논 문

인체에 유해하지 않은 원소를 사용한 Ti계 벌크 비정질 합금 개발

이철규 · 이승훈†
경북대학교 금속신소재공학과

Development of Ti-based Bulk Metallic Glasses with Non-toxic Elements

Chul-Kyu Lee and Seong-Hoon Yi†
Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

Abstract

Ti-based bulk metallic glasses with high glass forming ability were developed through a systematic alloy design technique. The main alloy design strategy was the selection of alloying elements that may not be toxic in the human body. The $Ti_{45.0}Cu_{40.1}Zr_{12.7}Si_{2.2}$ alloy could be cast into an amorphous rod with the diameter of 3 mm by a suction casting technique using Cu mold. The compressive strength of the amorphous rod was measured as 1826 MPa. Since the Ti-based amorphous alloys consist of non-toxic elements, they can be widely used as bio-materials and eco-materials with unique and beneficial properties.

Key words : Ti-based bulk metallic glasses, Biomaterial, Glass forming ability, Compressive test.

(Received May 23, 2012 ; Accepted July 11, 2012)

1. 서 론

현대 사회의 모든 산업분야가 새롭게 변화하고 발전하게 됨에 따라 다양한 용도에 적합한 성질을 가지는 신소재의 개발이 요구되고 있다. 그 중에서도 타이타늄(titanium)은 우수한 생체친화력을 가질 뿐만 아니라, 높은 비강도, 뛰어난 내식성, 금속 재료 중에서도 비교적 낮은 탄성계수를 가지고 있기 때문에 정형외과나 치과 분야에서 상실된 뼈 조직, 관절, 임플란트 등의 인체 내 생체 재료 및 정형외과용 재료로 주목 받고 있다. 현재 생체용 재료로 널리 사용되고 있는 재료로는 Ti합금인 Cp-Ti(commercial pure titanium)와 Ti-6Al-4V 등이 있다. Cp-Ti는 표면 산화막의 형성으로 인체 내부에서 금속 이온의 용출이 일어나지 않아 생체 내 내식성이 높고 응력부식균열을 거의 일으키지 않는 장점을 가진다. 그러나 마모가 심하고 강도가 낮은 단점이 있다. 반면, Ti-6Al-4V 합금은 높은 강도를 가지고 있어 임플란트, 스텐트, 골고정판, 조임쇠 등으로 주로 활용되지만 Al과 V원소의 세포 독성 문제와 뼈- 금속간의 탄성률 차이로 인한 응력차폐현상(stress shielding)이 발생하여 뼈와 합금의 적합도가 떨어지는 문제점이 있다 [1]. 생체 재료용 Ti 합금들이 가지는 여러 문제점을 해결하기 위해, 우수한 기계적 성질과 내식성을 가지는 신소재인 비정질 합금(metallic glass)을 생체 재료로서 적용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다 [2]. 비정질 합금은 액상과 유사한 원자배열을 가짐으로 인해 기존 결정질 금속 소재에서 얻을 수 없었던 높은 강도와 탄성한계, 낮은 영률(Young's modulus)을 가진다. 또한 재료 내부의 조직 결함이 존재하지 않아 우수한 내마모성, 내부식성을 가짐으로 새로운 생체재료로서의 적용이 가능할 것으로 기대된다.

1980년대 후반 이후, 전 세계적으로 높은 비정질 형성능(glass forming ability: GFA)을 가지는 비정질 합금의 개발이 진행됨에 따라, Ti계에서도 다양한 벌크 비정질 합금(bulk metallic glass: BMG)이 개발되어 왔다 [3]. 하지만 최근까지 보고된 대부분의 Ti계 비정질 합금은 높은 비정질 형성능을 가지기 위해 합금화 원소로 여러 인체 유해 원소(Al, Ni, Be 등)를 포함하고 있다. 이러한 인체 유해 원소들이 체내에서 금속 이온으로 용출된다면 여러 가지 인체에 유해한 영향을 미

†Corresponding author: Seong-Hoon Yi
[Tel: +82-53-950-5561, E-mail : yish@knu.ac.kr]

치게 된다 [4-6].

