

## 코발트-크롬 합금의 표면처리에 따른 열중합형 의치상용 레진과의 전단결합강도

연세대학교 치과대학 보철학교실

이상훈 · 황선홍 · 문홍석 · 이근우 · 심준성

### I. 서 론

금속표면과 레진과의 결합 강도를 높이기 위한 수많은 시도들이 시행되어 왔다. Resin-bonded restoration으로부터 가철성 국소의치, 총의치, 그리고 최근의 implant hybrid prosthesis에 이르기까지 금속과 레진과의 결합은 보철물의 기능 및 유지, 심미성 등에 커다란 영향을 미치며 이의 실패는 곧 보철의 실패 및 재제작을 의미하게 되므로 금속과 레진과의 보다 강한 결합은 보철물의 성공에 중요한 역할을 하게 된다.

가철성 국소의치와 금속상을 가지는 총의치, 그리고 Implant hybrid prosthesis 등의 가철성보철물의 장기간의 성공을 위해서는 이들의 금속하부구조와 의치상용 레진과의 결합이 중요한 요소 중 하나이다. 이들 사이의 결합을 증가시키기 위해서 일반적으로 beads, loops, posts, open lattice, mesh 등의 macro-mechanical 유지형태를 금속하부구조 설계에 포함하여 사용하였다.<sup>1,2)</sup> 하지만 이러한 방법들은 기계적 결합을 이용하므로 금속하부구조와 의치상용 레진간의 계면에서의 봉쇄는 매우 취약하다. 이로 인해 금속하부구조와 의치상용레진 사이에 타액의 유입이 허용되고, 이는 구강미생물과 타액의 저류를 증가시키게 되어 의치상의 질 저하, 변색, 오염을 유발하고 악취를 발생하게 되며 그 결과 구내염 등 바람직하지 못한 연조직 반응이 나타날 수도 있다.<sup>3,4)</sup>

금속하부구조와 의치상용 레진과의 결합력을 증가

시키기 위하여 전기화학적 부식,<sup>5-7)</sup> sandblasting<sup>8,9)</sup> 등 금속상의 미세 거칠기를 증가시키기 위한 방법들이 소개되어 왔고 임상에 적용되고 있으나, 이 방법들 역시 기계적 결합에 기초하기 때문에 취약한 화학적 결합으로 인하여 finish line을 따라 미세 유출(microleakage)이 증가하는 문제점은 해결할 수 없으며 따라서 장기간의 구강 내 노출에서는 아직 미흡한 것으로 보고되고 있다.<sup>3)</sup>

이에 화학적 결합을 유도하기 위한 방법으로 4-META 접착 시스템<sup>3,10)</sup> 및 다양한 금속표면처리제<sup>11-13)</sup>가 사용되어 왔으며, Silicoater MD나 Rocatec™ system과 같이 금속 표면의 규산화 처리 방법도 사용되어 왔다. Tribochemical method를 이용한 저온 규산화(silicatisation) 처리 방법인 Rocatec™ system은 금속의 표면처리에 따른 adherence energy에 대한 연구에서 가장 높은 값을 나타내었고,<sup>14,15)</sup> 금속의 미세 결합 표면적의 증가와 함께 보다 안정적으로 레진과의 화학적 결합을 시도하므로 장기적으로 유지에 좋은 결과가 보고되었다.<sup>16,17)</sup> 하지만 이와 같은 결과는 주로 resin-bonded restoration 등에 대한 연구에만 국한되어 있으며, 일반적인 가압성형법으로 제작된 가철성 보철물의 금속-의치상용레진간의 결합강도에 대한 직접적인 비교 연구는 부족한 상태이다.

이 연구의 목적은 가철성 의치의 금속하부구조로 주로 사용되는 Co-Cr 합금을 다양한 방법으로 표면 처리한 후, 가철성 의치의 일반적 제작방법인 가압

성형법으로 제작된 시편의 Co-Cr 합금과 열중합 의치상용레진간의 전단결합강도를 비교해 봄으로써 더욱 안정적인 금속-레진 의치상 계면을 갖는 가철성 보철물의 제작 가능성을 살펴보는 것이다. 본 실험에서는 기계적 결합을 위한 bead 처리를 대조군으로 하여 화학적 처리 방법인 Alloy Primer™, Super-Bond™ C&B 및 tribochemical method인 Rocatec™ system의 thermocycling 전후의 열중합형 의치상용레진과의 전단 결합강도를 비교하였다.

## II. 연구 재료 및 방법

### 가. 연구 재료

본 연구에서 사용된 가철성 보철물의 금속하부구조용 Co-Cr 합금은 Biosil® F (Degussa, Dusseldorf, Germany)이고, 열중합형 의치상용레진은 Lucitone 199® (Dentsply International Inc., York, PA,

U.S.A.)이다.

표면처리 방법으로 retention bead(Micro-retention, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), Alloy Primer™(Kuraray, medical Inc., Okayama, Japan), Super-Bond C&B™(Sun medical, Shiga, Japan), Rocatec™ system(3M ESPE, Seefeld, Germany)이 사용되었다.

