

# Au-Pt-Pd계 금속세라믹 합금의 모의소성시 냉각속도와 소성단계가 경도와 미세구조에 미치는 영향\*\*

김성민, 전병욱, 유영준, 권용훈, 김형일, 설효정\*

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 중개치의학연구소

The effect of cooling rate and firing stage on the hardness and microstructure of the firing simulated Au-Pt-Pd metal-ceramic alloy\*\*

Sung-Min Kim, Byung-Wook Jeon, Young-Jun Yu, Yong-Hoon Kwon, Hyung-Il Kim, Hyo-Joung Seol\*

Department of Dental materials, Institute of Translational Dental Sciences, School of Dentistry, Pusan National University, Beomeo-Ri, Mulgeum-Eup, Yangsan-Si, Gyeongsangnam-Do, 626-814, South Korea

(Received: Jun. 10, 2014; Revised: Jun. 23, 2014; Accepted: Jun. 23, 2014)

DOI : <http://dx.doi.org/10.14815/kjdm.2014.41.2.139>

## ABSTRACT

The effect of cooling rate and firing stage on the hardness and microstructure of the firing simulated Au-Pt-Pd metal-ceramic alloy was investigated by means of hardness test, field emission scanning electron microscopic observations, X-ray diffraction analysis. The effective cooling rate for hardening of alloy during simulated porcelain firing was quick cooling and stage 0, and the hardening effect became weak as the cooling rate became slower than stage 0. The hardness of the firing simulated specimen until final glazing stage was slightly lower than that of only glazing treated specimen. Thus, repetitive firing decreased the hardness of the Au-Pt-Pd metal-ceramic alloy. By oxidation treatment which is the first firing stage, the formation of fine grain interior precipitates was observed, which resulted in apparent hardening by severe lattice distortion. By repetitive firing or by reducing the cooling speed, the grain interior precipitates became coarse, which resulted in softening of the Au-Pt-Pd metal-ceramic alloy.

**KEY WORDS:** cooling rate, Au-Pt-Pd metal-ceramic alloy, simulated porcelain firing cycle, grain interior precipitates, hardening

## 서 론

금속-세라믹 보철물을 위한 하부구조물의 제작을 위해 다양한 합금이 치과계에서 사용되고 있다. 그 중 금속-세라믹용 고귀금속 합금은 Au-Pt-Pd를 주성분으로 Ag, Sn, In 그리고 Fe 등이 소량 첨가된다. Au를 기반으로 한 합금은 적절한 열처리에 의해 시효경화되며 (O'Brien 등, 1964; German, 1980), 미량으로 첨가되는 원소들은 시효경화에 중요한 영향을 미친다 (Leinfelder, 1966). Pt는 고용체 합금의 부식저항성을 향상시키고 강도를 높여

주며, 냉각 과정에서 Au에 대한 Pt의 고용한도에 의해 Au-rich와 Pt-rich 상으로 분리되어 석출경화를 일으킨다 (Wise 등, 1932; Fischer 등, 1999). Pd는 Au에 전율고용하고 Pt와는 고용한도를 가지지만 In, Sn과 같은 저용점 원소와 주로 안정상을 형성한다 (Kim 등, 2003).

금속-세라믹 보철물의 하부구조물은 도재가 소성되고, 냉각되는 과정에서 금속과 세라믹의 열팽창계수의 차이에 의한 응력의 발생으로 인해 금속 하부구조물의 변형을 초래할 수 있으며, 도재가 전장될 공간을 고려하여 최소한의 두께로 제작되어야 하기 때문에 높은 강도가 요구된다. 금속-세라믹 보철물은 여러 단계의 소성과정을 거쳐 완성되며, 이러한 고온에서의 누적 소성은 합금의 강도에 영향을 미칠 수 있다. Bertolotti 등은 금속-세라믹용 귀금속 합금은 도재가 용착되는 고온의

\* 교신저자 : 설효정, 626-814 경상남도 양산시 물금읍 범어리 부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실

\*\* 이 논문은 2013년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(과제번호 2011-0010995)

