

# 금속 세라믹용 Pd-Cu-Ga-Zn계 합금의 산화처리 시 냉각 속도가 모의 소성 후 후열처리에 따른 경도 변화에 미치는 영향

# 김민정, 신혜정, 권용훈, 김형일, 설효정<sup>\*</sup>

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 BK21플러스 사업단

# Effect of cooling rate during oxidation treatment on the hardness change by post firing heat treatment of a Pd-Cu-Ga-Zn alloy after simulated porcelain firing

Min-Jung Kim, Hye-Jeong Shin, 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, Korea

Effect of cooling rate during oxidation treatment on the hardness change by post firing heat treatment of a Pd-Cu-Ga-Zn alloy after simulated porcelain firing was investigated and the following results were obtained. In the firing simulated specimens after quenching during the oxidation treatment, the hardness did not increase by post-firing heat treatment. However, in the firing simulated specimens after slow cooling during the oxidation treatment, post-firing heat treatment for 25 minutes was effective in increasing the hardness ( $p\langle 0.05 \rangle$ ). In the firing simulated specimens after quenching during the oxidation treatment was attributed to the coarsening of fine precipitates formed in the matrix and plate-like precipitates. In the firing simulated specimens after slow cooling during the oxidation treatment for 25 minutes was due to precipitation hardening. From these results, it was found that the cooling rate during the oxidation treatment affected the change of hardness by the post-firing heat treatment after the simulated firing. From these results, post-firing heat treatment increased the hardness of the Pd-Cu-Ga-Zn alloy only when the cooling rate during the oxidation treatment was slow.

Key words: Pd-Cu-Ga-Zn alloy, firing simulation, cooling rate, post-firing heat treatment

서 론

\* 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: Jan. 26, 2018; Revised: Feb. 19, 2018; Accepted: Feb. 20, 2018

금속세라믹용 보철물의 하부 구조물은 전장 되는 도재의 두께를 고려해서 관교의치보다 비교적 얇게 제작되어야 하므로 구강 안에서 발생하는 응력에 저항할 수 있도록 충분한 기계적 성질을 가져야 한다(Anusavice 등, 2013). 금속세라믹용 합금은 도재 용착을 위해 고온의 도재 소성로 에서 여러 번 반복 소성되는데, 종종 도재 용착을 위한 소성 과정에서 금속 하부 구조물에 경도 감소가 발생한다. Pd-Ag 계 합금의 경우 고온에서의 반복 소성은 경도를 하강시키는

요인으로 알려져 있고(Vermilyea 등, 1996; Li 등, 2010), 은(Ag)이 함유되어 있지 않은 Pd-Cu-In-Ga계 합금에서도 고온에서의 반복 소성으로 경도가 하강하였다(Jeon 등, 2014a). 금속-세라믹용 Pd-Au-Ag-Sn계 합금에서도 반복된 모의 소성에 의해 경도가 하강한 것이 보고되었다(Kim 등, 2016). 이러한 경도 감소는 연화된 금속 하부 구조물에 처짐 과 열변형을 동반하고 부정확한 적합이 되는 결과를 초래 한다(Guo 등, 2003; Li 등, 2010). 또한, 도재 소성 후의 금속 하부 구조물의 최종 경도가 낮아져서 구강 내에서 가해지는 교합압에 충분하게 견디지 못하는 문제를 야기한 다. 이러한 문제를 개선하기 위해 소성으로 인해 낮아진 합금의 경도를 다시 회복시키는 방안을 모색하였다. 소성으 로 낮아진 합금의 경도를 다시 회복시키는 데는 도재 소성 전 또는 후에 금속-세라믹용 합금에 추가 열처리를 시행하는 것이 유효하다고 보고되었다(Fischer와 Fleetwood, 2000; Wang와 Liu, 2006; Jeon 등, 2014b). 합금의 조성별 열처리에 관한 연구에서 금속-세라믹용 Pd-Au-Ag-Sn계 합금에서 후 열처리로 인한 경도 상승효과가 나타났고(Kim 등, 2016), 은(Ag)이 함유되어 있지 않은 Pd-Cu-In-Ga계 도재용 합금에 서도 고온에서의 반복 소성으로 인해 낮아진 경도가 후열처 리를 시행함으로써 상승되었다고 보고되었다(Jeon 등, 2014a). 전열처리 후 모의 소성된 금속-세라믹용 Pd-Ag-Au-Sn계와 Pd-Au-Zn-In-Sn계 합금에서도 후열처리에 따른 경도 상승을 보고하였다(Kim 등, 2015a; Shin 등, 2016). 그러한 이유는 금속-세라믹용 합금은 관교의치용 치과 주조 합금에서와 같이 시효 경화성이 있어 열처리를 하면 합금의 조성에 따라 원자 확산에 의한 규칙화 또는 석출이 일어나 경도가 증가하기 때문이다(Shiraishi와 Ohta, 2002). 이러한 추가적인 후열처리에 따른 경도 상승의 정도는 소성 시 냉각속도에 따라서 달라질 수 있다는 것이 금속-세라믹용 Pd-Au-Ag-Sn계 합금을 이용한 연구에서 보고되었다(Kim

