

연화 열처리 후 모의소성된 금속-세라믹용 Pd-Ag-Au계 합금의 후열처리에 의한 경화기전

김성민¹⁾, 유영준¹⁾, 조미향²⁾, 권용훈¹⁾, 김형일¹⁾, 설효정^{1)*}

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 중개치의학연구소¹⁾, 원광보건대학교 치기공과²⁾

〈Abstract〉

Hardening mechanism associated with post-firing heat treatment of softening heat treated and then firing simulated Pd-Ag-Au alloy for bonding porcelain

*Sung-Min Kim¹⁾, Young-Jun Yu¹⁾, Mi-Hyang Cho²⁾, Yong-Hoon Kwon¹⁾,
Hyung-Il Kim¹⁾, Hyo-Joung Seol^{1)*}*

*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 Korea¹⁾,
Dept. of Dental Lab, Wonkwang Health Science University, 344-2 Sinyong-Dong, Jeonbuk, 570-750, South Korea²⁾*

Hardening mechanism associated with post-firing heat treatment of softening heat treated and then firing simulated Pd-Ag-Au alloy for bonding porcelain was examined by observing the change in hardness, crystal structure and microstructure. By post-firing heat treatment of as-cast, solution treated and pre-firing heat treated specimens at 650 °C after casting, the hardness value increased within 10 minutes. Then, hardness consistently increased until 30 minutes, and gap of hardness value among the specimens was reduced. The increase in hardness after post-firing heat treatment was caused by grain interior precipitation in the matrix. The softening heat treatment did not affect the increase in hardness by post-firing heat treatment. The precipitated phase from the parent Pd-Ag-Au-rich α phase with face-centered cubic structure by post-firing heat treatment was Pd₃(Sn, In) phase with face-centered tetragonal structure, which has lattice parameters of $a_{200}=4.0907$ Å, $c_{002}=3.745$ Å. From above results, appropriate post-firing heat treatment in order to support the hardness of Pd-Ag-Au metal substructure was expected to bring positive effects to durability of the prosthesis.

Key words : Pd-Ag-Au alloy, Post-firing heat treatment, Simulated complete firing, Grain interior precipitates, Hardening

I . INTRODUCTION

치과용 금속-세라믹 합금은 금속-세라믹 보철물의 하부구조물 제작에 사용된다. 초기에는 금(Au)이 85 % 이상인 고

캐럿 합금이 금속-세라믹 보철물의 하부구조물 제작에 주로 이용되었으나, 최근에 금(Au) 가격의 급격한 상승으로 인해 보다 경제적이면서도 귀금속 합금과 유사한 기계적 성질을 가지는 Pd-Ag-Au계 합금과 같은 저 캐럿 합금이 개발되어 사용되고 있다.

금속-세라믹 보철물의 하부구조물은 전장되는 세라믹의 공간을 고려하여 비교적 얇게 제작되기 때문에 세라믹이 소성되는 동안 가해지는 응력과 구강 내에서 다양하게 발생하는 응

* Correspondence: Hyo-Joung Seol
626-814 경상남도 양산시 물금읍 범어리 부산대학교 치의학전문대학원
치과재료학교실
Tel: +82-51-510-8229, Fax: +82-51-510-8228
E-mail: seol222@pusan.ac.kr

Received: Apr 03, 2015; Revised: Apr 22, 2015; Accepted: Apr 22, 2015

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

력에 견딜 수 있는 충분한 기계적 성질을 가져야 한다. 그리고 소성과정 동안 열변형(thermal distortion)에 의한 처짐(sag) 등을 방지하기 위해 합금의 용해범위(melting range)의 하한 점은 세라믹의 소성 온도 보다 높아야 한다(Tuccillo 등, 1967; Bryant 등, 1979; Anusavice 등, 2013). 금속-세라믹 합금은 주조 후 주모형에 대한 적합조정 과정을 거치며, 금속과 세라믹 사이의 기계적인 결합력 증대를 위해 연마 기구를 이용한 grinding이나 sand blasting과 같은 표면처리 과정을 거친다. 고 캐럿 금속-세라믹 합금은 주조 후 너무 낮은 기계적 성질 때문에 표면 처리가 어렵고, 이러한 원인으로 발생하는 금속 표면의 겹침(overlapping) 현상은 금속과 세라믹의 계면에 다공성(porosity)을 유발하여 결합강도를 저하시킨다(German 등, 1980; Yamamoto 등, 1982). 이러한 이유로 고 캐럿 금속-세라믹용 합금은 적합조정 및 표면처리와 같은 전처리 작업을 효과적으로 하기 위해 경화 열처리(hardening heat treatment)가 제안되었다(Cambell 등, 1995; Koike 등, 1997; Fischer 등, 2000; Liu 등, 2007). 반면, Pd-Ag-Au계 금속-세라믹 합금은 고 캐럿 합금에 비해 높은 용융범위를 가지기 때문에 고온에서 소성 되는 동안 처짐(sag) 등의 염려는 적지만 고 캐럿 합금과는 반대로, 주조 직후 너무 높은 기계적 성질 때문에 적합조정 및 표면 처리와 같은 전처리 작업을 하는데 보다 긴 시간과 노력을 필요로 한다. 이를 해소하기 위한 방법으로, 주조된 합금에 대한 적절한 연화 열처리(softening heat treatment)를 시행하여 경도하강을 유도한다면 전처리 시간을 단축할 수 있을 것으로 생각되었다.

전처리가 완료된 금속-세라믹 합금은 세라믹 축성 후 고온의 세라믹 소성로에서 여러 번 반복 소성 되는데, 소성 후 기계적 성질은 합금의 구성에 따라 다양한 결과로 나타난다. Pd-Ag계 합금의 경우 고온에서의 반복 소성은 경도를 하강시키는 요인으로 알려져 있다(Vermilyea 등, 1996; Li 등, 2010). 따라서 Pd-Ag계 합금이 연화 열처리된 후 세라믹의 용착을 위해 반복 소성 된다면 합금은 더욱 연화되어 완성된 보철물의 내구성을 취약하게 할 가능성이 있다. 이를 보완하기 위해 연화 열처리된 Pd-Ag-Au계 금속-세라믹 합금을 최종 모의소성한 후 적절한 온도와 시간 동안 후열처리 하여 석출 경화를 유도한다면 합금의 기계적 성질을 다시 향상시킬 수 있을 것으로 생각되었다.

