

치과용 코발트 크로뮴계 합금의 경도에 관한 연구

서울대학교 대학원 치의학과 치과재료학 전공

(지도교수 김 철 위)

최 용 남

— 목 차 —

- I. 서 론
- II. 실험재료 및 방법
- III. 실험성적 및 고찰
- IV. 결 론
- 참고문헌
- 영문초록

I. 서 론

코발트 크로뮴계 합금은 1907년 Haynes³⁸⁾에 의해 개발되었으며 최초의 치과용 코발트 크로뮴계 합금인 vitallium이 소개된 이후 수많은 유사합금이 치과계에 출현하였고, 이에 따라 Taylor³⁶⁾ 등에 의해 그 규격이 제정되었다.

이들 코발트 크로뮴계 합금은 금합금에 비하여 강도가 우수하고 밀도가 금의 반정도밖에 안된다는 물리적 우수성때문에 점차로 금합금을 대신하여 사용되어 왔으며, Lane¹⁷⁾과 Morris와 Asgar³⁰⁾에 의하면 근래에는 거의 모든 국부의치에 코발트 크로뮴계 합금이 사용되고 있다.

Bates와 Knapton⁶⁾은 코발트 크로뮴계 합금은 야금학적으로 매우 안정된 Stellite로 높은 강도와 탄성계수를 가지고 있으나 지나치게 큰 경도, 낮은 연성, 전성 및 신장율로 인하여 그 사용범위가 제한되고 있다고 하였다.

이러한 코발트 크로뮴계 합금의 물리적 성질을 개선시키기 위하여 많은 연구가 이루어져 왔다.

Asgar의 2인²⁾, Civjan의 2인³⁾, Harcourt의 2인¹⁵⁾, Reisbick과 Caputo³³⁾ 등은 성분변화시의 물리적 성질을

실험하였고, Allan과 Asgar¹⁾는 연성의 증가를 위해 배물체를 과열하였을 때의 금속표면의 변화를 실험하였고, Harcourt^{12,13,14)}, Lewis^{19,20,21,22,23,24,25)} 등은 용융 및 재용융에 따르는 물리적 변화를 실험하였으며 Mohammed와 Asgar^{26,27)}, Mohammed의 2인²⁸⁾, Mohammed, Asgar와 Kimball²⁹⁾은 새로운 조성의 합금을 고안하여 물리적 성질과 미세구조를 조사하였고, Lane¹⁷⁾, Taylor의 2인³⁷⁾은 코발트 크로뮴계 합금의 제반물리적 성질을 실험하였으며, Asgar와 Allan³⁾, Asgar와 Peyton^{4,5)} 등은 미세구조와 물리적 성질과의 관계를 실험하였으며, Morris와 Asgar³⁰⁾, Morris의 3인³¹⁾ 등은 열처리가 물리적 성질에 미치는 영향과 미세구조와 물리적 성질과의 관계를 실험하였으며, Paffenbarger의 2인³²⁾은 성분변화와 열처리 효과를 실험하였으며, Civjan의 4인⁷⁾, Elbert와 Ryge¹¹⁾ 등은 열처리에 따르는 경도의 변화를 실험하였다. 국내에서는 Sunoo^{34,35)}가 코발트 크로뮴 합금의 연성증가를 목적으로 새로운 조성의 합금을 실험한 보고가 있으며, Chang⁹⁾이 금합금의 열처리후의 경도를 측정하였고, Lee와 Jhee¹⁸⁾, Kim과 Park¹⁶⁾ 등이 금합금의 경도를 측정할 바 있고, Yoon과 Sohn³⁹⁾이 금합금 냉각방법에 따른 경도의 변화를 측정할 바 있다.

그러나 전반적으로 코발트 크로뮴계 합금의 경도에 관한 자료는 희소하다.

