

## 도재소부용 금합금에서 인듐, 주석 첨가가 금속-도재계면 특성에 미치는 영향

대구보건대학 치기공과

남상용, 곽동주, 정석민

=Abstract=

### Effects of Indium and Tin on Interfacial Property of Porcelain Fused to Low Gold Alloys

**Sang-Yong Nam, Dong-Ju Kwak, Suk-Min Chung**

*Dept. of Dental Laboratory Technology, Taegu Health College*

This study was performed to observe the micro-structure change of surface, behavior of oxide change of element, the component transformation of the alloy and the bonding strength between the porcelain interface in order to investigate effects of indium, tin on interfacial properties of porcelain fused to low gold alloy. Hardness of castings was measured with a micro-Vicker's hardness tester.

The compositional change of the surface of heat-treated specimen was analyzed with an EDS and an EPMA.

The interfacial shear bonding strength between alloy specimen and fused porcelain was measured with a mechanical testing system(MTS 858.20).

---

교신저자 : 곽동주(전화 : 053-320-1327) E-mail : djkwak@mail.taegu-hc.ac.kr

The results were as follows :

- 1) The hardness value of alloy increased as increasing amount of indium addition.
- 2) The formation of oxidation increased as increasing indium and tin contents after heat treatment.
- 3) Diffusion of indium and tin elements increased as increasing indium and tin contents in metal-porcelain surface after porcelain fused to metal firing.
- 4) The most interfacial shear bonding strength was increased as increasing a composition of adding elements, and a heat-treatment time, and an oxygen partial pressure.

From the results of this study it was found that the addition of alloying elements such as indium and tin increase hardness of as-cast alloy, produce surface oxide layer of adding elements by heat-treatment which may improve interfacial bonding strength between alloy and porcelain.

**Key Words** : hardness value, surface oxider layer, bonding strength, heat-treatment.

## 1. 서 론

금속소부도재관(Porcelain Fused to Metal crown : PFM)은 1950년대 초 도재를 금합금에 용착하는 방법이 개발되면서 새로운 도재용 합금의 개발과 함께 도재와 합금과의 용착 특성을 개선하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다(Miyagawa, 1978; Bertolotti와 Fukui, 1982; McLean, 1983; Yamamoto, 1985; Bruggers 등, 1986).

도재소부용 합금에는 귀금속인 금합금과 비귀금속인 니켈-크롬계 합금, 크롬-코발트계 합금, 팔라듐계 합금 등이 있으나 금합금이 생체 적합성이 좋고, 부식 및 변색 저항성이 높고, 구조 정밀성이 우수하므로 현재 널리 사용되고 있다.

금속소부도재관의 제작에 사용되는 합금의 가장 중요한 요소는 도재와의 용착정도인 결합강도인데 임상에서 도재와 금속간의 파절이 일어나는 문제점이 있으므로 도재와 금속간의 결합력을 증대시키는 연구가 있어왔다.

금합금과 도재와의 결합에 관하여 1962년 Shell 등이 순귀금속합금(all-noble alloy)보다는 약간의 비귀금속 원소가 첨가된 금합금이 표면에 금속산화물을 형성하여 도재와 화학적인 결합을 증가시켜 결합강도가 높아짐을 보고한 이래, 많은 연구자들이 금속표면 산화물과 금속과 도재 계면의 결합에 관한 연구가 이루어져 왔다(Shell과 Nielsen, 1962).

Radnoth등(1969)에 의하면 금합금의 표면에 형성된 주석산화물(SnO<sub>2</sub>)이 도재와 금속의 결합력을 증가시킴을 발표하였으며 Ni함유 합금에서는 NiO가 결합력증가에 기여한다고 발표하였다. Stewart 등(1978)은 열처리를 실시할 경우 금속표면에 In과 Sn의 산화물이 형성되어 금합금과 도재의 결합력을 향상시키기 때문에 금속표면에 In 또는 Sn의 산화피막 형성이 필요하다고 하였다. 1983년 Ohno (1982, 1983, 1985)등은 금합금에 미량의 In, Sn, Fe 성분이 열처리시 선택적으로 산화물을 형성하여 화학적 결합에 기여한다고 하였다. Sarkar등(1985)

남상용, 박동주, 정석민 : 도재소부용 금합금에서 인듐, 주석 첨가가 금속-도재계면 특성에 미치는 영향

은 In과 Ga산화물이 금속-도재 결합에 화학적으로 기여함을, Bullard(1985)는 산화물의 결합강도는  $Al_2O_3 > In_2O_3 > SnO_2$  순으로 결합강도가 우수하다고 하였다.

금속산화물의 금속-도재간의 결합력에 대한 보고가 연구자마다 다소 상이한 부분이 있으나 귀금속합금에서는 In, Sn, Ga, Fe, Cu 등 산화물이 도재와의 화학적 결합에 영향을 미치며 도재-금속간의 결합력을 증가시킨다고 알려져 있으며 이에 열처리시 산화막의 형성 및 금속-도재 계면의 성분 원소이동 등의 화학적 결합에 관한 보고가 많았다. 그러나, 대부분의 연구는 상업용 합금을 주로 사용하였기 때문에 첨가원소에 따른 기계적 성질의 변화 및 화학적 성질이 변화에 대한 연구결과가 미흡하다.

따라서 본 연구에서는 아직 연구보고가 되지 않은 도재소부용 금-팔라듐-은합금에서 In, Sn, Cu를 첨가하여 조성을 변화할 경우 금속과 도재간의 계면에 나타나는 화학적 변화와 기계적 특성변화에 미치는 영향을 연구하고자 하였다. 또한 열처리 후 합금표면의 미세구조가 변화되는 형태 및 산화물의 조성변화 및 결정구조들의 변화를 관찰하고 산화피막 열처리 조건변화에 따른 금속-도재 간의 결합강도 변화에 대하여 연구를 실시하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 시편준비

본 연구에 사용된 시편은 금을 주성분으로 하여 팔라듐과 은을 첨가한 도재소부용 금합금으로 표면산화물을 형성을 위하여 인듐, 주석을 첨가하여 주조하고 열처리를 실시하여 시편을 준비하였다.

