

# 은이 함유되어 있지 않은 Pd-Cu-In-Ga계 도재용 합금의 모의소성과 계류에 따른 석출경화\*\*

전병욱, 김성민, 권용훈, 김형일, 설효정\*

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 중개치의학연구소

## Precipitation hardening by simulated complete firing and holding condition in a silver-free metal-ceramic alloy of Pd-Cu-In-Ga system\*\*

Byung-Wook Jeon, Sung-Min Kim, Yong Hoon Kwon, Hyung-Il Kim, Hyo-Joung Seol\*

Department of Dental Materials, Institute of Translational Dental Sciences, School of Dentistry, Pusan National University, Beomeo-Ri, Mulgeum-Eup, Yangsan-Si, Gyeongsangnam-Do, 626-814, South Korea

(Received: Dec. 24, 2013; Revised: Mar. 12, 2014; Accepted: Mar. 12, 2014)

DOI : <http://dx.doi.org/10.14815/kjdm.2014.41.1.77>

### ABSTRACT

Precipitation hardening by simulated complete firing and holding condition in a silver-free metal-ceramic alloy of Pd-Cu-In-Ga system was investigated by means of hardness test, field emission scanning electron microscopic observations, X-ray diffraction analysis and energy dispersive X-ray spectrometer analysis. Most effective condition for hardening of alloy was obtained at cooling rate of stage 1 (firing chamber opens about 70 mm) and starting temperature of 600°C. After simulated degassing treatment, the hardness value of solution treated specimen decreased by about 20 Hv, and during the simulated complete firing cycle, such a low hardness value was maintained. By holding the specimen at 600°C and 700°C after simulated complete firing, the hardness increased apparently. However, the decrease in hardness by overaging occurred within 30 min at the holding temperature of 700°C. The age-hardening of a silver-free Pd-Cu-In-Ga alloy resulted from precipitation of the CuPd phase containing Ga and In from the Pd-rich matrix.

**KEY WORDS:** Precipitation hardening, Holding condition, Simulated firing cycle, Silver-free Pd-Cu-In-Ga, Metal-ceramic alloy

## 서 론

치과 도재용 합금은 저작 시 발생하는 교합력에 견딜 수 있는 충분한 기계적 성질과 구강 내 환경에서 발생하는 부식에 견딜 수 있는 화학적 안정성도 가지고 있어야 한다. 그래서 가공성과 화학적 안정성이 있는 금(Au) 합금이 치과 도재용 금속으로 오래전부터 사용됐다. 하지만 금(Au)의 가격 상승으로 더욱 경제적이면서도 치과용 금 합금과 거의 비슷한 기계적 성질을 가진 저금합금(low

carat gold alloy)과 팔라듐-은(Pd-Ag)계 합금이 대용합금으로 개발되어 사용되고 있다.

그중 대표적인 도재용 합금으로 white color의 팔라듐-은(Pd-Ag)계 합금이 사용되고 있으며, 구강 밖으로 노출되지 않기 때문에 특별히 황금색일 필요가 없다. 또한, 탄성률과 처짐 저항(sag resistance)이 높으며, 납착도 쉽고 내변색성, 내식성이 우수하다(O'Brien, 2002; Roberts 등, 2009). 하지만 주성분인 은(Ag)이 쉽게 황화되어 황화은(Ag<sub>2</sub>S)의 피막을 만들어 표면이 검게 변색하고, 도재 소성 시 합금 표면에 산화물을 생성하여 도재를 변색시키는 문제점이 있다. 이러한 문제점 때문에 은(Ag)이 함유되어 있지 않은 팔라듐(Pd)계 합금의 개발이 요구됐으며, 개발된 합금은 은(Ag)을 함유시키지 않는 대신 소량으로

\* 교신저자 : 설효정 626-814 경상남도 양산시 물금읍 범어리 부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실

\*\* 이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(과제번호 2011-0010995)

Table 1. Chemical composition of the specimen

Composition	Pd	Cu	In	Ga	Au	Pt	Ru	Sn	Ir
wt%	77.00	10.00	5.50	4.90	1.00	0.90	<1	<1	<1
wt%	77.54	10.07	5.54	4.93	1.01	0.91			
at%	71.73	15.60	4.75	6.96	0.50	0.46			

함유된 비귀금속 원소 조성에 변화를 주었다. 저융점의 비귀금속 원소인 인듐(In)과 주석(Sn)의 성분들은 금속을 용융시킬 때 흐름성을 증가시켜 구조성이 향상하며, 포세린 소성로에서 소성하는 동안에 산화물의 표면막을 형성하여 도재와 화학적 결합을 이룬다(Naylor, 1992; Guo 등, 2007).

