



Ag의 함량에 따른 Ag-Pd-In계 합금의 광학적 특성 및 미세구조의 변화

설효정^{1*}, 조수연², 조미향³

교수, 부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실¹
박사후연구원, 부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실²
교수, 원광보건대학교 치기공과³

Change of optical properties and microstructure of an Ag-Pd-In alloy according to Ag content

Hyo-Joung Seol^{1}, Su-Yoen Cho², Mi-Hyang Cho³*

¹Professor, Department of Dental materials, School of Dentistry, Pusan National University, Yangsan, Korea

²Postdoctoral researcher, Department of Dental materials, School of Dentistry, Pusan National University, Yangsan, Korea

³Professor, Department of Dental Lab, Wonkwang Health Science University, Iksan, Korea

In this study, change of optical properties and microstructure of an Ag-Pd-In alloy according to Ag content was investigated. For this purpose, specimen alloys were prepared by adding 0-100 wt.% of Ag to the 50Pd-50In (wt.%) alloy. When the content of Ag was more than 40 wt.%, the color difference with pure gold specimen was increased ($p < 0.001$). L^* value increased as the Ag content of the specimen increased, but a^* and b^* value increased until the addition of 20 wt.% Ag, and then decreased with increasing Ag content ($p < 0.001$). Ag-free specimen was single phase in the as-cast state, but when the content of Ag was more than 20 wt.%, the phase separation occurred and two phases of matrix and dendrite or granular structure were confirmed. The dendrite or granular structure was composed of the InPd phase, and the matrix was composed of the Ag-rich phase. From these results, it can be concluded that the specimens with Ag content of 20-70 wt.% have the Ag-rich matrix which has a high L^* value and low a^* and b^* value, and have the dendrite structure which has a low L^* value and high a^* and b^* value. As the content of Ag increased, the color changed from light yellow to silver white due to the increase in the ratio of the matrix to the dendrite or granular structure.

Key words: Ag-Pd-In alloy, optical properties, microstructure, dendrite

* Correspondence: Hyo-Joung Seol (ORCID ID: 0000-0002-6177-2616)
Department of Dental materials, Institute of Translational
Dental Sciences, School of Dentistry, Pusan National University,
49 Busandaehak-ro, Yangsan-si, Gyeongsangnam-do, 50612,
South Korea
Tel: +82-51-510-8229, Fax: +82-51-510-8228
E-mail: seol222@pusan.ac.kr

Received: Aug. 21, 2018; Revised: Sep. 14, 2018; Accepted: Sep. 14, 2018

서론

치과구조용 금합금의 대용합금은 경제적인 측면에서 널리 사용되고 있으며, 다양한 조성의 합금이 개발되고 있다.

근래에는 금이 거의 함유되어 있지 않은 Ag-Pd-In계 합금이 금합금의 대용합금의 하나로 사용되고 있다. Ag-Pd계 합금에 첨가되는 In은 Pd보다 알레르기 반응을 일으키는 경향이 적고 Ag의 황화현상을 방지하는 내황화성이 우수하다고 보고되어 있다(Kim 등, 2000; Hattori 등, 2010). 이러한 Ag-Pd-In계 합금의 경우, 각각의 성분원소들이 은백색에 가까운 색상을 띠고 있음에도 불구하고 적절한 비율로 합금화 하였을 때는 연한 노란색을 나타내는 것이 특징이다. 치과용 합금에 있어서, 합금의 색상은 합금의 선택에 크게 영향을 미치는 중요한 인자 중 하나이며, 이러한 관점에서 합금의 조성ة 따른 색상변화에 관한 연구는 중요한 의미를 가진다고 할 수 있다.

Ag-Au-Pt-Cu계 대용합금과 Au-Pt계, Au-Pt-Pd-계 고금합금의 광학적 특성에 관하여는 근래에 보고된 바 있다(Shiraishi 등, 2003; Shiraishi와 Geis-Gerstorfer, 2006; Shiraishi 등, 2009). Ag-Au-Pt-Cu계 대용합금의 경우는 Au/Ag 원자비가 증가하면 yellow-blue 채도지수가 증가하여 노란 색상을 띄게 한다고 보고되어 있다(Shiraishi 등, 2009). Au-Pt-Pd-계 고금합금의 미량원소의 함량에 따른 광학적 특성에 관한 보고에서는 e/a-value가 높을수록 명도 및 채도지수가 상승하므로, 단일상을 형성하는 Au-Pt-Pd-계 고금합금의 경우에 노란 색상을 띄게 된다고 보고되어 있다(Shiraishi와 Geis-Gerstorfer, 2006). Ag-Pd-In 계 합금의 경우는 열처리에 의한 시효경화성은 일부 조성에 한하여 진행되어 있다(Lee 등, 2004; Seol 등, 2009; Lee 등, 2012; Pyo 등, 2016). 그러나 이들 합금의 조성에 따른 광학적 특성은 아직 규명되어 있지 않다. Ag-Pd-In 계 합금은 조성에 따라 은백색에서 연한 노랑색까지 색상이 다양하게 나타나는데, 이들 합금의 미세구조는 덴드라이트를 형성하거나 입자형 구조를 형성하여 기지와 분리되는 것으로 알려져 있다(Lee 등, 2004; Seol 등, 2009; Lee 등, 2012; Pyo 등, 2016). Pd의 함량이 32 wt.%인 Pd-Ag-In-Au합금을 사용한 연구에서 입자형 구조는 주로 In과 Pd로 이루어져 있으며, 기지는 주로 Ag로 이루어진 것으로 나타났다(Lee 등, 2012).

