

# Co-Cr 합금의 금속-도재 결합 강도

## Bond Strength between Co-Cr Alloy Metal and Ceramic

김민정, 박광식  
대구보건대학교 치기공과

Min-Jeong Kim(daylight76@hanmail.net), Gwang-Sig Park(Parkpks044@dhc.ac.kr)

### 요약

임상에서 사용되는 Co-Cr 합금과 도재 간의 접착 강도를 비교하기 위해 대조군으로 전통적인 주조(Casting) 방법, 실험군으로 Milling(Milling group), SLM(3d printing group) 시편을 제작하여 금속과 도재(ceramic) 간의 접착 강도를 비교 하였다. 합금과 도재간의 접착강도를 측정하기 위해 universal testing machine를 이용하여 3점 굴곡 시험을 시행하고, 결합강도 측정 후 금속-도재간의 계면을 관찰하였다. 금속-도재(ceramic) 간의 실험 결과 casting group 53.59 MPa, milling group 45.90 MPa, 3d printing group 58.34 MPa의 결과값을 보였고, 통계적으로 유의성은 없었다. 파절양상은 두 집단 시편의 대부분이 복합 파절양상(mixed failure)을 보였다. 본 연구는 3D 프린팅로 제작된 합금으로 합금-도재의 결합 강도값을 측정하였을 때 임상적으로 적용 가능한 수치를 보여 주었다.

■ 중심어 : | 주조 | 밀링 | 세라믹 | 강도 |

### Abstract

For the comparison of bond strength between the Co-Cr alloy and ceramic, which are clinically used, test samples made with a traditional casting method as a control group), and Milling and SLM(3d printing group) samples were made as an experimental group. The metal-ceramic bond strength was measured with a universal testing machine. For the measurement, a three-point bending test was conducted. After the bond strength was measured, metal-ceramic interface was observed. According to the test result, casting group had 53.59 MPa, milling group had 45.90 MPa, and 3d printing group had 58.34 MPa. There was no statistical significance. With regard to failure pattern, most of the samples in two groups, showed mixed failure. This study showed a clinically applicable value when measuring the bond strength of alloy-ceramic material with an alloy produced by 3D printing.

■ keyword : | Casting | Milling | Ceramic | Mixed Failure |

## I. 서 론

금속과 도재(metal-ceramic)가 결합된 보철물 제작 시 귀금속, 비귀금속은 금속 하부 구조물로 사용이 된다. 귀금속인 골드는 생체 적합성, 우수한 기계적 특성 및 금속-도재의 결합시 우수한 접착력을 가지고 있다.

하지만 비용적인 면에서 비귀금속이 귀금속 합금보다 경제적이다. 비귀금속으로 보철물을 제작할 때 주조(casting) 합금은 귀금속 보다 높은 용융 범위와 산화 가능성, 높은 경도의 물성으로 제작시간이 많이 필요하다[1].

보철물 제작 재료인 금속은 경제적, 물리적, 구강내

접수일자 : 2020년 11월 03일  
수정일자 : 2020년 12월 04일

심사완료일 : 2020년 12월 21일  
교신저자 : 김민정, e-mail : daylight76@hanmail.net

화학적인 안정성 등의 장점으로 수십년간 사용이 되고 있다. 하지만 최근에는 치과 보철물 제작시 CAD/CAM(Computer aided design /computer aided manufacturing) 기술의 발전으로 자동화 제조 공정이 이루어지고 있다[2]. Milling 방식은 블록형태의 재료를 밀링(절삭)하여 보철물을 제작하는 방법이고, Selective laser melting(SLM)은 액상가루의 재료를 고온의 레이저로 약 0.025 ~0.05 mm 내외의 두께로 중합을 반복, 적층하여 쌓아 올리는 방식으로 치과보철물을 완성한다[3][4]. CAD(Computer aided design) 정보를 이용하여 3D 프린팅으로 금속 보철물을 제작하는 경우 CAD/CAM과 비교하여 정밀 형상 가공이 가능하고, 절삭 후 잔류물이 없어서 경제적이다. 또한 밀링 도구마모에 의한 밀링 정밀도의 감소 우려가 없으며, 보철물의 제작시 작업의 효율성이 높고 미세부재 현성이 우수한 점 등의 이유로 많이 사용하고 있다 [5][6].

