

생체 친화적인 원소를 함유한 티타늄합금의 미세조직과 탄성계수

정희원* · 김승언** · 현용택* · 이용태***

Microstructures and Elastic Moduli of the Alloys Containing the Biocompatible Alloying Elements

H.W. Jeong · S.E. Kim** · Y.T. Hyun* · Y.T. Lee****

ABSTRACT

New titanium alloys with a low elastic modulus have been developed for biomedical applications to avoid the stress shielding effect of the artificial prosthesis. The newly developed alloys contained the transition elements like Zr, Hf, Nb, Ta which were non-cytotoxicity elements and β stabilizers. In the present paper the elastic moduli of Ti-xM containing Zr, Hf, Nb, Ta were evaluated by measuring the acoustic velocity (PEO). The effectiveness of the alloying elements for lowering the elastic modulus was investigated. In addition, the dominant factors for the low modulus were discussed. Ta was the most effective in lowering the elastic modulus of the alloys. The effectiveness of Hf was not acceptable for decreasing the elastic modulus. The dominant factor was the lattice parameter for Zr, and the poisson's ratio for Nb, Ta, respectively.

Key Words : Titanium alloy (티타늄합금), Low elastic modulus (저탄성계수), Biomaterial (생체재료)

* 공정연구부 고강도재료그룹 선임연구원

** 공정연구부 고강도재료그룹 책임연구원

*** 재료기술연구소장

1. 서 론

티타늄은 기계적 성질이 우수할 뿐만 아니라 내식성과 생체 친화성이 우수하여 생체재료로 많이 적용되고 있다. 티타늄이 생체용 재료로 사용되었던 초기에는 순 티타늄과 Ti-6Al-4V ELI가 생체용 티타늄으로 사용되었지만, Al이 인간에게 치매를 유발할 수 있는 가능성과 V의 세포독성이 알려짐에 따라 새로운 신합금이 개발되어 왔다. 이러한 생체용 신합금의 1세대로 Ti-6Al-7Nb과 Ti-5Al-2.5Fe가 대표적인 합금이다[1], [2].

금속원소의 독성 제거를 목적으로 이루어진 1세대 합금과는 달리 생체역학(biomechanics)적인 면에서 비롯된 연구가 2세대 합금개발이다. 1990년대 이후에 새롭게 보고되었던 문제점은 뼈와 인공관절의 탄성계수의 큰 차이에서 발생하는 응력차폐(stress shielding) 효과에서 비롯되었다[1]. 응력차폐 효과는 피층 골조직의 밀도를 저하시켜 인공관절과 뼈의 결합을 느슨하게 만들어 결국 인공관절의 수명을 단축시키는 결과를 초래하였다[1], [3]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 저탄성 티타늄 합금의 개발이 대두되었다. 현재 개발된 주요 합금으로는 Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-35Nb-5Ta-7Zr, Ti-16Nb-13Ta-4Mo, Ti-13Nb-13Zr, Ti-29Nb-13Ta-xM 등이다[4].

본 연구에서는 생체 친화성이 우수한 Zr, Hf, Nb, Ta이 이원계 티타늄합금의 탄성계수에 미치는 영향을 조사하여, 각 합금원소의 저탄성계수화 능력을 평가하고자 하였으며, 또한 탄성계수를 낮추는 주요한 재료상수를 찾고자 하였다.

2. 실험방법

실험은 Fig. 1과 같은 방법으로 수행하였다. 진공아크용해로(VAR)를 이용하여 Ti-xM (x=10, 20, 30, 40 wt%, M=Zr, Hf, Nb, Ta) 합금을 Ar 분위기에서 용해하였다. 용해시 발생할 수 있는 잉곳 내의 용질원자의 편석을 방지하기 위하여 3번 재용해하였다. 또한, 잉곳의 주조조직과 주조결함을 없애기 위하여 1000°C에서 1시간 유지후 30mm/s의 변형속도로 자유단조를 실시하였다.

