

메탈-세라믹 시스템용 치과주조용 합금

연세대학교 치과대학 치과생체재료공학교실 및 연구소

부교수 김 광 만

치과에서의 심미수복재로서의 세라믹의 사용은 19세기부터 그 역사가 오래으나 당시의 세라믹은 모두 자기재(磁器材)였고 기계적 성질이 취약하여 저작시 교합력을 이기지 못해 실제로 임상에서 이용할 수는 없었다.

이러한 단점을 해결하고자 1956년 Brecker은 치과용 gold alloy에 porcelain fusing을 시도한 바 있으나 실패하였다(이, 1996). 1962년 Weinstein 등은 실패의 이유로서 도재와 금속간의 열팽창계수의 차이에 의한 문제를 제기하였다. 그리고 금속과 연합하여 범랑화할 수 있는 조성의 자기재를 개발하여 치과에서 심미수복재로서의 세라믹의 사용이 본격적으로 이루어지게 되었다.

심미보철 치료의 대명사로 보편적으로 사용하는 메탈-세라믹(metal-ceramic)은 실제 치과에서는 사용되는 금속의 종류에 따라 PFM(porcelain fused to metal), PFG(porcelain fused to gold) 등의 약어로 불리고 있다. 그러나 이는 올바른 명칭이 아니다. 그 이유는 우선 porcelain이라는 용어의 잘못된 사용과 metal, gold 등의 용어 역시 올바르지 않기 때문이다.

따라서 광의의 올바른 표현으로는 metal-ceramic system이 합당하고, 부득이하게 금속의 종류까지 표현한다면 high noble, noble, base 등의 금속 수

식어를 사용하는 것이 바른 표현이다.

성공적인 메탈-세라믹 수복물을 얻기 위한 선결 조건으로는 첫째, 세라믹의 소결온도에서 견딜 수 있는 금속의 사용과, 둘째, 가능한 낮은 온도에서 소결이 가능한 도재의 사용 그리고 마지막으로 사용하는 금속과 세라믹의 열팽창계수의 조화가 있다.

이러한 조건을 만족하기 위해서 주조금속으로는 고온에서 sag resistance가 우수한 고온용융합금을 사용하는데 귀금속으로는 백금계 합금을 이용하고 비귀금속으로는 니켈계 합금을 이용하고 있다. 최근에는 티타늄도 사용하고 있다. 세라믹은 가능한 저온에서 소결이 이루어질 수 있도록 결합제로 가리장석($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)이나 소다장석($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)을, 구조보강제로 실리카(SiO_2)를, 그리고 성형성을 위해 점토($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)를 주성분으로 하고 여기에 열팽창계수를 높이기 위해 백류석(leucite, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) 결정과 금속산화물 색소를 첨가하여 사용하고 있으며 치과용 장석도재(dental feldspathic porcelain)라 부른다.

1980년 Fairhurst는 반복적인 소결과정에서 치과용 장석도재의 열팽창계수가 변화함을 보고하였는데, 그 이유는 결정성의 백류석이 형성되어 400 °C 부근에서 tetragonal 구조에서 cubic 구조로 변화하

기 때문이다. 그래서 치과용 세라믹의 열팽창계수 조절은 백류석을 이용하게 되었다.

본 글에서는 메탈-세라믹 시스템에 사용되는 주조용 합금의 요구 성질과 금속과 세라믹의 결합기전, 합금의 종류 및 고려사항 등에 관하여 서술하고자 한다.

1. 메탈-세라믹 시스템용 합금의 요구성질

메탈-세라믹 시스템용 합금은 다음과 같은 성질을 지니고 있어야 성공적인 수복물을 제작할 수 있다(김, 1996).

1) 세라믹의 소결온도보다 높은 용융온도를 지녀야 한다.

