

# 인산염계 SiO<sub>2</sub> 주형재와 치과주조용 Ti-Zr-(Cu)계 합금의 계면반응

주 규 지  
(비전치과기공소)

## Abstract

### Surface Reaction between Phosphate bonded SiO<sub>2</sub> Investment and Ti-Zr-(Cu) based Alloys for Dental castings

**Kyu-Ji Joo**

*Vision Dental Lab., Kwangju 500-100, Korea*

Experimental Ti-13%Zr and Ti-13%Zr-5%Cu alloys were made in an argon-arc melting furnace. The grade 2 CP Ti was used to control. To investigate the surface reaction layers produced by the reaction with mold materials and the influence of the reaction layers on the hardness of castings, A phosphate bonded SiO<sub>2</sub> base investment was used as mold material, and microstructure observation and hardness test were performed.

The surface reaction layers of Ti-13%Zr and Ti-13%Zr-5%Cu alloys were thinner than that of CP Ti had a clearly multiple structure. A difference of the hardness between surface and inner of the Ti-13%Zr and Ti-13%Zr-5%Cu alloys became less than that of CP Ti.

From the results, it was found that the Ti-Zr-(Cu) based alloys were possible to cast with SiO<sub>2</sub> base investment without the great changes of mechanical properties of the castings.

- Key word : argon-arc melting furnace, the surface reaction layers, phosphate bonded SiO<sub>2</sub> base investment, microstructure observation.

교신  
저자

■성명 : 주 규 지

■전화 : 062-267-2820

■E-mail : vision6475@hanmail.net

■주소 : 광주광역시 북구 두암동 305-37, 비전치과기공소

## I. 서 론

Ti 및 Ti합금은 다른 치과용 금속에 비해 용점 및 고온 활성도가 매우 높은 금속으로서 주형재와의 계면반응이 주조체의 기계적 성질에 영향을 미치기 때문에 적절한 주형재의 선택은 매우 중요하다(Oda et al, 1996). Ti 및 Ti합금 주조용으로는 열팽창을 얻기 위한 내화재료  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , CaO, MgO,  $Y_2O_3$  등 고온에서 안정된 산화물을 첨가한 주형재가 있다. 현실에서는 이들에 비해 고온용  $Al_2O_3/SiO_2$  인산염계 주형재를 주로 사용하고 있는데, 이는 적합성, 조작성 및 경제성 등에서 이점이 많다고 알려져 있기 때문이다.

그러나 인산염계 주형에 주조한 CP Ti 주조체에서 주형재와의 반응으로 생성된 다층구조의 생성물이 표층으로부터 내부로 침투하여 나타나고 있고, 이로 인해 기계적 성질의 저하 및 생체 적합성이 우려되고 있다(小竹 et al 1992).

따라서 본 연구에서는 CP Ti의 대체재료 개발을 위해 기초 설계된 Ti-13%Zr-(5%Cu)합금을 제조하고  $SiO_2$ 가 주성분인 고온용 인산염계 주형에 주조하여 주조체 표면에 형성된 반응층 및 계면부근의 경도변화를 조사하고 이를 시판되고 있는 CP Ti의 경우와도 비교하고자 한다.

## II. 실험재료 및 방법

### 1. 시료합금 제조

Ti-13%Zr 및 Ti-13%Zr-5%Cu합금을 설계하고 순도 99.9%Ti, 99.9%Zr 및 99.8%Cu의 성분원소를 정확히 계량하여 무게는 20g이 되도록 하였다. 성분원소를 아르곤-아크용해로(Argon-arc melting furnace, VAM-B, 형제진공사, 한국)에 장입하여  $10^{-3}$  torr까지 진공을 유지한 후 고순도 아르곤 가스를 주입하고 아크용해하였다. <Table. 1>은 시료합금의 화학성분을 나타낸 것이고, <Table. 2>의 비교군은 시판되고 있는 CP Ti으로 제조회사가 제시한 화학 성분이다.

