

# 치과주조용 Ti-X%Cu(X=2,5,10)합금의 미세조직 및 경도

정 종 현  
광주보건대학 치기공과

## Microstructure and Hardness of Ti-X%Cu(X=2,5,10) Alloys for Dental Castings

Jong-Hyun Jung

Dept. of Dental Lab. Technology, Gwangju Health College University, Gwangju 506-701, South Korea

### [Abstract]

This study evaluated the mechanical properties of Ti-Cu alloys with the hope of developing an alloy for dental casting with better mechanical properties than unalloyed titanium. Ti-Cu alloys with four concentrations of Cu(2,5,10wt%) were made in an argon-arc melting furnace. The microstructure and micro-Vickers hardness were determined. X-ray diffraction pattern test was performed on the polished specimens.

The microstructure of 2%Cu and 5%Cu alloys are shown acicular  $\alpha$ Ti phase formed on the surfaces of previously formed  $\beta$  grains. The 10%Cu alloys has essentially a eutectoid structure; this structure includes lamella of  $\alpha$ Ti and Ti<sub>2</sub>Cu phase that transformed from  $\alpha$ Ti at the eutectoid temperature.

The micro-Vickers hardness of CP Ti specimens was significantly(p<0.05) lower than that of any of the other alloys. Among the Ti-Cu alloys, the 10%Cu alloys exhibited a significantly(p<0.05) higher hardness value. but lower than that of Ti-6%Al-4%V alloy.

From these results, it was concluded that new alloys for dental castings should be designed as Ti-Cu based alloys if other properties necessary for dental castings were obtained.

●Key words : Eutectoid temperature, Mechanical properties, Microstructure, Ti-6%Al-4%V alloy, Ti-Cu alloys

교신저자	성명	정 종 현	전화	062-958-7692	E-mail	jhjung@ghc.ac.kr
	주소	광주광역시 광산구 신창동 683-3, 광주보건대학 치기공과				
논문접수	2009. 7. 16		수정재접수	2009. 9. 15		

## I. 서론

CP Ti는 생체적합성이 우수하여 치과금속으로서 각광 받고 있지만(Okabe et al, 1998), 용점(1670°C)과 고온 화학반응성이 높아서 주조하기가 쉽지 않고(Okabe et al, 1995), 강도도 partial denture와 같이 상대적으로 높은 강도가 요구되는 보철물에는 충분치 않으므로 임상적인 적용에 많은 제한이 있다(ASM, 1980).

이와 같은 문제를 해결하는 한 방법으로 합금원소를 첨가하면 용점을 낮추고(Takada et al, 1997), 기계적 성질을 개선시킬 수 있다. Ti합금의 조직에서는  $\alpha$ 상,  $\alpha+\beta$ 상,  $\beta$ 상의 3-type이 나타나는데,  $\beta$ 상 안정화 합금원소를 첨가하면 용점이 낮아지고 매몰재와의 반응성도 낮아져서 주조과정을 용이하게 할 수 있다.

Cu는 대표적인  $\beta$ 상 안정화 합금원소이다. Ti-Cu 2원합금의 평형상태도에 의하면 7.1wt%Cu에서 공석반응하여 공석조직( $\alpha$ Ti+Ti<sub>2</sub>Cu)을 형성 하고, Cu의 첨가량의 증가에 따라 용점이 낮아지는데 10wt%Cu의 액상온도는 1,540°C이다(Murray, 1987).

더욱이 Cu의 첨가량이 소량이면 Ti합금의 생체적합성과 내식성에는 큰 문제가 없고(Marcinak et al, 1980), Cu의 농도에 따라 기계적 성질의 변화와 열처리 효과를 기대할 수 있다고 알려져 있다(Holden et al, 1955).

이와 같은 내용을 기초로 하여 치과주조용 합금 개발을 위한 기초자료를 얻기 위해 Ti-Cu계합금의 미세조직 및 경도를 조사하였다.