Pd-Ag-Au계 합금에서 모의소성 전 연화 열처리와 모의소성 후 후열처리가 합금의 경도에 미치는 영향에 대해서는 알려져 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 연화 열처리된 Pd-Ag-Au계 금속-세라믹 합금을 모의소성한 후 후열처리에 따른 경화 효과와 그 기전을 확인하기 위해서 합금을 모의소성한 후 후열처리 하여 경도변화를 측정하고 이와 관련된 미세구조의 변화 및 결정구조의 변화를 관찰하였다.

II. MATERIALS AND METHODS

1. 실험 합금

본 실험에 사용된 합금은 Pd-Ag-Au계 치과 주조용 저 캐럿 합금(Aurolite 2A, Aurium Research, USA)이다. 이 합금은 금속-세라믹 보철물을 위한 하부구조물 제작에 사용된다. 제조사에 의한 합금의 용융범위는 1270-1335 °C이며, 주조온도는 1425 °C이다. 합금의 조성은 제조사에서 제시한 중량비(wt.%)를 원자비(at.%)로 환산하여 Table 1에 나타내었다. 판상의 시편(10×10×0.8 mm)을 주조(casting)하기 위해 인산염계 매몰재(Univest plus, Metalor dental, Switzerland)가 사용되었고, 합금은 multi-orifice gas-oxygen 토치로 용융되어 원심주조기(Centrifugal casting machine, Osung, South Korea)를 사용하여 주조되었다. 주조된 시편은 실온까지 서냉(bench-cooling)한 후, 초음파 세척기(Bransonic, Branson, USA)로 30분 동안 세척되었다.

2. 열처리

주조된 판상의 시편(as-cast)은 모의소성 전에 두 종류의 연화 열처리(softening heat treatment), 즉, 용체화 처리(solution treatment, S.T.)와 전열처리(pre-firing heat treatment)되었다. 용체화 처리를 위해 주조된 시편을 세라믹 소성로(Multimat 2 torch, Dentsply, Germany)에서 650 °C를 시작으로 1100 °C까지 열처리 하여 상전이를 방지하기 위해 빙염수 중에서 급냉(quenching)처리하였다. 전열처리를 위해서는 주조된 시편을 세라믹 소성로에서 650 °C를 시작으로 1100 °C까지 열처리하여 실온까지 서냉(bench cooling)하였

Table 1. Chemical composition of the specimen

Composition	Pd	Ag	Au	Sn	In	Ru
wt.%	49,6	27,8	13,5	4,6	4,4	0,1
at.%	53,4	29,6	7,9	4,6	4,4	0,1

Table 2. Simulated complete firing cycle

Firing cycles	Pre-drying (min)	Heating rate (° C/min)	Start temp. (° C)	Final temp. (° C)	Hold time (min)	Vacuum time (min)	Vacuum level
Oxidation	0	60	650	1040	10	0	0
1st opaque	5	60	650	980	1	05:30	70
2nd opaque	5	60	650	970	1	05:20	70
Main bake	5	60	650	930	1	04:40	70
Correction	5	60	650	920	1	04:30	70
Glaze	5	60	650	900	0	0	0

Table 3. Hardness in the as-cast specimen, solution-treated (S.T.) or pre-firing heat treated specimen after casting

Specimen	as-cast	S.T.	pre-firing
Hardness (HV)	233,14 ($\pm 4,31$)	138,18 ($\pm 1,88$)	213,88 ($\pm 5,23$)

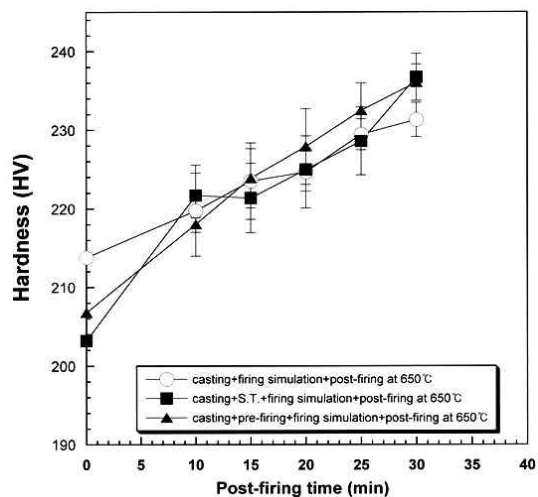


Figure 1. Hardness change of as-cast, solution treated (S.T.) and pre-firing heat treated specimens according to post-firing heat treatment at 650 °C after simulated complete firing.

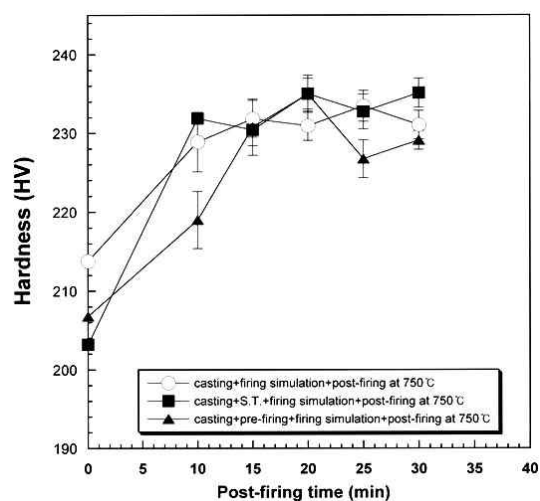


Figure 2. Hardness change of as-cast, solution treated (S.T.) and pre-firing heat treated specimens according to post-firing heat treatment at 750 °C after simulated complete firing.

다. 최종 모의소성 후 후열처리에 따른 경도변화를 알아보기 위해 각각의 시편을 Table 2와 같은 단계로 모의소성한 후 650 °C와 750 °C에서 30분간 세라믹 소성로에서 후열처리(post-firing heat treatment)하였고, 실온까지 서냉하였다.

