

비귀금속 박막이 치과용합금과 치과용도재와의 화학적결합에 미치는 영향

경북대학교치과대학 부교수

조 성 암

I. 서 론

현금에 있어 보철물의 기능뿐만 아니라, 심미적인 면에 대한 환자의 요구가 증진되고 있고, 이에 따라 심미보철재료인 도재의 개선, 개발의 필요, 또한 커지고 있다.

이들 도재의 재료는 단독으로 사용하려는 시도가 증대되고는 있으나, Long-span 보철물에서는 아직도 저작력에 대한 저항이 요구되고 있으므로 금속물은 이들 도재의 뼈대의 역할에 필수적이다.

치과도재수복용합금과 도재와의 결합은 상당한 발전을 이루고 있으나, 간혹 교합면이나, 절단면의 파절을 어렵지 아니하게 관찰할 수 있어 도재가 치과도재수복용합금과 좀더 견고하게 결합할 재료의 개발이 필요한바, 도재와 치과용 합금과의 화학적 결합기전은 아직도 충분한 규명이 되지 못하고 있어, McLean은^{1,2)} 비귀금속산화물, 특히 Cr의 산화물이 치과용도재와의 결합을 저해한다고 주장하였고, Moffa등은³⁾, Cr의 산화물이 치과 도재용 귀금속합금의 도재와의 결합력에 뒤떨어지지 않음을 보고하여, 논쟁의 여지가 아직도 남아있다.

치과도재용 귀금속합금⁴⁾은 In이나, Sn이 미량 포함되어 있어 이들이 열을 받으면 합금의 표면으로 이동하면서 도재와의 결합에 직접 관여하는 것으로 보고하고 있다.

조⁴⁾, 김⁵⁾등은 치과용비귀금속을 구성하는 주요성분의 하나인 Ni가 결합력을 증진시켰음을 보고하였고, Bullard등은⁶⁾, Al의 산화물이 도재와의 결합을 증진시켰음을 보고하였다.

저자는 이러한 일련의 논쟁에서 각원소간의 결합력과 그 결합기전을 규명하고자 하는 작업의 일환의 하나로, 이들 Al, Cr, In, Sn 원소의 도재와의 결합력을 측정하고, 아울러 이들 원소들의 계면에서의 거동에 대하여 전기화학분광분석법(ESCA)에 의하여 분석한 결과 치과용비귀금속의 성분의 하나인 Ni, Cr과 Al원소산화물의 도재와의 결합력이 In, Sn에 비해 뒤떨어지지 않는 이유에 대하여 다소의 흥미 있는 지견을 얻었기에 이에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 실험방법

가. 진단결합강도의 측정

1) 시편제작

치과용합금은, Ni-Cr계 합금인 Vera-bond(Alba Dent 회사)를 사용하였고, 도재는 Ceramco도재(Ceramco 회사)를 사용하였다. 시편은 조동의 방법을 이용하여, Al군 15개, Cr군 15개, In군 15개, Cr군 13개를 제작하였다.

2) 금속박막형성

본 실험에서는 음극스퍼터링의 한방법인 RF diode magnetron sputter unit를 이용하여 초기진공도가 10^{-6} torr일 때 Ar을 주입하여 Ar의 분압이 10^{-3} torr일 때 순도 99.99%의 Al, Cr, In, Sn을 0.3 마이크로 두께로 13.56MHz의 주파수를 가하여 sputtering하였다.

양극과 음극간의 거리는 8.4cm로 하였으며 0.3 mm의 두께를 확인하기 위하여 sputtering 전후의

이 논문은 1988년도 문교부지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구 되었음.

유리판의 무게차를 증착할 물질의 밀도를 나누어 부피를 산출하고, 이를 도금부위의 면적으로 나누어 무게측정법(Gravi-method)을 이용하였다.

그후 시편을 치과도재용 Furnace(Ney 회사의 Mark3)에 넣어, 1200도 F에서 1분당 75도씩 상승시켜 1600도 F에서 1분을 유지시킨 후에 1분당 75도 F의 속도로 상승시켜, 1850도 F에 도달한 후, 3%간 유지하였고, 그후 공기중에서 냉각시켰다.

3) 도재축성

Ceramco 회사의 도재소성 방법에 따라 paint-o-pake 및 body를 사용하요 4×4×3mm가 되도록 하였다.

4) 전단강도 측정.

조등의 방법에 따라 제작된 시편고정장치를 사용하여 Instron만능시험기(model 1127)로 전단강도를 측정하였다.

Chart Speed는 1분당 50mm, Cross head speed는 1분당 1mm로 하였다. 이때 직경 2mm의 plunger에 3×3×5mm의 Metal block를 붙여 도재부위에 힘을 가하였다.

나. 치과용합금에서 도재로의 비귀금속성분이동에 관한 분석(ESCA).

각 실험군의 도재표면으로 확산되어 나오는 금속 성분과 도재와 각 비귀금속산화막의 전단결합강도의 차이의 상호관련성을 조사하기 위하여 Al과 Sn시편은 Auger 분석을 시행하였다(LAS 600 system Riber). In과 Cr시편의 경우 Charging이 일어나서 Auger에 의한 depth profile을 시행하기가 불가능하여, 산화막을 가진 시료의 분석에 적합한 ESCA를 선택하여 분석을 시행하였다(모델 ESCALAB 200-R VG scientific Corp Source Mgka radiation 1253.6eV power : 250W).

1) 시편제작

전단강도용시편제작에서 처럼 매물, 소환, 주조를 거친 후, 크기 10×10mm로 잘라, Sic paper # 1200 까지 연마한 후, 0.03마이크론의 Alumina Power로 연마하여, 최종두께가 0.5mm가 되도록 4개의 시편을 제작하였다.

시편의 표면을 깨끗이 하기 위해 아세톤과 iso-propyl alcohol에 각각 5분씩 초음파세척으로 탈지시킨 후 증류수로 씻고 부피비가, 진한 염산 55.5%, 진한 황산 3%, 진한 질산 1.8%, 증류수 40%인 etching용액에 15분간 두어 산화막을 제거시켰다.

