



Nb이 첨가된 Ti합금의 미세 조직 및 산화 거동

이도재^{a*}, 이광민^a, 이경구^a, 박범수^a, 김수학^a, 전충극^b, 윤계림^b

^a전남대학교 공과대학 금속공학과, ^b(주)금강기건

Effects of Nb Addition on Microstructure and Oxidation Behavior of Ti Alloy

Doh-Jae Lee^{a*}, Kwang-Min Lee^a, Kyung-Ku Lee^a, Bum-Su Park^a, Soo-Hak Kim^a,
 Choong-Geug Jun^b, Kye-Lim Yoon^b

^aDept. of Metallurgical Engineering, Chonnam National University

^bKumkang Kikun Co.

(Received 7 July 2003 ; accepted 20 January 2004)

Abstract

The oxidation behavior of Ti-Nb alloys was studied in dry atmosphere. After vacuum arc melting and hot rolling treatment, Ti-Nb alloys were oxidized at 450°C~750°C. The oxidation behaviors between matrix and oxide scale were analyzed by SEM, XPS and XRD. Ti-Nb alloys had higher oxidation resistance than pure Ti at 750°C. XPS analysis of oxide film revealed that TiO₂ oxide was formed on the top of surface. The weight gains during the oxidation increase rapidly at temperature above 600°C which obey the parabolic law.

Keywords : Titanium, Niobium, Oxidation, Biomaterials, Microstructure

1. 서 론

Co-Cr합금, 스테인리스강 및 Ti-6Al-4V합금 등의 재료는 생체 내에서 부식저항성이 우수함은 물론 금속 특유의 인성을 보유하고 있어 생체재료로 널리 사용되어 왔다. 이러한 금속들은 공기 중에서 20~100 Å의 부동태 산화막이 형성되어 화학적으로 극히 안정된 상태를 이룬다^{1,2}. 특히 Ti계 생체재료는 공기 중의 산소와 쉽게 반응하여 표면에 TiO₂, Ti₂O₃, Ti₃O₄, TiO의 산화피막을 형성하며, 그 특성이 세라믹과 거의 비슷한 형태를 보이고, 골내 이식시 생체 친화성을 보이는 것으로 알려져 있다³. 또한 Ti계 생체재료는 생체학적 반응이 적으며, 기존 생체재료보다 고강도 및 낮은 탄성계수를 지니고 있어 근래에 많은 연구가 진행되고 있다¹⁻³. 현재 Ti계 생체재료로 사용되고 있는 Ti-6Al-4V합금은 우수한 기계적 성질 뿐만 아니라 표면에 Ti으로 인한 산화피막이 형성되어 부식에 대한 저항성이

탁월하기 때문에 치과용 임플란트 고정체로 널리 사용되었으나 최근 합금의 성분원소인 Al이 인체에 용해되어 알츠하이머 치매를, V이 세포독성을 일으킬 수 있다는 문제점들이 심각하게 제기되고 있다^{3,4}. 따라서 본 연구에서는 Ti합금의 표면에 이온 용출 특성이 우수한 산화막을 형성시킬 목적으로 Ti에 Al, V 이외의 세포독성이 지적되지 않은 Nb을 합금원소로 첨가하여 새로운 Ti합금을 제조하였으며, 이 합금을 산화시켰을 때 형성되는 표면 산화막의 특성을 조사하여 안정된 산화조건을 도출하였다. 합금은 진공 아크로에서 용해하여 균질화 열처리하였으며, 용체화처리 및 시효처리 후 미세조직을 관찰하였고, XRD와 SEM/EDX 및 TGA를 통해 산화 거동 및 산화막을 분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 합금을 제조하기 위하여 (주)현대티타늄에서 구입한 직경 5Ø, grade 2의 Ti 봉을 사용하였으며, 이것을 적당한 크기로 절단하여 용해

*Corresponding author. E-mail : djlee@chonnam.ac.kr

하였다. 첨가원소인 Ta과 Nb은 일본 고순도화학연구소에서 구입한 것으로 순도는 모두 99%이상이며, Nb은 -325 mesh의 분말을 사용하였고, 아크 용해 시 분말상 Nb의 비산으로 인한 무게 손실을 최소화하기 위하여 유압프레스로 성형한 후 그 파편을 사용하였다. 이상의 합금원소들은 용해하기 전에 시료 표면의 산화피막과 불순물을 제거하기 위해 5%HF+95%H₂O용액에서 5분간 산세(pickling)한 후 알코올 용액에서 초음파 세척하였다.