일반적으로 세라믹은 금속보다 내열성이 크다. 주조하여 금속형태를 미리 만든 후 그 위에 세라믹 분말을 올리고 소결하기 때문에 금속의 용융온도가 세라믹의 소결온도보다 높아야만 세라믹의 소성과정에서 변형을 일으키지 않고 원형을 보존할 수 있다.

2) 우수한 주조성을 가지고 있어야 한다.

메탈-세라믹 시스템용 합금도 일반 치과주조용 합금과 같이 주조과정을 통해 성형하므로 주조성이 좋고, 주조과정도 간편해야 한다.

3) 우수한 마무리 및 연마성을 지녀야 한다.

마무리 과정이 용이해야 하고, 구강 내에 시적한 상태에서 버니싱 과정을 통해 정확한 변연관계를 부여할 수 있도록 연성 및 전성이 우수해야 한다.

4) 우수한 sag resistance를 가지고 있어야 한다.

세라믹을 소결하는 고온에서도 탄성계수가 현저히 감소해서는 안된다. 만약 탄성계수가 감소하여 자체의 무게에 의해 휘어지게 되면 그 상태에서 세라믹이 소결되어 부정확한 수복물을 얻을 수밖에 없다. 고온에서도 탄성계수를 유지하여 변형이 일어나지 않는 성질을 sag resistance라고 한다.

5) 납착을 할 수 있어야 한다.

세라믹 소결 전후 어느 과정에서든지 필요로 할 때 납착을 할 수 있어야 한다. 특히 긴 유니트의 브리지를 제작할 경우에는 납착의 필요성이 더 요구된다.

6) 부식저항성이 우수해야 한다.

다른 치과용 금속과 마찬가지로 부식에 대한 저항성이 커서 구강 내에서 안정하게 유지될 수 있어야 한다.

7) 우수한 기계적 성질을 지녀야 한다.

고합력을 지지할 수 있을 정도의 기계적 성질을 지녀야 한다. 특히 긴 유니트의 브리지의 경우에는 이 요구조건이 매우 중요하다. 세라믹은 취성이 큰 재료이므로 압축력에는 강하나 인장력에는 매우 취약하다. 따라서 굽힘력에 의해 파절이 올 수 있는데, 브리지의 경우 금속 구조물의 stiffness가 충분해서 세라믹에 굽힘 변형력이 가해지지 않도록 지지할 수 있어야 한다.

8) 세라믹과의 결합성이 우수해야 한다.

메탈-세라믹 시스템의 실패 중 많은 부분이 메탈과 세라믹의 분리 현상인데 이를 줄이기 위해서는 상호간의 결합력이 우수해야만 한다.

9) 세라믹과의 열팽창계수의 조화를 이루어야 한다.

메탈-세라믹 시스템은 제작 과정에서 많은 온도의 변화를 경험하게 되는데 두 재료 사이의 열팽창계수가 적절히 조화를 이루어야 세라믹의 파절, 분리를 방지하고 강화현상도 얻을 수 있다.

10) 메탈-세라믹 시스템의 색조에 좋은 효과를 주어야 한다.

불투명 세라믹으로 금속색을 차단하기는 하지만 내부 금속의 색에 따라 외적인 심미성에 큰 영향을 미친다. 자연치와 같은 색감을 얻기 위해서 상아질

/치수와 유사한 색을 지닌 것이 심미성에 좋다.

11) 경제성이 있어야 한다.

모든 재료에 해당되는 요건으로 가격이 저렴하고 재활용이 쉬워야 한다.

2. 금속과 세라믹과의 결합

메탈-세라믹 시스템에서 나타나는 가장 빈번한 실패 가운데 하나는 금속과 세라믹과의 분리이다. 금속과 세라믹의 결합은 크게 두 가지 요인에 의해 얻게 된다.

1) 화학적 요인

금속의 산화막 성분과 세라믹의 구성 성분인 산화물 사이의 결합으로 고온에서 산화물 간의 이온 확산에 의한 결합이 일어난다. 가장 강한 결합력을 발현하며 이를 위해서 메탈-세라믹 시스템에 사용하는 금속은 산화막을 형성할 수 있는 금속이어야만 한다.

