

Ni-Cr-Mo계 합금의 첨가 원소
변화가 미세구조와 물리적
성질에 미치는 영향

연세대학교 대학원
치 의 학 과
강 유 화

Ni-Cr-Mo계 합금의 첨가 원소
변화가 미세구조와 물리적
성질에 미치는 영향

지도교수 김 경 남

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함

2012년 12월 일

연세대학교 대학원

치 의 학 과

강 유 화

강유화의 석사 학위논문을 인준함

심사위원 _____인

심사위원 _____인

심사위원 _____인

연세대학교 대학원

2012년 12월 일

감사의 글

처음 이곳에 왔을 때가 생각납니다. 임상에서 교정전문기공사로 일한지 7년 만에 원하던 대학원에 진학할 수 있게 되었고, 뜻하지 않은 감사한 인연으로 치과의료기기시험평가센터에서도 근무할 수 있게 되어 무척이나 기뻐던 그날이 생각납니다.

이전과는 전혀 다른 새로운 일들을 병행하면서 새로운 사람들과 새로운 환경에서 버티기 힘들 정도로 아픈 날이 많았지만, 그 시간을 이기고 소중한 사람들과의 연을 이어가며 저는 여전히 이곳에 있습니다.

특 하면 웃기만 하고 대답만 잘 하는 저 때문에 답답해 하셨을 김정남 교수님, 정말 감사하고 죄송합니다. 선머슴 같은 저를 데려와서 마음고생 중이실지 모를 저의 은사님, 이상배 박사님 감사합니다. 논문 심사하는 동안 많은 가르침을 주신 김광만 교수님, 이용근 교수님 진심으로 감사드립니다.

못생기고 밥 많이 먹던 손녀딸 금지옥엽 키워주시고 힘들 때면 꿈에 나와 안아주시는 우리 할머니, 정말 감사하고 보고 싶습니다. 나이를 한 참이나 먹고도 해맑기 만한 딸 때문에 걱정이 많으신, 그렇지만 항상 딸이 최고라며 맛있는 음식 더 해먹이지 못해 속상해 하는 나만큼이나 해맑은 우리 엄마, 딸이 제일 예쁘다며 세상의 미적기준을 항상 무시하시는 제일 멋진 우리 아버지, 정말 사랑하고 감사합니다. 건강하세요.

가장 힘들 때 곁에서 ‘마지막에 남는 사람이 이기는 자’라 말하며 흔들리는 나를 붙잡아줬던 눈물 나게 고마운 우리 쭉언니, 야근하던 언니와의 저녁식사로 월급을 탕진하고 너무 추웠던 베이징 호텔에서 나와 동침했던 귀여운 우리 옥편네(최은옥님), 언니가 뭐라 구박하고 놀리든 재미있어 하고 언니 위 채워주기를 마다하지 않는 사랑스러운 우리 홍여

사, 귀찮고 힘든 일 드센 누나들 틈에서 묵묵히 해주는 든든한 현순이, 입사한지 얼마 안돼서 많은 업무에 고생했을 경은 쌤, 그리고 자취생이 먹고 싶은 메뉴 회식으로 먹여주는 언제나 밝은 효 쌤, 전혀 안 그럴 것 같은데 웃긴 미나마따상, 너무 귀여운 마냥 아기 같은 우리 순재 씨, 밤새 울고 있을 때 구원의 이메일을 보내주신 홍승현 선생님, 정말 고맙습니다. 혼자서도 잘 노는 언니에게 센 기운 전해주는 이쁜 서경스, 아이 보느냐 여념이 없지만 언니의 파이팅은 잊지 않는 소영이, 나의 소울 영원한 소울 메이트, 이제는 너무 오래돼버린 나의 벅 수경이 정화, 너무 고맙습니다. 저의 앞날을 진심어린 걱정으로 지켜봐주셨던 권원장님, 공부하는데 격려를 아끼지 않으셨던 채원장님, 정말 감사합니다.

마지막으로 밤새 논문 쓰면 야식 사가지고 와서 먹이고 가고, 가면서도 도와주지 못해 마음 아파하던, 모아 놓은 돈 내게 다 써도 아깝지 않다던, 초딩 마인드로 해대는 심한 장난에도, 아무 때나 부려대는 심통질에도, 분노의 속사포 잔소리에도 항상 웃어주고 나를 예뻐해 주는 나의 낭군 최세훈님 지켜줘서 고마워요. 그리고 사랑해요.

논문을 다급하게 마무리 하는 터라 감사의 글에 미처 쓰지 못한 나의 사람들에게도 깊은 감사함을 표합니다.

저자 씀

차 례

그림 차례	ii
표 차례	v
국문 요약	vi
I. 서론	1
II. 연구재료 및 방법	5
1. 연구재료	5
1.1. 합금의 설계	5
1.2. 시편 제작	9
1.3. 시편 가공	9
2. 연구방법	10
2.1. 표면상 분석	10
2.2. 금속조직 관찰	11
2.3. 표면경도	12
2.4. 인장강도	13
2.5. 선열팽창계수	14
2.6. 금속-세라믹 결합강도	15
2.7. 절삭력 시험	17
III. 결과	18
1. 합금시편의 표면상 분석	18
2. 합금시편의 미세조직	21
3. 표면경도와 인장강도에 대한 합금원소의 영향	24
4. 선열팽창계수에 대한 합금원소의 영향	27
5. 금속-세라믹 결합강도에 대한 합금원소의 영향	28
6. 절삭력에 대한 합금원소의 영향	29

IV. 고찰	30
V. 결론	33
VI. 참고 문헌	35
영문 요약.....	38

그림 차례

Figure 1. Picture of experimental ingots used in this study	9
Figure 2. Photo of X - ray diffraction analyzer measuring phase of experimental alloys	10
Figure 3. The photo of optical microscope measuring micro analysis	11
Figure 4. The photo of Vickers micro hardness tester ...	12
Figure 5. The photo of specimen for tensile strength test	13
Figure 6. The photo of universal testing machine	13
Figure 7. The photo of thermal properties analyzer	14
Figure 8. The shematic diagram of specimens for metal- ceramic bond characterization test	15
Figure 9. Diagram to determine the coefficient κ as function of metal substrate thickness d_M and Young's modulus E_M of the metallic material	16
Figure 10. The photo of grinding tester for measuring machinability	17
Figure 11. XRD patterns of experimental Ni-Cr-Mo alloys depend on addition of Ta	18
Figure 12. XRD patterns of experimental Ni-Cr-Mo alloys depend on addition of Nb	19
Figure 13. XRD patterns of experimental Ni-Cr-Mo alloys depend on addition of Fe	19

Figure 14. XRD patterns of experimental Ni-Cr-Mo alloys depend on addition of Al, Mn, Co	20
Figure 15. XRD patterns of experimental Ni-Cr-Mo alloys depend on addition of Si	20
Figure 16. Microstructure of experimental Ni-Cr-Mo alloys. (a) b.c., (b) Ta3.7, (c) Ta2.7, (d) Ta1.7, (e) Ta0.7	21
Figure 17. Microstructure of experimental Ni-Cr-Mo alloys. (a) b.c., (b)Nb2.2, (c) Nb1.2, (d) Nb0.2	22
Figure 18. Microstructure of experimental Ni-Cr-Mo alloys. (a) b.c., (b) Fe3.3, (c) Fe2.3, (d) Fe1.3	22
Figure 19. Microstructure of experimental Ni-Cr-Mo alloys. (a) Al0.0, (b) Mn0.0, (c) Co0.0, (d)Si0.54, (e) Si0.27, (f) Si0.0	23
Figure 20. Tensile strength and hardness according to Ta contents	24
Figure 21. Tensile strength and hardness according to Nb contents	25
Figure 22. Tensile strength and hardness according to Fe contents	25
Figure 23. Tensile strength and hardness according to Al0.0, Mn0.0 and Co0.0 contents	26
Figure 24. Tensile strength and hardness according to Si contents	26

Figure 25. Thermal expansion coefficient	27
Figure 26. Metal-ceramic bond characterization	28
Figure 27. Removal amount of the specimens	29

표 차례

Table 1. The composition of Ni-Cr-Mo based dental alloys according to addition of Ta a Ni(wt%)	6
Table 2. The composition of Ni-Cr-Mo based dental alloys according to addition of Nb and Ni(wt%)	6
Table 3. The composition of Ni-Cr-Mo based dental alloys according to addition of Fe and Ni(wt%)	7
Table 4. The composition of Ni-Cr-Mo based dental alloy according to addition of microelements and Ni(wt%)	7
Table 5. The final composition of experiment Ni-Cr-Mo based alloy with low hardness value in this study	8

국문 요약

Ni-Cr-Mo계 합금의 첨가 원소 변화가 미세구조와 물리적 성질에 미치는 영향

본 연구에서는 Ni-Cr-Mo계 합금의 첨가원소 변화에 따른 미세구조와 물리적 성질을 비교하기 위해 Ni 55.3 wt%, Cr 21.4 wt%, Mo 9.3 wt%, Ta 4.7 wt%, Nb 3.2 wt%, Fe 4.3 wt% 그리고 미량원소로 구성된 조성을 기본으로 한 범위 내에서 합금을 설계하였다. 이상과 같이 설계한 조성의 합금의 표면상 분석, 금속조직 관찰, 인장강도와 표면경도의 측정, 선열팽창계수와 금속-세라믹 결합강도와 절삭력을 측정하여 상호 비교 평가하였다.

XRD를 이용한 표면상 분석에서는 Ta의 함량이 증가하면서 강도와 경도를 이끌어내는 석출상인 γ' 상의 픽이 증가하였고, Nb 또한 Ta과 같이 Nb 함량이 증가함에 따라 γ' 상의 픽이 증가하였다. 반면 철은 함량이 증가 할수록 강도를 이끌어내는 γ' 상의 픽이 감소하였다.

금속 조직 사진에서도 합금 조성에 따라 차이는 있으나 시편 모두 표면 조직에서 γ 상과 γ' 상을 관찰할 수 있었다. XRD 분석에서와 같이 Ta과 Nb 함량이 증가하는 조성에서는 석출상인 γ' 상의 결정립의 수가 증가하였고, 철의 함량은 증가 할수록 강도를 이끌어내는 γ' 상의 결정립 수는 감소하였다.