본 실험은 현재 시판중인 코발트 크로뮴계 합금 중 2종을 자료로 하여 열처리에 의한 경도변화를 비커스 경도기(Vickers Hardness Tester Type VHK-1)를 사용하여 측정하였기에 그 결과를 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

1) 재료 및 시편제작

현재 시판되고 있는 국부의치용 코발트 크로뮴계 합

금속 Nobillium과 Regalloy 등 2종을 재료로 하였고, 시편은 직경 9.0mm, 두께 2.0mm의 원판 크기로 주조하여 서냉한 후 온도와 시간을 달리하여 4개군으로 나누어 열처리하였다.

제 1군은 700°C에서 1,200°C까지 100°C간격의 온도에서 15분간씩 열처리한 후 서냉하였으며, 제 2군은 제 1군과 같은 열처리후 급냉하였고 제 3군은 1,200°C에서 30분간 열처리하여 급냉한 후 400°C에서 1,000°C까지 100°C간격의 온도에서 15분간씩 재열처리하여 급냉하였다. 제 4군은 각각 7.5분, 15분, 30분, 60분, 120분간 열처리하여 급냉하였다. 열처리가 끝난 시편들은 레진으로 성형하여 연마포 100번, 200번, 400번, 600번, 800번, 1,000번 및 2,000번을 이용 차례로 연마하여 경도를 측정하였다.

2) 경도측정방법

Harcourt의 2인¹⁵⁾, Lewis²¹⁾, Earnshaw¹⁰⁾, Paffenbarger의 2인²²⁾등의 방법에 따라 비커스 경도기(Vickers Hardness Tester Type VHK-1, Japan)의 측정반에 시편을 고정한 후 5kg의 하중을 가한 후 압흔의 직경을 현미경으로 μm 단위까지 측정한 후 아래 공식으로 경도를 산출하였다.

$$Hv = \frac{\text{Applied load(kg)}}{\text{contact area of indenter(mm}^2\text{)}} \\ = \frac{2P \sin \theta/2}{d^2}$$

Hv = Vickers Hardness Number

P = Applied load(kg)

θ = Angle between opposite faces(136°)

d = Diagonal of indentation(mm)

III. 실험성적 및 고찰

1) 제 1군

주조시편을 열처리하여 서냉한 경우, 측정된 경도치는 제 1표 및 제 1도와 같다. 열처리 온도가 상승함에 따라 경도는 전반적으로 감소하였으나 800°C부터 1,000°C까지는 약간 증가하였다. Nobillium과 Regalloy 모두 주조상태에서 가장 높은 경도치를 나타냈으며 Nobillium은 600°C에서 800°C까지는 열처리에 의한 경도치의 변화가 근소하며 800°C에서 1,000°C사이에서는 경도치가 증가하고 이후 급격히 감소하였다. Regalloy도 Nobillium과 유사한 양상을 보였으나 600°C에서 900°C까지는 경도치가 감소하였고 1,000°C에서는 증가하였고 이후 급격히 감소하였다.

Bate와 Knapton⁶⁾은 코발트 크로뮴계 합금의 경화기전에는 주로 Molybdenum과 탄소가 관여한다고 하였으

며, Lane¹⁷⁾은 코발트 크로뮴계 합금의 열처리시 700°C에서 900°C사이에서는 시효경화가 일어나며 그 이상의 온도에서는 열처리에 의해 연성이 증가한다고 하였고 또한 결정립의 크기도 증대된다고 하였다. 그러나 결정립의 성장에 의한 연성의 증가에는 제한이 있으며 지나친 결정립의 성장은 그 성장방향에 따라 지나치게 큰 강도 혹은 지나치게 작은 강도를 나타내게 되며 연성도 이에 따라 변화한다고 하였다. Morris와 3인²¹⁾은 코발트 크로뮴계 합금의 열처리 성분과 경화기전에 따라 서로 상이한 결과를 보여준다고 하였다.

Table 1. Hardness of two cobalt-chromium alloys after bench cooled at the various stages of indicated temperature heat treatment for 15 minutes.

