

열간압연에 의한 Ti-Nb계 합금의 미세조직 및 내식성에 대한 연구

광주보건대학 치과기공과
박 효 병

=Abstract=

A study on microstruture and corrosion resistance of
Ti-Nb alloys by hot rolling

Hyo-Byung Park

Dept. of Dental Laboratory Technology, Gwangju-Health College, Gwangju 506-306

Pure titanium and Ti6Al4V alloy have been mainly used as implant materials but the cytotoxicity of V , neurotoxicity of Al resulting in Alzheimer disease had been reported. This paper was described the influence of composition of Ti-Nb alloys with 3 wt%Nb, 20 wt%Nb on the microstructure and corrosion resistance.

Specimens of Ti alloys were melted in vacuum arc furnace and homogenized at 1000°C for 24hr. The alloys were rolled in β and $\alpha + \beta$ regions.

The corrosion resistance of Ti alloys were evaluated by potentiodynamic polarization test in 0.9% NaCl and 5% HCl solutions.

The results can be summarized as follows:

1. The microstructure was transformed from α phase to $\alpha + \beta$ phase by adding Nb
2. The hardness of Ti-20Nb alloy was greater than Cp-Ti, Ti-3Nb alloy.

* 본 논문은 2001년도 광주보건대학 학내 연구비의 지원을 받아 수행되었음.

교신 · 성명: 박 효 병 · 전 화: 062-958-7691 · E-mail: hbpark@www.kjhc.ac.kr
저자 · 주 소: 광주광역시 광산구 신창동 683-3 광주보건대학 치기공과 교수실

3. The corrosion resistance of Ti-20Nb alloy was better than that of Cp-Ti, Ti-3Nb alloy in 0.9%NaCl and 5%HCl solutions.

* Key Words : Ti, Nb, Ti-Nb, hot rolling, corrosion resistance, alloy

1. 서 론

일상생활이나 산업현장에서 발생하는 안전사고와 인구 노령화 등에 의한 장기 및 조직손상이 점차 증가함에 따라 인체에 유해가 없는 생체재료에 대한 관심과 개발에 대한 요구가 증가되고 있다. 기존의 생체용 재료는 금속과 비금속으로 구분할 수 있는데 금속재료는 주로 스테인레스강(SUS-316L), Co-Cr 합금, Ti 합금이 이용되는데 특히 Ti합금은 다른 재료에 비해 비중이 낮으며 뼈조직과 유사한 탄성률을 갖고 있으며 금속 표면에 TiO₂의 안정한 산화피막을 형성하여 체내에 금속이온의 용출특성 및 생체적합성이 우수하므로 인공관절 및 치과용 임플란트 등으로 널리 사용되고 있다. 그러나 생체재료로 주로 이용되는 Ti-6Al-4V 합금은 비강도가 높고 내식성이 우수한 성질을 가지고 있으나 세포독성과 발암성에 대해 보고됐으며(Okazaki et al, 1993), 알루미늄(Al)은 알츠하이머 치매와의 밀접한 인과관계가 의심된다고 하였다(Ahmed et al., 1995).

그러므로 새로운 Ti 합금에 대한 연구가 이뤄지고 있는데 Ti합금은 미세조직을 구성하는 결정구조에 따라 α 형 합금, $\alpha+\beta$ 형 합금, β 형 합금 등으로 대별된다. α 형 합금은 다른 Ti합금보다 상온강도가 낮고 저온 안정상이므로 수백도의 고온이 되어도 취약한 천이상인 ω 상이 석출될 염려가 없으나 α 상은 hcp 결정구조를 갖는 단일상이므로 기계적 성질을 증대시키기 위한 열처리는 불

가능하다. $\alpha+\beta$ 합금은 α 안정화 원소와 β 안정화 원소를 복합 첨가시킴에 따라 상온에서 α 상과 β 상을 공존시킨 합금으로 소성가공이 좋고 용접성, 주조성같은 제조능(fabricability)이 좋은 것으로 알려져 있으며 상의 영역온도에서 열처리를 하여 각 상의 분율 및 미세조직 제어와 β 상의 석출상 제어가 용이하기 때문에 기계적 성질을 변화시킬 수 있다. 먼저 β 상 영역에서 열간가공하므로 Ti 합금에서 전형적으로 나타나는 조대한 조직을 파괴하여 결정립을 미세화하고 다시 β 영역 또는 $\alpha+\beta$ 영역에서 가공 및 열처리를 통해 α 상과 β 상의 체적률, 미세조직 등을 광범위하게 변화시킬 수 있다. 현재 $\alpha+\beta$ 형 합금 중에서 가장 많이 사용되는 것은 Ti-6Al-4V 합금으로 Ti 합금 전체 사용량의 3분의 2를 차지하고 있다.

