

팔라듐—은합금의 반복주조시 도재와 금속간의
화학적 결합에 관한 실험적 연구

서울대학교 치과대학 치과보철학교실

김태균 · 이선형 · 양재호 · 정현영

AN EXPERIMENTAL STUDY ON THE CHEMICAL BOND
STRENGTH AT THE INTERFACE BETWEEN PORCELAIN
AND SUCCESSIVELY RECAST PALLADIUM-SILVER
CERAMIC ALLOY.

Tae Kyun Kim, D.D.S., M.S.D., Sun Hyung Lee, D.D.S., M.S.D., Ph.D.,
Jae Ho Yang, D.D.S., M.S.D., Ph.D., Hun Young Chong, D.D.S., M.S.D., Ph.D.

Department of Prosthodontics, School of Dentistry, Seoul National University

— Abstract —

The purpose of this study was to evaluate the chemical bond strength of successively recast Pd-Ag ceramic alloys with porcelain and to investigate changes of quantity of trace elements at the metal-porcelain interface.

Porcelain was fired as usual manner on the each successively recast specimen. Rectangular planar shear test was performed and bond strength was measured by Instron universal testing machine. Diffusion of trace elements at the each interface was observed by ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

The obtained results were as follows:

1. Chemical bond strength was significantly decreased after second recasting. But in case of first recasting, there was no significant decrease of bond strength statistically ($p < 0.05$).
2. Bond strength was not significantly decreased in each generation, when fifty percents new alloy was added ($p < 0.05$).
3. Ag, Sn and In were observed at the porcelain interface. But Pd was not observed.
4. The quantity of Ag, In ions were progressively increased at the metal-porcelain interface as the casting was repeated. Silver ion was most significantly increased.

- 목 차 -

- I. 서 론
- II. 실험재료 및 방법
- III. 실험성적
- IV. 총괄 및 고안
- V. 결 론
- 참고문헌
- 영문초록

I. 서 론

치과도재용 귀금속은 경제적인 이유로 보다 값이 저렴한 비귀금속으로 대체되고 있다. 그러나 비귀금속은 변연부의 적합도가 귀금속에 비해 낮고, 부식과 독성의 문제뿐 아니라, 도재와의 결합에 있어서도 산화물의 형성정도에 따라 차이가 있다³³⁾. 이러한 단점을 보완하기 위하여, 금합금보다는 값이 저렴하면서도 귀금속인 팔라듐-은합금이 1930년에 소개되었고^{13,51)}, 1974년에 이르러 임상에 응용되기 시작하였다^{33,51)}.

이러한 팔라듐-은합금의 장점은 가격이 금합금에 비하여 저렴하면서도⁴⁾, 독성이 없고, 구조성과²⁴⁾ 부식정도가¹⁹⁾ type III금합금과 유사하고, 비중이 10.8~11.3g/cm³으로 금합금에 비해 60%정도로, 가볍기 때문에 유리하며, 탄성율과 항복강도가 높아 가공의치의 long-span에도 응용될 수 있는 점이 있다. 그러나 단점으로 은함량이 많아서 도재의 변색을 초래할 수 있으며^{10,23,42,55)}, 산화와 gas의 흡수에 의해 표면에 기포가 잘 생기는 점등이 있으나⁴⁾ 근래에 와서 점차 그 사용이 늘어나고 있으며, 또 이에 대한 관심도 높아지고 있다.

도재전장관용 합금의 사용에 있어서 제일 중요한 점은 도재와의 융착정도일 것이다. 이 융착작용에 대해서는 기계적인 결합, 화학적인 결합, van der Waal's force에 의한 결합, 금속과 도재간의 열팽창계수의 차이에 의한 수축

력으로 생기는 결합등이 있다고 알려져 있으며, 그외에도 도재의 축성및 소성방법²⁷⁾, 도재와 금속간의 접촉상태⁴¹⁾, 금속의 산화정도에²⁶⁾ 따라서도 영향을 받는다고 하였다. Yamamoto⁵⁵⁾ 화학적 결합이 금속과 도재가 갖는 모든 결합력의 약1/2을 점한다고 저술 하였으며, 화학적 결합이 다른 결합작용에 비해 보다 강한 결합력을 갖는다는 보고도 있다³⁴⁾.

선학들의 연구에 의하면 도재와 금속의 성분들은 계면에서 원소의 이동이 있다 하였으며^{3,25,29)}, 특히 금속의 산화막은 도재와의 결합력에 중대한 영향을 미친다고 보고한 바 있고^{16,33)}, 비귀금속의 산화막은 그 금속의 종류에 따라 결합력에 차이를 보인다고 하였다^{8,33,34,60)}.

McLean³³⁾, Miyagawa³⁵⁾, Von Radnoth⁵³⁾는 Sn의 산화물인 SnO가, Bullard¹²⁾, 조⁶⁴⁾는 Al₂O₃와 In₂O₃가, Brugger¹¹⁾는 MnO가 도재내의 SiO₂와 결합하여 금속과 도재사이의 결합력을 증진시킨다고 보고하였으며, Malhotra³²⁾는 은이 포함되지 않은 금속의경우가 도재와의 결합력이 더 강하였다고 하였고, Moffa³⁶⁾ 등은 Cr₂O₃의 경우 오히려 도재와의 결합력을 약화시킨다고 주장하였다.

팔라듐-은합금의 산화막에 대하여 Anusavice⁴¹⁾는 Sn이, Payan⁴⁵⁾은 Sn과 In이 금속의 산화과정에서 계면으로 집중된다고 보고하였으며, Mackert³⁰⁾는 팔라듐-은합금은 산화될 때, Sn과 In의 내적산화로 인한 stress를 보상한 결과로 표면에 결결이 생긴다고 하였다. Ringle⁴⁸⁾은 주조체를 연마한 후, 산화시킨 결과 표면에서 5 μ m 깊이에서 Sn의 산화물을 관찰할 수 있었다고 보고하면서 오히려 Ag가 PdO와 결합된 상태로 표면에 존재한다고 하였다. 도재와의 결합력에 대해 AL-Jassim¹⁾은 수종의 합금과 도재간의 결합력을 상호 비교하였던 바, 팔라듐-은 합금이 니켈-크롬계 합금 또는 크롬-코발트계 합금보다 도재와의 결합력이 더 우수하였다는 결론을 내린바 있다. 그러나 팔라듐-은합금은 아직 다른 비귀금속보다는 고가이기 때문에 많은 경우에 있어서 이 금속을 반복사용하고 있는 실정이다.

이에 저자는 팔라듐-은합금의 반복사용에 따른 도재와의 화학적 결합력의 변화에 대한 연구가 거의 없어, 팔라듐-은합금의 반복사용에 따른 금속과 도재간의 화학적 결합강도를 인스트론 만능측정기로 측정하고, 그 원인을 규명하고자 계면에서의 원소이동상태를 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)로 분석하였던 바, 다소의 지견을 얻었기에 이에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

팔라듐-은합금중 현재 국내에서 시판중인 Pors-on 4 (Degussa Co., W. Germany)를 사용하였으며, 도재분말은 Ceramco도재 (Ceramco Co., U.S.A.)를 사용하였다. Pors-on4의 구성성분은 Table 1과 같다.

Table 1. Composition of Pors-on 4 (%)

Au	Ag	Pd	Pt	Sn	In	Zn	Ru
-	30.0	57.8	-	6.0	4.0	-	-

2. 실험방법

(1) 전단 결합강도 측정

(가) 시편제작

금속시편의 규격을 통일시키기 위해 Fig.1과 같은 금속 주형을 제작하여, inlay wax (Shofu Co., Japan)를 녹여 주입하였다. 납형의 크기는 가로 4mm, 세로 4mm, 높이 10mm이며, 여기에 10gauge round wax를 10mm의 길이로 잘라 주입선으로 부착하였다.

고온 인산염 결합 매물제인 Biovest (Dentsply Co., U.S.A.)를 제조회사의 지시대로 교반하고, 60초간 진공상태에서 기포를 제거한 후, 납형을 매물하였다. 120분간 실온에서 경화시키고, 제조회사의 지시대로 소환하여 고주파주조기 (Yoshida, Co., Japan)로 주조하였다. 도재와 금속간 결합작용중 주요 요소의 하

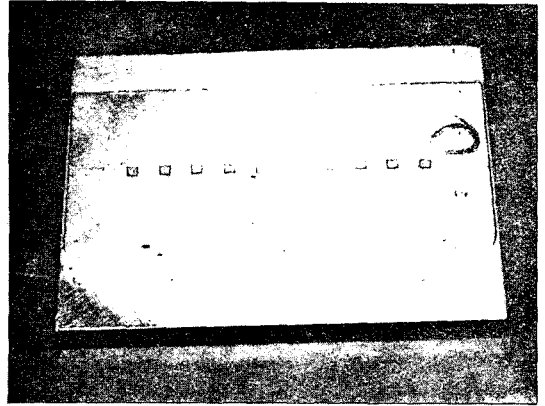
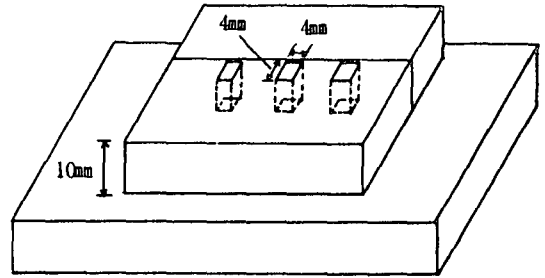


Fig. 1. Metal mold for wax pattern

나인 기계적 결합력을 배제시키기 위하여, 주조시편의 실험면을 50 μ m 산화 알루미늄으로 분사처리한 후, #220, #400, #800, #1200 SiC 연마지의 순으로 연마하였다. 고도연마를 위해 시편을 Ortho-resin (Caulk Co., U.S.A.)에 포매하여, 6 μ m, 1 μ m diamond paste와 0.05 μ m alumina paste를 사용하여 연마하였다 (Fig.2).

