

Au-Pd-Ag계 금속-세라믹용 금합금의 소성 후 반복소성과 계류처리가 경도와 미세구조에 미치는 영향 *

조미향 **

원광보건대학교 치기공과

Effect of complete firing cycle, rebake and holding condition on the hardness and microstructure of the Au-Pd-Ag metal-ceramic alloy

Mi-Hyang Cho **

Dept. of Dental Lab, Wonkwang Health Science University, 344-2 Sinyong-Dong, Jeonbuk, 570-750, South Korea

(Received: Aug. 19, 2013; Revised: Sep. 17, 2013; Accepted: Sep. 17, 2013)

ABSTRACT

The aim of present study is to evaluate the changes in hardness and microstructure of the Au-Pd-Ag metal-ceramic alloy for fusing porcelain after simulated complete firing with controlled cooling rate, rebake and holding treatment at various condition by means of a Vickers hardness test, microscopic observation, X-ray diffraction study, and dispersive X-ray spectrometry analysis.

The hardness value increased by the oxidation treatment, and then decreased slightly during simulated complete firing. The hardness value of the specimen rebaked by three times after simulated complete firing was similar with that of the specimen after complete firing, therefore the hardness decrease was irrelevant to repetitive firing. The particle-like precipitate increased from the oxidation stage, and it was maintained during the complete firing, the repetitive firing and the holding treatment. The hardness increased when the specimens were holding-treated at the temperatures of 400℃, 500℃, 600℃ and 700℃ for 35 min after complete firing. For the specimen treated at the holding temperature of 700℃, the holding time was efficient under 25 min, because the hardness began to decrease after 25 min by a rapid atomic diffusion at the temperature. In the process of making a prosthesis, the efficient application of the holding time and the holding temperature further enhance the mechanical properties of the material, ultimately, it can contribute extending the life of the prosthesis.

Key words : cooling rate, firing cycle, hardness and microstructure, holding time, rebake

서 론

금속-세라믹용착구조관의 주된 파절요인 중 재료적 측면을 보면 도재의 파절 뿐 만 아니라 교합압에 대한 하부금속구조의 내구성에 의한 파절요인을 들 수 있다. 이와 같은 원인은 금속-세라믹용착구조관의 각각의 부위에 저항에 견딜 수 없는 하중이 가해 졌을 경우에 금속의 변형에

의한 도재의 박리와 파절로 이어지는 것에 있다. 특히, 관교의치주조관(Crown & Bridge)에 비해 금속-세라믹용착구조관(Porcelain Fused to Metal Crown) 설계 시 금속-세라믹용착을 위해 상대적으로 더욱 많은 공간 확보가 필요하지만 제한된 지대치 삭제량으로 인해 금속구조물이 부분적으로 얇게 설계됨으로써 결함이 발생한다. 따라서 보철수복의 내구성을 향상시키기 위해 금속구조물이 변형하지 않도록 충분한 강도와 기계적 성질을 갖도록 설계해야 한다. 특히, 생체적합성 및 심미적 향상이 우수한 금속-세라믹용착구조관 금합금의 경우에 낮은 고온강도로 인해 처짐 저항(sag resistance)이 낮고, 주조 후 950℃ 정도까지

* 본 연구는 2013년도 원광보건대학교 교내 지원에 의해서 이루어진 논문임.(과제번호 2013-00-00)

** 교신저자 : 조미향, 570-750 전라북도 익산시 익산대로 501 원광보건대학교 보건관 치기공과 212호 063-840-1245

가열처리하여 냉각하면 잔류변위(hysteresis)가 생긴다(Anussavice, 1985; Fischer 등, 1998; Yamamoto, 1999; Roberts 등, 2007). 이러한 변위량을 줄이기 위해서 용점이 높고 밀도가 작은 금속인 Pd-Ag계 합금을 사용하기도 하나 주조수축이 커서 변연부 적합과 변색의 문제가 발생한다(Morris, 1989; Yilmaz 등, 2009; Li 등, 2010; Tuncdemir 등, 2013). 따라서 임상에서는 납작법을 통해 합금의 뒤틀림으로 인한 변형을 최소화시킬 수 있으나, 구강내의 저작에 의한 반복하중은 납작 부위의 강도를 저하시켜 금속구조물의 파절을 초래한다(Watanabe 등, 1997). 이러한 문제점을 감소시키기 위하여 Pd-Ag계 합금에 Au의 함유량을 높여 Au-Pd-Ag계 합금이 시판되고 있는데(Ucar 등, 2011), 이 같은 합금의 소성과정이 강도에 미치는 영향은 명확히 밝혀져 있지 않다. 또한 임상에서는 보철물 제작과 형태수정 과정 및 도재의 파절로 인한 수리로 잦은 반복소성이 시행되고 있으나 이로 인한 합금의 강도변화와 기계적 성질을 예측하기 어렵다.

본 연구에서는 Au-Pd-Ag계 합금을 사용하여 냉각속도를 달리하여 모의소성과 반복소성 및 계류열처리를 행한 후 이에 따른 합금의 경도와 미세구조 및 결정구조의 변화 등을 관찰하여 임상에서 효과적인 작업조건을 얻고자 한다.

