

도재전장관용 비귀금속합금과 도재의 융착결합에 관한 연구*

서울대학교 대학원 치의학과 보철학 전공

<지도교수 장 완 식>

강 성 현

I. 서 론

도재가 치관 수복물 제작에 사용되기 시작한 것은 1889년 C.H. Land에 의해서 도재가 백금박에 친화력이 있다고 보고된 후 부터였으며, 1950년 이래 Brecker,¹⁾ Johnston 외 2인²⁾과 Hagen³⁾ 등이 연구 보고한 후 도재와 주조용 합금을 결합시킨 도재전장관이 치관 수복의 수단으로 관심의 대상이 되었다.

도재전장관은 도재의 심미성과 주조용 합금의 강인성을 고루 갖춘 수복물이다. 도재전장관용 합금은 귀금속합금과 비귀금속합금으로 대별된다. 초기엔 귀금속합금의 도재전장관이 사용되었으나, 비귀금속합금이 개선되어, 비귀금속합금의 취급이 용이해지자, 비귀금속합금에 대한 관심이 증대하게 되었다(川原⁴⁾). 비귀금속합금은 탄성 계수, 강도, 경도 등이 높고, 신장율이 2-33%로써 우수한 물리적 성질을 갖고 있다(川原⁴⁾, Moffa 외 3인⁵⁾). 그러므로 비귀금속합금은 변형에 대한 저항이 커서 금속구조물(substructure)을 가능한 얇게 만들어, 도재의 후경을 충분하게 부여하여 심미성을 증진시키고, 치질의 [삭제량을 줄여서 치질을 보존할 뿐만 아니라, 경제적인 면에서도 유리하다.

도재전장관용 합금은 도재와의 융착이 가장 중요한 요소 중 하나다(Shell과 Nielsen⁶⁾, O'Brien과 Ryge⁷⁾, Vickery와 Bandinelli⁸⁾, Kelly와 Asgar⁹⁾). 도재와 주조용 합금 간의 융착 기전은 선학들에 의해서 많은 연구가 행하여졌던 바, 융착력(adhesive force)은 도재의 축성 및 소성 방법(Leone과 Fairhurst¹⁰⁾), 도재와 금속구조물과의 열 팽창 계수의 차이(Rowe와 Asgar¹¹⁾, Cascone 외 2인¹²⁾), 도재와 [금속구조물과의 접촉 상태(O'Brien

과 Ryge⁷⁾), 금속구조물의 산화 및 roughening 처리(Lavine과 Custer¹³⁾, Stewart 외 2인¹⁴⁾, Anthony 외 3인¹⁵⁾, Sced와 McLean¹⁶⁾)에 따라서 영향을 받는다고 보고하였다.

Huget 외 2인¹⁷⁻¹⁹⁾, Civyan 외 4인²⁰⁾, Baran²¹⁾과 Vermilyea 외 2인²²⁾ 등의 연구에 의하면 주조용 합금은 열처리에 의해서 금속상(phase)에 변화가 초래되고 Lautenschlager 외 2인²³⁾, Anusavice 외 2인²⁴⁾, Lugassy와 Kumamoto²⁵⁾ 등의 연구에 의하면 도재와 금속합금의 성분 원소는 계면(interface)에서 상호 이동된다고 보고하고 있다.

저자는 도재전장관용 Ni-Cr 계 합금의 융착에 영향을 미치는 요소 중, 합금의 표면을 산화 처리와 roughening 처리함에 따른 융착력에 관심을 가지고 합금의 성분 분석, 도재 소성 온도 처리에 따른 합금의 조직상, degassing 시 비귀금속합금의 표면에 생성되는 산화물, 도재와 비귀금속합금을 융착시켰을 때 계면에서의 성분 원소의 분포 및 이동 상태, 도재와 비귀금속합금과의 융착면의 파절상에 관해서 실험을 하여 흥미 있는 지점을 얻었기에 이에 보고하는 바이다.

II. 실험 재료 및 방법

실험 재료는 Ni-Cr 계 합금인 Aalba Dent Co.의 Vera bond alloy**와 Ceramco Co.의 도재를 사용하였다.

1. 합금의 성분 분석

합금의 성분 분석을 위한 시편은 직경 25 mm, 두께

**Vera bond; Aalba Dent Co. Walnut Creek, CA.

* 이 논문의 요지는 1980년 10월 30일 제23회 대한 치과 보철학회에서 발표했음.

2.5 mm 되는 원판 모양으로, 두께를 O'Brien 외 2인²⁶⁾의 방법에 따라 주조하였으며, 합금의 성분은 Table I에서와 같은 조건에서 발광 분석기(Emission Spectrometer, Jarrell-ASH 사 M 2)로 정성과 정량을 분석하였다.

합금의 정성은 발광 분석기에서 나오는 성분 원소 특유의 광선의 파장으로 정하고, 이 광선이 시편에 투사되는 순간 전기 방전이 일어나는데, 이때 spectrum line 이 나타나므로 이 spectrum line 을 기록하였다. 합금의 정량은 spectrum line 의 농도(density)와 투과(transmission) 정도를 master plate 와 비교 검토해서 결정하였다.

Table I. Analysis of compositions of Ni-Cr alloy.

