

도재용착용 비귀금속 합금(Co-Cr)과 세라믹의 소성술식에 따른 전단결합강도 분석

임 중 재

대전보건대학교 치기공과, 가철성치과기공학회

An analysis of shear bond strength of Co-Cr alloy of porcelain fused to metal and ceramic

Joong-Jae Im

Department of Dental Technology, Daejeon Health Institute of Technology
Academy of Removable Dental Technology

[Abstract]

Purpose: In this study, a corresponding porcelain coating material was applied to dental Co-Cr metal among PFM.

Methods: The bonding strength of the fired specimens was measured by a three-point flexural rigidity test. SEM/EDS was used to observe the surface component of specimens.

Results: First, All groups were higher than the minimum bonding strength of 25 MPa specified in ISO 9693 for dental metal-ceramics specimens. Second, The bonding strength of control group(WO) is 44.64 MPa. Experimental group DM was 35.45 MPa and DP was 31.82 MPa(P<0.05). Tukey's HSD tests results have shown that the bonding strength in control group(WO) is higher than that of experimental group(DM, DP). Third, In the case of metal - porcelain bonding strength, the application of opaque porcelain and firing were higher than those of the group treated with degassing process.

Conclusion: The bonding strength was higher when the powder opaque porcelain was applied than the paste opaque porcelain.

● **Key words:** Dental prosthesis, Dental technique, Shear bond strength,

Corresponding author	Name	임중재	Tel.	042-670-9180	E-mail	ehana2128@hanmail.net	
	Address	대전시 동구 충청로21 대전보건대학교 치기공과					
Received	2017. 5. 1		Revised	2017. 8. 10		Accepted	2017. 8. 25

1. 서론

심미적 치과보철치료 방법 중에 합금과 세라믹을 결합시킨 도재용착주조관이 사용되어지고 있다(Pisani-Proenca, 2006). 도재용착주조관은 내부구조물을 금속으로 제작 한 후 각종 도재를 이용하여 치아형태를 만들어 용착 시키는 술식이다. 도재용착주조관용 치과재료에는 금을 사용한 귀금속과 Ni-Cr계 합금, Co-Cr계 합금 그리고 Ti합금 등이 많이 개발되고 있다. 20세기 초 Taggart에 의해 금 합금을 이용하여 소환에 따른 주조법이 소개되고 이후 다양한 재료들이 개발되어 보철재료의 내구성을 보장해 주는 금속과 세라믹의 도재용착주조관이 지속적으로 사용되어지고 있다(Azer, 2006).

금속과 도재의 결합방법에는 불규칙한 금속표면을 이용하는 기계적인 결합과, 산화물의 형성으로 인한 화학적 결합, 분자 간 인력 등에 의한 Van der wall's force, 그리고 열팽창 계수의 차이에서 나타나는 압축력에 의한 결합 등이 있으며 이 모든 결합이 복합적으로 작용하여 도재와 금속의 결합에 작용되어 진다(Knap 1966; Shell, 1962). 금속-도재의 결합강도는 기계적인 결합과 화학적인 결합으로 크게 둘로 나누어지며 대부분의 치과용 금속-도재용 합금은 금속의 산화막과 도재의 화학적 반응이 결합력에 중요하게 작용 한다(Anusavice, 2003).

도재용착용 귀금속 합금은 주조성과 내구성, 내식성이 우수하나 탄성률이 낮고 비용이 높아 사용이 줄어들고 있다. 그러나 비 귀금속 합금은 기계적 성질과 물리적 성질이 우수하여 금속구조물을 얇게 제작 할 수 있기 때문에 보철물의 심미성을 증대 시킬 수 있고 귀금속에 비해 경제적인 면으로 널리 이용되어지고 있다(Papazoglou, 1993; Anusavice, 2003). 비귀금속 합금은 Ni-Cr계와 Co-Cr계 합금으로 분류하며, Ni-Cr 합금의 성분 중 Ni는 강도와 탄성한계와 용융온도를 높여 주는 역할을 하는 주성분인데 Ni은 조직자극성, 알러지, 과민반응 및 세포독성을 나타내며, 최근에는 발암성까지 제기되어 연구가 진행되고 있다(Morris, 1989). 그리고 베릴륨은 합금의 주조성과 산화막 형성 등 도재와

금속의 결합에 중요한 역할을 하는데 보철물 제작과정에서 발생하는 Be증기와 분진이 만성 염증성 폐질환인 beryllosis를 유발할 수 있다고 보고되고, 최근 국내에서는 0.02% 이상의 베릴륨(Be)를 함유한 치과용 합금의 사용이 금지되면서 이에 따라 베릴륨 비함유(non-beryllium)한 금속은 금속과 도재의 결합강도에 많은 문제점을 야기하고 있기 때문이다(Grimaudo, 2001).