<Table. 1> Chemical compositions of experimental specimen alloys (wt.%)

Experimental specimens	Compositions (wt.%)		
	Zr	Cu	Ti
Ti-13%Zr	12.76		Bal.
Ti-13%Zr-5%Cu	13.23	5.13	Bal.

<Table. 2> Chemical compositions of control (wt.%)

Control	Compositions (wt.%)					
	Fe	C	H	O	N	Ti
CP Ti(Grade 2)	0.30	0.10	0.015	0.25	0.03	Bal.

### 2. 시편 제작

팔라핀 왁스로 제작된  $\phi 10 \times 2.0$ mm원형을 주조링 속에  $SiO_2$ 가 주성분인 인산염계 주형재(G-C CERAVEST G, G-C, Japan)로 매몰하였다. 5

℃/min로 승온 되도록 입력된 furnace에 링을 넣고 250℃에서 90분간, 850℃에서 60분간 계류시켜 소환하고 이어 로냉 하고 200℃에서 30분간 계류시켰다. Ti전용 원심주조기(TiCast, Super R, Selec, Osaka, Japan)에서 주조하였으며 주조 후 주형을 실온까지 냉각시켜 주조체를 취출 하고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 분사 하여 주형재와 산화물을 제거 하였다.

### 3. 미세조직 관찰

합금의 미세조직은 시편을 #400에서 #2000까지 emery paper로 연마하고 0.3μm알루미나 수용액으로 최종 미세연마한 후 47%HF:61% HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=4:20:76의 에칭액으로 부식하여 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰하였다.

### 4. 경도시험

주조체의 표면을 #400에서 #2000까지 emery paper로 연마하고 0.3μm알루미나 수용액으로 최종 미세연마한 후 주조체의 표면으로부터 내부로 향해 마이크로 비커스경도기(Wilson, USA)로 하중200g 하중시간 20초 조건으로 5회 반복하여 측정한 후 평균치를 구하였다.

### 5. X-ray 회절시험

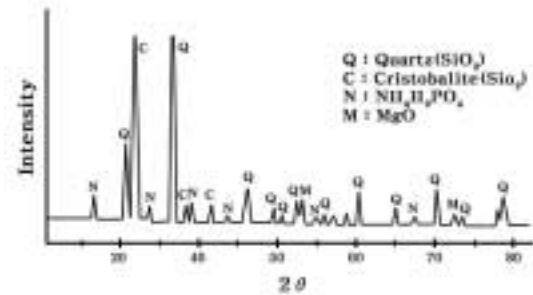
주형재의 조성을 파악하기 위해 X-ray 회절 분석을 시행하였다. 분석은 XRD기기(Rigaku, D/MAX-1200)에서 CuKα선을 사용하여 가속

전압 40KV, 전류 20mA, Scanning speed 5°/min, 20-70°의 2θ구간을 분석하였다.

## Ⅲ. 실험결과 및 고찰

Ti이 치과주조용으로서 임상응용에 문제시 되고 있는 것 중의 하나가 주형재와의 반응에서 생성되는 반응층이다. 이는 다층구조를 형성하고 있고 주로 Silica(SiO<sub>2</sub>)계 주형에 주조한 경우에 현저하게 나타나는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 CP Ti의 대체재료 개발을 위해 기초 설계된 Ti-13%Zr-(5%Cu)합금을 제조하고 Silica가 주성분인 고온용 인산염계 주형에 주조하여 주조체 표면에 형성된 반응층 및 계면부근의 경도변화를 조사하였다.

〈Fig.1〉은 본 실험에서 이용한 G-C CERAVEST G 주형재(G-C, Japan)의 조성을 파악하기위해 시행한 X-회절분석의 결과이다. 주 피크를 분석한 결과 SiO<sub>2</sub>(Cristobalite: card file #39-1425, Quartz: card file 46-1045), MgO(card file #30-0794) 및 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(card file #37-1479) 등이 주성분으로 구성되어 있음을 알 수가 있다.



