

Au-Pt-Pd계 금속도재용 합금의 소성 시 냉각 속도의 차이가 경도와 미세구조의 변화에 미치는 영향

정지인, 신혜정, 권용훈, 설효정*

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실

The effect of cooling rate on hardness and microstructure of a metal-ceramic Au-Pt-Pd alloy during simulated firing

*Ji-In Jeong, Hye-Jeong Shin, Yong-Hoon Kwon, Hyo-Joung Seol**

*Department of Dental Materials, School of Dentistry,
Pusan National University, Yangsan-si, Korea*

In this study, Au-Pt-Pd metal-ceramic alloy was examined by varying cooling rate during simulated porcelain firing cycles to investigate the effect of cooling rate on hardness and related microstructure during simulated firing. The final hardness was different according to the cooling rate after the simulated porcelain firing cycles. The reduction in hardness value was smaller after cooling at the faster cooling rate (Stage 0) than the value after slower rate (Stage 3). In the ice-quenched specimens after oxidation treatment (OXI-IQ), homogenization was slightly occurred, and the hardness decreased apparently compared to that of the as-cast specimens (AS-CAST). In the specimens cooled at Stage 0 and Stage 3 after oxidation, the hardness increased apparently compared to the ice-quenched specimens, even though the hardness decreased later by further firing simulation. The final hardness was lower in the specimen cooled at the slower rate (Stage 3) than the faster rate (Stage 0), and it seems to be due to the coarsening of the microstructure. The matrix and precipitates were consisted of FCC (face-centered-cubic) structure rich in Au. The Au content was higher in the matrix and the Pt content was higher in the precipitates, which corresponded to the Au-Pt binary phase diagram.

Key words : Au-Pt-Pd metal-ceramic alloy, simulated firing, cooling rate

서론

금속도재관은 금속 하부 구조에 도재를 용착시킨 것으로,

금속의 연·전성 및 내충격성 등의 특성과 도재의 내식성, 생체 안정성, 심미성 등의 특성을 갖고 있는 치과 보철물이다(1). 1990년대에 들어 심미에 대한 욕구가 증대됨에 따라

Ji-In Jeong (ORCID: 0000-0003-1117-4957)
Hye-Jeong Shin (ORCID: 0000-0001-7631-9964)
Yong-Hoon Kwon (ORCID: 0000-0001-8097-2114)

Correspondence: Hyo-Joung Seol (ORCID: 0000-0002-6177-2616)
49 Busandaehak-ro Mulgeum-eup, Yangsan-si 50612, Republic of Korea
Affiliation: Department of Dental Materials, School of Dentistry Pusan National University, Yangsan-si, Republic of Korea
Tel: +82-51-510-8229, Fax: +82-51-510-8228
E-mail: seol222@pusan.ac.kr

Received: Sep. 02, 2020; Revised: Oct. 12, 2020; Accepted: Oct. 12, 2020

백금박이나 내화성 모형의 상부에 도재를 소성하는 방법, 도재를 주조하는 방법, 컴퓨터를 이용하여 디자인 하고 제작하는 방법(Computer aided design-Computer aided manufacturing, CAD · CAM) 등이 개발되어 오늘날에 이르렀다 (2). 현재 임상에서는 전장 도재 보철에 대한 수요가 증가하고 있는 추세이나, 금속이 갖고 있는 우수한 연 · 전성 및 적합성 등은 치과 보철물의 하부 구조 제작에 적용하는데 있어 큰 장점을 가지고 있어 꾸준히 활용되고 있는 실정이다.

Au-Pt계 합금에서 Pt는 강도를 높여주고 부식 저항성을 향상시키며, 합금의 냉각 시 Au에 대한 Pt의 고용 한도에 따라 Au-rich 및 Pt-rich상으로 분리되어 석출경화를 일으키며(3, 4), Pd는 Au와 전을 고용체를 이루고 Pt에 대한 고용 한도를 갖지만 In이나 Sn과 같은 저용점의 원소들과 안정상을 형성할 수 있는 것으로 알려져 있다(5). Au의 경우 금속도재용 합금으로 사용하기에는 용점이 너무 낮으므로, 도재의 소성 과정 중 지속적으로 고온 환경에 노출될 때의 처짐(sag) 현상을 방지할 수 있도록 Pt와 Pd 성분을 첨가하여 용점을 높여야 한다(6). 김 등에 의하면, Au-Pt-Pd계 금속-도재 합금에 있어 반복적인 소성이나 냉각 속도의 감소에 의해 입내 석출물이 조대화 됨에 따라 합금의 경도를 감소시킨다고 보고하였다(7). German은 Au-Pt-Pd 합금의 경도 변화를 관찰하였는데, 소성에 따라 합금이 연화되지만 소성 후 냉각 과정에서 합금의 경화가 일어나는 것으로 보고하였다(8). 한편, Pd-Ag계 금속-도재용 합금의 경우 모의 소성에 따른 경도 변화에 관한 연구에서, 소성 과정의 첫 단계인 산화 처리 시 냉각 속도에 따라 경도의 차이가 크게 나타나는 것으로 보고되었고(9, 10), Pd계 금속-도재용 합금의 경우 주조 시의 경도에 비해 소성 과정에 따른 열처리 후 경도가 감소하는 것으로 보고된 바 있다(11-13). 금속-도재 합금의 강도를 증가시키는 데 대한 여러 연구가 진행되어 왔으나(14-16), Au-Pt-Pd계 금속-도재용 합금에서 소성 시 냉각 속도를 달리 했을 때 나타나는 합금의 최종 경도의 차이와 그에 따른 미세구조 및 결정구조의 변화에 관해서는 밝혀져 있지 않다.

