

도재소부용 금합금의 열처리에 따른 기계적 성질 및 미세조직 변화에 관한 연구

남 상 용, 곽 동 주, 차 성 수*
대구보건대학 치기공과, 진주보건대학 치기공과*

A Study on Changes of Mechanical Properties and Microstructure in Porcelain Fused to Gold Alloys by Heat Treatment

Sang-Yong Nam, Dong-Ju Kwak, Sung-Soo Cha*
Department of Dental Laboratory Technology, Daegu Health College
Department of Dental Laboratory Technology, Jinju Health College*

[Abstract]

The purpose of this study was to observe the change of mechanical property and microstructure in porcelain fused to gold alloy by heat treatment. PFG alloys are composed with Au-Pd-Ag alloy of the additional elements with indium, tin and copper. Specimens were tested in hardness using vicker,s micro-hardness tester and the surface micro structural changes were analysed by SEM and EDS.

The results were as follows:

1. The vickers hardness showed highest in Au-Pd-Ag alloy of the additional element with tin.
2. By hardening-oxidizing result, the vicker,s hardness increased in additional element with tin but there was no significant difference in additional elements with indium and copper.
3. The surface oxide layer of Au-Pd-Ag alloy with added indium and tin increased but there was small change in additional element with copper.
4. The elements of indium and tin increased with increasing heat treatment in the surface alloy.

●Key words : PFG alloy, mechanical property, microstructure, hardness

교신저자	성명	남 상 용	전화	053-320-1326	E-mail	namsy28@dhc.ac.kr
	주소	대구광역시 북구 태전동 산 7번지, 대구보건대학				
논문접수	2009. 10. 30		수정재접수	2009. 12. 8		

I. 서 론

도재는 자연치와 유사한 색조를 재현 할 수 있는 우수한 심미성 때문에 전치 뿐 만 아니라 구치에도 널리 사용되는 보철물 재료이다. 도재는 압축강도가 높아 마모저항성은 우수하지만 인장강도와 전단강도가 매우 약하여 충격이나 인장력에 파절할 수 있는 취성이 높아 이를 보완해주는 방법으로 금속소부도재관이 널리 사용되어 왔다 (McClean and Sced, 1976). 하지만 금속소부도재관의 단점인 금속의 투시로 인한 치경부의 낮은 심미성 때문에 all ceramic crown에 관심을 갖기 시작하여, 초기의 PJC(porcelain jacket crown)의 알루미늄 도재의 소성과정에서 야기되는 수축과 파절에 관한 문제점을 개선한 In-Ceram과 같은 글라스 침투 알루미늄(glass infiltrated alumina)의 제품 출시로 all-ceramic이 심미보철로 주목을 받게 되었으며 최근에는 all-ceramic의 계속된 연구로 지르코니아 세라믹이 강도와 파괴인성 뿐 아니라 생체 친화성도 우수한 점을 이용하여 CAD/CAM 장비를 이용한 지르코니아 블록으로 코핑을 제작하여 all ceramic crown을 완성하는 시스템이 보편화되고 있다(Tinschert et al, 2000, 2001). 그럼에도 임플란트나 긴 교의치(long bridge)의 경우는 아직도 금속의 지지가 필요하며 파괴인성이 높은 금속소부도재관이 사용되고 있다.

금속소부도재관에서는 금속-도재와의 결합에 대하여 합금의 종류, 열처리방법, 소성방법에 따라 산화물 형성에 따른 결합강도와 물성변화 및 미세조직 변화에 관한 많은 연구가 보고되었다. 금합금의 경우 In, Sn, Fe, Ga, Cu등의 비 귀금속 원소들의 첨가가 열처리 시에 산화물을 형성하여 이들이 도재-금속의 계면으로 확산되어 결합강도를 증가시키며, Ni-Cr계 합금의 경우는 주로 Ni과 Cr의 산화물이 형성되며 금 합금에 비해 두꺼운 산화물이 형성된다고 보고하였다(Watanabe 1989; Inoue et al, 1992; 김영한, 1990). 또한 미량 첨가 원소의 함량과 열처리조건에 따라 산화물의 석출과 기질이 다양하며 금합금의 경우는 대부분의 산화물이 In_2O_3 , SnO_2 , Fe_2O_3 , CuO 등으로 보고되었다(Ohno et al, 1983, 1985; Suoninen et al, 1983; Payan et al, 1986).

