

齒科用 銀-파라디움合金의 合金元素가 諸性質에 미치는 影響에 關한 研究

慶熙大學校 齒科大學 補綴學教室

金 椿 鎮 · 朴 南 洙

— 目 次 —

- I. 緒 論
- II. 實驗材料 및 方法
- III. 實驗成績
- IV. 總括 및 考察
- V. 結 論
- 參考文獻
- 英文抄錄

I. 緒 論

齒科補綴領域에서 繼續架工義齒用으로 使用되고 있는 各種 合金中 銀-파라디움合金은 1974年 Katz¹⁾에 依하여 實用化 되었다.

1970年代의 金價格 昂騰으로 經濟的인 銀-파라디움合金이 卑貴金屬 合金과 함께 一般的으로 使用되기 始作했다.¹⁾

齒科鑄造用合金은 適當한 機械的性質과 耐變色 및 耐腐蝕性을 必要로 하며, 이 中 어느 한 條件이라도 充足치 못하면 患者의 機能的, 審美的 要求를 滿足시킬 수 없다.¹⁾

Huget等²⁾에 依하면 銀-파라디움合金은 A. D. A. 第3型 金合金에 比하여 비록 口腔內에서 變色性向이 있고 機械的性質이 低下되나 經濟的인 理由로 現在까지 많이 利用되고 있다고 報告한 바 있다.

銀-파라디움合金의 耐變色 및 耐腐蝕性에 對한 研究로는 Hodges³⁾, Sakar²⁰⁾, Tuccillo²²⁾, Vaidyanathan²⁴⁾ 등의 研究가 있으나 이들 研究는 市販되고있

는 合金을 選擇하여 試驗한 것으로 各 合金의 成分 元素가 耐變色 및 耐腐蝕性에 미치는 影響에 關한 研究는 未洽하며 Huget等²⁾이 言及하였듯이 製造會社들의 노하우로 因하여 銀-파라디움合金에 對한 資料가 他合金에 比較하여 매우 不足한 狀態이다.

銀-파라디움合金은 銀과 파라디움이 完全한 固溶體를 形成하여 固體狀態에서 變態는 存在하지 않으며 鑄造性을 增加시키기 爲하여 低融點元素인 인디움, 亜鉛, 朱錫을 添加元素로 利用하는데, 인디움과 朱錫은 合金을 硬化시키는데 効果的이다. 파라디움을 50% 以上으로 添加하면 變色은 거의 일어나지 않지만 融點이 上昇되어 使用이 不可能하다. 銀-파라디움合金은 熔解時 大氣中의 gas를 잘 吸收하여 甚한 鑄造缺陷을 發生시키나 75%銀-25% 파라디움 組成에서는 gas吸收가 거의 일어나지 않는다는 것이 金屬學的으로 알려져 있었기 때문에¹⁾ 大部分의 銀-파라디움合金은 이 組成을 基本으로 하고 있다. 그러나 75%銀-25%파라디움 組成의 硬度値는 VHN으로 55程度밖에 되지 않으므로 齒科補綴用合金으로 使用할 수 없다.

이에 本 研究者는 75%銀-25% 파라디움 組成을 基本으로 하여 인디움과 亜鉛을 銀대신 少量添加하여 이들 元素가 耐變色 및 耐腐蝕性和 機械的性質에 어떤 影響을 미치는 가를 調査하고, 銀-파라디움合金에서 일어나고 있는 析出硬化現象을 研究한 結果 多少의 知見을 얻었기에 이에 報告하는 바이다.

II. 實驗材料 및 方法

1. 實驗材料

各其 使用한 合金의 製作을 爲하여 使用한 合金

各各의 元素는 純度 99.9%의 銀, 파라디움, 인듐, 亜鉛을 使用하였다.

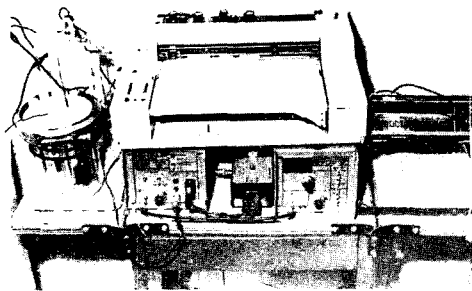
合金의 熔解는 各 成分元素의 酸化와 gas 吸收를 防止하기 爲하여 石英管에 試料를 各其 Table 1 에 서와 같은 組成으로 眞空封入한 後 眞空誘導方式으 로 熔解하여 1回 熔解時 30g의 鑄塊를 얻었으며 Alloy 5 와 Alloy 6 은 低金含有合金과 A. D. A. 第3型 金合金을 使用하였다.

Table 1. Composition of alloys studied. (%)

Alloys	Ag	Pd	In	Zn
Alloy 1	75	25	—	—
Alloy 2	70	25	4	1
Alloy 3	70	25	2.5	2.5
Alloy 4	70	25	1	4
Alloy 5	low content gold alloy (Ag-Pd-Au)			
Alloy 6	A. D. A. type III gold alloy.			

a. 耐變色試片의 製作

各其 合金別로 製作한 鑄塊에서 約 10×1mm로 試料를 切斷한 後 邊緣部位에 約 1mm程度의 hole을 鑿어서 表面을 silicon abrasive paper 120, 240, 320, 400 및 600番 順으로 研磨한 後 6μ diamond paste 로 研磨하고 1μ 및 0.05μ의 Al₂O₃까지 段階的으로 使用하여 研磨한 後 알코올로 洗滌하여 비닐코팅된 銅線을 連結하여 耐變色試驗을 行하였다.



(a) Potentiostat with programmable scanner.

b. 耐腐蝕試片의 製作

Table 1과 같이 各 合金別로 製作한 鑄塊로부터 約 10×3mm로 切斷하여 Fig. 1-b와 같이 導線을 連結한 後 epoxy resin에 包埋하여 表面을 silicon abrasive paper 120, 240, 320, 400 및 600番 順으로 研磨한 後 6μ diamond paste로 研磨하고 1μ 및 0.05μ의 Al₂O₃까지 段階的으로 使用하여 研磨한 後 알코올로 洗滌하여 腐蝕試驗을 行하였다.

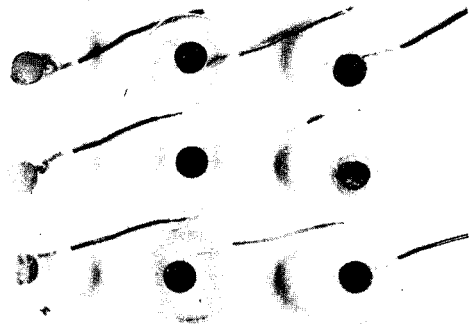
c. 引張試片의 製作

引張試驗을 爲하여 Fig. 2-a와 같이 A. D. A. 規格 第 14號의 試片을 小型化한 Gettleman과 Harrison式⁹⁾ 小型 引張試片을 使用하였으며 規格은 直徑 2.5mm, 表點距離가 直徑의 4倍인 10mm로 하고 兩端의 直徑은 5mm로 한 試片을 製作하였다.

