

염소이온 함유된 용액에서 Ti합금의 부식특성에 미치는 Hf함량의 영향

김 성 환·최 한 철[†]

조선대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 & 생체재료나노계면활성화센터
(2012년 4월 26일 접수, 2012년 10월 15일 수정, 2012년 10월 16일 채택)

Effects of Hafnium Addition on the Pitting Corrosion Behavior of Ti Alloys in Electrolyte Containing Chloride Ion

Sung-Hwan Kim and Han-Cheol Choe[†]

Department of Dental Materials & Research Center of Nano-Interface Activation for Biomaterials,
School of Dentistry, Chosun University, 501-759, Korea

(Received April 26, 2012; Revised October 15, 2012; Accepted October 16, 2012)

The aim of this study was to investigate effects of hafnium content on the corrosion behavior of Ti alloys in electrolyte containing chloride ion. For this study, Ti-Hf binary alloys contained 10 wt%, 20 wt% and 30 wt% Hf were manufactured in a vacuum arc-melting furnace and subjected to heat treatment for 12h at 1000°C in an argon atmosphere. The pitting corrosion behavior of the specimens was examined through potentiodynamic and potentiostatic tests in 0.9 wt% NaCl electrolyte at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$. The corrosion morphology of Ti-xHf alloys was investigated using optical microscopy (OM) and X-ray diffractometer (XRD). From the optical microstructures and XRD results, needle-like martensite (α') phases of the Ti-xHf alloys increased with an increase of Hf addition. Corrosion current density (I_{corr}) and current density ($I_{300\text{mV}}$) in passive region decreased, whereas, corrosion potential increased with Hf content. At the constant potential (300 mV_{SCE}), current density decreased as time increased.

Keywords : Ti-xHf alloy, corrosion behavior, potentiostatic, potentiodynamic test, dental implant

1. 서 론

Ti 합금은 생체 적합성이 뛰어나고 우수한 내식성, 피로특성 및 높은 비강도를 가지고 있어 치과용 임플란트를 비롯하여 각종 생체재료로 널리 이용되어 오고 있다.^{1)~3)} 현재 생체용 금속재료로 많이 쓰이는 재료로는 CP-Ti (commercially pure titanium)와 Ti-6Al-4V 합금 등이 있지만, CP-Ti는 기계적 성질이 낮고 Ti-6Al-4V 합금은 독성이 있다고 알려져 있다. 즉, Al이 알츠하이머를 유발하고 V는 세포독성을 유발한다고 보고되고 있어^{4)~5)} 이러한 단점을 극복하고 기계적 성질 및 생체적합성을 개선하기 위해서 독성이 없는 Nb, Ta, Zr, Hf, Mo, 및 Sn과 같은 합금원소들을 첨가하여 새로운 합금의 개발에 집중되고 있다.⁶⁾ 이들 원소들 중에 Hf는 주기율표에서 Ti와 같은 그룹 원소인 Zr과 같이 좋은 내식성과 생체적합성을 갖는다.^{7)~9)}

Ti-Hf 합금은 주로 HCP 결정구조인 α -상을 갖으며 열처리 과정 중에서 준안정상인 α' -상이 존재하게 된다.

이들 상은 내식성에 영향을 미치며 열처리과정 중에 미세조직을 변화시킴으로써 내식성에 영향을 미치기 때문에 이를 조사할 필요가 있다. 치과용 임플란트 재료를 포함하여 인체에 매식되는 생체안정성이 우수해야 하기 때문에 체액 내에서 금속이온의 용출이 없어야 한다. 그 이유는 매식실패의 결과로 특정 금속이온들이 임플란트로 부터 나와서 임플란트 주변에 염증 반응을 유발시킬 수 있기 때문이다. 그리고 오랜 기간 노출은 인체에 해로울 수 있으며 치과에 사용할 티타늄 합금의 부식저항의 개선은 필요하다.^{10)~12)} 이런 이유에서 임플란트 합금에 대한 부식연구가 활발히 진행되어 왔다. 부식시험은 주로 할로젠이온이 함유된 용액에서 실험을 하며 부식실험을 한 결과, 표면에 Ti 합금은 산화피막을 형성함으로써 내식성을 크게 향상시키는 것으로 보고되고 있다. 그러나 Hf과 같은 합금원소에 따른 표면에서의 공식특성을 조사한 연구는 미미하다.