Instrument	Emission spectrograph (Jarrell ASH M2)
Pretime	20 sec
Exposure time	30 sec
Spark	3.6 A, 200 V
Inductance	200 henry (1 henry = 10 ⁹ e.m.u)

2. 도재 소성 온도 처리에 따른 합금의 조직상

합금의 조직상을 관찰하기 위한 시편 다섯개를 가로 7 mm, 세로 5 mm, 높이 3 mm 되게 O'Brien 외 2인²⁶⁾의 방법에 따라 주조하였으며, 각 시편은 Huget 외 2인¹⁷⁻¹⁹⁾의 방법에 따라서 첫째 주조된 상태로 하였고, 둘째 degassing 처리, 셋째 degassing 및 opaque 도재 소성 온도 처리, 넷째 degassing, opaque 및 body 도재 소성 온도 처리, 다섯째 degassing, opaque, body 및 glaze 도재 소성 온도 처리를 하였다. 각 시편은 mounting press(Marumoto 사)로 392°F, 200 kg/cm² 압력에서 20 분간 acrylic 으로 응고시켜서 mounting 하고, 1,000 grit 의 emery paper 로 연마한 다음 20 % sulfuric acid 에 10 분간 부식시켜 광학 현미경(Union 사)으로 합금의 조직상을 150 배의 배율로 관찰하였다.

3. 비귀금속합금 표면에 생긴 산화물 분석

비귀금속합금 표면에 생긴 산화물 분석을 위한 시편은 가로 10 mm, 세로 10 mm, 높이 0.5 mm 되게 O'Brien 외 2인²⁶⁾의 방법에 따라 스무개를 주조하였고, 楠崎²⁷⁾의 방법에 따라서 한 시편(10 개)은 1850°F, 28 inch 진공 중에서 30분간 가열하였으며, 다른 시편(10

개)은 1850°F 공기 중에서 30 분간 가열하였다.

비귀금속합금 표면에 생긴 산화물 분석은 X-선 회절 분석기(Regaku 사 Geigerflex 2037)로 X-선원을 Cu-K α 선, 관전압을 30 Kv, 관전류를 15 mA, X-선 주사속도를 4°/min., chart 속도를 40 mm/min. 및 scale 를 80°-30°의 조건하에서 행하였다.

4. 도재와 비귀금속합금과의 계면에서의 성분 원소의 분포 및 이동 상태에 대한 분석

비귀금속합금 시편은 가로 3 mm, 세로 5 mm, 높이 3 mm 되게 O'Brien 외 2인²⁶⁾의 방법에 따라 열거를 주조하였고, 한 시편(5 개)에서는 비귀금속합금을 degassing 한 후에 도재를 축성하여 소성했으며, 다른 시편(5 개)에서는 비귀금속합금을 degassing 한 후에 그 표면을 carborundum disc 로 roughening 한 다음 도재를 축성하여 소성하였다.

도재와 비귀금속합금과의 계면에서 성분 원소의 분포 및 이동 상태는 도재가 불량도재이므로, 시편을 Vacuum Evaporator(Jeol 사)로 2mA, 2 × 10⁻⁵ Torr 의 진공 조건에서 전기 방전을 시켜, carbon coating 을 한 다음 Lautenschlager 외 2인²³⁾, Anusavice 외 2인²⁴⁾ 등의 방법에 따라 주사 전자 현미경(Jeol 사 JSM-35)으로, 300 배의 배율에서 Table II 과 같은 조건으로 Sn, Si, Ni, Cr 등에 관해서 분석하였다.

Table II. The distribution and the shift of compositions between Ni-Cr alloy and porcelain.

Instrument	Scanning Electron Microscope (Jeol Co. JSM-35)
Crystal detector	LiF. Ni; 115.28 *LiF; Lithium, Fluoride Cr; 159.22
	PET. Si; 228.22 *PET; Pentaerytrol Sn; 115.30
X-ray	Ni K α -1, Cr K α -1, Sn K α -1, Si K α -1
accelerating volt	25 Kv
photo time	100 sec

5. 도재와 비귀금속합금과의 용착력 및 용착면의 파절 상에 대한 분석

도재와 비귀금속합금과의 용착력을 측정하기 위한 시편은 Fig.1 에서 같이 Sced 와 Mclean¹⁶⁾의 방법에 따라 원개를 제작하여 그 중 적합이 나쁜 것을 버리고 마흔개의 시편에 한 시편군(20 개)은 28 inch 진공 중 degassing 한 후 그 표면에 통법에 따라 도재를 축성하

여 소성 과정을 거쳤고, 다른 시편군(20개)은 28 inch 진공 중에서 degassing 한 후 그 표면을 carborundum disc로 roughening 시킨 다음 통법에 따라 그 표면에 도재를 측정하여 소성 과정을 거쳤다.

도재와 비귀금속합금과의 용착력은 각 시편군별로 Fig.2와 같은 universal joint에 시편을 mounting 하여 Moffa의 3인⁵⁾, Sced와 McLean¹⁶⁾의 방법에 따라 Instron 만능시험기(Instron Universal Testing Machine M 1125)을 이용하여 500kg load cell로 cross head speed를 0.20 mm/min의 속도로 가해서 Dynamic Strain Meter에 0.05 mm/min의 속도로 기록하였으며 그 중 각 시편군별로 열두개씩*의 값을 취하여, 이 값을 kg/mm²으로 환산한 다음 평균치를 구하였고 1%의 유의수준**에서 각 시편군별 용착력에 대한 유의차를 검정하였다. 또한 도재와 비귀금속합금과의 용착면의 파절상은 Instron 만능시험기로 용착력을 측정하고 난뒤, Table II의 조건에서 주사 전자 현미경(Jeol사의 JSM-35)으로 300 배의 배율에서 각 시편군별 도재와 비귀금속합금과의 용착면의 파절상을 관찰하였다.

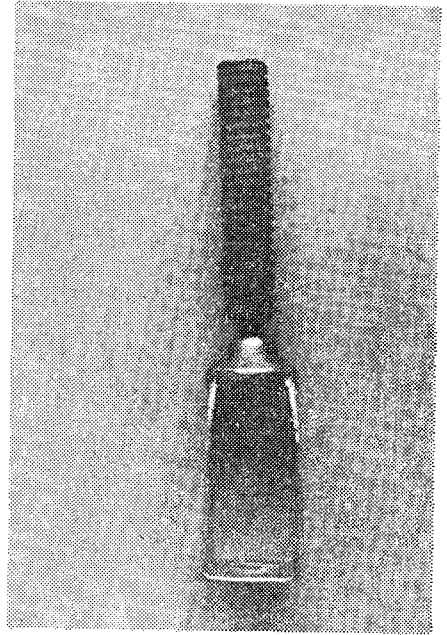


Fig. 2. Universal joint.

