

산화처리 후 냉각속도가 Pd-Cu-Ga-In계 금속-세라믹용 합금의 모의 소성에 따른 경도 변화에 미치는 영향

신혜정, 유영준, 권용훈, 김형일, 설효정*

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 중개치의학연구소

〈Abstract〉

Effect of cooling rate after oxidation on hardness changes by firing simulation of Pd-Cu-Ga-In metal-ceramic alloy

*Hye-Jung Shin, Young-Jun Yu, 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

Effect of cooling rate after oxidation on hardness changes by firing simulation of Pd-Cu-Ga-In metal-ceramic alloy was examined by observing the change in hardness, crystal structure and microstructure. The hardness of specimen which was softened by ice quenching after oxidation increased apparently and such a high hardness was maintained during the subsequent firing stages. The hardness of specimen cooled at stage 0 after oxidation increased slightly and then the hardness decreased by wash treatment which is the first firing stage. Thereafter the low hardness was maintained during the subsequent firing stages. Specimen which was cooled by ice quenching after oxidation was softened due to homogenization of the microstructure, and then it was hardened due to precipitation during the simulated firing stages. In the specimens cooled at stage 0 or ice quenched after oxidation, Pd content was lower and Cu and Ga content was higher in precipitates than in the matrix. From the above results, cooling rate after oxidation did not affect the hardness changes of the metal substructure by firing simulation of Pd-Cu-Ga-In metal-ceramic alloy. Specimen which was ice quenched after oxidation was softened, which made processing easy.

Key words : Pd-Cu-Ga-In metal-ceramic alloy, Firing simulation, Precipitation hardening, Cooling rate, Microstructure

I. INTRODUCTION

심미보철에 대한 관심이 증가함에 따라 금속-세라믹(metal-ceramic)용 합금의 수요가 꾸준히 높은 상태이다

(Anusavice 등, 2013). 전통적인 저온용융 치과 포세린 그 자체는 올 세라믹 보철물로 사용될 정도의 강도를 가지지 못한다(Naylor WP, 2009). 그래서 금속-세라믹용 합금은 포세린의 강도를 보강하기 위해 금속-세라믹금관의 금속 하부구조물로 사용된다. 성공적인 금속-세라믹금관의 제작은 금속 하부구조물의 물리적 특성에 영향을 받는다(Yamamoto M, 1985). 또한 금속-세라믹용 합금은 상부구조인 포세린의 두께를 충분히 확보하기 위해 0.2~0.3 mm 정도의 얇은 두께로 제작되므로(Naylor WP, 2009), 단일 고정성 수복물인 인레이나 크라운에 사용되는 합금과 비교할 때, 얇은 부위에 높은 응력으로

* Correspondence: 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
Tel: +82-51-510-8229, Fax: +82-51-510-8228
E-mail: seol222@pusan.ac.kr

Received: Jul 09, 2015; Revised: Aug 31, 2015 ; Accepted: Aug 31, 2015

* 이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

가해지는 저작압에 견디기 위해 더 높은 경도를 가진 합금이
어야 한다(한국치과재료학회수협의회, 2015). 이러한 높은 경
도는 치과 수복물을 제작하는 과정에서 행해지는 적합 조정
시 작업의 능률을 저하시키는 단점으로 작용할 수 있다.

본 연구에서는 이를 해소하기 위해 포세린의 하부구조 역
할을 하는 금속세라믹용 합금을 포세린 축성 전의 단계에서
연화시켜 적합 조정이 용이하게 한 후, 포세린 소성단계에서
는 합금을 다시 경화시키기 위한 방법을 모색하였다. 금속세
라믹용 합금은 주조 후 냉각과정에서 경화됨으로 인해 비교적
높은 강도를 나타낸다(Fischer J와 Fleetwood PW, 2000;
German RM, 1980). 주조 후 경도가 높은 상태의 합금을 적합
조정을 용이하게 하기 위해서는 별도의 연화열처리를 시행하
는 것이 효과적이지만, 합금에 도재를 축성하기 전에 시행하
는 산화처리 과정을 약간 변형시켜 산화처리 후 냉각속도를
급냉(ice quenching)으로 조절한다면, 별도의 연화열처리 없
이 산화처리만으로 연화열처리 효과를 낼 수 있을 것으로 생
각되었다. 이러한 방법으로 산화처리 후 적합 조정을 시행할
경우 산화처리 단계에서 금속세라믹용 합금의 표면에 형성된
산화막이 일부 삭제될 수 있으나, 본 실험에 사용된 합금은
제조사에 의해 산화처리 후 50 μm 산화알루미늄 입자를 사용
하여 주조물을 공기분사입자로 마모시켜(sand blasting) 산화
막을 상당부분 제거하도록 지시되어 있으므로 문제가 없다고

여겨진다. 그 후 포세린 소성을 위해 여러 번 반복되는 열처리
과정에서 합금을 다시 경화시키기 위해 모의 소성 후 합금의
경도 상승에 가장 효과적인 냉각 속도로 냉각하여 합금의 경
도 상승을 모색하였다.

