

논문

Ti-6.0wt%Al-4.0wt%V 합금 용탕의 금형 주조

강장원[†] · 김명용* · 이상길 · 이해중 · 김경훈 · 이효수 · 임성철 · 권혁천

한국생산기술연구원 신소재본부, *한국조폐공사 주화연구실

Permanent Mold Casting of Ti-6.0wt%Al-4.0wt%V Alloy Melt

Jang-Won Kang[†], Myung-Yong Kim*, Sang-Kil Lee, Hae-Jung Lee, Kyung-Hoon Kim,

Hyo-Soo Lee, Sung-Chul Lim, and Huck-Chon Kwon

Adv. Mater. Div., Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 406-840, Korea

*Korea Minting & Security Printing Corporation, Daejeon 305-350, Korea

Abstract

To produce higher quality of titanium casting at a lower cost, the new titanium casting technology by using a permanent metal mold was developed and applied to fabricate hip joint for biomedical application. The present study was carried out to investigate the reactivity and fluidity of the Ti-6.0 wt%Al-4.0 wt%V alloy with metal mold by applying various ceramic powders coating on the mold surface. The molten titanium for manufacturing hip joint was poured into steel mold. No reaction layer was formed on the surface of specimens fabricated steel mold coated with Y_2O_3 powder.

Key words : Titanium, Ti-6.0wt%Al-4.0wt%V, Permanent mold, VAR, Reactivity, Fluidity.

(Received April 25, 2007 ; Accepted May 19, 2007)

1. 서 론

최근 산업사회의 급속한 발전 및 고령화와 더불어 재해나 질병 그리고 노화 및 신체의 상해 등으로 인한 손상부위의 대체 시술용 보정물이나 인공고관절 등에 Ti 및 Ti합금의 적용이 증가하고 있는 추세다. Ti는 기존에 적용되고 있는 STS계나 Co-Cr계 또는 세라믹 고분자화합물 등에 비해 생체친화성과 내식성, 기계적 특성 등이 우수한 것으로 나타났으며[1,2], 실제로 정형외과, 치과용 임플란트 재료 등의 생체재료용으로 Ti의 적용과 개발이 활발히 진행되고 있다[3]. 생체재료용 Ti 및 Ti합금의 고관절이나 보정물 등의 기존 제조법에는 기계가공이나 주조법으로 제조되어 왔으며, 주조법에는 정밀주조법에 의해 주로 제조되어 왔다[4]. 기계가공의 경우 형상의 제한이나 재료손실 등의 단점이 있으며 정밀주조법의 경우 적용물과 Ti용탕 계면사이에서 반응층(α -case)이 형성되어 주조재의 기계물리적 특성 저하는 물론, 장시간 사용할 경우 균열전파 원인으로 작용하는 등 주조재의 품위를 저하시키는 단점이 발생되었다[5]. 이런 단점을 개선하기 위해 많은 연구가 진행되고 있어 본 연구에서도 이들 단점을 보완 가능한 주조법을 개발하고자 Ti보다 산화물 표준생성 자유에너지(ΔG^0)가 낮은 열역학적으로 안정한 Y_2O_3 , ZrO_2 , MgO, CaO 및 Al_2O_3 의 산화물을 주형에 도형한 후 진공아크용해(Vacuum arc remelting)를 이용하여, 주형의 재질, 예열온도 및 도형된 산화물의 종류

