

치과 도재용 Pd-Ga계 합금의 미세조직 관찰

김기주 · 이진형

국민대학교 공과대학 금속재료공학부
(2000년 8월 14일 접수, 2000년 11월 30일 채택)

Microstructure Observation of Pd-Ga System Dental Alloy for Metal-Ceramic Restorations

K.J. Kim, J.H. Lee

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

(Received August 14, 2000. Accepted November 30, 2000)

요약: Ga이 함유된 Pd-Ga계 합금은 우수한 기계적 성질, 심미성 및 생체적합성등으로 차세대 치과 도재용 합금으로 주목 받고 있다. 본 연구에서는 상용 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금을 원심주조법으로 주조하고, 탈가스, 세라믹소성처리한 후 미세조직을 광학현미경, X-선 회절기, 투과전자현미경으로 관찰하였다. X-선 회절분석 및 투과전자현미경 관찰 결과, Pd고용체와 미세한 석출물에 의해 나타나는 줄무늬를 확인하였다. 공정점 860°C에서 5시간 유지시킨 상평형 열처리조건에서는 Pd고용체와 금속간화합물 Pd₂Ga에 해당하는 보다 명확한 제한시야회절도형을 얻었다. 이러한 결과로 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금은 Pd고용체와 미세한 구형의 금속간화합물 Pd₂Ga으로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

Abstract: Palladium-Gallium system alloys containing a gallium have become popular for the new generation metal-ceramic restorations because of their excellent mechanical properties, esthetics and biocompatibility. In this paper, commercial 77.3%Pd-6.0%Ga system alloys have been cast by a centrifugal broken-arm casting machine. Variations in their microstructures upon casting, degassing, and porcelain firing heat treatment, were investigated by OM(optical microscopy), XRD(x-ray diffractometry), and TEM(transmission electron microscopy). Pd solid-solution and streaks caused from precipitates were confirmed by the XRD and TEM analysis, respectively. After casting, degassing and phase equilibrium heat treatment at 860°C for 5 hours, Pd solid-solution and more definite intermetallic compound such as Pd₂Ga were identified by TEM(SAED). From current experimental results, we have concluded that the commercial 77.3%Pd-6.0%Ga system alloy is composed of Pd solid-solution and intermetallic compound, Pd₂Ga.

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

서 론

Ga이 함유된 고-Pd계[1] 합금은 Pd-Ag계[2] 합금과는 달리, 세라믹소성처리(porcelain firing heat treatment)시 결합력(bonding strength) 감소 및 변색(discoloration)을 방지하면서 금합금과 거의 비슷한 기계적 성질, 생체적합성(biocompatibility) 및 심미성(esthetics)등의 우수한 물리적, 생물학적 요건을 만족시킬 수 있는 차세대 치과 도재용(metal-ceramic

restorations) 합금으로 주목받고 있다.

고-Pd계 합금은 75%이상의 Pd를 함유하는 Pd-Cu-Ga계 및 Pd-Ga계 합금에 Au, Ag, Sn, In, Co, Ru 등을 미량 첨가한다[1]. Cu가 함유된 제 1 세대 합금인 Pd-Cu-Ga계 합금에 대해서는 주조 및 임상열처리(탈가스, 세라믹소성처리)후 미세조직의 변화에 대한 많은 연구결과가 보고 되었다. Khabliyev등[3]은 Pd-Cu-Ga계 합금에 고온용 XRD를 이용하여 조사한 결과 Pd기지는 열처리시 불안정하여 2개의 fct상(phase)으로 분해되고, 이 상(phase)은 orthorhombic 구조의 (Pd,Cu)₂Ga이라고 하였다. Mezger등[4]은 9종류의 Pd-Cu-Ga계 합금을 XRD를 통해서 격자상수를 측정하였는데, Khabliyev[3]와 Oden[5]등이 보고한 fct조직은 확인할 수 없었고,

통신저자: 김 기 주, (136-702) 서울 성북구 정릉동 186-1
국민대학교 금속재료공학부
Tel.(02)910-444, Fax.(02)910-4320
E-mail. d976651@kmutl.kookmin.ac.kr