과 관계없는  $\alpha$ Ti 구간의 2%Cu 합금, 아공석(hypoeutectoid)구간의 5%Cu, 그리고 과공석(hyper-eutectoid) 구간의 10%Cu 합금으로 하였다.

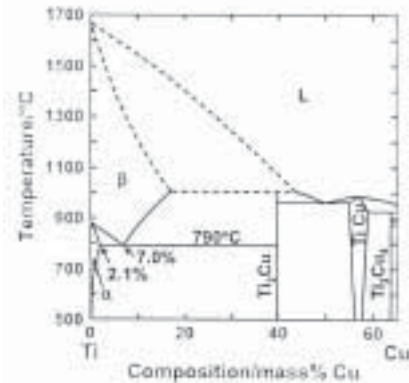


Fig. 1. A portion of the equilibrium phase diagram for the Ti-Cu system

## 2. 시료합금 제조

시료합금으로 Ti-X%Cu(x=2,5,10)를 설계하고 각 종류별로 99%Ti와 98%Cu를 계량하여 200g이 되도록 하였다. 시료합금을 아르곤-아크용해로(Argon-arc melting furnace, VAM-B, 형제진공사, 한국)에 장입하고 10-3 torr까지 진공을 유지한 후 아르곤 가스를 주입하여 아크 용해하였다. 수냉식 copper hearth에서 냉각하였으며 제조된 인곳트를 diamond abrasive wheel cutter로 두께 2mm가 되게 절단하여 각 시료로 이용하였다.

시료합금의 화학성분은 Table 1과 같고, 비교군으로 선정된 CP Ti Grade 2 및 Ti-6%Al-4%V의 화학성분은 Table 2와 같다.

## II. 실험 재료 및 방법

### 1. 합금설계

Fig. 1의 평형상태도에 따르면 Ti-Cu 2원 합금은 공석합금이며, 790°C의 7.1wt%Cu에서 공석변태 하여  $\alpha$ Ti상과 Ti<sub>2</sub>Cu상이 형성된다.

본 시료의 합금 설계는 2.1%Cu이하에서는 공석반응

Table 1. Chemical compositions of experimental specimen alloys(wt%)

Experimental specimens	Cu	Cu	Ti
	Ti-2%Cu	1.48	Bal.
	Ti-5%Cu	4.16	Bal.
	Ti-10%Cu	9.35	Bal.

Table 2. Chemical compositions of alloys used for control(wt%)

Controls	Al	V	Fe	C	H	O	N	Ti
	CP Ti (ASTM Grade 2)		0.30	0.10	0.015	0.25	0.03	Bal.
	Ti-6%Al-4%V	6.2	4.2	0.015	0.003	0.11	0.008	Bal.

3. X-ray 회절시험

시료의 상변화를 관찰하기 위해 X-ray 회절분석을 행하였다. 분석은 XRD기기(Rigaku, D/MAX-1200)에서 CuK $\alpha$  선을 사용하여 가속전압 40kV, 전류 20mA, Scanning speed 5°/min, 30-90°의 2 $\theta$ 구간을 분석하였다.

4. 미세조직 관찰

시료의 미세조직은 시편을 #400에서 #1200까지 emery paper로 연마하고 0.5 $\mu$ m알루미나 수용액으로 최종 미세연마한 후 증류수로 희석한 Keller's etching solution으로 에칭하여 광학현미경(Olympus, GX41, Japan) 및 주사전자현미경으로 관찰하였다.

5. 경도시험

시료표면을 #400에서 #1200까지 emery paper로 연마하고 0.5 $\mu$ m알루미나 수용액으로 최종 미세연마한 후 중앙부위를 마이크로 비커스 경도기(Shimadzu, Japan)로 하중 200g 하중시간 30초 조건으로 5회 반복하여 측정하고 후 평균치를 구하였다. 통계처리는 일원배치법에 의한 분산분석(one-way ANOVA)과 사후검정으로 Scheffe's test( $\alpha=0.05$ )를 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. X-ray 회절 및 미세조직 관찰

Ti합금의 기계적 성질은 미세조직에 따라 크게 영향을 받으며 미세조직은 여러 기술적인 방법에 의해 달라질 수 있는데, 합금원소를 첨가하면 미세조직이 변화되어 기계적 성질을 개선시킬 수 있다.

