

Au-Pd-In계 금속세라믹용 합금의 모의소성시 용체화처리에 의한 경도와 미세구조의 변화

전병욱, 권용훈, 김형일, 설효정*

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 중개치의학연구소

Changes in hardness and microstructure of a solution-treated Au-Pd-In alloy for porcelain bonding during porcelain firing simulation

Byung-Wook Jeon, 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. 10, 2014; Revised: Dec. 12, 2014; Accepted: Dec. 12, 2014)

DOI : <http://dx.doi.org/10.14815/kjdm.2014.41.4.311>

ABSTRACT

Changes in hardness and microstructure of a solution-treated Au-Pd-In alloy for porcelain bonding during porcelain firing simulation were elucidated by means of hardness test, field emission scanning electron microscope (FE-SEM) observations, X-ray diffraction (XRD) analysis and energy dispersive spectrometer (EDS) analysis. The most effective hardening of alloy during cooling after porcelain firing was obtained when the firing chamber moved immediately to upper end position and then air cooled. In the solution-treated specimen after casting, the hardness decreased dramatically. However, after degassing treatment which is the first firing stage, the hardness value of solution-treated specimen increased rapidly, and such a high hardness was maintained during the consecutive firing stages. In a Cu-free Au-Pd-In alloy for porcelain bonding, the hardening effect of the solution treatment on simulated porcelain firing was caused by the grain interior precipitates of fine scale, which was composed of the ordered Ga_2Pd_5 phase containing Au and In. From the above results, solution treatment is recommended to improve hardness of the Au-Pd-In alloy during porcelain firing.

KEY WORDS: solution treatment, porcelain firing simulation, Au-Pd-In alloy for porcelain bonding, cooling rate, microstructural change

서론

포세린은 뛰어난 심미성을 가지지만 금속보다 취성이 높고 강도가 낮은 단점을 가지고 있다. 그래서 포세린의 하부구조로 주조하여 제작한 금속 표면에 포세린을 축성한 후 소성하여 금속의 우수한 기계적 성질과 포세린의 심미성을 동시에 갖는 보철물, 즉 금속-세라믹금관 (porcelain fused to metal, PFM)을 치과보철물로 널리

사용하고 있다 (Anusavice 등, 2013). 성공적인 금속-세라믹금관의 제작은 금속 하부 구조물의 물리적 특성에 영향을 받는다 (Yamamoto, 1985). 그래서 교합압에 견딜 수 있는 충분한 금속의 두께를 확보하고 주조과정에서 열에 의한 과열 및 과산화를 방지하여 합금의 물리적 성질이 변하지 않도록 유지해야 한다.

현재 금속-세라믹용 합금은 조성에 따라 Au계 합금과 Pd계 합금이 사용되고 있다. 그중 Pd-Ag계 합금은 금의 가격 상승으로 인해 대용합금으로서 사용량이 증가하였다. 하지만 Ag는 포세린 소성 시 금속 표면에 산화물을 형성하여 포세린을 변색시켜 심미성을 떨어뜨리고, 열팽

* 이 논문은 2014년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(과제번호 NRF-2014R1A1A2055018)

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

창계수가 높은 문제를 가지고 있다 (Naylor, 1992). 또한 Pd-Ag계 합금은 열처리하여도 고상 변태가 생기지 않는 전을 고용체로 시효경화가 되지 않는다 (Massalski, 1990). 금이 함유된 Au-Pd계 합금은 Pd-Ag계 합금보다 용점이 낮고, Au, Pd를 주성분으로 Sn, Ga, In 그리고 Ru 등이 미량 첨가된 것이 사용된다. 순금은 메탈-세라믹용 합금으로 사용하기에는 용융점이 매우 낮아서 백금과 팔라듐을 첨가하여 용융점을 높여 포세린 소성 시 고온에 노출되는 동안 처침(sag) 현상이 발생하지 않도록 해야 한다 (Roberts 등, 2009). 그러나 금속-세라믹용 합금은 높은 금 함량으로 인해 고온에서 여러 번의 소성 과정을 거치는 동안 sag resistance가 좋지 않다 (Chew 등, 1990; O'Brien, 2002). 이는 보철물의 정확도를 낮추는 등의 여러 문제를 야기한다 (Tuccillo과 Nielsen, 1967; Iwashita 등, 1977). 이러한 문제를 극복하기 위해 금속-세라믹 합금의 강도를 높이기 위한 다양한 연구가 이루어져 왔다 (Koike, 1997; Liu와 Wang, 2007; Fischer와 Fleetwood, 2000). Liu and Wang은 포세린 소성 전에 pre-heat treatment의 효과로 Pd-free high gold dental alloy를 강화하는 것으로 보고하였다. 그러나 이러한 열처리가 합금의 소성 후 경도 변화에 미치는 영향은 관찰되지 않았다.