본 연구에서는 금속-도재용 합금의 소성 시 냉각 속도를 달리하여 도재를 축성하지 않고 통상적인 소성 과정을 진행한 후, 냉각 속도의 차이가 경도 및 미세구조의 변화에 미치

는 영향에 대해 알아보았다. 이를 위하여, 각 소성 단계를 진행한 후 경도 시험을 진행하고 이와 관련된 미세구조와 결정구조 및 원소분포의 변화를 조사하였다.

재료 및 방법

1. 실험합금

본 연구에 사용된 실험합금은 Au-Pt-Pd계 치과 주조용 합금(AURIUM 3, Aurium Research, San Diego, CA, USA)이다. 본 합금은 치과용 금속-도재관 보철물의 하부 구조물 제작에 사용되는 재료로, 제조사에 의해 제시된 합금의 용융 온도 범위는 1,150~1,230℃이고, 주조 온도는 1,380℃이다. 제조사에서 제시한 본 합금의 중량비(wt.%)를 원자비(at.%)로 환산하였는데, 이 때 미량 원소인 Cu, Sn, Ir, Fe를 제외한 나머지 원소를 100wt.%로 환산하여 원자비를 구하였다 (Table 1).

판상의 시편(10×10×0.5 mm)을 인산염계 매몰재(BC-VEST P-1000, Bukwang, Busan, Korea)를 이용해 매몰하였고, 전자원심주조기(Millennium R-HD, Reddish Stone, Pinerolo, Italy)로 주조하였다. 주조된 시편은 실온까지 서냉(bench cooling)시킨 후, 초음파 세척기(Bransonic, Branson - Emerson, St. Louise, MO, USA)로 30분 동안 세척하였다.

2. 모의 소성

주조 후 세척을 끝낸 판상 시편을 Table 2에 언급된 단계에 따라 도재소성로(Multimat 2 Torch, Dentsply, Bensheim, Germany)를 이용하여 모의 소성을 시행 하였다. 이 때, Table 3에 제시된 냉각 속도 가운데 가장 빠른 Stage 0와 가장 느린 Stage 3로 냉각시키며 차례대로 소성을 진행하였다

3. 경도 시험

모의 소성을 시행한 시편을 미소경도계(MVK-H1, Akashi Co., Kawasaki, Japan)를 이용하여 300 gf의 하중 및 부하 시간 10초의 조건 하에서 Vickers 경도를 측정하였다. 군당

Table 1. Chemical composition of the specimen alloy

Composition	Au	Pt	Pd	Ag	In	Cu	Sn	Ir	Fe
wt.%	76,60	9,90	9,30	1,20	1,70	< 1	< 1	< 1	< 1
at.%	68,38	8,92	15,37	1,96	2,60				

Table 2. Simulated porcelain-firing cycles

Firing cycles	Predrying (min)	Heat rate (°C/min)	Start temp. (°C)	Final temp. (°C)	Hold time (min)	Vacuum level (inHG)	Start vacuum (°C)	Vacuum release (°C)
Oxidation	0	55	650	950	0	-	-	-
Wash	5	55	500	940	2	55	500	940
Opaque	5	55	500	920	2	55	500	920
Main Bake	7	55	650	900	0	55	650	900
Glaze	5	55	650	880	0	-	-	-

Table 3. 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 opens about 50mm	Firing chamber remains closed

각 3개의 시편을 이용하였으며, 시편마다 경도를 7회씩 측정하여 그 평균값을 기록하였다.

4. 전계방출 주사전자현미경 관찰

전계방출 주사전자현미경(JSM-6700F, Jeol, Akishima, Japan)으로 소성에 따른 미세구조의 변화를 관찰하였다. 최종 단계까지 소성을 진행한 시편은 표면을 경면으로 연마하고 10% KCN (potassium cyanide) + 10% (NH₄)₂S₂O₈ (ammonium persulfate)로 만든 부식액을 이용하여 부식시켰다. 이렇게 표면 처리된 판상의 시편을 코팅 처리 없이 전계방출 주사전자현미경으로 15 kV의 가속전압 조건 하에서 미세구조를 관찰하였다.

5. X-선 회절 분석

전계방출 주사전자현미경 관찰 시 사용한 시편을 그대로 사용하여 시편의 모의 소성 및 냉각 과정에 따른 결정구조 형태를 X선 회절 장치(XPERT-PRO, Philips, Amsterdam, Netherlands)로 분석하였다. Ni 필터와 CuK α 선을 이용하였고, 관전압은 30 kV, 관전류는 40 mA에 주사 속도 1° (2 θ /min)의 조건으로 X선 회절 분석을 진행하였다.

6. 에너지 분산형 X선 분광 분석

시편의 원소분포 변화는 에너지 분산형 X선 분광기(INCA x-sight, Oxford Instruments Ltd, Abingdon-on-Thames, UK)를 사용하여 조사하였다. 가속 전압은 15 kV로 하여 진행하였다.

