

Ti-Nb계 합금의 상변화가 기계적 성질에 미치는 영향

박 효 병

(광주보건대학 치기공과)

Abstract

Effects of phase changes on mechanical properties of Ti-Nb alloys

Hyo-Byeong Park

Dept. of Dental Laboratory Technology, Kwangju Health college, 506-306

The use of titanium alloys as biomaterials is increasing due to their superior biocompatibility and enhanced corrosion resistance compared to conventional stainless steels and cobalt-based alloys. Ti-6Al-4V ($\alpha + \beta$ type) alloy instead of pure titanium (α type) is being widely used as biomaterials has some characteristics such as high fatigue strength, tensile strength and corrosion resistance. But it has been reported recently that the vanadium element expresses cytotoxicity and the aluminium element is related with dementia of Alzheimer type and neurotoxicity. In order to overcome their detrimental effects, β -phase stabilizer Nb was chosen in the present study. This paper was described the influence of phase changes of Ti-Nb alloys on mechanical properties.

Ti-3wt.%Nb(α type),Ti-20wt.%Nb($\alpha + \beta$ type) and Ti-40wt.%Nb(β type) alloys were melted by vacuum arc furnace. The specimens were homogenized at 1050°C for 24hr and were then hot rolled to 50% reduction. Each alloys were solution heat treated at β zone and $\alpha + \beta$ zone after homogenization and then were aged. The mechanical properties of Ti alloys were analysed by

* 본 논문은 2005년 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

hardness test, tensile test, elongation test and SEM test.

The results can be summarized as follows:

- 1) The higher hardness value of $\alpha + \beta$ type alloy was obtained compared to the α, β type alloys.
- 2) The aged treated showed better hardness compared to the solution heat treated, homogenized.
- 3) In the case of solution and aging treatment at β region, the $\alpha + \beta$ type alloy showed the most highest tensile strength and β type alloy showed the best elongation.

• Key word : Ti, Nb, Phase change.

I. 서 론

Ti(titanium) 합금은 상(phase)의 종류와 합금원소의 함량에 따라 α 형, $\alpha + \beta$ 형, β 형 Ti합금으로 구분되며 각각의 종류들은 서로 다른 성질을 가지고 있어 요구하는 조건에 따라 생체의료 부품, 스포츠, 레저, 건축, 토목, 자동차 부품 및 약제사이에 이르기까지 그 응용 범위가 점차 확대되고 있는 실정이다. α 형 Ti 합금은 α 안정화 원소인 Al, Sn, Ga 등을 첨가하여 고용 강화시킨 합금으로 상온에서 hcp 결정구조의 α 상을 갖는 Ti 합금으로 β 형 합금에 비해 가공성이 떨어지는 단점이 있으며, $\alpha + \beta$ 형 Ti 합금은 α 안정화 원소와 β 상 영역을 확대시키는 Mo, V, Nb, Ta을 동시에 첨가하여 그 상을 얻을 수 있으며, 고온강도, 소성가공, 용접성 및 주조성이 우수하며 Ti-6Al-4V이 많이 사용되고 있으나 V의 세포독성 및 발암성 문제와 Al이 알츠하이머형 치매와 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다 (Steinemann, 1980; Landsberg et al,1992;

Davidson et al, 1994; Ahmed et al, 1995; Okazaki et al, 1995; Ratner et al, 1996; 岡崎義光, 1998).

또한 β 형 Ti 합금은 $\alpha + \beta$ 형 Ti합금보다 다량의 β 안정화 원소인 Nb, V, Ta, Mo 등을 첨가하여 고온 안정성인 β 상을 상온에서 완전히 잔류시킨 단상합금으로 낮은 탄성률, 높은 인성, 우수한 피로강도, 낮은 단조 온도, 우수한 내식성을 가지고 있어 β 형 Ti합금에 대한 관심이 높아지고 있다(Collings, 1986; 금속공학편람, 1997; 萩原益夫, 1998).

