

## Effects of GPS heat-treatment on microstructure of as-cast Co-Cr alloy

Jeong Ho Ryu\*, Ho Jun Lee\*, Hyun Su Cho\*, Jong Min Paeng\*, Jong Bum Park\*\*\*  
and Jung-Il Lee\*†

\*Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

\*\*Chunji Corporation, Eunbong-ri 233-1, Yeosu 12663, Korea

(Received September 8, 2017)

(Revised October 16, 2017)

(Accepted October 16, 2017)

**Abstract** The Co-Cr as-cast alloys are widely used in the manufacturing of orthopedic implants made with investment casting techniques because of its high strength, good corrosion resistance and excellent biocompatibility properties. Carbide precipitation at grain boundaries and interdendritic regions is the major strengthening mechanism in the as-cast condition. In this study, effects of GPS (Gas Pressured Sintering) heat-treatment on the microstructure and crystallinity of the as-cast Co-Cr alloy prepared by investment casting were investigated. It was confirmed that the content of metal carbide ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) was increased in the grain boundary by using optical microscopy (OM), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS).

**Key words** Co-Cr, Investment casting, GPS,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$

## Co-Cr 주조합금의 미세구조에 미치는 GPS 열처리 효과

류정호\*, 이호준\*, 조현수\*, 팽종민\*, 박종범\*\*\*, 이정일\*†

\*한국교통대학교 신소재공학과, 충주, 27469

\*\*천지산업 주식회사, 여주, 12663

(2017년 9월 8일 접수)

(2017년 10월 16일 심사완료)

(2017년 10월 16일 게재확정)

**요약** Co-Cr 합금은 체내 인공관절용으로 사용될 때 세포 독성이 없고, 생체조직과 반응을 일으키지 않는 뛰어난 생체적합성과 인장강도, 연신율, 내마모성 등의 기계적 성질과 우수한 내마모 특성을 보유하고 있는 것으로 알려져 있다. 또한 Co-Cr 합금은 Carbon 원소를 첨가하여 고용체 강화와 탄화물에 의한 석출강화로 기계적 성질을 향상시키고 내식성을 크게 향상시키고 있다. 본 연구에서는 정밀주조법으로 제조된 인공관절용 Co-Cr 합금 시편의 GPS(Gas Pressured Sintering) 열처리공정에 따른 결정구조 및 미세조직 등의 재료특성 변화를 고찰하였다. XRD 분석을 통하여 as-cast 시편과 GPS 열처리 공정후 시편의 결정상 변화를 고찰하였으며, 제조된 합금의 입계사이에 metal carbide( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) 석출물들의 생성이 증가되었음을 OM, FE-SEM, EDS 분석으로 확인하였다.

### 1. 서론

Co-Cr 합금은 체내에 장기간 삽입되었을 때 세포 독성이 없고, 생체조직과 반응을 일으키지 않는 뛰어난 생체적합성과 인장강도, 연신율, 내마모성 등의 기계적 성질과 금속이온의 용출을 최소화 시킬 수 있는 우수한 내식성을 보유하고 있는 것으로 알려져 있다. Co-Cr 합금은 W, Mo, Ni 그리고 C와 같은 합금원소를 첨가하여

고용체 강화와 탄화물에 의한 석출강화로 기계적 성질을 향상시키고,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 부동태 피막의 효과로 내식성을 크게 향상시킨 합금으로서 인공관절 및 임플란트 등의 생체소재로 활용된다[1-3].

특히 탄소(C)는 Co-Cr 합금에서 FCC-Co 상의 안정화를 높이는데 효과적이지만 입계에 탄화물을 형성시켜 합금의 취성을 증가시키는 단점과, 경도나 내마모성을 향상시키는 장점이 발생할 수 있다. 또한 Co-Cr 합금은 제조공정 중 발생하는 기공구조(porous structure)나 응고수축(shrinkage) 등의 결함으로 인하여 연성과 피로강

†Corresponding author  
E-mail: jilee@ut.ac.kr

도가 감소하고 내식성이 저하되기도 한다. 이러한 기공이나 기포에 의한 내부결함의 제거는 열처리에 의해서 해결이 가능하다고 보고되고 있다[4-6].