引張試片 蠟型을 製作하기 爲하여 stainless steel 分割型金型을 Fig. 2-b와 같이 規格에 따라 加工製作하였다. 이 分割型金型에 wax分離劑를 붓으로 塗布하고 豫熱시킨 後 溶融된 wax를 注射器로 加壓鑄入하고 凝固되면 蠟型을 金型으로 부터 分離하였다.

試片은 通常의 鑄造方法에 따라서 蠟型을 埋沒, 燒還시킨 後 銀-25%파라디움-1%亜鉛-x 인듐에서 인듐의 含量을 0, 1, 2, 3, 4%別로 各各 8 個씩 製作하였다.

熱處理는 800±5°C의 電氣爐에서 3分間 熱處理 後 水冷한 試片을 同一爐에서 銀-파라디움合金에 一般的으로 利用되고 있는 析出硬化熱處理, 即 450±5°C에서 每分 7±1°C씩 冷却시켜 30分동안에 250±1°C가 되도록 한 後 空冷하였다.



(b) Epoxy resin molded corrosion test specimen.

Fig. 1. Corrosion test equipment and specimens.

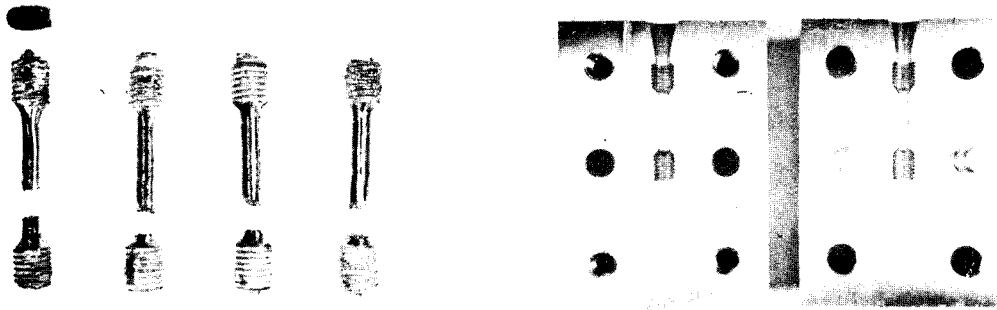


Fig. 2. Gettleman and Harrison type sub size tensile test specimens (a) and spilt metal die for wax pattern (b).

d. 硬度試片 및 金屬組織試片, X-線 回折試片, EPMA分析試片 製作

鑄造狀態, 溶體化處理狀態, 時効硬化處理狀態로 各各 直徑 1cm 以上の 크기로 試料를 切斷하고 bakelite로 包埋하여 silicon abrasive paper 120, 240, 320, 400 및 600番 順으로 研磨한 後 6 μ diamond paste로 研磨하고 1 μ 및 0.05 μ 의 Al₂O₃를 段階的으로 使用 最終研磨하여 試片을 製作하였다.

溶體化 處理(軟化 熱處理)⁸⁾는 800 \pm 5 $^{\circ}$ C의 電氣 爐에 3分間 熱處理後 물에 急冷시켰다.

時効硬化處理(硬化熱處理)는 軟化熱處理를 거친 試片을 450 \pm 5 $^{\circ}$ C로 溫度를 다시 올린 電氣 爐에 2分間 維持한 後 每分 7 \pm 1 $^{\circ}$ C씩 冷却시켜 30分 동안에 250 \pm 1 $^{\circ}$ C가 되도록 한 後 空冷하는 方法을 利用하였다.

2. 實驗方法

a. 耐變色性 試驗方法

變色試驗은 日本의 銀-파라디움 合金에 對한 耐變色性試驗方法(JIS T6106)을 參照하였으며 耐變色程度의 判別은 Table 2의 Hodges⁷⁾의 方法을 利用하였다. 試驗溶液은 0.1% Na₂S 溶液으로 37 \pm 1 $^{\circ}$ C의 溫度의 범위에서 一週日間 浸漬한 後 表面의 變色狀態를 肉眼과 光學顯微鏡으로 比較 觀察하였다.

b. 耐腐蝕性 試驗方法

齒科用 鑄造物의 耐腐蝕性을 研究하는 方法으로 는 浸漬法(immersion test), 硫化物 雰圍氣 下에서의 蒸氣接觸法(vapor contact test)⁷⁾, 比較的 最近

에 開發된 電氣化學的인 potentiodynamic polarization法等²¹⁾이 있다. 本 研究에서는 Sakar等²⁰⁾이 銀系 合金에 利用하였던 potentiodynamic polarization 方法으로 耐腐蝕性을 試驗하였다.

Programmable scanner가 裝置된 Potentiostat 를 使用하여(Aardvark Instrument, Model PEC3, U. S. A.) (Fig. 1-a) 1% NaCl로 試片을 腐蝕시켰으며 이때 Potentiostat에 -200mV에서 +400mV까지의 電位를 加하였으며 scan rate는 1mV/sec로하였다.

Table 2. Tarnishing scoring system by Hodges.

No.	Metallic Luster
0	luster retained
1	very slight dullness in patches
2	very slight dullness over entire surface
3	moderate dullness
4	very dull
5	deeply colored opaque surface

c. 機械的 性質 試驗方法

硬度試驗은 金屬組織試片 製作 要領으로 bakelite에 試片을 包埋한 後 0.05 μ Al₂O₃로 最終研磨한 後 Vicker's micro hardness tester(Wilson Co., U. S. A.)를 使用하여 硬度를 測定하였다. 이때의 荷重은 300g으로 하였으며 10回 測定하여 그 平均 值를 얻었다.

引張試驗은 萬能試驗機 (Instron Co., U. S. A. 容量 10ton) 을 사용하였으며 cross head speed는 0.2 cm/min로 하여 4回 測定한 後 그 平均值를 求하였다.

d. X-線 回折試驗 및 金屬組織試驗, EPMA 分析 試驗方法

熱處理時 硬度增加의 原因을 究明하기 爲하여 X-線 回折試驗 및 金屬組織試驗, EPMA 分析試驗을 行하였다.

X-線回折試驗은 X-線 回折機 (Phillips Co. Netherlands) 의 加速電壓을 25kV로 하고 Target는 Cu, Filter는 Ni을 使用하였다.

金屬組織試驗은^{18, 19)} 0.05 μ Al₂O₃로 最終 研磨한 試片에 K₂Cr₂O₇ 1g, H₂SO₄ 8ml, NaCl 2ml, H₂O 50ml로 된 腐蝕液에 浸漬시켜 一次 腐蝕시킨 後 NH₄OH 20ml, H₂O₂ 10ml, H₂O 20ml로 된 腐蝕液에 二次 腐蝕하여 光學顯微鏡 (Bausch and Lomb Co., Balphan, U. S. A.) 으로 $\times 100$ 로 觀察하였다.