본 실험에서는 Au-Pd-In계 금속-세라믹용 합금을 주조 후 용체화처리를 시행하는 것이 소성 과정 동안 합금의 경화를 일으키는 데 효과적인지를 알아보기 위해서 주조 후 용체화처리 한 시편의 소성 과정 동안 경도변화와 미세구조, 결정구조, 원소분포 변화를 분석하였다.

재료 및 방법

1. 실험 합금

본 실험에 사용된 합금은 Type IV (reduced gold alloys

for ceramics, PFM)의 Au-Pd-In계 금속-세라믹용 합금 (Auro-lite 45, Aurium research, USA)으로 high noble이면서 동이 첨가되어 있지 않은 white color의 합금이다. 합금의 제조사에 따르면, 합금의 용해온도 범위는 1,190 ~ 1,290 °C이고 주조온도는 1,370 °C이다. 합금의 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of the specimen

| Composition | Au | Pd | In | Ag | Ga | Ru |
|-------------|-------|-------|------|------|------|------|
| wt.% | 45.00 | 40.00 | 8.50 | 4.90 | 1.50 | 0.10 |
| at.% | 30.61 | 50.37 | 9.92 | 6.09 | 2.88 | 0.13 |

합금의 주조를 위하여 sheet wax (sheet wax, Dae-dong industry, Korea)를 사용하여 10 × 10 × 0.8 mm 크기의 관상의 납형을 제작하였다. 통법에 따라 주입선을 세우고, 인산염 결합 매물재 (Univest, Shofu, Japan)로 매물하고 소환 (PUMA-012, Dae-dong industry, Korea) 한 후 원심주조기 (Centrifugal casting machine, Osung, Korea)로 주조하였다. 주조체를 50 μm Al₂O₃로 sand blasting하고 초음파 세척을 하였다.

2. 열처리

관상의 시편을 주조 후 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 시작 온도를 얻기 위해 주조 후 용체화처리 한 시편을 포세린 소성로 (Multimat 2 touch, Dentsply, Germany)에서 다양한 냉각속도와 소성 시작 온도로 소성하였다. 최적의 냉각속도와 소성 시작 온도를 얻은 후 Table 2의 소

Table 2. Simulated complete firing cycle

| Firing cycle | Start temp. (°C) | Pre-drying (min) | Heat rate (°C/min) | Final temp. (°C) | Time at final temp. (min) | Vacuum time (min) |
|--------------|------------------|------------------|--------------------|------------------|---------------------------|-------------------|
| Degassing | 650 | 0 | 70 | 1,010 | 0 | 0 |
| Wash | 550 | 2 | 70 | 980 | 1 | 7:09 |
| Opaque | 550 | 3 | 70 | 970 | 1 | 7:00 |
| Main bake | 550 | 5 | 70 | 960 | 1 | 6:51 |
| Correction | 550 | 4 | 70 | 950 | 1 | 6:43 |
| Glaze | 550 | 1 | 70 | 910 | 1 | 0 |

Table 3. Hardness at each cooling rate during simulated degassing treatment

| Cooling rate | Ice quenching | Quick cooling | Stage 0 | Stage 1 | Stage 2 | Stage 3 |
|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Hardness (HV) | 202.6 (±2.67) | 255.1 (±4.36) | 243.6 (±2.97) | 237.9 (±2.35) | 224.1 (±4.77) | 210.4 (±4.67) |

성스케줄을 정하여 모의소성을 진행하였다. 단, degassing 과정은 합금 제조사에서 지시한 대로 시행하였다.

