

반복소성이 도재의 결합강도에 미치는 영향

엄수혁¹, 황재선^{2*}

연세대학교 치과대학 치과생체재료공학교실 및 연구소¹, 동남보건대학교 치기공과²

〈Abstract〉

The Effect of Repeated Sintering on the Bond Strength

Soo-Hyuk Uhm¹, Jae-Sun Hwa^{2*}

Department & Research Institute of Dental Biomaterials and Bioengineering¹,
Yonsei University College of Dentistry, Dongnam Health College²

Metal-ceramic restorations have been popularly used in esthetic prosthodontic field. However, bonding failures of metal substrate and dental porcelain are often occurred and needed to be repaired or refabricated in clinical situation. Therefore, higher bond strength of metal-ceramic layers is one of the most important factor of clinical success. Recently, as price of gold increases steadily, use of dental base metal alloys are increased. This study investigated the effect of the bond strength according to ISO 9693. Within the results of this study, following conclusions were drawn. The bond strength for different sintering times showed at least 25MPa ($p < 0.05$) according to accumulated the firing step. This value was required by the international standard (ISO 9693). There was the highest bond strength at fifth repeated sintering. There was significant difference between the bond strength of 10 times sintering and 20 times sintering. But there was no significant difference between the bond strength of 10 times sintering and 15 times sintering. The increase in the repeated sintering resulted in increasing the count and size of the bubble in the porcelain or metal-porcelain interfaces.

Key words: Repeated sintering, Bond strength, Non-precious alloy.

I. INTRODUCTION

인류가 세라믹을 이용한 이후 치과보철물로서 도재도 많은 발전이 있었다. 기능성, 재료의 경제성, 심미성, 그리고 구강 보건학적인 요건을 갖추면서 연구를 거듭해온 치과계에서도 도재라는 재료에 관심을 가지며 오늘에 이르게 되었다. 최근에는 심미보철에 관심을 갖는 환자의 증가로 심미성을 중시하는 전부도재보철물에 관심이 집중되고 있지만 아직도 임상에

서는 도재의 심미성과 금속의 우수한 강도를 이용한 금속-도재 보철물인 도재용착구조관(Porcelain fused to metal crown)이 널리 사용되어지고 있다(Kelly와 Rose, 1983).

도재용착구조관으로 사용되어지는 합금은 귀금속합금과 비귀금속합금이 주로 사용되어 지고 있으며 비귀금속합금은 Ni-Cr 합금과 Cr-Co 합금이 주로 사용되어진다.

비귀금속 합금은 경제적, 기계적 성질 즉 탄성계수, Sag 저항성, 경도, 항복강도, Creep 저항성 등이 귀금속합금보다 우수하다. 하지만 심미성이 낮고, 수축률이 2~3%로 귀금속합금보다 커서 구조체의 미세부위 재현성이 떨어진다는 단점이 있다. 치과용 비귀금속합금 중 Ni-Cr계 합금이 도재용착구조관 사용 시 주로 사용되어 지고 있지만 이러한 문제점 및 구조성을 개선하기 위하여 베릴륨을 첨가하였다. 베릴륨은 1% 첨

* Correspondence: 황재선

440-714 경기도 수원시 장안구 천천로 74번길 50 동남보건대학교 치기공과

Tel: +82-31-249-6495

E-mail: hjs1031@dongnam.ac.kr

Received: Sep 24, 2015; Revised: Oct 30, 2015; Accepted: Oct 30, 2015

* 본 연구는 2013년도 동남보건대학교 연구비 지원에 의하여 수행된 것임.