단조후, 2×10^{-3} Pa의 진공에서 1000°C, 1시간 유지후 노냉하였다. 또한 비평형 미세조직을 얻기 위하여 1000°C, 1시간 유지후 수냉하였다.

제조된 합금은 Kroll용액으로 부식한 후 광학현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 또한 제조된 합금의 결정학적 정보를 얻기 위하여 XRD와 TEM 분석을 실시하였다. TEM 시편은 100µm까지 연마후, -30°C에서 5%HF+95%Methanol 용액으로 twin jet polishing 하였다.

각 합금의 탄성계수는 초음파의 종파와 횡파의 속도를 측정하는 Pulse-Echo Overlap 방법으로 평가하였다.

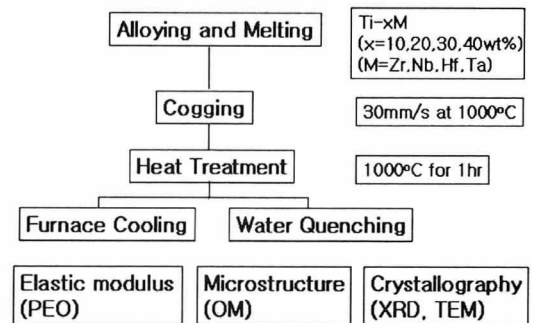


Fig. 1 Experimental procedure

3. 결과 및 고찰

평형상으로 구성된 미세조직과 비평형상으로 구성된 미세조직의 탄성계수를 평가하기 위하여 진공아크용해로를 이용하여 제조된 합금을 1000°C에서 1시간 유지후 노냉과 수냉을 실시하였다. Fig. 2는 노냉한 Ti-xM 합금의 함량에 따른 탄성계수 변화를 나타내고, Fig. 3은 수냉한 Ti-xM 합금의 함량에 따른 탄성계수 변화를 나타낸다. 그래프는 순티타늄의 탄성계수를 116GPa로 가정하고, 순티타늄의 탄성계수로 측정된 합금의 탄성계수를 나누어 그래프에 표시하였다.

노냉된 Ti-xHf (x=10, 20, 30, 40 wt%) 합금의 경우 합금원소의 함량에 따른 탄성계수의 변화가 크지 않았다. 또한 순티타늄과 비슷한 탄성계수를 가졌다. 노냉된 Ti-xZr의 경우 10wt%Zr 일때 가장 낮은 탄성계수를 보였으며 함량이 증가함에 따라 직선적으로 탄성계수가 증가하였다. 노냉된 Ti-(10-30)wt%

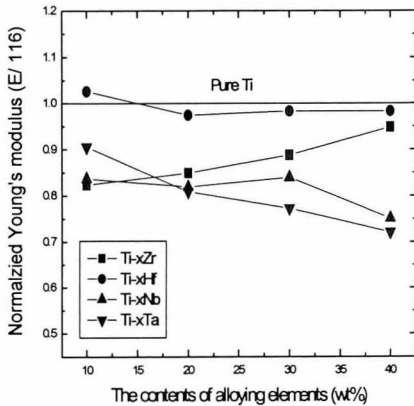


Fig. 2 Elastic moduli variations with the alloying elements contents of the furnace-cooled Ti-xM alloys.

Nb는 순티타늄의 약 83%수준의 탄성계수를 보였으며, 40wt% Nb가 가장 낮은 탄성계수를 보였다. 또한 Ti-xTa합금은 함량이 증가함에 따라 직선적으로 탄성계수가 감소하였으며, 40wt% Ta는 순티타늄의 약 73% 정도로 가장 낮은 탄성계수를 보였다. 노냉된 합금의 경우 Ta이 탄성계수를 낮추는데 가장 효과적인 합금원소이었다.

