

Pd-Au-Ag계 금속-도재용 합금의 degassing 후 냉각 속도와 추가 열처리에 따른 경화 기전

김성민¹, 유영준¹, 조미향², 권용훈¹, 설효정¹, 김형일^{1*}

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 중개치의학연구소¹,
원광보건대학교 치기공과²

〈Abstract〉

Hardening mechanism associated with additional heat treatment after degassing treatment by various cooling rates in a metal-ceramic alloy of Pd-Au-Ag system

Sung-Min Kim¹, Young-Jun Yu¹, Mi-Hyang Cho², Yong-Hoon Kwon¹, Hyo-Joung Seol¹, Hyung-Il Kim^{1}*

*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 Korea¹,
Dept. of Dental Lab, Wonkwang Health Science University, 344-2 Sinyong-Dong, Jeonbuk, 570-750, South Korea²*

Hardening mechanism associated with additional heat treatment after degassing treatment by various cooling rates in a metal-ceramic alloy of Pd-Au-Ag system was investigated. For this, surface hardness test, field emission scanning electron microscopic observations, X-ray diffraction analysis and energy dispersive X-ray spectrometer analysis were conducted. From the results of surface hardness changes during cooling specimen at various cooling rates after degassing treatment, the lowest hardness value which was obtained in the ice quenched specimen was caused by homogenization during degassing treatment. Precipitation hardening occurred effectively at slow cooling rate (stages 2, 3) after degassing treatment. In the ice quenched specimen after degassing treatment, hardening occurred remarkably by precipitation during additional heat treatment. However, increase in surface hardness by additional heat treatment did not occur in the specimen which was cooled by controlled cooling rate after degassing treatment.

Key words : Pd-Au-Ag alloy, Hardening Mechanism, Heat Treatment, Cooling rate, Precipitates

I. INTRODUCTION

치과용 금속-도재 보철물은 금속 하부구조물 상에 도재를 용착시켜 심미성을 향상시킬 목적으로 제작되어진다. 금속 하부구조물은 상부에 용착될 도재의 두께를 확보하기 위해

가능한 얇게 제작되어야 하며 구강 내에서 발생하는 다양한 응력에 저항할 수 있도록 충분한 기계적 성질을 가져야한다 (Anusavice 등, 2013). 금속 하부구조물은 상부에 도재를 용착시키기 위해 고온의 도재 소성로에서 여러 번 반복 소성되는데, 이러한 고온에서의 반복 소성 과정 동안 금속 하부 구조물의 기계적 성질이 저하된다면 금속 하부구조물의 처짐 (sag) 또는 변형 (creep)이 발생될 수 있으며, 이 결과 보철물의 적합도 저하 또는 보철물의 파절을 유발할 수 있다 (Tuccillo 와 Nielsen, 1967; Bertolotti 와 Moffa; 1980, Fischer 등, 1999). 이러한 문제는 도재 소성 전 추가 열처리를 통해

* Correspondence: 김형일
626-814 경상남도 양산시 물금읍 범어리 부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실
Tel: +82-51-510-8231, Fax: +82-51-510-8228
E-mail: hilkim@pusan.ac.kr

Received: Jun 19, 2015; Revised: Oct 18, 2015; Accepted: Oct 18, 2015

* 이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

금속의 기계적 성질을 향상시킴으로서 해결할 수 있다고 보고 되었는데, Fischer 와 Fleetwood (2000)는 83.8 Au-14.4 Pt-1.7 In-0.1 Ir (at.%)의 조성으로 이루어진 금속-도재 합금의 전열처리에 따른 강도 및 경도 변화에 관한 연구에서 도재 소성 전 하부구조물에 시행된 전열처리는 합금의 강도 및 경도 상승을 유도하였으며, 그 결과 열 변형 (thermal distortion) 이 감소하였다고 보고하였고, Tuccillo 와 Nielsen (1967)은 금속-도재용 합금은 석출에 의해 경화되며 석출상의 크기와 형태 등은 합금의 경도 및 변형 (creep)에 영향을 미친다고 보고하였다.