2) 물리적 요인

물리적 요인은 몇 가지로 나누어 생각해 볼 수 있다.

(1) 젖음

고온에서 세라믹이 액화되면서 금속표면에 젖음(wetting) 현상에 의해 결합한다. 이때 용융 세라믹의 금속에 대한 젖음성이 결합에 중요한 영향을 미친다.

(2) 금속의 표면거칠기

금속 표면을 샌드 블라스팅하여 거칠게 함으로써 접촉 표면적을 증가시키고 동시에 미세기계적 맞물림(micromechanical interlocking)을 통하여 결합력을 얻을 수 있다. 그러나 거칠기가 너무 과하면 이 부분에 응력이 집중되어 취약점이 될 수 있고, 용융 세라믹이 완전히 젖지 못해서 기포가 함입될 수 있으며 따라서 zipper effect에 의해 분리가 일어날 수 있다.

(3) 세라믹의 소성 수축

세라믹 소성시 소결수축에 의해 결합력이 증가하게 된다. 그러나 이 온도는 세라믹의 유리전이 온도 이상이므로 이 영향이 크지는 않다.

3. 메탈-세라믹 시스템용 합금의 종류

앞에서 요구한 성질 중 용융온도가 중요하기 때문에 고온에서 견디기 위하여 백금계 원소를 과량 함유한 귀금속 합금을 이용하거나 Ni, Cr과 같은 비귀금속을 이용한다. 최근에는 티타늄을 이용하려는 노력이 시도되고 있는데, 특히 이 경우에는 열팽창계수 때문에 기존의 금속에 사용하던 일반 치과용 세라믹을 사용할 수 없고, 특수한 티타늄용 세라믹을 사용해야만 한다.

1) 귀금속 합금

귀금속 계열의 합금은 세라믹과의 결합력, 열팽창계수의 조화 그리고 용융온도의 상승을 위하여 몇 가지 원소로 합금화하여 사용한다(Table 1) (Anusavice, 2003). 귀금속은 부식저항성이 크므로 산화막을 잘 형성하지 않는다. 그러므로 공통적으로 Sn, In 또는 Fe와 같은 산화막 형성 원소를 소량 첨가하여 산화막 형성을 촉진한다.

I, II형과 같은 고귀금속은 도재와의 결합력이 우수하고, 구조, 납착, 마무리 및 연마가 용이하며, 부식저항성이 우수하고 생체친화성이 우수한 반면, 강도와 sag resistance가 낮고 가격이 비싼 단점을 가지고 있다.

III, IV형과 같이 은을 함유하고 있는 귀금속 합금은 I, II형에 비해 기계적 성질도 우수하고 sag resistance도 우수하다. 그러나 은을 함유하고 있으므로 greening effect를 일으킬 수 있다. 색은 은색을 띄고 있어서 심미성도 고귀금속 합금에 비해 떨어진다. 그러나 가격이 상대적으로 저렴하므로 꾸준히 많이 사용되고 있다.

V~X형은 공통적으로 Pd를 많이 함유하고, 특히 VI형부터는 Pd를 주원소로 하는 합금이다. Pd

Table 1. The classification of high noble and noble metals for metal-ceramic system

Type	Au	Pt	Pd	Ag	others	Sn, Zn, In
I. Au-Pt-Pd or Au-Pd-Pt	82~88	5~10	2~10	-		balance
II. Au-Pt-Ag or Au-Pd-Ag	60~75	5~10	0~24	0~10		balance
III. Au-Pd-Ag (Ag<12%)	75	-	12	10		balance
IV. Au-Pd-Ag (Ag≥12%)	50~55	-	25~30	17		balance
V. Au-Pd	50~65	-	25~38	-		balance
VI. Pd-Au	35	-	57	-	Ga5	balance
VII. Pd-Au-Ag or Pd-Ag-Au	5~30	-	40~70	6~15		balance
VIII. Pd-Ag	-	-	55~60	28~38	-	balance
IX. Pd-Cu-Ga	-	-	75	-	Cu10	balance
X. Pd-Ga-Ag	-	-	80~85	5	Ga10	balance

