

치과용 티타늄 및 Ti-25wt%Pd 주조체의 표면반응생성물

정준영, 문 수, 이진형

국민대학교 신소재공학부
(2004년 5월 11일 접수, 2004년 10월 16일 채택)

Surface Reaction Products of CP-Ti and Ti-25wt%Pd Castings Used for Dental Application

J.Y. Jung, S. Moon, J.H. Lee

School of Advanced Materials Eng., Kookmin University, Seoul 136-702, Korea
(Received May 11, 2004. Accepted October 16, 2004)

요약 : 본 연구에서는 치과용 티타늄(CP-Ti)과 Ti-25wt%Pd를 인산염계 실리카·알루미나 주형체로 주조 후 SEM/EDS, XRD, XPS를 이용하여 주조시 생성되는 표면반응생성물을 조사하였다.

Ti-25wt%Pd는 CP-Ti에 비하여 용점이 현저히 감소하여 주조체의 표면반응이 상대적으로 적게 발생하였다. 또한 인산염계 실리카·알루미나 주형체를 소성한 결과 주형체는 SiO₂, Al₂O₃, P₂O₅, Mg₃(PO₄)₂, AlPO₄, Mg₂SiO₄, MgAl₂O₄의 성분들로 구성되어 있었으며, 표면반응생성물은 CP-Ti 주조체의 경우 Ti₅Si₃ 와 TiO₂로, Ti-25wt%Pd 주조체의 경우 TiO₂ 와 SiO_x로 구성되어 있었다.

Abstract : A commercially pure Ti(CP-Ti) and Ti-25wt%Pd alloy for dental applications were cast into a phosphate-bonded Al₂O₃/SiO₂ investment mold and the surface of the casting specimens were investigated by means of SEM/EDS, XRD and XPS.

The addition of 25wt%Pd in CP-Ti showed a moderate mold reaction owing to the considerable lowering of melting point. XRD analysis of the investment after burn-out treatment revealed that it consisted essentially of SiO₂, Al₂O₃, P₂O₅, Mg₃(PO₄)₂, AlPO₄, Mg₂SiO₄ and MgAl₂O₄. The mold reaction products were Ti₅Si₃ and TiO₂ in case of CP-Ti casting and TiO₂ and SiO_x in case of Ti-25wt% Pd casting.

Key Words : CP-Titanium, Ti-Pd alloy, Silica · alumina phosphate bonded investment, Surface reaction products, XRD, XPS

서론

티타늄(CP-Ti)은 일반적인 치과용 금속들과 비교하여 용점이 높고 활성이 강하기 때문에 용해시 도가니와의 반응뿐만 아니라, 용해분위기 중의 산소, 질소, 수소등과 강하게 반응함으로 용탕이 오염되기 쉬운 문제점이 있다. 이로 인해 용해시 도가니 재료의 선택과 분위기 제어에 특별한 주의가 요구된다[1]. 또한 주조시 산화물계 주형체들과의 민감한 반응으로 주조체 표면에 취성을 가지며, 경하고 제거하기 힘든 표면반응층이 형성된다[2]. 이러한 이유로 표면반응층이 생성되지 않도록 또는 최소화 되도록 함으로써 표면반응층의 제거로 인한 주조체의 치수정밀도에 영향을 미치지 않도록 작업공정을 개선하는 것은 주조기술상 선결되어야 할 중요한 문제이다.

치과분야에서 티타늄의 이용은 주로 lost wax investment casting method[3]가 이용되며 주형재료는 주조체에 적합한 가열팽창성을 유도할 수 있으며 가격경쟁력

이 강한 실리카에 알루미나를 첨가한 인산염계 실리카·알루미나주형체가 주로 사용되므로 용융티타늄과의 반응으로 인한 계면반응층을 형성하는 주조의 문제점은 필연적이다. 따라서 CP-Ti 주조에서의 문제점의 해결 대안으로 합금화를 고려할 수 있으며[4], 치과 주조용 티타늄의 합금화는 주조온도를 낮춤으로서 용융티타늄의 활성을 억제할 수 있어야 하고 한편 부식저항성과 생체안정성 및 기계적 성질의 저하가 있어서는 안된다.

이러한 배경으로부터 본 연구실에서는 β상 안정화원소인 Pd[5]를 CP-Ti에 첨가시켜 Pd첨가에 따른 표면반응층 변화, 기계적성질, 미세조직 및 상변태, 부식성등에 대한 연구를 진행중에 있다. 현재까지의 연구결과[6] CP-Ti에 25wt%Pd를 첨가한 Ti-25wt%Pd 합금이 치과용으로 이용하기에 충분한 물성을 갖고 있음을 알 수 있었으며, 다른 연구결과[7]에서도 유사한 결과를 발표한 바 있다.

이에따라 본 연구에서는 용해시 도가니에 의한 오염을 배제할 수 있는 동도가니를 이용하고 가압/흡입 주조방식으로 CP-Ti와 Ti-25wt%Pd를 인산염계 실리카·알루미나 주형체에 주조하여 표면반응층을 비교하고, 또한 표면반응생성물을 조사하여 표면반응에 미치는 Pd의 효과를 규명하고자 한다.