그러나 Ti 합금은 Ti의 용해, 주조 및 가공이 어려워 국내의 Ti 합금에 대한 연구는 주로 기존의 Ti-6Al-4V 합금에 열처리를 통한 조직 변화 및 기계적 성질에 대한 연구나 CP Ti에 수산화아파타이트(hydroxyapatite)를 이용한 표면재질로 골과의 결합력을 증진시키고자 하는 연구가 주로 진행되었으며 (이종수 등, 1991; 조형준 등 1994; 조용성 등, 1998) β 안정화 원소를 이용한 Ti 합금의 연구는 미약한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 CP(commercially-

pure)-Ti(ASTM grade 2)에 β 형 안정화 원소인 Nb을 첨가하여 α 형(Ti+3wt.%Nb), $\alpha+\beta$ 형(Ti+20wt.%Nb) 및 β 형(Ti+40wt.%Nb) Ti-Nb계 합금을 제작하여, 상 변화에 따른 Ti-Nb계 합금의 기계적 성질을 비교, 분석하였다.

II. 실험 방법

1. 실험 재료

원 재료로 CP Ti(ASTM grade 2)을 사용하였으며 Nb(niobium)은 분말형태로 사용하였다.

2. 합금 제조

Ti-Nb 2원계 상태도를 이용하여 α 형 Ti-3wt.%Nb, $\alpha+\beta$ 형 Ti-20wt.%Nb 및 β 형 Ti-40wt.%Nb 시편을 제조하여 각 조성에 대한 기계적 성질 차이를 비교, 분석하였다.

각각의 조성을 무게 비(wt%)로 칭량한 후 수냉동(Cu) 하스(hearth)에 장입하여 10^{-3} torr의 진공분위기를 형성한 후 정제된 아르곤 가스를 챔버에 충전하고, 다시 진공을 유지하는 방법으로 챔버 내의 분위기를 아르곤 가스 분위기로 하였다. 또한 챔버 내에 존재하는 산소를 최소화하기 위하여 합금 용해 시 시료를 용해하기 전에 스폰지 상 Ti을 용해하여 잔존하는 산소량을 최소화하였다. 그 후 합금의 균질한 용해를 위하여 W(텅스텐) 전극봉을 회전시켜 시편을 6회 반복하여 용해하고 용해 전과 후의 중량차가 0.1%

이하인 것만을 선택하여 실험을 수행하였다.

3. 열처리 조건

제조된 시편은 아르곤 분위기 하의 관상로에 장입하여 1050℃에서 24시간 균질화열처리를 실시한 후 각 시료를 β 변태점보다 100℃ 높은 온도에서 압연율 50%를 목표로 열간압연하여 방전가공에 실험하고자 하는 규격에 맞게 절단하였다.

β 영역과 $\alpha + \beta$ 영역에서의 열처리에 따른 성질 차이를 조사하기 위하여 β 영역은 시편 모두를 1050℃에서 2시간동안 용체화 처리를 하였으며, $\alpha+\beta$ 영역은 CP Ti과 Ti-3Nb계 합금은 820℃에서 Ti-20Nb계 합금은 630℃로 Ti-40Nb계 합금은 430℃에서 2시간 동안 각각 용체화 처리한 후 수랭 하였다. 시효처리는 두 조건 모두 CP Ti과 Ti-3Nb계 합금은 600℃에서 그 외 합금들은 400℃에서 4시간 유지한 후 공랭하였으며 시편을 석영관에 넣어 진공상태를 유지하도록 하였다.

4. 기계적 성질 조사

1) 경도 시험

경도시험은 록크웰 경도시험기를 사용하여 A 스케일로 실시하였으며 각 시편의 경도는 10회 이상 측정한 후 최고 및 최저 값을 제외한 나머지 값을 평균한 것으로 정하였다.

