

Ti 합금의 기계가공 방법에 따른 경도 변화에 관한 연구

반재삼, 김규하*, 정상원, 기강호(전남대 대학원), 조규종(전남대 기계시스템 공학부)

Hardness of Ti alloys by mechanical processing methods

J.S.Ban, G.H.Kim, S.W.Chung, K.H.Kee(Mech. Eng. Dept., CNU),
K.Z.Cho(Mech. Eng. Dept., CNU)

ABSTRACT

In previous researches, it is reported that Ti-10Ta-10Nb is robuster than Ti-6Al-4V which is used as a biomaterial in a experiment of cytotoxicity. Ti-10Ta-10Nb has enough hardness to be required as a biomaterial because the change of its hardness can be controlled more than 100% according to heat treatment condition and manufacturing condition. There are many hardness changing condition including Cast, Homogenization, Solution treatment, Forging, Rolling in this research. The changing form and amount of new Ti-10Ta-10Nb to be developed in this researches, are measured as quantitative. Specially, the changing hardness amount of the specimen that is manufactured in single phase temperature, i.e. 800°C, are measured in case of high temperature rolling and high temperature cast condition.

Key Words : cytotoxicity(세포독성), biomaterial(생체재료), rolling(압연), forging (단조), swaging (타발가공)

1. 서론

Ti 합금은 내식성과 내마모성 및 비강도 등이 매우 우수하면서도 비중은 4.5로 동의 약 1/2 정도로 가벼운 금속이다. 그래서 우주항공분야를 비롯한 경량의 첨단소재로 많이 사용되고 있으며, 생체적 합성에서도 탁월한 특성을 갖는 금속이기 때문에 의료용 등으로 Ti의 사용이 계속적으로 급증하고 있다. 일반적인 Ti의 사용 방법은 CP-Ti를 기준 금속(Base metal)으로하여 특정 요구사항에 적합한 조건을 갖추기 위하여 Al, Ta, V, Si, Zr등의 원소를 첨가하여 합금의 형태로 사용되어지고 있다. 그 중 대표적인 합금인 Ti-6Al-4V는 구조용 강으로부터 생체용 재료까지 폭 넓게 사용되고 있는 합금으로 최근 스템(Stem)이나 임플란트(Implant)등의 용도로 많이 개발되어오고 있다⁽¹⁻⁶⁾. 그러나, Ti-6Al-4V합금은 생체재료로서 사용에 따른 강도 및 경도를 비롯한 기계적 성질 및 생체 적합성에 어느 정도 사용 가능하다고 알려져 있지만, Al 금속이 알츠하이머 병의 원인이 된다고 보고되고 있으며, V금속은 세포 독성을 갖고 있다고 발표되고 있다. 따라서,

Ti-6Al-4V과 같은 기계적 특성을 갖으며 생체 적합성이 보다 우수한 합금의 개발이 절실히 요구되고 있다.

본 연구에서는 이전의 연구 개발 성과에 따라 Ti-6Al-4V합금에서 문제가 되고 있는 원소인 Al과 V를 제외시키고 생체 적합성이 보다 유리한 Ta와 Nb를 조합하여 Ti-8Ta-3Nb과 Ti-10Ta-10Nb 합금을 개발하였다. 합금의 조성의 결과에 따른 연구에 의하면 Ti-10Ta-10Nb의 합금 조성의 경우가 피로특성⁽⁷⁾이 매우 우수하다고 연구되었다. 본 논문에서는 Ti-10Ta-10Nb 합금을 각종 방법에 따라 기계적 가공을 하여 생체 재료로서 요구되는 경도를 갖는지를 알아보기 위해 각 조건에 따른 경도 시험을 통한 개발된 합금의 정량적 특성 평가를 그 목적으로 하고 있다.

2. 합금 선정

평형 상태도에 의해 설계된 합금 중 Ti-8Ta-3Nb과 Ti-10Ta-10Nb의 두 합금을 선정하여 현재 상용되고 있는 각 금속들과 똑같은 조건으로 시편 추출액을 처리하여 48시간 배양한 L929 세포주를 위상차현미경(Inverted microscope)을 이용하여 형태학적

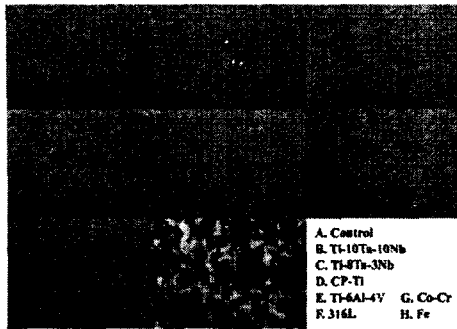


Fig 1. 시편에 따른 L929 섬유아세포의 형태학적 변화

변화를 관찰하여 Fig.1에 나타내었다.