Ni-Cr계 합금에 대한 한계성이 나타나면서 새로운 대체합금에 대한 연구와 관심이 집중되어 Co-Cr계 합금을 도재용착주조관 용으로 개발하기 시작하였다. Co-Cr 합금은 다소 복잡하고 용점이 높아 유동성이 나쁘고 주조성이 문제시 되었으며 큰 단점으로 용융시 산화가 일어나는 것으로, 주조 시 산화물이 합금내로 혼입되어 파단의 주 요인이 되었으며 산소와 친화력이 강하기 때문에 납점이 곤란하다고 보고하였다(MacEntee, 1981). 오늘날에는 정밀주조법이 발달되고 새로운 기술과 합금이 개발되고 있다. 그러나 Ni-Cr 합금보다 생체 친화성이 우수하고 Be대신 Mo이 포함된 Ni-Cr 합금보다 전단 결합강도가 낮기 때문에(Wu, 1991). Cr-Co 합금에 관심이 증가하고 있다. 또한 금속과 도재의 결합력에 관여하는 요인으로 금속의 선택, 화학적 결합력을 증가시키는 degassing 처리방법과 기계적 결합력을 증가시키는 금속의 표면처리 방법이 많은 영향을 미친다고 보고하였으며(McLean, 1983). 불투명도재는 금속층을 덮어서 빛의 흡수와 반사를 충분하게 하며 금속과 도재의 결합력을 증가시킨다고 하였다(Daniela, 2011). 그러나 베릴륨이 포함되지 않은 비귀금속 합금과 도재와의 적합상과 그로 인한 결합강도에 대한 연구는 많지 않은 상태이다(Kim, 2014).

따라서 본 연구에서는 금속-도재용 금속 중 치과용 Co-Cr 금속인 N-P Special을 사용하여 금속과 도재의 결합강도를 증대할 수 있는 방법을 알아보기 위해 산화처리(degassing)과정과 opaque술식을 실험하기 위해 각각 금속시편을 제작하였다. 그리고 주조 판상(plate)에 Degassing과정 후 형성된 산화막 량과 wash opaque 후 생성된 산화막량, 전용의 금속접합제(metal bonding material)을 금속시편에 도포한 후 금속도재에 미치는 영향을 분석하기 위해 3점 굴곡 시험으로 결

합강도를 측정하여 비교 실험하여 금속과 도재의 전단 결합강도에 미치는 영향을 분석하고 결합력에 영향을 주는 방안에 대한 연구와 방안을 도출하였다.

II. 연구 방법

1. 시편제작

금속-도재용 금속 중 치과용 Co-Cr 금속인 N-P Special을 사용하여 주조하였다. 합금은 Co과 Cr이 주성분으로 Mo, Si, Mn, Fe, C 등을 함유하고 있으며(Table 1), 도재분말은 Vintage Halo(Shofu Inc, Japan)를 사용하여 시편을 제작하였다(Table 2).

Table 1. The composition of Co-Cr alloy (wt%)

	Co	Cr	Mo	Si	Mn	Fe	C
N-P Special	59.5	31.5	5.0	2.0	<1	<1	<1

Table 2. Experimental materials

Material	Product	Manufacturer
Alloy	N-P Special	Argen Coporation USA
Metal Bond	Crea Alloy Bond	Klema, Austria
Opaque Liquid	Vintage Halo	Shofu Inc, Japan
Opaque	Vintage Halo	Shofu Inc, Japan
Porcelain	Vintage Halo	Shofu Inc, Japan

