

치과주조용 제 Ⅲ형 금합금의  
열처리에 따른 경도 및 미세조직

Hardness and Microstructure of Dental Casting  
Type Ⅲ Gold Alloy by Heat Treatment

2006年 2月 日

조선대학교 대학원

치 의 학 과

정 명 희



치과주조용 제 Ⅲ형 금합금의  
열처리에 따른 경도 및 미세조직

지도교수 고 영 무

이 논문을 치의학 석사학위 논문으로 제출함.




2005년 10월 일

조선대학교 대학원

치 의 학 과

정 명 희

정명희의 석사학위 논문을 인준함.

위원장	조선대학교	교수	김	동	기	
위원	조선대학교	교수	최	한	철	
위원	조선대학교	교수	고	영	무	

2005년 11월 일

조선대학교 대학원

# 목 차

영문초록 .....	iv
I. 서 론 .....	1
II. 연구재료 및 방법 .....	4
III. 연구결과 .....	7
IV. 총괄 및 고안 .....	11
V. 결 론 .....	16
참고문헌 .....	18

# 표 목 차

Table 1. Chemical composition of specimens .....	4
Table 2. Classification of specimens tested .....	5
Table 3. Vickers hardness number of heat treatment specimens .....	7
Table 4. Vickers hardness number of heat treatment specimens for 10 minutes as a function of temperature and at 700°C as a function of time .....	8
Table 5. Element contents of matrix and precipitation as a result of EDX analysis .....	10

# 도 목 차

- Fig 1. Optical micrographs of heat treatment specimens( $\times 200$ ). (a) As-casted. ; (b) Water quenching alloy. ; (c) Bench cooling alloy. .... 23
- Fig 2. Optical micrographs of heat treatment specimens for 10 minutes as a function of temperature( $\times 200$ ). (a)  $250^{\circ}\text{C}$  ; (b)  $450^{\circ}\text{C}$  ; (c)  $700^{\circ}\text{C}$  ; (d)  $850^{\circ}\text{C}$ . .... 24
- Fig 3. Optical micrographs of heat treatment at  $700^{\circ}\text{C}$  as a function of time( $\times 200$ ). (a) 5 min. ; (b) 30 min. ; (c) 60 min. ; (d) 90 min. .... 25
- Fig 4. Scanning electron micrographs of heat treatment specimens( $\times 500$ ). (a) As-casted ; (b) Water quenching alloy ; (c) Bench cooling alloy. .... 26
- Fig 5. Scanning electron micrographs of heat treatment for 10 minutes as a function of temperature( $\times 500$ ). (a)  $250^{\circ}\text{C}$  ; (b)  $450^{\circ}\text{C}$  ; (c)  $700^{\circ}\text{C}$  ; (d)  $850^{\circ}\text{C}$  .... 27
- Fig 6. Scanning electron micrographs of heat treatment at  $700^{\circ}\text{C}$  as a function of time( $\times 500$ ). (a) 5 min. ; (b) 30 min. ; (c) 60 min. ; (d) 90 min. .... 28

# Hardness and Microstructure of Dental Casting Type III Gold Alloy by Heat Treatment

Jung, Myung-Hee, D.D.S.,  
Director : Prof. Ko, Yeong-Mu, D.D.S., M.S.D., Ph.D.  
Department of Dentistry,  
Graduate School of Chosun University

Since the dental casting principle has been applied to dental clinic, crown fabrication by casting alloy has been widely used to restore dental loss.

The purpose of this study was to examine the change in hardness and microstructure of heat treatment specimens using home-made dental casting III type gold alloy. To do this experiments, specimens were buried, casted, and done heat treatment under the same condition using DM-72. Then, the specimens were divided into five groups with two each of experiment. The following results were obtained.

1. The hardness number of cast specimens was  $139.00 \pm 4.58$ . It was slightly higher(15.83%) than minimum hardness number of type III gold alloy(120)( $P < 0.05$ ).
2. The hardness number of type III gold alloy by heat treatment was generally higher. The specimen 10-minute aging treatment at  $250^{\circ}\text{C}$  was

found to be the highest in hardening rate( $205.00 \pm 8.89$ ). The formation of AuCu super-lattice or the precipitation of Ag-rich phase and Cu-rich phase might partially be contributed.

3. While heat treatment temperature became increased, the hardness number of specimens became higher, heat treatment time of 60 minutes is more decreased the hardness number. Heat treatment for 5 ~ 30 minutes generated satisfying hardness number.
4. The structure of casting condition was columnar dendrite-grown casting structure. The grain size of hardening heat treatment specimens were more smaller in structure and precipitation, while softening heat treatment ones were coarser in shape and size of grain.
5. The grain size of heat treatment specimens in a furnace casting and water quenching were more smaller in structure and as temperature and time became higher and longer, the shape and size of grain became coarser.

In conclusion, heat treatment of dental casting type III gold alloy showed higher hardness number than the cast specimens. Accordingly, heat treatment will improve the mechanical properties of type III gold cast alloy used in this study.



# 1. 서론

결손 또는 상실된 치아 및 구강 주위 조직의 일부분을 원래의 상태로 회복하기 위해서 수많은 재료들이 연구, 개선되어 왔으며, 특히 치관 수복을 위한 합금의 관심과 연구는 현재까지 끊임없이 이루어지고 있다. 치과구조용 주조법이 치과 임상 에 응용되기 시작하면서 주조용 합금에 의한 보철물 제작이 치아 결손을 수복하는 수단으로 이용되어 오고 있으며(Dykema 등, 1986), 구강내의 치관 보철물로 사용되는 합금 재료는 일반적으로 우수한 물리적 및 기계적 성질, 변색 저항성, 생체 적합성 및 경제성을 갖추어야 한다(O'Brien과 Ryge, 1978). 이들 재료 중 치과용 금합금은 구강 내에서 부식이나 변색에 대한 저항성이 매우 높고 생체에 적합성이 우수하며 위해 작용이 적은 재료이므로 금합금은 구강 내에서 여러 형태로 제작하여 널리 사용하게 되었다.

치과 주조용 금합금은 기본적으로 Au-Ag-Cu 삼원계 합금이며 여기에 팔라듐, 백금, 아연 등의 여러 가지 원소가 소량 첨가 되어 사용되어 왔다. 합금의 조직은 원소의 조성 변화뿐만 아니라 합금의 열처리에 따라 조직이 변화될 수 있다. 동일한 조성을 갖는 합금이라도 온도를 상승 또는 하강시킴으로써 공간격자가 다른 공간격자로 변화하는 변태가 일어나 금속의 물리적, 기계적, 화학적 성질이 변화한다. 20세기에 들어서 Taggart가 납형을 소각시켜 금속주조법을 발표한 이후로 러시아의 Kurnakow 등(1916)이 최초로 금합금의 열처리에 관해 보고하였으며, Coleman(1926)이 용융합금의 조성 및 물리적 성질에 관한 규격을 보고 하였고, Asher(1934)는 Shore's Monotron Tester로써 열처리한 금합금의 경도를 측정 보고 하였으며, Kaires와 Thompson(1959)의 경도 및 미세구조에 관한 연구와 Chevitaese 등(1962)은 비커스 경도계를 사용하여 열처리 후의 금합금의 경도를

측정한 논문이 보고되었다.