정밀주조법(investment casting or lost-wax casting)은 복잡한 형상의 제품을 제작할 수 있는 설계상의 융통성을 부여하고, 설계된 최종 제품과 as-built 제품과의 공차가 작은 아주 정밀한 제품을 생산할 수 있으며, 지나치게 강도가 높거나 또는 재질이 연하여 기계적 가공이 힘들 때 사용할 수 있는 우수한 방법이다. 따라서 인공관절용 시제품의 경우 곡면이 많고 복잡한 구조를 가지고 있으며 체내에서 유격이 적은 정밀함을 요구하고, 제품의 재질 또한 내마모 특성과 강도가 높은 Co-Cr 합금을 사용하기 때문에 이러한 정밀주조법이 최적의 제조법이다. 그러나 이러한 제조법으로 제작한 as-cast 제품은 제조공정 후 발생하는 기공이나 응고수축 등의 결함과 합금원소의 편석, 불균일한 탄화물 형성 등으로 인하여 연성과 피로강도가 감소하고 내식성이 저하되기도 한다 [7-10].

본 연구에서는 정밀주조법으로 제조된 인공관절용 as-cast Co-Cr 합금 시험편의 결정구조 및 미세조직을 조사함으로써 Co-Cr 합금 소재의 생체소재로서의 적합성과 고압 및 상압 열처리공정을 통하여 합금의 미세구조, 결정구조 등의 변화를 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 정밀주조법으로 제조한 인공관절형 시험편은 Co-Cr 합금 조성으로 as-cast 시편내의 합금원소들의 조성은 WD-XRF(Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence) 분석으로 조사하였다. 정밀주조 공정 후 제조된(as-cast) 샘플은 대기중에서 냉각하였다. 인공관절형 시험편의 열처리 효과가 미세구조에 미치는 영향을 확인하기 위하여 GPS(Gas Pressured Sintering) 열처리 공정을 100 기압(98 MPa)의 Ar 가스 분위기 하에서 1150°C에서 4시간 동안 실시하고 로냉처리 하였다. 또한 열처리중의 탄화물 생성 현상을 확인하기 700 및 900°C에서 4시간 동안 대기중에서 상압열처리 후 수냉처리 하였다.

특히, 인체에 인공관절용 소재로 사용하기 위해서는

as-cast Co-Cr-Mo 합금소재에서 발견되는 내부의 기공 구조를 제거하여야 하며, 이를 위해 일반적으로 GPS 공정을 이용하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 GPS 열처리 후 as-cast 시편과 GPS 공정 처리된 시편의 미세구조 분포 변화를 관찰하였다.

As-cast 및 열처리된 샘플의 미세조직 변화를 관찰하기 위하여 시편을 SiC 연마지와 알루미늄 서스펜션(Alumina suspension) 연마제를 이용하여 0.5 μm까지 연마하고, 이를 초음파로 세척한 후 Marble's Reagent(CuSO<sub>4</sub> 4 g, HCl 20 ml, H<sub>2</sub>O 20 ml)액으로 부식처리(etching)하였고, 이를 광학현미경(Optical Microscopy)과 주사전자현미경(FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy), EDX(Energy Dispersive Spectroscopy)으로 관찰하였다. 그리고 미세조직에 나타나는 결정상(crystal phase)들의 분석을 위하여 XRD(X-ray Diffraction) 분석법을 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 정밀주조법으로 제조한 as-cast Co-Cr 합금 시편의 성분분석을 WD-XRF(Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence)를 이용하여 측정한 결과를 Table 1에 나타내었다. As-cast 시편의 WD-XRF 분석 결과를 살펴보면 인공관절용으로 일반적으로 사용되고 있는 ASTM F-75 조성의 기준에 부합함을 확인할 수 있다. 본 연구에서 제작된 as-cast 샘플의 경우에는 질소(N) 원소는 분석되지 않았다.

정밀주조법으로 제조된 as-cast Co-Cr 시편의 XRD 분석결과를 Fig. 1(a)에 나타내었다. Fig. 1(a)에서 확인할 수 있듯이 전반적으로 as-cast 시편의 경우에는 결정상(crystalline) 특성보다는 비정질(amorphous) 형태의 broad한 XRD peak 특성을 나타내었으며, 인덱싱(indexing) 가능한 결정상은 (Co)상과 metal carbide(Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>)로 나타났다. 이러한 두 결정상의 미세구조를 광학현미경(OM)과 주사전자현미경(FE-SEM) 및 EDS 분석법을 이용하여 관찰하였다.