Ag-Pd-In 계 합금이 단일상을 형성하지 않으므로 합금의 성분원소의 비율이 바뀌면 입자형 구조 또는 덴드라이트 구조와 기지의 비율이 달라지고, 이러한 조성에 따른 미세구

조의 변화가 합금의 색상 변화에 크게 영향을 줄 것으로 예측된다. 즉 각각의 생성상의 광학적 특징이 다르므로 각 상의 비율이 합금전체의 색상을 좌우하는 것으로 생각되었다. 따라서 본 연구에서는 Ag-Pd-In계 합금에서 Ag, Pd, In의 조성에 따른 색상의 변화를 규명하고자 Pd와 In을 중량비로 1:1로 하고, Ag의 함량을 0-100 wt.%로 변화시켜 시편을 제조하여 광학적 특성을 분광광도계를 이용하여 측정하고 조성에 따른 광학적 특성의 변화와 미세구조와의 관계를 알아보려고 하였다.

재료 및 방법

1. 실험합금 (Specimen alloy)

본 연구를 위하여 Pd와 In의 함량을 1:1의 중량비로 하고, Ag의 함량을 0-100 wt.%로 변화시켜 아래 Table 1의 합금을 제조하였다. 이들 합금과의 색차 비교를 위해 100% Au 시편(Au-100)도 함께 제조하였다. 본 연구에서는 Ag(99.9%), Pd(99.9%), Au(99.5%), In(99.99%) (Alfa Aesar, USA) 금속을 사용하여 모든 시편을 제작하였다. 시편은 판상(10 × 10 × 0.5 mm)으로 주조하기 위해 인산염계 매몰재(Galaxy, Talladium Inc, USA)를 사용하고, 합금은 전기합금주조기(Millennium R-HD, Reddish stone, Italy)를 사용하여 주조하였다. 주조된 시편은 실온까지 서냉(bench cooling)한 후, 초음파 세척기(Bransonic, Branson, USA)로 30분 동안 세척하였다.

Table 1. Chemical composition of the specimen

Alloy (wt.%)	Ag	In	Pd
Ag-0	0	50	50
Ag-20	20	40	40
Ag-40	40	30	30
Ag-60	60	20	20
Ag-70	70	15	15
Ag-100	100	0	0

2. 색계측 (spectrophotometric colorimetry)

시편의 색지수를 얻기 위해 시편의 표면을 실리콘카바이드 연마포(#2,000)로 연마한 후 미세연마기로 경면 연마하고 분광광도계(spectrophotometer, CM-3600d, Minolta, Japan)을 이용하여 정반사광 포함방식인 SCI(Spectral component included) 모드로 반사율(%R)을 측정하고, 모든 시편의 CIE(Commission Internationale d' Eclairage)계수, L^* , a^* 와 b^* 값을 측정하였다. 이를 위해 표준광원 D65를 사용하고 시야각 10° 에서 지름 4 mm의 원형 색 감지관으로 시편을 120° 씩 회전하며 총 3회 측정하여 평균과 표준편차를 구하였다. 색 변화(ΔE^*)는 다음의 공식을 이용하였다. $\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$. 이때 기준합금(reference alloy)는 100 % Au 시편(Au-100)을 사용하였다.

3. 전계방출 주사전자현미경 (Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)

조성에 따른 시편의 미세 구조 변화를 관찰하기 위해 전계방출 주사전자현미경(JSM-6700F, Jeol, Japan)을 사용하였다. 주조된 시편의 표면을 미세연마기로 경면 연마한 후 시편을 10% KCN(potassium cyanide)+10% $(NH_4)_2S_2O_8$ (ammonium persulfate) 용액으로 표면을 부식시켰다. 표면 처리 된 관상의 시편을 전계방출 주사전자현미경을 사용하여 가속 전압 15 kV의 조건으로 관찰하였다.

4. X-선 회절 분석 (X-ray diffraction, XRD)

조성에 따른 시편의 결정 구조를 분석하기 위해 주조된 관상의 시편을 X-선 회절 장치 (XPERT-PRO, Philips, Netherlands)를 사용하여 X-선 회절 실험을 하였다. 측정 조건은 관전압 30 kV, 관전류 40 mA, Ni 필터를 통과한 Cu $K\alpha$ 선을 사용하였다. 주사 속도는 $1^\circ (2\theta /min)$ 이다.

5. 에너지 분산형 X-선 분광 분석 (Energy dispersive spectrometry, EDS)

주조된 시편의 미세구조에 따른 원소분포를 알아보기

위해 에너지 분산형 X-선 분광 분석기 (INCA x-sight, Oxford Instruments Ltd., UK)를 사용하여 가속 전압 15 kV의 조건으로 분석하였다.

6. 통계 분석 (Statistical analysis)

Pd와 In의 함량을 1:1의 비로 하고, Ag의 함량을 0-100 wt.%로 변화시켜 제작된 각 실험합금과 100 % Au 시편(Au-100)과의 색차(ΔE^*)와 각 실험합금의 L^* , a^* 와 b^* 값에 대하여 통계처리를 시행하였다. 통계처리는 SPSS 프로그램 (SPSS 23.0: SPSS IBM, Armonk, USA)을 사용하여 one-way ANOVA로 신뢰 수준 95 %에서 분석하였고, 사후 검정으로 Tukey HSD test를 시행하였다.

