



다목적용 Ag-Pd-Zn-In-Sn계 합금의 모의소성 시 냉각속도의 조절이 소성 및 후열처리에 따른 경도변화에 미치는 영향

신혜정, 김민정, 권용훈, 김형일, 설효정*

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 BK21플러스 사업단

Effect of cooling rate control on the change in hardness of the multi-purpose Ag-Pd-Zn-In-Sn alloy during porcelain firing simulation and post-firing heat treatment

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

Department of Dental materials and BK21 PLUS Project, School of Dentistry, Pusan National University, 49 Busandaehak-ro, Yangsan-si, Gyeongsangnam-do, 50612, South Korea

In this study, the effect of cooling rate control on the change in hardness of the multi-purpose Ag-Pd-Zn-In-Sn alloy during porcelain firing simulation and post-firing heat treatment was investigated, and the following results were obtained. Softening of the multi-purpose Ag-Pd-Zn-In-Sn alloy during porcelain firing simulation was suppressed by controlling the cooling rate. When the cooling rate was adjusted to stage 0(firing chamber moves immediately to upper end position), the alloy was softened during porcelain firing simulation, and the hardness was greatly increased by the additional post-firing heat treatment. When the cooling rate was adjusted to stage 3(firing chamber remains closed), the alloy was not softened even after porcelain firing simulation, and the hardness was apparently lowered by the additional post-firing heat treatment. The apparent increase in hardness in the post-firing heat treated alloy after porcelain firing simulation at cooling rate of stage 0 attributed to the active precipitation. The apparent decrease in hardness in the post-firing heat treated alloy after porcelain firing simulation at cooling rate of stage 3 attributed to the fact that the precipitates were solutionized into the matrix by the post-firing heat treatment.

Key words : Multi-purpose Ag-Pd-Zn-In-Sn alloy, porcelain firing simulation, cooling rate, post-firing heat treatment

서론

치과주조용 귀금속합금은 구강 내에서 높은 화학적 안정성

과 우수한 기계적 성질을 가진 장점으로 인해 오래 전부터 사용되어 왔다. 근래에는 금관 및 계속가공의치용과 금속세라믹용으로 동시에 사용 가능한 다목적용 귀금속합금이 개발되었다. 치과용 귀금속합금으로서의 Ag-Pd계 합금은 1930년대 소개된 이후, 1974년 실용화되기 시작했으며(Huget와 Civjan, 1974), Ag와 Pd는 금 합금의 주요 원소로도 널리 첨가되어 사용되고 있다. Ag-Pd계 합금은 최근 경제적인 이유로 보다 저렴하면서도 치과주조용 금 합금과 유사한 기계적 성질을 가져 대용 합금으로도 많이 사용되고 있다. Ag-Pd계 합금

* Correspondence: Hyo-Joung Seol (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: Oct. 27, 2017; Revised: Nov. 16, 2017; Accepted: Nov. 29, 2017

*이 논문은 2017년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(과제번호 NRF-2017R1D1A1B03030705).

은 금 합금에 비해 경제적이며, 변색과 부식에 대한 안정성도 가지고 있다(Mezger 등, 1989; Bertolotti, 2002). 또한, 조작성, 적합도, 강도, 경도 및 연신율 등의 물리적, 기계적 성질이 우수하고, 석출을 이용한 독특한 시효경화성을 가짐(Lee 등, 2004; Kim 등 2014)과 동시에 높은 용융범위를 나타낼 수 있으므로 다목적용 합금으로도 활용될 수 있다. 다목적용 합금이란 구강환경의 부식되기 쉬운 조건을 고려하여 성분이 다른 금속 보철물 간의 갈바니 부식을 최소화하기 위하여 동일 조성의 금속으로 수복 가능한 합금을 의미하며, 인레이, 금관 및 계속가공의치, 국소의치, 금속세라믹관 등 많은 영역에서 활용되고 있다. Ag-Pd계 합금은 Pd함량이 20 %이상일 경우 초 저온용융세라믹(ultra-low fused ceramic)용으로 사용 가능한 것으로 보고되어 있다(Shinichi 등, 2000).

다목적용 Ag-Pd계 합금은 금관 및 계속가공의치용으로 사용되는 경우 주조 후 적절한 열처리에 의해 합금이 경화되지만, 금속세라믹용으로 사용될 경우 포세린으로 된 상부 구조물의 제작을 위한 소성 과정 동안의 반복된 열처리로 인해 합금이 연화될 수 있다. Vermilyea 등(1996)과 Li 등(2010)은 Pd-Ag계 금속세라믹용 합금을 주조 후 모의소성한 연구에서 합금의 경도가 감소되었다고 보고하였다. 소성에 의해 합금의 경도가 낮아진다면, 최종 보철물의 기계적 성질에 영향을 미쳐 보철물의 파절을 야기할 수 있다. 소성에 따른 합금의 연화를 막기 위해서는 소성 시 냉각속도를 조절하는 것이 효과적일 수 있다. German (1980)은 Au-Pt-Pd계 합금의 소성 후 냉각과정과 경도변화에 따른 보고에서 소성 후 냉각과정에서 합금의 경도가 증가하는 것을 보고했다. 그 외에도 소성 후 후열처리를 시행하는 것이 소성에 의해 연화된 합금의 경도를 다시 상승시키는데 유효한 것으로 보고된 바 있다. Kim 등(2015)은 Pd-Ag-Au계 합금에서 모의소성 후 적당한 온도와 시간에서의 후열처리가 합금의 경도상승에 효과가 있음을 보고하였고, Shin 등(2016)은 Pd-Au-Zn-In-Sn계 합금에서 모의 소성 후 후열처리에 의한 합금의 경도상승 효과를 보고하였다.