대신에 격자상수가 서로 비슷한 bcc구조의 Cu_3Ga 과 simple cubic의 금속간화합물 PdGa 을 관찰하였다. Brantley등[6]은 SEM과 XRD를 이용하여 Pd-Cu-Ga계 합금에서 orthorhombic 조직의 Pd_2Ga 상을 확인하였고, 이에 반해 Oden등[5]은 좀 더 정확한 분석방법인 투과전자현미경(TEM, transmission electron microscope)을 이용하여 주조상태의 치과용 79%Pd-10%Cu-9%Ga계 합금에서 얇은 5~25nm 크기의 미세한 래스(lath) 모양의 복잡한 석출물을 관찰하였는데, 이것은 Pd 고용체와 금속간화합물 Pd_2Ga 이 고체상태의 포석반응(solid-state peritectoid reaction)에 의해 변태된 Pd_3Ga 라고 하였다. 또한 미세한 망상조직(network)의 석출상은 격자상수가 다른 변태된 fct(face-centered tetragonal)조직의 $\text{Pd}_3\text{Ga}_x\text{Cu}_{1-x}$ 형태라고 주장하였다. 이러한 미세한 석출상들이 전위(dislocation)의 이동을 방해하여 강도(strength)와 경도(hardness)를 증가시키는 기구(mechanisms)로 작용한다고 하였다. Cai등[7]은 martensite변태에 의해 형성된 미세한 줄무늬조직을 Khablyev[3]와 Oden[5]이 주장한 초격자조직(ultrastructure)으로 설명했고, 이 조직은 제 2 석출상의 형성으로 야기되는 탄성 변형에너지를 최소화하려는 일종의 고체상태의 변태현상으로 해석하였다. 한편, 최근에 김등[8],[9]은 76.5%Pd-11.2%Cu-7.2%Ga계 합금에 대해 시차열분석기(DTA, differential thermal analysis)과 투과전자현미경(TEM)으로 분석하여 석출상은 공정반응(eutectic reaction)에 의해 형성된 명확한 금속간화합물 Pd_2Ga 이라고 제한 시야회절 패턴을 제시하였다. 이러한 결과로 고-Pd계 합금에 첨가된 약 6~9wt%의 Ga은 이원계 Pd-Ga 합금의 평형상태도(그림 2)에서 보는 바와 같이 완전 고용범위 내에 들어가지만, 첨가된 Cu의 효과로 Pd에 Ga의 고용도를 줄여 공정반응이 일어나 Ga의 고용량을 낮춤으로써 석출물이 형성하는 것으로 보고되었다[10]. 이에 따라 Pd-Cu-Ga계 합금은 경도 및 항복강도 값이 자연 치아에 비해 너무 높아 대합 치아의 마모가 쉽게 일어나고 특히, 연마 및 마무리 작업시 어려움을 초래하였다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 Cu를 함유하지 않아 비교적 취급이 용이한 제 2 세대 합금인 Pd-Ga계 합금을 개발하게 되었다. 그러나, 이 합금은 아직까지 거의 미세조직에 대한 연구가 이루어지지 않고 있다. Brantley등[6]은 75%Pd-6.0%Ga계 및 85%Pd-11%Ga계 합금에 대해 미세조직을 조사하였으나 Pd-Ga고용체 외에 다른 상을 관찰하지 못하였는데, 이 결과는 석출상의 양이 너무 작아서 SEM과 XRD로는 분석이 어렵다고 보고한 것 외에는 Pd-Ga계 합금에 관련된 보고가 없다. 따라서 본 연구에서는 현재 시판되고 있는 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금으로 이 재료를 평가할 수 있는 가장 기초적인 단계인 미세조직에 대해 광학현미경(OM), X-선 회절기(XRD) 및 투과전자현미경(TEM)으로 관찰, 분석하였다.

실험 방법

본 연구에서 선택한 재료는 제 1 세대 합금인 Pd-Cu-Ga계

Table 1. Chemical compositions of alloy used.

alloy	in weight%							in atomic%	
	Pd	Ag	Ga	Au	Sn	Ru	Ge	Pd	Ga
77.3%Pd-6.0%Ga	77.3	7.2	6.0	4.5	4.0	0.5	0.5	76.7	9.1

합금을 경도 및 항복강도를 낮추어 작업이 용이하도록 개선된 상용 제 2 세대 치과용 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금을 사용하였으며, 화학적 조성은 표 1에 나타내었다.