결과

1. 합금의 조성에 따른 색의 변화

Figure 1은 Pd와 In의 함량을 1:1의 비로 하고, Ag의 함량을 0-100 wt.%로 변화시켜 제작된 각 실험합금과 100 % Au 시편(Au-100)의 색차, ΔE^* 를 나타내는 그래프이다. 색차, ΔE^* 는 각 집단간 통계적 유의차를 나타내었다

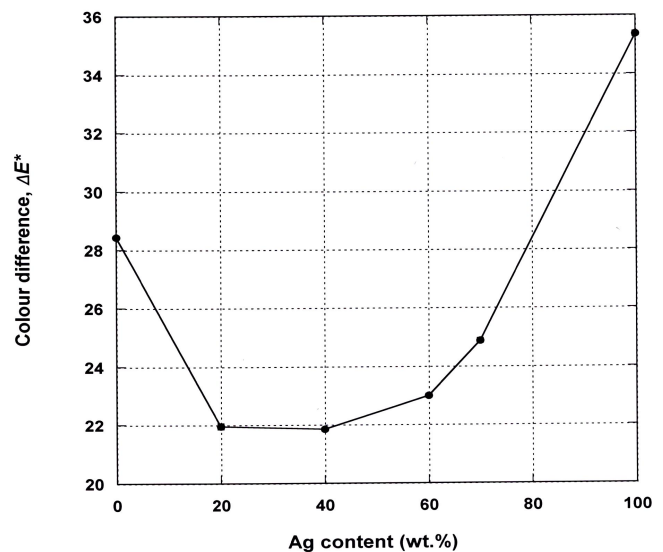


Figure 1. The colour difference, ΔE^* between the reference Au-100 alloy and each specimen alloy.

($p < 0.001$). Ag의 첨가량이 각각 20, 40 wt.%인 Ag-20 시편과 Ag-40 시편이 100 % Au 시편과의 색차가 가장 적었고, Ag의 첨가량이 40 wt.% 이상일 경우 100 % Au 시편(Au-100)과의 색차가 점점 커지는 것으로 나타났다.

Figure 2는 각 실험합금의 360-740nm 범위에서 3회 측정하여 얻어진 반사율의 평균값과 표준편차를 나타내는 그래프이다. 100 % Ag 시편(Ag-100)은 모든 파장 범위에서 반사율이 높은 특징을 나타내었고, Pd와 In이 함유된 시편들에서는 Ag의 함량이 높아질수록 반사율이 높아졌다. 특히 단파장에서의 반사율이 눈에 띄게 높아졌다. Pd와 In을 각각 50 wt.%씩 함유한 Ag-0 시편이 Ag-100 시편과 가장 반사율의 차이가 컸다. 이와 비교를 위하여 100 % Au 시편(Au-100)의 반사율을 측정하였다. 그 결과 Ag-100 시편에서와는 달리 단파장에서의 반사율이 크게 낮아졌다(Shiraishi등, 2009). Figure 1에서 실험합금 중 Ag-20 시편과 Ag-40 시편이 가장 Au-100 시편과 가까운 색상이었는데, 이 합금들의 반사율이 Au-100 시편의 반사율에 가장 근접해 있었다.

Figure 3는 Au-100 시편의 반사율에 가장 근접해 있는 시편들(Ag-0, Ag-20, Ag-40)의 반사율을 파장으로 미분한 결과를 그래프로 나타낸 것이다. Au-100 시편의 반사율로부터 얻어진 미분곡선에서는 흡수단(absorption edge)이 500nm부근이며, 이 부근에서의 경사가 매우 크게 나타났다. 시편 중 Ag-0보다 Ag-20과 Ag-40 시편의 흡수단이 Au-100 시편의 흡수단에 더 가까워져 있었다. 특히 Ag-20 시편보다 Ag-40 시편의 흡수단이 Au-100 시편에 조금 더 가까웠다.

Figure 4는 Ag의 함량에 따른 CIE(Commission Internationale d' Eclairage)계수, L^* , a^* 와 b^* 값의 변화를 나타낸다. 먼저 명도지수인 L^* 은 시편의 Ag의 함량이 높아질수록 증가하였다($p < 0.001$). 한편 적색(+ a^* value) - 녹색(- a^* value)축을 나타내는 지표인 a^* 는 Ag가 20 wt.%까지 첨가된 경우 약간 증가하였으나 Ag의 함량이 더 많아짐에 따라 점점 감소하는 경향을 보였다($p < 0.001$). 황색(+ b^* value) - 청색(- b^* value)축을 나타내는 지표인 b^* 는 Ag가 20 wt.%까지 첨가된 경우 크게 증가하였으나 Ag의 함량이 더 많아짐에 따라 점점 감소하는 경향을 보였다($p < 0.001$).

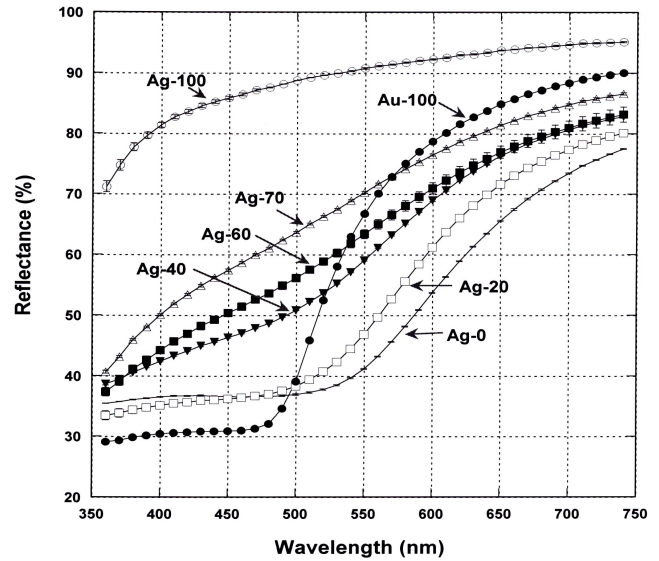


Figure 2. Spectral reflectance curves for the specimen alloys.