As-cast Co-Cr 시편의 광학현미경(OM) 관찰 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 전반적으로 as-cast 시편은 수지상(dendritic solidification)

Table 1  
WD-XRF result on the as-cast Co-Cr alloy sample

	Co	Cr	Mo	C	Si	Fe	Ni	Mn
ASTM (F75) (wt%)	Bal.	27.00~30.00	5.00~7.00	0.35 max	1.00 max	0.75 max	1.00 max	1.00 max
As-cast (wt%)	Bal.	29.30	5.63	1.23	0.70	0.59	0.16	0.39
As-cast (at%)	Bal.	30.01	3.12	5.45	1.32	0.56	0.15	0.38

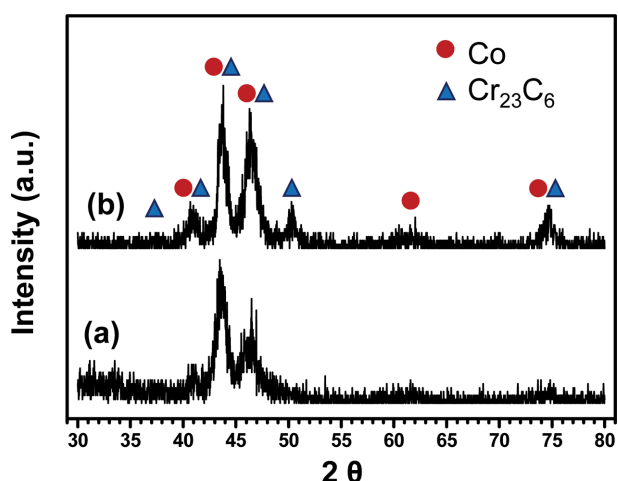


Fig. 1. XRD peaks of (a) as-cast Co-Cr alloy sample and (b) GPS treated sample.

형태의 응고 패턴을 보여주고 있고 입계(grain boundary) 사이에 석출물들이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 as-cast Co-Cr-Mo 시편의 경우에는 Fig. 2(d)에서 확인할 수 있듯이 시편 내부에 마이크로기공(micropore)들이 형성되어 있음을 확인할 수 있으며, 이러한 마이크로기공은 GPS 열처리를 통하여 최소화 하여야 한다고 알려져 있다.

As-cast Co-Cr 합금 시편의 미세구조와 성분분석을 위

하여 FE-SEM 관찰 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)의 저배율 사진에서는 광학현미경에서 확인할 수 있는 입계에서의 명암 차이를 확인할 수 있었으며, Fig. 3(b)에서는 광학현미경 관찰시 발견되었던 내부기공들을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 3(c)에서 확인할 수 있듯이, 입계 주위에 라멜라(lamella) 형태의 미세구조를 확인할 수 있었다. 이러한 라멜라 구조의 화학성분비를 확인하기 위하여 EDS 성분분석을 실시한 결과를 Fig. 3(d)에 나타내었다. Fig. 3(d)의 EDS 결과에서 확인할 수 있듯이 FE-SEM 이미지에서 어두운 부분의 결정상에서는 C(carbon)이 높은 함량으로 포함되어 있는 것으로 보아, as-cast 시편의 라멜라 구조는 Co이 주성분인 합금상에 금속탄화물( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) 결정이 혼재되어 형성되었다고 판단되었다.

본 연구에서 정밀주조법으로 제작한 as-cast Co-Cr 합금 시편의 경우 Fig. 2, 3에서 확인할 수 있듯이 마이크로기공과 같은 주주결함들이 다수 존재하며 이는 인공관절로의 활용에 있어서 큰 문제가 된다. 따라서 본 연구에서는 이러한 마이크로기공을 최소화하기 위하여 GPS 열처리 공정을 실시하고 그 효과를 확인하고자 하였다. GPS 공정은  $1200^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 Ar 분위기 가스를 이용하여 100 기압(98 MPa)에서 이루어졌다.

