

시판치과주조용 고금합금의 물리적 성질 및 상변태

이 희 경 · 박 명 호 · 이 화 식
(대구보건대학 치기공과)

Abstract

Physical Property and Phase Transformation in a Commercial Dental Casting High Gold Alloy

Hee-Kyung Lee, Myoung-Ho Park, Hwa-Sik Lee

Dept. of Dental Technology, Daegu Health College

The physical property and phase transformation in a commercial dental casting high gold alloy was investigated as a function of ageing temperature and time using microvickers hardness tester, X-ray diffraction, optical and electron microscopy and EPMA analyser.

1. With increasing ageing time, the hardness of solution-treated gold alloys increased slowly at the initial stage of ageing treatment at an ageing temperature of 300~400°C, and it reached a maximum value of hardness at the medium stage. Finally, it decreased gradually during further ageing. The maximum value of hardness at was similar with that of the conventional materials and suitable for using as the crown & bridge.

2. During isothermal ageing at a temperature range of 300~400°C, three phases consisting of the Au-rich α_1 phase with a face-centered cubic structure, the Pt₃Zn α_2 phase with an ordered AuCu₃(L1₂) type(f.c.c.) and the Pt-rich α_3 phase with face-centered cubic structure in solution-treated gold alloys were transformed into different three phases consisting of the α_1 phase, the α_3 phase and the PtZn β phase with an ordered AuCu I(L1₀) type.

교신저자

■성명 : 이 희 경 ■전화 : 053-320-1868 ■E-mail : hklee@mail.dhc.ac.kr
■주소 : 대구광역시 북구 태전동 산 7번지 대구보건대학 치기공과

3. The hardening of gold alloys was attributed to the lattice strains of the matrix resulting from the transformation of the α_2 phase to the β phase.

4. The softening of gold alloys during over-ageing was attributed to the coarsening of the nodules consisting of the β phase and α_1 matrix.

◎ Key Words: age-hardening, gold alloy, phase transformation, PtZn phase, Pt3Zn phase.

I. 서 론

구강 내 경조직을 수복하기 위한 대체재료로 사용되는 치과주조용 합금은 생체적합성, 화학적 안정성, 기계적 성질 등이 우수해야 한다. 생체적합성과 화학적 안정성이 뛰어난 순금은 교합력에 견딜 수 있도록 기계적 성질을 높이기 위하여 합금으로 제작된다. 합금(alloy)은 2종 이상의 금속을 각각 용점보다 높은 온도에서 혼합한 것을 생각하여 응고시킨 것이다. 치과주조용 금합금은 기본적으로 금-은-동(Au-Ag-Cu) 3원계로 이루어져 있으며 여기에 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 등의 백금족 원소, 그리고 탈산제인 아연(Zn)이 소량 첨가된다. 치과주조용 금합금은 귀금속의 함량과 기계적 성질에 따라 4가지로 분류된다(ADA, 1972). 금합금의 분류는 금과 백금족 원소가 중량으로 83%, 78%, 78%, 75%일 때, 각각 연질(soft), 중질(medium), 경질(hard), 초경질(extra hard)의 I~IV형으로 분류된다. 비커스 경도는 I형 금합금이 60~70, II형 금합금이 95~140 정도로 인레이(inlay)제작에 주로 사용되고, III형 금합금의 비커스 경도는 120~170 정도로

금관 및 계속가공의치(crown & bridge)제작에 사용되며, IV형 금합금의 비커스 경도는 150~250 정도로 연장된 계속가공의치(crown & bridge)와 국소의치(partial denture) 제작에 사용된다. 치과주조용 금합금중 I, II형은 경화되지 않는 반면, 치과주조용 금합금 III, IV형은 열처리에 의해 높은 경도를 얻을 수가 있다(Craig, 1985).

시효경화성 금합금인 치과주조용 금합금 III, IV형에 대한 많은 연구가 있었다. Kim 등(2003)과 Seol 등(2006)은 금합금이 석출에 의해 경화하고, Prasad 등(1976)은 치과주조용 금합금이 석출현상과 규칙화에 의해 경화한다고 보고하였고, Yasuda 등(1980)은 시판 치과주조용 금합금이 면심정방구조(face-centered tetragonal structure, f.c.t.)의 AuCu I형 규칙상의 규칙화와 석출에 의해 경화한다고 하였으며, Hisatsune 등(1990)과 Tani 등(1991)은 치과주조용 금합금이 준안정상 AuCu I'형 규칙상의 형성에 의해 합금이 경화한다고 설명하였다. Udoh 등(1992)은 치과주조용 금합금이 스피노달분해에 의해 경화한다고 발표하였고, Kim 등(1997)은 시판치과주조용 금합금이 준안정상 AuCu I'형과 평형

상 AuCu I형 규칙상으로 된 미세한 석출과 스피노달 분해에 의해 경화한다고 하였으며, Kim 등(1999b)은 시판치과주조용 금합금이 면심입방구조(face-centered cubic structure, f.c.c.)의 Ag-rich α_1 상과 면심정방구조(f.c.t.)의 AuCu I형 규칙상으로 된 석출에 의해 경화한다고 설명하였다. 이와 같이 Au-Ag-Cu 3원계 금합금의 경화기구는 석출, 규칙화, 스피노달분해이었고, 경화기구의 한가지 또는 두가지 이상의 복합적 형태로 경화하며 경화는 동의 첨가가 중요한 역할을 하였다.

용점이 높고 내식성이 우수한 백금족 원소가 첨가된 합금은 일반적으로 치과도재용 금합금으로 시판되어 왔다. 치과도재용 합금은 도재소성 시 산화구리의 발생으로 심미성이 저하되므로 일반적으로 동이 첨가되지 않는다. 백금족 원소가 첨가된 치과도재용 금합금에 대한 연구 중에서 Smith 등(1970)은 치과도재용 금합금이 도재소성 중에 면심입방구조(f.c.c.)를 갖는 FePt₃ 규칙상에 의해 경화한다고 하였고, Fuys 등(1997)은 FePt₃ 규칙상이나 gold-platinum형 규칙상에 의해 경화한다고 조사하였으며, Hisatsune 등(1987)은 (Pt_{0.67}Pd_{0.33})₃Sn 규칙상이나 Pt₂PdSn 규칙상과 석출에 의해 합금이 경화한다고 하였다. Hisatsune 등(1992)과 Hisatsune 등(1997)은 Pt₃Sn 규칙상과 석출에 의해 경화한다고 하였고, German(1980)이 면심정방구조의 FePt 규칙상에 의해 합금이 경화한다고 하였으며, Kim 등(2000)은 치과도재용 금합금 외에 다목적으로 사용되는 합금에서도 PtZn 규칙상에 의해 경화하였다고 발표하였다. 치과도재용 금합금의 경화기구는 면심입방구조, 면심

정방구조의 규칙화와 석출이었고, 합금의 정도, 주조성과 산화성등을 고려한 철(Fe), 주석(Sn), 아연(Zn) 등의 첨가와 백금족의 첨가가 경화에 중요한 역할을 하였다.

