

Pd-Au-Ag계 금속-도재용 합금의 탈가스 처리 후 급냉 처리가 모의소성과정에서 경도변화에 미치는 영향

김성민¹, 신혜정², 권용훈², 김형일², 설효정^{2*}

김천대학교 치기공학과¹, 부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 BK21플러스 사업단²

<Abstract>

Effect of Ice-Quenching After Degassing on the Hardness Change During Simulated Porcelain Firing in a Metal-Ceramic Pd-Au-Ag Alloy

Sung-Min Kim¹, Hye-Jung Shin², Yong-Hoon Kwon², Hyung-Il Kim², Hye-Jung Seol^{2*}

Department of Dental technology, College of Health Science, Gimcheon University, 214, Daehak-ro, Gimcheon-si, Gyeongsangbuk-do, 39528, South Korea¹,

Department of Dental materials and BK21 PLUS Project, School of Dentistry, Pusan National University, Beomeo-Ri, Mulgeum-Eup, Yangsan-Si, Gyeongsangnam-Do, 626-814, South Korea²

The effect of ice-quenching after degassing on the hardness change during simulated porcelain firing in a metal-ceramic Pd-Au-Ag alloy was investigated by means of hardness test, field emission scanning electron microscopic observations, and X-ray diffraction analysis. The hardness decreased by ice-quenching after degassing, which was induced by the homogenization of the ice-quenched specimen. The decreased hardness by ice-quenching after degassing was recovered from the 1st opaque stage which was the first stage of the remaining firing process for bonding porcelain. The microstructural change showed that the increase in hardness during the remaining firing process was caused by precipitation. The ice-quenching after degassing did not affect the hardness change during the subsequent porcelain firing process.

Key words : Degassing, Hardness change, Ice-quenching, Pd-Au-Ag alloy, Simulated porcelain firing

1. 서론

치과용 금속-도재 보철의 하부구조물은 다양한 합금으로 제작되어지며 고금합금으로 제작될 경우 비용 문제로 인해 금함량이 보다 낮은 저금합금이 개발되어 사용되고 있다. 금함량이 낮은 Pd계 합금은 주조 후 상대적으로 높은 경도를

나타내기 때문에 적합조정 및 표면처리와 같은 도재 소성 전 작업을 하는데 어려움을 겪을 수 있으며, 이러한 문제는 주조 된 시편에 대한 추가적인 연화 열처리를 통해 경도 하강을 유도하여 해결할 수 있다고 보고되었다(Fischer 등, 2000; Jeon 등, 2014; Kim 등, 2015a). Jeon 등(2014)은 조성이 45 Au-40 Pd-8.5 In-4.9 Ag-1.5 Ga-0.1 Ru (wt.%)인 금속-도재용 합금을 주조 후 용체화 처리를 통해 경도하강을 유도하였고, 낮아진 경도는 소성과정 동안 다시 회복됨을 확인하였다. 그러나 추가적으로 시행되는 별도의 연화 열처리는 작업 과정을 복잡하게 만들고 추가 열처리가 합금의 성분에 변화를 가져올

* Correspondence: 설효정 (ORCID ID: 0000-0002-6177-2616)
(626814) 경상남도 양산시 물금읍 범어리 부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실
Tel: +82-51-510-8229, Fax: +82-51-510-8228
E-mail: seol222@pusan.ac.kr

Received: Aug. 17, 2016; Revised: Sep. 17, 2016; Accepted: Sep. 17, 2016

수 있다. 금속도재용 합금은 1,000 °C 부근의 고온에서 탈가스 과정을 거치게 되는데, 이때 합금은 고온의 영향으로 균질화가 일어난다. 따라서 탈가스 후 냉각 과정에서 통상적으로 행해지는 서냉(bench cooling)을 하는 대신 급냉(ice-quenching)을 하게 되면 합금이 균질화 된 상태로 유지되게 된다. 이러한 원리에 의해 탈가스 후 급냉 처리를 하게 되면 합금에 추가적인 연화 열처리를 시행하지 않고도 합금을 연화시키는 효과를 얻을 수 있다.

