치과용 티타늄의 주조

(the casting of titanium in dentistry)

연세대학교 치과대학 치과생체재료공학교실

김광만, 이상배, 김경남,

1. 서 론

치과에서의 주조는 치과 금속 수복물 및 보철물을 제작하는데 있어서 가장 보편적인 방법일 뿐 아니라 많은 선현들의 연구 결과로 치과에서 사용하는 왁스 소실법에 의한 정밀주조를 통해 임상적으로 만족할 만한 정확한 주조물을 제작할 수 있게 되었다. 치과에서 주로 사용하는 금속은 금을 주성분으로 하는 귀금속이었으나 금값의 인상으로 인해 대체용 금속을 모색해 왔으며, 생체적합성이 우수한 티타늄도 그 범주에 포함되어 최근에 많은 연구가 이루어져 왔다.

앞의 저자가 기술한 바와 같이 티타늄은 부식저항성과 생체적합성이 우수하고, 중간 정도의 기계적 성질을 가지고 있는 반면 상대적으로 비중이 작아서 비강도가 매우 우수한 금속이다. 하지만 티타늄은 용융온도가 높고 산화가 잘되며 주조성이 좋지 않기 때문에 사용에 어려움이 많았다. 치과분야에서의 순수 티타늄 주조는 1970년대 말부터 시작되었다.[1] 그 이후 많은 연구 결과와 주조기 및 매몰재의 개발로 인하여 여러 문제점이 해결되었고,[2] 지금까지도 보다 성공적인 임상 적용을 위하여 많은 연구가 진행되고 있다. 이 글에서는 치과분야에서의 티타늄의 주조와 관련한 내용을 다음과 같은 순서로 기술하고자 한다.

- 주조와 관련한 티타늄과 그 합금
- 티타늄 주조용 매몰재
- 티타늄 주조용 주조기
- 티타늄의 주조성 평가
- 메탈-세라믹

2. 주조와 관련한 티타늄과 그 합금

치과주조용 합금으로 사용하기 위해서는 경제성, 주조성, 기계적 성질, 가공성, 부식저항성, 생물학적 친화성 등의 성질이 요구된다. 주조성에 관한 것으로는 용융온도, 용융금속의 유동성, 매몰재와의 반응성 등이 고려사항이고, 기계적 성질에는 항복강도, 연신율, 경도 등이 고려해야 할 사항이다. 가공성으로는 용접성이 중요한 요구성질에 포함 될 수 있다. 그리고 티타늄 또는 그 합금을 메탈-세라믹 수복물의 금속 코핑 및 프레임으로 사용할 경우에는 도재와의 성질, 즉 도재와의 결합력, 열팽창계수 등도 추가로 고려해야 한다.

티타늄 및 티타늄 합금의 경제성은 귀금속 합금과 비교했을 때 가장 큰 장점이다. 우선 무게 당 가격이 비교가 되지 않을 정도로 저렴하고, 더욱이 밀도가 낮아 부피로 비교할 때는 더욱 저렴하다. 부식저항성과 생물학적 안전성은 이미 널리 입증되어 있으므로 특별히 언급할 필요는 없을 것이다.

티타늄의 합금 중 대표적인 Ti-6Al-4V는 α상과 β상을 동시에 갖고 있기 때문에 순수 티타늄보다 기계적 성질이 우수하며 생체재료로 많이 사용하고 있다. 하지만 이 합금에 대한 유독성이 일부 학자들에 의해 제기되어 바나듐을 니오븀으로 대체한 Ti-6Al-7Nb 합금이 생체재료로 소개되기도 하였다.[3]

순수 티타늄의 용융온도는 1,668℃로서 일반 치과주조용 귀금속 합금보다 약 700~800℃가 더 높고, Co-Cr계 합금보다 200℃ 정도 더 높다. 생체재료로 가장 많이 사용하고 있는 티타늄 합금인 Ti-6Al-4V의 용융온도는 약 1,760℃로서 순수 티타늄보다 더 높다.[4] 이렇게 높은 용융온도 때문에 일반 치과주조용 금합금용 모형재와 용융방법, 주조기를 사용해서는 주조할 수 없다.