준비된 시편을 가공하여 경도시험용 시편, 산화피막용 시편, 전단결합강도측정용 시편들을 준비하였다.

### 1) 재료

본 연구에 사용된 도재소부용 금합금의 재료는 시중에서 구입이 가능한 시약급 금, 팔라듐, 은, 인듐, 주석등을 사용하였다. 합금의 구성은 금함량을 50wt%로 고정하고 인듐을 3wt%, 6wt%, 9wt%, 첨가하거나 주석을 3wt%, 6wt%, 9wt%. 첨가하한 후 나머지 구성원소인 팔라듐과 은의 조성비가 2:1이 되도록 구성하였다. 시편들의 조성에 관한 요약은 표 1과 같다. 합금에 소부할 도재는 시중에서 구입이 가능한 VITA VMK 68®(VITA Co, Germany)을 사용하였다.

Table 1. Specimen group and chemical composition of specimens.

| Composition Specimen Group | Weight Percent(wt%) |      |      |    |    |    | Remarks |
|----------------------------|---------------------|------|------|----|----|----|---------|
|                            | Au                  | Pd   | Ag   | In | Sn | Cu |         |
| Control                    | 50                  | 33.3 | 16.7 | -  | -  | -  |         |
| In -3                      | 50                  | 31.3 | 15.7 | 3  | -  | -  |         |
| In -6                      | 50                  | 29.4 | 14.7 | 6  | -  | -  |         |
| In -9                      | 50                  | 27.3 | 13.7 | 9  | -  | -  |         |
| Sn -3                      | 50                  | 31.3 | 15.7 | -  | 3  | -  |         |
| Sn -6                      | 50                  | 29.4 | 14.7 | -  | 6  | -  |         |
| Sn -9                      | 50                  | 27.3 | 13.7 | -  | 9  | -  |         |

### 2) 시편 제작

도재소부용 금합금 시편의 제작은 표 1에 나타난 합금구성 원소들을 혼합하여 진공고주파유도로

에서 아르곤가스 분위기로 용해하고 In과 Sn 같이 용해온도가 낮은 원소를 첨가할 경우에는 손실을 최소화하기 위하여 은박(silver foil)으로 감싸서 용해하였다. 주형은 Inlay wax<sup>®</sup>를 사용하여  $\phi 5 \times l$  50mm의 원통형 납원형을 제작하고 인산염계 매몰재인 Hi-Temp<sup>®</sup>(Whip Mix Corp., USA)를 사용하여 매몰하고 소환하여 준비하였다.

주조는 진공압력주조기(Bego Co., Germany)를 사용하여 총 10개의 원통형 시편을 주조하였다. 주조된 시편들 표면의 불순물은 연마지를 사용하여 제거하였으며 산세척 및 초음파 세척을 실시하였다. 원통형 시편은 다이아몬드 휠 절단기(Isomet 2000, Buehler<sup>®</sup>, USA)를 사용하여 2mm 두께로 절단하여 디스크형태의 시편을 준비하였다.

### 3) 산화 열처리

시편의 표면에 산화피막을 형성하기 위한 산화 열처리는 치과용 도재로(Mark III<sup>®</sup>, Ney Co., USA)를 사용하여, 600°C부터 분당 40°C 상승 속도로 1000°C 까지 상승시킨 후 다음에 열거하는 5가지 조건으로 열처리를 실시하였다.

A군은 열처리를 실시하지 않은 대조군 시편을 준비하였다.

B군은 1000°C 28" 진공상태에서 5분간 열처리를 실시하였다.

C군은 1000°C 28" 진공상태에서 10분간 열처리를 실시하였다.

D군은 1000°C 28" 진공상태에서 15분간 열처리를 실시하였다.

E군은 1000°C 대기상태에서 10분간 열처리를 실시하였다.

## 2. 시험분석

### 1) 경도측정

도재용 금-팔라듐-은합금에 In, Sn의 원소를 첨가할 경우 나타나는 기계적 특성변화를 고찰하기 위하여 마이크로비커스경도기(MVK-HI, Mitutoyo Co., Japan)를 사용하여 500g의 하중으로 15초간 유지하여 압흔 평균길이인 경도값을 측정하였다. 측정횟수는 시편 종류별로 임의의 3개의 시편에 대하여 총 10회를 측정한 후 최대 및 최소값을 제외한 평균값을 시편의 경도값으로 정하였다.

### 2) 합금표면의 산화피막 관찰

도재용 금-팔라듐-은합금에서 In, Sn의 원소를 첨가할 경우 열처리 조건에 따른 산화피막의 형성을 변화를 측정하기 위하여 열처리된 시편의 표면을 광학현미경(VERSAMET-II, Union Co., Japan)과 주사전자현미경(JXA-8600, JEOL Co., Japan)을 이용하여 표면에 생성된 산화물의 형태변화를 관찰하였다.

