

치과용 티타늄 주조체의 냉각방법이 표면반응층 및 기계적 특성에 미치는 영향

문 수 · 정준영 · 김기주* · 이진형

(주)이산바이오테크 기술연구소*, 국민대학교 신소재공학부

(2003년 7월 28일 접수, 2003년 10월 22일 채택)

Effects of Cooling Method Followed by Casting on the Interfacial and Mechanical Properties of Dental CP-Ti Casts

S. Moon, J.Y. Jung, G.J. Kim*, J.H. Lee

ISAN BIOTECH R & D Center, Pohang Technopark, Kyungbuk, Korea*

School of Advanced Materials Eng., Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received July 28, 2003. Accepted October 22, 2003)

요약: 순수티타늄과 산화물계 주형체의 표면반응층을 제어하는 방법을 제시하기 위하여 치과용 인산염계 실리카·알루미나 주형체에 CP-Ti를 원심주조법으로 주조하고, 주조 후 냉각방법에 따른 치과용 티타늄 주조체의 표면반응층 및 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 주조체는 주조 후 냉각방법에 관계없이 다층구조의 표면 반응층을 보였으며, 특히 수냉 방법이 공냉에 비해 표면반응층의 두께가 얇게 형성되었고, 강도는 약하고 연신율은 높게 나타나서, 치과용주조체로 만족할만한 기계적 성질을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는, 용해분위기에서 산소의 침입과 주조시 주형체의 반응을 주도하는 냉각속도의 차이에 기인하는 것으로 판단된다.

Abstract: In this study, we have intended to control the properties of surface reaction zone generated between pure titanium and oxide investment moulds. Commercially pure titanium was centrifugally casted and silica·alumina based phosphate bonded investment was used as the mould material. The effect of cooling methods after casting on the surface reaction zone and mechanical properties of casts were investigated. The resulting casts showed the multilayered surface reaction zone regardless of cooling method. Especially, water cooling method produced the titanium casts with thinner surface reaction zone, weaker strength, and higher elongation properties compared to air cooling. It can thus be known that the resulting casts had satisfactory mechanical properties as dental materials. From these results, the cooling rate dependence of interfacial and mechanical properties can be attributed to the diffusion of oxygen from casting environment, which control the reaction of titanium and mould.

Key words: 티타늄(CP-Titanium), 실리카·알루미나 주형체(Silica·alumina phosphate bonded investment), 원심주조법(Centrifugal casting method), 냉각방법(Cooling method)

서 론

티타늄 및 그 합금은 우수한 기계적 성질을 비롯한 물리화

학적 특성 때문에 우주, 항공, 해양등 여러 산업분야에 활용될 뿐만 아니라, 우수한 생체적응성, 고비강도, 변색 또는 부식에 대한 저항성등의 특성으로 1940년대말부터 생체용 금속재료로써 주목되어 이 분야의 연구개발이 이루어 졌으며, 1960년대부터는 외과 및 치과분야 임플란트 재료로써 폭넓게 이용되고 있는 양질의 생체용 금속재료이다 [1,2].

치과용 티타늄재료는 주로 주조체상태로 이용되고 있으며 이 주조체는 일반적으로 고도의 정밀도가 요구되며 다양한 형태에 크기가 작고 두께가 얇으며 복잡한 형상을 가지므로, 정밀주조법(lost wax investment casting)으로 만들어지고 있다

본 연구는 2003년도 국민대학교 학술연구비에 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사함을 드립니다.

