

치과 CAD/CAM 가공용 합금블럭 제조 및 특성 관찰

김치영

부산가톨릭대학교 치기공학과

A manufacturing process and characteristic observation of alloy blocks for dental CAD/CAM system

Chi-young Kim

Dept. of Dental Laboratory Science, Catholic University of Pusan

[Abstract]

Purpose: Automatic dental prosthesis manufacturing process was accelerated by the spread of dental CAD / CAM system. The CAD / CAM system with milling alloys were needed supplement. So, sintered alloy blocks were introduced. In this study, we want to study sintered alloy block. And to evaluate the alloy block manufacture and alloy properties.

Methods: The alloy powders were prepared by high pressure water dispersion method. The sintered alloy blocks were prepared by low temperature pressing method. Their components observation were EDX, and the alloy structure was observed by XRD.

Results: Co-Cr alloy powders were observed to have a circle shape with an average diameter of about 100 μ m and a Ni-Cr alloy powder had a circle shape with an average diameter of about 50 μ m. The Co-Cr alloy block is composed of Co (34.62 wt%), Cr (17.33 wt%), Mo (2.98 wt%), Si (0.36 wt%) and C (44.17 wt%). The Ni-Cr alloy powder was composed of Ni (40.29 wt%), Cr (19.37 wt%), Mo (3.53 wt%), Si (0.52 wt%) and C (33.18 wt%). The peak of the Co and CoCr peaks were observed in the CoCr alloy body by the means of XRD study. Cr₂Ni₃ of the peak was observed in the Ni-Cr alloy material.

Conclusion : As a result, the following conclusions were obtained.

1. Prepared by high-pressure water-law Co-Cr alloy powder has an average diameter 100 μ m, Ni-Cr alloy powder was found to have the form of sphere having an average diameter 50 μ m.
2. Co-Cr alloy and Ni-Cr alloy block produced by low-temperature processing showed a certain ratio.
3. In the XRD study, Co phase appeared in Co-Cr alloy block after sintering, and Cr₂Ni₃ phase appeared in Ni-Cr alloy block after sintering.

☉ **Key words:** Sintered alloy block, Co-Cr alloy powder, Ni-Cr alloy powder, Dental CAD/CAM system

* 본 논문은 2017년도 부산가톨릭대학교 교내연구년 제도에 의하여 작성되었음.

Corresponding author	Name	김 치 영	Tel.	051-510-0592	E-mail	cykim@cup.ac.kr
	Address	부산광역시 금정구 오륜대로 57 부산가톨릭대학교				
Received	2018. 4. 30	Revised	2018. 9. 11	Accepted	2018. 9. 7	

I. 서론

치과보철제작기술의 발전으로 현재 자동화 치과보철제작과정이 일반적으로 활용되고 있다. 이러한 자동화 치과보철제작과정은 치과용 CAD/CAM 시스템의 보급으로 가속화 되었다. 치과용 CAD/CAM 시스템은 CAD(computer aided design)로 치과보철을 설계하고 CAM(computer aided manufacturing)으로 가공하는 기술이다. 치과용 CAD/CAM 시스템은 CNC(computer numerical control) 기술 기반으로 설계와 가공을 함으로 가공체의 두께 및 외형을 정확한 수치로 조절 및 가공을 할 수 있어 정밀가공이 가능한 것으로 보고되었다(Kim, 2017).

현재 치과용 CAD/CAM 시스템의 적용범위는 고정성 보철, 국소의치의 구조물, 총의치의 의치상까지 가공이 가능한 것으로 소개되고 있으며, 일반적으로 심미보철 가공을 목적으로 주로 사용되고 있다(Park, 2011). 치과용 CAD/CAM 시스템으로 가공하는 심미보철은 심미성이 우수한 세라믹 소재를 활용하고 있으나(Kim SH et al, 2014). 반소결 상태의 세라믹을 밀링(milling) 가공하여 최종소결을 하게 되는데 과정에서 15~30% 정도의 수축과 변형이 발생하는 것으로 보고되었다(Noh et al, 2013). 이러한 세라믹 소재를 활용한 심미보철 외에 기계적 강도와 정밀도를 위하여 합금 소재를 밀링(milling)가공하여 치과보철은 제작하게 된다. 하지만 높은 기계적 특성으로 인하여 가공시간이 오래 걸리고 절삭용 바의 과도한 마모 등으로 인하여 생산성이 떨어지는 것으로 보고되었다(Kim et al, 2016).