그러나 높은 용융온도만이 주조를 어렵게 하는 요인이 아니다. 더 중요한 이유는 티타늄의 높은 산소와의 친화성이다.[5] Ellingham diagram을 보면 1,600℃ 이상에서 실리카나 마그네시아의 자유에너지가 티타늄의 산화물인 티타니아보다 더 높은 것을 알 수 있다(Fig. 1).

이것은 곧 일반 매몰재의 주성분인 실리카나 마그네시아로부터 유리된 산소가 순수 티타늄과 결합하여 산화물을 형성한다는 것을 의미한다. 따라서 실리카 도가니는 티타늄 및 티타늄 합금의 성질을 저하시키게 된다.

실제로 티타늄과 산소는 고용체를 이루어 산소가

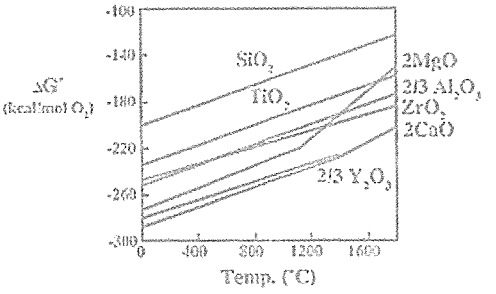

Fig. 1. Ellingham diagram.

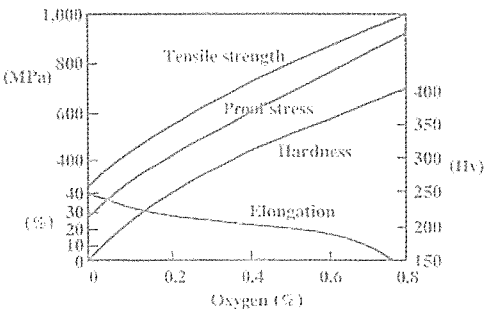

Fig. 2. Mechanical properties of titanium with oxygen.

침입형으로 존재하게 되며 산소의 함량에 따라 기계적 성질이 좌우된다(Fig. 2). 즉, 산소의 함량이 증가함에 따라 인장강도와 항복강도, 경도는 증가하게 되고, 연신율은 감소하여 재료가 취성을 띄게 된다.

산화막의 형성은 타 물질과의 반응을 차단하여 부식저항성을 높이는 장점도 있으나 반대로 타 물질의 결합을 어렵게 하여 용접을 통하여 다른 구조물과 결합시키기는 매우 어렵다. 실제로 일반적인 용접소재로 티타늄을 용접하기는 매우 어렵고 불활성 기체 분위기에서 레이저를 이용한 납착만이 가능하다. 그리고 이 산화막은 메탈-세라믹 수복물 제작에서 도재의 융착에 중요한 역할을 하게 된다.

이와 같이 티타늄은 주조하기가 어렵기 때문에 일반적인 방법으로 주조하였을 때 발생하는 여러 가지 문제점을 해결하기 위하여 티타늄과 그 합금을 주조할 때는 특수한 매몰재와 주조기를 이용해야만 한다.

3. 티타늄 주조용 매몰재

치과주조용 귀금속 합금을 주조하기 위해 사용하는 주형재는 석고계 매몰재로 내화재로는 실리카의 동소체인 크리스토발라이트나 쿼츠를, 결합재로는 석고를 사용하고 있으며 임상적으로 만족스러운

Table 1. Commercial investment materials for the casting of titanium

Investments	Manufacturer	Main refractories	Mold temperature(℃)
CD-titan investment	Shofu	Al_2O_3	400
T-invest	GC	Al_2O_3, $LiAlSi_2O_6$	25
Selevest CB	SELEC	MgO, ZrO_2, Al_2O_3	100
Titavest MZ	J. MORITA	MgO, $MgAl_2O_4$	700
Titanmold	YOSHIDA	$MgAl_2O_4$, ZrO_2, Al_2O_3	800
Asahivest-D	ASAHI ROENTGEN	SiO_2, ZrO_2*	700
Titaniumvest EX	OHARA	Al_2O_3, ZrO_2	25
Tycast-Investment TM	JENERIC/PENTRON	SiO_2, ZrO_2*	25

