

치과 SLM용 Ni-Cr 금속분말 특성 관찰

홍 민 호

부산가톨릭대학교, 치과기공기재학회

Production of Ni-Cr Metal Powder by Selective Laser Melting for Dentistry to Observation of Characteristics

Minho Hong

Catholic University of Pusan

[Abstract]

Purpose: The selective laser melting (SLM) process for dentistry, which is one of the additive manufacturing technologies (AM) allows for rapid production of a three-dimensional model with complex shape by directly melting metal powder. This process generates detailed items of a three-dimensional model shape through consolidation of a thin powder layer by utilizing both selective melting and laser beam simultaneously. In regard to SLM process, Fe-base powder, Ti-6Al-4V powder, Al-base powder, etc. have been researched. It is believed that the aforementioned technologies will be widely utilized in manufacturing metal parts using metal powder of raw material. This study chose Ni-Cr-Mo metal powder in order to manufacture metal powder materials that would be used in the selective laser melting for dentistry.

Methods: This study manufactured metal powder using mechanical alloying technique (MA) among those metal powder manufacturing techniques. Moreover, this study aimed to utilize the metal powder manufactured after observing the characteristics of powder as preliminary data of Ni-Cr-Mo metal powder. This study could obtain the following conclusions within the experimental limitations.

Results: As a result of mechanically alloying Ni-Cr-Mo powder over time, its mean particle size was $66.93\ \mu\text{m}$, $54.4\ \mu\text{m}$ and $45.39\ \mu\text{m}$ at 10h, 20h and 30h, respectively. The grain form of metal powder by mechanical alloying technique was a sponge-like shape of irregular plate; however, the grain form manufactured by high-pressure water atomization process had the following three types: globular type, chain type and oval type.

Conclusion: This study found $37.65\ \mu\text{m}$ as the mean particle size of Ni-Cr-Mo metal powder, which was manufactured using water atomization technique under the following conditions: water atomization flux of 300 liter/min, hydraulic pressure of 400 kgf/cm² and injection angle of 45°. This study confirmed that the grain form of powder (solid particle form) would vary depending on the manufacturing process.

○**Key words** : Selective laser melting (SLM), Powder processing, Ni-Cr base metal powder materials, Microstructure.

교신저자	성명	홍 민 호	전화	051-510-0594	E-mail	smchoi@cup.ac.kr	
	주소	부산광역시 금정구 부곡동 부산가톨릭대학교 치기공학과					
접수일	2015. 1. 31		수정일	2015 3. 26		확정일	2015 3. 28

I. 서 론

최근 치과산업에서 소개되고 있는 적층가공(Additive Manufacturing, AM)기술인 SLM 공정의 등장에 따라 각종 기능성 금속분말의 수요가 크게 증가하고 있다(김부섭, 2011). 하지만 이러한 금속분말은 전량 수입에 의존하고 있기 때문에 국내 소결 및 부품 업체들은 원료 확보에 많은 어려움을 겪고 있다.

금속분말 제조(Metal Powder Fabrication) 기술은 분말부품의 원소재로 사용되는 다양한 종류의 금속분말을 제조하는 기술이다. 대부분의 금속분말 제조가 가능하지만, 제조 방법의 선택에 따라 제조비용, 반응성 및 분말 특성에 큰 차이가 나타나기 때문에 분말의 용도에 따라 적합한 제조방법을 선택해야 한다.

분말제조 방법은 크게 기계적 분사법, 전기 화학적 제조법, 분사법, 기상법 등으로 분류된다(Suryanarayana, 1996: Murty, 1998: Suryanarayana, 2004).