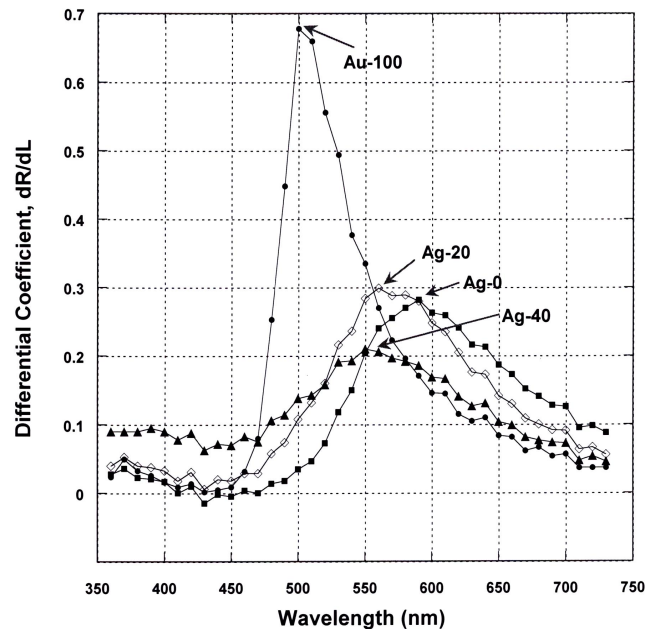


Figure 3. Spectral reflectance curves for the specimen alloys.

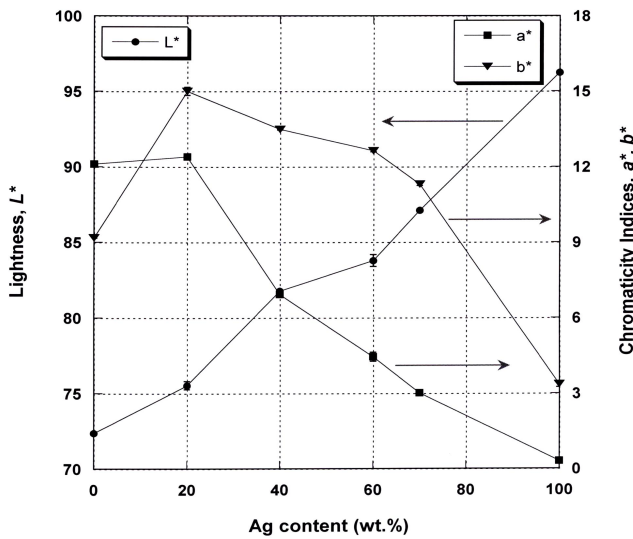


Figure 4. The effects of Ag content on lightness, L^* , and chromaticity indices, a^* and b^* for the specimen alloys.

2. 합금의 조성에 따른 미세구조의 변화

Pd와 In의 함량을 1:1의 비로 하고, Ag의 함량을 0-70 wt.%로 변화시켜 제작한 5종류의 합금의 미세구조를 전계 방출 주사전자현미경으로 관찰하였다(Figure 5). Ag-0 시편은 주조상태에서 단일상을 나타내는 것이 확인되었다. 그에 비해 Ag의 함량이 20 wt.%인 Ag-20 시편에서는 상분리가 일어나 기지와 덴드라이트 혹은 입자형 구조를 이루는 2상이 확인되었다. 이때 덴드라이트 혹은 입자형 구조의 비율이 기지의 비율보다 훨씬 높았다. 이러한 2상 분리의 경향은 Ag의 함량이 조금씩 증가하여도 동일하게 나타나 Ag-40, Ag-60, Ag-70 시편에서도 기지와 덴드라이트 혹은 입자형 구조로 나뉘어진 것이 확인되었다. Ag의 함량이 70 wt.%까지 늘어날수록 덴드라이트 혹은 입자형 구조에 대한 기지의 비율이 증가하였고, 덴드라이트 구조의 형상도 가늘고 짧아졌다.

