



# 금속 세라믹용 Pd-Cu-Ga-Zn계 합금의 모의 소성 시 냉각 속도가 석출 경화에 미치는 영향

김민정, 신혜정, 권용훈, 김형일, 설효정\*

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 BK21플러스 사업단

## Effect of cooling rate on precipitation hardening of a Pd-Cu-Ga-Zn metal-ceramic alloy during porcelain firing simulation

Min-Jung Kim, Hye-Jeong Shin, Yong-Hoon Kwon, Hyung-Il Kim, Hyo-Joung Seol

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

The effect of cooling rate on precipitation hardening of a Pd-Cu-Ga-Zn metal-ceramic alloy during porcelain firing simulation was investigated and the following results were obtained. When the cooling rate was fast (Stage 0), the hardness of the alloy increased at each firing step and the high hardness value was maintained. When the cooling rate was slow (Stage 3), the hardness was the highest at the first stage of the firing, but the final hardness of the alloy after complete firing was lower. The increase in hardness of the specimens cooled at the cooling rate of Stage 0 after each firing step was caused by precipitation hardening. The decrease in hardness of the specimens cooled at the cooling rate of Stage 3 after each firing step was attributed to the coarsening of the spot-like precipitates formed in the matrix and plate-like precipitates. The matrix and the plate-like precipitates were composed of the Pd<sub>2</sub>(Cu,Ga,Zn) phase of CsCl-type, and the particle-like structure was composed of the Pd-rich  $\alpha$ -phase of face-centered cubic structure. Through the porcelain firing process, Cu, Ga, and Zn, which were dissolved in Pd-rich  $\alpha$  particles, precipitated with Pd, resulting in the phase separation of the Pd-rich  $\alpha$  particles into the Pd-rich  $\alpha'$  particles and  $\beta'$  precipitates composed of Pd<sub>2</sub>(Cu,Ga,Zn). These results suggested that the durability of the final prosthesis made of the Pd-Cu-Ga-Zn alloy can be improved when the cooling rate is fast during porcelain firing simulation.

*Key words* : Porcelain firing simulation, Pd-Cu-Ga-Zn alloy, Precipitation hardening, Cooling rate

### 서론

치과 금속-세라믹용 합금은 도재 상부 구조물의 내구성을 향상시키기 위해 하부 구조물로 사용된다. 금(Au)을 함유하지 않는 Pd계 금속-세라믹용 합금은 Au-Pt계 및 Pd-Au계 합금에 대한 대용합금으로 사용되며, 그 중 대표적인 금속-세라믹용 합금으로 Pd-Ag계 합금이 사용되고 있다. Pd-Ag계 합금은 탄성률과 처짐 저항(sag resistance)이 높으며, 납착도 쉽고, 내식성이 우수하다(O'Brien, 2002; Roberts 등, 2009). 하

\* Correspondence: 설효정 (ORCID ID: 0000-0002-6177-2616)  
 Department of Dental materials, Institute of Translational Dental Sciences, School of Dentistry, Pusan National University, 49 Busandaehak-ro, Yangsan-si, Gyeongsangnam-do, 50612, South Korea  
 Tel: +82-51-510-8229, Fax: +82-51-510-8228  
 E-mail: seol222@pusan.ac.kr

Received: Jun, 20, 2017; Revised: Jul, 18, 2017; Accepted: Jul, 19, 2017

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

지만 주성분인 은(Ag)이 쉽게 황화 되어 황화은(Ag<sub>2</sub>S)의 피막을 만들어 표면이 검게 변색하고, 도재 소성 시 합금 표면에 산화물을 생성하여 도재를 변색시키는 문제점이 있다. 이러한 문제점 때문에 은(Ag)이 함유되어 있지 않은 Pd계 합금의 개발이 요구되었으며, 은이 없는(silver-free) Pd-Cu계 합금이 사용되게 되었다(O'Brien, 2002; Powers와 Sakaguchi, 2006).

