

자기펄스성형이 적용된 Ti-Mn-Cu 합금의 미세구조 및 기계적 특성

윤예준^a · 박천웅^b · 최원준^b · 변종민^{a,c,*}

^a서울과학기술대학교 신소재공학과, ^b한양대학교 신소재공학과, ^c서울과학기술대학교 분말기술연구소

Microstructure and Mechanical Property of Ti-Mn-Cu Alloys with Magnetic Pulsed Compaction

Ye Jun Yun^a, Chun Woong Park^b, Won June Choi^b and Jongmin Byun^{a,c,*}

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

^bDepartment of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Republic of Korea

^cThe Institute of Powder Technology, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

(Received January 22, 2021; Revised February 4, 2021; Accepted February 4, 2021)

Abstract Ti-based alloys are widely used in biomaterials owing to their excellent biocompatibility. In this study, Ti-Mn-Cu alloys are prepared by high-energy ball milling, magnetic pulsed compaction, and pressureless sintering. The microstructure and microhardness of the Ti-Mn-Cu alloys with variation of the Cu addition and compaction pressure are analyzed. The correlation between the composition, compaction pressure, and density is investigated by measuring the green density and sintered density for samples with different compositions, subjected to various compaction pressures. For all compositions, it is confirmed that the green density increases proportionally as the compaction pressure increases, but the sintered density decreases owing to gas formation from the pyrolysis of TiH₂ powders and reduction of oxides on the surface of the starting powders during the sintering process. In addition, an increase in the amount of Cu addition changes the volume fractions of the α -Ti and β -Ti phases, and the microstructure of the alloys with different compositions also changes. It is demonstrated that these changes in the phase volume fraction and microstructure are closely related to the mechanical properties of the Ti-Mn-Cu alloys.

Keywords: Titanium alloy, Magnetic pulsed compaction, Microstructure, Microhardness

1. 서 론

티타늄(Ti) 합금은 비강도가 우수하고, 높은 탄성계수와 더불어 뛰어난 내식성과 생체 적합성을 가지므로 생체 재료로서 널리 사용되고 있다[1]. 대표적인 Ti 합금인 Ti-6Al-4V 합금은 표면에 형성된 치밀한 부동태 피막(passive layer)으로 인해 우수한 내식성을 갖지만, 외부 충격 등에 의해 부동태 피막이 손상되는 경우에는 세포 독성이 강한 V 이온과 알츠하이머병을 유발할 가능성이 있는 것으로 알려진 Al 이온이 체내로 용출될 가능성이 있으며[2-4],

뼈와 탄성계수 차이가 크기 때문에 응력 차폐(stress shielding) 현상이 발생하여 이로 인해 골다공증을 유발하는 것으로 알려져 있다[5, 6].

따라서 새로운 Ti 합금 개발에 대한 필요성이 지속적으로 제기되고 있으며 국내외에서 다양한 연구가 시도되어 Ta, Zr, Nb, W, Mo 등의 고용점 금속 원소가 첨가된 다양한 Ti 합금이 개발되었다[7, 8]. Y. Zhang 등은 Ti-Nb 합금을 개발하였으며 Nb 함량이 증가함에 따라 β -Ti 상으로 인해 기계적 특성이 향상되며, 완전한 β -Ti 상을 얻기 위해서는 Nb이 함량이 35~40 wt.% 이상 포함되어야 한다고

- 윤예준·박천웅·최원준: 학생, 변종민: 교수

*Corresponding Author: Jongmin Byun, TEL: +82-2-970-6619, FAX: +82-2-973-6657, E-mail: byun@seoultech.ac.kr