표면이 완전히 깨끗해 진 것을 확인하고 나서 증류수로 세척한 후 건조한 질소 기체로 말렸다^{8,10)}.

2) 증착 및 degasing

준비된 시편을 Anelva 마이크론 -43형 진공증착기에 넣고 진공도가 3* 10⁻⁵ torr에 도달하였을 때, 전류를 가해 도금물질을 녹여 증착시켰다.

증착시의 증착율은 약 1.5/sec였으며, 증착율과 증착두께는 Inficon 회사의 XTM형 두께측정장치로 측정하였는데 그 두께는 100마이크론이 되도록 하였다.

진공증착시의 도금물질은 영국 Johnson Matthey 회사의 4N의 Al, In, Cr, Sn을 사용하였다.

증착된 금속의 산화막을 형성시키기 위하여 치과용 도재전기로 (Ney Mark 3)에 넣고 degassing하여 표면의 산화막을 형성시켰다.

2) 도재의 증착 및 용착

표면에 산화막이 형성된 시편을 다시 진공증착기에 넣고 Ceramco 회사의 Paint-O-pake powder을 100 마이크론 두께로 증착시켰다. 증착 후 Ceram-Co 회사의 도재 소성 방법의 paint-O-Pake firing schedule에 따라 도재를 용착시켰다.

III. 결 과

가. 도재와 합금간의 전단결합강도에 대한 성적은 표1와 같다.

Al의 성적이 가장 높았고, Duncan 및 t-test에 의하면 Sn, In과 Cr은 통계적으로 차이가 없으나, SNK test에 따르면 Sn이 가장 열등하였다.

나. 비귀금속원소의 도재로의 거동이동에 대한 분석

(1) AUGER분석

Al 시편의 경우, Ni의 표면에서의 검출은 없었으며 (그림 1), depth profile(그림 2)에서 Si, final sur-

Table 1. The comparison on the shear bond strength of the variouskind of plated metals.

Kind of plated metals	Specimen number	Average strength	Duncan & t test	S. N. K. test
Al	15	3.69kg/mm ²	A	A
In	15	2.64	B	BC
Cr	15	2.64	B	BC
Sn	13	2.36	B	C

Significant level 0.05

vey에서도 Al, Mo을 검출할 수 있는 것으로 미루어 (그림 3), Si와 Mo의 Ni-Cr 기질내로의 확산을 보여주고 있다.

그러나, Sn의 시편인 경우(그림 4), Al시편에 비해 Ni의 활동이 활발함을 쉽게 비교할 수 있다. Depth profile(그림 5)과 Final Survey(그림 6)를 보면 Sn시편에서의 원소 Al과 Mo, Si도 Al시편에서 처럼

Ni-Cr 기질로내로 확산이 일어났다.

In과 Cr의 경우, Charging이 일어난 이유로 이를 Auger로 depth profile 분석하기가 불가능하였다. 따라서 이들 시편은 산화막의 분석에 보다 유리한 ESCA로 분석하였다.

(2) ESCA분석

인디움 크롬, 주석도금 시편에서 Ni는 Auger의 분석에서 처럼 도재에서 검출되었다(그림 7-9).

특기할것은 알루미늄시편의 경우, Auger 분석과는 달리, Ni가 표면에 미량 나타났다(그림 10).

Al을 제외한 나머지 3시편, In, Cr, Sn에서 Ni/Cr의 Wt%을 서로 비교하여 보면(표 2), Al, Cr과 In 모두, 도재의 표층에서는 Ni가 우세하지만 (표2의 Ni/Cr의 비), Sn인 경우, Ni가 Cr보다 우세하지 못한 것으로 나타나 있다.

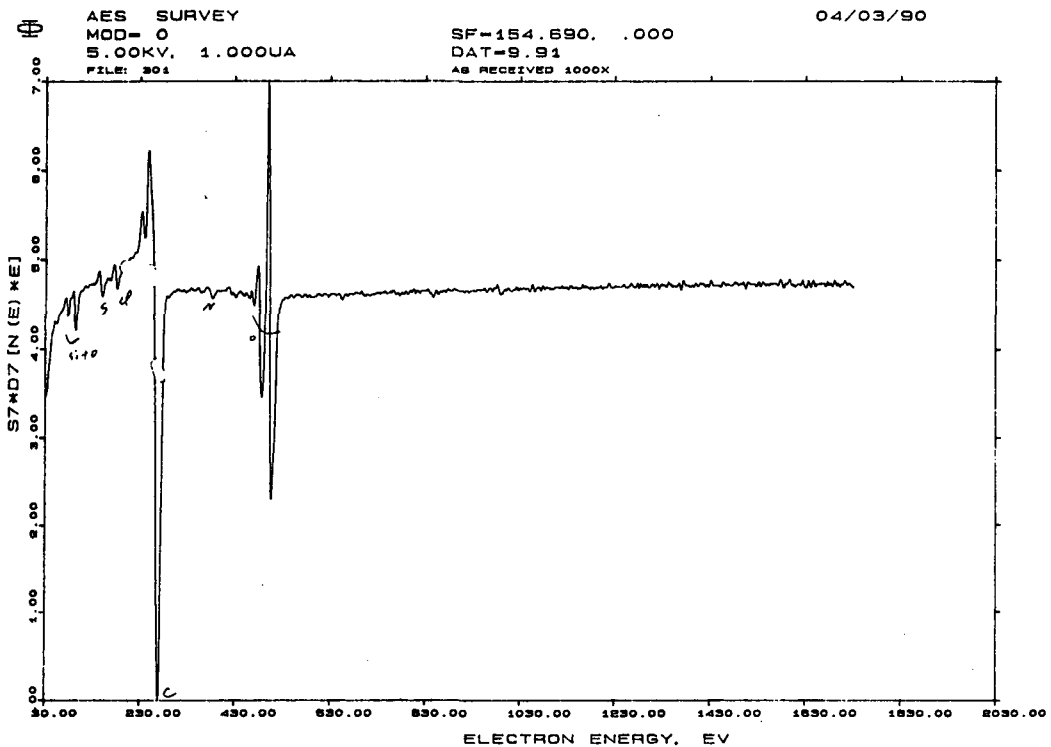


Fig. 1. Initial Survey of Al plated specimen(AUGER ANALYSIS)

