

# Nb이 첨가된 금속소부도재관용 Ni-Cr 합금 표면의 EPMA 관찰

김치영 · 최성민\* · 조현설\*\*

(부산가톨릭대학교 보건과학대학 치기공학과, 인제대학교 의용공학과\*, 광양보건대학 병원의료공학과\*\*)

## Abstract

### A Study on EPMA on Ni-Cr Alloy by Nb content for Porcelain Fused to Metal Crown

**Chi-Young Kim, Sung-Min Choi\*, Hyeon-Seol Cho\*\***

Dept. of Dental Laboratory Science, Catholic University of Busan  
Dept. of Biomedical Engineering, Inje University\*  
Dept. of Hospital Medical Engineering, Kwangyang Health college\*\*

The effect of Nb on interfacial bonding characteristics of Ni-Cr alloy for porcelain fused to metal crown (PFM) has been studied in order to investigate oxide layer. A specimens of Ni-Cr alloy, which is 0.8mm in thickness, within the porcelain furnace of 1,000°C with four tests such as air, vacuum, air for 5 minutes and vacuum for 5 minutes in order to examine an oxide behavior of alloy surface generated by the adding of Nb to be controlled at a rate of 0, 1, 3 and 5. Oxide film was observed form of the fired specimens with scanning electron microscope (SEM), and at the same time it measured Electron Probe Micro Analyzer (EPMA).

The result of this study were as follows:

1. Cr oxide film and Nb oxide film were observed from the surface of specimen to be controlled at a rate of Nb 1%.
2. Nb oxide film was observed from the interface of specimens to be controlled at a rate of Nb 1% and 3%.
3. The stability of oxide films that treated in air were more stable than treated under vacuum.

© Key Words: Ni-Cr alloy for PFM, Nb(niobium), Oxide film, Interfacial diffusion

## 교신저자

■성명 : 김치영      ■전화 : 051-510-0592      ■E-mail : cykim@cup.ac.kr  
■주소 : 부산광역시 금정구 부곡3동 9번지 부산가톨릭대학교 보건과학대학 치기공학과

## I. 서 론

금속소부도재관(Pocelain Fused to Metal Crown: PFM)용 비귀금속합금은 귀금속합금에 뒤지지 않는 금속-도재간의 용착력을 발휘하며 물리적인 특성 또한 우수하여 고가의 귀금속합금의 대체를 위한 연구가 활발하게 진행되어지고 있다.(Watanabe, 1989; Osvaldo et al, 1998; Deger & Caniklioglu, 1998.) 금속소부도재관용 비귀금속 합금으로는 Ni-Cr계 합금, Co-Cr계 합금, Ti 그리고 Ti-6Al-4V 합금등이 사용되고 있으며 그 중에서도 Ni-Cr 합금이 널리 사용되어지고 있다.

Ni-Cr 합금은 귀금속합금에 비하여 물리적 성질이 우수하며 Co-Cr 합금에 비하여 가공성이 양호하다. 일반적인 Ni-Cr 합금의 조성은 Ni(68%~80%), Cr(11%~20%)와 그 외 첨가원소로 Mo, Mn, Al, Si, Be, Ti, Cu, C, Fe 등을 사용하여 물리적, 화학적 특성을 조절하게 되는데 첨가 원소 중 Be는 금속-도재간의 밀착성과 결합강도를 높이기 위하여 첨가되고 있다(坂清子, 1989). 그러나 치과보철물 제작 공정에서 생기는 Be의 증기와 미세분진에 의한 독성으로 인체에 유해성을 가지고 있다는 연구 결과가 발표 되었다(Tsalev DL, 1983). 그러므로 본 연구에서는 Ni-Cr 합금에서의 Be의 역할을 대신할 원소로 Nb을 선택, 사용하였다(川原春幸, 1980) Nb 는 금속간화합물로 합금 중에 존재하여 연성과 전성을 향상시켜 합금과의 밀착성이 좋은 산화피막층을 형성하며 내식성과 물리적 성질이 우수하여 생체친화성 합금의 미량첨가원소로 사용되어지고 있다(齋藤安俊, 1979).

본 연구에서는 합금 조성에 Nb의 첨가량을 변화시켜 제조하였고 각각의 시편을 제작하여 열처리 후 시편의 표면과 계면을 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer)로 관찰하여 산화물의 형성양태를 분석함으로써 Be 대체 첨가원소로서의 효용성을 알아보하고자 연구를 수행하였다.

