

베릴륨(Be)이 미 첨가된 치과도재소부용 Ni-Cr-Mo계 합금의 미세조직 및 기계적 성질 특성

송경우 · 고은경* · 이정환** · 정종현** · 노 학*** · 한재익***

(주)덴탈디자인, 전남대학교 치과대학 치과재료학교실*, 광주보건대학 치기공과**, 알파덴트 기술연구소***)

Abstract

Microstructures and Mechanical Properties of Beryllium(Be)-free Ni-Cr-Mo based Alloys for Metal-Ceramic Crown

Kyung-Woo Song, Eun-Kyoung Go*, Jung-Hwan Lee, Jong-Hyun Jung**, Hak Noh**, Jae-Ick Han*****

Dental Lab., Dental Design Co.

*Dept. of Dental Materials Research Institute College of Dentistry, Chonnam National University**

*Dept. of Dental Lab. Technology, Kwangju Health College***

*Institute of AlphaDent Technology, AlphaDent****

The popularity of Ni-Cr-Mo based metal alloys for metal-ceramic crown have increased recently because of low price, superior yield strength and rigidity. the use of these alloys give them the potential advantage of thinner coping with the required rigidity for long span bridges.

The purpose of this study was to assess the microstructures and mechanical properties of Ni-Cr-Mo-(Si,Al,Nb,Zr,Ti,Cu,Mm) based Alloys not containing beryllium(Be) related toxic effects.

The obtained results indicated that as-cast these specimen alloys showed compositional and microstructural differences, and mechanical properties values of Ni₆₉Cr₂₀Mo₅Si₂Al₄ alloy among these specimen alloys was found to be superior to those of commercial Ni-Cr based alloy using in market place today.

- Key word : metal-ceramic crown, coping, long span bridges, the microstructures and mechanical properties

교신 저자	성명	송 경 우	전화	062-222-2804	E-mail	skw2804@hanmail.net
	주소	광주광역시 동구 학동 870-8 (주)덴탈디자인				

1. 서 론

Ni-Cr계 비귀금속합금은 금합금과 비슷한 열팽창계수를 가지므로 이의 대체재료로 개발 되었고, 연성이 좋고 용점이 비교적 낮아서 치과도재 소부용 금속재료로 널리 이용되고 있다(이규환 외, 1985; Moffa, 1973). Ni-Cr계 합금은 주 성분이 62-82% Ni 및 11-22% Cr이고 미량 성분으로 Mo, Al, Mn, Be, Si, B, Cu, Co, Nb, Ga, Fe, Se, Sn, Ti, Zr 등을 포함하고 있다.

미량합금원소 중 벨리륨(Be)은 이 합금의 용점을 낮추기 위해 0.2-2% 정도를 첨가하고 있는데, 이 원소의 인체에 대한 독성이 지적되고 있다(Trifunovic, 1991). 특히 용해 및 가공과정에서 발생하는 Be의 hume이나 분진은 인체에 매우 해로울 수 있어, 유럽은 2002년부터 Be이 함유된 비귀금속합금의 판매를 법제정으로 금지하고 있다(Huget, 1977).

현재 Be이 미 첨가된 Ni-Cr-Mo계 합금에 대한 연구들이 진행되고 있으나 개발 제품에서 주조성의 저하, 대기 주조시의 높은 산화성 및 도재와의 낮은 결합력 등이 단점으로 나타나고 있다(中村, 1980; Huget, 1977).

또한 대체 합금원소로 Ag, In 등을 Ni-Cr계 합금에 첨가하여 개발한 합금은 용점은 낮으나 가격이 높고, 연신율 등 기계적 성질이 좋지 않아 long bridge 보철물에는 부적합하다고 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 Be이 미 첨가된 치과도재소부용 비귀금속 합금을 개발하기 위한 기초 자료를 얻기 위해 Ni-Cr-Mo계 합금의 미세조직 및 기계적 성질 특성을 조사하였다.

2. 실험 재료 및 방법

1) 시료 합금 설계 및 용해

시료합금설계는 Ni-Cr-Mo-(Si, Al, Nb, Zr, Ti, Cu, Mm)을 조성으로 하고 물성을 향상시킬 수 있는 원소 즉, 합금의 공식을 억제하기 위해 희토류금속의 혼합체(mischmetal)를 일부 치환하여 첨가한 5~8원계 합금을 설계하였다. Table 1은 본 연구에서 설계된 합금의 조성을 나타 낸 것이다.

