

Ti-40Nb계 합금에 열처리와 첨가원소 Ta, Hf이 기계적 성질에 미치는 영향

이 명 곤

(부산가톨릭대학교 보건과학대학 치기공학과)

Abstract

Effects of Adding Element Ta, Hf and Heat Treatment on Mechanical Properties of Ti-40Nb Alloys

Myung-Kon Lee

Dept. of Dental Laboratory Science, College of Health Sciences, Catholic University of Pusan

Ti6Al4V alloy have been mainly used as implant materials. Ti-6Al-4V alloy instead of pure Ti is being widely used as biomaterials has some characteristics such as high fatigue strength, tensile strength. But it has been reported recently that vanadium component expresses cytotoxicity and carcinogenicity and aluminium component is related with dementia of Alzheimer type.

In order to overcome their detrimental effects, β -phase stabilizer Nb was chosen in the present study, in addition Ta and Hf were added to Ti-40wt.%Nb alloy to improve its mechanical properties.

This paper was described the influence of heat treatment of Ti-40Nb alloys with 2wt%Ta, 2wt%Hf on the mechanical properties. Specimens of Ti alloys were melted in vacuum arc furnace and homogenized at 1050°C for 24 hr. and then were aged after solution heat treat at $\alpha + \beta$ and β regions. The mechanical properties of Ti alloys were analysed by hardness test, tensile test, elongation test and SEM test.

* 이 논문은 2005년도 부산가톨릭대학교 교내연구비로 연구되었음.

교신 ■ 성명 : 이 명 곤 ■ 전 화 : 051-510-0591 ■ E-mail : mkleee@cup.ac.kr
저자 ■ 주 소 : 부산광역시 금정구 부곡3동 9번지 부산가톨릭대학교 보건과학대학 치기공학과

The results can be summarized as follows:

1. The mechanical properties Ti-40wt.%Nb were improved when 2wt.% Ta and 2wt.%Hf were added.
2. The higher tensile strength value and elongation at solution heat treat was higher than solution heat treat and then were aged.

• Key word : Ti, Nb, Ta, Hf

I. 서 론

Ti 합금은 상(phase)의 종류와 합금원소의 함량에 따라 α 형, $\alpha + \beta$ 형, β 형 Ti합금으로 구분되며 α 안정화 원소인 Al, Sn, Ga 등을 첨가한 α 형 Ti 합금은 β 형 Ti 합금에 비해 용접성, 내식성, 고온 creep 저항성 등이 우수하나 강도나 인성이 약하고 Ti에 Al을 첨가시 14~35wt.%사이에서는 Ti_3Al 금속간 화합물이 형성되어 재료를 취약하게 하며, $\alpha + \beta$ 형 Ti 합금은 α 안정화 원소와 β 상 영역을 확대시키는 Mo, V, Nb, Ta을 동시에 첨가하여 그 상을 얻을 수 있다. 이 합금은 고온강도, 소성가공, 용접성 및 주조성이 우수하고, 널리 쓰이는 대표적인 합금의 예로 Ti-6Al-4V을 들 수 있다(岡崎義光, 1998).

그러나 Ti-6Al-4V합금은 V이 세포독성 및 발암성 문제, Al이 알츠하이머형 치매와 밀접한 관계가 있는 것으로 보고 되었으며 (Steinemann, 1980 ; Landeberg et al, 1992 ; Davidson et al, 1994 ; Okazaki et al, 1995 ; Ahmed et al, 1995), 뼈와 생체용 합금의 적합도에 영향을 미치는 탄성률이 β 형 Ti 합금보

다 높아 인체의 뼈와 합금의 탄성률 차이로 응력 차폐현상(stress shielding)이 나타나 뼈가 얇아지거나 흡수되며, 골 다공성이 증가하여 뼈와 생체용 합금의 적합도가 떨어지는 문제점이 제기 되었다 .(Engh & Bobyn, 1988 ; Prendergast & Taylor, 1990 ; Summer & Galante, 1992 ; Cheal et al, 1992 ; Huiskes et al, 1992)