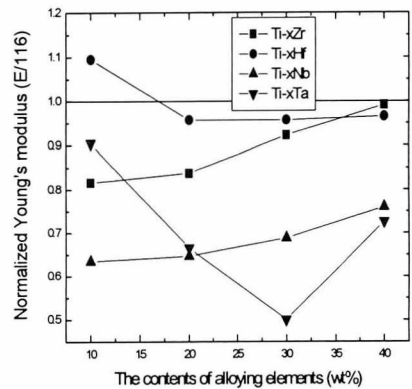


Fig. 3 Elastic moduli variations with the alloying elements contents of the water-quenched Ti-xM alloys.

수냉된 합금의 경우도 노냉된 합금에서와 같이 Hf은 티타늄의 탄성계수를 낮추는데 효과적이지 못하였다. Zr은 노냉된 시편과 거의 유사하게 합금 함량에 따른 탄성계수가 변하였고, 비슷한 탄성계수를 보였다. 반면에 수냉된 Ti-xNb 합금은 노냉된 시편보다 낮은 탄성계수를 보였으며, 합금원소의 함량에 따른 탄성계수가 노냉된 시편과는 달리 증가하였다. 수냉된 Ti-xTa 합금도 노냉된 시편보다 낮은 탄성계수를 가졌고 30wt% Ta 합금에서 최소의 탄성계수를 가졌다.

Zr과 Hf을 함유하는 합금이 노냉과 수냉 상태에서 유사한 탄성계수를 가지고, Nb과

Ta을 함유하는 합금은 노냉 상태보다 수냉 상태에서 낮은 탄성계수를 보였는데, 이는 Zr과 Hf은 상온에서 안정상이 α 상으로 β 안정화 능력이 약한 반면에, Nb과 Ta은 상온에서 α 상과 β 상이 안정하며 β 안정화 능력이 강하기 때문이다. Fig. 4의 이원계 상태도로부터 Hf, Zr, Ta, Nb 순으로 β 안정화 능력이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 5, 6, 7, 8 은 노냉과 수냉된 Ti- 40wt% (Hf, Zr, Ta, Nb) 합금의 광학현미경 미세조직 사진이다. Fig. 5와 6에 나타난 미세조직에서 Hf과 Zr은 이원계 상온에서 평형상이 α 상이므로 노냉된 시편과 수냉된 시편의 미세

조직이 현격히 다르다. 수냉된 시편은 α' 으로 이루어진 전형적인 마르텐사이트 조직을 나타내고 있다. 이러한 미세조직적 특징은 이 합금의 탄성계수에 큰 차이를 발생시키지 못하였다. 합금의 탄성계수는 합금을 구성하고 있는 상의 탄성계수에 의해서 결정된다. 즉, 평형상인 α 상의 탄성계수와 비평형상인 α' 은 탄성계수는 비슷하다고 유추할 수 있다.

Fig 7과 8에 나타난 미세조직은 β 안정화 능력이 강한 원소로 Hf과 Zr이 함유된 합금의 미세조직과는 현격히 다르다. 상온에서 β 상이 안정할 수 있기 때문이다. 상온에서 β 상이 완전하게 안정화 될 수 있는 임계조성은 Ta은 67wt%, Nb은 36wt%로 알려져 있다.

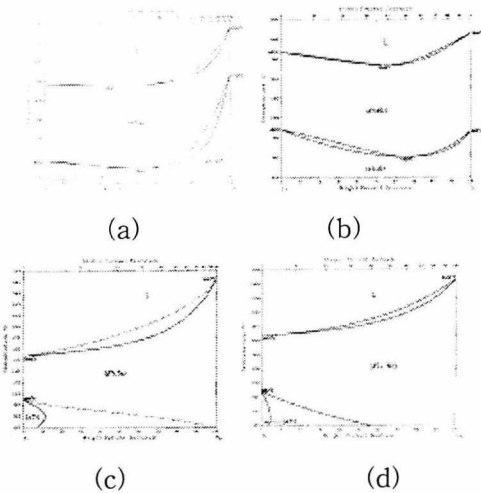


Fig. 4 Binary phase diagrams (a)Ti-Hf, (b)Ti-Zr, (c)Ti-Ta, (d)Ti-Nb [5]

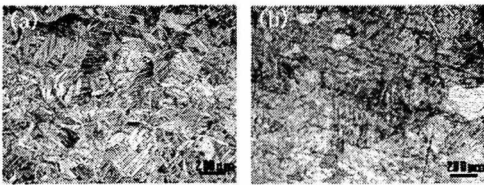


Fig. 5 OM microstructures of Ti-40wt% Hf, (a)F.C. (b)W.Q.