시료의 용해는 먼저 장입재료를 비소모성 용해방법으로 용해하여 작은 막대 형태로 만들고, 이들을 접합하여 소모성 전극을 제조한 후 소모성 아크 용해 방법으로 제조하였다. 비소모성 아크로에서는 균일한 합금을 얻기 위하여 -400 mmHg의 Ar 분위기 하에서 6회 이상 뒤집어 재용해를 실시하였으며, 용해된 합금은 용해 전후의 합금의 무게변화가 0.2% 이하인 것만 선택하여 사용하였다. 소모성 아크용해에 의해 제조된 시료는 1050°C의 탄소발열체 진공로에서 24시간동안 균질화 열처리를 실시하였으며, 균질화 열처리 후의 냉각은 노냉을 실시하였다. 이와 같이 균질화 열처리된 시료는 열간압연시 산화를 방지하기 위해 304스테인리스강 튜브로 진공 봉입을 하였다. 압연은 400°C와 800°C에서 압연율 50~80%까지 실시하여 압연온도 및 압연율에 따른 미세조직 변화를 관찰하였다. 소모성 아크 용해에

따른 편석 및 압연된 미세조직의 관찰은 Keller 용액(2m/HF-3m/HCl-5m/HNO₃-H₂O)에서 5초간 상온에서 에칭시켜 관찰하였다. 관찰전 시편은 SiC 연마지(120~1200#)로 충분히 연마한 후 1µmAl₂O₃분말로 마무리 연마하였다.

산화 실험을 위한 시편은 압연된 합금을 두께 1 mm로 절단하여 연마후 에칠알콜에서 초음파 세척하였다. 또한 산화 분위기 내에 함유된 수분은 산화양상에 큰 영향을 미치게 되므로 본 실험에서는 제올라이트가 충전된 건조탑을 통과시킨 건조공기를 노내에 1 l/min.의 속도로 유입시켜 사용하였다. 시편의 산화는 산화시키고자 하는 온도로 유지된 관상로에 30분간 건조공기를 흘려보낸 후 시편을 장입하고 목적시간으로 유지한 뒤 공랭시켰다. 산화 표면의 형상과 산화물의 조성은 주사전자현미경(SEM), EDS 및 X선 회절분석기(XRD)를 사용하여 분석하였다. 분석이 끝난 시편은 상온에서 마운팅(mounting)하여 고속 정밀 시편 절단기를 사용하여 산화층 단면을 절단한 후 1µm 알루미늄까지 차례로 연마하여 산화층 깊이에 따른 성분을 분석하였다.