Table 1. Chemical composition of the specimen

등, 2016). 이러한 관점에서 본 연구에서는 모의 소성이 끝난 합금을 도재 상부 구조에 영향을 미치지 않을 정도의 비교적 낮은 온도와 적절한 시간 동안 후열처리를 시행하여 소성으로 인해 낮아진 경도를 다시 회복시키고자 하였다. 이때 후열처리에 따른 경도 회복의 정도가 산화처리 시 냉각 속도에 따라서도 달라지는지를 확인하기 위해서 Pd-Cu-Ga-Zn계 금속-세라믹용 합금을 사용해서 산화처리 시 냉각 속도를 달리한 후 모의 소성하고 후열처리를 시행하 여 이에 따른 경도 변화를 측정하고 미세 구조의 변화와 결정 구조의 변화를 알아보았다.

#### 재료 및 방법

#### 1. 실험합금(Specimen alloy)

본 연구에서 사용된 합금은 치과 금속-세라믹용 보철물 제작을 위한 Pd-Cu-Ga-Zn계 합금(silfree79, Research, USA)이다. 제조사에 따른 합금의 용융 범위는 1,160-1,25 0℃이며 주조 온도는 1,375℃이다. Table 1은 합금의 조성을 나열한 것이다. 원자비는 제조자에 의해 제공된 중량비 (wt.%)로부터 계산되었다. 판상의 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 원 심주조기(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. 열처리(Heat treatment)

주조된 시편은 Table 2의 단계에 따라 모의 소성되었다.

composition	Pd	Cu	Ga	Zn	In	Ru	Ag
wt.%	79 <u>.</u> 0	8.0	4.9	4.5	3.0	0.4	0.2
at.%	71.4	12 <u>.</u> 1	6.8	6.6	2.5	0.4	0.2

Firing cycles	Predrying (min)	Heat rate (℃/min)	Start temp <u>.</u> (°c)	Final temp.(℃)	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 2. Simulated porcelain-firing cycles

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	

먼저, 도재 소성로(Multimat 2 touch, Dentsply, Germany) 에서 550℃를 시작 온도로 하여 1,010℃까지 분당 70℃씩 상승시켜 5분 동안 산화처리를 시행한 후 시편을 다양한 냉각 속도로 냉각시켜 합금의 경화에 가장 효과적인 냉각 속도를 알아보았다. Table 3에 나타낸 바와 같이 냉각 속도는 4단계(Stage 0, Stage 1, Stage 2, Stage 3)로 나누었다. 산화처 리 시 경도 상승에 가장 효과적이었던 냉각 속도로 냉각한 시편과 급랭한 시편을 준비한 후 Table 2의 나머지 소성 단계를 시행하였다. 이때 냉각 속도는 산화처리 시 경도 상승에 가장 효과적이었던 냉각 속도로 통일하였다. 그 후 600℃에서 30분간 도재 소성로에서 후열처리를 시행하고, 실온까지 서냉하였다.

#### 3. 경도 시험(Hardness test)

후열처리 된 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 측정한 후, 그 평균을 경도 값으로 나타내었다.

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

후열처리에 따른 시편의 미세 구조 변화를 관찰하기 위해 전계방출 주사전자현미경(JSM-6700F, Jeol, Japan)을 사용 하였다. 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. 표면처리 된 판상 의 시편을 전계방출 주사전자현미경을 사용하여 가속 전압 15 kV의 조건으로 시편을 관찰하였다.

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

후열처리에 따른 시편의 결정 구조를 분석하기 위해 판상 의 시편을 X-선 회절 장치(XPERT-PRO, Philps, Netherlands) 를 사용하여 X-선 회절 실험을 하였다. 측정 조건은 관전압 30 kV, 관전류 40 mA, Ni 필터를 통과한 Cu Kα선을 사용하 였다. 주사 속도는 1°(2θ/min)이다.

# 6. 전계방출 전자탐침 미소 분석(Field emission electron probe microanalysis, FE-EPMA)

후열처리 된 시편을 미세 연마기로 경면 연마하고 10% KCN (potassium cyanide)+10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (ammonium persulfate) 용액에서 에칭하였다. 15kV에서 전계 방출 전자 탐침 미소 분석기(JXA-8530F, Jeol, Japan)를 사용하여 시편의 원소 분포 를 조사하였다

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

후열처리 된 시편의 원소분포를 알아보기 위해 에너지 분산형 X-선 분광 분석기 (INCA x-sight, Oxford Instruments Ltd., UK)를 사용하여 가속 전압 15 kV의 조건으로 시편을 분석하였다.