Ta의 함량을 2.7 wt% 까지 증가시켰을 때 인장강도 값이 증가하였고, 그 이상의 함량인 3.7 wt%, 4.7 wt% 조성에서는 감소하였다. 경도 값의 경우는 열처리 전후에 관계없이 Ta의 함량이 증가하면 표면 경도 값 또한 증가하였다. Nb의 경우에는 Nb 함량에 따라 인장강도가 증가하였고,

경도 값 또한 증가하였으나 열처리 전보다 열처리후의 경도 값이 Nb 함량이 증가됨에 따라 점차적으로 증가하였다. 반대로 Fe의 함량이 증가 할수록 인장강도는 감소하였고, 경도 값은 열처리 전에는 2.3 wt% 이상 일 때 감소하였고 열처리 후에는 2.3 wt% 이상 일 때 증가하는 반대되는 경향을 보였다.

본 시험에서 측정된 모든 조성의 선열팽창계수는 $14.2 \sim 14.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 범위였으며, Nb 함량이 증가 할수록 다른 조성원소에 비해 선열팽창계수가 점차적으로 감소하였다.

금속과 세라믹의 결합강도는 합금의 조성 모두 국제표준에 제시된 25 MPa 이상이였다. Nb 함량이 0.2 wt%에서 3.2 wt%로 증가 할수록 세라믹결합 강도는 증가하였고, Ta 함량이 0.7 wt%에서 4.7 wt%로 증가 할수록 세라믹결합 강도는 감소하였다.

경도가 높은 합금은 절삭가공이 어렵다는 선행논문을 참고하여 다른 조성에 비해 기계적 성질이 우수하고 경도 값이 낮은 합금 Ta0.7을 절삭력 시험 조성으로 선정하였다. Nb 함량이 감소할수록 경도 값이 낮아지는 시험의 결과를 인용하여 Ta0.7의 조성에서 Nb의 함량을 낮추어 Ta0.7보다 낮은 경도를 갖는 조성 Ta0.7-1을 설계하여 두 합금의 절삭력을 평가하였다. 상대적으로 경도가 높았던 Ta0.7이 더 좋은 절삭력을 나타내었다.

이상의 결과로 Ni-Cr-Mo계 합금에 Ta, Nb, Fe의 첨가함량에 따라 변화하는 강도와 경도의 조절로 주조용뿐만 아니라 절삭용으로도 사용 가능한 합금을 개발할 수 있을 것으로 생각된다.

키워드 : Ni-Cr-Mo계 합금, 인장강도, 미세경도, 절삭

Ni-Cr-Mo계 합금의 첨가 원소 변화가 미세구조와 물리적 성질에 미치는 영향

<지도교수 김 경 남>

연세대학교 대학원 치의학과

강 유 화

I. 서론

최근 computer-aided design/computer-aided manufacturing(CAD/CAM) 방식의 심미성 치과보철물을 제작할 수 있는 여러 종류의 새로운 재료가 개발되고 있다. 특히 전부-세라믹 재료는 자연치와 유사한 심미성과 적절한 강도를 가지고 있어 최근에 그 사용이 증가되고 있다. 특히 지르코니아는 뛰어난 심미성을 가지고 있고 굽힘강도 및 파절 강도가 높아 선진국뿐만 아니라 국내에도 급속히 사용이 증가하고 있다(조, 2010). 하지만 전부-세라믹 제작에 있어 반 소결된 지르코니아를 최종 소결하는 과정에서 소결 시간이 길고, 약 20 %에 이르는 소결수축률로 인해 수복물의 변연적합성이 낮은 문제가 남아있다. 여기에 지르코니아로 제작된 코어와 비니어 세라믹간의 낮은 결합력은 수복물에 하중이 부과되었을 때 파절을 일으키는 원인이 되고 있다.

특히 불충분한 변연적합성이 있는 경우 이차 우식증을 유발할 가능성

이 높고, 이는 치주병의 원인이 되어 주의가 요구된다(Fukusima 등,1995).

반면 Ni-Cr계 주조용 합금은 금속-세라믹 수복물로 오랫동안 성공적으로 사용되어 왔다. 그러나 부식으로 인한 Ni 이온의 용출은 알러지 반응과 같은 생체적합성을 저해하는 한 원인이 되고 있다. Ni-Cr계 합금의 부식 저항성은 기본 조성에 영향을 받으며 특히 16~30 %의 Cr과 16~30 %의 Mo를 함유한 합금조성에서 베릴륨(Be)의 영향이 크다. Be을 함유하게 되면 Ni-Be 간에는 공정합금을 형성하게 되고 이는 용융온도를 낮추어 주조를 쉽게 하는 장점이 있지만 합금표면에 Cr 산화물 형성을 방해함으로써 내부식성을 저해하는 단점이 된다. 최근에는 Be의 흡입독성으로 인하여 사용이 금지되어 대부분의 Ni-Cr합금은 Be을 함유하지 않는 합금조성으로 개발 시판되고 있다.

부식저항성을 제외하고는 Ni-Cr합금은 금속-세라믹 수복물 재료로 최적의 특성을 갖고 있다. 강도 및 인성 등 기계적 성질이 우수하고 변형에 대한 저항성이 커 세라믹 전장부의 금속 두께를 줄일 수 있다. 특히 열팽창계수가 세라믹 베니어의 열팽창계수와 유사하여 가열 및 냉각과정 중에 균열을 방지하며, 용점이 높아 세라믹소부 시 고온에 견딜 수 있다. 고가의 귀금속 합금 대신 Ni, Cr, Mo, Al 또는 Be 등의 비귀금속 성분으로 구성되어 있어 있어 귀금속에 비해 경제적이다. Co-Cr합금에 비해 유연하고 연성이 있지만 용점이 높아 별도의 고온 매몰재와 주조기가 필요하고, 주조성이 좋지 않아 작업상 어려움이 있다(김, 1993).

따라서 Ni-Cr계 주조용 합금을 CAD/CAM 방식으로 제작한다면 매몰이나 소환과 같은 과정을 거치지 않고 보철물을 제작할 수 있을 뿐 아니라 용융점을 낮추기 위하여 Be과 같은 공정합금 성분을 첨가하지 않아도 되는 장점을 갖는다. CAD/CAM 방식은 단시간 내에 많은 양의 보철물을 생산할 수 있는 큰 이점을 가지고 있다. 그러나 Ni-Cr계 합금을 CAD/CAM 방식으로 적용하기 위한 재료의 피삭성(machinability)의 연구는 미미하다.

Hsu 등(2009)은 cp-Ti 합금에 Cr의 함유량을 증가시켜 합금을 설계한 후 절삭시험을 진행하였고 Ti-10Cr을 1,000 m/min으로 절삭하였을 때, 가장 절삭력이 우수하였음을 보고하였다.

재료의 피삭성은 공구의 피삭성에 반대되는 개념이다. 대부분의 CAD/CAM 소재는 어떤 형태로든 절삭가공을 받고 있으므로 피삭성은 중요한 문제이다. 일반적으로 재료의 피삭성이 높은 경우, 공구의 마모가 적고 높은 절삭속도로 절삭할 수 있으며 절삭저항이 적다. 또한 절삭에 의해 표면이 매끄럽고 양호하며, 절삭 시 표면온도가 낮다. 뿐만 아니라 칩이 길게 이어지지 않고 처리하기 쉽다. 절삭력을 평가하는 방법으로는 절삭공구가 일정한 마모량을 나타낼 때까지 비교하여 공구수명이 큰 재료일수록 피삭성이 좋다고 평가한다.

따라서 본 연구에서는 주조용뿐만 아니라 CAD/CAM과 같은 절삭용 소재로 사용할 수 있도록 최적의 피삭성을 갖는 범용 Ni-Cr계 합금을 개발하기 위하여 주조용으로 사용되는 Ni-Cr-Mo계 합금 조성에 탄탈륨(Ta), 니오비움(Nb) 그리고 철(Fe)의 함유량을 변화시켜 물리·기계적 성질의 변화를 알아보려고 하였다.

Ni-Cr-Mo계 합금에서 Ta의 첨가는 미세조직을 변화시켜 국소적인 부식저항성을 높여주며(Lina et al., 2008), Nb과 Fe은 고온에서 안전한 상을 만들어 주는 것으로 알려져 있다(Hu et al., 2013). 김(2004)은 Nb의 함량이 증가할수록 산화피막의 두께가 얇아지고 도재가 용착된 산화물 확산층 경도와 도재와 합금의 결합강도가 증가함을 보고하였고, 이(2005)는 Ti-40Nb 합금에 2%의 Ta를 첨가하였을 때, 최대 인장강도가 증가하였음을 보고하였다.

본 연구에서 Ta, Nb 그리고 Fe 의 함량변화는 합금의 미세조직, 표면 성분, 미세경도, 인장강도에 변화를 주며 절삭력에 영향을 미치는 요인이라는 가설을 세우고 이를 검증하고자 하였다. 특히, 기존 주조용 합금계가

갖는 최적의 금속-세라믹 결합강도와 유사한 값을 보이면서도 CAD/CAM 방식의 절삭에 의해 쉽게 가공되는 최적의 합금 조성을 찾고자 하였다.

II. 연구재료 및 방법

1. 연구재료

1.1. 합금설계

연구재료로는 Ni, Cr, Mo를 주성분으로 하고, Ta, Nb 그리고 Fe를 변위 성분으로 하였으며 Al, Co, Si, Mn은 동일 비율로 첨가하였다. Ta의 함량 변화에 따른 성질 변화를 알아보려고 Ta을 0.7 wt%, 1.7 wt%, 2.7 wt%, 3.7 wt%, 4.7 wt%로 변화시키고 Ta 함유량 증가분에 대해서는 기본 성분인 Ni을 감소시켜 합금의 전체 조성이 100 %가 되도록 하였으며 나머지 성분은 기본 합금 조성과 동일하게 설계하였다(표 1).

