

도재주조용 합금에 있어서 알루미늄 첨가에 따른 metal-ceramic과의 결합력 증진에 관한 연구

성균관대학교 화학과 표면연구실, 동남보건대학 치기공과*, 명지대학교 도자기 기술학과**
이 재 원, 민 병 국*, 한 민 수**

=Abstract=

A Study on Improvement of Metal-Ceramic Bonding Strength by Addition of Aluminum to Casting Metal Alloy

Jae-Won Lee, Byong-KuK Min*, Min-Soo Han**

*Surface Science Lab. Dept. of Chemistry, Sungkyunkwan University**
*Dept. of Dental Laboratory Technology, Dongnam Health Science College***
*Dept. of Porcelain Technology, Myongji University****

The Purpose of this study was to investigate the chemically improvement of metal-ceramics bond strength in the course of recasting Ni-Cr metal composite system with 10wt.%, 20wt.% and 30wt.% aluminum respectively. We have tested the bond strength, micro-structure, chemical composition of each metal composites and metal- ceramic bond interfaces by 3-point bending strength tester, SEM and EDS.

We have made the conclusions through this study as follow:

1. The most suitable amount of aluminum to the Ni-Cr metal composite recasting is 20wt.% for improving metal-ceramics bond strength with debonding strength value of 49.54 kgf/mm².
2. The aluminum must be changed to small spread alumina like phases and second aluminum-metal composites phases in the morphology of Ni-Cr metal composite system by adding during it's casting. These second phases have inclined functional oxide phases mixed with metal elements and they must take roll to improvement of metal-ceramics bond strength.
3. In the case of 30wt.% aluminum appended to Ni-Cr metal composite system, an excess of second inclined functional oxide phases produce cracks and spalling of them apart from it's base material. It must be a important factor of reduction of metal-ceramics bond strength.

* Key words : metal-ceramic bond strength, recasting Ni-Cr metal composite system, aluminum, alumina, second phases, inclined functional oxide phases

교신 · 성 명 : 민 병 국 · 전 화 : 031-249-6493
저자 · 주 소 : 경기도 수원시 장안구 정자동 695-1 동남보건대학 치기공과

1. 서 론

치과용 도재가 가져야 될 일반적 특성으로 기능성과 심미성을 들 수 있지만 이와 더불어 금속과의 결합력은 매우 중요하며 이에 대한 원론적인 금속-세라믹 결합 부분의 접합 강도 증진에 대한 연구가 절실히 요구된다. 지금까지 임상에서는 금속-도재의 결합력의 증진을 위한 노력으로는 금속표면에 대한 기계적인 결합에만 비중을 두고 여러 가지 기계적 표면처리 방법만을 가지고 결합력을 향상시키고자 노력해왔다.

기존의 결합력 증진에 관한 일반적 견해 중에는 금속-세라믹 간의 기계적인 결합 증진에 있어 가장 좋은 방법으로 금속표면을 stone point 로 grinding한 금속을 사용하여 도재를 결합시키는 것이 대체로 우수한 결합력을 가질 수 있는 것으로 인식되어 왔다.

이와 같은 인식에 있어서 그 근거가 되는 것은 금속과 도재와의 결합력은 도재 축성 및 소성방법, 도재와 금속 구조물과의 접촉상태, 금속 구조물의 산화 및 표면처리에 따라서 영향을 받는다고 보고하고 있는 것(Huget, 1978; 김사학, 2000)에 기인한다고 생각되며 여기서 화학적 결합력에 관한 내용은 간과되어 온 것이라 생각된다. 다시 말하자면 구조적 결합에 치중하여 화학적 결합력 증진에 관한 사항은 그리 많이 고려되지 않고 원론적인 제품의 품질에만 의존하려는 경향이 크다는 것이다.

이러한 화학적 결합에 의한 결합력 증진에 대한 연구자들의 예로써 Vickey(Vickery, 1968) 등은 금속과 도재의 결합력을 연구하여 기계적인 결합의 기여도는 6.7%, vander waals force의 기여도는 3%이며, 가장 강력한 결합기전은 화학적

결합이라고 하였으며, Yamamoto는(Moffa, 1977) 화학적 결합이 모든 결합력의 1/2을 점한다고도 하였다. 따라서 본 연구에서는 이러한 근거에 기초하여 금속 상에 새로운 기능적인 상을 석출시킴으로써 도재와 금속간의 계면에 제 3상이 존재하도록 유도하고 이 새로운 석출 상이 어떤 경로로 제 3상으로 작용하는지 하는 것과 결합력을 실질적으로 증가시킬 수 있는지를 검토하고자 한다.

