

## 도재소부용 금속구조물의 강화방법

한국과학기술연구원 금속공정연구센터, 식품의약품안전청 의료기기평가부\*  
이상혁, 도정만, 정호년\*

[Abstract]

### Strengthening method of a porcelain fused Au-Pt-Cu-0.5In alloy

Sang-Hyeok, Lee · Jung-Mann, Doh · Ho-Yeon Jung\*

*Metals Processing Research Center, Korea Institute of science and technology  
Medical Devices Standards Division, Korea Food and Drug Administration\**

The microstructure and hardness of a porcelain fused Au-Pt-Cu-In alloy was investigated using optical microscopy, secondary electron microscopy, electron probe microanalyzer, transmission electron microscope, and vickers hardness. The hardness of the heat-treated Au-Pt-Cu-In quaternary alloy reached a maximum value in 30 min at 550°C in the range of 150 to 950°C. In the aged Au-Pt-Cu-0.5In alloy at 550°C, the hardness of the alloy rapidly increased until 30min with increasing aging time and after that it was remained nearly constant value.

Based on above results, glazing and final aging of the porcelain fused Au-Pt-Cu-0.5In alloy were performed at 920 and 550°C, respectively. The hardness of Au-Pt-Cu-0.5In alloy glazed at 920°C was 90 Hv and that of the alloy aged for 30 min at 550°C increased to 160 Hv. This indicates that a ceramic-metal crown with high strength can be manufactured using the glazing at 920°C and followed final aging at 550°C for 30 min.

• Key Words : Au-Pt-Cu-0.5 In alloy, ceramic-metal crown, glazing, aging, high strength.

교  
신  
저  
자

•성명 : 도정만 •전화 : (02)958-5393, Fax : (02)958-3449 •E-mail : kistdoh@kist.re.kr  
•주소 : 서울시 성북구 하월곡동 39-1 한국과학기술연구원 금속공정연구센터

## I. 서론

도재전용 금합금은 도재와 결합시켜 수복물의 심미성과 내구성을 향상시키기 위한 합금으로 널리 알려져 있다. 성인의 제1대구치와 제2대구치 교합력은 약 390~800 N 범위에 속하고, 그 평균치는 평균 565 N 정도이며, 소구치, 견치, 전치의 평균 교합력은 각각 288 N, 208 N, 155 N에 이르는 것으로 보고 되어 있다(Craig, 1993). 따라서 치아의 결손량이 많아질수록 보철물에 가해지는 대합치의 교합력에 대한 부담은 높아지고, 금속도재관에서 금속구조물의 변형은 도재의 손상 및 균열을 유발시켜 결국 보철물이 파손되게 된다. 이러한 금속구조물의 변형을 방지하기 위하여 보다 우수한 기계적 특성 (항복강도, 경도)을 갖는 합금을 필요로 하고 있다.

도재소부용 금합금에 인듐이 첨가되면 금속도재관 제작시 금속표면에 산화막이 형성되어 치과용 도재와의 결합력이 향상되는 것으로 알려져 왔으나 최근에는 결정립의 미세화와 제 3의 석출상에 의한 강화를 목적으로 In, Sn, Zn 등을 첨가하기도 한다. Kaminiki 등은 Ag-Pd합금에 In이 첨가되면 합금의 용융점이 강하되어 주조성이 좋아지고, 강도도 향상되는 것으로 보고 하였다(Kaminiki 등, 1985). 또한 김명호 등은 75Ag-25Pd 합금에 In이 2 wt.% 이상 첨가되면 500~600°C 온도 구간에서 시효처리시 Pd<sub>3</sub>In 상이 석출되고, 결정립들이 미세화되어 강도가 크게 증가되며, 용융점이 강하되어 주조성을 향상시킨다는 사실을 보고하였다 (김명호 등, 1995). 한편 Karl등은 Au-10Pt 합금에 0.5 wt.% In을 첨가하여 시효처리할 경우 경도가 증

가된다고 보고하였으나(Karl 등, 1966), 치과주조용 금합금의 강화기구에 대한 연구보고는 아직까지 미흡한 상태에 있다.