II. MATERIALS AND METHODS

1. 실험합금

본 실험에서 사용되는 합금은 Pd-Cu-Ga-In계 금속세라믹
용 합금(Surefire s, Aurium research, USA)으로 은이 첨가되
지 않은 백색의 합금이다. 합금의 제조사에 따르면, 합금의
용해온도 범위는 1,150~1,175 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 주조온도는 1,290 $^{\circ}\text{C}$ 이
다. 합금의 조성은 Table 1과 같다.

2. 열처리

주조한 시편을 Table 2의 스케줄로 산화처리 후 빙염수에
급냉(ice quenching) 하여 시편을 연화시켰다. 한편, 산화처
리 후 냉각과정에서 최고의 경화 효과를 나타내는 냉각속도를
얻기 위해 주조한 시편을 산화처리 후 Table 3의 다양한 냉각

Table 1. Chemical composition of the specimen alloy

| Composition | Pd | Au | Cu | Ga | In |
|-------------|-------|------|-------|------|------|
| wt. % | 75.7 | 1.8 | 7.5 | 6.3 | 8.0 |
| at. % | 71.24 | 0.92 | 11.82 | 9.05 | 6.98 |

Table 2. Simulated porcelain firing cycles

| Firing cycles | Pre-drying (min) | Heat rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) | Start temp. ($^{\circ}\text{C}$) | Final temp. ($^{\circ}\text{C}$) | Hold time (min) | Vacuum time (min) | Vacuum level |
|---------------|---------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|----------------------|-----------------|
| Oxidation | 0 | 70 | 600 | 1010 | 5 | 0 | 0 |
| Wash | 2 | 70 | 600 | 950 | 1 | 06:00 | 50 |
| Opaque | 2 | 70 | 600 | 930 | 1 | 05:43 | 50 |
| Main bake | 4 | 70 | 600 | 920 | 1 | 05:34 | 50 |
| Correction | 4 | 70 | 600 | 910 | 1 | 05:26 | 50 |
| Glaze | 0 | 70 | 600 | 900 | 0 | 0 | 0 |

속도로 냉각하였다. 주조된 시편을 산화처리 후 두 가지 냉각 속도 즉, 연화열처리 효과를 나타내는 급냉(ice quenching)과 최고의 경화효과를 나타내는 stage 0의 속도로 냉각하고, 이후 최종 모의 소성 단계인 glaze까지 진행하여 경도 변화를 관찰하였다. 이때 냉각속도는 최고의 경화효과를 나타낸 stage 0으로 통일하였다.

3. 경도 시험

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

4. 전계방출 주사전자현미경 관찰 (Field emission scanning electron microscope observation, FE-SEM)

전계방출 주사전자현미경 관찰을 위해 주조한 시편과 모의 소성한 시편의 표면을 미세연마기를 사용하여 차례로 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, XRD analysis)

주조한 시편과 모의 소성한 시편의 표면을 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, Ni필터를 통과한 Cu Kα 선을 사용하였다.

6. 에너지 분산형 X선 분광 분석 (Energy dispersive spectrometer, EDS 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 조건에서 시편을 분석하였다.

III. RESULTS AND DISCUSSION

1. 산화처리 후 급냉(ice quenching)이 모의소성에 따른 경도변화에 미치는 영향

본 실험에 사용된 합금의 경도는 주조된 상태에서 359.88 HV를 나타내었다. 이러한 높은 경도는 적합조정 등의 작업능률을 저하시키므로 이를 해소하기 위해서는 연화열처리가 유효하지만, 별도의 열처리 과정 없이 연화열처리 효과를 얻기 위해 산화처리 후 급냉으로 냉각한 결과, 합금의 경도는 주조된 상태의 경도보다 66.88 HV 감소한 293 HV로 나타났다. 이러한 결과는 산화처리 후 급냉 처리만으로 추가 열처리 없이 연화열처리 효과가 얻어졌음을 의미한다.

