

논문

용해 및 가공조건 변화가 Ti-10wt.%Ta-10wt.%Nb 합금의 미세조직에 미치는 영향

이도재† · 이광민 · 김민기* · 이경구**

Effects of Melting and Rolling Condition of Ti-10wt.%Ta-10wt.%Nb Alloy on Microstructure Variation

Doh-Jae Lee†, Kwang-Min Lee, Min-Ki Kim* and Kyung-Ku Lee**

Abstract

A new titanium based alloy, Ti-10Ta-10Nb, has designed to examine the improved mechanical properties and biocompatibility. A specimen of titanium alloy was melted in a consumable vacuum arc furnace and homogenized at 1050C for 24 h. The effect of hot rolling on microstructure was estimated after rolling at 400C and 800C respectively. Surface of melted alloy by consumable vacuum arc melting was consisted of rough surface and it was changed to sound surface by coating of ZrQ slurry on copper mold surface. The hardness of Ti-10Ta-10Nb alloy increased with the amount of alpha + beta phase. Ti-10Ta-10Nb alloy showed Widmanstien structure by hot rolling at 800C and in the rolling beta-region was negligible effects on microstructure refining.

Key words : VAR, Ti-10wt.%Nb-10wt.%Ta, hot rolling, Widmanstien

(Received March 18, 2002)

1. 서 론

Ti 및 Ti합금은 비중이 낮으며 다른 생체재료에 비해 뼈조직의 탄성률과 가장 유사하고, 표면에 TiO2의 안정한 산화피막을 형성하여 체내에서 금속이온의 용출 특성, 골 조직과의 결합 특성 등 생체적합성이 우수하며 응력부식 균열이 없다는 장점으로 인하여 인체에 삽입되는 인공관절이나 치과용 임플란트 등의 재료로 널리 사용되고 있다[1-3]. 현재까지 인체 이식용 임플란트 재료로 주로 사용되고 있는 금속은 스테인리스강(SUS 316 L), Co-Cr 합금 및 Ti합금이 주를 이루고 있으며, 특히 Ti합금은 생체재료로서의 우수한 특성을 인정받아 그 사용량이 급격히 늘고 있는 추세이다. alpha+beta형 합금인 Ti-6Al-4V 합금은 순수 Ti에 비해 피로강도가 높고, 순수 Ti와 유사한 골유착 특성

(bioadhesion), 높은 비강도 및 우수한 내식성 때문에 생체재료로 가장 널리 사용되어 왔으나, 최근 합금의 성분원소인 Al과 V의 생체 안정성에 대한 문제가 심각하게 제기되고 있는 실정이다[4-6]. Ti합금의 제조를 위해서는 소모성 진공아크용해법(VAR)이 필요하지만, 이러한 용해기술은 선진국에서는 이미 확립되어 있는 기술로서 최근에는 용해로 설비를 개량하여 용해시간 소비전력 및 전극제조 비용 등을 줄일 수 있는 고효율 VAR용해법이 개발되어 실용화되고 있다[7]. 그러나 국내에서는 아직까지도 Ti주괴 제조를 위한 용해로 등의 설비도 미약하고 여러 기술적 어려움 등으로 인하여 Ti소재 제조기술은 초보적인 단계에 있다고 할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 생물학적 안정성이 우수하고 Ti-6Al-4V 합금에 필적하는 기계적 강도를 갖는 생체

전남대학교 공과대학(Dept. of Metallurgical Engineering, Chonnam National University)

*선경중공업(주)(SUN KYUNG, Co. Ltd.)

**프로메디(주)(PROMEDI, Co. Ltd.)

†E-mail : djlee@chonnam.ac.kr

용 Ti합금을 개발할 목적으로 Ti에 Al, V 이외의 설포독성이 지적되지 않은 Ta, Nb를 합금원소로 첨가하여 새로운 Ti-10Ta-10Nb계 합금을 제조하였다. 합금의 제조는 VAR법을 이용하였으며, 용해조건 및 가공조건에 따른 미세조직 분석을 통하여 Ti합금의 제조가능성을 타진하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 합금을 제조하기 위해 사용한 Ti는 (주)현대티타늄에서 구입한 grade 2 Ti로 용해-압연을 통하여 제조된 직경 5 mm의 봉으로 구입된 시료를 적당한 크기로 절단하여 사용하였다. 첨가원소인 Ta와 Nb는 고순도 화학연구소에서 구입한 것으로 순도는 99% 이상이며, Ta는 -325mesh의 분말을 사용하였으며, 분말상의 Ta는 아크 용해시 시료의 비산으로 인한 무게 손실을 최소화하기 위하여 유압프레스로 성형한 후 사용하였다. Nb는 사각봉의 형태로 조그마한 크기로 절단하여 합금용해를 위한 시료로 사용하였다. 선택된 합금조성을 비소모성 아크로에서 균일한 합금으로 얻기 위하여 8회 이상 뒤집어 재용해를 실시하였으며, 용해된 합금은 용해 전후로 무게변화가 0.2% 이하인 것만 선택하여 소모성 전극 제조용으로 사용하였다. 소모성 아크 용해를 위한 전극은 비소모성 아크 용해에 의해 제조된 합금조성이 전극으로 사용되며, 이와 같은 전극의 제조는 TIG(Matsushita Electric Industrial Co. LTD., Japan) 용접기를 사용하여 DC 100A의 전류에서 전극봉을 용접하였다. 제조된 전극봉 선단부는 원뿔형으로 가공되어 있고 상단부는 선반가공을 통하여 15ϕ 로 가공하였다. 전극봉의 선단부가 원뿔형으로 가공된 이유는 소모성 아크 용해시 전극인 -극과 도가니인 수냉동의 +극이 접촉할 때 전류밀도를 증가시켜 초기 아크발생을 용이하게 하기 위함이다. 실제 선단부가 무딘 경우에는 전류를 통전시킬 때 전극과 도가니가 저항열에 의해 접촉되는 현상이 발생하였다. 비소모성 아크 용해 및 TIG용접에 의해 제조된 전극은 소모성 아크 용해를 위하여 전극으로 장착 시켰으며, 전류 밀도 및 전극의 이송속도를 적절히 조절하여 시료를 제조하였다. 소모성 아크 용해에 사용된 수냉동은 $35\phi \times 150$ L의 크기를 갖고 있으며, 도가니와 주괴의 반응을 억제하여 주괴의 분리가 쉽게 되도록 수냉동 도가니의 벽면에 주형재를 도포 하였다. 소모성 아

