

## 도재용착구조관용 Co-Cr계 비귀금속 합금의 전단결합강도 비교평가에 관한 연구

김 희 진, 김 부 섭\*

부산가톨릭대학교 생명과학 대학원, 부산가톨릭대학교 보건과학대학 치기공학과\*

## The study on Comparison Evaluation of Shear Bond Strength of Co-Cr Based Alloy using for Porcelain Fused Metal

Hee-Jin Kim, Bu-Sob Kim\*

Department of Dental Laboratory Science, Graduate School of Life Sciences, Catholic University of Pusan  
Department of Dental Laboratory Science, College of Health Sciences, Catholic University of Pusan\*

### [Abstract]

**Purpose:** The purpose of this study was to observe the microstructural changes of surface in the specimens, performing the shear bond strength testing. The currently most used non-precious alloys are nickel-chromium based alloys with or without beryllium. However, their biocompatibility has been questioned concerning possible damages to the health of the patient and professionals involved in the fabrication of prosthesis caused by long exposure to Ni and Be. An option to nickel-chromium alloys is the cobalt-chromium alloy, an alternative that does not sacrifice the physical properties of the metal porcelain systems. Studies in the animals substantially show that the cobalt-chromium alloys are relatively well tolerated, being therefore more biocompatible than the nickel-chromium alloys.

**Methods:** Non-addition Be to nickel-chromium based alloy(Bellabond plus) and cobalt-chromium alloy which has been widely used(Wirobond C) fused with ZEO light porcelain classified control group and cobalt-chromium alloy which is developing alloy of Alphadent company in Korea(Alphadent alloy) fused with ZEO light porcelain classified experimental group. The specimens of 4 mm × 4 mm × 0.5 mm were prepared as-cast and as-opaque to cast body to analyze the mechanical characteristic change, the microstructure of alloy surface. The phase change was used to observe through XRD analysis and OM/SEM was used to observe the surface of specimens as-cast and as-opaque to cast body. Chemical formation of their elements was measured with EDS. Then hardness was measured with Micro Vicker's hardness tester. Shear bond strength test thirty specimens of 10 mm × 10 mm × 2 mm was prepared, veneered, 3 mm high and 3 mm in diameter, over the alloy specimens. The shear bond strength test was performed in a universal testing machine(UTM) with a cross head speed of 0.5 mm/min. Ultimate shear bond strength data were analyzed with one-way ANOVA and the Scheffe's test (P<0.05). Within the limits of this study, the following conclusions were drawn: The X-ray diffraction analysis results for the as-cast and as-opaque specimens showed that the major relative intensity of Bellabond plus alloy were changed smaller than Wirobond C and Alphadent Co-Cr based alloys.

교신저자	성명	김 희 진	전화	051)510-0599	E-mail	ilove8232@naver.com	
	주소	부산광역시 금정구 부곡3동 9번지 부산가톨릭대학교 치기공학과					
접수일	2010. 9. 14		수정일	2010. 9. 20		확정일	2010. 9. 26

**Results:** Microstructural analysis results for the opaque specimens showed all the alloys increased carbides and precipitation(PPT). Alphadent Co-Cr based alloy showed the carbides of lamellar type. The Vickers hardness results for the opaque specimens showed Wirobond C and Alphadent Co-Cr based alloys were increaser than before as-cast, but Bellabond plus alloy relatively decreased. The mean shear bond strengths (MPa) were: 33.11 for Wirobond C/ZEO light; 25.00 for Alphadent Co-Cr alloy/ZEO light; 18.02 for Bellabond plus/ZEO light.

**Conclusion:** The mean shear bond strengths for Co-Cr and Ni-Cr based alloy were significantly different. But the all groups showed metal-metal oxide modes in shear bond strengths test at the interface.

○**Key words :** Cobalt-chromium alloy, X-ray diffraction analysis, SEM, EDS, Micorstructure, Vicker's hardness, Shear bond strength

## I. 서 론

귀금속 합금인 Au-Pt-Pd계 도재용착주조관용 합금은 1960년대 이후로 현재까지 꾸준히 사용되고 있다. 그러나 고가의 고귀금속 합금사용에 대한 경제적 부담으로 도재용착주조관용 비귀금속 합금이 개발되어 대체 재료로 주로 사용하고 있다. George 등(1985)과 Moffa 등(1973)의 도재용착주조관용 귀금속 합금과 비귀금속 합금의 물성 평가에 대한 연구에서 비귀금속 합금이 귀금속합금에 비해 경제적, 기계적 성질 즉, 탄성계수, Sag 저항성, 경도, 항복강도, Creep 저항성 등이 우수하였다고 보고하였다. 반면에 심미성이 낮고, 주조조건에 따른 기계적 성질 변화가 크며, 수축률이 2~3 %로 주조체의 미세부위 재현성이 귀금속합금에 비해 떨어진다는 점 등의 단점이 있다고 보고 하였다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 Cohen 등(1988)과 Jarvis 등(1984)은 Ni-Cr계 합금의 주조성을 개선하기 위하여 Be를 첨가하였다. Be은 Ni과 공정반응을 일으켜 1 % Be첨가 시 용융온도를 100℃씩 낮추고, 용융금속의 흐름성을 증가시켜 주조성을 향상시키는 역할을 한다고 발표하였다. 그러나 Haberman(1993)에 따르면 Be에 노출되면 피부나 호흡기관에 급성 또는 만성징후가 나타나며, 피부에 Be이 접촉되면 결막염, 비염, 인두염, 기관지염과 동반된 구진, 수포, 온포 등이 나타난다고 하였다. 또한, Kuschner(1981)의 연구에서는 Be은 발암물질로 알려져 있고, Schepers(1963)는 Be에 노출 시 폐암에 걸릴 확률이 4배 이상이라고 하였다. 이러한 Be의 유해성 때문에, Ni-Cr-Be free계 합금을 개발하게 되었다. Be을 대신하여, Si, Mn, Nb, B, Mo 등을