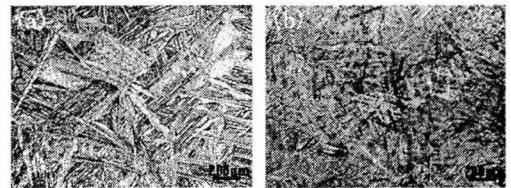


Fig. 6 OM microstructures of Ti-40wt% Zr, (a)F.C. (b)W.Q.

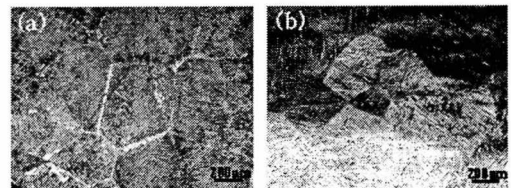


Fig. 7 OM microstructures of Ti-40wt% Ta, (a)F.C. (b)W.Q.

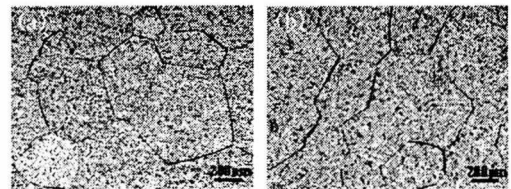


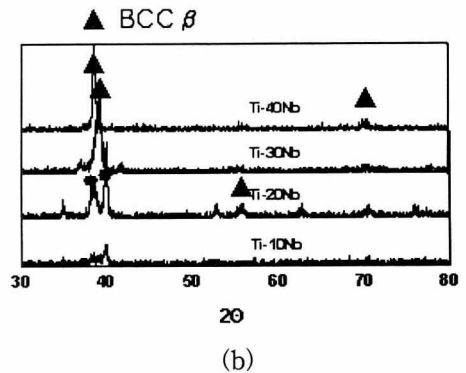
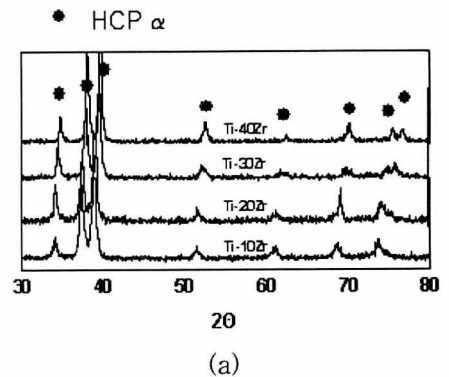
Fig. 8 OM microstructures of Ti-40wt% Nb, (a)F.C. (b)W.Q.

