

Au-Cu-Zn계 합금의 구강내 온도에서의 시효경화효과에 미치는 첨가원소의 영향

설효정, 조수연, 이광영, 정지인, 표애리, 권용훈, 김형일*

부산대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실

Effects of alloying elements on age-hardenability of Au-Cu-Zn alloys at intra-oral temperature

Hyo-Joung Seol, Su-Yoen Cho, Gwang-Young Lee, Ji-In Jeong, Ae-Ri Pyo, Yong Hoon Kwon, Hyung-Il Kim*

Department of Dental Materials, School of Dentistry, Pusan National University, Beomeo-Ri, Mulgeum-Eup, Yangsan-Si, Gyeongsangnam-Do, 626-814, South Korea

(Received: Feb. 28, 2013; Revised: Mar. 14, 2013; Accepted: Mar. 15, 2013)

ABSTRACT

In the present study, the age-hardenability at intra-oral temperature of various Au-Cu-Zn alloys containing Ga, Ti, Sn, Cr was evaluated by means of hardness test and X-ray diffraction (XRD) study after solution-treatment at various temperatures and then aging at intra-oral temperature. By the addition of Ti and Sn, the age-hardenability at intra-oral temperature of Au-Cu-Zn alloys decreased apparently. And by the addition of Ga and Cr, the apparent age-hardenability at intra-oral temperature of Au-Cu-Zn alloys was preserved. In Cr-added Au-Cu-Zn alloys, the reduction of Cu content rather than Zn content was much more effective for preserving the age-hardenability at intra-oral temperature. The apparent age-hardenability at intra-oral temperature of Ga- or Cr-added Au-Cu-Zn alloys attributed to the formation of the AuCu II ordered phase. In the Au-Cu-Zn alloys containing Cr, the increased Cr content did not prevent the formation of AuCu II ordered phase at intra-oral temperature, but possibly reduced the driving force for the formation of AuCu II ordered phase at intra-oral temperature. If Ga- or Cr-added Au-Cu-Zn alloy having apparent age-hardenability at intra-oral temperature is used as a dental alloy, it will become harder in the oral cavity without additional heat-treatment.

KEY WORDS : Age-hardenability, Intra-oral temperature, AuCu II, Au-Cu-Zn-Cr, Au-Cu-Zn-Ga

서 론

치과주조용 금합금 중 Type III 나 IV에 속하는 합금의 경우, 연화열처리 후 경화열처리 함에 의해 AuCu I형 및 II형 규칙격자형성을 통한 시효경화가 가능하다 (Yasuda 등, 1980; Tani 등, 1991; Lee 등, 2006; Seol 등, 2008).

그러나, 실제 임상에서는 주로 조작의 번거로움으로 인하여 합금을 주조한 후 따로 연화열처리와 경화열처리를 행하고 있지 않아 합금이 갖고 있는 시효경화효과가 충분히 발휘되지 못하고 있는 실정이다. 현재 일본에서 시판중인 sofard (Nihombashi-Tokuriki Co., Ltd., Tokyo, Japan)라는 명칭의 합금은 합금이 구강내 온도와 같이 낮은 온도에서도 시효경화효과를 나타내는 합금으로써, 합금의 주조 후 열처리과정 없이도 구강내에서 자연스럽게 경화가 일어나는 특징이 있다 (Ohta 등, 1994; Ouchida 등, 1995, 1999; Watanabe 등, 2001). 이러한 특징은 등

* 교신저자 : 김형일 626-814 경상남도 양산시 물금읍 범어리 부산대학교 치과대학 치과재료학교실

* 이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(과제번호 2011-0010995)

원자비에 가까운 Au-Cu 합금에 갈륨이 약 6 at.% 첨가 되면 원자 확산율이 증가되어 AuCu I 규칙상이 구강내 온도인 37도와 같은 낮은 온도에서 형성된 것에 기인하였다. 그러나, 이러한 갈륨이 첨가된 Au-Cu 합금에서는 Au/Cu의 비율이 등원자비에서 벗어날 경우 규칙화를 위한 구동력이 크게 감소하여 AuCu I형 규칙상의 생성으로 인한 경화효과가 크게 감소하였고, 첨가원소의 함량을 늘일 경우 다상의 생성가능성이 있는 이유로 인해 비교적 다량 함유되는 동의 함량비를 줄일 수 없는 단점이 있다 (Ouchida와 1995, 1999).

등원자비의 Au-Cu 합금에 아연이 첨가된 경우에도 구강내온도와 같은 낮은 온도에서 시효경화효과가 나타나는 것이 밝혀졌는데, 특히 구리의 함량을 줄이고 아연의 함량을 늘일수록 구강내 온도에서의 시효경화효과는 더욱 뚜렷해지는 것으로 나타났다 (Seol 등, 2002). 특히, soford 합금과 달리 아연이 함유된 Au-Cu-Zn 합금에서의 저온시효경화효과는 AuCu I 규칙상보다 고온에서 나타나는 AuCu II형 규칙상의 생성에 기인하였고 아연의 함량을 20 at.%까지 증가시켜도 다상이 형성되지 않았다 (Seol 등, 2002). 선행연구에서 등원자비의 Au-Cu 합금에 아연을 5 at.%까지 첨가하여 변색시험을 시행한 결과, 아연의 함량이 2 at.%까지 첨가된 경우 Au-Cu 합금의 변색저항성이 크게 증가하였고, 아연함량을 5 at.%로 증가시켜도 동일하게 우수한 변색저항성을 나타내었다. 이를 토대로 합금의 조성을 연구한다면 시효경화열처리를 따로 필요로 하지 않는 새로운 조성의 치과주조용 합금이 가능할 것으로 기대되었다. 이러한 관점에서 본 연구에서는 Au-Cu-Zn 합금에서 구리의 함량을 줄이고 다양한 원소를 첨가하여, 구강내 온도에서의 시효경화효과를 평가하고 가장 효과적인 첨가원소에 의한 구강내 온도에서의 시효경화기구를 분석하고자 하였다. Au-Cu-Zn 합금에서 저온시효경화효과에 크게 관여하는 것은 원자의 확산을 돕는 과잉공공의 농도이며, 이를 효과적으로 통제할 수 있는 수단이 용체화처리 온도의 조절이다

(Shiraishi 등, 1989, Seol 등, 2002). 따라서 본 연구에서는 다양한 원소가 첨가된 Au-Cu-Zn계 합금을 다양한 온도에서 용체화처리 한 후 구강내 온도에서의 시효경화효과를 평가하고, 그 후 가장 효과적인 조성의 합금을 선택하여 저온시효경화와 관련된 상변태를 분석하였다.

