

비귀금속 산화물이 치과용 합금과 도재의 화학적 결합에 미치는 영향

서울대학교 치과대학 보철학교실 김광남
경북대학교 치과대학 보철학교실 조성암

I. 서론

치과용 합금과 도재의 결합에 관한 연구는 강한 결합을 가진 재료를 개발하는데 필요한 중요 자료가 될 것이다.

많은 학자들이 치과용 합금과 도재의 결합기전에 대한 연구를 하였으나 아직 명확한 규명은 하지 못하고 있는 상태이다.^{1,2)}

현재까지 알려진 바에 의하면 치과용합금과 도재간의 결합방식은 기계적 결합, 화학적 결합, van der Waals force에 의한 결합, 그리고 도재와 금속의 열팽창계수의 차이때문에 발생하는 수축력에 의한 결합등인데, 이 중에서 특히 화학적 결합 및 van der Waals force에 의한 결합이 도재와 금속의 결합에 결정적인 역할을 한다는 설이 유력하다.^{1,3)} 그 이유로써 기계적 결합과 열팽창계수의 차이 때문에 발생하는 결합은 일어날 가능성이 없는 고도로 연마한 면에서도 매우 강한 결합이 이루어 진다는 사실로도 알 수 있다.¹⁾

진정한 화학적결합은 도재내의 유리질과 금속막사이 에 산화막이 형성되어 산소들 사이의 전자교환이 일어나고 이로 인하여 강한 결합력을 가진다.^{1,2,5,7)}

귀금속의 경우 도재와의 결합에 있어서 산화막형성이 불충분하므로 Sn이나 In 같은 비귀금속을 미량합유시켜 적당한 산화막을 형성한다.^{8,55)}

비귀금속의 경우는 쉽게 산화되기 때문에 그 막이 두꺼워지면 경제면에서 온도변화로 인한 균열이 생기거나 전위에 의하여 변형이 발생하여 도재와 합금의 분리가 일어나기 쉽다.^{1,2,7,10)}

McLean 등¹⁾은 비귀금속합금의 chromium oxide가 도재속에 침투하여 열팽창계수를 낮추므로 비귀금속 합금이 귀금속합금에 비해 결합력이 낮아진다고 주장했

다.

Moffa 등⁴⁾은 이와는 반대로 chrome 산화물을 갖는 비귀금속합금의 결합력이 귀금속합금의 결합력보다 높다고 보고했다.

Bullard⁴⁰⁾ 등은 도재와 금속의 사이에 알루미늄산화물이나 인디움산화물을 sputtering 한 결과 결합력이 증진한다고 보고한 바 있다.

이처럼 비귀금속의 산화물 중에서 어느 금속 성분이 결합에 더 관여하는가에 대하여서는 아직 완전한 규명이 없는 상태이다.

이에 본 연구자는 한국 치과계에서 널리 사용되는 비귀금속합금인 Verabond에 각각 Al, Ni, Cr, In, Ti, Sn 을 R.F.Sputtering에 의하여 0.3 μ m의 두께로 증착시키고 통상적인 degassing을 시행하여 금속박막을 형성시킨 도재용 합금표면의 열처리때 따른 성분원소의 변화를 관찰하고 degassing을 시행한 시편에 Ceramco 회사의 도재를 소성하여 그 결합력을 귀금속합금인 degudent H와 비교하여 표면성분원소의 변화와 도재와 금속의 결합강도의 관련성을 논의하므로써 과연 Ni 이나 Cr의 산화물이 McLean의 주장처럼 도재와 금속의 결합에 방해작용을 하는가를 알아보려고 한 바 다소 흥미있는 지견을 얻었기에 이에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

1. 시편의 제작과 전단결합강도의 측정

1) 실험재료

치과용 합금은 Ni-Cr 제 합금인, Vera bond(Aalba Dent 회사) 를, 귀금속 합금은 Degudent H(Derussa 회사) 를 사용하였고, 도재는 Ceramco 도재(Ceramco 회사) 를 사용하였다.

2) 금속시편의 제작

본 논문은 1987년도 경북대학교 의과대학 부속병원 임상연구비보조로 이루어진 것이다.

시편의 규격을 통일시키고 위하여 Fig.1 과 같은 금속 mold를 제작하고 이 mold에 Kerr 회사의 제 1형 Inly wax 를 주입하여 가로 4 mm, 세로 4 mm, 높이 10 mm의 납형을 만들었다. 10 gauge wax 를 5 mm의 길이로 잘라서 납형 1개에 1개씩 sprue 를 세웠다. Hi-

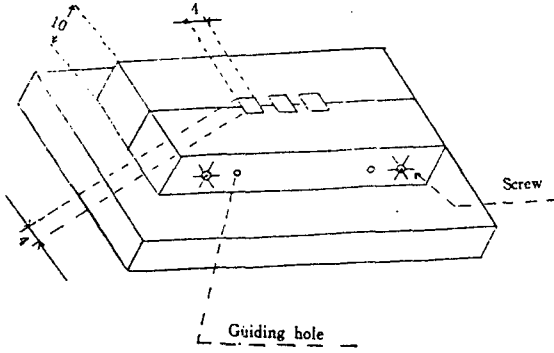


Fig. 1. Metal mold for wax pattern (Assembled view)

Temp (Whip-mix 회사의 매몰재) 를 제조회사 지시대 로 교환하여 약 60 초간 진공상태에 둔 후 매몰하였다. 그후 약 60 분간 실온에서 경화시키고 소환을 하였다. 소환은 제조회사 지시대 로 실온에서 600 ° F까지 올려 약 90 분간 heat soaking 시킨다음, 고주파주조기 (Yo-sida 회사) 로 주조하였다.