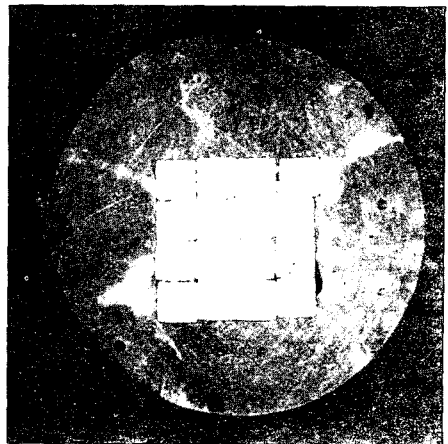


Fig. 2. Highly polished specimens embedding in resin block

연마중 실험면이 엄격한 평면을 유지할 수 있도록 하기 위하여, 실험면을 유리판위에 접촉하도록 나열한 후, 수지로 포매하였다. 최종 연마후, 시편을 수지에서 분리하여, 10분간 초음파 세척하였다.

반복사용할 금속시편은 2군으로 나누었다. A군은 새금속으로 주조한 후, 그 잔여부분만으로 첫번째 재주조를 하였다. 첫번째 재주조후의 잔여부분만으로 두번째 재주조를 하여, 계속 4회까지 재주조하였다. B군은 새금속으로 주조를 한 후, 그 잔여부분과 새금속의 무게를 각각 천칭에서 측정하여, 그 잔여부분과 새금속이 무게비로 동량비(1:1)가 되도록 섞은 후, 이것으로 첫번째 재주조를 하였다. 이때 남은 잔여부분과 새금속을 역시 동량비로 섞은 후, 두번째 재주조를 하여, 역시 4회 재주조하였다. 이를 도식화하면 Fig.3과 같다. 매회 잔여부분은 50 μ m 산화알루미늄으로 분사시켜 잔여매물제를 제거한 후, 10분간 초음파 세척하여 재사용하였다. 각 군별로 10개씩의 시편을 제작하여, 도합 90개의 시편을 실험에 사용하였다.

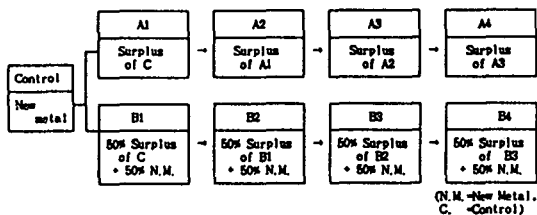


Fig. 3. Preparations of specimen

(나) 시편의 산화처리

모든 시편은 도재로에서 980 $^{\circ}$ C로 10분간 소둔시켜 산화 처리하였다. 시편을 도재로에서 서냉시킨 후, 산화된 상태의 시편을 흐르는 물에서 잘 세척하고, 95% ethyl acetate로 닦았다. 도재를 축성할 때까지 오염을 막기위해 비이커로 덮은 상태로 보관하였다.

(다) 도재의 축성

고도로 연마된 실험면에 Ceramco 도재 #59 Paint-O-Pake를 붓으로 골고루 도포하고, 제

조회사의 지시대로 소성하였다. Paint-O-Pake의 두께가 0.2mm가 되도록 하였으며, 그 위에 #59 치은도재분말을 이용하여 축성하였다. 도재축성시에 가능한한 도재의 크기가 균일하도록 플라스틱 주형을 사용하였고(Fig. 4), Ceramosonic(Shofu Co., Japan)을 이용하여 수분이 나오지 않을 때까지 응축하였다(Fig.5). 제조회사의 지시대로 소성한 후, 도재부위가 금속시편보다 돌출된 부위는 #220, #400, #1200 SiC 연마지로 연마조정하였다. 완성된 시편은 Fig.6과 같다.

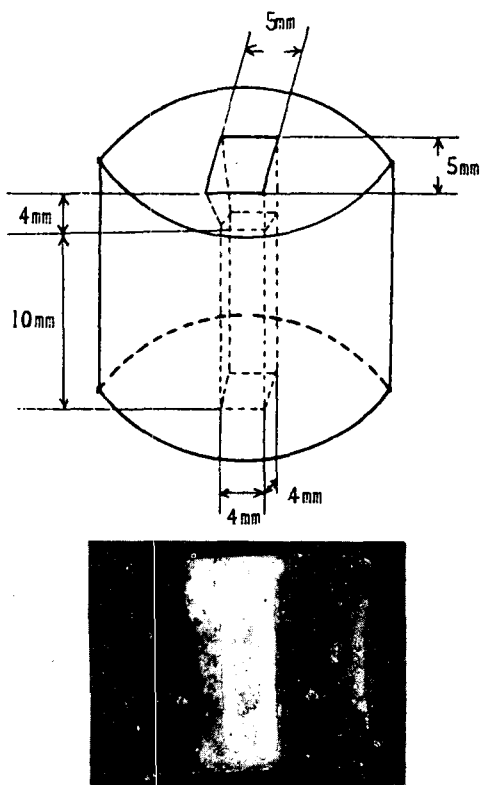


Fig. 4. Plastic mold for porcelain condensation

(라) 전단결합강도 측정

시편고정장치(Fig.7)를 제작하여 시편을 고정시킨 후, 인스트론 만능시험기로 (Instron. model 1127) 결합강도를 측정하였다(Fig.8). chart speed는 50mm/min, cross-head speed는 0.5mm/min로 하였다. 각 시편의 실험면을 caliper로 측정하여, 실험면의 면적을 구하고,

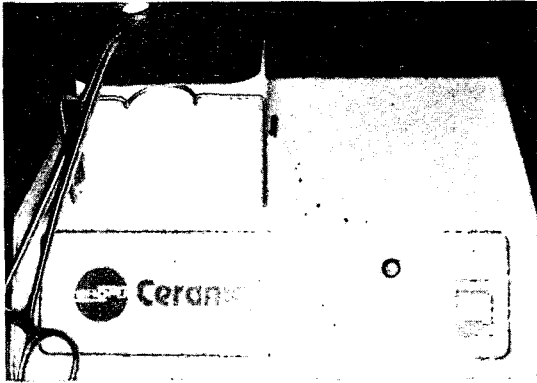


Fig. 5. Ceramosonic condenser



Fig. 6. Finished specimen

단위면적(mm^2)에 대한 결합력을 비교하였다.

(2) 도재-금속 계면에서의 성분분석

(가) 시편제작

가로 10mm, 세로 10mm, 두께 2mm의 크기로 polystyrene 판을 잘라, 주입선을 10 gauge round wax로 부착하고, Biovest 매물제를 진공교반 하여 매물하였다. 전단 결합강도 측정때와 같이 9군으로 나누어 각 군별로 3개씩, 도합 27개의 시편을 제작하였다. 각 시편의 실험면은 전단 결합강도 측정용 시편을 연마했던 방법으로 고도연마 하였다.

(나) 시편의 산화처리

모든 시편을 전단 결합강도 측정시의 산화처리 방법과 동일한 방법으로 산화 처리하였다.