통신저자: 김기주, (790-834) 경북 포항시 남구 지곡동 601

포항테크노파크 벤처동 B108호

(주)이산바이오테크 기술연구소

Tel. 054)223-2372, Fax. 054)223-2375

E-mail. ikeaju@hanmail.net

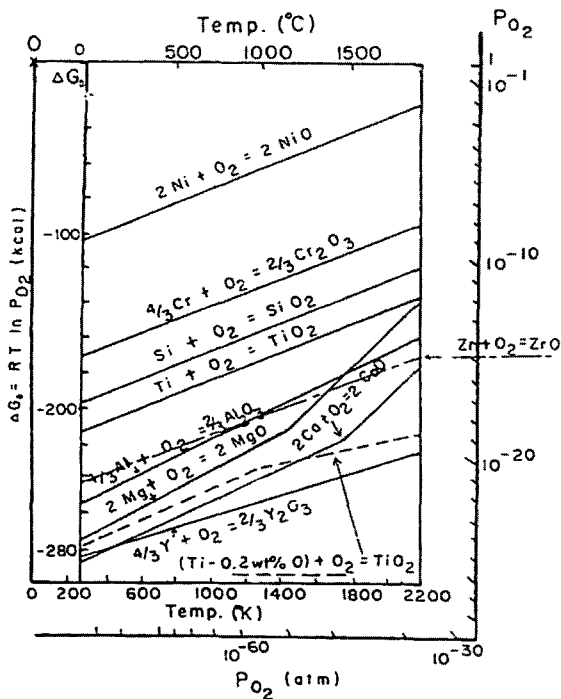


Fig. 1. Ellingham Richardson diagram(8)

[3]. 그러나 티타늄은 높은 용융온도와 고-액상 공존구역이 좁아 응고가 급속하게 완료되어 주조시 양호한 유동성을 얻기 어렵고, 약 500~600°C에서 거의 모든 기체·액체·고체 재료들과 강하게 반응하여, 통상적인 치과 주조방법으로는 이상적인 주조체 획득이 곤란하다[4,5]. 또한 티타늄 주조의 다른 문제점으로는 주조체에 여러층의 계면반응영역이 형성되고 이로 인해 표면결함이 많이 형성되는 점이다. 표면반응영역은 용융 티타늄이 주형내로 주입·응고할 때 산화물계 주형제와의 반응에 의하여 생성되는 것으로, 특히 산소, 질소, 수소 등 침입형 불순물원소가 응고층에 흡수되어 표면반응층이 두껍게 형성되며, 이층은 피로균열의 기점으로 작용한다고 보고되고 있다[6]. 이러한 이유로 표면반응층이 생성되지 않도록 작업공정을 개선하는 것은 주조기술상 선결되어야 할 중요한 문제이며, 현재 기계적 및 화학적 방법으로 제거하고 있는 실정이다[7].

이에 따라 표면반응층의 형성을 최소화 하기 위해 티타니아 (TiO₂)보다 열역학적으로 안정한 마그네시아, 지르코니아, 칼시아 그리고 이트리아 등을 이용하여(그림 1)[8], 여러 가지 산화물에 대한 Ellingham diagram 참조) 주형제 개발에 많은 성과가 있었다고 보고 하고있으나[9], 치과용 주형제로서 요구되는 적절한 가열팽창을 얻을 수 없고, 취급이 복잡하며, 고가로 인한 비경제성 등, 실용화에 어려움이 많다. 따라서 치과기공 현장에서는 치과주조체에 적합한 가열팽창성을 유도할 수 있으며, 심각한 반응층을 형성하지만 제조시 가격 경쟁력이 강한 실리카에 알루미늄을 첨가한 인산염계 실리카·알루미늄 주형제가 주로 사용되고 있다[10].

Table 1. The composition of the silica·alumina phosphate bonded investment (Certified by the manufacture)

materials	composition ratio (wt%)
SiO ₂	55-75
Al ₂ O ₃	10-25
MgO	5-10
NH ₄ H ₂ PO ₄	5-10