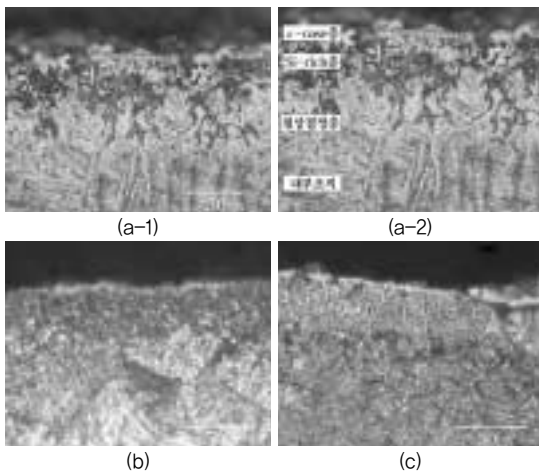
〈Fig. 1〉 The X-ray diffraction patterns of the G-C CERAVEST G(G-C, Japan) investment.

〈Fig. 2〉는 시료 Ti-13%Zr, Ti-13%Zr-5%Cu합금 및 비교군 CP Ti 주조체의 주형재와의 계면반응을 조사하기 위해 주조체를 에폭시 수지에 고정한 후 연마하고 부식시켜 광학현미경으로 관찰한 사진이다. (a-1) CP Ti의 경우에 주형재와의 접촉으로 형성된 다층구조물이 계면에서 관찰되었다. (a-2) 처럼 본 실험조건으로 제작된 주조체의 다층구조를 분석해보면 Mimura 등(1996)이 silica를 함유한 인산염계 주형에 주조된 주조체에서 생성된 것으로 보고한 반응층과 일치하고 있음을 알 수 있었다. 최 표층에도 주형재가 소결된 층이 존재하였지만, 알루미나( $Al_2O_3$ )의 sandblasting에 의해 쉽게 제거되었으며, 이 층이 잔류된 상태로 임상에서 이용되지는 않기 때문에 본 실험에서는 측정대상으로 하지 않았다. 표층에 존재하는 10-20 $\mu$ m 정도의  $\alpha$ -case 층은 Ti의  $\alpha$ 상 안정화 원소인 산소를 다량 함유하고 있어 매우 경도가 높은 층이고,  $\alpha$ -case 층의 하부에 형성된 25-45 $\mu$ m 정도의 층은 주형재로부터 확산된 Si을 다량 함유한 Si-rich 층이다. 그리고 Si-rich층의 하부에는 조대한 침상 또는 판상의 결정이 온도가 높은

내부로 향해 성장되어 있고 내부조직과의 경계는 명확하게 구분되어 있지 않았다. 이때 침상 결정 조직층은 100 $\mu$ m 정도로 나타났다.

