

생체의학 임플란트재료로서 Ti-Nb계 합금의 조직과 기계적 성질에 미치는 HEMM의 영향

우기도 · 최갑송*[†] · 이현범 · 김인용 · Deliang Zhang**

전북대학교 신소재공학부, *동명대학교 기계공학부, **Waikato대학교 재료공학공학과

The Effect of HEMM on Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Nb Alloy for Implant Biomedical Materials

Kee-Do Woo, Gab-Song Choi*[†], Hyun-Bum Lee, In-Yong Kim and Deliang Zhang**

Division of Advanced Materials Engineering, Research Center of Advanced Materials Development, Chonbuk National University, Chonbuk, 561-756, Korea, *Department of Mechanical Engineering, Engineering college, Dongmyong University, 535, Yongdang-dong, Namgu, Busan 608-711 Korea

(2007년 8월 23일 접수 : 2007년 11월 5일 채택)

Abstract Al-42wt%Nb powder was prepared by high-energy mechanical milling(HEMM). The particle size, phase transformation and microstructure of the as-milled powder were investigated by particle size distribution (PSD) analyzer, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and differential thermal analysis (DTA). The milled powders were heated to a sintering temperature at 1000C with under vacuum with vacuum tube furnace. Microstructural examination of sintered Ti-42wt%Nb alloy using 4h-milled powder showed Ti-rich phases (α -Ti) which are fine and homogeneously distributed in the matrix (Nb-rich phase: β -Ti). The sintered Ti-42wt%Nb alloy with milled powder showed higher hardness. The microstructure of the as quenched specimens fabricated by sintering using mixed and milled powder almost are same, but the hardness of as quenched specimen fabricated by using mixed powder increased due to solution hardening of Nb in Ti matrix. The aging effect of these specimens on microstructural change and hardening is not prominent.

Key words Powder metallurgy, Biomaterials, HEMM(high energy mechanical mill), Sintering, Ti-Nb alloy.

1. 서 론

현재 사용되고 있는 생체 임플란트 재료인 Ti 합금은 영율이 10~30GPa와 큰 차이가 나는 문제점이 있다. 이를 개선하기 위해 Ti합금은 여러 가지 고려할 점이 있다. 첫째는 Ti에 첨가원소가 Ni, Si등과 같은 인체에 독성이 없어야 되며, 영율을 크게 감소시킬 수 있는 합금이어야 된다. 이런 원소로서 Sn, Zr, Ta, Nb, Pt등이 있다고 보고 되어 있다.¹⁾ 영율이 낮은 합금으로서는 공업용 Ti합금의 영율인 100~110GPa보다 크게 낮은 72GPa 및 62GPa의 영율을 갖는 Ti-26%V 및 Ti-42Nb합금을 잉고트 방법으로 제조하여 용체화와 퀘칭처리를 하여 개발하였다.²⁾ 이때 Ti에 첨가한 원소의 조성과 양이 매우 중요하며 첨가원소의 량과 열처리에 따라 상이 α -Ti, β -Ti 및 $\alpha + \beta$ Ti으로 된다. Hanada에 의하면 영율이 낮은 Ti합금을 제조하기 위하여 상을 β -Ti으로 만들어야 되

며 Ti-Nb-Sn합금을 이용하여 50GPa까지 영율을 저하시킬 수 있었다고 발표하였다.²⁾ 이들 합금에서 사용한 Sn은 ω 상을 억제하여 영율을 저하시키는 원소로 알려져 있다.³⁾ 그러나 Nb의 다량 첨가시는 Nb의 용점이 2489°C로 매우 높기 때문에 용해공정의 비용이 많이 들어가는 단점이 있다. 또한 Oh⁴⁾의 연구 결과에 의하면 porosity를 30-35%를 함유한 공업용 순 Ti의 시편을 분말야금 방법으로 제조하므로서 Ti합금의 영율을 100% 수준 정도로 감소시킬 수 있다고 하였다. 그러나 이와같이 기공율을 높이면 100~120MPa범위보다 크게 낮은 25~75MPa로 사용 중에 문제가 될 수 있으므로 영율과 항복강도를 동시에 고려한 Ti합금의 개발이 필요하다. 이외에도 Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta-Zr등의 합금을 이용한 영율 저하의 연구도 발표되고 있다.^{5,6)} 본 연구에서는 Ti, Nb 분말을 high energy mechanical mill (HEMM)로 mechanical alloying하여 극미세 Ti-Nb합금 분말을 제조하고 낮은 온도에서 소결방법으로 생체재료를 제조하여 조직과 기계적 및 생체 특성을 연구한다.

