

글리콜을 용매로 제조한 연고형 불투명 도재의 물성

동우대학 치기공과
김 사 학

[Abstract]

Manufacture of paste opaque porcelains using glycols as a solvent and evaluation of their physical properties

Sa-Hak, Kim

Department of Dental Laboratory Technology, Dong-U College, Sokcho 217-711, Korea

In this research, we manufactured the paste opaque porcelains using Propylene Glycol (PG) and Buthylene Glycol (BG) as a solvent, and compared the composition of solvents, the coefficient of thermal expansion, the particle size distribution, the viscosity and bonding strength to metal, and the tone with those of the commercial products(Duceram Plus, Duceram GmbH; VMK 95, Vita Co.; Noritake EX-3, Noritake Co.)used in the clinical field.

The results of the research were as follows:

1. The result of solvent analysis indicated that the solvents included in the paste opaque porcelains of the control group were mainly composed of Glycols.
2. From the Coefficient of thermal expansion measurement, we drew out the following results; testing group: $14.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, Duceram Plus: $13.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, VMK 95: $14.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, and Noritake EX-3: $13.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.
3. Seen from the result of particle size distribution measurement, the experimental group was

* 이 논문은 2003년도 동우대학 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

교신
저자

•성명 : 김 사 학 •전화 : 033)639-0600 •E-mail : kdtpksh@unitel.co.kr
•주소 : 강원도 속초시 노학동 산 244번지 동우대학 치기공과

similar to the control group in $1\mu\text{m}$ below, but the experimental group marked the highest distribution of 61% in the case of between $1\mu\text{m}$ and $5\mu\text{m}$. Between $5\mu\text{m}$ and $10\mu\text{m}$, they showed relatively similar distribution, and Noritake EX-3 was turned out the highest distribution of 29% in $10\mu\text{m}$ above.

4. From the result of viscosity measurement, Duceram plus showed the highest viscosity throughout all the measurements followed by Noritake Ex-3, experimental group and VMK 95 in decreasing order.

5. The result of bonding strength measurement was EX 35.53 βA , DU 40.88 βA , VM 39.43 βA , and NO 35.39 βA , and no significant difference was found between the experimental group and the control groups($P>0.05$).

6. The measurement of the tone indicated that the L^* value of the experimental group was 86.89 0.63 in average, which is higher than the control group in its brightness. In the case of the a^* value, Duceram Plus, VMK 95 and EX-3 showed positive value, whereas the testing group was turned out negative value. In b^* value, Duceram Plus proved the highest.

From the results of this research, the paste opaque porcelains using Propylene Glycol (PG) and Buthylene Glycol (BG) as a solvent did not make differences from the commercial products that are actually used in the clinical fields. Therefore, it is possible to utilize Propylene Glycol (PG) and Buthylene Glycol (BG) for the paste opaque porcelains of P.F.M crown. It is also recommended that further researches concerning the compositions and forms of powder, the types of organic solvent components and the ratio of mixture proceeded in order to improve the level of productivity in the future.

- Key Word : Dental Paste Opaque Porcelain, Glycol, Coefficient of thermal expansion, Solvent, Viscosity, Bonding Strength, Color.

I. 서 론

1889년 Charles. H. Land 가 백금박에 도재를 용착한 porcelain jacket crown을 소개한 이후로 치과 심미수복재료로 세라믹이 사용되어 왔으나 파절 등의 단점이 나타나 임상에서 사용할 수 없었다. 그 후 합성수지의 개발로 인해 세

라믹의 발전이 정제되어 오다가 레진의 마모, 변색 등의 결점이 나타나 20세기에 들어와서 다시 세라믹에 관한 연구가 계속되었다.

Weinstein 등(1962)이 도재소부용 금합금을 소개한 후부터 metal-ceramic의 사용이 보편화되었고 치과에서 심미수복재료로서의 사용이 본격적으로 이루어졌다고 할 수 있다.

세라믹을 이용한 전치 심미수복물의 종류에는 Feldspathic porcelain crown, Metal-ceramic crown, All-ceramic 등이 있으며, 이들 중 현재까지 보편적으로 많이 사용하고 있는 것은 금속 하부구조물 위에 치아의 색상과 유사한 세라믹을 용착시켜 만드는 도재전장 주조관 (Porcelain fused to metal crown)이다.

도재전장 주조관의 임상적인 성공은 도재와 금속의 결합강도와 적합성 및 심미성에 달려있다. 결합강도는 합금의 구성성분, 도재의 종류, 합금표면의 도재 소성전처리, 도재의 용융온도로부터의 냉각속도, 도재소부용 합금의 표면상태, 산화 처리의 조건, 불투명 도재의 소성온도 등에 의하여 다양하게 영향을 받을 수 있고, 적합성 및 심미성에 영향을 미치는 요소는 임상적 요인, 기공적 요인 및 제조자적 요인으로 대별해 볼 수 있다(Bower 등, 1985; Caputo, 1978; Malhotra와 Maicke, 1980).

도재전장 주조관에 사용되는 세라믹은 기본적으로 불투명 도재(opaque porcelain), 상아질 도재(dentin porcelain), 법랑질 도재(enamel porcelain)로 구성되어 있다. 이 중 불투명 도재는 금속과 도재의 결합에 중요한 역할을 하며 또한 불투명층은 도재와 금속 층 사이에서 투명도가 높은 전장용 도재 층에 대해 빛을 차단하고 반사시키며 부분적으로 분산하는 기능을 하기 때문에 0.2~0.3mm 의 얇은 층이지만 최종 도재의 자연감과 심미성에 큰 영향을 미친다.

불투명 도재의 주성분은 장석과 석영 및 점토로서 다른 치과용 도재와 기본적인 조성은 같으나 소성후 금속색을 차단하고 불투명성을 갖도록 산화주석이나 산화티타늄 등의 성분이 다량

함유하고 있고 금속 면에 용착이 잘 되도록 분말을 작은 입도로 제작한다(김광만 등, 2000).

불투명 도재의 종류는 분말형과 연고형이 있으며 분말형을 이용한 도포방법은 통상적으로는 한번에 축성하는 방법과 두 번에 나누어 축성하는 방법이 혼용되고 있으나 많은 양의 도재전장 주조관을 제작해야 되는 경우에는 시간을 좀더 절약하기 위한 1회 축성법이 사용되기도 한다(McLean, 1983; 김사학, 2000). 그러나 분말형 불투명 도재는 점도 조절을 사용자가 직접 조절할 수 있다는 장점은 있지만 금속색의 차단능력과 작업성이 떨어지므로, 불투명 도재를 얇은 층으로 도포하면서 금속색을 효과적으로 차단할 수 있고, 작업성을 향상시키기 위해서는 분말을 유기용매에 현탁하여 연고형으로 제조하는 것이 바람직하다.

도재전장 주조관의 기초 색상을 이루며 도재-금속간의 결합 관계에 중요한 요인으로 작용하는 불투명 도재에 관한 연구로는 주로 분말형에 관한 것으로 금속과의 결합력, 색조, 생체 친화성 및 상아질 포세린과의 관계 등에 대한 연구들이 주류를 이루고 있다. 금속과의 결합력에 대한 연구로서 Stannard 등 (1990), Jochen 등 (1990), Rake 등 (1995), O'Conner 등 (1996)은 여러 종류의 금속과 도재간의 결합강도에 대해서 보고하고, Lautenschlager 등 (1969), Anusavice 등 (1977)과 Meyer (1986)은 결합강도와 성분원소와의 관계에 대하여 보고하였고, Mackert 등 (1984)은 결합력에 대한 산화막의 효과에 대해서 보고하였다. 김 (2000)은 불투명 도재의 도포방법에 따른 결합강도의 영향에 대해 보고하였고, Obregon 등 (1981), Yaman

등 (1997)은 불투명 도재에 의한 최종 수복물의 색에 대한 영향에 대해서 보고하였다. Aranda 와 Barghi (1988)는 축성방법에 따른 불투명 도재의 비교 결과를 보고하였고, McLean (1983)은 불투명 도재를 두 단계로 나누어서 도포하는 방법이 결합강도에 미치는 영향에 대해서 보고하였다.

본 연구에서는 프로필렌 글리콜 및 부틸렌 글리콜을 용매의 주성분으로 하는 연고형 불투명 도재를 제조하고, 이것과 시판되고 있는 연고형 불투명 도재들의 용매성분, 열팽창 계수, 입도분포, 점도, 금속과의 결합강도, 색상 등 물성을 측정 비교 평가하여 도재전장 구조관의 불투명 도재 재료로서의 사용가능성을 평가하였다.