Ti는 고온 활성이 높은 금속이므로 용융상태에서 산화되기 쉽고 주형재와 반응이 쉽게 일어난다. 이때 표면에 생성되는 Ti주조체의 다층구조물은 금은합금이나 Co-Cr합금에서와는 달리 표층에 두껍게 생성되기 때문에 의치상이나 치관수복물 등 치과용에서 이와같은 반응층 연마에 따른 적합성의 저하가 크게 우려되고 있는 것이다. Ti의 계면부근에 형성된 다층구조를 최 표층으로부터 살펴보면 주형과의 반응 생성물층, 산소 고농도 층인  $\alpha$ -case 층, S-P rich 층 및 침상-판상조직으로 구성되어 있고, 반응층의 두께는 수백  $\mu$ m에 이른다는 보고도 있다 (Mimura,1996). Ti주조체의 다층구조는 주형재와의 반응에서 생성되고  $SiO_2$ 주형재를 사용했을 때 현저하게 나타나게 된다.  $SiO_2$ 가 주성분인 인산염계 주형재는 적합성, 조작성, 경제성 등이 우수 하여 CP Ti의 주조에 널리 이용되고 있는 실정이다. 그러나 CP Ti 주조체의 주형재와의 반응성은 인산염계 주형에서 다른 주형재의 주형에 비해 더 높게 나타나는 경향이 있고, 그 결과 CP Ti 주조체의 표층에 반응층이 두껍게 나타나고 있다. 반응층에는 주형재의 일부 성분이 잔류하여 기계적 성질을 저하시킬 뿐만 아니라 생체적합성에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(土居 et al, 1991, 玉置 et al, 1998). (b) Ti-13%Zr 합금의 경우에는  $\alpha$ -case 층이 전체적으로 얇게 5 $\mu$ m 미만으로 나타났고 이어서 40-50 $\mu$ m 정도의 미세한 결정립을 갖는 Si-rich층이 나타났다. 내부조직은 등축정 조직으

로서 내부로 갈수록 입자의 크기는 점차 균일하게 나타났다. (c)Ti-13%Zr-5%Cu 합금의 경우에서도 α-case층은 5μm 미만으로 전체적으로 균일하고 얇게 나타났으며 이어서 50μm 정도의 방향성 chill층을 보이고 있다. Ti-13%Zr 합금 및 Ti-13%Zr-5%Cu 합금의 경우에는 CP Ti에 비해 다층구조의 구간이 전체적으로 좁게 나타나 있다.

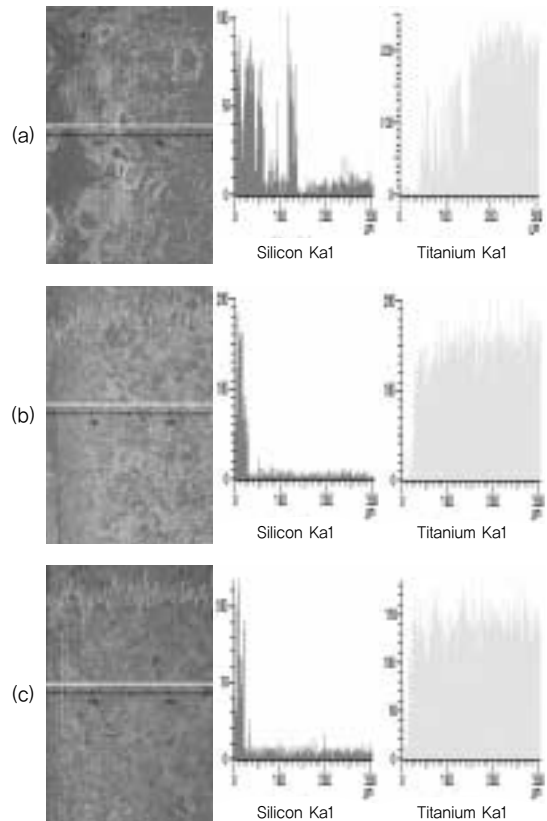


〈Fig. 2〉 Optical micrographs of the surface-reacted layer between investment and alloys; (a-1),(a-2)CP Ti, (b)Ti-13%Zr and (c)Ti-13%Zr-5%Cu.

표면의 반응 생성물에 의한 다층구조가 기계적 성질 및 내식성에 미치는 영향에 관한 연구들이 많이 보고 되고 있다(宮川, 1991). 일부 연구에서 표면의 다층구조부분의 내식성 저하는 임상적으로 문제시 될 정도는 아니다 라는 보고(土倨 et al.1992)도 있지만 일반적으로 기계적 성질에서는 영향을 크게 미친다고 알려져 있다. 반응물이 많이 생성되는 SiO<sub>2</sub>주형에 주조한 주조체와 그렇지 않은 MgO주형에 주조한 주조체의 기계적 성질을 서로 비교하면 상당한 차이로 반

응물이 생성되지 않은 경우에 우수성을 보이고 있고(小竹 et al 1992), 특히 주조체의 전체적인 두께가 얇으면 반응층의 영향을 더욱 더 쉽게 받는 것으로 알려져 있다.