크용해에 의해 제조된 시료는 1050°C 의 탄소발열체 진공로에서 24시간동안 균질화 열처리를 실시하였으며, 균질화 열처리 후의 냉각은 노냉을 실시하였다. 이와 같이 균질화 열처리된 시료는 열간 압연 위하여 304스테인리스강으로 진공봉입을 하였다. 압연은 400°C 와 800°C 에서 실시하였으며, 압연율은 50~80%까지 실시하여 압연온도 및 압연율에 따른 미세조직 변화를 관찰하였다. 소모성 아크 용해에 따른 편석 및 압연된 미세조직의 관찰은 Keller 용액(2 mlHF-3 mlHCl-5 mlHNO₃-H₂O)에서 5초간 상온에서 부식시켜 관찰하였다. 관찰전 시편은 SiC 연마지(120~1200#)로 충분히 연마한 후 Al₂O₃분말로 마무리 연마하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 비소모성 아크 용해를 4회 실시하여 소모성 전극을 제조한 후, 소모성 아크용해에 의해 제조된 주괴의 표면 사진으로 Fig. 1(a)는 도가니를 수냉동으로 하여 제조된 주괴를, (b)는 도가니 벽면에 ZrO₂분말을 알루미나 세멘트와 7:3으로 혼합하고 물을 첨가하여 슬러리 상태로 만든 후 약 1 mm의 두께로 도포한 상태에서 제조된 주괴를 나타낸다. Fig. 1(c), (d)는 (b)의

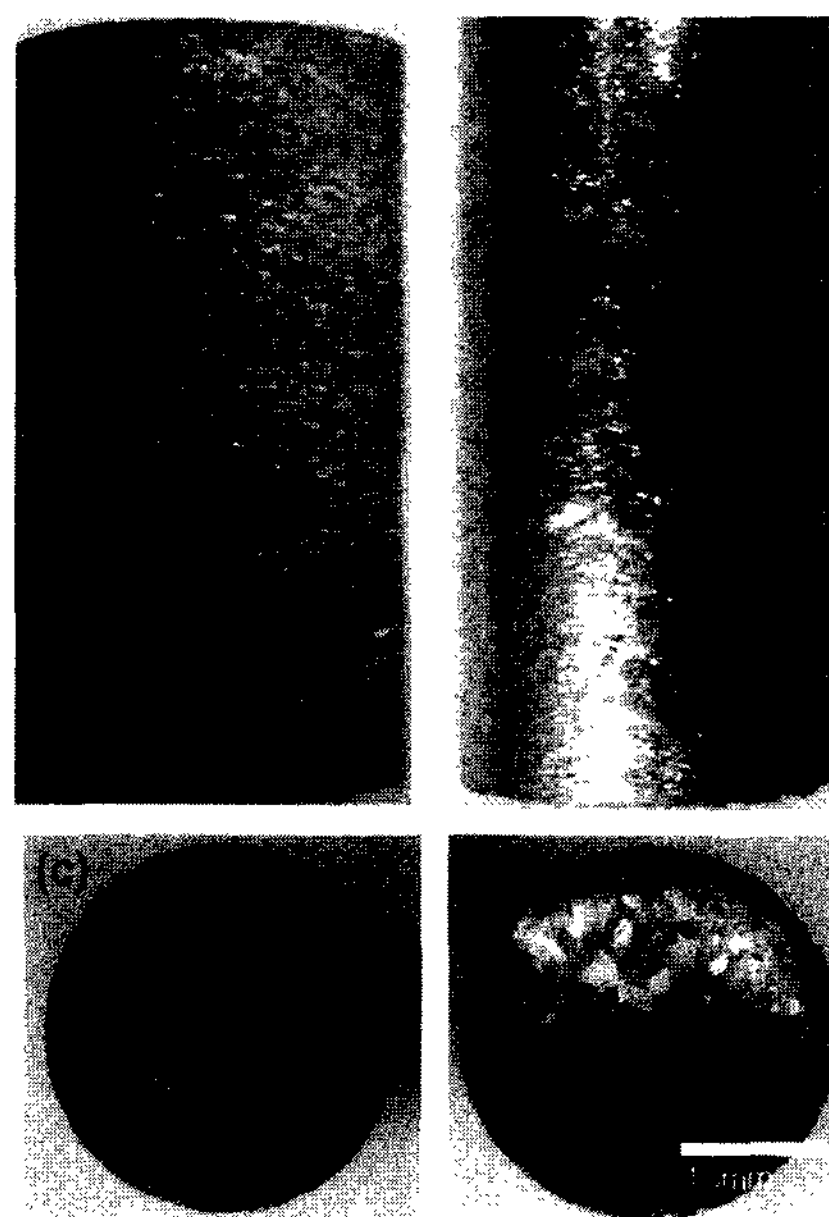


Fig. 1. Surface morphology of Ti-10Ta-10Nb alloy. The specimens were arc melted in copper crucible(a) and zirconia coated copper crucible(b), (c) and (d).