[†]Corresponding author

E-Mail : gschoi@tu.ac.kr (G. - S. Choi)

2. 실험 방법

고순도의 Ti 분말(순도:99.9% 10~20 μm)와 Nb(순도:99.5%)와 Sn(99.8%) 분말을 이용하여 β -Ti합금 조성으로 알려진 Ti-42%Nb(wt%)의 조성이 되도록 합금분말을 섞어 밀링한다. 혼합한 합금 분말을 mixing과 milling한다. Mixing은 저속 Mixer기를 이용하여 플라스틱 통에 혼합한 분말과 강구를(시료 : steel ball 무게비 = 1 : 20) 넣고 24시간 저속으로 혼합하여 사용하였다. Milling은 고속밀링기인 planetary ball mill(SPEX 8000 mill/mixer)로 하였다. 밀링동안 분말의 산화를 방지하기 위하여 정량한 혼합분말 7g을 steel vial에 넣고 이 vial을 glove box에 넣고 진공과 알곤을 이용하여 glove box내가 알곤 분위기로 유지하였다. 즉 vial에 알곤가스를 주입하여 packing 하였다. 이때 milling을 위하여 강구를 vial에 넣으며 시료와 ball의 무게비가 1:4로 하였으며 밀링동안 금속합금 분말의 응집을 방지하기 위하여 분말의 안정제(particle stable agent)를 넣었다.

이렇게 제조된 합금분말을 주사 및 투과전자현미경과, X-선 회절(XRD)를 이용하여 입자의 모양, 상변태 등을 관찰하였다. 또한 열분석(DTA)를 이용하여 이들 합금의 온도에 따른 상변태를 조사하였다.

High energy mechanical mill 로 제조된 극미세 분말을 기계적으로 가압 성형하여 preform을 만들어 1000°C에서 2시간 소결하여 milling이 소결온도에 미치는 분말 입자크기의 영향을 조사하고 조직과 경도에 미치는 영향도 조사하였다. 소결재를 이용하여 1100°C에서 용체화 처리 후 400°C에서 시효처리하여 조직 및 경도의 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분말의 조직관찰

혼합한 분말의 입자 및 밀링한 입자의 크기 및 형상이 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 혼합한 Ti과 Nb의 일부 입자는 혼합동안 부서져 미세하지만 대부분의 입자는 원래의 형상을 갖고 있다. Ti-Nb합금에서 Ti입자의 크기는 10~20 μm 이며 다양한 형상을 갖고 있다. 반면 Nb은 그 크기가 Ti보다 작지만 형상은 불규칙하다.

1시간 밀링한 입자의 경우는 그 형상이 밀링시 강구에 의하여 판상 형상을 나타내고 있으나 8시간 밀링한 경우에는 구상 형태를 나타내고 있다. 1시간 밀링한 분말의 입자 크기는 원료분말 입자크기 보다 크게 증가한 평균 38.7 μm 인 것으로 보아 cold welding이 일어난 상태인 것을 알 수 있다. 그러나 8시간 밀링한 입자의 경우는 크고 작은 입자들이 혼합되어 있으나 평균입자 크기가 7.9 μm 로 미세하고 작은 합금 분말 입자크기는 수 μm 정도로 작아졌다. 이들 입자는 EDS분석 결과 금속과 세라믹 입자의 혼합분말로 이루어져 있다.