기계적 합금화법(Mechanical Alloying, MA)은 원료분말 또는 합금 분말에 기계적 에너지를 가해서 물리적으로 혼합하여 미세 분말 크기의 합금화를 이룰 수 있다. 또한 이 공정은 결정립의 크기에 따른 입도강화, 고용강화, 가공화 등의 효과로 우수한 기계적 성질을 부여할 수 있으며(Suryanarayana et al., 2001), 분말 시료를 고온으로 가열하지 않고 높은 에너지를 가하여 볼 밀링을 실시하기 때문에 용점의 차이가 큰 원소로 구성되어 액상법으로 합금화가 곤란한 합금계도 쉽게 합금화가 가능하다(Bhadeshia, 2000). 일반적으로 볼 밀링의 효과는 미세 분말 제조에 있으며 이것은 새로운 표면의 생성에 따른 자유에너지의 변화와 입자 미세화에 따른 표면적 증가, 그리고 볼 밀링 시 야기되는 국부적인 순간적 압력 변화에 의한 상변화를 기대할 수 있다(Pabi, 1996).

분사법(atomizing)과 같이 냉각 속도가 103~105K/s인 금속응고 공정(Liebermann, 1993)으로 제조된 합금은 구조적으로 준안정 상태이며 열역학적으로 비평형상태이므로 여러 가지 독특한 성질을 갖는다. 이런 금속응고법은 용질원자의 고용도가 증가함에 따라 고용강화 효과와 합금설계의 자유도가 증가하며, 급냉에 의해 결정립의 미세화 효과 및 미세한 결정질의 분산강화 효과가 있어서 재료

의 강화에 매우 유효한 방법으로 주목되고 있다.

SLM 기술공정의 등장과 함께 금속분말의 용도는 일반 산업분야의 소결 기계 부품용뿐만 아니라 금속 사출 성형용, 금속 도료용, 특수 기능재료용, 3차원 적층 조형용, 소형전자기반 접합재료용 등에 이용되고 있다. 금속분말은 제조방법에 따라 분말의 입형, 입도분포, 입자크기, 순도 입자의 조직 및 경도 등 여러 가지 성질이 변화 될 수 있다. 분말제조 및 야금기술은 산업전반에 유용하게 활용되고 있으면서도 앞으로 많은 개발 및 활용 연구가 수반되어야 하는 분야이다.

치과용 금속분말의 생산 환경은 국내의 소수 업체가 생산하고 있으나 국내 수요를 충족하기에 역부족이며 열악한 작업환경과 오래된 기술로 인해 점차 사라지고 있다. 이러한 이유로 치과용 금속분말의 수입의존율이 높아 이를 소재로 사용하는 산업분야는 경제적으로 많은 부담을 안고 있고, 환율변화에 따른 위험 부담 또한 크며, 타 산업의 금속분말에 비해 치과용 금속분말 제조기술의 기초 자료가 많이 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 금속분말 제조 방법 중 기계적 합금화법(Mechanical Alloying, MA)과 금속응고 공정의 고압 수 분사법(Water Atomization, WA)을 이용하여 금속분말을 제조하고 분말의 특성을 관찰하고자 하였다.

II. 연구 방법

금속분말 제조 방법 중 기계적 합금화법(Mechanical Alloying, MA)과 금속응고 공정의 고압 수 분사법(Water Atomization, WA)을 이용하여 금속분말을 제조하고 분말의 특성을 관찰하고자 하였다.

1. 기계적 합금화법 분말제조

기계적 합금화를 위해 볼밀 링 전에 상용순도를 (Table 1)에 나타난 조성의 원료 분말들을 목표 조성이 되도록 침량한 후 혼합하였다. 기계적 합금화 시행 시분말의 산화 방지를 위해 아르곤 가스 분위기에서 볼밀을 사용하여 수행하였다. 각 조성에 맞게 혼합된 분말들을 잘 혼합한 후 stainless steel ball과, zirconia ball 100g (5:5)과 함

계 장입하여 기계적 합금화 하였다. 불과 분말의 장입비는 20:1이었고 분말이 불과 용기벽에 냉간압접 하는 경향을 줄이기 위해 공정제어제(Process Control Agent: PCA)로써 CH₃OH를 0.5wt% 첨가하였다. 불밀의 회전속도는 300rpm이었고 합금화 시간은 10, 20, 30시간으로 설정하였다.