Nb의 함량 변화에 따른 성질 변화를 알아보려고 Nb을 0.2 wt%, 1.2 wt%, 2.2 wt% 그리고 3.2 wt%로 증가시키고 Nb 변화량에 대한 차이는 Ni로 채웠으며 나머지 성분은 기본 합금 조성과 동일하게 설계하였다(표 2).

Fe의 함량 변화에 따른 성질 변화를 알아보려고 Fe을 1.3 wt%, 2.3 wt%, 3.3 wt% 그리고 4.3 wt%로 증가시키고 Fe 변화량에 대한 차이는 Ni로 채웠으며 나머지 성분은 기본 합금 조성과 동일하게 설계하였다(표 3).

미량원소인 Si, Co, Mn, Al의 함량 변화도 성질 변화에 영향을 주는지 확인하기 위해 조성에 변화를 주었고 나머지 성분은 기본 합금 조성과 동일하게 설계하였다(표 4).

예비시험에서 측정된 경도, 인장강도, 금속-세라믹 결합강도 평가에 따라 최적의 기계적 성질을 갖는 변위성분으로 Ta 0.7 wt%, Nb 0.2 wt%를 함유한 조성 및 Ta 0.7 wt%, Nb 3.2 wt%을 함유한 조성을 설계하여 피삭

성을 평가하였다(표 5).

Table 1. The composition of Ni-Cr-Mo based dental alloy according to addition of Ta and Ni(wt%)

Name of Alloys	Ni	Cr	Mo	Ta	Fe	Nb	Al	Si	Co	Mn	Sum
b.c.*	55.3	21.4	9.3	4.7	4.3	3.2	< 1.0	< 0.5	< 0.2	< 0.1	100
Ta3.7	56.3	21.4	9.3	3.7	4.3	3.2	< 1.0	< 0.5	< 0.2	< 0.1	100
Ta2.7	57.3	21.4	9.3	2.7	4.3	3.2	< 1.0	< 0.5	< 0.2	< 0.1	100
Ta1.7	58.3	21.4	9.3	1.7	4.3	3.2	< 1.0	< 0.5	< 0.2	< 0.1	100
Ta0.7	59.3	21.4	9.3	0.7	4.3	3.2	< 1.0	< 0.5	< 0.2	< 0.1	100

* Base composition

Table 2. The composition of Ni-Cr-Mo based dental alloy according to addition of Nb and Ni (wt%)

Name of Alloys	Ni	Cr	Mo	Ta	Fe	Nb	Al	Si	Co	Mn	Sum
b.c.*	55.3	21.4	9.3	4.7	4.3	3.2	< 1.0	< 0.5	< 0.2	< 0.1	100
Nb2.2	56.3	21.4	9.3	4.7	4.3	2.2	< 1.0	< 0.5	< 0.2	< 0.1	100
Nb1.2	57.3	21.4	9.3	4.7	4.3	1.2	< 1.0	< 0.5	< 0.2	< 0.1	100
Nb0.2	58.3	21.4	9.3	4.7	4.3	0.2	< 1.0	< 0.5	< 0.2	< 0.1	100

* Base composition

Table 3. The composition of Ni-Cr-Mo based dental alloy according to addition of Fe and Ni(wt%)

Name of Alloys	Ni	Cr	Mo	Ta	Fe	Nb	Al	Si	Co	Mn	Sum
b.c.*	55.3	21.4	9.3	4.7	4.3	3.2	< 1.0	< 0.5	< 0.2	< 0.1	100
Fe3.3	56.3	21.4	9.3	4.7	3.3	3.2	< 1.0	< 0.5	< 0.2	< 0.1	100
Fe2.3	57.3	21.4	9.3	4.7	2.3	3.2	< 1.0	< 0.5	< 0.2	< 0.1	100
Fe1.3	58.3	21.4	9.3	4.7	1.3	3.2	< 1.0	< 0.5	< 0.2	< 0.1	100

* Base composition

Table 4. The composition of Ni-Cr-Mo based dental alloy according to addition of microelement and Ni(wt%)

Name of Alloys	Ni	Cr	Mo	Ta	Fe	Nb	Al	Si	Co	Mn	Sum
b.c.*	55.3	21.4	9.3	4.7	4.3	3.2	< 1.0	< 0.5	< 0.2	< 0.1	100
Si0	55.83	21.4	9.3	3.7	4.3	3.2	< 1.0	0	< 0.2	< 0.1	100
Si0.27	55.56	21.4	9.3	2.7	4.3	3.2	< 1.0	0.27	< 0.2	< 0.1	100
Co0	55.50	21.4	9.3	1.7	4.3	3.2	< 1.0	< 0.5	0	< 0.1	100
Mn0	55.42	21.4	9.3	0.7	4.3	3.2	< 1.0	< 0.5	< 0.2	0	100
Al0	56.25	21.4	9.3	4.7	4.3	3.2	0	< 0.5	< 0.2	< 0.1	100

* Base composition

Table 5. The final composition of Ni-Cr-Mo based dental alloy
with low hardness value in this study(wt%)

Name											
of	Ni	Cr	Mo	Ta	Fe	Nb	Al	Si	Co	Mn	Sum
Alloys											
Ta0.7	59.30	21.4	9.3	0.7	4.3	3.2	< 1.0	< 0.5	< 0.2	< 0.1	100
Ta0.7-1	63.65	21.4	9.3	0.7	3.3	0.2	< 1.0	< 0.5	< 0.2	< 0.1	100

1.2. 시편 제작

시험에 사용되는 모든 합금원소는 진공아크용해로를 이용하여 10^{-4} torr의 진공 하에서 원재료를 용점이 낮은 순으로 장입한 후 균일하게 용해가 되도록 원을 그리듯이 텅스텐 전극봉을 회전시키면서 6번 이상 재용해하였으며, 도가니와 주형의 재질은 copper를 이용하고 냉각수를 이용하여 용해된 원재료가 copper에 달라붙지 않도록 하였다. 주조 시 응고속도 차이로 인한 편석을 제거하기 위하여 용해로 얻어진 주괴(ingot)는 용해된 인고트를 열처리로(Lindberg/Blue, Lindberg, Co., Ltd., U.S.A.)를 이용하여 900 °C에서 60 분간 유지한 후 실온의 증류수에 급냉하여 용체화 처리하였다(Figure 1).



Figure 1. Picture of experimental alloys ingots used in this study.

1.3. 시편 가공

각 합금을 10 mm × 10 mm × 1 mm의 판형으로 주조하고 #100부터 #2000 번 SiC 연마지로 시편을 습식 연마하였다. 인장시편은 왁스 소실법을 이용하여 ISO 22674에 따라 봉형 인장시편을 제작하였다. 주조를 위하여 유도 가열로(Induction melting machine, Jelenko, U.S.A.)로 1579 °C 까지 가열한 후 5초 간 유지 후 원심 주조하였다. 모든 시편은 주조 후 상온까지 공랭시켰다.

2. 연구방법

2.1 표면상 분석

통상의 치과기공실에서 사용되는 왁스 소실법을 이용하여 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 의 크기로 주조하고 #2000번 SiC 연마지까지 습식연마한 후, polishing cloth와 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ alumina를 이용하여 미세 연마하고 증류수로 10 분간 초음파 세척하였다. 합금 표면 조직의 조성 및 상을 분석하기 위하여 X선회절분석기(XRD, Ultima IV, Rigaku Co, Japan)를 이용하여 회절각 $30^{\circ} \sim 60^{\circ}$ 범위 내서 $2^{\circ}/\text{min}$ 의 속도로 표면분석을 실시하였다(Figure 2).



Figure 2. Photo of X-ray diffraction analyzer for measuring phases of experimental alloys.

2.2. 금속조직 관찰

시편은 SiC 연마지를 이용하여 #2000번까지 습식 연마한 후, polishing cloth와 0.5 μm alumina를 이용하여 미세 연마하였다. 미세조직 관찰을 위한 부식액은 증류수 60 ml에 HNO_3 10 ml와 HCl 40 ml를 혼합하여 제조하였다. 표면관찰을 위해 미세 연마된 시편들은 먼저 부식액에 20초 간 노출시킨 뒤, 증류수로 세척한 후, 광학현미경(Optical microscope, Olympus U-25ND6, Japan)으로 500배율로 관찰하였다(Figure 3).



Figure 3. Photo of optical microscope for measuring metallurgical micro-structure analysis.

2.3 표면경도

시편의 표면을 미세 연마한 후 비커스미세경도기(DMH-2, Matsuzawa, Japan)를 사용하여 열처리 전과 열처리 후의 표면미세경도를 측정하였다. 하중은 0.5 kg, 부하시간은 10초로 하였다(Figure 4). 시편은 합금 조성에 따라 6개씩 제작하였고 시편 당 6번씩 측정하여 평균값을 최종 경도 값으로 하였다.



Figure 4. The photo of Vickers micro hardness tester.

2.4 인장강도

통상의 치과기공실에서 사용되는 왁스 소실법을 이용하여 길이 42 mm, 인장부 직경 3 mm인 dog-bone 형태의 시편을 제작하였다(Figure 5). 시편을 만능시험기(Instron 3366, Instron, U.S.A.)의 cross-head speed를 1.5 mm/min으로 하여 인장시험 하였고, 측정된 응력-변형 곡선에서 시편이 파절될 때의 인장강도를 구하였다(Figure 6).

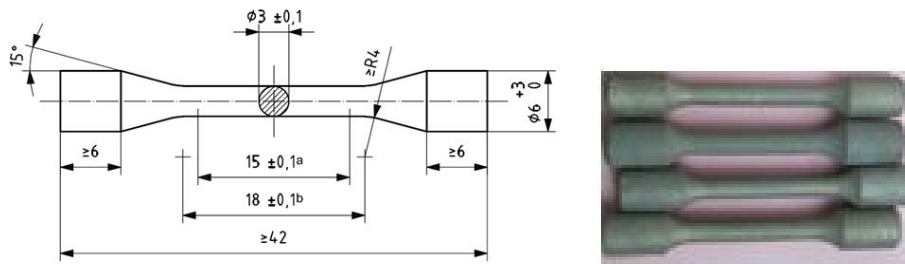


Figure 5. The photo of specimen for tensile strength test.