주조시편은 50 μ m Aluminium oxide 로 주조체에 남아있는 매몰재를 제거하였다. 그후 #200, #400, #800, #1200 sic paper 로 연마한 다음, 6 μ , 1 μ , 0.5 μ alumina paste 로 최종연마하고 증류수에 넣어 10 분간 끓이고, 초음파세척기를 사용하여 10 분간 세척하였다.

시편수는 5 가지의 도금종류에 따라 각각 Al 도금군 20 개, Ni 도금군 20 개, Cr 도금군 20 개, Sn 도금군 20 개를 제작하였으며, 귀금속대조군은 11 개, 비귀금속대조군은 20 개를 제작하였다. 이중 주조결함이 없는 시편을 선택하여 Al 도금군 15 개, Ni 도금군 14 개, In 도금군 15 개, Cr 도금군 15 개, Sn 도금군 13 개, 귀금속대조군 10 개, 비귀금속대조군 16 개를 골랐다. 합계 98 개의 시편을 진단결함강도측정에 이용하였다.

3) 금속박막형성 및 degassing

도금에는 전기도금, 화학증발도금, 물리적 증발도금 등이 있고, 이 중에서 물리적 증발도금은 진공증착, 음극 스파터링, 이온도금 등으로 분류된다.⁵⁶⁾ 본 실험에서는 음극 스파터링의 일종인 고주파 스파터링을 사용하였다. 그 원리는 다음과 같다. 진공 (10^{-6} torr)에서

고주파 발전기에 의해 증착하려고 하는 물체와 증착물질 사이에 전류가 흘러서 증착물질은 음극이 되고 증착

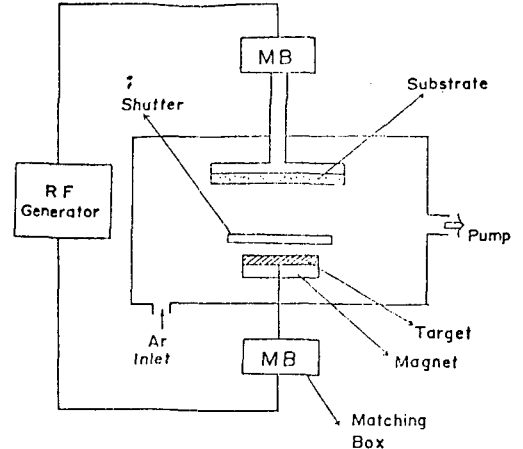


Fig. 2. Schematic diagram of RF diode magnetron sputter unit.

할 물체는 양극이 되도록 한다. 이때 Ar 이 투입되면 (10^{-3} torr), 이것이 이온화되어 Ar^+ 가 된다.⁹⁾ 이 Ar^+ 는 음극의 증착물질을 강하게 충돌하게 된다. 이렇게 되면 증착물질의 금속원자가 증발하거나 비탄성 충돌에 의해⁵⁶⁾ 튀어나와 양극위에 있는 증착하려고 하는 물체에 부착하게 된다. Shutter 는 두께를 조절할 수 있게 한다. 이때 Ar^+ 이 증착하려고 하는 물체를 때리도록 증착할 물질쪽이 음극이 되도록 조정하면, 스파터 etching 이 되고, 양극이 되도록 전류의 방향을 조정하면 스파터 deposition 이 된다.⁹⁾ (Fig.2) 일반적으로 증착전에 증착할 부분의 표면을 깨끗이 하기 위하여 스파터 etching 을 하게 된다. 그후 스파터 deposition 을 하면 증착층을 얻게 된다.

본 연구에서는 고주파 스파터링 장치에 시편을 장착하기 직전에 초음파 세척기를 사용하여 알콜 속에서 약 10 분간 재차 세척을 하여 시료에 묻은 (이물질들) 깨끗이 제거하였다. 세척이 끝난 시편을 건조한 질소가스로 말린후 도재접착 부위인 4 mm \times 4 mm 되는 Ni-Cr 제 합금부위에 본 연구에서 변수로 채택한 금속인 Al, Ni, Cr, In, Sn 을 약 0.3 μ m 두께로 증착시켰으며, 이때 사용한 도금 물질은 순도 99.99% 이상의 Anelva사의 제품이었다. 고주파스파터링장치는 Anelva사의 Model SPH-312H였으며, 초기의 진공도가 10^{-6} torr일 때 Ar 을 주입하여 Ar 의 분압이 10^{-3} torr 일때 13.56

MHz의 주파수를 가하여 스파터링 하였다.

양극과 음극간의 거리인 전극간의 거리는 8.4 cm로 하였으며 0.3 μ m의 두께를 확인하기 위해 스파터링 전후의 유리판의 무게 차를 증착할 물질의 밀도로 나누면 부피가 산출되는 바 이를 도금부위의 면적으로 나누는 무게 측정법 (gravi-metrical method)을 이용하였다.

