

치과용 고-Pd계 합금의 부식특성

*김기주 · 이진형

*(주)이산바이오텍 기술연구소, 국민대학교 공과대학 금속재료공학부
(2001년 9월 25일 접수, 2001년 12월 5일 채택)

Electrochemical Corrosion Characteristics of Dental Prostheses High-Palladium Alloys

*G.J. Kim, J.H. Lee

*Isan Biotech R & D Center, 943 Daechi-Dong, Kangnam-Gu, Seoul, 135-280
School of Metallurgical and Materials Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea
(Received September 25, 2001. Accepted December 5, 2001)

요약 : 치과용 고-Pd계 합금인 76.5wt.%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 및 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금의 주조, 탈가스 및 세라믹소성처리 후 부식 저항성을 0.9%NaCl 및 Fusayama 전해액에서 동전위분극법을 이용하여 평가하였다. 미세조직의 변화에 따라 약간의 부식속도 차이를 나타내었으나, 이는 미미하여 치과재료로서의 부식저항성은 문제가 없는 것으로 판단되었다. 합금조성에 따른 부식저항성은 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금이 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금보다 우수한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금은 급냉조건과 Cu의 첨가로 공정반응을 촉진시켜 미세조직에 편석 및 석출물들이 존재했기 때문이었으며, 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금은 기지조직이 고용체로 구성되어 부식저항성이 우수하였다.

Abstract : In vitro corrosion resistance of the commercially used 76.5wt.%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga and 77.3%Pd-6.0%Ga dental prostheses high-palladium system alloys in cast, degassing and porcelain-firing heat treatment conditions were evaluated by the potentiodynamic polarization technique in the de-aerated 0.9%NaCl and a modified Fusayama electrolyte. From the corrosion rate experimental results, we found that there is a small difference in the corrosion resistance depending on the microstructure. However, it was so small that there is no significant problem as a dental material. The 77.3%Pd-6.0%Ga showed better corrosion resistance than the 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga dental prostheses high-palladium system alloys. These experimental observations in 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga alloys are mainly due to a rapid quenching and Cu in the alloy which accelerate the eutectic reaction with a segregation and precipitates in the microstructure. On the other hand, 77.3%Pd-6.0%Ga alloys, which are solid-solution matrix, show much better corrosion resistance compared with that of 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga alloys.

Key words : 치과용 고-Pd계 합금(dental prostheses high-palladium system alloys), 금속-세라믹(metal-ceramic), 부식저항성(corrosion resistance), 미세조직(microstructure).

서 론

Pd을 약 75~80wt.%를 함유하는 고-Pd계 치과주조용 합금은 1980년 초에 소개된 이래, 금속-세라믹 보철물(metal-ceramic restorations)뿐만 아니라 임플란트(implant-supported prostheses)

제작 등에 폭넓게 사용되어 왔다[1],[2],[3]. 이 재료가 다양하게 치과용 보철물에 이용된 것은 우수한 기계적성질, 생체적합성(biocompatibility) 및 심미성(esthetics) 때문에 가능하였다.

치과용 합금의 부식저항성은 강도, 연성 및 구조의 정확성 등과 함께 매우 중요한 성질이다. 부식은 구강환경에서 보철물을 노화시킬 뿐만 아니라, 합금의 생물학적 친화성에 직접적으로 관련되는 이온의 방출을 수반하는데[4], 최근에 생체적합성(biocompatibility)과 관련된 부작용에 대한 연구결과가 보고되고 있다[5],[6]. 치과용 합금의 부식은 정전위(potentiostatic) 및 동전위분극(potentiodynamic polarization) 시험법[7],[8],[9]

본 연구는 2001년도 국민대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

통신저자 : 김기주, (주)이산바이오텍 기술연구소

Tel. (054)286-3174, Fax. (054)286-3175

E-mail. ikeju@hamail.net

을 많이 이용한다. Fusayama용액[10]은 인공타액으로 알려져 있는데, 이 용액에서의 치과용 합금의 전기화학적 거동은 천연 타액[11]에서의 거동과 거의 비슷하다. 고-Pd계 합금은 치과용으로 약 10여년 동안 이용되어 왔음에도 불구하고, 이들 합금의 부식에 관한 연구는 매우 미흡한 실정이다. Sumitra등[12]은 치과용 고-Pd 합금이 판매됨과 동시에 이 합금에 대한 부식연구를 하였다. 1%NaCl용액의 동전위분극 시험에서 Pd-Co-In-Sn합금과 Pd-Cu-Au-Zn합금은 자발적인 부동태 거동을 하고, 반면에 세 종류의 Pd-Cu-Au-Ga 합금은 활성태-부동태 거동을 나타내었다. 후반부에서의 활성태거동은 400mV 이상에서만 관찰되었고, 이어 500mV와 750mV(SCE)사이에서 선명한 부동태구역을 확인하였다. 또한 모든 Pd계 합금의 부식전위는 Pd/Pd(OH)₂ 평형전위인 +260mV에 가깝고, 어떤 임계부식변수(critical corrosion parameter)의 변화는 결정립미세화 또는 Ga, In, Sn과 같은 합금원소들과 관련이 없음을 보고하였다.