보고하였다[8]. 또한 Y. Peng 등은 Ti-Mo 합금을 개발하였으며 β -Ti 상의 안정화 원소인 Mo 첨가가 체적탄성률(bulk modulus)과 인장 강도를 크게 향상 시키지만, 취성을 증가시키는 ω 상의 형성을 유도한다고 보고하였다[9]. 이러한 연구 결과에도 불구하고 고용점 금속 원소의 첨가는 높은 용점과 상대적으로 비싼 가격으로 인해 제조 공정과 비용 효율성이 떨어지는 단점이 있다. 그러므로 최근에는 고용점 금속들에 비해 저렴한 Mn과 Cu가 Ti 합금 제조를 위한 합금 원소로서 주목을 받고 있다. Mn은 β -Ti 상의 안정화 원소이며, Ti-Mn 합금의 경우에는 Cp-Ti와 비교하였을 때 세포 독성 및 세포 생존성이 유사한 수준인 동시에 훨씬 높은 강도를 가지는 것으로 보고된 바 있다[10]. Cu의 경우에도 Mn과 마찬가지로 β -Ti 상의 안정화 원소이며, Ti64에 첨가되었을 때 대장균과 황색포도상구균에 대해 탁월한 항균성을 가지게 되므로 체내 삽입 시 감염 발생률을 감소시키는 것으로 알려져 있다[11, 12]. 또한 Mn과 Cu는 인체에 필수적인 미네랄이므로 일부가 체내에 흡수되더라도 비교적 쉽게 배출될 수 있기 때문에 생체재료로서 적합한 장점을 지닌다[13, 14]. 그러나 현재까지 생체재료로서 Ti 합금은 대부분 2원계 합금에 대한 연구가 다수를 차지하고 있으며, 특히 Mn과 Cu가 첨가된 3원계 합금에 대한 연구는 극히 일부에 불과하다[14, 15]. 또한 분말야금법으로 Ti-Mn-Cu 합금을 제조할 때, 성형 압력에 따른 미세구조 및 기계적 특성의 상관관계를 규명한 연구는 전무한 실정이므로 이에 대한 연구가 반드시 필요하다.

본 연구에서는 분말야금법으로 Ti-Mn-Cu 합금을 제조하였으며, 특히 유도전류와 자기장을 통해 순간적으로 GPa 단위의 높은 압력으로 인가하여 분말을 성형하는 자기 펄스 성형을 적용하여 Cu 첨가량과 성형 압력이 합금의 미세구조와 기계적 특성에 미치는 영향을 분석하고자 하였다.

2. 실험방법

Ti-Mn-Cu 합금을 제조하기 위한 시작 분말로는 상용 등급의 TiH_2 (US Research Nanomaterials, 미국), Mn(Kojundo Chemical Laboratory, 일본), Cu(Kojundo Chemical Laboratory, 일본) 분말을 사용하였다. 각 분말의 순도는 99.8%, 99.9%, 99.9%이며, 평균 입도는 45 μm , 10 μm , 45 μm 이다. 각각의 시작 분말을 표 1에 정리된 조성과 같이 칭량하였으며, 분말의 미세화와 균일 혼합을 위해 유성 볼 밀(Planetary mill, Retsch GmbH, PM 400)을 이용하여 200 rpm으로 60시간까지 고에너지 볼 밀링을 실시하였다. 볼 밀링 시간은 10분 볼 밀링 후 5분 휴식을 총 36회 반복 실

Table 1. Composition and theoretical density of Ti-Mn-Cu alloys

Sample	Composition (wt.%)	Theoretical density (g/cm^3)
Ti70	Ti-7Mn	4.66
Ti71	Ti-7Mn-1Cu	4.68
Ti73	Ti-7Mn-3Cu	4.73
Ti75	Ti-7Mn-5Cu	4.77

시하였고, 이때 볼과 분말의 장입비는 10:1로 설정하였으며, 지름 5 mm의 스테인리스 스틸 볼과 냉간합금공구강(STD 11) 재질의 용기를 사용했다. 또한 볼 밀링 과정에서 분말의 산화를 최소화하기 위해 용기에 Ar을 주입 후 볼 밀링을 실시하였다. 볼 밀링된 분말은 자기 펄스 성형기(Magnetic pulsed compaction, MPC, Nano Technology, NTI 10M)를 통해 직경 10 ϕ 몰드에서 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 GPa의 압력으로 일축 성형하였으며, 성형 시 윤활을 위해 zinc stearate(Duksan, 한국)를 순도 99.8%의 ethyl alcohol에 5:95의 비율(wt.%)로 혼합하여 사용하였다. 제조된 성형체는 튜브로에서 1100°C에서 2시간 동안 상압 소결을 실시하였으며, Ar 분위기에서 분당 0.2 L의 유량을 유지하였다.

