

이온선 혼합법이 도재와 금속의 결합에 미치는 영향에 관한 실험적 연구

경희대학교 치과대학 보철학교실

홍준표 · 우이형 · 최부병

목 차

- I. 서 론
- II. 실험재료 및 방법
- III. 실험성적
- IV. 총괄 및 고안
- V. 결 론
 - 참고 문헌
 - 영문 초록

I. 서 론

치과보철에서 수복방법으로 도재와 금속이 가장 많이 이용되고 있으며 이와같은 보철수복물의 성공을 좌우하는 요소중에서 가장 중요한 것은 이 양자간의 적절한 결합력이다.

지금까지의 연구 보고에 의하면 도재와 금속간의 결합은 주로 기계적, 화학적, van der Waals force 및 도재와 금속의 열팽창 계수의 차이에 의한 압축 결합력등에 의한다고 알려져 왔으나¹⁻⁸⁾, 정확한 기전은 아직도 확실하지 않은 상태이다.

일반적으로 도재와 금속간의 결합에서 금속면에 있는 금속이온이 opaque도재 소성시에 도재내로 이동해서 초박형의 산화층을 통한 opaque 도재와 금속면 사이에서 이온 결합이

발생된다. 이와 같은 산화층을 형성하기 위하여 degassing 과정을 거치게 되는데 비귀금속에서는 산화층의 형성두께를 조절하기 어렵고 과도한 산화층이 형성된 경우에는 오히려 결합력이 떨어지며, 또한 귀금속의 경우에는 주석이나 인디움을 소량 첨가하여 적당한 산화막을 형성 시켜서 결합에 이용한다. 한편 비귀금속합금은 도재 소성시에 자연히 금속 산화물이 발생되므로 degassing 과정을 통해서 산화물을 형성할 필요가 없으며 특히 degassing 전후에 금속 구조체의 적합도가 떨어지기 쉽다고 알려져 있어 이에 관하여, Henning⁹⁾ 및 Wight¹⁰⁾는 degassing은 원자의 재배열을 시키는 것으로 이것으로 인하여 약화된 금속에 의하여 도재축성시에 도재의 수축을 쉽게 발생시킨다고 하였고, Stein과 Kuwata¹¹⁾는 degassing은 도재와 금속의 결합력을 저하시키고 구조물의 적합도를 떨어뜨리기 때문에 하지 않는 것이 유리하다고 하였다.

van der Waals 결합은 양극성 원자간의 인력에 의하여 결합되는 것으로 금속에 어느정도 도재의 젖는 정도가 중요하며 이것은 금속면의 처리에 따라서 달라진다. 기계적 결합은 레진과 부식된 범람질과의 결합과 유사한 것으로 도재용 금속에서는 비교적 적게 일어난다¹²⁾.

Lubovich와 Goodkind¹³⁾는 금합금의 표면

거칠기가 결합력을 증가한다고 하였고, Lavine과 Custer¹⁴⁾는 금합금의 금속 표면을 거칠게 할 경우에 약 13% 정도 결합력이 증가됨을 보고하였고, Hammad¹⁵⁾은 제조회사의 지시보다 약 65°F 높은 온도에서 소성시에 높은 결합력을 보이고 금속에 따라서 표면 처리 방법에 의한 결합력의 차이를 보인다고 하였으나, Shell과 Nielsen¹⁶⁾은 금속 표면을 거칠게 처리한 것이 결합력에 특별한 영향을 주지 않으며 거친 표면이 도재의 젖음을 증가시키므로 결합력이 증가된다고 보고하였으며, Carpenter¹⁷⁾은 표면처리 방법의 차이가 결합력에 미치는 영향은 통계학적으로 유의성이 없었다고 보고하였다.

Winkler¹⁸⁾은 비귀금속의 합금에 모래분사, 초음파 세척, radio frequency glow discharge를 함께 이용한 경우에서 도재와의 높은 결합력을 보인다고 보고하였고, Daftray와 Donovan¹⁹⁾은 통법의 도재 소성시에 비귀금속에서는 결합실패가 발생되었으나 180 Å의 금을 금속표면에 도포한 경우에는 결합력이 증진되고 도재내의 접착실패가 나타났으며 720 Å의 두께로 도포한 경우에는 결합력이 오히려 떨어짐을 확인하였고, 금속 표면에 금을 도포한 경우에 산화물의 형성이 억제됨을 보고하였다.

Moffa²⁰⁾은 두 종류의 비귀금속 합금에 ceramco 도재를 소성할 실험에서 약 13,500-13,900psi의 결합력을 나타내어서 금합금의 경우에서와 유사한 높은 결합력을 보인다고 보고하였으나, McLean²¹⁾은 vita 도재를 이용한 보고에서 비귀금속은 Ni, Cr 산화물에 의한 열팽창 계수의 감소로 인하여 실패가 야기된다고 하여 Moffa등의 결과와는 상반되는 결과를 보고하였고, Wight¹⁰⁾에 의하면 opaque도재를 제조회사의 지시보다 약 80°F 높은 온도에서 소성하면 현저한 결합력의 상승을 보인다고 하였고, Preston²²⁾은 주조후 매물재로 부터 주조체를 분리하고 opaque 도재를 축성하는 과정이 결합력에 미치는 영향이 가장 크고 중요하다고 보고하였다.

Orio²³⁾는 비귀금속 합금에 금합금을 sputtering한 결과 우수한 결합력을 보였고 알루미늄

을 sputtering한 경우에는 결합력의 상승이 없었다고 보고하였으나, 조와 김²⁴⁾은 알루미늄을 도포한 경우에 가장 우수한 결합력을 나타냈음을 보고하였다.

이와 이는²⁵⁾ 금속의 처리 방법의 차이와 소성회수에 따른 금속과 도재 계면에서의 원소의 배열 변화를 보고하였다.

김과 최²⁶⁾는 비귀금속 합금에 여러 조건을 부여한 후에 도재를 소성하여서 이때 양 계면간의 원소의 이동을 보고하였다.

sputtering은 피막의 두께를 일정하게 하기 어렵고 각 원소마다 다른 방법으로 증착을 해야하고 고가의 장비가 필요하므로 이를 임상에 적용하기는 어려운 형편이며, 또한 실험에 사용하는 시편의 형태나 분석 방법에 따라서도 결과가 크게 다르게 나타나는 등 도재와 금속간의 연구에는 어려움이 많은 것으로 알려져 있다²⁷⁾.

최근에는 sputtering의 단점을 보완하기 위하여 이온 주입법이나 이온 혼합법이 개발되어서 이를 이용한 양 금속 또는 금속과 반도체의 결합에 사용되고 있으며 이온주입기술은 재료 표면에 가속된 이온을 주입시키므로 이온이 주입된 부분의 조성과 구조가 변화되어 재료의 기계적, 물리적 성질이 바뀌게 되고 또한 연쇄 충돌 및 radiation enhanced diffusion(RED) 현상에 의해 미세한 석출물 및 합금층을 형성하게 된다고 하며, 내부식, 내마모, 내산화 및 피로 등의 기계적 성질 향상 및 표면개질을 기할 수 있다고 하였다²⁸⁾.

이에 본인은 여러 선학들의 보고에 의하여 도재와 금속간의 결합시에 가장 중요하리라 생각되는 금속과 opaque 도재의 결합에 이온선 혼합법을 이용하여 결합시켜서 다소의 흥미있는 지견을 얻었기에 이에 보고드리는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

1) 실험재료

silicon wafer, SiO₂ 및 Al₂O₃ 기판위에 증착되는 금속 시편은 귀금속 합금인 Classic III.

(Jensen Co.U.S.A.)와 반귀금속 합금인 JP-5(Jensen Co.U.S.A.)와 비귀금속 합금인 Unibond(Jensen Co.U.S.A.)를 사용하였고 silicon wafer는 반도체용 단결정(두께 1 micron, 방향(100))이고 SiO₂는 Corning사(U.S.A.)의 Corning glass #705제품을 사용하였고, Al₂O₃는 wafer형태의 결정 구조를 가진것을 선정 사용하였으며 시편의 크기는 8 mm×8mm의 크기로 제작하였다.

2) 실험방법

a) 금속 시편의 제작

실험 결과의 관찰을 용이하게 하고 이온의 침투를 위하여는 초박형(두께 1000 Å 이내)의 금속 박막 시편이 요구되므로 SiO₂, Al₂O₃ 기판을 초음파 세척기에 의해 세척한 후 각각의 금속을 본 실험을 위하여 제작한 Fig. 1의 진공 증착기(vacuum evaporator)로 진공상태($10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torr)에서 증착시키고, SiO₂ 박막은 silicon 반도체용 wafer를 기판으로 금속편을 증착한 후 위에 도재를 동일한 방법으로 재증착하였다. 증착 두께의 측정은 Talystep(Taylor-Habson Co.U.S.A., resolution 20 Å)으로 조사하였다.

b) 이온선을 이용한 금속과 SiO₂ 계면의 개질

SiO₂두께는 Ar⁺이온이 투과하는 평균거리(Rp)

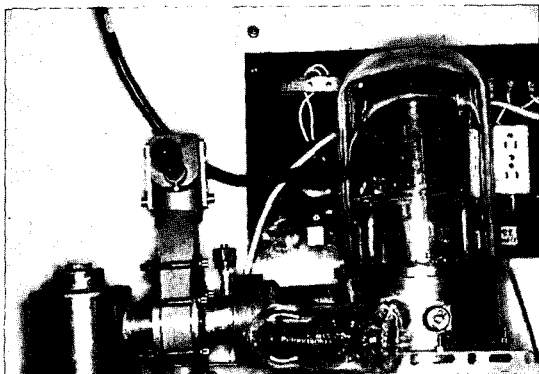


Fig. 1. Vacuum evaporator

또는 최대 vacancy 형성 깊이(Rv)로 증착이 되며, 일반적으로 그 두께는 1000 Å을 넘지 않는 것이 바람직하며 너무 증착 두께가 얇은 경우에는 분석 방법에 따라 분석이 불가능한 경우도 있으므로 약 200~500 Å의 두께가 적당하다.