에 따른 주조재의 계면반응특성을 평가하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서는 생체재료로 가장 널리 적용 중인 Ti-6.0wt%Al-4.0wt%V(Grade 5)합금의 금형주조법을 개발하고자, 금속계 주형의 재질, 예열온도 및 도형된 산화물 등의 주조조건에 따른 Ti주조재의 주조특성을 평가하였다. 주형은 강철(SKD11)계와 구리계를 이용하였고 Y_2O_3 , ZrO_2 , MgO, CaO 및 Al_2O_3 의 세라믹 분말을 PVB(Polyvinyl Butyral Resin)와 혼합하여 주형에 도형하였다. 이때 점결제의 함량은 세라믹 분말중량의 2 wt%를 첨가하였으며, 점도는 에틸알콜을 이용하여 ZahnCup No. 4를 기준으로 4s로 조절하였다. 용해는 비소모전극식 진공아크용해로를 이용하여 용해하였으며 용해 시 주형의 예열온도에 따른 반응층 관찰을 위해 상온, 300 및 600°C로 예열된 25Φ35 mmL의 2분할 원통형 강철, 구리계 주형에 주입하여 반응층 유무를 관찰하였다. 또한, 주형 재질 및 예열온도에 따른 유동성 측정을 위해 마찬가지로 상온, 300 및 600°C로 예열된 직경 6 mm의 나선형 강철, 구리계 주형에 주입하였다. 본 실험에서 용해 주조된 Ti-6.0wt%Al-4.0wt%V 주조재의 계면반응층 형성 유무를 확인하기 위해 연마하고, 부식용액(5 ml HF + 20 ml HCl + 20 ml HNO₃ + 20 ml H₂O)으로 부식시킨 후 광학현미경으로 계면을 관찰하였다. 또한 미소경도(Hv)는 하중

[†]E-mail : jwkang@kitech.re.kr

100 g, 유지시간 10sec의 조건으로 주조재의 계면부터 100 μm 간격으로 주조재 내부 1500 μm까지 측정하였다. 계면반응층이 형성된 것으로 판단되는 주조재는 EPMA로 선분석하여 계면반응층 두께 변화를 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 Ti-6.0wt%Al-4.0wt%V 합금을 이용하여 300°C로 예열된 강철계 주형에 주입한 주조재의 미세조직을 나타낸다. 관찰결과 Y₂O₃, ZrO₂, MgO 및 CaO의 도형재를 사용한 경우 계면반응층이 형성되지 않았음을 알 수 있다. 그러나 Al₂O₃를 도형재로 사용한 경우에는 약500 μm 두께의 계면반응층이 형성되었음을 알 수 있다. Fig. 3, (a)에서 볼 수 있듯이

상은 및 600°C로 예열된 강철계 주형에 주입하였을 경우에도 Al₂O₃를 도형재로 사용한 경우에만 계면반응층이 형성되었고 주형의 예열온도가 높을수록 계면반응층의 두께는 증가하였다. Fig. 2에 나타난 300°C로 예열된 구리계 주형에 주입한 주조재의 미세조직 에서도 Al₂O₃를 도형재로 사용한 경우에만 계면반응층이 형성되었고 Fig. 3, (b)에서 볼 수 있듯이 주형의 예열온도가 높을수록 계면반응층의 두께는 증가하였다.

Fig. 4는 강철 및 구리계 주형 표면에 각 세라믹을 도형하고, 300°C로 예열한 후 주조한 주조재의 표면부터 1500 μm이 내까지의 경도변화를 나타낸 그래프이다. Y₂O₃, ZrO₂, MgO 및 CaO를 도형재로 사용한 경우 표면부터의 경도변화로 보아 계면반응층의 형성은 관찰되지 않았으나, Al₂O₃를 도형재로 사용한 경우, 계면반응층의 형성이 관찰되었다. 계면반응층은 O,