GPS 공정을 실시한 Co-Cr-Mo 시편의 XRD 분석결과를 Fig. 1(b)에 as-cast 샘플의 결과와 비교해서 나타내

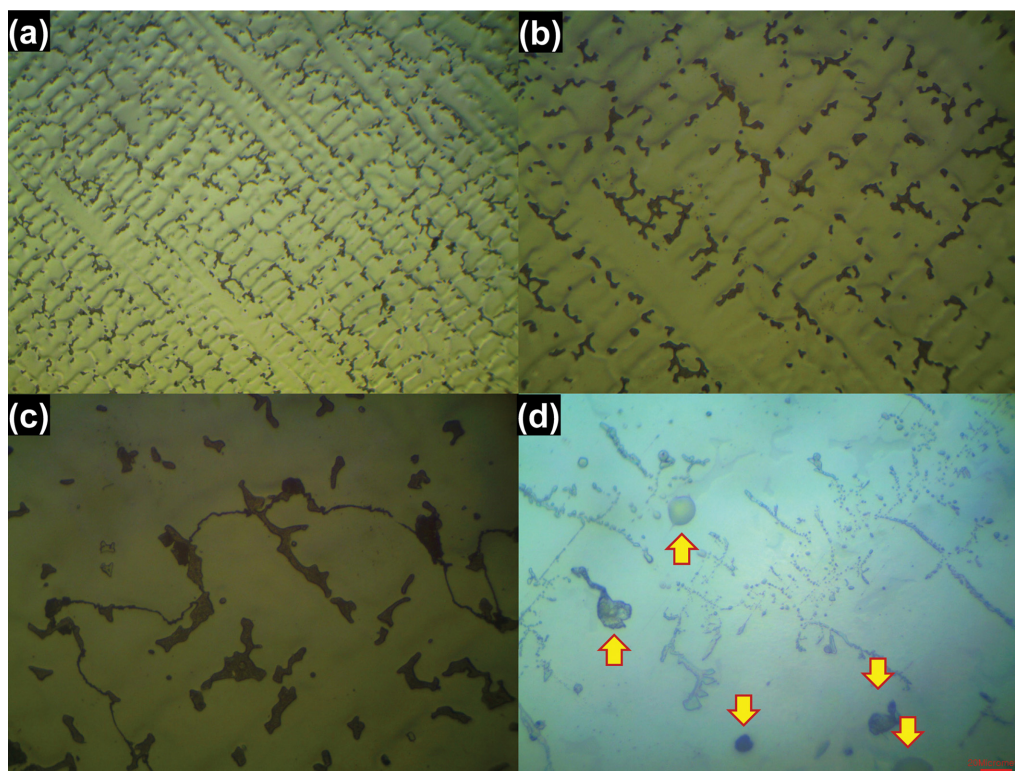


Fig. 2. OM pictures of as-cast Co-Cr alloy sample (a)  $\times 100$ , (b)  $\times 200$ , (c, d)  $\times 400$ .

