

국소의치용 티타늄 합금의 부식 특성

Corrosion Characteristics of Ti alloy for Removable Partial Denture

김정재*, 김원기**

조선대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실*, 대구보건대학교 치기공과**

Jeong-Jae Kim(dental0504@naver.com)*, Won-Gi Kim(wgkim@dhc.ac.kr)**

요약

본 연구의 목적은 저탄성계수 Ti-30Ta 합금에 Zr 원소를 첨가하여 표면 특성 및 부식 거동을 조사하였다. 저탄성계수 Ti-30Ta-xZr(x : 3, 7, 15 wt %)합금은 아크 멜팅기로 제조하였고, 아르곤 분위기에서 1000 °C 24시간 동안 열처리하였다. 합금의 미세구조는 FE-SEM 그리고 XRD를 이용하여 조사하였다. 전기화학적 특성은 시편 작업전극, 고밀도 탄소 보조전극 그리고 포화칼로멜 기준전극의 통상적인 3상을 이용하여 수행하였다. Ti-30Ta-xZr 합금의 분극 거동 결과, 균질화 처리된 Ti-30Ta-15Zr 합금의 부동태 전류 밀도가 다른 합금에 비해 낮았다.

■ 중심어 : | 가철성 국소의치 | 티타늄 합금 | 부식 | 주 연결장치 |

Abstract

In this study, surface characteristics and corrosion behaviors have been investigated in addition to Zr elements on the low elastic modulus Ti-30Ta alloy. Low elastic modulus Ti-30Ta-xZr(x : 3, 7 and 15 wt %) alloys were prepared by arc melting and then heat treated at 1000 °C for 24 hrs in an argon atmosphere. Microstructures of the alloys were examined by field emission scanning electron microscope(FE-SEM) and X-ray diffractometer(XRD). Electrochemical experiments were performed using a conventional three-electrode configuration with a sample working electrode, a high density carbon counter electrode and a saturated calomel reference electrode. According to the result of polarization behavior in the Ti-30Ta-xZr alloys, the current density of homogenized Ti-30Ta-15Zr in the passive region was lower than the other alloys.

■ keyword : | Removable Partial Denture(RPD) | Ti alloy | Corrosion | Major Connector |

I. 서론

치과에 사용하는 금속구조물은 크기의 제한성, 심한 응력, 타액과 관련된 여러 화학적 문제점, 파괴 산물, 그리고 음식물 등 여러 문제점을 제공하기 때문에 물리적 성질이 우수하며 생체적합성이 좋아야 하며 부식에 대한 저항성이 있고 주조성이 좋아야 한다[1-4].

실제적으로 국소의치를 위한 구조물은 귀금속합금,

Co-Cr 합금, 티타늄 등으로 만든다. 귀금속합금은 경제적 이유로 비귀금속으로 대체되고 있는데 비귀금속합금인 Co-Cr 합금은 가벼운 무게, 좋은 물리적 성질, 부식에 대한 저항성 및 저렴한 가격 때문에 국소의치 금속 구조물 금속으로 가장 많이 사용하고 있으나 생체적합성이나, 독성에 대한 생체 반응이 높다. 한편 티타늄은 낮은 비중, 높은 강도, 높은 열 저항성, 부식 저항성

접수일자 : 2014년 03월 17일

수정일자 : 2014년 04월 15일

심사완료일 : 2014년 04월 18일

교신저자 : 김원기, e-mail : wgkim@dhc.ac.kr

및 생체적합성의 장점과 주조기술의 개발로 국소의치의 구조물 재료로 각광받고 있다[5][6].

국소의치 구조 중에서 국소의치의 각 부분을 연결하는 장치인 연결장치(connector)와 국소의치 탈락을 방지하는 유지장치(clasp)는 모두 영구변형이 생기지 않기 위해서는 비례한도가 높아야 한다. 그러나 연결장치는 이물감이 적도록 얇으면서도 단단해야하기 때문에 탄성계수가 높아야 하나, 유지장치는 치아나 유지장치 자체에 과도한 힘이 작용하지 않으면서 치아의 최대 풍용부를 지나다닐 수 있는 휘기 쉬운 성질을 가져야 하기 때문에 탄성계수가 낮아야 한다[7].