3. 경도 시험

열처리된 각각의 시편을 미소경도계(MVK-H1, Akashi Co., Japan)를 사용하여 하중 300 gf, 부하시간 10초의 조건으로 비커스 경도(Vicker's hardness)를 측정하였다. 각각의 시편에 대하여 경도를 5회 측정한 후, 그 평균을 경도값으로 나타내었다.

4. X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석

열처리에 따른 시편의 결정구조를 분석하기 위해 판상의 시편을 X선 회절장치(XPERT-PRO, Philips, Netherlands)를 사용하여 X선 회절실험을 시행하였다. 측정조건은 관전압 30 kV, 관전류 40 mA, 주사속도는 $1^\circ (2\theta/\text{min})$ 이고, Ni 필터를 통과한 Cu K α 선을 사용하였다.

5. 전계방출 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 관찰

열처리에 따른 시편의 미세구조 변화를 관찰하기 위해 전계방출 주사전자현미경(JSM-6700F, Jeol, Japan)을 사용하였다. 후열처리된 시편의 표면을 미세연마기를 사용하여 순차적으로 연마하였고, 경면으로 연마된 시편을 10 % KCN (potassium cyanide) + 10 % (NH₄)₂S₂O₈ (ammonium persulfate)의 신선한 부식액으로 표면을 부식시켰다. 표면 처리된 판상의 시편을 전계방출 주사전자현미경을 사용하여 가속전압 15 kV의 조건으로 관찰하였다.

6. 에너지 분산형 X-선 분광(Energy dispersive spectrometer, EDS) 분석

열처리에 따른 원소분포의 변화를 알아보기 위해 에너지 분산형 X선 분광분석기(INCA x-sight, Oxford Instruments Ltd., UK)를 사용하여 가속전압 15 kV의 조건으로 시편을 분석하였다.

III. RESULTS

1. 모의소성 후 후열처리에 따른 경도변화

모의소성 후 후열처리에 의한 경도변화를 알아보기 위해 주조된 시편(as-cast), 주조 후 용체화 처리(S.T.) 또는 전열처리(pre-firing heat treatment)된 시편을 모의소성한 후, 각각의 시편들을 650 °C, 750 °C의 세라믹 소성로에서 30분 동안 후열처리(post-firing heat treatment)를 시행하여 경도 변화를 관찰하였다. Figures 1, 2는 각각의 시편을 최종 모의소성한 후 각각 650 °C와 750 °C에서 30분간 후열처리 함에 따른 경도값의 변화를 나타낸다.

주조된 시편, 주조 후 용체화 처리 또는 전열처리된 시편의 경도는 Table 3에서 보듯이 각각 233.14(± 4.31) HV, 138.18(± 1.88) HV, 213.88(± 5.23) HV로 나타났으며, 이를 모의소성한 후의 경도는 각각 213.80(± 2.76) HV, 203.20(± 7.63) HV, 206.78(± 1.9) HV로 경도의 차이가 크게 줄어들었다. Figure 1에서 모의소성된 세 종류의 시편을 650 °C에서 후열처리한 결과, 세 종류의 시편 모두 후열처리 시간 10분 만에 경도값이 상승하였고, 그 후 30분까지 지속적으로 증가하였다. 특히 주조 후 용체화 처리 또는 전열처리한 시편에서의 경도 상승폭이 더 커서 후열처리 후 세 시편에서의 경도의 차이는 더욱 줄어들었다. 이러한 결과로부터, 금속-세라믹 하부구조물의 적합조정 등을 쉽게 하기 위해 시도된 연화 열처리가 최종 모의소성 후 후열처리에 따른 경도 상승을 저해하지 않는 것으로 나타났다. 모의소성된 각각의 시편을 750 °C에서 후열처리한 결과(Figure 2), 경도는 더욱 빨리 상승하여 세 종류의 시편 모두 후열처리 시간 15분 만에 약 231 HV에 도달하여 후열처리 온도 650 °C에서 30분 동안 열처리된 것과 유사한 경도 상승 효과가 나타났다. 열처리 온도가 650 °C보다 750 °C일 때 시편의 경도 상승이 더 빨리 일어난 것은 고온에서 원자의 확산속도가 더욱 빠른 것에 기인하였다. (Seol 등, 2006; Kim 등, 2007; Yu 등, 2008). 이러한 결과로부터 본 합금을 사용하여 금속-세라믹 보철물을 제작한 후, 750 °C에서 15분 정도 즉, 세라믹에 영향을 미치지 않을 정도의 온도와 시간 동안 후열처리를 시행함으로써 금속-세라믹 하부구조물의 효과적인 경도 상승 효과를 얻을 수 있을 것으로

생각되었다. 또한, 주조 후 연화 열처리 즉, 용체화 처리와 전열처리는 모의소성 후 후열처리에 따른 정도변화에는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

2. 모의소성 후 후열처리에 따른 미세구조의 관찰

주조된 시편과 주조 후 연화 열처리된 시편을 모의소성 후 후열처리 함에 따른 미세구조의 변화를 알아보기 위해 주조된 시편(as-cast), 주조 후 용체화 처리(S.T.) 또는 전열처리(pre-firing heat treatment)된 시편을 모의소성한 후 후열처리 하여 전계방출 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하였다. Figures 3~5는 각각 주조된 시편(Fig. 3-a), 주조 후 용체화 처리(Fig. 4-a) 또는 전열처리된 시편(Fig. 5-a)의 모의소성 후 각각 650 °C (b)와 750 °C (c)에서 30분 동안 후열처리한 시편들의 5,000 배 (1)와 20,000 배 (2) 전계방출 주사현미경 사진이다. 주조된 시편을 모의소성한 시편(Fig. 3-a)에서는 입계(grain boundary)와 입내(grain interior)에 석출물이 관찰되었고, 그 사이의 기질은 더욱 미세한 석출물로 덮여 있었다. 용체화 처리된 시편(Fig. 4-a)과 전열처리된 시편(Fig. 5-a)을 모의소성한 시편에서도 주조된 시편과 유사한 형태의 석출물들이 관찰되었다. 주조 후 모의소성을 거쳐 650 °C에서 30분 동안 세라믹 소성로에서 후열처리된 시편(Fig. 3-b)에서는 모의소성된 시편(Fig. 3-a)에 비해 입계와 입내 석출물의 변화는 없었으나, 기질에 미세한 입내 석출물의 생성이 더욱 활발하게 일어나 정도가 상승되었음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 용체화 처리된 시편과 전열처리된 시편을 모의소성한 후 후열처리한 시편(Figs. 4-b, 5-b)에서도 얻어졌다. 각각의 시편을 750 °C에서 후열처리한 시편의 미세구조 변화의 양상(Figs. 3-c, 4-c, 5-c)은 650 °C에서 후열처리한 시편에서의 결과와 유사하게 관찰되었으나, 650 °C에서 후열처리된 시편들에 비해 기질의 미세한 석출물이 조금 더 조대화된 것이 관찰되었다. 이는 고온에서 원자 확산이 더 빠르게 일어나 석출물의 조대화가 더 빨리 진행된 것에 기인하며, 650 °C에 비해 750 °C에서 후열처리한 시편의 정도 상승 및 하강이 더 빨랐던 결과와도 상응한다(Seol 등, 2006; Kim 등, 2007; Yu 등, 2008). 이상으로부터 모든 시편에서 후열처리에 의한 정도의 상승은 기질 내부에서의 석출에 의한 것으로 확인되었다.