2. 시편제작

평면인 옴니백용 아크릴판을 이용하여 26mm × 4mm × 0.6mm의 크기로 잘라서 주입선 부착 하였다. 주입선 부착 후 전용의 매몰재인 CB-30(Shofu Inc, Japan)을 이용하여 제조사의 메뉴얼 대로 매몰 및 소환 후 주조 하였다. 주조는 electric arc를 열원으로 하는 가압-흡입형 방식의 전용주조기 (Rematitan Autocast, Dentaurum Inc., Germany)를 사용하여 시행하였다. 주조 후 주입선을 절단하고 금속시편을 ISO 9693 규격(ISO 9693, 1999)에 맞게 25 mm × 3

mm × 0.5 mm 크기가 되도록 기공용 carbide bur와 SiC paper로 표면을 조정하였다. 시편의 크기는 디지털 마이크로미터로 ±0.01 mm의 정확도로 측정하였다. 그리고 금속 표면에 세라믹이 용착 될 면에 50 μm의 알루미나(alumina oxide)로 3 bar의 압력으로 샌드 블라스팅을 실시하고 증기 세척과 아세톤에서 초음파 세척을 시행하였다. 연마가 마무리 된 금속시편을 중앙부에 8 mm × 3 mm × 1 mm 크기의 도재층을 형성하였다.

3. 실험군의 분류

반복 소성과정 중에 생성되는 과도한 산화층의 확산에 대해서 효과적으로 제한 할 수 있는 방법을 찾기 위한 실험으로 실험군은 금속시편을 산화처리(no degassing)를 거치지 않고 wash opaque방법을 시행한 집단(WO), 금속시편에 전용의 metal bonding제를 이용하여 열처리한 후 paste 불투명 도재를 도포한 집단(DM), 금속시편을 산화처리(degassing)를 시행하고 paste 불투명 도재를 도포한 집단(DP)으로 분류하였다. Opaque과정은 분말 불투명 도재에 전용의 opaque liquid를 혼합하여 paste상태로 만들어 사용한 군과, 편리하게 제조되어 시판한 paste 불투명 도재 등 두 가지를 사용하여 소성 하였다.

(DM)집단과 (DP)집단은 산화처리(degassing)과정을 제조사의 지시에 따라 진공 상태에서 시행하였다. 불투명도재는 1, 2차로 나누어 도포하고 소성하였다(Table 3). 소성된 시편을 3점 굴곡 시험으로 결합강도를 측정하고, SAM/EDS로 표면성분관찰 실험을 실시하였다.

Table 3. Classification of firing methods

	WO	DM	DP
1	wash opaque (powder opaque + liquid mix)	degassing	degassing
2	1 st opaque	Metal Bonding Material	1 st opaque (paste opaque)
3	2 st opaque	1 st opaque (paste opaque)	2 st opaque
4		2 st opaque	

Table 4. Firing process of porcelain (Vacuum firing / 730mmhg)

	Low Temperature (°C)	Preheat Time (sec)	Heat Reat (°C/min)	Vacuum Level (cm/Hg)	Vacuum Release (°C)	High Temperature (°C)	Hold Time (min)
1st paste opaque	550	8	55	73	979	960	1(with out vacuum)
2nd paste opaque	550	6	55	73	959	940	1(with out vacuum)
Wash opaque	600	3	55	73	959	980	0
1st powder opaque	550	3	55	73	949	960	0
2nd powder opaque	550	5	55	73	939	940	0
Dentin	600	6	45	73	929	930	0
Glazing	600	5	50	73	-	920	0

불투명 도재(opaque porcelain)의 과정이 완료된 시편에 도재 축성은 Vintage Halo(Shofu Inc, Japan)를 이용하여 분할형 금속 틀을 사용하여 전용 혼합액과 혼합하고 슬러리 상태에서 채운 후 초음파 응축기를 사용하여 수분을 티슈페이퍼로 흡착하여 분말이 균일한 두께를 이루게 하고, 도재와 금속의 변연부가 명확한 경계를 이루도록 하여 축성하였다. 축성방법은 붓과 축성 전용 기구를 이용하여 적층식 방법으로 쌓아 올려 도재의 층이 움직이거나 섞이지 않도록 하였다. 소성은 925℃에서 930℃ 사이에서 소성이 이루어 졌으며 이때 약 0.1 MPa의 진공압 에서 이루어 졌다 (Fig. 1). 시편의 중앙에서 (8×3×1) mm의 크기가 되도록 축성한 후 치과용 전기소성로(Touch and Press, Dentsply, USA)를 사용하여 소성하였다 (Table 4).