II. 연구재료 및 방법

1. 연구재료

1) 연고의 제조

(1) 분말의 제조

연고형 불투명 도재에 사용한 분말형 불투명 도재는 CeraMax A30 (Alphadent Co., Ltd., Korea)을 알루미늄 불밀로 분쇄하여 입자의 최대크기가 50 μ m 이하가 되도록 미분쇄하여 사용하였다.

(2) 유기용매의 제조

도재 분말을 연고형으로 만들기 위해 제품의 물성 분석 결과와 타사제품의 소개서를 참고하여 Table 1과 같이 유기용매를 제조하였다.

Table 1. The composition of organic liquids

Organic Liquids	Manufacturer	Content(wt.%)
Propylene Glycol	Samchun Pure Chemical, Korea	48.8
Butylene Glycol	Kanto Chemical, Japan	48.8
Glycerine	Duksan Pure Chemical, Korea	2.4

(3) 분말과 유기용매의 혼합

미세분쇄한 불투명 도재 분말에 유기용매를 첨가하면서 자동유발(Samhwa Ceramics, Korea)로 4시간 동안 균질하게 혼합하여 연고형 불투명 도재를 제조하였다. 분말과 용매의 비는 무게 비로 7 : 3으로 하였다.

나. 시판용 불투명 연고

자가 제조한 연고형 불투명 도재와의 물성비

교를 위한 대조군 연고형 불투명 도재는 Duceram Plus(Ducera Dental GmbH, Germany), VMK 95(Vita Co., Germany)와 Noritake EX-3(Noritake Co., Limited, Japan)을 사용하였으며, 각각 DU, VM, NO로 표기하였다(Table 2). 자가 제조한 불투명 도재는 EX로 표기하였다.

Table 2. Paste opaque porcelain used in this study

Name	Shade	Code	Lot Number	Manufacturer
Duceram Plus	A3	DU	0241/1	Ducera Dental GmbH, Germany
VMK 95	A3	VM	3203	Vita Co., Germany
Noritake EX-3	A3	NO	(06B)0591	Noritake Co., Limited, Japan

2. 연구방법

1) 용매 성분분석

대조군 연고형 불투명 도재의 유기용매 성분을 알아보기 위하여 적외선을 투과하는 KBr 분말 300mg을 10,000 psi의 압력으로 3분간 진공 상태에서 성형하여 직경 1cm의 pellet를 2개 제조한 다음, 연고형 불투명 도재를 KBr pellet 위에 얹고 다른 하나의 KBr pellet으로 덮어 FT-IR Spectrophotometer(Avatar 360, Nicolet, U.S.A.)로 400~4000cm⁻¹의 파장범위에서 2mm/sec의 scan speed로 흡수피크를 측정하였다.

2) 열팽창계수 측정

연고형 불투명 도재의 열팽창계수(Coefficient of thermal expansion, CTE)를 측정하기 위하여 지름 4mm, 높이 5mm의 플라스틱 튜브에 연고형 불투명 도재를 축성하여 300℃의 ring furnace에서 유기용매와 플라스틱 튜브를 소각한 후 전기 도재료를 이용하여 제조회사의 소성 프로그램에 따라 소성 하였다. 소성 후 상하면이 평행이 되도록 SiC 연마지(#1200)로 연마하였으며, 실험군과 대조군 각 1개씩 총 4개의 시편을 제작하였다.

열팽창계수는 열역학분석기(Thermomechanical Analyzer, TMA 2940, TA Instrument, U.S.A.)를 이용하여 30℃에서 500℃까지 10℃/min의 속도로 승온하며 온도 변화에 따른 길이 변화를 측정한 후, 다음 식 1에 따라 열팽창계수를 계산하였다.

$$\alpha = \frac{(l_2 - l_1) / l_1}{\Delta T} \quad [1]$$

α : 열팽창계수(1/℃)

l_1 : 시편의 처음 길이(mm)

l_2 : 시편의 나중 길이(mm)

ΔT : 온도차(℃)

3) 입도분포분석

실험군과 대조군의 연고형 불투명 도재에 함유된 세라믹 분말의 입도를 입도분석기(Particle Size Analyzer, Analysette 22 Compact, Fritsch, Germany)을 사용하여 측정하였다. 측정 시 증류수를 용매로 사용하였고 초음파로 충분히 분산시킨 후 측정하였다. 입도 분포곡선을 구하고 1 μ m 이하, 1~5 μ m, 5~10 μ m, 10 μ m 이상으로 나누어서 입도 분포율을 구하였다.

4) 점도 측정

점도는 Rheometer(DV-III+, Brookfield, U.S.A.)를 이용하여 측정하였다. 연고형 불투명 도재 0.5ml을 시편 컵에 넣고, CP 51 스펀들을 이용하여 25 에서 Shear rate 0.38 sec⁻¹, 0.77 sec⁻¹, 1.15 sec⁻¹, 1.54 sec⁻¹, 1.92 sec⁻¹ 속도에서 점도를 측정하였다.

5) 결합강도 측정

본 연구에서 사용한 결합강도 측정방법은 일명 "Schwickerath crack initiation test"라고 부르는 것으로 ISO 9693(1999)의 규격에 따라 실시하였다.

(1) 금속시편 제작

금속-도재 보철물의 하부구조를 제작하기 위하여 (25±1)mm×(3±0.1)mm×(0.5±0.05)mm의 크기로 각 군 당 여섯 개씩 총 24개의 패턴을 플라

스틱으로 제작하였으며, 제조자의 지시에 따라 흑연 및 석고 성분이 없는 인산염계 매몰재(HI-temp, Whip-Mix, U.S.A)로 매몰하였다. 매몰재 경화 후 합금에 추천되는 과정에 따라 소환한 후 Ni-Cr계 비귀금속합금(VeraBond, AalbaDent, USA)을 사용하여 원심 주조하였고, 주조 링으로부터 주조체를 조심스럽게 분리하여 매몰재를 제거한 후 주입선을 절단하였다. 제작된 금속시편을 80 μ m의 입자 크기를 갖는 산화 알루미늄으로 sandblasting하고 steam cleaner (Aquaclean 3, Degussa, Germany)로 세척한

후 각 시편을 980 에서 5분간 산화 처리하였다.

(2) 도재의 축성

각각의 시편을 소성 스케줄에 따라 연고형 불투명 도재를 폭 3mm로 중앙 부위에 대칭 되도록 길이 (8 ± 0.1)mm, 두께 0.2mm로 축성하고 소성하였다. 소성 후 불투명 도재를 포함 한 전체 도재의 두께가 (1.1 ± 0.1)mm 되도록 실험에 사용된 불투명 도재와 같은 계열의 body porcelain을 축성하고 소성하였다. 이 때 도재를 직육면체형으로 만들기 위하여 disc로 trimming하고 제조자의 지시에 따라 glazing 처리하였다(Fig 1).

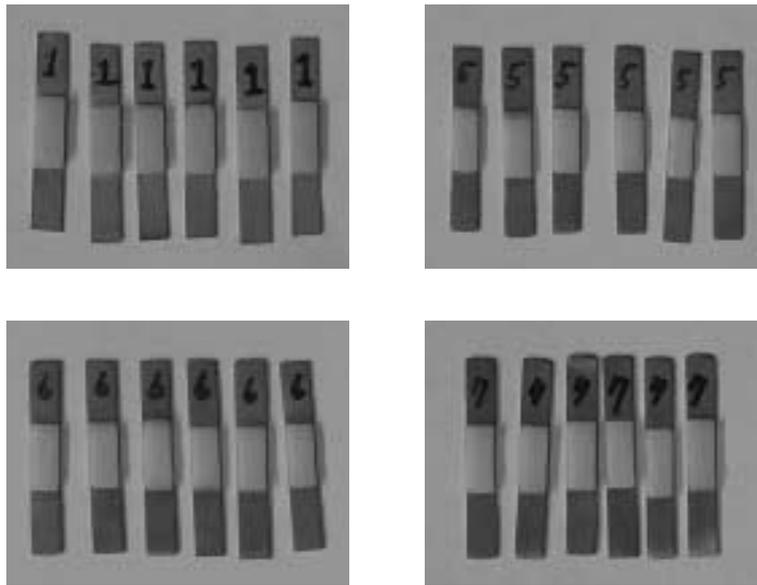


Fig 1. Specimens for bond strength test.