가 시 니켈과 공정반응(eutectic reaction)을 통하여 용융온도가 100℃씩 낮아지며, 용융금속의 흐름성을 증가시켜 주조성을 향상시키는 역할을 한다. 또한 Be 첨가 합금에서 생성되는 산화막인 BeO는 반복소성에 의한 산화막의 성장이 적고 금속과 밀착성이 우수하다(Cohen 등, 1988). 그러나 Be은 상당한 유해성을 지니고 있으며(Haberman, 1993). 발암물질로도 알려져 있으며(Kuschner, 1981), Be에 노출 시 폐암에 걸릴 확률이 4배 이상이라고 하였다(Schepers, 1963). 이러한 Be의 유해성 때문에, Ni-Cr-Be-free계 합금을 개발하게 되었는데, Be을 대신하여 Si, Mn, Nb, B 및 Mo 등을 첨가하였다. 따라서 도재용착주조관용 비귀금속 합금으로 사용되고 있는 Ni-Cr계 합금에 대한 한계성이 나타났으며, Be-free 합금에서도 도재와 금속 간 화학적 결합에 대해 연구할 필요가 증대되고 있다(Craig, 1997).

금속-도재 사이의 결합은 도재용착주조관의 성공을 위한 중요한 요소이다. 이는 합금의 종류 및 구성성분, 합금의 표면처리 및 표면상태, 도재의 종류 등 여러 가지 요인에 의하여 다양하게 영향을 받을 수 있다(Malhorta, 1980).

도재용착주조관 제작 시 다양한 도재분말을 적층함으로 인해서 색조혼합을 방지하며 소성수축으로 인한 형태를 파악하고자 도재를 여러 번 반복소성하게 된다. 또한 형태 수정 및 부족한 부위가 발생할 경우 임상에서는 빈번하게 반복소성이 이루어지고 있으며 이러한 반복소성은 우리가 원하는 자연치의 색조와 투명성 및 금속과의 결합에 영향을 미친다고 알려져 있다(Hwang, 2009).

지금까지 연구는 주로 Ni-Cr 합금의 결합강도에 관한 연구, 반복 소성 시 도재의 색조변화, 금속의 재사용에 따른 결합강도 변화 등에 연구가 집중되고 있다(Stannard 등, 1990; Bae 등, 2006; Pagnano 등 2009).

이에 본 연구에서는 베릴륨이 포함되지 않은 Ni-Cr 합금을 이용하여 금속과 도재와의 결합강도반복소성의 영향을 알아

보고자 한다.

II. MATERIALS AND METHODS

1. 연구 재료

실험재료로는 현재 사용되어지고 있는 비귀금속합금으로 베릴륨이 포함되지 않은 Ni-Cr 합금인 Verabond 2V(Albadent, Inc. USA)를 사용하고, 도재분말은 Vintage MP(shofu, Japan)를 사용하였다(Table 1).

2. 연구 방법

1) 시편 제작

결합강도를 측정하기 위한 시편은 26×3.5×0.55mm의 왁스를 판형으로 제작 하였으며 금속도재 결합면을 관찰하기 위한 시편은 3.5×3.5×0.55mm의 왁스를 판형으로 납형을 제작 하였다. 인산염계 매몰제(formula1, Whipmix co, Louisville, U.S.A)를 사용하여 제조사의 지시에 따라 매몰하였다. 매몰을 위해 납형에 표면개질제(wetting agent)를 도포하였으며 금속 링 내면에는 석면대를 내장한 후 진공매몰기로 매몰하였다. 매몰제가 경화되면 실온의 소환로에 넣어 850℃ 까지 소환 후 90분간 유지한 후 산소 - 프로판 가스를 이용하여 금속을 용융하여 원심주조기로 주조하였다. 주조 후 주조체를 금속 링으로부터 분리하여 잔여 매몰제를 제거하였다. 매몰제 제거는 125 μm의 알루미나를 이용하여 모래분사(Basic classic, Renfert GmbH, Hilzingen, Germany) 하였으며 매몰제 제거가 완료된 후 주입선을 절단하여 시편을 절단하였다. 시편의 크기는 25×3×0.5mm 크기로 가공하기 위하여 기공용 carbide bur를 이용하여 시편을 조정하고 실리콘카바이드지

Table 1. The Composition of Verabond 2V

Composition	Ni	Cr	Mo	Nb	Al	Si	Ti
%	71.85	12.80	9.00	4.00	2.50	0.50	0.35

(SiC paper #100, #400, #800, #1200)를 순차적으로 이용하여 표면을 연마하였다(Fig. 1).