최근 이러한 문제를 보완하고자 가소결한 소결합금블록이 개발되어 소개되었다. 소결합금블록은 균일한 형태의 합금 분말을 결합 시켜 가소결 상태로 제조한 블록이다. 소결합금블록의 가공은 소결 시 발생하는 수축량을 고려하여 밀링가공 후 최종 소결하면 합금체가 완성된다(Kim et al, 2016). 소결합금블록은 합금블록에 비하여 가공도 우수하며, 가공 후 합금체는 일반적인 합금의 기계적 강도를 가지며, (Lee, 2016) 정밀도 또한 우수한 것으로 보고되었다(Kim et al, 2015; Kim et al, 2016). 하지만 현재 소결합금블록은 Co-Cr 합금 소재

로 수입에 의존하고 있으며, 소재의 높은 단가로 생산성이 떨어지는 것으로 판단된다.

선행보고들을 분석한 결과 현재 치과용 CAD/CAM 시스템에서 합금 소재의 치과보철을 얻기 위하여 합금블록을 가공하는 것 보다 소결합금블록을 가공하는 것이 가공도가 우수한 것으로 판단된다. 따라서 소결합금블록의 약점인 수입의존도와 생산성을 개선하기 위한 연구 개발이 필요한 것으로 판단된다.

본 연구에서는 소결합금블록 연구 개발을 위하여 소결용 합금블록을 제조와 합금체의 특성을 관찰하고자 한다. 연구에 사용된 합금소재는 치과용 합금으로 사용되는 Co-Cr 합금소재와 Ni-Cr 합금소재를 선정하였다. 선정된 합금을 합금분말로 제조 후 가소결 상태인 소결합금블록을 제작하고 그 특성을 관찰하였다. 합금분말 제조는 고압수분사법을 사용하였으며 소결합금블록은 저온가압법을 사용하였다. 합금분말과 소결합금블록의 성분은 EDX로 관찰하였으며, 소결 후 합금체의 특성은 XRD를 이용하여 합금구조 분석을 실시하였다.

II. 연구 방법

1. 실험 재료

치과용 CAD/CAM 시스템 가공용 합금블록인 소결합금블록을 제조하기 위하여 선정된 합금소재는 Co-Cr 합금소재와 Ni-Cr 합금소재이다.

1) 합금 설계

2종의 합금소재를 합금블록으로 제조하기 위하여 각 금속원자로 구성된 금속분말을 준비하였다. 합금설계는 일반적인 합금설계비율을 감안하여 무게분율(wt%)을 설정하였다(Table 1).

Table 1. Component of the specimen

Alloy	Component(wt%)			
	Co	Ni	Cr	Mo
Co-Cr	60		30	10
Ni-Cr		70	20	10

2) 합금분말 제조

2종의 합금으로 설계된 금속 분말들을 합금화하기 위하여 합금분말형태로 제작하였다. 합금분말은 선행연구를 통하여 구축한 고압수분사법의 ‘치과용 분말합금 제조장치’를 사용하였다(Fig. 1). 고압수분사법은 금속 분말을 제조하는데 있어서 가장 일반적으로 사용되는 방법이다. 준비된 금속 분말들을 상부 로(HF furnace)에 장입하고, 용융하여 용융된 용체의 온도를 유지한 상태에서 노즐을 통과시켜 금속용체 제트를 형성시킨다. 금속용체 제트에 고압의 물을 분사하여 금속용체와 충돌하면서 미세한 합금액적(alloy droplet)이 형성되어 냉각하면서 합금분말이 제조된다. 고압수분사법으로 제조된 합금분말은 균일화를 위해 표준체 거름망(sieve)으로 100 μ m 이하의 합금분말을 선별하여 준비하였다.

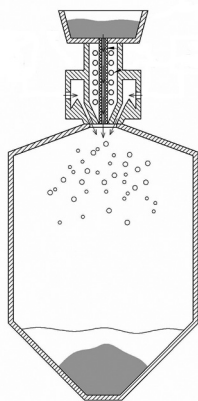


Figure 1. Schematic diagram of water atomizing

3) 합금블록 제작

제조된 2종의 합금분말을 저온가압법으로 합금블록을 제작하였다. 준비된 2종의 합금분말의 고형화를 위하여 SiO₂-C 결합재를 무게비 5%를 혼합하여 직경 10mm,

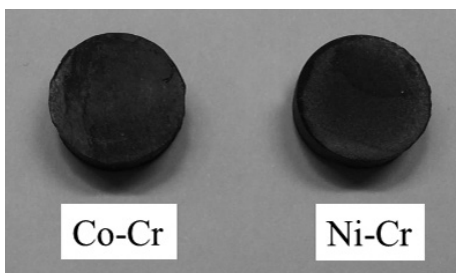


Figure 2. Alloy block of specimens

깊이 5mm의 stainless steel chamber에 다져서 주입하였다. 그리고 300kPa의 압력으로 가압된 상태에서 약 150 $^{\circ}$ C의 온도를 가하여 60분간 유지 후 분리하여 합금블록을 제작하였다(Fig. 2).