재료 및 방법

1. 실험합금

본 연구에서는 Au (99.5%) 및 Cu (99.9+%), Zn (99.99%), Cr (99%), Ga (99.9%), Ti (99.9%), Sn (99.9%) (A Johnson Matthey Com., the United Kingdom)의 순 금속을 사용하여 Table 1에 나타난 7가지 조성의 실험합금을 제작하였다. 합금의 제작을 위해 금속을 석영관에 진공봉입한 후 진공 합금주조장치(Heraeus combilabor CL-G94, Germany)를 사용하여 ingot를 제조하였다. 합금의 설계는 먼저 AuCu I 또는 II 형 규칙격자의 형성이 가능한 Au-Cu 2원계 합금에 AuCu II 형 안정화 원소인 아연을 첨가한 것을 기본합금으로 하였고, Ga, Ti, Sn, Cr을 첨가하여 구강내 온도에서의 시효경화효과를 알아보았다.

2. 구강내 온도에서의 시효경화효과 측정

제작된 합금의 구강내 온도에서의 시효경화효과를 알아보기 위해 합금을 다양한 온도에서 용체화처리 후 경도값을 측정하고 37℃의 항온조에 보관하며 시간에 따른 경도변화를 관찰하였다. 이를 위해 판상의 시편을 수직 전기로에서 500-800℃의 용체화처리 온도로 가열하고 나서 빙염수 중에 급냉하여 용체화처리를 시행하였고, 이때 판상의 시편은 아르곤가스 분위기에서 처리하여 산화되는 것을 방지하였다. 그 후 시편을 37℃의 항온조에

Table 1. Chemical composition of the specimen alloy

Specimen composition (at.%)	Au	Cu	Zn	Cr	Ga	Ti	Sn
5G-20Z (specimen 1)	40	35	20	-	5	-	-
5T-20Z (specimen 2)	40	35	20	-	-	5	-
5S-20Z (specimen 3)	40	35	20	-	-	-	5
5C-20Z (specimen 4)	40	35	20	5	-	-	-
10C-20Z (specimen 5)	40	30	20	10	-	-	-
15C-15Z (specimen 6)	40	30	15	15	-	-	-
15C-20Z (specimen 7)	40	25	20	15	-	-	-

보관하며 일주일 간의 경도의 변화를 조사하였다. 판상의 시편에 대하여 미소경도계(Microhardness testing machine, MVK-H1, Akashi Co., Japan)를 사용하여 Vickers 경도를 측정하였다. 측정 조건은 하중 300 gf, 부하시간 10초이고, 5개의 압흔을 측정한 후, 그 평균값을 구하여 경도치로 하여, 최고의 저온시효경화효과를 갖는 합금의 조성을 탐색하였다.

3. X선회절(X-Ray Diffraction)실험

구강내 온도에서 상전이 가 어느 정도까지 진행되었는지를 조사하기 위해 다양한 용체화처리 온도로 용체화처리 후 37°C의 항온조에 일주일간 보관된 시료를 X선회절 장치(XPERT-PRO, Philips, Netherlands)를 사용하여 X선회절실험을 시행하였다. 측정 조건은 관전압 30 kV, 관전류 40 mA, 주사속도 1°(2θ/min) 이고, Ni 필터를 통과한 Cu Kα선을 사용하였다.

결과 및 고찰

1. 합금의 조성 과 용체화처리 온도에 따른 37°C에서의 시효경화효과 평가

Table 1에 나타난 시편합금의 구강내 온도에서의 시효경화효과를 알아보기 위해 합금을 용체화처리 직후 경도값을 측정하고 37°C의 항온조에 보관하며 시간에 따른 경도변화를 관찰하였다. 사용한 시편은 40Au-35Cu (at.%)인 합금에 Ga, Ti, Sn, Cr을 각각 5at.%씩 첨가한 시편(specimen 1~4)이다. 이 중 용점이 상대적으로 낮은 Ga과 Sn이 첨가된 시편은 용체화처리 온도를 600°C로 하였고, 고용점 원소인 Ti, Cr이 첨가된 시편은 용체화처리 온도를 700°C로 하여 37°C에서의 시효경화효과를 알아보았다. Figure 1은 시편 1~4의 용체화처리 후 37°C에서의 경도변화를 나타낸다. 모든 시편에서 경도의 상승이 나타났으며, 약 12 일 후 부터는 모든 시편에서 경도의 상승이 멈추었다. 그 중 Ga이 첨가된 시편1은 용체화처리 직후의 경도가 약 180 HV로 높은 수치를 나타내었다. 시편1의 경도의 상승은 시효초기부터 이루어져 시효시간 2000분 까지 상승하다가 그 이후부터 일정한 값을 유지하여 최고경도치는 약 223HV로 나타났다. 시편1의 경도의 상승이 시효초기부터 일어났다는 점으로부터 판단할 때 높은 초기경도값은 용체화처리 후 급냉하는 동안 이미 경도가 상승한 결과로 생각된다. Ti이 첨가된 시편2는 용체화처리 직후의 경도가 163 HV로

높은 수치를 나타내었으나, 37°C에서의 경도의 상승은 시효시간 2000분 이후부터 이루어졌고, 시효경화효과는 미미하여 최고 경도치는 약 189 HV로 나타났다. Sn이 첨가된 시편3은 용체화처리 직후의 경도가 112 HV로 가장 낮았으며, 그 후 37°C에서 시효시간 300분 이후부터 경도가 상승하기 시작하여 최고경도에 도달하였으며, 최고경도치는 약 150 HV로 시편 중 가장 낮았다. Cr이 첨가된 시편4는 용체화처리 직후의 경도가 약 140 HV였으며, 경도의 상승은 시효초기부터 시효시간 10,000분까지 꾸준히 이루어져 우수하고 지속적인 시효경화효과를 나타내었으나, 최고경도치는 약 220HV로 Ga이 첨가된 시편1과 비슷하였다.

