

Ti-13Nb-13Zr 합금의 저 변형량에서 초미세 결정립 형성 및 기계적 적합성 향상

박찬희¹, 염종택², 전영수¹, 이종수[#]

Formation of submicrocrystalline in Ti-13Nb-13Zr alloy without severe deformation and enhanced mechanical compatibility

C. H. Park, J. T. Yeom, Y. S. Chun, C. S. Lee

Abstract

Microstructural evolution of alpha and beta phases during dynamic globularization of near-beta Ti-13Nb-13Zr alloy was investigated to determine the optimum processing conditions. The submicrocrystalline alloy sheet with ~80 % of high-angle grain boundaries was produced utilizing dynamic globularization at temperature of 600 °C, equivalent strain rate of 10^{-1} s^{-1} and strain of 1.4. The refined structure with the grain size of $\sim 0.4 \mu\text{m}$ showed 25-60% enhanced mechanical compatibility as compared to those of the conventional mill-annealed or solution treated and aged microstructures.

Key Words: Titanium Alloy, Dynamic Globularization, Ultrafine Grain, Mechanical Property

1. 서 론

순수 타이타늄 및 타이타늄 합금은 우수한 내식성, 생체적합성, 비강도등의 특성을 가지고 있기 때문에 생체소재로서 널리 쓰이고 있으며 최근에는 탄성계수가 뼈의 탄성계수만큼 낮고 세포독성이 없는 Ti, Zr, Nb, Ta, Pt등의 원소로만 이루어진 합금 개발이 이루어지고 있다[1].

한편, 열/기계적 방법으로 개발된 합금의 특성을 더욱 향상시키고자 하는 노력이 진행되었는데, 강소성가공에 의한 결정립 초미세화를 달성한 후 인장강도, 피로강도, 골 생성률 등이 향상되었다는 보고가 있다[2,3]. 하지만 강소성가공의 경우 결정립 초미세화를 위하여 4-8 정도의 비교적 높은 변형량이 필요하기 때문에 공정상 단점을 가지고 있다[2-4].

타이타늄 합금의 결정립 미세화를 위한 다른 노력으로는 초기조직을 층상조직으로 유도한 후 변형을 가해 층 구조를 분절시켜 미세한 등축조직을 유도하는 동적 구상화(dynamic globularization)를 이용한 방법이 있는데, 완전한 구상화를 위해 비교적 낮은 1.4-2.5 정도의 변형량이 필요하다는 장점이 있으나 동적 구상화 이후 결정립 미세화 효과가 강소성가공에 비해 떨어진다는 단점이 있다[5-7]. 특히 주 연구는 세포독성이 있다고 알려진 Ti-6Al-4V 합금에 대해 이루어졌으며 탄성계수가 낮은 베타계열 합금에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

그러므로 본 연구의 목적은 세포독성이 없고 낮은 탄성계수를 가지는 준-베타 Ti-13Nb-13Zr 합금의 동적 구상화에 미치는 가공변수들의 영향을 살펴보고 이를 토대로 공정을 최적화 시켜 저 변

1. 포항공과대학교 신소재공학과

2. 한국기계연구원 부설 재료연구소

교신저자: 포항공과대학교 신소재공학과,

E-mail: cslee@postech.ac.kr

형량에서 초미세 결정립을 얻은 후 기계적 특성을 향상시키는 것이다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 소재는 Ti-13Nb-13Zr 합금으로써 화학적 조성은 표 1과 같고, 초기 미세조직은 $\sim 5.4 \mu\text{m}$ 크기의 결정립들로 이루어진 등축조직이었다. 동적 구상화를 위하여 초기 소재를 베타 변태온도($\sim 742^\circ\text{C}$) 이상인 800°C 에서 30분간 유지 후 수냉하여 마르텐사이트 조직으로 유도하였다.

마르텐사이트 조직의 동적 구상화 거동을 살펴보기 위해서 원통형 시편을 가공한 후 글리블 3500을 사용하여 온도는 $500\text{-}700^\circ\text{C}$, 변형률속도는 $10^{-3}\text{-}1 \text{ s}^{-1}$, 변형량은 0.8-1.4의 범위에서 압축 실험을 실시하였다.

또한 초기 등축조직을 가지는 소재, 베타 어닐링 후 시효처리된 소재, 동적 구상화 후 초미세 결정립을 가지는 소재의 물성 비교를 위해 25 mm의 표점거리를 가지는 신장계(extensometer)를 시편에 장착한 후 INSTRON 1361을 사용하여 상온 인장 실험을 실시하였다.

미세조직은 시편을 표면광택 후 크롬 용액으로 부식하고 HR-SEM (JEOL JSM-7401F)을 사용하여 후방산란전자 방법(backscattered electron mode)으로 관찰하였고, EBSD 관찰을 위하여 가속전압 30 kV, 스텝 크기 $0.02 \mu\text{m}$ 로 Helios nanolab™ 600을 사용했으며, 알파와 베타상의 CI(confidence index)값은 각각 0.33, 0.28이었다.