주조물을 얻을 수 있다. 그러나 티타늄은 실리카와 반응하여 실리카의 산소를 빼어와 산화물을 형성하므로 상품화된 티타늄 주조용 매몰재는 내화재로 알루미나(Al_2O_3)나 마그네시아(MgO), 질코니아(ZrO_2), 칼시아(CaO) 등을 함유하고 있다(Table 1). 질코니아와 칼시아는 티타늄과의 반응성은 낮으나 보관 시 변질되기 쉽고 경화시간이 길다. 결합재로는 일반 치과용 고온 매몰재와 같이 인산염계나 에틸 실리케이트계를 사용하고 있는데 인이나 규소가 주조체 내부로 확산되는 것을 발견할 수 있다.

티타늄 주조용 매몰재에 관한 대부분의 연구는 티타늄과 매몰재의 접촉 부위에서의 반응성을 알아보는 것과 주조성, 크기정확도 등에 관한 것으로 실제로 티타늄을 주조하고 주조체의 상태를 보고 평가한다.

Oda 등의 보고에 의하면 주조체의 표면으로부터 50㎛ 간격으로 경도를 특정해 본 결과 대부분의 매몰재에서 표면과 50㎛ 부위의 경도만 유의한 차이를 보였다.[6] 이것은 표면의 반응층이 50㎛ 이내에 국한된다는 것을 의미한다.

주사전자현미경을 통하여 티타늄 주조체의 미세조직을 관찰하고 동시에 EPMA를 이용하여 원소의 분포를 조사해 보면 Fig. 3과 같은데 주조체의 외면에는 반응산물이 부착하고 그 바로 밑, 즉 티타늄의 표면에는 경도가 높은 α-case라고 부르는 층이 존재하게 된다. 다음으로 Si와 P가 풍부한 층이 있고, 비로소 용융 티타늄의 응고와 관련한주조조직인 수지상 조직과 조대화 조직이 나타난다.[7] 반응산물에는 고농도의 산소가 내재되어 있고 α-case에서 그 농도가 급격히 감소한다. 약 50㎛ 깊이까지 매몰재의 성분이 확산해 들어와 있고 Oda의 연구와 같이 이 부위까지 경도는 유의하게 감소하게 된다.

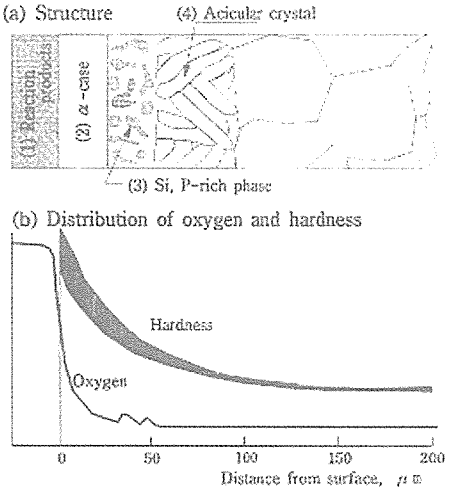

Fig. 3. Layerd structure of titanium castings produced by a phosphate-bonded silica investments.

일반적으로 타 물질에 대한 티타늄의 반응성은 온도와 양의 상관관계로 나타난다. 이것은 주조온도가 높을수록 주조체의 표면에 반응층이 많이 형성된다는 것을 의미한다. 매몰재에 따라서 티타늄을 주조할 때 주형재와 티타늄의 반응을 줄이기 위하여 실온에서 주조하는 경우도 있다. 또한 티타늄 주조용 매몰재의 경화를 위하여 오랜 시간동안 가열해야 할 뿐만 아니라 그 과정도 매우 복잡하다(Table 2).