β 형 합금(metastable, stable)은 준 안정 상태에 있으며 평형상태로 변태하려는 경향이 있으며 β 조직의 고유한 강도와 열처리를 통하여 α 나 다른 상을 석출시켜 강도를 조절할 수 있으며 소성가공성이 좋고 (Hironobu et al.,2001) 부식저항력이 개선되며 인접골조직과의 생체적합성을 향상시키고(Yu & Scully, 1997; Fanning, 1995; Davidson et al, 1994) 탄성계수가 인체의 뼈와 유사하므로(Kuroda et al., 1998) "stress-shielding induced bone resorption"현상을 방지할 수 있다(Ahmed et al., 1995). 이에 β 안정화 원소인 Nb을 첨가하여 near- α 형, $\alpha+\beta$ 형의 Ti-Nb계 합금을 제조한 후 첨가한 Nb 함량이 미세조직 및 내식

성에 미치는 영향을 조사하여 새로운 Ti-Nb계 생체용 합금을 개발하기 위한 기초자료로 활용하고자 한다.

II. 실험 방법

1. 시편제작

본 연구에 사용된 합금의 성분원소는 모두 99.9% 이상의 고순도를 가지는 것으로 준비하였는데 이는 Ti합금의 물성이 산소, 탄소 등과 같은 침입형 불순물 원소에 의해 크게 영향을 받기 때문이며 아크 용해를 용이하게 하기 위해 칩(chip)상의 Cp-Ti를 사용하였으며 Nb은 고용점을 고려하여 균일한 용해를 위하여 분말을 사용하였다. 상기재료를 near- α 형 Ti, $\alpha + \beta$ 형Ti 합금을 제작하기 위하여 Ti-3Nb, Ti-20Nb와 같은 조성이 되도록 무게 비(wt%)로 칭량하여 용해용 시료로 사용하였으며 ICP 분석을 통하여 목적한 조성이 되도록 그 양을 가감하였다. 시편 표면에 존재하는 산화피막과 불순물을 제거하기 위해 용해 전에 $5\text{HF} \cdot 2\text{HCl} \cdot 3\text{HNO}_3 \cdot 90\text{H}_2\text{O}$ 용액에 산세하였으며 각 조성의 산소농도를 제어하고 각 합금에 대한 불순물의 영향을 최소화하고자 하였다. 합금의 제조는 각각의 무게비(wt%)로 칭량한 후 수냉동(Cu) 하스(hearth)에 장입하여 10-3torr의 진공분위기를 형성한 뒤 10-12ppm으로 정제된 아르곤 가스를 챔버에 충전하고, 다시 진공을 유지하는 방법으로 챔버내의 분위기를 진공상태로 하였다. 또한 챔버내에 존재하는 산소를 최소화하기 위하여 합금 용해시 시료를 용해하기 전에 Ti getting을 용해하여 잔존하는 산소량을 최소화 하였다. 그후 합금의 균질한 용해를 위하여 텅스텐(W) 전극봉을 회전시켜 6회

반복하여 용해를 하였고 용해 전, 중량차가 0.1% 이하인 것만을 선택하여 실험을 수행하였다. 진공아크로를 이용하여 제조된 Ti 합금은 ICP분석과 EDS분석을 통해 화학적 성분비를 조사하였으며 분석 결과 특정 성분의 손실은 거의 없는 것으로 나타났다.

2. 열처리 조건

비소모성 진공 아크 용해로를 이용하여 제조한 시편은 국부적인 화학적 조성의 불균일과 응고속도의 차이에 의한 화학적 편석을 제거하기 위하여 아르곤 분위기 하의 관상로에 장입하고 1000℃에서 24시간 균질화 열처리를 하였으며 고온가열시 산화와 수소취성을 방지하기 위하여 진공 봉입을 하였으며 진공봉입은 스테인리스 관을 사용하여 약 10-3torr의 진공상태에서 전기용접기를 사용하여 봉입하였다. 열간압연은 β 역에서는 가공성이 좋기 때문에 베타 변태점 100℃ 이상에서 열간가공하고 마지막 압연은 베타 변태점 100℃ 이하에서 마무리를 하였으며 1회 압연은 압연시 균열을 최소화하기 위하여 0.2mm로 일정하게 하고 최종압하율은 50%를 목적으로 하였으며 응력 제거를 위해 각 재료의 베타 변태점 -300℃에서 응력제거를 하였다.

