

도재전장관에 사용되는 도재와 합금에 대하여

The Nature of Dental Ceramics and Alloys Used in Metal-Ceramic Systems

서울대학교 치과대학 치과재료학교실

김 철 위

금속-도재(metal-ceramic)에 사용되는 도재

법랑질도재는 결정형의 장석과 석영에 용체를 넣 고 가열하여 무정형의 도재로 만든다음 분말로 하여 여러가지의 색이 나오도록 한 것이다. 이 도재 를 합금과 용융할때 강한 결합을 얻기위하여는 열 팽창계수가 같아야 하며, 금속-도재는 심미성이 좋고 합금주조물에 의하여 보다 강한 유지력을 얻을 수 있는 장점이 있다. 소부용도재(bonded porcelain)는 처음부터 미세한 균열이 생기거나 퍼지지 않도록 방지할수 있어 상당히 큰 힘에도 견딜수 있다. 도재를 합금에 소성하고 냉각시킬때 인장과 압축응력을 방지하기 위하여는 도재의 열팽창계수는 합금보다 약간 적은것이 좋고 도재의 소성과정중에 도재가 불투명 하거나 수용성을 갖지않게 해야한다.

금속-도재의 조성

치과용 도재는 색을 비롯하여 견일성(toughness), 불용해성, 투명성, 강도와 정확한 열팽창계수등을 요구하므로 순수한 것을 사용해야 한다. 치과용도 재는 75~85%의 장석(feldspar)과 12~22%의 석 영 그리고 3~5%의 점토로 구성되어 있고, 도재 의 열팽창계수를 크게하고 합금과 조화를 잘 이루 도록 가성칼리(potash), 소다(soda), 석회(lime) 등 과 소량의 색소를 넣는다. 유리는 실리카와 가성칼 리를 완전히 용해하여 혼합한 것이고, 이보다 낮은 온도에서 용해한것이 도재이므로 투명성은 유리보 다 낮다. 결정형의 장석은 화학적으로 칼슘-알루 미늄-실리케이트($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$)로서 불투명 하고, 회색과 분홍색의 중간색을 나타내며, 1,290°C 에 가열하면 유리처럼 용해되나, 열을 과도히 가하 지 않는한 동글게 뭉쳐지지 않는다. 이 성질은 치 과용도재로서 매우 중요하며, 조작이 간단하고 색

을 첨가하기 쉬운 때문에 장석을 치과용도재 제작 에 이용한다. 장석에는 순수한 운모(mica)와 철이 들어있어 산화철을 형성하여 도재를 변색시키므로 완전히 제거해야 한다. 저온용용도재와 니켈-크롬 계합금을 사용하게 됨에 따라 장석에 산화물의 첨 가제를 넣을수도 있다. 석영은 순수한 수정결정 (pure quartz crystals, SiO_2)이나 철이 들어 있으 므로 역시 완전히 제거하여 변색을 방지해야 한다. 석영은 도재소성온도에서 용해되지 않고 남아 있기 때문에 상당히 미세한것을 사용해야 한다. 점토는 장석에서 용해성 칼슘실리케이트를 제거한 것으로 강가나 하천 바닥에서 볼 수 있다. 파이프점토(pipe clay), 도토(potter's clay)나 소토(fire clay) 등 은 치아색과 비슷하다. 순수한 고령토($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)도 사용하는데 물로 여러번 이물질을 완전히 제거하고, 건조시켜 채로 친다음, 백색분말만을 사용한다. 고령토를 물과 섞으면 점토가 되어 어떤형 태를 줄수 있고, 또 도재의 불투명성도 증가 시킨 다.