또한 소환시간도 긴 편이다. 따라서 제품의 사용설명서를 면밀히 검토한 후에 제조자의 지시에 따라 매몰과 주조를 해야 한다. 특히 대부분의 매몰재는 자사에서 개발한 티타늄 주조기와 함께 사용

Table 2. Heating cycles of various investments for titanium casting

T-vest C&B (GC)	Rematitan Plus (Dentaurum)	Titanium Vest II (Ohara)	Biotan C+B (Schutz-Dental)
Mix : 1min	Mix : 1min	Mix : 3~5min	Mix : 0.5min
↓wait 60min	↓ST : 40min	↓ST : 20min	↓ST : 6min
RT	70°C oven→4min	100°C dry→60min	Dry→60min
↓30min hold	↓5°C/min(16min)	↓3°C/min(30min)	↓5°C/min(25min)
↓(8°C/min)	150°C→90min	300°C→30min	150°C→60min
250°C→60min	↓5°C/min(20min)	↓3°C/min(170min)	↓5°C/min(30min)
↓60min	250°C→90min	800°C→30min	300°C→60min
↓(9°C/min)	↓5°C/min(150min)	↓3°C/min(130min)	↓5°C/min(120min)
800°C	1000°C→90min	1170°C→30min	900°C→60min
↓cool in furnace	↓cool slowly	↓cool slowly	↓cool slowly
600°C	430°C	RT	430°C
↓cool	↓	↓	↓
RT	Casting	Casting	Casting
↓			
Casting			
8hrs	15hrs	15hrs	9hrs

Table 3. Properties of mold materials for titanium castings

Investment	L/P	Ring	Setting time(min)	Firing temp.(°C)	Casting temp.(°C)	Firing time(hr)	Final composition	Setting exp.(%)	Thermal exp.(%)
Rematitan	0.16	×	7	1000	430	9	SiO_2	1.2	0.3
TTitanmold	0.21	×	4	1150	800	6	Al_2O_3, $MgAl_2O_4$	0.1	1.5
Titavest CB	0.14	○	40	900	650	2.5	$MgAl_2O_4$, MgO	-0.1	2.1
T-invest	0.14	×	8	1050	20	9	Al_2O_3, $MgAl_2O_4$	0.3	1.3
Calcia	0.20	○	90	800	800	4.5	CaO, TiO_2	0.2	1.6
Selevest CB	0.20	○	30	850	200	8	MgO, ZrO_2	0.1	0.6

할 때 좋은 결과를 얻을 수 있는 제품이 많으므로 보유하고 있는 주조기의 종류에 따라 매몰재를 선택하는 것이 좋다.

상업적으로 대표적인 제품의 혼합비, 주조링의 사용 여부, 경화시간, 소환온도, 열처리시간, 주조온도 및 팽창에 대한 자료는 Table 3과 같다. Rematitan을 제외하고 실리카를 함유한 제품은 없다.

4. 티타늄 주조용 주조기

티타늄 주조 성공의 3가지 주요한 요인은 주조기, 매몰재, 주조기법이다. 티타늄 주조기와 관련한 개발 노력은 두 가지의 목표를 해결함에 있는데 그 하나는 가능한 주조체의 산화를 억제하여 α-case의 형성을 최소화하는 것이고 다른 한 가지는 최적의 주조압을 부여하는 것이다.[8] 일반적인 티타늄 주조기(Table 4)는 크게 3부분 구성되어 있다; 티타늄 주괴를 용해하는 부분, 용융금속을 주입하는 부분, 주조압을 가하는 부분. 세 단계 모두 밀폐된 공간 내에 불활성 분위기 하에서 이루어지게 된다(Fig. 4). 주조압을 가하는 방법은 원심력을 이용하는 방

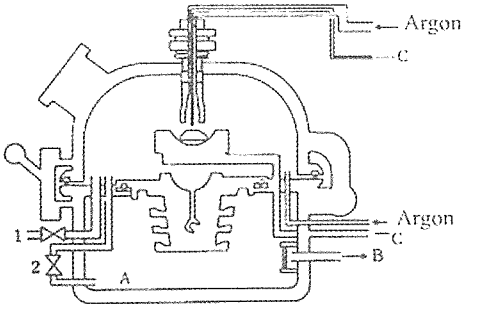

Fig. 4. Schematic diagram of the casting machine for titanium(1 room type).

