

논문

도재소부용 Ni-Cr-Mo 계 치과용 합금의 미세조직 및 기계적성질

최담천†

전남대학교 신소재공학부

Microstructure and Mechanical Properties of Ni-Cr-Mo Based Dental Cast Iron for Porcelain-Fused-to-Metal Firing

D. C. CHOI†

School of Materials Science and Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

Abstract

The microstructure, mechanical properties and melting range of Ni-Cr-Mo based alloys were investigated to develop Be-free Ni-Cr-Mo base dental alloys for Porcelain-Fused-to-Metal Firing(PFM). All as-cast alloys showed dendritic structure. Rockwell hardness of 20Cr7Mo was increased with addition of Si and Ti. On the contrary, it was decreased with addition of Co. The duplex alloying elemental addition such as 3Co + xTi, 2Si + xCo and 2Si + xTi to 20Cr7Mo resulted in much increase of hardness. Rockwell hardness and compressive strength for 20Cr3CoSiTi or 17Cr6CoSiTi alloy that add Si-Ti had similar values compared to the commercial alloys. Melting range for 20Cr3CoSiTi and 17Cr6CoSiTi alloy that add Si-Ti showed similar or lower than commercial alloys. In conclusion, 20Cr3CoSiTi and 17Cr6CoSiTi alloys can be applied for commercial use.

Key words : Be-free dental alloys, Porcelain-Fused-to-Metal Firing(PFM), Microstructure, Mechanical property, Melting Range.

(Received March 27, 2007 ; Accepted May 16, 2007)

1. 서 론

Ni계 치과용 주조합금중 도재소부용((Porcelain-fused-to-metal(PFM) firing), 치관(crown) 및 가공의치와 부분의치용으로 가장 중요한 합금중의 하나는 Ni-Cr-Mo계 합금으로 합금의 내식성을 증가시키는 부동태피막을 형성하기 위해 Cr을, 공식 및 틸부식과 같은 국부 부식에 대한 저항을 증가시키기 위해 Mo을 첨가하고 있다. 그리고 여기에 용융온도를 저하시켜 합금의 주조성을 향상시키고, 산화물 형성을 촉진하여 도재와의 접착성을 향상시키기 위해 Be을 첨가하고 있으나 Be은 독성, 잠재적인 발암성 및 부식산물에 대한 과민증에 대한 의문이 있다[1]. 따라서 도재소부용으로 많이 사용되는 Ni-Cr-Mo계 합금은 구강환경에서 알레르기, 독성 또는 발암성 부식산물의 가능성 때문에 합금의 우수한 내식성과 생체적합성, 양호한 주조성, 가공성 및 기계적성질외에 도재와의 접합성, 변형, 변색에 대한 저항성 및 도재와 유사한 열팽창성등이 요구되고 있으며 이를 해결하기 위한 연구가 미국과 일본을 비롯한 선진국에서 많이 행해지고 있다. 그러나 도재소부용 Ni-Cr계 합금에 대한 국내의 연구는 대부분 수입된 합금과 도재와의 반응성, 부식특성, 생체적합성 및 주조성에 관한 연구[2~6]들로, 이는 일부 선진공업국가에서만 이러한 기술을 보유하고 있고, 일부 핵심기술에 대해서는 대외적으로 유출을 기피하고 있기 때문이다. 따

라서 전량 수입에 의존하고 있는 도재소부용 Ni-Cr계 치과 주조용 합금의 국산화를 위한 연구는 시급한 실정이라 할 수 있다.

본 연구에서는 국내의 특허에 저촉되지 않는 범위내에서 상용 합금과 여러 성질이 유사하거나 우수하며, Be을 함유하지 않은 Ni-Cr-Mo계 합금을 개발하기 위해 70%Ni-23%Cr-7%Mo (이하 23Cr)조성의 합금을 기준으로 Si, Co 및 Ti를 단독 또는 복합첨가하고, 몇몇 조성에 대해서는 Zr을 미량 첨가하였다. 상기와 같이 설계한 조성의 합금시료와 상용 합금시료를 Ar가스 분위기하에서 아크용해한 후 균질화 열처리하였다. 그 후 목적에 맞게 절단한 후 미세조직, 구성상, 로크웰경도, 압축강도 및 용융온도구간을 조사하고, 얻어진 결과를 상호 비교 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 합금 설계

Ni계 합금의 부동태화와 이에 의한 내식성증가를 위해 첨가하는 원소인 Cr은 ISO규격[7]에 따르면 20 wt.%(이하 wt. 생략) 이상으로 되어 있다. 또한 문헌[8]에 의하면 함유량이 20%이상이면 Ni에 고용하여 강도를 향상시키나, 금속-세라믹 접착능력이 저하하고, 또한 22%이하에서는 내식성이 충분하지 못하며, 25%이상에서는 도재피복시 문제를 발생할 수 있으므로

