

## 티타늄 주조체 냉각방법이 표면반응층에 미치는 영향

신구대학 치기공과 겸임교수, 신구대학 치기공과\*, 아트치과기공소\*\*  
문 수, 최 석 순\*, 문 일\*\*

=Abstract=

### The Effect of Cooling method on the Surface Reaction Zone of CP Titanium Casting Body

**Soo Moom, Seog-Soon Choi\*, Il Moon\*\***

*Dept. of Dental technology, Shingu college  
Dept. of Dental technology, Shingu college\*  
ART Dental laboratory\*\**

This test is to conduct applied research the reaction area of the Ti-cast metal body which is made use of Dental Phosphate-silica alumina bonded investment material selling at a market, and the cooling method is how to effect on the acicular .

The experimentation is as followings,

1. Experimental specimens

After invest with Dental Phosphate-silica alumina bonded investment material, the  $10 \times 10 \times 1.0 \text{ mm}^3$  wax pattern was casted by Dental high vacuum argon centrifugal casting machine.

2. Test

We can analyze SEM/EDS, XRD utilize the fractography(an optical microscope).

3. Conclusion

The pure cast metal body constituted of reaction products layer, stability layer and contamination layer .

This pure cast have no connection with the cooling condition.

The pure Titanium shows difference in a component distribution according to the cooling condition.

---

\* 분과학회논문 : 도재기공분과학회

교신  
저자

· 성 명 : 최 석 순    · 전 화 : 031-740-1529    · E-mail : sschoi@shingu-c.ac.kr  
· 주 소 : 경기도 성남시 중원구 금광2동 2685 신구대학 치기공과

Through this experimentation we can establish that acicular in the pure Ti-cast metal is consist of Hexagonal structure  $a=2.9505 \text{ \AA}$ ,  $c=4.6826 \text{ \AA}$ .

\* Key words : Titanium, cooling method, SEM/EDS, XRD.

## 1. 서 론

현대의학 및 의공학의 발달은 인간의 평균수명 연장과 더불어, 기능이 상실된 기관을 여러 가지 생체재료들을 이용하여 신체 일부를 수복할 수 있는 기회를 급속히 증가 시켜주고 있다. 기존의 생체 금속재료는 주로 스테인레스 강, 크롬·코발트 합금, 금 합금, 티타늄 합금 등이 사용되어 왔으며 이 중에서 현재 많이 사용되고 있는 티타늄은 우수한 생체조직 적응성, 고비강도, 변색 또는 부식에 대한 높은 저항성 등 매력적인 기계적 특성으로 인하여 1940년대 말부터 초기 상업적인 개발이 연구되기 시작하여 외과용 임플란트 재료로 검토되어 60년대 임플란트 재료로서 의료영역에 냉간 가공 형태로 폭넓게 이용된 양질의 생체용 금속재료이다(Akagawa 1985; Kathy wang, 1996).

티타늄이 치과영역 생체재료로 사용되기 시작한 1950년대로 티타늄 가공재를 이용하여 가철성 의치 유지장치를 제작하였으며, 1960년대 초반에는 Ti-6Al-4V 합금과 순티타늄판을 형성 가공하여 치과 임플란트 재료로 사용하기 시작하였다. 1970년대에는 Ti-Ni 가공선이 치아 교정용선으로 사용되었으며, 1980년대 중반 Ti-6Al-4V 합금판을 이용한 성형가공법이 실용화되었다(Sadake, 1984).

