

생체용 Ti-Zr-Nb-Pd계 합금의 기계적 성질

광주보건대학 치기공과
정 종 현

=Abstract=

Mechanical Properties of Ti-Zr-Nb-Pd Based Alloys for Biomedical Applications

Jong-Hyun Jung

Dept. of Dental Lab. Technology, Kwangju Health College

For biomedical applications, Ti-X%Zr-Y%Nb-0.2%Pd(X:10~20, Y:2~8) alloys not containing harmful Al and V were newly designed, and the effect of alloy composition and heat treatment on the microstructure and mechanical properties was investigated. From the results, it was shown that the mechanical properties were enhanced with the addition of Zr or Nb. The effect of heat treating on room temperature strength was investigated by aging treatment after solution treatment. The mechanical properties of Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd alloy aged at 400°C for 10hrs was found to be superior to those of the pure Ti and Ti-6%Al-4%V ELI alloy.

* Key words : aging treatment, microstructure, solution treatment.

교신 · 성명: 정 종 현 · 전 화: 062)958-7692 · E-mail: jhjung@www.kjhc-c.ac.kr
저자 · 주 소: 광주광역시 광산구 신창동 683-3 광주보건대학 치기공과

I. 서 론

생체 임플란트재료로서 순 Ti 및 Ti합금에 대한 관심이 높아지면서 이들의 사용량도 증가하고 있다. 특히 Ti 합금 중에는 기계적 성질이 우수한 Ti-6%Al-4%V ELI 합금이 각광을 받고 있는데, 이 합금은 본래 항공기재료로 개발된 것을 생체재료로 전용한 것이므로 첨가원소인 V에 대한 독성과 Al의 알츠하이머형 치매와의 상관관계가 의문시되는 등 문제가 되고 있다(Okazaki, 1996; Steinemann, 1980). 이에 따라 세포 독성의 관점에서 V을 Nb 및 Fe로 치환한 Ti-6%Al-7%Nb합금 및 Ti-5%Al-2.5%Fe합금 등 대체재료개발에 관한 연구들이 진행되고 있다(Kovacs, 1993; Ahmed 1995). 그러므로 본 연구에서는 생체 내의 환경을 중요시하고 세포독성이 보고되지 않은 Zr, Nb 및 Pd을 Ti에 복합적으로 첨가하여 기계적 성질에 미치는 합금원소의 영향을 조사하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 합금설계 및 제조

Zr은 주기율표상 Ti와 같은 IV족 원소로서 화학적 성질이 서로 비슷하고 전용고용체를 이루고 있

어 고용강화가 가능하며 생체적합성이 우수하다(Hansen, 1958). 한편 Nb는 뼈조직에 대해 생체적합성이 우수하고(Steinmann, 1980; 川原春幸 1980) 열간 가공성과 기계적 성질이 양호한 $\alpha+\beta$ 혼합상을 얻기 위해 첨가하는 β -안정화 합금원소이다(Okazaki, 1993). Pd는 백금족 원소로서 Ti표면의 부동태화를 촉진시켜 내식성의 개선효과가 높다(Stern, 1959). 이와 같은 내용을 참고하고 Ti-Zr 2원계 합금(정, 1998) 및 Ti-Zr-Pd 3원계 합금(정, 2001)의 연구를 토대로 하여 Ti-X%Zr-Y%Nb-0.2% Pd(X:10~20, Y:2~8) 합금을 설계하였다.

성분금속의 순도는 99.9wt%Ti, 99.9wt%Zr, 99.9wt%Nb 및 99.9wt%Pd를 사용하였으며 각 합금의 조성에 해당하는 성분 금속을 총 중량이 20gr이 되도록 정확히 칭량 하여 아크로에 장입 하고 10⁻⁴ ton까지 진공처리 한 후 Ar분위기에서 용해하였다. 매회 본 합금을 용해하기 전에 산화를 방지하기 위해 Ti getter를 먼저 용해하였으며 합금이 균질화 되도록 5회 이상 재 용해를 시행하였다. 용해 후 ICP를 이용하여 시료의 화학성분을 분석한 결과 용해 중 특정 성분의 손실은 거의 없었다.

〈표 1〉은 제조된 합금의 종류와 화학조성을 나타낸 것이다.