석출 상을 알루미늄으로 결정한 것은 도재와 결합에 있어서 보다 견고한 결합을 이끌어내기 위한 물질로 알루미늄 이외의 다른 도재 물질에 금속을 접합시키는 경합기구는 많은 실험을 거쳐야하고 또한 많은 연구비와 인력이 필요하다고 한 S.S cole의(Cole & Pincus, 1953; Nolte, 1950; Gibbons, 1947; Bondley, 1947; Houten, 1959)연구결과에 따라 우선적으로 이를 선택하게 되었다.

그러나 금속-도재 간의 결합은 치과 보철물의 수명과 밀접한 관계가 있어 이에 대해 많은 학자들이 치과용 합금과 도재와의 결합기전에 대한 연구를 하였으나, 아직 명확한 규정을 하지 못하고 있으며(Anusavice, 1997) 현재까지 알려진 바에 의하면 치과용 합금과 도재간의 결합기전은 기계적 결합, 화학적 결합, Vander Waals force에 의한 결합 등인데, 이 중에서 특히 화학적 결합 및 vander wals force에 의한 결합이 결정적인 역할을 한다는 설이 유력한 것으로 인정되고 있다.(Dykema, 1986; Gavelis, 1982) 또한 이들 결합을 더욱더 긴밀하고 양호하게 하기 위한 조건으로써 용융온도의 차이, 열팽창률의 조화, Wetting등이 있다(김사학, 1982).

1964년 McLean J. W.는 도재 자켓관에 관한

조절제로서 산화 알루미늄을 이용하는 연구를 시작하였다. 그는 이 연구에서 산화 알루미늄이 도재의 강도는 증가시키는데 반해 투명도는 감소시키므로, 통상의 반투명성 도재에 있어서는 core로만 사용될수 있음을 밝혔다(김용철, 1997).

본 연구에서는 알루미늄을 알루미늄의 형태로 첨가시킴으로써 알루미늄 합금상의 표면에 알루미늄의 형태로 석출시켜서 도재와 화학적 결합을 유도할 수 있도록 하였다. 또한 합금 내에 분산된 알루미늄은 미량이 주조 중에 산화됨으로 인하여 금속 모재에 알루미나 형태로 분산되도록 조절함으로써 분산 강화의 효과를 얻을 수 있는 것으로 판단된다. 이러한 두 가지 측면의 강도 증진 요소를 구현함으로써 금속과 도재의 탄성계수 차이를 좁힐 수 있을 것으로 생각된다. 이러한 탄성 계수의 차이가 적어짐에 따라서 외력에 의한 금속+도재 결합 면의 응력 발생시 그 구배를 줄여서 구열이 생기기 시작하는 항복 강도 값을 높일 수 있을 것이다.

이러한 결합력 증진을 실증하고 그 방법 및 원리를 구현함으로써 현실적인 입상에 도움이 되고자 한다.

II. 재료 및 방법

실험금속 재료는 Ni-Cr계 합금인 Alba Dent Co.의 Vera bond alloy를 사용하였고, 도재의 분말은 Noritake Co.사의 도재 분말과 Degussa AG 제품으로 나누어 사용하였다.

1. 금속 시험편의 제작

금속 시험편은 두께($1 \pm 0.2\text{mm}$), 길이($25 \pm 1\text{mm}$), 폭($3 \pm 0.2\text{mm}$)의 치수로 각4개씩 16개를

플라스틱으로 제작하여, 인산염계 매몰재인 B.N.P, Dental Co.의 Unovest를 사용하여 진공 매몰하였다.

원심 주조를 이용하여 정상적인 온도상승으로 800°C 에서 1군은 기존상품, 2군은 알루미늄분말을 기본 조성 합금량의 10wt.%, 3군은 20wt.%, 4군은 30wt.%를 기본 조성 합금의 용탕에 첨가하여 원심 주조하였다. 이렇게 주조한 합금은 2시간 동안 완전 서냉하고 분리한 후 매몰재를 Sand blasting으로 제거하고 주입선을 절단하였다.