Paradiso[13]는 인공타액에서 79%Pd-10%Cu-9%Ga계 합금에 Zn, In, Sn, B 등의 합금원소를 첨가하여 부식저항을 평가하였으며, 첨가된 합금원소의 양은 부식변수에 거의 영향을 주지 않음을 주장하였다. Lane등[14]은 37°C의 oxygenated 0.9%NaCl(ph=7.0) 용액에서 주조상태의 세 종류 고-Pd계 합금의 전기화학적 부식특성을 Au계 합금과 비교하였다. 타펠의 삼법(tafel extrapolation)을 이용하여 측정된 고-Pd계 합금의 부식전류밀도(I_{corr})는 Au계 합금의 부식전류밀도와 비슷하였다. 변색은 상용 Option과 Athenium 합금에서는 관찰되었으나, 다른 합금에서는 나타나지 않았다. Mezger등[15]은 실온의 0.9%와 0.09%NaCl용액과 변형된 Fusayama용액에서 동전위분극 시험법을 이용하여 주조상태 및 세라믹소성처리된 세 종류 Pd-Cu-Ga계 합금에 대해 부식저항을 조사하였다. 10분간 개방회로전위(OCP, open-circuit potential) 값은 +80에서 +265mV까지 변화했고, 분극저항 값은 -560에서 +65mV까지 나타내었다. 모든 조건의 합금은 0.09% NaCl용액과 개량된 Fusayama용액에서 +700mV(SCE)까지 불활성상태(immunity) 또는 자발적인 부동태거동을 보였다. 이러한 결과로 세종류 Pd-Cu-Ga계 합금은 구강환경의 전위와 염화이온 농도범위에서 상당히 우수한 부식저항을 갖는다는 결론을 내렸다. 또한 나중에 Mezger는 세라믹소성처리된 8종류의 치과용 Pd-Cu-Ga계 합금의 부식거동을 상온상태에서 0.9%NaCl용액과 개량된 Fusayama용액에서 평가하였다. 우선 1시간 개방회로전위(OCP)를 측정하였고, 이어 분극저항을 결정하기 위해 0.1 mV/sec속도로 OCP 부근 ± 20 mV사이에서 양극전위를 조사하였다. 그리고 동전압 분극은 0.5mV/sec속도로 -1000mV에서 1000 mV(SCE)까지 측정하였다. 그 결과 모든 고-Pd계 합금의 부식 거동과 거의 비슷하게 나타났다.

이와 같이 지난 10여년 동안 고-Pd계 합금의 부식저항성을 평가하기 위한 연구는 진행되어 왔지만, 아직까지 상용화 되고 있는 합금들의 미세구조 및 조성과의 관계는 명확하게 밝혀지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 Pd-Cu-Ga계 및 Pd-Ga계 조성의 고-Pd계합금을 이용하여 동전위분극의 타

펠의삼법을 이용하여 0.9%NaCl과 변형된 Fusayama 전해액에서 주조, 탈가스 및 세라믹소성처리 후 각각의 미세조직과 부식저항성을 조사하였다.

실 험 방 법

본 연구에서는 고-Pd계 76.5wt.%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga-2.0%Au-1.9%Sn-0.8%Ru 및 77.3%Pd-6.0%Ga-7.2%Ga-4.5%Au-4.0%Sn-0.5%Ru-0.5%Ge 합금을 선택하였다. 주조는 5 mm×5mm크기의 왁스로 관상형태의 시편모형을 준비하고, 두께는 임상의 금속두께와 같은 약 0.5mm로 제작하였다. 왁스모형은 carbon의 오염을 방지하기 위하여 탄소(carbon)가 함유되지 않은 고온용 인산염계 매몰재(carbon-free, phosphate-bonded investment)에 매몰하였다. 매몰된 왁스의 소환온도(burnout temperature)는 300°C에서 1시간 동안 유지시켜 제거하고, 매몰재 예열은 900°C에서 30분간 실시하였다. 용해(melting)는 대기상태에서 전기저항로로 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금은 1420°C, 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금은 1450°C에서 각각의 세라믹도가니 속에서 재용해하여 원심주조기(centrifugal broken-arm casting machine)로 주조(casting)한 후, 공냉(air cooling)처리 하였다. 열처리는 제조회사에서 추천하는 온도 및 순서에 따라 임상의 탈가스 및 세라믹 소성처리를 행하였다[16]. 시료는 두 종류의 합금에 대해 주조상태, 탈가스 및 세라믹소성처리 단계로 구분하여 각각 3개씩 준비하였다. 현미경 관찰은 시료들을 순서대로 0.05 μ m까지 알루미늄 나(Al₂O₃) 분말로 경면연마 후 (10gKCN+10g(NH₄)₂S₂O₈)·100 ml H₂O용액에 30~50초간 유지시켜 에칭(etching)을 하였으며,

