

## 생체재료용 Ti-10Ta-10Nb 합금의 열적 특성 고찰

반재삼\*, 이경원, 정상원, 유영선(전남대 대학원), 조규종(전남대 기계시스템공학부)

### Study on the thermal-property of Ti-10Ta-10Nb

J. S. Ban, K. W. Lee, S. W. Chung, Y. S. You (Mecha. Eng. Dept., CNU), K. Z. Cho (Mecha. Eng. Dept., CNU)

#### ABSTRACT

Specimens of Ti-10Ta-10Nb have been tested for Rockwall hardness after heating to either the  $\alpha+\beta$  and  $\beta$ -phase field. And the specific heat and the dilatometer of Ti-10Ta-10Nb swaged have been measured. From the result, the  $\beta$  transus of the alloy was determined to be 820°C. The hot deformation behavior of Ti-10Ta-10Nb with an  $\alpha+\beta$  microstructure is modeled in the temperature 750°C and strain rate range 0.001-10s<sup>-1</sup>.

**Key Words** : Specific heat(비열),  $\alpha+\beta$ -phase( $\alpha+\beta$  상), Thermal conductivity(열전도율), Dilatometer(딜라토메터), The coefficient of thermal expansion(열팽창계수)

#### 1. 서론

생체재료로서의 Ti 및 그 합금은 2 차 대전 말기인 1940 년대 초에 처음으로 소개되었기 때문에 Co-Cr 이나 SUS316L 등에 비해 매우 늦게 연구가 시작되었고 생체재료로서 사용 또한 1980 년대 후반에 이르러 급격히 도입되기 시작되었다. Ti 를 생체재료로서 사용하기 위한 연구로 초기에는 CP Ti 를 이용하였으나 낮은 강도와 내마모성의 부족으로 인해 소재의 탁월한 내부식성과 매우 낮은 비중을 갖는다는 장점에도 불구하고 생체용 재료로서의 연구대상에서 제외되었다. 그러나 1980 년대에 이르러 Ti-rich, Al-rich, Ti-6Al-4V 합금이나 금속간 화합물 형태인 Ti-48Al-2Cr-2Nb 조성 등, Ti-합금을 우주 항공용 재료로 이용하기 위해 광범위하게 재료의 개발이 활발히 진행됨에 따라, Ti 합금을 연구하면서 의료용으로서의 사용가능성도 함께 확인되었다. 그러나, 이후 생체재료로서 주류를 이루고 있는 Ti-6Al-4V 합금은 합금조성에 필요한 Al 과 V 이 각각 Capsule 재료 군과 세포독성 재료 군에 속하며, 특히 Al 금속은 Lione 을 비롯한 여러 연구자들의 동물실험결과 신경독성(neurotoxicity)과 알츠하이머 병의 원인이 된다고 발표하였다<sup>1-3)</sup>. 따

라서 본 연구에서는 Ti-6Al-4V 합금에서 생체적합성에 문제가 제기 되고 있는 원소인 Al 과 V 을 제외시키고 생체 적합성이 보다 유리한 Ta 와 Nb 를 조합하여 Ti-10Ta-10Nb 합금을 개발하여 본 합금의 각종 열적, 물리적 특성을 고찰하고자 한다.

#### 2. 실험 및 방법

실험에 사용된 합금은 VAR(Vacuum Arc Remelting) 법에 의해 제조된 합금으로 Ti 은 아크용해를 용이하게 하기 위해 칩(Chip)상의 약 99.9% 이상의 순도를 지닌 Cp-Ti(Gride 2, Ti - 0.25Fe - 0.20 - 0.03N - 0.08C - 0.015H)를 사용하였으며, 첨가원소인 Ta 등은 용점이 높기 때문에 순도 99.9%의 것을 분말 형태로 사용한다. 각각의 원소는 원하는 조성이 되도록 무게 비(wt%)로 칭량하여 용해용 시료로 사용하며, ICP 분석을 통하여 목적한 조성이 되도록 그 양을 가감하였다. 시료의 주조는 10<sup>-3</sup>torr 의 진공분위기를 형성한 뒤 10-12ppm 으로 정제된 Ar 가스를 챔버에 흘려 보낸 뒤 다시 진공을 유지하여 챔버 내의 산소를 최소화 하였다. 제조된 각각의 모든 시편은 소모성 아크용해에 따른 화학적 편석을 감소 또는 제거하기 위해서 1050°C 에서 24hr 동안 균질화 열처리

(homogenization)를 행하였다. 용체화 처리 (Solution treatment)는 변태 온도를 고려하여 Ti-10Ta-10Nb의 경우 750°C 에서 2hr 동안 유지 후 수냉을 하였고 그리고 시효처리는 400°C 에서 4hr 동안 수행하였다. Ti 와 그 합금은 일반적으로 산소 활성이 매우 높기 때문에 균질화 처리, 용체화 처리, 시효처리 등, 모든 열처리 과정은  $10^{-3}$  torr 에서 수행 하였다.