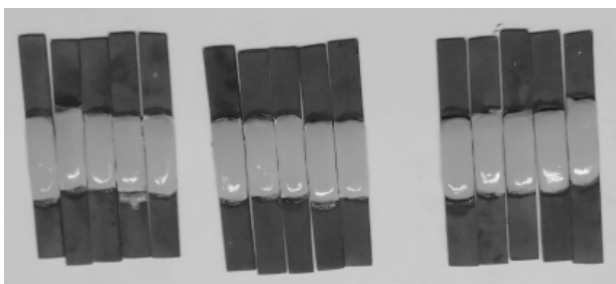


Figure 1. Specimens of this study (Co-Cr alloy and porcelain).

4. 실험방법

제작된 3 집단의 시편의 결합강도를 평가하기 위하여

해당 장비(instron model 3345)를 이용하였다. 실험 방법은 시편의 ceramic layer의 한쪽 끝에서 debonding crack이 발생될 때 까지 압력을 가하는 식으로 진행하였으며, crosshead speed는 ISO 9693에 따라 1.5mm/min의 속도를 부여하였다 (Fig. 2).



Figure 2. Evaluation of bonding strength using instron model.

5.시편 파단면 관찰

금속과 도재의 결합계면에 형성된 산화막과 계면을 관찰하기 위하여 시편군들을 주사현미경(FE-SEM, JSM-6700F, Jeol, Tokyo, Japan/EDS, INCA x-sight 7421, Oxford Instruments, Oxfordshire, UK)으로 분석하였다 (Fig. 3).

반복소성에 의하여 형성된 산화막 두께 조절의 중요성을 찾아내고, 불투명도재 도포 시 wash opaque술식이 산화막 두께조절에 영향을 주는지 관찰하였다.

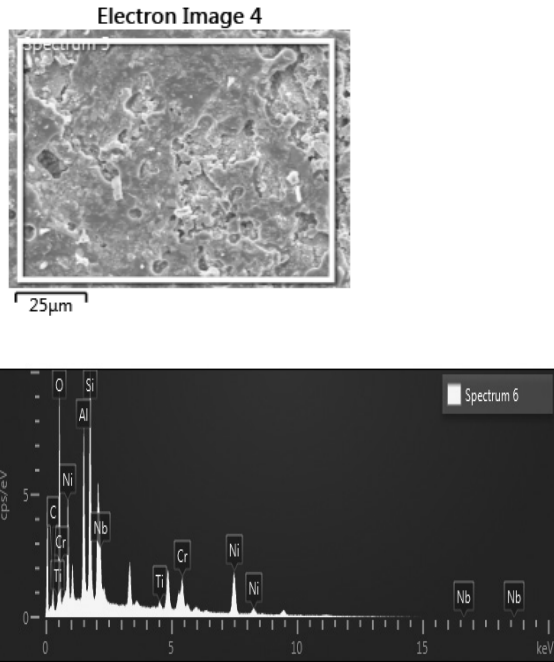


Figure 3. EDS analysis of metal-ceramic specimen.

6. 통계 분석 방법

측정된 결합강도와 평균과 표준편차를 계산하고, 3개 집단의 평균들이 유의한지 알아보기 위하여 일원분산분석(one-way ANOVA)를 수행하였다 ($\alpha=0.05$). 또한 각각의 집단들 간의 유의성 검정을 위해 사후분석으로서 Bonferroni 검정법을 이용하였다 ($\alpha=0.05$). 본 연구에서 사용된 모든 통계적 분석은 IBM SPSS 20 program을 이용하였다.

III. 결과

각 집단의 평균(표준편차)은 table 5와 같다. 실험군 1의 경우 44.6(9.3) MPa이었고, 실험군 2는 34.5(7.5) MPa, 실험군 3은 31.2(4.6) MPa로 조사되었다 (Table 5). 세 집단의 평균 간에는 유의한지 알아보기 위하여 수행한 일원배치분산분석 결과 집단 간 평균은 서로 유의한 것으로 조사되었다 ($p=0.035$), (Table 5).

각 실험군들끼리의 유의성 검정을 위해 수행한

Bonferroni 사후 검정 결과에서는 실험군 1과 실험군 2는 서로 유의하지 않았으며 ($p=0.150$), 실험군 1과 실험군 3은 서로 유의한 것으로 조사되었다 ($p=0.042$). 한편 실험군 2와 실험군 3은 서로 유의하지 않은 것으로 조사되었다 ($p=1.0$), (Table 6).

Table 5. Mean(SDs) of bonding strength of specimens (unit: MPa)

	Group		
	WO	DM	DP
1	40.63	35.37	33.67
2	50.58	39.98	28.59
3	32.73	41.09	32.26
4	56.71	33.68	27.55
5	42.57	27.16	37.06
Mean (SDs)	44.64 (9.3) ^a	35.45 (7.5) ^{ab}	31.82 (4.6) ^b

^{a,b} Data with the different letters are significantly different at 0.05 significance level.