첨가하였다. Craig(1997)는 Ni-Cr계 합금에 Si나 Mn을 첨가하면 합금의 흐름성과 주조성을 향상된다고 하였다. Bezzon(2001)은 Ni-Cr계 합금에 Nb나 B을 첨가하면, Ni과 Nb가 공정상을 이뤄 주조성을 향상시킨다고 하였다. 또한, Ni-Cr계 합금에 Mo을 첨가하면, Bezzon(2001)은 주조성을 향상시킨다고 하였으나, Okuno(1989)은 오히려 주조성을 감소시킨다고 주장하였다. 따라서 도재용착주조관용 비귀금속 합금으로 사용되고 있는 Ni-Cr계 합금에 대한 한계성이 나타나면서 새로운 대체합금에 대한 연구와 관심이 집중되어 가철성 국소의치 금속 구조물만으로 사용되고 있는 Co-Cr계 합금을 도재용착주조관용으로 개발하기 시작하였다. 일본, 미국, 유럽이 주 생산국으로 물성 향상을 위한 많은 연구 개발이 진행되어 생산하고 있다. 국내에서는 Ni-Cr-Be계 도재용착주조관용 비귀금속 합금을 수입하여 사용하는 실정이었다. 하지만, 지난 2001년 미국산업안전보건청(OSHA)은 Be이 심각한 위험을 줄 수 있다는 사실을 게재하였으며, 미국치과의사협회(ADA)는 Be의 위험성을 경고하고, Be 취급 시 주의사항을 발표 하였다. 또한, 우리나라에서도 2009년 6월 식품의약품안전청(식약청)이 Be가 포함된 치과용 비귀금속 합금의 수입 금지 명령을 내려 해당 품목에 대한 수입을 금지한 상태이다. 앞으로는 Be free계 합금이 많이 사용될 전망이고, 그에 따라 Ni-Cr-Be계 합금의 대체 합금의 개발진행중에 있다. 현재 외국에서는 도재용착용 Co-Cr계 합금이 사용되고 있지만, 국내에서는 사용이 미미하다. 국내에서는 귀금속합금만 주로 생산되고 있으며 비귀금속 합금 치과재료의 경우 전량을 수입에 의존하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 도재용착주조관용 비귀금속 합금으로 많이 사용되고 있는 Ni-Cr-Mo계 합금인 Bellabond plus와 Co-Cr계 합금인 Wirobond C을 대조군으로, 국내 치과용 합금 회사인 (주)알파덴트에서 개발 중인 도재용착주조관용 Co-Cr계 합금을 실험군으로 설정하여 치과 임상에 적용 가능하도록 도재용착주조관용 비귀금속 합금의 기초적인 데이터를 수립하고자 한다. 대조군과 실험군 합금의 주조상태 및 opaque상태에서의 미세조직의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절시험, 광학현미경 및 SEM/EDS 분석을 하였으며, 경도측정 및 전단결합강도 실험을 하여 비교 평가하였다.

## II. 연구방법

### 1. 연구재료

도재용착주조관용 비귀금속 합금으로 Ni-Cr-Be free 계 합금인 Bellabond plus(Bego, Germany)와 Co-Cr계 합금인 Wirobond C(Bego, Germany) 합금을 대조군으로 도재용착주조관용 비귀금속 합금으로 개발 중인 Co-Cr계 합금(Alphadent, Korea)을 실험군으로 선정하였다 (Table 1). 도재 분말은 저용용도재인 ZEO Ce Light (Yamamoto, Japan)를 사용하였다.

Table 1. Alloy compositions in wt % according to the manufactures of materials selected for this study

	Alloy name	composition (wt%)											
		Co	Cr	Mo	Si	Nb	W	Ni	Mn	Al	Fe	In	Ce
Control alloy	Bellabond plus		22.5	9.5	<1	<1		65.2	<1		<1		
	Wirobond C	61	26	6	<1		5			<1		<1	
Experimental alloys	Alphadent	64	25	7	<1					2		<1	

## 2. 연구방법

### 1) 시편제조 및 주조

선정한 대조군과 실험군 합금을 16mm×16mm×0.5mm 크기로 납형을 제작하여 진공 고주파 주조기(Neutrodyn Easyti, Manfredi Co, Italy)에서 주조하여 필요에 따라 절단 및 가공하여 연구에 사용하였다. 실험군 합금은 도재용착주조관용 Co-Cr계 합금으로 외국에서 발표된 연구 결과와 특허자료를 기초로 (주)알파덴트에서 실험군 합금인 Co-Cr-Mo계 합금을 주성분으로 Al, Si, In 등을 첨가하여 합금을 설계하였다.

### 2) Opaque 처리 조건

주조된 상태의 대조군과 실험군 합금에 opaque 처리한 후 소결하였다. 제조사의 지시 사항에 따라 degassing은 하지 않고, 도재 소환로(High bake-II, Korea)를 사용하여, 650~960℃까지 진공상태에서 3분간 상승시켜 1분 계류 후, 0.2mm두께로 opaque 처리하였다.

### 3) 미세조직 관찰 및 성분분석

대조군 및 실험군 합금의 모시편을 절단 및 가공하여 4mm×4mm×0.5mm로 제작하여 주조한 상태 및 opaque 후 소결한 상태에서 각 합금의 미세조직을 비교 관찰하였다. 각 합금의 제조사의 설명서의 조건에 따라 준비하였다. 비교군 및 실험군 합금의 주조상태 및 opaque한 상태의 미세조직의 변화를 관찰하기 위하여 4mm×4mm×0.5mm 크기로 준비된 시편을 마운팅하였다. 먼저 금속연마기(TOPMET, 204 metol-2, USA)를 사용하여 회전속도 150 RPM으로 silicone carbide sand paper를 각각 No. 600, No. 1000 및 No. 1200의 순으로 연마하였다. 다음으로 자동시편 연마기(Struers, Tegrapol-25, USA)를 사용하여 6μm, 3μm 및 1μm를 각각 4분, 3분 및 2분의 순으로 첨가하고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말 0.05μm를 3분 동안 첨가하여 경면연마를 실시하였다. 경면 연마된 시편의 미세조직을 관찰하기 위하여 15ml 증류수 + 15ml 아세트산 + 60ml 염산 + 15ml 질산 용액에서 부식시켜 건조한 후 광학현미경(Nikon, Model: EPIPHOT 200, Japan) 및 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope,

FE-SEM: S-4700, Hitachi, Japan)을 이용하여 미세 조직을 관찰하였다. 또한 합금 조성에 따른 석출물 및 부식면 등을 EDS(energy dispersive X-ray spectrometer, EDS: Kovex Instron Inc.)를 이용하여 분석하였다.

#### 4) X-선 회절시험

X-선 회절시험은(0002) 흑연 단결정 monochromater 가 부착된 X-선 회절시험기(X-ray diffraction analyser, XRD: D-Max-1200, Rigaku Co. Japan)에서  $CuK\alpha$ 선을 사용하였다. 시험조건은  $2\theta = 20 \sim 120^\circ$  범위에서 관전압 35kV, 관전류 15mA 및 주사속도  $2^\circ/\text{min}$  조건으로 시험하여 대조군과 실험군 합금의 주조상태의 시편 및 opaque한 시편의 반대면을 연마하여 상변화를 관찰하였다.

#### 5) 물성평가

대조군 및 실험군 합금의 기계적 성질을 평가하기 위하여 경도 및 전단 결합강도 시험을 행하여 비교 측정하였다. 대조군과 실험군 합금의 주조상태 및 열처리의 영향을 받은 opaque 소성 후의 표면경도 변화를 관찰하기 위하여 마이크로 비커스 경도기(MHT2, Matsuzawa, Tokyo)로 하중 100gf, 하중시간 15sec 조건으로 5회 반복하여 측정한 후 평균치를 구하여 비교 분석하였다.