Degassing을 하기 위하여 시편을 도재용 furnace (Ney 회사의 Mark III)에 넣어 1200° F에서 1분당 75° F씩 상승시켜 1600° F에서 1분을 유지시킨 후 다시 1분당 75° F의 속도로 상승시켰다. 1850° F에 도달하였을때 3분을 유지한 후 공기중에서 냉각시켰다.¹³⁾

4) 도재의 측정

도재는 Ceramco 회사의 도재소성방법에 따라²²⁾ paint-o-pake 및 body를 사용하여 측정하였으며 시편은 도재부위가 가로 4 mm × 세로 4 mm × 두께 3 mm 이상 돌출된 부위는 Sic paper #600 및 #1200으로 연마하여 조정하였다.

5) 도재와 합금의 전단결합강도 측정

전단결합강도의 측정을 위해 시편의 고정장치를 제

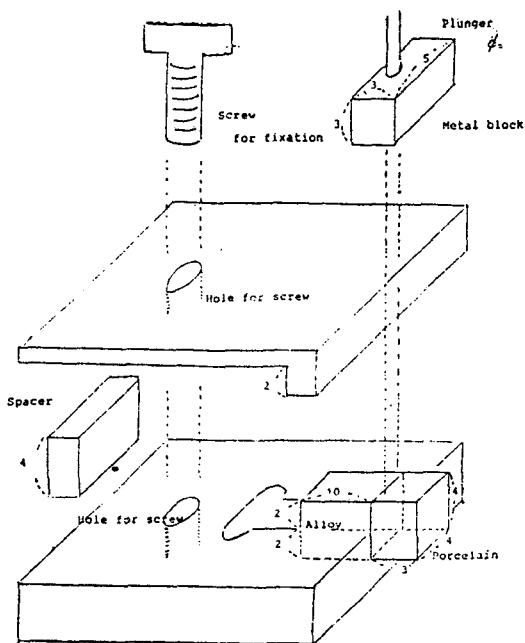


Fig. 3. Sample fixation apparatus for measuring the shear bonding strength.

작하였다. 시편을 이 장치위에 고정하고 인스트론 만능 시험기 (Model 1127)로 전단결합강도를 측정하였다. Chart speed는 1분당 50 mm, corss head speed는 1분당 1 mm로 하였다. 이때 직경 2 mm되는 plunger에 metal block를 붙여 도재부위에 힘을 가하였다. (Fig. 3).

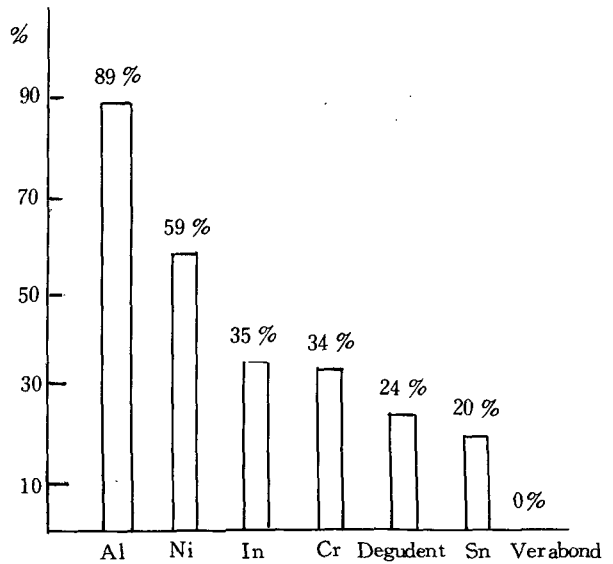


Fig. 4. The increasing rate of the shear bond strength of the various plated metals.

2. EDS에 의한 합금표면의 성분분석

shofu 회사의 paraffin wax를 가로 2 mm × 세로 4 mm × 두께 1.5 mm로 잘라 납형 15개를 제작한후 강도측을 위한 실험방법의 시편과 같은 방법으로 매몰, 소환, 주조, 연마, 세척, RF sputtering 및 열처리 한 후 philips 회사의 DS -130 159-10 EDAX를 사용하여 가속전류 25 kev로 합금표면의 금속을 정성분석하였다.

III. 실험 성적

1. 도재와 합금의 전단결합강도

SAS package의 Duncanss multiple range test와 Student-Newman-Keuls test 및 t-test를 0.05의 유의수준에서 실시하였다.

도재와 합금간의 전단결합강도에 대한 통계처리 성적은 Table 1 및 Fig 4와 같다. 도금하지 않은 Vera-

bond를 대조군으로 하였을때 Al을 도금한 시편의 전단결합강도가 89%가 증가되었으며 Ti은 34%가 증가하였다.

전체적인 강도의 순위는 Al, Ni, In, Cr, Ti, Degudent H, Sn, Verabond의 순이었다. Verabond 및 Degudent H와 비교해 볼때 Al 과 Ni 은 뚜렷한 결합강도증가를 나타냈고, Sn의 도금효과가 가장 열등하

였다.

Duncan 및 t-test에 의하면 Degudent H는 Verabond보다 강도가 우월하였으나 SNK test에 따르면 유의성있는 차이를 인정할 수 없었다.

각 시편의 파절면을 검사한 결과 총 98개의 시편중 완전한 동종 파절을 보인 시편은 없었고, 이종파절과, 동종 및 이종파절의 혼합양상을 나타냈다.

Table 1. The comparison on the shear bond strength of the various kind of plated metals.