Fig. 2는 CP Ti 및 Ti-Cu합금의 주방상태의 X-ray 회절 pattern이다. CP Ti는 전형적인  $\alpha$ Ti상이며 2%Cu 및 5%Cu합금도 CP Ti와 비슷한  $\alpha$ Ti상으로 나타났다. 2%Cu합금에서 석출물인 Ti<sub>2</sub>Cu상의 peak가 나타나지 않은 것은 조직 내에 Ti<sub>2</sub>Cu상의 양이 너무 적기 때문으로 생각되지만, 본 연구의 결과와 다르게 200°C의 주형에 주조한 5%Cu합금 주조체에서 Ti<sub>2</sub>Cu상 peak가 관찰되었다고 보고된 바도 있다(Kikuch et al, 2003). 10%Cu합금

에서는 5%Cu합금이하에서 보이지 않던 Ti<sub>2</sub>Cu상 peak가  $\alpha$ Ti상과 공존하여 나타나 있다. 이때 Ti<sub>2</sub>Cu상 peak는 마그네시아 주형에 주조한 Ti-Cu합금 주조체를 관찰한 연구에 의하면 Cu의 함량이 증가함에 따라 더 크게 나타날 것으로 보인다(Takata et al, 2005).

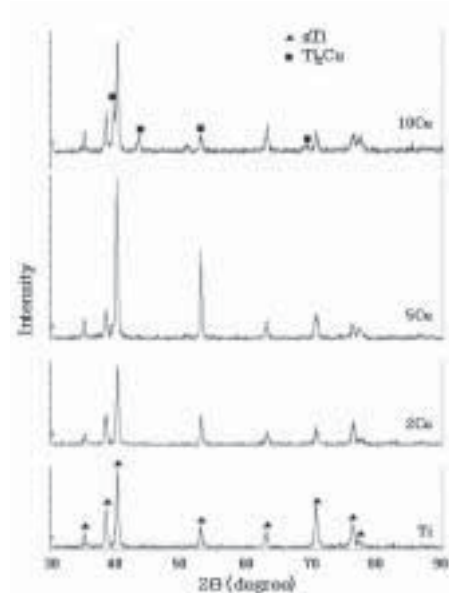


Fig. 2. The X-ray diffraction patterns and the Ti-Cu alloys and CP Ti

Fig. 3은 Ti-Cu합금 및 CP Ti, Ti-6%Al-4%V합금의 주방상태의 미세조직을 나타낸 것이다. (a)의 CP Ti는 전형적인 침상  $\alpha$ Ti의 Widmanstätten 조직을 보이고 있고, (b)의 2%Cu합금은  $\beta$ -Ti상에서 석출한  $\alpha$ Ti상 조직이 나타나고 있다. (c)의 5%Cu합금도 2%Cu합금처럼  $\alpha$ Ti상이 관찰되었다. 5%Cu합금은 상태도 상에서 아공석 구간에 있고 Cu가 대표적인  $\beta$ 안정화합금 원소인데도, 이처럼 5%Cu합금에서  $\beta$ 상이 관찰되지 않은 것은 Takada 등(2001)이 보고 했듯이 Ti-Cu합금의 Ms변태점이 매우 높고 본 시료의 주조체의 크기로는  $\beta$ 상이 실온에서 존재하기 위한 냉각속도를 유지하기가 어려우며, Jaffee(1958)가 언급한 바와 같이 이 합금에서의 공석반응은 매우 빠른 속도로 진행되기 때문으로 생각된다. 본 시료에서는 관찰되지 않았지만 Ti-Cu 2원계 상태도(Fig. 1)에 의하면 5%Cu합금은  $\alpha$ Ti상 기지에서 공석반응으로 Ti<sub>2</sub>Cu가 석출하게 되는데, Kikuchi 등(2003)은 Cu의 함량이 5% 이상에서 Ti<sub>2</sub>Cu가 나타났고, Takahachi 등(2002)은 10% 이상에서 Ti<sub>2</sub>Cu가 나타났고 보고한 바 있다. (d)의

