

Pd-In-Ag 합금의 변색거동에 관한 연구

김화수[†] · 김성윤 · 이규환 · 신명철 · 조만형[†]

한국과학기술연구원 금속부

[†]한양대학교 금속공학과

(1997. 9. 22 접수)

Tarnish Behavior of Palladium-Indium-Silver alloy

Hwa-Soo Kim[†], Seong-yun Kim, Kyu-Hwan Lee, Myung-Chul Shin, and Man Hyung Dzo[†]

Division of Metals, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

[†]*Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791*

(Received September 22, 1997)

요 약 : 치과재료로서 금합금을 대체하기 위하여 Pd-In-Ag 합금을 설계해서 인공체액과 0.9% NaCl 용액 링거용액에서 변색실험을 행하였다. 인공체액과 0.9% NaCl 용액에서는 은의 함량증가에 대하여 높은 변색을 보였으나 링거용액에서는 은의 함량 증가에 따른 변색 영향이 관찰되지 않았다. 합금개발을 위하여 Pd와 In, Ag의 변색 영향을 조사하였고 새로운 합금의 설계가 시도되었다.

Abstract : The purpose of this study was to give a quantitative analysis for assessing the tarnish resistance of alloys at the artificial saliva, 0.9% NaCl solution and Ringer's solution. In light of development in low-nobility alloys, it is important that tarnish test is standardized to analyse the tarnish properties of the compositions. There are concerns with the long term chemical stability of these alloys and the resistance to tarnish. Chemical stability is a complex problem involving alloy composition, nobility, microstructure and environment.

Key words : Chemical stability, Alloy composition, Nobility, Microstructure, Environment

1. 서 론

치과재료로서 근래까지 금의 함량이 높은 합금이 사용되어 왔으나¹ 금의 가격상승에 따라 재료의 원가 상승이 발생하여 금합금을 대체 할 만한 새로운 합금의 개발이 요구되는 상황이다.

치과재료로 사용되기 위해서는 nobility가 높고 가공성형성, 인체 안정성 등이 요구되는데 금합금을 대체하기 위하여 금대신 팔라듐을 첨가하여 합금의 nobility를 유지하는 방법과 Ag와 Cu를 첨가하여 합금의 nobility를 낮추는 합금개발이 이루어지고 있다.²⁻⁴ 이러한 두 가지 접근방법을 이용하여 금의 함량이 높은 합금과 유사한 기계적, 물리적 성질을 가지는 치과재료용합금의 개발이 이루어졌으나 장시간 사용할 때 화학적 안정성의 문제로 변색 및 부식의 문제가 야기되

었다.

본 연구의 최종목표는 가공성형성, 물리적특성 및 화학적 안정성을 지니는 치과용재료로서 Pd-In-Ag 합금을 개발하는 것이며, 본 연구과정에서는 Pd의 성분과 Ag의 첨가량에 따른 합금의 화학적 안정성 알아보고자 tarnish test를 이용하여 측정하였다.

Tarnish는 재료가 환경과의 반응에 의하여 재료표면에 불용성화합물을 형성하여 재료 본래의 색이 변화되는 현상이며³⁻⁵ 용액에 이온화되는 부식과는 구별된다.

Tarnish의 정도는 용액의 종류와 유지시간에 따른 재료의 본래색으로부터 변화정도로 표현되는데 농도가 높은 용액에서 실험을 행하므로 상대적으로 짧은 시간동안의 실험으로 정량적인 data를 제시할 수 있는 장점이 있다.

재료의 Tarnish에 영향을 미치는 요인으로는 합금의 nobility, Ag와 Cu의 양, 재료의 microstructure가 있다.³⁻⁵

합금의 nobility는 재료내에 함유된 Au, Pd, Pt의 함량 %로 표시되는데 일반적으로 nobility가 높은 경우 용액과의 반응성이 낮기 때문에 높은 tarnish 저항을 보여준다. 합금내에 Ag나 Cu의 함량이 높은 경우 재료 내부에 Ag가 많이 함유한 영역과 Cu를 많이 함유한 영역으로 분리가 되어 Ag이 함량이 높은 영역에서 우선적으로 용액과의 반응이 발생하여 불용해화합물을 형성하게 된다. 이러한 원인으로 Ag나 Cu의 함량이 높은 경우 상대적으로 높은 tarnish율을 보여준다.

합금을 주조할 때 합금내부에서 편석, two phase, 기공 등이 형성되게 되면 상대적으로 tarnish 저항이 감소하게 된다.