왁스(wax)로 5×5mm 크기의 판상형태의 시편모형을 준비하고, 두께는 임상의 금속두께와 같은 약 0.5mm로 제작하였다. 준비된 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, 또한 매몰재 예열은 900°C에서 30분간 실시하였다. 용해(melting)는 대기상태에서 전기저항로로 1450°C의 세라믹도가니 속에서 채용하여 원심주조기(centrifugal broken-arm casting machine)로 주조(casting)한 후, 공냉(air cooling)처리 하였다. 열처리는 주조된 시료에 대해 제조 회사에서 추천하는 온도 및 순서에 따라 임상의 탈가스 및 세라믹 소성처리를 행하였다[8]. 이와 같이 준비된 주조, 탈가스 및 세라믹소성처리 후 각각의 시료에 대해 존재하는 상(phase)들을 확인하기 위하여 X-선 회절분석(모델: Rigaku RAD-C, 4071A1)을 행하였다. 분석조건은 $\text{CuK } \alpha$ (파장: 1.5406 Å)를 사용하여 가속전압 40kV와 30mA 전류로 실행하고, X-선 회절 스펙트럼은 연속주사방법으로 $2\theta = 30 \sim 90^\circ$ 각도에서 얻었으며, 속도는 $4^\circ/\text{min}$. 조건으로 측정하였다. 미세조직은 X-선 회절 분석에서 이용했던 시료들을 0.05 μm 알루미나(Al_2O_3) 분말로 경면연마 후 (10gKCN+10g(NH_4) S_2O_8)·100ml H_2O 용액에 30~50초간 유지시켜 에칭(etching)한 다음, 광학현미경으로 관찰하였다. 최종적인 상분석을 위한 투과전자현미경 시료준비는 X-선 회절분석 및 광학현미경 관찰시 사용했던 시료에 대해

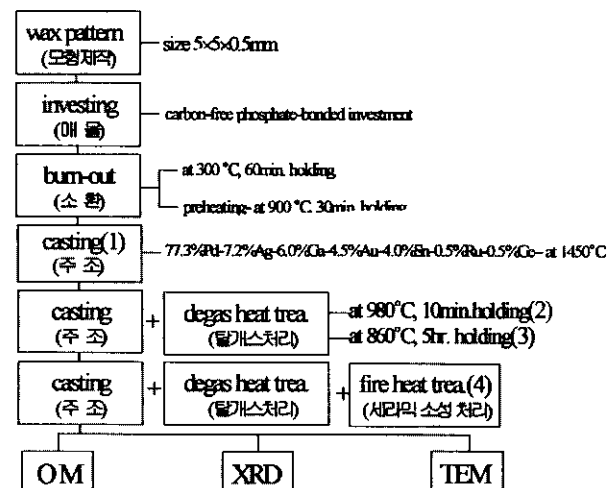


Fig. 1. The schematic diagram of sample preparation

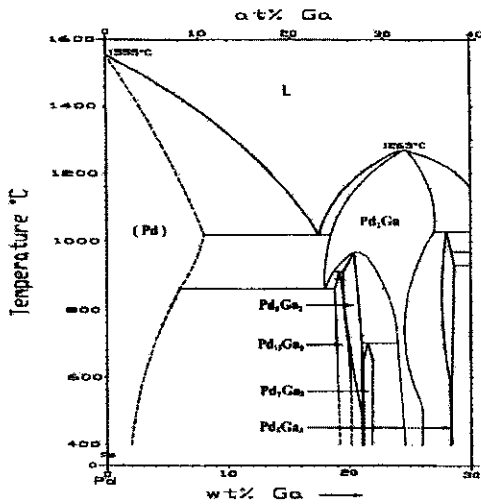


Fig. 2. Phase diagram of Pd-Ga binary system alloy

약 50 μ m 두께까지 기계 연마하여 3mm 디스크 형태로 편칭한 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. 사용장비는 필립스-CM30(Philips-CM30) 투과전자현미경으로 200kV의 가속전압하에서 명시야상(bright field image)과 제한시야 회절도형(selected area electron diffraction)을 관찰하였다. 실험의 전체적인 개략도는 그림 1에 나타내었다.