10%Cu합금은 과공석 구간에 있지만  $\alpha$ Ti상과 더불어 전형적인 공석조직이 공존하여 나타나고 있다. 이와 같이 10%Cu의 합금에서  $\alpha$ Ti상과 층상구조의 공석조직이 공존하여 나타나고 있는 이유는  $Ti_2Cu$ 가 석출하는 39.9%Cu보다는 공석점인 7%Cu에 근접해 있기 때문으로 생각되며, Fig. 2의 10%Cu합금의 X-ray 회절 pattern에서도  $\alpha$ Ti상과  $Ti_2Cu$ 의 peak를 확인할 수 있었다. 이때 나타난 금속간 화합물인  $Ti_2Cu$ 상(39.9%Cu)은 fcc구조이며 공석 온도에서 초정  $\beta$ -Ti상으로부터 변태한 조직이고(Kaneko et al, 1963),  $\alpha$ Ti상 기지 사이에서 석출하게 되는데, 이와 같은 석출은 온도가 공석온도 이하로 하강하게 되면  $\alpha$ Ti의 Cu고용한도가 낮아지기 때문에 일어난다. Takada 등(2005)도 10%Cu합금일 때 기지부위에 약간의 층상구조의 공석조직이 나타났고, 15%Cu 및 20%Cu일 때는 결정립 내에 공석조직 양의 증가와 입계에  $Ti_2Cu$ 가 석출하였다고 보고하였다.

Ti-Cu합금에서 나타난 침상조직은 Takada 등(2005)의 연구의 결과와 같이 Cu%함량이 증가함에 따라 감소하였다.

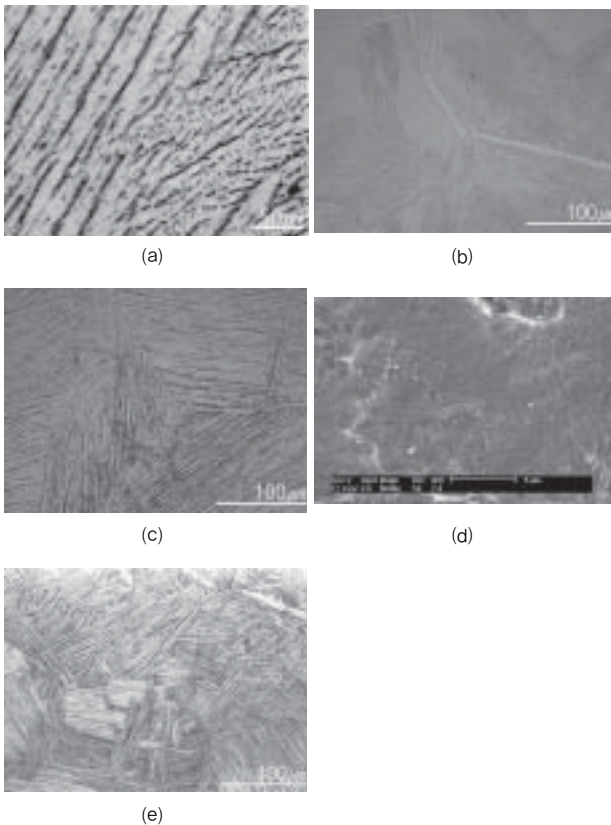


Fig. 3. Microstructures of as-cast specimens: (a)CP Ti, (b) Ti-2%Cu alloy, (c)Ti-5%Cu alloy, (d)Ti-10%Cu alloy and (e)Ti-6%Al-4%V alloy

Ti-6%Al-4%V합금은 냉각하는 과정에서  $\beta$ -Ti상에서 정출한  $\alpha$ Ti상의 Widmanstätten으로 이루어져 있었다.

