

# 치과주조용 Ti-Zr-(Cu)계 합금의 경도 및 미세조직

주 규 지  
(비전치과기공소)

## Abstract

### Hardness and Microstructures of 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. The alloys were cast into phosphate bonded SiO<sub>2</sub> investment molds using an argon-arc casting machine, and The hardness and microstructures of the castings were investigated in order to reveal their possible use for new dental casting materials and to collect useful data for alloy design.

The hardness of the Ti-13%Zr-5%Cu alloy(379Hv) became higher than that of Ti-13%Zr(317Hv) alloy, and the hardness of this alloys became higher than that of CP Ti(247Hv). Increasing in the hardness of the Ti-13%Zr-5%Cu alloy was considered to be solid solution hardening as the Ti-Zr system shows a completely solid solution for both high temperature  $\beta$  phase and low temperature  $\alpha$  phase and also the inclusion of the eutectoid structure( $\alpha$ Ti+Ti<sub>2</sub>Cu).

No martensitic structures are observed in the specimen made of CP Ti, but Ti-13%Zr and Ti-13%Zr-5%Cu alloys show a kind of martensitic structure. Ti-13%Zr-5%Cu shows the finest

교신 저자 ■성명 : 주 규 지 ■전화 : 062-267-2820 ■E-mail : vision6475@hanmail.net  
■주소 : 광주광역시 북구 두암동 305-37, 비전치과기공소

microstructure.

From these results, it was concluded that new alloys for dental casting materials should be designed as Ti-Zr-Cu based alloys.

- Key word : an argon-arc melting furnace, solid solution hardening, high temperature  $\beta$  phase, low temperature  $\alpha$  phase, the eutectoid structure( $\alpha$ Ti+Ti<sub>2</sub>Cu)

## I. 서론

일반적으로 CP Ti은 치과금속으로서의 생체 친화성이 좋고 무해하며 내식성이 우수하여 치과보철물 재료로 적합하다고 알려져 있다(Lautenschlager et al.,1993; Okabe et al.,1998). 그러나 용융온도 및 고온 활성도가 매우 높아서 주조과정이 까다롭기 때문에 실용화에 어려움이 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 하나의 방법으로서 Ti에 전율고용형 또는  $\beta$ -안정화 합금원소가 첨가되어 합금화되면 용융온도와 Ti의 활성도를 낮출 수 있어 주조성을 쉽게 할 수 있다. Ti-Zr계 상태도에서 보면 Ti의 ( $\beta$ Ti) $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ Ti)변태는 882°C에서, Zr의 ( $\beta$ Zr) $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ Zr)변태는 863°C에서 각각 일어나고 38%±2at%Zr의 L $\rightleftharpoons$ ( $\beta$ Ti,  $\beta$ Zr)변태는 1540±15°C에서 일어난다. 또한 52%±2at%Zr의 ( $\beta$ Ti,  $\beta$ Zr) $\rightleftharpoons$ ( $\alpha$ Ti,  $\alpha$ Zr)변태는 605±10°C에서 일어나며  $\beta$ 상(bcc)은 전 조성범위에서 급냉하면  $\alpha'$ (hcp)마르텐사이트로 변태하고, Ti-Zr 합금은 전율고용체를 이루고 있어 고용강화가 가능하다(정, 2000).

Ti-Cu상태도에서 보면 Cu의 첨가량이 증가함에 따라 용융온도가 감소하여 Ti-10%Cu에서

약 1540°C가 되고 7.0Wt%Cu에서  $\alpha$ Ti+Ti<sub>2</sub>Cu의 공석반응이 일어난다(Hoden et al,1955). Cu는  $\beta$ -안정화 합금원소이므로 첨가량에 따라 기계적 성질이 변하고 소량 첨가는 치과금속으로서 생체적합성에도 큰 문제가 되지 않는다고 알려져 있다(Mercinak et al,1980).

따라서 본 연구에서는 이와 같은 내용을 바탕으로 하여 CP Ti보다 주조가 용이하고 기계적 성질이 개선된 합금을 개발하기 위한 자료를 얻기 위해 Ti-13%Zr-(5%Cu)합금을 설계하여 경도 및 미세조직의 변화를 조사하고 기존 CP Ti의 결과와도 비교분석하고자 한다.