또한 β 형 Ti 합금은 α 형과 비교하여 탄성률이 낮고, 비교적 낮은 온도에 단조가공이 가능하고, 가공 열처리에 의해 조직제어가 가능하며 우수한 내식성을 가지고 있어 β 안정화 원소를 첨가한 Ti 합금 개발에 관심이 높아지고 있으나 이 또한 기계적 성질이 약한 것으로 알려져 있다.(Collings, 1986 ; 금속공학편람, 1997 ; 萩原益夫, 1998)

따라서 본 연구에서는 인체에 유해성이 없으며 가공성과 우수한 내식성을 가지고 있는 β 형 합금의 단점을 개선하기 위하여 Ti-40Nb계 합금에 Ta과 Hf을 각각 2wt.%씩 첨가한 합금을 제작하여 고용강화 효과에 의한 기계적 성질을 개선시키고자 하였다.

II. 실험 방법

1. 실험 재료

원 재료로 CP Ti(ASM grade 2)을 사용하였으며 Ta, Hf은 99% 고순도 괴를 작은 입자형태로, Nb은 분말형태로 사용하였다. 이상의 합금을 용해하기 전에 시료 표면의 산화피막과 불순물을 제거하기 위해 5%HF + 95%H₂O 용액에서 5분간 산세(picking)한 후 알코올 용액에서 초음파로 세척하여 불순물의 영향을 최소화 하였다.

2. 합금 제조

각각의 조성을 무게비(wt.%)로 칭량한 후 수냉동 하스(hearth)에 장입하여 10⁻³torr의 진공 분위기를 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 용해시 시료를 용해하기 전에 스폰지상 Ti을 용해하여 잔존하는 산소량을 최소화하였다. 그 후 합금의 균질한 용해를 위하여 W(텅스텐) 전극봉을 회전시켜 6회 반복하여 용해하고 용해 전과 후의 중량차가 0.1% 이하인 것만을 선택하여 시편을 제작하였다. 제조된 Ti 합금은 ICP분석과 EDS분석을 통해 화학적 성분비를 조사하였으며 분석 결과 특정 성분의 손실은 거의 없는 것으로 나타났다.

3. 열처리 조건

시편은 β 형 Ti-40Nb계 합금, Ti-40Nb-2Ta계 합금, Ti-40Nb-2Hf계 합금을 제작하였으며 3 종류의 합금을 1) 균질화 처리 2) 균질화 처리 후 용체화 처리 3) 균질화 처리 후 용체화 및 시효처리의 3가지로 열처리를 하였으며 각 처리군별 시편은 6개를 제작하였다.

모든 시편의 균질화 열처리는 1050°C에서 24시간 동안 시행하였으며 $\alpha + \beta$ 영역은 430°C에서 2시간 용체화 처리 후 수냉 처리한 시편 및 용체화 처리 후 400°C에서 4시간 동안 시효처리를 했으며, β 영역은 1050°C에서 2시간 동안 용체화 처리한 후 수냉 처리한 시편 및 용체화 처리 후 400°C에서 4시간 시효처리를 하였다.

4. 기계적 성질 조사

1) 경도 시험

경도시험은 로크웰 경도 시험기를 사용하여 A 스케일로 실시하였으며, 6개의 시편을 각 시편당 10회 이상 측정한 후 최고 및 최저 값을 제외한 나머지 값을 평균한 것으로 정하였다.