본 실험에 사용된 합금은 임플란트용 금속-도재 보철물에서 하부구조물의 제작에 사용되며, 보철물의 정확도를 향상시키기 위해 degassing 후 추가 열처리를 시행하였다. 합금은 소성 후 냉각 과정에 의해 어느 정도 기계적 성질의 향상이 일어날 수 있다 (German 등, 1980; Hisatsune 등, 1982). 만약 degassing 후 냉각 과정에서 기계적 성질이 향상되었다면 추가적인 열처리에 의한 합금의 강화효과는 예측할 수 없다. 이러한 비교적 저온에서 이루어지는 추가적인 열처리가 금속-도재용 합금의 기계적 성질 향상에 기여하는지에 관한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 degassing 후 냉각 속도를 달리하여 냉각한 시편에서 추가적인 열처리에 의한 합금의 기계적 성질 향상 효과를 알아보하고자 하였다. 금속의 기계적 성질은 주로 강도로 평가하지만 경도값으로부터 예측

이 가능하므로, 본 연구에서는 추가적인 열처리에 의한 합금의 경도상승 효과와 이와 관련된 합금의 경화 기전을 분석하였다.

II. MATERIALS AND METHODS

1. 실험 합금

본 실험에 사용된 합금은 Pd-Au-Ag계 치과 주조용 합금 (Esteticor Implant[®] 32, Ceccres Metaux, Switzerland)으로 ISO 규격에 따라 IV형으로 분류된다. 제조사에 따르면, 합금의 용해 범위는 1215~1290°C, 주조 온도는 1390~1440°C이며 임플란트 상부구조용 금속-도재 보철물의 하부구조 제작에 사용된다. 합금의 조성은 제조사에서 표시한 중량비 (wt.%)를 원자비 (at.%)로 환산하여 Table 1에 나타내었다. 판상의 시편(10×10×0.8mm)을 주조 (casting)하기 위해 인산염계 매몰재 (Univest plus, Metalor dental, Switzerland)가 사용되었고, 합금은 multi-orifice gas-oxygen 토치로 용융되어 원심 주조기 (Centrifugal casting machine, Osung, South Korea)를 사용하여 주조되었다. 주조된 시편은 실온까지 서냉 (bench-cooling)하였고, 매몰재 제거 후 초음파 세척기 (Branson, Branson, USA)로 30분 동안 세척되었다.

Table 1. Chemical composition of the specimen

Composition	Pd	Au	Ag	Sn	Ru	In
wt. %	40.85	32.00	19.00	5.00	0.15	3.00
at. %	48.45	20.51	22.23	5.32	0.19	3.30

Table 2. Cooling rate during degassing treatment

Cooling rate	Ice quenching	Stage 0	Stage 1	Stage 2	Stage 3
Condition	Cooled by rapid quenching into ice brine	Firing chamber moves immediately to upper end position	Firing chamber opens about 70mm	Firing chamber opens about 50mm	Firing chamber remains closed

2. 열처리

주조된 판상의 시편 (as-cast)은 치과용 도재 소성로 (Multimat 2 torch, Dentsply, Germany)에서 900℃에서 10분 동안 degassing (600℃를 시작온도로 하여 900℃까지 분당 55℃씩 승온)한 후, 600℃까지 다양한 냉각 속도에서 냉각하였다. 냉각 속도는 5단계로 구분하였으며 각각의 단계는 냉각 속도가 빠른 순으로 Table 2와 같이 구분하였다. 그 후 실온까지 서냉하여 냉각 속도에 따른 시편의 경도를 측정하였다. 단, Ice quenching의 경우는 900℃에서 빙염수에 급냉후 바로 경도를 측정하였다.

그 후 600℃의 도재소성로에서 15분 동안 추가 열처리를 시행한 후 서냉하였다.

3. 경도 시험

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

4. 전계방출 주사전자현미경 관찰

열처리에 따른 시편의 미세구조 변화를 관찰하기 위해 전계방출 주사전자현미경 (JSM-6700F, Jeol, Japan)을 사용하였다. 열처리된 시편을 미세연마기를 사용하여 순차적으로 연마하였고, 경면 연마된 시편을 10% KCN (potassium cyanide) + 10% (NH₄)₂S₂O₈ (ammonium persulfate)용액으로 표면을 부식시켰다. 표면 처리된 판상의 시편을 전계방출 주사전자현미경 (JSM-6700F, Jeol, Japan)을 사용하여 가속전압 15 kV의 조건으로 관찰하였다.

5. X선 회절 분석

결정 구조를 분석하기 위해 판상의 시편을 X선 회절 장치 (XPRT-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.