(3) 결합강도 측정

결합강도는 만능시험기(Instron co., Hounsfield, Australia)를 사용하여 3점 굽힘 시험법으로 측정하였으며, 지지대 사이의 span

length는 20mm이고 지지대와 가압 piston은 1.0mm의 반경으로 둥글게 하였다.

힘을 받지 않는 쪽에 완성된 시편의 도재 부위가 오도록 만능 시험기의 지지대위에 올려놓은

후 $(1.5 \pm 0.5) \text{ mm/min}$ 의 cross head speed로 하중을 가하여 파괴될 때의 하중을 기록하였다. 각각 6개의 시편에 대한 파괴하중 $F_{\text{fail}}(\text{N})$ 은 세라믹 층의 한쪽 끝에서 일어나는 debonding crack에 의해 파괴되는 시편에 대해 측정하였으며, 도재 층의 중간에서 crack이 발생하는 경우는 추가로 시편을 제작하여 재 측정하였다(Fig 2).

결합강도는 식 2와 같이 파괴하중 F_{fail} 에 상수

k 를 곱하여 구한다. 이때 상수 k 는 Fig 3으로부터 구할 수 있으며 금속판의 두께 d_M 과 금속의 Young's modulus E_M 에 의해 결정된다. 즉 어떤 두께 d_M 에 대한 k 값을 읽기 위하여 먼저 적절한 E_M 값에 대한 곡선을 선택한 다음 두께 d_M 에 해당하는 k 값을 구한다. 본 실험에 사용한 합금의 탄성율은 209.6 GPa 이었다.

$$\text{Debonding/Crack-initiation Strength, } \tau^b = k \cdot F_{\text{fail}} \quad [2]$$

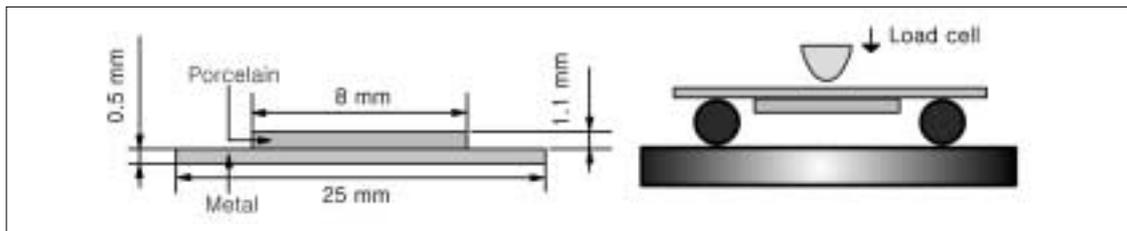


Fig 2. Schematic diagram of three point bending test.

(4) 통계처리

실험결과 수집된 자료를 실험군 별로 평균값과 표준편차를 산출하였다. 그리고 이들 평균 득점간의 차이에 관한 유의성을 검정하기 위하여 비모수적 통계방법인 Kruskal-Wallis Test을 사용하였고, 사후검정법으로 Tukey's grouping 시행하였으며 모든 통계처리는 95% 이상의 유의수준에서 검정하였다.

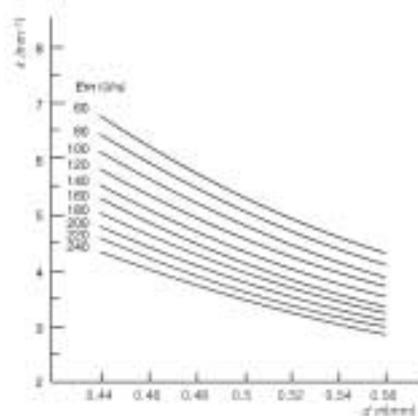


Fig 3. Diagram to determine the coefficient k as a function of metal substrate thickness d_M and Young's modulus E_M of the metallic material (ISO 9693:1999).

6) 색상 측정

(1) 시편제작

실험군과 대조군, 각 군당 여섯 개씩 총 24개의 시편을 제작하기 위하여 0.6mm plastic sheet를 2cm×2cm의 치수로 제작하여 8 gauge wax로 주입선을 부착하고 한 ring에 6개씩 인산염계 매몰재(HI-temp, Whip-Mix, U.S.A)를 사용하여 매몰하였다. 매몰재 경화 후 통법에 따라 Ni-Cr계 비귀금속합금 (VeraBond, AalbaDent, USA)을 사용하여 주조하였다. 매몰재를 제거후 각 주조시편이 2cm×2cm, 두께 0.5 mm가 되도록 Carbide bur와 산화알루미늄 디스크로 다듬고 통법에 따라 sandblasting 및 세척한 후 각 시편을 980℃에서 5분간 산화 처리하였다.

(2) 불투명 도재의 도포

불투명 도재의 도포는 후경 0.2mm, 직경 11mm

의 원형으로 불투명 도재가 도포 될 수 있도록 설계된 plastic sheet를 사용하였다. 이 때 plastic sheet의 두께는 소성 시 수축 및 소성 후 연마를 고려하여 높이 0.3mm로 제작하였다 (Fig 4). 미리 제작된 plastic sheet를 금속판 위에 올려놓고 불투명 도재를 도포한 후 과잉의 불투명 도재는 제거하여 일정한 두께 및 형태로 도포 되도록 한 후 조심스럽게 plastic sheet를 제거하여 소성 스케줄에 따라 소성하였다(Fig 5).

(3) 색상측정

색상 측정은 색차색도계(Spectrophotometer CM-2500d, Minolta, Japan)를 사용하여 D65° 광원하에서 정반사광 포함 방식인 SCI(Specular Component Included) 모드로 기기의 영점조정과 표준조정을 한 후 8 mm의 원형 색 감지판 위에 시편을 올려 놓고 L*, a*, b* 값을 측정하였다.

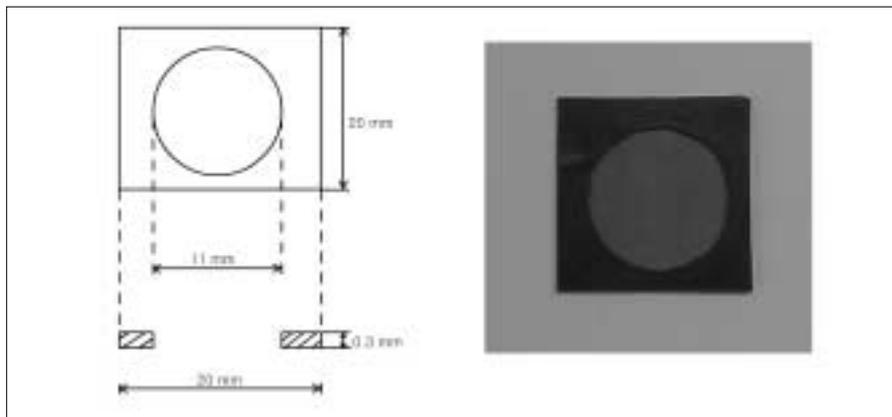


Fig 4. Schematic diagram of plastic sheet.

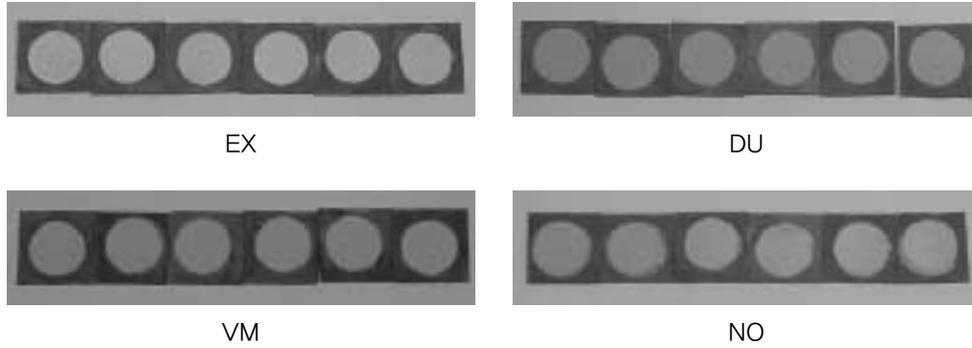


Fig 5. Specimens for color test.

Ⅲ. 결 과

1. 적외선 분광분석

대조군의 연고형 불투명 도재 내에 함유된 용매 성분의 FT-IR 분석 결과는 Fig. 6와 같다. 대조군 모두 주성분은 실험군과 같은 글리콜류임을 알 수 있었으며, EX는 DU와 가장 유사한 피크를 나타내었다. VM의 경우에는 1500~

1300 cm^{-1} 에서의 피크 강도가 컸다.