〈Fig. 3〉은 주형재의 주성분인 Si의 Ti와의 반응정도를 알아보기 위해 주형재/금속의 계면에서 내부로 향해 Si의 확산정도를 line profile한 결과이다. (a)CP Ti의 경우는 주형재의 주성분인 Si가 내부로 향해 넓고 깊숙이 확산되어 있으나 (b)Ti-13%Zr 및 (c)Ti-13%Zr-5%Cu합금의 경우는 CP Ti보다 Si의 확산 정도가 낮게 나타났다.



〈Fig. 3〉 Line profile scanned through the surface reacted layer between investment and alloys; (a)CP Ti, (b)Ti-13%Zr and (c)Ti-13%Zr-5%Cu.

### 1. 주형재-합금계면의 경도변화

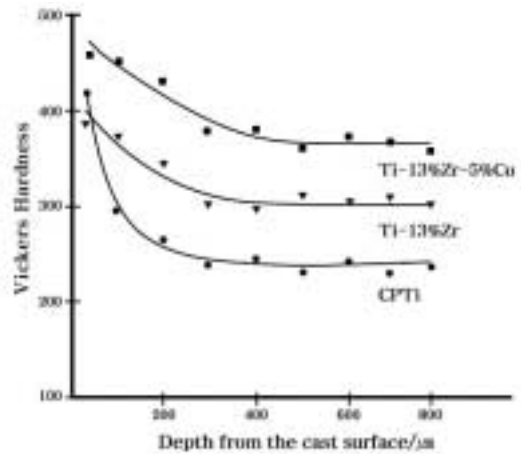
〈Fig. 4〉는 CP Ti, Ti-13%Zr 및 Ti-13%Zr-5%Cu합금 주조체의 주형재와 계면반응에 의한 경도 변화를 조사하기 위해 표층에서 내부로 이동하면서 측정된 경도값의 변화를 나타낸 것이다. 최외층에 존재하는 반응생성물은 고농도 산소 고용층으로서 형태가 매우 불규칙하여 경도의 측정이 곤란하므로 표면으로부터 20 $\mu$ m 떨어진 위치에서부터 측정을 시작하였다. 최외층의 반응생성물은 경도가 매우 높고 취성이 강하다고 알려져 있다. CP Ti의 경우에 20 $\mu$ m위치의 경도값은 410Hv로 매우 높게 나타났으나 이어 급격하게 감소하면서 100 $\mu$ m위치에서는 280Hv로 나타났고 내측으로 진행되면서 약간씩 감소하고 200 $\mu$ m위치에서부터는 거의 일정하게 약 247Hv로 유지되고 있었다. 이와 같이 내부 중심부보다 표면의 반응층에서 경도값이 높게 나타나는 것은 표층으로 갈수록 산소 고용층으로 이루어졌기 때문으로 생각된다. Ti에 산소가 고농도로 고용되면 경도값은 매우 높게 상승한다고 보고 되어 있다. 표층의 반응층에 대해서는 알루미나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 sandblasting이나 pickling에 의해 제거될 수 있지만 정밀주조가 요구되는 치과용에서는 반응층의 제거로 인한 적합성에 크게 문제가 될 수 있다.

Ti-13%Zr의 경우에 20 $\mu$ m위치의 경도값은 395Hv로 높게 나타났으나 약간씩 감소하면서 100 $\mu$ m위치에서는 370Hv로 나타났고 이어 내측으로 진행되면서 200 $\mu$ m위치에서부터는 약 317Hv로 거의 일정하게 유지되고 있었다.