Figure 6. The photo of universal testing machine.

2.5 선열팽창계수

직경 3 mm, 높이 8 mm의 원주형 합금 시편을 왁스 소실법으로 제작하였다. 선열팽창계수측정기(TMA 2940, TA Instrument, U.S.A.)로 20~600 °C 구간까지 5 °C/min의 속도로 승온한 후 30~550 °C 사이의 선열팽창계수를 측정하였다(Figure 7).



Figure 7. The photo of thermal properties analyzer.

2.6 금속-세라믹 결합강도

길이 25 mm, 너비 3 mm, 두께 0.5 mm 형태의 합금 시편을 제작한 후, 세라믹용 전기로(Jae Myoung Industrial Co, Korea)를 사용하여 950 °C에서 degassing하였다. 그 후 시편 중앙에 길이 8 mm를 정한 후, opaque 세라믹을 0.2mm 로 축성, 세라믹용 전기로 입구에서 5 분간 건조시킨 후, 650 °C에서 분당 53 °C의 승온 속도로 70 mmHg의 진공 하에서 960 °C까지 소성하여 서냉 시킨 후 그 위에 dentin 세라믹을 총 두께 1.0 mm로 축성, 소성하여 3점 굽힘강도 시험용 시편을 제작하였다(Figure 8). 결합강도를 측정하기 위하여 완성된 시편을 span length가 20 mm가 되도록 만능시험기(Instron 3366, Instron, U.S.A.)의 three point bending test jig에 세라믹이 아래 면을 향하도록 좌우가 균일하게 위치시켰다. cross-head speed를 1.5 mm/min으로 하여 시편의 세라믹이 박리될 때의 최초 하중을 측정하였고, 결합강도 계산식에 따라 금속-세라믹 결합강도를 구하였다.

$$\tau_b = \kappa \cdot F_{fail}$$

κ : ISO 9693:1999에 따라 구함(Figure 9).

F_{fail} : 초기 파절 하중(N)

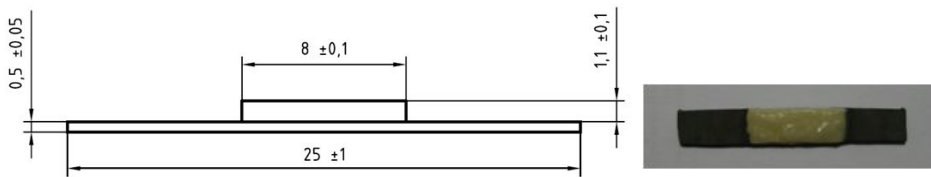


Figure 8. The shematic diagram of specimens for metal-ceramic bond characterization test.

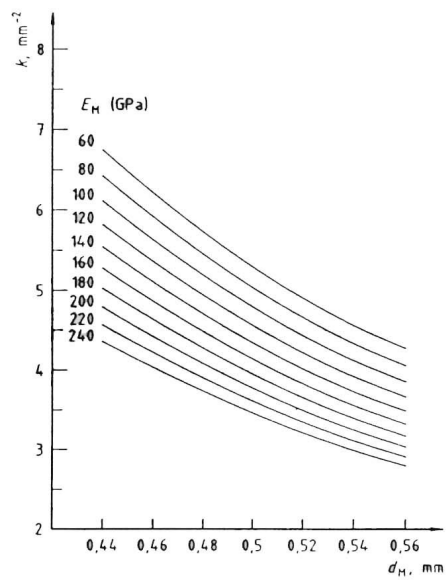


Figure 9. Diagram to determine the coefficient κ as a function of metal substrate thickness d_M and Young's modulus E_M of the metallic material.

2.7 절삭력 시험

절삭용 귀금속합금의 경도 값 178 Hv와 가장 근접하여 절삭으로도 사용할 수 있는 가능성을 나타내고, 기존의 주조용 Ni-Cr-Mo계 합금의 기계적 성질과 유사한 합금 조성 Ta0.7을 선정하여 경도를 더 낮추기 위해 Nb의 함량을 줄인 조성 Ta0.7-1의 합금을 제작하였다. 절삭하여 가공한 시편의 경도를 측정한 후, 절삭력 시험기를 사용하여 텅스텐 카바이드 바 (Komet, Milling bur H356RSE, Germany)를 핸드피스에 고정하여 시험을 진행하였다. 바의 둥근면에 시편의 면의 90°로 접촉되게 하여 5000 rpm의 속도로 100 g의 하중을 가하여 5분 간 진행하였다(Figure 10). 절삭 전의 시편 무게와 절삭 후의 시편 무게의 차를 절삭력 평가 기준으로 하였다.



Figure 10. The photo of grinding tester for measuring machinability.

III. 결과

1. 합금시편의 표면상

Ni-Cr-Mo계 합금은 기지가 면심입방정구조의 오스테나이트(γ)상과 첨가된 합금원소의 종류에 따라 제2상으로 구성된다. X선회절분석기를 이용하여 분석한 그래프는 15종 비귀금속 합금의 석출된 상을 보여주고 있다. Ta의 함량이 증가하면서 강도와 경도를 이끌어내는 석출상인 금속간 화합물 Ni_3Al , γ' 상의 피크가 증가하였고, Nb 또한 Ta과 같이 Nb 함량이 증가함에 따라 γ' 상의 피크가 증가하였다. 반면 철은 함량이 증가 할수록 강도를 이끌어내는 γ' 상의 피크가 감소하였다. 미량 원소함량의 변화는 강도와 경도에 관여하는 γ' 상의 피크는 나타나지 않았다(Figure 11~15).

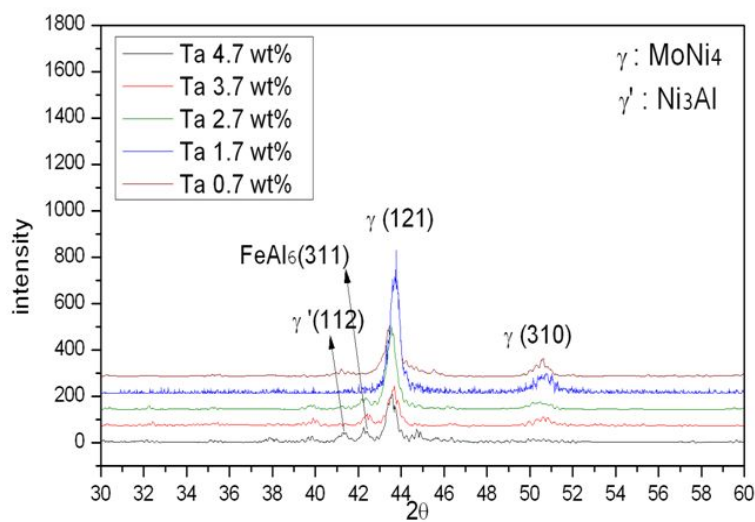


Figure 11. XRD patterns of experimental Ni-Cr-Mo alloys depend on addition of Ta.

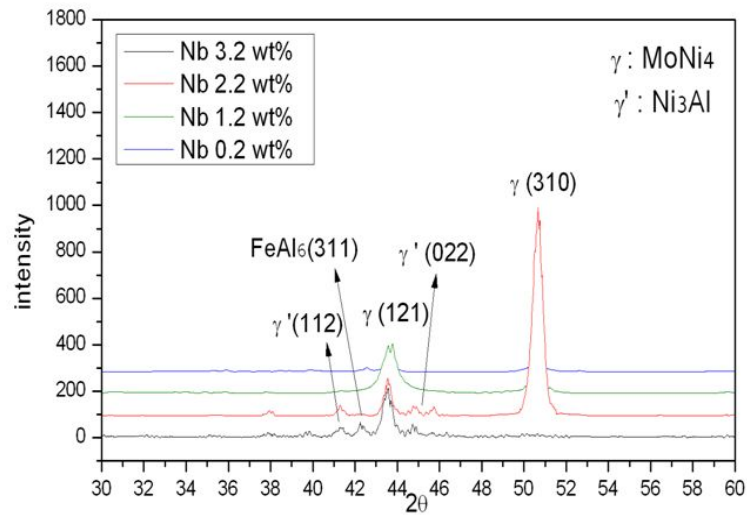


Figure 12. XRD patterns of experimental Ni-Cr-Mo alloys depend on addition of Nb.

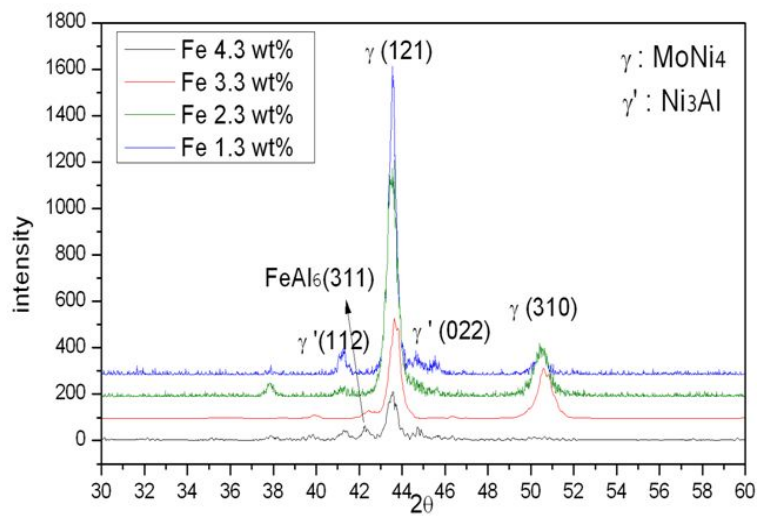


Figure 13. XRD patterns of experimental Ni-Cr-Mo alloys depend on addition of Fe.