건에서 시편을 분석하였다.

3. 경도시험

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

4. 전계방출 주사전자현미경 관찰 (Field emission scanning electron microscope observation)

전계방출 주사전자현미경 관찰을 위해 주조 (as-cast) 한 시편과 주조 후 용체화처리 (S.T.)한 시편을 모의소성 한 후 시편의 표면을 미세연마기를 사용하여 차례대로 연마하였다. 경면으로 연마된 시편을 10% KCN + 10% (NH)₄S₂O₈으로 된 신선한 부식액으로 표면을 부식시켰다.

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

5. X선 회절 분석 (X-ray diffraction analysis)

주조 (as-cast) 한 시편과 주조 후 용체화처리 (S.T.)한 시편을 모의소성 한 후 판상의 시편을 X선 회절 장치 (XPRT-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.

6. 에너지 분산형 X선 분광 분석 (Energy dispersive spectrometer analysis)

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 조

결과 및 고찰

1. 냉각속도와 소성 시작온도에 따른 경도 변화

Au-Pd-In계 금속-세라믹용 합금의 소성 후 냉각과정 동안 경화에 가장 효과적인 냉각속도를 알아보기 위해 주조 후 980 °C에서 10분간 용체화처리 한 시편 (207.0 ±1.18 HV)을 포세린 소성로에 넣고 Table 2의 소성 단계 중 첫 단계인 degassing 처리 (650 °C를 소성 시작온도로 하여 1,010 °C까지 분당 70 °C씩 승온)를 하여 다양한 냉각속도로 600 °C까지 냉각시킨 후 실온까지 bench cooling 하여 경도를 측정하였다. 그 결과는 Table 3에 나타내었다.

냉각속도는 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 총 6단계로 조절하였다. 각 단계 중 급랭 단계에서 가장 낮은 경도값을 나타내었고, 빠른 냉각 단계에서 가장 높은 값을 나타내었다. 급랭한 시편은 용체화처리한 시편과 동일하게 균질해 되어서 가장 낮은 경도값을 내었다 (Kim 등, 2014). 빠른 냉각 단계보다 냉각속도가 느려질수록 경도값은 낮아져, 빠른 냉각 단계에서 합금의 경화가 가장 활발하였다.

본 합금의 소성 과정 동안 최적의 소성 시작온도를 알아내기 위해 500 °C ~ 700 °C의 시작온도에서 소성 첫 단계인 degassing 과정만을 시행하였다. 냉각속도는 가장 효과적인 경도값을 보였던 빠른 냉각 단계로 설정하였다. 그 결과는 Table 4에 나타내었다. 소성 시작온도가 500 °C ~ 650 °C일 때의 경도값은 서로 비슷하였고 700 °C에서는 약간 낮은 경도값을 나타내었다. 이러한 결과로부터 본 실험에서는 합금의 제조사에서 지시한 경화열처리 조건(550 °C에서 15분간 열처리)과 같은 온도인 550 °C를 소성 시작온도로 선택하였다.

Table 4. Hardness after simulated degassing treatment at each start temperature

| Start temp.(°C) | 500 | 550 | 600 | 650 | 700 |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Hardness(HV) | 258.8 (±4.08) | 255.6 (±5.36) | 257.5 (±3.36) | 255.1 (±4.36) | 244.0 (±2.22) |