아랫면과 윗면의 상태를 나타낸 것이다. Fig. 1(a)에서 주괴의 표면은 매우 거친 상태를 나타내고 있으며, 기공의 흔적이 나타나고 있다. 소모성 아크 용해시 전극은 용해되어 시료가 되며, 용해과정은 아크 발생에 따른 전극 선단에서의 용융 금속이 표면장력에 의해 방울이 형성되면서 낙하하여 수냉 동 도가니 내에 쌓이게 된다. 이때 용해된 금속은 수냉 동과 접하면서 응고되어 주괴가 형성되므로, 냉각수와 접한 수냉동의 벽면은 급속응고를 일으키게 되어 용융금속의 유동성을 저하시킨다. 따라서 주괴의 표면 상태가 불량하게 되며, 심한 경우에는 표면에 기공의 흔적도 나타나는 것으로 판단된다. Fig. 1(b)는 도가니의 벽면에 ZrO₂를 코팅한 후 주괴를 제조한 경우로 코팅하지 않은 수냉 동에서 보다 주괴의 표면 품질이 향상되었음을 알 수 있다. Ti는 활성 고융점 금속으로 용해시 도가니 소재가 용융 티타늄과 반응하여 용융 금속을 오염시키기 때문에 Al₂O₃나 MgO 등 종래의 내화재를 이용할 경우 많은 문제점이 발생하는 것으로 알려져 있다[8]. ZrO₂ 내화재의 경우 유도 용해를 위한 도가니로는 사용이 곤란하지만 수냉동 도가니의 경우 용융금속이 급속히 냉각되기 때문에 벽면 도포제로 사용에 따른 문제점은 나타나지 않았다.

Fig. 2(a)는 소모성 아크 용해시 과전압이 가해진 경우에 나타난 주괴의 표면사진이며, (b)는 용해가 완료된 마지막 응고부분의 사진이다. 사진에 나타난 바와 같이 표면에는 심한 기공들이 나타나며, 마지막 응고 부위도 심하게 수축하였음을 알 수 있다. 소모성 아크 용해시 아크 전압이 높게 되면, 용융금속의 비산이 심하게 나타나며 소모전극과 도가니 측면에서 아크가 발생하게 된다. 이럴 경우 용융된 금속이 도가니를 균일하게 채우지 못하고 1차적으로 벽면에 얇은 막으로 응

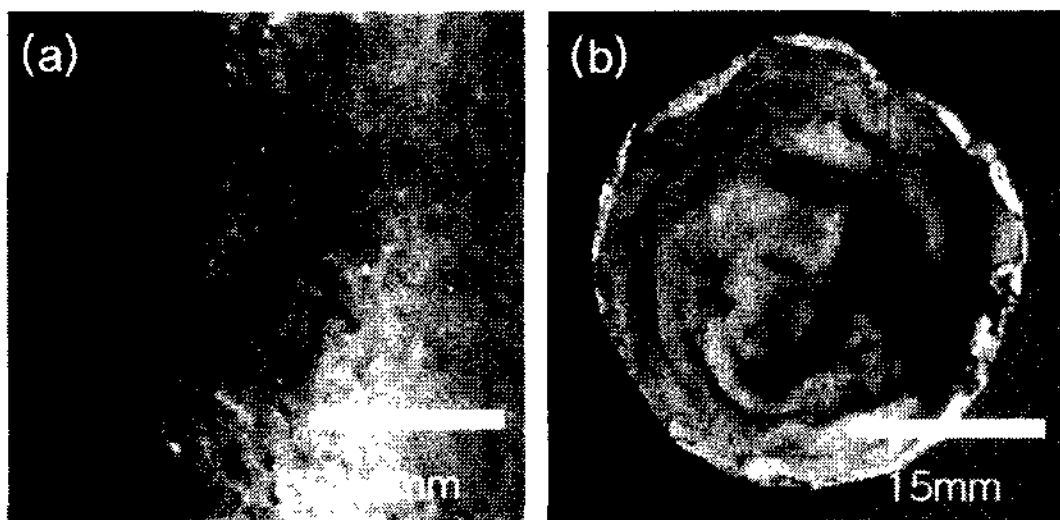


Fig. 2. Surface morphology of Ti-10Ta-10Nb alloy. The specimen was arc melted in over-voltage power condition.

고하게 되며, 지속적인 용해에 의해 얇은 막을 채우게 된다. 따라서 주괴 표면품질이 불량하게 되며, 경우에 따라서는 아크가 도가니를 용손시켜 냉각수가 유입되므로, 고온의 시료와 접촉하여 증기 폭발 등의 치명적인 사고를 일으킬 가능성도 있으므로 아크를 안정하게 유지하는 것은 매우 중요하다.

Fig. 3은 Fig. 1(b)의 주괴를 수직으로 절단한 사진으로 주괴의 중심부에는 p.2와 p.3으로 표시된 바와 같이 기지와는 다른 불균일 상이 나타나며, 상부의 용해 마지막 부분에서는 수축공이 존재함을 알 수 있다. 사진에 나타난 중심부의 p.2와 p.3으로 표시한 상은 첨가된 Ta, Nb등이 Ti보다 용점과 밀도가 높은 금속이기 때문에 모재 내에 균일하게 용해되지 못하고 응고가 가장 느린 중심부로 밀려나와 응고가 진행된 것으로 판단된다. 사진의 하부에는 약간 불룩한 상태로 주괴가 용해되었음을 알 수 있는데, 이는 소모성 전극이 수냉동 도가니와 접촉하여 용해가 진행 될 때 아크가 수냉 동 도가니 바닥을 가열시켜 용손된 경우로, 이러한 현상의 방지는 소모성 전극과 같은 재료를 판상으로 가공하여 도가니의 바닥면에 장착한 후 용해작업을 실시하면 소모전극이 용해되어 판상의 바닥판과 합금화되어 용손문제가 제거되었다. 사진에서 상부는 주괴의 최종 응고조직을 나타내며, 이러한 수축공은 아