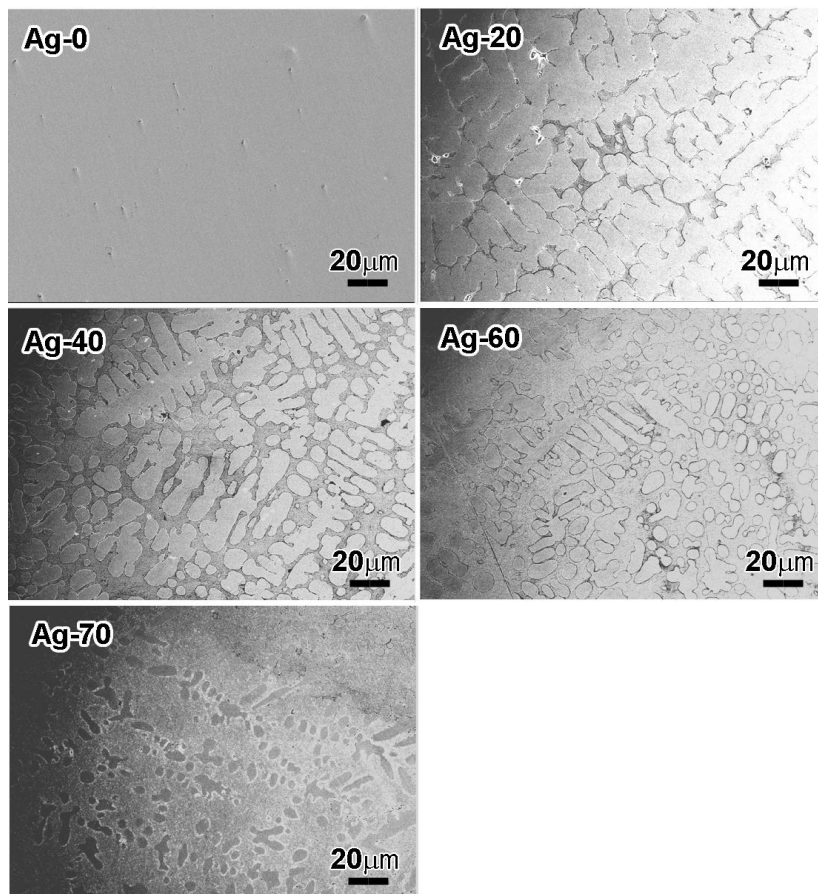


Figure 5. FE-SEM micrographs of $\times 600$ for the specimens.

3. 합금의 조성에 따른 결정 구조의 변화

Figure 6은 주조된 시편의 X선 회절 분석 실험결과이다. Ag-0 시편은 단일상을 이루고 있었으며, 체심입방구조 (body-centered cubic, b.c.c.)를 나타내었다(β 상). X선 회절피크 분석결과 격자상수는 $a_{110}=3.25 \text{ \AA}$ 이었다. Ag-20 시편에서는 β 상 외에도 면심입방구조(face-centered cubic, f.c.c.)의 α 상이 약하게 생성되었다. 이는 격자상수가

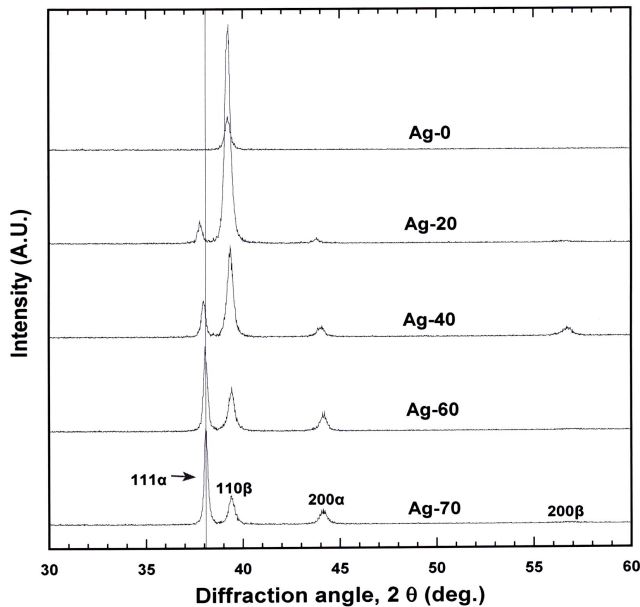


Figure 6. XRD patterns for the specimen alloys.

$a_{200}=4.133 \text{ \AA}$ 이었다. 시편의 Ag의 함량이 증가함에 따라 β 상의 피크의 상대 강도가 약해지면서 α 상의 피크의 상대 강도가 강해졌다. Ag의 함량이 증가함에 따라 β 상의 피크 위치는 거의 변화가 없었으나 α 상의 피크는 고각도측으로 조금씩 이동하여, Ag의 함량이 가장 높은 Ag-70 시편에서는 격자상수가 $a_{200}=4.097 \text{ \AA}$ 으로 감소하였다.

실험합금 중 Au-100 시편과 가장 유사한 색상을 나타내었던 Ag-40 시편의 에너지 분산형 X선 분광 분석실험을 시행하였다(Table 2, Figure 7). 합금의 기지(M)는 주로 Ag로 이루어져 있었으나 Pd와 In이 각각 7 at.%, 10 at.% 정도 고용되어 있었다. 덴드라이트 혹은 입자형 구조를 띠고 있는 부분(P)에서는 Pd가 약 50 at.%, In이 약 40 at.%를 차지하였고, Ag가 약 10 at.% 고용되어 있었다.

Table 2. EDS analysis at the regions marked in Figure 7

Region (at.%)	Ag	In	Pd
M1	83.20	6.83	9.97
M2	84.29	5.36	10.35
M3	83.71	5.71	10.58
P1	12.40	49.42	38.18
P2	13.50	47.58	38.92
P3	12.59	49.56	37.84

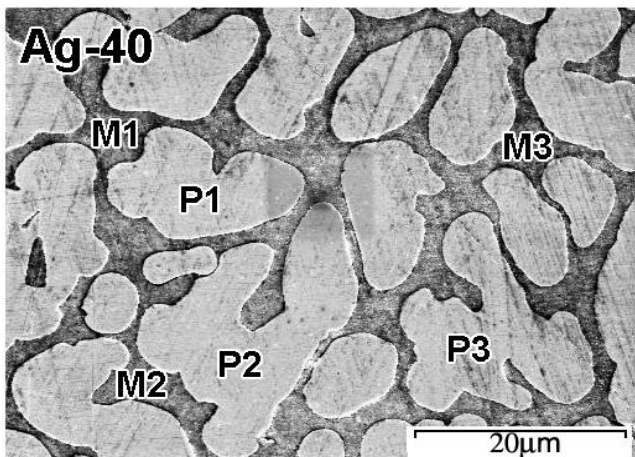


Figure 7. Elemental distribution by EDS analysis in the Ag-40 specimen.