본 연구에서는 소성 시 냉각속도를 조절하는 것과 동시에 소성 후 추가적인 후열처리를 시행하는 것이 후열처리를 시행하지 않는 것보다 합금의 경도 상승에 더욱 효과적인지 알아보고자, 다목적용 Ag-Pd-Zn-In-Sn계 합금을 이용하여 소성 시

냉각속도의 조절이 소성 및 후열처리에 따른 합금의 경도변화에 미치는 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

1. 실험 합금(Specimen alloy)

본 실험에서 사용되는 합금은 Ag-Pd-Zn-In-Sn계 다목적용 합금(Type IV)이며(Aurium D40, Research, U.S.A.) 백색 합금이다. 합금의 제조사에 따르면 합금의 용해구간 온도는 1,070°C~1,140°C 이며, 주조온도는 1,250°C이고, 합금의 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of the specimen alloy

Composition	Ag	Pd	Zn	In	Sn	Ir
wt.%	52	39.9	4	2	2	0.1
at.%	50.59	39.34	6.42	1.83	1.77	0.05

2. 열처리(Heat-treatment)

실험 합금을 1,220°C에서 주조하여 산화처리 후 최고의 경화 효과를 나타내는 냉각속도를 확인하기 위해 Table 2의 다양한 냉각속도로 냉각시켰다. 주조 된 시편을 산화처리 후 최고의 경화효과를 나타내는 냉각속도와 가장 경화효과가 낮은 냉각속도를 선정하여 Table 3의 스케줄로 glaze 단계까지 포세린 소성로(Multimat 2 touch, Densply, Konstanz, Germany)를 사용하여 모의소성을 완료하였다. 이후 500°C에서 60분간 후열처리를 시행하였다.

3. 경도 시험(Hardness test)

포세린 소성로에서 열처리 된 각 시편에 대해 미소경도계(MVK-H1, Akashi Co., Tokyo, Japan)를 사용하여 Vickers 경도를 측정하였다. 측정 조건은 300 gf 부하시간 10초이고, 한 시편에 대하여 5개의 압흔을 측정한 후 평균을 구하여 경도 값으로 하였다.

Table 2. Cooling rate during simulated porcelain firing cycles

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

Table 3. Simulated porcelain firing cycles

Firing cycles	Pre-drying (min)	Heat rate (°C/min)	Start temp. (°C)	Final temp. (°C)	Hold time (min)	Vacuum time (min)	Vacuum level (hpa)
Oxidation	0	70	500	800	3	0	0
Wash	2	70	500	790	1	5:09	50
Opaque	2	70	500	780	1	5:00	50
Main bake	4	70	500	770	1	4:51	50
Correction	4	70	500	760	1	4:43	50
Glaze	0	70	500	750	0	3:34	0

4. 전계방출 주사전자현미경 관찰(Field emission scanning electron microscope observation)

포세린 소성로에서 열처리 된 각 시편에 대해 전계방출 주사전자현미경 관찰을 시행하기 위하여 시편의 표면을 미세연마기를 사용하여 차례로 연마하였다. 경면으로 연마된 시편을 10% KCN + 10% (NH)₄S₂O₈으로 된 신선한 부식액으로 표면을 부식시켰다. 부식시킨 판상의 시편을 전계방출 주사전자현미경(JSM-6700F, JEOL, Tokyo, Japan)을 사용하여 가속전압 15 kV의 조건으로 관찰하였다.

5. X선 회절 분석(X-ray diffraction analysis)

포세린 소성로에서 열처리 된 각 시편에 대해 X선 회절 장치(XPERT-PRO, Philips, Almelo, Netherlands)를 사용하여 X선 회절 실험을 시행하였다. 측정 조건은 관전압 40 kV, 관전류 30 mA, 주사속도 1° (2θ/min)이고, Ni필터를 통과한 Cu Kα 선을 사용하였다.

6. 에너지 분산형 X선 분광 분석(Energy dispersive spectrometer analysis)

시편의 성분을 분석하기 위해 전계방출 주사전자현미경 관찰에 사용한 방법으로 시편을 처리하여 에너지 분산형 X선 분광기 (INCA x-sight, Oxford Instruments Ltd., Abingdon, UK)를 사용하여 가속전압 15 kV의 조건에서 시편을 분석하였다.

결 과

1. 소성 시 냉각속도가 소성 및 후열처리에 따른 합금의 경도변화에 미치는 영향

주조 된 시편의 경도는 197.6 HV(±2.34)이었다. 주조된 시편을 산화처리 후 Table 2의 다양한 냉각속도로 냉각한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 산화처리 후 stage 0, stage 1, stage 2로 냉각한 시편의 경도는 서로 유사하게 낮았고, 가장

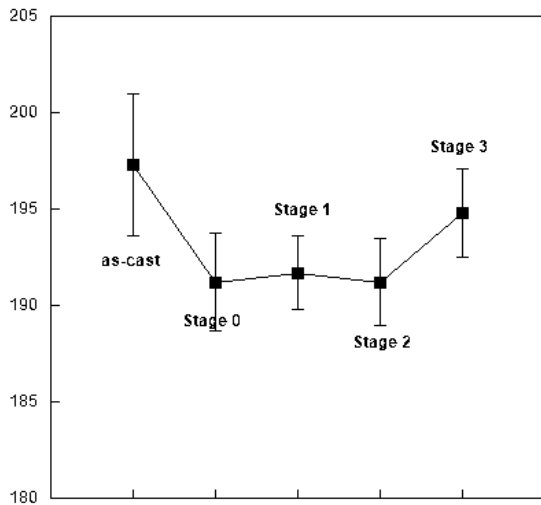


Figure 1. Change in hardness according to the cooling rates after oxidation.

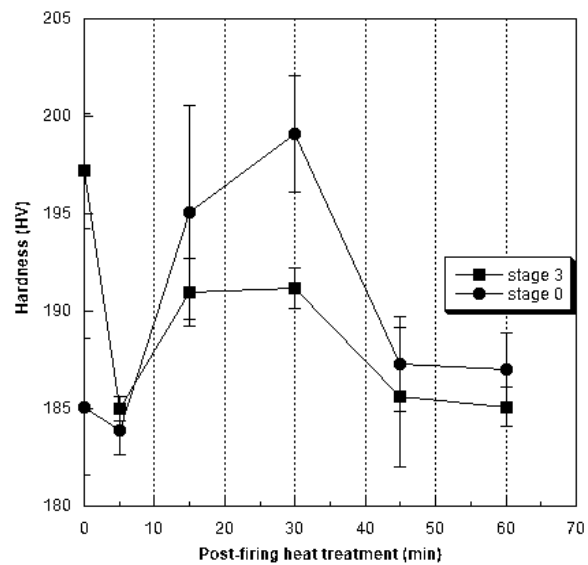


Figure 3. Change in the hardness during post-firing heat treatment at 500°C after simulation complete firing.