치과용 귀금속합금의 시효경화능은 합금이 교합력에 견딜 수 있도록 충분한 기계적 성질을 부여한다. 통상적인 팔라듐-은(Pd-Ag)계 합금은 모든 비율에서 고용되는 전율 고용체로 고상 변태가 생기지 않기 때문에 열처리로 시효경화가 되지 않는다(Massalski, 1990). 동(Cu)이 함유되지 않고 대신 인듐(In)이 포함된 팔라듐-은(Pd-Ag)계 합금의 시효경화 기구는 In-rich상의 석출(Cho 등, 2011), InPd상의 석출(Lee 등, 2012) 등이 알려졌으나 시효경화 효과는 낮아 뚜렷한 시효경화성을 부여하기 위해 주로 동(Cu)을 첨가하고 있다. 동(Cu)이 함유된 팔라듐-은(Pd-Ag)계 합금의 시효경화 기구는 CuPd 규칙상의 석출(Ohta 등, 1979), Cu-rich  $\alpha_2$ 상의 석출(Yasuda, 1969), Ag-rich  $\alpha$ 상이 Ag-rich  $\alpha_1$ 상과 CuPd 규칙상의 2상으로 분리(Ohta 등, 1975; Lee 등, 2004) 등이 보고된 바 있다.

하지만 은(Ag)이 함유되어 있지 않은 팔라듐-동(Pd-Cu)계 도재용 합금의 경화기구에 관한 국내의 연구는 아직 미비하며, 특히 포세린 소성 과정에서 일어나는 합금의 경도변화는 알려지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 은(Ag)이 함유되어 있지 않은 Pd-Cu-In-Ga계 도재용 합금의 포세린 소성 시 냉각속도와 소성 시작온도, 모의소성 및 소성 후 계류조건에 따른 경도변화를 조사하여 임상에서 최적화된 작업조건을 얻고자 한다. 이를 위하여 합금의 포세린 소성 시 냉각속도와 소성 후 계류조건을 달리 하여 소성에 따른 경도와 미세구조, 결정구조, 원소분포의 변화를 관찰하여 소성 및 계류조건이 합금의 기계적 성질과 관련된 석출 반응에 미치는 영향을 밝히는 것을 목표로 하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 실험 합금

본 실험에 사용된 합금은 Type IV(porcelain fused to

metal, PFM)의 Pd-Cu-In-Ga계 도재용 합금(SUREFIRE PF+, Aurium research, U.S.A.)으로 은이 첨가되어 있지 않은 백색의 silver-free 합금이다. 합금의 제조사에 따르면, 합금의 용해온도 범위는 1,185~1,280°C이고 주조온도는 1,370°C이다. 합금의 조성은 제조사에서 표시한 중량비(wt%)로 나타내었고, 편의상 미량 원소를 제외한 Pd, Cu, In, Ga, Au, Pt의 함량을 총 100wt%로 환산하였을 때 합금의 원자비(at%)는 Table 1과 같다.

### 2. 경도 시험

판상의 시편을 수직 전기로에서 980°C에서 10분간 가열하고 나서 원자 확산에 의한 경화를 방지하기 위해 빙염수 중에 자유 낙하시켜 급랭하여 용체화처리(solution treatment, S.T.)를 시행하였다. 이때 가열하는 동안 시편의 산화를 방지하기 위하여 아르곤 분위기에서 시행하였다.

최고의 경화 효과를 나타내는 냉각속도와 소성 시작온도를 얻기 위해 시편을 포세린 소성로(Multimat 2 touch, Dentsply, Germany)에서 다양한 냉각속도와 소성 시작온도로 소성하였다. 모의소성과 계류에 따른 경도변화를 알아보기 위해 모의소성과정을 끝낸 시편을 포세린 소성로 내에서 다양한 계류시간과 계류온도로 처리하였다. 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, 한 시편에 대하여 5개의 압흔을 측정후 그 평균을 구하여 그 시편의 경도값으로 하였다.

### 3. 전계방출주사전자현미경 관찰

전계방출주사전자현미경 관찰을 위해 용체화처리된 시편, 모의소성 과정을 끝낸 시편과 모의소성 후 계류한 시편의 표면을 미세연마기를 사용하여 순차적으로 연마하였다. 경면으로 연마된 시편을 10% KCN(potassium cyanide) + 10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(ammonium persulfate)으로 된 신선한 부식액으로 표면을 부식시켰다.