2. 모의 소성에 미치는 용체화처리의 경화 효과

모의 소성에 미치는 용체화처리의 경화 효과를 알아보기 위해 주조 (as-cast) 한 시편과 주조 후 용체화처리 (solution treatment, S.T.) 한 시편의 모의 소성에 따른 경도의 변화를 알아보았다. 최고의 경도값을 나타내었던 냉각속도인 빠른 냉각 단계와 550 °C의 소성 시작온도로 합금에 도재를 용착시키지 않은 상태에서 Table 2의 스케줄대로 모의소성을 시행하여 경도변화를 측정하였다. 그 결과는 Table 5에 나타내었다. 주조한 시편 (as-cast)에서는 opaque 과정을 거치면서 경도가 252.0 HV로 급격하게 상승하였다. 그 후 나머지 소성 과정을 거치면서 경도가 계속 감소하여 226.9 HV까지 떨어졌다. 따라서 최종적으로는 소성 과정이 주조한 시편의 경도 변화를 거의 일으키지 않음을 알 수 있었다. 주조 후 용체화처리 한 시편 (S.T.)에서는 용체화 처리에 의해 경도가 약 207 HV로 낮아졌으나 소성 첫 단계인 degassing 과정에 의해서 급격히 경화가 일어나 경도가 255 HV까지 상승하였고, 나머지 소성 과정 동안 높은 경도값이 유지되었다.

Table 5. Hardness changes of the specimen during simulated complete firing

| Specimen | Hardness(HV) | | | |
|-------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Degassing | Opaque | Main bake | Glaze |
| As-cast (219.8±5.62) | 225.1 (±4.21) | 252.0 (±5.14) | 237.4 (±3.21) | 226.9 (±4.72) |
| S.T. (207.0±1.18) | 255.1 (±4.36) | 251.1 (±2.73) | 259.6 (±1.04) | 256.4 (±2.14) |

3. 모의 소성에 따른 미세구조 변화

주조 (as-cast) 한 시편과 주조 후 용체화처리 (S.T.) 한 시편의 포세린 소성 과정 동안의 미세구조 변화를 관찰하였다. Figure 1은 as-cast 시편의 포세린 소성 동안의 미세구조 변화이다. As-cast 시편 (A)은 등축정 구조를 이루고 있으며 입계에 석출물이 있고 입계 주변이 층상 및 cubic 혹은 입자형의 석출물로 둘러싸여 있었다. 입내 쪽으로 갈수록 cubic 혹은 입자형의 석출물이 미세한 것으로 나타났다. 입내 중앙부는 석출물이 거의

관찰되지 않았다. Degassing (B)에 의해 시편의 경도 변화는 거의 없었는데, 이때의 미세구조도 as-cast 시편과 큰 차이가 없었다. Degassing 과정보다 경도값이 높은 main bake (C)에서는 입계 석출물은 그대로 남아 있었으나, 입내에는 굵은 입자형 석출물이 없어지고 미세한 입자형 석출물이 기지 전체를 덮고 있었다. 입내 석출물의 크기는 degassing 시편과는 달리 균일하였다. 이로부터 시편이 main bake까지의 소성 과정을 거치는 동안 cubic 혹은 입자형의 석출물들이 기지 내로 녹아 들어간 후 냉각과정에서 다시 석출되기 시작한 것으로 생각된다. 이때의 경도값은 주조한 시편보다도 약 17 HV 높았던 점으로부터, 미세한 석출상의 생성이 주변의 기지에 격자뒤틀림을 유발한 것으로 보인다. Glaze 처리한 시편 (D)은 main bake 한 시편 (C)에 비해 입내 cubic 혹은 입자형 석출물이 조대화 되어 있었고, 그를 둘러싼 주변의 기지(O 표시)에는 미세한 석출물이 나타나지 않았다. 이러한 석출물의 조대화는 약간의 경도 하강을 일으켰는데, 이로부터 석출물의 조대화는 격자정수가 서로 다른 기지와 석출물 간의 계면의 면적을 감소시켜, 격자뒤틀림을 해소하는 것으로 생각되었다 (Lee 등, 2004; Seol 등, 2005).