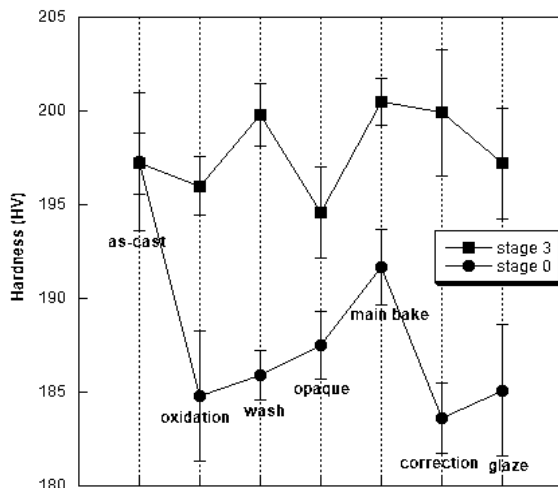


Figure 2. Change in the hardness of the specimens during porcelain firing simulation.

느린 냉각속도인 stage 3의 냉각속도로 냉각한 시편의 경도는 194.8 HV(± 2.29)으로 합금의 경화에 가장 효과적이었다. 따라서, 모의소성 시 각 단계의 냉각속도는 합금의 경화에 가장 효과적인 stage 3과 경화효과가 가장 낮은 냉각속도인 stage 0으로 나누어 시행하고 경도변화를 관찰하여 Figure 2에 나타내었다. Stage 3으로 냉각한 시편은 모의소성과정 동안 경도

의 변화가 크게 나타나지 않았고, 최종 단계까지 주조 시의 높은 경도를 유지하였다. 한편, stage 0으로 냉각한 시편은 산화처리 단계에서 얻어진 낮은 경도가 이후 main bake 단계로 갈수록 조금씩 상승하였으나, 다음 단계인 수정(correction) 단계에서 다시 하강하여 최종 소성단계까지 낮게 유지되었다.

소성 시 냉각속도가 소성 후 후열처리에 따른 경도변화에 미치는 영향을 알아보기 위하여, stage 0과 stage 3으로 각각 최종 모의소성한 시편을 500°C에서 60분간 후열처리를 진행하여 경도의 변화를 확인하고 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. Stage 3으로 모의소성을 완료한 시편은 197.2 HV(± 2.94)의 높은 경도를 나타내었으나, 이를 5분간 후열처리를 진행한 경우, 경도가 크게 하강하여 185 HV(± 0.61)를 나타내었다. 이후 후열처리를 15분까지 진행한 경우 다시 경도가 약간 상승하여 30분까지 유지되었다. 그러나 30분 이후부터 45분까지 경도가 다시 하강하여 후열처리 진행시간 60분까지 낮은 경도가 유지되었다. 한편, stage 0으로 모의소성을 완료한 시편에서는 5분간 후열처리를 진행한 경우, 시편의 경도는 모의소성 완료 시의 경도와 비슷한 183.9 HV(± 1.25)으로 큰 변화가 없었으나, 이후 30분까지 후열처리를 진행함에 따라, 경도가 지속적으로 상승하여 최고치 199.11 HV(± 3.02)에 도달하였

