

관교의치용 Au-Ag-Cu-Pt-Zn 합금의 시효경화성과 관련된 상변태와 입계석출

조 미 향

원광보건대학교 치기공과

Phase transformation and grain boundary precipitation related to the age-hardening of an Au-Ag-Cu-Pt-Zn alloy for crown and bridge fabrication

Mi-Hyang Cho

Department of Dental Laboratory science, Wonkwang Health Science University

[Abstract]

Purpose: The age-hardening mechanism of an Au-Ag-Cu-Pt-Zn alloy for crown and bridge fabrication was investigated by means of hardness test, X-ray diffraction study and field emission scanning electron microscopic observation.

Methods: Before hardness testing, the specimens were solution treated and then were rapidly quenched into ice brine, and were subsequently aged isothermally at 400-450°C for various periods of time in a molten salt bath and then quenched into ice brine. Hardness measurements were made using a Vickers microhardness tester. The specimens were examined at 15 kV using a field emission scanning electron microscope.

Results: By the isothermal aging of the solution-treated specimen at 450°C, the hardness increased rapidly in the early stage of aging process and reached a maximum hardness value. After that, the hardness decreased slowly with prolonged aging. However, the relatively high hardness value was obtained even with 20,000 min aging. By aging the solution-treated specimen, the f.c.c. Au-Ag-rich ω phase was transformed into the Au-Ag-rich α phase and the AuCu I ordered phase.

Conclusion: The hardness increase in the early stage of aging process was attributed to the formation of lattice strains by the precipitation of the Cu-rich phase and then subsequent ordering into the AuCu I -type phase. The decrease in hardness in the later stage of aging process was due to the release of coherency strains by the coarsening of tweed structure in the grain interior and by the growth and coarsening of the lamellar structure in the grain boundary. The increase of inter-lamellar space contributed slightly to the softening compared to the growth of lamellar structure toward the grain interior.

○Key words : age-hardening, AuCu I, coarsening, lamellar structure, precipitation

본 연구는 2011년도 원광보건대학교 교내 지원에 의해서 이루어진 논문임.(과제번호 2012-1-10)

교신저자	성명	조 미 향	전화	010-2415-2875	E-mail	milgong11@hanmail.net	
	주소	전라북도 익산시 익산대로 501 원광보건대학교 치기공과 보건관 212호					
접수일	2012. 8. 9		수정일	2012. 11. 13		확정일	2012. 12. 24

I. 서 론

치과주조용 금합금은 전통적으로 금-은-동(Au-Ag-Cu) 3원계를 기초로 하여 사용되어 왔으며, 높은 내식성 및 변색저항성을 위하여 금 및 백금족 원소가 중량으로 최소 75% 이상 함유되는 것이 바람직하다. 이러한 치과주조용 금합금은 높은 기계적 성질을 얻기 위하여 시효경화성을 가지도록 설계되어진다. 치과주조용 금합금의 주된 원소인 금과 은은 고상에서 서로 완전히 고용하는 전 용고용체이므로 시효경화성을 띠지 않으나, 여기에 구리가 첨가될 경우 시효경화성을 띠게 된다. 이러한 현상은 구리가 금과 합금화 되었을 경우에는 AuCu I 형 혹은 AuCu₃ 형 규칙격자가 생성되는데 기인하며, 구리가 은과 합금화 되었을 경우에는 은과 구리의 고상에서의 고용한 용에 기인한 석출현상이 일어나기 때문이다 (Massalski, 1986). 따라서 금-은-동의 합량비에 따라 AuCu I 형 혹은 AuCu₃ 형 규칙격자형성과 석출현상이 동시에 일어날 수도 있고 한 가지 현상만 나타날 수도 있다. 또한 합금에서 금의 함량이 적어지면 Ag-rich 상과 Cu-rich 상으로의 2상 분리경향이 뚜렷이 증대된다 (김형일 등, 2003).

치과용 고카라트 금합금의 시효경화와 상변태에 관한 연구 (배동화 등, 1999)에서 뚜렷한 시효경화성이 나타났는데, 이는 불규칙 α 고용상에서 준안정상인 AuCu I' 형 규칙상이 생성되는 것에 기인하였고, 과시효연화는 준안정상인 Ag-rich α' 상과 준안정상인 AuCu I' 형 규칙상에서 평형상인 AuCu I 형 규칙상이 생성되는 것에 기인한 것으로 보고되었다. 소량의 아연이 첨가된 치과용 저카라트 금합금의 시효경화와 상변태에 관한 연구 (박미경, 2010)에서 시편을 등온시효 열처리한 결과 경도의 상승은 면심입방구조의 ω , α 그리고 α_2 상이 Au가 고용된 Ag-rich α 상, AuCu₃ 규칙상과 In이 고용된 PdZn 상의 형성으로 인한 격자변형에 기인하였으며, 경도의 하강은 시효경화 말기에 AuCu₃ 규칙상과 Au가 고용된 Ag-rich α 상으로 이루어진 층상구조가 조대화된 것에 기인하였다. 그러나 시효초기부터 Ag-rich α_1 상, AuCu₃ 규칙상과 In이 고용된 PdZn 상의 3상이 형성됨으로 인해, 이를 사용한 보철물의 경우 단일상으로 이루어진 보철물에 비해 부식저항성의 저하가 예상되었다.