본 연구에서는 인체에 유해한 영향을 미치는 것으로 알려진 합금화 원소들의 활용을 배제하여 생체 활용이 가능하면서도, 높은 비정질 형성능을 가지는 Ti계 벌크 비정질 합금을 개발하였다.

2. 실험 방법

Inoue의 경험법칙 [7]을 참조하고, 인체에 유해한 영향을 미치지 않는 원소인 Ti(99.70%), Cu(99.99%), Zr(99.00%), Si (99.95%)을 합금원소로 결정하였다. 낮은 온도까지 액상의 응고를 억제시켜주며 준안정 비정질상으로의 변태 가능성을 높여주는 Ti-Cu 이원계 상태도와 Ti-Si 이원계 상태도 내의 공정점(eutectic point)근방의 조성을 기준으로 합금을 설계하였다. 또한 Ti과 같은 족 원소이며 생체친화력이 우수한 Zr을 첨가하였다. 본 연구에 사용한 Ti계 비정질 합금의 조성은 $Ti_{45.0}$-$Cu_{35.1+x}Zr_{12.7}Si_{7.2-x}$ (x = –3, 0, 3, 5 at%)이다. 합금 설계 후, 화학적 조성에 맞게 계량(weighing)한 뒤, 10^{-2} torr의 진공 상태에서 진공아크용해로(Vaccum arc furnace)를 이용하여 모합금을 제조하였다. Ar 분위기 하에서 구성 성분들이 균일하게 섞일 수 있도록 3회 용해하였다. 모합금을 급속 냉각이 가능한 single roll melt spinning 공정을 이용하여 비정질 리본상 시편을 제조하였으며, suction casting 공정을 이용하여 봉상 벌크 비정질 시편을 제조하였다.

시편의 상분석을 위해 X-선 회절 분석(XRD : X-Ray Diffraction analysis)을 실시하였다. 분석 조건은 Cu target(λ = 1.5406 Å, Ka1선)을 사용하였으며, 주사범위 2θ는 30°~80°에서 4°/min의 Scan 속도로 분석하였다. 시편의 열분석은 시차주사열량계(DSC : Differential Scanning Calorimeter)와 시차온도분석기(DTA : Differential Thermal Analysis)로 분석하였다. 시편의 유리 천이 온도(T_g : Glass Transition Temperature), 결정화 온도(T_x : Crystallization Temperature)는 DSC를 이용하여 측정하였다. DSC는 40 K/min의 승온 속도와 Ar 분위기에서 실시하였다. 시편의 T_m(melting temperature)과 T_l(liquidus temperature)은 DTA를 이용하여 측정하였다. DTA는 20 K/min의 승온 속도와 Ar 분위기에서 실시하였다. 만능시험기를 이용하여 제작된 비정질 합금의 변형률과 압축강도를 측정하였다. 실험에 사용 된 시편은 직경 2 mm, 길이 4 mm의 크기를 가지며, $1 \times 10^{-4} S^{-1}$의 변형속도로 측정하여 기계적 특성을 평가하였다. 압축 시험한 파단면을 분석하기 위해 주사전자현미경(SEM : Scanning Electron Microscopy)을 이용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 single roll melt spinning 공정과 suction casting 공정을 이용하여 제조한 $Ti_{45.0}Cu_{35.1+x}Zr_{12.7}Si_{7.2-x}$ (x = –3, 0, 3, 5 at%) 조성의 비정질 리본상 시편 및 봉상 시편의 DSC 열분석 결과이다. DSC, XRD 및 DTA 분석은 x = –3, 0 at%의 리본상 시편과 x = 3, 5 at%의 봉상 벌크 비정질 시편을 이용하였다.