Fig.1에서와 같이 생체재료로 사용되고 있는 Ti-6Al-4V 합금의 경우 세포의 손상은 나타나지 않았으나 보다 활성화된 다각형의 세포 형태를 띄고 있다. 이는 시편 추출액이 미미하게 세포를 자극하고 있다는 것을 알 수 있다. 그리고 현재 생체재료로 이용되고 있는 316L의 경우 세포가 추출액에 존재하는 미세 입자에 대한 대식작용을 하고 있는 것과 같은 양상을 나타내었으며 많은 세포에서 괴사가 일어나고 있음을 확인할 수 있다. Co-Cr 합금 추출액 처리군에서도 미세한 세포의 괴사를 관찰할 수 있다. 또한 Fe의 경우 시편 추출액을 준비하는 과정에서 이미 15일간의 soaking만으로 갈색의 녹을 형성하며 침전을 이루었다. 이러한 Fe 추출액을 처리한 결과 대부분의 세포가 손상을 받아 생존하지 못하고 괴사되고 있었다. 이는 Fe가 체내에 존재할 경우 상당한 세포독성을 나타낼 것으로 추정할 수 있다. 따라서 개발된 Ti-Nb계 합금은 다른 기존 생체용 금속재료나 공업용 재료에 비하여 세포에 대하여 비교적 우수한 안정성을 가지고 있다고 판단된다.

3. 열처리 및 가공조건에 따른 경도변화

3.1 균질화 처리에 따른 경도 변화

시편의 균질화 처리에 따른 경도의 변화를 알아보기 위하여 CP-Ti, Ti-8Ta-3Nb 및 Ti-10Ta-10Nb 합금을 Arc Melting(as-cast) 상태와 균질화 처리(Homogenization) 한 후의 조직 사진과 경도 측정 결과를 Fig.2와 Fig.3에 나타내었다. Fig.2에는 주조 상태와 1050°C에서 24hr 동안 균질화 열처리(Homogenization)를 행하였을 때 미세조직 사진으로, Pure Ti 경우(a) 칩상의 α-Ti 조직으로 나타났고, (b)의 Ti-8Ta-3Nb의 경우에는 주조시 빠른 냉각으로 인한 α 상의 성장이 끝났으며, 균질화 후 α 상의 조대화가 진행됨을 알 수 있다. (c)의 Ti-10Ta-10Nb의

경우에는 as-cast시 α 상이 복잡하게 얽혀 있는 것을 확인 할 수 있었고, 균질화 후 노냉에 의해 α 상이 방향성을 가지며 성장된 것을 확인할 수 있었다. 이런 층상의 조직의 경우 크립 저항성, 파괴인성 및 균열전파에 대한 저항성이 우수하다고 알려져 있다. Fig.3은 Ti 및 Ti 합금 조성에서 as-cast와 균질화 열처리 했을 때의 경도 변화를 알아보기 위해 Rockwell 경도기(HrB)를 사용하여 측정한 경도를 나타낸 그래프이다. 일반적으로 Ti 합금의 경우 칩상 α 상의 크기가 적을수록 인장강도와 피로 특성이 우수하고 β 상이 α 결정립 계면에서 void의 형성에 의한 파괴를 저지하며 creep강도 파괴 인성을 향상시킨다고 알려져 있다. 균질화 열처리를 했을 경우 as-cast에 비해 α 상이 조대화가 진행되었는데 이 결과가 경도의 변화에 영향을 끼친 것으로 사료된다. Ta, Nb를 첨가한 경우는 Pure Ti에 비해 상당히 높은 경도를 보였으며 Ta, Nb가 첨가됨으로써 고용 강화에 기인한 것으로 사료되며, α 상의 폭이 가장 미세한 Ti-10Ta-10Nb의 경우 주조시 Ti-6Al-4V과 거의 유사한 경도를 보이고, 균질화 열처리한 후에는 더 높은 경도값을 보였다.