주조 상태에서의 경도는 Pd계 금속-세라믹용 합금이 Au-Pt계 금속-세라믹용 합금 보다 상대적으로 높다(Liu와 Wang, 2007; Fischer와 Fleetwood, 2000; Li 등, 2010). 그러나 도재 용착을 위한 소성 과정에서 Pd계 금속-세라믹용 합금으로 이루어진 금속 하부 구조물에 경도 저하가 발생하는 경우가 있다(Guo 등, 2003; Li 등, 2010). 금속-세라믹용 수복물에서 하부 구조물 제작에 사용되는 합금 중 하나인 Pd-Cu-Ga-Zn계 합금은 비교적 최근에 개발된 합금인 이유로 인해 도재 용착을 위한 소성 과정을 거치면서 합금에서 일어날 수 있는 경도 변화가 아직 밝혀지지 않았다. 그러나 이와 조성이 유사한 Pd-Cu-Ga-In-Au계 금속-세라믹용 합금의 경우 모의 소성 과정에서 경도가 하강한 것으로 밝혀져 있다(Shin 등, 2015a). 따라서 Pd-Cu-Ga-Zn계 합금 또한 소성 과정 중에 합금의 연화가 일어날 것으로 예상되었다. 금속-세라믹용 합금을 사용한 최종 보철물의 내구성을 높이기 위해 다양한 연구가 이루어져 왔다. 50.37Pd-30.61Au-9.92In-6.09Ag-2.88Ga-0.13Ru (at.%)인 금속-세라믹용 합금의 모의 소성에 따른 경도 변화에 관한 연구에서 도재를 소성하기 전에 용체화처리(1,000°C 부근에서 합금을 가열 한 후 급랭)를 수행하는 것이 소성 과정에서 합금이 연화되는 문제를 해결하는데 효과적이라고 보고 하였다(Jeon 등, 2014). 또한, 조성이 47.19Pd-35.01Au-12.29Zn-2.8In-2.71Sn (at.%)인 금속-세라믹용 합금의 모의 소성에 따른 경도 변화에 관한 연구에서는 소성 전 용체화처리를 도입하여 합금의 경도를 낮춘 결과 최종 경도가 향상되었다(Shin 등, 2015b). 조성이 68.61Au-15.42Pd-8.95Pt-2.61In-1.96Ag-0.83Sn, Cu-0.54Fe-0.25Ir (at.%)인 금속-세라믹용 합금에서는 용체화처리로 인하여 경도가 낮아졌으나 소성 과정 동안 높은 경도를 유지하였다(Kim 등, 2014). 조성이 71.24Pd-11.82Cu-9.05Ga-6.98In-0.92Au (at.%)인 금속-세라믹용 합금의 모의 소성에 따른 경도 변화에 관한 연구에서는 용체화처리 대신에 소성의 첫 단계에서 급랭하여 합금의 경도를 낮춘

결과 최종 경도가 향상되어 합금의 산화처리 효과와 경화 효과를 동시에 얻었다고 보고하였다(Shin 등, 2015a). 그러나 이러한 방법들은 용체화처리나 산화처리 후 급랭을 시켜야 하는 번거로움이 있으므로 본 연구에서는 용체화처리나 산화처리 후 급랭을 시키지 않고 도재 소성 시 냉각 속도를 빠르게 조절하는 것으로 합금의 경화 효과를 얻고자 하였다. 즉 산화처리 후 급랭하는 대신에 빠른 냉각 속도로 냉각시키는 방법으로 합금의 적절한 연화를 유도함으로써 모의 소성 과정에서 합금이 효과적으로 경화되는지를 관찰하고자 하였다. 이를 확인하기 위해 Pd-Cu-Ga-Zn계 합금을 사용하여 모의 소성 후 매 단계마다 빠른 냉각 속도와 느린 냉각 속도로 냉각하여 모의 소성에 따른 합금의 경도 변화를 비교하고 이에 따른 미세 구조 및 결정 구조의 변화 등을 관찰하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 실험합금(Specimen alloy)

이 연구에서 사용된 합금은 치과 금속-세라믹용 보철물 제작을 위한 Pd-Cu-Ga-Zn계 합금(Silfree79, Research, USA)이다. 제조사에 따른 합금의 용융 범위는 1,160-1,250°C이며 주조 온도는 1,375°C이다. Table 1은 합금의 조성을 나열한 것이다. 원자비는 제조사에 의해 제공된 중량비(wt.%)로부터 계산되었다. 관상의 시편(10×10×0.5 mm<sup>3</sup>)을 주조하기 위해 인산염계 매몰재(Galaxy, Talladium Inc, USA)가 사용되었고, 합금은 산소-가스 토치로 용융시켜 원심주조기(Centrifugal casting machine, Osung, South Korea)를 사용하여 주조하였다. 주조된 시편은 실온까지 서냉(bench cooling)시키고 30분 동안 초음파 세척기(Bransonic, Branson, USA)로 세척하였다.

### 2. 모의 소성(Porcelain firing simulation)

주조된 시편은 Table 2의 단계에 따라 모의 소성되었다. 먼저, 도재 소성로(Multimat 2 torch, Dentsply, Germany)에서 550°C를 시작 온도로 하여 1,010°C까지 분당 70°C씩 상승시켜 5분 동안 산화처리를 시행한 후 시편을 다양한 냉각 속도로 냉각시켜 합금의 경화에 가장 효과적인 냉각 속도를 알

아보았다. Table 3에 나타낸 바와 같이 냉각 속도는 4단계 (Stage 0, Stage 1, Stage 2, Stage 3)로 나누었다. 그 후 Table 2의 나머지 소성 단계를 시행하였다.

### 3. 미세경도 시험(Microhardness test)

모의 소성 시편에 대해 미소 경도계(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 경도 값으로 나타내었다.

### 4. 전계방출 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)

모의 소성에 따른 시편의 미세 구조 변화를 관찰하기 위해

전계방출 주사전자현미경(JSM-6700F, Jeol, Japan)을 사용하였다. 최종 모의 소성된 시편의 표면을 미세연마기로 경면 연마한 후 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 전계방출 주사전자현미경을 사용하여 가속 전압 15 kV의 조건으로 시편을 관찰하였다.