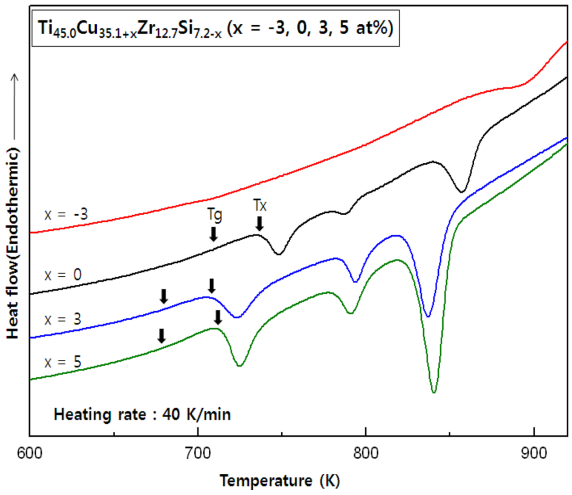

Fig. 1. DSC curves of the $Ti_{45.0}Cu_{35.1+x}Zr_{12.7}Si_{7.2-x}$ alloys (x = –3, 0, 3, 5 at%).

$Ti_{45.0}Cu_{35.1+x}Zr_{12.7}Si_{7.2-x}$ (x = –3, 0, 3, 5 at%) 합금에서 Si의 함량을 10.2 at%로 증가한 $Ti_{45.0}Cu_{32.1}Zr_{12.7}Si_{10.2}$ 합금은 비정질이 형성되지 않고 결정질이 생성된 것을 확인할 수 있었으며, $Ti_{45.0}Cu_{35.1}Zr_{12.7}Si_{7.2}$ 합금은 리본상 형태의 비정질이 형성되었음을 확인할 수 있었다. $Ti_{45.0}Cu_{35.1+x}Zr_{12.7}Si_{7.2-x}$ (x = –3, 0, 3, 5 at%) 합금에 Si의 첨가량이 감소시켰을 때, 비정질 형성능이 향상 되었다. 유리 천이 온도와 결정화 온도 사이의 온도 구간을 나타내는 과냉액상영역($\Delta T_x = T_g - T_x$)과 suction casting 공정을 이용하여 제조한 봉상 형태의 벌크 비정질 합금이 완전한 비정질이 형성되는 최대직경인 임계 직경(d_{max})은

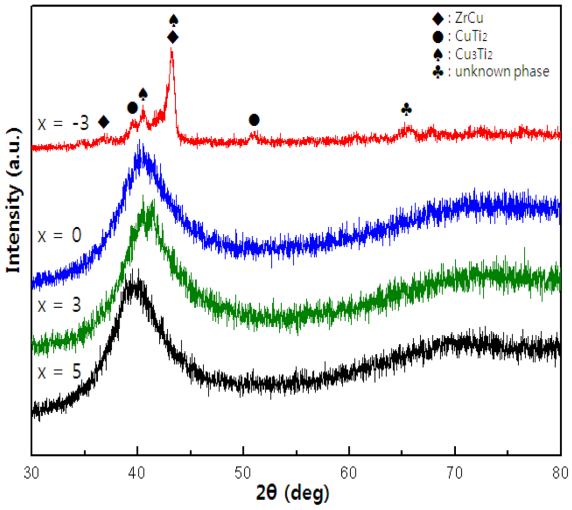

Fig. 2. XRD patterns of $Ti_{45.0}Cu_{35.1+x}Zr_{12.7}Si_{7.2-x}$ alloys (x = –3, 0, 3, 5 at%).

비정질 형성능을 평가하는 실험적 인자이다. $Ti_{45.0}Cu_{40.1}Zr_{12.7}Si_{2.2}$ 합금은 3 mm의 임계직경을 가지는 벌크 비정질 합금이 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 가장 높은 비정질 형성능을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Si의 함량이 감소할수록 T_g의 형성 및 ΔT_x가 증가하였다.