## II. 실험재료 및 방법

### 1. 시료합금 제조

시료합금으로 Ti-13%Zr-(5%Cu)을 설계하고 순도 99.9%Ti, 99.9%Zr 및 98.0%Cu의 성분원소를 정확히 계량하여 총 20g이 되도록 하였다. 시료합금을 아르곤-아크용해로(Argon-arc melting furnace, VAM-B, 형제진공사, 한국)에 장입하고 10<sup>-5</sup> torr까지 진공을 유지한 후 고

순도 아르곤 가스를 주입하여 아크 용해하였다. <Table. 1>은 시료합금의 화학성분을 나타낸 것이고, <Table. 2>의 비교군은 시판되고 있는 CP Ti으로 제조회사가 제시한 화학성분이다.

<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

φ10×2mm의 왁스판을 고온용 인산염계 주형재 (G-C CERAVEST G, G-C, Japan)로 주조링 속에 매몰하였다. 5℃/min로 승온 되도록 입력된 furnace에 링을 넣고 250℃에서 90분간, 850℃에서 60분간 계류시켜 소환하고 다시 서서히 로냉 하고 200℃에서 30분간 계류시켜 이때를 주조시기로 하였다. Ti전용 원심주조기 (TiCast Super R, Selec, Osaka, Japan)에서 주조하고 주형을 실은까지 방냉하여 주조체를 취출하고 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로 분사하여 표면의 주형재 잔사와 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 중앙부위를 마이크로 비커스 경도기(Wilson, USA)로 하중 200g 하중시간 20초 조건으로 5회 반복하여 측정된 후 평균치를 구하였다.

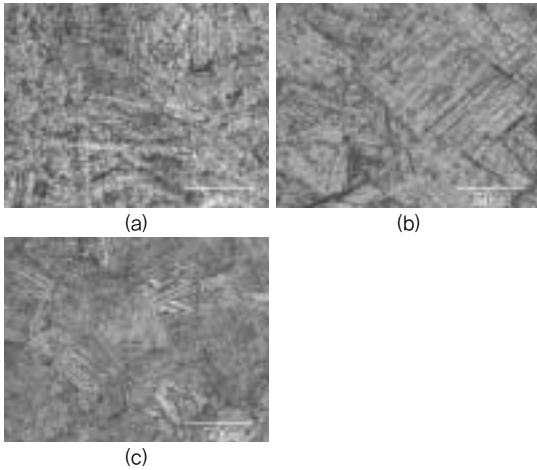
## 5. X-ray 회절시험

시편의 상변화를 관찰하기 위해 X-ray 회절 분석을 행하였다. 분석은 XRD기기(Rigaku, D/MAX-1200)에서 CuKα선을 사용하여 가속 전압 40KV, 전류 20mA, Scanning speed 5°/min, 20-90°의 2θ구간을 분석하였다.

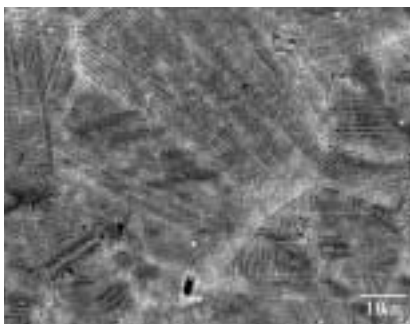
# Ⅲ. 실험결과 및 고찰

<Fig. 1>은 CP Ti, Ti-13%Zr 및 Ti-13%Zr-

5%Cu합금의 주방상태 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 사진이다. CP Ti에서는 일반적인 주조조직을 나타내고 있으며 마르텐사이트 조직이 관찰되지 않았으나 Ti-13%Zr합금 및 Ti-13%Zr-5%Cu합금에서는 Zr이 첨가됨으로 무확산변태에 의해 서로 비슷한  $\alpha$ 상의 마르텐사이트 조직이 나타났고 Ti-13%Zr-5%Cu합금에서 조직이 더 미세화 되었다. Ti-13%Zr합금 및 Ti-13%Zr-5%Cu합금에서 마르텐사이트 morphology가 서로 다른 것은 Cu첨가에 따른