†E-mail : dcchoi@chonnam.ac.kr

23%로, Ni기 합금의 공식과 틸부식에 대한 저항을 증가시키기 위해 소량 첨가하는 Mo는 5.5%이하에서는 타액에 대한 내식성이 불충분하고, 7.5%이상일 경우 합금의 가공성 문제를 발생할 수 있다고 보고[8]되어 있으므로 7%로 하여 70%Ni-23%Cr-7%Mo조성을 기준합금으로 하였다. 그리고 Cr이 20% 이하와 25%이상에서의 합금의 특성을 조사하기 위해 65%Ni-28%Cr-7%Mo 조성 및 75%Ni-18%Cr-7%Mo 조성도 선택하였다. 그리고 Cr산화물 층 제어와 주조성 및 기계적성질을 향상[8,9]시키기 위해 Si를 2%, 용점이 1390°C로 Cr 및 Mo등 다른 첨가원소에 비해 낮아 Be대신 용점강화효과가 어느 정도 기대되며, 대부분의 환경에서 내식성이 Ni과 유사한 Co[10]를 3% 또는 6%, 고용강화 및 금속간화합물 Ni₃Ti에 의해 기계적성질을 향상시킬 수 있으며, 도재와의 결합성을 향상시키기 위해 Ti[10]를 4%, 그리고 조직을 미세화하고, 결정립계를 강화하여 파단 연성을 증가시키는 Zr[11,12]을 단독 또는 복합첨가하였다. 이상의 합금과 용융점, 기계적성질 등 제 성질을 비교 평가하기 위해 몇몇 수입 도재소부용 주조합금을 선정하였다. 표 1은 이들 합금 및 수입 상용합금의 조성을 나타낸 것이다.

2.2 시료의 용해 및 평가

합금제조를 위한 원재료인 Ni 분말은 순도 99.9% 이상, Cr 분말은 순도 99.9%이상, Mo 분말은 순도 99.9%이상을 약 100MPa의 압력으로 각각 압축 성형하여 사용하였다. 첨가원소인 Si는 순도 99.96%의 조각상을, Co는 순도 99%이상의 분말상을, Ti는 99%이상의 스펀지상을 사용하였다. 상기 원재료와 비교를 위한 상용 합금을 고순도 Ar가스 분위기하에서 균일한 용해가 되도록 반복하여 아크용해하였으며 용해전후의 중량차가 0.2%이하인 것만을 선택하여 분석용 시료로 사용하였다. 상기 시료를 고순도 Ar분위기하 1,000°C에서 3일간 균질화 열처리한 후 상온까지 노령하였다. 그 후 시편은 각각의 시험목적에 맞도록 절단한 다음 SiC 연마지로 조연마하고, 1.0 μm, 0.3 μm의 Al₂O₃분말로 정연마한 다음 10 ml HNO₃ - 20 ml H₂SO₄ - 70 ml HCl 부식액을 사용하여 부식시켰다. 미세조직은 광학현미경(일본, Olympus Co., PMG-3)으로, 상화인은 X선회절분석(XRD; 일본, Rigaku Co., D/MAX-2400)하

여 조사하였고, 성분원소의 편석유무를 확인하기 위해 EDS(미국, Philips Co., DX4)분석을 하였다. 그리고 합금들의 용융은 도구간은 시차열분석(DTA; 미국, TA Instruments Inc., DTA-7))하여 확인하였다. 각 시편들의 록크웰경도(HRA)는 A Scale을 사용하였으며, 10회 이상 측정 후 최고 및 최저값을 제외한 나머지의 평균값으로 정하였다. 그리고 압축항복강도는 4 mm×4 mm×8 mm크기의 시험편을 1시료당 3개씩 만들고 만능인장시험기(미국, United Calibration Co., SFM-20)로 최대하중 2500MPa, 시험하중속도 0.1 mm/min(strain rate(ε)=1.67×10⁻³ s⁻¹) 에서 시험하였고, 0.2% offset값으로 하였다.