Coleman(1926)에 의한 금합금의 분류가 미국치과의사협회규격 제 5호(1972)로 규정되어 귀금속의 함량과 합금의 기계적 성질에 따라 I, II, III, IV형으로 분류되었다.

치과용 금합금은 필요에 따라 열처리를 시행하여 기계적 성질을 최대한 개선시켜 사용해야 한다. 열처리에서는 가열 온도, 가열 시간, 냉각 속도가 중요한 요소이며, 이러한 요소들은 합금의 조성에 따라 다르게 효과도 달리 나타난다.

Leinfelder 등(1966; 1972)은 고온용융합금의 경화현상이 열처리에 의해 경화된다고 하였고, Yasuda와 Ohta(1980; 1982)는 주조용 금합금은 450℃에서 30분간 시효열처리 함으로써 최대 경화를 나타낸다고 하였으며, Hisatsune 등(1982a; 1982b)은 저금합금의 시효경화는 300℃ ~ 650℃에서 나타난다고 보고 하였으며, Tuccillo와 Nielsen(1971), Lubovich 등(1979), Lang 등(1982)은 금합금의 부식과 변색에 관한 연구에서 내식성과 내변색성이 양호하다고 보고하였으며, Nielsen과 Tuccillo(1966), Hugot 등(1976), Vermilyea 등(1980)은 금합금이 미세조직적으로 안정된 재료라고 보고하였다.

국내에서는 김과 박(1975), 서(1989), 장 등(1981)은 치과주조용 금합금의 물리적 성질에 관하여, 김(1976)은 치과주조용 합금의 생체반응에 관한 연구를, 정(1979)은 한국산 치과주조용 합금의 중금속 함유량에 관한 연구를, 김(1981), 장(1981)은 저금합금 금합금의 주조 적합성에 대해, 양(1982), 유와 이(1985)는 저금합금의 열처리에 따른 미세조직 및 경도에 관하여 각각 연구 보고하였다.

이들 대부분은 금함량이 50% 이하인 금합금을 대상으로 하였고, 금함량이 높은 제 III형 합금의 연화 및 경화 열처리에 따른 경도와 미세조직에 관한 연구는 미미한 실정이다.

이에 본 연구에서는 인체에 위해 작용이 적고 구강 내에서 변색 및 부식 저항성

이 우수한 국산 제Ⅲ형 금합금을 사용하여 열처리 방법에 따른 경도 변화를 측정하고, 이에 따른 미세조직을 관찰하고자 한다.

## Ⅱ. 연구재료 및 방법

### 1. 연구재료

본 실험에서 사용된 합금은 시판되고 있는 D사의 DM-72를 사용했으며 합금 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of specimen(wt%)

Brand name	Manufacturer	Composition(wt%)				
		Au	Ag	Pt	Pd	Balance
DM-72	Dongmyung Dental Alloy Co.	72	9.8	3.6	2.4	12.2

### 2. 연구방법

#### 2.1 시편제작

시편을 주조하기 위해 직경 5 mm, 두께 5 mm의 납원형을 제작한 후에 주형 표면의 기포 발생을 감소시키기 위해 습윤제(GC Surcast. GC Dental Industrial Co., Japan)를 표면에 도포한 후, 크리스토팔라이트 매몰재(Hi-Temp Investment. Whip-Mix Co., USA)를 제조회사의 지시에 따라 혼합하여 석면이 이장된 주조링 내에 매몰하여 60분간 경화시켰다.

경화가 끝난 주형은 치과용 전기로에서 서열시켜 650℃까지 온도를 올리고 650℃에서 30분간 유지시켜 납형을 소환 시켰다. 금합금을 산소-아세틸렌가스 화염

으로 용융시킨 후 원심주조기(Centrifugal Casting Machine, Kerr Co., USA)에서 원심 주조하였다. 금속의 용해 시 가열온도를 일정하게 유지하기 위해 산소-가스의 압력을 일정하게 조절하였으며, 용융된 금속은 산화를 방지하기 위해 900℃로 예열된 도가니를 사용하였다.

주조된 원추형 시편은 다이아몬드 절단기(Buhler Co., USA)를 사용하여 주입선을 제거하고 각각 5개씩 5 군으로 분류하여 실험하였다.

## 2.2 시편의 열처리

제 1군은 주조한 상태의 시편, 제 2군은 주조 후 실온수에 급냉시킨 연화열처리한 시편, 제 3군은 주조 후 실온에서 서냉시킨 경화열처리한 시편, 제 4군은 주조 후 급냉한 시편을 전기로에서 250℃, 450℃, 700℃, 850℃의 온도로 각각 10분간 열처리한 시편, 제 5군은 700℃의 전기로에서 5분, 30분, 60분, 90분씩 각각 열처리한 시편으로 제 4군과 제 5군의 열처리는 대기중의 전기로 속에서 시행하였으며 모든 시편은 열처리한 후 수냉시켰다(Table 2).

Table 2. Classification of specimens tested

Groups	Number	Conditons
1	5	as-casted
2	5	Water quenching
3	5	Bench cooling
4	5	heat treatment for 10 minutes by various temperature
5	5	heat treatment at 700℃ by various time

### 2.3 경도측정

열처리가 끝난 시험편은 240, 400, 600, 800, 1200, 2000번의 SiC 연마지에서 조연마한 후, 산화알루미나 ( $Al_2O_3$ , 0.3  $\mu m$ )로 미세 연마하여 경도값을 측정하였다. 경도측정은 미소비커스경도계(DNH-2, Matsuzawa Ltd., Japan)를 이용하여 하중 500 g을 작동시켜 15초 동안 압입한 후, 각 시편마다 5회의 경도 측정을 한 후, 평균값과 표준편차를 계산하고 SPSS 10.1로 통계처리 하였다.

### 2.4 미세조직 관찰

상기의 방법으로 연마된 시편을 KCN과  $(NH_4)_2S_2O_8$ 을 1:1로 혼합한 부식액으로 연마된 시편의 표면을 산부식한 후, 광학현미경(PME, Olympus Optical Co., Japan)과 주사전자현미경(S-4700, Hitachi, Japan)을 이용해 표면을 관찰하고, 경화열처리된 시편의 기지상과 석출물상의 원소 함량을 알아보기 위해 EDX(S-4700, Hitachi, Japan)를 이용하여 성분 분석을 하였다.