2) 시편의 표면처리

금속시편 위 도재가 결합될 부위를 시편의 중앙에 폭 3mm, 길이 8mm로 설정하고 그 부위를 제외한 부위는 종이테이프를 부착한 후 110 μ m 입자의 알루미늄(Alumina, Renfert, Germany)를 4 bar의 압력으로 모래분사(sand blasting)를 실시하였다. 종이테이프를 제거하고 99% 알코올(성진상사, 대한민국)에 담궈 10분간 초음파세척(SH-2100, 새한초음파산업, 대한민국)을 한 후 1차 증류수에서 다시 10분간 초음파세척을 실시하였다.

3) 금속-도재 시편 제작

금속 시편 위 표시된 부위에 8 \times 3 \times 1.1mm 크기가 되도록 도재를 축성한 후 제조사의 소성 스케줄에 따라 치과용 포세린 전용 소성로(Programat P300, Ivoclar vivadent, Schaan, Liechtenstein)를 이용하여 소성하였다. 도재층은 불투명도재

(wash opaque, base opaque, shade opaque)는 3회에 걸쳐 축성하였으며 상아질(dentin), 법랑질(enamel) 도재는 각각 1회씩 축성하여 소성하였다.

불투명도재는 base opaque, A3O를 이용하였으며, 상아질 도재는 A3D를 축성한 후 소성하였으며, 법랑질도재는 59를 축성한 후 소성하였다. 반복소성 횟수 설정은 최소한의 소성으로 도재수분물이 완성 가능한 5회, 10회, 15회 및 20회로 설정하였다. 각 실험군당 10개의 시편을 제작하였다(Table 2).

4) 결합강도 측정

금속-도재의 결합강도는 측정을 위해 만능시험기(Oriental Testing Machine Co, Korea)를 사용하였으며 도재 시편은 지지대 중앙에 위치하도록 설정하고 하중은 도재반대편에 가해지도록 위치시켰다. 시험시편의 중앙에 1.5mm/min의 속도로 하중을 가하여 3점 굽곡시험을 행하였다.

시편의 중앙에서 도재층이 한쪽 끝에서 분리 균열에 의해 파괴가 일어날 때까지 하중을 가하였다.

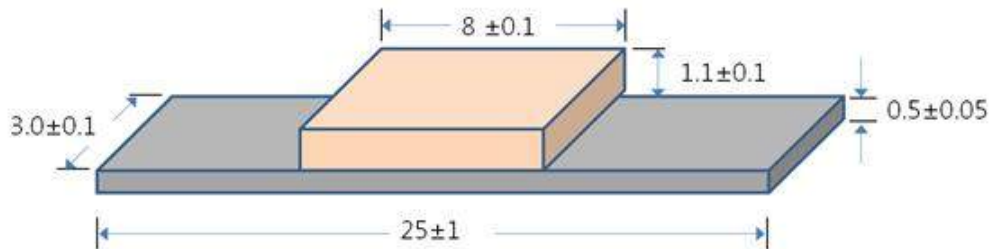


Figure 1. Test specimen configuration ISO 9693 (unit: mm).

Table 2. Firing Schedule for Porcelain

	Porcelain Powder	Low Temperature (°C)	Preheat Time (min)	Heat Rate (°C/min)	Vacuum Release (°C)	High Temperature (°C)	Hold time (min)	Firing sequence (times)
Wash opaque	base opaque	500	7	55	949	950	2	1
Base opaque	base opaque	500	7	55	949	950	2	2
Shade opaque	A3O	500	7	55	929	930	2	3
Dentin	A3D	650	5	55	914	915	0	4
Enamel	59	650	5	55	909	910	0	5 ~ 20

도재와 금속의 결합강도 측정을 위하여 3점 굽힘 강도 값을 측정 후 탄성계수와 두께에 따라 결정되는 계수 k를 이용하여 결합강도(MPa)를 구하였다.