Table 4. Commercial casting machines for titanium

Name	Pouring method	Structure	Heat source	Atmosphere	Manufacturer
Ticast Super	C	Horizontal	Arc	Argon	Selec
RTitaniumer-VF	C	Vertical	Arc	Argon	Ohara
OTycast 3000	C	Vertical	Arc	Helium	Tom Yoshida
Arvatoron	P	1 room	Induction	Argon	Asahi Roentgen
Autocaast HC-III	P	1 room	Arc	Argon	GC
Biotan	P	2 rooms	Arc	Argon	Schutz-Dental
Castmatic	P	2 rooms	Arc	Argon	Yoshida
Cyclarc	P	2 rooms	Arc	Argon	Morita
Mycast	P	2 rooms	Arc	Argon	U-WA Tech.
Rematitan	P	2 rooms	Arc	Argon	Dentaurum
Valcan-T	C+P	Vertical	Arc	Argon	Shofu

* C : Centrifugal P : CentrifugalPressable

법과 불활성 기체를 이용하여 주조압을 가하는 방법이 있는데 가압흡인방식이 일반 치과주조용 금합금의 주조에 사용하는 원심력에 비해 우수한 주조물을 얻을 수 있다. 주조기의 구조면에서는 1실형과 2실형이 있는데 1실형은 용융과 주조가 한 공간 내에서 이루어지고, 2실형은 용융과 주조가 별도의 공간에서 이루어진다. 열원으로는 고주파 유도방식과 아크방식이 있는데 대부분의 시판 주조기는 아크 발열방식을 채택하고 있다.

주조과정은 먼저 열처리를 마친 주형을 주형공간에 위치시키고, 구리제 도가니에 주괴를 넣은 후 공간을 밀폐하고 불활성 기체 분위기 하에 아크를 이용하여 용해하는데, 이렇게 함으로써 금속의 산화를 최대한 억제할 수 있다. 주괴를 용해할 때 가능하면 상층부만 용해하고 하부의 주괴는 용해되지 않도록 해야 도가니로부터의 오염을 막을 수 있다. 이 과정은 많은 시도와 기술을 요하는 과정이다. 이후 상층부의 용융금속을 주형에 붓고, 압력을 가하여 주형 내로 용융금속을 주입한다.

주조를 마치면 주형으로부터 주조체를 분리해야 하는데 티타늄의 반응성이 매우 크므로 매몰재가 단단히 부착되어 일반 귀금속보다 제거하기가 어렵다. 미세한 부위는 조심스럽게 매몰재를 제거해야 하며 샌드블라스트를 이용하는 것이 좋다.

5. 티타늄의 주조성 평가

티타늄의 주조성을 평가하는 데는 크게 두 가지 관점이 있다. 하나는 재현성을 평가하는 것이고 또 하나는 내부의 기포형성 및 결함 유무를 평가하는 것이다. 재현성을 평가하는 방법으로는 그물망이나 얇은 판상의 납형을 주조하여 주조체가 얼마나 재현할 수 있는가의 여부를 평가하는 방법이다.[8,9] 크기정확성을 평가하는 방법으로는 실제로 크라운을 주조하여 시멘트를 이용하여 다이에 합착하고 절단하여 각 부위에서의 시멘트의 두께를 측정하는 방법도 사용된다.[2] 그물형 납형의 재현성은 주로 주조기의 성능과 관련이 있고, 크기정확성은 주로 매몰재의 팽창성 및 주조온도에 좌우된다.

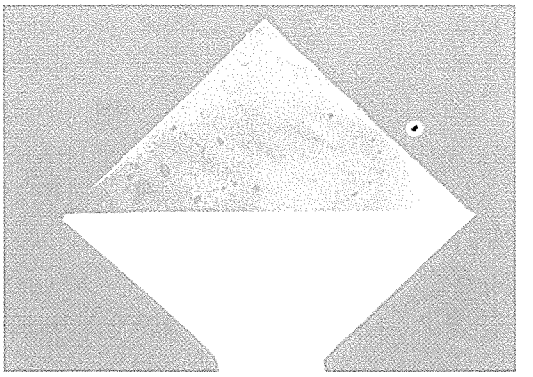

Fig. 5. Radiograph of titanium casts.