Table 1. Specification of raw materials

Code	Time	Composition(wt%)						
		Ni	Cr	Mo	Si	Al	Mn	Nb
MA1	10h	60	23	5	1	5	4	2
MA2	20h	60	23	5	1	5	4	2
MA3	30h	60	23	5	1	5	4	2

2. 고압 수 분사법 분말제조

Ni-Cr-Mo 금속분말을 제조하기 위하여 <Table 2>에 나타낸 화학 조성을 사용하였다. 금속분말 제조 장치로는 고압 수 분사법 (Water atomizer, Nanokorea, Korea)을 이용하였다. Ni 68wt%, Cr 22wt%, Mo 9wt%, 및 탈산제인 Si를 전체 장입무게의 1wt%로 하여 고주파 유도용 해로에 장입한 다음, 대기분위기하에서 1,500~1,600℃로 용해하여 금속용탕을 제조하였다. 챔버 내의 분위기는 대기 중에서도 가능하지만 용탕의 산화 및 수 분사시 입자의 산화형성을 최소한으로 하기 위하여 질소가스(N₂)를 유입하여 가급적 비산화성 분위기를 형성을 유도하였다. 질소(N₂)가스 분위기 하에서 외경 8.03cm, 내경이 8.00cm의 수 분사 노즐을 통하여 유량 300 liter/min, 유압 400kgf/cm² 및 분사 각도 45°으로 수 분사가 이루어지게 하였다. 여기에 용탕을 8mm의 공급노즐을 통하여 떨어뜨려 미세분말로 급냉응고 시켜 미립의 금속합금분말이 제조되어 물과 함께 챔버 하부로 떨어지며, 침전탱크에 포집된다. 포집탱크에서 금속분말만을 포집하여 탈수기에서 탈수한 다음 건조로에서 150℃의 온도에서 30분간 건조처리 하였다.

수 분사 압력은 금속 용탕의 미세화 및 빠른 냉각 속도를 주기 위해 필수적으로 갖추어야 하는 것으로 100kgf/cm² 이하면 생성된 분말의 평균입경이 50μm을 초과하게 되고 또한 분말형상이 불규칙형상으로 제조되며 1,000kgf/cm² 이상이 되면 냉각수의 소모량의 과다 및 장치의 안정

성 등의 문제를 유발을 막기 위해 400kgf/cm²로 설정 하였다. 수 분사 노즐에서의 분사 각도는 10~60°가 적당하나 각도가 커질수록 동일 수량 및 압력 하에서 더 큰 힘을 발생하여 분말의 미립화가 용이하다. 10° 이하면 용탕 입자의 미세화가 잘 이루어지지 않고 냉각속도가 불균일하여 입자크기의 불균일성을 유발 할 수 있으며, 60° 이상이 되면 수 분사 시 물의 역류가 일어날 가능성이 커지게 되는 문제점 등을 고려하여 45°로 설정 하였다.

Table 2. Chemical compositions of Ni-Cr-Mo powders (wt%)

Element	Ni	Cr	Mo	Si	Fe
Wt	68	22	9	1	-

3. 분말분석

기계적 합금화법에 의해 제조된 금속분말의 합금화 기구를 조사하기 위하여 합금화 시간대별로 분말의 형상 및 조직 변화를 관찰하였다 제작된 분말의 평균입도를 관찰하기 위해 평균입도분석기(PSA)를 이용하여 평균입도를 분석하고 미세조직과 분말의 형태를 관찰하기 위해 금속현미경(PME 3)과 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 분말의 형태를 관찰하였다.

4. 평균입도관찰

기계적 합금화법과 고압 수 분사법으로 제조된 금속분말의 평균 입도를 분석하기 위해 laser light scattering 방법의 입도 분석기(Laser diffraction partical size analyer, BECKMAN COULTER, USA LS 13320)를 사용하여 조사 하였다.