① 3점 굽힘강도

$$M(MPa) = \frac{3FL}{2bh^2}$$

F : 파괴시의 하중(N)

L : 시험체 전폭, 지지대 중심간 거리 (mm)

b : 시험체의 너비, 하중 적용 방향의 수직인 면의 치수 (mm)

d : 시험체의 두께, 하중 적용 방향의 평행한 면의 치수 (mm)

② 금속과 도재의 결합강도

$$\tau_b = k \times F_{fail}$$

τ_b : 결합 강도 (MPa)

k : 금속판의 두께 d_M 와 금속의 영률(young's modulus) E_M (상수)

F_{fail} : 파괴 하중 (MPa)

5) 금속-도재 결합면 분석

금속 - 도재 결합면을 분석하기 위해 시편의 한쪽면을 실리콘카바이드지(SiC paper #100, #400, #800, #1200)로 연마한 후 FE-SEM (FE-SEM; JSM-6701F, JEOLTechniques, Tokyo,

Japan)을 이용하여 관찰하였다.

6) 통계 분석

본 연구의 자료는 SPSS win(ver 18.0)프로그램을 이용하여 분석하였고, 반복소성에 따른 차이를 알아보기 위하여 일원배치분산분석(one-way ANOVA)을 시행하였으며, 유의차가 나타나는지 확인하기 위하여 Duncan 사후검증을 시행하였다.

III. RESULTS

반복소성이 도재의 결합강도에 미치는 영향을 분석한 결과 5회 소성 시에는 39.3 ± 4.12 MPa, 10회 소성 시에는 34.34 ± 4.84 MPa 15회 소성 시에는 32.73 ± 3.92 MPa, 20회 소성 시 28.13 ± 4.70 MPa로 나타났다. 5회 소성 시 결합강도가 가장 높은 결합강도를 보였으며 20회 소성 시 결합강도가 가장 낮은 결합강도를 나타냈다. 사후검증을 위해 Duncan의 다중범위 검정을 시행하였으며 그 결과는 Table 3과 같다.

5회 소성의 결합강도는 10회 소성 결합강도, 15회 소성 결합강도, 20회 소성 결합강도와 유의차가 있었다($P < 0.05$). 10회, 15회 소성의 결합강도는 5회 소성 결합강도와 20회 소성의 결합강도와 유의성이 있었다($P < 0.05$). 하지만 10회 소성의 결합강도는 15회 소성 결합강도와 유의차가 없는 것으로 나타

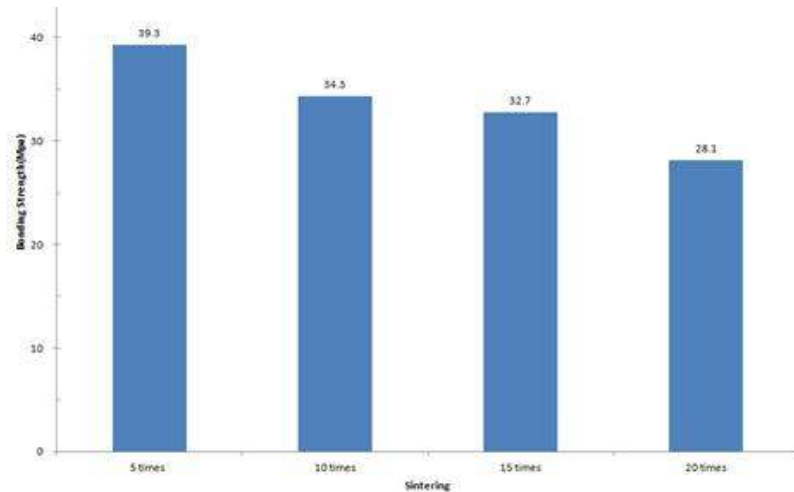


Figure 2. Bonding strength graph.

났다($P < 0.05$). 모든 군의 도재 결합강도가 ISO 9693에서 제시하는 최소치 (25MPa)보다 높은 수치를 나타냈다(Fig. 2). 금속 도재 결합면을 관찰한 결과 Fig. 3과 같이 나타났다.

