Ag-20wt% Pd-20wt% Cu 3元合金 및 Au添加合金의 時效硬化特性

大邱保健專門大學 齒妓工科
박명호 · 배봉진 · 이화식 · 이기대

=Abstract=

The Effect of Au Addition on the Hardening Mechanism in Ag-20wt% Pd-20wt% Cu

M.H. Park · B.J. Bae · H.S. Lee · K.D. Lee

Dept. of Dental Laboratory Technology, Dae-Gu Public Health Junior College

The Ag-Pd-Cu alloys containing a small amount of Au is commonly used for dental purposes, because this alloy is cheaper than Au-base alloys for clinical use. However, the most important characteristic of this alloy is age-hardenability, which is not exhibited by other Ag-base dental alloys.

The specimens used were Ag-20Pd-20Cu ternary alloy and Au addition alloy. These alloys were melted and casted by induction electic furace and centrifugal casting machine in Ar atmoshpere. These specimens were solution treated for 2hr at 800℃ and were then quenched into iced water, and aged at 350 550℃

Age-hardening characteristics of the small Au-containing Ag-pPd-Cu dental alloys were investigated by means of hardness testing, X-ray diffraction and electron microscope observations, electrical resistance, differential scanning calorimetric, emergy dispersed spectra and electron probe microanalysis.

Principal results are as follows :

Hardening occured in two stages, I. e., stage I in low temperature and stage II in high temperature regions, during continuous aging.

The case of hardening in stage I was due to the formation of the Llo type face centered tetragonal PdCu-ordered phase in the grain interior and hardening in stage I was affedted by the Cu concentration.

In stage II, decomposition of the αsolid solution to a PdCu ordered phase(L1o type) and an Ag-rich α2 phase occurred and a discontiunous precipitation occurred at the grain boundary.

Form the electron microscope study, it was concluded that the cause of age-hardening in this alloy is the precipitation of the PdCu ordered phase, which has AuCu I type face-centered tetragonal structure.

Precipitation procedure was $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha_2 + PdCu \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2 + PdCu$ at Pd/Cu = 1

Ag-Pd-Cu alloy is more effective dental alloy as ageing treatment and is suitable to isothermal ageing at 450°C

Ⅰ. 서 론

고대로부터 Au와 함께 귀금속원소로서 장신구와 의료용으로 많이 사용되어 왔던 Ag기 합금은 현재 전자산업을 비롯한 각 분야의 산업발달로 인해 공업재료 또는 생체재료로서 각광을 받고 있는 실정이다. 특히 Ag기 합금은 Au기 합금과 함께 귀금속계 치과재료의 대표적인 합금재료이다. Au 합금은 치과재료로서의 특성이 우수함에도 불구하고 가격 앙등과 소재의 한정성 때문에 Au 함량이 낮은 저농도 금합금이나 Ag기합금이 개발되 치과수복물의 제작에 많이 사용되고 있다. 또한 Ni기합금이나 Co 기합금과 같은 비귀금속재료에도 참가원소의 성분조절을 통하여 생체적합성이 우수하고 생체내 위해작용이 없는 합금재료로 개발하여 치과임상에서 많이 사용되고 있는 실정이다.

19세기 말경 Ag기 합금은 유럽의 은화에서 얻어진 Ag합금계에 대한 연구가 진행되었다.

Ag기 합금은 이전에는 장신구용 귀금속재료로 주로 사용되었으나 1930년대 Nowack의 시효경화성을 발표한 이후 Ag기 합금이 시효경화특성과 치과재료로서의 가능성에 대한 연구가 많이 보고되었다. Ag기 합금에서 시효경화성의 발견은 이 재료의 치과재료로서의 사용가능성을 제사하였고 구강내에서 음식물의 저작이나 교합시에 압력을 받는 치과보철물에 적당한 강도 및 경도와 같은 유지력을 충분히 부여할 수 있으며 이들 합금중에서 가장 대표적인 기초합금은 Ag-Pd-Cu계 합금으로 알려졌다.

여기서 실용적으로는 12wt% 이하의 미량 Au를 함유한 Ag-Pd-Cu 합금은 Ag를 주성분으로 한 Ag-Pd-Cu계합금이며, 오늘날 금관, 금관계속가공의치, 국부의치 및 도재소부용 치과수복물의 제작에 널리 사용되고 있다. 또한 치과용 Ag기 합금은 주성분인 Ag의 조성범위가 넓고 Pd 및 Cu의 조성에 따라서 시효경화능 및 구강내 부식성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있으나 재료학적인 특성평가에 대한 연구는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 치과용 Au-Ag-Pd합금의 기초합금계가 되는 Ag-Pd-Cu 3원계합금에서 Pd/Cu의 조성비가 1이 되는 Ag-20wt% Pd-20wtCu합금과 이들 합금에 2wt% Au를 첨가한 4원합금에서 시효처리에 의한 경화특성을 경도시험, 열분석, 전지저항 측정 및 조직관찰을 통하여 분석하고, 석출상의 종류 및 성분변화를 EDS, EPMA 및 X선회절시험에 의해 규명하여 검토하였다.

Ⅱ. 실험방법

1. 시료제작 및 열처리

고순도의 99.99% Ag(Lucky Metal Co., Korea), 99.9% Pd(Johnson-Metty Co., Canada), 99.99% Cu(LECO Co., U.S.A) 및 99.99% Au(Lucky Metal Co., Korea)을 소정의 합금조성으로 배합하여 아르곤가스 분위기하의 고주파유도로에서 용해하고 원심주조기에서 250×

Table 1. Alloy design and chemical composition of Ag-Pd-Cu alloy

Alloy No	Alloy design	Chemical composition(wt%)			
		Pd	Cu	Au	Ag
3−1	Ag-20Pd-20Cu	21.5	20.12	—	bal
4−1	Ag-20Pd-18Cu-2Au	20.90	18.21	1.83	bal

100mm, 5×50mm의 원중형으로 각각 원심주조하였고 800°C에서 12hr 유지한 후 공냉하여 균질화처리를 하였다.

각 시료합금의 장입기준에 따른 설계화학조성 및 분석된 화학조성은 <Table 1>과 같다.

균질화처리한 판상시험편은 냉간압연 및 중간열처리를 반복하여 2mm 두께로 만든 후 이를 10mm×100mm의 크기로 절단하여 최종시험편으로 사용하였다. 선재시험편은 swaging과 중간 어닐링처리를 반복하고 이를 다시 일반가공하여 직경 1mm 이하의 선재로 제작한 후 각각 최종시험편으로 사용하였다.

시험편은 800°C의 아르곤분위기에서 1hr동안 용체화처리 시킨 후 0°C의 염화나트륨 및 얼음물의 혼합용액에 급냉하여 과포화고용체로 만든 후 표면의 수분을 제거하기 위해서 무수에칠알콜 및 아세톤 용액으로 세척한 후 즉시 소정의 시효처리를 하였다.

시효처리는 350, 450, 550°C에서 1 600 min까지 ±0.1°C로 자동제어되는 아르곤분위기의 전기로에서 등온 및 연속승온 시효처리를 하였다.

2. 기계적 및 물리적 성질의 측정

1) 경도측정

경도시험은 조연마 및 미세연마한 판상의 시험편을 미소비커스경도기(MHT-1, Matuzawa Co., Japan) 로서 500g의 하중으로 측정하였으며, 최종경도값은 시험값의 오차를 최소화 하기위하여 7회 측정한 후 최대 및 최소값을 제외한 후에 평균값으로 하였다.

2) 열처리

각종 시료합금의 열처리 조건에 따른 석출특성을 비교 검토하기 위하여 시차주사열분석장치(DuPont 910, U.S.A)로 열량변화를 측정하였다. 열분석용 시료는 무게가 약 60mg인 두께 1.0mm의 시편을 아르곤분위기하에서 용체화처리후 0°C의 얼음물에 급냉한 후 표면을 연마하여 시편의 무게가 45 50mg이 되도록 제작하였다.