대부분 시판되는 도재용 금합금은 2~3가지 이상의 원소를 미량첨가하기 때문에 특정 원소의 첨가가 물성에 미치는 영향을 연구하기에 미흡하여 본 연구에서는 금이 50% 함유된 금-팔라듐-은 합금에 In, Sn, Cu를 미량 첨가한 실험 시편을 제조하여 산화 열처리 시와 경화 열처리 후 산화 열처리한 합금의 기계적 특성 변화와 합금표면의 미세구조와 성분변화를 비커스경도시험, SEM, 그리고 EDS로 분석하여 첨가원소가 도재용 금 합금에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 실험 방법

1. 시편 제작

본 연구에 사용된 재료는 금 함량을 50%로 고정하고 In, Sn, Cu를 각각 9wt/% 첨가한 후 팔라듐과 은의 조성비가 2:1 되도록 구성하였다. 주조는 진공압력주조기(Bego Co., Germany)를 사용하였으며, 주조편석을 제거하기 위하여 균질화 처리를 한 다음 $\Phi 5 \times 20$ mm의 시편을 제작하여 미세연마 하였다. 미세연마한 시편의 산화열처리는 치과용 도재로(Densply Co, Ceramco 7.0, USA)에서 $980^\circ C$ 에서 5분간 대기상태에서 열처리하였으며, 경화열처리는 $500^\circ C$ 에서 15분 유지 후 서냉하여 경화열처리한 다음 다시 산화열처리를 $980^\circ C$ 에서 5분간 대기상태에서 실시하고, 마지막으로 경화열처리를 한 번 더 실시하였다. 시편의 그룹과 조성은 Table 1 과 같다.

Table 1 Chemical composition of specimens(wt/%)

Group	Au	Pd	Ag	In	Sn	Cu
A	50	33.3	16.7	-	-	-
B	50	27.3	13.7	9	-	-
C	50	27.3	13.7	-	9	-
D	50	27.3	13.7	-	-	9

2. 실험 방법

1) 경도 시험

경도 시험은 산화열처리 군과 경화열처리 군 시편 모두 미소비커스경도기(HMV-2, Shimadzu Co., Ltd., Kyoto,

Japan)를 사용하였으며 500g 하중을 10초간 적용하여 10회를 측정 후 평균치를 얻었다.

2) 미세 조직 관찰

산화열처리 군과 경화열처리 군의 합금 표면의 미세조직을 주사전자현미경(JSM-6700F, JEOL, Tokyo, Japan)을 사용하여 20,000배로 관찰하였으며 각 성분분의 분포도를 EDS로 분석하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

1. 경도 시험

Au-Pd-Ag 합금에서 In, Sn, Cu를 첨가 후 산화열처리와 경화열처리한 후 산화열처리한 도재용 금합금의 경도시험 결과는 Fig. 1과 같다.

대조군 Au-Pd-Ag(A)합금은 산화열처리 및 경화열처리후의 경도값이 74±2.2, 74±1.9로 나타났으며 인듐이 첨가된 B합금군은 97±11.4, 91±9.6으로 증가하였다. 주석이 첨가된 C합금군의 경도값은 125±10.9, 228±18.8로 동이 첨가된 D합금군은 83±3.2, 85±7.0으로 A합금군보다 높게 측정되었다. 이상과 같은 현상은 Sn 첨가 시 포정반응이 일어나 결정입자 내부에 새로운 상이 석출되고 Sn의 첨가 시는 포정반응과 공석반응이 나타나 In보다 더 많은 석출물이 생성되었으며 Cu의 첨가 시는 전율고용체를 형성하여 석출물 형성이 In이나 Sn에 비해 적은 결과로 사료된다. Ag-Pd합금에서 In의 첨가는 시효처리 시 InPd₃가 결정립 내부에서 석출되어 강화되었으며 이는 Sn의 첨가 시 시효처리 후 α상과 β상이 공석되어 강화되며 Cu의 첨가도 CuPd상의 석출로 강화된다는 보고와 일치하였다.(김명호, 1995; Abbott et al, 1985; Suoninen et al, 1983). 본 시험에서 산화 열처리 시 (oxidizing)와 경화열처리 후 산화열처리(hardening)한 경도값은 A, B, D합금군에서는 유의한 변화가 없었으며 C합금군의 경우는 경화열처리 후 산화열처리(hardening)한 경도값이 급격하게 증가하였다. 이는 산화 열처리 시 보다 훨씬 많은 열처리과정에서 Sn의 첨가 경우 이차시효경화로 공석반응의 석출물이 증가하였으리라 사료된