7. 통계 분석

SPSS 25.0 (Statistical Product and Service Solutions 25.0, IBM Co., Armonk, NY, USA)로 실험에서 얻어진 경도 값을 분석하였으며, 통계적 유의수준은 0.05로 하였다. 각각의 소성 단계에서 얻어진 경도는 반복 측정 분산 분석(Repeated Measure ANOVA, RMANOVA)으로 분석하였고, 개체 내 대비 검정과 Tukey HSD를 이용하여 다중비교하였다.

결 과

1. 모의 소성에 따른 경도의 변화

Figure 1은 주조 후 Table 2에 제시된 소성단계에 따라 소성하여 그에 따른 경도 변화를 나타낸 결과이다. 이를 통계 처리한 결과를 Table 4와 Table 5에 나타내었다. 이때 소성 후 냉각 시의 냉각 속도는 Stage 0와 Stage 3로 달리하였는데, Stage 0와 Stage 3는 Table 3에 제시된 냉각 속도 중 각각 가장 빠른 단계와 가장 느린 단계에 해당한다. Table 4에서 볼 수 있듯이 냉각 속도(Stage 0/Stage 3, $p < 0.05$)뿐만 아니라 소성 단계(Oxidation-Glaze, $p < 0.05$)도 경도에 영향을 미쳤으며, 소성 단계와 냉각 속도 간의 교호작용도 나타났다($p < 0.05$).

시편을 650℃의 시작 온도에서 950℃까지 분당 55℃씩 상승시켜 산화 처리(Oxidation)한 후 급랭(Ice-quenching)한 경우, 시편의 경도는 주조된 상태(As-cast)에서의 경도인

202.75(± 6.08) HV보다 감소한 137.85(± 2.57) HV의 경도 값을 나타내었다(Figure 1).

Table 5에서 볼 수 있듯이, Stage 0의 냉각 속도로 진행한 경우 Oxidation 단계부터 Opaque 단계까지 주조 시와 유사한 수준의 경도(205.15 ± 1.98 HV)를 유지하였으나, Main Bake 단계에서부터 경도가 하락하여 Glaze 단계까지 유사한 수준으로 유지되었다($p < 0.05$). Stage 3의 냉각 속도로 진행한 경우 Stage 0의 냉각 속도로 진행한 경우에 비해 보다 낮은 경도를 나타냈으며($p < 0.05$), Stage 0에서와 동일한 양상으로 Main Bake 단계에서부터 경도가 하락하여 Glaze 단계까지 유사한 수준으로 유지되었다($P < 0.05$).

2. 모의 소성에 따른 미세구조의 변화

Figure 2 및 Figure 3은 주조 후 모의 소성을 진행한 시편들의 미세구조 변화를 전계방출 주사전자현미경을 이용해 관찰한 결과이다. 주조된 시편(AS-CAST)에서는 등축정 구조가 형성되었으며, 입내와 입계에 미세한 석출물이 관찰되었다. 산화 처리 후 급랭 처리한 시편(OXI-IQ)에서는 주조된 시편에 비해 약간 균질화가 진행되어 있었다.

산화 처리 후 Stage 0로 냉각시킨 시편(OXI-Stage 0)에서는 급랭 처리한 시편에 비해 입내에 미세한 석출물이 증가하여 주조된 시편과 유사한 미세구조가 관찰되었다. 산화 처리 후 Stage 3로 냉각시킨 시편(OXI-Stage 3)에서는 산화 처리 후 Stage 0로 냉각시킨 시편(OXI-Stage 0)에서 나타난 미세구조에 비해 조금 더 조대화된 석출물이 관찰되었다. Glaze 단계까지 시행한 결과 두 시편 모두 Oxidation 단계에 비해

Table 4. Tests of main effects (firing step, cooling rate) and two-factor interactions on hardness

Factor	SSQ	df	MS	F(P)
Cooling rate (Stage 0, Stage 3)	8503.563	1	8503.563	12013.705 (0.000)*
Firing steps (Oxidation-Glaze)	22433.705	4	5608.426	2044.844 (0.000)*
Cooling rate × Firing steps	338.716	4	84.679	30.874 (0.000)*

* Statistically significant difference ($p < 0.05$). Statistical significance was analyzed by a RMANOVA (Repeated Measure ANOVA) at $\alpha = 0.05$. SSQ, sum of square; df, degrees of freedom; MS, mean of square; F, variance ratio (between-group variability/within-group variability); P, probability.

Table 5. Statistics of hardness as a function of cooling rate and firing step

Cooling rate	Hardness (HV, M±SD)				
	Oxidation	Wash	Opaque	Main Bake	Glaze
Stage 0	204,84±1,84 ^{Bb}	205,66±1,61 ^{Bb}	205,58±1,24 ^{Bb}	182,37±1,68 ^{Ba}	182,30±1,66 ^{Ba}
Stage 3	175,63±2,13 ^{Ab}	175,07±1,73 ^{Ab}	174,16±1,34 ^{Ab}	156,01±2,18 ^{Aa}	156,57±1,35 ^{Aa}

* The values was expressed as mean ± standard deviation. Statistical significance was analyzed by a RMANOVA (Repeated Measure ANOVA) at $\alpha=0,05$, followed by tests of within subjects contrasts and Tukey HSD test for multiple comparisons. Same uppercase letters indicate that there are no statistical differences between the cooling rate (Stage 0, Stage 3) and same lowercase letters indicate that there are no statistical differences among firing steps (Oxidation-Glaze).