### Ⅲ. 연구결과

#### 1. 열처리에 따른 경도치 변화

주조한 상태의 시편인 제 1군의 경도값은  $139.00 \pm 4.58$ 이었으며, 대한치과의사 협회규격 제5호(1972)에 의거 제 Ⅲ형 금합금의 최소 경도값인 120보다 15.83% 높게 나타났다( $P < 0.05$ ).

주조 후 실온수에 급냉시켜 연화열처리한 제 2군과 주조 후 실온에서 서냉시켜 경화열처리한 제 3군의 경도값은 각각  $127.33 \pm 4.93$ ,  $188.33 \pm 8.50$ 이었으며, 주조 후 냉각방법에 따라서도 경도값은 변화하였다(Table 3).

Table 3. Vickers hardness number of heat treatment specimens

Group	Conditions	Vickers hardness number(kg/mm <sup>2</sup> )*	
		Mean	S.D
1	As-Casted	139.00	4.58
2	Water quenching	127.33	4.93
3	Bench cooling	188.33	8.50

\*  $P < 0.05$ , SPSS 10.1

10분간의 일정한 열처리 시간에서 열처리 온도를 증가시킨 제 4군의 경도값은 전반적으로 높게 나타났으며, 250℃에서 10분간 열처리 하였을 때 가장 높은 경도값을 나타냈다. 700℃의 일정한 열처리 온도에서 열처리 시간을 증가시킨 제 5군의 시편은 열처리 시간이 경과함에 따라 경도값은 완만하고 느린 상승을 보였다.

그러나 60분 이상의 장시간에서는 오히려 감소하였고, 적절한 열처리 시간은 60분 이하였다(Table 4).

경도값은 열처리 온도에 따라 변화하였으며, 동일한 온도에서도 열처리 시간에 따라서 각각 변화하였다.

Table 4. Vickers hardness number of heat treatment specimens for 10 minutes as a function of temperature and at 700°C as a function of time

Group	Conditions	Vickers hardness number(kg/mm <sup>2</sup> )*		
		Mean	S.D	
4	Temperature(°C)	250°C	205.00	8.89
		450°C	189.33	8.74
		700°C	148.33	11.02
		850°C	135.67	8.63
5	Time	5minutes	144.33	8.02
		30minutes	147.00	3.61
		60minutes	138.67	14.50
		90minutes	131.67	3.06

\* P<0.05, SPSS 10.1

열처리에 따른 연화 및 경화 효과는 각각 제 1군이 15.83%, 제 2군이 6.11%, 제 3군이 56.94%로 나타났으며, 제 4군의 경화의 효과는 각각 70.83%, 57.78%, 23.61%, 13.06%로 나타났고, 제 5군의 경화의 효과는 각각 20.28%, 22.50%, 15.56%, 9.72%로 각각 통계적으로 유의성을 보였다(P<0.05).

열처리를 한 III형 금합금의 경도값은 미국치과의사협회규격 제5호(1972)에서 요



구한 제 III형 금합금의 경도치 보다 전반적으로 높게 나타났다.

## 2. 조직 관찰

주조한 상태의 시편인 제 1군의 조직은 수지상정이 성장한 주조 조직이었다(Fig. 1(a), Fig. 4(a)). 주조 후 실온수에 급냉한 시편인 제 2군의 조직은 전형적인 Au 합금의 결정형태와 수지상조직을 나타내었고(Fig. 1(b), Fig. 4(b)), 주조 후 실온에서 서냉한 시편인 제 3군의 결정립의 형태와 크기는 제 2군의 시편과 비슷하나 결정립의 경계를 따라 석출이 일어났다(Fig. 1(c), Fig. 4(c)).

주조 후 급냉하여 전기로에서 10분간 온도를 변화시켜 열처리한 제 4군의 시편은 온도가 낮을수록 보다 미세한 조직과 석출을 나타냈고(Fig. 2, 5), 주조 후 급냉하여 700℃에서 시간을 변화시켜 열처리한 제 5군의 시편은 시간이 상승함에 따라 결정립의 형태와 크기가 보다 조대해졌다(Fig. 3, 6).

## 3. EDX 성분 분석

경화열처리 시 생성되는 기지상의 조성과 석출상의 조성을 알아보기 위하여 EDX 로 성분 분석한 결과이다(Table 5).

Table 5. Element contents of matrix and precipitation as a result of EDX analysis

Conditions	Elements	Matrix		Precipitation	
		weight(%)	atomic(%)	weight(%)	atomic(%)
bench cooling specimens	Au	72.59	64.74	73.76	64.33
	Ag	10.72	18.49	9.16	17.73
	Cu	11.74	16.77	12.25	17.94
	Balance	*	*	*	*
heat treatment specimen at 250°C for 10min	Au	73.11	65.83	74.37	63.44
	Ag	10.16	17.98	8.32	17.61
	Cu	11.32	16.19	13.16	18.95
	Balance	*	*	*	*

Table 5에서 나타난 바와 같이 주조 후 실온에서 서냉하여 경화열처리한 시편의 기지상과 석출상의 조성은 약 1% 정도의 Ag와 Cu의 조성변화가 관찰되었고, 주조 후 급냉하여 전기로에서 250°C로 10분간 시효열처리한 시편은 약 2% 정도의 Ag와 Cu의 조성변화가 관찰되었다.

## IV. 총괄 및 고찰

치과주조용 합금은 기계적, 물리적 성질, 주조성, 적합도 등이 우수해야 하며 변색 및 부식에 대한 저항도가 높아야 한다.

미국치과의사협회규격 제 5호(1972)에 의하면 치과주조용 금합금은 금과 백금족 원소의 함량이 중량으로 최소 75%가 되어야 한다고 규정되어 있으며, 귀금속의 함량과 합금의 기계적 성질에 따라 I, II, III, IV형으로 분류되어 있다.

제 I 형은 인레이용 금합금으로 비커스 경도는 50 ~ 90을 요구하며 변색에 대한 저항성이 높으며 주조성이 좋다. 이 합금은 열처리에 의해 경화되지 않는다. 제 II형은 비커스 경도가 90 ~ 120을 나타내고, 열처리에 의해 경화되지 않으며 주로 인레이, 금관용으로 사용된다. 제 III형의 비커스 경도는 120 ~ 150이고 주조하는 동안 열처리를 하거나 납작시 열을 가하는 유사한 열처리 과정에 의해 변화될 수 있으며, 응력을 많이 받는 고정가공의치 등에 사용된다. 제 IV형은 4 종의 금합금 중에서 가장 경도 변화가 크며, 이 합금의 비커스 경도는 정상적인 조건에서는 150보다 크며 경화 열처리 후에는 경도수가 250에 가깝다. 이 합금은 주로 고정가공의치 및 국소의치에 사용된다.