본 실험에서는 두께를 미리 정하지 않고 증착한 후 Talystep으로 측정하여 두께가 200~500 Å내의 시편만을 선택하였다.

일반적으로 정해진 이온선 가속 전압에 따른 각 물질의 Rp값을 정하여 Rp값과 같은 양을 증착하지만 본 실험에서와 같이 진공 증착을 할 경우에는 두께의 조절이 어려우므로, 미리 진공 증착 한 후에 증착 두께와 유사한 Rp값을 얻기 위한 가속 전압을 TRIM89 code에서 계산하여서 Table 1.과 같은 이온선 가속 전압을 사용하였다²⁸⁾.

이온선 혼합을 위하여 이온선은 불활성 기체인 Ar⁺이온을 매체로 하여 소형의 100keV 선형 가속기(Fig. 2, 3)를 이용하여 얻었고, 이때 사용된 이온 선량은 이온선 혼합법에서 가장 많이 사용되는 양을 선택하였는데 각각 5×10^{15} ions/cm², 1×10^{16} ions/cm²으로 조사하였으며, 이온선 방출과 시편의 예열 온도는 상온에서 이루어지도록 하였다.

c) 계면의 형성 모형

이온선 충격에 의해 박막 합금이 형성되는 과정을 설명하는 모형은 형성과정에 걸리는 시간과 탄성충돌에 의해 전달된 에너지 효과에 따라 다음과 같이 구별된다.

① cascade model : prompt process < 10^{-12} sec

② radiation enhanced diffusion model(R.E.D.) : delayed process > 10^{-12} sec

③ chemical heat of a alloy formation model(mixing enthalpy) : whole period

이온이 고체 원자와 충돌할때 A와 B 박막의 경계면 또는 이온이 지나는 전 경로에서 탄성 충돌에 의해 표적원자가 recoil하게되며(< 10^{-12} sec) 이와같은 recoil 과정이 연쇄적으로 일어나 A와 B 박막의 경계면에서 두 원자들이 상

Table 1. Experimental conditions for the ion beam mixing

Added layer	Substrate	Thickness (Å)	Rp(*)	Acceleration Voltage
Au	SiO ₂	250	280	50 KeV
Pd	SiO ₂	320	300	50 KeV
Ni-Cr	SiO ₂	100	150	20 KeV
SiO ₂	Au	50	80	20 KeV
SiO ₂	Pd	160	210	20 KeV
SiO ₂	Ni-Cr	100	150	20 KeV
Au	Al ₂ O ₃	150	130	20 KeV

* Rp: Vertically penetrated rmean distance

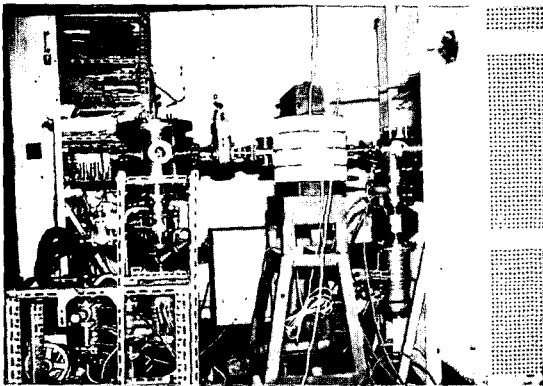


Fig. 2. Linear accelerator

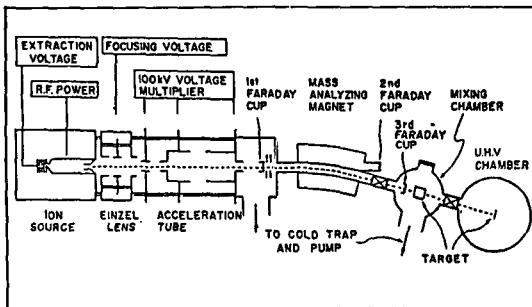


Fig. 3. Block diagram of the linear accelerator

호 섞여 합금을 형성하게 된다. 이런 과정을 cascade recoil mixing이라 하고, 경계면 사이에서 이온 충격을 받은 원자는 본래 격자의 위치를 이탈하게 되고 그 자리는 비게 된다. 이때 이것을 vacancy라 하며 충격을 받은 다른

원자들은 이 자리에 위치하여 안정화된 상태를 유지하려 한다. 이와같이 혼합되는 과정을 RED라 부르며, 그 이외에 짧은 순간(10^{-12} sec) 동안에 받은 열에너지는 다른 형태의 화합물을 형성하게 되는데 열역학적인 면에서 화학적인 열교환이 일어나게 되어 특정한 상만이 형성되게 된다. 이를 고려하는 것을 thermal spike mixing(③)의 과정이라 하고 이때 금속 영역의 온도는 500~1,000K까지 상승하게 된다.

본 실험에서 Pd와 SiO₂시편에서 Rp보다 증착 두께가 두꺼우나 앞의 RED의 과정에 의해 SiO₂ 분자로 부터 Pd내의 vacancy로 이온의 전위가 일어날 것을 예상하여 50KeV로 시행하였으며, Ni-Cr과 SiO₂, SiO₂와 Pd, SiO₂와 Ni-Cr의 시편에서는 10KeV정도의 가속 전압이 필요로 하나 가속 전압이 10KeV인 경우 sputtering 효과가 가장 크게 발생되므로 증착된 박막이 이온선 혼합 효과보다 파괴가 더 많이 일어나게 되므로 본 실험의 취지에 상반되어 20KeV로 시행하였다.

d) 금속과 SiO₂ 계면의 분석

이온선에 의해 형성된 박막합금의 성분을 분석하기 위해 ESCA(electron spectroscopy of chemical analysis)(Fig. 4)를 이용하였고 표면의 증착 상태를 조사하기 위해 주사전자현미경과 광학 현미경을 이용하였으며, 계면사이의

접착강도를 측정하기 위하여 scratch testing machine(Fig.5, 6)을 이용하여 층밀리기에 의한 전단응력을 측정하였으며, 그리고 경도 분석에서 micro Vickers hardness tester (Shimadzu Seisukusho Co.Japan)를 이용하였다.

III. 연구성적

1) 증착표면의 관찰

표면의 분석을 위해서는 표면 형태 즉, 표면 거칠기가 매우 중요하다. Photo. 1, 2는 거친 도재 기판위에 Pd를 증착하여 혼합하여 본 계

면과 표면의 형태로 증착이 잘 되지 않은 것과 이온에 의해 조사된 곳을 보여주고 있다. 한편 Photo. 3, 4는 진공 증착에 의하여 SiO_2 , Al_2O_3 위에 Au, Pd를 각각 증착한 것으로 SiO_2 의 경우 미세하게 고른 표면을 보여주나 Al_2O_3 의 경우 매우 거친 모양으로 증착되어 본실험의 시료로는 적합지 않음을 알 수 있었다.

2) micro Vickers hardness test와 층밀리기 실험(scratch test)

혼합이 이루어진 계면의 강도 증가를 조사하기 위하여 micro Vickers hardness tester를 이용하여 각각 15g, 200g의 하중을 15초간 가

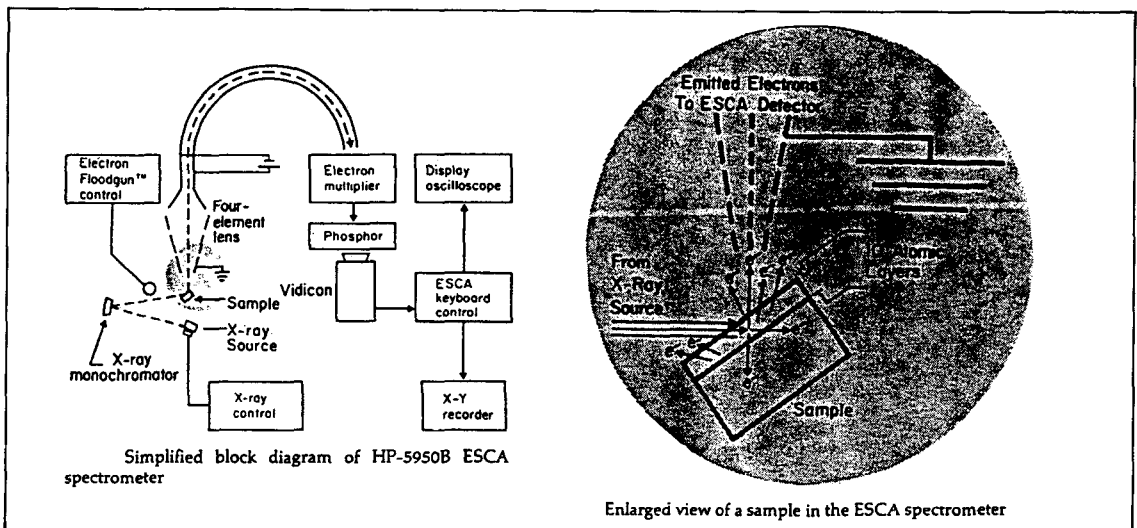


Fig. 4. Block diagram of ESCA spectrometer.