금합금은 탄성계수가 낮아 유지장치로는 유용하나, 단단한 의치로는 적당하지 못하다. 그러므로 낮은 강도를 보상하기 위해서는 두꺼워야 하는데, 이렇게 하면 환자의 의치에 대한 이물감을 많이 느낀다[8].

Ti에 Ta를 첨가하면 초 내식성을 가지며 30 % Ta이 첨가되면 α' 의 마르텐사이트(martensite) 조직을 가짐으로써 생체재료로서 필요로 한 낮은 탄성계수와 높은 항복강도를 얻을 수 있으며, Zr은 주기율표상 Ti과 같은 족에 속하는 원소로서 화학적 성질이 유사하고 산소와 쉽게 결합하여 표면에 산화피막을 형성하기 때문에 내식성을 향상시키는 원소로 알려져 있으며 Ti 합금에 첨가됨으로써 강도와 탄성계수에 영향을 미친다고 보고하였다. 이러한 특성 때문에 독성(toxicity)이 거의 없는 원소로 알려진 Ta과 Zr 원소를 Ti에 첨가하여 새로운 합금을 제조할 필요성이 있다[9][10].

따라서 본 연구에서는 기계적 성질이 우수하고 저탄성계수를 갖는 Ti-30Ta 합금에 구강 내에서 생체적합성 및 내식성을 향상시키기 위해 Zr 원소를 첨가하여 화학적 성질을 평가하였다.

II. 실험

1. 시료 준비

본 실험에서 Ti-30Ta-xZr(x : 3, 7 및 15) 합금을 제조하기 위해 순 Ti(G&S TITANIUM, Grade. 4, USA)와 펠렛(pellet) 형태의 Ta(Kurt J. Lesker company,

99.95 % pure, USA)과 Zr(Kurt J. Lesker company, 99.95 % pure, USA)을 사용하였다.

2. Ti-30Ta-xZr 합금 제조

Ti-30Ta-xZr 3원계 합금을 제조하기 위해 Ta의 조성을 30 wt %, Zr 원소를 3, 7 및 15 wt %로 칭량하여 수냉 동(Cu) 하스(Hearth)에 장입하였다. 10^{-3} torr의 진공분위기에서 정제된 Ar 가스를 챔버(chamber)에 충전하고, 다시 진공을 유지하는 방법으로 챔버 내의 분위기를 조정하였다. 또한 챔버 내의 산소량을 최소화하기 위하여 합금 용해 시 스폰지(sponge) 상의 Ti를 용해하여 챔버 내의 잔존 산소량을 최소화 하였다. 그 후 합금의 균일한 용해를 위하여 텅스텐 전극봉을 이용하여 6회 이상 반복 용해하였으며, 용해 전과 후의 중량차가 거의 없는(weight loss 0.3 ~ 0.65 %) 시편만을 선택하여 실험에 사용하였다[Fig. 1]. 제조된 시편은 전기로(Model MSTF1650, JAPAN)를 이용하여 1000 °C 온도 Ar 분위기에서 24시간 동안 유지하여 합금의 균질화 처리(homogenized treatment)한 후 급냉(water quenching)하였다.

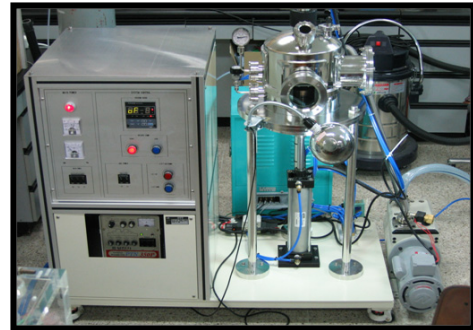


Fig. 1. Vacuum arc melting system

3. Ti-30Ta-xZr 합금의 미세조직 관찰

미세조직 관찰은 고속 다이아몬드 절단기를 이용하여 직경 10 mm 크기로 절단한 후 2000 grit SiC(silicon carbide) 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최종적으로 1.0 μm 및 0.3 μm 알루미나 분말을 이용하여 미세연마 한 후 초음파 세척기를 이용하여 10분 동안 세척하였다. 준비한 시편은 10 ml HF + 15 ml HNO₃ +

75 ml H₂O 용액으로 에칭한 후 주사전자현미경 (FE-SEM : field emission scanning electron microscopy, Model 4800, Hitachi, Japan)을 이용하여 기지조직을 관찰하였다.