따라서 본 연구에서는 구강내의 유사환경인 0.9 wt% NaCl 용액에서 Ti-xHf합금에서 Hf의 함량에 따른 공식특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전기화학적 방법으로 조사하였다.

[†] Corresponding author: hcchoe@chosun.ac.kr

2. 실험재료 및 방법

본 연구에서 Ti-Hf 합금의 함량에 따른 공식거동을 조사하기 위해서 CP-Ti (G&S Titanium, Grade 4, USA), Hf (Kurt J. Lesker Co., 99.5 %)를 사용하여 Ti-xHf 합금을 만들었다. Hf함량을 10, 20, 및 30 wt%로 하여 진공 아크 용해로 (SVT, Korea)를 사용하여 10^{-3} torr의 진공분위기를 만들고 고순도 Ar 가스를 챔버에 충전시켰다. 고순도 Ar 가스로 충전된 1.5×10^2 의 진공상태에서 잉곳을 각각 만들었다. 열처리로 (MSTF-1650, MS Eng, KOREA)를 이용하여 1000 °C에서 12시간 동안 Ar 분위기에서 균질화처리를 행한 후 0 °C 물에서 급냉하였다. 준비된 시편을 다이아몬드 절단기 (Accutom-5, Struers, Denmark)를 이용하여 2.5 mm의 일정한 두께로 절단하였다. 미세조직 관찰을 위해 100부터 2000 grit까지 SiC 연마지를 단계적으로 습식 연마하고 최종적으로 0.3 μm 알루미나 분말로 미세연마를 하였다. 연마 후 시편은 아세톤으로 초음파 세척을 10분간 행하였다. 미세조직을 조사하기 위하여 준비한 시편은 Keller's 용액 (2 ml HF + 3 ml HCl + 5 ml HNO₃ + 190 ml H₂O)으로 에칭한 후 광학현미경을 이용하여 조직을 관찰하였다. 시편의 결정구조는 X-선 회절분석기 (XRD, X'pert PRO, Philips)를 사용하였으며 스캔범위는 20 ~ 90°의 2θ 구간을 분석하였다. 피크 분석은 JCPDS 프로그램을 이용하여 분석하였다. 시편의 공식거동을 확인하기 위하여 0.9 wt% NaCl 전해액에서 1.667 mV/sec의 주사속도로 동전위 분극 시험을 실시하였다. 이때 사용된 작업전극은 시편을, 보조전극은 고밀도 탄소전극을 사용하였고, 기준전극은 포화감홍전극 (saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. -1500 mV의 음극 전류 하에서 5분간 인위적으로 환원을 시키는 동시에 Ar 가스를 주입하여 교반함으로써 시편 표면의 불순물, 산화물 및 용존산소를 제거하였다. 동전위 양극 분극 시험은 -1500 mV에서 +2000 mV의 범위에서 시험을 시행하였다. 각 시편의 동전위 양극 분극 거동은 Potentiostat (EG & G, Model 263A)를

이용하여 구강 내 환경과 유사한 36.5 ± 1 °C의 0.9 wt% NaCl용액에서 실시하였다. 전류밀도-시간곡선은 정전위 분극 시험을 이용하여 일정한 300 mV_{SCE}에서 10분간 조사하였고 부식이 끝난 시편의 표면은 광학현미경을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1000 °C의 Ar 분위기에서, 12시간동안 균질화 처리 후 급냉한 Ti-xHf 합금의 광학현미경 미세조직 사진으로 (a)는 Ti-10Hf, (b)는 Ti-20Hf 및 (c)는 Ti-30Hf 합금의 조직사진을 각각 나타내고 있다. 여기에서 보면 3개의 시편 모두 다 표면에서 솔잎모양의 침상이 입내에서 다량 보여주고 있으며 이는 급냉으로 인하여 발생하는 준안정상인 마르텐사이트의 침상조직으로 생각된다.^{12)~14)} α' 침상 조직은 냉각과정에서 발생하는 내부의 응력이 존재하여 가공 시 전위의 이동을 방해함으로써 임플란트 소재의 기계적 인성질, 즉 인장 및 압축강도를 향상시키는 것으로 알려져 있다. 하지만 이들 조직은 생체금속재료에서 연구 중인 저탄성계수를 갖는 합금제조에 반하는 성질로 탄성계수를 증가시키는 단점이 있다. 따라서 베타형 합금의 경우는 낮은 강도와 낮은 탄성계수를 갖기 때문에 구강 내에서 높은 저작력을 이겨내기 위한 강도를 요구할 경우 이러한 조직이 필요하다. 그러나 재료의 조직은 부식특성과 직접적으로 관계하기 때문에 생체재료와 같이 생체에 매식되었을 때 이온의 용출이 최소가 되는 조직을 구현하는 것이 재료설계에 가장 중요한 요인으로도 작용한다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 Hf함량이 증가되어도 마르텐사이트 조직이 계속 유지됨을 알 수 있다. 따라서 이러한 성질은 부식특성에 큰 영향을 미칠 것으로 예측할 수 있다.