Fig. 2는 $Ti_{45.0}Cu_{35.1+x}Zr_{12.7}Si_{7.2-x}$ (x = –3, 0, 3, 5 at%) 합금의 XRD 분석결과이다. Si 함량이 10.2 at%를 가지는 $Ti_{45.0}Cu_{32.1}Zr_{12.7}Si_{10.2}$ 합금을 제외한 합금에서는 비정질 단상임을 확인할 수 있는 halo peak을 나타내었다. $Ti_{45.0}Cu_{32.1}Zr_{12.7}Si_{10.2}$ 합금에서는 비정질이 형성되지 않고 ZrCu, $CuTi_2$, Cu_3Ti_2 상을 형성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3과 Table 2는 $Ti_{45.0}Cu_{35.1+x}Zr_{12.7}Si_{7.2-x}$ (x = –3, 0, 3, 5 at%) 합금의 DTA 열분석 결과이다. 20 K/min의 속도로 가열하여 각 합금의 T_m과 T_l을 측정하였다. Si 함량의 증가에 따라 T_l-T_m 구간이 증가되었다. 이는 액상이 낮은 온도까지 안정될 수 있는 Ti-Cu-Zr-Si 4원계 합금의 공정 조성에서 멀어짐으로 인해 용융 된 금속의 열적 안정성이 감소되고, 상대적으로 큰 과냉각이 요구됨으로 인해 비정질 형성능이 감소하는 것으로 사료된다.

비정질 형성능이 가장 우수한 $Ti_{45.0}Cu_{40.1}Zr_{12.7}Si_{2.2}$ 합금의 기계적 특성을 파악하기 위해 압축시험을 수행하였다. Fig. 4는 $Ti_{45.0}Cu_{40.1}Zr_{12.7}Si_{2.2}$ 합금을 직경 2 mm, 높이 4 mm로 절단하여 $10^{-4}S^{-1}$의 변형 속도로 실험한 결과이다. $Ti_{45.0}Cu_{40.1}Zr_{12.7}Si_{2.2}$ 합금의 파단까지의 압축강도와 변형률은 1826 MPa과 2.4%이다. 또한 $Ti_{45.0}Cu_{40.1}Zr_{12.7}Si_{2.2}$ 합금에서 0.4%의 소성변형을 확인할 수 있었다. $Ti_{45.0}Cu_{40.1}Zr_{12.7}Si_{2.2}$ 합금의 압축강도는 현재 인플란트 재료로 가장 널리 사용되고 있는 Ti-6Al-4V 합금의 압축강도인 970 MPa보다 높은 값을 가지는 것을 확인할 수 있었으며, Ti-6Al-4V 합금보다 우수한 기계적 특성을 지니는 것을 확인할 수 있었다 [1].

Fig. 5는 압축시험 한 $Ti_{45.0}Cu_{40.1}Zr_{12.7}Si_{2.2}$ 합금의 파단면을 SEM을 이용하여 관찰한 조직사진이다. 파단면을 관찰한 결과, 벌크 비정질 합금의 파괴 모드에 대해 관찰할 수 있었다. 시편은 압축하중 하에서 두 부분으로 파괴 되었으며, 파괴는 적용된 압축하중에서 약 45° 방향의 최대 전단 응력 면에서 발

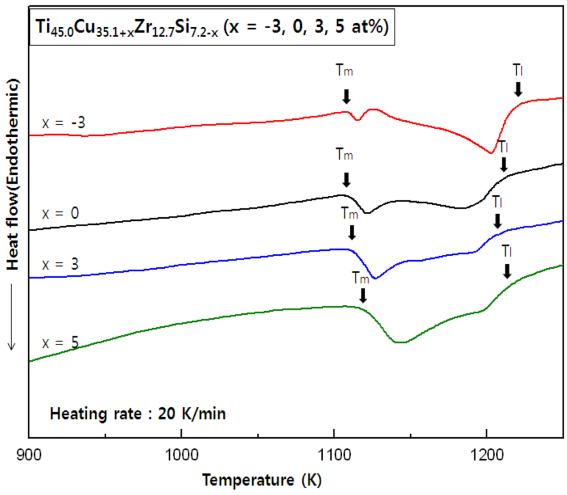

Fig. 3. DTA curves of $Ti_{45.0}Cu_{35.1+x}Zr_{12.7}Si_{7.2-x}$ alloys (x = –3, 0, 3, 5 at%).