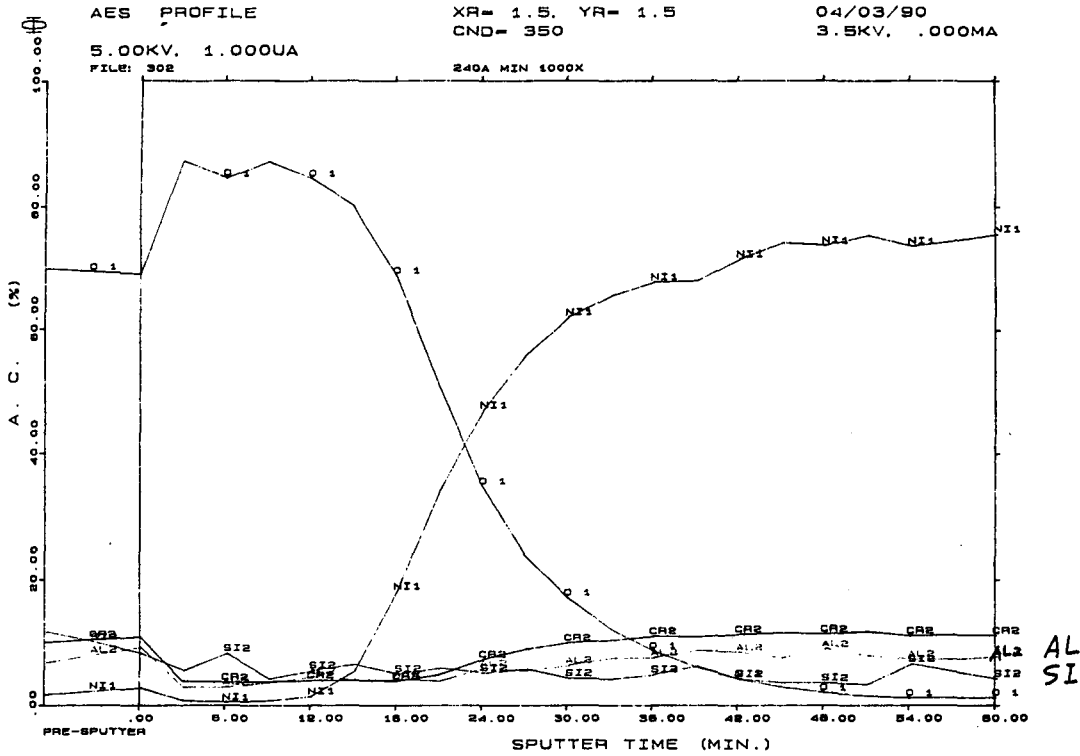


Fig. 2. Depth profile of Al plated specimen

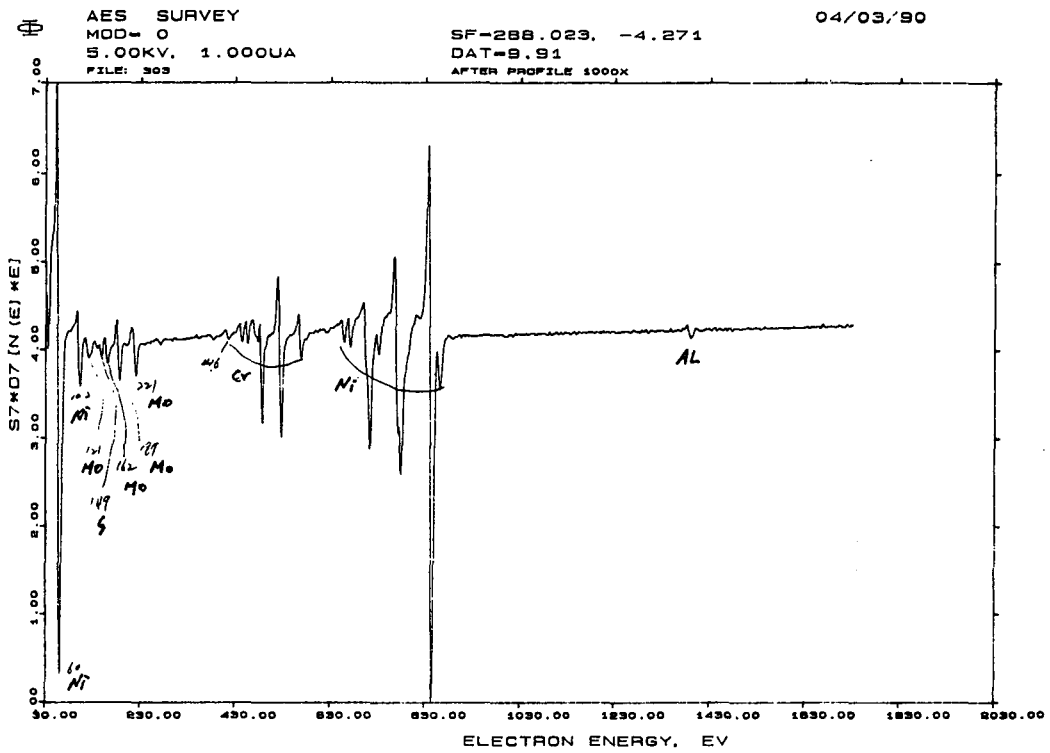


Fig. 3. Final Suvey of Al plated Specimen

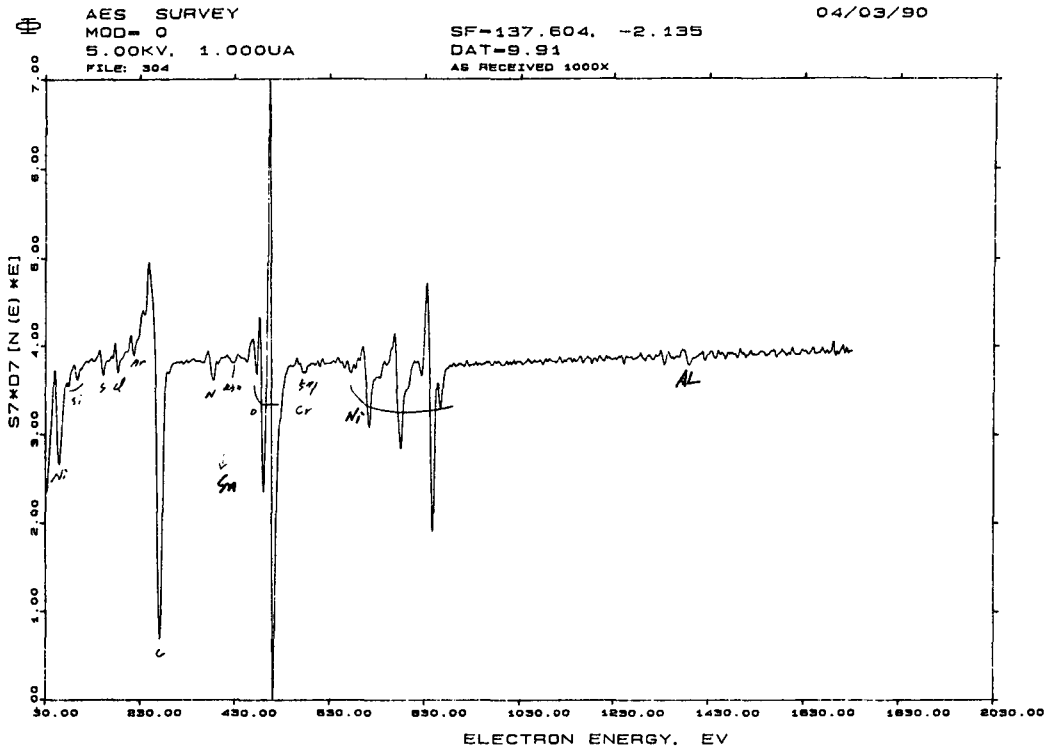


Fig. 4. Initial Suvey of Su plated Specimen

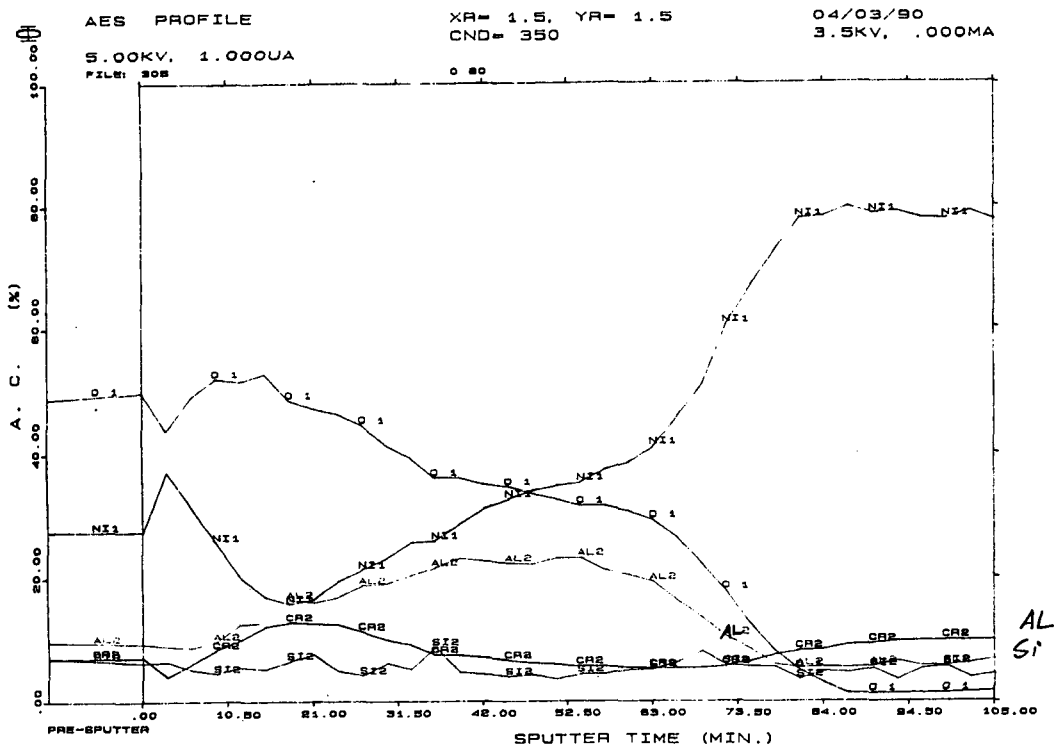


Fig. 5. Depth profile of Su plated specimen

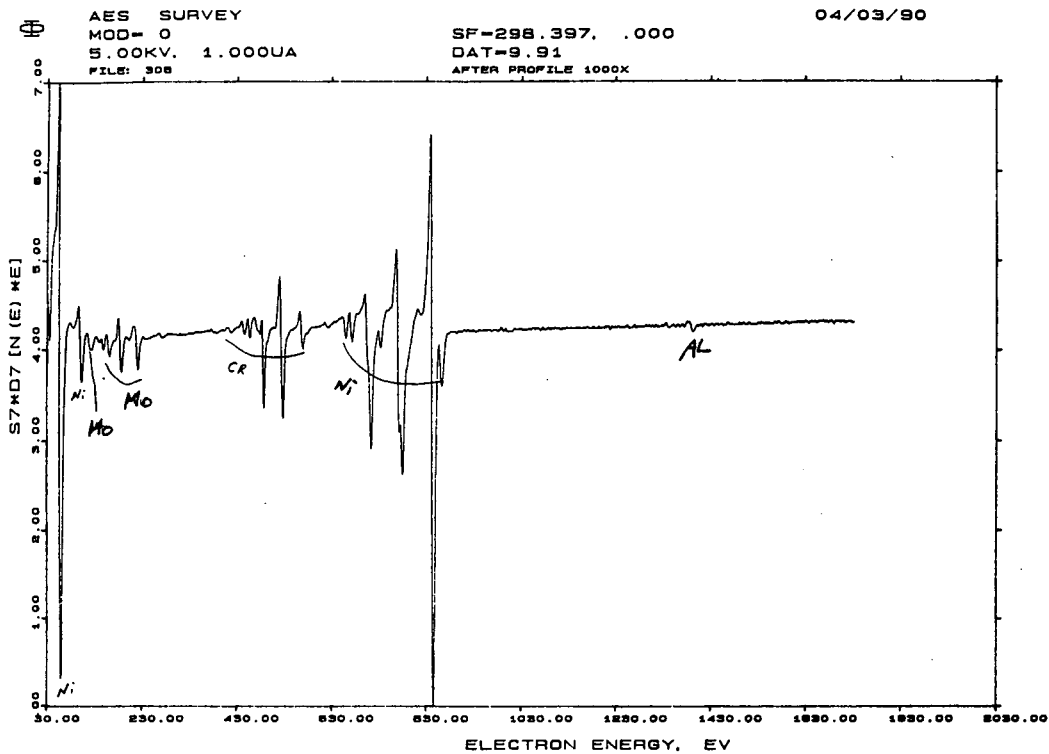


Fig. 6. Final Suvey of Su plated Specimen

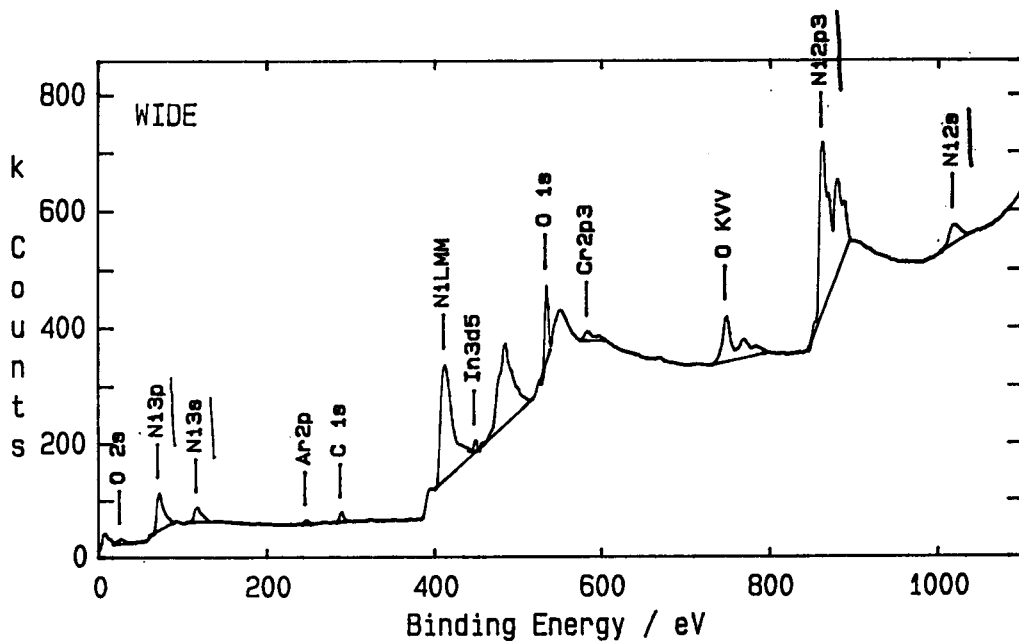