Fig. 2는 1000 °C의 Ar 분위기에서 12시간동안 균질화 처리 후 급냉한 Ti-xHf합금의 XRD결과이다. 이들 합금의 피크를 JCPDS diffraction date를 이용하여 확인해 보면 모든 시편에서 같은 hexagonal 조직인 α' 상이 관찰되었다.

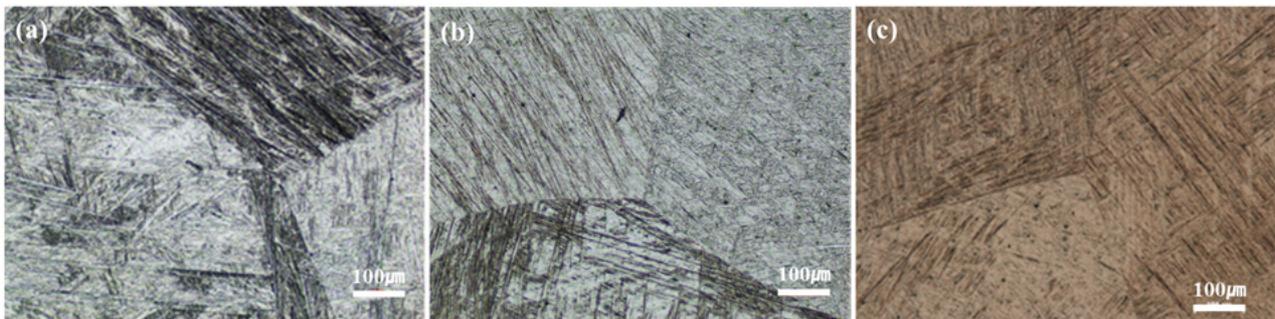


Fig. 1. The optical microstructures of the Ti-xHf alloys. (a) Ti-10Hf, (b) Ti-20Hf, and (c) Ti-30Hf

회절각이 약 40° 정도에서 α' (101)상의 주 피크가 나타났으며 Hf 함량이 증가할수록 그 피크는 더욱 증가하는 양상을 보였다. 이는 Fig. 1에서 고찰한 미세조직상에서 α'상인 마르텐사이트 조직의 형성에 의함을 확인할 수 있었다.^{13),15)}

Fig. 3은 Ti-xHf합금의 내식성을 알아보기 위하여 동전위 양극 분극 시험을 이용하여 0.9 % NaCl의 용액에서 온도를 체내의 온도인 36.5 ± 1 °C로 유지한 상태로 실험을 행하여 얻은 양극분극곡선을 보여주고 있다. 이 곡선으로부터 얻은 Ti-10Hf, Ti-20Hf 및 Ti-30Hf합금의 부식전위는 각각 -660 mV, -550 mV 및 -500 mV로 나타났다. Ti-30Hf 합금이 다소 높은 부식전위를 보여 구강 내에서 안정한 재료임을 확인할 수 있다. 이와 같이 부식전위가 증가하는 이유는 Hf가 증가함으로써 표면에 안정한 산화피막을 형성하기 때문^{13),16)}으로 생각된다. 따라서 용출속도는 부식전류밀도 (I_{corr})로 나타낼 수 있는데 Ti-10Hf의 경우는 1.45 x 10⁻⁷ A/cm²를, Ti-20Hf의 경우는 8.85 x 10⁻⁸ A/cm²를, 및

