

## Co-Cr alloy의 열처리에 따른 표면개질의 영향

박제민<sup>†</sup> · 김완철

홍익대학교 과학기술대학 금속공학과

### Effect of Surface Modification by Heat Treatment of Co-Cr Alloy

J.M.Park<sup>†</sup>, W.C.Kim

School of Materials Science and Engineering, Hongik University, Jochiwon 339-800, Korea

**Abstract** The Co-Cr alloys have clinical histories in dental and orthopaedic implants, and recently in cardiovascular stent applications because the alloys exhibit a high elastic modulus and radiopacity. In order to improve mechanical property of the Co-Cr alloys, electropolishing is employed as the final process. Electropolishing, an anodic dissolution process in the transpassive state, is sensitively affected by process conditions such as current density, machining time, electrode gap. In this study, the effect of heat treatment conditions on surface roughness and inclusion analysis is investigated in Co-Cr alloy (L605). The most smooth surface of Co-Cr alloy is obtained when electropolishing is performed at 15-20 V for 15-30 sec with a electrode gap of 3.5 mm.

(Received March 22, 2010; Revised March 30, 2010; Accepted April 5, 2010)

**Key words:** Co-Cr alloy, Electropolishing, Surface, Inclusion

## 1. 서 론

Co-Cr합금은 기계적으로 높은 강도와 인성을 가지고 있으며, 마모에도 강한 특성을 가진 합금이다. 또한 부식저항성이 높고, 생체적합성이 뛰어나 최근에 의료용 합금으로 널리 사용 되는 우수한 합금이다. 따라서 별다른 기계적인 처리 없이 원재료에 레이저 같은 정밀가공기술이 적용됨에 따라 보다 안정적이며, 효과적인 의료용 합금을 개발 할 수 있게 되었다[1]. 그러나 인체 안에서 사용되어지는 재료인 만큼 부식과 생체적합성의 중요성이 크며, 이것은 효과적인 표면특성개선을 통하여 얻을 수 있다. 전해연마를 통한 표면특성개선처리는 재료를 의료용으로 가공 시 생기는 불순물과 잔류응력을 제거해 주고, 표면을 깨끗하고, 청정하게 만들어 주어 생체적합성에 좋은 영향을 나타내며, 피로특성도 우수한 것으로 나타났다[2]. 전해연마란 전류를 통하여 공작물의 표면에서 금속의 이온을 용해시켜 표면을 연마하는 방법으로 가장 효과적인 표면개선처리 방법이다. 본 연구에서는 Co-Cr합금을 열처리를 통하여 결정상태 및 표면 상태에 대해 알아보고, Co-Cr합금의 전해연마 조건

을 변화시켜 가장 안정적인 조건을 확립하여 전해연마로 표면특성이 개선된 재료가 표면거칠기에 대해 어떠한 영향을 미치는지 조사해 보고자 하였으며, 결정조직상태의 변화를 통해 조직상태에 따른 표면상태의 변화를 조사하였다.

## 2. 실험방법

Co-Cr합금(L605)을 판재 형태로 가공하여 먼저 조성 검사를 실시하였으며, 실험에 사용하는 시편은 10 mm × 10 mm × 0.5 mm로 정밀 커팅을 실시하였다. 먼저 850°C 온도 조건에서 1시간 동안 합금을 안정화 시킨 다음 300°C와 500°C에서 30분간 각각 열처리를 통해 Co-Cr 합금은 변화된 결정조직을 가지며 개재물의 성분 또한 다르므로 각각의 열처리 조건에 따른 결정조직의 변화를 조사하였으며, 각각의 온도조건에서 결정조직에 따른 표면개선을 위해 전해연마를 실시하여 표면상태 및 표면 거칠기에 대하여 조사하였다. 전해연마의 조건은 여러 실험을 통해 안정한 표면상태를 보이는 조건으로 열처리 된 시편에 대하여 실험을 실시하였다.