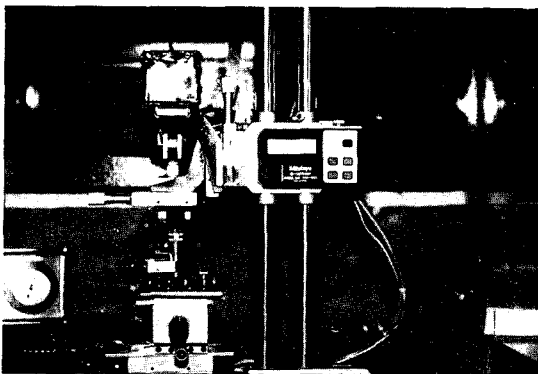


Fig. 5. Scratch tester

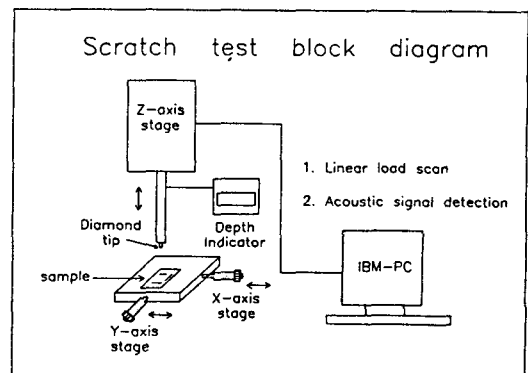


Fig. 6. Block diagram of scratch tester

하여 파절된 부분의 대각선 길이를 계측하여 강도를 측정하였다. Au와 SiO₂ 계면의 경우 선량에 따라 각각 48.29, 69.54, 567.6으로 10 배 이상의 가장 큰 증가를 보여주고 있다. 한편 Ni-Cr의 경우 가장 작은 변화(1.1배)를 보여 주고 Pd의 경우 1.6배 정도의 강도 증가를 보여주었다. 반면 SiO₂와 Pd의 경우 혼합 이온선량이 5×10¹⁵ions/cm²인 경우 거의 2배의 강도 증가를 보여 주었다(Photo. 5-a, b, c, d) (Table 2).

박막간의 결합력의 차이는 대각선 모양의 압흔 주위에 발생하는 균열의 형태로서도 강도 즉 결합력의 차이를 비교할 수 있었다^{29,30}. 이온선 혼합이 적은 경우에는 결합력이 저하되어 상층의 압흔은 각각의 point angle에서 중심으로 부터 방사형으로 균열이 발생되었으나 이온선 혼합이 충분히 이루어진 경우에는 각각의 point angle로 부터의 균열의 형성없이 각변에 평행한 주름이 형성되었다(Photo. 5-c, d).

그리고 층밀리기에 의한 전단 응력을 측정하여 계면의 접착력을 상대적으로 측정하기 위하여 일정하게 부하(0-1kg)를 증가시키며 3mm 까지 scratch를 가하여 전단의 변화에 의한 음

향신호를 증폭하여 컴퓨터의 고분해능 장치를 이용하여 분석한 결과 이온선 혼합을 하지 않은 시편보다 이온선 혼합을 한 시편이 큰 하중에서 음향 신호가 발생되어 모든 시편에서 이온선 혼합후 결합강도가 증가됨을 나타내었다(Photo. 6, 7). 접착력이 좋지 않은 경우 증착된 표면층에서만 scratch가 시작되어 원형무늬의 형태로 조직이 파괴되었으며, 부하가 늘어나 계면을 통과하게 되면서 원형 무늬의 반경은 줄어 들고 기판표면의 파괴가 시작되었다. 그러나 접착력이 향상된 경우 원형 무늬는 잘 발생되지 않았고 주사되는 방향으로의 stream만 보였다(Photo. 8-a, b, c, d, e, f, g). 한편 SiO₂와 금속간의 경우 원형 무늬 형태는 리본 형태로 바뀌며 날카롭게 scratch되었다(Photo. 8-j, k).

3) 상변태 조사(phase change analysis)

실제로 계면에서 혼합이 일어나 다른 화합물의 생성 여부를 조사하기 위하여 Au와 SiO₂ 시료의 ESCA를 초고진공(10⁻¹⁰ Torr) 상태에서 조사하였다. Fig.7은 ESCA를 측정하기 전

Table 2. The results of micro Vickers hardness test

No.	Sample	Type	Magnification	15g	200g	length	hardness
1.	Ni-Cr/SiO ₂	Um	1,000	☆	☉	28.5	457
2.	Ni-Cr/SiO ₂	5x10 ¹⁵	400	☆	☉	27.5	490
3.	Ni-Cr/SiO ₂	1x10 ¹⁶	1,000	☆	☉	27	509
4.	Pd/SiO ₂	Um	1,000	☆	☉	24.0(8.0)	644(434.6)
5.	Pd/SiO ₂	5x10 ¹⁵	1,000	☆	☉	24.0(6.5)	644(658.4)
6.	Pd/SiO ₂	1x10 ¹⁶	1,000	☆	☉	24.0(6.0)	644(772.7)
7.	Au/SiO ₂	Um	1,000	☆	☉	27.0(25.0)	644(48.3)
8.	Au/SiO ₂	5x10 ¹⁵	1,000	☉	☉	27.0(18.0)	509(69.5)
9.	Au/SiO ₂	1x10 ¹⁶	1,000	☉	☉	27.0(7.0)	509(567.6)
10.	SiO ₂ /Pd	Um	1,000	☉	☉	22.0(7.0)	766(567.6)
11.	SiO ₂ /Pd	5x10 ¹⁵	1,000	☉	☉	22.0(5.0)	766(1112)

☉ : broken

☆ : unbroken

() : 15g load

um : unmixed

의 spectrum으로 산소, 탄소 peak이 존재하는 것은 표면의 오염에 의하여 발생되었다. 이 오염물질을 제거하기 위하여 sputtering(30초)을 통하여 산화층을 제거하고 얻은 spectrum (Fig. 8)으로 Au의 고유 값인 Au4f5/2(87.5 eV)와 Au4f7/2(84eV) peak가 보임으로 Au층의 존재를 확인하였으며 계면에서의 signal을 보면 Si, O peak의 강도가 점점 증가하며, Au의 peak가 이동하여 새로운 peak가 형성되는데 이는 새로운 상의 생성을 명확히 확인시키는 spectrum이다(Fig. 9). 이를 더 확대하여 본 Fig. 10에서는 Au peak의 이동이 결합에너지가 큰쪽과 작은쪽으로 동시에 발생하는 데 높은 에너지는 더욱 안정된 Au와 산소의 결합이고 낮은쪽은 Au와 Si의 결합을 나타낸다.

Ni-Cr기판위에 SiO₂를 증착한 시편의 표면

에서는 Si 및 O와 또 다른 O와 C의 peak가 나타났다(Fig. 11). 이는 앞서 Au를 증착한 시편의 표면과 같이 표면의 오염에 의한 것이다. sputtering을 시행한 후 계면에서는 기판

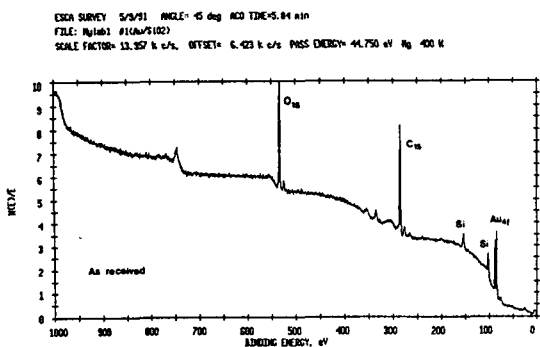


Fig. 7. ESCA survey scan of ion beam mixed Au/Silica sample surface.

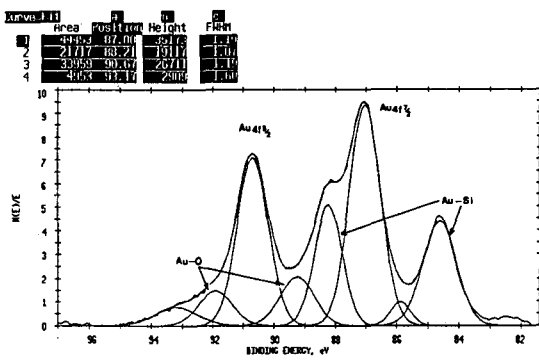


Fig. 10. ESCA survey scan of the enlarged view of the high peak area in fig. 17.

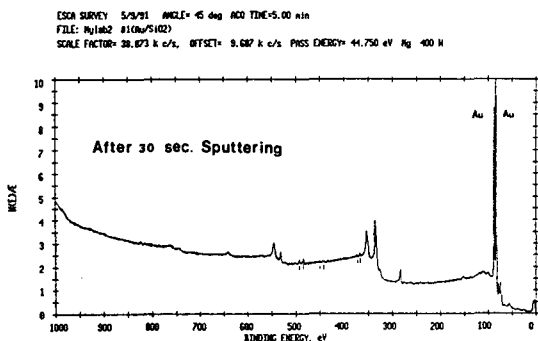


Fig. 8. ESCA survey scan of ion beam mixed Au/Silica sample after 30 sec. sputtering

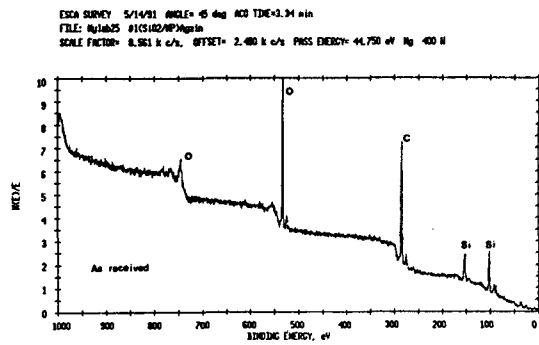


Fig. 11. ESCA survey scan of ion beam mixed SiO₂/Ni-Cr sample on the surface.