2) 인장강도 및 연성 시험

인장시험편은 방전가공에 의해 판상으로 제작

하고 상온에서 만능인장시험기(United Calibration Corp. Model No. STM-5)를 사용하여 시편 당 6회 수행하였고 시험하중속도는 cross head speed 0.5mm/min.(strain rate)로 파괴 시까지의 변형을 및 최대인장강도를 측정하였으며 SEM을 이용하여 파단면을 관찰하였다.

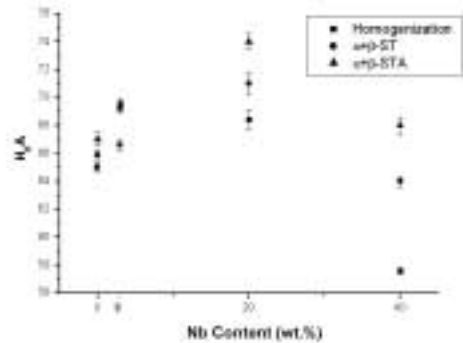
Ⅲ. 실험 결과 및 고찰

1. 경 도

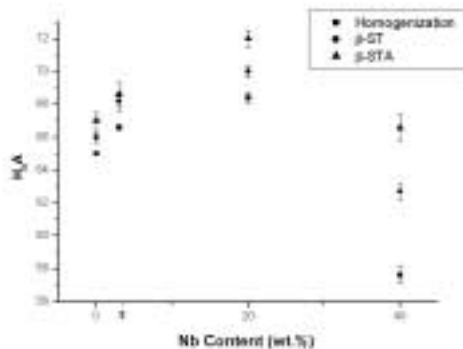
<Fig.1, 2>는 Nb 첨가량과 열처리조건에 따른 Ti-Nb계 합금의 경도를 측정된 것으로 $\alpha+\beta$ 형 Ti-20Nb계 합금이 가장 높은 경도를 나타내며 β 형 Ti합금인 Ti-40Nb계 합금이 가장 낮은 경도를 보이고 CP Ti과 Ti-3Nb계 합금의 경도 차이는 미약하게 나타났다. 또한 용체화 영역조건(β , $\alpha+\beta$ 영역)을 달리할 경우 경도차이는 미미하게 나타났는데 이러한 결과는 β 결정립 조대화에 영향을 미치는 온도와 시간이 경도에 미치는 영향이 낮은 것과 일치하는 결과를 보였다(조형준 등, 1994).

경도는 전 시편에 걸쳐 균질화 처리, 용체화 처리, 시효처리 순으로 증가하는 경향을 보였다. CP Ti과 Ti-3Nb계 합금의 경우, 열처리조건에 따른 경도 변화는 미미하나 Nb을 20% 첨가하였을 경우 용체화 처리 후 시효처리 하였을 때 높은 경도를 보였는데 이러한 현상은 Nb의 고용강화효과로서 Ti의 기지에 합금원소가 첨가되어 고용되면서 용질원자 주위의 결정격자 탄성적

스트레인(elastic strain)에 의해 전위의 이동을 억제함에 따라 금속이 강화되었기 때문에 생각된다. 또한 이는 시효처리에 의한 과포화 고용체인 상들이 석출되면서 고용되어있던 용질원자들이 전위나 결함부위에 미세하게 분산강화 되었거나 β 상이 α 상으로 석출되면서 β 상의 감소에 따른 부피분율(volume fraction)의 변화에 기인한 것으로 알려진 내용과 일치하는 결과를 보였다(Okazaki et al, 1998; Kobayashi et al, 1998; Chiaki et al, 1999; 최수혁 등, 1999).