금속소부 도재관(Porcelain Fused to Metal)의 성공적인 보철물을 제작하기 위해서는 많은 요소들이 있지만 금속-세라믹의 결합력이 중요하다. 금속소부 도재관의 임상 수명을 길게 하려면 합금과 도재 사이에 적절한 결합 강도를 갖는 것이 필수적이다[7]. 금속-도재의 파절 실패는 진료실과 환자 모두에게 비용과 시간이 많이 소요되는 문제이다. 금속소부 도재관 보철의 실패에는 여러 요인이 있지만 결합 실패로 인한 파절은 2.3%에서 8% 사이이다[8]. 따라서 치과용 Co-Cr 합금의 성공적인 보철물 제작을 위해서는 도재의 결합 능력이 매우 중요하다.

이러한 이유로 금속-도재의 접착에 대한 연구는 많이 이루어지고 있다. 그러나 보철물 제작에 SLM 방법으로 제작되는 금속 사용은 아직 초기 단계이다. 금속-세라믹 수복물의 접착에 관련된 연구 중 Ni-Cr 세라믹의 결합 강도를 비교하는 연구는 많이 진행이 되었지만 Co-Cr 합금에 대한 연구 자료는 많이 없는 실정이다.

컴퓨터를 이용해 디자인을 하고 첨단 자동화 제조 기술이 소개 되면서 물체의 외형을 그대로 제작하는 가공 방식은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 재료를 자르거나 깎는 방식의 절삭가공법(subtractive manufacturing)과 3D 프린터와 같이 새로운 층을

속 쌓는 방식인 적층가공법(additive manufacturing)이 있다[9].

컴퓨터를 이용해 보철물을 디자인 하여 완성된 보철물 중 밀링(절삭가공법)으로 제작된 합금은 10년이상 신뢰성 있게 제작 되어 상용화 되고 있지만, 3D 프린터 공정법으로 새로운 층을 계속 쌓는 방식으로(Selective laser melting) 제작되어진 합금은 상용화되고 있지 않다.

3D 프린터로 만들어진 합금은 밀도가 낮고, 일정하지 않은 산화막의 두께, 열팽창 계수등 결합강도의 변수가 많다. 여러 변수 중에서 결합강도만 측정을 하였고 여러 논문을 찾아봐도 캐스팅 합금과 비교된 논문은 많지만 밀링 합금과 비교된 논문은 없다.

3D 프린터로 만들어진 레진은 상용화 되고 있지만 합금은 아직 신뢰성이 없어 임상에서 Co-Cr 합금-세라믹 결합 사용이 미비하다. 신소재가 나오게 되면 임상에 적용될 때 까지 시행착오가 있다.

3D 프린터로 만들어진 합금(metal)과 도재(ceramic)의 결합이 성공적으로 이루어지고 임상에서 상용화 되기 위해서는 여러 요인이 있겠지만 우선 결합 강도 값을 먼저 제시 하여 임상에서 사용할 수 있는 참고 자료를 제시하려고 한다.

임상에서 사용되는 Co-Cr 합금과 도재 간의 결합강도를 비교하기 위해 전통적인 주조(Casting) 방법, Milling, SLM(3D Printing) 방법으로 시편을 제작하여 금속-도재 접착 강도를 비교하고 임상 참고자료를 제시하는 것이 본 연구의 목적이다.

## II. 연구방법

### 1. 시편제작

본 연구를 위해 금속소부도재관 제작을 재현하기 위해 금속의 하부 구조물 재료를 선정하였다. 대조군은 주조용 금속(StarLoy C, DeguDent, Hanau-Wolfgang, Germany)을 선택(Casting group)하였다. 실험군 제작을 위하여 치과용 3D 프린팅 장비(AutoDesk Inventor, Autodesk, San Rafael, CA, USA)를 이용하였으며, 실험군 제작을 위

한 재료로 3D printing group(Dentaurum GmbH and Co. KG, Ispringen, Germany), ML group(Magnum Lucens, Giacomo and C. S.N.C., Travagliato, Italy)으로 제작하였다. 대조군과 실험군 제작을 위해 선정된 재료 모두 코발트를 주성분으로 치과용 합금으로 제조사에 표기된 성분은 [Table 1]과 같다.

Table 1. Elemental composition of Co-Cr alloy

Group	Elemental Composition(wt %)							
	Co	Cr	W	Nb	V	Mo	Si	Fe
Casting	59.4	24.5	10	2	2	1	1	0.1
Milling	63	28	3	4		1	1	1
Selective laser melting	60.5	28	9	1			1.5	1

하부 금속시편을 제작 후 결합되는 상부 치과용 도재는 제조 회사에서 권장하는 재료(Vingtage, Shofu Inc., Japan)를 사용하였다.