〈표 1〉 Chemical compositions of the specimens(wt.%)

Alloy systems	Elements	Zr	Nb	Pd	Ti
Ti-10%Zr-4%Nb-0.2%Pd		9.80	4.26	0.17	Bal.
Ti-15%Zr-4%Nb-0.2%Pd		14.70	3.80	0.16	Bal.
Ti-20%Zr-2%Nb-0.2%Pd		19.11	2.23	0.19	Bal.
Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd		19.42	4.12	0.18	Bal.
Ti-20%Zr-8%Nb-0.2%Pd		19.30	7.61	0.18	Bal.

2. 열처리

균질화 처리는 주조한 일부 ingot를 석영관에 장입 하고 3×10^{-4} torr까지 진공처리한 후 봉입 하고 β 구역인 $1,000^{\circ}\text{C}$ 에서 2~24시간 유지한 후 공냉 하였다. 시효처리는 750°C 에서 1시간 용체화 처리한 다음 400°C 및 600°C 에서 각각 30분~15시간 유지한 후 공냉 하였다.

3. 미세조직 관찰

합금의 미세조직은 시편을 #600에서 #2000까지 emery paper로 연마하고 $0.05\mu\text{m}$ 알루미나 수용액으로 최종 미세연마한 후 질산불산수용액 ($\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=2\sim3\%:20\%:77\sim78\%$)용액으로 에칭 하여 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰 하였다.

4. X-선 회절시험

시편의 상변화를 관찰하기 위해 X-선 회절분석을 행하였다. XRD기기는 Rigaku사 Geigerflex D/max rA를 사용하였으며 분석조건은 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하여 가속전압 35kV , 전류 15mA , scanning speed $1.2^{\circ}/\text{min}$, divergent slit 0.5mm 및 receiving slit 0.3mm 로 $20\sim90^{\circ}$ 의 2θ 구간을 분석하였다.

5. 경도 측정

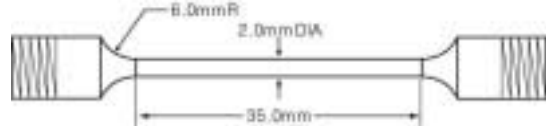
경도는 비커스 경도기로 하중 10kgf 및 유지시간 10초로 시편 당 7회 측정하였고 측정값 중 최대와 최소값을 제외한 나머지의 평균값을 구하였다.

6. 인장 시험

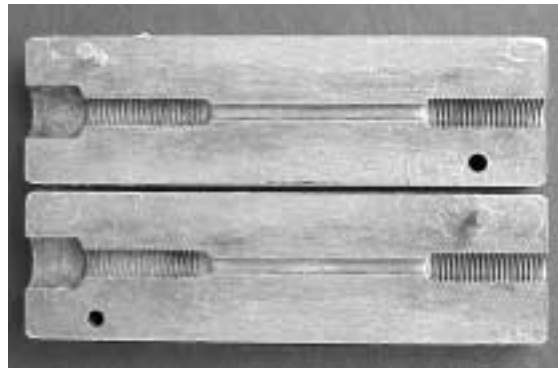
인장시편은 ADA(American Dental Association) 제14호 규격으로 제작하였고, <그림 1>과 같이 평행부 길이는 35mm , 직경은 2mm , 양단부위와 평행부위가 이행되는 부위는 반경 6mm 이다. <사진 1>

은 규격에 따라 황동으로 가공 제작한 분할형 금형이다. 수지를 금형에 유압식압력기로 가압·주입하여 수지원형을 제작한 후 수지원형을 실리카/알루미나계인 Ti 전용 매몰재로 매몰하였으며 시료 합금을 치과정밀주조기인 OHARA 주조기(OAC-500T25, OHARA Co., Ltd., JAPAN)로 고 순도 Ar 가스분위기에서 아크방식으로 용해하여 원심력으로 주조하였다.

인장시험은 cross-head speed $8.3 \times 10^{-6}\text{m}/\text{sec}$ 로 시행하여 0.2% 항복강도, 연신률 및 탄성률 등을 구하였다.