Fig. 7. Inifial Suvey of In plated Specimen

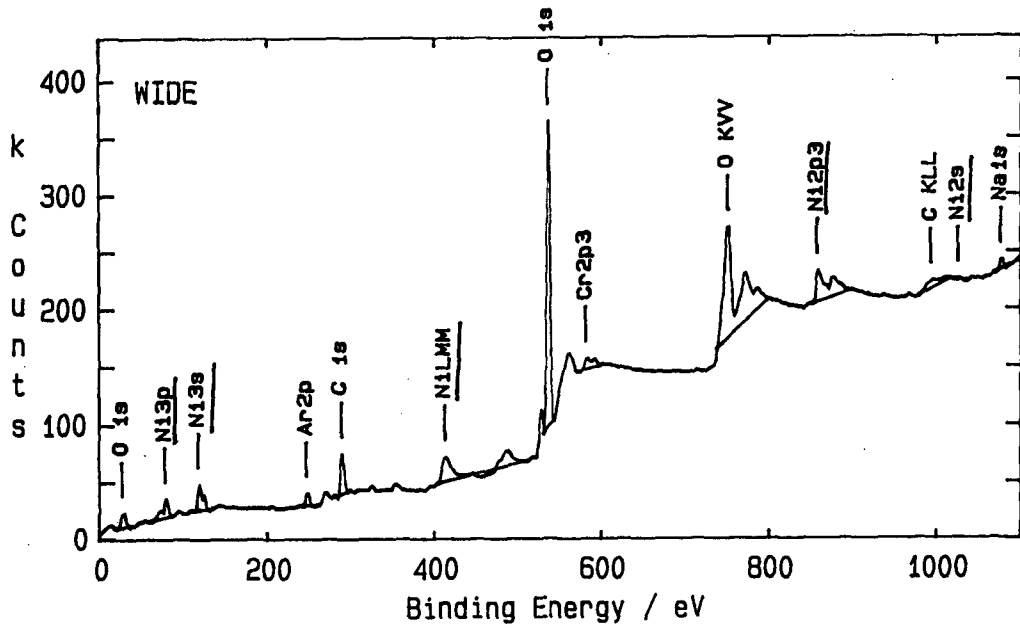


Fig. 8. Initial Suwey of Cr plated Specimen

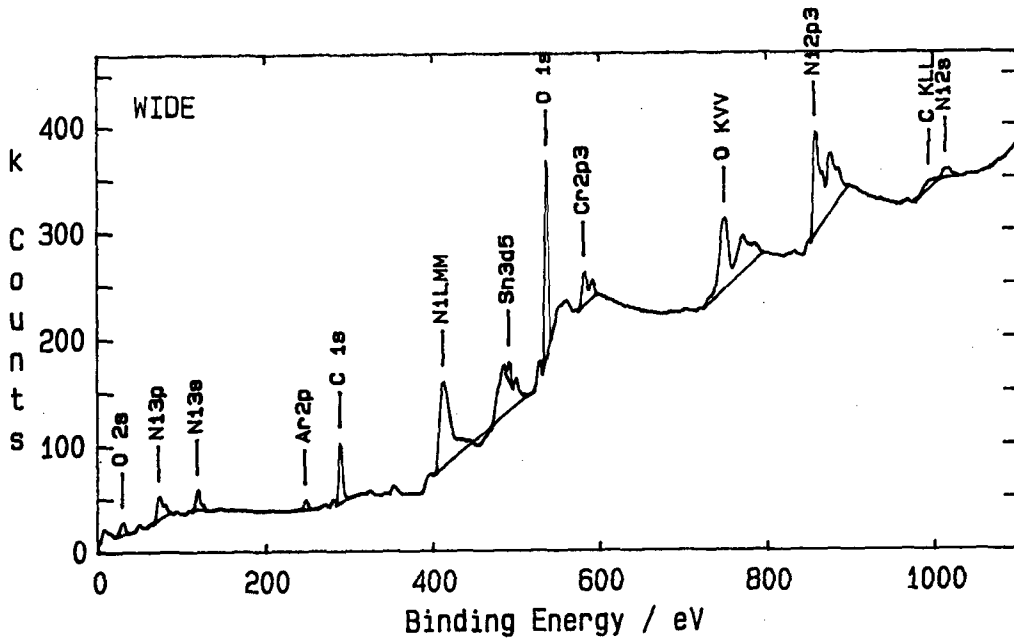


Fig. 9. Initial Suwey of Sn plated Specimen

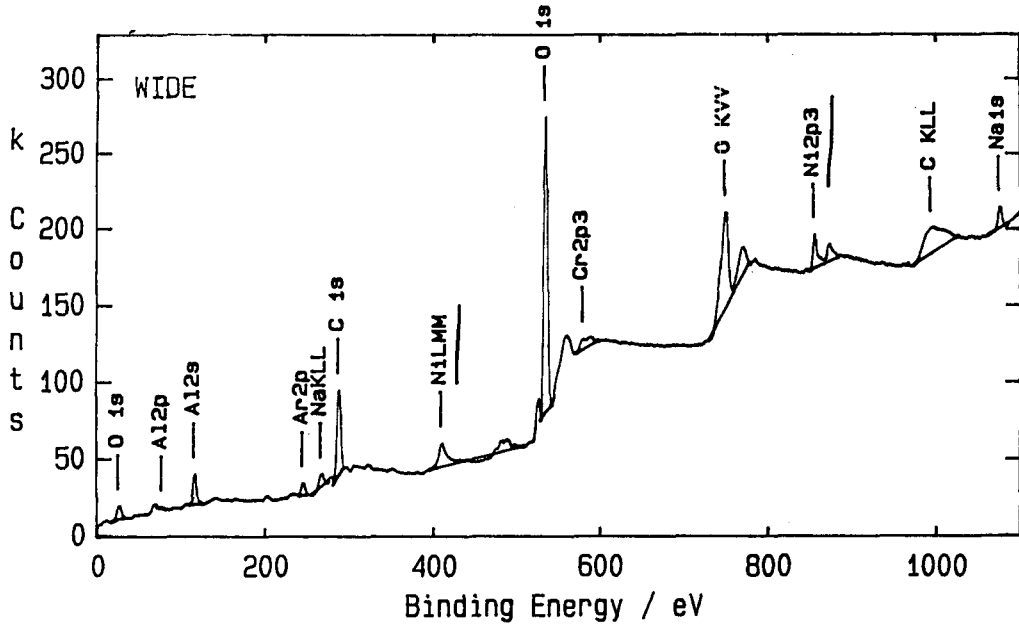


Fig. 10. Initial Suwey of Al plated Specimen

IV. 고 찰

치과도재용비귀금속합금의 주성분인 Ni, Cr는 전 시편에 걸쳐 도재의 표면에 나타나고 있어 이들 원소의 확산이 도재와 합금의 결합에 어떤 기여를 할 수 있음을 추정할 수 있다(표 2) (그림 11~14).