#### 8. 통계 분석(Statistical analysis)

통계처리는 SPSS 프로그램(SPSS 23.0: SPSS IBM, Armonk, USA)을 사용하였다. 경도 시험은 two-way ANOVA로 신뢰 수준 95%에서 분석하였고, 사후 검정으로 Tukey HSD test를 시행하였다.

#### 결 과

### 산화처리 시 냉각 속도가 모의 소성 후 후열처리에 따른 경도 변화에 미치는 영향

주조된 시편(as-cast)을 산화처리 시 Table 3의 냉각 속도 에서 냉각한 결과 냉각 가장 느린 냉각 속도(Stage 3)에서 가장 높은 경도 값(279.86±1.59 HV)을 나타내었다.

산화처리 시 냉각 속도가 모의 소성 후 후열처리에 따른 경도 변화에 미치는 영향을 알아보기 위해 산화처리 시 냉각 속도를 달리한 후 모의 소성하고 후열처리를 시행하였 다. 이를 위해 산화처리 시 경도 상승에 가장 효과적이었던 냉각 속도인 Stage 3으로 서냉(도재 소성로 뚜껑을 닫은 상태로 550℃까지 냉각시킨 후 실온까지 벤치 냉각)한 시편 과 급랭한 시편을 준비한 후 나머지 소성 과정 동안은 모두 Stage 3으로 서냉 하고 600℃의 도재 소성로에서 30분 동안 계류하는 방법으로 후열처리를 시행하여 경도 변화를 관찰 하였다. Figure 1은 모의 소성된 시편을 600℃에서 30분간 후열처리 함에 따른 경도 값의 변화를 나타낸다. 냉각속도 (Stage 3, Ice-quenching)과 후열처리 시 계류시간(0~30 min)에 따라 경도에 차이가 있는지 검정하기 위하여 two-way ANOVA를 시행한 결과는 Table 4, 5와 같다. Table 4에서 냉각속도(Stage 3, Ice-quenching)과 후열처리 시 계 류시간(0~30 min)에 따라 각각 경도에 유의한 영항을 미치 는 것으로 나타났고, 냉각속도와 계류시간의 교호작용 또한 유의한 영향을 미치는 것으로 나타났다(p(0.001). Table 5에서 경도 값의 변화를 세부적으로 살펴보면 Stage3에서 후열처리 15분까지의 경도는 Ice quenching 보다 통계적으 로 유의하게 낮았지만, 후열처리 시간 20분부터 30분까지의



**Figure 1.** Hardness change of specimens during post-firing heat-treatment at 600°C after simulated complete firing (Ice-quenching: cooled by rapid quenching into ice brine, Slow cooling (Stage 3): firing chamber remains closed during cooling).

Factor	F (p)				
Cooling rate	45.025 (<0.001)*				
Holding time	6.377 (<0.001)*				
Cooling rate×Holding time	31,220 (<0.001)*				

Table 4. The statistics of the hardness as a function of cooling rate and Holding time

\*Statistically significant difference (p<0.05).

Statistical significance was analyzed by a two-way ANOVA at a=0.05.

Table 5. The statistics of the hardness as a function of cooling rate and holding time

Cooling rate	Hardness (M±SD)								
Cooling rate	0 min 5 min		10 min	15 min	20 min	25 min	30 min		
Stage 3	272.10Aa	272 <u>.</u> 54Aa	273.74Aab	273.86Aab	279.62Bb	285_62Bc	276 <u>.</u> 08Bab		
	(±4.01)	(±3 <u>.</u> 15)	(±3.26)	(±2.72)	(±3.31)	(±2_13)	(±1.69)		
Ice-quenching	287.74Bb	291.18Bb	288.30Bb	287.68Bb	274 <u>.</u> 34Aa	273 <sub>.</sub> 40Aa	271 <u>.</u> 20Aa		
	(±3.48)	(±6.77)	(±4.80)	(±3.04)	(±2 <u>.</u> 87)	(±2 <u>.</u> 65)	(±3 <u>.</u> 44)		

The values are expressed as mean±standard deviation. Statistical significance was analyzed by a two-way ANOVA) at a=0.05, followed by Tukey HSD.

Same uppercase letters indicate that there are no statistical differences between the cooling rate (Stage 3, Ice-quenching), and same lowercase letters indicate that there are no statistical differences among holding times (0 min-30 min).

경도는 반대의 결과를 보이는 것으로 나타났다(p(0.05). 후열처리 시간에 따른 경도의 변화를 살펴보면 Stage3에서 는 후열처리 시간 15분까지는 경도가 완만히 상승되다가 25분에서 경도가 급격히 상승하였고, 후열처리 시간을 5분 더 추가함에 따라 통계적으로 유의하게 경도가 다시 감소하 였다(p(0.05). 시편을 600℃에서 후열처리 한 결과, 산화처 리 시 급랭한 시편은 후열처리 시간 15분까지 높은 경도가 유지되었지만 그 후 급격하게 하강한 후 일정한 경도를 유지하였다(p(0.05).

