

치과용 Pd-Cu-Ga계 합금의 전자현미경 분석

김기수 · 김수철* · 이진형

국민대학교 공과대학 금속재료공학부 *한국과학기술연구원 특성분석센터
(1999년 8월 18일 접수, 1999년 10월 6일 채택)

Electron Microscopy Analysis of Pd-Cu-Ga system Dental Alloy

K.J. Kim, S.C. Kim*, J.H. Lee

School of Metallurgical and Materials Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

*Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650

(Received August 18, 1999, Accepted October 6, 1999)

요약 : 현재 상용화되고 있는 치과용 76.5%Pd-11.2%Cu 7.2%Ga계 합금의 워스보링을 원심주조기로 주조하여, 워싱조건에 탈가스 및 세라믹 소성처리된 하였다. 이에 따른 각각의 시편에 대해 미세조직의 변화를 주사전자현미경 및 EDS로 관찰하고, 최종적인 상분석을 투과전자현미경으로 조사하였다. 각 조건의 편석, 결정립계 및 석출물 부위를 주사전자현미경과 EDS로 관찰한 결과, 이원계 Pd-Ga합금의 안정상들에 해당하는 정량적인 조성비는 나타나지 않고, 단지 상대적으로 Ga의 성분비만 높게 감지되었다. 특히 세라믹소성 처리 후 미세조직에서 형성된 석출물에 근접한 기지조직인수축 (Ga의 농도가 상대적으로 줄어든 고갈현상)을 확인하였다. 또한 투과전자현미경의 제한시야회절도형 분석결과, 주조 및 탈가스처리 후 미세조직의 편석부위에서는 Ga이 가장 큰 강도를 보였고, 또 Ga과 Pd 고용체 사이에 미세한 판상의 석출물에 기인하는 줄무늬를 관찰하였다. 한편, 세라믹소성처리 후 미세조직의 석출물은 금속간화합물 Pd₂Ga으로 밝혀졌으며, 기지조직은 <100> 방향을 따라 약 25nm의 폭을 가지는 미세한 섬유상 형태의 소위 "tweed 조직"을 형성하였다.

Abstract : In this study commercial 76.5%Pd-11.2%Cu 7.2%Ga system alloys have been analyzed as a function of clinical degassing and porcelain firing heat-treatment on a wax pattern cast by a broken-arm centrifugal casting machine. Variations in microstructures after casting, degassing, and firing heat-treatment, were investigated by SEM(scanning electron microscopy), EDS(energy-dispersive x-ray spectroscopy) and TEM(transmission electron microscopy). The results of SEM and EDS analysis on the investigation of the segregation areas, grain boundaries, and precipitates on each experimental conditions were not coincided with stoichiometries of stable phases in binary Pd-Ga alloys. Relatively large amount of Ga were observed in these areas. The tendency of higher Ga depletion was observed at the matrix close to the precipitates after porcelain firing heat-treatment. By TEM analysis after casting and degassing heat-treatment, Ga was identified by the maximum intensity of segregation area in the microstructure and streaks between Ga and Pd solid-solution were also observed by SAED(selected area electron diffraction) patterns. Precipitates in the microstructure after porcelain firing heat-treatment were turned out to be intermetallic compound Pd₂Ga while the matrix had a "tweed structure" with a fine fibrous image of about 25nm width along <100> direction.

Key words : 금속-세라믹용 치과재료(metal-ceramic dental materials), Pd-Cu-Ga계 합금(Pd-Cu-Ga system alloy), 금속간화합물 Pd₂Ga(inter-metallic compound Pd₂Ga), tweed 미세조직(tweed microstructure)

서론

금속(metal)-세라믹(ceramic)용 합금은 1950대에 처음으로

치과계에 소개된 이래 현재까지 널리 사용되어 오고 있다. 이러한 합금은 Co-Au계 합금에서부터 Ni-Cr 및 Co-Cr기(Cr-Co based)합금에 이르기까지 다양하게 개발되었다. 특히, 최근에는 세라믹소성처리(as firing heat treatment)시 뛰어난 결함률과 변색(discoloration)을 방지하면서 우수한 기계적성질, 생체식합성(biocompatibility) 및 심미성(aesthetics)등을 가지는 다양한 조성의 새로운 치과용 합금의 개발 인도가 끊임없이 수행

통신지사 : 김기수, (136-702) 서울시 성북구 정릉동 861-1
국민대학교 공과대학 금속재료공학부
Tel. (02) 910-1111, Fax. (02) 910-4320
E-mail : d976651@kmu1.kookmin.ac.kr

표 1. 합금의 화학적 조성

Table 1. Chemical composition of alloy used

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

되고 있다. Pd를 기본적으로 75% 이상 함유하는 고-Pd계 합금 [1]은 이러한 물리적, 생물학적 요구조건을 만족시킬 수 있는 차세대 금속-세라믹용 치과합금(dental alloys)[2]으로 주목 받고 있다. 이에 따라 이 재료에 대한 연구가 많이 이루어지고 있는데, 지금까지의 연구보고를 조사해 보면 주로 임상공정에 따른 석출물 형성의 금속학적인 고상반응(solid state reactions)에 대해서 서로 다른 주장이 제기되고 있다.