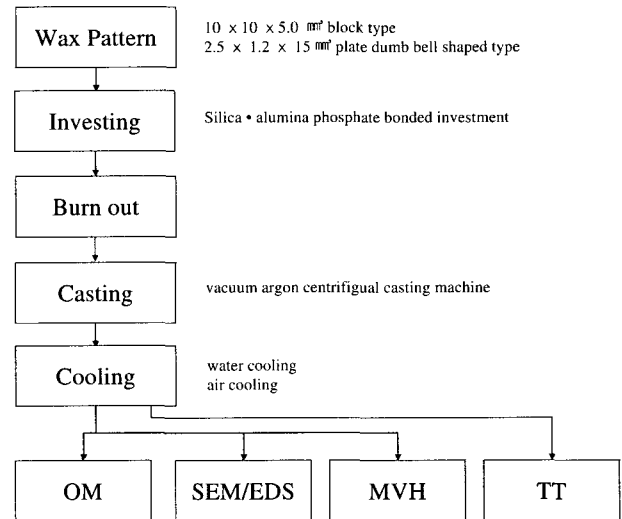


Fig. 2. Schematic diagram of experiment procedure

본 연구에서는 이러한 배경으로부터 시판중인 치과용 인산염계 실리카·알루미나 주형제로 주조한 티타늄주조체의 표면반응 및 반응층의 조직과 기계적 성질에 미치는 주조 후 냉각방법의 영향을 조사하였다.

실험 방법

본 연구에서는 주조체 냉각방법이 표면반응층 및 주조체특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 치과용 왁스를 이용하여 10×10×5.0mm(표면반응층시험용) 및 2.5×1.2×15mm(인장시험용) 납형을 제작하고 치과용 티타늄전용 인산염계 실리카·알루미나 주형제로 매몰한 후 전기로에서 1100°C까지 가열하고 30분간 유지 후 실온까지 로냉시켜 주형을 준비하였다. 실험에 사용된 주형제 성분은 표 1에 나타내었다. 주조는 진공배기 후 고순도 아르곤가스로 치환하고 Grade II CP-Ti Ingot 20g을 세라믹도가니에서 약 1분간 아크용해 후, 원심주조하고 수냉 또는 공냉시켜 시편을 제작하였다. 냉각방법에 따른 표면반응층 분석을 위해 주조체에 부착된 주형제를 초음파 세척기로 제거하여 이 상태에서 수지포매한 후 최종연마하고 부식하였다. 표면반응층을 광학현미경관찰 및 SEM/EDS분석을 하고, 미소경도, 인장강도 및 연신율등 기계적특성을 측정하였다. 본 연구에서 수행한 전반적인 실험과정을 그림 2에 나타내었다

Table 2. Chemical composition of as-received Grade II CP titanium (Certified by the manufacturer Kobe Steel)

element	C	H	O	N	Fe	Ti
composition wt. %	≤0.009	≤0.0024	≤0.121	≤0.0071	≤0.047	bal

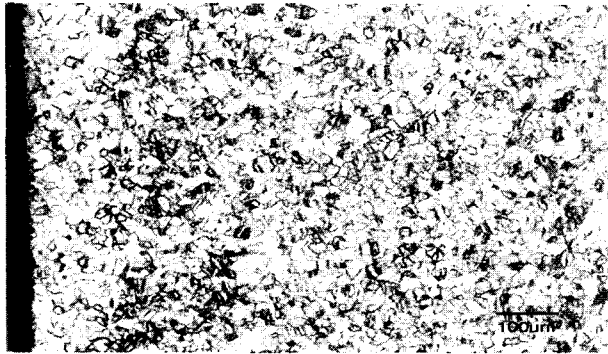


Fig. 3. Optical microphotograph of as-received ASTM Grade II commercial pure titanium

결과 및 고찰

1. 표면반응층 과 미세조직

표 2 및 그림 3에 용해 주조용으로 사용된 Grade II CP-Ti 의 조성 및 현미경조직을 나타내었다. Ti 원재료의 기지조직은 약 50 μ m크기의 등축정 조직 이었다. 그러나 이를 원료로하여 인산염계 실리카·알루미나 주형재에서 주조한 Ti주조체는 그림 4에 나타난 바와같이 여러층의 표면반응층과 침상형의 기지조직으로 이루어져 있다.

인산염계 실리카 주형재를 이용해 티타늄을 주조한 경우 주조체 표면층은 주형재와 반응한 각종 반응생성물층이 최외층에 형성되고, 다음에 산소가 고용된 α case(oxygen stabilised α phase)층, 그 내측에 Si, P rich phase가 산재한 층 및 그 내측에 침상구조의 기지조직이 표면으로부터 차례로 형성되는 다층구조를 이룬다 최외각의 반응생성물은 산화물로 존재하고, α case 층은 Ti와 O 및 Al의 고용체이며, Si 및 P rich phase 층은 주로 고용체이며 일부분은 금속간 화합물로 존재하는 것으로 밝혀져있다[10,11].