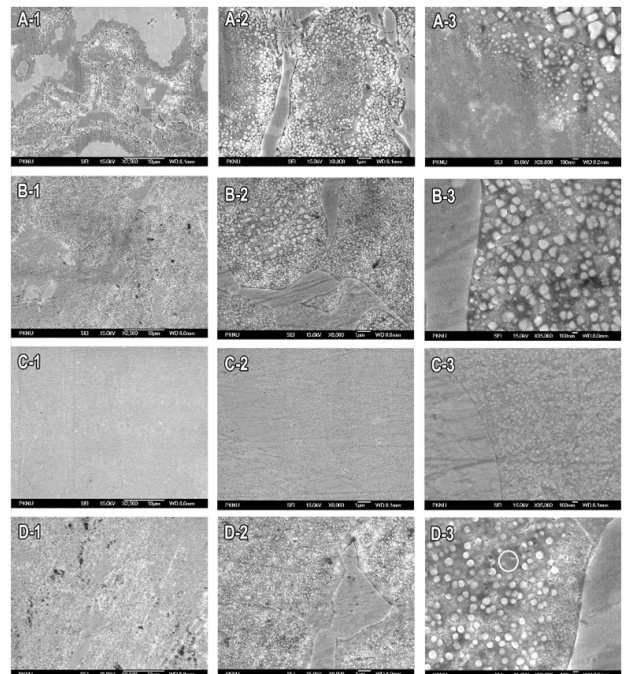


Figure 1. Microstructural changes during firing simulation of the solution treated (S.T.) specimen at magnification of 2,500×(1), 8,000×(2) and 35,000×(3). A: as-cast, B: degassing, C: main bake, D: glaze.

Figure 2는 주조 후 용체화처리 한 시편의 포세린 소성 동안의 미세구조 변화이다. 주조 후 용체화처리 (A)

함에 의해 Figure 1-A의 as-cast 시편에서 관찰되었던 입계 및 입내 석출물이 기지내로 녹아 단일상으로 바뀌어 있었다. 이러한 미세구조의 균질화로 인해 용체화처리 한 시편에서는 주조 시편보다 약 15 HV정도의 경도 하강이 일어났다. 경도의 급격한 증가를 나타낸 degassing 단계 (B)에서는 결정립계를 따라서 석출물이 형성되었고 입내에는 주조 후 degassing 한 시편 (Figure 1-B)에서 보인 것과 유사한 크기와 모양의 입내석출물이 전체적으로 나타났다. 그러나 그 사이의 기지(O 표시)에는 아주 미세한 입자형 석출물이 관찰되었다. 이러한 차이는 주조 후 용체화처리 하지 않고 degassing 한 시편보다 용체화처리 한 시편이 높은 경도를 나타낸 원인으로 생각된다. Main bake 한 시편 (C)에서는 입내 석출물 크기가 degassing 처리한 시편보다 작고 비교적 균일하며 입계 석출물도 기지 안으로 다시 녹아 들어가 거의 사라졌다. 그리고 기지 사이에 아주 미세한 입자형 석출물이 여전히 나타났다. Cubic 혹은 입자형 석출물의 크기가 작아진 현상은 주조 시편의 main bake 단계 (Figure 1-C)에서의 변화와 유사하였으나, 경도값의 차이가 큰 이유는 용체화처리 한 시편에서만 나타나는 기지 사이의 미세한 석출물에 기인한 것으로 생각된다. Glaze 처리한 시편 (D)에서는 입계 석출물이 다시 많이 생성되었고, 입내 cubic 혹은 입자형 석출물도 훨씬 조대화 되었다.

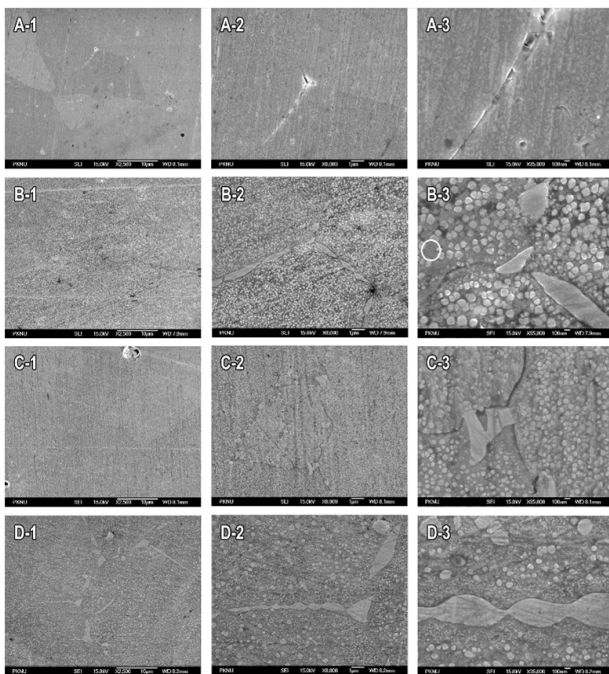


Figure 2. Microstructural changes during firing simulation of the as-cast specimen at magnification of 2,500×(1), 8,000×(2) and 35,000×(3). A: as-cast, B: degassing, C: main bake, D: glaze.

