

치과용 Pd-Cu-Ga계 합금의 임상조건에 따른 미세조직 관찰

김기주·이진형

국민대학교 공과대학 금속재료공학부
(1999년 1월 20일 접수, 1999년 4월 22일 채택)

Microstructure Observation of Pd-Cu-Ga system Dental Alloy in Clinical Heat Treatment

K.J. Kim, J.H. Lee

School of Metallurgical and Materials Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea
(Received January 20, 1999, Accepted April 22, 1999)

요 약 : 현재 시판되고 있는 치과용 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금의 주조상태 및 임상 열처리에 따른 미세조직의 변화를 X-선 회절기, 광학현미경, 시차열분석기를 이용하여 관찰하였다. 주조상태, 탈가스 및 세라믹소성처리 후 미세조직은 Pd고용체와 금속간화합물 Pd₂Ga으로 구성되어 나타났고, 이들 상들은 열처리에 따라 상당한 변화를 보였다. 또한 Pd은 아르곤 분위기 내의 산소와 반응하여 산화물 형성 및 분해로 인해 질량 변화곡선(TG)이 변하였고, 시차열분석(DTA)에서는 약 815°C 정도에서 Pd₂Ga에 기인하는 흡열피크를 확인하였다. 이러한 실험의 결과들은 Cu가 이원계 Pd-Ga 합금의 Ga의 고용량을 낮추어 공정반응이 저 Ga쪽으로 이동하기 때문인 것으로 설명하였다. 그러나 앞으로 보다 명확한 상변태 규명을 위해서 TEM등의 분석장비를 사용하여 체계적인 연구가 요구된다.

Abstract : in this paper, variations in microstructure of commercial 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga system dental alloy were investigated as a function of casting condition and clinical heat treatment by XRD(x-ray diffractometry), OM(optical microscopy) and DTA(differential thermal analysis)-TG(thermogravimetry). Depending on the combination of casting, degassing, and firing heat treatment, significant phase changes in the microstructure of palladium solid solution and intermetallic compound Pd₂Ga were observed.

In addition, both formation and dissociation of palladium oxide, due to a reaction of palladium dental alloy with oxygen in argon, were ascertained by a change in TG while a formation of Pd₂Ga was confirmed by the endothermic peak at approximately 815°C in DTA. These experimental results were attributed to Cu which suppresses the solubility of Ga in binary Pd-Ga alloy and the consequent eutectic reaction causes a shift to the lower Ga side. More sophisticated investigations, using other characterization systems such as TEM(transmission electron microscopy), are suggested for more clear analysis.

Key words : 치과용 Pd-Cu-Ga계 합금(Pd-Cu-Ga system dental alloy), 금속-세라믹(metal-ceramic), Pd₂Ga 금속간화합물(Pd₂Ga intermetallic compound), 미세조직(microstructure).

서 론

1983년 Schaffer에 의해 개발된 상용 Option(J.M. Ney Company, Bloomfield, CT, USA)합금의 특허[1]를 시작으로 처음

본 연구는 1999년도 국민대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었음.
통신저자 : 김기주, (136-702) 서울시 성북구 정릉동861-1 국민대학교 공과대학 금속재료공학부
Tel. (02)901-4441, Fax. (02)910-4320
E-mail : d976651@kmu1.kookmin.ac.kr

소개된 고-Pd기 치과주조용합금은 새로운 세대의 금속-세라믹(metal-ceramic)용 합금으로 많이 사용되어 왔다. 이러한 새로운 고-Pd기 합금개발의 배경을 보면 은스당 370\$인 Au에 비해 Pd은 85\$(1991, 2월 기준)로 큰 가격차에 의한 경제적인 매력과 Ni기 주조합금[2]의 Ni 알러지(allergy)반응으로 인한 인체에 대한 우려 또한, Pd-Ag계 합금[3]에서 Ag은 고온의 도재 소성단계에서 산화되어 도재를 변색시키는 경향등은 보다 새로운 조성을 가지는 합금개발의 필요성을 자극시켰다. 고-Pd

기 합금은 1970년대 초에 개발된 Pd-Ag계 합금(Pd 50~60%, Ag 30~40%)의 조성과는 전혀 다르며, 기본적으로 75%이상의 Pd이 함유된 Pd-Cu-Ga계 또는 Pd-Ga계 합금에 미량의 Au, Ag, Sn, In, Co, Ru 등의 합금원소가 첨가되어 있다. Pd-Cu-Ga계 합금을 제 1세대 합금이라 하고, Cu가 함유되지 않아 비교적 낮은 경도로 연마 및 마무리작업이 용이한 Pd-Ga계 합금을 제 2세대 합금이라고 한다. 이러한 고 Pd기 합금들은 최근에 들어 급격히 판매실적이 증가되고[3], 앞으로 이 재료가 치과계를 주도할 귀금속재료로 예측되고 있다[4]. 또한 사용범위도 처음에는 금속-세라믹용으로 개발되었지만 최근에는 임플란트(implant-supported prostheses)[5], 가철식 구부의치(removable partial denture frameworks)[4] 및 금관가공의치(crown & bridge) 등에 이르기까지 점점 그 용도가 확대되고 있는 추세다. 그러나 이들 중 주조상태로 사용하는 후자의 세 종류의 보철물들과 특히, 고온의 탈가스(as-degas) 및 세라믹소성(as-fire) 열처리를 거치는 금속-세라믹용 합금은 복잡한 조성, 까다로운 주조조건 및 임상열처리등을 고려해 볼 때 미세조직과 기계적 성질등에 있어서 상당한 변화가 있을 것으로 예상되어진다. 이에 반해 Schaffer 등[1]은 이러한 세라믹 소성단계인 고온의 반복열처리는 미세조직과 기계적 특성등에 큰 영향을 미치지 않는다고 보고하였지만, 이것을 입증할 수 있는 실험적인 결과는 제시하지 않았다.