본 연구에서는 Au-Pt-Cu 삼원계 합금에 인듐이 0.5 wt.% 첨가된 Au-Pt-Cu-0.5In 사원계 합금의 금속도재관 제작시 거치는 casting, degassing, opaque, body, glazing 과정중에 발생하는 경도변화를 조사하였으며 보다 우수한 기계적 특성을 갖는 금속도재관을 제조하기 위한 새로운 공정을 개발하고자 하였다. 특히 기존의 공정에 따라 제작된 금속도재관용 Au-Pt-Cu-0.5In 합금의 금속기지 내부에 미세한 석출물을 생성시켜 금속을 강화시키는 석출강화를 일으키는 후열처리 공정을 개발하고자 하였다.

## II. 시편제작 및 실험방법

상용화되고 있는 도재소부용 금합금중의 기본 조성인 Au-Pt-Cu 삼원계 합금에 0.5, 2.0 wt.% 인듐을 첨가하여 고주파 진공주조기를 이용하여 표 1에서와 같이 Au-Pt-Cu 삼원계 합금 및 Au-Pt-Cu-In 사원계 합금을 제조하였다. 합금의 용해 시 치과용 고주파 진공 주조기 (AuTi 2.0 High-Frequency Casting Machine, Linn Co., Germany)로 graphite 도가니를 사용하여 용해하였다. 이때 산화를 가급적 방지하기 위해서 주조기 내부를 10<sup>-2</sup> torr 진공상태로 유지한 후 아르곤 (Ar) 가스를 주입하여 불활성 분위기를 유지하였다. 합금 주조시 In원소는 Au foil에 싸서 첨가하였다.

제조된 합금의 균질화처리 온도조건을 도출하기 위하여 제조된 주괴 (ingot)로부터 시료를 표

본 추출하여 D.S.C. (DSC-404 NETZSCH, Co., Germany)로 용점을 측정하여 표 2에 나타내었다. 통상적으로 용융점이 1000℃ 이하인 합금은 도재 소성 시 보철물의 높은 소성온도에서 변형을 초래할 수 있기 때문에는 용점이 1100℃ 인 In 0.5 wt.%인 합금을 선정하였다. 선정된 합금의 열처리온도 및 시간에 대한 물성을 그림 1에 나타내었다. 기공실험은 통상적인 방법에 의하여 금속도재관을 제작하였다, 도재분말은 Shofe사의 Vintage를 사용하였으며 도재 소성온도는 제조사에서 제시한 온도에서 시행하였다. 최종적으로 920℃에서 glazing하여 완성된 2개의 금속도재관중 하나를 550℃에서 30분간 시효처리 하였다.

Glazing처리 및 시효처리에 따른 미세조직을 관찰하기 위하여 각각의 시편을 이등분하여 레진에 마운팅하고 단면을 SiC paper #240~#4000로 조연마를 실시한 후 diamond spray (6, 3, 1 μm), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.03μm 순서대로 최종표면 연마를 하였다. 미세조직을 좀더 명확히 관찰하기 위해서 연마된 표면을 0.7g CrO<sub>3</sub>+25mm HCl용액에 30~60초 부식 처리하였다. 광학현미경 (Axiovert 100A, Zeiss, Co)을 이용하여 부식처리된 시료의 표면의 미세조직을 조사한 후 Micro vickers

hardness tester (HMV-2000, SHMADZU Co., Japan)로 경도시험을 하였으며 이때 하중은 200g, 유지시간은 10초로 하였다.

Au-Pt-Cu-In 사원계 합금 내부에 존재하는 석출상을 보다 용이하게 분석하기 위하여 석출물들을 다량 함유하고 있는 인듐이 2.0 wt.% 첨가된 Au-Pt-Cu-2.0In 사원계 합금에 대해 EPMA 및 TEM 분석을 실시하였다. Au-Pt-Cu-2.0In 사원계 합금의 기지조직의 화학조성과 석출상의 합금성분을 조사하기 위해 EPMA를 이용하여 석출물이 없는 기지부위와 석출물, 석출물이 밀집된 영역에 대해 각각 3군데 이상 점분석 (spot analysis)하여 합금조성의 평균값을 구하였다.