산화처리 후 냉각과정에서 최고의 경화 효과를 나타내는 냉각 속도를 얻기 위해 주조한 시편을 산화처리 후 Table 3의 다양한 냉각 속도로 냉각하였다. 그 결과 산화처리 후 급냉한 경우의 경도가 293 HV로 가장 낮았으며, stage 0의 속도로 냉각한 경우의 경도가 368.9 HV로 가장 높았고, 이보다 느린

Table 3. Cooling rate during simulated porcelain firing cycles

| Cooling rate | Ice quenching | Stage 0 | Stage 1 | Stage 2 | Stage 3 |
|--------------|--|--|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| Condition | Cooled by rapid quenching into ice brine | Firing chamber moves immediately to upper end position | Firing chamber opens about 70 mm | Firing chamber opens about 50 mm | Firing chamber remains closed |

속도로 냉각하였을 경우(stage 1~3)에는 경도 값이 서로 비슷하였다(Table 4).

주조된 시편을 산화처리 후 두 가지 냉각속도 즉, 연화열처리 효과를 나타내는 급냉(ice quenching)과 최고의 경화효과를 나타내는 stage 0의 속도로 냉각하여 이후 최종 모의 소성 단계인 glaze까지 진행하여 경도변화를 관찰하였다(Figure 1). 이후 모의 소성 과정에서의 냉각속도는 최고의 경화효과를 나타내는 stage 0으로 통일하였다. 산화처리 후 급냉한 시편은 wash 단계에서 경도가 급격히 상승하였고, 이러한 높은 경도는 최종 소성 단계인 glaze 단계까지 유지되었다. 따라서, 산화처리 후 급냉으로 인한 연화열처리 효과는 모의소성의 첫 단계인 wash에서부터 소멸되어 경도가 회복되었음을 알 수 있었다.

산화처리 후 stage 0의 속도로 냉각한 시편에서는 경도가

약간 상승하였고, wash 처리함에 따라 경도가 하락하여, 산화처리 후 급냉한 시편을 wash 처리한 경우와 유사한 경도 값을 나타내었다. 이러한 경도 값은 최종 소성 단계인 glaze 까지 유지하게 되어, 최종적으로 두 시편의 경도는 비슷한 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 산화처리 후 급냉(ice quenching)은 이후 모의 소성과정 중의 경도변화에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

2. 산화처리 후 급냉(ice quenching)이 모의소성에 따른 미세구조 변화에 미치는 영향

Figure 2는 주조된 시편을 산화처리 후 각각의 냉각속도(급냉, stage 0)로 냉각하여 모의 소성한 시편들의 미세구조 변화를 보여주는 FE-SEM 관찰 결과이다. Figure 2에서 a-series는 산화처리 후 급냉하여 모의 소성한 시편이며, b-series는

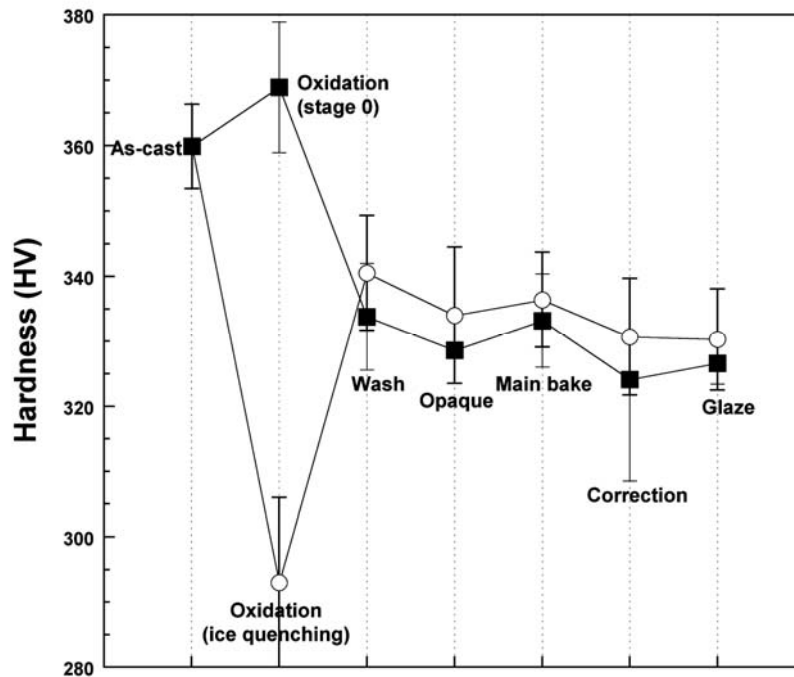


Figure 1. Effects of cooling rates after oxidation on hardness changes during firing simulation.