한편, Khabliyev 등[6]은 공업용 79.8%Pd-11.7%Cu-8.5%Ga 합금의 기지조직인 fcc구조의 Pd 고용체가 20~300°C에서 변태하여 fct₁과 fct₂ 구조의 상으로 변태하였다고 보고하였다. Mezger 등[7]은 X-선 회절기를 이용하여 9종류의 Pd-Cu-Ga계 합금들의 격자상수를 측정하였는데, 격자상수가 매우 유사한 bcc구조의 Cu₃Ga와 simple cubic의 금속간화합물 PdGa의 두상을 분석하였고, Pd 기지조직에서 분해된다고 했던 fct상은 나타나지 않았다. 또한 Brantly 등[8]은 2종류의 Pd-Cu-Ga계 합금에서 관찰된 층상 공정조직은 이원계 Pd-Ga 합금의 상태를 근거로 Pd 고용체와 금속간화합물 Pd₃Ga으로 이루어진 것으로 해석하였는데, 이러한 해석의 근거로서 치과용 고-Pd계 합금에 첨가된 Cu와 In이 Pd에 Ga 고용도를 줄여 광정반응이 일어나는 Ga의 양을 낮춘다는 연구결과[9]와 또한 제조 공정상 피할수 없는 급냉효과[10]를 제시하였다. 이상 살펴본 바와 같이 고-Pd계 합금은 아직까지 미세조직의 상변화에 대해 명확한 규명이 이루어지지 않은 상태이다. 치과재료로서 요구되는 여러가지 특성은 사용조건에서 존재하는 미세조직을 구성하는 상들에 의해서 결정되기 때문에 존재상과 이들상의 특성이 명확히 규명된 으로서 이 재료의 평가가 가능해진다.

따라서 본 연구에서는 현재 시판되고 있는 치과용 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금을 사용하여 주조상태(as-cast), 탈가스(as-degas) 및 세라믹소성처리(as-fire)에 따라 미세조직이 어떻게 변화하는지를 X-선 회절기(XRD, x-ray diffractometry) 및 광학현미경(OM, optical microscopy)으로 관찰하고, 또

표 1. 합금의 화학적 조성

Table 1. Chemical compositions of alloy used

alloy	in weight percent						in atomic percent		
	Pd	Cu	Ga	Au	Sn	Ru	Pd	Cu	Ga
76.5Pd-11.6Cu-7.2Ga	76.5	11.6	7.2	2.0	1.9	0.8	69.2	17.6	9.9

한 이 결과를 시차열분석기(DTA, differential thermal analysis-TG, thermogravimetry)로 분석한 데이터와 연관시켜 고찰하였다.