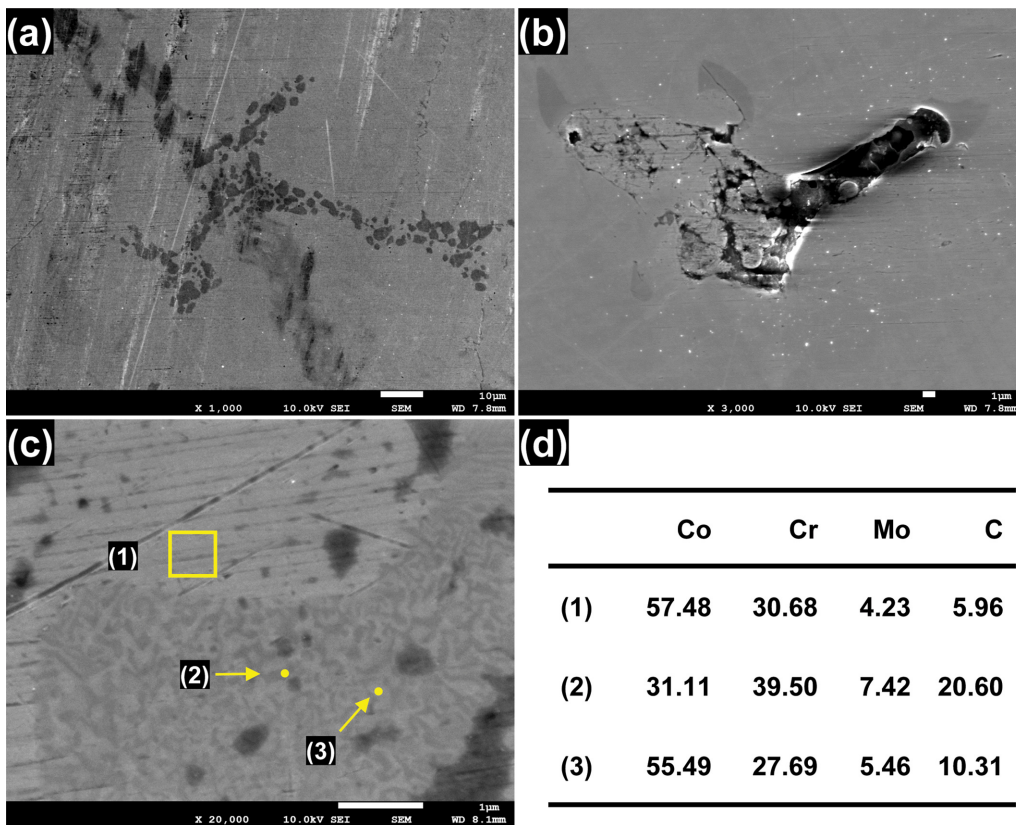


Fig. 3. (a-c) FE-SEM images of as-cast Co-Cr sample and chemical compositions of three regions in the lamella structure as shown in (c).

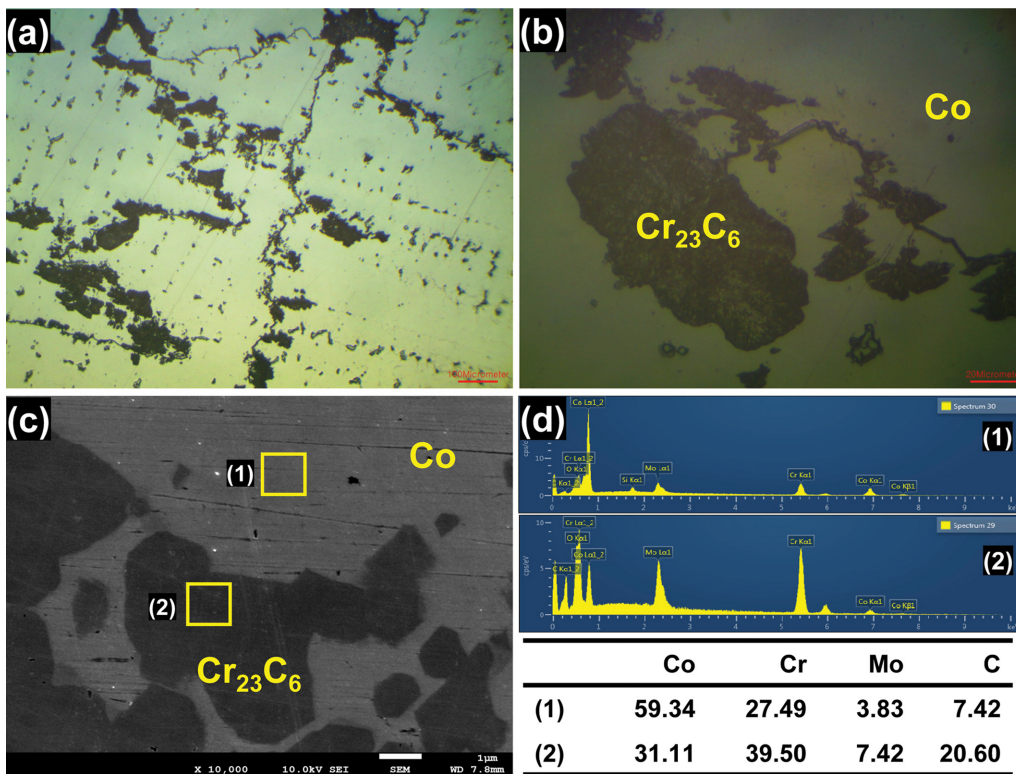


Fig. 4. (a, b) OM pictures of the GPS treated Co-Cr alloy sample and (c, d) FE-SEM image and chemical compositions of two region of (c).

었다. 인덱싱(indexing) 가능한 결정상은 as-cast 시편의 경우와 동일하게 (Co)상과 metal carbide( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ )이었다. 그러나 Fig. 1(a, b)의 peaks의 세기(intensity) 및 반치폭(FWHM) 변화에서 확인할 수 있듯이 as-cast 시편에 비해 GPS 열처리된 샘플의 경우에는 상대적으로 (Co)상과 metal carbide( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ )상의 결정성(crystallinity)이 향상된 결과를 보여주었다. 이러한 결정상 향상은 as-cast 시편의 경우 공냉공정에 의해 형성된 비정질상 결정들이 GPS 열처리 공정 동안 결정화 되었다고 판단할 수 있었다.