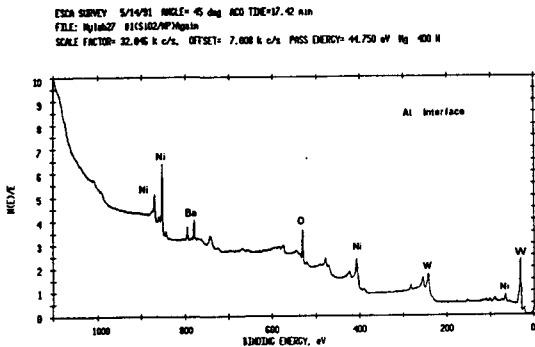


Fig. 12. ESCA survey scan of ion beam mixed SiO₂/Ni-Cr sample at the interface.

의 주성분인 Ni와 O, Ba, W가 동시에 발생되었다(Fig. 12). 이들중 Ba와 W는 corning glass의 미세 성분이 계면까지 침투된 것이며 O는 SiO₂중의 O가 침투된 것이다. 이를 확대하여 본 결과 Fig. 13에서와 같이 O가 약 12%정도 Ni-Cr과 결합하였음을 나타내었다.

IV. 총괄 및 고안

도재와 금속을 이용한 보철물의 파절은 여러 가지 원인에 의하여 발생되며, 도재와 금속의 접합의 실패나, 열팽창 계수의 차이, 기공과정 및 설계의 잘못, 교합의 부조화나 과도한 충격이나 또는 이들의 복합적인 작용등을 생각할 수 있다.

도재와 금속의 결합기전은 van der Waals, 기계적 결합, 화학적 결합등이다. 모든 결합은 도재가 금속 표면에 잘 sintering이 되어야 한다. 도재의 젖음이 잘되기 위하여는 McLean은 opaque 도재를 제조회사의 지시보다 약 20°F 높은 온도에서 초기 opaque 도재 소성을 하는 것이 좋다고 하였다³³⁾.

여러 결합에 관한 기전중에서 가장 인정 받는 것은 화학적 결합이다. 이것은 도재가 금속과의 계면에서 부분적으로 용해되어서 금속산화물로 포화되는 것이다. 금속산화물과 포화도재간의 열역학적인 균형이 이루어지는 것을 말한다. 금속산화물이 금속에 포화되어서 금속산화물과 금속간의 계면에 열역학적인 균형을 이루게 된다. 결과적으로 산화층을 통해서 금

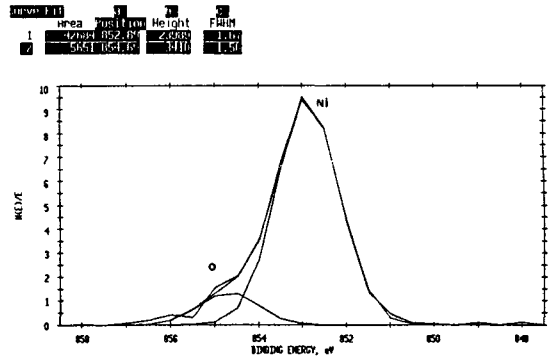


Fig. 13. ESCA survey scan of the enlarged view of the high peak area in fig. 20.

속과 도재가 계속적인 전자적 구조가 형성되어서 도재와 금속간의 화학적인 안정이 이루어진다.

또한 McLean²¹⁾과 Philips³⁴⁾ 의하면 기계적인 결합이 도재와 금속의 결합력을 증진시킨다고 하였다. 이는 금속 표면의 거칠음에 의하는 것인데 너무 거친 경우에는 그것이 기포로 작용해서 결합력을 떨어뜨리는 수가 있다. 즉 금속 표면의 거칠기의 정도를 정확하게 판정하기가 곤란하다.

van der Waals force는 O'Brien과 Ryge³⁵⁾에 의하면 도재와 금속간의 접촉 각도에 의하는 것으로 설명하였다. 이들은 이론적으로 충분한 결합력을 보이는 것으로 나타났고 산화층이 있는 경우에 젖음에 의하여 결합력이 증가되는 것으로 나타났다.

화학적 결합은 우선 금속에 부착 산화물이 형성되고, 형성된 산화물이 도재에 포화되는 것이 화학적 결합의 기전이다.

즉 이를 위하여 degassing이 필요하지만 이것이 과도하게 되는 경우에는 오히려 결합력을 저하시킨다. 열과 기계적인 적합성의 문제점이 화학적 결합이 극복해준다. 이 열과 기계적인 결합을 별개로 설명하기도 하지만 함께 설명을 하기도 한다. 이런 적합성의 불일치가 도재 소성후의 부적합으로 나타날 수 있으며 이는 금속과 도재간의 열팽창 계수의 불일치에 의한다. 도재와 금속간의 상호작용에 대한 정확한 이론이 없기 때문에 도재와 금속간의 적합성에 관한 측정을 위한 조사 방법을 사용하

고 있다. 예를 들면, 도재 소성후의 변형의 측정, 다양한 결합력에 관한 실험, 도재 접착 검사, 잔여 응력 분석에 관한 여러가지 방법이 있다. 일반적으로 예견되는 소견과 측정후의 결과가 같은 경우는 거의 없으나 여러가지 복합된 문제점이 있으므로 이는 그리 놀라운 현상은 아니다.

본 연구에서는 모든 시편에서 degassing을 시행하지 않았는데 이는 이혼선 혼합법만의 효과를 확인하기 위하였으며 또한 도재 소성시에 자연히 산화막이 형성되고 degassing은 Henning⁹⁾에 의하면 원자의 재배열을 시키는 것으로 이것으로 인하여 약화된 금속에 도재 소성후에 도재의 변형이 나타난다고 하였고 Seghi³⁶⁾는 feldspathic porcelain의 굴절 강도의 증가를 위하여 이온 교환을 통하여 우수한 결과를 얻었다고 보고하였다.

McLean³⁷⁾은 도재와 금속간의 이온을 결합시켜서 즉, 원소의 이동으로 결합력이 최고 130%까지 증가 시킬 수 있다고 하였으나 이를 위하여는 장비와 많은 시간이 필요하므로 임상에서 사용하기는 어렵다고 하였다.

Yamamoto³⁸⁾는 도재와 금속간의 결합력을 이루는 것 중에서 50%이상이 화학적 결합에 의한 것을 보고하였고 이를 위하여 여러 금속면 처리에 따른 영향을 평가하였고 또한 기계적 결합을 위하여 표면 처리 효과를 비교 분석하였으며, 이 방법을 다른 실험 방법에도 도입해서 상호 비교할 필요가 있을 것으로 사료된다.

귀금속 합금의 경우에는 산화막이 우수한 결합력을 보임을 보고 되었고 O'Brien과 Ryge³⁹⁾은 산화막의 효과를 수치적으로 보고하였고 Nally⁴⁰⁾, von Radnoth와 Lautenschlager⁴¹⁾는 주석과 인디움이 도재 소성시에 금속으로부터 도재로 용해되어 들어가는 것으로 결합력의 증가를 구명하였다. 그러나, 비귀금속의 경우에는 접착력에 산화막이 역할을 하지만 크롬 산화물과 니켈산화물이 도재소성시에 도재로 용해되어 들어가서 역효과를 발생시키는 것으로 보고하였다.

McLean과 Sced⁴²⁾는 도재에 크롬산화물의 증가에 따른 시편의 열팽창계수의 저하를 보고

하였다. 이러한 실험의 근거로 이는 산화물의 도재내로의 유입으로 인하여 도재 소성후 냉각 과정에서 잔여 압축응력이 높은 상태로 존재하여서 결국은 도재의 파절을 가져오는 것으로 보고하였다.

Moffa²⁰⁾은 다른 크롬 함유의 비금속으로 실험한 결과 Vickery와 Badinelli⁴³⁾의 계산에 근거하여 산화층의 존재는 압축 결합에 의하여 결합력이 증가된다고 하였다. 그러나 Moffa 등의 결합력 실험은 Anthony⁴⁴⁾의 pull-through와 유사한 방법을 사용하였다.

O'Brien⁴⁵⁾은 귀금속의 경우에는 접착실패가 많고 비귀금속의 경우에는 결합실패가 많다고 하였으며 비귀금속의 Ni도재의 접촉각은 약 80-100도이고 금함량이 높은 귀금속에서는 약 45-55도로서, 즉, 귀금속의 경우에 결합력이 떨어진다고 하였다.