### 1.1 시편제작

시편은 ISO 9693규격에 맞게 연마 후 25 mm × 3 mm × 0.5 mm 크기가 되도록 제작 하였다. 대조군은 lost wax technic에 의하여 매물 소환 과정을 거쳐 최종적 주조를 하여 시편 10개 제작을 하였고, 실험군의 시편은 디자인이 완료된 파일을 기본으로 milling, 3d 프린팅 장비를 이용하여 2개의 실험군 시편 10개씩을 제작하여, 대조군과 실험군을 합하여 총 30개의 시편을 제작하였다. 금속시편 제작이 끝난 후 제작된 금속의 상부 도재가 축성될 면은 1000 SiC paper로 도재 결합면을 습식 연마하였고, 직경 50 μm의 알루미나(alumina oxide)로 sandblasting 처리한 후 degassing을 시행하였다.

금속시편의 중앙부에 8 mm × 3 mm × 1 mm 크기의 도재를 축성하기 위하여, opaque, dentin 도재를 2회씩 소성하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 결합강도(3점 굴곡 시험)

합금과 도재의 결합강도 측정을 위해 만능시험기(Model 3343, Instron Inc., conton, USA)에 도재가

축성 완료된 금속 시편을 양쪽 지지대(20 mm 간격)에 위치시키고, 시편의 중앙에 1.5 mm/min의 cross head speed로 1000N의 로드셀 하중을 가하여 3점 굴곡 시험을 시행하였다[Fig. 1].

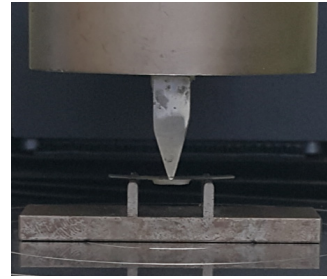


Fig. 1. Placement of specimens inside the Universal Testing Machine

금속시편은 도재층이 한쪽 끝에서 debonding 파절이 될 때까지 하중을 가하였다. 얻어진 하중을 아래의 공식(1)에 대입하여 MPa 단위로 환산한 다음 공식(2)와 같이 시편의 탄성계수와 두께에 따라 결정되는 계수 k와 곱하여 결합강도(MPa)를 구하였다[10].

$$\textcircled{1} M(\text{MPa}) = 3FL/2bh^2 \quad (1)$$

F: 파괴시의 가해지는 하중 (N)

L: 지지대의 중심간 거리 (mm)

b: 시험시편의 너비, 하중 적용 방향의 수직인 면의 치수(mm)

d: 시험시편의 두께, 하중 적용 방향의 평행한 면의 치수 (mm)

$$\textcircled{2} \tau b = k * F_{\text{fail}} \quad (2)$$

$\tau b$ : 결합 강도(MPa)

k: 금속시편의 두께 dM 와 금속 Yong's modulus EM(상수)

F<sub>fail</sub>: 파괴 하중(MPa)

### 2.2 K값 계수

금속재의 계수 k값을 측정하기 위해 [Fig. 2]와 같은 시편을 제작하여 인장강도 측정을 하였다. 인장 강도는 만능시험기(Model 4202: Instron Inc. canton,

U.S.A)를 사용하여 분당 1.5mm의 속도로 시편이 파절될 때까지 하중을 가하였다. 결합 강도 측정을 위해서 제작된 시편에서 금속 부분의 두께를 0.01mm까지 측정한다. 측정 완료된 영률 EM(상수)와 금속의 두께를 [Fig. 3]의 그래프를 이용하여 계수 k값을 측정 하였다.

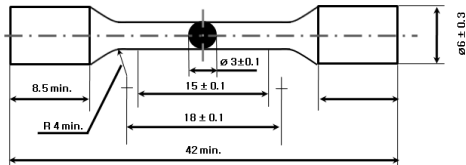


Fig. 2. Tensile strength test specimen

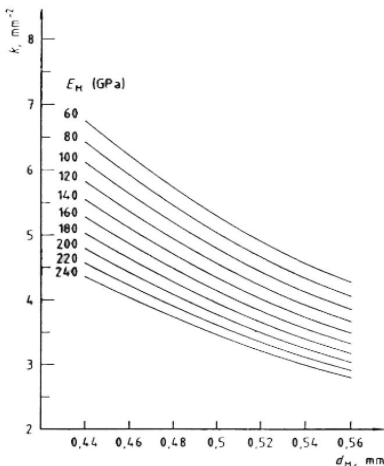


Fig. 3. K value of the coefficient of metal (ISO 9693:1999)

### 2.3 SEM 분석

각각 제작된 Co-Cr 합금과 도재의 결합 계면을 관찰하기 위해 결합강도 측정 후 단면들을 PT로 코팅한 후 주사 현미경(FE-SEM, JSM- 6700F, Jeol, Tokyo, Japan)으로 분석하였다.