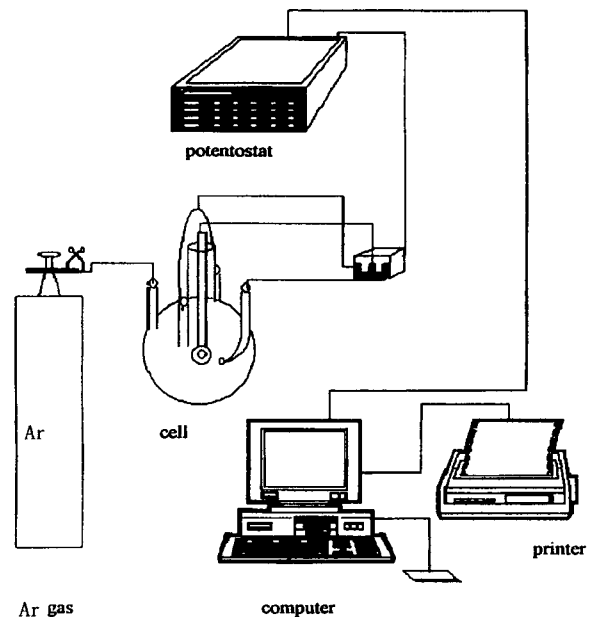


Fig. 1. Schematic diagram for apparatus measuring corrosion characteristics

Table 1. Composition of modified Fusayama artificial saliva

component	amount in 1000ml(g)
Potassium chloride(KCl)	0.5
Sodium chloride(NaCl)	0.5
Musin	4
Urea(CH ₄ N ₂ O)	1
Sodium phosphate dibasic(NaH ₂ P ₄ · H ₂ O)	0.6
Sodium sulfide(Na ₂ S · 9H ₂ O)	0.002

잔류 에칭액을 제거하기 위해 알코올로 세척한 후 광학현미경으로 관찰하였다. 부식시험은 그림 1에 도시한 것처럼 금속재료의 부식성 평가에 널리 사용되고 있는 potentiostat(Gamry Model CMS105B)를 이용하여 측정하였다. 부식시험편은 cell내 작동 전극 홀더의 크기에 맞추어 시료표면 이외의 부분에 에폭시수지로 포매하여 #2000번까지 연마 후 아세톤과 알코올로 초음파 세척을 하였다[17]. 전해액은 0.9%NaCl과 개량된 Fusayama 인공타액[18]을 사용하였으며 온도는 36~37℃를 유지하였다. 인공타액의 조성은 표 1에 나타내었다. 실험에 앞서 마그네틱 스테러(magnetic stirrer)를 이용하여 용액을 교반하면서 아르곤(Ar)가스를 1시간 동안 흘려주어 용액 속의 용존 산소를 제거하였으며, 실험 진행중에도 아르곤 분위기를 계속 유지하였다. 표준전극(reference electrode)은 포화카로멜(saturated calomel electrode)을 사용하였으며, 상대전극(counter electrode)은 백금(Pt)을 이용하였다. 시험조건은 -1000

mV에서 +1000mV까지 0.1mV/sec의 scan rate로 동전위 분극곡선(potentiodynamic polarization curve)을 얻은 뒤 타펠외삽법(tafel extrapolation method)을 이용하여 부식속도[19]를 측정하였다. 전체적인 실험의 개략도는 그림 2에 나타내었다.

결과 및 고찰

1. 광학현미경 관찰

치과용 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 및 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금에 대해 주조, 탈가스 및 세라믹소성처리 후 미세조직의 변화를 ×500배 광학현미경으로 관찰한 결과를 그림 3(a),(b), 그림4(a),(b), 그림 5(a),(b)에 각각 나타내었다. 그림 3(a)는 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금의 주조상태(as-cast)의 미