볼 밀링 시간에 따른 분말의 상 분석은 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, XRD, Rigaku, MiniFlex300)를 통해 확인하였으며, Reference intensity ratio (RIR)법을 통해 상 분율을 계산하였다. 소결체의 미세구조는 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, SEM, JEOL, JSM-6360)을 이용하여 관찰하였으며, 성형체의 부피와 질량을 측정하여 성형밀도를 계산하였고 소결 밀도는 아르키메데스법을 통해 측정하였다. 또한 마이크로 비커스 경도 측정기(Micro Vickers hardness tester, Future-Tech, FM-800)를 사용하여 시험 하중 200 gf, 하중 유지시간 15초로 소결 시편의 경도를 측정하였으며, 시편 당 5번의 경도를 측정하여 측정값의 절사평균으로 도출하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 볼 밀링 후 분말 및 소결체의 XRD 분석결과이다. 그림 1 (a)와 같이 볼 밀링 과정에서 시작 분말 간의 반응은 발생하지 않았으며, TiH_2 의 열분해도 발생하지 않은 것으로 확인된다. 반면에 그림 1 (b)의 소결 후 XRD 분석결과에서는 Mn 및 Cu와 관련된 피크는 확인되지 않고 Cu 첨가량이 증가함에 따라 β -Ti 피크가 고각으로 이동(shifting)하는 경향이 관찰되는데 이러한 결과는 각 원소 간의 평형 상태도 및 원자반지름(atomic radius)을 종합적으로 고려했을 때 상대적으로 작은 원자반지름을 지닌 Mn과 Cu가 높은 고용도를 지닌 β -Ti 격자 내에 고용되어

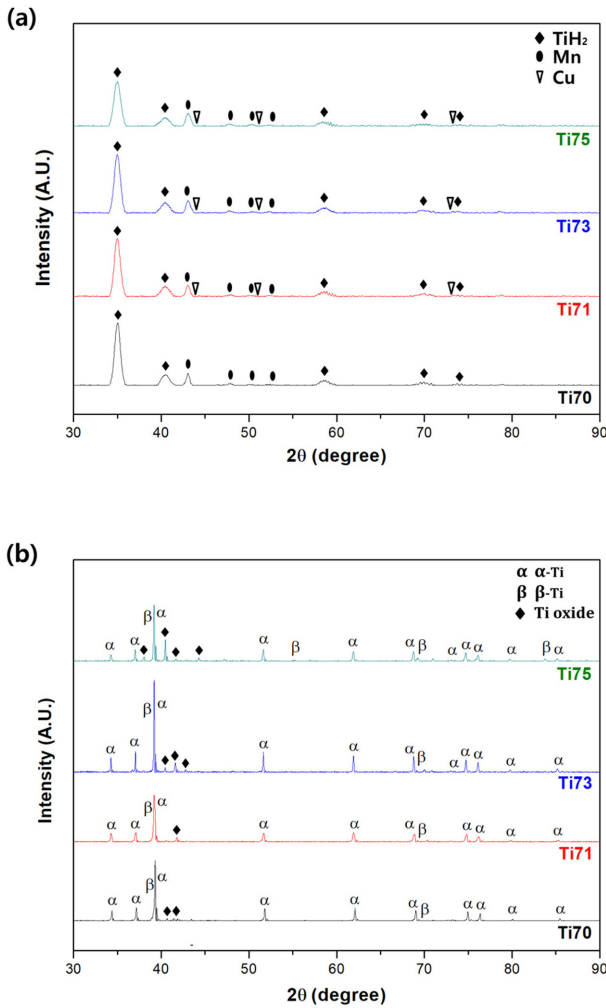


Fig. 1. XRD patterns of $\text{TiH}_2\text{-7Mn-xCu}$ ($x = 0, 1, 3, 5$ wt.%) powders after (a) ball milling for 60 h and (b) pressureless sintering for 120 min.

