

열처리에 따른 치과도재용합금의 표면특성변화에 관한 연구

*남상용, 조현설, 문덕수, 권일근, 김영곤
인제대학교 보건대학 의용공학과

The surface property change of the heat treated dental porcelain alloy

*S. Y. Nam, H. S. Cho, D. S. Moon, I. K. Kwon, and Y. K. Kim
Department of Biomedical Engineering INJE University

ABSTRACT

Morphological changes of the heat treated dental porcelain alloy have been investigated with SEM and EDX. The surface indium concentration of specimens increased as the heat treatment temperature and the oxygen partial pressure increased.

I. 서론

도재(porcelain)는 치과보철물 중에서 자연치와 색상이 유사하여 심미성이 좋고 마모에 대한 저항성이 높고 착색이나 변색이 어려우며 타액에 대하여 비활성적인 특성을 지니고 있다. 따라서 치과보철용재료중 심미성이 강조되는 전치부 수복에 많이 사용되고 있다.

도재관(porcelain crown)은 무금속도재관과 금속과 도재의 결합으로 이루어지는 금속소부 도재관(porcelain fused to metal crown:P.F.M)으로 구분된다. 금속소부 도재관은 1958년 Abraham B. Weinstein에 의해 소개된⁽¹⁾ 이후 많은 연구자에 의하여 개선되고 있다. 도재용 합금으로는 금합금과 비귀금속합금으로 대별되며, 가격이 저렴한 귀금속인 팔라듐 - 은합금이 최근 임상에 많이 적용되고 있다.⁽²⁾⁽³⁾

금속소부 도재관에 있어서는 도재용 합금과 도재 사이의 용착이 보철물의 수명을 좌우하므로 두 재료 사이의 결합강도의 개선을 위하여 많은 연구가 진행되고 있다.⁽³⁾⁽⁴⁾

치과용 합금과 도재간의 결합 방식은 기계적 결합, 화학적 결합, van der waals force에 의한 결합. 금속과 도재간의 열팽창계수의 차이에 의한 수축력으로 생기는 결합 등이 있다. 이 중에서 화

학적 결합이 다른 결합 기전보다 강한 결합을 유지한다고 보고되었다.⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾

특히 귀금속들은 자유에너지가 낮아 산화막 형성이 불충분하기 때문에 자유에너지가 높은 Sn이나 In같은 금속을 미량 첨가시켜 적당한 산화막을 형성하는 방법도 있다.⁽⁶⁾

금속과 도재간의 화학적 결합은 열처리시 도재 내의 비금속 유리질과 기지금속 표면의 산화피막과의 계면에서 확산에 의하여 결합력이 형성되므로 금속의 산화 피막형성 정도에 따라서 결합력이 영향을 받는다.⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁷⁾

McLean 등의 연구에 의하면 도재와 금속의 계면에서 원자의 확산이 있다고 주장하며, McLean,⁽³⁾ Miyagawa⁽⁸⁾는 Sn의 산화물인 SnO₂가, Bullard⁽⁹⁾는 Al₂O₃와 In₂O₃가 도재내의 SiO₂와 결합하여 금속과 도재사이의 결합을 증진시킨다고 주장하고 있다. Cho⁽¹⁰⁾등은 도재용 금합금의 열처리시 Indium이 금속 표면으로 이동하여 산화막을 형성한다고 주장하였고, Yamamoto는 산화물의 화학적 결합이 금속과 도재가 갖는 결합력의 약 50%를 차지한다고 보고하였다.⁽⁵⁾

비귀금속계 porcelain 소부용 합금은 열처리에 의하여 생성된 산화피막은 두꺼워서 박리되기가 쉬우므로, 가능한 최소의 두께로 산화막을 형성하여야 적당한 결합력을 얻을 수 있다. 두꺼운 산화피막은 물리적, 기계적 특성의 차이에 의하여 crack이 발생되어 박리현상이 일어난다.^(3,4,6,7)

결합강화용 미량 첨가 원소로는 주로 In, Sn등을 사용한다.⁽¹⁰⁾ Indium은 휘발성이 적은 세정용 원소로써 주조물의 결정입도를 균일하게 하고 주조할 때 유동성을 향상하며 계면접착력(wettability)이 향상되어 유리질에 침투하여 접착하게 된다.

금속과 도재와의 결합에 관해서는 Indium은 금속 표면으로 확산되어 산화물을 형성하여 도재와의 결합을 도와준다.

본 연구는 금속소부도재관(P.F.M)의 제작 공정에서 필수적으로 행하는 도재용 귀금속합금의 탈가스 열처리 과정에서 열처리 조건에 따라서 변화되는 합금표면의 산화물 형성상태를 주사전자현미경(scanning electron microscope:SEM)으로 관찰하고, EDX(Energy Dispersive X-ray analysis)를 이용하여 금속 표면의 Indium의 거동을 반정량적으로 분석하였다.

