

금속-도재관용 Ni-Cr합금의 조성변화와 소성단계에 따른 전단결합강도

조 용 완, 홍 민 호, 김 원 영, 최 성 민, 정 인 성
 부산가톨릭대학교 보건과학대학 치기공학과

Observation of Shear Bonding Strength by Compositional Change and Firing Steps of the Ni-Cr Alloy for Porcelain Fused Metal Crown

Yong-wan Cho, Min-ho Hong, Won-young Kim, Sung-min Choi, In-Sung Chung
 Catholic University of Pusan

[Abstract]

Purpose: This study was observation shear bonding strength by compositional change and firing step of a Ni-Cr alloy for porcelain fused metal crown. The aim of study was to suggest the material for firing step of Ni₇₁-Cr₁₄ alloy to development of alloy for porcelain fused to metal crown.

Methods: The test was on the two kinds of Ni-Cr alloy specimens. The surfaces of two alloys were analyzed by EDX in order to observe oxide characteristic. And the shear test was performed by MTS.

Results: The surface property and oxide characteristic analysis of oxide layer, weight percentage of Element O within Ni₇₁Cr₁₄ alloy measured 23.32wt%, and Ni₅₉Cr₂₄ alloy was measured 23.03wt%. And the maximum shear bonding strength was measured 58.02MPa between Ni₅₉Cr₂₄ alloy and vintage halo(H4 group).

Conclusion: The surface property and oxide characteristic three kind of Ni-Cr alloy was similar. and shear bonding strength showed the highest bonding strength in H4 specimens.

Key words : Ni-Cr alloy, surface property, Firing step, Shear bonding strength

교신저자	성명	정 인 성	전화	051-510-0590	E-mail	inchung@cup.ac.kr	
	주소	부산광역시 금정구 부곡동 부산가톨릭대학교 치기공학과					
접수일	2013. 11. 4		수정일	2013. 12. 16		확정일	2013. 12. 23

I. 서 론

심미보철의 소재로 세라믹의 사용이 증가하고 있는 현재에도 금속-도재관의 수요는 지속적이다(Azer and Ayash, 2006; Pisani-Proenca et al., 2006). 금속-도재관의 수요는 기계적 특성이 우수하며 심미성 또한 양호하기 때문이다(Christensen, 1994).

금속-도재관용 합금이 갖추어야 할 요건은 도재와 강한 결합력, 도재와 합금간의 열 팽창계수의 조화, 도재 소성시 변형에 저항할 수 있는 능력 등이 있다(Craig, 1997). 그 중 금속과 도재의 결합기전은 화학적 결합, 기계적 결합, 세라믹과 금속의 열팽창계수 차이에서 오는 압축강도에 의한 결합, 분자간의 인력 등이 있으며, 이러한 결합력이 복합적으로 작용하여 결합력을 높이게 된다.

금속과 도재의 결합력에 영향을 미치는 요인으로 금속의 성분, 금속의 표면처리, 전처리 조건, 금속과 세라믹의 열팽창계수의 차이 등이 있다. 또한 금속과 도재의 화학적 결합은 금속에 첨가된 금속원소들의 영향을 받으며 금속-도재간의 가장 강한 결합력으로 작용하는 결합으로 작용한다(Anusavice 등, 2003). 이러한 이유로 합금 개발시 산화물을 고려한 합금설계를 하게 된다.

Ni-Cr합금의 Be첨가는 합금의 주조성을 향상하기 위한 목적뿐만 아니라 Ni-Cr계 합금의 특성인 Ni과 Cr의 산화를 조절하여 도재와의 결합력을 향상시키는 양질의 산화물을 형성하게 되는 것으로 보고되었다(Cohen et al., 1988 and Jarvis 등 1984). 하지만 Be를 첨가한 합금을 이용하여 보철물을 제작하는 과정 중 주조 또는 연마 과정에서 Be증기와 분진으로 인한 생물학적 문제가 발생되는 것으로 보고되었다(Kotloff et al., 1993 and Grimaudo 2001).