주조된 금속도재용 합금은 도재 소성 전 작업 후 상부에 도재를 축성하여 고온의 도재 소성로에서 여러 번 반복 소성을 통해 도재를 용착시키는데, 만약 고온에서의 반복 소성에 의해 금속도재용 합금의 기계적 성질이 저하된다면 금속 하부구조물의 처짐(sag) 또는 변형(creep)이 발생하여 보철물의 적합도 저하 또는 보철물의 내구성에 악영향을 미칠 우려가 있다(Tuccillo와 Nielsen, 1967; Bertolotti와 Moffa; 1980, Fischer 등, 1999). 특히, 금속도재용 Pd계 합금은 합금의 조성과 소성 횟수에 따라 최종 소성된 하부 구조물의 경도가 하강한다고 알려져 있다(Jeon 등, 2013; Yu 등, 2016). 따라서 원활한 작업을 위해 시행한 탈가스 후 급냉 처리가 이후 도재를 위한 소성 과정에서 경도를 더욱 하강시키는 요인으로 작용한다면 최종 소성된 금속도재 보철물의 내구성에 문제가 생길 수 있으므로(Vermilyea 등, 1996), 이로 인한 경도변화를 확인할 필요가 있다. 본 연구에서는 임플란트용 금속도재 보철물에서 하부구조물의 제작에 사용되는 Pd-Au-Ag계 금속도재용 합금에 추가적인 연화 열처리 없이 탈가스 과정에서 급냉하는 것으로 연화 열처리 효과를 얻고자 하였다. 그리고 이러한 연화 열처리가 이후 모의소성 과정에서 합금의 경도변화에 어떠한 영향을 미치는지를 알아보고자 하였다.

Table 2. Simulated complete firing cycle

Firing cycle	Pre-drying (min)	Pre-heating (°C)	heating-rate (°C/min)	Vacuum level(hpa)	Finaltemp.(°C)	Hold time (min)
Degassing	0,25	600	55	50	900	15
1st Opaque	7	600	55	50	930	2
2nd Opaque	7	600	55	50	930	2
Body	6	600	55	50	910	1
Glaze	3	600	55	0	890	1
Add-on	4	600	55	50	880	1

II. 재료 및 방법

1. 실험 합금

본 실험에 사용된 합금은 임플란트용 금속도재 보철물의 하부구조물 제작에 사용되는 Pd-Au-Ag계 치과 주조용 합금(Esteticor Implant®32, Ceccres Metaux, Switzerland)이다. 제조사에 따르면, 합금의 용해 범위는 1215~1290°C, 주조 온도는 1390~1440°C이다. 합금의 조성은 제조사에서 표시한 중량비(wt.%)를 원자비(at.%)로 환산하여 Table 1에 나타내었다. 판상의 시편을 주조하기 위해 인산염계 매몰재(Univest plus, Metalor dental, Switzerland)가 사용되었고, 합금은 치과주조용 프로판가스-산소 토치로 용융되어 원심주조기(Centrifugal casting machine, Osung, South Korea)를 사용하여 주조되었다. 주조된 시편은 실온까지 서냉(bench-cooling)하였고, 매몰재 제거 후 초음파 세척기(Bransonic, 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

2. 열처리

주조된 판상의 시편(as-cast)은 치과용 도재 소성로(Multimat 2 torch, Dentsply, Germany)에서 900°C에서 10분 동안 탈가스(degassing) 처리 (600°C를 시작온도로 하여 900°C까지 분당 55°C씩 승온)한 후, 빙염수 중에 급냉(ice quenching) 또는 일반적인 방법으로 실온까지 서냉(bench

cooling) 하였다. 이때 서냉은 도재소성로 두께가 약 50 mm 열린상태(stage 2)로 시행되었다. 그 후 각각의 시편을 add-on 단계까지 최종 모의소성하였고, 각 단계가 끝날 때마다 서냉(bench cooling) 하였다(Table 2).