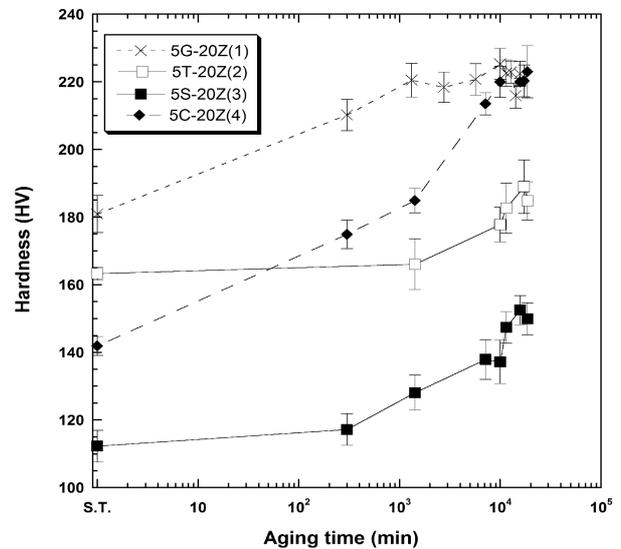


Figure 1. Isothermal age-hardening curves of the specimens 1-4 (5G-20Z, 5T-20Z, 5S-20Z, 5C-20Z) aged at 37°C after solution-treatment at 600 or 700°C.

이상의 결과로부터 시효초기부터 지속적인 경도의 상승을 보이며 높은 최고경도값을 갖는 시편1과 시편4에 대하여 가장 효과적인 저온시효경화효과를 얻기 위한 용체화처리 온도를 알아보기 위해 다양한 온도에서 용체화처리한 후 37°C에서의 시효경화거동을 조사하였다. Figure 2는 갈륨이 함유된 시편1을 500~700°C에서 용체화처리 후 37°C에서 등온시효처리 하는 동안의 경도변화를 나타낸다. 시편1의 경우, 용체화처리 온도가 높아질수록 급냉 직후의 경도값이 급격하게 상승하였다. 그러나, 경도의 상승률은 용체화처리 온도가 높아질수록 낮아져, 최고 경도값은 모두 비슷한 수치를 나타내었다. 용체화처리 온도가 높아질수록 급냉 직후의 경도값이 급격하게 상승한 것으로 보아, 저용점 원소인 갈륨이 첨가된 시편에서는 원자의 확산을 돕는 과잉공공의 농도가 고온에서 급냉할수록

효과적으로 증가되었음을 알 수 있었다. 따라서 구리대신 갈륨을 5at.% 첨가하는 것으로 용체화처리 후 급냉하는 동안 일어나는 경도의 상승률이 용체화처리 온도에 크게 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

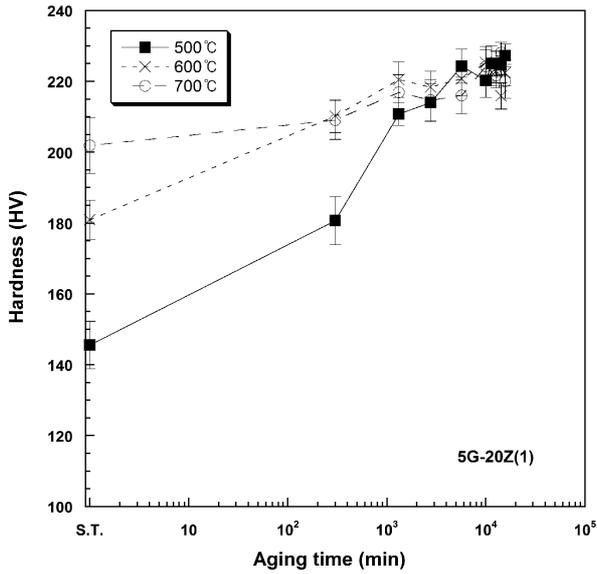


Figure 2. Isothermal age-hardening curves of the specimen 1 (5G-20Z) aged at 37°C after solution-treatment at 500, 600 and 700°C.

Figure 3은 크롬이 5at.% 함유된 시편4를 700, 800°C에서 용체화처리 후 37°C에서 등온시효처리 하는 동안의 경도변화를 나타낸다. 경도의 상승은 용체화처리 온도가 800°C인 경우가 700°C인 경우보다 조금 빨리 일어났으며 최고경도치도 조금 더 높게 나타났다. 그러나 시편1과는 다르게, 용체화처리 온도에 다른 급냉 직후의 경도값의 차이는 미미하였다. 이는 크롬의 높은 용점으로 인하여 합금의 용해온도가 상승하여, 갈륨의 경우와는 반대로 용체화처리 온도의 차이에 따른 과잉공공의 농도차이는 크지 않음을 알 수 있었다. 이상으로부터, AuCu-20Zn (at.%) 합금에 티타늄과 주석이 함유된 시편은 합금의 구강내 온도에서의 시효경화효과를 감소시키는 것으로 나타났으며, 갈륨이 함유된 시편은 용체화처리 온도에 따라 경도의 상승률이 크게 바뀌는 것으로 나타났다. 크롬이 함유된 시편에서는 AuCu-20Zn (at.%) 합금이 갖는 구강내 온도에서의 시효경화효과가 그대로 유지되면서 시효초기부터 꾸준한 저온시효경화효과를 나타낸 점으로부터, 크롬 함량을 더욱 높인 합금을 제조하여 구강내 온도에서의 시효경화효과가 어떻게 달라지는지를 알아보았다. 이를 위해 구리 혹은 아연의 함량을 줄이고 크롬을 10, 15 at.% 첨가한 시편(5, 6, 7)을 제조(Table