EPMA 分析試驗은 EDS方法으로 ISI-DS 130 SEM-Phillips EDAX PV9100을 使用하여 加速電壓 20KV로 定量分析하였다.

III. 實驗 成績

1. 耐變色性試驗成績

0.05 μ 의 Al₂O₃로 表面을 研磨한 合金試片을 37°C의 0.1% Na₂S溶液 안에 浸漬시킨 後 그 表面을 Hodges²⁰⁾의 判別法 (Table 2)에 따라 調査한 結果는 Table 3과 같다.

Table 3. The results of the tarnishing test.

Alloys	hrs.					
		1	18	48	72	168
75Ag-25Pd		0	0	1	1	1
70Ag-25Pd-4In-1Zn		0	1	2	3	3
70Ag-25Pd-2.5In-2.5Zn		0	1	2	2	3
70Ag-25Pd-1In-4Zn		0	1	1	1	1
Ag-Pd-Au		0	0	0	0	1
ADA type III gold		0	0	0	0	0

(in 0.1% Na₂S at 37°C)

인디움의 含量이 增加할 수록 試片의 變色程度는 甚하였다.

銻鉛은 인디움만큼 變色의 程度가 甚하지는 않았으나 亦是 變色을 시켰다.

變色한 試片의 表面을 $\times 100$ 인 光學顯微鏡으로 觀察한 結果는 Fig. 3-a, b, c, d와 같다. 이것은 3日間 浸漬시킨 後의 寫眞으로서 Fig. 3-b 에서는 인디움의 含量이 높으므로 Fig. 3-a, c, d 에 比하여 黑色의 析出物이 많이 觀察되었으며 인디움의 含量이 작을수록, 即 Fig. 3-a, d, c 의 順으로 黑色의 析出物이 적게 形成되었음을 알 수 있었다. Fig. 3-e와 3-f는 低金含有 合金과 A. D. A. 第三型 合金으로서 亦是 黑色 析出物은 存在하고 있지 않았다.

2. 耐腐蝕性試驗成績

各 合金의 potentiodynamic polarization 曲線은 Fig. 4와 같다. 本 曲線에서 耐腐蝕性 尺度가 될 수 있는 peak current density가 合金의 成分과 어떤 關係가 있는가를 調査한 結果는 Fig. 5와 같다.

銀-파라디움合金에서 인디움 含量이 增加할수록 peak current density는 減少하였으며 銻鉛의 含量이 增加될수록 peak current density는 增加하였다. 即 銀-파라디움合金에서 인디움은 耐腐蝕性을 增加시키지만 銻鉛은 耐腐蝕性을 減少시키는 效果가 있었다.

3. 機械的 性質試驗成績

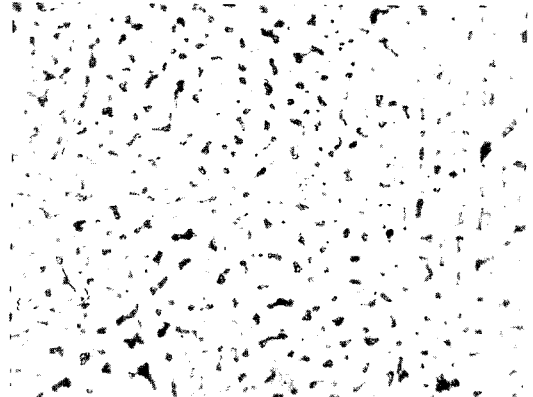
銀, 파라디움, 銻鉛의 含量을 各各 固定시킨 後, 即 銀-25%파라디움-1%銻鉛-x인디움에서 인디움의 含量을 增加시켜 인디움이 銀-파라디움 合金의 機械的性質, 特히 硬度 및 引張強度에 어떤 影響을 미치는가 調査한 結果 Fig. 6, Fig. 7과 같다.

Fig. 6은 인디움의 含量變化에 따른 Vicker's micro hardness (VHN)의 變化를 나타내는 것으로 인디움은 鑄造狀態, 溶體化狀態 및 時効狀態 모두에서 合金의 硬度는 增加의 傾向이 있었다. 溶體化處理 後 時効處理한 試片의 硬度는 오히려 鑄造狀態의 硬度值 보다 낮은 傾向을 보이었고, 이 現象은 Fig. 7의 引張強度에서도 같은 傾向을 보였다.

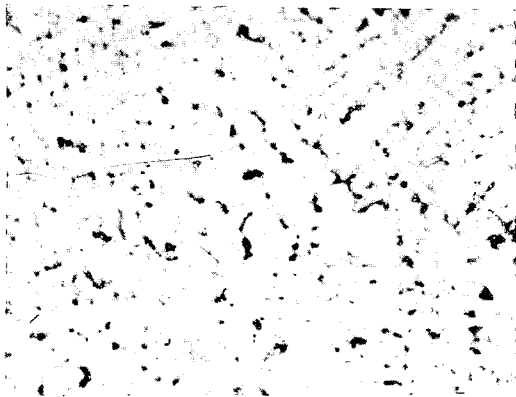
銀-25%파라디움-x銻鉛-y인디움合金, 即 파라디움만 25%로 固定시키고 銻鉛과 인디움 및 銀의 含量을 變化시키면서 이들 合金元素의 影響을 調査한 結果는 Fig. 8과 같았다. 인디움/銻鉛의 含量比가 增加할수록 硬度는 增加하는 傾向이 있었으며 特히 인디움 2.5%, 銻鉛 2.5%의 地點에서는



3-a) 75Ag-25Pd X100



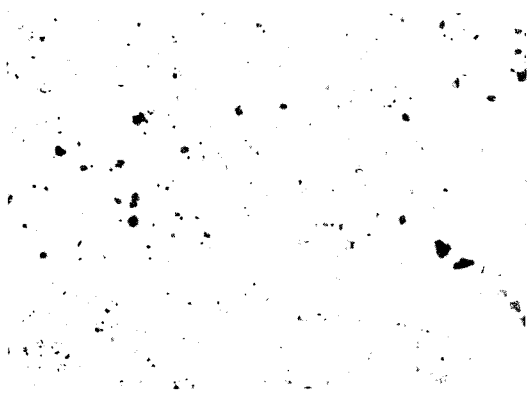
3-b) 70Ag-25Pd-4In-1Zn X100



3-c) 70Ag-25Pd-2.5In-2.5Zn X100



3-d) 70Ag-25Pd-1In-4Zn X100



3-e) Low content gold. X100



3-f) A.D.A. type III gold X100

Fig. 3. Micrographs of tarnished surfaces of various alloys. After 3 days of immersion in 0.1% Na_2S solution at 37°C .