일반적인 금-은-동 3원계 합금에서 은과 동이 제외되고 순금에 다른 성분이 첨가된 치과주조용 금합금에 대한 경화기구는 완전히 밝혀져 있지 않다. 치과주조용 합금의 시효경화기구는 성분의 종류, 성분의 비율 그리고 시효온도에 따라 많이 다르다. 금과 백금족 원소 함유량이 I형 금합금에 가까운 84.5wt% Au(71.1at%)-10.1wt% Pt(9.3at%)-4.5wt% Zn(12.4at%)-0.4wt% Ru(0.7at%) 합금이 시효경화성 금합금으로 시판되고 있다. 본 연구는 시판치과주조용 고금합금의 열처리에 따른 경화거동을 밝히기 위하여 경도시험, X선 회절 연구, 금속현미경 및 주사전자현미경 관찰, 전자탐침 미소분석 등을 통하여 조사하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험합금

본 연구에 사용된 실험합금은 시판 치과주조용 금합금으로 독일 Heraeus Kulzer Dental GmbH & Co. KG의 Bio Maingold TK이다. 금과 백금족 원소가 중량으로 75% 이상 함유되어야 한다는 미국치과의사협회규격 제5호(ADA, 1972)를 만족시킨다. 통상적인 치과주조용 금합금은 Au-Ag-Cu 3원계를 기초로 하나, 본 실험합금의 특징은 은과 동이 함유되어 있지 않고, 금(84.5wt%)에 아연(4.5wt%)과 백

금(10.1wt%), 그 외 루테튬(0.4wt%)과 탄탈륨(0.5wt%)이 함유된 Au-Pt계 합금이다.

2. 열처리

실험에 사용된 모든 합금의 열처리 방법은 아르곤 분위기 하의 수직 전기로에서 800°C의 온도로 30분간 용체화처리를 시행한 후, 빙염수 중에 자유낙하시켜 급냉하여 용체화처리를 시행하였다. 용체화처리는 시편의 산화 방지를 위하여 아르곤 분위기에서 시행하였다. 그리고 나서 온도가 설정된 염욕로에서 소정의 시간 동안 등온시효처리를 하고 빙염수 중에서 급냉하였다.

3. 경도 시험

경도 시험을 위한 $4 \times 8 \times 0.9 \text{mm}^3$ 판상의 시편을 용체화처리하고 나서, 300~400°C의 온도에서 등온시효처리하여, 열처리에 따른 경도의 변화를 조사하였다. 미소경도계(Microhardness testing machine, MVK-H1, Akashi Co., Japan)를 사용하여 하중 300gf, 부하시간 10초의 조건으로 Vickers 경도를 측정하였다. 5개의 압흔을 측정하여, 그 평균치를 경도치로 하였다.

4. X선회절 실험

실험합금을 diamond disk로 갈고 330-mesh의 체로 걸러 입자직경 $45 \mu\text{m}$ 이하의, X선회절 실험을 위한 분말 시료를 만들었다. 분말 시료를 석영관 안에 진공봉입하고, 진공봉

입된 분말 시료를 열처리하고 나서 빙염수 중에서 급냉하였다. 열처리에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위해, 열처리된 분말 시료에 대하여 X선회절 장치(X-ray diffractometer, D/Max-2400, Rigaku Co., Japan)를 사용하여 X선회절 실험을 시행하였다. Ni 필터를 통과한 Cu K α 선을 사용하여 관전압 40kV, 관전류 50mA, 주사속도 $1^\circ 2\theta/\text{min}$ 의 조건으로 측정하였다.

5. 금속현미경 및 주사전자현미경 관찰

금속현미경 및 주사전자현미경 관찰을 위한 판상의 시편을 열처리한 후, 시편의 표면을 경조직 연마기(Grinding & Polishing machine, DAP-V, Struers, Denmark)에서 연마지 #400~#4,000으로 순차 연마하고 나서, 다이아몬드 연마제($3 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$), 알루미나 연마제($0.04 \mu\text{m}$)를 사용하여 미세 연마하였다. 연마된 시편의 표면을 세척, 건조 후 10% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (ammonium persulfate)+10% KCN(potassium cyanide)으로 된 신선한 부식액으로 부식시켰다. 열처리에 따른 조직의 변화를 조사하기 위해, 열처리된 판상의 시편에 대하여 금속현미경(Optical micrographs, Nikon, Japan)과 주사전자현미경(Scanning electron microscope, S-4200, Hitachi, Japan)을 사용하여 가속전압 20kV로 관찰하였다.

6. 전자탐침 미소분석

전자탐침 미소분석을 위한 판상의 시편은 주

사전자현미경 관찰용 시편을 사용하였다. 성분을 분석하기 위해 전자탐침 미소분석기 (Electron probe micro-analyzer, EPMA-1400, Shimadzu, Japan)를 사용하여 가속전압 15kV로 mapping 분석을 실시하여 조직의 성분을 분석하였다.

III. 실험 결과

1. 경도 시험

800°C에서 30분간 용체화처리한 판상의 경도 시편을 300~400°C에서 등온시효처리하였을 때의 등온시효경화곡선을 그림 1에 보여주고 있다. 본 합금은 300~400°C의 온도구간에서 열처리하면 등온시효경화곡선의 형태가 비슷한 시효경화거동을 나타내었다. 용체화처리한 시편은 경도 Hv=119.8이었다. 용체화처리하고 나서 각 온도에서 등온시효처리하면 300°C에서 최고 경도는 1,000분에 Hv=197.5이었고, 350°C에서 최고 경도는 100분에 Hv=195.1이었으며, 400°C에서 최고 경도는 5분에 Hv=193.0이었다. 300~400°C에서 최고 경도 이후 50,000분간 등온시효처리하면 각각 Hv=165.1, Hv=130.8, Hv=88.8을 나타내었다. 각 온도에서, 최고 경도치는 비슷하였고 합금의 경화속도는 시효처리온도가 높을수록 빨랐다. 50,000분간 등온시효처리한 합금은 시효온도가 높을수록 낮았다. 각 온도의 최고 경도치는 금관 및 관교의치(crown & bridge) 용으로 사용하기에 적당하였다.

