

Au-Pt-Cu계 합금의 미세구조 및 기계적 특성에 미치는 첨가원소 Indium 효과에 관한 연구

이상혁 · 도정만 · 정호년* · 민동준**

한국과학기술연구원 신금속재료연구센터, 식품의약품안전청 의료기기평가부*, 연세대학교 금속공학과**
(2003년 3월 14일 접수, 2003년 6월 30일 채택)

Effect of Indium on the Microstructures and Mechanical Properties of Au-Pt-Cu Alloys

S.H. Lee, J.M. Doh, H.Y. Jung*, D.J. Min**

Advanced Metals Research Center, Korea Institute of Science and Technology

*Medical Devices Standards Division, Korea Food and Drug Administration

**Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

(Received March 14, 2003. Accepted June 30, 2003)

요약 : 인듐함량에 따른 Au-Pt-Cu 삼원계합금의 미세조직 및 기계적 특성을 광학현미경, 시차주사열분석기, SEM, XRD, EPMA 그리고 미소경도계를 이용하여 조사하였다.

인듐함량이 0.5 wt% 인 Au-Pt-Cu-0.5In 사원계 합금을 온도범위 150~950 °C에서 열처리한 결과 550 °C/30분 열처리한 시료의 경도 값이 가장 높게 나타났고, 550 °C에서 시효시간을 증가시킴에 따라 30분에서 최고 경도치에 도달된 후 거의 일정하게 유지되었다. 또한, 550 °C에서 30분 동안 시효 처리한 Au-Pt-Cu 삼원계합금의 미세조직은 인듐 함량이 증가함에 따라 결정립이 미세화 되었다. XRD, EPMA를 이용하여 Au-Pt-Cu-In 사원계 합금에 존재하는 석출상을 분석한 결과 모상은 fcc구조를 갖는 Au-Pt-Cu 고용체, 석출상은 L1₂구조를 갖는 InPt₃ 석출물로 판명되었다. 이러한 연구결과로부터 인듐 함량에 따른 Au-Pt-Cu-In 합금의 경도증가는 결정립 미세화에 의한 강화 효과와 InPt₃ 형태의 석출물에 의한 석출강화 효과에 기인하는 것으로 해석된다.

Abstract : The effect of indium on the microstructure and hardness of a Au-Pt-Cu ternary alloy was investigated using optical microscopy, differential scanning calorimeter, scanning electron microscopy, x-ray diffractometry, electron probe microanalyzer and vickers hardness tester. A hardness of the solution treated Au-Pt-Cu-0.5In quaternary alloy with 0.5 wt.% was reached a maximum value (162 H_v) in 30 min at 550°C in the range of 150 to 950 °C, but that of the alloy was rapidly increased until 30 min with increasing aging time at 550 °C and after that was remained almost constant value. Also, the microhardness of the matrix Au-Pt-Cu ternary alloy aged at 550 °C for 30 min was continuously increased with indium contents and the grain size of Au-Pt-Cu ternary alloy decreased as increased indium contents. Analyses of EPMA and XRD revealed that the matrix Au-Pt-Cu-In quaternary alloy is composed of fcc structure and intermetallic InPt₃ precipitate with L1₂ structure. Based on this investigation, it can be concluded that an increase in microhardness of Au-Pt-Cu-In quaternary alloy is due to precipitation hardening InPt₃ and grain size refinement.

서 론

손상된 치아의 저작기능과 심미성의 회복을 위하여 수복재

(restorative materials)로서 치과주조용합금 (dental casting alloy)은 널리 사용되고 있다. 이 합금은 생체적합성(biocompatibility)과 기계적특성(mechanical properties)이 중요한 요소이기 때문에 금(Au)을 포함한 백금족 원소(platinum element)를 주성분으로 한 귀금속합금이 주를 이루고 있다.