<그림 1> ADA specification No.14 for the tensile test bar



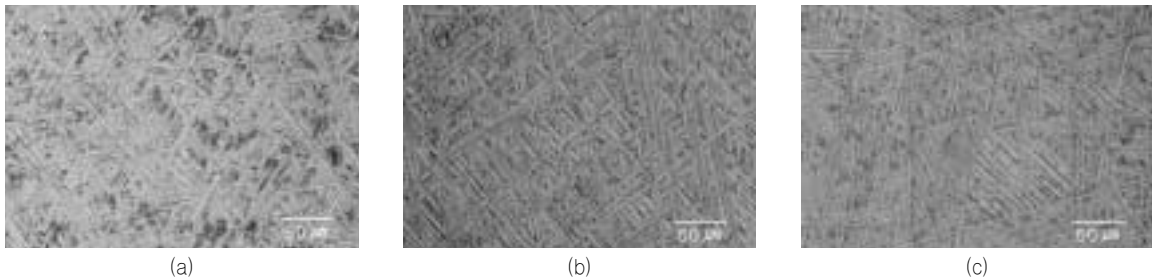
<사진 1> Split metal die for resin pattern

Ⅲ. 결과 고찰

1. 미세조직 관찰 및 경도 변화

〈사진 2〉는 1,000°C에서 2시간 소둔처리한 Ti-

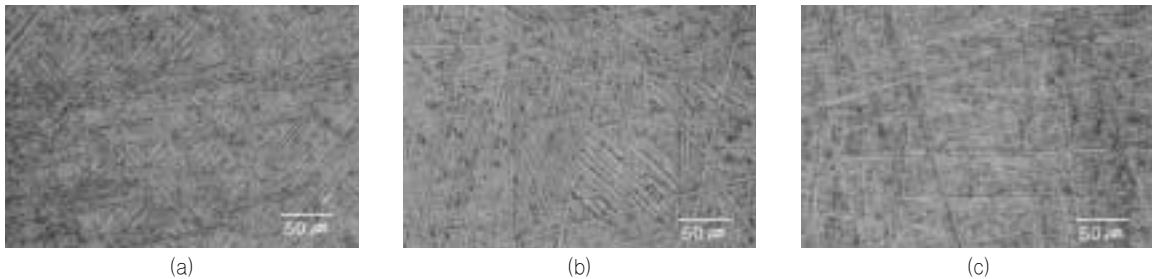
(10~20)%Zr-4%Nb-0.2%Pd 합금의 미세조직을 나타낸 것이다. Zr함량이 증가하면서 침상조직의 마르텐사이트는 미세화되고 있다.



〈사진 2〉 Optical micrographs of Ti-(10~20)%Zr-4%Nb-0.2%Pd alloys annealed at 1,000°C for 2hrs: (a)Ti-10%Zr-4%Nb-0.2%Pd alloy, (b)Ti-15%Zr-4%Nb-0.2%Pd alloy and (c)Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd alloy.

〈사진 3〉은 1,000°C에서 2시간 소둔처리한 Ti-20%Zr-(2~8)%Nb-0.2%Pd 합금의 미세조직을 나

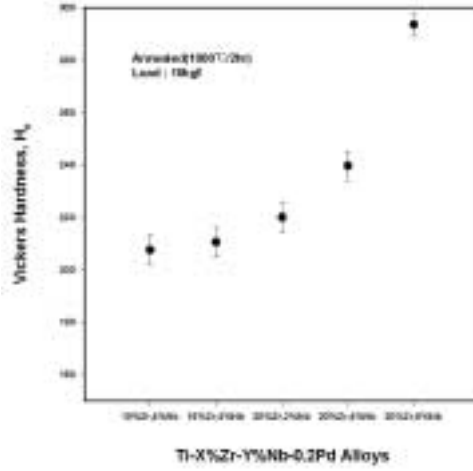
타낸 것이다. Nb함량이 증가하면서 역시 침상조직의 마르텐사이트는 미세화되고 있다.



〈사진 3〉 Optical micrographs of Ti-20%Zr-(2~8)%Nb-0.2%Pd alloys annealed at 1,000°C for 2hrs: (a)Ti-20%Zr-2%Nb-0.2%Pd alloy, (b)Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd alloy and (c)Ti-20%Zr-8%Nb-0.2%Pd alloy.