본 연구에 사용된 실험합금은 금이 중량비로 72% 함유된 관교의치용 Type IV 합금이며 은이 13.7%, 구리가 9.8%, 백금이 3.6% 그리고 아연이 0.9% 첨가되었다. 금 합금에 백금을 첨가하면 금합금을 고용체 강화시키고 합금의 부식저항을 향상시키며, 합금의 용점을 상승시킴으로 소량 첨가한다. 그 외에 미량원소인 아연은 용점이 낮아서, 합금에 첨가됨에 따라 용해온도를 낮추고 주조시에 합금의 산화를 방지한다. 이러한 이유로 치과주조용 금합금은 조성이 복잡해지는데 이러한 복잡한 조성의 합금에서는 시효경화를 일으키는 기작은 예측하기 힘들며, 시효경화성은 상변태과정과 미세구조의 변화에 의해서 결정되므로 합금의 시효경화기구를 파악하기 위해서는 시효경화와 관련된 상변태 및 미세구조의 분석이 필요하다. 본 연구는 시판 관교의치용 Au-Ag-Cu-Pt-Zn 합금의 시효경화 기구를 밝히기 위하여 등온시효처리에 따른 상변태 과정과 미세구조의 변화를 분석하였다. 본 합금은 결정립 미세화로 기계적성질의 향상효과를 나타내기 위해 미량으로 첨가하는 이리디움이 첨가되지 않고, 합금의 용점을 낮추어 주조성을 향상시키기 위해 첨가되는 인듐이나 주석등의 미량첨가원소가 포함되지 않아 금합금으로서 비교적 조성이 간단한 특징을 가진다. 합금의 조성이 복잡할수록 열처리로 인해 다양한 상이 생성되며, 이는 경도의 증가에 기여할 수 있으나 부식저항성의 관점에서 바람직하지 않다. 본 연구에서는 이리디움, 인듐 그리고 주석등의 미량첨가원소가 첨가되지 않은 type IV의 관교의치용 Au-Ag-Cu-Pt-Zn 합금이 가장 높은 시효경화능을 나타낼때의 다상의 생성여부를 확인하여 부식저항성에 나쁜 영향을 미치지 않으면서 효과적인 경화를 나타내는 열처리조건을 제시하는 것을 목적으로 하였다.

II. 연구 방법

1. 사용 합금

본 연구에 사용된 실험합금은 시판되고 있는 type IV의 관교의치용 Au-based 합금(Pontal MF, Aurium research, U.S.A.)이다. 합금의 조성은 제조회사에서 표시한 중량비(wt.%)와 중량비로부터 계산된 원자비(at.%)

로 나타냈다(Table 1).

Table 1. Chemical composition of the specimen alloy

Composition	Au	Ag	Cu	Pt	Zn
wt.%	72.0	13.7	9.8	3.6	0.9
at.%	53.9	18.7	22.7	2.7	2.0

2. 열처리 (Heat treatment)

판상의 시편을 수직전기로에서 750℃로 10분간 가열하고 나서 빙염수에 급냉하여 용체화처리를 시행하였으며, 이때 판상의 시편은 아르곤가스 분위기에서 처리하여 산화되는 것을 방지하였다. 그 후 시편을 각각 250℃에서 500℃사이의 온도범위로 조절된 염욕로 (25% KNO₃ + 30% KNO₂ + 25% NaNO₃ + 20% NaNO₂)에서 10분과 30분 동안 등시간시효처리를 시행하였다. 그 후, 등시간시효처리를 통해 알아낸 적합한 시효처리온도인 400℃와 450℃에서 20,000분까지 등온시효처리를 시행하였다. 각 시편은 열처리 후 빙염수중에 급냉하여 원자확산을 방지하였다.

3. 경도시험 (Hardness test)

등온시효처리에 따른 경도의 변화를 조사하기 위해, 시효처리된 판상의 시편에 대하여 미소경도계 (MVK-H1, Akashi Co., Japan)를 사용하여 비커스 (Vickers) 경도를 측정하였다. 측정조건은 하중 300gf, 부하시간 10초이고, 5개의 압흔을 측정한 후, 그 평균값을 구하여 경도치로 하였다.