<Fig. 1> The effect of Nb content on hardness of Ti alloys.
ST : Solution Treatment
STA : Solution Treated and Aged



<Fig. 2> The effect of Nb content on hardness of Ti alloys.
ST : Solution Treatment
STA: Solution Treated and Aged

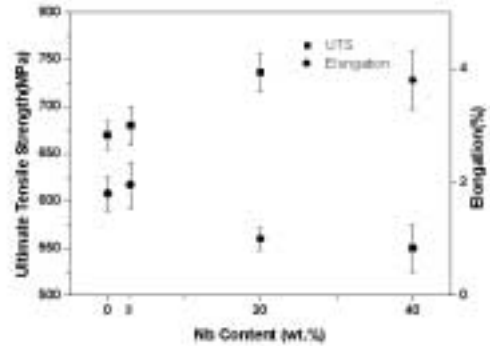
2. 인장강도와 연성

1) 균질화 시편의 인장강도 및 연신율

〈Fig. 3〉은 CP Ti과 Ti-Nb계 합금을 1050°C에서 24시간 동안 균질화 열처리를 실시한 후, 압연율 50%로 열간 압연한 시료의 Nb 함량에 따른 최대인장강도와 연신율을 나타낸 그래프이다. 인장시험 결과는 경도와 유사한 유형으로 Ti-40Nb계 합금이 가장 낮은 550MPa (ultimate tensile strength: UTS)을 나타내고, Ti-20Nb계 합금은 736MPa로 가장 우수한 최대인장강도를 보여주고 있다. 이는 $\alpha + \beta$ 형 Ti 합금의 높은 인장강도와 β 형 Ti합금이 가지고 있는 낮은 인장강도의 특성과 일치하는 현상을 보여주었으며(Daisuke et al, 1998) 대부분의 합금에서 인장강도가 높을수록 연신율은 낮아지는 역 비례 특징을 보였다. 이러한 현상은 기계적 성질은 금속 조직의 형태와 연관관계가 있는 것으로 침상인 α 상과 β 상의 혼합조직이 갖는 특징으로 침상의 조직은 인장 시 생기는 void의 발생과 성장이 등방성보다 빠르므로 연신율이 낮다고 조사되어 졌으며(Margolin et al, 1980; Williams & Lutjering, 1980; Banerjee et al, 1983) 침상조직으로 인장 변형을 받을 때 colony 경계에 응력이 집중되면서 심한 국부변형이 일어나 공동이 형성되고 공동은 colony 경계나 입계의 α 상을 따라 전파하여 쉽게 파괴가 진행되어 연성이 낮다고 조사되어졌다(이중수 등, 1991).

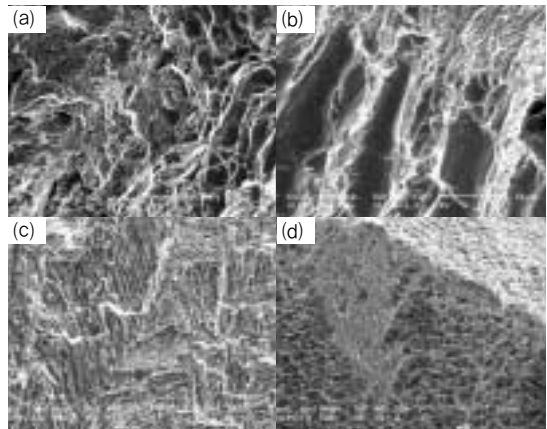
또한 Ti-40Nb계 합금의 경우에는 대부분 β 상을 나타내고 있어 저온에서도 소성변화가 쉽게 이루어져 다른 합금에 비해 연신율이 높게 나타

나는 현상을 보인 것으로 판단된다.



〈Fig. 3〉 The effect of Nb content on ultimate tensile strength and elongation of Ti alloys. Heat treatment condition : Homogenized for 24hr at 1050°C→50% reduction by hot rolling→stress relieved for 60min. at various temperatures.

2) 파단면 분석



〈Fig. 4〉 Fractographs of Ti alloys. Heat treatment condition : Homogenized for 24hr at 1050°C→50% reduction by hot rolling→stress relieved for 60min. at various temperatures. (a) CP Ti, (b) Ti-3Nb, (c) Ti-20Nb and (d) Ti-40Nb(wt.%).