Fig.1 에는 CP-Ti 와 Ti-10Ta-10Nb 합금의 주조조직, 그리고 Ti-10Ta-10Nb 합금의 균질화 열처리 후의 경도변화를 나타내었다. 균질화 처리가 끝난 Ti-10Ta-10Nb 합금은 약 103H<sub>R</sub> 로서 기존의 Ti 계 생체재료의 주종인 Ti-6Al-4V 합금(105H<sub>R</sub>)과 거의 비슷한 경도를 갖는 것으로 나타났다.

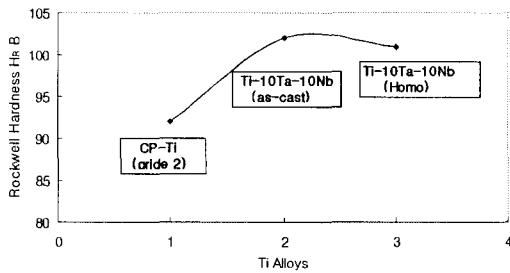


Fig. 1. The variation of Rockwell hardness of Ti alloys with as-cast and homogenization treated

Fig. 2 는 주조 후 균질화 열처리를 한 후의 조직(as-cast)과 as-cast 조직의 파괴(ingot breakdown)를 위하여  $\beta$ -transus 이상의 온도인 950°C에서 원 단면적의 70%까지 타발 압축 가공을 행한 후 조직(Swaging) 등, 서로 다른 미세조직으로 제어된 합금의 다양한 온도 변화에 따른 용체화 처리에 대한 경도 변화를 예측하기 위하여 각 온도 별 용체화 처리 및 경도 측정을 행하였다.

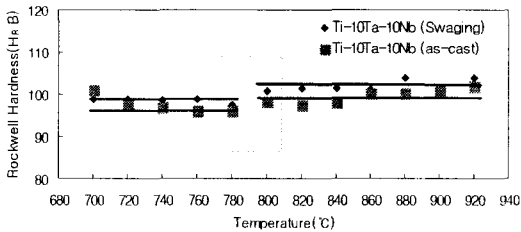


Fig. 2. The variation of Rockwell Hardness of Ti-10Ta-10Nb after solution treatment.

미세조직이 다르게 제어된 합금의 경도는 두 종류 모두 780 ~ 820°C 사이에서 일정량이 상승됨을 볼 수 있으며, 이는 Ti-10Ta-10Nb의 경우 전형적인  $\alpha + \beta$  형 합금의 경도 변화의 경향으로, 일반적으로

이 온도 부근에서  $\beta$ -transus 온도를 갖는다고 알려져 있다. Ti-10Ta-10Nb 합금은 용체화 온도가 상승에 따라  $\alpha$  상이 점진적으로 감소하게 되며,  $\beta$ -transus 온도를 지나게 되면 완전히  $\alpha$  상이 소멸되고  $\beta$  상만이 남는 금속이다. 이런  $\alpha$  상 분율이 감소 하는 현상은 각 온도에서 시편을 퀴칭함에 의해 쉽게 관찰 할 수 있으며, Ti-10Ta-10Nb 합금의 경우의  $\alpha$  상 분율 변화는 Fig. 3에 나타내었다.

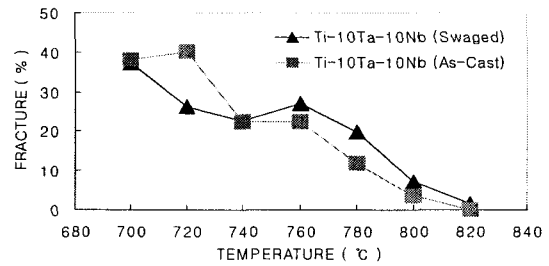


Fig. 3. The variation of  $\alpha$ -Fraction of Ti-10Ta-10Nb after solution treatment.

주조 조직과 Swaging 가공 된 합금 모두  $\alpha$  상 분율의 감소 경향은 매우 유사하게 나타났으며 약 820°C 부근에서 완전히  $\beta$ ( $T_{\beta}$ )상으로 변태됨을 알 수 있었다.

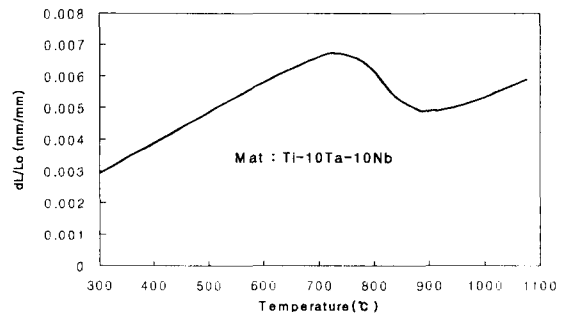


Fig. 4. The variation of dimension of Ti-10Ta-10Nb alloy upon temperature.