〈그림 2〉는 Ti-X%Zr-Y%Nb-0.2%Pd(X:10~20, Y:2~8) 합금을 1,000°C에서 2시간 소둔처리한 상태의 경도값으로 Zr과 Nb의 함량이 증가하면 약간

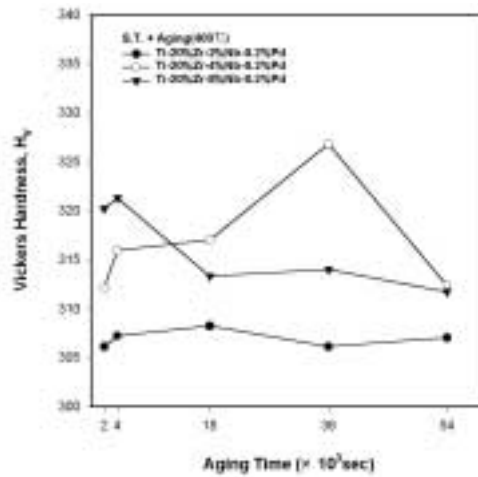
씩 경도가 증가하고 있다. 이는 Zr과 Nb의 함량이 증가하면 침상의 마르텐사이트가 미세화되기 때문으로 생각된다.



〈그림 2〉 Vickers hardness of annealed Ti-X%Zr-Y%Nb-0.2Pd(X:10~20, Y:2~8) alloys.

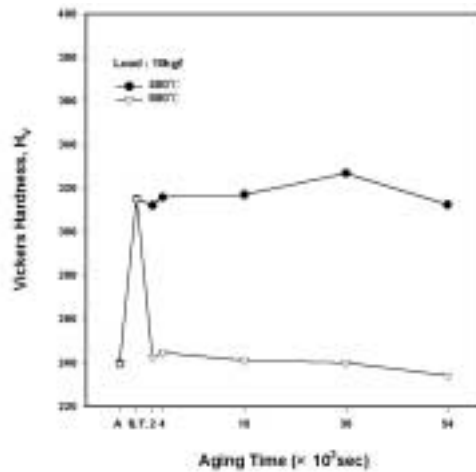
〈그림 3〉은 1,000°C에서 2시간 유지한 후 소둔처리했을 때 경도가 높게 나타난 Ti-20%Zr-(2~8)%Nb-0.2%Pd 합금을 다시 750°C에서 1시간 용체화처리 한 후 400°C에서 30분~15시간 시효처리에 따른 경도변화이다. Ti-20%Zr-2%Nb-0.2%Pd 합금 및 Ti-20%Zr-8%Nb-0.2%Pd 합금의 시효시간에 따

른 경도는 용체화처리한 경우보다 큰 변화가 없거나 오히려 낮아졌고, Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd 합금에서는 시효시간에 따라 경도가 증가하여 10시간일 때 Hv=327로 가장 높았으며 15시간에서는 과시효의 영향 때문에 Hv=312로 낮아졌다.



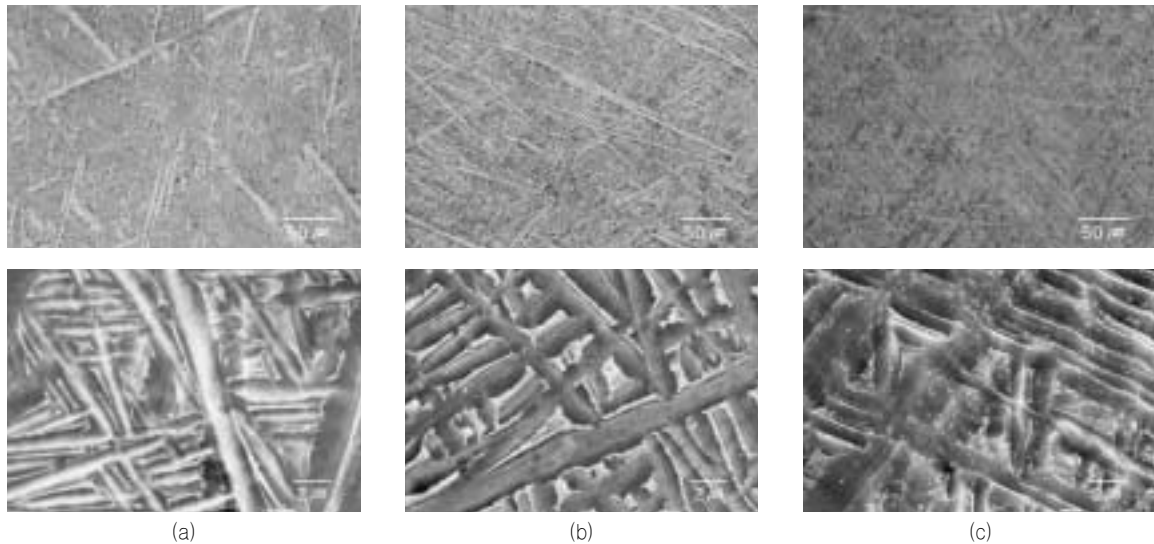
〈그림 3〉 Change of Vickers hardness of Ti-20%Zr-(2~8)%Nb-0.2%Pd alloys aged at 400°C after solution treatment.