3. 모의소성 후 후열처리에 따른 결정구조와 원소분포의 변화

모의소성 후 후열처리에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위해 X선 회절 실험을 시행하였다. Figure 6은 주조된 시편(as-cast, a), 주조 후 용체화 처리(S.T., b) 또는 전열처리(pre-firing heat treatment, c)된 시편을 모의소성(d)한 후 각각 650 °C (e), 750 °C (f)에서 30분간 후열처리를 시행한 시편의 X선 회절 도형의 변화이다.

주조된 시편을 모의소성한 시편(a+d)에서는 격자정수 $a_{200}=3.9885 \text{ \AA}$ 인 face-centered cubic(f.c.c.) 구조의 α 상이 기질(matrix)을 이루는 주된 상(phase)이었다. 그리고 모상(α)의 200 피크의 저각도 측과 고각도 측에 석출물의 존재로 인한 회절피크가 관찰되었다. 회절피크의 결정구조를 분석한 결과 모상인 200 α 피크의 저각도 측은 face-centered tetragonal(f.c.t.) 상의 200 회절피크로 나타났으며, 격자정수는 $a_{200}=4.0959 \text{ \AA}$ 로 관찰되었다. 200 α 회절피크의 고각도 측에 생성된 회절피크는 f.c.t. 상의 002 피크로 나타났으며, 격자정수는 $c_{002}=3.745 \text{ \AA}$ 로 관찰되었다. 이상의 결과로부터, 모상(α)으로부터 석출된 상은 f.c.t. 상(β)으로 확인되었고, 주조된 시편을 모의소성한 시편의 입내와 입계에 나타난 다양한 모양과 크기의 석출상은 모두 f.c.t. 구조의 석출상(β)으로 확인되었다(Mezger 등, 1989).

주조된 시편을 모의소성한 후 650 °C에서 30분 동안 후열처리한 시편(a+d+e)에서는 모상(α)의 격자정수는 $a_{200}=3.991 \text{ \AA}$ 였으며, 석출상(β)의 격자정수는 $a_{200}=4.0907 \text{ \AA}$, $c_{002}=3.745 \text{ \AA}$ 로 나타나 모의소성된 시편(a+d)에 비해 큰 변화가 없었다. 750 °C에서 30분 동안 후열처리한 시편(a+d+f)에서도 모상(α)의 격자정수($a_{200}=3.999 \text{ \AA}$)와 석출상(β)의 격자정수($a_{200}=4.0974 \text{ \AA}$, $c_{002}=3.7489 \text{ \AA}$)는 모의소성된 시편에서의 결과와 유사하였다. 그러나 650 °C와 750 °C에서의 후열처리에 의해 석출상인 β 상의 회절피크의 강도가 α 상에 비해 상대적으로 증가하였다. 이러한 결과로부터 모의소성 후 후열처리에 의해 입내 석출이 활발히 일어나 정도값이 상승된 것을 확인하였다. 용체화 처리된 시편과 전열처리된 시편을 모의소성 후 후열처리한 시편(b-series, c-series)에서도 주조된 시편(a-series)에서의 결과와 동일한 결과가 관찰되었다.