#### 2. 모의 소성 후 후열처리에 따른 미세 구조의 변화

산화처리 시 급랭한 시편과 Stage 3의 냉각 속도로 서냉한 시편을 모의 소성 후 600℃에서 30분간 후열처리를 시행함 에 따른 미세 구조의 변화를 알아보기 위해 전계방출 주사전 자현미경 관찰을 시행하였다. Figure 2는 산화처리 시 급랭 하여 글레이즈 단계까지 최종 모의 소성한 시편(IQ-G), 산화 처리 시 급랭하여 모의 소성 후 30분간 후열처리 한 시편 (IQ-P30), 산화처리 시 서냉하여 글레이즈 단계까지 최종 모의 소성한 시편(S3-G), 산화처리 시 서냉하여 모의 소성 후 15분간 후열처리 한 시편(S3-P15), 산화처리 시 서냉하여 모의 소성 후 25분간 후열처리 한 시편(S3-P25), 산화처리 시 서냉하여 모의 소성 후 30분간 후열처리 한 시편(S3-P30) 의 4,000배(왼쪽), 30,000배(오른쪽)의 전계방출 주사전자 현미경 사진이다. 산화처리 시 급랭하여 글레이즈 단계까지 최종 모의 소성한 시편(IQ-G)은 기지와 입자형 구조로 이루 어져 있었고, 기지가 미세한 석출물로 덮여 있을 뿐만 아니라 입자형 구조에는 길쭉한 판상의 석출물이 군데군데 생성되 어 있었다. 판상형 석출물의 내부에는 기지와 유사하게 미세



**Figure 2.** FE-SEM micrographs of  $\times 4,000$  (left),  $\times 30,000$  (right) for the post-firing heat treated specimens: firing simulated after ice-quenching during the oxidation treatment (IQ-G), post-firing heat treated at 600°C for 30 min of IQ-G (IQ-P30), firing simulated after cooling at stage 3 during the oxidation treatment (S3-G), post-firing heat treated at 600°C for 15 min of S3-G (S3-P15), post-firing heat treated at 600°C for 25 min of S3-G (S3-P25), post-firing heat treated at 600°C for 30 min of S3-G (S3-P30).

한 석출물이 관찰되었다. 산화처리 시 급랭하여 모의 소성 후 30분간 후열처리 한 시편(IQ-P30)에서는 기지에 생성된 미세한 석출물이 더욱 조대화 되어 있었다. 이러한 미세한 석출물의 조대화는 판상형 석출물의 내부에서도 관찰되었 다. 그리고 입자형 구조 내부에 생성된 판상형 석출물의 양이 증가하였다.

산화처리 시 서냉하여 글레이즈 단계까지 최종 모의 소성 한 시편(S3-G)은 산화처리 시 급랭하여 글레이즈 단계까지 최종 모의 소성한 시편(IQ-G)보다 기지에 생성된 미세한 석출물의 조대화가 더욱 많이 진행되어 있었다. 산화처리 시 서냉하여 모의 소성 후 15분간 후열처리 한 시편(S3-P15) 에서는 기지에서 생성된 조대화 된 석출물이 기지 내로 다시 고용되어 있었다. 산화처리 시 서냉하여 모의 소성 후 25분간 후열처리 한 시편(S3-P25)에서는 미세한 석출 상이 새로이 기지 내에 균일하게 생성되어 있었다. 그리고 입자형 구조 내부에 생성된 판상형 석출물의 양이 증가하 였다.

## 모의 소성 후 후열처리 된 시편의 결정 구조 및 원소 분포

Figure 3은 산화처리 시 급랭하여 모의 소성 후 30분간 후열처리 한 시편(a)와 산화처리 시 Stage 3의 냉각 속도로 서냉하여 모의 소성 후 30분간 후열처리 한 시편(b)의 X-선 회절 분석 실험 결과이다. 두 시편 모두 격자상수 a<sub>200</sub>=3.858 Å인 면심입방(face-centered cubic, f.c.c.) 구조의 α 상과 격자상수 a<sub>200</sub>=3.042Å인 CsCl 구조의 β 상으로 이루어져 있었다. 그리고 111 α 와 200 α 피크의 저각도 측과 110 β 피크의 고각도 측에 α' 피크와 β' 피크가 각각 생성되어 있었다. α' 상과 β' 상의 격자 상수는 각각 a<sub>200</sub>=3.860Å와 a<sub>110</sub>=3.039Å이었다.

후열처리 된 시편의 미세 구조별 원소 분포를 알아보기 위해 전계방출 전자탐침 미소 분석을 시행하였다(Fig. 4). 산화처리 시 급랭하여 모의 소성 후 30분간 후열처리 한 시편(IQ-P30)과 산화처리 시 Stage 3으로 서냉하여 모의 소성 후 30분간 후열처리 한 시편(S3-P30)은 비슷한 원소 분포를 보였다. 두 시편에서 기지(M)는 상대적으로 Pd, Ag,



**Figure 3.** Changes of XRD patterns for the post firing heat treated specimens: (a) firing simulated and post-firing heat treated at 60 0°C for 30 min after ice-quenching during oxidation, (b) firing simulated and post-firing heat treated at 600°C for 30 min after cooling at stage 3 during oxidation.