결과 및 고찰

그림 2에 이원(binary)계 Pd-Ga 합금의 평형상태도(phase diagram)[11]를 나타내었다. 83%Pd-17%Ga 합금조성은 약 1000 $^{\circ}$ C에서 공정반응(eutectic reaction)을 일으키고, Pd에 Ga의 고용도는 1000 $^{\circ}$ C에서 약 8wt%(11at%) 정도이며, 이를 확실한 의미의 점선으로 표현하고 있다. 본 연구에 사용된 시료의 조성은 77.6%Pd-6.0%Ga계 합금으로 그림 2의 상태도와 비교해 볼 때, 약 850 $^{\circ}$ C 아래에서 상당량의 Pd-Ga합금의 금속간화합물이 석출될 것으로 예상되어진다. 그림 3은 치과 도재용 77.6%Pd-6.0%Ga계 합금을 원심주조법으로 주조한 다음, 탈가스 및 세라믹소성처리 후 각각의 미세조직의 변화를 저배율($\times 200$ 배)의 광학현미경으로 관찰한 사진이다. 그림 3(a)는 주조상태(cast, 그림 1(1)공정)의 미세조직으로, 결정입내에 불균일하고 무질서하게 형성된 수지상정(dendrite) 응고조직이 나타났다. 이러한 조직은 특히, 치과재료로서의 요구조건을 만족시키기 위하여 여러종류의 합금원소들을 첨가시켜서 응고범위가 넓어지고 또한, 합금원소들의 큰 응고점차이에 의한 조성적 과냉(constitutional supercooling)효과로 수지상정 응고조직이 형성된 것으로 사료된다.

그림 3(b)는 주조상태(그림 3(a))의 시료에 대해 탈가스처리(degassing heat treatment, 그림 1(2)공정)를 행하였다. 이 처리는 응고시 금속의 표면과 내부에 형성된 공기 및 가스등

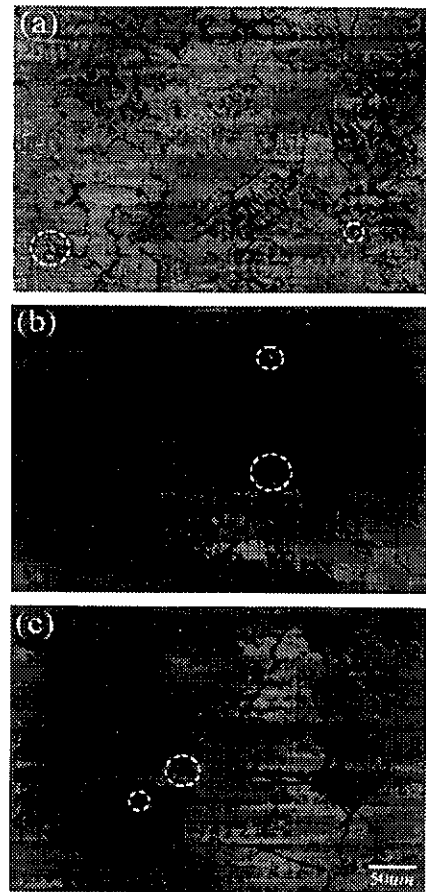


Fig. 3. Optical micrographs of 77.3%Pd-6.0%Ga system alloy: (a) as-cast, (b) as-degas, and (c) as-fire

이 다음 공정인 세라믹소성 과정에서 금속과 도재 사이의 결합강도 및 젖음성을 치명적으로 저하시키기 때문에, 이러한 결합요소들을 사전에 제거할 목적으로 980 $^{\circ}$ C에서 10분간 유지시키는 열처리 공정이다. 그림 3(b)에서 보는 바와 같이, 그림 3(a)에서 관찰되었던 수지상정 응고조직은 확인되지 않았으며, 이는 열처리 동안 원자들의 확산에 의해 기지조직(matrix)에 고용된 것으로 사료된다. 또한 불균일하고 결정립계 구분이 어려웠던 주조상태(그림 3(a))의 미세조직과 비교해 볼 때, 보다 균일하고 결정립계(grain boundary)가 명확히 구분되는 약 44 μ m 크기의 등축(equiaxed) 결정립형태를 나타내었다. 그림 3(c)는 탈가스처리(그림 3(b))된 시료에 대해 고온에서 금속과 세라믹간을 결합시키는 세라믹소성처리(porcelain firing heat treatment, 그림 1(4)공정)[8]한 후 관찰한 미세조직 사진이다. 이때 결정립크기는 약 53 μ m 정도였으며, 이것은 그림 3(b)의 탈가스처리된 조직에 비해 결정립성장(grain growth)이 일어났음을 확인할 수 있었다. 또한 그림 3(a), (b), (c)에서 \odot 로 표시한 구형의 미세한 입자는 결정립미세화 원소(grain refining element)로 첨가된 미용해 상태의 Ru이며, 이것은 이미 김등[9]이 Pd-Cu-Ga계 합금에서 주사전자현미경(SEM/EDS)을 이용하여 확인하여 보고한 바 있다. 그림 4에 그림 3(a), (b),