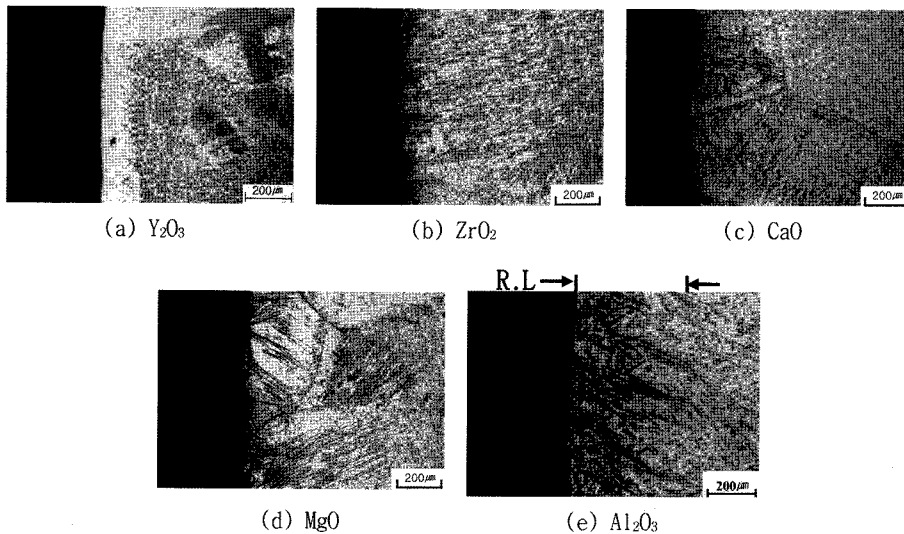


Fig. 1. Microstructures of Ti-6.0wt%Al-4.0wt%V alloy casting materials using steel mold coated with several coating material at mold heating temperature 300°C.

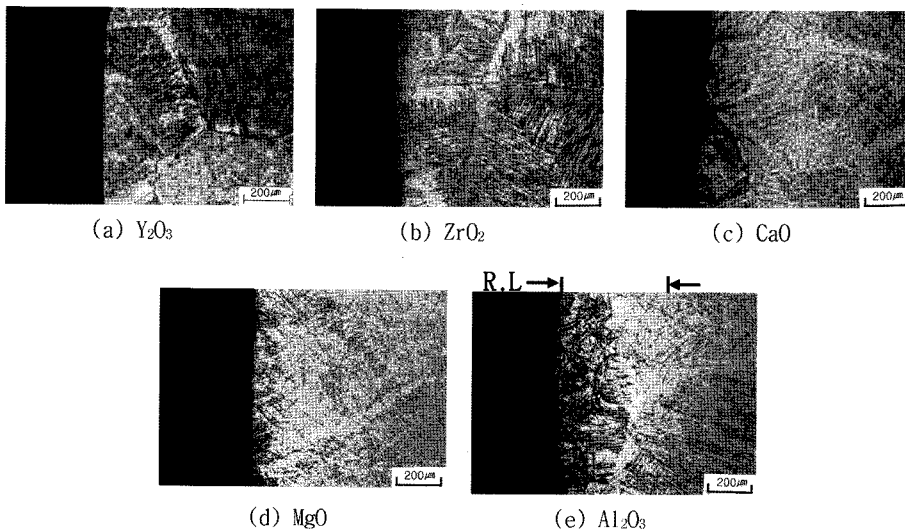
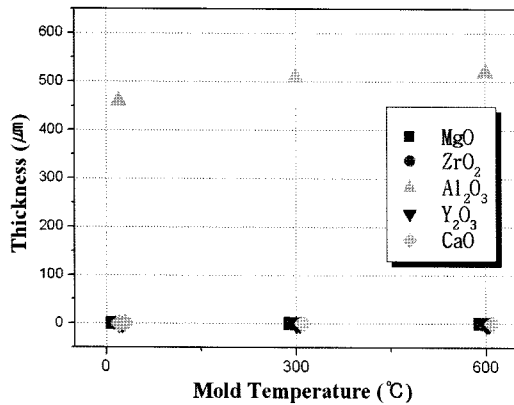
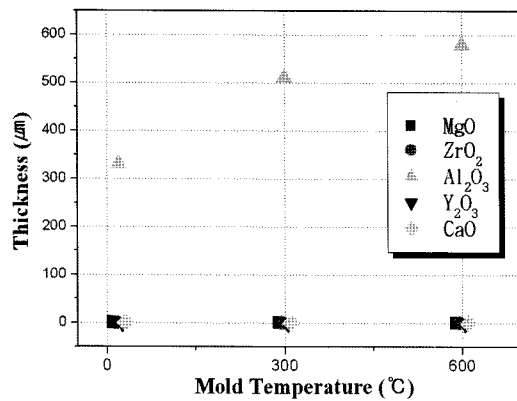


Fig. 2. Microstructures of Ti-6.0wt%Al-4.0wt%V alloy casting materials using copper mold coated with several coating material at mold heating temperature 300°C.