### 나. 연구 방법

#### (1) 시편의 제작

두께 1.5mm인 Baseplate wax(Modelling wax, Dentsply Detrey, Surrey, Germany)를 가로 10mm, 세로 10mm로 자르고 한 면에는 직경 3mm, 길이 8mm의 wax를 rod 형태로 부착하여 후에 금속 구조체가 포매용 레진블록에 고정될 수 있도록 하였다. 총 96개의 wax pattern을 제작하여 그 중 24개의 wax pattern 표면에는 bead wax(Micro-retention,

**Table I.** Material used for this study

Product	Manufacturer	Primary Composition
Biosil® F	Degussa, Düsseldorf, Germany	Co 64.8%, Cr 28.5%, Mo 5.3%, Si 0.5%, Mn 0.5%, C 0.4%
Lucitone 199®	Dentsply International Inc., York, PA, U.S.A.	Copolymer (with PMMA and polybutyl-metacrylate rubber toughener crosslinking additive initiator, etc
Alloy Primer™	Kuraray medical Inc., Okayama, Japan	Acetone 10-Methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate(MDP) 6-(4-Vinylbenzyl-n-propyl)amino-1,3,5-triazine-2,4-dithione(VBATDT)
Super-Bond C&B™	Sun medical, Shiga, Japan	Monomer : 4-META, MMA Powder : PMMA, unfilled Catalyst : TBB (Partially oxidized tri-n-butylborane
Rocatec™ system	3M ESPE, Seefeld, Germany	Rocatec Pre (110µm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Rocatec Plus(110µm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + silica) 3M ESPE Sil (silane)

Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein)를 무작위로 배열하였다. 그 후 Co-Cr용 매몰재(Rema<sup>®</sup> Exakt, Dentarum, Germany)에 매몰한 후 Co-Cr 합금을 이용하여 제조사의 지시사항을 준수하여 96개의 금속 주조체를 만들었다. Bead 처리하지 않은 72개의 주조체의 표면은 거칠기를 일정하게 하고자 No. 800 사포로 연마되었고 실리콘러버휠을 이용하여 최종 연마되었다. 24개의 bead 처리된 주조체는 MicroClean magnetic cleaning system(Schutz Dental GmbH, Rosbach, Germany)을 이용하여 연마되었다. MicroClean은 가느다란 pin과 자성을 이용하여 접근하기 어려운 금속 또는 레진 표면을 손상 없이 효과적으로 연마해준다. 연마된 금속 주조체는 테프론틀을 이용하여 자가중합형 레진(orthodontic resin, The LD Caulk division, Dentsply international, Inc., Milford DE, U.S.A.)에 넣어 블록을 만들었다.

Bead 처리한 24개의 주조체를 대조군으로 하고 나머지 연마된 주조체 72개를 24개씩 3개의 실험군으로 무작위로 나누어 시편을 제작하였다.

1) Group 1 - Bead : Bead 처리된 금속 주조체의 표면에 110 $\mu$ m의 입자크기를 갖는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말(Aluminous Powder WA 360, Pana Heraus Dental, Inc., Osaka, Japan)을 0.28 MPa의 압력하, 10mm 거리에서 수직으로 표면의 성상이 일정해지도록 약 15초간 분사한 후 금속 주조체를 steam cleaning하고 실온에서 건조시켰다. 건조된 금속 표면에 baseplate를 이용하여 직경 6mm, 높이 3mm의 rod를 형성 부착한 후 plaster of Paris를 이용하여 lower flask의 하함에 1차 매몰하였다. Plaster 경화 후 wax rod 주위에 polyether adhesive (Polyether adhesive, 3M ESPE, Seefeld, Germany)를 도포한 후 syringe를 이용하여 polyether 인상재(Impregum<sup>™</sup> Penta<sup>™</sup>, 3M ESPE, Seefeld, Germany)를 wax rod 주위에 주입하였다. 이 과정은 나중의 deflasking 과정에서 발생할 수 있는 금속-레진간의 결합을 약화할 수 있는 외력을 최소화하기 위함이며, wax rod 주위를 확실하게 sealing하여 adhesive의 침투를 허용하지 않도록 하였다. 석고 분리재를 도포하고 가압성형법을 위해 yellow stone(Hi-Koseton,

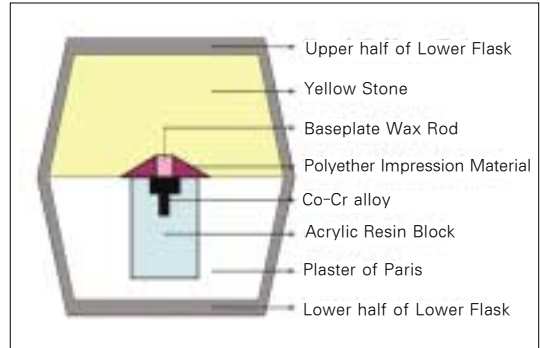


Fig. 1. Schematic drawing for making the specimen.

Improved dental stone, Maruishi Gypsum Co. LTD, Osaka, Japan)을 이용하여 2차 매몰을 시행하였다(Fig. 1).

석고 경화 후 15분간 wax wash시행 후 상함과 하함을 분리하여 잔여 wax를 steam cleaner(Effegi Minivapor-93, Italia)을 이용 완전히 제거하였다. 분리된 상·하함의 표면에 레진 분리재(GC Acro-sep, GC corporation, Tokyo, Japan)을 바르고 Lucitone 199<sup>®</sup>을 제조사의 지시대로 혼합하여 dough stage에 이르면 제거된 wax rod의 음형에 약간 과량이 되도록 채워넣고 상·하함을 닫고 수동 유압기(Kavo Dental GmbH, EWL Type 5414)로 압력을 가한다. 20분간 압력 유지 후 레진 온성기(Kavo Dental GmbH, EWL Type 5518)에 넣고 74°C에서 9시간 동안 중합한다. 중합이 완료되면 bench cooling하고 조심스럽게 상·하함을 분리하여 레진 블록을 떼어낸다. 과량의 레진을 denture bur를 이용하여 조심스럽게 삭제한 후 polyether 인상재를 제거한다. 온성하고 마무리된 24개의 시편을 임의로 두개의 소그룹으로 나누어 한 그룹은 5°C~55°C 사이에서 1200회의 thermocycling을 시행하였고, 다른 한 그룹은 실온 수조에 30시간동안 보관하였다.