특히 Ni의 경우, Al, Cr, In 박막을 가진 시편의 경우, Al, Sn박막을 가진 시편에 비해 Ni/Cr비가 상대적으로 크다는 것은 Ni의 상대적 확산량이 큰 것을 나타내는 것이고, 이러한 결과는 Ohno¹²⁾, Yamada¹³⁾, 김등¹⁶⁾의 보고와 일치한다(표 2).

Sn인 경우, Ni가 Cr보다 우세하지 못한 것으로 나타나 있다.

이러한 성향은 김등의 보고¹⁶⁾와 일치하는 것으로, Sn시편의 경우, Cr이 Ni를 억압하는 것으로 추정되며, 결과적으로 Ni의 확산을 막고 있는 것으로 사료된다. 도재와 비귀금속간의 원소확산에 있어 김⁹⁾, 김¹⁶⁾등에 따르면 Ni의 확산은 결합에 유리한 역할을 하고 Sn인 경우에는, Ni의 확산이 활발하지 못하였으며, 이것이 결합력파도 상관관계에 있음을 미루어볼 때, Ni는 결합에 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다.

Table 2. The comparisor on the elemntal weight % of the each specimen which was diffe-sed to the porcelain surface.

element Spciman	Al	O	In	Sn	Cr	Ni	Ni/Cr
Al	4.1	78			5.7	11.6	2
Cr	15.2	63			7	14.6	2
In		14.8	2.2		4.4	78.5	17.8
Sn	7	5.6		3.7	44.3	39.1	0.8

이러한 Sn의 형태가 과연 귀금속기질을 사용하여 결합력을 측정하였을때도 In보다 낮을지는 알 수 없고, 귀치과도재수복용합금 도재용합금에서는 Sn 자체가 어떤 역할을 하는지도 알 수 없다.

그러나 Bullard⁹⁾의 보고에 의하면 귀금속합금의 기질에서도 In보다 결합력이 우수하지 못하다고 주장하고 있어 Sn자체에 의한 결합력의 기여는 기대하기 어려우리라 사료되는 바이다.

