

금속-도재관용 Ni-Cr 합금의 표면산화물특성에 따른 전단결합강도 관찰

정인성, 김치영

부산가톨릭대학교 보건과학대학 치기공학과

Shear Bonding Strength by the Characteristic of Metal Oxidation on the Surface of Ni-Cr Alloy for Porcelain Fused Metal Crown

In-Sung Chung, Chi-Young Kim

Catholic University of Pusan

[Abstract]

Purpose: This study was to observe characteristic of metal oxidation and bonding strength according to composition of Ni-Cr alloy for porcelain fused to metal crown. The three kinds of Ni-Cr alloy with different composition ratio of parent metal were observed general properties and chemical properties of each alloy surface and measured the shear bonding strength between ceramic and each alloys. The aim of study was to suggest the material for design of parent metal's composition ratio to development of alloy for porcelain fused to metal crown.

Methods: The three kinds of alloy as test specimen was Ni(59wt%)-Cr(24wt%), Ni(67wt.%) -Cr(16wt.%) alloy and Ni(71wt%)-Cr(12wt%) alloy. The oxide on surface was observed by EDX. 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 Ni₅₉Cr₂₄ alloy measured 23.03wt%, Ni₆₇Cr₁₆ alloy measured 21.13wt% and Ni₇₁Cr₁₂ alloy was measured 48.55wt%. And the maximum shear bonding strength was measured 58.02Mpa between Ni₅₉Cr₂₄ alloy and vintage halo(H2 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 H2 specimens.

○Key words : Ni-Cr alloy, surface property, Oxide characteristic, Shear bonding strength

* 본 연구는 2012년도 부산가톨릭대학교 교내연구비에 의하여 연구되었음.

교신저자	성명	김치영	전화	051-510-0594	E-mail	cykim@cup.ac.kr	
	주소	부산광역시 금정구 부곡동 부산가톨릭대학교 치기공학과					
접수일	2013. 11. 4		수정일	2013. 12. 24		확정일	2013. 12. 23

I. 서 론

현재 널리 사용하고 있는 Ni-Cr계 합금은 Ni이 68-80%, Cr이 10-27%이며 물리적, 화학적 특성을 조절하기 위한 미량 첨가원소로 Mo, Mn, Al, Si, Be, Nb, C, Fe, Ti, Cu 등이 첨가된다(Mclean, 1980). 미량 첨가 원소들은 탈산 효과나 결정립의 미세화에 의한 기계적 성질의 개선을 목적으로 첨가되어 왔다. 용점이 높은 비귀금속계 합금에는 금합금에서 사용되는 붕사, 붕산 등의 용제를 이용하여 산화물을 제거하기 어렵기 때문에 산소와의 결합력이 강한 Mn, Si, Ca 등의 원소를 합금 중에 미리 넣어 용해 중에 생기는 산화물을 제거한다(Choi, 1992).

Ni-Cr계 합금의 설계에서 Ni는 기계적 성질과 내식성이 우수하고 고온강도를 유지할 수 있으며 상온에서 우수한 인성과 연성을 나타내며 특히 저온인성이 높아서 취성을 예방할 수 있다. Cr은 치밀한 산화피막의 형성에 의한 부동태화 기구에 의하여 합금은 구강내 환경에서 안정성을 유지하며 400~600°C에서 고용강화, 석출강화 원소로 작용, 고온강도를 향상시키며 Ni에 대한 첨가량의 비율이 50% 이하 일 때에는 Ni의 용융점을 낮추는 역할을 한다. 다량 첨가 시는 합금의 주조성이 저하되고 취성화하여 균열의 원인이 되므로 35% 이상의 첨가는 피하는 것이 좋다. Mo는 수지상정의 성장을 억제하고 결정립을 미세화 시켜서 합금의 열팽창 특성을 조절하고 합금의 강도를 증가 시킨다. 또한 합금 내에 존재하는 Mo 탄화물은 미세하게 석출되어 석출결화 및 고용강화 특성을 나타내며 결정립의 조대화 온도를 상승시키는 역할을 한다. Mo는 단독일 때보다 Cr과 병행할 때 복탄화물을 더 많이 생성하여 그 효과를 증대시킬 수 있다. 따라서 그 효과의 증대는 금속 대 금속의 내마모성을 개선하고 열 충격에 의한 균열의 발생을 저지하는 효과를 나타낸다(An, 2006).