## II. 실험 방법

### 1. 합금 설계 및 제작

시판 되고 있는 Ni-Cr 합금의 조성을 기초로하여 Ni, Cr, Mo, Si 의 비율을 유지하고 Nb의 함량을 0, 1, 3, 5 wt%로 분말시료를 정량하여 용해를 준비 하였고 준비된 시료는 용융도가니에 Mo, Nb, Cr, Ni, Si 순으로 장입하여 진공고주파로(GLOBUCAST®, Krupp Medizintechnik GmbH, Germany)를 이용, 0.8bar의 진공 조건으로 용해하여 합금 주괴를 얻었다. 주괴는 Nb-0, Nb-1, Nb-3, Nb-5로 4가지를 얻었다(Table 1).

Table 1. Chemical composition design of specimens in weight

Specimen	Nb	Cr	Mo	Si	Ni
Nb-0	0	15	8	2	
Nb-1	1	15	8	2	Remainder
Nb-3	3	15	8	2	der
Nb-5	5	14	8	2	

## 2. 시험편 제작

준비된 각각의 주괴를 절단하여 용융, 주조하여 시험편을 만들고 각각의 조건에 따라 열처리하여 분석 시험편을 준비하였다.

### 1) 합금의 산화 피막 관찰용 시험편

합금의 산화피막층의 관찰을 위하여 두께 2mm에 길이가 10mm인 정사각형 시편을 통법에 의하여 원심주조를 하여 얻어 50 $\mu$ m의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 sand blasting하고 세정 후 시험편을 준비하고 도재용 전기로 (Jae Myoung Industrial Co., Korea)를 이용하여 산화피막 열처리를 실시하였다. 열처리 조건은 대기중과 진공으로 분류하고 700 $^{\circ}$ C에서 1000 $^{\circ}$ C까지 온도를 상승시킨 후 계류하지 않은 시험편과 5분간 계류한 시험편으로 나누어 Nb 함량별로 각각 4가지 조건의 열처리 시험편을 준비하였다 (Table. 2, Figure. 1).

Table 2. Preheat treatment conditions for surface oxidization

Heating condition (53 $^{\circ}$ C/min.)	Starting and finishing temperature( $^{\circ}$ C)	Hold time at 1000 $^{\circ}$ C(min.)
Air	700 $\rightarrow$ 1000	-
Air	700 $\rightarrow$ 1000	5
Vacuum (70 mm/Hg)	700 $\rightarrow$ 1000	-
Vacuum (70 mm/Hg)	700 $\rightarrow$ 1000	5

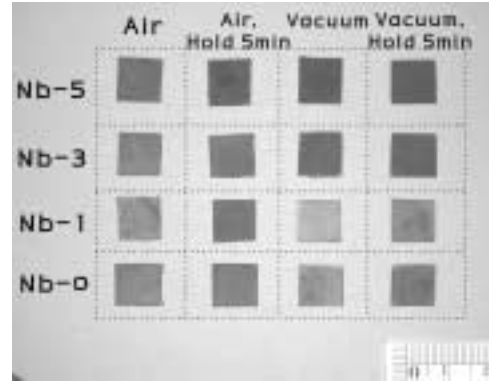


Fig 1. Picture of specimens (Heat treated at 1000 $^{\circ}$ C)

### 2) 도재-합금 계면관찰용 시험편

합금의 산화피막층의 관찰을 위하여 두께 2mm에 길이가 20mm인 정사각형 시편을 통법에 의한 원심주조를 하고 시험편의 표면은 50 $\mu$ m의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 sand blasting하고 세정 후 표면을 No. 320, 600, 800, 1000의 silicone carbon paper로 조절한 후 50  $\mu$ m의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 sand blasting하고 steam cleaner(Omec Co. Italy)로 세정하여 준비하였다. 준비된 시험편은 도재용 전기로 (Jae Myoung Industrial Co., Korea)를 사용하여 <Table. 3> 열처리한 후 paste opaque을 얇게 도포, 소성하고 그 위에 두께 2 mm의 dentin 도재를 축성하여 용착 처리하였다(Table 4).