실험 방법

1. 주괴(ingot)제작

CP-Ti와 Pd(Table 1)를 칭량하여 산화와 불순물 혼입을 방지할 수 있는 진공아크용해로 (vacuum arc remelting furnace AVAR-3030-5, Acevacuum Co., Korea)에서 CP-Ti와 Ti-25wt%Pd합금을 각각 용해하였다. 이때 용해실은 2×10^{-4} torr 로 진공을 유지하고 초고순도 argon gas 분위기의 수냉동(cold copper)bath 위에서 적층응고에 의한 편석방지를 위해 각 5회씩 재용해하여 20g의 button형주괴를 제조하였다. CP-Ti 와 Ti-25wt%Pd의 주조 후의 ICP(OPTIMA 4300DV, Perkin- Elmer, USA) 분석결과를 Table 2 에 제시하였다.

Table 1. Chemical composition of CP-Ti and Pd (wt%) (Certified by the manufacturer Kobe Steel Co. and Donga Chemical Co.)

Ti	N	C	H	Fe	O	-
Bal	0.03	0.08	0.015	0.30	0.25	-

Pd	Au	Ag	Cu	Fe	Pt	-
Bal	0.0012	0.0013	0.0045	0.019	0.02	-

Table 2. Concentration of castings analysed by ICP(%)

castings	Ti	Pd	bal.
CP-Ti	98.75	-	1.25
Ti-25wt%Pd	71.37	27.68	0.94

2. 주형 및 시편제작

치과용 왁스(modeling wax, Daedong Inc. Korea)를 이용하여 $10 \times 10 \times 1.5$ mm(표면반응층시험용)block형의 납형을 제작하고 주입로를 설치하여 원추대(crucible former)에 식립 후 납형표면의 오염 및 유기물질 등을 제거하기 위한 계면활성제(wax cleaner)를 도포한 후 건조하여 원형틀(casting

ring)에 설치하였다.

인산염계 알루미늄 실리카주형제(Table 3 ; Rematitan plus Dentaureum, Germany) 100g당 물 18cc 혼수비로 1분간 진공교반기에서 혼합과 탈기후 원형틀에 주입 매몰하고 가압기(5kg/cm², air pressure, OSung, Korea)로 30분간 가압 경화시켜 주형을 제작하였다. 충분히 건조된 주형을 전기로에서 1100℃까지 가열하고 30분간 유지 후 실온까지 로냉시켜 소성주형을 완성하였다. 이와 같은 소환과정F(burn out)은 주형에 충분한 강도를 부여하고 탈납후 잔존 불순물 또는 수분을 제거하는데 있다.

Table 3. The composition of the silica • alumina phosphate bonded investment (Certified by the manufacturer Dentaureum Co.)

Components	Contents (wt%)
SiO ₂	55-75
Al ₂ O ₃	10-25
MgO	5-10
NH ₄ H ₂ PO ₄	5-10

실험에 사용된 주조기(Rematitancast, Dentaureum, Germany)는 가압/흡입 방식으로 주조는 주조실(casting chamber)에 주형을 장착하고 선정된 합금주괴를 acetone으로 10분간 초음파세척한 후 용해실(melting chamber)내의 도가니에 의한 오염을 배제할 수 있는 동도가니(copper crucible)위에 준비하였다. chamber door를 폐쇄하여 용해실을 진공배기와 argon gas 치환과정을 반복하여 용해실내의 오염방지를 위한 분위기를 조성하고 약 30초간 아크용해 후 가압(1kg/cm²)주조 하였다. 실험에 사용된 주조기는 용융 금속의 온도 측정이 불가능한 구조이므로 용해시 과열방지를 위해 전극봉의 전류를 160~180A 정도로 조정하여 용해하였으며 주조완료 후 argon gas 분위기의 주조실에서 30초간 냉각 후 주형을 철거하여 수냉시켜 시편을 제작하였다.

3. SEM/EDS, XRD, XPS 분석

주조후 각 시편의 표면상태를 판단하기 위하여 겉보기 관찰을 하였으며, 주조체 표면을 SEM/EDS (Jeol JSM-5410LV, Japan)로 가속전압 20KV에서 분석하였다. 또한 X-선회절분석(Rich.Seifert & Co. 모델 3000PTS, Germany)은 target은 Cu K α (wave length-1.54056 Å), scan rate 5°/min, 가속전압 40kV 와 전류 200mA, 측정 범위는 20~80°조건으로 하였으며 XPS(KRATOS 모델 AXIS, England)는 Mg K α 이온화 X-선을 15kV의 가속전압, 30mA의 양극전류, 10^{-10} torr 진공도에서 실시한 후 spectrum을 XPSPEAK(version 4.1)을 이용하여 bonding energy에 의한 화학결합상태를 분석하였다.