한편 티타늄 합금은 항공, 우주, 해양 등 다양한 산업분야에 적용되고 있으나 가공하기 어려

운 소재로 절삭, 용접, 공정을 배제하고 제조단가를 절감 할 수 있는 near net shape 기술이 주목되고 있으며, 보편적으로 크기가 작고, 두께가 얇으며 복잡한 형상의 치과 보철 기공물의 제작은 로스트 왁스 인베스트먼트법이 경제적이며 우수하나, 높은 용융온도와 고액상 공존구역이 좁아 용해와 응고가 급속하게 완료되어 유동성을 얻기 위한 어려움 및 약 500~600°C 온도에서도 여러 재료들과 반응성이 강하여 통상의 주조법으로는 이상적인 티타늄 주조체 획득이 곤란하다(Furh, 1997). 또한 티타늄 정밀주조법의 문제점으로 주조체 표면에 여러층의 반응영역과 표면결함을 형성하는 것이다. 반응영역의 존재는 활성인 용융 티타늄이 주입과 주형 내에서 응고할 때 산화물계 주형재와 반응하여 생성되는 것으로 특히 산소 등 침입형 불순물 원소가 응고층에 흡수되어 형성된 두텁고 제거하기 어려운 이상조직인 산소 안정화  $\alpha$  case층은 피로균열의 기점으로 작용되므로 주조기술상 선결되어야 할 중요한 과제이며 현재는 실용적으로 기계적 및 화학적 삭제에 의하여 제거한다. 이러한 반응층을 최대한 억제 할 수 있는 주형재 선택으로 1950년대 중반 rammed graphite mold 가 티타늄 주형재로 개발되었으며 최근 그림1의 티타늄보다 더 안정적인 Zr, MgO, CaO 산화물계 등이 티타늄 주형재로 내열재 안정성에 대한 연구가 활발하게 검토되고 있다(Taira, 1986; Suzuke, 2000). 본 연구에서는 동일한 목적으로 시판중인

치과용 인산염계 실리카·알루미나 주형재로 주조한 티타늄 주조체 반응영역과 기지조직에 주조체 냉각방법이 미치는 영향을 검토하였다.

## II. 실험재료 및 방법

본 연구에 사용된 시편은 치과용 왁스를 이용하여 10×10×1.0mm 납형을 제작하고 인산염계 실리카 알루미나 주형재로 매몰한 후 1100℃ 까지 가열하여 30분간 계류 후 전기로 내에서 실온으로 서냉하여 주형을 준비하였다. 주조는 Grade II CPTi를 치과용 고진공 아르곤치환형 원심주조기를 이용하여 시행한 후, 즉시 수냉 및 공냉하여 시편을 각각 분리하여 제작하였다. 냉각방법에 따른 표면 반응층 분석을 위하여 시편을 최종 연마 후 부식한 다음 광학현미경으로 관찰하였고 SEM/EDS, XRD분석을 하였다. 본 연구에서 수행한 티타늄 주조체의 표면 반응층 분석의 전반적인 실험과정을 표 1에 나타내었다.

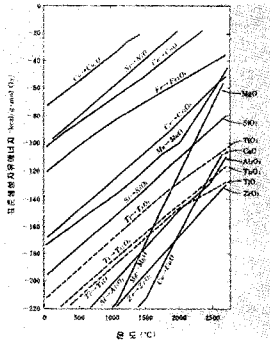


그림 1. Ellingham diagram of the formation of various refractory oxides

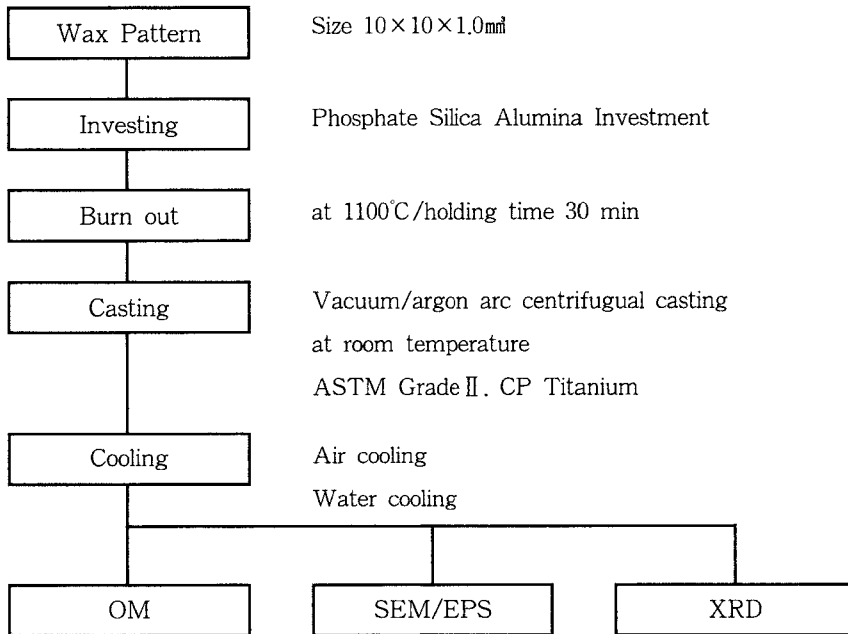


표 1. The schematic diagram of Sample preparation

### III. 실험 결과 및 고찰

그림 2에 주조 전 상태의 Grade II CPTi의 기지조직을 나타내었다. 기지조직은 약 50 $\mu$ m 크기의 등축정 미세조직이지만 인산염계 실리카