합금의 용해는 다 성분계 합금이므로 첨가된 각 원소의 특성을 고려하여 용해방법 및 용해시 합금원소 장입량의 조절을 결정하였다. 용해는 합금의 산화방지를 위해 아르곤분

Table 1. Chemical compositions of the specimens used in this study(wt%)

Specimens	Chemical compositions(wt.%)
A1	Ni67Cr16Co4Mo4Si2Al3Nb2Ti1Zr1
A2	Ni63Cr20Co4Mo4Si2Al3Cu2Ti1Zr1
A3	Ni68.2Cr20Mo4Si0.5Al3Ti0.3Nb4
A4	Ni68Cr20Mo4Si0.5Al3Ti0.3Nb4Mn0.2
A5	Ni69Cr20Mo5Si2Al4

위기의 고주파진공유도로에서 시행하였고, 첨가 원소 중 저 용점 원소와 고 용점 원소를 동시에 장입하여 용해하게 되면 저 용점 합금원소의 증발로 인해 합금성분 손실을 초래할 우려가 있으므로 장입 순서를 결정하였다. 알루미늄은 초기 장입 시 증발량을 고려하여 조성보다 일정량 초과된 양을 장입하고 탈산제로서 합금 원소 중에 Si를 첨가하기도 하였다.

2) 왁스 소환법에 의한 정밀주조

기계적 특성 시험을 위한 수지 인장시편 및 미세조직 관찰용 왁스 시편을 Co-Cr합금 전용매몰재(Multi-vest, Dentsply, USA)로 사용설명서에 따라 매몰하였고 1,100℃에서 소환하였다. 주조는 고주파 유도식 원심주조기(Eagle, JELENCO, USA)를 이용하였다. 이때 원심력이 모두 일정하게 작용 되도록 하였고 주조해서 방냉 시킨 후 매몰재에서 주조체를 분리하였다. 시편표면의 매몰재 잔사 및 산화막을 sandblasting하여 제거하였다.

3) 미세조직 관찰 시험

왁스 소환법(lost wax process)에 의해 $\phi 10\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 의 판 형태의 시편을 제조하였다. 미세조직을 관찰하기 위해 #600에서 #2000까지 emery paper로 연마하고 $1\mu\text{m}$ 에서 $0.5\mu\text{m}$ 까지 알루미늄 현탁액으로 최종 연마한 후 황산(5ml)+염산(3ml)+질산(92ml)의 혼합용액에 약 1-3분정도 부식시켜 건조시켰다. 합금의 결정구조, 조직관찰, 성분분석 등을 XRD, SEM, EDS에 의해 실시하였다.

4) 기계적 특성 시험

인장시편은 Fig. 1과 같이 ISO 6871에서 채택되고 있는 직경 약 3mm, 표점간거리 15mm 크기로 수지봉을 가공하였으며 정밀주조법인 왁스 소환법에 의해 주조체로 제조하였다. 인장시험은 만능시험기에서 cross-head speed $1.67 \times 10^{-2} \text{mm/sec}$ (1mm/min)로 시행하여 인장강도, 항복강도, 연신율을 측정하였다.

경도시편은 $\phi 10\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 의 판 형태의 시편을 제조하여 #600에서 #2000까지 emery paper로 연마하고 비커스 경도기로 하중 10kgf 및 유지시간 10초로 시편 당 7회를 측정하여 평균값을 경도값으로 하였다.

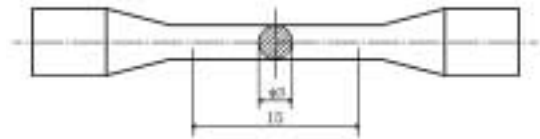


Fig. 1. Dimensions of the tensile test bar (unit: mm).

5) 열처리

$\phi 10\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 의 판 형태의 시편을 제조하여 대기 중의 로 내에서 950℃/ 5분간 열처리를 시행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

1) 합금의 설계

합금의 설계는 첨가되는 각 원소의 특성을

고려하였다. Cr은 20wt%이상 첨가하여야 강도향상에 기여하고 너무 많은 양이 첨가 되면 metal-ceramic의 접착능력을 저하시키고 착색을 유발시킬 수 있으므로 적절한 양의 첨가가 요구되어 진다. Si은 용탕의 유동성을 개선하고 탈산제 역할을 하며 다량 첨가 시에는 비금속 개재물을 형성할 수 있다. Mo의 경우에는 합금의 열팽창계수를 작게 하는 효과를 가지며 도재소부 후 도재박리를 억제하고 입간부식 및 공식을 억제하지만 다량 첨가 시에는 주조합금의 균열을 초래할 수 있고 소량 첨가 시에는 효과를 기대하지 못한다. Al은 변색의 원인이 되는 Cr산화층을 억제하는 효과가 있으며 Ti처럼 기지에 석출하여 석출강화의 효과가 있다. Cu의 경우는 Ni와 고용체를 이루며 인성을 증대시키고 합금의 가공성과 색상을 좋게 한다.

