2007 年 2 月 博士學位論文

Ti-Zr-xNb합금계에서 냉각속도와 소려시효가 미세조직 및 내식성에 미치는 영향

조 선 대 학 교 대 학 원 치의학과 박 명 진

*Ti-Zr-_xNb*합금계에서 냉각속도와 소려시효가 미세조직 및 내식성에 미치는 영향

The Effect of Cooling Rate and Tempering aging on the Microstructure and Corrosion Resistance in $Ti-Zr-_XNb$ Alloy System

2007年 2月 日

조 선 대 학 교 대 학 원

치의학과

박 명 진

Ti-Zr-_XNb합금계에서 냉각속도와 소려시효가 미세조직 및 내식성에 미치는 영향

지도교수 고 영 무

이 논문을 치의학 박사 학위 논문으로 제출함

2006年 10月 日

조 선 대 학 교 대 학 원

치의학과

박 명 진

박명진의 박사학위논문을 인준함

위욱	신장	조선대학교	卫	수	김	동	7]	印
위	원	전북대학교	卫	수	배	태	성	印
위	원	연세대학교	교	수	김	광	만	印
위	원	조선대학교	교	수	최	한	철	印
위	원	조선대학교	교	수	고	영	무	印

2006年 11月 日

조선대학교대학원

LIS	ST	OF TABLES	iii
LIS	ST	OF FIGURES	iv
AE	BS1	TRACTS	vii
제	1	장서 론	1
제	2	장 이론적 배경	3
	제	1절 생체재료의 Ti 및 Ti 합금의 이해	3
	제	2절 생체용 Ti 합금의 분류와 원소의 영향	6
		1. α형 Ti 합금	6
		2. α+β형 Ti 합금	7
		3. β형 Ti 합금	7
		4. Ti의 Mn, Al계 합금	12
		5. Ti 합금에서 Nb, Zr 원소의 영향	13
	제	3절 임플란트 및 치과재료용 Ti 합금	14
		1. 생체재료의 개요	14
		2. 생체용 재료의 중요성	14
		3. 생체용 재료의 세포독성	19
	제	4절 Ti합금에서 Zirconium의 특성	22
	제	5절 전기화학적 부식	23
		1. 일반 금속의 전기화학적 부식	23
		2. 동전위(potentiodynamic) 분극곡선	28

제	3	장	실험	방법	 30
	제	17	헐 실호	험재료	 30

제 2절 Ti 합금 제조	
제 3절 용체화처리 및 시효처리	
제 4절 Ti 합금의 미세조직 및 경도변화	
제 5절 전기화학적 부식	
1. 동전위시험(potentiodynamic test)	
제 4장 실험 결과 및 고찰	
제 1절 Ti 합금의 용체화처리에 따른 조직의 변화	
제 2절 Ti 합금의 시효 및 냉각속도에 따른 조직의 변호	착 38
제 3절 FE-SEM 및 Mapping분석에 따른 석출물의 변	화 44
제 4절 시효 및 냉각속도에 따른 경도의 변화	
제 5절 냉각속도에 따른 결정구조의 변화	
제 6절 공식(pitting) 및 부식특성 평가	
제 5장 곀 론	64

제	5장	결	론	 6	4

참	፲	문	헌		66	5
---	---	---	---	--	----	---

LIST OF TABLES

Table 1.	Comparison of physical properties of various alloy ¹⁴⁾ .	8
Table 2.	The character and application of Ti-Mn, Ti-Al system alloy	12
Table 3.	Titanium alloys for biomedical applications $^{24)}\!\!\!\!$	16
Table 4.	Mechanical properties of titanium alloys for biomedical	
	applications ²⁴⁾ .	17
Table 5.	Heat treatment conditions of Ti-13Zr-xNb alloys	31
Table 6.	Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr})	
	of Ti-13Zr-xNb(x=4, 6, 8 wt.%) alloys after	
	electrochemical test in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 °C	60

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Classification of phase diagrams of Ti binary alloys 5
Fig. 2. Schematic phase diagram of Ti alloy α -stabilized phases ¹⁵⁾
Fig. 3. Schematic phase diagram of Ti alloy β -stabilized phases ¹⁶⁾ 10
Fig. 4. Allotropic transformation of titanium ¹⁷⁾ 11
Fig. 5. Comparison of modulus of elasticity of biomedical titanium $alloys^{24)}$. 18
Fig. 6. Biological safety of metals ²⁸⁾
Fig. 7. Phase diagram of Ti-Zr binary Alloys 21
Fig. 8. Electrochemical mechanism in corrosion reaction of metal 24
Fig. 9. The corrosion of Fe in distilled water with oxygen pressure 27
Fig. 10. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material
exhibiting passive anodic behavior ²⁹⁾
Fig. 11. Schematic diagram to illustrate the heating schedule for
the Ti-13Zr-xNb alloy specimens 31
Fig. 12. Schematic diagram of corrosion apparatus
Fig. 13. The optical microstructures of the normal specimens of
Ti-13Zr-xNb alloy.
(a) Nb 4 wt.% (b) Nb 6 wt.% (c) Nb 8 wt.% (d) Nb 10 wt.% 36
Fig. 14. The optical microstructures of the Ti-13Zr-xNb alloy
with solution treated at 1020 $^\circ C$ for 1hr.
(a) Nb 4 wt.% (b) Nb 6 wt.% (c) Nb 8 wt.%
(d) Nb 10 wt.% (e) Nb 12 wt.%
Fig. 15. The optical microstructures of the $Ti-13Zr-xNb(x=4, 6, 8 wt.\%)$ alloy
with cooling rate after aging treatment at 780 $^\circ\!\!{\rm C}$ for 6 hr 40
Fig. 16. The optical microstructures of the Ti-13Zr-xNb(x=10, 12 wt.%) alloy
with cooling rate after aging treatment at 780 $^\circ C$ for 6 hr

Fig.	17.	The optical microstructures of the Ti-13Zr-xNb(x=12 wt.%) alloy
		with increase of aging time at 780 $^\circ C$.
		(a) 8 hr (b) 10 hr (c) 12 hr 42
Fig.	18.	XRD patterns with the cooling rate conditions of
		Ti-13Zr-xNb(10 wt.%) alloy.
		(a) water quenching after aging treatment at 780 $^\circ\!\!{\rm C}$ for 6 hr.
		(b) air cooling after aging treatment at 780 $^\circ\!\!\mathrm{C}$ for 6 hr 43
Fig.	19.	FE-SEM microstructures of the Ti-13Zr-xNb alloy with
		water quenching after aging treatment at 780 $^\circ\!\!{\rm C}$ for 6 hr.
		(a) Nb 4 wt.% (b) Nb 6 wt.%
		(c) Nb 8 wt.% (d) Nb 10 wt.% 45
Fig.	20.	EDS result for the Ti-13Zr-xZr(x=10 wt.%) alloy with
		water quenching after aging treatment at 780 $^\circ\!\!\mathrm{C}$ for 6 hr 46
Fig.	21.	FE-SEM microstructures of the Ti-13Zr-xNb alloy with
	1	he air cooling after aging treatment at 780 $^\circ \mathrm{C}$ for 6hr.
	(8	a) Nb 6 wt.% (b) Nb 8 wt.% (c) Nb 10 wt.% 47
Fig.	22.	EDS result for the Ti-13Zr-xNb(x=10 wt.%) alloy with the
		air cooling after aging treatment at 780 $^\circ\!\!{\rm C}$ for 6 hr 48
Fig.	23.	Mapping image showing elemental distributions of Ti, Zr, Nb with
		air cooling after aging treatment at 780 $^\circ C$ for 6 hr
		(Ti-13Zr-10 wt.%Nb)
Fig.	24.	Mapping image showing elemental distributions of Ti, Zr, Nb with
		water quenching after aging treatment at 780 °C for 6 hr
		(Ti-13Zr-10 wt.%Nb)
Fig.	25.	Mapping image showing elemental distributions of Ti, Zr, Nb with
		oil quenching after aging treatment at 780 $^\circ \mathrm{C}$ for 6 hr
		(Ti-13Zr-10 wt.%Nb)

- v -

Fig.	26.	The variation in the hardness with the cooling rate after	
		aging treatment of Ti-13Zr-xNb(x=4, 6, 8, 10, 12 wt.%) alloys	53
Fig.	27.	XRD patterns with the cooling rate conditions of	
		Ti-13Zr-xNb(x=10 wt.%) alloy.	
		(a) oil quenching after aging treatment at 780 $^\circ C$ for 6 hr.	
		(b) water quenching after aging treatment at 780 $^\circ C$ for 6 hr.	
		(c) air cooling after aging treatment at 780 $^\circ\!\!{\rm C}$ for 6 hr	55
Fig.	28.	The optical micrographs of the formed pit in normal	
		specimens and solution treated specimens after	
		potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 $^\circ C.$	58
Fig.	29.	The optical micrographs of the formed pit in watching quenching	
		and air cooled specimens after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl	
		solution at 36.5±1 °C.	59
Fig.	30.	Potentiodynamic polarization curves of Ti-13Zr-xNb(water	
		quenching) alloy after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl	
		solution at 36.5±1 °C.	61
Fig.	31.	Potentiodynamic polarization curves of Ti-13Zr-xNb(air	
		cooling) alloy after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl	
		solution at 36.5±1 $^\circ\!\!\mathbb{C}_{\cdot}$	62
Fig.	32.	Potentiodynamic polarization curves of Cp-Ti(air cooling)	
		alloy after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at	
		36.5±1 ℃.	63

ABSTRACTS

The Effect of Cooling Rate and Tempering aging on the Microstructure and Corrosion Resistance in $Ti-Zr-_xNb$ Alloy System

Park Myung Jin Director : Prof. Ko Yeong Mu, D.D.S., M.S.D., Ph.D Dept. of Dental Science Graduate School of Chosun University

The purpose of this study is to investigate the microstructure variation, phase transformation behavior and corrosion characteristics of Ti-13Zr-xNb alloys. Five kinds of alloys containing niobium concentrations of 4, 6, 8, 10, and 12 (wt.%) were used.

The specimens were solution heat treated in the β phase field of Ti alloy and followed by water quenching(W.Q). Optical microscopy, field emission scanning electron microscope, X-ray diffraction, and a vickers hardness test were performed to investigate the microstructure variation and corrosion resistance for each alloy under different cooling rate and niobium addition conditions. Corrosion characteristics of its alloy on the corrosion resistance was studied by anodic polarization test. Fine needle-like traces of martensite were observed at the prior β grain boundary in the image of Ti alloys(Ti-13Zr-xNb).

Also, α' (hexagonal)martensite and β phase peaks were observed in the XRD profile; this, α' (hexagonal)martensite and β duplex phase structures were revealed. When aged at 780 °C/W.C, the hardness increased slightly. This was considered to be related to the β_{Nb} , β_{Zr} precipitation in the grain boundary. In addition, the anodic polarization curves of Ti-13Zr-xNb(x=4, 6, 8) alloys which

were age treated specimen at 780 $^{\circ}$ C/W.C move to the left and upwards. It caused excellent pitting resistance and corrosion resistance.