Table 3. Preheat treatment schedule for metal part of interfacial diffusion specimens

Heating environment	Heating rate from 700 $^{\circ}$ C to 1000 $^{\circ}$ C( $^{\circ}$ C/min.)
Air	53
Vacuum(70 mmHg)	53

Table 4. Firing condition for porcelain part of interfacial diffusion specimens

Powder type	Firing environment (53°C/min)	Starting and finishing temperature(°C)
●paste ●opaque	Vacuum (70 mmHg)	650 → 980
Dentin	Vacuum (70 mmHg)	600 → 930

### 3. 산화 피막 관찰

Nb 함량에 따른 합금의 조직 변화를 관찰하기 위하여 시편을 횡단면으로 절단하여 Mounting Press (MOT-FTA2 (주)에프텍기기)에 AM1133 (ALPHA, USA)를 이용하여 140°C에서 1500psi로 40분간 실시하여 고정된 시편을 준비한다. 고정 시편은 Phoenix Beta Grinder/Polihser (BUEHLER®, USA)를 이용하여 #150, #600, #1000 그라인딩하고 9 $\mu$ m 크기와 1 $\mu$ m 크기의 diamond suspension (Metadi Suprem Polycrystalline, BUEHLER®, USA)과 0.05 $\mu$ m 크기의 polishing suspension을 이용하여 연마하였다. 표면에 형성된 산화피막의 형성율의 변화를 측정하기 위하여 열처리된 시편의 표면에 생성된 산화물의 형성도를 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer, SHIMADZU, EPMA-1600, Japan)로 분석하였다.

### 4. 도재-합금 계면관찰

도재-합금 계면관찰용 시편은 계면의 관찰을 위하여 횡단면으로 절단하고 합금의 산화 피

막 관찰용 시편과 같은 방법으로 시편을 연마하여 관찰용 시편을 준비하였다. 도재-합금 간 계면 관찰은 EPMA를 사용하여 금속, 금속-도재 계면의 성분원소를 정성적으로 분석하였다.

## III. 실험 결과 및 고찰

### 1. 합금의 산화 피막 관찰 결과

합금의 산화피막 관찰을 위하여 각 시편의 횡단면을 SEM으로 관찰하였다(Fig 2).

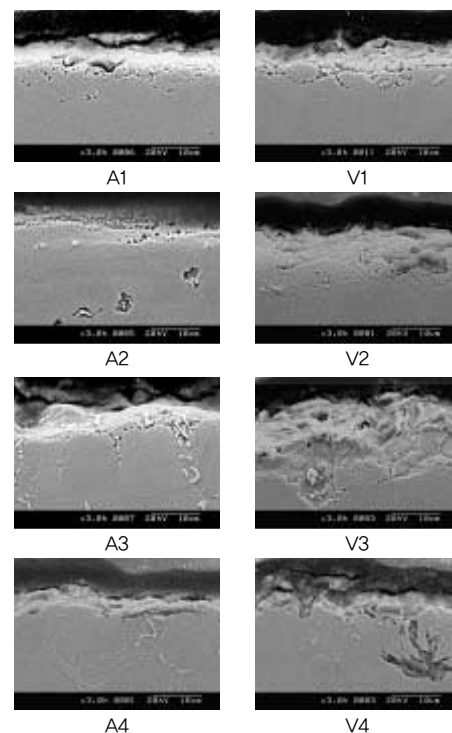


Fig 2. SEM images of oxide film of specimens (heat treated at 1000°C,  $\times$  3000) A<sub>1</sub>: 0% Nb in air, A<sub>2</sub>: 1% Nb in air, A<sub>3</sub>: 3% Nb in air, A<sub>4</sub>: 5% Nb in air V<sub>1</sub>: 0% Nb in vacuum, V<sub>2</sub>: 1% Nb in vacuum, V<sub>3</sub>: 3% Nb in vacuum, V<sub>4</sub>: 5% Nb in vacuum

그 후 EPMA를 이용하여 SEM 관찰한 부위의 산화피막의 성분을 정성적 관찰을 하였다. Nb-0의 산화 피막에서는 Cr의 산화피막이 관찰 되었으며 진공에서 5분간 계류 열처리한 시편의 Cr산화피막이 다른 열처리 조건에 비하여 조밀한 것으로 관찰되었다(Fig 3).

Nb-1의 산화 피막에서는 Cr의 산화피막과 Nb 산화피막이 같이 관찰 되었으며 대기 중 열처리한 시편에서 안정된 산화피막을 보였고, 5분간 계류 또는 진공에서의 Nb 산화피막은 불안정한 것으로 관찰되었다(Fig 4).