고순도 아르곤분위기 중에서 시료합금은 25°C에서 600°C까지의 범위에서 20°C/min의 승온속도로 가열하여 열분석하였다. Cell보정계수는 비열값이 잘 알려진 In의 융해열 및 융점을 측정하여 교정한 결과 1.104mw/mv로 정하였다.

열분석 곡선의 기준선은 blank-blank, Ag-Ag 및 Ag-시료합금을 각각 사용하여 25°C에서 550°C까지 각 승온속도로 가열하는 방법 또는 가열 후 1°C/min로 상온까지 서냉하여 각 승온속도로 재가열하는 방법으로 얻은 기준선을 비교한 결과 큰 차이가 없었으므로 본 실험에서는 blank-blank시료를 각 승온속도로 가열하여 얻어진 열분석 곡선을 기준으로 사용하였다.

3) 전기저항 측정

전기저항 측정장치(TEL-2000, ULVAC, Japan)는 4다자 측정법이었으며, 시편 Rs에 일정한 전류 Is가 부하되고 이때 증폭기 (A)는 Rs양단에 발생된 전위차를 증폭한다. 정전류원 Is는 0.5초 주기로 On, Off로 작동되며, On시에는 정전류가 Rs로 흐르고 이때의 전위차가 H1에 기억되고 Off의 경우에는 전류가 Rs로 흐르지 않을 때의 전위차가 H2에 기억되어 이들

값의 차이(V)로부터 옴의 법칙(R=V/I)에 의해 전기저항 R을 구한 다음 $\rho = R(A/L)$ 관계식에 의해 전기비저항을 구할 수 있다.

여기에서 ρ는 전기비저항(Ωmm), R은 전기저항(Ω), A는 시편의 단면적(㎟), L은 전압단자 사이의 거리(mm)를 나타낸다. 본 실험에서는 용체화처리 직후에 상온에서 측정한비저항값을 ρ_0, 각 온도 및 시간에서의 비저항값을 ρ로 하여 비저항 변화율(ρ/ρ_0)을 구하였다.

3. 조직관찰 및 상분석

1) 조직관찰

광학현미경 조직관찰용 시편은 조연마 및 미세연마한 후 산화크롬의 rouge로 최종 연마하고 표면을 무수에칠알콜 및 아세톤으로 세정한 후 10%의 $(NH_4)S_2O_8$ 및 10% KCN의 혼합용액에서 부식하여 광학현미경(VERSAMET-II, Union Co., Japan)으로 조직관찰을 하였다.

여러 가지 조건의 시효과정에서 생성되는 석출물은 투과전자현미경(200CX, JEOL Co., Japan)으로 관찰하였으며 가속전압은 200kV로 하였다 이때 투과전자현미경 조직관찰용 박판은 각종 열처리한 시편을 화학연무한 후 젯트연마법에의하여 전해연마하였다. 전해연마는 200ml CH_3COOH + 35g CrO_3에 10Ml H_2O를 혼합한 전해액 중에서 -40°C, 0.16A/㎠의 전류밀도의 조건에서 실시하였다.

또한 주사전자현미경(JXA-8600, JEOL Co., Japan)을 이용하여 표면조직을 관찰하였다.

2) X선회절분석

시험편에 형성된 석출물의 결정구조를 확인하거나 격자상수를 측정하기 위하여 X-ray Diffractometer(TW-140, Philips Co., U.S.A)를 이용하여 X선회절분석을 하였다. X선회절분석은 CuKα선을 이용하여 2θ 10 90° 범위에서 Scanning speed 2°/min, 40KV 및 30mA로 하였다.

3) EDS 분석

석출물의 원소분석 및 EM image processing은 SEM(JXA-600, JEOL Co., Japan)에 부착된 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscope)을 사용하여 정성 및 정량분석하므써 석출물의 성분을 확인하였다.

4) 성분원소의 분석

합금 성분의 정량 및 정성분석은 EDS 및 ICP(Inductive Coupled Plasma Spectrometer, PLASMALAB 8440, LABTAM Co., Australia)를 병용하여 분석하였으며 EPMA(Electron Probe Micro Analysis)로 확인하였다.

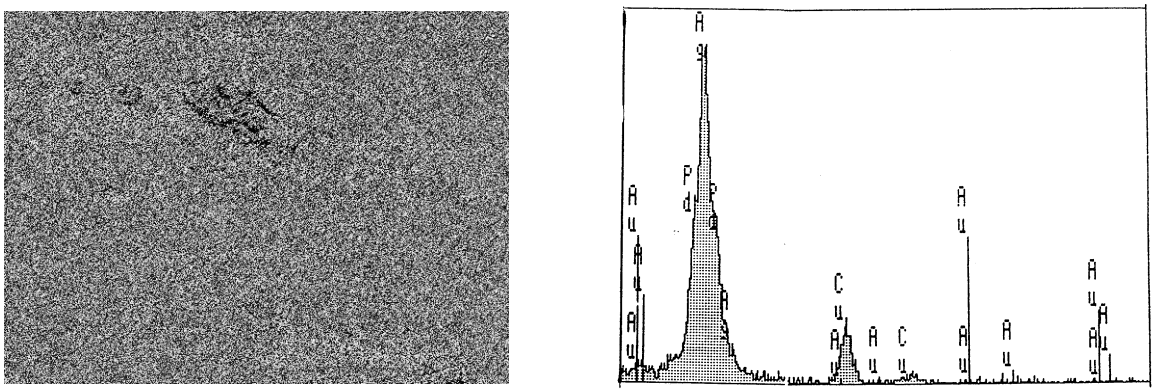

Fig. 1 EDS X-ray Microanalysis spectra of the Ag-20Pd-18Cu-2Au alloy

Ⅲ. 결과 및 성적

Ag-20Pd-20Cu의 3원합금(3-1)과 Ag-20Pd-18Cu-2Au의 4원합금(4-1)에서 시료합금의 조성분석치는 <Table 1>과 같다. 또한 <Fig. 1>은 EDS에 의한 4-1합금조성의 농도 Profile을 나타낸 것으로 합금조성의 균일한 분포를 확인하였다.

1) 경도 및 전기저항의 변화

<Fig. 2>는 3-1 및 4-1합금에서 동온시효에 따른 경도변화곡선을 나타낸 것으로 상당히 넓은 시효온도범위에서 시효처리에 의한 경화특성을 나타내었다. 3-1합금은 용체화 처리시의 경도값(Hv 128)은 시효초기에 급격히 증가하는 초기경화특성을 강하게 나타내고 있다. 이것은 시효초기에 과포화된 Cu 용질원자에 의한 GP zone형성과 같은 Clustering에 상응하는 것으로 생각된다. 350℃ 시효온도에서는 초기시효경화는 현저하지 않지만 60min 이상에서는 경화값이 계속적으로 증가하는 경향을 나타냈다. 450℃ 시효온도에서는 초기경화능이 현저하게 증가하여 360min에서 최대경도값(Hv 296)을 나타냈다. 550℃ 시효에서는 초기경화능은 현저하게 증가하지만 120min 이상에서는 과시효현상으로 경도값이 오히려 감소하였다. 이와 같이 시효에 의해 경도값이 증가하는 것은 용체화처리에 의해 얻어진 균일한 과포화 α상에서 Ag-rich의 α상과 Cu-rich의 α상 및 PdCu규칙상이 석출하기 때문인 것으로 생각된다. 또 미량의 Au를 첨가한 4-1합금에서는 모든 시효온도에서 시효초기의 경도값은 높고 최고경도치에 도달하는 시간이 짧게 나타났으나 시효시간의 경과에 따라서 최대경도값에 도달한 이후 과시효에 의한 경도값의 감소가 현저하였다. 4-1합금의 최대경도값은 450℃에서 10min 시효시 Hv 322였으며 450℃, 350℃, 550℃의 순으로 최고경도치가 감소하였다. 특히 550℃ 시효에는 시효의 초기단계에서 최대경도값에 도달한 이후 과시효에 의해 경도값은 급격히 감소하였다. 이와 같이 미량의 Au 첨가에 의해 시효경화가 촉진되고 최고경도값이 증가하는 것은 Au가 소입에 의해 얻어진 균일한 α상에서 Ag-rich의 α상과 Cu-rich의 α상의 석출을 촉진시키는 역할을 하기 때문이라고 생각된다.