제1장서 론

생체재료로 널리 사용되는 Ti-6Al-4V 합금은 α+β 혼합상을 가지고 있는 대표적인 Ti합금으로 기계적 성질 및 내식성이 우수하여 임플란트, 골고정판 등 치과, 외과용 생체재료로 이용되고 있다. 그러나 함유된 Al과 V원소가 식립 후 이온용출로 인한 독 성반응으로 인체에 부작용을 일으킬 수 있고¹⁾, 질병의 원인이 될 수 있다는 보고가 부각되어지면서 이의 대체 원소로 보다 안전한 Nb, Zr, Ta, Pt 등에 관심을 가지게 되었다. 이중 Nb와 Zr은 세포조직, 생체액 등과 반응이 거의 없고 뼈와 비슷한 탄성 률을 가진 합금으로 알려져 의료 및 치과용 임플란트의 사용에 적합한 합금이라고 보 고되고 있다. 이러한, Ti-Zr-Nb합금에서 Nb의 첨가는 낮은 탄성 계수와 합금에 독성 이 없는 원소로 이루어져 있어 β rich Ti-Nb-Zr합금을 대용하는데 좋은 것으로 보고 되어져 왔다²⁾. 더욱이 미세조직에서 β상의 존재는 시효 하에서 합금의 경화능력을 높 인다. 특히, Nb원소는 Ti(b.c.c)구조와 비슷한 β상 무정형(amorphous)원소로 α상 (h.c.p)의 변형을 막으며 β상 안정화 역할을 하고, 내식성을 향상시키는 원소로 보고 되고 있다³⁾. Ti 합금에서 Zr의 첨가는 신경질환 계통의 임플란트로 사용했을 때 골친 화성을 높이며, 안전한 산화층의 형성으로 인해 부식저항성을 보다 높인다는 보고도 있다. 또한, Zr은 IV족 원소로 세포독성이나 조직자극(tissue irritability)을 보이지 않 은 것으로 알려져 있고⁴⁾ Ti와 화학적 성질, 생체적합성, 부식성이 유사하고 Ti와 전율 고용체를 형성하고 있기 때문에 Ti합금에서 합금설계의 범위가 넓으며 고용강화가 가 능한 원소로 알려져 있다⁵⁾. 더욱이 3원계 합금으로 설계시 높은 온도에서 β상(b.c.c) 의 구조를 가지며, 낮은 온도에서는 α상(h.c.p)의 형태를 갖추는 것도 유사하다. 이런 점에서 Ti를 기초로 하고 Nb와 Zr원소를 첨가하여 3원계 합금으로 제조하여 이에 대 한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다. 또한, Mishra등은 Ti-13Nb-13Zr 합금의 열처리에 따른 미세조직은 부식거동에 밀접한 관계를 가지고 있고 pH 증가에 따라 Ti-13Nb-13Zr 합금이 Ti-6Al-4V와 Ti-6Al-7Nb 합금보다 좋은 내식성을 가진다는 보고가 있다^{6,7)}. 최근 들어서는 보다 인체 친화적 소재에 관심을 두면서 V와 Al 등을 대신하여, Ti-6Al-7Nb, Ti-5Al-2.5Fe 합금, 그리고 Ti-Zr-Nb 합금 등의 새로운 Ti 합금설계에 심열을 기울려 생체 분위기내에서 내식성이 우수하고 인체에 보다 안전한 신합금 연구개발에 더욱 관심을 가지는 추세이다. 더욱이, Ti합금 중 Ti-Zr-Nb합금은 임플란트 제작용으로 좋은 대체합금일지라도 합금에서 Nb와 Zr의 최적의 함량과 시 효조건의 선택은 강도와 탄성계수를 최적화 하는데 필수적이다. 따라서 본 연구에서 는 생체재료용 Ti-Zr 합금을 기초로 하여 Nb의 함량에 따라 최적의 3 원계 합금으로 설계한 다음, β 영역 온도의 범위에서 각각의 시편에 대해 시효처리 및 냉각속도를 달리하여 Nb량의 변화가 결정립에 미치는 영향과 pitting 저항성, 내식성의 거동에 대 해 조사하였다. 또한, 열처리 온도 및 냉각속도에 의해 생성되어지는 석출물의 변화가 경도에 미치는 영향과 상변화에 따른 결정구조를 조사하였다.

제 2 장 이론적 배 경

제 1절 생체재료의 Ti 및 Ti 합금의 이해

요즈음, 순수 Ti 및 Ti 합금이 새로운 생체재료의 용도로 널리 응용되어 지면서 이에 대한 연구와 실제 제품으로 상품화 되어 수요범위가 넓어지고 있다. Ti는 비 교적 비중이 작고 융점이 높고, 열 및 전도율이 낮은 특징이 있으며, 882 ℃에서 a 형 Ti가 β형 Ti로 변태하는 금속특유의 성질을 지니고 있다. 이러한 고온의 β형 Ti는 아무리 급랭하여도 β상을 상온에 가져올 수는 없으며, 침상의 α형 Ti조직이 된다. 이때 금속의 밀도는 4.51 g/cm³(a형)이다. 또한 순수 Ti에 물리적, 기계적 성 질을 개선하기 위하여 화학적으로 안정한 금속을 첨가하여 Ti 합금으로 제조하여 내식, 내열성재료의 기초 소재로 사용되고 있다. 또한, Ti 합금은 450 ℃까지의 온 도에서 강도/중량비가 높고 내식성도 좋으므로 의료용 외에도 항공기엔진 주위의 기체재료, 제트엔진의 부품재료 등에 이용되고 있다. 이때, Ti의 순수 금속에 널리 첨가 되는 금속으로는 Al, V, Zr, Nb, Mn 등이 있다. 이러한 원소의 효과를 금속 조직적으로 분류하면 Ti의 α상(phase)을 안정화하고, α구역을 확대하는 원소와 β상 (phase)을 안정화 하고, β상 구역을 확대하는 원소로 나눌 수 있다. 최근 의료분야 에서 널리 사용되는 합금은 α+β조직의 것이며, α상을 안정화하는 원소는 α상 중에 많이 고용되고 이러한 원소는 열처리 효과를 주지 못하며, 다만 고용체 형성에 의 하여 합금이 강화될 뿐이다. 또한, 생체재료합금에 첨가되고 있는 Al은 a상을 강화 시키고, β상을 안정화 하는 원소는 β상 중에 많이 고용된다. 7 % Mn 합금에서는 a상 중에 1 % Mn 이하, β상 중에 12 % Mn 이상 고용하여 β상을 강화한다. β상 안정화 원소의 첨가로써 열처리 효과가 주어지며 열처리하면 강화한다. β상을 안정 화하 합금은 β상을 강화함과 동시에 α상의 인성을 저하시키지 않으므로 가공성이 좋아 압연하여 판재 등을 제조하는데 적합하다. 이는 강한 β상과 인성 있는 α상을 갖는 합금이 되는 것이다. 이에 대하여 a 안정화 원소를 넣으면 a상은 강화되나, a 상은 조밀육방정(h.c.p)이므로 소성변형성이 저하된다. 한편, Ti합금은 Ti에 비하여

내식성이 떨어지는데, 내식성 개선 원소로는 Zr⁸, V, Nb, Mo, Ta 등이 있다. Mo는 15~20 % 첨가로서 내산성을 개선하기도 하며, 또한 Pt, Pd 등의 첨가에 의해서 도 내산성이 향상된다. 이 외에 Ti 합금은 가볍고 강도가 크며, 내열·내식성에 뛰어나 생체재료 또는 강력합금으로 항공우주산업 등에 널리 쓰인다⁹. Fig. 1은 Ti 합금의 제조 공정 및 열처리 공정에 적용되어지는 대표적인 2 원계 Ti합금의 평형 상태도이며, 최근 생체재료에 널리 사용되는 재료의 물리적 성질의 특징은 Table 1 에 나타내었다. 또 전기분해용 전극, 화력발전용 복수관, 해수 담수화장치 및 공해 방지장치·해양개발기기 등에 대한 용도도 늘어나고 있으며, Nb 등과의 합금으로 초전도 재료로도 쓰인다. 이와 같이 Ti 합금의 개발 초기에는 이러한 산업용 및 군 수용으로 적용되어 왔으나, 최근에는 Ti 합금의 기계적 성질 및 내식성을 향상시켜 의료용 및 치과 임플란트 재료로 사용되고 있다.



Fig. 1. Classification of phase diagrams of Ti binary alloys.

제 2절 생체용 Ti 합금의 분류와 원소의 영향

Ti 합금은 첨가원소의 합금조직에 존재하는 상의 분류에 따라 3가지로 나누어 설명할 수 있는데, 주로 Ti 합금의 a상인 합금은 a형 Ti 합금이라고 한다. 또한, Ti 합금조직에서 α상과 β상의 혼합상으로 존재하는 합금을 α+β Ti 합금이라 하며, Ti 합금을 용체화처리(solution treatment)하고 냉각한 다음 상온에서 β상이 안정화 된 합금이 β형 Ti 합금이다. 이와 같이 α형, α+β 형, β형 Ti 합금의 3 가지 합금 으로 구분하여 상업용으로 현재 사용되고 있다. 한편, 순수 Ti금속에 Al, O, N, Ga 등을 첨가하면 변태온도가 상승하여 a상 영역이 확장되는 반면에 Ti에 Mo, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 등을 첨가하면 변태온도가 하강하여 β상 영역이 확장된다. Fig. 2와 Fig. 3은 α, β안정화 원소에 의한 변태온도 변화를 보여주는 상태도이다. 이와 같이 α상 영역을 확장시키는 원소를 α안정화 원소, β상 영역을 확장시키는 원소를 β안정화 원소라고 한다^{10,11)}. 순수 Ti는 변태온도 이상과 이하에서 원자의 배열이 변하는 동소변태(allotropic transformation)가 발생한다. Fig. 4와 같이 882.5 ℃보다 저온 측에서는 조밀육방정(hexagonal close packed, hcp)의 a상이, 고온에서 는 체심입방정의 β상으로 상변태를 일으킨다. 이러한 동소변태에 의해서 발생하는 a상과 β상의 물리적 성질과 기계적 성질은 각각 고유한 특성을 나타내기 때문에 a 상과 β상의 형상과 분율은 Ti 합금의 기계적 성질을 결정하는데 중요한 역할을 한 다. Table 2에서는 Ti의 Mn, Al계 합금의 특성 및 용도에 대해 나타내었다.