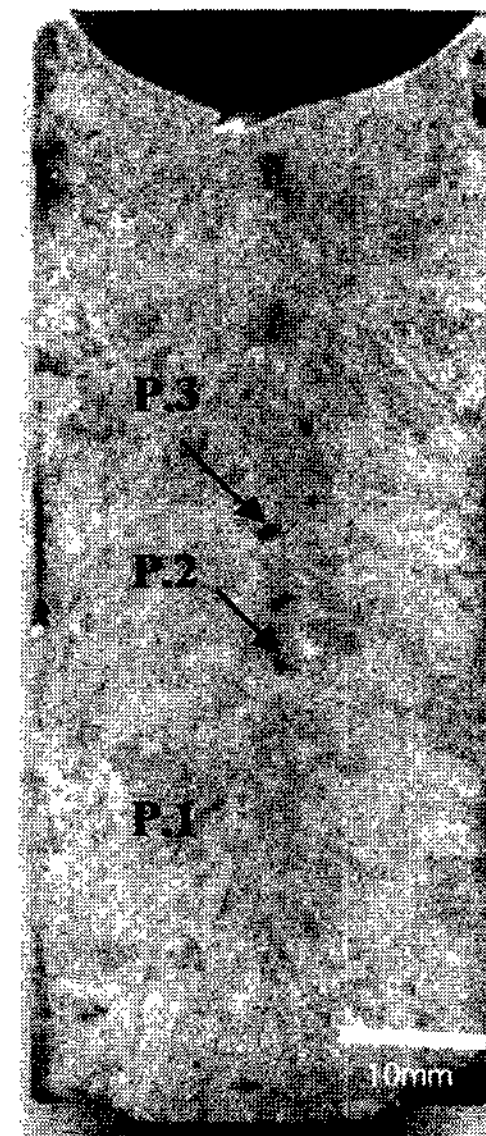


Fig. 3. Surface morphology of cross-sectioned Ti-10Ta-10Nb alloy. The specimen was arc melted in zirconia coated copper crucible.

크 전압이 클수록 심하게 나타났다. 주괴의 응고는 수냉동의 바닥 및 측면에서부터 진행되기 때문에 응고에 따른 수축공이 상부에 존재하게 되며, 이러한 수축공은 2차가공 즉 단조나, 압연작업시 주괴의 불량을 가져오므로 절단하게 되며 수율이 떨어지게 된다. 이러한 문제점의 해결은 용해 후기에 서서히 용해 전류를 낮추면서 소모전극의 용해 속도를 낮추어 입열량을 감소시키는 것이 효과적인 것으로 알려져 있으며[7], 본 연구에서도 약 30%의 전류감소로 이러한 문제점이 현저히 감소되었다. Fig. 3에서 나타난 미용해 편석의 문제점은 전극제조를 위한 비소모성 아크 용해시 용해 횟수 및 시료를 뒤집는 횟수와 관계가 있으며, 6회 이상 뒤집는 경우에는 편석이 발생되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 편석을 완전히 없애기 위해 8회이상 재용해를 실시하였다.

Fig. 4는 Fig. 3에 표시된 각부분의 미세조직을 나타낸 사진으로 Fig. 4(a)는 Fig. 3에서 p.1로 표시된 부분을, (b)와 (c)는 p.2와 p.3을 각각 나타낸다. Fig. 4(a)는 일반적인 기지조직의 상을 나타내며, 미려한 미세조직은 편석이 일어난 주괴의 중심부를 제외하고 동일한 양상을 나타냈다. Fig. 1(c), (d)에서 주괴의 하부

와 상부에는 등축정의 응고조직에 차이가 나타났으나, 이는 표면 응고조직으로 이부분의 미세조직인 Fig.4(a)의 미세조직과는 다른 것으로 판단된다. Fig. 4(d)는 소모성 아크 용해법으로 제조한 순수 Ti의 미세조직으로 전형적인 Ti의 미세조직을 나타내고 있으며, Ta와 Nb가 첨가된 Fig. 4(a)의 경우에는 β 상의 기지에 백색의 침상형태인 α 상이 미세하게 존재함을 알 수 있다. 새로운 합금 제조를 위해 첨가된 Ta와 Nb는 β 상 안정화 원소로 알려져 있으며, Nb의 경우 β 상에서 α 상으로 상변태가 일어날 때에 변태속도의 차이에 따른 국부적인 조성적 불균일로 인해 Nb의 농도가 증가하여 β 상의 생성이 열역학적으로 안정하게 되며[9], Ta의 경우에는 β 변태 온도를 낮추어서 열역학적으로 초기 β 상의 잔류를 용이하게 하는 것으로 알려져 있다[10].

Fig. 5와 표 1은 Fig. 3에 나타난 부위의 EDS분석 결과로 Fig. 5(b)는 p.2를 (c)는 p.3의 분석결과이다. 그림에 나타난 바와 같이 Fig. 3의 중심부의 편석은 Ta와 Nb에 의한 것임을 알 수 있으며, 기지조성의 경우 목적인 조성인 Ti-10Ta-10Nb보다 Ta가 약간 많이 분석되었다. 이와 같이 편석이 나타난 것은 첨가된 Ta,