2) Group 2 - Rocatec<sup>™</sup> system : 제조사의 지시에 따라 다음과 같이 표면처리를 시행하였다. 연마된 금속 주조체의 표면에 110 $\mu$ m 크기의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자(Rocatec Pre)를 0.28 MPa 압력하, 10mm 거리에서

수직으로 표면의 성상이 일정해지도록 약 15초간 분사한 이후, group 1과 같은 방법의 매물 및 wax wash 과정을 시행하였다. 분리된 하합의 금속 표면에 실리카 코팅막으로 피개된 110 $\mu$ m 크기의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자(Rocatec-Plus)를 같은 압력에서 약 15초간 분사하고, 즉시 silane agent(3M ESPE Sil)을 붓을 이용하여 도포하고 5분간 건조 후 그룹 1과 같은 방법으로 의치상용레진을 중합하여 시편을 제작하였다.

3) Group 3 - Alloy Primer™ : group 1과 같은 방법으로 sandblasting 후 매물 및 wax wash과정을 시행하였다. 분리된 하합의 금속 표면에 붓을 이용하여 Alloy Primer™ (Kuraray medical Inc., Okayama, Japan)을 얇게 한겹 도포, 건조 후 group 1과 같은 방법으로 의치상용레진을 중합하여 시편을 제작하였다.

4) Group 4 - Super-Bond C&B™ : group 1과 같은 방법으로 sandblasting 후 매물 및 wax wash과정을 시행하였다. Super-Bond monomer와 catalyst를 4:1의 비율로 섞은 후, 혼합 용액에 powder를 small spoon의 0.75컵에 식각하여 첨가한 후 혼합하였다. 이를 분리된 하합의 금속 표면에 얇게 1겹 도포하고 10분간 자가중합한 후 group 1과 같은 방법으로 의치상용레진을 중합하여 시편을 제작하였다.

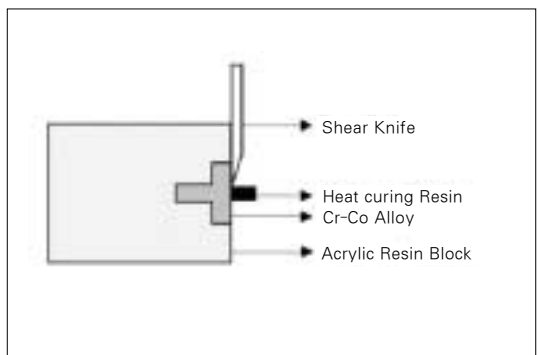


Fig. 2. Schematic drawing for the measuring shear bond strength.

(2) 전단 결합 강도(Shear bond strength) 측정  
각각의 시편은 만능시험기(Instron 3366, Instron Corp., MA, U.S.A.)을 이용하여 전단 파절 강도를 측정하였다. 이때 crosshead speed는 2.0 mm/min으로 하였다.

Fig. 2에서처럼 시편을 만능시험기에 고정시킨 후 blade tool을 이용하여 전단결합강도를 측정하였다.

### (3) 통계학적 분석

금속표면 처리방법에 따른 전단결합강도의 차이를 알아보기 위해 통계프로그램인 SPSS 14.0(SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하여 평균 및 표준편차를 산출하였다. 각 군간의 유의성 평가 및 thermocycling 유무에 따른 전단결합강도의 차이를 알아보기 위해 이원배치 분산분석법(Two-way analysis of variance)을 이용하여 유의수준 5%에서 분석하였으며, 각 군중 어떠한 군에서 유의한 차이를 보이는지 검증하기 위해 다중 검정 비교(multiple comparison test)인 Post Hoc Turkey pairwise comparison test를 유의수준 5%에서 분석하였다.

## III. 연구 결과

전단결합강도는 시편의 지름(6.00mm)을 이용한 표면적을 이용하여 MPa로 환산하였다. 각각의 군의 평균 및 표준 편차는 Table II와 같다. 대조군인 bead 시편의 전단결합강도가 가장 강하였고, Rocatec™ system 처리군의 전단결합강도가 가장 약하였다.

표면처리 방법과 thermocycling 유무에 따른 전단결합강도의 차이를 알아보기 위해 원배치 분산분석법을 이용하여 유의수준 5%에서 분석하였다. Table III을 보면, 2-way ANOVA 결과, 표면처리 및 thermocycling이 전단결합강도에 영향을 주는 것으로 나타났으나(p<0.05), 두 인자간의 상호작용은 없는 것으로 나타났다(p>0.05).

각 군중 어떠한 군에서 유의한 차이를 보이는지 검증하기 위해 Post Hoc Turkey pairwise comparison test를 유의수준 5%에서 분석하였다. Table IV에서 보면, Bead, Alloy Primer™, Super-Bond C&B™,

**Table II.** Statistical result of shear bond strength

Group	Code	Thermocycling	n	Mean±S.D.
1	BE	Yes	12	13.40 ± 1.81
		No	12	13.50 ± 2.84
		Total	24	13.45 ± 2.33
2	AP	Yes	12	0.58 ± 3.45
		No	12	8.63 ± 2.35
		Total	24	9.60 ± 3.05
3	SB	Yes	12	8.95 ± 1.96
		No	12	7.25 ± 1.01
		Total	24	8.10 ± 1.76
4	RO	Yes	12	4.23 ± 0.71
		No	12	2.69 ± 0.29
		Total	24	3.46 ± 0.95

n : Number of specimens

**Table III.** Result of 2-way analysis of variance

Source	Type III Sum of Square	df	Mean Square	F	Sig.
Method	1228.388	3	409.463	95.770	.000
Thermo	38.997	1	38.997	9.121	.003
Method * Thermo	15.546	3	5.18	1.212	.310