1. a형 Ti 합금

α형 Ti 합금은 Ti에 α안정화 원소인 Al, O, N, Ga 및 Ge 등을 첨가하여 고용강 화시킨 합금으로 상온에서 조밀육방정 결정의 α상을 갖는 Ti 합금이다. α형 Ti 합 금은 소성 변형이 어렵기 때문에 대부분 고온 구조용 합금으로 사용되고 있다. 일 반적으로 열처리가 불가능하며 용접이 가능하다. 강도, 인성 및 크립 저항성을 갖 는 것으로 알려져 있으며 β형 Ti 합금에 비해 가공성이 떨어지는 단점을 가지고 있다.

2. a+β형 Ti 합금

상온의 평형상태에서 α상과 β상의 혼합조직을 갖는 Ti 합금으로서, α안정화 원 소와 β안정화 원소를 복합 첨가하여 얻을 수 있다.

현재까지 개발된 Ti 합금 중 가장 많이 사용되고 있는 α+β계의 Ti-6Al-4V합금 은 강도특성, 가공성 및 용접성의 세 가지 중요한 물성을 고루 갖추고 있으며 비교 적 고온인 300 ℃까지 견딜 수 있어 항공기 엔진 및 기체 구조재료로 다양하게 사 용되고 있다.

3. β형 Ti 합금

고온에서 안정한 체심입방정 구조의 β상에 제 3의 β안정화 원소를 첨가하여 β변 태온도를 낮춤으로써 체심입방정 구조가 상온에서도 안정하게 유지되도록 한 합금 이 β형 Ti 합금이다. β안정화 원소의 양을 많이 첨가하면 공랭에 의해서도 준안정 한 β상을 얻을 수 있다. 일정한 범위 내의 β안정화 원소를 첨가할 경우 상온까지 유지되는 β기지는 준안정상이며 β변태 직하의 온도에서 유지시킬 경우 α상으로 분 해된다. β상 안정화 원소로는 β전율고용형과 β공석형 두 가지가 있다. β전율고용 형에는 Mo, V, Ta 및 Nb 등이 있고 공석형에서는 Cr, Mn, Fe, Si, Co, Ni 및 Cu 등이 있다. 준안정상의 β상이 분해되면 먼저 α고용체가 생기고 이 화합물 형태의 공석조직이 생긴다. 이때 Ni이나 Cu 같이 활성도가 큰 공석형성 원소는 빠른 반응 을 조장하고 Fe, Mn 등의 지연성 공석형성 원소는 느린 반응을 유도한다.

β형 Ti 합금은 α+β형 Ti 합금에 비해 열처리가 쉽고 경화능이 크며 체심입방정 구조에 의한 연신율의 증가 등 많은 이점이 있을 뿐만 아니라 파괴인성에서도 뛰 어난 특성을 보인다^{12,13)}. 처음으로 β형 Ti 합금은 50년대 중반 Rem Cru Titanium 사에서 개발된 Ti-13V-11Cr-3Al으로, 소둔처리 후에도 β상이 쉽게 유지되어 가공 이 용이하고 가공 후 다시 시효처리 하여 강도를 개선할 수 있는 장점이 있다.

- 7 -

Property	Pure Ti	Ti-alloy Ti-6Al-4V	Zr	Al alloy	Al
Melting point (°C)	1668	1540	1650	852	660
Crystal structure	hcp< 883 ℃ bcc	hcp+bcc< 900 °C	hcp< 893 ℃ bcc	fcc	fcc
Density (g/cm²)	4.51	4.42	6.52	2.70	2.80
Young's modulus (GPa)	106	113	89	69	71
Electric conductivity (Cu comparison,%)	3.1	1.1	3.1	64.0	30.0
Coefficient of linear expansion (cm/cm/°C, 0~100 °C)	8.4×10^{-6}	8.8×10^{-6}	5.8×10^{-6}	23.0×10 ⁻⁶	23.1×10^{-6}
Specific heat (cal/g/C)	0.12	0.13	0.07	0.21	0.23

Table 1. Comparison of physical properties of various $alloy^{14}$.



Fig. 2. Schematic phase diagram of Ti alloy a-stabilized phases¹⁵⁾.



Fig. 3. Schematic phase diagram of Ti alloy β -stabilized phases¹⁶⁾.



Fig. 4. Allotropic transformation of titanium¹⁷⁾.

4. Ti의 Mn, Al계 합금

Table 2. The character and application of Ti-Mn, Ti-Al system alloy.

Туре	property / use
Ti-Mn system	 Tiol Mn과 TiMn 및 TiMn₂ 화합물 형성 공석변태 급냉 후 280-400 ℃에서 시효경화 실용 : 6.5~9.0 %Mn 함유 7 %Mn 합금 : 인장강도 106 kg/mm, 연신율 14 % 항복강도 100 kg/mm⁴ 4 %Mn, 4 %Al 합금 : 크리프 특성이 우수
Ti-Al system	 Al이 Ti의 a구역을 확대하고 a고용체를 안정 a↔β 변태온도가 Al첨가량에 따라 높아짐 12 %Al 합금 : 비중이 적고 고온 내산화성 우수 열간 가공성이 나쁨 Ti-5 %Al-2.5 %Sn 합금 → 항복점 70-90 kg/mi → 600 ℃까지의 가스터빈 구조재로 사용 Ti-6 %Al-4 %V 합금 → 420 ℃까지의 고온 크리프 저항이 우수 → 가스터빈 날개, 디스크에 사용
the others	 Ti-13 %V-11 %Cr-3 %Al 합금 → 크리프 저항이 우수 → 가공성, 용접성 우수 → 담금질에 의해 석출경화 Ti-5 %Cr -2 %V 계 Ti-5 %Mn-1 %W 계 Ti-5 %Cr -2 %Mo 계

5. Ti합금에서 Nb, Zr 원소의 영향

Ti, Nb, Zr은 생체분위기내에서 내식성이 우수할 뿐만 아니라 부식 생성물과 섬 유세포, 생체액 등과 해로운 반응이 없어 생체 친화성이 우수한 금속 원소로 알려 져 있다. Zr은 주기율표상 Ti와 같은 IV족 원소로서 화학적 성질이 비슷하며 강산 이나 알칼리, 염수 등에 대한 내식성이 우수하다¹⁸⁾. 산소와 친화력이 강하기 때문에 산소 분위기에 노출되면 표면에 산화보호피막이 형성되고 이 보호막이 산과 염수 에 대한 강한 내식성을 지니고 있다. Ti 합금에 Zr을 첨가하면 강도는 증가되고¹⁹⁾ Zr함량이 증가함에 따라 Ti의 용출량 이 감소되는 특징을 가진다²⁰⁾.

Nb는 β안정화 원소이며 α에 대한 Nb의 고용도는 610 ℃에서 0.4~0.6 wt.%로 고용도 이하로 첨가되면 열처리에 크게 영향을 받지 않고 내식성을 향상시키고 고 용강화로 인하여 강도 및 크립 저항성을 향상시킨다²¹⁾. 또한 Nb고용도 이상으로 첨가되면 고용되지 않은 Nb는 대부분 석출되기 때문에 석출강화에 의한 강도증가 는 발생시킬 수 있지만 석출물에 의한 내식성이 저하될 수도 있다.

제 3절 임플란트 및 치과재료용 Ti 합금

1. 생체재료의 개요

상업적으로 순수 Ti, Ti-6Al-V 그리고 Ti-6Al-4V ELI등이 대표적인 임플란트 재료로 광범위하게 사용되어지고, 최근 들어서 순수 Ti에 Zr, Nb, Ta, Mo 등을 첨 가한 Ti 합금이 주류를 이루고 있는 실정이다. 또한, Ti-6Al-7Nb, Ti-5Al-2.5Fe와 같은 α+β형의 합금들이 개발되어 적용되고 있으며, Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pb와 Ti-5Zr-4Ta-0.2Pb 함금처럼 Nb, Ta, Zr 등과 같은 무독성(non-toxic)원소들을 첨 가하여 3 원계 이상의 조성으로 구성한 α+β형 특수 임플란트 재료 등도 개발되어 사용되고 있다. 이러한 Ti 합금들의 탄성계수는 뼈(bone)의 탄성계수와 매우 유사 할수록 양호하기 때문에 Ti 합금의 제조에 있어서 탄성계수는 매우 중요한 요소이 다. Table 3은 임플란트 및 생체재료용으로 상용되고 있는 대표적인 Ti합금이다.

특히 생체용 재료로서 높은 하중이나 고강도가 요구되는 치아, 관절, 그리고 선 재, 판, 스크류와 같은 골절된 뼈의 접합재료 등으로 널리 사용되고 있다. 이 외에 생체 기관을 인공적으로 대체하기 위한 생체용 재료의 연구는 고분자, 세라믹, 금 속재료 등 거의 모든 재료 분야에서 다양하게 연구 개발되고 있다. 이러한 재료들 을 이용하여 인공 조직으로 대체할 경우에도 생체 거부반응이나 삽입된 임플란트 의 부식 및 마모, 발암 가능성 등의 전혀 없어야 한다.

2. 생체용 재료의 중요성

임플란트재료는 Ti합금 생체조직과 직접 접촉하여 이용되는 금속으로 독성 (toxicity)이나 발암성(carcinogenic)^{22,23)}이 없고 부작용이나 인체 거부반응이 없는 생체적합성이 우수한 재료이어야 한다. 인체에 식립한 경우 인장강도, 탄성률, 내마 모성, 피로강도 등 기계적 성질이 양호해야 하며, 인체 내의 부식 분위기에서 견딜 수 있는 우수한 내식성을 갖추어야 한다. 즉, 생체환경으로부터 받는 손상이 적고 생체적합성이 우수하여 생체 조직에 나쁜 영향을 미쳐 생체에서 거부되는 일이 없 어야 하며 장기간 동안 생체조직 내에서 충분한 강도와 안정성을 확보하여야 한다. Table 4에서는 생체용 재료의 대표적인 기계적 성질을 나타내었으며, Fig. 5에서는 생체재료용 Ti합금의 탄성계수(elasticity modulus)를 비교한 것이다.

Table 3. Titanium alloys for biomedical applications $^{24)}$.