실험방법

본 실험에서는 현재 시판되고 있는 치과용 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금을 사용하였으며, 합금의 화학적 조성은 표 1에 나타내었다. 시료제작은 왁스(wax)를 5×5×0.5mm크기의 판상모양으로 준비하고, 두께는 실제 임상의 금속-세라믹용 치아두께와 동일하게 하였다. 매몰재는 탄소(carbon)가 함유되지 않은 인산염계 매몰재(carbon-free, phosphate-bonded investment)를 사용하였다. 소환온도(burnout temperature)는 300°C에서 1시간 동안 유지시켜 왁스를 제거하고, 매몰재 예열은 900°C에서 30분간 유지시켰다. 용해(melting)방법은 공기분위기하의 전기저항로를 이용하여 1420°C의 세라믹도가니에서 채용해 하고, 주조(casting)는 원심주조법(centrifugal casting methods)으로 행한후 공냉처리하였다. 이렇게 제조된 주조상태의 시료들에 대해 열처리는 제조회사가 추천하는 임상조건으로 다음과 같이 준비하였다: (a) 주조상태(as-cast), (b) 탈가스처리(as-degas); (a)상태의 시료를 용융시 흡수된 가스를 제거할 목적으로 공기 중에서 980°C에서 10분간 유지, (c) 세라믹소성처리(as-fire); (b)상태의 시료 위에 세라믹을 소성하는 반복열처리단계(표 2 참조). 한편, 이와같은 열처리 공정에 의해 준비된 시료들, 즉 주조상태 탈가스 및 세라믹소성처리 후 존재하는 상들을 확인하기 위하여 X-선 회절분석(모델: Rigaku RAD-C, 4071A1)은 CuK α (파장: 1.5406 Å)를 사용하여 가속전압 40KV와 30mA 전류로 실행하고, X-선 회절 스펙트럼은 연속주사방법으로 30~90° 각도(2 θ)에서 얻었으며, 속도는 4°/min.조건으로 측정하였다. 미세조직은 시료들을 0.05 μ m 알루미늄 분말로 최종연마 후 왕수(aqua regia solution: 염산66% + 질산34%)액을 사용하여 상온에서 30초간 에칭(etching)한 다음 광학현미경으로 관찰하였다. 또한 합금의 온도증가에 따른 상변화를 관찰하기 위한 시차열분석(DTA-TG)은 X-선 회절분석시 사용된 시료로 Dupont사의 모델 910TA장비를 이용하여 아르곤(Ar)분위기하의 1400°C까지 10°C/min.의 승온속도로 가열하여 조사하였다. 그리고, 그림 5(d)의 시차열분석 시료는 챔버(chamber)내의 냉각수와 아르곤 분위기에 의한 급냉(rapid quenching) 효과로 주조후 응고시 최대한 상형성을 억제시킬 수 있는 진공 아크로 용해법(vacuum arc melting furnace

표 2. 76.5%Pd-11.2%Cu-7.2%Ga계 합금의 세라믹 소성 열처리 공정

Table 2. Simulated porcelain firing procedure for the 76.5%Pd-11.2%Cu- 7.2%Ga system alloy*

firing programm	basic temp.	holding time	heat rate	firing temp.	holding time
1st opaque bake	600 °C	2min.	55 °C/min	930 °C	3min.
2nd opaque bake	600 °C	4min.	55 °C/min	930 °C	2min.
1st dentine bake	600 °C	9min.	55 °C/min	910 °C	1min.
2st dentine bake	600 °C	6min.	55 °C/min	910 °C	1min.
glaze firing	600 °C	4min.	55 °C/min	900 °C	3min.

*From the product information literature

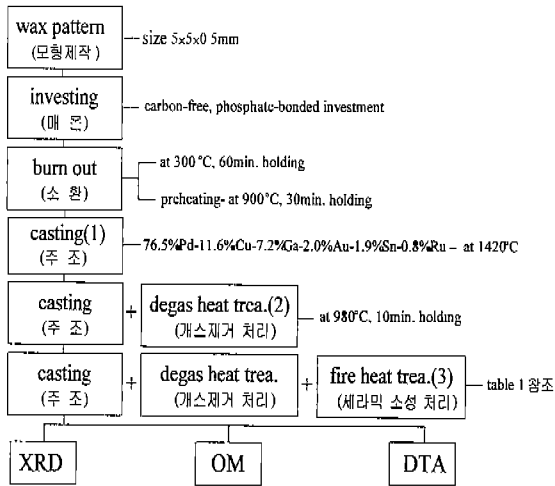


그림 1. 시료준비 공정의 개략도

Fig. 1. The schematic diagram of sample preparation

methods)을 선택하여 준비하였다. 본 실험의 전체적인 개략도는 그림 1에 나타내었다.

결과 및 고찰

그림 2는 원심 주조법에 의해 제조된 76.5%Pd-11.2%Cu-7.2%Ga계 합금을 주조상태와 탈가스, 세라믹소성처리 후 존재하는 상(phase)을 규명하기 위하여 X-선 회절기로 분석한 결과를 각각 보여 주고 있다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 주로 면심입방격자(FCC, face centered cubic)구조의 기지조직(matrix structure)과 약 42.5°의 각도(2θ)에서 미량으로 나타나는 상의 피크를 관찰할 수 있다. JCPDS(joint committee on powder diffraction standards)카드와 비교한 결과, 주피크는 FCC 구조의 Pd 고용체 (palladium solid solution, No. 5-681)[11]로 확인 되었고, 미량으로 나타난 피크는 Pd-Ga계 합금에서 생성 가능한 안정 상들중 JCPDS카드에 등록된 상들(PdGa₂, Pd₂Ga₃)과 또한 첨가된 합금원소들(Cu, Ga, Au, Sn, Ru)과 비교하였으나 일치하지 않았다. 따라서 이 피크에 해당하는 상은 JCPDS 카드에 미등록된 것으로 판단하여 관련 합금들에 대