3. 결과 및 검토

3.1 미세조직

그림 1은 as-cast 및 균질화 열처리한 설계 합금 및 상용합금의 미세조직을 나타낸 것이다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이 합금조성에 따라 형상의 차이는 다소 있으나 as-cast 시편은 모두 수지상 조직을 나타내었으며, 이러한 형상 차이는 합금조성의 차이에 따른 응고모드의 변화에 기인한 것으로 판단된다. 그러나 본 연구에서 설계한 합금이 수입 상용합금에 비해 전반적으로 수지상이 약간 조대한 모양을 나타냈고, 조직의 미세화를 위해 첨가한 Zr과 Be의 첨가효과는 명확히 나타나지 않았다. 또한 균질화 열처리한 설계 합금 및 상용합금의 미세조직을 보면 전반적으로 본 연구에서 설계한 조성의 합금은 모두 as-cast 합금시편에 비해 미세조직이 조대화되었고, 그 형상도 변화되었다. 기준합금인 23Cr 및 여기에 Si이 첨가된 23CrSi 합금은 내부에 수지상 흔적이 남아있는 주상형태의 조대한 결정립을 보여주고 있다. 그리고 20Cr3Co, 20Cr3CoTi, 20Cr3CoSi 및 20Cr3CoSiTi 합금은 미세화 정도의 차이는 있으나 균질화 열처리하여도 모두 수지상을 나타내어 상기 23Cr 및 23CrSi 합금과는 다른 양상을 나타내었다. 이는 기준합금인 23Cr에 Cr대신 Co가 대체 첨가되어 다원계화 되었고, 추가 첨가된 Zr 및 Ti가 수지상조직 안정성에 영향을 미친 결과로 생각되나 정확한 원인에 대해서는 추후 연구가 필요할 것으로 생각된다. 그리고 수입 상용합금 시편의 경우에는 as-cast 시편

Table 1. Composition of Alloys.

Sample name	Composition (wt.%)	Sample name	Composition (wt.%)
23Cr	Ni-23Cr-7Mo	23CrSi	Ni-23Cr-7Mo-2Si
28Cr	Ni-28Cr-7Mo	28CrSi	Ni-28Cr-7Mo-2Si
18Cr	Ni-18Cr-7Mo	18CrSi	Ni-18Cr-7Mo-2Si
20Cr3Co	Ni-20Cr-7Mo-3Co	20Cr3CoZr	Ni20Cr7Mo3Co-0.2Zr
20Cr3CoTi	Ni20Cr7Mo3Co-4Ti	20Cr3CoSi	Ni20Cr7Mo3Co-2Si
20Cr3CoSiZr	Ni20Cr7Mo3Co-2Si0.2Zr	20Cr3CoSiTi	Ni20Cr7Mo3Co-2Si4Ti
17Cr6Co	Ni-17Cr-7Mo-6Co	17Cr6CoZr	Ni17Cr7Mo6Co-0.2Zr
17Cr6CoTi	Ni17Cr7Mo6Co-4Ti	17Cr6CoSi	Ni17Cr7Mo6Co-2Si
17Cr6CoSiZr	Ni17Cr7Mo6Co-2Si0.2Zr	17Cr6CoSiTi	Ni17Cr7Mo6Co-2Si4Ti
C1	Ni-Cr system, Be contained	C2	Co-Cr system
C3	Ni-Cr system, Be contained	C4	High Ni-base
C5	Ni-Cr system, Be contained	C6	Ni-Cr system, Be-free
C7	Ni-Cr system, Be-free		

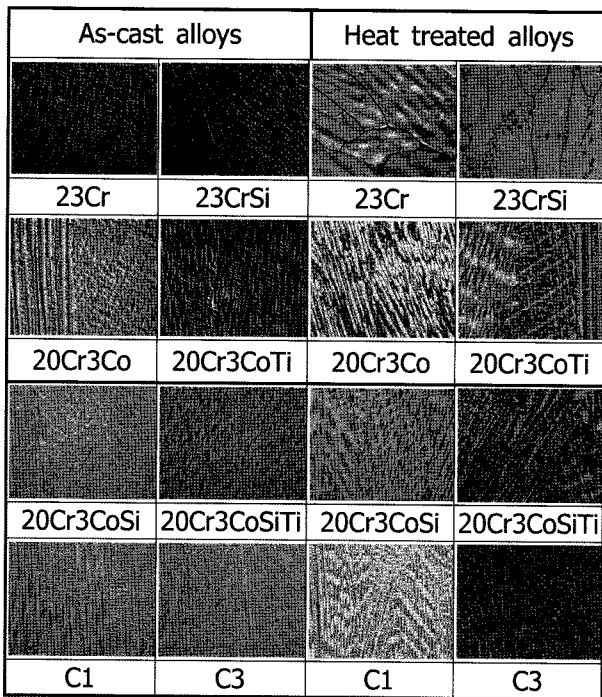


Fig. 1. Microstructure in central part of as-cast and heat treated alloys.

에 비해 수지상 조직이 약간 조대화 되었으나 상기 20Cr계 합금과 유사한 수지상 조직을 나타내고 있다.