1)하여 37°C에서 등온시효처리하는 동안의 경도변화를 알아보았다. Figure 5-7은 시편 5, 6, 7을 각각 700, 800°C에서 용체화처리 후 37°C에서 등온시효처리하는 동안의 경도변화를 나타낸다. 용체화처리 온도에 따른 초기경도값과 경도상승률은 합금 5와 7에서 거의 비슷하였다. 한편, 시편 5와 7에 비해 아연의 함량을 줄인 시편 6에서는 용체화처리 온도에 따른 초기경도값은 비슷하였으나 경도의 상승률은 용체화처리 온도가 낮은 경우에 낮게 나타났으며, 시편5와 7에 비해 최고 경도값이 낮았다.

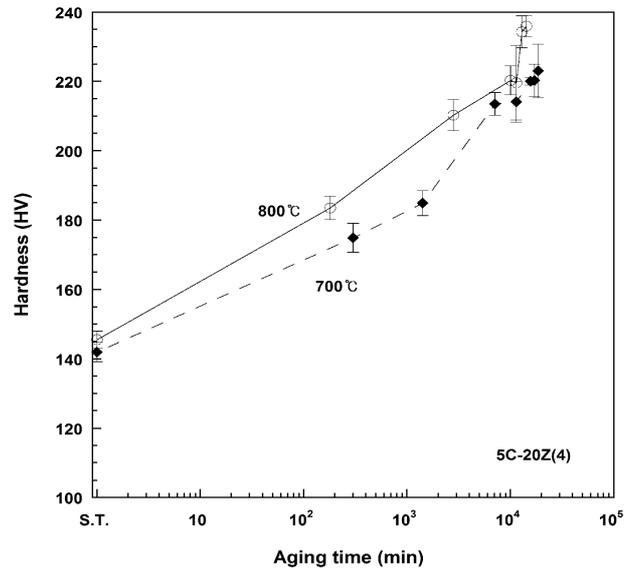


Figure 3. Isothermal age-hardening curves of the specimen 4 (5C-20Z) aged at 37°C after solution-treatment at 700 and 800°C.

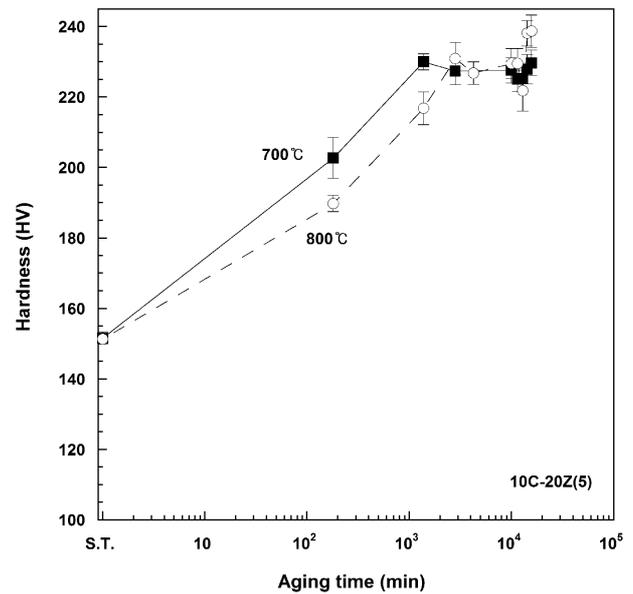


Figure 4. Isothermal age-hardening curves of the specimen 5 (10C-20Z) aged at 37°C after solution-treatment at 700 and 800°C.

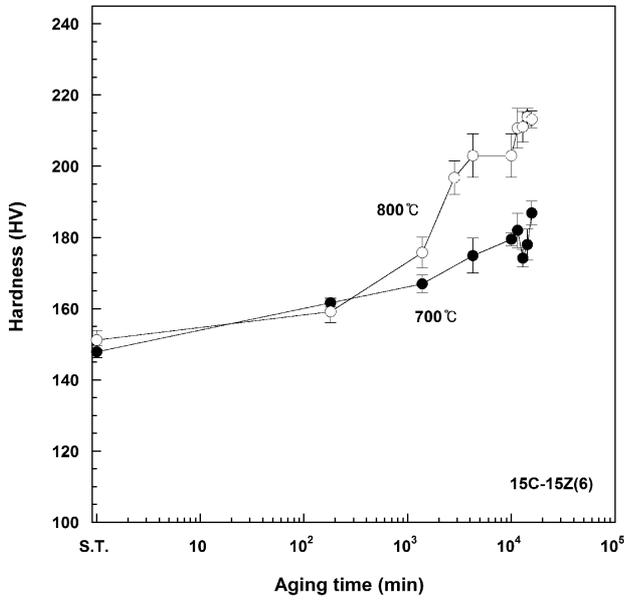


Figure 5. Isothermal age-hardening curves of the specimen 6 (15C-15Z) aged at 37°C after solution-treatment at 700 and 800°C.