5. 분말의 형상 및 미세조직 관찰

기계적 합금화법과 고압 수 분사법으로 제조된 분말의 형상 및 미세조직을 관찰하기 위해 주사전자현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) 사용 시 가속전압과 전류조건은 각각 10 KeV 및 10 nA이었으며, 기계적 합금화법으로 제조된 분말은 주로 100 X~6.00 KX 범위의 배율에서 관찰하였다. 그리고 고압 수 분사법으로 제조된 분말은 주로 100 X~3.50 KX 범위의 배율에서 분말의 전반적인 형상을 관찰

하였다. 각각 제조된 금속분말의 미세구조 관찰을 위해 일반적인 정면연마방법으로 시편을 준비하였다.

금속현미경(Inverted Metallurgical Microscope, Olympus, Japan)을 사용하여 금속분말의 단면 관찰시 기계적 합금화로 제작된 분말과 고압 수 분사법으로 제조된 분말은 100 X, 500 X 배율에서 미세조직을 관찰하였고, 고압 수 분사법과 동일 성분인 bulk alloy의 미세조직은 50 X 배율에서 관찰하였다.

III. 결 과

1. 평균입도분석

Laser light scattering 방법으로 시간에 따른 Ni-Cr-Mo 금속분말의 기계적 합금화한 결과 MA1에서 66.93 μm , MA2 54.4 μm , 그리고 MA3에서는 45.39 μm 의 평균 입자 크기를 나타냈으며, 수 분사 유량 300liter/min, 유압 400kgf/cm² 및 분사각도 45°의 조건의 고압 수 분사법을 이용하여 제조한 Ni-Cr-Mo 금속분말의 평균입도측정 결과 평균입도는 37.65 μm 로 나타났다(Fig. 1).

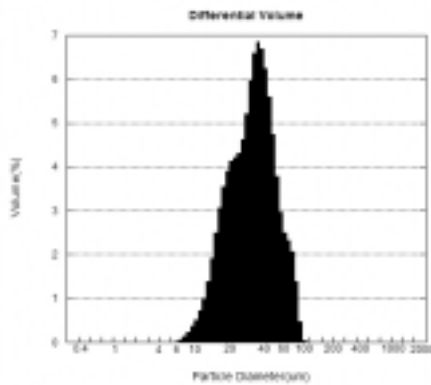


Fig. 1. Result of powder particle size by water atomization

2. 분말의 형상 변화 관찰

(Fig. 2)는 원료분말을 일정 조성비에 따라 준비된 혼합분말을 각각 기계적 합금화한 뒤 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰한 이미지 이다. 10시간, 20시간, 그리고 30시간 기계적 합금화한 시료들에서 전반적인 입자 형태는 불규칙한 판상의 스펀지 형상을 나타냈다. A, B, C 사진을 비교했을 때, 기계적 합금화 초기에

어느 정도의 판상의 입자를 나타내다가 이후 B에서 미립한 판상의 형태의 입자들이 다수 생성되었다. 그리고 최종 C에서 미립한 판상의 입자들이 불밀 과정에 의해 미세화 되어 합금화 시간에 따른 분말의 형상 변화를 관찰 할 수 있었다.