### 5. X-선 회절 분석(X-ray diffraction analysis, XRD)

모의 소성에 따른 시편의 결정 구조를 분석하기 위해 판상의 시편을 X-선 회절 장치(XPERT-PRO, Philips, Netherlands)를 사용하여 X-선 회절 실험을 하였다. 측정 조건은 관전압 30 kV, 관전류 40 mA, Ni 필터를 통과한 Cu K $\alpha$  선을 사용하였다. 주사 속도는 1° (2 $\theta$  /min)이다.

**Table 1.** Chemical composition of the specimen

composition	Pd	Cu	Ga	Zn	In	Ru	Ag
wt. %	79.0	8.0	4.9	4.5	3.0	0.4	0.2
at. %	71.4	12.1	6.8	6.6	2.5	0.4	0.2

**Table 2.** Simulated porcelain-firing cycles

Firing cycles	Predrying (min)	Heat rate (°C/min)	Start temp.(°C)	Final temp.(°C)	Hold time(min)	Vacuum time(min)	Vacuum level
Oxidation	0	70	550	1,010	5	0	0
Wash	2	70	550	960	1	06:51	70
Opaque	2	70	550	930	1	06:26	70
Main bake	4	70	550	920	1	06:17	70
Correction	4	70	550	910	1	06:09	70
Glaze	0	70	550	900	0	0	0

**Table 3.** Cooling rate during simulated firing

Cooling rate	Stage 0	Stage 1	Stage 2	Stage 3
Condition	Firing chamber moves immediately to upper end position	Firing chamber open about 70 mm	Firing chamber open about 50 mm	Firing chamber remains closed

## 6. 에너지 분산형 X-선 분광 분석(Energy dispersive spectrometry, EDS)

모의 소성에 따른 원소분포의 변화를 알아보기 위해 에너지 분산형 X-선 분광 분석기(INCA x-sight, Oxford Instruments Ltd., UK)를 사용하여 가속 전압 15 kV의 조건으로 시편을 분석하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 모의 소성에 따른 경도 변화에 미치는 냉각 속도의 영향

본 실험에 사용된 합금의 소성 후 냉각 속도에 따른 경도 변화를 알아보기 위해 도재 소성로에서 산화처리 단계(550℃를 시작 온도로 하여 1,010℃까지 분당 70℃씩 승온)로 소성한 후 냉각 속도를 달리하여 550℃까지 냉각하였고, 그 후 실온까지 벤치 냉각하였다.

냉각 속도는 4단계로 구분하였으며, 각각의 단계는 냉각 속도가 빠른 순으로 Stage 0, Stage 1, Stage 2, Stage 3으로 구분하였다. 주조된 시편(as-cast)의 경도는 277.66(±4.34) HV이었다. 이를 산화처리 후 Stage 0의 냉각 속도에서 냉각한 결과 경도가 267.32(±1.80) HV로 가장 낮게 나타났다. Stage 0보다 냉각 속도가 느릴수록 경도 값이 상승하여 Stage 3에서는 279.86(±1.59) HV로 각 냉각 단계 중 가장 높은 경도 값을 나타내었다(Fig. 1). 이상의 결과로부터 산화처리 후 냉각 속도에 따라서 경도의 차이가 크게 나타났으며 상대적으로 느린 냉각 속도(Stage 3)가 산화처리 후 합금의 경화에 효과적인 것으로 나타났다. 그러나 소성 과정은 여러 단계의 열처리와 냉각 과정을 거치게 되므로 소성의 첫 단계인 산화처리 단계에서 얻어진 경도로 합금의 최종 경도를 예측할 수는 없다. 조성이 71.24Pd-11.82Cu-9.05Ga-6.98In-0.92Au (at.%)인 금속-세라믹용 합금에 관한 연구에서 소성의 첫 단계에서 급랭하여 합금의 경도를 낮춘 결과 최종 경도가 향상되는 결과를 얻었다(Shin 등, 2015a). 또한, 조성이 47.19Pd-35.01Au-12.29Zn-2.8In-2.71Sn (at.%)인 금속-세라믹용 합금의 모의 소성에 따른 경도 변화에 관한 연구에서는 소성 전 용체화처

