생체용 Ti-Hf 이원계합금의 열처리 과정에 따른 미세구조와 기계적 특성의 변화

Microstructure and Mechanical Property Change of Biological Ti-Hf Binary alloys by Heat Treatment Process

2007년 2월 일

조선대학교 대학원

치의학과

도 영 범

생체용 Ti-Hf 이원계합금의 열처리 과정에 따른 미세구조와 기계적 특성의 변화

지도교수 고 영 무

이 논문을 치의학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2006년 10월 일

조선대학교 대학원

치의학과

도 영 범

도영범의 석사학위 논문을 인준함.

위원	신장	조선대학교	교 수	김 흥 중	인
위	원	조선대학교	교 수	최 한 철	인
위	원	조선대학교	교 수	고 영 무	인

2006년 11월 일

조선대학교 대학원

목 차

ABSTRACT	iii
I.서 론	1
Ⅱ. 연구재료 및 방법	2
Ⅲ. 결과 및 고찰	4
Ⅳ. 결 론 ······	6
참고문헌	7
사진부도 ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	9

도목차

- Fig. 1. OM micrographs showing the microstructure of heat-treated (F.C) Ti-xHf alloys. (x100) (a) Ti-10Hf (b) Ti-20Hf (c) Ti-30Hf (d) Ti-40Hf
- Fig. 2. OM micrographs showing the microstructure of heat-treated (W.Q) Ti-xHf alloys. (x100) (a) Ti-10Hf (b) Ti-20Hf (c) Ti-30Hf (d) Ti-40Hf

Fig. 6. The Ti-Hf phase diagram 10

- Fig. 7. (a) EDX results of heated(F, C) Ti-xHf alloys, (b) EDX results of heated (W,Q) Ti-xHf alloys 11
- Fig. 8. Hardness test in Ti-xHf alloys 11

ABSTRACT

Microstructure and mechanical property change of biological Ti-Hf binary alloys by heat treatment process.

Do, Young-Bum, D.D.S. Director : Prof. Ko, Young-Mu, D.D.S., M.S.D., Ph.D. Department of Dentistry, Graduate School of Chosun University

The biological Cp-Ti has excellent biocompatibility, it widely used dental implants and artificial joint. But it is not strong enough for some dental applications. Since Hf belongs to the same group as Ti in the periodic table of elements, it likely possesses excellent biocompatibility.

In the present study, Ti-Hf (10 ,20, 30 and 40 wt%) prepared by vacuum arc melting method. Heat treatment was carried by furnace cooling and quenching into ice water, respectively. All specimens investigated mechanical properties and microstructure. As the increase of Hf contents, microstructure translated lamellar structure to needle-like structure. Especially, water quenching specimen rather than furnace cooling specimen showed finest structure. The results of XRD showed that peaks of α -phase structure appears over all region. EDX results indicated that composite of alloy became homogenization. Micro Vickers hardness test showed that hardness and tensile strength increased with increasing Hf content. Water quenching specimen than furnace cooling specimen showed more higher hardness and tensile strength value.

These result are as follow :

- Microstructure clearly observed that lamellar structure translated to needle-like structure with increased Hf contents. Especially, microstructure of water quenched Ti-Hf specimens more fine than furnace cooling specimen.
- 2. As a result of XRD, α -phase peak was detected for all samples.
- 3. From the results of Micro Vickers hardness test, Ti- 40Hf alloy showed significantly increasing of hardness and tensile strength than others in the case of both water quenched and furnace cooling sample.
- 4. Hardness and tensile strength value of water quenched sample had higher than those of furnace cooling sample.
- 5. The results of EDX indicated that Hf content appears in needle-like structure.