Table 1은 Fig. 1의 (a), (b), (c)의 조직사진의 입자 분말을 EDS로 분석한 결과를 나타낸 것이다. 24시간 혼합한 상태에서도 일부 Ti입자에 Nb이 소량 혼합되어 있는 것을 알 수 있으며 Fe는 불순물 또는 강구를 넣어 24시간 mixing roll을 이용시에 생긴 것으로 생각된다. 밀링 시간이 1시간에서는 입자에 따라 Nb량이 35.62, 11.2at%이었으나 8시간 밀링한 경우에는 대부분의 입자에 Nb이 35.44at%포함 된 것은 밀링 시간이 경과함에 따라서 Ti 입자에 Nb 입자가 잘 혼합되고 있음을 나타내 주고 있다. 이와 같이 Ti과 Nb이 잘 혼합 될 경우에

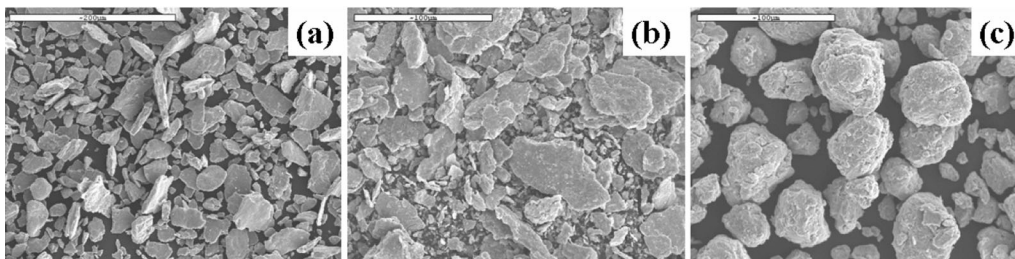


Fig. 1. SEM micrographs of mixed and milled Ti-42%Nb alloy powder. (a) 24h - mixed (b) 1h - milled (c) 8h - milled powder.

Table 1. EDS elemental analysis results of as-mixed and as-milled powders.

	24h-mixed powder (at%)		1h-milled powder (at%)		8h-milled powder (at%)
	point 1	point 2	point 1	point 2	
Ti	85.6	81.64	64.38	88.8	63.20
Nb	4.94	10.80	35.62	11.2	35.44
Fe	10.0	7.56			1.36
Total	100	100	100	100	100

는 소결 시 확산거리가 짧게 되고 아울러 입자가 미세하여 표면에너지의 증가로 쉽게 저온에서도 고상 소결이 일어날 것이라 예측할 수 있다.

3.2 TEM 분석 결과

Fig. 2 및 Fig. 3은 고배율과 저배율의 12시간 밀링한 분말의 투과전자현미경 조직사진을 각각 나타낸 것이다. 사진에 의하면 두상이 공존하고 있다. 저배율에서 회절반점에 의하면 링 무늬에 작은 반점이 나타나고 있는 것으로 보아 미세한 결정립이 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 이 분말의 TEM 및 X선 분석에 의하면 이 상(흰부분)의 크기가 약 50 nm로 되며 이 상은 기지(β -Ti) 중에 존재하는 α -Ti상이라 사료된다.

3.3 X선 분석

Fig. 4은 혼합한 Ti-Nb(a) 및 밀링한 Ti-Nb 합금분말(b)의 X선 회절시험한 결과를 나타낸 것이다. 혼합한 경우에는 Ti과 Nb의 중첩에 의한 α 와 β 의 피크가 $2\theta = 38$ 에서 강하게 나타나고 있으며 70도 부근에서는 두 피크

(1: α -Ti peak, 2: β -Ti peak)가 인접하여 분리되어 나타나고 있다. 그러나 혼합동안 상변태가 일어나지는 않는다. 1시간 밀링한 Ti-Nb합금에서도 Ti과 Nb의 피크 이외의 타 상의 존재에 의한 피크가 나타나지 않는 것으로부터 밀링동안에도 상변태가 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 반면 Ti과 Nb의 피크가 broad하게 되는 것으로부터 결정입자가 크게 미세화 되었음을 알 수 있다. 그러나 12시간 밀링한 XRD 피크에서는 α -Ti으로부터 β -Ti으로 상변태가 일어나고 있는 것을 알 수가 있었다.⁷⁾