Heat Treatment Temperature (°C)	Vickers Hardness Number	
	Nobillium	Regalloy
as-cast	391(14.0)	390(21.9)
600	359(22.3)	369(12.7)
700	363(6.2)	371(8.3)
800	356(13.1)	362(16.7)
900	367(15.6)	359(14.4)
1,000	370(13.0)	378(11.1)
1,100	335(23.0)	357(31.6)
1,200	330(8.2)	337(21.5)

* Values in parentheses are standard deviations.

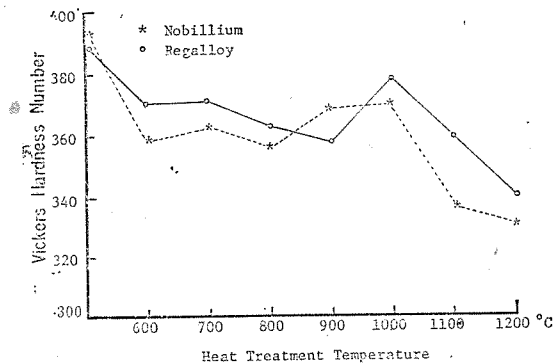


Fig. 1. Hardness number after bench cooled at the indicated temperature after heat treatment for 15 minutes.

2) 제 2군

열처리 후 급냉하였을 경우 경도변화는 제 2표 및 제

2도와 같다.

제 2군은 제 1군과 유사한 양상을 보였으나 두 합금의 경도차는 제 1군보다 크게 나타났으며 평균 경도치는 제 1군보다 약간 작았다. Nobillium은 600°C에서 800°C까지는 경도치가 서냉할 때보다 현저히 작았으며 800°C에서 1,000°C사이의 상승치도 서냉할 때보다 작았고, 1,000°C 이상에서는 급격한 감소를 보였다. Regalloy는 서냉할 때와 거의 같은 양상을 보였다.

Civjan의 4인⁷⁾은 코발트 크로뮴 합금의 열처리시 서냉과 급냉은 경도치에 큰 차이를 주지 않으며 전기로에서 서냉할 경우 물속에 급냉할 경우보다 그 경도치는 작다고 보고하였으며 Elbert와 Ryge¹¹⁾는 서냉과 급냉에 의한 경도차는 거의 없으나 800°C이하에서는 서냉한 경

Table 2. Hardness of two cobalt-chromium alloys after quenched at the various stages of indicated temperature heat treatment for 15 minutes.

Heat Treatment Temperature (°C)	Vickers Hardness Number	
	Nobillium	Regalloy
as-cast	391(14.0)	390(21.9)
600	333(15.3)	361(29.4)
700	338(22.1)	351(12.8)
800	326(35.7)	356(21.5)
900	348(20.1)	353(19.7)
1,000	352(17.4)	377(18.7)
1,100	322(20.5)	351(27.7)
1,200	314(14.1)	338(25.3)

* Values in parentheses are standard deviations.

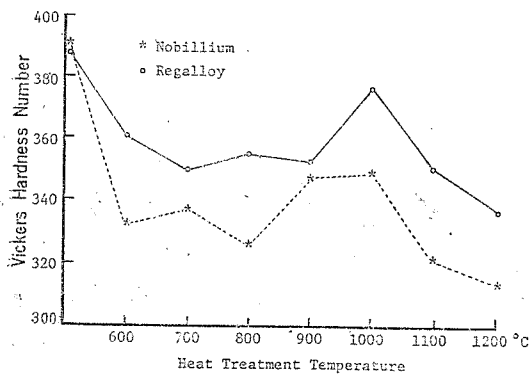


Fig. 2. Hardness of two alloys after quenched from indicated temperature heat treatment for 15 minutes.

우의 경도치가 컸으며 800°C 이상의 온도에서는 급냉할 때의 경도치가 컸다고 보고하였으며 Paffenberger의 2인²⁰⁾은 4종의 코발트 크로뮴계 합금의 열처리 후 급냉시 경도치가 급격히 감소하였다고 보고하였다.