재료 및 방법

1. 실험합금

본 실험에 사용된 합금은 단일치 및 교의치 제작을 위한 Au-Pd-Ag계 금속-세라믹용 치과 금합금(Aurium EURO, Aurium research, U.S.A.)이다. 합금의 제조사에 따르면, 합금의 용해온도범위는 1120-1260℃이고 주조온도는 1400℃이다. 합금의 조성은 Table 1과 같다.

2. 열처리 (Heat treatment)

판상의 시편을 수직 전기로에서 900℃에서 10분간 가열하고 나서 빙염수 중에 급냉(ice quenching)하여 용체화처리(solution-treatment)를 시행하였다. 이때 판상의

시편은 아르곤가스 분위기에서 처리하여 산화되는 것을 방지하였다. 그 후 최고의 경화효과를 나타내는 냉각속도를 얻기 위해 시편을 포세린 소성로(Multimat 2 touch, Dentsply, Germany)에서 냉각속도를 달리하여 소성하였다. 냉각속도는 빠른 냉각 (quick cooling, 포세린 소성로가 완전히 열린 상태에서 외부공기유입), 0단계 (포세린 소성로가 완전히 열림), 1단계 (포세린 소성로가 70mm 열림), 2단계 (포세린 소성로가 50mm 열림), 3단계 (포세린 소성로가 닫힌 상태)로 구분되며, 빠른 냉각에서 3단계로 갈수록 냉각속도는 느려진다. 또한 계류에 따른 경도의 변화를 조사하기 위해 모의소성을 끝낸 시료를 포세린 소성로 내에서 각각의 계류시간(0분, 5분, 10분, 15분, 20분, 25분, 30분, 35분)과 계류온도(400℃, 500℃, 600℃, 700℃)로 처리하여 시편을 준비하였다.

3. 경도시험 (Hardness test)

포세린 소성로에서 열처리된 각각의 판상 시편에 대하여 미소경도계(MVK-H1, Akashi Co., Japan)를 사용하여 Vickers 경도를 측정하였다. 측정 조건은 하중 300 gf, 부하시간 10초이고, 5개의 압흔을 측정한 후 그 평균값을 구하여 경도치로 하였다.

4. 전계방출주사전자현미경 (Field emission scanning electron microscope, FE-SEM) 관찰

전계방출주사전자현미경 관찰을 위해 용체화처리된 시편의 표면을 미세연마기를 사용하여 순차적으로 연마하였다. 경면으로 연마된 시편을 10% KCN(potassium cyanide) + 10% (NH₄)₂S₂O₈(ammonium persulfate)의 신선한 부식액으로 표면을 부식시켰다. 한편 complete firing cycle을 끝낸 시편에 대해서는 실온에서 서냉시켜 경면연마 후 표면을 부식시켰다. 열처리에 따른 조직의 변화를 조사하기 위해, 전계방출주사전자현미경 (JSM-6700F, Jeol, Japan)을 사용하여 가속전압 15 kV의 조건으로 관찰하였다.

5. X선회절 실험 (XRD)

열처리에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위해, 시료를

Table 1. Chemical composition of the specimen alloy

Composition	Au	Pd	Ag	In	Ga
wt%	40	39.8	10	8.8	1.4
at%	48.79	26.5	12.09	10	2.62

X선회절 장치(XPERT-PRO, Philips, Netherlands)를 사용하여 X선회절 실험을 시행하였다. 측정조건은 관전압 30 kV, 관전류 40 mA, 주사속도 $1^\circ (2\theta/\text{min})$ 이고, Ni 필터를 통과한 Cu K α 선을 사용하였다.

6. 에너지 분산형 엑스선 분광분석 (Energy dispersive spectrometer, EDS)

열처리에 따른 성분의 변화를 분석하기 위하여 주사전자현미경관찰에 사용한 시편을 그대로 사용하여 에너지 분산형 X선 분광분석기(INCA x-sight, Oxford Instruments Ltd., UK)를 사용하여 가속전압 15 kV의 조건에서 시편을 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 시효열처리에 따른 경도변화

단일치 및 교의치 제작을 위한 Au-Pd-Ag계 금속-세라믹용 치과 금합금의 시효경화능을 알아내기 위해 판상의 시편을 등온시효처리 하였다. 합금의 제조회사에서 제시한 경화열처리 조건은 600℃에서 15분이었다. 따라서 합금의 경화와 과시효연화 시점을 보기 위해 이 보다 원자의 확산이 빠른 620℃에서 20분간 열처리하여 경도의 변화 양상을 관찰하였다. 주조과정에서 한번 용융되었다가 Figure 1은 900℃에서 10분간 용체화 처리한 시편을

620℃의 온도에서 20분 동안 열처리하여 얻은 등온시효 경화곡선이다. 이때, 용체화 처리(solution treatment)는 합금의 변태온도 이상의 온도로 가열해서 그 온도에서 평형한 고용체(solid solution)로 만드는 열처리를 말하며, 실제 임상에서 주조과정을 거친 합금은 고용체의 상태를 갖게 된다. 용체화된 시편의 경도는 257.6 Hv이었으며 시효시간에 따라 꾸준히 상승하여 10분에 최고치의 경도(340.1 Hv)에 도달하였고 그 후 경도가 하강하기 시작하였다.