제작된 금속시험편은 Methyl alcohol이 담겨있는 초음파 세척기에 5분간 세척 후, 도재로에서 1850°F 의 온도로 5분간 가스 빼기를 실시하였다. 각 조성에 대한 내용은 표 1에 나타내었다.

2. 주조된 합금에 도재 축성

제조된 각각의 주조 합금에 소성 후의 도재의 치수가 두께($1 \pm 0.2\text{mm}$), 길이($5 \pm 0.2\text{mm}$), 폭($3 \pm 0.2\text{mm}$)를 가지고 금속 시험편의 중앙에 위치되도록 불투명도재를 축성한 후 1670°F 에서 소성하였다. 금속편 위에 도재를 올리고 소성한 시험편은 기계적 강도 측정용 그림 1과 접합부의 미세구조 및 화학적 결합 등을 검토하기 위한 두 군으로 나누었으며 후자의 경우는 소결된 시험편을 접합 면에 수직이 되도록 세워서 레진으로 경화시킨 후 다이아몬드 페이스트 등을 이용하여 관찰 면을 경면이 되도록 연마하였다(그림 2).

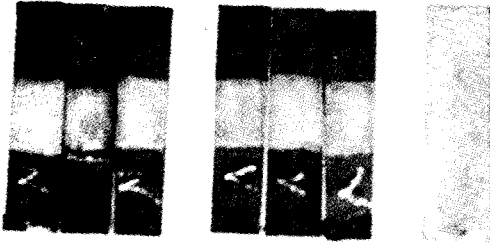


그림 1. 알루미늄을 각각 점가한 시험편

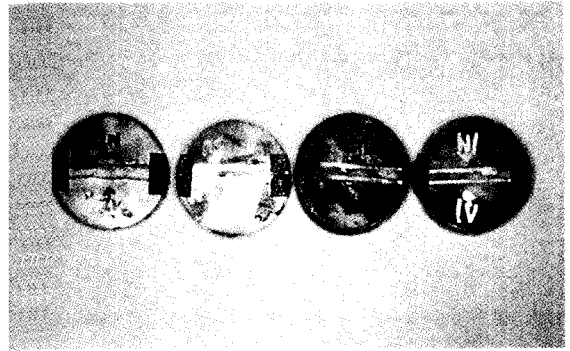


그림 2. Mounted specimens for SEM

3. 결합 강도 측정

결합 강도의 측정을 위해 3점 꺾임 강도 시험기 위에 하중을 받는 반대편에 도재가 위치하게 시편을 장착하고 지지점 사이의 거리는 20mm가 되도록 조절한 후 일정 속도(1mm/min)로 하중을 증가시키며 도재가 금속에서 박리 하거나 도재

의 표면에 균열이 발생하는 점을 최대 하중으로 측정하였다(그림 3). 이때 미세한 균열과 박리 등이 생성되는 것을 육안으로 판별하는데는 많은 오차가 발생하므로 초음파 탐상 장치를 시편의 표면에 부착하여 파절되는 점을 결정하였다.

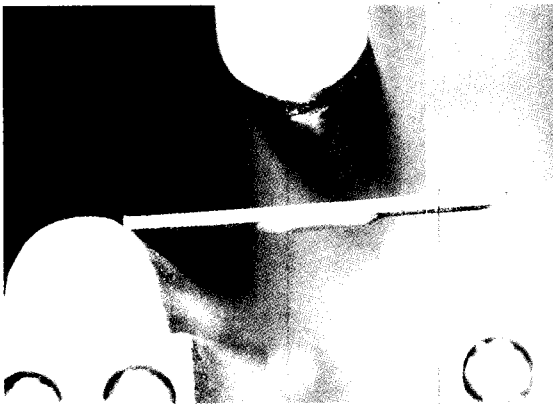


그림 3. 3-point bending strength tester

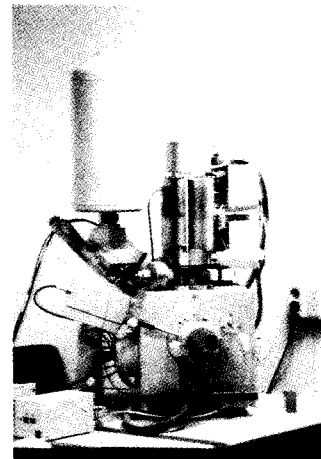


사진 1. Philips Co. XL 30. Esem-Feg

4. 주사 전자 현미경 관찰

주사전자 현미경(Philips Co. XL 30, Esem-Feg)을 이용하여 사진 1과 같이 금속과 도재의

접합 계면의 생성상 및 균열 발생 거동 등을 관찰하였다. 또한 계면상의 화학적 조성 분석을 위해 EDS 분석을 행하였다.