3. 미세조직 분석

미세조직 관찰을 위한 시험편은 고속정밀 절단기를 이용하여 적당한 크기로 절단 한 후 2000grit의 Sic 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최종적으로 1 μm 의 알루미나 분말로 마무리 연마한 후 초음파 세척을 하였다. 준비한 시험편은 Keller's 용액인 2ml HF, 3ml HCl, 5ml HNO₃, 190ml H₂O 용액으로 에칭한 후 미세조직은 광학

현미경(Olympus Co., PMG-3)을 이용하여 지지 조직의 변화를 관찰하였으며 각 시료에 대한 생 상상은 XRD 분석을 이용하였다.

4. 내식성 분석

Ti 합금의 내식성은 전기화학적 실험을 통하여 금속의 부동태 피막의 안정성을 측정 및 평가하고자 하였다. CMS100사의 부식측정기를 사용하여 동전위분극시험법 (potentiodynamic polarization test)으로 분석하였다. 부식시험편은 부식시험기의 홀더에 장착되도록 절단한 후 2000grit의 SiC 연마지에서 마무리 습식 연마한 후 초음파 세척을 하였다.

본 연구에서 사용한 기준 전극은 포화칼로멜 전극을 보조전극은 고풍도 탄소전극을 각각 사용하였다. 또 고순도 아르곤 가스를 사용하여 전해 액 중에 용존산소를 충분히 제거하는 탈산소처리 (deaeration)를 행하였다. 실험은 항온조를 이용하여 37°C의 일정온도에서 수용하였다. 부식시험은 0.9% NaCl용액과 5% HCl 용액에서 시행하였으며 0.9% NaCl은 체액과 유사한 용액으로 생체 내 환경에서의 부식특성을 평가하기 위함이며 5% HCl 용액은 재료의 부식경향을 평가하기 위해 사용하였다. 동전위 분극 시험 중의 scan rate

는 모든 합금에 대해 1.67 mV/min,으로 일정하게 하였으며 동전위분극시험 후 시편의 표면을 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

5. 기계적 성질

Ti 합금의 기계적 성질을 조사하기 위하여 경도시험을 시행하였다. 경도시험은 Rockwell 경도 시험계를 사용하였으며 Rockwell 시험은 A scale 하에서 실시하였다. 각 시편의 경도는 10회 이상 측정한 후 최고·최저값을 제외한 나머지 평균값으로 정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 미세조직

그림 1은 as-cast의 미세구조로 Cp-Ti와 Ti-3Nb는 그림 3에서 보는 것처럼 대부분 α -Ti를 나타냈으며 그림 1(c)는 등축상 α 과 침상의 β 상으로 분리되어 나타났는데 백색상은 β -Ti에서 변태한 평형 α -Ti상이며 침상조직은 아크열 발생에 의해 용해되었던 Ti가 응고시 아크로 하부에 있는 수냉동에 의하여 냉각되어 나타나는 마르텐사이트조직으로 판단된다.

