

Ta 함량에 따른 Ti-xTa 합금의 부식특성

김 현 주 · 최 한 철[†]

조선대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 생체재료나노계면활성화센터
(2012년 12월 10일 접수, 2013년 02월 27일 수정, 2013년 02월 27일 채택)

Corrosion Characteristics of Ti-xTa Alloys with Ta contents

H. J. Kim and H. C. Choe[†]

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

(Received December 10, 2012; Revised February 27, 2013; Accepted February 27, 2013)

The purpose of this study was to investigate corrosion characteristics of Ti-xTa alloys with Ta contents. Ti-xTa alloys used as samples (x=30, 40%) were arc-melted under argon atmosphere of 99.9% purity. Ti-xTa alloys were homogenized for 12hr at 1000°C and then water quenched. The surface characteristics of Ti-xTa alloys were investigated using optical microscopy (OM) and X-ray diffractometer (XRD). The anodic corrosion behaviors of the specimens were examined through potentiodynamic, potentiostatic and galvanostatic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1°C. After corrosion test, the surface characteristics of Ti-xTa alloys were investigated using OM. The microstructure of Ti-Ta alloy showed the beta structure with Ta content. The corrosion resistance of Ti alloy was improved by increasing Ta content and the corrosion morphology of Ti-Ta alloy showed that the site attacked by chloride ion decreased from the active to passive region with Ta content. Potential of Ti-40Ta alloy increased as time increased, whereas, current density of Ti-40Ta alloy decreased as time increased compared to Ti-30 alloy.

Keywords : Ti-Ta alloy, Ta content, potentiodynamic, potentiostatic, galvanostatic, biomaterial

1. 서 론

생체재료로 사용되는 Ti합금은 독성이나 발암성이 없고 부작용이나 인체 거부반응이 없는 생체적합성이 우수해야 하고 인장강도, 탄성률, 내마모성, 피로강도 등 기계적 성질이 양호해야 하며 인체 내의 혹독한 부식 환경을 견딜 수 있는 강력한 내식성을 갖추어야 한다.^{1,2)}

현재 생체용 금속재료로 많이 쓰이는 재료는 상용화된 순수 타이타늄(Cp-Ti)과 Ti-6Al-4V 합금 등이 있으며 순수 Cp-Ti는 산화막의 형성으로 금속 이온이 용출되지 않으므로 생체 내에서 내식성이 높고 응력부식균열을 거의 일으키지 않는 장점이 있다. 그러나 고관절이나 임플란트로 사용 시 마모가 심하고 강도가 낮아 파손되는 경우가 있다.³⁾ 따라서 Ti-6Al-4V 합금을 사용하는데 이 합금의 구성 원소인 알루미늄(aluminium, Al)이 알츠하이머를 유발하고 바나듐(vanadium, V)이 세포독성을 유발될 수 있다고 보고되었다.⁴⁻⁷⁾ 따라서 최근 이러한 문제점을 개선하기 위하

여 Al과 V이 포함되지 않고, 무독성인 Ta, Nb, Zr, Hf과 같은 원소를 Ti에 첨가하여 기계적 성질과 생체적합성이 우수한 Ti합금에 대한 연구개발의 필요성이 크게 증가하고 있다.⁸⁾ 뿐만 아니라, Ti합금이 생체 내에 매식되었을 경우 골과 합금간의 탄성계수의 차이로 인하여 응력차폐현상(stress shielding)이 발생하여 인접한 골에 높은 응력이 전달되므로 생체적합도가 감소하여 임상적으로 문제가 되고 있다.⁹⁻¹¹⁾

이러한 Ti-6Al-4V의 임상적인 문제점 때문에 이를 개선하기 위하여 탄성계수가 골과 유사한 조건을 갖도록 Ta과 같은 β 형 안정화 원소를 첨가하여 제조한 β 형 Ti합금 개발에 대한 관심이 증가하고 있다. β 형 Ti합금은 Ti-Ta을 들 수 있는데 Ta을 30 wt% 까지 첨가하면 탄성계수가 크게 감소하고 강도는 크게 증가시킬 수 있다는 보고가 있다.¹²⁻¹⁴⁾ Ta은 β 안정화 원소로써 Ti합금의 탄성계수를 감소시키고 동시에 세포독성을 일으키지 않는 등 생체적합성이 우수하다.