III. 결과 및 고찰

기본 조성 합금의 주조 시에 알루미늄을 첨가하여 주조한 시편의 화학적 조성을 관찰한 결과 대부분의 시편에서 알루미늄의 석출이 관찰되었다. 이것은 본 연구의 최초의 가설과 매우 일치하는 결과로써, 그림 4에 그 대표적인 결과를 나타내었다. 일반적인 금속의 경우에 주조한 표면에는 산화 층을 형성하게 된다. 특히 알루미늄은 자연 방치한 상태로도, 공기중의 산소와 극히 용이하게 또는 신속하게 화학적인 결합을 이룸으로서 자기 방어적인 피막을 형성한다(Wataha, 1990). 그러나 이 연구에서 이용한 금속 합금의 특성상 그 정도가 다른 금속에 비해 그리 심하지 않을 것으로 예견되어지며 여기에 가스빼기 처리까지 마친 시편이기 때문에 더욱 그러한 결과를 나타내었다.

EDS 결과에서 1번과 2번은 기준시료 시편의 표면을 선 분석과 점 분석을 통하여 얻어낸 결과이다. 여기서 선 분석은 시료표면을 임의의 방향으로-본 연구에서는 시료의 수직 방향-분석하여 얻어낸 결과로서 산소가 7.48%(원자량기준) 검출되었다. 이에 반해 점 분석에 의한 산화된 것으로 보이는 부분의 분석에서는 12.73%로 나타났다. 이것으로 일반적 도재 수복용 합금의 표면에서도 어느 정도의 표면 산화는 진행된다는 것을 알 수 있었다.

이에 반하여 20wt.%의 알루미늄을 첨가한 합금의 표면 분석에서는(3번~7번) 좀더 많은 산화가 진행되었음을 알 수 있었다. 특히 3번, 6번과 같이 첨가된 알루미늄에 의해서 알루미늄(Al_2O_3)가 석출한 것으로 보이는 부분에서는 다른 금속 부분에 비해 많은 양의 알루미늄과 산

소가 많이 검출되었다. 이것은 앞서 예견된 것과 같이 주조 시 기본 합금의 용탕에 알루미늄을 첨가하면서 일부 산화된 알루미늄이 금속기지 내에 분산됨을 보여주는 결과이다. 그러나 이 부분의 산도 완전한 알루미늄 산은 아닌 것으로 나타났으며 다른 금속과의 혼합된 새로운 조성인 것으로 나타났다. 이것은 순수한 알루미늄의 경우 산화피막의 형성이 형성되면 더 이상의 산화가 진행되지 않는 반면 알루미늄과 기본적 금속 조성과의 합금화가 형성된 부분에서의 산화의 진행 속도는 더 빠르게 나타난다고 하는 것으로 설명될 수 있다(이재철, 1997).

알루미늄 투입 시에 산화되지 않고 알루미늄 형태로 합금화된 경우는 4번과 같이 기본 합금 조성에서 제 3상의 합금조성으로 나타나는 결과를 나타내게 된다. 즉, 합금화된 조성은 부분적으로 합금 내에서 상 분리가 일어나고 그것이 여기에서 나타나는 것과 같이 표면으로 석출된 경우는(김공호, 1997) 일반적인 조성상인 2번 또는 5번의 결과보다 산화의 정도가 많이 일어나게 되는 것이라 생각된다.