열처리에 따른 조직의 변화를 조사하기 위해, 표면을 부식시킨 판상의 시편을 전계방출주사전자현미경(JSM-6700F, Jeol, Japan)을 사용하여 가속전압 15 kV의 조건으로 관

**Table 2.** Hardness at each cooling rate during simulated glaze treatment

cooling rate	ice quenching	quick cooling	stage 0	stage 1	stage 2	stage 3
hardness (Hv)	270.1 (±1.55)	273.9 (±2.39)	300.1 (±5.18)	321.0 (±3.98)	304.2 (±6.48)	305.8 (±5.07)

**Table 3.** Hardness after glaze treatment at each start temperature

start temp.(°C)	550	600	650	700
hardness(Hv)	300.1 (±2.72)	321.0 (±3.98)	319.7 (±4.21)	306.2 (±4.74)

찰하였다.

#### 4. X선 회절 분석

열처리에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위해, 열처리된 판상의 시편을 X선 회절 장치(XPERT-PRO, Philips, Netherlands)를 사용하여 X선 회절 실험을 시행하였다. 측정 조건은 관전압 40 kV, 관전류 30 mA, 주사속도 1° (2θ/min)이고, Ni 필터를 통과한 Cu Kα선을 사용하였다.

#### 5. 에너지 분산형 엑스선 분광 분석

열처리에 따른 성분의 변화를 분석하기 위해, 전계방출 주사전자현미경 관찰에 사용한 시편을 그대로 사용하여 에너지 분산형 X선 분광기(INCA x-sight, Oxford Instruments Ltd., UK)를 사용하여 가속전압 15 kV의 조건에서 시편을 분석하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 냉각속도와 소성 시작온도에 따른 경도변화

Pd-Cu-In-Ga계 도재용 합금의 소성 과정 동안 냉각속도에 따른 경도변화를 비교하였다. 냉각속도는 6단계로 조절하였으며, 각각의 단계는 냉각속도가 빠른 순으로 급랭(ice quenching), 빠른 냉각(quick cooling, 포세린 소성로가 완전히 열린 상태에서 외부 공기 유입), 0단계(포세린 소성로가 완전히 열림), 1단계(포세린 소성로가 70mm 열림), 2단계(포세린 소성로가 50mm 열림), 3단계(포세린 소성로가 닫힌 상태)로 구분하였다. 냉각속도에 따른 경도변화를 알아보기 위해 980°C에서 10분간 용체화처리한 시편(271.6±4.14 Hv)을 포세린 소성로에 넣고 소성 단계 중 최종단계인 글레이즈 처리(600°C를 소성 시작온도로 하여 건조시간을 1분간 유지한 후, 910°C까지 분당 70°C씩 승온하여 소성 최종온도인 910°C에서 1분간 유지)를

하여 각각의 냉각속도로 600°C까지 냉각시킨 후 실온까지 방랭하여 경도를 측정하여 냉각속도에 따른 차이를 비교하였다. 그 결과는 Table 2에 나타내었다. 각 단계 중 급랭 단계에서 가장 낮은 경도값을 나타내었고, 3단계에서 1단계로 갈수록 경도값은 높아졌으며 1단계보다 빠른 냉각속도인 빠른 냉각 단계와 0단계에서는 경도값이 1단계보다 낮았다. 따라서 포세린 소성로가 70mm 열리는 1단계로 냉각속도를 유지하는 것이 합금의 경화에 가장 효과적인 것으로 나타났다. 이러한 원인으로는 너무 빠르거나 느린 냉각속도에서는 합금이 용체화처리되는 것과 유사한 결과가 나타나며, 1단계의 냉각속도가 합금의 석출을 가장 활발히 일으킨 결과로 보인다.

최적의 소성 시작온도를 알아내기 위해 합금을 냉각속도 1단계에서 550°C-700°C의 온도범위로 소성 시작온도를 설정하여 소성 최종단계인 글레이즈 과정만을 시행하고 경도값을 측정하였다(Table 3). 그 결과, 소성 시작온도가 600°C의 경우 경도값이 용체화처리한 시편의 경도값인 271.6 Hv보다 49.4 Hv 높은 321.0 Hv으로 가장 효과적이었다. 이러한 결과로부터 글레이즈가 시작되는 600°C에서 시효경화 효과가 나타난 후, 소성 최종온도인 910°C까지 상승하여 합금이 어느 정도 연화되었다가 냉각시키는 과정에서 다시 경도가 상승하는 것으로 생각되었다.