〈그림 4〉는 Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd 합금을 400°C에서와 비교한 것으로 400°C에서보다 전 600°C에서 30분~15시간 시효처리한 후 경도변화 반적으로 낮게 나타났다.



〈그림 4〉 Vickers hardness of Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd alloy with aging temperature and aging time.

〈사진 4(a)~(c)〉는 Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd 합금을 용체화 처리 및 400°C, 600°C에서 각각 10 시간 시효 처리하여 광학현미경 및 주사전자현미경으로 관찰한 미세조직 사진이다. (a)의 용체화

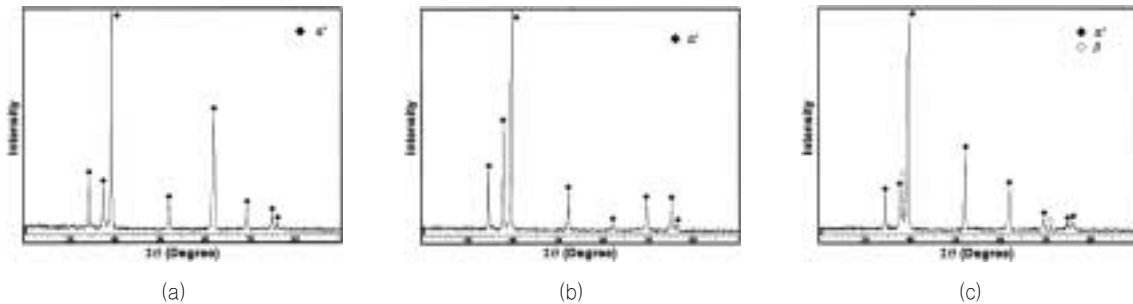


〈사진 4〉 Optical and scanning electron micrographs of Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd alloy; (a)solution treatment (S.T.), (b)S.T.+ Aging at 400°C for 10hrs and (c)S.T.+Aging at 600°C for 10hrs.

처리한 조직에서는 β 상이 α' 마르텐사이트 상으로 변태 하였으며, (b)의 400°C에서 10시간 시효처리 한 조직에서도 역시 용체화처리한 경우와 동일하게 α' 마르텐사이트상으로 변태 하였다. 그러나 (c)의 600°C에서 10시간 시효처리 한 조직은 α' 마르텐사이트조직 내에 미세한 석출물 인 β 상이 주사전자현미경으로 관찰되었다.

〈그림 5(a)~(c)〉는 Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd 합금의 용체화처리 및 400°C 및 600°C에서 각각 10

시간 시효처리 한 조직의 상변화를 관찰한 X선 회절시험 결과이다. (a)의 용체화 처리 한 조직에서는 전부 α' 마르텐사이트 피크가 나타났고 (b)의 400°C에서 10시간 시효처리 한 조직에서도 용체화 처리 한 조직과 같이 전부 α' 마르텐사이트 피크가 나타났다. 그러나 (c)의 600°C에서 10시간 시효처리 한 조직에서는 α' 상의 피크가 약간 소멸되었으며 새로운 β 상의 피크가 나타남을 알 수 있었다.



〈그림 5〉 X-ray diffraction profiles of Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd alloy; (a)solution treatment(S.T.), (b)S.T.+Aging at 400°C for 10hrs and (c)S.T.+aging at 600°C for 10hrs.

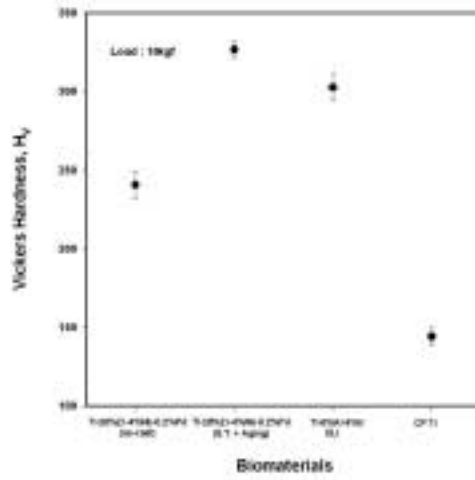
따라서 〈사진 4(c)〉의 미세조직에서 관찰된 석출물이 X-선 회절시험 결과 β 상임을 확인할 수 있었고 〈그림 4〉의 시효처리 온도와 시간에 따른 경도변화에서 600°C의 10시간 시효처리한 시편이 경도가 낮게 나타난 결과는 β 상 석출과 관련이 있는 것으로 생각된다.