이러한 결과로 알루미늄을 투입한 시편의 전체적인 조성 분포는 7번의 결과에서 알 수 있듯이 알루미늄과 산소의 양이 일반적인 합금 시편에 비해 증가된 것으로 나타났다. 결국 알루미늄을 첨가함으로써 시편 표면의 조성을 금속 산화물이 금속기지 내에 더 많이 분포하게 하고 금속 상이 가지는 기본 조성을 산화성 조성으로 바꾸어 줌을 알 수 있다. 여기서 가장 특기할 만한 결과는 이 조성은 완전히 분리 석출된 산화물이 아니고 경사 기능적인 조성으로 분포한다는 것을 나타내준다. 이러한 결과는 이러한 금속 위에 세라믹스-산화성 세라믹스-를 결합 시켰을

때 알루미늄이나 소지 부분-복합된 기지 금속 산화물 포함-과 유리상의 세라믹 물질과의 반응으로 중간 산화물을 형성하게 되어 화학적인 결합을 이룰 수 있도록 한다(Forge, 1956). 또한 세라믹 소지는 소결 온도에서 유리상으로 변화되고 유리상에 알루미늄이 용해되어 접합을 이룬다(Klomo, 1971).

이렇게 제조된 금속에 세라믹을 결합시켜서 결합 강도를 측정한 결과를 그림 5에 나타내었다. 알루미늄을 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우보다 모든 경우에 있어서 모두 증가하고 있음을 보여주고 있다. 특히 알루미늄이 20wt.%를 첨가한 경우는 그렇지 않은 경우보다 거의 2배 가까이 결합 강도가 증가됨을 나타내고 있다.

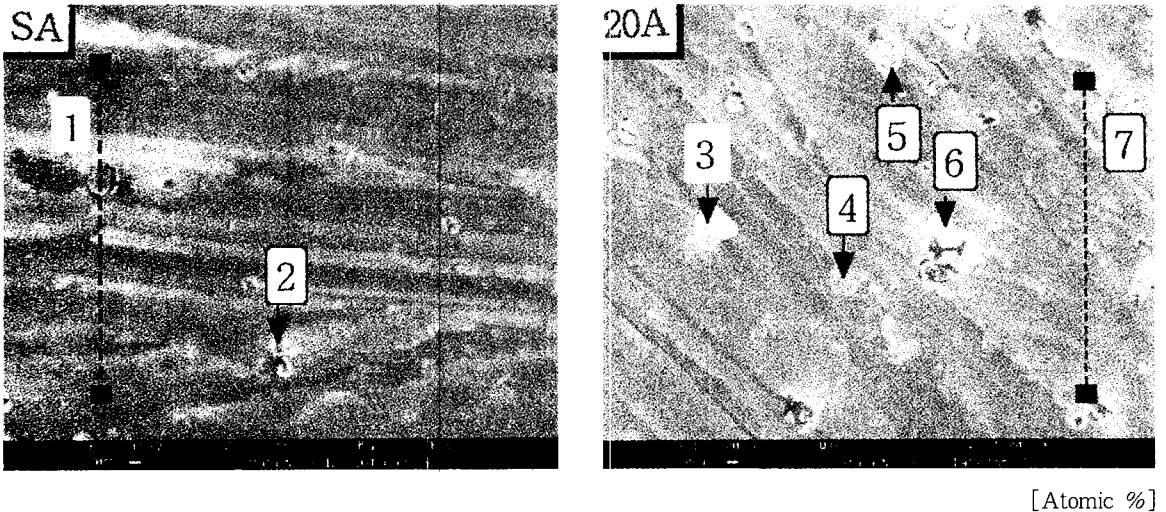
이러한 결과는 각각의 시편에 있어서 결합 계면의 미세 구조와 결합 상태를 나타낸 그림 6으로 설명될 수 있다. 여기에서 보면 알루미늄을 첨가한 경우와 그렇지 않은 경우에 그 계면의 형태가 매우 다르게 나타남을 알 수 있다. 즉 첨가하지 않은 경우는 계면이 현저히 구분되고 기포의 생성과 매크로(macro)한 크랙(crack)도 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 기존의 합금 상에 세라믹이 결합될 때 금속과 세라믹이 쉽게 결합하지 못하고 또한 결합 계면이 생성된다 해도 일부에서의 열적 이력에 의한 스트레인을 감당하지 못하고 크랙이 생겨남을 알 수 있다. 그러나 알루미늄의 첨가에 의한 산화성 표면 조성의 석출은 이러한 문제를 일으키지 않으며 화학적인 결합에 있어서 완벽한 계면을 형성하는데 충분한 역할을 한 것이라 생각할 수 있다. 특히 20wt.%의 알루미늄을 첨가한 경우는 계면이 거의 완벽하게 결합하여 그 계면이 존재하는 것을 밀도 차이에 의한 명암에 의해서 밖에 구

분을 할 수 없음을 알 수 있다.