본 실험에서도 이러한 다층구조를 보이고 있는데 그림 4에 나타낸바와 같이 반응생성물층(A), α case층(B), Si 및 P rich phase층(C) 및 침상결정층(D)이 선명하게 나타나고 있다. 티타늄 주조 후 공냉 및 수냉에 따른 표면반응층을 비교한 결과 그림 4에 나타난 바와같이 냉각방법에 관계없이 주조체의 표면은 다층구조를 나타냈으며 이때 냉각조건에 따라 티타늄의 응고속도와 주형온도가 조절됨으로써 표층반응영역의 두께 및 결정립 크기 등의 다양한 변화가 관찰된다. 주조 후 수냉시에는 비교적 표면반응층(A, B, C)의 두께가 얇게 형성되었다. 주조 후 냉각방법에 따른 α case 표면 반응층 두께 차이는 고온에서의 냉각시 냉각 속도 차이와 그에 따른 산소원자의 확산에 기인하는 것으로 판단된다. 한편 주형에 주입된 용융티타늄은 주조직후 주형과 접촉시 열교환에 의해 계면온도가 낮아지

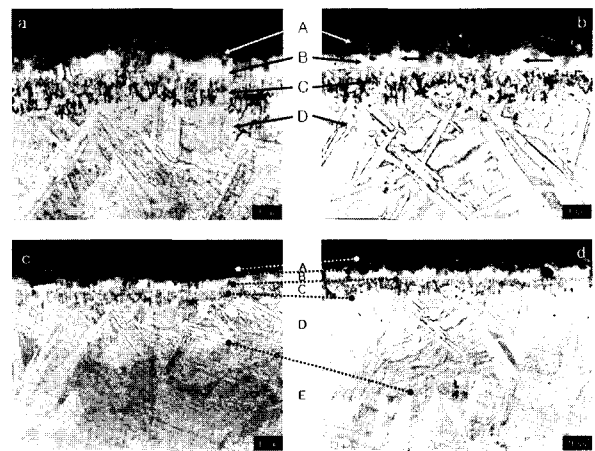


Fig. 4. Optical microphotograph of Ti casting after different cooling method

- a. water cooling
- b. air cooling
- c. water cooling
- d. air cooling
- A. Reaction products layer
- B. α case layer
- C. Layer containing Si, P rich phase
- D. Acicular or plate like crystals
- E. Large grain crystals

며 침상결정을 형성하고 특히 공냉의 경우 내부의 응고속도가 지연되어 침상이 성장한 판상조직이 형성된 것으로 판단된다. 침상기지조직은 본연구의 냉각방법에 관계없이 거의 유사한 양상을 나타내고 있다. 그러나 그림 4(a, b) 및 지배율 그림 4(c, d)를 비교하면 공냉의 경우 조대화된 침상 및 판상조직이 수냉에 비해 광범위하게 형성되었음을 관찰할 수 있다.

한편 그림 4(b)에서 α case층(B) 부위내의 균열들이 관찰되며(\uparrow 참조) 이러한 균열은 산소농도의 증대와 함께 α case가 응고초기단계에서 형성되어 온도가 낮아질 때 내부와의 열수축차이에 의해서 생성된 것으로 판단되며, 이것들은 연성지하와 균열성장의 원인이 될 것으로 판단된다. 또한 금속간화합물이 생성된 것으로 추정[7]되는 C층은 균열전달의 길을 제공할 수 있어 주조된 티타늄의 내부결정이 조대해지는 것과 함께 피로특성에 나쁜 영향을 미쳐[12], 비록 이 층들의 제거가 주조체 적합성과 정밀도 관점에서 불리할지라도 A, B 및 C층은 기계적 또는 화학적 방법으로 완전히 제거 되어야만 유용한 주조체를 얻을 수 있다고 판단된다. 이러한 관점에서 수냉방법이 공냉방법보다 용융 Ti와 주형간의 반응시간이 짧으므로 반응층의 형성이 얇게 이루어져 치과용 티타늄주조체 냉각방법으로써 유리하다고 판단된다.