<sup>†</sup>E-mail : sspjm21@nate.com

Co-Cr합금의 조성은 XRF(X-Ray Fluorescence Spectrometry: X선 형광분석)으로 정성분석을 실시하였으며, XRD(X-ray Diffraction)으로 상분석을 실시하였다. 전해연마 후 표면분석을 위하여 OM(Optical Microscope)과 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 표면개선 상태를 조사하였다. 열처리 조건 변화에 따른 개재물의 형성 및 크기 분석을 위하여 EDS분석기를 이용하여 개재물을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

실험에 사용한 시편은 현재 의료용 재료로 많이 사용되는 Co-Cr(L605)합금으로 Table 1은 XRF로 정성분석한 결과이다. L605합금은 코발트가 주성분으로 크롬이 20%, 텅스텐이 15%, 니켈이 10%가 들어간 합금을 말하는데, 정성분석 결과 L605합금과 크롬과 니켈이 약간의 차이가 있는 것을 알 수 있다[3]. Fig. 1은 Co-Cr 합금의 결정구조를 XRD분석을 통하여 나타낸 것이다. 850°C에서 열처리하여 안정화 시킨 후, 500°C 열처리 한 시편의 XRD분석에 의하면 Ni과 Co 성분의 결정구조인 fcc구조를 나타내고 있어 오스테나이트 조직을 나타냈다. 300°C에서 열처리 한 시편에서는 Co-Cr합금은 Ni와 Co의 fcc구조와 Cr과 W성분의 결정구조인 bcc구조가 같이 나타나기 때문에 위의 두 조건과는 다른 결정구조를 가지는 것으로 사료된다. 이는 표면개질 실험에서 표면의 상태가 다르게 나타나기 때문에 개재물 형성에 중요한 원인이 된다고 생각할 수 있다. 결정구조에 대한 것은 Fig. 2에서 확인할 수 있다. 모든 열처리 조건에서 모두 쌍정의 구조를 나타내었는데 이러한 쌍정구조는 Co-Cr합금의 전형적인 결정구조 상태이므로 열처리에 따라 달라지지 않는 것을 확인할 수 있었다[1]. 쌍정이란 2개의 결정이 특정한 결정면이나 결정축에 대하여 대칭적으로 결합한 1개체의 결정을 말하는데 쌍정의 특성상 표면 기복이 심하게 나타났으며 grain boundary나 grain에

보이는 어둡고 둥근 모양의 개재물과 불순물 등을 확인할 수 있는데 이러한 것들은 온도가 낮은 300°C에서 열처리 한 시편에서 특히 많이 나타났다. Fig. 3은 전해연마를 통해 표면개질을 실시한 시편들의 사진이다. (a)는 850°C 온도의 안정화 열처리 조건에서 전해연마 한 시편으로 표면이 평탄해지고 표면기복이 제거 되어 깨끗한 표면상태를 얻을 수 있었다. 그러나 산화크롬층이 완전하게 생성되지 않아 표면에 뿌연 안개 같은 산화막이 생성되었으며, 표면에 미세한 개재물이 다량 존재하고 있는 것으로 보아 표면개질 상태에 안 좋은 영향을 보였다. 또한 제거 된 개재물의 영향으로 기지에는 pit가 생성이 되어 표면 거칠기를 증가시키는 요인으로 작용하였다. (b)는 500°C에서 30분간 열처리 한 시편에 전

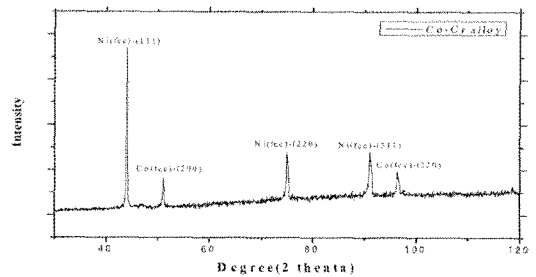


Fig. 1. X-ray Diffraction analysis (soildification at 850°C).

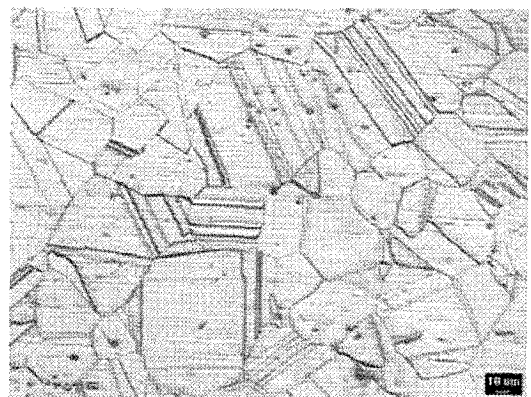
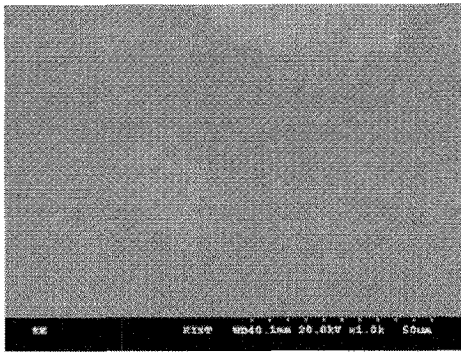