### 2. 모의소성에 따른 경도변화

최고의 경도값을 나타내었던 냉각속도 1단계와 600°C의 소성 시작온도로 합금에 도재를 용착시키지 않은 상태에서 모의소성을 시행하여 경도변화를 측정하였다(Table 4). 탈가스처리 과정은 제조사의 제시대로 소성 시작온도 650°C에서 승온하여 소성 최종온도인 1,010°C에서 5분간 유지하여 시행하였다. 그 결과 용체화처리한 시편(271.6 Hv)보다 낮은 경도값(254 Hv)이 나타났으며, 모의소성 과정 동안 이러한 낮은 경도값이 유지되었다. Table 3과 Table 4의 결과로부터 알 수 있듯이 600°C에서 글레이즈 단계만 거친 것(321 Hv)보다 모의소성의 모든 과정을 거쳐 글레이즈 단계에 이른 경우(252.2 Hv)가 경도값이 약

Table 4. Simulated complete firing cycle

Firing cycles	Start temp. (°C)	Pre-drying (min)	Heat rate (°C/min)	Final temp. (°C)	Time at final temp. (min)	Vacuum time (min)	Hardness (Hv)
Degassing	650	0	70	1,010	5	0	254.0 (±2.30)
Wash	600	2	70	980	1	6:26	237.3 (±2.03)
Opaque	600	3	70	970	1	6:17	245.0 (±2.93)
Main bake	600	5	70	960	1	6:09	252.2 (±4.19)
Correction	600	4	70	950	1	6:00	245.4 (±4.10)
Glaze	600	1	70	910	1	0	252.2 (±3.06)
*Degassing (No hold)	650	0	70	1,010	0	0	277.4 (±2.20)

70 Hv정도나 낮았다. 이러한 결과는 모의소성의 모든 과정이 900°C 이상의 소성온도를 거치기 때문에 연화열처리를 반복하는 것과 유사한 효과를 나타내기 때문으로 보인다(Jeon 등, 2013).

Table 4에서 탈가스처리 조건을 달리하여 소성 최종온도에서 5분간 유지하지 않고 경도를 측정한 결과(\*degassing) 약 277 Hv로 측정되어 5분간 유지한 경우보다 경도값이 20 Hv이상 높게 나타났다. 이로써 1,000°C 부근의 고온에서 오래 유지하는 것이 경도를 낮추는 것이 확인되었다. 즉, 소성 시작온도인 650°C에서 소성 최종온도까지 도달하는 사이에 합금은 경화열처리 후 연화열처리를 거치는 것과 유사한 과정을 겪게 되며, 소성 최종온도에서의 유지시간이 길수록 연화열처리의 효과가 뚜렷해져서 경도가 감소하는 것으로 생각된다(Seol 등, 2011).

### 3. 모의소성 후 계류조건에 따른 경도변화

모의소성 후 경도변화의 결과(Table 4)로부터 소성 과정을 거침에 따라 합금의 경도가 감소하는 것이 관찰되었다. 모의소성 후 낮아진 경도의 재상승을 유도할 목적으로 600°C와 700°C의 포세린 소성로 내에서 합금을 계류하여 경도변화를 관찰하였다. Figure 1은 포세린 소성로 내에서 모의소성 과정을 끝낸 후 시편을 600°C와 700°C에서 각각 30분동안 계류하고 포세린 소성로를 완전히 연 상태에서 방랭하여 경도를 측정된 결과이다. 600°C에서 30분까지 계류한 결과 경도는 252.2 Hv에서 304.4 Hv까지 조금씩 상승하였다. 계류온도를 700°C로 높인 경우 계류시간 20분까지 318.3 Hv로 크게 상승하였고, 이후 과시효 연화현상이 시작되어 계류시간 30분에는 소폭

하강하였다. 이러한 원인은 600°C에서보다 700°C에서는 원자의 확산속도가 더욱 빨라지므로 경도의 상승과 뒤이은 과시효 연화현상이 더 빨라졌기 때문이라고 생각된다. 따라서 본 합금을 임상에서 적용할 경우에는 도재 소성이 완료된 합금을 소성로 내에서 700°C에서 계류시간 20분을 거치면 더욱 경도가 강화된 보철물을 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 20분 이상의 계류는 경도를 떨어뜨리므로 의미가 없는 것으로 생각된다.

