대한치과기공학회지 제29권 제2호 2007년 12월
J Kor Aca Den Tech 29(2) : 213~223, 2007

# Ni-Cr합금과 도재간의 결합력에 gold-based bonding agent가 미치는 영향

이 정 환 · 주 규 지
(광주보건대학 치기공과)

Abstract

## The effect of the gold based bonding agents on the bond between Ni-Cr alloys and ceramic restorations

**Jung-Hwan Lee · Kyu-Ji Joo**
*Dept. of Dental Lab. Technology, Gwang-Ju Health College*

The success of a porcelain fused to metal (PFM) restoration depends upon the quality of the porcelain-metal bond. The adhesion between metal substructure and dental porcelain is related to the diffusion of oxygen to the reaction layer formed on cast-metal surface during firing.

The purposed of this investigation was to study the effects of gold based bonding agent on Ni-Cr alloy-ceramic adhesion between porcelain matrix, gold based bonding agent and metal substructure interface. gold based bonding agent have been applied as an intermediate layer between a metal substructure and a ceramic coating. gold based bonding agent(Aurofilm NP, Metalor, Swiss) was applied on Ni-Cr alloy surface by four method. Surfaces only air abraded with 110ß≠ Al2O3 particles were used as control. metal ceramic adhesion was evaluated by a biaxial flexure test(N=5) and volume fraction of adherent porcelain was determined by SEM/EDS analysis. Result of this study suggest that the layering sequence of gold based bonding agent is very important and can improve porcelain adherence to PFM.

• Key word : Gold based bonding agent, PFM, porcelain

* 본 연구는 2007년도 광주보건대학 연구비 지원에 의하여 수행된 것임.

| 교신저자 | 성 명 | 이 정 환 | 전 화 | 062-958-7691 | E-mail | leejh@mail.kjhc.ac.kr |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 주 소 | 광주광역시 광산구 신창동 683-1 광주보건대학 | | | | |

# Ⅰ. 서 론

금속-도재 수복물은 우수한 심미성, 저작압에 대해 높은 파괴 저항성, 구강 내에서의 안정성으로 인하여 가장 널리 사용 되는 보철물의 한 형태이다(Dent, 1982). 금합금이나 비 귀금속 합금을 이용한 금속-도재 수복물의 가장 많은 실패의 한 요인으로는 도재 소성 온도에서 발생된 과도한 산화막과 산화막에 의해 발생되는 치경부 색조의 부자연스러움이다. 이를 해결하는 방법으로 도재 소부용 치과 합금의 경우에 미량원소로써 Mo, Al, Mn, Be, Si, B, Cu, Nb, Ga, Fe, Se, Sn, Ti, Zr등을 첨가하여 금속-도재의 물성을 조절하는 연구들이 많이 보고되고 있다(Diaz-Arnold et al, 1996; Mackert et al, 1985). 최근에 들어서는 심미성에 관한 관심이 높아지면서 금속-도재 수복물 제작 시 opaque 도재를 소성하기 전에 gold bonding agent를 degassing 한 금속의 표면에 코팅하여 금속 특유의 색조를 차단해서 심미성을 높이고 금속-도재간의 결합력도 증진시키는 연구들이 보고되고 있다(Goeller et al, 1972; Sperner, 1979). Wang과 Russell등은 금속의 표면에 Au나 Cr 등을 코팅을 하는 방법들이 금속-도재의 산화막을 조절하여 결합력을 증진시켰다고 보고하였다(Wang, 1997; Wang, 1999; Lee, 2004; Russell, 1999).

본 연구에서는 금속-도재 수복물을 제작할 때 금속 도재 간 결합력에 gold bonding agent가 미치는 영향을 조사하기 위해 금속의 표면에 opaque 도재와 gold bonding agent의 적층 순서를 달리하여 2축 굴곡 실험을 하였고 SEM/EDS 분석을 하였다.