이렇게 도재-금속관용 Ni-Cr계 합금의 성능향상에 도움이 되었던 Be의 생물학적 문제로 인하여 사용이 규제되면서 이를 대체하기 위한 많은 연구들이 되었다. Be의 대체를 위한 Nb을 첨가한 Ni-Cr계 합금 또는 열역학적 특성 조절을 위한 W를 첨가한 합금들이 대표적이다 할 수 있다(Kim, 2004). 하지만 첨가원소의 대체를 위하여 개발된 합금에서 금속-도재간의 결합력이 저하된다고 보

고되었다(Choi 2011). 금속-도재간의 결합력이 저하되는 원인 중에는 표면의 산화물에 의한 것도 포함하고 있다. 일반적으로 Ni-Cr계 합금을 소성을 실시하면 표면에 산화물이 생성되고 그 산화물은 대부분 Cr 또는 Ni의 산화물이다(Grimaudo 2001). 이러한 산화물의 특성에 따라 금속-도재간의 결합력에 영향이 미치는 것으로 보고되었다(Craig, 1997 and Choi 2011).

본 연구의 선행연구인 Ni-Cr계 합금의 설계에 관한 연구에서 금속-도재관용 합금의 필요사항을 고려하여 Ni₆₇Cr₁₆합금과 Ni₆₉Cr₁₅합금 그리고 Ni₇₁Cr₁₄합금을 설계하여 연구를 실시하였다. 그 결과 금속-도재관용으로 적용하기 위한 기계적, 금속학적 실험에서 Ni₇₁Cr₁₄합금이 가장 우수한 것으로 나타났으며, 일반적인 소성단계로 시편을 제작하였을 때 전단결합강도가 우수한 것으로 나타났다(Kim 2013). 하지만 금속-도재관 제작시 도재 축성 방법 또는 형태 수정 등의 이유로 소성단계가 추가될 수 있다. Ni-Cr계 합금의 특성상 소성에 의한 산화물의 변화가 발생할 수 있으며, 이는 금속-도재간의 결합력에도 영향이 있을 것으로 판단된다.

이에 본 연구에서는 선행연구에서 개발된 Ni₇₁Cr₁₄합금의 소성단계에 따른 산화물의 변화에 의한 전단결합강도의 변화를 관찰하고자 하였다. 산화물의 변화에 의한 전단결합강도의 변화를 관찰하기 위하여 Ni₇₁Cr₁₄합금을 실험군으로 설정하고 산화물의 주성분인 Cr의 조성비가 높은 Ni₅₉Cr₂₄ 조성의 상용합금을 대조군으로 설정하여 전단결합강도실험을 실시하였다. 연구결과는 최근 개발된 Ni₇₁-Cr₁₄합금에 적합한 소성단계 제시하고자 한다.

II. 연구 방법

1. 실험 재료

금속-도재관용 Ni-Cr계 합금의 조성에 따른 표면특성 및 결합강도를 관찰하기 위하여 2종의 Ni-Cr계 합금을 선택하여 전단결합강도관찰실험과 그리고 표면성분관찰 실험을 실시하였다(Table 1). 전단결합강도 측정을 위한 도재 분말은 Vintage Halo를 사용하였다.

Table 1. Components of alloy specimens

Rate(wt%)	Name/Manufacturer
Ni(71)-Cr(14)	EX3/TJMED
Ni(59)-Cr(24)	Heraeum NA/Heraeus

2. 시편 제작

1) 전단결합강도관찰시편

전단결합강도관찰을 위한 시편은 각 변의 길이가 10mm, 두께가 2mm인 정사각관형태로 주조하여 제작하였다. 그리고 <Table 2>와 같은 소성 단계로 전처리 후 불투명 도재를 도포하여 직경 3mm 높이 3mm의 원기둥 형태로 축성 후 소성하여 전단결합강도관찰 시편을 제작하였다(Fig. 1).