3) 제 3군

재열처리의 경도치의 변화는 제 3표 및 제 3도와 같다.

경도치의 변화는 1차 열처리시보다 크지 않으며 경도치는 800°C에서 가장 크게 나타났다. Nobillium의 경도치는 700°C까지는 감소하며 800°C에서는 증가하였다가 이후 감소하는 경향을 보였으며 Regalloy는 800°C까지는 경도치의 증가를 보이며 800°C 이상에서는 감소하는

Table 3. Hardness of reheated two cobalt chromium alloys after quenched at the various stages of indicated temperature heat treatment. Specimens were first heat treated 30 minutes at 1,200°C and water quenched then reheated 15 minutes.

Heat Treatment Temperature (°C)	Vickers Hardness Number	
	Nobillium	Regalloy
as-cast	391(14.0)	390(21.9)
400	325(20.1)	320(33.3)
500	310(20.1)	313(16.3)
600	312(26.9)	324(12.0)
700	308(24.8)	327(4.6)
800	330(31.8)	349(14.0)
900	325(12.3)	328(19.3)
1,000	305(13.9)	311(5.3)

* Values in parentheses are standard deviations.

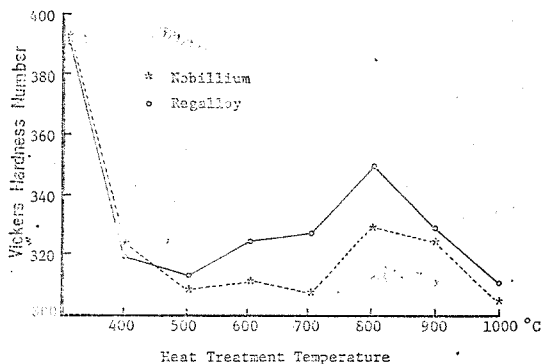


Fig. 3. Hardness of reheated alloys when quenched from indicated temperature.

경향을 보였다.

Civjan의 4인⁷⁾은 Ticonium 100의 재열처리시 400°C에서 600°C사이에서는 경도치가 증가하고 600°C에서 800°C까지 경도치의 변화가 근소하며 817°C에서 861°C사이에서는 급격히 감소하며 이후에는 서서히 감소한다고 보고하였다.

4) 제 4 군

700°C에서 열처리할 때 시간에 따르는 경도치의 변화는 제 4 포 및 제 4 도와 같다. Nobillium의 경도치는 서서히 증가하여 60분간의 열처리시 최대치를 나타냈고 이후 열처리시간의 증가에 반비례하여 서서히 감소하였고 Regalloy도 유사한 양상을 보였으나 30분에서 최대치를 나타냈다.

Table 4. Hardness of two cobalt-chromium alloys after quenched at the various stages of indicated time heat treatment at 700°C.

Heat Treatment Time (Minutes)	Vickers Hardness Number	
	Nobillium	Regalloy
as-cast	391(14.0)	390(21.9)
7.5	371(20.8)	364(18.3)
15	368(20.4)	361(24.2)
30	360(28.6)	365(14.0)
60	384(31.5)	362(17.4)
120	345(26.3)	340(28.8)

* Values in parentheses are standard deviations.

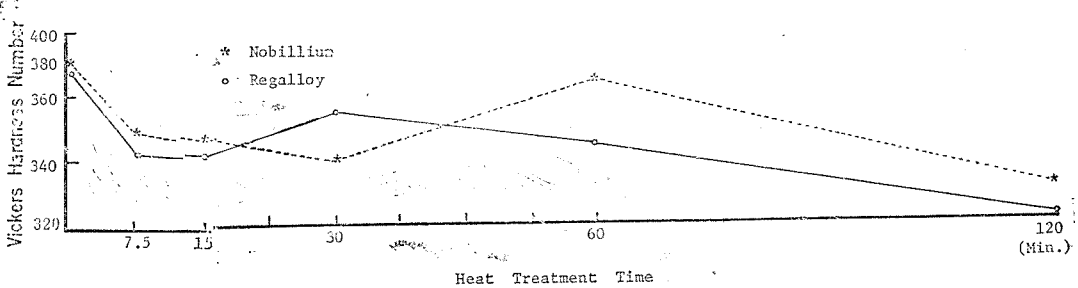


Fig. 4. Vickers hardness number of two alloys after heat treatment of indicated time.