(다) 도재의 축성

프라스틱 주형(Fig.9)을 제작하여 도재축성시에 이용하였다. #59 Paint-O-Pake를 연마된 시편의 실험면에 도포, 소성한 후, #59 치

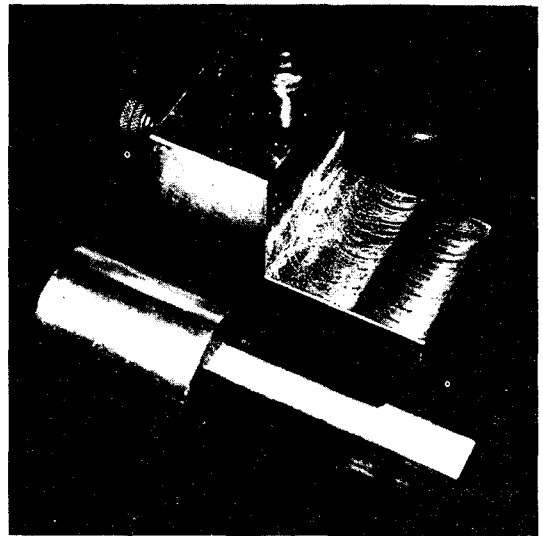
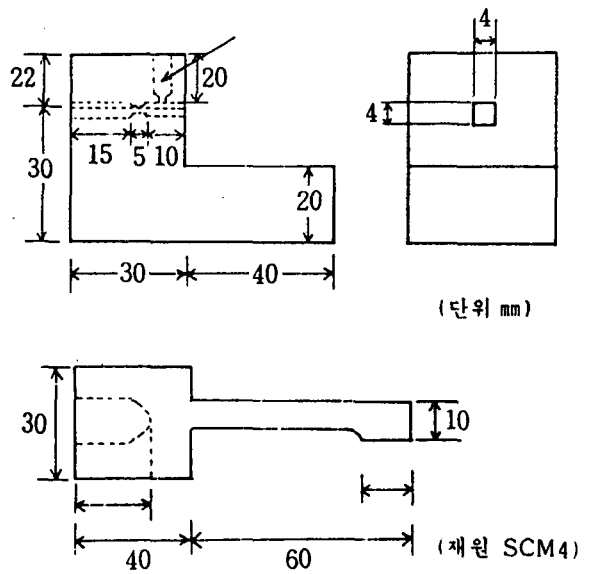


Fig. 7. Specimen fixation apparatus and plunger for testing shear bond strength

은도재를 Ceramosonic condenser를 이용하여 수분이 배어나오지 않을 때까지 응축시키고 제조회사의 지시대로 소성하였다. 완성된 시편은 Fig.10과 같다.

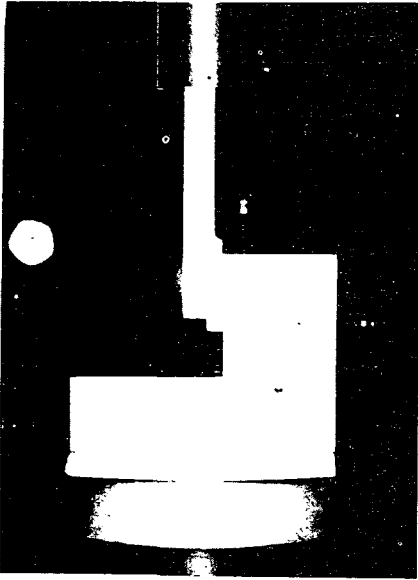


Fig. 8. View of measuring the shear bond strength

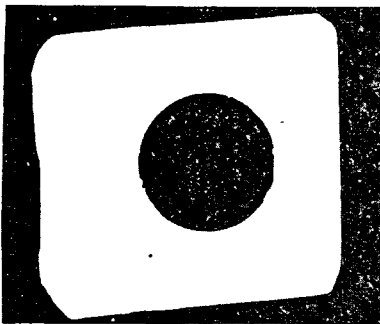


Fig. 9. Plastic mold for porcelain condensation

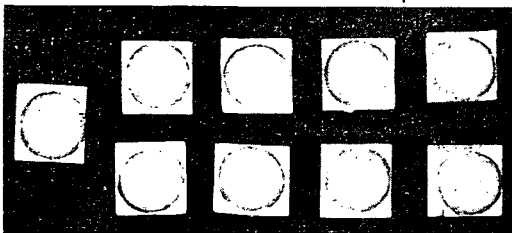
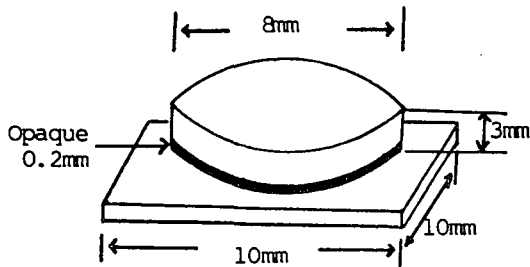


Fig. 10. Specimen for ESCA analysis

(라) 계면에서의 원소분석

① 분석기의 선택

도재소성후의 금속층 산화계면과 도재층의 계면을 각각 분석하기 위하여 ESCA를 이용하였다. 무기원소의 분석을 위해 EDX(Energy Dispersive X-ray Analyzer)와 WDX(Wavelength Dispersive X-ray Analyzer), EPMA(Electron Probe Micro Analyzer), Auger 분석기등이 있다. 그러나 EDX의 경우 금속성분원소간 원자번호의 차가 많을 때에는 좋은 결과를 얻을 수 있으나, 본 실험과 같이 성분원소간에 원자번호가 비슷한 경우에는 각 원소의 양이 중복되어 측정되는 오류가 생긴다. EDX, WDX, EPMA의 경우 전자선의 직경이 $0.5\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 정도로 좁기때문에 표면을 광범위하게 분석하기에는 부적당하며, 다만 한정된 부위를 선택적으로 분석할 수 있기 때문에, 횡단하여 깊이에 따른 원소의 상태를 알고자 할 때에는 유용한 방법이 된다. ESCA는 전자선의 직경이 1mm정도로 다른 기기에 비해 상대적으로 대단히 넓으며, 금속의 표면에서 내부는 최대 50\AA 정도 밖에 침투하지 못하므로, 시편의 표면에 어떠한 성분이 있으며, 그 양을 측정하는 데는 이를 이용하는 것이 적합하다.

본 연구에 사용된 ESCA는 다음과 같은 원리를 가진다⁵⁾. 즉 고도의 진공상태에서 가속된 전자를 물체에 충돌시키면, 물체를 이루고 있는 원자의 inner-shell electron이 방출되어 나온다. 이 inner-shell electron은 방출될 때, 방출 energy를 발산하게 되며, 이 방출 energy의 값은 각 원소마다 특정한 값을 갖게 된다. 이 값에 따른 방출 energy를 ESCA detector가 잡아 원소분석을 하게된다. 일반적으로 이때 방출된 전자는 50\AA (10 atomic layer) 이상은 튀어나가지 못한다. 그러므로 50\AA 이상의 깊이는 분석할 수 없으며, 필연적으로 표면의 성분을 분석하는데 적합하다. 이 원리를 도식화한 것이 Fig. 11, 12이다.

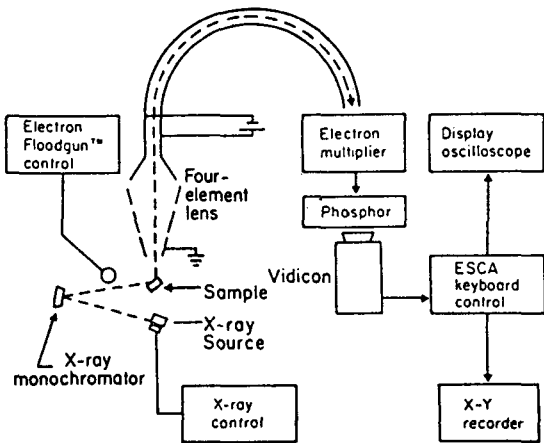


Fig. 11. Schematic diagram of ESCA

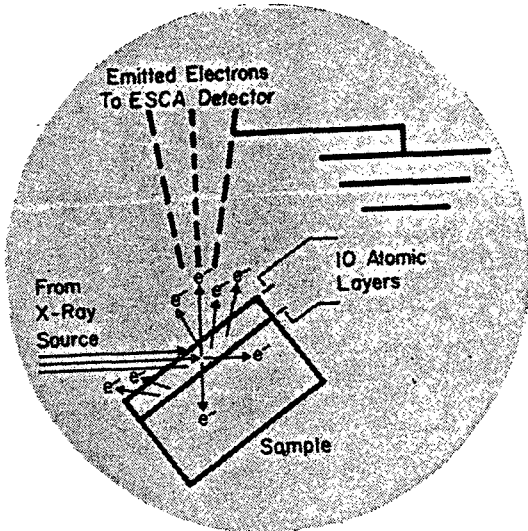


Fig. 12. Enlarged view of a sample in ESCA

② 금속과 도재의 계면에서의 성분분석

본 실험에 사용된 ESCA는 Perkin Elmer PHI 558이며 (Fig. 13), 실험조건은 Table 2와 같다. 도재와 금속의 결합력은 비틀림에 매우 약한 성질을 이용하여, 고도로 연마된 시편의 양쪽 끝을 plier로 잡고 비틀어 도재와 금속을 깨끗이 분리하였다. 모든 시편이 중심부에서 도재와 금속은 깨끗이 분리되었으며, 변연부에 간혹 도재의 잔존물이 있는 경우도 있었으나 실험성적에는 영향을 주지않으므로 무시하였다. 이론상 ESCA 전자선의 직경이 1mm이므로 1mm²이상만 금속이 노출되면 실험이 가능

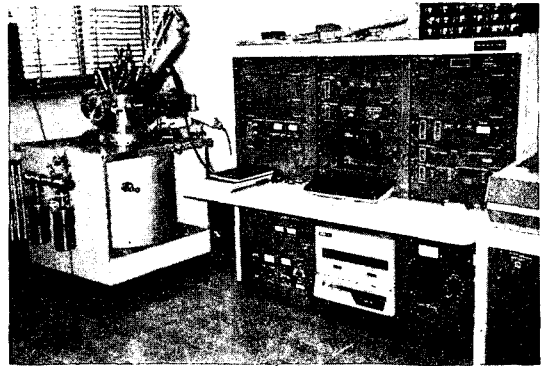


Fig. 13. Overall view of ESCA (Perkin Elmer PHI 558)

하나, 한 시편당 임의로 4곳을 정하여 그 평균치를 구하려하였으므로 적어도 5mm × 5mm 이상 되어야 가능하다. 본 실험에 사용된 시편은 도재의 직경이 8mm였으므로 아무런 문제가 없었다. 정량분석은 ESCA에 의해 기록된 도표 (Fig. 14)에서 peak height를 구하고 기저부에서 peak height까지의 면적을 구해 atomic sensitivity factor (Table 3)로 나눈 값으로 상호비교하였다. peak height와 C.P.S. (Count Per Sec.)를 구하는 공식은 다음과 같다.