III. 실험 성적

1. 합금의 조성 분석

시편 합금의 성분은 Table III에서와 같이 Ni, Cr, Mo, Be, Al, W, Sn, V, Ti, Mg 등이 나타났다.

Table III. Compositions of Ni-Cr alloy.

Compositions	Quality		Quantity
Ni	3051A°	3414A°	69.2%
Cr	2835A°	2843A°	20.1%
Mo	3135A°	3208A°	—
Be	3131A°	3321A°	—
Al	3082A°	3092A°	—
W	2943A°	2947A°	—
Sn	2840A°	3175A°	—
V	3102A°	3118A°	0.02%
Ti	3236A°	3349A°	0.02%
Mg	2795A°	3096A°	0.00%
Others	—	—	—

* 일부는 용착력을 측정하기 전 파절되었다.

** 1%에서 기각역 $Z_{0.5-0.005} = \pm 2.58$

$$Z = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{x_1} - s_{x_2}} = \pm 7.66$$

$p > 2.58, p < -2.58$

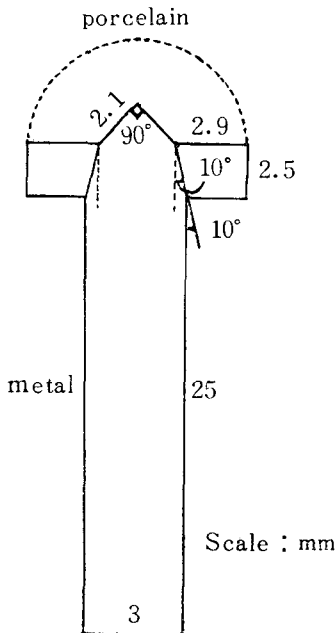


Fig. 1. Specimen used for testing adhesion of Ni-Cr alloy to porcelain.

2. 도재 소성 온도 처리에 따른 비귀금속합금의 조직상

시편 합금을 도재 소성 과정에 따라 동일하게 열 처리한 합금 조직상(배율×150)은 Fig. 3에서 7까지와 같다. 주조 상태 Fig.3은 확대된 core 상과 융합된 core 상을 나타내었으며, degassing 한 합금 조직상 Fig.4도 확대된 core 상과 융합된 core 상을 나타내었다. degassing 및 도재 소성 온도 처리를 한 합금 조직상 Fig.5~7은 확대된 core 상과 융합된 core 상 및 수지상 결정 성장상을 나타내었다.

3. 비귀금속합금의 표면에 생긴 산화물 분석

degassing 시 비귀금속합금의 표면에 생긴 산화물은 산화물의 양이 미미하여 분석이 곤란하기 때문에 degassing 조건을 1850°F에서 30분간 진공 및 대기 중으로 구분해서 가열하여, X-선 회절 분석을 하였던바, degassing 한 합금 표면에 생긴 산화물은 Fig.8에서 보는 것처럼 degassing 조건에 관계없이 75°에서 NiO의 peak가 나타났고, 49°와 34°에서 Cr₂O₃의 peak가 나타났으며 다른 산화물의 peak는 나타나지 않았다. 그 외는 51°에서 Ni의 peak가 43.5°에서 Cr의 peak가 나타났다.

4. 도재와 비귀금속합금과의 계면에서의 성분 원소 분포 및 이동 상태에 대한 분석

Fig.9a는 비귀금속합금을 degassing 한 면에 도재를 측정하여 소성 과정을 거친 것이고 Fig.10a는 비귀금속합금을 degassing 한 다음 표면을 carborundum disc로 roughening 한 면에 도재를 측정하여 소성 과정을 거친 것으로 도재와 합금과의 계면상 Fig.9a는 그 계면이 분명하였고, 산화물 형성상이 선상으로 나타났으며, Fig.10a는 그 계면이 분명하지 못하였다.

한편 Fig.9b를 보면 도재쪽에 Si, 합금쪽에 Ni, Cr이 균일하게 분산되었으나, 특히 도재쪽 계면에 Sn이 밀집되었다. Fig.10b를 보면 도재쪽에 Si, Sn, 합금쪽에 Ni, Cr이 균일하게 분산되었으며, 도재와 합금 계면에서 Si, Sn, Ni, Cr 등이 서로 interlocking된 상을 보였다.

Fig.9c는 도재와 degassing 한 합금의 계면에서 Si, Sn, Ni, Cr의 이동 상태를 보인 것으로 Sn은 도재쪽 계면에서 커다란 peak를 이루었으며, Si는 도재쪽에서 미세한 peak를 이루었다. Ni는 합금쪽 계면에서 peak가 떨어지는 상을 보였고, Cr은 합금쪽에서 완전한 peak를 이루다가 계면에서 peak가 떨어졌다.

Fig.10c는 degassing 후 roughening 한 비귀금속합금의 계면에서 Si, Sn, Ni, Cr의 이동 상태를 보인 것으로, Si와 Sn은 도재쪽에서 미세한 peak를 이루었으나 도재쪽 계면에서 peak가 떨어지다가 합금쪽 계면에서 다시 peak를 이루었다. Ni는 합금쪽 계면에서 peak가 떨어지다가 도재쪽 계면에서 다시 peak를 이루었으며, Cr은 합금쪽에서 완전한 peak를 이루었으나 합금쪽 계면에서 peak가 떨어지다가 도재쪽 계면에서 다시 조그만 peak를 이루었다.