Ni-Cr합금에서 Cr함량에 따라 합금의 표면에 Cr₂O₃의 산화막을 형성하여 다른 원소들의 산화를 방지하게 된다(Kim, 2013). 이러한 Cr₂O₃ 산화막의 특성에 따라 도재와 금속간의 결합력을 약화 시키게 된다고 보고되었다(An 2005).

본 연구자는 연구문헌과 합금의 이론을 토대로 Ni₆₇Cr₁₆, Ni₆₉Cr₁₅, Ni₇₁Cr₁₄와 같은 조성으로 합금을 설계하여 금속-도재관용 적용을 위한 선행연구를 실시하였다. 그 결과 중 Cr의 조성비가 높아 산화물의 생성이 활발할 것으로 판단되는 Ni₆₇Cr₁₆ 조성의 합금의 결합강도가 다른 합금에 비하여 가장 낮은 결합강도를 나타냈다.

본 연구에서는 Ni₆₇Cr₁₆ 조성의 합금의 결합강도가 낮게 나타난 이유를 분석하기 위하여 Ni₆₇Cr₁₆ 조성의 합금을 기준으로 Ni조성이 높고 Cr조성이 낮은 상용합금과 Ni조성이 낮고 Cr조성이 높은 상용합금을 선택하여 모금속의 조성이 다른 3종의 합금으로 비교실험을 실시하고자 하였다. 비교실험은 표면산화물의 특성을 분석하고 그 특성이 전단결합강도에 어떤 영향을 미치는 것인지를 관찰하고자 하였다. 연구 결과는 금속-도재용 Ni-Cr계 합금개발의 모금속 조성비 설계를 위한 자료로 제시하고자 한다.

II. 연구 방법

1. 실험 재료

금속-도재관용 Ni-Cr계 합금의 모금속 조성에 따른 표면산화물특성 및 결합강도를 관찰하기 위하여 3종의 Ni-Cr합금을 선택하여 표면산화물관찰시험과 그리고 전단결합강도관찰실험을 실시하였다(Table 1). 전단결합강도 측정을 위한 도재 분말은 Vintage Halo를 사용하였다.

Table 1. Components of alloy specimens

Rate(wt%)	Name/Manufacturer
Ni(59)-Cr(24)	Heraenium NA/Heraeus
Ni(67)-Cr(16)	EX1/TJMED
Ni(71)-Cr(12)	Verabond 2V/Dentsply

2. 시편 제작

1) 표면산화물관찰시편

표면산화물관찰시편은 각 변의 길이가 10mm, 두께가 2mm인 정사각판형태의 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 50 μ m 크기의 Al₂O₃로 분사 후 3분 동안 증류수에서 초음파세척을 실시하고 증기 세척하여 준비하였다. (Table 2)와 같은 과정으로 합금시편만 소성단계에 따라 소성하였다. 소성단계는 일반적으로 도재소성 시 실시하는 온도와 조건을 기준으로 하였다. 각 시편의 1군(H1, E1, V1)에 해당되는 시편은 degassing 단계소성을 실시하고 wash opaque 및 opaque 단계소성 그리고 dentin1차와 2차 단계소성을 실시하였다. 그리고 2군(H2, E2, V2)에 1군에 해당되는 소성단계를 거쳐 correction 소성단계와 glaze 소성단계를 실시하여 시편을 준비하였다.

2) 전단결합강도관찰시편

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

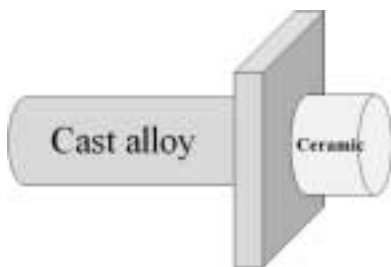


Fig. 1. Shape of specimens

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

Code	Firing method	N
H1	Degassing + Opaque + Dentin 1st + Dentin 2nd	7
H2	Degassing + Opaque + Dentin 1st + Dentin 2nd + Correction + Glaze	7
E1	Degassing + Opaque + Dentin 1st + Dentin 2nd	7
E2	Degassing + Opaque + Dentin 1st + Dentin 2nd + Correction + Glaze	7
V1	Degassing + Opaque + Dentin 1st + Dentin 2nd	7
V2	Degassing + Opaque + Dentin 1st + Dentin 2nd + Correction + Glaze	7

3. 실험 방법

1) 표면산화물관찰실험

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.

2) 전단결합강도관찰실험

전단결합강도관찰시편은 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.