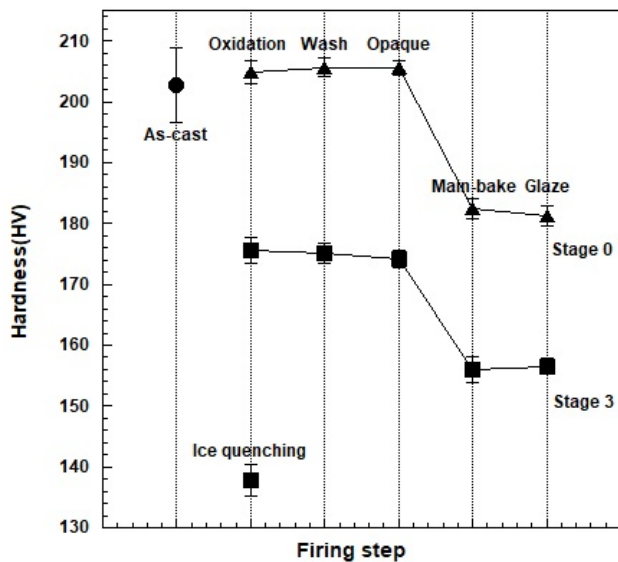


Figure 1. Changes in hardness of the specimens during the porcelain-firing simulation (with the standard deviation marked in).

석출물의 조대화가 진행되었고, Stage 0로 생각시킨 시편보다 Stage 3로 생각시킨 시편의 미세구조가 조금 더 조대한 것으로 관찰되었다.

3. 모의 소성에 따른 결정구조의 변화

Figure 4는 주조 후 Stage 0 및 Stage 3로 냉각 속도를 설정하여 모의 소성을 진행한 시편들의 결정구조 변화를 관찰한 것이다. 주조된 시편을 산화 처리한 후 급랭한 시편 (OXI-IQ)은 면심입방구조(FCC)로 α 상 및 β 상의 두 상을

이루고 있었으며, 격자상수 값은 $\alpha_{200}=4.052\text{ \AA}$, $\beta_{200}=3.853\text{ \AA}$ 인 것으로 나타났다. 산화 처리 후 Stage 0(OXI-Stage 0) 및 Stage 3(OXI-Stage 3)로 냉각한 시편의 XRD 결과에서도 동일하게 α 및 β 상이 관찰되었으며, 모의 소성의 최종 단계까지 진행한 시편인 GLAZE-Stage 0와 GLAZE-Stage 3에서도 동일한 XRD 패턴을 나타내었다. 석출물인 111 β 피크의 강도는 GLAZE-Stage 3에서 가장 높았다.

4. 모의 소성에 따른 원소분포의 변화

기지와 석출물의 원소분포 변화를 관찰하기 위하여 에너지 분산형 X선 분광 분석을 진행하였다. 모의 소성의 최종 단계까지 진행 후 Stage 0로 냉각한 시편(GLAZE-Stage 0) 및 Stage 3로 냉각한 시편(GLAZE-Stage 3)의 원소분포 정도를 관찰한 결과를 Table 6에 나타내었다. Table 6는 Figure 3의 M 및 P로 표기한 부분의 성분을 분석한 결과이다. 두 시편 모두 기지(M)에서는 석출물(P)에 비해 Au의 함량이 높고, 석출물(P)에서는 기지(M)에 비해 Pt, Pd, In의 함량이 더 높은 것으로 나타났다.

고 찰

본 연구에서는 Au-Pt-Pd계 금속-도재용 합금을 이용해 도재의 축성 과정 없이 통상적인 소성 과정을 진행하되, 소성 시의 냉각 속도를 달리함으로써 냉각 속도의 차이가 합금의 정도 및 미세구조의 변화에 미치는 영향에 대해