리를 도입하여 합금의 경도를 낮춘 결과 최종 경도가 향상되는 결과를 얻었다(Shin 등, 2015b). 이러한 결과로부터 본 연구에서도 소성의 첫 단계에서 가장 낮은 경도가 얻어진 냉각 속도인 Stage 0으로 모의 소성을 시행하면 합금의 경화에 가장 효과적이었던 냉각 속도인 Stage 3으로 모의 소성한 것보다 더 높은 경도를 나타낼 것으로 예측되었다. 이를 확인하기 위해 본 연구에서는 모의 소성 후 매 단계마다 Stage 0 혹은 Stage 3으로 냉각하여 합금의 경도 변화를 비교하였다. Figure 1은 각 모의 소성 단계에서의 합금의 경도 변화를 나타낸다. 주조 후 산화처리 단계에서 Stage 0으로 냉각한 시편의 경도는 267.32(±1.80) HV로 주조된 시편에 비해 감소했으나, 나머지 소성 과정을 거치면서 경도가 서서히 증가하여 Correction 단계에서 최고치인 288.78(±3.32) HV를 나타내었다. 최종 소성 단계인 글레이즈 단계에서는 경도 값이 조금 하강하여 286.36(±2.13) HV를 나타내었다. 반면에 주조한 시편을 산화처리 후 Stage 3으로 냉각한 시편의 경도는 279.86(±2.27) HV로 최고의 경화 효과를 나타냈지만 최종 소성 단계인 글레이즈 단계에서는 경도 값이 272.10(±4.01) HV로 낮아졌다. 이로부터 냉각 속도가 빠른 경우 매 소성 단계에서 경도가 상승되었고 최종 경도 값이 높게 유지되었으며 냉각 속도가 느린 경우 소성 첫 단계에서는 경도가 가장 높았지만, 합금의 최종 경도는 더 낮아지는 것을 확인하였다.

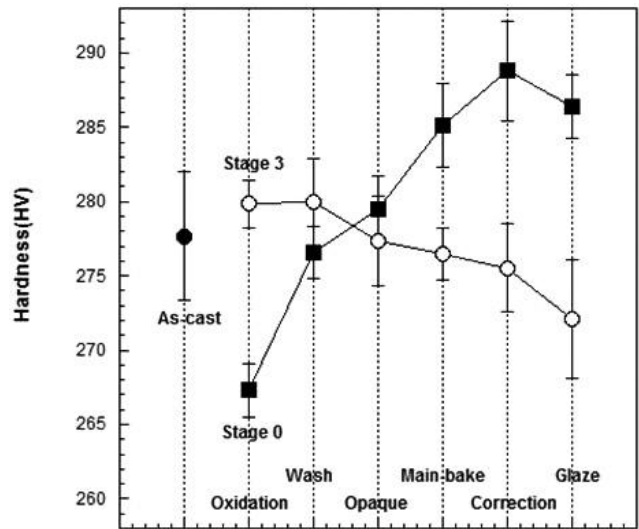
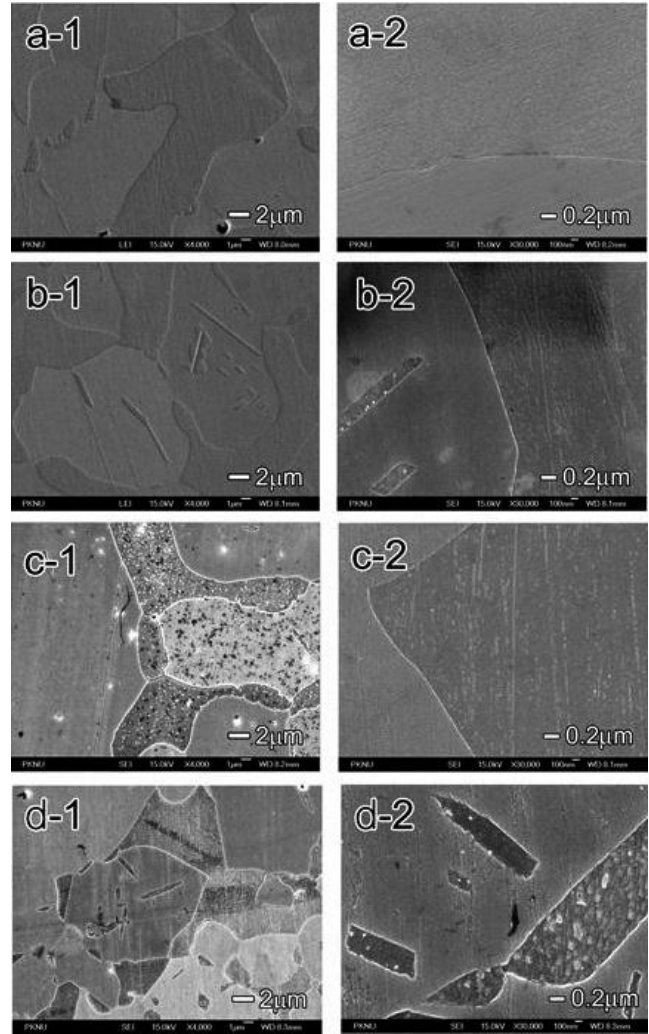


Figure 1. Hardness change with simulated complete firing cycle.