3. 결 과

그림 1은 Ti합금에 Nb첨가량을 달리하여 아크 용해법에 의해 합금을 제조한 후 균질화 열처리를 실

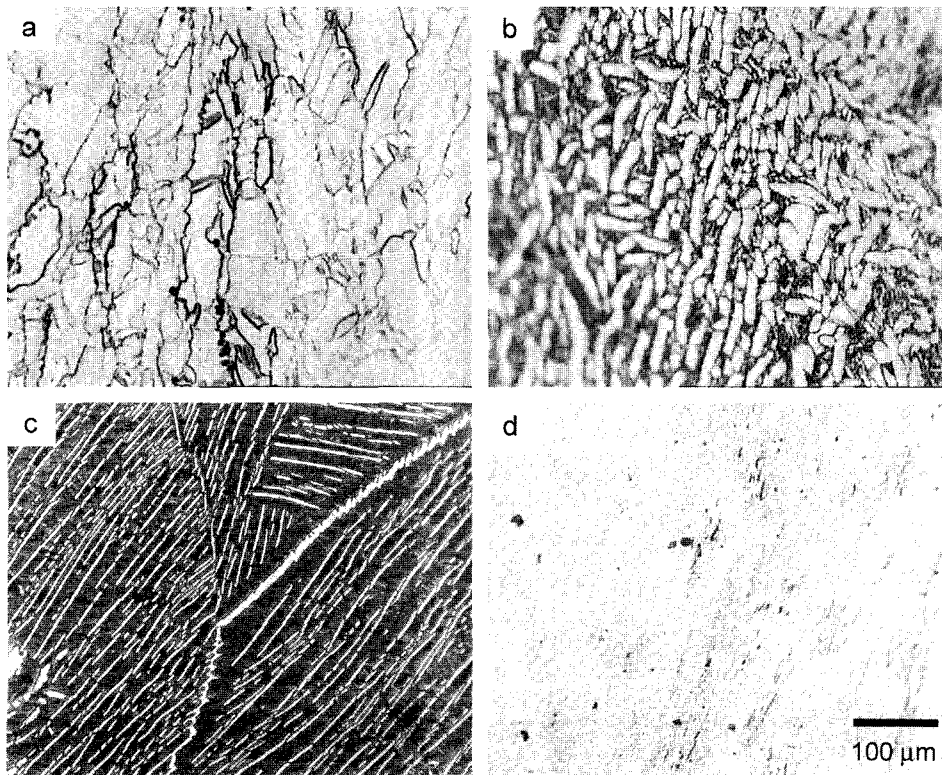


Fig. 1. Optical microstructures of Ti alloys (a) CP Ti (b) Ti-3Nb (c) Ti-20Nb (d) Ti-40Nb(wt.%).

시하고, 압연을 50%로 진공 열간 압연한 시료의 미세조직을 관찰한 사진이다. 균질화 열처리 1050°C에서 24시간 동안 실시하였으며, 열간 압연 후 β변태점 300°C 이하에서 응력제거 열처리를 실시하였다. 여기에 나타난 바와 같이 Nb 함량의 증가에 따라 백색의 상이 감소하고 있음을 알 수 있으며, 3 wt.% Nb까지는 백색의 등축상이 나타나며, 20 wt.% 이상이 되면서 침상으로 변화함을 알 수 있다. 그림 1(a)는 CP Ti의 미세조직 사진으로 시편전체에 걸쳐 등축형의 α상을 관찰할 수 있으며 (b)는 Nb를 3%첨가한 경우로 등축상의 α크기가 작아지면서 α상 사이에 불규칙한 상이 석출되었음을 알 수 있다. 이와 같은 흑색상은 β상으로 판단되며, 이러한 β상은 Nb 함량이 증가한 (c)의 경우 더 많이 나타났음을 알 수 있고 40 wt.%가 첨가된 (d)의 경우 조대한 β상으로 인해 상을 구분하기 어려우나 Nb-Ti계 합금의 미세조직과 유사한 형태를 보였다⁵⁾. 그림 1에서 Nb 첨가량에 따라 침상의 α상 조직이 나타나고, β상의 부피분율도 상대적으로 증가함을 알 수 있는데, 이는 Nb이 Ti합금에 β안정화 원소로 작용하여 β로부터 α의 석출온도를 낮추어서 β상의 잔류를 용이하게 한 결과로 생각된다. 일반적으로 Ti합금의 미세조직 상에서 침상인 α상의 크기와 폭, α상과 β상의 부피분율은 재료의 강도와 연성 등 물성에 영향을 미치며, 침상 α상의 크기가 작을수록 인장 강도와 피로특성이 우수하고, β상이 α결정립계면에서 공공의 형성에 의한 파괴를 저지하여 크

립강도, 파괴인성을 향상시키는 것으로 알려져 있다^{6,7)}.