4. X선회절 (X-Ray Diffraction) 실험

판상의 실험합금을 diamond disk로 갈아 분말로 제조한 뒤, 이를 330-mesh의 체로 걸러 입자직경 45μm 이하의 분말시료를 만들었다. 분말시료가 용체화처리되는 동안 소결응집되는 것을 방지할 목적으로 1μm의 알루미늄 분말과 혼합하여 석영관으로 진공봉입하였다. 진공봉입된 분말시료를 750℃에서 10분간 용체화처리한 후, 450℃의 온도로 조절된 염욕로에서 소정의 시간 동안 등온시효처리를 시행하고 나서 빙염수에 급냉하였다.

열처리에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위해, 열처

리된 분말시료에서 알루미늄 분말을 분리해낸 뒤 분말시료를 X선회절 장치(D/Max-2400, Rigaku Denki Co. Ltd., Japan)를 사용하여 X선회절 실험을 시행하였다. 측정조건은 관전압 30kV, 관전류 40mA, 주사속도 1°(2θ/min) 이고, Ni필터를 통과한 CuKα선을 사용하였다.

5. 전계방사주사전자현미경 (Field emission scanning electron microscope, FE-SEM) 관찰

전계방사 주사전자현미경 관찰을 위한 판상의 시편을 열처리한 후, 시편의 표면을 미세연마기를 사용하여 순차적으로 연마하였다. 연마된 시편을 10% KCN (potassium cyanide) + 10% (NH₄)₂S₂O₈ (ammonium persulfate)의 신선한 부식액으로 표면을 부식시켰다.

열처리에 따른 조직의 변화를 조사하기 위해, 표면을 부식시킨 판상의 시편을 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM)(JSM-6700F, JEOL, Japan)을 사용하여 가속전압 15kV의 조건으로 관찰하였다.

III. 결 과

1. 경도시험

실험합금의 시효경화성을 뚜렷하게 볼 수 있는 적합한 시효처리온도를 알아내기 위해 판상의 시편을 250℃에서 500℃사이의 온도에서 등시간시효처리를 하였다. <Fig. 1>은 750℃에서 10분간 용체화처리된 시편 (solution-treated specimen, S.T.)을 250℃에서 500℃사이의 온도에서 10분과 30분간 열처리하여 얻은 등시간시효경화곡선이다. 본 실험합금은 400℃와 450℃에서 명확한 시효경화성을 나타내었다.

<Fig. 2>는 750℃에서 10분간 용체화처리된 시편을 400℃와 450℃에서 각 시효처리시간 (S.T.~20,000분)에 따라 열처리하여 얻은 등온시효경화곡선이다. 본 합금은 400℃와 450℃의 온도구간에서 등온시효처리를 하면 비슷한 시효경화거동이 나타났다. 400℃보다 시효처리온도가 높은 450℃에서 더욱 빠른 경도상승으로 최고 경도치에 빨리 도달하였으며, 시효처리시간을 연장함에 따라 경도가 하강하는 과시효연화도 빨리 일어났다. 이는,

고온에서 원자의 확산이 더욱 빠른 것에 기인한다. 450°C에서의 경도변화를 살펴보면, 용체화처리된 시편의 경도인 150 ± 2 HV에서 시효처리시간에 따라 경도가 급격히 상승하여 시효처리시간 100분에서 최대경도값인 $230 \pm$

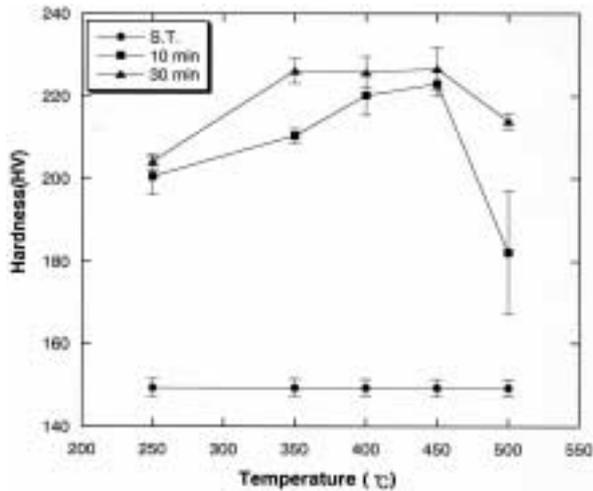


Fig. 1. Isochronal age-hardening curves of the specimen alloy aged in the temperature ranges of 250°C to 500°C for 10min and 30min.