## 2. 경도

Fig. 4는 Ti-Cu합금 및 비교군인 CP Ti, Ti-6%Al-4%V합금의 주방상태의 경도를 나타낸 것이다. CP Ti는 165Hv, 2%Cu는 176Hv, 5%Cu는 268Hv, 10%Cu는 275Hv 그리고 Ti-6%Al-4%V합금은 342Hv으로 나타나서 CP Ti의 경도가 가장 낮고 Ti-Cu합금, Ti-6%Al-4%V합금 순으로 높았다. Ti-Cu합금에서 Cu의 첨가량이 많아지면 경도가 증가하는 경향은 Fig. 5처럼 Takahahi 등(2002) 및 Kicuchi 등(2003)이 보고한 연구 결과와 비슷하였다. 합금간의 경도는 통계적으로 유의한 차이를 보였으며( $p < 0.05$ ), CP Ti 및 Ti-Cu합금 중에서 경도가 가장 낮은 2%Cu합금은 5%Cu, 10%Cu합금 및 Ti-6%Al-4%V합금과 통계적으로 유의한 차이를 보였다( $p < 0.05$ ). 이처럼 Ti에 Cu의 첨가량이 많아지면 경도가 증가하는 이유는 Takahahi 등(2002)이 보고한 바와 같이  $\alpha$ Ti상의 고용강화와 금속간 화합물인  $Ti_2Cu$ 상의 석출에 의한 것으로 생각된다.

Ti-Cu합금 중에서 특히 5%Cu합금의 경도는 금합금 Type IV(250Hv)와 비슷하였고 Ti-6%Al-4%V합금(342Hv)이나 기존 상품 치과용 Co-Cr합금(350~390Hv)보다는 낮게 나타났다(O'Brien, 1997).

본 연구에서 얻은 Ti-Cu합금의 경도가 비슷한 조성을 연구한 Takahachi 등(2002) 및 Kicuchi 등(2003)의 연구 결과와 다소 차이를 보이는 것은 본 연구의 시료가 아크 용해로의 copper hearth에서 제조된 인곳트이며, 이때 냉각과정의 chill효과에 의한 미세조직의 변화때문으로 생각된다.

Table 2. Summary ANOVA for hardness of alloys

Source of Variation	Sum of Squares	df	Mean Square	F value	Significance level( $\alpha=0.05$ )
Among Alloys	72460.861	4	18115.215	310.854	.000
Within Alloys	757.583	13	58.276		
합계	73218.444	17			

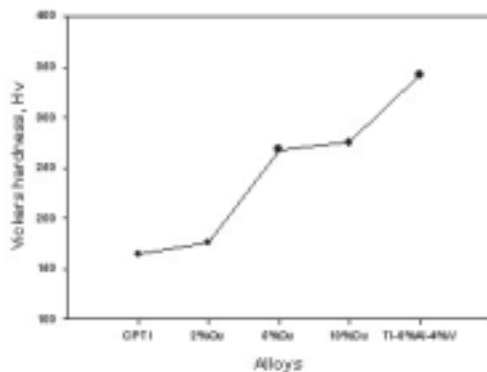


Fig. 4. The micro-Vickers hardness of Ti and Ti alloys

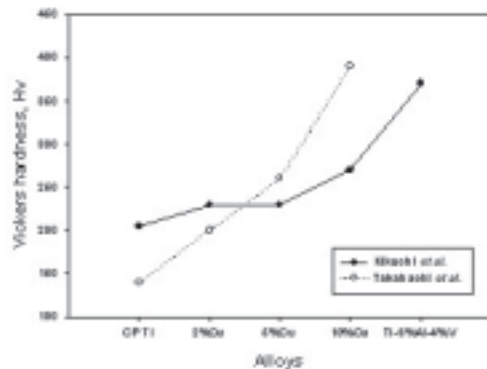


Fig. 5. The micro-Vickers hardness of Ti and Ti alloys reported by other investigators(Takahashi et al, 2002; Kicuchi et al, 2003)

#### IV. 결론

치과주조용 Ti-X%Cu(x=2,5,10)합금의 미세조직 및 경도를 주방상태에서 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 2%Cu 및 5%합금 모두에서  $\beta$ -Ti상에서 석출한 침상의  $\alpha$ Ti상 조직이 관찰되었다. 그러나 10%Cu합금은  $\alpha$ Ti과 더불어 전형적인 공석조직이 공존하여 나타났으며, 이때 공

석조직은  $\alpha$ Ti와 금속간 화합물인 Ti<sub>2</sub>Cu의 층상구조이다.