Au-Pt-Cu-In 사원계 합금에 존재하는 석출상을 보다 정확하게 분석하기 위하여 투과전자현미경 관찰을 이용하였다. 투과전자현미경 관찰용 시료를 준비하기 위하여 Au-Pt-Cu-2In 시편을 0.3mm 두께까지 냉간압연한 후 약 70μm까지 기계연마하여 3mm 디스크 형태로 편칭한 다음 이온밀링기로 최종 연마하였다. 준비된 시편은 투과전자현미경으로 200kV의 가속전압 하에서 관찰하였다.

〈표 1〉 연구에 사용된 Au-Pt-Cu-In 합금의 화학조성 (wt%)

Alloy system	Au	Pt	Cu	In
Au-Pt-Cu	87.47	11.93	0.6	0
Au-Pt-Cu-In	87.04	11.87	0.59	0.5
	85.72	11.70	0.58	2.0

〈표 2〉 시차주사열분석기로 측정한 금합금의 용융온도 및 균질화열처리 온도

Alloy Systems	Measured melting point (°C)	Solution temperature (°C)
Au-Pt-Cu	1116	1019
Au-Pt-Cu-0.5In	1105	1009
Au-Pt-Cu-2In	1032	941

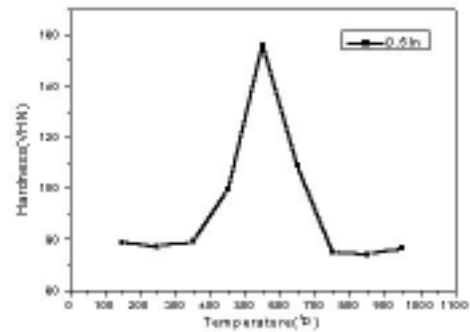
### Ⅲ. 결과 및 고찰

본 연구에서는 금속도재관 제작 과정, 즉 주조, degassing, 도재소성, glazing 과정 및 최종 시효처리를 발생되는 Au-Pt-Cu-0.5In 합금의 기계적 특성 및 미세조직의 변화를 조사하였다.

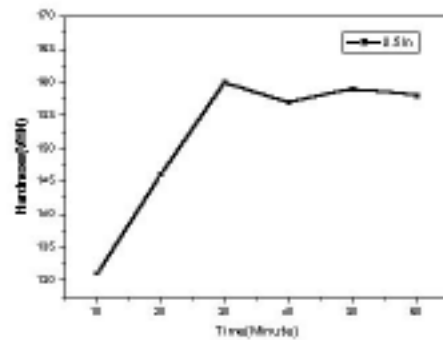
#### 1. 기계적 성질

##### 1) 열처리 온도에 따른 경도변화

그림 1은 Au-Pt-Cu-0.5In 합금의 열처리 온도에 따른 경도의 변화를 나타내고 있다. 시효처리온도를 150에서 950°C까지 증가시키기에 따라 350°C에서 경도가 급격히 증가되기 시작하여 550°C에 최고치를 나타낸 후 급격히 감소되어 750°C 이상의 온도에서는 균일하게 유지되었다 (그림 2의 (a) 참조). 그림 2(b)는 최대 경도치를 나타내는 550°C에서 시효시간에 따른 경도변화를 나타낸 것이다. 550°C에서 시효시간이 증가함에 따라 경도치가 증가되기 시작하여 30분에서 최고치에 도달된 후 거의 일정한 값을 나타내었다.



(a)



(b)

〈그림 1〉 Au-Pt-Cu-In 합금의 열처리 온도 조건에 따른 경도 변화.

(a) 온도에 따른 변화 (시효시간 30분)

(b) 시효온도에 따른 변화 (시효온도 550°C)

##### 2) 열처리 온도에 따른 금속구조물의 경도변화

표 3은 금속도재관 제작 및 시효처리에 따른 Au-Pt-Cu-0.5In 합금의 경도변화를 나타내었고 있다. 주조상태에서 경도값이 123.6 VHN인 Au-Pt-Cu-0.5In 합금을 금속도재관 제작 공

정에 따라 degassing, opaque, body, glazing 처리한 결과 경도치가 각각 98, 108, 106, 90 VHN으로써 주조상태에서 보다 낮게 나타났다. 특히 금속도재관 제작 마지막 단계인 glazing한 후 보철물 (Au-Pt-Cu-0.5In 합금)의 경도는 90 VHN으로 대단히 낮은 값을 나타내었다. 금속도재관의 경도를 증가시키기 위하여 550°C에서 30분간 열처리한 결과 Au-Pt-Cu-0.5In 합