3.2 상조직에 대한 합금원소의 영향 및 상분석

그림 2는 균질화 열처리한 합금시편의 대표적인 X선 회절 시험 결과를 보여준다. 여기서 모든 합금이 동일한 X선 회절 패턴을 나타냈다. 그림을 분석한 결과 면심입방정구조의 오스테나이트(γ)상 피크외에 제 2상으로 γ (fcc 규칙 Ni_3Al , $Ni_3(Al,Ti)$ 과 Ni_2Cr) 및 η (hexagonal 규칙 Ni_3Ti) 같은 금속간화합물상 및 σ 상등[10-12]이 미량이라도 존재할 것으로 생각하였으나 이에 대한 회절 피크는 나타나지 않았다. 이러한 이유로는 2원 Ni-Cr계 상태도[13,14]에 나타난바와 같이 21~37 wt.%Cr에서

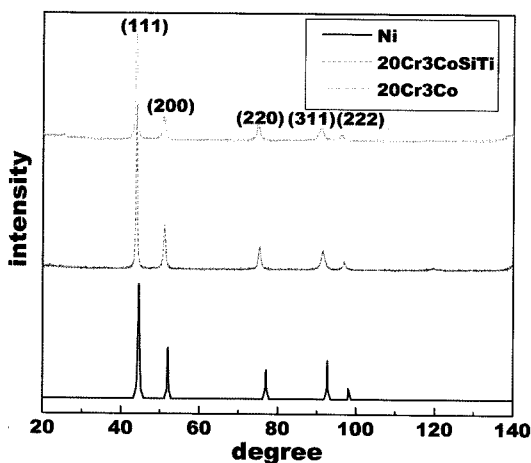


Fig. 2. Typical XRD results of alloys.

평형상으로 (Ni_2Cr)상이 존재하고 ~28 wt.%Cr에서 비평형상으로 σ 상이 제 2상으로 존재할 수 있으나 2원 Ni-Cr계 합금에 Mo이 첨가되면 3원 Ni-Cr-Mo계 상태도[15]에서 알 수 있는 바와 같이 실온에서 넓은 조성범위에 걸쳐 오스테나이트(γ) 단상만이 존재하고, (Ni_2Cr)상은 존재하지 않으며, 비평형상인 σ 상은 열처리후 노랭하였기 때문에 나타나지 않은 것으로 생각된다. 따라서 본 연구의 합금조성범위에서는 상기 금속간화합물상이 미량 존재한다 할지라도 외견상 오스테나이트 단상 피크만이 나타난 것으로 생각된다.

그림 3은 균질화 열처리한 합금시편중 EDS 분석결과와 성분 차이가 없는 합금을 제외한 20Cr3CoSiTi, 17Cr6CoSi 및 17Cr6CoSiTi합금의 대표적인 EDS 분석결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 수지상내와 수지상사이의 성분 분포를 보면 20Cr3CoSiTi 및 17Cr6CoSi합금은 수지상내보다 Mo 및 Si량이, 17Cr6CoSiTi합금은 수지상사이가 수지상내보다 Mo, Si 및 Ti량이 높은 값을 나타내었다. 그리고 17Cr6CoZr 및 20Cr3CoTi합금은 국부적으로 특이한 조직을 나타냈으며 양 위치에서 성분상의 차이는 없으나 20Cr3CoTi합금의 경우 2위치에서 Ti량이 약간 높았다. 그림 4는 이들 17Cr6CoZr 및 20Cr3CoTi합금의 미세조직을 확대한 전자현미경사진으로 Widmannsttten패턴을 볼 수 있으며 2단계에서 설계한 합금에 첨가된 성분 중 두 합금에 함유된 Zr과 Ti를 배제시 Cr에 의한 σ 상으로 보이나 정확한 분석을 위해서는 추후 연구가 필요할 것으로 생각된다. 상술한바와 같이 수지상내와 수지상사이의 Mo과 Si의 성분분포가 차이가 나는 것은 다원계이기 때문에 해석이 어려우나 전술한 as-cast 및 균질화열처리한 시편의 미세조직의 변화를 감안할 때 설계한 모든 합금이 응고과정에서 Mo, Si등이 수지상정간에 고 농도로 편석되어 존재하면서 응고가 되나 이를 균질화 열처리하면 23Cr, 28Cr 및 18Cr등 합금성분수가 적은 합금은 Mo, Si등 원자의 확산

20Cr3CoSiTi		EDS result(wt.%)					
	Point	Ni	Cr	Mo	Co	Si	Ti
	1	63.29	20.8	6.97	2.98	1.99	3.97
	2	61.35	18.4	10.26	3.22	2.62	4.15
	3						
17Cr6CoSi		EDS result(wt.%)					
	Point	Ni	Cr	Mo	Co	Si	Ti
	1	67.92	16.95	6.98	6.17	1.98	
	2	63.73	17.67	11.0	5.32	2.28	
	3						
17Cr6CoSiTi		EDS result(wt.%)					
	Point	Ni	Cr	Mo	Co	Si	Ti
	1	63.99	17.1	6.97	6.03	1.95	3.96
	2	60.24	12.67	11.34	5.04	4.58	6.13
	3						

Fig. 3. Typical EDS results of alloys.