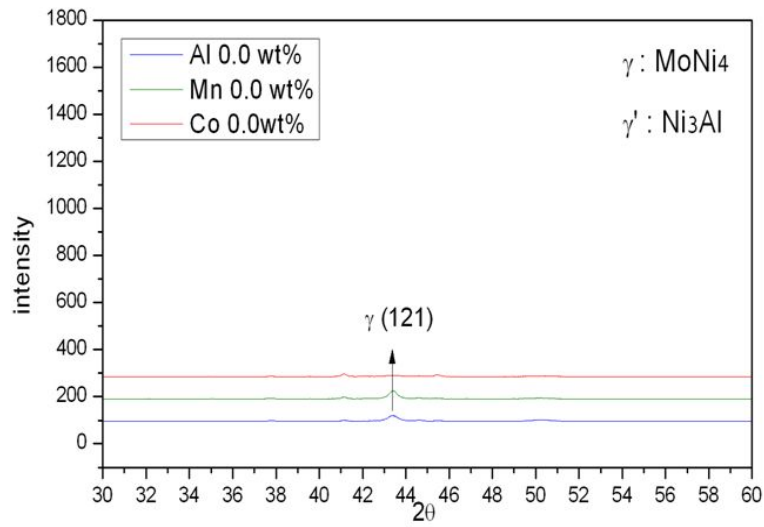


Figure 14. XRD patterns of experimental Ni-Cr-Mo alloys depend on addition of Al, Mn, Co.

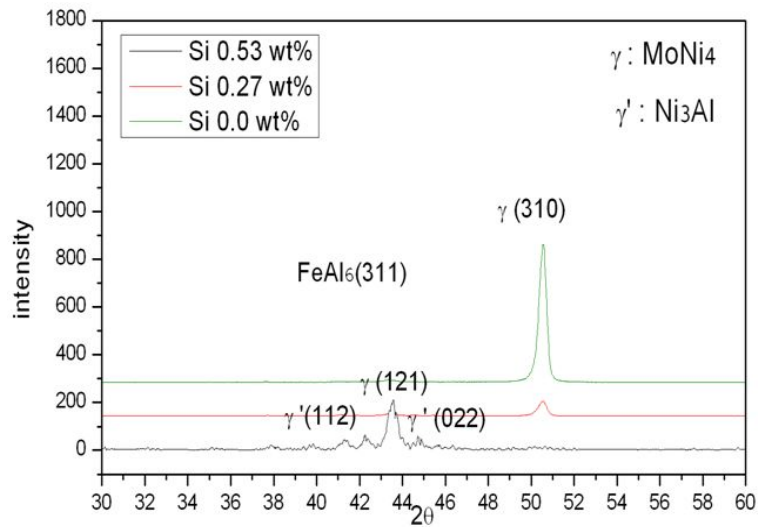


Figure 15. XRD patterns of experimental Ni-Cr-Mo alloys depend on addition of Si.

2. 합금시편의 미세조직

그림 16~19에서 알 수 있듯이 금속 조직 사진에서도 합금 조성에 따라 차이는 있으나 시편 모두 표면 조직에서 γ 상과 γ' 상을 관찰할 수 있었다. XRD 분석에서와 같이 Ta과 Nb 함량이 증가하는 조성에서는 석출상인 γ' 상의 결정립의 수가 증가하였고, 철의 함량은 증가 할수록 강도를 이끌어내는 γ' 상의 결정립 수는 감소하였다. XRD 분석에서와 같이 Ta과 Nb의 함량이 증가 할수록 γ' 상 또한 금속 조직에 많이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

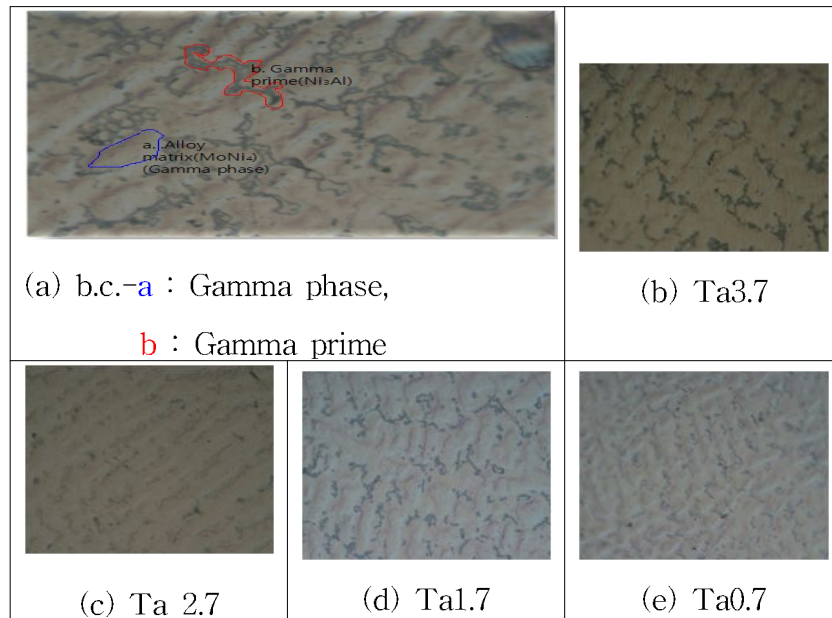


Figure 16. Microstructure of experimental Ni-Cr-Mo alloys.

(a) b.c, (b) Ta3.7, (c) Ta2.7, (d) Ta1.7, (e) Ta0.7.

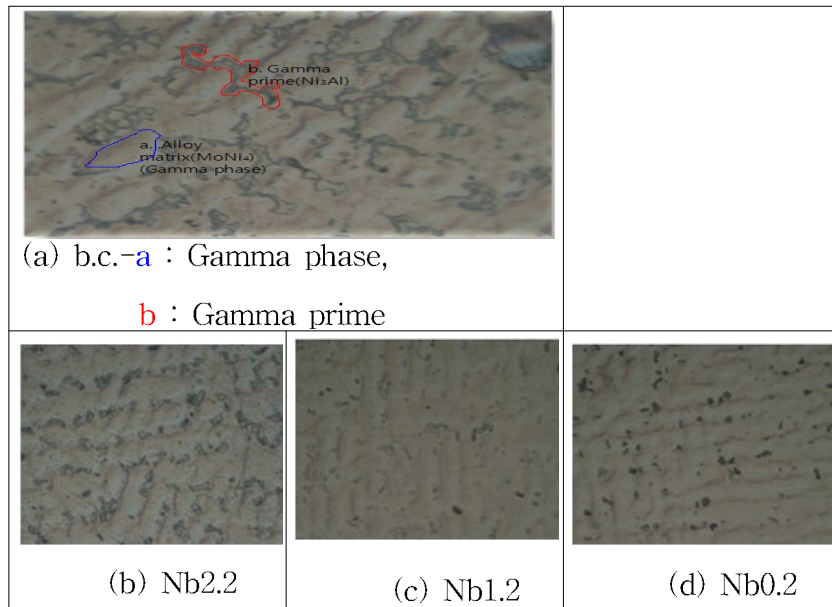


Figure 17. Microstructure of experimental Ni-Cr-Mo alloys.
(a) b.c., (b) Nb2.2, (c) Nb1.2, (d) Nb0.2.

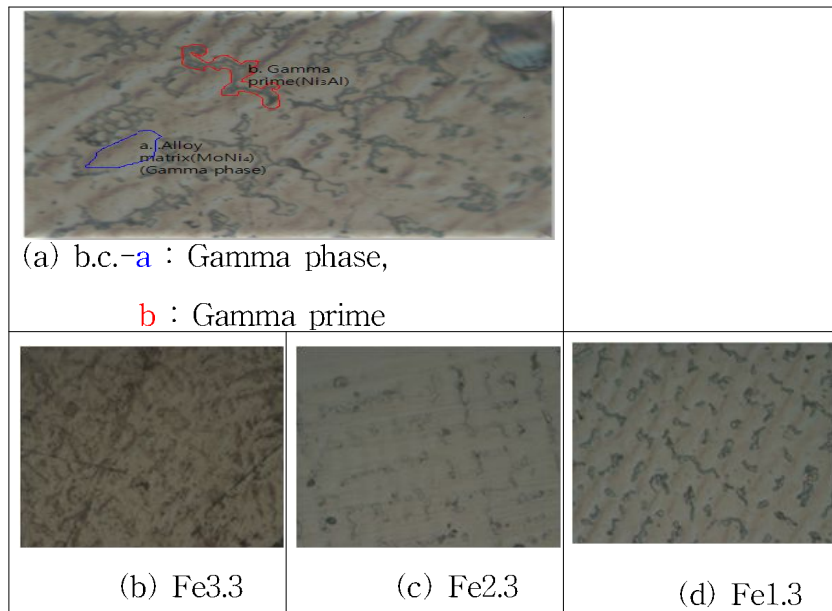


Figure 18. Microstructure of experimental Ni-Cr-Mo alloys.
(a) b.c, (b) Fe3.3, (c) Fe2.3, (d) Fe1.3.

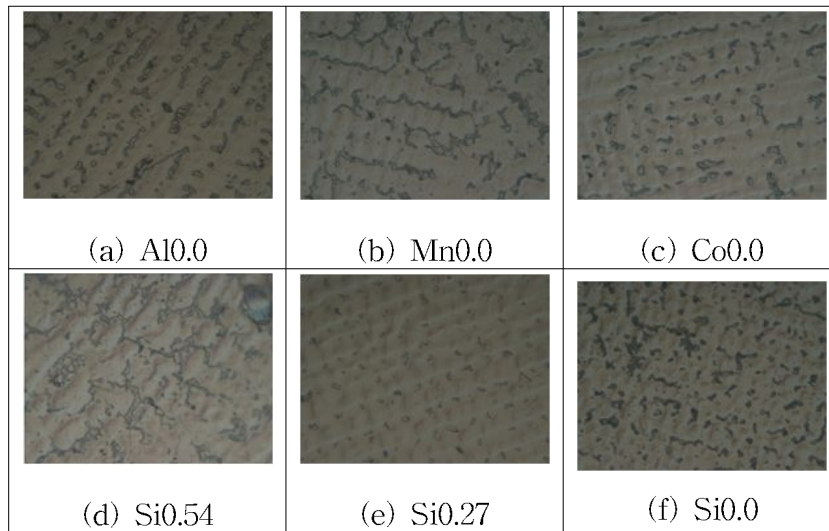


Figure 19. Microstructure of experimental Ni-Cr-Mo alloys.