No	composition	phase	
1	pure titanium(ASTM F67)	grade 1, 2, 3 and 4	
2	Ti-6Al-4V ELI (wrought: ASTM F136 and forged: ASTM F620)	a + β type	
3	Ti-6Al-4V(casting: F1108)	α + β type	
4	Ti-6Al-7Nb(ASTM F1295)	α + β type (Switzerland)	
5	Ti-5Al-2.5Fe(ISO/DIS5832-10)	β rich a + β type (Germany)	
6	Ti-5Al-3Mo-4Zr	α + β type (Japan)	
7	Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd	α + β type (Japan)	
8	Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0.2Pd	α + β type (Japan)	
9	Ti-13Nb-13Zr	near β type (USA), low modulus	
10	Ti-12Mo-6Zr-2Fe	β type (USA), low modulus	
11	Ti-15Mo	β type (USA), low modulus	
12	Ti-16Nb-10Hf	β type (USA), low modulus	
13	Ti-15Mo-5Zr-3Al	β type (Japan), low modulus	
14	Ti-15Mo-3Nb	β type (USA), low modulus	
15	Ti-35.3Nb-5.1Ta-7.1Zr	β type (USA), low modulus	
16	Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	β type (Japan), low modulus	

Table 4.	Mechanical	properties	of	titanium	alloys	for
	biomedical	application	s ²⁴			

Alloy	Tensile strength (UTS) (Mpa)	Yield strength (σ_y)	Elongation (%)	RA (%)	Modulus (GPa)	Type of alloy
1. Pure Ti grade 1	240	170	24	30	102.7	α
2. Pure Ti grade2	345	275	20	30	102.7	α
3. Pure Ti grade 3	450	380	18	30	103.4	α
4. Pure Ti grade 4	550	485	15	25	104.1	α
5. Ti-6Al-4V ELI (mill An- nealed)	860-965	795-875	10-15	25-47	101-110	$\alpha + \beta$
6. Ti-6Al-4V (annealed)	895-930	825-869	6-10	20-25	110-114	$\alpha + \beta$
7. Ti-6Al-7Nb	900-1050	880-950	8.1-15	25-45	114	$\alpha + \beta$
8. Ti-5A1-2.5Fe	1020	895	15	35	112	$\alpha + \beta$
9. Ti-5Al-1.5B	925-1080	820-930	15-17.0	36-45	110	$\alpha + \beta$
10. Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd						
(Annealed)	860	790	21	64	89	
(Aged)	1109	1020	10	39	103	
11. Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0.2Pd						$\alpha + \beta$
(Annealed)	715	693	28	67	94	
(Aged)	919	806	18	72	99	
12. Ti-13Nb-13Zr (aged)	973-1037	836-908	10-16	27-53	79-84	β
13. TMZF (Ti-12Mo-6Zr-2Fe) (annealed)	1060-1100	100-1060	18-22	64-73	74-85	ß
14. Ti-15Mo (annealed)	874	544	21	82	78	β
15. Tiadyne 1610 (aged)	851	736	10		81	ß
16. Ti-15Mo-5Zr-3Al						в
(ST)	852	838	25	48	80	r
(aged)	1060 - 1100	1000 - 1060	18-22	64-73		
17. 21RX (annealed) (Ti- 15Mo-2.8Nb-0.2Si)	979-999	945-987	16-18	60	83	β
18. Ti-35.3Nb-5.1Ta-7.1Zr	596.7	547.1	19.0	68.0	55.0	ß
19. Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr (aged)	911	864	13.2		80	β



Fig. 5. Comparison of modulus of elasticity of biomedical $titanium alloys^{24}$.

3. 생체용 재료의 세포독성

재료와 인체조직과의 반응은 숙주의 면역반응에 관련된 생체안정성 (biostability)²⁵⁻²⁷⁾과 재료의 성질에 관련된 생체적합성(biocompatibility)을 고려하여 야한다. 생체안정성은 재료가 생체와 접촉했을 때 발열, 용혈, 만성염증 및 알레르 기반응 등이 생체에서 발생하지 않아야 하며, 생체적합성으로는 이식체가 기계적, 생화학적으로 주위 조직과 융화를 이루어야 한다. Fig. 6은 임플란트 및 생체재료 의 생체안정성을 나타낸 것으로, 세포배양시험에서 Ti, Zr, Ta, Sn 및 Pd 등은 생 체안정성이 우수하고 Fe, Cp 및 V 등은 독성을 나타낸 것으로 보고된 바 있다. 또 한, 내식성 향상 및 기계적 성질을 개선하기 위해 Ti 합금의 합금설계에 따라 기능 을 부여 시킬 수 있는데, 이때 상태도의 이해는 중요한 기초 자료이다(Fig. 7).



Fig. 6. Biological safety of metals²⁸⁾.



Fig. 7. Phase diagram of Ti-Zr binary alloys.

제 4절 Ti 합금에서 Zirconium의 특성

최근 생체용 Ti합금에 Zr을 첨가하여 내식성 및 기계적 성질을 개선시키고자 Ti-Nb-Zr, Ti-Al-Zr, Ti-Nb-Zr-Ta 합금 등으로 합금 설계하여 주로 정형외과 및 치과용 임플란트에 적용하고 있는 추세이다. 주기율표 제 4족에 속하는 Zr는 1789 년 M. H.클라프로트가 보석으로서 알려져 있던 광물 지르콘에서 발견하여, 지르코 늄이라고 명명했다. 그 후 1824년 J. J.베르셀리우스가 K2ZrF6을 금속칼륨으로 환 원시켜 처음으로 금속지르코늄을 분리시켜 사용화 하여 현재 내식성을 요하는 각 종 산업용 자재, 원자로 등에 널리 이용되고 있는 금속이다. 천연으로는 비교적 풍 부하게 존재하며, 클라크수(지각의 평균 함유량) 165 ppm으로 제 20위이다. 주요 광물은 지르콘 ZrSiO4, 바데라이트 ZrO2 등이며, 이 밖에 Ti·Th·희토류원소 등의 광물 속에 부성분으로서 함유되어 있고, 화성암 속에도 널리 분포하고 있다. 은백 색 또는 회백색의 광택이 나는 금속으로 육방정계에 속하며, 무정형인 것은 흑색 분말이며, 분말은 발화점이 낮아 산화제와 섞으면 폭발하기 쉽다. 상온에서는 표면 에 쉽게 얇은 산화막이 형성되며, 고온에서는 산화지르코늄으로 변화된다. 산 및 알칼리에는 잘 녹지 않으며, 왕수 및 플루오르화수소산에만 녹는다. 성질은 Ti과 비슷하며, 특히 화학적 성질이 Hf과 흡사하기 때문에 Hf과의 분리가 어렵다. 녹는 점은 Ti보다 높으나, 내열성은 Ti보다 약해 400 ℃ 이상에서 항장력이 작아진다. 또한, 원료광석을 아크로에서 환원시켜 탄소화물과 질소화물을 만들고, 이것을 염 소화한 다음 증류 정제하여 순수한 ZrCl₄를 얻는다. 이것을 증기로 약 800 ℃에서 Mg과 반응시켜 금속으로 만들고, 이어서 비활성기체 속에서 융해하여 지금으로 만 든다. 판·선 등으로 가공하는 순도가 높은 금속(99.8 % 이상)은 요오드화지르코늄 의 열분해, 염화지르코늄의 융해염 전기분해 등에 의해서 만든다. 시판되는 제품은 원래 공존해 있던 동족인 Hf이 분리되지 않고 2~3 % 정도 함유되어 있다. 특히, 열중성자에 대한 흡수단면적이 금속재료 중에서 최소이고, 내식성이 매우 좋기 때 문에 원자로의 재료로서 수요가 많다. 다만, Hf을 함유하지 않는 것이 필요하므로, 아세틸아세톤 유도체에 의해서 킬레이트화합물을 만들고, Hf을 분리시킨 다음 야금 정제한다. 이 밖에 진공관의 게터, 사진용 섬광전구 등에 사용되고, 철강업에서는 탈산·탈황 등에, 또 합금으로서 내산재료 등에 사용된다. 산화물은 백색안료·내화재 료 등으로 사용된다.

제 5절 전기화학적 부식

1. 일반 금속의 전기화학적 부식

금속의 표면에 접하는 환경 중의 물질과 불필요한 화학 반응에 의해 금속의 표 면이 소모되어 가는 현상을 부식(corrosion)이라 하며, 주위 환경과의 전기화학적 또는 화학적 반응에 의해서 금속표면의 성질을 잃게 되는 현상이다. 금속재료를 수 용액 중에 넣으면 금속표면의 불균일성 때문에 양극부위와 음극부위가 형성되어 국부전지작용에 의해 부식이 진행된다. Fig. 8과 같이 양극부에서는 금속이 이온으 로 용출되고, 음극부에서는 전자를 받아 수소발생반응(또는 산소환원반응)이 일어 나 전기화학적으로 양쪽이 균형을 이루게 된다. 금속의 부식 반응은 금속의 산화반 응과 용액 내의 환원반응으로 구성되어 있으며 환원반응은 용액 내에 존재하는 용 존산소의 환원 반응과 수소이온의 환원에 의한 수소 발생 영역으로 구분할 수 있 다.

Fe를 염산중에 넣을 때 가장 일반적인 부식과정을 살펴보면 다음과 같이 나열할 수 있다.

$Fe + 2H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2H$		(1)
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$		(2)
$2e + 2H^+ \rightarrow 2H$		(3)
이 때 생긴 수소는 다음의 두 가지	반응에 의해 제거된다.	
$2 H + \frac{1}{2} O^2 \rightarrow H_2O$		(4)
또는 수소가스로 되어 제거된다.		
$2 H \rightarrow H_2 \uparrow$		(5)



Fig. 8. Electrochemical mechanism in corrosion reaction of metal.
또 중성이나 알칼리수용액에서는 2 H + $\frac{1}{2}$ O² \rightarrow H₂O 의 반응이 주로 일어나고,

산성수용액에서는 2 H → H₂ ↑ 의 반응이 주로 일어난다. 따라서 중성이나 알 칼리 수용액에서는 용해된 산소의 양에 따라 Fe의 부식은 비례적으로 증가한다는 것을 추측할 수 있으며, Fig. 9는 이것을 Walker와 Speller가 실측에 의해서 증명한 것이다.

Fig. 8에서는 음극인 Cu표면에서는 산소가 존재할 때

 $H_2O + 2e + \frac{1}{2} O^2 \rightarrow 2(OH)^-$ (6)

의 반응이 일어나고, 양극에서는 용해된 Fe가 이온에 의하여 다음 반응이 일어난 다.

 $Fe^{2+} + 2(OH)^{-} \rightarrow Fe(OH)_{2}$ ------(7)

그러나 산소가 없을 때는 식 2의 Fe → Fe²⁺ + 2e에서 생긴 전자는 수중의 H⁺ 에 의해

 $2e + 2H^+ \rightarrow 2H \rightarrow H_2$ ------ (8)

로 되나, 2H → H₂ 의 반응이 점점 느리게 되어 Fe의 용해가 점차 감소한다. 또한 Fig. 8에서 Cu와의 접촉이 없을 때는

 $Fe + 2 HOH \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2$ (9)

로 되고, 이것이 수중 또는 공기 중의 산소에 의해 다음 반응에 의해서 붉은 녹이 된다.

2 Fe(OH)₂ + ¹/₂O² + H₂O → 2Fe(OH)₃ ------ (10) 따라서 결과적으로 붉은 녹은

4 Fe + $3O_2$ + $6H_2O \rightarrow 4$ Fe(OH)₃ ------ (11)

에 의해 생긴다.

Fig. 8과 같이 두 금속이 접촉 또는 혼합 상태에 있을 때 이온화 경향에 의해 비 귀금속(base metal)이 양극이 되어 용해되고, 귀금속(noble metal)은 음극이 되어 보 호된다.