전단 결합강도를 측정하기 위한 시편은  $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 의 크기로 준비하였다. 디스킹 후,  $50\mu\text{m}$ 의  $Al_2O_3$ 로 표면 처리하고, opaque 소성하였다. 준비된 시편의 중앙부에 직경 3mm, 높이 3mm의 도재를 원기둥 모양으로 축성하였다. 축성 방법은 내경 3mm 직경의 붓을 putty로 채득하고, 그 안에 도재 파우더를 축성하고 진동을 주어 응축하였다. 전단력 관찰 시편을 만능시험기(Universal Testing Machine Model 8871: Instron USA)의 전단시험용 jig를 이용하여 전단력에 의한 도재의 파절 강도를 측정하고 파절 강도를 도재와 합금간의 결합력으로 산출하였다.

#### 6) 통계처리

결합강도 값의 다양성에 대하여 SPSS Ver. 14.0 for Win(SPSS Inc.,chicago, IL. USA)을 이용하여 일원배치분석(One way ANOVA analysis)을 시행하였다. 각 군

의 유의성 검증을 위하여 Scheffe's test를 이용하여 95% 유의수준에서 검증하였다.

### III. 연구 결과 및 고찰

#### 1. 미세조직 관찰

대조군 및 실험군 합금의 주조상태 및 opaque한 상태의 미세조직의 변화를 관찰하기 위해  $4\text{mm} \times 4\text{mm} \times 0.5\text{mm}$  크기로 준비된 시편을 X-선 회절시험한 후 마운팅하였다. 금속연마기에서 연마한 후 자동시편 연마기를 이용하여 경면연마를 실시한 후 시편의 미세조직을 관찰하기 위하여 부식시켜 건조한 후 광학현미경으로 관찰하였다.

Figure 1(a) 및 Figure 2(a)는 Ni-Cr-Mo계 Bellabond plus 합금의 주조상태 미세조직 사진이다. 모상인 오스테나이트 기지에 수지상정과 주로  $Cr_2O_3$  탄화물이 결정립계에 주로 판상형상으로 생성되어 있음을 알 수 있었다. Ni-Cr-Mo계 Bellabond plus 합금의 opaque 상태에서 미세조직은 opaque한 다음 소성하는 과정 중 열처리 영향을 받아서 주조상태보다는 발달된 수지상정과 결정립계에 탄화물이 약간 더 증가한 것을 Figure 1(b) 및 Figure 2(b)에서 알 수 있었다.

Co-Cr계 Wirobond C 합금의 주조상태의 경우 모상인  $\alpha$ 상 오스테나이트 기지에 Co-rich상, 수지상, 결정립계의 탄화물 및  $\epsilon$ 상 석출물로 분포되어 나타나 있음을 Figure 1(c) 및 Figure 2(c)에서 알 수 있었으며, opaque 처리 후 소결한 경우 결정립계의 탄화물 및 결정입내의  $\epsilon$ 상 석출물들이 더 많이 생성되어 있음을 Figure 1(d) 및 Figure 2(d)에서 알 수 있었다.

반면에 Alphadent Co-Cr계 실험군 합금의 경우, Wirobond C와 기본 조성이 비슷하기 때문에 유사한 미세조직을 나타냈지만 결정립계 사이에 Co-rich상과 탄화물, 수지상 사이의  $\epsilon$ 상 석출물이 주조상태에서 더 많이 생성되었음을 Figure 1(e) 및 Figure 2(e)를 보고 알 수 있었으며, opaque 상태의 경우 이러한 2상, 3상들의 분포가 주조상태에서 보다 증가되었음을 Figure 1(f) 및 Figure 2(f)에 나타냈다.

대조군과 실험군 합금의 주조한 상태 및 opaque 처리

한 상태에서 미세조직 변화를 XRD 분석한 결과, 대조군인 Ni-Cr-Mo계 Bellabond plus 합금의 X-선 회절 피크는 Figure 3(a) 및 (b)의 X-선 회절 피크에서는 intensity의 차이나 새로운 상이 생성되는 피크는 뚜렷이 보이지는 않았다. 이것은 대조군인 도재용착용 Co-Cr계 Wirobond C 합금과 큰 차이가 없었다.

상의 변화가 대조군 합금에 비해서 크게 나타났음을 Figure 3(e) 및 (f)의 X-선 회절 피크에서 알 수 있었다. 주조한 후 opaque 처리한 다음 열처리 영향을 Wirobond C 합금보다는 크게 받아 Co-rich상과 탄화물, ε상 석출

물이 증가함을 확인할 수 있었다.

## 2. 정량분석

대조군과 실험군 합금의 결정립내 기지와 결정립계에 생성된 탄화물과 석출물 등의 성분을 비교하고자 주조상태 조건에서 SEM 및 EDS에서 정량 분석한 것을 Figure 4 및 Figure 5에 나타내었다. Ni-Cr-Mo계 Bellabond plus 합금의 경우 Ni, Cr, Mo, Si은 결정입내에서 모합금의 중량 %와 비슷하게 나타났지만, 1% 이하로 첨가된 Nb, Mn, Fe 등은 거의 나타나지 않았으며, 결정입계에