2.9 HV에 도달하였다. 최대 경도값에 도달한 이후 시효처리시간을 연장함에 따라 경도는 지속적으로 감소하였으나, 20,000분간 과시효열처리 하였음에도 230 ± 2.3 HV의 비교적 높은 경도값을 유지하였다.

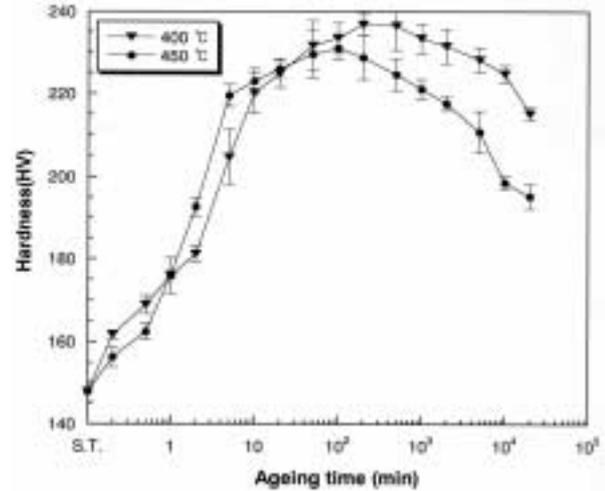


Fig. 2. Isothermal age-hardening curves of the specimen alloy aged at 400°C and 500°C

2. 결정구조의 변화

시효처리에 따른 결정구조의 변화를 X선회절 실험으로 조사하였다. <Fig. 3>은 750°C에서 10분간 용체화처리된 분말시료를 450°C에서 등온시효처리하는 동안 나타나는 X선회절 도형의 변화를 보여주고 있다. 용체화처리된 분말시료는 α_0 의 단일상을 나타내었으며, 면심입방구조 (face-centered cubic, f.c.c.)로 된 α 상은 격자상수가 $a_{200} = 3.982$ Å인 동을 함유한 Au-Ag-rich상이었다. 시효시간을 연장함에 따라 과시효연화와 관련된 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 분말시료를 450°C에서 20,000분간 시효처리한 결과, 면심입방구조로 된 α_0 의 단일상은 α 상이 소멸되면서 새로운 상인 면심정방구조 (face-centered tetragonal cubic, f.c.t.)로 된 격자상수 $a = 3.946$ Å, $c = 3.658$ Å인 AuCu I 규칙상의 2상이 생성되었다. 시효시간의 증가에 따른 격자상수의 변화는 <Table 2>에 나타내었다.

이와 관련된 미세구조의 변화를 관찰하기 위하여 전계방사 주사전자현미경 관찰을 시행하였다.

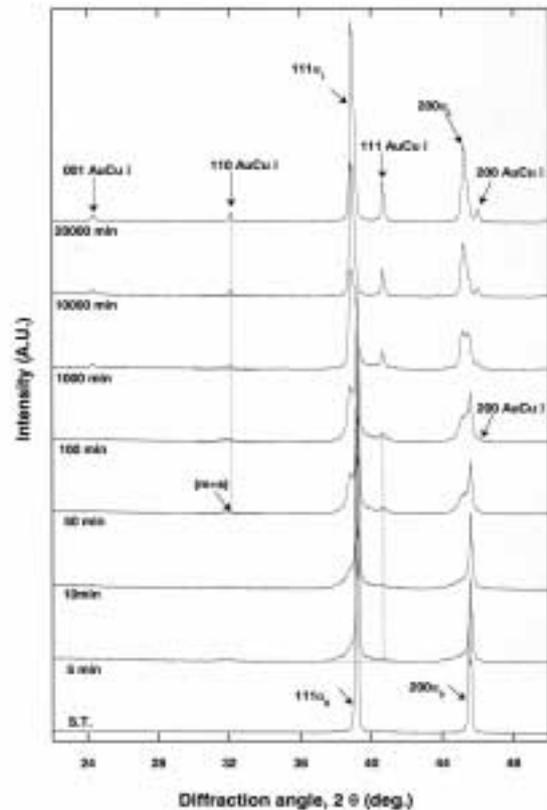


Fig. 3. Variations of the XRD pattern during the isothermal aging at 450°C with aging time

Table 2. Changes in lattice parameter of the specimen alloy during aging process

시효시간	상	$a_0(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	AuCu I (\AA)
용체화처리 (S.T.)		3,982	-	-
10 분		3,978	-	-
100 분		3,979	4.020	$a = 3.950, c = 3.651$
10,000 분		-	4.008	$a = 3.941, c = 3.654$
20,000 분		-	4.003	$a = 3.946, c = 3.658$

3. 미세조직의 변화

실험합금의 시효처리에 따른 결정구조변화와 관련된 미세조직의 변화를 조사하기 위해 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM) 관찰을 시행하였다. <Fig. 4>는 750°C에서