시편의 결정구조는 XRD(X-선 회절 분석기)를 사용하였으며 스캔범위는 30 ~ 80°의 2θ 구간을 분석하였다. 분석에 이용한 장비는 X'pert PRO MPD (PANalytical, Netherlands)를 이용하였다.

4. 전기화학적 특성 평가

실험 합금의 부식 특성을 전기 화학적 방법을 통해 정량적으로 평가하기 위해 동 전위 시험을 행하였다. 시편을 SiC 연마지를 이용하여 2000 grit 까지 습식연마 후, Al₂O₃ 분말을 이용하여 1.0 μm, 0.3 μm 미세연마한 후 분극거동을 확인하기 위하여 PARSTAT 2273(EG&G Co, USA)을 이용하여 0.9% NaCl 전해액에서 1.667 mV/sec의 주사속도로 동 전위 분극시험을 실시하였다. 각 시편은 아세톤, 알콜 및 증류수 순서로 초음파 세척 후 건조시킨 후 시험을 실시하였고, 각각의 전극으로서 작업전극은 시편, 보조전극은 고밀도 탄소전극을 사용했고, 기준전극은 포화감홍전극을 사용하였다. -1500 mV의 음극 전류 하에서 10 분간 인위적으로 환원을 시키는 동시에 Ar 가스를 주입하여 교반함으로써 시편 표면의 불순물, 산화물 및 용존산소를 제거하였다. 동 전위 시험은 -1500 mV ~ 2000 mV의 범위에서 시험을 행하였다. [Fig. 2]은 전기화학적 시험에 사용된 장비의 개략도이다.

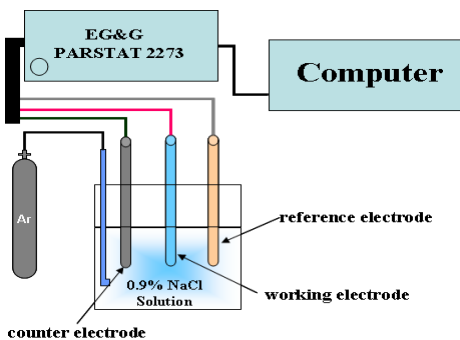


Fig. 2. Schematic diagram of the electrochemical corrosion test

III. 결과 및 고찰

1. Ti 합금의 미세조직

[Fig. 3]은 Ti-30Ta-xZr(x : 3, 7 및 15) 합금을 1000 °C에서 24 시간 동안 균질화 처리한 후, 급냉하여 주사전자현미경으로 관찰한 사진으로, (a)는 Ti-30Ta-3Zr을, (b)는 Ti-30Ta-7Zr을 및 (c)는 Ti-30Ta-15Zr의 합금을 각각 나타내고 있다. Zr 함량이 3 wt %인 (a)를 살펴보면 등축정 조직 내에 침상조직이 소량 석출되었으며, Zr 함량이 7 wt %인 (b)를 살펴보면 등축정 조직 내에 침상조직이 좀 더 뚜렷하고 (a)와 비교했을 때 더 많은 조직이 석출되었으며 또한 Zr 함량이 15 wt %인 (c)를 살펴보면 등축정 조직 내에 침상조직이 표면 전체에 걸쳐 다량 석출되었으며 더욱 미세화되었다. 따라서 Zr 함량이 증가됨에 따라 침상조직 많이 형성되는 것이 관찰되었는데 이는 순 Ti 및 Zr이 고온에서 안정한 β상(bcc)으로 서냉하게 되면 α상(hcp)으로 변태(transformation)되지만, 급냉할 경우 β상(bcc)은 일정한 온도에서 무확산 변태(diffusionless transformation)하여 내부쌍정 및 전위와 같은 결함을 갖는 α' 마르텐사이트(hcp)로 변태하기 때문으로 생각된다[11]. 이러한 조직변화는 기계적 성질과 밀접한 관계가 있으며 침상구조로 변화될수록 기계적인 강도가 증가하며 더불어 탄성계수는 감소된다. 탄성계수가 감소되는 이유는 합금원소가 결정격자상수를 증가시키기 때문이며 침상구조는 α', α'' 과 같은 마르텐사이트 구조가 형성됨으로써 강도가 증가된다고 보고하고 있다[12].