<Fig. 3>은 3-1 및 4-1합금에서 연속승온시효에 따른 경도변화곡선을 나타낸 것으로서 승

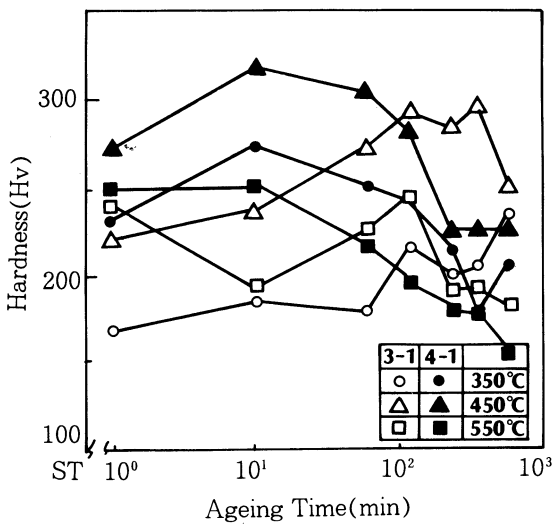

Fig. 2 Isothermal ageing curves of hardness in the Ag-20Pd-20쳐 alloy and Ag-20Pd-18Cu-2Au alloy aged at indicated temperature.

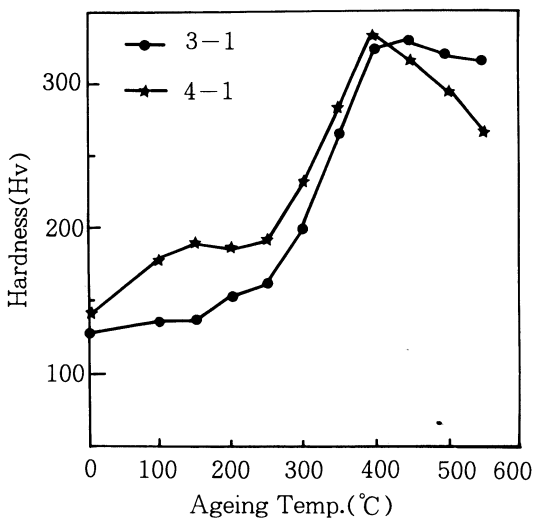

Fig. 3 Continuous ageing curves of hardness in the Ag-20Pd-20Cu Alloy and Ag-20Pd-18Cu-2Au alloy aged at indicated temperature.

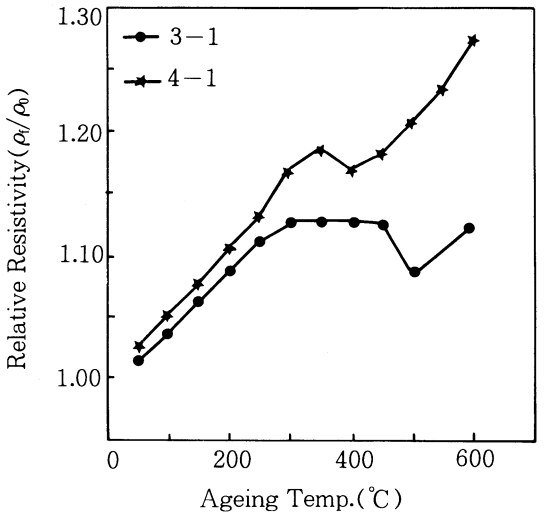

Fig. 4 Electrical resistivity change of the Ag-20Pd-20Cu alloy and Ag-20Pd-18Cu-2Au alloy during continuous ageing.

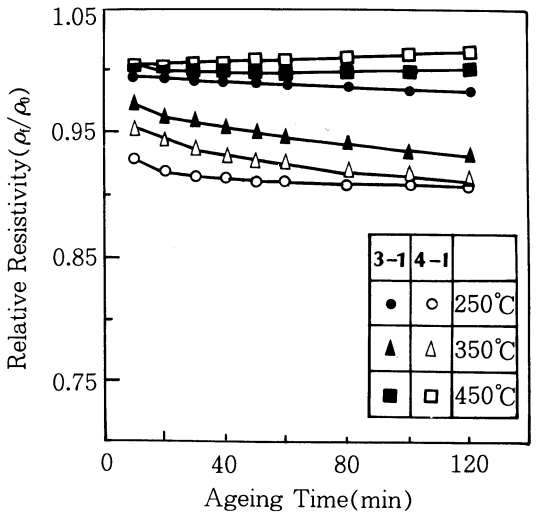

Fig. 5 Electrical resistivity change of the Ag-20Pd-20Cu alloy and Ag-20Pd-18Cu-2Au alloy aged at indicated temperature.

온속도는 10℃/min으로 일정하게 하였다. 두 합금은 모두 상온에서 300℃ 부근까지 약간의 경도증가를 나타내는 1단계 경화를, 300℃에서 450℃ 부근까지는 경도가 크게 증가하는 2단계 경화현상을 나타내며 500℃ 이상에서는 경도값이 오히려 감소하였다. 여기에 제 1단계는 α상이 Ag-rich의 α상과 PdCu규칙상으로 분리함에 따른 경화과정이고 제 2단계는 잔여 분리함에 따른 경화과정이라고 생각된다. 또한 미량의 Au를 첨가하더라도 경도값의 변화곡선은 유사하게 나타나지만, 전반적으로 3-1합금에서 보다도 경도값이 증가하므로 Au첨가에 의해서 경화능이 향상에 효과가 있음을 알 수 있었다.

<Fig. 4>는 3-1 및 4-1합금에서 연속승온시효시에 전기저항의 변화를 나타낸 것이다. 3-1합금에서는 300℃까지는 증가하다가 300℃ 425℃에서는 변화가 없지만 425℃ 450℃에서는 감소한 후 500℃ 이상에서는 다시 증가하였다. 미량의 Au를 첨가한 4-1합금에서는 실온에서 350℃까지는 전기저항이 증가하다가 400℃에서는 약간의 감소가 있은 후에 다시 600℃가지 증가하였다. 저온구역에서 온도가 증가함에 따라 전기저항이 증가하는 것은 용질원자의 clustering 또는 GP zone의 형성에 의하 것이며, 중간 온도영역에서의 전기저항의 감소는 Cu-rich의 α고용체의 석출, 고온영역에서의 증가는 석출상의 재고용에 의한 것이라고 생각된다. 그러나 Au를 첨가한 함금에서 300℃ 425℃의 온도범위에서 전기저항의 변화가 없는 것은 시효초기에 석출한 GP zone의 재고용에 의한 효과와 α상의 석출에 의한 효과가 서로 상쇄되기 때문이라고 생각되며 이와 같은 전기저항의 변화는 연속상온시효시 경도변화곡선과 거의 대응되는 것으로 나타났다.