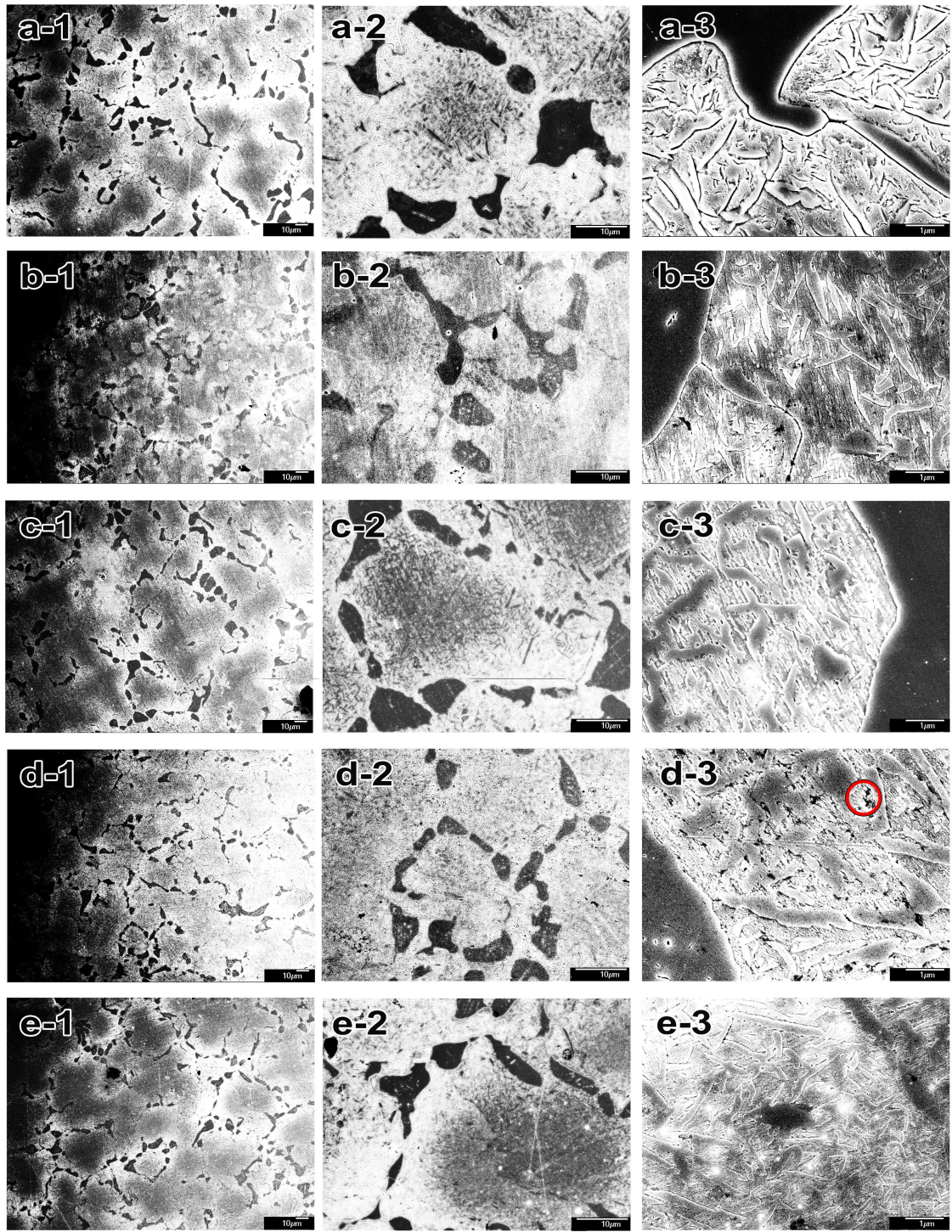


Figure 4. Microstructural changes by post-firing heat treatment [(a): as-cast, (b): complete firing simulated specimen of (a) at stage 3, (c): post-firing heat treated specimen for 5min of (b), (d): post-firing heat treated specimen for 30min of (b), (e): post-firing heat treated specimen for 60min of (b)] at magnifications of $\times 500$ (1), $\times 2000$ (2), $\times 15000$ (3). [“o”; matrix with fine precipitates].

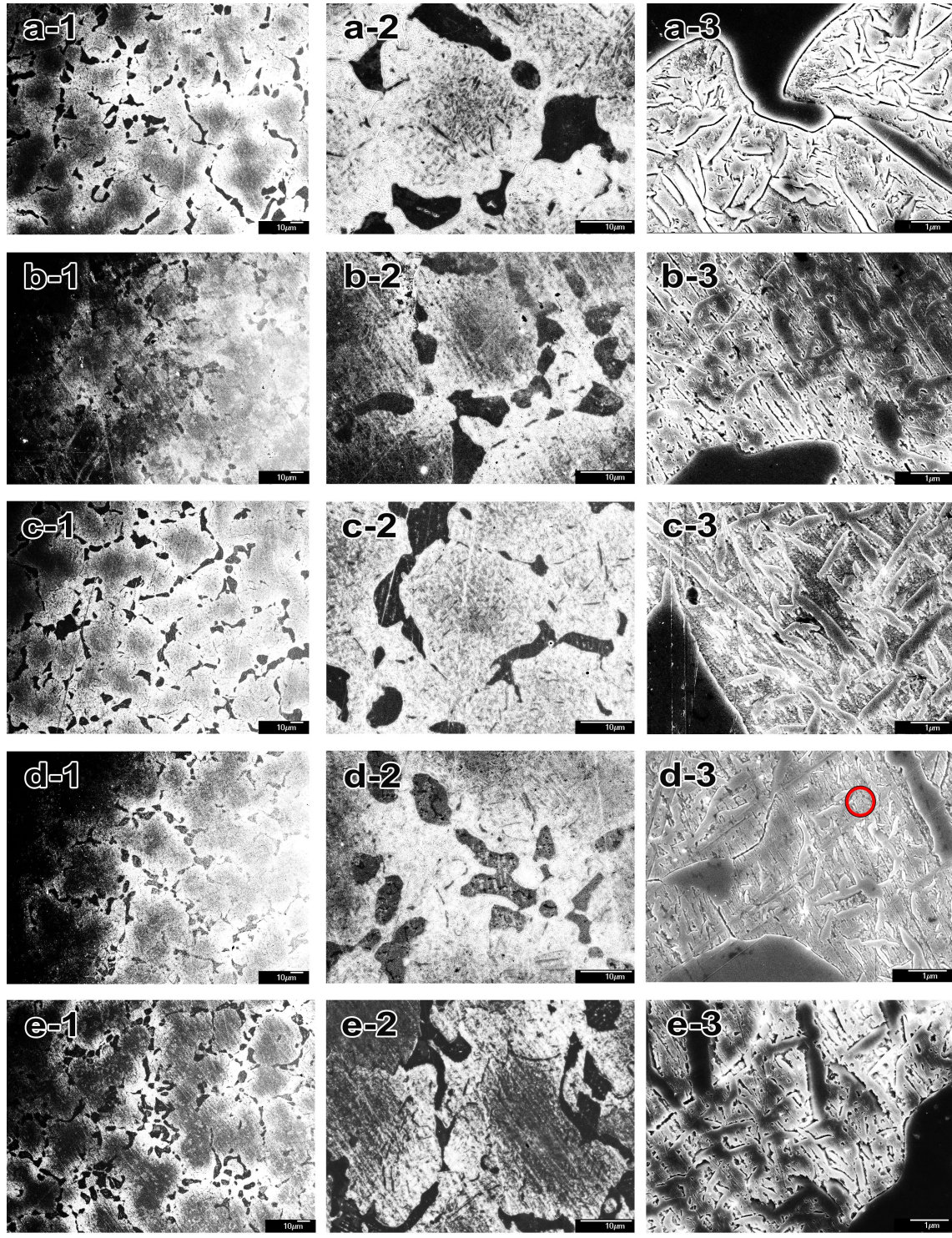


Figure 5. Microstructural changes by post-firing heat treatment [(a): as-cast, (b): complete firing simulated specimen of (a) at stage 0, (c): post-firing heat treated specimen for 5min of (b), (d): post-firing heat treated specimen for 30min of (b), (e): post-firing heat treated specimen for 60min of (b)] at magnifications of $\times 500$ (1), $\times 2000$ (2), $\times 15000$ (3). [“o”; matrix with fine precipitates].

다. 그러나 후열처리 시간을 45분까지 연장함에 따라 정도는 크게 하강하였으며, 낮아진 정도는 후열처리 진행시간 60분까지 유지되었다.