다. 하지만 이러한 현격한 차이는 합금표면의 산화물 생성의 정도에 따라 차이가 있으므로 산화물 생성이 같은 조건의 부위를 측정해야 하지만 미소비커스경도기의 부착 현미경으로는 판독이 어려워 시험 결과가 다소 미흡한 부분이 있지만 전반적으로 Au-Pd-Ag합금에서 Sn을 첨가하였을 때 경도값이 가장 증가하였다. 이는 Au-Pd-Pt-Ag합금의 경우에도 Sn의 첨가가 경도값이 가장 높게 나타났다는 보고와도 일치하였다(이기대, 2008).

2. 미세조직

Table 2 Hardness numbers of PFG alloy (Mean*SD, Hv)

Code	O(oxidizing)	H(hardening)	n
A	74±2.2	74±1.9	5
B	97±11.4	91±9.6	5
C	125±10.9	228±18.8	5
D	83±3.2	85±7.0	5

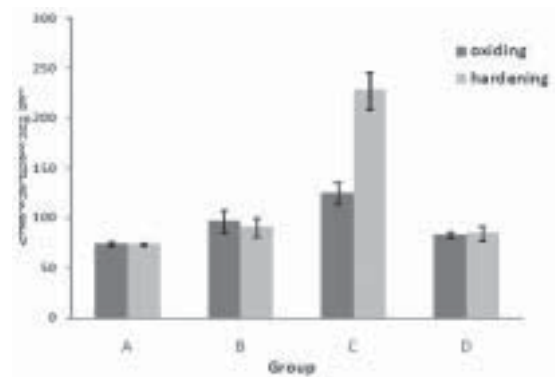


Fig. 1 Micro vickers hardness of PFG alloys

산화열처리 군(Fig.1)과 경화열처리 군(Fig.2)의 합금 표면의 미세조직을 주사전자현미경으로 관찰한 결과는 대조군 A합금군에서는 산화열처리 시에 미세한 산화물이 표면에 생성되었으나 거친 함몰 부위는 없었으며 경화열처리 후 산화열처리 시에도 미세조직에 큰 변화는 없었다. In이 첨가된 B합금군에서는 산화열처리 시 많은 산화물의 형성으로 표면조직이 거칠어지고 깊은 함몰부가 여러 층으로 형성되었다. 경화열처리 후 산화열처리 된 경우에도 표면조직은 유사하나 표면 외층에 작은 공 모양의 미립자가 많이 형성되었다. Sn이 포함된 C합금군에서도 B합금군과 같이 함몰부가 여러 층으로 겹쳐서 형성되었

으며 경화열처리를 한 후 산화열처리를 한 경우가 외층에 미립자 형성 및 석출물 덩어리가 훨씬 많이 형성되었다. Cu가 첨가된 D합금군의 경우는 산화열처리만 한 경우는 A합금군과 유사한 조직 구조를 가지며 산화물의 형성이 선명하게 보이지 않았으며, 경화열처리를 한 후 산화열처리를 한경우도 표면의 산화물 형성은 미미하였다. 하지만 표면의 조직구조는 여러 층의 깊은 함몰부위는 없었으나 표면이 많이 거칠어졌다.