백류석(leucite, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$)를 넣어 결정 상을 이루는 경우는 합금과 비슷한 팽창을 얻을수 있다. 금속산화물, 유리나 장석등을 전기로에 넣어 혼합시키고 다시 잘게 부순 분말색소를 소량 넣으면 자연치아와 아주 유사한 색조를 나타낸다. 분홍 색은 크롬-주석이나 크롬-알루미늄, 황색은 인 디움이나 레몬을 주로 사용하는데 상당히 안정된 상아색을 나타낸다. 황갈색은 티타늄 산화물을, 청 색은 코발트염을 사용하여 법랑질 특유의 색을 갖 게한다. 녹색은 구리와 크롬의 산화물을, 갈색은 철이나 니켈을 산화시킨 것이며, 회색은 산화철이 나 백금을 사용한다. 전에는 도재의 형광성을 높이기 위하여 우라늄산화물을 이용하였으나, 방사능

때문에 잘 사용하지 않는다. 주석산화물을 첨가하면 불투명도가 증가된다. 금속-도재는 저온용도재로 주성분은 나트륨-칼슘-알루미늄-실리케이 트유리 (potassium-sodium-aluminosilicate-glasses) 이고, 티타늄, 주석, 질코니움 (ZrO₂) 등의 산화물을 넣어 불투명성을 증가시킨 것이라 할 수 있다.

금속-도재 (metal-ceramic)에 사용되는 합금

도재전장관은 미리 형성된 구조체위에 도재를 용해, 소부시키므로 합금의 용해온도는 도재보다 월등히 높아야 한다. 그러나 고온에서는 합금의 크리프 (creep) 현상이 증가되므로 구조체가 약간이라도 변형되면 적합성은 크게 달라진다. 따라서 도재-합금은 이와같은 변형을 최소화 할 수 있도록 배합 조성되어야 한다. 우수한 합금은 도재가 용해될 때 다른상 (phase)의 침전을 생기게하여 분산강화의 효과를 갖어온다. 도재와 유사한 팽창계수를 갖인 합금을 사용하면 합금과 도재사이의 내부응력 (residual stress)이 없게되므로 비교적 영구적으로 결합된다. 즉 합금과 도재의 조성은 특별히 일치하게 조절해야 한다. 전기로에서 도재를 제거할때는 960℃에서 실온까지 낮아지므로 큰 온도변화를 준다. 이 과정에서 열팽창계수가 서로 다른 도재를 사용하게되면 이때 생긴 응력으로 도재는 탈락된다. 도재-합금은 매우 견고해야 하고, 조금이라도 휘어서는 (flexion)안된다. 도재용합금은 일반 치과용합금 보다 더많은 요구사항이 필요한데, 즉 합금의 열팽창계수는 법랑질과 일치해야 하고, 내부에 발생될 수 있는 모든 응력을 감소시켜야 하며, 강도, 경도나 특히 고온에서 강도가 높아야하고, 높은 탄성율을 갖고 있어야 한다. 이러한 요구사항을 만족시키는 합금이라도 동이나 니켈을 넣으면 녹색으로 변색되므로 사용할수가 없다. 도재와 합금사이의 열팽창 계수를 유사하게 하기 위하여 기본성분외에 금속산화물을 넣는데 귀금속합금에주석산화물 (tin-oxide)을 넣으면 결합력이 증가된다. 만일 합금과 도재간에 동일한 팽창계수를 얻지 못할때는 합금의 팽창계수를 도재보다 약간 크게하면 도재내부에 파절을 일으킬수 있는 인장응력 보다는 압축응력을 갖게 할수있다. 비귀금속합금에 니켈과 크롬을 적당히 섞으면 원하는 정도의 팽창계수를 얻을수 있고, 이때의 크롬산화물은 결합을 이루는 중요한 원소가 된다.

도재-합금의 조성

도재-합금은 금-백금합금에 주석, 인듐이나 철을 혼합하여 사용하거나, 값이 싼 금-팔라듐, 팔라듐-은이나 니켈-크롬 합금을 대용합금으로 사용한다. 여러종류의 합금이 있어 어떤 정확한 기준을 가지고 분류하기는 어렵다. 크게 귀금속계 합금과 비귀금속계 합금으로 분류하며, 또 이 두 종류를 합하여 사용하기도 한다. 귀금속합금은 주로 금, 백금, 팔라듐을 혼합하여 사용하거나 은, 백금과 팔라듐을 함께 사용하기도 한다. 전자에서는 황색을 띄고, 후자는 은색을 나타낸다. 금, 은은 부식과 변색을 방지하고 백금과 팔라듐은 강도와 용해온도를 증가시킨다. 이 합금의 물리적성질 특히 팽창계수를 조절하기 위하여 인듐 (In), 이리듐 (Ir), 주석 (Sn)이나 아연을 소량 넣는다. 은이 주성분인 합금은 1,150~1,250℃ 사이에서, 금이 주성분인 합금은 이보다 낮은 1,125~1,150℃ 사이에서 용해된다.