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 측정한 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 관상의 시편을 전계방출 주사전자현미경(JSM-6700F, Jeol, Japan)을 사용하여 가속전압 15 kV의 조건으로 관찰하였다.

5. X선 회절 분석

결정 구조를 분석하기 위해 관상의 시편을 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 Kα선을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 탈가스 처리 후 냉각속도가 모의소성에 따른 경도변화에 미치는 영향

금속-도재용 하부 구조물의 주조 후 탈가스(degassing) 단

계에서의 급냉 (Ice-quenching, I.Q.) 처리가 이후 모의소성 단계를 거치는 동안 금속 하부 구조물의 경도변화에 미치는 영향을 알아보기 위해 탈가스 후 서냉한 시편(bench cooling)과 탈가스 후 급냉한 시편(I.Q.)의 모의소성에 따른 경도변화를 관찰하였다. 이 때 모의소성 과정 동안 냉각 속도는 서냉으로 동일하였다. Figure 1은 주조 후 탈가스 단계에서 서냉한 시편(bench cooling)과 탈가스 단계에서 급냉한 시편(I.Q.)의 최종 모의소성에 따른 경도변화를 나타낸 그래프이다. 탈가스 후 서냉한 시편의 경도값(234.7±2.92 Hv)은 주조된 시편(231.76±5.21 Hv)과 큰 차이를 보이지 않았으나, 탈가스 후 급냉한 시편의 경도값(196.12±1.18 Hv)은 주조된 시편에 비해 크게 하강한 것으로부터 탈가스 후 급냉 처리가 합금의 경도 하강을 유도한 것을 확인하였다. 탈가스 후 서냉한 시편을 1st opaque 단계까지 모의소성함에 따라 시편의 경도값(228.82±1.95 Hv)은 조금 하강하였으나, 탈가스 후 급냉한 시편을 1st opaque 단계까지 모의소성한 시편의 경도값(233.86±4.13 Hv)은 크게 상승하여 두 시편의 경도값이 유사해지는 것으로 나타났다. 그 후 최종 소성단계까지 모의소성되는 동안 두 시편의 경도값은 서서히 하강하였으며, 서로 유사한 값을 나타내었다.

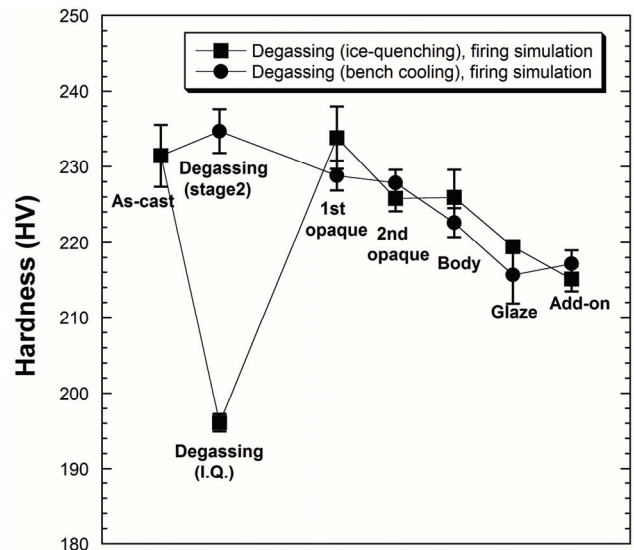


Figure 1. Hardness change of specimens during porcelain firing simulation. Degassing (I.Q.) : ice-quenched after degassing, degassing (bench cooling) : cooled at stage 2 after degassing.

이상의 결과로부터 탈가스 단계에서의 급냉 처리는 경도 하강을 유도하여 도재 소성 전 적합조정 및 표면처리 시간을 단축하는데 기여할 것으로 생각되었다. 또한, 이후 모의소성 단계를 거치면서 일반적인 방법으로 탈가스 처리 후 최종 모의소성된 시편과 탈가스 단계에서 급냉 후 최종 모의소성된 시편의 경도값이 유사하게 나타난 것으로부터 급냉으로 인한 합금의 연화 효과가 이후의 소성단계에서 즉시 사라져, 나머지 모의소성 과정 동안 시편의 경도변화에 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다.