그림 2는 광학현미경으로 관찰한 그림 1을 SEM 관찰한 사진이며 표 1은 EDS 분석 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이 전반적으로 합금에 첨가한 Nb 함량이 높을수록 광학현미경 상에서 나타난 β상의 증가를 알 수 있다. Ti-20Nb합금의 경우, 침상의 α상(p.7, 8)에서는 Ti 함량이 89.54~90.18%를 나타냈으나 α/β상 층상조직(p.9, 10)에서는 76.82~ 77.16%로 침상의 α상은 Ti-rich을 보였으며, Nb 함량은 침상 α상에서는 9.82~10.46%를 나타냈으나 β상(p.9, 10)에서는 22.84~23.18%로 β상은 Nb-rich로 이루어

Table 1. The results of EDS analysis on the area shown in Fig. 2

Point	Ti(wt.%)	Nb(wt.%)	Phase	Alloy
1	100	-	α	CP Ti
2	100	-		
3	98.12	1.88	α	Ti-3wt.%Nb
4	97.81	2.19		
5	92.36	7.64	β	
6	91.54	8.46		
7	90.18	9.82	α	Ti-20wt.%Nb
8	89.54	10.46		
9	77.16	22.84	β	
10	76.82	23.18		
11	61.26	38.74	β	Ti-40wt.%Nb
12	62.18	37.82		

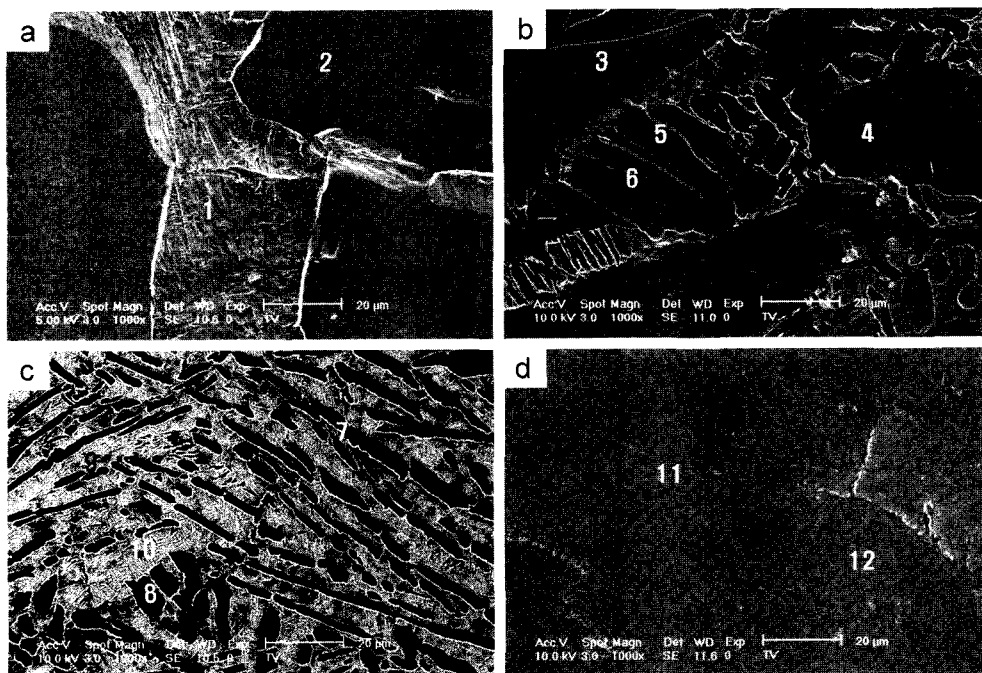


Fig. 2. SEM micrographs of Ti alloys (a) CP Ti (b) Ti-3Nb (c) Ti-20Nb (d) Ti-40Nb(wt.%).

진 것을 확인할 수 있었다. Ti-40Nb합금의 경우에는 기지 내(p.11, 12)에 다량의 Nb이 광범위하게 함유되어 있는 것을 알 수 있었다.

그림 3은 Ti 및 Ti-Nb계 합금의 온도에 따른 산화 정도를 관찰하기 위하여 5°C/min.의 승온 속도로 공기 중에서 가열한 TG 실험 결과이다. 그림에서 약 650°C까지는 무게변화가 거의 나타나지 않았으며, 이는 Ti합금의 내산화 온도가 650°C이하임을 알 수 있고, 750°C 이상에서는 시료의 무게증가가 지속적으로 나타나 급격한 산화가 진행됨을 알 수 있다. Schutz의 연구결과에 따르면⁸⁾ CP Ti을 650°C에서 96 시간동안 노출하여 TG분석한 결과 무게증가가 거의 없는 안정된 상태를 유지하였고, 650°C 이상의 온도에서는 산화가 급격히 진행된다고 보고 하였으며 본 연구에서도 유사한 결과가 나타났다. 합금 조성에 따라서는 Nb첨가가 증가함에 따라 약간 감소