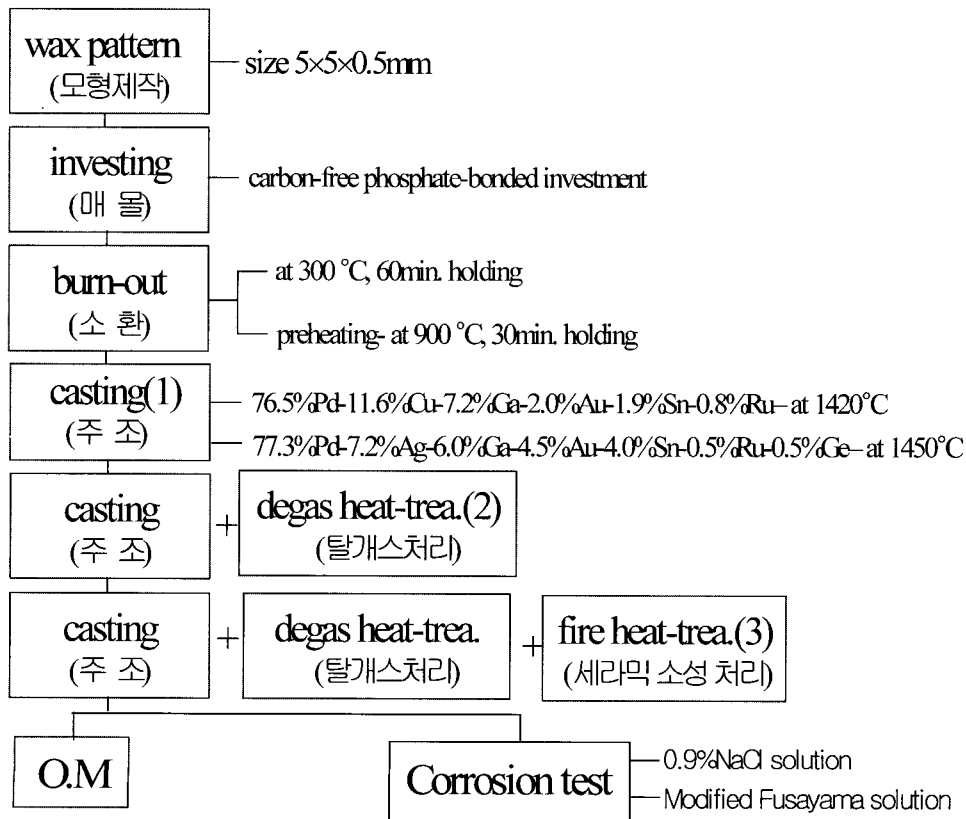


Fig. 2. Schematic diagram of sample preparation

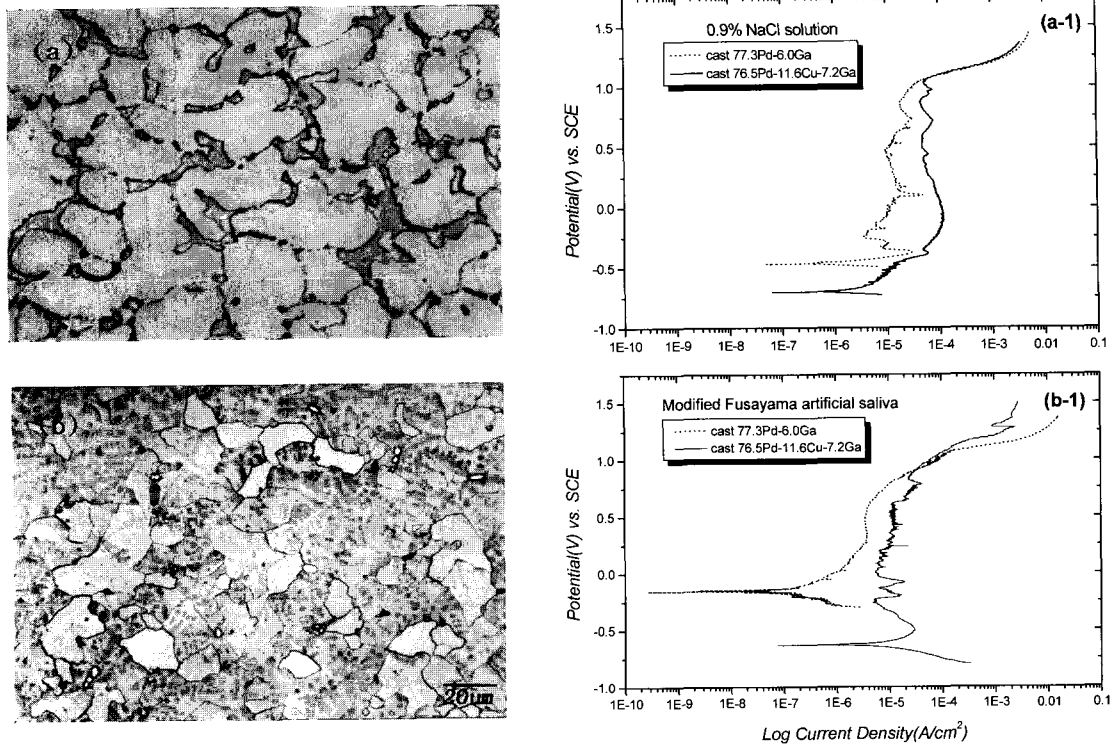


Fig. 3. Optical micrographs and potentiodynamic plots for as-cast 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga and 77.3%Pd-6.0%Ga alloys : (a) optical micrographs for as-cast 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga alloy (a-1) potentiodynamic plots for as-cast 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga and 77.3%Pd-6.0%Ga alloys in deaerated 0.9%NaCl solution (b) optical micrographs for as-cast 77.3%Pd-6.0%Ga alloy (b-1) potentiodynamic plots for as-cast 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga and 77.3%Pd-6.0%Ga alloys in deaerated Fusayama solution

세조적으로 결정립계를 따라 형성된 미세한 편석들이 관찰되었으며, 이것은 미고용된 Ga과 금속간화합물 Pd₂Ga으로 판단된다[16]. 그림 3(b)는 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금의 주조상태 미세조적으로, 첨가된 합금원소들의 용융온도 차이로 응고범위가 넓어져서 미세한 수지상정(dendrite) 응고조직이 형성된 것을 관찰할 수 있다. 다음 공정은 탈가스처리(degassing heat-treatment) 공정으로 주조상태(그림 3(a),(b))의 시료에 대해 금속표면과 내부에 내포하고 있는 공기 및 가스 등을 제거하기 위하여 약 980°C에서 10분간 유지시켜 열처리한다. 이 처리 결과 그림 4(a)에 나타난 바와같이 그림 3(a)의 결정립계를 따라 형성되었던 편석들이 탈가스처리 동안 기지조직에 대부분 고용되고, 일부 미고용된 부분의 편석이 관찰되었다. 그림 4(b)는 그림 3(b)에서 관찰되었던 미세한 수지상정(dendrite) 응고조직은 열처리 동안 원자들의 확산에 의해 기지조직에 완전히 고용되어 관찰되지 않았다. 또한 불균일하고 결정립계 구분이 어려웠던 주조상태(그림 3(b))의 조직이 보다 명확한 결정립계를 나타내었다(그림 4(b)). 그림 5(a),(b)는 주조, 탈가스처리된 금속위에 세라믹을 올려 결합시키는 소성처리(porcelain firing heat-treatment)한 후 미세조적으로, 그림 5(a)에서는 전체적으로 조대한 침상 및 판상형태의 금속간화합물 Pd₂Ga이 불균일하게 석출된 것을 확인할 수 있다[20]. 이러한 결과는 세라

