

# 인산염계 주형재와 치과주조용 Ti-Zr-Cr계 합금의 계면반응

정 종 현, 주 규 지\*

(광주보건대학 치기공과, 비전치과기공소\*)

## Abstract

### Surface Reaction between Phosphate bonded Investment and Ti-Zr-Cr based Alloy for Dental castings

**Jong-Hyun Jung, Kyu-Ji Joo\***

*Dept. of Dental Lab. Technology, Kwangju Health College, Kwangju 506-701, Korea  
Vision Dental Lab., Kwangju 500-100, Korea\**

The surface-reacted layer of titanium castings greatly affects their mechanical properties. This study analyzed the interfacial zone of Ti-20%Zr-5%Cr alloy castings obtained from phosphate bonded investment and examined the relationship between the surface-reacted layer and hardness. The Vickers hardness of cast disks were tested at 20  $\mu\text{m}$  intervals from the surface to 120  $\mu\text{m}$  in depth. The cross-section was observed metallurgically, and line profile of the reacted layer was conducted under the EDX. The surface-reacted layer of Ti-20%Zr-5%Cr alloy is showed a similar tendency to Ti-6%Al-4%V alloy in thickness, and also Si diffusion in multiple reacted layer of Ti-20%Zr-5%Cr alloy is less than cp Ti and similar to Ti-6%Al-4%V alloy. The Vickers hardness in the surface layer was greater than in the inner part, and the Vickers hardness of Ti-20%Zr-5%Cr alloy ranged 650 to 390 and cp Ti ranged 810 to 160, Ti-6%Al-4%V alloy ranged 710 to 530 respectively.

• Key word : Surface-reacted layer, phosphate bonded investment, Vickers hardness, EDX.

교신  
저자

■ 성명 : 정 종 현

■ 전화 : 062-958-7692(연구실)

■ E-mail : jhjung@www.kjhc-c.ac.kr

■ 주소 : 506-701 광주광역시 광산구 신창동 683-3 광주보건대학

## I. 서 론

인산염계 주형재는 열팽창양이 크고 취급이 용이하고 경제적이므로 치과용 Ti 및 Ti합금의 주조에 많이 사용되고 있다. 그러나 인산염계 주형에 주조한 Ti 주조체의 표면에는 소부층, 산소 고농도층, Si P-rich상층 및 침상조직으로 이루어진 다층구조의 반응층이 생성되고 이는 수백  $\mu\text{m}$ 의 두께에 이른다(Miyakawa et al, 1989). 실제로 cp Ti 주조체의 경우에 표층에서 내부로 반응층이 깊게 형성 되어 나타나고(Oda et al, 1996), 이를 sand blasting 및 연마기구에 의한 제거로 정밀도의 저하 등 문제점이 발생하고 있다.

인산염계 주형재가 Ti 주조용으로 문제가 되는 것은 내화재로 첨가된  $\text{SiO}_2$ 성분이 고온 활성도가 높은 Ti와 반응하기 때문이며 이의 해결책의 하나로 Ti의 합금화에 의해 용점을 낮추는 방안이 제시되고 있다.

본 연구에서는 Ti-6%Al-4%V합금의 대체 재료로서 기계적 성질 및 내식성 평가에서 우수하게 나타난 Ti-20% Zr-5% Cr합금을 고온용 인산염계 주형에 주조하여 계면반응 및 반응층의 경도 변화를 조사하였고 시판되고 있는 Ti-6% Al-4%V 합금 및 cp Ti의 경우와도 비교분석하였다.

## II. 실험재료 및 방법

### 1. 시료합금 제조

시료합금으로 Ti-20%Zr-5%Cr을 설계하고 순도 99.9%Ti, 99.9%Zr 및 99.8%Cr의 성분원소를 정확히 계량하여 총 20g이 되도록 하였다. 시료금속을 진공 아크용해로(vacuum arc melting furnace, VAM-B, 형제진공사, 한국)에 장입하고  $10^{-5}$  torr까지 진공을 유지한 후 고순도 아르곤 가스를 주입하여 아크 용해하였다. <Table. 1>은 시료합금의 화학성분을 나타낸 것이고, <Table. 2>의 비교군은 시판되고 있는 Ti-6%Al-4%V 합금 및 cp Ti의 화학성분으로서 제조회사에 의해 제시한 것이다.

