복합적으로 작용하여 양자간의 결합력을 결정하게 되므로 금속표면에 생성되는 산화막은 중요한 요소이다(Mackert et al, 1986). 특히 Ni-Cr, Co-Cr 계 금속과 도재와의 결합은 금속과 산화막의 결합강도와 밀접한 관련이 있어 점차 증가하고있는 경제적인 이유로 인한 비금속 합금에 의한 금속-도재 수복물을 제작하는 경우에는 산화막 조절이 필수적인 요소라 할 수 있다(Scod와 McLean, 1972).

일반적으로 금속에 생성되는 산화막은 내부산화와 외부산화 그리고 온도 상승에 따라 주위의 산소와 높은 친화력을 나타내는 합금 원소의 선택 산화에 의한 결과이므로 사전 열처리 방법에 따라 그 생성 정도가 달라지게 되고 산화막의 생성이 과다하거나 부족할 경우에는 도재와 금속의 결합 계면에서의 적절한 결합력의 발휘를 기대 할 수 없기 때문에 사용 금속에 따라 적절한 사전 열처리를 하는 것이 도재-금속간의 결합력을 증진시키는 하나의 방법이 될 수 있다.

본 실험에서는 도재와 금속간의 결합에 중요한 요인으로 작용하는 산화막의 생성을 좌우하는 금

속의 사전 열처리 방법이 도재-금속간의 결합강도에 미치는 효과를 알아보기 위하여 Be을 함유한 합금과 Be을 함유하지 않은 금속-도재 수복물용 Ni-Cr계 합금으로 4가지의 사전 열처리 방법을 적용하여 주사전자 현미경으로 표면 산화막의 생성 정도를

관찰(그림 1-8)하고 three point bending stress test로 도재와 금속간의 결합 강도를 측정된 결과, 측정 대상 합금에서 모두 사전 열처리 방법에 따라 차이를 나타내었다(표 3, 4, 5).

이는 비귀금속 합금의 경우 열처리가 금속과 도

〈표 3〉 Three point bending stress test (Kg/mm²)

	A	B	C	D	a	b	c	d
Mean	13,75	15,78	15,04	16,34	13,44	14,77	12,65	15,70
SD	1,15	0,52	0,67	0,94	1,15	1,20	0,95	1,37

〈표 4〉 One-way ANOVA summary table

With Be	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob.
Model	30,211	3	10,070	12,249	.000
Error	23,020	28	.822		
Total	53,231	31			
With Be	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob.
Model	44,277	3	14,759	12,604	.000
Error	32,785	28	1,170		
Total	77,062	31			

〈표 5〉 t-test for paired samples

	A - B	A - C	A - D	B - C	B - D	C - D
t-value	-4.437	-2.701	-5.075	1.912	-1.329	-2.908
Sig. (2-tailed)	.000	.017	.000	.076	.204	.011
	a - b	a - c	a - d	b - c	b - d	c - d
t-value	-2.442	1.536	-4.203	4.071	-1.650	-5.653
Sig. (2-tailed)	.028	.146	.001	.001	.121	.000

재간의 결합력에 미치는 영향이 적으며 열처리 시의 온도, 진공상태 여부 및 계류시간 등도 큰 영향이 없다(Wu et al., 1991)는 것과는 다른 것으로 비귀금속 합금의 사용 시 사전 열처리 방법의 선택에 유의할 필요가 있음을 보여준다.

실험 결과를 볼 때 Be을 함유한 금속-도재 수복물용 비귀금속에 있어서의 사전 열처리의 효과가 가장 낮은 방법은 대기소성시킨 A<그림 1>로 산화막이 치밀하지 못하며 거친 것을 알 수 있어 도재-금속간의 결합력 발휘에 충분하지 않은 것으로 생각되며 사전 열처리의 효과가 가장 좋은 방법은 D<그림 4>로 산화막이 비교적 치밀하고 균일하게 생성되었음을 알 수 있다.

Be을 함유하지 않은 금속-도재 수복물용 비귀금속에서도 사전 열처리의 효과가 가장 낮은 방법이 대기소성시킨 a<그림 5>로 나타났으며 그 다음

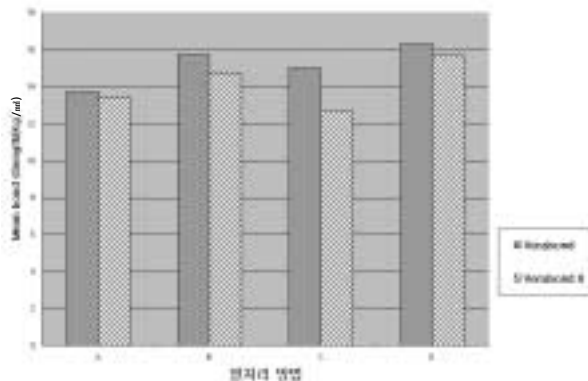
으로는 c<그림 7>로 진공하에서 제조회사의 지시에 따라 소성, 3분 계류시킨 것으로 나타났는데 부분적으로 균일하지 않은 산화막 형성 부분을 볼 수 있다. 이는 계류에 의한 도재-금속간의 결합을 저하시키는 적절치 않은 산화막의 생성을 보여주는 것으로 Be을 함유하지 않은 금속의 경우에 최고온도에서의 계류는 도재-금속간의 결합력을 저하시키는 요인으로 작용하는 것을 알 수 있다.