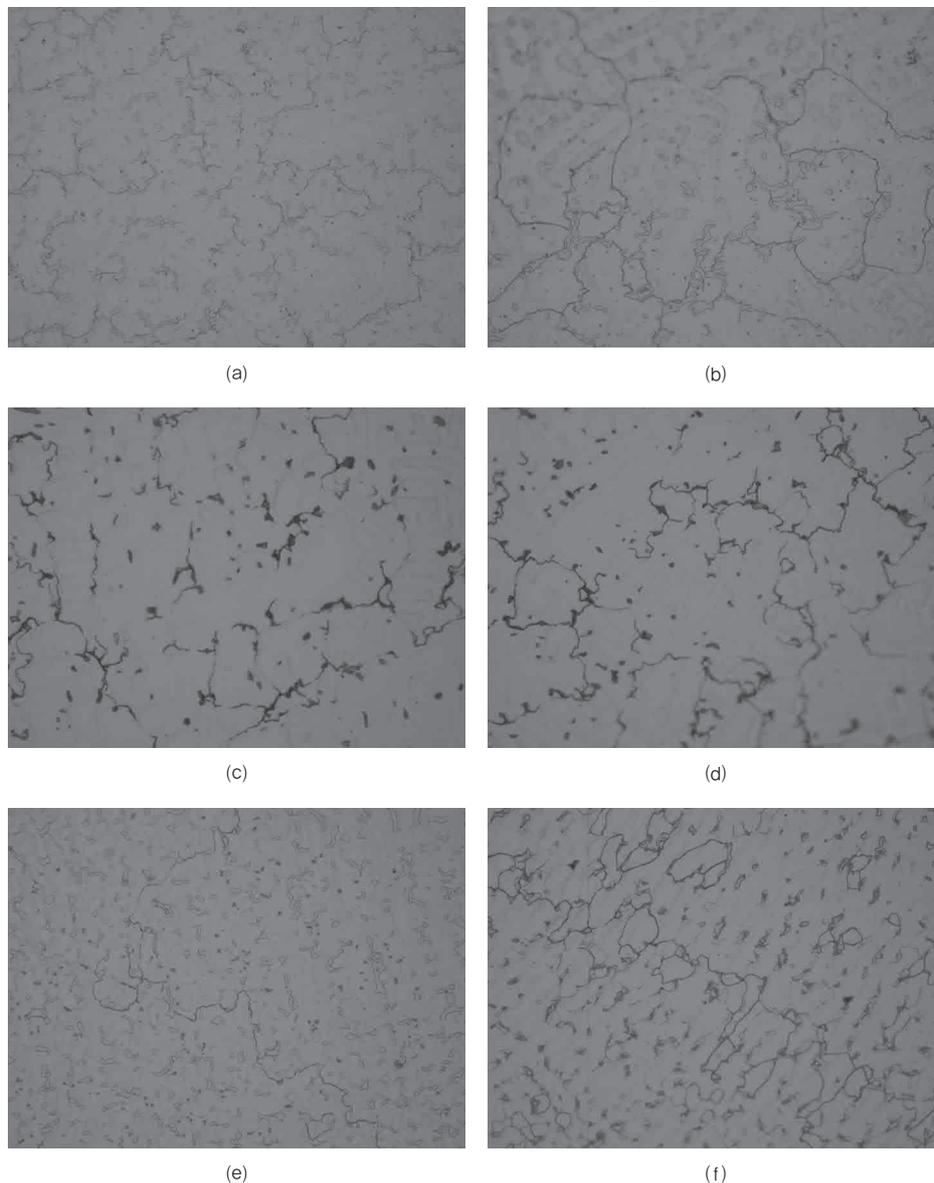


Fig. 1. Optical micrographs of control and experimental alloys ( $\times 500$ ); (a) as-casting and (b) as-opaque of Bellabond plus, (c) as-casting and (d) as-opaque of Wirobond C, (e) as-casting and (f) as-opaque of Alphadent.

생성된 생성물의 성분을 알기 위해서 점분석(point analysis)한 결과, Table 2(a)에서 Ni, Cr 성분만 나타났다. 따라서 결정입계에 생성된 석출물은 NiCr 탄화물임을 알 수 있었다.

Co-Cr계 Wirobond C 합금의 결정립내와 결정입계에 생성된 성분을 분석한 결과, Co, Cr, Mo, W이 모합금의 중량 %와 유사하게 나왔지만 1%이하로 첨가된 Si, Fe, Ce 등은 존재하지 않았다. Table 2(b)를 보면, 결정립계에

생성된 석출물은 Co, Cr, W이 주성분이었고, Mo은 나타나지 않았다. 따라서 결정입계에 생성된 탄화물은 Co-rich, Cr, W 탄화물임을 알 수 있었다. 또한 실험군인 Alphadent Co-Cr계 합금을 성분 분석한 결과 주성분인 Co, Cr, Mo과 Al이 모합금의 중량 %와 비슷하게 나타났으며 결정입계에는 Mo이 전혀 나타나지 않았으나 결정입내에 생성물에서는 8% 정도로 나타났음을 점분석 (point analysis)한 결과, Table 2(c)를 보고 판단할 수 있었다.

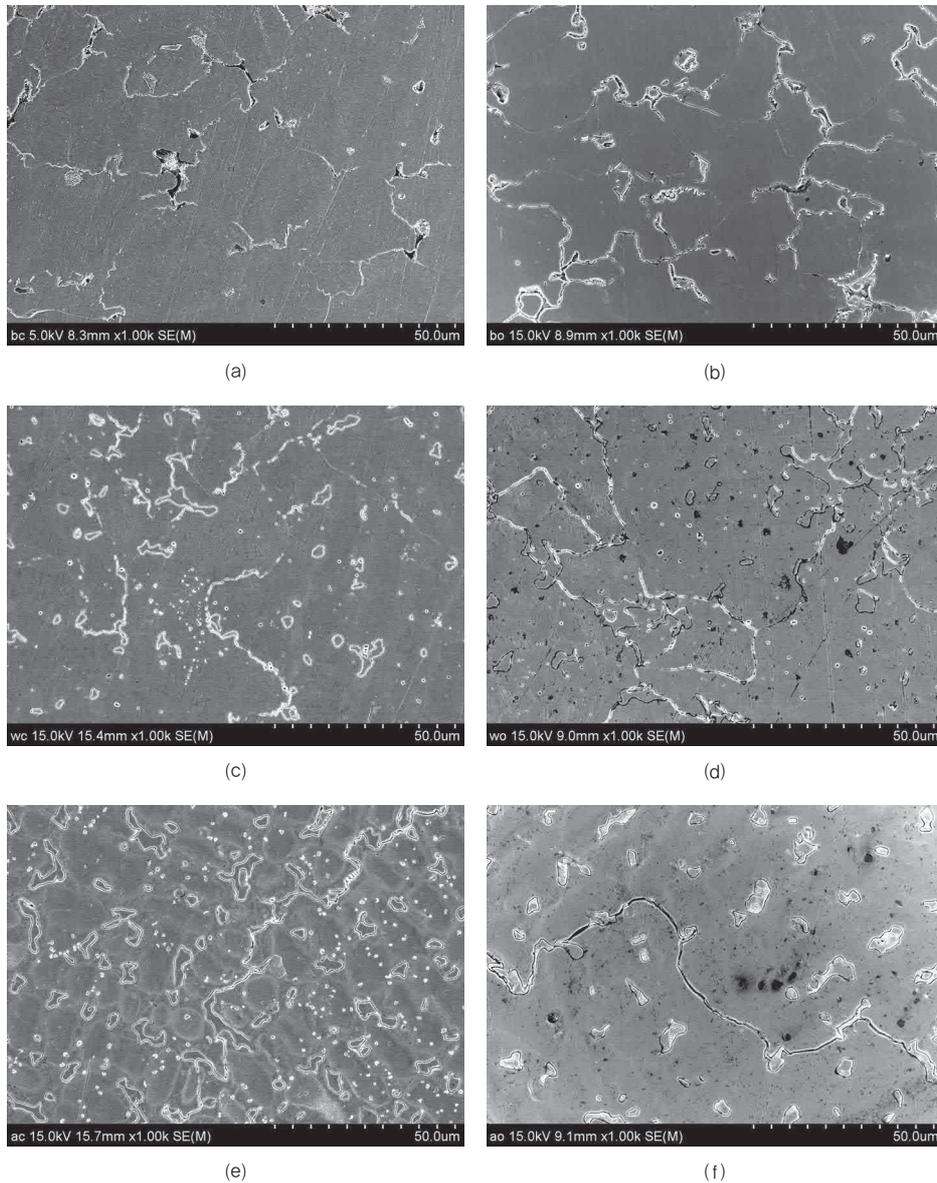


Fig. 2. SEM photomicrograph of control and experimental alloys; (a) as-casting and (b) as-opaque of Bellabond plus, (c) as-casting and (d) as-opaque of Wirobond C, (e) as-casting and (f) as-opaque of Alphadent.