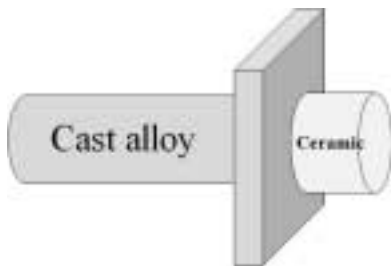


Fig. 1. Shape of specimens

2) 표면성분관찰시편

Table 2. Specimen groups by the firing method for the shear bonding test

Code	Firing method
E1	Degassing 1set + Opaque 2set +Dentin 2set + 920°C
E2	Degassing 1set + Opaque 2set + Dentin 2set + 920°C + 910°C
E3	Degassing 1set + Opaque 2set + Dentin 2set + 920°C + 910°C+ 905°C
E4	Degassing 1set + Opaque 2set + Dentin 2set + 920°C + 910°C + 905°C + 895°C
H1	Degassing 1set + Opaque 2set + Dentin 2set + 920°C
H2	Degassing 1set + Opaque 2set + Dentin 2set + 920°C + 910°C
H3	Degassing 1set + Opaque 2set + Dentin 2set + 920°C + 910°C+ 905°C
H4	Degassing 1set + Opaque 2set + Dentin 2set + 920°C + 910°C + 905°C + 895°C

표면산화물관찰시편은 각 변의 길이가 10mm, 두께가 2mm인 정사각관형태의 납형을 제작하고 합금제조사의 사용법에 따라 매몰 및 소환을 실시하고 고주파주조기(Formax, BEGO)를 이용하여 주조를 실시하여 금속시편을 제작하였다. 준비된 금속시편의 표면은 #400, #800, #1000, #1200의 SiC paper를 사용하여 순서대로 표면을 경면연마를 실시하였다. 그리고 50µm 크기의 Al₂O₃로 분사 후 3분 동안 증류수에서 초음파세척을 실시하고 증기 세척하여 준비하였다. <Table 2>와 같은 소성단계로 금속시편만 소성하였다.

3. 실험 방법

1) 전단결합강도관찰실험

전단결합강도관찰실험은 만능시험기(MTS 858 Bionix Test system, USA.)의 전단력 측정 전용 jig를 이용하였다. 전단시험은 전용 jig의 상부가 1mm/min의 속도를 하강하여 시편에 전단력을 가하고 전단력에 의하여 도재가 파절되는 파절력을 측정하여 전단결합력으로 산출하였다. 실험은 시편분류 별 각각 10개씩 실시하였다.

2) 표면성분관찰실험

표면성분관찰실험의 산화물 생성은 소성 스케줄에 따라 도재소성로(Vacumat, Vita)를 사용하여 소성하였다. 산화처리가 된 시편들의 표면산화물을 관찰하기 위하여 각 합금의 산화물 생성을 실시한 시편을 에너지 분산형 X선 측정기(EDS-EMAX, Horiba)을 이용하여 표면성분을 분석하였다.

3) 통계분석

실험결과는 SPSS Ver. 19.0(SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하여 유의성 95% 유의수준에서 일원배치분산분석과 사후검증을 실시하였다.

III. 결 과

금속-도재관용 Ni-Cr합금의 소성단계에 따른 조성변화와 표면특성 및 결합강도를 관찰하기 위하여 2종의

Ni-Cr합금을 선택하여 전단결합강도관찰실험과 표면성분관찰실험을 실시하였다.

1. 전단결합강도

전단결합강도를 관찰한 결과 Ni71Cr14 조성합금의 E1 시편에서는 21.36MPa, E2시편 34.69MPa, E3시편 40.02MPa, E4시편 29.54MPa, Ni59Cr24 조성합금의 H1시편에서 31.17MPa, H2시편 26.09MPa, H3시편 45.69MPa, H4시편 58.02MPa의 전단결합강도가 산출되었다(Table 3),(Fig. 2).