사전 열처리의 효과가 가장 좋은 방법은 d<그림 8>였으며 그 다음이 b<그림 6>로 a, c와는 달리 산화막이 비교적 치밀하고 균일하게 생성되었음을 볼 수 있다.

다음으로 Be 함유 금속과 비함유 금속간의 열처리 방법에 따른 결합강도를 비교한 결과<표 6, 그림 11>를 보면 Be을 함유한 것이 더 높은 결합강도를 나타내고 있음을 보여주어 귀금속합금의 대체물로

<표 6> Two-way ANOVA summary table

	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob.
Metal	18,846	1	18,846	18,911	.000
Preheat treatment	64,505	3	21,501	21,576	.000
Interaction	9,982	3	3,327	3,339	.025
Error	55,805	56	.996		
Total	149,141	63			



<그림 11> Ceramic-metal bond strength(kg/mm²)

서의 Ni-Cr 합금의 사용에 있어 Be이 함유된 Ni-Cr 합금의 산화물은 BeO의 산화물로 uniform, thin, condense하여 합금과의 밀착성이 좋아(Watanabe, 1989) Be-free보다 높은 결합강도를 나타내었다 (Osvaldo et al, 1998)는 결과와 일치하였다.

이상으로 볼 때 금속-도재 수복물용 Ni-Cr계 합금의 가장 좋은 사전 열처리 방법으로는 Be의 함유여부에 관계없이 1차적으로 대기 하에서 소성하여 과다 생성된 산화막을 제거한 후 진공 하에서 2차 소성하는 것이 좋으며 부가적으로 Be을 함유하지 않은 금속의 경우, 진공 하에서 계류 없이 열처리가 끝나는 대로 즉시 방냉하는 것이 산화막의 과다 생성을 방지하는 또 다른 방법인 것을 알 수 있다. 또한 합금의 선택에 있어서는 산화막의 조절이 도재-금속간의 결합강도를 높이므로(Deger와 Caniklioglu, 1998) 모금속과의 밀착성이 좋은 Be 함유 금속을 선택, 사용하는 것이 도재-금속간의 결합강도를 높이는 방법으로 사료된다.

IV. 결 론

Be 함유 및 함유하지 않은 금속-도재 수복물용 비귀금속 Ni-Cr 합금을 사용하여 4가지의 사전 열처리 방법에 따른 산화막 생성정도를 알아보기 위해 전자현미경(SEM)관찰을 하고 양자간의 결합강도를 측정하기 위해 three point bending test를 시행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전자현미경(SEM)관찰 결과 산화막의 생성 정도는 2회 degassing법이 가장 고르고 치밀한 것으로 나타났다.
2. 금속-도재 수복물용 비귀금속 합금의 사전 열처리방법으로 가장 좋은 것은 Be함유여부에 관계없이 2회 degassing법이었다.
3. Be의 함유여부에 따른 금속-도재 수복물용

비귀금속 Ni-Cr 합금의 도재와의 평균 결합강도는 Be을 함유한 것이 높았다.

참 고 문 헌

- Bruggers K, Corcoran C, Jeanson EE, Sarker NK. Role of Manganese in alloy porcelain bonding. J Prosthet Dent, 55(4): 453, 1986.
- Deger S, Caniklioglu MB. Effects of tin plating on base metal alloy- ceramic bond strength. Int J Prosthodont, 11(2):165-72, 1998.
- Mackert JR, Parry EE, Fairhurst CW. Oxide morphology and adherence on dental alloys designed for porcelain bonding. Oxide Met, 25: 319-333, 1986.
- McLean JW. Dental ceramics proceedings of the first international symposium on ceramics. Quintessence, 467, 1983.
- Miyagawa Y. Radiographic diffraction at the interface of metal ceramics, surface oxides of 88% Au alloys containing Fe, In, Sn for porcelain fusing. Shika Rikogaku Zasshi, 19(45): 15, 1978.
- Osvaldo LB, Maria da GC, de Mattos, Ricardo FR, João MD. de Almedia Rollo. Effect of beryllium on the castability and resistance of ceramometal bonds in nickel - chromium alloys. J Prosthet Dent, 80(5): 570-4, 1998.
- Sced IR, McLean JW. The strength of metal/ceramic bonds with base metals containing chromium. Br Dent J, 132:232-234, 1972.
- Von Radnoth MS, Lautenschlager EF. Metal

surface changes during porcelain firing.
J Dent Res, 48:321, 1969.

Wagner WC, Asgar K, Bigelow WC, Flinn RA.
Effect of interfacial variables on metal-
porcelain bonding. J Biomed Mat. Res, 27:
531, 1993.

Watanabe T. Composition and morphology of oxides
on porcelain fused to Be containing Ni- Cr
alloys. Aichi Gakuin Daigaku Shigakkai
Shi, 7:27, 1989.

Wu Y, Moser JB, Jameson LM, Malone WF. The
effect of oxidation heat treatment of
porcelain bond strength in selected base
metal alloys. J Prosthet Dent, 66:439, 1991.