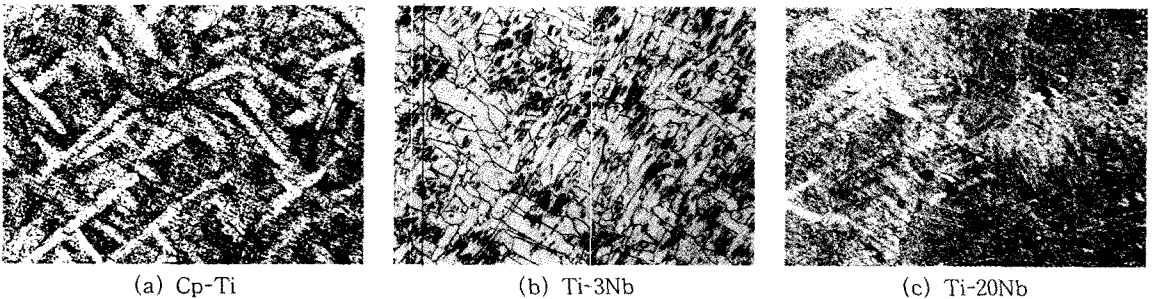


그림 1. Optical micrographs of as-cast Ti alloy
(a) Cp-Ti (b) Ti-3Nb (c) Ti-20Nb

그림 2은 진공 아크 용해로에서 용해한 시편을 1000℃에서 24시간 균질화처리 열처리를 하고 열간압연 50%를 목표로 하여 각 시료를 베타 변태점 100℃ 이상에서 열간가공하고 마지막 압연은 베타 변태점 100℃이하에서 마무리를 하였으며 응력 제거를 위해 각 재료의 베타 변태점-300℃에서 응력제거한 시편을 Ti합금을 광학현미경으로 관찰한 것이다.

그림 2(a)는 Cp-Ti의 경우는 판상의 α 상이 압연에 의해 파괴되면서 등축정조직(equiaxed)의 α 상으로 재결정화 된 것을 관찰 할 수 있으며 그림 2(b)는 β 상 사이에 연신된 α 상과 등축정 α 상이 관찰되었으며 β 상의 분율이 증가하였다 Near α 형.

$\alpha + \beta$ 형 합금은 α 상의 직경과 폭이 작으면 작을수록 피로강도는 증가하므로 열처리를 통한 피로강도 조절시 α 상의 크기조절은 매우 중요한 요인이 된다. Fig.2(c)의 조직은 β 안정화 원소인 Nb의 첨가 증가로 다량의 β 상과 판상 α 상의 혼합조직을 볼 수 있으며 α 상 분율이 15~20%시 기계적 성질이 우수한 것으로 여러문헌에 보고된 바 있어 양호한 기계적 성질을 나타낼 것이라 생각된다

그림 3은 제조된 합금의 상을 관찰하기 위해 XRD 분석한 결과로 Cp-Ti, Ti-Nb에서는 대부분이 α -Ti상으로 구성되어있으며 Ti-20Nb는 β 형 안정화 원소의 첨가로 α -Ti상과 일부의 β -Ti 및 Nb상이 존재하는 것으로 나타났다.

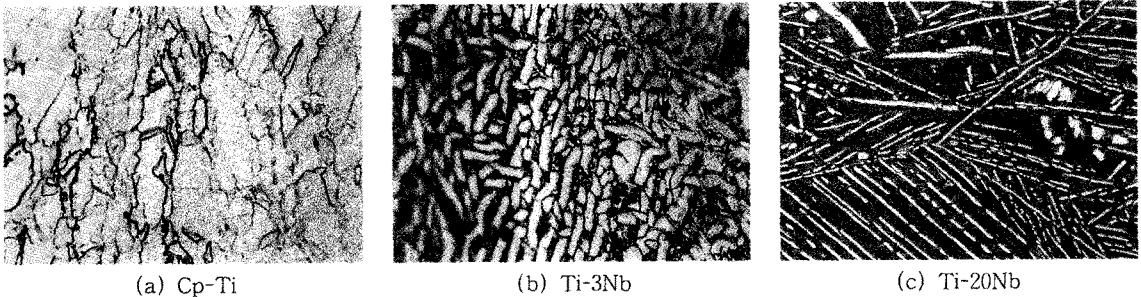


그림 2. Optical micrographs of Ti alloys, hot-rolled at α and $\alpha + \beta$ regions

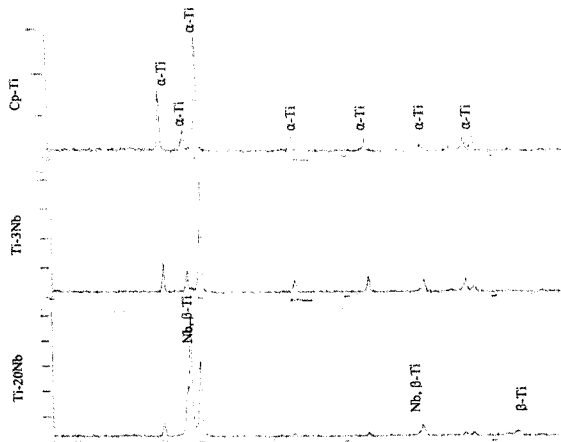


그림 3. XRD of Ti alloys

2. 기계적 성질

그림 4는 Cp-Ti 및 Ti-Nb합금의 합금조성에 의해 기계적 특성을 평가하기 위해 Rockwell 경도기(HRA)를 사용하여 측정한 경도를 나타낸 그래프이다. 재료의 경도는 일반적으로 재료의 내마모성과 깊은 관련이 있으며 경도가 높을수록 내마모성도 우수한 것으로 알려져 있다(최, 1993).