(a) steel mold

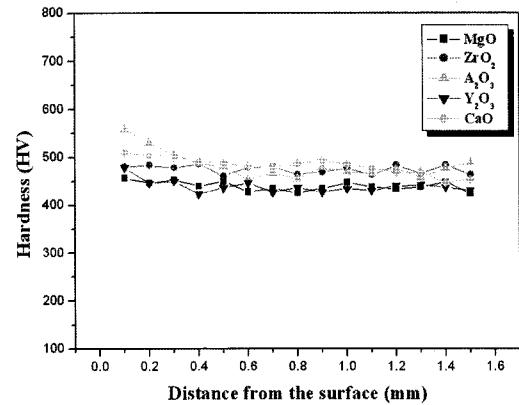


(b) copper mold

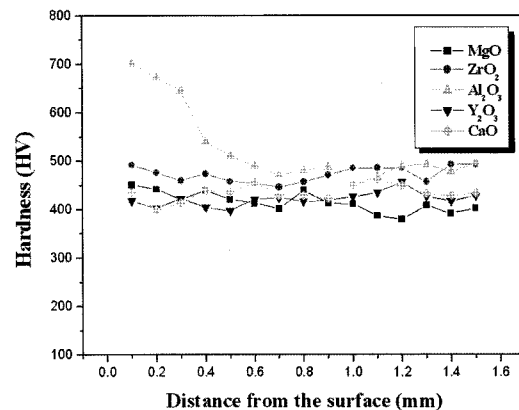
Fig. 3. Variations on reaction layer thickness with coating materials and mold temperatures.

N 및 C등의 침입형 원자들이 주형재료로부터 분해되어 형성되는 것으로 이중 Ti에 33 at%까지 고용 가능한 O에 의한 영향이 주된 것으로 보고되어 있다. 하지만, 열역학적으로 Al_2O_3 의 경우 주조 시 산소가 분해되어 TiO_2 로 생성되는 것은 이론적으로 불가능하며 그럼에도 용융 Ti와 격렬히 반응하고, 그 결과 경도 및 미세조직 등이 변화한다. 이는 산화물 표준생성 자유에너지가 가지는 열역학적인 계산 치로 반응속도론적 영향과 화학양론적 문제, 활성화 에너지 등을 고려하지 않은 문제에 기인한 다는 보고와 본 연구의 결과는 일치하는 것으로 생각되어진다[6]. 또한, 주형 예열온도의 증가에 따라 내부 경도 값에는 도형재에 따라 다소 차이가 발생하였으며, 이는 Saha 등의 연구에서 제안한 산화물의 안정성에 따른 결과로 판단된다[7].

Fig. 5는 경도 및 미세조직 관찰결과 α -case가 관찰된 주조재의 표면을 EPMA로 선분석한 결과로서 (b) 산소와 (c) 알루미늄이 각각 검출되었다. Ti-6.0wt%Al-4.0wt%V 합금의 경우 원소재 자체에 알루미늄을 함유하고 있기 때문에 검출된 것으로 판단할 수 있지만, (c)의 경우 주조재의 표면에서부터 알루미늄 농도를 비교하면, 표면보다 내부의 알루미늄의 농도가 높게 측정됨을 알 수 있다. 이는 도형재로 사용된 Al_2O_3 로부터 분해된 산소와 알루미늄이 계면에 확산된 것으로 판단된



