

論 文

# 치과용 Titanium 주조합금의 마멸특성

최석규\* 김형일\* 박익민\*\*

## Wear Properties of Cast Titanium Alloys for Dental Use

Seok-Kyu Choi\* Hyung-IL Kim\* Ik-Min Park\*\*

### Abstract

This study presents the wear characteristics of Ti alloys (Pure Ti, Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2.5Sn) fabricated by centrifugal precision casting in an Ohara dental titanium casting machine. It was found that the hardness of the surface region is higher than that of the interior region. It is considered that the oxygen adsorption in the surface region during casting, leads to the interstitial solid solution hardening. Wear resistance increases in the order of pure Ti, Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2.5Sn alloys. The interior hardness value increases in the same order. The specific wear rate increases with applied load and increases monotonously with sliding speed. The Fe transfer from the counterpart material was observed on the worn surface of the Ti-5Al-2.5Sn alloy. Oxidative wear occurs at low sliding speeds and mechanical fracture wear occurs at high sliding speeds.

### I. 서론

Ti 합금은 비강도, 내식성, 고온에서의 기계적 성질 및 파괴특성 등이 우수하여 항공 우주산업용 및 화학공업용 등의 재료로서 널리 사용되고 있다<sup>1,2)</sup>. 또한 Ti 합금은 생체 적합성(biocompatibility)이 뛰어난 장점을 지니고 있고, 발암성 및 allergy성이 있는 Ni이온을 함유하고 있지 않다는 점에서 현재 생체용 재료로서 가장 주목받고 있다<sup>3)</sup>. 치의학분야에서는 pure Ti, Ti-6Al-4V, Ti-Ni합금등이 매식재료(endosseous dental implant), 보철물(crown and partial denture) 그리고 교정용 선재(orthodontic wire)등으로 개발되어 사용되고 있다<sup>4,5)</sup>.

그러나 Ti 합금은 용융점이 높은 점, 대단히 활성이 강하기 때문에 주형재와의 반응이 심한 점, 고온에서 극히 산화되기 쉬운 점 등의 주조상의 어려운 단점이 지적되고 있다<sup>6)</sup>. Ti 합금의 치과정

밀주조기로는 진공중에서 또는 아르곤 등의 불활성 가스중에서 용해하면서 흡인가압식으로 주조하는 Castmatic주조기와 원심주조 방식으로 주조하는 Ohara주조기 등이 개발되어 치과계에서 널리 사용되고 있고, 주형재로는 인산염계, 실리카/알루미나계, 마그네시아계, 지르코늄계 등이 개발되어 사용되고 있으나<sup>7)</sup>, 아직도 주조상의 난점을 완전히 해결하지는 못하고 있는 상태이다. 또한 일부 Ti 합금은 내마멸성이 부족하여 인공관절에 사용한 경우 마모분말로 인해 주변의 조직이 검게 되는 결점이 지적되어 기계적성질이 뛰어난 Ti-6Al-4V ELI(extra low interstitial) 합금이 생체용으로 많이 사용되고 있으나, 보다 우수한 내마멸성의 Ti 합금이 요구되고 있다.

본 연구에서는 Ohara주조기를 이용하여 불활성 분위기하에서 원심정밀주조한 pure Ti, Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2.5Sn 합금들에 대한 마멸특성 및 경도치 변화 등을 비교 검토 조사하였다.

\* 부산대학교 치과대학 치의학과(Department of Dentistry, Pusan National University)

\*\* 부산대학교 공과대학 금속공학과(Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University)

Table 1. Chemical compositions of the specimens(wt.%)

	Ti	Al	V	Fe	C	H	O	N	Sn	Zr	Mo	Ni
Pure Ti	99.305	-	-	0.30	0.10	0.015	0.25	0.03	-	-	-	-
Ti-6Al-4V	Bal.	5.46	4.34	0.14	0.015	-	0.058	0.005	-	-	-	-
Ti-5Al-2.5Sn	Bal.	5	-	0.25	0.08	0.0125	0.12	0.07	2.5	-	-	-

\*Co-Cr alloy(62wt.%Co-28wt.%Cr-6wt.%Mo-1wt.%Mn,Allba-dent inc.,U.S.A.)

## II. 실험재료 및 방법

### 1. 실험재료

본 실험에 사용된 시료는 ASTM Grade-2의 pure Ti(Kobe steel, Japan),Ti-6Al-4V 합금(Timet,U.S.A.) Ti-5Al-2.5Sn 합금등이며, 그 성분표는 table 1 과 같다. 이와 비교하기 위한 시료로는 Co-Cr합금(62wt.%Co-28wt.%Cr-6wt.%Mo-1wt.%Mn, Allba-dent,U.S.A.)이 사용되었다.

### 2. 주조

Table 1과 같은 시료를 불활성 가스 분위기 방식인 Ohara 주조기(OAC-500T25,Ohara Co. Ltd.,JAPAN)를 사용하여 주조를 행하였다. (Fig. 1참조)

가로 16mm,세로 32mm,두께 10mm인 판상의 wax-pattern을 Ti 전용 실리카/알루미나계 매몰재(Titanium Vest, Ohara, Japan)내에 매몰해서 매몰재를 20℃ 온도에서 2~4분간 경화시킨 후 200℃ 노에서 30분간 유지하여 wax-pattern을 제거한 후 주조기 내에 장착하였다. 주형 장착이 완료된 후 central hole을 가지는 세라믹계 도가니 내에 시료를 넣고,5분 정도 아르곤 가스를 주입하여 텅스텐 전극봉의 높이를 조절한 후,전극봉에 흐르는 전류를 120-150A 정도로 하여 용해 하였다. 용해 완료된 시료를 순간적으로 주형에 원심 주조시켰다. 주조된 후 5분 이상 아르곤 가스를 주입하고 나서 주형을 분리하여 sandblast처리를 하였다.

또한 Co-Cr 합금은 Ti시료와 동일한 크기의 wax-pattern을 치과용 비귀금속계 합금 전용 인산염계 매몰재(Hi-Temp,Whip Mix,U.S.A.)내에 매몰하여 실온에서 10분 정도 경화시킨 다음

900℃ 노에서 30분간 유지하여 wax-pattern을 제거한 후 주형을 원심주조기에 장착하여 산소-아세틸렌가스 불꽃으로 시료를 용해한 후 원심주조 하였다.

### 3. 마멸시험

주조가 끝난 시료는 rolling/sliding형의 마멸 시험기의 시료 홀더 크기에 맞추기 위해 가로,세로를 12mm 크기로 각각 절단하여 epoxy resin에 매몰하여 경화시킨 후 표면을 미세 연마하여 마멸 시험기(TE53 Multi-Purpose Friction & Wear Tester, Plint & Partners, England)에 장착시켰으며, 건식 분위기하에서 회전수를 0.3m/sec