Table 1 Chemical composition of the present alloy

Nb	Zr	Fe	O	C	N	Ti
13.8	14.0	0.06	0.07	0.01	0.007	Bal.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 소성 불안정 영역

마르텐사이트에 대한 압축 실험 후 얻어진 유동응곡선에서 변형률속도가 증가할수록 최대 응력이 감소하는 구간이 발견 되었다. 이러한 구간에서는 변형률속도 민감도지수가 음의 값을 가지며 소성 불안정을 야기 할수 있으므로 미세조직의 관찰이 필수적이다.

Figs. 1a, b는 각각 600°C , 1 s^{-1} 및 550°C , 10^{-1} s^{-1} 에서 변형 후 미세조직으로 미세기공이나 미세크

랙이 생성 되었음을 알수 있다. 특히, Fig. 1b는 미세기공이 성장하여 서로 연결된 후 미세크랙으로 발전하는 전형적인 모습을 보여주고 있다. 이와 유사하게 온도가 낮을 경우(550°C) 변형률속도가 10^{-3} s^{-1} 로 느린 가공조건에서도 미세기공이 발견되었다(Fig. 1c). 이러한 소성 불안정은 콜로니 또는 휘어진 층 사이에서 발생하는 국부적인 변형 불균형에 의해 야기 되는 것으로 밝혀 졌다[8].

결론적으로 소성 불안정 영역($\dot{\epsilon} \geq 1 \text{ s}^{-1}$, 600°C 및 $T \leq 550^\circ\text{C}$, $10^{-3}\text{-}1 \text{ s}^{-1}$)은 동적 구상화를 제한하므로 최적 가공 조건에서 제외 되어야 한다.

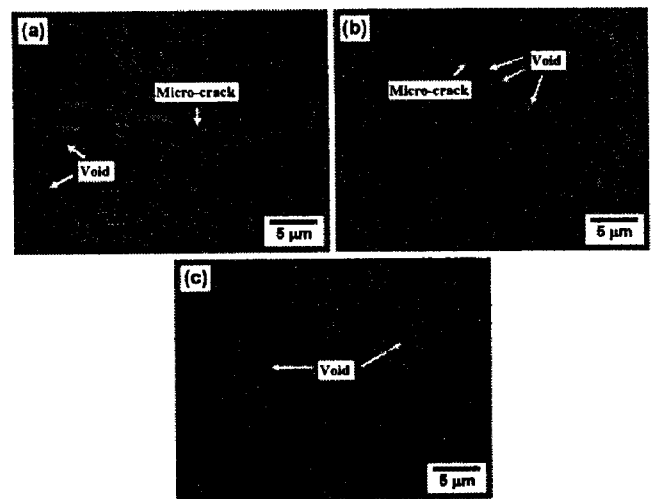


Fig. 1 SEM micrographs showing micro-cracks and voids observed in the Ti-13Nb-13Zr samples deformed to the strain of 1.4 at (a) 600°C and 1 s^{-1} , (b) 550°C and 10^{-1} s^{-1} and (c) 550°C and 10^{-3} s^{-1} .

3.2 동적 구상화 영역

Figs. 2a, b, c는 각각 600°C 와 10^{-1} s^{-1} , 700°C 와 10^{-1} s^{-1} , 600°C 와 10^{-3} s^{-1} 에서 압축 실험 후 미세조직 사진으로 어두운 부분이 알파상이고 밝은 부분이 베타상이다. Figs. 2a와 b의 비교는 변형온도가 동적 구상화 후 알파와 베타상에 미치는 영향을 보여주는데 온도가 높을 수록 변형 이전 층간격이 커지고 층 간격이 커질수록 동적 구상화 후 결정립 크기가 크다는 사실에 비추어 볼때 600°C 에서 구상화된 결정립 크기($\sim 0.3 \mu\text{m}$)가 700°C 에서 구상화된 결정립 크기($\sim 0.9 \mu\text{m}$)보다 미세하다는 사실은 타당하다. 더욱 중요한 점은 베타상의 형태인데 700°C 에서 변형된 경우 베타상이 분절 되지 못하고 연결된 형태가 관찰되었다. 이것은 온도가 상승하면 베타상의 분율이 증가할 뿐만 아니라 베타상의 확산이 알파상에 비해

~100-1000배 빠르므로[8], 온도가 상승할수록 변형 전 열처리 동안 베타 층 간격이 매우 빠르게 커지기 때문인 것으로 판단된다(Fig. 3). 한편, Figs. 2a와 c는 변형률속도가 동적 구상화 후 결정립 크기에 미치는 영향을 보여주는데 변형률속도가 느려질수록 구상화된 결정립 크기가 증가했다. 이는 동일한 온도에서 변형률속도가 느려질수록 구상화 이전 층 간격뿐만 아니라 구상화된 결정립의 성장이 발생할수 있는 시간이 늘어 나기 때문이다.