(a) steel mold

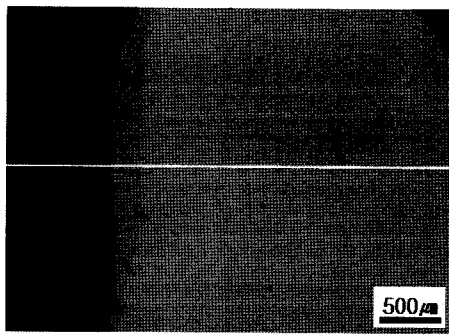


(b) copper mold

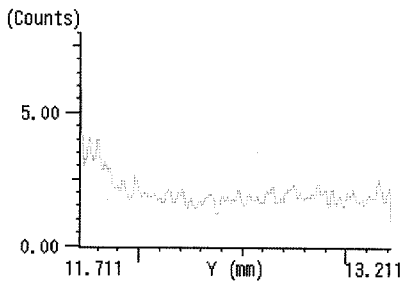
Fig. 4. Hardness change with distance from the surface coated with several coating materials at mold heating temperature 300°C.

다. 따라서 사용된 도형재가 용탕과의 접촉계면에 확산되어 계면반응층의 형성에 직접적인 영향을 미치는 것으로 판단되어 Ti-6.0wt%Al-4.0wt%V 합금의 금형주조용 도형재로서 Al_2O_3 는 적절하지 않음을 알 수 있다.

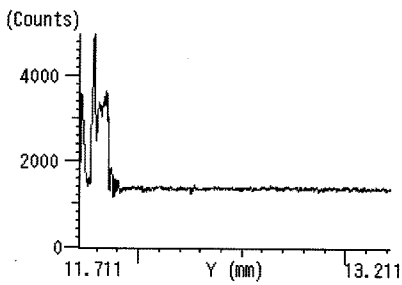
Fig. 6은 Ti-6.0wt%Al-4.0wt%V 합금에 주형 재질과 도형재 그리고 예열온도 변화가 유동거리에 미치는 영향에 대해 알아보기 위해 (a) 구리계 주형의 유동길이와, (b) 강철계 주형의 유동길이 측정결과를 나타낸 그래프이다. 구리계 주형의 경우 예열온도 300°C까지 유동길이 증가 후 600°C에서는 도형재에 관계없이 유동길이가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 600°C에서 구리계 주형의 급속한 산화로 인해 주입된 용탕에 주형에서 발생된 scale 등의 오염물질과 도형재 내에 함유되어 있는 불순물 등이 용탕 내부로 확산되어 유동길이가 짧아진 것으로 판단된다. 강철계 주형의 경우 구리계 주형과 동일한 조건으로 상온, 300 및 600°C로 예열온도를 변화시킨 결과 Y_2O_3 를 도형한 경우 유동길이가 증가하는 것으로 나타났다. 주형의 예열온도가 증가하면 고액 공존구간 및 액상에서의 열구배가 작아지므로 응고시간이 길어지면서 고액공존 구간이 넓어지게 되고, 유동의 저항이 거의 없는 액상영역 또한 넓은 구간을 유지할 수 있어, 주형 예열온도가 증가함에 따라 유동길이가 증가하였다. 반면 넓어진 고액공존영역에서 고상의 비율이