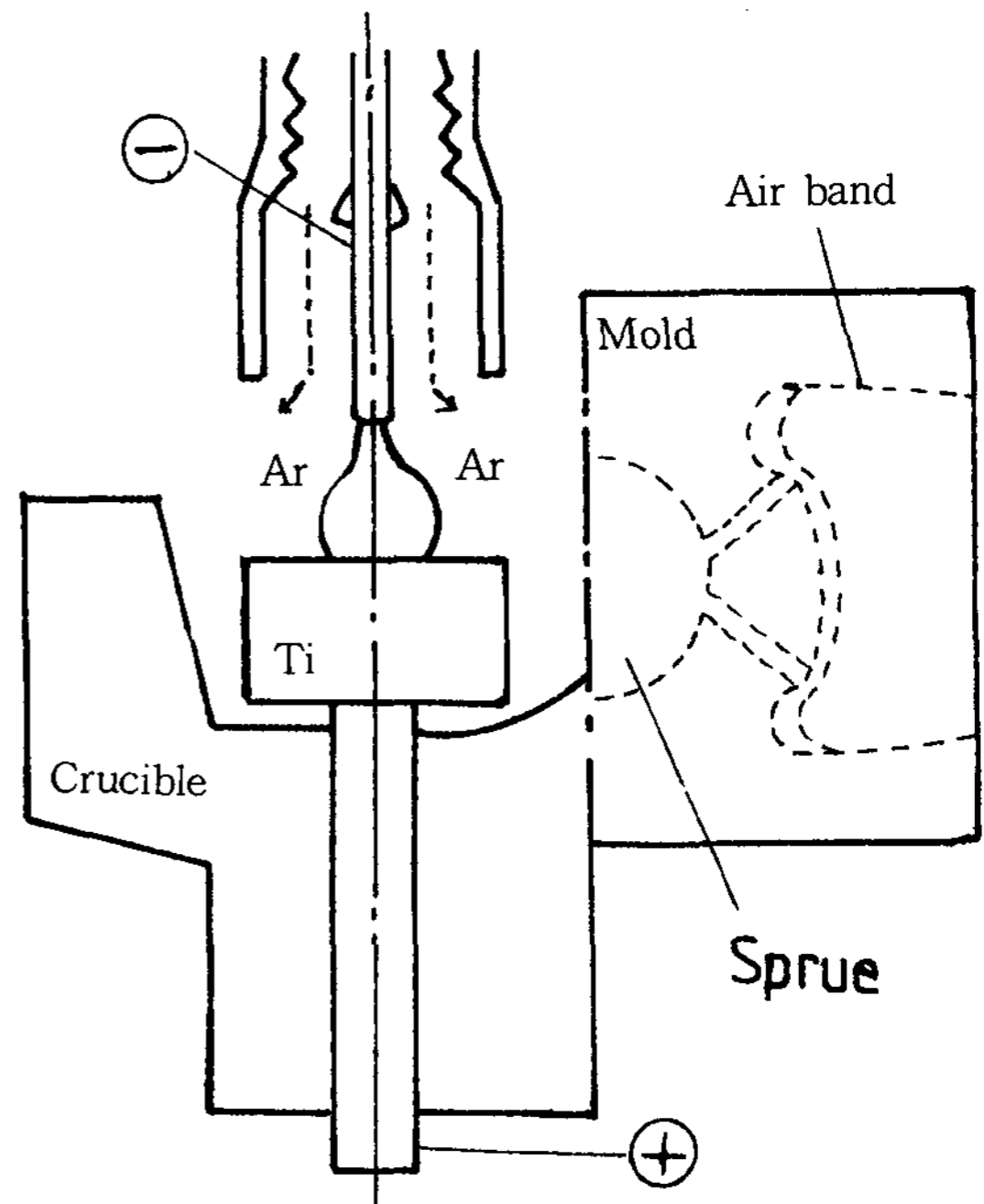


Fig.1. Schematic diagram of the Ohara titanium casting machine.

(100rpm/min)로 고정시키고, applied load를 42N, 65N, 114N으로 각각 달리하여 그에 따른 sliding distance를 300m-1200m까지 변화시키면서 부과되는 하중에 따른 마멸량의 변화를 조사하였다. 또한 부과되는 하중을 65N, sliding distance를 1875m로 고정하고, sliding speed를 0.5m/sec, 0.3m/sec, 0.5m/sec, 1m/sec, 1.5m/sec, 2.0m/sec로 각각 달리하여 sliding speed에 따른 산화물의 양상을 마멸량과 비교하였다. 마멸시험에 있어서 상대 재질은 경도치가 65HRc인 공구강을 사용하였다.

마멸시험에 의한 마멸율의 변화는 다음과 같은 식에 의해 계산하였다.

Specific wear rate

$$= \frac{\text{Volume removed}}{\text{applied load} \times \text{total sliding distance}}$$

$$\text{applied load} = 42\text{N} + 5 \times (\text{applied load})$$

$$\text{total sliding distance} = N \times 2\pi R_1$$

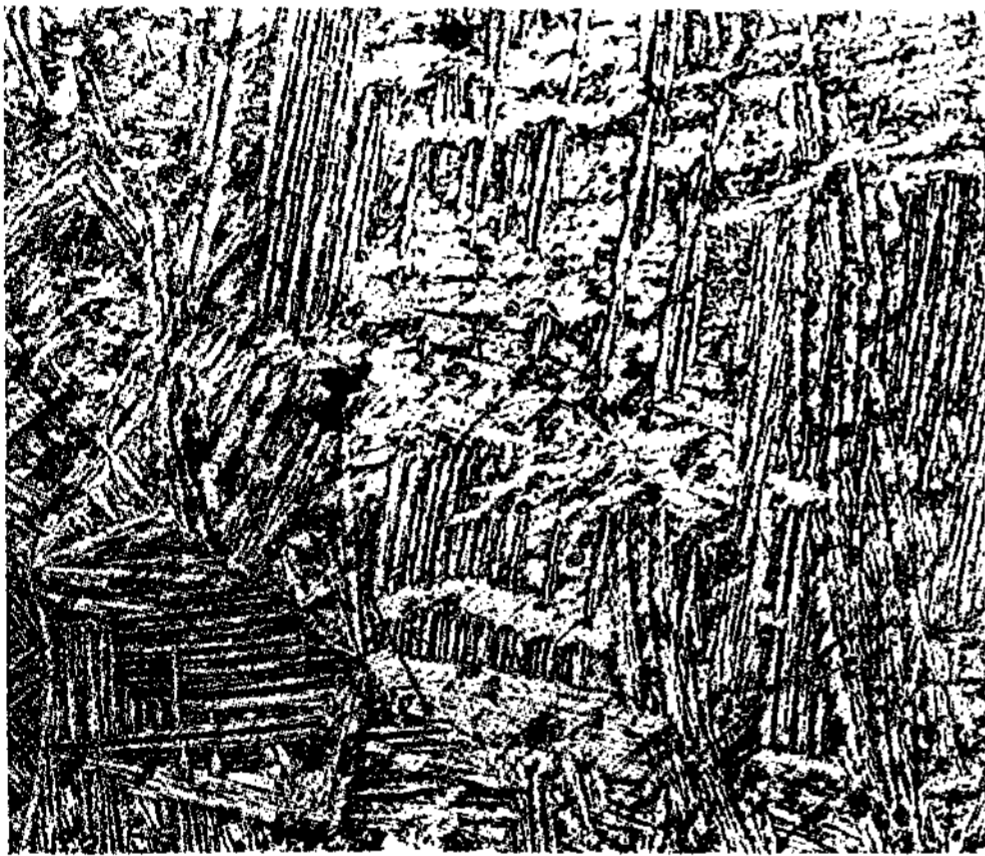
where N = total number of revolutions  
 $R_1$  = Radius of lower roller

4. 경도시험

주조가 끝난 시료를 절단하여 epoxy resin으로 mounting한 후 #1200까지의 사포로 조연마하였으며 0.05 $\mu\text{m}$ 의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 사용하여 미세연마를 행하였다. 미소경도는 하중 200g, 유지시간 10초의 조건으로 비커스 경도치를 10회 이상 측정한 후 최대, 최소치는 버리고 평균값을 경도치로 환산하였다. 특히 Ti 합금은 표면에서의 산화가 큰 문제로 야기되므로 표면으로 부터 내부까지의 경도를 각각 측정하여 각 시료간 경도치의 변화를 측정하였다.