는 백금족 원소의 금속으로 용융점은 1552 °C 이고 원자량은 106.4이며 비중은 12.02이다(Pt는 용융점 1769 °C, 원자량 195.09, 비중 21.45). 성질과 색깔이 백금과 유사하고 가격이 저렴하여 치과계뿐만 아니라 산업용 또는 장신구 제작에도 백금 대용으로 많이 사용하고 있다.

그러나 2000년 대 초반 가격이 급등하여(\$117→\$1090/troy oz) 사용을 기피하는 경향이 있었으나, 최근 들어 다시 가격이 하락하여(\$222/troy oz) 사용량이 다시 증가하고 있다. Pd는 수소와의 친화성이 매우 큰 금속이므로 주조과정에서 수소를 흡수하지 않도록 주의해야 한다. 또한 백금에 비해 열팽창계수가 커서 Au-Pd계 합금은 세라믹 선정시 이 점을 고려해야만 한다.

VIII형 Pd-Ag계 합금은 1974년 미국시장에 최초로 나온 금을 함유하지 않는 메탈-세라믹 시스템용 귀금속합금으로 semiprecious metal로 불리기도 하였으나, 이 역시 올바른 표현은 아니다. 은 함량이 많아 변색이 우려되므로 gold metal conditioner를 도포해 주는 것도 도움이 된다. 비중이 작고 가격도 고귀금속 합금에 비해 저렴하므로 경제성이 좋다.

IX, X형은 Ga를 함유하고 있는데, 산화막의 색깔이 너무 짙으므로 얇게 형성해 주어야만 한다. Pd-Cu-Ga계 합금은 경도가 너무 커서 버니싱을 통해 변연을 맞추기 어렵다. 반면 Pd-Ag-Ga계 합

금은 경도가 낮으므로 다루기가 좋다. 산화막도 Pd-Cu-Ga계에 비해서는 밝으나 그래도 짙은 편에 속한다.

2) 비귀금속 합금

메탈-세라믹 시스템용 비귀금속 합금은 Ni-Cr계와 Co-Cr계로 대별할 수 있는데 대표적인 상품들의 조성은 Table 2와 같다. 그리고 최근에는 순수 티타늄을 이용해 보려는 노력이 시도되고 있다.

Ni은 치과구조용 금속으로 사용하기에 많은 장점을 가지고 있다. 우선 Cr과 합금하면 부식저항성이 우수하고, 가격은 저렴하며 기계적 성질이 뛰어나다. 여기에 소량의 Be까지 첨가하면 주조성도 뛰어나다. 그러나 Ni은 allergy 반응이 종종 보고되고 있으며, Be의 경우 기공과정에서의 분진이 매우 유독하므로 사용이 금지되고 있다.

주조성은 Be 첨가시 귀금속 합금에 비해서 43~92%, Be을 첨가하지 않았을 경우 10~67% 정도를 보인다. 다만 메탈-세라믹 시스템용으로 사용하는 데 있어서 나타날 수 있는 문제점은 세라믹과 메탈의 분리 현상, 즉 결합성의 부족인데, 이것은 산화막이 금속 기지에 대한 결합력이 귀금속 합금에 비해 확고하지 않기 때문이다. 1977년 NIH 자료에 의하면 세라믹과 금속과의 결합력은 실험에 사용된 귀금속 합금의 경우 111 MPa인데 비귀금속 합금은 51.0~106 MPa까지 다양하였으며, 귀금속 합금에 비해 낮은 값을 보였지만 임상시험 결과 유의한 차이를 찾아보기는 어렵다. 반면 sag resistance는 귀금속 합금에 비해 월등히 우수하고, 기계적 성질도 우수하여 메탈-세라믹 시스템용 합금으로 널리 사용되고 있다.