티타늄 주조체의 표면이 거칠게 나타나는 경우가 있는데 이것은 대부분 티타늄과 매몰재의 반응에 의한 것으로 밝혀지고 있다.[10] 또한 이러한 표면결함은 취성을 띄게 되고 만약 국소의치의 클래스프에 이러한 결함이 발생되면 파절이 일어나기 쉽다.

내부의 기포형성은 방사선 사진을 이용한다. 티타늄은 방사선불투과도가 낮은 금속이므로 1㎜ 정도의 두께는 일반 치과용 방사선기기로 촬영하였을 때 반투명상을 나타낸다(Fig. 5). 이 방법은 실제로 국소의치의 프레임을 주조한 후 치과용 방사선 사진으로 주조체 내부의 기포를 확인할 수 있고 그 부위를 절단하여 실제 결함부를 관찰 할 수도 있다.[11]

6. 메탈-세라믹

생체친화성이 우수한 재료를 추구하는 과정에서 최근에는 메탈-세라믹 시스템으로 순수 티타늄, 티타늄 합금 및 제 Ⅲ, Ⅳ형 금합금뿐만 아니라 이에 맞는 세라믹도 개발되고 있다. 메탈-세라믹에 사용할 수 있는 합금의 요구조건으로는 1)주조성 및 sag-resistance; 2)화학적 내구성; 3)금속의 부착성 산화막; 4)최소한의 열팽창계수의 차, 예를 들어 $\alpha_M - \alpha_P \geq 0$; 5)용접성; 6)예상 가능한 심미성 등이 있다.

티타늄 및 그 합금을 이용한 메탈-세라믹 시스템

에서의 세 가지 주요 연구 관심사는 결합강도, 온도변화에 따른 적합성 및 디자인에 관한 것이다. 티타늄과 함께 사용하는 도재는 일반 메탈-세라믹용 도재와 다르다. 메탈-세라믹 시스템에서는 금속의 열팽창계수가 도재의 열팽창계수보다 1×10^{-6}/℃ 정도 더 큰 것을 사용하며, 일반적인 치과용 도재의 열팽창계수는 $13\sim14\times10^{-6}$/℃ 정도이다. 하지만 티타늄과 그 합금은 열팽창계수가 낮은 금속이므로 이 시스템에 사용할 수 있는 도재의 열팽창계수는 낮아야 한다($8.4\sim9.4\times10^{-6}$/℃). 이러한 성질을 만족하는 도재는 저-용융도재로서, 소결온도가 낮은 반면 화학적 내구성이 낮아 용해도가 높고 표면이 거칠어 질 가능성이 있다. 한편 티타늄과 그 합금은 800℃ 이상의 온도에서 보다 많은 산화가 일어나 비부착성 산화막을 형성하는 경우가 있어서 이 또한 금속과 세라믹의 결합을 방해하는 요소로 작용할 수 있다.

치과용 도재는 용융온도에 따라 4가지로 분류할 수 있다: 고-용융도재(1,201~1,450℃), 중-용융도재(1,051~1,200℃), 저-용융도재(870~1,050℃), 초저-용융도재(〈870℃). 일반 메탈-세라믹용 치과용 도재는 저-용융도재로서 열팽창계수를 높이고, 강도를 증가시키기 위하여 열팽창계수가 $20\sim25\times10^{-6}$/℃ 정도인 백류석(leucite)을 첨가하고 있다. 최근에 개발된 초저-용융도재는 열팽창계수가 낮아 티타늄 및 그 합금과 함께 사용할 수 있고, 용융온도가 낮아 제 Ⅲ, Ⅳ형 금합금과 사용할 수 있다.[12]

티타늄 및 그 합금과 함께 사용할 수 있는 초저-용융도재는 보통 660~870℃ 정도의 용융온도를 갖는다. 대표적인 상품으로는 Duceram LFC, Duceratin Ti Ceramic, Carrara Opaque & Dentin, Noritake TL-22, Procera ATI 24, Procera ATI 30 등이 있다.