10분간 용체화처리한 시편(A)과 용체화처리 후 450°C에서 100분(B), 1,000분(C), 10,000분(D), 20,000분(E) 동안 등온시효처리한 시편의 3,000배(1), 15,000배(2), 50,000배(3) 전계방사 주사전자현미경 사진이다. <Fig. 4>의 (A)는

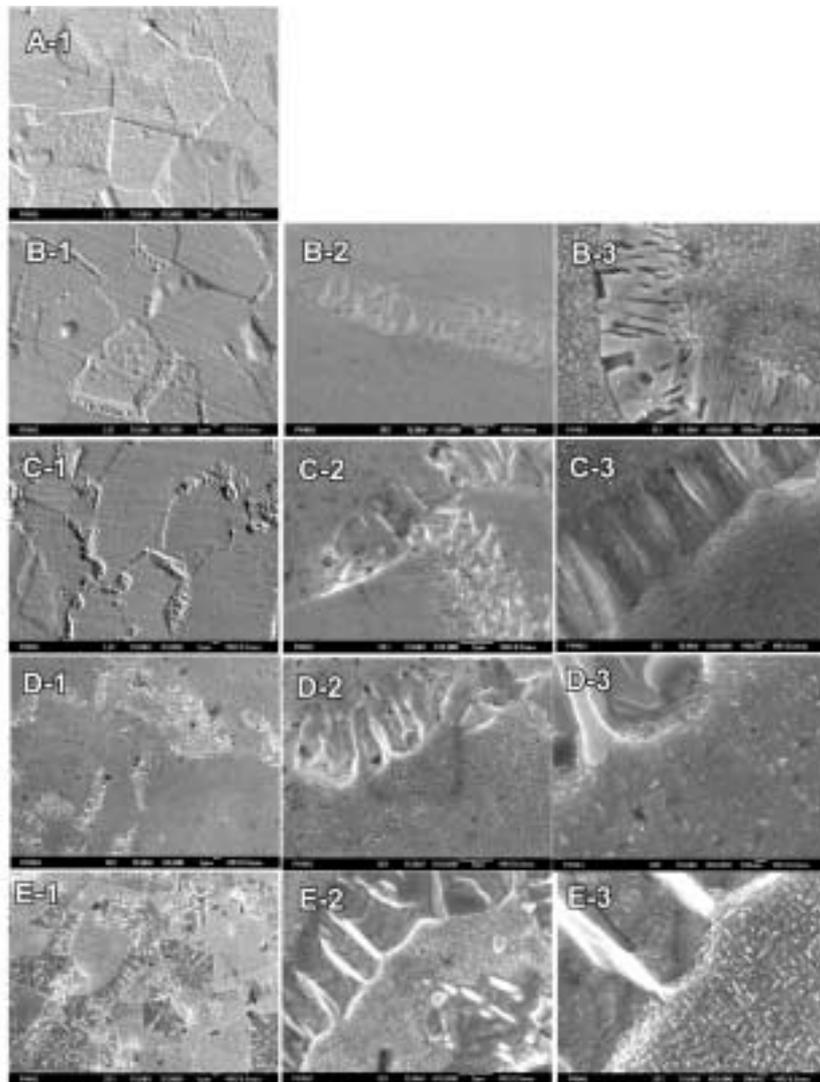


Fig. 4. FE-SEM micrographs of specimens (A) solution-treated at 750°C for 10 min and aged at 450°C for (B) 100 min, (C) 1000 min, (D) 10000 min and (E) 20000 min. (1): $\times 3,000$; (2): $\times 15,000$; (3): $\times 50,000$

용체화처리한 시편의 조직사진으로 등축정의 단일상이 관찰되었다. <Fig. 4>의 (B)는 등온시효경화곡선의 최고경도치를 나타낸 100분간 처리한 시편의 조직사진으로, 입계에서 석출물이 관찰되기 시작하였으며(B-1), 고배율에서 관찰한 결과 층상구조로 나타났다(B-3). <Fig. 4>의 1,000분(C)에서는 경도가 하강하였는데, FE-SEM 이미지에서는 입계석출물이 입내로의 성장은 뚜렷하지 않으나(C-1), 층간격은 훨씬 조대화 되어 있었고 입내에서의 구조는 미세한 격자무늬 구조로 바뀌어 있었다(C-3). 10,000분(D)에서는 입계층상 석출물의 입내로의 성장은 조금 더 진행되었고(D-1), 입내에서의 변화는 더욱 뚜렷해져서 격자무늬 구조의 조대화가 눈에 띄었다(D-3). 시효처리를 20,000분까지 연장한 시편(E)은 10,000분(D)과 비교했을 때 경도의 뚜렷한 하강이 나타나지 않았으나, 미세구조를 비교했을 때, 입내 격자무늬 구조의 조대화가 다소 진행되었고, 입계 층상구조의 층간격의 성장이 더욱 뚜렷하였다(E-1).