Schubert등[3]에 의해 처음 보고된 이원계 Pd-Ga합금의 상태도(phase diagram)에서는 약 849°C 아래에서 형성되는 불확실한 Pd₃Ga를 제시 하였지만, 최근에 발표된 상태도에서는 Pd₃Ga는 나타나지 않고 대신에 고 Pd 쪽에서 Pd₅Ga₃, Pd₅Ga₂, Pd₁₃Ga₅과 같은 훨씬 복잡한 조성의 금속간화합물을 형성하는 것으로 보고하였다. Shin[5]에서 제시된 바와 같이 Khabliyev[6], Mezger[7], Brantley등[8]은 각각 다른 석출물들을 관찰하였다고 보고하였다. 이에 반해 Oden[9]은 좀 더 정밀한 분석방법이라 할 수 있는 투과전자현미경(TEM, transmission electron microscopy)을 이용하여 주조상태의 치과용 79%Pd-10%Cu-9%Ga계 합금에서 5~25nm 크기의 얇고 미세한 레스(lath) 모양의 복잡한 석출물을 관찰하였는데, 이것을 Pd₅용체와 금속간화합물 Pd₃Ga이 고체상태의 포석반응(solid-state peritectoid reaction)에 의해 형성된 Pd₃Ga라고 보고하였다. 또한 그들은 미세한 망상조직(network)의 석출물이 격자상수가 다른 면심정 fct(face-centered tetragonal)조직의 Pd₃Ga₅Cu₁₋₃ 형태의 석출상이라고 주장하였다. 삼각 이러한 미세한 석출상들이 전위(dislocation)의 이동을 방해하여 강도와 경도를 증가시키는 기구로 작용하였다고 해석하였다. 또한 Cai등[10]은 마르텐사이트(martensite)변태에 의해 형성된 미세한 줄무늬조직을 Khabliyev[6]와 Oden[9]이 제시한 초미조직(ultrastructure)으로 묘사했고 이러한 조직은 세 2석출상 형성으로 야기되는 단상변형에너지를 최소화하려는 일종의 고체상태의 변태현상으로 해석하였다. 그러나 Oden과 Cai는 측정된 제한 시야 회절(SAED, selected-area electron diffraction)패턴으로부터 석출물이 갖는 정확한 격자상수는 제시하지 못했다. 한편, 최근에 Kim등[5]은 시차열분석(DTA, differential thermal analysis) 실험을 통하여 약 815°C 정도에서 나타나는 발열피크는 공정반응(eutectic reaction)에 의해 형성된 금속간화합물 Pd₃Ga에 기인하는 것이라고 주장하였다.

이상의 연구결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 고-Pd 합금은 그 적용범위가 금속-세라믹용[1]뿐만 아니라 임플란트(implant supported prostheses)[11], 가철식 부분의치(removable partial denture frameworks)[2]등 거의 치과계 전반에 걸쳐

광범위하게 사용되고 있음에도 불구하고 아직까지 이 재료론 평가할 수 있는 가장 기초적 단계인 미세조직 및 그 구성요소들 조차 명확한 분석이 이루어지지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 전보[5]에 이어 주조상태(as-cast), 탈개스(as degassing) 및 세라믹소성처리(as-firing heat-treatment)한 치과용 76.5%Pd 11.6%Cu 7.2%Ga계 합금의 미세조직과 그 석출물의 구성요소를 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy)과 투과전자현미경으로 관찰, 분석하였다.

실험 방법

본 연구에서 주사 및 투과전자현미경 관찰에 사용된 시료는 Shin[5]에서 보고한 실험방법에 따라 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금을 원심주조법으로 주조한 후 임상의 탈개스 및 세라믹소성처리 조건으로 각각 준비하였다. 시료의 화학적 조성은 표 1에 나타내었으며, 각각 2개씩 준비하여 다음과 같이 열처리하였다.

(a) 주조상태(as-cast),

(b) 탈개스처리(as degassing heat treatment, (a)상태의 시료를 용융시 흡수된 가스를 제거할 목적으로 공기상태의 980°C에서 10분간 유지),

(c) 세라믹소성처리(as firing heat treatment, (b)상태의 시료 위에 도재를 소성하는 단계).

Mezger[7]와 Brantley등[8]은 제 1세대 고-Pd 합금인 Pd-Cu-Ga계 합금을 주사전자현미경의 EDS(energy-dispersive x-ray spectroscopy)로 주조상태의 미세조직과 그 석출물에 대해 정량적인 분석을 시도하였으나, 초정 Pd₅용체(primary palladium solid solution)를 제외하고는 그 석출물의 크기가 너무 작아 분석이 어려운 것으로 보고하였다. 그래서 본 실험의 주사전자현미경 관찰에서는 SEI(secondary electron image)방식의 EDS로 분석하여 이원계 Pd-Ga 합금상태에서 제시된 안정상들과 일치하는 조성을 분석하고자 하였으며, 또한 EDS mapping으로 합금원소들의 분포를 관찰하여 석출물 및 그 형성 가능성을 판단하였다. 한편, 각 조건의 미세조직에 형성된 석출물이 에칭(etching)용액에 녹이어서 정확한 조성분석이 어려운 것으로 판단되어 연마만 하고 에칭은 하지 않은 시료에 BEI(backscattered electron image)방식의 이미지와 EDS로 성분 분석하여 SEI조건과 비교하였다. 이때 사용된 주사전자현미경은 Jeol사의 모델 JSM-5410LV로 가속전압 20kV하에서 분석하였으며, 시료는 상온의 황수용액(aqua regia solution: 연산 66%+질산34%)에서 30초간 에칭한 것을 사용하였다. 한편 최종

적인 상분석을 위한 투과전자현미경 시료준비는 주사현미경 관찰에 사용했던 각 조건의 시료에 대해 약 50 μ m 두께까지 기계 연마하여 3mm 디스크 형태로 편평한 다음 77%초산(acetic acid) 및 23%과염소산(perchloric acid)으로 만든 용액속에서 제트연마(twin jet polishing)후, 이온-밀링(ion-milling)기로 최종 연마하였다. 준비된 시료는 필립스-CM30(Philips-CM30) 투과전자현미경으로 200kV의 가속전압하에서 관찰하였다.