Ti-30Hf의 경우는 9.27 x 10⁻⁸ A/cm²를 각각 나타내어 Ti-10Hf에 비하여 Ti-30Hf가 낮게 나타나 내식성이 증가하였음을 알 수 있다. 부동태영역에서 전류밀도는 구강 내에서 나타내는 전위인 300 mV에서 조사해 보면 그 전류밀도 (I_{300mV}) 값이 Ti-10Hf는 1.075 x 10⁻⁵ A/cm²를, Ti-20Hf는 9.33 x 10⁻⁶ A/cm²를, 및 Ti-30Hf는 8.9 x 10⁻⁶ A/cm²를 각각 나타내어 Ti-30Hf 합금인 경우가 I_{corr}, I_{300mV}이 낮고 E_{corr}값이 높게 측정되어 마르텐사이트 조직을 형성함에도 불구하고 안정한 부동태피막을 형성함^{13),16)}으로써 가장 내식성이 우수함을 보였다. 이를 정리하여 Table 1에 나타내었다.

Fig. 4는 동전위 양극 분극 시험(실험) 후 광학현미경을 이용하여 부식표면을 관찰한 것이다. (a)는 Ti-10Hf, (b)는 Ti-20Hf 및 (c)는 Ti-30Hf합금의 부식사진을 각각 나타내고 있다. (a)의 표면과 (b)의 표면은 마르텐사이트 조직을 따라 공식들로 보이는 작은 점들이 많이 나타났으나

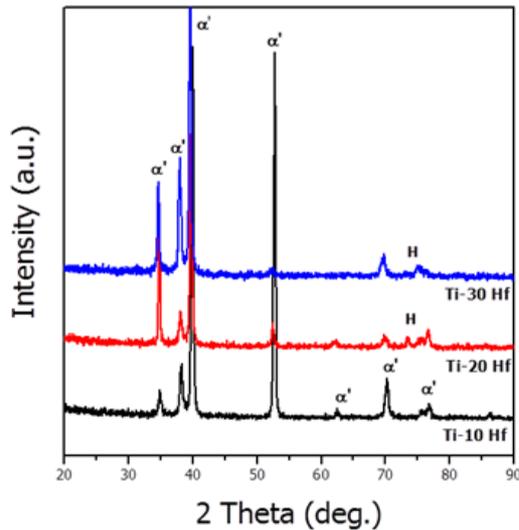


Fig. 2. XRD patterns of the Ti-xHf alloys.

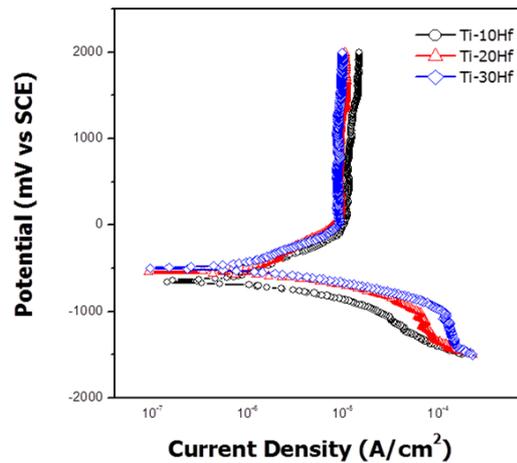


Fig. 3. The potentiodynamic polarization curves of the Ti-xHf alloys in 0.9 wt% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.