(a) image



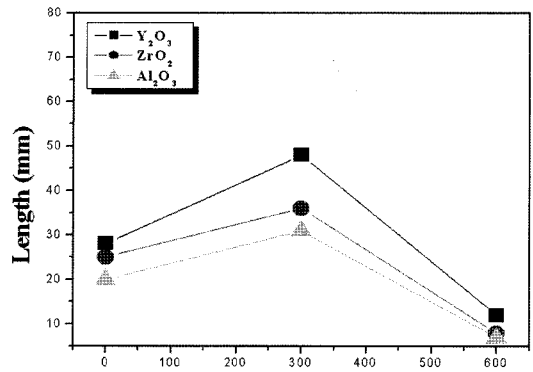
(b) Oxygen



(c) Aluminum

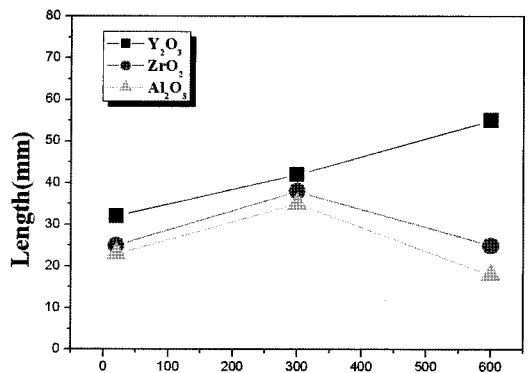
Fig. 5. EPMA elemental profiles of Ti-6.0wt%Al-4.0wt%V alloy casting material's surface produced by reaction between Al_2O_3 coating material and casting material at preheating temperature $300^\circ C$.

조금만 증가하여도 서로 network을 형성하는 가지가 많은 수 지상이 형성되면, 고액공존영역이 넓어지면서 유동성이 감소할 수 있다. ZrO_2 와 Al_2O_3 를 도형한 경우에는 $300^\circ C$ 까지 유동 길이 증가 후 $600^\circ C$ 에서는 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 도형재로 사용된 ZrO_2 와 Al_2O_3 의 반응에 의한 영향으로 판단된다. Y_2O_3 를 도형한 경우 강철계 주형과 구리계 주형의 유동 길이의 차는 주형의 열전도율에 따른 결과로, 구리계 주형에 비해 상대적으로 열전도율이 낮은 강철계 주형이 용탕으로부터의 열전도율이 낮기 때문에 유동에 길이가 향상된 것으로 판단된다. 또한 각각의 주형 예열온도구간에서의 도형재에 따른 유동길이는 Y_2O_3 와 ZrO_2 를 도형한 경우 $300^\circ C$ 까지는 큰 차는 없는 것으로 관찰되었으나, Al_2O_3 를 도형한 경우 위 도형재에 비해 각 주형 예열온도구간에서 유동길이가 현저히 감소



Mold temperature ($^\circ C$)

(a) copper mold



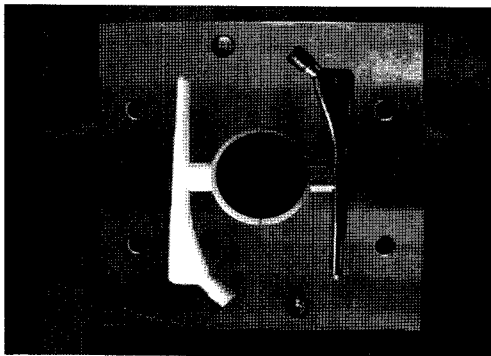
Mold temperature ($^\circ C$)

(b) steel mold

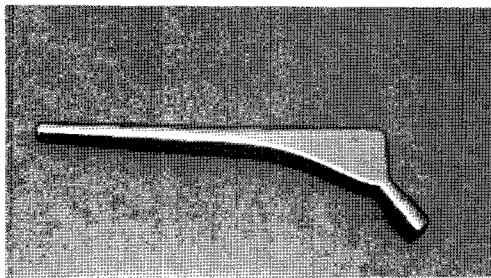
Fig. 6. Variations on fluidity of Ti-6.0wt%Al-4.0wt%V alloy with different coating materials and mold temperatures.