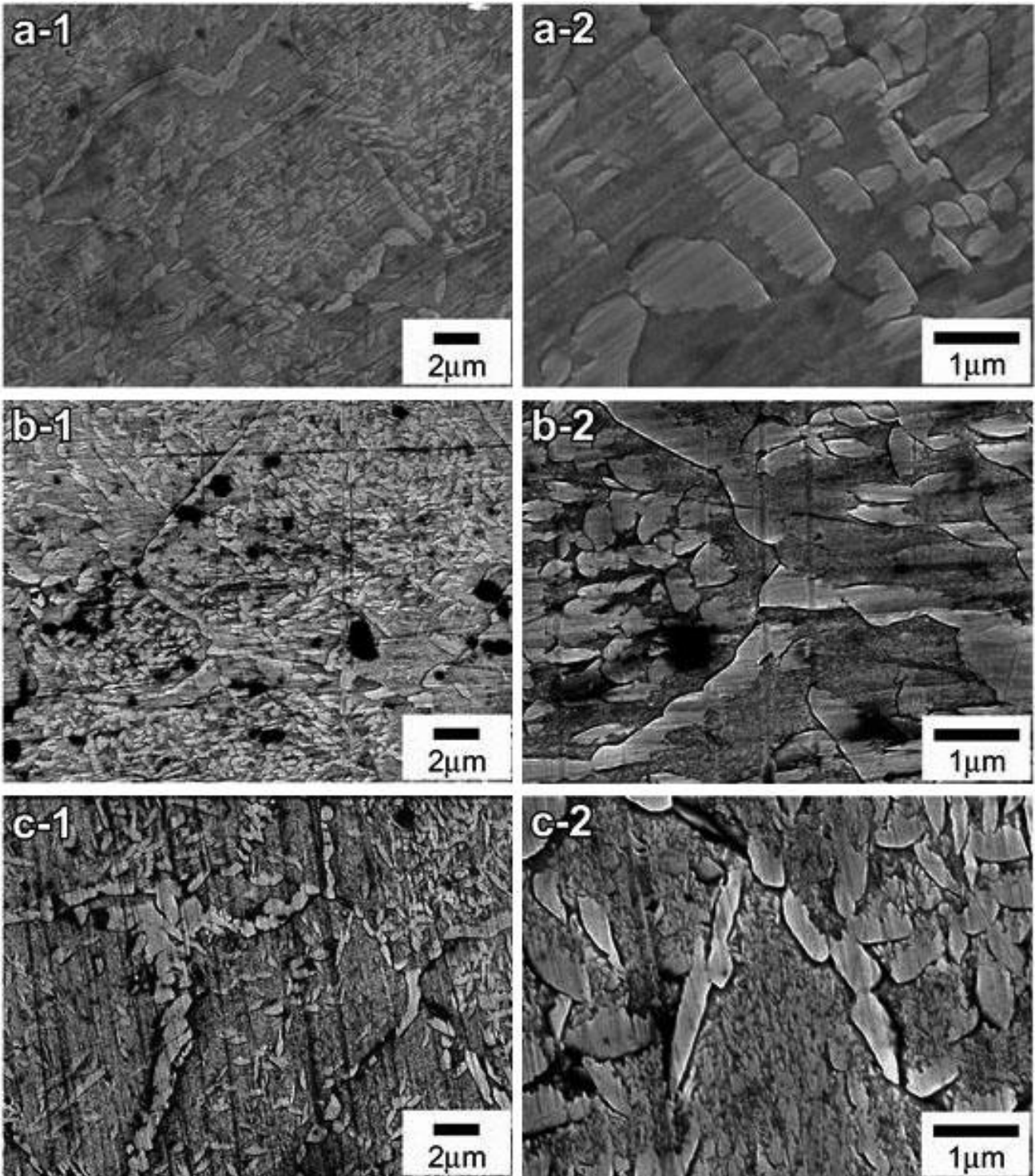


Figure 3. FE-SEM micrographs of $\times 5,000$ (1) and $\times 20,000$ (2) magnifications for the as-cast specimen after simulated complete firing (a), post-firing heat treatment at 650 °C (b) and 750 °C (c) for 30 min after simulated complete firing.

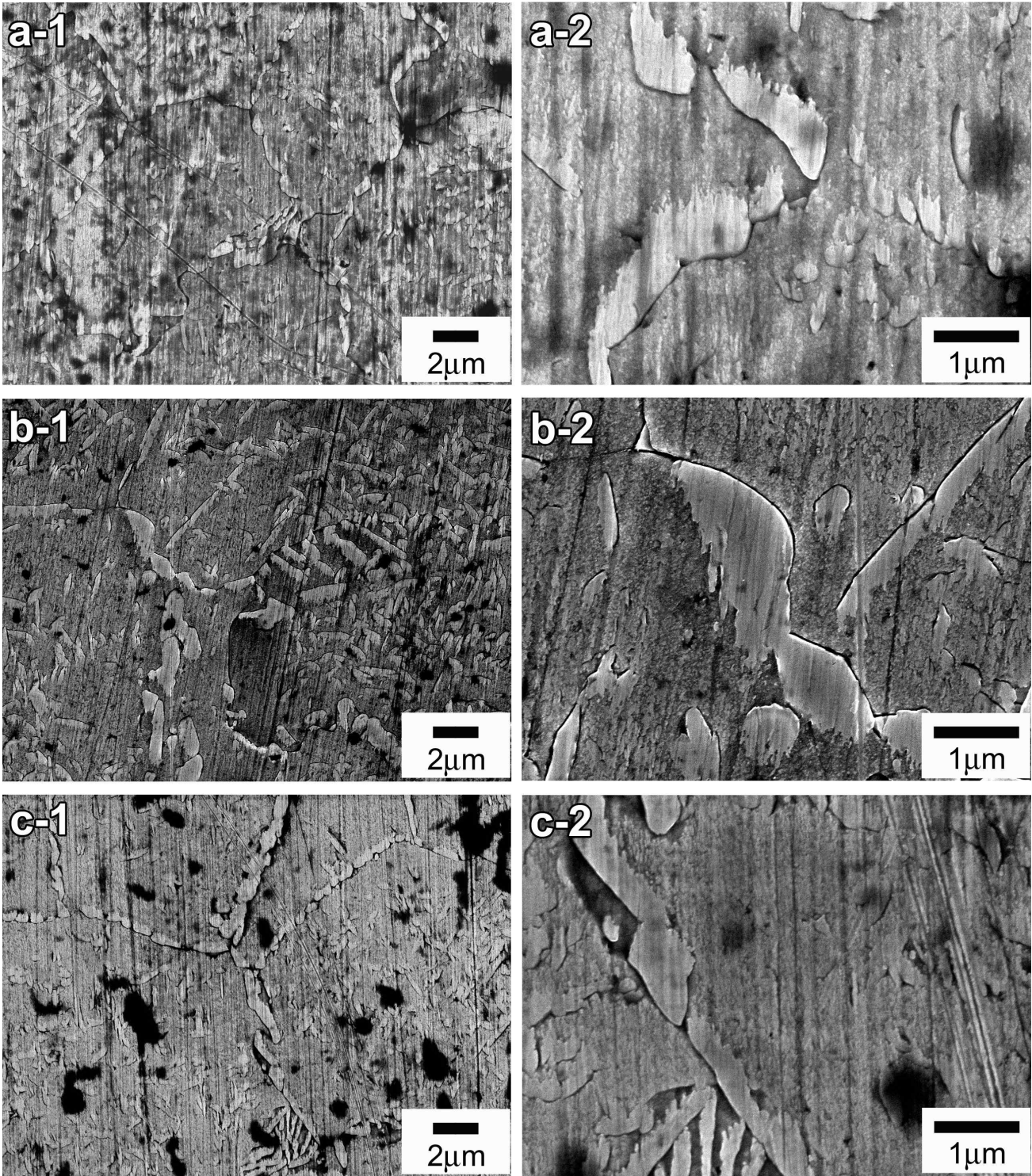


Figure 4. FE-SEM micrographs of $\times 5,000$ (1) and $\times 20,000$ (2) magnifications for the solution treated specimen after simulated complete firing (a), post-firing heat treatment at $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) and $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c) for 30 min after simulated complete firing.

