

Nb 함량에 따른 Ti-Nb계 합금의 내식성에 대한 연구

박 근 형
(광주미치과기공소)

Abstract

A study on corrosion resistance of Ti-Nb alloys by Nb contents

Geun-Hyeung Park

Gwangju Beauty Dental Lab.

Titanium alloys have been used for dental materials due to its very good biocompatibility. Ti-6Al-4V alloy instead of pure titanium is being widely used as biomaterials has some characteristics such as high fatigue strength, tensile strength and corrosion resistance. But it has been reported recently that the vanadium element expresses cytotoxicity and carcinogenicity and the aluminium element is related with dementia of Alzheimer type and neurotoxicity.

The Ti-Nb alloys has designed and examined corrosion resistance. Ti-3wt.%Nb(α type), Ti-20wt.%Nb($\alpha+\beta$ type) and Ti-40wt.%Nb(β type) alloys were melted by vacuum arc furnace. The corrosion resistance of Ti alloys was evaluated by potentiodynamic polarization test in the solution of 0.9% NaCl and 5% HCl.

The results can be summarized as follows:

- 1) For the corrosion test in the solution of 0.9% NaCl and 5% HCl, the corrosion behaviour of Ti-Nb alloys was similar to ASTM grade 2 CP Ti.
- 2) The corrosion resistance of Ti-20Nb alloy was better than that of CP-Ti, Ti-3Nb, Ti-40Nb alloy in 0.9% NaCl and 5% HCl, solutions.

© Key Words: Ti, Ti-Nb alloys, Corrosion resistance.

I. 서 론

타이타늄 합금은 다른 금속재료에 비해 비강도가 높으나 고온에서 급격한 산화반응성과 절삭가공이 어렵다는 단점을 가지고 있다(이종수 등, 1994; 이용태 등 1995). 또한 타이타늄 합금은 비중이 낮고 골조직과 탄성율이 유사하며 우수한 결합력으로 인해 생체재료로 널리 이용되고 있다. 기존의 생체용 재료로는 금속과 비금속으로 구분할 수 있는데 금속재료서는 주로 스테인레스강(SUS-316L), Co-Cr 합금, Ti 합금이 이용되는데 그 동안 생체용 재료로 이용되는 오스테나이트계 18Cr-8Ni 스테인레스 강, Co-Cr계 합금 등은 염소이온에 대한 내식성이 좋지 못하며, Co, Cr 등의 금속원소 이온의 용출로 인해 인체에 유해성이 있는 것으로 알려져 있으며 기계적 강도가 우수한 Ti-6Al-4V합금은 V의 세포독성 및 발암성 문제, Al이 알츠하이머형 치매와 밀접한 관계가 있는 것으로 보고 되었다(Steinmann, 1980; Landeberg et al, 1992; Davidson et al, 1994; Okazaki et al, 1995; Ahmed et al, 1995).

이를 개선하기 위하여 새로운 생체용 합금을 개발하거나 표면개질처리를 하여 이온의 용출을 억제시키거나 내식성을 개선하고자 하는 연구가 진행되어 왔다(박은진 등, 2000; 신지훈 등, 2001).

따라서 본 연구에서는 Ti에 세포독성이 보고되지 않은 β 안정화 원소인 Nb를 첨가하여 합금을 α 형 합금, $\alpha+\beta$ 형 합금, β 형 Ti-Nb합금 등으로 대별하여 Nb 함량에 따른 Ti-Nb 합금의 내식성과 이온 용출특성에 미치는 효과를 조

사 비교 검토하였다.

II. 실험 방법

1. 시편제작

본 연구에 사용된 합금의 성분원소는 모두 99.9% 이상의 고순도를 가지는 것으로 준비하였는데 이는 Ti합금의 물성이 산소, 탄소 등과 같은 침입형 불순물 원소에 의해 크게 영향을 받기 때문이며 아크 용해를 용이하게 하기 위해 칩(chip)상의 Cp-Ti를 사용하였으며 Nb은 고용점을 고려하여 균일한 용해 위해 분말을 사용하였다. 상기재료를 near- α 형 Ti, $\alpha+\beta$ 형 Ti 합금을 제작하기 위하여 Ti-3Nb, Ti-20Nb, Ti-40Nb와 같은 조성이 되도록 무게비(wt%)로 칭량하여 용해용 시료로 사용하였다. 시편 표면에 존재하는 산화피막과 불순물을 제거하기 위해 용해 전에 5HF-2HCl-3HNO₃-90H₂O 용액에 산세하였으며, 각 조성의 산소농도를 제어하고 각 합금에 대한 불순물의 영향을 최소화하고자 하였다. 합금의 제조는 각각의 무게비(wt%)로 칭량한 후 수냉동(Cu) 하스(hearth)에 장입하여 10⁻³torr의 진공분위기를 형성한 뒤 10⁻¹²ppm으로 정제된 아르곤 가스를 챔버에 충전하고, 다시 진공을 유지하는 방법으로 챔버내의 분위기를 진공상태로 하였다. 또한 챔버내에 존재하는 산소를 최소화하기 위하여 합금 용해시 시료를 용해하기 전에 Ti getting을 용해하여 잔존하는 산소량을 최소화 하였다. 그 후 합금의 균질한 용해를 위하여 텅스텐(W) 전극봉을 회전시켜 6회 반