고찰

근래에 금합금의 대용합금의 하나로 사용되고 있는 Ag-Pd-In계 합금은 각각의 성분원소들이 은백색에 가까운 색상을 띠고 있음에도 불구하고 적절한 비율로 합금화 하였을 때는 조성에 따라 은백색에서 연한 노랑색까지 색상이 다양하게 나타난다. 이들 합금의 미세구조는 덴드라이트 혹은 입자형 구조를 형성하여 기지와 분리되는 것으로 알려져 있다(Lee 등, 2004; Seol 등, 2009; Lee 등, 2012; Pyo 등, 2016). Ag-Pd-In계 합금이 단일상을 형성하지 않으므로 합금의 성분원소의 비율이 바뀌면 덴드라이트 혹은 입자형

구조와 기지의 비율이 달라지고, 이러한 미세구조의 변화가 합금의 색상 변화에 기여할 것으로 예측되었다. 즉 각 생성상의 광학적 특징이 다르므로 각 상의 비율이 합금 전체의 색상을 좌우하는 것으로 생각되었다. 따라서 본 연구에서는 Ag-Pd-In계 합금에서 조성에 따른 색상의 변화를 규명하고자 Pd와 In의 함량을 1:1의 비로 하고, Ag의 함량을 0-100 wt.%로 변화시켜 시편을 제조하여 광학적 특성을 분광광도계를 이용하여 측정하고 조성에 따른 광학적 특성의 변화와 미세구조와의 관계를 알아보았다.

Pd와 In의 함량을 1:1의 비로 하고, Ag의 함량을 0-100 wt.%로 변화시켜 제작된 각 실험합금과 100 % Au 시편(Au-100)과의 색차, ΔE^* 를 알아본 결과(Figure 1), Ag의 첨가량이 20-40 wt.%인 Ag-20 시편과 Ag-40 시편이 100 % Au 시편과의 색차가 가장 적었고, Ag의 첨가량이 40 wt.% 이상일 경우 100 % Au 시편과의 색차가 점점 커지는 것으로 나타났다($p < 0.001$). 각 실험합금의 360-740nm 범위에서의 반사율을 측정된 결과 (Figure 2), 100 % Ag 시편(Ag-100)은 전파장 범위에서 반사율이 높은 특징을 나타내었고, Pd와 In이 함유된 시편들에서는 Ag의 함량이 높아질수록 반사율이 높아졌다. 특히 단파장에서의 반사율이 눈에 띄게 높아졌다. Pd와 In을 각 50 wt.% 씩 함유한 합금인 Ag-0 시편이 Ag-100 시편과 가장 많은 반사율의 차이를 나타내었다. 이와를 비교를 위하여 100 % Au 시편(Au-100)의 반사율을 측정된 결과 Ag-100 시편에서와는 달리 단파장에서의 반사율이 크게 낮아지는 것을 알 수 있었다. 실험합금 중 Ag-20와 Ag-40이 Au-100 시편과 가장 가까운 색상이었는데 (Figure 1), 이 합금들의 반사율이 Au-100 시편의 반사율에 가장 근접해 있는 것을 알 수 있었다.

금속으로 부터 감지되는 색은 흡수가 아니라 반사되는 radiation의 파장분포에 의해 결정된다(Callister JR, 1985). 따라서 흡수단(absorption edge)의 위치와 그 주변의 반사율곡선의 기울기는 금속의 색상에 크게 영향을 줄 것이다(Shiraishi 등, 2003). 이를 확인하기 위해 금속으로부터 측정된 반사율을 파장으로 미분한 결과(Figure 3), Au-100 시편의 반사율로부터 얻어진 미분곡선에서는 흡수단이 500nm 부근이며, 이 부근에서의 경사가 매우 크게 나타났다. Ag-0 시편보다 Ag-20과 Ag-40 시편의 흡수단이 Au-100 시편에

더 가까워져 있었다. 특히 Ag-20 시편보다 Ag-40 시편의 흡수단이 Au-100 시편에 조금 더 가까웠다.

Ag의 함량에 따른 CIE (Commission Internationale d' Eclairage)계수, L^* , a^* 와 b^* 값의 변화(Figure 4)를 살펴본 결과, 명도지수인 L^* 은 시편의 Ag의 함량이 높아질수록 증가하였다($p < 0.001$). 한편 적색($+a^*$ value) - 녹색($-a^*$ value)축을 나타내는 지표인 a^* 는 Ag가 20 wt.% 까지 첨가된 경우 약간 증가하였으나 Ag의 함량이 더 많아짐에 따라 점점 감소하였다($p < 0.001$). 황색($+b^*$ value) - 청색($-b^*$ value)축을 나타내는 지표인 b^* 는 Ag가 20 wt.% 까지 첨가된 경우 크게 증가하였으나 Ag의 함량이 더 많아짐에 따라 점점 감소하였다($p < 0.001$). 따라서 Ag-20 시편과 Ag-40 시편의 경우, Figure 1에 나타낸 Au-100 시편과의 색차, ΔE^* 는 동일하지만 L^* , a^* 와 b^* 값이 크게 차이를 알 수 있었다. 전계방출 주사전자현미경 관찰 결과, 이러한 차이는 시편의 미세구조의 차이에서 비롯된 것으로 나타났다.