II. 실험 방법

본 연구에 사용된 재료는 국내에서 구입이 가능한 도재용 귀금속합금인 MATTICRAFT G (Cookson Co. England)를 사용하였다. 본시료의 공칭조성은 Table 1. 과 같다.

Table 1. Nominal chemical composition of the ceramic bonding alloy(Matticraft G)

Au	Pt	In	Ag	others
86.1%	10.6%	2.0%	0.2%	< 2.0%

금속 시편은 Baseplate wax를 사용하여 Investment casting 방법으로 고주파 진공주조기(Heraeus co. Germany)를 사용하여 주조하고, 주조된 시편은 sand blasting하여 표면의 이물질질을 제거하고 sand paper로 grinding하여 10분간 초음파 세척한 후 열처리 조건을 변화하여 다음의 4종류의 시편을 준비하였다.

A : 주조된 시편을 sand paper로 grinding한 시편.

B : A시편을 650℃에서 10분간 60 torr 진공 상태로 열처리한 시편.

C : A시편을 650℃에서 60 torr 진공 상태에서 980℃까지 분당 25℃로 온도를 상승하여 980℃에서 10분간 유지하는 열처리를 실시한 시편.

D : C와 같은 조건의 열처리를 공기중에서 실시한 시편.

열처리로 (furnace)는 Ney Co. (U.S.A)의 MarkIII를 사용하였다. 각 시편 표면의 산화물 상태는 주사전자현미경 (SEM, HITACHI, Co. Japan)을 이용하여 관찰하였다. 열처리된 시편의 표면 조성을 분석하기 위하여 EDX(KeveX, Co. U.S.A)를 이용하여 X-ray spectrum을 얻고 이 spectrum을 분석하여 화학 조성을 반정량적으로 분석하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 주사전자현미경 관찰

본 연구에 사용된 시편의 표면을 형태학적으로 관찰한 결과를 Fig. 1.에서 Fig. 4.까지 보여주고 있다.

Fig. 1.은 주조되고 열처리를 하지 않은 시편의 grinding된 표면을 보여주는 사진으로써 전형적인 형태를 나타낸다. Fig. 2.는 650℃에서 10분간 진공열처리한 시편으로써 Fig. 1.과는 달리 시편의 표면입자들이 응집되어 있음을 알 수 있다.

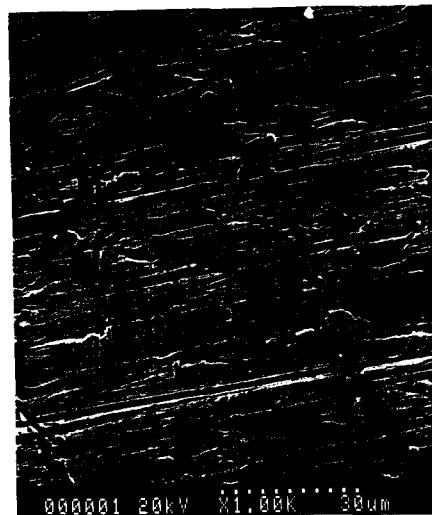


Figure 1. The SEM picture of the specimen A (no heat treatment)



Figure 2. The SEM picture of the specimen B (650℃, 10min vacuum heat treated)

Fig. 3.은 980℃에서 10분간 진공열처리한 시편의 전자현미경 사진으로써 grinding에 의하여 형성된 기공의 형태가 줄어들고 있음을 보여준다.

Fig. 4.는 980℃에서 10분간 공기중에서 열처리한 시편으로 등근형태의 작은 입자들이 생성되어 있음을 보여준다. 이 입자들은 열처리에 의하여 편석된 Indium의 산화물로 판단되며 이러한 산화물은 도재와의 결합을 도와준다고 판단된다.



Figure 3. The SEM picture of the specimen C (980℃, 10min vacuum heat treated)

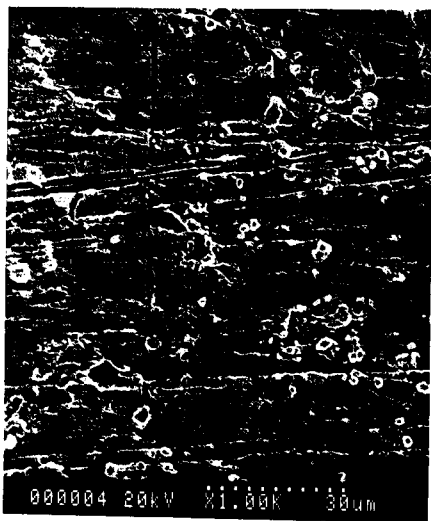


Figure 4. The SEM picture of the specimen D (980℃, 10min heat treated in air)

2. EDX 분석

각 시편들에 대하여 대하여 1000배로 관찰되고

있는 상태에서 SEM 화면전체의 X-ray spectrum을 얻고 Kevex방법으로 반정량적으로 성분분석한 결과들을 Table 2에 나타내었다. 또한 각 시편에 대한 Indium 성분의 변화를 Fig. 5.에 도식화하였다.