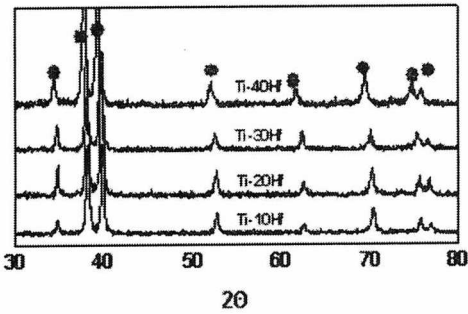
Fig. 7의 40wt% Ta을 함유한 합금의 미세 조직은 임계조성인 67wt%보다 작은 합금 함량을 함유하므로 β 상이 안정하지 못한 미세조직적 특징을 보여주고 있다. 즉 수냉된 시편이 빠른 냉각속도에 의해 bcc에서 hcp로의 무확산 변태시 발생하는 마르텐사이트 조직을 보여주고 있다. Fig. 8의 40wt% Nb을 함유한 합금은 임계조성인 36wt% 보다 많은 합금을 함유하고 있으므로 β 상이 완전히 안정화 되어 있다. 즉, 수냉된 시편에서 마르텐사이트 조직이 발견되지 않는다. 이러한 미세조직적 특성은 이 합금의 냉각속도에 따른 탄성계수에 큰 차이를 주었다. Nb를 함유한 합금의 경우 노냉된 시편에서는 β 상이, 수냉된 시편에서는 β 상과 α'' , ω 비평형상이 존재할 수 있다. 이러한 상들의 탄성계수는 이 합금의 탄성계수를 결정한다. 즉, 각 구성상의 탄성계수에 큰 차이가 있음을 유추할 수 있다.

Ho 등은 Ti-Mo 합금에 대해 탄성계수를 조사한 결과, α'' , β , ω 의 순으로 탄성계수가 증가한다고 제안하였다[6]. 반면에 Fan은 문헌을 토대로 각상의 탄성계수를 조사하였는데, β , α'' , α 의 순으로 탄성계수가 증가한다고 제안하였다[7]. 또한, Lee와 Welsch는 Ti-6Al-4V 합금의 $\beta+\alpha''$ 혼합조직에 변형이 가해지면 변형에 의해 유기된 α'' 상에 의해 탄성계수가 증가함을 실험적으로 증명하였다[8]. 또한, Hao 등은 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 합금에서 β 와 α'' 마르텐사이트의 탄성계수는 비슷한 수준이라고 주장하였다[9]. 이와 같이 각상에 대한 탄성계수에 대한 연구가 많지만, 일치된 결과를 얻지는 못했다. 이러한 이유는 연구의 대상이 된 합금의 조성의 차이에 기인한 각상의 물성 변화 때문인 것으로 생각된다.

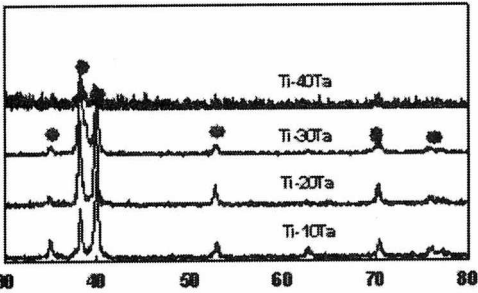
Fig. 9는 노냉된 각 합금의 XRD 분석 결과

이다. Hf과 Zr이 함유된 합금은 α 상의 피크만 발견되었다. Ta을 함유한 합금의 경우 임계조성보다 작은 함량을 함유하고 있으므로 β 상 피크는 발견되지 않았고 α 상 피크만 발견되었다. 반면에 임계조성보다 많은 함량을 함유하고 있는 Ti-40wt% Nb 합금의 경우 α 상의 피크는 발견되지 않았고 β 상의 피크만이 발견되었다. Zr을 함유한 합금의 경우 Zr의 함량이 증가함에 따라 α 상의 피크가 높은 각쪽으로 이동하였다. 이것은 Zr의 함량이 증가함에 따라 α 상의 격자 상수가 감소함을 의미한다. 반면에 Hf을 함유한 합금의 경우 합금 함량이 증가함에 따라 피크는 낮은 각으로 이동하여, 격자상수가 감소함을 알 수 있다. Ta을 함유한 합금의 경우 함량의 증가에 따른 α 상의 피크의 이동이 발견되지 않았다.