Table 3. Shear bonding strength of specimens(Unit, MPa)

Specimen	Shear Bonding Strength	Specimen	Shear Bonding Strength
E1	21.63(±4.81)	H1	31.17(±11.74)
E2	34.69(±6.77)	H2	26.09(±5.62)
E3	40.02(±3.68)	H3	45.69(±8.49)
E4	29.54(±3.92)	H4	58.02(±12.10)

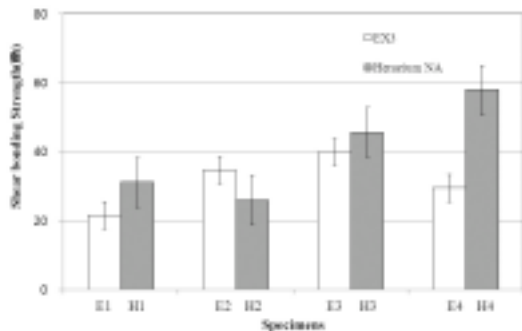


Fig. 2. Shear bonding strength of specimens. E: EX3, H: Heraenium NA

2. 표면성분관찰

표면성분관찰 결과 시편의 각 소성단계가 누적 될수록 산화물의 성분 보다는 산화물의 양적 변화가 관찰되어 마지막 소성단계인 시편들의 형상 및 성분을 관찰하였다.

그 결과 Ni71Cr14 조성의 E4의 표면성분관찰실험 결과 산화물은 조대한 조직형상으로 관찰되었다. 그리고 Ni59Cr24 조성의 H4시편의 풍부하고 작은 산화물 조직들이 산포되어있는 것으로 관찰 되었다(Fig. 3).

Ni71Cr14 조성의 E4시편과 Ni59Cr24 조성의 H4시편의 O 원소가 각각 23.32wt%, 23.03%로 관찰 되었으며, Ni71Cr14 조성의 Ni원소는 Raw alloy에서 71wt%가 E4시

편에서 24.83wt%로 감소 한 것으로 관찰 되었으며, Cr 원소는 Raw alloy에서 14.3wt%가 E4시편에서 30.27wt%로 증가한 것으로 관찰되었다. 그리고 Ni59-Cr24 조성의 Ni원소는 Raw alloy 59.3wt%가 H4시편에서 18.01wt%로 감소 한 것으로 관찰되었으며, Cr원소는 Raw alloy에서 24wt%가 H4시편에서 39.55wt%로 증가한 것으로 관찰 되었다(Table 4),(Table 5).

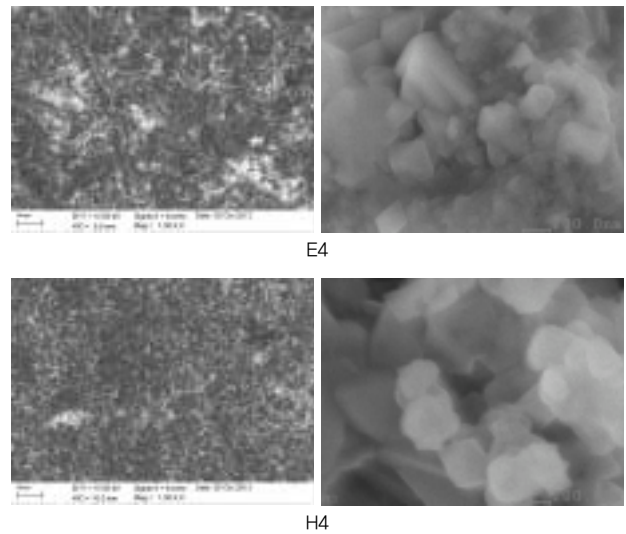


Fig. 3. SEM Image of oxide surface on specimens

Table 4. Chemical composition of surface on E4 specimens(wt%)