Fig. 9. The corrosion of Fe in distilled water with oxygen pressure.

2. 동전위(potentiodynamic) 분극곡선

Ti합금의 분극 이력으로써 화학조성이 활성-부동태 성질에 의존함을 알 수 있다. 또한, 분극 곡선의 전통적인 부식 매개 변수들을 사용함으로써 부식 거동을 잘 분 석할 수 있음이 알려져 있다. 또한 동전위 분극시험은 내식성을 측정하는 방법으로 합금의 중량감소를 측정하거나 전해질에 의해 녹아있는 금속이온의 양을 측정하는 방법들이 있지만 장시간의 실험기간이 필요하다. 하지만 전기화학적 방법을 이용한 다면 단시간에 금속의 부식특성을 정확하게 측정할 수 있는 특징을 가지고 있다. 이때, 1차 부동태 전위(primary passivation potential, Epp), 임계전류밀도(critical current density, I_{cc}), 부동태 전류밀도(passive current density, I_p), 부동태파괴전위 (breakdown potential, E_b), 부식전위(corrosion potential), E_{corr}를 정의할 수 있다. Fig. 10은 부동태금속의 양극분극곡선을 나타내고 있으며 부식속도의 관점에서 볼 때 금속의 부동태화는 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내는 분극곡선으로 알 수 있다. 전류밀도의 증가에 따른 금속의 부동태화를 보면 부식전위 E_{corr}값을 가질 때의 전류밀도를 부식전류밀도 Icorr라 한다. 전위가 증가하면 금속이 활성화되고 전 류밀도 즉, 부식속도가 지수의 함수로 증가되는데 준위가 초기 부동태화전위 Em에 도달하면 부동태피막의 생성으로 반응성이 감소하고 전류밀도는 부동태구역 전류 밀도 Ip인 낮은 값으로 나타난다. 부동태 통과구역 이하에서는 전위가 증가되더라 도 부동태구역에서 전류밀도는 L_o로 유지되지만 그 이상으로 전위가 증가하면 부동 태피막의 파괴로 금속이 다시 활성화되어 전류밀도가 증가하게 된다.



Log current density (c.d) mA/cm²

Fig. 10. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior²⁹⁾.

제 3장 실험방법

제 1절 실험재료

본 실험에 사용한 시료는 고순도의 Daido steel에서 제조한 Ti(99.98 wt%), Nb(99.99 wt%), Zr(99.90 wt%)을 사용하였다. 준비한 시료는 순도를 유지하기 위해 진공로에서 용해하기 전에 시료표면에 부착되어 있는 유분 및 불순물을 알코올 및 초 음파 세척기에서 30분 동안 충분히 제거한 후 드라이 오븐에서 충분히 건조시켜 사 용하였다.

제 2절 Ti 합금 제조

본 실험에 사용한 합금제조는 Ti-13Zr-xNb제 5 종류의 합금을 제조하였으며 시편 의 합금조성 중의 Zr량은 USA의 Ti합금(near β type)에서 13 wt.% 량이 최적의 기 계적 성질 및 내식성을 얻을 수 있다는 제시에 따라 13 wt.%로 고정하였다. Nb함 량은 Ti-13Zr-xNb(x=4, 6, 8, 10, 12 wt.%)로 변화하여 Zr이 첨가된 Ti의 3 원계 합금에서 Nb 함량을 점차 증가시켜 제조하였다. 이들 금속들을 정량한 후 진공아크 용해로를 이용하여 Ar 가스분위기에서 용해하였다. 이때 10⁻³ torr의 진공분위기와 정제된 아르곤 가스를 챔버에 충전하고, 다시 진공을 유지하는 방법으로 챔버 내의 분위기를 조정 하였다. 또한 챔버 내에 존재하는 산소로 인한 합금의 산화를 최소 화하기 위하여 합금 용해시 시료를 용해하기 전에 스폰지 상 Ti를 용해하여 잔존 하는 산소량을 제거 하였다. 시료를 용융시에는 불순물의 편석이나, 냉각속도 차이 로 인한 불균질한 합금의 분포를 방지하기 위하여 시편을 뒤집어가며 재용해하는 과 정을 5회 이상 반복하여 20 g의 팬케이크(fancake)형태로 시편을 제조하였다. 이러한 각각의 시편에 대해 0.3 μm 알루미나 분말까지 사용하여 표면을 연마하고 1시간 동안 1020 ℃에서 열처리를 수행하기 위해 전기로(Model KDF-S70, DENKEN, JAPAN) 를 이용하였다.

제 3절 용체화처리(solution treatment) 및 시효처리(aging treatment)

합금 설계한 시편에 대한 용체화 및 시효처리방법은 Table 4와 Fig. 11에 나타내었다.

i ubic 0, iicut u cument conditions of ii iozi zits unog	Table 5.	Heat	treatment	conditions	of	Ti-13Zr	-xNb	alloys.
--	----------	------	-----------	------------	----	---------	------	---------

specimens	solution treatment	Aging treatment	cooling rate
Ti-13Zr-xNb alloys (x=4, 6, 8, 10, 12 wt.%)	1020 °C/1 hr	780 °C/6 hr	water quenching oil quenching air cooling



Fig. 11. Schematic diagram to illustrate the heating schedule for the Ti-13Zr-xNb alloy specimens.

제 4절 Ti 합금의 미세조직 및 경도변화

Ti 합금의 시편은 미세조직 관찰을 위한 다이아몬드 정밀절단기를 이용하여 적 당한 크기로 절단한 후 2000 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최 종적으로 0.3 µm 알루미나 분말로 마무리 한 후 초음파 세척을 하였다.

시편의 조직은 85 mL(distilled water) + 10 mL(HF) + 5 mL(HNO₃)의 용액에서 에칭한 후 OM(OLYMPUS Co, Model: BH2-UMA, Japan)을 이용하여 제조한 시 편의 조성에 따라 미세조직의 변화와 부식여부를 파악하기 위해 pitting 상태를 관 찰하였으며, FE-SEM(Hitachi Co, Model: S-4300, Japan)은 결정립, 결정입계의 석 출물 조사하였다. 또한, Ti 합금의 결정형태를 분석하고자 XRD(RigaKu사 Geigerflex D/max rA)를 이용하였으며, 시효 및 냉각속도에 따른 상(phase)의 분율 을 파악하고 α, β, α'(hexagonal)상과 α''(orthorhombic)형태의 martensite 결정상을 조사하였다. 한편, FE-SEM에 부착된 EDS를 이용하여 표면에 대한 합금조성물의 화학적 정성 및 정량분석을 실시하였다. 시편 표면부의 경도는 마이크로 비커스 경 도기(Zwick 3212, Germany)로 하중 500 g, 하중시간 20 초를 적용하여 각각의 시 편의 표면에 대해 7회 반복하여 측정 후 평균치를 계산하였다.

제 5절 전기화학적 부식

1. 동전위시험(potentiodynamic test)

제조된 Ti합금의 부식 특성을 전기 화학적 방법을 통해 정량적으로 평가하기 위 해 동전위시험을 행하였다. 시편을 SiC 연마지로 1200 grit까지 습식 연마한 후, Al₂O₃ 분말을 이용하여 1.0 ~ 0.3 µm까지 연마한 후 분극거동을 확인하기 위하여 0.9% NaCl 전해액에서 1.66 mV/sec의 주사 속도로 동전위 분극시험을 실시하였으 며 시험에 사용된 장비는 소프트웨어(Princetion Applied Research. USA)로 제어되 는 potentiostat(EG&G, model 263, USA)을 이용하였다. 각 시편은 아세톤, 에탄 을, 증류수 순으로 초음파 세척 후 건조시킨 후 시험을 실시하였고 이때 사용된 작 업 전극은 시편을, 보조전극은 고밀도 탄소 전극을 사용했고, 기준전극은 포화감흥전 극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. -500 mV의 음극 전류 하에서 10 분간 인위적으로 환원을 시키는 동시에 Ar 가스를 주입하여 교반함으로써 시편 표면 의 불순물, 산화물 및 용존산소를 제거하였다. Fig. 12는 전기화학적 시험에 사용된 장 비의 개략적인 그림이다.



Fig. 12. Schematic diagram of corrosion apparatus.

제 4장 실험 결과 및 고찰

제 1절 Ti 합금의 용체화처리에 따른 조직의 변화.

Fig. 13은 Nb함량에 따라 제조한 Ti합금 시편에서 용체화처리 및 시효를 실시하 기 전의 normal 시편에 대해 광학현미경을 이용하여 관찰한 미세조직의 결과이다. Ti-13Zr-xNb(x=4, 6, 8, 10 wt.%)의 시편은 Nb의 첨가량에 따라 Fig. 13(a)~(d)에서 보듯이 초기에는 미약한 조직의 형태를 갖추며 차츰 등축정(equiaxed) 조직의 형태를 이루며 전체영역에 분포되어 있다. Ti 합금에 Nb 첨가량의 증가에 따라 결정립의 크 기도 점차 증가하며 boundary형상도 명확히 관찰되었다. Nb의 8, 10 wt.% 첨가 합금 시편에서는 대체적으로 기지 및 등축정 조직의 구분이 확연히 나타나지만 거시적인 조직의 특성만 확인할 수 있을 뿐 특이한 차이점은 나타나지 않았다.

Fig. 14는 Nb첨가의 조성 비율에 따라 제조한 합금시편들은 모두 1020 ℃에서 1 시간 동안 용체화 처리를 실시하고 10 ℃의 수온에서 수냉처리를 행한 후 조직의 변 화를 관찰하여 나타내었다. Ti합금에 Nb을 첨가하여 용체화처리한 조직에서는 Nb함 량이 증가함에 따라 미세한 martensite조직이 생성된 것으로 판단된다. 이러한 결과는 용체화처리 후 수냉으로 인하여 Ms 온도가 하강하고, 이로 인한 높은 구동력에 의해 martensite plate 폭이 작아지는 것으로 설명할 수 있다. 또한, 용체화처리 후 형성된 martensite조직은 급랭에 의해서도 미세조직이 변화는 것으로 추정되었다. 특히, Ti합 금에서 Nb첨가량의 증가에 의한 미세조직의 변화는 1020 ℃의 높은 열처리에 의한 초기 boundary의 크기 영향과 고용도 이상의 Nb에 의하여 형성되는 제 2상들이 결정 립 성장을 억제하는 방해물로 작용하였기 때문인 것으로 판단된다. 이로 인하여 결정 립의 크기가 결정되는 것으로 볼 수 있다. 또한, Fig. 14(b), (c)에서 나타낸 것처럼 Nb의 함량이 6, 8 wt.%에서는 boundary 주변에 초기의 widmanstätten 조직 변태의 양상이 관찰되었으며 Nb의 함량이 10, 12 wt.%로 증가함에 따라 미세조직의 형태는 침상 및 판상의 혼합조직으로 무질서한 방위관계를 가지며 성장이 일어나는 것으로 관찰되었다. 이와 같은 변태의 양상은 Ms 온도와 관련이 있는 것으로 Nb의 함량이



Fig. 13. The optical microstructures of the normal specimens of Ti-13Zr-xNb alloy. (a) Nb 4 wt.% (b) Nb 6 wt.% (c) Nb 8 wt.% (d) Nb 10 wt.%



Fig. 14. The optical microstructures of the Ti-13Zr-xNb alloy with solution treated at 1020 °C for 1 hr.
(a) Nb 4 wt.% (b) Nb 6 wt.% (c) Nb 8 wt.%
(d) Nb 10 wt.% (e) Nb 12 wt.%

적은 경우에는 Yang과 Bangaru 등의 연구에서와 같이 Ms 온도가 높아 단범위의 확산이 수반되어 냉각속도가 빨라 낮은 온도에서 조직의 성장이 느리기 때문인 것으 로 사료된다. 또한, martensite 변태는 이 Ms 온도에 따라 lath martensite와 twin martensite로 구분지어 설명된다는 보고가 있다³⁰⁻³²⁾.