본 실험의 전반적인 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

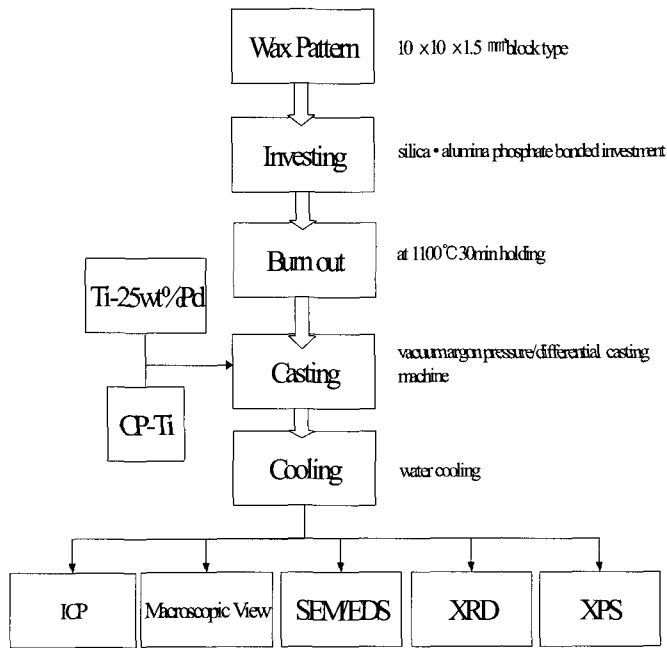


Fig. 1. Schematic diagram of experiment procedure

실험결과 및 고찰

1. 주조체 표면 관찰

Fig. 2는 인산염계 실리카·알루미나 주형재에서 주조된 CP-Ti 및 Ti-25wt%Pd 시편의 표면사진이다. CP-Ti시편(a)와 Ti-25wt%Pd(b)를 비교할 때 (a)시편에는 주형재가 상당량 부착되어 있고 흰색으로 나타나 있어 주형재와 계면에서 강한 반응이 있었음을 알 수 있으며, (b)시편의 Ti-25wt%Pd의 경우에는 회색의 주조체 표면을 나타내고 있어 주형재와의 반응이 CP-Ti에 비해 완화된 것으로 생각된다. 이러한 원인은 CP-Ti의 경우 주형에 약 1800°C의 용융티타늄이 주입될 때 고온의 용탕과 주형재가 격렬한 화학반응이 이루어져 주형재의 일부가 주조체에 용착되었으며, Ti-25wt%Pd는 합금화의 영향으로 용점이 약 1300°C 정도로 강하[8]되었고, 또 25wt%Pd의 첨가로 반응성이 상대적으로 감소되어 주형재와의 계면반응이 CP-Ti보다 안정적으로 이루어져 주형재의 용착이 미약했던 것으로 판단된다.

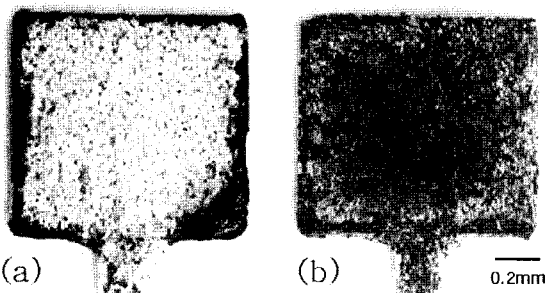


Fig. 2. Appearance of CP-Ti and Ti-25wt%Pd castings

2. 주조체 표면의 SEM/EDS 분석

Fig. 3, 4는 CP-Ti와 Ti-25wt%Pd의 표면이미지 및 SEM/EDS 분석결과이다. Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 CP-Ti 주조체 표면에 주형재 파편들이 강하게 소착되었다. 한편 EDS분석의 결과 O가 51.80%, Si가 34.17%로 가장 많이 검출되었으며 Al은 9.53%, Mg, Ti, P는 미량 검출되었다. 대부분 O, Si, Al의 원소들이 검출된 것으로 보아 주조체 표면층이 주형재의 주성분인 SiO₂, Al₂O₃로 구성되어 있음을 확인할 수 있으며, 이는 CP-Ti가 1800°C의 고온이기 때문에 주형재와의 반응뿐만 아니라 주조체와 소착도 강하게 있어났기 때문인 것으로 판단된다. 또한 Ti-25wt%Pd(Fig. 4)는 O 50.08%, Si 22.90%, Al 11.94%, Ti 9.29%가 검출되었으며 Mg, Pd, P는 미량 검출되었다. CP-Ti와 비교할 때 Al, P가 표면에서 많이 검출되었다. 이것은 Ti-25wt%Pd 경우 용탕온도 및 반응성 감소로 주형재의 소착이 감소되어 안정한 표면반응이 이루어졌기 때문인 것으로 판단된다. 한편 Ti, Al, Si 원소들은 CP-Ti와 Ti-25wt%Pd가 각각 현저한 차이를 나타내며 이들 원소들이 주조체 표면에 반응생성물로 존재하는 구성 원소들이라고 생각된다.

이전의 실험결과[9]에서 Mg는 티타늄 주조시 주조체 내부로의 확산은 어렵고 표면에 산화물로 존재함을 알 수 있었다. 또한 P가 CP-Ti 경우 표면에 미량으로 검출되는 것은 주조체 내부로 확산되었기 때문이며 Ti-25wt%Pd의 경우 다량 검출되는 것은 합금화의 영향으로 주조체 내부로 확산되지 못했기 때문인 것으로 판단된다.