또한, 사용되는 용액에 따라서 재료의 tarnish경향이 변화하므로 3종류의 용액에 대한 tarnish실험을 행하였다. Phosphate 용액에서의 tarnish경향을 알아보기 위하여 artificial saliva를 선정하였고, chloride용액인 0.9% NaCl과 Ringer's solution에서 tarnish실험을 행하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 합금과 상용합금인 Argenco Y⁺, Bosung합금의 성분 및 nobility를 Table 1에 나타냈다. Pd의 성분을 30%에서 50%까지 변화하였으며 Ag의 함량을 5~20%까지 변화하여 진공유지하에서 Arc melting을 이용하여 용융하였다.

Tarnish실험을 위하여 직경 25 mm, 두께 1.2 mm의 원형형태로 lost wax법을 이용하여 주조한 후 양면을 SiC지를 이용하여 #120, #240, #320, #400, #600 순으로 연마한 후 6 μm 다이아몬드, 0.05 μm

Al₂O₃를 이용하여 최종 연마하였다.

연마가 완료된 시편을 artificial saliva, 0.9% NaCl, Ringer's 용액에서 tarnish실험을 하였다. Artificial saliva는 7.6 g HPO₄, 2.46 g KH₂PO₄, 5.3 g NaCl, 9.3 g KCl를 녹인 1000 ml로서 phosphate의 농도가 높은 용액으로 phosphate의 영향을 알아보기 위하여 선정하였으며 용액의 온도를 80 °C로 72시간 유지하여 24시간마다 변색되는 정도를 측정하였다. 0.9% NaCl 용액의 경우 36.5°C에서 40분간 유지하였으며 매 10분마다 변색정도를 측정하였다. Ringer 용액의 경우 용액내의 성분은 9 g NaCl, 0.43 g CaCl₂, 0.2 g NaHCO₃를 녹인, 1000 ml 로서 80 °C에서 72시간 동안 유지하여 24시간마다 변색정도를 측정하였다.

사용된 용액과 유지시간에 따른 변색정도의 측정은 spectrophotometer(Cr-200, Minolta Japan)를 이용하였다. Color coordinate의 측정을 위하여 CIELAB (International Commission on Illumination)의 color scale을 사용하였다.

Color coordinate는 L*, a*, b*로 나타나는데 L* 은 밝고 어둠을 나타내는 단위로 L*=0이면 흑색, L*=1이면 백색을 의미한다. a*는 적색과 녹색의 정도를 나타내는 수치로 a*가 +인 경우는 적색, a*가 -인 경우는 녹색을 의미한다. b*는 황색과 적색의 정도를 나타내는 수치로 b*가 +인 경우 황색, -인 경우는 청색이다.

Tarnish의 정도는 초기와 측정 후의 color coordinate에 의한 $\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$ 와 같은 식을 이용하여 ΔE^* 로 나타낼 수 있다. ΔL^* , Δa^* , Δb^* 는 변색 실험 전후의 L*, a*, b*의 차이로 위와 같은 식을 통해 계산된 ΔE^* 를 이용하여 변색정도를 정량적으로 나타낼 수 있다.

Tarnish와 금속조직학적인 관계를 관찰하고자 tarnish한 시편을 광학현미경으로 관찰하였으며 XRD를 이용하여 합금의 상을 관찰하였다.

Table 1. Chemical composition of Pd-In system alloys and commercial alloy

Specimen	Pd	In	Ag	Au	Zn	Pt	Ir	Nobility (at%)
A	50	50						48.16
B	60	40						58.23
C	45	50	5					43.3
D	40	50	10					38.5
E	30	50	20					28.9
Argenco Y ⁺	36.34	28.31	29.11	1.26	4.97			37.6
Bosung alloy	0.55	0.85		87.04		9.82		97.41

3. 결과 및 고찰

3.1. Artificial saliva 용액에서의 tarnish 실험

80°C artificial saliva(7.6 g HPO₄, 2.46 g KH₂PO₄, 5.3 g NaCl, 9.3 g KCl를 녹인, 1000 ml)에서 합금을 침적하여 tarnish 실험을 행하였을 때의 결과를 Fig. 1 및 Table 2에 나타냈다. Ag의 함량이 0%, 5%, 10% 로 증가함에 따라 tarnish율이 증가하였으며 10%이상인 경우 비슷한 tarnish율을 보여 주고 있다. Phosphate 용액에서 Ag의 함량이 증가하면 용액의 영향이 증가하는 논문결과와 잘 일치한다. 전체 합금에서 용액에 침적하여 시간별로 tarnish 결과를 측정하였을 때 유지시간이 길어짐에 따라 L*의 값은 감소하였으며 a*, b* 값은 증가하였다. Pd의 함량을 변화하였을 때 60Pd-40In의 경우가 50Pd-50In보다 높은 tarnish율을 보였다. 이는 Pd가 증가하면 합금이 상대적으로 높은 nobility를 갖게 되며, 이러한 요인으로 높은 tarnish 저항을 보이게 되는 것으로 사료된다. Phosphate의 농도가 높은 artificial saliva에서 tarnish 실험을 행하였을 때 금의 함량이 높은 Bosung 합금이 tarnish 저항이 가장 큰 것으로 나타났으며 Ag 함량 증가에 따른 영향으로 Ag의 함량이 높은 경우 높은 tarnish율을 보였다. Tarnish 실험결과로 72시간 동안 침적한 후의 대표적인 합금의 조직사진을