결과 및 고찰

그림 1, 2, 3에 원심주조법에 의해 제조된 치과용 76.5%Pd-11.2%Cu-7.2%Ga계 합금의 주조, 탈가스 및 세라믹소성처리 후 SEI 방식의 주사전자현미경 및 EDS로 미세조직을 관찰한 결과를 나타내었다. 그림 1(a)는 주조상태의 미세조직으로, 결정립계(grain boundary)를 따라 형성된 그물망(network)형태의 미세조직이 상대적으로 기지조직보다 오목하게 녹아난 형태를 관찰하였다. 이 부분을 주 합금원소인 Pd, Cu, Ga에 대해 EDS mapping을 하였으며, 이에 그림 1(b), (c), (d)의 사진을 통하여 용해온도가 Pd(1555 $^{\circ}$ C)보다 낮은 Cu(1083 $^{\circ}$ C), Ga(29 $^{\circ}$ C)의 원소들이 편석된 것으로 확인되었고, 또한 이 부분의 Ga이 에칭시 용액에 녹아난 것으로 사료된다. 그림 2(a)은 탈가스처리 후 미세조직으로, 그림 1에서 관찰되었던 미세한 편석조직이 열처리 동안 상당히 기지조직에 고용되어 사라졌고, 또한 주조상태에서 불분명했던 결정립계가 보다 명확하게 나타났으며 또, 에칭용액에 녹아 빠져나간 석출물의 흔적을 관찰하였다. 이러한 결정립계 석출물 형성을 본 실험의 탈가스처리 조건과 이원계 Pd-Ga 합금의 평형상태도[3]를 비교해 보면, 완전 고용범위라 할 수 있는 980 $^{\circ}$ C까지 가열하여 10분간 유지 시킨 후 상온까지 서냉(air cooling)시켰을 때(특히, 치과 임상에서의 열처리 후 서냉방법은 시료를 올려 놓는 테이블과 열선과의 거리가 최대 13cm(독일 "DEKEMA" 장비기준) 정도로 냉각시 항상 열적인 영향 범위내에 유지되기 때문에 일반적인 서냉방법에 비해 아주 빠른 냉각방법으로 판단됨)), 일반적으로 결정립계 부분에는 에너지적으로 불안정하기 때문에 불균일 핵생성(heterogenous nucleation)이 비교적 잘 일어나고, 또한 결정립계를 따라 원자의 확산이 쉽게 일어나므로 석출물의 성장도 촉진되어 석출이 입계를 따라서 우선적으로 일어난 것으로 해석할 수 있다. 또 이와 같은 실험은 그림 2(b), (c), (d)의 EDS mapping 결과를 통하여 합금원소인 Cu, Ga이 열처리 동안 원자들이 확산되어 주조상태(그림 1)보다 균일한 분포를 나타내며, 편석부분(2(a)-2부분)에서 Pd의 양이 적고 상대적으로 Cu와 Ga이 결정립계를 따라 많이 나타나는 것으로도 그 설명이 타당하다. 그림 3(a)는 세라믹소성처리후 미세조직으로, 상평형조건에 근접하는 반복 열처리에 의해서 결정립계 및 기지조직에서 불규칙적인 조대한 판상형태(plate shaped)의 석출물이 관찰되었다. 그림 1, 2와 마찬가지로 결정립계 및 기지조직의 석출물부분 역시 에칭용액에 녹아났으며, 또 그림 1, 2와 비교하여 Ga의 양이 현저한 차이가 있을 것으로 이 부분을 EDS mapping한

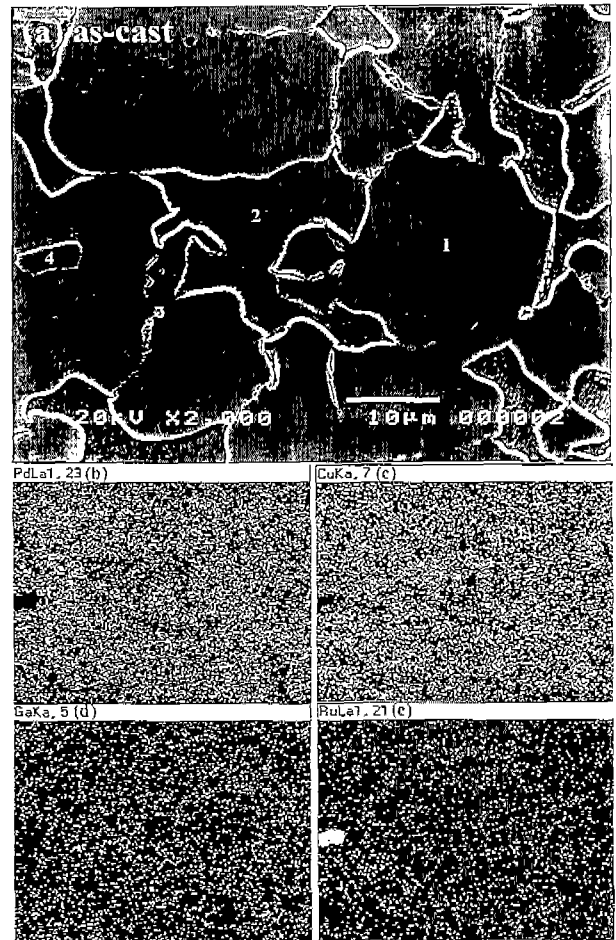


그림 1. 주조상태의 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금의 SEI 사진 및 EDS 분석
Fig. 1. Secondary electron image micrographs($\times 2,000$) and the elemental energy-dispersive x-ray mapping of scanning electron microscopy for as-cast 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga system alloy : (a) secondary electron image, (b) Pd mapping, (c) Cu mapping, and (d) Ru mapping

결과, 그림 3(b), (c), (d)에서 보는 바와 같이 명확한 구분은 어려웠다. 이것은 석출물에 해당하는 Ga rich한 부위가 에칭시 쉽게 녹아나 부분이 어려운 것으로 사료된다. 한편, 결정립 미세화 원소(grain refining element)로 첨가된 Ru은 그림 1(e), 2(e), 3(e)에서 명확하게 제시된 EDS mapping 결과와 같이 용해시 상대적으로 입자크기가 큰 원소들이 비용해 상태의 알갱이로 남아있는 것으로 확인하였다. 이와 같이 전보[5]의 X 선 회절 및 광학현미경 결과로 Pd₃Ga이 존재한 것으로 예상했던 편석, 결정립계 및 판상의 석출물부분들은 SEI 방식의 주사전자현미경과 EDS로 분석결과, 에칭용액에 잘 녹아나고, Ga의 양이 상대적으로 많이 나타난 것으로 보아 다른 영역에 비해 Pd-Ga 합금의 금속산화물이 쉽게 형성할 가능성이 될 것으로 판단된다. 따라서 그림 1, 2, 3의 편석, 결정립계 및 판상형태의 석출물에 대해 주 합금원소인 Pd, Cu, Ga의 화학적 조성