본 연구에서는 국산 치과 주조용 제 III형 금합금을 대상으로 하였으며, 내식성이 양호하고 함유된 은, 동이 경도를 증가시키므로 구강 내에서 안정할 것으로 생각된다. 또한 주조상태에서 경도값은 미국치과의사협회규격 제 5호(1972)에 의거 최소 120을 요구하고 있는데, 본 연구에서 사용한 시편은  $139.00 \pm 4.58$ 로써 규격에서 요구하는 최소 경도값보다 더 큰 경도값을 나타내므로 규격에 합당한 재료임을 알 수 있다(Table 3).

일반 치과 기공소에서 주로 이용하고 있는 냉각속도를 조절한 열처리 방법인 주조 후 실온수에 급냉시킨 제 2군의 시편과 주조 후 실온에서 서냉시킨 제 3군의

시편의 경도값은 각각  $127.33 \pm 4.93$ 과  $188.33 \pm 8.50$ 이었다(Table 3). 합금을 급냉하는 목적은 실온의 상태로 빨리 냉각시켜 변화된 성질을 고정시키기 위함이며, 냉각시키는 시간이 길수록 Au-Cu의 변형의 양이 많아지면서 합금은 경화하게 된다. 따라서 Au-Cu의 변형의 양이 많은 주조 후 실온에서 서냉시킨 시편이 주조 후 실온수에 급냉시킨 시편보다 경도값이 더 높게 나타난 것으로 사료된다.

Leinfelder(1966; 1972)은 고온용융합금의 경화현상이 열처리에 의해 경화한다고 하였고, 고금함유금합금과 금-동합금에서 시효경화성을 보고하였으며, Yasuda와 Otha(1980)는 주조용 금합금은  $450^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 시효 열처리할 때 최대 경화를 나타낸다고 하였으며, 18k금합금은 시효경화에 의해 형성된 AuCu I 상이, 16K와 14K 금합금은 AuCu II 상이 경화에 각각 기여한다고 보고하였다.

본 연구에서 열처리온도는  $250^{\circ}\text{C}$ ,  $450^{\circ}\text{C}$ ,  $700^{\circ}\text{C}$ ,  $850^{\circ}\text{C}$ 로 10분간 열처리 하였으며,  $250^{\circ}\text{C}$ 에서는 열처리에 의한 경도치 상승이 뚜렷하게 나타났으나, 용융점에 가까운  $850^{\circ}\text{C}$ 에서는 경도치가 감소하였는데 이는 시편의 과열로 인한 물리적 변화를 나타내는 것으로 사료된다(Table 4).

$700^{\circ}\text{C}$ 의 일정한 열처리온도에서 5분, 10분, 30분, 60분, 90분간 열처리하였을 때, 미국치과의사협회규격에 제시한 최소 경도치 120에 만족하지만 60분 이상의 장시간에서는 오히려 감소하였다(Table 4). 열처리시간이 길면 길수록 경화의 효과는 증대하나, 60분 이상의 장시간에는 오히려 경도가 감소하므로 적절한 열처리시간은 60분 이하로 사료된다.

장 등(1981)은 한국산 저금함유금합금의 열처리 효과는 주조상태와 연화 열처리시의 기계적 성질에는 큰 차이가 없었다고 보고하였고, 양(1982)은 저금함유금합금의 열처리에 따라서 수지상정의 크기가 약간 변화하였다고 보고하였으며, 유와이(1985)는 국산 TINA-53 저금함유금합금의 경화열처리에 의해 경도가 증가한다고 보고하였다.

본 연구에서도 열처리에 의한 경화율이 높게 나타났으며, 특히  $250^{\circ}\text{C}$ 에서 10분

간 열처리 하였을 때  $205.00 \pm 8.89$ 로 주조상태의  $139.00 \pm 4.58$ 과 비교하여 경도값이 높게 나타났다(Table 4). 또한 대한치과의사협회규격 제5호(1972)에 의거 경화 열처리에서 요구하는 최소 비커스 경도값은 150으로써 본 연구의 결과로부터  $250^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 의 열처리온도 범위에서 10분간 열처리 하였을 때 만족한 경도값을 나타내었고(Table 4), 열처리시간은 열처리시간이 길어지면 표면부식과 변색이 염려되기 때문에 가급적 단축시켜야 한다.

치과주조용 금합금의 기본인 Au-Ag-Cu 삼원계 합금은 2상 분리(two-phase decomposition)와 규칙화(ordering)가 일어나는 특징이 있다. Au-Ag-Cu 삼원계 합금을 적절히 열처리하면 원자의 확산에 의해 Au-Cu계에서의 규칙화 혹은 Ag-Cu계에서의 석출이 생겨 경화된다. 만약 합금의 조성이 은이 풍부한 상(Ag-rich phase)과 동이 풍부한 상(Cu-rich phase)로 된 두 상 영역이 존재한다면 석출 경화가 생길 수 있다. 반면에 합금이 규칙화 영역에 속하는 조성을 갖는다면 합금은 시효에 의해 규칙-불규칙변태가 생겨 경화될 수 있다.

Au-Ag-Cu 삼원계 합금에서 동은 강도와 경도의 상승에 상당한 기여를 하는데 저온에서 AuCu규칙 격자의 형성에 주로 기여하고, 동이 풍부한 상 또는 은이 풍부한 상의 석출도 다소 기여한다. 팔라듐은 치과용 금합금의 경화에 효과적으로 작용하지 않으나, 팔라듐의 첨가에 의해 시효경화성이 뚜렷해진다고 알려져 있다. 팔라듐은 Ag-Cu계에서 은과 동의 상호간 용해도를 확대하며 저온에서 PdCu와 PdCu<sub>3</sub>에 기초를 둔 규칙상을 이루나 함량이 적은 경우 동이 풍부한 상과 은이 풍부한 상이 석출될 수 있다(ASM, 1975).

Leinfelder와 Taylor(1977)의 보고에 의하면 Au-Ag-Cu 삼원계 합금의 경화는 적어도 두 가지의 다른 경화기구에 의하며 다른 하나는 입내침상조직(intragranular needle-like structure)이 관련할 수 있다고 하였다. Yasuda와 Ohta(1980)는 금합금의 시효경화에 관한 연구에서 시효경화는 주로 규칙화에 의해 생기고 석출의 도움으로도 이루어진다고 간주하였으며, 결정입계의 석출물은 시효경화에 기여하지

않는다고 하였다.