<Fig. 5>는 3-1 및 4-1 합금에 대해 250℃, 350℃ 450℃에서 등온시효할 때 시효시간에 따른 전기저항의 변화를 나타낸 것이다. 250℃에서는 시효시간의 경과에 따라 전기저항변화가 거의 없으며 350℃에서는 시효시간의 경과에 따라 다소 감소하였고, 450℃ 시효에서는 오히려 약간 증가하였다. 이것은 시효초기의 경도값 변화곡선과 대응시키면 250℃에서 경도값의 결과는 얻지 않았지만 초기 경화능은 적고 시효시간에 따라서 경도값의 증가는 점진적일 것으로 생각된다. 350℃ 시효에서는 초기경화

능이 450°C보다는 작게 나타나므로 Ag matrix의 공공에 대한 용질원자의 결합에너지는 Cu가 가장 클 것으로 생각되기 때문에 Clustering에 관여하는 용질원자는 Cu일 가능성이 높다. 이것은 450°C 이상의 높은 온도에서 clustrering의 기여도가 작기 때문에 서서히 증가한다고 생각되며, 450°C에서는 기여도가 크기 때문에 급격한 경도증가에 따라서 전기저항의 변화율이 감소한다고 생각된다.

2) 열분석

<Fig. 6>은 3-1 및 4-1합금에서 용체화 처리된 시편의 DCS에 의한 열량변화를 각각 나타낸 것이다. 3-1합금(A)에서는 372.9°C 435.6°C에서 2.91J/g의 열량변화를 나타내며 398.1°C에서 최대 흡열 peak를 얻었다. 이것은 경도 및 전기저항의 변화곡선에서 석출상의 변화에 상응하는 온도구간으로 약 370°C 440°C에서 Ag-rich의 α상과 PdCu규칙상이 일부 재고용되면서 Cu-rich의 α상으로 2상분리가 이루어지는 온도범위라고 생각된다. 미량의 Au를 첨가한 4-1함금(B)에서는 382.6°C 47430°C에서 4.66J/g의 흡여변화를 나타내며 425.2°C에서 최대 흡열 Peak를 얻었다. 이것은 3-1합금에서와 마찬가지로 경도 및 전기저항의 변화곡선에서 석출상의 변화에 상응하는 온도구간이다. 약 380°C 480°C에서 Ag-rich의 α상과 PdCu규칙상의 일부재고용 되면서 Cu-rich의 α상으로 2상분리가 이루어지는 온도범위로서 α고용체에서 Cu-rich의 α상의 형성을 촉진하여 혼합상에 따른 흡열반응이 3-1합금에서 보다도 크게 나타난 것으로 생각된다.

<Fig. 7, 8>은 3-1합금을 350°C에서 1min(A), 10min(B), 60min(C), 120min(D) 등온 시효한 후 이를 DSC로 열분석했을 때의 열량변화를 각각 나타낸 것이다. 초기시효단계인 1min 동안 시효한 시료에서는 406.6°C에서 최대 흡열 peak를 보이면서 383.1°C 441.4°C의 범위에서 4.33J/g의 열량변화를 나타냈으며, 10min 시효한 경우에는 peak온도 361.8°C, 343.1°C 387.6°C에서 0.19J/g의 열량변화를 나타내었다. 또 60min 시효한 시료는 0.04J/G의 열량변화가 356.5°C에서 최대 peak을 나타내고 120min 시효한 경우에서는 360.5°C 454.2°C에서 3.18J/G의 열량변화가 405.2°C에서 최대 peak를 각각 나타내었다. 1min(A)시효한 경우, 열분석 승온과정에서 흡열 peak가 크게 나타나는 것은 등온시효초기에서 얻어진 Ag-rich의 α상과 PdCu규칙상의 재고용에 기인하는 것이라고 생각된다. 10min(B) 및 60min(C)에서 흡열 paek가 작게 나타나는 것은 등온시효에 얻어진 복합상이 일부 재고용되면서 Cu-rich의 α상의 형성과 상쇄되면서 낮은 Peak를 나타낸 것이고, 120min(D)에서 발열 Peak가 나타나는

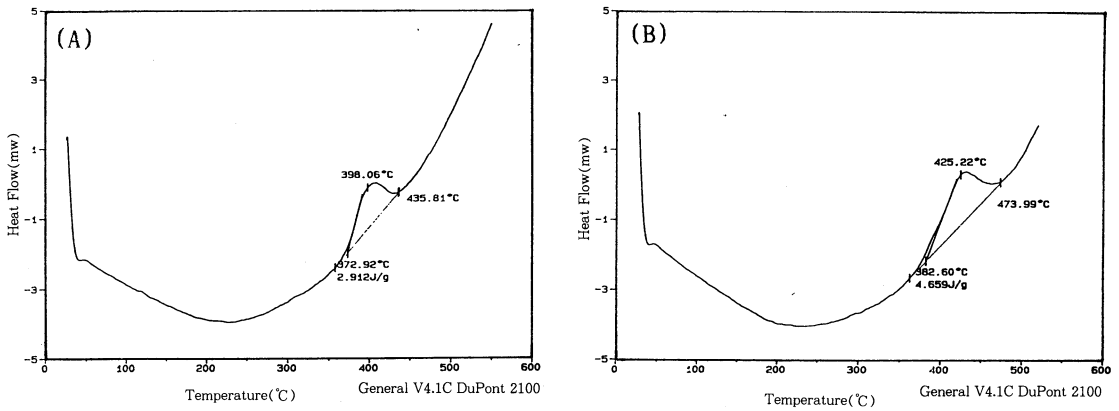

Fig. 6. The DSC curves of solution heat treatment in the Ag-20Pd-20Cu alloy(A) and Ag-20Pd-18Cu-2Au alloy(B)

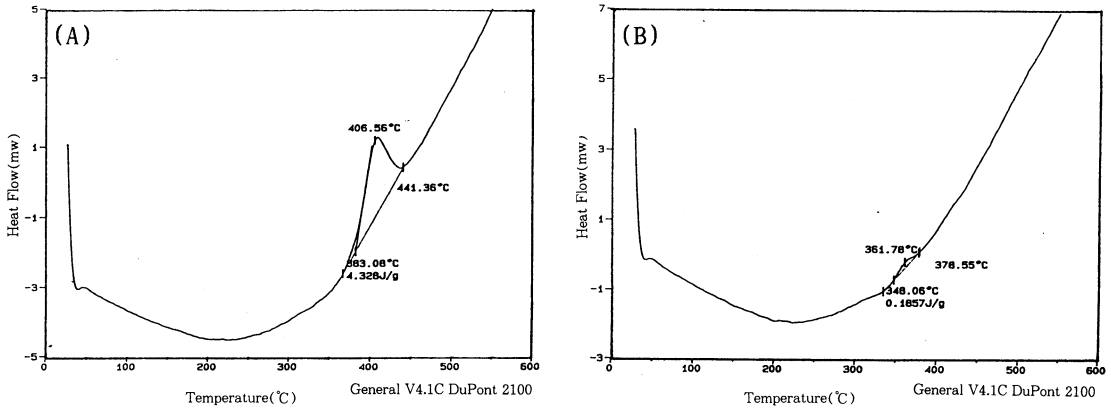

Fig. 7. The DSC curves of the Ag-20Pd-20Cu alloy aged 350°C for 1min(A) and 10min(B).

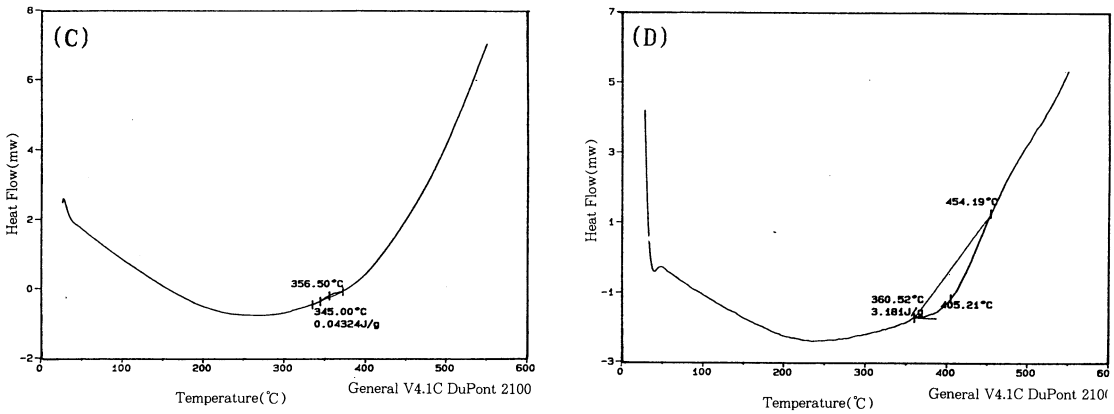

Fig. 8. The DSC curves of the Ag-20Pd-20Cu alloy aged 350°C for 60min(C) and 120min(D).