IV. 고 찰

시효처리에 따른 결정구조의 변화를 X선회절 실험으로 조사한 결과, 용체화처리된 분말시료는 격자상수가 $a_{200} = 3.982 \text{ \AA}$ 인 동을 함유한 Au-Ag-rich α 상이었다. Cullity에 의해 보고된 금의 격자상수는 $a = 4.0786 \text{ \AA}$, 은의 격자상수는 $a = 4.0863 \text{ \AA}$, 그리고 동의 격자상수는 $a = 3.6148 \text{ \AA}$ 이다. 따라서 α 상의 격자상수가 금이나 은의 격자상수 보다 작게 나온 것은 동을 함유한 것에 기인하였다(Cullity, 1978). 시효시간이 증가함에 따라 α 상이 소멸되면서 새로운 상인 Au-Ag-rich α 상과 AuCu I 규칙상의 2상이 생성되었다. Villars와 Calvert에 의해 보고된 AuCu I의 격자상수는 $a = 3.966 \text{ \AA}$, $c = 3.673 \text{ \AA}$ 이며 본 실험의 결과와 다소 차이가 있는 것으로 보아 금과 동 외에 상대적으로 원자의 직경이 작은 아연($a = 2.665 \text{ \AA}$)을 고용하고 있기 때문으로 생각된다(Villars & Calvert, 1985). 이러한 아연의 함유는 AuCu I 규칙상의 형성을 도모하여 시효경화율을 높이는데 기여한다(설효정 등, 2002).

경도의 변화와 관련된 상변태 과정을 알아보기 위하여 시효경화곡선과 시간에 따른 X선 회절도형의 변화를 비교하였다. 시효시간의 증가에 따른 격자상수의 변화(Table 2)에서 알 수 있듯이, 용체화처리시 면심입방구조의 단일상이었던 시료는 최고경도 값에 도달한 10분에서도 새로운 상의 생성이 미약하게 관찰되었으며, 경도가 감소하기 시작하는 100분에서는 면심정방구조인 AuCu I 상의 석출로 인해 기지인 α 은 격자상수가 더욱 증가한 α 상으로 전이되고 있었다. 모상과 생성상의 격자상수는 시효시간에 따른 변화없이 동일한 경향을 나타내었다. 등온시효경화 곡선(Fig. 2)에서 450°C에서 5분간 시효처리한 경우의 경도는 205 HV이며, 이때의 X선 회절도형은 용체화처리한 시편과 비교하면 큰 변화가 없으나 α 상의 생성으로 인해 (111) α 회절피크가 저각도 측으로 비대칭적으로 넓어지는 것이 확인되었고, (111) α 회절피크의 고각도측에서 AuCu I 상의 형성을 의미하는 (111) 회절피크에 해당하는 새로운 회절피크가 생성되기 시작했다. 경도가 최고치에 가까워진 50분에서는 모상의 (111) α 회절피크의 강도가 점차 약해지면서 생성상인 α 1상과 AuCu I 규칙상의 (111) 회절피크 강도가 더욱 높아졌다. 그리고 회절각 $2\theta \approx 32^\circ$ 부근에서 AuCu I 규칙상의 (110) 초격자 회절피크가 생성되었다. 초격자 회절피크의 모양이 왼쪽으로 비대칭적으로 넓은 것으로부터, 준안정상(m)이 함께 생성되어 안정상(s)의 (110) 초격자 회절피크와 중첩되어 있는 것으로 판단되며, 따라서 AuCu I 규칙상은 준안정상(m)과 안정상(s)이 동시에 공존(m+s)함을 알 수 있었다. 용체화처리한 분말시료를 최고 경도를 얻은 450°C에서 100분까지 시효처리한 결과, 회절피크는 고각도나 저각도측으로의 이동이 없었고 회절피크의 강도나 폭에서 50분에서의 결과와 뚜렷한 차이가 없었으나(200), α 회절피크의 고각도측에서 AuCu I 규칙상의(200) 회절피크가 매우 약하게 생성되기 시작하였다.

경도가 하강하는 1,000분에서는 AuCu I 규칙상의 (001) 회절피크가 뚜렷하게 관찰되었고, AuCu I 형의 준안정상과 안정상이 함께 공존하여 AuCu I 규칙상의 (110) 회절피크의 모양이 넓게 나타났으나 안정상의 회절피크 강도가 더욱 높았다. 모상인 α 상의 (111) 회절피크의 강도가 약해져서 최고의 회절피크 강도를 보이는 상은 생성