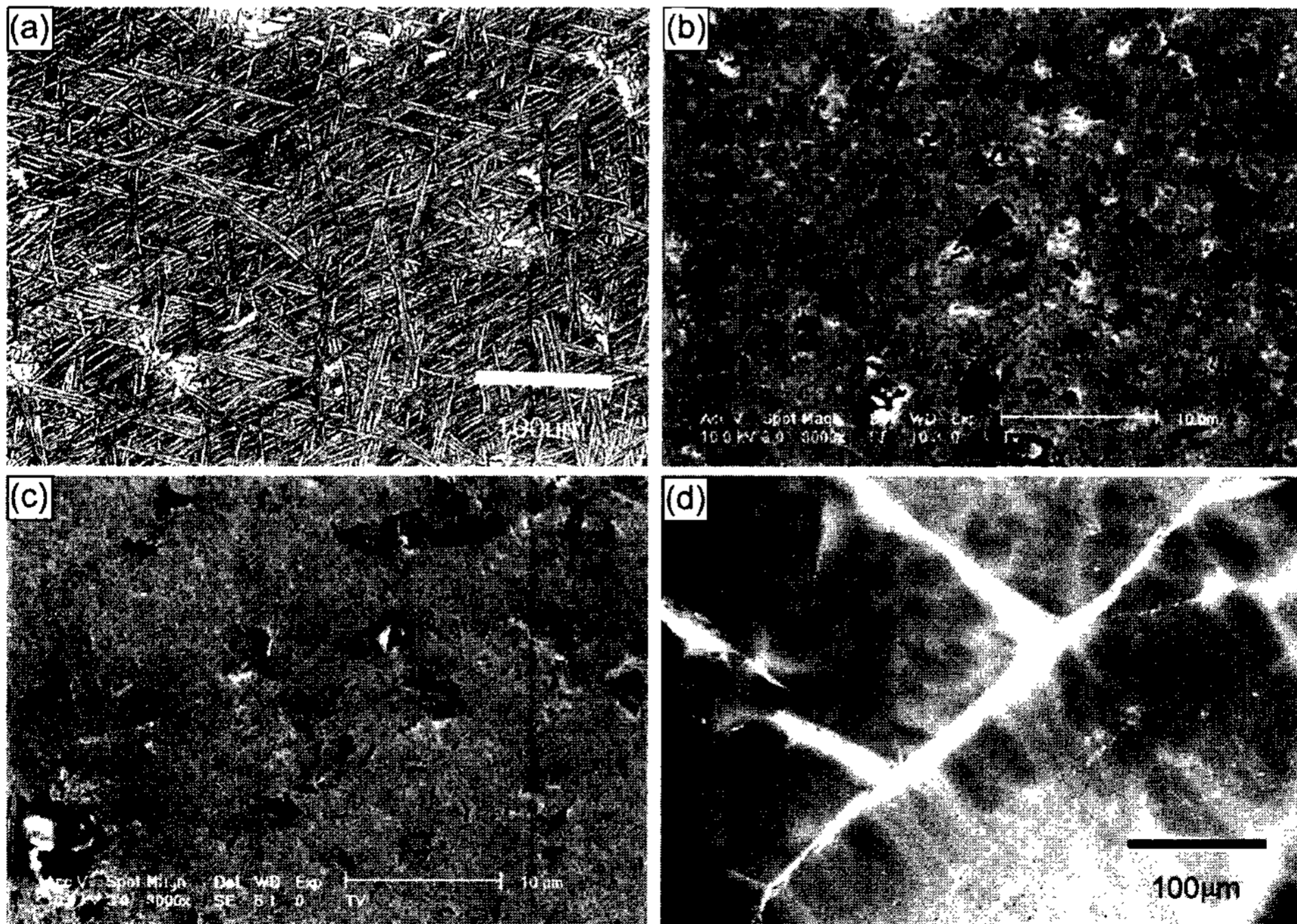


Fig. 4. Micrographs of arc melted Ti-10Ta-10Nb alloy(a), (b), (c) and pure Ti(d)

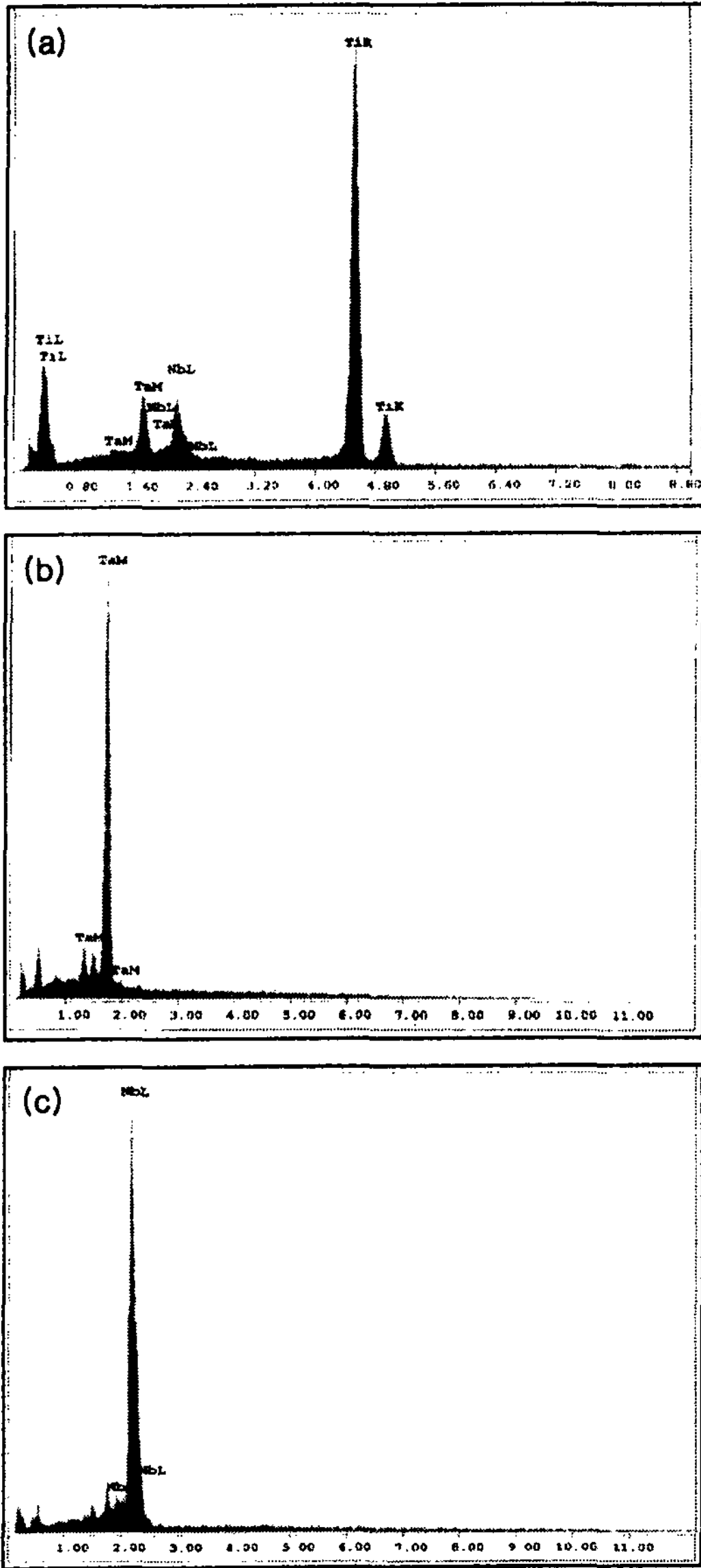


Fig. 5. Result of EDS microanalysis for the points shown in Fig. 3.