### 3. 통계 분석

각 군의 결합 강도 결과는 SPSS Ver 12.0 for windows(SPSS INC., U.S.A)를 이용해 일원 배치 분산 분석(One-way ANOVA)과 사후검정으로는 Tukey를 이용하여 유의성을 검정하였다.

### III. 연구결과

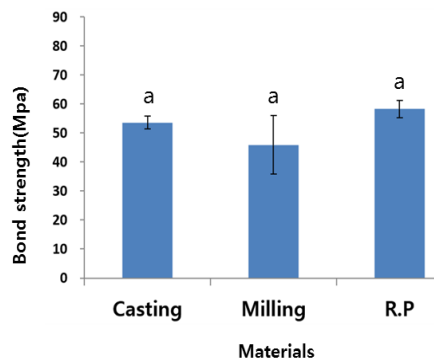
Casting의 Mpa 데이터의 정규성을 검정한 결과 Kolmogorov-Smirnov는 p=.200, Shapiro-Wilksms p=.104, Milling의 Mpa 데이터의 정규성을 검정한 결과 Kolmogorov-Smirnov는 p=.200, Shapiro-Wilksms p=.584, R.P Mpa의 데이터의 정규성을 검정한 결과 Kolmogorov-Smirnov는 p=.200, Shapiro-Wilksms p=.584로 모두 정규성을 만족하였다[Table 2].

Table 2. Tests of Normality

Mpa	Kolmogorov-Smirnov			Shapiro-Wilk		
	통계량	자유도	유의 확률	통계량	자유도	유의 확률
Casting	.160	10	.200	.871	10	.104
Milling	.180	10	.200	.943	10	.584
R.P	.209	10	.200	.944	10	.603

실험한 결과값은 casting group  $53.59 \pm 2.23$  MPa, milling group  $45.9 \pm 9.56$  MPa, 3d printing group  $58.34 \pm 2.44$  MPa로 측정되었다. 사후 검증결과 각 그룹에서 유의차는 나타나지 않았다 [Fig. 4].

Co-Cr 합금과 세라믹간의 접착 파절 시편은 금속 표면에 세라믹이 일부 남아 있는 복합파절 (mixed failure)의 양상을 보였다[Fig. 5].



\* Same lowercase letter is no significantly different using Tukey HSD test(P).05)

Fig. 4. The results of the three-point bending test

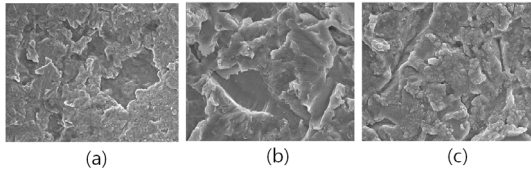


Fig. 5. Representative SEM micrographs (1000×) of the (a) cast specimen and (b) Milling specimen (c) 3d printing specimen metal-ceramic interfaces after debonding test

#### IV. 고찰

본 연구에서는 최근 많이 사용되고 있는 치과용 보철물 제작재료인 Co-Cr metal과 치과용 도재와의 결합 강도를 측정하였다.

대조군인 주조 기법(lost wax technique)으로 제작된 시편(casting group)과 CAD/CAM milling 기술에 의해 제작된 시편(milling group), 3D 프린팅에 의해 제작된 시편(3D printing group)의 결합 강도를 비교 평가함으로써 임상적 참고자료로 가늠해 보고자 하였다.