3.4 열분석

Fig. 5는 혼합한 Ti-Nb 및 밀링한 Ti-Nb분말을 분당 10°C로 상온부터 900°C까지 가열한 열분석(DTA) 곡선을 나타낸 것이다. 3합금 모두 480°C에서 α -Ti에서 β -Ti상으로 상변태에 의한 발열반응이 나타나고 있다. Fig. 5에서와 같이 혼합 분말의 경우 반응 온도 구간이 넓게 일어나고 있으나 밀링한 시편(b)의 경우에는 반응이 일어나는 구간이 짧고 그 피크가 큰 것으로 보아 입자가 미세하기 때문에 고상에서의 확산변태가 빠르게 일어난 것을 알 수 있다. 이것은 밀링동안 다량의 결함이 생

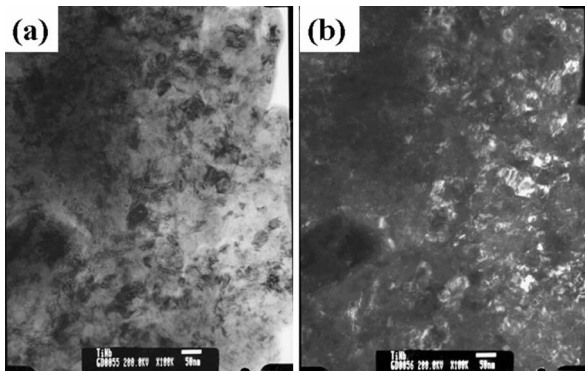


Fig. 2. High magnification TEM micrographs of 12h Ti-42%Nb milled powder. (a) Bright field image (b) Dark field image.

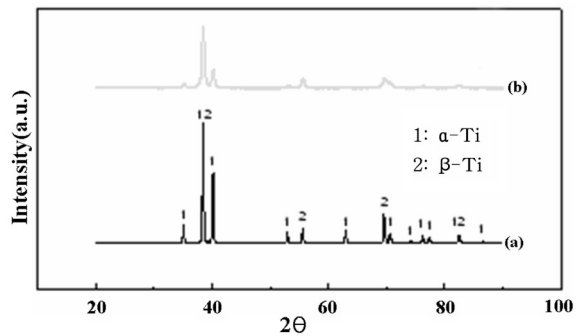


Fig. 4. X-ray diffractograms of as-mixed Ti-42%Nb (a) and 1h milled Ti-42%Nb powder (b).

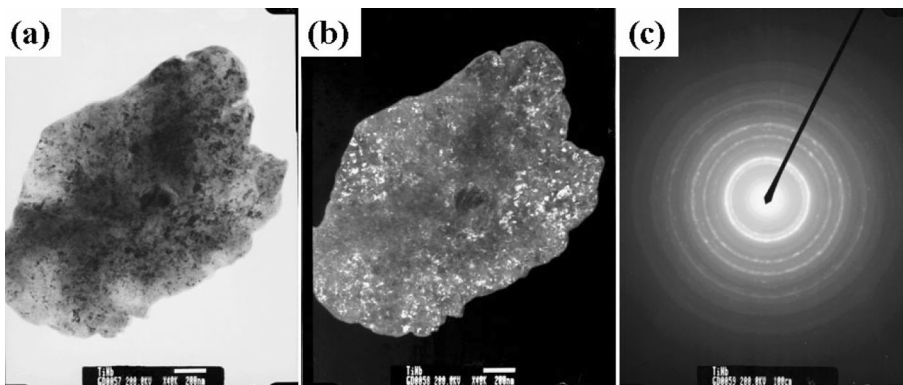


Fig. 3. Low magnification TEM micrographs of 12h Ti-42%Nb milled powder. (a) Bright field image, (b) Dark field image and (c) Selected area electron diffraction pattern.