GPS 공정을 실시한 Co-Cr 합금 시편의 OM 관찰 결과를 Fig. 4(a, b)에 나타내었다. Fig. 4(a, b)에서 확인할 수 있듯이 GPS 공정후의 Co-Cr 합금 시편은 as-cast 시편에 비해 전반적으로 입계(grain boundary) 사이에 형성되는 석출물들의 양이 증가되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 석출물들은 금속탄화물( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) 결정임을 Fig. 1의 XRD 회절분석과 Fig. 4(c, d)의 EDS 분석에서 확인할 수 있었으며, 이러한 금속탄화물( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ )의 증가는 as-cast 시편에 비해 GPS 공정후의 Co-Cr 합금 시편의 경도와 내마모 특성이 향상될 가능성이 있음을 예상할 수 있었다. 또한 as-cast Co-Cr 샘플의 경우에서 발견되는 마이크로기공은 거의 발견되지 않았다. GPS 공정을 실시한 Co-Cr 시편의 미세구조 관찰시 발견되는 두 가지 뚜렷한 결정상의 화학조성을 확인하기 위하여 EDS 성분분석을 실시한 결과를 Fig. 4(c, d)에 나타내었다. EDS 결과에서 확인할 수 있듯이, 주요 기지상은 Co-Cr 시편의 원화학조성과 유사한 (Co)상이고, 어두운 색의 석출물은 금속탄화물( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) 결정임을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 정밀주조법으로 제조된 인공관절용 Co-Cr 합금 시편의 열처리공정에 따른 결정구조 및 미세조직 등의 재료특성 변화를 고찰하였다. XRD 분석을 통하여 as-cast 시편은 비정질 형태의 broad한 peak 특성을 나타내었으며, GPS 열처리 공정후 as-cast 시편에 비해 결정성이 향상되었고, 입계사이에 metal carbide ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) 석출물들의 생성이 증가되었음을 OM, FE-SEM, EDS 분석으로 확인하였다. 이러한 탄화물의 생성을 통해 Co-Cr 합금소재의 경도 및 내마모 특성의 향상을 기대할 수 있었으며, as-cast 시편에서 발견되었던 마이크

로기공은 GPS 공정 후에 현저히 감소하는 것을 확인하였다. 따라서 이러한 GPS 열처리 공정을 이용한 as-cast Co-Cr 합금 시편의 미세구조 변화를 통해 보다 신뢰성 높은 인공관절 소재를 제조할 수 있다고 판단할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국교통대학교 나노기술연구소의 지원으로 수행되었음.

#### References

- [ 1 ] R. Rosenthal, B.R. Cardoso, I.S. Bott, R.P.R. Paranhos and E.A. Carvalho, "Phase characterization in as-cast F-75 Co-Cr-Mo-C alloy", *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 4021.
- [ 2 ] S. Kurosu, H. Matsumoto and A. Chiba, "Grain refinement of biomedical Co-27Cr-5Mo-0.16N alloy by reverse transformation", *Mater. Lett.* 64 (2010) 49.
- [ 3 ] K. Hagihara, T. Nakano and K. Sasaki, "Anomalous strengthening behavior of Co-Cr-Mo alloy single crystals for biomedical applications", *Scripta Mater.* 123 (2016) 149.
- [ 4 ] M. Niinomi, M. Nakai and J. Hieda, "Development of new metallic alloys for biomedical applications", *Acta Biomater.* 8 (2012) 3888.
- [ 5 ] Y. Okazaki, "Effects of heat treatment and hot forging on microstructure and mechanical properties of Co-Cr-Mo alloy for surgical implants", *Mater. Trans.* 49 (2008) 817.
- [ 6 ] K. Rajan, "Thermodynamic assessment of heat treatment for a Co-Cr-Mo alloy", *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 257.
- [ 7 ] H.S. Dobbs and J.L.M. Robertson, "Heat treatment of cast Co-Cr-Mo for orthopaedic implant use", *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 391.
- [ 8 ] K.P. Gupta, "The Co-Cr-Mo (Cobalt-Chromium-Molybdenum) system", *J. Phase Equilib. Diff.* 26 (2005) 87.
- [ 9 ] J.V. Giacchi, C.N. Morando, O. Fornaro and H.A. Palacio, "Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co-Cr-Mo alloys", *Mater. Charact.* 62 (2011) 53.
- [ 10 ] J.V. Giacchi, O. Fornaro and H.A. Palacio, "Microstructural characterization during solution treatment of Co-Cr-Mo-C biocompatible alloys", *Mater. Charact.* 68 (2012) 49.