(a) Al0.0, (b) Mn0.0, (c) Co0.0, (d) Si0.54, (e) Si0.27,
(f) Si0.0.

3. 표면경도와 인장강도에 대한 합금원소의 영향

Figure 20, Figure 21 및 Figure 22는 Ta, Nb 그리고 Fe의 함량 변화에 따른 합금의 인장강도 값의 변화, 열처리 전과 후에 측정된 표면 경도 값에 관한 그래프이다. Ta의 함량이 2.7 wt% 까지만 인장강도 값이 증가하였고, 그 이상의 함량인 3.7 wt%, 4.7 wt% 조성에서는 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 경도 값의 경우는 열처리 전후에 관계없이 Ta의 함량이 증가하면 표면 경도 값 또한 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 경도 값 또한 증가하였으나 열처리 전보다 열처리 후의 경도 값이 Nb 함량에 따라 점차적으로 증가함을 관찰 할 수 있었다. 반대로 Fe의 함량이 증가할 수록 인장강도는 감소하였고, 경도 값은 열처리 전에는 2.3 wt% 이상일 때 감소하였고 열처리 후에는 2.3 wt% 이상일 때 증가하는 반대되는 경향을 보였다. Figure 23과 Figure 24는 미량 원소 함량에 따른 인장강도와 경도의 차이를 나타내고 있다. 미량원소의 함량에 따라 인장강도와 경도 값이 큰 변화를 보이지 않았다.

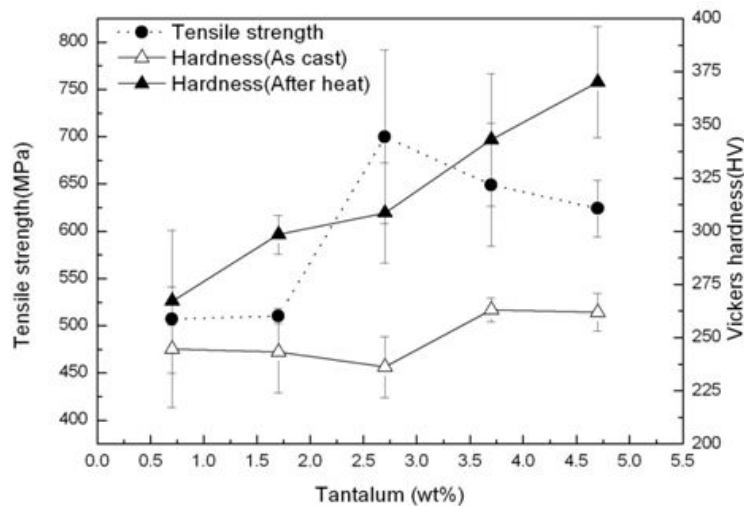


Figure 20. Tensile strength and hardness according to Ta contents.

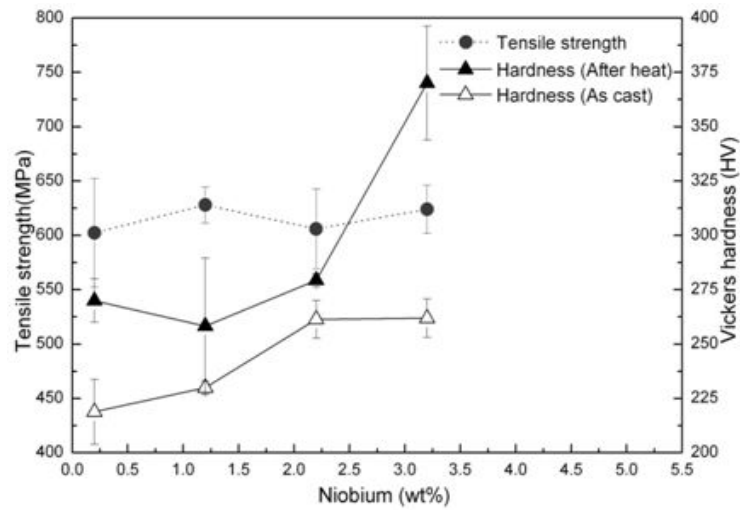


Figure 21. Tensile strength and hardness according to Nb contents.

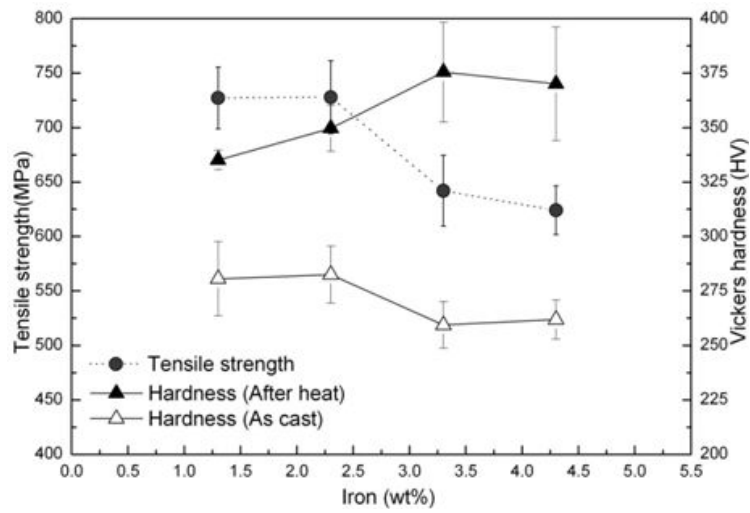


Figure 22. Tensile strength and hardness according to Fe contents.

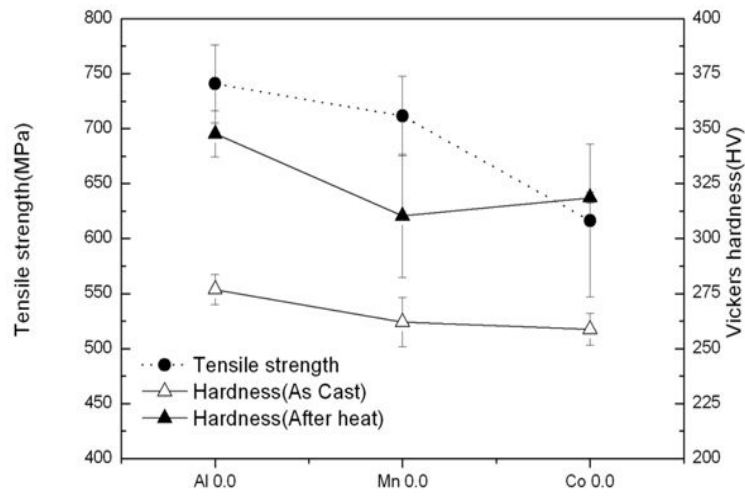


Figure 23. Tensile strength and hardness according to Al0.0, Mn0.0 and Co0.0 contents.

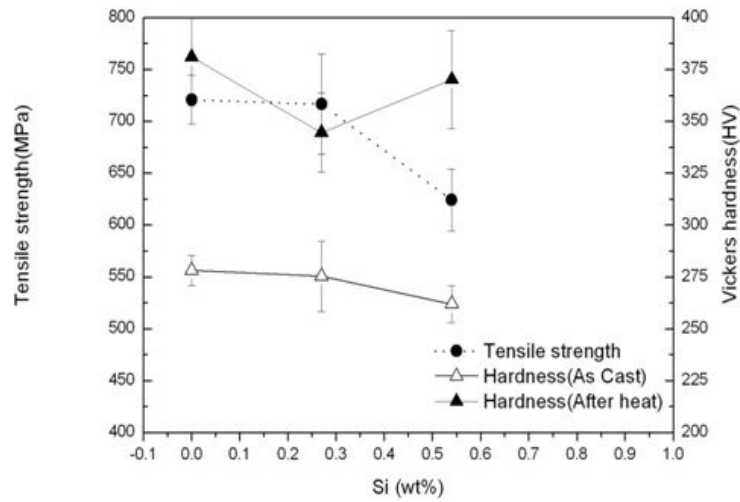


Figure 24. Tensile strength and hardness according to Si contents.

4. 선열팽창계수에 대한 합금원소의 영향

일반적으로 세라믹의 열팽창계수는 $13 \sim 14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 정도이다. 금속의 열팽창계수는 세라믹과의 강한 압착을 위해 세라믹보다 반드시 $0.5 \sim 1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 높아야 한다. 세라믹 소부용 합금으로 사용되기 위해서는 사용하는 세라믹의 열팽창 계수보다 합금의 열팽창계수가 높아야 하는데 본 시험에서 측정된 모든 조성의 선열팽창계수는 $14.2 \sim 14.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 범위 내 값으로 금속-세라믹용으로 사용하기에 적절한 선열팽창계수 값을 나타내었고, Nb 함량이 증가함에 따라 열팽창계수가 감소하였고, Fe의 함량은 2.3 wt% 일 때 조성비 중 가장 큰 열팽창계수 값을 나타내었으나 세라믹 소부용으로 사용되기에는 적절한 수치를 나타내었다(Figure 25).

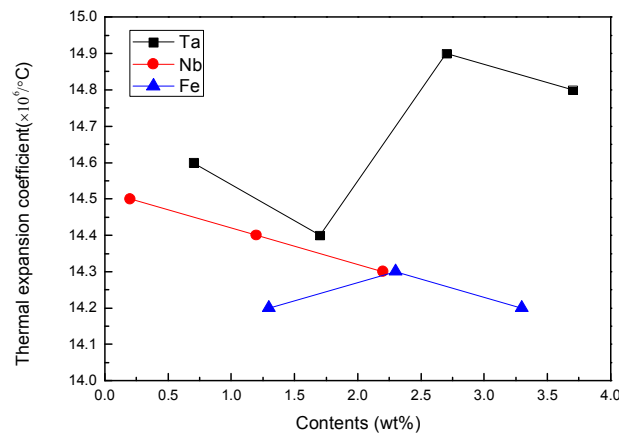


Figure 25. Thermal expansion coefficient.