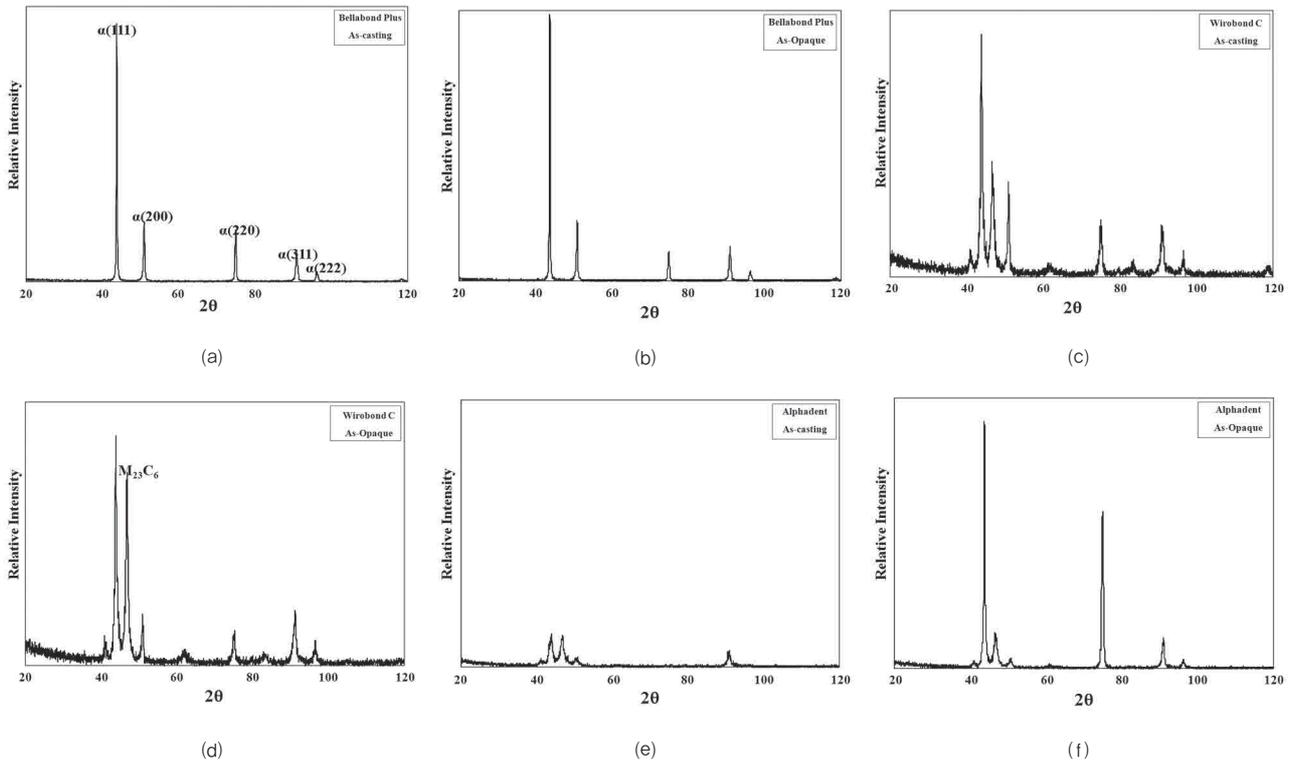


Fig. 3. XRD patterns of control and experimental alloys; (a) as-casting and (b) as-opaque of Bellabond plus, (c) as-casting and (d) as-opaque of Wirobond C, (e) as-casting and (f) as-opaque of Alphantent.

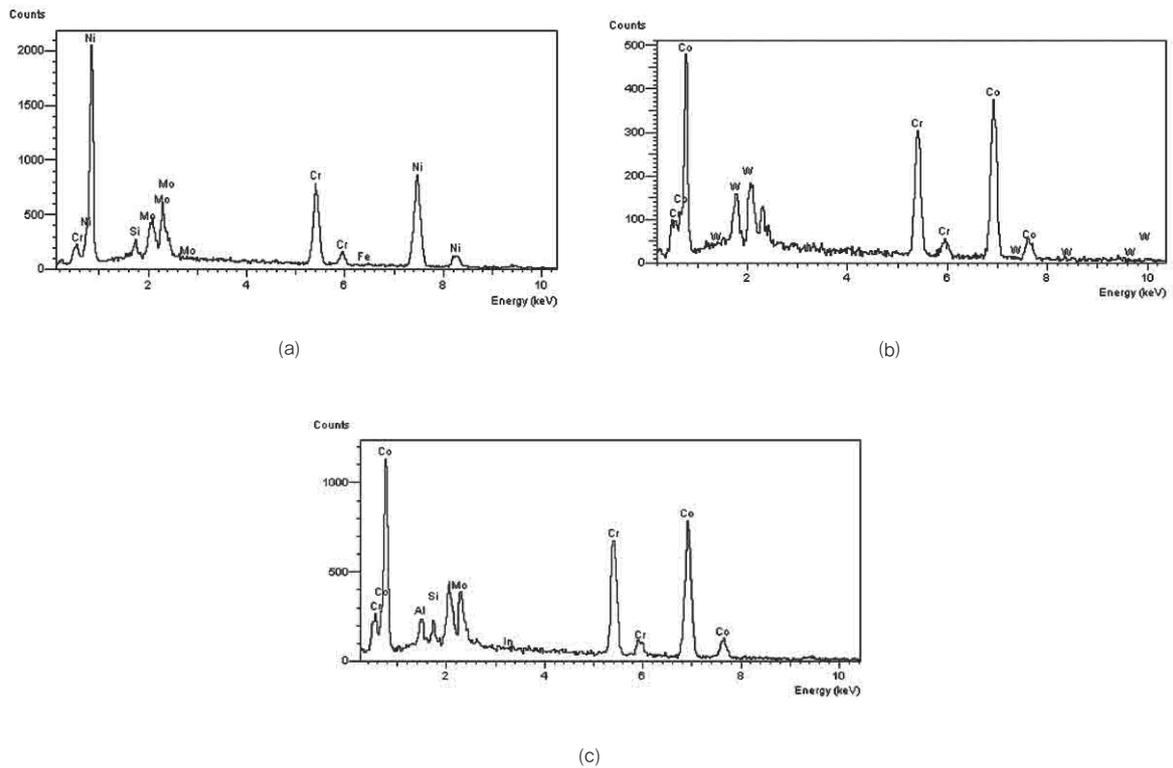


Fig. 4. EDS analysis of control and experimental alloys as-casting; (a) Bellabond plus, (b) Wirobond C and (c) Alphantent.