Table 2. Experimental condition for ESCA

Base pressure	2.2 × 10 ⁻⁸ torr
Reference source energy	MgK α 1253.6eV
Source power	200 W
Pass energy	50 eV
X-ray voltage	11.0 V
Entered.DAT	60.0
Time/Step	100
Volts/Step	0.10
Number of cycles	45

Table 3. Atomic sensitivity factor

Pd	Ag	Sn	In
2.0	2.25	2.85	3.2

$$P.H. = S.F. \times \frac{N(E)}{N} \times 10^4$$

(P.H. = Peak Height

S.F. = Scale Factor

$\frac{N(E)}{N}$ = Normalized Number of Elec
tron)

C.P.S. = Area/Atomic sensitivity factor

(C.P.S. = Count Per Sec.)

금속성분원소의 도재로의 이동상태를 알기 위해 금속과 도재의 계면을 따로 분석하였다. 한 시편당 4곳에서 측정하였으며, 각 군별로 3개씩 도합 12곳의 분석이 computer에 입력되어 그 평균치를 하나의 도표(Fig.14, 15, 16, 17)로 나타내었다.

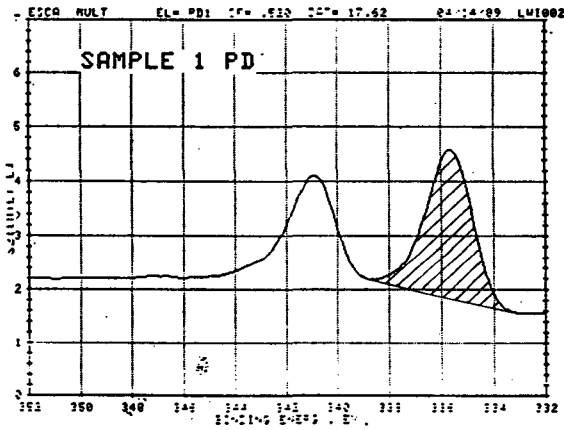


Fig. 14. Example of ESCA narrow scan

Table 4. Mean values of shear bond strength

Kinds of metal	No. of specimen	Mean value (kg/mm ²)	S.D.	Duncan's t-test	S.N.K. test
Control	10	3.78	±0.50		
Group A	A1	3.59	±0.55		
	A2	3.13	±0.53		
	A3	2.59	±0.55		
	A4	2.43	±0.52		
Group B	B1	3.76	±0.48	C B1	
	B2	3.61	±0.53		
	B3	3.65	±0.50		
	B4	3.44	±0.52		

III. 실험 성적

1. 도재와 금속간 전단결합강도

각 시편에 있어서 도재와 금속간의 전단결합강도의 평균치는 Table 4와 같다. SASS package의 Duncan's multiple range test와 Student-Newman-Kuel's test를 0.05유의수준에서 실시하였다. 전체적인 결합강도는 비교군에서 가장 높았으며, 새 금속을 섞지 않고 반복사용할수록 결합력은 점차 감소하는 양상을 나타내었다. 그러나 첫번째 재주조한 경우(A1)에는 뚜렷한 결합력의 감소는 없었으며(P < 0.05), 두번째 재주조한 경우(A2)부터 결합력의 감소를 인정할 수 있었다. 그러나 동량비로 새금속을 첨가하여 재사용한 B군에서는 세번째 재주조한 경우(B3)까지는 결합력의 감소가 뚜렷하지 않았다. 다만 네번째 재주조한 경우(B4)는 비교군에 비해 결합력의 유의한 차이를 나타내었다.

2. 도재및 금속표면에서의 성분원소분석

(1) 도재소성후 금속계면의 성분분석

도재 소성후 도재와 분리된 금속계면에서의 성분은 Fig.15, 16, 17과 같고, 이를 분석한 것

이 Table 5이다. Pd의 경우 반복주조할수록 중량비는 증가하였으며, Ag의 경우, 그 비율은 점차 감소하였다. 팔라듐-은합금은 주조 후 산화시켜 도재를 축성하면 금속표면에서는 Ag의 현저한 증가가 있었다. 주조전의 새합금과 비교해 보면, Ag의 경우, 표면에서 거의 2배가까이 증가된 양상을 보였다. Sn, In의 경우, 반복사용함에 따른 증감은 없었다. 그러나 금속계면에서의 구성비율은 주조전의 새합금에 비해 감소되었다.

(2) 도재계면에서의 성분분석

도재 계면에서의 각 원소의 양을 비교한 것은 Table. 6과 같다. Pd는 도재계면에서 검출되지 않았다. 즉 Pd의 경우 금속에서 도재로의 원소 이동은 없었다. Ag의 경우, 반복주조할수록 계면에서 증가된 양상을 나타내었다. 첫번째 재주조의 경우(A1)에는 비교군과 큰

Table 5. Surface composition analysis of metal side (atomic %)

Specimen \ Composition	Pd	Ag	Sn	In
Bare metal	57.8	30.0	6.0	4.0
Control	34.7	63.0	1.1	1.2
A1	35.2	62.6	0.9	1.3
A2	36.5	61.1	1.1	1.3
A3	37.3	60.3	1.1	1.2
A4	38.3	59.4	1.2	1.3
B1	34.9	62.7	1.1	1.2
B2	35.3	62.5	1.1	1.3
B3	35.3	62.3	1.1	1.2
B4	36.0	61.7	1.2	1.3

차이는 없었으나, 두번째 재주조의 경우(A2)는 비교군보다 거의 3배가까운 양상을 보였다. Sn, In의 경우에도 재주조할수록 그 양이 증가되고 있었으나 미약하였다.