Nb의 용점이 2996°C, 2468°C, Ti 1668°C 보다 고용점의 원소이고, 아크열이 고온이더라도 고상의 첨가원소가 액상이 되는데는 시간이 소요되기 때문이다. 따라서 이러한 편석을 제거하기 위해서는 비소모성 아크 용해시 가능한 적은 양의 시료를 충분히 용해하여 합금화가 우선적으로 선행되어야 한다.

Fig. 6은 소모성 아크 용해를 통하여 제조된 시료를 진공봉입한 후 압연율과 압연 온도에 따른 Ti-10Ta-

Table. 1. EDS results of Fig. 5

point	Chemical composition(wt.%)		
	Ti	Ta	Nb
1	bal.	14.39	7.36
2	-	-	100
3	-	100	-

10Nb합금의 미세조직을 나타낸 사진이다. 시료의 제조는 미용해 원소를 없애기 위해 비소모성 아크 용해를 8회 반복하였다. Fig. 6(a)는 800°C에서 50%, b는 80% 압연한 경우이며, Fig. 6(c)는 400°C에서 50%, (d)는 80%압연한 경우이다. 합금의 미세조직은 β 상에 침상으로 α 상이 존재하고 있으며, 압연온도가 낮을수록 미세조직의 미세화가 일어났음을 알 수 있다. 본 연구에서 제조된 Ti합금의 경우 변형은 온도에 매우 민감한 반응을 나타냈으며, 이는 합금 특성상 Al합금이나 합금강에 비해 유동응력이 높기 때문으로 판단된다. 실제 400°C에서 압연한 경우, 압연과정에서 시료의 내부까지 크랙 발생되는 경우가 나타났으며, 이러한 문제점은 압연후 600°C에서 중간소둔을 실시함으로써 억제시킬 수 있었다. 800°C에서 압연한 경우에는 압연온도가 합금의 β 변태점 이상이므로 결정구조가 BCC로 변태하기 때문에 $\alpha+\beta$ 온도의 HCP영역보다 압연이 용이하였다. 압연온도에 따른 미세조직의 차이는 변태온도와 관계가 있으며, β 영역에서 압연한 경우에는 압연종료후 냉각에 의해 침상의 α 상이 β 상과 함께 층상으로 나타나며, 일반적으로 β 상의 colony내에서 성장하는 것으로 알려져 있다[13]. $\alpha+\beta$ 영역에서 압연한 경우에는 Fig. 6(a), (b)보다 α 상이 더 많이 존재하며, 변형률이 80%인 Fig. 6(d)의 경우에는 우선방위 현상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 Ti합금의 제조는 β 상 영역에서 열간 가공하여, 조대한 주조조직을 파괴하고, 다시 β 영역 또는 $\alpha+\beta$ 영역에서 가공 및 열처리를 통해 α 상과 β 상의 체적률, 미세조직 등을 변화시키는 것으로 알려져 있다[14].

Fig. 7은 제조된 합금의 경도를 기존 사용중인 Ti와 Ti-6Al-4V합금과 비교하여 나타낸 그림이다. 재료의 경도는 일반적으로 재료의 내마모성과 깊은 관련이 있으며 경도가 높을수록 내마모성도 우수한 것으로 알려져 있다[2]. Fig. 7에서 나타났듯이 본 연구에서 개발한 Ti-10Ta-10Nb 합금의 경도 특성이 순수한 Ti이나 Ti-6Al-4V 합금보다 우수한 것으로 나타났는데, β 상이 α