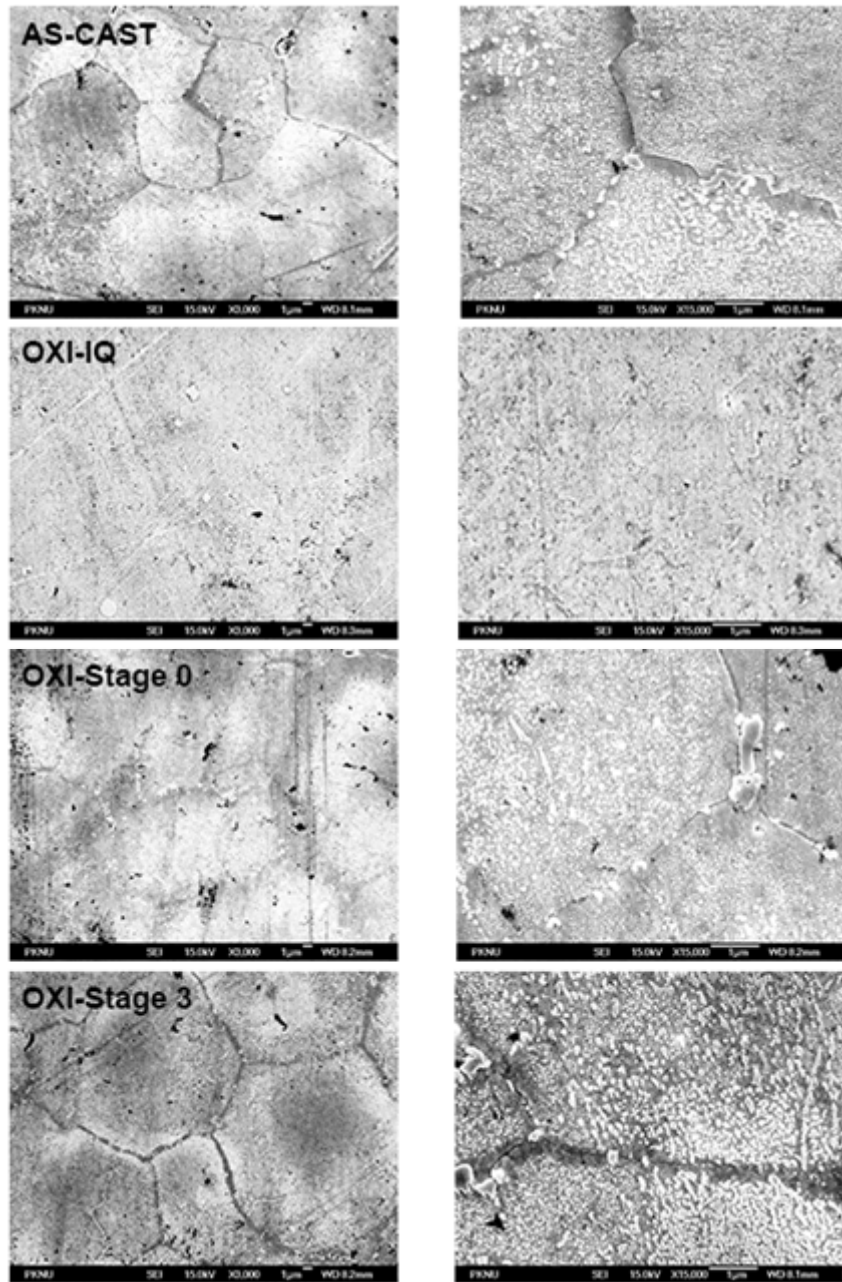


Figure 2. Microstructure after oxidation: As-cast, ice-quenched after oxidation (OXI-IQ), cooled at Stage 0 after oxidation (OXI-Stage 0) and cooled at Stage 3 after oxidation (OXI-Stage 3) at magnifications of $\times 3,000$ (left), $\times 15,000$ (right).

알아보았다. 이를 위하여, 일반적인 소성 단계를 진행한 후 각 단계별로 경도 시험을 시행하고 이와 관련된 미세구조와 결정구조 및 원소분포의 변화를 조사하였다. 이 때, 소성 후 냉각 시의 냉각 속도는 Stage 0와 Stage 3로 달리하였는데, Stage 0와 Stage 3는 Table 3에 제시된 냉각 속도 중 각각

가장 빠른 단계와 가장 느린 단계에 해당한다.

Figure 1은 주조 후 Table 2에 제시된 단계에 따라 소성하여 그에 따른 경도 변화를 나타낸 결과이다. Table 4에서 볼 수 있듯이, 냉각 속도(Stage 0/Stage 3, $p < 0.05$) 뿐만 아니라 소성 단계(Oxidation-Glaze, $p < 0.05$)도 경도에 영향

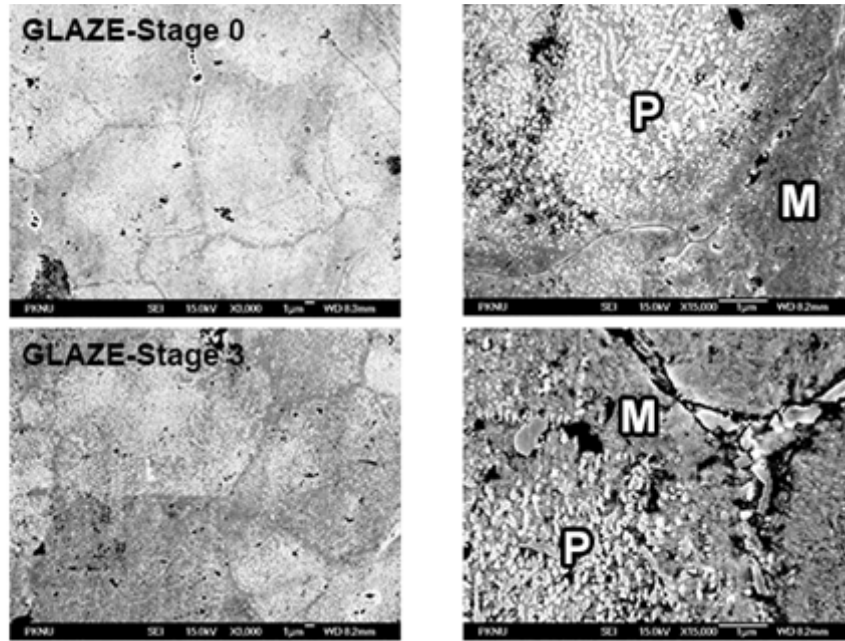


Figure 3. Microstructure after glaze: Glaze treatment of Stage 0 (GLAZE-Stage 0) and glaze treatment of Stage 3 (GLAZE-Stage 3) at magnifications of $\times 3,000$ (left), $\times 15,000$ (right).