금의 경도값이 160 VHN으로 급격하게 증가되었으나 도재의 경도치는 600 VHN으로써 시효 처리에 따른 변화는 관찰되지 않았다. 이와 같은 사실로부터 기존 공정에 의해 제조된 금속도재관을 550°C에서 시효처리하는 공정을 추가함으로써 도재의 경도를 변화시키지 않고, 금속도재관의 경도를 90 VHN에서 160 VHN으로 급격하게 증가시킬 수 있다는 새로운 사실을 알 수 있다.

〈표 3〉 Au-Pt-Cu-0.5In 사원계 합금의 열처리 온도에 따른 경도변화

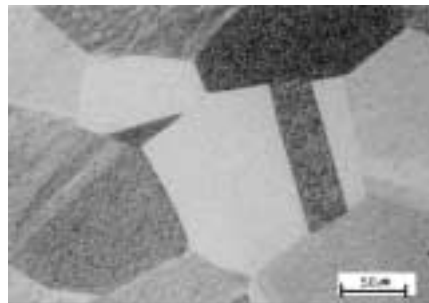
Processing conditions	Temperature (°C)	Hardness (VHN)
Casting	-	123.6
Degassing	970	98
Opaque	960	108.8
Body	940	106.2
Glazing	920	90.2
Ceramic		600
Aging	550	160
Ceramic		600

## 2. 미세조직관찰

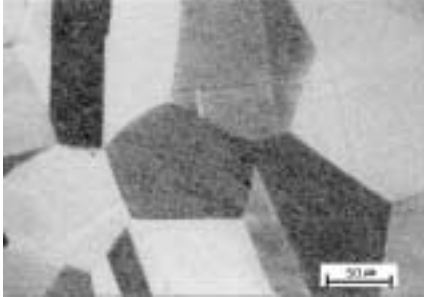
그림 2의 (a)와 (b)는 각각 균질화 열처리 및 시효처리한 Au-Pt-Cu 3원계 합금 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 것이다. 인듐이 첨가되지 않은 Au-Pt-Cu 3원계 합금의 경우 균질화 열처리한 시료와 균질화처리 후 시효 처리한 시료의 미세조직 및 결정립 크기가 동일하였다. 기지조직 내부에 쌍정이 나타날 뿐 시효처리가 Au-Pt-Cu 3원계의 미세조직 변화에 영향을 미치지 못하였다.

그림 3은 인듐이 0.5 wt.% 첨가된 Au-Pt-Cu-0.5In 사원계 합금을 920 에서 glazing 처리 및 glazing 처리한 다음 550°C에서 30분 동

안 시효처리한 후 관찰한 광학현미경 사진이다. 인듐이 0.5 wt.% 첨가된 시료의 미세조직 역시 인듐이 첨가되지 않은 Au-Pt-Cu 3원계의 미세조직에서 유사하게 glazing 또는 시효처리에 따른 조직상의 별다른 변화는 관찰되지 않았다.

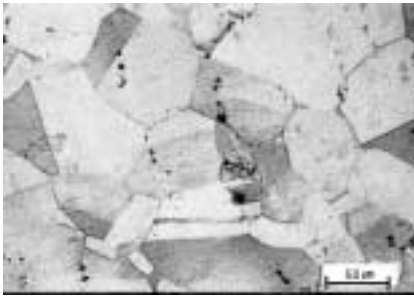


(a)

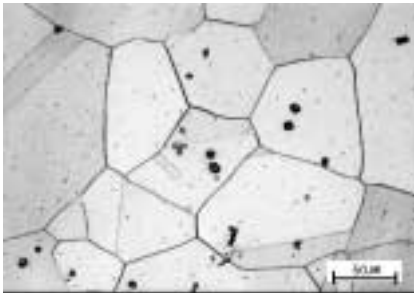


(b)

〈그림 2〉 Au-Pt-Cu 삼원계 합금의 미세조직.  
(a) 균질화열처리  
(b) 550°C에서 30분간시효처리



(a)