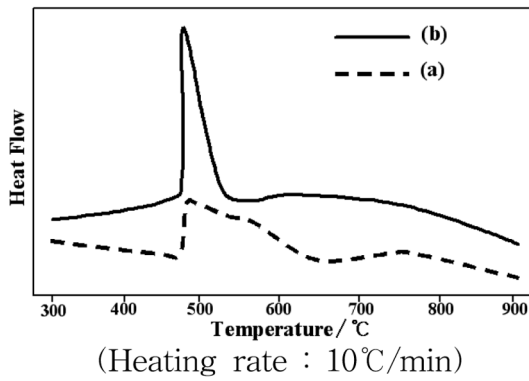


Fig. 5. DTA traces of as-mixed Ti-42%Nb(a) and 1h milled Ti-42%Nb powder(b).

성되며, 입자의 크기가 미세하게 되고, 표면적의 증가에 의한 계면에너지가 크게 증가되므로 확산시 확산거리가 짧게 되고, 원자의 이동이 용이하고 계면에너지와 다량의 가공에너지가 존재하기 때문에 상변태가 용이하게 되기 때문이다.

3.5 소 결

1) 소결 시편의 조직과 경도변화

기계적으로 혼합한 분말과 밀링한 분말을 가압하여 예비성형체로 제조하여 소결하였다. 소결은 진공분위기에서 1000°C에서 2시간 소결하였다. 소결한 시편을 연마 후 광학현미경 및 주사전자현미경으로 조직을 관찰하였다. 소결재의 경도는 미소경도계를 이용하여 측정하였다.

Fig. 6은 24시간 mixing한 Ti-42%Nb합금(a)과 4시간 milling한 시편(b)의 1000°C에서 2시간 소결 한 조직을

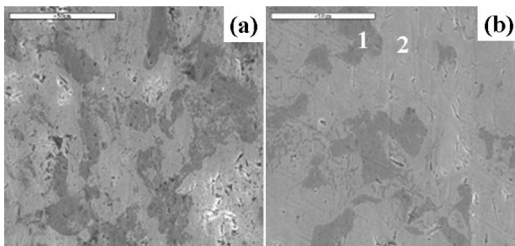
나타낸 것이다. Fig. 6에서 두상이 공존하고 있으며 이들 상은 EDX로 분석한 결과 희게 나타난 상(point 2)이 Nb-rich상으로 기지인 β상으로 생각되며 검게 나타난 상(point 1)이 Ti-rich상으로 분산되어 존재하며 α상으로 유추된다. Fig. 7은 Fig. 6(b)시편을 이용하여 각 조성을 mapping한 조직사진으로서 상기한 점 분석 결과와 잘 일치하고 있다. 24시간 믹싱한 분말 및 4시간 밀링한 분말을 이용하여 소결한 시편의 Ti-rich상의 양을 상분석적으로 측정한 결과 각각 35.58% 및 24.2%이었으며, 이들 상의 평균 입자 크기가 각각 20.6 μm, 14.4 μm이었다. 이와 같은 결과로 밀링한 분말을 원료로 소결한 시편의 경우 면적 2 영역이 넓어지게 되었으며 이것은 Nb이 Ti에 다량 고용된 것을 의미한다.

2) 소결재의 경도변화

두상이 공존(α + β-Ti)한 조직의 경도를 미소경도계를 통하여 측정한 결과 흰 상(Nb-rich phase: 기지)과 검은 상(Ti-rich phase)의 경도는 320 Hv 및 163 Hv로 아래 Table 2의 결과와 같다. 반면 밀링한 분말을 이용하여 소결한 시편의 경도는 기지 및 검은 상의 경도가 각각 511, 350 Hv로서 믹싱한 시편보다 크게 증가하였다. 즉 4시간 고속밀링기로 밀링한 분말을 이용하여 소결한 시편의 경도가 mixing한 시편보다 2배 정도 높게 나타났으며 그 이유는 밀링한 분말을 이용하여 소결한 시편은 기공이 적으며 결정립이 미세하기 때문으로 사료된다. 아울러 milling한 분말을 이용하여 소결한 시편은 Nb이 다량 Ti에 고용되어 고용강화가 경도의 증가에 기여하였다고 생각된다.