이는 경도를 하강시킬 것으로 보이나, 기지 내 빈 공간에 아주 미세한 입자형 석출물이 더 많이 생성된 것이 경도 하강을 막았다고 생각된다. 따라서 주조 후 소성 전에 용체화처리를 거치는 것이 소성 후 냉각과정에서 미세한 입내 석출물의 생성을 많이 일으켜 경도를 상승시킴을 알 수 있었다.

4. 모의소성에 따른 결정구조와 원소분포의 변화

주조 (as-cast) 한 시편과 주조 후 용체화처리 (S.T.) 한 시편의 소성 과정에 따른 XRD 변화를 관찰하였다. Figure 3은 주조 한 시편을 degassing, main bake, glaze까지 처리한 후의 X선 회절 도형이다. 주조한 상태에서는 주된 상이 면심입방구조의 Pd-Au-rich α 상이었으며, 이의 격자상수는 $a_{200} = 3.9958 \text{ \AA}$ 이었다. 그 외에 화살표로 표시된 것과 같이 석출상에 의한 약한 회절선이 나타났다. 그 이후에 degassing, main bake, glaze까지의 소성 과정을 거치면서 X선 회절 도형에서의 변화는 없었다.

Figure 4는 주조 후 용체화처리 한 시편을 degassing, main bake, glaze까지 처리한 후의 X선 회절 도형이다. 주조 후 용체화처리한 상태에서는 격자정수가 $a_{200} = 3.9931 \text{ \AA}$ 의 면심입방구조인 Pd-Au-rich α_0 단일상으로 이루어져 있었다. 소성 과정을 거치면서 새로운 상(화살표로 표시)이 석출되었으며 회절선의 위치가 Figure 3의 화살표로 표시된 회절선의 위치와 동일하였다. 따라서 모든 시편의 미세구조에서 관찰된 다양한 모양의 석출상은 모두 같은 상으로 이루어진 것을 알 수 있었다.

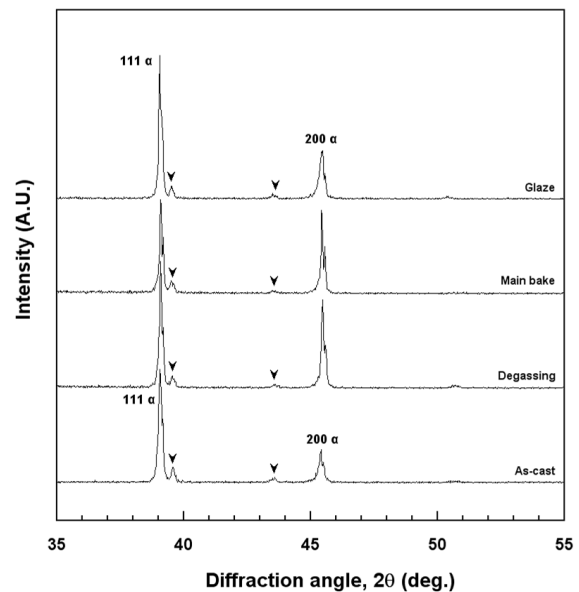


Figure 3. Variations of XRD patterns for the as-cast specimen during simulated complete firing.