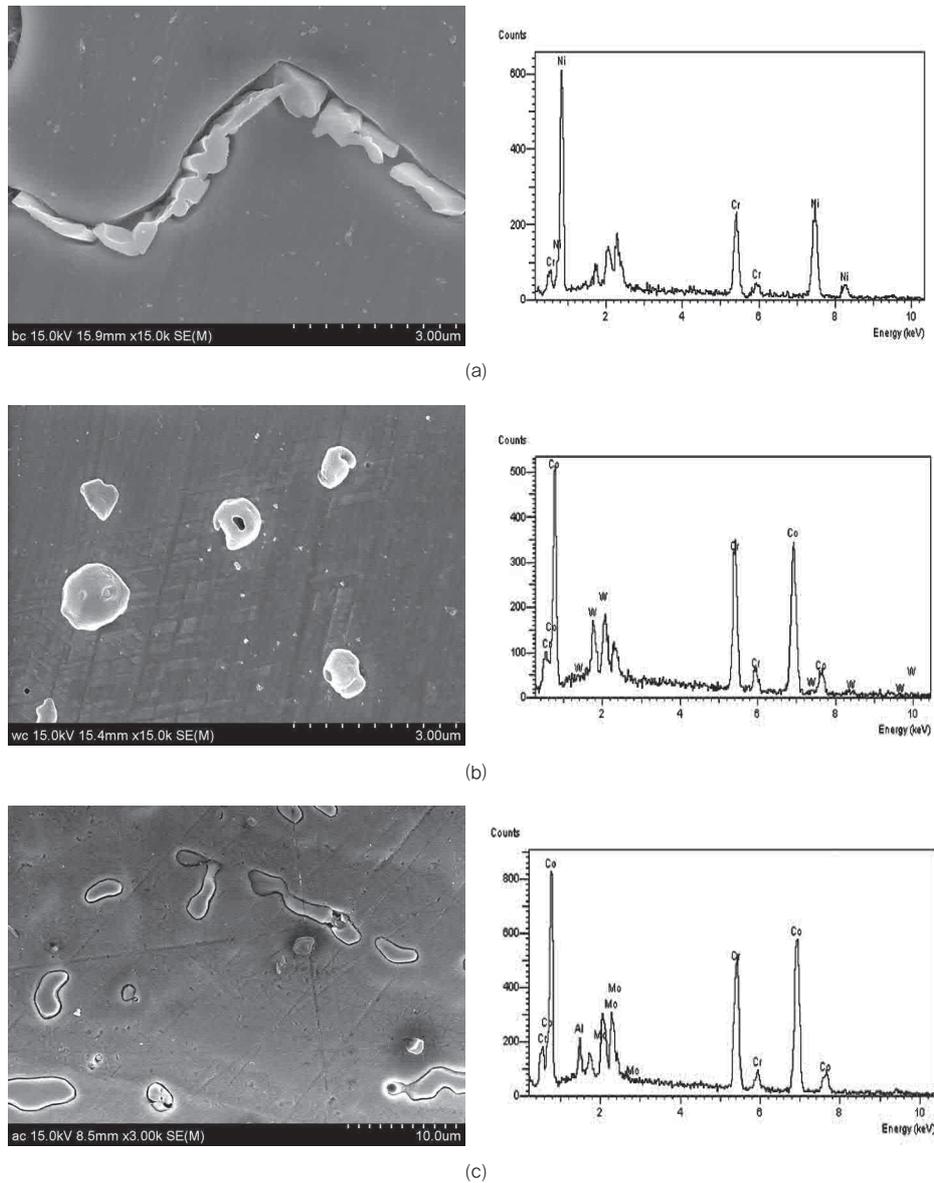


Fig. 5. SEM photomicrograph and EDS point analysis of control and experimental alloys as-casting; (a) Bellabond plus, (b) Wirobond C and (c) Alphadent.

Table 2. Wt % of each elements by EDS point analysis of control and experimental alloys as-casting; (a) Bellabond plus, (b) Wirobond C and (c) Alphadent

(a)

Elmt	Spect. Type	Inten. Corr.	Std Corr.	Element(%)	Sigma(%)	Atomic(%)
Cr K	ED	1.041	1.18	25.00	1.12	27.34
Ni K	ED	0.985	0.93	75.00	1.12	72.66
Total				100.00		100.00

(b)

Elmt	Spect. Type	Inten. Corr.	Std corr.	Element(%)	Sigma(%)	Atomic(%)
Cr K	ED	1.080	1.18	27.88	0.95	32.74
Co K	ED	0.986	1.00	61.51	1.16	63.74
W M	ED	0.580	1.70	10.61	0.85	3.52
Total				100.00		100.00

(c)

Elmt	Spect. Type	Inten. Corr.	Std corr.	Element(%)	Sigma(%)	Atomic(%)
Al K	ED	0.716	1.53	2.38	0.22	5.06
Cr K	ED	1.070	1.18	24.67	0.70	27.18
Co K	ED	0.971	1.00	64.55	0.89	62.74
Mo L	ED	0.764	1.58	8.40	0.69	5.02
Total				100.00		100.00

### 3. 경도측정

대조군과 실험군 합금의 주조 상태 및 opaque 처리한 상태의 경도를 마이크로 비커스 경도기를 이용하여 하중 100gf, 하중 시간 15sec로 선정하고 결정립계 부분은 피하고 결정립내 부근을 중심으로 하여 5회 측정된 결과는 Table 3 및 Figure 6이다. 주조상태에서 Bellabond

plus, Wirobond C 및 Alphadent 합금은 각각 511.4Hv, 259Hv 및 308Hv의 평균값을, opaque 후 소결한 상태에서는 각각 437Hv, 270.2Hv 및 405.5Hv의 평균값을 나타냈다. Co-Cr계 합금인 경우 주조한 상태보다는 opaque 처리한 상태의 경우가 경도가 증가하였으며, 특히 실험군인 Alphadent 합금은 93Hv가 증가하였다. 하

Table 3. Vicker's hardness of control and experimental alloys as-casting and as-opaque(Hv)

Alloy name	as-casting		as-opaque		
Bellabond plus	5	463.5	511.4	5	422.0
		549.5			402.0
		536.0			441.0
		525.0			484.0
		483.0			437.0
Wirobond C	5	247.0	259.0	5	252.0
		262.5			267.5
		258.5			291.5
		240.5			274.0
		286.5			266.0
Alphadent	5	338.0	308.0	5	387.0
		244.5			422.0
		274.0			361.0
		331.5			418.5
		352.0			439.0

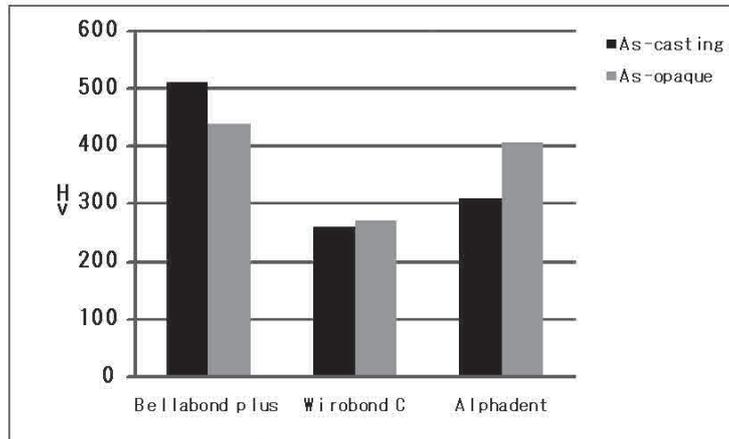


Fig. 6. Means of vicker's hardness for 2 groups

Table 4. Shear bond strength between porcelain and control, experimental alloys, as analyzed by one way ANOVA