## 2. 모의 소성에 따른 미세 구조의 변화

Figure 2는 주조 후 산화처리 단계에서 Stage 0으로 냉각한 시편(a), Stage 0의 냉각 속도로 글레이즈 단계까지 최종 모의 소성한 시편(b), 주조 후 산화처리 단계에서 Stage 3으로 냉각한 시편(c), Stage 3의 냉각 속도로 글레이즈 단계까지 최종 모의 소성한 시편(d)의 4,000배(1), 30,000배(2)의 전계방출 주사전자현미경 사진이다. 주조 후 산화처리 단계에서 Stage 0으로 냉각한 시편(a)에서는 기지로 둘러싸인 입자형 구조를 나타내었다. Stage 0의 냉각 속도로 글레이즈 단계까지 최종 모의 소성한 시편(b)에서는 기지에 미세한 점 모양의 석출물이 나타났다. 그리고 입자형 구조의 내부에서 길쭉한 판상형 석출물이 생성되었고 판상형 석출물 내부에는 미세한 점 모양의 석출물이 생성되었다. 석출은 시효경화기구 중 하나로 석출물과 인접한 조직 사이의 격자 상수의 차이로 인해 계면에서 뒤틀림이 일어나 합금에 내부 응력이 형성되어 경도를 상승시킨다(Hirabayashi와 Weissmann, 1962; Tanaka 등, 1988; Hisatsune 등, 1990; Seol 등, 2002; Kim 등, 2015). 따라서 주조 후 산화처리 단계에서 Stage 0으로 냉각한 시편이 소성 과정 동안 경도가 상승한 원인은 석출 경화 현상임을 알 수 있었다.

산화처리 후 Stage 3의 냉각 속도로 냉각한 시편(c)에서는 Stage 0의 냉각 속도로 글레이즈 단계까지 최종 모의 소성한 시편(b)에 비해 기지에 생성된 미세한 점 모양의 석출물이 더 굵었으며 입자형 구조 내부에는 판상형 석출물의 생성은 관찰되지 않았다. Stage 3의 냉각 속도로 글레이즈 단계까지 최종 모의 소성한 시편(d)에서는 입자형 구조의 내부에 길쭉한 판상형 석출물이 관찰되었고 판상형 석출물 내부에는 기지에서와 같이 점 모양의 석출물이 생성되어 Stage 0의 냉각 속도로 글레이즈 단계까지 최종 모의 소성한 시편(b)과 유사한 모양을 나타내었다. 그러나 시편(b)보다 기지 및 판상형 석출물 내부에 생성된 점 모양의 석출물이 더욱 조대화 되어 있었다. 미세 구조의 조대화는 기지와 계면을 줄여 격자 뒤틀림에 의한 내부응력을 해소하여 경도를 감소시키는 원인이 된다(Ohta 등, 1975; Jeon 등, 2008; Yu 등, 2008; Cho 등, 2011). 따라서 산화처리 후 Stage 3의 냉각 속도로 냉각한 시편이 소성 과정 동안 경도가 하강한 원인은 기지와 판상형



**Figure 2.** FE-SEM micrographs of  $\times 4,000$ (1),  $\times 30,000$ (2): Cooled at stage 0 after oxidation(a), Cooled at stage 0 after complete firing simulation(b), Cooled at stage 3 after oxidation(c), Cooled at stage 3 after complete firing simulation(d).

석출물 내부에 생성된 점 모양의 석출물의 조대화에 기인하였다.

## 3. 모의 소성에 따른 결정 구조의 변화

모의 소성에 따른 결정 구조의 변화를 알아보기 위해 X선 회절 분석을 시행하였다. Figure 3은 주조 후 산화처리 단계에서 Stage 0으로 냉각한 시편(a)과 Stage 0의 냉각 속도로 글레이즈 단계까지 최종 모의 소성한 시편(b)의 X선 회절 분석

실험 결과이다. 주조 후 산화처리 단계에서 Stage 0으로 냉각한 시편(a)에서는 격자상수  $a_{200}=3.859\text{\AA}$ 인 면심입방(face-centered cubic, f.c.c.) 구조의  $\alpha$  상과 격자상수  $a_{200}=3.041\text{\AA}$ 인 CsCl 구조의  $\beta$  상으로 이루어져 있었다. 이를 Stage 0의 냉각 속도로 글레이즈 단계까지 최종 모의 소성함에 따라  $\alpha$  모상보다 격자상수가 더 커진  $a_{200}=3.863\text{\AA}$ 인  $\alpha'$  상과  $\beta$  모상보다 격자 상수가 더 작아진  $a_{110}=3.032\text{\AA}$ 인  $\beta'$  상으로 상전이가 진행되고 있었다.

산화처리 단계에서 Stage 0으로 냉각한 시편을 글레이즈 단계까지 최종 모의 소성함에 따른 각각의 미세 구조에서의 성분 원소의 함량 변화를 알아보기 위해 에너지 분산형 X선 분광 분석 실험을 시행하였다(Figure 4, Table 4). 주조 후 산화처리 단계에서 Stage 0으로 냉각한 시편(Stage 0-Oxidation)과 Stage 0의 냉각 속도로 글레이즈 단계까지 최종 모의 소성한 시편(Stage 0-Glaze)은 비슷한 원소 분포를 보였다. 두 시편에서 기지(M)는 상대적으로 Pd의 함량이 낮았고 Cu, Ga, Zn의 함량이 높았다. 입자형 구조(P)의 원소 분포는 기지와는 상반되게 Pd의 함량이 높으며 Cu, Ga, Zn의 함량이 낮았다. Stage 0의 냉각 속도로 글레이즈 단계까지 최종 모의 소성한 시편에서 관찰된 판상형 석출물(Ppt)의 원소 분포는 상대적으로 Pd 함량이 낮으며 Cu, Ga 및 Zn의 함량이 높아 기지에서 원소 분포와 일치하였다.