III. 결 과

금속-도재관용 Ni-Cr계 합금의 모금속 조성 및 소성단계에 따른 표면산화물 특성과 전단결합강도 변화를 관찰하기 위하여 3종의 Ni-Cr계 합금을 선택하여 표면산화물관찰시험과 전단결합강도관찰실험을 실시하였다.

1. 표면산화물관찰

표면산화물을 관찰한 결과 Ni₅₉Cr₂₄ 조성의 H1시편과 H2시편의 산화물은 작은 산화물 조직이 관찰되었으며, Ni₆₇Cr₁₆ 조성의 E1시편과 E2시편은 조대한 산화물 조직이 관찰되었다. Ni₇₁Cr₁₂ 조성의 V1시편과 V2시편의 산화물을 관찰한 결과 V1시편에서는 석출형상의 산화물이 관찰되었으며, V2시편에서는 석출형상의 산화물이 V1시편보다 적은 석출형상의 산화물이 관찰되었다(Figure 2).

표면산화물성분을 관찰한 결과 H1시편에서 21.69wt%인 O원소가 H2시편에서 23.03wt%로 증가한 것으로 관찰되었으며, E1시편에서 16.92wt%인 O원소가 소성단계별 산화물을 생성을 실시한 E2시편에서 21.13wt%로 증가하였다. V1시편에서 25.02wt%인 O원소가 V2시편에서 48.55wt%로 증가한 것으로 관찰되었다.

Ni₅₉Cr₂₄ 조성합금의 Ni원소는 H1시편에서 24.11wt%가 H2시편에서 18.01wt%로 감소한 것으로 관찰되었으며, Cr원소는 H1시편에서 35.06wt%가 H2시편에서 39.55wt%로 증가한 것으로 관찰되었다. 그리고 Ni₆₇Cr₁₆ 조성합금의 Ni원소는 E1시편에서 40.23wt%가 E2시편에서 30.38wt%로 감소한 것으로 관찰되었으며, Cr원소는 E1시편에서 24.75wt%가 E2시편에서 27.65wt%로 증가한 것으로 관찰되었다. Ni₇₁Cr₁₂ 조성합금의 Ni원소는 V1시편에서 18.05wt%가 V2시편에서 21.41wt%로 증가한 것으로 관찰되었으며, Cr 원소는 V1시편에서 40.60wt%가 V2시편에서 36.34wt%로 감소한 것으로 관찰되었다(Table. 3, 4, 5).

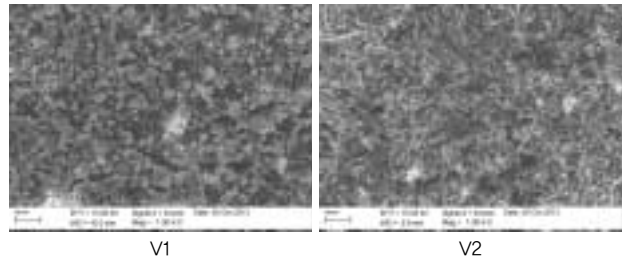
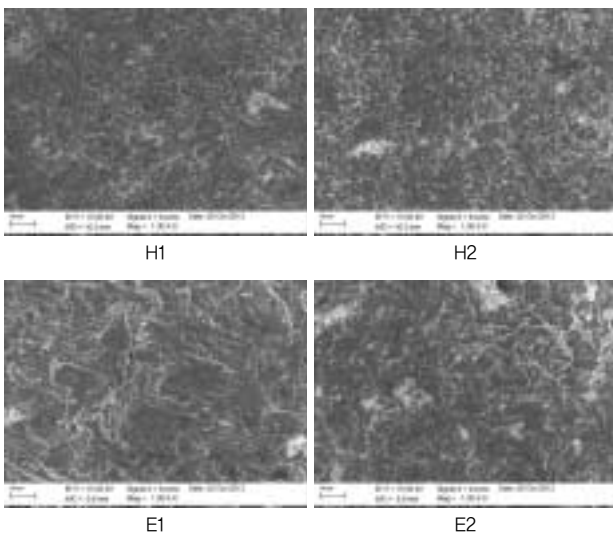


Fig. 2. SEM Image of oxide surface on specimens.

