

도재소부용 18K 금합금의 미량원소의 첨가에 따른 물리적 성질의 변화에 관한 연구

이 기 대
대구보건대학 치기공과

A Study on Change of Physical Property in Porcelain Fused to 18K Gold Alloy by Small Additional Elements

Kee-Dae Lee

Department of Dental Laboratory Technology, Daegu Health College

[Abstract]

A variety of the porcelain fused to gold(PFG) have been developed to which porcelain can be fused. PFG alloys developed for this purpose have a high melting point and do not discolor when combined with porcelain. The design of the compositions of PFG is very important to esthetic restorative materials applying to porcelain.

The purpose of this study is on the change of physical and mechanical characteristics in PFG 18K alloy by the small additional elements.

Principal results are as follows.

The high Au alloy containing 18Karat gold contents is respectively Au(75%), Pd(10%), Pt(4%), Ag(4%), In(2%), Sn(2%), Cu(2%), Ti(1%). These alloys are composed mainly of gold, platinum, silver and palladium with a few percent of the additional elements. By the addition of small amounts of elements such as In, Sn, Ti, the fine grain castings are produced in gold alloy and the small addition of platinum is very effective in increasing of hardness and strength.

These gold alloys are representative of the changes to be expected as a result of heat treatment. These changes in strength and hardness values are sufficient to demonstrate a significant difference in performance between a as-casted and a heat-treated.

These alloys have mechanical properties characteristics of Type II and Type III gold alloys.

These alloys are useful to porcelain-metal restorations and dental laboratory. Also the porcelain fused to metal(PFM) alloys containing gold are commonly use for dental purposes in dental laboratory.

○Key word : Porcelain fused to metal, PFG, Dental gold alloy, 18K gold

교신저자	성명	이 기 대	전화	010-6535-5454	E-mail	gvldk@hanmail.net
	주소	대구광역시 북구 태전동 산7번지, 대구보건대학 치기공과				

I. 서 론

국민소득과 문화생활 수준이 향상되고 국민의 구강보건에 대한 인식이 제고되면서 상실된 치아의 기능적 회복을 위하여 치과보철물을 장착할 경우에는 구강 내에 장착되는 치과보철물의 고유한 기능은 물론이거니와 구강 내 심미성까지도 중요 시 됨과 동시에 치과용 생체재료에 대한 관심도 매우 커지고 있다(이기대, 1999).

심미성이 우수한 보철물 중에서 금속소부도재관은 도재와 금속의 성질이 상이한 이종간의 재료를 접착해서 제작되는 것이기 때문에, 치과임상에 이들을 적용 시에는 여러 가지의 문제를 일으키거나 어려움을 수반하는 경우가 종종 나타나며 비금속재료인 도재와 접합해야 되는 등, 제작상의 특성이 있기 때문에 이들 소재의 선정에는 매우 제한적이고 중요한 인자이다(이기대, 2006).

귀금속(Au, Ag, Pd, Pt) 및 비귀금속(Co, Cr, Ni)함량에 따라서도 도재와의 접합성질이 매우 상이할 뿐만 아니라 미량의 첨가원소(Cu, Zn, Sn, Al, Ti)에 의해서도 특성은 매우 다르게 나타나고 또한 도재의 종류 및 특성도 제조회사마다 다양한 성질을 가지고 있어 그 선택의 폭이 매우 좁아서 치과임상에서 도재소부용 합금을 다양하게 선택해서 사용하는 데에는 많은 어려움을 가지고 있다(日本醫齒藥出版株式會社, 1976).

그러나 도재소부용 금합금은 구강 내에서 변색, 부식 등의 생물학적 안정성이 가장 뛰어나다는 이유와 더불어 우리나라의 국민소득의 증대와 구강보건에 대한 의식 수준이 높아짐에 따라 가장 많이 사용되는 합금재료이지만, 근래에 세계적인 경제적 어려움과 금값의 폭등으로 인해서 금 함유량이 높은 합금의 경우에는 선택의 여유가 매우 제한적이며 향후에는 유사한 특성을 가지고 금함량이 낮은쪽으로 선택의 폭이 넓어질 추세이나 아직까지도 가장 많이 사용되고 있는 실정이다(남상용, 1999; 이근우, 1987).