소성과정에서 발생하는 열변형 (thermal distortion)으로 인해 강도가 저하된다고 보고하였다 (Bertolotti 등, 1980; Fischer 등, 1999). Li 등은 Pd-Ag 금속-세라믹 합금을 주조 후 모의소성한 결과 경도가 감소됨을 확인하였으며 금속의 사이즈가 작을수록 경도 감소의 정도가 더 커진다고 보고하였다 (Li 등, 2010). 한편, German은 Au-Pt-Pd 합금의 소성 후 냉각과정과 경도변화에 따른 보고에서 소성 후 냉각과정에서 합금의 경도가 증가하는 것을 보고하였다 (German, 1980). 따라서 누적소성에 따른 강도의 저하를 보상하기 위해서 소성 후 냉각속도를 적절히 조절하면 냉각과정에서 합금간의 고용한도의 감소로 인한 석출경화능을 향상시킬 수 있다고 생각되었다. Au-Pt-Pd계 합금의 모의소성 후 냉각에 따른 경도 증가는 보고된바 있으나, 합금의 경화에 최적의 냉각속도는 연구되어 있지 않다. 본 실험에서는 조성이 76.6 Au - 9.9 Pt - 9.3 Pd - 1.2 Ag - 1.7 In (wt.%)인 Au-Pt-Pd계 합금의 모의소성시 냉각속도와 소성단계가 합금의 경도와 미세구조에 미치는 영향을 알아보기 위해 냉각속도와 모의소성에 따른 경도와 미세구조의 변화 및 결정구조의 변화를 관찰하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 실험 합금

본 실험에 사용된 합금은 치과 주조용 귀금속 합금 (Aurium 3, Aurium<sup>®</sup> Research U.S.A.)으로 ISO 규격에 따라 III-IV형으로 분류된다. 이 합금은 Au, Pt 그리고 Pd의 3원계 합금으로 금속-세라믹 보철물의 하부구조

제작에 사용된다. 제조사에 의한 합금의 조성은 Table 1과 같다. 단, 1 wt.% 이하로 함유된 미량원소의 정확한 함량은 X선 형광분석 (XRF)으로 알아보았다.

### 2. 열처리

단일상의 고용체를 얻기 위해 판상의 시편을 아르곤 분위기의 수직전기로서 950℃로 10분간 가열하여 용체화처리 (solution treatment, S.T.)하였고, 상전이를 방지하기 위해 빙염수 중에서 급냉 (quenching)처리 하였다. 최고의 경화효과를 나타내는 냉각속도를 확인하기 위해 시편을 도재로 (Multimat 2 touch, Densply, Germany)에서 950℃까지 모의소성한 후 다양한 냉각속도 즉, 급냉 (ice quenching), quick cooling (muffle이 완전히 열린 상태에서 외부공기 유입), stage 0 (muffle이 완전히 열림), stage 1 (muffle이 70 mm 열림), stage 2 (muffle이 50 mm 열림), stage 3 (muffle이 닫힘)으로 냉각시켰다. 모의소성 스케줄은 Table 2에 나타내었다. 또한, 각각의 소성과정에 따른 경도 변화를 알아보기 위해 시편을 도재 소성로에서 단계별로 최종단계까지 모의소성을 실시하였다.

### 3. 경도 시험

도재 소성로에서 열처리된 각각의 시편을 미소경도계 (MVK-H1, Akashi Co., Japan)를 사용하여 하중 300 gf, 부하시간 10초의 조건으로 비커스 경도를 측정하였다. 각각의 시편에 대하여 경도를 5회 측정한 후 그 평균을 경도값으로 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of the specimen

Composition	Au	Pt	Pd	In	Ag	Sn	Cu	Ir	Fe
wt.%	76.6	9.9	9.3	1.7	1.2	0.56	0.3	0.27	0.17
at.%	68.61	8.95	15.42	2.61	1.96	0.83	0.83	0.25	0.54

Table 2. Simulated complete firing cycle

Firing cycles	Pre-drying (min)	Heat rate (° C/min)	Final temp. (° C)	Hold time (min)	Vacuum time (min)	Vacuum level
Oxidation	0	60	950	0	0	0
1st opaque	0	60	940	1	07:30	70
2nd opaque	0	60	930	1	07:20	70
Main bake	5	60	920	1	12:10	70
Correction	5	60	910	1	12:00	70
Glaze	2	60	900	0	08:50	0

#### 4. X선 회절 분석

시편의 결정구조를 분석하기 위해 X선 회절 장치 (XPERT-PRO, Philips, Netherlands)를 사용하여 X선 회절 실험을 시행하였다. 측정조건은 관전압 30 kV, 관전류 40 mA, 주사속도는 1° (2θ/min)이고, Ni 필터를 통과한 Cu Kα 선을 사용하였다.

