

# 도재용착구조관용 비귀금속 합금의 사전 열처리가 도재-금속의 결합 강도에 미치는 효과

김 처 영, 남 상 용  
인제대학교 의용공학과

## The effect of oxidation heat treatment on porcelain to metal bond strength

C. Y. Kim, S. Y. Nam  
Department of Biomedical Engineering, InJe University.

### Abstract

The interfacial bond strength and microstructural analysis of pre-heat treated porcelain-fused-metal (PFM) were investigated using a mechanical three-point bending tester and scanning electron microscope(SEM). Four kinds of heat treated samples were prepared as follows; A: heating 1200°F→1600°F, holding 1min, reheating →1850°F, hold 3min under vacuum, B: heating 1200°F→1600°F holding 1min, reheating →1850°F under vacuum condition, C: heating 1200°F→1600°F, holding 1min, reheating→1850°F, holding 3min in the air, repeat same heat treatment process under vacuum condition, D: heating 1200°F→1600°F, holding 1min, reheating →1850°F, holding 1min in the air. The three-point bending test results shows that the interfacial bond strength of specimen B and C were higher than that of A and D. The SEM study reveals that Specimen C shows the highest surface density

### 서 론

도재용착구조관은 본질적으로는 전부 주조 금관과 도재 자켓관을 합쳐 놓은 것과 같은 것으로 금속에 도재를 용착시켜 도재의 내마모성, 내식성, 경질성, 생체 재료로서의 뛰어난 안정성, 심미성의 특색과 금속의 우수한 내충격성을 함께 갖춘 보철물로 타액 내에서 불용해성을 가지고 있어 고정식 보철물에서 탁월한 것으로 널리 사용되고 있다.

이러한 도재용착 구조관 제작을 위한 합금 중 귀금속 합금을 사용하는 도재용착구조관은 우수한 수복물로 이용되고 있으나 상품 가격이 높아 최근에는 금합금을 대신할 수 있는 비귀금속 합금들을 연구, 개발하여 사용하고 있다.

Ni-Cr을 주성분으로 하는 비귀금속 합금은 경도, 견고성이 높고 탄성률, 항복 강도가 높아 변형 우려가

적으며 금속 구조물의 두께를 줄여 줄 수 있어 치아 삭제량을 줄일 수 있다는 여러 가지 장점들이 있다. 금속과 도재의 결합 방식에는 일반적으로 기계적 결합, 화학적 결합, 도재와 금속의 열팽창 계수 차이에서 오는 압축 강도에 의한 결합, Van der Waal's force 등이 있으며 이러한 결합력이 복합적으로 작용하여 양자간의 결합력을 결정하게 된다.

이러한 결합 기전이 도재와 금속간의 결합력에 차지하는 비중을 Vickery 등<sup>1)</sup>은 기계적 결합력 22%, Van der Waal's force를 포함하는 화학적 결합력 52%, 압축 강도에 의한 결합 26%로 밝힌 바 있으며 그 외 많은 연구자들이 화학적 결합력을 도재와 금속의 결합에 있어 중요한 역할을 하는 것으로 보고하였다.

화학적 결합은 사전 열처리 시의 가열에 의해 금속 표면에 생성된 산화막이 도재 중의 성분과 화학적으로 결합하는 것으로 비귀금속 합금 중 Ni-Cr-Mo계는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 산화막이 생성되고 Be을 함유한 합금은 BeO의 산화막이 생성된다.<sup>2)</sup>