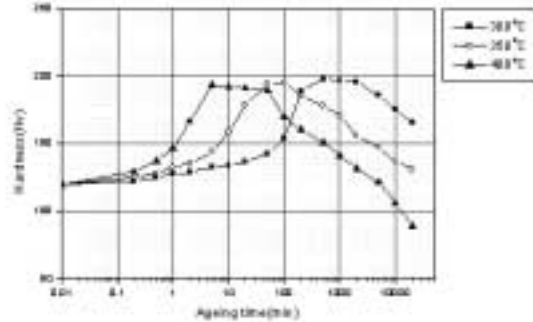


Fig 1. Isothermal age-hardening curve at 300~400°C.

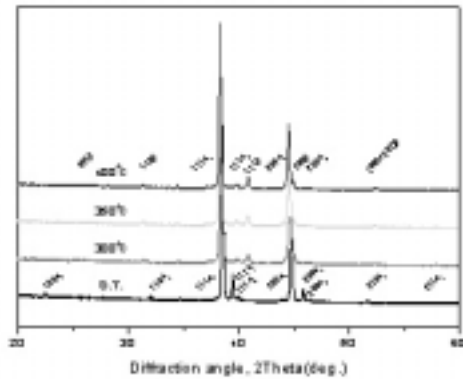


Fig 2. X-ray diffraction patterns of the specimens solution-treated at 800°C for 30min and aged at 300~400°C for 50,000min.

2. X선회절 도형

800°C에서 30분간 용체화처리한 분말 시료와, 용체화처리를 하고나서 300~400°C에서 각각 50,000분간 시효처리한 분말 시료의 X선회절 도형을 그림 2에 나타내었다. 용체화처리한 분말 시료의 X선회절 도형을 분석한 결과 면심입방격자구조를 갖는 α_1 상은 격자정수 $a_{200}=4.044 \text{ \AA}$, 면심입방격자의 규칙상, 즉 $\text{AuCu}_3(\text{L}_{12})$ 형 구조의 α_2 상은 격자정수

$a_{200}=3.954 \text{ \AA}$ 과 면심입방격자구조의 α_3 상은 격자정수 $a_{200}=3.906 \text{ \AA}$ 으로 3상 공존이었다. 용체화처리를 하고나서 300~400°C의 온도구간에서 등온시효처리한 분말 시료의 X선회절 도형 중 400°C에서 50,000분간 시효처리한 분말 시료의 X선회절 도형을 분석한 결과 α_1 상은 격자정수 $a_{200}=4.066$, α_3 상은 격자정수 $a_{200}=3.922 \text{ \AA}$ 과 면심정방격자의 규칙상, 즉 AuCu I (L1₀)형 구조인 β 상은 격자정수 $a_{110}=4.030 \text{ \AA}$, $c_{001}=3.480 \text{ \AA}$ c_{001}/a_{110} 축비=0.863의 3상 공존으로 변화하였다. 이러한 결과로부터 본 실험합금의 각 온도에서 안정상은 3상 공존인 것을 알 수 있었다.

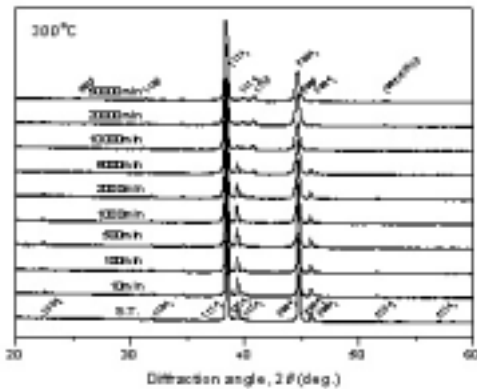


Fig 3. Changes in the X-ray diffraction pattern during isothermal ageing at 300°C.

등온시효경화곡선 Fig 1에서 볼 수 있는 바와 같이 열처리에 따른 시효경화거동은 비슷한 형태를 나타내었다. 최종적으로 동일한 안정상이 등온시효처리에 의해 어떻게 안정상으로 변화하는가를 조사하기 위하여, 각 온도에서 소정의 시간동안 등온시효처리한 분말 시료의 X선 회절 도형을 그림 3~5에 나타내었다.

300°C에서 등온시효처리한 분말 시료의 상

변태 과정은 그림 3에 나타내었다. 등온시효경화곡선 Fig 1에서 최대경도를 나타내는 시효시간 1,000분에 별다른 변화없이 α 상의 111 회절선이 $2\theta=38.54$ 위치에서 $2\theta=38.51$ 위치로 이동하였다. 최대경도를 유지하는 2,000분에 $2\theta=40.78$ 위치에서 새로운 β 상의 111 회절선이 출현하였고, 5,000분에 $2\theta=31.43$ 위치에서 β 상의 110 회절선이 출현하였다. 시효시간 20,000분에 $2\theta=52.38$ 위치에서 002 기본격자 회절선과 201 규칙격자 회절선이 중첩되어 나타났다. 반면 α 상의 회절선은 강도에서 점차 감소한 이후 시효시간 20,000분에 소멸하였다. 시효시간을 더해감에 따라 새로이 생성된 β 상 회절선의 강도는 점차 증가하였다.

400°C에서 등온시효처리한 분말 시료의 상 변태 과정을 그림 4에 나타내었다. 등온시효경화곡선 Fig 1에서 최대경도를 나타내는 시효시간 5분에 α 상의 111 회절선이 $2\theta=38.54$ 위치에서 $2\theta=38.47$ 위치로 이동하였다. 최대 경도를 유지하는 시효시간 50분에 $2\theta=40.81$ 위치에서 새로운 β 상의 111 회절선, $2\theta=31.37$ 위치에서 β 상의 110 회절선이 출현하였다. 시효시간 500분에 $2\theta=52.21$ 과 52.39 위치에서 002 기본격자 회절선과 201 규칙격자 회절선이 중첩되어 나타났다. 시효시간을 더해감에 따라 새로이 생성된 β 상 회절선의 강도는 점차 증가하였고, 반면 α 상의 회절선은 강도에서 점차 감소한 이후 시효시간 5,000분에 소멸하였다.