복하여 용해를 하였고 용해 전, 중량차가 0.1% 이하인 것만을 선택하여 실험을 수행하였다.

2. 열처리 조건

비소모성 진공 아크 용해로를 이용하여 제조한 시편은 국부적인 화학적 조성의 불균일과 응고속도의 차이에 의한 화학적 편석을 제거하기 위하여 아르곤 분위기 하의 관상로에 장입하고 1000℃에서 24시간 균질화 열처리를 하였으며 고온가열시 산화와 수소취성을 방지하기 위하여 진공 봉입을 하였으며 진공봉입은 스테인리스 관을 사용하여 약 10^{-3} torr의 진공 상태에서 전기용접기를 사용하여 봉입하였다.

3. 내식성 분석

Ti 합금의 내식성은 전기화학적 실험을 통하여 금속의 부동태 피막의 안정성을 측정 및 평가하고자 하였다. CMS100사의 부식측정기를

사용하여 동전위분극시험법(potentiodynamic polarization test)으로 분석하였다. 부식시험편은 부식시험기의 홀더에 장착되도록 절단한 후 2000grit의 SiC 연마지에서 마무리 습식 연마한 후 초음파 세척을 하였다.

본 연구에서 사용한 기준 전극은 포화칼로멜 전극을 보조전극은 고밀도 탄소전극을 각각 사용하였다. 또 고순도 아르곤 가스를 사용하여 전해액 중에 용존산소를 충분히 제거하는 탈산소처리(deaeration)를 행하였다. 실험은 항온조를 이용하여 37℃의 일정온도에서 수행하였다. 부식시험은 0.9%NaCl용액과 5%HCl 용액에서 시행하였으며 0.9%NaCl은 체액과 유사한 용액으로 생체내 환경에서의 부식특성을 평가하기 위함이며, 5%HCl 용액은 재료의 부식 경향을 평가하기 위해 사용하였다. 동전위 분극 시험 중의 scan rate는 모든 합금에 대해 1.67mV/min.으로 일정하게 하였으며, 동전위 분극시험 후 시편의 표면을 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

Table 1. Comparison of released rate of Ti ion from Cp-Ti, Ti-Nb alloys in 5% HCl after potentiodynamic polarization test.

Specimens	Ion	
	Ti(ppm)	Nb(ppm)
CP-Ti	0.0256	Trace
Ti-3Nb	0.0228	Trace
Ti-20Nb	0.0141	Trace
Ti-40Nb	0.0122	Trace

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 0.9% NaCl 용액내 동전위 부식시험

그림 1은 Cp-Ti 및 Nb첨가에 따른 Ti-Nb계 합금시편을 1050°C에서 24시간 동안 균질화 열처리를 실시한 후, 진공열간 압연한 시료의 부식특성을 평가하기 위하여 체액과 유사한 0.9% NaCl용액에서 동전위 시험(potentiodynamic polarization test)을 통해 얻은 양극분극곡선이다. 그림 1에서 알 수 있듯이 Cp-Ti 및 Ti-Nb계 합금의 부동태 파괴전위가 2800mv 이상의 전위를 가하여도 나타나지 않아 안정된 부동태피막이 형성된 것으로 나타났는데 이는 부동태피막의 형성영역이 수천 mv 이상까지 계속되고 있음을 알 수 있다. 이러한 산화막은 타이타늄이 공기 중에 노출된 수초 후부터 형성되기 시작하여 수초 후부터 산화막이 형성되기 시작하여 수분 후에 50~100 Å 두께로 형성되며, 시편표면에 형성된 TiO₂ 안정된 산화막이 안정된 부동태를 형성하기 때문으로 알려져 있다. Ti에 Nb를 첨가한 합금의 경우에도 CP Ti에 버금가는 내식특성을 보이거나 Nb 첨가량에 따라 전류밀도는 Ti-20Nb계 합금이 가장 낮았고 그 차이는 크지 않으며 특히 Ti-40Nb계 합금의 경우 활성대 영역에서 전류밀도가 증가하였으며 0.9% NaCl 용액에서 시편 모두의 부식전위가 유사한 값을 나타내었다.