도재에 따른 결합 면의 거동은 N인 경우가 금속과의 결합으로 새로운 2차상의 생성을 D인 경우보다 더 많이 하는 것으로 보인다. 그러한 결과로 N인 경우가 결합 강도가 더 우수하게 나타나는 것으로 보이며 이와 더불어 알루미늄 첨가에 따른 표면상과의 결합도 더 쉽게 이루어지는 것으로 생각된다.

알루미늄 첨가량의 변화에 따른 결합 강도의 차이는 10wt.%인 경우는 금속 표면에 2차상의 석출이 충분치 못한 것이라 생각되며 30wt.%인 경우는 그림 7의 결과에서 보는 것처럼 그 양이 과다하게 첨가됨으로써 그림 4의 4번과 같은 점이 과다하게 석출됨으로 인한 스폐링(spalling) 현상이 나타나는 것이 원인이라 생각된다. 즉 같은 부위의 SEM 사진에서 표면의 일반 상에서 보여주는 크랙과 넓은 면적의 과다한 2차상-매끄럽게 보이는 부분에 대한 후면 산란 상(back scattering image)은 전혀 다른 상을 나타내고 있다. 이는 과다하게 생성된 2차상이 하부의 상과 연결되지 못하고 박리 되어 있음을 나타내 주는 결과이다. 결과적으로 이러한 부위에서는 세라믹과의 결합이 쉽고 견고하게 이루어진다 해도 금속의 하부 조직과 연속적인 결합을 이룰 수 없기 때문에 전체적인 면에서의 결합 강도는 알루미늄의 첨가량이 20wt.%인 경우 보다 저하되는 것이다. 따라서 알루미늄의 첨가는 기본 합금의 20wt.% 정도가 적당한 것이라 생각된다.

이재원 · 민병국 · 한민수 : 도재주조용 합금에 있어서 알루미늄 첨가에 따른 metal-ceramic과의 결합력 증진에 관한 연구



[Atomic %]

	O	Al	Ni	Cr	Mn	Ti	Er	Co
1	7.84	0.46	69.99	20.80	0.12	0.68	0.11	0
2	12.73	0.41	65.92	20.13	0.11	0.32	0.32	0.06
3	46.97	27.48	16.98	8.35	0.03	0.11	0.08	0
4	19.34	11.25	51.42	17.34	0.20	0.29	0.13	0.03
5	13.01	2.91	63.19	19.98	0.14	0.48	0.27	0.02
6	47.11	31.05	13.24	7.94	0.31	0.18	0.12	0.05
7	19.94	5.43	60.52	13.32	0.15	0.27	0.36	0.01