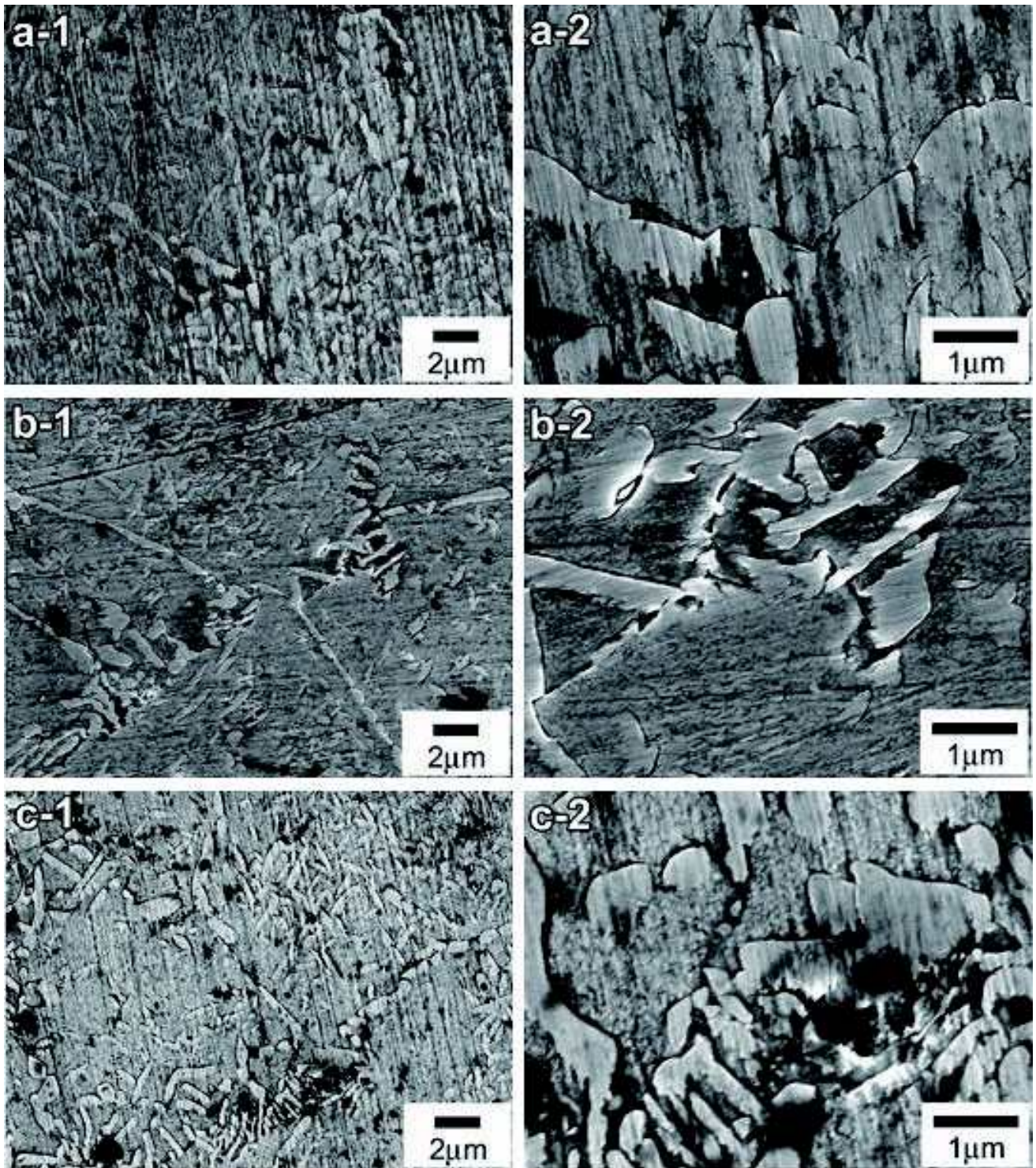


Figure 5. FE-SEM micrographs of $\times 5,000$ (1) and $\times 20,000$ (2) magnifications for the pre-firing heat treated specimen after simulated complete firing (a), post-firing heat treatment at 650 °C (b) and 750 °C (c) for 30 min after simulated complete firing.