믹소성 처리 온도가 상평형 조건에 접근되어 Pd₂Ga의 석출량을 증대시켰기 때문 것으로 사료된다. 그림 5(b)에서는 탈가스처리(그림 4(b))된 미세조직에 비해 약간의 결정립성장(grain growth)이 일어났으며 그림 5(a)의 경우와 같이 미세한 Pd₂Ga의 석출은 광학현미경 조직으로는 관찰되지 않았다.

2. 부식거동

(1) 주조(as-cast)후 부식특성

그림 3(a-1),(b-1), 4(a-1),(b-1), 5(a-1), (b-1)에 나타난 동전위분극곡선(potentiodynamic cyclic polarization curve)에서 보는 바와 같이 고-Pd계 합금은 활성-부동태 거동(active-passive behavior) 형태를 보여 주었다. 그림 3(a-1), (b-1)은 주조된 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 및 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금에 대해 각각 0.9%NaCl과 변형된 Fusayama 전해액에서 potentiostat를 이용하여 동전위분극(potentiodynamic) 곡선을 구한 후 이를 중첩하여 나타낸 것이다. 그림 3(a-1)의 동전위분극곡선에서 0.9%NaCl 전해액의 경우, 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금은 부식전위(E_{corr}) -659mV, 부동태 파괴전위(breakdown potential) +1023mV를 보였으며, 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금은 부식전위 -475mV, 부동태 파괴전위 +1017mV를 나타내었다. 변형된 Fusayama 전해액에서는, 76.5%Pd-

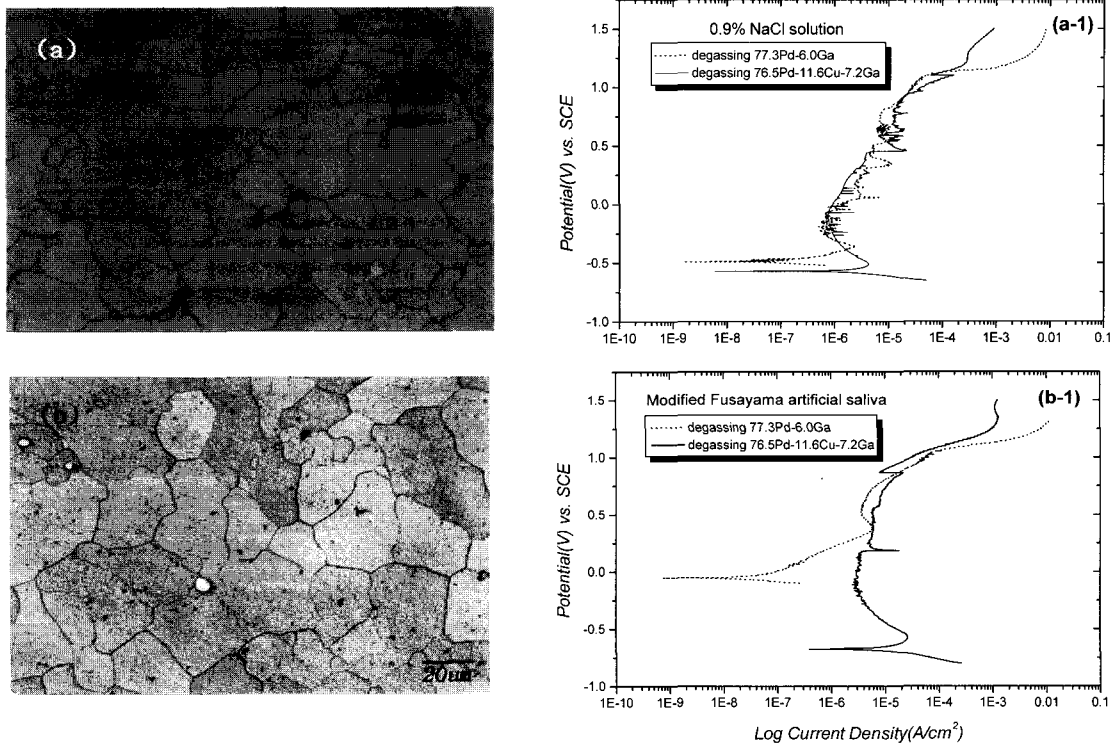


Fig. 4. Optical micrographs and potentiodynamic plots for 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga and 77.3%Pd-6.0%Ga alloys after degassing heat-treatment : (a) optical micrographs for 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga alloy after degassing heat-treatment (a-1) potentiodynamic plots for 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga and 77.3%Pd-6.0%Ga alloys in deaerated 0.9%NaCl solution after degassing heat-treatment (b) optical micrographs for 77.3%Pd-6.0%Ga alloy after degassing heat-treatment (b-1) potentiodynamic plots for 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga and 77.3%Pd-6.0%Ga alloys in deaerated Fusayama solution after degassing heat-treatment

11.6%Cu-7.2%Ga계 합금은 부식전위 -640mV , 부동태파괴전위 $+857\text{mV}$ 를 보였으며, 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금은 부식전위 (E_{corr}) -156mV , 부동태파괴전위(breakdown potential)값은 $+996\text{mV}$ 를 나타내었다.