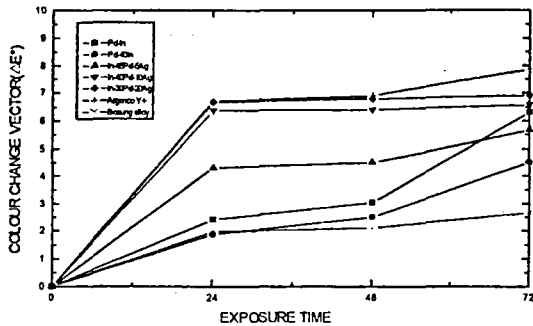


Fig. 1. The tarnish colour change for the as-cast Pd-In and commercial alloys due to a 80°C exposure to artificial saliva.

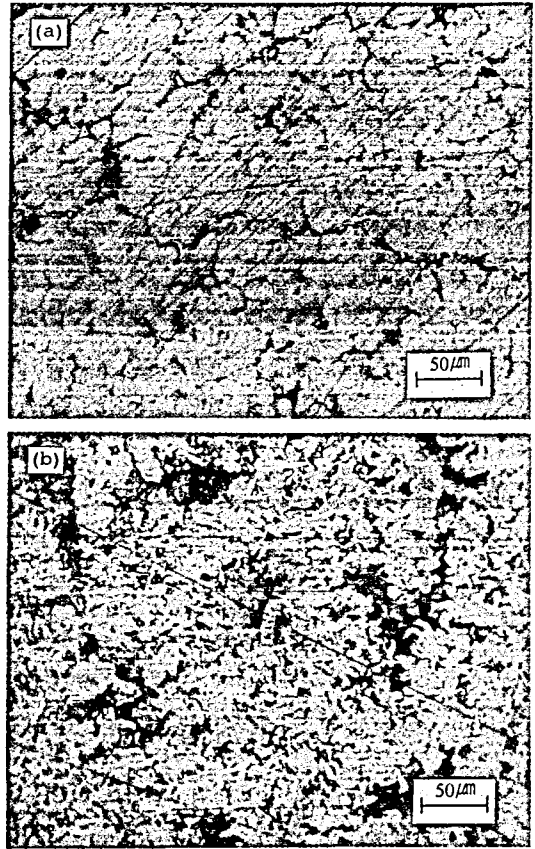


Fig. 2. Pd-In alloy following 48 hour exposure to artificial saliva solution at 80°C (a) 40Pd-50In-10Ag, (b) 30Pd-50In-20Ag

Fig. 2에 나타냈는데 Ag의 함량이 10%인 경우 보다 20%인 경우 phosphate 용액의 반응이 많아 검게 변색된 부분이 증가하였다. 이는 Ag의 함량이 많은 경우 편석 등에 의하여 Ag의 함량이 많은 영역이 증가하여 상대적으로 화학적인 반응이 증가하여 불용해화 합물을 형성하는 것으로 보여진다. 이러한 원인으로 Ag의 함량이 높은 경우 tarnish 실험을 통한 실험결과 L*의 값은 감소하여 어두운 색을 띄며 a*, b*의 값은 증가하는 경향을 보여 주고 있다.

Table 2. Results of Pd-In and commercial alloys tarnish test from artificial saliva solution at the 80°C

	50Pd-50In	60Pd-40In	45Pd-50-5Ag	40Pd-50-10Ag	30Pd-50-20Ag	Argenco Y*	Bosung
24 hour	2.4±0.25	1.86±0.32	4.3±0.28	6.38±0.45	6.68±0.27	6.71±0.37	1.96±0.31
48 hour	3.03±0.38	2.5±0.39	4.5±0.37	6.4±0.42	6.8±0.30	6.9±0.47	2.1±0.37
72 hour	6.3±0.27	4.5±0.38	5.65±0.25	6.58±0.20	6.9±0.40	7.85±0.55	2.66±0.22