Civjan의 4인⁷⁾은 704°C에서 Ticonium 100을 열처리하면 시간의 증가에 따라 시효경화를 일으켜 경도치는 증가한다고 보고하였고, Elbert와 Ryge¹¹⁾는 700°C에서 코발트 크로뮴계 합금을 열처리할 경우 30분까지는 경도치가 증가하나 그 이상의 열처리시 경도치의 변화는 극히 작았다고 하였다.

수록 경도치는 감소하였다.

<여러모로 협조를 하여 주신 선우양국 교수님, 논문 지도에 애쓰신 김철위 교수님 그리고 조연을 아끼지 않으신 장익태 김광남 교수님께 감사의 말씀을 드립니다.>

IV. 결 론

현재 국내에서 시판되고 있는 코발트 크로뮴계 합금 중 Nobillium과 Regalloy 등 2종을 재료로 한 열처리에 있어서 온도, 방법, 시간 및 재열처리등에 따르는 경도치의 변화를 비커스 경도기(Vickers Hardness Tester Type VHK-1, Japan)를 사용하여 측정 한 바 다음의 결과를 얻었다.

REFERENCES

1. 이들 코발트 크로뮴계 합금의 경도치는 주조상태에서 가장 크게 나타났으며, 1,000°C 이상의 온도에서 열처리할 경우 현저히 감소하였다.

2. 열처리 후 급냉하면 서냉했을 경우보다 경도치는 작았다.

3. 재열처리시 경도치의 변화는 1차 열처리시와 비슷하였으나 약간 작은 값을 보였다.

4. 700°C에 열처리하였을 때는 열처리시간이 증가할

1) Allan, F.C., and Asgar, K.: Reaction of Cobalt-Chromium Casting Alloy with Investment, J. Dent. Res. 45: 1516~1528, 1966.

2) Asgar, K., Techow, B.O., and Jacobson, J. M.: A New Alloy for Partial Dentures, J. Pros. Dent. 23: 36~43, 1970.

3) Asgar, K., and Allan, F.C.: Microstructure and Physical Properties of Alloys for Partial Denture Castings, J. Dent. Res. 47: 189~196, 1968.

4) Asgar, K., and Peyton, F.A.: Effect of Microstructure on the Physical Properties of Cobalt-Base Alloys, J. Dent. Res. 40: 63~72, 1961.

5) Asgar, K., and Peyton, F.A.: Effect of Casting Conditions on Some Mechanical Properties of Cobalt-Base Alloys, J. Dent. Res. 40: 73~