5. 도재와 비귀금속합금과의 응착력 및 응착면의 파절상에 대한 분석

Table IV를 보면 합금 표면을 degassing 한 후 그 표면에 도재를 소성한 경우는 도재와 합금과의 응착력이 3.45±0.93kg/mm²이었고, 합금 표면을 degassing 한 후 그 표면을 roughening 한 경우는 응착력이 3.82±0.99kg/mm²이었다.

도재와 합금과의 응착력을 측정하고 난 후, 응착면의 파절상 Fig.11은 합금의 표면을 degassing 한 면에 도재를 측정하여 소성 과정을 거친 것으로, 금속의 산화물상과 opaque 도재가 응착된 상을 보였다. Fig.12는 합금의 표면을 degassing 한 다음 roughening 한 면에 도재를 측정하여 소성 과정을 거친 것으로 합금의 roughening 상과 opaque 도재가 응착된 상을 보였다.

Table IV. Adhesive force between Ni-Cr alloy and Porcelain.

Treatment	Result* (kg/mm ²)	Average and standard deviation (kg/mm ²)
Degassing	4.77, 2.12	3.45±0.93
	3.28, 3.73	
	4.84, 2.49	
	2.60, 3.65	
	2.67, 2.52	
Ro ghening	4.39, 4.34	3.92±0.99
	3.66, 4.09	
	4.29, 2.34	
	3.72, 4.57	
	2.25, 4.31	
	2.85, 5.75	
3.16, 4.84		

$$A.F = \frac{P}{S} \text{ kg/mm}^2; A.F = \text{Adhesive force,}$$

$$P = \text{Tensile load, } S = \text{Surface area}$$

IV. 총괄 및 고찰

도재전장관용 비귀금속합금의 일반적 성분은 Skinner와 Phillips²⁹⁾에 의하면 기본 원소에 Ni, Cr과 미량 원소에 Mo, Be, Al, Co, W, Sn, Ti, Mg, Fe, G, Zn, C, B, Cu 등으로 되어 있는 바, Table III에서 보면 시편 합금의 성분도 기본 원소에 Ni, Cr, 미량 원소에 Mo, Be, Al, W, Sn, V, Ti, Mg 등이 함유되어 있어 도재전장관용 비귀금속합금의 일반적조성과 큰 차이가 없었다.

한편 Skinner와 Phillips²⁹⁾ 및 O'Brien와 Ryge³⁰⁾ 등은 성분 원소중 Ni는 전성을 부여, Cr은 변색 및 부식에 저항, Mo, Be, Al, W, V, Ti 등은 강화제 역할을 한다고 보고하고 있다. 특히 강화제중 W, V, Ti는 각종산에 안정하며, Mo는 전성을 감소시키고, Al은 Ni₃Al 결합을 이루어 precipitation hardening에 관여하며, Be는 grain structure를 미세화시킬 뿐만 아니라, 용융점을 저하시킨다고 보고하고 있다. 따라서 시편 합금은 Ni-Cr계 합금의 일반적 성분 및 물리적 성질을 갖고 있음을 알 수 있다³¹⁾.

시편 합금의 조직상 Fig. 3과 4는 주조 상태와 degassing 상태를 나타낸 것으로 확대된 core상과 융합된 core상을 나타내었다. 그리고 주조 상태나 degassing 상태와 달리, 도재 소성 과정에 따른 합금 조직상은 Fig. 5~7에서 보면 서로 비슷하여 확대된 core상과 융합된 core상 및 수지상 결정 성장을 보였다. 이는 합금 조직상이 도재 소성 과정에 따라서 주조 상태와 다르다는 Huget의 2인¹⁷⁻¹⁹⁾ 등의 보고와도 일치하였다.

Degassing의 목적 중 하나는 Johnston의 2인³²⁾, Stein³³⁾과 Craig³⁴⁾ 등의 보고에 의하면 적절한 산화물을 형성하는 것으로, Sced와 McLean¹⁶⁾, Anusavice의 2인²⁴⁾, 楠崎²⁷⁾와 木原²⁸⁾ 등이 비귀금속합금의 표면에 생긴 산화물에 대해서 연구 보고하였는 바, Fig. 8을 보면 木原²⁸⁾의 연구 보고와 같이 75°에서 NiO의 peak가 34°에서 Cr₂O₃의 peak가 나타났으나 사용 금속의 차이로 본 실험에서는 49°에서 Cr₂O₃의 peak가 하나 더 나타났다. 또한 생성된 산화물의 정량은 알 수 없었지만 육안적으로 공기 중에서 degassing했을 때 합금 표면의 색이 더 진하게 나타났을 뿐만 아니라 광택이 감소하였음을 감별할 수 있었으며, X-선 회절 분석 도표상에서도 대기 중에서의 산화물의 peak가 진공 중에서 산화물의 peak보다 더 선명하게 나타났다.

도재와 비귀금속합금과의 성분 원소 분포와 이동 상태에 대해서 Lautenschlager의 2인²³⁾이 연구 보고한 이래 Anusavice의 2인²⁴⁾과 Ringle의 2인³⁵⁾ 등은 합금 표면을 산화 및 부식시켜 연구 보고하였고, Anusavice의 2인³⁶⁾, Lugassy와 Kumamoto²⁵⁾, 木原²⁸⁾ 등은 합금 표면을 coating agent로 처리하여 연구 보고하였다.

본 실험은 비귀금속합금 표면을 산화 및 roughening 처리하였는 바, Fig. 9a는 합금 표면을 산화시킨 것으로 도재와 합금과의 경계가 분명하고, 산화물 형성성이 나타났는데, 이는 Anusavice의 2인^{24, 36)}과 Ringle의 2인³⁵⁾의 연구 보고와도 일치하였다. Fig. 10a는 비귀금속합금 표면을 roughening시킨 것으로 도재와 합금과의 경계가 명확하지 못하였는 때, 이는 Caitucoli와 Tarayre³⁷⁾ 및 Carpenter와 Goodkind³⁸⁾ 등의 보고와 일치하였다.