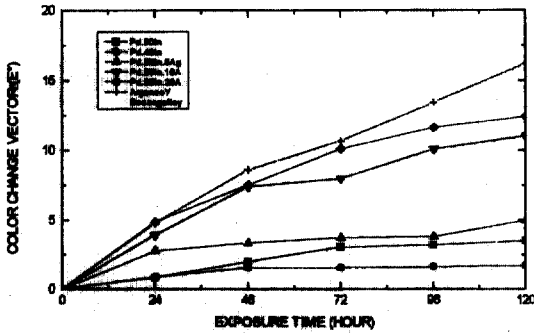


Fig. 3. The tarnish colour change for the as-cast Pd-In and commercial alloys due to a 36.5°C exposure to 0.9% NaCl solution.

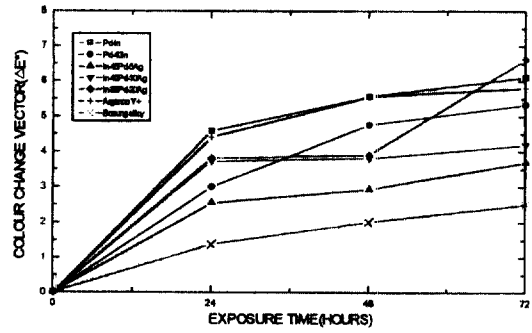


Fig. 4. The tarnish colour change for the as-cast Pd-In and commercial alloys due to a 80°C exposure to Ringer's solution.

3.2. 0.9% NaCl 용액에서의 tarnish 실험

Chloride 용액에서 tarnish 특성을 평가하기 위하여 5종류의 합금과 2종류의 상용합금을 36.5°C, 0.9% NaCl 용액에서의 tarnish 실험하여 시간에 따른 각각의 합금의 color change vector 결과를 Fig. 3과 Table 3에 나타냈다. 금합금인 Bosung합금과 Pd-50In합금과 Pd-40In의 경우 시간경과에 따라 낮은 tarnish율을 보여주고 있다. 5% 은이 함유된 경우 은 첨가에 대한 tarnish의 영향은 거의 나타나지 않으나 10%이상 은이 함유된 경우 chloride 이온에 대한 tarnish의 영향이 증가되는 것을 볼 수 있다.

3.3. Ringer용액에서의 tarnish 실험

Fig. 4 및 Table 4는 Ringer 용액에서의 5종류의 합금과 2종류의 상용합금에 대하여 72시간동안 유지하였을 때의 tarnish 실험결과를 보여주는 그래프이다.

Artificial 용액에서와 같이 유지시간이 길어짐에 따라 L*의 값은 감소하였으며 a*, b*의 값은 증가하여 ΔE의 값은 증가하였다. 실험결과 금의 함량이 높은 Bosung합금의 경우 가장 높은 tarnish 저항을 보여주고 있다. 금의 함량을 0%, 5%, 10%, 20% 증가하였을 때 합금의 tarnish에 대한 영향은 일정한 경향을 보여주지는 않고 있다. 이러한 결과는 chloride 용액에서의 tarnish 실험결과에서 볼 때 chloride용액에서의 tarnish경향은 합금내에 함유된 Ag의 함량의 변화에 대한 영향보다는 다른 요인에 더욱 많은 영향을 받는 것으로 사료되며 지속적인 실험을 통하여 원인에 대한 이유가 설명되어져야 한다고 생각되어진다.

3.3. XRD 분석

Tarnish한 후의 시편에서의 상(phase)의 변화를 알아보기 위하여 XRD를 조사하였다. Fig. 4는 artificial saliva용액에서 72시간 유지한 시편에 대한 XRD분석

Table 3. Results of Pd-In and commercial alloys tarnish test from 0.9%NaCl solution at the 36.5°C

	Pd-50In	Pd-60In	Pd-50In-5Ag	Pd-50In-10Ag	Pd-50In-20Ag	Argenco ⁺	Bosung alloy
24 hour	0.85±0.12	0.87±0.11	2.75±0.80	3.9±0.72	4.86±2.31	4.74±0.47	1.8±0.01
48 hour	2.01±0.47	1.55±0.29	3.3±0.23	7.37±0.83	7.5±0.73	8.59±1.60	1.97±0.12
72 hour	3.04±0.64	1.56±0.34	3.69±0.72	7.95±1.71	10.09±1.8	10.66±0.9	2.43±0.01
96 hour	3.2±0.33	1.63±0.13	3.78±0.72	10.06±0.18	11.61±1.4	13.39±0.6	2.44±0.18
120 hour	3.5±0.19	1.69±0.47	4.95±0.88	11±0.38	12.4±1.46	16.23±1.6	2.56±0.08