그림 4. SEM micrographs and EDS data for casting metal surfaces

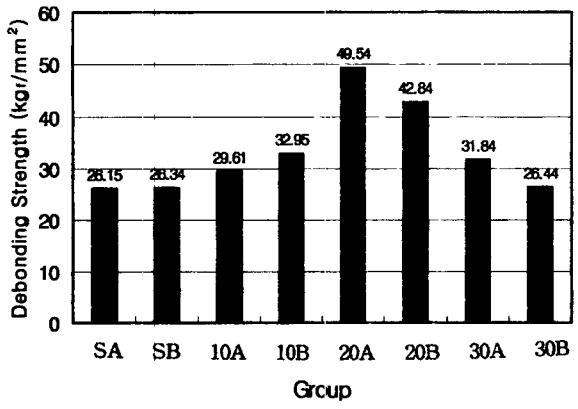


그림 5. Debonding strength of metal-ceramics systems

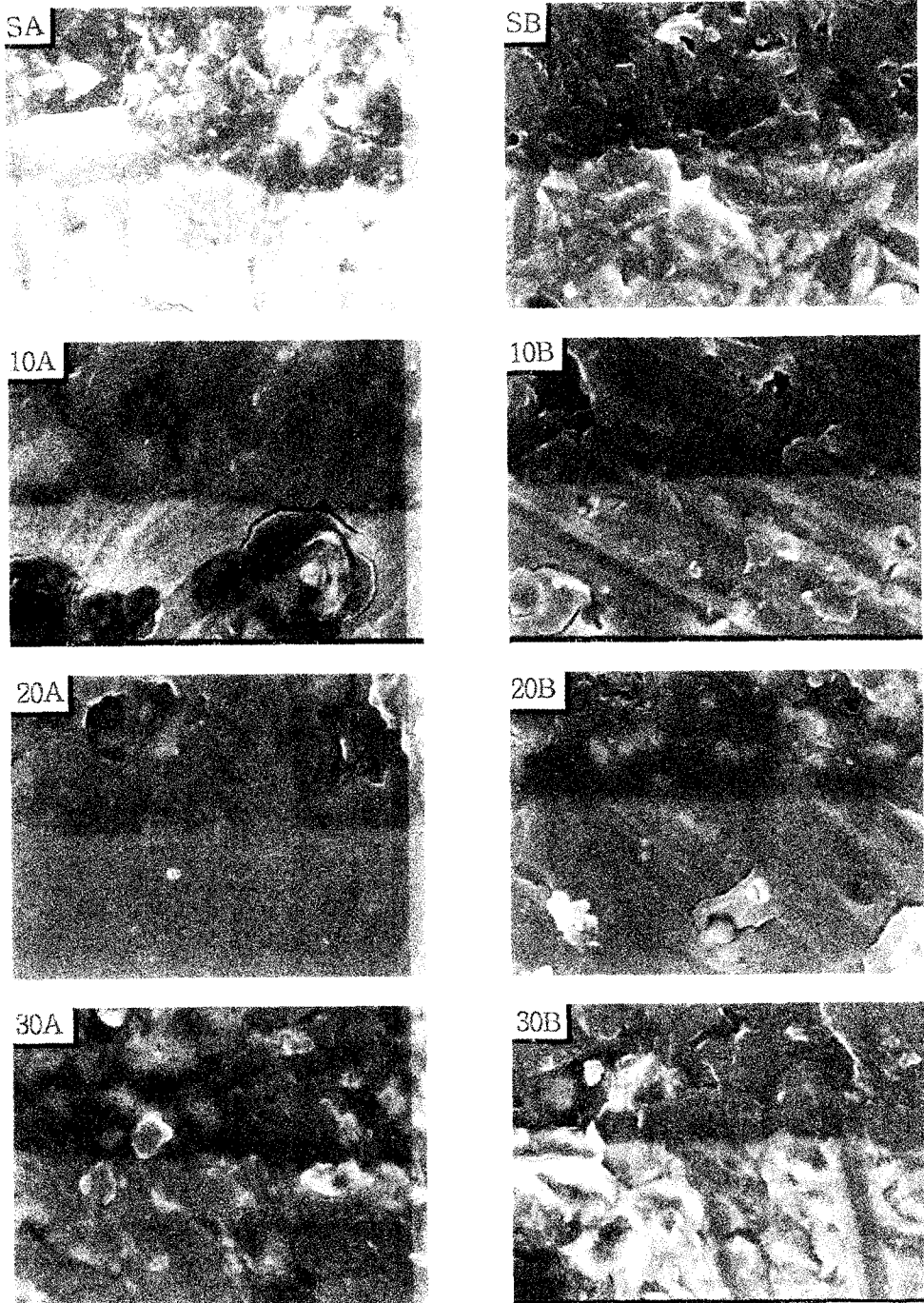
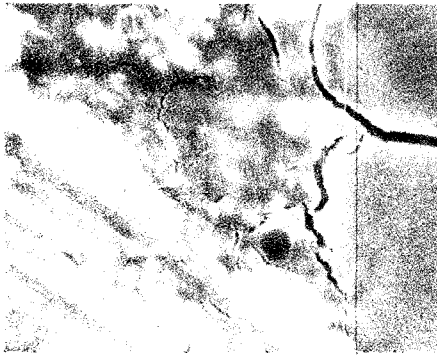
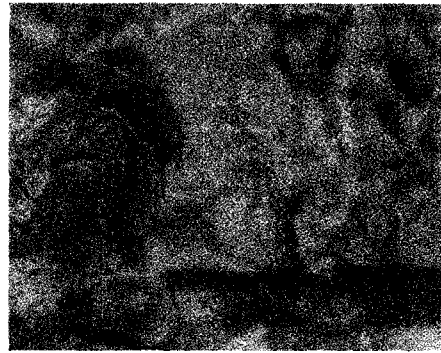


그림 6. SEM micrographs for metal-ceramics interfaces



Normal image



Back scattering image

그림 7. SEM micrographs of 30N system

IV. 결 론

금속-도재 간의 결합 강도를 증진시키고자 주조용 합금에 대하여 알루미늄을 첨가함으로써 화학적인 결합력 증진에 미치는 영향 및 메커니즘을 고찰하기 위하여 결합 강도와 미세 조직 변화의 거동을 관찰한 결과는 다음과 같다.