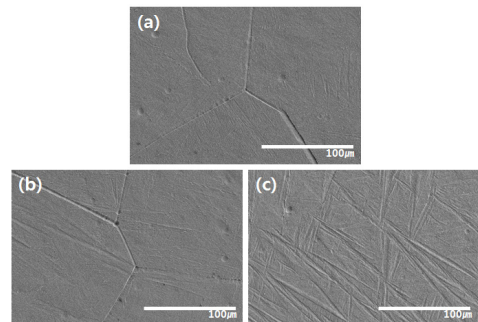


Fig. 3. FE-SEM micrographs of the homogenized Ti-30Ta-xZr alloys: (a) Ti-30Ta-3Zr, (b) Ti-30Ta-7Zr and (c) Ti-30Ta-15Zr

2. Ti 합금의 상 분석

[Fig. 4]는 균질화 처리한 후 급냉한 Ti-30Ta-xZr (x=3, 7, 및 15) 합금의 X-선 회절점(PCPDFWIN, JCPDS - ICDD)을 분석한 것이다. Ti-30Ta-3Zr 합금을 나타낸 (a)를 살펴보면 주 피크가 38°(002) 및 40°(111) 부근에서 사방정계(orthorhombic) α'' 마르텐사이트가 나타나고, Zr의 영향으로 41°(101), 53°(102) 및 77°(201) 부근에서 α' 마르텐사이트가 나타났다. 또한, 1000 °C에서 급냉하였기 때문에 70°(211)에서 β상이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Ti-30Ta-7Zr 합금을 나타낸 (b)를 살펴보면 Ti-30Ta-3Zr 합금과 유사하게 주 피크인 38° 및 40° 부근에서 α'' 상이 나타났고, Ti-30Ta-15Zr 합금을 나타낸 (c)를 살펴보면 (a) 및 (b)와 유사하게 주 피크가 38° 및 40° 부근에서 α'' 상이 나타났고, Zr 함량이 15 wt % 까지 증가됨에 따라 52° 피크인 α' 상이 매우 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 급냉으로 인해 나타난 β상은 점점 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 Zr 원소가 증가되었기 때문에 생각된다. Ti-Ta 합금을 급냉할 경우 Ta 함량을 26 %까지는 육방정계(hexagonal) α' 마르텐사이트 구조를, 26 ~ 52 % 사이에서는 사방정계 α'' 마르텐사이트 구조를, 52 ~ 65 % 사이에서는 α''+(β+ωath) 구조를 및 65 % 이상일 경우 준안정 BCC β 구조를 나타내기 때문에 Ti에 30 % Ta를 첨가하게 되면 주로 α'' 마르텐사이트 조직을 형성하게 된다[13]. 또한 Zr 함량이 증가함으로써 α'의 41°(101), 53°(102) 피크가 점차 증가하는 것을 볼 수 있고 70°(211) 부근에서는 β상 피크가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

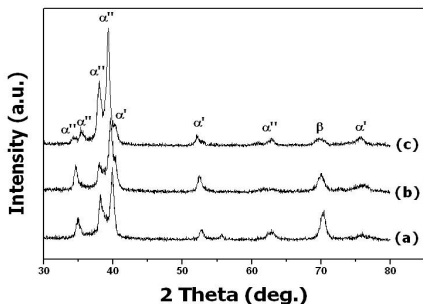


Fig. 4. XRD patterns of the Ti-30Ta-xZr alloys: (a) Ti-30Ta-3Zr, (b) Ti-30Ta-7Zr and (c) Ti-30Ta-15Zr