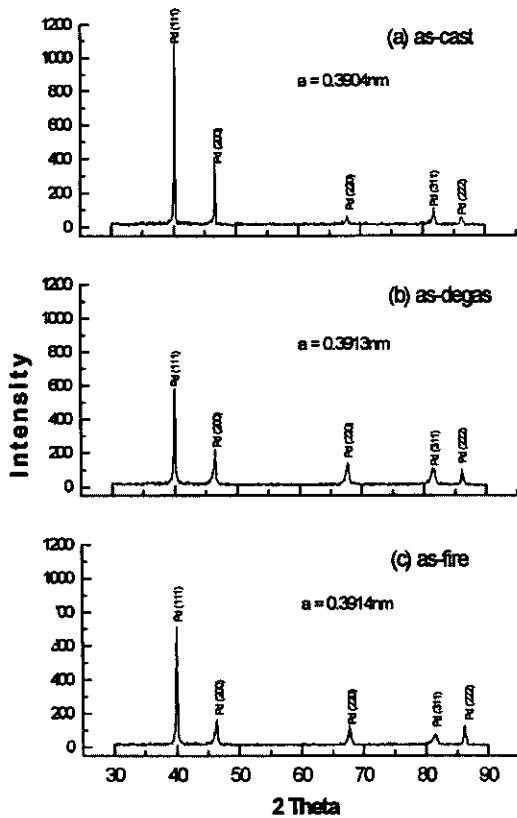


Fig. 4. X-ray diffractions patterns of 77.3%Pd-6.0%Ga system alloy : (a) as-cast, (b) as-degas, and (c) as-fire

(c)의 주조, 탈가스 및 세라믹소성처리된 시료를 X-선 회절기로 분석한 결과를 나타내었다. 그림 4(a), (b), (c)의 회절패턴으로 부터 JCPDS card와 비교한 결과, 회절피크들은 면심입방격자(fcc) 구조를 갖는 단상(single phase)의 Pd고용체(palladium solid-solution, JCPDS card No. 5-0681)[12]인 것으로 확인되었다. 또한, 합금원소로 첨가된 Ag, Ga, Au, Sn, Ru, Ge등에 해당하는 회절피크들은 나타나지 않았으며, 이는 합금원소들이 Pd에 고용되어 Pd고용체를 형성한 결과로 생각할 수 있다. 이러한 해석을 확인하고자, 보다 정확한 Pd의 격자상수의 변화를 측정하기 위해서 최소자승법[13]을 이용해 주조, 탈가스 및 세라믹소성처리에 대해 각각 계산하였다. 세 조건의 Pd 회절피크 5개로부터 얻어진 2θ 값을, Bragg법칙 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 에 대입시켜 d값을 구하여 격자상수 a를 계산하였으며, 이로부터 격자상수 a vs $\cos^2\theta/\sin\theta$ 를 plot한 후, linear fitting하면 Y절편이 격자상수가 얻어진다. 이와 같은 방법으로 계산된 그림 4(a), (b), (c)의 격자상수 값은 Pd의 이론적인 격자상수 0.3890nm와 비교해 볼 때 본 연구의 격자상수들이 커졌는데(그림 4참조), 이는 첨가된 합금원소들이 고용되었기 때문이다. 한편, 격자상수가 커진 결과는 Pd에 고용된 합금원소들 중 원자반경의 크기가 Pd(0.137nm)에 비해 큰 원소들 즉, Au(0.144nm), Ag(0.144nm), Sn(0.158nm), Ge(0.139)때문인 것으로 특히, Sn(0.158nm)의 영향이 가장 큰 것으로 생각되어

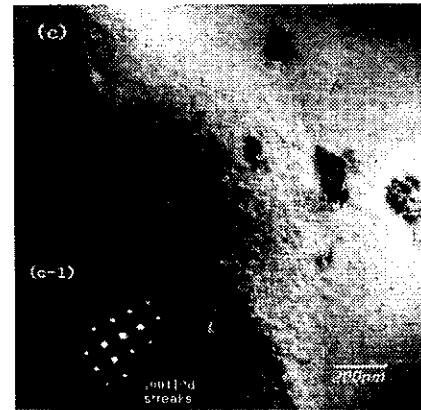


Fig. 5. Bright field image(×47,000) and selected area diffraction pattern of transmission electron micrographs for casting 77.3%Pd-6.0%Ga system alloy : (a) bright field image, and (a-1) selected area electron diffraction pattern