Fairhurst와 Anusavice⁴⁶⁾는 3종류의 금속과 2종류의 도재를 이용해서 금속과 도재계면의 관계를 연구한바 Cr이 많이 존재하는 부위에는 계면이 좋지 않았고 Ni의 함량이 떨어졌으며 Ni이 풍부한 부위에는 보다 균일한 상을 보인다고 보고하였고, 이는 산화물과 금속 계면에서의 화학적 결합을 요구한다. 그리고 이런 결합은 금속원소가 합금에 금속 결합으로, 그리고 산화물에는 이온 및 공유 결합으로 발생되는 것으로 이 부위를 이행부라고 하고 이 부위의 유지는 adjourning phase와 함께 화학적 평형에 의하여 이루어진다. 산화층에 금속이 존재한다면 이는 그 층에 강하게 포함되어 지고 적절한 이행부로서 화학적 결합이 강하게 되고 또한 화학적 평형을 유지하게 된다. 계면에서의 화학적 평형이란 국소적이고 갑작스런 화학적 전위가 발생하지 않음을 의미한다. 그러나 adjourning phase에서 약간의 화학적 평형의 깨짐이 존재하거나 발생할 수가 있으나 그러나 이것이 결합력을 낮추지는 않았다고 하였다.

Williams⁴⁷⁾은 Be이 함유된 비귀금속은 preoxidation없이 높은 결합력을 보였고, preoxidation을 한 경우에는 결합력이 떨어졌음을 보고하였고, Williams⁴⁸⁾은 도재와 공

기간의 이온 이동으로 더욱 강한 도재를 형성한다고 하였다.

Derand⁴⁹⁾는 도재와 금속 수복물의 결합과정에서 가장 중요한 것은 금속 산화물과 도재간의 화학적 반응이고, 또하나의 기전은 발생될 것으로 예상되는 압축 유지력이며, 도재의 열 팽창 계수는 금속보다 약간 작아서 도재 냉각 후에 도재내에 압축 응력을 부여한다고 보고하였다.

Moffa⁵⁰⁾에 의하면 도재와 금속의 결합에는 두가지의 문제점이 있다고 하였다. 즉 도재 축성시의 금속의 변형과 특히, 비귀금속의 경우 산화막의 조절등이며, 이를 해결하기 위하여는 낮은 온도에서 소성이 가능한 도재를 이용하는 방법으로서 이 경우에는 과도한 산화막의 형성을 억제할 수 있고, 금속의 sag 또는 creep을 억제시킬 수 있다고 보고하였다.

Bagby⁵¹⁾은 도재와 금속의 결합력을 측정하는 방법으로는 shear test, tension, three-, and four-point bending등을 이용하여 산화막 형성 방법의 차이나 금속 표면 처리 방법의 차이가 도재와 금속간의 결합에 미치는 영향에 관하여 연구보고하였다.

McLean³⁷⁾은 결합력을 분석하기 위한 방법이 너무 다양하고 상호 비교할 수 없는 여러 조건에서 시행한 관계로 이를 상호 비교하기가 곤란하고 시편이 대부분 치아 형태와 다른 조건이므로 이를 임상에 직접 적용하기는 어렵다고 하였다.

본 연구에서는 선학들의 연구와는 다른 scratch test를 처음으로 사용하였으며 사용된 시편은 초박형의 시편이므로 본 실험에서는 정밀한 결합력을 측정하기 위하여는 선학들의 방법으로는 정확하게 측정이 곤란하여 박면을 scratch하여서 이때 발생하는 파절을 현미경으로 관찰하고 그 결과를 컴퓨터로 분석하였다.

Ni-Cr과 SiO₂ 계면에서는 이온선 혼합에 관계없이 주사전자현미경 및 광학 현미경 사진상에서 큰 차이가 없었고 이는 micro Vickers hardness 실험 결과에 나타난바와 같이 결합력의 변화가 거의 없었음을 보여 비귀금속에서는 이온선 혼합이 결합력의 증가를 이루지 못

함을 보여주는 것으로 사료된다. 그러나 비귀금속의 경우는 다른 금속에 비하여 높은 경도를 나타내므로 이온선량의 크기를 증가하여 실험 필요가 있을 것으로 사료된다(Photo. 8-a, b).

Pd와 SiO₂ 시편에서는 이온선 혼합 전후를 비교했을때 혼합전과 선량이 5×10^{15} ions/cm²인 경우에는 변화가 확실히 구별하기는 어려우나 선량이 1×10^{16} ions/cm²인 경우에는 큰 변화가 있어서 원형의 무늬가 확실히 작아졌음을 알 수 있었다(Photo. 8-c, d, e).

Au와 SiO₂ 시편의 경우에도 이온선 혼합전 후 비교시에 확실히 혼합 전보다 5×10^{15} ions/cm²에서 원형무늬가 적어졌으며(Photo. 8-f, g), Au와 Al₂O₃ 시편에 대한 주사 전자 현미경 사진상에서 원형무늬를 확대해본 결과 혼합전인 경우 확실히 떨어진 원형의 파절이 명확하지만 혼합후에는 (선량 1×10^{16} ions/cm²)에서는 주위와 명확하게 구분되지 않으므로 더 결합력이 양호한 것으로 사료된다(Photo. 8-h, i).

SiO₂와 Au 시편에서는 원형무늬는 나타나지 않았고 리본형의 무늬로 나타났다. 이때 리본 형태는 끝이 이온선 혼합전에서는 매우 날카로운 양상을 띄나 이온선 혼합후에서는 그 끝이 무딘 형태를 보이며 전체적으로 scratch된 양도 적어서 혼합후에 결합력이 증가된 양상을 보였다(Photo. 8-j, k).

또한 원소의 이동 상황을 확인하기 위하여 ESCA(Electron spectroscopy for chemical analysis)를 이용하였는데 이는 주로 표면의 원소의 분포상황을 확인하는 방법으로서 선학들은 주로 파절 후의 시편에 이 방법을 사용하였다.

그러나 이 경우에는 계면에서만 성분 분석만이 가능하므로 본 연구에서는 깊이에 따른 원소의 이동을 확인하기 위하여 박막 표면으로부터 sputtering에 의하여 각층을 파괴시키면서 이때 나타나는 각각의 원소의 이동상황을 분석 확인한바 30초간 sputtering한 경우에는 Au만 확인되었고 계면에서는 비로소 Si와 O의 peak가 나타났다. 이를 종합하면 이온선

혼합시 back scattering에 의한 기저층 원소가 증착된 부위로의 이동되는 양이 적었다는 선택들의 보고와 유사하였다^{42,43}).

본연구에서는 일반적으로 도재와 금속계면의 원소이동에 관한 분석방법인 EPMA를 사용하지 않았는데 이는 원소의 이동만을 확인할 수 있으나 화합물의 존재는 확인할 수 없으므로 이의 확인이 가능한 ESCA를 이용하였다.

본연구에서는 금속에 opaque 도재를 증착하지 않고 SiO₂나 Al₂O₃를 사용하였는데 이는 opaque 도재 성분의 대부분을 이것이 차지하고 있으며 opaque 도재를 증착해 본 결과 각 성분의 물리적 특성의 차이에 의하여 분리 증착내지는 확실한 증착을 얻을 수 없었으므로 주성분만을 이용하였다. 앞으로 증착기의 개발을 통하여 opaque 도재를 증착할 수 있는 방법에 관한 연구가 계속 진행되어야 하리라 사료된다.

특히 sputtering을 이용하는 경우에는 이온원에 따른 방법이 다양화해야하는 문제점이 있다⁵²).

성공적인 도재와 금속 수복물은 강도와 결합력에 달려있다고 해도 과언은 아니다. 결합력은 합금의 조성, 도재의 종류, 소성전 금속 처리 방법, 소성후의 냉각 방법과 결합력 측정 방법에 따라서 영향을 받는다.

금속과 도재의 결합은 여러 요소에 의하여 영향을 미치는데 가장 중요한 것은 금속 표면에 형성되는 산화막에 의한다. 귀금속인 경우에는 인디움이나 주석을 첨가해서 산화물을 형성하고 비귀금속은 산화물의 형성이 너무 많이 된다. 그래서 결합이 실패하는 경우도 있다. 시중에 유통되는 도재용 접착제를 이용해서 실험한 결과 특별한 효과가 없었다⁵³).

적절한 결합력은 금속면의 금속이온이 opaque 도재내로 이동해서 초박형의 산화층을 통한 opaque 도재와 금속면 사이에서 이온 결합이 생긴다. 비귀금속의 금속면에 생기는 과도한 산화물이 결합력을 저하시키므로 금속 표면에 과도한 산화막을 제거하고 금속 표면에 금을 전기적으로 도포해서 결합력을 증진시킬 수 있다. Daftray와 Donovan¹⁹)은 통법의

도재 소성시에 비귀금속에서는 결합실패가 나타났으나 180Å의 금을 도포한 경우에는 결합력이 증진되고 도재내의 접착실패가 나타났다. 720Å으로 도포한 경우에는 결합력이 떨어지고 접착실패가 나타났고 금 도포가 산화물의 형성을 억제함을 보고하였다¹⁹).

조와 김²³)은 결합력의 증가를 위하여 도재 축조 전에 금속면에 sputtering을 이용하여 금을 도포한 후에 소성을 한 결과 결합력이 증가되었다고 보고하였다.

이런 연구들은 금속 표면의 원소와 도재 성분간의 직접적인 이온의 이동이 어려워서 시행한 결과로서 결합력이 증가됨을 증명하였다.

본 연구는 sputtering을 이용해서 금속 표면에 opaque 도재를 진공 상태에서 올리는 방법을 이용해서 우선 도재를 증착한 후에 이온선 혼합법을 이용해서 금속과 도재간의 이온의 강제적인 이동을 통해서 결합력을 증가시킬 수 있음을 증명하였다.