A합금군의 경우는 금-팔라듐-은 전율고용체를 형성하고 열처리에 의한 산화물 석출과 표면의 미세조직의 변화가 없으며 B합금군과 C합금군은 In과 Sn 성분이 열처리 시 포정반응과 공석반응으로 결정입자의 내부에 새로운상이 석출되어 표면조직에 여러 층의 함몰부를 형성하고 산화물 입자가 생성되어 표면이 거칠어 졌으며 경화열처리 후 산화열처리를 한 경우는 열처리 회수의 증가로 산화물이 더 석출된 것으로 사료된다. D합금군 역시 A합금군과 같이 Cu는 금-팔라듐-은과 함께 전율고용체를 형성하여 산화물 형성이 In이나 Sn에 비해 적게 나타난 것으로 사료된다.

3. 표면성분 분석

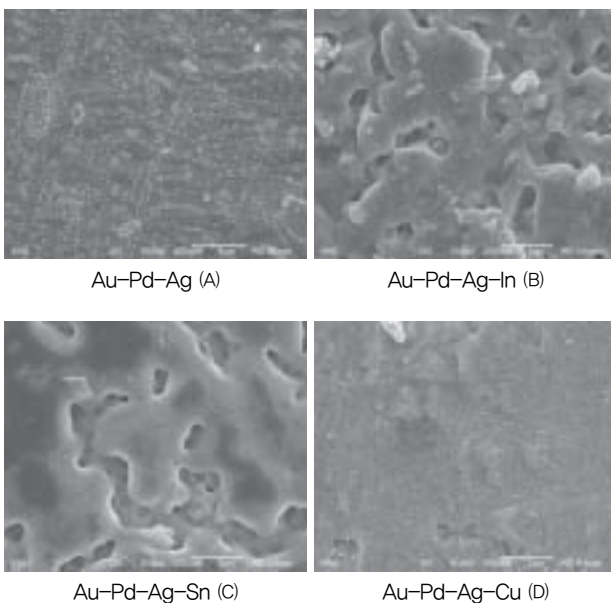


Fig. 2 The SEM surface picture in oxidizing treatment (× 20,000)

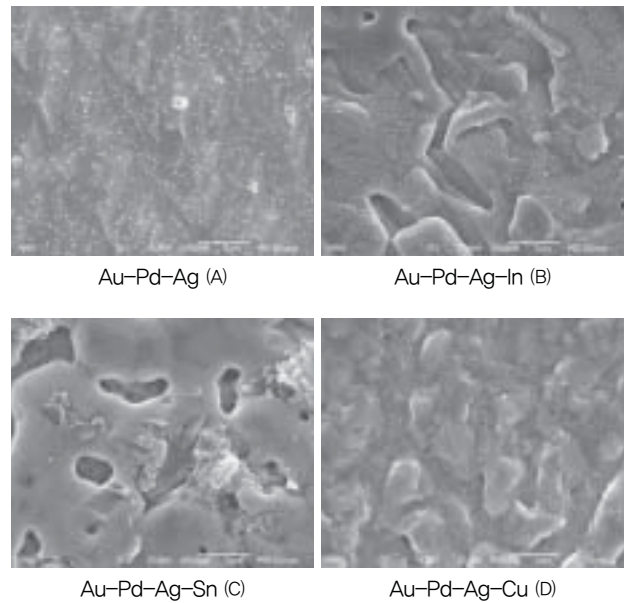


Fig. 3 The SEM surface picture in hardening-oxidizing treatment(×20,000)

미세조직을 주사전자현미경으로 관찰한 결과 In과 Sn의 첨가 시 합금 표면에 산화물 생성이 많았다. In과 Sn 첨가 시 EDS를 이용한 합금 표면의 성분 분포도와 정성분석 결과는 Fig.4,5,6,7 과 Table.3,4,5,6과 같다. B합금군에서는 산화열처리시 8.76wt%의 In 성분이 분포하였으나 경화열처리 후 산화열처리 시에는 14.23wt%로 증가하였다. C합금군에서도 산화열처리시에 7.08wt%의 Sn 성분이 분포되었으나 경화열처리 후 산화열처리 시에는 18.3wt%로 증가하였다. 이는 열처리 횟수의 증가로 In과 Sn 산화물이 증가되었다고 사료되며 Pd-Ag합금에서 소성 횟수가 반복됨에 따라 Sn과 In의 농도가 증가한다는 선행의 연구와도 일치한다(이근우 등, 1987). 본 실험에서 나타난 열처리에 따른 합금 표면의 산화물 생성 정도가 도재와의 결합강도에 미치는 영향의 정도는 계속 연구해 볼 필요가 있다고 사료된다.