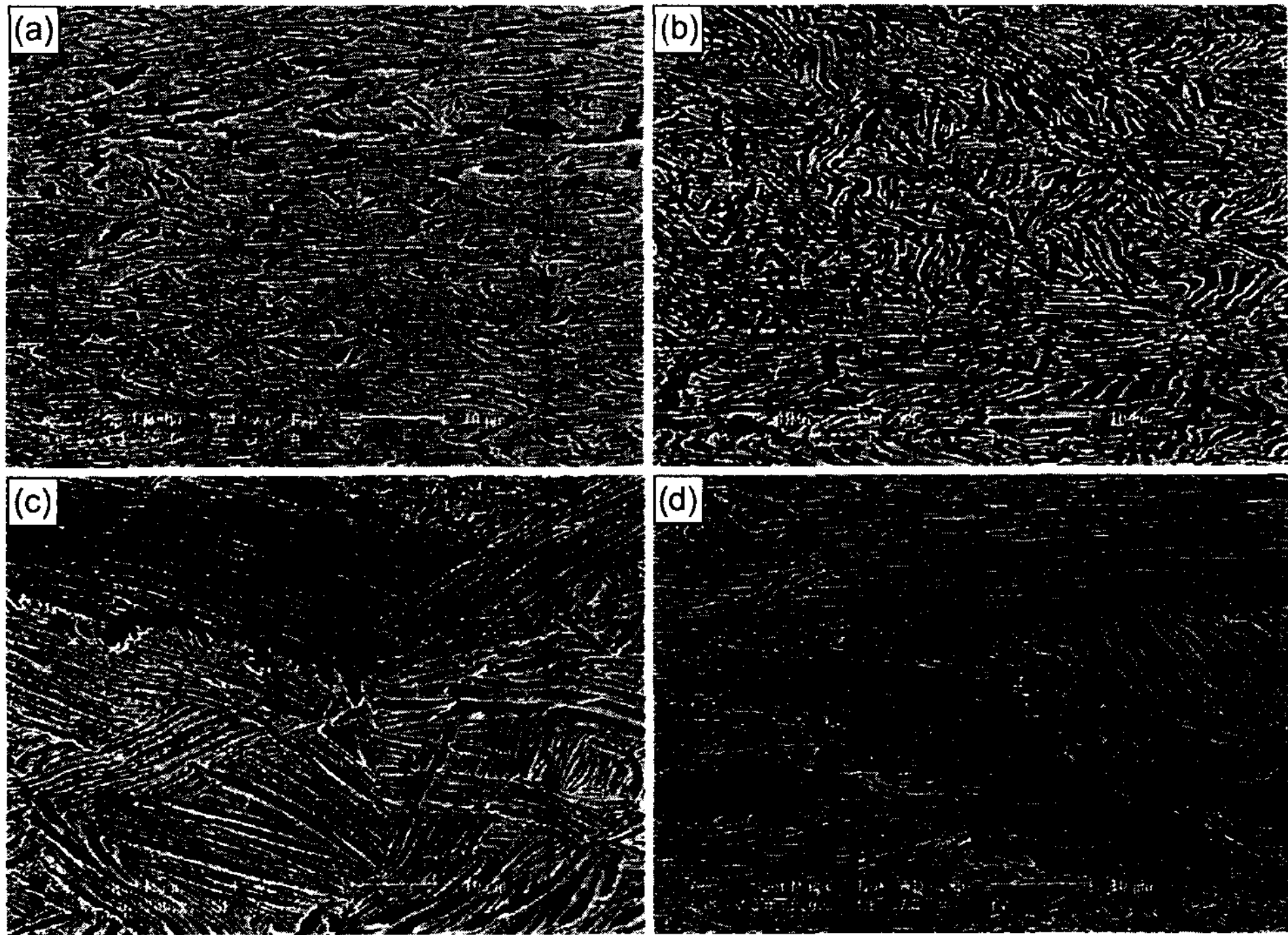


Fig. 6. SEM micrographs of rolled Ti-10Ta-10Nb alloy. The specimens were rolled at 800 °C(a), (b) and 400°C(c), (d).

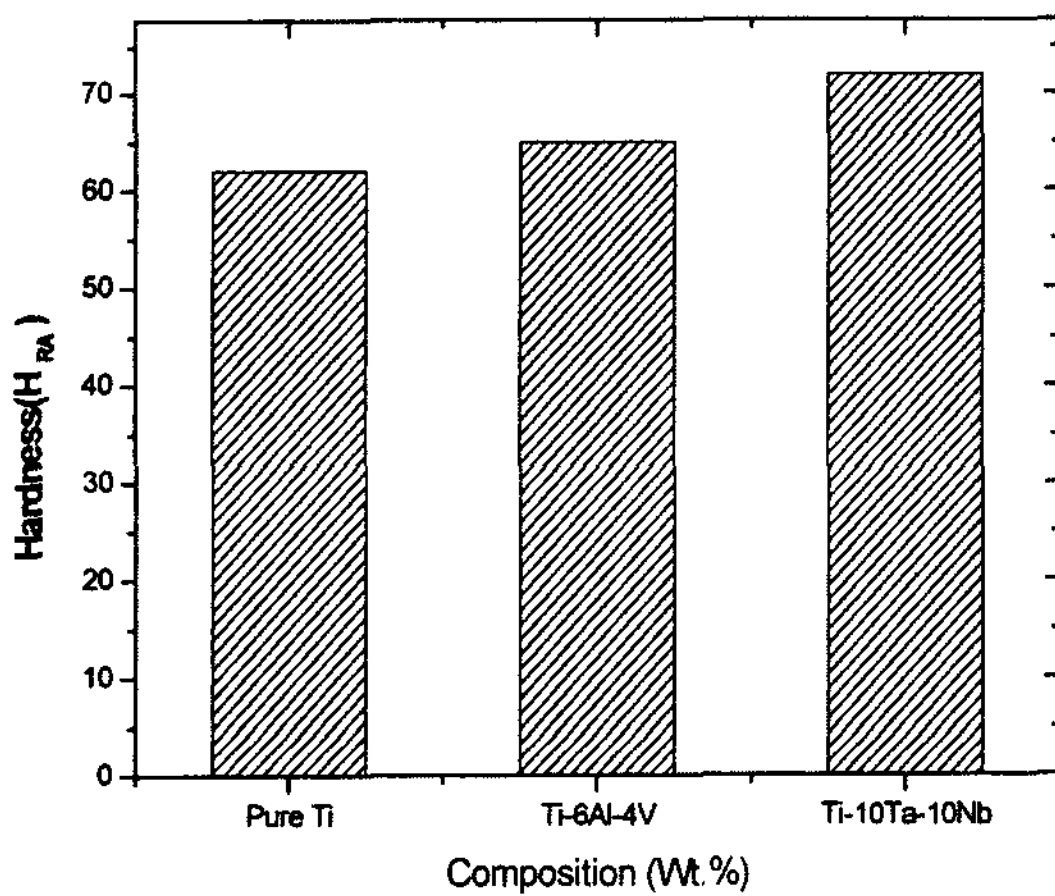


Fig. 7. The variation of rockwell hardness of Ti alloys.