3점 굴곡시험은 금속과 도재의 결합강도 측정에 사용되고 있는 방법으로 ISO 9693에서 국제 규격으로 제시하고 있는 방법이다. 합금과 도재의 결합력에 영향을 미치는 요소에는 재료 사이의 열팽창 계수 차이, 금속 표면의 산화막 생성과 두께 여부, 도재 금속의 디자인에 따른 제작방법 등이 있다[11]. ISO에 명시된 금속소부도재관용 하부 금속 재료는 상부 도재와의 결합력이 최소 25MPa 이상은 되어야 한다[12]. 실험한 결과값은 casting group  $53.59 \pm 2.23$  MPa, milling group  $45.9 \pm 9.56$  MPa, 3d printing group  $58.34 \pm 2.44$  MPa로 측정되었다.

3점 굴곡시험에서 금속은 도재의 두께가 얇을 경우 도재층 내부의 파절이 일어날 수 있으며 이때 측정되는 하중은 금속과 도재의 결합강도가 아니라 도재의 인장강도가 측정될 수 있기 때문에 금속과 도재의 두께 비율이 1:2 이상이 되어야 한다[10]. ISO 결합강도는 금속과 도재의 결합, 재료의 열팽창 계수 및 결합제의 사용에 따라 달라지기 때문에 결과 해석에 주의가 필요하

다[12]. 각 시편을 육안으로 검사 한 결과 세라믹과 금속 사이의 모든 debonding 균열이 세라믹 층의 한쪽 끝에서 발생했지만 세라믹 층의 중간에서는 발생하지 않았으며 이는 ISO 9693 : 1999(E)[13]의 요구 사항을 충족했다.

대조군과 실험군에 의해 제작된 금속-도재의 결합 강도 결과값이 통계적으로 유의성이 없었지만 3d printing group에서 금속-도재 간의 결합력은 높은 것으로 측정되었다. 이에 대한 원인으로서는 여러 가지가 있겠으나 금속 시편의 제작기법에 따라 차이가 난다. 기존의 주조법의 경우 금속을 고체에서 액체로 녹인 후 음형의 주형(mold)을 채워서 완성한다. 주조 방법으로 제작된 금속 시편(Casting group)은 표면이 매끄럽지만 3D 프린팅 기법에 의해 제작된 금속은 완성 단계에서 금속 분말을 용융시켜 적층방법으로 제작이 되기 때문에 금속 표면이 주조에 의해 제작된 것보다 훨씬 더 거친 표면으로 제작이 된다. 금속의 표면 거칠기가 높아지면 금속-도재와의 접촉되는 면적이 더 넓어지고 기계적인 결합 효과가 증대될 수 있다[14].

이런 이유로 주조, 밀링 제작 방식보다 3D 프린팅에 의해 제작된 시편이 도재와의 결합력이 더 높은 것으로 사료된다[15]. 임상에서 금속 소부 도재관이 구강 내 적용 시에는 본 연구를 위한 시편 결합 면적 보다 접촉 면적이 증가할 것이고 결합력은 더 높아질 것이다 [16][17].

금속-세라믹 보철물은 구강 내 세팅되어 화학적, 열, 기계적 스트레스에 노출이 되기 때문에 임상 조건을 충분히 재현해야한다[18]. 따라서 추가 연구는 금속-세라믹을 약화시킬 수 있는 열 순환(thermal cycling)을 추가실험 하여 결합강도에 대한 평가를 할 필요성이 있다고 생각된다.

그리고 임상적으로 구강 내 환경조건과 유사한 보철물에 가해지는 동적인 부분인 하악골의 운동과 저작 강도가 미치는 영향에 대해서도 재현 할 필요성이 있다. 이러한 점을 보완하여 보다 세분화된 연구와 임상적용의 필요성이 있다고 생각된다.

#### V. 결론

본연구는 Co-Cr 합금과 도재 간의 결합 강도를 비교하기 위해 전통적인 주조(Casting) 방법, Milling, SLM(Selective laser melting(3D Printing))방법으로 시편을 제작하여 금속-도재 결합 강도를 비교한 결과 3점 굴곡시험에서 합금-도재간의 결합강도는 3d printing group( $58.34 \pm 2.44$  MPa), Casting group( $53.59 \pm 2.23$  MPa), Milling group( $45.9 \pm 9.56$  MPa) 순으로 높은 결합강도 값을 보였다.