Au-Ag-Cu삼원계 합금의 상태도에서 Au-Ag영역에서는 Au와 Ag는 전율고용체를 형성하면서 Au의 첨가량이 증가 함에 따라 용융점은 상승하고 Au와 Ag의 용융점에서 큰 차이가 없다 라고 보고하였다. 또한 Au-Cu상태도에서는 Au와 Cu는 전율고용체를 형성하면서 Au와 Cu

의 용융점에서도 큰 차이가 없음을 알 수 있고 Ag-Cu상태도에서는 Ag와 Cu는 공정형합금으로서 전율고용체를 형성하면서 Au와 Cu의 용융점에서도 큰 차이가 없음을 알 수 있다. Cu-rich측에서는 Cu-rich α 고용체, Ag-rich측에서는 Ag-rich고용상이 각각 형성한다(Hisatsune 등, 1997; Fischer 등, 2000).

Raub와 Worwag의 Ag-Pd-Cu삼원계 합금의 상태도로서, 치과용 합금으로서 주로 이용되는 조성범위는 Pd(20-25wt%), Ag(40-60wt%), Cu(10-20wt%)로서 이 범위에서는 체심입방격자의 PdCu규칙격자와 Cu-rich 고용상 및 Ag-rich고용상의 이상 분리하는 조성영역이 된다고 보고하였다.

Ag-Pd의 이원계 상태도에서 Ag와 Pd는 전율고용체를 이루고 Au의 첨가량에 따라 용융점은 증가하며 Ag-Cu의 이원계 상태도에서 전형적인 공정계를 나타내고 Cu의 최대고용도는 8.8wt%이며 온도가 감소하면 급격히 감소하여 실온에서는 0.2wt%가 고용될 뿐이며 Au-Pt이원계 합금의 상태도에서 액상선 이상에서 액체와 α 고용체, 액상선 이하에서 α 및 β 고용체가 형성된다고 보고하였다(Yasuda 등, 1983; Wataha, 2000).

본 연구에서는 구강 내 사용되는 치과용 금속재료 중에서 심미성이 우수한 재료로 인지되는 치과용 도재를 금속재료와 접합하여 사용되는 치과도재소부용 합금(dental porcelain fused to metal)중에서 금함량이 20Karat 이상의 고금함유금합금 보다는 낮으나 18Karat 함량을 가

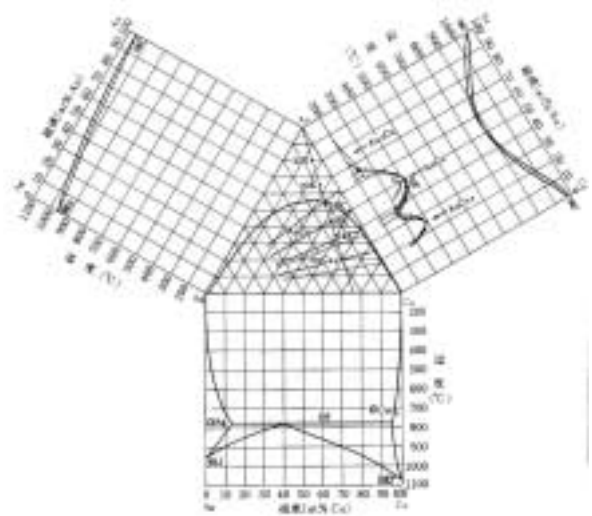


Fig. 1. Phase diagram of Au-Ag-Cu alloy

진 도재소부용 금합금의 특성을 분석하여 고금함유금합금과의 특성을 비교하여 치과임상에 적용되는 실용합금재료의 기초 자료를 연구함에 그 목적이 있다.

II. 실험 방법

1. 시편 제작

1) 시편 소재

시험에 사용된 시편의 화학적 조성은 다음과 같다 (Table 1).