2. 표면반응층분석

주형재가 표면반응층에 미치는 영향을 조사하기 위해 주사

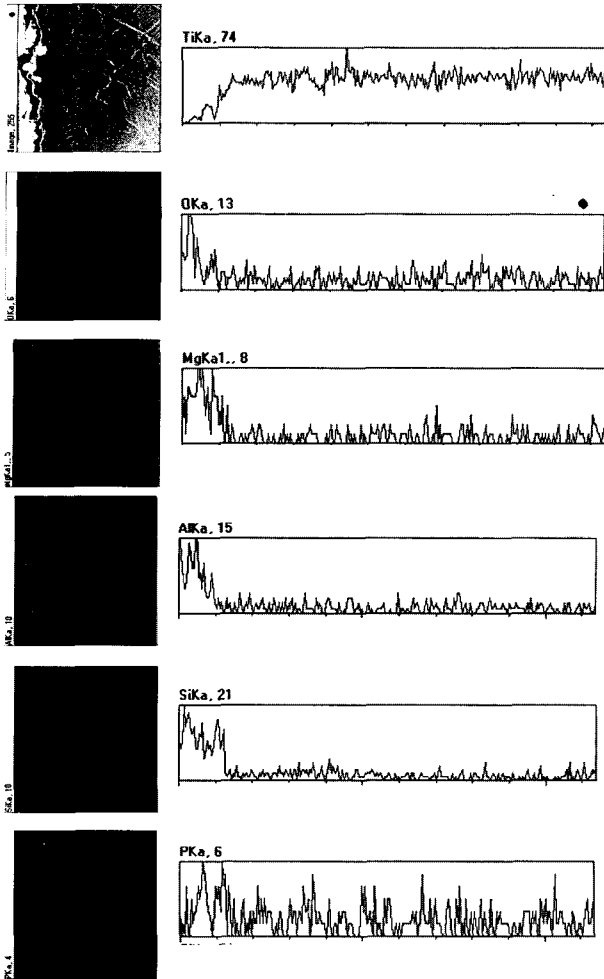


Fig. 5. SEM/EDS mapping and line profile for Ti casting after air cooling

전자현미경 및 EDS를 이용하여 반응층을 관찰하고 성분분석을 하였다. 이때 사용된 주사전자현미경은 Jeol사 모델 JSM-5410LV로 가속전압 20KV에서 행하였다. 시편들의 주사전자현미경사진과 반응층의 EDS mapping 및 line profile 결과를 그림5와 6에 나타내었다. 그림 5와 6의 결과를 비교해보면 수냉의 경우가 공냉에 비해 전체적인 표면반응층의 두께가 균일하고 얇다. 특히 반응생성물층 (A)이 공냉경우가 더 두꺼워 용융티타늄과 주형재와의 반응이 많이 이루어졌음을 알 수 있다. 이 A층에서는 line profile에서 알 수 있는 바와같이 Ti는 적고 Si, Al, O, P, Mg이 많이 존재하여 주형재와 티타늄과의 반응생성물이 점유하고 있음을 알 수 있다.

또한 공냉경우가 수냉에 비해 α case층이 두꺼워 α 안정화 원소인 Al, 특히 O의 고용이 공냉 경우 상당히 이루어진 것으로 판단된다. 이것은 주형재 성분이 용융

티타늄에 의해 환원되어서 생긴 산소가 공냉의 경우 더 많이 생성되었기 때문이라고 해석된다. 특히, 주형재 성분중 Al_2O_3 는 TiO_2 보다 열역학적으로 안정하여 티타늄에 의해 환원되지 않는 것으로 알려져 있으나, 0.2wt% O가 고용된 CP-Ti