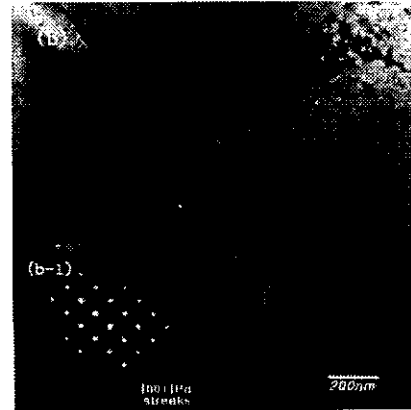


Fig. 5. Bright field image(×47,000) and selected area diffraction pattern of transmission electron micrographs for 77.3%Pd-6.0%Ga system alloy after degassing heat-treatment : (b) bright field image, and (b-1) selected area electron diffraction pattern

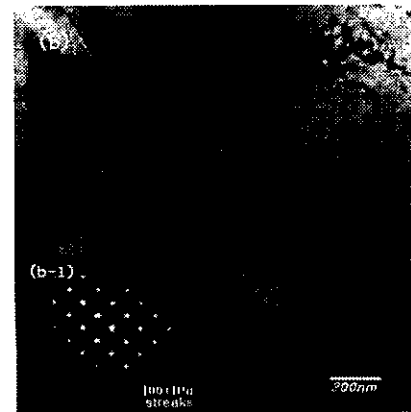


Fig. 5. Bright field image(×47,000) and selected area diffraction pattern of transmission electron micrographs for 77.3%Pd-6.0%Ga system alloy after firing heat-treatment : (c) bright field image, and (c-1) selected area electron diffraction pattern

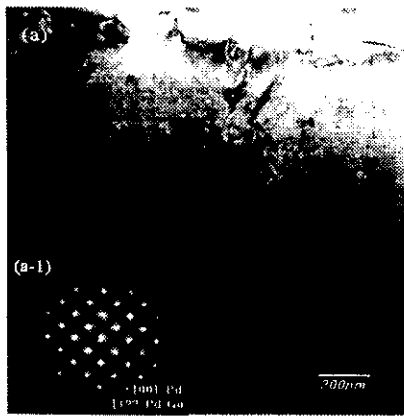


Fig. 6. Bright field image($\times 47,000$) and selected area diffraction pattern of transmission electron micrographs for 77.3%Pd-6.0%Ga system alloy after casting, degassing and phase equilibrium heat-treatment at 860°C for 5 hour : (a) bright field image, and (a-1) selected area electron diffraction pattern

진다. 또한 격자상수의 변화는 초기의 주조상태($a=0.3904\text{nm}$)에서 탈가스처리($a=0.3913\text{nm}$)까지는 약 0.0009nm 정도로 큰 변화를 보였으며, 탈가스처리($a=0.3913\text{nm}$)에서 최종적인 세라믹소성처리($a=0.3914\text{nm}$)까지는 초기의 변화보다 미미한 약 0.0001nm 의 변화를 확인하였다. 이러한 결과는 치과용 주조합금의 제조방법상 피할수 없는 급냉효과와 또한 시료 두께가 너무 얇기($0.3\sim 0.5\text{mm}$) 때문에 원자들의 고용이 어려운 초기 즉, 주조상태 \rightarrow 탈가스처리 단계에서의 격자상수 변화는 상대적으로 크고, 점차 임상열처리가 행해지는 탈가스 \rightarrow 세라믹소성처리 단계에서는 이미 주조상태 \rightarrow 탈가스처리 단계에서 응고시 미고용된 편석들이 충분한 고용이 이루어짐으로서 그 격자상수의 변화가 적은것으로 사료된다. 이는 그림 3(a), (b), (c)의 광학현미경 결과와도 잘 일치하는 결과이다. 한편, 그림 2의 Pd-Ga 이원계 합금의 상태를 통하여 예측되는 상당한 양의 Pd-Ga합금의 금속간화합물 존재는 X-선 회절분석에서는 나타나지 않았다. 이러한 결과로 볼 때 본 연구에서도 Brantley등[6]의 보고와 같이, 형성된 석출물의 양이 너무 작아서 광학현미경이나 X-선 회절장치로는 감지가 어렵다고 판단되어, 보다 미세한 석출물까지 분석이 가능한 투과전자현미경(TEM) 관찰을 행하였다. 분석시료는 광학현미경(그림 3)과 X-선 회절분석(그림 4)에서 사용했던 시료를 이용하였다. 그림 5(a), (b), (c)는 주조, 탈가스 및 세라믹소성처리 후 미세조직에 대한 명시야상(BFI, bright field image) 사진을 나타내었다. 고배율($\times 47,000$ 배)의 명시야상에서 보는 바와 같이, 그림 3(a), (b), (c)의 광학현미경 관찰에서 나타나지 않았던 미세한 구형(sphere)형태의 석출물과 또한 입계주위에서 그 석출물의 핵생성과 성장으로 인하여 용질이 고갈(deplete)되어 결정립계를 따라 형성된 약 150nm 크기의 무석출대(precipitate free zone) 영역을 관찰하였다. 특히, 주조상태의 그림 5(a)의 아주 미세한 석출물은 탈가스(그림 5(b)) 및 세라믹소성처리(그림 5(c))를 거치면서 약 80nm 에서 100nm 크기 정도로 점차 성장된