성인의 제1대구치와 제2대구치 교합력은 약 390~800 N 범위에 속하고, 그 평균치는 평균 565 N 정도이며, 소구치, 견

통신저자 : 도정만, (136-791) 서울시 성북구 하월곡동 39-1
한국과학기술연구원 신금속재료연구센터

Tel. (02)958-5393, Fax. (02)958-3449

E-mail. kistdoh@kist.re.kr

표 1. 연구에 사용된 Au-Pt-Cu-In 합금의 화학조성

Table 1. Chemical Compositions of the Au-Pt-Cu-In alloys used in this study (wt%)

Alloy system	Au	Pt	Cu	In
Au-Pt-Cu	87.47	11.93	0.6	0
	87.04	11.87	0.59	0.5
Au-Pt-Cu-In	86.61	11.80	0.59	1.0
	86.20	11.71	0.59	1.5
	85.72	11.70	0.58	2.0

표 3. 시효열처리 조건

Table 3. Conditions of aging treatment

Alloy System	Temperature (°C)	Time (min)
Au-Pt-Cu		
Au-Pt-Cu-0.5In		
Au-Pt-Cu-1In	550	30
Au-Pt-Cu-1.5In		
Au-Pt-Cu-2In		

치, 전치의 평균 교합력은 각각 288, 208, 155 N에 이르는 것으로 보고 되었다[1].

따라서 치아의 결손량이 많아질수록 보철물에 작용하는 하중이 커지고, 하중 증가에 따른 보철물의 변형을 방지하기 위하여 보다 우수한 기계적 특성 (항복강도, 경도)을 갖는 합금을 필요하게 되었다.

모금속인 Au에 Pt, Pd 등에 의한 고용강화와 Cu로 인한 Au-Cu의 정합-부정합 (order-disorder) 관계에 따른 mismatch에 의한 강화방법이 있으나, Pt의 경우 14 wt% 이상 첨가 되면 Au-Pt에 의한 스피노달 분해가 일어나고, Pd는 금합금의 금 색상(gold color)을 탈색시키며 용융점의 상승으로 인한 주조성의 저하를 일으키며, Cu는 변색 및 부식저항성을 저해시키기 때문에 합금강화에 한계가 있다. 또 Ir, Ru, Os 등의 미량첨가로 인한 ODS (oxide dispersion strengthening) 효과에 의한 강화에 대한 연구가 이루어지고 있다.

최근에는 결정립의 미세화와 제 3의 석출상에 의한 강화를 목적으로 인듐(In), Sn, Zn 등의 강화효과에 대한 연구가 보고되고 있다. 특히 Kaminiki 등[2]은 Ag-Pd합금에 In이 첨가되면 합금의 용융점이 강화되어 주조성과 강도가 향상된다고 보고하였으며, 김명호 등[3]은 75Ag-25Pd합금에 In이 2.0 wt% 이상 첨가시 500~600 °C 온도 구간에서 시효처리시 Pd3In상의 석출과 결정립의 미세화에 의해 강도가 크게 증가되며, 용융점이 강화되어 주조성을 향상시킨다는 사실을 보고하였다. Au-Pt 이원계 합금에 대한 In의 영향에 대한 연구로 Karl 등[4]이 Au-10Pt 합금에 0.5 wt% In을 첨가하여 시효처리시 경도 증가가 발생된다고 보고하였으나, 치과주조용 귀금속금의 강화기구에 대한 연구보고는 아직 미흡하다.

따라서 본 연구에서는 Au-Pt-Cu 삼원계 합금의 인듐에 의한 강화기구를 규명하는 기초연구로서 In의 첨가량에 따른 시

표 2. 시차주사열분석기로 측정된 합금의 용융온도와 균질화열처리 온도
Table 2. Melting points of gold alloys and their solution treatment temperature

Alloy System	Measured melting point (°C)	Solution treatment temperature (°C)
Au-Pt-Cu	1116	1019
Au-Pt-Cu-0.5In	1105	1009
Au-Pt-Cu-1In	1081	989
Au-Pt-Cu-1.5In	1056	963
Au-Pt-Cu-2In	1032	941

효처리시 미세조직과 기계적 특성의 변화에 대하여 연구하였다.