Table 6. EDS analysis at regions marked in Figure 3

Region (at%)		Au	Pt	Pd	Ag	In	Sn	Cu, Ir, Fe
GLAZE-Stage 0	M	65.1 \pm 1.9	18.7 \pm 0.4	13.5 \pm 1.4	0.7 \pm 1.3	1.4 \pm 1.3	0.6 \pm 1.1	0
	P	53.2 \pm 1.7	26.1 \pm 0.4	16.0 \pm 0.6	0	3.7 \pm 0.3	1.0 \pm 1.7	0
GLAZE-Stage 3	M	65.0 \pm 2.0	20.2 \pm 1.3	12.8 \pm 0.7	0.8 \pm 1.4	1.3 \pm 1.2	0	0
	P	54.3 \pm 2.3	25.3 \pm 1.2	15.4 \pm 0.6	0	4.3 \pm 0.5	0.8 \pm 1.4	0

* The values was expressed as mean \pm standard deviation. EDS analysis was performed on three randomly selected sites for each of the two regions (M: matrix, P: precipitate).

을 미쳤고, 소성 단계와 냉각 속도 간의 교호작용도 나타났다 ($p < 0.05$). 시편을 Stage 0의 냉각 속도로 진행한 경우에는 Oxidation 단계부터 Opaque 단계까지 주조 시와 유사한 수준의 경도(205.15 ± 1.98 HV)를 유지하다 Main Bake 단계에서부터 경도가 하락하여 Glaze 단계까지 유사한 수준으로 유지되었다(Table 5, $p < 0.05$). 한편, 시편을 Stage 3의 냉각 속도로 진행한 경우에는 Stage 0의 냉각 속도로 진행한 경우에 비해 전반적으로 낮은 경도를 유지하며 Stage 0에서

와 동일한 양상으로 변화하였다. 따라서 Au-Pt-Pd계 금속도 재용 합금의 모의 소성 시 냉각 속도에 따른 최종 경도의 차이가 큰 것으로 나타났고, 빠른 냉각 속도(Stage 0)로 냉각시키는 것이 느린 냉각 속도(Stage 3)로 냉각시키는 것보다 소성에 따른 경도의 감소가 적었다.

주조 후 모의 소성을 진행한 시편들의 미세구조 변화를 관찰한 결과(Figure 2, Figure 3), 주조된 시편(AS-CAST)에서는 등축정 구조가 형성되었고 입내와 입계에 미세한 석출

물이 관찰되었는데, 산화 처리 후 급랭 처리한 시편(OXI-IQ)에서는 주조된 시편(AS-CAST)에 비해 약간 균질화가 진행되어 입내의 미세한 석출물이 기지 내로 고용된 것으로 보였으며, 이로 인해 주조된 시편에 비해 경도가 137.85 ± 2.57 HV로 크게 낮아진 것으로 판단된다. 산화 처리 후 Stage 0로 냉각시킨 시편(OXI-Stage 0)에서는 급랭 처리한 시편에 비해 입내에 미세한 석출물이 증가하여 주조된 시편(AS-CAST)에서 나타난 것과 유사한 미세구조가 관찰되었고, 이러한 석출로 인해 주조된 시편(AS-CAST)과 유사한 수치로 경도가 상승한 것으로 판단된다(204.84 ± 1.84 HV). 한편, 산화 처리 후 Stage 3로 냉각시킨 시편(OXI-Stage 3)에서는 산화 처리 후 Stage 0로 냉각시킨 시편(OXI-Stage 0)에서 나타난 미세구조에 비해 보다 조대화된 석출물이 관찰되었으며, 경도 또한 산화 처리 후 Stage 0로 냉각시킨 시편(OXI-Stage 0)에 비해 낮은 수치를 나타내었다. Glaze 단계까지 시행한 결과 두 시편 모두 Oxidation 단계보다 석출물의 조대화가 관찰되었고, Stage 0로 냉각시킨 시편(GLAZE-Stage 0)보다 Stage 3(GLAZE-Stage 3)로 냉각시킨 시편에서 조금 더 조대화된 미세구조가 관찰되었다. 이러한 미세구조의 조대화는 다양한 조성의 합금에서 경도의 하강에 기여하는 것으로 보고된 바 있다(17-19). 따라서 Stage 0로 냉각시킨 시편에 비해 Stage 3로 냉각시킨 시편의 최종 경도가 더 낮게 나타났다(Figure 1).

X선 회절 분석 결과(Figure 4), 산화 처리 후 급랭한 시편(OXI-IQ)에서는 α 상과 β 상의 피크가 관찰되었는데 두 상 모두 면심입방구조(FCC)를 이루고 있었고, 격자상수 값은 $a_{200} = 4.052 \text{ \AA}$, $\beta_{200} = 3.853 \text{ \AA}$ 인 것으로 나타났다. 회절피크의 강도로부터 판단하면, α 상이 기지이고 β 상이 석출상을 알 수 있다. 모의 소성의 최종 단계까지 진행한 시편(GLAZE-Stage 0, GLAZE-Stage 3)에서도 동일하게 α 상과 β 상이 공존하는 X선 회절 패턴이 관찰되었는데, 석출물인 111 β 피크의 강도가 GLAZE-Stage 3에서 가장 높게 나타나 석출물의 생성이 가장 많은 것으로 생각되었다.