하였으며, 이러한 결과로 Nb이 산화 저항성에 영향을 미칠 수 있음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

그림 4는 CP Ti 및 Ti-20Nb합금을 400°C, 650°C와 750°C에서 30분간 산화시킨 시료표면의 SEM 사진으로 전반적으로 온도가 상승할수록 산화물의 결정립이 성장함을 알 수 있다. CP Ti의 경우 750°C에서 초기의 보호성 산화피막이 입계를 따라 급격히 파괴되고 입내에 과다한 산화가 진행된 형태를 나타냈으나 내산화 온도로 추정되는 650°C에서는 내산화성이 좋은 것으로 알 수 있었다. Ti-20Nb합금은 산화온도에 관계없이 전반적으로 우수한 내산화성을 보였으나 750°C에서 입계에 부분적으로 파괴가 진행되어 있음을 알 수 있다. 그림에 나타난 바와 같이 CP Ti에 Nb을 20wt.% 첨가시 우수한 내산화성 효과를 기대할 수 있음을 알 수 있다.

그림 5는 산화온도를 달리하여 산화시킨 Ti-20Nb

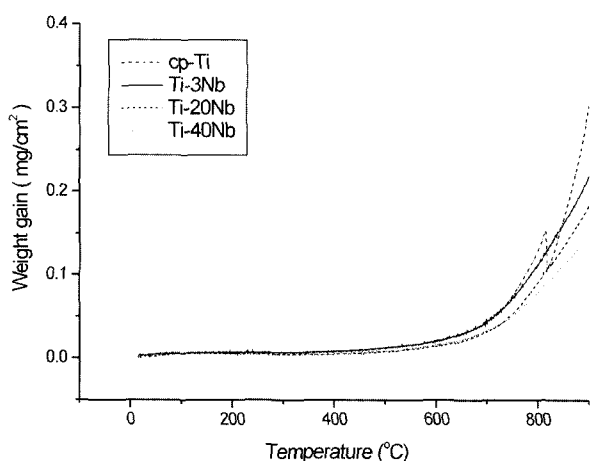


Fig. 3. TGA curves of Ti alloys as a function of oxidation temperature.

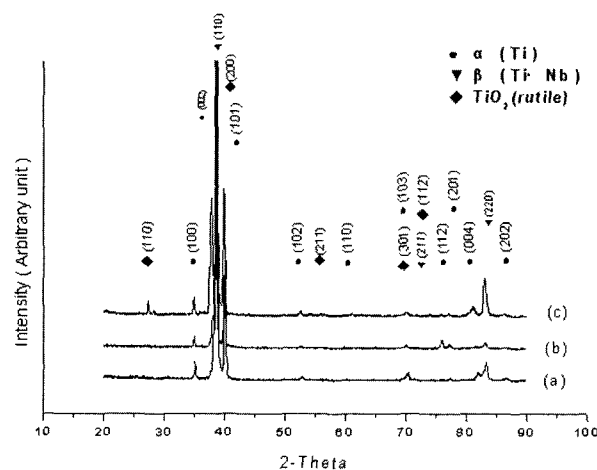


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Ti-20Nb alloy oxidized at (a) 400°C (b) 650°C (c) 750°C for 30 min.