시편제작 및 실험방법

Au-Pt-Cu 삼원계 합금의 미세구조 및 기계적 특성에 미치는 첨가원소 인듐의 효과를 관찰하기 위하여 Au-Pt-0.6Cu 합금에 0.5 ~ 2.0 wt% 인듐을 첨가하여 표 1과 같은 화학조성의 시편편을 제작하였다. 합금은 치과용 고주파 진공 주조기 (AuTi 2.0 High-Frequency Casting Machine, Linn Co., Germany)로 용해하였으며, 합금 용해 시 graphite 도가니를 사용하였다. 이때 가급적 산화를 방지하기 위하여 주조기 내부를 10^{-2} torr까지 진공상태로 유지한 다음 아르곤 가스를 주입하여 불활성 가스(inert gas) 분위기를 유지하였다. 합금 제조 시 In 원소는 Au foil에 싸서 첨가하였다. 합금화가 이루어진 용탕을 몰드에 주입하여 주괴로 제작하였다.

주괴를 두께 0.7 mm 판재로 냉간 압연한 다음 DSC(DSC-404 NETZSCH Co., Germany)를 이용하여 용점을 측정하였다. 표 2에 표시된 각 온도에서 1시간 동안 유지하여 균질화열처리한 후 급랭하였다. Au-Pt-Cu계 합금과 In원소를 첨가한 시편의 시효온도와 시간에 따른 합금의 미세구조와 기계적 성질을 조사하기 위하여 표 3에 표시된 열처리 조건으로 시효처리를 하였다.

균질화처리 및 시효처리에 따른 미세조직을 관찰하기 위하여 시료를 절단하여 호마이카에 심어서 (mounting) #240~4000 SiC paper로 조연마를 실시한 후 diamond spray (6 μ m, 3 μ m, 1 μ m), Al₂O₃-0.03 μ m순서대로 최종표면 연마를 하였다. Au-Pt-Cu-In 삼원계 합금의 미세조직을 관찰하기 위해 0.7g CrO₃ + 25ml HCl 용액에 30~60초 유지시켜 부식 처리하였다.

광학현미경 (Axiovert 100A, Zeiss Co)을 사용하여 시료의 미세조직을 조사한 후 Micro vickers hardness tester (HMV-2000 SHMADZU Co., Japan)로 경도를 측정하였다. 경도 측정 시 하중은 200 g, 유지 시간을 10초로 하였다. 주사전자현미경 (SEM)을 사용하여 기지조직 내에 분산되어 있는 석출상들을 조사하였으며, 첨가원소의 함량과 시효처리에 따른 결정상의 성분을 조사하기 위해 XRD 및 EPMA 분석을 시행하였다. X-선 회절분석은 Cu K α 선을 사용하였으며, 관전압 40 kV, 관전류 30 mA, 주사속도 0.6 °/min의 조건으로 분석하였다.

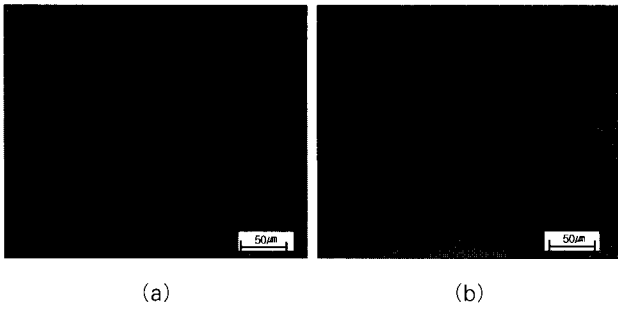


그림 1. 열처리 조건에 따른 Au-Pt-Cu 삼원계 합금의 미세조직 변화
(a) 균질화열처리 (b) 550 °C에서 30 분간 시효처리
Fig. 1. Microstructural changes of Au-Pt-Cu alloy with heat treatment
(a) Solution-treated and (b) Aged at 550 °C for 30 min