3. 동 전위 분극시험

[Fig. 5]는 균질화 처리된 Ti-30Ta-xZr(x : 3, 7 및 15 wt %) 합금을 36.5 ± 1 °C에서 0.9 % NaCl 용액을 사용하여 측정된 양극분극곡선이다. 먼저 Ti-30Ta-3Zr 합금의 부식전류밀도(I_{corr}) 값은 5.170 × 10⁻⁷ A/cm², 구강 내 전위에 해당하는 300 mV에서 나타나는 전류밀도(I_{300mV}) 값은 1.214 × 10⁻⁵ A/cm², 부식전위(E_{corr}) 값은 -490 mV를 나타내었다. 그리고 Ti-30Ta-7Zr 합금의 부식전류밀도(I_{corr}) 값은 3.584 × 10⁻⁷ A/cm², 구강 내 전위에 해당하는 300mV에서 나타나는 전류밀도(I_{300mV}) 값은 9.205 × 10⁻⁶ A/cm², 부식전위(E_{corr}) 값은 -440 mV를 나타내었다. 마지막으로 Ti-30Ta-15Zr 합금의 부식전류밀도(I_{corr}) 값은 1.339 × 10⁻⁷ A/cm², 구강 내 전위에 해당하는 300mV에서 나타나는 전류밀도(I_{300mV}) 값은 5.242 × 10⁻⁶ A/cm², 부식전위(E_{corr}) 값은 -430 mV를 나타내었다. 결론적으로 모든 시편에서는 부동태피막의 형성으로 인한 넓은 부동태영역을 나타내었고 Ti-30Ta-15Zr 합금이 가장 낮은 부동태 전류밀도를 나타내었으며, Zr 함량이 증가함에 따라 부동태 피막을 형성하는 전류밀도가 감소하여 분극곡선이 왼쪽으로 이동했음을 알 수 있었다. 전반적으로 Ti-30Ta-3Zr

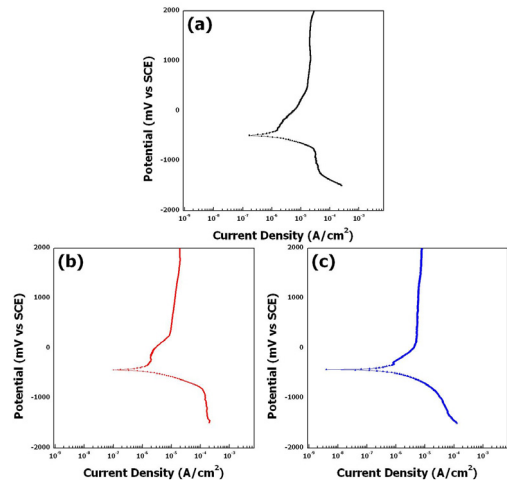


Fig. 5. The polarization curves of homogenized Ti-30Ta-xZr alloy after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C: (a) Ti-30Ta-3Zr, (b) Ti-30Ta-7Zr and (c) Ti-30Ta-15Zr

합금에 비해 Ti-30Ta-15Zr 합금에서 내식성이 우수한 경향을 보였는데 이는 상온의 공기 중에서 생성된 조밀한 TiO₂가 합금 표면에 형성되고, Ta 표면에 치밀한 Ta₂O₅와 같은 Ta 산화피막을 형성하여 우수한 보호 작용을 하기 때문이다. 특히 Zr의 경우 표면에 안정한 ZrO₂ 산화막을 형성하여 산화막이 금속표면에서 용액으로 금속이온이 이동하는 것을 제한하기 때문에 부식이 최소화되었다고 생각된다[14]. 따라서 Zr 함량이 증가됨에 따라 내식성이 향상됨을 알 수 있었다.

IV. 결론

국소의치 저 탄성계수 Ti-30Ta-xZr(x : 3, 7 및 15 wt %) 합금에 대한 표면의 미세구조, 전기화학적 특성 및 생체적합성에 관한 연구결과에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ti-30Ta-xZr 합금에서 Zr 증가함에 따라 등축정 구조는 침상구조로 변화되었다.
2. Ti-30Ta-xZr 합금에서 Zr 증가함에 따라 α' 혹은 α'' 상은 증가하고 β상은 감소하여 저 탄성계수 합금을 제조하였다.
3. Ti-30Ta-xZr 합금에서 Zr 함량이 증가함에 따라 부식전류밀도가 감소되었고 부식전위는 증가하였다.
4. 균질화 처리된 Ti-30Ta-15Zr 합금이 부동태전류 밀도가 가장 낮았고, 다른 합금과 비교하여 전체적으로 분극곡선이 왼쪽으로 이동하였다.