Table 6. Results of one-way ANOVA of bonding strength

	Sum of square	Degree of freedom	Mean square	F-ratio	p-value
Between groups	490.452	2	245.226	4.481	0.035
Within group	656.691	12	54.724		
Sum	1147.142	14			

IV. 고찰

본 연구에서는 금속-도재용 금속 중 치과용 Co-Cr 금속인 N-P Special을 사용하여 금속과 도재의 안정성과 결합강도를 증대할 수 있는 방법을 찾기 위한 실험이다. 실험결과 도재금속과 도재의 결합강도는 산화 열처리를 시행한 후 불투명도재를 도포한 DM, DP보다 wash opaque술식을 이용하여 도포, 소성한 WO군의 결합강도가 높게 나타났다. 3점 굴곡시험을 시행한 결합강도 비교 실험결과는 WO군은 32.73 MPa에서 56.71 MPa사이로 나타났고 DM군은 27.16 MPa에서 41.09 MPa, DP군은 27.55 MPa에서 37.06 MPa로 나타났다. 이는 ISO 9693의 치과용 금속-세라믹 시편의 최소 결합강도의

최소치인 25 MPa로 규정하고 있는 것 보다 높았다. 이들에 대한 ANOVA분석에서 P value 값이 0.05 이하이므로 3개의 군들 중 특정 군들 간에 통계적으로 유의한 차이가 있었다.

군들 간의 유의성을 검증하고자 시행한 Tukey HSD 사후검정 시행에서는 WO군과 DM군에서만 유의성이 없었고, 실험군 DM군과 DP군 간에는 유의성이 있었다 ($P < 0.05$). 산화처리의 목적 중 하나는 적절한 산화막 형성과 금속의 입자 재배열 형성에 있다고 보고되고 있다 (Johnston, 1967).

금속과 도재의 결합강도에 관한 실험으로 산화처리와 불투명도재의 소성방법은 밀접한 관계가 있다. 본 연구 결과 산화처리 한 시편은 산화막의 두께는 일률적이지만 두껍게 형성되고, 분말불투명도재는 paste상의 불투명도재 보다 wash opaque술식이 기계적 결합요소와 반복 소성으로 인한 산화층을 줄어 비교적 높은 결합강도를 나타내고 있었다. 모든 시편에서 세라믹이 용착되어있는 양극단에서 응력이 집중되어 박리(debonding)가 일어났으며, 금속 표면에 세라믹이 일부 남아 있는 복합파절(mixed failure)의 양상을 보였다.

도재 쪽에는 Al, Sn, Si가 많이 분포하며, 합금에서는 Ni, Cr이 균일하게 분포되는 것이 보이며, 관찰되는 Al, Si, Sn 등은 시편 금속표면에서 형성된 산화물과 산화층을 형성하여 Ni_3Al , SiO_2 , SnO_2 등으로 결합에 기여하였을 것으로 예상된다. DP군이 가장 낮은 결합강도를 나타내는 것은 도재와 금속 간의 결합에 중요한 요인으로 작용하는 산화막 생성과 산화열처리가 결합강도에 영향을 미치게 되기 때문이다. 산화처리 후 수용 할 만한 수준으로 적절한 산화막을 가지는 도재용 금속의 계면은 산화막이 너무 두껍거나 얇은 계면보다 접촉실패에 대한 저항성이 더 큰 것으로 알려져 있다. 또한 과도한 산화막의 형성은 금속-도재의 결합력을 저해하는 요인과 부분적 박리가 관찰되는 요인으로 사료된다. 그리고 분말 불투명 도재를 wash 상태로 도포, 소성한 WO군이 paste의 불투명 도재를 도포한 DM, DP군보다 산화막의 증가를 억제하고, 산화막 표면과 결합하고 기계적 결합이 나타나 결합강도를 상승시켰을 것으로 보인다.