# Ⅱ. 실험 재료 및 방법

## 1. 실험 재료

### 1) 금속 시편 제작

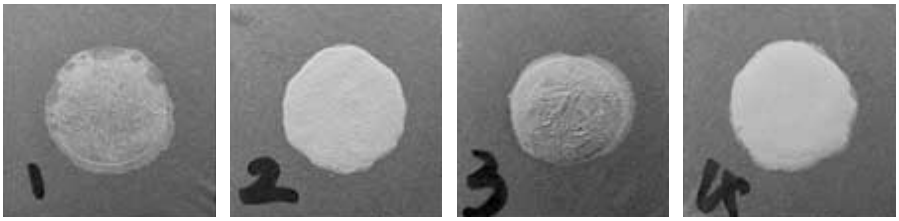
금속 시편을 제작하기 위해 13×13×1㎜의 납형을 제작한 뒤 인산염계 매몰재(Univest® Plus, Metalor, Swiss)를 사용하여 매몰하고 치과용 Ni-Cr계 비귀금속 합금인 Rexillium Ⅲ(Rx Jeneric Co, USA)를 Gas-oxygen torch로 용융하여 원심 주조기로 주조하였다. 시편은 bench cooling 시키고 50㎛ $Al_2O_3$ 입자(Korox® Bego, Bremen, Germany)로 sand-blasting하여 매몰재를 제거하고 증류수와 methyl alcohol로 초음파 세척 후 건조하였다(n=5).

### 2) 표면처리

금속 시편의 표면 처리는 비귀금속 합금전용 stone point(Cerasive 1 blue, Metalor, Swiss)로 grinding하고, 110㎛ $Al_2O_3$ 입자(Korox® Bego, Bremen, Germany)로 노즐과 시편의 거리를 약 1㎝(20초, 80psi)로 유지한체 sand-blasting하였다. gold bonding agentt (Aurofilm NP, Metalor, Swiss) 도포는 degassing, 1st, 2st opaque과 적층 순서를 달리하고 중심부위에 직경이 6㎜ 원형이 되게 하였고(Fig. 1) 소성은 제조회사의 추천대로 시행

하였다(Table 1). Gold-based bonding agent에 대한 2축 굴곡 실험 후 파단면의 EDS 분석을 위한 화학 성분 조성은 Table 2와 같다.

금속 시편은 gold bonding agent를 적층하는




Group 1 Group 2 Group 3 Group 4

Fig. 1. Specimens after gold bonding agent coating

Table 1. Firing schedule for gold bonding agent

| | | |
|---|---|---|
| Melting range(℃) | melting point | 1,060 ± 10℃ |
| Firing temperature(℃) | | 980℃ |

Table 2. Chemical composition of gold bonding agent

| | Compositions | Specification (wt%) | Note |
|---|---|---|---|
| Paste | Au | 90.00 | Principal component |
| | Cu | 0.18 | |
| | Terpineol | 7.22 | Evaporation after firing |
| | Eucalytol | 0.60 | |
| | Ethylcellulose | 2.00 | |
| Liquid | Terpineol | 95.50 | Evaporation after firing |
| | Eucalytol | 1.75 | |
| | Ethylcellulose | 2.75 | |

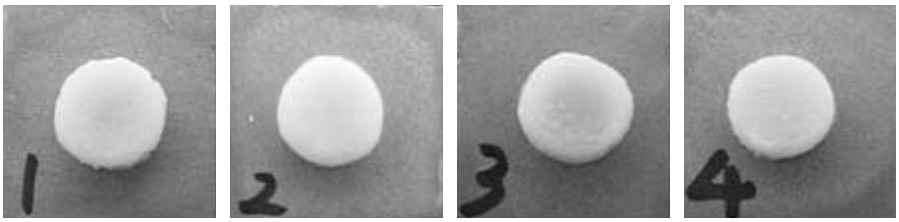
순서를 달리하여 제작한 20개의 시편을 각각 4군으로 나누어 분류하였다(Table 3).