치환형 고용체를 형성하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 $\beta\text{-Ti}$ 상 안정화 원소인 Cu의 첨가량이 증가함에 따라 각 상의 비율을 비교했을 때 Cu가 첨가되지 않은 경우에는 $\alpha\text{-Ti}$ 상과 $\beta\text{-Ti}$ 상의 비율이 82:18이었으나 Cu가 5 wt.% 첨가된 경우 57:43으로 $\beta\text{-Ti}$ 상이 상대적으로 증가하는 것으로 확인되었다. 이외에도 Cu의 첨가량이 증가함에 따라 동일 시간 소결을 진행했음에도 불구하고 TiO_2 피크의 증가가 확인되었으며, 이는 앞서 언급한 바와 같이 Cu의 첨가량이 증가함에 따라 TiH_2 로부터 열분해된 H_2 에 의해 Cu 표면에 존재하는 미량의 산화물을 환원하고 이러한 과정에서 형성된 H_2O 가 Ti의 산화 요인으로 작용하기 때문인 것으로 판단된다[16-18].

그림 2는 Cu 첨가량 및 성형 압력에 따른 성형 밀도와 소결 밀도를 나타낸 그래프이다. 먼저, 그림 2 (a)의 성형 밀도에서는 모든 조성에서 성형 압력이 증가함에 따라 성형 밀도 또한 증가하였으며, 2.0 GPa의 성형 압력에서는

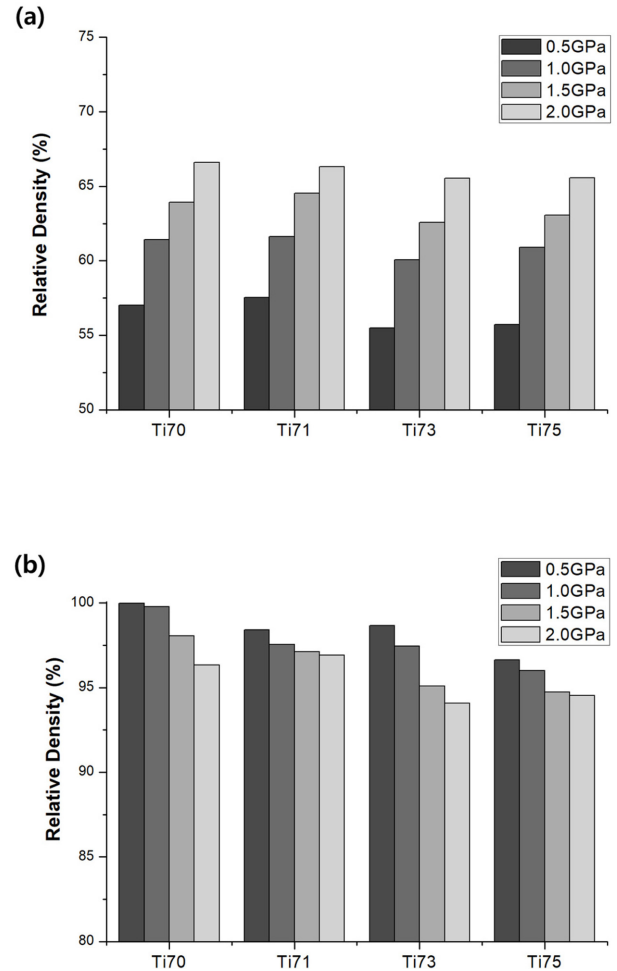


Fig. 2. (a) Green density and (b) sintered density with different compositions and compaction pressures.