Table 4. Hardness change by various cooling rate during oxidation treatment

| Cooling rate | Ice quenching | Stage 0 | Stage 1 | Stage 2 | Stage 3 |
|---------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|--------------------|
| Hardness (HV) | 293.0 (±13.00) | 368.9 (±10.00) | 301.1 (±5.93) | 312.39 (±8.57) | 313.71 (±11.47) |

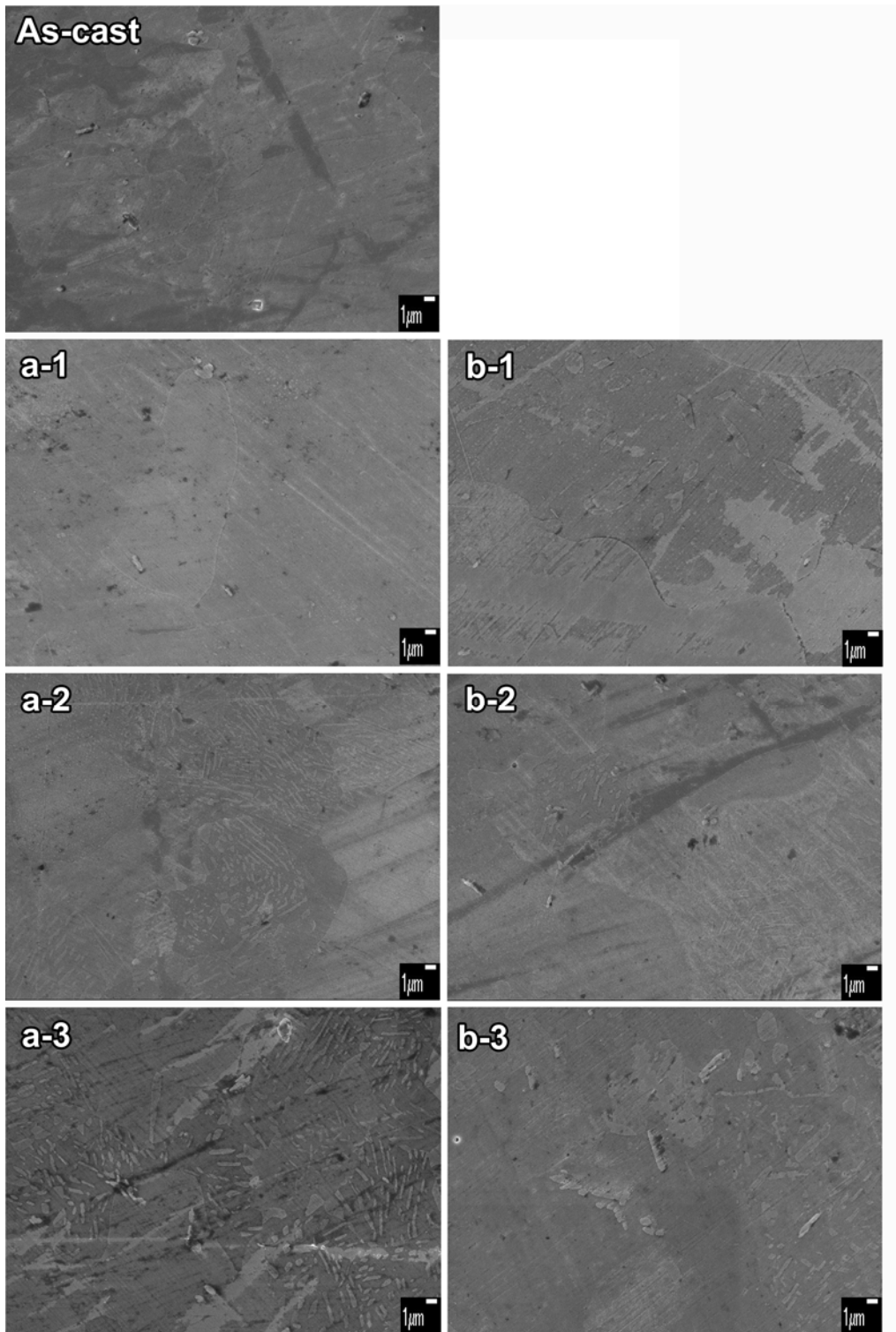


Figure 2. Effects of cooling rates after oxidation on microstructural changes during firing simulation (a-series : ice-quenched after oxidation, b-series : cooled at stage 0 after oxidation, 1 : oxidation, 2 : wash, 3 : glaze, $\times 3000$).

산화처리 후 stage 0의 속도로 냉각하여 모의 소성한 시편이다. 각 시편의 모의 소성 과정에서의 냉각속도는 stage 0으로 동일하였다.