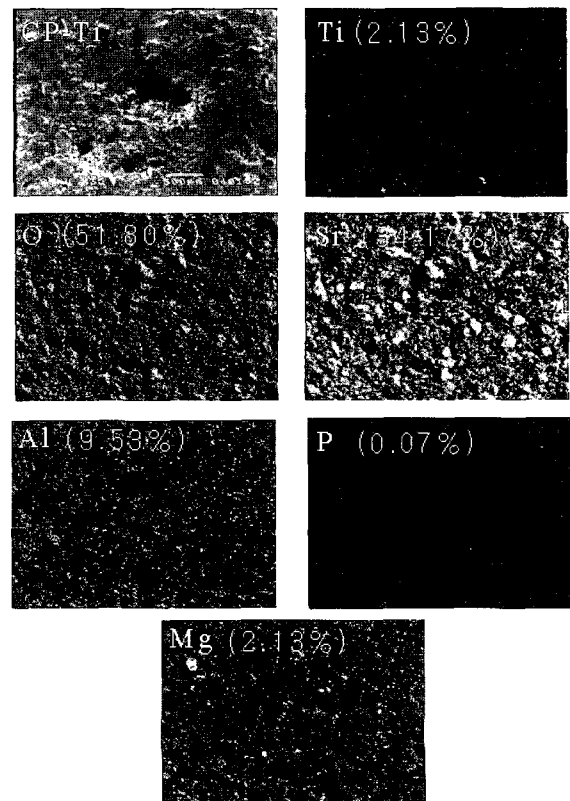


Fig. 3. SEM/EDS mapping of CP-Ti casting surface

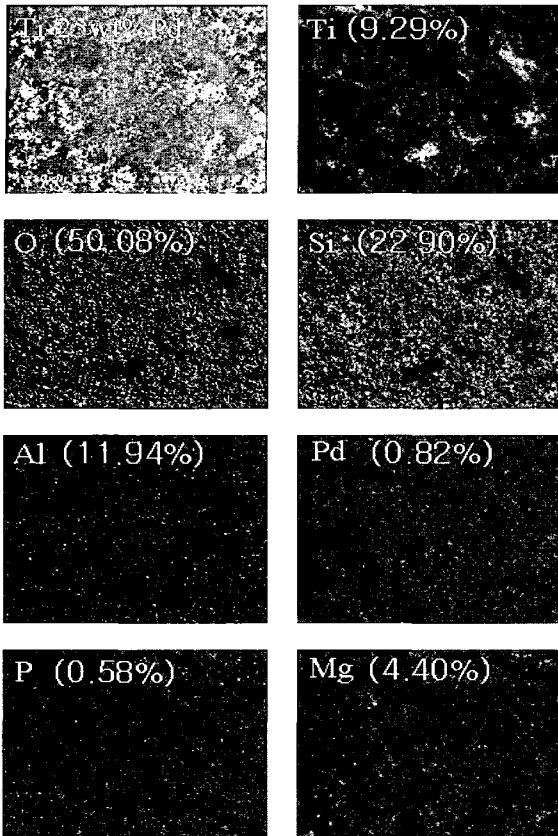


Fig. 4. SEM/EDS mapping of Ti-25wt%Pd casting surface

3. 표면반응생성물의 XRD 및 XPS 분석

Fig. 5에 SiO₂, Al₂O₃, MgO와 NH₄H₂PO₄로 이루어진 주형재료를 1100℃로 가열(소성처리)한 후 소성주형의 X선 회절결과를 나타내었다. 여기서 P₂O₅는 NH₄H₂PO₄가 분리되어 생성되었으며, Mg₃(PO₄)₂는 MgO와 NH₄H₂PO₄가 고온에서 반응하여 생성되었다[10]. Mg₂SiO₄와 MgAl₂O₄는 MgO와 SiO₂, Al₂O₃가 소성과정중에 반응하여 생성되었다고 생각된다.

이와 같은 화합물로 구성된 소성주형에 주조한 CP-Ti의 표면반응생성물의 X선 회절결과는 Fig. 6(a)에서 Ti₅Si₃, SiO₂, Al₂O₃, P₂O₅, TiO₂, Mg₃(PO)₄, Mg₂SiO₄, MgAl₂O₄등으로 확인되었으며, 주형재 분석결과와 대조하면 SiO₂, Al₂O₃, P₂O₅, Mg₃(PO)₄, Mg₂SiO₄, MgAl₂O₄ 등은 주형재의 성분이 표면에서 검출된 것이며 Ti₅Si₃와 TiO₂는 CP-Ti의 표면에서 용융 티타늄과 SiO₂가 반응하여 생성된 화합물로 판단할 수 있다. 이와 같은 결과로부터 CP-Ti와 1100℃ 소성주형의 계면에서 생성된 주조체 최외각 표면층의 반응생성물질은 Ti₅Si₃와 TiO₂임을 알 수 있다.

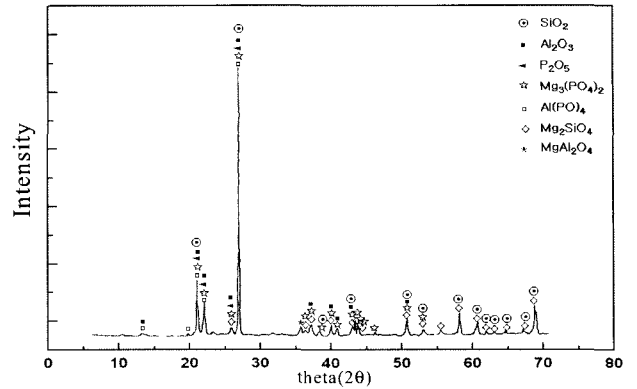


Fig. 5. XRD pattern of the silica · alumina phosphate bonded investment burn out at 1100℃

한편 Fig. 6(b)에서 Ti-25wt%Pd의 표면반응층을 분석한 결과 SiO₂, Al₂O₃, P₂O₅, TiO₂, Mg₃(PO)₄, Mg₂SiO₄, MgAl₂O₄등을 확인하였으며 주형재 분석결과와 비교하면 Ti-25wt%Pd 합금의 표면에서 SiO₂와 반응하여 생성된 반응생성물은 TiO₂이었다. 이러한 결과는 다음과 같이 해석된다. 용융Ti는 SiO₂와 반응하여 Si를 생성하고 이들의 일부는 주조체 내부로 확산되고, 일부는 표면에서 다른원소, 주로 용융Ti와 반응할 것으로 예상된다. 이에 따라 표면에 Ti₅Si₃ 및 TiO₂가 검출된 것이다. 그런데 Pd가 첨가된 Ti-25wt%Pd 경우 Ti₅Si₃가 검출되지 않은 것은 Pd 첨가로 인해 용탕의 온도가 현저히 감소하고 또한 Ti의 상대적 조성비 감소로 그 반응성이 감소되었기 때문인 것으로 해석된다.