이러한 산화막은 사전 열처리 기법에 따라 생성되는 양태가 달라져 도재-금속간의 결합 강도에 영향을 미치게 된다. Wagner<sup>3)</sup>등은 금속 면의 산화 처리를 행한 결과 산화막 형성과 표면 거칠기의 효과로 152%의 결합력 증가를 보고하였으며 Mackert 등<sup>4,5)</sup>은 산화막의 두께가 두껍다고 해서 결합력을 저해하는 것이 아니고 소성된 도재의 완전 용해를 막으려면 오히려 충분한 양의 산화막이 필요하다고 하였다. Daftary 등<sup>6)</sup>은 degassing, double degassing, 산 부식법, 고온 소성을 비교할 때 열처리 방법에 따른 유의차는 없었으며 사용 금속의 종류에 따른 결합력의 차이가 있다고 보고하였으며 이<sup>7)</sup>는 식각 처리후 degassing한 경우가 단순 degassing이나 degassing 후 식각 처리한 경우보다 결합력이 약 60%이상 높아지는 것으로 보고하여 다양한 견해들을 나타내고 있어 도재-금속간의 용착기구 중 열처리 방법에 대해 아직 해명되지 않은 부분이 많다고 보여지므로 현재 임상에서 적용되고 있는 비귀금속 합금 제조회사의 지시에 의한 처리 방법이 가장 유효한 방법인지가 확실하지 않다고 생각된다.

그러므로 본 연구에서는 도재와 금속간의 결합에 작용하는 여러 요인 들 중 가장 중요한 결합 기전으로

작용하는 화학적 결합의 주 요인인 산화막의 생성을 좌우하는 금속의 사전 열처리 방법이 도재-금속간의 결합 강도에 미치는 효과를 알아보기 위해 현재 공급되고 있는 도재용착 주조관용 비귀금속 합금을 네 가지 다른 열처리 방법을 적용하여 도재-금속간의 결합 강도를 측정, 비교하였다.

**실험 재료 및 방법**

1. 실험 재료

실험 재료는 현재 시판되고 있는 도재용착주조관용 비귀금속 합금 중 Be 함유 Ni-Cr계 합금인 Verabond(Chosun Dental Co., U.S.A)와 Vintage porcelain powder(Shofu Dental Mfg. Co.,Japan)를 선택하였다.

2. 실험방법

1) 납형 및 주조체의 제작

납형의 크기가 1.1×12×30mm가 되도록 base plate wax(Han Deuk Chemistry, Inc., Korea)로 각 방법마다 10개씩 총 40개의 납형을 제작하였다. 그 후 인산염계 매몰재인 Hi-temp (Whip mix corp., U. S. A)를 제조 회사의 지시에 따라 진공매몰기(DAIEI Dental Co. Ltd., Japan)로 매몰, 경화시켜, 실온의 furnace에 넣어 30분에 걸쳐 600°F까지 올린 후 30분간 계류시키고 30분에 걸쳐 1500°F까지 올려 30분간 계류시켜 원심주조기상에서 주조하였다.

2) Finishing

주조체들은 제조 회사의 지시에 따라 서냉시킨 후 매몰재를 제거하고 직경 50μm의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 sand blasting하여 잔여 매몰재 및 산화막을 제거하였다. Sand blasting이 끝난 주조체는 Vera disc(AALBA Dent, Int., U.S.A)를 사용하여 sprue를 절단, 표면을 emery paper로 삭제하여 조절한 후 50μm의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 다시 sand blasting하였다. 이렇게 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sand blast 처리를 하므로써 금속 표면에 미세한 요철 구조를 부여하여 도재와 금속간의 결합 면적을 증대시키고 요철 구조 속에 도재가 함입되어 interlocking 효과를 발휘하게 되어 도재와 금속의 결합 이론 중의 하나인 기계적 결합력의 증대를 꾀할 수 있게 된다<sup>8)</sup>.

3) 사전 열처리

Sand blasting이 끝난 시편을 steam cleaner(Omec Co., Italy)로 세정한 다음 도재로( Jae Myoung Industrial Co., Korea)를 사용하여 표 1과 같이 사전 열처리 조건을 변화시켜 처리한 후 각 시편의 표면 산화물 생성 상태를 주사전자 현미경(SEM, Hitachi Co., Japan)을 이용하여 관찰하였다.

4) 도재의 축성 및 소성

각각의 준비된 시편의 중앙에 폭 12mm의 간격을 정한 후 Vintage B<sub>2</sub>O porcelain을 붓 축성법으로 한겹 얇게 축성하여 제조 회사의 지시에 따라 소성하였다. 불투명 도재의 소성이 끝난 각 시편은 Vintage B<sub>2</sub>B porcelain을 통법에 의해 축성, 소성한 다음

Table 1. Preparation specimen for three-point bending test.