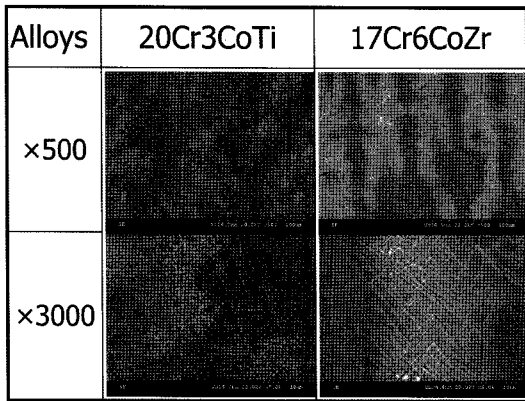


Fig. 4. Enlarged Microstructure of 20Cr3CoTi and 17Cr6CoZr alloy.

이동이 활발하게 일어나 용이하게 수지상정이 붕괴되어 주상형태의 결정립으로 변화하므로 성분이 균일화 되어 입계와 입내의 성분차이가 없는 것으로 생각된다. 그러나 합금성분수가 많은 다원계일수록 Mo, Si 등 원자의 확산이동이 제약을 받아 수지상정을 그대로 유지하기 때문에 상대적으로 수지상간에 Mo, Si 등의 함량이 높은 것으로 생각된다.

3.3 기계적성질에 대한 합금원소의 영향

그림 5는 20Cr7Mo 합금에 Si 또는 Ti을 1, 2 및 3% 첨가하거나 Co을 3 및 6% 첨가한 때의, 그림 6은 상기 20Cr7Mo에 Co 또는 Ti를 달리하고 여기에 Si을 2% 첨가하거나, 또는 Si을 2%, Co를 3% 첨가하고 Ti를 달리하여 첨가한 때의 로크웰 경도의 변화를 나타낸 것이다. 그림 5에서 알 수 있는 바와 같이 Co를 첨가한 때는 첨가량이 0%에서 3 및 6%로 증가함에 따라 로크웰 경도는 49, 41 및 39HRA로 감소하는 반면, Si 또는 Ti를 첨가한 때는 첨가량이 0%에서 2 및 4%로 증가함에 따라 로크웰 경도는 각각 49, 55 및 58HRA로, 그리고 49, 53 및 54HRA로 증가하며 그 증가 정도는 Ti보다는 Si 첨가의 경우가 더 큼을 알 수 있다. 그리고 그림 6에서 알 수 있는 바와 같이 Co와 2% Si 또는 Ti와 2% Si을 복합 첨가한 시료가 20Cr7Mo에 Co 또는 Ti만을 달리하여 첨가한 시료보다 더 높은 로크웰 경도를 나타내고 있음을 알 수 있으며, 그림 5에서처럼 Si의 정도에 대한 첨가 효과가 더 큼을 확인할 수 있다. 그리고 20Cr7Mo에 3% Co 및 2% Si와 Ti를 복합 첨가한 시료는 3% Co를 첨가하지 않은 시료와 로크웰 경도의 변화 경향은 거의 동일하나 첨가된 Co로 인해 더 낮은 값을 나타내고 있다. 일반적으로 Ni기 합금에 대한 고용강화 효과가 강한 원소로 W, Mo, Nb, Ta, Al, 약한 원소로 Fe, Co, Ti, Cr, V가 열거되고 있다[10-12]. 이로부터 Co가 첨가되면 경도가 약간이라도 증가 될 것으로 예상하였으나 반대의 결과를 나타내었는데 이에 대한 원인은 추후 구명해야 할 것으로 보이며, Ti는 고용강화 원소이고, 고용한도 이상이 함유되면 η (Ni₃Ti)과 같은 석출상이 존재[10]할 수 있으며, 그리고 Si는 고용강화 원소로 기계적 성질을 향상[9]시키기 때문에 상기와 같은 결과가 나타난 것으로 생각된다.