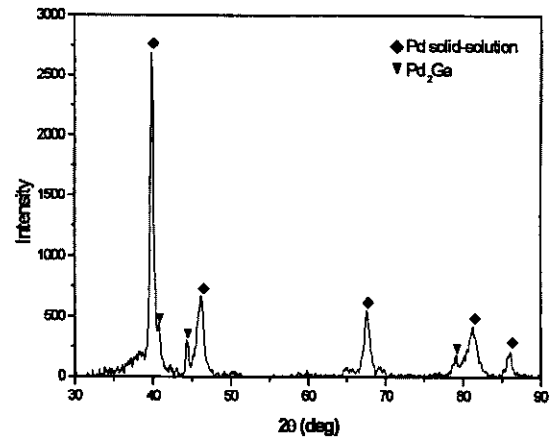


Fig. 7. X-ray diffractions patterns for 77.3%Pd-6.0%Ga system alloy after casting, degassing and phase equilibrium heat-treatment at 860°C for 5 hour

것을 확인할 수 있었다. 이는 주조응고시 형성된 상대적으로 작은 석출물은 열처리 공정에 따라 소멸하는데 반해, 큰 석출물은 점점 성장하여 조대화되는 Ostwald ripening 현상때문인 것으로 해석된다. 한편, Cai[7]와 김등[9]이 Pd-Cu-Ga계 합금에서 투과전자현미경(TEM)에 의해 관찰되었던 tweed 조직과 판상형태(plate)의 석출물은 본 연구의 77.3%Pd-6.0%Ga계 합금에서는 확인할 수 없었다. tweed 조직[7]은 한 종류의 고용체(solid-solution)조직에서 서로 다른 제 2, 3...의 상들이 생성될 때 유발되는 탄성변형에너지를 최소화할 수 있는 변태의 한 방법으로 해석되고 있는데, 본 연구에서 사용된 6.0%Ga 합금 양은 그 양이 고용범위에서 크게 벗어나지 않는 정도이므로 석출물이 미량 형성되어 이것이, 기지조직에는 거의 영향을 미치지 않은 것으로 생각되어지며 특히, Pd에 Ga의 고용도를 크게 감소시키는 것으로 알려진 Cu의 미첨가는 석출물의 형성을 더욱 더 어렵게 한 것으로 사료되어진다. 이러한 해석은 명시야상(그림 5(a), (b), (c))에서 관찰되는 구형의 석출물 형태로도 이해가 된다. 즉, 기지에서의 석출에 의해 유발되는 탄성변형에너지가 미미하므로 계면에너지를 최소화할 수 있는 구형(sphere)의 석출물 형태를 갖춘 것으로 해석된다[14]. 그림 5(a-1), (b-1), (c-1)는 그림 5(a), (b), (c)의 기지조직에 대한 제한시야회절도형 결과로, 강한 강도(intensity)의 점(spots)은 격자상수가 약 0.3914nm (이른치: 0.3889nm)인 $[001]$ 정대축(zone axis)의 Pd고용체로 확인되었다. 또한 주조상태의 조직에서 Pd고용체 회절도형사이로 미미하게 나타났던 줄무늬(streak)[9]는 탈가스 \rightarrow 세라믹소성처리 단계에서 점점 강한 강도(intensity)의 줄무늬로 관찰되었다. 그러나 이 줄무늬만으로는 석출물이 어떠한 상인지를 판단하기는 어려웠다. 단지, 줄무늬들이 열처리조건에 따라 점점 강한 강도를 나타내는 것은 그림 5(a), (b), (c)의 명시야상결과에서 석출물이 조대화되는 결과와 관련된 것으로 사료될 뿐이다. 그림 6은 주조 및 탈가스처리된 시료에 대해 공점반응점(eutectic reaction point)인