2. 탈가스 처리 후 냉각 속도가 모의소성에 따른 미세구조의 변화에 미치는 영향

금속-도재용 하부 구조물의 주조 후 탈가스(degassing) 단계에서의 급냉 처리가 이후 모의소성 단계를 거치는 동안 금속 하부 구조물의 미세구조 변화에 미치는 영향을 알아보기 위해 탈가스 후 서냉한 시편(bench cooling)과 탈가스 후 급냉한 시편(I.Q.)의 모의소성에 따른 미세구조의 변화를 관찰하였다. Figure 2는 탈가스 처리 후 급냉한 시편 (a), 탈가스 처리 후 급냉한 다음 최종 모의소성한 시편 (b) 그리고 탈가스 후 서냉하여 최종 모의소성한 시편 (c)의 800 (1), 7,000 (2)배 전계방출 주사전자현미경 사진이다. 주조된 시편을 탈가스 처리한 후 급냉한 시편 (a)에서는 미세조직이 균질화되어 단일상에 가까운 형태가 관찰되었고, 이후 이를 최종 모의소성한 시편 (b)에서는 시편 전체에서 미세한 입내 석출물이 관찰되었다. 탈가스 후 서냉하여 최종 모의소성한 시편 (c)에서는 급냉 후 최종 모의소성한 시편 (b)과 유사한 형태의 석출물이 관찰되었다. 이상의 결과로부터 탈가스 후 급냉함에 따른 경도 하강은 미세구조의 균질화에 의해 유도된 것을 확인하였다. 이러한 균질한 미세구조는 모의소성함에 따라 석출물로 뒤덮힌 구조로 바뀌며 경도가 상승되었음을 확인하였다. 이로부터 석출물의 생성으로 발생한 변형장이 모상의 뒤틀림을 유발하여 합금의 경도를 상승시켰다고 생각되었다 (Udoh 등, 1984; Seol 등, 2006; Guo 등, 2007; Pan 등, 2007). 탈가스 후 급냉하여 최종 모의소성한 시편 (b)과 탈가스 후 서냉하여 최종 모의소성한 시편 (c)의 미세구조가 유사하게 나타난 것으로부터 탈가스 단계에서 급냉 처리에 의해 나타난 균질화

효과는 모의소성과정을 거치면서 사라졌으며, 이후 모의소성 과정에서 미세구조 변화에 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다. 이 결과는 최종 모의소성 후 두 시편의 경도값이 유사하게 나타난 것과 일치하였다.

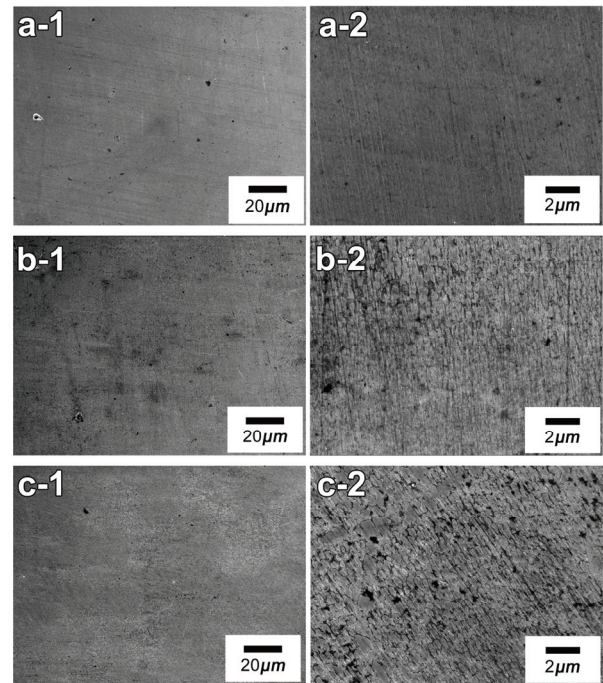


Figure 2. FE-SEM images of specimens during firing simulation at $\times 800$ (1), $\times 7,000$ (2).