Ti-13%Zr-5%Cu합금의 경우는 20 $\mu$ m위치의

경도값은 458Hv로 높게 나타났으나 점점 감소하면서 100 $\mu$ m위치에서는 442Hv로 나타났고 이어 내측으로 진행되면서 약간씩 감소하고 200 $\mu$ m위치에서부터는 약379Hv로 일정하게 유지되고 있었다.

Ti-13%Zr 및 Ti-13%Zr-5%Cu합금의 경우에 CP Ti의 경우와는 달리 표면과 중심부의 경도 차이가 적게 나타나고 있다. 이는 주조시 혼입된 불순물이나 주형재 내의 산소 등과의 반응성 차이에 따른 것으로 생각되며 〈Fig. 3〉에서 보는 바와 같이 CP Ti의 경우가 Ti-13%Zr 및 Ti-13%Zr-5%Cu합금에 비해 이들과 더 많은 반응을 일으킨 것으로 생각된다. 이와 같이 시료 Ti-13%Zr 및 Ti-13%Zr-5%Cu합금의 경우가 CP Ti의 경우보다 반응층의 구간이 좁게 나타나고 표층과 내부의 경도값 차이도 적게 나타난 것으로 보아 Ti-Zr-(Cu)계 합금에서는 고온용 인산염계 SiO<sub>2</sub> 주형재의 사용도 무난한 것으로 생각된다.



〈Fig. 4〉 The change of micro-Vickers hardness of as-cast Ti-13%Zr-5%Cu alloy, Ti-13%Zr alloy and CP Ti with the distance from the surface toward the inner part.

## IV. 결 론

SiO<sub>2</sub>가 주성분인 고온용 인산염계 주형에 시료 Ti-13%Zr 및 Ti-13%Zr-5%Cu합금을 주조하여 주조체 표면에 형성된 반응층 및 계면부근의 경도변화를 조사하고, 이를 시판되고 있는 CP Ti의 경우와도 비교하여 본 결과, Ti-13%Zr 및 Ti-13%Zr-5%Cu합금에서 CP Ti의 경우보다 반응층의 구간이 좁고 표층과 내부의 경도값 차이도 적게 나타났다. 따라서 Ti-Zr-(Cu)계 합금에서는 고온용 인산염계 주형재의 사용도 무난한 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

小竹雅人, 土俣 壽, 米山 隆之, 兵中 人土, チタン鑄造體の機械的性質の素材によるコントロール, 齒材器, 11(Special issue 19), 178, 1992.

玉置辛道, 宮岐 隆, チタン鑄造の問題點, 補綴誌, 42(4), 528, 1998.

土俣 壽, 米山 隆之, 小竹 雅人, 奥野 攻, 兵中 人土, チタン鑄造體の機械的性質に及ぼす不純物の影響, 齒材器, 10(6), 844, 1991.

土俣 壽, 米山 隆之, 小竹 雅人, 奥野 攻, 兵中 人土, チタン鑄造體の耐蝕性に及ぼす表面處理の影響, 齒材器, 11(Special issue 19), 106, 1992.

Luo XP, Guo TW, Ou YG, Liu Q, Titanium casting into phosphate bonded investment with zirconite, Dent Mater, 18, 512, 2002.

Mimura H, Miyagawa Y: Electrochemical corrosion behavior of titanium castings, Part 1 Effect of Degree of surface polishing and kind of solution, 齒材器, 15(4), 283, 1996.

Miyazaki T, Tamaki Y. Current situations of investment materials for the casting of titanium, “チタンの齒科技工”QDT, p25, 1993.

Oda Y, Kudoh Y, Kawada E, Yoshinari M, Hasegawa K. Surface reaction between titanium castings and investments, Bull. Tokyo dent. Coll., 37(3), 129, 1996.

Watari F, High temperature reactivity between titanium and refractory oxides in dental casting procedures. J J Dent Mater, 8, 83, 1989.