(c)



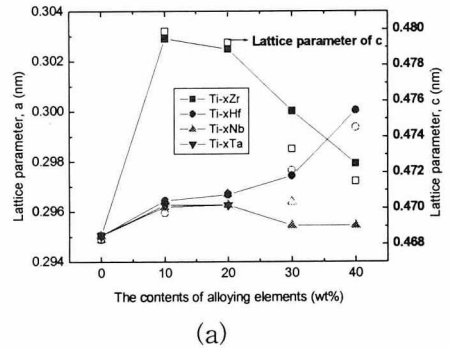
(d)

Fig. 9 XRD patterns (a) Ti-Zr, (b) Ti-Nb, (c) Ti-Hf, (d) Ti-Ta

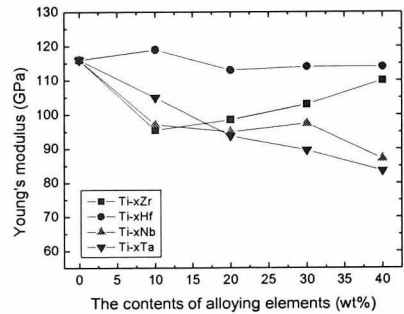
Fig. 9의 XRD결과로부터 HCP 구조를 갖는 α 상의 격자상수를 조사하여 각 합금의 탄성계수 변화 거동과 비교하였다. Fig. 10의 (a)는 합금원소에 따른 α 상의 격자상수 a 와 c 를 나타내며, (b)는 합금원소에 따른 탄성계수 변화를 나타낸다. β 안정화 능력이 강한 Nb과 Ta은 α 상의 격자상수는 합금함량에 따른 변화량이 Zr, Hf에 비해 작다. 따라서 Nb, Ta의 경우 α 상의 격자상수는 합금의 탄성계수에 영향을 미치지 않음을 유추할 수 있다. 반면에 Zr의 경우 합금원소에 따른 α 상의 격자상수는 실험된 조성중 10wt% Zr에서 최대값을 나타내며, 10wt% 이상에서는 합금원소의 함량 증가와 함께 격자상수가 감소하였다. 일반적으로 격자상수와 탄성계수 사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right) \quad (1)$$

C_{ij} 는 탄성계수, V 는 단위격자의 부피, E 는 시스템의 총에너지, x_i, x_j 는 변형을 나타낸다. (1)식으로부터 탄성계수는 격자상수에 반비례함을 알 수 있다. Fig. 10의 Zr의 경우 이러한 경향이 명백하다. 따라서 Zr은 순티타늄에 고용되어 α 상의 격자상수를 변화시켜 탄성계수를 변화시킴을 알 수 있다. 실험에서 나타난 결과로는 10wt%에서 가장 큰 격자상수를 가졌지만, 10wt% 이하의 조성에서 최대값이 나타날 수 있을 것으로 생각된다. Hf의 경우 식 (1)과 같은 경향이 나타나지만, Zr과 같이 큰 변화는 발견되지 않았다.



(a)



(b)

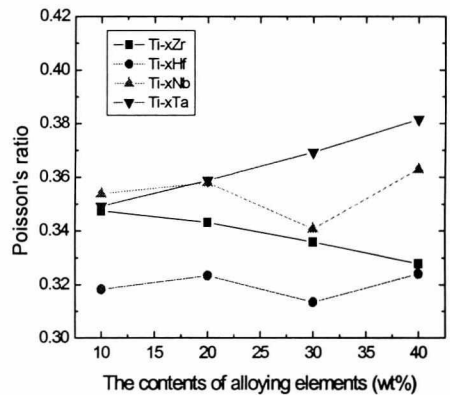
Fig. 10 The lattice parameters and elastic moduli variations with the alloying elements contents in the furnace-cooled Ti-xM alloys (a) lattice parameters (b) elastic moduli

Fig. 11은 노냉상태와 수냉상태의 합금의 합금함량에 따른 포아송비를 조사한 것이다. Zr과 Hf의 경우 노냉과 수냉에 의해 합금원소의 함량에 따른 포아송비의 변화가 적다. 반면에 Nb과 Ta의 경우 노냉과 수냉에 의해 합금원소의 함량에 따른 포아송비의 변화가 크다. 체적탄성계수(Bulk modulus)와 탄성계수(Young's modulus) 사이에는 다음과 같은 관계가 있다.