모의 소성의 최종 단계까지 진행 후 Stage 0로 냉각한 시편(GLAZE-Stage 0) 및 Stage 3로 냉각한 시편(GLAZE-Stage 3)에 대해 에너지 분산형 X선 분광 분석을 진행하여 기지와 석출물의 원소분포 변화를 관찰한 결과(Table 6), 두 시편 모두 기지(M)에서는 석출물(P)에 비해 Au의 함량이

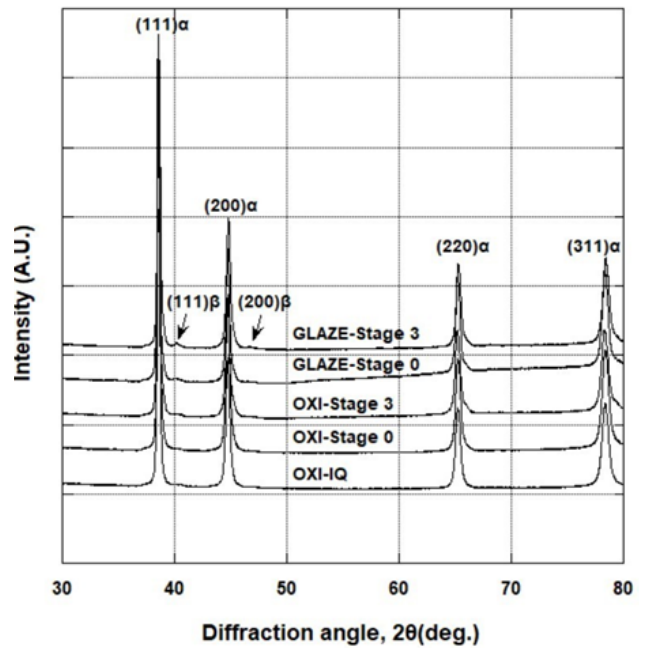


Figure 4. Change in XRD patterns during porcelain-firing simulation.

높고, 석출물(P)에서는 기지(M)에 비해 Pt, Pd, In의 함량이 더 높은 것으로 나타났다. X선 회절 분석과 에너지 분산형 X선 분광 분석 결과를 조합해 볼 때, 기지와 석출상은 둘 다 면심입방구조(FCC)의 Au-rich상이지만, Au의 함량은 석출물보다 기지에서 더 높고, Pt의 함량은 기지보다 석출물에서 더 높은 경향을 보였다. 이러한 결과는 Au-Pt계 2원 상태도와 일치한다(20). Au-Pt계 2원 상태도에서는 고상 영역에서 온도가 낮아질수록 Au와 Pt의 서로에 대한 고용 한도가 낮아지는데, 본 실험에서도 Oxidation 단계에서 Glaze 단계를 거치며 소성 온도가 점점 낮아지게 되어 최종 단계인 Glaze 과정에서 석출물이 가장 많이 생성되었다. 덧붙여, 각 소성 단계에서 냉각하는 동안 더 느린 냉각 속도 일수록 상분리가 더욱 진행됨에 따라 석출물의 양이 많아져 조대화가 일어나는 것으로 판단된다.

이상의 결과로부터 Au-Pt-Pd계 금속도재용 합금의 소성 시 빠른 냉각 속도로 냉각하는 것이 합금의 최종 경도를 높게 유지하는데 효과적이었다.

결론

본 실험에서는 Au-Pt-Pd계 금속도재용 합금을 이용하여, 합금의 소성 시 냉각 속도에 따른 경도 및 미세구조의 변화에 대해 관찰하였다. 그 결과 아래와 같은 결론을 도출하였다.

1. Au-Pt-Pd계 금속도재용 합금의 모의 소성 시 냉각 속도에 따른 최종 경도의 차이가 큰 것으로 나타났고, 빠른 냉각 속도(Stage 0)로 냉각시키는 것이 느린 냉각 속도(Stage 3)로 냉각시키는 것보다 소성에 따른 경도의 감소가 적었다.
2. Stage 0로 냉각시킨 시편에 비해 Stage 3로 냉각시킨 시편의 최종 경도가 더 낮게 나타난 것은 미세구조의 조대화가 더 진행된 것에 기인하였다.
3. Stage 0로 냉각시킨 시편과 Stage 3로 냉각시킨 시편에서 기지와 석출상은 둘 다 면심입방구조(FCC)의 Au-rich상이지만, Au의 함량은 석출물보다 기지에서 더 높고, Pt의 함량은 기지보다 석출물에서 더 높은 경향을 보였다.

사사

이 논문은 2019년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(과제번호 NRF-2017R1D1A1B03030705).