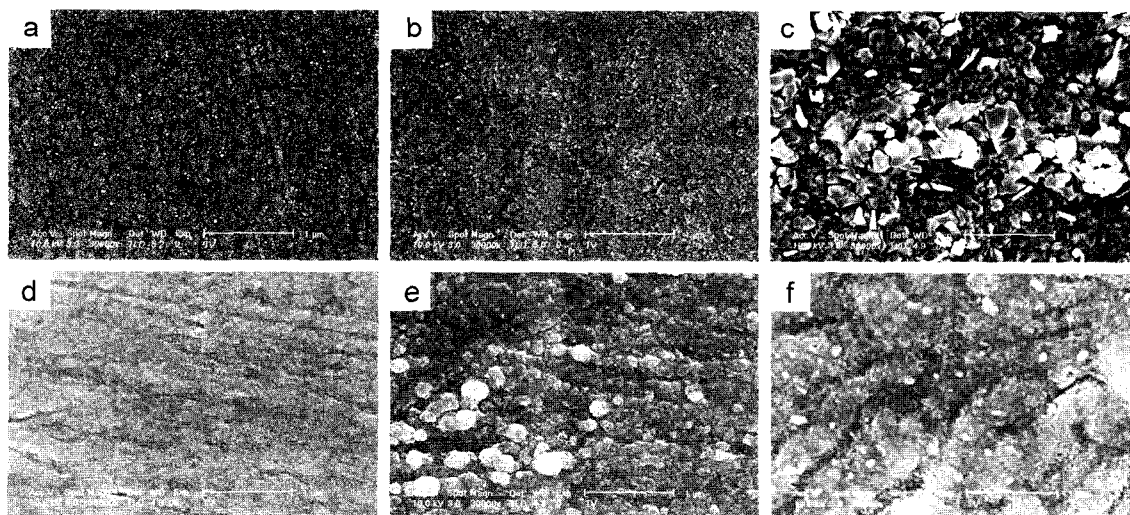


Fig. 4. SEM micrographs of Ti(a,b,c) and Ti-20Nb(d,e,f) alloys, All specimens were oxidized at 400°C(a, d), 650°C(b, e) and 750°C(c, f).

합금의 XRD 분석결과로 시편 표면에 형성된 산화물의 종류는 TiO_2 로 확인되었다. Gobel에 따르면⁹⁾ Ti합금에 Nb을 첨가하여 산화시킬 경우 TiO_2 보다 자유에너지가 낮은 Nb_2O_5 가 먼저 생성되어 Ti의 산화를 억제한다고 하였으며, 이러한 내산화성은 Ti-Nb계 복합 화합물과 관계가 있다고 하였으며, 이러한 요인으로 그림 3의 TG결과에서 Nb첨가에 의해 순수 Ti보다 무게증가가 감소하였으며, 그림 4의 산화표면 분석에서도 Nb첨가에 따라 산화가 억제된 것으로 파악되었다.

그림 6은 Ti와 Ti-20Nb합금의 산화거동을 좀 더 세부적으로 확인하기 위하여 내산화 온도로 추정되는 $650^\circ C$ 에서 120시간 가열한 후 시편을 절단하여 산화층 깊이에 따른 산화거동을 SEM으로 관찰한 결과이다. 그림에 나타난 것처럼 Ti의 산화막 두께는 $3.5 \mu m$ 이며 Ti-20Nb합금은 $0.8 \mu m$ 으로 Nb첨가에 따라 산화피막의 성장이 현저히 억제되었으며, 산화물층에 Nb이 포함되어 있어 Nb이 직접적으로 산화 저항성에 영향을 미쳤음을 알 수 있다.

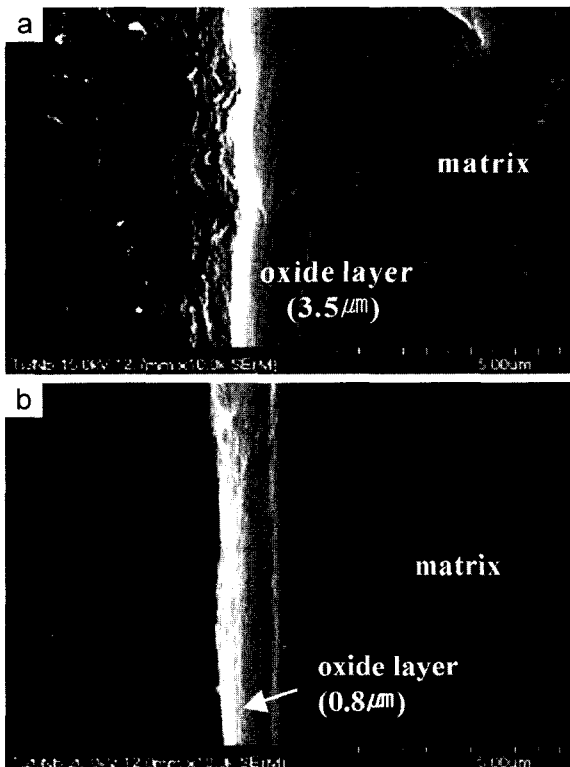


Fig. 6. SEM micrographs and line-profile result of cross-sectional oxide scale of Ti(a) and Ti-20Nb(b) alloy oxidized at $650^\circ C$ for 120 hr.