**Table IV.** Post Hoc Turkey pairwise comparison test

(I) Method	(J) Method	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
					Lower Bound	Upper Bound
BE	AP	3.84779(*)	.62466	.000	2.6072	5.0884
	SB	5.35133(*)	.62466	.000	4.1107	6.5920
	Ro	9.98963(*)	.62466	.000	8.7490	11.2303
AP	SB	1.50354(*)	.62466	.018	.2629	2.7442
	Ro	6.14183(*)	.62466	.000	4.9012	7.3825
	Be	-3.84779(*)	.62466	.000	-5.0884	-2.6072
SB	Ro	4.63829(*)	.62466	.000	3.3977	5.8789
	Be	-5.35133(*)	.62466	.000	-6.5920	-4.1109
	AP	-1.50354(*)	.62466	.018	-2.7442	-.2627
RO	Be	-9.98963(*)	.62466	.000	-11.2303	-8.7490
	AP	-6.14183(*)	.62466	.000	-7.3825	-4.9012
	SB	-4.63829(*)	.62466	.000	-5.878	-3.3977

Rocatec™ system 상호간의 전단결합강도에 있어서 서로 유의차를 나타내었다(p<0.05).

각 군의 thermocycling 유무에 따른 전단결합강도

의 차이를 확인하기 위해 t-test를 이용하여 분석하였다. Table V를 보면 Bead 처리군에서 등분산 가정 검정시 p>0.05으로 분산이 같다고 결론내릴

**Table V.** t-Test for 4 treatments between thermocycling

		Levene's Test for Equality of Variance		t-test for Equality of Mean		
		F	Sig.	t	df	Sig. (2-tailed)
BE	Equal variances assumed	1.723	.203	-0.999	22	.922
	Equal variances not assumed			-0.999	18.629	.922
AP	Equal variances assumed	2.965	.099	1.619	22	.120
	Equal variances not assumed			1.619	19.382	.122
SB	Equal variances assumed	4.015	.055	2.669	22	.014
	Equal variances not assumed			2.669	16.423	.017
RO	Equal variances assumed	11.625	.003	6.990	22	.000
	Equal variances not assumed			6.990	14.677	.000

수 있다. 분산이 같다고 가정시 평균 검정에서  $p>0.05$ 로 Bead 처리한 대조군의 thermocycling 전후의 전단결합강도는 유의차가 없었다. Alloy Primer™ 처리군에서 등분산 가정 검정시  $p>0.05$ 로 분산이 같다고 결론내릴 수 있다. 분산이 같다고 가정시 평균 검정에서  $p>0.05$ 로 Alloy Primer™ 처리군의 thermocycling 전후의 전단결합강도는 유의차가 없었다. Super-Bond C&B™ 처리군에서 등분산 가정 검정시  $p>0.05$ 로 분산이 같다고 결론내릴 수 있다. 분산이 같다고 가정시 평균 검정에서  $p<0.05$ 로 SuperBond C&B™ 처리군의 thermocycling 전후의 전단결합강도는 유의차가 있었다. Rocatec™ system 처리군에서 등분산 가정 검정시  $p<0.05$ 로 분산이 같다고 결론내릴 수 없다. 분산이 같지 않다고 가정시 평균 검정에서  $p<0.05$ 로 Rocatec™ system 처리군의 thermocycling 전후의 전단결합강도는 유의차가 있었다.

#### IV. 총괄 및 고찰

가철성 국소의치, 총의치, 그리고 최근의 implant hybrid prosthesis에 이르기까지 금속하부구조와 의치상용레진과의 결합은 보철물의 기능 및 유지, 심미성 등에 커다란 영향을 미치며 장기간의 성공을 위해 중요한 요소 중 하나이다. Micro-mechanical 유지형태가 개발되기 이전에는 bead와 같은 macro-mechanical 유지형태를 통해 금속과 레진 사이의

결합을 유도하였다. 하지만 macro-mechanical 유지 방법으로 제작된 보철물의 경우, 사용에 따라 금속으로부터의 의치상용레진의 탈락 및 금속과 의치상용레진사이의 변연 누출이 쉽게 발생하여 타액 및 구강 미생물의 저류를 통한 변색, 악취 등의 문제점을 야기하였다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 화학적 부식 및 sandblasting 등의 방법을 통해 micro-mechanical 유지력을 부여하는 방법이 소개되었다.<sup>5,18)</sup> 현재에는 많은 bonding system이 개발되어 sandblasting에 의한 기계적 결합력과 함께 다양한 금속표면 처리제에 의한 화학적 결합력을 동시에 얻는 방법이 소개되고 있다.

본 연구에서는 기계적 결합력을 위한 bead 처리군을 대조군으로 하여, 화학적 결합력을 위한 Alloy Primer™, Super-Bond C&B™, Rocatec™ system 처리군의 전단결합강도를 비교해 보았다. 모든 군에서 sandblasting은 기본적인 표면 처리 방법으로 사용되었다. 또한 임상 적용 가능성을 알아보기 위해 가철성 보철물의 실제 제작과정에 맞춰 실험 설계를 하였다.

실험 설계를 보면 1차 매몰 후 polyether 인상재를 주입하는 과정이 실제 가철성 보철물의 제작과정에 추가되었다(Fig. 1). Deflasking 후 과량의 레진을 denture bur로 조심스럽게 제거하고, polyether 인상재를 blade를 이용하여 제거함으로써 레진과 석고의 직접적인 접촉으로 인해 발생할 수 있는 외력을 최

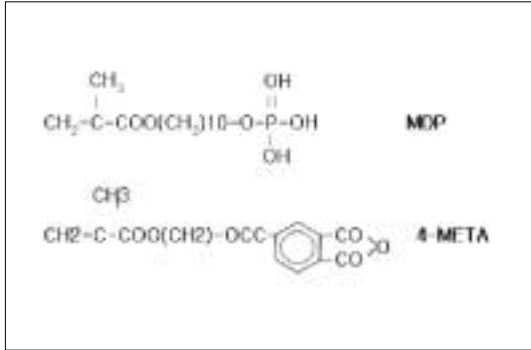


Fig. 3. Chemical structure of MDP, 4-META.