Table 2. Thermal properties of $Ti_{45.0}Cu_{35.1+x}Zr_{12.7}Si_{7.2-x}$ alloys (x = –3, 0, 3, 5 at%).

alloy	T_m (K)	T_l (K)	T_l-T_m (K)
$Ti_{45.0}Cu_{32.1}Zr_{12.7}Si_{10.2}$	1103	1228	125
$Ti_{45.0}Cu_{35.1}Zr_{12.7}Si_{7.2}$	1104	1216	112
$Ti_{45.0}Cu_{38.1}Zr_{12.7}Si_{4.2}$	1105	1215	110
$Ti_{45.0}Cu_{40.1}Zr_{12.7}Si_{2.2}$	1109	1217	108

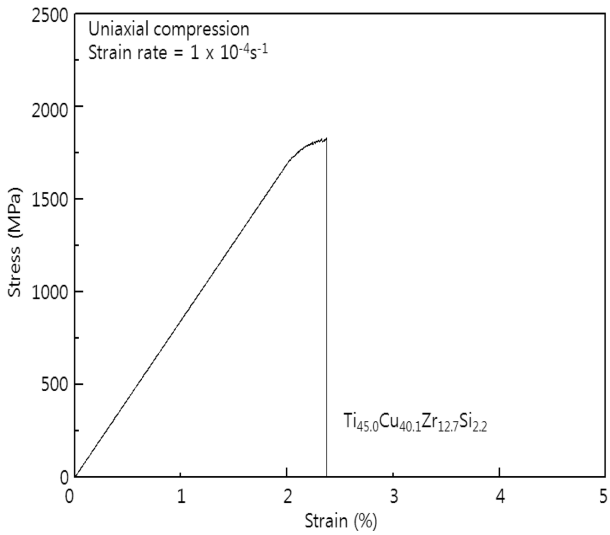

Fig. 4. Compressive engineering stress-strain curves of $Ti_{45.0}Cu_{40.1}Zr_{12.7}Si_{2.2}$ alloy rod with a diameter of 2 mm.

Table 1. Thermal properties of $Ti_{45.0}Cu_{35.1+x}Zr_{12.7}Si_{7.2-x}$ alloys (x = –3, 0, 3, 5 at%).

alloy	T_g(K)	T_x(K)	ΔT_x(K)	T_m(K)	T_{rg}(K)	γ	D_{max} (mm)
$Ti_{45.0}Cu_{32.1}Zr_{12.7}Si_{10.2}$	-	-	-	1103	-	-	-
$Ti_{45.0}Cu_{35.1}Zr_{12.7}Si_{7.2}$	711	737	26	1104	0.644	0.406	-
$Ti_{45.0}Cu_{38.1}Zr_{12.7}Si_{4.2}$	680	710	30	1105	0.622	0.396	1
$Ti_{45.0}Cu_{40.1}Zr_{12.7}Si_{2.2}$	678	714	36	1109	0.611	0.400	3

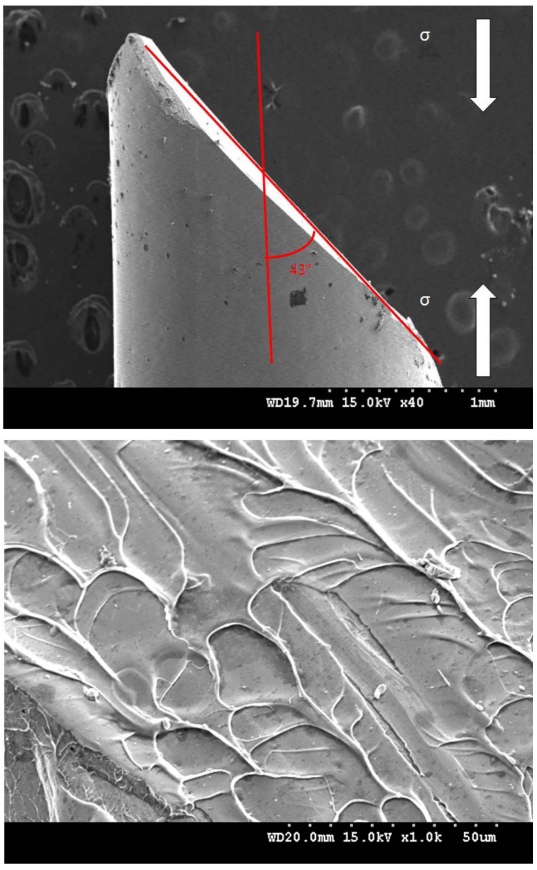

Fig. 5. SEM images showing the fracture surface of $Ti_{45.0}Cu_{40.1}$-$Zr_{12.7}Si_{2.2}$ alloy.