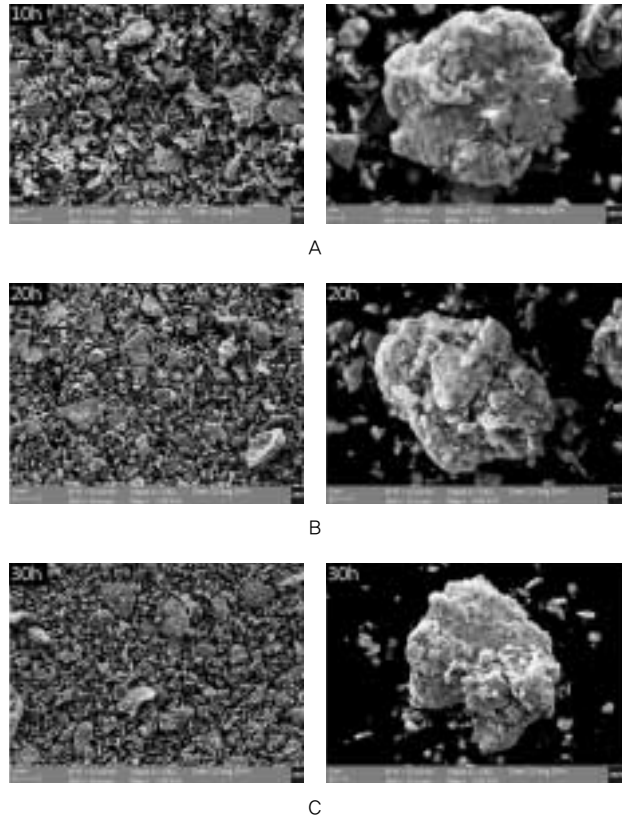


Fig. 2. FE-SEM morphologies of mechanical alloyed Ni-Cr-Mox (x=Si, Al, Mn, Nb) for 10h, 20h, 30h

IV. 고 찰

본 연구에서는 금속분말 제조 방법 중 기계적 합금화법(Mechanical Alloying, MA)과 급속응고 공정의 고압 수 분사법(Water Atomization, WA)을 이용하여 금속분말을 제조하고 분말의 특성을 관찰하였다.

본 연구에 사용되어진 기계적 합금화법(Mechanical Alloying, MA)은 원료분말 또는 합금 분말에 기계적 에너지를 가해서 물리적으로 혼합하여 미세 분말 크기의 합금화를 이룰 수 있다. 또한 이 공정은 결정립의 크기에 따른 입도강화, 고용강화, 가공경화 등의 효과로 우수한 기

계적 성질을 부여할 수 있으며(Suryanarayana et al., 2001), 분말 시료를 고온으로 가열하지 않고 높은 에너지를 가하여 볼 밀링을 실시하기 때문에 용점의 차이가 큰 원소로 구성되어 액상법으로 합금화가 곤란한 합금계도 쉽게 합금화가 가능하다(Bhadeshia, 2000).

A, B, C 사진을 비교했을 때, 기계적 합금화 초기에 어느 정도의 판상의 입자를 나타내다가 이후, 미립한 판상의 형태의 입자들이 다수 생성되었다. 그리고 최종 미립한 판상의 입자들이 볼밀 과정에 의해 미세화 되어 합금화 시간에 따른 분말의 형상 변화를 관찰 할 수 있었고 단면 미세조직을 관찰했을 때, 모든 시료에서 flake형상의 층상구조를 나타내었으며, 기계적 합금화 시간이 증가함에 따라 층상구조의 간격은 더욱 조밀해지는 것으로 나타났다. 이와 같은 미세화 과정은 분말입자가 볼과 볼 사이에 수직으로 충격 또는 압축을 받으면서 변형이 유리한 기저면 방향으로 슬립이 발생하여 판상입자를 형성하고 지속적인 충격으로 인하여 전위가 증가하면서 임계치에 도달하게 되면 더 이상 변형이 진행되지 않고 전단이 발생하여 균열이 형성되고 파쇄 되어 미세화 된 것으로 보인다(안진우, 2011). 즉 시간에 따른 기계적 합금화의 볼밀의 거동은 전위에 의한 슬립 혹은 결정립계의 이동이 주된 변형 메커니즘인 것으로 판단된다.