I. 서 론

생체용 Ti 합금은 경량이면서 표면에 산화막의 형성으로 내식성이 뛰어나고 우 수한 생체 적합성을 가짐으로서 치아 임플란트나 인공고관절 등에 널리 쓰이고 있 다¹⁻²⁾. 현재 치아 임플란트나 인공고관절과 같은 생체용 합금으로서 널리 쓰이고 있는 재료는 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 같은 합금이 있으며 특히 Cp-Ti는 표면의 산화 막의 형성으로 금속 이온이 용출되지 않아 생체 내에서 내식성이 높고 응력부식균 열을 거의 일으키지 않는 장점이 있다⁴⁻⁶⁾. 그러나 임플란트로 사용될 때 마모가 심 하고 강도가 낮아 파손되는 경우와 같은 기계적 성질이 부족한 문제점이 발생한다 ¹⁻³⁾. 또한 인체에 독성이나 알러지 반응을 나타내지 않아야 하며, 우수한 기계적 특 성을 가져야 하지만, Ti-6Al-4V 합금에서 Al은 알츠하이머를 유발하고⁷⁾ V는 세포 독성을 일으키고⁸⁾ 뼈와 금속의 탄성률 차이로 인하여 응력차폐현상이 발생하여 뼈 와 합금의 적합도가 떨어지는 현상이 발생하고 있으므로 이런 문제점의 개선 목적 으로 새로운 합금의 개발이 필수적이다.

Hf는 주기율표상에서 Ti와 같은 족에 속하는 원소로서 생체환경에서 내식성이 우수하고 부식생성물과 섬유세포, 생체액 등과 해로운 반응이 없는 우수한 생체적 합성을 가짐으로서 Ti에 첨가되면 우수한 합금 성능을 기대할 수 있다⁹⁾.

따라서 본 실험에서는 Ti에 Hf을 10, 20, 30 및 40 wt% 까지 첨가하여 합금을 제조하고, 열처리하여 미세구조 변화를 관찰하였고 경도기를 통해 기계적 특성을 파악하고자 하였다.

- 1 -

Ⅱ. 연구재료 및 방법

1. 연구재료

본 실험에서 CP-Ti (G&S TITANIUM, Grade. 4, USA)를 사용하고, 합금에서 Hf (Kurt J. Lesker Company, 99.95% Pure)은 고순도 펠렛을 사용하여 합금제조 를 준비하였다.

2. 연구방법

2-1. 시편제작

Ti-Hf 합금은 진공 아크 용해로를 이용하여 제조하였으며, Hf 조성을 각각 10, 20, 30 및 40 wt%로 칭량하여 수냉 동(Cu) 하스(hearth)에 장입하였다. 10⁻³ torr의 진공분위기에서 정제된 아르곤 가스를 챔버에 충전하고, 다시 진공을 유지하는 방 법으로 챔버 내의 분위기를 조정 하였다. 또한 챔버 내의 존재하는 산소에 의한 합 금의 산화를 최소화하기 위하여 합금 용해시 시료를 용해하기 전에 스폰지 상 Ti 를 용해하여 잔존하는 산소의 양을 최소화 하였다.

그 후 합금의 균질한 용해를 위하여 텅스텐 전극봉을 이용하여 시편을 6회 반복 하여 용해하고 용해 전과 후의 중량차가 거의 없는(weight loss 0.1% 이하) 시편을 선택하여 실험을 수행하였다. 제조된 Ti-Hf 합금은 EDX 분석을 통해 화학적 성분 비를 분석한 결과, 특정 성분의 손실이 거의 없는 것으로 나타났다. 제조된 시편은 전기로(Model KDF-S70. EDNKEN, JAPAN)를 이용하여 상승시간을 분당 5℃로 하고 1000℃에서 24시간동안 유지한 후, 첫 번째 방법으로 Ar 분위기에서 노냉 시 키고, 두 번째 방법으론 0℃ 얼음물에 급냉 시켰다. 이를 노냉 및 급냉과 같이 2가 지 범주로 나누어 미세구조와 기계적 특성을 비교 분석하였다.