5. 조직 관찰

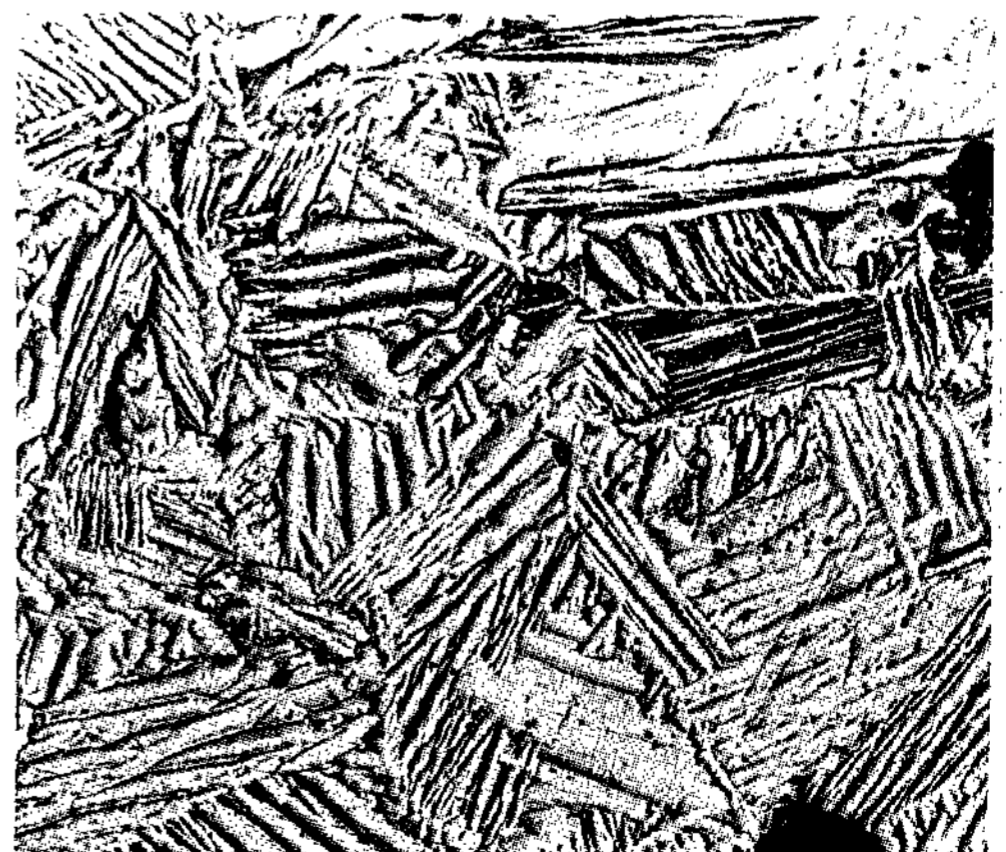
Ti 합금의 미세조직은 Kroll 부식액(HF 3ml + HNO<sub>3</sub> 6ml + 증류수 100ml)으로 에칭하여 관찰하였다. 또한 마멸면의 형상을 관찰하기 위해 마멸시험이 끝난 시료를 초음파 세척하여 EDAX



(a)



(b)



(c)

Photo 1. Optical Microstructures of the cast specimens(x100)  
 (a) pure Ti (b) Ti-6Al-4V (c) Ti-5Al-2.5Sn

장치가 부착된 주사식 전자현미경(JSM-6100, JEOL Ltd., Japan)을 사용하여 마멸면을 관찰하였으며, 마멸면 각 부분의 성분 분석을 실시하여 마멸특성과의 상관관계를 조사하고자 하였다.

### 6. X-선 회절분석

마멸시험중 분리되는 wear debris를 수거하여 X선 회절시험을 실시하였다. X선 회절시험은 Cu target( $\lambda$ :1.5405Å, Ni filter, scan speed:8deg.2 $\theta$ :85-5deg, accelerating voltage:40KV, accelerating current:20 mA의 측정조건으로 행하였다.

## III. 실험결과 및 고찰

### 1. 주조조직

Photo 1은 각 시료의 원심주조상태의 표면 조직사진이다. pure Ti의 주조체는 침상  $\alpha$ 상을 나타내고 있었으며 Ti-5Al-2.5Sn 합금은 다소 조대한 침상  $\alpha$ 상을 나타내고 있었다. Ti-6Al-4V 합금의 조직은 잔류  $\beta$ 상을 포함하는 미세한 침상  $\alpha$ 조직을 나타낸다.

pure Ti의 주조체는 다소 냉각속도가 변화하더라도 기본적으로는 거치상(serrated)  $\alpha$ 조직이라고 보고 되나<sup>2)</sup>, 본 연구에서는 냉각시 고온에서 안정한  $\beta$  기지조직의 우선 결정면에서 핵생성 및 성장을 한 것으로 사료되는 침상  $\alpha$ 조직을 나타내었다.

대표적인  $\alpha$ 형 실용합금으로 분류되는 Ti-5Al-2.5Sn 합금의 경우,  $\alpha$ 상 영역에서 열간 가공을 가해 재결정화시켜 등축  $\alpha$ 상 조직으로 사용되지만<sup>8)</sup> 주조조직은 다소 조대한 침상  $\alpha$ 조직을 나타내었다.

Ti-6Al-4V 합금은  $\beta$ 상 중에 침상  $\alpha$ 상이 석출하는  $\alpha+\beta$ 형의 대표적 합금계로서, 본실험에서는 결정립의 크기는 0.15-0.3mm정도인 미세한 결정립을 나타내었다.

### 2. 경도치 변화

Fig. 2는 Ti 각 시료의 표면에서 내부로의 거리 변화에 따른 경도치 변화를 측정된 결과로서 pure Ti이 표면에서의 경도치는 가장 높지만 내부로 갈수록 급격히 저하하고, 내부 경도치는 Ti-5Al-2