고압 수 분사법(Water Atomization)은 철 계 및 비철 분말을 제조하는 가장 일반적인 방법으로 Tundish Nozzle을 통해서 나온 용탕줄기가 고압의 물분사체에 의해 충격을 받으면 용탕이 분산 되면서 응고되어 금속분말이 제조된다(Brewin et al., 1986). 이 공정은 고압의 물 분사를 만들기 위해 많은 에너지가 필요하며, 에너지 효율은 전 공정에 대해 약 4% 이하로 매우 저조하지만 값싸고 공급이 용이한 물을 분사매체로 사용하며 저 합금 및 고합금강, stainless steel분말 및 철, 비철분말제조에 널리 응용되고 있다. 또한, 제조된 분말형상은 구형에서 완전한 불규칙형까지 형상 조절이 가능하고 평균입도는 50 μm 이하에서 200 μm 이상까지 다양하게 제조 할 수 있는 장점이 있다(Lavernia, 1992). 본 연구의 분사조건 설정에 있어서 수 분사 압력은 금속 용탕의 미세화 및 빠른 냉각 속도를 주기 위해 필수적으로 갖추어야 하는 것으로 100kgf/cm² 이하면 생성된 분말의 평균입경이 50 μm 을 초

과하게 되고 또한 분말형상이 불규칙형상으로 제조되며 1,000kgf/cm² 이상이 되면 냉각수의 소모량의 과다 및 장치의 안정성 등의 문제를 유발을 막기 위해 400 kgf/cm²로 설정 하였다. 본 연구의 고압 수 분사법의 분사 조건은 water pump 유압 400kgf/cm², 물이 유입되는 유량 300 liter/min, 분사되는 노즐 각도 45° 일 때, 제조된 분말 평균 입도를 분석한 결과, 14.78 μm 10%, 67.04 μm 10%, 21.43 μm 15%, 48.64 μm 15%, 34.08 μm 50%로 평균입도는 37.65 μm 로 나타났다. 분말의 입자의 중요한 두 가지 특성에 속하는 입도와 입형은 쉽게 정의되고 측정될 수 있는 것으로 보이나 실제로는 겉보기와 다르다. 즉 실제 입형은 불규칙하기 때문에 균일 형태 차원에서 간단히 기술할 수 없다. 결과적으로 입도를 정확히 기술 하는 데는 직경과 같은 개념만 가지고는 곤란하다. 입형 역시 간단하고 쉽게 정량적으로 정확히 기술 할 방법이 없다. 즉, 입형은 어떤 양적 수치로서 정의할 수 없는 것이다. 대신 본 연구에서는 입형들을 구분하고 묘사하기 위해서 정성적인 개념을 이용하기 위해 입자의 표면윤각을 이용하여 기술 하였다.

주사전자현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 이용해 분말의 입형을 결과, 분말의 입형은 구형(globular type), 사슬형(chain type) 그리고 타원형(oval type) 등으로 형태로 나타났다. 입자형성에 영향을 미치는 인자는 수압, jet노즐 형상 등 여러 가지가 있는데 고압의 water pump에서 유출되는 물의 양이 많을수록 고압수에 의해 분쇄된 용융금속방울(metal droplet)을 냉각 시킬 수 있는 냉매의 양이 많아지게 되고 냉각 효과가 커짐으로 불규칙 형상의 분말을 얻게 된다. 하지만 용융 금속 방울은 불규칙 형상보다는 그 표면적을 줄여 구형의 형태로 열역학적으로 안정하려 한다. 이 때 작용하는 구동력은 표면장력에 의해 시간에 의존한다. B와 C의 분말의 표면 형상이 다른 원인은 용융된 금속이 액적 상태 일 때 과도한 비평형 응고와 낙하 거리 차이에 의해 B 입자는 표면적을 줄여 구형의 형태를 채 갖추지 못하고 응고된 상태로 판단된다. Jet 노즐의 설계는 용융금속줄기를 효과적으로 파괴하고 냉각되도록 하는데 아주 중요한 인자이며 수압, 물의 속도, 수량 등에도 큰 영향을 미치는데 일반적으로 타원형이 가장 좋은 효과

를 나타내고 있다. 또한, 용융금속의 점성 또한 분말의 입도나 입형에 영향을 미치는데 점도가 낮을수록 용융금속의 표면장력이 감소하게 되므로 고압수에 의한 급냉효과 때문에 불규칙 형상의 분말을 얻을 수 있다. 하지만 본 연구에서는 액체 금속을 과용융(overheating) 시켜 용융금속과 물의 온도차이가 커지게 되어 용융 금속방울이 가지는 열적 에너지는 증가하므로 상온까지 냉각되는데 걸리는 시간이 길어지게 되어 불규칙 형상보다는 구형에 가까운 입형을 가지게 된 것으로 사료된다(Kuhn, 2012).