ESCA분석결과에 따르면, Al시편의 경우, Al의 산화막은 다른시편에 비해 표면에서의 Ni의 무게비가 적은 것으로 나타나 Al이 Ni의 확산 이동을 저해하는 것으로 생각되며, 이런 경향은 조의 보고에서 Ni가

Al시편에서 검출되지 아니한 것과 흐름을 같이한다고 사료되는 바⁴⁾, 왜냐하면 이 시편에서 Ni가 노출된 것은 Ni가 Al층을 뚫었다기보다는 Al의 Aggregation이 일어난 것으로 보는 것이 열화학적으로 보아 타당하기 때문이다^{14, 15)}.

Al, Sn박막을 가진 시편에서, Al(그림 5, 6)과 Si(그림 2, 5), Mo(그림 3, 6)등이 Ni-Cr matrix 내로 확산한 것으로 미루어 보건대, 도재소성시 기질의 성분(Ni, Cr)과 도재의 성분(Al, Si, Mo)은 상호 교차 확산하는 것으로 추정되며, 이러한 열확산은 도재와 치과용합금의 결합에 중요한 역할을 할

것으로 사료되는 바이다. 이러한 확산이 화학적 결합을 이룰 것인가 아닌가에 대하여서는 이들 원소의 원자나, 전자의 전이의 관찰이 요구되리라 생각하며⁹⁾, 이는 앞으로의 또 하나의 숙제이다.

이들 원소중에서 특히 규소와 알루미늄 상호간의 결합력 측정은 흥미로운 결과를 가져다주리라 생각한다. 만일 알루미늄이 규소보다 결합력이 크다고 나타나는 경우, 현재 Si를 결합 매개 물질로 사용하고 있는, Silicoater technique¹¹⁾의 대체 결합 매개 물질로서의 가능성을 보여주고 있고, 이 규소도포 기법은 치과매식학분야의 고정성보철물의 피복재료로

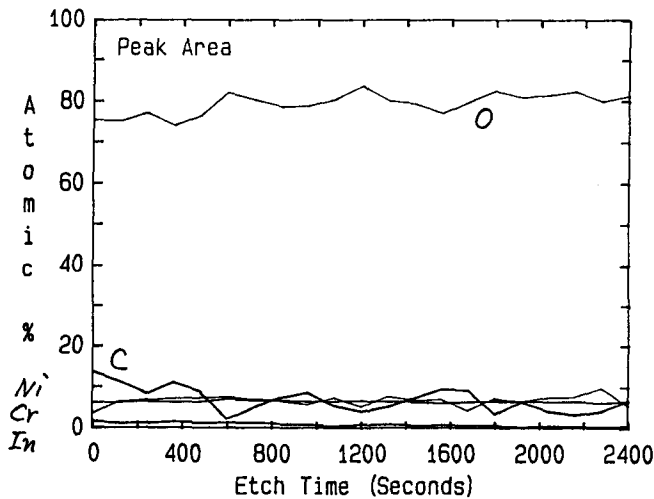


Fig. 11. Initial Depth profile of In plated Specimen

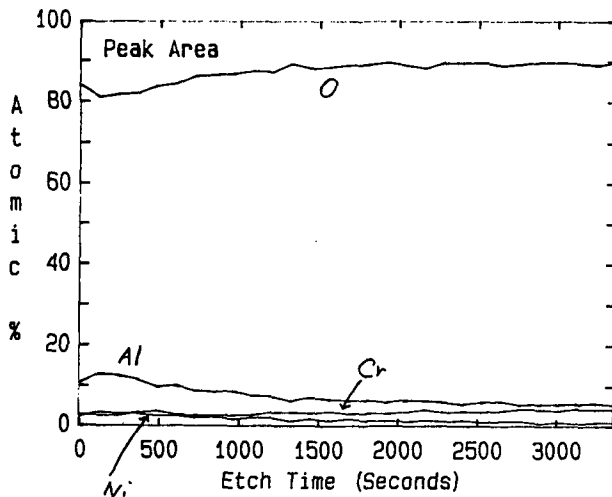
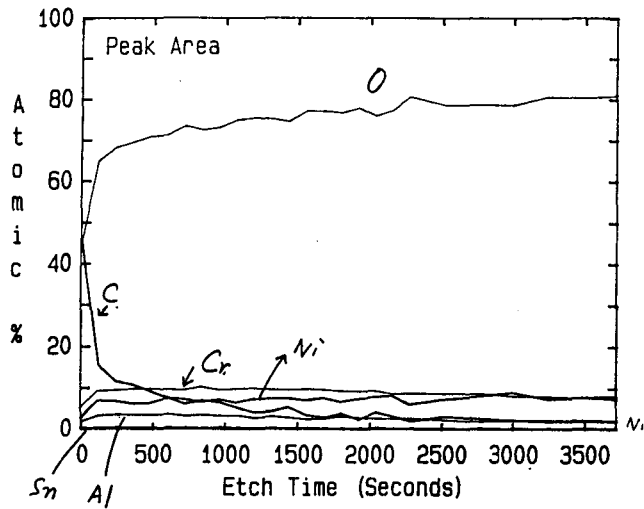
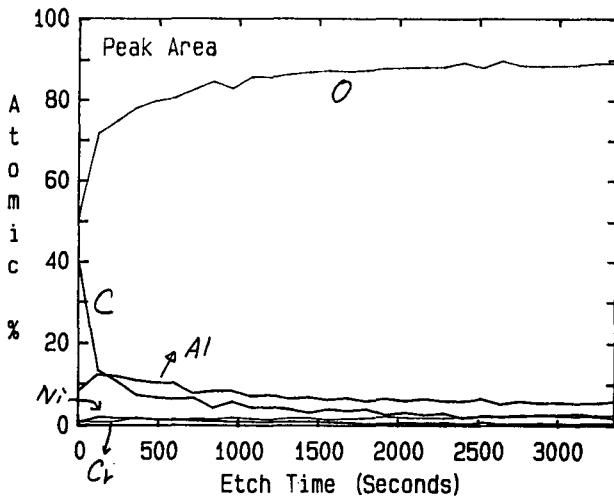