이는 지금까지의 도재 결합력 증진을 위한 방법과는 전혀 다른 방법으로 비교적 특수한 장비의 도움이 없이 결합력의 증가를 볼 수 있었다.

또한 금속과 도재의 결합을 위하여는 고온이 필요한데 이때 상호 용해도의 차이에 따른 여러 문제점이 있으나 이온선 혼합법을 이용하면 용해도에 구애받지 않으므로 더욱 강한 결합력을 이룰수 있는 것으로 사료되며 이상의 연구를 기초로 통법에 따른 도재 소성후의 결합력의 변화에 관한 관찰이 필요하리라 사료된다.

이온선 혼합법에 의한 박막합금이 형성되는 과정을 기술하면 다음과 같다.

빠른 속도로 운동을 하고 있는 이온이 물질 내부에 주입되면 이온과 전자가 탄성 충돌을 하여 이온의 속도가 줄어들게 되어 결국은 정지하게 된다. 이때 100KeV의 Ne⁺의 이온이 도달하는 거리는 100nm정도인데 Ne⁺의 속도가 10⁷cm/sec정도이므로 10⁻¹²sec이내에서 정지하게 된다. 이 과정을 열역학적인 면과 역학적인 면에서 기술하면 다음과 같다. 역학적인 면에서 보면 이온과 원자의 탄성 충돌에 의해 원자들이 격자점에서 이탈되어서 bulk속으로

이동하게 되며 동시에 연쇄충돌을 일으켜서 cascade영역을 형성하게 된다. 한편 원자에게 전이된 에너지가 큰 경우에 cascade 영역(1000-2000 atoms)에 defect(interstitial or vacancy)를 형성시키는데 이 defect는 이동성이 강하여 radiation enhanced diffusion (RED)이나, radiation enhanced segregation을 형성시킨다. 그리고 열역학적인 측면에서 보면 cascade영역에 전달되었던 에너지가 10^{-12} sec이내에 주위의 lattice 원자들과 열평형을 이루므로 초급냉현상(10^{13} K/sec)을 일으키게 된다. 재래적인 vapor quenching(10^{10} K/sec)이나 splat cooling(10^6 K/sec)에 비해 급냉속도가 월등히 크므로 과포화 고용체 및 불용성 고용체의 합금이 형성된다. 그리고 이온의 입사에너지와 선량을 자유자재로 바꿀 수 있으므로 혼합층의 두께나 계면에서의 혼합농도를 조절할 수 있어서 젓음, 연성, 강도 특성이 뛰어난 복합재료를 제조할 수 있다⁵²⁻⁶⁰.

이온주입기술은 재료 표면에 가속된 이온을 주입시키면 이온이 주입된 부분의 조성과 구조가 변화되어 재료의 기계적, 물리적 성질이 바뀌게 되며 또한 연쇄충돌 및 radiation enhanced diffusion(RED)현상에 의해 미세한 석출물 및 합금층을 형성하게 된다. 따라서 내부식, 내마모, 내산화 및 피로 등의 기계적 성질 향상 및 표면개질을 기할 수 있다. 그러나 본 방법은 고선속이 요구되며 sputtering 현상으로 이온주입법의 장점을 살려서 표면 합금층의 형성을 위하여 이온선 혼합법이 1980년대 부터 각광을 받고 있다^{52,54-56}.

본 연구는 opaque도재를 sputtering으로 금속 표면에 증착을 시킨 후에 이온 혼합법으로 이들 양 재료간의 원소의 이동을 통해서 결합의 상승을 볼 수 있었던 바 이 방법을 더욱 개발하면 임상에서도 쉽게 결합 증가를 도모할 수 있을 것으로 사료되며 이와 더불어 여러 요소와의 상호 관계에 관한 연구와 분석이 필요하리라 사료된다.

V. 결 론

이온선 혼합법은 가속화된 불활성 기체를 사용하여 양 물질간의 계면에서 경제적인 원자간의 이동을 시키므로서 새로운 합금을 제작하기 위하여 사용하는 방법으로서 본 연구는 도재와 금속간의 결합력의 변화를 측정하기 위하여 도재용 귀금속, 반 귀금속 및 비귀금속 합금을 이용하여 각 금속시편에 opaque도재의 주성분인 SiO_2 와 Al_2O_3 를 진공증착 하고 이온선 혼합법에 의하여 계면을 개질한 후 광학 현미경 및 주사전자현미경 사진과, scratch test, micro Vickers hardness test, ESCA(electron spectroscopy of chemical analysis) 등을 통하여 도재와 금속간의 결합 관계를 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 주사전자현미경 및 광학 현미경 사진 상에서 이온선 조사가 이루어진 시편에서는 이온선 혼합이 이루어진 흔적이 나타남을 확인하였다.

2. micro Vickers hardness test와 scratch test의 결과, 귀금속과 반 귀금속에서는 이온선 혼합을 한 시편이 혼합하지 않은 시편보다 도재와 금속간의 현저한 결합 강도의 증가를 보였으나, 비귀금속에서는 도재와 금속간의 현저한 결합 강도의 증가를 보이지 않았다.

3. scratch test 결과 이온선 결합을 한 시편이 혼합을 하지 않은 시편보다 도재와 금속간에 높은 전단응력을 보였다.

4. ESCA분석에서 SiO_2 기판에 Au를 증착하고 이온선 혼합후 시행한 시편에서는 Au-O 및 Au-Si의 화합물이 발생되어 Au peak의 이동이 결합에너지가 큰 쪽과 작은 쪽에서 동시에 발생되었고, Ni-Cr 기판위에 SiO_2 를 증착하고 이온선 혼합을 시행한 시편에서는 증착된 SiO_2 로부터 이동한 산소와 계면에 존재하는 Ni중 12%가 결합하였다.

REFERENCES

1. Barghi, N., King, C.J., and Drangnn, R.A.A.: Study of porcelain surfaces as utilized in fixed prosthodontics. *J. Prosth. Dent.* 34: 315, 1975.
2. Anusavice, K.J.: Noble metal alloys for metal ceramic restorations. *Dent. Clin. North. Amer.*, 20:798, 1985.
3. Anusavice, K.J., Ringle, R.D., and Fairhurst, C.W.: Identification of fracture zone in porcelain-veneered to metal bond test specimens by ESCA analysis. *J. Prosth. Dent.* 42:417, 1979.
4. Baran, G.R.: Phase changes in base metal alloys along metal porcelain interface. *J. Dent. Res.*, 58:2095, 1979.
5. McLean, J.W.: The science and art of dental ceramics. Vol. I. Quintessence Pub. Co. Chicago, 1979.
6. Dunsworth, F.D.: Porcelain fused to gold. *J. Prosth. Dent.* 8:635, 1958.
7. Bertolotti, R.L., and Fukui, H.: Measurement of softening temperature in dental in porcelain. *J. Dent. Res.*, 61:480, 1981.
8. Bertolotti, R.L., and Shelly, J.E.: Viscosity of dental porcelain as a function of temperature. *J. Dent. Res.* 58:2001, 1971.
9. Henning, P.: Symposium on ceramo-metal alloys. Lecture. 1973. Kiel. Germany. (cited from 11)
10. Wight, T.A., Bauman, J.C., and Pelleu, G.B.: An evaluation of four variables affecting the bond strength of porcelain to non-precious alloy. *J. Prosth. Dent.* 37:5, 570, 1977.
11. Stein, R.S., Kuwata, M.: A dentist and a technologist analyze current ceramo-metal procedures. *Dent. Clin. North. Amer.* 21:4, 729, 1977.
12. Lacy, A.M.: The chemical nature of dental porcelain. *Dent. Clin. North. Amer.* 21:4, 661, 1977.
13. Lubovich, R.P., Goodkind, R.J.: Bond strength studies of precious, semiprecious, and nonprecious ceramic-metal alloys with two porcelains. *J. Dent. Res.* 37:288, 1977.
14. Lavine, M.H., Custer, R.: Variables affecting the strength of bond between porcelain and gold. *J. Dent. Res.* 45:32, 1966.
15. Hammad, I.A., Goodkind, R.J., and Gerberich, W.W.: A shear test for the bond strength of veramometals. *J. Prosth. Dent.* 58:4, 431, 1987.
16. Shell, J.S., Nielsen, J.P.: Study of the bond between gold alloys and porcelain. IADR Meeting, St. Louis, 1962, *J. Dent. Res.* 41: 1424, 1962.
17. Carpenter, M.A., and Goodkind, R.J.: Effect of varying surface texture on bond strength of one semiprecious and one nonprecious ceramo-alloy, *J. Prosth. Dent.* 42:1, 186, 1979.
18. Winkler, S. and Wongthai, P.: Increasing the bond strength of metal-ceramic restorations, *J. Prosth. Dent.* 56:4, 396, 1986.
19. Daftary, F., and Donovan, T.: Effect of electrodeposition of gold on porcelain-to-metal bond strength. *J. Prosth. Dent.* 57:1 41, 1987.
20. Moffa, J., Lugassy, A.A., Guckes, A.D., and Gettleman, L.: An evaluation of nonprecious alloys for use with porcelain veneers. Part I. Physical properties. *J. Prosth. Dent.* 30:424, 1973.
21. McLean, J.W.: Dental ceramics: Proceedings of the first international symposium on ceramics. Quintessence Co., 1983.
22. Proston, J.D., and Berger, R.: Some labora-