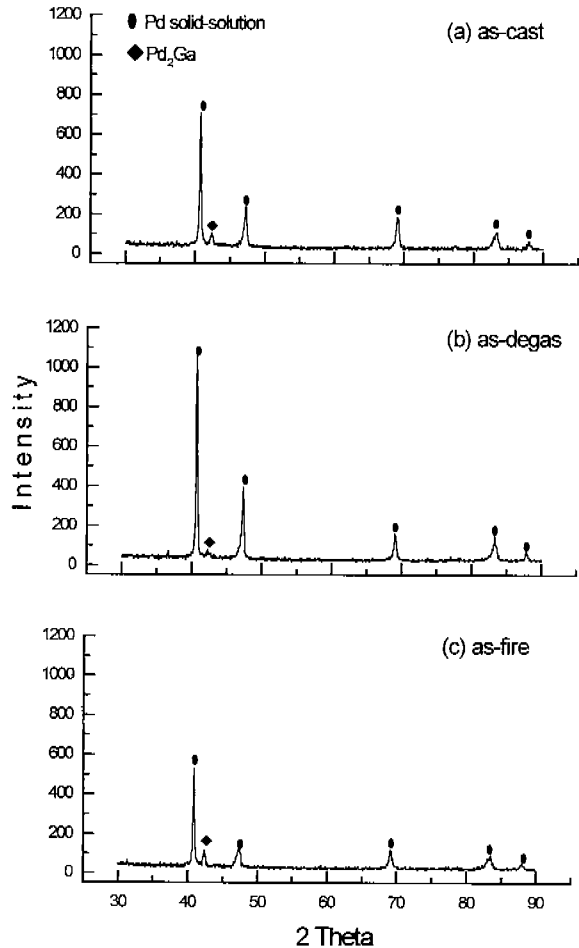


그림 2. 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga합금의 X-선 회절 분석 패턴 :

(a) 주조상태, (b) 탈가스처리, (c) 세라믹 소성처리

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga system alloy :

(a) as-cast, (b) as-degas, and (c) as-fire

해 분헌조사를 한 결과, 이 상은 이미 1959년에 Schubert등 [12]의 연구에 의하여 사방정계(orthorhombic)구조의 금속간화합물 Pd₂Ga₃으로 발표되었었다. 그러나 금속간화합물 Pd₂Ga₃은

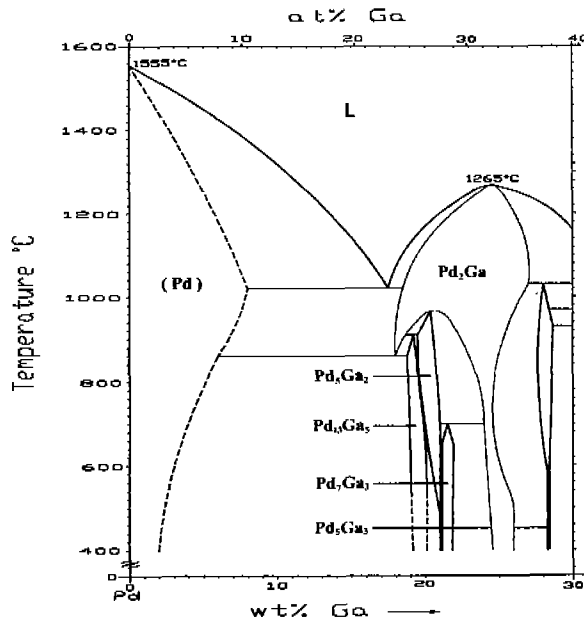


그림 3. 이원계 Pd-Ga 합금의 상태도
Fig. 3. Phase diagram of Pd-Ga binary system alloy

명확하게 나타나는 피크가 단 하나로 아직까지 정확한 분석은 이루어지지 않은 상태다. 이와 같은 결과로 76.5%Pd-11.2%Cu-7.2%Ga계 합금은 주로 Pd고용체와 미량의 금속간화합물 Pd₂Ga으로 이루어짐을 알 수 있었다. 또한 X-선 회절분석 결과로부터, 주조상태(그림. 2(a))에서 존재하는 금속간화합물 Pd₂Ga은 980°C에서 10분간 유지하는 고온의 탈가스처리(그림 2(b))에 의하여 일부가 제거되어 Pd₂Ga의 양이 줄어들었고, 다시 910~930°C의 세라믹소성(그림 2(c)) 반복열처리에서는 상대적으로 금속간화합물 Pd₂Ga의 양이 증가된 것으로 나타났다. 또 금속간화합물 Pd₂Ga의 형성은 그림 3에 나타난 Pd-Ga합금의 평형상태도[12]를 통해 설명될 수 있다. 그림 3에서 보는 바와 같이 83%Pd-17%Ga 조성의 합금은 1000°C에서 공정반응(eutectic reaction)을 일으키고 Pd에 Ga의 고용도는 1000°C에서 최고 약 11wt% 정도이며 이는 불확실한 의미의 점선으로 표현되어 있다.