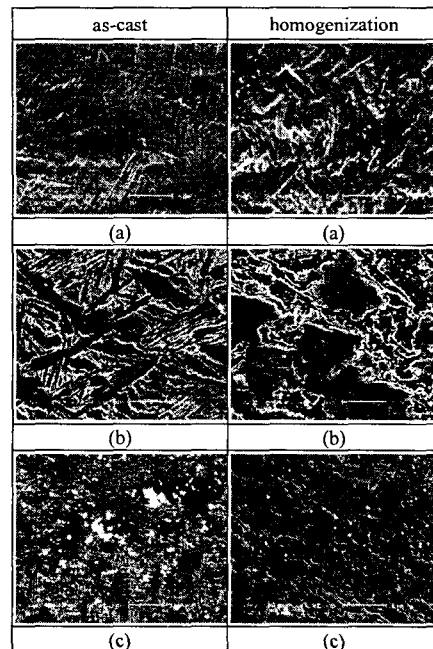


Fig. 2. SEM micrograph of Ti and Ti alloys, as-cast and homogenization treated at 1050°C. (a) Pure Ti (b) Ti-8Ta-3Nb (c) Ti-10Ta-10Nb

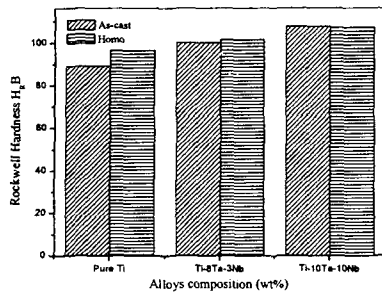


Fig. 3. The variation of Rockwell hardness of Ti alloys with as-cast and homogenization treated.

3.2 기계가공 방법에 따른 경도 변화

주조 및 균질화 처리(1050°C, 24hr) 한 3종의 합금이 기계적 가공에 따른 경도 변화를 알아보기 위하여 고온압연(1000°C)과 고온 단조(1000°C)를 단상 영역 온도에서 수행하였고, 냉간압연은 400 ~ 600°C 사이인 2상 영역에서 수행하였다. Fig.4에서와 같이 로크웰 경도의 경우 냉간 압연의 경우가 다소 높은 값을 나타내었다. 이는 냉간 가공의 경우, 열간 가공시 보다 α 상이 규칙적으로 배열되어 조대화 된 조직으로 보다 높은 경도를 갖는 것으로 판단되고, 열간 가공의 경우 상대적으로 연성이 좋은 β 상의 온도에서 가공시 급격한 온도저하로 인해 상온에서도 β 상이 많이 존재함으로써 경도가 감소하는 경향을 나타내었다고 판단된다.

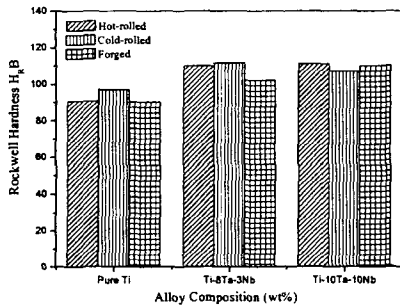


Fig. 4. The variation of Rockwell hardness of Ti and Ti alloys with mechanical processing

Fig.5에는 기계가공을 행한 후 열처리에 따른 소재의 경도 변화를 알아보기 위하여 β 근처의 온도(750°C ~ 950°C)에서 용체화 처리를 하여 도식화 하였다. 용체화 처리 전과 후를 비교해 보았을 때 약 9%정도의 경도 저하가 발생됨을 알 수 있었다. 이는 용체화 처리시 급랭으로 인한 β 상이 많은 상태로 상온까지 냉각되어 과포화 고용체가 형성되어

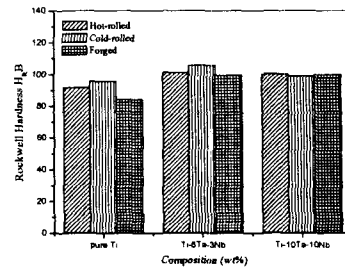


Fig. 5. The variation of Rockwell Hardness of Ti and Ti alloys after solution treatment.

경도의 감소가 발생한 것으로 사료된다. 반면 β 상이 많은 결과로 연성이 우수한 성질을 갖는다.

세포적합성을 비롯한 경도 및 내마모성에 대한 이상의 결과로부터 Ti-6Al-4V 합금을 대체하는데 있어서 최적의 합금은 Ti-10Ta-10Nb 합금으로 고려된다. 따라서 Ti-10Ta-10Nb 합금의 시효 처리에 따른 경도의 변화를 알아보기 위하여 처리 시간에 따른 경도 변화를 Fig.6에 나타내었다. 시효온도는 400°C로 시간에 따른 경도 증가 현상을 보이다가 44시간 이후로는 급격한 경도 감소를 보임을 알 수 있었다. 약 35시간 이전의 경우와 같이 시효 시간이 짧은 경우는 시간이 증가함에 따라 원자들이 규칙배열되어 경도가 증가되나 너무 많은 시효시간은 Overaged 현상이 발생되어 오히려 경도 감소를 유발한 것으로 판단된다.