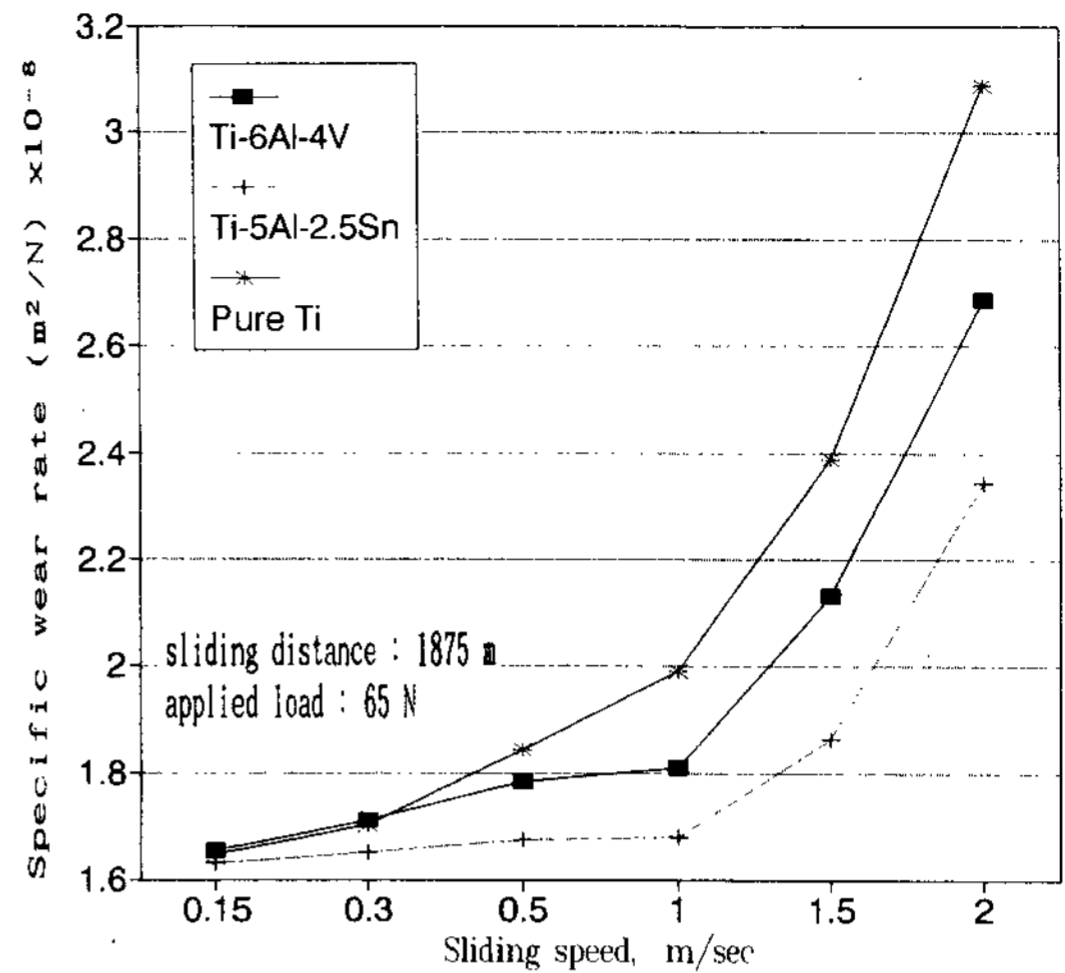


Fig.2. Cross-sectional microhardness distributions of the cast titanium specimens.

.5Sn 합금, Ti-6Al-4V 합금, pure Ti 순으로, Ti-5Al-2.5Sn 합금이 가장 높은 수치를 나타냈으며 pure Ti 이 가장 낮은 수치를 나타내었다. 비교 시료인 Co-Cr 합금의 경도치는 Ti 합금의 내부 경도치보다 다소 높았고 표면 내외부의 경도차는 없었다.

Ti 합금의 표면과 내부와의 경도치 변화는 주조시의 산소등의 불순물의 혼입에 따른 결과로 사료된다. Ti은 다른 금속과는 달리 산소, 질소, 탄소등의 미량의 불순물에 의해 기계적 성질이 크게 변화한다고 보고 된다<sup>7)</sup>. 특히 미량의 산소의 영향은 현저하여, 어느정도까지의 산소의 혼입은 침입형 고용강화효과로 인장강도 및 경도가 상당히 향상되고 일정 한도를 초과하면 Ti의 인성이 저하된다고 보고된다<sup>7,9)</sup>. 본 연구의 경우 불활성분위기 중에서 주조하였지만 산소등의 혼입이 있었던 것으로 생각되며, pure Ti의 경우가 Ti 합금의 경우보다 약간 많았던 것으로 사료된다.

본 실험에서의 Ti 합금의 외부 및 내부 경도치는, 마그네시아계 매몰재를 사용해서 Castmatic 주조기로서 진공중에서 주조를 행한 Ida<sup>9)</sup>등의 측정경도치결과보다 다소 높은 수치를 나타내고 있으며, 그 이유로서는 사용한 매몰재 및 주조기의 종류에 따라서 불순물의 혼입 정도가 달라진 결과라고 생각되어 진다.