국내에서 시판되고 있는 DM-72를 열처리한 결과 경도치가 미국치과의사협회규격 제5호(1972)에 의거한 최소 경도치인 120보다 높게 나타났으며, 특히 주조 후 실온수에 급냉하고, 다시 전기로에서 250℃의 온도에서 10분간 열처리했던 시편의 비커스 경도치는  $205.00 \pm 8.89$ 로 크게 상승하였다(Table 4).

주조 한 상태의 조직은 수지상정이 성장한 주조조직을 나타냈다(Fig. 1(a), Fig. 4(a)) 주조 후 실온수에 급냉하여 연화 열처리한 시편은 전형적인 Au합금의 결정 형태와 수지상 조직을 나타내었고(Fig. 1(b), Fig. 4(b)), 주조 후 실온에서 서냉하여 경화 열처리한 시편의 결정립의 형태와 크기는 주조 후 실온수에 급냉한 시편과 비슷하나 결정립의 경계를 따라 석출이 일어났다(Fig. 1(c), Fig. 4(c)).

본 실험에서 주조 후 실온수에 급냉한 시편은 용질 원자들이 확산하여 새로운 상을 석출할 시간을 주지 않을 정도로 빠르게 냉각되기 때문에 석출상이 생성되는 온도구간을 지나더라도 석출상이 존재하지 않지만(Fig. 1(b), Fig. 4(b)), 주조 후 실온에서 서냉한 시편은 급냉의 경우에 비해 상대적으로 용질 원자가 충분히 확산 이동 할 수 있도록, 냉각속도가 느리기 때문에 석출의 생성이 용이해진 것으로 판단된다(Fig. 1(c), Fig. 4(b)).

주조 후 급냉하여 전기로에서 열처리한 시편은 온도가 낮을수록 보다 미세한 조직과 석출을 나타내었고, 온도와 시간이 상승함에 따라 결정립의 형태와 크기가 보다 조대해졌다(Fig. 2, 5).

온도가 높을수록 결정립의 크기가 증가한 것은 액상에서 응고점을 전후로 하여 고상의 핵 생성이 일어나고, 그 후에 온도의 증가에 따라서 성장이 일어나며, 고상이 된 후에도 결정립계의 이동도 증가하여 어느 정도의 결정립의 성장이 일어나는 것으로 설명될 수 있다(Robert와 Reed, 1978).

주조 후 급냉하여 전기로에서 다시 경화 열처리한 조직을 보면 결정립의 경계를 따라서 석출이 일어났다. 이러한 미세한 석출이 경도치 상승에 기여한 것으로 사료

된다(Fig. 2(a)).

Yasuda와 Kanzawa(1977)는 Au-Ag-Cu-Pd계 합금의 시효경화는 정방정으로 된 AuCu I 형 규칙상의 형성에 의한 변형에 기인하고, 시효가 더 진행되면 이러한 변형을 완화하기 위해 쌍정이 생기며 결정입계에 형성되는 층상 조직의 석출물은 시효 경화에 중요한 역할을 하지 않는다고 하였으며, Yasuda 등(1983)과 Udoh 등(1984)은 시판 Au-Ag-Cu-Pd계 합금의 시효 경화에 관한 연구에서 과시효에 의한 정도의 급격한 감소는 결정입계에 형성되는 AuCu I 형 규칙상과 Ag-rich  $\alpha$  상으로 된 층상조직의 형성에 기인한다고 하였다.

경화열처리 시 생성되는 석출상의 조성과 기지상의 조성을 알아보기 위하여 EDX성분 분석을 행한 결과 주조 후 실온에서 서냉하여 경화열처리한 시편의 기지상과 석출상의 조성은 약 1% 정도의 Ag와 Cu의 조성변화가 관찰되었고, 주조 후 급냉하여 전기로에서 250℃로 10분간 시효열처리한 시편의 기지상과 석출상의 조성은 약 2% 정도의 Ag와 Cu의 조성변화가 관찰되었다(Table 5). 이는 본 시편에서 결정입계를 따라서 생성된 석출물(Ag-rich phase, Cu-rich phase)보다 장비의 전자빔의 직경이 석출상을 구성하는 두 상을 각각 측정하기에는 너무 커서 평균조성 값이 나오게 된 것이라 생각한다. 따라서 석출상의 위치에 따른 확산 정도의 차이에 의한 Ag, Cu의 미세한 조성변화만이 관찰되었다고 생각한다.

본 연구에서는 EDX 성분분석을 통해서 기지상과 석출상의 조성변화를 관찰할 수 있었지만, 시편이 너무 두꺼워서 석출물과 미세한 석출물의 조직, 성분, 그리고 결정구조는 정확히 알기 어려웠다. 따라서 보다 정확한 분석을 위해서 투과 전자현미경, X선 회절기 등을 사용하여 결정구조에 관한 연구가 더 필요하다고 생각된다.

## VI. 결 론

치과주조용 주조법이 치과임상에 응용되기 시작하면서 주조용 합금에 의한 보철물 제작이 치아 결손을 수복하는 수단으로서 이용되어 오고 있다.

본 연구에서는 국산치과주조용 제 III형 금합금을 사용하여 열처리방법에 따른 경도변화를 측정하고, 이에 따른 미세조직을 관찰하기 위해, DM-72를 사용하여 동일한 조건하에서 시편을 매몰, 주조한 후 열처리한 시편을 각각 5개씩 5개 군으로 나누어 실험한 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 주조한 상태의 시편의 경도값은  $139.00 \pm 4.58$ 이었으며, 제 III형 금합금의 최소 경도값인 120보다 약 15.83% 높게 나타났다( $P < 0.05$ ).
2. 열처리에 의해서 제3형 금합금의 경도값은 전반적으로 높게 나타났으며,  $250^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 시효열처리 하였을 때,  $205.00 \pm 8.89$ 로 경화율이 가장 현저하였다. 이는 AuCu규칙격자를 형성하거나 또는 은이 풍부한 상(Ag-rich phase)과 동이 풍부한 상(Cu-rich phase)의 석출이 다소 기여한 것으로 생각된다.
3. 열처리 시간이 증가하면 경도치 역시 증가하였으나 60분 이상에서는 오히려 감소하였고, 5 ~ 30분간 열처리 하였을 때, 만족한 경도값을 얻을 수 있었다.
4. 주조상태의 조직은 수지상정이 성장한 주조조직을 나타내었고, 경화열처리된 시편은 보다 미세한 조직과 석출을 나타내었으며, 연화 열처리된 시편은 결정립의 형태와 크기가 보다 조대해졌다.
5. 주조 후 급냉하여 전기로에서 열처리한 시편은 온도가 낮을수록 보다 미세한 조직을 나타내었고, 온도와 시간이 상승함에 따라 결정립의 형태와 크기



가 보다 조대해졌다.