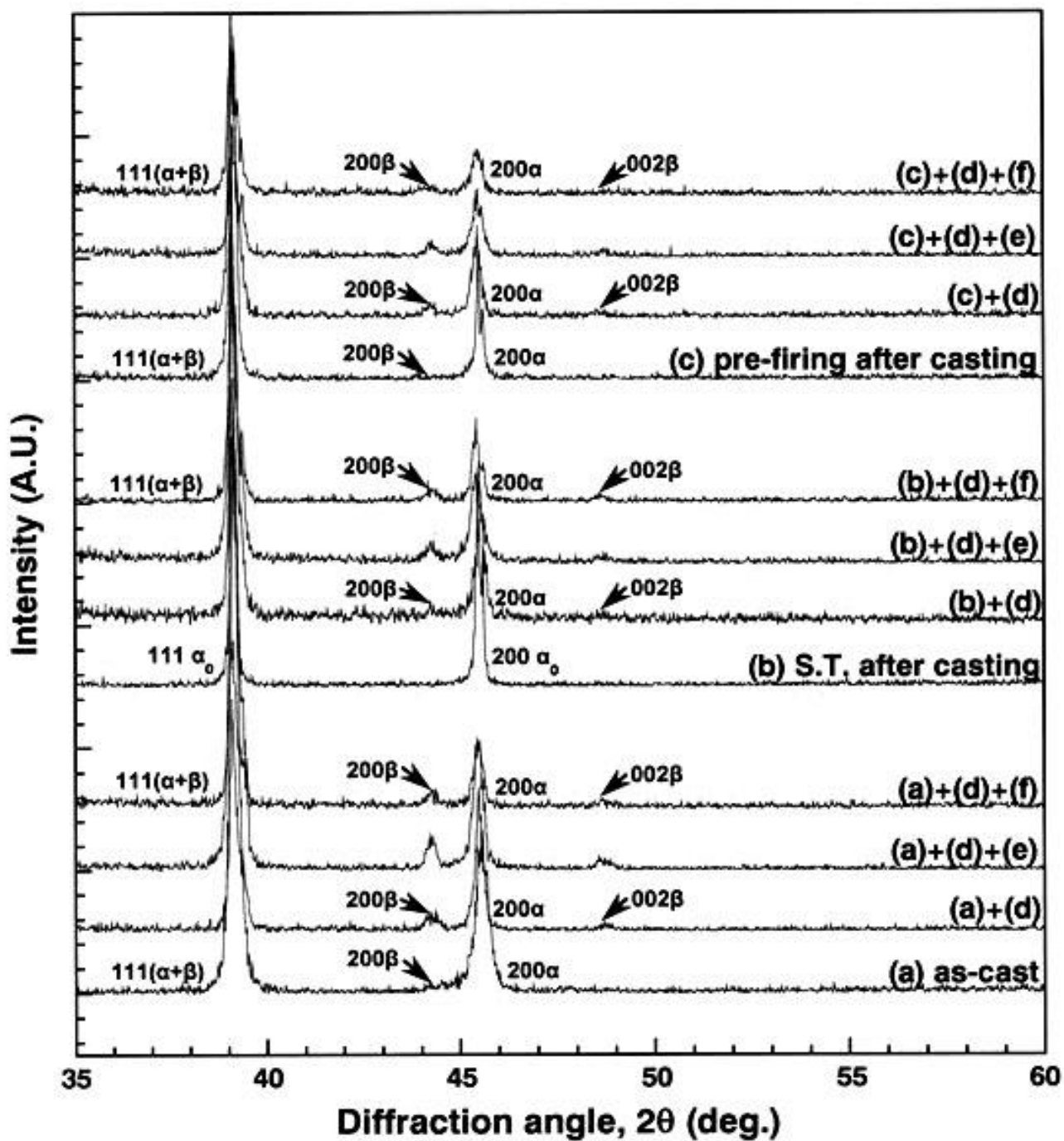


Figure 6. Change in the XRD pattern of as-cast (a), solution treated (S.T., b) and pre-firing heat treated specimen (c) after simulated complete firing (d), post-firing heat treatment at 650 °C (e) and 750 °C (f).

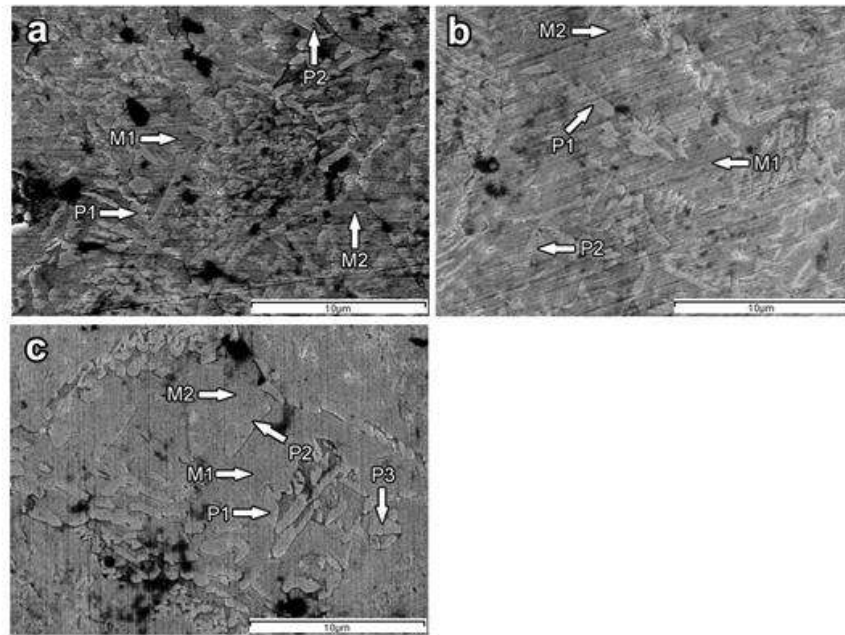


Figure 7. FE-SEM images at $\times 5,000$ magnification for EDS point analysis of the post-firing heat treated specimen after casting (a), solution treatment (b), and pre-firing heat treatment (c). (a, b: 650 °C for 30 min, c: 750 °C for 30 min).

Table 4. EDS analysis after porcelain firing simulation and post-firing heat treatment of the as-cast specimen, and solution treated or pre-firing heat treated specimens after casting

Specimen	Region (at.%)	Pd	Ag	Au	Sn	In	Ru
post-firing heat-treated at 650 °C after casting	M1	54,1	29,9	10,1	3,2	2,7	0
	M2	54,6	30,4	9,4	3,2	2,4	0
	P1	67,5	14,1	5,1	8,2	5,1	0
	P2	67,5	13,2	4,8	8,7	5,8	0
post-firing heat-treated at 650 °C after S.T.	M1	58,1	29,9	10,0	2,0	0	0
	M2	57,1	27,0	8,9	3,2	3,8	0
	P1	68,6	10,4	4,0	9,7	7,3	0
	P2	71,7	8,4	3,7	9,2	7,0	0
post-firing heat-treated at 750 °C after pre-firing heat treatment	M1	56,9	27,5	9,3	3,5	2,8	0
	M2	55,9	28,9	8,8	2,9	3,5	0
	P1	66,2	14,5	4,9	8,4	6,0	0
	P2	71,7	6,3	3,0	10,6	7,2	1,2
	P3	69,2	9,3	3,4	9,3	7,6	1,2

따라서 모의소성 후 후열처리에 의해 새롭게 생성된 입내 석출물도 모의소성과정에 의해 생성된 석출물과 동일한 β 상으로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터, 모의소성 후 후열처리에 의해 모상(α)과 석출상(β)의 큰 변화는 없었으나, 후열처리에 의해 경도가 상승된 이유는 f.c.c. 구조의 α 기질 내부에서 f.c.t. 구조의 β 상의 활발한 석출로 인해 기질과 석출물 간의 경계에 극심한 격자변형을 유발하여 경도의 증가를 일으킨 것으로 생각되었다(Hisatsune 등, 1990).