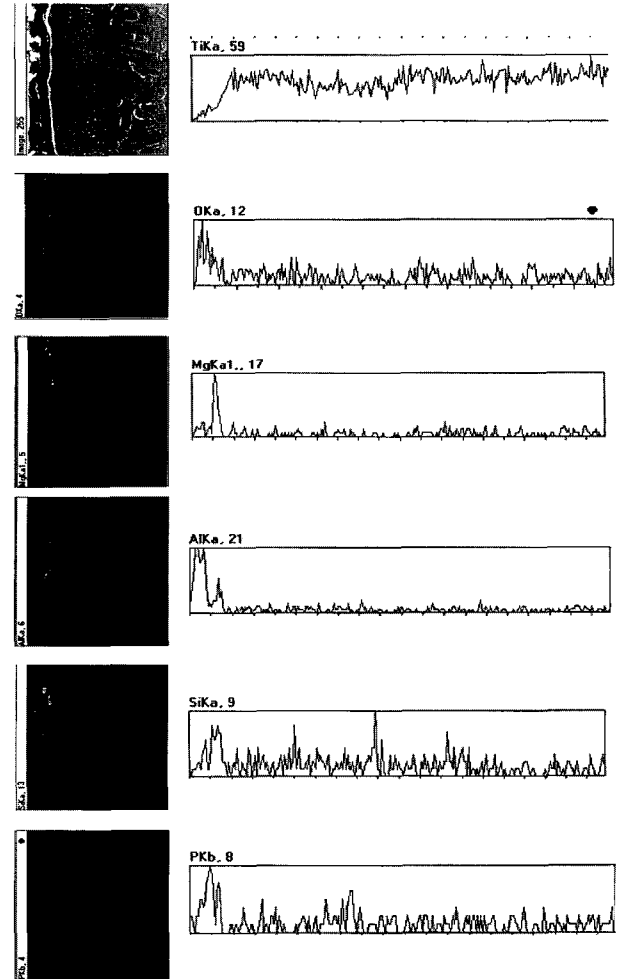


Fig. 6. SEM/EDS mapping and line profile for Ti casting after water cooling

는 Al_2O_3 보다 열역학적으로 안정하므로(그림 1참조), Al_2O_3 가 환원되어 α case층에 고용된 것으로 판단된다. Si 및 P rich phase 층은 수냉경우가 공냉시보다 더 발달 된다고 보여지나 큰 차이는 없다. 특히 Si는 line profile 결과를 비교해 볼 때 수냉경우 공냉보다 훨씬 내부까지 침투 된 것으로 보이나 전체적으로 균일하게 분포하는 중에 농도가 약간 높은부분이 존재한 것으로 해석 된다 또한 주형재의 MgO는 환원반응에 의해 Mg가 석출 되지만 비점이 낮기 때문에 티타늄 용탕속에 용해되기 보다는 기화될 것이므로 Mg는 거의 A층에 존재하며 수냉 경우 이 현상이 뚜렷했다.

3. 기계적 특성

순티타늄의 기계적 성질은 주로 산소와 철의 함량에 따라 변화되며 특히 산소의 함량이 많을수록 인장강도와 경도는 높게 되고 연성은 저하된다[3]. 본 실험에서는주조 후 수냉 및 공냉하여 제작된 인장시편의 표면을 모래분사기로 반응생성물층(A)을 제거한 시편(mechanical milled)과 동일한 방법으로 반응생성물층을 제거하고 화학적처리로 α case(B) 및 Si, P

Table 3. Mechanical properties of titanium casts depending on different cooling and milled method

Cooling method	YS(Mpa)	UTS(Mpa)	EL(%)
as-received	280	340	20
ASTM B367 C3	379	448	15
Water cooling	mechanical milled	294.02	484.87
	mechanical and chemical milled	405.77	571.51
Air cooling	mechanical milled	391.44	515.94
	mechanical and chemical milled	440.06	594.37

Table 4. Comparison of the microvickers hardness at the surface reaction zone depend on the cooling method of Ti casting body

Cooling method	Reaction product(A)	α -case (B)	Si,P rich phase(C)	aircircular crystals(D)	large grain crystals(E)	center (E)
Water cooling	361.9	863.3	807.2	346.9	175.7	169.3
Air cooling	183.3	706.3	665.0	435.7	217.9	188.1