결론적으로 치과주조용 제 Ⅲ형 금합금에 열처리를 할 경우 경도값이 전반적으로 높게 나타났다. 그러므로 열처리를 할 경우 금합금의 기계적 성질을 개선시킬 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

김인철, 박운삼(1975). 보철치과주조용 금합금의 물리적 성상과 부식 및 변색에 관한 실험적 연구. *대한치과의사협회지* 13:1021-1024.

김인철(1976). 보성치과주조용합금의 생체반응에 관한 실험적 연구. *대한치과의사협회지* 14:425-427.

김철위(1881). 치과주조용 금-은-팔라듐 합금의 주조정밀도 측정에 관한 연구. *대한치과기재학회지* 8:7-16.

서창환(1989). 저금함량의 치과용 합금류에 관한 연구. *대한치과의사협회지* 17:227-231.

양재호(1982). 저금함유합금의 열처리에 따른 미세조직의 변화 및 변색에 관한 연구. *대한치과의사협회지* 20:1033-1041.

유기환, 이기대(1985). 치과주조용 금합금의 열처리에 따른 미세조직 및 경도에 관한 연구. *치학* 32:21-29.

장익태(1981). 국산치과용 저금함유합금의 치경부 변연의 구조적합성에 관한 연구. *대한치과의사협회지* 20:1065-1072.

장익태, 양재호, 김창희, 김광남, 이선형, 김영수, 장완식(1981). 한국산 주조용 저

금함유합금의 조성 및 기계적 성질에 관한 비교 연구. *대한치과보철학회지* 19:17-27.

정철(1979). 한국에서 사용되고 있는 치과주조용 합금의 중금속 함유량에 관한 연구. *대한치과의사협회지* 17:146-151.

American Dental Association(1972). Guide to dental materials and devices, 6th ed. *ADA* 15-18.

American Society for Metals(1975) properties and selection of metal. In metal handbook, 8th ed. 1185-1188.

Asher HA(1934). Hardness study of trans for mation of gold copper alloys. *J Dent Res* Oct.

Chevitarese OD and Rade EG(1962). Effect of heat treatment on hardness of casting gold alloys Rev. *Brasil Odont* 21:160-162.

Coleman RL(1926). Physical Properties of Dental Materials(III). Progress report of research on the dental casting process. *D Cosmos* 68:743-764.

Dykema RW, Goodacre CJ, and Phillips RW(1986). Modern practice in fixed prosthodontics, 4th ed. WB Saunders Co. Philadelphia 171-172.

Hisatsune K, Ohta M, Shiraishi T and Yamane M(1982a). Age hardening in dental white gold alloy. *J Less-Common Met* 83:243-253.

Hisatsune K, Ohta M, Shiraishi T and Yamane M(1982b). Aging reactions in a low gold, white dental alloy. *J Dent Res* 61:473-479.

Huget EF, Drivedi N and Cosner HE(1976). Characterization of gold-palladium-Silver for ceramic-metal restorations. *J Prosthet Dent* 36:58-65.

Kaires AK and Thompson JC(1959). The effect of heat treatment variables on the microstructure and hardness of a cast dental gold alloy. *J Dent Res* 888-900.

Kurnakow N, Zemczuzny S, and Zasadateler M(1916). The transformation in alloy of gold with copper. *J Inst metals* 15:305-331.

Lang BR, Bernier SH, Giday Z and Asgar k(1982). Tarnish and corrosion of noble metal alloys. *J Prosthet Dent* 48:245-252.

Leinfelder KF, O'Brien WJ, Ryge G and Fairhurst CW(1966). Hardening of high-fusing gold alloys. *J Dent Res* 45:392-396.

Leinfelder KF, O'Brien WJ and Taylor DF(1972). Hardening of dental gold-copper alloys. *J Dent Res* 51:900-905.

Leinfelder KF and Taylor DF(1977). Hardening of gold-based alloys. *J Dent*

*Res* 56:335.

Lubovich RD, Kovarik RE and Kinser DL(1979). A Quantitative and subjective characterization of tarnishing in low gold alloys. *J Prosthet Dent* 42: 534-538.

Nielsen JP and Tuccillo JJ(1966). Grain size in cast gold alloys. *J Dent Res* 45:964-969.

O'Brien WJ, and Ryge G(1978). An outline of dental materials and their Selection. WB Saunders Co Philadelphia 239-251.

Robert E, Reed H(1990). Physical Metallurgy Principles 3rd Ed. 227-229.

Tuccillo JJ and Nielsen JP(1971). Observations of onset of sulfide tarnish on gold-base alloys. *J Prosthet Dent* 25:629-637.

Udoh K, Hisatsune K, Yasuda K and Ohta M(1984). Isothermal age-hardening behavior in commercial dental gold alloys containing palladium. *Dent Mater J* 3:253-261.

Vermilyea SG, Huget EF and Vilca JM(1980). Observations in gold-palladium-silver and gold-palladium alloys. *J Prosthet Dent* 44:294.

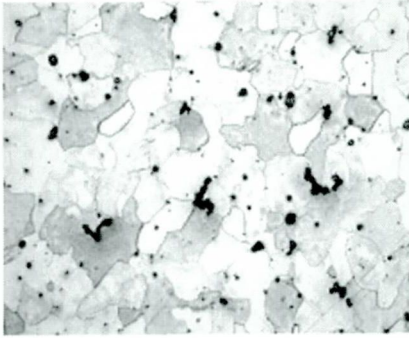
Yasuda K and Kanzawa Y(1977). Electron microscope observation in an

age-hardenable dental gold alloy. *Trans Jpn Inst Met* 18:46-54.

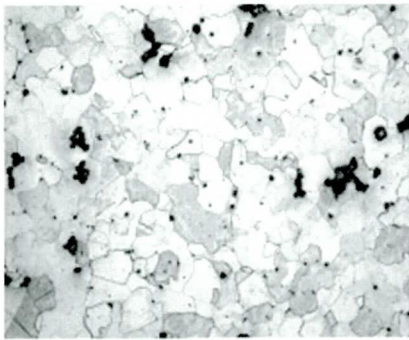
Yasuda K and Ohta M(1980). Age-hardening characteristics of commercial dental gold alloys. *J Less Common Met* 70:75-87.

Yasuda K and Ohta M(1982). Difference in age-hardening mechanism in dental gold alloys. *J Dent Res* 61:473-479.

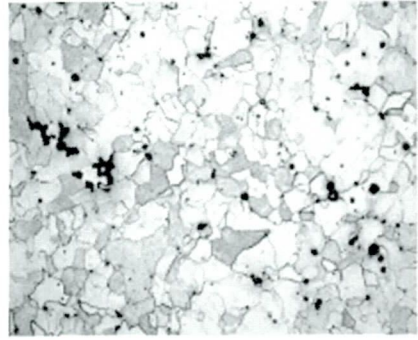
Yasuda K, Udoh K, Hisatsune K and Ohta M(1983). Structural changes induced by ageing in commercial dental gold alloys containing palladium. *Dent Mater J* 2:48-58.