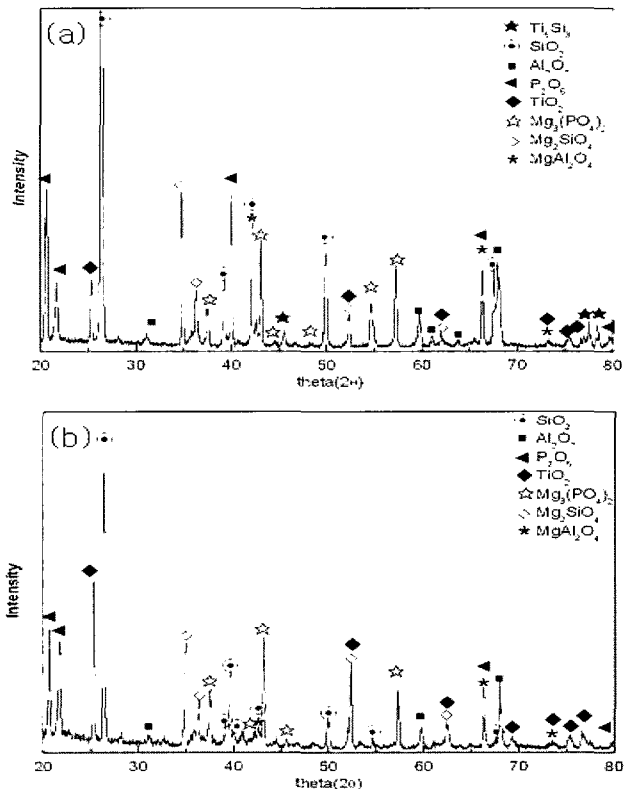
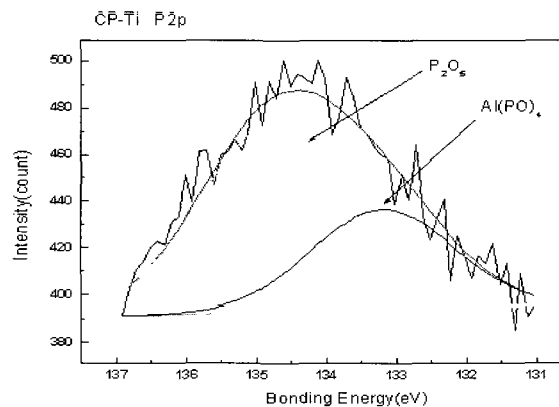
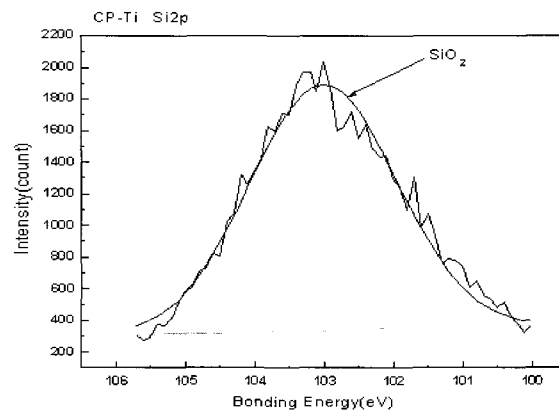
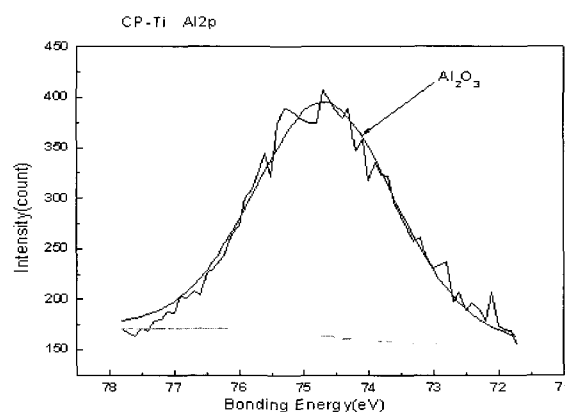
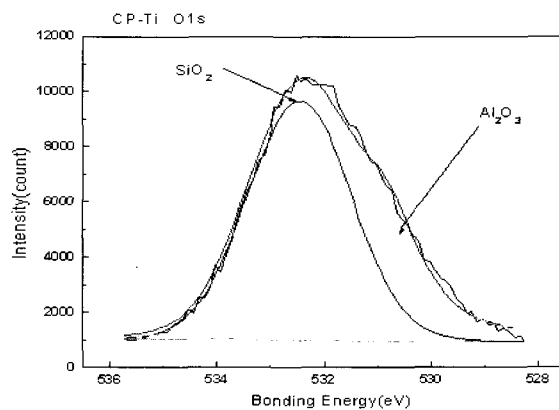
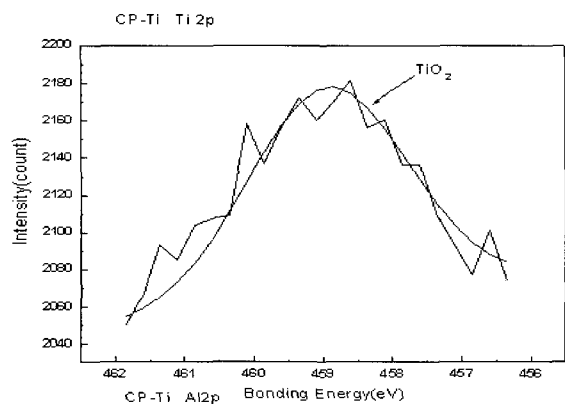
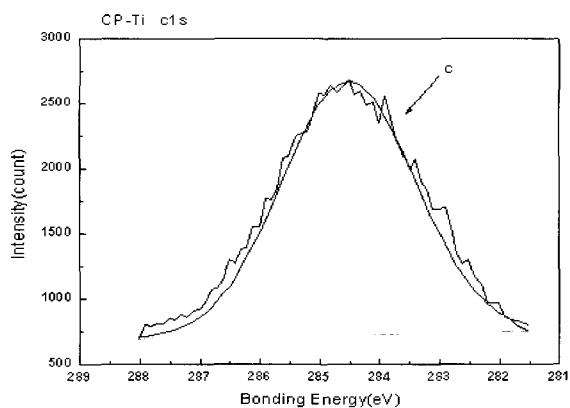