Kind of plated metals	Specimen number	Average strength	Duncan & t test	S.N.K. test	Increasing rate.
Al	15	3.69 kg/mm ²	A	A	89%
Ni	14	3.10	B	B	59%
In	15	2.64	C	BC	35%
Cr	15	2.62	C	BC	34%
Ti	15	2.62	C	BC	34%
Degudent H.	10	2.42	C	CD	24%
Sn	13	2.36	CD	CD	20%
Verabond ⁺	16	1.95	D	D	0%

+ reference specimen Significant level 0.05.

2. degassing 후의 합금표면의 성분원소의 변화

Table 2. Energy-dispersive analysis of X-rays of the metallic element changes of the dental alloy surface of the 0.3μ sputtered metallic thin films.

sputtered thin films analysed element	Verabond			Al		Ni		In		Cr		Ti		Sn	
	0	10min	30min	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10
Al	2	3	3	14	9	1	2	2	2	2	2	3	5	1	2
Mo	6	6	6	5	5	4	5	4	4	5	5	5	5	3	5
Cr	12	13	13	11	11	10	11	11	12	21	21	11	14	10	12
Ni	78	76	76	68	73	33	80	68	70	71	70	76	71	62	68
In								12	9						
Ti															
Sn												2	3		
														20	11

(Wt %)

Table 2에서 보듯이 Verabond는 열처리 (degassing) 시간을 증가시키도 성분원소의 변화는 별로 눈에 띄이지 않았다. Ni 과 In, Cr, Ti, Sn을 열처리한후의 Wt%의 수치를 보면 Ni이 80%로 가장 많았고 Sn이 68%로 가장적게 나타났는데 이들 수치와 Table 1.의 전단강도 측정치와 순서가 일치하였다.

IV. 총괄 및 고찰

도재와 금속의 결합에 관여하는 요소로는^{16, 18)} 열변화에 따른 도재와 금속간의 수축과 팽창의 계수^{19, 24)} 금속하부구조의 설계²⁵⁾, 합금의 금속성분^{26, 39)} 과 열처리 (degassing)^{3, 40, 55)} 등이 있다.

이들 중에서 화학적 결합에 관여하는 요소는 금속성분과 열처리이다.

Bullard 등은⁴⁰⁾ Al₂O₃ 나 In₂O₃, SnO₂ 를 도재와 귀금속합금 사이에 진공도금한 결과 Al₂O₃ 나 In₂O₃는 결합력을 증진시킨다고 보고한 바 있다.

Ni 이나 Cr의 금속산화물이 도재속으로 확산하게 되면 도재의 열팽창계수가 낮아져서 결합력을 저해시킨다고 생각하는 McLean 과³⁾ 증진시킬 수 있다고 생각하는 Moffa⁴⁾ 간의 논쟁이 있다.

이처럼 비귀금속의 산화물 중에서 어느 금속성분이 결합에 더 관여하는가에 대하여서는 아직 완전한 규명이 이루어지지 않고 있는 상태이다. 이에 본 연구자는 비귀금속합금인 Verabond에 각각 Ni, Al, Cr, In, Ti Sn을 물리적 증발도금에 의하여^{9, 40, 56)} 표면처리를 한 후 Ceramco 회사의 도재를 용착하여 그 결합력을 Verabond 및 Degudent H와 비교하고 금속박막을 형성시킨 도재용 합금표면의 열처리에 따른 성분원소의 변화를 X선의 에너지분산분석에 의하여 각 성분의 무게비를 조사하여 Al, In, Sn, Ni, Cr의 산화물이 도재와 금속의 결합에 미치는 영향을 조사하였다.

지난 수십년간 도재와 합금의 결합에 대한 많은 연구가 있었음에도 불구하고 치과용도재와 합금의 결합강도 측정방법에 대해 많은 논란이 있었다.^{14, 41)} McLean은 conical interface shear test를³⁾, Moffa는 pull and push shear test⁴⁾를 이용하여 도재와 합금의 결합력을 측정한 바 있다. Anusavice가 보고한 바에 의하면⁴³⁾, Moffa가 이용한 방법은 McLean이 이용한 방법에 비해, 첫째, 가해진 힘이 경계면에 가해지지 않고, 도재쪽에 가해져 결국 인장력이 작용되어 이중물

질 사이의 결합강도를 측정하는 것이 아니라 치과도재간의 강도를 측정하는 오류가 있고, 둘째, 그렇지만 단위면적당 가해진 힘에 대해서는 기하적인 구조로 인해 두 방법이 서로 비슷하다고 주장했다.

Anusavice 등은 oblique shear test를 제외하고는 Rectangular planar shear test가 이상적인 시험방법에 가깝다고 보고했다.¹⁾

이 시험방법은 Moffa나 McLean방법에 비해 도재 쪽에서 일어날 확률도 적을 뿐더러 경계면에 힘도 균등히 분포된다. 따라서 본 연구자는 이방법을 택하였다. 본 연구에서는 도재쪽 파절을 나타낸 시편은 하나도 없었고, 대부분 도재와 합금의 경계면이나, 도재와 계면이 혼합하여 파절된 양상을 보였는데, 이는 저자가 사용한 시험방법이 McLean이나 Moffa가 사용한 방법에 비해 도재쪽에서 파절이 일어날 확률이 적을 뿐만 아니라 파절력이 경계면에 균등히 분포되었기 때문이라고 사료된다. Bullard⁴⁰⁾는 저자와 같은 도금방법을 사용하였으나 도재쪽 파절을 보고 했다. 그 원인은 도금방법은 저자와 같았으나 전단결합강도의 측정방법이 저자와는 달리 McLean의 방법을 사용하였기 때문이라고 생각된다.