#### 5. 전계방출주사전자현미경 관찰

열처리에 따른 시편의 미세구조 변화를 관찰하기 위해 전계방출주사전자현미경 (JSM-6700F, Jeol, Japan)을 사용하였다. 열처리된 시편을 미세연마기를 사용하여 순차적으로 연마하였고, 경면 연마된 시편을 10% KCN (potassium cyanide) + 10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (ammonium persulfate)용액으로 표면을 부식시켰다. 표면 처리된 판상의 시편을 전계방출주사전자현미경 (JSM-6700F, Jeol, Japan)을 사용하여 가속전압 15 kV의 조건으로 관찰하였다.

### 결과 및 고찰

#### 1. 냉각속도에 따른 경도변화

본 실험에 사용된 합금의 소성 후 냉각속도에 따른 경도 변화를 알아보기 위해 950℃에서 10분간 용체화 처리한 시편 (114.43±0.94 HV)을 도재 소성로에서 oxidation 단계 (550℃를 시작온도로 하여 950℃까지 분당 60℃씩 승온)로 소성한 후 냉각속도를 달리하여 550℃까지 냉각하였고, 그 후 실온까지 서냉하였다. 냉각속도는 6단계로 구분하였으며 각각의 단계는 냉각속도가 빠른 순으로 급냉 (ice quenching), quick cooling (muffle이 완전히 열린 상태에서 외부공기 유입), stage 0 (muffle이 완전히 열림), stage 1 (muffle이 70 mm 열림), stage 2 (muffle이 50 mm 열림), stage 3 (muffle이 닫힘)로 구분하였다. 냉각속도에 따른 경도값의 차이는 Table 3에 나타내었다. 각 냉각 단계 중 급냉 단계에서의 경도값 (125.7 HV)이 용체화 처리된 시편 (114.43 HV)과 유사하게 가장 낮게 측정되었다. 이 결과 급냉 단계의 시편은 용체화처리된 상태와 같이 균질화된 것

로 볼 수 있다. 가장 높은 경도값은 냉각속도가 빠른 quick cooling (225.13 HV)과 stage 0 (226.59 HV)에서 얻어졌다. 그리고 stage 0보다 냉각속도가 느려질수록 경도값이 단계적으로 낮아져 stage 2에서는 급냉 단계를 제외하고 가장 낮은 값을 나타냈다. stage 3에서는 stage 2와 비슷한 경도값이 나타났다. 따라서 quick cooling 또는 stage 0와 같이 상대적으로 빠른 냉각속도를 유지하는 것이 합금의 경화에 효과적인 것으로 판단되었다. 그 중 quick cooling 단계보다 냉각속도가 느린 stage 0으로 냉각하는 것이 도재 용착 후 냉각과정에서 열수축에 의한 도재의 파절의 위험을 낮추는 것으로 생각되어 본 실험의 모의소성과정에서의 냉각속도는 stage 0으로 설정하였다.

#### 2. 모의소성에 따른 경도 변화

선행 실험의 등시간시효처리를 통해 가장 높은 시효 경화능을 보였던 550℃를 소성 시작온도로 설정하고 stage 0을 냉각속도로 설정하여 도재를 용착시키지 않은 상태에서 용체화처리된 시편을 모의소성 하였다. 모의소성 스케줄은 Table 3에 나타내었다. 각 단계별로 소성한 후 측정된 경도값은 Figure 1에 나타내었다.

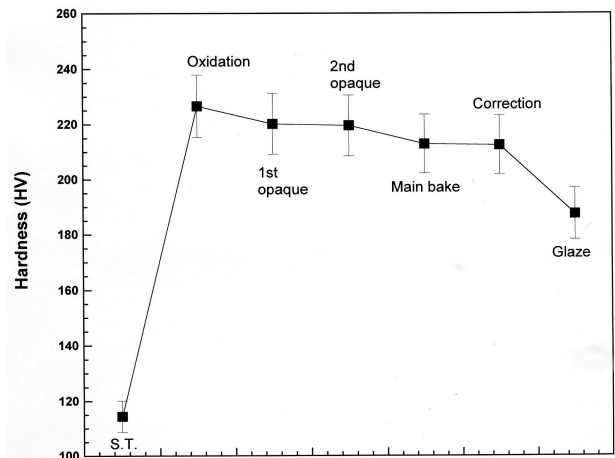


Figure 1. Hardness change with simulated complete firing cycle.