2. Ti-Cu합금에서는 Cu의 함량이 많아짐에 따라 경도가 증가함을 보였는데, 가장 낮은 2%Cu합금(176Hv)은 5%Cu(268Hv), 10%Cu합금(275Hv) 및 Ti-6%Al-4%V합금(342Hv)과 통계적으로 유의한 차이를 보였다 ( $p < 0.05$ ). 그러나 5%Cu합금의 경도는 금합금 Type IV (250Hv)과 비슷하였고, Ti-6%Al-4%V합금이나 기존 상품 치과용 Co-Cr합금(350~390Hv)보다는 낮았다.

이와 같은 결과에 의하면 기존 Ti-6%Al-4%V합금을 대신할 수 있는 치과 주조체로서의 새로운 Ti-X%Cu계 합금의 설계가 가능할 것으로 생각되고, 이를 위해서는 반드시 생체적합성과 내식성에 관한 연구도 병행되어야 할 것이다.

#### 참고 문헌

- ASM Committee on titanium and titanium alloys: introduction to titanium and its alloys. Metals Handbook, 9th ed, Vol 3, Properties and selection: stainless steels, tool materials and special-purpose metals. ASM, Ohio, 354-360, 1980.
- Holden FC, Watts AA, Ogden HR, Jaffee RI. Heat treatment and mechanical properties of Ti-Cu alloys. Trans AIME, 7, 117-125, 1955.
- Jaffee RI. The physical metallurgy of titanium alloys, In: Chalmers B, editor, Progress in metal physics, 7. London: Pergamon, 65-163,

- 1958.
- Kaneko H, Huang YC. Continuous cooling transformation characteristics of titanium alloys of eutectoidal type(part 2). J Jpn Inst Met, 27:398-413, 1963.
- Kikuchi M, Takada Y, Kiyosue S, Yoda M, Woldu M, Cai Z, Okuno O, Okabe T. Mechanical properties and microstructures of cast Ti-Cu alloys. Dent Mater, 19:174-181, 2003.
- Marcinak CF, Young FA, Spector M. Biocompatibility of a new Ti dental casting alloy. J Dent Res, 59:472, Abstr No 821, 1980.
- Murray JL. Binary alloy phase diagrams. Cu-Ti. In: Baker H, editor. Alloy phase diagrams, Metals Park, OH: ASM International, 180, 1987.
- O'Brien WJ. editor, Dental materials and their selection. 2nd edition, Chicago, Quintessence, 361-397, 1997.
- Okabe T, Watanabe I, Okuno O, Takada Y. Dental casting of titanium and titanium alloys, non-aerospace applications of titanium. Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society, 207-215, 1998.
- Okabe T, Hero H. The use of titanium in dentistry. Cell Mater, 5:211-230, 1995.
- Takada Y, Nakagima H, Okuno O. Microstructure and Corrosion Behavior of Binary Titanium alloys with Beta-stabilizing Elements. Dent mat, 20(1):34-52, 2001.
- Takata Y, Okuno O. Corrosion Characteristics of  $\alpha$  Ti and Ti<sub>2</sub>Cu Composing Ti-Cu Alloys. Dent Mat, 24(4):610-616, 2005.
- Takada Y, Okuno O, Nakagima H, Okabe T. Evaluation of binary metastable  $\beta$  titanium alloys for dental applications. J Dent Res, 76:402, abstr. no. 3111, 11, 1997.
- Takahashi M, Kikuchi M, Takada Y, Okuno O. Mechanical properties and microstructures of dental cast Ti-Ag and Ti-Cu alloys. Dent Mat, 219(3):270-280, 2002.