3) 생체재료 적합성 검사

생체재료의 적합성 검사는 본 시료를 사용하지 않고



	Point 1 (Black)	Point 2 (White)
Ti	93.92wt% (96.77at%)	45.93wt% (62.23at%)
Nb	6.08wt% (3.23at%)	54.07wt% (37.77at%)

Fig. 6. SEM micrographs of 24h milled Ti-42%Nb alloy (a) and 4h-milled specimen (b) sintered at 1000°C for 2h.

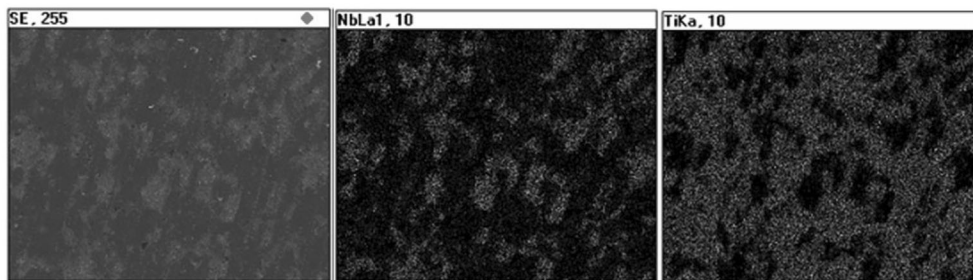


Fig. 7. Elemental mapping of SEM of sintered specimen using 4h-milled Ti-Nb powder(x 300).

Table 2. Hardness of sintered specimens using mixed powder and 4h-milled powder.

	Mixing specimen (Hv)	Milling specimen (Hv)
White phase (Nb-rich phase) : matrix	320 (290~360)	511 (480~540)
Black phase (Ti-rich phase)	163 (160~165)	350 (300~370)

pulse current activated sintering 장비로 소결한 Ti-42wt% Nb합금 시편을 이용하여 실험한 결과 Ti-6wt%Al-4wt%V 보다 생체 적합성이 우수하다는 결과를 얻을 수 있었으나, 밀링에 의한 효과는 현저하지 않았다.¹⁰⁾

3.6 용체화 및 시효처리에 의한 조직 과 경도의 변화

1) 조직 및 상 분석

아래 상태도는 Ti-Nb 2원 합금상태도를 나타낸 것이다. 평형상태도에 의하면 Ti-42wt%Nb합금이 완전한 β-Ti 단상고용체가 되기 위해서는 약 550°C이상에서 장시간 유지하면 된다. 그러나 Nb이 Ti에서 확산계수가 낮아 보다 고온에서 장시간 유지할 필요가 있다.

아래 Fig. 9는 혼합한 분말과 밀링한 분말을 이용하여 1000°C에서 2시간 용체화 처리 및 퀘칭 후 SEM으로

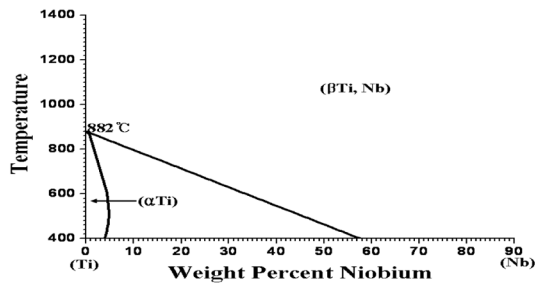


Fig. 8. Ti-Nb binary phase diagram.⁷⁾

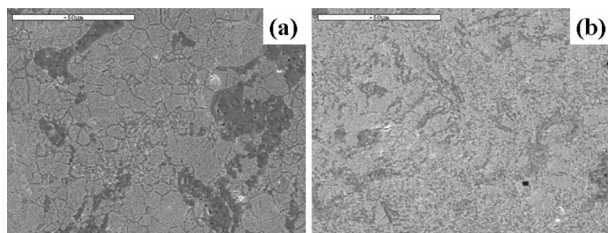


Fig. 9. SEM micrographs of as-quenched specimens using 24h-mixed (a) and 4h-milled (b) specimens (solution heat treatment at 1000°C for 2h and air quenching).