95%Confidence interval for Mean								
	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	Lower Bound	Upper Bound	Minimum	Maximum
BP	10	18.0225	7.12830	2.25417	12.9233	23.1218	10.35	29.98
WC	10	33.1164	11.28634	3.56905	25.0426	41.1902	16.33	56.93
AD	10	25.0086	8.05619	2.54759	19.2456	30.7717	14.74	42.18
Total	30	25.3825	10.71429	1.95615	21.3817	29.3833	10.35	56.93

	Sum of Squares	DF	Mean Square	F	Sig.
Between Group	1141.218	2	570.609	7.042	.003
Within Group	2187.866	27	81.032		
Total	3329.084	29			

BP: Bellabond plus Alloy + ZEO Ce Light powder  
 WC: Wirobond C Alloy + ZEO Ce Light powder  
 AD: Alphadent Alloy + ZEO Ce Light powder

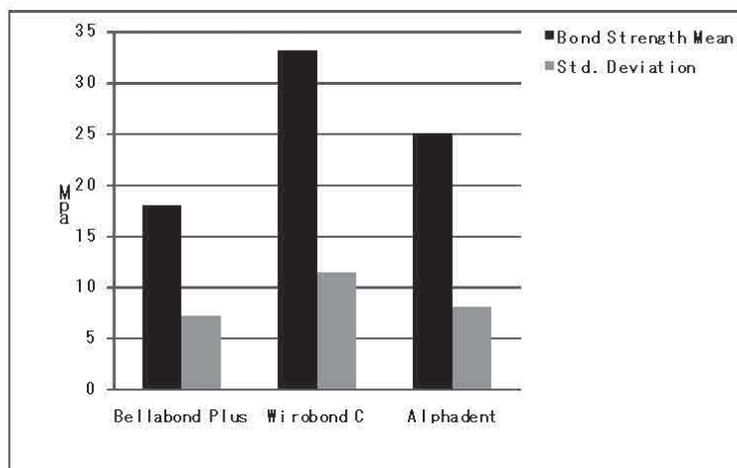


Fig. 7. Means and standard deviations of shear bond strength between control and experimental alloys

지만 비교군 중 Ni-Cr계 Bellabond plus 합금은 상대적으로 주조 상태보다 opaque 처리한 상태에서 경도가 약간 감소하는 경향을 보였다.

#### 4. 전단결합강도 측정

대조군과 실험군 합금의 도재와 결합력을 측정하기 위하여 시편을 제작하여 만능재료시험기에서 2점 굴곡강도 측정용 지그에 장착하여 10개씩 측정한 결과는 Table 4 및 Figure 7이다. Bellabond plus 합금이 18.02MPa, Wirobond C 합금이 33.11MPa, Alphadent 합금이 25.00MPa로 평균 전단결합강도 값을 나타내어 대조군인 Bellabond plus 합금에 비하여, 2가지의 Co-Cr계 합금이 더 높은 값을 나타내었다. 이 결과는 통계학적으로 유의차가 있었다 ( $P < 0.05$ ).

현재 연구에서는 대조군인 Bellabond plus 합금에 비하여, 2가지의 Co-Cr계 합금이 더 높은 값을 나타내었는데, O'Connor 등(1996)은 Be이 포함된 Ni-Cr계 합금은 Co-Cr계 합금보다 전단결합강도가 우수했으나, Be 대신 Mo이 포함된 Ni-Cr계 합금은 Co-Cr계 합금보다 전단결합강도가 낮다고 보고하여, 본 연구 결과와 일치한다. Renata Marques 등(2005)은 합금과 도재와의 전단결합강도는 합금의 조성과 열팽창계수, 그리고 열팽창 계수, 산화막의 두께에 의해 좌우되며, 조성비에 따라 Co-Cr계 합금도 Ni-Cr계 합금보다 전단결합강도가 우수할 수 있음을 보고한 내용과 일치하였다. Co-Cr계 합금의 전단결합강도가 Ni-Cr계 합금보다 낮게 나온 결과는 일치하지 않는다.

금속-도재 결합은 금속과 도재사이에서 나타나는 접착성(adhesive), 전체 도재에서 나타나는 응집성(cohesive), 접착성(adhesive)과 응집성(cohesive) 조합의 3가지 형태의 결합 실패로 분류된다. 파절의 위치는 가장 중요한 정보를 제공한다. 가장 큰 강도는 도재에서 파절이 일어나고, 이것은 융합된 일부합금에서 관찰된다. 산화물 내에서의 파절과 금속-금속 산화물 파절은 일반적으로 완벽하지 않은 결합에서 관찰되며, 과도하게 두꺼운 산화물 층이 존재하는 비귀금속 합금의 경우 주로 산화물 층에서 파절된다. 계면 파절은 순금이나 순백금 같이 표면 산화물이 거의 없는 금속에서 관찰된다. 금속-도

재 수복물의 수명은 2가지 재료 사이에서 안정적인 접착층의 구성에 의존한다. 금속과 도재 사이에서 접착기전은 정확하게 정의되지 않았지만, 일반적으로 금속과 도재 사이에서 이온들의 내화산과 금속의 안정적인 산화로부터 결과를 얻는다. 따라서 금속과 도재사이에서 주로 산화층에 의해 생성되는 화학적 결합에 의존한다. 만약 산화층이 얇거나 결여되어 있으면 그것은 도재 소결 동안, 완전히 제거되고, 나쁜 결합력의 결과를 나타낸다. 그러나, 산화층은 나쁜 접착 강도 때문에 두껍게 형성되지 않아야 한다. 금속 산화층의 형성은 산화 과정 동안 합금의 구성과 면 처리에 의존한다. 몇몇 연구에서 결합강도는 Co-Cr계 합금과 Ni-Cr계 합금의 도재 결합 사이에서 만족스런 결과를 얻는다. 결합면의 공기 입자 침식은 금속면에 에너지를 증가 시키고, 오펙 도재의 젖음성을 향상시키고, 미세 기계적 결합을 통하여 결합강도를 향상시킨다는 증거를 보여준다. Renato 등(2008)은 도재용 Co-Cr계 합금의 전단 결합강도 연구에서 Au-Pt-Pd계 합금(Olympia)의 경우 adhesive zone(opaque ceramic/oxide layer interface, oxide layer and oxide layer/alloy interface)이 도재보다 더 높은 강도를 가지고 있다고 하였으나, 5개의 Co-Cr계 비귀금속 합금은 adhesive zone 이 도재보다 더 약한 결과로 인해 귀금속보다 약한 결합을 나타낸다고 하였다. 이상의 실험 결과와 비교해 볼 때, 대조군인 Co-Cr계 Wirobond C 합금의 경우 상용 합금으로써 적절한 수준의 결합강도를 가지고 있기 때문에 대조군으로 선택하였으나, 산화막 형성은 과도하여 고귀금속계 합금과 비교할 때 약한 결합력을 보여주고 있다고 볼 수 있다. 하지만 본 실험에서는 33.11MPa로 상대적으로 높게 나타났다. 반면 이와 비교한 Alphadent Co-Cr계 합금은 25.00MPa로 비교적 낮은 결합강도를 나타내었는데 Figure 1에서의 탄화물 형성 정도를 볼 때 탄화물 석출이 Wirobond C 보다 더 많이 형성된 영향이라고 추정된다.