상인 α 상이었으며, AuCu I 형의 (111) 회절피크 강도도 높아져 있었다. 시효처리시간이 10,000분까지 증가함에 따라 과시효연화가 나타났는데, 이때의 X선회절 도형에서는 모상이 완전히 분해되어 소멸되었으며 생성상인 α 상과 AuCu I 형의 2상만 남아 있었다. 시효처리시간 20,000분에서는 회절도형의 큰 변화는 없었으나 회절피크 강도가 약간 더 높아졌고 회절피크 모양은 좁게 변화되었다. 문헌에 의하면 새로운 상의 석출이 끝난 후에 회절피크의 폭이 좁아지는 것은 내부의 격자뒤틀림이 해소되었음을 의미한다(Suryanarayana & Norton, 1998, Kawashima 등, 2000). 따라서 시효처리에 따라 일어난 경도상승은 Au-Ag-rich 기지에서 Cu-rich의 석출 후 AuCu I 형 규칙상의 생성으로 인한 격자뒤틀림에 기인하며, 시효시간을 연장함에 따라 일어난 경도하강은 기지에서의 격자뒤틀림이 해소된 것에 기인한다고 판단된다.

결정구조변화와 관련된 미세조직의 변화에서 (Fig. 4(A))는 용체화처리한 시편의 조직사진으로 등축정의 단일상이 관찰되었다. 등온시효경화곡선의 최고경도치를 나타낸 100분간 처리한 시편의 조직사진(B)에서는 입계에서 층상구조가 생성되기 시작했다. 이때 X 선회절실험 결과에서는 ω 상, α 상 그리고 AuCu I 규칙상인 3상이 공존하는 것이 관찰되었다. 입계에서의 원자의 확산이 유리한 점을 감안할 때 입계의 층상구조는 최종상의 AuCu I 과 Au-Ag-rich α 상으로 이루어졌을 것으로 판단된다. 기지에서의 미세구조변화는 잘 관찰되지 않았으나, X선회절 도형에서 모상의 분해가 상당히 진행된 것으로 보아 격자상수가 다른 3상(ω , α , AuCu I)이 기지에 공존하는 것으로 생각되며 이로 인한 상간계면의 증가로 내부응력이 증가하여 경도가 높아진 것으로 판단된다. (Fig. 4)의 1,000분(C)에서는 입계석출물의 층간 간격은 훨씬 조대화되어 있었고 입내에서의 구조는 격자무늬를 띄고 있었다. 이때 X선회절 도형에서의 변화는 모상인 ω 상의 분해가 많이 진행되어 생성상인 α 상의 회절피크가 훨씬 강했다. 따라서 입내에서는 상분리로 인한 지속적인 내부응력의 상승이 있었을 것으로 생각되나 오히려 경도가 하강하였다. 이는 입계에서의 층상구조의 조대화로 인해서 내부응력의 감소가 진행되어 입내에 생성된 내부응력이 상쇄된 것에 기인하는 것으로 분석된다. 서로 다른 격자상수를

가진 층상구조의 조대화는 층간계면을 감소시키므로 격자뒤틀림을 해소하여 경도를 하강시키는 것으로 알려져 있다(설효정 등, 2002).

10,000분(D)에서는 입계층상 석출물의 입내로의 성장은 조금 더 진행되었고, 격자무늬 구조의 조대화가 눈에 띄었다. 입계에서 생성된 층상구조의 층간 간격은 1,000분(C)에 비해서 더욱 넓어 졌으며, 이러한 사실로부터 10,000분(D)에서의 뚜렷한 경도하강은 입내에서의 격자무늬 구조의 조대화와 입계층상구조의 성장 및 층간 간격의 증가로 인한 내부응력의 감소에 기인하였다. 시효처리시간이 20,000분(E)까지 증가함에 따라 10,000분(D)에 비해서 경도의 뚜렷한 하강은 나타나지 않았으나, 미세구조변화를 보면 입내 격자무늬 구조의 조대화가 다소 진행되었고, 입계 층상구조의 층간격의 성장이 더욱 뚜렷하였다. 20,000분에서의 X선회절 도형에서는 α , AuCu I 의 2상이 공존하였으며, 따라서 입내의 격자무늬 구조는 α 과 AuCu I 상으로 이루어 졌음을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 층간격의 성장은 층상구조의 입내로의 성장에 비하여 경도의 감소에 약하게 기여하는 것으로 판단되었다. 20,000(E)분에서는 입계층상석출물이 입내로 약간 성장하였으나 이러한 성장의 정도는 다른 합금에서 보여지는 일반적인 층상구조의 성장에 비해서 훨씬 미미하였다. 이 시편에서 경도가 200 HV 정도로 높게 유지된 것은 이와 같이 입계반응이 느리게 진행된 것에 기인하는 것으로 판단되었다. 입계반응의 진행은 경도의 상승에 기여하는 경우도 보고된 바 있으며, 경도의 하강을 일으키는 경우도 보고된 바 있다(Hisatsune 등 1997). 본 실험합금에서는 입계층상구조는 입내의 격자무늬 구조에 비해서 훨씬 조대한 크기를 가졌는데 그로인하여 입계층상구조의 성장이 상간계면을 감소시킴으로 경도의 하강을 일으킨 것으로 나타났다.