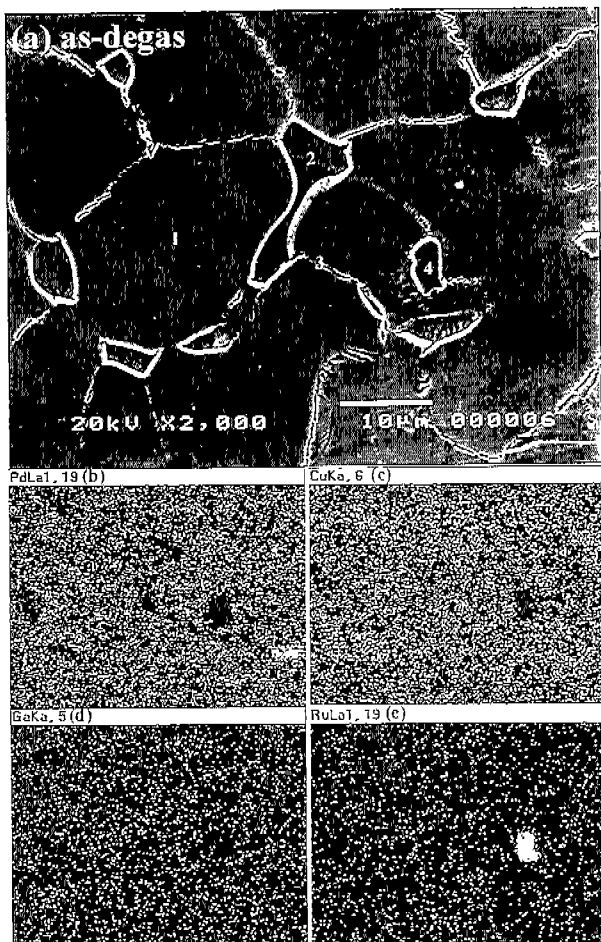


그림 2. 탈가스처리된 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금의 SEI 사진 및 EDS 분석

Fig. 2. Secondary electron image micrographs ($\times 2,000$) and the elemental energy-dispersive x-ray mapping of scanning electron microscopy for 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga system alloy after degassing heat-treatment :

(a) secondary electron image, (b) Pd mapping, (c) Cu mapping, and (d) Ru mapping

을 EDS로 비교, 분석하였다. 표 2에 제시된 EDS 결과와 같이 주조상태에서는 기지조직보다 결정립계와 편석(석출물)영역에서 평균조성(Cu 11.6wt%, Ga 7.2wt%)보다 상대적으로 많이 나타났다. 이에 반해 탈가스처리 후에는 주조상태에 비해 결정립계 부분에서 Cu, Ga 양이 줄어 들었지만, 기지조직의 Cu와 Ga의 양은 상대적으로 늘어난 것으로 확인되었다. 또한 일부 남아 있던 편석(석출물)부분은 주조상태의 Cu와 Ga 양과 거의 변화가 없었다. 한편, 세라믹소성처리 후 미세조직에서는 불규칙적인 편상의 석출물 및 결정립계 부분에서 다른 부분에 비해 Ga이 약간 많이 나타났으며, 특히 결정립계 및 석출물에 근접하는 기지조직일수록 Ga 양이 줄어든 결과로 보아 석출물이 주로 성장하면서 Ga의 농도를 저하시키는 고갈(deplete)현상을 일으킨 것으로 사료된다. 이와같이 표 2의 EDS 분석결과, 그림

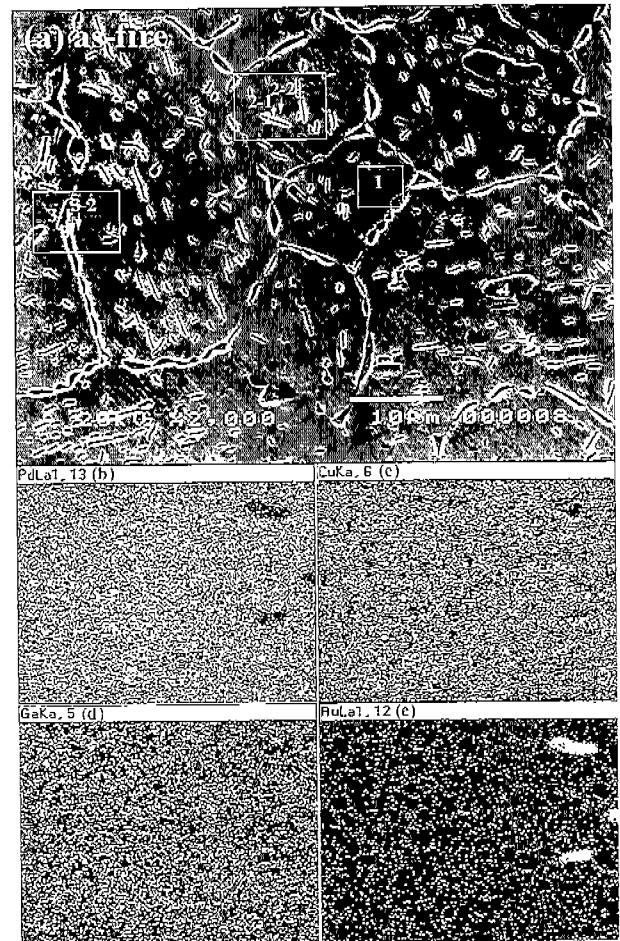


그림 3. 세라믹소성처리된 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금의 SEI 사진 및 EDS 분석