본 실험에서는 도재-금속 수복물에서 결합 실패의 원인 중, Figure 5의 3가지 그룹 모두 금속-금속산화물(metal-metal oxide) 형태로 파절이 나타났다.

미래의 연구는 다른 도재를 사용하여 전단결합강도를 시험 해야 하고, 임상수명을 예측하여 금속-도재 결합강

도에 영향을 끼치는 다양한 효과를 증명해야한다. 또한, Co-Cr계 합금의 산화층의 두께와 조성을 SEM과 EDS를 사용해서 조사해야 한다고 생각된다.

#### IV. 결 론

도재용착주조관용 비귀금속 합금으로 많이 사용되고 있는 Ni-Cr-Mo계 합금인 Bellabond plus와 Co-Cr계 합금인 Wirobond C을 대조군으로, 국내 치과용 합금 회사인 (주) 알파덴트에서 개발 중인 도재용착주조관용 Co-Cr계 합금을 실험군으로 설정하여 사용 가능성을 알아보고자 하였다. 대조군과 실험군 합금의 주조상태 및 opaque상태에서의 미세조직의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절시험, 광학현미경 및 SEM/EDS 분석을 하였으며, 경도측정 및 전단결합강도 실험을 하여 비교 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 대조군인 Bellabond plus 합금의 주조 및 opaque 상태에서 미세조직의 변화는 거의 없었다. 대조군 Wirobond C 및 실험군 Alphadent Co-Cr계 합금은 주조상태보다는 소성 처리된 opaque 상태에서 결정입계나 결정입내에 탄화물과 석출물이 증가하였으며, 실험군 Alphadent Co-Cr계 합금이 층상(lamella) 형태의 탄화물이 더 많이 증가됨을 관찰할 수 있었다.

2. 마이크로 비커스 경도 (Hv) 측정 결과, 대조군 Bellabond plus 합금은 주조상태에서 511.4, opaque 상태에서 437.2로 감소하였으나, 대조군 Wirobond C 합금은 주조상태에서 259.0, opaque 상태에서 270.2로 약간 증가하였다. 반면에 실험군 Alphadent Co-Cr계 합금은 주조상태에서 308.0, opaque 상태에서 405.5로 대조군 합금에 비해 크게 증가함을 보였다.

3. 전단결합강도 측정 결과, 대조군 Bellabond plus 합금은 18.02 MPa, Wirobond C 합금은 33.11MPa 및 실험군 Alphadent Co-Cr계 합금은 25.00MPa로 각각 측정되어 Wirobond C > Alphadent > Bellabond plus 합금 순으

로 전단결합강도가 높았으며, 대조군 및 실험군 합금의 전단결합강도 측정값은 통계학적으로 유의함을 보였다 (P<0.05). 또한, 전단결합강도 시험 시 파절 양상은 대조군 및 실험군 합금 모두 금속-금속산화물(metal-metal oxide)층에서의 파절 양상을 보였다.

#### 참 고 문 헌

- 김기원. 도재용착용 Co-Cr 합금과 Ni-Cr 합금의 도재 전단결합강도 비교. 부산가톨릭대학교 생명과학대학원 석사학위 논문, 2009.
- 김치영. 치과 도재 용착 주조관용 Ni-Cr 합금의 Nb 첨가에 따른 계면 특성 변화 연구. 인제대학교대학원 박사학위 논문, 2004.
- 김치영, 최성민. 금속소부도재관용 Ni-Cr 합금에 첨가된 Nb이 계면특성에 미치는 영향. 대한치과기공학회지, 27, 1, 97-104, 2005.
- 안종철. 도재소부용 Ni-Cr-Mo계 치과용 합금의 미세조직 및 기계적 성질. 전남대학교 대학원 석사학위 논문, 2006.
- 이해형. 금속-세라믹 수복 시스템을 위한 3점 및 4점 굽힘 결합시험의 평가. 단국대학교 대학원 석사 학위 논문, 2005.
- 최범용. 치과용 니켈-크롬 합금의 베릴륨 유무에 따른 성분차이가 주조성에 미치는 영향. 경희대학교 대학원 치의학과 석사학위 논문, 2008.
- Alf E, Carl-FA, Anders J. A Clinical Evaluation of Co-Cr Metal-Ceramic Fixed Partial Denture and Crwon: A three-to Seven-year Retrospective Study. J ProsthetDent, 98, 6-16, 2007.
- Bezzon OL, de Mattos MG, Ribeiro RF, Rollo JM. Effect of beryllium on the castability and resistance of ceramometal bonds in nichkel-chromium alloy. J Prosthet Dent, 80(5), 570-4, 1998.
- Bezzon OL, Ribeiro RF, Rollo JM, Crosara S. Castability and resistance of ceramometal

- bonding in Ni-Cr and Ni-Cr-Be alloys. *J Prosthet Dent Mar*, 85(3), 299-304, 2001.
- Craig RG. *Restorative dental materials ed.10*. Mosby-Year Book Inc: 409-412, 493, 1997.
- Hammad IA, Talic YF. Designs of bond strength tests for metal-ceramic complexes: review of the literature. *J Prosthet Dent* 75(6), 602-608, 1996.
- James C. Amir BM, Lucy DS, Ivar A, Mairn HF. The safety of nickel containing dental alloys. *Dental materials*, 22, 1163-1168, 2006.
- Kenneth J. Anusavice. *Phillips' Science of Dental materials, Eleventh Edition*. Philadelphia Saunders: 89-90, 562-620, 2006.
- Mariana P, Edson H, Marco AB, Rander PA. Evaluation of Shear bond strength of the union between two Co-Cr alloys and a dental ceramic. *J Appl oral Sci*, 12(4), 280-4, 2004.
- O'Connor RP, Mackert JR, Myers ML, Parry EE. Castability, opaque masking, and porcelain bonding of 17 porcelains fused to metal alloys. *J Prosthet Dent*, 75, 367-374, 1996.
- Papazoglou E, Brantley WA. Porcelain adherence vs force to failure for palladium-gallium alloys: a critique of metal-ceramic bond testing. *Dent Mater*, 14(2), 112-119, 1998.
- Renata Marques de Mole, Alessandro Caldas Travassos, Maximiliano Piero Neisser. Shear bond strengths of a ceramic system to alternative metal alloys. *J Prosthet Dent*, 93, 64-9, 2005.
- Renato Morales Joias. Shear bond strength of a ceramic to Co-Cr alloys. *J Prosthet Dent*, 99, 54-59, 2008.
- Stephane V, Francis D, Guillaume M, Grigitte G. Combination fixed and removable prostheses using a Co-Cr alloy: A clinical report. *J Prosthet Dent*, 96, 100-3, 2006.
- Turan K. Comparative evaluation of bond strength of various metal-ceramic restorations. *Materials and Design*, 30, 445-451, 2009.