그 결과 oxidation 처리된 시편의 경도 (225.83 HV)가 용체화처리 (S.T.)된 시편의 경도 (114.43 HV)에 비해 약

Table 3. Hardness at each cooling rate during simulated oxidation treatment

Cooling rate	Ice quenching	Quick cooling	Stage 0	Stage 1	Stage 2	Stage 3
Hardness (HV)	125.7 (±2.31)	225.13 (±1.66)	226.59 (±2.92)	201.63 (±1.46)	174.87 (±2.56)	173.7 (±1.4)

2배 정도 증가하였다. 그 후 correction 단계까지 소성 과정을 거치면서 경도가 비슷하게 유지되다가 glaze 단계에서 경도가 하강하였다. Glaze 처리만 한 시편 (193.77 HV)과 glaze 단계까지 누적 소성된 시편 (187.6 HV)의 경도값을 비교한 결과 glaze 단계까지 누적 소성된 시편의 경도값이 약간 낮게 나타났다. 따라서 여러 단계의 소성과정이 경도를 미약하게 떨어뜨리는 것으로 확인되었다.

### 3. 모의소성에 따른 결정구조 변화

모의소성에 따른 결정구조의 변화를 분석하기 위해서 X선 회절 실험을 시행하였다. Figure 2는 용체화처리된 시편 (S.T.)을 냉각속도 0과 3으로 oxidation한 시편, 냉각속도 0으로 main bake와 glaze까지 소성을 끝낸 시편, 그리고 누적 소성 없이 냉각속도 0으로 glaze 단계만 거친 시편의 X선 회절 도형이다. 용체화처리된 시편 (S.T.)은 격자정수  $a_{220}=4.0322 \text{ \AA}$ 인 단일상 ( $\alpha$ )이었다. 모의소성을 시행한 모든 시편에서  $\alpha$ 상의 200과 220 피크의 고각도측에 석출로 인한 작은 피크 ( $200\beta$ 와  $200\beta'$ )가 나타났다. 따라서 냉각속도와 소성단계에 상관없이 석출에 의한 상 분리가 진행된 것으로 보이며, 이는 소성 첫 단계부터 경도가 상승한 요인으로 생각된다. 모의소성의 마지막 단계까지 마친 시편 (glaze)에서 석출된 상( $\beta$ )의 격자정수를 확인한 결과 격자정수  $a_{220}=3.9922 \text{ \AA}$ 인 상으로 확인되었다. 합금의 조성으로부터 판단하면 Au에 용해한도를 가지는 Pt가 주로 석출된 것으로 생각되며 격자정수 등으로부터  $\beta$  석출상은  $\text{AuCu}_3$  type의  $\text{Pt}_3\text{In}$ 상 ( $a=3.992 \text{ \AA}$ )으로 생각되었다 (Massalski, 1990; Villars 등, 1985).

모의소성에 따른 반가폭 (full width half maximum, FWHM)의 변화와 경도 변화의 관계를 알아보기 위해 X선 회절 도형으로부터 반가폭을 계측하여 Figure 3에 나타내었다. 그 결과, Figure 1에서 가장 높은 경도값을 나타내었던 oxidation 단계에서 반가폭이 가장 높게 측정되었고 누적 소성에 의해 반가폭이 감소하였다. 상변태 과정에서 일어나는 반가폭의 상승은 격자 뒤틀림의 증가를 의미하며, 그 후, 반가폭의 하강은 내부에 생성된 격자 뒤틀림의 해소를 의미한다 (Kim 등, 1999; Lee 등, 2001). 또한 격자변형이 경도의 상승에 크게 기여한다는 것은 치과용 합금에 관한 연구들에서 많이 보고되었다 (Hirabayashi 와 Weissmann, 1962; Otha 등, 1983, Seol 등, 2002). 이로부터 oxidation 과정에서 합금 내부에 석출물의 생성에 따른 격자 뒤틀림이 크게

발생하여 경도값이 가장 높게 측정되었고, 그 후 누적 소성에 의해 격자 뒤틀림이 조금씩 해소된 것으로 생각된다.