1. 주조용 합금에 합금의 10wt.%, 20wt.% 및 30wt.%의 알루미늄을 각각 첨가하여 N사 및 D사의 도재를 결합하여 결합 강도를 측정된 결과는 20wt.%의 알루미늄을 첨가한 경우가 49.54 kgf/mm²로 가장 좋은 결과를 보였다.

2. 기본 합금에 알루미늄을 첨가해서 주조한 합금 시편의 표면에는 알루미늄이 주조 시에 산화되어 분산한 경우와 산화되지 않고 합금 내에서 제 2차상의 조성을 나타내는 경우로 나타났다. 산화하여 합금 내부에 분산된 경우에도 완전한 산화 알루미늄의 형태가 아닌 경사 기능적 합금의 형태로 존재하였다. 이러한 두 가지 상 모두 금속-세라믹 결합 강도를 증진시키는 역할을 하였다.

3. 30wt.%의 알루미늄을 첨가하는 경우에는 편석된 과량의 제 2차상은 합금 모재의 조성과 분리되어 존재하며 이것이 전체적인 결합 강도를 저해하는 요인으로 작용한다.

참 고 문 헌

- 김금호의 3. Measurement of Al concentration in the primary Si crystals from the Rheocast Al-15.5 wt% Si Alloy. Scripta Metall, vol 37, 929-936, 1997.
- 김사학. Opaque 도재의 결합강도에 미치는 영향에 관한 실험적 연구. 대한 치과기공학회지, Vol 22(No.1), 2000.
- 김사학의 5. 치과도재기공학. 청구문화사, 48, 1982.
- 김웅철의 3. 치과도재기공학. 신흥 인터내셔널, 60, 1997.
- 이재철의 3. Interfacial reactions in squeeze cast (Saffil+C)/SAE329 Al composite, Met. Trans. A, vol 28, 1251-1259, 1997.
- Anusavice KJ, Horner JA, Fairhurst CW. Adherence controlling elements in

- ceramic-metal system. I. Precious alloy. J dent Res, 56, 1997.
- Bondley RJ. Metal-ceramic brazed seals. Electronics 20, 97-99, 1947.
- Cole SS and Styhr KR. How to make beryllia ceramic-to metal seals.
- Dykema RW, Goodacre CJ, Philips RW. Johnston's Modern Practice in Fixed prosthodontics, 4th ed. WB Sa under Co, 1986.
- Forge LH, La JR. Application of ceramics sections in high-power pulsed klystnns. Am Ceram Soc Bull., 35(3) 117-121, 1956.
- Gavelis JR, Lin SB, Guckes AD, Morency JD, Sozio RB. A comparison of the bond strength of two ceramometal systems. J Prosthet Dent, 48, 1982.
- Gibbons WF. Application of ceramic-to-metal sealing to atomic energy problems. Special by Academic press London, 1947.
- Houten GR. A survey of ceramic-to-metal bonding. Bull Amer ceram Soc, 38(6) 301-307, 1959.
- Huget EF, Vlica JM, Wall RM. Characterization of two ceramic base metal alloys. J Prosthetic Dent, 6, 637-640, 1978.
- Klomp JT. Recenr developements for bonding ceramics to metal. Powder Metallurgy International, 3(3) 142-146, 193-194, 1971.
- Moffa JP. Phsical and mechanical properties of gold and base metal alloys, proceedings, Alternatives to gold alloys. in dentistry, DHEW publication No. 77, 81-93, 1977.
- Nolte HG and Sparer RF. Metal-ceramic sealing with manganese. Television Engr. 1(11) 14-18, 1950.
- Pincus AG. Metallographic examination of ceramic-metal seals. Jour Amer ceram Soc, 36(5) 152-158, 1953.
- Vickery RC and Badinell LA. Nature of attachment forces if porcelain-gold sysgtems. J Dent Res, 683, 1968.
- Wataha JC. Review of materials for endosseous dental implants. J Oral Rehabili, 23, 79-90, 1990.