소화할 수 있었다. wax wash 후 남아있는 wax 잔여물에 의해 금속-레진간 결합력이 약화될 수 있으므로 steam cleaner를 이용해 wax를 완전히 제거하였다. 건조 후 의치상용레진을 혼합하여 wax rod의 음형에 채워 넣고 수동 유압기로 압력을 가한다. 이때 polyether 인상재에 압력이 가해져 변형이 발생할 수 있다. Lu 등에 의하면 1000g/cm<sup>2</sup>의 압력하에서 Impregum light body와 heavy body의 변형율은 각각 5.57%, 5.75%이며, 본 실험에서 사용된 Impregum™ Penta™는 medium body로 비슷한 정도의 변형율이 예상된다.<sup>22)</sup> 이러한 변형으로 인해 시편의 형태가 변화되면 이는 전단결합강도에 직접적으로 영향을 미치게 된다. 하지만 매물 후 상·하함이 긴밀하게 접촉하게 되므로 상함의 yellow stone에 의해 하함의 인상재의 변형이 제한되고, 따라서 변형율은 이보다 더 작을 것이며, 이는 실험 결과에 커다란 영향을 주지는 않을 것이라는 판단하에 이에 대해서는 고려하지 않고 실험을 진행하였다. 시편 제작 후 2개의 소그룹으로 나누어 한 그룹은 1200회의 thermocycling을 시행하였고, 다른 한 그룹은 1200회의 thermocycling시의 소요 시간인 30시간 동안 실온 수조에 보관하였다. 물기가 완전히 건조된 직후 전단결합강도를 측정하였다. 전단결합강도 측정시 shear knife의 tip이 정확히 금속-레진 결합면에 적용되어야만 가장 정확한 실험결과를 얻을 수 있다. 시편 제작과정중의 미세한 차이로 인해 약간의 공간이 부여될 수 있으며, torque 발생으로 인해 약간의 전단결합강도의 저하를 초래할 수 있으나 이는

모든 시편에 무작위로 발생하는 것으로 각 군간의 전단결합강도의 순위에는 영향을 미치지 못했을 것으로 생각된다.

실험 결과를 보면 bead 및 sandblasting 처리한 대조군이 가장 강한 전단결합강도를 보였고(13.45 MPa), Alloy Primer™(9.60MPa), SuperBond C&B™(8.10MPa), Rocatec™ system(3.46MPa) 순으로 전단결합강도가 감소되었다(Table II).

Bead 및 sandblasting 처리한 대조군은 bead에 의한 macro-mechanical 유지력과 sandblasting에 의한 micro-mechanical 유지력에 의해 결합력이 발생된다. Zurasky는 Ni-Cr 표면에 bead 처리를 함으로써 4.77MPa의 인장결합강도를 보임을 보고하였는데, 이번 실험에서는 이보다 훨씬 강한 결합강도를 나타내었다.<sup>7)</sup> 이는 실험방법의 차이에서 기인된다고 생각된다. Sandblasting에 의해 결합력이 상당히 증가되었음을 유추할 수 있으며, 부가적으로 bead의 크기 및 배열 등에 의해서도 영향을 받았을 것이라고 생각된다. Zurasky의 실험에서는 1mm 크기의 bead를 사용하였고, bead간의 간격을 bead의 직경보다 크게 설계하였다. 이번 실험에 사용된 bead는 직경이 훨씬 작고, 무작위로 촘촘하게 배열되어 표면적의 증가량이 훨씬 크다. Bead 처리군은 thermocycling 이후에도 결합력이 감소되지 않고 유지되었는데(Table V, p>0.05), 이는 기계적 결합에 주로 의존하기 때문이라 생각된다.

Alloy Primer™는 귀금속 및 비귀금속 합금에 모두 결합되도록 고안되었다. 10-Methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate(MDP)와 6-(4-Vinylbenzyl-n-propyl) amino-1,3,5-triazine-2,4-dithione(VBATDT)의 기능성분으로 구성되며, 귀금속 합금에는 VBATDT, 비귀금속 합금에는 MDP가 각각 반응한다. MDP의 phosphoric acid group은 화학적으로 비귀금속 원자와 결합하고, 반대쪽의 이중결합은 레진 단량체와 결합한다(Fig. 3). Yoshida는 수가지의 primer로 처리한 Co-Cr 합금과 광중합 복합레진과의 전단강도 비교에서 Cesead Opaque primer (10-methacryloxydecyl dihydrogen phosphate [MDP] 함유. Kuraray Co. Ltd)처리군이 New Metacolor light (4-META 함유. Sun medical Co. Ltd.)처리군보다 높은 전단결합강

도를 보이며, thermocycling후에도 안정하다고 보고하였다<sup>11)</sup>. 또한 Taira는 타이타늄 합금과 자가중합형 레진 사이에 sandblasting 후 Alloy Primer™를 처리하고 4-META 계열의 레진 시멘트인 Super-Bond C&BTM을 사용한 경우가 다른 금속처리제를 사용한 경우보다 강하다고 보고하였다.<sup>23)</sup> Alloy Primer™의 장점은 무엇보다도 사용의 편리함에 있다. 가철성 보철물의 실제 제작 과정에 비추어 볼 때, wax wash 후 금속하부구조의 화학적 표면 처리 방법에 있어 가장 손쉬우며, 가장 현실적인 방법이다. 이번 실험에서는 bead 처리군에 이어 두 번째로 강한 결합을 나타내었다. thermocycling 유무에 따른 전단결합강도의 통계학적 유의차를 나타내지는 않았지만, thermocycling을 시행한 군이 전반적으로 약간 낮은 수치를 보였다(Table V, p>0.05).