이러한 결과를 X-회절 분석 결과(Fig. 3)와 함께 고찰하면

모의 소성이 완료된 시편에서 얻어진 기지와 길쭉한 판상형 석출물은 Pd, Cu, Ga, Zn-rich이며 격자 상수가  $3.032\text{\AA}$ 인 CsCl 구조의  $\beta'$  상으로 상전이가 진행되고 있었다. 문헌상에 보고된 CsCl-type의  $\text{Pd}_2\text{Zn}$  상의 격자 상수는  $3.055\text{\AA}$  (Villars와 Calvert, 1985)로서, 본 실험에서 얻어진  $\beta'$  상의

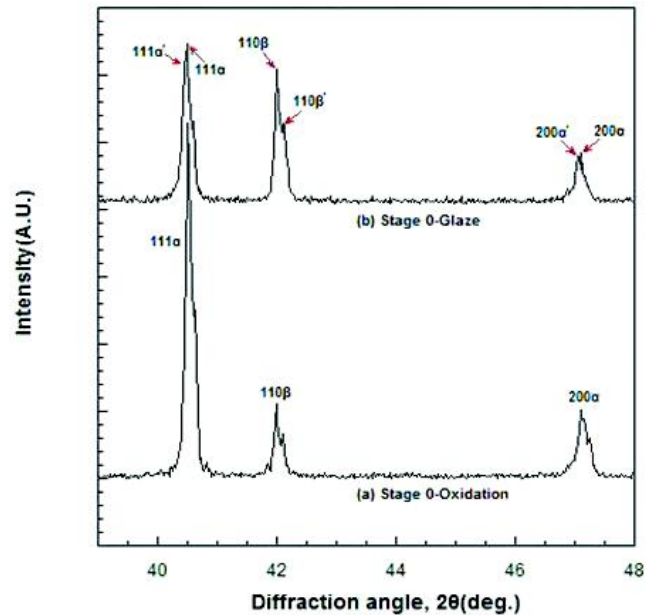


Figure 3. Change of XRD patterns by firing simulation: Cooled at stage 0 after oxidation(a), Cooled at stage 0 after complete firing simulation(b).

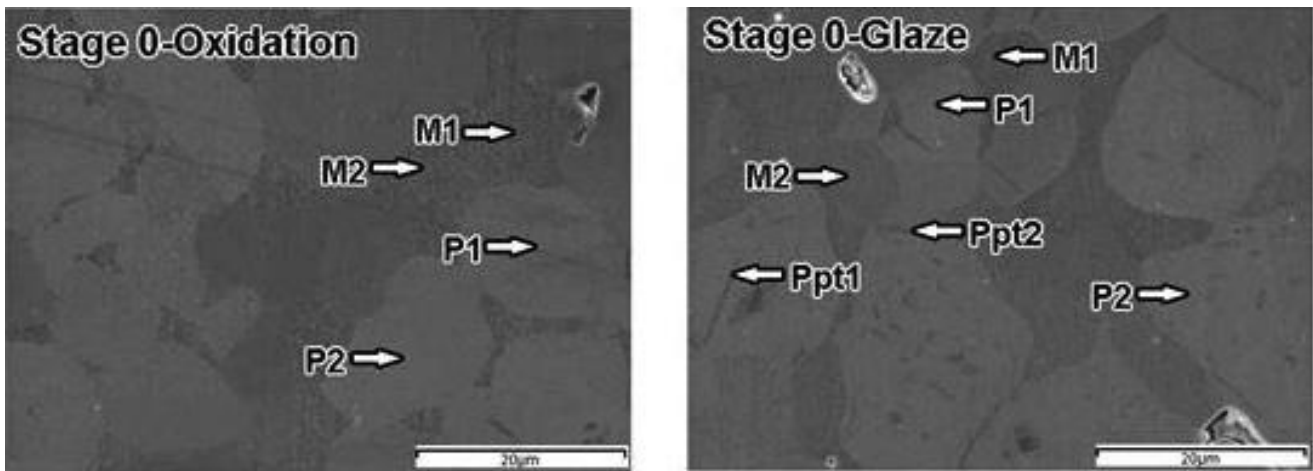


Figure 4. Element distribution in the specimen cooled at stage 0 after oxidation(Stage 0-Oxidation) and specimen cooled at stage 0 after complete firing simulation(Stage 0-Glaze) by EDS analysis (M: Matrix, P: Particle, Ppt: Precipitate).