따라서 본 연구에서는 저탄성계수를 갖는 β 형 Ti합금인 Ti-Ta합금을 제조하여 균질화 처리한 후 표면의 조직을

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

알아보고, Ta함량에 따른 Ti-xTa 합금의 부식특성을 알아보기 위하여 전기화학적인 방법으로 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 합금제조

본 실험에서 Ti-xTa ($x=30, 40$) 합금을 제조하기 위해 Ti (G&S TITANIUM, Grade. 4, USA)와 펠렛 (pellet) 형태의 Ta (Kurt J. Lesker company, 99.95% pure, USA)을 사용하였다. Ti-xTa 합금은 진공 아크 용해로를 이용하여 제조하였으며, Ti에 Ta을 30 및 40 wt% 칭량하였다. 제조과정에서 증발되는 합금의 양은 보정하여 제조하였으며, 제조된 합금은 EDX(energy dispersive x-ray spectroscopy)분석한 결과, 제조된 합금의 성분이 각각 검출되어 합금이 잘 이루어 졌다. 10^{-3} Torr의 진공분위기에 서 정제된 아르곤 가스를 충전하고 다시 진공을 유지하였으며, 챔버 내에 존재하는 산화를 최소화하기 위해 시료를 용해하기 전에 스폰지 상 Ti를 용해하여 잔존하는 산소량을 제거 하였다. Arc Melting은 20번 반복 용해하여 실험을 수행하였으며, 제조된 시편은 전기로 (Model MSTF1650, JAPAN)를 이용하여 Ar상태 내에서 1000°C 12시간 동안 균질화 처리하였다.

2.2 합금의 미세조직 관찰

미세조직 관찰을 위해 고속 다이아몬드 정밀절단기를 이용하여 직경이 10 mm, 두께가 2.5 mm기 되도록 절단한 후, 2,000 grit의 SiC연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최종적으로 $0.3\ \mu\text{m}$ 알루미나 분말로 미세연마 한 후 초음파 세척을 하였다. 준비한 시편은 2ml HF + 3ml HNO_3 + 5ml HCl + 20ml 증류수의 Killer's 용액으로 에칭한 후 광학현미경을 이용하여 조직을 관찰하였으며, 결정구조는 XRD (X-ray diffractometer)을 사용하였다.

2.3 부식실험

생체용 Ti-xTa ($x=30, 40$) 합금의 부식특성을 알아보기 위해 전기화학적인 방법 (Model 263A, EG&G, USA)을 이용하였으며, 실험용액으로는 $36.5 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 의 0.9% NaCl 전해액을 사용하였으며, 탈기된 분위기를 유지하기 위해 아르곤가스를 5 sccm으로 일정하게 흘려주었다. 작업전극 (working electrode)에는 시편을 기준 전극 (reference electrode)은 포화감홍전극 (saturated calomel electrode, SCE)을 상대전극 (counter electrode)으로는 고밀도 탄소전극을 사용하였으며, 동전위분극 시험은 정전위차계를 이용하여 -1500mV 에서 $+2000\text{mV}$ 까지 순방향 주사를 하였으며 주사속도는 $1.667\text{mV}/\text{min}$ 으로 하였다. 각각 활성화 및 부동태구간에서 시편을 꺼내어 표면의 부식상태를 단계별로 조사 하였다. 시편 표면의 안정성을 조사하기 위하여 정전위방법으로 $+300\text{mV}$ (SCE)의 일정 전위에서 전류밀도-시간과 정전류방법으로 부동태전류밀도 구간인 $3.8\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 전위-시간의 곡선도 조사하였다. 표 1은 부식실험 조건을 나타내고 있다.