81%Pd-10%Cu-9%Ga 합금으로 연구한 Cascone[9]의 보고에 의하면 Cu의 첨가는 공정온도를 약 1071°C로 상승시켰고, 또 Cu 및 In의 첨가는 Pd고용체에서 Ga의 고용도를 줄여 공정반응이 일어나는 Ga의 양을 낮추는 것으로 확인하였다. Guy[10] 또한 초과주조용 합금의 제조 공정상 피할 수 없는 급냉도 공정반응을 촉진시키는 원인으로 보고하였다. 따라서 본 실험의 경우 Ga의 양이 비록 7.2wt%로 상태도상에서는 완전 고용범위 내에 들어가지만 첨가된 Cu 및 급냉조건으로 공정반응을 일으켜 Pd₂Ga이 형성된 것으로 생각된다. 한편, 합금원소로 첨가된 Cu, Au, Sn, Ru등의 회절피크는 나타나지 않았는데 이것은 기저조직인 Pd의 격자상수가 3.89 Å[11]에서 본 실험의 결과인

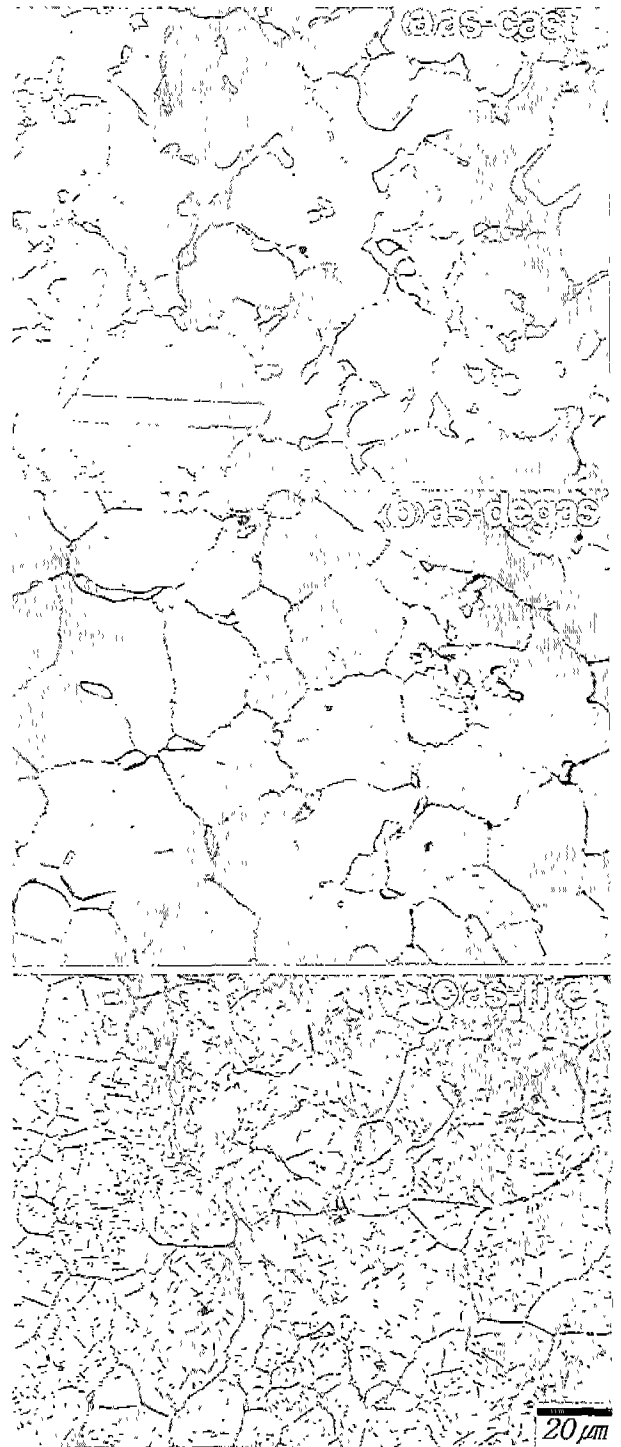


그림 4. 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금의 광학현미경 관찰 :
(a) 주조상태, (b) 탈가스처리, (c) 세라믹 소성처리
Fig. 4. Optical micrographs of 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga system alloy : (a) as-cast, (b) as-degas, and (c) as-fire

3.84 Å으로 감소된 것을 볼 때 이들 합금원소들은 Pd에 고용되어 Pd 고용체를 형성한 것으로 해석할 수 있다. 이에 따라 그림 4는 워싱 주조법에 의해 제조된 76.5%Pd-11.2%Cu-7.2%Ga계