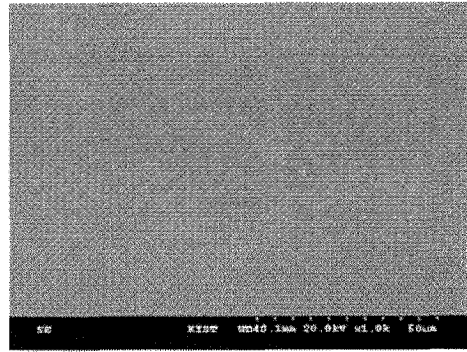
Fig. 2. Optical microstructure of Co-Cr alloy.

Table 1. Qualitative analysis of Co-Cr alloys (XRF)

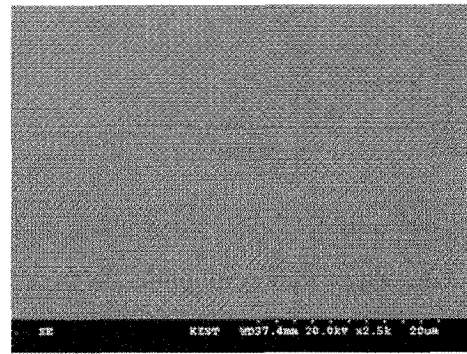
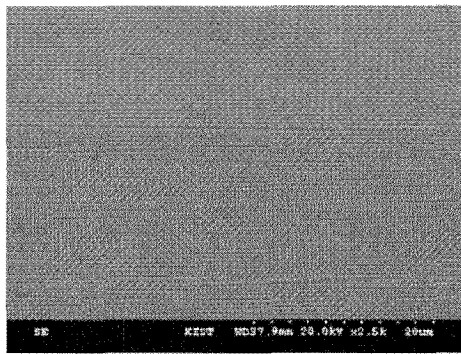
Component	Co	Cr	Ni	W	Fe	Mo	Ta	Nb	Mn	S	Cu
Analysis	48	17	14	18	2.1	0.3	0.16	0.062	1.2	0.004	0.031



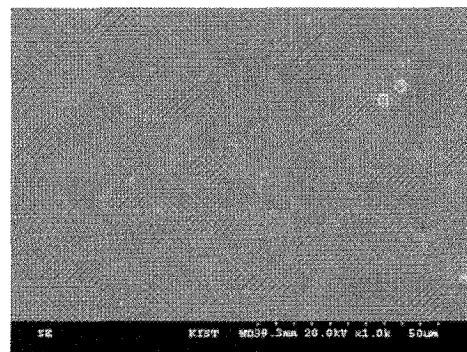
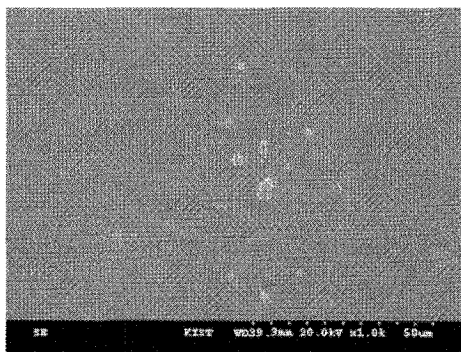
(a) After heat treatment in 850°C surface state.



(b) After heat treatment in 500°C surface state.

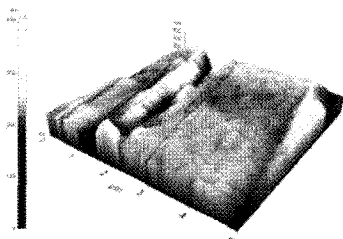


(c) After heat treatment in 300°C surface state.

**Fig. 3.** Electro-polishing images after heat treatment (SEM).

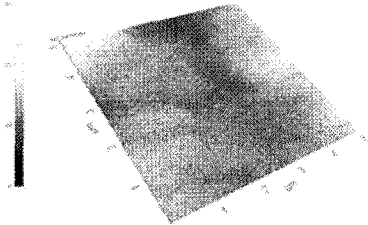
해연마를 한 것으로 표면에 Ni층보다 Cr층을 형성하여 보다 깨끗하고 청정한 표면을 얻을 수 있었으며, 시편 전체적으로 개재물이나 불순물 등의 영향을 전혀 받지 않은 것으로 사료된다[4]. 산화크롬층의 형성으로 전기저항이 증가하여 전해연마가 더 이상 진행되는 것을 방해하여 미세돌출부와 개재물등만 제거하고 표면을 평탄화시킨 것으로 사료된다. (c)는

300°C에서 30분간 열처리한 시편을 전해연마한 표면 사진으로 표면에 상당히 많은 개재물이 존재하는 것을 알 수 있다. 또한 표면에 산화크롬층의 생성이 없어 표면상태가 거칠다는 것을 알 수 있다. Fig. 4는 표면 거칠기를 AFM을 이용하여 측정된 사진이다. (a)는 850°C에서 1시간 열처리하여 전해연마 한 시편의 표면 거칠기(Ra)는 6.764 nm로 측정되었다.