5. 금속-세라믹 결합강도에 대한 합금원소의 영향

금속-세라믹용 합금으로 설계된 모든 조성에서 국제표준 ISO 9693호에 제시된 금속-세라믹 결합강도 25 MPa보다 우수한 값을 나타내었다. 그중 Nb 함량이 증가 할수록 결합력이 증가하였고, Ta 함량이 증가할수록 결합력이 감소하였다(Figure 26).

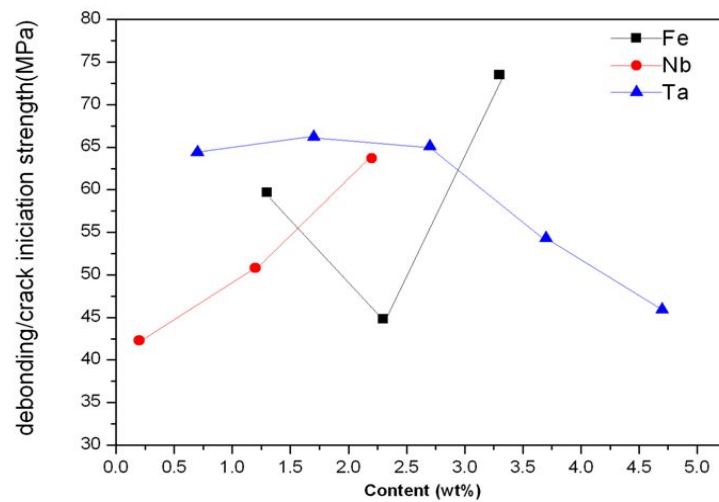


Figure 26. Metal-ceramic bond characterization.

6. 절삭력시험에 대한 합금원소의 영향

Ta0.7 조성보다 Nb 함량을 낮춘 Ta0.7-1의 경도는 Ta0.7보다 낮게 측정되었다. 시험 전 시편의 무게를 측정 한 후 100 g 하중으로 5분간 절삭 시험을 진행하였다. 시험이 종료된 후 시편의 무게를 다시 측정하여 절삭된 양을 비교하였을 때 상대적으로 경도가 높았던 Ta0.7이 시험 전후 시편의 무게 차이가 컸다. 위와 같은 시험 조건으로만 비교했을 때 상대적으로 경도가 높았던 Ta0.7이 더 좋은 절삭력을 나타내었다(Figure 27).

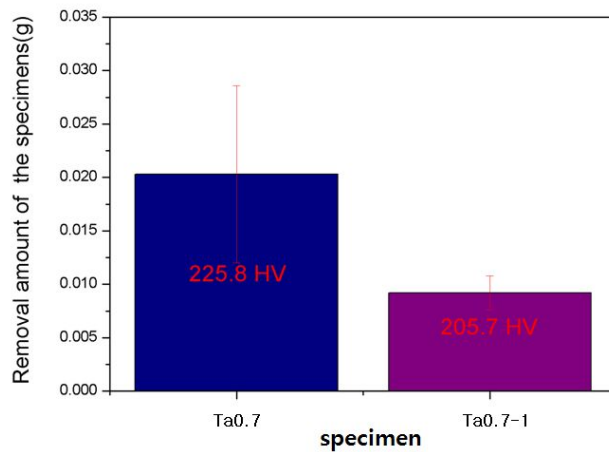


Figure 27. Removal amount of the specimens.

IV. 고찰

치과분야에서의 CAD/CAM은 사용이 편리하고, 정밀도가 향상되어 인공치아와 보철물을 제작하고 있다. 편리성과 정밀성을 제공하여 그 사용이 증가하고 있는 추세이다. CAD/CAM을 통한 가공은 주로 세라믹 소재에 사용되어지고 알루미늄과 지르코니아가 주를 이룬다.

하지만 알루미늄 소재는 취성에 대한 저항성이 비교적 낮다. 따라서 1970년대 Garvie 등이 지르코니아의 응력유기-상 변이를 통해 취성에 대한 강화가 가능함을 보였다. 그 이후 지르코니아에 대한 연구가 활발히 이루어져 치과계에는 1990년 초부터 근관치료용 포스트나 교정용 브라켓 등으로 임상에 응용되기 시작하였다(Pinconi 등, 1999).

치관 보철물은 손상된 치아의 치료를 위한 보철의 기본 기능을 충족시키고 동시에 미백, 치열 교정, 빠른 시술 등의 추가 기능에 대한 중요성이 강조되고 있다. 추가기능을 만족시키기 위해서 보철 소재는 기존의 금, 은, 동과 같은 금속성 소재에서 고강도 세라믹, 지르코니아 등과 같은 비금속성 소재로 변하고 있다. 하지만 비금속성 보철 재료는 대부분 소결 공정을 통하여 강도를 향상시키는데, 이 과정에서 약 20~30 % 부피 감소가 발생하여 정확한 수축률을 예측하는 것이 매우 어렵다(김, 2010).

Ni-Cr-Mo계 합금은 2.4 %의 주조수축률로 지르코니아 보다 낮은 수축률을 보이고, 귀금속합금과 지르코니아에 비해 경제적이다. 경도, 강도 및 인성 등 기계적 성질이 우수하고 변형저항이 커 세라믹 전장부의 금속 두께를 줄일 수 있다. 열팽창계수가 세라믹 베니어의 열팽창계수와 유사하여 가열 및 냉각과정 중에 균열을 방지하며, 융점이 높아 세라믹 소부 시 고온에 견딜 수 있다. 하지만 융점이 높아 별도의 고온 매몰재

와 주조기가 필요하고, 주조성이 좋지 않아 작업상 어려움이 있다(김, 1993). 하지만 Ni-Cr-Mo계 합금을 CAD/CAM 방식을 적용하기에는 불충분한 절삭력이 큰 장애요소가 되고 있다.

본 연구에서는 기존에 사용되고 있는 주조용 Ni-Cr-Mo계 합금과 물리적, 기계적 성질이 유사하거나 우수하며, 절삭 가공하여 사용하기에도 적합한 합금을 개발하기 위하여 경도와 강도에 관여하는 다양한 원소의 함량 변화를 주어 Ni-Cr-Mo계 합금을 설계하였다.

비귀금속의 부동태화와 이에 의한 내식성 증가를 위해 첨가하는 원소인 Cr은 함유량이 20 wt% 이상이면 Ni에 고용하여 강도를 향상시키나, 금속-세라믹 접착능력이 저하되고, 또한 22 wt% 이하에서는 내식성이 충분하지 못하며, 25 wt% 이상에서는 세라믹 피복 시 문제를 일으킬 수 있으므로 21.4 wt%를 기준함량으로, 고용강화에 의한 강도 등 기계적 성질과 열팽창특성을 개선하고, Ni계 합금의 공식과 틈 부식에 대한 저항을 증가시키기 위해 소량 첨가는 Mo은 5.5 wt% 이하에서는 내식성과 기계적 강도가 불충분하므로 9.3 wt%를 기준함량으로 하여 조성비에 변화를 주지 않았다.

선행 논문에서 Nb 함량을 증가시킨 합금의 조성에서 금속간 화합물상이 더 많이 관찰되었고 경도 값 또한 증가하였다. Nb 함량을 증가시켰을 때, 산화피막이 가장 얇고 치밀하게 형성되어 계면 결합특성이 향상되었고(안, 2006), 표면 경도와 세라믹과 합금의 결합강도가 증가하였다(김, 2004). 본 실험에서도 Nb의 함량을 증가시킨 조성에서 인장강도와 경도, 금속-세라믹 결합강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Nb의 첨가에 의해 경도 값이 증가하게 되는 이유는 Nb이 Ni에 비해 원자지름이 18 % 정도 크고 적층결합에너지를 감소시켜 고용강화효과를 나타내기 때문인 것으로 판단된다.

인장강도는 설계된 합금의 조성 모두 국제표준에 제시된 세라믹소부용

합금의 인장강도 기준 250 MPa이상이었고 결합력 또한 제시된 25 MPa보다 우수한 값을 나타내었다.

Ti-40Nb 합금에서 Ta의 함량을 2% 증가시켰을 때, 높은 경도를 나타내었고 최대 인장강도가 증가하였고(이, 2005), 본 실험의 Ta 함량을 증가시킨 조성에서도 경도와 인장강도가 증가함을 확인할 수 있었다.

일반적으로 세라믹의 열팽창계수는 $13 \sim 14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 정도이다. 금속-세라믹용 합금의 선열팽창계수는 세라믹과의 강한 압착을 위해 세라믹보다 반드시 $0.5 \sim 1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 높아야 하는데, 본 시험에서 측정된 모든 조성의 선열팽창계수는 $14.2 \sim 14.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 범위 내 값으로 금속-세라믹용으로 사용하기에 적절한 선열팽창계수 값을 나타내었다.

금속과 세라믹의 결합강도는 비귀금속 합금에서는 금속과 세라믹의 접착계면에서 일어나는데 이 경우 세라믹 측에 금속의 산화피막이 부착되는 경우가 많은 것을 볼 수 있다. 이러한 산화피막에서의 박리 현상은 세라믹 소성과정에서 두꺼운 산화물의 피막이 만들어지며 이 산화피막의 강도가 낮기 때문에 일어난다. 그러므로 이 산화피막을 가능한 얇고 치밀하게 합금표면에 형성하는 것이 결합강도를 높이는 방법이다(주 등, 1997).

경도가 높은 합금은 절삭가공이 어렵다는 선행논문을 참고하여 다른 조성에 비해 기계적 성질이 우수하고 경도 값이 낮은 합금 Ta0.7을 절삭력 시험 조성으로 선정하였다. Nb 함량이 감소할수록 경도 값이 낮아지는 시험의 결과를 인용하여 Ta0.7의 조성에서 Nb의 함량을 낮추어 Ta0.7보다 낮은 경도를 갖는 조성 Ta0.7-1을 설계하여 두 합금의 절삭력을 평가하였다. 상대적으로 경도가 높았던 Ta0.7이 더 좋은 절삭력을 나타내었다.

이상의 결과로 Ni-Cr-Mo계 합금에 Ta, Nb, Fe의 첨가함량에 따라 변화하는 강도와 경도의 조절로 주조용뿐만 아니라 절삭용으로도 사용할 수 있는 합금을 개발 할 수 있을 것으로 생각된다.