IV. DISCUSSION

금속-도재 간 결합에 대해서는 일반적으로 금속과 도재의 기계적 결합, 금속산화물과 도재 성분의 확산에 의한 화학적 결합, 분자간 인력(van der Waals force)에 의한 결합, 금속과 도재간의 열팽창계수의 차이로 인한 압축력 결합 등이 있으며 이중 금속산화물과 도재간의 화학적 결합이 결합기전에 가장 많은 영향을 미친다(Anusavice, 2003).

Kim(2004)은 Ni-Cr계합금과 도재 계면에서 화학적으로 형성되는 산화-환원 반응의 거동을 규명하고자 소성 조건을 달리하여 합금표면의 산화물을 관찰한 결과 산화물의 소성 온도가 높아지고 소성 시간이 길어질수록 산화물의 표면은 거칠어지고 산화물 생성량이 증가함을 보고하였다. 또한 Lee 등(1999)은 금속 표면의 산화막은 합금을 가열했을 경우 합금

속에 미량 첨가되는 원소들에 의해 선택적으로 산화되어 표층 부위에 나타나고 도재와의 결합강도에 영향을 주며 부착성 산화막을 형성하는 합금은 도재와의 강한 결합을 보이고, 반면 산화막의 부착성이 약한 합금은 약한 결합을 보이는 것으로 알려져 금속-도재 수복용 합금의 산화거동이 결합상태를 좌우하는 것을 보고되고 있다. 이상과 같이 도재와 금속의 결합강도를 증대시키기 위한 방법으로 금속표면의 산화피막 형성 연구가 보고되고 있다.

Ni-Cr계 합금의 열처리시 외층에는 NiO가 빠르게 생성되고 내층에서 Cr_2O_3 가 생성되며 그 사이에는 두 산화물의 반응으로 $NiCr_2O_4$ 가 형성된다. 합금 표면에 생성된 NiO, Cr_2O_3 , $NiCr_2O_4$ 산화물은 도재-금속간의 상호간에 화학적 결합이 확립되고 생성되는 산화물층의 두께와 물성이 결합강도에 큰 영향을 미친다고 알려져 있다(Baran,1983; Birks, 1983).

Rosenstiel등 (2001)은 화학적 결합은 금속의 탈가스(degassing) 및 도재 소성 시 가열에 의해 금속표면에 생성되는 산화물에 영향을 받으며, 양질의 산화물을 형성한 금속도재간 계면은 산화막이 너무 두껍거나 얇게 형성될 경우 보다 금속-도재간 결합 파절에 대한 저항성이 우수하다고 하였다.

Table 3. Mean values of 3-point flexure test result and Duncan's multiple range test

Group	N	k	M	SD	Duncan	F	p
5 times Sintering	10	4	39,30	4,12	a	10,877	,000
10 times Sintering	10	4	34,34	4,84	b		
15 times Sintering	10	4	32,73	3,92	b		
20 times Sintering	10	4	28,13	4,70	c		

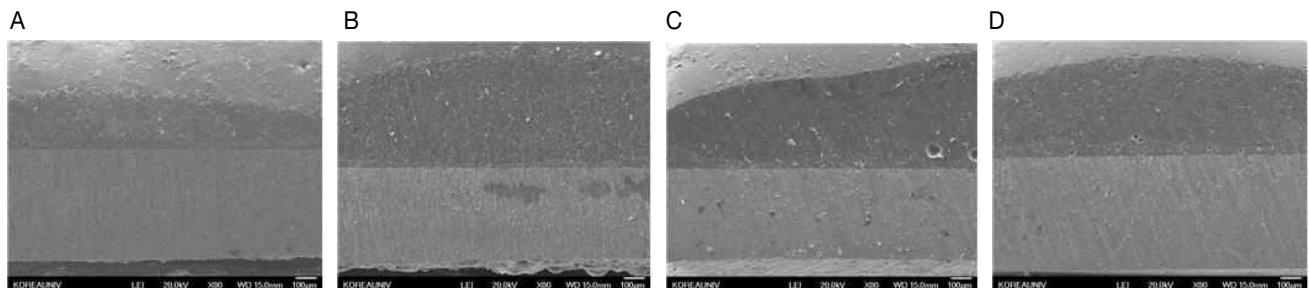


Figure 3. SEM micrographs showing different sintering.