In의 함량이 낮았고 Cu, Ga, Zn의 함량이 높았다. 입자형 구조(P)의 원소 분포는 기지와는 상반되게 Pd, Ag, In의 함량이 높으며 Cu, Ga, Zn의 함량이 낮았다. 판상형 석출물 (Ppt)의 원소 분포는 상대적으로 Pd, Ag, In 함량이 낮으며 Cu, Ga 및 Zn의 함량이 높아 기지에서의 원소 분포와 일치하 였다.

각 미세 구조에서의 성분 원소의 함량을 알아보기 위해 산화처리 시 서냉하여 모의 소성 후 25분간 후열처리 한 시편(S3-P25)에 대해 에너지 분산형 X-선 분광 분석 실험을 시행하였다(Fig. 5, Table 4). 그 결과 전계방출 전자탐침 미소 분석에서의 결과와 일치하였으며, 모든 구조에서 Pd의 함량이 가장 높았으나 기지와 판상형 석출물보다는 입자형 구조에서 Pd의 함량이 더 높았다. Ag은 소량으로 인하여 검출되지 않았다.

#### 고 찰

금속-세라믹용 합금은 도재 용착을 위해 고온의 도재 소성 로에서 여러 번 반복 소성되는데, 종종 도재 용착을 위한 소성 과정에서 금속 하부 구조물에 경도 감소가 발생한다. 이러한 경도 감소는 연화된 금속 하부 구조물에 처짐과 열변형을 동반하고 부정확한 적합이 되는 결과를 초래 한다 (Guo 등, 2003; Li 등, 2010). 또한, 도재 소성 후의 금속 하부 구조물의 최종 경도가 낮아져서 구강 내에서 가해지는 교합압에 충분하게 견디지 못하는 문제를 야기한다. 이러한 문제를 개선하기 위해 소성으로 인해 낮아진 합금의 경도를 다시 회복시키는 방안을 모색하였다. 소성으로 낮아진 합금 의 경도를 다시 회복시키는 데는 도재 소성 전 또는 후에 금속-세라믹용 합금에 추가 열처리를 시행하는 것이 유효하 다고 보고되었다(Fischer와 Fleetwood, 2000; Wang와 Liu, 2006; Jeon 등, 2014b). 그러한 이유는 금속-세라믹용 합금은 관교의치용 치과 주조 합금에서와 같이 시효 경화성이 있어 열처리를 하면 합금의 조성에 따라 원자 확산에 의한 규칙화 또는 석출이 일어나 경도가 증가하기 때문이다(Shiraishi와 Ohta, 2002). 이러한 추가적인 후열처리에 따른 경도 상승의 정도는 소성 시 냉각속도에 따라서 달라질 수 있다는 것이 금속-세라믹용 Pd-Au-Ag-Sn계 합금을 이용한 연구에서 보 고되었다(Kim 등, 2016). 이러한 관점에서 본 연구에서는 모의 소성이 끝난 합금을 도재 상부 구조에 영향을 미치지 않을 정도의 비교적 낮은 온도와 적절한 시간 동안 후열처리 를 시행하여 소성으로 인해 낮아진 경도를 다시 회복시키고 자 하였다.

산화처리 시 냉각 속도가 모의 소성 후 후열처리에 따른 경도 변화에 미치는 영향을 알아보기 위해 우선 주조된 시편(as-cast)을 산화처리 시 Table 3의 다양한 냉각 속도에 서 냉각한 결과 가장 느린 냉각 속도(Stage 3)에서 가장 높은 경도 값을 나타내었다. 산화처리 시 경도 상승에 가장 효과적이었던 냉각 속도인 Stage 3으로 서냉(도재 소성로 뚜껑을 닫은 상태로 550℃까지 냉각시킨 후 실온까지 벤치 냉각)한 시편과 급랭한 시편을 준비한 후 나머지 소성 과정 동안은 모두 Stage 3으로 서냉 하고 600℃의 도재 소성로에 서 30분 동안 계류하는 방법으로 후열처리를 시행하여 경도



**Figure 4.** Element distribution by FE-EPMA: firing simulated and post-firing heat treated at 600°C for 30 min after ice-quenching during oxidation (upper, IQ-P30), firing simulated and post-firing heat treated at 600°C for 30 min after cooling at stage 3 during oxidation (lower, S3-P30), M: matrix, P: particle-like structure, Ppt: plate-like precipitate.



**Figure 5.** Element distribution by EDS analysis in the specimen firing simulated and post-firing heat treated at 600°C for 25 min after cooling at stage 3 during oxidation (S3-P25), M: matrix, P: particle-like structure, Ppt: plate-like precipitate.