Fig. 6. XRD pattern of (a) CP-Ti and (b) Ti-25wt%Pd casting surface

Fig. 7은 주조 후 생성된 표면반응생성물의 화학결합상태를 조사한 XPS spectrum으로서 Ti(2p), O(1s), Al(2p), Si(2p), P(2p), Mg(1s)등으로 분석되었다.

Fig. 7은 CP-Ti를 파형 분리한 것으로 Ti(2p)에서 X-선 spectrum은 결합에너지가 458.8eV로 TiO₂의 결합에너지와 일치하였고 이는 Fig. 6(a)의 XRD 실험결과와 일치하는 경향을 나타냈다. O(1s)에서 X-선 spectrum은 530.72eV 및 532.4eV로 분리 되었으며 이는 Al₂O₃ peak 530.7eV와 SiO₂ peak 532.4eV의 값과 일치하여 O원소의 주 결합은 주형제 성분의 SiO₂ 및 Al₂O₃임을 확인할 수 있으며, 또한 Al(2p)에서 74.6eV로 Al₂O₃의 peak과 일치하며, Si(2p)에서 103eV를 나타내는데 이는 SiO₂가 quartz구조임을 알 수 있다. P(2p)의 X-선 spectrum은 134.78eV와 133.13eV로 이것은 P₂O₅의 peak 134.7eV와 Al(PO)₄의 peak 133.1eV와 일치하는 경향을 나타내었다. Mg(1s)의 X-선 spectrum은 1304.69eV와 1303.34eV가 나타내는데 이는 Mg₂SiO₄의 peak 1304.69eV 및 MgAl₂O₄의 peak 1303.34eV의 값과 일치한다.

XPS 분석결과 CP-Ti의 표면에 생성된 반응물은 XRD의 결과와 대부분 일치하였고, XRD 분석에서 검출되었던 Ti₅Si₃는 XPS database[11]자체에서 누락되어 확인할 수 없었으며, P(2p) spectrum에서는 CP-Ti 주조체의 XRD에서 검출되지 않았던 Al(PO)₄의 peak이 확인되었다.