그림 2는 0.9% NaCl 용액에서 동전위분극 시험을 한 후 시편의 표면을 SEM으로 관찰한 사진으로 부식은 각상의 경계에서 발생되고 있으며 입계에서 약간 침식되었음을 보였으나

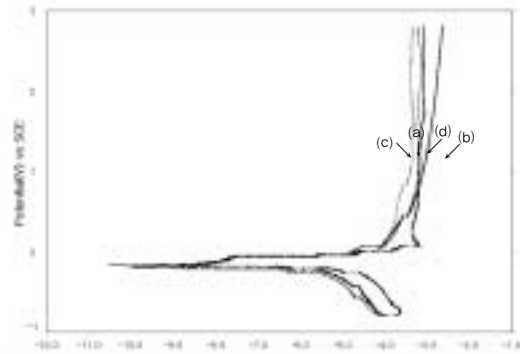


Fig 1. Potentiodynamic polarization curves of Ti alloys in 0.9% NaCl: (a) Cp-Ti, (b) Ti-3Nb, (c) Ti-20Nb and (d) Ti-40Nb

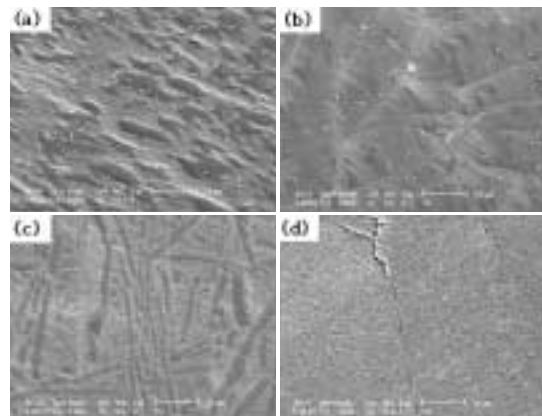


Fig 2. SEM micrographs of corroded surface of Ti alloys in 0.9% NaCl: (a) Cp-Ti, (b) Ti-3Nb, (c) Ti-20Nb and (d) Ti-40Nb (wt%)

그림 2(d)의 경우 일부의 입계가 심하게 침식되어 있는데 이는 그림 1에서 Ti-40Nb계 합금의 경우 활성대 영역에서 높은 전류밀도를 보였던 이유를 밝혀주는 부분이다. 전반적으로 Ti 합금은 0.9% NaCl 용액내에서 우수한 부식특성을 보였다.

2. 5% HCl 용액 내 PD 분석

그림 3은 5% HCl 용액 내에서 재료의 부식 경향을 평가하기 위한 양극분극곡선으로 대부분의 Ti-Nb계 합금의 부식전위는 $-250 \sim -300\text{mV}$ 이내며, 0.9% NaCl 용액에서 보다 낮은 전류밀도 값을 나타내어 내식성이 향상됨을 알 수 있으며, Ti에 Nb를 첨가하면 HCl 용액에서 내식성이 증가한다고 보고한 연구와 일치하는 경향이다(Trillo et al, 1991).

그림 4는 5% HCl 용액에서 동전위분극시험한 시편의 표면을 SEM으로 관찰한 사진으로 CP Ti의 경우 0.9% NaCl 용액에서보다 표면의 침식이 크게 일어나지 않아 5% HCl 용액에 대한 내식성이 우수한 것으로 확인 할 수 있었고 Ti-3Nb, Ti-20Nb 합금의 경우 부동태 피막이 안정한 것으로 생각되며, Ti-40Nb의 β 형 합금의 경우도 0.9% NaCl에 시험한 경우에 비하여 입계가 침식된 양상을 보이지 않았다. CP Ti 및 Ti-Nb계 합금을 5% HCl 용액에서 동전위분극시험 후 시험편으로 용액속으로 용출되어 나온 이온을 ICP(inductive coupled plasma emission spectroscopy) 장비를 이용하여 분석한 결과 표 1에서 나타난 것처럼 조성간의 Ti 이온 차이는 미미하고 Nb 이온은 확인 할 수 없었으며 Ti-Nb계 합금의 표면 생성물에 Nb에 비해 Ti가 두껍게 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 이상의 결과에서 Ti에 Nb를 첨가할 경우 5% HCl 용액에서 내식성이 개선됨을 알 수 있었으며, 0.9% NaCl 용액에 대하여는 CP Ti과 유사하나 Nb이 40% 정도 첨가되면 오히려 저하됨을 알 수 있다.