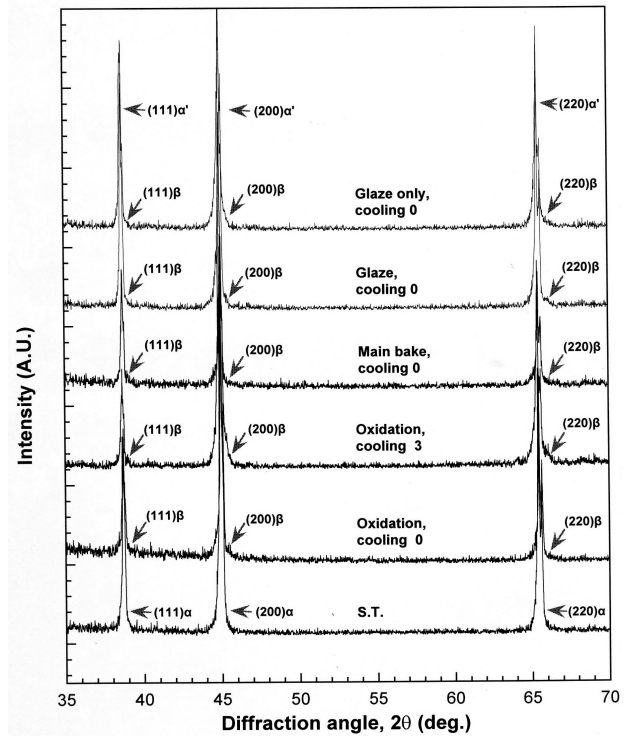


Figure 2. Variations of XRD patterns by firing simulation.

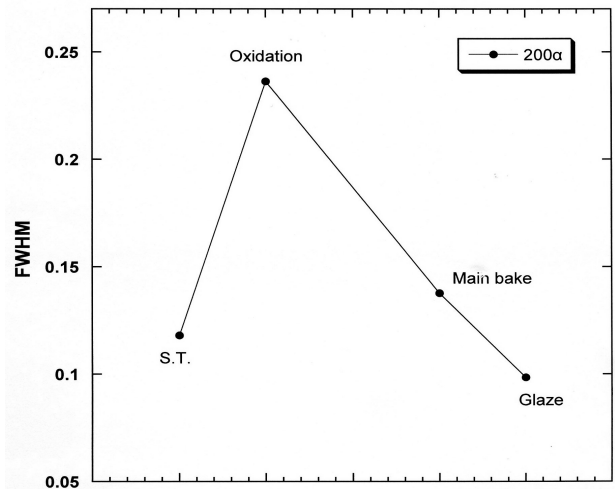


Figure 3. Variation of the FWHM obtained from the 111 diffraction peak of the a phase for the specimens after simulated firing.

### 4. 냉각속도와 모의소성에 따른 미세구조의 관찰

냉각속도의 변화가 미세구조에 미치는 영향을 알아보기 위해 냉각속도에 따른 미세구조를 관찰하였다.

Figure 4는 950°C에서 10분간 용체화처리한 시편 (a), stage 0의 냉각속도로 oxidation 처리한 시편 (b), 그리고 stage 3의 냉각속도로 oxidation 처리한 시편 (c)의 8,000배 (1), 60,000배 (2)의 전계방출주사현미경 사진이다. 용체화처리된 시편 (a)의 입내는 등축정 구조의 단일상을 이루고 있으며 입계에는 미세한 층상 석출물이 약간 형성되었다. Stage 0의 냉각속도로 oxidation 처리한 시편 (b)에서는 입계 석출물은 나타나지 않았고 입내에 석출물이 관찰되었다. 이러한 입내 석출은 뚜렷한 경도의 상승을 일으켰다. Stage 3의 냉각속도로 oxidation 처리한 시편 (c)에서는 stage 0의 냉각속도로 oxidation 처리한 시편 (b)에 비해 입계의 변화는 없었으나 입내의 석출물이 조금 조대화된 것이 관찰되었다. 이러한 입내 석출물의 조대화가 stage 0의 냉각속도로 oxidation 처리한 시편 (b)보다 낮은 온도값을 나타낸 원인이 되었다 (Otha 등, 1975; Yu 등, 2008; Jeon 등, 2008). 따라서 Table 2에서 냉각속도가 느려질수록 경도값이 하강한 원인은 입내 석출물이 생성된 후 조대화되는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