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

Experimental specimen	Alloy	Compositions (wt.%)		
		Zr	Cu	Ti
	Ti-20%Zr-5%Cr	19.8	4.9	bal.

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

Controls		Compositions (wt.%)						
		Al	V	C	Fe	O	N	Ti
	Ti-6%Al-4%V	5.46	4.34	0.015	0.14	0.058	0.005	bal.
	cp Ti	Fe	C	H	O	N	Ti	
		0.30	0.10	0.015	0.25	0.03	bal.	

### 2. 시편 제작

팔라핀 왁스로 제작된  $\phi 10 \times 2.0\text{mm}$ 원형을 crucible former에 부착하고 주조링 속에 고온용 인산염계 주형재(Rema Exakt, Dentaureum

Co., Germany)로 회사의 사용 설명서에 따라 매몰하였다. 5°C/min로 승온 되도록 입력된 furnace에 링을 넣고 150, 250°C에서 각각 90분간, 1,000°C에서 60분간 계류시켜 소환하고 이어 로냉 하여 430°C에서 30분간 계류시켰다. 가압흡인식 주조기(090-120-00, Dentaurum Co., Germany)에서 아르곤 가스 주입 조작을 7회 이상 반복하고 주조하였으며 주형을 실온까지 방냉하여 주조체를 취출하고 알루미늄분사하여 주형재 잔사와 산화물을 제거 하였다.

### 3. 미세조직 관찰

시편을 #600에서 #2,000까지 emery paper로 연마하고 0.05µm알루미나 수용액으로 최종 미세연마한 후 Kellers etchant로 에칭하여 광학 현미경과 주사 전자현미경으로 관찰하였다.

### 4. 경도시험

주조체의 표면을 연마한 후 중앙부위를 마이크로 비커스 경도기(Wilson, USA)로 하중 200g 하중시간 20초 조건으로 5회 반복하여 측정 후 평균치를 구하였다.

## Ⅲ. 실험결과 및 고찰

〈Fig. 1〉은 본 실험에 사용한 인산염계 주형재의 XRD분석결과이다. 주 피크를 분석한 결과

SiO<sub>2</sub>가 주성분임을 알 수가 있었고, 이 주형재의 주형에 시료 Ti-20%Zr-5%Cr합금 및 비교군 cp Ti, Ti-6%Al-4%V합금을 주조하여 주조체 표면에 형성된 계면반응을 분석하고 반응층의 경도변화를 조사하였다.

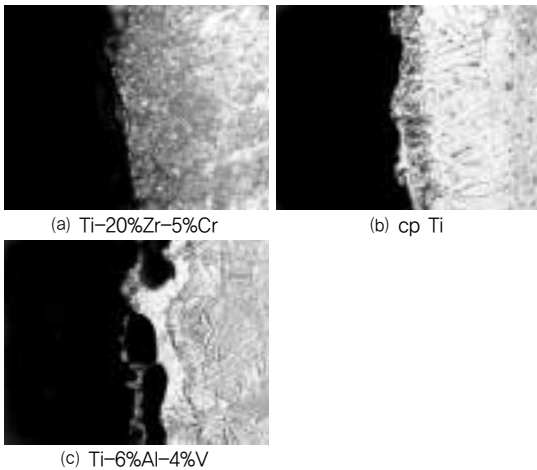


〈Fig. 1〉 The X-ray diffraction patterns of Rema®Exakt investment(Dentaurum Co., Germany) used in this study.

〈Fig. 2〉는 주형재와 시료합금 및 비교군 주조체의 계면반응을 조사하기 위해 주조체를 에폭시 수지에 고정한 후 연마하고 부식시켜 광학현미경으로 관찰한 사진이다. (a)는 Ti-20%Zr-5%Cr합금 주조체의 경우로서 Si-P rich층인 chill zone이 약 20~30µm 정도로 관찰되었고 (b)는 비교군인 cp Ti 주조체의 경우로서 냉각 응고되는 동안 주형재와의 경계면에서 결정핵을 생성하여 높은 온도 쪽으로 성장하는 방향성을 갖는 조대한 조직이 나타났으며 Si-P rich층은 약 50µm 정도였다. (c)는 Ti-6%Al-4%V합금 주조체의 경우로서 주형재와 합금 주조체 표층과의 계면이 뚜렷히 구별되었으며 반응층인 Si-P rich층은 약 70µm 정도였고 SiO<sub>2</sub>와 Mg<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>반응에서 생성된 것으로 생각되는 약 30µm 정도의 크기를 갖는 skin hole이 나타났다.