Pd와 In의 함량을 1:1의 비로 하고, Ag의 함량을 0-70 wt.%로 변화시켜 제작한 5종류의 합금의 미세구조를 전계방출 주사전자현미경으로 관찰한 결과(Figure 5), Ag-0 시편은 주조상태에서 단일상을 나타내는 것이 확인되었다. 그에 비해 Ag의 함량이 20 wt.%인 Ag-20 시편에서는 상분리가 일어나 기지와 덴드라이트 혹은 입자형 구조를 이루는 2상이 확인되었다. 이때 덴드라이트상의 비율이 기지의 비율보다 훨씬 높았다. 이러한 2상 분리의 경향은 Ag의 함량이 조금씩 증가하여도 동일하게 나타나 Ag-40, Ag-60, Ag-70 시편에서도 기지와 덴드라이트 상으로 나뉘어진 것이 확인되었다. 그러나 Ag의 함량이 70 wt.%까지 늘어날수록 덴드라이트 구조에 대한 기지의 비율이 증가하였고, 덴드라이트 구조의 형상도 가늘고 짧아졌다. 이와 같은 덴드라이트 구조는 Ag-Pd-In계 합금에 Zn, Sn, Au 등의 미량 원소가 첨가된 경우에도 관찰되는 것으로 보고되어 있다(Cho 등, 2011; Lee 등, 2012).

주조된 각 시편의 X-선 회절 분석 실험 결과 (Figure 6), 전계방출 주사전자현미경 관찰 결과에서도 알 수 있듯이, Ag가 첨가되어 있지 않고 In과 Pd가 중량비로 1:1이 함유된 Ag-0 시편은 단일상을 이루고 있었으며, 체심입방구조(body-centered cubic, b.c.c.)를 나타내었다(β 상). X-선

회절피크 분석결과 격자상수는 $a_{110}=3.25 \text{ \AA}$ 이었다. 이는 참고문헌상에 밝혀진 CsCl 구조의 InPd상의 격자정수인 $a=3.26 \text{ \AA}$ 과 유사하였고 결정구조가 일치하여 InPd상임을 알 수 있었다(Villars and Calvert 1985). Ag-20 시편에서는 InPd상 이외에 면심입방구조(face-centered cubic, f.c.c.)의 α 상이 약하게 생성되었다. 이는 격자상수가 $a_{200}=4.133 \text{ \AA}$ 인 Ag-rich α 상으로 분석되었다. 참고문헌에서 밝혀진 면심입방구조(face-centered cubic, f.c.c.)의 Ag상은 격자상수가 4.071 \AA 인데, 본 실험에서 얻어진 값이 큰 이유는 Ag상에 고용된 Pd의 원자직경(2.7511 \AA)은 Ag의 원자직경(2.8895 \AA)과 유사하지만, In의 원자직경(3.2513 \AA)은 Ag보다 훨씬 큰 것에 기인한다고 생각된다(Cullity, 1978). 시편의 Ag의 함량이 증가함에 따라 InPd상의 피크의 상대 강도가 약해지면서 Ag-rich상의 피크의 강도가 강해졌다. Ag의 함량이 증가함에 따라 β 상의 피크 위치는 거의 변화가 없었으나 α 상의 피크는 고각도측으로 조금씩 이동하여, Ag의 함량이 가장 높은 Ag-70 시편에서는 격자상수가 $a_{200}=4.097 \text{ \AA}$ 으로 감소하였다. 이는 Ag의 함량이 높아짐으로 인하여 α 상의 격자상수가 순수한 Ag의 격자상수에 가까워진 것에 기인한다고 생각되었다. 제작된 실험합금 중 Au-100 시편의 색상과 가장 유사하였던 Ag-40 시편의 에너지 분산형 X-선 분광 분석실험을 시행한 결과(Table 9, Figure 7), 합금의 기지(M)는 주로 Ag로 이루어져 있었으나 Pd와 In이 각각 7 at.%, 10 at.% 정도 고용되어 있었다. 텐드라이트 혹은 입자형 구조를 띄고 있는 부분(P)에서는 Pd가 약 50 at.%, In이 약 40 at.%를 차지하고, Ag가 약 10 at.% 고용되어 있어, InPd 구조 중 In의 자리에 Ag가 부분적으로 치환된 것으로 생각되었다. Ag-Pd 2원상태도에 따르면 Ag와 Pd는 모든 비율에서 서로 녹는 전용고용체를 나타낸다(Massalski, 1990). 그러나 Ag-Pd계에 In의 첨가에 의해 InPd상과 Ag-rich상으로 상분리가 진행되는 것을 알 수 있었다.

이상으로부터 Ag가 20에서 70 wt.% 함유된 시편은 L*값이 높고 a*와 b*값이 낮은 Ag 기지와, L*값이 낮고 a*와 b*값이 높은 InPd 텐드라이트 혹은 입자형 구조가 합쳐진 2상 구조이며, Ag의 함량이 증가할수록 텐드라이트 혹은 입자형 구조에 대한 기지의 비율이 높아지면서 연한 노란색에서 은백색의 색상으로 색상이 바뀌는 것을 알 수 있었다.

이로 인하여 Ag-20 시편과 Ag-40 시편에서 Au-100 시편과의 색차, ΔE^* 는 동일하지만 L*, a*와 b*값이 크게 다를 수 있었다.