2. 냉각속도와 대기온도 (Idle temperature)에 따른 경도변화

Au-Pd-Ag계 금속-세라믹용 치과 금합금의 소성과정동안 냉각속도와 대기온도에 따른 경도의 변화를 분석하였다. 냉각속도는 5단계로 조절하였으며, 각각의 단계는 냉각속도가 빠른 순으로 빠른 냉각 (quick cooling, 포세린 소성로가 완전히 열린 상태에서 외부공기유입), 0단계 (포세린 소성로가 완전히 열림), 1단계 (포세린 소성로가 70mm 열림), 2단계 (포세린 소성로가 50mm 열림), 3단계 (포세린 소성로가 닫힌 상태)로 구분하여 소성하였다. 냉각속도에 따른 경도변화를 알아보기 위해 900℃에서 10분간 용체화처리된 시편(257.6 ± 6.2 Hv)을 포세린 소성로에 넣고 소성단계 중 가장 첫 단계인 산화막처리 단계(Oxidation treatment, 600℃를 시작온도로 하여 940℃까지 분당 상승 온도 95℃로 승온)를 하여 각각의 냉각속도로 600℃까지 냉각시킨 후 실온까지 bench cooling하여 경도를 측정

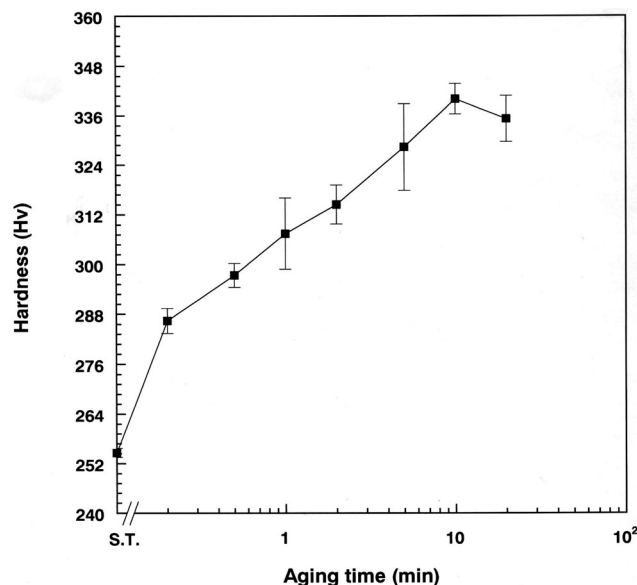


Figure 1. Isothermal age-hardening curve of the specimen alloy aged at 620℃

Table 2. Hardness at each cooling rate during simulated oxidation treatment at idle temperature of 600℃

Cooling rate	Quick cooling	Stage 0	Stage 1	Stage 2	Stage 3	p-value
Oxidation treatment(Hv)	294.5 ^a (±4.6)	294.3 ^a (±2.4)	299.9 ^a (±3.0)	280.4 ^b (±5.6)	280.4 ^b (±5.6)	<0.001*

* Kruskal-wallis test was performed to compare the groups.

^{a,b} The same letters indicate no significant difference between groups by Tukey B.

Table 3. Hardness at each idle temperature after glazing treatment

Idle temperature(℃)	400	500	600
Oxidation (Hv)	285.8 (±2.2)	298.0 (±3.9)	299.9 (±3.0)

Table 4. Hardness changes by simulated complete firing cycle & rebake

Firing- cycles	Pre-drying (min)	Dry (min)	Heat rate (℃/min)	Final temperature (℃)	Hold time (min)	Vaccum- level	Hardness (Hv)
Oxidation	0	0	95	940	0	0	299.9 (±3.0)
Wash	1	1	90	935	1	50	288.6 (±5.0)
Opaque	2	3	55	930	1	50	286.1 (±4.6)
Main bake	3	5	50	925	1	50	284.4 (±2.0)
Correction	2	3	55	920	1	50	280.1 (±3.6)
Glaze	1	1	75	900	0	0	282.0 (±4.6)
Rebake(1)	3	5	50	925	1	50	287.6 (±5.3)
Rebake(2)	3	5	50	925	1	50	285.4 (±3.7)
Rebake(3)	3	5	50	925	1	50	287.1 (±4.3)

하고, 냉각속도에 따른 차이를 비교하였다. 그 결과는 Table 2에 나타내었다. 실험결과 5개의 시험군중에서 시험군은 a군(빠른 냉각단계, 0단계, 1단계)이 b군(2단계, 3단계) 보다 높게 나타났으며($p < 0.001$), 더 높게 나온 a군 간의 Tukey B 분석결과 1단계가 빠른 냉각단계와 0단계보다 높게 나타났다($p = 0.028$). 즉, 각 단계 중 1 단계인 70mm 열린 상태에서 가장 높은 경도값을 나타내었고, 1단계보다 냉각속도가 빠른 0단계와 빠른 냉각 단계에서도 비슷한 수준의 높은 경도값을 보였다. 반면, 그 보다 소성로가 천천히 열려서 서서히 냉각되는 2단계와 3단계의 경도값은 1단계, 0단계, 그리고 빠른 냉각 단계에 비해 다소 낮은 값을 나타냈다. 이상의 결과로부터 소성시 냉각속도가 빠른 것이 Au-Pd-Ag계 합금의 경화에 효과적으로 나타났다.