Table 4. Results of Pd-In and commercial alloys tarnish test from Ringer's solution at the 80°C

	50Pd-50In	60Pd-40In	45Pd-50-5Ag	40Pd-50-10Ag	30Pd-50-20Ag	Argenco Y ⁺	Bosung
24 hour	4.57±0.17	2.99±0.25	2.54±0.20	3.72±0.28	3.8±0.24	4.4±0.17	1.38±0.25
48 hour	5.55±0.27	4.75±0.45	2.93±0.29	3.8±0.37	3.9±0.20	5.54±0.10	2±0.15
72 hour	6.1±0.35	5.32±0.24	3.69±0.25	4.19±0.35	6.62±0.40	5.8±0.15	2.5±0.29

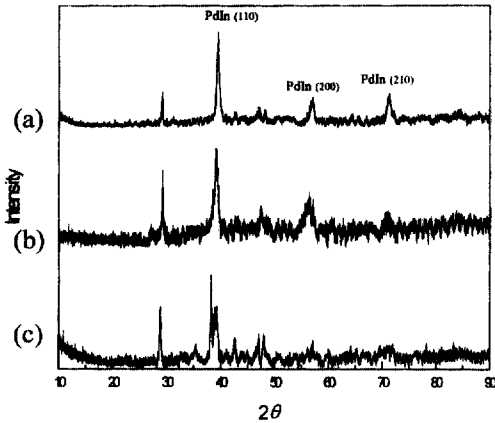


Fig. 5. XRD result of 24 hour exposure in artificial saliva solution (a) 45Pd-50In-5Ag, (b) 40Pd-50In-10Ag, (c) 30Pd-50In-20Ag

결과이다. 39° , 57° , 71° 영역에서 모재인 PdIn상⁶⁾ 나타나며 29° 영역에서 tarnish결과로 보이는 새로운 상이 검출되었다. 이 새로운 상은 주peak만이 나타나고 2차나 3차 peak이 나타나지 않아 새로운 상에 대하여 알 수 없었다. 합금 내의 Ag의 양이 5%, 10%, 20%로 증가함에 따라 tarnish한 시편에서의 모재의 비율이 감소하였고 29° 영역에서의 tarnish결과로 보이는 새로운 상의 비율이 증가하였다. 이러한 결과는 앞에서의 tarnish실험 결과와 잘 일치한다.

4. 결 론

위와 같은 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Phosphate의 농도가 높은 artificial saliva용액에서의 tarnish실험결과 45Pd-50In-5Ag합금이 40Pd-

50In-10Ag와 30Pd-50In-20Ag합금보다 낮은 tarnish 결과를 보여 주고 있다. 즉 은의 함량이 증가함에 따라 tarnish율이 증가한다. 60Pd-40In합금의 경우가 50Pd-50In합금보다 높은 tarnish 저항을 보여주었다.

2. 36.5°C , 0.9%NaCl에서 tarnish실험결과 Ag가 5% 함유된 경우 낮은 tarnish율을 보여 주나 10%이상 함유되는 경우 은의 함량증가에 대하여 높은 tarnish율을 보여 주고 있다.

3. Ringer용액에서의 tarnish실험결과 Ag함량변화에 대하여 tarnish에 미치는 영향은 관찰되지 않았다.

4. Pd/In 비율을 조정해서 새로운 합금설계의 시도가 예상된다.

참 고 문 헌

1. Helmut Knosp, Mirza Nawaz and Manfred Stumke: Dental gold alloys, Gold Bull. Vol. 14, No. 2, 1981, pp. 57~69
2. Koh Ichi Udoh, Katsuhiko Yasuda: Age hardening characteristics in an 18carat gold commercial dental alloy containing palladium, Journal of the Less-common Metals, Vol. 118, 1986, pp. 249~259.
3. H.J Muller, J.W. Lenke and M.S Bapna: Surface analysis of tarnished alloys. Scanning Microscopy, Vol. 2, No. 2, 1988, pp. 777~787.
4. Lynn A Obrein, R.M. German: Tarnish and corrosion behavior of palladium-silver alloys, Journal of Material Science Vol. 23, 1988, pp. 3563~3571.
5. Randall M. German, David C. Wright, Robert F. Gallant: In vitro tarnish measurement on fixed prosthodontic alloys, The Journal of Prosthetic Dentistry. Vol. 47, No. 4, 1982, pp. 399~406.
6. D. Fort, R. E. Smallman and I.R. Harris: A Study on the β' -PdIn Phase, Journal of less common Metals, Vol. 31, 1973, pp. 263~279.