결론적으로 소성 불안정, 알파와 베타상의 결정립 크기, 베타상의 형태를 고려할때 본 소재의 동적 구상화를 위한 최적 가공 조건은 온도 600 °C, 변형률속도 $10^{-1} s^{-1}$ 변형량 1.4였다.

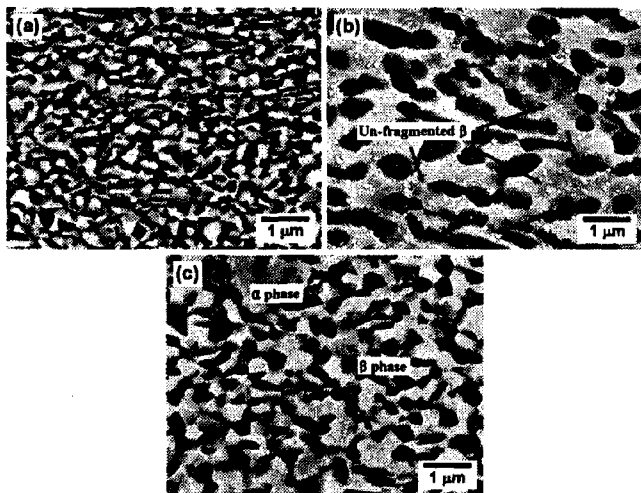


Fig. 2 Backscattered SEM micrographs showing dynamically globularized microstructures of the Ti-13Nb-13Zr samples deformed to the strain of 1.4 at various temperatures and strain rates: (a) 600 °C and $10^{-1} s^{-1}$, (b) 700 °C and $10^{-1} s^{-1}$ and (c) 600 °C and $10^{-3} s^{-1}$.

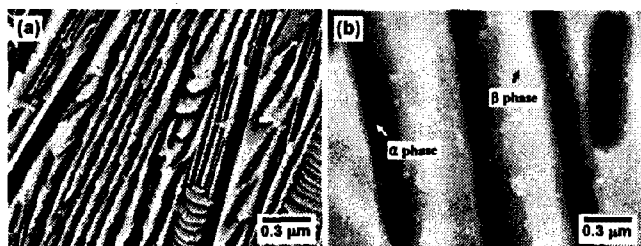


Fig. 3 Backscattered SEM micrographs showing microstructures of the Ti-13Nb-13Zr samples developed during static heating prior to deformation at (a) 600 °C and (b) 700 °C.

3.3 초미세 결정립 형성 및 기계적 특성

앞서 기술한 최적 가공 조건에서 교차압연을 이용하여 초기 마르텐사이트 조직을 가지는 소재를 동적 구상화 시켜 초미세 결정립을 가지는 판재를 제조했다. 초미세 결정립을 가지는 판재는 EBSD를 활용한 역극점도의 관찰 결과 ~0.4 μm의 결정립 크기를 가지는 등축조직으로 구성되어 있음을 알수 있었고(Fig. 4a), 15° 이상의 고경각경계는 ~80% 였다(Fig. 4b).

본 연구에서는 강소성가공(변형량: 4-8)과 비교해 작은 변형량인 1.4에서 결정립 초미세화를 달성했는데 그 이유는 다음과 같다. 동적 구상화에 미치는 변수중 하나는 변형 전 층 간격인데 층 간격이 작을 수록 완전한 구상화에 필요한 변형량이 작아 지고 구상화 후 결정립 크기도 미세해진다. 그러므로 층 간격이 가장 작다고 할수 있는 마르텐사이트 조직을 사용하는 것은 동적 구상화에 매우 유리하다. 또한 이전 베타결정립 크기도 동적 구상화에 층 간격과 유사한 영향을 미치게 되는데[9], 준-베타 Ti-13Nb-13Zr 합금은 베타안정화 원소가 기존에 연구된 Ti-6Al-4V 합금보다 많이 첨가 되어 베타변태온도가 낮기 때문에 약 250 °C 정도 낮은 온도에서 베타 어닐링이 가능하다. 그러므로 동일한 시간동안 베타 어닐링 후 냉각 되었을 때 이전 베타 결정립 크기가 2-4 배 작아 동적 구상화에 유리하다. 마지막으로 이전 연구의 경우 동적 구상화를 800 °C 이상 또는 $10^{-3} s^{-1}$ 의 느린 변형률속도에서 시켰지만 본 연구에서는 최적의 가공 조건을 구하여 온간영역 및 비교적 빠른 변형률속도하에서 동적 구상화를 시켜 구상화 이전 층 간격뿐만 아니라 구상화된 결정립의 성장을 최대한 억제 하였다.