(a)

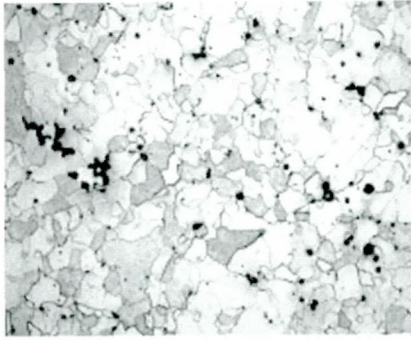


(b)

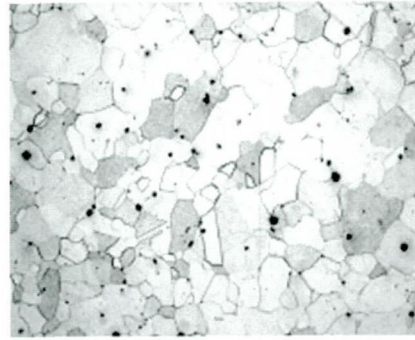


(c)

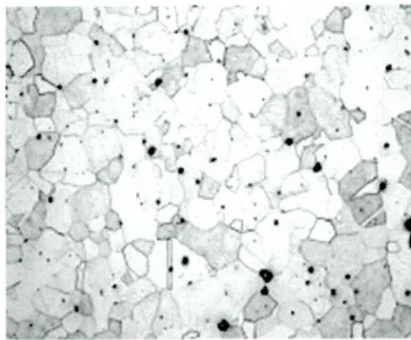
Fig 1. Optical micrographs of heat-treated alloys. ( $\times 200$ ) (a) optical micrograph of as-casted. ; (b) optical micrograph of water quenching alloy. ; (c) optical micrograph of bench cooling alloy.



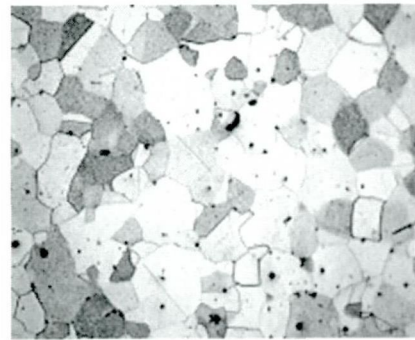
(a)



(b)



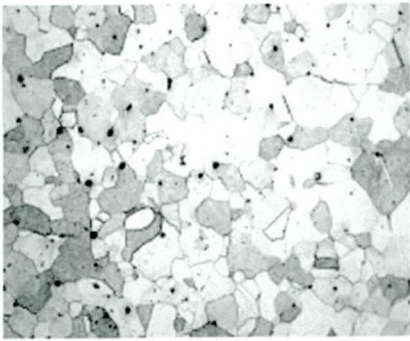
(c)



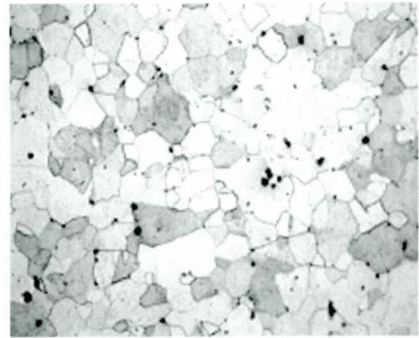
(d)

Fig 2. Optical micrographs with various temperature of heat treatment for 10minutes. ( $\times 200$ ) (a) heat-treated alloy at  $250^{\circ}\text{C}$  for 10min. ; (b) heat-treated alloy at  $450^{\circ}\text{C}$  for 10min. ; (c) heat-treated alloy at  $700^{\circ}\text{C}$  for 10min. ; (d) heat-treated alloy at  $850^{\circ}\text{C}$  for 10min.

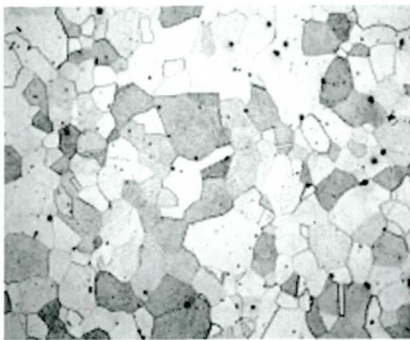




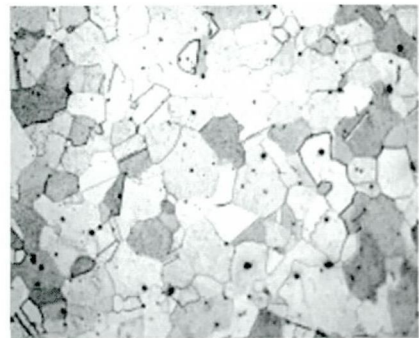
(a)



(b)

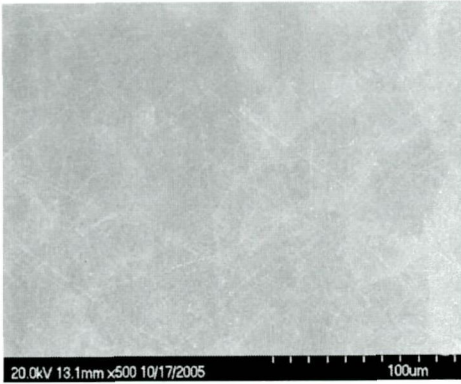


(c)

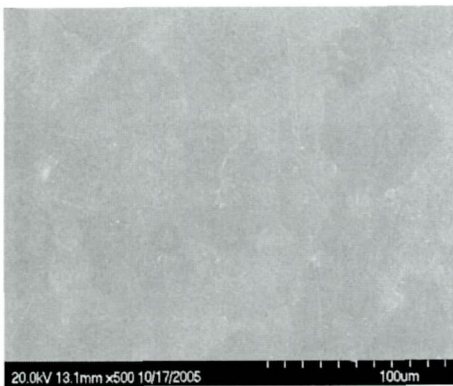


(d)

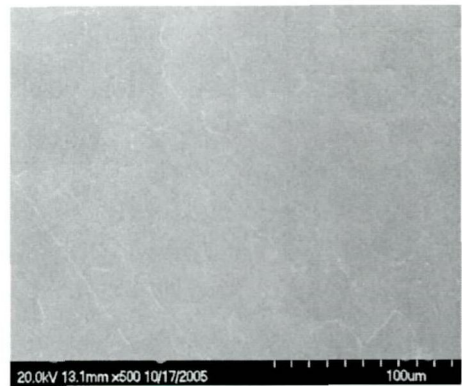
Fig 3. Optical micrographs with various time of heat treatment at 700°C. ( $\times 200$ ) (a) heat-treated alloy at 700°C for 5min. ; (b) heat-treated alloy at 700°C for 30min. ; (c) heat-treated alloy at 700°C for 60min. ; (d) heat-treated alloy at 700°C for 90min.