### 3) 도재 소성

각각의 금속 시편은 장석류 도재(Noritake Super Porcelain EX-3, Noritake. Japan)를 사용하여 제조 회사의 추천 방식으로(Table 4) 소성하였고, 시편의 중심에 6㎜ 직경의 원형으로 1.1㎜ 높이가 되게 적층하였다(n=5).(Fig. 2)

Table 3. The layering sequence of gold bonding agent used in this study.

| Group | Process | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Degassing | Gold-coating | Body, Glaze | | |
| 2 | Degassing | Gold-coating | 1st opaque | 2nd opaque | Body, Glaze |
| 3 | Degassing | 1st opaque | 2nd opaque | Gold-coating | Body, Glaze |
| 4 | Degassing | 1st opaque | Gold-coating | 2nd opaque | Body, Glaze |




Group 1 Group 2 Group 3 Group 4

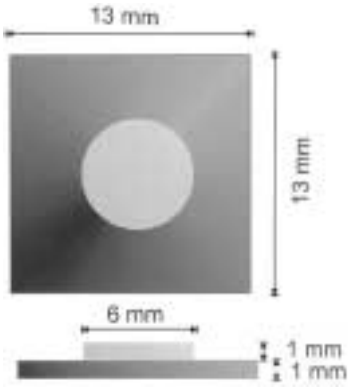



Fig. 2. Dimensions of metal-ceramic specimens

Table 4. Setting of the porcelain furnace used for fusing the dental porcelain in this study

| Porcelain Layer | Porcelain furnace Setting |
|---|---|
| 1st and 2nd paste Opaque | Heat from 500 to 980℃ at 65℃/min without vacuum, hold at 980℃ for 1㎜ |
| 1st layer dentin porcelain | Heat from 600 to 930℃ at 45℃/min in vacuum |
| 2nd layer dentin porcelain | Heat from 600 to 920℃ at 45℃/min in vacuum |
| Glaze | Heat from 600 to 910℃ at 50℃/min in vacuum |

## 2. 연구 방법

### 1) 2축 굴곡실험

실험은 특별한 Die와 Plunger(Fig. 3)가 장착된 screw driven Universal Testing machine (Model 1125, instron, Canton, MA)을 사용하여 금속에서 도재가 탈락 될 때까지 0.1㎜/min의 cross head speed로 압축강도를 가하였다. 실험 후 시편상의 부착된 도재 조각들은 nylon bristle brush로 제거하였다.

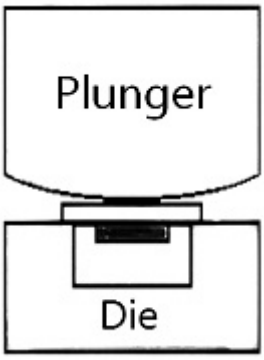



Fig. 3. Schematic diagram of a special die and plunger

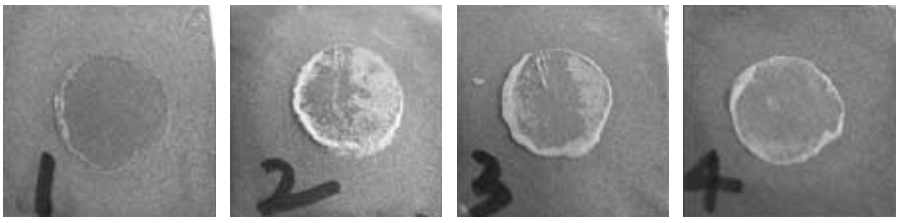
### 2) SEM/EDS analysis

2축 굴곡 실험이 끝난 시편의 표면(Fig. 4)은 EDS (energy-dispersive X-ray spectroscopy, Horiba, Japan)가 있는 SEM (Scanning electron microscope, S-4700, Hitachi, Japan)상의 secondary electron image mode 상에서 검사하였다. Ultra-thin window 가 있는 Si(Li) X-ray detector와 X-ray microanalysis, digital imaging system이 EDS 분석을 위해 사용되었고, EDS 분석대로 모든 시편의 표면을 분석하였다.