2. 소성 시 냉각속도가 소성 및 후열처리에 따른 합금의 미세구조의 변화에 미치는 영향

Figure 4는 주조 후 모의소성 시 냉각속도를 stage 3으로 조절하여 냉각시킨 시편의 모의소성 및 후열처리에 따른 합금의 미세구조 변화를 관찰한 결과이다. 주조한 시편(a)는 등축 정구조로 입계에 굵은 석출상이 존재하고 입내에 침상의 크고 작은 석출물이 확인되었다. Stage 3으로 최종 모의소성을 완료한 시편(b)에서는 주조된 시편(a)에서의 미세구조와 유사하였다. 시편(b)를 500℃에서 5분간 후열처리한 시편(c)에서는 입내의 침상의 석출물의 가장자리가 둥글게 변하며 입내의 미세한 석출물이 기지 내로 고용되었다. 30분간 후열처리를 진행한 시편(d)에서는 "O"으로 표시한 부분과 같이 기지 내에 굵은 침상의 석출물 사이의 빈 공간에 새로운 미세한 석출물이 생성되어 있었다. 60분간 후열처리를 진행한 시편(e)에서는 기지 내 석출물이 조대화 되었다.

주조 후 모의소성 시 냉각속도를 stage 0으로 하여 모의소성 및 후열처리한 시편의 미세구조변화를 Figure 5에 나타내었다. Glaze 단계까지 모의소성을 완료한 시편(b)에서는 주조된 시편(a)에 비하여 입내의 침상의 석출물의 가장자리가 둥글게 변하며 입내의 미세한 석출물이 기지 안으로 고용되어 있었다. 500℃에서 5분간 후열 처리한 시편(c)에서는 시편(b)에서보다 기지 내의 침상의 석출물이 조금 뚜렷해졌을 뿐, 기지 사이의 빈 공간에 미세한 석출물은 생성되지 않았다. 30분간 후열처리를 진행한 시편(d)에서는 "O"으로 표시한 부분과 같이 굵은 침상의 석출물 사이로 미세한 석출물이 생성되었다. 60분간 후열처리를 진행한 시편(e)에서는 기지에 생성된 미세한 석출물이 조대화 되어 있었다.

3. 소성 시 냉각속도가 소성 및 후열처리에 따른 합금의 결정구조에 미치는 영향

Figure 6은 주조 후 합금의 경화에 가장 효과적인 냉각속도인 stage 3과 경화효과가 가장 낮은 냉각속도인 stage 0으로

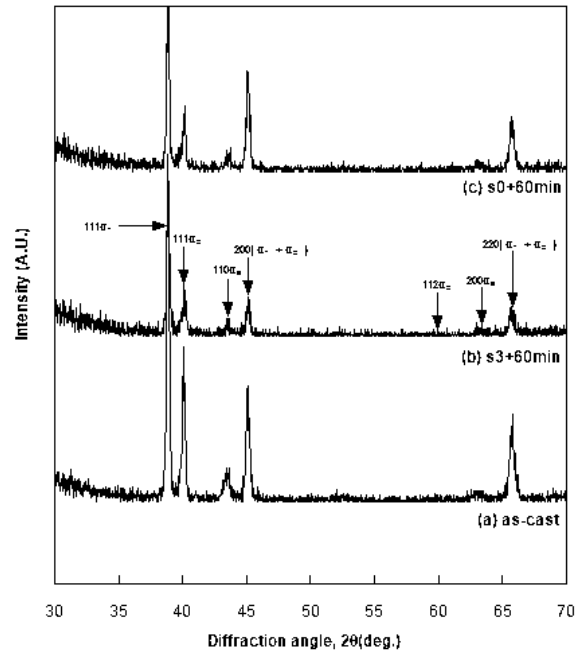


Figure 6. XRD patterns of the as-cast specimen (a), the post-firing heat treated specimen after simulated complete firing at the cooling rate of stage 3 (b) and stage 0 (c).

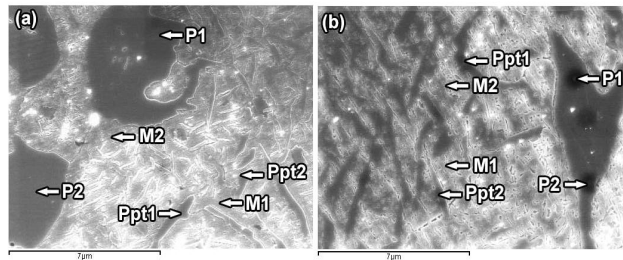


Figure 7. Microstructure of the post-firing heat treated specimen for 60min after simulated complete firing at the cooling rate of stage 3 (a) and stage 0 (b).

구분하여 모의소성을 진행한 후 500℃에서 60분간 후열처리한 시편의 X선 회절시험 결과이다. 주조된 상태에서 얻어진 X선 회절 패턴에서는 격자정수가 $a_{200}=4.017 \text{ \AA}$ 인 면심입방(face-centered cubic, fcc) 구조의 α_1 상, 격자정수가 $a_{200}=4.017 \text{ \AA}$, $c_{002}=3.672 \text{ \AA}$ 인 면심정방(face-centered tetragonal, fct) 구조의 α_2 상, 그리고 격자정수가 $a_{200}=2.946 \text{ \AA}$ 인 체심입방(body-centered cubic, bcc) 구조의 α_3 상이 관찰되었다. 이

Table 4. EDS analysis after complete firing simulation and post-firing heat treatment.

at. %		Ag	Pd	Zn	In	Sn	Ir
(a)	M1	66.95	33.05	0	0	0	0
	M2	66.66	33.34	0	0	0	0
	P1	12.96	59.86	21.49	2.46	3.23	0
	P2	13.07	60.67	21.19	1.43	3.64	0
	Ppt1	13.79	59.87	19.56	3.03	3.76	0
	Ppt2	22.53	52.38	18.82	1.71	4.60	0
	(b)	M1	60.73	34.83	3.14	0	1.3
M2		60.63	36.61	2.76	0	0	0
P1		12.99	62.30	21.43	0	3.28	0
P2		13.64	60.75	20.94	1.36	3.31	0
Ppt1		19.61	57.37	18.45	1.47	3.10	0
Ppt2		19.40	58.33	16.88	2.28	3.11	0

를 각각 stage 0과 stage 3으로 냉각속도를 달리하여 모의소성을 진행한 후 500℃에서 60분간 후열처리한 후에도 X선 회절 패턴은 큰 변화가 없었다.