Table 3. Chemical composition of surface on H1, H2 specimens(wt%)

Element	Raw alloy	H1	H2
O	-	21.69	23.03
Ni	59.3	24.11	18.01
Cr	24.0	35.06	39.55
Mo	10.0	-	-
Si	1.2	2.55	2.24
Al	-	8.57	8.69
Ti	4	-	-
Fe	1.5	-	-
Mn	1.5	6.01	6.77
TA	1.5	-	-
Nb	1	-	-
etc.	-	3.00	1.71

Table 4. Chemical composition of surface on E1, E2 specimens(wt%)

Element	Raw alloy	E1	E2
O	-	16.92	21.13
Ni	67.5	40.23	30.38
Cr	16.3	24.75	27.65
Mo	10.0	-	-
Si	3.0	4.94	5.09
Al	1.5	7.64	9.94
Fe	0.2	-	-
Sn	1.0	-	-
Mn	0.2	1.95	2.59
Co	0.3	-	-
etc.	-	03.57	05.81

Table 5. Chemical composition of surface on V1, V2 specimens(wt%)

Element	Raw alloy	V1	V2
O	-	25.02	48.55
Ni	71.8	18.05	21.41
Cr	12.8	40.60	36.34
Mo	9.0	-	-
Si	0.5	2.99	1.41
Al	2.5	9.82	15.16
Ti	-	2.42	1.92
Mn	-	1.10	0.95
Nb	4.0	-	-
etc.	-	-	-

2. 전단결합강도 관찰

전단결합강도를 관찰한 결과 Ni₅₉Cr₂₄ 조성합금의 H1시편에서는 31.17MPa, H2시편에서 58.02MPa, Ni₆₇Cr₁₆ 조성합금의 E1시편에서 15.10MPa, E2시편에서 26.65MPa, Ni₇₁Cr₁₂ 조성합금의 V1시편에서 29.81MPa, V2시편에서 44.70MPa의 전단결합강도가 산출되었다(Figure 3)(Table 6).

Table 6. Shear bonding strength of specimens(Unit. MPa)

Specimen	Shear Bonding Strength	Specimen	Shear Bonding Strength
H1	31.17(±11.74)	H2	58.02(±12.10)
E1	15.10(±5.81)	E2	26.65(±7.96)
V1	29.81(±13.73)	V2	44.70(±8.14)

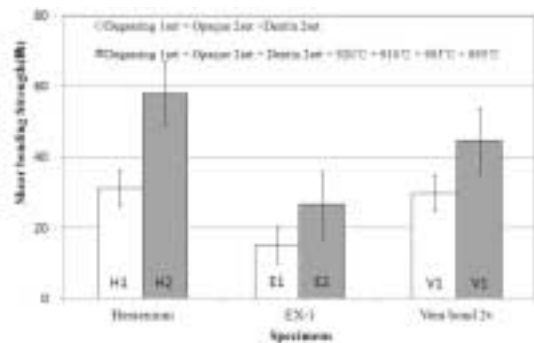


Figure 3. Shear bonding strength of specimens.

IV. 고찰

Ni₆₇Cr₁₆ 조성의 합금의 결합강도가 낮게 나타난 이유를 분석하기 위하여 Ni₆₇Cr₁₆ 조성의 합금을 기준으로 Ni조성이 높고 Cr조성이 낮은 상용합금과 Ni조성이 낮고 Cr조성이 높은 상용합금을 선택하여 모금속의 조성이 다른 3종의 합금으로 비교실험을 실시하였다.

표면산화물관찰실험의 결과에서 각 시편의 표면에서 O 원소의 증가량이 관찰되어 합금들의 표면에 산화물이 생성된 것으로 관찰되었다.

Ni₅₉Cr₂₄ 합금 시편들은 Ni원소가 조성비에서 많은 감소가 관찰되었으며, Cr원소는 일정한 간격으로 증가하였다. 이는 Ni-Cr계 합금의 특성중 Cr의 함량이 증가함에 따라 NiCr₂O₄ 석출물의 양이 증가하여 기지의 Ni를 감소시킨다는 보고와 같이 산화물 형성 초기에는 Ni과 Cr의 산화물이 병행하여 나타나다 산화물이 성장되면서 Ni 산화물이 감소하는 것으로 판단된다(Baran GR, 1983; Yamamoto, 1985; Kim, 2013).

Ni₆₇Cr₁₆ 합금 시편들은 Ni원소의 적은 폭의 감소가 관찰되었으며, Cr원소는 일정한 간격으로 증가하였다. 이는 Ni-Cr합금 조성에서 Cr조성비가 적을 때 모금속인 Ni이 내부 산화가 발생되어 최외각 표면에 NiO층을 형성 후 Cr₂O₃의 석출물을 형성된다는 보고와 같이 산화물 형성 시 Ni의 산화물이 충분히 성장 후 기지가 감소하면서 Cr의 산화물을 석출 시키는데 Ni₆₇Cr₁₆ 합금 시편에서는 Ni의 조성이 부족하여 Cr의 산화물을 충분히 성장시키지 못한 결과로 판단된다(Baran GR, 1983; Yamamoto, 1985; An 2005).