본 실험에서 합금을 450°C에서 10~100분 이전까지 열처리시 가장 높은 경도값을 얻을수 있었는데, 특히 시효시간 10분에서는 상변태과정이 초기단계에 해당하여 단일상에 가까웠고, 미세구조 분석에서도 부식에 약한 층상구조 형성반응이 시효시간 100분까지 미약하게 진행된 것이 확인되었다. 열처리로 인한 다양한 상의 생성은 경도의 증가에 기여할 수 있으나, 부식저항성의 관점에서

바람직 하지 않은점으로부터 판단할 때, 본 합금을 450°C에서 10~100분 이전까지 열처리하는 것으로 높은 시효경화효과를 얻으면서도 부식저항성에 손상이 없는 보철물을 기대할 수 있다고 생각된다. 소량의 아연이 첨가된 치과용 저카라트 금합금의 시효경화와 상변태에 관한 연구(박미경, 2010)에서도 시편을 400°C에서 10~100분 이전까지 열처리하는 것으로 높은 시효경화효과를 얻을 수 있었으나 시효초기부터 Ag-rich α 상, AuCu₃ 규칙상과 In이 고용된 PdZn 상의 3상이 형성됨으로 인해 부식저항성의 저하가 예상되었다. 이상의 결과로부터 본 합금을 이용한 보철물 제작과정에서 부식저항성을 저해하지 않으면서 최고의 경화효과를 얻을 수 있는 열처리 조건은 450°C에서 10분이며 10분 이상 열처리할 경우에는 100분 이내에 열처리를 끝낼 것을 추천한다.

V. 결 론

본 연구는 관교의치용 Au-Ag-Cu-Pt-Zn 합금의 시효경화기구를 경도시험, X선회절 실험 및 전계방사 주사전자현미경 관찰로 조사하여, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 용체화처리된 시편은 시효초기에 경도가 급격히 상승하여 최대경도값에 도달하였고, 이후 시효처리시간을 연장함에 따라 경도는 지속적으로 감소하였으나 20,000분간의 과시효열처리에도 비교적 높은 경도값을 유지하였다.

2. 시효처리에 따라 일어난 경도상승은 Au-Ag-rich 기지에서 Cu-rich 상의 석출과 AuCu I 형 규칙상의 생성으로 인한 격자뒤틀림에 기인하였다.

3. 시효말기의 경도하강은 입내에서의 격자무늬 구조의 조대화와 입계층상구조의 성장 및 층간 간격의 증가로 인한 내부응력의 감소에 기인하였다.

4. 층간 간격의 성장은 층상구조의 입내로의 성장에 비하여 경도의 감소에 약하게 기여하였다.

REFERENCES

- Park MK. Age-hardening and Related Phase Transformation in a Dental Ag-Au-Cu-Pd Alloy with a small Zinc Addition. *J Korean res soc dent materials*, 37(3): 251-258, 2010.
- Bae DH, Seol HJ, Lee HK, Kim HI. Age-hardening and Phase Transformation Process in a Dental High Carat Gold Alloy. *J Korean res soc dent materials*, 26(1):55-64, 1999.
- Suryanarayana C, Norton MG. X-Ray Diffraction. A Practical Approach, Plenum publishing Corp, New York, 1998.
- Cullity BD. Elements of X-ray diffraction. 2nd ed, Addison-Wesley publishing Co, Ind. Massachusetts, 506-507, 1978.
- Kawashima I, Ohno H, Sarkar NK. Effect of Pd or Au addition on age-hardening in AgMn-based alloy. *Dent Mater*, 16:75-79, 2000.
- K. Hisatsune, Y. Tanaka, K. Udoh, K. Yasuda. Ageing reactions in a high carat gold alloy for dental porcelain bonding. *J Mater Sci Mater Med*, 8:277-282, 1997.
- Kim HI, Park YH, Lee HK. Precipitation Hardening in a Dental Low-gold Alloy. *Dent Mater J*, 22(1): 10-20, 2003.
- Massalski TB. Binary alloy phase diagrams. 1nd ed, American society for metals, Ohio, pp. 7, 19, 254, 1986.
- Seol HJ, Shiraishi T, Tananka Y, Miura E, Hisatsune K, Kim HI. Ordering behaviors and age-hardening in experimental AuCu-Zn pseudobinary alloys for dental applications. *Biomaterials*, 23:4873-4879, 2002.
- Villars P, Calvert LD. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society for Metals, Metals park, 1198, 1985.