그리고 Fig. 9b를 보면 도재쪽에 Sn과 Si 합금쪽에 Ni와 Cr이 분포되어 木原²⁸⁾의 연구 보고와도 일치하였으며 특히 Sn이 도재쪽 계면에 밀집된 상은 Lautenschlager의 2인²³⁾의 연구 보고와도 일치하였다.

Fig. 10b를 보면 도재쪽에 Sn과 Si, 합금쪽에 Ni와 Cr이 분포되어 木原²⁸⁾의 보고와 일치하였으나, 도재와 비귀금속합금과의 계면에서는 성분 원소의 interlocking된 상을 보여 Caitucoli와 Tarayre³⁷⁾ 및 Carpenter와 Goodkind³⁸⁾의 보고와도 일치하였다.

또한 Fig. 9c와 Fig. 10c를 보면 성분 원소가 도재와 비귀금속합금과의 계면을 넘어서 이동함을 보여주는 것으로 Lautenschlager의 2인²³⁾ Anusavice의 2인^{24, 36)} Lugassy와 Kumamoto²⁵⁾, 木原²⁸⁾, 과 Ringle의 2인³⁵⁾ 등의 연구 보고와도 일치하였으며, 도재와 비귀금속합금의 계면에서 성분 원소의 이동거리는 합금 표면을 roughening시킨 경우에 크게 나타났다.

따라서 도재와 금속합금의 융착은 Shell과 Nielsen⁶⁾, O'Brien과 Ryge⁷⁾, Vickery와 Bandinelli⁸⁾, Kelly와 Asgar⁹⁾ Lavine과 Custer¹³⁾, Sced와 McLean¹⁶⁾, Anusavice의 2인^{24, 36)}, Caitucoli와 Tarayre³⁷⁾, Carpenter와 Goodkind³⁸⁾, Knap와 Ryge,³⁹⁾ Carter의 2인⁴⁰⁾ 등의 연구 보고와 같이 기계적 interlocking과 화학적 결합이 다 관여하는 것으로 생각된다.

도재와 비귀금속합금과의 융착력은 Shell과 Nielsen⁶⁾에 의해서 보고된 이래 도재와 비귀금속합금과의 융착력을 증가시키기 위해서 Sced와 McLean¹⁶⁾, Huget의 2인¹⁷⁻¹⁹⁾, Carpenter와 Goodkind³⁸⁾, Carter의 2인⁴⁰⁾ Lubovich와 Goodkind⁴¹⁾, Wight의 2인⁴²⁾, Asgar와 Giday⁴³⁾, Malhotra와 Maickel⁴⁴⁾ 등의 연구 보고가 있

었다.

본 실험에서는 비귀금속합금의 표면을 degassing 시킨 경우와 roughening 시킨 경우를 비교하였던 바, roughening 시킨 경우는 도재와 비귀금속합금과의 용착력이 $3.82 \pm 0.99 \text{ kg/mm}^2$ 이고 degassing 시킨 경우는 $3.45 \pm 0.93 \text{ kg/mm}^2$ 이었다. 한편 roughening 시킨 경우와 degassing 시킨 경우의 도재와 비귀금속합금과의 용착력은 1%의 유의수준에서 $p > 2.58$, $p < -2.58$ 이므로 유의한 차이가 있어 roughening 시킨 경우가 degassing 시킨 경우보다 그 용착력이 더 컸다.

도재와 비귀금속합금과의 용착력은 합금 표면을 roughening 한 경우가 degassing 한 경우보다 큰 이유는 Carpenter와 Goodkind⁴³⁾의 연구 보고에 의하면 비귀금속합금의 표면을 roughening 처리하면, 도재의 wettability가 증가되고, 기계적 interlocking을 증가시키며, 도재와 합금과의 성분 이동을 용이하게 하기 때문인 것으로 생각된다.

본 실험에 사용한 비귀금속합금은 木原²³⁾의 연구 보고와 비교하면 다른 비귀금속합금보다 Cr_2O_3 의 산화물이 더 많이 생성된 것으로 나타나서 Cr_2O_3 의 산화물이 도재와 합금과의 용착에 나쁜 영향을 미친 것으로 생각된다. 그리고 본 실험에서 주석 산화물이 도재와 비귀금속합금과의 용착에 어떤 영향을 주는지 알 수 없으나 木原²³⁾의 연구 보고에 의하면 도재쪽의 주석산화물의 결정구조(tetragonal)와 합금쪽의 Cr_2O_3 의 산화물의 구조(hexagonal, rhomb)가 달라서 계면에서 성분원소의 이동을 어렵게 하기 때문에 용착력이 저하되는 것으로 생각된다.

그런데 본 실험의 결과로는 비귀금속합금의 표면을 어느 정도의 산화 및 roughening 처리하여야 도재와 비귀금속합금과의 용착력이 증가되는지는 알 수 없으나, 단지 본 실험만으로는 roughening 한 경우가 degassing 한 경우보다 도재와 비귀금속합금과의 용착력이 큰 것으로 나타났다.

도재와 비귀금속합금과의 용착면의 파절상에 대해서는 O'Brien 외 3인⁴⁵⁾, Seluk 외 3인⁴⁶⁾, Anisavice 외 2인⁴⁷⁾과 Younis⁴⁸⁾ 등이 연구 보고하였는 바, 특히 O'Brien 외 3인⁴⁵⁾은 도재와 비귀금속합금과의 파절상을 금속과 도재, 금속 산화물과 도재, 도재와 도재, 금속과 금속 산화물, 금속 산화물과 금속 산화물 및 금속과 금속과의 파절로 분류하였다. 본 실험에서는 degassing 한 경우와 roughening 한 경우에 있어서 도재와 비귀금속합금과의 용착면의 파절상은 Fig. 11과 12에서 보면 금속산화물 혹은 합금의 roughening 면과 도재와의

파절로 나타났다.