Element	Raw alloy	E4
O	-	23.32
Ni	71	24.83
Cr	14.3	30.27
Mo	9	-
Si	2.5	02.99
Al	1.5	12.74
Ti	0.2	-
Fe	0.1	-
Sn	1.4	-
Mn	-	02.98
etc.	-	02.87

Table 5. Chemical composition of surface on H4 specimens(wt%)

Element	Raw alloy	H4
O	-	23.03
Ni	59.3	18.01
Cr	24.0	39.55
Mo	10	
Si	1.2	02.24
Al	-	08.69
Fe	1.5	
Mn	1.5	06.77
TA	1.5	
Nb	1	
etc.	-	01.71

IV. 고찰

본 연구에서는 선행연구에서 개발된 Ni₇₁Cr₁₄합금의 소성단계에 따른 산화물의 변화에 의한 전단결합강도의 변화를 관찰하고자 Cr의 조성비가 높은 Ni₅₉Cr₂₄ 조성의 합금을 이용하여 비교 실험을 실시하였다.

일반적으로 금속-도재관의 결합력은 금속표면의 요철과 산화물이 도재와 복합적인 작용에 의하여 결합력이 결정되어진다. Vickery 와 Badinell(1968)은 금속-도재관의 결합에 관한 이론으로 화학적 결합이 약 52%, 기계적 결합이 약 22%, 열팽창에 의한 압축응력은 약 26%의 비율로 표시하며, 그 중 화학적 결합이 가장 큰 영향을 미치는 것으로 보고하고 있다.

금속-도재관의 화학적 결합은 합금의 표면 산화물을 이용한 결합 관계이다. Rosenstiel (2001) 등은 화학적 결합은 금속의 degassing 및 도재 소성 시 가열에 의해 금속표면에 생성되는 산화물에 영향을 받으며, 양질의 산화물을 형성한 금속-도재간 계면은 산화막이 너무 두껍거나 얇게 형성될 경우 보다 금속-도재간 결합 파절에 대한 저항성이 우수하다고 하였다.

일반적으로 Ni-Cr합금의 표면 산화물은 NiO, Cr₂O, NiCr₂O₄이 형성되며, 이러한 산화물은 Ni-Cr의 조성과

소성 등에 의한 열적영향에 의하여 산화물의 성분 및 질이 결정된다.

본 연구의 실험에 사용된 합금 Ni₇₁Cr₁₄합금과 Ni₅₉Cr₂₄합금의 전단결합강도를 관찰한 결과 Ni₇₁Cr₁₄합금에서 3단계 소성과정을 거친 E3시편의 결합강도가 가장 높게 나타났으며(p<0.05), 4단계 소성과정에서는 결합강도가 낮아지는 것으로 나타났다. 그리고 Ni₅₉Cr₂₄합금에서는 4단계 소성과정을 거친 H4시편의 결합강도가 가장 높게 나타났으며(p<0.05), 3단계 소성과정과 큰 차이는 나지 않았다(p>0.05). 그리고 소성과정에 의한 표면산화물의 관찰한 결과 Ni₇₁Cr₁₄합금과 Ni₅₉Cr₂₄합금 모두 4단계 소성과정 후 Ni 성분이 감소하고 Cr 성분이 증가한 것으로 나타났다. 이는 Ni-Cr계 합금의 산화물 형성기전에 의하여 소성단계에 따라 Ni의 산화물이 NiO와 NiCr₂O₄이의 형상으로 충분히 성장 후 기지에서 Ni가 감소하면서 Cr₂O₄가 증가하는 기전 나타났다(Baran GR, 1983; Yamamoto, 1985; An 2005).