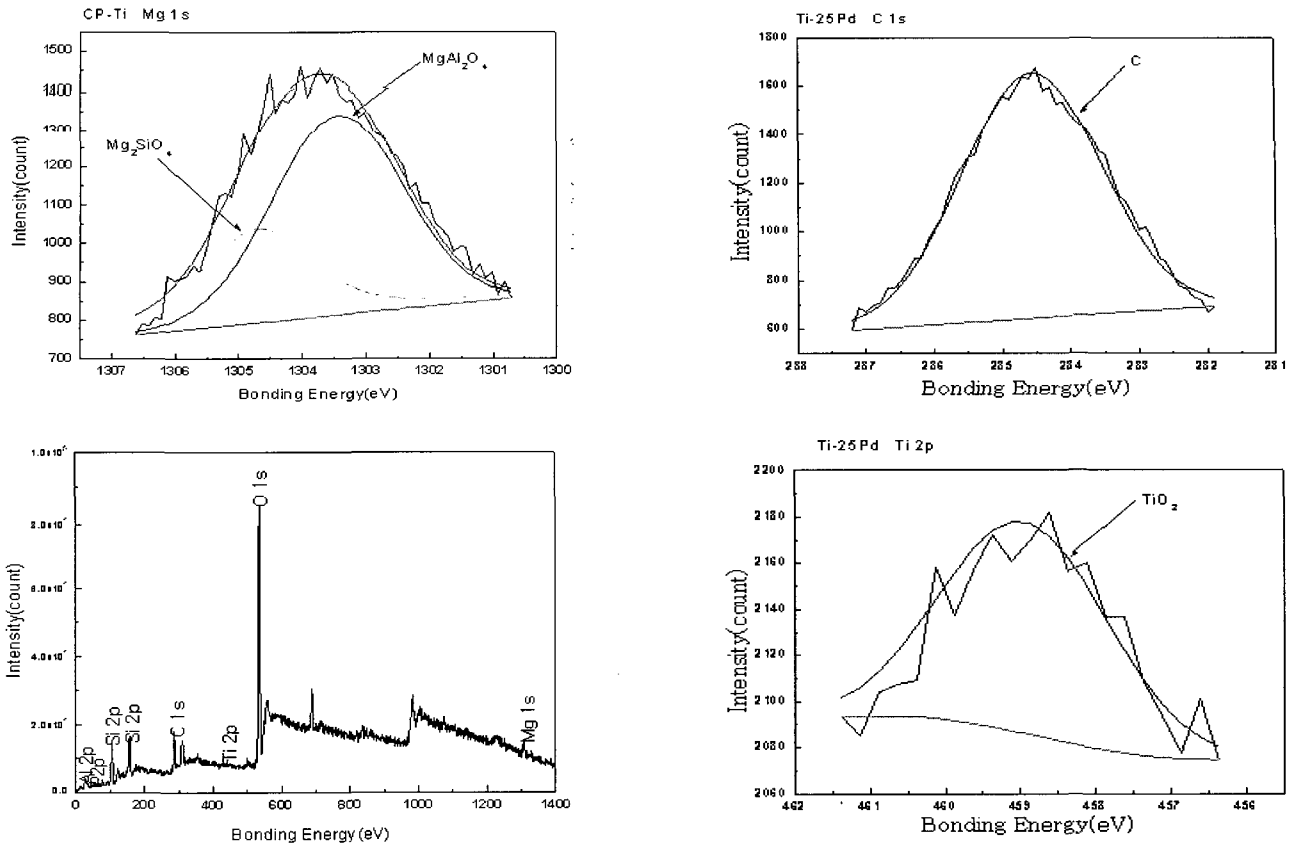
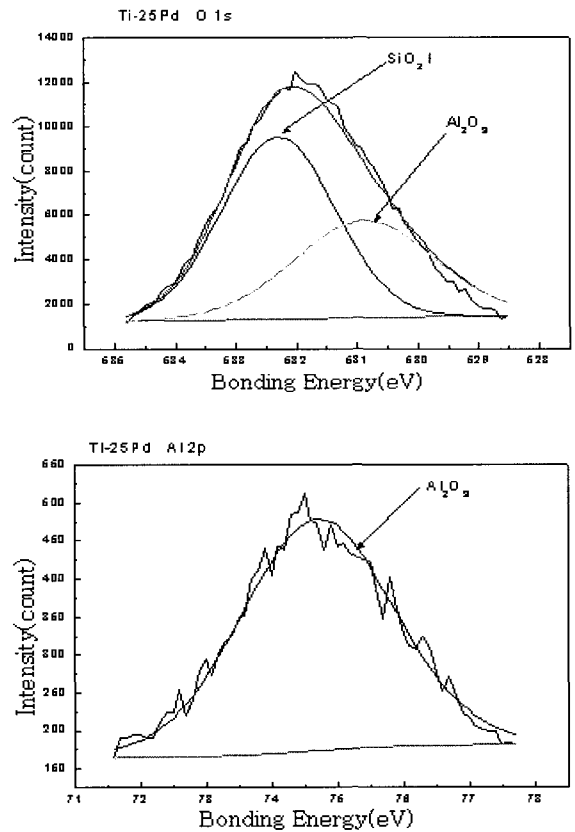


Fig. 7. XPS analyses of the CP-Ti castings for surface

Fig. 8은 Ti-25wt%Pd를 파형분리한 것이다. Ti(2p)에서 X-선 spectrum의 결합에너지가 458.9eV로 TiO₂의 결합에너지와 일치한다. O(1s)에서의 X-선 spectrum은 530.8eV 및 532.3eV로 나타나며 이는 Al₂O₃ peak 530.8eV와 SiO₂ peak 과 일치한다. 따라서 O원소의 주 결합은 주형체의 SiO₂ 및 Al₂O₃ 이다. Al(2p)에서 X-선 spectrum은 74.7eV로 Al₂O₃의 peak이며, Si(2p) X-선 spectrum은 103.03eV와 101.98eV를 나타내는데 이는 SiO₂의 peak 103.03eV와 일치하며 quartz 구조를 나타낸다. 또한 101.98eV의 SiO_x는 Si와 O원소가 임의의 비율로 결합한 것을 나타내는데 이는 CP-Ti에서는 나타나지 않았으나 Ti-25wt%Pd의 경우에 나타났다. 원인은 합금화에 의해 주조체 내부로의 Si 확산이 용이하지 않기 때문에 CP-Ti에서는 발생하지 않은 다른 화합물이 생성되었다고 생각된다. P(2p)의 X-선 spectrum은 134.86eV와 133.44eV로 나타나는데 이는 P₂O₅의 peak와 Al(PO)₄의 peak 이다. Ti-25wt%Pd의 XPS분석에서도 주조체 표면의 XRD 분석에서는 검출되지 않았던 Al(PO)₄가 검출되었다. Mg(1s)의 x-ray spectrum은 1304.7eV와 1302.93eV가 나타나는데 이는 Mg₂SiO₄의 peak 1304.7eV와 MgAl₂O₄의 peak 1302.93eV의 값과 일치한다. Ti-25wt%Pd의 XPS 분석결과도 대체로 XRD 분석결과와 일치하는 경향을 나타내었지만 Si(2p) peak에서 101.98eV의 SiO_x가 나타나는데 이것은 Pd 합금화에 의해 생성된 생성물이라고 판단된다. 이에 따라 Ti-25wt%Pd의 주조시 표면에서 생성되는 반응물은 TiO₂와 SiO_x임을 확인할 수 있었다.