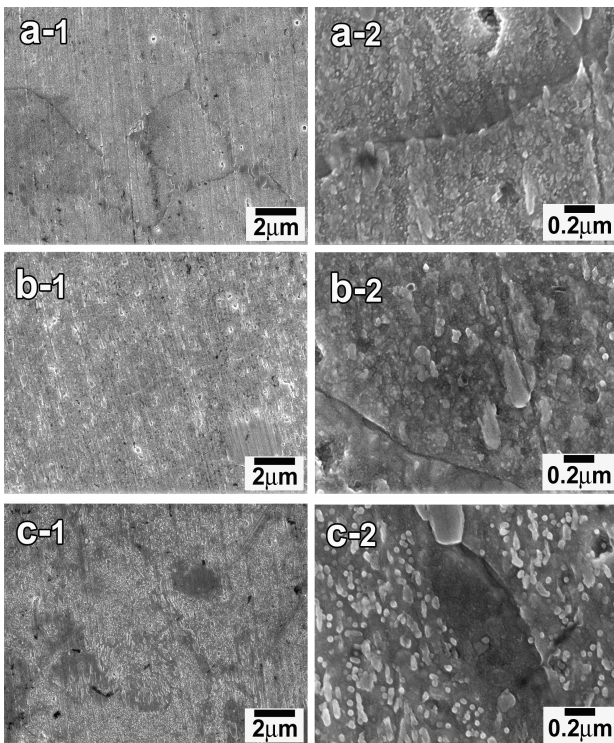


Figure 4. FE-SEM micrographs of 8,000× (1), 60,000× (2) for the solution-treated specimens (a) after oxidation treatment at cooling stage 0 (b) and stage 3 (c).

여러 단계의 소성 과정을 거치는 것이 미세구조의 차이를 나타내는지 알아보기 위해 용체화처리된 시편

을 stage 0의 냉각속도로 glaze까지 누적 소성한 것과 최종 단계인 glaze만 시행한 시편의 미세구조를 관찰하였다. Figure 5는 main bake까지 처리한 시편 (a), glaze까지 누적 소성한 시편 (b), 그리고 누적소성 없이 glaze 처리만 시행한 시편 (c)의 8,000배 (1), 60,000배 (2)의 전계방출주사현미경 사진이다. Main bake 단계까지 소성된 시편 (a)에서는 oxidation 단계에 비해 경도가 큰 변화를 나타내지 않았는데 미세구조에서도 Figure 4 (b)의 oxidation 처리한 시편에 비해 뚜렷한 변화를 나타내지 않았다. 시편을 최종 단계인 glaze 단계까지 누적 소성한 결과 (b), 경도는 하강하여 약 188 HV를 나타냈으며, 이는 Figure 5 (b)에서 보듯이 입내 석출물의 조대화가 더욱 진행된 결과임을 알 수 있었다. 소성 중간 단계를 거치지 않고 최종 단계인 glaze만 시행한 시편 (c)에서는 시편 (b)와 같이 입내 석출물이 관찰되었으나 조대화의 정도는 훨씬 덜한 것으로 나타났다. 이는 시편 (c)의 경도값 (193.77 HV)이 시편 (b)의 경도값 (187.6 HV)보다 약간 높게 측정된 것과 일치하였다. 이상으로부터 소성의 첫 단계부터 나타난 입내 석출은 명확한 경도의 상승을 가져왔으며, 모의소성과정을 거침에 따라 또는 냉각속도를 늦춤에 따라 입내 석출물이 조대화되면서 경도의 하강을 유발한 것이 확인되었다.