변화를 관찰하였다(Figure 1). 산화처리 시 급랭한 시편에서 는 후열처리에 의한 경도의 상승효과가 나타나지 않았으나 산화처리 시 서냉한 시편에서는 25분간의 후열처리가 경도 상승에 효과적인 것으로 나타났다(p(0.05). 한편 Pd-Au-Ag-Sn계 금속세라믹용 합금에서는 모의 소성 후 600℃에서 30분간 후열처리를 시행한 경우 소성 시의 냉각 속도가 빠른 편이 소성 후 후열처리에 따른 경도의 상승 폭이 큰 것으로 보고되었다(Kim 등, 2016). 따라서 후열처리에 따른 경도 상승에 가장 효과적인 냉각속도는 합금의 조성에 따라

Table 6. EDS analysis of the regions marked in Figure 5

달라지는 것으로 생각되었다.

산화처리 시 급랭한 시편과 Stage 3의 냉각 속도로 서냉한 시편을 모의 소성 후 600℃에서 30분간 후열처리를 시행함 에 따른 미세 구조의 변화를 알아보기 위해 전계방출 주사전 자현미경 관찰을 시행하였다(Figure 2). 산화처리 시 급랭하 여 글레이즈 단계까지 최종 모의 소성한 시편(IQ-G)은 기지 와 입자형 구조로 이루어져 있었고, 기지가 미세한 석출물로 덮여 있을 뿐만 아니라 입자형 구조에는 길쭉한 판상의 석출물이 군데군데 생성되어 있었다. 판상형 석출물의 내부 에는 기지와 유사하게 미세한 석출물이 관찰되었다. 산화처 리 시 급랭하여 모의 소성 후 30분간 후열처리 한 시편 (IQ-P30)에서는 기지에 생성된 미세한 석출물이 더욱 조대 화 되어 있었다. 이러한 미세한 석출물의 조대화는 판상형 석출물의 내부에서도 관찰되었다. 미세 구조의 조대화는 기지와의 계면을 줄여 격자 뒤틀림에 의한 내부응력을 해소 하여 경도를 감소시키는 원인이 된다(Ohta 등, 1975; Jeon 등, 2008; Yu 등, 2008; Cho 등, 2011). 따라서 산화처리 시 급랭한 시편이 후열처리 과정 동안 경도가 크게 하강한 원인은 기지와 판상형 석출물 내부에 생성된 미세한 석출물 의 조대화에 기인하였다.

산화처리 시 서냉하여 모의 소성 후 15분간 후열처리 한 시편(S3-P15)에서는 산화처리 시 서냉하여 글레이즈 단 계까지 최종 모의 소성한 시편(S3-G)에 비해 기지에서 생성 된 조대화 된 석출물이 기지 내로 다시 고용되어 있었다. 이로 인해 경도는 낮은 상태를 유지하였다. 산화처리 시 서냉하여 모의 소성 후 25분간 후열처리 한 시편(S3-P25)에

Specimen	Region (at.%)		Pd	Cu	Ga	Zn	In	Ru,Ag
- S3-P25 -	Dorticle like structure (D)	1	73.05	11 <u>.</u> 85	6.62	5 <u>.</u> 20	3.27	0
	Farticle-like structure (F)	2	74.06	10.77	6.70	5 <u>.</u> 73	2.73	0
	Motrix (NA)	1	62.63	18 <u>.</u> 30	8 <u>.</u> 97	8 <u>.</u> 52	1.57	0
	IVIAUTA (IVI)	2	61.32	18.90	9.41	8 <u>.</u> 34	2.03	0
	Dieta lika procipitata (Det)	1	59.59	19.49	9 <sub>.</sub> 19	9.60	2.13	0
	Flate-like precipitate (Fpt)	2	60.67	18.98	8 <u>.</u> 32	10 <u>.</u> 17	1.85	0

서는 미세한 석출 상이 새로이 기지 내에 균일하게 생성되어 있었다. 그리고 길쭉한 판상형 석출물이 다시 입자형 구조의 내부에 많이 생성되어 있었다. 이와 동시에 시편의 경도는 크게 증가되어 있었다. 미세한 석출물의 생성은 시효경화기 구 중 하나로 석출물과 인접한 조직 사이의 격자상수의 차이로 인해 계면에서 뒤틀림이 일어나 내부 응력이 형성되 어 경도를 상승시키는 것으로 알려져 있다(Hirabayashi와 Weissmann, 1962; Tanaka 등, 1988; Hisatsune 등, 1990; Seol 등, 2002; Kim 등, 2015b). 따라서 산화처리 시 서냉하여 모의 소성 후 25분간 후열처리 한 시편(S3-P25)의 경도 상승 은 석출 경화에 기인하였다. 산화처리 시 서냉하여 모의 소성 후 30분간 후열처리 한 시편(S3-P30)에서는 산화처리 시 서냉하여 모의 소성 후 25분간 후열처리 한 시편(S3-P25) 에서 보다 기지 내에서 관찰된 미세한 석출물이 조대화 되어 있었다. 이로 인해 다시 경도가 떨어지는 결과를 나타내 었다(p(0.05). 따라서 산화처리 시 서냉하여 모의 소성 후 25분간 후열처리 하는 것이 합금의 경도 회복에 가장 효과적 인 것으로 나타났으며 여기에 석출 경화가 기여하였다.