V. 결 론

고압 수 분사법과 기계적 합금화법을 통해 Ni-Cr-Mo 금속분말을 제조하고 그 특성을 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 평균 입자 크기를 laser light scattering 방법으로 시간 변화에 따른 Ni-Cr-Mo 분말의 기계적 합금화 결과, 10h에서 66.93 μm , 20h 54.4 μm , 그리고 30h에서는 45.39 μm 의 평균 입자 크기를 나타냈다.

2. 수 분사 유량 300 liter/min, 유압 400kgf/cm² 및 분사각도 45°의 조건의 고압 수 분사법을 이용하여 제조한 Ni-Cr-Mo 금속분말의 평균 입도는 37.65 μm 로 나타났다.

3. 시간 변화에 따른 기계적 합금화한 분말시료의 입형은 불규칙한 판상의 스펀지(Sponge) 형상을 나타냈으며, 미세조직 단면 구조에서는 flake 형의 층상구조를 나타냈다.

4. 고압 수 분사법으로 제조된 금속분말의 형상을 관찰한 결과 분말 입자의 입형은 구형(globular type), 사슬형(chain type) 그리고 타원형(oval type) 등으로 형태로 나타났다. 미세조직을 관찰한 결과 결정입자로부터 방향성을 가지고 응고된 것으로 관찰되었고 그 형상(morphology)은 일반적인 수지상 조직(dendritic), 셀 조직(cell) 형상과 같은 라멜라(lamella structure) 구조의 형상으로 나타났다.

REFERENCES

- Ahn JW. Corrosion behavior and microstructural evolution of magnesium powder with milling time prepared by mechanical milling. *Korean journal of metals and materials*, 49(6), 454-461, 2011
- Bhadeshia HK. D. H. Mechanically alloyed metals. *Materials science and technology*, 16(11-12), 1404-1411, 2000.
- Brewin PR., Walker PI, Nurthen PD. Production of high alloy powders by water atomization. *Powder metallurgy*, 29(4), 281-285, 1986.
- Kim B, Choi S. Mechanical Analysis of Macro-Hexagon Porous Dental Implant Using Selective Laser Melting Technique, *The Journal of Korean academy of dental technology*, 16(1), 55-61, 2011.
- Kuhn H. *Powder Metallurgy Processing, The Techniques and Analyses*. Elsevier, 2012.
- Lavernia EJ, Srivatsan TS, Rangel RH. Atomization of alloy powders. *Atomization and Sprays*, 2(3), 1992.
- Liebermann HH. *Rapidly solidified alloys: processes, structures, properties, applications*. Marcel Dekker, Inc, 270 Madison Ave, New York, New York 10016, USA, 1993. 788, 1993.
- Murty BS, Ranganathan S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. *International materials reviews*, 43(3), 101-141, 1998.
- Pabi SK, Murty BS. Mechanism of mechanical alloying in NiAl and CuZn systems. *Materials Science and Engineering, A*, 214(1), 146-152, (1996).
- Suryanarayana C. Recent advances in the synthesis of alloy phases by mechanical alloying/milling. *Metals and Materials*, 2(4), 195-209,

1996.

Suryanarayana C, Ivanov E, Boldyrev VV. The science and technology of mechanical alloying. *Materials Science and Engineering: A*, 304, 151-158, 2001.

Suryanarayana C. *Mechanical alloying and milling*. CRC Press, 2004.