본 합금의 소성과정 동안 대기온도에 따른 경도변화를 분석하기 위하여 가장 효율적인 경도값을 보였던 냉각속도 1단계에서 대기온도를 400℃, 500℃, 600℃의 온도로서 소성 첫 단계인 산화막처리 단계(oxidation treatment)를 시행하였다. 그 결과는 Table 3과 같다. 다양한 대기 온도에서 산화막처리를 한 결과, 대기온도가 600℃인 경우 경도값이 299.9 (Hv)로 가장 높았다. 가장 높은 경도값을 보인 600℃는 본 합금의 제조회사에서 제시한 경화열처리온도와 동일하였다. 따라서 600℃ 부근에서 경화효과가 가장 높은 것으로 관찰되었다. Table 3에서 대기온도가 500℃인 경우 경도값에 큰 차이를 보이지 않았으나 400℃인 경우 경도의 차이가 뚜렷했다.

3. 모의소성과 반복소성에 따른 경도변화

최고의 경도값을 나타내었던 냉각속도 1단계와 600℃의 대기온도로 합금에 도재를 용착시키지 않은 상태에서 complete firing cycle로 모의소성 및 반복소성을 시행하여 경도 변화를 측정하였다(Table 4). 그 결과, 용체화처리된 시편의 경도는 모의소성의 첫 단계인 산화막처리 과정에 의해 크게 증가하였으나 산화막처리 단계를 거쳐 최종 glaze 단계까지 소성이 진행됨에 따라 경도의 소폭 하강이 관찰되었다. 최종 glaze 까지 모의소성과정을 거친 시편과 이를 다시 3회 main bake의 소성스케줄로 반복소성 한 시편의 경도값은 큰 차이를 보이지 않았으며, 따라서 여러 번 반복소성 하는 것이 경도의 하강을 유발하지 않았음을 알 수 있었다.

4. 모의소성 및 반복소성에 따른 미세구조와 결정구조의 변화

모의소성 및 반복소성에 따른 경도의 변화와 관련된 미세조직의 변화를 알아보기 위하여 모의소성 및 반복소성에 따른 미세조직을 관찰하였다. Figure 2는 용체화처리된(S.T.) 시편 (A)와 산화막처리 단계의 시편 (B), main bake 단계까지 소성한 시편 (C), glaze 단계까지 소성한 시편 (D), 그리고 소성을 끝낸 후 3회 반복 소성한 시편 (E)의 5000배(1), 20000배(2), 50000배(3)의 전계방출주사 전자현미경 사진이다. Figure 2의 용체화처리된 시편 (A)에서는 기지와 다양한 크기의 입자형구조가 관찰되었다. 산화막처리 단계의 시편 (B)에서는 바닥에 등근형태의 석출물이 증가된 것이 관찰되었다. 따라서 용체화처리된 시편을 산화막처리를 함에 따라 석출현상이 일어나 정도