4) 합금블록 소결

2종의 합금블록을 소결 후 합금체의 여부를 관찰하기 위하여 소결을 실시하였다. 합금블록의 소결은 소결합금 전용 소결로(Ceramill argothem, Amann Girrbaach, Austria)를 이용하여 argon 가스 주입 후 1280 $^{\circ}$ C에서 5시간 30분 동안 소결을 실시하였다.

2. 실험 방법

1) 합금분말 성분관찰

고압수분사법으로 제조된 합금분말의 성분 및 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM-S3000N, Hitachi, Japan)과 에너지 분산형 X선 측정기(EDS-EMAX, Horiba, Japan)를 이용하였다.

2) 합금블록 성분관찰

저온가압법으로 제작된 합금블록의 소결 전 성분을 분석하기 위하여 주사전자현미경(SEM-S3000N, Hitachi, Japan)과 에너지 분산형 X선 측정기(EDS-EMAX, Horiba, Japan)를 이용하였다.

3) 합금체 구조관찰

합금블록을 소결 후 합금체의 금속학적 특성인 결정 구조를 관찰하기 위해 X선 회절 장치(XPERT-PRO, Philips, Netherlands)를 사용하여 X선 회절 분석을 시행하였다. 측정 조건은 관전압 30 kV, 관전류 40 mA, 주사속도 1 $^{\circ}$ (2 θ /min)이고, Ni필터를 통과한 Cu K α 선을 사용하였다.

III. 결과

1. 합금분말 성분분석

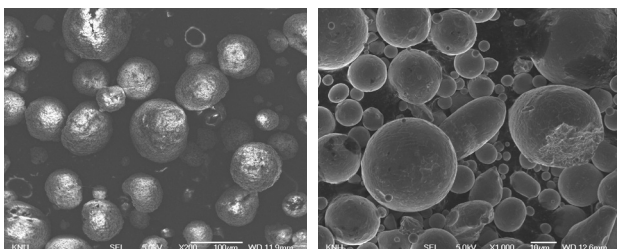
고압수분사법으로 제조된 합금분말의 성분 및 형상을 관찰하였다. 그 결과 Co-Cr 합금분말은 평균지름이 약 100 μ m의 원구형태를 가지며 Ni-Cr합금분말은 평균지름이 약 50 μ m의 원구형태를 가지는 것으로 관찰되었다(Fig. 2). 그리고 합금 분말의 성분을 분석한 결과 Co-Cr 합금분말은 Co(56.50 wt%), Cr(28.77 wt%), Mo(5.60 wt%)로 구성되어 있는 것으로 분석되었으며, Ni-Cr 합금분말은 Ni(67.19 wt%), Cr(22.06 wt%), Mo(8.70 wt%)로 구성되어있는 것으로 분석되었다(Table 2).

Table 2. Component of alloy powder

Alloy	Component(wt%)				
	Co	Ni	Cr	Mo	etc.
Co-Cr	56.50	-	28.77	5.60	9.13
Ni-Cr	-	67.19	22.06	8.70	2.04

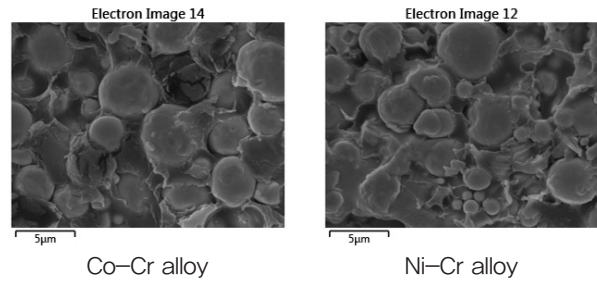
2. 합금블록 성분분석

저온가압법으로 제작된 합금블록의 소결 전 성분을 관찰하였다. 그 결과 Co-Cr 합금블록은 Co(34.62 wt%), Cr(17.33 wt%), Mo(2.98 wt%), Si(0.36 wt%), C(44.17 wt%)로 구성되어있는 것으로 분석되었으며, Ni-Cr 합금분말은 Ni(40.29 wt%), Cr(19.37 wt%), Mo(3.53 wt%), Si(0.52 wt%), C(33.18 wt%)로 구성되어있는 것으로 분석되었다(Fig. 4), (Table 3).