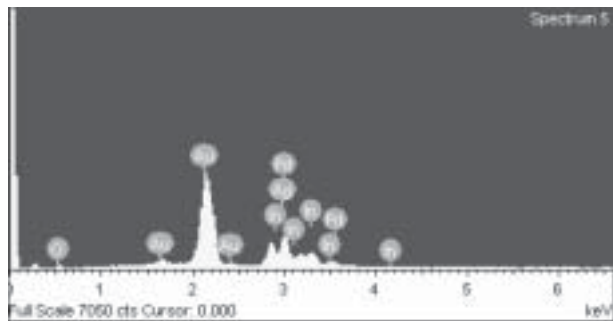
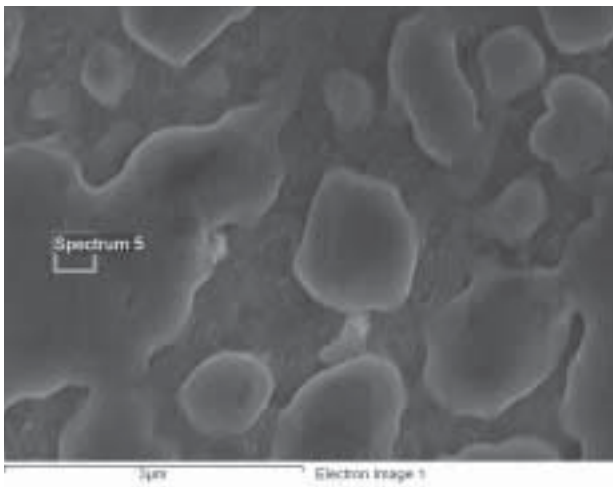


Fig. 4 EDS analysis of Au-Pd-Ag-In alloys after oxidizing treatment

Table 3 The EDS result of oxidizing treatment (In)

Element	Weight%	Atomic%
O	3.49	24.38
Au	51.18	29.00
Pd	19.50	20.46
Ag	17.06	17.65
In	8.76	8.51
Totals	100.00	

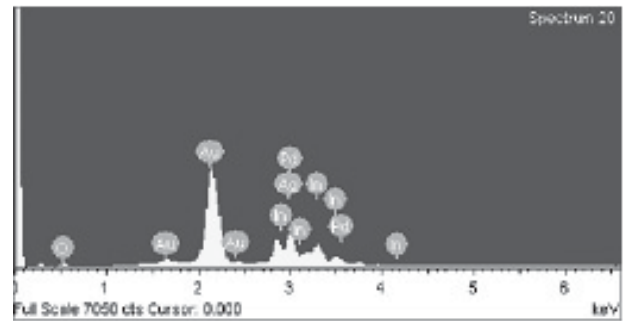
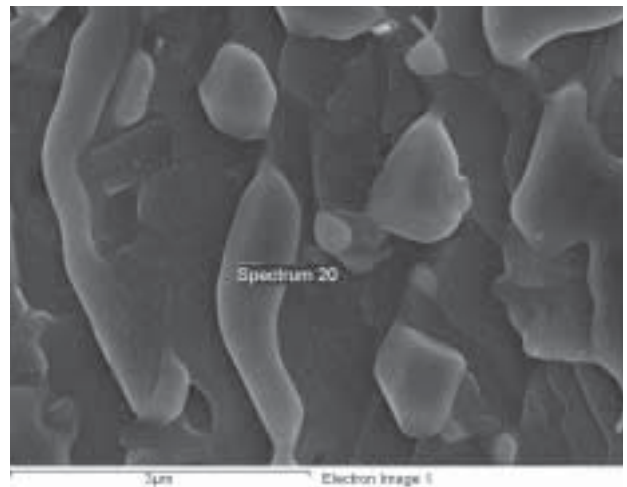