Si ka X-ray count는 금속 표면에 남아 부착된 도재를 측정하는데 매우 신뢰할만한 방법이고 Si 함량은 금속-도재 결합강도의 지표로 이용되는데, 본 실험에서는 실험이 끝난 시편 중심 원내 (4.2×3.7㎜)의 사각형 내에서 각 시편 당 임의의 5곳을 300배 확대하여 사각형 (420×300㎛)내에서 조사 하였다.

Si k$\alpha$ X-ray collection에서 SEM operating 조건은 15kV accelerating voltage, 12mm working distance, 20㎂ deam current. 0° take-off angle, 150s live time이었다.

EDS 결과는 ZAF correction에 준하고 Si 원자분율(anatomic percentage)을 검사하였다. 실험 후 각 시편의 부착도재 면적분율(AFAP : Area fraction of adherent porcelain)이 다음과 같이 계산되었다.




Group 1 Group 2 Group 3 Group 4

Fig. 4. Specimens surface after Biaxial Flexure Test

$$AFAP(\%) = \frac{Si_d - Si_t}{Si_p - Si_t} \times 100$$

$Si_p$ : 도재의 첫 번째층 소성후 Si 원자분율
$Si_d$ : 도재 탈락후 Si 원자분율
$Si_t$ : 도재 소성전 Si 원자분율

## Ⅲ. 실험 결과 및 고찰

### 1. SEM photographs

Fig. 5는 Group1, 2, 3, 4의 각 시편의 단면을 300배율로 촬영하였고 각 층의 성분을 Line-profile한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

1군에서는 Au와 Ni-Cr 합금 사이의 계면에서 미세한 잔금들이 관찰되었다. 2군의 경우 불투명 도재와 Au층은 결합이 잘 일어났지만, Ni-Cr 합금과 Au층의 계면에서 상당한 크랙의 발생으로 Au층과 Ni-Cr의 결합이 불량한 것을 볼 수 있었다. 1군은 degassing이 끝난 Ni-Cr 합금위에 opaque 도재를 소성하지 않고 Au층을 먼저 코팅하여 1차 소성을 하였고, 2군은 Au층 위에 opaque 도재를 소성하였다.