- 86, 1961.
- 6) Bates, J.F., and Knapton, A.G.: Metals and Alloys in Dentistry. International Metals Review 215 : 39~60, 1977.
 - 7) Civjan, S., Huget, E.F., Godfrey, G.D., Lichtenberger, H., and Frank, W.A.: Effect of Heat Treatment on Mechanical Properties of two Nickel-Chromium Based Casting Alloys, J. Dent. Res. 51 : 1537~1545, 1972.
 - 8) Civjan, S., Huget, E.F., and DeSimon, L.B.: Potential Applications of Certain Nickel-Titanium (Nitinol) Alloys, J. Den. Res. 54 : 89~96, 1975.
 - 9) Chang, I.T.: The Effect of Heat Treatment on the Hardness and Microstructure of a Cast Dental Gold Alloys, K.D.A. Annual Meeting Symposium, Seoul, October, 1963.
 - 10) Earnshaw, R.: Cobalt-Chromium Alloys in Dentistry, Brit. Dent. J. 101 : 67~75, 1956.
 - 11) Elbert, C.A., and Ryge, G.: The Effect of Heat Treatment on Hardness of A Chromium-Cobalt Alloy, J. Pros. Den. 15 : 873~879, 1965.
 - 12) Harcourt, H.J.: An Investigation into Oxy-Acetylene Melting of Chrome-Cobalt Alloys and its Effect on Surface Texture and Homogeneity in Castings, Brit. Dent. J. 108 : 139~146, 1960.
 - 13) Harcourt, H.J.: Fractures of Cobalt-Chromium Castings, Brit. Dent. J. 110 : 43~50, 1961.
 - 14) Harcourt, H.J.: The Remelting of Cobalt-Chromium Alloys, Brit. Dent. J. 111 : 198~204, 1962.
 - 15) Harcourt, H.J., Riddihough, M., and Osborne, J.: The Properties of Nickel-Chromium Casting Alloys Containing Boron and Silicon, Brit. Dent. J. 129 : 419~423, 1970.
 - 16) Kim, I.C., and Park, Y.S.: An Experimental Study on Physical Properties, Tarnish and Corrosion Resistance of Bo-Sung Dental Gold Alloy, J.K.D.A. 13 : 1021~1024, 1975.
 - 17) Lane, J.R.: A Survey of Dental Alloys, J.A.D.A. 39 : 414~437, 1949.
 - 18) Lee, W.C., and Jhee, H.T.: A Study of the Physical Properties of Dental Casting Gold Alloys used in Korea, J. of Kor. Res. Soc. for Dent. Mats., 4 : 2~10, 1969.
 - 19) Lewis, A.J.: The Analysis and Compositional Evaluation of A Nickel Base Partial Denture Casting Alloy, Austral. D.J. 19 : 389~394, 1974.
 - 20) Lewis, A.J.: Changes in the Composition of A Nickel-Base Partial Denture Casting Alloy upon Fusion and Casting, Austral. D.J. 20 : 14~18, 1975.
 - 21) Lewis, A.J.: The Effects of Remelting on the Mechanical Properties of A Nickel Base Partial Denture Casting Alloy, Austral. D.J. 20 : 89~93, 1975.
 - 22) Lewis, A.J.: Microporosity in Casting Alloys, Austral. D.J. 20 : 161~166, 1975.
 - 23) Lewis, A.J.: A Radiographic Evaluation of Microporosity in A Nickel Base Casting Alloy, Austral. D.J. 20 : 221~227, 1975.
 - 24) Lewis, A.J.: The Metallography of A Nickel Base Casting Alloy, Austral. D.J. 20 : 298~303, 1975.
 - 25) Lewis, A.J.: Metallographic Changes and Phase Identification in A Nickel Base Alloy upon Fusion and Casting, Austral. D.J. 20 : 378~383, 1975.
 - 26) Mohammed, H., and Asgar, K.: A New Dental Superalloy System: I. Theory and Alloy Design J. Dent. Res. 52 : 136~144, 1973.
 - 27) Mohammed, H., and Asgar, K.: A New Dental Superalloy System: II. Mechanical Properties, J. Dent. Res. 52 : 145~150, 1973.
 - 28) Mohammed, H., Asgar, K., and Bigelow, W.C.: A New Dental Superalloy System: III. Microstructure and Phase Transformations, J. Dent. Res. 52 : 151~156, 1973.
 - 29) Mohammed, H., Asgar, K. and Kimball, O.F.: A New Dental Superalloy System: IV. X-Ray Diffraction Analysis, J. Dent. Res. 52 : 744~749, 1973.
 - 30) Morris, H.F., and Asgar, K.: Physical properties and Microstructure of Four New Commercial Partial Denture Alloys, J. Prosthet. Den 33 : 36~46, 1975.
 - 31) Morris, H.F., Asgar, K., Rowe, A.P., and Nasjleti, C.E.: The Influence of Heat Treatments on Several Types of Base Metal Memorable Partial Denture Alloys, J. Prosthet. Den 41 : 388~396, 1979.
 - 32) Paffenbarger, G.C., Caul, H.J., and Dickson G.: Base Metal Alloys for Oral Restorations