Fig. 5 EDS analysis of Au-Pd-Ag-In alloy after hardening-oxidizing treatment

Table 4 The EDS result of hardening-oxidizing treatment (In)

Element	Weight%	Atomic%
O	6.18	36.97
Au	48.90	23.75
Pd	16.55	14.88
Ag	14.14	12.54
In	14.23	11.86
Totals	100.00	

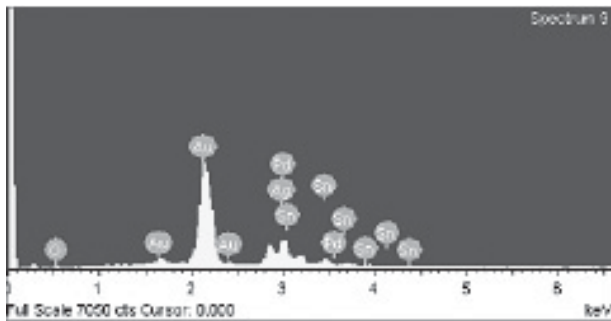
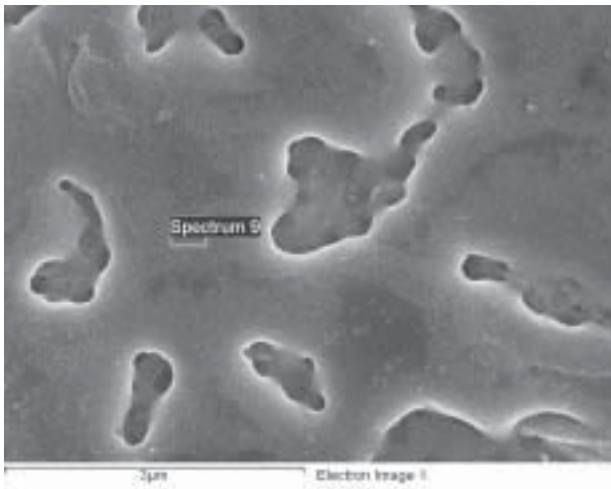


Fig. 6 EDS analysis of Au-Pd-Ag-Sn alloy after hardening-oxidizing treatment

Table 5 The EDS result of oxidizing treatment (Sn)

Element	Weight%	Atomic%
O	2.42	18.72
Au	57.98	36.39
Pd	16.70	19.40
Ag	15.82	18.13
Sn	7.08	7.37
Totals	100.00	

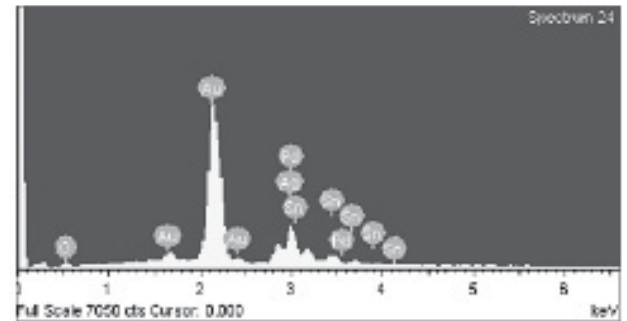
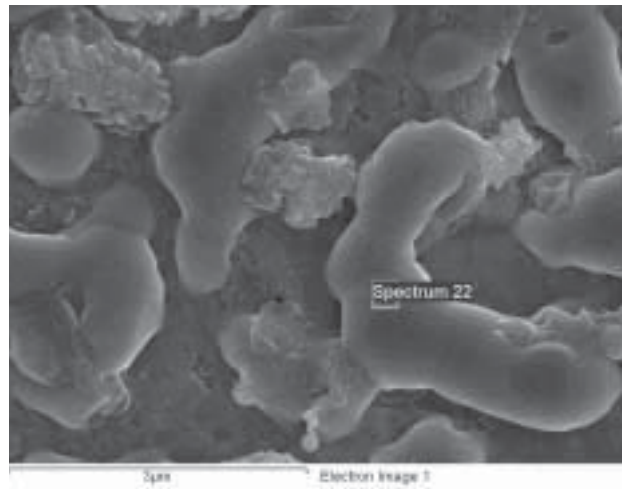