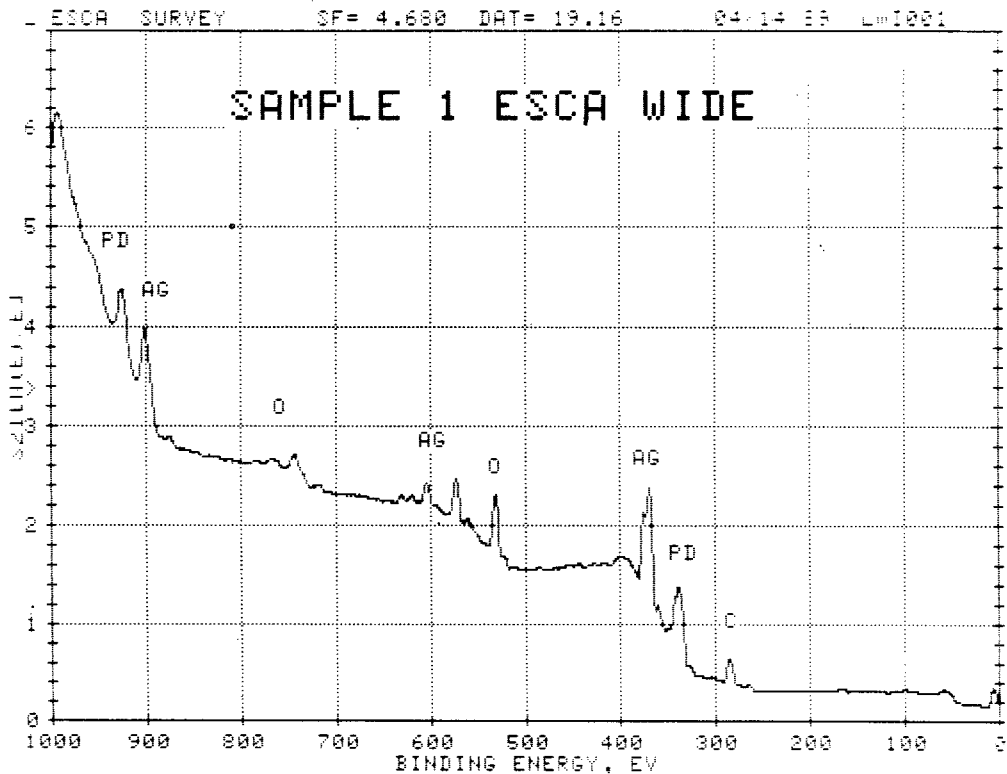


Fig. 15. ESCA survey scan of metal surface of initial casting with new alloy

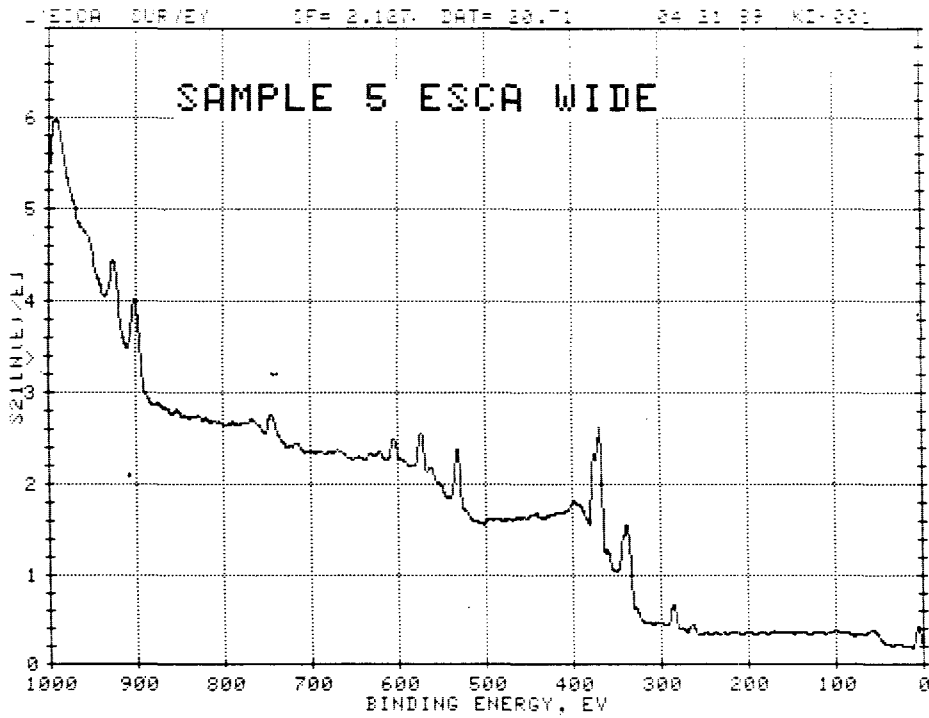


Fig. 16. ESCA survey scan of metal surface of fourth recasting without adding of 50% new alloy

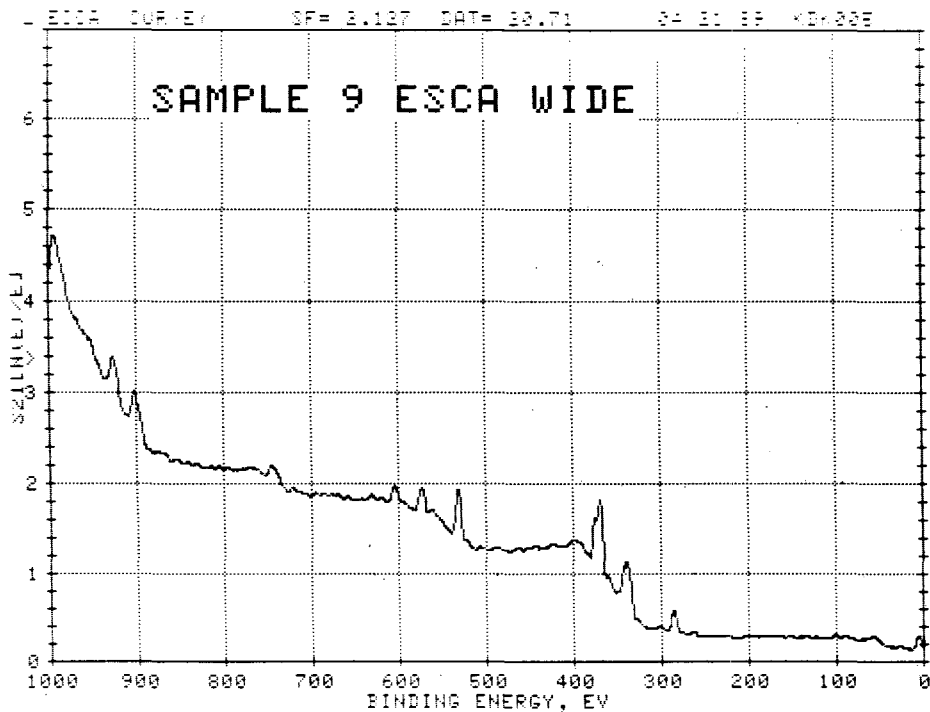


Fig. 17. ESCA survey scan of metal surface of fourth recasting with adding of 50% new alloy

Table 6. Surface composition analysis of porcelain side (CPS)

Composition		Pd	Ag	Sn	In
Specimen					
Control		—	130.2	148.4	59.6
Group A	A1	—	198.2	160.7	65.3
	A2	—	408.9	199.6	90.6
	A3	—	452.3	224.2	98.4
	A4	—	493.5	254.3	95.3
Group B	B1	—	188.7	152.6	66.3
	B2	—	235.7	160.2	70.8
	B3	—	290.1	170.4	78.3
	B4	—	332.9	178.2	82.7

IV. 총괄 및 고안

팔라듐은 강도 및 연성이 백금과 거의 비슷하나, 용점이 낮고, 값이 금보다 저렴하기 때문에 팔라듐합금이 금합금대신 사용되고 있다. 여기에 유동성을 높이기 위해 In, Sn, Zn 등을 첨가하고 있으며, 50% 이상 팔라듐이 있어야 변색과 부식에 저항할 수 있다. 여기에는 은이 첨가됨으로써 연성과 부식에 대한 저항성은 높힐 수 있으나, 강도는 오히려 저해된다.

팔라듐-은합금의 용융법에 대하여, Eugene¹⁷⁾은 gas-air나 고주파 주조기로 주조하는 것보다 gas-oxygen으로 용융시켜 주조하면, gas의 발현이 적어 기포성 금속을 만들지 않아 좋은 결과를 얻는다고 하였으나, ϕ ilo⁴⁴⁾ 등은 오히려 고주파주조기로 주조하는 것이 기포의 수를 줄일 수 있다 하였다. Eugene은 과도한 산화를 막기 위해 환원제인 borax를 사용하는 것은 금속이 오염될 소지가 있기 때문에, 도재용착용 금속에서는 특히 그 사용을 피하지 않으면 안된다고 주장하였다. 저자는 환원제 사용을 피하고, 과도한 산화를 방지하기 위해 고주파 주조기를 이용하여 주조하였다.

일반적으로 비귀금속합금의 반복사용에 대한 선학들의 연구를 보면, Hesby²¹⁾는 크롬-코발

트계 합금은 반복주조의 경우에도 합금의 물리적 성질, 즉 연성, 탄성, 강도 등의 변화는 없었다고 하였다. Kaminski²⁴⁾는 은합금에서 4차례의 반복주조에도 그 주조성은 변화가 없었다고 하였으나, Rasmussen⁴⁷⁾은 금-팔라듐합금을 반복주조한 바, 편평기포가 표면에 생겨 도재와 금속간의 결합실패의 원인이 될 수 있으며, 이는 화학적결합보다는 기계적결합의 실패를 의미하는 것으로 화학적 결합력에는 영향을 미치지 않는다고 보고하였다. 그러나 Rasmussen은 금-은-팔라듐합금을 이용한 경우이기 때문에, 금이 함유되지 않은 합금을 사용한 저자의 연구결과와 비교하는 것은 타당하지 않다. 中村建吾⁵⁷⁾는 금-은-팔라듐합금의 반복주조시 재질저하를 보고하면서 1회 재주조는 허용될 수 있으나, 그 이후의 재주조는 불가하다 하였다. 그의 보고는 물리적성질에 관한 연구였으나, 저자의 실험결과와 같은 성적을 나타내었다. 팔라듐-은합금에서는 새금속과 재사용금속을 혼합하여 반복주조할 경우, Rasmussen⁴⁷⁾은 새금속을 15% 이하로 섞었을 때 비로소 제성질의 변화가 있었다고 하였으며, McLean³⁹⁾이 50%를 주장하였음에 반하여, Moffa³⁶⁾는 25% 정도의 새금속을 섞어도 아무런 문제가 없어 더욱 경제적이라고 하였다. 그러나 이러한 합금들을 반복하여 다시 이용할 경우, McLean의 주장처럼 동량비로 새금속을 섞어 사용하는 경우가 많으므로, 저자는 혼합반복주조의 경우에는 동량비로 새금속을 섞는 방법을 택하였다.