주조된 시편(As-cast)시편에서는 등축정구조의 결정립들이 확인되었고, 여러 개의 상으로 이루어진 것이 관찰되었다. 산화처리 후 급냉한 시편(a-1)에서는 미세구조의 균질화가 일어나 주조된 시편보다 단순한 구조를 나타내었다. Wash 단계(a-2)에서는 기지에 침상 구조의 석출물이 생성되었고, 이러한 석출현상은 wash 처리에 의한 경도의 상승과 상응하였다. 이로부터 산화처리 후 급냉한 시편(a-1)의 균질한 미세구조는 합금을 연화시켰으나, wash 단계(a-2)에서는 합금이 석출 경화 되는 것을 알 수 있었다. Glaze 단계까지 최종 소성한 시편(a-3)에서는 wash 단계까지 시행한 시편(a-2)의 미세구조와 큰 차이를 나타내지 않았으며, 이는 소성과정 동안 경도의 변화가 없었던 결과와도 상응하였다. 산화처리 후 stage 0으로 냉각한 시편(b-1)에서는 주조된 시편과 미세구조가 유사하였다. wash 단계의 시편(b-2)에서는 침상 석출물이 생성되었고, 이후 glaze 단계까지 최종 소성을 마친 시편(b-3)에서도 침상 구조의 석출물이 유지되고 있었다. 이러한 침상구조의 형성이 a-series와는 다르게 경도의 하강을 일으킨 점으로부터, 산화처리 후 stage 0으로 냉각한 시편(b-1)은 FE-SEM 이미지에서는 관찰되지 않았지만 이후 XRD 분석결과에서 설명되었듯이, 침상구조보다 미세한 석출물이 기지에 존재하는 것으로 생각되었으며, wash 단계를 진행하는 동안 미세한 석출물이 조대화(coarsen)되어 침상구조로 성장하여 상대적으로 경도가 하강하는 것으로 생각되었다(Kim 등 1999 ; Lee 등 2004 ; Lee 등 2004 ; Seol 등 2005 ; Kim 등 2007 ; Seol 등 2008 ; Park 등 2008a ; Park 등 2008b). 이후 a, b-series에서 wash 이후의 시편들(a-2, a-3, b-2, b-3)의 비슷한 경도는 FE-SEM 상에서 얻어진 비슷한 미세 구조로 인한 것으로 해석되었다.

3. 산화처리 후 급냉(ice quenching)이 모의소성에 따른 결정구조 변화에 미치는 영향

Figure 3은 주조된 시편을 산화처리 후 각각의 냉각속도(급냉, stage 0)로 냉각하여 모의 소성한 시편들의 결정구조를 나타내는 XRD 결과이다. Figure 3에서 a-series 는 산화처리

후 급냉하여 모의 소성한 시편이며, b-series 는 산화처리 후 stage 0의 속도로 냉각하여 모의 소성한 시편이다. 각 시편의 모의 소성 과정에서의 냉각속도는 stage 0으로 동일하였다.

주조된 시편(As-cast)에서는 격자상수 $a_{200}=3.882 \text{ \AA}$ 인 면심입방(face-centered cubic, f.c.c.) 구조의 α_1 상과 격자상수 $a_{200}=4.0896 \text{ \AA}$, $c_{002}=3.4491 \text{ \AA}$ 의 면심정방(face-centered tetragonal, f.c.t.) 구조의 β 상, 그리고 격자상수 $a_{200}=3.9457 \text{ \AA}$, $c_{002}=3.8090 \text{ \AA}$ 인 면심정방 구조의 α_2 상으로 이루어져 있었다. 산화처리 후 급냉한 시편(a-1)에서는 (200) α_2 와 (002) α_2 가 사라지고 (200) α_1 의 강도가 높아져 있었고, 이로써 α_2 상이 사라져 α_1 상에 고용된 것으로 생각되었다. 이렇게 α_2 상이 α_1 기지 안에 고용됨으로 인하여 경도가 주조 상태의 시편(as-cast)보다 크게 하강한 것으로 나타났다. 산화처리 후 급냉하여 wash 처리한 시편(a-2)과 산화처리 후 급냉하여 glaze 까지 모의 소성을 끝낸 시편(a-3)에서는 산화처리 후 급냉한 시편(a-1)의 XRD 결과와 유사하게 α_2 상이 관찰되지 않았다. 따라서, FE-SEM에서 관찰된 침상의 석출물은 β 상으로 이루어진 것으로 생각되었다. a-series의 wash 과정에서 경도 상승이 일어난 원인은 면심입방구조의 α_1 상에서 면심정방구조의 β 이 석출되어 기지내의 격자 뒤틀림이 생성된 것에서 기인하였다(Bae 등, 1999 ; Jeon 등 2014).