2) 인장강도 및 연성 시험

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

Ⅲ. 실험 결과 및 고찰

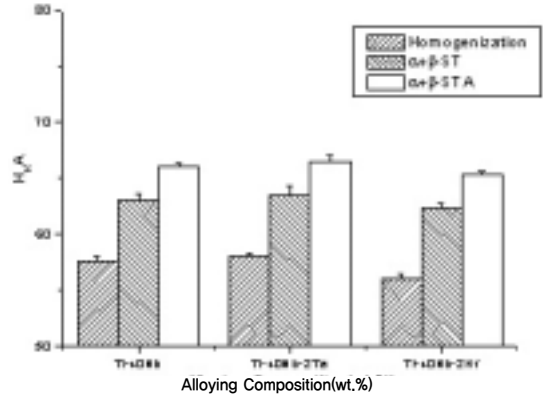
1. 경 도

〈Fig. 1, 2〉는 β 형 Ti-40Nb계 합금에 2wt.%Ta과 2wt.%Hf을 각각 첨가하여 열처리 조건에 따른 경도를 측정된 결과이다. 여기에서 시효 처리한 경우 경도가 가장 높게 나타났으며 열처리 조건에 따른 차이는 미미하였으나 Ti-40Nb-2Ta계 합금의 경우 β 영역에서 용체화 처리할 때와 시효 처리할 때 Ti-40Nb-2Hf계 합금에 비해 10% 정도 높은 경도를 나타내었다.

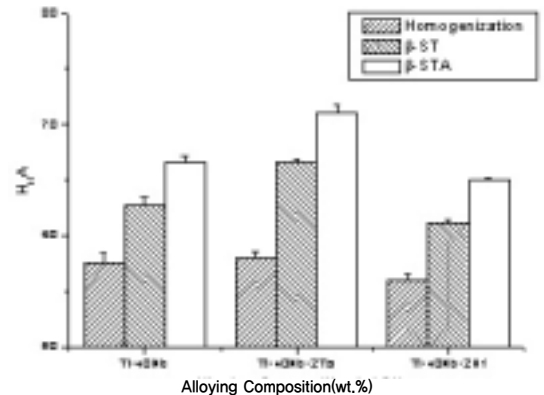
이러한 현상은 Ti-40Nb 기지에 합금원소가 첨가되어 고용되면서 용질원자 주위의 결정격자 탄성적 스트레인에 의해 전위의 이동을 억제함에 따라 금속이 강화되었기 때문이라 생각되며, β 형 안정화 원소를 5% 이하로 첨가할 경우 기계적 성질을 개선시킬 수 있다고 한 내용과 일치하였다.(Brunette et al, 2001)

시효 처리 시 나타난 경도 값 증가는 시효처리에 의한 과포화 고용체인 상들이 석출되면서 고용되어있던 용질원자들이 전위나 결합부위에 미세하게 분산강화 되었거나 β 상이 α 상으로 석출되면서 β 상의 감소에 따른 부피분율의 변화에 기인한 것으로 생각되며 이러한 경도는 재료의 내마모성과 깊은 관련이 있어 생체용 재료를 이용하여 인공관절을 시술할 경우 마모에 의한 입자 축적으로 세포에 염증을 초래하거나, 통증, bone cell lysis, osteolysis 및 구조물의 혈거위침 현상에 영향을 미치는데(Black, 1992 ; 오근택 등, 1998 ; 이민 등, 1999 ; 신지훈과 이규환, 1999) β 형 Ti-Nb계 합금에 Ta을 첨가할 경

우 우수한 내마모성을 기대할 수 있다.



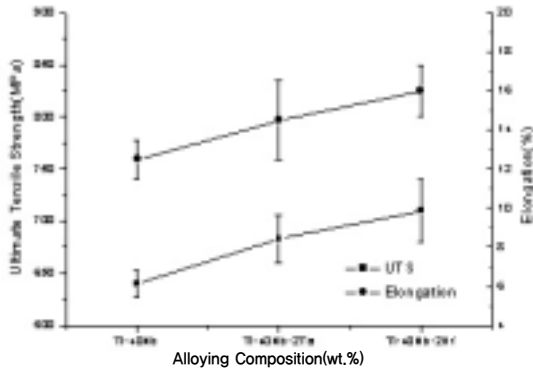
〈Fig. 1〉 The effect of third alloying element addition on hardness of Ti-40Nb alloy, solution treated for 2hr at 430°C and aged for 4hr at 400°C.