2) 미세조직 관찰

Fig. 2는 주조상태의 미세조직을 관찰한 주사전자현미경사진이다. 주조된 시편들의 미세조직을 살펴보면 모든 합금조성들에서 주조편석에 의한 석출물이 나타남을 알 수 있다.

석출물의 형태는 합금조성에 따라 조금씩 다른 형태를 보이고 있어 이들 시료합금 중 조성이 비슷한 합금 군에서 각각 A2, A4, A5 합금을 선택하여 조직에 나타난 석출물의 성분을 조사하기 위해 EDS 분석을 시행하였고, Fig.3는 이들의 분석결과를 나타낸 것이다. A2합금의 경우 석출물에 Zr과 Si 성분이 기지상에 비해 월등히 많이 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 특히 Zr의 경우에는 EDS 분석결과 기지상에는 0.39wt%이고, 석출물에는 10.57%로 나타난 것으로 보아 합금 중에 고용되지 못하고 대부분이 석출물로 존재하고 있는 것으로 보인다. A4합금의 경우에도 A2

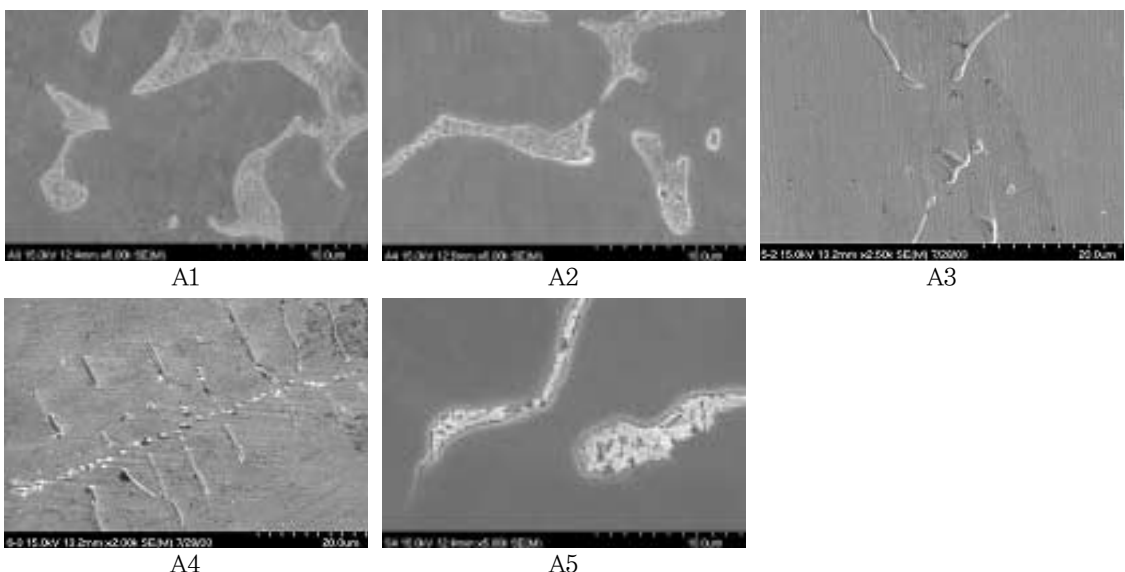


Fig. 2. Scanning electron micrographs of as-cast A1-A5 Alloys.

합금의 경우와 마찬가지로 석출물에 존재하는 합금성분은 기지상과 달리 Nb와 Ti가 주성분을 이루고 있는 것을 알 수 있었다. A5의 합금의 경우에는 5원계 합금으로서 기지상 조성에는 합금의 조성보다 비슷한 Ni 67.6%, Cr 20.69%, Mo 5.53%, Si 2.21%, Al 4.5%

의 분포를 나타내었으나 석출물의 조성은 Ni 44.60%, Cr 17.24%, Mo 27.03%, Si 10.28%, Al 0.85%로 Mo와 Si가 기지상에 비해 석출물에 많이 분포하고 있는 것을 알 수 있다.