65% 이상의 성형밀도를 가지는 것으로 확인되었다. 그러나 소결 밀도의 경우에는 성형밀도와는 상이한 거동을 보이며(그림 2 (b)), 높은 압력으로 성형된 시편의 소결 밀도가 상대적으로 낮은 압력으로 성형된 시편에 비해 더 낮은 것으로 확인되었다. 또한 Cu가 첨가되지 않은 시편의 경우에는 0.5 GPa의 압력으로 성형 후 소결을 실시했을 때 99% 이상의 상대 밀도를 가지며, Cu의 첨가량이 증가함에 따라 소결 후 상대 밀도는 다소 감소하지만 95% 이상인 것으로 확인되었다. 이렇게 성형 압력이 증가함에 따라 오히려 소결 밀도가 감소하는 원인은 소결 중 시작 분말 중 하나인 TiH_2 의 열분해(thermal decomposition)와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. TiH_2 는 250~330°C 사이에서 열분해되며[16], TiH_2 의 열분해에 의해 생성된 H_2 는 Mn 또는 Cu 분말 표면의 산화물을 환원함으로써 가스 상태의 H_2O 를 형성할 수 있다[18]. 따라서 성형 압력이 높은 경우 이러한 가스가 시편 외부로 원활하게 배출되지 못하여 내부에 포획되고 또한 산화물 형성에 의해 소결 밀도 감소의 원인이 되는 것으로 사료된다[19].

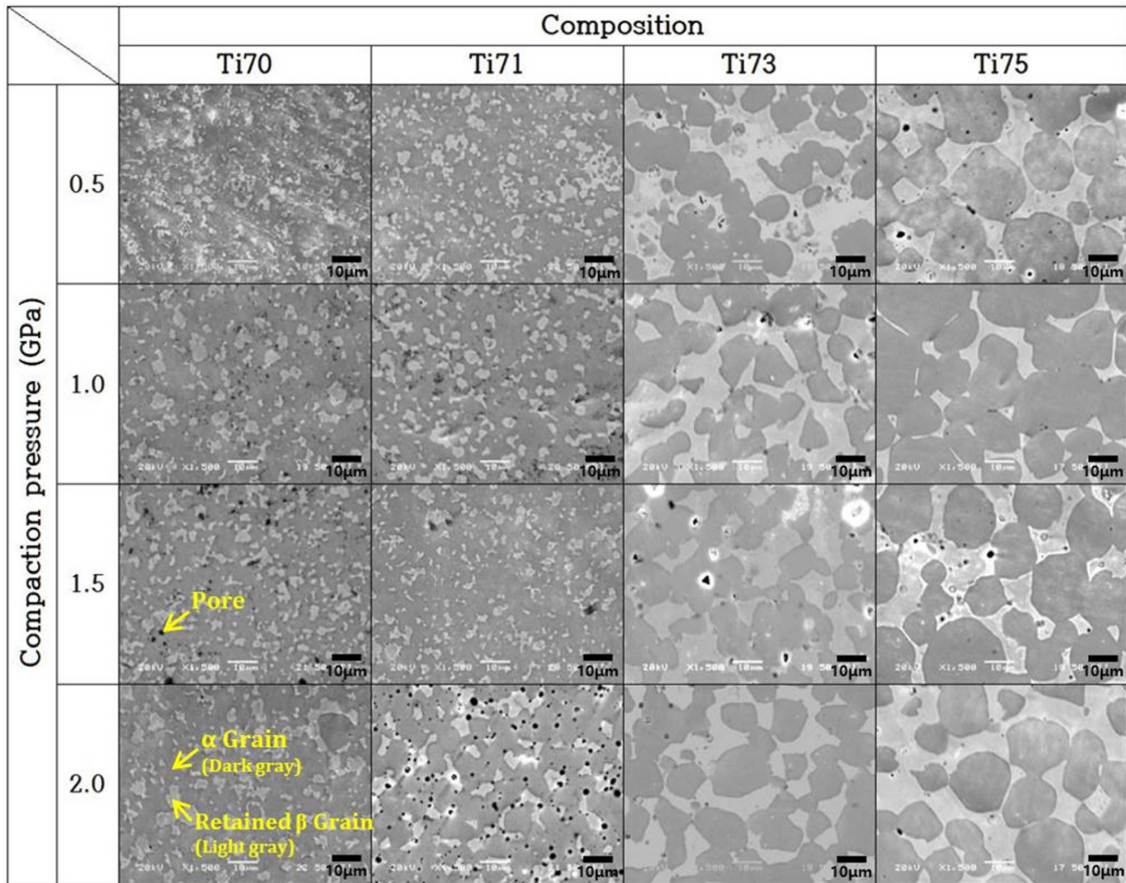


Fig. 3. SEM images of sintered body with different compositions and compaction pressures.