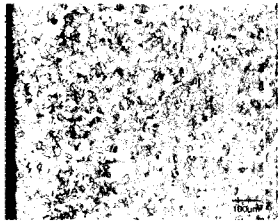
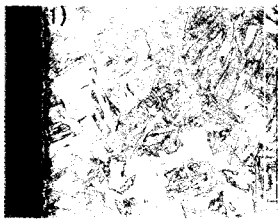


그림 2. Optical microphotograph( $\times 100$ ) of as-received ASTM Grade II commercial pure titanium

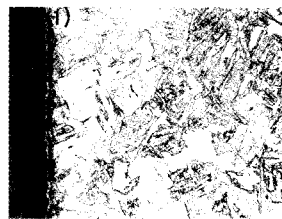
알루미나 주형재로 주조한 티타늄 주조체는 그림 3에 나타난 바와 같이 여러 층 구조와 침상 또는 판상 조직 및 조대한 기지조직 형성한다 (Moon, S, 2000). 그림 4에 티타늄 주조체 냉각 방법을 달리한 시편을 제시하였다.



그림 3. Optical microphotograph( $\times 100$ ) for pure titanium casting after water cooling(thickness 5mm)



<그림 4a>



<그림 4b>

그림 5a, b. Microstructure(SEM image) to compare the cooling methods with investment

본 실험에서 주형에 주입된 용융 티타늄의 표면온도는 주조 직후 실온의 주형과 접촉 시 열교환에 의하여 급냉되며, 비평형상인 마르텐 사이트  $\alpha$ 상이 형성되고, 응고 과정 중 주형재 조성 성분들과 반응하여 표면 반응 영역을 형성한다고 생각된다. 특히 산소 안정화  $\alpha$  case라고 불리는 띠 모양의 선명한 층과 그물모양의 오염층이 형성되면 내부의 응고속도를 지연시켜 기지조직은 조대한 결정립이 형성된 것으로 판단된다. 또한 냉각조건에 따라 응고속도가 조절됨으로써 침상조직이 미세화 되었으며 표면 반응층의 두께와 결정립자 크기 등 다양한 변화가 있음을

관찰할 수 있다.

주형재가 표면 반응 영역 형성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 주사전자 현미경 및 EDS를 이용하여 반응층 관찰 및 성분분석을 하였다. 이때 사용된 주사전자 현미경은 Jeol사 모델 JSM-5410LV로 가속전압 20Kv 하에서 행하였다. 시편들의 SEM방식의 주사전자 현미경 사진과 반응층을 EDS로 맵핑한 결과를 그림 5 과 6에 나타내었다. 이미지 사진에서 나타난 바와 같이 표층구조는 최외각층에 주형재와 용융 티타늄의 반응생성물로 이루어졌으며, 산소와 알루미늄의  $\alpha$ 안정화 원소에 의한  $\alpha$ case의 두 번째 층과

규소, 인, 산소 등이 분포된 세 번째의 오염층 또한 침상 또는 판상형태의 조직의 네 번째 층으로 이루어진다.

그림 6-a의 공냉의 경우에는 P가 분포되었으나 수냉한 그림 6-b에서는 P가 검출되지 않아

냉각방법에 따른 성분보호 차이를 확인할 수 있으며, 이는 앞으로 주목할 만한 결과이다.

표 2에서 이미지 사진에서 나타난 반응층에 대한 정량분석 결과를 제시하였으며 그림에 표면 반응영역에 대한 모식도를 나타내었다.

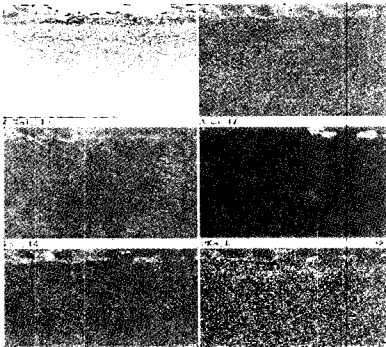


<그림 5a>

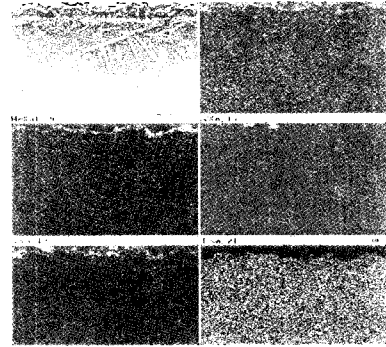


<그림 5b>

그림 5a, b. Microstructure(SEM image) to compare the cooling methods with investment