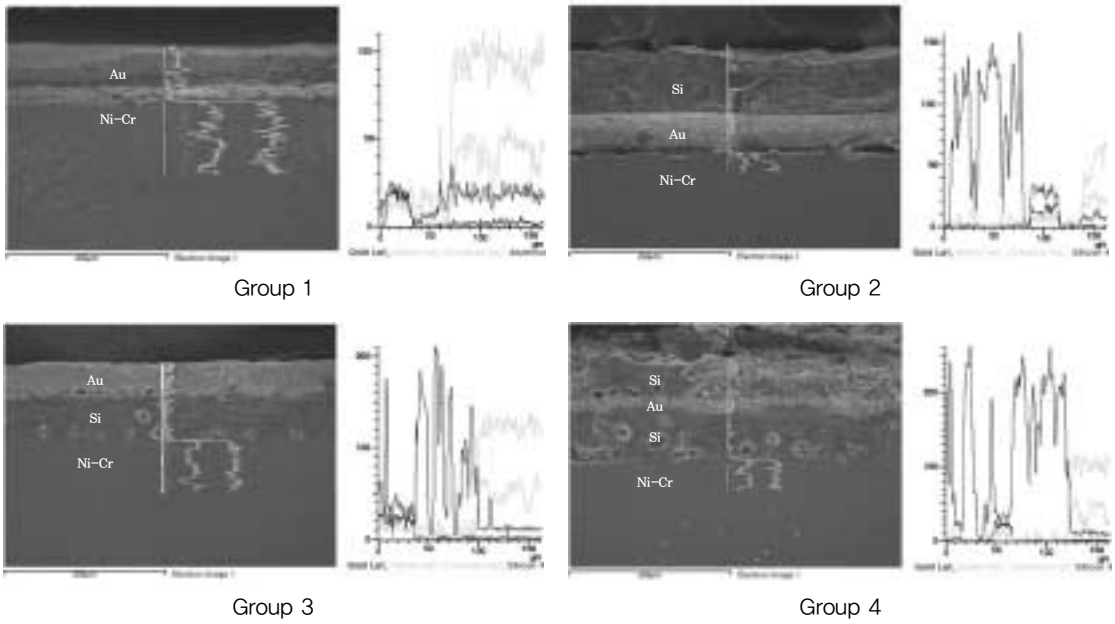



Fig. 5. SEM photographs of cross-section surface

Au층과 Ni-Cr합금 사이에서 결합 불량이 관찰되는 것은 Au층과 Ni-Cr 합금사이의 결합력보다 opaque 도재를 소성하는 과정동안 Au층과 opaque 도재층이 결합하여 서로 다른 열팽창 계수 차이에 의해 발생되는 인장력이 Au층과 Ni-Cr 합금사이의 결합을 방해하는 것으로

여겨진다. Au층 위에 opaque 도재를 소성한 시편들에서는, opaque 도재층의 Si 성분들이 소성 과정동안 확산하여 Au층에서 Si 성분들을 관찰 할 수 있다. 실험 후 각각의 시편에서 검출되는 Si 성분들로 gold bonding agent가 도재와 Ni-Cr합금의 결합강도에 미치는 영향을 판단해 볼때, Au층에서 관찰되는 Si 성분들은 매우 중요하다고 할 수 있다.

2군과 3군,4군의 EDS 분석에서 보면, opaque 도재의 Si 성분들이 Au층으로 소성 과정 동안 확산된 것을 알 수 있었다. 3군과 4군의 경우 Ni-Cr 합금위에 opaque 도재를 먼저 소성하고 Au층을 코팅한 결과 Ni-Cr 합금과 opaque 도재, Au층이 서로 잘 결합 되어 있는 것을 확인할 수 있었고, 2군과 3, 4군을 비교하여 보면 opaque 도재와 Au층을 적층하는 순서가 도재와 Ni-Cr 합금의 결합강도에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. Fig. 5에서 보면 각 시편에서 Ni-Cr 합금과 Au 코팅층 그리고 opaque 도재간의 결합력은 Au층과 Ni-Cr 합금의 직접적인 결합보다는 Ni-Cr 합금위에 opaque 도재를 먼저 소성하고 그 위에 Au층을 코팅하는 방법이 Au층과 opaque 도재층의 결합력을 높이는 것을 알 수 있었다.

## 2. EDS Analysis

Fig. 6은 2축 굴곡 실험이 끝난 시편의 표면의 중심원내(4.2×3.7㎜)를 시편 마다 임의의 10곳을 300배 확대하여 사각형(420×300㎛) 안의 성분을 EDS 분석하고, 각 시편에서 검출되는 성분들을 Table 5 에 나타내었다.

본 실험에서 사용한 X-ray 미세분석 기술과 2축 굴곡강도의 실험은 합금과 도재의 결합력을 측정하는데 도재를 탈락시키기 위한 과정들이 실험기기로 잘 조절될 수 있고, 금속-도재 표본 제작은 다른 실험 모형에 비해 비교적 용이하다 (Papazoglou, 1993).

Table 5. EDS analysis result on specimens surfaces after the porcelain debonding (n=5)

(wt%)

| Group | Ni | Cr | Si | Au |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 71.10 | 14.59 | 1.95 | 11.51 |
| 2 | 39.33 | 6.35 | 10.17 | 44.14 |
| 3 | 25.01 | 2.25 | 25.20 | 42.53 |
| 4 | 28.81 | 0.2 | 59.28 | |

Table 5와 Fig. 7은 도재 탈락 후 각 시편들에 대한 EDS 분석 결과이다. 금속의 표면에 남아 있는 성분들 중 Ni, Cr, Au, Si 성분을 비교 하였는데 Si 함량을 조사하는 것은 도재의 주요 원소가 Si이고, Au는 gold bonding agent의 주성분이 Au이므로 선택하였다.