### 3. 마멸특성

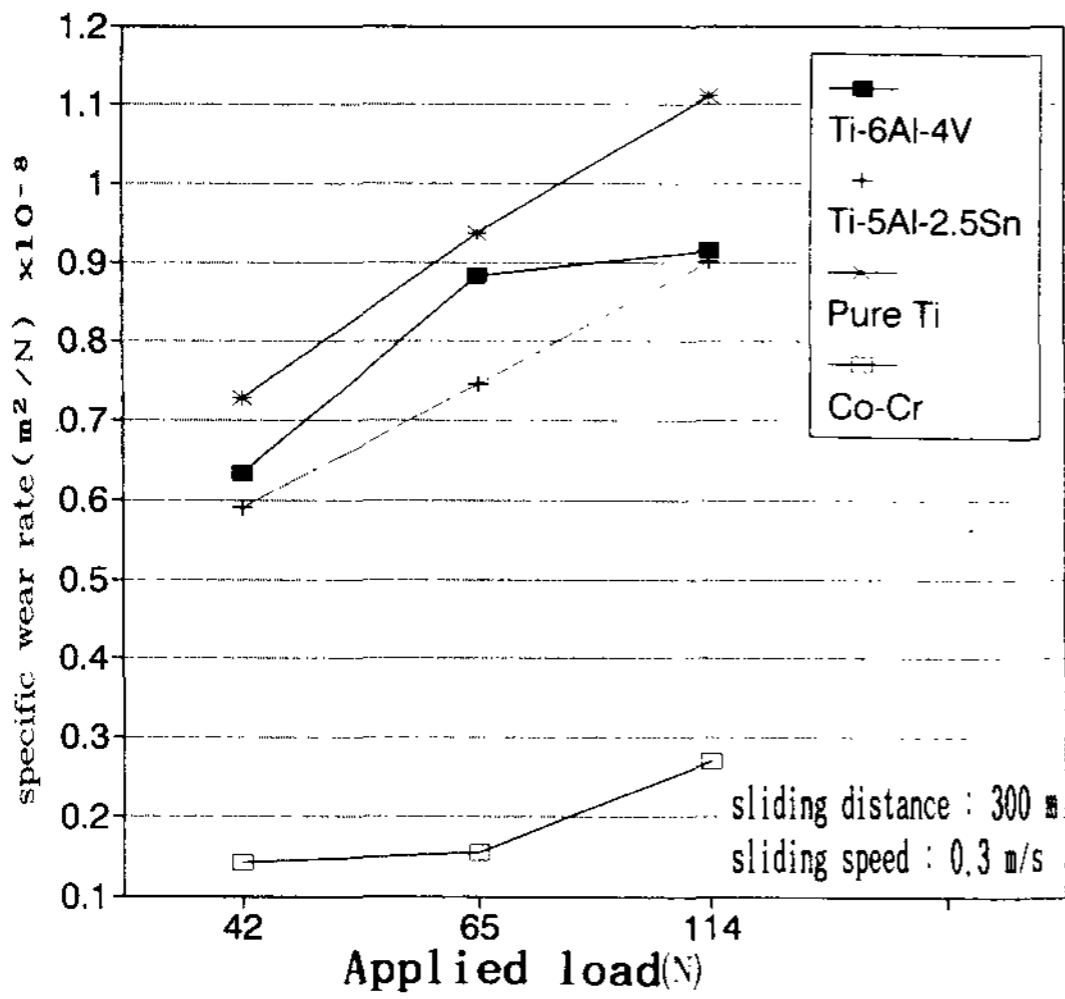


Fig.3. The variation of the specific wear rate with respect to applied load

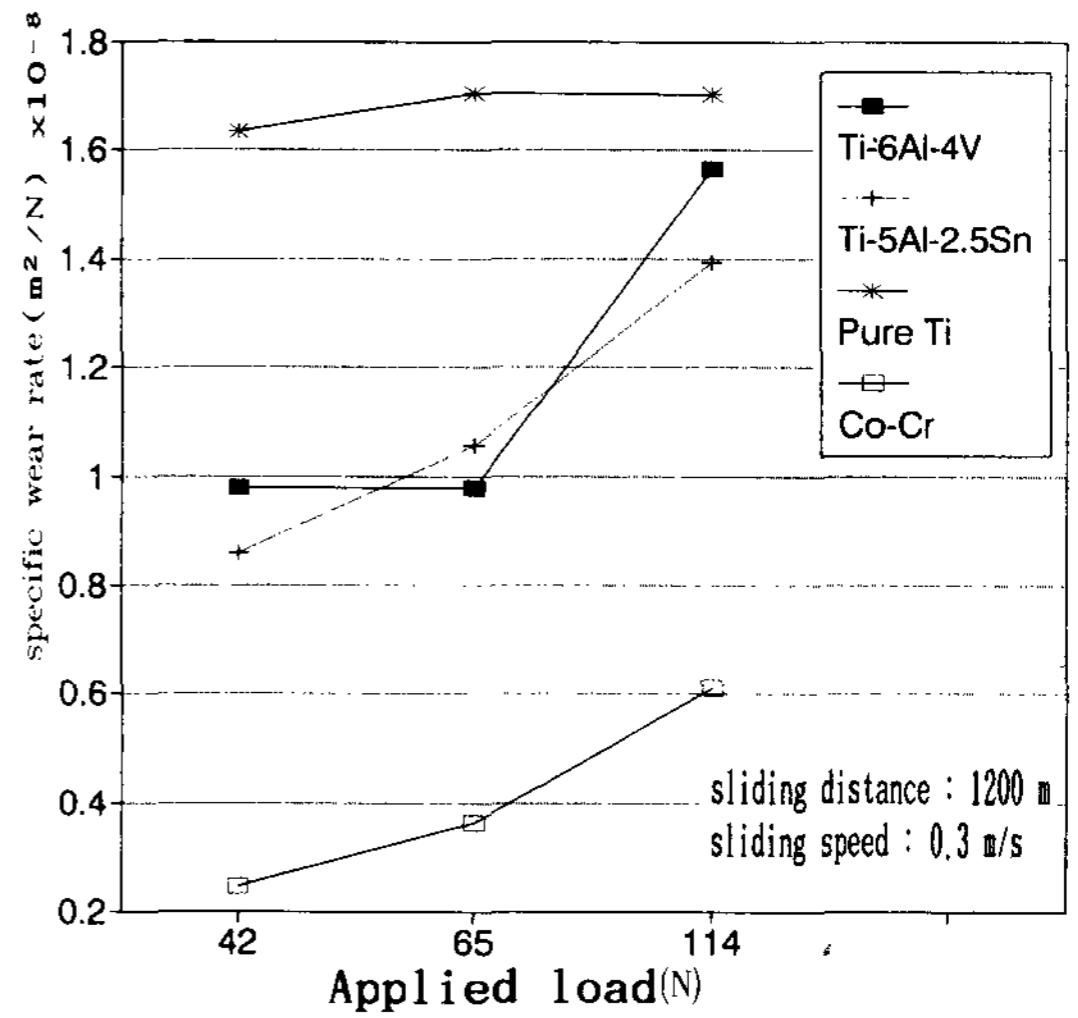
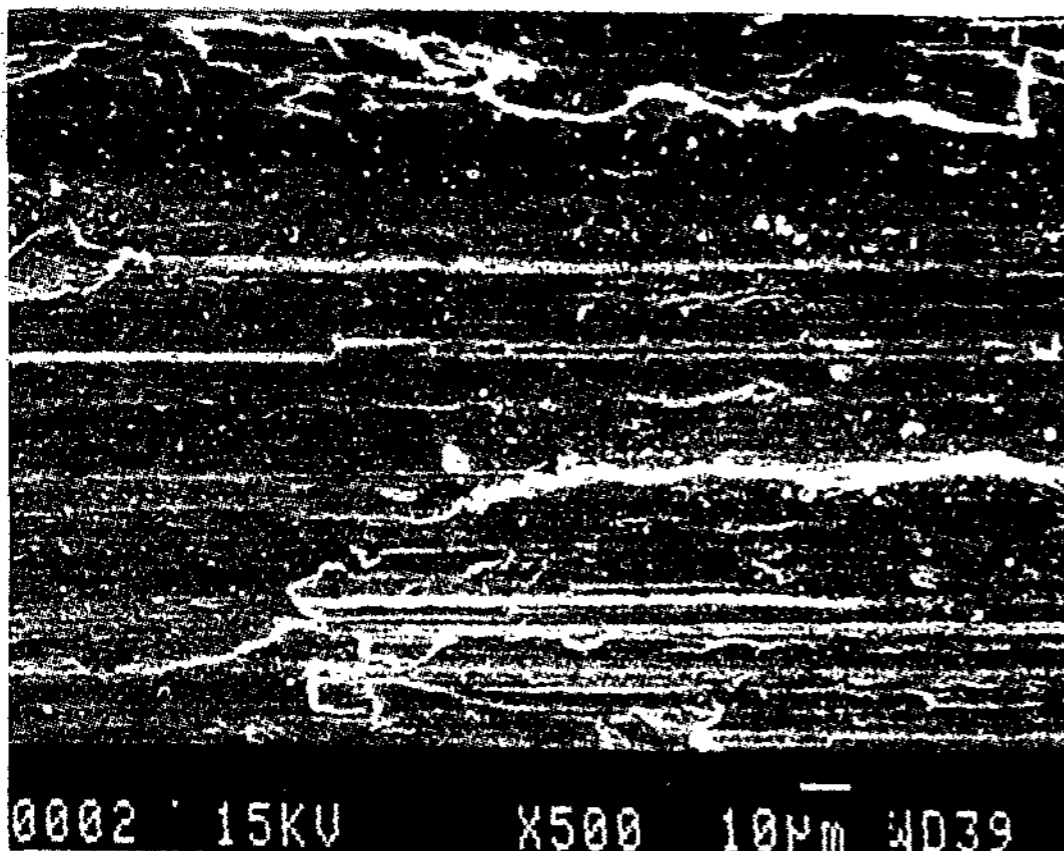
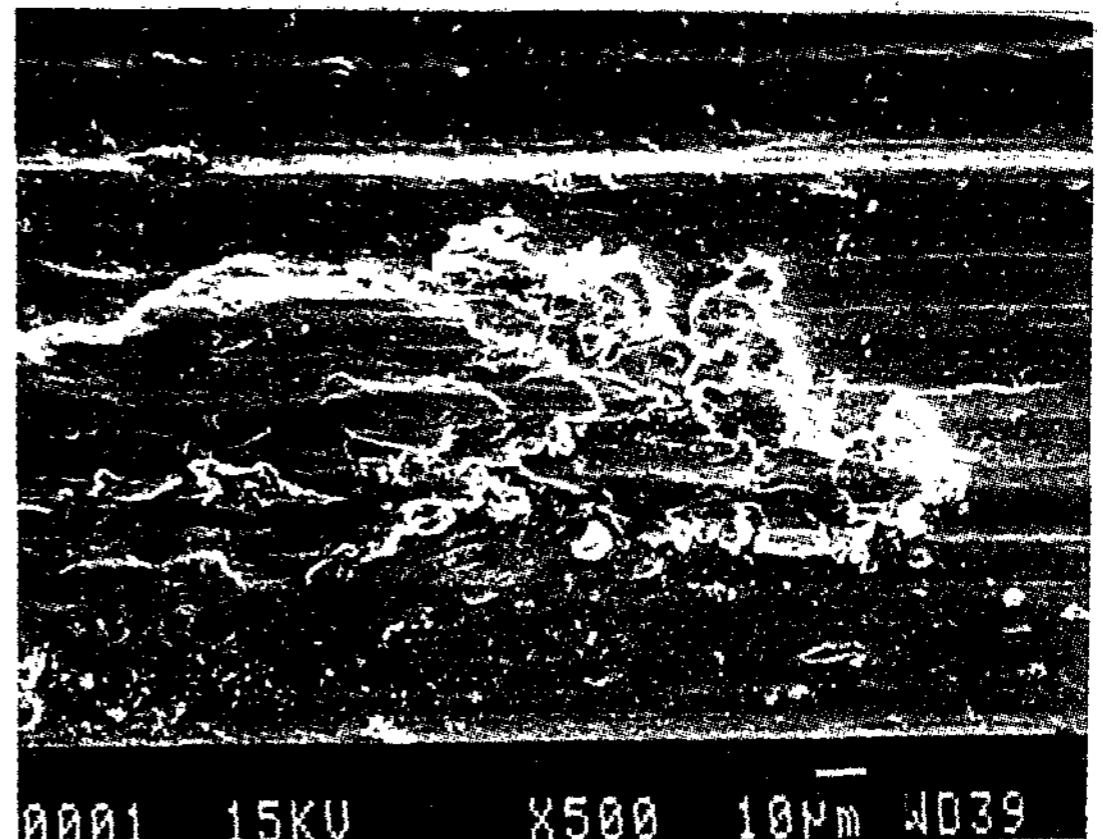