2-2. 미세조직 관찰

합금의 미세조직 관찰을 위하여 샘플을 고속 다이아몬드 정밀 절단기(Accutom-5, STRUERS, Denmark)를 이용하여 3000 rpm의 속도로 2 mm 두께로 절단한 후 2000 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최종적으로 0.3µm 알루미나

분말로 마무리 한 후 초음파 세척을 하였다. 준비한 시편은 2 ml HF + 3 ml HCl + 5 ml HNO₃ + 90 ml H₂0 Keller's 용액으로 에칭한 후 광학현미경 (BX51M, Olympus, Japan)과 주사전자현미경(S-4800, Hitachi, Japan)을 이용하여 기지조직을 관찰하였 으며 각 샘플의 성분변화를 확인하기 위하여 EDX (Hitachi, Japan)분석을 하였고, 결정 구조는 XRD (X'pert PRO MPD, PANalytical, Netherlands)를 사용하였으며 스캔범위는 30 ~ 90도 구간을 분석하였다.

2-3. 합금의 기계적 특성 측정

열처리에 따른 기계적 특성을 측정하기 위해 마이크로 비커스 경도기(DM20, AFFRI, Italy)를 사용하였다. 정확한 측정을 위해서 2 mm 두께의 시편을 100 ~ 2000 grit 까지 SiC 연마지 단계적으로 습식 연마한 후 최종적으로 0.3 µm 크기의 알루미나 분말을 이용하여 미세연마 하였다. 연마가 끝난 시편은 아세톤, 알콜 및 증류수로 각각 10분씩 초음파 세척하였다. 미세 경도 측정은 0.3 kg의 하중을 두어 10초 동 안 측정하였다. 경도는 시편이 서로 바뀌지 않게 주의하면서 총 10회에 걸쳐서 측 정하였고 최대값과 최소값을 제외한 그 평균값으로 경도값을 나타내었다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 미세조직 관찰

Fig. 1. 는 1000℃에서 24시간 균질화 처리 후 노냉한 Ti-(10, 20, 30 및 40 wt%) Hf 4가지 각각의 합금의 미세조직을 광학현미경으로 나타낸 것이다. 전체적으로 마르텐사이트 구조를 나타내고 있으며, Hf의 성분이 증가 할수록 조직이 치밀 해지는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2. 는 1000℃에서 24시간 균질화 처리 후 0℃ 얼음물에 급냉한 Ti-Hf 합금 의 미세조직을 광학현미경으로 나타낸 것이다. 이는 노냉한 합금 시편과 비교 하였 을 때 조직이 더욱 치밀해지고 거의 needle-like에 가까운 구조를 나타내며 Hf 함 량이 40 wt% 경우에는 완전한 needle-like 구조를 나타내었다.

Fig. 3. 과 Fig. 4. 의 주사전자현미경 사진에서도 모든 합금 시편에 걸쳐 마르텐 사이트 구조를 나타내며, 노냉한 합금 시편의 경우 Hf의 함량이 10 wt%일때 lamella 구조를 나타냈으며, 30 wt%에서 lamella 구조와 needle-like 구조의 복합적 인 형태로 나타나다가 40 wt%일때 완전한 needle-like 구조를 나타내었다.

또한, 노냉한 합금의 시편보다는 급냉한 합금의 시편의 조직이 훨씬 치밀하다는 것 을 알 수 있었다.

이는 Hf의 함량이 늘어날수록, 노냉 보다는 급냉 할수록 치밀해지는 조직구조를 나타냄으로서 경도의 증가를 예상할 수 있었다.

Fig. 5. 는 Ti- Hf 이원계 합금의 X-선 회절 피크 사진을 나타낸 그림이다. Ti-Hf 는 노냉과 급냉 처리한 합금 모두 α형인 금속의 합금인 결과, 모든 피크에 서 전형적인 α형 피크를 나타냄을 알 수 있었다. 이는 Fig. 6. 의 Ti-Hf 상태도에 서 보는바와 같이 α + β영역이 매우 협소하여 β상은 보이지 않으며, 1000℃에서 열처리한 경우는 노냉과 급냉 모두 α상임을 알 수 있었다¹⁰⁾.