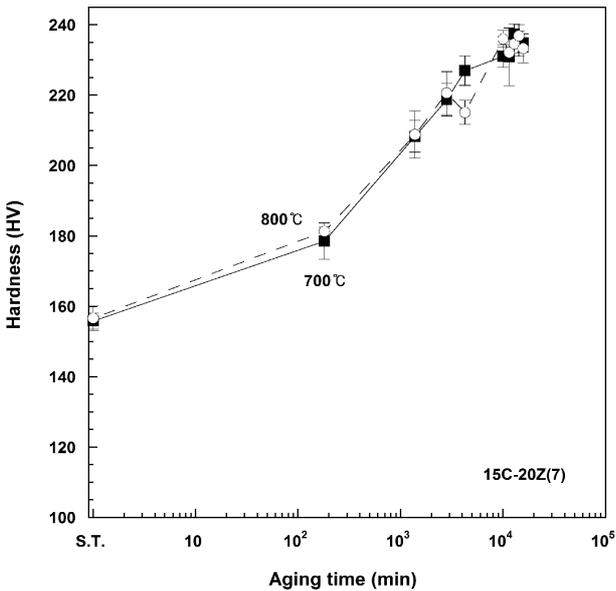


Figure 6. Isothermal age-hardening curves of the specimen 7 (15C-20Z) aged at 37°C after solution-treatment at 700 and 800°C.

크롬이 함유된 시편의 크롬의 함량에 따른 37°C에서의 경도변화의 양상을 비교하기 위해 용체화처리 온도를 동일하게 한 경우의 시편4~7의 저온시효경화거동을 Figure 8과 9에 나타내었다. Figure 8은 용체화처리를 700°C에서 행한 후 각 시편을 37°C에서 시효하는 동안의 경도변화이다. 시편 4, 5, 7은 아연의 함량이 20at.%로 동일하고, 크롬의 함량을 순차적으로 늘린대신 구리의 함량을 줄인

합금이다. 시편 6은 시편5와 구리의 함량은 같고 아연의 함량을 줄여 크롬의 함량을 늘린 합금이다. Figure 8에서 보는 것처럼, 아연의 함량이 동일한 경우, 5at.%의 크롬이 첨가된 시편4에 비해 Cr이 더 많이 첨가된 시편 5, 7에서 최고 경도값이 조금 높았다. 한편, Cr이 더 많이 첨가되었으나 아연의 함량이 적은 시편 6에서는 저온시효경화효과가 오히려 떨어지는 경향을 보였다. 초기 경도

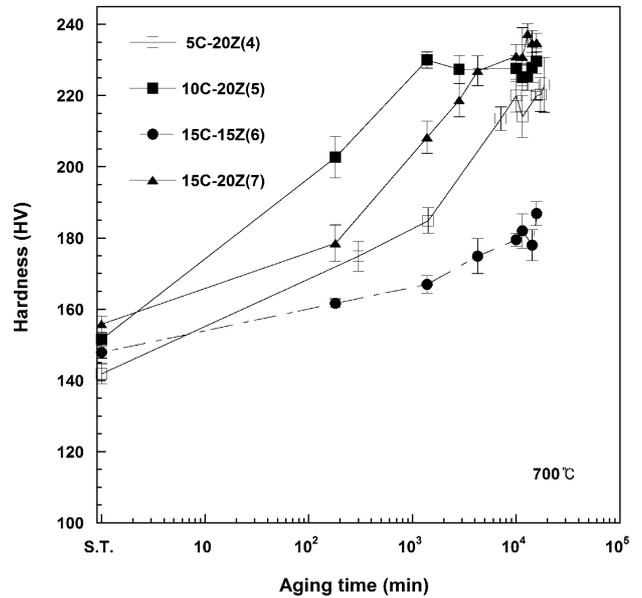


Figure 7. Isothermal age-hardening curves of the specimens 4-7 (5C-20Z, 10C-20Z, 15C-15Z, 15C-20Z) aged at 37°C after solution-treatment at 700°C.

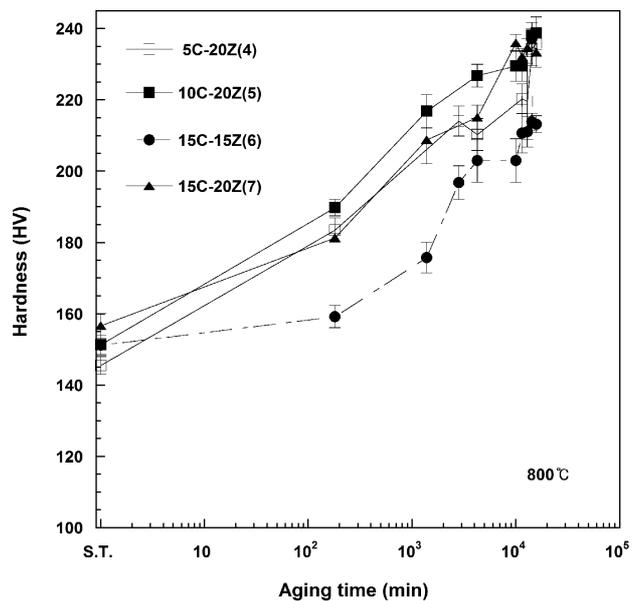


Figure 8. Isothermal age-hardening curves of the specimens 4-7 (5C-20Z, 10C-20Z, 15C-15Z, 15C-20Z) aged at 37°C after solution-treatment at 800°C.

상승율은 크롬이 15at.%첨가된 시편7보다 크롬이 10at.% 첨가된 시편5에서 더욱 높았다. 이러한 결과를 AuCu-20Zn (at.%) 합금을 700℃에서 용체화처리한 경우의 결과와 비교하면, 아연의 함량보다는 구리의 함량을 줄여 크롬함량을 늘린 경우 합금의 구강내 온도에서의 시효경화효과가 저하되지 않음을 알 수 있다 (이광영 등, 2012). 용체화처리를 800℃에서 행한 후 각 시편을 37℃에서 시효하는 동안의 경도변화를 나타낸 Figure 9에서도 아연의 함량이 적은 시편 6의 구강내 온도에서의 시효경화효과가 가장 낮았으나 용체화처리 온도가 700℃인 경우에 비해 높은 최고 경도값을 나타내었다. 그리고 시편 4,5,7에서는 용체화처리 온도가 700℃인 경우에 비해 초기 시효경화 효과의 격차가 줄어들었다.