2. 열팽창계수 측정

온도 증가에 따른 단위길이 시편의 길이증가로 표시되는 연고형 불투명 도재 열팽창 곡선을 나타내었고 각 연고형 불투명 도재의 열팽창계수는 EX $14.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, DU $13.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, VM $14.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 및 NO $13.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 나타났다(Table 3).

Table 3. Results of CTE, particle size and bonding strength test

Group	$\alpha(\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$	Particle size (%)				Bonding strength(MPa)
		$<1\mu\text{m}$	1~5 μm	5~10 μm	$>10\mu\text{m}$	
EX	14.0	12	61	18	9	35.53 \pm 4.37
DU	13.9	12	42	21	25	40.88 \pm 5.15
VM	14.3	12	42	24	22	39.43 \pm 4.23
NO	13.3	13	38	20	29	35.39 \pm 3.61

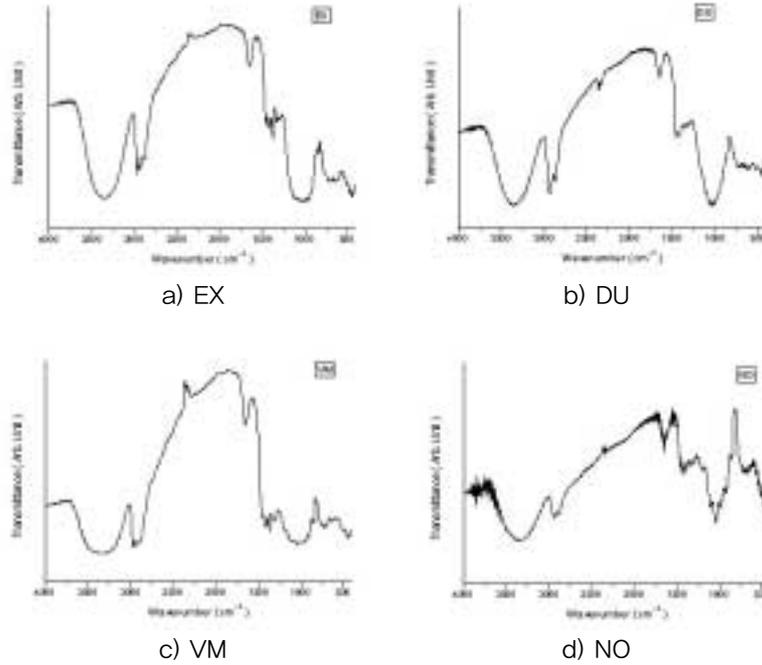


Fig 6. The diagrams of FT-IR spectroscopy of solvent for paste opaque porcelains.

3. 입도분포 분석

입도분포 분석결과를 Fig. 7과 Table 3에 나타내었다. 1 μ m 이하에서는 각 불투명 도재간에 별다른 차이를 보이지 않았다. 1~5 μ m에서는 EX가 61%로 가장 많은 분포로 관찰되었고 5~10 μ m에서는 대체적으로 비슷한 분포를 보였으나 10 μ m 이상에서는 NO가 29%로 가장 많은 분포를

나타내었다.

각 연고형 불투명 도재의 입도분포는 10 μ m 이하의 초미립에 해당되었으나 입도 분포곡선에서 관찰할 수 있듯이 실험군에서는 10 μ m 이하가 91%로 나타나 대조 군들보다 초미립의 입자가 많은 것으로 관찰되었다.

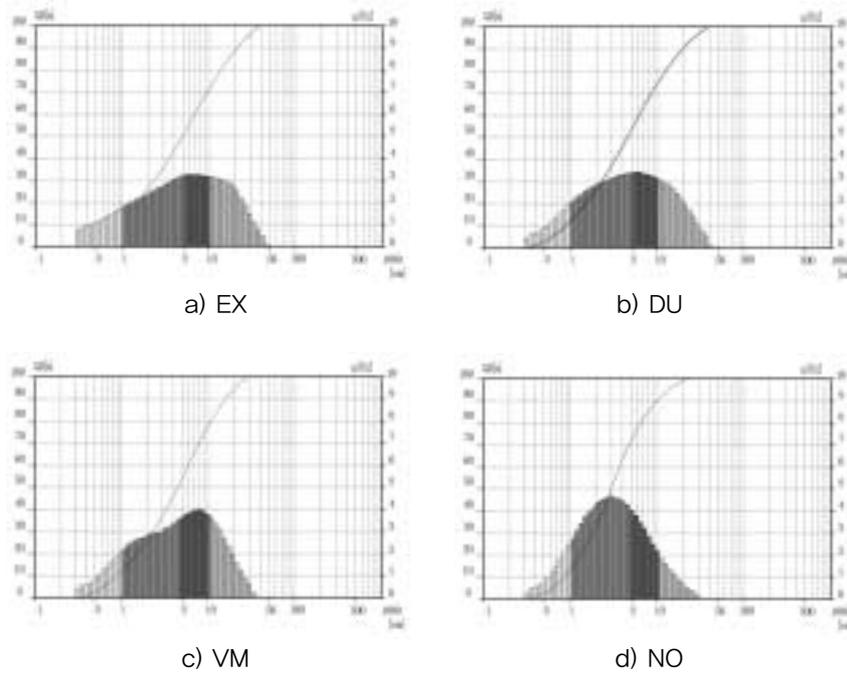


Fig 7. Diagram showing the particle size distribution of paste opaque porcelains.

4. 점도 측정

점도 분석결과를 Table 4와 Fig. 8에 나타내었다. 점도측정 결과 DU가 모든 측정 구간에서

가장 높은 점도를 보였으며 NO, EX 및 VM 순으로 점도가 낮아졌다. 또한 DU는 shear rate 증가에 따라 점도가 급속히 감소하였다.

Table 4. Results of viscosity(cP) test

Group	0.38 sec ⁻¹	0.77 sec ⁻¹	1.15 sec ⁻¹	1.54sec ⁻¹	1.92 sec ⁻¹
EX	78736	54131	48692	41958	35949
DU	355866	238021	189933	120823	81740
VM	90132	50505	31252	22533	17922
NO	119140	109557	89959	56332	46412

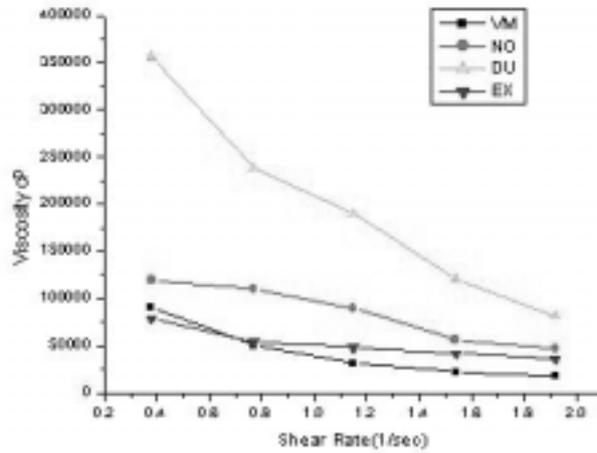
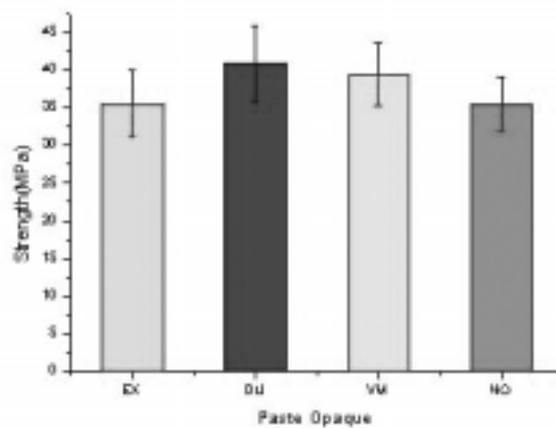


Fig 8. Diagram showing the viscosity of paste opaque porcelains.

5. 결합강도 측정

결합강도의 결과는 Table 3과 Fig. 9에서 보는 바와 같다. 제조한 연고형 불투명 도재와 대조군 모두 ISO의 기준인 25 MPa 보다 높아 기준에 적합하였다. DU는 40.88 5.15 MPa, VM은 39.43 4.23 MPa로 비교적 높은 결합강도를 나타

났고, EX는 35.53 4.37 MPa와 NO에서는 35.39 3.61 MPa이었으나 4군간의 유의 차는 없었다 ($p>0.05$). 또한 계면을 SEM으로 관찰한 사진 Fig. 10에서 보면 EX와 NO는 도재면에 기포가 많이 나타나는 것을 관찰 할 수 있었고 DU는 다른군에 비해 계면에서 치밀한 결합을 보였다.