조직을 관찰한 사진이다. Ti-rich상이 잔존하고 있으며 결정립이 조대화 된 것을 알 수 있다. 다만 밀링한 분말을 이용하여 용체화 처리한 시편은 Ti-rich상의 양이 매우 적으며 결정립도 미세하게 존재함을 알 수 있다. 이는 밀링에 의하여 Ti과 Nb 분말이 혼합되어 극 미세화한 상태로 되었으며 소결 후에 결정립 크기도 미세화되었다. 용체화 처리 시에 Nb의 확산거리가 짧아 용이하게 단일 고용체를 만들 수 있기 때문에 사료된다. 400°C에서 시효처리한 시편의 조직도 용체화 처리재와 큰 변화가 없었다.

각 상의 성분 분석을 EDS로 한 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에 의하면 밀링한 분말을 사용한 시편의 기지의 농도가 혼합한 분말을 사용한 시편의 기지보다 Nb농도가 높은 것으로 보아 확산이 잘 이루어진 것을 증명해 주고 있다.

2) XRD 분석

밀링한 분말을 이용하여 소결 후 1000°C에서 2시간 용체화 처리 후 퀘칭한 시편과 400°C에서 2시간 시효 처리한 시편을 XRD를 이용하여 조사한 결과는 Fig. 10 및 Fig. 11과 같다. 1000°C에서 2시간 용체화 처리를 하였

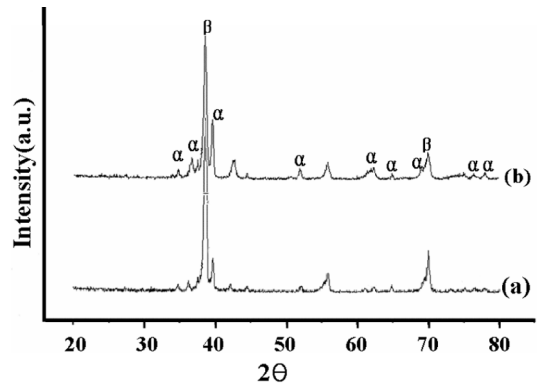


Fig. 10. XRD pattern of as-quenched Ti-42wt%Nb alloy solution heat treated at 1000°C for 2h(4h-milled powder)(a), aged at 400°C for 2h(24h-mixed powder) (b).

Table 3. EDS elemental analysis results of as-quenched specimens.

	24h-mixed powder (at%)		4h-milled powder (at%)	
	Black	Matrix	Black	Matrix
Ti	97.13	66.55	78.92	52.0
Nb	2.87	33.45	21.08	48.0
Total	100	100	100	100

Table 4. Hardness of aged specimens using mixed powder and 4h-milled powder.

	Mixing specimen (Hv)	Milling specimen (Hv)
1000°C/1h → WQ →400°C/2h	320 ~ 340	450 ~ 480

으나 α 와 β 상이 공존하고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 1000°C에서 소결 후 노냉에 의하여 석출된 α 상이 분해되지 않고 존재하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과로부터 제조 시 Nb-rich상과 Ti-rich상이 각각 β -Ti상과 α -Ti상으로 생각된다. 400°C에서 2시간 시효처리한 시편의 경우에서도 mixing한 시편과 milling한 시편 모두 α -Ti와 β -Ti상이 공존하고 있었다. 이 결과는 진공에서 용해 주조하여 제조한 시편에서는 단일상 β -Ti상만 존재하는 결과⁸⁾와 상이한 것은 분말야금에 의하여 분말의 제조, preform제조 및 소결과정에 산소나 질소의 침투에 의하여 α -Ti상이 안정화되었기 때문으로 사료된다.⁹⁾ 4시간 밀링한 Ti-42wt%Nb 시편을 이용하여 plasma activated sintering기로 소결한 시편의 산소와 질소를 측정된 결과는 0.0970wt%, 0.0175wt%이었다.¹⁰⁾