### 3) 금속-도재 계면의 조성변화 분석

금합금 시편 상부에 놓인 도재가 소성되는 동안 금속-도재 계면으로 원소의 이동현상과 계면의 화학적 조성변화를 관찰하기 위하여 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 및 EPMA를 사용하여 분석하였다. EDS측정용 시편은 1000°C 에서 10분간 vacuum상태에서 열처리된 시편에 opaque도재 0.2mm 두께, dentin도재 1.2mm 두께로 축성하여 소성한 후 도재와 금속의 계면을 관찰할 수 있도록 원판형 시편의 서로 반대쪽 가장자리에서 1mm 정도 평행하게 절단 연마하여 SEM(JXA-600, JEOL

남상용, 광동주, 정석민 : 도재소부용 금합금에서 인듐, 주석 첨가가 금속-도재계면 특성에 미치는 영향

Co., Japan)과 EDS를 사용하여 금속, 금속-도재의 계면, 도재부분의 성분원소를 반정량적으로 분석하였다.

#### 4) 금속-도재간 전단결합강도 시험

금합금에 첨가원소의 양의 변화와 열처리 조건의 변화에 따라서 나타나는 금속-도재계면의 결합력을 측정하기 위하여 열처리된 시편에 opaque도재를 0.2mm두께로, dentin도재를 4mm 두께로 축성하여 Vita사의 통법을 따라서 소성하여 planar test용 시편을 제작하였다. 제작된 시편은 시편고정장치와 MTS(Material Testing System, Bionix 858.20)를 사용하여 측정된 최대파단강도를 전단결합강도로 측정하였다. 본 실험에서는 25kN까지 측정가능한 load cell을 사용하였고, stroke rate는 0.6mm/min로 고정하여 실험을 실시하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 경도측정

##### 1) In 첨가의 영향

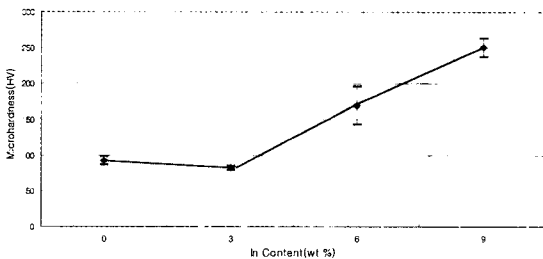


Figure 1. Hardness of as-cast Au-Pd-Ag-In alloys.

경도측정결과 In성분이 3wt% 첨가된 In-3의 경도값은 대조군보다 낮았지만, In성분이 6wt% 첨

가된 In-6시편의 경도값은 Hv170, In성분이 9wt% 첨가된 In-9시편의 경도값은 Hv250을 나타내었다(그림 1). 경도값이 증가하게 되는 이유는 In 첨가에 따라서 초기에는 전율 고용체를 형성하기 때문에 경도가 조금 변화되나 6wt% 이상에서는 포정반응이 나타나게되어  $\alpha$ 와  $\zeta$ 의 포석조직에 의하여 경도측정치가 상승된 것으로 판단된다. 이상의 결과는 Ag-Pd합금에서 In 첨가량을 0.5-5wt% 범위에서 변화시키면서 경도와 인장강도를 측정한 결과 인듐 첨가량이 증가할수록, 시효온도가 높을수록, 시효시간이 길수록 경도값이 증가한다고 보고된 내용과 상응하게 나타났다(김명호, 1995).

##### 2) Sn 첨가의 영향

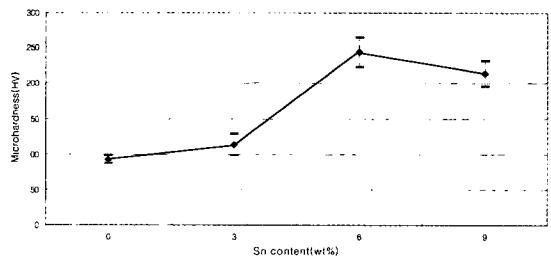


Figure 2. Hardness of as-cast Au-Pd-Ag-Sn alloys.

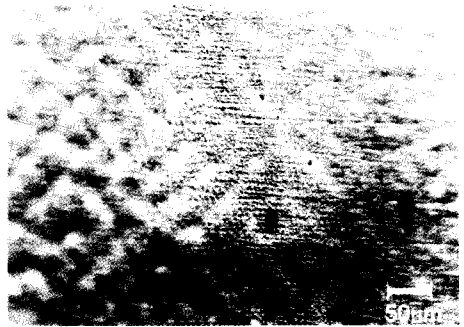
3wt% Sn이 첨가된 시편의 경도값은 Hv114로 대조군의 경도값 Hv93에 비해 약간 증가하였으며, 6wt% Sn이 첨가된 시편의 경도값은 Hv244로 경도값이 높게 나타났다. 그러나 9wt% Sn이 첨가된 시편에서는 오히려 경도값이 약간 감소함을 보였다(그림 2). Sn이 6wt%첨가시 경도치가 높아진 것은 An-Sn 상태도에서 보면 공석조직이 생성되어 증가한 것으로 사료된다. Sn이 9wt% 첨가된 경우에는 Sn과 화학적 화합물을 형성하여 더 이상의 경도가 증가되지 않은 것으로 사료된다. Ag합

금에 Sn을 첨가시 합금기지 내의  $\alpha$ 상과  $\beta$ 상이 공석되어 강화되며 Ag-Pd합금에 Sn을 첨가하여 시효처리시 역편석상이 석출되어 강화된다는 다수의 연구자들(Mclean, 1983; Abbott등, 1985; van Noor등, 1987)의 연구와 동일한 결과를 나타낸다.