X-선 회절 분석 실험 결과(Figure 3) 산화처리 시 급랭하여 모의 소성 후 30분간 후열처리 한 시편(a)과 산화처리 시 Stage 3의 냉각 속도로 서냉하여 모의 소성 후 30분간 후열처 리 한 시편(b) 모두 격자상수 *a*<sub>200</sub>=3.858Å인 면심입방 (face-centered cubic, f.c.c.) 구조의 *α* 상과 격자상수 *a*<sub>200</sub>=3.042Å인 CsCl 구조의 *β* 상으로 이루어져 있었다. 그리고 111 *α* 와 200 *α* 피크의 저각도 측과 110*β* 피크의 고각도 측에 *α*' 피크와 *β*' 피크가 각각 생성되어 있었다. *α*' 상과 *β*' 상의 격자 상수는 각각 *a*<sub>200</sub>=3.860Å와 *a*<sub>110</sub>= 3.039Å이었다.

전계방출 전자탐침 미소 분석을 시행결과(Fig. 4), 산화처 리 시 급랭하여 모의 소성 후 30분간 후열처리 한 시편 (IQ-P30)과 산화처리 시 Stage 3으로 서냉하여 모의 소성 후 30분간 후열처리 한 시편(S3-P30)은 비슷한 원소 분포를 보였다. 두 시편에서 기지(M)는 상대적으로 Pd, Ag, In의 함량이 낮았고 Cu, Ga, Zn의 함량이 높았다. 입자형 구조(P) 의 원소 분포는 기지와는 상반되게 Pd, Ag, In의 함량이 높으며 Cu, Ga, Zn의 함량이 낮았다. 판상형 석출물(Ppt)의 원소 분포는 상대적으로 Pd, Ag, In 함량이 낮으며 Cu, Ga 및 Zn의 함량이 높아 기지에서의 원소 분포와 일치하였다.

산화처리 시 서냉하여 모의 소성 후 25분간 후열처리 한 시편(S3-P25)에 대해 에너지 분산형 X-선 분광 분석 실험 을 시행한(Fig. 5, Table 4) 결과도 전계방출 전자탐침 미소 분석에서의 결과와 일치하였으며, 모든 구조에서 Pd의 함량 이 가장 높았으나 기지와 판상형 석출물보다는 입자형 구조 에서 Pd의 함량이 더 높았다.

이러한 결과를 X-회절 분석 결과(Fig. 3)와 함께 고찰하면 산화처리 시 급랭 및 서냉하여 모의 소성 후 30분간 후열처리 한 시편들에서 얻어진 기지와 판상형 석출물은 Pd, Cu, Ga, Zn-rich이며 격자 상수가 3.04Å 부근인 CsCl 구조의  $\beta$  상 및  $\beta'$  상에 해당하는 것으로 분석되었다. 문헌상에 보고된 CsCl-type의 Pd<sub>2</sub> Zn 상의 격자 상수는 3.055Å (Villars와 Calvert, 1985)로서, 본 실험에서 얻어진  $\beta$  와 β' 상의 격자 상수에 매우 가까운 것으로 나타났다. Table 4의 에너지 분산형 X-선 분광 분석 결과 기지와 판상형 석출물에 서 원자 직경이 서로 유사한 Zn, Cu와 Ga의 조성의 합이 Pd 함량의 절반에 가까운 것을 고려하면 기지와 판상형 석출물은 CsCl-type의 Pd2 (Cu,Ga,Zn) 상인 것으로 생각되 었다. 그리고 입자형 구조는 Cu, Ga, Zn 등을 고용한 면심입 방(face-centered cubic, f.c.c.) 구조의 Pd-rich @ 및 @' 상으로 분석되었다. 이상으로부터 산화처리 시 급랭 및 서냉 하여 모의 소성 후 30분간 후열처리 한 시편은 Pd-rich a 상으로 이루어진 입자에 고용되어 있던 Cu, Ga, Zn이 Pd와 함께 석출되어  $\alpha'$  입자와  $Pd_2$  (Cu,Ga,Zn)로 이루어진  $\beta'$ 판상형 석출 상으로 상 분리가 진행되었다. 시편의 기지에서 도 동일하게  $\beta$  상에서 Pd, Ag, In이 석출되어  $\beta'$  기지와 α' 석출물로 상분리가 진행되었다. 이상으로부터 산화처 리 시 냉각 속도가 모의 소성 후 후열처리에 따른 경도 변화에 영향을 미치는 것을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 산화처리 시 냉각속도를 달리한 두 시편에서 생성된 상은 동일하였으나 냉각 속도에 따라 석출물의 조대화 정도가 차이 나는 것에 기인하였다.