한편, 표 2는 균질화 열처리한 합금시편 및 상용합금의 로

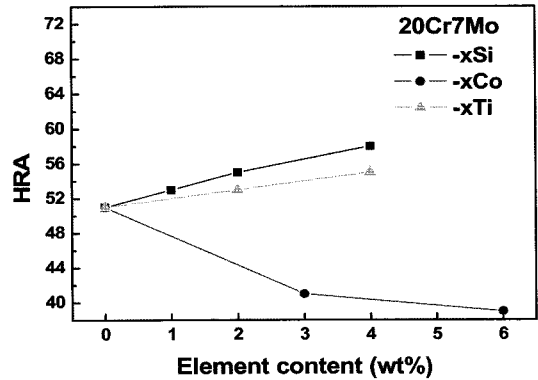


Fig. 5. Change of rockwell hardness with Si, Co or Ti content in 20Cr7Mo alloy.

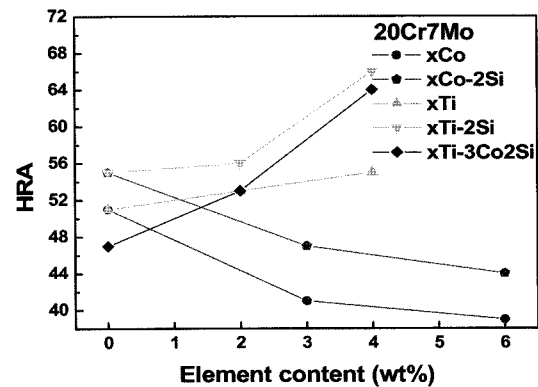


Fig. 6. Change of rockwell hardness by mixing addition of 2Si-xCo, 2Si-xTi, or 2Si3Co-xTi in 20Cr7Mo alloy.

크웰 경도(HRA)와 압축항복강도(0.2% proof stress)의 측정 결과를 나타낸다. 표 2에서 로크웰 경도의 변화를 보면 기준합금 23Cr은 50HRA, 28Cr은 52HRA, 18Cr은 48HRA로 Cr량에 따라 경도가 증가하며, 기준합금 23Cr 합금에 Si를 2% 첨가한 23CrSi 합금은 53HRA로 약간 더 높은 값을 나타내었다. 기준합금인 23Cr 합금의 Cr을 3 또는 6% Co로 대체한 합금 20Cr3Co와 17Cr6Co를 비교해보면 23Cr 합금이 50HRA임에 비해 20Cr3Co는 41HRA, 17Cr6Co는 41HRA로 전술한 바와 같이 오히려 경도가 감소했고, Co함량의 차이에 따른 경도의 차이는 나타나지 않았다. 그러나 20Cr3Co 합금에 Ti를 4% 첨가한 20Cr3CoTi 합금은 61HRA, 17Cr6Co 합금에 Ti를 4% 첨가한 17Cr6CoTi 합금은 60HRA로 경도가 크게 증가하고, 또한 20Cr3Co 합금에 Si를 2% 첨가한 20Cr3CoSi 합금은 47HRA, 17Cr6Co 합금에 Si를 2% 첨가한 17Cr6CoSi 합금은 46HRA로 증가하였다. 또한 20Cr3CoSi 합금에 Ti를 첨가한 20Cr3CoSiTi 합금은 66HRA, 17Cr6CoSi 합금에 Ti를 첨가한 17Cr6CoSiTi 합금은 65HRA로 급격히 증가하였으며, 경도가 66~68HRA 정도로 높은 값을 나타내는 5종류 상용합금과 동등한 결과를 나타내었다. 표 2에서 압축강도의 변화를 보면 23Cr, 28Cr 및 18Cr은 모두 압축강도가 26 kg/mm²로 동일한 값을 나타내고 Cr량에 따라 증가하는 경도와는 약간 다른 거동을 나타냈다. 기준합금 23Cr 합금의 Cr을 3 또는 6% Co로 대체한 20Cr3Co

Table 2. Rockwell hardness and 0.2% proof stress of alloys

Alloy	Hardness/ Strength (HRA/Kg/mm ²)	Alloy	Hardness/ Strength (HRA/Kg/mm ²)	Commercial Alloy	Hardness/ Strength (HRA/Kg/mm ²)
23Cr	50/26	23CrSi	53/28	C1	67/77
28Cr	52/26	28CrSi	57/28	C2	68/83
18Cr	48/26	18CrSi	53/29	C3	68/82
20Cr3Co	41/25	20Cr3CoSi	47/27	C4	66/86
20Cr3CoZr	43/25	20Cr3CoSiZr	50/29	C5	68/76
20Cr3CoTi	61/63	20Cr3CoSiTi	66/82		
17Cr6Co	41/24	17Cr6CoSi	46/30		
17Cr6CoZr	42/26	17Cr6CoSiZr	46/28		
17Cr6CoTi	60/62	17Cr6CoSiTi	65/77		