1군 시편 표면에 Si 성분보다 Au 성분이 더 많이 검출 된 것은 Fig. 4의 Group 1에서와 같이

도재 탈락 후 시편의 표면을 촬영한 사진에서도 확인할 수 있는데, Au층과 Ni-Cr 합금간의 결합력이 Au층과 도재간의 결합력보다 낮아 Au층이 시편의 표면 보다는 탈락된 도재에 더 많이 부착되어 분리된 것으로 보인다. 이것은 Au층과 Ni-Cr의 결합보다는 Au층과 도재의 결합력이 더 높은 것을 의미한다.

2군에서 Ni, Cr 성분과 Au가 거의 비슷하게 분포하고 Si가 상대적으로 적게 남아 있는 것은 opaque 도재층과 Au층 사이의 결합에서 파절이 발생하여 도재층이 분리되었기 때문이다. 2군의 시편 에서는 표면에 남아 있는 Si성분이 1군보다 많이 검출되는데, Fig. 5의 b의 Line-profile에서 관찰할 수 있듯이 opaque 도재의 Si 성분이 Au층으로 소성 과정동안 확산하였기 때문이다.

2군과 3군에서 시편의 표면에서 검출되는 Au의 함량은 비슷하지만 Si 함량이 차이가 나는 것은 opaque 도재와 Au층을 소성하는 순서 때문이다. 도재 탈락은 Ni-Cr 합금과 opaque 도재, Au층 간의 결합력이 가장 낮은 곳에서 발생되는데, 3군의 경우에는 Ni-Cr 합금과 opaque 도재의 결합력이 더 높아 도재의 파절이 Au층과 opaque 도재사이의 계면에서 발생하였다. 2군과 3군 모두 Au층과 opaque 도재층에서 파절이 되었지만, 3군에서는 opaque도재가 Ni-Cr 합금에 Au층 보다 먼저 소성이 되었기 때문에 도재 탈락 후 시편의 표면에서 Si 함량이 2군보다 더 높게 나타났다.

4군의 경우에는 Au성분이 거의 검출되지 않았는데, 이는 도재 탈락 시 첫 번째 opaque 도재층과 두 번째 opaque 도재층사이의 Au층 계면에서 파절이 일어난 것이 아니라 Au층 아래에 있는 첫 번째 opaque 도재에서 파절이 일어났음을 추측할 수 있다. 4군의 EDS 분석은 1, 2차 opaque 도재와 그 사이의 Au층에서 발생하는 결합은 위, 아랫방향 opaque 도재에서 Si 성분들이 Au층의 위, 아랫방향으로 확산하기 때문에 매우 강한 결합을 가지게 되는 것으로 생각된다.

각 시편들의 EDS 분석결과 1군, 2군, 3군, 4군으로 갈수록 Si 성분이 점차 많아지는 것으로 금속-도재의 결합강도가 점점 높아지는 것을 알 수 있다. 이것은 gold bonding agent를 코팅하는 순서가 도재-금속간의 결합강도에 많은 영향을 미치는 것을 나타내는 것이다.

2군과 3군의 시편에서 검출되는 Au의 함량은 비슷하지만 Si 함량이 차이가 나는 것은 opaque 도재와 Au층을 소성하는 순서 때문이다. 도재 탈락은 Ni-Cr 합금과 opaque 도재, Au층 간의 결합력이 가장 낮은 곳에서 발생하는데, 3군의 경우에는 Ni-Cr 합금과 opaque 도재의 결합력이 더 높아 도재의 파절이 Au층과 opaque 도재사이의 계면에서 발생하였다. 2군과 3군 모두 Au층과 opaque 도재층에서 파절이 시작되었지만, 3군에서는 opaque 도재가 Ni-Cr 합금에 Au층 보다 먼저 소성이 되었기 때문에 도재 탈락 후 시편의 표면에서 Si 함량이 2군보다 더 높게 나타났다.