Fig. 7. 은 Ti-Hf 합금을 노냉 및 급냉한 후 EDX line 분석한 결과를 나타내고 있다. Ti는 빨간색, Hf은 파란색 피크로 나타내었다. 피크가 고루 분포되는 것으로 보아 합금이 잘 된 것을 알 수 있으며, Hf 피크가 주로 needle-like 부분에서 나타 남을 알 수 있었다.

2. 기계적 특성

Fig. 8. 는 마이크로 비커스 경도계를 통한 Ti-Hf 합금의 경도값을 나타낸 것이 다. 노냉한 시편은 녹색으로, 급냉한 시편은 빨간색 그래프롤 통해 나타내었다. Ti-xHf 합금은 Hf의 함량이 10 ~ 30 wt%일때는 비슷한 수치를 보이다가 40 wt%에서 급격한 증가를 보였으며, 노냉한 시편보다는 급냉한 시편의 경우 다소 높 은 경도값을 보였다. 이는 시편을 급냉하게 되면 조직이 미세해져 기계적 성질이 개선된다는 것에 기인한 것이다.¹¹⁾

또한 Fig. 3 ~ 6에서의 광학현미경과 주사전자현미경의 결과에서 보는 바와 같 이 Hf의 함량이 증가할수록 조직이 치밀해지고 Hf 함량이 40 wt%에 이르렀을 때 lamellar 구조에서 needle-like 구조로 변화하는 곳에서 경도값의 증가를 볼 수 있 었다.

Ⅳ. 결 론

생체용 Ti-(10, 20, 30 및 40 wt%)Hf 이원계 합금을 제조하여 열처리에 따른 미세 구조 변화를 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- A. 노냉한 시편의 조직 변화로, 10 wt%에서는 거의 lamellar 구조를 보이고, 20, 30 wt% 에서는 lamellar 조직과 needle-like 조직이 복합적으로 나타나며, 40 wt% 에서는 거의 needle-like 조직으로 변화하였다.
- B. 급냉한 시편은 lamellar 조직의 크기가 노냉한 것에 비하여 미세화 되었고, 40
 wt% 에서는 거의 needle-like 조직만 타나났다.
- C. XRD를 분석한 결과, Ti-Hf 이원계 합금 모두에서 전형적인 a-형 구조를 나타 내었다.
- D. 경도시험 결과, Hf 함량이 40 wt% 첨가 된 합금을 열처리 하였을 때 경도 값
 이 현저하게 증가되는 것을 관찰할 수 있었다. 특히, 열처리 한 후 급냉하였을
 때 가장 높은 경도 값을 나타냈다.
- E. EDX로 조직에 따른 합금의 성분을 분석한 결과 Hf피크는 주로 needle-like 조 직에서 나타났다.

참 고 문 헌

- E Kobayashi, LK Gardner, RW Toth(1985). The mystery metal of implant dentisty. *J Prosthet Dent* 54:410-413.
- G. He, M. Hagiwara(2006). Ti alloy design strategy for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C* 26:14–19.
- S. Hanada, H. Matsumoto, S. Watanabe(2005). Mechanical compatibility of titanium implant in hard tissues. *International Congress Series* 1284:239–247.
- Sergio Luiz de Assis, Stephan Wolynec, Isoda Costa(2005). Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. *Electrochimica Acta* 51:1815–1819.
- M.A. Khan, R.L. Williams and D.F. Williams(1996). In-virto corrosion and wear of titianium alloys in the biological environment. *Biomaterials* 17: 2117-2126.
- M.F. Lopez, A. Gutierrez, J.A. Jimenz(2002). In vitro corrosion behaviour of titanium alloys without vanadium. *Electrochamica Acta* 47:1359–1364.
- MF Semlitsch, H Weber, RM Streicher, R Schon(1992). Joint replacemen components made of hot-forged and surfacetreated Ti-6Al-7Nb alloys. *Biomaterials* 13:781–788.
- Y Okazaki, S Rao, S Asao, T Tateishi, S Katsuda, Y Furuki(1996). Effect of Ti, Al and V concentration of the relative growth ratio of Bio-cells. *J. Japan Inst Metals* 9:890-896.
- Z Cai, M Koike, H Sato, M Brezner, Q Guo, M Komatsu, O Okuno, T Okabe(2005). Electrochemical characterization of cast Ti-Hf binary alloys. *Acta Biomaterialia* 1:353–356.
- Y.H Hon, J.Y Wang, Y.N Pan(2004). Influence of harfnium content on mechanical behaviors of Ti-40Nb-xHf alloys. *Materials Letters* 58:3182-3186.