와 17Cr6Co과 비교해보면 23Cr합금이 26 kg/mm²임에 비해 20Cr3Co는 25 kg/mm², 17Cr6Co는 24 Kg/mm²로 오히려 약간 감소해 록크웰경도의 경우와 유사한 결과를 나타냈으며 Co 함량의 차이에 따른 압축항복강도의 차이는 나타나지 않았다. 그러나 20Cr3Co합금에 Ti를 4% 첨가한 20Cr3CoTi합금은 63 kg/mm², 17Cr6Co합금에 Ti를 4%첨가한 17Cr6CoTi합금은 62 kg/mm²로 압축강도가 크게 증가하였고, 또한 20Cr3Co합금에 Si를 2%첨가한 20Cr3CoSi합금은 27 kg/mm², 17Cr6Co합금에 Si를 2%첨가한 17Cr6CoSi합금은 30 kg/mm²로 증가하였다. 그리고 20Cr3Co합금에 Si와 Ti를 복합첨가한 20Cr3CoSiTi 합금은 82 kg/mm², 17Cr6Co합금에 Si와 Ti를 복합첨가한 17Cr6CoSiTi합금은 77 kg/mm²로 급격히 증가하였으며 경도의 경우와 마찬가지로 Si과 Ti의 복합첨가효과가 매우 큼을 알 수 있으며, 압축강도가 77~86 kg/mm²로 높은 값을 나타내는 5종류 수입 상용합금의 결과와 동등한 결과를 나타내었다.

3.4 용융온도구간에 대한 합금조성의 영향

표 3은 본 연구에서 설계한 합금 및 상용합금에 대한 용융온도의 측정결과를 나타낸다. 표3을 보면 기준합금 23Cr, 28Cr 및 18Cr은 용융온도구간이 Cr함량의 변화에 따라 약간의 변화는 있으나 1401~1447°C 범위로 상당히 높은 값을 나타내었고, 여기에 Si이 2%첨가된 23CrSi, 28CrSi 및 18CrSi 합금은 합금에 따라 약간의 차이는 있으나 1325~1408°C 범위로 낮아졌다. 그러나 기준합금 23Cr에 Co를 3% 또는 6% 첨가한 합금은 각각 1433~1460°C 범위로 23Cr의 1415~1436°C

보다 오히려 약간 증가하여 용융온도강하를 위해 첨가한 Co는 기대에 반하는 결과를 나타내었는데 이는 Co첨가에 의해 다원 공정조성과의 차이가 커지기 때문으로 생각된다. 그리고 20Cr3Co 및 17Cr6Co에 Si을 2% 첨가한 합금은 1353~1417°C 범위로 20Cr3Co 및 17Cr6Co합금보다 상당히 저하하였고, 여기에 Zr을 첨가한 합금은 큰 변화가 없었다. 그리고 20Cr3Co 및 17Cr6Co에 Si와 Ti를 복합 첨가한 20Cr3CoSiTi 및 17Cr6CoSiTi 합금은 각각 1287~1341°C 및 1301~1351°C로 크게 감소하였으며, 상용합금 중 C2 합금과 C3 합금보다 대략 100°C정도 높으나 C7 합금과 유사하거나 C8 합금에 비해 오히려 낮은 값을 나타내었다.

5. 결 론

본 연구에서는 70%Ni-23%Cr-7%Mo합금을 기준으로 여기에 Co를 3% 또는 6% 첨가한 70%Ni-20~17%Cr-7%Mo-3~6%Co합금에 Si과 Ti 또는 Zr을 단독 또는 복합첨가하여 합금을 설계하였다. 이상의 합금시료와 상용합금시료를 Ar가스 분위기하에서 이크용해하고 균질화열처리한 후 미세조직, 경도, 압축항복강도 및 용융온도구간을 조사하여 이를 상용합금과 비교 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. As-cast합금의 미세조직은 전 시편 모두 수지상 조직을 나타냈다. 그리고 균질화 열처리한 합금은 주상형태를 나타낸 기준합금 23Cr과 23CrSi합금을 제외한 모든 합금이 수지상을 유지하였다. 또한 성분원소의 편석경향은 설계 합금중 20Cr3-

Table 3. Melting range of alloys.