기지와 석출물의 원소분포를 확인하기 위하여 에너지 분산형 X선 분광 분석(Energy dispersive spectrometer analysis)으로 성분 분석을 시행하였다. Figure 7은 주조한 시편을 합금의 경화에 가장 효과적인 stage 3과 경화효과가 가장 낮은 냉각속도인 stage 0으로 구분하여 모의소성을 진행하고, 500℃에서 60분간 후열처리함에 따른 미세조직의 성분 원소 분포를 관찰한 결과이다. Figure 7의 화살표 부분(M: 기지, P: 입계 석출물, Ppt: 입내 침상 석출물)의 성분을 분석하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다. Stage 3으로 모의소성 완료 후 후열처리한 시편(a)와 stage 0으로 모의소성 완료 후 후열처리한 시편(b) 모두에서 입계 석출물(P) 및 입내의 침상 석출물(Ppt)에서는 합금의 조성(Table 1)에 비해 Ag가 크게 감소하였고, Pd와 Zn은 크게 증가하였다. 기지(M)에서는 합금의 조성 대비 Ag가 증가하였고, Pd와 Zn이 감소하여 석출물에서의 결과와 상반되게 나타났다. 미량원소인 In, Sn은 기지보다는 석출물에서의 함량이 더 높았다.

고찰

본 연구에서는 소성 시 냉각속도를 조절하는 것과 동시에 소성 후 추가적인 후열처리를 시행하는 것이 후열처리를 시행하지 않는 것보다 합금의 경도 상승에 더욱 효과적인지 알아보고자, 다목적용 Ag-Pd-Zn-In-Sn계 합금을 이용하여 소성 시 냉각속도의 조절이 소성 및 후열처리에 따른 합금의 경도변화에 미치는 영향을 조사하였다. 우선, 소성 시 냉각속도가 소성에 따른 합금의 경도변화에 미치는 영향을 알아본 결과, 다목적용 Ag-Pd-Zn-In-Sn계 합금의 모의소성 시 냉각속도를 조절함에 따라 합금의 연화가 억제되는 것이 확인되었다(Figure 2).

소성 시 냉각속도가 소성 후 후열처리에 따른 경도변화에 미치는 영향을 알아보고자, stage 0과 stage 3으로 각각 최종 모의소성한 시편을 500℃에서 60분간 후열처리를 진행하여 경도의 변화를 확인하였다(Figure 3). Stage 3으로 모의소성을 완료한 시편은 후열처리를 진행한 경우, 경도가 크게 하락하여 후열처리를 진행하지 않은 것이 바람직한 것으로 나타났다. 한편, stage 0으로 모의소성을 완료한 시편에서는 30분까지 후열처리를 진행함에 따라 경도가 지속적으로 상승하여 추가적인 후열처리가 경도상승에 크게 유효한 것으로 나타났다.

다. 그러나 후열처리 시간을 45분까지 연장함에 따라 경도는 크게 하강하였다. 이러한 결과로부터 다목적용 Ag-Pd-Zn-In-Sn계 합금에서 모의소성에 의해 합금이 연화된 경우(stage 0으로 냉각속도를 조절하여 소성한 경우), 적절한 시간동안의 후열처리가 경도상승에 효과적임을 알 수 있었으며, 합금이 모의소성에 의해 연화되지 않은 경우(stage 3으로 냉각속도를 조절하여 소성한 경우)에는 추가적인 후열처리가 오히려 합금의 경도를 하강시키는 것을 알 수 있었다. 조성이 46.4Ag-43.9Pd-7.6In-1.1Au-0.9Sn-0.1Ir(at.%)인 도재용 합금에서도 본 실험합금의 결과와 유사하게 모의소성에 의해 합금의 경도가 크게 하강하였으나, 추가적인 후열처리가 경도상승에 유효한 것으로 보고되었다(Jeon 등, 2013). 한편, 은이 함유되어 있지 않은 Pd-Cu-In-Ga계 도재용 합금의 경우 모의소성에 의해 경도변화가 거의 없었으나, 후열처리에 의해 경도가 크게 상승한 것으로 보고되었다(Jeon 등, 2014). 따라서, 위에서 얻어진 실험결과는 합금의 조성에 따라 달라지는 것으로 생각되었다.

소성 시 냉각속도가 소성 및 후열처리에 따른 합금의 미세구조의 변화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전계방출 주사전자현미경관찰을 시행하였다. 주조 후 모의소성 시 냉각속도를 stage 3으로 조절하여 냉각시킨 시편의 모의소성 및 후열처리에 따른 합금의 미세구조 변화를 관찰한 결과(Figure 4), 최종 모의소성을 완료한 시편에서는 주조된 시편에서의 미세구조와 유사하였다. 최종 모의소성을 완료한 시편을 500℃에서 5분간 후열처리한 시편에서는 입내의 침상의 석출물의 가장자리가 둥글게 변하며 입내의 미세한 석출물이 기지 내로 고용되었다. 이로 인하여 경도가 후열처리 진행시간 5분만에 급격히 하강한 것으로 생각되었다.

주조 후 모의소성 시 냉각속도를 stage 0으로 하여 모의소성 및 후열처리한 시편의 미세구조변화를 관찰한 결과(Figure 5), 최종 모의소성을 완료한 시편에서는 주조된 시편에 비하여 입내의 침상의 석출물의 가장자리가 둥글게 변하고 입내의 미세한 석출물이 기지 안으로 고용되어 있었다. 이로 인하여 stage 3으로 냉각속도를 조절하여 최종 모의소성을 완료한 시편에 비해 합금의 경도가 크게 낮아지는 것으로 생각되었다. 30분간 후열처리를 진행한 시편에서는 굵은 침상의 석출물 사이로 미세한 석출물이 생성되었으며, 이로 인하여 주조 시