Table 1. Chemical composition of porcelain fused to gold(PFG) alloys

Alloy Code	Compositions(wt%)
A	Au(75), Pd(10), Pt(4), Ag(4) In(2), Sn(2), Cu(2), Ti(1)
B	Au(75), Pd(10), Pt(6), Ag(6), Sn(3)
C	u(75), Pd(10), Pt(6), Ag(6), In(3)
D	Au(75), Pd(10), Pt(6), Ag(6), Cu(3)

2) 시편 제작

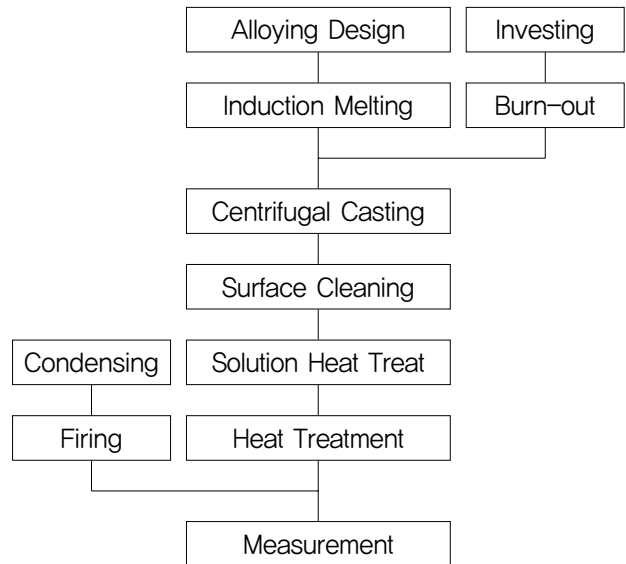
도재소부용 귀금속합금재료의 제작은 고순도 Au, Pt, Pd, Ag, Cu, In, Sn, Ti을 조성적 디자인된 소정의 합금 조성으로 배합하여 아르곤가스 분위기로 치환된 진공 고주파유도로에서 용해하고 황형 원심주조기(Bego Co., Germany)에서 각각 원심 주조하였다. 이때 일정한 시료의 제작을 위하여 lost-wax법을 이용하였으며, 700°C에서 탈납 처리 하면서 석고 매물재를 소성경화 시킨 후, 용해된 금속 용탕과 함께 즉시 황형 원심주조기에서 주조하였다. 도재소부용 귀금속합금재료의 각 시료합금의 장입 기준에 따라 설계된 화학조성은 Table 1과 같다.

주조된 시편은 표면처리 및 후처리를 한 후 산세척 및 초음파 세정한 후 약간의 햄머링으로 주조조직을 파괴하고 800°C의 전기로에서 12시간 유지한 후 공냉하여 균질화처리를 하였다.

산화열처리는 치과용 도재로(Vita2500, Vita Co.

Germany)를 사용하였으며 982°C에서 5분간 진공상태에서 열처리하였고 온도상승은 648°C에서 분당 26°C로 상승하여 982°C에서 5분 유지하였고, 이때 진공도는 10-3torr로 하였다. 실험방법의 계통도는 Table 2와 같다.

Table 2. Schematic diagram of experimental procedure.



2. 시험 방법

1) 경도 시험

경도시험은 조연마 및 미세연마한 판상의 시험편을 미소비커스경도기(Matuzawa Co., Japan)로서 500g의 하중으로 측정하였으며, 최종 경도값은 시험값의 오차를 최소화 하기 위하여 7회 측정 후 최대 및 최소값을 제외한 후에 평균값으로 하였다.

2) 강도 시험

강도시험은 도재-금속시험편을 소정의 다이틀 사용하여 Universal testing machine에서 시행하였으며 시험값의 오차를 최소화 하기 위하여 5회 측정 후 최대 및 최소값을 제외한 후에 평균값으로 하였다.

3) 열팽창률 측정

열 팽창율은 Differential Scanning Calorimeter(Shimadzu Co. Japan)로 승온속도는 10°C/min으로 하였다.