V. 결 론

본 연구에서는 Co-Cr계 도재용 비금속합금에 불투명도재를 도포하는 방법으로 반복 소성과정 중에 생성되는 과도한 산화층의 확산에 대해서 효과적으로 제한할 수 있는 임상적 실험방법이며, 산화처리 과정 없이 분말 불투명도재와 혼합액을 초음파 세척기에 넣어 paste처럼 만들었다. 이 불투명 도재는 금속표면에 붓이나 기구를 이용하여 최대한 얇게 전체 표면에 도포하여 건조하여 소성하는 방법으로 사용하기 어려운 기존의 분말 불투명도재의 도포방법도 개선할 수 있다. 이 방법으로 제작한 시편을 3점 굽곡 시험으로 결합강도를 측정하고, SEM/EDS로 표면성분관찰 실험한 ANOVA와 Tukey HSD 사후검정을 실시한 결과는 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 모든 군에서 ISO 9693의 치과용 금속-도재 시편의 최소 결합강도의 최소치인 25 MPa로 규정하고 있는 것 보다 높았다.

둘째, 결합 강도는 대조군 WO는 44.64 MPa로 나타났고, 실험군 DM은 35.45 MPa, 실험군 DP는 31.82 MPa, 순으로 나타났으며 통계적으로 유의한 차이를 보였다. 사후 검정(Tukey's HSD test) 결과, 결합강도 실험결과 대조군 WO는 실험군 DM, DP군보다 높게 나타났다.

셋째, 금속-도재의 결합에서 산화처리를 시행한 군보다 시행하지 않고 불투명 도재를 도포하고 소성한 군이 높게 나타났으며, paste불투명 도재보다 분말 불투명도재의 사용에 따른 결합강도가 더 높게 나타났다.

결합강도 실험에 사용한 시편은 국제규격인 ISO 9693 (Metal-ceramic dental restorative systems, 1999)에 적용 하였기에 구강내 조건을 반영시키지 못하고 실험을 위한 형태로 제작 하였다는 한계점이 있다. 앞으로 구강내 조건과 유사한 상황의 재현에 따른 연구가 필요하다.

REFERENCES

- Anusavice KJ. Phillips' science of dental materials, 11th ed, Philadelphia Saunders, 562-563, 2003.
- Anusavice KJ, Cascone P, Phillips' Science of Dental Materials, 11th ed., 563-620, 2003.
- Azer SS, Ayash GM, Johnston WM, Khalil MF, Rosenstiel SF. Effect of esthetic core shades on the final color of IPS Empress all-ceramic crowns. *J Prosthet Dent*, 96, 397-401, 2006.
- Daniela JO, Waddell JN, Michael VS. The influence of opaque application methods on the bond strength and final shade of PFM restorations. *J Dent*, 38, 43-49, 2011.
- Grimaudo NJ. Biocompatibility of nickel and cobalt dental alloys. *Gen Dent*, 49, 498-503, 2001.
- ISO 9693. Metal-ceramic dental restorative systems, Dental ceramic fused to metal restorative materials. Draft International Standard, 1999.
- Johnston JF, Mumford G, Dykema RW. Modern practice in dental ceramics, W.B. Saunders Co., 195, 1967.
- Kim MJ, Ha JY, Kim BS. Bonding Strength of Non-precious Metal Containing no Beryllium Used as Porcelain Fused to Metal Depending on the Temperature of Degassing. *Journal of the Korea Entertainment Industry Association*, 8, 179-185, 2014.
- Knap FJ, Ryge G. Study of bond strength of dental porcelain fused to metal. *J Prosthet Dent*, 45, 1047-1051, 1966.
- MacEntee MI, Hawbolt EB, Zahel JI. The tensile and shear strength of a base metal weld joint used in dentistry. *J Dent Res*, 60, 154-158, 1981.
- McLean JW. The metal-ceramic restoration. *Dent Clin North Am*, 27, 747-761, 1983.
- Morris HF. Properties of cobalt-chromium metal ceramic alloys after heat treatment. *J Prosthet Dent*, 62, 426-433, 1989.
- Papazoglou E, Brantley WA, Carr AB, Johnston WM. Porcelain adherence to high-palladium alloys. *J Prosthet Dent*, 70, 386-394, 1993.
- Pisani-Proenca J, Erhardt MC, Valandro G, Guitierrez-Aceves G, Bolanos-Carmona MV, Del Castillo-Salmeron R, Bottino MA. Influence of ceramic surface conditioning and resin cements on micro tensil bond strength to a glass ceramic. *J Prosthet Dent*, 94, 412-417, 2006.
- Shell JS, Nielsen JP. Study of the bond between gold alloys and porcelain. *J Dent Res*, 41, 1424-1437, 1962.
- 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, 439-444, 1991.