도재-합금의 분류

치과용 도재-합금은 다음과 같이 분류한다.

● 귀금속 합금계열 (noble-metal alloy systems)

고금합금 (high gold alloys)

1) 금-백금-팔라듐합금

2) 금-백금-탄탈합금

저금합금 (low gold alloys)

3) 금-팔라듐-은 합금

무금합금 (free gold alloys)

4) 팔라듐-은합금

● 비귀금속 합금계열 (base-metal alloy systems)

1) 니켈-크롬합금

2) 코발트-크롬합금

1) 금-백금-팔라듐합금

금, 백금, 팔라듐, 은, 인듐, 일리듐, 아연, 주석과 구리등으로 구성된다. 이 합금의 주성분은 금이고, 백금과 팔라듐은 용해온도와 강도를 증가시키며, 열팽창계수를 감소시킨다. 인듐, 주석, 아연 등을 소량 넣으면 확산현상에 의하여 합금표면에 산화막을 형성하여 합금과 도재 사이에 화학적결합을 갖게하고, 입자가 미세하게되어 합금이 강화된다. 최근 이 합금은 상당히 높은 강도, 인장강도, 경도와 탄성률의 증가를 갖어 왔으나 연신률은 아직도 낮게 나타난다. 도재를 소성할때는 열처리가 되고, 냉각할때는 시효경화 효과를 갖어와 주조용합금에서 보다 경도가 증가된다.

대용합금계열 (alternative alloy systems)

금값이 비싸고 또 금이 84~85% 들어 있는 금-백금-팔라듐합금의 용해온도는 도재와 거의 유사하기 때문에 도재소성후, 합금의 크리프현상이 일어나 구조관의 적합이 크게 낮어지므로 현재 다른 합금으로 대용하려는 경향이 있다. 대용합금은 산화막을 심하게 형성하지 않고, 또 아연이나 인듐산화물이 도재의 확산을 촉진 시키어 도재와 합금간에 원자결합을 유도한다. 그러나 치주조직이 불량하거나 인공치아수가 많을때는 항복강도와 탄성률에 문제가 있다. 즉 크리프현상을 감소시키는 방향으로 지대치를 형성하거나 합금구조물의 형태도 달라져야 한다.

2) 금-백금-탄탈합금

금, 백금이나 팔라듐이 많은 합금은 심미성이 감소되어 회색이나 검정색이 나타난다. 팔라듐을 탄탈(tantalum, Ta)로 대체하여 금과 유사한 광택을 가진 합금을 개발하였는데 Degudent G를 예로 들 수 있다. 팔라듐은 수소와 친화력이 강하여 도재소성시에 혼입되므로 기포를 발생시켜 불투명한 도재가 되게 한다. 이 합금은 교합이 긴밀하여 교합면을 좀더 넓게 원하는 경우 적당하다.

3) 금-팔라듐-은 합금

금 50%, 팔라듐 30%, 은 12%와 인듐과 주석이 8%로 구성되어 있는 합금으로 1972년에 사용되기 시작하였다. 금, 팔라듐의 이원합금에 주석, 인듐을 첨가하여 고용체의 강화를 얻은 것으로 인듐, 주석은 크기가 적고, 원자가 높기 때문에 격자를 서로 반대로 밀어 변형되고 강화된 합금이다. 팔라듐 함량을 높이면 용해온도가 약 40°C 정도 상승되는 결과로 도재를 소성하는 과정에서 크리프현상이 일어나는 현상은 감소된다. 금이나 백금 대신 팔라듐과 은 함량을 높이면, 비중은 25% 정도 낮아지고, 가격도 저하된다. 구조체의 정확도는 제 3형 금합금과 비슷하나 팔라듐이 많은 합금은 수소가스가 흡수될 가능성이 크므로 도재-합금으로는 이상적이지 않다. 은이 많은 경우 도재는 녹색으로 착색된다.