4) 조직관찰

조직관찰용 시편은 조연마 및 미세연마한 후 산화크롬의 rouge로 최종 연마하고 표면을 무수에칠알콜 및 아세톤으로 세정한 후 KCN 및 (NH₄)₂S₂O₈ 용액에서 전류밀도 0.23A/cm² 조건하에서 전해연마 및 10%의 (NH₄)₂S₂O₈ 및 10% KCN의 혼합용액에서 부식하여 금속현미경(Olympus Co., Japan)으로 조직관찰을 하였다. 시험 결과는 치과용 금속-도재 수복재(한국통합치과기재규격 제 44호, ISO 6872)에 의하여 결과를 비교하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

1. 경도 측정 결과

다원합금(A) 중 주조상태에서는 147±18.8이고 열처리 및 소부소성후의 경도값은 각각 168±23.4, 197±21.6로서 주조상태의 경도값보다도 전반적으로 높게 나타났다. 이것은 이들 합금원소들이 열처리에 의한 경화특성이 있음을 나타내 주는 것으로 소부 소성 후에 경도값이 전반적으로 가장 높게 나타나는 것은 이차시효경화성을 의미하는 것으로 생각되며 전반적으로 높은 경도값을 나타내는 것은 백금 농도가 많은 영향을 미치는 것으로 사료된다.

미량 Sn 단독 첨가된 삼원합금(B)에서의 주조상태에서(AC:As-cast) 174±21.4, 열처리상태에서(HT:Heat-treated) 190±27.8, 소부소성상태에서(FT:Firing-treated) 214±16.2로 각각 나타나는 것은 열처리에 의한 경화효과를 나타내고 있다.

미량 In 단독 첨가된 삼원합금(C)에서의 주조상태에서 175±14.2, 열처리상태에서 174±18.2, 소부소성상태에서 206±22.6로 각각 나타나는 것은 열처리에 의한 경화효과를 나타내고 있다.

미량 Cu 단독 첨가된 삼원합금(D)에서의 주조상태에서 144±19.5, 열처리상태에서 159±15.4, 소부소성상태에서 196±28.1로 각각 나타나는 것은 열처리에 의한 경화효과를 나타내고 있다.

주조상태를 시행한 경우에 있어서 다원합금(A)에서 157±18.8, Sn 단독첨가(B) 시 174±21.4, In 단독첨가(C) 시 175±14.2, Cu 단독첨가(D) 시 154±19.5로 각각 나타나

므로 미량의 단독 첨가원소에 따른 경도값의 변화는 Sn 및 In첨가시 다원합금 및 Cu첨가 시 보다도 높게 나타났으며 이들은 미량 첨가원소 및 백금함량에 기인되는 것으로 생각된다.

열처리를 시행한 경우에 있어서 다원합금(A)에서의 경도값은 168±23.4, Sn 단독첨가(B) 시 190±27.8, In 단독첨가(C) 시 174±18.2, Cu 단독첨가(D) 시 159±15.4로 각각 나타나므로 미량의 단독 첨가원소에 따른 경도값의 변화는 거의 없지만 Sn 첨가 시에는 경도값이 보다 높게 나타났다.

소부소성상태의 경우에 있어서 다원합금(A)에서의 경도값은 197±21.6, Sn 단독첨가(B) 시 214±16.2, In 단독첨가(C) 시 206±22.6, Cu 단독첨가(D) 시 196±28.1로 각각 나타나므로 미량의 단독 첨가원소에 따른 경도값의 변화는 거의 없지만 Cu 첨가 시에는 경도값이 오히려 감소하였다.

Table 3. Hardness numbers of 18K PFG alloys(Mean±SD, Hv)

Code	AC	HT	FT
A	147±18.8	168±23.4	197±21.6
B	174±21.4	190±27.8	214±16.2
C	175±14.2	174±18.2	206±22.6
D	144±19.5	159±15.4	196±28.1

2. 강도 측정 결과

열처리 및 소부소성후의 강도값은 주조상태의 강도값보다도 전반적으로 높게 나타났다. 이것은 이들 합금원소들이 열처리에 의한 강화특성이 있음을 나타내 주는 것으로 소부소성 후에 강도값이 전반적으로 비교적 높게 나타났다.

다원합금(A)에서는 주조상태에서 66.1±16.2, 열처리상태에서 68.2±14.8, 소부소성상태에서 68.2±09.8로 각각 나타나는 것은 열처리에 의한 강화효과를 다소 나타내고 있다.