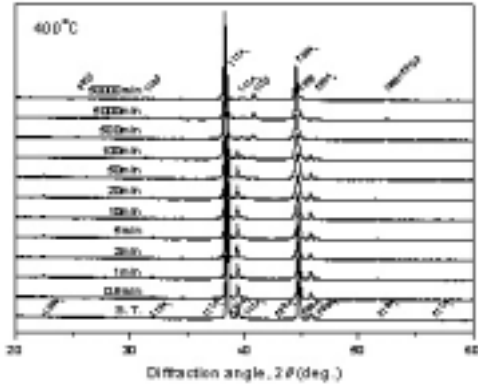


Fig 4. Changes in the X-ray diffraction pattern during isothermal ageing at 400°C.

3. 금속현미경 및 주사전자현미경 관찰

금속현미경에서 200X로 관찰한 조직 사진을 그림 5에 나타내었다. 그림 6(A)은 용체화 처리한 시편의 사진이고, 그림 5(B, C, D)는 300°C에서 1,000분(B), 5,000분(C), 50,000분(D) 시효처리한 시편의 사진이며, 그림 5(E, F)는 350°C에서 100분(E), 50,000분(F) 시효처리한 시편의 사진이다. 그리고 그림 5(G, H, I)는 400°C에서 5분(G), 50분(H) 그리고 50,000분(I) 시효처리한 시편의 사진이다. 용체화처리한 시편의 조직사진과 각 온도에서 등온시효처리한 시편의 조직사진은 금속현미경 관찰에서 기지에 입자들이 불규칙하게 존재하는 비슷한 형태를 나타내었다. 세밀한 조직의 변화는 금속현미경관찰에서 확인할 수 없었다.

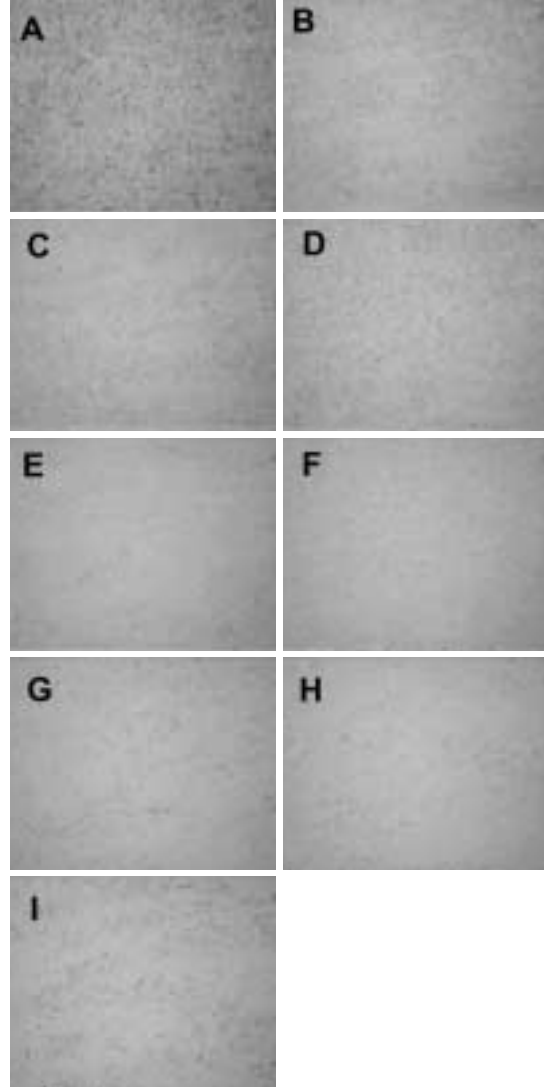


Fig 5. Optical micrographs($\times 200$) of the specimens solution-treated(A), aged at 300°C for 1,000min(B), 5,000min(C), 50,000min(D), 350°C for 100min(E), 50,000min(F), 400°C for 5min(G), 50min(H) and 50,000min(I).

200X의 금속현미경사진에서보다 명확한 조직의 형태를 관찰하기 위하여 주사전자현미경에서 6,000X로 관찰하였다. 용체화처리하고 나서 300~400℃에서 소정의 시간동안 등온시효처리한 시편의 조직 변화를 나타내고 있는 주사전자현미경 사진을 그림 6에 보여주고 있다. 그림 6(A)은 용체화처리한 시편의 사진이고, 그림 6(B, C, D)은 300℃에서 1,000분(B), 5,000분(C), 50,000분(D) 시효처리한 시편의 사진이며, 그림 6(E, F)은 350℃에서 100분(E), 50,000분(F) 시효처리한 시편의 사진이다. 그리고 그림 6(G, H, I)은 400℃에서 5분(G), 50분(H), 50,000분(I) 시효처리한 시편의 사진이다. 금속현미경 관찰에서와 같이 용체화처리한 시편과 각 온도에서 시효처리한 시편의 주사전자현미경 사진은 기지에 입자들을 보여주는 비슷한 형태이었다. 용체화처리한 시편 Fig 6-A은 기지와 함께 입자가 존재하였고 각각 최고치를 나타내는 조직사진 Fig 6-B, E, G에서는 기지에 미세한 석출이 관찰되었다. 300℃와 400℃에서 최고경도를 유지하는 시편 Fig 6-C, H은 기지는 최대경도를 나타내는 사진과 유사하고 입자의 크기가 변화하였다. 각 온도에서 각각 50,000분간 등온시효처리한 시편 Fig 6-D, F, I의 조직사진에서는 기지의 석출물의 조대화가 관찰되었다.