시효처리후의 각 시편의 평균 경도의 변화를 Table 4에 나타내었다. 정도 값은 소결시편과 비교 시 mixing 시편을 이용하여 소결 후 시효처리한 시편의 기지의 정도가 증가하였으며 이는 용체화 처리 동안 결정립 성장에 의한 정도 저하보다는 Nb이 기지로 확산하여 고용강화가 더욱 크게 기여하였기 때문으로 생각된다. 반면 밀링한 시편을 이용하여 소결 후 시효처리한 시편의 경우 소결한 시편의 정도 값 보다 약간 저하하였으며, 이 시편은 소결 시에 이미 고용경화가 충분히 이루어 졌으므로 용체화처리 시에 결정립의 성장에 의하여 정도가 감소한 것으로 생각된다.

4. 결 론

Ti과 Nb을 혼합하여 고속 밀링기를 이용하여 밀링하므로써 입자와 결정립을 미세화 시킬 수 있었으며 밀링 동안 상변태는 일어나지 않았다. 열분석 결과로부터 밀링 시간에 따라 Ti-42wt%Nb합금의 α -Ti상에서 β -Ti상으로의 상변태가 촉진되는 것을 알 수 있다.

소결은 진공상태에서 소결로를 이용하여 1000°C에서 2

시간 소결한 결과 밀링한 분말을 이용하여 소결한 시편이 혼합한 분말을 이용하여 소결한 시편보다 우수한 조직과 기계적 성질을 얻을 수 있었다. 소결재의 상을 조사한 결과 기지는 Nb이 다량 고용된 상으로 존재하였으나 일부 Ti이 다량 존재한 상이 혼합하여 존재하였으며 XRD결과로 β -Ti상의 기지에 일부 α -Ti상(Ti-rich상)이 존재하고 있었다. 4시간 밀링한 Ti-42wt%Nb분말의 경우 소결 후 혼합한 시편보다 조직이 미세하였으며 정도를 측정할 결과 2배의 높은 정도치를 나타내었다.

용체화 처리 후 시효 처리한 결과 두 시편의 조직의 변화는 크지 않았으나, 혼합분말을 이용한 시편의 경우에는 Nb의 고용에 의한 정도의 증가현상이 나타났다. 이 합금의 시효처리 효과는 현저하지 않았다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 국제협력연구사업의 (F01-2006-000-10037-0) 연구비 지원에 의하여 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato and T. Yashiro, Mater. Sci. Eng., **A243**, 244 (1998).
2. S. Hanada, Development of Beta Titanium Alloys with Low Young's Modulus, Korea-Japan International Symposium on Titanium, CAMTIC, 5 March, (2004).
3. J. C. Williams, B. S. Hickman and D. H. Lesile, Metall. Trans., **2**, 477 (1971).
4. I. H. Oh, N. Nomura and S. Hanada, Mater. Trans., **43**, 443 (2002).
5. P. Kovacs and J. A. Davidson, Science & Technology, The Inst. Materials, London, 2705 (1996).
6. T. Ahmed, M. Long, J. Silvestri, C. Ruiz and H. J. Rack, Titanium Science & Technology, The Inst. Materials, London, (1996).
7. E. M. Collings, The Physical Metallurgy of Titanium Alloys, ASM, 39-45, (1984).
8. D. J. Lee, K. K. Lee, K. M. Lee, J. Y. Hwang, J. Kor. Foundrymen's Society, **23**, 204 (2003).
9. I. J. Polmear, Light Alloys, Metallurgical and Materials Science Series, Edward Arnold, London, 1981, pp 162-208.
10. K. D. Woo, Private, (Metal and Materials Inter., submitted)