김사학 : 글리콜을 용매로 제조한 연고형 불투명 도재의 물성

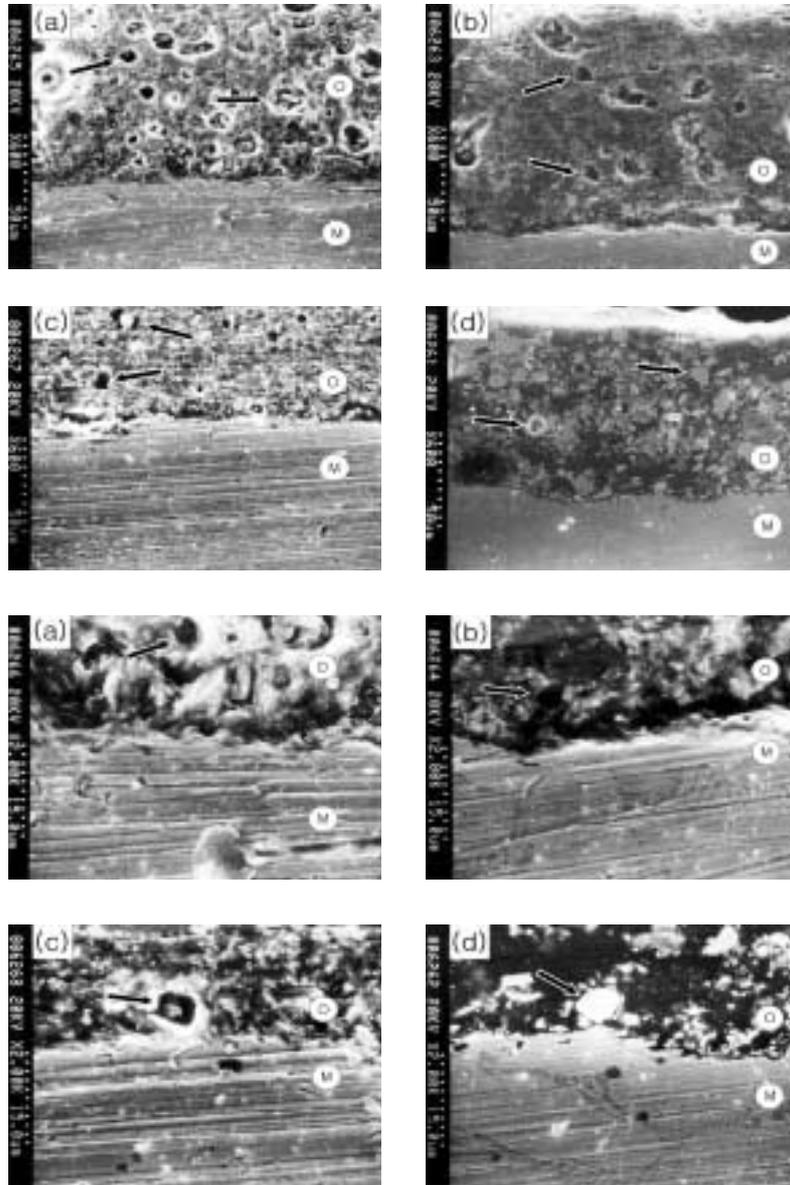


Fig 10. SEM photograph of the interface between metal and opaque porcelains after firing. (a)EX, (b)DU, (c)VM, (d)NO, M(metal), O(opaque), indicates the porosity in opaque porcelain.

6. 색상 측정

색상 측정 결과는 Table 5와 Fig. 11에서 보는 바와 같다. L* 값은 EX가 평균 86.89 ± 0.63 으로 대조군에 비해 높은 명도 값을 갖고 VM,

NO, DU 순으로 명도 값이 감소했다. a* 값은 EX를 제외하고는 모두 양수 나타내었다. b* 값은 DU가 평균 22.45 ± 0.52 으로 가장 높은 값을 보였다.

Table 5. Mean of L* a* b* data of paste opaque porcelains

Group	L*	a*	b*
EX	86.89 ± 0.63	-2.55 ± 0.11	6.69 ± 0.77
DU	76.71 ± 0.41	2.75 ± 0.44	22.45 ± 0.52
VM	82.72 ± 0.15	4.50 ± 0.07	15.31 ± 0.24
NO	76.76 ± 0.12	5.20 ± 0.21	16.07 ± 0.39

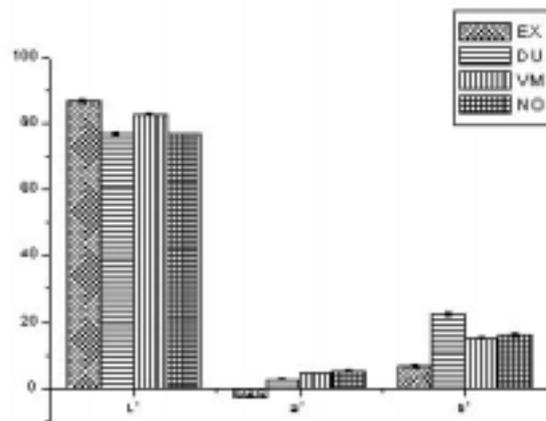


Fig 11. L* a* b* data of paste opaque porcelains.

IV. 고찰

도재전장 구조관은 도재의 심미성, 내부 금속의 견고성, 색채 재현성 및 재질의 안정성을 함께 갖춘 우수한 수복물로, 1950년대 초 도재를 금합금에 용착하는 방법이 개발되면서 크게 발전하여 현재 고정성 보철물 중 가장 널리 사용되고 있다(Johnston 등, 1956; Christensen, 1986; Olin 등, 1989; McLean, 1988).

도재 전장 구조관에서 금속에 제일 먼저 도포되는 불투명 도재는 금속색의 투시를 방지하고, 금속의 산화막과 견고한 화학적 결합을 이루고, 도재의 기초 색을 형성하여 준다. 불투명 도재의 도포는 보통 1, 2차로 나누어서 시행하며 1차 도포를 wash opaque로 metal coping의 표면에 얇게 발라 금속과의 결합을 증가시킨다.

불투명 도재의 도포 방법 중 가장 많이 이용되는 방법은 붓을 이용해 불투명 도재를 두 단계로

도포하는 방법과 한번에 도포하는 방법이 있다. 다른 방법으로는 분사에 의해 불투명 도재를 도포하는 방법이 있는데 이 방법은 기포가 적은 얇고 균일한 층의 형성, 표면의 질감조절, 색조 수정 도재(color modifier)의 세심한 혼합 등을 가능하게 하기 위하여 소개되었다(Paige, 1988). 그러나 초기에 불필요하게 재료가 낭비되고 도포 부위 조절이 어려워져서 아직 까지 널리 사용되지 않고 있다. 또 다른 방법으로 불투명 도재를 몸체 도재와 동시에 축성하는 방법이 소개되어 실험적으로는 좋은 결과를 보이고 있으나, 역시 많이 사용되고 있지는 않다. 반면에 연고형 불투명 도재를 이용한 도포 방법은 기존에 분말형 불투명 도재의 분말과 액을 직접 혼합하여 점도를 적절히 조절한 후 붓으로 반죽된 불투명 도재를 떠올려서 도포 하는 번거로운 방법보다 누구나 쉽게 사용할 수 있다는 장점 때문에 가격이 높다는 단점에도 불구하고 최근에 많이 사용되고 있다.

본 연구에서는 제조한 연고형 불투명 도재와 3개의 대조군 연고형 불투명 도재의 기본적인 물성을 비교 평가하기 위하여 용매분석, 열팽창계수, 입도분석, 점도, 결합강도 및 색상을 측정하였다.