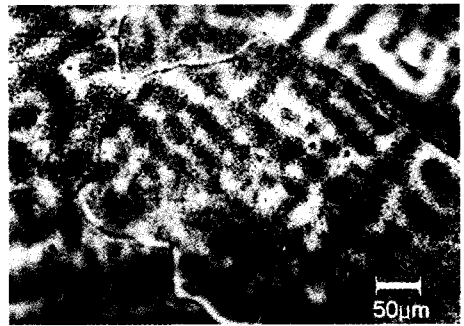
## 2. 합금표면의 산화피막 관찰

### 1) In 첨가의 영향

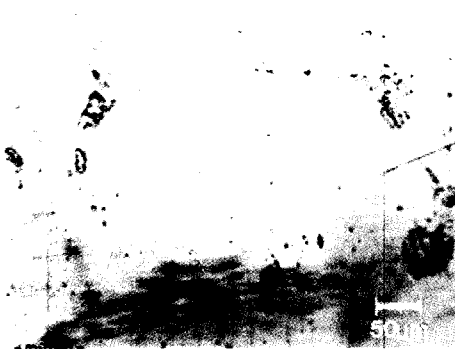
그림 3은 대조군 합금에 In을 3wt% 첨가한 In-3군의 표면조직관찰 사진이다. A와 B, C, D, E와 표면형태를 비교하면 A는 열처리를 하지 않은 군으로 표면의 형태는 차이가 없으며 B, C, D, E의 경우는 In을 첨가한 시편들의 표면조직 구조가 많이 거칠게 변했으며 열처리시간이 증가할수록 산화피막이 많이 형성되었다. 그림 C의 경우 Lamella형태의 석출물이 검게 부식되어 산화물이 형성되어 있음을 알 수 있다.



(B)



(C)

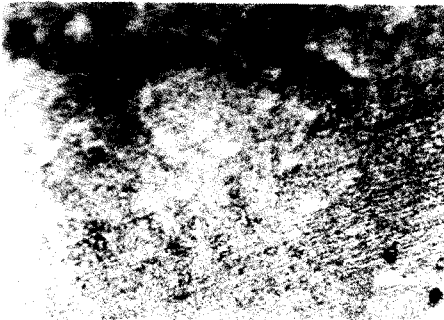


(A)

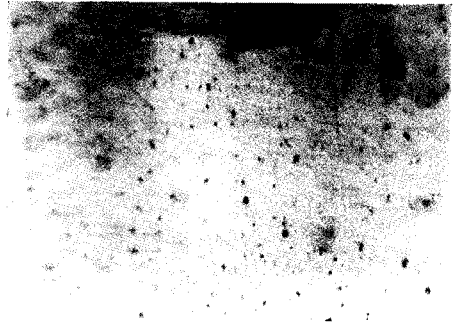


(D)

남상용, 광동주, 정석민 : 도재소부용 금합금에서 인듐, 주석 첨가가 금속-도재계면 특성에 미치는 영향



(E)

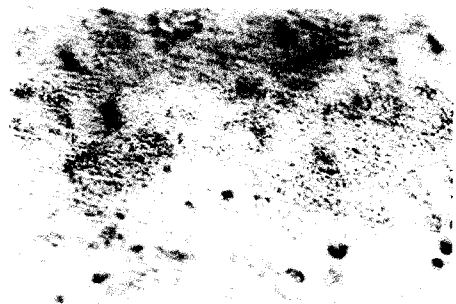


(A)

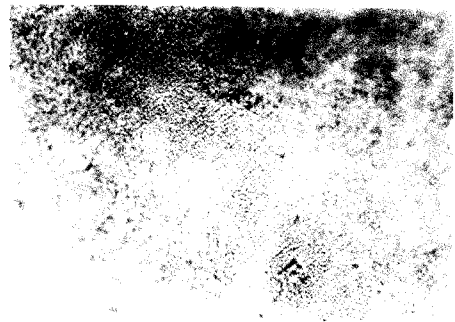
Figure 3. Optical micrographs on surface picture of Au-Pd-Ag-In(In-3) alloy specimens.(200×)  
 (A:No heat-treatment;  
 B, C, D, E:Heat-treated at 1000℃  
 B:5min in vacuum, C:10min in vacuum,  
 D:15min in vacuum, E:10min in air)

## 2) Sn 첨가의 영향

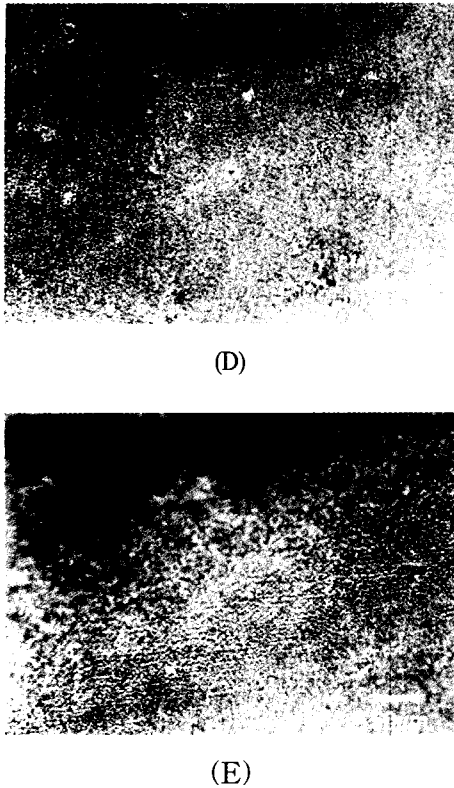
그림 4는 대조군 합금에 Sn을 3wt% 첨가한 Sn-3군의 조직관찰 사진이다. A와 B, C, D, E를 비교하면 열처리하지 않은 A는 In의 경우와 마찬가지로 표면의 형태가 차이가 없으며 B, C, D, E의 경우는 표면에 작은 입자들이 많이 생성되어 조직구조가 많이 거칠게 변했으며 열처리시간 증가에 따른 산화피막 형성정도의 차이는 관찰할 수 없었다.