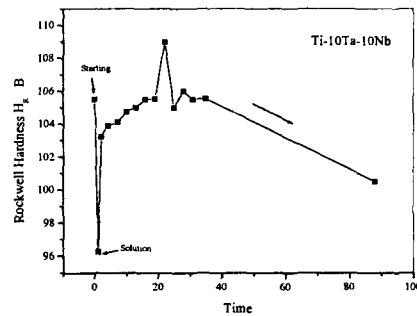


Fig. 6. The variation of Rockwell Hardness of Ti-10Ta-10Nb alloy upon aging at 400°C

3.3 Ti-10Ta-10Nb 합금의 스웨이징 처리에 따른 경도 변화

Ti 합금의 단조 가공의 경우 주조후의 Ingot 구조를 미세하게 하고 기계적 성질 향상에 탁월한 효과를 얻을 수 있는 β 단상영역에서 1차 가공을 행하는 것이 일반적인 방법이다. 따라서 본 실험의 연구 대상인 Ti-10Ta-10Nb 합금을 β 단상영역에서

Ingot 구조의 미세화에 적절한 단조율인 75%로 스웨이징 처리하여 경도 측정을 행하였다. 처리 온도는 900℃에서 30분간 유지 후 실행하였으며, 총 7회에 걸쳐 swaging을 반복하여 단면적을 감소시켰다. Fig.7은 스웨이징 처리 전과 후를 나타낸 사진으로 길이가 약 5.5배의 크기로 신장되었다. Fig.8은 스웨이징 처리를 하고 난후 균질화 처리를 하기 전과 한 후의 경도 변화를 알아보기 위하여 록크웰 경도를 측정하여 도식화 하였다. 균질화 처리를 한 후가 경도가 감소하는 이유는 위에 설명한 것과 같이 급냉으로 인해 많은 양의 β 상이 상온까지 유지되었기 때문이라 판단된다.

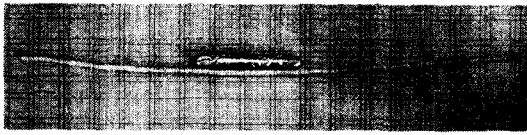


Fig. 7. The Specimen after Swaging at 900℃

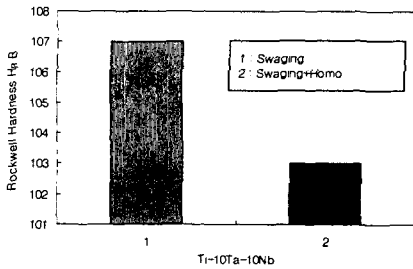


Fig. 8. The variation of Rockwell hardness of Ti-10Ta-10Nb with swaging and homogenization treated

4. 결론

기존의 생체 재료로 사용되었던 재료와 비교해서 생체 적합성 측면에서 보다 개선되고 강도적 측면에서 기존의 재료에 준하는 신소재 개발에 따른 소재 경도값을 비교 측정하였다. 생체적 특성 측정의 결과는 316L이나 Cr-Co 합금의 경우는 세포의 피사가 많이 발생하였고, Ti-6Al-4V의 경우와 Ti-Ta-Nb 계 합금의 경우는 매우 양호한 결과를 얻었다. 경도의 측면에서 Ti-6Al-4V 합금의 경우, 록크웰 경도가 105정도를 나타내었으며, Ti-10Ta-10Nb의 경우는 열처리 조건에 따라 98~110까지 분포함을 알 수 있었다. 열처리 조건에 따른 최대 경도치는 22시간 시효처리를 한 경우로 록크웰 경도로 110 값을 나타내었다. 이상의 결과로부터 개발된 합금은 Ti-6Al-4V 합금에 비해 경도와 생체 적합성에서 매우 만족할 만한 값을 갖는다는 것을 알 수 있었다.

참고 문헌

- 1) Council on Dental materials and devices "Council reaffirms position on dental endosseous implants", JADA 90: 1975
- 2) Council on Dental materials and devices "Current evaluation of dental endosseous implants", JADA 88: 1974
- 3) Kawahara H., et al "Single crystal alumina for dental implants and bone screws", J.Biomed. Mater, 14, 597-605, 1980
- 4) Kasemo b. "Biocompatibility of Titanium implants", surface science aspects, J. Prosth Dent., 49, 6, 832-837, 1983.
- 5) Okazaki Y, Ito Y and Tateishi T et al. " Corrosion resistance of titanium alloys for medical implants in physiological saline solution". J. Japan Inst. Metals, 57, 3, 347-355, 1993.
- 6) K. Bordji, and J. Y. Jouzeau et al. " Cytocompatibility of Ti-6Al-4V and Ti-5Al-2.5Fe alloys according to three surface treatments, using human fibroblasts and osteoblasts", Biomaterials, 17, 9, 929-940, 1996.
- 7) 정화일, "Ti 합금의 피로특성 고찰", 전남대학교 석사학위논문, 2001