**Table 4.** EDS analysis of complete firing simulated specimen

Specimen	Region (at.%)	Pd	Ag	Cu	Ga	Zn	In	Ru	
Stage 0-Oxidation	Matrix	1	62.97	0	16.79	9.23	9.76	1.25	0
		2	62.49	0	17.33	9.68	8.23	2.28	0
	Particle	1	71.59	0	12.84	6.28	6.98	2.32	0
		2	72.31	0	12.36	5.35	7.25	2.72	0
Stage 0-Glaze	Matrix	1	64.20	0	16.01	9.45	8.77	1.57	0
		2	64.12	0	16.64	8.89	8.45	1.91	0
	Particle	1	73.32	0	11.72	6.09	6.37	2.50	0
		2	72.81	0	12.78	6.49	5.33	2.58	0
	Precipitate	1	63.97	0	17.25	7.54	9.20	2.04	0
		2	65.28	0	17.73	8.59	8.40	0	0

격자 상수에 매우 가까운 것으로 나타났다. Figure 4와 Table 4의 에너지 분산형 X-선 분광 분석 실험 결과, 기지와 판상형 석출물에서 원자 직경이 서로 유사한 Zn, Cu와 Ga의 조성의 합이 Pd의 절반에 가까운 사실을 고려하면 기지와 판상형 석출물은 CsCl-type의 Pd<sub>2</sub>(Cu,Ga,Zn) 상인 것으로 생각되었다. 그리고 입자형 구조는 Cu, Ga, Zn 등을 고용한 면심입방 (face-centered cubic, f.c.c.) 구조의 Pd-rich  $\alpha$  상이었다. 이 상으로부터 1,010°C에서 산화(oxidation)처리한 시편을 더 낮은 온도에서 여러 단계로 소성함에 따라 Pd-rich  $\alpha$  상으로 이루어진 입자에 고용되어 있던 Cu, Ga, Zn이 Pd와 함께 석출되어  $\alpha'$  입자와  $\beta'$  석출 상으로 상 분리가 진행되었다. 이러한 석출에 의해 기지 내부에 격자변형이 증가하면 합금의 경도 상승에 크게 기여한다는 사실은 치과용 합금에 관한 다양한 연구들에서 보고되었다(Yasuda 등, 1983; Lee 등, 2004; Yu 등, 2008). 이상으로부터 Pd-Cu-Ga-Zn계 합금은 소성 시 냉각 속도가 빠른 경우 매 소성 단계별 경도가 상승하는 양상을 보였고 최종 경도 값을 높게 유지함으로써 최종 보철물의 내구성을 향상시킬 수 있다고 판단되었다.

## 결론

금속세라믹용 Pd-Cu-Ga-Zn계 합금의 모의 소성 시 냉각 속도가 석출 경화에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 냉각 속도가 빠른 경우 매 소성 단계에서 경도가 상승되었고 최종 경도 값이 높게 유지되었으며 냉각 속도가 느린 경우에는 소성 첫 단계에서는 경도가 가장 높았지만, 합금의 최종 경도는 더 낮아졌다.
2. 주조 후 산화처리 단계에서 Stage 0으로 냉각한 시편이 소성 과정 동안 경도가 상승한 원인은 석출 경화에 기인하였다.
3. 산화처리 후 Stage 3의 냉각 속도로 냉각한 시편이 소성 과정 동안 경도가 하강한 원인은 기지와 판상형 석출물 내부에 생성된 점 모양의 석출물의 조대화에 기인하였다.

이상으로부터 Pd-Cu-Ga-Zn계 합금은 모의 소성 시 냉각 속도를 빠르게 함으로써 최종 보철물의 내구성을 향상시킬 수 있다고 생각되었다.