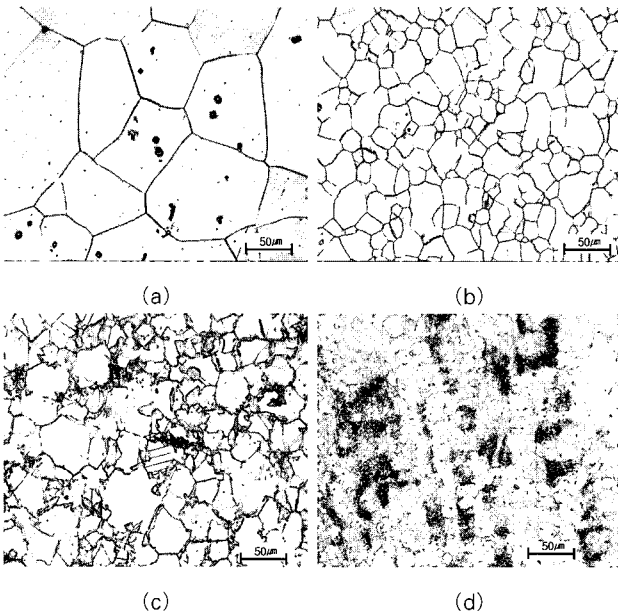


그림 3. 시효열처리 (550°C/30분)에 따른 Au-Pt-Cu-In 4원계 합금의 미세조직 변화
(a) 인듐함량 0.5%, (b) 인듐함량 1.0%, (c) 인듐함량 1.5%, 그리고 (d) 인듐함량 2.0%
Fig. 3. Microstructures of the Au-Pt-Cu-In alloys aged at 550 °C for 30 min
(a) 0.5% In, (b) 1.0% In, (c) 1.5% In, and (d) 2.0% In

또한, 기지조직 및 기지상에 분산되어 있는 석출상의 화학조성을 정확하게 분석하기 위하여 각각 3 군데 이상 조사하였다.

실험 결과 및 고찰

본 연구에서는 인듐 첨가량에 따른 Au-Pt-Cu-In 합금의 미세구조 및 기계적 특성 변화를 조사하였다.

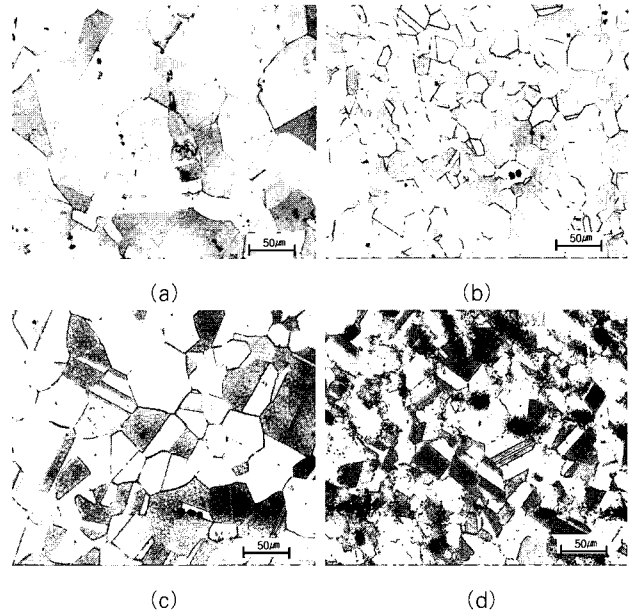


그림 2. 고용화처리에 따른 Au-Pt-Cu-In 4원계 합금의 미세조직 변화
(a) 1009°C(0.5% In), (b) 989°C(1.0% In), (c) 963°C(1.5% In), (d) 941°C(2.0% In)
Fig. 2. Microstructural changes of Au-Pt-Cu-In alloys with solution-treatment for 1 hr at
(a) 1009 °C(0.5% In), (b) 989 °C(1.0% In), (c) 963 °C (1.5% In), and (d) 941°C(2.0% In)