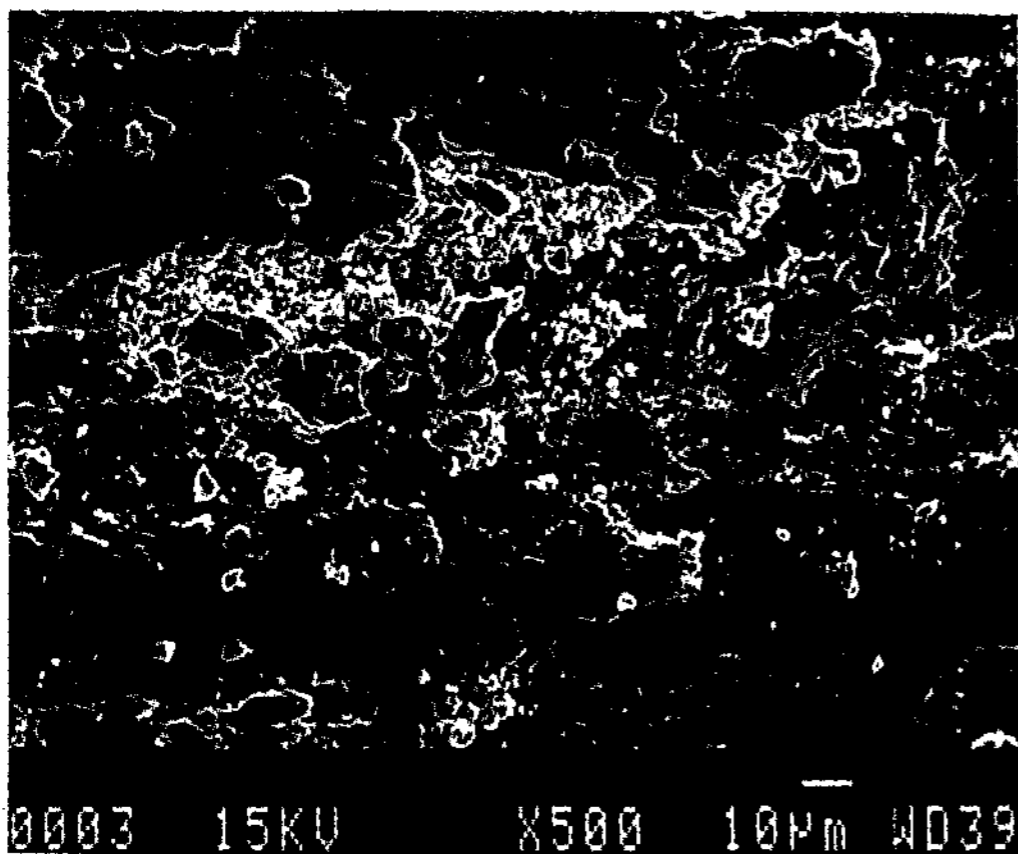
Fig.4. The variation of the specific wear rate with respect to applied load



(a)



(b)



(c)

Photo 2. Scanning electron micrographs showing the worn surfaces of Ti-6Al-4V alloy with applied load.

(sliding speed: 0.3m/sec)

(a) 42N (b) 65N (c) 114N

3-1. Applied load에 따른 마멸을 변화

Fig. 3과 4에는 0.3 m/s의 일정한 sliding speed하에서 applied load를 42N, 65N, 114N으로 변화시킨 경우의 마멸을 변화를 나타내는데, Fig. 3은 sliding distance가 300m, Fig. 4는 sliding distance가 1200m인 경우의 결과이다. Applied load 및 sliding distance가 증가할수록 마멸율은

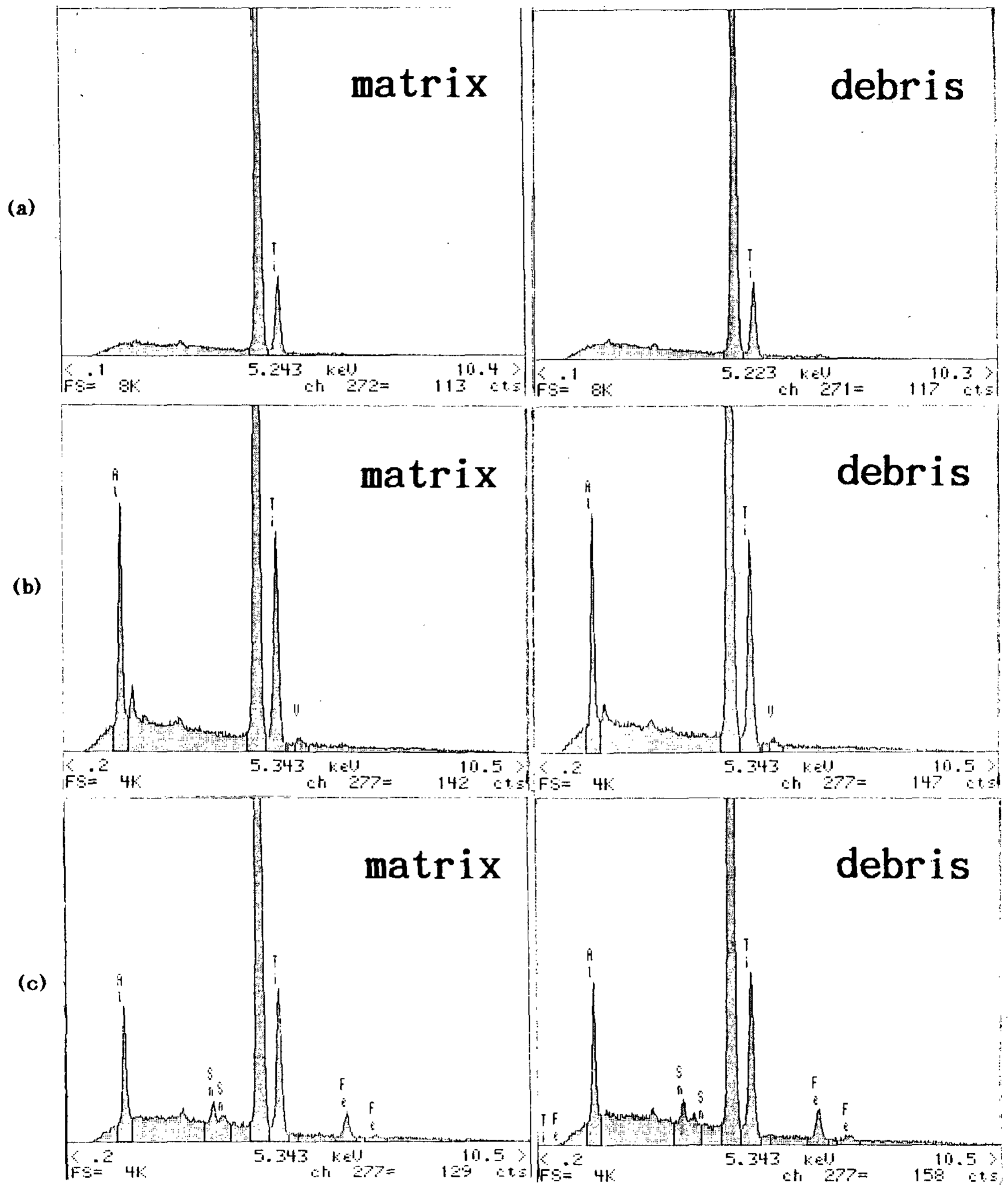


Fig.5. Energy dispersive spectrometer analysis for the worn surfaces.