860°C에서 5시간 가열하여 평형상태(그림 1(3)공정)로 유도시킨 시료의 미세조직으로, 그림 6(a)에 명시야상과 그림 6(a-1)에 제한시야회절도형을 제시하였다. 명시야상(그림 6(a))의 이미지는 그림 5(b), (c)와 거의 일치하였지만, 제한시야 회절도형(그림 6(a-1))은 그림 5(a-1), (b-1), (c-1)에서 Pd고용체 패턴사이로 나타났던 줄무늬보다 훨씬 뚜렷한 상분석이 가능한 회절도형이 관찰되었다. 이 패턴을 분석한 결과, 이 석출물은 orthorhombic 구조의 격자상수가 $a=0.7797\text{nm}$, $b=0.5492\text{nm}$, $c=0.4040\text{nm}$ (이론치: $a=0.7814\text{nm}$, $b=0.5493\text{nm}$, $c=0.4064\text{nm}$)인 [123] 정대축의 금속간화합물 Pd_2Ga [3]으로 밝혀졌으며, 또한 이 시료의 X-선 회절분석 결과인 그림 7과도 잘 일치하였다.

결 론

치과 도재용 합금인 상용 77.3%Pd-6.0%Ga-7.2%Ag-4.5%Au-4.0%Sn-0.5%Sn-0.5%Ge 합금을 주조, 탈가스, 세라믹 소성 및 상평형 열처리 조건에 따른 미세조직을 광학현미경, X-선 회절장치, 투과전자현미경(BFI/SAED)으로 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 광학현미경관찰 결과 주조상태의 미세조직은 조성적 과냉에 의한 수지상정 응고조직이 나타났으며, 이는 탈가스처리 시 완전히 제거되었다. 또한 탈가스 및 세라믹소성처리 단계에서는 결정립 크기가 $44\mu\text{m}$ 에서 $53\mu\text{m}$ 으로 성장하였다.

2. X-선 회절분석 결과, 주조, 탈가스 및 세라믹소성처리 후 미세조직에서는 Pd고용체 피크만 나타났으나, 상평형 열처리 조건에서는 Pd고용체와 금속간화합물 Pd_2Ga 피크가 관찰되었다.

3. 주조, 탈가스 및 세라믹소성처리 조건의 투과전자현미경 명시야상 관찰에서는 미세한 구형(sphere)형태의 석출물이 나타났으며, 제한시야회절도형 분석에서는 강한 Pd고용체의 회절도형과 그 사이로 미세한 석출물에 의해 나타나는 미미한 줄무늬를 확인하였다.

4. 상평형 열처리 후 미세조직은 명시야상관찰 결과, 탈가스 및 세라믹소성처리 조건의 이미지와 거의 비슷하였지만, 제한시야회절은 상분석이 가능한 뚜렷한 도형으로 나타났다. 이를 분석한 결과, orthorhombic구조의 격자상수가 $a=0.7797\text{nm}$, $b=0.5492\text{nm}$, $c=0.4040\text{nm}$ 인 금속간화합물 Pd_2Ga 으로 확인되었다.

후 기

본 연구는 2000년도 국민대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다. 아울러 TEM분석에 많은 도움을 주신 한국과학기술연구원원의 김수철 선생님께도 감사사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. S.P. Schaffer, "Novel palladium alloy and dental

의공학회지: 제21권, 제6호, 2000

- restorations utilizing same", U. S. Patent 4,387,072
2. C.J. Goodacre, "Palladium-silver alloys. A review of the literature", J. Prosthet. Dent., Vol. 62, pp. 14-32, 1984
 3. S.Z.B. Khabliyev, I. N. Sakhanskaya, V. G. Chermnykh 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
 4. P.R. Mezger, A.L.H. Stols, M.M.A. Vrijhoef and E. H. Greener, "Metallurgical aspects of highpalladium alloy", J. Prosthet. Dent., Vol. 67, pp. 1307-1311, 1988
 5. 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
 6. 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
 7. 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
 8. 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
 9. 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
 10. 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
 11. 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
 12. 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
 13. B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction" 2nd ed., Addisonwesley, pp. 434-445, 1978
 14. D.A. Porter and K. E. Easterling, "Phase Transformations in Metals and Alloys", pp. 175-201, 1982