Co-Cr alloy powder($\times 200$) Ni-Cr alloy powder($\times 1,000$)

Figure 3. Shape of alloy powder



Co-Cr alloy Ni-Cr alloy

Figure 4. Shape of alloy block surface

Table 3. Component of alloy block

Alloy	Component(wt%)						
	Co	Ni	Cr	Mo	Si	C	etc.
Co-Cr	34.62	-	17.33	2.98	0.36	44.17	0.53
Ni-Cr	-	40.29	19.37	3.53	0.52	33.18	0.26

3. 합금체 구조분석

합금블록을 소결 후 합금체의 금속학적 특성인 결정 구조를 관찰하였다. 그 결과 Co-Cr 합금체에서 Co의 피크와 Co-Cr의 피크가 관찰되었으며 Ni-Cr 합금체에서 Cr₂Ni₃의 피크가 관찰되었다.

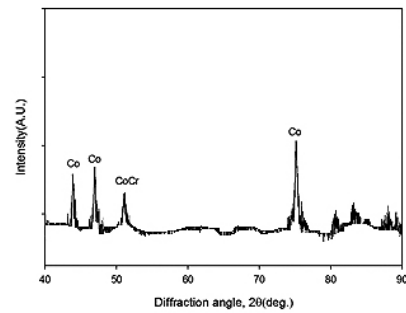


Figure 5. Variation of the X-ray Diffraction pattern of Co-Cr alloy

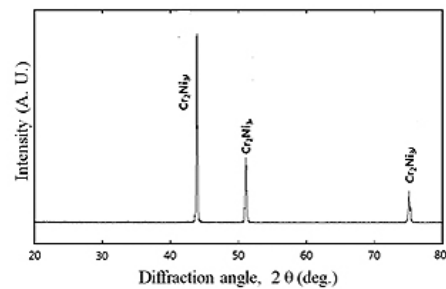


Figure 6. Variation of the X-ray Diffraction pattern of Ni-Cr alloy

IV. 고찰

현재 치과용 CAD/CAM 시스템으로 세라믹소재를 밀링(milling)가공하여 보철을 제작하는 것은 일반화 되어 있다. 세라믹의 우수한 심미성으로 널리 사용되고 있으나 불규칙한 수축과 변형이 발생하는 것으로 보고되고 있다(Noh et al, 2013). 그리고 높은 기계적 강도나 양호한 정밀성이 요구될 때는 합금 소재를 밀링(milling)가공하여 보철을 제작하게 된다. 하지만 가공 시간이 오래 걸리고 절삭용 바의 과도한 마모 등으로 인하여 생산성이 떨어지는 것으로 보고되었다(Kim et al, 2016). 이러한 이유로 최근 가소결한 소결합금블록이 소개되었다.

소결합금블록은 연질의 합금블록으로 제작되어 가공성이 우수하며, 요구되는 수축량을 고려한다면 우수한 정밀도를 가지는 것으로 보고되었다(Kim et al, 2015; Kim et al, 2016). 하지만 현재 사용되고 있는 소결합금블록은 Co-Cr 합금 소재로 수입에 의존하고 있으며, 높은 단가로 치과보철물의 생산성이 떨어지는 것으로 판단된다. 이에 본 연구에서는 치과보철물의 생산성을 개선하고자 소결합금블록을 개발하고자 하였다.

본 연구에서는 소결합금블록을 제조하여 합금체의 특성을 관찰하였다. 소결합금블록의 소재로 사용된 합금은 치과용 합금으로 사용되는 Co-Cr 합금 소재와 Ni-Cr합금 소재를 선정하였다. Co-Cr 합금 소재는 현재 소결합금블록으로 사용하고 있는 소재이며, Ni-Cr 합금 소재는 소결합금블록으로 소개되지 않은 소재이다.