- J. A. D. A. 30 : 852~862, 1943.
- 33) Reisbick, M.H., and Caputo, A. A. : Crutanium: A Partial Denture Alloy Containing Titanium, J. Dent. Res. 52 : 1162, 1973.
- 34) Sunoo, Y.G. : Fatigue Properties and Corrosion Resistance of Some Chromium Cobalt Alloys Used in Partial Dentures, J. of Kor Res. Soc. for Dent. Mats, 4 : 4~7, 1969.
- 35) Sunoo, Y.G. : A Study of the Physical Properties on Dental Cobalt-chromium Alloys, J.K.D. A. 9 : 319~321, 1971.
- 36) Taylor, D.F., and Sweeney, W.T. : A Proposed Specification for Dental Chromium-Cobalt Casting Alloys, J.A.D.A. 54 : 44~48, 1957.
- 37) Taylor, D.F., Leibfritz, W.A., and Adler, A.G. : Physical Properties of Chromium-Cobalt Dental Alloys, J.A.D.A. 56 : 343~354, 1958.
- 38) U.S. Patent No. 873, 745, Dec. 17, 1907.
- 39) Yoon, C.K., and Sohn, H.G. : Study of Shapes of Dendrites, Grain Size, and Hardness by Various Cooling Method After Casting Procedures, J. K.D.A. 14 : 609~613, 1976.

A STUDY OF HARDNESS ON SOME DENTAL COBALT-CHROMIUM ALLOYS

Yong Nam Choi, D.D.S.

Dept. of Dental Materials, Graduate School, Seoul National University

(Led by Prof. Cheol We Kim, D.D.S., M.S.D., Ph.D.)

.....» Abstract «.....

Since the introduction of the first cobalt-chromium alloy to dentistry, many new alloys have been developed.

Cobalt-chromium alloys have many advantages over precious metal alloys. But one of the main dissatisfaction is relative high hardness and low ductility of these alloys.

The purpose of this study was to improve these properties through heat treatments.

To study the effect of heat treatments on the hardness of cobalt-chromium alloys, cast specimens were prepared 9mm in diameter and 2mm in thick using Nobillium and Regalloy. After then heat treatments were done as following methods.

First group of specimens was heat treated for 15 minutes from temperature of 600 to 1,200°C and then bench cooled. Second group was heat treated as the same way of the first group but quenched. Third group was reheated for 15 minutes from temperature of 400 to 1,000°C after 30 minute heat treatment at 1,200°C and then quenched. Fourth group was heat treated at the range of from 7.5 minutes to 120 minutes at 700°C and then quenched. After the heat treatments, all of the specimens were resin mounted and polished using emery paper No. 100, 200, 400, 600, 800, 1,000 and 2,000. Vickers Hardness Tester (Type VHK-1) was used to determine their hardness number.

The following conclusions were drawn from this study.

1. The hardness was highest in as-cast condition but the result of heat treatment was more effective above at the temperature of 1,000°C.
 2. The quenched specimens showed lower hardness than those of the bench cooled specimens.
 3. The effect of reheat treatments were similar to the pattern of the first heat treatments except in the slight lower hardness values.
 4. The longer the time of heat treatments, the lower the hardness of the alloys at 700°C. But the tendency was slight.
-

모—든 齒科機械에 關한 院長님의 相談에
誠心誠意것 應하고 있습니다.

—영 업 품 목—

- YOSHIDA UNIT CHAIR 전문수리
- 각종 치과기재 및 부수재료 교환 판매
- 출 장 수 리

인 성 치 과 기 계 상 사

대 표 황 수 철

서울특별시 중구 남대문로 5가 12-29(증양빌딩 119호)

전 화 779—0360