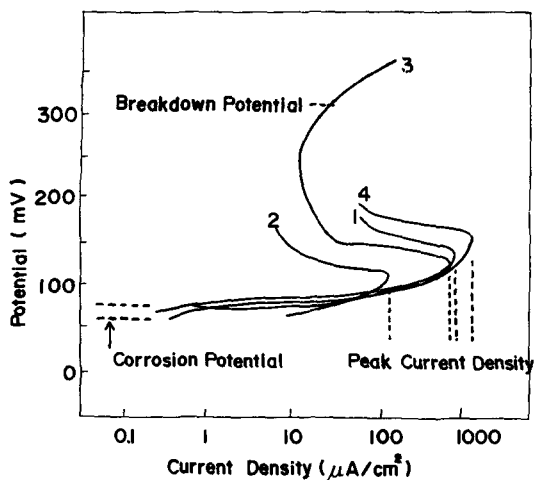


Fig. 4. Forward scan potentiodynamic polarization curves of various alloys.
 Alloy 1. 75Ag-25Pd
 Alloy 2. 70Ag-25Pd-4In-1Zn
 Alloy 3. 70Ag-25Pd-2.5In-2.5Zn
 Alloy 4. 70Ag-25Pd-1In-4Zn

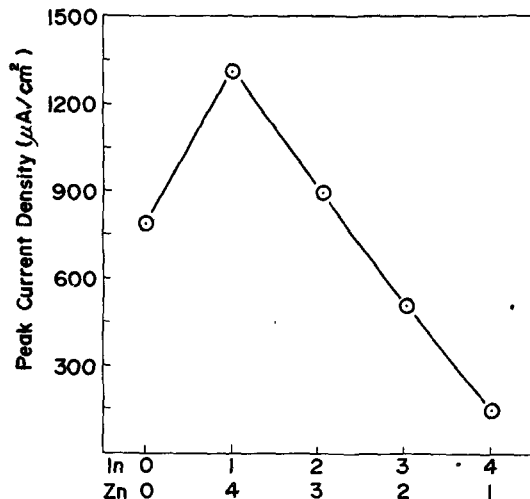


Fig. 5. The effect of alloying elements on the peak current density of as cast specimens. As the content of In is increased. The peak current density is decreased.

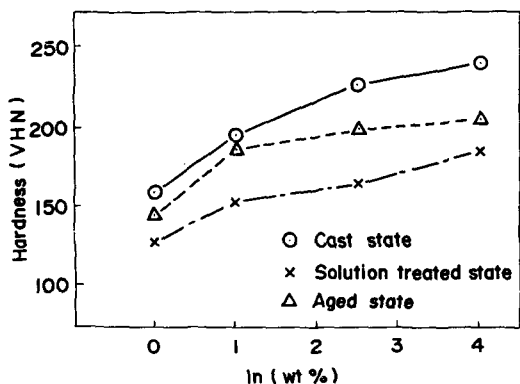


Fig. 6. The effect of In content on the hardness of various states of Ag-25Pd-1Zn-xIn system. The hardness of as cast specimen is also higher than that of the aged one. As In content is increased, the hardness is more sharply increased. In can be a effective strengthener of the system.

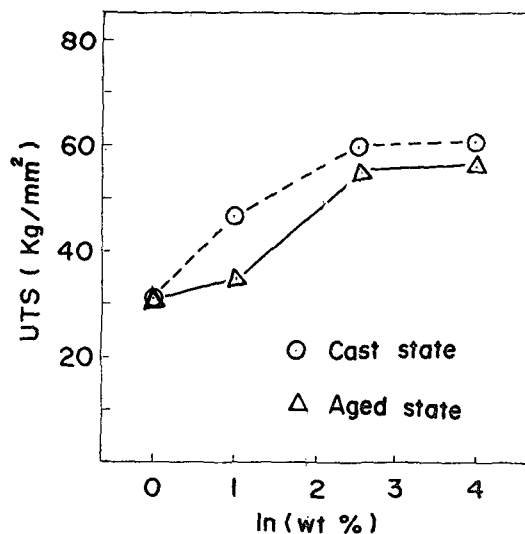


Fig. 7. The effect on In content on the tensile strength of Ag-25Pd-1Zn-xIn system. Tensile strength and hardness have similar behavior in this system.

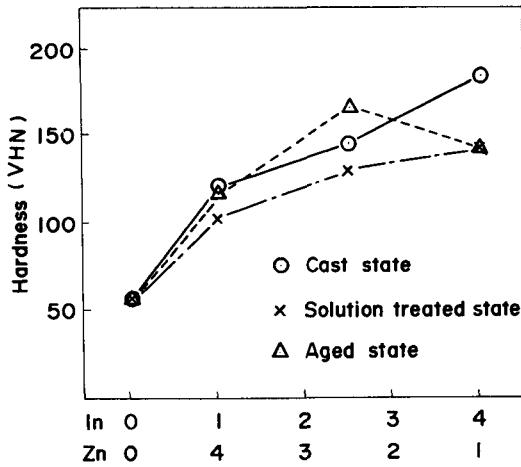


Fig. 8. The combined effect of In and Zn on the hardness of various states of Ag-25Pd-xZn-yIn system. The hardness of the aged specimen of Ag-25Pd-2.5Zn-2.5In is higher than that of the cast state.

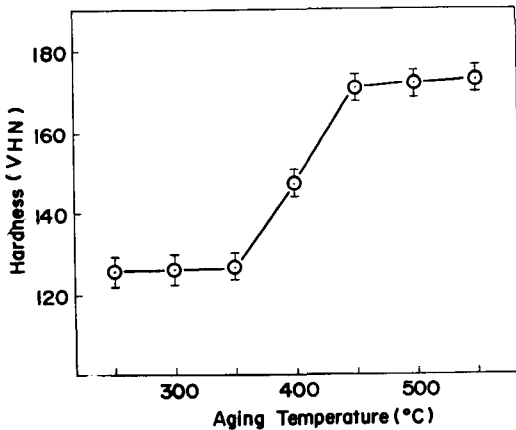


Fig. 9. The effect of aging temperature on the hardness of Ag-25Pd-2.5Zn-2.5In. (Aging time is 30 min.) As temperature is increased, the hardness is also increased. The phenomena is due to the precipitation hardening of this system.

時効狀態가 鑄造狀態보다 더 높은 硬度값을 나타내고 있었다. 時効硬化熱處理溫度를 變化시키면서 一定期間동안 即 30分間 熱處理하여 그 硬度를 調査한 結果는 Fig.9와 같다. 溫度가 增加함에 따라 硬度의 값이 顯著하게 增加되었고 450°C 以上에서는 硬度값의 增加가 顯著하지는 않았다.

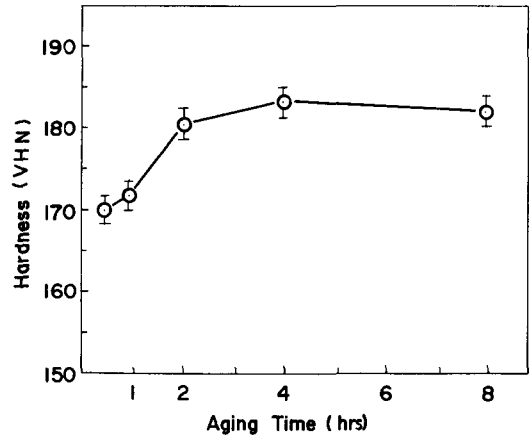


Fig. 10. The effect of aging time on the hardness of Ag-25Pd-2.5Zn-2.5In. (Aging temperature is 450°C.) As the aging time is increased, the hardness is increased within 2 hrs. but is slightly decreased with the time.