따라서 본 실험은 도재와 비귀금속합금과의 파절상은 동종 물질 간의 파절(cohesive failure)과 이종 물질 간의 파절(adhesive failure)인 혼합형(mixed type)의 파절을 나타냈는데 이는 O'Brien 외 3인⁴⁵⁾의 보고와도 일치하였다.

그러나 Craig 외 2인⁴⁹⁾에 의하면 인장 용착 실험에서 용착력이 5,000 psi(35MN/mm²) 정도이면 동종 물질 간 파절로 연구 보고하고 있는 바, 본 실험의 용착력의 크기로 보아서는 이종 물질 간의 파절이라고 말할 수 있다.

V. 결 론

도재전장관용 Ni-Cr 계 합금과 도재를 사용하여 합금의 성분 및 조직상, degassing 시 시편 합금표면에 생성된 산화물, 도재와 비귀금속합금과의 성분 원소의 분포 및 이동 상태, 도재와 비귀금속합금과의 용착력 및 그 용착면의 파절상에 대해서 실험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시편 합금의 조직상은 주조 및 degassing 상태에서 도재 소성 과정을 거치는 동안 수지상 결정 성장을 보였다.
2. 시편 합금은 degassing 중 NiO와 Cr_2O_3 의 산화물이 생성되었다.
3. 도재와 비귀금속합금과의 계면상은 표면을 degassing 한 경우는 계면에서 산화물 형성선을 보였고, roughening 시킨 경우는 계면에서 interlocking 상을 보였다.
4. 도재와 비귀금속합금과의 성분 원소(Sn, Si, Ni, Cr)의 이동은 계면을 지나서도 일어났으며, 성분 원소의 이동 거리는 표면을 roughening 시킨 경우가 degassing 한 경우보다 컸다.
5. 도재와 비귀금속합금과의 용착력은 표면을 roughening 시킨 경우가 degassing 한 경우보다 컸다.
6. 도재와 비귀금속합금과의 용착면의 파절상은 혼합형의 파절을 보였다.

<본 논문을 작성함에 시종 심려와 지도를 아끼지 않으신 장완식 교수님과 이선형 교수님께 감사드리며 본 실험을 위해 격려와 지도를 해 주신 보철과 여러 교수님들께 감사드립니다. 또한 본 실험을 위해서 협조해 주신 서울 공대 김상주 교수님과 지충수 조교께 감사드립니다.>

References

- 1) Brecker, S.C.: Porcelain baked to gold a new medium in prosthodontics, *J. Prosthet. Dent.* 6: 801-810, 1956.
- 2) Johnston, J.F., Dykema, R.W., and Cunningham, D.M.: The use and construction of gold crowns with a fused porcelain veneer. A progress report, *J. Prosthet. Dent.* 6:811-821, 1956.
- 3) Hagen, W.H.B.: A combination gold and porcelain crown, *J. Prosthet. Dent.* 10:325-329, 1960.
- 4) 川原春幸: 冠用および陶材焼付用ニッケル・ワロム合金の現況および問題点—特に生物學的適合性および鑄造精度を中心に—, *齒科技工.* 8:249-262, 1980.
- 5) Moffa, J., Lugassy, A., Guckes, A.D. and Gentleman, L.: An evaluation of nonprecious alloys for use with porcelain veneers. Part 1. physical properties, *J. Prosthet. Dent.* 30:424-431, Oct. 1973.
- 6) Shell, J.S. and Nielsen, J.P.: Study of the bond between gold alloy and porcelain, *J. Dent. Res.* 41: 1424-1437, 1962.
- 7) O'Brien, W.J. and Ryge, G.: Contact angles of drops of enamels on metals, *J. Prosthet. Dent.* 15:1094-1100, 1965.
- 8) Vickery, R.C. and Bandinelli, L. A.: Nature of attachment forces in porcelain gold systems, *J. Dent. Res.* 47:683-689, 1968.
- 9) Kelly, M. and Asgar, K.: Tensile strength determination of the influence between porcelain fused to gold, *J. Biomed. Mater. Res.* 3:403-408, 1969.
- 10) Leone, E. and Fairhurst, C.W.: Bond strength and mechanical properties of dental porcelain enamels, *J. Prosthet. Dent.* 18:155-159, 1967.
- 11) Rowe, A. and Asgar, K.: Thermal study of porcelain substrate metals, *I. A. D. R. abstracts*, 57:No. 505, 1976.
- 12) Cascone, P.J., Massimo, M. and Tuccillo, J.J.: Theoretical interfacial reactions responsible for bonding in porcelain to metal systems. Part II—oxidation of alloys, *I.A.D.R. abstracts*, 59:No. 872, 1978.
- 13) Lavine, M.H. and Custer, F.: Variables affecting the strength of bond between porcelain and gold, *J. Dent. Res.* 45:32-36, 1966.
- 14) Stewart, G. P., Maroso, D. and Schmidt, J.R.: Effect of surface treatments on alloy surfaces, *I.A.D.R.*, abstracts, 59: No.875, 1978.
- 15) Anthony, D.H., Burnett, A.P., Smith, D.L. and Brooks, M.S.: Shear test for measuring bonding in cast gold alloy porcelain composites, *J. Dent. Res.* 49:27-33, 1970.
- 16) Sced, I.R. and McLean, J.[W.: The strength of metal ceramic bonds with base metals containing chromium, *Brit. D. J.* 21:232-234, 1972.
- 17) Huget, E.F., Dvivedi, N. and Cosner, H. E.: Properties of two nickel chromium crown and bridge alloys for porcelain veneering, *J.A.D.A.* 94:87-90, 1977.
- 18) Huget, E. F., Dvivedi, N. and Cosner, H. E.: Characterization of gold-palladium-silver and palladium-silver for ceramic-metal restorations, *J. Prosthet. Dent.* 36:58-65, 1976.
- 19) Huget, E.F., Vlica, J.M. and Wall, R.M.: Characterization of two ceramic-base-metal alloys, *J. Prosthet. Dent.* 40:637-641, 1978.
- 20) Civyan, S. Huget, E.F., Godfrey, G.D., Lichtenberger, H. and Frank, W.A.: Effects of heat treatment of mechanical properties of two nickel chromium-based casting alloys, *J. Dent. Res.* 51:1537-1545, 1971.
- 21) Baran, C.: Phase changes in base metal alloys along metal porcelain interfaces, *J. Dent. Res.* 58:2095-2104, 1979.
- 22) Vermilyea, S. G., Huget, E. F. and Vilca, J.: Observations on gold-palladium-silver and gold-palladium alloys, *J. Prosthet. Dent.* 44:294-299, 1980.
- 23) Lautenschlager, E.F., Greener, E.H. and Elington, W.E.: Microprobe analyses of gold porcelain bonding, *J. Dent. Res.* 48:1206-1210, 1969.
- 24) Anusavice, K.J., Horner, J. and Fairhurst, C. W.: Interdiffusion behavior in porcelain fused to metal couples, *I. A. D. R. abstracts*. 56: No. 457, 1975.