Ni₇₁Cr₁₂ 합금의 시편들은 다른 시편들과 반대로 Ni원소의 증가와 Cr원소의 감소가 관찰되었다. 이는 Ni-Cr합금의 산화물 형성 시 Ni의 산화물이 충분한 성장 후 Ni의 기지가 감소하고 Cr 산화물을 석출 시키는데 Ni₇₁Cr₁₂ 합금에서는 Ni의 조성이 충분하여 성장이 활발하였으나 그에 반하여 Cr의 조성이 충분하기 못하여 나타난 것으로 판단되며 표면산화물 SEM에서 관찰된 석출물이 같은 이유인 것으로 판단된다.

전단결합강도관찰결과에서 3종의 합금 모두 다중소성하면서 결합강도가 향상되는 것으로 산출되었으며, 금

속-도재간에 요구되는 국제표준규격(ISO 9693)의 결합력인 25MPa 이상인 것으로 나타났다. 이 중 Ni₅₉Cr₂₄합금시편이 가장 높았으며 Ni₇₁Cr₁₂합금시편 Ni₆₇Cr₁₆합금시편 순으로 나타났다.

본 연구의 목적인 Ni₆₇Cr₁₆합금시편의 결합강도가 낮은 이유를 비교 분석한 결과 Ni₅₉Cr₂₄합금은 표면에 Ni의 산화물이 충분한 성장 후 Cr의 산화물이 성장되어 산화물이 활발하고, Ni₇₁Cr₁₂합금의 표면산화물은 Ni의 산화물이 대부분이고 석출되는 Cr의 산화물이 형성되는 반면 Ni₆₇Cr₁₆합금은 Ni과 Cr의 조성이 충분하지 않아 Ni과 Cr의 산화물이 확연히 성장되지 않은 것으로 판단된다.

V. 결 론

본 연구에서는 Ni₆₇Cr₁₆합금의 전단결합강도가 낮은 원인을 분석하기 위하여 Ni-Cr합금의 조성에 따른 합금의 표면산화물 특성 및 전단결합강도를 관찰하고자 하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

1. Ni₅₉Cr₂₄합금과 Ni₇₁Cr₁₂합금의 표면에는 Cr의 산화물이 풍부하나 Ni₆₇Cr₁₆합금 산화물의 형성이 충분하지 않은 것으로 나타났다.
2. 전단결합강도 결과 Ni₅₉Cr₂₄합금 시편이 가장 높은 강도를 가지는 것으로 나타났으며, Ni₆₇Cr₁₆합금 시편이 가장 낮은 것으로 나타났다.
3. Ni₆₇Cr₁₆합금 시편의 조성비는 표면의 산화물의 형성이 풍부하지 않아 전단결합강도가 낮게 나타나는 것으로 판단된다.

REFERENCES

An JC. Microstructure and Mechanical Properties of Ni-Cr-Mo Based Dental Cast Iron for Porcelain-Fused to Metal Firing. Department

of Metallurgical Engineering Graduate School Chonnam National University, 2006.

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.

Baran GR. Oxidation kinetics of some Ni-Cr alloys. J Dent Res, 62, 51-55, 1983.

Choi YY, A Study for the Cytotoxicity of Several Nonprecious Dental Alloy, Department of Dentistry Graduate School, Kyungpook National University, 1992.

Chong IS, Choi SM. Porcelain bond strength to cast Ti alloy with respect to change of surface characteristic., The journal of korean academy of dental technology, 30, 66-71, 2008.

Kim KJ. .A Study on Characterization by Composition Ratio of Ni-Cr Alloy for Porcelain fused to Metal Crown. Department of Dental Laboratory Science Graduate School, Catholic University of Pusan, 2013.

McLean JW. Dental ceramics proceedings of the first international symposium on ceramics. 467, 1973.

Oconnor RP, Mackert JR, Myers ML, Parry EE. Castability, opaque masquing and porcelain bonding of porcelains fused to metal alloys, J prosthet Dent, 75, 365-374, 1996.

Yamamoto M, Metal-ceramics, Quintessence Pub. Co., Tokyo, 1985.