메탈-세라믹 시스템에서 도재와 금속간 결합의 기전에 대한 많은 연구가 있어 왔는데 결과적으로 2가지 기전으로 귀결된다: 1)맞물림에 의한 기계적 결합 2)금속-세라믹 계면에서의 화학적 결합. 현재 주 결합은 화학적 결합이라고 규명되었으나 아직 몇몇 시스템에서는 기계적 결합도 중요한 역할을 하고 있다고 알려진다. 화학적 결합에 있어서 degassing 과정에 형성되는 금속의 부착성 산화막이 매우 중요한 역할을 한다.[13] 온도에 따른 순수 티타늄의 부착성 산화막 형성능력을 분석해 본 결과, 부착성 산화막은 1,000℃ 경우에는 전체 표면의 1% 미만 형성되었고, 750℃에서 가장 많이 형성되었다. 도재의 결합강도 역시 1,000℃에서 열처리한 군이 750℃에서 열처리한 군에 비해 유의하게 낮았다.[14] 티타늄의 기계적인 표면처리에 있어서는 샌드블라스팅 한 군이 전기적 연마(electropolish)한 군에 비해 균열이 적게 발생하였다.[15]

최근의 치과용 세라믹의 개발과정을 보면 가공용 세라믹과 가압주조용 세라믹 및 초저-용융도재에 많은 관심을 가지고 있어서 개선된 제품들이 계속 소개되고 있다. 티타늄 및 티타늄 합금의 주조특성 역시 티타늄 전용 주조기와 매몰재의 계속된 개발로 현저히 개선되어 왔다. 따라서 메탈-세라믹 심미 보철 영역에서 티타늄 및 티타늄 합금의 장점을 이용하기 위하여 초저-용융도재를 이용한 메탈-세라믹 시스템의 연구와 사용이 점차 증가하리라 예상된다.

참 고 문 헌

1. Ida K, Takeuchi M, Togaya T, Tsutsumi T. Studies on the dental casting of titanium alloys, J Jap Dent Mater Appl 1980;37:45~52.
2. Miyazaki T. Recent progress in titanium dental casting technologies and current problems for a clinical application, Quintessence 1992;11:171~182.
3. Okajaki Y, Ito Y, Ito A, Tateishi T. Alloy design of new titanium alloy for medical implants I -Effect of alloying elements, J Jap Soc Biomater 1993;11:160~170.
4. 양훈영, 신금속재료학, 문우당 1999;441~450.
5. Miyazaki T. Casting of titanium: Mold materials. Proceeding of International Symposium on titanium in dentistry 1995;3:31~39.
6. Oda Y et al. Surface reaction between titanium casting and investments, Bull Tokyo Dent Coll 1996;37:129~136.
7. Miyakawa O. Clinical application of titanium and its alloys: Metal surface and ceramics, Proceeding of International Symposium on titanium in dentistry 1995;3:120~133.
8. Okuda R. Casting of titanium: A casting machine, Proceeding of International Symposium on titanium in dentistry 1995;3:40~46.
9. 은진원, 김경남, 이상배, 김광만. 인산염계 실리카 매몰재의 성분변화에 따른 티타늄의 주조특성, 대한치과기재학회지 1999;26(2):191~199.
10. Okawa S et al., Study on casting defects of titanium castings, J J Dent Mater 1993;12:176~177.
11. 장경수, 최기열, 윤숙진. 타이타늄의 주조성, 대한치과기재학회지 1999;26(2):147~153.
12. Anusavice, K. Meta-Ceramics and dental ceramics for the 21st century, Proceeding of International Symposium on titanium in dentistry 1995;3:137~154.
13. Ringle RD, Mackert JR Jr, Fairhurst CW. An X-ray spectrometric technique for measuring porcelain-metal adherence. J Dent Res 1983;62:933.
14. Adachi M, Mackert JR Jr, Parry EE, Fairhurst CW. Oxide adherence and porcelain bonding to titanium and Yi-6Al-4V alloy. J Dent Res 1990;69:1230~1235.
15. Konone M, Kivilahti J. Bonding of low-fusing dental porcelain to commercially pure titanium. J Biomed Mater Res 1994;28:1027~1035.