SuperBond C&B™는 4-methacryloxyethyl trimellitate anhydride(4-META) monomer를 기반으로 한다(Fig. 3). Yasuda 등은 4-META system을 사용한 실험에서 Co-Cr 합금과 의치상용레진간의 높은 결합 강도를 보고하였고, longitudinal in vivo study를 통해 임상적으로도 안정하다고 하였다.<sup>10)</sup> 다른 연구에서는 4-META monomer를 포함하는 adhesive denture base resin이 Ni-Cr 합금 및 Co-Cr 합금에 화학적으로 결합함을 보고하였다.<sup>24)</sup> 4-META를 포함하는 의치상용레진은 가철성 보철물의 금속하부구조에 화학적으로 결합하기는 하지만, 재료 자체의 물리적 성질이 Lucitone 199® 등과 비교해 떨어지므로 강도저하 등의 또 다른 문제점을 야기하게 되어 기계적 유지력을 얻기 힘든 metal base 등의 경우에만 제한적으로 사용될 수 있다. Super-Bond C&B™와 같은 시멘트 형태의 경우, 금속하부구조에 얇게 한번 도포함으로써 4-META system이 가지는 화학적 결합의 이점을 가지면서, 동시에 일반적인 열중합형 의치상용 레진을 사용하기 때문에 강도에 변화를 주지 않는 장점이 있다. 이번 실험 결과에서는 Alloy Primer™보다 약간 낮은 전단결합강도를 보였으며, thermocycling을 시행한 그룹의 전단결합강도가 시행하지 않은 그룹에 비해 통계학적으로 낮은 값을 나타내었다(Table V, p<0.05). 실패 양상은 모두 금속과 Super-Bond C&B™ 사이에서 adhesive failure로 나타났으며, SuperBond C&B™와 의치상

용 레진간의 실패는 나타나지 않았다.

Rocatec™ system은 표면을 규산염처리(silicatisation)하기 위해 마찰력을 이용하는 방법(tribochemical method)를 사용한다. Tribochemical method란 물리적인 힘을 가해줌으로서 화학적 결합을 얻는 방법을 의미하는데, 이런 화학적 결합을 이루게 하는 힘은 rubbing, grinding, sandblasting 등의 형태로 제공된다. Guggerberger에 의하면 tribochemical coating은 통상의 화학적 반응 때 일어나는 열이나 빛의 적용은 없기 때문에 저온 규산염 처리법(cold silicatisation)으로도 불리며, 물리적인 힘(mechanical energy)이 운동에너지(kinetic energy)의 형태로 기질에 전달되고 온도의 변화 없이 규산염화가 거시적으로 이루어지게 된다고 하였다. Rocatec™ system은 금속 표면의 sandblasting (Rocatec-Pre, 0.25MPa 압력하 110 $\mu$ m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 0.25MPa 압력 하에서 높은 에너지를 가지는 silicon dioxide granule에 의한 blasted 표면의 silica-coating(Rocatec Plus) 및 화학적 결합을 야기하는 silane agent(3M ESPE-sil, seefeld, Germany)의 도포로 구성된다.<sup>25)</sup> 이번 연구에서는 실제 가철성 보철물의 제작 과정에 따라 진행되었다. 시편의 매물 전에 Rocatec-Pre 처리를 시행하였고, wax의 제거 후 Rocatec Plus 및 silane agent 처리하였다. 각 과정은 제조자의 지시에 따라 수행되었다. 결과를 보면 다른 표면처리군에 비해 상당히 낮은 전단결합강도를 보임을 알 수 있다. 이는 기존의 다른 연구들과는 배치되는 결과이다. Hasson 등은 Co-Cr alloy 표면에 Rocatec™ system 처리 후 다양한 레진 시멘트를 접착하였을 때 26.2~33.5MPa의 전단결합강도를 보였으며, 이는 sandblasting 처리한 군보다 유의성 있게 높음을 보고하였다.<sup>16)</sup> Shimoe 등은 thermocycling 전후의 metal-composite 결합강도 실험에서 금합금에 Rocatec™ system 처리하였을 때, thermocycling 전후에 각각 33.1MPa, 23.9MPa의 높은 전단결합강도를 보고하였다.<sup>26)</sup> Dalen 등은 Co-Cr 합금에 Rocatec™ system 처리 후 다양한 레진 시멘트 접착시 Hasson과 마찬가지로 sandblasting 처리시보다 높은 결합력을 보고하였다.<sup>27)</sup> 하지만 이러한 결과들은 주로 레진 시멘트나 복합 레진과의 결합력에 대한 연구들이었고, 의치상용레진과 금속과의 결합력



에 대한 연구들은 많이 이루어지지 않았다. Nabalung은 Ni-Cr-Be alloy와 열중합형 의치상용레진과의 인장결합강도 연구에서 Rocatec™ system 처리 시 7.1MPa의 비교적 낮은 결합강도를 보고하였다.<sup>12,13)</sup> 이 수치는 본 연구에서의 sandblasting 처리 보다는 유의성 있게 높았으나, 이전의 다른 보고들에 비해서는 낮은 값이었다. 여기서 추측할 수 있는 원인요소로는 레진이 중합되지 않은 상태에서 가해지는 열과, 수분의 침투 가능성이다. 하지만 이와 관련된 어떠한 연구도 진행된 것이 없으므로 실제의 가능성은 판단하기 어려우며, 앞으로 이에 대한 연구가 더 필요하다고 생각된다. Rocatec™ system의 가장 큰 단점은 실제 제작과정에 직접적으로 사용되기 어려움에 있다. Wax wash 후 0.28MPa 압력하의 silica-coating granule을 분사할 경우, 매몰시 사용된 석고 자체에 결합이 발생하게 되어 보철물 자체의 변형이 유도된다는 점에서 사용에 어려움이 있다. 본 연구에서 Rocatec™ system 처리군의 Thermocycling 유무에 따른 전단결합강도의 유의차를 나타내었다(Table V,  $p < 0.05$ ).