# 결 론

금속-세라믹용 Pd-Cu-Ga-Zn계 합금의 산화처리 시 냉각 속도가 모의 소성 후 후열처리에 따른 경도 변화에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 산화처리 시 급랭하여 모의 소성한 시편에서는 후열처 리에 의한 경도의 상승효과가 나타나지 않았으나 산화 처리 시 서냉하여 모의 소성한 시편에서는 25분간의 후열처리가 경도 상승에 효과적인 것으로 나타났다 (p(0.05).
- 산화처리 시 급랭하여 모의 소성한 시편이 후열처리 과정 동안 경도가 크게 하강한 것은 기지와 판상형 석출물 내부에 생성된 미세한 석출물의 조대화에 기인 하였다.
- 산화처리 시 서냉하여 모의 소성한 시편이 25분간의 후열처리 과정 동안 경도가 상승한 것은 석출경화에 기인하였다.

이상으로부터 Pd-Cu-Ga-Zn계 합금은 산화처리 시 냉각 속도를 느리게 하는 것이 모의 소성 후 후열처리에 따른 합금의 경도 상승에 유효함을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

- Anusavice KJ, Shen C, Rawls HR (2013). Phillips' science of dental materials. 12th ed. Philadelphia: Sanders WB; pp. 377-384.
- 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.
- Fisher 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, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2014a). Precipitation hardening by simulated 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, Kim SM, Kim HI, Kwon YH, Seol HJ (2014b). 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 MJ, Shin HJ, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2016). Precipitation hardening by holding after simulated complete firing in a metal-ceramic alloy of Pd-Au-Ag-Sn System. *Kor J Dent Mater* 43:343-349.
- Kim SM, Jeon BW, Yu YJ, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2015a). Precipitation hardening associated with post-firing heat treatment after simulated firing of an Au-Pt-Pd metal-ceramic alloy. *Kor J Dent Mater* 42:271-278.
- Kim SM, Kim HI, Kwon YH, Seol HJ (2015b). 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.
- 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 behavior and microstructural analysis. *J Mater Sci:*

Mater Med 21:2723-2731.

- 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.
- 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.
- Shiraishi T, Ohta M (2002). Age-hardening behaviors and grain boundary discontinuous precipitation in a Pd-free gold alloy for porcelain bonding. *J Mater Sci: Mater Med* 13:979-983.
- 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-ceramic Alloy. *Kor J Dent Mater* 43:257-264.

- Tanaka Y, Udoh K, Hisatsune K, Yasuda K (1988). Early stage of ordering in stoichiometric AuCu alloy. *Materials Transactions, JIM* 39:87-94.
- Vermilyea SG, Cai Z, Brantley WA, Mitchell JC (1996). Metallurgical Structure and Microhardness of Four New Palladium-Based Alloys. J Prosthodont 5:288-294.
- Wang JN, Liu WB (2006). A Pd-free high gold dental alloy for porcelain bonding. *Gold Bull* 39:114-120.
- 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 산화처리 시 냉각 속도가 모의 소성 후 후열처리에 따른 경도 변화에 미치는 영향

# 김민정, 신혜정, 권용훈, 김형일, 설효정<sup>\*</sup>

#### 부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 BK21 플러스 사업단

금속-세라믹용 Pd-Cu-Ga-Zn계 합금의 산화처리 시 냉각 속도가 모의 소성 후 후열처리에 따른 경도 변화에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 산화처리 시 급랭하여 모의 소성한 시편에서는 후열처리에 의한 경도의 상승효과가 나타나지 않았으나 산화처리 시 서냉하여 모의 소성한 시편에서는 25분간의 후열처리가 경도 상승에 효과적인 것으로 나타났다 (p(0.05). 산화처리 시 급랭하여 모의 소성한 시편에서 후열처리 과정 동안 경도가 크게 하강한 것은 기지와 판상형 석출물 내부에 생성된 미세한 석출물의 조대화에 기인하였다. 산화처리 시 서냉하여 모의 소성한 시편에서 25분간의 후열처리 과정 동안 경도가 상승한 것은 석출경화에 기인하였다. 이상으로부터 산화처리 시 냉각 속도가 모의 소성 후 후열처리에 따른 경도 변화에 영향을 미치는 것을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 산화처리 시 냉각 속도를 달리한 두 시편에서 생성된 상은 동일하였으나 냉각 속도에 따라 석출물의 조대화 정도가 차이 나는 것에 기인하였다. 이러한 결과로부터 Pd-Cu-Ga-Zn계 합금은 산화처리 시 냉각 속도를 느리게 하는 것이 모의 소성 후 후열처리에 따른 합금의 경도 상승에 유효함을 알 수 있었다.

색인 단어 : Pd-Cu-Ga-Zn계 합금, 모의 소성, 냉각 속도, 후열처리