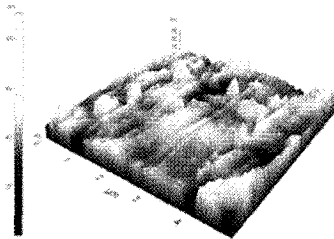
**Ra = 6.764(nm)**

(a) After heat treatment in 850°C surface asperity.



**Ra = 2.337(nm)**

(b) After heat treatment in 500°C surface asperity.



**Ra = 9.143(nm)**

(c) After heat treatment in 300°C surface asperity.

Fig. 4. Surface asperity measurement that use AFM.

전체적인 모습은 개재물의 생성으로 인하여 pit된 곳이 나타나 있으며, 개재물은 기지보다 높게 생성되어 표면기복을 더욱 크게 작용하는 것으로 사료된다. (b)는 500°C에서 30분간 열처리한 시편의 전해연마 후 표면 거칠기를 측정된 결과로 평균 표면 거칠기 (Ra)가 2.337 nm로 안정한 표면상태를 나타내고 있으며, 개재물이나 불순물 등의 생성이 없어 깨끗하고 평탄한 표면을 나타내고 있다. (c)는 300°C에서 30분간 열처리한 시편의 전해연마 후 표면 거칠기로 측정된 결과 평균 표면 거칠기(Ra)는 9.143 nm로 매우 거친 상태를 나타낸다. 표면기복이 심하며, 개재물이 크게 생성되어 표면 거칠기를 증가 시켰다. 그러나 표면 거칠기 측정값의 차이를 비교하면 세 가지 시편 모두 단위가 nm로 매우 미세하기 때문에 큰 차이는 없다. 하지만 이러한 미세 결점들은 재료를 실생활에 응용하는데 기계적으로 안 좋은 영향을 미치므로 주의해야 한다[5]. SEM을 통한 표면 상태 확인이나 AFM의 표면 거칠기를 통해서 500°C에서 30분간 열처리를 한 시편이 전해연마를 통한 표면개질에 가장 좋은 상태로 사료된다. 마지막으로 Fig. 5와 Fig. 6은 개재물의 형상과 성분을 SEM과 EDS를 이용하여 각각 나타낸 것으로 Fig. 5는 개재물의 형상을 나타낸 것이다. 이런 개재물은 보통 결정립계에 집중해 생성되는데, 이러한 원인은 텅스텐이나 크롬 등이 결정립계에 편석되어 있기 때문이다. 결정립계에 생성된 개재물은 재료 내에서 기계적으로 특성을 저하시켜 쉽게 crack을 일으키는 요인이기도 하다. 개재물의 크기는 850°C에서 열처리 했을 때보다 300°C에서 열처리 하였을 때 크게 생성되는데 이는 300°C 온도에서 텅스텐이나 크롬등이 표면에

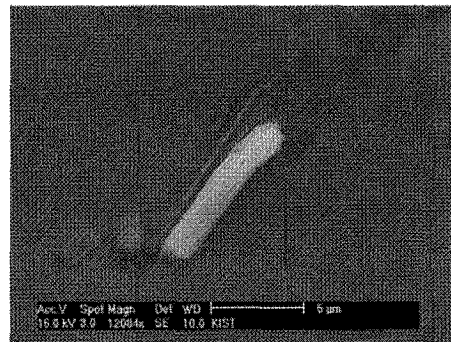
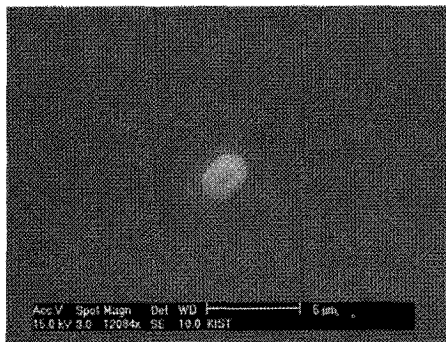


Fig. 5. Shape of modification inclusion by SEM.