본 연구에서는 Cp-Ti보다 Nb을 첨가한 합금이 전반적으로 경도값이 상승하는 것으로 나타났다. 이는 Nb의 고용강화효과로서 Ti의 기지에 합금원소가 첨가되어 고용되면서 용질원자 주위의 결정격자에 탄성적 스트레인이 생겨 전위의 이동을 억제함에 따라 금속이 강화되었기 때문일 것이다.

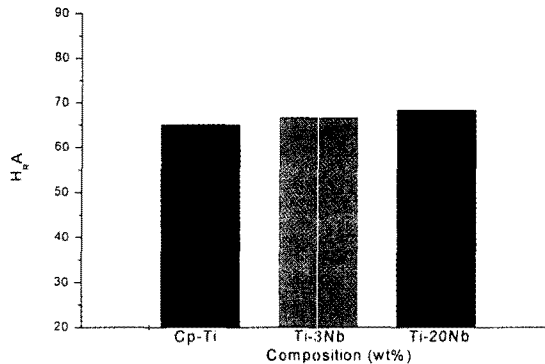


그림 4. The variation of Rockwell hardness of Ti alloys

그림 5는 Ti 합금의 내식성을 평가하기 위하여 0.9% NaCl 용액과 5% HCl에서 동전위시험을 통해 얻은 양극분극곡선이다. 그림 5에서 보는 것처럼 Cp-Ti, Ti-3Nb, Ti-20Nb의 부식전위는 유사하게 나타났으며 부동태 피막 안정성에서는 Ti-20Nb가 좋게 나타났는데 이러한 이유는 그림 6(a~c)의 부식시험 후 금속시편의 형상을 SEM으로 관찰하여 나타낸 것처럼 α, β 상이 형성된 계면에서 부식이 발생하는 것으로 보이며 입자의

크기에 영향을 받은 것으로 생각되면 $\alpha + \beta$ 형 Ti alloy가 내식성이 좋게 나타나는 현상은 Ito의 시험과 유사한 결과를 보였다(Ito et al., 1995).

그림 7(a~b)에서 보는 것처럼 Ti에 Nb가 첨가된 대부분의 금속시편 형상은 0.9 %NaCl 용액보다 5% HCl에서 mild한 표면 부식 상태를 나타내었는데 이러한 현상은 Schutz(1995)의 시험과 유사한 결과를 나타내었다.