Table 5. Mechanical properties of dental casting gold alloy[13] () : age treated

Gold based alloy type	YS(Mpa)	UTS(Mpa)	EL(%)	VHN
III	200-240(290-310)	400-450(510-550)	30-40(12-22)	120-150(150-170)
IV	275-310(480-510)	470-520(750-790)	30-35(5-7)	150-170(220-250)

rich phase(C)층까지를 제거한 시편(mechanical and chemical milled)을 인장속도 0.72mm/min 로하여 기계적 특성을 측정하였으며 그 결과를 표 3에 나타내었다. 또한 수냉 및 공냉한 주조체의 표면으로부터의 경도를 각 반응층에 대하여 100g load로 15초간 가압하여 측정한 결과를 표 4에 나타내었다. 주조전 고순도 티타늄(as-received)의 인장강도는 340MPa, 연신율 20%로 이 수치는 미국치과의사협회규격 제5호 TypeIII 금합금에 해당된다(표 5)[13]. 본 실험에선 냉각방법에 무관하게 기계적 및 화학적처리한 경우 인장강도는 500MPa, 연신율 9-12%로 Type IV 금합금에 해당된다. 냉각방법 및 표면반응층의 표면처리방법에 따른 측정값의 차이는 표면반응층의 존재에 의한 것과 주형제와의 반응에 의해 시료내에 산소, 규소등 불순물의 침입에 의한 것으로 기계적 특성이 차이가 나는 것으로 해석된다.

표 3에서 알 수 있는 바와 같이 수냉경우가 공냉에 비해 강도는 약하고 연신율은 높은 것으로 나타났는데, 이것은 수냉경우 기지에 산소, 규소, 인등 불순물의 확산이 공냉에 비해 적었기 때문인 것으로 사료된다.

또한 A층만을 제거한 경우(mechanical milled)가 B 및 C층까지 제거한 경우(mechanical and chemical milled)에 비해 강도 및 연신율이 현저히 낮는데 이것을 mechanical milled 경우 경도가 높은 B 및 C층이 남아있기 때문인 것으로 해석된다. 이러한 해석은 표4에서 나타낸 미소경도를 비교해 보면 확인된다. 즉 반응시간 이 상대적으로 길어서 불순물 확산이 많았을 것으로 판단되는 공냉경우가 수냉에 비해 미소경도가 높았다. 그러나 α case층(B) 및 Si, P rich phase층(C)에서는 반대로 수냉경우가 경도가 높는데, 이것은 주형에서 해리된 일

정량의 산소 및 불순물확산이 수냉에 의해 이층에 집중되었고 공냉의 경우는 기지조직 쪽으로 지속적으로 확산되었기 때문인 것으로 해석된다.

본 실험에서 주조체의 기계적 특성은 수냉 또는 공냉방법을 채택하더라도 표면반응층이 완전히 제거되면 치과용 주조체로 만족할만한 성질을 얻을수 있었다. 또한 표면미소경도의 변화는 산화물계 주형제에서 환원된 산소가 표면으로부터 내부로 확산에 의한 것으로 용해분위기에서 산소, 질소의 침입 및 주조시 주형제의 반응에 의한 불순물의 침입에 기인하고, 주조체 냉각속도의 차이에 의한 것으로 판단된다. 한편 본 연구에서 사용된 주형제의 실리카 성분은 용융티타늄의 응고수축 보상에 유용할지라도 α case 와 금속간화합물(Ti₅Si₃)이 주조체 표층에 생성되는 것은 문제이며[7], 특히 α 안정화원소인 Al은 빈혈 및 신경학적 장애와 관계되는 것으로 추정되어 생체적합성에 논란의 여지가 있어[14] 반응영역에 남아있는 오염된 주조체의 표층은 구강내 경조직 및 연조직에 접촉되지 않도록 완전하게 제거되는 것이 바람직하다.

따라서 경우에 따라 수십 μ m의 표면반응층을 제거하는 것은 주조의 정밀도 관점에서는 논의의 대상이나 제거가 불충분하면 주조체의 기계적 특성과 생체적합성등에 나쁜 영향을 미칠것으로 판단된다.