時効溫度를 450°C로 固定시키고 時効時間에 따라 變化하는 硬度값을 調査한 結果는 Fig.10과 같다. 時間이 增加함에 따라 硬度는 增加하다가 다시 若干 減少되었다.

IV. 總括 및 考察

1. 耐變色性에 미치는 影響

銀의 含量이 70% 程度 되는 銀-파라디움合金의 變色은 口腔內에 存在하는 硫黃과 銀의 反應에 依한다고 알려져 있다⁹. Nielsen-Tuccillo²²에 依하면 銀-파라디움合金에서 파라디움 含量이 40%以上되면 變色은 거의 일어나지 않는다고 하였다. 그러나 파라디움 含量이 높으면 融點이 높아져 熔解가 어려운 短點이 있다. 아울러 銀-파라디움合金에서는 25% 파라디움 附近에서 熔解中 gas 吸入이 가장 작게 일어난다¹⁰고 알려져 있으므로 變色이 일어나더라도 75%銀-25%파라디움 附近의 組成을 擇하지 않으면 안된다.

強度增加를 爲하여 添加되는 인디움, 亜鉛等이 變色에 어떠한 影響을 미치는가에 關한 研究가 未洽하여 이들의 影響을 調査한 結果는 Table 3과 같다.

肉眼觀察結果에 依하면 亜鉛의 含量이 增加됨에

따라合金의變色程度가 보다輕減하게되나인디움의含量이增加하면變色の程度가 보다甚하게되었다.本變色은Fig.3의光學顯微鏡寫眞에서黑色析出物에依하여일어난것으로思料되며亜鉛含量이 높으면黑色析出物이 줄어들고,인디움含量이 높으면黑色析出物이增加함을알수있었다.

銀代身金이若干添加된低金含有合金도相當時間이經過하면變色이되나A. D. A.第三型金合金은 전혀變色하지않았다.

2. 耐腐蝕성에 미치는影響

Sakar等²⁰⁾은齒科補綴用合金의耐腐蝕성을potentiodynamic polarization方法을使用하여實驗하였는데potentiodynamic polarization方法^{2, 4, 10, 15, 23, 25)}은腐蝕液中에試片을두고外部에서potentiostat를利用하여一定한速度로試片에電位(potential)를걸면試片은電氣化學的으로腐蝕이되어試片과counter電極사이에는電流가흐르게된다. 이때電位를Y軸에,電流密度를log scale로X軸에그린것이polarization曲線이다. 이때電流는金屬의溶液으로의腐蝕에起因하며電流密度가增加하면金屬이溶液속으로多量腐蝕되어熔解되는것을意味한다.

Fig.4에서와같이Y軸의電位가一定速度로增加하면그에相應하는電流密度는漸次增加되며peak current density까지上昇한후다시電流密度가減少한다는것은試片의腐蝕이더以上進行되지않는다는것을意味하며이는不動態現象(passivation phenomena)²⁵⁾으로本實驗에서는AgCl層이表面에形成되어試片의熔解를막기때문으로생각된다.繼續電位가올라가면이不動態膜이破壞되면서다시試片의熔解가甚하게일어나電流密度는增加하게된다. 이때電流密度가急激히增加하는곳의電位를breakdown potential이라고한다.²⁰⁾

過去에는電流가增加하기始作하는地點의電位인corrosion potential과breakdown potential을耐腐蝕性評價의基準으로보았으나Sakar等²⁰⁾은이들이實際金屬의耐腐蝕性과의相互連關性이稀薄하며,오히려peak current density가耐腐蝕性에關聯이크다고밝힌바있다.即peak current density가클수록腐蝕이잘되는傾向이있다고한다.

Fig.4에서Alloy 1은75%銀-25%파라디움으로他元素가添加되지않은完全固溶體狀態의合金을나타내고있다. Alloy 2는70%銀-25%파라디움에4%인디움-1%亜鉛이添加된合金으로peak

Table 4. Standard electrode potentials for various metals at 25°C.

Au	At	Pd	Ag	Sn	In	Zn
1.69	1.19	0.987	0.799	-0.0136	-0.342	-0.763
(Volt)						

current density가完全固溶體狀態의Alloy 1보다낮은값을보이고있으며, Alloy 3의2.5%인디움-2.5%亜鉛도Alloy 1보다낮은값을보인다. 이에反하여Alloy 4의境遇는1%인디움-4%亜鉛의境遇로오히려peak current density가增加하고있다.

Fig.5는인디움과亜鉛含量의變化에따라peak current density를나타낸圖表이다. 인디움의含量이增加하면peak current density의값이減少하며亜鉛의量이增加하면peak current density값은增加함을보여주고있다. 이러한傾向은各金屬의標準單一電極電位를考察함으로써쉽게理解할수있다. Table 4의標準單一電極電位값에서電位값이+값으로增加하면noble한金屬이며-값으로減少할수록이온化傾向이커져쉽게腐蝕이일어난다고알려져있다.

亜鉛含有量이 많을수록peak current density가增加하고,인디움含量이 많을수록減少하는것은亜鉛의電位가-0.763으로가장negative하여positive한matrix와의사이에cell을形成하여急速히腐蝕이일어났기때문으로思料된다. 그러나固溶體로存在하는Alloy 1의境遇가인디움과亜鉛이添加된Alloy 2의境遇보다peak current density가높은것은理解하기어려운現象으로이는인디움과亜鉛等이純粹한金屬狀態로있는것이아니라보다noble한金屬間化合物로存在하고있기때문이란지疑心된다.

比較用試片으로A. D. A.第3型金合金과金이11%含有된低金含有合金의peak current density는各各 $3\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $30\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 였다. 이에反하여銀-파라디움合金中에서가장낮은peak current density를나타내는Alloy 2(70%銀-25%파라디움-4%인디움-1%亜鉛)의境遇그값은 $150\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度였다. 따라서銀-파라디움合金은그經濟性만큼耐腐蝕性이弱하다는것을알수있었다.

以上の結果를앞의耐變色性의結果와比較考察하면合金에添加되는合金元素는耐變色性및耐腐蝕性에는反對의效果가있음을알수있었다.

即 腐蝕性向을 增加시키는 亞鉛의 含量이 增加하면 變色이 덜 發生하고 耐腐蝕性을 增加시키는 인듐의 含量이 增加하면 變色이 일어나기 쉬워진다는 事實이다. 아울러 이들 두 元素의 量은 機械의 性質에도 影響을 미치고 있으므로 耐變色 및 耐腐蝕性, 機械의 性質의 3 가지 性質이 妥協點에 있는 組成이 되어야만 한다.