(b)

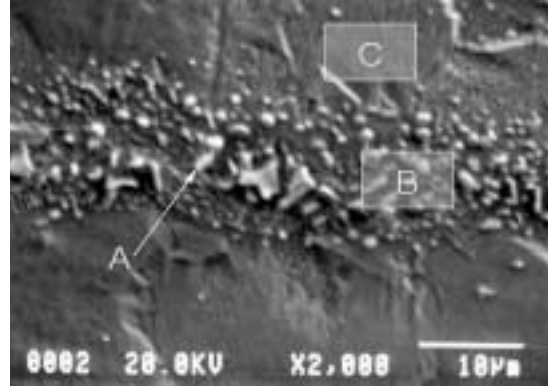
〈그림 3〉 Au-Pt-Cu-0.5In 합금의 미세조직.  
(a) glazing (920°C)  
(b) 시효처리 (550 , 30분)

### 3. 상분석

Au-Pt-Cu 삼원계 합금에 인듐이 첨가됨에 따라 새로운 석출상들이 생성되고, 결정립 미세화가 발생되었으며, 그에 따라 경도값의 변화가 발생되었다. 인듐이 0.5 wt% 첨가된 Au-Pt-Cu-0.5In 사원계 합금의 경우 glazing 또는 시효처리에 따른 광학현미경 조직상의 별다른 변화는 관찰되지 않기 때문에 인듐이 2.0 wt.% 첨가된 Au-Pt-Cu-2In 합금을 선정 미세조성분석기(EPMA)를 이용하여 상분석을 실시하였다. 그림 4는 Au-Pt-Cu-2In 사원계 합금의 미세조직 및 화학조성 분석 위치를 나타내는 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 그림 4에 나타난 바와 같이 결정립계 주위 및 기지조직상에 0.1~3 $\mu$ m 크기의 미세한 석출물들이 다량 생성출되어 있었다. 석출상을 분석하기 위하여 석출물이 존재하지 않는 기지조직, 석출상들이 응집되어 있는 부위 및 석출상의 조성을 EPMA로 분석하여 표 4에 나타내었다. 기지상은 주로 Au와 Pt로 이루어져 있고, 석출상 및 석출상들이 응집되어 있는 부위의 화학조성은 기지상에 비해 Pt와 In의 함량이 현저히 높게 나타났다. 이러한 사실로부터 Au-Pt-Cu-In 사원계 합금의 열처리시 생성되는 석출상은 Pt-In-rich 화합물이며, 기지조성의 주성분인 Au를 배제하고 Pt와 In만을 고려하여 Au-Pt-Cu-In 사원계 합금에 존재하는 석출물의 분자식을 계산할 경우 Pt<sub>3</sub>In 화합물로 예측되었다.

Au-Pt-Cu-In 사원계 합금에 생성되는 석출물의 구조를 보다 정확하게 분석하기 위하여 투과전자현미경을 이용하여 석출물의 구조를 분석하였다. 그림 5는 Au-Pt-Cu-In 사원계 합금에 존재하는 석출물의 형상 및 석출물로부터 얻은

[100] 정대축의 회절상을 나타내고 있다. 회절상을 분석한 결과 Au-Pt-Cu-In 사원계 합금에 존재하는 석출상은 격자상수가 4.02 Å (JCPDS 50-1615 카드 상의 격자 상수 3.988 Å) 인 Pt<sub>3</sub>In 금속간화합물로 판명되었다. 이러한 사실로부터 glazing한 후 550°C에서 30분 시효 처리한 금속도재관에서 나타나는 급격한 경도 증가는 미세한 Pt<sub>3</sub>In 형태의 금속간화합물 생성에 따른 석출강화 효과에 기인하는 것으로 해석할 수 있으며, glazing이 완료된 치아를 550°C에서 30분 시효 처리함으로써 기계적 특성이 우수한 보철물 제작이 가능하다는 것을 알 수 있다.