〈Fig. 4〉는 CP Ti과 Ti-Nb계 합금의 인장과 단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 20%Nb까지는 연성과 파괴와 취성과 파괴가 공존하다가

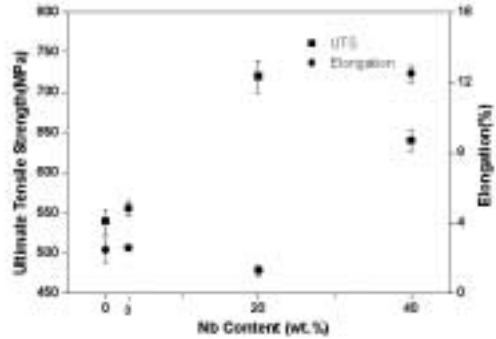
40%Nb이 되면서 미세 덩플이 나타남을 알 수 있다. Ti-3Nb계 합금인 (b)의 경우에는 인장에 의해 연신된 α 상과 β 상의 분리에 의한 결정립계의 파괴현상을 볼 수 있으며, (c)의 Ti-20Nb계 합금은 결정립계를 따라 발생한 입계파괴와 함께 침상인 α 상의 전단이나 분리에 의해 파괴가 진행되는 취성 파괴양상을 나타내었다.

3. 용체화 및 시효처리 시편의 인장강도, 연신율 및 파단면

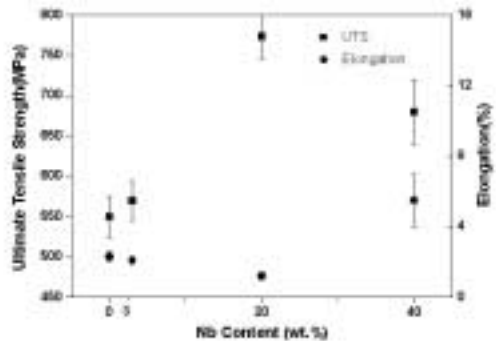
(Fig. 5, 6)은 β 영역인 1050°C에서 2시간 용체화 처리하였을 때와 용체화 처리 후 시효 처리한 CP Ti과 Ti-Nb계 합금의 최대인장강도와 연신율을 나타낸 그래프이다. 용체화 처리한 인장시편의 최대인장강도는 Ti-20Nb계 합금이 가장 높은 720MPa를 나타내었으며, Ti-40Nb계 합금은 CP Ti보다 높은 640 MPa과 함께 연신율도 12.5%로 높게 나타났으며 CP Ti의 최대인장강도는 가장 낮은 530MPa를 보였다.

용체화 처리한 후 시효 처리한 CP Ti과 Ti-Nb계 합금의 최대인장강도와 연신율은 용체화 처리한 경우와 비슷한 유형을 보였으나 Ti-20Nb계 합금 및 Ti-40Nb계 합금은 최대인장강도가 증가하였다. 이러한 기계적 성질의 증가는 시효 처리 시 α 이나 α'' 상의 준안정상태가 평형상의 α 상을 석출하면서 석출경화에 의하여 강도가 증가하고 연신율은 감소한다는 보고와 일치하는 결과이며(Naotake et al, 1992; Takashi et al, 1998) 강도-연성의 균형은 상의 종류나 석출물의 종류에 영향을 받는 것을 알려져 있다(Proske et al, 1995; Mitsuo et al,

1995; Ilyin et al, 1997; Chesnutt & Froes 1997).



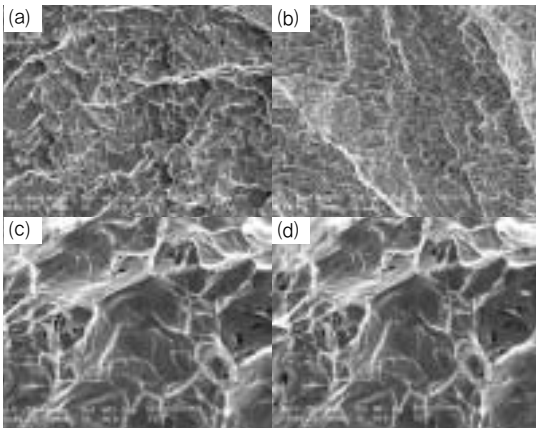
<Fig. 5> The effect of Nb content on ultimate tensile strength and elongation of Ti alloys solution treated for 2hr at 1050°C and quenched in water.