(B)



(C)



**Figure 4.** Optical micrographs on surface picture of Au-Pd-Ag-Sn(Sn-3) alloy specimens.(200×)  
 (A:No heat-treatment;  
 B, C, D, E:Heat-treated at 1000℃  
 B:5min in vacuum, C:10min in vacuum,  
 D:15min in vacuum, E:10min in air)

### 3. 금속-도재 계면의 화학조성 변화 및 산화물 분석

#### 1) In 첨가의 영향

도재용착시 금속표면의 산화물이 도재쪽으로 확산 거동하여 화학적 결합을 이룬다는 많은 보고가 있어왔다. 본 실험에서도 In성분이 내부에서 계면으로 확산 거동하였으며 도재소성중 열처리에서 의 한 원소의 이동이 일어남을 알 수 있었다.

표 2와 표 3은 금속에 도재를 용착한 후 금속과 금속-도재의 계면을 EDS로 반정량적으로 분석한 결과이다.

도재 소성시 금속내부에서는 In조성의 증감이 없었으나 금속-도재의 계면에서는 In의 증가가 나타났다. In-3에서는 금속내부와 금속-도재 계면에서의 각 성분의 증감차이가 미약하지만, In-6에서는 In성분이 금속내부의 5.74wt%에 비해 금속-도재의 계면에 28.50wt%로 증가하였으며 In-9에서는 In성분이 금속내부의 8.73wt%에 비해 금속-도재의 계면에 41.62wt%로 급격히 증가하였다. 이는 표면의 In이 공기중의 산소와 반응하여 산화물이 형성되면 부피가 늘어나게 되며 matrix원소들은 서로 응집하려는 확산거동에 의하여 In의 농도가 상대적으로 증가한 것으로 판단된다

**Table 2.** The EDS result of the matrix part of the Au-Pd-Ag-In alloy specimen.

(unit:wt%)

| Composition Specimen | Au    | Pd    | Ag    | In   |
|----------------------|-------|-------|-------|------|
| In-0                 | 51.82 | 35.80 | 12.38 |      |
| In-3                 | 49.89 | 32.44 | 14.86 | 2.81 |
| In-6                 | 51.28 | 28.48 | 14.50 | 5.74 |
| In-9                 | 50.25 | 27.97 | 13.05 | 8.73 |

**Table 3.** The EDS result of the oxide layer of the Au-Pd-Ag-In alloy specimen.

(unit:wt%)

| Composition Specimen | Au    | Pd    | Ag    | In    | O    |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|------|
| In-0                 | 52.36 | 33.65 | 13.99 |       |      |
| In-3                 | 50.71 | 32.13 | 14.58 | 2.58  |      |
| In-6                 | 39.49 | 18.00 | 11.89 | 28.50 | 2.10 |
| In-9                 | 33.77 | 13.04 | 9.28  | 41.61 | 2.28 |



남상용, 락동주, 정석민 : 도재소부용 금합금에서 인듐, 주석 첨가가 금속-도재계면 특성에 미치는 영향

## 2) Sn 첨가의 영향

금속에 도재를 용착한 후 금속과 금속-도재의 계면을 EDS로 정성, 반정량분석한 결과가 표 4와 표 5에 나타내었으며 금속-도재 계면으로 Sn성분이 확산 거동되었음이 확인되었다.

도재소성중에 합금내부의 Sn의 함량변화는 시료 합금의 조성비와 유사하였으나 금속-도재의 계면에서는 Sn이 증가하였다. 표 4와 표 5에서 보듯이 Sn-3에서는 금속내부의 Sn성분이 관찰되지 않았으나 금속-도재 계면에서는 Sn성분이 16.46wt% 증가하였음이 나타났고, Sn-6에서는 금속내부의 5.44wt%에 비해 금속-도재의 계면에 27.79wt%의 Sn성분이 급격히 증가하였으며 Sn-9에서는 금속내부의 7.97wt%에 비해 금속-도재의 계면에 15.95wt%의 Sn성분이 증가하였다.

Sn의 함량증가에 따른 금속-도재 계면의 화학조성 변화를 보면 Sn-3, Sn-6, Sn-9 중에서 도재 소성시 금속-도재 계면에 Sn성분이 가장 많이 증가한 것은 Sn-6이며 이는 Sn의 함량 증가가 바로 금속-도재 계면의 Sn 확산량 증가로는 볼 수 없으며, 또한 Sn-6의 경우가 가장 적정한 Sn 첨가 함량으로 추정하기도 어렵지만 도재소성시 Sn의 성분은 금속내부에서 금속-도재 계면으로 확산거동되었음이 명백히 관찰되었다.

**Table 4.** The EDS result of the matrix part of the Au-Pd-Ag-Sn alloy specimen.

| Composition<br>Specimen | (unit:wt%) |       |       |      |
|-------------------------|------------|-------|-------|------|
|                         | Au         | Pd    | Ag    | In   |
| Sn-0                    | 51.82      | 35.80 | 12.38 |      |
| Sn-3                    | 51.58      | 33.25 | 15.17 |      |
| Sn-6                    | 50.39      | 30.69 | 13.48 | 5.44 |
| Sn-9                    | 52.70      | 25.31 | 14.02 | 7.97 |

**Table 5.** The EDS result of the oxide layer of the Au-Pd-Ag-Sn alloy specimen.

| Composition<br>Specimen | (unit:wt%) |       |       |       |      |
|-------------------------|------------|-------|-------|-------|------|
|                         | Au         | Pd    | Ag    | Sn    | O    |
| Sn-0                    | 52.36      | 33.65 | 13.99 |       |      |
| Sn-3                    | 44.20      | 22.89 | 13.51 | 16.46 | 2.94 |
| Sn-6                    | 43.32      | 14.57 | 11.29 | 27.79 | 3.03 |
| Sn-9                    | 37.12      | 38.55 | 8.27  | 15.95 | 0.12 |

## 4. 금속-도재간의 전단결합강도 변화

금속-도재간의 결합에는 기계적 결합이나 열수축에 의한 결합 등에 비해 금속과 도재간의 화학적 결합이 도재와의 결합강도에 크게 영향을 주며 따라서 금속-도재의 결합력에 대한 인지는 금속산화물의 도재 내의 확산을 연구하는 것을 기본으로 하여왔다. 도재와의 결합강도를 높이기 위하여 화학적 결합의 기본이 되는 산화막 형성을 필수적인데 귀금속의 경우는 열처리에서도 산화가 어려우므로 산화가 잘되는 미량원소를 첨가하고 있다.