3. 37℃에서의 경도변화와 관련된 상전이 규명을 위한 X선 회절실험

Figure 9는 시편1을 다양한 조건에서 처리한 후 측정 한 X선회절 도형을 나타낸다. (1-1)은 합금을 500℃에서 용체화처리하여 급냉한 경우이고, (1-2)는 700℃에서 용체화처리하여 급냉한 경우, (1-3)은 700℃에서 용체화처리 한 후 37℃에서 8 일간 시효처리한 경우이다. (1-1)의 500℃에서 용체화처리하여 급냉한 경우에는 면심입방 격자구조를 갖는 단일 α상이 관찰되었다. 그러나 (1-2)의 700℃에서 용체화처리하여 급냉한 경우에는 단일 α상의 200 회절피크의 강도는 감소하였다. 그리고 구강내 온도 보다 고온에서 형성되는 AuCu II 형의 생성과 관련된 회절피크가 α상의 (200) 회절피크의 저각도측과 고각도 측에 관찰되었다 (Massalski, 1990; Iwasaki & Ogawa, 1967) 이로써 아연보다 용해온도가 낮은 원소인 갈륨이 5 at.% 첨가된 경우 용체화처리 온도가 높을수록 급냉하는 동안 AuCu II 형이 잘 생성됨을 알 수 있었다. (1-3)의 500℃에서 용체화처리한 후 구강내 온도인 37℃에서 8 일간 시효처리한 경우에는 단일 α상에서부터 AuCu II 형이 미약하게 생성된 것으로부터, 갈륨의 첨가는 37℃와 같은 낮은 온도에서 AuCu II 형이 생성되는 Au-Cu-Zn 합금의 특성을 바꾸지 않음을 알 수 있었다. 특히 용점이 낮은 갈륨의 첨가로 인해, Figure 2에서 시효초기의 경도상승율과 용체화처리시의 경도값이 용체화처리 온도에 크게 좌우되었다. 즉 공공확산을 위한 활성화 에너지는 갈륨과 같은 저용점 원소의 첨가로 낮아져 급냉시 생성된 과잉 원자공공이 쉽게 확산되어 AuCu II 형 규칙상 생성을 도운 것에 기인하였음을 나타냈다 (Ouchida 등, 1995, 1999; Shewmon, 1989).

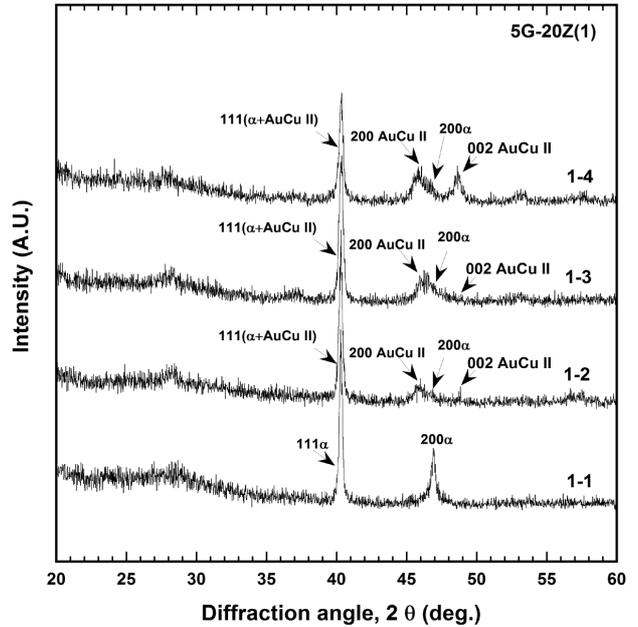


Figure 9. XRD patterns of the specimen 1 (5G-20Z). (1-1): solution-treated at 500℃, (1-2): solution-treated at 700℃, (1-3): aged at 37℃ for 8 days after solution-treated at 500℃, (1-4): aged at 37℃ for 8 days after solution-treated at 700℃.

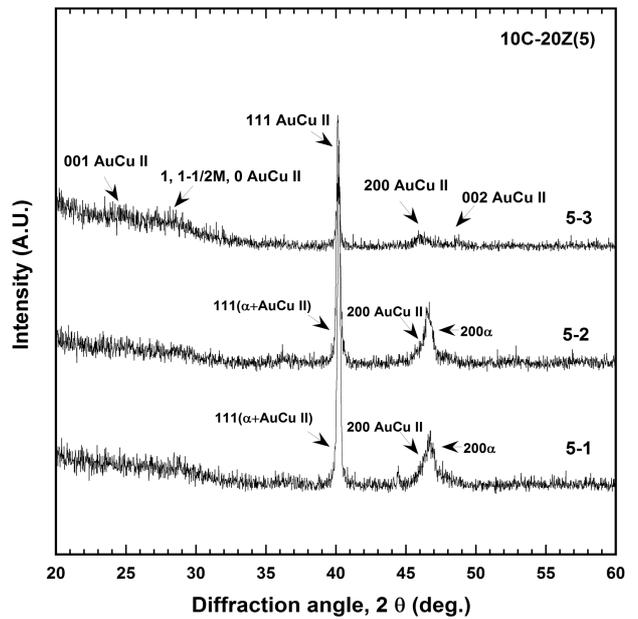


Figure 10. XRD patterns of the specimen 5 (10C-20Z). (5-1): solution-treated at 700℃, (5-2): aged at 37℃ for 8 days after solution-treated at 700℃, (5-3): aged at 37℃ for 8 days after solution-treated at 800℃.