주조상태의 경우에 있어서 다원합금(A)에서의 강도값은 66.1±16.2, Sn 단독첨가(B) 시 67.4±15.3, In 단독첨가(C) 시 56.3±18.6, Cu 단독첨가(D) 시 68.5±15.2로 각각 나타나므로 미량의 단독 첨가원소에 따른 강도값의 변화

는 거의 없지만 대부분 다원합금보다도 낮은 강도값을 나타내었다.

열처리상태의 경우에 있어서 다원합금(A)의 강도값은 68.2 ± 14.8 , Sn 단독첨가(B) 시 67.9 ± 18.5 , In 단독첨가(C) 시 61.4 ± 15.8 , Cu 단독첨가(D) 시 67.7 ± 12.1 로 각각 나타나므로 미량의 단독 첨가원소에 따른 강도값의 변화는 Cu의 경우는 거의 유사하지만 In, Sn에서는 오히려 감소하였다. 전체적인 강도값은 Sn, Cu, In의 순으로 나타났다. 대부분 다원합금에서 보다도 다소 낮은 강도값을 나타내었다.

소부소성상태의 경우에 있어서 다원합금(A)의 강도값은 68.2 ± 09.8 , Sn 단독첨가(B) 시 71.5 ± 12.6 , In 단독첨가(C) 시 63.4 ± 19.1 , Cu 단독첨가(D)

시 68.9 ± 11.8 로 각각 나타나므로 미량의 단독 첨가원소에 따른 강도값의 변화는 Sn의 경우는 가장 크게 증가하였고 Cu, Sn, In의 순으로 상당히 감소하였으며 대부분 다원합금에서 보다도 다소 높은 강도값을 나타내었다.

Table 4. Tensile strength of 18K PFG alloys(Mean±SD, kg/mm²)

Code	AC	HT	FT
A	66.1±16.2	68.2±14.8	68.2±09.8
B	67.4±15.3	67.9±18.5	71.5±12.6
C	56.3±18.6	61.4±15.8	63.4±19.1
D	68.5±15.2	67.7±12.1	68.9±11.8

3. 열팽창률 측정 결과

도재와 금속의 열팽창이 일치하지 않으면 그 차이만큼 어떤 응력이 발생하고 나아가 허용범위를 초과하면 금속은 기계적인 성질이 뛰어나기 때문에 문제가 발생하지 않지만 도재는 균열 등의 문제가 발생하게 된다.

그러므로 도재와 금속의 열팽창은 가능한 일치시키고 금속소부용 도재와 도재소부용 금속의 열팽창에서 서로의 열팽창 차이가 0.1%이내이고 도재의 열팽창이 금속보다 적어 도재 속에 압축응력이 발생하도록 하는 것이 일반적인 방법이다.

다원합금(A)의 주조상태에서의 열팽창률은 14.2×10^{-6} , 열처리상태에서 14.3×10^{-6} , 소성상태에서 13.9×10^{-6} 로 각각 나타나며 조건에 따라 큰 차이는 없었다.

주조상태의 열팽창률은 다원합금(A)에서는 14.2×10^{-6} , Sn 단독첨가(B) 시 13.8×10^{-6} , In 단독첨가(C) 시 14.1×10^{-6} , Cu 단독첨가(D) 시 13.9×10^{-6} 로 각각 나타나며 조건에 따라 큰 차이는 없었다.

열처리상태의 경우에 있어서 다원합금(A)에서는 14.3×10^{-6} , Sn 단독첨가(B) 시 13.7×10^{-6} , In 단독첨가(C) 시 14.1×10^{-6} , Cu 단독첨가(D) 시 14.1×10^{-6} 로 각각 나타나며 조건에 따라 큰 차이는 없었다.

소부소성상태의 경우에 있어서 열팽창률은 다원합금(A)에서는 13.9×10^{-6} , Sn 단독첨가(B) 시 13.9×10^{-6} , In 단독첨가(C) 시 14.2×10^{-6} , Cu 단독첨가(D) 시 13.9×10^{-6} 로 각각 나타나며 조건에 따라 큰 차이는 없었다.

다원합금에서의 열팽창률은 미량 단독 첨가된 합금에서 보다도 열팽창률은 전반적으로 적게 나타났다.