것은 등온시효시에 얻어진 복합상 중에서 Ag-rich의 α상이 α고용체로 일부 재고용되면서 Cu-rich의 α상의 형성에 기인된 것으로 생각된다.

<Fig. 9>는 2wt% Au를 첨가한 4-1합금을 450°C 시효온도에서 60min(A), 120(B) 시효했을 때의 열량변화가 410.9°C에서 최대 peak을 나타내고, 120min(B)에서는 386.9°C 472.5°C에서 3.49J/g의 열량변화가 421.9°C에서 최대 paek를 나타내었다. 이것은 3-1합금에서와 마찬가지로 등온시효시에 형성된 복합석출상의 일부가 재고용되면서 나타난 peak라고 생각되며 미량의 Au 첨가에 의해 상분리가 촉진되어 3-1합금에서보다는 열량변화가 크게 나타난다고 생각된다.

3) X선 회절에 의한 석출상의 확인

<Fig. 10>dms 4-1합금을 350°C(A), 450°C(B)에서 60min 시효한 경우의 Xtjs 회절상을 각각 나타낸 것이다. 전반적으로 3-1합금에서는 α고용체, Ag-rich의 α상, Cu-rich의 α상, PdCu규칙상이 나타나며 350°C(A)에서는 α상이 거의 나타나지 않고 α상의 intensity가 450°C보다도 낮게 나타났다. 미량의 Au를 첨가한 4-1함금

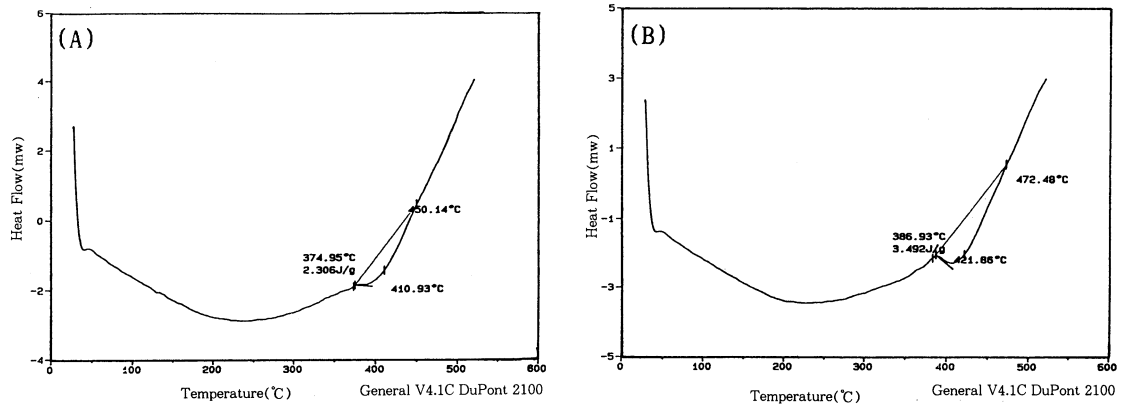

Fig. 9. The DSC curves of the Ag-20Pd-18Cu-2Au alloy aged 450℃ for 60min(A) and 120min(B).

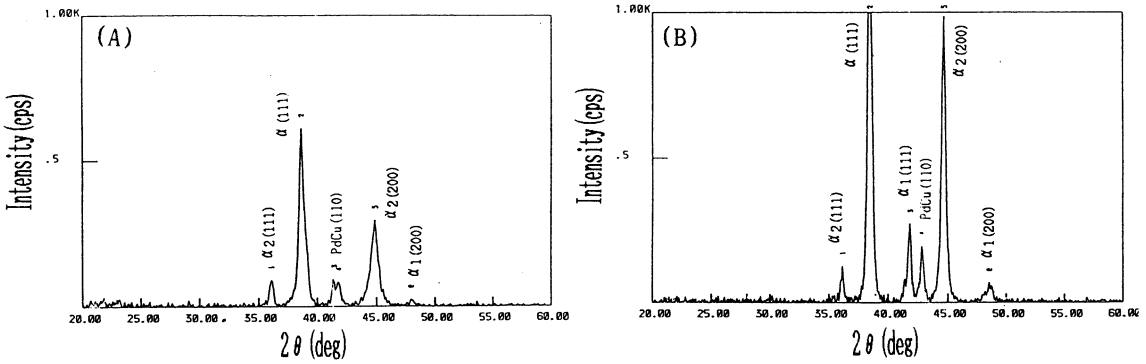

Fig. 10. The X-ray diffraction pattern of the Ag-20Pd-18Cu-2Au alloy aged at 350℃A) and 450℃ (B) for 60min.

에서는 3-1합금에서와 마찬가지로 각각상들의 intensity는 전반적으로 낮게 나타나며, PdCu 및 Cu-rich의 α상이 350℃에서보다 450℃ 시효에서 크게 나타났다. 또한 α단상영역에 속하는 3-1합금을 350℃에서 등온시효했을 때는 2θ 37°로 α상의 (111)기본선이 나타나고 2θ 44°에서 α상의 (200)는 시효온다가 450℃로 상승함에 따라 그 적분강도가 증대하였다. 미량의 Au 첨가한 4-1합금에서는 350℃에서 450℃로 시효 온도가 상승함에 따라 PdCu(110), α2(200) 및 α1(200)의 적분강도는 증대하였으며, α(111)의 적분강도는 시효시간에 장시간으로 이행됨에 따라서 적분강도가 적어져서 그 이후는 소멸한다고 사료된다.

4) 조직관찰 및 석출상의 분석

<Photo. 1>은 3-1합금의 시효온도에 따른 조직변화를 나타낸 것이다. A는 용체화처리한 조직으로 등축정 조직이 쌍정과 함께 나타나며 결정입내에 보이는 적은 검은 반점은 화학부식에 생겨난 pit이다. 용체화처리재는 X-ray 회절시험을 통하여 foc결정구조를 가지는 균일한 단일상인 것으로 확인되었다. B는 350℃에서 시효한 조직으로 결정입계에서 양측의 입

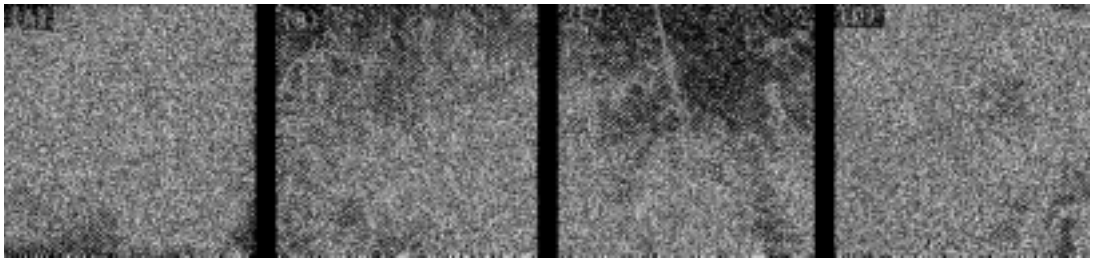

Photo. 1 Microstructure of the Ag-20Pd-20Cu alloy aged at indicated temperature. (A: ST, B: 350°C, C:450°C, D:550°C)

내를 향하여 nodule 생성하여 어닐링 쌍정조직을 나타내었다. C의 450°C시효에서는 350°C와 마찬가지로 결정입계에서 양측의 입내를 향하여 nodule이 생성된 어닐링 쌍정조직을 나타내며 D의 550°C 시효에서는 nodule이 생성된 어닐링 쌍정조직을 나타내며 D의 550°C 시효에서는 nodule이 성장하여 2차 입계석출반응에 의한 생성된 조대한 층상조직이 관찰되었다.