## 참고문헌

- Cho SY, Lee GY, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2011). Age-hardening characteristic of a Cu-free Ag-Pd alloy containing high In. *Kor J Dent Mater* 38:91-100.
- 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, Mills MJ (2003). Transmission electron microscopic investigation of a Pd-Ag-In-Sn dental alloy. *Biomaterials* 24:1705-1712.
- Hirabayashi M, Weissmann S (1962). Study of CuAu I by transmission electron microscopy. *Acta Metallurgica* 10:25-36.
- Hisatsune K, Hasaka M, Sosrosoedirdjo BI, Udoh K (1990). Age-hardening behavior in a palladium-base dental porcelain-fused alloy. *Mater Charact* 25:177-184.
- 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.
- 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 SM, Jeon BW, Yu YJ, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2014). The effect of cooling rate and firing stage on the hardness and microstructure of the firing simulated Au-Pt-Pd metal-ceramic alloy. *Kor J Dent Mater* 41:139-144.
- Kim SM, Kim HI, Kwon YH, Seol HJ (2015). 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.
- Lee HK, Moon HM, Seol HJ, Lee JE, Kim HI (2004). Age hardening by dendrite growth in a low-gold dental casting alloy. *Biomaterials* 25:3869-3875.
- Li D, Baba N, Brantley WA, Alapati SB, Heshmati RH, Daehn GS (2010). Study of Pd-Ag dental alloys: examination of effect of casting porosity on fatigue behaviour and microstructural analysis. *J Mater Sci: Mater Med* 21:2723-2731.
- Liu WB, Wang JN (2007). Strengthening of a Pd-free high gold dental alloy for porcelain bonding by a pre-firing heat treatment. *Dent Mater* 23:1136-1141.
- O'Brien WJ (2002). Dental materials and their selection, 3rd ed. Chicago: Quintessence Pub. Co.; pp. 358-360.
- 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* 16:144-149.
- Powers JM, Sakaguchi RL (2006). Craig's restorative dental materials, 12th ed. St. Louis: Elsevier; pp. 363-364.
- Roberts HW, Berzins DW, Moore BK, Charlton DG (2009). Metal-ceramic alloys in dentistry: a review. *J Prosthodont* 18:188-194.
- Seol HJ, Shiraishi T, Tanaka Y, Miura E, Hisatsune K (2002). Effects of Zn addition to AuCu on age-hardening behaviors at intraoral temperature. *J Mater Sci: Mater Med* 13:237-241.
- Shin HJ, Yu YJ, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2015a). Effect of cooling rate after oxidation on hardness changes by firing simulation of Pd-Cu-Ga-In metal-ceramic alloy. *Kor J Dent Mater* 42:207-215.
- Shin HJ, Yu YJ, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2015b). Effect of softening-heat treatment on hardness change of an Au-Pd-Zn-In-Sn metal-ceramic alloy during porcelain firing simulation. *Kor J Dent Mater* 42:345-352.
- Tanaka Y, Udoh K, Hisatsune K, Yasuda K (1988). Early stage of ordering in stoichiometric AuCu alloy. *Materials Transactions, JIM* 39:87-94.
- Villars P, Calvert LD (1985). Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. Metals



Park: American Society for Metals; p. 3017.  
Yasuda K, Udoh K, Hisatsune K, Ohta M (1983). Structural changes induced by ageing in commercial dental gold alloys containing palladium. *J Dent Mater* 2:48-58.

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.

# 금속-세라믹용 Pd-Cu-Ga-Zn계 합금의 모의 소성 시 냉각 속도가 석출 경화에 미치는 영향

김민정, 신혜정, 권용훈, 김형일, 설효정\*

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 BK21 플러스 사업단

금속-세라믹용 수복물에서 하부 구조물 제작에 사용되는 합금 중 하나인 Pd-Cu-Ga-Zn계 합금은 비교적 최근에 개발된 합금인 이유로 인해 도재 용착을 위한 소성 과정을 거치면서 합금에서 일어날 수 있는 경도 변화가 아직 밝혀지지 않았다. 그러나 이와 조성이 유사한 Pd-Cu-Ga-In-Au계 금속-세라믹용 합금의 경우 모의 소성 과정에서 경도가 하강한 것으로 밝혀져 있다. 따라서 Pd-Cu-Ga-Zn계 합금 또한 소성 과정 중에 합금의 연화가 일어날 것으로 예상되었으며 금속-세라믹용 Pd-Cu-Ga-Zn계 합금의 모의 소성 시 냉각 속도가 석출 경화에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 냉각 속도가 빠른 경우(Stage 0) 매 소성 단계에서 합금의 경도가 상승하였고, 최종 경도 값도 높게 유지되었다. 냉각 속도가 느린 경우(Stage 3) 소성 첫 단계에서는 경도가 가장 높았지만, 소성 완료 후 합금의 최종 경도는 더 낮아졌다. 매 소성 단계에서 Stage 0으로 냉각한 시편에서 소성 과정 동안 경도가 상승한 원인은 석출 경화에 기인하였다. 주조 후 매 소성 단계에서 Stage 3의 냉각 속도로 냉각한 시편에서 소성 과정 동안 경도가 하강한 원인은 기지와 판상형 석출물 내부에 생성된 점 모양의 석출물의 조대화에 기인하였다. 기지와 판상형 석출물은 CsCl-type의  $Pd_2(Cu,Ga,Zn)$  상이며, 입자형 구조는 Cu, Ga, Zn을 고용한 면심입방(face-centered cubic) 구조의 Pd-rich  $\alpha$  상이었다. 1,010°C에서 산화처리 한 시편을 더 낮은 온도에서 여러 단계로 소성함에 따라 Pd-rich  $\alpha$  상으로 이루어진 입자에 고용되어 있던 Cu, Ga, Zn이 Pd와 함께 석출되어 Pd-rich  $\alpha'$  입자와  $Pd_2(Cu,Ga,Zn)$ 으로 이루어진  $\beta'$  석출 상으로 상 분리가 진행되었다. 이상으로부터 Pd-Cu-Ga-Zn계 합금은 모의 소성 시 냉각 속도를 빠르게 함으로써 최종 보철물의 내구성을 향상시킬 수 있다고 생각되었다.

**색인 단어 :** 모의 소성, Pd-Cu-Ga-Zn 합금, 석출 경화, 냉각 속도