경도인 197 HV 보다 높은 경도를 나타내었다. 60분간 후열처리를 진행한 시편에서는 기지에 생성된 미세한 석출물이 조대화 되어 있었다. 이러한, 미세구조의 조대화는 기지와 석출물 간의 계면의 면적을 감소시켜 합금의 경도를 크게 감소시키는 것으로 보고되어 있다(Kim 등 1999; Lee 등 2004; Seol 등 2005; Kim 등 2007; Seol 등 2008; Park 등 2008; Shin 등 2015). 이상의 결과로부터, 다목적용 Ag-Pd-Zn-In-Sn계 합금에서 stage 0으로 냉각속도를 조절하여 소성한 경우, 모의소성과정에서 석출물이 기지 내로 고용되어 합금이 연화되었으며, 30분간의 후열처리에 의해 다시 합금의 경도가 크게 상승한 원인은 기지에서의 활발한 석출로부터 기인함을 알 수 있었다. 한편, 합금을 stage 3으로 냉각속도를 조절하여 소성한 경우, 모의소성에 따라 합금이 연화되지 않았다. 이러한 경우에는 추가적인 후열처리가 합금의 경도 상승에 기여하지 못하였는데, 그러한 이유는 석출물이 오히려 기지 내에 고용된 것과 새로운 석출상의 생성도 활발하지 못한 것으로부터 기인하였다.

주조 후 합금의 경화에 가장 효과적인 냉각속도인 stage 3과 경화효과가 가장 낮은 냉각속도인 stage 0으로 구분하여 모의소성을 진행한 후 500℃에서 60분간 후열처리한 시편의 X선 회절시험 결과(Figure 6), 주조된 시편에서의 X선 회절 패턴과 유사하였다. X선 회절 강도를 비교하면, 강도가 가장 높은 α_1 상이 기지를 이루고, 나머지 α_2 , α_3 상이 입계 및 입내의 석출물을 형성하는 것으로 생각되었다.

기지와 석출물의 원소분포를 확인하기 위하여 에너지 분산형 X선 분광 분석으로 성분 분석을 시행한 결과(Figure 7), stage 3으로 모의소성 완료 후 후열처리한 시편과 stage 0으로 모의소성 완료 후 후열처리한 시편 모두 입계 석출물 및 입내의 침상 석출물에서는 합금의 조성(Table 1)에 비해 Ag가 크게 감소하였고, Pd와 Zn은 크게 증가하였다. 기지에서는 합금의 조성에 비해 Ag가 증가하였고, Pd와 Zn이 감소하여 석출물에서의 결과와 상반되게 나타났다.

에너지 분산형 X선 분광 분석 결과와 X선 회절시험 결과를 종합하여 판단하면, 기지(M)는 α_1 상에 해당하고, Pd를 고용하는 Ag-rich상이었다. 입계 석출물(P)과 입내 침상 석출물(Ppt)은 공통적으로 주로 Pd와 Zn으로 이루어진 것을 알 수 있었는데, X선 회절시험 결과 이러한 석출물은 두 가지 상(α_2 ,

α_3)으로 나뉘어 있었다. 참고문헌(Villars와 Calvert, 1985)에 따르면 AuCu-type의 PdZn상의 격자정수는 $a=4.100 \text{ \AA}$, $c=3.295 \text{ \AA}$ 로 본 실험에서 얻어진 α_2 상의 격자정수와 유사하였다. 그리고, CsCl-type의 Pd₂Zn상의 격자정수는 $a=3.055 \text{ \AA}$ 로 본 실험에서 얻어진 α_3 상의 격자정수와 유사하였다. Pd-Zn의 이원상태도(Massalski, 1990)에 따르면, AuCu-type의 PdZn상과 CsCl-type의 Pd₂Zn상에서 Zn의 함량은 각각 37 at.%, 30 at.% 이상이다. 에너지 분산형 X선 분광 분석 결과, 본 실험합금에서 입계 석출물(P)과 입내의 침상 석출물(Ppt) 영역의 Pd:(Zn,In,Sn)의 함량비는 약 68~73:27~32 at.%였다. 그러나 침상 석출물이 매우 미세하여 석출물의 주변 기지에 해당하는 성분의 함량이 결과에 반영될 수 있는 점을 감안하면, 본 실험합금에서 입계 및 입내 석출물을 이루고 있는 α_2 상은 AuCu-type의 PdZn이며, CsCl-type의 α_3 상은 Pd₂Zn으로 이루어진 것으로 생각되었다. 본 실험에서 α_2 상의 격자정수 $c_{002}=3.672 \text{ \AA}$ 가 참고문헌(Villars와 Calvert, 1985) 상의 격자정수 $c=3.295 \text{ \AA}$ 에 비해 조금 크게 나타난 것은 Zn보다 원자직경이 큰 Sn, In이 Zn의 위치에 일부 치환되어 고용된 것에 기인하는 것으로 생각되었다.

결론

본 연구에서는 다목적용 Ag-Pd-Zn-In-Sn계 합금을 이용하여 모의소성 시 냉각속도의 조절이 소성 및 후열처리에 따른 합금의 경도변화에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Stage 0으로 냉각속도를 조절하여 합금을 소성한 경우, 모의소성과정에서 합금이 연화되었으며, 적절한 시간동안의 후열처리가 경도상승에 효과적이었다.
2. Stage 3으로 냉각속도를 조절하여 합금을 소성한 경우, 모의소성과정에서 합금이 연화되지 않았으며, 추가적인 후열처리는 합금의 경도를 하강시켰다.
3. Stage 0으로 모의소성 된 합금에서 30분간의 후열처리에 의해 경도가 크게 상승한 원인은 소성에 의해 기지 내로 고용되었던 석출물이 다시 기지 밖으로 활발하게 석출된 것에 기인하였다.

4. Stage 3으로 모의소성 된 합금에서는 후열처리에 의해 석출물이 기지 내로 다시 고용되었고, 새로운 석출상의 생성이 미미하여 후열처리가 경도 상승에 기여하지 못하였다.

이상의 결과로부터, 다목적용 Ag-Pd-Zn-In-Sn계 합금을 이용하여 금속-세라믹용 금관 제작을 위해 모의소성을 진행할 경우, 연화된 합금의 최종 모의소성 완료 후 적절한 후열처리(500°C에서 30분)를 통해 최종 경도를 상승시킬 수 있으며, 이로 인해 최종 보철물의 기계적인 성질이 향상될 것으로 생각되었다.