6. 에너지 분산형 엑스선 분광 분석

열처리에 따른 원소 분포의 변화를 알아보기 위해 에너지 분산형 X선 분광기 (INCA x-sight, Oxford Instruments Ltd., UK)를 사용하여 가속전압 15 kV의 조건에서 시편을 분석하였다.

III. RESULTS AND DISCUSSION

1. Degassing 후 냉각 속도에 따른 경도 변화

냉각 속도에 따른 경도값은 Figure 1에 나타내었다. 그 결과, 주조된 시편의 경도 (231.46 HV)와 비교했을 때 degassing 후 급냉된 시편의 경도값은 199.54 HV로 가장 낮게 나타났다. 급냉된 시편의 경도값이 가장 낮게 나타난 결과로부터 degassing 동안 합금이 연화되는 것을 알 수 있었다. Degassing 후 냉각 속도가 느릴수록 경도값이 높게 나타나, stage 2로 냉각한 시편은 경도값이 234.3 HV로 주조된 시편과 유사하게 나타났다. 이로부터 degassing 후 느린 속도로 냉각되는 동안 경화가 일어나 경도값이 상승한 것을 알 수 있었다. 그러나 stage 2 보다 느린 냉각 속도에서는 경도값이 더 이상 상승하지 않았다. 따라서 작업시간의 효율성을 고려할 때 본 시편은 degassing된 후 stage 2 단계로 냉각시키는 것이 degassing에 의한 시편의 경도하강을 최소화할 것으로 생각되었다. 냉각 속도가 빠르거나 느린 경우보다 중간속도일 때 냉각도중의 경화효과가 가장 큰 것으로 나타난 이와 같은 결과는 CuPt 합금에서도 보고된 바 있다. (Hisatsune 등, 1982).

2. 추가 열처리에 따른 경도 변화

주조된 시편 (as-cast)의 degassing 후 추가 열처리에 따른 경도 상승효과를 알아보기 위해 주조된 시편을 도재 소성로에서 degassing한 후 급냉 또는 가장 높은 경화능을 나타내었던 냉각 속도인 stage 2로 냉각하였고, 그 후 제조사의 지시에 따라 600℃에서 15분 동안 추가 열처리를 시행하였다. 각 단

계에서의 경도값은 Figure 2 에 나타내었다. 그 결과, 급냉 후 추가 열처리된 시편의 경도값은 222.38 HV로 상승하여 as-cast 시편과 유사하게 나타났으며, stage 2로 냉각한 후 추가 열처리된 시편은 234.42 HV로 경도의 변화가 없이 as-cast 시편과 유사하게 유지되었다. 이러한 결과로부터 시편의 degassing 후 급냉된 상태에서는 추가 열처리에 의한 경도상승 효과가 뚜렷하게 나타났지만, degassing 후 냉각 속도가 stage 2로 조절된 상태에서는 추가 열처리 효과가 나타나지 않는 것을 알 수 있었다. 따라서 금속-도재용 합금을 degassing 후 냉각할 때 효과적인 경화능을 발휘하는 냉각 속도를 유지한다면 추가 열처리는 불필요한 것으로 생각되었다.

3. Degassing 및 추가 열처리에 따른 미세 구조의 변화

주조된 시편의 degassing 후 냉각 속도 및 추가 열처리에 따른 미세구조의 변화를 알아보기 위해 전계방출 주사전자현미경을 통해 미세조직을 관찰하였다. Figure 3은 as-cast 시편 (a), degassing 후 급냉 (b)한 다음 추가 열처리한 시편 (c), degassing 후 stage 2로 냉각 (d)한 다음 추가 열처리를 거친 시편 (e)의 $\times 800$ (1), $\times 7,000$ (2) 전계방출 주사전자현미경 사진이다.

주조된 시편 (a)에서는 입계에 석출물 (화살표 표시)이 관

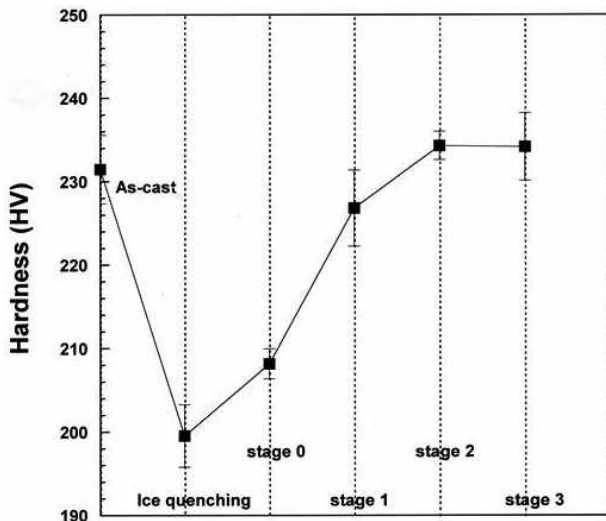


Figure 1. Change in hardness at various cooling rates during degassing treatment.