인산염계 주형재가 Ti 주조용으로 문제가 되는 것은 내화재로 첨가된 SiO<sub>2</sub>성분 때문이다. Watari(1989)는 본 실험 주형재와 유사한 인산

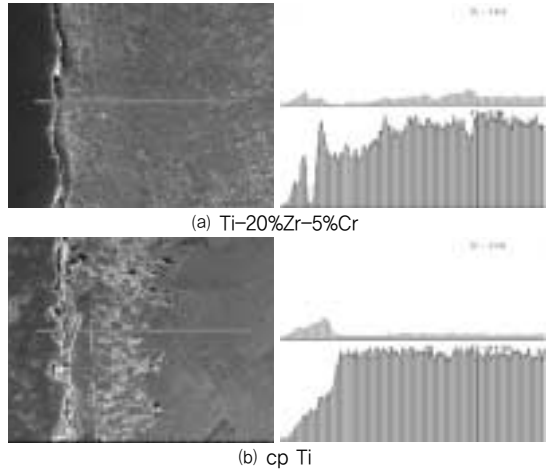
염계  $Al_2O_3/SiO_2$  주형재에 주조된 Ti 구조체를 연구한 결과로써 Ti에 대한  $SiO_2$ 의 반응성은 매우 높고 구조체의 표층에 Si-rich층이  $250\mu m$ , Al-rich층이  $100\mu m$ 씩 형성되었다고 보고 하였다. Ti은 고온에서 활성이 높고 산화되기 쉬우며 용융상태에서는 인산염계 주형재의  $SiO_2$ 와 반응하기 쉽기 때문에 구조체의 표층에 다층구조의 반응층이 생성된다고 알려져 있다. 표층의 다층구조의 구성은 주형재와 반응 생성물층, 산소 고농도층인  $\alpha$ -case층, Si-P rich층 및 침상-판상 조직으로 되어 있고 반응층의 두께는 수백  $\mu m$ 에 이르고 주형온도나 구조체의 두께에 대응하여 두껍게 된다(Luo et al, 2002).



〈Fig. 2〉 Optical micrographs of the surface-reacted layer between investment and alloys; (a) Ti-20%Zr-5%Cr, (b) cp Ti and (c) Ti-6%Al-4%V.

〈Fig. 3〉은 계면부근에서 주형재의 주성분인 Si의 Ti합금 구조체와의 반응정도를 알아보기 위해 주형재/금속의 계면에서 구조체의 내부로 향해 EDX로 line profile한 결과이다. 주형재와 합금의 계면반응 결과에서 Ti-20%Zr-5%Cr합금 구조체의 경우를 비교군의 cp Ti 주

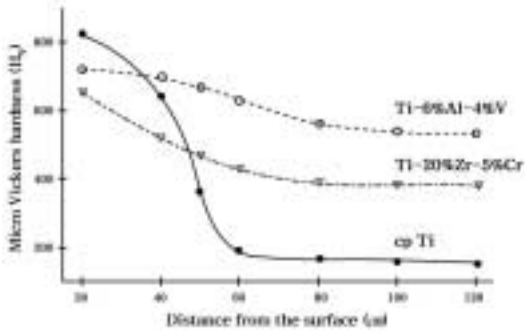
조체와 비교하여 보면 주형재 주성분인 Si가 계면에 크게 확산되지 않았고 다층구조의 구간이 현저하게 좁게 나타나고 있음을 알 수 있었다.



〈Fig. 3〉 Line profile scanned through the surface-reacted layer between investment and alloys; (a) Ti-20%Zr-5%Cr and (b) cp Ti.