<그림 6a. Air cooling>



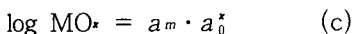
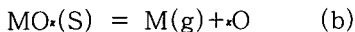
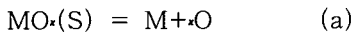
<그림 6b. water cooling>

그림 6a, b. SEM and EDS mapping for pure titanium after air and water cooling with investment

표 2. EDS Analysis for different cooling method after pure titanium cast

	Element(%)		Atomic(%)	
	Air	Water	Air	Water
O	21.99	10.97	43.92	25.95
Mg	3.31	2.31	4.35	3.60
Al	2.42	2.19	2.86	3.07
Si	1.12	1.00	1.28	1.35
P	0.33	-	0.34	-
Ti	70.82	83.53	47.24	66.03
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

티타늄의 응고는 극히 단시간에 완료되어 평형론적인 취급이 곤란하지만 용융 티타늄과 내열재료의 계면에서의 평형이 성립한다고 가정할 때, 주형재에 포함되어 있는 SiO<sub>2</sub>는 용융 티타늄에 의해 다음 반응식과 같이 환원되고(Suzuke, 1998), Si와 O로 분리되어 티타늄 용탕중에 고용되어 Si는 Si rich상을 만들거나 αcase에 고용되어 금속 또는 금속간 화합물의 구성원소가 된다(Miyakwa, 1991). 특히 O는 응고과정에서 α case 생성에 주로 기여하는 것으로 사료된다.



$\underline{M}, \underline{O}$  : 용융 티타늄에 용해된 상태

K : 식 a의 평형정수

Si가 용융 티타늄에 고용되어 Si고농도의 오염층을 형성하면 용탕의 흐름이 나빠지고 오염이 내부까지 넓게 퍼질 때 주조체 표면에 오목상의 결함과 용탕과 충돌 및 주입 시에 활유가 발생되어 티타늄 용탕의 점성계수가 증가되며

이는 오염된 용탕 주형벽 근처에 흐르는 유속 변동을 크게 증가시킨다. 특히 점성계수는 직접 유동저항에 영향을 미쳐 결과적으로 불순물 혼합에 의한 점성계수의 증가가 용탕의 흐름에 직접적인 영향을 미칠 것으로 예상된다(Watanabe, 1985). 특히 Si가 고용상태에서 이탈되어 Ti<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>로 석출되면 상온에서 연성의 저하를 초래한다. 이것은 생체 친화성, 내식성 및 기계적 성질에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

산소의 분포는 고농도층이 최외곽과 α case 층에 형성되고 α case 내부에 저농도로 고체 확산에 의해 분포된다. 이러한 산소의 고용도는 티타늄의 취성에 영향을 미쳐 주조체 사용가능성을 판단하는 기준이 된다(井田一夫, 1985).

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 표준 생성자유에너지 변화(그림1)에 근거할 때 용융 티타늄에 의해 환원되지 않는 것으로 알려져 있으나 TiO를 형성함으로써 환원될 수 있다(高橋純造). 즉 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 석출된다고 생각되는 Al이 표면층부에 존재하며 α case 생성에도 기여하는 것으로 판단된다. 또한 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로부터 석출된다고 생각되는 Mg는 표층부 이외에서는 분포되지 않으며, 만일 환원반

응에 의해 금속 마그네슘이 석출한다면 Mg는 비등점이 매우 낮기 때문에 티타늄 용탕속에 용해되기보다는 기화될 것이다.

P는 Mg-Orthophosphate로부터 석출된다 (Miyakawa, 1993). 상태도에서  $\alpha$  Ti 에 P의 용해도는 극히 제한되지만 작용도 Si와 비슷하다 (Miyakawa, 1989). 특히 인산염을 결합재로 하는 주형재 내에서 분해에 의해 생긴 Mg와 P는 용융티타늄에 녹아들어 응고 과정에서 Mg,P rich상이 생긴다(Miyakwa, 1991). 그림 8은 공냉 및 수냉 처리한 시편에 대해 X선 회절 분석한

결과를 제시하였다. 시편은 주조 후 산화층을 약 20 $\mu$ m 정도 제거한 다음 기지조직에 존재하는 상을 확인하였다. 사용장비는 Rigaku RAD-C 4071 A1모델이며, Target은 Cuk $\alpha$ (파장1.5406Å)을 사용하였으며, 가속전압은 40kV와 30 $\mu$ A 전류로 하였으며, X선 회절 스펙트럼은 연속 주사방법으로  $2\theta$ 는 20~90°속도 4°/min로 측정하였다. 그림 8에서 보는 바와 같이 기지 조직은 Hexagonal구조의 격자상수  $a=2.9505$  C=4.6826 인  $\alpha$  Titanium임을 확인 할 수 있다.