<Photo. 2>는 미량의 Au를 첨가한 4-1합금을 350°C에서 시효한 SEM조직사진이다. 결정입계에서 입내로 분포한 각각의 조직에 대해 EPMA로서 화학성분을 분석한 결과는 <Table. 2>와 같다. 이 결과를 보면 A(68.0wt% Ag)와 C(69.1wt% Ag)부분은 Ag-rich의 α상인 것으로 생각되며, B(45.2wt%, 36.0wt% Pd)부분은 PdCu상인 것으로 생각된다.

<Photo. 3>은 3-1합금을 350°C에서 60min 시효한 전자현미경의 bright field image(A)와 전지회절상(B)를 각각 나타낸 것이다. Martix에 <001>로 beam을 diffraction한 것으로 대칭성을 가진 큰 intensity는 GP zone과 같은 clustering에 상응하고, extra spot은 석출물에 상으하는 것으로(001) martix위에 GP zone 1개의 층이 형성된 것으로 생각된다. 시료면은 (100)으로 석출물은 보이지 않았다. 이 영역에서 제한시야 전자회절은 foc구조를 나타내었다. A에서 수직인 방향으로 streak가 나타나고 foc에 대해 역격자 반사인(110)반사가 아주 약하게 나타났다.

<Photo. 4>는 350°C에서 10min 시효한 경우에 3-1합금(A)과 미량의 Au 첨가한 4-1합금(B)의 전자현미경에 의한 bridght field image

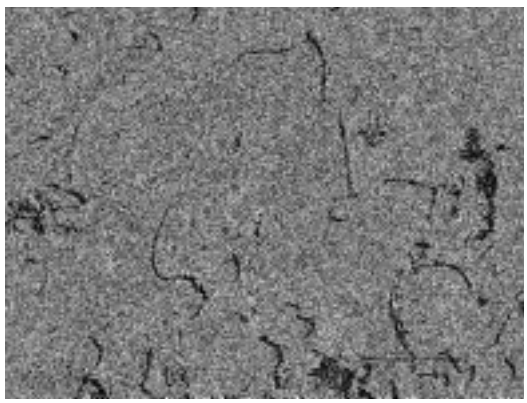

Photo. 2 SEM Micrograph of the Ag-20Pd-18Cu-2Au alloy aged at 350°C for 60min.

Table. 2 The chemical composition of the observed phases according to EPMA in Photo 3-6.

Alloy No	Chemical composition(wt%)			
(code No)	Ag	Pd	Cu	Au
4−1(A)	68.017	19.276	10.694	2.013
(B)	16.280	35.958	45.177	2.586
(C)	69.076	18.729	9.912	2.283

를 각각 타나낸 것이다. 사진면에 대해서 수직방향의 미세한 석출물과 약 45。경사각에서 미세한 석출물이 관찰되었다. 이들 미세한 석출물은 martix100}에 평행하게 형성되어 형성된

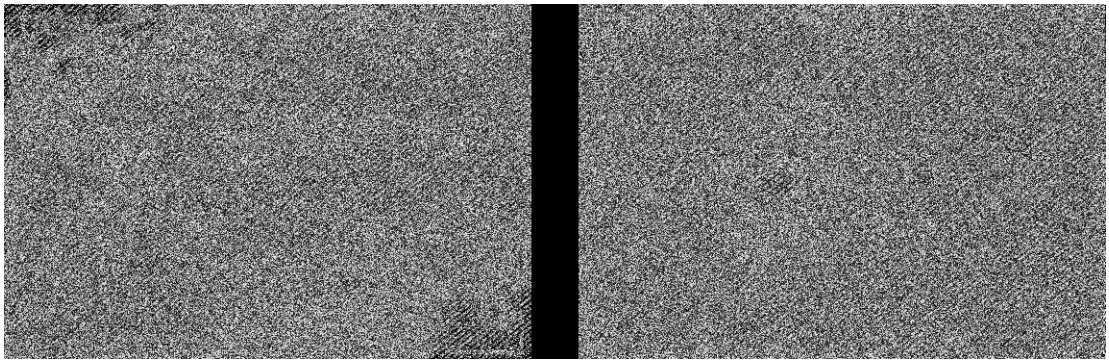

Photo. 3 Bridght field image(A) and selected area electron diffraction pattern(B) of the Ag-20Pd-20Cu alloy aged at 350°C for 60min.

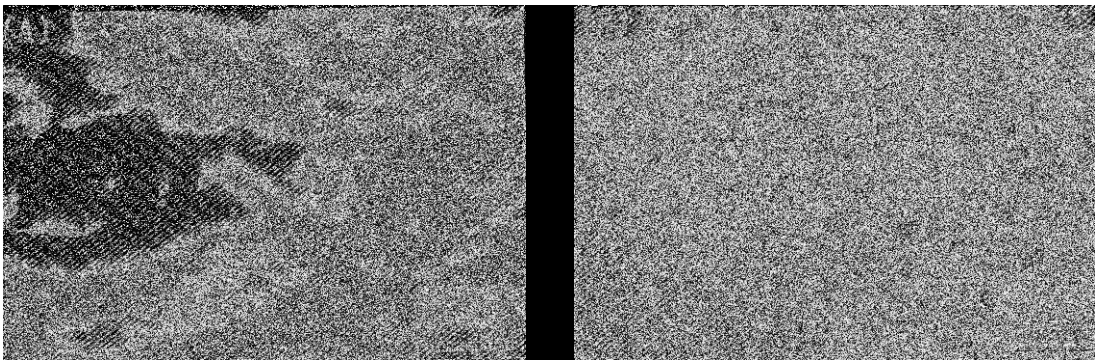

Photo. 4 Bridght field image of the Ag-20Pd-20Cu alloy(A) and Ag-20Pd-18Cu-2Au alloy(B) aged at 350°C for 10min.

석축물은 L10 type의 PdCu규칙상이라고 생각되며 본 합금의 결정립 내부에서의 경화는 L10 type의 PdCu규칙상에 기인한다고 사료된다.

Ⅳ. 고 찰

1) Ag-20Pd-20Cu 합금의 시효경화에 의한 석출과정

시효경화성은 열처리 시간경과에 따라 경도값이 상승하여 효과로서 대부분 Cu합금 및 Al 합금과 같은 비철금속에서 많이 나타나는 현상이다. 특히 저전압이나 교합압에 지지력을 가져야 하는 각종 구강내 금속수복물은 소정의 경도나 강도를 필요로 하며 이들 중 Au합금과 Ag 합금은 시효열처리에 의해서 경화됨이 알려져 왔다.

시효과정에서의 상변화는 상태도의 분석으로부터 예측할 수 있기 때문에 Ag의 농도가 높은측에서는 α상이 나타나고 Cu의 농도가 높은 측에서는 α상이 나타났다. Raub와 Worag은 Ag-Pd-Cu합금계의 X선회절에 의한 격자수정의 측정으로부터, Cu-rich α상, Ag-rich α상 및 PdCu규칙격자상의 존재영역을 나타내고 시효 석출상의 석출을 추측하였다. 또한 Ag-25wt% Pd에 2 10wt% Cu를 첨가함에 따라 Cu량의 증가에 의존하여 시효경화성

이 현저하며 7wt% Cu를 경계로 하여 또다른 시효경화성을 나타낸다고 하였다. 치과용 Au기 합금 및 Ag기 합금에서 시효경화성이 있음을 입증한 이후로 특히 Ag기 합금에서 Pd 및 Cu가 시효경화성에 많은 영향을 미치는 것은 석출상의 석출에 의한 것이고 Ag-Pd-Cu계합금에서 시효경화는 PdCu의 규칙화과정에 기인한다고 보고 하였다.