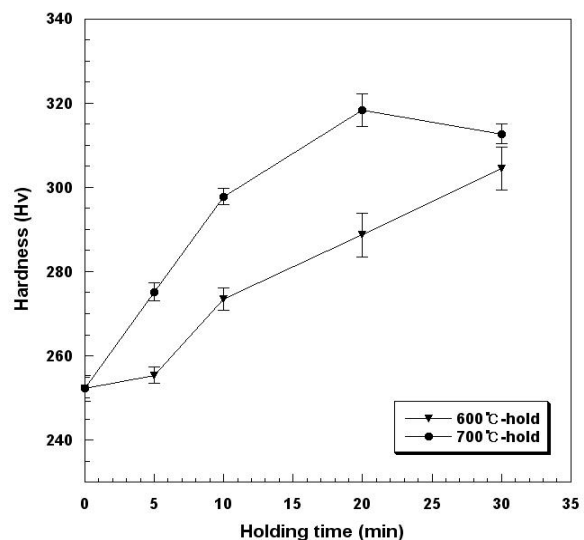


Figure 1. Hardness changes of specimens during holding at 600°C and 700°C after simulated complete firing.

### 4. 모의소성 및 계류에 따른 미세구조와 결정구조의 관찰

경도의 변화와 관련된 미세구조의 변화를 알아보기 위

해 모의소성과정에 따른 시편의 미세조직을 관찰하였다. Figure 2는 용체화처리(solution treatment, S.T.)한 시편(A), 탈가스처리 한 시편(B), main bake까지 처리한 시편(C), 글레이즈까지 처리한 시편(D), 계류하지 않고 탈가스처리 한 시편(E)의 3,000배(1), 9,000배(2), 30,000배(3)의 전계방출주사전자현미경 사진이다. (A)의 용체화처리한 시편은 단일상으로 이루어져 있었다. Holding 유무와 관계없이 탈가스처리(B, E)만으로 입계에 석출물이 관찰되기 시작하였으며, 여러 단계의 소성 과정을 거치는 동안 이러한 석출물은 계속 관찰되었다.

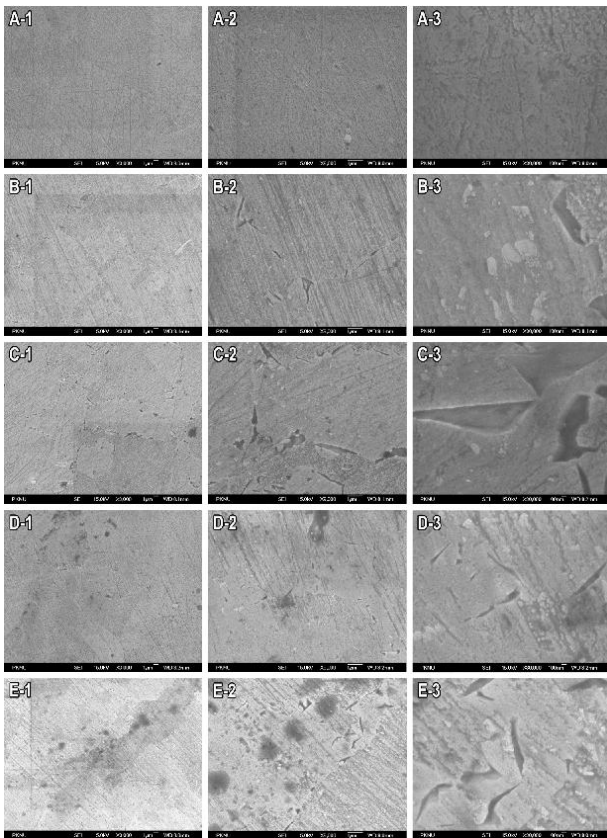


Figure 2. FE-SEM micrographs of 3,000×(1), 9,000×(2) and 30,000×(3) for the specimens after simulated complete firing. A: solution treatment(S.T.), B: degassing(hold), C: main bake, D: glaze, E: degassing(no hold).

Figure 3은 모의소성 단계를 끝낸 후 600℃(A)와 700℃(B)에서 각각 30분간 계류한 시편의 3,000배(1), 9,000배(2), 30,000배(3)의 전계방출주사전자현미경 사진이다. 600℃보다 700℃에서 계류한 경우가 석출물의 조대화가 뚜렷해졌다. 이러한 석출물의 조대화는 석출상과 기지의 계면을 줄여 격자뒤틀림에 의한 내부응력을 해소시켜 경도를 감소시키는 것으로 생각된다(Lee 등, 2004; Seol 등, 2005).