Figure 10은 10C-20Z (합금5)를 다양한 조건에서 처리한 후 측정 한 X선회절 도형을 나타낸다. (5-1)은 합금을 700℃에서 용체화처리한 경우이고, (5-2)는 700℃에서 용체화처리한 후 37℃에서 8 일간 시효처리한 경우, (5-3)은

800℃에서 용체화처리한 후 37℃에서 8 일간 시효처리한 경우이다. 700℃에서 용체화처리한 (5-1)에서는 (200) 불규칙 α상의 피크가 저각도측으로 비대칭적으로 넓은 모양을 나타내었다. 이는 AuCu II 형의 (200) 회절 피크와의 중첩으로 인한 결과이며, 700℃에서 용체화처리 후 급냉하는 과정에서 이미 AuCu II 형 규칙상의 생성이 이루어졌음을 알 수 있었다. 그 후, 다시 37℃에서 시효처리하는 동안(5-2)에는 AuCu II 형 규칙상의 (200) 회절 피크의 강도 증가는 뚜렷하지 않았다. 시편 (5-4)에서는 면심입방격자 구조에서 보이는 (200) 피크가 (200) 피크와 (002) 피크로 나뉘어져, AuCu II 형 규칙상으로 전이되어 있었다. 따라서 800℃에서 용체화처리한 경우는 급냉하는 과정 혹은 그 후 37℃에서 시효처리하는 동안에 AuCu II 형 규칙상이 생성되어 정도가 증가하였다 (Iwasaki & Ogawa, 1967).

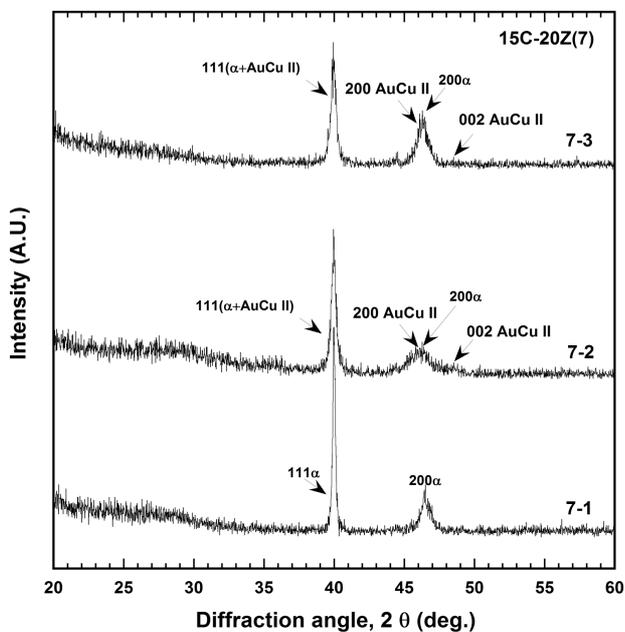


Figure 11. XRD patterns of the specimen 7 (15C-20Z). (7-1): solution-treated at 700℃, (7-2): aged at 37℃ for 8 days after solution-treated at 700℃, (7-3): aged at 37℃ for 8 days after solution-treated at 800℃.

Figure 11은 15C-20Z (합금7)의 X선회절 도형을 나타내는데, (7-1)은 합금을 700℃에서 용체화처리한 경우이고, (7-2)는 700℃에서 용체화처리한 후 37℃에서 8 일간 시효처리한 경우, (7-3)은 800℃에서 용체화처리한 후 37℃에서 8일간 시효처리한 경우이다. 합금을 700℃에서 용체화처리한 경우, AuCu II 형 규칙상의 생성은 일어나지 않고 불규칙 단일 α상만 관찰되어, 크롬함량이 더 낮은 5번 합금과는 다른 결과를 나타내었다. 그러나 이를

37℃에서 시효처리에 따라 (7-2)에서 보듯이 AuCu II 형의 (200) 회절 피크가 생기면서 불규칙 α상의 (200) 피크가 저각도측으로 비대칭적으로 넓어졌다. 800℃에서 용체화처리 후 37℃에서 시효처리를 거친 시편 (7-3)에서는 불규칙 α상과 AuCu II 형 규칙격자가 공존하여, 700℃에서 용체화처리 후 37℃에서 시효처리를 거친 시편 (7-2)와 같은 양상을 나타내었다.

시편7은 시편5에 비해서 구리의 함량을 5at.% 줄이고 크롬의 함량을 5at.% 늘인 합금이다. 시편5에서는 700℃에서 용체화처리 후 급냉하는 사이에 AuCu II 형 규칙격자가 형성되었으나 시편7에서는 형성되지 않았다. 그 후 37℃에서 시효처리하는 사이에 시편7에서 AuCu II 형 규칙격자가 형성되었다. 따라서 시편7의 37℃에서 시효경화효과는 AuCu II 형 규칙격자 형성에 기인하였다. 용체화처리 온도를 800℃로 높인 후 37℃에서 시효처리한 경우 시편5에서는 불규칙 α상이 모두 AuCu II 형 규칙상으로 바뀌었으나 시편7에서는 불규칙 α상과 AuCu II 형 규칙상이 공존하였다. 이로써 크롬함량의 증가가 Au-Cu-Zn 합금에서 AuCu II 형 규칙상의 생성을 억제하지 않으나 AuCu II 형 규칙상 생성의 구동력을 낮추는 것으로 나타났다. Ohta 등은 합금의 용해온도와 저온에서의 시효경화효과는 밀접한 관련이 있음을 주장하였다 (Ohta 등, 1994). 따라서 이러한 결과는 크롬의 함량 증가로 인해 높아진 용해온도가 원인인 것으로 생각되었다. 즉 공공확산을 위한 활성화 에너지는 액상온도에 직선적으로 비례하므로, 금동 이원합금에 크롬과 같은 고용점 원소의 첨가는 공공의 확산을 위한 활성화 에너지를 높여, 용체화처리 후 급냉시 일어나는 공공의 확산이 저조해져 불규칙 α상이 AuCu II 형 규칙상으로의 전이가 어려워진다 (Shewmon, 1989). 그러나 크롬의 증가로 Au-Cu-Zn 합금에서 AuCu II 형이 37℃에서 형성되는 특성은 변하지 않았음을 알 수 있다. 그림 5와 7에서 크롬의 함량이 다른 경우 용체화처리 후 37℃에서의 시효경화거동이 달랐다. 크롬의 함량이 높은 시편7의 경우에는 시편5에 비해 용체화처리 직후 시효초기의 정도상승율이 낮았으나 시효시간이 증가함에 따라 정도는 빠른 속도로 상승한 후 일정값을 나타내었다. 시효초기의 느린 정도 상승은 크롬의 증가로 용점이 상승되어 급냉시 생성된 과잉공공의 확산이 저조하여 원자의 규칙화가 더디 일어난 것에 기인하며, 이후 시간이 지남에 따라 정도가 빠르게 상승한 것은 크롬의 함량이 증가해도 37℃와 같은 낮은 온도에서 AuCu II 형이 생성되는 Au-Cu-Zn 합금의 특성이 바뀌지 않아, 상변태가 일어난 것에 기인하였다.