- tory variables affecting ceramo-metal alloys: *Dent. Clin. North. Amer.* 21:4, 717, 1977.
23. Orio, E.: Contribution a l'Empoli d' Alliages vils dans la. Realisation de Protheses Dentaire Conjointe. Doctoral Dissertation, University of Lill'e France. 1980. (cited from 12)
 24. 조성암, 김광남: 비귀금속 산화물이 치과용 합금과 도재의 화학적 결합에 미치는 영향. 대한치과보철학회지 25:1, 317, 1987.
 25. 이근우, 이호용: 도재 용착시 도재-금속 계면에서의 원소 이용에 관한 실험적 연구, 대한치과보철학회지 25:1, 95, 1987.
 26. 김경선, 최부병: 도재와 도재소부용 Ni-Cr계 합금간의 결합력에 관한 실험적 연구. 경희치대논문집 3집, 403, 1981.
 27. Bullard, J.T. et al.: Effects of sputtered metal oxide films on the ceramic-to-metal bond. *J. Prosth. Dent.* 54:6, 776, 1985.
 28. Ziegler, J.F., Biersack, J.P., and Littmark, U.: The stopping and range of ions in solids: Peramon Press, 1985.
 29. Feldman, C., Ordway, F., and Berstein, J.: Distinguishing thin film and substrate contributions in micro-indentation hardness measurements. *J. of Vac. Sci. Technol.*, a(8)(1990) pp. 117.
 30. Hummer, E., and Perry: Adhesion and hardness of ion-plated TiC and TiN coatings, *Thin Solid Films*, 101(1983) pp. 243.
 31. Laugier, M.T.: Adhesion and toughness of protective coating. *J. of Vac. Sci. Technol.*, A5(11)(1987), pp 67.
 32. Laugier, M.T.: Morphology and structure of ion plated TiN, TiC, and Ti(C,N) coating. *Thin Solid Films*, 117(1984), pp 243.
 33. McLean, J.W.: The metal-ceramic restoration, *Dent. Clin. North. Amer.* 1983, 27: 747.
 34. Phillips, R.W.: Skinner's science of dental materials. 8th ed. Philadelphia, W.B. Saunders, 1982.
 35. O'Brien, W.J., and Ryge, G.: Relation between molecular force calculations and observed strengths of enamel-metal interface. *J. Am. Ceram. Soc.*, 47:5, 1964.
 36. Seghi, R.R., Crispin, R.C. and Mito, W.: The effect of ion exchange on the flexural strength of feldspathic porcelains. *Int. J. of Pros.* 3:2, 130, 1990.
 37. McLean, J.W.: Dental ceramics; Proceedings of the first international symposium on ceramics. Quintessence Co., 1983.
 38. Yamamoto, M.: Metal ceramics, Quintessence Co., 1985.
 39. O'Brien, W.J., and Ryge, G.: Relation between molecular force calculations and observed strengths of enamel-metal interface. *J. Am. Ceram. Soc.*, 47:5, 1964.
 40. Nally, J.N., Monnier, D., and Meyer, J.M.: Distribution topographique de certain elements de l'alliage et de la porcelaine au niveau de la liason ceramometallique. *Schweiz, Maschr Zahnheilk.* 78:868, 1968.
 41. von Radnoth, M.S., and Lautenschlager, E.P.: Metal surface change during porcelain firing. *J. Dent. Res.* 48:321, 1969.
 42. McLean, J.W., and Sced, I.R.: Bonding of dental porcelain to metal II. The base-metal alloy/porcelain bond. *Trans Br. Ceram. Soc.* 72:235, 1973.
 43. Vickery, R.C., and Badnelli, L.A.: Nature of attachment forces in porcelain-gold system. *J. Dent. Res.* 47:683, 1968.
 44. Anthony, D.H., Burnett, A.P., and Smith, D.L., and Brooks, M.S.: Shear test for measuring bonding in cast gold alloy-porcelain composites. *J. Dent. Res.* 49:27, 1970.
 45. O'Brien: The cohesive plateau stress of

- ceramic-metal systems, AADR Abstracts #501, 1977.
46. Fairhurst, C.W., and Anusavice, K.J.: Microstructure in nonprecious alloys near the porcelain-metal interface. AADR Abstracts #503, 1977.
 47. Williams, T.R.P., Winchell, P.G., and Philips, R.W.: Dental porcelain/Ni alloy interface reactions and their effective prevention. *J. Dent. Res.*, 57:4, 583, 1978.
 48. Williams, T.R.P. et al.: Be, Li, and Na redistribution near a porcelain/Ni alloy interface shown by ion microprobe mass analysis, *J. Dent. Res.* 57:2, 233, 1978.
 49. Derand, T.: Residual stresses in metal-ceramic crowns. *J. of Oral Rehab.*, Vol. 8, 69, 1981.
 50. Moffa, J.P.: Alternative dental casting alloys, *Dent. Clin. North. Amer.* 27:4, 733, 1983.
 51. Bagby, M., Marshall, S.J., and Marshall, G.W.: Metal ceramic compatibility: A review of the literature, *J. Prosth. Dent.* 63:1, 21, 1990.
 52. 황정남, 송종환 : 이온선을 이용한 표면개질, *한국물리학회지 "응용물리" 2:4*, 483, 1989.
 53. Bowers, J.E., Vemilyea, S.G., and Griswold, W.H.: Effect of metal conditioners on porcelain-alloy bond strength. *J. Prosth. Dent.* 54:2, 201, 1985.
 54. 황정남 : 이온선을 이용한 박막 금속재료의 제조기법 개발과 상변태, 계면 및 표면 특성 연구. 한국과학재단 KOSEF 87-0401-01, 7, 1990.
 55. 이임렬 : 박막복합재료의 상변태, 계면 특성 및 기계적 특성 연구, 한국과학재단 KOSEF 87-0401-01, 123, 1990.
 56. 강희재 : 박막금속 복합재료의 계면 및 표면 특성연구, 한국과학재단 KOSEF 87-0401-01, 165, 1990.
 57. Clark, G.J. et al.: Ion beam irradiation of metal films on SiO₂: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 27:55.* (1984) Elsevier Science Publishing Co., Inc.
 58. Berkowitz, A.E. et al.: Ion-beam-enhanced adhesion of Au films on Si and SiO₂: Nuclear instruments and methods in physics research. B7/8(1985) 877.
 59. Petorius, R., Harris, J.M., and Nicilet, M.A.: Reaction of thin metal films with SiO₂ substrates: Solid-state electronics. 1978. 21:667. Pergamon Press.
 60. Sood, D.K., Skinner, W.M., and Williams, J.S.: Helium and electron beam induced enhancement in adhesion of Al, Au and Pt films on glass: Nuclear instruments and methods in physics research B7/8 (1985) 893.

EXPLANATION OF PHOTOS

- Photo 1.** SEM showing the Pd/porcelain thin film (x10000)
- Photo 2.** LM showing the ion beam mixed surface of Pd/porcelain (x500)(→: ion beam mixed area)
- Photo 3.** SEM showing the SiO₂/Pd surface (x10000)
- Photo 4.** SEM showing the Alumina/Au surface (x10000)
- Photo 5-a.** LM view of the micro vickers hardness tested Au/Silica sample (unmixed, x1000)
- Photo 5-b.** LM view of the micro vickers hardness tested Au/Silica sample (mixed, x1000)
- Photo 5-c.** LM view of the micro vickers hardness tested Au/Silica sample (unmixed, x1000)
- Photo 5-d.** LM view of the micro vickers hardness tested Silica/Pd sample (unmixed, x10000)
(In the group of Photo 5, mixed samples showed shorter than unmixed samples in diameter of the indentation.)
- Photo 6.** Unmixed sample showed low acoustic signal on the low scratch pressure in computer analysis (in scratch test)
- Photo 7.** Mixed sample showed high acoustic signal on the high scratch pressure in computer analysis (in scratch test)
- Photo 8-a.** LM view of unmixed Ni-Cr/Silica (x400)
- Photo 8-b.** LM view of mixed Ni-Cr/Silica (x400, ion dose: 1×10^{16} ions/cm²)
- Photo 8-c.** LM view of unmixed Pd/Silica (x400)
- Photo 8-d.** LM view of mixed Pd/Silica (x400, ion dose: 1×10^{16} ions/cm²)
- Photo 8-e.** LM view of unmixed Au/Silica (x400)
- Photo 8-f.** LM view of mixed Au/Silica (x400, ion dose: 5×10^{15} ions/cm²)
- Photo 8-g.** LM view of mixed Au/Silica (x400, ion dose: 1×10^{16} ions/cm²)
- Photo 8-h.** LM view of unmixed Au/Alumina (x1000)
- Photo 8-i.** LM view of mixed Au/Alumina (x1000, ion dose: 1×10^{16} ions/cm²)
- Photo 8-j.** LM view of unmixed Silica/Pd (x1000)
- Photo 8-k.** LM view of mixed Silica/Pd (x1000, ion dose: 1×10^{16} ions/cm²)