### 1. 매물재-합금계면의 경도변화

〈Fig. 4〉는 Ti-20%Zr-5%Cr합금, cp Ti 및 Ti-6%Al-4%V합금 구조체의 주형재와 계면반응에 의한 경도 변화를 조사하기 위해 표층에서 중심부로 이동하면서 측정된 경도값이다. 표층에서 중심부로 갈수록 경도값은 감소하는 경향을 나타냈다. Ti-20%Zr-5%Cr합금 구조체의 경우 표층에서  $650Hv$  중심부에서  $400Hv$ , 그리고 Ti-6%Al-4%V합금 구조체의 경우는 표층에서  $710Hv$  중심부에서  $590Hv$ 으로 나타났다. 그러나 cp Ti의 경우는 표층에서  $810Hv$  중심부에서  $175Hv$ 로 나타났다. 이처럼 Ti-20%Zr-5%Cr합금이나 Ti-6%Al-4%V합금보다 cp Ti에서 표층과 내부의 경도값 차이가 크



(Fig. 4) The change of micro-Vickers hardness of as-cast Ti-20%Zr-5%Cr alloy, cp Ti and Ti-6%Al-4%V alloy with the distance from the surface toward the inner part.

게 나타나는 이유는 본래의 경도값을 지닌 내부까지 60 $\mu$ m 정도에 이르는 표면의 경화 반응층이 두껍게 생성되었고, 또한 주조시 산소 등의 불순물 혼입에 의한 영향으로도 생각된다. Ti는 Ti 합금보다 O의 고용에 의해 기계적 성질이 크게 변화하는데, 일정한도의 O의 혼입은 침입형 고용강화 효과로 나타나 경도가 상당히 향상되고, 그 이상 초과하면 Ti의 인성이 크게 저하한다 (Miyazaki et al, 1993). 본 연구의 경우에는 고진공 및 불활성분위기 중에서 주조하였지만 산소 등의 혼입이 있었던 것으로 생각되며 고용점인 cp Ti의 경우가 Ti-20%Zr-5%Cr합금의 경우보다 높은 반응을 한 것으로 판단된다. 또한 반응층에서는 내부보다 표층을 향하여 경도값이 점점 높게 나타나고 있는데, 이는 표층이 산소고농도 층으로 이루어져 있기 때문이며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분사나 pickling에 의해 반응층을 제거하면 기계적 성질을 현저하게 개선시킬 수는 있지만 반응층 제거에 의한 적합성 문제는 크게 야기 될 수 있다. 비인산염계 주형재에는 SiO<sub>2</sub>가 첨가되어 있지 않아 Si-P rich상층, 산소 고농도층 등의

다층구조는 나타나지 않지만 내부에서 표층으로 경도가 증가하는 경향을 보이고 있어 반응층의 기계적 성질에의 영향은 전적으로 무시할 수 없다고 알려져 있다.

## IV. 결 론

고온용 인산염계 SiO<sub>2</sub> 주형에 주조된 Ti-20%Zr-5%Cr합금 주조체의 계면반응을 조사하기 위해 주조체 표면에 형성된 반응층의 구조 및 경도변화를 관찰하였고, 시판되고 있는 cp Ti 및 Ti-6%Al-4%V합금의 경우와도 결과를 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Ti-20%Zr-5%Cr합금 주조체 표면의 다층반응구조의 구간은 비교군 cp Ti 및 Ti-6%Al-4%V합금의 경우에 비해 현저하게 좁게 나타났다.
- 2) Ti-20%Zr-5%Cr 합금 및 비교군 cp Ti, Ti-6%Al-4%V합금 주조체 모두에서 마이크로 비커스 경도 변화는 표층에서 가장 높고 내부로 갈수록 점점 낮아지면서 고유 경도값으로 균일화 되었다.
- 3) 주조체의 표층과 내부의 마이크로 비커스 경도값 차이는 Ti-20%Zr-5%Cr합금은 Ti-6%Al-4%V합금의 경우와 비슷한 경향으로 크지 않았으나 cp Ti 경우에는 비교적 크게 나타났다.
- 4) Ti-20%Zr-5%Cr합금 주조체 내부의 마이크로 비커스 경도값은 390로 Ti-6%Al-4%V합금의 530보다 낮고 cp Ti의 160보다는 높게 나타났다.

## 참 고 문 헌

- Luo XP, Guo TW, Ou YG, Liu Q. Titanium casting into phosphate bonded investment with zirconite. Dent Mater, 18, 512, 2002.
- Miyakawa O et al. Layered Structure of Cast Titanium Surface. DMJ, 8(2), 175, 1989.
- 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.