Specimen	Pre-heat treatment Condition(100°F/min)	Temp(°F) [ Hold time(min) ]
A	Vacuum	1200 → 1600[1] → 1850[3]
B	Vacuum	1200 → 1600[1] → 1850[No]
C	Air→Vacuum	1200 → 1600[1] → 1850[3]
D	Air	1200 → 1600[1] → 1850[3]

porcelain adjustment kit(Shofu Dental Mfg. Co., Japan)를 사용하여 도재의 두께가 1.2mm가 되도록 micro meter로 측정하면서 삭제, 조정하여 시편을 완성시켰다. 완성된 시편의 크기는 그림 1과 같다.

5) Three point bending 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 2).

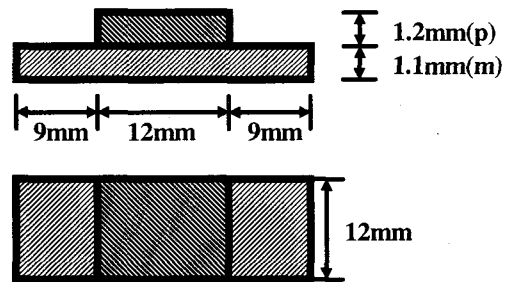


Figure 1. Schematic diagram of specimen for the three point bending test(p: porcelain, m: metal)

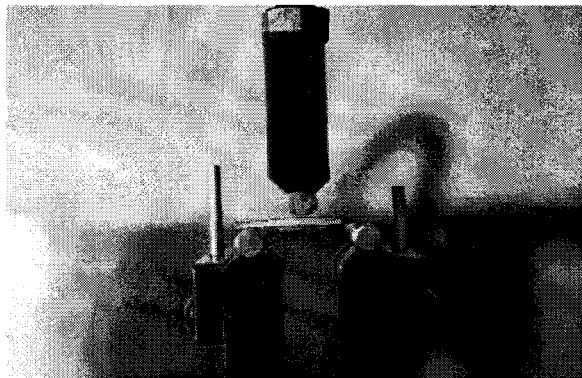


Figure 2. A fixture for three-point bending test.

결과 및 고찰

도재용착주조관은 금속과 도재라는 이중 재료간의 결합에 의해 제작되므로 도재와 금속간의 결합 부위에서 일어나는 도재의 파절이라는 문제점을 가지고 있다. 그러므로 도재- 금속간의 성공적인 결합 관계는 도재용착주조관의 성패 여부를 좌우하는 중요한 요인으로 작용한다.

도재와 금속의 결합에 관여하는 결합 기전 중 가장 강력한 것으로 보고된 화학적 결합<sup>1)</sup>을 위해서는 적절한 산화막의 생성이 핵심적인 요소로 사전 열처리 과정인 degassing을 통해 금속에 첨가된 미량 원소들이 표면으로 이동하여 표면 산화막을 형성하게 된다.

이렇게 생성된 산화막은 도재와 같은 산화물로 서로 잘 결합하기 때문에 도재와 금속의 화학적인 결합을 결정하는 요건으로 작용하므로 가열시 금속표면에 생성된 산화막과 모 금속과의 양호한 결합력을 얻으려면 산화막이 과다 생성되어 두꺼워지지 않도록 하여야 한다.

산화막이 두꺼워 질수록 산화막과 모 금속간의 다른 열팽창으로 인해 산화막이 모금속에서 벗어나려는 경향을 보이게 되어 도재에 들러 붙은 상태로 탈락하게 되어 도재-금속간 결합 실패의 원인이 된다<sup>9)</sup>. 산화막 생성을 위한 사전 열처리 방법으로는 진공

산화 처리법, 대기 산화 처리법, 산 부식법, 및 이중 산화 처리법이 있다. 이러한 방법들에 의한 산화 처리의 결과에 의해 생성되는 산화막은 사전 열처리 방법에 따라 그 생성 정도가 달라지므로 사전 열처리를 바르게 하는 것이 도재-금속간의 결합력을 증진시키는 하나의 방법이 된다.