팔라듐-은합금의 금속산화처리방법은 도재와의 결합력증진과 색변화방지 및 가스발생억제의 수단으로 시행되며, Pors-on 4의 제조회사가 추천하는 방법으로는, 10분간 대기처리산화법, 불산처리법, 이중 불산처리법과 같은 3가지 방법이 있다. 이⁶³⁾의 실험에 의하면, 불산으로 처리할 경우, 미량금속의 감소 및 Ag원소의 감소가 보인다고 보고하였다. 불산으로 처리할 경우, Ag의 감소는 도재색조의 변화를 줄일 수 있기 때문에 유용한 방법이기도 하나, 본 실험에서는 되도록 원래의 원소가 유실되지 않은 상태에서 도재와의 화학적 결합력을 측정

하려고 10분간 대기처리산화법으로 하였다. Leone²⁷⁾은 대기처리 산화법에서 도재와의 결합력이 제일 우수하다하였다. 이⁶³⁾는 대기처리 산화법의 경우, Sn이 계면에 나타난다고 하였으나 이것은 저자의 결과와는 다르다. 저자의 경우 금속측 계면에서 Sn은 감소된 양상을 보인 반면, 이⁶³⁾는 오히려 증가됨을 보고하였다. 이의 경우 분석기로 1 μ m 깊이를 횡단된 상태에서 분석한 것으로 분석법의 차이에서 오는 결과라고 사료된다. ESCA의 경우는 시편의 균질성이 요구된다. 금속의 용융시 어느 한부위에 특정원소의 편중이 일어날 수 있으며, 이럴 경우에 분석치가 다르게 측정될 수 있다. 저자는 한 시편당 4곳을 조사하여 그 평균치로 값을 정하였다.

도재와 금속간의 결합력을 측정하는 방법에 대하여, 지금까지 많은 선학들의 연구가 있었다^{2,9,15,16,20,28,31,33,56)}. 그러나 아직까지 어느것이 정확하다고는 말할 수 없다. McLean³³⁾은 conical shear test를, Moffa³⁰⁾와 Anthony²⁾는 doughnut 형태의 시료로 pull and push shear test로 하는 것이 타당하다고 주장하나, 이는 도재와 금속의 경계면에 정확하게 힘을 가하기가 어렵고, 도재내 파절이 일어날 확률이 많다. 이러한 경우, 도재와 금속간의 화학적 결합만을 측정하려는 저자의 실험목적에는 부적당하다. Civjan³³⁾의 방법이나 planar interface shear bond test가 비교적 금속과 도재의 경계면에 정확히 힘을 가할 수 있을 뿐아니라, 균등한 힘이 경계면에 전달되기 때문에 도재내의 파절의 위험을 줄일 수 있다. Baran⁸⁾과 Rasmussen⁴⁷⁾이 채택한 oblique shear test도 합당하다고 사료되나, 저자는 planar interface shear bond test를 약간 변형한 조⁶⁴⁾의 방법을 택하여 Civjan의 원형대신 직사각형모양의 rectangular planar shear bond test로 하였다. 실지로 저자의 실험중 모든 경우에 있어 도재와 금속간의 이중파절 또는 약간의 도재내 파절과 대부분의 이중파절이 있는 혼합파절의 양상을 보였고, 완전한 동종파절 즉 도재내 파절은 단 1례도 없었다(Fig.18).

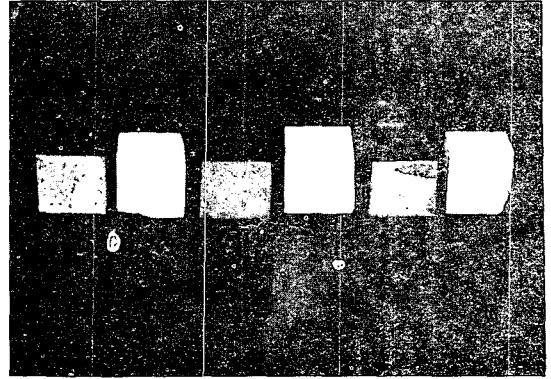


Fig. 18. View of fracture site after shear bond test.

Yamamoto⁵⁵⁾는 도재와 금속간의 결합력은 화학적 결합이 52%를 점하며, 기계적 결합이 22%, 열팽창계수의 차이로 인한 수축력의 결과로 생긴 결합력이 26%를 차지한다고 하였다. 이는 저자가 화학적 결합만으로 결합력의 차이를 설명하는 이유가 된다. 그러나 반복주조시에 발생빈도가 커지는 기포의 영향 및 팔라듐-은합금의 특징인 표면에서의 결결이 반복주조함에 따라 어떤 변화를 일으켜 도재와의 결합력에 영향을 끼치는가에 대하여서는 앞으로 더 연구해야할 과제라 생각된다.

결합력만을 비교해 본 결과, 새금속을 섞지 않고 그 잔여부분만으로 재주조할 경우, 첫번째 재주조한 것은 결합력의 차이를 인정할 수 없었던 바, 새금속을 사용한 후, 그 잔여부분만으로 일회에 한하여 주조하는 것은 화학적 결합에 한하여 문제가 없다하겠다. 그러나 한번 재사용하고 난 후, 계속 재사용하는 것은 삼가 하여야 한다고 사료된다. 다만 동량비로 새금속을 섞어 재사용하는 경우에는 도재와의 화학적 결합력의 차이를 인정할 수 없었던 바, 재사용할 때에는 McLean의 주장과 같이 동량비로 새금속을 섞어쓰면 안전하다고 볼 수 있다. Hong²²⁾은 새금속과 잔여부분을 동량으로 섞어 쓰는 경우라도 표면에서 Ag의 증가가 있기 때문에 반복사용은 의문시된다고 하였으나, 실지로 화학적 결합력에는 차이가 없는 것으로 보아, Ag에 의한 변색을 예방할 수단 있다면 1회에 한하여 재사용이 가능하다고 사료된다.

금속과 도재간의 원소이동에 관한 선학들의 연구는 많다^{4,5,8,11,12,22,30,48,53,59,63,64}). 그러나 저자처럼 ESCA를 이용하여 표면에 대한 성분을 분석한 것은 Anusavice⁶¹)가 크롬-코발트계 합금을 이용하여 결합력을 측정된 후 그 시편을 ESCA로 분석한 것이 있을 뿐이다. 그는 도재가 파절된 부위에서 성분원소를 분석하였기 때문에 금속시편에 부착된 도재도 분석된 결과가 되어 엄밀한 의미에서는 도재와 금속계면에 대한 성분원소 분석이라고는 할 수 없다.

Hong²²⁾은 팔라듐-은합금을 반복 주조한 후, WDX를 이용하여 산화층을 관찰, 보고하였다. 그는 주조를 반복할수록 금속의 산화층에서 Ag, Sn이 점차 증가하고, Pd는 감소된다 하였으나, 이는 저자의 결과와 다르다. Hong의 경우는, 금속만을 산화시킨후의 결과이며, 저자는 도재소성후의 금속표면을 분석하였기 때문이라 사료된다. 실지로 주조를 반복할수록 산화층의 금속측계면에서의 Ag의 구성비율은 감소하였지만, 도재측에서는 상당히 증가된 양상을 보이고 있었다. 도재측의 Ag는 금속에서 이동된 것이라고 볼 수 있으며, 더우기 도재내부 깊숙히 침투한 Ag의 양은 본 실험에서는 측정하지 않았지만, 이것까지 합하여 생각하면 Hong의 결과와 비슷해 진다고 사료된다. 즉 산화후의 팔라듐-은합금의 표면에는 Ag가 증가되고, 이것이 다시 도재소성시에 도재내로 이동된다는 것을 의미한다. Yamamoto⁵⁹⁾와 McLean³³⁾도 Ag의 도재 내로의 이동을 주장하였으며, glass내부로 침투된 Ag에 의해 도재가 변색된다 하였다. 그러나 Payan⁴⁹⁾은 Ag의 도재내 확산은 없다고 보고한 바 있으나, 그의 방법은 미량검출법에 부적당한 micro-probe analysis로 하였기 때문이라고 생각된다.

이⁶³⁾는 5분간 불산처리한 팔라듐-은합금 시편의 금속측계면 1 μ m 깊이에서 Ag의 구성비는 27%라고 보고 하였다. 저자의 결과와 큰 차이를 나타내었다. 불산처리를 시행할 경우 Ag의 감소가 있으며, 금속의 내부보다 표면에 Ag의 집중이 일어나므로 산화처리방법과 분석방법에서 오는 차이로 사료된다. Ringle⁴⁸⁾의

보고에 의하면 Ag₂O의 경우, 187°C 이상에서는 매우 불안정하기 때문에 도재소성시에 타원소와 결합하여 도재내로 이동한다고 하였다.

저자의 실험결과, 금속계면에서 Ag의 양이 Pd보다 증가된 양상을 보였다. 증가원인은 다음과 같이 설명될 수 있다.

첫째, Ag의 atomic radius가 작기 때문에 팔라듐-은합금과 같은 perfect solid solution에서는 고온이 되면 Ag의 mobility가 Pd의 mobility보다 커서 이동을 쉽게 할 수 있고,

둘째, Ag는 Gibb's free energy level이 Pd보다 적기 때문에 표면에서 O₂와 반응이 쉽게 되어 증발하게 된다. 이를 보충하기 위해 내면의 Ag가 표면으로 이동하게 되어 자연히 표면에서의 Ag의 농도는 높아지게 된다.