Ni-Cr 합금 소재는 가공 중에 발생하는 혼층 그리고 Ni 알리지 반응으로 인한 부작용들이 있어 사용이 제한되고 있다(Kim et al, 2009). 하지만 Ni-Cr 합금이 적절한 구성성분으로 합금화된다면 이를 방지하게 된다고 최 등이 보고하였다. 이 연구에서는 Ni-Cr 합금에 Ti 원소를 첨가하면 세포 생존율이 높아져 생체친화성이 우수해진다고 보고하였다(Choe and Kim, 2017). 이러한 합금 설계를 고려하여 Ni-Cr 합금 소재를 선정하였다. 그리고 Co-Cr 합금을 분말가공하여 블록을 제조하는 것보다 Ni-Cr 합금을 분말가공하여 블록을 제조하

는 것이 가공도가 높아 생산성 개선에 도움이 될 것으로 판단하였다. 연구에 사용된 Co-Cr 합금은 기본적인 비율인 60Co30Cr10Mo으로 설계하였으며, Ni-Cr 합금은 70Ni20Cr10Mo으로 설계하였다. Ni-Cr 합금의 생체친화성을 위하여 Ti를 첨가하여야 되나 안정화 된 합금으로 연구를 진행하기 위하여 위와 같이 설계하였다.

합금분말 제조는 일반적으로 기계적 합금화 방법과 고압수분사법을 사용하게 된다. 기계적 합금화 방법은 원소재의 금속분말을 수십 시간의 볼밀을 통하여 합금화하는 방법이다. 제조된 합금분말은 다양한 입자크기로 제조가 가능하며 생산성이 높으나 분말의 형태가 고르지 못하며 합금화가 되지 않은 분말이 잔존하게 된다고 보고되었다(Hong et al, 2016). 고압수분사법은 원소재의 금속을 용융하여 전용의 장치에서 용체와 고압의 물을 분사하여 합금액적을 형성하는 방법이다. 제조된 합금분말의 형태는 원구형태를 하고 있으며 합금화 비율이 높으나 생산량이 낮다고 보고되었다(Hong et al, 2016). 연구에서는 양질의 합금화 분말을 사용하기 위하여 고압수분사법으로 합금분말을 제조하였다.

고압수분사법으로 제조된 합금분말의 형태를 관찰한 결과 Co-Cr 합금분말은 지름이 약 100 μ m의 원구형태를 가지며 Ni-Cr 합금분말은 지름이 약 50 μ m의 원구형태를 가지는 것으로 나타났다. 합금분말의 형태는 고압수분사장치에서 용융된 합금의 점성이 분말의 입도와 입형에 영향을 미치게 되는데 점도가 낮을수록 용융금속의 표면장력이 감소하여 고압수분사에 의하여 급랭 효과 때문에 불균칙한 형태를 가지게 된다. 하지만 본 연구에서는 용융 노즐에 온도를 가하게 되면서 용융체의 온도가 높게 유지가 되어 냉각수와 온도 차이를 가지게 된다. 그래서 용융된 금속방울의 열에너지가 증가하고 상온까지 냉각되는 시간이 길어지면서 원구형태에 가까운 형태를 가지는 것으로 판단된다(Kuhn, 2012). 그리고 합금분말의 성분을 관찰한 결과 설계된 합금의 구성비와 비교하였을 때 고압수분사공정을 거치면서 소실되는 원소가 최소화 된 것으로 판단된다.

제조된 2종의 합금분말을 저온가압법으로 합금블록을 제작하였다. 합금을 이용하여 블록을 제작 시 분말야금법을 사용하게 되는데 일반적인 분말야금법은 고

온, 고압 분위기에서 가공하게 되어 제작된 합금체의 기계적 강도가 높고 내구성이 상승하게 된다(Tajuddin et al, 2008). 따라서 소결합금블록에 적합하지 않는 것으로 판단되었다. 따라서 본 연구에서는 저온가압법을 사용하였다. 소결합금블록의 제조에 사용된 온도는 약 150℃로 SiO₂-C 결합재의 높은 분자량을 활용하여 점성을 높여 분자간의 인력으로 결합을 유도하고 압력을 가하여 합금분말의 응집을 할 수 있게 하였다. 이렇게 제작된 합금블록의 성분을 분석한 결과 합금의 모금속의 비율은 일정하게 유지되면서 결합재인 Si와 C가 나타나는 것으로 관찰할 수 있었다.