V. 결론

본 연구에서는 주조용뿐만 아니라 절삭용으로도 사용할 수 있는 합금을 연구하고자 기존에 사용되고 있는 주조용 Ni-Cr-Mo계 합금의 조성을 바탕으로 새로운 합금의 기본조성을 설계하였다. Ni 55.3 wt%, Cr 21.4 wt%, Mo 9.3 wt%, Ta 4.7 wt%, Nb 3.2 wt%, Fe 4.3 wt%와 미량원소로 구성된 기본 합금 조성에 기반을 둔 범위 내에서 경도와 강도에 관여하는 Ta, Nb, Fe의 함량은 원래 조성비에서 점차 감소시켜 합금을 설계하였다. 이상과 같이 설계한 조성의 합금의 표면 조직 분석, 금속조직 관찰, 인장강도와 표면경도, 선열팽창계수와 금속-세라믹 결합강도를 측정하여 상호 비교 평가한 후, 다른 조성에 비해 기계적 성질이 우수하고 경도 값이 낮은 합금 Ta0.7을 절삭력 시험 조성으로 선정하였고 Nb 함량을 낮추어 Ta0.7보다 낮은 경도를 갖는 조성 Ta0.7-1을 설계하여 두 합금의 절삭력을 평가하였다.

1. X선회절분석기를 이용하여 Ta과 Nb이 증가하면 강도와 경도를 이끌어내는 석출상인 γ' 상의 픽이 증가하였고, Fe은 반대로 감소하는 현상을 관찰 할 수 있었다.
2. 금속 조직 사진에서도 합금 조성에 따라 차이는 있으나 시편 모두 합금 기지에서 γ 상과 γ' 상을 나타내었으며 XRD 분석에서와 같이 Ta과 Nb의 함량이 증가 할수록 γ' 상의 결정립 또한 표면에 많이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.
3. Ta의 함량이 2.7 wt% 까지만 인장강도 값이 증가하였고, 그 이상의 함량인 3.7 wt%, 4.7 wt% 조성에서는 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 경도 값의 경우는 열처리 전후에 관계없이 Ta의 함량이

증가하면 표면 경도 값 또한 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. Nb의 경우에는 Nb 함량에 따라 인장강도가 증가하였고, 열처리 보다 열처리 후의 경도 값이 Nb 함량에 따라 점차적으로 증가함을 관찰 할 수 있었다. 반대로 Fe 함량이 증가 할수록 인장강도는 감소하였고, 경도 값은 열처리 전에는 2.3 wt% 이상일 때 감소하였고 열처리 후에는 2.3 wt% 이상 일 때 증가하는 반대되는 경향을 보였다.

4. 전 합금의 조성 모두 $14.2 \sim 14.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 범위 내의 값으로 측정되었고 세라믹소부용으로 사용하기에 적합한 열팽창계수 값을 나타내었다. Nb 함량이 증가함에 따라 열팽창계수가 감소하였고, Fe 함량은 2.3 wt%일 때 합금 조성 중 가장 큰 열팽창계수 값을 나타내었다.
5. 금속과 세라믹의 결합강도는 합금의 조성 모두 국제표준에 제시된 25 MPa 이상의 세라믹결합 강도를 나타내고 있다. Nb 함량이 0.2 wt%에서 3.2 wt%로 증가 할수록 세라믹결합 강도는 증가하였고, Ta 함량이 0.7 wt%에서 4.7 wt%로 증가 할수록 세라믹결합 강도는 감소하는 것을 확인할 수 있다.
6. 상대적으로 경도가 높았던 Ta0.7이 경도가 낮았던 Ta0.7-1보다 좋은 절삭력을 나타내었다.

이상의 결과로 Ni-Cr-Mo계 합금에 Ta, Nb, Fe의 첨가함량에 따라 변화하는 강도와 경도의 조절로 주조용뿐만 아니라 절삭용으로도 사용 가능한 합금을 개발 할 수 있을 것으로 생각 된다.

VI. 참고문헌

- 김경선: 세라믹과 세라믹 소부용 Ni-Cr계 합금간의 결합력에 관한 실험적 연구, 경희대학교 석사학위논문, 1982.
- 김미진: Zirconia Coping 소성방법에 따른 캐드캠 보철물의 적합성 연구, 고려대학교 대학원 석사학위논문, 2010.
- 김시영 : 세라믹 용착 주조관용 Ni-Cr 합금의 Nb첨가에 따른 계면 특성 변화 연구, 인제대학교 대학원 박사학위논문, 2004.
- 김의남: Ni-Cr계 치과용합금과 세라믹간의 화학적결합에 관한 연구, 조선대학교 대학원 석사학위논문, 1993.
- 안종길: 세라믹소부용 Ni-Cr-Mo계 치과용 합금의 미세조직 및 기계적 성질, 전남대학교 대학원 석사학위논문, 2006.
- 이명곤 : Ti-40Nb계 합금에 열처리와 첨가원소 Ta, Hf이 기계적 성질에 미치는 영향, J Kor Den Tech 27(1): 19-25, 2005
- 조정섭: 치과용 지르코니아 세라믹스의 기계적 성질과 미세조직, 인하대학교 공과대학원 석사학위논문, 2010.
- 주경삼, 장기환, 광도주: 치과세라믹용 비귀금속 Ni-Cr합금의 열처리가 산화피막에 미치는 영향. 한국위생과학회지 3(1-2): 85-96, 1997.
- Ban S: Properties of zirconia for realization of all-ceramic restoration. The Shikwe Gakuho 107: 670-684, 2007.
- Fukushima H, Mori H, Hatanaka T, M Matsui: Properties and Microstructure of PZT Ceramics Sintered by Microwave. J Ceramic 103(2): 1011, 1995.
- Fukushima H, Yamanaka T, Matsui M: Microwave heating of ceramics and its application to joining, J Mater Res 5(2): 397,

1990.

- Hornez JC, Lefevre A, Joly D, Hildebrand HF: Multiple parameter cytotoxicity index on dental alloys and pure metal, *Biomolecular Engine* 19: 103-117, 2002.
- Hsu HC, Wu DC, Chiang TY, Ho WF: Structure and grindability of dental Ti-Cr alloys. *J Alloys Compounds* 476: 817-825, 2009.
- Hu R, Cheng GM, Zhang JQ, Li JS, Zhang TB, Fu HZ: First principles investigation on the stability and elastic properties of $\text{Ni}_2\text{Cr}_{1-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Nb}$, Mo , Ta , and W) superlattices, *Intermetallics* 33: 60-66, 2013.
- Lina HY, Bowersb B, Wolanc JT, Caid Z, Bumgardnere JD: Metallurgical, surface, and corrosion analysis of Ni - Cr dental casting alloys before and after porcelain firing, *Dent Mater* 24: 378-385, 2008.
- Pinconi C, Maccauro G: Zirconia as a ceramic biomaterials. *Biomaterials* 20: 1-25, 1999.
- Ritter AV, Nunes MF: Longevity of ceramic inlays/onlays: Part II. *J Esthet Restor Dent* 15(1): 60-63, 2003.
- Roach MD, Wolan JT, Parsel DE, Bumgardner JD: Use of x-ray photoelectron spectroscopy and cyclic polarization to evaluate the corrosion behavior of six nickel-chromium alloys before and after porcelain-fused-to-metal finishing, *J Prosthet Dent* 84: 623-634, 2000.
- Sieweke M, Salomon SU, Zofel P, Stachniss V: Longevity of oroincisal ceramic veneers on canines-a retrospective study. *J Prosthet Dent* 2(3): 229-234, 2002.

Siogren G, Moline M, van Dijken J: A 10-year prospective evaluation of CAD/CAM-manufactured(Cerec) ceramic inlay cemented with a chemically cured or dual-cured resin composite. J Prosthet Dent 17(2): :241-246, 2004.

ABSTRACT

Influence of elements additions on microstructure and mechanical properties of Ni–Cr–Mo alloy

Youhwa Kang

Department of Dentistry

The Graduate School

Yonsei University

(Direct by Professor Kyoung-Nam Kim)

Although non-beryllium containing Ni–Cr–Mo alloys present a problem of castability, these materials frequently are used in metal–ceramic restorations because of their low cost.

Recently, the CAD/CAM method represents a great advancement over casting technology. However, the poor machinability of Ni–Cr base dental alloy is an obstacle to practical dental application.

In this study, the microstructure and mechanical properties of a series of Ni–Cr–Mo base alloys with changing Tantalum(Ta), Niobium (Nb) and Iron(Fe) contents were investigated.

The purposes of this study is to develop Ni–Cr–Mo alloys containing Ta, Nb and Fe with superior properties than commercial products.

This study evaluated the phase and structure of Ni–Cr–Mo based

alloys, X ray diffraction(XRD) analysis was carried out to observe the phase and structure of Ni-Cr-Mo based alloys, and optical microscope was used for observation of microstructure of the etched alloys. Also hardness, tensile strength, thermal expansion and metal-ceramic bond characterization were tested. Representative X-ray diffraction patterns was noted that new precipitation of gamma prime phase was increased as the content of Ta and Nb were increased.

Microstructure were able to confirm similar results in X-ray diffraction.

The tensile strength and micro-hardness were increased with increasing Ta and Nb contents. However, when Fe contents were increased, hardness and strength were decreased. After heat treatment, micro-hardness were greatly increased with increasing Ta, Nb different tendency where it was increased with higher iron contents even when its higher than 2.5 %.

Thermal expansion coefficient of the appropriate values at each composition showed.

Metal-ceramic bond characterization of the appropriate values at each composition showed. The grinding rate of Ni-Cr-Mo alloys showed a similar tendency to the micro-hardness. The alloy containing Fe exhibited the best mechanical property for machinability, especially at 0.7 wt% of Ta, 3.2 wt% of Nb and 4.3 wt% of Fe contents.

From the above results, it is considered that Ni-Cr-Mo alloys, by adjusting the strength and hardness, depending on the content of Ta, Nb and Fe, be able to develop casting and machining Ni-Cr-Mo alloys.

Keyword : Ni-Cr-Mo alloy, Tensile strength, micro hardness, grindability