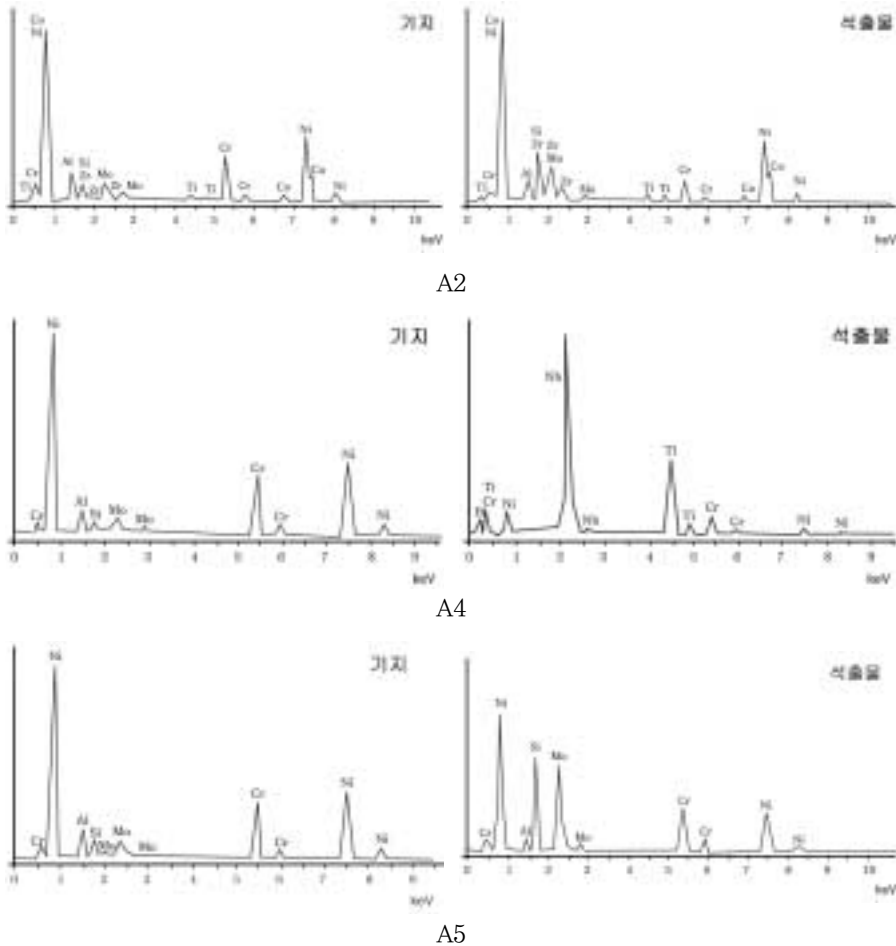


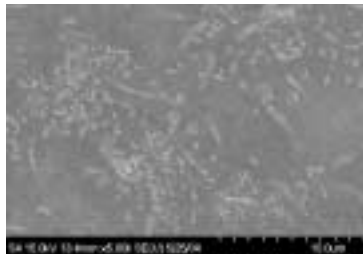
Fig. 3. EDS analysis of as-cast A2, A4 and A5 Alloys.

도재소부용 합금은 degassing과정과 porcelain baking과정에서 열처리를 거치게 된다. 본 시험에서도 A5합금을 선정하여 대기 중의 로 내에서 950℃/ 5분간 열처리를 시

행한 후 미세조직을 주사전자 현미경으로 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 2의 열처리 전과 비교하여 보면 석출물은 그대로 존재하고 있으나 열처리 전 집중적으로 존재하였

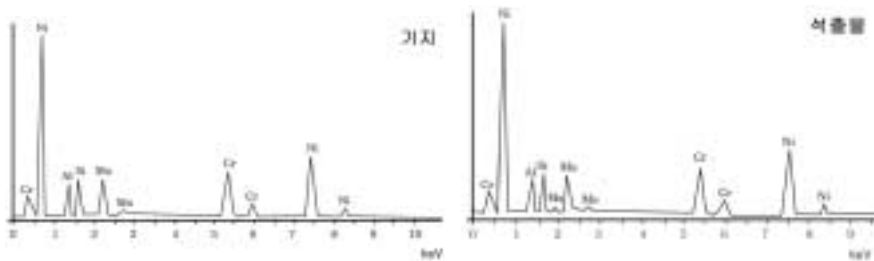
던 석출물이 열처리함으로써 기지상에 넓게 분산되어진 것을 알 수 있다. Fig. 5는 열처리 후 기지상과 석출물의 성분을 알아보기 위해 EDS 분석한 결과이다. 기지상은 Ni 68.94%, Cr 16.38%, Mo 8.13%, Si 3.34%, Al 3.22% 이었으며, 석출물은 Ni 62.98%, Cr 17.83%, Mo 11.97%, Si 3.21%, Al 4.01%로 나타나서