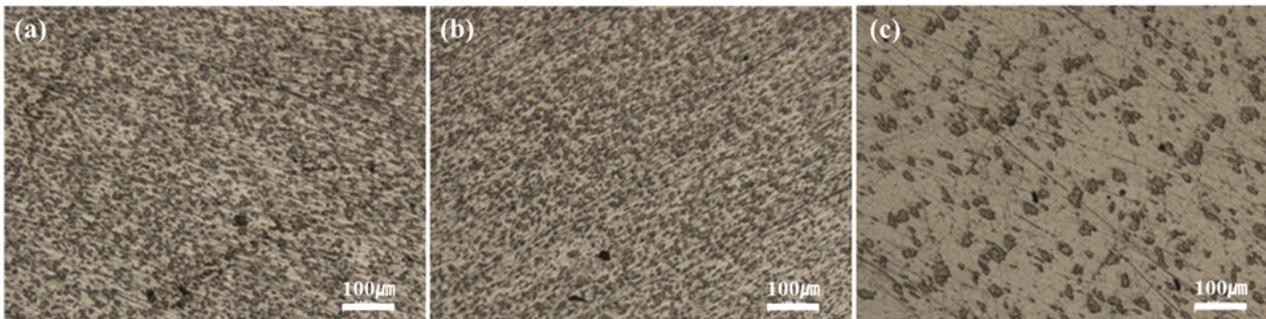


Fig. 4. The optical microstructures of the Ti-xHf alloys after the potentiodynamic polarization test in 0.9 wt% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C. (a) Ti-10Hf, (b) Ti-20Hf, and (c) Ti-30Hf

Table. 1. Corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (I_{corr}) and current density ($I_{300\text{mV}}$; at 300 mV_{SCE}) of Ti-xHf alloys after electrochemical test in 0.9 wt% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C

Data	Ti-10Hf	Ti-20Hf	Ti-30Hf
$I_{\text{corr}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	1.45×10^{-7}	8.85×10^{-8}	9.27×10^{-8}
$E_{\text{corr}}(\text{mV}_{\text{SCE}})$	-660	-550	-500
$I_{300}(\text{A}/\text{cm}^2)$	1.075×10^{-5}	9.33×10^{-6}	8.9×10^{-6}

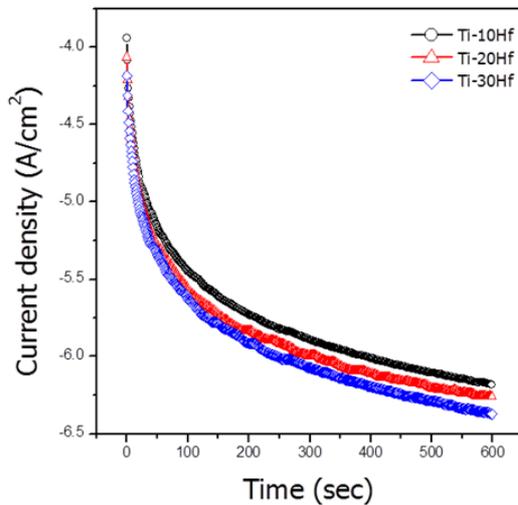


Fig. 5. Potentiostatic curves of Ti-xHf alloys at 300 mV_{SCE} in 0.9 wt% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.

(c)의 표면은 큰 공식들로 보이는 점들의 수가 크게 감소되어 표면의 안정성이 크게 개선됨을 알 수 있다. 따라서 Hf함량이 증가할수록 공식에 대한 저항이 증가하였으며 분극곡선에서 고찰한바와 같이 Hf가 부동태피막의 안정성에 기여하였음을 다시 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 준비된 합금의 구강 내 전위에서 피막의 안정성을 조사하기 위하여 전류밀도-시간곡선을 일정한 300 mV_{SCE}에서 정전위 분극 시험(시험법)으로 조사한 결과이다. 모든 합금에서 시간이 증가함에 따라 전류밀도가 감소하여 치밀한 부동태 피막을 형성함을 보인다. 이는 표면에 TiO₂ 및 HfO₂와 같은 산화피막을 형성하여 감소되는 것으로 알려져 있다.¹⁷⁾ 치과용 임플란트는 제조과정을 통하여 표면에 TiO₂를 형성한 표면상태로 시판되며 치료과정에 표면에 스크래치 등이 발생되면 구강 내에서 쉽게 용출되는 단점이 있다. Ti이온은 생체에 영향을 미치지 않는다고 잘 알려져 있으나 일부 환자는 Ni과 같이 알려지반응이 나타날 수도 있다. 그리고 시판중인 Ti-6Al-4V합금은 Al과 V의 독성 때문에 특히 주의가 요망되며 이를 개선하기 위해서는 본 연구에 사용된 합금 등으로 대체가 이루어져야 한다고 생각된다.