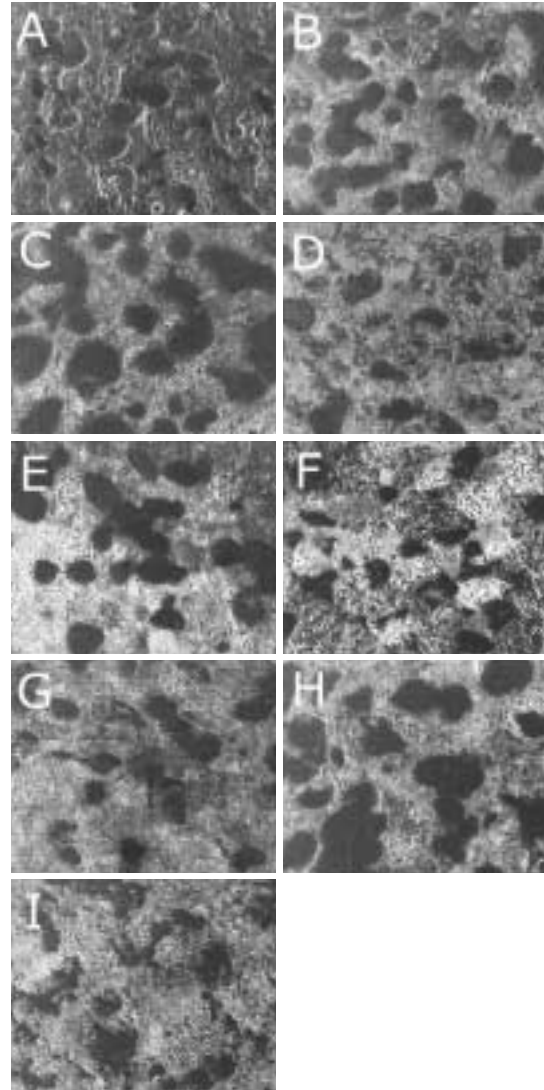


Fig 6. Scanning electron microscopic photographs of the specimens solution-treated (A), aged at 300℃ for 1,000min(B), 5,000min(C), 50,000min(D), 350℃ for 100min(E), 50,000min(F), 400℃ for 5min(G), 50min(H) and 50,000min(I).

4. 전자탐침 미소분석

전자탐침 미소분석 사진을 그림 7에 나타내었다. 용체화처리된 시편과 300℃에서 50,000분간 시효처리된 시편의 조직 성분을 조사하기 위하여 전자탐침 미소분석기로 금, 아연, 백금성분의 분포를 Mapping 분석하였다. 그림 7(A-C)은 용체화처리한 시편의 분석 사진이고, 그림 7(D-F)은 300℃에서 50,000분간 등온시효처리한 시편의 조직사진이다. 각 시편의 기지는 전자탐침 미소분석 mapping 사진 Fig 7-A, 7-D에서 Au-rich이었다. 용체화처리된 시편 Fig 6-A과 300℃에서 50,000분간 등온시효처리된 시편 Fig 6-D의 검은 입자는 전자탐침 미소분석 mapping 사

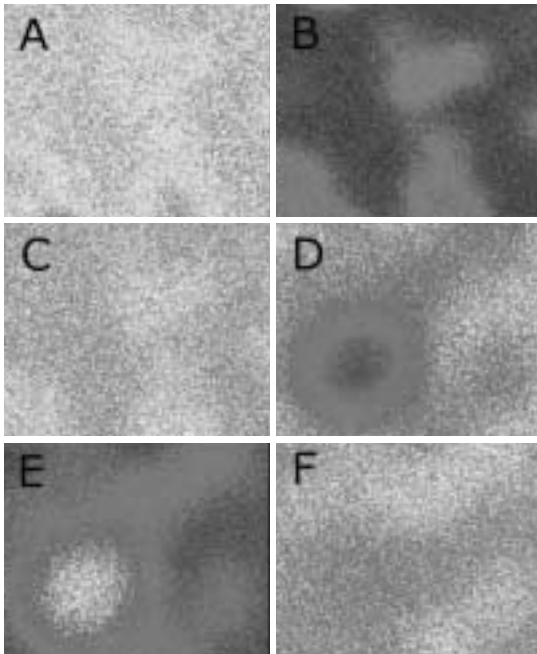


Fig 7. Variations of element concentration of the solution-treated specimen(A, B, C) and the specimen aged at 300℃ for 50,000min(D, E, F) by EPMA mapping analysis.

진 Fig 7-B, 7-C, 7-E, 7-F에서 대부분의 입자는 Pt, Zn-rich이고, 일부분의 입자는 Pt-rich인 것을 보여주고 있다.

IV. 고 찰

열처리(heat treatment)는 합금의 성질을 개선하기 위해 고온으로 가열하거나 냉각속도를 조절하는 것이다. 금속재료의 화학적 성분에 따라 그 성질이 다르고, 같은 화학적 성분을 갖는 재료일지라도 이것에 대한 기계적 처리 및 열처리에 따라 물리적 성질이 많이 변한다. 변태온도 이상의 온도로 가열해서, 그 온도에서 평형한 고용체(solid solution)로 만드는 열처리를 용체화처리(solution treatment)라고 한다. 시효처리는 용체화처리된 불규칙 고용체를 변태온도 이하에서 재가열하는 방법, 용체화온도로부터 시효온도로 직접 담금질하는 직접시효방법과 용체화온도로부터 실온부근까지 서냉하여 변태온도를 통과시키는 방법 등이 있다. 이러한 열처리는 합금의 기계적 성질 개선을 목적으로 행해지며, 이 현상을 시효경화(age hardening)라고 한다. 시효경화는 비평형상태에서 평형상태로의 구조변화에 기인한다.

치과용 금합금을 변태점 이상의 온도인 650~850℃에서 가열하거나, 혹은 붉게 달구어서 적당한 시간 유지한 후, 물 속에서 급냉하여 용체화처리시키면, 합금이 연하고 연성이 높으며 강도가 낮아지는데, 이것을 연화열처리(softening heat treatment)라고 한다. 급냉을 하면 상변태가 저지되어 규칙화가 생

기지 않는다. 연화된 합금을 시효처리하면 규칙화된 초격자가 형성되어 강도와 경도가 증가하고 연성이 감소하는데 이것을 경화열처리 (hardening heat treatment)라고 한다.

그림 1의 등온시효경화곡선에서 실험합금을 800°C에서 30분 용체화처리하고 나서 300~400°C의 온도구간에서 등온시효처리하면, 경도가 시효초기에 점차 상승하여 최고 정도치에 도달한 후 시효시간을 연장함에 따라 점진적으로 경도가 하강하였다. 등온시효경화곡선은 각 온도에서 시효시간에 따라 열처리 속도가 달랐으나 등온시효경화곡선의 형태는 비슷하였다. 용체화처리한 시편은 경도 Hv=119.8로 인레이 제작에 적당하였고, 각 온도에서 경화열처리한 시편은 경도 Hv=193.0~197.5으로 관교의치 제작에 적당하였다. 그림 2의 X선회절 도형 분석결과에 의하면 용체화처리한 시편은 면심입방구조의 α_1 상, 면심입방구조의 규칙상인 α_2 상과 면심입방구조의 α_3 상이었고, 각 온도에서 시효처리된 안정상은 α_1 상, α_3 상과 면심정방구조의 규칙상인 β 상이었다.