4군의 경우에는 Au성분이 거의 검출되지 않았는데, 이는 도재 탈락 시 첫 번째 opaque 도재층과 두 번째 opaque 도재층 사이의 Au층 계면에서 파절이 일어난 것이 아니라 Au층 아래에 있는 첫 번째 opaque 도재에서 파절이 일어

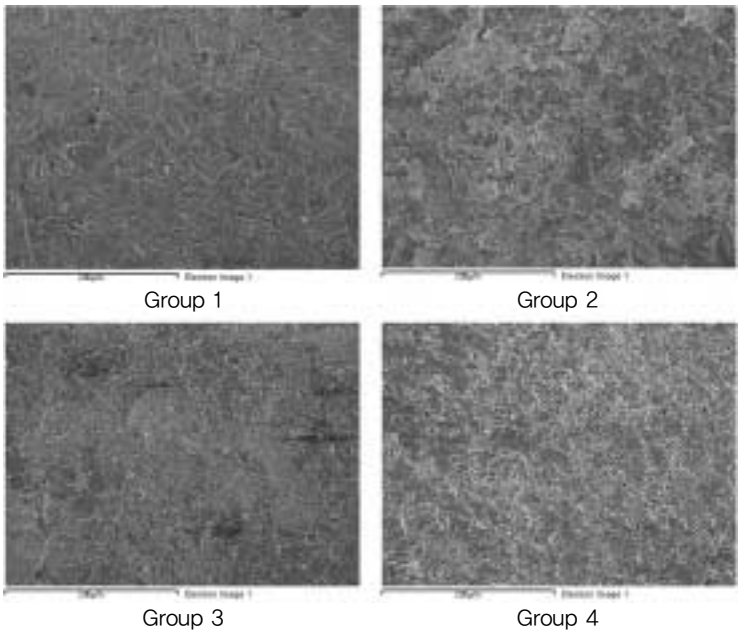



Fig. 6. SEM photographs specimens after porcelain debonding(× 300)

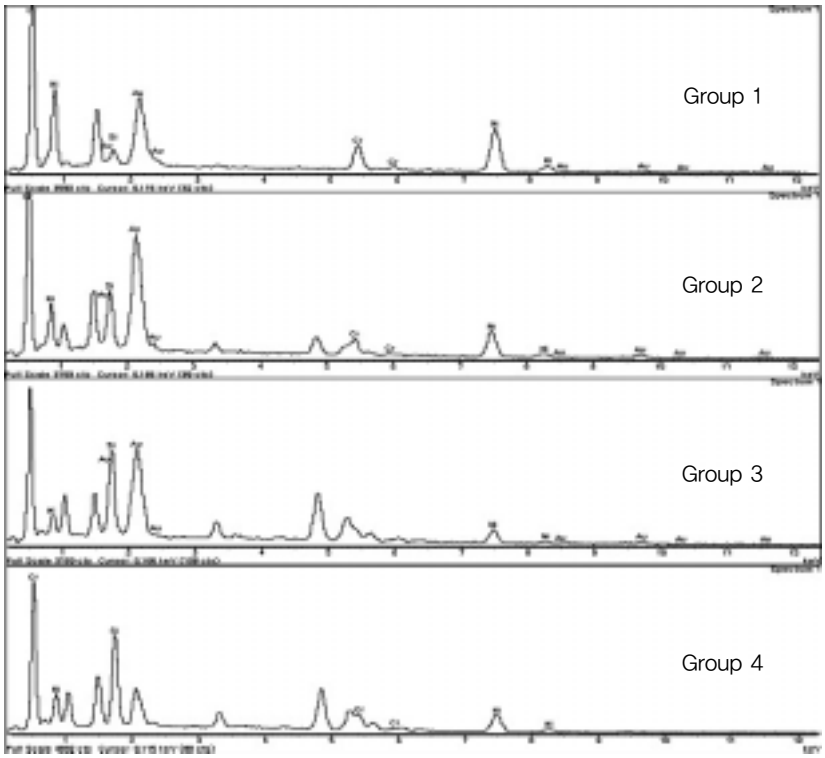



Fig. 7. EDS analysis patterns of all groups after porcelain debonding(× 300)