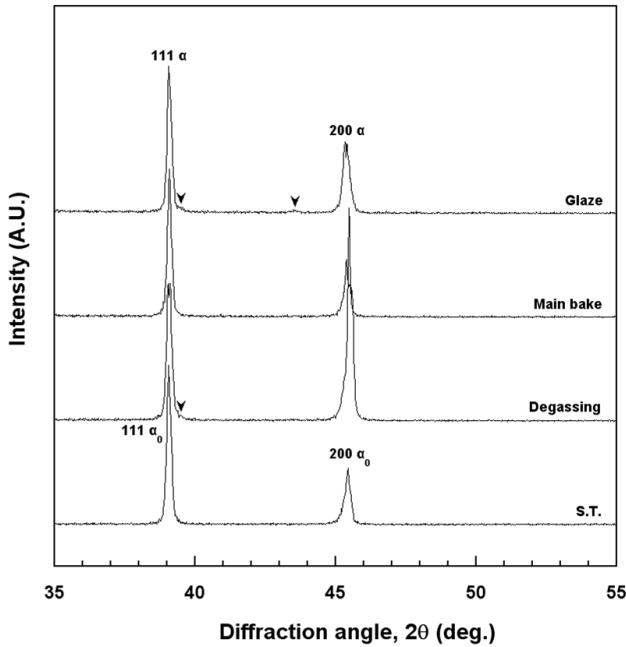


Figure 4. Variations of XRD patterns for the solution-treated (S.T.) specimen during simulated complete firing.

에너지 분산형 X선 분광분석기를 사용하여 소성에 따른 미세조직의 성분변화를 관찰하였다. Figure 5는 주조 후 모의소성의 첫 단계인 degassing 처리 (A)와 모의소성을 끝낸 시편 (B)의 전계방출주사전자현미경 사진이다. 화살표 부분 (M: 기지, P: 석출물)의 원소분석을 하여 그 결과는 Table 6에 나타내었다. Degassing 처리 (A)와 모의소성을 끝낸 시편 (B)의 기지 (M)에서는 Table 1의 합금 조성과 성분이 큰 차이를 나타내지 않았다. Degassing 처리 (A)와 모의소성을 끝낸 시편 (B)의 석출물 (P)에서는 Au과 Ag는 감소하고 Pd와 Ga는 증가하였으며, 특히 미량원소인 Ga은 큰 폭으로 증가하였다. 이상의 EDS 결과로부터 석출상의 조성은 Au와 In을 고용한 Ga₂Pd₅로 이루어졌을 것으로 생각되었다 (Khalaff와 Schubert, 1974).

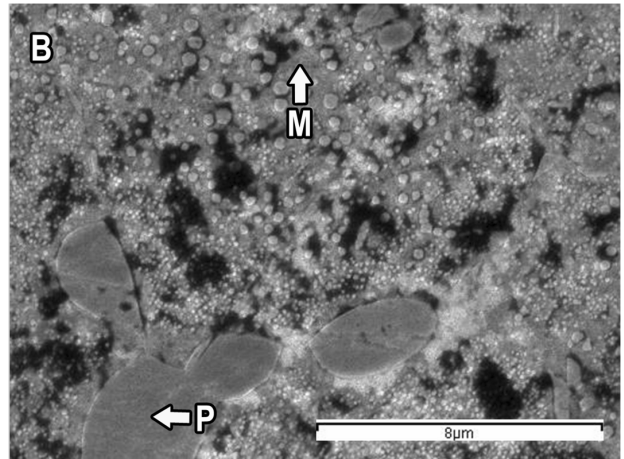
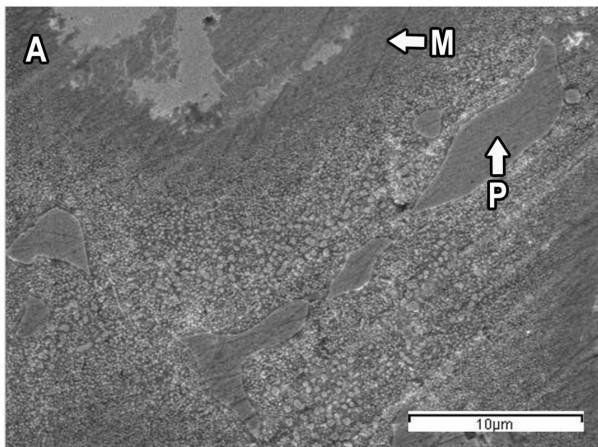


Figure 5. FE-SEM micrographs of the as-cast specimens after simulated complete firing for the EDS analysis: (A) degassing (B) complete firing.