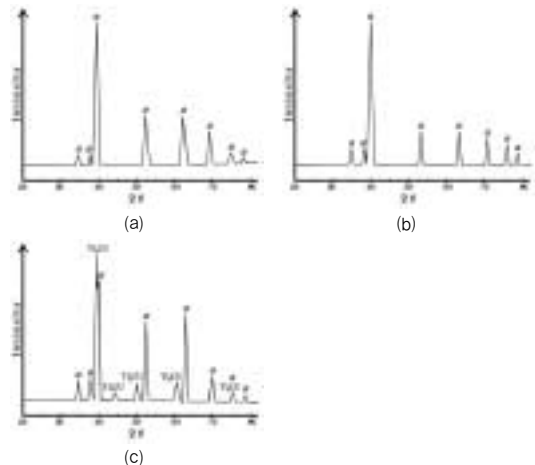
〈Fig. 1〉 Optical micrographs of as-cast specimens; (a)CP Ti, (b)Ti-13%Zr alloy and (c)Ti-13%Zr-5%Cu alloy.



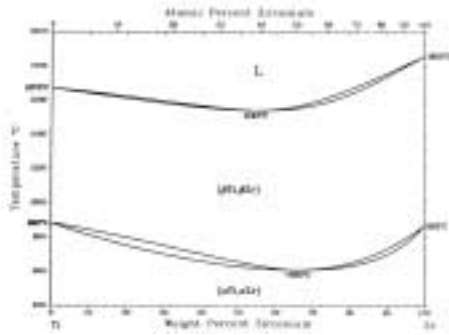
〈Fig. 2〉 Scanning electron microscope of as-cast Ti-13%Zr-5%Cu alloy.

마르텐사이트의 성장과 결정학적방향이 다르기 때문에 생각된다. Ti-13%Zr-5%Cu합금에서는 〈Fig. 2〉에서 보는 바와 같이  $\alpha$ 상의 마르텐사이트 조직 입계에 석출물이 관찰되었다.

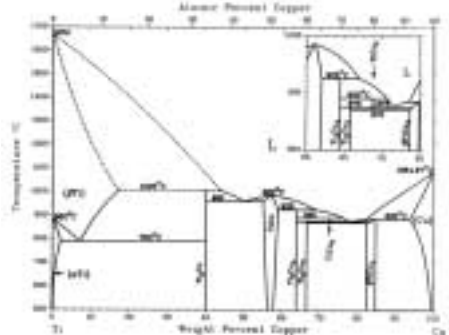
〈Fig. 3〉은 CP Ti, Ti-13%Zr 및 Ti-13%Zr-5%Cu합금의 X-선 회절분석결과를 나타낸 것이고 주 회절피크의 search는 JCPDS card를 참고하였다. (a)의 CP Ti 및 (b)의 Ti-13%Zr합금의 주방상태의 조직에서는 모두 균일한  $\alpha$ 상(hcp)이 나타났다. 이는 상변태 특성과 관련이 있는데, 〈Fig. 4〉의 상태도에서 보는 바와 같이 Ti-Zr계 합금은 용융상태에서 냉각되면 고온의  $\beta$ 상(bcc)에서 저온의  $\alpha$ 상(hcp)으로 동소변태하고 변태온도는 882°C (Ti)에서 605°C (67wt.%Zr)까지 합금의 조성에 따라 다르게 나타난다. CP Ti 및 Ti-13%Zr합금의 변태온도는 매우 높아서 냉각 중 모두  $\beta \rightarrow \alpha$ 상 천이가 일어나고 균일한  $\alpha$ 상이 나타난 것으로 생각된다.



〈Fig. 3〉 X-ray diffraction patterns of as-cast specimens; (a)CP Ti, (b)Ti-13%Zr alloy and (c) Ti-13%Zr-5%Cu alloy.



〈Fig. 4〉 Phase diagram of Ti-Zr binary alloy.

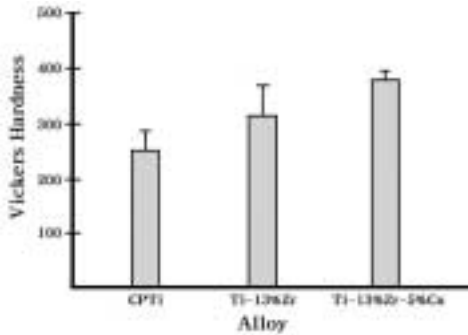


〈Fig. 5〉 Phase diagram of Ti-Cu binary alloy.