McLean⁴⁵⁾은 Sn을 0.2~2.0 μ의 두께로 도금하여 결합력을 증진시켰으며 Yamashita⁴⁶⁾도 Sn을 전기도금하여 Panavia를 gold합금에 사용 하도록 하고있고 Musil, R.⁴⁷⁾은 0.1~1 μm의 도금층을 권장하였다. Musil, R.은 1 μm 이상의 도금층은 변형이 생길 우려가 있다고 경고했기 때문에 본 연구에 있어서는 0.3 μm의 도금층을 결정하였다.

Table 2와 Fig.4을 보면 Al은 도재와 합금간의 전단결합강도가 가장 높아서 Verabond 보다는 89%, Degudent H보다는 52%가 강도가 증가하였다. Al이 이처럼 제일 높은 강도를 나타낸 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다.

degassing을 시행한 온도가 1850° F (1010° C)이므로 이때 Al은 산소와 결합하여 Al₂O₃를 형성한다. Ni는 이 산화층을 뚫지 못했을 것으로 생각된다. 이는 열역학적으로 보아도 타당하다.^{50, 51)}

이 Al₂O₃가 opaque를 소성시킬때 SiO₂와 반응하여 mullite (3Al₂O₃·2SiO₂)를 생성한 것으로 추측하며⁶¹⁾ 이때 Al은 도재와 합금의 경계면에서 mullite가 형성하는 과정에서 부분성분으로 결합재의 역할을 한 것으로 추측된다. Al이 Verabond의 내부로도 확산된 것으로 생각되는 바 이것을 본 연구에서는 확인하지 못하였으나 앞으로 Verabond 내부까지 원자단위로

분석확인하는 작업이 숙제로 남아있다. 열역학적으로 보아서 분명한 점은, Al 이 경계면에서 Ni 이나 Cr 이 산화되는것을 막고 있다는 것이다. McLean²⁾ Raymond¹⁾ 의 주장처럼 Al 이 opaque 에 많이 있거나, Al 을 bonding agent 로 사용한다면 결합강도는 증진된다고 추측되지만 그들의 주장처럼 Al 이 Ni, Cr 의 산화를 막기 때문에 결합이 강화된다고 보다는 Al 자체가 결합력을 증진시키는데 기여했다고 보는 것이 타당할 것이다. 왜냐하면 Fig.2에서 Ni 도금시편은 Al 다음으로 강도가 강하며, 또 Degudent H보다 강하므로 Ni의 결합강도에 대한 기여를 무시하기 어렵다. 표에서 확인한것처럼 Ni은 10분간 열처리후 합금표면으로의 이동량이 Al과 Verabond를 제외하고는 강도와 비례의 관계를 가지고 있다.

Ni는 Cr, Sn, In보다 확산속도가 빠른 듯하며 이는 Ohno⁵²⁾ 및 Lugassy²⁾ 및 국내의 김⁶²⁾ 등의 보고와 일치한다. 이 현상이 앞에서 지적한 Ni의 도재와의 결합강도가 Al의 다음으로 높은 것과 관련이 있을 것으로 추측되지만 이의 확증을 위해서는 Sn, Ti, Cr, Sn, In, Ni도금시편의 도재내부쪽으로 분포된 Ni를 비롯한 각 도금물질의 확산상태에 대하여 정량적으로 분석하는 것이 필요하다고 생각한다.

Verabond가 Ni, Cr 도금시편에 비해 도재와의 결합강도가 떨어지는 이유는 첫째로, 도금을 위한 전처리를 (스파터 etching) 시행하지 않았기 때문이라 생각한다. Wirker⁶³⁾에 의하면, 금속표면의 오염물이 결합과정에서 금속산화물과 도재와의 반응을 방해하고 기포를 야기시킬 수 있기 때문에 오염물을 통법에 의하여 제거한 후 2분간의 글로우방전에 의해 (sputter etching) 미세한 오염물까지 완전하게 제거하므로써 도재와의 결합을 크게 증진시켰다고 보고 했다. 도금될 시편은 스파터 etching을 시행하여 도금하였으므로 깨끗한 제면을 이루어 확산이 보다 잘 일어 난 것으로 추측된다.

본 연구에서 Verabond나 Degudent H는 대조군이므로 도금할 필요가 없어 스파터 etching을 시행하지 않았으므로 이의 확인을 위해서는 대조군 시편을 스파터 etching 처리 유무만을 변수로 보고 실험해 볼 필요가 있다고 사료된다.

둘째 이유는, 도금을 하게 되면 도재와의 경계면에 도금물질의 농도가 증대하게 되는 바, 이는 결합기전의 제 1 단계인 합금내부의 금속성분이 표면으로 이동하는 단계를 인위적으로 일으킨 것이 되어 도재와 접촉시 금속이온이 도재방향으로 이동하는 반응을 보다 쉽게 도와준 것으로 추측된다.^{2, 63)} 따라서 Verabond를 스

파터 etching하고 난후 도금하지 않고 결합강도를 측정 한 후 그 값을 도금한 시편의 결합강도와 비교해 보면 도금과정이 금속이온의 이동을 돕는다는 추측에 대해 보다 확실한 근거를 제시할 것으로 생각한다.