(a)

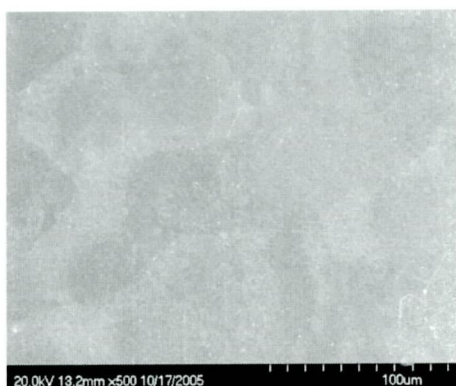


(b)



(c)

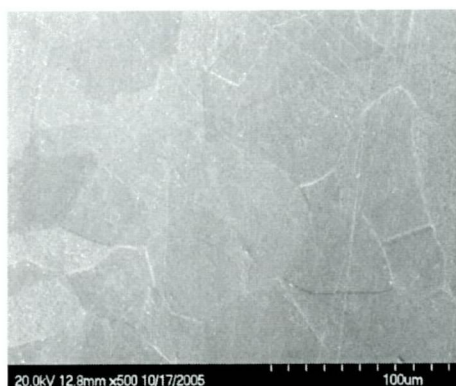
Fig 4. Scanning electron micrographs of heat treatment specimens( $\times 500$ ). (a) As-casted ; (b) Water quenching alloy ; (c) Bench cooling alloy.



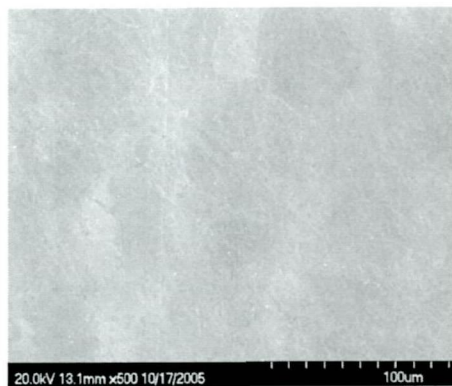
(a)



(b)

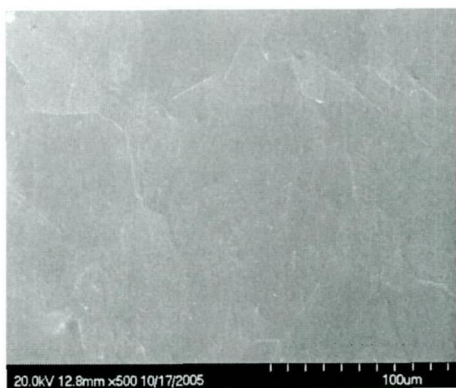


(c)

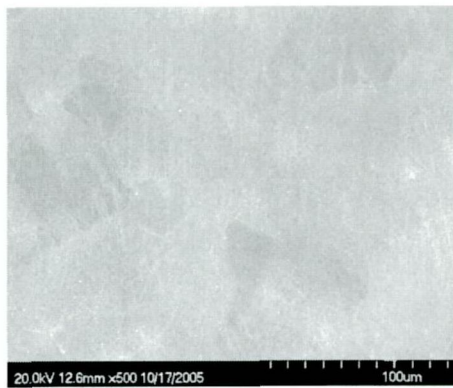


(d)

Fig 5. Scanning electron micrographs of heat treatment for 10 minutes as a function of temperature( $\times 500$ ). (a)  $250^{\circ}\text{C}$  ; (b)  $450^{\circ}\text{C}$  ; (c)  $700^{\circ}\text{C}$  ; (d)  $850^{\circ}\text{C}$



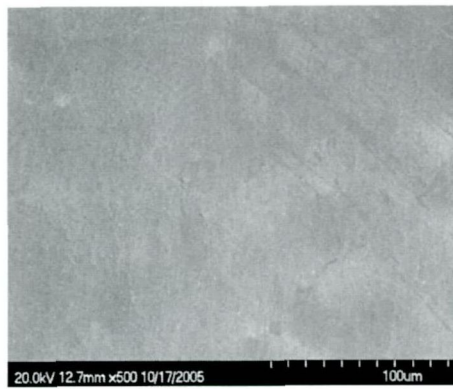
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig 6. Scanning electron micrographs of heat treatment at 700°C as a function of time( $\times 500$ ). (a) 5 min. ; (b) 30 min. ; (c) 60 min. ; (d) 90 min.

## 감사의 글

몇 해 전 새로운 학문에 대한 설레임과 두려움으로 치과재료학교실 문을 두드리던 제 모습이 떠오릅니다. 석사과정을 밟는 동안 무척이나 힘들고 고된 여정이었지만, 그때마다 옆에서 지켜보아 주시고 격려해주신 많은 분들께 이 글을 통해 감사의 마음을 전해드리고자 합니다.

먼저, 바쁘신 중에도 논문지도를 해주시고 많은 조언을 아낌없이 베풀어주셨던, 지도교수님이신 고영무 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 대학원 과정동안 교수님으로부터 참된 연구자의 마음가짐과 삶에 대한 성실한 태도를 배울 수 있었습니다. 앞으로도 교수님께서 베풀어주신 가르침을 가슴 깊이 새기며 살도록 하겠습니다.

연구와 강의로 바쁘신 가운데도 제 학위논문 심사를 흔쾌히 맡아주시고 많은 조언을 해주신 김동기 교수님과, 옆에서 지켜보아 주시며 학문적으로 많은 조언과 도움을 주셨던 최한철 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 대학원 과정동안 훌륭한 가르침을 베풀어주신 치과대학교수님들께도 감사의 마음을 전합니다.

아울러 제 석사학위 연구에 관해 많은 관심을 가져주시고 연구과정에 있어 많은 조언을 해주셨을 뿐만 아니라, 제 작은 부탁에도 아낌없이 도움을 주셨던 광주보건대학교의 박효병 교수님과 조홍규 교수님께 감사드립니다.

끝으로 오늘이 있기까지 부족한 저를 격려해주신 모든 분들께 진심으로 감사드립니다. 항상 따뜻한 관심과 사랑으로 저를 지켜보아 주시고 자식들의 교육 뒷바라지에 모든 힘을 쏟으셨던 부모님께 감사드리며, 힘들고 어려울 때마다 끊임없이 힘이 되어준 남편과 가족, 도움주신 주위의 모든 분들께 감사의 마음을 전합니다.

2005. 12.

저자 정명희