Sced등(1977)은 0.5 $\mu$ m의 주석 도금이 결합강도를 2배 증가시켰다고 하였으며, Bullard등(1985)은 Al, In, Sn의 금속산화막을 박막한 경우가 결합강도가 상당히 증가하였다고 하였으며, 또한 Knap와 Ruge(1966)는 대기중 소성이나 진공소성보다 산소압 소성이 결합강도가 우수하다고 하였으며 Wight등(1977)은 소성온도가 높은 경우가 낮은 경우보다 결합강도가 높다고 하였다.

하지만 금속과 도재와 결합강도에 관한 연구결과가 금속의 종류, 표면처리방법, 도재소성 방법 등이 연구자마다 다르고 그 측정방법도 달라 금속-산화막-도재간의 화학적 결합에 대한 충분한 규명이 부족한 실정이다(Miyagawa, 1978; Carter, 1979; Edwards, 1983).

Table 6. Shear bonding strength of the heat-treated porcelain fused metal specimens.

(unit:MPa)

| Sample  | Condition | No heat treatment | heat-treated time at 1,000°C (28" vacuum) |             |             | heat-treated at 1,000°C,10min (in Air) |
|---------|-----------|-------------------|---|-------------|-------------|--|
|         |           |                   | 5min                                      | 10min       | 15min       |  |
| Control |           | 34.1(5.08)*       | 30.1(7.37)                                | 27.9(6.11)  | 31.1(2.07)  | 29.5(6.91)                             |
| In-3    |           | 26.5(3.47)        | 42.7(14.43)                               | 36.0(17.39) | 38.4(2.57)  | 30.6(6.19)                             |
| In-6    |           | 41.4(13.71)       | 59.5(6.49)                                | 44.3(10.01) | 34.5(2.76)  | 56.6(13.21)                            |
| In-9    |           | 48.7(18.26)       | 72.1(6.32)                                | 74.7(17.73) | 59.1(19.80) | 67.8(8.47)                             |
| Sn-3    |           | 29.1(10.04)       | 34.5(5.61)                                | 41.0(10.27) | 40.1(12.61) | 43.7(20.26)                            |
| Sn-6    |           | 42.7(80.8)        | 37.7(27.34)                               | 64.3(23.39) | 53.1(9.18)  | 64.8(18.15)                            |
| Sn-9    |           | 54.9(16.30)       | 70.5(15.46)                               | 67.6(31.61) | 71.6(7.93)  | 86.8(19.29)                            |

\* : Figures in parenthesis are standard deviation.

본 시험에서 금-팔라듐-은합금에 첨가된 In, Sn 의 성분이 열처리에 의해 산화막을 형성하여 도재 로 확산되었으나 확산정도가 실제로 결합강도 증 가로 나타나는지, 함량의 증가 및 열처리시간 증 가에 따라 결합강도가 증가되는지, 또한 대기열처 리와 진공 열처리시 결합강도 증가에 미치는 영향 을 알고자하였다. 합금첨가원소와 열처리 조건변 화에 따른 도재와 금합금 계면간의 전단결합강도 시험결과를 표 6에 나타내었다.

1) In 첨가의 영향

그림 7은 In을 첨가한 합금의 조성 및 열처리조 건에 따른 전단결합강도 변화를 나타낸 그래프이 다. In이 첨가되지 않은 대조군에서는 열처리를 하 지 않은 군이나 열처리시간의 증가에 따라 결합강 도의 변화차이가 거의 없었다. 이는 금-은팔라듐 합금은 열처리를 하지 않은 경우나 열처리시간을 증가하더라도 산화물의 형성이 나타나지 않아 결 합강도의 차이가 없는 것으로 나타났다. In 3wt%

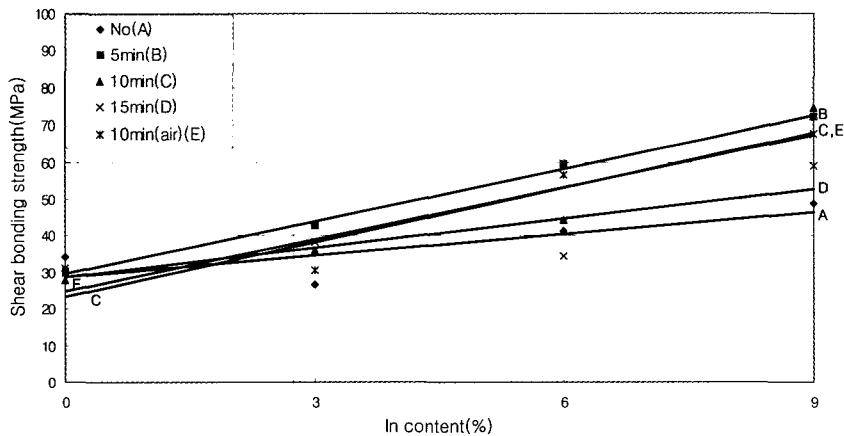


Figure 7. Shear bonding strength of Au-Pd-Ag-In alloys.