Fig. 12. Initial Depth profile of Cr plated Specimen



Profile Ident.	Start (eV)	End (eV)	Sens.
Al 2p	76.5	85.0	0.19
C 1s	286.7	297.6	0.25
Sn 3d5	487.6	496.8	4.30
O 1s	532.6	544.0	0.66
Cr 2p3	577.0	589.0	1.50
Ni 2p3	856.2	873.5	3.00

Fig. 13. Inifial Depth profile of Sn plated Specimen



Profile Ident.	Start (eV)	End (eV)	Sens.
Al 2p	75.5	84.8	0.19
C 1s	286.1	298.4	0.25
O 1s	532.0	543.8	0.66
Cr 2p3	577.0	588.1	1.50
Ni 2p3	855.6	867.7	3.00

Fig. 14. Inifial Depth profile of Al plated Specimen

쓰여지고 있으므로 앞으로의 치과매식학분야의 고정성보철물의 피복재료로 쓰여질, 새로운 재료의 개발의 가능성을 제시할 수도 있을 것이며 또한 도재파절의 수리에 쓰일 새로운 도재와의 결합 재개발에도 유용할 것으로 사료된다.

V. 결 론

저자는 치과용비귀금속의 성분 중 하나인 Ni, Cr과 Al원소산화물의 도재와의 결합력이 In, Sn에 비해

뒤떨어지지 않는 이유를 찾고자 전기화학분광분석법(ESCA)에 의하여 분석한 결과 이들 Al, Cr, In, Sn 원소의 도재와의 결합력과 이들 원소들의 계면에서의 거동에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 치과도재수복용 비귀금속합금의 기질의 주요성분인 Ni는 다른 성분에 비해 가장 확산이 활발함을 알 수 있어 이 확산속도와 결합력은 서로 상관관계에 있는 것으로 ESCA에 의하여 확인하였다.

둘째, 귀금속도재용 합금의 한 성분인 Sn박막은 In, Cr의 박막에 비해 기질의 Ni의 도재로의 확산

이동을 더 억제함을 확인하였다.

셋째, Al박막은 도재용 합금의 기질의 주성분인 Ni원소의 확산이동을 Sn 박막보다 더 억제하는 것이 확인되었다.

넷째, 도재의 성분인 Al과 Si, Mo는 Al, Sn박막을 가진 치과도재수복용 비귀금속합금의 기질내로 확산함이 확인되어 도재와 기질의 성분은 상호교차 확산이동하였다.

REFERENCES

1. McLean, J. W. : Dental Ceramics proceedings of the first international symposium on ceramics. Quintessence Publishing Co., Inc. 1983, pp.77-440.
2. McLean, J. W. : Bonding for dental porcelain to metals. The basemetal alloy/porcelain bond. Tran. and Brt. Cer. Soc. 72 : 235, 1973.
3. Moffa, J. P., Lugassy, A. A., Guckes, A. D., and Gettleman, L. : An evaluation of nonprecious alloys for use with porcelain veneers, part/physical properties. J. Prothet. Dent. 30 : 424-431, Oct. 1973.
4. 조성암 : 금속박막이 치과용합금과 도재의 화학적 결합에 미치는 영향. 서울치대논문집 11권 1호, 1987.
5. 김 환, 이기강 : 직접 결합방법에 관한 Glass-Ceramic과 금속의 접합 요업학회지. 18 : 99, 1981.
6. Bullard, J. T., Dill, R. E., Marker, V. A. and Payne, E. V. : Effects of sputtered metal oxide films on the ceramic-to-metal bond. J. Prothet. Dent. 54 : 6, 1985.
7. Stewart, G. P., Maroso, D. and Schmidt, J. R. : Topography and distribution of trace metals (Sn, In) on alloys for porcelain-metal restoration : In fluence of surface treatments. J. Dent. Res. 57 :
8. 김건호 : 2원소 Ni, Mo 실리사이드 형성에 관한 연구. 경북 대학교 박사학위논문. 1986.
9. Roberts, B. : Probing semiconductor-semiconductor interfaces. Physics today. 40 : 27, 1987.
10. 이원오 : Ti/Si 계면형성에 관한 연구 : 경상대학교 석사논문 1987.
11. Musil, R., Tiller, H. J. : The Kulzer-silicoater technique Kulzer and Co. GmbH Sept. 1984, 00. 19-20.
12. Ohno, H., Miyakawa, O., Watanabe, K. and Shiokawa, N. : The structure of oxide formed by hightemperature oxidation of commercial gold alloys for porcelain-metal bonding. J. Dent. Res. 61 : 1255. 1982.
13. Yamada, H. N. : Dental porcelain : The state of the Art-1977 : University of Southern California School of Dentistry Los Angeles, California. 1977, pp. 105-156.
14. Gaskell, D. R. : Introduction to metallurgical thermodynamics. 1980. p.498.
15. R. Pretorius : Mat. Soc. Symp. Proc., 25 : 15, 1984.
16. 김광남, 조성암 : 비귀금속 산화물이 치과용합금과 도재의 화학적 결합에 미치는 영향. 대한

—Abstract—

EFFECTS OF SPUTTERED NON-PRECIOUS METALLIC THIN FILMS ON THE CHEMICAL BONING BETWEEN DENTAL ALLOY AND PORCELAIN

Sung-Am Cho, D. D. S., M. S. D., Ph. D

Department of Prothetic Dentistry. School of Dentistry Kyung-Book National University

Author measured the bonding strength between Dental Porcelain and Nonprecious Dental Alloy and analyzed diffusion Phenomena at the interface by Auger electron spectroscopy and also Electron spectroscopy for Chemical Analysis. The each specimen was sputtered with Al, Cr, In and Sn.

1. Ni which is the main element of the matrix of dental nonprecious alloy diffuses more than the other element and the Ni diffusion rate of each specimen was well coordinated with the bonding strength of each.
2. The Sn thin film suppresses the diffusion rate of Ni of matrix into the Dental Porcelain than the In or Cr thin films.
3. The Al thin film suppresses the diffusion rate of Ni than the Sn thin film.
4. The main component of dental porcelain: Al, Si, Mo diffused into the matrix of alloy.

It means that each element of dental alloy and dental porcelain diffused into each other part.