Alloy	Melting Range, °C	Alloy	Melting Range, °C	Commercial Alloy	Melting Range, °C
23Cr	1415~1434	23CrSi	1337~1387	C1	1275
28Cr	1401~1423	28CrSi	1325~1376	C2	1155~1250
18Cr	1429~1447	18CrSi	1356~1408	C3	1162~1232
20Cr3Co	1433~1450	20Cr3CoSi	1353 ~ 1403	C4	1230~1250
20Cr3CoZr	1421~1445	20Cr3CoSiZr	1352 ~ 1402	C5	1270
20Cr3CoTi	1340~1388	20Cr3CoSiTi	1287 ~ 1341	C6	1360
17Cr6Co	1441~1458	17Cr6CoSi	1370 ~ 1417	C7	1329
17Cr6CoZr	1437~1453	17Cr6CoSiZr	1362 ~ 1412		
17Cr6CoTi	1442 ~ 1459	17Cr6CoSiTi	1301 ~ 1351		

CoSiTi 합금, 17Cr6CoSi합금, 17Cr6CoSiTi합금은 수지상정사이가 수지상내보다 Mo 및 Si량이 높은 값을 나타냈다.

2. 록크웰경도에 미치는 첨가원소의 영향은 20Cr7Mo에 Si와 Ti를 첨가하는 첨가량에 따라 경도가 증가하였으나 Co첨가하는 감소하였다. 그리고 20Cr7Mo에 3Co와 xTi, 2Si와 xCo 및 2Si와 xTi를 복합첨가하면 모두 경도가 증가하였으나 특히 Si와 Ti를 복합첨가한 때가 그 증가정도가 컸다. 그리고 설계합금중 20Cr3Co합금에 Si와 Ti를 복합첨가한 20Cr3CoSiTi합금은 66HRA, 17Cr6Co합금에 Si와 Ti를 복합첨가한 17Cr6CoSiTi합금은 65HRA로 상용합금(65HRA~68HRA)과 동등한 결과를 나타내었다.

3. 압축강도는 20Cr3Co합금에 Si와 Ti를 복합첨가 한 3CoSiTi합금은 82 kg/mm², 17Cr6Co합금에 Si와 Ti를 복합첨가 한 17Cr6CoSiTi합금은 77 kg/mm²로 상용합금(76~86 kg/mm²)과 동등한 결과를 나타내었다.

4. 용융온도구간은 기준합금 23Cr은 1415~1434°C범위로 상당히 높은 값을 나타내었고, 20Cr3Co 및 17Cr6Co합금은 1433~1458°C범위로 기준합금보다 오히려 약간 증가하였다. 그러나 여기에 Si와 Ti를 복합첨가한 20Cr3CoSiTi 및 17Cr6CoSiTi합금은 각각 1287~1341°C 및 1301~1351°C로 크게 감소하였으며 상용합금 C7(77.05Ni12.5Cr4.25Mo계)합금과 유사하거나 C6(72Ni14.5Cr9.0Mo계)합금보다 더 낮았다.

참 고 문 헌

[1] Ali Eftekhari : Applied Surface Sci., 220, (2003) 343-348
 [2] Bu-Byung Choi and Myung-Chul Shin : Journal of Korean Academy of Prosthodontics 20, (1982) 7-16

[3] Jong-Gap Lee : J. of the Korean Dental Association, 24, (1986) 243
 [4] Seung-Lo Lee, Tai-Ho Jin and Jin-Keun Dong : Journal of WonKwang Dental Research Institute, 2(1), (1992) 173-182
 [5] Kyung-Sam Ju, Ki-Hwan Chang and Dong-Ju Kwak : J. Korean Soc. Hygienic Sciences, 3(1-2), (1997) 85-96
 [6] Sae-Young Park, Young-Chan Jeon and Chang-Mo Jeong : J. of Korean Academy of Prosthodontics, 41, (2003) 89-98
 [7] ISO 6871-2(1994E), "Dental base metal casting alloys-part2: Nickel-based alloys"
 [8] The Korean intellectual property office, Public Patent No. 1993-0003601.
 [9] The Korean intellectual property office, Public Patent No. 1983-0002744.
 [10] Edited by J. R. Davis & Associates : "Nickel, Cobalt, and Their Alloys", ASM Specialty Handbook, ASM International, USA, Dec. 2000
 [11] ASM : "Properties and Selection : Nonferrous Alloys and Special-Purpose materials", Metal Handbook vol. 2 10th ed., ASM International, USA, Oct. 1990, 428-445
 [12] ASM : "Materials Selection and Design", ASM Handbook vol.20, ASM International, USA, Dec. 1997, 393-395
 [14] ASM : "Phase Diagrams for Binary Alloys", ASM Desk Handbook, ASM International, USA, Sep. 2000
 [15] ASM : "Alloy Phase Diagrams", ASM Handbook vol.3, ASM International, USA, Dec. 1992
 [16] P. Villars, A. Prince and H. Okamoto : "Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams" vol.6 and vol.7, ASM International, Feb. 1995