박효봉 : 열간압연에 의한 Ti-Nb계 합금의 미세조직 및 내식성에 대한 연구

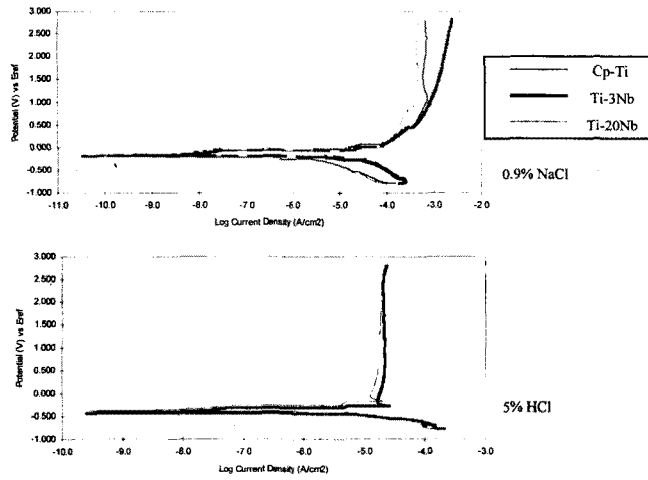


그림 5. Potentiodynamic Polarization Curves of Ti alloys

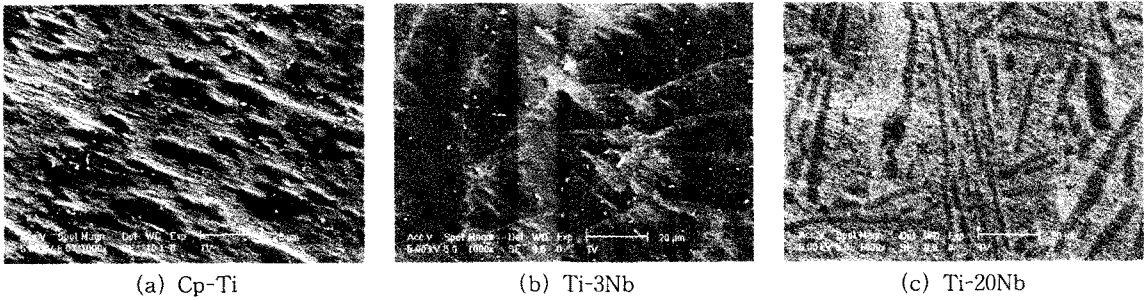


그림 6. SEM micrographs of surface of Ti alloy specimens in 0.9% NaCl solution

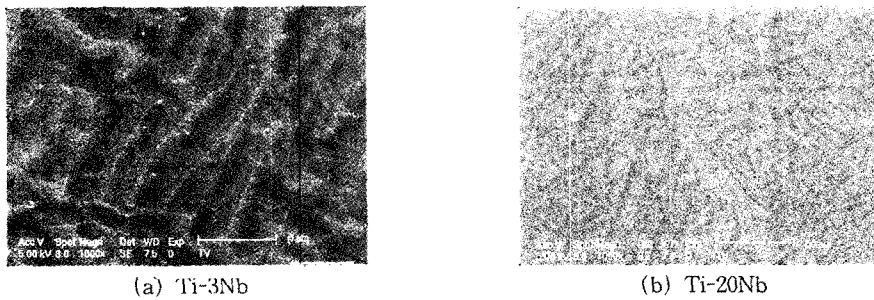


그림 7. SEM micrographs of surface of Ti alloy specimens in 5% HCl solution

IV. 결 론

Cp-Ti, Ti-3Nb, Ti-20Nb 합금을 제조한 다음 열간 압연을 행한 후 미세조직 및 내식성, 경도 시험을 시행 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 합금원소가 첨가원소에 따른 미세조직은 Nb가 첨가되면 α 상에서 $\alpha+\beta$ 상으로 변태하였다.
- 2) Ti-20Nb가 0.9% NaCl, 5%HCl용액에서 부동태화 전류밀도가 우수하게 나타났다.
- 3) Nb 첨가량이 증가할 수록 경도값은 증가하였다.

참 고 문 헌

Ahmed T, Long M, Silvestri J, Ruiz C, Rack H J. A new low modulus, biocompatible titanium alloy. Titanium 95:science and technology, 1995.

Choi SK. A study on the microstructure and various properties of dental titanium alloys, pusan national university, 1993.

Daisuke K, Mitsuo N, Masahiko M, Yoshisa K. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials, Materials science and engineering, A243, 244-249, 1998.

Davidson IA, Kovacs P and Poggi RA. New surface hardened, lowmodulus, resistance Ti-13Zr-13Nb alloy for tatal hip arthroplasty. Biomed. Mat., Eng., 4(3),

231-243, 1994.

Fanning JC. Properties and prcessing of a new metasble beta titanium alloy for surgical implant applications:timetal 21srx, 95:science and technology, 1995.

Hironobu M, Atsuro Y, Fumio W, Motohiro U, Takao K. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium, biomaterials 22, 1253-1262, 2001.

Okazaki Y, Ito A, Tateishi T. Effect of alloying elements on mechanical properties of titanium alloys for medical implants, J Japan Inst Metals, 57,3, 332-337, 1993.

Schtz RW. Developments in titanium alloy environmental behavior. Titanium 95 science and technology, 1860-1870, 1995.

Yoshimasa I, Yoshimitsu O, Atsuo I, Tetsuya T. New titanium alloys for medical implants. Titanium 95:science and technology, 1776-1783, 1995.

Yu SY, Scully JR. Corrosion and passivity of Ti-13%Nb-13%Zr in comparison to other biomedical implant alloys. corrosion, 53, No.12, 965-976, 1997.