Ni-Cr합금의 소성단계에 의한 산화물 형성과 결합강도를 분석한 결과 Ni₇₁Cr₁₄합금은 소성단계 전반에서 변수가 관찰되나 실험 조건의 3단계 소성과정에서 적절한 결합력을 가지는 것으로 판단된다. 그리고 Ni₅₉Cr₂₄합금은 소성단계 전반에서 안정적인 결과를 보이며 4단계 소성과정에서 적절한 결합력을 가지는 것으로 판단된다.

V. 결론

금속-도재관용 Ni-Cr계 합금 Ni₇₁Cr₁₄합금과 Ni₅₉Cr₂₄합금의 소성단계에 따른 조성변화와 전단결합강도를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ni₇₁Cr₁₄합금은 3단계 소성과정을 거친 E3시편에서 가장 높은 결합강도를 나타냈다.
2. Ni₅₉Cr₂₄합금은 4단계 소성과정을 거친 H4시편에서 가장 높은 결합강도를 나타냈다.

REFERENCES

- An CH. The study of Oxide Characteristics of Ni-Cr Alloy for Porcelain Fused to Metal Crown by the Nb addition. Department of Dental Laboratory Science Graduate School, Catholic University of Pusan, 2005.
- Azer SS, Ayash GM, Johnston WM, Khalil MF, Rosenstiel SF. Effect of esthetic core shades on the final color of IPS Empress all-ceramic crowns. *J Prosthet Dent*, 96, 397-401, 2006.
- Anusavice KJ, Cascone P. Phillips' Science of Dental Materials, 11th ed. 563-620, 2003.
- Baran GR. Oxidation kinetics of some Ni-Cr alloys. *J Dent Res*, 62, 51-55, 1983.
- Choi EK. Bond strength between dental porcelains and base metal alloys - Influence of Be element and repeated firing. Department of Oral Health Graduate School of Public Health and Welfare Dankook University, 2011.
- Christensen GJ. Ceramic Vs. Porcelain-fused-to-metal crown: Give your patient a Choice. *J Am Dent Ass*, 125, 311-14, 1994.
- Craig RG (1997). Restorative dental materials ed.10. Mosby-Year Book Inc, 409-412, 1997.
- Cohen SM, Vaidyanathan TK, Schulman. A The effect of limited beryllium additions on a Ni-Cr alloy. *J Prosthet Dent Dec*, 60(6), 688-692, 1988.
- DeMelo RM, Tratassos AC, Neisser MP. Shear bond strength of a ceramic system to alternative metal alloys, *J Prosthet Dent*, 93, 64-69, 2005.
- Grimaudo NJ. Biocompatibility of nickel and cobalt dental alloys. *Gen Dent*, 49, 498-503, 2001.
- Hwang SS, Lee HH, Lee JB, Choi KY. Effect of Surface Treatment on the Bond Strength of Various Dental Base Metal-Ceramic Systems. *J Kor Res Soc Dent Mater*, 38, 171-80, 2011.
- Kim CY. The effect of Nb on interfacial characteristics of Ni-Cr alloy for porcelain fused to metal crown. Department of Biomedical Engineering, Graduate school Inje university, 2004.
- Kotloff RM, Richman PS, Greenacre JK, Rossman MD. Chronic beryllium disease in a dental laboratory technician. *Am Rev Respir Dis*, 147, 205-207, 1993.
- Lee KH, Cho YB, Chung CH, Kim HJ. Bond-strength of several metal-ceramic alloys and veneered-porcelain. *J Korean Acad Prosthodont*, 49(3), 191-196, 2011.
- Rosenstiel SF, Land MF, Fujimoto J. Contemporary Fixed Prosthodontics, 3rd. St. Louis, Mosby, 488-512, 2001.
- Vickery RC, Badinell LA. Nature of attachment forces in porcelain - gold systems. *J Dent Res*, 47, 683-689, 1968.
- Yamamoto M, Metal-ceramics, Quintessence Pub. Co., Tokyo, 1985.