산화처리 후 stage 0 단계로 냉각한 시편(b-1)은 As-cast 시편에서 관찰된 결정구조와 동일한 α_1 , α_2 , β 의 3개의 상으로 이루어져 있었다. 주조된 시편(As-cast)과 산화처리 후 stage 0의 속도로 냉각한 시편(b-1)에서만 나타나는 α_2 상은 기지와 침상구조 이외에 기지 내에 미세하게 분포된 석출물로 생각되었다. 산화처리 후 stage 0의 속도로 냉각하여 wash 처리한 시편(b-2)과, glaze 까지 최종 소성을 끝낸 시편(b-3)에서는 α_2 가 사라져 있는 것이 관찰되었다. 따라서, 시편(b-2)와 시편(b-3)은 산화처리 후 급냉하여 wash 처리한 시편(a-2), glaze까지 끝낸 시편(a-3)과 동일한 결정구조를 나타내었다. b-series에서 wash에 의한 경도 하강의 원인은 면심정방구조의 α_2 가 면심입방구조의 α_1 기지 내에 고용되어 격자 뒤틀림이 해소된 것에 기인하였다(Kim BS와 Park MK, 2012). 그러나, 동시에 β 상의 침상 석출물 생성으로 인하여 큰 경도 하강은 일어나지 않은 것으로 생각되었다.

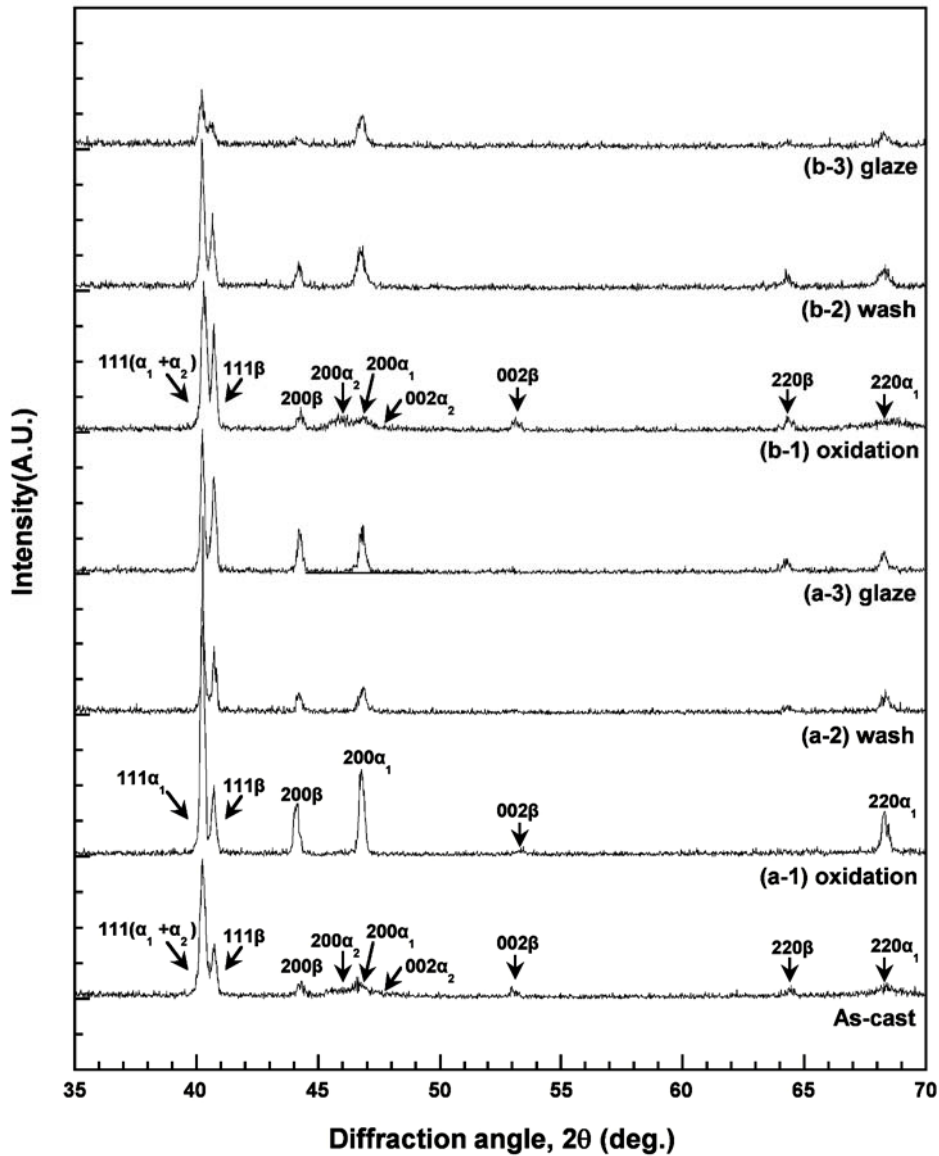


Figure 3. Effects of cooling rates after oxidation on XRD changes during firing simulation (a-series : ice-quenched after oxidation, b-series : cooled at stage 0 after oxidation).