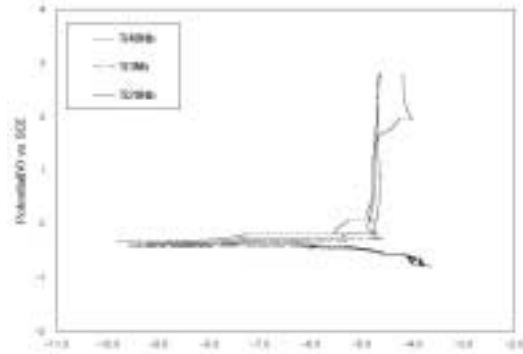


Fig 3. Potentiodynamic polarization curves of Ti alloys in 5% HCl:

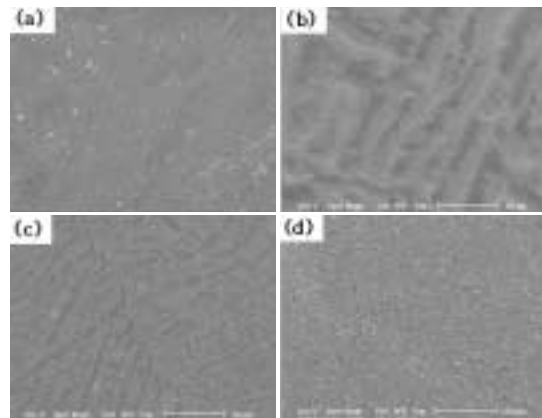


Fig 4. SEM micrographs of corroded surface of Ti alloys in 5% HCl: (a) Cp-Ti, (b) Ti-3Nb, (c) Ti-20Nb and (d) Ti-40Nb (wt%)

IV. 결 론

본 연구는 생체 적합성이 우수한 β 안정화 원소인 Nb을 CP-Ti에 첨가하여 near- α 형, $\alpha+\beta$ 형 및 β 형 Ti-Nb계 합금을 제조하여 체액과 유사한 0.9% NaCl 용액과 5% HCl 용액내에서 첨가한 Nb 함량이 내식성에 미치는 영향을

조사하기 위하여 동전위시험(potentiodynamic polarization test)을 하였다.

0.9% NaCl 용액내에서는 Cp-Ti 및 Ti-Nb 계 합금의 부동태 파괴전위가 2800mv 이상의 전위를 가하여도 나타나지 않아 안정된 부동태피막이 형성된 것으로 나타났으며 5% HCl 용액 내에서는 0.9% NaCl용액에서 보다 낮은 전류밀도 값과 SEM 관찰 사진으로 표면의 침식이 크게 일어나지 않아 Ti에 Nb를 첨가할 경우 5% HCl용액에서 내식성이 개선된 것을 알 수 있었으며 Ti-20Nb가 0.9% NaCl 용액과 5%HCl 용액 내에서 부동태화 전류밀도가 우수하게 나타났다.

〈참고문헌〉

- 박은진, 김도균, 김교한, Takao Hanawa, 김형일, 정용수. Ti-6Al-4V합금의 표면개질에 의한 calcium phosphate의 형성. 대한치과기공학회지, 27, 1, 43, 2000.
- 신지훈, 이규환, 이창희. 생체용 Ti합금의 생체활성 표면개질에 관한 연구. 대한금속재료학회지, 39, 2, 206, 2001.
- 이용태, 현용택. Bull of the korean Inst. of Met. & Mater, 8, 3, 286, 1995.
- 이종수, 최적, 이용태. Bull. of the korean Inst. of Met. & Mater, 7, 3, 236, 1994.
- Ahmed T, Long M, Silvestri J, Ruiz C and Rack HJ. A new low modulus, biocompatible titanium alloy. Titanium 95:science and technology, 1995. Science and engineering, 2, 1760, 1995.
- Davidson JA, Mishira AK, Poggie RA. New surface hardened, low modulus, corrosion-resistant Ti-13Zr-13Nb alloy for total hip arthroplasty, Biomed Mat Eng, 4, 231, 1994.
- Landsberg JP, McDonard B, Watt F. Absence of Aluminium in neurotic plaque cores in Alzheimers disease. Nature(London) 360, 64, 1992.
- Okazaki Y, Kyo K, Ito Y, Tateishi T. Effect of Mo and Pd on corrosion resistance of V-free titanium alloys for medical implantation. J Japan Inst. Metals 59, 10, 1061, 1995.
- Steinemann SG. Corrosion of Surgical Implants in-vivo and on-vitro Tests, Evaluation of biomaterials. John Wiley & Sons Ltd., 1, 1980.
- Trillo EA, Ortiz P, Dickerson R, Villa SW Stafford LE. Evaluation of mechanical and corrosion biocompatibility of TiTa alloys. J materials science: materials in medicine, 12, 283, 1991.