(a) pure Ti (b) Ti-6Al-4V (c) Ti-5Al-2.5Sn

증가되고, 재료별로는 Co-Cr, Ti-5Al-2.5Sn, Ti-6Al-4V, pure Ti 순으로 마멸율이 증가됨을 알 수 있다.

0.3m/s 의 sliding speed하에서 applied load 를 달리한 Ti-6Al-4V 합금 시료의 마멸면을 주사전자현미경으로 관찰한 것을 Photo 2에 나타내

는 데, 저하중에서는 평활하면서 미세한 입자상의 debris들이 분산되어 있는 마멸면이 나타나나, applied load가 증가됨에 따라 큰 소성변형을 받아서 거칠고 긴 wear track 형태를 나타내고, 이러한 wear track들이 파괴되고 또한 마찰열의 증가로 인해 마멸면상에 응착되면서 고하중에서는 상당히 거칠고 불규칙형상의 응착 debris가 관찰되는 마멸면을 형성하고 있음을 알 수 있다.

각 시료의 마멸면상에서의 기지부분과 debris 부분의 성분분석을 EDAX로 측정해 본 결과를 Fig.5에 나타낸다. 합금종류별에 따른 Ti, Al, Sn, V성분의 intensity차는 확연하나, 기지부분과 wear debris간의 성분별 intensity 차이는 거의 없었다. 단지 가장 우수한 내마멸성을 나타내는 Ti-5Al-2.5Sn 합금의 마멸면에서는 타 시료에 비해 상대재질의 Fe 성분들이 상당히 많이 응착되어 있음을 알 수 있었다. 이는 마멸에 대한 저