<Fig.6> The effect of Nb content on ultimate tensile strength and elongation of Ti alloys aged for 4hr CP Ti and Ti-3Nb at 600°C, Ti-20Nb at 400°C and Ti-40Nb(wt.%) at 400°C.

(Fig. 7)은 β 영역에서 용체화 처리한 후 시효 처리한 CP Ti과 Ti-Nb계 합금의 인장파단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. CP Ti, Ti-3Nb계 합금 및 Ti-20Nb계 합금의 경우 각 조성에 관계없이 박리되기 쉬운 합체된 α 상과 일부 영역에서는 준 벽개 파괴양상이나 취성 파괴현상을 나타내고 있다.

일반적으로 파괴는 β 결정입계, α/β 상의 계면 등과 같은 계면균열과 prior β 결정립계의 국부 변형이나 void 생성 등으로 균열발생의 원인이 되어 파괴가 쉽게 일어나므로 연성이 저하된다고 보고한 실험과 일치하는 결과를 나타냈으며 (조용성 등, 1998) (Fig. 7)-(d) Ti-40Nb계 합금의 경우는 dimple 연성과 준 벽개파괴 양상을 보여주어 (Fig.6)에서 나타나는 연신율과 일치하고 있음을 알 수 있다.



<Fig. 7> Fractographs of Ti alloys aged for 4hr (a) CP Ti and (b) Ti-3Nb at 600°C, Ti-20Nb at 400°C and Ti-40Nb(wt.%) at 400°C.

IV. 결 론

본 연구에서는 기존 생체재료로 사용되고 있는 CP Ti합금에 β 안정화 원소인 Nb을 첨가하여 α 형(Ti-3wt.%Nb), $\alpha+\beta$ 형(Ti-20wt.%Nb), β 형(Ti-40wt.%Nb) Ti-Nb계 합금을 제작하여 상 변화와 열처리조건이 Ti-Nb계 합금의 기계

적 성질에 미치는 영향을 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Nb 첨가에 따른 경도특성은 $\alpha+\beta$ 형 합금인 Ti-20wt.%Nb 조성에서 가장 우수하였으며, β 형 합금으로 되면서 경도 감소가 나타났다.
2. 열처리조건에 따른 경도 값은 시효 처리 시 가장 높았으며, 용체화 처리 및 균질화 처리 순으로 나타났다.
3. β 영역에서 용체화 처리 및 시효 처리 시 인장강도는 $\alpha+\beta$ 형 합금이 가장 우수했으며, 연신율은 β 형 합금이 가장 우수하였다.

참 고 문 헌

- 이종수, 김성주, 배기만. α/β 티타늄합금의 기계적 및 물리적 성질에 대한 기초연구. KOSEF 893-0608-005-2, 1991.
- 조용성, 장우길, 김상식, 서성문, 최승주. Ti-6Al-4V합금의 가공열처리조건에 따른 기계적 특성의 변화(I) : 인장 및 파괴거동. 대한금속학회지, 36, 12, 2043, 1998.
- 조형준, 이준희, 이상윤. Ti-6Al-4V합금의 β 결정립 성장 및 용체화처리에 의한 α 상의 미세조직 변화. 대한금속학회지, 32, 12, 1467, 1994.
- 최수혁, 신지훈, 최상욱, 신명철, 이규환, 조만형. 생체용 Ti-In 합금의 기계적 성질과