$T_{\beta}$  온도 부근에서 발생하는 물리적 특성 변화를 고찰하기 위하여 Dilatometer를 이용하여 온도에 따른 길이 변화량을 특정하여 Fig. 4에 나타내었다. Ti-10Ta-10Nb합금의 온도에 따른 길이 변화 구간은 기울기의 변화에 따라 크게 3구간으로 나누어질 수 있다. 첫 번째 구간은 상온에서부터 약 720°C까지로 이 구간에서 길이 변화의 기울기는 일정한 값으로 진행됨을 알 수 있다. 두 번째 구간은 720~910°C까지로  $T_{\beta}$  온도를 포함하고 있는 온도로서 이 구간에서는 길이 신장량이 급격히 감소한 후 세 번째 구간에 이르러서는 완전한  $\beta$  단상영역으로, 첫 번째 구간과 같은 일정한 기울기를 갖는 변형 거동을 하게 된다.

이러한 경향은 주조 조직과 Swaging 조직 모두에서 거의 비슷하게 나타났다. 온도에 따른 Ti-10Ta-10Nb의 보다 정확한 물성 변화를 알아보기 위하여 실험 합금의 비열을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. Ti-10Ta-10Nb 합금의 비열 곡선은 약 600°C까지는 500J/kg/K 정도로 유지된 후, 약 750 ~ 820°C가 되면 920 J/kg/K로 최대 값에 이르게 된다. 이후 다시 온도가 상승됨에 따라 비열은 급격한 하강을 한 후 다시 상승하는 곡선 형태를 갖는다. 비열 측정 결과를 Curve Fitting 하여 다항식 형태로 나타내보면  $\alpha+\beta$  조직에서의 비열은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있고,  $\beta$  조직에서의 비열은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$C_p = 0.0029T^2 - 2.1266T + 857.52 \quad (\alpha+\beta\text{-microstructure}) \quad (1)$$

$$C_p = 0.0226T^2 - 40.451T + 18704 \quad (\beta\text{-microstructure}) \quad (2)$$

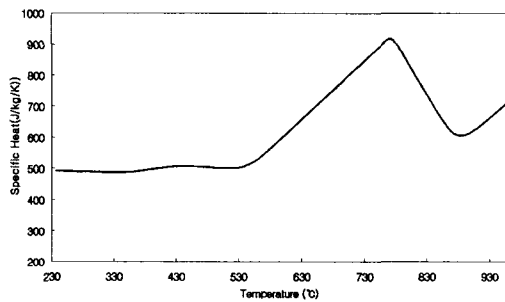


Fig. 5. Specific Heat of Ti-10Ta-10Nb alloys

이상의 결과로부터 Ti-10Ta-10Nb 합금의 온도 변화에 따른 조직 변화, 경도변화, 비열 변화 등의 물리적 특성을 종합적으로 고려해 보면  $T_\beta$  온도는 약 820°C로 판단할 수 있다.

서로 다른 조건으로 미세구조가 제어된 Ti-10Ta-10Nb 합금의 고온 변형 거동을 고찰하기 위하여 여러 가지 변형률 속도 조건으로 고온 압축 시험을 행하여 Fig. 6에 나타내었다. 완전  $\beta$  영역(950°C)에서 주조 조직을 파괴하기 위하여 1차 가공된(Swaged)조직은 (a)에 나타내었고, 주조 조직의 경우는 (b)에 나타내었다. 최대 진 변형율은 1.2까지 가공하였으며 고온에서 산소와 화학반응 매우 강한 Ti합금의 특성 때문에 시험도중 산화에 의한 취성을 방지하기 위하여  $10^{-2}$  torr의 진공도를 유지하면서 실험을 행하였다. 실험온도에서 두 조건 모두 변형률 속도  $10s^{-1}$ 에서 가장 높은 유동응력을 나타내었으며, 이때의 유동응력은 약 140MPa정도였다. 전체적인 유동응력의 분포는 일차 가공을 행한 시편의 경우가 같은 온도에서 주조 조직인 경우 보다 변형률 속도 상승과 함께 안정적인 증분값을 갖음을 알 수 있었다.