찰되었고 입내 쪽으로 갈수록 단일상에 가까운 형태가 관찰되었다. 주조된 시편을 degassing한 후 급냉한 시편 (b)은 균질화 되어 단일상에 가까운 형태가 관찰되었다. 그 후 추가 열처리된 시편 (c)에서는 degassing 후 급냉한 시편 (b)에서 나타나지 않았던 석출물이 관찰되었다. 이때 경도값이 크게 상승한 것으로부터 추가 열처리 되는 과정에서 일어난 석출현상이 경도의 상승을 유도한 것으로 생각되었다. 주조된 시편을 degassing 후 stage 2의 냉각 속도로 냉각시킨 시편 (d)에서는 입계와 입내에 석출물이 관찰되었다. 그 후 추가 열처리함에 따른 석출물의 증가는 나타나지 않았다 (e). 이러한 결과는 추가 열처리 후 경도값이 일정하게 유지된 결과와 일치하였다. 이상으로부터 degassing에 의해서는 합금이 균질화 되며, degassing 후 느린 냉각 속도로 냉각될 때 효과적으로 석출물이 생성되어 경도가 상승하는 것을 알 수 있었다. 추가 열처리는 degassing 후 급냉하여 균질화가 이루어진 시편에서는 석출에 의한 경화 효과를 나타내었으나, 느린 냉각 속도로 냉각된 시편에서는 추가 열처리에 의한 석출효과 증대는 일어나지 않았다.

4. Degassing 및 추가 열처리에 따른 결정 구조의 변화

주조된 시편의 degassing 후 냉각 속도 및 추가 열처리에

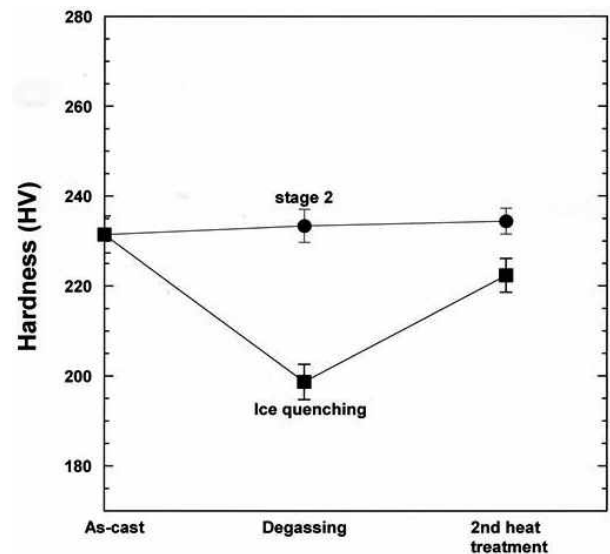


Figure 2. Change in hardness at various cooling rates during degassing treatment.