참고 문헌

[1] G. R. Parr, L. K. Gardner, and R. W. Toth, "Titanium: The mystery metal of implant dentistry. Dental materials aspects," J Prosthet Dent, Vol.54, No.3, pp.410-414, 1985.

[2] Y. Okazaki, K. Kyo, Y. Ito, and T. Tateishi, "Effects of Mo and Pd on Corrosion Resistance of V-Free Titanium Alloys for Medical Implants," Japan Inst Metals, Vol.38, No.4,

pp.344-352, 1997.

[3] 이명곤, 김치영, "치과 교정용 듀플렉스 스테인리스 스틸 와이어의 기계적 강도 및 세포독성 평가", 한국콘텐츠학회논문지, 제3권, 제2호, pp.309-317, 2010.

[4] 정인성, 김치영, "티타늄의 표면처리방법에 따른 티타늄-세라믹 보철시편의 결합강도와 계면특성", 한국콘텐츠학회논문지, 제10권, 제10호, pp.219-225, 2010.

[5] A. Eliasson, C. F. Arnelund, and A. Johansson, "A clinical evaluation of cobalt-chromium metal-ceramic fixed partial dentures and crowns: A three-to seven-year retrospective study," J Prosthet Dent, Vol.98, No.1, pp.6-11, 2007.

[6] D. S. Kim, C. J. Park, Y. J. Yi, and L. R. Cho, "Comparison of cast Ti-Ni alloy clasp retention with conventional removable partial denture clasps," J Prosthet Dent, Vol.91, No.4, pp.374-382, 2004.

[7] R. C. S. Rodrigues, R. F. Ribeiro, M. G. C. Mattos, and O. L. Bezzon, "Comparative study of circumferential clasp retention force for titanium and cobalt-chromium removable partial dentures," J Prosthet Dent, Vol.88, No.3, pp.290-296, 2002.

[8] A. A. Bange, R. D. Phoenix, and R. C. Duncan, "Gold alloy cast to base metal removable partial denture frameworks," J Prosthet Dent, Vol.72, No.2, pp.137-140, 1994.

[9] Y. L. Zhou, M. Niinomi, and T. Akahori, "Decomposition of martensite α'' during aging treatment and resulting mechanical properties of Ti-Ta alloys," Mat Sci Eng A, Vol.384, No.25, pp.92-101, 2004.

[10] W. G. Kim, H. C. Choe, and Y. M. Ko, "Electrochemical characteristics of osteoblast cultured Ti-Ta alloy for dental implant," J Kor Inst Surf Eng, Vol.41, No.2, pp.69-75, 2008.

[11] D. Q. Martins, M. E. P. Souza, S. A. Souza, D.

C. Andrade, C. M. A. Freire, and R. Caram, "Solute segregation, its influence on the microstructure and electrochemical behavior of Ti-Nb-Zr alloys," J Alloys Compounds, Vol.478, No.10, pp.111-116, 2009.

[12] M. Y. Oh, W. G. Kim, and H. C. Choe, "Effect of HA/TiN coating on the electrochemical characteristics of Ti-Ta-Zr alloys," J Kor Inst Met Mater, Vol.46, No.10, pp.691-698, 2008.

[13] Y. L. Zhou and M. Ninomi, "Design and mechanical properties of new β -type titanium alloys for implant materials," Mater. Sci. Eng. A, Vol.243, No.15, pp.244-249, 1998.

[14] Y. L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori, H. Fukui, and H. Toda, "Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications," Mater. Sci. Eng. A, Vol.398, No.25, pp.28-36, 2005.

저 자 소 개

김 정 재(Jeong-Jae Kim)

정회원



- 2008년 2월 : 광양보건대학교 치기공학과(치기공학사)
- 2014년 2월 : 한려대학교 보건학과(보건학석사)
- 2014년 3월 ~ 현재 : 조선대학교 치의학전문대학원 박사학위 과정

<관심분야> : 치과재료

김 원 기(Won-Gi Kim)

정회원



- 2007년 2월 : 조선대학교 광응용공학과(공학석사)
- 2009년 2월 : 조선대학교 치의공학(치의학박사)
- 2011년 3월 ~ 현재 : 대구보건대학교 치기공과 조교수

<관심분야> : 티타늄 소재 개발, 치과재료