4) 팔라듐-은 합금

팔라듐이 60%, 나머지가 은이고, 그외 주석과 인듐을 넣어 고용체를 형성하여 강화시킨 합금으로 1974년부터 사용하고 있다. 이 합금은 비중이 낮

고 값도 저렴하여 금이나 백금합금에 비하여 상당히 경제적이다. Tuccillo(1977)는 주석이 증가될수록 경도는 기하학적으로 증가된다고 하였는데 경도가 높은것은 도재-합금으로는 바람직 하지 않다. 구조체의 적합성은 제 3형 금합금 보다 낮으며, 은은 도재-합금 사이에 확산현상을 일으켜 도재를 역시 녹색으로 변색시킬 가능성이 있다. 즉 은원자가 도재 내부에 콜로이드상을 이루게 된다. 이러한 은의 확산현상은 소다(sodium)가 많이 들어있는 도재에서는 쉽게 나타난다. 또 팔라듐이 많기 때문에 수소가스가 흡수될 위험성이 높다.

금속-도재의 결합양상 (Nature of the metal-ceramic bond)

금속-도재 (metal-ceramic)의 성공여부는 합금과 도재간의 결합력이 얼마나 강한가에 달려 있으며 충분한 결합력을 갖게하기 위하여는 합금의 조성이나 물리적 성질을 세심히 관찰해야 한다. 합금-도재간의 결합양상에서 중요한것은 합금에 산화물을 형성할수 있는 주석같은 금속원소를 소량넣어 산화물을 형성해야 한다. 합금 산화물과 도재 산화물에 의한 반응이 두 재료사이의 결합을 이루는 기본이 된다. 도재와 합금을 980°C 정도 가온하면 도재 내부는 금속산화막층이 흡수되면서 서로 결합된다. 이것은 화학적 결합으로 매우 강도가 높고, 파절이 되더라도 결합부위가 아닌 도재내부에 생긴다. 비귀금속합금에서는 크롬산화물이, 귀금속합금은 주석, 이리듐등의 산화물이 결합의 역할을 한다. McLean(1973)은 니켈, 크롬이 함유된 비귀금속 합금에서 도재와의 결합력은 산화물을 얼마나 생성할수 있는가에 달려 있다고 하였다. 산화물이 도재 내부로 혼입되는 경우, 도재의 열팽창계수는 감소되어 결합부위에 많은 잔여응력이 발생된다.

또 대기중의 공기를 이용하여 산화시키지 않는 경우도 오히려 도재를 환원시키는 결과가 된다. 이때 합금에 별로 영향을 주지 않으나 도재가 산화되면 회색을 띄게된다. 또 도재-합금의 결합력은 용해된 도재가 얼마나 합금의 표면에 스며드는가에도 달려있다. 대부분 귀금속합금은 이 현상이 잘 일어나 도재와 합금사이의 접촉각(contact angle)이 매우 적게 나타난다. 또 산화된 합금에서도 더 높은 수치로 나타난다. 합금면이 거친경우 결합력은 증가되지 않았고, 매끈할수록 잔여응력도 적게 나타

나 결합력이 높아진다. 합금의 주조면을 매끈하게 하기위한 여러가지 방법이 있으나 아주 미세하고 불규칙한 면들이 나타날수 있기 때문에 불규칙한 부위까지 도재가 완전히 스며들수 있도록해야한다.