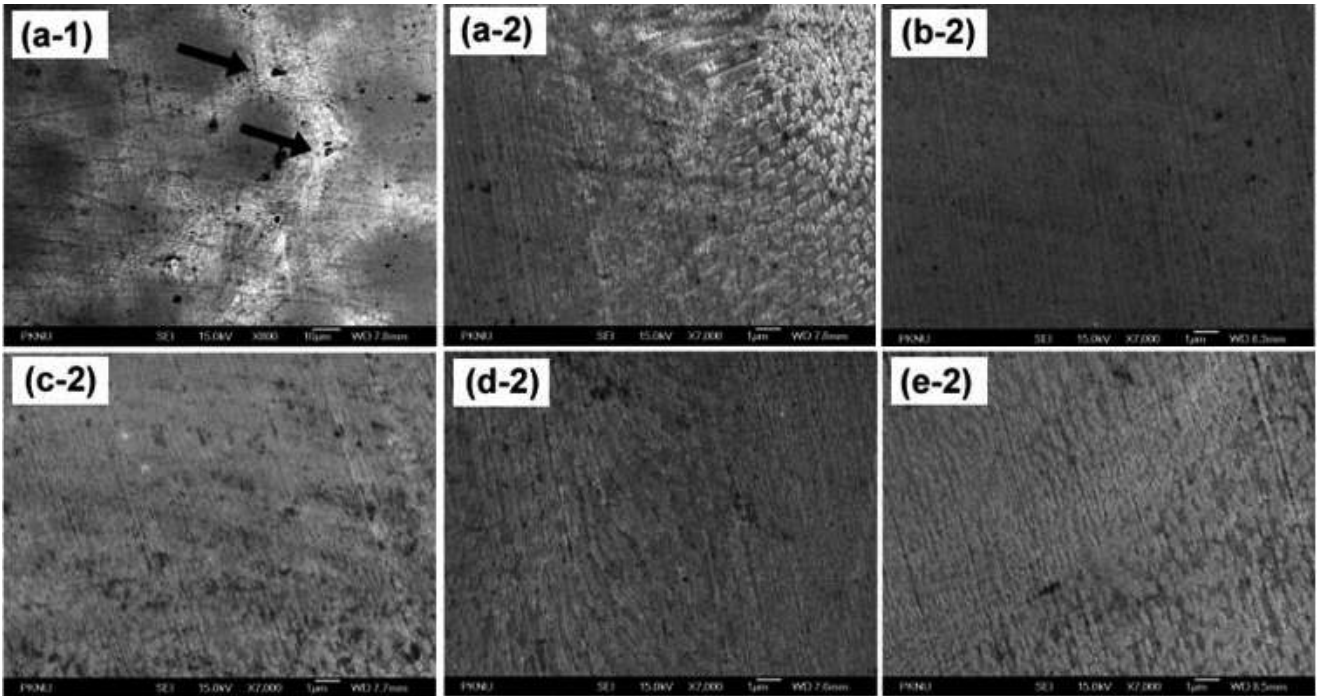


Figure 3. FE-SEM micrographs of $\times 800$ (1), $\times 7,000$ (2) for the specimens after degassing and additional heat treatment: (a-1) as-cast of $\times 800$, (a-2) as-cast of $\times 7,000$, (b) degassing (ice quenching), (c) additional heat treatment at 600°C for 15 min after degassing (ice quenching), (d) degassing (stage 2), (e) additional heat treatment at 600°C for 15 min after degassing (stage 2).

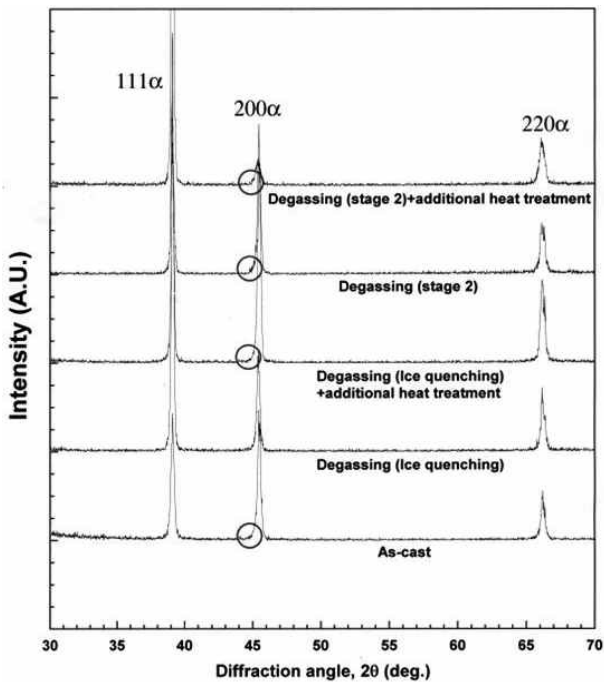


Figure 4. Change in XRD pattern by degassing and additional heat treatment at 600°C .