제 2절 Ti 합금의 시효 및 냉각속도에 따른 조직의 변화

Fig. 15는 Ti-13Zr-xNb(x=4, 6, 8 wt.%)의 함량에 제조한 시편은 용체화 처리 후 β 영역에서 시효 및 냉각속도에 따른 미세조직의 변화와 생성상의 특징을 나타내었 다. 수냉처리한 경우는 Fig. 15의 (a), (b), (c)에서 볼 수 있듯이 실행가능한 모든 냉 각속도 범위에서 widmanstätten 형태가 지배적으로 생성되었으며, 밝은(light) 부위는 widmanstätten a상(phase)이고 어두운 부분(dark)은 β상(phase)으로 전형적인 Ti 합 금에서의 퀜칭 조직으로 나타났다. 또한, 상변태는 β상이 수중퀜칭(water quenching) 될 때 일어나는 martensite의 형상으로 관찰되었다. 냉각속도가 빠른 수냉에서는 β 영역으로부터 β-Zr은 a'상으로 무확산 전단 변태가 일어나는 것으로 보고되고 있다 ^{33,34)}. 이러한 결과 미세한 a'-Zr을 포함하는 martensite 조직이 생성되는 것으로 사료 된다.

유냉시킨 시편은 Fig. 15(d), (e), (f)의 조직으로 모두 martensite 조직을 나타내고 있으며, 수냉처리한 시편과 유사한 조직을 갖는다. 그러나 Nb을 8 wt.%첨가하여 유 냉시킨 시편의 경우 특이하게 수냉시킨 합금의 조직과는 달리 widmanstätten 조직이 미세하게 관찰되었으며, 결정입계는 불규칙한 상태로 성장되었다. 이때, martensite 변 태의 조건으로는 β 영역으로부터 빠른 냉각속도와 합금원소의 양을 들 수 있는데, 동 일 합금조성에서 수냉과 유냉시킨 시편이 조직적 차이를 보이는 것은 냉각속도의 영 향인 것으로 사료된다. 즉, Ti-13Zr-Nb(4, 6, 8 wt.%)의 3 원계 합금에서의 유냉속도 가 martensite 생성온도인 Ms에 도달될 정도로 빠르지는 않음을 의미한다.

공냉시킨 경우는 Fig. 15의 (g), (h), (i)에서 보여 주듯이 유냉시킨 합금에서 보다 조대해진 widmanstätten 조직이 나타나는데 이는 유냉보다도 느린 냉각속도로 인하

여 확산할 수 있는 시간이 증가한 것에 기인하는 것으로 사료된다. 이러한 조직과는 달리 Ti-13Zr-xNb(10, 12 wt.%)의 Nb을 첨가한 Ti 합금에서는 Fig. 16의(a)~(f)에서 처럼 수냉, 유냉 및 공냉한 시편에서 결정립의 크기가 모두 조대하게 형성되어지고, 바늘모양의 침상 조직이 결정립 사이에서 나타났다. 또한, 냉각속도의 차이에 따라 생 성되어진 가지상(lath shape) 및 판상(plate shape)의 martensite 조직은 Nb의 함량에 따라 다른 양상을 보이며 결정립 안에서 직선적으로 횡단한 쌍정(twin)이 무수히 성 장되었다. 특히, 광학현미경 관찰시 결정립의 색이 다른 것은 새로운 물질이 생긴 것 이 아니라 원자들의 배열 방향이 다르기 때문인 것으로 판단된다. 이는 Fig. 16에서 보는 바와 같이 결정립과 boundary에서 다른 방향을 갖추며 미세한 침상조직이 생성 되어지는 것을 확인할 수 있다. 수냉 및 유냉한 경우에는 a와 martensite 조직이 함 께 관찰되었으며 martensite 분율은 Nb의 함량이 증가 될수록 증가되었다. 이때 관찰 되어지는 martensite 조직에서 Nb 함량이 증가되면 조직이 미세해지는 거동이 나타나 고 있다. 이는 Nb 함량증가에 의해 Ms 온도가 낮아짐으로써 twin martensite의 생성 이 우세하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 시효시간의 증가에 따라서도 Fig. 17에서 보여주는 것처럼 twin martensite 조직내에서의 미세입자들이 성장하는 것으로 관찰 되었다. 이와 같이 Ti-13Zr-xNb(4, 6, 8, 10, 12 wt.%) Nb을 첨가하여 공냉시킨 합금 에서는 prior β-boundary와 그 내부의 미세한 조직이 관찰된다. 그러나 prior β -boundary내부의 조직은 너무 미세하기 때문에 martensite 조직인지, widmanstätten 조직, 혹은 이들의 혼합조직인지 광학사진만으로는 구별하기가 어렵다는 보고도 있다 ³⁵⁾. 따라서, Nb 함량이 증가할수록 lath의 길이와 폭이 미세해지고 martensite 생성 또 한 용이해졌음을 Fig. 18의 XRD 패턴(patterns) 분석을 통해서 확인할 수 있었다. 또 한 Fig(a), (b)에서 보여주는 것처럼 수냉 및 공냉 처리한 시편에서 α, α", β-Ti상의 혼합조직이 존재하는 것으로 나타났으며, 이때 공냉 처리한 시편에서 결정상의 피크 는 a"-Ti상이 다소 높은 분율로 존재한 것으로 판단되었다. 문헌에 의하면, 합금원소 인 Nb의 함량이 증가함에 따라 핵생성 site가 많아 질 뿐만 아니라, TTT diagram에 서의 nose 부분이 우측으로 이동하는 것으로 알려져 있다³⁶⁾. 따라서 동일 냉각속도에 서 Nb의 양이 많아질수록 결정립이 미세하고 martensite의 생성이 용이해지는 것으로



Fig. 15. The optical microstructures of the Ti-13Zr-xNb (x=4, 6, 8 wt.%) alloy with cooling rate after aging treatment at 780 ℃ for 6 hr.



Fig. 16. The optical microstructures of the Ti-13Zr-xNb (x=10, 12 wt.%) alloy with cooling rate after aging treatment at 780 ℃ for 6 hr.



Fig. 17. The optical microstructures of the Ti-13Zr-xNb (x=12 wt.%) alloy with increase of aging time at 780 °C. (a) 8 hr (b) 10 hr (c) 12 hr.



Fig. 18. XRD patterns with the cooling rate conditions of Ti-13Zr-xNb(10 wt.%) alloy.

- (a) water quenching after aging treatment at 780 $^{\circ}$ C for 6 hr.
- (b) air cooling after aging treatment at 780 °C for 6 hr.

생각할 수 있다. 이에 따라 Nb 함량이 많을수록 냉각속도가 빠를수록 widmanstätten 보다는 martensite변태가 용이한 것을 판단된다.

제 3절 FE-SEM 및 Mapping분석에 따른 석출물의 변화

Fig. 19는 냉각속도를 달리한 Ti-13Zr-xNb(x=4, 6, 8, 10, 12 wt.%) 시편의 기지조 직과 석출물의 특성을 파악하기 위하여 EDS가 부착된 FE-SEM을 이용하여 관찰하 였다. 문헌에 의하면 Nb함량이 5 wt.% 까지는 냉각속도가 빠를 때 2상이나 석출물이 형성되지 않고 기지조직 내에 과포화 상태로 존재한다고 알려져 있는데³⁷⁾ 본 실험에 서도 수냉이나 유냉과 같이 빠른 냉각조건에서는 FE-SEM 분석결과 제 2상 및 석출 물의 형성을 확인할 수 없었다. Fig. 20의 EDS 분석결과 Zr, Nb의 피크는 존재한 것 으로 나타나지만 이는 Ti합금에서 첨가된 성분의 원소인 것으로 판단된다.

그러나 공냉에서와 같이 냉각속도가 느린 경우 원자가 확산할 수 있는 운동에너지 량이 크기 때문에 일부 결정입계의 사이에 미세한 석출물이 생성된 것으로 사료된다. Fig. 21에서 보여주듯이 FE-SEM으로 분석한 결과 석출물은 흰색의 밝은 반점으로 나타났고, 기지(matrix)는 어둡게 나타나 있으며 석출물은 결정입계의 경계면을 따라 생성한 것으로 확인되었다. 일반적으로 결정입계 부분은 에너지적으로 불안정하기 때 문에 불균일 핵생성(heterogenous nucleation)³⁸⁾이 비교적 잘 일어나고, 또한 결정입계 를 따라 원자의 확산이 쉽게 일어나므로 석출물의 성장도 촉진되어 석출이 입계를 따 라서 우선적으로 일어난 것으로 판단할 수 있다. 따라서 Fig. 22의 EDS 분석의 결과 에서 보여주듯이 Zr, Nb원소 피크가 검출됨에 따라 결정입계의 석출물이 존재하는 것 으로 추정된다. 또한, 이와 같은 설명은 Fig. 23의 (a), (b), (c)의 EDS mapping 분석 을 통하여 합금원소인 Zr, Nb이 열처리 동안 원자들이 확산되어 공냉한 상태에서는 균일한 분포를 이루며 원소들이 존재하는 것으로 확인되었다.

또한, Fig. 23(b), (c)에서 보여주는 것처럼 Zr, Nb 량이 현저한 차이가 있는 것으로 이 부분을 EDS mapping한 결과, 명확한 구분은 어려우나, 이것은 석출물에 해당하는 모상의 β-Zr, β-Nb의 부위인 Zr, Nb의 원소가 균일하게 분포되어 있음을 보여주고



Fig. 19. FE-SEM microstructures of the Ti-13Zr-xNb alloy with water quenching after aging treatment at 780 °C for 6 hr.
(a) Nb 4 wt.%
(b) Nb 6 wt.%
(c) Nb 8 wt.%
(d) Nb 10 wt.%



Fig. 20. EDS result for the Ti-13Zr-xZr(x=10 wt.%)alloy with water quenching after aging treatment at 780 °C for 6 hr.