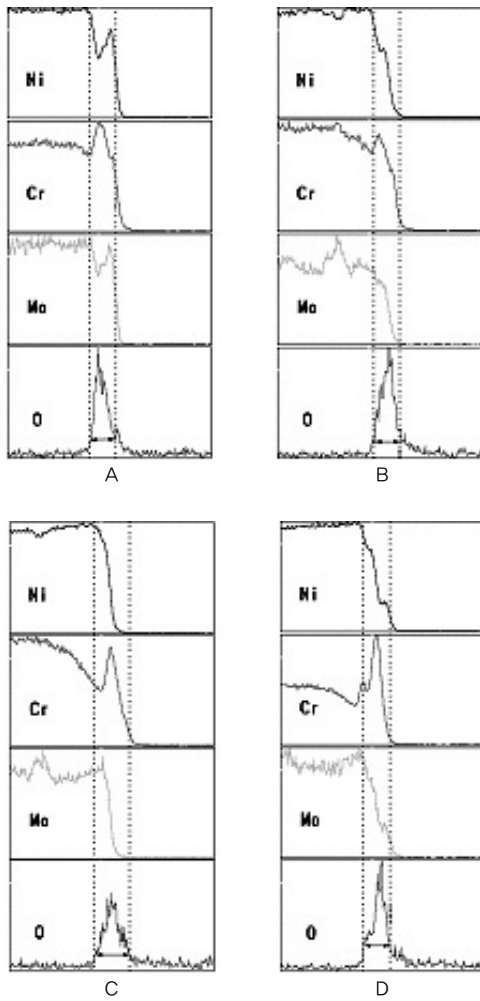


Fig 3. Intensity of Ni, Cr, Mo, Nb, O by EPMA (Heat treated at 1000°C), A: Nb-0 (1000°C in Air). B: Nb-0 (1000°C in Air, hold 5min). C: Nb-0 (1000°C in Vacuum). D: Nb-0 (1000°C in Vacuum, hold 5min)

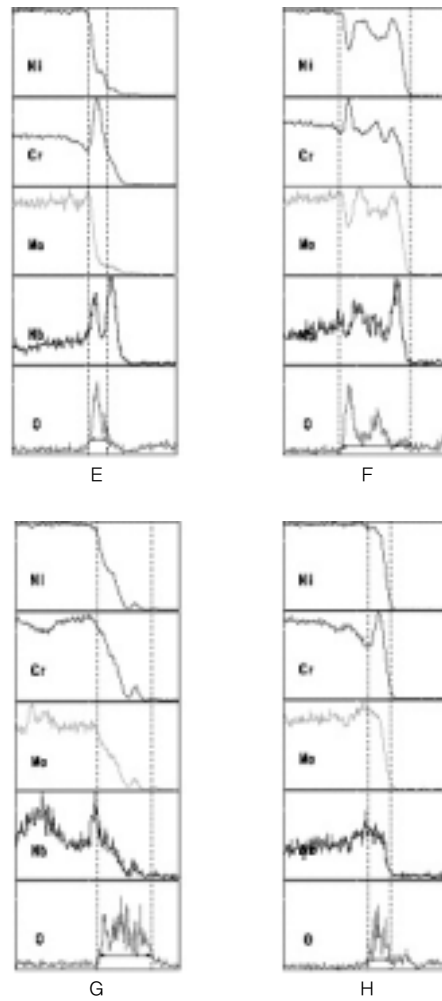


Fig 4. Intensity of Ni, Cr, Mo, Nb, O by EPMA (Heat treated at 1000°C), E: Nb-1 (1000°C in Air). F: Nb-1 (1000°C in Air, hold 5min). G: Nb-1 (1000°C in Vacuum). H: Nb-1 (1000°C in Vacuum, hold 5min)

Nb-3의 산화 피막에서는 Cr의 산화피막이 관찰 되었으며 내부의 Nb층이 생성 되어있으나 표면에서는 관찰 되지 않았다(Fig 5).