이상에서 본 연구에 사용된 금속표면처리 방법에 대하여 알아보았다. 본 연구의 목적은 가철성 보철물의 금속하부구조와 열중합형 의치상용레진간의 안정적인 화학적 결합을 이끌어내는 것이었다. 본 연구에 사용된 금속표면처리 방법들 외에도 현재 다양한 방법들이 소개되어 사용되고 있으나, 이에 대한 직접적인 비교 연구들은 많이 부족한 상태이다. Rocatec™ system 처리 후 다시 4-META 처리 등 다양한 금속표면처리 방법의 혼용에 의해서도 더욱 확실한 화학적 결합이 유도될 수 있으므로 이에 대한 폭넓은 연구가 필요하다. 또한 전단결합강도 실험만으로 안정적인 화학적 결합으로 변연봉쇄가 확실하게 이루어지는가를 평가하기에는 부족함이 있다. 따라서 Taylor가 언급하였듯이 dye penetration, SEM study, radioisotope study 등의 미세누출에 대한 연구가 부가적으로 필요하다고 생각된다.<sup>28)</sup>

## V. 결 론

본 연구에서는 Co-Cr alloy의 다양한 표면처리에 따른 열중합형 의치상용레진과의 전단결합강도에

대해서 알아보았다. 기계적 결합을 위한 bead 처리군을 대조군으로 하여, 화학적 처리 방법인 Alloy primer™, Super-Bond C&B™ 및 tribochemical method인 Rocatec™ system 처리에 따른 열중합형 의치상용레진인 Lucitone 199®와의 thermocycling 유무에 따른 전단결합강도를 측정하여 2-way ANOVA 통계 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 전단결합강도는 Bead 처리군, Alloy Primer™ 처리군, Super-Bond C&B™ 처리군, Rocatec™ system 처리군 순으로 감소하였으며, 전단결합강도는 서로 통계학적 유의차를 나타내었다 ( $p < 0.05$ ).
2. 표면처리 및 thermocycling은 각각 전단결합강도에 영향을 주는 것으로 나타났으나( $p < 0.05$ ), 두 인자간의 상호작용은 없는 것으로 나타났다 ( $p > 0.05$ ).
3. Bead 처리군과 Alloy Primer™ 처리군은 thermocycling 유무에 따른 전단결합강도에 있어 서로 통계학적 유의차를 나타내지 않았으나( $p > 0.05$ ), Super-Bond C&B™ 처리군과 Rocatec™ system 처리군은 thermocycling 후에 전단결합강도가 유의성 있게 감소하였다( $p < 0.05$ ).

이상의 결과를 종합해보면 Co-Cr 금속하부구조와 열중합형 의치상용레진과의 화학적 결합을 위해 Alloy Primer™가 추천된다. 하지만 이번 연구에 사용되지 않은 다양한 재료들과의 직접적인 비교 연구가 부족한 편이며, 이들의 혼용가능성을 포함하여 폭넓은 연구가 필요하다. 또한 금속하부구조와 열중합형 의치상용레진과의 계면의 변연봉쇄를 확실히 평가하기 위한 dye penetration, SEM study, radioisotope study 등의 미세누출에 대한 연구가 부가적으로 필요하다고 생각된다.

## 참고문헌

1. Dunny JA, King GE. Minor connector designs for anterior acrylic resin bases: a preliminary study. J Prosthet Dent 1975; 34:496-502.
2. Brown DT, Desjardins RP, Chao EY. Fatigue failure in acrylic resin retaining mi-