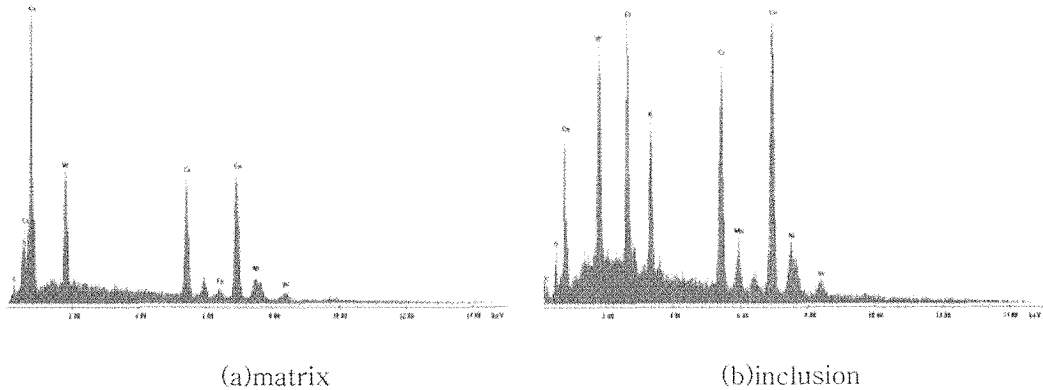


Fig. 6. EDS analysis of matrix and inclusion.

집중하기 때문인 것으로 사료된다. 500°C에서 열처리 한 시편에서도 개재물이 존재한다는 것을 알 수 있는데 이때의 개재물은 전해연마를 통해 제거가 가능하고 표면 pit가 생성되지 않아 표면개질에 좋은 상태라 사료된다[6, 7]. Fig. 6에서 개재물의 조성을 살펴보면 기지에서는 Co와 Cr등이 주요 성분으로 W등이 조금씩 존재한다는 것을 알 수 있지만 개재물에서는 W성분이 기지보다 배 이상 증가된 것을 확인할 수 있다. 결론적으로 이러한 개재물은 온도의 영향을 받지 않고 생성이 되는데 온도의 변화에 따른 표면의 산화막 생성의 유무에 따라 이러한 개재물의 제거와 크기에 영향을 주는 것으로 사료된다[7].

#### 4. 결 론

1. Co-Cr합금은 열처리를 통해 표면에 산화막의 생성이 달라지며 500°C 열처리에서 산화크롬막의 생성이 견고하여 개재물의 생성을 저하시키며, 전해연마를 통해 제거가 가능하여 표면개질에 가장 좋은 영향을 주는 것으로 사료된다.

2. Co-Cr합금의 결정구조는 쌍정구조로 표면기복이 크게 생성되어 있지만 이것은 전해연마를 통해 제거하여 깨끗하고 평탄한 상태를 얻을 수 있었다.

3. 모든 조건의 시편에서 개재물이 존재하였으며, 이들은 CoO, WO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>등의 산화물로 사료되며, 텅스텐의 함량이 높은 것으로 보아 텅스텐을 주성분

으로 하고 있는 것을 알 수 있다.

4. 열처리 온도와 시간의 변화로 인해 개재물이 생성되며 이런 개재물이 제거됨으로써 기지에 pit과 같은 표면기복현상이 일어나 전체적인 표면개질에 영향을 주는 것으로 사료된다.

본 연구는 2009년도 홍익대학교 교내 학술진흥연구비의 지원에 의하여 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. P. Poncin, C. Millet, and J. Chevy : Materials and Processes for Medical Devices Conference, 25 (2004) 243.
2. Hsin-Yi Lin, Joel D. Bumgardner, Biomaterials, 25 (2004) 1233.
3. I. Czako-Nagy, M. K. El-Sharif, A. Vertest and C. U. Chisholm, Electrochemica Acta, **39** (1994) 801.
4. Ankur Raval, Animesh Choubey, Chhaya Engineer, Devesh Kothwala, Materials Science and Engineering A, **286** (2004) 331.
5. T. Hryniewicz, R. Rokicki, and K. Rokosz : Materials Letters, **62** (2008) 3073.
6. A. V. Datye, M. Jaramillo, and K. H. Wu : "Challenges and Opportunities for Engineering Education, Research and Development", **2** (2004) 12.
7. W. Walke, Z. Paszenda, and J. Tyrlik-Held : Journal of Achievement in Materials and Manufacturing Engineering, **16** (2006) 67.