4. 결 론

염소이온이 함유된 용액에서 Ti합금의 공식에 미치는 Hafnium 첨가의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다

1) 광학현미경 미세 조직 분석 결과, Ti-xHf 합금은 침상 현상 (needle-like)의 마르텐사이트 (α') 조직을 보였으며, XRD 시험 결과, Hf이 증가할수록 α' 상의 피크가 높게 나타났다.

2) Ti-10Hf, Ti-20Hf 및 Ti-30Hf합금의 부식전위는 각각 -660 mV, -550 mV 및 -500 mV로 점점 높아져 내식성이 증가하였으며 부식전류밀도는 Ti-10Hf의 경우 1.45×10^{-7} A/cm², Ti-20Hf의 경우 8.85×10^{-8} A/cm², 및 Ti-30Hf의 경우 9.27×10^{-8} A/cm²로 점점 낮아져 내식성이 우수하였다.

3) 부동태영역인 300 mV_{SCE}에서 부동태 전류밀도는 Ti-10Hf의 경우 1.075×10^{-5} A/cm², Ti-20Hf의 경우 9.33×10^{-6} A/cm², 및 Ti-30Hf의 경우 8.9×10^{-6} A/cm²를 각각 나타내어 Hf 첨가량이 증가할수록 부동태 전류밀도가 다소 감소되었다. 부동태 전류밀도는 모든 합금에서 시간이 증가함에 따라 감소하였다.

4) 광학현미경을 이용하여 부식표면을 관찰한 결과, Ti-10Hf의 표면과 Ti-20Hf의 표면은 마르텐사이트 조직을 따라 공식들로 보이는 작은 점들이 많이 나타났으며 Ti-30Hf의 표면은 큰 공식들로 보이는 점들의 수가 크게 감소되었다.

참 고 문 헌

1. S. Rao, T. Ushida, T. Tateishi, Y. Okazaki, and S. Asao, *J. Biomed. Mater. Eng.*, **6**, 79 (1996).
2. G. C. McKay, R. Macnair, C. McDonald, and M. H. Grant, *Biomaterials*, **17**, 1339 (1996).
3. N. R. Van, *J. Mater. Sci.*, **22**, 3801 (1987).
4. M. F. Semlitsch, H. Weber, R. M. Streicher, and R. Schon, *Biomaterials*, **13**, 781 (1992).
5. Y. Okazaki, S. Rao, S. Asao, T. Tateishi, S. Katsuda, and Y. Furuki, *J. Japan Inst. Metals.*, **9**, 890 (1996).
6. M. Niinomi, *Mteall Mater. Trans.*, **33**, 477 (2002).
7. Z. Cai, M. Koike, H. Sato, M. Brezner, Q. Guo, M. Komatsu, O. Okuno, and T. Okabe, *Acta Biomater.*, **1**, 353 (2005).
8. E. W. Collings, *Physical Metallurgy of Titanium Alloys*, ASM, Metals Park, OH, (1984)
9. R. Strietzel, A. Hosch, H. Kalbfleisch, and D. Bush, *Biomaterials*, **19**, 1495 (1998).
10. P. A. Dearnly, K. L. Dahm, and H. Cimenoulu, *Wear*, **256**, 469 (2003).
11. D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart, and J. Brems, *J. Biomed. Mater. Res.*, **59**, 18 (2002).

12. Y. H. Jeong, K. Lee, H. C. Choe, Y. M. Ko, and W. A. Brantley, *Thin Solid Film*, **517**, 5365 (2009).
13. Y. L. Zhou and M. Niinomi, *Surf. Coat. Tech.*, **204**, 180 (2009).
14. H. C. Choe, *Thin Solid Films*, **519**, 4652 (2011).
15. Y. H. Jeong, W. G. Kim, G. H. Park, H. C. Choe, and Y. M. Ko, *Trans. Nonferr. Metals. Soc. China*, **19**, 852 (2009).
16. B. L. Wang, Y. F. Zheng, and L. C. Zhao, *Materials and Corrosion*, **60**, 330 (2009).
17. Y. H. Jeong, W. A. Brantley, and H. C. Choe, *Surf. Coat. Tech.*, In press (2012).