Table 2. The EDX results of the specimen A, B, C, D by weight %

성분 시편	In	Ag	Pt	Au
A	5.25	0.00	10.68	84.09
B	31.46	0.00	6.08	62.46
C	40.05	1.92	7.23	50.80
D	55.59	2.64	5.24	36.53

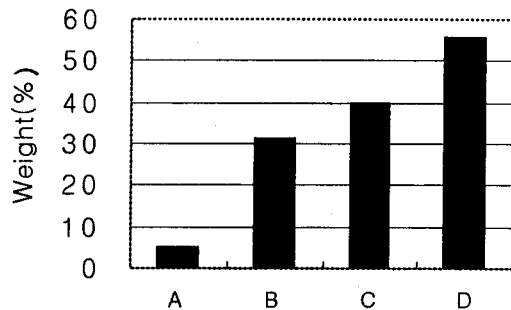


Figure 5. The diagram of the Indium composition of specimen A, B, C, D

EDX 결과인 Table 2와 Fig. 5.에 의하면 열처리 온도가 상승함에 따라서 표면의 Indium 조성이 증가함을 보여준다. 이와같은 현상은 금, 백금, 인듐 3원계 합금의 평형상태도에 의하면 α_1 합금상에서 Indium rich 상이 편석되는 현상으로 해석이 가능하며 이와 같은 Indium rich 상은 주위의 산소와 반응하여 자유에너지가 낮은 상태인 Indium 산화물을 형성하게 되고 산화물은 합금에 고용이 불가능하여져서 표면에 산화물로 존재하게 된다. 특히 650℃ 영역은 peritectic reaction이 진행되는 온도이므로 이 온도에서는 α_1 상이 ζ 상을 거쳐 Indium rich sweating 현상이 발생할 수 있다. 열처리 온도가 980℃로 상승되면 고체 α_1 상의 Indium 고용한계가 낮아져 더 많은 양의 Indium

열처리에 따른 치과도재용합금의 표면특성변화에 관한 연구

Indium 고용한계가 낮아져 더 많은 양의 Indium rich상이 편석되고 산화물을 형성하게 된다. 공기 중에서 열처리한 경우 산소분압이 진공중보다 높으므로 Indium의 산화에 필요한 임계온도가 낮아지므로 산화물의 형성은 더욱 가속화 된다.

이와같은 인듐산화물의 생성기구와 온도, 산소분압과의 관계를 좀더 명확히 규명하기 위하여 추가적인 연구가 필요하다고 사료된다.

IV. 결론

이상의 실험 결과로 부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 열처리 온도가 높을수록 표면의 Indium 농도가 증가하였다
2. 공기중에서 열처리한 시편이 진공에서 열처리한 것 보다 표면의 Indium 농도가 증가하였다.

V. 참고 문헌

1. McLean, J. W. : The science and art of dental ceramics. Vol. 1, Chicago : Quintessence Publishing CO. 85 1979.
2. Baran, G. R. : Auger chemical analysis of oxides on Ni-Cr alloy. J. dent. Res. 63 : 76. 1984.
3. Bruggers, k., Corcoran, C., Jeansonne, E. E., Sarker, N. K. : Role of Manganese In alloy porcelain bonding. J. P. D. Vol.55, No. 4, 453, 1986.
4. McLean, J. W. : Dental ceramics proceedings of the first international symposium on ceramics. 467 1983
5. Miyagawa, Y. : Radiographic diffraction at the interface of metal ceramics, surface oxides of 88% Au alloys containing Fe, In, Sn for porcelain fusIndium. Shika Rikogaku Zassh. 19(45) : 15, 1978.
6. Tuccillo, J. J. : Composition and functional characteristics of precious metal alloy for dental restoration. In Valega. T. M., Sr. (ed.) : alternatives to gold alloys in dentistry. Conference proceedins. DHEW Publication NO. (NIH) 77-127, Bethesda, Maryland, 1977, 40-87
7. Von Radnoth, M. S., Szantho, M., and Lautenschlager, E. P. : Metal surface changes during porcelain firing. J. Dent. Res. 48 : 321, 1969.
8. Yamamoto M. : Metal-Ceramics : Principle and methods of Makoto-Yamamoto : Quintessence Publishing Co. Ch. 1,4. 110, 483, 1985.
9. Yamata, H. N. : Dental porcelain : The state of the Art 1977 : University of Southern California school of Dentistry Los Angeles, California, 1977 105-158
10. 조성암 : 금속박막이 치과용합금과 도재의 화학적 결합에 미치는 영향. 서울대학교 치의학 박사학위논문 1987