하였음을 알 수 있었다. 이는 Ti 금형주조에 있어, 유동길이에 영향을 미치는 인자로서 도형재에 의해 형성된 계면반응층이 유동특성에 크게 영향을 미쳐 유동길이 감소하였을 것으로 예측가능하나, 계면반응층과 유동길이에 미치는 직접적인 영향에 대해서는 좀 더 많은 연구를 필요로 할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 위의 연구결과를 바탕으로 실제 Ti 인공고관절을 제조하고자 강철계 주형을 제작하였고, 소모전극식 진공아크용해로를 이용하여 CP-Ti(Grade 2)를 용해 주조하였다. 주형 예열온도는 $300^\circ C$ 로 하였으며, 도형재로는 Y_2O_3 를 사용하였다. Fig. 7은 본 연구에서 설계제작한 강철계 주형과 이에 용융 Ti를 주입하여 완성한 인공고관절을 나타낸다. 제조된 인공고관절의 결합 유무를 관찰하기 위하여 외형과 표면상태를 관찰한 결과, 결합이 없고, 표면상태가 미려한 건전한 주조재의 제조가 가능한 것으로 나타났으며, 미세조직관찰 결과에서도 반응층(α -case)의 형성은 관찰되지 않아, 금형주조법을 적용한 Ti 생체재료의 제조가 가능함을 알 수 있었다. 또한 경도측정결과 주조재의 계면에는 반응층의 형성이 없는 것을 확인할 수 있었으며 내부의 경도수준에도 큰 차이가 없어, Ti 인공고관절의 제조에 도형재로 Y_2O_3 를 사용한 경우가 최적의 조건임을 확인할 수 있었다. 특히, Ti는 고용점 재료로서 주입금속의 용고속



(a) steel mold



(b) hip joint test casting

Fig. 7. Mold and hip joint casting material manufactured by optimum casting conditions.

도가 빠르며, 예열온도나 주형에 의한 급냉 등을 고려하여 주조방안을 설계하여야 하여 금형주조를 이용한 주조재를 제조함에 있어, 최적의 주조조건을 확립하기 위해서는 주조방안의 개선은 물론, 응고특성, 용해기술 등에 보다 많은 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

생체재료용 Ti 합금을 대상으로 금형주조법의 적용가능성을 검토하기 위하여 주형의 재질, 예열온도 및 도형된 산화물 등의 주조조건을 변화시켜 주조하고 그에 따른 특성평가 후 다

음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 각 주형의 도형재로 Al_2O_3 를 사용한 경우에는 두께 450~600 μm 의 계면반응층이 형성되었으나, Y_2O_3 , ZrO_2 , MgO 및 CaO 를 도형재로 사용한 경우에는 주조재 표면에서 반응층이 형성되지 않았다.

2. 각 주형에 Al_2O_3 를 도형한 경우 주형 예열온도가 증가할수록 계면반응층의 두께는 증가하였다.

3. 유동특성 실험결과 주형의 예열온도를 증가시킬수록 유동성의 개선에 의해 건전한 주조재의 제조가 가능하였다. 그러나 주형 예열온도 증가에 의해 응고조직의 조대화가 관찰되었고, 이로 인한 기계적 성질에 저하가 측정되어 본 연구에서는 주형 예열온도의 범위를 300°C 이내로 제어하였다.

4. 생체재료용 인공고관절의 제조를 위해 강철계 주형에 Y_2O_3 를 도형하고, 주형을 300°C로 예열하여 생체재료용 Ti 인공고관절을 제조하였다.

참 고 문 헌

- [1] Y. Okazaki, T. Tateishi, K. Kyo and Y. Ito : J. Japan Inst. Metals : Effect of Small Quantity of Oxygen and Nitrogen on Mechanical Properties of New Titanium alloys for Medical Implants 62(2) (1998) 207-214
- [2] D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro : Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials, A243,(1998) 244-249
- [3] J. A. Davidson, A. K. Mishra, P. Kovacs, R. A. Poggie : Bio-Med. Mater. Eng. 4(1994) 231-243
- [4] P. R. Beeley and R. F. Smart, Investment casting, P. 1, The University Press Cambridge (1995)
- [5] M. Semliysch, H. Weber and R. Steger : 15Year's Experience with Ti-6Al-7Nb Alloy for Joint Replacements, Titanium 95 science and technology,(1995) 1742-1759
- [6] S. Y. Sung, Ms Thesis, Sungkyunkwan University, P. 32 (2001)
- [7] R. L. Saha, T. K. Handy, R. D. K. Misra and K. T. Jacob : Metall. Trans. B 21B (1990)