비금속속합금의 결합력은 귀금속보다 낮는데 이것은 잔여응력이 많이 남아있기 때문이다. 실제로는 도재와 금속의 열팽창계수가 서로 다르므로 잔여응력이 나타나게될 가능성이 있다. 이 응력은 압축응력으로 나타나는데 이힘이 너무크면 도재를 파절시킨다. 즉 도재와 합금의 팽창계수가 일치하여야 잔여응력이 적게 나타난다. 실제 소성과정중 발생한 산화막이 도재안으로 흡수되면 도재의 팽창계수를 급속히 변화시키고 결과적으로 잔여응력이 나타난다. 두 재료사이의 결합력은 다음의 6 단계로 분류한다.

제 1 단계 :

샌드블라스트를한 거친면은 도재의 기계적 유지에 도움을 준다.

제 2 단계 : 합금표면의 불순물을 제거하기 위하여 진공상태에서 1,000°C로 10분간 가열하는 과정에서 주조체는 어느정도 시효경화되며, 인듐, 주석, 아연등의 원자가 주조체 표면으로 확산되어 산화막을 형성한다.

제 3 단계 : 불투명한 도재를 합금표면에 넓고 얇게 도포하여 서서히 건조시키면, 도재는 주조체 표면에서 수축한다.

제 4 단계 : 도재입자 사이에 초기융합을 일으키는 렌싱(lensing)의 단계이다. 도재는 합금표면에 스며들어 표면장력의 효과가 발생된다. 이 접착력은 반데르 발스(van der Waals)힘으로 설명할 수 있다. 즉 액체의 표면장력은 여기에 접촉되는 물체를 스며들게 하는 것과 큰 관련이 있다는 것으로 고체와 액체가 형성하는 작은 액체상태에 있는 도재가 얼마나 합금표면에 스며들수 있는가를 나타내는 것으로 만일 이때의 각도가 적으면, 도재가 스며드는 현상은 더욱 잘 일어나서, 도재는 완전히 합금표면의 미세한 부위까지 침투되어 어느 정도까지 기계적 결합력을 갖게된다. 더욱 합금안에 들어있던 비귀금

속원자들이 합금표면에 나와 산화막을 형성하여 도재와 화학적 결합도 한다.

제 5 단계 : 도재를 930~960°C의 마지막 소성온도로 올려주는 단계로 도재는 서로 융합되어 기포들을 채우게 되고 수축이 일어나서 주조관을 단단히 조인다. 냉각될때는 합금의 수축이 도재보다 크므로 원래의 크기보다는 작아진다. 즉 도재내부의 합금은 도재보다 빨리 수축되어 도재는 압축응력을받게된다.

제 6 단계 : 범랑질과 상아질도재를 올려주고 가장 강한 융합이 일어나게 하는 단계로 열을가하고 냉각할때 수축이 일어나 도재에 압축응력을 준다. 불투명성 도재에서 마지막 광택도재에 까지 열팽창계수가 순차적으로 달라지는 경우 더욱 강한 도재를 얻게된다.

지금까지 제시한 도재와 합금간의 결합양상은 압축, 화학적, 그리고 기계적인 결합의 3가지로 분류할 수 있다. 그러나 이 세가지 요인에 관한 각각의 정확한 수치나 비율은 아직 완전히 해결되지 않은 상태이다.

1) 기계적 결합

도재의 표면장력에 의하여 합금의 불규칙한 표면에 도재나 끼어서 나타나는 현상으로 제 4, 5 단계가 이에 해당되며 금속표면의 양상, 즉 표면의 오염정도나 거칠은 정도에 따라 큰 영향을 받게된다.

2) 화학적 결합

비귀금속 원자의 확산으로 합금표면에 산화막을 형성하여 도재와 화학적 결합을 하는 현상으로 역시 4, 5단계가 이에 해당된다. 합금에 첨가되는 소량의 원소나 도재의 스며도는 정도에 따라 달라진다.

3) 압축 결합

도재를 융합하고 열을 가할때 일어나는 수축으로 압축응력을 받게되어 도재와 합금이 강하게 결합되는 현상으로 제 5, 6 단계가 이에 해당된다. 금속 주조물의 기하학적인 양상에 따라 또 도재와 금속의 열팽창계수에 의하여 영향을 받는다.