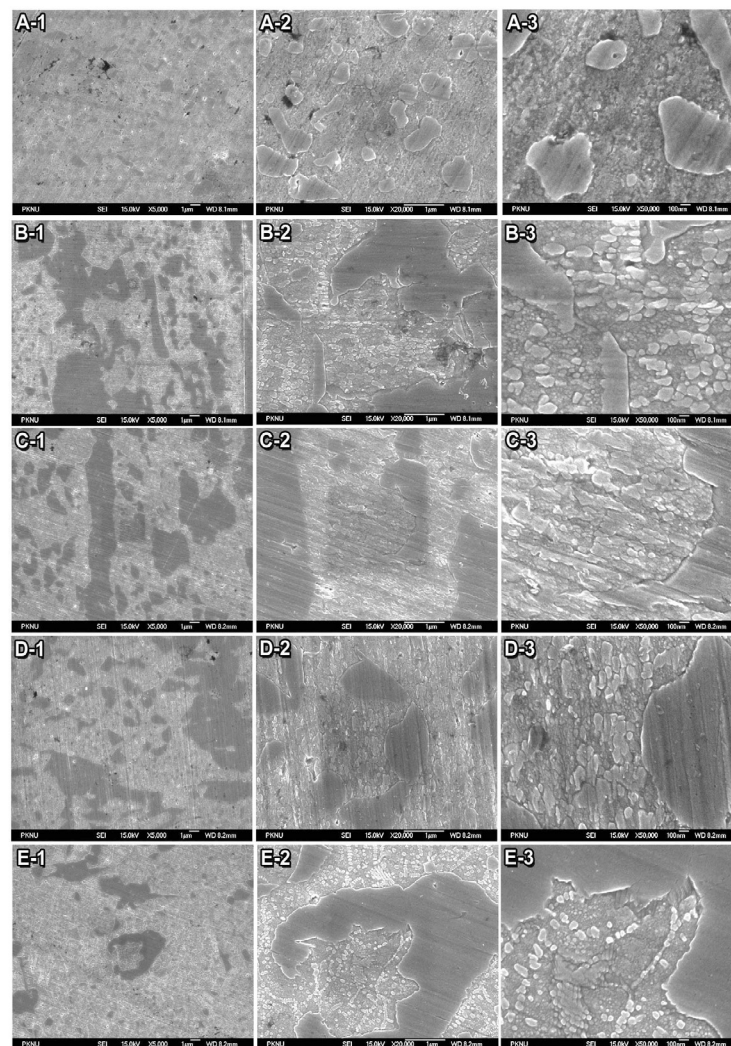


Figure 2. FE-SEM micrographs of 5,000 \times (1), 20,000 \times (2) and 50,000 \times (3) for the specimens after simulated complete firing & Rebake. A: S.T., B: Oxidation, C: Main bake, D: Glaze, E: Rebake

가 상승했음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 main bake 단계까지 소성한 시편 (C)와 최종소성단계까지 진행한 시편 (D)에서도 큰 변화 없이 유지되었다. glaze 단계에서는 산화막처리 단계에 비해 경도값이 약간 낮았으나 미세구조의 변화는 큰 차이를 나타내지 않았다.

최종 glaze까지의 모의소성단계를 거친 시편을 다시 3회 main bake의 소성스케줄로 반복소성 한 시편 (E)의 경우, 반복소성하기 전에 비해 경도의 하강을 크게 유발하지 않았는데, 이때의 미세구조도 glaze 단계의 시편 (D)와 유사하였다. 따라서 미세구조의 변화는 소성의 처음 단계인 산화막처리 단계에서부터 일어나 여러 단계의 소성을 거처도 변함없이 유지된 것을 알 수 있었다.

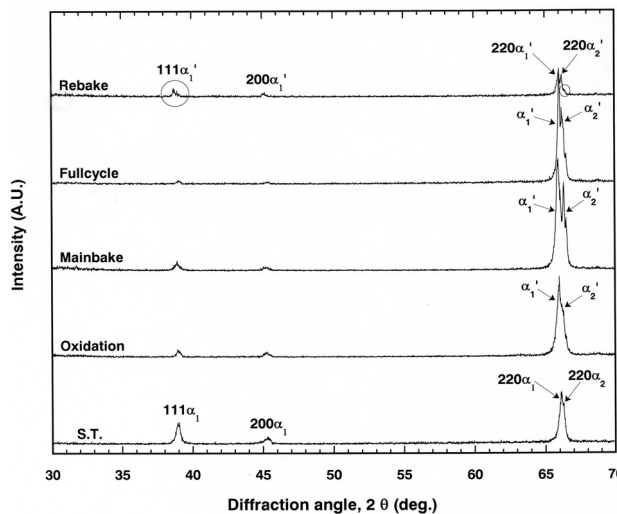


Figure 3. Changes of the XRD pattern by simulated complete firing & rebake

Figure 3은 용체화처리된 시편 (S.T.), 산화막처리 단계의 시편, main bake까지 소성한 시편, glaze까지 소성한 시편 (Full cycle), 그리고 소성을 끝낸 후 3회 반복 소성한 시편 (Rebake)의 X선회절 도형이다. 용체화처리된 시편에서는 격자정수가 $a_{220} = 3.999 \text{ \AA}$ 인 면심입방격자의 α_1 상이 주된 상이었다. Figure 2의 용체화처리된 시편의 전계방출주사전자현미경 사진에서는 기지 외의 입자형구조가 관찰되어 시편이 2 상으로 이루어졌음을 알 수 있었다. 그러나 용체화처리된 판상의 시편에서는 제 2의 상인 α_2 상이 $220 \alpha_1$ 피크와 중첩되어 잘 구분되지 않았고, 220 피크 이외에는 피크의 강도가 낮아 α_2 상의 결정격자구조가 무엇인지 확인 할 수 없었다. 용체화처리된 시편을 산화막처리를 함에 따라 $220 \alpha_1$ 피크는 저각도로 조금 이동하였고 $220 \alpha_2$ 피크는 고각도로 조금 이동하여 중첩된 220 피크가 넓어진 것이 확인되었다. 이를 main bake

까지 처리함에 따라 α_1 의 격자정수는 $a_{220} = 4.011 \text{ \AA}$ 으로 조금 증가하였고 α_2 상의 220 피크도 더욱 고각도 측으로 이동하여 격자정수가 감소했음을 알 수 있었다. 이를 다시 full cycle 소성하고 그 후 반복소성 하여도 X선 회절도형은 비슷한 양상을 유지하였다. 특히 반복 소성한 시편에서는 $220 \alpha_2$ 피크의 고각도 측이 비대칭적으로 바뀌었는데, 이는 그림에서 동그라미로 표시된 것처럼 석출상의 피크강도가 높아진 것에 기인하였다. 따라서 소성에 따른 α_1 상과 α_2 상의 220 피크의 위치이동은 기지와 입자에서 석출과 관련한 성분원소의 이동에 기인한 것으로 판단된다.