셋째, 도재소성시 도재와 합금의 수축력의 차이에 의해 계면에서 stress가 발생하고, 이 stress에 의해 stress-induced diffusion이 일어나 Ag가 더 많이 계면으로 이동한다. 삼투압과 같이 금속에서도 stress, 온도등의 차이가 나면 원소가 이동되는 현상을 stress-induced diffusion이라 한다.

금속의 산화처리과정에서 첫째, 둘째의 이유로 Ag가 합금의 표면으로 이동이 많으며, 도재소성과정에서 셋째 이유로 Ag가 계면으로 이동된다고 사료된다. Ag가 계면으로 집중되면 도재와의 결합력이 약화된다는 보고가 있으며³³⁾, Malhotra³²⁾는 은이 포함되지 않은 금속이 은이 포함된 금속보다 도재와의 결합력이 우수하다고 하였다. 그러므로 Ag는 도재와의 결합력을 감소시킨다고 할 수 있으며, 이는 도재내로 확산이 많이되어 화학적 결합의 약화로 설명될 수 있다. 이는 저자의 실험결과와도 일치한다.

Sn의 경우에도 반복주조시 도재측 계면에서 증가되는 양상을 보였으나 금속측에서는 거의 변화가 없었다. 이⁶³⁾의 보고에 의하면 금속의 산화계면에서 1 μ m에서의 Sn의 구성비가 저자의 결과보다 높게 나타났다. 저자의 경우 상대적으로 높은 Ag의 함량비율과 분석법의 차이에서 오는 결과라 사료된다. 도재와 금속간의 결합에 있어 Sn의 역할에 대하여 Von

Radnoth⁵³⁾, Gourley¹⁴⁾, Tuccillo⁵¹⁾, McLean³²⁾등은 도재와의 결합력을 증진시킨다고 하였고, Bullard¹²⁾는 Sn이 결합력을 증진시킨다는 증거가 없다하였다. 조⁶⁴⁾는 Sn에 의한 결합력의 증가는 있으나 다른 원소에 비하면 가장 열등하다하였다. 본 실험에서 Sn이 결합력에 미치는 영향은 알 수 없었으나, 반복주조시에 도재측 시편에서 점차 그 양이 증가된 것은 알 수 있었다. Ceramco사의 Paint-O-Pake의 구성성분은 SiO₂, Al₂O₃, K₂O, Na₂O, TiO₂, ZrO₂, SnO₂이기 때문에 금속측 보다 도재측에서 Sn의 양이 더 많다. 이⁶³⁾는 Sn이 계면에서 많아지는 원인에 대해 도재분말의 조성에 따라 열역학적으로 평형을 이루기 위해 확산된 것이라 하였고, Anusavice⁴⁾, Von Radnoth⁵³⁾등은 오히려 도재측의 Sn이 계면으로 이동된 것이라 하였으나, 반복주조된 도재측 계면에서 Sn이 증가된 양상을 보인 저자의 경우에는 금속측에서 유래된 Sn도 있는 것으로 사료된다. Hong²²⁾은 반복주조할수록 금속의 산화층에서 In의 감소를 보고하였으나 저자의 경우 거의 변화가 없었다. 그러나 전체적으로는 감소된 양상을 보였다. Gourley¹⁹⁾, Tuccillo⁵¹⁾, Bullard⁵³⁾, 조⁶⁴⁾등은 In은 도재와 금속간의 결합력을 증진시킨다고 보고하였다.

In이 도재내로 확산된 것은 확인할 수 있었으나, 결합력에 대한 역할은 알 수 없었다. 이상의 결과로 반복주조후 금속의 산화처리 방법과 도재의 성분에 따른 결합력의 비교와 산화처리과정후와 도재소성후에 계면에서의 원소이동상태를 비교하는 것은 더욱 연구할 과제라 사료된다.

V. 결 론

저자는 팔라듐-은합금의 반복사용이 도재와 금속간 화학적 결합에 미치는 영향을 규명하기 위하여, 반복사용한 팔라듐-은합금의 주조체위에 통법에 의하여 도재를 축성, 용착시키고, 인스트론 만능측정기로 rectangular planar shear bond test 법을 이용하여, 도재와 금속간의 결합강도를 측정하고, 도재와 금

속간 계면에서의 원소분포 및 이동상황을 ESCA로 분석한 바, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 팔라듐-은합금은 주조가 반복될수록 도재와의 결합강도는 점차 감소되었으나, 1차 재주조의 경우 도재와의 결합력 변화는 인정되지 않았다(P<0.05).
2. 새금속과 재사용금속을 동량 혼합하여 사용할 경우, 금속과 도재와의 화학적결합력의 변화는 거의 없었다(P<0.05).
3. Ag, Sn, In은 도재측 계면에서 관찰되었으며, Pd는 관찰되지 아니하였다.
4. 팔라듐-은합금은 반복주조할수록, Ag, In의 계면으로의 이동량은 많아졌고, 특히Ag, In의 이동량이 제일 많았다.

REFERENCES

1. AL-Jassim G.A., Sorensen, S.E., Carter, J.M., Agarwal, D.P.: Oxidation effects on the metal-porcelain bond of Pd-Ag and base metal alloys. J. Dent. Res. IADR. p. 284, abt. #952, 1982.
2. Anthony, D.H., Burnett, A.P., Smith, D.L., Brooks, M.S.: Shear test for measuring bonding in cast gold alloy-porcelain composites. J. Dent. Res. vol. 49, No. 1, p. 27, 1970.
3. Anusavice, K.J., Horner, J. and Fairhurst, C.W.: Interdiffusion behavior in porcelain fused to metal couples. J. Dent. Res. IADR. abstract. No. 56, #457, 1975.
4. Anusavice, K.J., Horner, J.A., Fairhurst, C.W.: Adherence controlling elements in ceramic-metal system. I. Precious alloys. J. Dent. Res., No. 56, p. 1045, 1977.
5. Anusavice, K.J., Ringle, R.D., Fairhurst, C.W.: Identification of fracture zone in

- porcelain-veneered-to-metal bond test specimens by ESCA analysis. *J.P.D.* vol. 42, No. 4, p. 417, 1979.
6. Anusavice, K.J., Dehoff, P.H., Fairhurst, C.W.: Comparative evaluation of ceramic-metal bond tests using finite element stress analysis. *J. Dent. Res.* vol. 59, No. 3, p. 608, 1980.
 7. Baran, G.R.: Phase changes in base metal alloys along metal-porcelain interfaces. *J. Dent. Res.* vol. 58, No. 11, p. 2095, 1979.
 8. Baran, G.R.: Auger chemical analysis of oxides on Ni-Cr alloys. *J. Dent. Res.* No. 63, p. 76, 1984.
 9. Bowers, J.E., Vermilyea, S.G., Griswold, W.H.: Effect of metal conditioners on porcelain-alloy bond strength. *J.P.D.* Vol. 54, No. 2, p. 201, 1985.
 10. Brewer, J.D., Akers, C.K., Garlapo, D.A., Sorensen, S.E.: Spectrometric analysis of the influence of metal substrates on the color of metal-ceramic restorations. *J. Dent. Res.* Vol. 64, No. 1, p. 74, 1985.
 11. Bruggers, K., Corcoran, C., Jeansonne, E.E., Sarkar, N.K.: Role of Manganese in alloy-porcelain bonding. *J.P.D.* Vol. 55, No. 4, p. 453, 1986.
 12. Bullard J.T., Dill, R.E., Marker, V.A., Payne, E.V.: Effects of sputtered metal oxide films on the ceramic-to-metal bond. *J.P.D.* Vol. 54, No. 6, p. 776, 1985.
 13. Craig, R.G., Peyton, F.A.: Restorative dental materials. 5th. ed. St. Louis; The CV Mosby Co., p. 318, 1975.
 14. Cruickshanks-Boyd D.W.: Alternatives to gold. 2. porcelain bonding alloys. *Dental Update.* March. p. 111, 1981.
 15. DeHoff, P.D., Anusavice, K.J., Hathcock, P.W.: An evaluation of the four-point flexural test for metal-ceramic bond strength. *J. Dent. Res.* Vol. 61, No. 9, p. 1066, 1982.
 16. Dent, R.J., Preston, J.D., Moffa, J.P., Caputo, A.: Effect of oxidation on ceramic-metal bond strength. *J.P.D.* Vol. 47, No. 1, p. 59, 1982.
 17. Eugene, F.H., Simon, Civjan: Status report on palladium-silver-based crown and bridge alloys. *JADA*, Vol. 89, p. 383, 1974.
 18. Garbassi, F., Parravano, G.: Surface composition and oxygen chemisorption on Ag-Pd alloys. *Surface science*, No. 71, p. 42, 1978.
 19. Gourley, J.M.: Current status of semi-precious and conventional gold alloys in restorative dentistry, *J. Canad. Dent. Assn.* No. 8, p. 453, 1975.
 20. Herø, H., Jørgensen, R., Sørbrøden, E., Suoninen, E.: Precipitations in a dental Ag-Pd-Cu-Au alloy. *J. Dent. Res.* Vol. 61, No. 5, p. 673, 1982.
 21. Hesby, D.A., Kobes, P., Garver, D.G., Pellen, G.B.: Physical properties of a repeatedly used nonprecious metal alloy. *J.P.D.* No. 44, p. 291, 1980.
 22. Hong, J.M., Razzoog, M.E. Lang, B.R.: The effect of recasting on the oxidation layer of a palladium-silver porcelain alloy. *J.P.D.* Vol. 59, No. 4, p. 420, 1988.
 23. Huget, E.F., Dvivedi, N., Cosner, H.E.: Characterization of gold-palladium-silver and palladium-silver for ceramic-metal restorations. *J.P.D.* Vol. 36, No. 1, p. 58, 1976.
 24. Kaminski, R.A., Anusavice, K.J., Okabe, T., Morse, P.K., Casteel, P.E.: Castability of silver-based fixed partial denture alloys. *J.P.D.* Vol. 53, No. 3, p. 329, 1985.
 25. Lautenschlager, E.F., Greener, E.H., Elington, W.E.: Microprobe analyses of gold porcelain bonding. *J. Dent. Res.* No. 48,