(a) 5 times sintering, (b) 10 times sintering, (c) 15 times sintering, (d) 20 times sintering.

도재와 금속간의 결합력은 도재-금속 보철물의 제작과정에 수반되는 합금의 표면처리 방법, 합금의 종류, 도재의 종류, 도재의 축성방법, 도재의 소성방법, 탈가스 조건과 탈가스 후 산화피막의 두께에 따라 달라진다.

본 연구에서 반복소성 시 도재와 금속의 계면을 분석하기 위하여 SEM을 이용하여 관찰한 결과 도재와 금속면 또는 불투명도재층에서 반복소성의 횟수가 증가할수록 기포의 개수 및 크기가 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 계면 및 도재층에서의 기포를 형성하는 가장 주된 원인으로 주목되는 것은 금속표면의 오염물질이다. 금속표면에 존재하던 미량의 연마제 입자와 결합제 등의 잔류, 기름기 등의 가스유발 물질, 금속표면의 미세한 요철면속에 잔류하는 공기, 가열 시에 금속에서 방출되는 가스등은 도재 축성 때 생성된 기포와는 달리 가스를 유발하여 소성 시 확장하는 경향이 있다. 도재의 두께가 얇은 부분, 온도가 상승하기 쉬운 부분, 처음부터 비교적 큰 기포가 발생한 부분으로 이동 집중하는 성질이 있고, 그 결과 확산형의 대기포가 발생하여 재제작을 해야 하는 경우가 많다.

온도가 일정할 때 기체의 압력은 부피에 반비례하며 압력이 일정할 때 기체의 부피는 온도의 증가에 비례한다는 보일-샤를의 법칙(Boyle-Charles' law)에 따라 도재 소성 시 온도를 증가하게 되면 계면 및 내부에 존재하던 기포의 부피가 증가해서 팽창하게 된다. 또한 도재 소성 시 기포의 감소 등을 이유로 진공상태에서 소성하게 되는데 이러한 압력감소로 인하여 도재내의 기포의 부피가 증가하게 된다. 이러한 원인으로 도재 및 계면에서 생성, 유발된 기포들 중 작은 기포들은 소성 과정 중 고온에서의 도재 유동성 및 압력차이로 인하여 도재 내에서 표면으로의 이동하거나 큰 기포로의 이동을 통하여 대기포로 성장하며 반복소성은 이러한 기포발생 및 이동을 촉진한다고 사료된다.

결합강도를 측정된 결과 반복소성의 횟수가 증가할수록 유의차 있게 강도가 감소하였다. 이는 반복 소성 시 금속과 도재간 계면에서의 문제, 기포의 확산 등으로 결합강도가 감소한 것으로 사료된다. 따라서 베릴륨이 포함되지 않은 비귀금속 합금을 이용하여 반복소성 시 결합강도가 감소하는 것으로 나타나므로 임상에서 치과용 도재 소성 시 반복소성의 횟수가 증가하지 않도록 작업 하여야 할 것으로 판단된다. 추후 구강

내의 유사환경에서의 aging을 통해 결합강도의 변화 등을 추가적으로 연구할 필요가 있다고 사료된다.