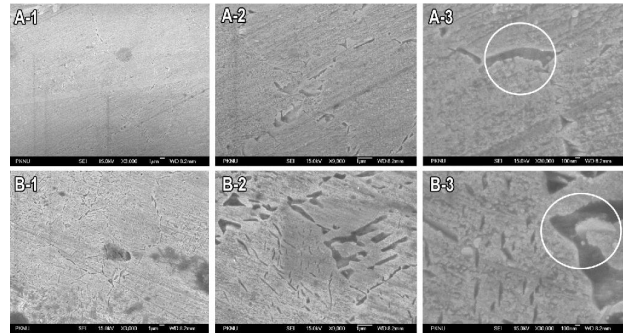


Figure 3. FE-SEM micrographs of 3,000×(1), 9,000×(2) and 30,000×(3) for the specimens after holding at 600°C and 700°C for 30 min after simulated complete firing. A: 600°C, B: 700°C.

합금의 경도변화와 관련한 결정구조를 분석하기 위하여, 모의소성 과정 및 계류에 따른 결정구조를 X선 회절 실험으로 조사하였다. Figure 4는 용체화처리한 시편(S.T.), 모의소성 과정 중 main bake까지 처리한 시편, 모의소성 후 30분간 700℃에서 계류한 시편의 X선 회절 도형이다.

용체화처리된 시편에서는 격자정수가  $a_{111} = 3.8642 \text{ \AA}$  인 면심입방격자의  $\alpha$  단일상이 관찰되었다. 격자정수와 합금의 조성으로부터  $\alpha$ 상은 Pd-rich상으로 판단되었다. 이를 모의소성 및 계류함에 따라 모상인 Pd-rich  $\alpha$ 상이 저각도측으로 이동하면서 고각도측에 낮은 강도의 새로운 피크가 출현하였다. 이 때문에  $\alpha$ 상은 격자정수가 약간 증가한  $\alpha'$ 상( $a_{111} = 3.8736 \text{ \AA}$ )으로 변태하였고, 격자정수가 모상보다 작은 CsCl-type의 CuPd상( $a_{110} = 3.0216 \text{ \AA}$ )이 석출되었다(Villars와 Calvert, 1985).

Figure 4의 CuPd상의 격자정수는 보고된 값( $a = 2.958 \text{ \AA}$ , Villars와 Calvert, 1985)보다 컸으며, 이는 Cu(2.5561  $\text{ \AA}$ )보다 원자 크기가 큰 In(3.2513  $\text{ \AA}$ )이 고용된 것에 기인하는 것으로 생각된다(Cullity, 1978).

에너지 분산형 X선 분광 분석기를 사용하여 경도의 변화와 관련된 미세조직의 성분변화를 관찰하였다. Figure 5는 용체화 처리한 시편(A), 탈가스처리 한 시편(B), 모의소성 후 30분간 700℃에서 계류한 시편(C)의 전계방출주사전자현미경 사진이다. 화살표 부분의 원소분석을 에너지 분산 X선 분광분석기로 측정하였으며 그 결과는 각각 Table 5, 6, 7에 나타내었다. Table 5에서 용체화처리된 시편(Figure 5-A)의 기지(M)에서는 원소분포가 실험합금의 조성(Table 1)과 비슷하였다. Table 6에서 탈가스처리 한 시편(Figure 5-B)의 기지(M)에서는 원소분포가 용체화처리된 시편과 비슷하였고, 석출물(P)에서는 Pd와 In의 함량은 감소하였으며, Cu와 Ga의 함량은 증가하였다. 이러한 경향은 모의소성 후 30분간 700℃에서 계류한 시편(Figure 5-C)에서도 나타났다(Table 7).

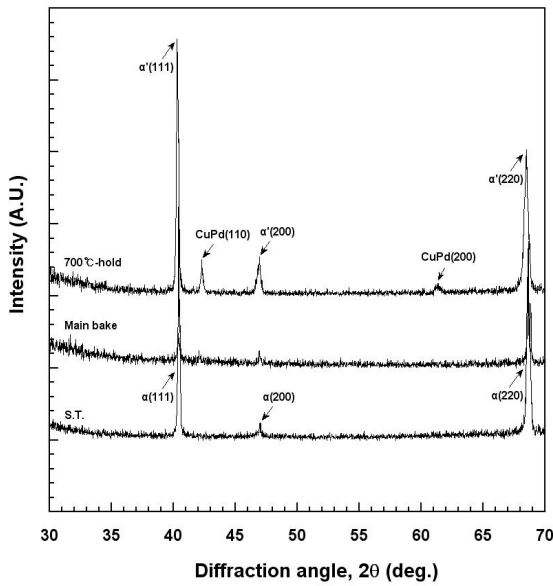


Figure 4. Variations of XRD patterns for the specimens after simulated complete firing and holding at 700°C for 30 min.