Fig. 3. Secondary electron image micrographs ($\times 2,000$) and the elemental energy dispersive x ray mapping of scanning electron microscopy for 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga system alloy after firing heat-treatment :

(a) secondary electron image, (b) Pd mapping, (c) Cu mapping, and (d) Ru mapping

1, 2, 3의 EDS mapping 결과와 잘 일치하였다. 그러나 기대했던 이원계 Pd-Ga 합금의 안정상들[4] 즉, Pd₂Ga, Pd₃Ga, Pd₅Ga, Pd₇Ga, Pd₁₁Ga 등에 해당하는 조성비는 나타나지 않았다. 이것은 일반적으로 EDS의 전자빔은 시료 표면에서 약 1 μ m 정도 깊이까지 투과되는 문제점[12]을 고려할 때 예칭후 남아 있는 석출물의 양이 작고 그 두께도 너무 얇아서 전자빔이 투과되어 기지조직에 중첩되어 나타나기 때문에 EDS 방법으로는 정확한 분석이 어려운 것으로 판단된다. 그래서 이러한 문제점을 확인하기 위해서 본 실험실에서는 시료를 0.05 μ m 알루미늄(Al₂O₃)로 최종 연마후 예칭하지 않고 BEI 방식의 주사현미경 이미지를 분석한 결과, 본 논문에서 사진으로는 제시하지 않았지만 각 조건의 편석, 결정립계 및 편상의 석출물에 해당하는 부분에서 기지조직인 Pd(원자번호 46)에 비해 원자번호가 낮은 Cu(원자

표 2. 주조, 탈가스 및 세라믹소성처리된 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금의 EDS 분석(중량%)

Table 2. The energy-dispersive x-ray spectroscopic analysis of 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga system alloy after casting, degassing and firing heat-treatment(wt%)

alloy	conditions	areas in fig. 1, 2, 3	Pd	Cu	Ga
76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga system	as-cast	1. matrix	80.80	9.77	6.06
		2. segregation(precipitates)	73.06	13.42	8.57
		3. grain boundary	77.03	12.20	7.56
	as degas	1. matrix	78.17	10.68	6.34
		2. segregation(precipitates)	74.40	13.31	8.36
		3. grain boundary	78.67	9.83	7.42
	as fire	1. matrix	79.13	11.15	6.51
		2. precipitates	76.63	11.28	9.06
		2-1. close to the precipitates	78.95	11.32	5.30
		2-2. more separate to the precipitates	79.22	10.86	6.02
		3. grain boundary	77.19	10.93	8.31
		3-1. close to the grain boundary	78.53	11.43	5.47
3-2. more separate to the grain boundary	78.95	11.15	6.11		

번호 29), Ga(원자번호 31) 원소들이 많은 부위에서 상대적으로 검게(darker) 관찰되었다. 또 EDS 분석에서는 SEI 방식의 결과와 마찬가지로 안징상들[3]에 해당하는 조성비는 나타나지 않고 단지 미미한 Ga의 양만 증가했을 뿐 앞서 제시한 그림 1, 2, 3과 표 1의 결과와 별 차이는 없었다. 이상의 결과로, 보다 명확한 상분석을 위하여 직접적인 분석방법이라 할 수 있는 투과 전자현미경을 이용하여 미세조직과 그 석출물을 조사하였다. 분석시료는 주사전자현미경 관찰에서 사용했던 그림 1(a), 2(a), 3(a)의 시료를 이용하였다. 그림 4(a), (b), (c)는 그림 1(a)의 주조상태의 시료에 대해 편석부분(그림 4(a) I 부분)과 기지조직(그림 4(a)-II 부분)을 나타낸 명시야상(BFI, bright field image)과 제한시야회절도형이다. 한편, 광학현미경이나 주사전자현미경 관찰시 나타나지 않았던 미세조직이 2만배 배율의 명시야상(그림 4(a))에서는, 여러 방향으로 복잡하게 얽힌 듯한 편석부분과 규칙적인 짜집기(weaving)형태의 기지조직 등이 관찰되었다. 그림 4(b)와 (c)는 그림 4(a)의 명시야상에서 기지조직(II)과 편석부위(I)을 제한시야회절(SAED)도형으로 분석한 결과로, 기지조직(그림 4(b))은 격자상수가 $a=3.865\text{\AA}$ 으로 이론치인 $a=3.889\text{\AA}$ 에 거의 일치하는 fcc구조를 가지는 [110] 정대축(zone axis)의 Pd고용체(No.5-681)[13]로 확인되었으며, 또한 그 회절도형 사이로 아주 미미한 줄무늬(streak)도 관찰되었다.

그림 4(c)의 편석부분은 예상했던 대로 복잡한 회절도형들이 관찰되었다. 제한시야 회절도형에서 최대강도(maximum intensity)로 나타나는 회절점은 격자상수가 $a=2.811\text{\AA}$, $c=4.442\text{\AA}$ 으로 tetragonal 구조와 I4/mmm(139)의 공간군(space group)을 가지는 [013]정대축의 Ga(No. 31-150)[14]으로 밝혀졌으며, 이론치인 $a=2.813\text{\AA}$, $c=4.452\text{\AA}$ 과 상당히 일치하는 결과였다. 또한 그 중심부위에서 나타난 회절점은 [114] 정대축의 Pd고용체로 분석되었다. 그림 4(c)의 회절도형에서 확인된 Ga의 미고용 상태의 결과로 보아 비록 그 평균조성(7.2wt%)이 Pd-Ga의 합금상태도[4]에서 제시된 바와 같이 완전 고용범위 내에 들어가는 양이지만, 합금원소로 첨가된 Cu[15]와 급냉효과[16]에 의해서