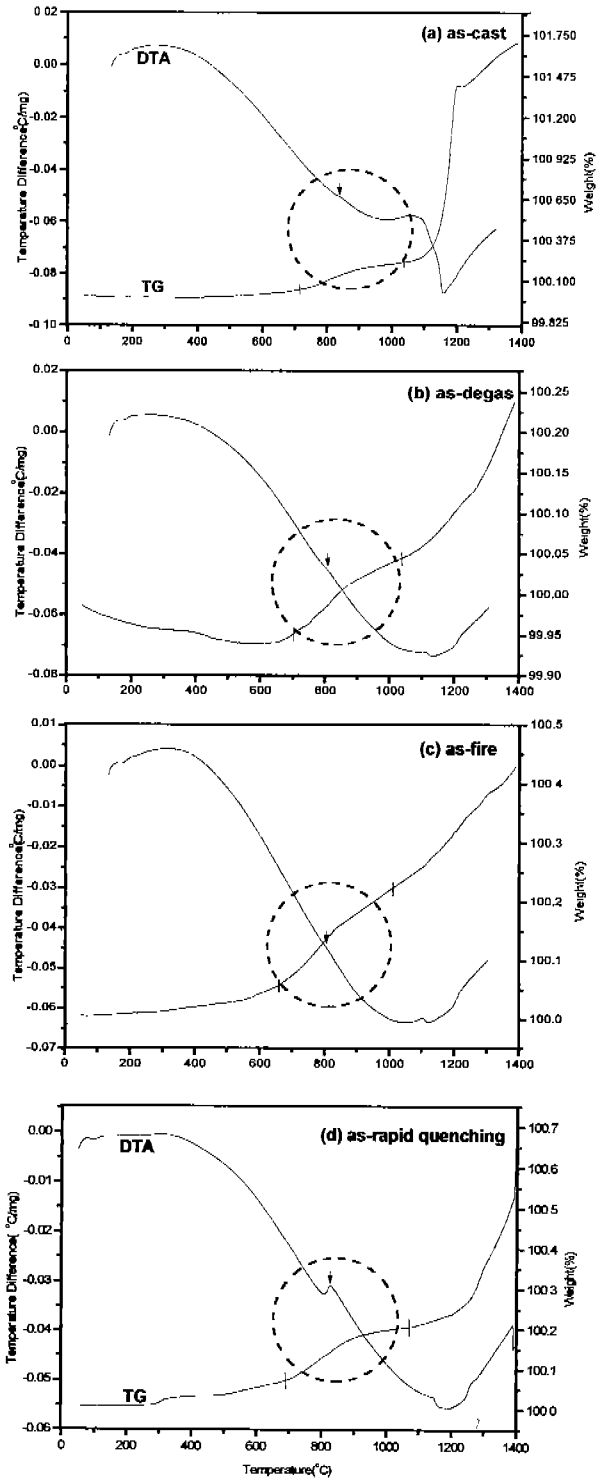


그림 5. 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금의 시차열분석 및 질량변화 곡선 : (a) 주조상태, (b) 탈가스처리, (c) 세라믹 소성처리, (d) 급냉처리
 Fig. 5. DTA-TG curves of 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga system alloy : (a) as-cast, (b) as-degas, and (c) as-fire, (d) as-rapid quenching

합금의 주조상태와 탈가스 및 세라믹소성 열처리 후 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 사진이다. 그림 4(a)는 주조상태의 조직으로 결정립계를 따라 나타나는 불규칙한 형태의 부분들은 주로 합금원소들의 용융온도 차이에 의해 가장 늦게 응고된 편석부위로서, X-선 회절 분석결과에 비추어 볼 때 Pd₂Ga에 해당하는 것으로 여겨진다. 주조상태의 시료는 실제로 금속 표면과 내부에 공기 및 가스등을 많이 내포하기 때문에, 도재(porcelain ceramic)를 금속에 용착시키는 과정에서 결합강도(bonding strength) 및 젖음성(wetting property)등을 치명적으로 저하시킬 수 있다. 따라서 이와 같은 결합요소들을 사전에 제거하기 위하여 시료를 980°C에서 10분간 유지시키는 탈가스처리를 하는데, 이 열처리 후 변화된 미세조직을 그림 4(b)에 제시하였다. 그림 4(b)에서 보는 바와 같이 그림 4(a)의 결정입계 부분에서 많이 관찰되었던 편석들은 열처리 동안 기지조직에 대부분 고용 되었지만, 일부 미용된 부분들도 확인할 수 있다. 이것은 편석들이 완전히 분해되어 고용되기에는 열처리 시간이 짧았던 결과로 생각된다. 반면에, 그림 4(c)는 금속 표면에 세라믹소성 처리로, 그림 4(b)에서 일부 남아 있던 편석들은 거의 고용되어 사라지고, 결정입계 및 기지조직에서 전체적으로 조대한 판상형태의 Pd₂Ga 석출상이 불균일하게 형성된 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 상대적으로 서냉조건(표 2참조)인 세라믹소성 열처리가 이 재료를 평형조건에 접근시켜 Pd₂Ga의 석출량을 증대시킨 것으로 예상되며, 이러한 해석은 그림 2(c)의 X-선 회절분석결과와도 일치한다. 또한 그림 4(a),(b),(c)에서 결정립계를 따라 나타난 길쭉히 늘어난 ㄴ자 모양 또는 구형으로 하얗게 보이는 것은 결정립 미세화 원소로 첨가한 Ru이며, 이는 본 실험의 조건인 1420°C의 용해 및 주조온도를 고려할 때 용융온도가 2427°C로 첨가원소 중 가장 높아서 미용해 상태로 존재하는 것으로 판단된다. 한편, 그림 5(a),(b),(c)는 X-선 회절분석에 사용하였던 그림 2의 시료에 대해 온도에 따른 상변화를 조사하기 위해 시차열분석(DTA-TG)을 아르곤 분위기하에서 행한 결과를 제시한 것이다. 그림 5(a),(b),(c)에서 나타난 질량변화(TG)를 보듯이 초기단계에서 온도의 상승과 함께 질량이 증가하는 것은 주로 Ga이 아르곤 분위기중의 불순물로 존재하는 산소(O₂)와 반응하여 산화물을 형성하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 600°C 부근에서부터 약 850°C정도까지 급격한 증가를 보이다가 다시 850°C를 기점으로 1050°C정도까지 질량의 변화율이 감소하는 경향을 관찰할 수 있다. 이러한 질량의 변화는 Pd이 600°C정도에서 아르곤 분위기 내의 산소와 반응하여 PdO(palladium oxide)산화물을 형성함으로써 질량이 증가하고, 형성된 PdO은 다시 약 850°C에서 Pd로 분해되면서 질량이 줄어드는 현상으로 사료된다[13]. 이때 PdO의 분해반응에 의해 떨어져 나온 산소는 850°C이후 약 1050°C까지 거의 질량의 변화가 없는 직선형태로 보아 개스(gas)로 휘발되지 않고 Ga이 산화물을 형성하는데 필요한 산소공급원으로 작용했을 것으로 생각되어진다. Vrojhoeff등[14]은 산화물 PdO를 고온에서 보다는 주로 가열