남상용, 곽동주, 정석민 : 도재소부용 금합금에서 인듐, 주석 첨가가 금속-도재계면 특성에 미치는 영향

를 첨가한 경우는 열처리를 하지 않은 시편들의 결합강도가 26.5MPa에 비하여 열처리를 5분한 경우의 결합강도는 42.7MPa로 증가하였으며 열처리시간 변화에 따른 결합강도의 차이는 크게 나타나지 않았다.

In 6wt%를 첨가한 경우는 5분 열처리한 시편들의 결합강도가 59.5MPa를 나타내어 대조군의 결합강도 41.4MPa과 비교하여 볼 때 높게 나타났고 In 9wt%를 첨가한 경우는 5분 열처리한 시편들은 72.1MPa를 나타냈으며 10분 열처리한 시편들은 74.7MPa를 나타내어 두 시편들간 결합강도의 유의차가 없으며 In을 첨가한 시편중 28" 진공에서 5분 열처리를 실시한 시편들의 결합강도가 72.1MPa로 가장 높게 나타났다.

열처리시 진공조건과 대기조건에서는 In 3wt% 첨가한 시편과 In첨가시편의 전단결합강도는 차이가 없지만 In 6wt%를 첨가한 시편은 대기중에서 열처리를 실시한 시편의 전단결합강도가 높게 나타났다. In의 함량 증가에 관계없이 열처리를 한 것이 열처리를 하지 않은 것보다 전단결합강도가 크게 나타났으며, 같은 열처리시간에 따른 결합강

도를 비교하면 In의 함량이 증가할수록 결합력도 증가하였다.

본 실험에서는 첨가원소의 성분함량이 증가할 경우 전단결합강도의 증가가 나타났으나 In 6wt%와 In 9wt% 경우에는 열처리시간 증가에 따라서 전단결합강도가 감소하였으며, 이는 Wight(1977)의 열처리 상한시간이 짧을수록 강도가 증가한다는 주장과 본 실험중 In을 첨가한 시편의 전단결합강도의 결과가 일치하고있다.

## 2) Sn 첨가의 영향

그림 8은 Sn의 첨가량과 열처리조건에 따른 전단결합강도의 변화 그래프이다.

Sn을 3wt% 첨가한 경우는 열처리를 실시하지 않은 시편의 전단결합강도 29.1MPa에 비해 10분 열처리를 실시한 경우의 전단결합강도는 41MPa로 결합강도가 증가하였으며 열처리시간 증가에 따른 전단결합강도의 차이는 변화가 심하게 나타났다.

대기조건에서 10분간 열처리한 시편의 전단결합강도는 44.7MPa로 진공소성의 경우인 41.0MPa보다 전단결합강도가 약간 높게 나타났다. Sn을

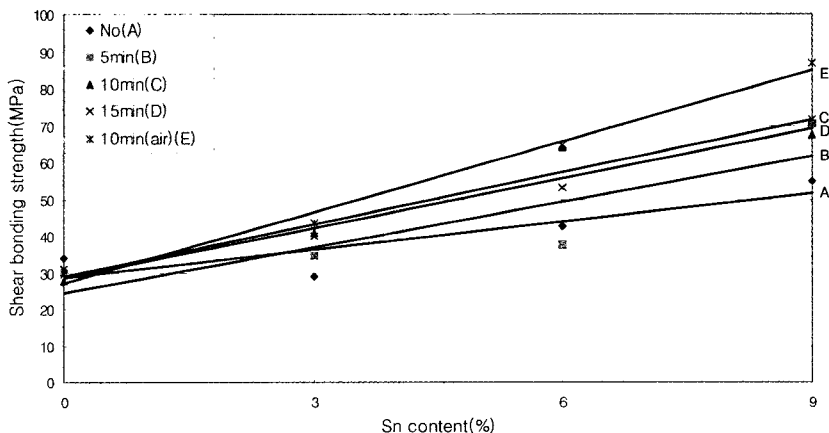


Figure 8. Shear bonding strength of Au-Pd-Ag-Sn alloys.

6wt%를 첨가한 경우는 대조군의 결합강도 42.7MPa에 비해 10분 열처리를 실시한 시편의 전단결합강도는 64.3MPa로 높게 나타났으며 진공조건과 대기조건의 전단결합강도는 큰 차이가 없었다. Sn을 9wt%를 첨가한 경우는 대조군의 결합강도 54.9MPa에 비해 15분간 열처리를 실시한 시편들의 전단결합강도가 71.6MPa로 높게 나타났다. 열처리 시간의 증가에 따른 전단결합강도의 차이는 나타나지 않았으나 10분간 열처리를 실시한 경우 대기중에 열처리를 실시한 시편의 전단결합강도는 67.6MPa로 진공조건에서 열처리를 실시한 시편의 전단결합강도 86.8MPa보다 높게 나타났다. Sn을 첨가한 경우도 In의 경우와 같이 열처리 시간의 증가에 따른 전단결합강도의 증가보다 Sn의 함량증가에 따른 전단결합강도의 증가가 크게 나타났다.

Sn이 함유되지 않은 대조군과 비교하면 Sn을 첨가하여 생성된 Sn의 산화물이 결합력을 증대시키며, 대기중 열처리한 것이 진공중에서 열처리한 것보다 결합력이 증가되었다.

## V. 결 론

도재소부용 금합금에서 In, Sn의 함량 변화에 따라 경도의 변화와 열처리 후 합금표면의 미세구조, 산화물 형성상태, 합금표면의 화학조성 변화 등을 관찰하였으며, 금속-도재 계면의 원소이동과 산화물 구성성분을 분석하고, 금속-도재간 전단결합강도 측정 시험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 금-팔라듐-은합금 주조시편의 경도값은 Hv93을 나타내었으며 인듐을 9wt%첨가할 경우

Hv250으로 증가하였으며 주석을 6wt% 첨가할 경우에는 Hv244를 나타내었다.