그림 7은 Ti의 표면상태 분석을 위해서 시료를 연마한 후 24시간동안 공기중에 방치한 후 표면 분석을 실시한 결과로 (a)는 표면상태 그대로를 (b)는

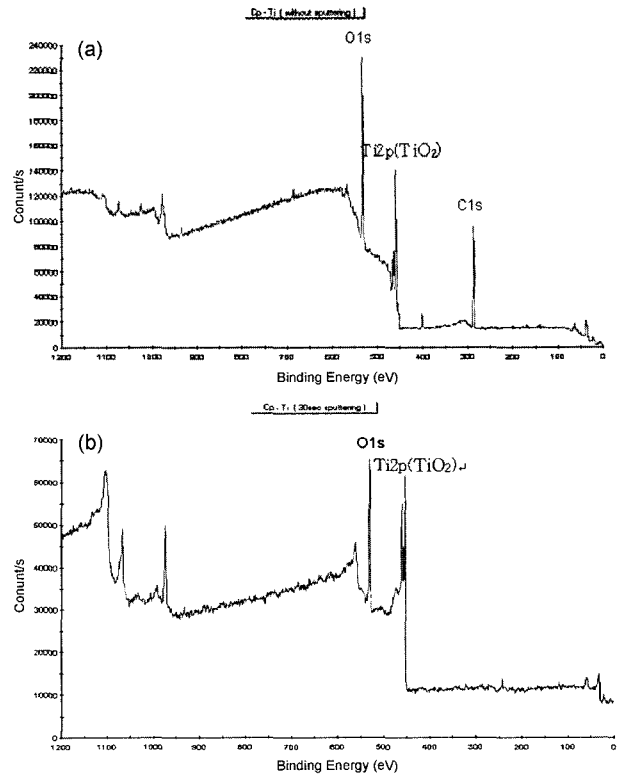


Fig. 7. The ESCA result of CP-Ti alloy. All specimens were sputtered with Ar ion for 0 sec. (a) and 30 sec. (b) before analysis.

아르곤으로 30초간 스퍼터링 한 후 분석한 결과이다. 그림 7(a)에서 산소 1s의 에너지 값이 530 eV를 나타내어 산화물이 나타내는 528-531 eV의 범위 내에 포함되고 있음을 알 수 있으며 Ti2p값은 458.8 eV의 범위에 있어 TiO_2 의 산화물이 형성되었음을 알 수 있다. 표면을 30초 동안 스퍼터링하면 (b)에 나타난 바와 같이 공기중의 흡착에 의해 형성된 탄소의 피크가 사라지고 Ti2p의 피크가 성장함을 알 수 있다.

그림 8은 Ti-20Nb합금의 표면 상태와 30초 동안 스퍼터링 후 표면에 형성된 산화막 및 합금원소를 조사하기 위하여 XPS분석을 한 것이다. 일반적으로 Nb은 금속상태로 존재할 경우 결합에너지는 Nb3d(202.4 eV)이며, 산화물인 경우 NbO(202.8 eV), Nb_2O_5 (207.5eV)이다. as-상태로 분석한 그림 8(a)에서 overall scan의 경우 표면에 Ti, Nb 뿐만 아니라 탄소나 산소가 검출되었는데 이는 공기 중의 산소가 합금과 반응하여 산화물을 형성하였거나 흡착한 것으로 판단되며, 탄소 또한 공기 중의 탄소원자에 의한 시료표면의 오염에 기인한 것으로 판단되며 그림 그림 8(a)에서 산소의 피크가 크게 나타나고 Nb은 202.4 eV에서 거의 나타나지 않았으며 b에서와 같이 스퍼터링 후 산소 피크는 감소하고 Ti 피