(2) 탈개스처리(as-degassing) 후 부식특성

그림 4(a-1), (b-1)은 탈개스처리된 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 및 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금에 변형된 Fusayama 전해액에서 potentiostat 를 이용하여 동전위 분극(potentiodynamic) 곡선을 구한 후 이를 중첩하여 나타낸 것이다.

그림 4(a-1)에 나타난 동전위분극곡선에서 0.9%NaCl 전해액의 경우, 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금은 부식전위 -570mV , 부동태파괴전위 $+1002\text{mV}$ 를 보였으며, 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금은 부식전위 -480mV , 부동태파괴전위 $+1102\text{mV}$ 를 나타내었다. 변형된 Fusayama 전해액에서는, 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금은 부식전위 -679mV , 부동태파괴전위 $+751\text{mV}$ 를 보였으며, 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금은 부식전위 -56mV , 부동태파괴전위는 $+1037\text{mV}$ 를 나타내었다. 전 단계인 주조상태의 동전위분극곡선과 각각 비교해 보면, 부동태파괴전위 값은 별 차이가 없었으며, 부식전위값은 상대적으로 높게 나타났다.

(3) 세라믹소성처리(as-firing heat treatment) 후 부식특성

그림 5(a-1), (b-1)은 세라믹소성처리된 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 및 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금에 대해 각각 0.9% NaCl과 변형된 Fusayama 전해액에서 potentiostat를 이용하여 동전위분극(potentiodynamic) 곡선을 구한 후 이를 중첩하여 나타낸 것이다. 그림 5(a-1)에 나타난 동전위분극곡선에서 보는 바와 같이 0.9%NaCl 전해액의 경우, 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금은 부식전위 -673mV , 부동태파괴전위 $+1026\text{mV}$ 를 보였으며, 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금은 부식전위 -647mV , 부동태 파괴전위 $+1169\text{mV}$ 를 나타내었다. 변형된 Fusayama 전해액에서는, 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금은 부식전위 -659mV , 부동태파괴전위 $+876\text{mV}$ 를 보였으며, 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금은 부식전위 -136mV , 부동태파괴전위는 $+1076\text{mV}$ 를 나타내었다. 주조 및 탈개스처리된 동전위분극곡선과 비교해 보면, 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금은 주조상태의 부식전위 및 부동태파괴전위 값과 매우 비슷하게 나타났으며, 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금은 탈개스처리 조건과 거의 차이가 없었다. 또한 그림 3(a-1),(b-1), 4(a-1),(b-1), 5(a-1),(b-1)의 동전위분극곡선을 통하여 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금이 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금에 비해 부식성이 떨어진 것으로 판단되었다. 그러나, 이러한 동전위분극곡선의