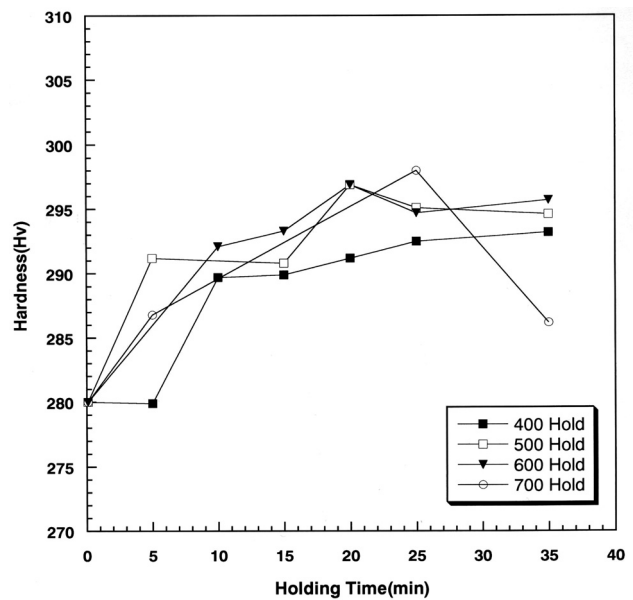


Figure 4. Hardness changes of specimens during holding at 400~700°C after simulated complete firing

5. 모의소성 후 계류처리에 따른 경도, 미세구조 및 원소분포의 변화

모든 모의소성단계를 거친 시편을 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 의 온도에서 계류하여 경도변화를 관찰하였다. 그 결과는 Figure 4와 같다. 소성로 내에서 complete firing cycle을 끝낸 후 각 시편을 400°C , 500°C , 600°C , 700°C 에서 각각 35분 동안 계류하여 경도를 측정하여 비교한 결과, 모든 온도에서 경도가 상승한 것이 확인 되었다. 700°C 는 가장 고온으로써 원자 확산이 빨라 25분 이후부터 경도 상승에 이은 연화현상이 일어났다. 따라서 700°C 에서의 계류는 계류시간을 25분미만으로 짧게 해야 하는 것이 효과적인 것으로 확인되었다. Figure 5는 소성단계를 끝낸 시편을 각각 400°C (A), 500°C (B), 600°C (C), 700°C (D)에서 35분간 계류한 후의 전계방출주사전자현미경 사진이다 (1: 5,000배, 2: 20,000배, 3: 50,000배). 크고 작은 입자

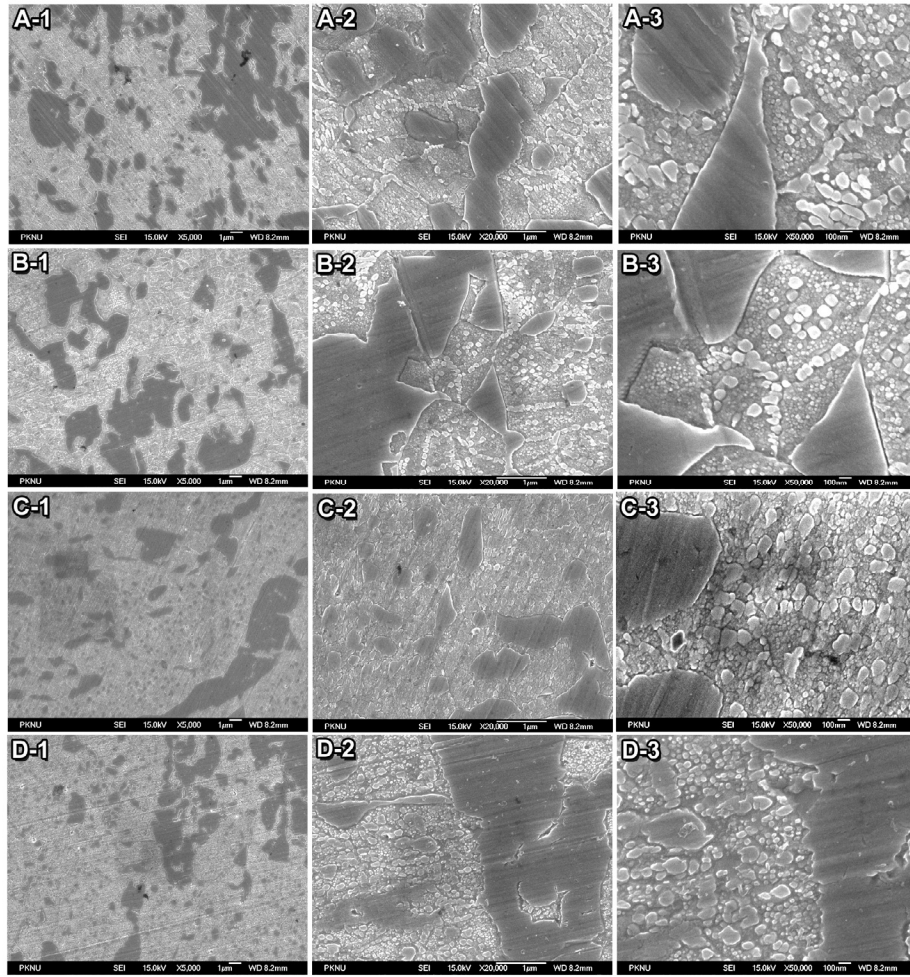


Figure 5. FE-SEM micrographs of $5,000\times$ (1), $20,000\times$ (2) and $50,000\times$ (3) for the specimens after holding at $400\sim 700^{\circ}\text{C}$: A: 400°C , B: 500°C , C: 600°C , D: 700°C