2. In을 3wt%첨가하는 경우 산화피막층의 In 조성은 약 2.6wt%를 나타내었으며 6wt%를 첨가할 경우 29wt%를, 9wt%를 첨가한 경우 42wt%를 나타내어 열처리에 의하여 표면의 합금원소 조성이 높아짐을 알 수 있었다. Sn을 3wt% 첨가한 경우 산화피막층의 Sn 조성은 16.5wt%를, 6wt% 첨가시는 27.8wt%를, 9wt%를 첨가시는 16wt%를 나타내었다. 첨가하는 경우에는 열처리를 한 경우가 하지 않은 것보다 결합력이 높게 나타났다.
3. In을 3wt% 첨가한 시편의 경우에는 26.5MPa의 전단결합강도를 나타내었으며, In 6wt%를 첨가한 시편은 41.4MPa를, In 9wt%를 첨가한 시편은 48.7MPa의 전단결합강도를 나타내었다. Sn을 3wt% 첨가한 시편의 전단결합강도는 29.1MPa를, Sn 6wt% 시편은 42.7MPa를, Sn 9wt% 시편은 54.9MPa를 나타내어 Sn의 첨가량이 증가하면 시편의 전단결합강도가 증가하였다.

이상의 결과를 종합하면 도재용 금합금에 In, Sn을 첨가할 경우 경도값은 증가하였고, 산화피막 형성이 증가하였으며, 첨가 원소의 양이 많을수록 높은 전단결합강도를 나타냈다. 전단결합강도는 주석을 첨가할 경우 가장 높게 나타났다. 따라서 열처리시 표면에 생성되는 산화물 형성이 도재와의 결합특성이 변화됨을 알 수 있었다.

또한 In, Sn의 적절한 조성의 조절과 열처리 시간 및 분위기의 조절이 금속-도재 계면의 산화물 형성과 계면의 결합강도를 개선할 수 있으리라 사료된다

남상용, 광동주, 정석민 : 도재소부용 금합금에서 인듐, 주석 첨가가 금속-도재계면 특성에 미치는 영향

## 참고문헌

- 김명호, Ag-Pd-In 삼원계 합금의 시효처리에 따른 기계적 성질변화와 미세상의 석출거동. 대한치과기재학회지, 22 : 91, 1995.
- Abbott JR, Miller DR, Netherway JD. Microstructures of duplex(beta+gamma) silver-tin alloys. Dent Res, 64 : 860-864, 1985.
- Bertolotti RL, Fukui H. Measurement of softening temperature in dental bake-on porcelains. J Dent Res, 61 : 480-483, 1982.
- Bullard JT, Dill RE, Marker VA. Effects of sputtered metal oxide films on the ceramic- to-metal bond. J Prosthet Dent, 54(6) : 776-778, 1985.
- Bruggers K, Corcoran C, Jeansonne EE. Role of manganese in alloy porcelain bonding. J Prosthet Dent, 55(4) : 453-456, 1986.
- Carter JM, Al-Mudafar J, Sorensen SE. Adherence of a nickel-chromium alloy and porcelain. J Prosthet Dent, 41 : 167-172, 1979.
- Edwards MR, Jacobsen PH, Williams GJ. The three-point beam test for the evaluation of dental porcelain. J Dent Res, 62(10) : 1086-1088, 1983.
- Knap FJ, Ruge G. Study of bond strength of dental porcelain fused to metal. J Dent Res, 45 : 1047-1051, 1966.
- Miyagawa Y. Radiographic diffraction at the interface of metal ceramics. Surface oxides of 88% Au alloys containing Fe, In, Sn for porcelain fusing. Shika Rikogaku Zasshi, 19(45) : 15-27, 1978.
- McLean JW. The Metal ceramic restoration. Dent Clin North Am, 27 : 747-761, 1983.
- Ohno H, Miyakawa O, Watanabe K. The structure of oxide formed by high temperature oxidation of commercial gold alloys for porcelain-metal bonding. J Dent Res, 61(11) : 1255-1261, 1982.
- Ohno H, Kanazawa Y, Kawashima I. Structure of high-temperature oxidation zones of gold alloys for metal-porcelain bonding containing small amounts of In and Sn. J Dent Res, 62 : 774-779, 1983.
- Ohno H, Kazawa Y. Structural changes in the oxidation zones of gold alloys for porcelain bonding containing small amounts of Fe and Sn. J Dent Res, 64 : 67-73, 1985.
- Shell JS, Nielsen JP. Study of the bond between gold alloys and porcelain. J Dent Res, 41 : 1424-1437, 1962.
- Sced IR, McLean JW, Hotz P. The strengthening of aluminous porcelain with bonded platinum foils. J Dent Res, 56 : 1067-1069, 1977.
- Stewart GP, Maroso D, Schmidt JR. Topography and distribution of trace metals (Sn, In) on alloys for porcelain-metal restoration. J Dent Res, 57 : 237-243, 1978.
- Sarkar NK, Verrat MM, Jeansonne EE. Role of gallium in porcelain-noble alloy bonding. J Dent Res, 60 : 517, 1981.
- Von Radnoth MS, Lautenschlager EP. Metal surface changes during porcelain firing. J Dent Res, 48 : 321-324, 1969.
- Van NR, Brown D, Combe EC. Dental materials: 1986 literature review, Part1. J Dent Res, 15(6) : 231-241, 1987.
- Wight TA, Bauman JC, Pelleu GB. An evaluation of four variables affecting the bond strength of porcelain to nonprecious alloys. J Prosthet Dent, 37 : 570-577, 1977.
- Yamamoto M. Metal-Ceramics : Principle and methods of Makoto-Yamamoto. Quintessence Publishing Co. : 110, 483, 1985.