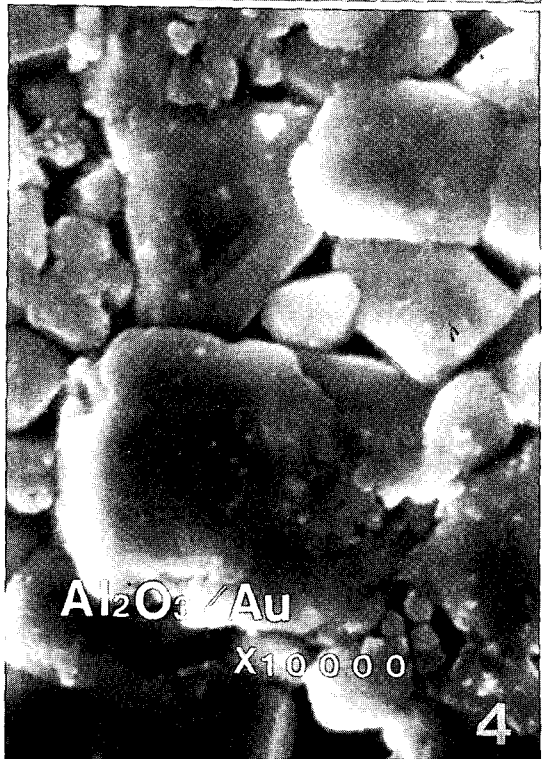
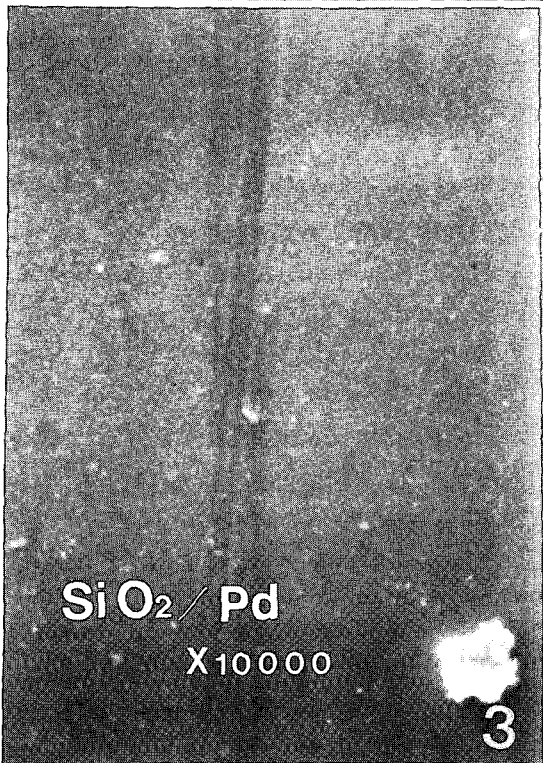
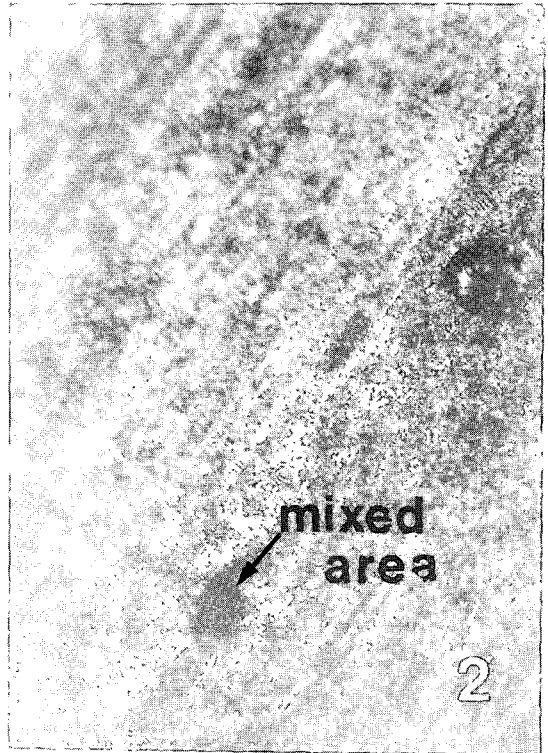
* SEM: scanning electron-microscope

** LM: light microscope

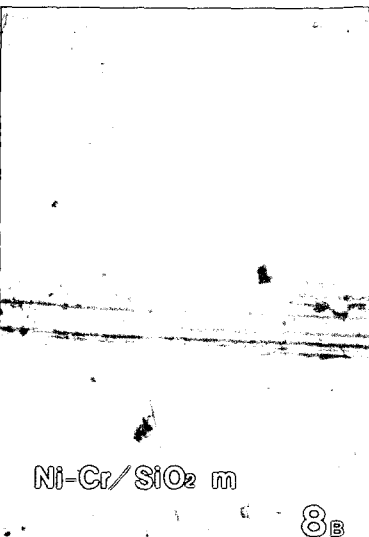
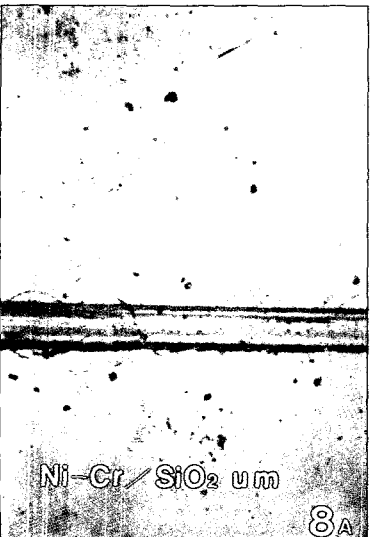
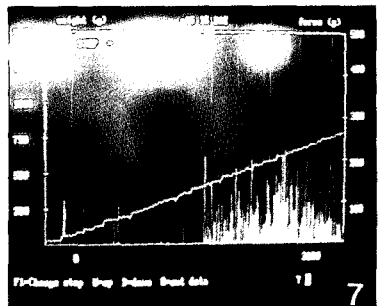
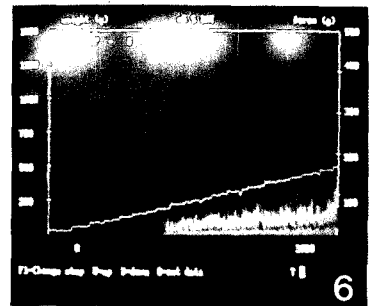
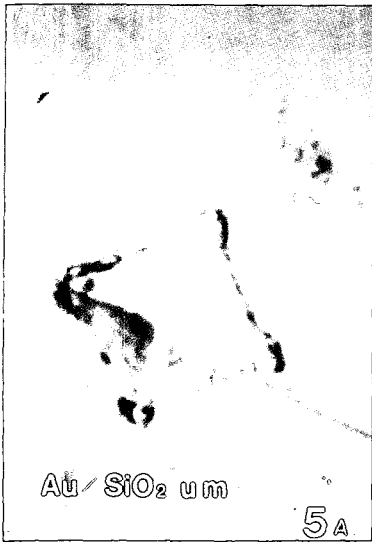
*** M: ion beam mixed sample

**** UM: ion beam unmixed sample

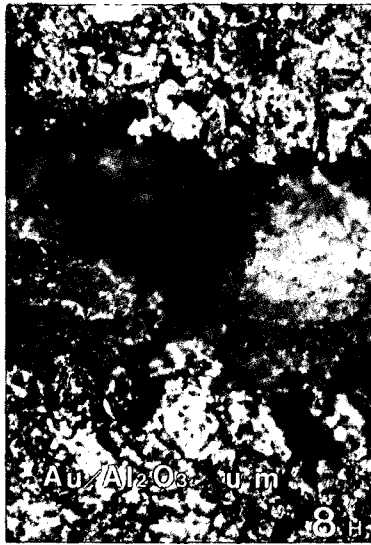
사진부도 ①



사진부도 ②



사진부도 ③



– ABSTRACT –

AN EXPERIMENTAL STUDY OF THE EFFECTS OF ION BEAM MIXING ON CERAMO-METAL BONDING

Joon Pow Hong, Yi Hyung Woo, Boo Byung Choi

Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Kyung Hee University

The purpose of this study was to observe the changes of the elemental transmission and bond strength between the metal and porcelain according to various kinds of ion beam mixing method.

Ion beam mixing of metal/SiO₂ (silica), metal/Al₂O₃ (alumina) interfaces causes reactions when the Ar⁺ was implanted into bilayer thin films using a 100KeV accelerator which was designed and constructed for this study.

A vacuum evaporator used in the 10⁻⁵ – 10⁻⁶ Torr vacuum states for the evaporation.

For this study, three kinds of porcelain metal selected, – precious, semiprecious, and non-precious.

Silica and alumina were deposited to the metal by the vacuum evaporator, separately.

One group was treated by two kinds of dose of the ion beam mixing (1x10¹⁶ ions/cm², 5x10¹⁵ ions/cm²), and the other group was not mixed, and analyzed the effects of ion beam mixing.

The analyses of bond strength, elemental transmissions were performed by the electron spectroscopy of chemical analysis (ESCA), light and scanning electron microscope, scratch test, and micro Vickers hardness tests.

The finding led to the following conclusions.

1. In the scanning electron and light microscopic views, ion beam mixed specimens showed the ion beam mixed indentation.
2. In the micro Vickers hardness and scratch tests, ion beam mixed specimens showed higher strength than that of non mixed specimens, however, nonprecious metal showed a little change in the bond strength between mixed and non mixed specimens.
3. In the scratch test, ion beam mixed specimens showed higher shear strength than that of non treated specimens at the precious and semiprecious groups.

4. In the ESCA analysis, Au-O and Au-Si compounds were formed and transmission of the Au peak was found ion beam mixed SiO₂/Au specimen, simultaneously, in the higher and lower bonded areas, and ion beam mixed SiO₂/Ni-Cr specimen, oxygen, that was transmitted from SiO₂ to SiO₂/Ni-Cr interface combined with 12% of Ni at the interface.