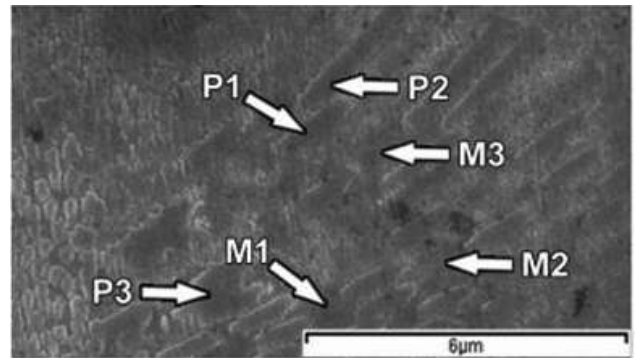


Figure 5. FE-SEM micrograph of as-cast specimen.

따른 결정 구조의 변화를 관찰하기 위해 X선 회절 실험을 시행하였다. Figure 4는 주조된 시편 (as-cast), degassing 후 급냉 또는 stage 2로 냉각된 시편과 degassing 후 추가 열처리된 시편의 X선 회절 도형의 변화이다.

주조된 시편에서 모상 (α)은 face-centered cubic (f.c.c.) 구조의 격자정수가 $a_{200}=3.9886 \text{ \AA}$ 인 상으로 확인되었다. 그

리고 동그라미로 표시한 것과 같이 모상(α)의 (200) 피크의 저각도 측이 비대칭적으로 넓어진 것으로부터 모상(α)으로부터 새로운 상의 석출에 의한 상 분리가 발생한 것이 확인되었다. 이 때 석출상과 모상의 회절피크가 매우 근접하여 석출상의 격자정수가 모상(α)의 격자정수와 유사할 것으로 판단되었다. 한편, 주조된 시편을 degassing 후 급냉한 시편의 결정 구조는 (200) 피크의 저각도 측의 변형이 없는 것으로부터 단일상으로 확인되었다. 급냉 후 추가 열처리함에 따라 주조된 시편에서 관찰된바와 같이 모상의 (200) 피크의 저각도 측에 석출상의 생성으로 인해 회절피크가 넓어진 것이 관찰되었고 모상의 격자정수도 $a_{200}=3.9760 \text{ \AA}$ 으로 주조된 시편과 유사하게 나타났다. 이 때 경도값이 약 23 HV 상승한 것으로부터 이러한 석출상의 생성이 모상에 격자 뒤틀림을 유발하여 경도 상승을 유도한 것으로 생각되었다 (Yasuda 등, 1983; Hisatsune 등, 1990; Guo 등, 2003; Pan 과 Wang, 2007). Stage 2로 냉각된 시편과 stage 2로 냉각 후 추가 열처리된 시편에서도 회절 피크의 모양이 as-cast 시편과 유사하게 나타났는데, 이것은 degassing 후 stage 2로 냉각된 시편과 그 후 추가 열처리되는 동안 미세구조와 경도값이 일정하게 유지된 결과와도 일치하였다. 이상의 결과로부터 degassing 후 냉각 과정에서 냉각 속도의 조절로 석출상이 형성되는 것을 알 수 있었고, degassing 후 냉각에 의해 석출이 일어난 시편에서는 추가 열처리가 경도 상승에 기여하지 않는 것을 확인하였다.

주조된 시편의 기지 (matrix)와 석출물 (precipitate)에서의 원소분포를 알아보기 위해 EDS point 분석을 시행하였다.

Figure 5은 주조된 시편 (as-cast)을 전계방출 주사전자현미경을 통해 관찰한 $\times 5,000$ 배 사진이며, EDS 분석을 통한 기지 (M)와 석출물 (P)의 원소분포는 Table 3에 나타내었다. 기지 (M)에서 원소 분포가 원래 합금의 조성구와 유사하게 나타난 것으로부터 모상 (α)은 Pd-Au-Ag-rich상임을 알 수 있었다. 석출물 (P)에서는 기지 (M)에 비해 Pd와 Sn의 함량이 증가한 반면 Au와 Ag의 함량은 감소하였다. 이 결과 석출상은 Au와 Ag를 고용한 Pd3Sn상으로 판단되었다 (Villars 와 Calvert, 1985). 합금에 미량으로 첨가된 In은 석출물(P) 중 일부에서만 미량 검출된 점으로부터 석출물에 불균일하게 고용되어 있는 것으로 생각되었다.