조⁶⁶⁾는 Daftary의 실험⁵⁵⁾에서 Ni-Cr 합금에 Au를 electrodeposition 하였을때 결합력이 증가한것이 도금전에 행하여진 표면청결작업 (스파터 etching 등) 이라고 생각하였으나, Au의 두께의 차이에 따라 결합력이 차이가 나는것으로 보아 Au를 도금하였을때 결합력이 증가하는 원인은 도금전에 행하는 표면청결작업 뿐만 아니라 Au가 Ni나 Cr 등의 비귀금속원소의 이동을 감소하는 작용도 결합력증가에 기여한다고 생각되며 Au 자체는 산화막형성을 하지 못하므로 표면에 있는 Au 자체만으로는 결합에 아무런 효과가 없는듯하다.

또 실제로 Ni나 Cr 도금층의 시편이 In이나 Sn 도금층의 시편에 비해 결합력이 뒤떨어지지 않았고 Table 2에서처럼 Ni로 도금처리된 Verabond 표면에 있는 Ni의 양과 결합강도와는 비례관계에 있기때문에 McLean의 주장처럼^{1, 3)} Ni 이나 Cr의 산화물이 도재와의 결합에 저해작용을 한다고 보는 것은 타당하지 못함이 증명되었다. 흥미로운 사실은 Bullard⁴⁰⁾와 본인이 도재와 합금의 결합력측정방법이 서로 달랐고 도금기질도 귀금속과 비귀금속으로 서로 상이했음에도 Al, In, Sn의 순으로 결합력이 높았다는 것이며, 이 사실은 기질이 결합에 미치는 영향은 도금층에 비해 적다는 것을 뒷받침해 주기 때문에 도재와 합금의 경계면의 처리에 대한 중요성을 강조한 것이라 생각된다.

V. 결 론

저자는 비귀금속산화물이 치과용합금과 도재의 화학적 결합에 미치는 영향을 규명하기 위하여 비귀금속합금인 Ni-Cr계 합금에 Al, Ni, Cr, In, Ti, Sn, 등의 금속원소를 물리적방법인 스파터링방법으로 0.3 μ m 정도의 두께로 증착시켜 통상적인 방법인 degassing을 하고 여러가지 금속이 증착된 치과용 Ni-Cr계합금에 도재를 용착하여 이들의 결합력을 인스트론 만능시험으로 측정하였으며, Ni 이나 Cr의 산화물이 McLean의 주장처럼 도재와 금속의 결합에 방해작용을 하는가를 알기위해, EDS에 의해 열처리후에 변화된 합금표면의 성분원소 무게비를 비교하였던바 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al을 도금한 시편의 도재와의 전단결합강도가 가장 우수하였다.

2. Ni 을 도금한 시편은, 도금하지 않은 Degudent H, Sn 을 도금한 시편, 도금하지 않은 Verabond 보다 전단 결합강도가 우수하였다.

3. Verabond 는 Al, Ni, In, Cr, Ti 을 도금할 시편 보다는 도재와의 전단결합강도가 약했다.

4. 열처리 (degassing) 후에 합금표면에 나타난 Ni 의 성분원소 무게비는 도금처리된 시편중 Ni 로 도금처리된 시편이 가장 Ni 가 많았고 Sn 로 도금처리된 시편이 가장 적었다.