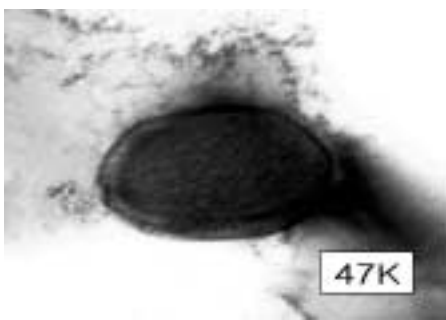


〈그림 4〉 550°C에서 30분 시효처리한 Au-Pt-Cu-2In 합금의 주사전자현미경 사진

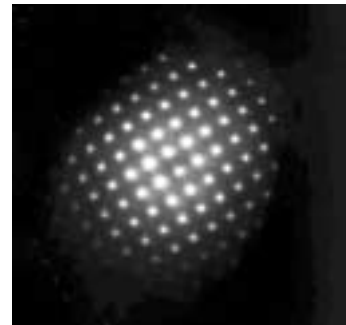
〈표 4〉 Au-Pt-Cu-2In 사원계 합금의 기지조직 및 석출물상의 화학성분

Conditions and locations		Au	Pt	Cu	In
ST	A	36.9	50.1	0.4	12.7
	B	66.4	27.0	0.3	6.3
	C	85.8	12.5	0.2	1.5
Aging	A	22.0	61.7	0.01	16.3
	B	66.6	27.0	0.4	6.0
	C	87.9	10.4	0.4	1.3

(A) 석출물 (B) 석출물 밀집부위 (C) 석출물이 없는 기지부위 (wt.%)



(a)



(b)

〈그림 5〉 Au-Pt-Cu-2In 합금에 존재하는 석출물의 투과전자현미경 사진.

(a) 명시야

(b) [100] Pt<sub>3</sub>In SAED pattern

#### IV. 결 론

본 연구에서는 Au-Pt-Cu 삼원계 합금 및 Au-Pt-Cu 삼원계 합금에 인듐(In)을 0.5, 2.0 wt.% 첨가하여 제조한 금합금의 시효처리에 따른 기계적 특성과 미세조직의 변화에 대한 연구를 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 인듐이 0.5 wt.% 첨가된 Au-Pt-Cu-0.5In 합금을 150~950℃에서 열처리한 경우 550℃에서 최대 경도값을 나타냈으며, 550℃에서 시효시간이 증가함에 따라 경도치가 급격히 증가되어 시효시간 30분에서 최대 경도치에 도달한 후 거의 일정한 값을 유지하였다.

2. 금속도재관 제작 최종단계인 glazing한 치아의 Au-Pt-Cu-0.5In 금합금의 경도는 90 VHN 이었으나 glazing이 완료된 치아를 550℃에서 30분간 열처리한 금합금의 경도값은 160 VHN으로 현저히 증가되었다.

3. 금속도재관 Au-Pt-Cu-2In 합금 내부의 석출상에 대한 조성분석 및 구조분석 결과 석출상은 기지조직의 화학조성에 비해 백금과 인듐의 함량이 높은 Pt<sub>3</sub>In 형태의 금속간화합물로 판명되었다. 따라서 금속도재관의 glazing 후 최종 시효처리 시 나타난 Au-Pt-Cu-In 합금의 급격한 경도증가는 미세한 Pt<sub>3</sub>In 형태의 금속간화합물 생성에 따른 석출강화 효과로 해석된다.

4. 이상의 결과들로부터 인듐이 첨가된 Au-Pt-Cu-In 합금을 사용하여 치아를 제작할 경

우 기존의 보철 제작공정에 최종 시효처리를 첨가함으로써 기계적 특성이 보다 우수한 보철물 제작이 가능하다는 사실을 알 수 있다.

#### 참 고 문 헌

- Craig RG. Restorative Dental Materials, 9th ed, Mosby-Year Book, Inc, 54, 1993.
- Kaminiki RA, Anusavice KI, Okabe T, Morse PK. PE. Caststeel, Castability of silver-base fixed partial denture alloys. J Prosth Dent, Vol. 53, 329-332, 1985.
- Karl F. Leifelder WJ, OBrien GR, Carl W. Fairhurst Harding of high-fusing gold alloys. J dent Research-April 1966.
- Kim MH, Jung HN, Doh JM, Kim KN, Baik HK. The effects of aging on mechanical properties and microstructures of Ag-Pd-In alloys. J Korea Research Society for Dental Materials, Vol. 22, 91-102, 1995.