연고형 불투명 도재에 사용되는 용매는 분말의 입도, 유기용매의 종류와 혼합비율에 따라 점성, 흐름성, 금속 색 차폐능력 등의 특성이 다르게 된다. 이러한 유기 용매는 무기 도재 분말과 반응해서는 안될 뿐만 아니라 합금 표면에 대해 젖음성이 우수해야 한다. 또한 많은 양의 도재 분말을 현탁해도 좋은 흐름성을 유지해야 하며, 오래 보관하여도 기화되지 않아 점도의 변화를

유발하지 않고, 소성과정에는 깨끗하게 연소되어 순수하고 치밀한 소결체를 얻을 수 있어야만 한다. 순수한 물은 무기물과 반응하지 않고 흐름성도 우수하며 소성 시 잔류물을 남기지 않지만 기화성이 있어서 일정한 점성을 유지하기가 어렵다. 점성이 물보다는 크지만 기화성이 낮고 소성시 비교적 낮은 온도에서 깨끗이 연소되는 물질로 글리콜류를 생각할 수 있다. 글리콜류 가운데에서도 에틸렌글리콜(OHCH₂CH₂OH)은 분자량 62.07, 융점 -13℃, 비등점 198℃의 물질로 물과 완전히 섞이고 수소결합이 증가되어 예외적으로 비등점이 높고 오랜 시간이 경과해도 비교적 일정한 점성을 유지하여 자동차의 냉각수 등에 사용되고 있다(이종진 등, 1983). 이러한 에틸렌글리콜의 주피크는 크게 4개의 피크로 관찰되는데 통상 3400, 2900, 1500, 1100cm⁻¹ 웨이브넘버 부근에서 관찰된다. Fig. 6에서 EX, DU, VM, NO 모두 표준에틸렌글리콜의 피크와 동일하거나 유사한 결과가 나타난 것을 관찰할 수 있었다. 이로서 실험군을 포함한 대조군 3종은 에틸렌글리콜과 유사한 유기용매를 사용한 것으로 사료된다.

열팽창계수는 VM이 14.3×10⁻⁶/℃로 가장 큰 수치를 보였으며 EX 14.0×10⁻⁶/℃, DU 13.9×10⁻⁶/℃, NO 13.3×10⁻⁶/℃의 순으로 나타나 큰 차이는 보이지 않았다. 도재와 금속간의 열팽창 차이에 의해서 응력이 발생할 수 있는데, 도재-금속간의 결합은 도재-금속간의 열팽창계수 차이가 1×10⁻⁶/℃ 정도 금속이 도재보다 크면 압축응력이 이상적으로 일어나며 만약 5×10⁻⁶/℃ 이상 차이가 나면 도재가 실온까지 냉각되면서 응력이 발생하여 파절된다고 볼 때 본 연구에서

는 제조한 연고형 불투명 도재는 시판되는 금속의 열팽창계수 차이에 의한 문제는 없을 것으로 사료된다(Anusavice, 1983).

도재 분말의 입도는 수복물의 투명도와 강도에 영향을 미치게 된다. 입자가 크면 투명해지나 강도는 약해지고, 입자가 작을수록 강도는 강해지고 투명도는 떨어지게 된다. 일반적으로 불투명 도재에는 미립자를 많게 하여 효과적으로 금속색을 차단시키는 한편 축성이 용이하도록 하여 도재 수복물의 강도를 증가시키고, 금속에 강하게 밀착하도록 하는 효과를 얻고 있다. 加藤一男(1954)은 입자 사이즈 분류에서 10 μm 이하의 초미립, 10~30 μm 의 미립, 30~50 μm 의 중립, 50 μm 이상의 대립 등으로 분류하였는데 본 연구에서 측정된 값을 볼 때 각 연고형 불투명도재의 입도분포는 10 μm 이하의 초미립에 해당되었고 입도 분포곡선 Fig. 7와 Table 3에서 관찰할 수 있듯이 EX는 10 μm 이하가 91%로 나타나 DU, VM, NO 보다 초미립의 입자가 많은 것으로 관찰되었다. 1 μm 이하에서는 각 제품의 입도 분포도는 비슷했고 1~5 μm 구간에서는 EX가 61%로 가장 높은 분포도를 보였으며 5~10 μm 와 10 μm 이상 구간에서는 DU, VM, NO는 20%이상으로 비슷한 분포도를 보였다. 입도가 작은 것이 좋다는 점만 강조한다면 자가 제조한 연고형 불투명 도재가 가장 우수하다고 할 수 있으나 불투명 도재의 도포 시 작업성을 생각한다면 다른 많은 요소를 고려해야만 한다.

불투명 도재를 도포 시 가장 대표적인 고려사항은 적절한 크립 상으로 연화하는 점도를 생각해 볼 수 있다. 기존의 분말형 불투명 도재에서는 연고형 불투명 도재보다 점도를 조절하기가

어렵기 때문에 사용을 기피하는 실정이다. 점도가 너무 낮으면 흐름성이 좋아져 조작 시 연화물이 흐르기 쉽고 정확한 축성과 응축을 할 수 없으며 또한 도포 시 sagging 현상 때문에 골고루 입혀지지 않고 어느 한쪽 방향으로 치우쳐지는 현상이 나타날 수 있다. 가장 적절한 점도는 금속표면에 놓인 불투명 도재가 그 부분에 멈추어서 흘러버리지 않는 정도가 적당하다. 점도는 DU가 모든 측정 구간에서 가장 높게 나타났고 Noritake EX-3, EX, VMK 95 순으로 점도 값이 낮아졌다.

Table 4에서 알 수 있듯이 shear rate가 증가함에 따라 실험군과 대조군 모두 점도가 감소되었다. 특히 DU의 경우 shear rate가 증가함에 따라 점도가 급격히 감소하는 경향을 보였다. 점도를 도재 분말의 입도와 비교해볼 때 초미립이 가장 많은 EX(91%)가 상대적으로 초미립이 적은 DU(75%), VM(78%), NO(71%) 보다 점도가 낮은 것으로 나타나 입도 크기가 점도를 좌우한다고 예측 할 수 있었으나 특이한 것은 DU와 VM이 비슷한 입도 분포를 보였는데도 점도면에서는 DU가 아주 높은 값을 보여, 단지 입도 크기에 따라서만 점도가 좌우되지 않고 용매와 다른 요인에 의해서도 점도가 좌우된다는 것을 알 수 있었다.

도재전장 주조관용 합금의 사용에 있어서 중요한 요소는 도재와의 결합 강도인데, 현재까지 알려진 바에 의하면 치과용 합금과 도재간의 결합 기전에는 화학적인 결합, 기계적인 결합, van der Waals force에 의한 결합, 그리고 도재와 금속의 열팽창 계수의 차이 때문에 발생하는 수축력에 의한 결합 등이 있다(Cascone 등, 1978:

Kell와 Asgar, 1969; Vickery와 Badinellii, 1968).

이러한 도재금속 수복물의 결합강도는 합금의 구성성분, 도재의 종류, 도재의 용융 온도로부터의 냉각속도, 합금의 표면상태, 금속의 산화 정도, 불투명 도재의 소성 온도 등에 의하여 다양하게 영향을 받을 수 있으며 연구방법에 따라 결합력도 다양하게 나타나고 있다(Bower 등, 1985; Malhotra 등, 1980).

결합기전이 도재전장 구조관의 결합력에 대한 기여도를 볼 때 Van der Waals force를 포함한 화학적 결합력 52%, 기계적 결합력 22%, 압축 강도에 의한 결합력 26%로 보고 된 바 있다. 화학적 결합은 사전 열처리 시의 가열에 의해 금속 표면에 생성된 산화막이 도재 중의 성분과 화학적으로 결합하는 것으로 비귀금속 합금 중 Ni-Cr-Mo계는 Cr_2O_3 , $NiCr_2O_4$ 의 산화막이 생성되고 Be을 함유한 합금은 BeO산화막이 생성된다(이중엽, 1995).

이러한 산화막은 사전 열처리 기법에 따라 생성되며 산화 처리를 한 것과 하지 않은 것의 결합강도에 차이가 있다. 즉 산화 처리하여 산화막 형성과 표면 거칠기의 효과로 152%의 결합력 향상을 얻을 수 있으며 산화막의 두께가 두껍다고 해서 결합력을 저해하는 것이 아니고 소성된 도재의 완전 용해를 막으려면 오히려 충분한 양의 산화막이 필요하다(Wagner와 Asgar, 1993; Mackert와 Ringl, 1983).

기계적 결합은 합금의 요철면과 도재의 맞물림에 의해 이루어지는 것으로, 그 결합력은 합금의 요철 특성과 도재의 젖음성에 크게 좌우된다. 일반적으로 활택한 면보다는 거친면을 갖는 합

금에서 더 큰 결합력을 얻지만, 과도하게 거친 면의 형성은 결합부위에 불필요한 응력집중을 일으키고 깊은 요철부위에는 도재의 용착이 어려워지며 잔류 가스에 의해 결합력이 오히려 약해질 우려가 있다. 그러나 도재의 젖음성이 높은 경우 이러한 깊은 요철부위에도 쉽게 용착되어 기계적인 결합력을 증대될 것이며, 이러한 젖음성의 향상을 위해서는 도재의 합금에 대한 접촉 각이 작아야 하고 도재의 흐름성이 좋아야 한다.