REFERENCES

- McLean, J.W.: Dental Ceramics proceedings of the first international symposium on ceramics. Quintessence Publishing Co., Inc. 1983, pp. 77-440.
- Yamada, H.N.: Dental porcelain: The state of the Art-1977: University of Southern California School of Dentistry Los Angeles, California. 1977, pp. 105-156.
- McLean, J.W.: Bonding for dental porcelain to metals. The basemetal alloy/porcelain bond. Tran. and J. Brit. Cer. Soc. 72: 235, 1973.
- Moffa, J.P., Lugassy, A.A., Guckes, A.D., and Gettleman, L.: An evaluation of nonprecious alloys for use with porcelain veneers, part/physical properties. J. Prothet. Dent. 30: 424-431, Oct. 1973.
- Roberts, B.: Probing semiconductor-semiconductor interfaces. Physics today. 40:27, 1987.
- O'Brien, W.J. and Ryge, G.: An outline of dental materials and their selection. W.B. Saunder Company. 1978, p. 6.
- Baran, G.R.: Auger chemical analysis of oxides on Ni-Cr alloys. J. Dent. Res. 63: 76, 1984.
- von Radnoth, M.S., Szantho, M., and Lautenschlager, E.P.: Metal surface changes during porcelain firing. J. Dent. Res. 48: 321, 1969.
- Chapman, B.N.: Glow discharge processes. John Wiley and Sonc Inc. 1980, pp. 27-284.
- Technical guide for Verabond ceramic alloy: 55E. Washington St. Chicago, U.S.A. Fr. 2-8787.
- Johnston, J.F., Phillips, R.W. and Dykema, R.W.: Modern practice in crown and bridge prosthodontics. W.B. Saunders Co. 1971, p. 420.
- Grundy, P.T. and Jones, G.A.: Electron microscopy in the study of materials. 1981, pp. 5-113.
- Kane, P.E.: Characterization of Solid surface: PLenum press. 1974, p. 548.
- Briggs, D. and Seah, M.P.: Practical surface analysis. John Wiley and Sons Ltd. 1983, pp. 2-183.
- Anusavice, K.J.: Auger analysis of porcelain and alloy fracture surfaces, I.A.D.R. Progr. and Abst. 61: No. 185, 1982.
- Lavine, M.H. and Custer, F.: Variables affecting the strength of bond between porcelain and gold J. Dent. Res. 45: 32, 1966.
- Wight, T.A., Bauman, J.C. and Pelleu, G.B.: An evaluation of four variables affecting the bond strength of porcelain to nonprecious alloy. J. Dent. Res. 37: 570, 1977.
- Daftary, F. and Donovan, T.: Effect of four pretreatment techniques on porcelain-to-metal bond strength. J. Prothet. Dent. 56: 535, 1986.
- Cascone, P.J.: The effect of thermal properties on porcelain to metal compatibility. J. Dent. Res. 58(A): 262, (Abst. No. 683) 1969.
- Fairhurst, C.W., Anusavice, K.J., Ringle, R.D. and Twiggs, S.W.: Porcelain-metal thermal Compatibility. J. Dent. Res. 60: 815, 1981.
- Anusavice, K.J., Ringle, R.D., Morse, P.K., Fairhurst, C.W. and King, G.E.: A thermal shock test for porcelain-metal structure. J. Dent. Res. 60: 1686, 1981.
- De Hoff, P.H., Anusavice, K.J. and Boyce, R.J.: Analysis of thermally-induced stresses in porcelain-metal systems. J. Dent. Res. 62: 593, 1983.
- Tesk, A., Hinman, R.W., Winder, G.E.O., Holmes, A.D. and Cassel, J.M.: Effects of porcelain/alloy interfacial diffusion zones on thermo mechanical strain. J. Dent. Res. 62: 585, 1983.
- Anusavice, K.J., Twiggs, S.W., Dehoff, P.H. and Fairhurst, C.W.: Correlation of thermal shock resistance with thermal compatibility data for porcelain-metal systems. J. Dent. Res. Vol. 61: 419, 1982.
- Miller, L.L.: Framework design in ceramco-metal restorations. Dent. Clin. North. Am. 21: 4, 1977.
- Sced, I.R., and McLean, J.W.: The strength of metal/ceremic bonds with base metals containing chromium. British Dental Journal 132: 232, 1972.
- McLean, J.W., and Sced, I.R.: Bonding of dental porcelain to metal. I. The gold alloy porcelain ond. Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 72: 229, 1973.
- Anusavice, K.J. Ringle, R.D. and Fairhurst, C.W.