참고문헌

1. 김웅철, 이병기, 이성욱, 이태정, 김치영, 송상섭 외 공저. 치과도재기공학 I. 3판. 서울: (주)에닝아이앤씨; 2011;160
2. 이인규, 성환경, 이병기, 정인성, 박효병 외 공저. 관공의 치기공학. 3판. 서울: 대학서림; 2008;500
3. Wise EM, Crowell W, Eash JT. The role of the platinum metals in dental alloys II. Trans Met Soc AIME. 1932;99:363-412
4. Fischer J, Baltzer N, Fleetwood PW. Thermal creep analysis of precious metal alloys for the ceramic fused-to-metal technique. J Biomed Mater Res. 1999;48(3):258-64
5. Kim HI, Park YH, Lee HK, Seol HJ, Shiraishi T, Hisatsune K. Precipitation hardening in a dental low-gold alloy. Den Mater. 2003;22(1):10-20
6. Roberts HW, Berzins DW, Moore BK, Charlton DG. Metal-ceramic alloys in dentistry: a review. J Prosthodont. 2009;18(2):188-94
7. Kim SM, Jeon BW, Yu YJ, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ. The effect of cooling rate and firing stage on the hardness and microstructure of the firing simulated Au-Pt-Pd metal-ceramic alloy. Korea J Dent Mater. 2014;41(2):139-44
8. German RM. Hardening reactions in a high-gold content ceramo-metal alloy. J Dent Res. 1980;59(11):1960-5
9. Kim SM, Kim HI, Kwon YH, Seol HJ. Changes 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. 2015;48(1,2):39-46
10. Yu YJ, Seol HJ, Cho MH, Kim HI, Kwon YH. Hardening by cooling rate control and post-firing heat treatment in Pd-Ag-Sn alloy for bonding Porcelain. Dent Mater J. 2016;35(2):309-15
11. Vermilyea SG, Cai Z, Brantley WA, Mitchell JC. Metallurgical structure and microhardness of four new palladium-based alloy. J Prosthodont. 1996;5(4):288-94
12. Kim MJ, Shin HJ, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ. Effect of ice-quenching after oxidation treatment on hardening of a Pd-Cu-Ga-Zn alloy for bonding porcelain. J Mech Behav Biomed Mater. 2018;79:83-91
13. Shin HJ, Kwon YH, Seol HJ. Effect of ice quenching after oxidation with or without vacuum on the hardness of Pd-Ag-Au-In alloy during porcelain firing simulation. J Mech Behav Biomed Mater. 2019;94:93-109
14. Koike K. Fabrication of ceramo-metal crowns with

- accurate fitness: Deformation of casting and its remedies. *Shika Giko*. 1997;5:31-41
15. Liu WB, Wang JN. Strengthening of a Pd-free high gold dental alloy for porcelain bonding by a pre-firing heat treatment. *Dent Mater*. 2007;23(9):1136-41
 16. Fischer J, Fleetwood PW. Improving the processing of high-gold metal-ceramic frameworks by a pre-firing heat treatment. *Dent Mater*. 2000;16(2):109-13
 17. Cho SY, Lim IS, Seol HJ, Kwon YH, Kim HI. Age-hardening and related phase transformation and microstructural changes in a dental Ag-Au-Cu-Pd alloy. *Korea J Dent Mater*. 2010;37(4):367-74
 18. Kim MJ, Shin HJ, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ. Effect of cooling rate on precipitation hardening of a Pd-Cu-Ga-Zn metal-ceramic alloy during porcelain firing simulation. *Korea J Dent Mater*. 2017;44(3):207-16
 19. Shin HJ, Kim MJ, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ. The hardening effect by ice-quenching after oxidation of a Pd-Ag-Sn-Au metal-ceramic alloy during porcelain firing simulation. 2017;44(3):197-206
 20. Massalski TB. Binary alloy phase diagrams, 2nd. ed. Materials Park: ASM International; 1990;2271-3

Au-Pt-Pd계 금속-도재용 합금의 소성 시 냉각 속도의 차이가 경도와 미세구조의 변화에 미치는 영향

정지인, 신혜정, 권용훈, 설효정*

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실

본 연구에서는 Au-Pt-Pd계 금속-도재용 합금을 이용하여 도재를 축성하지 않고 냉각 속도를 달리하여 통상적인 소성 과정을 진행한 후, 냉각 속도의 차이가 경도 변화와 이에 관련된 미세구조 및 결정구조의 변화에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 합금의 모의 소성 시 냉각 속도에 따른 최종 경도의 차이가 큰 것으로 나타났고, 빠른 냉각 속도로 냉각시키는 것(Stage 0)이 느린 냉각 속도로 냉각시키는 것(Stage 3)보다 소성에 따른 경도의 감소가 적었다. 산화 처리 후 급랭 처리한 시편(OXI-IQ)에서는 주조된 시편(AS-CAST)에 비해 약간 균질화가 진행되어 경도가 크게 낮아졌다. 한편, 산화 처리 후 Stage 0과 Stage 3로 냉각시킨 시편에서는 급랭한 시편에 비해 경도가 상승하였으나, 소성 단계를 거치면서 경도가 감소하였다. 이 때, 빠른 냉각 속도로 냉각시킨 시편(Stage 0)에 비해 느린 냉각 속도로 냉각시킨 시편(Stage 3)의 경도가 더 낮게 나타났는데, 이는 미세구조의 조대화가 더 진행된 것에 기인한 것으로 보인다. 기지와 석출상은 둘 다 면심입방구조(FCC)의 Au-rich상이나, Au의 함량은 석출물에 비해 기지에서 더 높고, Pt의 함량은 기지에 비해 석출물에서 더 높게 나타났으며, 이는 Au-Pt계 2원 상태도와 일치하였다.

색인 단어 : Au-Pt-Pd계 금속-도재용 합금, 모의 소성, 냉각 속도