이러한 이유로 본 실험에서 도재와 금속간의 결합에 작용하는 여러 요인 들 중 가장 중요한 결합 기전으로 작용하는 화학적 결합의 주 요인인 산화막의 생성을 좌우하는 금속의 사전 열처리 방법이 도재-금속간의 결합강도에 미치는 효과를 알아보고자 사전 열처리 방법을 다르게 적용하여 주사전자 현미경으로 그림(3-6)와 같이 표면의 산화막 생성 정도를 관찰하고 도재와 금속간의 결합 강도를 측정 한 결과는 표 2, 3 과 같이 사전 열처리 방법에 따른 차이를 나타내고 있다.

이상의 결과를 볼 때 비귀금속에 있어서의 사전 열처리의 효과가 가장 낮은 방법은 D로 비귀금속의 경우 대기 소성시에는 그림 3과 같이 산화막이 과다 생성되어 도재-금속간의 결합력을 약화시키는 요인으로 작용한 결과로 생각되며 그 다음으로는 A로 제조 회사의 지시에 따라 소성을 하였으나 그림 6과 같이 계류에 의한 산화막의 생성이 과도할 수 있다는 것을 보여주는 것으로 판단된다.

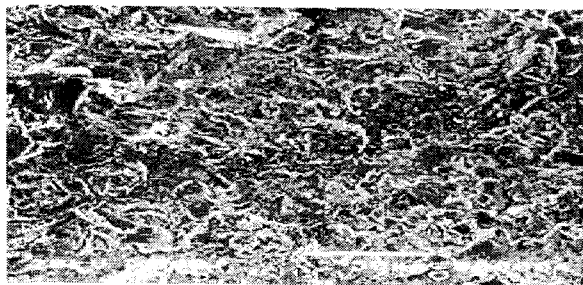


Figure 3. The SEM picture of the specimen A (1200°F →1600[hold 1min.]→1800[hold 3min.] under vacuum, ×500)

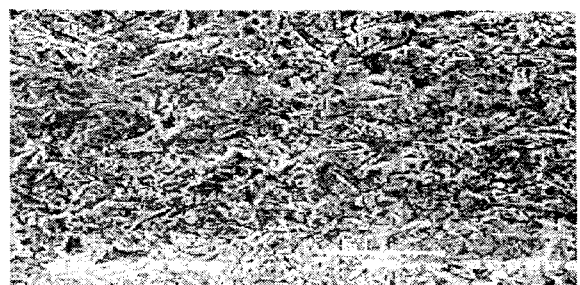


Figure 5. The SEM picture of the specimen C(1200°F →1600[hold 1min.]→1800[hold 3min.] first:in air, second: under vacuum, ×500)

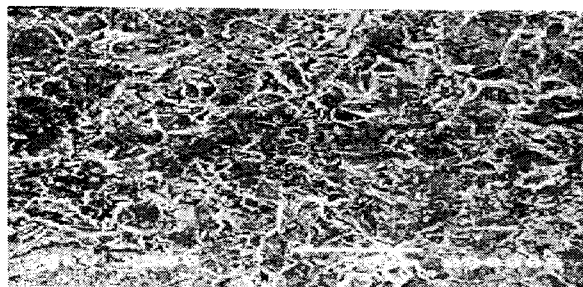


Figure 4. The SEM picture of the specimen B(1200°F →1600[hold 1min.]→1800[no hold] under vacuum, ×500)

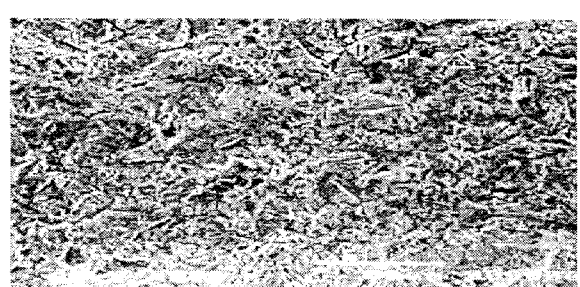


Figure 6. The SEM picture of the specimen D(1200°F →1600[hold 1min.]→1800[hold 3min.] in air, ×500)

사전 열처리의 효과가 가장 좋은 방법은 B와 C로 B의 경우, 진공 하에서 계류 없이 열처리가 끝나는 대로 즉시 방냉하는 것이 그림 4와 같이 비교적 산화막의 과다 생성을 방지할 수 있는 방법으로 보인다. C의 경우, 그림 5에서 보듯이 산화막의 생성이 고르게 나타나는 것은 1차적으로 대기 하에서 소성하여 과다 생성된 산화막을 제거한 후 진공 하에서 2차 소성하므로서 적절한 산화막의 생성이 가능한 것으로 보여진다.