- Adherence controlling element in ceramic metal systems. II. Nonprecious alloys. *J. Dent. Res.* 56: 1053, 1977.
29. Peter Williams, T.R., Winchell, P.G. and Phillips, R.W.: Dental porcelain/Ni alloy interface reactions and their effective prevention. *J. Dent. Res.* 57: 583, 1978.
 30. Vickery, R.C. and Badinell, L.A.: Nature of attachment forces in porcelain-gold systems. *J. Dent. Res.* Vol. 47: 683, 1968.
 31. Anusavice, K.J., Horner, J.A. and Fairhurst, C. W.: Adherence controlling elements in ceramic-metal systems. I Precious alloys. *J. Dent. Res.* 56: 1045, 1977.
 32. Peter Williams, T.R., Johnson, C.E., Winchell, P.G. and Philips, R.W.: Be, Si, and Na Redistribution Near a porcelain/Ni alloy interface shown by Ion Microprobe Mass Analysis. *J. Dent. Res.* 57: 233, 1978.
 33. Stewart, G.P., Maroso, D. and Schmidt, J.R.: Topography and distribution of trace metals (Sn, In) on alloys for porcelain-metal restoration: Influence of surface treatments. *J. Dent. Res.* 57: 237, 1978.
 34. Lautenschlager, E.P., Greener, E.H. and Elkington, W.E.: Microprobe analyses of gold-porcelain bonding. *J. Dent. Res.* 48: 1206, 1069.
 35. Goeller, I., Meyer, J.M. and Nally, J.N.: Comparative study of three coating agents and their influence on bond strength of porcelain-fused-to-gold alloys. *J. Prosthet. Dent.* 28: 504, 1672.
 36. O'Brien, W.J. and Ryge, G.: Contact angles of drops of enamels on metals. *J. Prosthet. Dent.* 15: 1094, 1965.
 37. Bruggers, K., Corcoran, C., Jeansonne, E.E., and Sarkar N.K.: Role of manganese in porcelain-nonprecious alloy bonding. *J. Dent. Res.* 59 (special issue A): 430, 1980.
 38. Bruggers, K., Cocoran, C., Jeansonne, E.E., Sarkar, N.K.: Role of manganese in alloy-porcelain bonding. *J. Prosthet. Dent.* 55: 453, 1986.
 39. Sarkar, N.K., Verret, M., Eyer, C.S. and Jeansonne, E.E.: Role of gallium in alloy-porcelain bonding. *J. Prosthet. Dent.* 53: 190, 1985.
 40. Bullard, J.T., Dill, R.E., Marker, V.A. and Payne, E.V.: Effects of sputtered metal oxide films on the ceramic-to-metal bond. *J. Prosthet. Dent.* 54: 6, 1985.
 41. Caputo, A.A., Dunn, B. and Reisbick, M.H.: A flexural method for evaluation of metal-ceramic bond strength. *J. Dent. Res.* Vol. 56: 1051, 1977.
 42. Dehoff, P.H., Anusavice, K.J. and Hathcock, P. W.: An evaluation of the four-point flexural test for metal ceramic bond strength. *J. Dent. Res.* Vol. 61: 1066, 1982.
 43. Anusavice, K.J., Dehoff, P.H. and Fairhurst, C.W.: Comparative evaluation of ceramic-metal bond test using finite element stress analysis. *J. Dent. Res.* 59: 608, 1980.
 44. Edwards, M.R., Jacobsen, P.H. and Williams, G.J.: The three-point beam test for the evaluation of dental porcelain. *J. Dent. Res.* 62: 1086, 1983.
 45. McLean, J.W.: The science and Art of Dental Ceramics. Vol. 1, Chicago Quintessence Publishing Co., Inc., pp. 92-95, 1979.
 46. A. Yamashita: Adhesion bridge, A. New procedure for Advanced prosthetic Dentistry, using panavia ex, an adhesive resin. *Kuraray dental news.* pp. 2-11, Sept. 1986.
 47. Musil, R., Tiller, H.J.: The Kulzer-silicoater technique Kulzer and Co. GmbH Sept. 1984, pp. 19-20.
 48. G.R. Baran: The metallurgy of Ni-Cr alloys for fixed Prosthodontics. *J. Prosthet. Dent.* 50: 639, 1983.
 49. Branemark, P., Zarb, G.A. and Albrektsson, T.: Tissue-integrated prosthesis. Quintessence publishing Co., Inc. 1985, p. 113.
 50. Gaskell, D.R.: Introduction to metallurgical thermodynamics. 1980, p. 498.
 51. R. Pretorius: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 25: 15, 1984.
 52. Ohno, H., Miyakawa, O., Watanabe, K. and Shio-kawa, N.: The structure of oxide formed by high temperature oxidation of commercial gold alloys for porcelain-metal bonding. *J. Dent. Res.* 61: 1255, 1982.
 53. Winkler, S. and Wongthai, P.: Increasing the bond strength of metal-ceramic restorations. *J. Prosthet. Dent.* 46: 396, 1986.
 54. Daftary, F.: Influence of Au sputter coating on metal-porcelain bond strength of nonprecious alloys. *J. Dent. Res.* 59 (special issue A): 521, 1980.
 55. Daftary, F.: Effect of electrodeposition of gold on porcelain-to-metal bond strength. *J. Prosthet. Dent.* 57: 41, 1987.
 56. 김광남, 조성암 : 도재 열처리 과정에서 나타나는 도재용 귀금속 합금표면의 성분원소 변화에 관한

- 연구. 대한 치과 보철학회지, 24:27,1986.
57. 노희택 : 최신 금속 표면처리 동명사, 1983, pp. 2-340.
58. 염영하 : 재료 시험법 동명사, 1986, p. 32.
59. 전자현미경 활용에 대한 워크샷, 서울 공대재료 시험실, pp.19-129.
60. 김건호 : 2 원소 Ni, Mo 실리사이드 형성에 관한 연구. 경북 대학교 박사학위논문. 1986.
61. 이원오 : Ti/Si 계면형성에 관한 연구 : 경상대학교 석사논문 1987.
62. 요염공학 핸드북, 대광서림. 1979, p.1070.
63. 김환, 이기강 : 직접 결합방법에 관한 Glass-Ceramic 과 금속의 접합 요염학회지. 18:99,1981.
64. 민수홍, 백수현 : 재료과학, 보성문화사. 1986, pp.130-137.
65. 김광남, 조성암 : 도재용 비귀금속 합금 열처리가 표면의 성분 변화에 미치는 영향, 치학 34 권 1 호 1987.
66. 조성암 : 금속막박이 치과용합금과 도재의 화학적 결합에 미치는 영향. 서울치대논문집 11 권 1 호, 1987.

— Abstract —

Effects of Nonprecious Metallic Oxide on the Chemic Between Dental Alloy and Porcelain

Kwang-Nam Kim, D.D.S., M.S.D., Ph.D.

Dept. of Prosthetic Dent, College of Dent. Seoul Nat. University

Sung-Am Cho, D.D.S., M.S.D., Ph.D.

Dept. of Prosthetic Dent., College of Dent. Kyung Book Nat. University

A study on the shear bonding strength between dental alloy and porcelain according to various kinds of sputtered metallic thin films was established by Instron universal testing machine, and the change of the elemental weight % at the surface of dental alloy was studied by E.D.S.

The kind of metallic thin films were Al, Ni, In, Cr, Ti and Sn with 0.3 μ m thickness. The dental alloys were Verabond made by Aalba Dent. Co. and Degudent H manufactured by Degussa Co. The control groups were Verabond and Degudent H.

The obtained results were as follows;

1. The shear bonding strength of Al plated sample was the strongest of all.
2. The shear bonding strength of Ni plated sample was stronger than that of Degudent H, Sn plated samples.
3. The shear bonding strength of Verabond was weaker than that of Al, Ni, In, Cr, plated samples.
4. After degassing, it is more weight % of Ni at the alloy surface of the Ni sputtered specimen than the Sn sputtered sample.