결론

본 연구에서는 다양한 원소가 첨가된 Au-Cu-Zn계 합금을 다양한 온도에서 용체화처리한 후 구강내 온도에서의 시효경화효과를 평가하고, 가장 효과적인 조성을 갖는 합금의 구강내 온도에서의 시효경화기구를 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Au-Cu-Zn 합금에 티타늄과 주석을 첨가한 경우는 구강내 온도에서의 시효경화효과가 크게 감소하였고, 갈륨과 크롬을 첨가한 경우는 Au-Cu-Zn 합금의 우수한 저온 시효경화효과가 유지되었다.
2. 크롬을 첨가한 Au-Cu-Zn 합금에서 아연의 함량보다는 구리의 함량을 줄여 크롬함량을 늘린 경우가 Au-Cu-Zn 합금의 구강내 온도에서의 시효경화효과가 보존되었다.
3. Au-Cu-Zn 합금에 갈륨과 크롬을 첨가한 경우 구강내 온도에서의 시효경화효과는 AuCu II 형 규칙상의 형성에 기인하였다.
4. 크롬함량의 증가가 Au-Cu-Zn 합금에서 AuCu II 형 규칙상의 생성을 억제하지 않으나 AuCu II 형 규칙상 생성의 구동력을 낮추는 것으로 나타났다.

치과주조용 금합금은 주조 후 적절한 열처리에 의해 시효경화가 가능하지만, 실제 임상에서는 조작의 번거로움으로 인하여 이러한 열처리가 행해지고 있지 않아 합금의 시효경화효과가 충분히 발휘되지 못하는 실정이다. 본 연구에서 갈륨 혹은 크롬이 함유된 Au-Cu-Zn 합금은 우수한 구강내 온도에서의 시효경화효과를 나타내어, 주조 후 시효경화 열처리를 따로 필요로 하지 않고도 구강내에서의 저작압에 견딜만한 우수한 기계적 특성을 나타낼 것으로 기대되었다.

참고문헌

- Iwasaki H, Ogawa S (1967). X-ray measurement of order in CuAuII. *J Phys Soc Jpn* 22:158-164.
- Lee JH, Yi SJ, Seol HJ, Kwon YH, Lee JB, Kim HI (2006). Age-hardening by metastable phases in an experimental Au-Ag-Cu-Pd alloy. *J Alloys Compd* 425:210-215.
- Lee GY, Cho SY, Pyo AR, Kwon YH, Kim HI, Seol HJ (2012). Age-hardenability of Au-Cu-Zn alloy containing Pd at intra-oral temperature. *J Korean Soc Dent Mater* 39:183-190.
- Massalski TB (1990). Binary alloy phase diagrams, 2nd ed. Materials Park: ASM International; pp. 358-362.
- Ohta M, Shiraishi T, Nakagawa M, Matsuya S (1994). Dental gold alloys with age-hardenability at intra-oral temperature. *J Mater Sci* 29:2083-2086.
- Ouchida R, Matsuya S, Shiraishi T, Nakagawa M, Ohta M, Terada Y (1999). Effects of variable Au/Cu ratio and Ga content on the ordering rate in Au-Cu and Au-Cu-Ga alloys. *J Alloys Compd* 292:281-286.
- Ouchida R, Shiraishi T, Nakagawa M, Ohta M (1995). Effects of Au/Cu ratio and gallium content on the low-temperature age-hardening in Au-Cu-Ga alloys. *J Mater Sci* 30:3863-3866.
- Seol HJ, Noh DJ, Lee SH, Kwon YH, Kim HI (2008). Age-hardening by the formation of metastable phases in an In-added Au-Ag-Cu-Pd alloy. *Mater Charact* 59:1190-1195.
- Seol HJ, Shiraishi T, Tanaka Y, Miura E, Hisatsune K (2002). Effects of Zn addition to AuCu on age-hardening behaviors at intra-oral temperature. *J Mater Sci Mater Med* 13:237-241.
- Shewmon P (1989). Diffusion in solids, 2nd ed. Warrendale: TMS; p. 147.
- Shiraishi T, Ohta M (1989). Low temperature ageing in equiatomic CuAu and Cu-Au-Pd ternary alloys. *J Mater Sci* 24:1049-1052.
- Tani T, Udoh K, Yasuda K, Van Tendeloo G, Van Landuyt J (1991). Age-hardening mechanisms in a commercial dental gold alloy containing platinum and palladium. *J Dent Res* 70:1350-1357.
- Watanabe I, Watanabe E, Cai Z, Okabe T, Atsuta M (2001). Effect of heat treatment on mechanical properties of age-hardenable gold alloy at intra-oral temperature. *Dental Materials* 17:388-393.
- Yasuda K, Ohta M (1980). Age-hardening characteristics of a commercial dental gold alloy. *J Less-Common Met* 70:75-87.