IV. CONCLUSION

본 연구에서는 주조된 Pd-Au-Ag계 금속-도재 합금을 degassing 후 냉각 속도를 달리하여 냉각한 다음 추가적인 열처리에 따른 경화 효과를 확인하기 위해서 degassing 후 냉각된 시편을 추가 열처리하여 경도 변화를 측정하였고, 이와 관련된 미세 구조의 변화, 결정 구조의 변화 및 원소 분포의 변화를 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Degassing 후 다양한 냉각 속도에서 냉각한 결과 급냉된 시편의 경도값이 가장 낮게 나타났으며, 이는 degassing

Table 3. EDS analysis at the regions marked in Figure 5

	at. %	Pd	Au	Ag	Sn	Ru	In
Matrix	M1	50.74	24.54	21.81	2.90	0	0
	M2	49.10	25.08	22.93	2.88	0	0
	M3	48.48	23.61	23.65	4.25	0	0
Precipitate	P1	57.00	18.40	16.34	8.26	0	0
	P2	55.33	18.01	15.19	8.09	0	3.29
	P3	57.78	17.98	15.28	8.96	0	0

동안 합금이 균질화 되는 것에 기인하였다.

2. Degassing 후 냉각 속도가 느릴수록 석출이 효과적으로 일어나 경도값이 높게 나타났으나 stage 2 보다 느린 냉각 속도에서는 경도값이 더 이상 상승하지 않았다.
3. 시편의 degassing 후 급냉된 상태에서는 추가 열처리에 의한 석출 반응에 의해 경도상승 효과가 뚜렷하게 나타났지만, degassing 후 냉각 시 냉각 속도를 조절하여 경도가 상승된 상태에서는 추가 열처리에 의한 경도상승 효과가 전혀 나타나지 않았다.

이상의 결과로부터 금속-도재용 합금을 degassing 후 냉각할 때 효과적인 경화능을 발휘하는 냉각 속도를 유지한다면 추가 열처리는 불필요한 것으로 생각되었다.

V. REFERENCES

- Anusavice KJ, Shen C, Rawls HR (2013). *Phillips' science of dental materials*, 12th ed. Philadelphia: Sanders WB; pp.377-384.
- Bertolotti RL, Moffa JP (1980). Creep rate of porcelain-bonding alloys as a function of temperature. *J Dent Res* 59:2062-2065.
- Cambell SD, Pelletier LB (1992). Thermal cyclic distortion of metal ceramics: Part II-Etiology. *J Prosthet Dent* 68:284-289.
- Cambell SD, Sirakian A, Pelletier LB, Giordano RA (1995). Effects of firing cycle and surface finishing on distortion of metal ceramic castings. *J Prosthet Dent* 74:476-481.
- Fischer J, Baltzer N, Fleetwood PW (1999). Thermal creep analysis of noble metal alloys for the ceramic-fused-to-metal technique. *J Biomed Mater Res* 48: 258-264.
- Fischer J, Fleetwood PW (2000). Improving the processing of high-gold metal-ceramic frameworks by a pre-firing heat treatment. *Dent Mater* 16:109-113.
- German RM (1980). Hardening reactions in a high-gold content ceramo-metal alloy. *J Dent Res* 59:1960-1965.
- Guo WH, Brantley WA, Clark WAT, Monaghan P, Mills MJ (2003). Transmission electron microscopic investigation of a Pd-Ag-In-Sn dental alloy. *Biomaterials* 24: 1705-1712.
- Hisatsune K, Hasaka M, Sosrosoedrdjo BI, Udoh K (1990). Age-hardening behavior in a palladium-base dental porcelain fused alloy. *Mater Charact* 25:177-184.
- Hisatsune K, Ohta M, Yamane Y (1982). Effect of cooling rate on ordering behavior in a CuPt alloy. *Dent Mater* 1:1-7.
- Kim SM, Jeon BW, Yu YJ, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2014). Precipitation hardening associated with post-firing heat treatment after simulated firing of an Au-Pt-Pd metal-ceramic alloy. *J Korean Res Soc Dent Mater* 41:171-177.
- Pan LG, Wang JN (2007). Age-hardening behavior of a low-gold dental alloy. *J Mater Sci: Mater Med* 18:171-177.
- Tuccillo JJ, Nielsen JP (1967). Creep and sag properties of a porcelain-gold alloy. *J Dent Mater* 3:579-583.
- Yasuda K, Udoh K, Hisatsune K, Ohta M (1983). Structure changes induced by ageing in commercial dental gold alloys containing palladium. *J Dent Mater* 2:48-58.
- Villars P, Calvert LD (1985). *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phase*. 1st ed. Metals park:American society for metals; p.3017.