Fig. 21. FE-SEM microstructures of the Ti-13Zr-xNb alloy with the air cooling after aging treatment at 780 °C for 6 hr.
(a) Nb 6 wt.%
(b) Nb 8 wt.%
(c) Nb 10 wt.%



Fig. 22. EDS result for the Ti-13Zr-xNb(x=10 wt.%) alloy with the air cooling after aging treatment at 780 ℃ for 6 hr.



Fig. 23. Mapping image showing elemental distributions of Ti, Zr, Nb with air cooling after aging treatment at 780 °C for 6 hr(Ti-13Zr-10 wt.%Nb). 있다.

따라서, 이와 같이 FE-SEM과 EDS mapping로 분석함으로써 Ti 합금에 Zr³⁹⁾, Nb⁴⁰⁾을 첨가시 시효처리 및 냉각속도를 달리함에 따라 결정립의 크기와 석출물이 생 성됨으로써 강도의 증가에 영향을 미치는 것으로 판단된다. Fig. 24, 25의 수냉, 유냉 처리한 시편의 경우에도 Zr, Nb의 원소들이 결정입계 사이에서 검출되었으나 석출물 의 흔적은 FE-SEM상으로 나타나지 않은 것으로 보아 Ti합금 제조시 용융된 순수 Zr, Nb의 원소인 것으로 추정되어진다.

제 4절 시효 및 냉각속도에 따른 경도의 변화

Ti합금의 β 영역에서 시효처리 후 수냉 및 유냉한 경우에는 냉각속도가 다소 느리 게 진행되는 유냉처리한 시편에서 경도가 약간 감소하는 경향을 확인 할 수 있었다. 이와 반면, 같은 조건하에서 공냉한 시편의 경우는 유냉한 시편에서의 경도값보다는 다소 높게 나타났으나, 수냉처리한 경우와는 거의 비슷한 경향을 가지는 것으로 Fig. 26의 그래프를 통하여 확인할 수 있다. 이는 Ti에 합금첨가원소 중 Nb의 첨가량에 따 라 Ti의 합금의 β구역의 결정입계에서 생성되어진 미량 석출물의 영향으로 고용강화 가 이루어지고 Nb 조성에서 제 2상의 생성에 의하여 고용강화는 물론 석출강화효과 에 의해 경도 값이 다소 높게 나는 것으로 사료된다. β영역에서 용체화 처리 후 780 ℃/2 hr-수냉 처리한 경우는 평균 372 Hv, 유냉처리한 시편에서는 경도값이 368 Hv 로 조금 낮게 나타났으며, 또한 Nb의 첨가량에 따라서 경도값은 다소 높게 나타나는 경향을 보였으나 큰 차이는 보이지 않았다. 그러나 780 ℃/2 hr-공냉처리한 시편에서 는 376 Hv의 평균 경도값을 얻을 수 있었는데, 이는 고용한도 이상으로 첨가된 Nb가 석출물 생성의 증가에 기여하였으며, 이러한 경도의 증가는 석출물들이 재료의 기계 적 성질에 커다란 영향을 미치는 전위의 이동을 방해하는 장벽(barrier)으로 작용하고, 또한 시효 및 냉각속도의 차이에 따라 결정 입계의 상 경계의 성장을 저하시키는 것 으로 생각되어진다.



Fig. 24. Mapping image showing elemental distributions of Ti, Zr, Nb with water quenching after aging treatment at 780 ℃ for 6 hr(Ti-13Zr-10 wt.%Nb).



Fig. 25. Mapping image showing elemental distributions of Ti, Zr, Nb with oil quenching after aging treatment at 780 ℃ for 6 hr(Ti-13Zr-10 wt.%Nb).



Fig. 26. The variation of the hardness with the cooling rate after aging treatment of Ti-13Zr-xNb(x=4, 6, 8, 10, 12wt.%) alloys.

제 5절 냉각속도에 따른 결정구조의 변화

Fig. 27은 Ti-13Zr-xNb(10 wt%)합금의 시편에서 시효처리 후 수냉, 유냉 그리고 공냉의 냉각조건에 따라 결정상의 변화를 분석한 결과이다. Fig. 27(a), (b)의 XRD 상 분에서 보여주듯이 수냉 및 유냉처리한 시편에서 a', a" 상의 피크가 존재하고, 공냉 처리한 시편에서는 Fig. 27(c)에서 처럼, α', α"상 이외에 β상의 피크가 혼재되어 결정 상이 존재한 것으로 확인되었다. 일반적으로 Ti 합금에서 a'(hexagonal)상과 a" (orthorhombic)형태의 martensite조직은 β합금의 원소 함량에 의존하면서 α' 및 α' 상 이 존재하는 것으로 알려져 있다⁴¹⁾. 또한, β합금 함유량이 많은 경우에는 α' (hexagonal)상보다는 오히려 a"(orthorhombic)형태의 martensite 조직으로 변태되는 경향이 있는 것으로 알려져 있다⁴²⁾. 이는 β 안정화 그래프⁴³⁾를 통해 이해 할 수 있듯 이 첨가 원소의 함량에 따라 상의 변화에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이에 따라 a"상 martensite 변태에 영향을 미치는 Ti-x(Nb, Mo, Ta, W)의 2원 합금계에서 β합 금원소의 임계(Critical)한도는 Ti-Nb 이원계 합금에서 a'/a" boundary에서 임계 Nb 량은 대략 11 wt%인 것으로 알려져 있다. 이에 따라, 수냉처리한 시편에서 생성된 미 세 결정입자의 상의 결정구조는 일정온도에서 활발한 운동에너지를 지닌 Nb, Zr의 원 자들이 냉각수(water)에서 급냉되므로써 martensite 변태에 기인하고, β상은 α'상으로 변화는 것으로 판단된다. 따라서 Ti-Nb-Zr합금을 수냉 처리한 시편에서는 거의 ɑ'상 이 존재하였고, 공냉 처리한 시편에서는 β상이 미미하게 냉각(cooling)시 석출된 것으 로 사료된다.





- (a) oil quenching after aging treatment at 780 °C for 6 hr.
- (b) water quenching after aging treatment at 780 ℃ for 6 hr.
- (c) air cooling after aging treatment at 780 $^{\circ}$ C for 6 hr.

제 6절 공식(pitting) 및 부식특성 평가

Ti-13Zr-xNb(x=4, 6, 8, 10, 12 wt.%) 3원계 합금에서 열처리 및 Nb의 함량에 따른 공식(pitting)된 표면을 관찰하여 Fig. 28, 29에 나타내었다. 피트(pit)의 형태는 제조한 Ti 합금의 시편 표면에서 모두 관찰할 수 있었으며 피트의 개시단계, 초기단계에서는 극히 작은 피트가 발생되어 점차적으로 커지는 경향을 보이며 전체영역에서 나타났 다. 특히, 냉각속도, Nb의 함량에 따라서 피트의 양상이 다르게 생성되었으며, normal 시편에서는 Fig. 28에서 보는 것처럼 피트의 직경이 커지는 것으로 보인다. 하지만 용 체화 처리한 시편의 경우 Nb의 함량이 증가함에 피트의 크기가 극미한 상황으로 전 개되어 서서히 사라지는 것으로 확인되었다. 또한, Fig. 29에서 보는 것처럼 수냉 및 공냉처리한 시편의 표면에서 발생한 피트의 양상은 Nb함량(6, 10, 12 wt.%)이 높아짐 에 따라 현저히 극미한 피트만 발생되어지고, 표면의 일부영역에서는 피트의 흔적이 나타나지 않은 것으로 보아 공식의 진행이 없는 것으로 판단된다.

이는 Ti-13Zr-xNb(x=4, 6, 8, 10, 12 wt.%)의 결정입계에서 Zr, Nb의 고용도를 전 후로 냉각속도가 공식특성에 영향을 미치는 것으로 Ti기지에 Zr, Nb의 함량이 첨가되 었기 때문에 모든 냉각조건에서 합금화시킨 Zr, Nb이 기지조직 및 결정입계에 고르게 분포하는 것과 관련이 있는 것으로 생각된다. Ti-13Zr-xNb(x=4, 8, 12 wt.%)합금의 시효처리 후 냉각속도에 따른 부식전위(E_{cor}) 및 부식 전류밀도(I_{cor})는 Table 5에 나 타내었다. 모든 시편에 대한 부식특성의 변화가 용체화처리, 시효처리 후 냉각속도의 차이에 의해 다소 변화가 있음을 알 수 있었다. 용체화 처리 후 780 ℃, 6 hr/A.C 처 리한 시편에서 각각 부식특성이 양호한 것으로 나타났다. Ti-13Zr-xNb(x=4, 6, 8 wt.%)) 시편에서 780 ℃, 6 hr 유지 후, 수냉처리한 경우에 부식전위와 전류밀도가 양 호한 값을 보이는 것은 Table 5에서 보여주듯이 Nb 첨가 합금중의 6 wt% 첨가시 -430 mV, 2.47×10⁻⁷ µA/cm값을 나타내었고, 또한 수냉처리와 같은 조건에서 공냉처리 한 Ti-13Zr-xNb(x=4, 6, 8 wt.%) 시편에서는 Nb 8 wt% 첨가시 -230 mV, 1.45×10⁻⁷ µA/cm을 보임에 따라 용체화 처리 후 시효 및 냉각조건의 변수에 따라 부식특성에 영 향을 미치는 것으로 판단되어진다. 이러한 부식특성의 변화는 용체화 및 시효처리 후 martensite 조직이 시효온도와 냉각방법에 의해 입자의 미세화와 결정입계내에서의 석출물의 생성 유무에 따라 내식 성에 다소 차이가 있는 것으로 사료된다. 한편, Fig. 30, 31의 양극 분극곡선에서 보여 주듯이 전체적으로 Ti-13Zr-xNb(x=4, 8, 12 wt.%) 첨가한 합금시편의 시효의 변수에 의해서도 안정된 부동태 피막의 형성과 결정입계에서의 주상정, 수지상정의 결정입계 의 미세화에 의해 전위가 증가함에 따라 낮은 전류밀도를 보여 내식성이 우수하게 나 타남을 알 수 있었다. 또한 비교시편으로 Cp-Ti을 사용하여 부식실험을 하는 경우 Fig. 32에서 보여주는 것처럼 Ti 합금의 부식전위 및 전위밀도가 양호하게 나타나는 것으로 보아 Ti 합금의 부식성 보다는 우수한 것으로 판단된다.

wt.% C/R	Nb-6 wt.%	Nb-8 wt.%	Nb-12 wt.%
normal specimens	100,=	ĪŪa	100,4
solution treated	100,=	100,4	100,4

Fig. 28. The optical micrographs of the formed pit in normal specimens and solution treated specimens after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 °C.



Fig. 29. The optical micrographs of the formed pit in water quenched and air cooled specimens after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 °C.