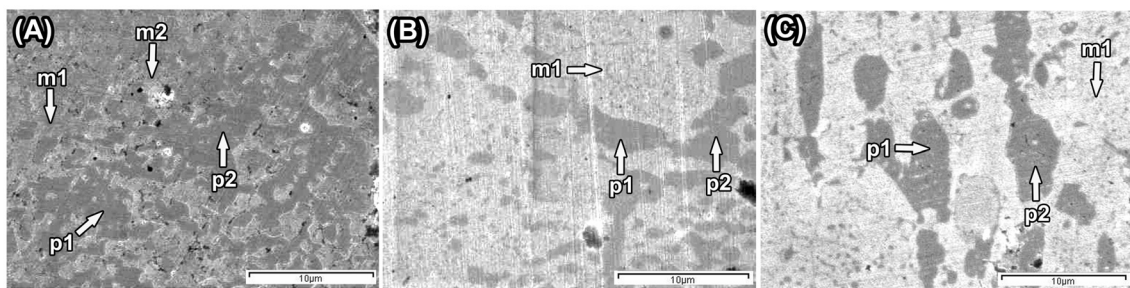


Figure 6. FE-SEM micrographs for specimens after solution-treatment (A), simulated complete firing (B), and holding at 700°C for 35 min after simulated complete firing (C)

가 $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ 에서 계류한 시편에서 관찰되었고, Figure 2의 용체화처리 후 소성을 끝낸 시편의 미세구조와 유사하였다. 특히 700°C 에서는 둥그란 입자형구조가 기지에 더욱 많이 분포되어 있었고 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ 에서 계류한 시편보다 조대화된 양상이 보였다. 이러한 미세구조의 조대화는 기지와 입자간의 계면을 감소시킴으로써 경도의 하강을 일으켰다 (Udoh 등, 1984; Hisatsune 등, 1997; Hamasaki

등, 1998; Lee 등, 2004; Seol 등, 2005).

Figure 6은 용체화처리한 시편 (A)와 모의 소성한 시편 (B) 그리고 모의소성 후 700°C 에서 35분간 계류한 시편 (C)의 전계방출주사현미경 사진이다. EDS 분석결과는 각각 Table 6(A), 7(B), 8(C)에 나타내었다. 용체화처리한 시편 (A)는 기지 (m)와 입자형구조 (p)로 나누어 분석하였는데, Table 6에서 입자형구조는 Pd 함량이 합

Table 6. EDS analysis at the regions marked in Fig. 6 (specimens solution-treated: A)

Region(at%)	Pd	Au	Ag	In	Ga
m1	42.7	34.6	15.6	7.1	-
m2	44.5	32.6	13.6	7.4	1.9
p1	55.9	19.0	3.9	16.2	5.0
p2	55.2	19.1	3.3	17.0	5.5

Table 7. EDS analysis at the regions marked in Fig. 6 (simulated complete firing :B)

Region(at%)	Pd	Au	Ag	In	Ga
m1	47.0	30.5	11.7	8.4	2.4
p1	60.6	17.5	-	15.7	6.2
p2	57.5	17.3	2.8	15.8	6.7

Table 8. EDS analysis at the regions marked in Fig. 6 (holding at 700℃ for 35 min after simulated complete firing :C)

Region(at%)	Pd	Au	Ag	In	Ga
m1	48.7	26.8	9.6	10.7	4.2
p1	57.0	17.4	3.6	16.4	5.6
p2	58.1	17.9	2.6	15.9	5.6

금원소의 구성에 비해 2배 정도로 현저히 높았고 In 과 Ga 가 크게 증가한 반면 Au와 Ag의 함량은 크게 줄었다. 따라서 입자는 Au, Ag, Ga를 고용한 Pd₃In 으로 생각 된다 (Massalski, 1990). 기지 (m)는 입자에 비해 Pd, In, Ga의 함량이 줄었고 Au와 Ag의 함량이 크게 늘었다. Pd가 주로 입자형구조에 분포하고 있는데도 불구하고 합금의 구성과 비교하여 기지에서 Pd의 함량이 높게 나왔는데, 이는 엑스선분광분석기의 탐침 크기의 한계로 인하여 기지에 분산되어 있는 작은 입자형구조에 함유된 Pd 원소가 검출된 것으로 생각되며, 따라서 기지는 주로 Au와 Ag로 이루어져 있다고 생각된다.

모의소성을 거친 시편 (B)에서도 용체화처리된 시편 (A)와 유사한 결과를 보였으나(Table 7), 기지 (m)에서의 Pd, In, Ga 함량이 더욱 증가하였다. 이러한 경향은 모의소성 후 계류를 거친 시편에서도 나타났다. 그리고 모의소성 후 700℃에서 35분간 계류한 시편 (C)에서는 Table 8과 같이, 기지 (m)에서의 Pd, In, Ga의 증가가 더욱 확실하였다. 이는 기지의 표면에 석출된 석출상의 영향으로 보이며 (Seol 등, 2009; Vermilyea 등, 2010), 따라서 석출물은 입자형구조와 구성이 유사한 것으로 생각 된다.