4. 산화처리 후 급냉(ice quenching)이 모의소성에 따른 미세조직의 성분 변화 미치는 영향

주조된 시편을 산화처리 후 각각의 냉각속도(급냉, stage 0)로 냉각하여 모의 소성한 시편들의 미세조직의 성분변화 관찰을 위해 X선 분광분석기로 성분변화를 관찰하였다(Figure 4). (a)는 산화처리 후 급냉한 시편을 최종 모의 소성한 시편이며, (b)는 산화처리 후 stage 0 단계로 냉각한 시편을 최종 모의 소성한 시편의 전계방출 주사현미경 사진이다. Figure 4의 화

살표 부분(M : 기지, P : 석출물)의 원소분석을 하여 그 결과를 Table 5에 나타내었다.

산화처리 후 급냉으로 냉각한 시편 (a)와 산화처리 후 stage 0로 냉각한 시편 (b)에서는 기지(matrix)에 비해 석출물(precipitate)에서 Pd의 함량은 감소하였고, Cu의 함량과 Ga의 함량은 증가하였다. 두 시편에서 기지를 이루는 상은 Cu, Ga, In을 고용한 Pd-rich상이었다.

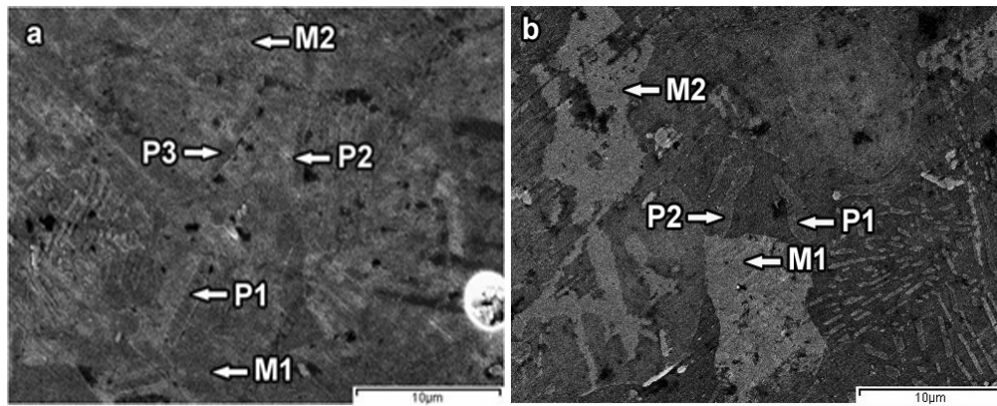


Figure 4. Microstructure of complete firing simulated specimen(a: ice-quenched after oxidation, b: cooled at stage 0 after oxidation).

Table 5. EDS analysis of complete firing simulation specimen (a : ice-quenched after oxidation, b : cooled at stage 0 after oxidation)

| Specimen | Region (at.%) | Pd | Au | Cu | Ga | In | |
|----------|---------------|----|-------|------|-------|-------|------|
| a | Matrix | 1 | 70.77 | 1.13 | 12.69 | 7.19 | 8.22 |
| | | 2 | 73.00 | 1.36 | 11.27 | 6.42 | 7.94 |
| | Precipitate | 1 | 66.87 | 0.66 | 14.81 | 9.75 | 8.01 |
| | | 2 | 66.39 | 0.60 | 15.09 | 10.42 | 7.50 |
| | | 3 | 67.20 | 0.52 | 14.41 | 10.26 | 7.61 |
| b | Matrix | 1 | 73.40 | 1.05 | 12.24 | 6.77 | 6.54 |
| | | 2 | 71.57 | 1.22 | 12.91 | 7.70 | 6.60 |
| | Precipitate | 1 | 68.05 | 0.64 | 14.17 | 9.61 | 7.52 |
| | | 2 | 66.72 | 0.72 | 13.71 | 10.09 | 8.7 |