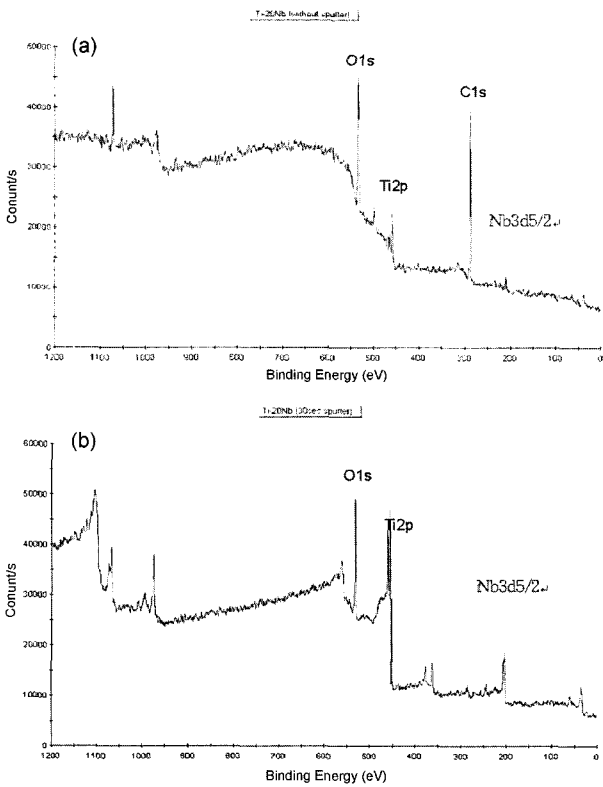


Fig. 8. The ESCA result of Ti-20Nb alloy. All specimens were sputtered with Ar ion for 0 sec. (a) and 30 sec. (b) before analysis.

크는 증가하는 것을 볼 수 있으나 Nb의 피크는 낮게 나타남을 알 수 있다.

4. 결 론

Grade 2급의 Ti에 Nb첨가에 따른 미세조직 및 산화특성을 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) Ti에 Nb이 첨가되면 첨가량에 따라 β상의 형성이 진행되었으며, Ti-40wt.%Nb의 경우 미세 조직상에서 α의 흔적을 찾을 수가 없었다.
- 2) Ti합금에 Nb이 첨가되면 내산화성이 개선되었

으며, 이는 산화층에 함유된 Nb이 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

3) Ti합금은 650°C이상에서 급격한 산화가 진행되었으며, 그 이하의 온도에서는 안정한 상태를 나타냈다.

감사의 글

이 논문은 두뇌한국21 사업과 한국산업기술 재단에 의하여 지원되었음.

참고문헌

1. B. P. Bannon, E. E. Mild, ASTM STP 796, Philadelphia, Pa., 7 (1981).
2. Y. Okazaki, T. Tateishi, K. Kyo, Y. Ito, J. Japan Inst. Metals, 62 (1998) 207.
3. T. Ahmed, M. Long, J. Silvestri, C. Ruiz, H. J. Rack, Titanium 95 Science and Technology, 2 (1995) 1760.
4. S. G. Steinemann, Evaluation of Biomaterials, John Wiley & Sons Ltd., 1 (1980).
5. S. M. Allameh, R. W. Hayes, M. Li, E. A. Loria, D. J. Srolovitz, W. O. Soboyejo, Materials Science and Engineering, A328 (2002) 122.
6. M. A. Daeubler, D. Helm, G. Lutjering, Titanium '95 Science and Technology, (1995) 709.
7. H. J. Cho, J. H. Lee, K. J. Material Research, 4 (1994) 626.
8. R. W. Schutz, Titanium '95 Science and Technology, Warrendale, (1995) 1860.
9. M. Gobel, J. D. Sundekotter, D. I. Mircea, H. Jenett, M. F. Stroosnijder, Surf. Interface Anal., 29 (2000) 321.
10. C. Sitting, G. Hahner, A. Marti, M. Textor, N. D. Spencer, J. of Materials Science, Materials in Medicine, 10 (1999) 191.