1. 미세조직 관찰

그림 1의 (a)와 (b)는 각각 균질화 열처리 및 시효 처리한 Au-Pt-Cu 삼원계 합금의 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 것이다. 인듐이 첨가되지 않은 Au-Pt-Cu 3원계 합금의 경우 균질화 열처리한 시료와 균질화처리한 다음 시효 처리한 시료의 미세조직 및 결정립 크기가 동일하였다. 기지조직 내부에 쌍정이 나타날 뿐 시효처리가 Au-Pt-Cu 3원계의 미세조직 변화에 영향을 미치지 못하였다.

그림 2와 3은 각각 인듐이 0.5~2.0 wt% 첨가된 균질화처리된 시료 및 균질화처리한 후 시효 처리한 시료의 광학현미경 사진이다. 균질화처리한 상태에서는 그림 2에 나타난 바와 같이 인듐이 1.0 wt% 이상 첨가되면 결정립의 미세화가 현저하게 발생되었으며, 인듐이 2.0 wt% 첨가된 시료에서는 다수의 석출물 존재하고 있었다. 한편, 고용화처리한 후 시효 처리한 Au-Pt-Cu-In 합금의 경우 그림 3에서와 같이 인듐이 0.5 wt% 첨가되었을 때에는 미세조직 변화가 발생되지 않았으나 인듐 함량이 증가함에 따라 시효처리에 따라 결정립 미세화가 발생되었다. 특히, 인듐이 2.0 wt% 첨가되면 시효처리에 따라 결정립 미세화가 현저하게 발생되었다.

그림 4는 그림 2 및 그림 3에 나타난 미세조직의 결정립 크기를 정량적으로 측정하여 도식적으로 나타낸 것이다. 인듐이 0.5 wt% 첨가된 Au-Pt-Cu-In 삼원계 합금에서는 균질화 처리한 후 시효처리한 시료의 결정립 크기가 고용화 처리한 시

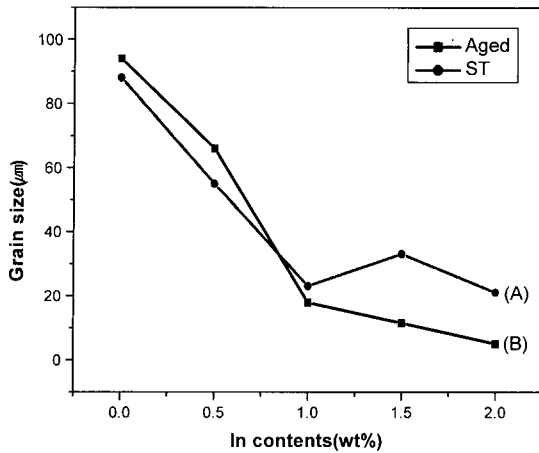


그림 4. 인듐 함량에 따른 Au-Pt-Cu-In합금의 결정립 크기 변화 (A) 균질화열처리, (B) 550°C/30분 시효처리
 Fig. 4. Variations of Grain sizes of Au-Pt-Cu-In alloys with In contents (A) Solution treated and (B) Aged at 550 °C for 30min

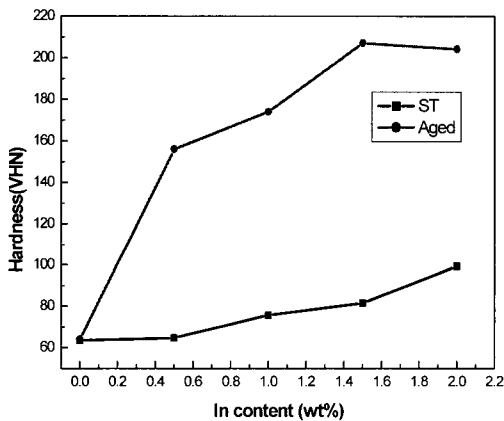


그림 6. Au-Pt-Cu-In 합금의 인듐함량에 따른 균질화열처리 및 시효처리인 550 °C/30분에서의 다양한 경도값
 Fig. 6. Variations of hardness with In content in a Au-Pt-Cu-In alloy solution-treated and aged for 30 min at 550 °C