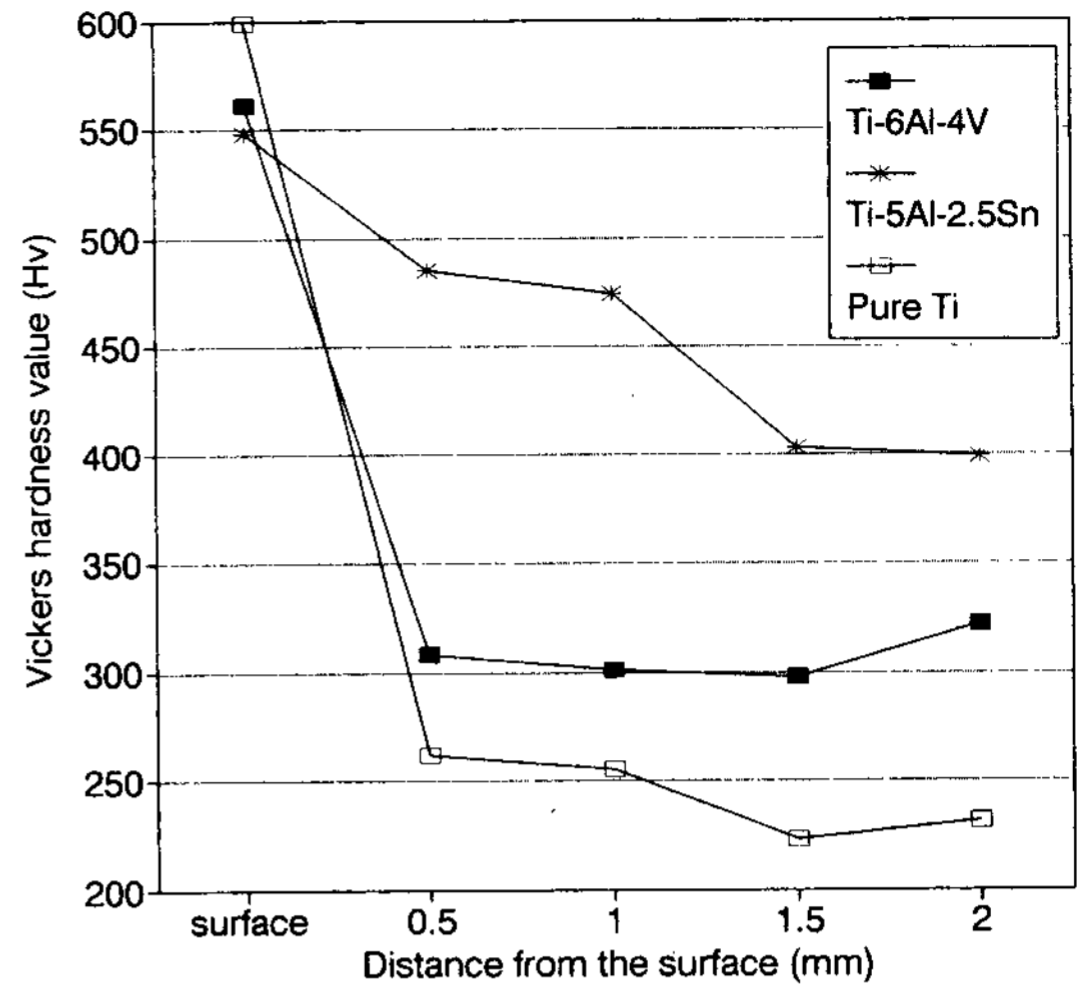


Fig.6. The variation of the specific wear rate with respective to sliding speed

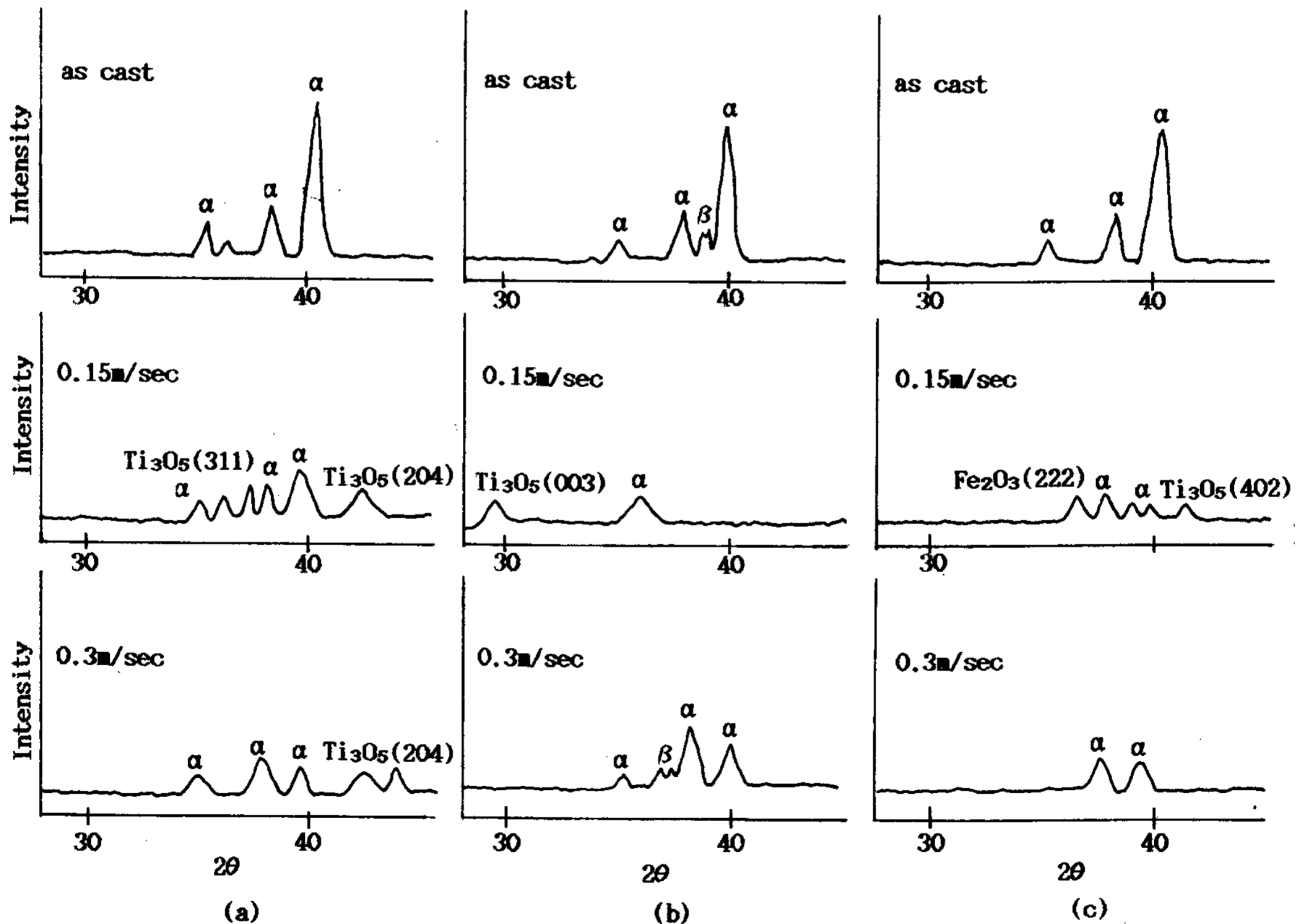


Fig.7. The X-ray diffraction patterns taken from the detached wear debris. (applied load;65N)  
 (a) pure Ti (b) Ti-6Al-4V (c) Ti-5Al-2.5Sn

항이 클수록 상대재질에서의 마멸 transfer debris가 많아짐을 나타내는 것으로 사료된다.

내마멸성에 미치는 경도의 영향을 살펴보면, 가장 높은 내부경도치를 나타낸 Ti-5Al-2.5Sn 합금이 가장 우수한 내마멸성을 나타내고, 가장 낮은 내부경도치를 나타낸 pure Ti이 가장 낮은 내마멸성을 나타내었다. 참고로 마멸시편은 주조후 표면을 3mm 연마 후 행하여 표면경도치의 효과를 제거시켰다. 이는 우수한 경도치와 좋은 내마멸성과의 대응관계를 나타내어 주는 결과로 생각된다.

### 3-2.sliding speed에 따른 마멸율변화

Fig.6에는 65N의 applied load와 1875m의 sliding distance 의 일정조건하에서, sliding speed를 변화시키면서 마멸율변화를 측정 한 결과를 나타낸다. 본 실험에서 행한 0.15m/s 에서 2m/s까지의 비교적 넓은 sliding speed의 변화구간 범위에서 마멸율은 sliding speed가 증가할수록 단 순 증가하였다. sliding speed가 낮은 경우에 시료간의 마멸율의 차이가 없으나 sliding speed가 증가될수록 Ti-5Al-2.5Sn, Ti-6Al-4V, pure Ti순으로 마멸율이 급격히 증가되었다.

sliding speed에 따른 wear debris의 거동을 조사하기 위해 마모시험중에 분리되어 떨어져 나온 wear debris들을 수거하여 X선 회절시험을 실시해서 마모시험 전의 시료와 비교해 본 결과를 Fig. 7에 나타낸다.

X선 회절 피크는 마모시험 전의 모재 시료에 비해 다소 broadening을 일으키면서, 반가폭이 커졌는데 이는 기계적 파괴마모로 인한 가공응력을 받은 결과라고 생각된다.

sliding speed가 0.15m/s와 같이 아주 저속인 경우에는  $Ti_3O_5$ 와 같은 Ti 산화물이 관찰됨으로서 산화마멸양상을 뒷바침하여 주나, 고속으로 갈수록 산화물 보다는 기지 금속의 debris가 관찰되어 기계적파괴마멸양상을 나타낸다고 사료된다. 가장 경도치가 높은 Ti-5Al-2.5Sn 합금의 경우는 분리된 wear debris중에서도 상대재질의 Fe 산화물이 검출되었다.

주철의 경우, 마찰속도가 0.5-1.5m/sec 범위에서 마멸이 최대가 되고, 강의 경우에는 주철보다 저속측인 0.1-0.3m/sec 범위에서 마멸이 최대가 된다고 보고되고 있으며<sup>10)</sup>, sliding speed가 증가될수록 산화마멸, 기계적 파괴마멸, 용융응착마멸과 같은 단계를 거친다고 보고되고 있다. 본 연구

에서의 Ti 주조합금의 마멸거동은 sliding speed가 극히 낮은 경우에는 산화마멸 양상을 보였지만, sliding speed가 증가될수록 기계적 파괴마멸 양상을 나타내었다. 따라서 고속에서 나타나는 시료간의 마멸율의 큰 차이는 기계적파괴마멸량의 차이에 의한 것으로 사료된다.

## IV. 결 론

Ohara주조기를 이용하여 불활성분위기중에서 원심정밀주조한 pure Ti, Ti-6Al-4V 합금, Ti-5Al-2.5Sn 합금 등에 대한 마멸특성 및 경도 변화등을 조사검토한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. pure Ti, Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2.5Sn 합금의 순으로 내마멸성이 증가하였고, 내부 경도치도 같은 순으로 증가하였다.
2. Applied load 및 sliding speed가 증가할수록 마멸율은 단순 증가하였다.
3. 주조된 시료의 표면경도치가 내부경도치보다 현저히 높았는데, 이는 주조중의 산소등의 불순물 혼입에 의한 것으로 사료된다.
4. 내마멸성이 우수한 Ti-5Al-2.5Sn의 경우 상대재질의 Fe이동응착이 많음이 관찰되었다.
5. sliding speed가 0.15m/s로 저속인 경우에는 산화마멸양상을 나타내나 고속인 경우에는 기계적파괴마멸양상을 나타낸다.

## 참 고 문 헌

1. J.R.Myers, H.B.Bomberger, and F.H. Froes:Journal of Metals, "Corrosion behavior and use of titanium and its alloys",(1984)10,50
2. K.Ito:Metals and Technology, "Titanium castings",(1988)2,23
3. O.Okuno, T.J.Yoneyama, and H.Hamanaka:Tetsu-to-Hagane, "Titanium alloys in dental and medical field",(1990)76,1633
4. M.Taira, J.M.Morser, and E.H.Greener: Dental Materials, "Studies of Ti alloys for dental castings",(1989)1, 45
5. G.R.Parr,L.K.Gardner, and R.W.Toth: Journal of prothetic dentistry, "Titanium-



- The mystery metal of implant dentistry (Dental materials aspects)", (1985)54,410
6. S.Nakamura:Metals and Technology, "The casting of dental titanium", (1988)4, 14
  7. I.Miura, K.Ida: "The dental application of titanium", Quintessence Book Co, (1988)48
  8. "생체재료로서의 티탄", 신금속, (1988)11,15
  9. K.Ida:Metals and Technology, "The dental casting technology of titanium", (1985) 10,4
  10. K.Okabayashi, M.Kawamoto, and H. Notani:Imono, "Study on the wear of cast iron by X-ray analysis", (1969)38,501