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

| | at.% | Au | Pd | In | Ag | Ga | Ru |
|---|------|-------|-------|-------|------|------|----|
| A | M | 31.90 | 49.65 | 11.61 | 5.32 | 1.52 | 0 |
| | P | 23.33 | 57.17 | 11.30 | 0 | 8.20 | 0 |
| B | M | 31.87 | 49.58 | 11.67 | 4.50 | 2.38 | 0 |
| | P | 22.10 | 58.12 | 10.53 | 2.71 | 6.54 | 0 |

결론

Au-Pd-In계 금속-세라믹용 합금을 주조 후 용체화처리를 시행하는 것이 소성 과정 동안 합금의 경화를 일으키는 데 효과적인지를 알아보기 위해서 주조 후 용체화처리 한 시편의 소성 과정 동안 경도변화와 미세구조, 결정구조, 원소분포 변화를 비교하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 냉각속도는 포세린 소성로가 완전히 열린 상태에서 외부 공기를 유입시켜 냉각시키는 quick cooling 단계가 합금의 경화에 가장 효과적이었다.
2. 주조 후 용체화처리 한 시편에서는 경도가 낮아졌으나 소성 첫 단계인 degassing 과정에 의해서 급격히 경화가 일어나 경도가 상승하였고, 나머지 소성 과정 동안 높은 경도값이 유지되었다.
3. 주조 후 소성 전에 용체화처리를 거치는 것이 소성 후 냉각과정에서 미세한 입내 석출물의 생성을 많이 일으켜 경도를 상승시켰다.

이상으로부터 Au-Pd-In계 금속-세라믹용 합금을 소성 전에 용체화처리를 시행하는 것이 포세린 소성 후 상부 구조에 영향을 미치지 않으며, 초기의 하부구조 조정에도 유리할 것으로 생각되었다. 또한, sag resistance 측면에서도 유리하다고 할 수 있다.

참고 문헌

- Anusavice KJ, Shen C, Rawls HR (2013). Phillips' science of dental materials, 12th ed. St. Louis, Mo., Saunders/Elsevier; p. 419.
- Chew CL, Norman RD, Stewart GP (1990). Mechanical properties of metal-ceramic alloys at high temperature. *Dent Mater* 6:223-227.
- Fischer J, Fleetwood PW (2000). Improving the processing of high-gold metal-ceramic frameworks by a pre-firing heat treatment. *Dent Mater* 16:109-113.
- Iwashita H, Kuriki H, Hasuo T, Ishikawa K, Hashimoko K, Harada H, Uochi T, Hata Y (1977). Studies on dimensional accuracy of porcelain fused to precious metal crown. The influence of the porcelain to the metal coping on the porcelain fusing procedure. *Shigaku* 65:110-125.
- Khalaff K, Schubert K (1974). Kristallstruktur von Pd₃Ga₂. *J Less-common Metals*, 37:129-140.
- Kim SM, Jeon BW, Yu YJ, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2014). The effect of cooling rate and firing stage on the hardness and microstructure of the firing simulated Au-Pt-Pd metal-ceramic alloy. *J Korean Res Soc Dent Mater* 41:139-144.
- Koike K (1997). Fabrication of ceramo-metal crowns with accurate fitness: Deformation of casting and its remedies. *Shika Giko* 5:31-41.
- 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.
- Liu WB, Wang JN (2007). Strengthening of a Pd-free high gold dental alloy for porcelain bonding by a pre-firing heat treatment. *Dent Mater* 23:1136-1141.
- 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.; p. 204.
- 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-Pd-Cu-Au dental casting alloy. *J Alloys Compounds* 387:139-146.
- Tuccillo JJ, Nielsen JP (1967). Creep and Sag Properties of a Porcelain-Gold Alloy. *J Dent Res* 46:579-583.
- Yamamoto M (1985). Metal-ceramics: principle and methods of Makoto Yamamoto, 1st ed. Chicago: Quintessence Pub. Co.; pp. 15-22.