소결 후 조성 및 성형 압력에 따른 소결체의 SEM 이미지를 그림 3으로 나타내었다. Cu의 첨가량이 증가함에 따라 그림 1의 XRD 분석결과와 같이 α-Ti 상(어두운 회색)의 분율이 감소하고 β-Ti 상(밝은 회색)의 분율이 증가하며 조대화되는 것을 확인하였다. 특히, Cu가 5 wt.% 첨가된 시편에서는 β-Ti 상이 연속적인 형태의 기지상(matrix phase)을 형성하였고 이러한 기지상 내에 α-Ti 상이 고립된 형태로 존재하는 것으로 관찰되었다.

그림 4는 소결 후 조성 및 성형 압력에 따른 소결체의 비커스 경도 분석결과이다. 일반적으로 합금의 경도는 밀도와 상 분율 및 크기를 비롯한 다양한 미세구조적 요소가 복합적으로 작용한다[20]. 모든 조성에서 성형 압력이 증가함에 따라 경도 값의 감소가 확인되었으며, 이러한 감소의 원인은 소결 밀도의 영향이 지배적인 것으로 판단된다. 이와 더불어 Cu의 첨가량이 증가함에 따라 β-Ti 상 및 Ti 산화물의 분율 증가와 조대화가 영향을 미쳤을 것을 판단된다. 체심입방구조(body-centered cubic, BCC)의 β-Ti 상은 육방밀집구조(hexagonal close-packed, HCP)인 α-Ti 상에 비해 높은 항복 강도를 가지며, 경도 또한 동일 조건에서 α-Ti 상에 비해 약 40% 더 높고[21], Ti 산화물은 분산

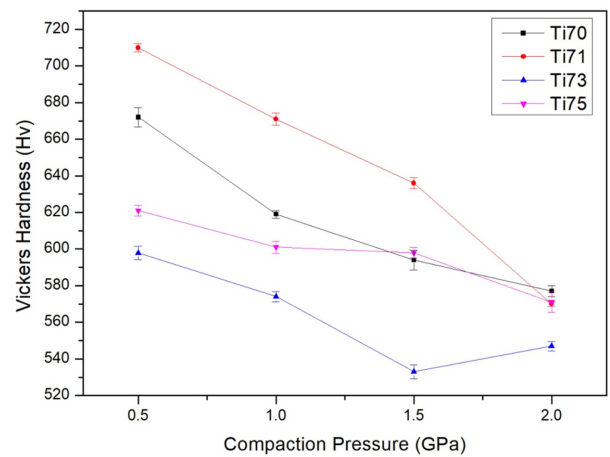


Fig. 4. Vickers hardness of Ti-7Mn-xCu (x = 0, 1, 3, 5 wt.%) alloys with different compositions and compaction pressures.

강화 효과를 통해 경도 향상에 도움을 주는 것으로 알려져 있다[22]. 그러나 본 연구에서는 Cu 첨가량이 증가함에 따라 β-Ti 상의 분율이 증가함에도 불구하고 경도값의 감소가 확인되므로 밀도 및 미세구조 조대화에 따른 경도 감소 효과가 주된 것으로 판단된다. 또한 Cu가 1 wt.% 첨가된 시편은 0.5 GPa에서 710.3 Hv로 다른 조성에 비해

상대적으로 높은 경도 값을 가지는 것으로 확인된다. 따라서 결과적으로 본 연구 결과는 향상된 경도를 갖는 Ti 합금을 개발하기 위해서는 β -Ti 상의 분율 이외에도 각 합금 원소가 밀도와 상, 미세구조에 미치는 영향이 다각적으로 고려되어야 함을 시사한다.