Cullity(1978)에 따르면 본 실험합금 조성의 Au 원소 결정구조는 면심입방격자의 격자정수 $a=4.0786 \text{ \AA}$ 이고, Pt 원소 결정구조는 면심입방격자의 격자정수 $a=3.9240 \text{ \AA}$ 이며, Zn 원소 결정구조는 조밀육방격자(hexagonal close packed, h.c.p.)의 격자정수 $a=2.6650 \text{ \AA}$, $c=4.9470 \text{ \AA}$ 이었다. 그러므로 용체화처리한 분말 시료와 시효처리한 분말 시료의 α_1 상은 Au-rich 상이고, α_3 상은 Pt-rich 상인 것으로 생각된다. 본 실험합금의 Au-Zn-Pt계에서 $\text{AuCu}_3(\text{L1}_2)$ 형 구조의 α_2 상과 $\text{AuCu I}(\text{L1}_0)$ 형 구조의 β 상으로 생성될 수 있는 상은,

$\text{AuCu}_3(\text{L1}_2)$ 형 구조는 Pt_3Zn 상이고, $\text{AuCu I}(\text{L1}_0)$ 형 구조는 PtZn 상이다(長崎誠三, 1992; Okamoto, 1985; Villars, 1985). 따라서 α_2 상은 Pt_3Zn 상이고 β 상은 PtZn 상으로 생각된다. 참고문헌에 따르면 Pt_3Zn 상의 격자정수는 $a=3.88 \text{ \AA}$ 이고, PtZn 상의 격자정수는 $a=4.02\sim 4.04 \text{ \AA}$, $c=3.46\sim 3.47 \text{ \AA}$ 으로 본 실험결과와 유사하였다(Carl 1969; Nowotny 1952). 그러므로 본 실험합금을 용체화처리하여 300~400°C에서 등온시효처리하면 면심입방구조를 갖는 Au-rich α_2 상, 면심입방구조의 규칙상인 Pt_3Zn 상과 면심입방구조를 갖는 Pt-rich α_3 상이 α_2 상, α_3 상 그리고 면심정방구조의 규칙상인 PtZn 상으로 변태한 것으로 생각된다.

입방구조는 3차원공간에서 원자가 주기적으로 같은 모양으로 배열하고 있는 고체인 결정에서 각 점이 같은 환경을 가지며 공간적으로 배열된 단위포(unit cell)로 나타낼 때, 단위포의 한점을 원점으로 하여 그 3개의 벡터를 a , b , c 로 나타낸다. 이때 축의 길이가 $a=b=c$, 그들 사이의 각이 $\alpha=\beta=\gamma$ 인 단위포를 입방구조라고 하고, 정방구조는 $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma$ 인 단위포를 정방구조라고 한다. 면심입방구조인 α_2 상과 α_3 상은 시효처리에 의해 상의 변화가 없었으나, 면심입방구조의 Pt_3Zn 상의 $\text{AuCu}_3(\text{L1}_2)$ 형 규칙상인 α_2 상에서 면심정방구조의 PtZn 상의 $\text{AuCu I}(\text{L1}_0)$ 형 규칙상인 β 상으로 변태하였다. 규칙격자 변태는 고온에서 각 성분원자가 격자점에 불규칙한 상태의 고용체로 되어 있지만, 이것을 변태온도이하로 냉각하면, 이 종 성분금속의 원자농도가 간단한 정수비로 표시되는 원자쌍을 형성해서 규칙적인 배열로

되는 것을 규칙격자 변태라고 한다. Pt₃Zn 상의 AuCu₃(L1₂)형 규칙상은 백금과 아연의 원자비가 3:1이고, 결정구조는 면심입방구조(f.c.c.)이다. PtZn 상의 AuCu I(L1₀)형 규칙상은 백금과 아연의 원자비가 1:1이고, 결정구조는 면심정방구조(f.c.t.)이다.

그림 3, 4의 X선회절 도형에서 별다른 변화 없이 α상의 111 회절선의 shift가 관찰되었다. 최고경도를 나타낼 때, 각 온도에서 관찰된 각도 변화는 2θ=38.54 위치에서 2θ=38.51~38.47 위치로 온도가 높을수록 더욱 저각도측으로 이동하였다. 등온시효경화곡선에서 최고경도를 유지할 때, β상 회절선이 생성되었다. 350℃의 X선회절 도형에서 각 회절선의 각도 변화를 그림 8에 나타내었다. 등온시효경화곡선 Fig 1에서 최고 경도를 유지하는 시효시간 200분에 α상 111 회절선이 저각도측으로 shift함과 동시에, 2θ=40.79와 2θ=31.47 위치에 면심정방구조의 새로운 회절선인 β상 111 회절선과 110 회절선이 출현하였다. 이 새로운 회절선은 시효처리시간을 더해감에 따라 회절선의 강도가 점차 증가하였으나, α상의 회절선 강도는 점차 감소하였다. 350℃의 X선회절 도형에서 2θ에 의해 최대강도의 중간강도가 자동적으로 측정된 각 상의 111 회절선 반가폭(full width half maximum)의 변화를 그림 9에 보여주고 있다. α상 111 회절선은 시효초기에만 존재하고, β상 111 회절선은 시효후기에만 존재한다. 또한 두 회절선의 반가폭은 변화가 크지 않은 반면, α상 111 회절선으로 된 반가폭은 큰 변화를 나타내었다. α상 111 회절선으로 된 반가폭은 등온시효경화곡선 Fig 1과 유사하였다. Harker(1944)는 원래의 입방정

구조에서 정방정구조로 변화하는 규칙화 반응에 의하여 국소적 정합변형이 생겨 합금의 경도가 증가한다고 하였다. 따라서 본 실험합금의 경화는 기지의 α상에서 β상의 생성에 의한 규칙화 변태에 기인한 것으로 보인다.

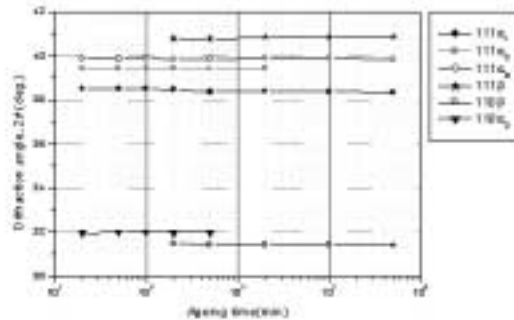


Fig 8. Variations of the 111 diffraction angles of the α₁, α₂, α₃ and β phases and the 110 diffraction angles of the α₂ and β phases with the ageing at 350°C.