Table 2. Base metal alloys for metal-ceramic systems

Trade name	Cr	Ni	Co	Be	Mo	W	others
Rexillum III	14	76	-	2	6	-	balance
Litecast	15.5	68.5	-	-	9	-	balance
Genesis II	27	-	53	-	-	10	balance
Novarex	25	-	52	-	-	14	balance

순수 티타늄 또는 티타늄 합금을 치과 주조에 사용하려는 노력은 지난 20년간 꾸준히 연구되어 오는데 그 중의 하나이다. 티타늄의 높은 용융점(1668 °C)과 산소와의 반응성 때문에 특수한 매몰재와 주조기 및 주조방법이 연구되어 상당한 개선을 가져오게 되었다. 따라서 티타늄을 메탈-세라믹 시스템용 금속으로 사용하는데 있어서 가장 큰 걸림돌은 티타늄의 낮은 열팽창계수($9.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)이다. 일반적인 치과용 불투명 세라믹의 열팽창계수는 $(12.5 \sim 14.5) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 정도로서 티타늄의 열팽창계수보다 훨씬 크다(O'Brien, 2002). 따라서 티타늄의 금속 코핑으로 이용하려면 여기에 맞는 열팽창계수가 낮은 상용화된 세라믹을 사용해야만 하는데 대부분 저온용 세라믹이다(Table 3). 최근의 연구 결과들을 보면, Noritake Ti-22가 일반적으로 높은 결합강도를 보이고 있다(Ats와 Berksun, 2000; 이 등, 2004).

문헌고찰을 통해 보면 티타늄과 세라믹의 결합강도는 일반 Ni-Cr계 합금과 세라믹의 결합강도의 35~60% 정도이다(Prbster 등, 1996). 티타늄과 세라믹 간의 결합강도에 가장 큰 영향을 미치는 것은 주조시 발생하는 티타늄 표면의 α -case이다(Bning와 Walter, 1991). 이것을 최소한으로 형성시켜야 좋은 결합강도를 얻을 수 있으므로 아르곤 분위기에서 주조할 것을 추천한다.

Table 3. Commercial dental ceramic for titanium

Name	Manufacturer
Name	Manufacturer
Noritake Ti-22	Noritake Super Porcelain
Duceratin	Degudent
Triceram	Dentaurum
Vita Titankeramic	Vita
TiBond	DeTray/Dentsply

4. 메탈-세라믹 시스템용 합금 선택시 고려사항

1) 세라믹과의 결합

귀금속 합금의 경우에는 미량의 In, Sn, Fe 등의

원소를 함유하고 있어서 열처리를 하면 적절한 산화막을 형성한다. 비귀금속의 경우에는 과도한 산화막이 형성되고 금속 기지와 결합력이 낮으므로 오히려 과도한 산화막은 샌드 블라스팅 과정을 통해 제거해 주어야만 한다.

티타늄의 경우에는 주조 과정에서 고진공 또는 고순도의 아르곤 가스 분위기에서 주조를 시행하여야만 하고, 역시 과도한 산화막은 제거해야만 좋은 결합강도를 얻을 수 있다.

2) sag resistance

긴 유니트의 브리지를 제작할 때, 귀금속 합금을 사용하는 경우 특히 유의해야 한다. 작은 단위로 제작하고 납작과정을 통해 긴 유니트의 브리지를 제작하는 것이 좋으며, 소성전 납작보다 소성후 납작이 바람직하다.