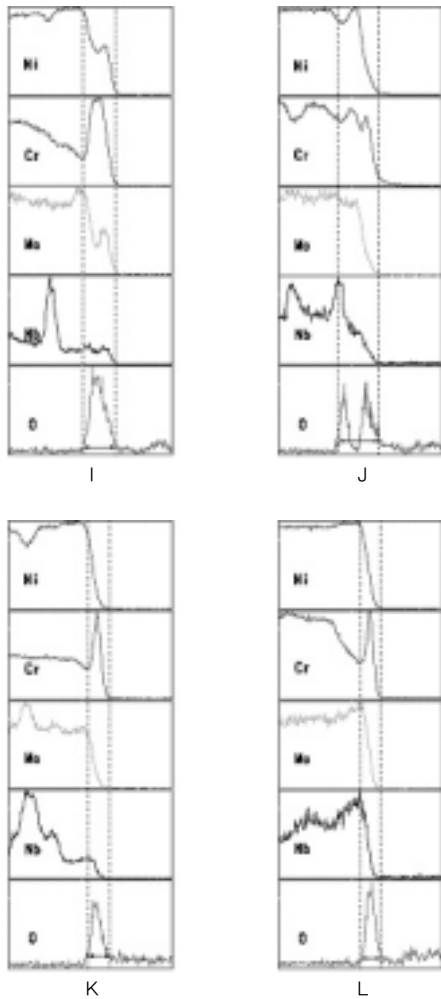


Fig 5. Intensity of Ni, Cr, Mo, Nb, O by EPMA(Heat treated at 1000°C), I: Nb-3 (1000°C in Air). J: Nb-3 (1000°C in Air, hold 5min). K: Nb-3 (1000°C in Vacuum). L: Nb-3 (1000°C in Vacuum, hold 5min)

Nb-5의 산화 피막에서는 진공에서 열처리 한 시편에서 Cr 산화피막이 관찰 되었으며 표 면에서 Nb 산화피막은 관찰되지 않았다.

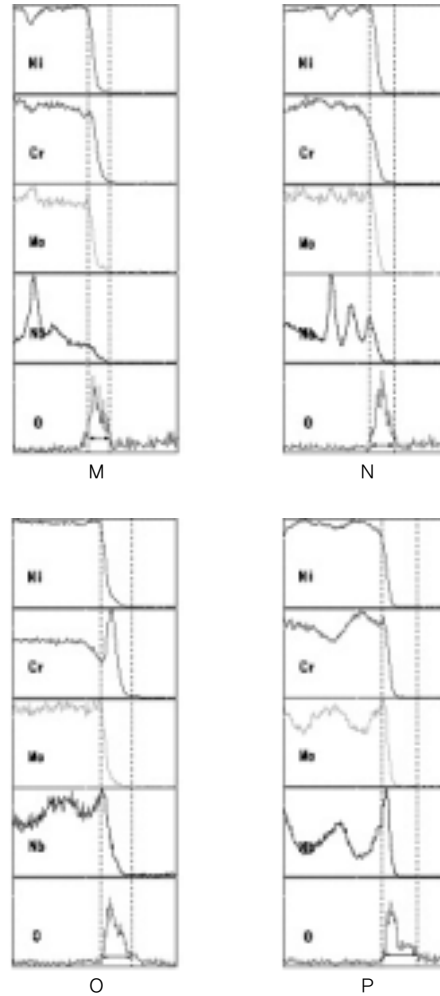


Fig 6. Intensity of Ni, Cr, Mo, Nb, O by EPMA(Heat treated at 1000°C), M: Nb-5 (1000°C in Air). N: Nb-5 (1000°C in Air, hold 5min). O: Nb-5 (1000°C in Vacuum). P: Nb-5 (1000°C in Vacuum, hold 5min)

Table 5. Thickness of oxide layer of heat treatment Ni-Cr alloy (unit,  $\mu\text{m}$ )

Specimen	Air		Vacuum	
	No hold	5min hold	No hold	5min hold
Nb-0	7	8	7	6
Nb-1	7	10	13	10
Nb-3	9	9	6	5
Nb-5	6	4	8	8

EPMA을 이용하여 산화막 두께를 측정하였으며 Nb-1의 산화막의 두께가 다른 시편에 비하여 두꺼운 것으로 보인다(Table 5). 이상의 EMPA 관찰결과를 보면 금속소부도재관용 Ni-Cr 합금에 Nb를 첨가했을 때 합금 표면에 형성되는 산화피막은 주로 Cr 피막인 것으로 관찰되며 Nb-1과 같이 표면에 Nb가 Cr 산화 피막과 같이 형성되고 있는 것과 Nb-3, Nb-5와 같이 표면에는 관찰 되지 않으나 산화피막 층의 내부에서 Nb 성분이 관찰 되는 것으로 나타났다. 또한 진공 열처리 조건에 비하여 대기 중 열처리 조건에서의 산화막이 안정되고 조밀한 것으로 관찰 되었는데 이는 진공일 때 보다 대기 중일 때의 산소분압이 높아서 금속의 산화가 쉽게 이루어지고, 치밀한 금속산화물의 형성에 따라 산소의 확산계수가 저하되었기 때문인 것으로 사료된다.