료의 결정립 크기보다 크게 나타났으나 인듐이 1.0 wt% 이상 첨가한 시료에서는 균질화 처리한 후 시효처리한 시료의 결정립 크기가 균질화 처리만을 행한 시료의 결정립 크기보다 작게 나타났다. 이러한 사실로부터 Au-Pt-Cu-In 합금의 열처리 상태에서 현저한 결정립 미세화를 얻기 위해서는 적어도 인듐을 1.0 wt% 이상 첨가하여야 한다는 사실을 알 수 있다. 통상적으로 귀금속 합금에 있어서 인듐의 효과는 산화막 형성에 의한 도재와의 결합력 증진시키는 것으로 알려져 있는데 본 연구에서는 인듐이 결정립 미세화에 영향을 미친다는 새로운 사실을 관찰할 수 있었다.

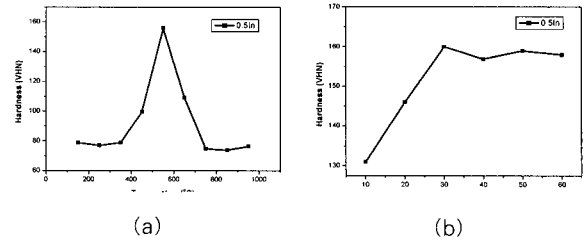


그림 5. 시효처리에 대한 Au-Pt-Cu-In 4원계 합금의 경도 변화 (a) 30분간 열처리 (b) 550 °C에서 시효처리
 Fig. 5. Variation of hardness of Au-Pt-Cu-In alloy with heat-treat conditions (a) Aging for 30 min in the temperature range of 150 to 950°C and (b) Aging at 550 °C

2. 기계적 성질

열처리 온도에 따른 경도변화

그림 5는 Au-Pt-Cu-0.5%In 4원계 합금의 열처리 온도에 따른 경도의 변화를 나타내고 있다. 상온에서 950 °C 까지 시효처리온도를 증가시키기에 따라 350 °C에서 경도가 급격히 증가되기 시작하여 550 °C에 최고치를 나타낸 후 급격히 감소되어 750 °C 이상의 온도에서는 균일하게 유지되었다(그림 5의 (a) 참조). 그림 5(b)는 최대 경도치를 나타내는 550 °C에서 시효시간에 따른 경도변화를 관찰한 것이다. 550°C에서 시효시간이 증가함에 따라 경도치가 증가되기 시작하여 30분에서 최고치에 도달된 후 거의 일정한 값을 나타내었다.

이상의 시효처리에 따른 경도변화로부터 550 °C에서 30분간 열처리하면 Au-Pt-Cu-0.5%In 합금의 경도치는 최대 값에 도달되는 것을 알 수 있다.

In 함량에 따른 경도변화

그림 6은 In 함량과 열처리에 따른 경도 변화를 나타내고 있다. 인듐이 첨가되지 않은 Au-Pt-Cu 삼원계 합금에서는 열처리(고용화처리 및 시효처리)에 따른 경도 변화가 나타나지 않았으나 인듐이 첨가된 Au-Pt-Cu-In 4원계 합금에서는 열처리 조건에 따라 경도 값이 다르게 나타났다. 즉, 균질화 열처리 상태에서는 Au-Pt-Cu-In 합금에 인듐의 함량이 0에서 2.0 wt%로 증가됨에 따라 경도 값이 99.3 VHN까지 계속적으로 증가되었다. 하지만 550°C에서 30분 동안 시효처리한 Au-Pt-Cu-In 합금 시료의 경우 인듐 함량에 따라 경도치가 증가되어 1.5 wt%에서 최대치(207 VHN)에 도달된 후 일정한 값을 나타내었다.