Table 5. Values of thermal expansion of 18K PFG alloys ($\times 10^{-6}$)

Code	AC	HT	FT
A	14.2	14.3	13.9
B	13.8	13.7	13.9
C	14.1	14.1	14.2
D	13.9	14.1	13.9

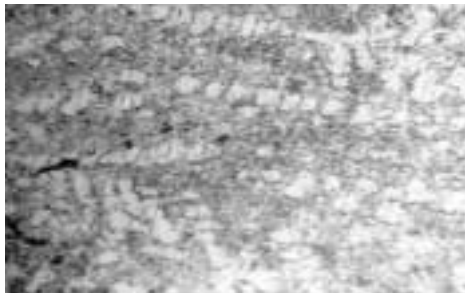
4. 조직 관찰 결과

주조상태의 조직(Fig. 2(A))는 미세한 등축정으로 되어 있지만 결정립내에서는 성분 농도차에 의해 선명하게 나타나는 것이라고 생각된다. 열처리 후에는 입계는 보다 선명하게 되지만 결정립 크기는 거의 변화하지 않는 것은 열처리 효과는 시간에 많은 지배를 받는 것으로 생각된다.

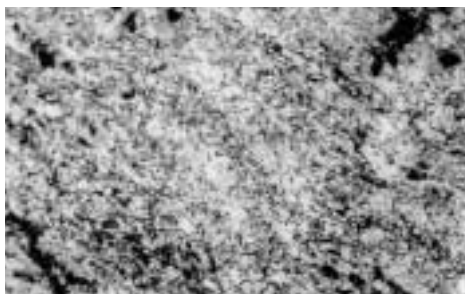
주조상태에서는 발달한 수지상정이 보이는 것은 전형적인 주조조직의 패턴으로서, 주조상태에서는 응고 시의 편석 때문에 입계부근이 과도하게 부식된 요철로 보인다. 또한 열처리에 의해서 등축정 조직으로 변하고 있고 입계에서는 nodule이 관찰된다(Fig. 2(B)).

본 연구에서 디자인된 합금조성은 기본적으로 Au-Pd-Pt삼원계를 기본계로 하는 다원계이지만 결정립내 또는 결정립계부근에는 미량의 첨가되는 원소의 농도가 높은 결정립이 존재하는 것으로 생각되며 소부소성후의 조직도 열처리조직과 거의 같은 양상으로 전반적으로 나타났다.

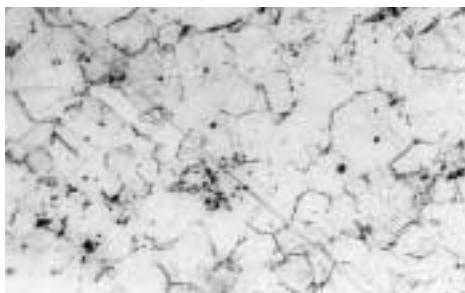
등축정에 가까운 미세화된 결정립은 열처리에 의한 것 (Fig. 2(C))과 같이 입계의 등축정에 변화하고 있다. 결정립의 미세화는 미량 첨가원소 중에서 Ti 및 Sn원소가 영향을 미친 것이라고 생각되며 구조상태의 조직은 등축정에 가깝지만 응고시의 편석 때문에 입내에 농도가 높게 나타나는 것으로 생각된다.



(A)



(B)



(C)

Fig. 2. Microstructure of PFG alloys

IV. 결 론

1. 본 연구에서 조성적으로 디자인된 18Karat 도재소부용 금합금에서의 합금 조성은 Au(75%), Pd(10%), Pt(4%), Ag(4%), In(2%), Sn(2%), Cu(2%), Ti(1%)이다.

2. 미량의 합금원소 첨가에 의해서 18K 도재소부용금합금의 특성은 변화 하며, 경도 및 강도는 첨가원소에 의해서 특히 백금 성분의 농도에 따라서 크게 변화 하였다.
3. 고금함유금합금의 경우와 마찬가지로 경도 및 강도는 주성분 이외의 첨가원소들에 의해서 영향을 받으며 특히 인듐 및 티타늄은 물리적 성질을 변화하고 결정립을 미세화 시킨다.
4. 18K 금을 함유한 다원합금은 규격에 의거 Type II, III에 해당되며 치과용 실용합금으로서 타당하였다.