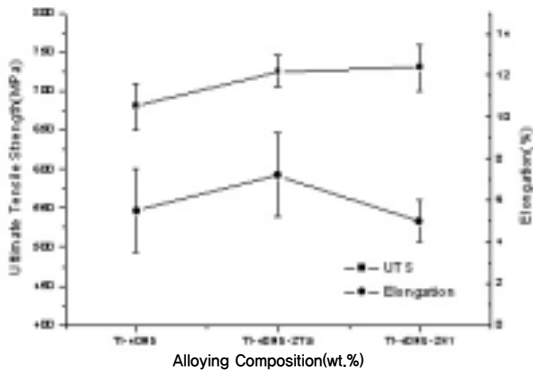
〈Fig. 2〉 The effect of third alloying element addition on hardness of Ti-40Nb alloy, solution treated for 2hr at 1050°C and aged for 4hr at 400°C.

2. 인장강도 및 연성

〈Fig. 3〉은 1050°C에서 2시간 동안 용체화 처리한 후 수랭 처리한 Ti-40Nb계 합금, Ti-40Nb-2Ta계 합금 및 Ti-40Nb-2Hf계 합금의 최대 인장강도 및 연신율을 나타낸 그래프이



〈Fig. 3〉 The effect of third alloying element addition on ultimate tensile strength and elongation of Ti-40Nb alloy, solution treated for 2hr at 1050°C.



〈Fig. 4〉 The effect of third alloying element addition on tensile strength and elongation of Ti-40Nb alloy, solution treated for 2hr at 1050°C and aged for 4hr at 400°C.

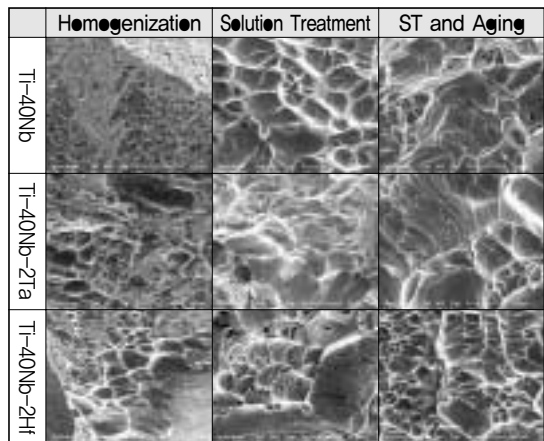
며, 〈Fig. 4〉는 이들을 용체화 처리 후 400°C에서 4시간 시효 처리한 합금의 최대인장강도 및 연신율을 나타내는 그래프이다. 여기에서 보면 Ti-40Nb계 합금에 각각 2%wt.의 Ta과 Hf을 첨가할 경우 고용강화에 의해 최대인장강도가 증가된 것을 확인할 수 있으며 경도도 유사한 현상을 보였다.

이러한 기계적 성질의 증가는 시효 처리시 α' 이나 α'' 상의 준안정상태가 평형상의 α 상을 석출하면

서 석출경화에 의해 강도가 증가한 것으로 보고 되어 있다.(Niwa et al., 1992, Sugimoto et al., 1998) 또한 대부분의 합금에서는 인장강도가 높을수록 연신율이 낮아지는 역비례 특징을 보이나 Ta, Hf을 첨가하여 용체화 처리 시 인장강도 증가와 함께 연신율이 증가하는 고연성, 고강도의 기계적 성질을 나타내었다. 이러한 현상은 β 영역에서 용체화 처리 시 β 안정화 원소의 부피분율의 증가로 고연성의 기계적 성질을 나타낸 것으로 생각된다. 그러므로 β 형 Ti-Nb계 합금에 적절한 열처리와 Ta과 Hf의 첨가로 합금의 기계적 성질 개선효과를 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

3. 파단면 분석

〈Fig. 5〉는 Ti-40Nb, Ti-40Nb-2Ta, Ti-40Nb-2Hf계 합금의 인장강도 파단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. β 영역에서 용체화 처리한 시편은 전형적인 dimple 형태의 연성과괴현상을 보여주고 있어 〈Fig. 3, 4〉의 연신율 시험 결과와 SEM으로 본 파단면이 일치하는 결과를 나타내고 있다.