3. 機械의 性質에 미치는 合金元素의 影響

齒科用 銀-파라디움合金에 添加되는 인듐, 亞鉛 등이 銀-파라디움合金의 機械의 性質에 어떠한 影響을 주고 있는지, 그리고 어떠한 原因으로 硬化가 일어나는지 Hugel⁸⁾ 등도 言及하였지만 그 原因은 現在까지 發表되지 않고 있다.

本 研究에서는 優先 銀-파라디움合金에서 인듐이 機械의 性質에 어떤 影響을 미치는지 調査하기 위하여 銀-25%파라디움-1%亞鉛-x인듐으로 파라디움과 亞鉛의 含量을 固定하고 인듐의 影響을 調査한 結果 Fig. 6, 7과 같았다. 本 그림에서 銀-파라디움合金에서 인듐은 合金을 硬化시키는데 效果의인 合金元素임을 알 수 있었다. 인듐과 亞鉛이 添加되지 않은 75%銀-25%파라디움의 境遇 그 硬度값이 VHN값으로 50程度였으나 인듐이 添加되면 鑄造狀態에서 230까지 增加하였다.

그러나 Fig. 6에서 溶體化處理를 하면 그 硬度값이 甚하게 低下하며 時効硬化熱處理를 하여도 그 硬度값이 鑄造狀態의 硬度값보다 낮았다. 鑄造時 硬度가 다른 狀態보다 높은 것은 銀과 파라디움이 모든 比率로써 固溶體를 이루지만 鑄造時 急冷되면 樹枝狀結晶內에서 片析(segregation)이 일어나 硬度의 增加現象이 나타나지만 溶體化處理되면 이들 片析이 풀려 硬度가 低下하기 때문에 思料된다.¹²⁾

一般的으로 採擇되고 있는 時効熱處理의 效果를 調査하였으나 硬度값은 溶體化處理 狀態보다는 增加된 값을 보였지만 鑄造狀態의 값보다는 낮았다.

亞鉛의 影響을 調査하기 위하여 Fig. 5와 같이 銀-25%파라디움-x亞鉛-y인듐과 같이 亞鉛과 인듐을 一定한 比率로 增減시키면서 硬度를 測定한 結果 인듐/亞鉛의 含量이 增加될수록 硬度값은 增加하였다. 特히 인듐 2.5%, 亞鉛 2.5% 即 인듐/亞鉛=1인 組成에서는 時効狀態의 硬度값이 鑄造狀態보다도 높게 나타났다.

熱處理 條件에 따라 그 機械의 性質의 變化를 調査한 Fig. 8와 Fig. 10에서 時効溫度는 450°C 까지 溫度가 增加함에 따라 硬度가 增加 하였으며

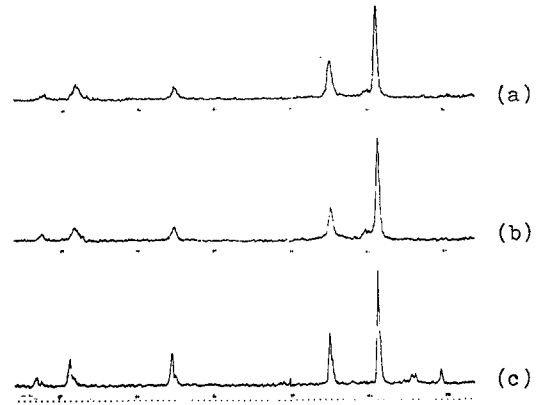


Fig. 11. X-ray diffraction charts of various states of Ag-25Pd-2.5Zn-2.5In system.
(a) cast state
(b) solution treated state
(c) over aged state (450°C, 8 hrs.)

時間이 增加함에 따라 硬度도 增加하다가 一定하게 되고 있었다. 이는 典型的인 析出硬化熱處理의 現象^{6, 12, 13, 17)}으로 이들 合金 内部에서 어떤 析出現象이 일어나고 있는지 X-線 回折 pattern을 調査한 結果는 Fig. 11과 같았다.

Fig. 11에서 a) 鑄造狀態, b)는 溶體化處理狀態, c)는 過時効熱處理狀態로서 a)와 b)는 그 peak의 變化가 크게 觀察되고 있지 않으나 450°C에서 8時間 過時効熱處理한 c)試片에서는 새로운 peak가 $2\theta=30.7, 34.5, 50.2, 65.0, 83.0$ 등에서 나타났다. X-線 回折試驗에서는 測定된 面間距離를 ASTM card와 比較함으로써 回折을 일으킨 相을 確認할 수가 있었다.

$2d \sin\theta = n\lambda$ 의 Bragg의 回折關係式에서 Cu target를 使用하므로 $\lambda=1.5418\text{\AA}$ 이며 結晶의 面間距離 d와 X-線 回折 chart의 2θ 와는 다음의 關係가 있다.

$$2d \sin\theta = 1.5418 \dots \dots \dots (1)$$

$$d = \frac{1.5418}{2 \sin\theta} \dots \dots \dots (2)$$

式(2)를 利用하여 結晶의 面間距離를 求한 結果는 Table 5와 같다.

鑄造狀態에서의 X-線回折 結果의 解釋은 銀과 파라디움은 全率固溶體를 形成하므로 全率固溶體의 面間距離는 各成分의 含量에 比例한다¹⁾는 式(3)의 事實을 利用하였다. 實際 70%銀-25%파라디움-

Table 5. The results of X-ray diffraction of Ag-25Pd-2.5Zn-2.5In system.

State	2θ	Inten- sity	Measured interplaner spacing (Å)	Interplaner spacing of Ag(Å)	Interplaner spacing of Pd(Å)	Diffra- cting	Calculated inter- planer spacing of 70/95 Ag-25/95 Pd (Å)
Cast state	38.7	60	2.327	2.359	2.246	(111)	2.329
	44.7	25	2.027	2.044	1.945	(200)	2.018
	65.3	10	1.430	1.445	1.376	(220)	1.426
	78.4	12	1.220	1.231	1.173	(311)	1.126
	82.5	6	1.169	1.179	1.123	(222)	1.164
Solution treated state	38.7	67	2.327			(111)	2.329
	44.7	23	2.027			(200)	2.018
	65.3	10	1.430			(220)	1.426
	78.4	10	1.220			(311)	1.216
	82.5	6	1.169			(222)	1.164
Over- aged state	30.7*	10	2.912				
	34.0*	8	2.637				
	34.5*	7	2.600				
	38.7	72	2.327			(111)	2.329
	44.7	33	2.027			(200)	2.018
	50.2*	5	1.817				
	65.0*	8	1.435				
	65.3	20	1.430			(200)	1.426
	78.4	18	1.220			(311)	1.216
	82.5	4	1.169			(222)	1.164
83.0*	7	1.163					

* New developed peaks in overaged state

2.5%亜鉛-2.5%인듐에서 銀과 파라디움의 含量 比는 %: %이므로

$$d_{cal} = \frac{1}{\frac{1}{d_{Ag}} + \frac{1}{d_{Pd}}} \quad (3)$$

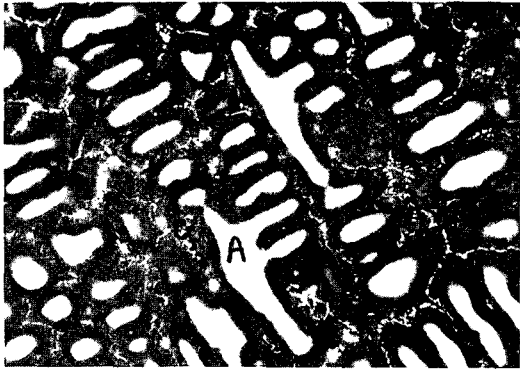
全率固溶體에서 計算된 面間距離 d_{cal} 은 Table 5에서와 같이 實際 測定面間距離와 相當한 類似性을 지니고 있었다.