Pd의 Ga 고용도(solubility)가 감소되어 일부는 Pd에 고용되고, 미고용된 나머지는 Pd_2Ga 으로 석출 및 그대로 남아 있는 것으로 사료된다. 한편, 주조 및 탈가스처리된 미세조직에서 전보[5]의 X-선 회절 및 시차열분석 결과를 통하여 제기되었던 금속간화합물 Pd_2Ga 의 회절도형은 얻지 못하였지만, 편석부분의 Ga과 Pd고용체 회절도형 사이로 나타나는 희미한 줄무늬(streaks)현상으로 보아 매우 미세한 판상형태[17]의 Pd_2Ga 이 석출된 것으로 추측된다. 이 줄무늬 현상은 그림 5에서 자세히 설명하고자 한다. 그리고 그림 2(a)의 탈가스처리 조건의 미용해된 편석부분(그림2(a)-2)과 기지조직을 분석한 결과, 그림 4(a)의 명시야상 및 제한시야회절(그림 4(b), (c))도형 결과와 일치하여 사진은 제시하지 않았다.

그림 5는 그림 3(a)의 세라믹소성처리 시료에 대해 고배율($\times 47,000$ 배)로 확대하여 관찰한 명시야상과 제한시야회절 도형이다. 그림 5(a)를 통하여 $\langle 100 \rangle$ 방향을 따라 형성된 약 25nm 폭 크기의 미세한 섬유상(fibrous) 형태의 기지조직(5(a)-I 부분)과 그 위에 판상형태로 성장한 조대한 석출물(5(a)-II 부분)을 관찰할 수 있다. 이와 같이 기지조직에서 관찰된 섬유상 형태의 미세조직은 쌍정은 아니지만 쌍정과 유사한 형태를 갖는 특성에 의해 소위 tweed라고 불려지기도 하며[18], 변형된(modulated) 구조의 전-마르텐사이트(pre-martensite)[19]와 형태상 혹은 형성과정에 있어서 어떤 관련이 있을 것으로 보여지는데, 아직 구체적인 형성기구나 형태상의 특성에 대해서는 명확하게 밝혀진 바가 없다. Oden등[9]은 치과용 79%Pd-10%Cu-9%Ga-2%Au-0.18%B계 합금에서 경도와 강도를 향상시키는 기구로 $\langle 110 \rangle$ 방향을 따라 나타나는 약 5~25nm 크기의 미세한 망상조직을 제시하였고, 또한 최근에 Cai등[10]은 Pd-Cu-Ga 및 Pd-Ga계 치과용 합금에서 $\langle 100 \rangle$ 방향으로 형성된 약 100~200nm의 크기의 band조직 내에서 90° 수직방향으로 약 20nm 정도의 크기를 가지는 미세한 줄무늬 tweed조직을 관찰하였다. 특히, Cai는 79%Pd-10%Cu-9%Ga-6%Sn-2%Au계 치과용 합금에서 band조직을 형성하지 않은 약 20nm의 미세한 tweed 조직만 일

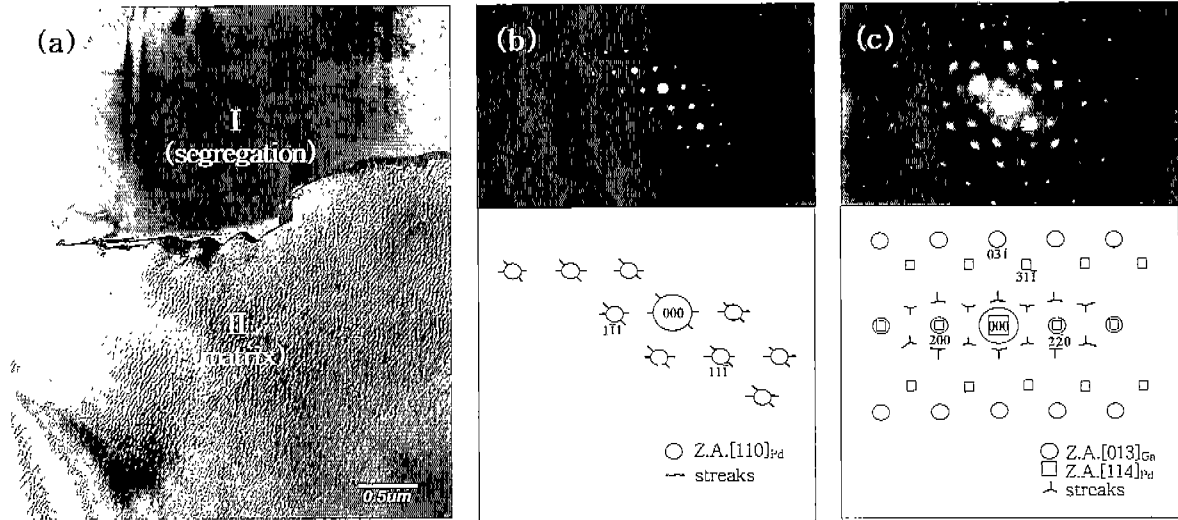


그림 4. 주조상태의 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금의 BFI 및 SAED 패턴분석
 Fig. 4. Bright field image ($\times 20,000$) and selected-area electron diffraction pattern of transmission electron micrographs for as-cast 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga system alloy : (a) bright field image, (b) selected-area electron diffraction pattern of (II), and (c) selected-area electron diffraction pattern of (I)