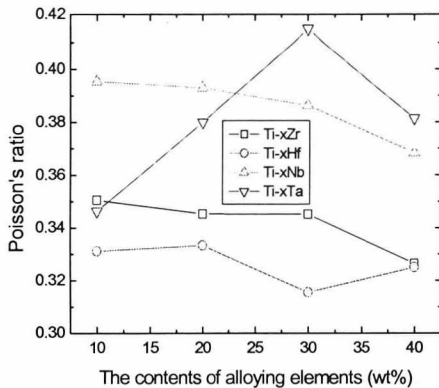
$$E = 3B(1 - 2\nu) \quad (2)$$

여기서 E는 탄성계수, B는 체적탄성계수, ν 는 포아송비이다. 체적탄성계수가 일정하다고 가정하면 포아송비가 증가하면 탄성계수는 감소한다. Nb과 Ta의 경우 합금원소의 함량과 냉각속도에 따라 포아송비의 변화가 크다. 이러한 포아송비의 변화가 Nb, Ta를 함유하는 합금의 탄성계수를 낮추었음을 유추할 수 있다. 약한 β 안정화 원소인 Zr, Hf의 경우 냉각속도에 따른 포아송비의 변화가 작은 것은 다음과 같은 이유이다. 상온에서 α 상이 안정하므로 수냉에 의해 α' 이 형성되고, α 상과 α' 상의 결정학적 유사성으로 포아송비의 변화가 발생하지 않는다. 강한 β 안정화 원소인 Nb, Ta의 경우 상온에서 α, β 상이 안정하므로 수냉에 의해 orthorhombic 구조의 α'' 과 ω 상이 형성되는데 이들 비평상의 경쟁적인 형성이 냉각속도에 따른 포아송비 변화에 큰 영향을 준 것으로 생각된다. 한편, 평형상이 형성되는 노냉된 Ti-xTa 합금에서 합금원소의 함량에 따라 포아송비가 직선적으로 증가하였다. 이는 Fig. 9의 XRD 결과에서 Ta이 임계조성보다 낮은 조성을 함유하므로 상온에서 β 상의

분율이 낮은 것을 유추할 수 있다. 또한 노냉시 냉각속도에 의해 열적 ω 상이 형성될 수 있는데 β 상 분율이 작으므로 Ta 원소에 의해 형성되는 ω 상의 분율이 아주 작을 것으로 기대된다. 미세조직적으로 보면 α 상에 작은 분율의 β 상이 존재하는 미세조직을 가지며, Ta 합금원소의 함량이 증가함에 따라 β 상 분율이 증가하여, Ti-xTa합금의 포아송비를 증가시킨 것으로 생각된다. 노냉된 Ti-Nb 합금의 경우 Ta보다 강한 β 안정화 원소이므로 상온에서 형성되는 β 상 분율이 높고 노냉시 형성되는 ω 상의 분율이 클 것으로 기대된다. 이러한 ω 상의 형성은 β 상과의 경쟁적인 관계에 의해 합금의 포아송비를 결정하였을 것으로 생각된다. 수냉된 Ti-xTa 합금에서 포아송비는 30wt%에서 최대값을 보였는데, 이는 수냉에 의해 40wt% Ta에서 높은 분율의 ω 상이 형성되어 포아송비를 감소시켰을 것으로 기대된다. 수냉된 Ti-xNb합금의 경우 합금원소의 함량에 따라 포아송비가 직선적으로 감소하는데, Ti-xTa와 같은 이유에서, 즉, ω 상 형성이 많아져 포아송비가 감소한 것으로 유추된다.



(a)



(b)

Fig. 11 The poisson's ratio variations with the alloying elements contents (a) F.C. (b) W.Q.