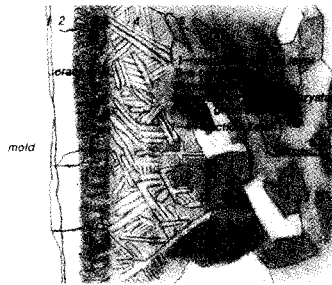
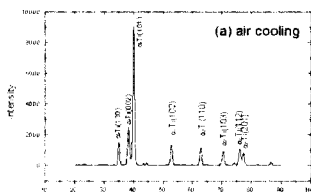
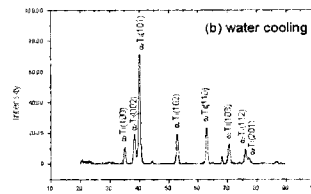


그림 7. Schematic illustration of the typical surface zone of the pure titanium casting attained from the mold materials.



<그림 8a>



<그림 8b>

그림 8a, b. X-ray patterns of pure titanium after air and water cooling

#### IV. 결 론

본연구에서는 순 티타늄 주조체와 주형재의 반응을 규명하기 위하여 시판되는 치과용 티타늄 전용 주형재를 이용하여 주조한 후, 냉각방법에 변화를 주어 표면 반응영역 미세조직 원소분포 및 상구성을 광학현미경, 주사전자현미경, EDS, X선 회절장치를 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 순티타늄 주조체는 냉각조건에 관계없이 표면에 반응 생성물층  $\alpha$ 안정화, 오염층 및 침상구조의 반응영역으로 구성되다.
2. 순티타늄은 주형재 조성성분과 반응하고 냉각조건에 따른 성분분포 차이를 나타내었다.
3. 순티타늄 주조체 기지 조직은 Hexagonal구조의 격자상수  $a=2.9505$ ,  $c=4.6826$  인  $\alpha$  Ti으로 구성되었음을 확인하였다.

#### 참 고 문 헌

Akagawa Y, Hashimoto M, Yamasaki A, Tsuru H. Tissue reaction to implanted biomaterials, J Prosthetics Dent, 53(5), 681-686, 1985.

C.Furh. DR polier, Maquire MC. The effect of Silica-containing binders on the titanium/face coat Reaction, Metal Mater Troms, 28B, 919-926, 1997.

Kathy. The use of titanium for medical application in the USA. Mather Sci and Engineering A213, 134-137, 1996.

Miyakwa D, Shiokawa N. Layered structure of cast titanium surface QDT, 16(2), 233-241, 1991.

Miyakawa O, Watanabe K, Okawa S. Skin holes of titanium casting in to silica investment molds, Dent mater, 12(6), 764-742, 1993.

Miyakawa O, Watanabe K, Okawa S. Layered structure of cast titanium surface, Dent Mater J, 8(2), 175-185, 1989.

Moon S. A study on surface reaction layer of Dental pure Titanium Casting body. Ms thesi at Kookmin Univ, Seoul, 2000.

Sadake T. Re-evaluation of metal press plate denture construction and the pure titanium metal pressing. J Dent Tech, 12(12), 1945-1984, 1984.

Suzuke K. Anintroduction to extraction, melting and casting technologies for titanium alloy, The 4th, Inter. Tech, er seminar on Titanium KTA, 113-146, 2000.

Suzuke K, The High Reality precision casting of Titanium alloys, JOM, sep, 20~23, 1998.

Taira M. Development of Dental casting and porcelaining Techniques for Titanium alloys. Ph.D,thesis at Northhiestern university, cicago, 1986.

Watanabe K, Okawa S, Miyakawa O. Relation ship between titanium flow and casting contamination caused by mold materials dent mater. J, 11(4), 662-671, 1992.

高橋純造. "チタソ의 鑄造用 鑄型材의 研究開發의 動向", QDT, 16(3)

井田一夫. チタソ의 齒科鑄造技術, 金屬55(10), 4-9, 1985.