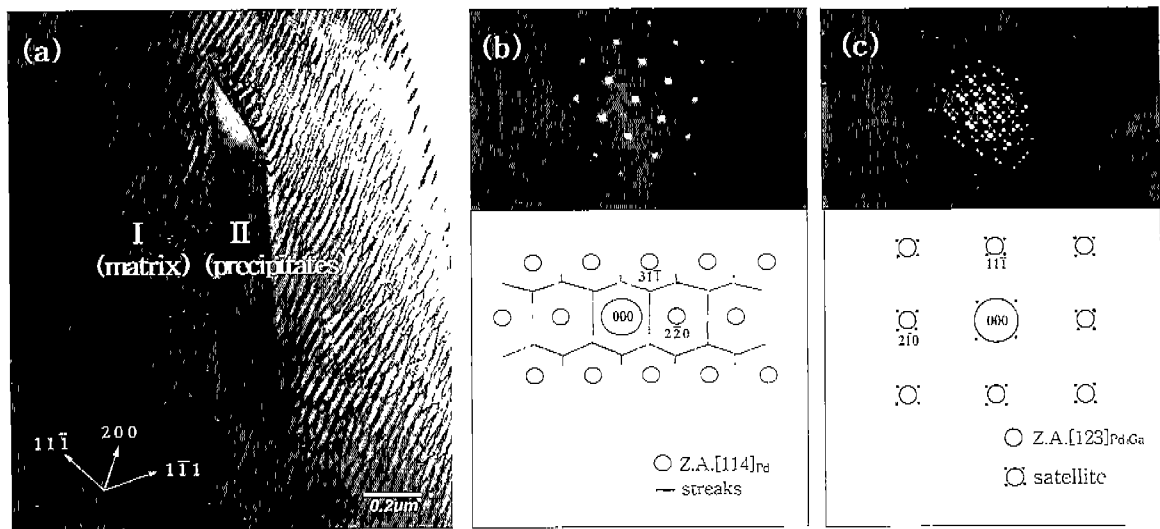


그림 5. 세라믹소성 처리된 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금의 BFI 및 SAED 패턴분석
 Fig. 5. Bright field image ($\times 47,000$) and selected-area electron diffraction pattern of transmission electron micrographs for 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga system alloy after firing heat-treatment : (a) bright field image, (b) selected-area electron diffraction pattern of (I), and (c) selected-area electron diffraction pattern of (II)

부영역에서 관찰한 연구결과도 보고하였다. 본 실험에서 나타나는 섬유상 형태의 미세조직은 Oden과 Cai의 연구결과와 비교해 볼 때, band조직은 형성하지 않은 미세한 tweed 조직으로 보는 것이 타당할 것으로 생각된다. 그리고 이러한 tweed 조직의 형성은 fcc구조의 Pd고용체에서 서로 다른 결정구조를 가지는 미세한 상들이 한 개 또는 그 이상으로 생성되어, 이때 유발되는 탄성변형에너지를 최소화할 수 있는 방법으로 형성되는 것으로 보고되고 있다[20]. 그림 5(b)는 tweed 기지조직(5(a) I부분)에 대한 제한시야회절 도형으로서, 그림 4(b)와 마찬가지로

시로 [114] 정대축의 Pd고용체와 그 사이로 나타나는 연속적인 줄무늬가 관찰되었다. 그림 5(c)는 tweed조직 위에 관찰형태도 형성된 조대한 식출물(5(a) II부분)에서 얻은 제한시야회절 도형으로서, 이 식출물은 격자상수가 $a=7.810\text{\AA}$, $b=5.486\text{\AA}$, $c=4.024\text{\AA}$ 인 orthorhombic 구조와 $Phnm(62)$ 공간군을 가지는 금속간화합물 $Pd_3Ga[3]$ 으로 밝혀졌으며, 이로부터 $a=7.814\text{\AA}$, $b=5.493\text{\AA}$, $c=4.034\text{\AA}$ 라 거의 일치하였다. 또한 Pd₃Ga의 주 회절점을 규칙적으로 삼싸고 있는 4개의 위성(satellite)을 관찰하였다. 앞서 언급한 줄무늬 및 위성현상은 결정체의 결함현

(crystal defects)이나 또는 그 결함들과 관련된 격자변형(lattice strain)으로부터 생기는 역격자점(reciprocal lattice points)의 형태학적 변형에 기인하여 회절도형에서 나타날 수 있는데, 그 인자(factor)[21]로는 석출물(precipitates), 적층결함(stacking faults), 쌍징(twins), 전위(dislocations), 막막(surface films) 및 탄성변형효과(elastic strain effects)등이 있다. 이러한 인자들 중, 탄성변형효과로 야기된 tweed 기지조직의 줄무늬현상, 본 실험에서 나타나는 현상과 잘 일치하는 결과로, 1959년 Guinier는 Al-Cu 합금에서 정합 불일치석출물(coherent misfitting precipitate)의 탄성변형된 기지조직에서 변형방향으로 줄무늬가 생기는 현상을 처음으로 보고하였고, 이어서 Tanner[22]도 1966년에 Cu-2%Be 합금에서 Guinier에 의해 묘사된 이론을 좀더 명확하게 제시하였다. 따라서 본 연구에서 나타난 편석에서의 줄무늬와 조대한 Pd₂Ga의 석출물에서 나타나는 위성현상은 탄성변형에너지 때문이며, 이 탄성변형에너지는 미세한 Pd₂Ga의 석출에 의해 유발된 것으로 해석된다. 이러한 예로 기지조직에 수직하는 미세한 판상형태의 석출물들은, 한 회절점이 정확한 Bragg조건을 만족하고 초과 kikuchi 선이 (hkl)침을 통과하는 Ewald 구와 역격자 벡터사이의 관세로부터 편차변수 $s=0$ 인 경우 줄무늬 회절점이 나타나고, 또한 반사 회절점이 (000)점을 지나 kikuchi선이 (000)점 쪽으로 향하도록 시편을 $s < 0$ 으로 기울일 경우 혹은 회절점이 Ewald 구내에 존재하고 kikuchi선이 (000)점 바깥쪽으로 존재할 경우 즉, $s > 0$ 조건일 때 위성이 관찰된다는 연구보고[21]로 설명될 수 있다.