결론

티타늄은 고온에서 산화물계 주형재와 반응하여 주조체에 나쁜 영향을 미치는 표면반응층을 생성한다. 이에 따라 치과용 CP-Ti를 인산염계 실리카·알루미나 주형재로 주조할 경우 생성되는 표면반응층을 최소화하기 위해, 용점을 강하시킴으로써 주형재와의 반응을 완화할 수 있는 Ti-25wt%Pd 합금을 주조하고 표면반응생성물을 CP-Ti주조체와 비교하기 위해서 SEM/EDS, XRD 및 XPS 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CP-Ti에 25wt%Pd의 첨가는 용탕의 온도를 현저히 감소시켜 주형재와의 반응을 완화시켰다.
2. 소성처리된 인산염계 실리카·알루미나 주형은 구성성분인 SiO₂, Al₂O₃와 반응 성분인 P₂O₅, Mg₃(PO)₄, Al(PO)₄, Mg₂SiO₄ 및 MgAl₂O₄ 로 이루어졌다.
3. CP-Ti 주조체의 표면반응생성물은 Ti₅Si₃, TiO₂이었다
4. Ti-25wt%Pd 주조체의 표면반응생성물은 TiO₂와 SiO_x로 확인되었으며, SiO_x의 생성은 Ti-Pd 합금화의 영향으로 계면반응이 안정화되었기 때문인 것으로 추정된다.

참고 문헌

1. C.W.Choi, W.S.Cho, C.P.Hong, "Temperature Dependence of Mechanical Properties of Cast TiAl Intermetallic Compounds", J. Kor. Inst. Met. Mater., Vol.30(5), pp. 539~546, 1992
2. K.I.Suzuki, S.Watakabe, K.Nishikawa, "Stability of refractory oxides for mold material of Ti-6Al-4V alloy precision casting", J.Jpa. Inst. Metals, Vol.60(8), pp. 734~743, 1996
3. K.Ida, S. Tsutsumi, T.Togaya, "Titanium or titanium alloys for dental casting", J. Dent. Res., Vol. 59, Abst. No. 397(IADR), pp.985, 1980
4. M.Taira, J.B.Moser, E.H.Greener, "Studies of Ti alloys for a dental castings ", Dent. Mater. 5, pp. 45~50, 1989
5. J.B.Moser, J.H.Lim, M.Taira, E.H.Greener, "Development of dental Pd-Ti alloy", Dent. Mater. 1, pp. 37~40, 1985
6. M.J.Kim, "Development of Ti-Pd Alloy for Dental Application", Kookmin Univ. M.S. Thesis., 2002
7. A.Shimizu, "Studies an Titanium Alloys for Dental Castings", J.J.Dent. Mater., Vol. 5(1), pp. 122~132, 1986
8. J.L.Murray, "Phase Diagrams of Binary Titanium Alloy", pp. 3058~3060, 1987
9. S.Moon, J.Y.Jung, G.J.Kim, J.H.Lee, "Effect of cooling Method Followed by Casting on the Interfacial and Mechanical Properties of Dental CP-Ti Castings", J.Biomed. Eng. Res., Vol. 24(5), pp. 375-380, 2003
10. R.Neiman, A.C.Saima, "Setting and Thermal Reactions of Phosphate Investments", J. Dent. Res., Vol. 59(9), pp. 1478~1485, 1980
11. B.V.Crist, "Handbook of XPS Spectra", pp. 361~581, 2000

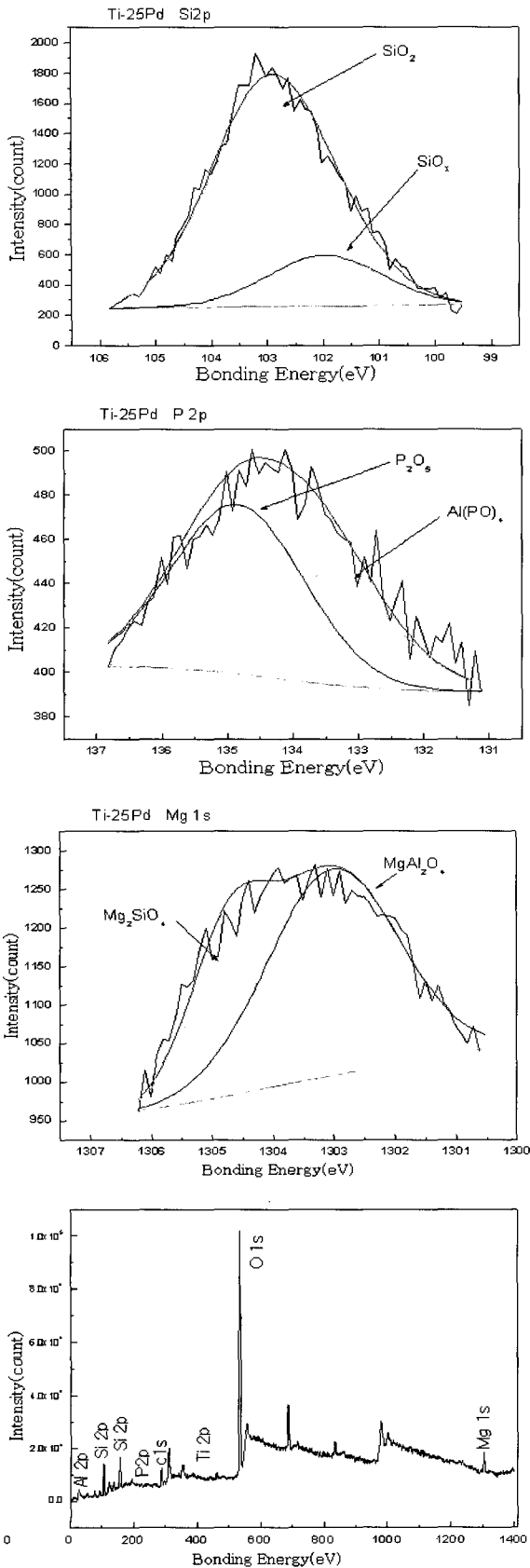


Fig. 8. XPS analyses of the Ti-25wt%Pd castings for surface