또는 냉각시에 형성된다고 보고하였는데, 이것은 산화물 PdO의 분해온도가 0.2기압(atm.)일때 약 800°C이고, 0.01기압하에서는 산소압력이 낮아짐에 따라 분해온도도 떨어져 800°C보다 훨씬 낮게 나타난 연구결과[15]를 근거로 설명될 수 있다. 그러므로 고온 산화처리시 산화물 PdO는 준안정상(metastable)이며, 형성도 상대적으로 빠른 냉각조건 보다는 느린 가열조건에서 더 쉽다고 판단된다. 이러한 TG결과는 본 실험의 경우와도 상당히 일치하는 결과이다. DTA경우에는 815°C정도에서 상형성에 기인하는 미약한 발열피크가 관찰되었는데, 이 피크로 약 769°C부터 1070°C정도에 이르기까지 넓은 온도범위에 걸쳐서 상형성이 일어나고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 그림 5(a),(b)의 DTA 결과로 확인된 미약한 발열피크는 주조상태와 탈가스처리에서 대부분 석출되고 일부 미석출상태로 남아 있던 상들이 본 시차열분석실험 조건인 상온에서 10°C/min.의 승온속도(heating rate)로 가열시켰을 때 이 시료들이 보다 상평형조건에 근접하여 남아있던 미량의 금속간화합물 Pd₂Ga이 석출되어 나타나고, 이에 반해 세라믹소성처리인 그림 5(c)는 열처리 동안에 이미 Pd₂Ga상으로 거의 모두 석출되었기 때문에 그 양이 감지가 안될 정도로 너무 작아 피크가 나타나지 않은 것으로 사료된다. 이는 그림 2의 X-선 회절 및 그림 4의 광학현미경 관찰 결과와도 일치하며, 또 그림 3에서 제시한 이원계 Pd-Ga 상태도의 이론적 설명과도 상당히 합치하는 실험결과로 볼 수 있다. 그러나, 이러한 시차열분석에서 나타난 발열피크들은 너무 미약하여 좀더 분명한 상형성에 의해 유발되는 발열피크를 증거로 제시할 수 있는 추가적인 실험이 필요할 것 같다. 이에 따라 그림 5(d)는 앞서 언급한 실험조건과는 달리 주조후 상형성을 최대한 억제시킨 급냉(rapid quenching)방법으로 제조한 76.5%Pd-11.2%Cu-7.2%Ga계 합금의 시료를 시차열분석(DTA-TG)한 결과를 나타내었다. 그림 5(d)에서 보는 바와 같이, 그림 5(a),(b)에서 미약하게 나타났던 발열피크가, 상대적으로 보다 뚜렷하게 관찰되었다. 이 결과로 그림 5(a),(b),(d)의 약 815°C에서 나타난 발열피크들은 모두 같은 상에 해당하는 금속간화합물 Pd₂Ga의 상형성에 기인하는 것으로 볼 수 있다.