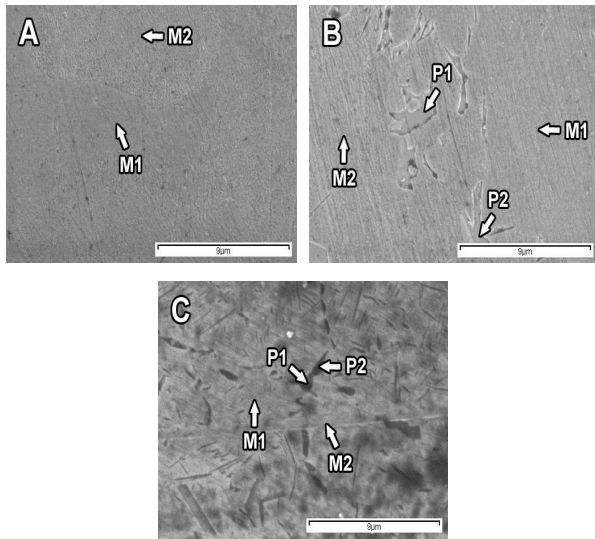


Figure 5. FE-SEM micrographs of specimen after solution treatment at 980°C for 10 min (A), degassing (B) and holding at 700°C for 30 min after simulated complete firing (C).

Table 5. EDS analysis at the regions marked in Figure 5-A

at%	Pd	Cu	In	Ga	Au	Pt
M1	71.43	16.84	4.25	6.47	0.51	0.50
M2	70.59	16.53	4.52	7.30	0.49	0.57

Table 6. EDS analysis at the regions marked in Figure 5-B

at%	Pd	Cu	In	Ga	Au	Pt
M1	69.29	18.13	4.20	7.51	0.41	0.46
M2	68.10	19.12	4.05	7.81	0.55	0.37
P1	59.66	26.38	2.81	10.85	0.01	0.29
P2	61.26	25.34	2.80	10.31	0.00	0.29

Table 7. EDS analysis at the regions marked in Figure 5-C

at%	Pd	Cu	In	Ga	Au	Pt
M1	70.63	17.72	4.06	6.77	0.41	0.41
M2	73.16	14.97	4.53	6.22	0.63	0.49
P1	64.03	23.91	2.92	8.29	0.40	0.45
P2	62.35	25.80	3.03	8.82	0.00	0.00

Figure 6은 모의소성 후 700°C에서 30분간 계류한 시편의 기지와 석출물에 대한 EDS line 분석 결과이다. 미량원소인 Au와 Pt는 전체적으로 고르게 분포되어 있었고, Ga는 Cu가 풍부한 부위에서 약간 높은 농도를 나타내었다. Cu의 분포는 Pd, In과 반대양상을 나타내었고, 석출물에서 Cu가 풍부한 것이 확인되었다. 따라서 silver-free Pd-Cu-In-Ga계 도재용 합금의 경화는 Pd-rich 기지에서 Ga와 In이 고용된 CuPd상의 석출로 인한 것으로 나타났다.

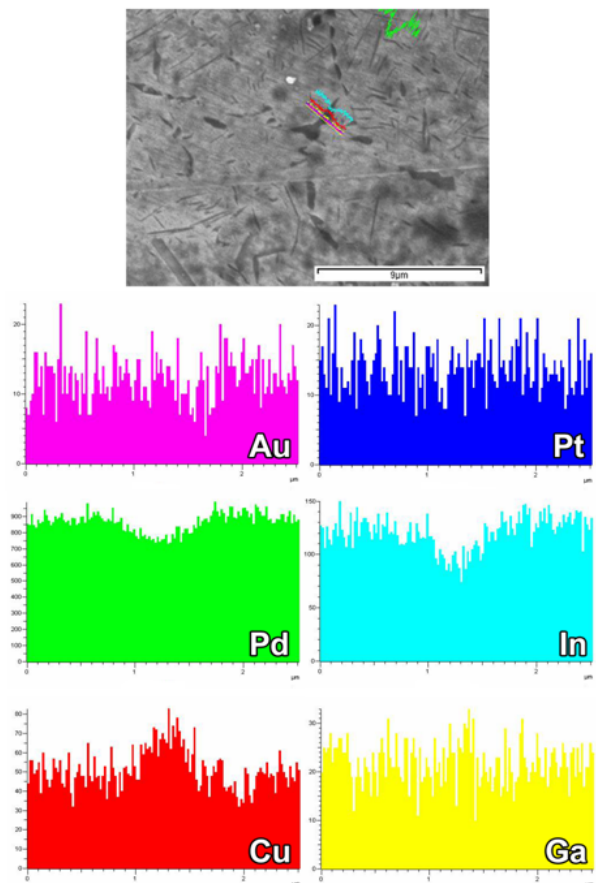


Figure 6. FE-SEM micrograph and EDS profiles by line analysis for each component of the specimen after simulated complete firing and then holding at 700°C for 30 min.