따라서 본 연구의 합금계에서도 상태도의 의한 분석으로 Ag-rich의 α상, Cu-rich의 α상 및 PdCu규칙상의 석출에 의한 가능성을 추측할 수 있다.<Fig. 11>의 경도, 전기저항 및 열분석의 변화곡선으로부터 석출상의 석출에 의한 경도의 증가에 따라서 전기저항 및 열량변화는 상호간에 대응하는 것을 알 수 있다.

경도변화는 250°C에서 400°C까지는 경도의 증가는 현저하며 이때 전기저항의 변화는 거의 없다가 최고경도값에 도달한 450°C에서는 전기저항이 급격히 감소하여 다시 경도값이 rakh하면서 600°C까지는 전기저항이 다시 증가하였다. 이것은 경도값이 증가 즉 경화현상에는 석출상의 석출에 따른 전기저항의 변화와 잘 일치하여 이때 열량변화에서 382.60°C 473.99°C에서의 흡열은 α상의 재고용과 α1상으로의 상분리에 따른 열량변화로서, 최대흡열peak가 나타나는 425.2°C는 최고경도값이 나타나는 450°C와 거의 일치하고 있으므로 본 합금의 경화는 석출상의 석출과 상분리에 기인한다고 할 수 있다.

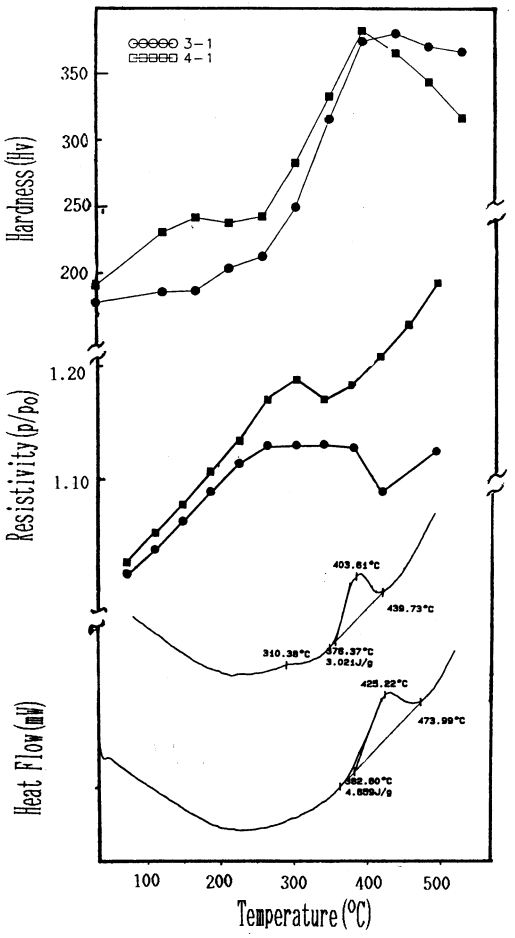

Fig. 11 Change of hardness, electrical resistivity and DSC during continuous ageing.

Au 5.04 12.04wt%, Ag 54.26 48.78wt%, Pd 30.32 28.00wt%, Cu 9.12 12.82wt%의 Ag-Pd-Cu-Au 4원계합금에서 승온소둔법에 의한 시효과정의 결과, 승온소둔시효과정은 Au 첨가량에 관계없이 2단계 석출반응이 저온측에서 제 1단계, 고온측에서 제 2단계로 일어나며 제 1단계는 고온에서 소입에 의한 도입된 과잉공공의 이동 및 소멸에 따르는 반응이고 제 2단계는 평형농도의 공공확산에 의한 것이라고 하였다. 본 합금에서도 경도값의 변화와 대응하는 전기저항의 변화에서 저온 및 고온에서의 뚜렷하며 250°C까지의 저온에서는 소입에 의한 도입된 과잉공공의 확산 및 소멸에 의한 전기저항의 변화로 생각되고 450°C까지의 2단계경화에서는 평형농도의 공공확산 즉 석출상의 석출에 기인한다고 생각된다.

또한 미량의 Au 첨가에 의해서는 전반적으로 경도 증가에 다소 기여하고 있지만 2wt%가 치지하는 비율이 작기 때문에 직접적인 석출상은 나타나지 않았다. 즉 AuCu와 같은 규칙상은 Au의 농도가 적어도 20wt% 이상에서 나타날 수 있으며 본 합금에서는 단지 석출과정을 촉진시키는 역할을 하므로 경화에 기여하고 있다. 그러나 이것은 경화에 기여하는 것보다도 내식성의 향상에 크게 작용하는 것으로 Ag-Pd-Cu합금에서 Au의 첨가효과는 경화

성보다는 내식성에 보다 크게 작용한다고 생각된다.

2) 시효과정에서 석출상의 변화

Pd/Cu의 농도조성비가 1에 해당하는 본 합금에서의 시효경화는 석출물의 석출에 기인하여 이것은 상태도에서 Ag-rich의 α상, Cu-rich의 α상 및 PdCu규칙상으로 생각된다. 이와같은 각 상들은 전반적으로 2θ (44。 45。)에서 α2(200), 2θ (37。 38。)에서 α(111), 2θ (36。 37。)에서 α2(111), 2θ (42。 43。)에서 PdCu(100), 2θ (41。 42。)에서 α1(111), 2θ (36。 37。)에서 α(111), 2θ (47。 49。)에서 α(200)이 각각 나타났다.

3-1합금에서 α고용체, Ag-rich의 α상, Cu-rich의 α상, PdCu규칙상이 나타나며 350°C(A)에서는 α상이 거의 나타나지 않고 α상의 intensity가 450°C보다도 낮게 나타났다. 따라서 본 합금에서는 Ag-rich의 α상, Cu-rich의 α상 및 PdCu규칙상이 시효과정에서 나타나는 석출상들이고 이들은 시효경화에 주된 역할로 작용한다고 사료된다.

미량의 Au를 첨가한 4-1합금에서는 3-1합금에서와 마찬가지로 전반적인 각 상들의 intensity는 낮게 나타나며, PdCu 및 Cu-rich의 α상이 350°C에서보다 450°C시효에서 크게 나타났다. 또한 α단상영역에 속하는 3-1합금을 350°C에서 등온시효했을 때는 2θ 37。로 α상의 (111)기본선이 나타나고 2θ 44。에서 α2(200)은 시효온도가 450°C로 상승함에 따라 그 적분강도는 증대하였다. 또한 350°C에서 450°C로 시효온도가 상승함에 따라 PdCu(110) 및 α(200), α(200)dml 적분강도는 증대하였으며, α(111)의 적분강도는 시효시간이 장시간으로 이행됨에 따라서 적분강도가 적어져서 그 이후는 소멸한다고 생각된다. 따라서 미량의 Au첨가에 의해서는 Au가 차지하는 분율이 작기 때문에 AuCu와 같은 규칙상은 나타나지 않지만 단지 경화를 촉진하여 경화에 미치는 Cu-rich의 α상의 석출에 영향을 미치며 이것은 α상에서 α 및 PdCu상으로의 2상분리가 용이하도록 한다고 생각된다.

한편 석출상의 조직변화에서 석출상의 2상분리는 입계반응에 의한 것이고 nodule은 미세한 lamella조직을 나타내며, Au의 농도가 증가하면 nodule의 lamella는 더욱 미세하다고 전자현미경의 결과로 설명하였다.

<Photo. 1>에서와 같이 결정입계에서 검은 nodule이 나타나고 450°C에서는 nodule은 입내로 크게 성장하고 있다. 550°C에서는 전면이 nodule로 성장하여 즉 본 합금계는 전형적인 입계반응을 나타내고 있다.