기지상과 석출물의 조성에 큰 차이를 보이지 않았다. 이와 같이 열처리 전의 기지상과 석출물간에 보인 큰 조성차이와는 다르게 나타난 것은 열처리를 시행함으로써 석출물의 성분이 기지상으로 고용되었기 때문으로 생각된다.



A5

Fig. 4. Scanning electron micrographs of annealed A5 Alloys.



A5

Fig. 5. EDS analysis of annealed A5 Alloy.

3) 기계적 성질

Fig. 6은 주조상태의 시료합금 중 조성이 비슷한 합금 군에서 각각 A2합금, A4합금, A5합금을 선정하여 결정구조를 X-선 회절

(XRD)에 의한 분석 결과이다. 3종류 합금의 경우 모두 Ni과 같은 BCC 결정구조로 되어 있는 것을 알 수 있고, 합금원소의 성분 수에 따라 결정구조의 변화는 보이지 않았다.

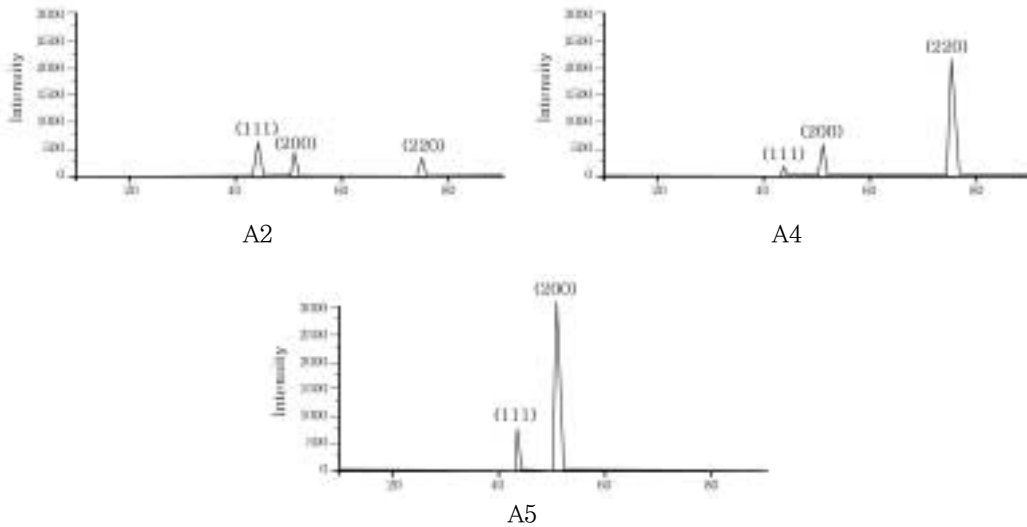


Fig. 6. X-Ray diffraction profiles of as-cast A2, A4 and A5 Alloys.

Table 7은 주조상태 시편의 비커스 경도값이다. A1합금 409Hv, A2합금 360Hv, A3합금 275Hv, A4합금 330Hv, A5합금 358Hv으로 나타났다. 이 중 A5합금을 선정하여 대기 중의 로 내에서 950°C/5분간 열처리를 시행한 후 측정된 경도값은 367Hv로 열처리 전에 비해서 약간 높게 나타났지만 임상적으로 우려할 만한 증가현상을 보이지는 않았다. 이

와 같이 경도값의 변화를 보인 것은 열처리 후의 미세조직에서 알 수 있듯이 열처리 전의 미세조직에 나타났던 석출물의 성분이 열처리로 인해 기지상으로 고용되었기 때문으로 생각된다. 경도값이 높으면 가공과정에서 다듬질과 연마를 어렵게 할 수 있으므로 합금설계 시 중요하게 고려되는 사항이기도 하다 (Morris, 1990).

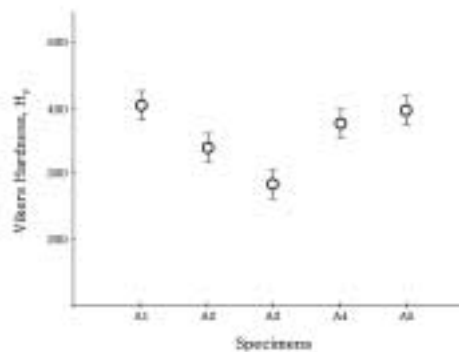


Fig. 7. Vickers hardness of as-cast A1-A5 Alloys.