- Brandes, Eric A(1983). Smithells METALS Reference Book 6th. Butterworth & co 11:249.
- H Sato, M Kikuchi, M Komatsu, O Okuno, T Okabe(2005). Mechanical properties of Ti-Hf alloys. *International Congress Series* 1284:312–313.

사진부도



Fig. 1. OM micrographs showing the microstructure of heat-treated (F.C) Ti-xHf alloys. (x100)
(a) Ti-10Hf (b) Ti-20Hf (c) Ti-30Hf (d) Ti-40Hf



Fig. 2. OM micrographs showing the microstructure of heat-treated (W.Q) Ti-xHf alloys. (x100) (a) Ti-10Hf (b) Ti-20Hf (c) Ti-30Hf (d) Ti-40Hf



Fig. 3. SEM micrographs showing the microstructure of heat-treated (F.C) Ti-xHf alloys. (a) Ti-10Hf (b) Ti-20Hf (c) Ti-30Hf (d) Ti-40Hf



Fig. 4. SEM micrographs showing the microstructure of heat-treated (W.Q) Ti-xHf alloys. (a) Ti-10Hf (b) Ti-20Hf (c) Ti-30Hf (d) Ti-40Hf



Fig. 5. XRD diffraction patterns of Ti-xHf alloys (a) Heat - treated (F.C) , (b) Heat - treated (W.Q)



Fig. 6. The Ti-Hf Phase Diagram



Fig. 7. (a) EDX results of heated(F, C) Ti-xHf alloys,(b) EDX results of heated(W, Q) Ti-xHf alloys



Fig. 8. Hardness test in Ti-xHf alloys.

감사의 글

먼저 이 논문이 완성되기까지 많은 관심과 격려로 늘 변함없이 따뜻하게 지도해 주신 지도교수 고영무 교수님께 진심으로 감사드립니다.

그리고 연구와 강의로 바쁘신 가운데도 논문을 지켜봐 주시고 지도해주시고 또한 제 학위 논문 심사를 흔쾌히 맡아주시고 많은 조언을 베풀어주셨던 최한철 교수님과 김흥중 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

실험하는동안 관심을 가지고 많은 조언을 해주었던 치과재료학교실 식구들에게 도 깊이 감사드립니다.

끝으로 오늘이 있기까지 항상 따뜻한 관심과 사랑으로 늘 함께 해주었으며 힘 들고 어려울 때마다 끊임없이 힘이 되주었던 사랑하는 가족들과 주위의 모든 분께 깊은 감사의 마음을 전합니다.

2006. 12.

저자 도 영 범

저작물 이용 허락서

학	과	치의학과	학 번	20057	222	과 정	석사		
성	명	한글:도영범 한문:都暎範 영문:Do Young Bum					oung Bum		
주	소	서울 은평구 역촌 2동 46-29 엔에스 아파트 302호							
연락처		031-944-3645		E-MAIL jisu95@hotmail.com			om		
TI P		한글 : 생체용 Ti-Hf 이원계 합금의 열처리 과정에 따른 미세구조와 기계적 특성의 변화							
는군	제국	영어 : Microstructure and mechanical property change of biological Ti-Hf alloys by heat treatment process							

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다음-

- 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함.
- 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.
- 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
- 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
- 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 (○) 반대 ()

2007 년 2 월 일

저작자 : 도 영 범 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하