이상의 EPMA 및 전자현미경 관찰의 결과로부터 고찰해 보면 본 합금의 시효반응은 α → α + PdCu의 2상분리가 결정입계에서 개시하여 그것이 입내에 확산해 진행하는 것으로 해석할 수 있다. 따라서 반응의 진행 중에 있어서도 X선 회절상의 각각의 Peak의 위치가 변화하지 않고 각 상의 조성의 변화가 없음을 알 수 있지만 이 점도 각 상의 양적 변화에 의해 시효가 진행함을 알 수 있다.

일반적으로 nodule내부의 조직은 시효온도가 높을수록 조대하게 되지만 등온시효에서의 최대경도는 시효온도의 상승과 함께 저하하며 즉 본 합금의 경도는 nodule량과 nodule내부의 미세조직에 지배한다고 생각된다. 경도값의 곡선에서부터 반응이 종료한 시점에서는 어느정도 경도값이 저하하고 과시효의 단계에 들어간다. 반응의 종료시에는 시료전체면이 nodule로 덮여있지만 개개의 nodule이 겹쳐지면 그곳에 2차적인 입계반응이 일어나서 1차 nodule에 비해서 조대한 lamella가 되어2차 nodule이 형성된다. <Photo. 2>는 시료가 대부분 nodule로 덮혀있는 상태의 450°C에서의 전자현미경조직으로부터 2차 nodule라고 생각되는 lamalla가 관찰되었다.

또한 경도값의 결과에서 상분리의 2반응에 의한 급격한 경화의 개시이전에 다소의 경도 증가가 나타나며 이 온도범위 즉 200 350°C에서는 X선 회절 및 조직관찰에서는 용체화처리 상태와 다소의 변화도 보이지 않지만 전기저항 및 열 분석의 측정결과에 의하면 이 온도범위는 저항변화의 제 1단계에 대응한다. 이상의 결과로부터 주된 반응의 개시 이전에 있어서 경도의 증가는 zone 또는 cluster 의 형성에 의한 것이라고 생각된다.

3) 석출상과 경도변화와의 관계

시효에 의한 경도의 변화는 결정입계 부근과 입내의 양 방향에 대해서 일어나지만 현저한 차이는 나타나지 않았다. 600min의 시효시간에서는 평형상에 도달하지 않았지만 350°C 시효의 경우에서는 경도값은 서서히 증가해서 5min후에는 peak에 도달하고 그 후는 점차 감소하여서 완만하게 나타나지만 600min 정도에서 재차 peak가 나타나나 값은 크지는 않았다.

450°C에서는 시효초기에 상당량의 경화를 일으키고 10min 후에서는 최대에 도달하였고 그 이후는 점차 감소하지만 곡선의 형상으로부터 단순성장이라고 생각된다. 550°C에서는 급속한 경화현상이 일어나고 1min 후에는 peak가 얻어지지만 최대경도값은 450°C의 경우보다도 낮게 나타나며 그 이후는 점차 감소한다. 장시간 시효에서는 Raub등에 의하면 Ag-Pd-Cu합금의 X선 회절시험에서의 결과를 유추하면 본 조성합금의 석출상은 PdCu규칙상과 Ag-rich의 α상인 것으로 생각된다. 450°C에서 60분간 시효한 전자현미경사진에서 fcc구조의 (100)면을 나타내며 회절상에서는 streak와의 이 구조의 100}반사가 보여진다. 즉 (022)fcc = (002)bcc, (020)fcc = (011)bcc에 의해 각각의 것이 중첩되어 나타난다고 하면 규칙격자인 것으로 보인다.

Ⅴ. 요 약

Au 함량이 20% 미만인 Au-Ag-Pd합금의 기초합금인 Ag-Pd-Cu 3원계 합금의 시효경화특성을 규명할 목적으로 20wt% Pd 및 20wt% Cu의 용질농도구성비가 1이 되는 3원 합금과 여기에 2wt% Au의 첨가합금에 미치는 석출상의 영향을 분석, 조사하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

Ag-20wt% Pd-20wt% Cu 3원 함금은 α의 단일상에서 Ag-rich의 α상 및 PdCu규칙상에 의하여 경화반응이 진행되며 연속승온과정에서 100 300°C의 경도증가와 300 500°C의 경도감소의 2단계 경화특성이 얻어졌다.

연속승온시효과정은 Au첨가에 관계없이 2단계의 석출반응이 저온영역에서는 stage I, stage II로 나타나고 stage I은 고온에서의 소입에 의해 도입된 과잉공공의 이동 및 소멸에 의한 반응이고 stage II는 평형농도의 공공확산에 의한 반응에 대응하였다.

또한 본 합금의 시효석출과정은 α→ α + α2 + PdCu→ α1 + α2 + PdCu이고 최대 경화는 α1, α2, PdCu의 3상공존구역에서 나타났다.

이들 석출반응은 입계반응이고 반응의 진행과 함께 경도값은 상승하며 경화능에 직접적으로 기여하였다. 또한 석출상은 미세한 lamella조직의 nodule을 나타내고 이들 α1, α2 및 PdCu상과의 미세한 혼합상의 형성이 시효경화능에 기여하는 주된 원인이 되었다. 과시효는 lamella의 조대화와 PdCu상의 α상으로의 용해에 따른 정량적 감소에 대응하였다.

본 합금의 시효열처리 온도는 450°C가 적절하며 1 120min 시효시간에 걸쳐서 소정의 경화특성을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. W. J. O'Brien and G. Ryge : An outline of dental materials and their selection, W. B. Saunders Co., Philadelphia p. 239. 1978.
2. T. Shiraishi, M. Ohta and M. Yamane : Dental Materials Journal, 3, 193. 1984.
3. K. Yasuda and K. Hisatsune : International Dental Journal, 33, 11. 1983.
4. E. F. Huget, N. Dvivedi and H. E. Consner : J. Prosthet. Dent., 36, 58. 1976.
5. L. Nowack : Z. Metallk., 22, 94. 1930.
6. T. Shiraishi, M. Otha and M. Yamane : Dental Materials Journal, 3, 193. 1984.
7. M. Ohta, K. Hisatsune and M. Yamane : J. Less-Common Met., 65, 11. 1979.
8. K. Hisatsune, M. Ohta, T. Shiraishi and M. Yamane : J. Dent. Res., 61, 805. 1982.
9. K. Yasuda and M. Ohta : J. Dent. Res., 61, 473. 1982.
10. L. Niemi and H. Hero : J. Dent. Res,. 64, 1163. 1985.
11. K. Yasuda and Y. Kanzawa : trans. JIM., 18, 46. 1977.
12. W. J. Boettinger. et al., : Metall Trans., 15A, 55. 1984.
13. L. Niemi and R. I. Holland : J. Dent Res., 64, 1163. 1985.
14. K. Yasuda, K. Udoh, K. Hisatsune and M. Otha : Dental Materials Journal. 2, 48. 1983.
15. K. Udoh, K. Hisataune, K. Yasuda and M. Ohta : Dental Materials Journal, 3, 253. 1984.
16. M. Otha, T. Shiraishi, M. Yamane and K. Yasuda : Dental Materials Journal. 3, 253. 1984.
17. M. Ohta, T. Shiraishi, K. Hisatsune and M. Yamane : J. Dent. Res., 59. 1966. 1980.
18. E. Raub and G. Worwag : Z. Metallkd., 46. 52. 1995.
19. 久恒邦博, 太田道雄, 山根正次 : 齒科理工學會誌, 13, 97. 1972.
20. 久恒邦博, 太田道雄, 山根正次 : 齒科理工學會誌, 15, 116. 1974.
21. 白石孝信 : 日本金屬學會志, 46, 245. 1982.
22. 久恒邦博, 太田道雄, 山根正次 : 齒科理工學會誌, 20, 228. 1979.