도재를 소성하는 동안에 금속 표면과 도재와의 젖음이 요구되는데 Stein과 Kuwata(1977)는 도재전장 구조관에 있어서 도재층이 산화 처리된 합금에 제일 먼저 축성되기 때문에 젖음의 역할이 매우 중요하며 금속과 불투명 도재의 계면이 결합강도를 결정하므로 최소한 2층의 불투명 도재를 축성해야 한다고 보고하였다. McLean(1983)은 도재와 금속 사이의 결합을 증진시키기 위해 불투명 도재를 두 단계로 나누어 도포하는 방법을 제시했다. 첫 번째 층은 금속에 대한 도재의 젖음(wetting)을 향상시키기 위해 불투명 도재를 묽게 혼합하여 얇게 도포한 후 제조자가 추천한 소성 온도보다 20°C 높은 온도에서 소성하고, 두 번째 층은 불투명 도재의 본래 목적인 금속이 투시되는 것을 방지하기 위한 두께로 축조하여 제시된 소성 온도에서 소성 하였다. Stein과 Kuwata(1977) 역시 도재의 젖음을 위한 얇은 층을 먼저 소성한 후 금속 색조를 차단하기 위한 층을 축조하여 소성하는 방법이 도재와 금속 접촉의 긴밀함을 얻을 수 있어 결합력의 증진에 도움을 줄 것이라고 보고한 바 있다.

Preston과 Berger(1977)는 첫 번째 불투명 도재를 축성하는 과정이 결합력에 미치는 영향

이 가장 크고 중요하다고 보고하였고, Hammad 등 (1987)은 도재를 권장하는 온도보다 18°C 높게 소성 하였을 때 결합강도가 상당히 증가된다는 것을 보고하였으며, Wight 등 (1977)은 권장 온도보다 27°C 높게 소성할 것을 권장하였다.

도재전장 주조관이 40여 년간 성공적인 보철물로 이용되어 왔음에도 불구하고 이러한 불투명 도재층의 축성에는 아직까지 확증된 원칙이 없다. 많은 방법들이 소개되고 있지만 가장 많이 이용되는 방법은 붓을 이용해 불투명 도재를 두 단계로 축성하는 방법과 한번에 축성하는 방법 등이 있으며 전치 치경부의 심미성을 높여주기 위하여 불투명 도재를 도포하기 전에 gold color를 띄는 bonding agent를 도포하여 심미성을 높이는 방법도 많이 사용되고 있다. 김 (2000)은 이러한 방법에 따른 결합강도 차이를 알아보았다. 그의 연구에 따르면 분말형 불투명 도재를 두 번에 나누어서 도포하는 방법 즉 wash opaque를 시행한 방법에서 가장 높은 결합강도를 보였고 bonding agent를 사용할 경우 가장 낮은 결합강도를 보였다고 하였다.

본 실험에서의 결과를 보면 DU 및 VM 군에서 약간 높은 결합 강도를 나타낸 것은 불투명 도재의 종류에 따라 결합 강도가 차이가 있다는 이전의 연구 결과에 비추어 볼 때 다른 변수보다는 도재의 입자 및 종류에 의한 영향인 것으로 보인다(Kelly와 Asgar, 1969). 실제로 금속과 연고형 불투명 도재의 결합면을 SEM사진(Fig. 10)으로 관찰한 결과 가장 작은 입도를 많이 갖고 있는 EX의 경우 도재면에 기포가 많은 것을 관찰 할 수 있었으며, 가장 큰 입자를 많이 갖고 있는 NO의 경우에는 결합면에 큰 기포가 존재하

는 것을 관찰 할 수 있었다. 그러나 통계 분석 결과 실험군과 대조군간의 결합강도 유의차는 없었다($p>0.05$).

연고형 불투명 도재의 입도 분석과 결합강도를 비교해 보면 최대 입경 50 μ m 이하인 미분이 많을수록 작업성과 결합강도가 우수하였다. 가장 작은 입도분포를 갖고있는 DU의 결합강도가 가장 크고 큰 입자를 많이 갖고있는 NO의 결합강도가 가장 낮은 값을 보였다. 제조한 EX의 경우 대조군 DU보다 평균 입경이 작은데도 불구하고 결합강도가 낮은 이유는 DU에 비해 입도분포가 좁아서 최밀충진을 위한 입도분포를 갖지 않았기 때문인 것으로 판단된다. 문헌에 따르면 입자 충전시 입자 크기의 종류가 한 종류일 경우 기공이 45%인 반면 3종의 입자크기일 경우에는 기공이 22%로 줄어든다고 알려져 있다.

그러나 결합강도는 입도 분포뿐만 아니라 유기물의 종류와 함량에 따른 연고형 불투명 도재의 작업성, 사용한 합금의 종류 및 표면상태에 많은 영향을 받는다. 특히 합금의 열팽창계수는 도재와의 결합에서 매우 중요한 요인이므로 도재전장 주조관 제작시 우선적으로 고려되어야 할 사항이다. 또한 합금시편의 표면상태에서 영향을 받으며, 결합강도를 계산할 때 합금시편의 두께가 매우 중요한 인자이므로 시편 제작시 모든 시편을 균일하게 제작하여야 도재전장 주조관의 결합강도를 연구하는데 다른 요인들의 영향을 최소화할 수 있다.

도재전장 주조관에서 불투명 도재의 색은 치관색의 바탕 색조가 되기 때문에 매우 중요하며 최종 수복물의 색에 영향을 미치는 요인은 condensation, 도재의 두께, 소성조건 및

glazing 등의 기공 적인 요소와 도재 분말의 크기와 모양 등의 제조 적인 요소들이 있다 (Barghi 등, 1985).

색을 표현하는 방법인 표색계는 물체색을 표시하는 것과 색광(color light)을 표시하는 것으로 크게 둘로 나눈다. 물체색은 색표(color tip) 등으로 물체의 표준색을 정하여 이것과 비색하는 현색계(color appearance system)로서 Munsell, Ostwald 표색법이 있고 색광은 생리적, 물리적인 광의 혼합에 기초를 둔 혼합계(color mixing system)로서 적, 녹, 청의 세 가지 색광을 적절한 비율로 혼합하면 일정한 색광과 같은 색을 만들 수 있다는 가법혼색의 원리인 RGB 표색계에 근거를 두고 있는 CIE (Commission International de l'Éclairage) 표준 표색법이 대표적이다(김공주, 1986).

현재 표색에 있어 CIE LAB 표색계의 사용이 보편화되어 있고 CIE LAB 시스템은 3개의 색좌표를 함유하고 있다. L*은 Munsell system에서 밝기의 정도를 나타내는 명도에 상응하고 a*와 b*좌표는 적-초, 황-청 축에서 위치를 나타낸다(+a=적, -a=초, +b=황, -b=청)(Seghi 등, 1985).

본 연구에서 측정된 값을 볼 때 L* 값은 EX가 평균 86.89 ± 0.63 으로 대조군에 비해 높은 명도 값을 갖고 Fig. 10과 Table 5에서 관찰할 수 있듯이 VM, NO, DU 순으로 명도 값이 감소했다. a* 값은 EX를 제외하고는 모두 양수 나타내었다. a* 값이 양수 값을 갖는다는 것은 적-초 색 축에서 적색에 위치한다는 것을 의미하고 반대로 EX는 음수 값을 가지므로 초록색에 위치한다.

Table 5에서 b* 값은 DU가 평균 $22.45 \pm$

0.52 으로 가장 높은 값을 보여서 황색이 크다고 알 수 있었으며, EX는 가장 작은 값을 보여 청색 좌표축에 위치한 것을 알 수 있었다.

본 연구에서 제조한 연고형 불투명 도재는 기본적인 물성 비교 평가에서 임상에서 실제로 사용되고있는 대조군과 차이는 크게 나타나지 않았으나 실제로 임상에서 필요한 작업성 부분에서 부족한 것으로 나타났다. 따라서 작업성 부분을 좀더 향상시키려면 분말의 형태와 종류 및 유기용매의 종류와 혼합비율 등을 더 연구할 필요가 있다고 사료된다.