그림 2~4에 나타난 바와 같이 Au-Pt-Cu-In 합금의 열처리 시 인듐의 함량이 0에서 2.0 wt%로 증가함에 따라 결정립의 미세화가 발생되었다. Au-Pt-Cu-In 합금에 있어서 인듐 함량의 증가에 따른 결정립 미세화는 아래의 Hall-Patch 관계식(1)에 따라 경도의 증가를 가져오게 된다. 따라서 Au-Pt-Cu-In 합금의 열처리 시 발생하는 인듐의 함량의 증가에 따른 경도 값의 증가는 결정립 미세화에 기인하는 것으로

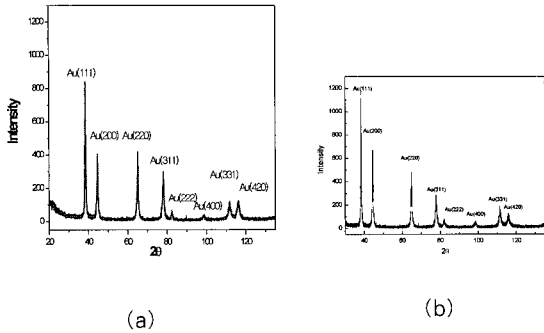


그림 7. (a) Au-Pt-Cu 합금과 (b) Au-Pt-Cu-2In 합금의 550 °C /5시간동안 열처리에 대한 X선회절 분석패턴
Fig. 7. X-ray diffraction patterns of (a) Au-Pt-Cu alloy and (b) Au-Pt-Cu-2In alloy aged for 5 hrs at 550 °C

표 4. EPMA를 이용한 Au-Pt-Cu-2In 합금의 모상과 석출물에 대한 화학조성

(A) 석출물, (B) 석출물밀집부위, (C) 석출물이 없는 모상
Table 4. Chemical analysis of matrix and precipitates in Au-Pt-Cu-2In alloy by EPMA
(A) Precipitate, (B) Precipitate-rich area, and (C) Matrix without precipitates

Sample	(wt%)				
	Au	Pt	Cu	In	
ST	A	36.9	50.1	0.4	12.7
	B	66.4	27.0	0.3	6.3
	C	85.8	12.5	0.2	1.5
Aging	A	22.0	61.7	0.01	16.3
	B	66.6	27.0	0.4	6.0
	C	87.9	10.4	0.4	1.3

로 해석할 수 있다.

$$\sigma_0 = \sigma_i + kD^{-1/2} \quad (1)$$

상분석

Au-Pt-Cu 삼원계 합금에 인듐이 첨가됨에 따라 새로운 석출상들이 생성 및 결정립 미세화가 발생되었으며, 그에 따라 경도 값의 변화가 발생되었다. Au-Pt-Cu 삼원계 합금에 인듐이 첨가됨에 따라 발생하는 미세조직 변화 및 경도 증가의 정확한 원인을 분석하기 위하여 XRD 및 EPMA를 이용하여 Au-Pt-Cu-In 사원계 합금에 존재하는 석출상의 분석을 실시하였다. 그림 7에 나타난 XRD 패턴 상에는 주로 기지 상을 이루고 있는 Au 고용체의 피크만 존재할 뿐 석출상의 피크는 전혀 관찰되지 않았다.