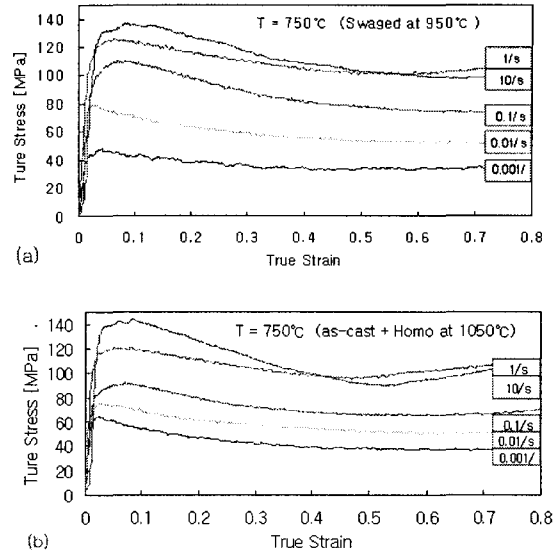


Fig. 6. True stress-true strain curves obtained in compression of the Ti-10Ta-10Nb at 750°C ((a) Swaged, (b) as-cast).

소성가공 시 진응력 - 진변형률로부터 얻어지는 관계식은 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다<sup>4)</sup>.

$$\sigma = K\varepsilon^n \quad (3)$$

여기서,  $\sigma$ : Flow stress,  $K$ : Constant of a material,  $\varepsilon$ : Strain,  $n$ : Strain-hardening exponent.

따라서 Ti-10Ta-10Nb 합금의 경우  $\beta$ -transus 이전의 온도에서 고온 소성 가공 시, 가공 조건에 따른 가공 경화 지수를 Fig. 6에서 얻은 데이터를 이용하여 구할 수 있으며, 이들을 Table. 1에 나타내었다. Table에 나타난 음의 부호는 유동응력이 낮은 변형율에서 최고 유동응력에 다다른 후 동적 재결정과 동적 회복에 의해 급격한 유동응력 감소 현상을 겪게 된다. 이후 점진적인 응력 감소가 발생된 후 정상 유동 응력(Steady-State Stress Flow) 상태로 진행되는 곡선으로 이루어지기 때문에 변형율 경화 지수는 음수를 갖게 된다.

Table1. The variation of Strain-hardening exponent of Ti-10Ta-10Nb

	Swaged	As-cast
0.001	-0.1117	-0.1930
0.01	-0.1419	-0.1425
0.1	-0.1372	-0.1288
1	-0.0725	-0.0439
10	-0.0915	-0.0783

### 3. 결론

의료용 소재로 개발된 Ti-10Ta-10Nb 합금의 고온 열처리 및 고온 가공에 따른 물리적 특성을 고찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Ti-10Ta-10Nb 경도는 약 103H<sub>R</sub>로서 기존의 Ti계 생체재료의 주종인 Ti-6Al-4V 합금(105H<sub>R</sub>)과 거의 비슷한 경도를 갖는 것으로 나타났다.
2. Ti-10Ta-10Nb 합금의 비열 측정 결과를 Curve Fitting 하여 다항식 형태로 나타내보면 α+β 조직에서의 비열은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있고, β 조직에서의 비열은 식 (2)와 같이 분리하여 나타낼 수 있다.
 
$$C_p = 0.0029T^2 - 2.1266T + 857.52$$

(α+β-microstructure) (1)

$$C_p = 0.0226T^2 - 40.451T + 18704$$

(β-microstructure) (2)
3. Ti-10Ta-10Nb 합금의 온도 변화에 따른 조직 변화, 경도변화, 비열 변화 등의 물리적 특성을 종합적으로 고려해 보면 T<sub>β</sub>온도는 약 820℃로 판단할 수 있다.
4. Ti-10Ta-10Nb 합금의 고온 단조 가공 시 유동응력은 낮은 변형율에서 최고 유동응력에 다다른 후 동적 재결정과 동적 회복에 의해 급격한 유동응력 감소 현상을 겪은 후 변형율이 약 0.3 이후가 되면 정상유동응력 상태가 됨을 알 수 있었다.

### 후 기

본 연구는 한국과학재단의 2001년 목적 기초연구비의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사를 드립니다.

### 참고문헌

1. S. K. Agarwal, L. Ayyash, C. S. Gourley, J. Levy, K. Faber and C. L. Hughes Jr., "Evaluation of the Developmental Neuroendocrine and Reproductive Toxicology of Aluminium", Food and Chemical Toxicology, Vol 34, Issue 1, pp. 49-53. 1996.
2. Mitsuo Niinom, "Mechanical properties of biomedical titanium alloys", Materials Science and Engineering A, Vol 243, Issues 1-2, pp. 231-236. 1998.
3. Yoshimitsu Okazaki, Sethumadhavan Rao, Tetsuya Tateishi, Yoshimasa Ito, "Cytocompatibility of various metal and development of new titanium alloys for medical implants", Materials Science and Engineering A243. pp.250-256. 1998.
4. F. Garofalo, J.R. Low : Proc. Soc. Exp., Stress Analysis 4, pp.16, 1947