2종의 합금분말블록을 전용 소결로에서 소결을 실시하고 합금체의 구조를 관찰하였다. 그 결과 Co-Cr 합금체에서 Co의 피크와 Co-Cr의 피크가 관찰되었으며 이러한 결과는 레이저직접용융법(direct metal laser sintering)으로 가공한 Co-Cr-Mo 합금에서 관찰되는 Co상의 구조와 유사한 것으로 판단된다(Barucca et al, 2014). 그리고 Ni-Cr 합금체에서 관찰된 Cr₂Ni₃의 피크는 Smolik와 Mazurkiewicz의 Ni-Cr 용사층의 산화거동 연구의 결과와 같이 Ni-Cr계 매트릭스 상에서 Cr₂Ni₃ 상이 관찰되어 Ni-Cr계 합금에서 관찰되는 구조인 것으로 판단된다(Smolik & Mazurkiewicz, 2011).

V. 결론

본 연구에서는 소결합금블록 연구 개발을 위하여 소결용 합금블록을 제조와 합금체의 특성을 관찰하고자 한다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 고압수분사법으로 제조된 Co-Cr 합금분말은 평균 지름 100 μ m, Ni-Cr 합금분말은 평균지름 50 μ m의 원구형태를 가지는 것으로 나타났다.
2. 저온가압법으로 제작된 Co-Cr 합금, Ni-Cr 합금 소결용 합금블록에서 모금속이 일정비율을 유지되는 것으로 나타났다.
3. 2종의 소결용 합금블록을 소결 후 Co-Cr 합금블록

에서 Co상이 Ni-Cr 합금블록에서 Cr₂Ni₃ 상이 나타났다.

REFERENCES

- Barucca, Santecchia, Majni, Girardinb, Bassoli, Denti, Gatto, Iulianod, Moskalewicz, Mengucci, Structural characterization of biomedical Co-Cr-Mo components produced by direct metal laser sintering. *Materials Science and Engineering C*, 48;263-269, 2015.
- Choe HC, Kim SH. Ion Release and Biocompatibility of Sintered Ni-Cr-Ti Alloy for Dental Prosthodontics. *Journal of The Korean Institute of Surface Engineering*, 50(5);360-365. 2017.
- Hong MH, Choi SM, Kim WG, Kwon TY. Characteristics Analysis of Ni-Cr Metal Powder Produced by Mechanical Alloying Method. *Korean Journal of Dental Materials*, 43(4);323-329, 2016.
- Hong MH, Kwon TY. Characteristics Analysis of Ni-Cr Metal Powder for Selective Laser Melting Process Produced by High-Pressure Water Atomized Technology. *Korean Journal of Dental Materials*, 43(3), 289-297, 2016.
- Kim DY, Sin CH, Jung ID, Kim JH, Kim WC. Evaluation of Marginal and Internal Gap of Cobalt-Chromium Sintering Metal Coping Fabricated by Dental CAD/CAM System. *J Dent Hyg Sci*, 15(5), 536-541, 2015.
- Kim KJ, Choi SM, Kim CY. A Study on the Viability of Human Dermal Fibroblast Cell by Media for Ni-Cr alloy elution. *The Journal of Korean academy of dental technology*, 31(3), 21-26, 2009.

- Kim SC, Lee HH. Marginal Accuracy of Three-Unit Bridge Fabricated Using Dental Co-Cr CAD/CAM Soft Metal Block. Journal of Korea society for dental materials, 43(2);177-184, 2016.
- Kim SH, Kim JH. Comparative Study of the Surface Roughness of Working Models Fabricated by Dental CAD/CAM Scannable Stone and Type IV Gypsum Products. Journal of dental hygiene science, 14(4), 455-460, 2014.
- Kim SK. Comparison of the Workpiece by dental CAD/CAM system software and milling tool. Catholic University of Pusan, 2017.
- Kuhn H. Powder metallurgy processing: the techniques and analyses. 1st ed. Academic press, 1-33, 2012.
- Lee DJ. Analysis of The Three Point Flexural Strength of Ceramic with Dental Sintering Co-Cr Alloy by Surface Treatments. Gyeongsang National University, 2016
- Noh HN, Sun GJ, Joo KJ. Evaluation on the Marginal Fitness of Zirconia Core fabricated with CAD/CAM System. The Korea Contents Society, 13(11), 800-806, 2013.
- Park NY. A Comparison of the Marginal Fidelity of Open CAM System in relation to Change Scale. Catholic University of Pusan, 2011.
- Smolik J, Mazurkiewicz A. The deposition of Ni/Cr-Cr₃C₂ composite coatings by Arc-EB hybrid technology. Mater Sci Forum 674, 71-80, 2011.
- Tajuddin MIM, Shamsul JB, Noraziana P. The effect of sintering temperature to the microstructure of PM F75(Co-Cr-Mo)alloy. Malaysian Metallurgical Conference, 435-439, 2008.