Ti-13%Zr-5%Cu합금에서도 모두 α상이 관찰되었다. 일반적으로 합금원소가 첨가되면 변태온도가 높아지거나 낮아져서 특정한 상이 안정 되는데, 〈Fig. 5〉의 상태에서 보는 바와 같이 Cu는 변태온도를 낮게 하는 대표적인 공석형 β안정화 합금원소이고 본 실험에서 주조시 주형 온도(200℃)를 상변태 온도보다도 최소한 800℃이상 더 낮게 유지하였지만 β상이 관찰되지 않은 것은 Jaffee(1958)가 보고한 바와 같이 Ti-Cu합금 경우의 공석반응이 급격히 진행되었기 때문으로 생각된다. 한편 Ti<sub>2</sub>Cu금속간화합물의 주 피크가 (103), (006), (200)에서 나타났고 이로써 〈Fig. 2〉에서 관찰된 α상의 마르텐사이트조직 입계의 석출물은 Ti<sub>2</sub>Cu금속간화합물임을 알 수가 있었다. Ti-Cu합금의 공석반응은 β상→α상+Ti<sub>2</sub>Cu금속간화합물로 변태하고 (Donachie,1982), 공석반응온도 이하로 온도가 저하되면 α-Ti에서의 Cu의 고용도가 줄어들어 석출물이 생성하게 된다. 이때 나타나는 Ti<sub>2</sub>Cu(39.9%Cu)금속간화합물은 Murray (1987)에 의하면 fcc구조이며 강도를 증가시키고 연신율을 감소시켜 취성을 갖게 하는 원인이 된다(Newman,1982).

Ti합금은 α조직, α+β조직 및 β조직으로 되며 각기 성질도 달라진다. 일반적으로 α-Ti는 용접성이 우수하고 내산화성이 좋으며 고온강도가 높기 때문에 항공산업에서 폭넓게 쓰이고 있으나 실온에서 냉간 가공이 어렵다. β-Ti는 용접성이 우수하고 낮은 온도에서도 성형성이 좋다. 또한 α+β Ti는 일반적으로 강하고 α-Ti보다는 용접하기가 다소 어렵다. 현재 치과용 Ti계 합금은 그 용도에 따라 α상, β상 그리고 α+β혼합상으로 이용되고 있다. 일반적으로 α상은 β상에 비해 물리적인 성질이 취약하므로 β-안정화합금원소인 Cr, Mo, V 및 Nb 등을 첨가하여 얻은 β상을 이용하기도 하고, Ti에 비해 강도가 약 2배 정도 높은 Ti-6%Al-4%V ELI합금과 같이 α-안정화 합금원소 Al과 β-안정화 합금원소 V를 함께 첨가하여 얻은 α+β혼합상 합금을 이용하기도 한다.

〈Fig. 6〉은 CP Ti, Ti-13%Zr합금 및 Ti-13%Zr-5%Cu합금 주방상태의 경도값을 나타낸 것이다. CP Ti은 247Hv, Ti-13%Zr합금은 317Hv, Ti-13%Zr-5%Cu합금은 379Hv로 나타났다.



〈Fig. 6〉 Vickers hardness of as-cast specimens; (a) CP Ti, (b)Ti-13%Zr alloy and (c)Ti-13%Zr-5%Cu alloy.

Ti-13%Zr의 경도값이 CP Ti 경도값 보다 높게 나타난 것은 정(2000)의 실험결과인 〈Fig. 7〉와도 경향이 잘 일치하고 있다. 이와 같이 Ti에 Zr이 첨가되면 경도값이 증가하는 이유는 Ti-Zr계 합금이 전용고용체를 이루고 있어 고용강화현상으로 설명 할 수 있다. 즉 합금원소가 고용되면 용질원자주위의 결정격자에 탄성적 스트레인이 생겨서 전위의 운동이 방해되어 금속이 강화하게 되고 이 때 용질원자에 의한 강화량은 용질원자농도의 평방근에 비례하게 된다. 전용고용체 합금의 경우 기계적 또는 물리적 성질의 변화는 양 성분 금속의 원자가 50 : 50으로 혼합되어 있을 때 가장 크다. 특히 금속결정 중에 서로 다른 원자가 치환형으로 고용되어 있는 치환형 용질원자와 전위간의 탄성적 상호작용에 의한 고용강화기구를 생각해 볼 때 고 농도 고용체에 대해서는 강화기구가 아직 확립되어 있지 않지만 저농도 고용체에 대해서는 다음과 같은 식으로 고용강화량을 표현할 수 있다.