Fig. 7 EDS analysis of Au-Pd-Ag-Sn alloy after oxidizing treatment

Table 6 The EDS result of hardening-oxidizing treatment (Sn)

Element	Weight%	Atomic%
O	11.11	53.83
Au	51.05	20.09
Pd	7.76	5.65
Ag	12.05	8.66
Sn	18.03	11.78
Totals	100.00	

IV. 결 론

본 연구는 금-팔라듐-은 합금에서 In, Sn, Cu을 미량 첨가하여 산화열처리 시와 경화열처리 후 산화열처리 한 합금의 경도 변화와 합금표면의 미세구조와 성분변화를 SEM과 EDS로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 금-팔라듐-은 합금에서 Sn 첨가군에서 경도 값이 가장 높았다.
2. 경화열처리를 한 결과 In과 Cu 첨가 시 경도 값은 큰 유의차가 없었지만 Sn의 경우는 크게 증가하였다.
3. In과 Sn 첨가 시 합금 표면의 산화물 석출이 많았으나 Cu의 경우는 적었다.
4. 열처리 횟수가 증가할수록 합금 표면의 In, Sn 성분 원소가 증가하였다

참 고 문 헌

김명호. Ag-Pd-In 삼원계합금의 시효처리에 따른 기계적 성질변화와 미세상의 석출거동. 대한치과기재학회지, Vol.22, 91-103, 1995.

김영한. 열처리에 의한 도재용 Ni-Cr 합금 표면의 변화에 관한 연구. 서울대학교 대학원 박사논문, 1990.

이근우, 이호용. 도재용착시 도재-금속 계면에서의 원소 이동에 관한 연구. 대한보철학회지, Vol.25, 95-111, 1987.

이기대. 도재소부용 18K 금합금의 미량원소의 첨가에 따른 물리적 성질의 변화에 관한 연구. 대한치과기공학회지, Vol.30(2), 31-37, 2008.

Abbott JR, Miller DR, Netherway JD. Microstructures of duplex(beta+gamma) silver-tin alloys. Dent Res, 64, 860-864, 1985.

Inoue K, Murakami T. The bonding strength of

porcelain to Ni-Cr alloy, The influence of tin or chromium plating. Int J Prosthodont. May-Jun, 5(3), 262-8, 1992.

Mclean JW, Sced IR. The bonded alumina crown. I. the bonding of platinum to aluminous dental porcelain using tin oxide coatings. Aust Dent J. 21(2), 119-127, 1976.

Tinschert J, Zwez D, Marx R, Anusavice KJ. Structural reliability of alumina-feldspar-leucite-mica-and zirconia-based ceramics. J dent, 28(7), 529-35, 2000.

Ohno H, Kanazawa Y, Kawashima I. Structure of high-temperature oxidation zones of gold alloys for metal-porcelain bonding containing small amounts of In and Sn. J Dent Res, 62, 774-779, 1983.

Ohno H, Kazawa Y. Structural changes in the oxidation zones of gold alloys for porcelain bonding containing small amounts of Fe and Sn. J Dent Res, 64(1), 67-73, 1985.

Payan J, Moya GE, Meyer JM. Change in physical and chemical properties of a dental palladium-silver alloy during metal-porcelain bonding. J Oral Rehab, 13, 329-338, 1986.

Suoninen E, Hero H, Syverud M. Phase equilibrium in Ag-Pd-Cu dental alloys. Acta Odontol Scand, 41(6), 363-368, 1983.

Tinschert J, Natt G, Mautsch W, Spiekermann H, Anusavice KJ. Marginal fit of alumina-and zirconia-based fixed partial dentures produced by a CAD/CAM system. Oper Dent, 26(4), 367-74, 2001.

Watanabe T. Composition and Morphology of oxides on porcelain fused to Ni-Cr alloys. Aichi Gakuin Daigaku Shigakkai Shi, Jun, 27(2), 383-396, 1989.