〈그림 6〉은 주방상태 Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd 합금, 400°C에서 10시간 시효처리한 Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd 합금, Ti-6%Al-4%V ELI 합금 및

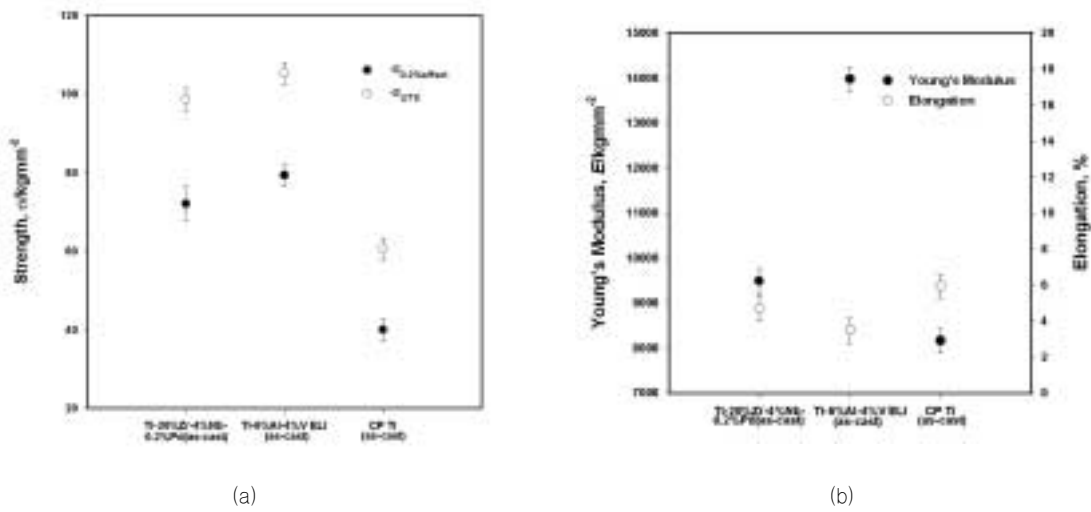
CP Ti의 경도를 비교하여 나타낸 것으로 이들의 경도값은 각각 Hv=240, Hv=326, Hv=302 및 Hv=144로 측정되었으며 시효처리한 Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd 합금이 가장 높게 나타났다.

2. 인장 특성

〈그림 7〉은 Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd 합금, Ti-6%Al-4%V ELI 합금 및 CP Ti를 주방상태에서 기계적 성질을 비교하여 나타낸 것이다.



〈그림 6〉 Vickers hardness of Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd alloy as-cast and aged at 400°C for 10hrs compared with CP Ti and Ti-6%Al-4%V ELI alloy.



〈그림 7〉 Comparison with mechanical properties of Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd alloy with Ti-6%Al-4%V ELI alloy and CP Ti; (a)ultimate tensile strength, 0.2% offset strength and (b)Young's modulus, elongation.

이 때 Ti-6%Al-4%V ELI 합금의 화학조성은 <표 2>와 같고, CP Ti의 화학조성은 <표 3>과 같다.

<표 2> Chemical compositions of Ti-6%Al-4%V ELI alloy used for control(wt.%)

Ti-6%Al-4%V ELI	Al	V	C	H	O	N	Ti
	6.2	4.2	0.015	0.003	0.11	0.008	Bal.

<표 3> Chemical compositions of CP Ti used for control(wt.%)

CP Ti (ASTM Grade 2)	Fe	C	H	O	N	Ti
	0.30	0.10	0.015	0.25	0.03	Bal.

Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd 합금의 항복강도와 인장강도는 각각 72.1kg/mm², 98.58kg/mm²로 Ti-6%Al-4%V ELI 합금과 비슷하지만 CP Ti보다 높게 나타났으며 탄성률은 9,490kg/mm²로 Ti-6%Al-4%V ELI 합금보다 낮고 CP Ti보다는 약간 높게 나타났다. 또한 연신률은 4.72%로 Ti-6%Al-4%V ELI 합금보다 높고 CP Ti보다 낮게 나타났다.