결 론

티타늄의 우수한 기계적특성과 생체적응성, 고비강도, 변색 및 부식에 대한 저항성등으로 인해 치과분야에서 티타늄의 주조가 증대되고 있는 추세이다. 주형제는 가격이 저렴하고, 가열

팽창성이 우수한 인산염계 실리카·알루미나계가 많이 사용되고 있다. 본 연구에서는 이와 관련하여, 주조 후 냉각방법이 티타늄주조체의 표면반응층과 기계적특성에 미치는 영향을 조사한 것으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 주조체는 냉각방법에 관계없이 표면 반응층의 다층구조를 나타내었으며, 수냉한 경우 비교적 표면반응층의 두께가 얇게 형성된 것으로 확인되었다.
2. 변태점을 통과하여 냉각되는 티타늄은 결정립이 조대화되기 쉽기 때문에 수냉에 의한 급냉은 결정립 조대화의 방지에 기여하는 것으로 사료되었다.
3. 주조후 공냉은 수냉에 비해 산소 침입량이 많아 강도가 높고 연신율도 떨어지는 것으로 분석되었다.
4. 주조된 티타늄의 기계적 성질은 불순물원소의 침입량과 주조 후 냉각방법에 의하여 크게 변화된 것을 확인할 수 있었다. 이는 냉각방법을 달리함으로써 치과계 적용에 있어 보철물 용도에 따라, 적절한 티타늄의 기계적 성질의 조절이 가능한 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. E. P. Lautenschlager, P. Monaghan, "Titanium and titanium alloys as dental materials", Int. Dent. J. Vol. 43. pp. 245-253, 1993
2. K. Wang, "The use of titanium for medical application in the USA", Mat. Sci. Eng., A 213, pp. 134-137, 1996
3. K. Ida "Dental casting technique of titanium" : J. J of Metals 55(10), pp. 4-9, 1985
4. K.Ida.S. Tsutsumi, T.Togaya, "Titanium or titanium alloys for dental casting", J. Dent. Res. Vol. 59, Ab-st. No. 397(IADR), pp. 985, 1980
5. C. Frueh. D.R. Poirier, M.C. Maguire, "The effect of Silica.Containing binders or the titanium/face coat Reaction", Met. Mat. Tran. B, Vol. 28B, pp. 919-926, 1997
6. K.I. Suzuik, S.watakabe, K.Nishikawa, "Stability of refractory oxides for mold material of Ti-6Al-4V alloy precision casting" J. Jpa. Inst. Metals, Vol. 60 (8), pp. 734-743, 1996
7. O.Miyakawa, N.Shiokawa, "Layered structure of cast Titanium", QDT, Vol. 16(2) pp. 233-241, 1991
8. M.Taira, "Titanium as a dental casting metal", QDT, Vol. 13(1), pp. 51-60, 1988
9. R.L. Saha ,T.K. Nandy , RP. K.Misra , K.T. Jacob, "On the evaluation of stability of rare earth oxides as face coats for investment casting of Titanium", Met. Trans. B, Vol. 21B, pp. 559-566, 1990
10. O.Miyakawa, K. watanabe, S.Okawa, "Layered struc-ture of cast Titanium Surface", Dental Mat. J., Vol. 8(2), pp. 175-185, 1989
11. O.Miyakawa, "Clinical application of titanium and its alloys metal surface and ceramics", proceedings, The third international symposium on titanium in denti-stry. Sydney, pp. 120-132, 1995
12. O.Miyacawa, K.Watanabe, S.Okawa, S.Nakano, "In-ternal Defect in titanium Casting caused by Inves-tment Inclusions", J. J. Dent. Mater., Vol. 10(3), pp. 393-403, 1991
13. R.G. Craig, "Restorative Dental Materials", 7th ed P365 st. Louis The C.V. Mos. by Co., 1985
14. Y. Okazaki, S. Rao, Y. Ito, T. Tateishi, "Corrosion resistance, mechanical Properties, corrosion fatigue strength and Cytocompatibility of new Ti. alloys wi-thout Al and V", Biomaterials. Vol. 19, pp. 1197-1215, 1998