이상의 실험결과로부터 치과용 76.5%Pd-11.2%Cu-7.2%Ga계 합금은 Pd고용체에서 새로운 Pd-Ga 합금의 미세한 석출물 생성으로 야기되는 탄성변형에너지를 최소화할 수 있는 방법 즉, 소위 tweed조직의 형성은 결국 Cu의 공정점(eutectic point) 이동효과에 의해 결정립계를 따라 형성된 미세한 석출물 Pd₂Ga때문으로 여겨지며, 이러한 결과로부터 재료의 사용용도에 따라 합금원소인 Cu와 Ga의 첨가 양을 적절히 조절함으로써 부식성 및 기계적 성질을 보다 향상시킬 수 있는 합금개발이 가능하리라 판단된다.

결 론

주사전자현미경관찰 및 EDS 분석으로 편석, 결정립계, 석출물 영역을 관찰한 결과, 예상했던 이원계 Pd-Ga 합금의 안정상들에 해당하는 정량적인 조성비는 나타나지 않고, 단지 Ga의 양만 상대식으로 많이 감지되는 것으로 보아 다른 부위에 비해 금속간화합물이 존재할 가능성이 높을 것으로 판단되었다. 그러나 주사전자현미경의 제한시야회절 분석결과로, 주조상태 및 탈가스처리 후 기지조직은 fcc구조의 격자상수가 $a=3.865\text{\AA}$ 인 Pd고용체로 나타났고, 편석부위에서는 격자상수가 $a=2.811\text{\AA}$, $c=4.442\text{\AA}$ 인 tetragonal 구조와 I4/mmm(139) 공간군을 갖는 Ga이 가장 큰 강도로 분석되었다. 또한 Pd고용체 및 Ga의 회절도형 사이로 나타나는 미세한 판상형태의 석출물에 의해 야기된 회절된 줄무늬(streaks)도 관찰되었다. 한편, 세라믹소성처리의

석출물은 격자상수가 $a=7.810\text{\AA}$, $b=5.486\text{\AA}$, $c=4.021\text{\AA}$ 인 orthorhombic 구조와 Pbnm(62) 공간군을 가지는 금속간화합물 Pd₂Ga으로 밝혀졌다. 특히, 평시야상의 결과로 fcc구조의 기지조직인 Pd고용체에서 새로운 미세한 Pd₂Ga 석출물의 형성에 의해 유발된 탄성변형에너지를 최소화하기 위해서 기지조직은 소위 tweed 조직으로의 변태가 불가피하다는 사실을 추론케하였다. 또 이러한 탄성변형된 tweed조직은 제한시야 회절도형상에서 줄무늬 및 위성현상을 야기시켰다.

참 고 문 헌

1. S. P. Schaffer, "Novel palladium alloy and dental restorations utilizing same", U. S. Patent 4,387,072
2. K. Asgar, "Casting metals in dentistry: Past-present-future", Adv. Dent. Res., Vol. 2, pp. 33-43, 1988
3. K. Schubert, H. L. Lukas, H. G. Meissner and S. Bhan, "Zum aufbau der systeme kobalt-gallium, palladium-gallium, palladium zinn und verw-andter legierungen", Z Metallkde, Vol. 50, pp. 534-540, 1959
4. F. Khalaff and K. Schubert, "Kristallstruktur von Pd₂Ga", J. Less-Common Metals, Vol. 37, pp. 129-140, 1974
5. K. J. Kim and J. H. Lee, "Microstructure observation of Pd-Cu-Ga system dental alloy in clinical heat treatment", J. Biomed. Eng. Res. Vol. 20, No. 4, pp. 443-449, 1999
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. 67, 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. A. Oden and H. Hero, "The relationship between hardness and structure of Pd-Cu-Ga alloys", J. Dent. Res., Vol. 65, pp. 75-79, 1986
10. Z. Cai, W. A. Brantley, W. A. T. Clark and O. C. Hendrik, "Transmission electron microscopic investigation of high-palladium dental casting alloys", Dent. Mater., Vol. 13, pp. 365-371, 1997
11. R. B. Stewart, K. Gretz and W. A. Brantley, "A new high-palladium alloy for implant-supported prothese", J. Dent. Res., Vol. 71(Special Issue), pp. 158(IADR Abst., No. 423), 1992
12. J. A. Hautaniemi and M. Heinonen, "Oxidation study of

- dental metal-ceramic alloys by surface characterization techniques. Part 2. Pd alloys*", Surf. and interface analysis, Vol. 24, pp. 763-773, 1996
13. JCPDS(joint committee on powder on powder diffraction standards), "*Powder diffraction file, inorganic phase: palladium standard 5-681. Swarthmore, PA: Internatinal Center for Diffraction Data*", 1989
 14. P. J. Cascone, "*Phase relations of the palladium-base, copper, gallium, indium alloys system*", J. Dent. Res., Vol. 63(Special Issue), pp. 233 (IADR Abst. No. 563), 1984
 15. A. J. Guy and J. J. Hren, "*Elements of Physical Metallurgy*", ed 3. Reading, MA: Addison Wesley, pp. 309-310, 464-469, 1974
 16. JCPDS(joint committee on powder on powder diffraction standards), "*Powder diffraction file, inorganic phase: gallium standard 31-150. Swarthmore, PA: Internatinal Center for Diffraction Data*", 1989
 17. G. Thomas and M. J. Goringe, "*Transmission electron microscopy of materials*", New York, Wiley, pp. 80-86, 1979
 18. C. M. Hawang, M. Meichle, M. B. Salanzn and C. M. Wayman, Res. Mechanical Int. J. Structural Mechanics and Mat. Sci., P1, 1984
 19. S. Kartha, "*Disorder driven pretransitional tweed microstructures in martensitic transformations*", Ph.D. Thesis, Cornell Univ., 1993
 20. H. Warlimont, Proceedings of the Fifth Int. Materials Symposium, Univ. of California, Berkeley, pp. 505-537, 1971
 21. J. E. Edington, "*Practical transmission electron microscopy in materials science*", Herndon, VA: Tech book, Vol. 2, pp. 58-77, 1976
 22. L. E. Tanner, "*Diffraction contrast from elastic shear strains due to coherent phase*", Phil. Mag., Vol. 14, pp. 111-130, 1966