(a) : ice-quenched after degassing, (b) : complete firing of (a), (c) : complete firing simulated specimen after degassing and subsequent cooling at stage 2.

3. 탈가스 처리 후 냉각 속도가 모의소성에 따른 결정구조의 변화에 미치는 영향

금속-도재용 하부 구조물의 주조 후 탈가스(degassing) 단계에서의 급냉 처리가 이후 모의소성 단계를 거치는 동안 금속 하부 구조물의 결정구조 변화에 미치는 영향을 알아보기 위해 X선 회절 실험을 시행하였다. Figure 3은 주조된 시편을 탈가스 단계에서 급냉한 시편 (a)과 이를 1st opaque 단계 (b)와 최종 소성 단계 (c)까지 모의소성한 시편, 그리고 탈가스 단계에서 서냉 후 최종 모의소성한 시편 (d)의 X선 회절도형이다.

주조된 시편을 탈가스 후 급냉한 시편에서 모상 (a)은 격자

정수가 $a_{200} = 3.976 \text{ \AA}$ 인 면심입방(f.c.c.) 구조의 단일상으로 확인되었다 (Villars 와 Calvert, 1985). 따라서 시편의 조성으로부터 α 상은 Pd-Ag-Au-rich 상임을 알 수 있었다. 이 결과는 미세구조 관찰에서 탈가스 후 급냉한 시편의 미세구조가 단일상으로 확인된 결과와 일치하였다. 탈가스 후 급냉한 시편을 1st opaque 단계까지 모의소성한 시편과 이를 최종 모의소성한 시편에서는 모상의 X선 회절피크에서의 뚜렷한 변화는 없었으나 (200) α 피크의 저각도 측이 조금 넓어진 것이 관찰되었다. 이는 탈가스 단계에서 서냉 후 최종 모의소성한 시편의 X선 회절피크의 모양과도 유사하였다. 이는 모상의 (200) 회절 피크의 저각도 측에 생성된 석출상 피크의 중첩으로 인해 모상의 저각도 측이 비대칭적으로 넓어진 것이다. 이로부터 모상에서 새로운 상의 석출에 의한 상 분리가 진행된 것으로 생각되며, 이 때 석출상의 회절피크의 위치로부터 모상의 격자정수와 석출상의 격자정수가 유사한 것으로 생각되었다 (Kim 등, 2015b).

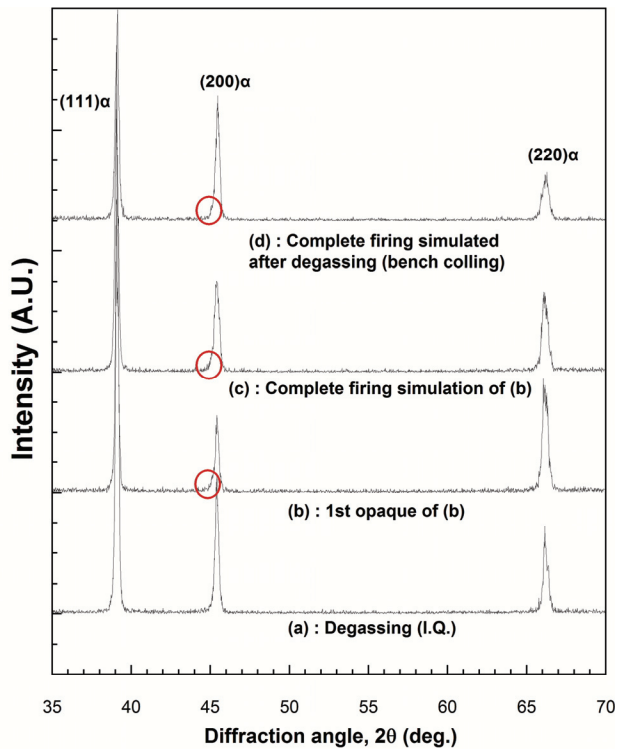


Figure 3. XRD change of specimens during firing simulation. (a) : ice-quenched after degassing, (b) : 1st opaque firing of (a), (c) : complete firing of (a), (d) : complete firing simulated after degassing and subsequent cooling at stage 2.