- 부식특성에 관한 연구. Biomaterials Research, 3(3), 83, 1999.
- 岡崎義光. 21世紀に向けてのチタン材料の展望. Material Japan, Vol 37, 1,8, 1998.
- 金屬工學便覽. 金屬工學便覽 編纂委員會. 集文社, 636, 1997.
- 萩原益夫. Fatigue Mechanism of Ti alloys. Material Japan, Vol 37, 1,35, 1998.
- Ahmed T, Long M, Silvestri J, Ruiz C, Rack HJ. A new modulus, biocompatible titanium alloy. Titanium 95 science and technology, 2, 1760, 1995.
- Banerjee D, Mukherjee D, Saha RL, Bose K. Metal. Trans. A, 14, 413, 1983.
- Chesnutt JC, Froes FH. Effect of α -phase morphology and distribution on tensile ductility of a metastable beta titanium alloy. Metallurgical Transaction A Vol. 8A, June, 1013, 1997.
- Chiaki O, Hideaki F, Kohei H. Microstructural characteristics and unique properties obtained by solution treating or aging in β -rich α/β titanium alloy. Materials science and engineering, A263, 132, 1999.
- Collings EW. The physical metallurgy of Titanium alloys. ASM, 1986.
- Daisuke K, Mitsuo N, Masahiko M, Yoshihisa K. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. Materials science and engineering, A243, 244, 1998.
- Davidson J, Mishira A, Poggio RA. New surface hardened, low modulus, corrosion-resistant Ti-13Zr-13Nb alloy for total hip arthroplasty. Biomed Mat Eng, 4 231, 1994.
- Ilyin A, Kollerov M, Golovin I. Hydrogen influence on plastic deformation mechanism of β -titanium alloys of Ti-Nb system. J of alloys and compounds, 253-254, 144, 1997.
- Kobayashi E, Doi H, Yoneyama T, Hamanaka H. Influence of aging heat treatment on mechanical properties of biomedical Ti-Zr based ternary alloys containing niobium. J of materials science: materials in medicine, 9, 625, 1998.
- Landsberg JP, McDonald B, Watt F. Absence of Aluminum in neurotic plaque cores in Alzheimer's disease. Nature(London) Vol 360, 65, 1992.
- Margolin M, Williams JC, Chestnutt JC, Lutjering G. Titanium 80 Science and technology. Warrendale, TMS-AIME, 1, 169, 1980.
- Mitsuo N, Toshiro K, Osamu T, Noriaki K, Yoshihito I, Yukhiro M. Fatigue characteristics of Ti-5Al-2.5Fe for orthopedic surgery in simulated body environment. Titanium 95 Science and technology, Warrendale,

- 1768, 1995.
- Naotake N, Shinichi F, Hideo T, Takateru U. Influence of heat-treatments on the microstructure and mechanical properties of a commercial beta titanium alloys, Ti-13V-11Cr-3Al. *경금속*, 42, 11, 663, 1992.
- Okazaki Y, Kyo K, Ito Y, Tateishi T. Effect of Mo and Pd on corrosion resistance of V-free titanium alloys for medical implantation. *J Japan Inst. Metals* 59, 10 1061, 1995.
- Okazaki Y, Ito Y, Kyo K, Tateishi T. Effect of small quantity of oxygen and nitrogen on mechanical properties of new titanium alloys of medical implant. *J Japan Ints. Metals*, Vol 62, 2, 207, 1998.
- Proske G, Fischer G, Helm D, Daimler MA. Influence of thermomechanical processing on mechanical properties of Ti-1100 compressor disks. *Titanium 95 Science and technology*. Warrendale, 1654, 1995.
- Ratner, Hoffman, Schoen, Lemons. *Biomaterials science*. Academic Press, 1996.
- Steinemann SG. *Corrosion of Surgical Implants in-vivo and on-vitro Tests*, Evaluation of biomaterials. John Wiley & Sons Ltd., 1, 1980.
- Takashi S, Masahiko I, Shin-ya K. Properties and structure control of $\alpha+\beta$ Titanium alloys. *Materia Japan*, 37, 1, 27, 1998.
- Williams JC, Lutjering G. *Titanium 80 Science and technology*. Warrendale, TMS-AIME, 1, 671, 1980.