溶體化處理狀態의 試片에서는 鑄造狀態의 試片과 그 peak의 位置는 變함이 없었으나 (111)面의 peak intensity의 變化가 觀察되었다. 이는 鑄造組織의 segregation이 풀리기 때문에 觀察되는 現象으로 보인다.

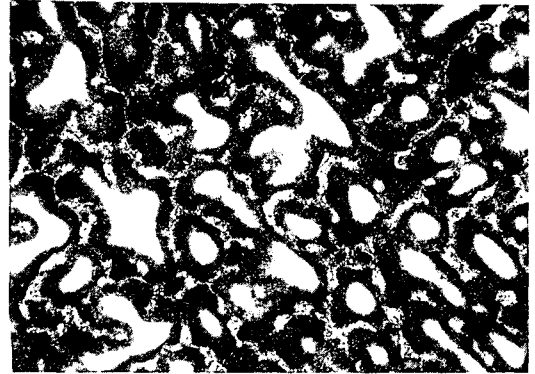
過時効現象으로 생긴 析出物의 種類를 確認하기 위하여 既存의 ASTM card를 利用하여 새로운 peak 角度와 一致하는 여러가지 種類의 析出物을 모

두 比較 確認하였으나 一致되는 ASTM card를 發見할 수 없었다. 따라서 本 析出物은 現在까지의 X-線 回折 data로는 解釋이 不可能한 새로운 構造를 가지는 相임을 알 수 있었다.

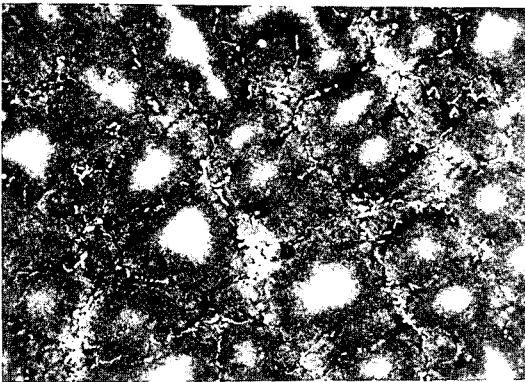
亦是 光學顯微鏡을 利用하여 組織을 調査한 結果 各 熱處理狀態에 따라 分明한 組織의 變化를 觀察할 수 있었다. Fig. 12의 (a)鑄造狀態에서 A部分은 樹枝狀結晶中 融點이 높은 成分이 있는 地點이며 C地域은 低融點의 인듐 및 亜鉛이 最終凝固된 部分이다. 溶體化處理되면 鑄造狀態와 組織이 類似하나, 析出硬化 熱處理되면 (c)에서 알 수 있듯이 A地域의 밝은 部分이 顯著히 줄어들고 있고, 過時効된 (d)의 試片에서는 오히려 A의 밝은 地域이 검게



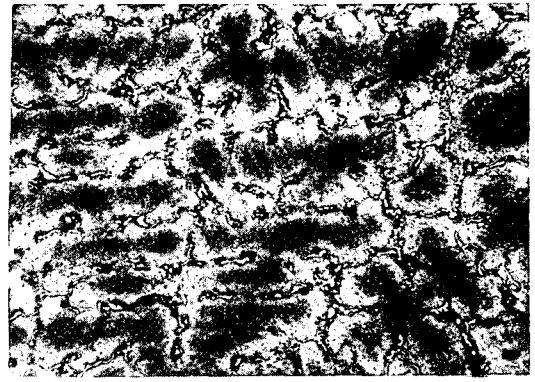
4-a) Cast state X 400



4-b) Solution treated state X 400



4-c) Aged state (450°C, 30min.) X 400



4-d) Over aged state (450°C, 8hr) X 400

Fig. 12. Micrographs of various states of Ag-25Pd-2.5In-2.5Zn system.



(a)



(b)

Fig. 13. Electron probe micro analysis site

(a) Solution treated state

1. Irregular white ppt.
2. Matrix next to ppt.
3. Black matrix
4. White matrix

(b) Over aged state

1. Irregular white ppt.
2. Matrix next to ppt.
3. White matrix
4. Black matrix

Table 6. Results of electron probe micro analysis of Ag-25Pd-2.5Zn-2.5In system. (%)

State	Site	Ag	Pd	In	Zn
Solution treated state	1. Irregular white ppt.	26.75	54.7	7.77	10.78
	2. Matrix next to ppt.	87.96	12.03	0	0.01
	3. Black matrix	74.19	22.8	1.66	1.36
	4. White matrix	76.35	23.57	0.07	0.02
Over aged state	1. Irregular white ppt.	24.98	55.53	8.0	11.49
	2. Matrix next to ppt.	83.69	15.77	0	0.55
	3. White matrix	70.71	27.47	0.56	1.30
	4. Black matrix	71.47	25.68	1.02	1.84

나타난다. 이는 過時効된 試料의 A地域에서 微細한 析出物이 形成되어 腐蝕되었기 때문에 思料된다.

金屬組織調查 結果 金屬組織은 크게 네 部位로 나눌 수 있었으며, 熱處理에 따라 이들 形態分布에 큰 變化가 있었다. 이들 네가지 形態의 組織 即 Fig. 13과 같은 네 部位를 微小部 分析結果는 Table 6 과 같다.

a) 鑄造狀態의 組織에서 樹枝狀結晶의 中心 white matrix는 溶體化處理時에도 腐蝕組織이 같은 色을 維持하며 그 크기 및 分布는 類似하였다. 그러나 時効處理되면 그 크기 및 分布가 顯著히 減少하였으며 過時効되면 색깔과 斑點이 있었다.

b) 鑄造狀態의 組織에서 가장자리의 black matrix는 溶體化處理되면 그 크기가 若干 줄어드나 時効處理되면 顯著히 커지고, 過時効되면 색깔이 white로 變하였다.

c) 樹枝狀結晶 境界部位의 bulky white precipitation은 熱處理에 依해서도 그 形態는 크게 變化하지 않았으며 이의 微小部 分析結果 約 파라디움 55%, 銀 26%, 인디움 8%, 亜鉛 11%로 低融點 元素인 인디움 및 亜鉛이 多量 含有되어 있었으며, 銀보다도 파라디움의 含量이 높은 析出物임을 알 수 있었다. 銀-파라디움合金에서 硬化에 使用되는 時効硬化 熱處理가 亜鉛의 含量이 낮으면 微微하거나 나타나지 않았으며 析出硬化現象은 亜鉛과 인디움의 複合作用에 의하여 일어나고 있음을 알 수 있었다.