- 25) Lugassy, A. A. and Kumamoto, Y.: Surface properties of porcelain fused to metal alloy, I.A.D.R. abstracts, 56: No.458, 1975.
- 26) O'Brien, W.J., Kring, J.E. and Ryge, G.: Heat treatment of alloys to be used for the fused porcelain technique, J.Prosthet. Dent. 14:955-960, 1964.
- 27) 楠崎渥: 陶材焼付用非貴金屬合金の酸化生産物とその挙動, 齒科學報 79:1-16, 1979.
- 28) 木原龍三: 陶材を選ばない Ni-C 系 陶材焼付用合金に関する研究, 齒科技工 8:168-187, 1980.
- 29) Skinner, E. W. and Phillips, R. W.: Science of dental materials, Saunders Co. p.593, Seventh edith. 1973.
- 30) O'Brien, W. J. and Ryge, G.: An outline of dental materials, Saunders Co. P. 286, 1978.
- 31) Technical guide for Vera bond ceramic alloy: 55 E. Washington St. Chicago, III, U.S.A. Fr. 2-8785.
- 32) Johnson, J.F., Mumford, G. and Dykema, R.W.: Modern practice in dental ceramics, W.B. Saunders Co. p.195, 1967.
- 33) Stein, R.S.: The dental clinics of North America, Ceramics, Saunders Co. 21: No.4. p.737-739, 1977.
- 34) Craig, R.G.: Dental materials. a problem-oriented approach, Mosby. Co. p.126, 1978.
- 35) Ringle, R. D., Fairhurst, C. W. and Anusavice, K.J.: Microstructures in nonprecious alloys near the porcelain metal interaction zone, J. Dent. Res. 58:1987-1993, 1979.
- 36) Anusavice, K.J., Ringle, R.D. and Fairhurst, C. W.: Adherence controlling elements in ceramic metal systems. II. nonprecious alloy, J. Dent. Res. 56:1053-1061, 1977.
- 37) Caitucoli, P. F. et Tarayre, J.: Influence de L'etat d'oxydation de l'alliage sur la valeur de la liaison ceramo-metalique, Revue d'odontostomatologie du midi de la France, 30:120-129, 1972.
- 38) Carpenter, M.A. and Goodkind, R.J.: Effect of varying surface texture on bond strength of one semiprecious and one nonprecious ceramo-alloy, J.Prosthet. Dent. 42: 86-95, 1979.
- 39) Knap, F. J. and Ryge, G.: A study of bond strength of dental porcelain fused to metal, I.A. D.R. abstracts, 51: P 928, 1971.
- 40) Carter, J.M., Al-Mudafar, J. and Sorensen, S.: Adherence of a nickel-chromium alloy and porcelain, J. Prosthet. Dent. 41: 167-172, 1979.
- 41) Lubovich, R.P. and Goodkind, R.J.: Bond strength studies of precious, semiprecious, and nonprecious ceramic metal alloys with two porcelains, J. Prosthet. Dent. 37: 288-298, 1977.
- 42) Wight, T.A., Bauman, J.C. and Pelleu, G.B.: An evaluation of four variables affecting the bond strength of porcelain to nonprecious alloy, J. Prosthet. Dent. 37: 577, 1977.
- 43) Asgar, K. and Giday, Z.: Refinements on testing of porcelain to metal bond, I.A.D.R. abstracts, 59: No. 869, 1978.
- 44) Malhotra, M. L and Maickel, L.B.: Shear bond strength in porcelain-metal restorations, J. Prosthet. Dent. 43: 397-400, 1980.
- 45) O'Brien, W.J., Seluk, L.W., Fan, P.L. and Saunders, D. N.: Classification of porcelain enamel interfacial fracture, I.A.D.R. abstract, 57: No. 506, 1976.
- 46) Seluk, L.W., O'Brien, W. J., Craig, R.G. and Cartwright, C.B.: Oxidation and bonding of alloys used for ceramic metal restorations, I.A.D.R. abstract, 59: No. 876, 1978.
- 47) Anusavice, K.J., Ringle, R.D. and Fairhurst, C. W.: Identification of fracture zones in porcelain-veneered-to-metal bond test specimens by ESCA analysis, J. Prosthet. Dent. 42: 417-421, 1979.
- 48) Younis, O.: A method for determining them shear strain at failure of porcelain ceramic alloy system, I.A.D.R. abstract, 59: No. 871, 1978.
- 49) Craig, R. G., O'Brien, W. J. and Powers, J.M.: Dental Materials, Mosby Co. Second edition, p. 243, 1979.