4. 결 론

본 연구에서는 고에너지 볼 밀링과 자기 펄스 성형, 그리고 상압 소결을 순차적으로 실시하여 Ti-Mn-Cu 합금을 제조하였으며, Cu 첨가량과 성형 압력이 합금의 미세구조와 경도에 미치는 영향을 분석하였다. 볼 밀링 과정에서 시작 분말간 반응은 확인되지 않으며, 소결 후 제조된 모든 Ti-Mn-Cu 합금은 α -Ti 및 β -Ti 상의 고용체로 구성되었다. 성형 압력이 증가함에 따라 성형 밀도는 증가하였으나 소결 밀도는 감소하였다. 또한 각 상의 부피 분율은 Cu 첨가량에 따라 상이하며, Cu 첨가량이 증가함에 따라 β -Ti 상의 분율이 증가하고 조대화되었다. Cu의 추가는 미세구조뿐만 아니라 기계적 특성에도 영향을 미치며, 1 wt.% Cu가 첨가되고 0.5 GPa로 성형된 시편의 경도값은 710.3 Hv로 다른 조성 및 성형 압력과 비교하여 가장 높은 것으로 확인된다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] K.-H. Frosch and K. M. Stürmer: *Eur. J. Trauma*, **32** (2006) 148.
- [2] A. K. Shukla, R. Balasubramaniam and S. Bhargava: *J. Alloys Compd.*, **389** (2005) 144.
- [3] D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato and T. Yashiro: *Mater. Sci. Eng. A*, **243** (1998) 244.
- [4] A. A. Mazhar, F. El-Taib Heakal and A. G. Gad-Allah: *Corrosion*, **44** (1988) 705.
- [5] N. Sumitomo, K. Noritake, T. Hattori, K. Morikawa, S. Niwa, K. Sato and M. Niinomi: *J. Mater. Sci.*, **19** (2008) 1581.
- [6] M. Niinomi: *Mater. Sci. Eng. A*, **243** (1998) 231.
- [7] W. Zhou, M. Souissi, T. Abe, R. Sahara, P. H.-L. Sit and K. Tsuchiya: *Calphad*, **71** (2020) 8.
- [8] Y. Zhang, D. Sun, J. Cheng, J. K. H. Tsoi and J. Chen: *Regen. Biomater.*, **7** (2020) 120.
- [9] Y. Peng, Q. Zhu, T. Luo and J. Cao: *Solid State Commun.*, **318** (2020) 1.
- [10] P. F. Santos, M. Niinomi, K. Cho, M. Nakai, H. Liu, N. Ohtsu, M. Hirano, M. Ikeda and T. Narushima: *Acta Biomater.*, **26** (2015) 366.
- [11] J. Y. Choi, C. J. Chung, K. T. Oh, Y. J. Choi and K. H. Kim: *Korean J. Dent. Mater.*, **35** (2008) 329.
- [12] E. Zhang, F. Li, H. Wang, J. Liu, C. Wang, M. Li and K. Yang: *Mater. Sci. Eng. C*, **33** (2013) 4280.
- [13] F. Zhang, A. Weidmann, B. J. Nebe and E. Burkel: *J. Phys. Conf. Ser.*, **144** (2009) 012007.
- [14] M. Alqattan, Y. Alshammari, F. Yang, L. Peters and L. Bolzon: *J. Mater. Res. Technol.*, **10** (2021) 1020.
- [15] M. Alqattan, L. Peters, Y. Alshammari, F. Yang and L. Bolzoni: *Regen Biomater*, **rbaa050** (2020) 1.
- [16] Y. Hirooka: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2** (1984) 16.
- [17] J. Y. Kim, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, A. I. Frenkel and P. L. Lee: *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 10684.
- [18] H. E. Lee, Y. S. Kim and S. T. Oh: *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **24** (2017) 41.
- [19] R. S. Martínez, J. P. Alvarez, I. Farías, D. B. Barcenas, M. Flores, J. Chavez, L. Olmos and O. Jimenez: *Mater. Lett.*, **277** (2020) 128382.
- [20] K. Kawahara, Y. Kaneno, A. Kakitsuji and T. Takasugi: *Intermetallics*, **17** (2009) 938.
- [21] Y. L. Kao, G. C. Tu, C. A. Huang and T. T. Liu: *Mater. Sci. Eng. A*, **398** (2005) 93.
- [22] T. Yoshimura, T. Thirujirapaphong, H. Imai and K. Kondoh: *Mater. Sci. Forum*, **654-656** (2010) 815.