이러한 결과는 Wu<sup>10)</sup> 등이 보고한 비귀금속 합금의 경우 열처리가 도재 결합력에 미치는 영향이 적으며 열처리 시의 온도, 진공상태 여부 및 계류시간 등도 큰 영향이 없다는 것과는 상이한 결과를 보여 주는 것으로 비귀금속 합금을 사용할 때 사전 열처리 방법의 선택에 유의할 필요가 있다는 것을 보여준다. 그러므로 도재용착주조관용 비귀금속 합금의 사전 열처리는 제조 회사의 소성과정표에 따라 하더라도 가끔씩 계류시간을 줄이는 것이 산화막의 적절한 생성방법이라 생각되며 2회 degassing법을 적극 활용하는 것이 바람직하다 하겠다.

### 결론

전자현미경(SEM)관찰과 three point bending test 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 전자현미경(SEM)관찰 결과 산화막의 생성 정도는 2회 degassing법(C)이 가장 치밀하였으며 다음으로는 계류없이 즉시 방냉한 것(B)으로 나타났다.
2. 도재용착주조관용 비귀금속 합금의 사전 열처리는 제조 회사의 소성과정표에 따라 소성하되 계류없이 즉시 방냉하거나(B), 제조회사의 소성과정표에 의한 2회 degassing법(C)으로 처리하는 것이 산화막의 적절한 생성에 의한 화학적 결합력의 양호한 발휘로 도재-금속간의 결합력을 증진시킬 수 있는 방법으로 나타났다.

### 참고문헌

- 1). R. C. Vickery, L. A. Badinelli, "Nature of attachment forces on porcelain-gold system", J. Dent. Res., vol.47, p. 683, 1968.
- 2). 이종엽역, "치과도재학 I", 상아출판사., p. 13, 1995.
- 3). W. C. Wagner, K. Asgar, Effect of interfacial variables on metal-porcelain bonding", J. Biomed. Mat. Res. vol.27, p. 531,1993.

Table 2. One-way analysis of variance

	자유도	평방합	불편 분산	F	Prob.
표본간	3	34.2604	11.4201	11.0020	.0000
표본내	36	37.3681	1.0380		
합 계	39	71.6285			

Table 3. t-test for paired sample

항목간	자유도	t값	Prob.
A-B	18	-2.14	P< .05
A-C	18	-2.11	P< .05
A-D	18	3.00	P< .01
B-C	18	-0.39	P> .05
B-D	18	5.03	P< .01
C-D	18	4.56	P< .01

- 4). J. R. Mackert, R. D. Ringle, C. High temperature behavior of a Pd-Ag alloy for porcelain". J. Dent. Res. vol.62, p. 1229,1983.
- 5). J. R. Mackert, E. E. Parry, "Measurement of oxide adherence to PFM alloy". J. Dent. Res. vol.63, p. 1335, 1984.
- 6). F. Daftary, T. Donovan, "Effect of electrodeposition of gold on porcelain-to-metal bond strength", J. Prothet.Dent., vol.57, p. 41, 1987.
- 7). 이은희, "금속표면의 식각이 도재소부용 니켈-크롬 합금과 도재의 결합강도에 미치는 영향", 경북대 석사논문, 1989.
- 8). 坂 清子, "陶材と金屬はなぜ結合するか", 歯科技工別冊(實踐セラモメタルテクニク), pp. 16-21, 1986.
- 9). 坂 清子, "Q & A セラモメタルサイエンス", 醫齒藥出版株式會社, pp. 42-44, 1989.
- 10). Y. Wu, J. B. Moser, "The effect of oxidation heat treatment of porcelain bond strength in selected base metal alloys", J. Prothet.Dent., vol.66, p. 439, 1991.