생되었음을 확인할 수 있었다. $Ti_{45.0}Cu_{40.1}Zr_{12.7}Si_{2.2}$ 합금은 하나의 주된 shear band가 crack으로 발전하여 압축방향에 약 43° 방향으로 파괴되었다는 것을 확인할 수 있었다.

압축 파단면의 방향으로 국부적인 vein-like pattern이 잘 발달되어 있음을 확인할 수 있었다. 이들 vein-like pattern을 통해 불균일 점성 유동으로 인한 국부적으로 큰 소성변형이 일어난 것을 확인할 수 있었다.

4. 결　론

본 연구에서는 비정질 형성능을 높여주지만 인체에 유해한 영향을 미치는 Al, Ni, Be 등의 원소를 사용하지 않고 생체친화력이 우수한 Ti에 Cu, Zr, Si 원소를 첨가하여 벌크 비정질 합금을 개발한 결과 다음과 같다.

1) Ti과 Cu, Si 원소들과의 공정 조성을 이루는 $Ti_{45.0}Cu_{35.1}$-$Zr_{12.7}Si_{7.2}$ 합금에 Cu의 첨가량을 증가시키고 Si의 첨가량을 3, 5 at%을 감소시켰을 때 비정질 형성능이 증가되었다. 특히 Si 원소를 5 at% 감소하였을 때, 3 mm의 임계직경을 가지는 $Ti_{45.0}Cu_{40.1}Zr_{12.7}Si_{2.2}$ 벌크 비정질 합금을 개발하였다.

2) $Ti_{45.0}Cu_{40.1}Zr_{12.7}Si_{2.2}$첨가 된 원소에 따른 합금의 기계적 특성 및 파괴거동을 알아보고자 $10^{-4}s^{-1}$의 변형속도로 압축시험을 실시하였다. 그 결과 $Ti_{45.0}Cu_{40.1}Zr_{12.7}Si_{2.2}$ 합금은 약 1800 MPa의 압축 강도를 가지는 것을 확인할 수 있었다. SEM을 이용하여 파단면을 관찰한 결과, vein pattern을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2011학년도 경북대학교 연구년 교수 연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

[1] Xuanyong Liua, b, Paul K. Chub and Chuanxian Ding: Materials Science and Engineering R, “Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications”, 47 (2004) 49-121
[2] B. Y. Li, L. J. Rong and Y. Y. Li: Intermetallics, “Stress-strain behavior of porous Ni-Ti shape memory intermetallics synthesized from powder sintering”, 8 (2000) 643-646
[3] S. L. Zhu, X. M. Wang, A. Inoue: Intermetallics, “Glass-forming ability and mechanical properties of Ti-based bulk glassy alloys with large diameters of up to 1 cm”, 16 (2008) 1031-1035
[4] T. Zhang and A. Inoue: Materials Science and Engineering A, “Ti-based amorphous alloys with a large supercooled liquid region”, 304 (2001) 771-774
[5] M. L. Morrison, R. A. Buchanan, P. Peker, P. K. Liaw and J. A. Horton: Journal of Non-Crystalline Solids, “Electrochemical behavior of a Ti-based bulk metallic glass”, 353 (2007) 2115-2124
[6] M. X. Xia, H. X. Zheng, J. Liu, C. Ma and J. G. Li: Journal of Non-Crystalline Solids, “Thermal stability and glass-forming ability of new Ti-based bulk metallic glasses”, 351 (2005) 3747-3751
[7] A. Inoue and A. Takeuchi: Materials Science and Engineering A, “Recent progress in bulk glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys”, 375-377 (2004) 16-30