- nor connectors. *J Prosthet Dent* 1987;58:329-35.
3. Yacobson TE. The significance of adhesive denture base resin. *Int J Prosthodont* 1989;2:163-72.
  4. Macgivney GP, Carr AB. *Macracken's removable partial prosthodontics*. 10th ed. St. Louis. CV Mosby. 2000.
  5. Livaditis GJ. A chemical etching system for creating micro mechanical retention in resin bonded retainers. *J Prosthet Dent* 1986;56:181-8.
  6. Doukoudakis A, Cohen B, Tsoutsos A. A new chemical method for etching metal frameworks of the acid etched prosthesis. *J Prosthet Dent* 1987;58:421-3.
  7. Zurasky JW, Duke ES. Improved adhesion of acrylic resins to base metal alloy. *J Prosthet Dent* 1987;57:520-4.
  8. Tanaka T, Fujiyama E, Shimizu H, Takaki A, Atsuta M. Surface treatment of non-precious alloys for adhesion-fixed partial dentures. *J Prosthet Dent* 1986;55:456-62.
  9. Barzilay I, Meyers M, Cooper LB, Graser GN. Mechanical and chemical retention of laboratory cured composite to metal surface. *J Prosthet Dent* 1988;59:131-7.
  10. Yasuda N, Sasaki M, Mogi T, Ai M, Nakabayashi N. Influence between metal and resin on the finishing line of cobalt-chromium denture. Part 2. Effect of 4-META on preventing dye penetration at the finishing line. *J Jpn Prosthodont Soc* 1978;22:525-31.
  11. Yoshida K, Taira Y, Matsumura H, Atsuta M. Effect of adhesive metal primers on bonding a prosthetic composite resin to metals. *J Prosthet Dent* 1993;69:357-62.
  12. Nabadalung DP, Powers JM, Connelly ME. Comparison of bond strengths of denture base resins to nickel-chromium-beryllium removable partial denture alloy. *J Prosthet Dent* 1997;78:566-73.
  13. Nabadalung DP, Powers JM, Connelly ME. Comparison of bond strengths of three denture base resins to treated nickel-chromium-beryllium alloy. *J Prosthet Dent* 1998;80:354-61.
  14. Moulin P. Influence of surface treatment on adherence energy of alloys used in bonded prosthetics. *J Oral Rehabil* 1999;26:413-21.
  15. Moulin P. Water resistance of resin-bonded joints with time related to alloy surface treatment. *J Dent* 1999;27:79-87.
  16. Hasson O, Moberg LE. Evaluation of three silicoating methods for resin-bonded prostheses. *Scand J Dent Res* 1993;101:243-51.
  17. Robin C, Weibull. Parameters of composite resin bond strengths to porcelain and noble alloy using the Rocatec system. *Dent Mater* 2002;18:389-95.
  18. Krueger GE, Diaz-Arnold AM, Aquilino SA, Scandrett FR. A comparison of electrolytic and chemical etching systems on the resin to metal tensile bond strength. *J Prosthet Dent* 1990;64:610-7.
  19. Sedberry D, Burgess J, Schwartz R. Tensile bond strengths of three chemical and electrolytic etching systems for a base metal alloy. *J Prosthet Dent* 1992;68:606-610.
  20. van der Veen HJ, Jongebloed WL, Dijk F, Pudedell-Lewis DJ, van de Poel AC. SEM study of six retention systems for resin-to-metal bonding. *Dent Mater* 1988;4:266-71.
  21. Re GJ, Kaiser DA, Malone WFP, Garcia GF. Shear bond strengths and scanning electron microscope evaluation of three dif-

- ferent retentive methods for resin-bonded retainers. *J Prosthet Dent* 1988;59:568-72.
22. Lu H, Nguyen B, Powers JM. Mechanical properties of 3 hydrophilic addition silicone and polyether elastomeric impression materials. *J Prosthet Dent* 2002;92(2):151-154.
23. Taira Y. Adhesive bonding of titanium with a thione-phosphate dual functional primer and self curing luting agents. *Eur J Ora Sci* 2000;108(5):456-60.
24. Jacobson TE, Chang JC, Keri PP, Watanabe LG. Bond strength of 4-META acrylic resin denture base to cobalt chromium alloy. *J Prosthet Dent* 1988;60:570-6.
25. Geggenberger R. Rocatec system-adhesion by tribochemical coating. [in German] *Deutsch Zahnarzt Z* 1989;44:874-6.
26. Shimoe S, Tanoue N, Yanagida H, Atsuta M, Koizumi H. Comparative strength of metal-ceramic and metal-composite bonds after extended thermocycling. *J Oral Rehabil* 2004;31:689-94.
27. Dalen A, Feilzer AJ, Kleverlaan CJ. The influence of surface treatment and luting cement in vitro behavior of two-unit cantilever resin-bonded bridges. *Dent Mater* 2005;21:625-632.
28. Taylor MJ, Lynch E. [Review] Microleakge. *J Dent* 1992;20:3-10.

---

**Reprint request to:**

**June-Sung Shim**, D.D.S., Ph.D.

Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Yonsei University  
134, Shinchon-dong, Seodaemoon-gu, Seoul, 120-752, Korea  
jfshim@yumc.yonsei.ac.kr

## ABSTRACT

# SHEAR BOND STRENGTH OF HEAT-CURED DENTURE BASE RESIN TO SURFACE TREATED CO-CR ALLOY WITH DIFFERENT METHODS

Sanghoon Lee, D.D.S., M.S.D., Sun Hong Hwang, D.D.S., Ph.D,  
Hong-Seok Moon, D.D.S., M.S.D., Ph.D., Keun-Woo Lee, D.D.S., M.S.D., Ph.D.,  
June-Sung Shim, D.D.S., Ph.D.

*Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Yonsei University*

**Statement of problem:** For the long-term success of removable partial dentures, the bonding between metal framework and denture base resin is one of the important factors. To improve bonding between those, macro-mechanical retentive form that is included metal framework design has been generally used. However it has been known that sealing at the interface between metal framework and denture base resin is very weak, because this method uses mechanical bonding.

**Purpose:** Many studies has been made to find a simple method which induces chemical bond, now various bonding system is applied to clinic. In this experiment, shear bond strengths of heat-cured denture base resin to the surface-treated Co-Cr alloy were measured before and after thermocycling. Chemically treated groups with Alloy Primer™, Super-Bond C&B™, and tribochemically treated group with Rocatec™ system were compared to the bead-treated control group. The data were analyzed with two-way ANOVA.

**Result:**

1. Shear bond strength of bead-treated group is highest, and Alloy Primer™ treated group, Super-Bond C&B™ treated group, Rocatec™ system treated group were followed. Statistically significant differences were found in each treated group( $p < 0.05$ ).
2. Surface treatment and thermocycling affected shear bond strength( $p < 0.05$ ), however there was no interaction between two factors( $p > 0.05$ ).
3. Shear bond strengths of bead-treated group and Alloy Primer™ treated group showed no statistically significant difference before and after thermocycling( $p > 0.05$ ), and those of Super-Bond C&B™ treated group and Rocatec™ system treated group showed statistically significant difference after thermocycling( $p < 0.05$ ).

---

**Key words :** Denture base resin, Co-Cr alloy, Metal surface treatment, Shear bond strength