- p. 1206, 1969.
26. Lavine, M.H., Custer, F.: Variables affecting the strength of bond between porcelain and gold. *J. Dent. Res.* Vol. 45, No. 1, p. 32, 1966.
 27. Leone, E.F., Fairhurst, C.W.: Bond strength and mechanical properties of dental porcelain enamels. *J.P.D.* Vol. 18, No. 2, p. 155, 1967.
 28. Lubovich, R.P., Goodkind, R.J.: Bond strength studies of precious, semiprecious, and nonprecious ceramic metal alloys with two porcelains. *J.P.D.* Vol. 37, No. 3, p. 288, 1977.
 29. Lugassy, A.A. and Kumamoto, Y.: Surface properties of porcelain fused to metal alloy. *J. Dent. Res.* No. 56, IADR. Abst. #458, 1975.
 30. Mackert, J.R., Ringle, R.D., Byrd, H.L. Fairhurst, C.W.: High temperature behavior of a Pd-Ag alloy for porcelain. *J. Dent. Res.* IADR. Abst. #954, p. 284, 1982.
 31. Malhotra, M.L., Lawrence, B. Maickel, L.B.: Shear bond strength in porcelain-metal restorations. *J.P.D.* Vol. 43, No. 4, p. 397, 1980.
 32. Malhotra, M.L., Maickel, L.B.: Shear bond strength of porcelain-fused-to-alloys of varying noble metal contents. *J.P.D.* Vol. 44, No. 4, p. 405, 1980.
 33. McLean, J.W.: The science and art of dental ceramics. Vol. 1, Chicago: Quintessence Publishing Co., p. 85, 1979.
 34. McLean, J.W.: Dental ceramics proceedings of the first international symposium on ceramics. Quintessence Publishing Co., Inc. p. 77-440, 1983.
 35. Miyagawa, Y.: Radiographic diffraction at the interface of metalceramics; surface oxides of 88% Au alloys containing Fe, In, Sn for porcelain fusing. *Shika Rikogaku Zassh.* 19(45); p. 15, 1978.
 36. Moffa, J.P., Lugassy, A.A., Guckers, A.D. Gettleman L.: An evaluation of nonprecious alloys for use with porcelain veneers. Part I. physical properties. *J.P.D.* Vol. 30, No. 4, p. 424, 1973.
 37. Nelson, D.R., Palik, J.F., Morris, H.F., Comella, M.G.: Recasting a nickel-chromium alloy. *J.P.D.* No. 55, p. 122, 1986.
 38. Niemi, L., Herø, H.: The structure of a commercial dental Ag-Pd-Cu-Au casting alloy. *J. Dent. Res.* Vol. 63, No. 2, p. 149, 1984.
 39. Nitkin, D.A., Asgar, K.: Evaluation of alternative alloys to type III gold for use in fixed prosthodontics. *JADA.* Vol. 93, Sep. p. 622, 1976.
 40. O'Brien, W.J., Kring, J.E., Ryge, G.: Heat treatment of alloys to be used for the fused porcelain technique. *J.P.D.* Vol. 14, No. 5, p. 955, 1964.
 41. O'Brien, W.J., Ryge, G.: Contact angles of drops of enamels on metals. *J.P.D.* Vol. 15, No. 6, p. 1094, 1965.
 42. O'Brien, W.J. and Ryge, G.: An outline of dental materials and their selection. W.B. Saunders Co. Chap. 19, p. 239, 1978.
 43. Ohno, H., Miyakawa, O., Watanabe, K.: Shiokawa, N.: The structure of oxide formed by high-temperature oxidation of commercial gold alloys for porcelain-metal bonding. *J. Dent. Res.* Vol. 61, No. 11, p. 1255, 1982.
 44. øilo, G., Holland, R.I., Johansen, O.A.: Porosities in a dental silver-palladium casting alloy. *Acta. Odontol. Scand.* Vol. 43, p. 9, 1985.
 45. Payan, J. Moya. G.E., Meyer, J.M. Moya, F.: Changes in physical and chemical pro-

- erties of a dental palladium-silver alloy during metal-porcelain bonding. *J. Oral Rehab.* Vol. 13, p. 329, 1986.
46. Phillips, R.W.: Skinner's science of dental materials. 7th ed.: Philadelphia, W.B. Saunders. Co., p. 397, 1987.
 47. Rasmussen, S.T., Doukoudakis, A.A.: The effect of using recast metal on the bond between porcelain and a gold-palladium alloy. *J.P.D.* Vol. 55, No. 4, p. 447, 1986.
 48. Ringle, R.D., Mackert, J.R., Fairhurst, C.W.: Oxidation characteristics of a Pd-Ag-Sn dental alloy. *J. Dent. Res.* Vol. 60 (spe. issue) p. 517, abst. #832, 1981.
 49. Shiozawa, Y., Nakashima, M., Watanabe, T., Shimizu, K., Hasegawa, J.: Observation of Pd-Ag type alloy for porcelain fused to metal as function of heating time. *Aichi-Gakuin J. Dent. Sci.* 17, No. 2, p. 72, 1979.
 50. Tuccillo, J.J. Nielsen, J.P.: Shear stress measurements at a dental porcelain-gold bond interface. *J. Dent. Res.* Vol. 51, No. 2, p. 626, 1972.
 51. Tuccillo, J.J.: Composition and functional characteristics of precious metal alloys for dental restorations In: Valega TM, ed. *Alternatives to gold alloys in dentistry.* Bethesda Md; U.S. Dep. of Health, Education and Welfare, Publication No. (NIH) 77-1227, p. 40-67, 1977.
 52. Vaidyanathan, T.K., Prasad, A.: In vitro corrosion and tarnish analysis of the Ag-Pd binary system. *J. Dent. Res.* Vol. 60, No. 3, p. 707, 1981.
 53. Von Radnoth, M.S., Lautenschlager E.F.: Metal surface changes during porcelain firing. *J. Dent. Res.* No. 48, p. 321, 1969.
 54. Yamada, H.N.: *Dental Porcelain: the state of the art-1977.* University of Southern California, School of Dentistry, LA. Ca, p. 105, 1977.
 55. Yamamoto M.: *Metal-Ceramics: Principle and methods of Makoto-Yamamoto: Quintessence Publishing Co.* Ch. 1, 4. p. 110, p. 483, 1985.
 56. 熊崎護, 善入邦男, 藤井弁次: 金銀 베라즈우合金의くり返し鑄造: 日本齒科醫師會雜誌, vol. 34, no. 9, p. 906 昭和 56.
 57. 中村健吾: 再融解鑄造による 20% 金銀 베라즈우合金의 材質低下: DE no. 45, p. 22, 1978.
 58. 강성현: 도재전장관용 비귀금속합금과 도재의 융착결합에 관한 연구. 대한치과보철학회지 Vol 18. No.1, p49, 1980.
 59. 김광남, 조성암: 도재열처리 과정에서 나타나는 도재용 귀금속 합금표면의 성분 원소 변화에 관한 연구. 대한치과보철학회지 Vol.24 No.1, p.27, 1986.
 60. 김광남, 조성암: 비귀금속 산화물이 치과용 합금과 도재의 화학적 결합에 미치는 영향. 대한치과보철학회지 Vol 25, No. 1, p.317, 1987.
 61. 김경선: 도재와 도재소부용 Ni-Cr계 합금간의 결합력에 관한 실험적 연구. 대한치과보철학회지 Vol.19, No.1, p.61, 1981.
 62. 윤일중: 치과도재용 합금의 도재간의 결합력에 관한 연구. 대한치과보철학회지 Vol.17, No.1, p.29, 1981.
 63. 이근우, 이호용: 도재용착시 도재-금속 계면에서의 원소이동에 관한 실험적 연구. 대한치과보철학회지 Vol.25, No.1, p. 95, 1987.
 64. 조성암: 금속박막이 치과용 합금과 도재의 화학적 결합에 미치는 영향. 서울치대논문집 11권 1호, p.203, 1987.