3) 변 색

세라믹과 금속간의 변색을 일으키는 반응이 일어나서는 안된다. 특히 은(Ag)은 세라믹 내로 확산하여 푸른색을 띄는 greening effect를 일으키므로 유의해야 한다. 최근에 시판되는 세라믹 가운데에는 이러한 효과를 억제하는 제품도 있으니 소위 semiprecious계 합금을 사용할 때는 고려할 수 있다.

4) 열팽창계수

금속의 열팽창계수가 사용하는 세라믹보다 $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 정도 더 큰 것이 좋다. 그 이유는 세라믹을 강화시키기 위함인데, 잘 알려진 바와 같이 세라믹은 취성이 큰 재료로서 압축력에는 강하나 인장력에는 매우 취약하다. 따라서 세라믹 내부에 잔류압축응력을 생성해 두면 인장력이 가해지더라도 곧바로 균열이 진행되지 않으므로 파절을 방지할 수 있다.

금속의 열팽창계수가 세라믹보다 약간 더 크면 소성후 냉각하는 과정에서 금속은 수축을 더 많이 하려고 하므로 외층의 세라믹을 내부로 끌어당기게

되는데, 결과적으로 세라믹에는 잔류압축응력을 생성시키게 된다.

최근에 소개되는 저온용융세라믹은 일반적으로 용융온도만 낮은 것이 아니라 열팽창계수도 낮다. 이러한 세라믹은 일반 치과주조용 귀금속 합금과 함께 사용할 수도 있다.

5) 기타 고려사항

- (1) 주조시 미량 원소는 기화하여 성질이 변할 수 있으므로 가능한 새 합금을 사용하는 것이 좋다. 한 번 사용했던 귀금속 합금은 post나 overdenture의 post용으로 사용할 수 있다.
- (2) 주조시 절대로 과열해서는 안된다.
- (3) degassing 후에는 합금의 표면이 오염되지 않도록 주의해야 한다.
- (4) 비귀금속 합금을 사용할 때는 Ni allergy에 대한 병력조사를 철저히 해야 한다.

(5) Be을 함유한 합금을 절삭하거나 연마할 때는 환기를 철저히 한다.

(6) 주조에 사용하는 crucible은 합금의 종류에 따라 각각 준비해야 한다.

5. 결 언

치과용 세라믹의 발전으로 새로운 all-ceramic 시스템이 계속 소개되고 있다. 하지만 아직까지 많은 심미수복물은 메탈-세라믹 시스템을 이용하고 있다. 환자 구강 내에서의 치아삭제나 색조결정, 접착 과정도 매우 중요하지만 기공과정 역시 여러 가지 많은 요인들이 성공을 좌우한다. 치과의사는 사용하는 세라믹과 합금에 좀 더 많은 관심을 가지고, 특히 치료비와 밀접한 관계를 가지고 있는 합금의 선택에 더욱 신중을 기해야 하며, 성질 및 사용방법을 알고 있어야 양질의 치료 서비스를 환자에게 제공할 수 있다.

참 고 문 헌

- Anusavice KJ(2003), Phillip's science of dental materials, 11th ed., Saunders Co.
- Ats S, Berksun S(2000), Bond strength of three porcelains to two forms of titanium using two firing atmospheres, J Prosthet Dent, 84:567-574.
- Bning K, Walter M(1991), Ceramo-metallic bond of cast titanium, Dtsch Zahnrsl Z, 46:750-753.
- O'Brien RG(2002), Dental materials and their selection 3rd ed., Quintessence Pub. Co.
- Probst L, Maiwald U, Weber H(1996), Three-point bending strength of ceramics fused to cast titanium, Eur J Oral Sci, 104:313-9.
- 김광만(1996), 치과주조용 합금과 도재, 치과주조용 합금(김경남 편집), 군자출판사
- 이한수(1996), 치과보철사, 연세대학교 출판부.
- 이혜형, 송윤희, 이순형(2004), 치과용 티타늄-세라믹 시스템들의 결합강도 비교, 대한치과기재학회지, 31: Special issue 45-46.