V. CONCLUSION

본 연구에서는 베릴륨이 함유되지 않은 치과용 비귀금속인 Ni-Cr 합금을 이용하여 반복소성에 따른 도재와의 결합강도를 평가하였다. 이를 위해 치과용 비귀금속합금과 도재간 결합강도를 알아보기 위하여 관상 구조 합금위에 도재를 축성하여 5회, 10회, 15회, 20회 반복소성하여 3점 굴곡시험으로 결합강도를 측정하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. 모든 군에서 결합강도는 ISO 9693의 최소치(25MPa)보다 높았다.
2. 5회 소성 결합강도가 가장 높게 나타났다.
3. 10회 소성 결합강도는 15회 소성 결합강도 사이에는 통계적으로 유의한 차이를 나타내지 않았으나($P>0.05$) 5회, 20회 소성 결합강도와는 통계적으로 유의한 차이를 나타내었다($p<0.05$). 15회 소성 결합강도 또한 5회, 20회 소성 결합강도와 통계적으로 유의한 차이를 나타내었다($p<0.05$).
4. SEM을 이용하여 관찰한 결과 도재와 금속면 또는 불투명도재층에서 반복소성의 횟수가 증가할수록 기포의 개수 및 크기가 증가하는 것으로 나타났다.

VI. REFERENCES

- 김치영 (2004). 치과 도재 용착 구조관용 Ni-Cr합금의 Nd 첨가에 따른 계면 특성 변화 연구, 인제대학교 의용공학과 대학원 의용공학 박사학위 논문.
- Anusavice KJ (2003). Phillips' Science of dental materials, 11th ed. 655-720
- Bae SH, Kim BS, Joeg IS (2006). The Effect of Recasting on the Corrosion behavior of Ni-Cr alloy for Porcelain Fused to Metal Crown, J. Korean Academy of Dental

- Technology. 28(2):360-365
- Baran GR (1983). The metallurgy of Ni-Cr alloys for fixed prosthodontics. *J Prosthet Dent* 50(5):639-650.
- Birks N, Meier GM (1983). Introduction to high temperature of metals, Edward Arnold Ltd, 107-110.
- Cohen SM, Vaidyanathan TK, Schulman (1988). A The effect of limited beryllium additions on a Ni-Cr alloy. *J Prosthet Dent*. 60(6):688-692.
- Craig RG (1997). Restorative dental materials ed.10. Mosby-Year Book Inc. 409-412.
- Haberman AL, Pratt M, Storrs FJ (1993). Contact dermatitis from beryllium in dental alloys. *Contact Dermatitis*. 28:157-162.
- Hwang JS(2009). The effect of repeated firing on th color difference of a metal-ceramic system with different porcelain powder. *J. Korean Academy of Dental Technology*. 31(1):23-36.
- ISO 9693 (1999), Metal-ceramic dental restorative systems.
- ISO 9693-1(2012), Dentistry-compatibility testing- part I :metal-ceramic systems.
- Kelly JR, Rose TC (1983). Nonpresious alloys for use in fixed prosthodontics:a literature review. *J Prosthet Dent* 49:363-370.
- Kuschner M (1981). The carcinogenicity of beryllium. *Environ Health Perspect*. 40:101.
- Lee HH, Kon M, Asaoka K (1999). Fracture toughness and durability of chemically or thermally tempered metal-ceramic porcelain. *Biomed Mater Eng* 9:135-43.
- Malhorta ML, Maickel LB (1980). Shear bond strength in porcelain-metal restorations. *J Prosthet Dent* 43:397-400.
- Pagnano VO, Esquivel Mde C, Leal MB, Felipucci DN, Bezzon OL (2009). Effect of casting atmosphere on the shear bond strength of a ceramic to Ni-Cr and Ni-Cr-Be alloys. *Braz Dent J*. 20(2):138-42.
- Rosenstiel SF, Land MF, Fujimoto J (2001). Contemporary Fixed Prosthodontics. 3rd ed. St. Louis: Mosby. 488-512.
- Schepers GWH (1963). Lung disease caused by inorganic and organic dust. *Chest*. 44(2):133-140.
- Shell JS, Nielson JP (1962). Study of the bond strength of dental porcelain fused to metal. *J Dent Res* 41:1424-37.
- Stannard JG, Marks L, Kanchanatawewat K (1990). Effect of multiple firing on the bond strength of selected matched porcelain-fused-to-metal combinations. *J Prosthet Dent*. 63(6):627-9.