그러므로 타이타늄 합금의 동적 구상화를 통해 초미세 결정립을 얻기 위해서는 베타 어닐링을 가능한 낮은 온도 및 빠른 시간에 행하고 수냉하여 이전 베타 결정립 크기가 작으며 미세한 레스(lath)로 이루어진 마르텐사이트 조직을 유도하고 온간영역 및 가능한 빠른 변형률속도에서 가공하는 것이 핵심이라 판단된다.

한편, 동적 구상화를 통해 초미세 결정립을 가지는 소재(1010 MPa)는 초기 등축조직(619 MPa) 또는 베타 어닐링 후 시효처리(827 MPa)한 소재와 비교해 탄성계수의 변화 없이 크게 향상된 항복강도를 보였으며, 약 25-65% 향상된 기계적 적합성(항복강도/탄성계수)을 보였고, 강소성 가공으로

초미세화 된 순수 타이타늄(750 MPa)과 비교해 약 110 % 향상된 기계적 적합성을 보였다[2].

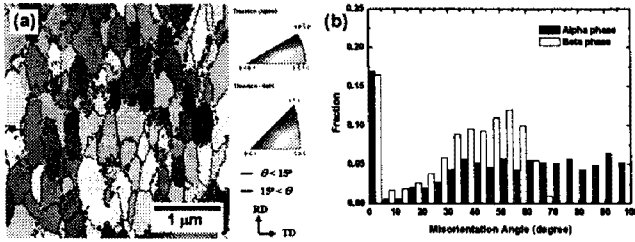


Fig. 4 (a) Inverse pole figure (IPF) with boundary misorientation map and (b) misorientation angle distribution of dynamically globularized SMC Ti-13Nb-13Zr alloy via rolling at 600 °C, equivalent strain rate of $\sim 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ and accumulative strain of 1.4.

4. 결론

마르텐사이트 조직을 가지는 Ti-13Nb-13Zr 합금의 동적 구상화를 위한 최적 가공 조건은 온도 600 °C, 변형률속도 10^{-1} s^{-1} 변형량 1.4였고, 약 0.4 μm의 결정립 크기를 가지는 등축조직을 제어했다. 동적 구상화된 소재는 베타 어닐후 후 시효 처리한 소재와 비교해 연성의 감소없이 ~25 % 향상된 항복 강도를 보였다.

참고 문헌

- [1] J. Breme, E. Eisenbarth, V. Biehl, in: C. Leyens, M. Peters (Eds.), 2003, Titanium and titanium alloys, Wiley-VCH, Weinheim, pp. 423~451.
- [2] A. Y. Vinogradov, V. V. Stolyarov, S. Hasimoto, R. Z. Valiev, 2001, Cyclic behavior of ultrafine-grained titanium produced by severe plastic deformation, *Mater. Sci. Eng. A.*, Vol. 318, pp. 163~173.
- [3] J.-W. Park, Y.-J. Kim, C. H. Park, D.-H. Lee, Y. G. Ko, J.-H. Jang, C. S. Lee, 2009, Enhanced osteoblast response to an equal channel angular pressing-processed pure titanium substrate with microrough surface topography, *Acta Biomater.*, In press.
- [4] Y. G. Ko, W. S. Jung, D. H. Shin, C. S. Lee, 2003, Effects of temperature and initial microstructure on the equal channel angular pressing of Ti-6Al-4V alloy, *Scripta Mater.*, Vol. 48, pp. 197~202.
- [5] J. H. Kim, S. L. Semiatin, C. S. Lee, 2003, Constitutive analysis of the high-temperature deformation of Ti-6Al-4V with a transformed microstructure, *Acta Mater.*, Vol. 51, pp. 5613~5626.
- [6] C. H. Park, K.-T. Park, D. H. Shin, C. S. Lee, 2008, Microstructural mechanisms during dynamic globularization of Ti-6Al-4V alloy, *Mater. Trans.*, Vol. 49, pp. 2196~2200.
- [7] C. H. Park, Y. G. Ko, J.-W. Park, C. S. Lee, 2008, Enhanced superplasticity utilizing dynamic globularization of Ti-6Al-4V alloy, *Mater. Sci. Eng. A.*, Vol. A 496, pp. 150~158.
- [8] J. A. Wert, N. E. Paton, 1983, Enhanced superplasticity and strength in modified Ti-6Al-4V alloys, *Metall. Mater. Trans.*, Vol. 14A, pp. 2535-2544.
- [9] V. Seetharaman, S. L. Semiatin, 2002, Effect of the lamellar grain size on plastic flow behavior and microstructure evolution during hot working of a gamma titanium aluminide alloy, *Metall. Mater. Trans.* Vol. 33A, pp. 3817-3830.