Fig. 12는 수냉된 Ti-30wt% Nb 합금에서 발견된 ω 상 회절점이다. 이러한 ω 상의 형성은 합금의 포아송비 또는 포아송비가 낮은 ω 상이

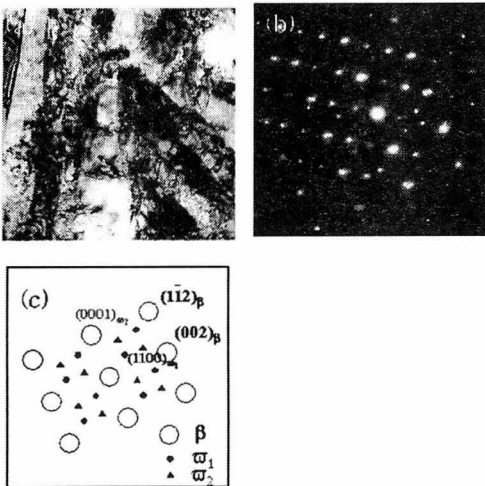


Fig. 12 TEM micrograph of water- quenched Ti-30wt% Nb alloy (a) Bright field image, (b) SADP pattern, (c) SADP pattern index

형성되어 합금의 탄성계수를 높인 것이다.

이상을 요약하면 약한 β 안정화 원소인 Hf, Zr은 α 상의 격자상수에 영향을 주어 합금의 탄성계수를 변화시켰다. Hf의 경우, 그 영향이 작아 티타늄합금의 탄성계수를 낮추는데 효과적이지 못하였다. 반면에 10wt% Zr을 함유한 합금의 경우 α 상의 격자상수를 증가시켜 합금의 탄성계수를 감소시켰다. 강한 β 안정화 원소인 Ta, Nb의 경우 합금의 포아송비를 증가시켜 탄성계수를 감소시켰다. 탄성계수를 낮추는데 가장 효과적인 원소는 Ta이었다.

4. 결 론

Hf, Zr, Ta, Nb의 티타늄합금의 탄성계수에 대한 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Hf, Zr, Ta, Nb중 티타늄합금의 탄성계수를 낮추는데 가장 효과적인 원소는 Ta이었고, 효과가 없는 합금원소는 Hf이었다.
2. Zr은 α 상의 격자상수를 증가시켜 티타늄합금의 탄성계수를 감소시켰다. 10wt% Zr에서 최대의 격자상수를 가졌고 최소의 탄성계수를 가졌다.
3. Ta, Nb은 티타늄합금의 포아송비를 증가시켜 탄성계수를 감소시켰다.

참고문헌

1. D.R. Sumner, T.M. Turner, R. Igloria, R.M. Urban, J.O. Galante : Functional adaptation and ingrowth of bone vary as a function of hip implant stiffness, Biomechanics, 31, 909, (1998)
2. M. Long, H.J. Rack : Titanium alloys in

- total joint replacement—a materials science perspective, *Biomaterials*, 19, 1621-1639, (1998)
3. T.P. Vail, R.R. Glisson, T.D. Koukoubis, F. Guilak : The effect of hip stem material modulus on surface strain in human femora, *Biomechanics*, 31, 619, (1998)
 4. M. Niinomi : Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A243*, 231-236, (1998)
 5. T.B. Massalski : Binary Alloy Phase Diagrams, Joanne L. Murray, Lawrence H. Bennett, Hugh Baker(eds.) 1'st ed. ASM
 6. W.F. Ho, C.P. Ju, J.H.C. Lin : Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys, *Biomaterials*, 20, 2115, (1999)
 7. Z. Fan : *Scripta Metall. Mater.*, 29 (1993) 1427
 8. Y.T. Lee, G. Welsch : Young's modulus and damping of Ti-6Al-4V alloys as a function of heat treatment and oxygen concentration, *Mater. Sci. Eng. 128A*, 77, (1990)
 9. Y.L. Hao, M. Niinomi, D. Kuroda, K. Fukunaga, Y.L. Zhou, R. Yang, A. Suzuki : Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr in relation to α'' martensite, *Metall. Mater. Trans. 33A*, 3137, (2002)