치과용 임플란트는 교합(咬合)시에 가해지는 하중이 구치부위에서 그 사람의 체중정도 되고 정형외과용 골고정구(骨固定具), 슬관절(膝關節) 및 고관절(股關節)은 무거운 체중을 받기 때문에 높은 강도가 필요하게 되는데 특히 인공관절은 반영구적으로 사용되는 것이 전체가 되므로 한층 더 높은 기계적 성질이 요구되고 있다. 또한 임플란트재료의 탄성률이 뼈조직의 탄성률(1,683kg/mm²)과 크게 다르면 뼈조직이 역학적으로 스트레스를 받게 되어 흡수되거나 역으로 증식 비대하게 되고 임플란트와의 계면에서 골절이 발생할 수도 있기 때문에 뼈조직과 비슷한 것이 좋다. 따라서 Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd 합금의 항복강도와 인장강도는 Ti-6%Al-4%V ELI 합금과 비슷하였지만 탄성률이 뼈조직에 더 가깝게 되어 있어 생체재료로서 기계적 성질이 더 우수함을 알 수가 있다.

IV. 결 론

Ti-X%Zr-Y%Nb-0.2%Pd(X:10~20, Y:2~8) 합금의 기계적 성질을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ti-X%Zr-Y%Nb-0.2%Pd(X:10~20, Y:2~8) 합금의 소둔처리상태의 경도는 Zr, Nb의 함량이 증가할 수록 약간씩 증가하였다.
2. Ti-20%Zr-(2~8)%Nb-0.2%Pd 합금의 Nb함량에 따른 400°C에서 시효처리 효과는 Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd 합금에서 가장 높게 나타났다.
3. Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd 합금의 시효온도 및 시효시간 변화에 따른 경도는 400°C에서 10시간일 때 가장 높았다. 이는 주방상태의 경도보다 약 1.4배정도 높고 CP Ti 및 Ti-6%Al-4%V ELI 합금보다도 높게 나타났다.
4. 주방상태에서의 기계적 성질을 비교한 결과 Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd 합금의 항복강도 및 인장강도는 각각 76.1kg/mm², 99.58/mm²로 Ti-6%Al-4%V 합금과 비슷하고, CP Ti보다 높게 나타났으며, 탄성률은 9,490kg/mm²로 Ti-6%Al-4%V 합금보다 낮고, CP Ti보다 높게 나타났다. 연신률은 4.72%로 Ti-6%Al-4%V 합금보다 높고, CP Ti보다 낮게 나타났다.

참 고 문 헌

- 정종현, 백승남, 노학, 고영무. 생체용 Ti-Zr 합금의 기계적 성질과 내부식성, 대한치과기공학회지, 25:75, 1998.
- 정종현. 생체용 Ti-Zr-Pd계 합금의 양극분극특성, 대한치과기공학회지, 23:21, 2001.
- 川原春幸. "生 用金属材料の毒性", 『金屬』, 50:45, 1980.
- Ahmed T, Long M, Silvestri J. A New Low Modulus, Biocompatible Titanium Alloy, Titanium'95 : Science and Technology, Vol. II, The Institute of Materials, 1760, 1995.
- Hansen M, Anderko K. Constitution of Binary Alloys, 2nd. eds., McGraw-Hill, New York, 1958.
- Kovacs P, Davidson JA. The Electrochemical Behavior of a New Titanium Alloy with Superior Biocompatibility, Titanium'92 : Science and Technology, ed. by Froes FH and Caplan I, the Minerals, Metals and Materials Society, 2705, 1993.
- Okazaki Y, Ito Y, Ito A, Tateishi T. Effect of Alloying Elements on Mechanical Properties of Titanium Alloys for Medical Implants, J Japan Inst Metals, 57:332, 1993.
- Okazaki Y, Rao S, Asao S, Tateishi T, Katsuda S, Furuki Y. Effect of Ti, Al and V Concentration on the Relative Growth Ratio of Bio-Cells, J Japan Inst Metals, 60(9):890, 1996.
- Steinemann SG. Evaluation of Biomaterials, ed. by Winter,G.D., Leray,J. L. and K. de Goot, John Wiley & Sons Ltd., 1, 1980.
- Stern M, Wissenberg H. J Electrochim Soc, 106:759, 1959.