IV. CONCLUSIONS

주조된 Pd-Cu-Ga-In계 금속-세라믹용 합금을 산화처리 후 급냉하여 연화열처리효과를 확인하고, 그 후 포세린 소성과정에서 경도를 다시 상승시켜 미세구조, 결정구조와 원소분포의 변화를 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 산화처리 후 급냉하여 연화된 시편은 wash 처리 후 stage 0으로 냉각함에 따라 다시 경화되어 경도가 크게 상승하였고, 이후 모의 소성과정 동안 비슷한 정도 값이 유지되었다.
2. 산화처리 후 stage 0의 속도로 냉각시킨 시편에서는 경

도가 약간 상승하였고, 모의 소성의 첫 단계인 wash 단계에서는 경도가 하락하여, 최종 소성 단계인 glaze 까지 유지되었다.

3. 주조된 시편을 산화처리 후 급냉함에 따라 미세구조의 균질화가 일어나 합금이 연화되었고, 모의 소성함에 따라 석출이 일어나 경도가 상승하였다.
4. 산화처리 후 급냉으로 냉각한 시편과 stage 0의 속도로 냉각한 시편에서는 기지에서 보다 석출물에서 Pd의 함량이 더 낮았고, Cu와 Ga의 함량은 더 높았다.

이상으로부터 주조된 Pd-Cu-Ga-In계 금속-세라믹용 합금을 산화처리 후 급냉으로 냉각하는 것은 모의 소성 과정에

의한 금속 하부구조물의 경도 변화에는 영향을 미치지 않았다. 이러한 처리는 포세린 축성 전 일시적인 연화열처리 효과로 인해 적합 조정에 용이하여 작업의 능률을 향상시킬 수 있을 것으로 생각되었다.

REFERENCES

- 한국치과재료학 교수협의회 (2015). 치과재료학. 7판. 서울: 군자출판사. p. 298.
- Anusarvice KJ, Shen C, Rawls HR (2013). Phillip's science of dental materials. 12th ed. St. Louis:Elsevier; p. 419.
- Bae DH, Seol HJ, Kim HK, Kim HI (1999). Age-hardening and phase transformation process in a dental high carat gold alloy. *Kor J Dent Mater* 26:55-64.
- 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.
- German RM (1980). Hardening reactions in a high-gold content ceramo-metal alloy. *J Dent Res* 59:1960-1965.
- Jeon BW, Kim SM, Kwon YH, KIM HI, Seol HJ (2014). Precipitation hardening by simulated complete firing and holding condition in a silver-free metal-ceramic alloy of Pd-Cu-In-Ga system. *Kor J Dent Mater* 41:77-83.
- Jeon GH, Kwon YH, Seol HJ, Kim HI (2008). Hardening and overaging mechanisms in an Au-Ag-Cu-Pd alloy with additions. *Gold Bull* 41:257-263.
- Kim BS, Park MK (2012). Phase transformation and microstructural changes of dental Au-Ag-Cu-Pd alloy containing small amounts of Zn and In. *Kor J Dent Mater* 39:261-268.
- Kim HI, Jang MI, Kim MS (1999). Age-hardening associated with grain boundary precipitation in a commercial dental gold alloy. *J Oral Rehabil* 26:215-222
- 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 and compd* 441:124-130.
- 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 JH, Kim MJ, Lee HK, Kim HI, Seol HJ (2004). Age-hardening characteristics of a dental casting Ag-Pd-Zn-Sn-In alloy. *Kor J Dent Mater* 31:11-19.
- Naylor WP (2009). Introduction to metal-ceramic technology. 2nd ed. Chicago:Quintessence Pub. co.; p. 10:5-10.
- Park MG, Yu JH, Seol HJ, Kim HI (2008). Age-hardening behaviour of a spinodally decomposed low-carat gold alloy. *J Mater Sci* 43:1539-1545
- Park MK, Yu CH, Cho MH, Sim JS, Kim HI, Seol HJ (2008). Two different age-hardening mechanisms in a dental Au-Ag-Cu-Pt alloy. *Kor J Dent Mater* 35:133-144
- Seol HJ, Noh DJ, Lee SH, Kwon YH, Kim HI (2008). Age-hardening by formation of metastable phase in an In-added Au-Ag-Cu-Pd alloy. *Mater Charact* 59: 1190-1195.
- Seol HJ, Son KH, Yu CH, Kwon YH, Kim HI (2005). Precipitation of a Cu free Au-Ag-Pd-In dental alloy. *J Alloy Compd* 402:130-135.
- Yamamoto M (1985). Metal-ceramics : principle and methods of Makoto Yamamoto. 1st ed, Chicago : Quintessence Pub. co.; pp. 15-22.