## 결 론

본 연구에서는 silver-free Pd-Cu-In-Ga계 도재용 합금의 포세린 소성 시 냉각속도와 소성 시작온도, 모의소성 및 소성 후 계류조건을 달리하여 경도변화를 측정하고 이와 관련된 미세구조, 결정구조, 원소분포의 변화를 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 소성 시작온도를 600℃로 하여 소성 후 포세린 소성로를 70mm 열어둔 상태로 냉각하는 1단계의 냉각속도가 합금의 경화에 가장 효과적이었다.
2. 합금에 도재를 용착시키지 않은 상태에서 용체화처리 한 시편을 탈가스처리 한 결과 경도값이 약 20 Hv 감소하였고, 모의소성 과정 동안 석출에 의한 합금의 시효경화능이 크게 발휘되지 못하고 낮은 경도값이 유지되었다.
3. 모의소성을 끝낸 합금을 다시 소성로 내에서 600℃와 700℃의 온도로 계류한 결과 경도의 상승이 관찰되었으며, 700℃에서는 계류시간 30분 만에 과시효연화가 일어났다.
4. Silver-free Pd-Cu-In-Ga계 도재용 합금의 경화는 Pd-rich 기지에서 Ga와 In이 고용된 CuPd상의 석출로 인한 것이다.

## 참고문헌

- Cho SY, Lee GY, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2011). Age-hardening characteristic of a Cu-free Ag-Pd alloy containing high In. *J Korean Res Soc Dent Materials* 38:91-100.
- Cullity BD (1978). Elements of X-Ray Diffraction, 2nd ed. Massachusetts: Addison-Wesley publishing Co Inc.; pp. 506-507.
- Guo WH, Brantley WA, Li D, Clark WAT, Monaghan P, Heshmati RH (2007). Annealing study of palladium-silver dental alloys: Vickers hardness measurements and SEM microstructural observations. *J Mater Sci: Mater Med* 18:111-118.
- Jeon BW, Lee GY, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2013). Hardness change by simulated firing condition in an Ag-Pd-In metal-ceramic alloy. *J Korean Res Soc Dent Materials* 40:185-194.
- Lee GY, Kim YO, Cho SY, Seol HJ, Kwon YH, Kim HI (2012). Age-hardening behavior of a Pd-Ag-In alloy with particle structures. *J Korean Res Soc Dent Materials* 39:103-110.
- 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.
- Lee JE, Lee HK, Seol HJ, Kwon YH, Kim HI, Hisatsune K, Takuma Y (2004). Age-hardening behaviour in a Cu-containing Ag-Pd dental alloy. *J Korean Res Soc Dent Materials* 31:197-204.
- Massalski TB (1990). Binary alloy phase diagrams, 2nd ed. Materials Park: ASM International; pp. 72-74.
- Naylor WP (1992). Introduction to metal-ceramics, 1st ed. Chicago: Quintessence Pub. Co.; pp. 28-38.
- O'Brien WJ (2002). Dental materials and their selection, 3rd ed. Chicago: Quintessence Pub. Co.; pp. 204-205.
- Ohta M, Hisatsune K, Yamane M (1975). Study on the age-hardenable silver alloy, III: On the aging process of dental Ag-Pd-Cu-Au alloy. *J Jpn Soc Dent Appar Mater* 16:144-149.
- Ohta M, Hisatsune K, Yamane M (1979). Age hardening of Ag-Pd-Cu dental alloy. *J Less Common Met* 65:11-21.
- Roberts HW, Berzins DW, Moore BK, Charlton DG (2009). Metal-ceramic alloys in dentistry: a review. *J Prosthodont* 18:188-194.
- 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.
- Seol HJ, Sim JS, Cho MH, Park MG, Kwon YH, Kim HI (2011). The hardness and microstructural changes by the cooling rate in a PFM gold alloy during the porcelain firing cycles. *J Korean Res Soc Dent Materials* 38:65-74.
- Villars P, Calvert LD (1985). Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 1st ed. Metals park: American society for metals; p. 2000.
- Yasuda K (1969). Study on the age-hardenability of dental precious metal alloy. *J Jpn Soc Dent Appar Mater* 10:156-166.