Table 6. Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr}) of Ti-13Zr-xNb(x=4, 6, 8 wt.%) alloys after

aging treatment	cooling treatment	alloy	E _{corr} (mV)	I _{corr} (µA/cnt)
780 °C, 6 hr		Ti-13Zr-4Nb	- 430	2.62×10^{-7}
	water quenching	Ti-13Zr-6Nb	- 430	2.47×10^{-7}
		Ti-13Zr-8Nb	- 290	2.86×10^{-7}
	air cooling	Ti-13Zr-4Nb	- 310	2.31×10^{-7}
		Ti-13Zr-6Nb	- 530	2.53×10^{-7}
		Ti-13Zr-8Nb	- 230	1.45×10^{-7}

electrochemical test in 0.9 % NaCl solution at $36.5\pm1^\circ$ C


Fig. 30. Potentiodynamic polarization curves of Ti-13Zr-xNb(water quenching) alloy after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.



Fig. 31. Potentiodynamic polarization curves of Ti-13Zr-xNb(air cooling) alloy after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 ℃.



 E_{Corr} : –410 mV, I_{Corr} : 2.405 X 10⁻⁶

Fig. 32. Potentiodynamic polarization curves of Cp-Ti(air cooling) alloy after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 ℃.

제 5장 결 론

Ti-13Zr-xNb(x=4, 6, 8, 10, 12 wt.%)의 3 원계 합금으로 제조하여 각각의 시편에 대해 용체화 처리 후 시효 및 냉각속도의 변화에 따른 미세조직의 거동과, 또한 Zr, Nb의 첨가량에 따른 Ti 합금에서의 내식성 평가를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 수냉처리한 시편의 경우 냉각속도 범위에서 widmanstätten 형태가 지배적으로 생성되었으며, 밝은 부위(widmanstätten) α상과 어두운 부분의 β상(phase)으로 전형 적인 Ti합금에서의 퀜칭 조직으로 나타났다. 유냉시킨 시편은 모두 martensite 조직이 관찰되었으며, 수냉처리한 시편과 유사한 조직을 나타내었다.

2. 공냉시킨 경우는 유냉시킨 합금보다 조대한 widmanstätten 조직을 보였으며, 결 정립계 상이 변태되어 바늘모양의 침상 조직이 결정립 사이에서 생성되어 나타났다. 또한, 냉각속도의 차이에 따라 생성되어진 가지상 (lath shape)및 판상(plate shape)의 martensite 조직은 Nb의 함량에 따라 다른 양상을 보이며 결정립 안에서 직선적으로 횡단한 쌍정(twin)이 무수히 성장되었다.

3. EDS mapping 분석을 통하여 합금원소인 Zr, Nb이 열처리 진행 중 원자들이 확 산되어 수냉, 유냉한 상태에서도 균일한 분포를 이루며 원소들이 존재하는 것으로 확 인되었다. 공냉 처리한 시편은 결정입계 및 기지조직에서 미세한 구형(globular shape)의 석출물이 미약하게 생성된 것으로 확인되었다.

4. Nb을 첨가한 Ti 합금의 β 영역에서 시효처리 후 수냉 및 유냉한 경우에는 냉각 속도가 다소 느리게 진행되는 유냉처리한 시편에서 경도가 약간 감소하는 경향을 보 였으나, 공냉한 시편의 경우는 결정입계에서 미미한 석출물의 생성으로 인해 유냉한 시편에서의 경도값 보다는 다소 높게 나타났으나, 수냉처리한 경우와는 거의 비슷한 경도값을 가지는 것으로 확인되었다.

5. 용체화 처리한 시편의 경우 Nb의 함량 증가에 따라 피트의 크기가 극미한 상황 으로 전개되어 서서히 사라지는 것으로 확인되었다. 또한 수냉 및 공냉처리한 시편의 표면에서 발생한 피트의 양상은 Nb함량(6, 10, 12 wt.%)이 높아짐에 따라 현저히 극 미한 피트만 발생되었다.

6. Ti-13Zr-xNb(x=4, 6, 8) 시편에서는 780 ℃, 6 hr 유지 후 수냉처리한 경우는 Nb 첨가합금중의 6 wt% 첨가시 부식전위와 전류밀도가 각각 -430 mV, 2.47×10⁻⁷ µA /cm으로 양호한 값을 보이는 반면, 수냉처리와 같은 조건에서 공냉처리한 Ti-13Zr-xNb(x=4, 6, 8)시편에서는 Nb 첨가 합금중의 8 wt% 첨가시 -230 mV, 1.45×10⁻⁷ µA/cm의 값을 보임에 따라 용체화 처리 후, 시효 및 냉각조건의 변수에 따 라 부식특성에 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

- 참고문헌 -

- Williams JC, in; R.I. Jafee HM, Proceeding of Second International Conference on Titanium. Plenum Press, London, 1433–1494 (1973).
- 2. Davidson JA, Kovacks P, U.S Patent no. 5, December 8, 169 (1992).
- 3. Semlitsch MF, Weber H, Streicher RM, J Mater Sci Mater Med 13:781-8 (1992).
- 4. Tang X, Ahmed T, Rack HJ, J Mater Sci 35:1806-11 (2000).
- Ahmed TA, Long M, Silverstri J, Ruiz C, Rack HJ, Titanium 95': Science and Technology 1760-7 (1996).
- Mishra AK, Davidson JA, Kovcs P, Poggie RA. The Mineral, Matals and Materials Society: 61–72 (1993).
- 7. Ruppen J, Bhowal P, Eylon D, Macevily AJ, ASTM STP 675:47-68 (1979).
- 8. M. Shmlitsch, F. Staub, Biomedizinische Technik, 30, 334 (1985).
- 9. F. William, Smith, McGRAWHILL, 437 (1993).
- R. Boyer, G. Welsch and E. W. Collings, Materials Properties Handbook, Titanium Alloys, ASM (1994).
- 11. M. F. Semlitsch, H. Weber, R. M. Streicher, Biomaterials 13, 781-8 (1992).
- 12. M. A. Khan, R. L. Williams, D. F. Williams, Biomaterials 17, 2117 (1996).
- 13. H. Schmidt, C. Konetschny, Mater Sci Tech. 14, 592 (1998).
- M. Peter, C. Leyens, J. Kumpfert. Titan and Titanlegierungen, DGM. ISBN 3-88355-224-0, (1996)
- 15. M. Peeters, G. Lutjering and G. Ziegler, Z. Metallkd., 74, 274 (1983).
- 16. D. Eylon and P. J. Bania, Trans. A., 9A, 1273 (1978).
- 17. I. Weiss, F. H. Froes, D. Eylon . Met. Trans. A, 17A 1935 (1986).
- T. L Yau, T. T Webste, Corrosion of Zirconium and Hafnium, Metal Handbook, 9th eds, Corrosion, Vol.13, 707 (1987).
- 19. J. Oazaki, Y. Ito, A. Ito, T Tateishi. J Japan Inst Metal 57;332 (1993).

- T. L Yau, T. T. Webster, Metal Handbook, 9th eds, Corrosion, Vol.13, 707 (1987).
- Isobe, Y. Matsuo and Y. Mae, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, 437 (1994).
- 22. Y. Okazaki, Ito Y, Ito A. J Japan Inst Metals, 108-115 (1995).
- 23. Y. Okazaki, Ito Y, Ito A. J Japan Inst Metals, 348-346 (1993).
- 24. Mitsuo Niinomi, Materials Sci and Eng A243, 231-235 (1998).
- 25. Y. Okazaki, Ito Y, Ito A. J Japan Inst Metals, 1061-1069 (1995).
- 26. H. Kawahara, Int Dent J 350-375 (1983).
- 27. E. Kobayashi, S. Matsumoto, H. Doi, J Biomed Mater Res 943-950 (1995).
- Toth, et al., Transition Betal Carbided and Nitrides : Margrave, J. L.
 ED.;Refractory Materials, vol. 7, Academic Press, New york, 1971
- 29. J. B. Foreword. Corrosion. ed. by Shreir. L., et al., 2th, 1987, pp.16-21
- Semlitsch M, Staub F, Webber H. Ti-Al-Nb alloy: development for biocompatible, high strength surgical implants. Biomed Tech 30:334-9, (1985).
- A.N. Minkevich, Thermo-chemical Treatment of Metals and Alloys, Mashinostroene Press, Moscow, 325 (1965).
- R. Wood, Titanium Alloys Handbook, Metals and Ceramics Information Center, Battelle, 12 (1972).
- Schemel JH, Charquet D, Wadier JF. Zirconium in the Nuclear Industr, ASTM STP 1023:141, (1989)
- J. Destefani, ASM Handbook, vol. 2, ASM International, Materials Park, OH, 586 (1990).
- Urbanic VF, Gilbert RW. IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zr-based Alloys for Water Reactor Environmeents. Portland, Oregon 12:11-5, (1989).

- 36. Griffiths M, Urbanic VF. Zirconium in the Nuclear Industry. ASTM STP 1354:641 (2000)
- Warr BD, Urvanic VF, Manolescu A, Chow CK, Shanahan MW.
 Zirconium in the Nuclear Industry. ASTM STP 1023:20 (1988).
- 38. S.B. Maslenkov, E.A. Maslenkova, Metallurgy Press, Moscow, 465 (1991).
- Khan M, Williams R, Williams D. The corrosion behaviour of Ti6Al4V, Ti6Al7Nb and Ti13Nb13Zr in protein solutions. Biomaterials 20:631-7 (1999).
- 40. U.M. Lahtin, V.P. Leontieva, Materials Science, Moscow 378 (1990).
- 41. Jihua P, Shiqiong L, Yong M, Xunfang S, Mater Let 53:57-62 (2002).
- Boehlert CJ, Cowen CJ, Jaeger CR, Niinomi M, Akahori T, Mater Sci and Eng 25:263–275 (2005).
- 43. Collings EW, Boyer R, Welsch G, Titanium alloys: materials properties handbook. ASM International (1994).

저작물 이용 허락서						
학 과	치의학과	학 번	20057	479	과 정	박사
성 명	한글: 박 명 진 한문 : 朴 明 珍 영문 : Park Myung Jin					
주 소	경남 김해시 내동 동아2차아파트 325동 1001호					
연락처	055-324-5	E-MAIL				
한글 : Ti-Zr-xNb합금계에서 냉각속도와 소려시효가 미세조직 및 내식성에 미치는 영향						
논문제목 영어 : The Effect of Cooling Rate and Tempering aging on the Microstructure and Corrosion Resistance in Ti-Zr-xNb Alloy System						
본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.						
 다 음 - 1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함 2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집 · 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함. 3. 배포 · 전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함. 4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함. 5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함. 6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음 7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송 · 출력을 허락함. 						
동의여부 : 동의(0) 반대()						
2006년 12월 일 저작자: 박명진 (서명또는인)						
조선대학교 총장 귀하						