Fig. 8은 주조상태 시편의 인장시험 결과이다. 인장강도는 A1합금 482MPa, A2합금 495MPa, A3합금 718MPa, A4합금 762MPa, A5합금 948MPa로 나타났고, 항복강도는 A1합금 289MPa, A2합금 297MPa, A3합금 431MPa, A4합금 458MPa, A5합금 567MPa로 나타났다. 연신율은 A1합금 및 A2합금이 8%, A3합금, A4합금 및 A5합금이 모두 11%로 나타났다.

시료합금 중 A5합금(Ni69Cr20Mo5Si2Al4)이 인장강도 948MPa, 항복강도 567MPa, 연신율 11%로 가장 우수한 기계적 성질을 보

였으며, 이는 ISO규격인 항복강도 500MPa, 연신율 3%이상의 요건을 충족하고 있었다.

일반적으로 인장강도 800MPa정도, 연신율 3-4%를 보이고 있는 시판용 도재소부용 Ni-Cr계 비귀금속합금(Morris et al, 1979)에 비해 이 처럼 모든 시료합금에서 기계적 성질이 더 높게 나타난 것은 더 얇은 두께의 coping 제작이 가능하고, long-span bridge보철물에서 도재의 파절 방지를 위한 충분한 견고성을 지닐 수 있으므로 도재소부용 합금으로서는 매우 바람직하다.

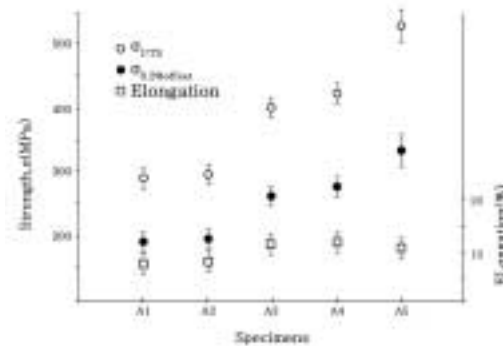


Fig. 8. Mechanical properties of as-cast A1-A5 Alloys.

3. 결론

베릴륨(Be)이 미 첨가된 Ni-Cr-Mo-(Si,Al,Nb,Zr,Ti,Cu,Mm)계 합금의 미세조직 및 기계적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 주조된 시료합금들의 미세조직에서 주조 편석이 나타났고, 석출물은 주로 Zr, Nb, Ti, Mo, Si의 원소들이 주성분으로 분포되어 있

었다.

2. 주조상태 시료합금은 모두 Ni과 같은 BCC 결정구조로 되어 있고, 합금원소의 성분수에 따라 결정구조의 변화는 보이지 않았다.

3. 주조상태 시료합금 중 A5합금(Ni69Cr20Mo5Si2Al4)이 인장강도 948MPa, 항복강도 567MPa, 연신율 11%로 가장 우수한 기계적 성질을 보였으며, ISO규격인 항복강도 500MPa, 연신율 3%이상의 요건을 충족하고 있었다.

〈참 고 문 헌〉

- 이규환, 신명철, 최부병. 도재소부용 Ni-Cr 보철 합금개발에 관한 연구, J KOSOMBE, 6(1), 37-46, 1985.
- 中村健吾. 齒科用 陶材燒付用合金, 金屬, 29~33, 1980.
- Huget, EF. Dental Alloys / Biological consideration, Alternatives to gold alloys in dentistry, 139-157, 1977.
- Huget, EF et al. Properties of two nickel-chromium crown and bridge alloys for porcelain veneers, JADA, 94, 87~90, 1977.
- Moffa, JP. An evaluation of nonprecious alloys for use with porcelain veneers, part I, physical properties, J Prosthet Dent, 30 (4), 424, 1973.
- Morris, HF et al. The influence of heat treatments on several types of base-metal removable partial denture alloys, J Prosthet Dent, 41(4), 388, 1979.
- Morris, HF. Properties of cobalt-chromium metal ceramic alloys after heat treatment, J Prosthet Dent, 63(4), 426, 1990.
- Trifunovic, DM, Gligic M, Todorovic AB. Study of Co-Cr-Mo alloys in metal-ceramics, Stomatol Glas Srb, 37(4), 369, 1991.