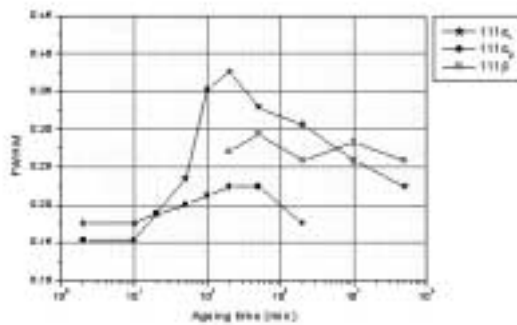


Fig 9. Variations of the full width half maximum (FWHM) obtained from the 111 diffraction peaks of the α₁, α₂ and β phases with the ageing at 350°C.

그림 5의 금속현미경 관찰과 그림 6의 주사전자현미경 관찰에서 용체화처리한 시편과 시효처리한 시편의 조직사진은 기지에 입자가 존재하였다. 열처리에 따른 조직의 변화를 보면, 350℃에서 최고 경도를 나타내는 100분간

시효처리된 시편의 주사전자현미경 사진 Fig 6-E에서 기지에 입자가 존재하였다. X선회절 분석 Fig 2와 전자탐침 미소분석 mapping 사진 Fig 7-A~7-F을 참조하면, 기지에서 Au-rich α 상과 Pt₃Zn 상으로 이루어진 미세한 nodule 조직이 관찰되었다.

그림 6-B, E, G는 등온시효경화곡선 Fig 1의 300°C, 350°C, 400°C에서 각각 최고 경도치를 나타낼 때의 주사전자현미경 사진이다. 조직사진은 기지에서 미세한 nodule 조직이 생성되며 검은 입자들이 존재하는 것을 보여주고 있다. 기지의 nodule 조직은 주사전자현미경 사진 Fig 6과 전자탐침 미소분석 mapping 사진 Fig 7에서와 같이, Pt-rich α 상을 제외한 Au-rich α 상과 Pt₃Zn α 상으로 이루어진 것으로 관찰되었다. 그림 6-C, H는 등온시효경화곡선 Fig 1에서 최고 경도치를 유지할 때의 주사전자현미경 사진이다. 조직사진은 최고 경도치를 나타내는 그림 6-B, 6-E, 6-G의 조직사진과 비교하여 별다른 변화는 없었으나, 검은 입자의 크기가 변화하였다. 검은 입자는 두 온도의 X선회절 도형 Fig 3, 4으로부터, Pt₃Zn α 상과 PtZn β 상이 공존하는 것을 알 수 있다. 그러므로 경화는 α 상이 β 상으로 변태하면서 α 상과 이루어진 미세한 nodule 과 관련이 있는 것으로 보인다.

본 실험합금의 경도는 시효시간을 연장함에 따라 최고치를 보인 후에 경도가 감소하기 시작하는 과시효 연화가 나타났다(Fig 1). X선회절 도형 Fig 3, 4에서 살펴보면 Au-rich α 상의 회절선이 저각도측으로 점차 shift하고, Pt₃Zn 상인 α 상의 회절선의 강도는 점차 감소 후 소멸되었으며, PtZn 상인 β 상의 회절선은

생성 이후 강도에서 점차 증가하였다. 그림 8에서 PtZn β 상의 110 회절선과 111 회절선은 회절각에서 약간의 변화를 보여주고 있다. PtZn 상인 β 상의 110 회절선은 저각도측으로 약간 이동하고, 111 회절선은 고각도측으로 명백히 이동하고 있다. 이러한 변화는 점차 a 축 길이는 길어지고 c 축의 길이는 짧아지는 것을 나타낸다. 이러한 격자정수의 변화는 면심정방구조인 생성상의 축비(c/a)가 점차 감소하는 것을 의미한다. 등온시효에 따른 조직의 변화를 보면, 300~400°C에서 50,000분간 시효처리된 시편의 주사전자현미경 사진 Fig 6-D~6-I에서 기지에 검은 입자가 존재하였다. X선회절 분석 Fig 3, 4과 전자탐침 미소분석 mapping 사진 Fig 7-D~F을 참조하면, 기지에서 Au-rich α 상과 PtZn 규칙상으로 이루어진 nodule 조직이 조대화된 것이 관찰되었다. 이 석출물의 조대화는 등온시효경화곡선 Fig 1에서 경도의 감소와 관련되었다. nodule의 조대화는 인접한 층상구조가 결정 입계에서 surface의 감소에 기인한다. 결론적으로 과시효에 의한 연화는 Pt₃Zn α 상에서 PtZn β 상으로의 변태에 의한 nodule의 조대화에 기인한 것으로 생각할 수 있다. Yasuda 등(1983)은 시판 치과주조용 금합금에서 시효시간을 연장함에 따른 층상조직은 시효경화에 기여하지 않는다고 보고하였고, Udoh 등(1984)은 시판 치과용 금합금에서 과시효에 의한 경도의 감소는 결정 입계에 형성되는 규칙상의 층상조직사이에서 정합상태가 상실되어 생긴다고 하였으며, Kim 등(1999a)도 시판 치과주조용 금합금에서 과시효에 의한 경도의 감소는 결정 입계에 규칙상으로 된 층상조직

의 석출과 층상조직의 조대화에 기인한다고 하였다.

그림 6-D, 6-F, 6-I는 각 온도에서 50,000 분간 등온시효처리된 시편의 주사전자현미경 사진이다. 조직사진에서 기지의 nodule이 조대화되고 검은 입자들도 존재하는 것을 보여주고 있다. 300°C에서 50,000분간 등온시효처리된 시편의 전자탐침 미소분석 mapping 사진 Fig 7-D~7-F에서 볼 수 있는 바와 같이, Pt-rich α_3 상을 제외한 Au-rich α_1 상과 PtZn β 상으로 이루어진 nodule 조직의 조대화가 관찰되었다. 따라서 본 합금의 과시효 연화는 기지에서 α_1 상과 β 상으로 이루어진 nodule 조직의 조대화에 기인한 것으로 보인다.

V. 결 론

본 연구는 시판치과주조용 고금합금의 열처리에 따른 경화거동을 밝히기 위하여 경도시험, X선회절 연구, 금속현미경 및 주사전자현미경 관찰, 전자탐침 미소분석 등을 통하여 조사하였다.