V. 결 론

프로필렌 글리콜 및 부틸렌 글리콜을 용매로 한 불투명 도재를 제조하여 용매성분, 열팽창계수, 입도분포, 점도, 결합강도 및 색상을 임상에서 실제로 사용되고 있는 대조군과 비교하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 용매분석결과 Duceram Plus, VMK 95 및 Noritake EX-3의 연고형 불투명 도재에 포함된 용매의 주성분은 글리콜류로 나타났다.
2. 열팽창계수 측정 결과 실험군은 $14.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, Duceram Plus는 $13.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, VMK 95는 $14.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, Noritake EX-3은 $13.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 나타났다.
3. 입도분포분석 결과 $1\mu\text{m}$ 이하에서는 실험군과 대조군이 유사했으나 $1\sim 5\mu\text{m}$ 에서는 실험군이 61%로 가장 많은 분포를 보였고, $5\sim 10\mu\text{m}$ 에서는 대체적으로 비슷한 분포를 보였으며, $10\mu\text{m}$ 이상에서는 Noritake EX-3가 29%로 가장 높게 나

타났다.

4. 점도 측정 결과 Duceram Plus가 모든 측정 구간에서 가장 높은 점도를 보였으며, Noritake EX-3, 실험군 및 VMK 95 순으로 점도가 낮아졌다.

5. 결합강도에서는 실험군 35.53MPa, Duceram Plus 40.88MPa, VMK 95 39.43MPa 및 Noritake EX-3 35.39MPa로 나타났으며 실험군과 대조군간의 유의차는 없었다(P>0.05).

6. 색상 측정결과 L* 값은 실험군이 평균 86.89±0.63로 대조군에 비해 높은 명도값을 보였고 a* 값은 Duceram Plus, VMK 95 및 Noritake EX-3 양수 값을 보였으나 실험군은 음수 값을 보였으며 b* 값은 Duceram Plus가 가장 높은 값으로 나타났다.

이상의 연구 결과 프로필렌 글리콜 및 부틸렌 글리콜을 용매로 한 불투명 도재는 임상에서 실제로 사용되는 제품과 물성 비교 평가에서 큰 차이가 나지 않으므로 도재전장 구조관의 불투명 도재로 사용이 가능할 것으로 사료되며 향후 작업성을 향상시키기 위하여 분말의 조성과 형태 및 유기용매 성분의 종류와 혼합비율에 관한 연구가 더 필요할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

김광만, 고대진, 김사학, 김경남. 연고형 불투명 도재의 분석. 대한치과기공학회지, 27(3) : 237-243, 2000.

김공주. 색채과학. 대광서림, 54-80, 1986.

김사학. Opaque 도재의 도포 방법에 따른 금

속-도재의 결합강도에 미치는 영향에 관한 실험적 연구. 대한치과기공학회지, 22(1) : 43-51, 2000.

이종진, 김종대, 윤태민, 정진순. 유기화학. 광림사, 161, 서울, 1983.

이종엽역. Ceramo-Metal Crown. 상아출판사, 13, 1995.

加藤一男. 陶材の膨張と收縮の機構. 歯科技工, 別冊 陶材 昭和 9 : 23-31, 1954.

Anusavice KJ, Horner JA, Fairhurst CW. Adherence controlling elements in ceramic-metal system, I. Precious alloy J Dent Res 56 : 1045-1051, 1977.

Anusavice KJ. Screenibg Tests for metal ceramic systems, proceedings of the first international symposium on ceramics. Quintessence Pub. Co. Inc 371-410, 1983.

Aranda R, Barghi N. An evaluation of four techniques for condensation of three opaque porcelain. J Prosthet Dent 60(1):29-31, 1988.

Barghi N, Pedrero JAF, Bosch RR. Effects of batch variation on shade of dental porcelain. J Prosthet Dent 54 : 625-627, 1985.

Bower JE, Vermilyea SG, Griswold WH. Effect of metal conditioners on porcelain-alloy bond strength. J Prosthet Dent 54 : 201-203, 1985.

Caputo AA. Effect of surface preparation

- on bond strength of nonprecious and semiprecious alloy. *J Calif Dent* 42-46, 1978.
- Cascone PJ, Massimo M, Tucillo JJ. Theoretical interfacial reactions responsible for bonding in porcelain-to-metal systems. Part II. Oxidation fo alloys. *J Dent Res* 59 : 827-831, 1978.
- Christensen GJ. The use of porcelain-fused-to-metal restorations in current dental practice; A survey. *J Prosthet Dent* 56 : 1, 1986.
- Hammad IA, Goodkind RJ, Gerberich WW. A shear test for the bond strength of ceramometals. *J Prosthet Dent* 58 : 431-438, 1987.
- Kelly M, Asgar K. Tensile strength determination of the influence between orcelain fused to gold. *J Biomed Mater Res* 3 : 403-408, 1969.
- Jochen DG, Caputo AA, Matyas J. Effect of opaque porcelain application on strength of bond to silver-palladium alloys. *J Prosthet Dent* 63(4) : 414-418, 1990.
- Johnston JF, Dykema RW, Cunningham DM. The use and construction of gold crowns with a fused porcelain neveer. A progress report. *J Prosthet Dent* 6 : 811-818, 1956.
- Lautenschlager EP, Greener EH, Elkington WE. Microprobe analysis of gold-porcelain bonding. *J Dent Res* 48(6) : 1206-1210, 1969.
- Malhotra ML, Maickel LB. Shear bond strength of porcelain-fused-to-alloys of varying noble metal contents. *J Prosthet Dent* 44 : 405-411, 1980.
- McLean JW. Ceramics in clinical dentistry. *J Br Dent* 164 : 187-194, 1988.
- McLean JW. The metal-ceramic restoration. *Dent Clin North Am* 27 : 747-761, 1983.
- Mackert JR, Parry EE, Hashinger DT, Fairhurst CW. Mearsurement of oxide adherence to PFM alloys. *J Dent Res* 63(11) : 1335-1340, 1984.
- Mackert JR, Ringle RD. High temperature behavior of a Pd-Ag alloy for porcelain. *J Dent Res* 62 : 1229-1230, 1983.
- Meyer JM. Porcelain-metal bonding in dentistry. *Encyclopedia of materials science and engineering*, 5 : 3825-3830, 1986.
- Obregon A, Goodkind RJ, Schwabacher WB. Effect of opaque and porcelain surface texture on the color ceramometal restoration. *J Prosthet Dent* 46(3) : 330-340, 1981.

- Olin PS, Clay DJ, Lood JO. Current prosthodontic practice: A dental laboratory survey, *J Prosthet Dent* 61 : 742, 1989.
- O'Conner RP, Mackert JR, Myers ML, Parry EE. Castability, opaque masking, and porcelain bonding of 17 porcelain-fused-to-metal alloys. *J Prosthet Dent* 75(4) : 367-374, 1996.
- Paige GF. Spray Opaquing; A new method for an old technique, *Perspectives in Dental Ceramics*. Quintessence Pub Co Inc 365, 1988.
- Preston JD, Berger R. Some laboratory variables affecting ceramo-metal alloys. *Dent Clin North Am* 21 : 717-720, 1977.
- Rake PC, Goodacre CJ, Moor BK, Munoz CA. Effect of two opaquing techniques and two metal surface conditions on metal-ceramic bond strength. *J Prosthet Dent* 74(1) : 8-17, 1995.
- Seghi RR, Johnston WM, O'Brien W. Spectrophotometric analysis of color difference between porcelain systems. *J Prosthet Dent* 54 : 625-627, 1985.
- Stannard JG, Marks L, Kanchanatawewat K. Effect of multiple firing on the bond strength of selected matched porcelain-fused-to-metal combination. *J Prosthet Dent* 63(6) : 627-629, 1990.
- Stein RS, Kuwata M. A dentist and a dental technologist analyze current ceramo-metal procedures. *Dent Clin North Am* 21 : 729-49, 1977.
- Vickery RC, Badinelli LA. Nature of attachment forces in porcelain-gold systems. *J Dent Res* 47 : 683-684, 1968.
- Wagner WC, Asgar K. Effect of interfacial variables on metal-porcelain bonding. *J Biomed Mater Res* 27 : 531-538, 1993.
- Weinstein M, Katz S, Weinstein AB. U.S. Pat. No. 3,052,982., 1962.
- Wight TA, Bauman JC, Pelleu GB. An evaluation of four variables affecting the bond strength of porcelain to nonprecious alloy. *J Prosthet Dent* 37 : 570-581, 1977.
- Yaman P, Qazi SR, Razzoog ME. Effect of adding opaque porcelain on the final color of porcelain laminates. *J Prosthet Dent* 77(2) : 136-140, 1997.