〈Fig. 5〉 Fractographs of Ti-40Nb alloys, homogenized and solution treated for 2hr at 1050°C and aged for 4hr at 400°C.

IV. 결 론

Ti-40Nb 합금을 제조한 후 Ta과 Hf을 각각 2wt.%씩 첨가한 합금을 제작하여 고용강화효과에 의한 기계적 성질 변화를 실험한 결과, Ti-40Nb-2Ta계 합금의 경우 β 영역에서 용체화 처리할 때와 시효 처리할 때 다른 합금에 비해 높은 경도를 나타내었으며, Ti-40Nb계 합금에 각각 2%wt.의 Ta과 Hf을 첨가할 경우 최대인장강도가 증가하였으며 용체화 처리 시 인장강도 증가와 함께 연신율이 증가하는 고 연성, 고 강도의 기계적 성질을 나타내었다.

참 고 문 헌

신지훈, 이규환. 생체용 금속재료. Biomaterials Research, 3, 1, 28, 1999.

오근택, 김철생, 강근, 박용수. 생체용 초내식성 스테인리스강(S32050)의 생체적합성. Biomaterials Research, 2, 4, 170, 1998.

이 민, 오근택, 박용수. 인공고관절용 초내식성 스테인리스강(S 32050)의 부식마모 특성에 관한 연구. Biomaterials Research, 3, 1, 21, 1999.

岡崎義光. 21世紀に向けてのチタン材料の展望. Material Japan, 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. Materia Japan, 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.

Black J. Biological performance of materials—fundamentals of biocompatibility. 2nd ed., New York : Marcel Dekker Inc., 1992.

Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P. Titanium in medicine. Engineering materials, Springer, 2001.

Cheal EJ, Spector M, Hayes WC. Role of loads and prosthesis material properties on the mechanics of the proximal femur after total hip arthroplasty. Clin Orthop Relat Res, 10, 405, 1992.

Collings EW. The physical metallurgy of Titanium alloys. ASM, 1986.

Davidson JA, Mishira AK, Poggie RA. New surface hardened, low modulus, corrosion-resistant Ti-13Zr-13Nb alloy for total hip arthroplasty. Biomed Mat Eng, 4, 231, 1994.

Engh CA, Bobyn DJ. The influence of stem size and extent of porous coating on femoral bone resorption after primary cementless hip arthroplasty.

- Clin Orthop Relat Res, 231, 7, 1988.
- Huiskes R, Weinans H, Rietbergen BV.
The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible material. Clin Orthop Relat Res, 274, 124, 1992.
- Landsberg JP, McDonald B, Watt F.
Absence of Aluminum in neurotic plaque cores in Alzheimer's disease. Nature(London), 360, 65, 1992.
- Niwa N, Fujikawa S, Takatori H, Umeda T.
Influence of heat-treatments on the microstructure and mechanical properties of a commercial beta titanium alloys, Ti-13V-11Cr-3Al, 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.
- Prendergast PJ, Taylor D.
Stress analysis of proximo-medial femur after total hip replacement. J Biomed Eng, 12, 379, 1990.
- Steinemann SG.
Corrosion of Surgical Implants in-vivo and on-vitro Tests, Evaluation of Biomaterials. John Wiley & Sons Ltd., 1, 1980.
- Sugimoto T, Ikeda M, Komatsu SY,
Properties and structure control of $\alpha+\beta$ Titanium alloys, Materia Japan, 37, 1, 27, 1998.
- Sumner DR, Galante JO.
Determinants of stress shielding, design versus materials versus interface. Clin Orthop Relat Res, 274, 202, 1992.