참 고 문 헌

남상용, 이기대. 도재소부용 저금함유금합금에서 도재계면의 표면거동에 미치는 미량원소 In의 영향. 대한치과기공학회지, 21: 17, 1999.

이근우, 이호용. 도재용착시 도재-금속 계면에서의 원소 이동에 관한 연구. 대한치과보철학회지, 25: 95, 1987.

이기대, 남상용. Ag-30wt%Pd-10wt%Cu3원 합금 및 Au첨가합금의 시효경화특성. 대한치과기공학회지, 21: 31, 1999.

이기대. 도재소부용 고금함유금합금의 조성적 특성에 관한 연구. 대구보건대학논문집, 26: 000, 2006.

日本醫齒藥出版株式會社. 金屬燒付 Porcelain. 日本醫齒藥出版株式會社, 40, 1976.

日本Quintessence出版株式會社. Metal-ceramics. 日本Quintessence 出版株式會社, 23, 1983,

American Dental Association. Guide to dental masterials and devices. American Dental Association, 4th, 29, 1968.

Campbell SD, Sirakian A, Pelletier LB, Giordano RA. Effect of firing cycle and surface finishing on distortion of metal ceramic castings. J Prosthet Dent, 74: 476-481, 1995.

- Cortada M, Giner LL, Costa S, Gil FJ, Rodriguez D, and Planell JA. Galvanic corrosion behavior of titanium implants coupled to dental alloys. *J Mater Sci*, 11: 287, 2000.
- Fischer J, Fleetwood PW. Improving the processing of high-gold metal-ceramic frameworks by a pre-firing heat treatment. *Dent Mater*, 16: 109, 2000.
- Fischer J, Baltzer N and Fleetwood PW. Thermal creep analysis of precious metal alloys for the ceramic-fused to-metal technique. *J Biomed Mater Res*, 48: 258-264, 1999.
- Hautaniemi JA, Heinonen M. Characterization of a surface-treated Au-Ag-Cu-based dental metal-ceramic alloy. *Surface and interface analysis*, 23: 833-843, 1995.
- Hisatsune K, Tanaka Y, Udoh K, Yasuda K. Ageing reactions in a high carat gold alloy for dental porcelain bonding. *J Mater Sci, Mater Med*, 8: 277-282, 1997.
- Kawashima I, Ohno H, Sarkar NK. Effect of Pd or Au addition on age-hardening in AgMn-based alloys. *Dent Mater*, 16: 75, 2000.
- Lorenzawa RE, Chambless LA, Marker VA, Staffanou RS. Bond strengths of high-palladium content alloys. *J Prosthet Dent*, 64: 677-680, 1995.
- Mackert JR, Parry EE, Hashinger DT. Measurement of oxide adherence to PFM alloys. *J Dent. Res*, 63: 1335-1340, 1984.
- O'Brien WJ, Ryge G. An outline of dental materials and their selection. W.B. Saunders Co., 239, 1978.
- Oruq S, Tulunoglu Y. Fit of titanium and a base metal alloy metal-ceramic crown. *J Prosthet Dent*, 83: 314-318, 2000.
- Suh YC, Lee ZH, Ohta M. Precipitation behavior of Ag-Pd-In dental alloys. *J Mater Sci*, 11: 43, 2000.
- Theresa MH, Carlo E, Gerald NG, Ross HT, Mark EM, Domenick TZ. Influence of metal surface finishing on porcelain porosity and beam failure loads at the metal-ceramic interface. *J Prosthet Dent*, 84: 309-317, 2000.
- Thomas Cameron. A gold color in dental alloys. *J Dent Tech*, 1: 28, 1997.
- Wee AG, Schneider RL, Aquilino SA. Use of low fusing alloy in dentistry. *J Prosthet Dent*, 80: 540, 1998.
- Yasuda K, Udoh K, Hisatsune K, Ohta M. Structural changes induced by ageing in commercial dental gold alloys containing palladium. *J Dent Mater*, 2: 48, 1983.
- Wataha JC. Biocompatibility of dental casting alloys. *J Prosthet Dent*, 83: 223, 2000.