1. 800°C에서 용체화처리된 합금은 300~400°C에서 등온시효처리에 의해 경도가 시효초기에 점차 상승하여 최고경도에 도달한 후 점점 감소하였다. 각 온도의 최고 경도치는 비슷한 수치를 나타내었고, 관교의치 보철물 제작용 정도로 적당하였다.

2. 본 합금의 경화과정은 Au-rich α_1 상(f.c.c.)+Pt₃Zn α_2 상(f.c.c.)+Pt-rich α_3 상(f.c.c.) → Au-rich α_1 상(f.c.c.)+Pt₃Zn α_2 상(f.c.c.)+Pt-rich α_3 상(f.c.c.)+PtZn β 상(f.c.t.)

→ Au-rich α_1 상(f.c.c.)+Pt-rich α_3 상(f.c.c.)+PtZn β 상(f.c.t.)으로 상변태하였다.

3. 경화는 Pt₃Zn 상에서 PtZn 상으로의 규칙화에 기인하였다. 과시효에 의한 연화는 Au-rich 상과 PtZn 상으로 이루어진 석출물의 조대화로 연화하였다.

〈참고문헌〉

長崎 誠三, 實用 二元合金狀態圖集, 株式會社 アグ, 東京, 日本, p.90, 1992.

ADA, Guide to dental materials and devices, 6th ed. American Dental Association, Chicago, 183, 1972.

Carl W, Schubert K. Struktur von Pt₇Zn₁₂. J Less-Common Met 19, 279-283, 1969.

Craig RG. Restorative Dental materials. 7th ed., The C.V Mosby Co., St Louis, 361, 1985.

Cullity BD. Elements of X-ray diffraction, 2nd ed. Addison-Wesley publishing co., Inc., Massachusetts, 506-507, 1978.

Fuys RA, Fairhurst CW, O'Brien WJ. Precipitation hardening in gold-platinum alloys containing small quantities of iron. J Biomed Mater Res 7, 471-480, 1973.

German RM. Hardening reactions in a high-gold content ceramo-metal alloy. J Dent Res 59, 1960-1965,

- 1980.
- Harker D. The crystal structure of Ni₄Mo. J Chem Physics 12, 315–317, 1944.
- Hisatsune K, Udoh K, Nakagawa M, Yasuda K. Three distinguishable phase changes during slow-cooling in commercial dental alloys for porcelain bonding, 1987.
- Hisatsune K, Nakagawa M, Udoh K, Sosrosoedirdjo BI, Hasaka M. Age-hardening reactions and microstructures of a dental gold alloy with palladium and platinum. J Mater Sci Mater Med 1, 49–54, 1990.
- Hisatsune K, Tanaka Y, Tani T, Udoh K, Yasuda K. Phase transformation behaviour of a low carat gold alloy for porcelain bonding during continuous heating. J Mater Sci Mater Med 3, 54–58, 1992.
- Hisatsune K, Tanaka Y, Udoh K, Yasuda K. Ageing reactions in a high carat gold alloy for dental porcelain bonding. J Mater Sci Mater Med 8, 277–282, 1997.
- Kim HI, Ahn HK, Lee HK, Hisatsune K, Seol HJ, Takuma Y. Isothermal age-hardening behaviour in a multi-purpose dental casting gold alloy. Dent Mater J 18, 314–323, 1999b.
- Kim HI, Jang MI, Kim MS. Age-hardening associated with grain boundary precipitation in a commercial dental gold alloy. J Oral Rehabil 26, 215–222, 1999a.
- Kim HI, Jang MI, Jeon BJ. Age-hardening associated with precipitation reaction and spinodal decomposition in a commercial dental low-carat Au–Ag–Cu–Pd alloy. J Mater sci Mater Med 8, 333–339, 1997.
- Kim HI, Park YH, Lee HK, Seol HJ, Shiraishi T, Hisatsune K. Precipitation Hardening in a Dental Low gold Alloy. Dental Materials J 22, 10–20, 2003.
- Kim HI, Seol HJ, Hisatsune K, Htain–Winn, Sakrana AA El S, Takuma Y, Kawasaki K. Phase transformation behaviour in a multi-purpose dental casting gold alloy during continuous heating. J Mater Sci Mater Med 11, 61–66, 2000.
- Nowotny H, Bauer E, Stempf A, Bittner H. Über die Systeme: Platin–Zink und Platin–Kadmium. Monatsh Chem 83, 221–236, 1952.
- Ohta M, Hisatsune K, Yamane M. Study on the age-hardenable silver alloy, III: On the ageing process of dental Ag–Pd–Cu–Au alloy. J Jpn Soc Dent Appar Mater 16, 87–92, 1975.
- Okamoto H, Massalski TB. The Au–Pt(gold–Platinum) System. Bulletin of Alloy Phase Diagrams 6(1), 46–56, 1985.

- Prasad A, Eng T, Mukherjee K. Electron Microscopic Studies of Hardening in Type III Dental Alloy. *Materials Science and Engineering* 24, 179–185, 1976.
- Seol HJ, Lee DH, Lee HK, Takada Y, Okuno O, Kwon YH, Kim HI. Age-hardening and related phase transformation in an experimental Ag–Cu–Pd–Au alloy. *J Alloys and Compounds* 407, 182–187, 2006.
- Smith DL, Burnett AP, Brooks MS, Anthony DH. Iron–platinum hardening in casting golds for use with porcelain. *J Dent Res* 49, 283–288, 1970.
- Tani T, Udoh K, Yasuda K, Van Tendeloo Gm Van Landuyt J. Age-hardening mechanism in a commercial dental gold alloy containing platinum and palladium. *J Dent Res* 70, 1350–1357, 1991.
- Udoh KI, Hisatsune K, Yasuda K, Ohta M. Isothermal age-hardening behaviour in commercial dental gold alloys containing palladium. *Dent Mater J* 3, 253–261, 1984.
- Udoh KI, Fujiyama H, Hisatsune K. Age-hardening associated with ordering and spinodal decomposition in a AgCu–40at% Au pseudobinary alloy. *Journal of materials science* 27, 504–510, 1992.
- Villars P, Calvert LD. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*, American Society for Metals, Metals Park, 416–417, 707–709, 1985.
- Yasuda K, Ohta M. Age-hardening characteristics of a commercial dental gold alloy. *J Less-Common Met* 70, 75–87, 1980.
- Yasuda K, Udoh K, Hisatsune K, Ohta M. Structural changes induced by ageing in commercial dental gold alloys containing palladium. *Dent Mater J* 2, 48–58, 1983.