이와 같이 치과용 76.5%Pd-11.2%Cu-7.2%Ga계 합금에서 형성된 금속간화합물 Pd₂Ga은 최근까지 비록 1959년에 발표된 Schubert 등의 문헌을 인용하여 계속 보고되고 있지만, 아직까지 이 상은 JCPDS카드에 미등록된 상이며 또한 X-선 회절분석에서도 단 하나의 피크로 나타나기 때문에 더 이상 확인할 방법이 없었다. 하지만 본 연구에서는 고-Pd계 합금분석에 있어서 시차열분석실험을 실시하여 상당히 고무적인 결과라 할 수 있는 Pd₂Ga의 상형성에 기인하는 발열피크를 얻을 수 있었다. 그러나, 그림 3의 상태도에 나타나 있는 Pd₂Ga과 매우 유사한 성질들 [12]을 가지는 Pd₃Ga₂, Pd₁₃Ga₅ 및 Pd₇Ga₃ 등의 복잡한 상들이 존재하므로 보다 세밀한 분석이 요구된다.

결 론

주로 금속-세라믹용 치과주조합금으로 많이 사용되고 있는 76.5%Pd-11.2%Cu-7.2%Ga계 합금을 이용하여 주조상태와 탈가스 및 세라믹소성 열처리에 따른 미세조직의 변화를 X-선 회절 및 광학현미경으로 관찰하고, 또한 상변화를 시차열분석기를 이용하여 측정하였다. X-선 회절결과로, 미세조직은 Pd고용체 및 금속간화합물 Pd₂Ga으로 구성됨을 확인하였다. 이러한 상들은 광학현미경관찰 결과 주조상태에서는 주로 결정립계를 따라 형성된 편석부위에 존재하는 것으로 나타났고, 또한 일부 편석들은 고온의 탈가스처리 후에도 남아 있었다. 한편, 세라믹소성 열처리에서는 일부 남아 있던 편석들은 거의 고용되고, 특히 이 조건의 열처리가 이 재료를 상평형에 근접시켜 조대한 판상형태의 금속간화합물 Pd₂Ga이 결정립계 및 기지조직에서 많이 석출되었다. 시차열분석에서는 초기단계부터 Ga이 산소와 빠르게 반응하는 것으로 나타나고, 약 600~1050°C범위에서 산화물 PdO 형성 및 분해 반응에 의한 질량의 변화를 TG분석을 통해 확인하였다. 또한 DTA 결과로는 약 815°C정도에서 상형성에 기인하는 발열피크가 넓은 범위에서 관찰되었는데 이것은 Pd-Ga 합금의 공정반응에 의해 생성된 Pd₂Ga 금속간화합물 때문인 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. S.P. Schaffer, "Novel palladium alloy and dental restorations utilizing same", U.S. Patent 4,387,072
2. J.P. Moffa, "Nickel based alloys and their application", Conference on Biocompatibility of Metals in Dentistry. Chicago, American Dental Association, pp. 14-33, 1984
3. C.J. Goodacre, "Palladium-silver alloys. A review of the literature", J. Prosthet. Dent., Vol. 62, pp. 34-37, 1989
4. K. Asgar, "Casting metals in dentistry: Past-present-future", Adv. Dent. Res., Vol. 2, pp. 33-43, 1988
5. R.B. Stewart, K. Gretz and W.A. Brantley, "A new high-palladium alloy for implant-supported prostheses", J. Dent. Res., Vol. 71, pp. 158(IADR Abst., No. 563), 1992
6. S.Z.B. Khabliyev, I.N. Sakhanskaya, V.G. Cheremnykh and V.S. Litvinov, "Phase transformation in high-duty alloy of palladium with copper and gallium", phys. Met. Metall., Vol. 47, pp. 187-189, 1980
7. P.R. Mezger, A.L.H. Stols, M.M.A. Vrijhoef and E.H. Greener, "Metallurgical aspects of high-palladium alloy", J. Prosthet. Dent., Vol. 70, pp. 1307-1311, 1988
8. W.A. Brantley, Z. Cai, D.W. Foreman, J.C. Mitchell, E.

- Papazoglou and A.B. Carr, "X-ray diffraction studies of as-cast high-palladium alloys", Dent. Mater., Vol. 13, pp. 365-371, 1997
9. P.J. Cascone, "Phase relations of the palladium-based copper, gallium, indium alloys system", J. Dent. Res., Vol. 63, pp. 233(IADR Abst. No. 563), 1984
10. A.J. Guy and J.J. Hren, "Elements of Physical Metallurgy", ed 3. Reading, MA: Addison-Wesley, pp. 309-310, 464-469, 1974
11. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), "Powder Diffraction File, Inorganic Phase: Palladium Standard 5-681. Swarthmore, PA: International Center for Diffraction Data", 1989
12. F. Khalaff and K. Schubert, "Kristallstruktur von Pd₃Ga₂", J. Less-Common Metals, Vol. 37, pp. 129-140, 1974
13. P.J. Cascone, "Oxide formation on palladium alloys and its effect on porcelain adherence", J. Dent. Res., Vol. 62, pp. 255, 1983.
14. M.M.A. Vrijhoef and J.M. van der Zel, "Oxidation of two high-palladium PFM alloys", Dent. Mater., Vol. 1, pp. 214-218, 1985
15. N.B. Pilling and R.E. Bedworth, "The Oxidation of metals at high temperature", J. Inst. Metals, Vol. 29, pp. 529-591, 1923