IV. 요약

본 연구에서는 Pd-Au-Ag계 금속도재용 합금의 탈가스 처리(degassing) 후 급냉 처리가 모의소성과정에서 경도변화에 미치는 영향을 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 탈가스 후 급냉에 의해 경도는 하강하였고, 이는 급냉에 따른 합금의 균질화에 의해 유도되었다.
2. 탈가스 후 급냉하여 낮아진 경도는 나머지 모의소성 과정의 첫 단계인 1st opaque 단계에서 완전히 회복되었으며, 이는 석출에 의해 유도되었다.
3. 탈가스 후 급냉 처리는 이후 모의소성과정 동안 시편의 경도변화에 아무런 영향을 미치지 않았다.

이상의 결과로부터 금속도재용 합금을 탈가스 후 급냉 처리한다면 최종 보철물의 내구성에 영향을 미치지 않고 금속하부구조물에 대한 도재 소성 전처리 작업을 효과적으로 할 수 있을 것으로 생각되었다.

ACKNOWLEDGEMENT

이 논문은 2014년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임 (과제 번호 NFR-2014R1A1A2055018).

V. 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 (1999). Thermal creep analysis of precious 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.
- Guo WH, Brantley WA, Clark WAT, Monaghan P, Heshmati RH (2007). Annealing study of palladium-silver dental alloys: Vickers hardness measurements and SEM microstructural observations. *J Mater Sci: Mater Med* 18:111-118.
- Jeon BW, Lee GY, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2013). Hardness change by simulated firing condition in an Ag-Pd-In metal-ceramic alloy. *J Koreans Res Soc Dent Mater* 40:185-194.
- Jeon BW, Kim SM, Kim HI, Kwon YH, Seol HJ (2014). Hardening effect of pre- and post-firing heat treatment for a firing-simulated Au-Pd-In metal-ceramic alloy. *Gold bull* 47:255-261.
- Kim SM, Kim HI, Kwon YH, Seol HJ (2015a). Change in hardness of an as-cast and softening heat-treated low-gold-content alloy for bonding porcelain by simulated porcelain firing and its mechanism. *Gold bull* 48:39-46.
- Kim SM, Yu YJ, Cho MH, Kwon YH, Seol HJ, Kim HI (2015b). Hardening mechanism associated with additional heat treatment after degassing treatment by various cooling rates in a metal-ceramic alloy of Pd-Au-Ag system. *J Koreans Res Soc Dent Mater* 42:271-278.
- Pan LG, Wang JN (2007). Age-hardening behavior of a low-gold dental alloy. *J Mater Sci: Mater Med* 18:171-177.
- Seol HJ, Lee DH, Lee HK, Tanaka Y, Okuno O, Kwon YH, Kim HI (2006). Age-hardening and related phase transformation in an experimental Ag-Cu-Pd-Au alloy. *J Alloy Compd* 407:182-187.
- Tuccillo JJ, Nielsen JP (1967). Creep and sag properties of a porcelain-gold alloy. *J Dent Mater* 3:579-583.
- Udoh K, Hisatsune K, Yasuda K, Otha M (1984). Isothermal age-hardening behavior in commercial dental gold alloys containing palladium. *Dent Mater J* 3:253-261.
- Vermilyea SG, Cai Z, Brantley W, Mitchell JC (1996). Metallurgical structure and microhardness of four new palladium-based alloys. *J Prosthodont* 5:288-294.
- Villars P, Calvert LD (1985). Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phase. 1st ed. Metals park:American society for metals; p. 3017.
- Yu YJ, Seol HJ, Cho MH, Kim HI, Kwon YH (2016). Hardening by cooling rate control and post-firing heat treatment in Pd-Ag-Sn alloy for bonding porcelain. *Dent Mater J* 35:309-315.