참고문헌

- Bertolotti RL (2002). Alloys for porcelain-fused-to-metal restorations. Dental materials and their selection, 3rd ed. Chicago: Quintessence Pub. co. pp. 200-209.
- German RM (1980). Hardening reactions in a high-gold content ceramo-metal alloy. *J Dent Res* 59:1960-1965.
- Huget EF, Civjan S (1974). Status report on palladium-silver based crown and bridge alloys. *J Am Dent Assoc* 89:383-385.
- Jeon BW, Kim SM, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2014). Precipitation hardening by simulation complete firing and holding condition in a silver-free metal-ceramic alloy of Pd-Cu-In-Ga system. *Kor J Dent Mater* 41: 77-83.
- 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. *Kor J Dent Mater* 40: 185-194.
- Kim HI, Jang MI, Kim MS (1999). Age-hardening associated with grain boundary precipitation in a commercial dental gold alloy. *J Oral Rehabil* 26:215-222.
- Kim HI, Jeon GH, Yi SJ, Seol HJ (2007). Hardening and overaging mechanism of a commercial Au-Ag-Cu-Pd

- dental alloy. *J Alloys and compd* 441:124-130.
- Kim HI, Kim SM, Jeon BW, Cho SY, Lee GY, Kwon YH, Seol HJ (2014). Age-hardening mechanism by precipitation in a zinc- and indium-added silver-palladium alloy. *Kor J Dent Mater* 41:39-45.
- Kim SM, Yu YJ, Cho MH, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2015). Hardening mechanism associated with post-firing heat treatment of softening heat treated and then firing simulated Pd-Ag-Au alloy for bonding porcelain. *Kor J Dent Mater* 42:92-106.
- 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.
- Lee JH, Kim MJ, Lee HK, Kim HI, Seol HJ (2004). Age-hardening characteristics of dental casting Ag-Pd-Zn-Sn-In alloy. *Kor J Dent Mater* 31:11-19.
- Li D, Bada 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, p. 3068, 3070.
- Mezger PR, Stols ALH, Vrijhoef MMA, Greener EH (1989). Metallurgical aspects of palladium-silver porcelain-silver porcelain-bonding alloys. *J Dent* 17:90-93.
- Park MG, Yu JH, Seol HJ, Kim HI (2008). Age-hardening behaviour of a spinodally decomposed low-carat gold alloy. *J Mater Sci* 43:1539-1545.
- Seol HJ, Noh DJ, Lee SH, Kwon YH, Kim HI (2008). Age-hardening by formation of metastable phase in an In-added Au-Ag-Cu-Pd alloy. *Mater Charact* 59:1190-1195.
- Seol HJ, Son KH, Yu CH, Kwon YH, Kim HI (2005). Precipitation of a Cu free Au-Ag-Pd-In dental alloy. *J Alloy Compd* 402:130-135.
- Shin HJ, Kim MJ, Kim SM, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2016). Effect of softening heat-treatment on the hardness and microstructural changes by post-firing heat-treatment of a firing simulated Pd-Au-Zn-In-Sn metal-cetamin alloy. *Kor J Dent Mater* 43:257-264.
- Shin HJ, Yu YJ, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2015). Effect of cooling rate after oxidation on hardness changes by firing simulation of Pd-Cu-Ga-In metal-ceramic alloy. *Kor J Dent Mater* 42:207-216.
- Shinichi G, Yukio M, Hideo O (2000). Development of Ag-Pd-Au-Cu alloy for multiple dental applications part 1 effects of Pd and Cu contents, and addition of Ga or Sn on physical properties and bond with ultra-low fusing ceramic. *Dent Mater J* 19:294-306.
- Vermilyea SG, Cai Z, Brantley WA, Mitchell JC (1996). Metallurgical structure and microhardness of four new palladium-based alloy. *J Prosthodont* 5:288-294.
- Villars P, Calvert LD (1985). Pearson' s Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases. Metals park: American society for metals, p. 3027.

다목적용 Ag-Pd-Zn-In-Sn계 합금의 모의소성 시 냉각속도의 조절이 소성 및 후열처리에 따른 경도변화에 미치는 영향

신혜정, 김민정, 권용훈, 김형일, 설효정*

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 BK21 플러스 사업단

본 연구에서는 소성 시 냉각속도를 조절하는 것과 동시에 소성 후 추가적인 후열처리를 시행하는 것이 후열처리를 시행하지 않는 것보다 합금의 경도 상승에 더욱 효과적인지 알아보고자, 다목적용 Ag-Pd-Zn-In-Sn계 합금을 이용하여 모의소성 시 냉각속도의 조절이 소성 및 후열처리에 따른 합금의 경도변화에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 다목적용 Ag-Pd-Zn-In-Sn계 합금의 모의소성 시 냉각속도를 조절함에 따라 합금의 연화가 억제되었다. Stage 0(4단계의 냉각속도 중 가장 빠른 속도; 소성로 챔버가 소성 종료 즉시 전체가 열린 상태로 냉각되는 단계)으로 냉각속도를 조절하여 합금을 소성한 경우, 모의소성 과정에서 합금이 연화되었으며, 적절한 시간동안의 후열처리가 경도상승에 효과적이었다. Stage 3(4단계의 냉각속도 중 가장 느린 속도; 소성로 챔버가 소성완료 후 닫혀진 상태로 냉각되는 상태)으로 냉각속도를 조절하여 합금을 소성한 경우, 모의소성 과정에서 합금이 연화되지 않았으며, 추가적인 후열처리는 합금의 경도를 하강시켰다. Stage 0으로 모의소성 된 합금에서 30분간의 후열처리에 의해 경도가 크게 상승한 원인은 소성에 의해 기지 내로 고용되었던 석출물이 다시 기지 밖으로 활발하게 석출된 것에 기인하였다. Stage 3으로 모의소성 된 합금에서는 후열처리에 의해 석출물이 기지 내로 다시 고용되었고, 새로운 석출상의 생성이 미미하여 후열처리가 경도 상승에 기여하지 못하였다.

색인 단어 : Ag-Pd-Zn-In-Sn계 다목적용 합금, 모의소성, 냉각속도, 후열처리