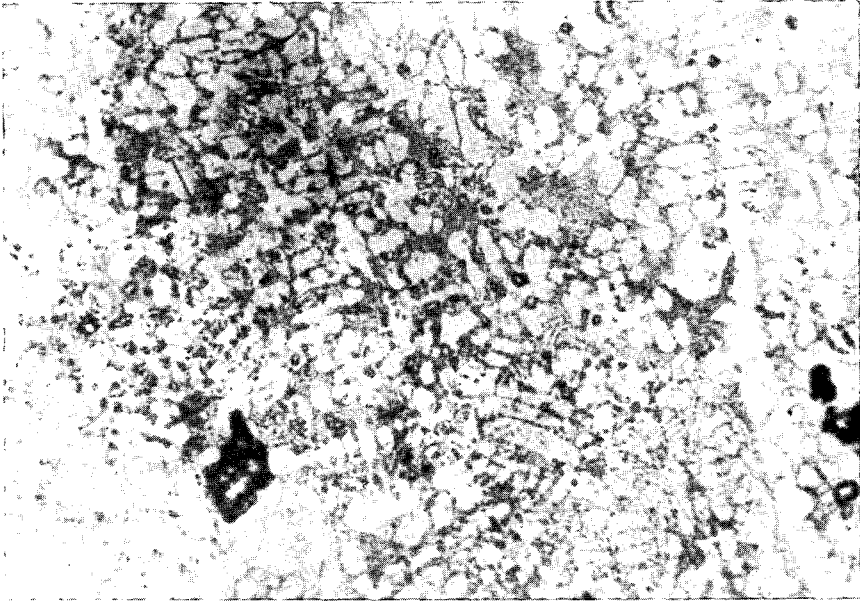


Fig. 3. Optical micrograph of Ni-Cr alloy as cast (orig mag \times 150).
Note the extensive core and fused core structure.

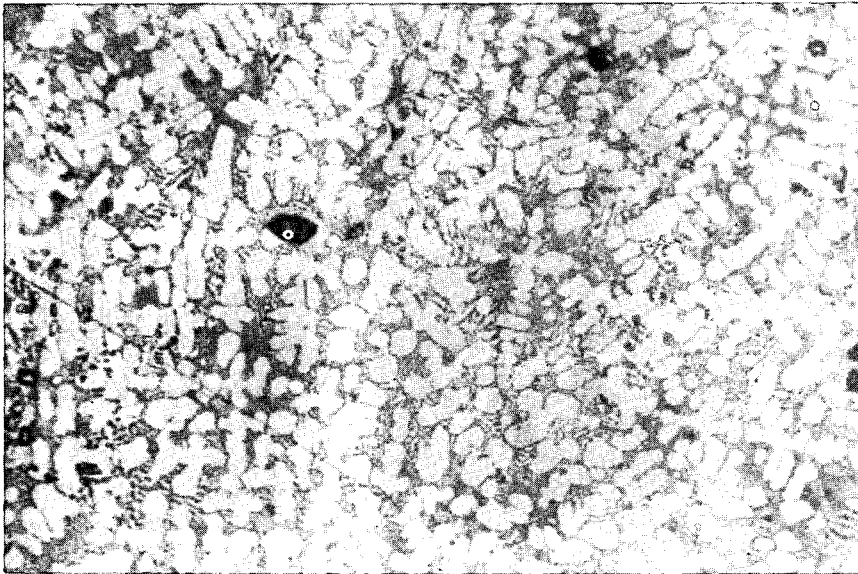


Fig. 4. Optical micrograph of Ni-Cr alloy in degassing (orig mag \times 150)
Note the extensive core and fused core structure.

A Study on Bond Strength of Procelain with Non Precious Alloy

Sung-Hyun, Kang. D.D.S., M.S.D.

Dept. of Prosthodontics, Graduate School, Seoul National University.

(Directed by Prof. Wan Shik Chang, D.D. S., Ph.D.)

=Abstract=

The adhesive mechanisms on the metal-ceramic restorations have been reported to be mechanical interlocking, chemical bonding, compressive force, and Van der Waal's force, etc. Of these, the mechanical interlocking and chemical bonding forces are thought to affect the adhesive force between Ni-Cr alloy and porcelain.

This study investigates the adhesion of Ni-Cr alloy to porcelain according to surface treatment.

For this purpose, the following experiments were made; The compositions of Ni-Cr alloy as cast by emission spectrograph, and the oxides produced on Ni-Cr alloy during degassing at 1850°F for 30 minutes in air and in vacuum were analyzed by X-ray diffractograph.

The metal phases of Ni-Cr alloy were observed according to porcelain-baking cyclic heat treatment by photo microscope and the distribution and the shift of elements of Ni-Cr alloy and porcelain and the failure phases between Ni-Cr alloy and porcelain by scanning electron microscope.

The adhesive force between Ni-Cr alloy and porcelain was measured according to surface treatment with oxidization and roughening by Instron Universal Testing Machine.

Results were as follows;

1. The metal phases of Ni-Cr alloy as cast and degassing state showed the enlarged and fused core, but when subjected to porcelain-baking cyclic heat treatment, showed a dendrite growing.
2. The kinds of metal oxides produced on Ni-Cr alloy during degassing were found to be NiO and Cr₂O₃.
3. The distribution of elements at the interface of Ni-Cr alloy and porcelain in degassing state showed demarcation line, but in roughening state, showed mechanical interlocking phase.
4. The shift of elements at the interface occurred in both states, but the shift amount was found to be larger in roughening than in degassing.
5. The adhesive force between Ni-Cr alloy and porcelain was found to be 3.45 ± 0.93 kg/mm², in degassing and 3.82 ± 0.99 kg/mm², in roughening.
6. The failure phase between Ni-Cr alloy and porcelain showed the mixed type failure.