XRD 분석으로 검출되지 않는 석출상을 분석하기 위하여 EPMA를 이용하여 Au-Pt-Cu-In 사원계 합금의 미세조직 및 화학조성 분석을 실시하였다. 그림 8은 Au-Pt-Cu-In 사원계 합금의 미세조직 및 화학조성 분석 위치를 나타내는 SEM 사진이다. 그림 8에 나타난 바와 같이 결정립계 주위 및 기지조

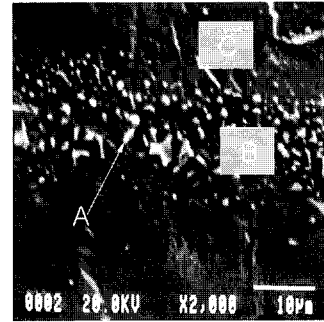


그림 8. Au-Pt-Cu-2In 합금의 550 °C/30분 시효처리에 대한 전자 주사현미경 분석
Fig. 8. SEM micrograph of Au-Pt-Cu-2In alloy aged for 30 min at 550 °C

직상에 0.1~3 µm 크기의 미세한 석출물들이 다량 석출되어 있었다. 석출 상을 분석하기 위하여 석출물이 존재하지 않는 기지조직, 석출상들이 응집되어 있는 부위 및 석출상의 조성을 각각 EPMA로 분석하여 표 4에 나타내었다. 기지상은 주로 Au와 Pt로 이루어져 있고, 석출상들은 기지상에 비해 Pt와 In의 함량이 현저히 높게 나타났다. 이러한 사실로부터 Au-Pt-Cu-In 사원계 합금의 열처리시 생성되는 석출상은 Pt-In-rich 화합물이라는 사실을 알 수 있다. 따라서 Pt와 In만을 고려하여 Au-Pt-Cu-In 사원계 합금에 존재하는 석출물의 분자식을 계산할 경우 대략 Pt3In 화합물로 예측되었다.

결론

Au-Pt-Cu 삼원계 합금에 In을 첨가하여 In 조성변화와 열처리에 따른 미세조직 변화와 기계적 특성에 관한 연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- (1) 인듐이 0.5 wt% 첨가된 Au-Pt-Cu-0.5In 합금을 250-950 °C에서 열처리한 경우 550 °C에서 최대 경도값을 나타냈으며, 또한 550 °C에서 시효처리한 시료에서는 시효시간 30분에서 최대 경도 값에 도달한 후 거의 일정한 값을 유지하였다.
- (2) Au-Pt-Cu-In 사원계 합금의 열처리 시 인듐의 함량이 증가함에 따라 결정립의 미세화가 발생되었고, 경도 값이 증가되었다. 균질화 열처리 시편에서는 경도 값이 지속적으로 증가되었으나 550 °C에서 30 분간 시효처리한 시편에서는 인듐 농도 1.5 wt%에서 최고 경도치를 나타낸 후 거의 일정한 값을 나타냈다.
- (3) Au-Pt-Cu-In 사원계 합금 내부의 석출상을 분석한 결과 석출상은 기지조직의 화학조성에 비해 백금과 인듐의 함량이 높은 InPt3으로 예측되었다.
- (4) 열처리 및 In 함량의 증가에 따른 Au-Pt-Cu-In 사원계 합금의 경도증가는 결정립 미세화에 의한 강화 효과와 InPt3 형태의 석출물의 생성에 따른 석출강화 효과가 중첩되어 나타난 현상으로 해석된다.

참 고 문 헌

1. R.G. Craig, "Restorative Dental Materials" 9th ed., Mosby-Year Book, Inc, pp. 54, 1993
2. R.A. Kaminiki, K.j. Anusavice, T. Okabe, P.K.Morse, P.E. Casteel, "Castability of silver-base fixed partial denture alloys", J.Prosth. Dent., Vol. 53, pp. 329-332, 1985
3. M.H. Kim, H.N. Jung, J.M. Doh, K.N. Kim, H.K. Baik, "The effects of aging on mechanical properties and microstructures of Ag-Pd-In alloys", J. Korea Research Society for Dental Materials, Vol. 22, pp.91-102, 1995
4. Karl F.Leifelder, William J.O'Brien, Gunnar Ryge, and Carl W.Fairhurst "Harding of high-fusing gold alloys", J. dent. Research-April 1966