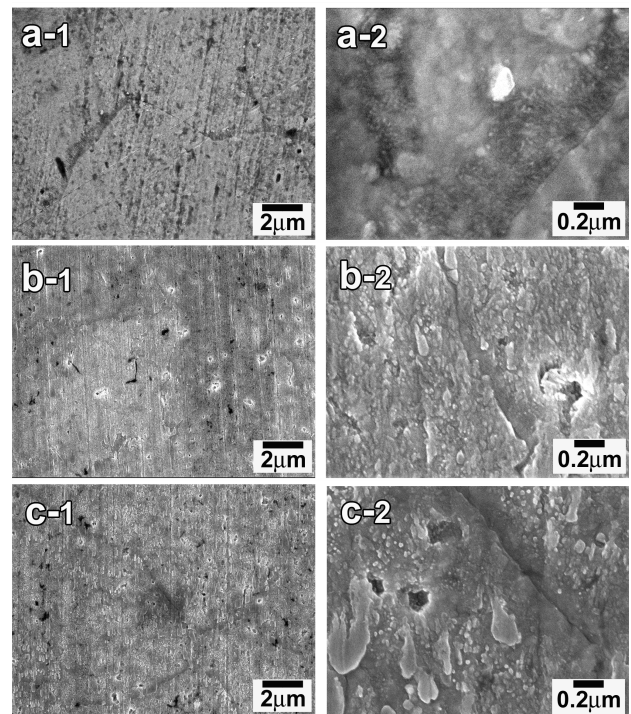


Figure 5. FE-SEM micrographs of 8,000× (1), 60,000× (2) for the specimens after firing simulation, a: main bake, b: glaze, c: glaze only.

## 요 약

본 연구에서는 조성이 76.6 Au - 9.9 Pt - 9.3 Pd - 1.2 Ag - 1.7 In (wt.%)인 Au-Pt-Pd계 합금의 모의 소성시 냉각속도와 소성단계가 합금의 경도와 미세구조에 미치는 영향을 알아보기 위해 냉각속도와 모의 소성에 따른 경도와 미세구조의 변화 및 결정구조의 변화를 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 시편의 경화에 가장 효과적인 냉각속도는 quick cooling 과 stage 0 에서 얻어졌다. stage 0보다 냉각속도가 느려질수록 경도값이 단계적으로 낮아졌다.
2. Glaze 처리만 한 시편보다 glaze 단계까지 누적 소성된 시편의 경도값이 낮게 나타나, 여러 단계의 소성과정이 경도를 미약하게 떨어뜨리는 것으로 확인되었다.
3. 소성의 첫 단계인 Oxidation 과정에서 입내석출물의 생성에 따른 격자 뒤틀림이 발생하여 경도가 상승하였다.
4. 누적 소성함에 따라, 또는 냉각속도를 늦춤에 따라 입내 석출물이 조대화되면서 격자 뒤틀림이 해소되어 경도가 하강하였다.

## 참고문헌

Bertolotti RL, Moffa JP (1980). Creep rate of porcelain-bonding alloys as a function of temperature. *J Dent Res* 59:2062-2065.

Fischer J, Baltzer N, Fleetwood PW (2000). Thermal creep analysis of precious metal alloys for the ceramic-fused-to-metal technique. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 48:258-264.

German RM (1980). Hardening reactions in a high-gold content ceramo-metal alloy. *J Dent Res* 59:1960-1965.

Jeon GH, Kwon YH, Seol HJ, Kim HI (2008). Hardening and overaging mechanisms in an Au-Ag-Cu-Pd alloy with in additions. *Gold Bull* 41:257-263.

Kim HI, Park YH, Lee HK, Seol HJ, Shiraishi T, Hisatsune K (2003). Precipitation hardening in a dental low-gold alloy. *Den Mater* 22:10-20.

Leinfelder KF, O'Brien WJ, Ryge G, Fairhurst CW (1966). Hardening of high-fusing gold alloys. *J Dent Res* 45:392-396.

Li D, Baba N, Brantley WA, Alapati SB, Heshmati RH, Daehn GS (2010). Study of Pd-Ag dental alloy: examination of effect of casting porosity on fatigue behavior and microstructural analysis. *J Mater Sci: Mater Med* 21:2723-2731.

Massalski TB (1990). Binary alloy phase diagrams. 2nd ed. Materials park: ASM International; pp. 414-416.

O'Brien WJ, Kring JE, Ryge G (1964). Heat treatment of alloys to be used for the fused porcelain technique. *J Pros Dent* 14:955-960.

Ohta M, Hisatsune K, Yamane M (1975). Study on the age-hardenable silver alloy (3rd Report) III on the ageing process of dental Ag-Pd-Cu-Au alloy. *J Jpn Soc Dent Appar Mater* 16:87-92.

Yu CH, Park MG, Kwon YH, Seol HJ, Kim HI (2008). Phase transformation and Microstructural changes during ageing process of an Ag-Pd-Cu-Au alloy. *J Alloys Compd* 460:331-336.

Villars P, Calvert LD (1985). Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phase. 1st ed. Metals park: American society for metals; p. 2562.

Wise EM, Crowell W, Eash JT(1932). The role of the platinum metals in dental alloys II. *Trans Met Soc AIME* 99:363-412.