주조된 시편(as-cast), 주조 후 용체화 처리(S.T.) 또는 전열처리(pre-firing heat treatment)된 시편의 모의소성 후 후열처리에 따른 기질과 석출물에서의 원소분포를 알아보기 위해 EDS point 분석을 시행하였다. Figure 7은 주조된 시편(a), 주조 후 용체화 처리(b) 또는 전열처리된 시편(c)을 모의소성 후 후열처리하여 500배로 관찰한 전계방출 주사전자현미경 사진이며 기질(M)과 석출물(P)의 원소분포는 Table 4에 나타내었다. 세 시편 모두 기질(M)에서는 원래 합금의 조성과 큰 차이를 나타내지 않았다. 따라서 후열처리 후 기질을 이루는 α 상은 f.c.c. 구조의 Pd-Ag-Au-rich상으로 나타났다. 세 시편 모두 입계 또는 입내 석출물(P)에서는 기질(M)에 비해 Ag와 Au의 함량이 크게 감소한 반면 Pd, Sn, In의 함량은 크게 증가하였다. XRD 분석 결과 석출상이 f.c.t. 구조의 규칙상인 것으로부터 입계와 입내 석출물이 Pd, Sn, In으로 이루어진 Pd₃(Sn, In)상으로 판단되었다. XRD 분석 결과 최종 모의소성단계를 마친 모든 시편에서 β 석출상이 증가하였음에도 주된 상인 α 상의 격자정수의 변화가 없었는데, 이것은 모상과 석출상 모두에서 함량이 가장 많은 Pd를 제외하고 모상의 주된 성분인 Ag와 원자사이지를 비교 시 Ag(D=2.8895 Å)보다 원자사이지가 큰 In(D=3.2513 Å)과 Ag보다 원자 사이지가 작은 Sn(D=2.81 Å)이 함께 석출된 것에 기인하였다(Culity 등, 1978).

IV. DISCUSSION

본 연구에서는 연화 열처리된 Pd-Ag-Au계 금속-세라믹 합금을 모의소성한 후 후열처리에 따른 경화 효과와 그 기

전을 확인하기 위해서 합금을 모의소성한 후 후열처리 하여 경도변화를 측정하고 이와 관련된 미세구조의 변화 및 결정구조의 변화를 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 모의소성된 세 종류의 시편(주조된 시편, 주조 후 용체화 처리 또는 전열처리된 시편)을 650 °C에서 후열처리한 결과, 세 종류의 시편 모두 후열처리 시간 10분 만에 경도값이 상승하였다. 그 후 30분까지 지속적으로 증가하였고, 세 시편에서의 경도 차이는 더욱 줄어들었다.
2. 모의소성된 세 종류의 시편에서 후열처리 후 경도가 상승된 것은 기질(matrix)에서 미세한 입내 석출물의 생성이 활발하게 일어난 것에 기인하였다. 그리고 연화 열처리는 후열처리에 따른 경도의 상승에 영향을 미치지 않았다.
3. 모의소성된 세 종류의 시편을 후열처리 함에 따라 Pd-Ag-Au-rich α 모상에서 Pd₃(Sn, In)상이 석출되었다.

이상의 결과로부터 주조 후 연화 열처리를 통해 적합조정 및 표면처리 시간을 단축하고, 최종 모의소성된 금속-세라믹 보철물을 전장된 세라믹에 영향을 미치지 않는 범위에서 후열처리를 시행하는 것이 금속-세라믹 하부구조물의 경도 상승을 유도하여 보철물의 내구성 향상을 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

VI. REFERENCES

1. Anusavice KJ, Shen C, Rawls HR (2013). Phillips' science of dental materials, 12th ed. Sanders WB, Philadelphia, pp 377-384.
2. Bryant RA, Nicholls JI (1979). Measurement of distortion in fixed partial dentures resulting from degassing. *J Prosthet Dent* 42:515-520.
3. Cambell SD, Sirakian A, Pelletier LB, Giordano RA (1995). Effect of firing cycle and surface finishing on

- distortion of metal ceramic casting. *J Prosthet Dent* 74:476-481.
4. Cullity BD (1978). Elements of X-ray diffraction, 2nd ed. Addison-Wesley publishing Co., Inc., Massachusetts, pp 506-507.
 5. 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.
 6. German RM (1980). Hardening reactions in a high-gold content ceramo-metal alloy. *J Dent Res* 59:1960-1965.
 7. Hisatsune K, Hasaka M, Sosrosoedirdjo BI, Udoh K (1990). Age-hardening behavior in a palladium-base dental porcelain fused alloy. *Mater Charact* 25:177-184.
 8. Kim HI, Jeon GH, Yi SJ, Kwon YH, Seol HJ (2007). Hardening and overaging mechanism of a commercial Au-Ag-Cu-Pd dental alloy. *J Alloys Compd* 441:124-130.
 9. Koike K (1997). Fabrication of ceramo-metal crowns with accurate fitness: deformation of casting and its remedies. *Shika Giko* 5:31-41.
 10. Li D, Baba 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 Mater Sci: Mater Med* 21:2723-2731.
 11. 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.
 12. Mezger PR, Stols ALH, Vrijhoef MMA, Greener EH (1989). Metallurgical aspects of palladium-silver porcelain-bonding alloys. *J Dent* 17:90-93.
 13. Seol HJ, Lee DH, Lee HK, Takada Y, Okuno O, Kwon YH, Kim HI (2006). Age-hardening and related phase transformation in an experimental Ag-Cu-Pd-Au alloy. *J Alloys Compd* 407:182-187.
 14. Tuccillo JJ, Nielsen JP (1967). Creep and sag properties of a porcelain-gold alloy. *J Dent Res* 46:579-583.
 15. Vermilyea SG, Cai Z, Brantley WA, Mitchell JC (1996). Metallurgical structure and microhardness of four new palladium-based alloys. *J Prosthodont* 5:288-294.
 16. Yamamoto M (1982). The metal ceramics, Tokyo, Quintessence.
 17. Yu CH, Park MG, Kwon YH, Seol HJ, Kim HI (2008). Phase transformation and Microstructural changes during ageing process of an Ag-Pd-Cu-Au alloy. *J Alloys Compd* 460:331-336.