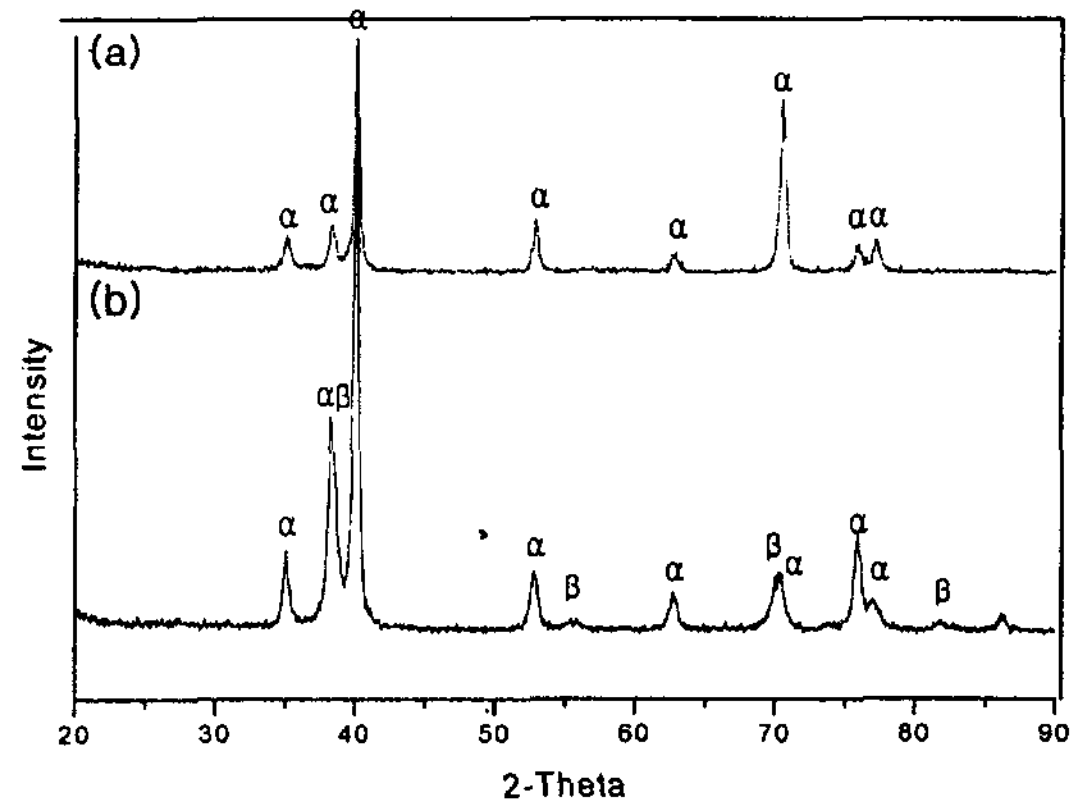


Fig. 8. The XRD diffraction pattern of pure-Ti(a) and Ti-10Ta-10Nb alloy(b).

상으로 석출되면서 β상의 감소에 따른 α상과 β상의 부피분율 (volume fraction)의 변화에 기인한 것으로 생각된다. 일반적으로 Ti 합금의 미세조직 상에서 침상 α상의 크기와 폭, α상과 β상의 부피분율은 재료의 강도와 연성 등 물성에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있는데, 침상 α상의 크기가 적을수록 인장 강도와 피로특성이 우수하고 β상이 α정립 계면에서 void

의 형성에 의한 파괴를 저지하여 creep 강도, 파괴인성을 향상시키는 것으로 알려져 있다[14].

Fig. 8은 제조된 합금의 상분석을 위하여 XRD한 결과로 (a)는 순수 Ti를 (b)는 Ti-10Ta-10Nb합금이 결과이다. 그림에서 순수 Ti의 경우 α상이 나타났으며, Nb와 Ta가 첨가된 경우에는 α상과 함께 β상이 석출되었음을 알 수 있다. β상의 존재는 Fig. 4a의 미세

조직 사진에서 관찰된 바와 같이 β 안정화 원소인 Ta, Nb의 영향으로 침상의 α 상 입계에 다른 합금에 비해 상대적으로 두터운 β 상이 박막 형태로 존재하고 있는 사실과 일치하는 결과를 보여주고 있다. XRD분석결과 Ti-10Ta-10Nb합금만을 분석한 결과인 Fig. 8(a)로는 β 상의 존재를 주장하기 어려우나, α 상만 나타나는 cp-Ti와 함께 비교하면 α 상이 아닌 다른 상이 나타났으며, 이러한 상은 β 상과 일치하므로 Ta, Nb첨가에 의해 β 상이 석출되었다 하더라도 무리가 없을 것으로 판단되었다.

4. 결 론

- 1) Ti합금 용해시 수냉동 도가니에 ZrO_2 를 도포한 경우 주괴의 품위가 향상되었다.
- 2) 전극제조과정에서 합금의 용해가 충분하지 않을 경우, 소모성 아크용해에 따른 편석이 발생하였다.
- 3) Ti에 Ta와 Nb가 첨가되면 β 상이 석출되었으며, 상간 경계 형성에 따른 경도향상이 나타났다.
- 4) $\alpha+\beta$ 영역에서 압연한 경우, β 영역에서 가공한 경우보다 결정립의 미세화가 일어났으며, 압하율이 증가할수록 미세화의 경향도 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2000-2-20500-012-3)지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

[1] E. Berg : J of Dentistry, "Dentists' Opinions on Aspects of

Cast Titanium Restorations", 25(2) (1997) 113-117.
 [2] Y. Okazaki, T. Tateishi, K. Kyo and Y. Ito : J. Japan Inst. Metals, "Effect of Small Quantity of Oxygen and Nitrogen on Mechanical Properties of New Titanium Alloys for Medical Implants", 62(2) (1998) 207-214.
 [3] T. Ahmed, M. Long, J. Silvestri, C. Ruiz and H. J. Rack : A New Modulus, "Biocompatible Titanium Alloy, Titanium 95 science and technology", 2 (1995) 1760-1767.
 [4] S. G. Steinemann : John Wiley & Sons Ltd., "Evaluation of Biomaterials", 1 (1980)
 [5] M. Semliysch, H. Weber and R. Steger : 15 Years' Experience with Ti-6Al-7Nb Alloy for Joint Replacements, Titanium 95 science and technology, (1995) 1742-1759.
 [6] S. Yumoto : Internation Journal of PIXE, 2 (1992) 493.
 [7] W. B. Kim, K. I. Lee, G. S. Choi, C. Y. Suh and D. H. Yang : Korean J. of Materials Research, "Preparation and Characterization of Pure Titanium Ingots Prepared by Electron Beam Melting", 7(7) (1997) 608-617
 [8] C. Ouchi, H. Iizumi and S. Miato : Mat. Sci. Eng., "Effects of ultra-high purification and addition of interstitial elements on properties of pure titanium and titanium alloy", A243 (1998) 186-195.
 [9] S. L. Semiatin, V. Seetharaman and I. Weiss : "The Thermo-mechanical Processing of Alpha/Beta Titanium Alloys", June (1997) 33-40
 [10] T. Y. Fang, W. H. Wang : Materials Chemistry and Physics 56 "Microstructural Features of Thermochemical Processing in a Ti-6Al-4V Alloy", (1998) 35-47.
 [11] 萩原益夫 : チタン合金の疲労のメカニズム, Materia Japan, 37 (1998) 35-38.
 [12] E. W. Collings : ASM, "The physical metallurgy of Titanium alloys", (1986)
 [13] 金屬工學便覽 編纂委員會: 金屬工學便覽, 集文社 (1997) 636
 [14] 岡崎義光 : Material Japan, 21世紀に向けてのチタン材料の展望, 37 (1998) 8-8.