#### 참 고 문 헌

- [1] M. Badrossamay and T. Childs, "Further studies in selective laser melting of stainless and tool steel powders," *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, Vol.47, pp.779-784, 2007.
- [2] K. A. Mumtaz, P. Erasenthiran, and N. Hopkinson "High density selective laser melting of Waspaloy(R)," *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.195, pp.77-87, 2008.
- [3] L. E. Murr, S. A. Quinones, S. M. Gaytan, M. I. Lopez, A. Rodela, E. Y. Martinez, D. H. Hernandez, E. Martinez, F. Medina, and R. B. Wicker, "Microstructure and mechanical behavior of Ti-6Al-4V produced by rapid-layer manufacturing, for biomedical applications," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol.2, pp.20-32, 2009.
- [4] L. Thijs, F. Verhaeghe, T. Craeghs, J. V. Humbeeck, and J. P. Kruth, "A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V," *Acta Materialia*, Vol.58, pp.3303-3312, 2010.
- [5] ISO/TR 11405, International Organization for Standardization, *Dental Materials-guidance on testing of adhesion to tooth structure*, international Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1994.
- [6] D. D. Gu and Y. Shen, "Balling phenomena during direct laser sintering of multi-component Cu-based metal powder," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.432, No.1-2, pp.163-166, 2007.
- [7] B. Kim, Y. Zhang, M. Pines, and V. P. Thompson, "Fracture of porcelain-veneered structures in fatigue," *Journal of Dental Research*, Vol.86, pp.142-146, 2007.
- [8] J. Lenz, S. Schwarz, H. Schwickerath, F. Sperner, and A. Schafer, "Bond strength of metal-ceramic systems in three-point flexure bond test," *Journal of Applied Biomaterials*, Vol.5, pp.55-64, 1995.
- [9] S. C. KIM and M. S. Han, "Internal fit of bridge patterns fabricated by a 3D printing technique," *Korean Society for Dental Materials*, Vol.41, No.4, pp.239-244, 2014.
- [10] M. J. KIM, "Bonding Strength of Non-precious Metal Containing no Beryllium Used as Porcelain Fused to Metal Depending on the Temperature of Degassing," *Journal of Korea Entertainment Industry Association*, Vol.3, pp.179-185, 2014.
- [11] R. M. de Melo, A. C. Travassos, and M. P. Neisser, "Shear bond strengths of a ceramic system to alternative metal alloys," *Journal of Prosthetic Dentistry*, Vol.93, No.1, pp.64-69, 2005.
- [12] I. R. Bondioli and M. A. Bottino, "Evaluation of shear bond strength at the interface of two porcelains and pure titanium injected into the casting mold at three different temperatures," *Journal of Prosthet Dent*, Vol.91, pp.541-547, 2004.
- [13] N. Barghi and R. E. Lorenzana "Optimum thickness of opaque and body porcelain," *Journal of Prosthet Dent*, Vol.48, pp.429-431, 1982.
- [14] ISO 9693, 1999(E), *Metal-ceramic dental restorative systems*, Geneva, 1999.
- [15] G. H. Lombardo, R. S. Nishioka, R. O. Souza, S. M. Michida, A. N. Kojima, A. M. Mesquita, and L. Buso, "Influence of surface treatment

on the shear bond strength of ceramics fused to cobalt-chromium,” Journal of Prosthodontics, Vol.19, pp.103-111, 2010.

- [16] W. P. Naylor, *Introduction to metal ceramic technology*, 2nd ed., Chicago: Quintessence, 2009.
- [17] R. M. De Melo, A. C. Travassos, and M. P. Neisser, “Shear bond strengths of a ceramic system to alternative metal alloys,” The Journal of Prosthetic Dentistry, Vol.93, pp.64-69, 2005.
- [18] S. Shimoe, N. Tanoue, H. Yanagida, M. Atsuta, H. Koizumi, and H. Matsumura, “Comparative strength of metal-ceramic and metal-composite bonds after extended thermocycling,” Journal of Oral Rehabil, Vol.31, pp.689-694, 2004.

#### 저 자 소 개

김 민 정(Min-Jeong Kim)

정회원



- 2011년 2월 : 경북대학교 의용생체 공학과(공학석사)
- 2015년 2월 : 경북대학교 의용생체 공학과(공학박사)
- 2018년 3월 ~ 현재 : 대구보건대학교 치기공과 교수

〈관심분야〉 : 치과재료학, 의용생체공학

박 광 식(Gwang-Sig Park)

정회원



- 2011년 2월 : 단국대학교 대학원 보건학과(보건학 석사)
- 2014년 2월 : 단국대학교 대학원 구강보건학과(보건학 박사)
- 2010년 3월 ~ 현재 : 대구보건대학교 치기공과 교수

〈관심분야〉 : 구강보건학, CAD/CAM 등