V. 結 論

本 研究는 經濟的인 銀-파라디움合金에서 添加 元素가 合金의 諸性質, 即 耐變色 및 耐腐蝕性

그리고 機械的 性質, 特히 析出硬化現象에 미치는 影響을 調查하기 爲하여 immersion test, electrodynamic polarization方法, Vicker's micro hardness方法, X-線 回折試驗 및 EPMA分析試驗方法을 利用하여 研究한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 銀-파라디움合金에서 인디움의 含量이 增加할 수록 機械的 強度 및 耐腐蝕性은 增加하였으나 耐變色性은 減少하였다.
2. 亜鉛의 含量이 增加할 수록 耐腐蝕性은 減少하였으나 耐變色性은 增加하였다.
3. 銀-파라디움合金에서 析出硬化熱處理現象이 2.5%인디움-2.5%亜鉛 組成附近에서 큰 效果가 있음이 發見되었으며 450°C에서 2時間동안의 時効處理가 最適時効處理溫度였으며, VHN 으 로 180의 硬度를 얻을 수 있었다.
4. 熱處理時 機械的 性質의 變化는 樹枝狀 部位의 組織 및 組成의 變化, 即 析出硬化現象에 依한 것임을 알 수 있었다.

參 考 文 獻

1. ASM: Metals handbook, American society for metals, Metals Park, Ohio, I:1194-1195, 1961.
2. Burse, A.B., Swartz, M.L., and Phillips, R.W.: Comparison of in vitro and in vivo tarnish of three gold alloys, J. Biomed. Mater. Res. 6:267-269, 1972.
3. Cullity, B.D.: Elements of x-ray diffraction, Addison-Wesley, Reading, pp.369-382, 1978.

4. Fontana, M.G., and Greene, N.D.: Corrosion engineering, McGraw-Hill, New York, pp. 325-376, 1978.
5. Gettleman, M.G. and Harrison, J.D.: Improved tensile specimen for dental casting gold alloys, J. Dent. Res. 48:278-281, 1969.
6. German, R.M.: Hardening reactions in a high-gold content ceramo-metal alloy, J. Dent. Res. 59:1960-1965, 1980.
7. Hodges, R.J.: The corrosion resistance of gold & base metal alloys, DHEW Publication No. (NIH) 77-1227, Conference Proceedings, 106-138, 1977.
8. Huget, E.F. and Civjan, S.: Status report on palladium-silver based crown and bridge alloys, JADA, 89:383-385, 1974.
9. Ingersoll, C.E.: Characterization of tarnish, AADR program and Abst. Papers #144, J. Dent. Res., 55B, 1967.
10. Ishizaki, N.: Corrosion resistance of Ag-Pd alloy system in artificial saliva, J. Osaka Dental Univ. 3:121-125, 1969.
11. Katz, K.: Dental alloy, US Patent, 3, 819, 366, 1974.
12. Kelly, A. and Nicholson, R.B.: Strengthening methods in crystals, Halsted, New York, p.553, 1971.
13. Kusy, R.P. and Leinfelder, K.F.: Age-hardening and tensile properties of low gold alloys, J. of Bio. Mat. Res., 15:117-135, 1981.
14. Lang, Brien R., Bernier, Steven H., Giday, Zoltan. and Asgar, Kamal.: Tarnish and corrosion of noble metal alloys, J. Prosthet. Dent., 48:245-251, 1982.
15. Muller, H.J. and Greener, E.H.: Effect of alloy additions on the electrochemical properties of Ag₃Sn dental amalgam, Research in Dental and Medical Materials, New York, Plenum Press, p.93-111, 1969.
16. O'Brien, W.J.: Evolution of dental castings, Alternatives to gold alloys in dentistry, DHEW Publication No. (NIH) 77-1227, Conference Proceedings, pp.2-9, 1977.
17. Ohta, M., Shiraish, T., Hisatsune, K., and Yamane, M.: Age-hardening of dental Ag-Pd-Cu-Au, J. Dent. Res., 59:1966-1971, 1980.
18. Petzow, G.: Metallographic etching, ASM, Ohio, p.45, 1978.
19. Rostoker, W. and Dvorak, J.R.: Interpretation of metallographic structures, Academic Press, New York, p.127, 1977.
20. Sakar, N.K., Fuys, R.A., and Stanford, J.W.: The chloride corrosion behavior of Ag-based alloys, J. Dent. Res., 58:1572-1577, 1979.
21. Sauer, D.A. and Roberts, J.R.: Experimental electrochemistry for chemists, Wiley, New York, p.66, 1974.
22. Tuccillo, J.J.: Composition and functional characteristics of precious metal alloys for dental restoration, DHEW Publication No. (NIH) 77-1229, Conference Proceedings pp.40-69, 1977.
23. Uhlig, H.H.: Corrosion and corrosion control, Wiley, New York, p. 70, 1971.
24. Vaidyanathan, T.K. and Prasad, A.: In vitro corrosion and tarnish characterization of typical dental gold compositions, J. Biomed. Mater. Res., 15:191-201, 1981.
25. Wranglen, G.: An Introduction to corrosion and protection of metals, Halsted press, New York, pp.69-113, 1972.

– ABSTRACT –

EFFECTS OF ALLOYING ELEMENTS ON VARIOUS PROPERTIES OF
DENTAL SILVER-PALLADIUM ALLOYS.

Chun Jin Kim, Nam Soo Park

Department of Prosthodontics, Division of Dentistry, Kyung Hee University.

Even though the tarnishing and corrosion problems characteristic with dental silver-palladium alloy are not yet fully solved, it is recently widely used because of its low cost. However the effects of major alloying elements on the various properties of this system are not fully understood. The object of this research is to clarify the effects of In and Zn additives on the corrosion and tarnishing resistances and precipitation hardening behavior of this system, using electrodynamic polarization, immersion, and Vicker's microhardness test and X-ray diffraction and electron probe micro analysis methods.

The obtained results were as follows :

1. As indium content is increased, both the corrosion resistance in Cl-solution and microhardness are also increased while the tarnishing resistance is decreased.
2. As Zinc content is increased, the corrosion resistance is decreased, but tarnishing resistance is increased.
3. At 70Ag-25Pd-2.5Zn-2.5In composition, the precipitation hardening behavior was not significant. The optimum aging temperature was 450°C and the time was 2 hrs. The resulting specimen of this work carried 180VHN.
4. Under the heat treatment, the changes in the mechanical property are due to the changes in the shape and composition of dendrite matrix, namely, it is because of the precipitation hardening behavior which has been proved by electron probe micro analysis and optical microscopic finding.