요 약

1. 본 합금의 모의 소성시 초기 산화막처리 단계를 거쳐 최종 glaze 단계까지 소성에 따른 정도의 소폭 하강이 관찰되었다.
2. 최종 glaze 까지 모의소성단계를 거친 시편과 이를 다시 3회 main bake의 소성스케줄로 반복소성한 시편의 정도값은 큰 차이를 보이지 않았으며, 따라서 여러 번 반복소성 하는 것이 정도의 하강을 유발하지 않았다.
3. 둥근형태의 석출물이 증가하는 미세구조상의 변화는 소성의 처음 단계인 산화막처리 단계 에서부터 일어나 여러 단계의 소성과 반복소성 및 계류과정을 거처 도 변함없이 유지되었다.
4. 모의소성을 끝낸 시편을 400℃, 500℃, 600℃, 700℃에서 각각 35분 동안 계류한 결과 모든 온도에서 정도가 상승하는 것이 확인 되었다.
5. 계류온도를 700℃로 하는 경우는 원자 확산이 빨라 25분 이후부터는 연화현상이 일어났으므로, 계류시간을 25분 미만으로 하는 것이 정도상승에 효과적인 것으로 확인되었다. 그러므로 금속-세라믹용착구조관 제작시 계류시간과 계류온도를 효율적으로 적용함에 따라 재료의 기계적 성질을 향상시키고 궁극적으로 보철물의 수명연장에 기여 할 수 있다.

참고문헌

- Anussavice KJ (1985). Noble metal alloys for metal-ceramic restorations. *Dent Clin North Am* 29:789-803.
- Fischer J, Baltzer N, Fleetwood PW (1998). Thermal Creep Analysis of Noble Metal Alloys for the Ceramic-Fused-to-Metal Technique. *J of biomedical materials research* 48:258-264.
- Hamasaki K, Hisatsune K, Udoh K, Tanaka Y, Iijima Y, Takagi O, Naruse S (1998). Ageing behaviour in a dental low-gold alloy with high copper content. *J Mater Sci* 9:213-219.
- Hisatsune K, Tanaka Y, Udoh K, Yasuda K (1997). Ageing reactions in a high carat gold alloy for dental porcelain bonding. *J Mater Sci: Mater Med* 8:277-82.
- Lee HK, Moon HM, Seol HJ, Lee JE, Kim HI (2004). Age hardening by dendrite growth in a low-gold dental casting alloy. *Biomaterials* 25:3869-3875.
- Li D, Bada 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 Prosthet Dent* 5:288-294.
- Makoto Yamamoto (1999). Metal-Ceramics 이론과 실제. 제2판. 서울: 지성출판사 pp. 15-18.
- Massalski TB (1990). Binary alloy phase diagrams. 2nd ed, Materials Park: ASM International pp. 2273(Pd-In).
- Morris HF (1989). Veterans Administration Cooperative Studies Project No. 147/242. Part VII: The mechanical properties of metal ceramic alloys as cast and after simulated porcelain firing. *J Prosthet Dent* 61:160-9.
- Roberts HW, Berzins DW, Moore BK, Charlton DG (2007). Metal-Ceramic alloys in Dentistry: A Review. *J of prosthodontists* 18:188-194.
- Seol HJ, Cho MH, Park MG, Kwon YH, Kim HY (2009). Age-hardening mechanism in a dental casting Ag-Au-Pd-In-Zn alloy. *J Korean Res Soc Dent Mater* 36:89-96.
- Seol HJ, Kim GC, Son KH, Kwon YH, Kim HI (2005). Hardening mechanism of an Ag-Cu-Pd-Au dental casting alloy. *J Alloys Compd* 387:139-146.
- Tuncdemir AR, Karahan I, Polat S, Malkoc MA, Dalkiz M (2013). The effect of repeated porcelain firings on corrosion resistance of different dental alloys. *J Adv Prosthodont* 5:44-50.
- Ucar Y, Brantley WA, Johnston WM, Dasgupta T (2011). Mechanical properties, fracture surface characterization, and microstructural analysis of six noble dental casting alloys. *J Prosthet Dent* 105:395-402.
- Udoh K, Hisatsune K, Yasuda K, Ohta M (1984). Isothermal age-hardening behavior in commercial dental gold alloys containing palladium. *Dent Mater J* 3:253-261.
- Vermilyea SG, Cai Z, Brantley WA, Mitchell JC (2010). Metallurgical structure and microhardness of four new palladium-based alloys. *J Mater Sci* 21:2723-2731.
- Watanabe I, Watanabe E, Atsuta M, Okabe T (1997). Tensile strength of soldered gold alloy joints. *J Prosthet Dent* 78:260-266.
- Yilmaz B, Ozulik TB, Wee AG (2009). Effect of repeated firings on the colour of opaque porcelain applied on different dental alloys. *J Prosthet Dent* 101:395-404.