났음을 추측할 수 있다. 4군의 EDS 분석은 1, 2차 opaque 도재와 그 사이의 Au층에서 발생하는 결합은 위, 아랫방향 opaque 도재에서 Si 성분들이 Au층의 위, 아랫방향으로 확산하기 때문에 매우 강한 결합을 가지게 되는 것으로 생각된다.

각 시편들의 EDS 분석결과 1군, 2군, 3군, 4군으로 갈수록 Si 성분이 점차 많아지는 것으로 금속-도재의 결합강도가 점점 높아지는 것을 알 수 있다. 이것은 gold bonding agent를 코팅하는 순서가 도재-금속간의 결합강도에 많은 영향을 미치는 것을 나타내는 것이다.

## Ⅳ. 결 론

금속-도재 수복물 제작에 심미성을 높이기 위해 사용하는 gold bonding agent를 사용할 때 opaque 도재와 gold bonding agent를 적층하는 순서가 금속-도재 수복물의 결합강도에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ni-Cr 합금과 gold bonding agent가 직접 접촉한 1, 2군에서는 2축 굴곡 실험 후 시편의 표면에서 비교적 낮은 Si 성분을 검출되었다.

2. opaque 도재를 소성하는 동안 opaque 도재의 Si 성분들이 gold bonding agent의 Au층으로 확산되었고 Si 성분들의 확산은 금속-도재의 결합강도를 증가시키는 요인으로 작용하는 것으로 나타났다.

3. degassing이 끝난 Ni-Cr 합금위에 1차 opaque 도재, gold bonding agent 코팅, 2차 opaque 도재를 순서대로 소성한 4군에서 가장 많은 Si 함량이 검출되었다.

## 참 고 문 헌

Diaz-Arnold AM, Keller JC, Wightman JP. Williams VD. Bond strength and Surface characterrization of a Ni-Cr-Be alloy. Dent Mater 12: 58-63, 1996.

Dent RJ, Preston JD, Moffa JP. Effect of oxidation on ceramometal bond strength. J Prosthet Dent; 47: 59-62, 1982.

Goeller I, Meyer JM, Nally JN. Comparative study of three coating agents and their influence on bond strength of porcelain-fused-to gold-alloys. J. Prosthet Dent 28: 504-511, 1972.

K.M. Lee, Z. Cai, J.A. Griggs, L. Guiatas, D.J .Lee, T.Okabe. SEM/EDS Evaluation of Porcelain Adherence to Gold-Coated Cast Titanium. J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater 68B: 165-173, 2004.

Mackert JR Jr, Parry EE. Fairhurst CW. Oxide adherence to a Ni-Cr-Mo ternary alloy. Dent Mater 1: 111-114, 1985.

Papazoglou E, Brantley WA, Carr AB,

Johnston WM. Porcelain adherence to high-palladium alloys. J Prosthet Dent 70: 386-394, 1993.

Wang RR, Welsch GE, Monteriro O. Silicon nitride coating on titanium to enable titanium-ceramic bonding. J Biomed Mater Res, 46, 262-270, 1999.

Sperner F. Verbund zwischen Dental keramik und Edelmetall-Legierungen mit Blend gold schickten. Dent Labor 27: 1515-1521, 1979.

Wang RR, Fung Oxidation behavior of surface-modified titanium for tatinium-ceramic restorations J Prosthet Dent, 77: 423-434, 1997.

Wang R, Welsch G, Monterio O. Silicon nitride coating on titanium to enable titanium-ceramic bonding. J Biomed Mater Res, 46: 262-270, 1999.