결론

본 연구에서는 Pd와 In의 함량을 1:1의 비로 하고, Ag의 함량을 0-100 wt.%로 변화시켜 Ag의 함량에 따른 광학적 특성의 변화와 이와 관련된 미세구조의 변화를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 명도지수인 L*은 시편의 Ag의 함량이 높아질수록 증가하였으나, a*와 b*는 Ag가 20 wt.% 첨가될 때까지는 증가하다가 Ag의 함량이 더 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다($p < 0.001$).
2. Ag의 함량이 20-70 wt.% 첨가된 경우 광학적 특성이 전혀 다른 Ag-rich 기지와 InPd 상의 텐드라이트 혹은 입자형 구조로 이루어져 있어, Ag의 함량이 증가할수록 텐드라이트 혹은 입자형 구조에 대한 기지의 비율이 높아지면서 연한 노란색에서 은백색으로 색상이 변화하였다.

이상의 결과로 Ag-Pd-In계 합금은 기지와 텐드라이트 혹은 입자형 구조의 비율을 조정하면 합금의 색상을 연한 노란색에서 은백색까지 바꿀 수 있다는 결론을 얻었다.

참고문헌

- Callister JR WD (1985) Materials Science and Engineering: An Introduction, New York: John Wiley & Sons, Inc; pp.535-536
- Cho SY, Lee GY, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2011). Age-hardening characteristic of a Cu-free Ag-Pd alloy containing high In. *Kor J Dent Mater* 38:91-100
- Cullity BD (1978) Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed. Massachusetts: Addison-Wesley publishing; pp.506-507

- Hattori M, Tokizaki T, Matsumoto M, Oda Y (2010). Corrosion Properties of Ag-Au-Cu-Pd System Alloy Containing Indium. *Bull Tokyo Dental Coll* 51:7-13
- Kim HS, Dzo MH, Lee KH, Shin MC (2000). The corrosion and tarnish behavior of new palladium-indium system alloys. *J Mater Sci* 35:4989-4994.
- Lee GY, Kim YO, Cho SY, Seol HJ, Kwon YH, Kim HI (2012). Age-Hardening Behavior of a Pd-Ag-In Alloy with Particle Structures. *Kor J Dent Mater* 39:103-110
- Lee HK, Moon HM, Seol HJ, Lee JE, Kim HI (2004). Age hardening by dendrite growth in a low-gold dental casting alloy. *Biomaterials* 25:3869-875
- Massalski TB (1990). Binary alloy phase diagrams, 2nd ed. Materials Park: ASM International; pp.72-74
- Pyo AR, Shin HJ, Cho SY, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2016). Change in Hardness and Microstructure During Porcelain Firing Simulation in a Pd-Ag-In-Au Metal-Ceramic Alloy. *Kor J Dent Mater* 43:57-66
- Seol HJ, Cho MH, Park MG, Kwon YH, Kim HI (2009). Age-hardening mechanism in a dental casting Ag-Au-Pd-In-Zn alloy. *Kor J Dent Mater* 36:89-96.
- Shiraishi T and Geis-Gerstorfer J (2006). Optical Properties of Au-Pt-Pd-based High Noble Dental Alloys. *Gold Bulletin* 39:9-15
- Shiraishi T, Takuma Y, Fujita T, Miura E, Hisatsune K (2009). Optical properties and microstructures of Pd-free Ag-Au-Pt-Cu dental alloys. *J Mater Sci* 44:2796-804
- Shiraishi T, Takuma Y, Miura E, Tanaka Y, Hisatsune K (2003). Factors affecting the optical properties of Pd-free Au-Pt-based dental alloys. *J Mater Sci : Mater Med* 14:1021-1026
- Villars P and Calvert LD (1985). Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, Metals Park: American Society for Metals; p.3027

Ag의 함량에 따른 Ag-Pd-In계 합금의 광학적 특성 및 미세구조의 변화

설효정^{1*}, 조수연², 조미향³

교수, 부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실¹
박사후연구원, 부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실²
교수, 원광보건대학교 치기공과³

본 연구에서는 Ag-Pd-In계 합금에서 Ag, Pd, In의 조성에 따른 색상의 변화를 규명하고자 Pd와 In을 중량비로 1:1로 하고, Ag의 함량을 0-100 wt.%로 변화시켜 시편을 제조하여 분광광도계로 광학적 특성을 측정하고 조성에 따른 광학적 특성의 변화 및 이와 관련된 미세구조의 변화를 조사하였다. 중량비로 1:1의 Pd-In 합금에서 Ag의 첨가량이 40 wt.% 이상일 경우 100 % Au 시편과의 색차가 점점 커지는 것으로 나타났다($p < 0.001$). 명도지수인 L^* 은 시편의 Ag의 함량이 높아질수록 증가하였다($p < 0.001$). a^* 와 b^* 는 Ag가 20 wt.% 까지 첨가된 경우 증가하였으나 Ag의 함량이 더 많아짐에 따라 점점 감소하였다($p < 0.001$). Ag가 함유되지 않은 시편은 주조상태에서 단일상 이었으나, Ag의 함량이 20 wt.% 이상인 경우, 상분리가 일어나 기지와 덴드라이트 혹은 입자형 구조를 이루는 2상이 확인되었다. 덴드라이트 혹은 입자형 구조는 InPd상이었으며, 기지는 Ag-rich상으로 이루어져 있었다. 이로부터 Ag 함량이 20-70 wt.%인 시편은 L^* 값이 높고 a^* 와 b^* 값이 낮은 Ag 기지와, L^* 값이 낮고 a^* 와 b^* 값이 높은 InPd 덴드라이트 구조가 합쳐진 2상 구조이며, Ag의 함량이 증가할수록 덴드라이트 구조에 대한 기지의 비율이 높아지면서 연한 노란색에서 은백색으로 색상이 바뀌었다.

색인 단어 : Ag-Pd-In계 합금, 광학적 특성, 미세구조, 덴드라이트