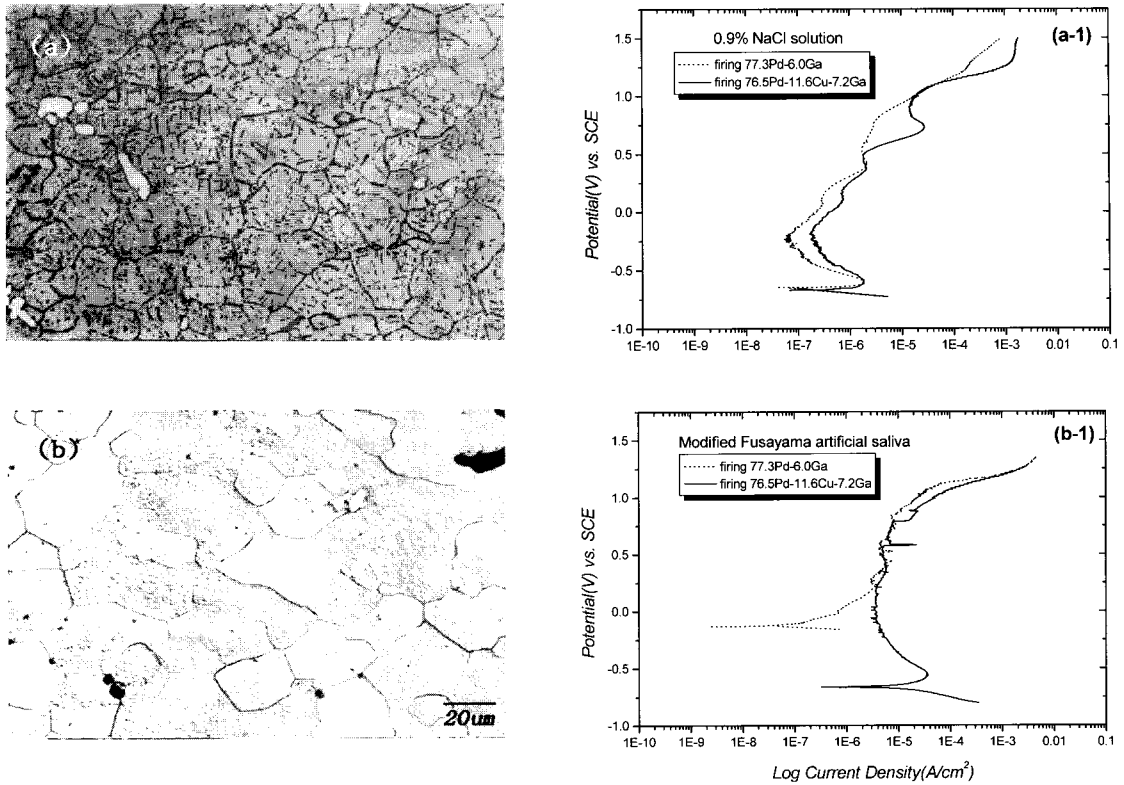


Fig. 5. Optical micrographs and potentiodynamic plots for 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga and 77.3%Pd-6.0%Ga alloys after firing heat-treatment: (a) optical micrographs for 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga alloy after firing heat-treatment (a-1) potentiodynamic plots for 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga and 77.3%Pd-6.0%Ga alloys in deaerated 0.9%NaCl solution after firing heat-treatment (b) optical micrographs for 77.3%Pd-6.0%Ga alloy after firing heat-treatment (b-1) potentiodynamic plots for 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga and 77.3%Pd-6.0%Ga alloys in deaerated Fusayama solution after firing heat-treatment

부식전위, 부동태과괴전위 결과로 부식저항성을 판단하기에는 어려웠다.

치과용 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 및 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금의 부식거동을 평가하기 위해서 그림 3(a-1),(b-1), 그림4(a-1),(b-1), 그림 5(a-1),(b-1)의 동전위분극곡선으로부터 부식전위(E_{corr}), 부동태과괴전위(breakdown potential), 부식전

3. 부식거동 평가

Table 2. Corrosion parameters of high-palladium system alloys after as-cast, as-degassing, and as-firing heat-treatment

alloy system	conditions	E_{corr} (mV)		breakdown potential(mV)		I_{corr} ($\mu A/cm^2$)		corrosion rate(MPY*)	
		0.9%NaCl	Fusayama	0.9%NaCl	Fusayama	0.9%NaCl	Fusayama	0.9%NaCl	Fusayama
76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga	as-cast	-659	-640	+1023	+857	3.96	11.9	2.235	6.716
	as-degassing	-570	-679	+1002	+751	1.89	7.82	1.067	4.413
	as-firing	-673	-659	+1026	+876	1.83	11.3	1.033	6.377
77.3%Pd-6.0%Ga	as-cast	-475	-156	+1017	+996	3.27	0.206	1.846	0.116
	as-degassing	-480	-56	+1102	+1037	0.145	0.092	0.082	0.052
	as-firing	-647	-136	+1169	+1076	0.129	0.081	0.073	0.046

*Corrosion Rate(MPY) = $\frac{(0.13 \cdot I_{corr} \cdot E_w)}{d}$

류밀도(I_{cor}) 및 부식속도(corrosion rate)를 구하여 정리하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다. MPY(mils per year)로 나타낸 부식속도[19]는 Cu가 함유되지 않은 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금이 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금에 비해 작았다.

한편 열처리에 따른 부식속도는 대체적으로 두합금 어느 경우나 탈가스 및 세라믹 소성 처리후가 주조상태에 비해 작았다. 물론 고 Pd-Ga계 치과합금의 부식특성은 어느경우나 치과용으로 사용하는데 문제가 되지 않을 정도로 우수한 것으로 알려져 있다[2]. 본 실험 결과도 그러한 경향을 나타내었다. 따라서 본 연구의 실험조건에서도 두 합금의 부식속도의 정량적 결과는 상대적 비교의 의미가 있다고 본다.

이상의 결과는 두 합금의 각 처리조건에 따른 미세조직의 차이에서 연유한 것으로 해석된다. 우선 Cu가 함유되지 않은 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금이 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금에 비해 양호한 내식성을 나타내는 것은 광학 현미경(그림 3, 4, 5) 및 X-선 회절분석[16]에서 확인된 바와 같이 Cu가 함유된 경우 공정반응이 촉진되어 미세조직의 편석부위가 더 많이 존재하고 또한 탈가스 및 세라믹 소성처리와 같은 열처리공정에 의해 Pd_2Ga 의 금속간화합물의 양이 많아졌으며 이들이 기지(matrix)에 대해서 양극적으로 작용하여 부식을 상대적으로 촉진시킨 것으로 해석된다. 이러한 해석은 두합금 모두 주조상태에 비해 탈가스 및 세라믹 소성처리후의 부식속도가 훨씬 작은 점으로도 확인된다. 또한, 표 3에서 알 수 있는 바와 같이 Cu가 함유된 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금의 경우 부식속도는 주조상태의 경우가 탈가스 및 세라믹 소성처리후에 비해 상대적으로 크기는 하나 그 정도는 Cu가 함유되지 않은 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금에 비해 현저하지 않았다. 즉 편석부위가 많았던 주조상태(그림 3(a))가 Pd_2Ga 이 많았던 세라믹 소성처리(그림 5(b))에 비해 상대적으로 큰 부식속도를 나타내기는 했으나 그 차이는 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금에 비해 크지 않으므로 이들은 이 재료의 부식거동에 비슷한 정도의 영향을 미치는 것으로 판단된다. 한편 Cu가 함유되지 않아 편석부위가 상대적으로 적었던 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금은 주조상태에서도 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금에 비해 그 부식속도가 적었으며 이 합금을 열처리하여 균질한 고용체가 된 경우(그림 4(b), 5(b))는 그 부식속도가 월등히 감소하였다. 즉 부식속도에 나쁜 영향을 미치는 것은 편석 및 Pd_2Ga 이며, 고용체로 존재하면 부식속도가 현저히 감소하였다.