## 2. 도재-합금 계면관찰

도재-합금간의 계면 관찰 결과에서 도재의 비귀금속 성분의 확산에 의해 관찰되는 성분은 제외하였고 산화피막만의 성분을 정성적

관찰하였다. 그 결과 Fig 7과 같이 Nb-1과 Nb-3에서 Nb 산화피막이 관찰되었다.

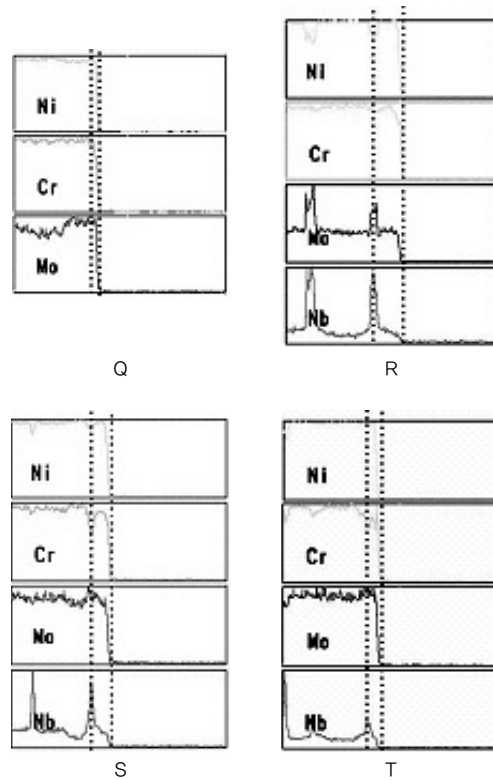


Fig 7. Intensity of Ni, Cr, Mo, Nb, by EPMA (Porcelain -metal interface) Q: Nb-0, R: Nb-1, S: Nb-3, T: Nb-5

## IV. 결 론

Nb을 첨가한 금속소부도재관용 Ni-Cr 합금을 열처리 하여 관찰한 결과 산화피막이 형성되었으며 Cr 또는 Nb의 산화 피막이 관찰되었다. 1%, 3%, 5% Nb의 첨가량에 따른 합금의 산화피막과 도재-합금의 계면을 관찰한 결과는 다음과 같다.

1. 합금표면의 산화피막은 Nb 1% 첨가에서 Ni-Cr 합금의 표면에서 Cr 산화피막과 함께 Nb의 산화피막이 형성되었다.
2. 도재-금속간의 계면 관찰에서 Nb 1%와 3% 첨가에서 Nb 산화피막이 관찰되었다.
3. Nb 첨가 Ni-Cr 합금의 열처리 조건에서는 대기 중에 열처리 하였을 때 산화피막이 안정되게 관찰 되었다.

#### 〈참고문헌〉

- 강성현. 도재전장관용 비귀금속합금과 도재의 융착결합에 관한 연구. 대한치과보철학회지, 18(1): 49, 1980.
- 김치영, 최성민. 금속소부도재관용 Ni-Cr 합금에 첨가된 Nb이 계면특성에 미치는 영향. 대한치과기공학회, 27(1), 102, 2005.
- 이무형. 치과용 Ni-Cr 합금을 열처리 후 주사전 자현미경적 관찰에 관한 연구. 한국위생과학회지, 10-2, 109-115, 2004.
- 坂清子. Q&A Ceramometal Science. 醫齒藥出版株式會社, 80, 1989.
- 齋藤安俊. 耐熱合金의 高溫酸化技術. 希土類元素의 役割. 鐵と銅, 65(7): 25-49, 1979.
- 川原春幸. 生體用金屬材料의 毒性. 金屬, 50: 45, 1980.
- Deger S, Caniklioglu MB. Effects of tin plating on base metal alloy- ceramic bond strength. Int J Prosthodont. Mar-Apr, 11(2), 165-72, 1998.
- Osvaldo L, Bezzon, Maria GC, Mattos D, Ricardo FR. Effect of beryllium on

the castability and resistance of ceramometal bonds in nickel - chromium alloys. J Prosthet Dent, 80(5): 570-4, 1998.

Tsalev DL, Zaprianov ZK. Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health practice. 96-101, 1983.

Watanabe T. Composition and morphology of oxides on porcelain fused to Ni-Cr alloys. Be containing alloys. Aichi Gakuin Daigaku Shigakkai Shi, Jun, 27, 1989.