$$\Delta_T = A\varepsilon^p C^q$$

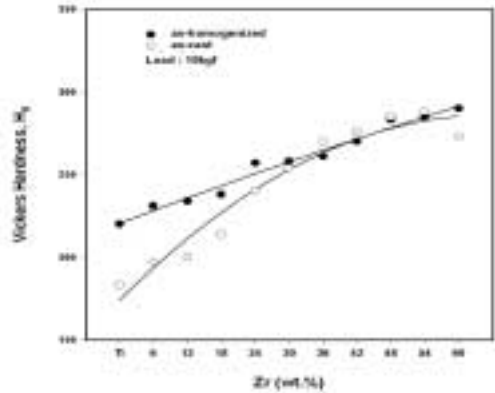
$\Delta_T$  : magnitude of solid solution hardening

$\varepsilon$  : combined parameter consisting of atomic size misfit parameter and modulus change parameter

C : concentration of solute in mol percent

A, p, q : constant

이 때 Ti-Zr합금의 경도는 Ti 및 Zr 순 금속의 경도를 기준으로 C<sup>q</sup>에 비례하여 증가하게 되므로 가장 큰 경도값은 원자조성이 비슷할 때 나타난다.



〈Fig. 7〉 Effect of Zr contents on the hardness for Ti-X%Zr(0≤X≤60) alloys(정,2000).

Ti-13%Zr-5%Cu합금의 경도값이 Ti-13%Zr합금의 경도값 보다 높게 나타났다. Ti-Cu합금의 미세조직은 α-Ti+Ti<sub>2</sub>Cu, 과공석, 아공석 등 3종류로 나타나게 되는데, 이들 중 α-Ti과 공석조직을 형성하는 Ti<sub>2</sub>Cu금속간화합물이 경도값을 증가시키는 요인으로 생각된다.

## IV. 결 론

Ti-13%Zr-(5%Cu)합금의 경도 및 미세조직의 변화를 조사하고 기존 CP Ti와 비교분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ti-13%Zr합금 및 Ti-13%Zr-5%Cu합금의 미세조직에서 마르텐사이트 조직이 나타났다.

2. 마이크로 비커스 경도값은 CP Ti 247Hv, Ti-13%Zr합금 317Hv, Ti-13%Zr-5%Cu합금 379Hv 순으로 높게 나타났다. 이와 같이 Ti에 Zr이 첨가되면 경도값이 증가하는 이유는 Ti-Zr계 합금이 전율고용체를 이루고 있어 고용강화현상에 기인된 것으로 생각되며, Ti-13%Zr-5%Cu합금에서는  $\alpha$ -Ti과 공석조직을 형성하는 Ti<sub>2</sub>Cu금속간화합물이 경도값을 증가시키는 요인으로 생각된다.

3. 치과주조용으로 기계적 성질이 개선된 Ti-Zr-(Cu)계 합금의 개발 가능성을 시사하는 결과를 얻었다.

## 참 고 문 헌

정종현. 생체용 Ti-Zr-(Nb, Pd)계 합금의 기계적 성질 및 내식성, 조선대학교 박사학위 논문, p28-30, 2000.

Donachie MJ., Titanium and its alloys. In: Titanium and Titanium Alloys Source Book, MJ Donachie,

Ed.,Ohio: Am Soc Metals 10-19, 1982

Holden FC, Watts AA, Ogden HR, Jaffee RI. Heat treatment and mechanical properties of Ti-Cu alloys, Trans AIME, 7:117, 1955.

Lautenschlager EP, Monaghan P. Titanium and Titanium alloys as dental materials, Int Dent J, 43:245,1993.

Mercinak CF, Young FA, Spector M, Biocompatibility of new Ti-Cu dental alloy, J Dent Res, 59:472, Abstr. no. 821, 1980.

Murray JL, The Ti-Cu system. Bulletin of alloy phase diagrams, 4. Metals Park, OH: ASM International, p81-95, 1983.

Newman, JR Titanium Castings. In: Titanium and Titanium Alloys Source Book, MJ Donachie, Ed.,Ohio: Am Soc Metals 289-294, 1982

Okabe T, Watanabe I, Okuno O, Takada Y, Dental casting of titanium and titanium alloys, non-aerospace applications of titanium. Warrendale, PA: The Minerals, Metal and materials Society, p207, 1998.