결 론

치과용 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 및 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금으로 주조, 탈가스, 세라믹소성처리 후 각각의 부식특성을 0.9%NaCl과 변형된 Fusayama 전해액에서 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 치과용 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 및 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금의 주조 및 임상열처리에 따른 부식속도는 미세조직

의 변화에 따라 약간의 차이를 나타내었으나, 이는 미미하여 치과재료로서 부식저항성에는 문제가 없는 것으로 판단되었다.

2) 합금조성에 따른 부식저항성은 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금이 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금보다 매우 우수한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 76.5%Pd-11.6%Cu-7.2%Ga계 합금은 급냉조건과 Cu의 첨가로 공정반응을 촉진시켜 미세조직에 편석 및 식출물들이 존재했기 때문이었으며, 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금은 기지조직이 고용체로 구성되어 부식저항성이 우수하였다.

참 고 문 헌

1. K. Boning, M. Walter, "Palladium alloys in prosthodontics: selected aspects", Int. Dent. J. 40(1990) pp. 289-297
2. A.B. Carr, W.A. Brantley, "New high-palladium casting alloys: Part 1. Overview and initial studies", Int. J. Prosthodont. 4(1991) pp. 265-275
3. 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
4. J.C. Wataha, R.G. Craig, C.T. Hanks, "The release of elements of dental casting alloys into cell-culture medium", J. Dent. Res. 70(1991) pp. 1014-1018
5. Z. Cai, X. Chu, S. D. Bradway, E. Papazoglou, W. A. Brantley, "On the biocompatibility of high-palladium dental alloys", Cell. Mater. 5(1995) pp. 357-368
6. J.C. Wataha, C.T. Hanks, "Biological effects of palladium and risk of using palladium in dental casting alloys", J. Oral Rehabil. 23(1996) pp.309-320
7. J. Brugirard, R. Bargain, J.C. Dupuy, H. Mazille, G. Monnier, "Study of the electrochemical behavior of gold dental alloys", J. Dent. Res. 52 (1973) pp. 823-836
8. N.K. Sarkar, R.A. Fuys, J.W. Stanford, "The chloride corrosion behavior of silver-base casting alloys", J. Dent. Res. 58 (1979) pp. 1572-1577
9. R.I. Holland, R.B. Jorgensen, H. Hero, "Corrosion and structure of a low-gold dental alloy", Dent. Mater. 2 (1986) pp. 143-146
10. T. Fusayama, T. Kataori, S. Nomoto, "Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other", J. Dent. Res. 42(1963) pp. 1183-1197
11. J.M. Meyer, J.N. Nally, "Influence of artificial saliva on the corrosion of dental alloys", J. Dent. Res. 54(1975) 678(Abstr.) No. 76
12. N. Sumitra, T.K. Vaidyanathan, S. Sastri, A. Prasad, "Chloride corrosion of recent commercial Pd-based

- alloys", J. Dent. Res. 62 (1983) 688 (Abstr.) No. 346
13. S.M. Paradiso, "Corrosion evaluation of Pd-Cu-Ga alloys", J. Dent. Res. 63 (1984) 175 (Abstr.) No. 43
 14. J. Lane, L. Lucas, W. Lacefield, J. O'Neal, J. Lemons, "In vitro corrosion evaluation of Pd-base alloys", J. Dent. Res. 64 (1985) 318 (Abstr.) No. 1291
 15. P.R. Mezger, M.M.A. Vrijhoef and E.H. Greener, "Corrosion resistance of three high-palladium alloys", Dent. Mater. 1 (1985) pp.177-179
 16. 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
 17. ASTM. 1980 annual book of ASTM Standards, part 10, G 5, AST, Philadelphia, PA (1980) pp. 592
 18. T. Fusayama, T. Katayori and S. Nomoto, "Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other", J. Dent. Res. 42 (1963) pp.1183-1197
 19. M.G. Fontana, N.D. Greene, Corrosion Engineering 3rd Ed, McGraw-Hill New York, (1967)
 20. K.J. Kim, S.C. Kim and J.H. Lee, "Electron Microscopy Analysis of Pd-Cu-Ga system Dental Alloy", J. Biomed. Eng. Res. Vol. 20, No. 6, pp. 539-546, 1999