Table 1. The experimental conditions

	Potentiodynamic test
Working Equipment	EG&G Co, Model-263 A
Working Electrode	Samples (Ti-xTa)
Reference Electrode	Saturated Calomel Electrode
Counter Electrode	High Dense Carbon
Electrolyte	0.9% NaCl
Working Temp.	$36.5 \pm 1^{\circ}\text{C}$
Gas Purging	Ar gas, 5 sccm
Scan rate	$1.667\text{mV}/\text{s}$
Scan Definition	$-1500 \sim +2000\text{mV}$

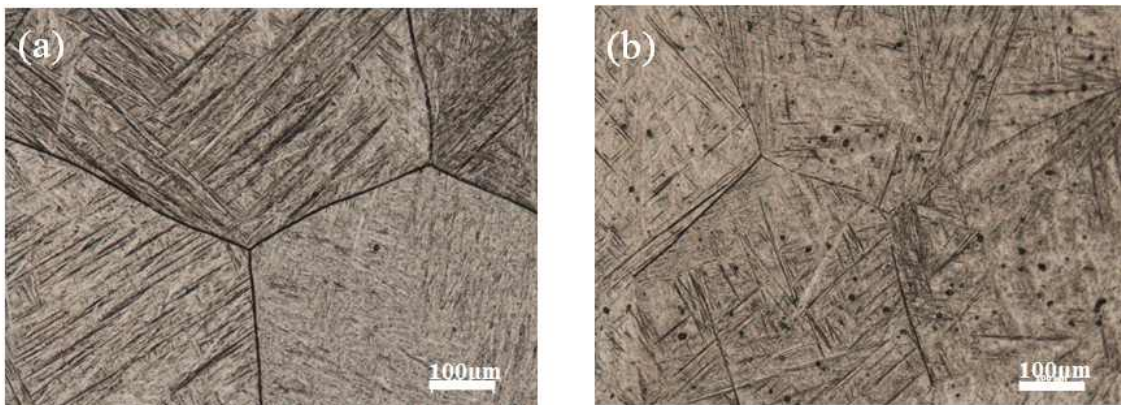


Fig. 1. OM images showing the microstructures of the Ti-xTa; (a) Ti-30Ta, (b) Ti-40Ta.

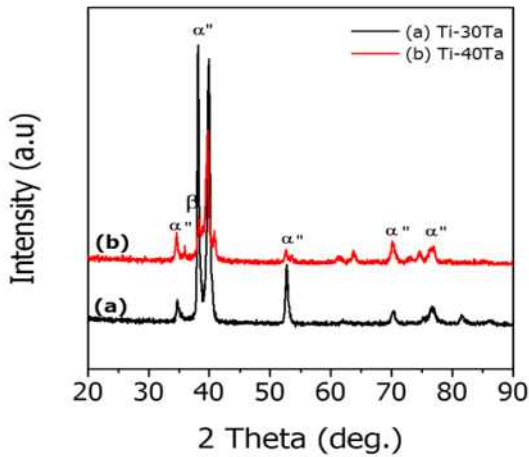


Fig. 2. XRD patterns of Ti-xTa alloys: (a) Ti-30Ta, (b) Ti-40Ta.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ti-Ta 이원계 합금을 β 변태점 보다 약 100°C 정도 높은 1000°C에서 12시간동안 균질화 처리한 후 광학 현미경을 이용하여 미세조직을 관찰한 사진이다. Ti-Ta상 태도에서 알 수 있듯이 β 변태점 이상의 온도에서 균질화 처리한 Ti-Ta합금의 미세조직은 β 로부터 α 상의 핵생성과 성장이 일어나서 widmanstatten 조직을 가지는 $\alpha + \beta$ 평형상을 가지게 된다. Ta함량이 증가할수록 백색의 β 상은 등축정 구조를 갖게 되며 조대화된 것을 관찰하였고, 층상구조의 α 상은 점차적으로 침상으로 변화되었고 미세화되는 것을 볼 수 있었다. 특히 40 wt% Ta이 첨가된 합금의 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 결과 등축정 β 단상이 나타난 것을 알 수 있었다.¹⁵⁾ 균질화 처리한 Ti-Ta합금의

미세조직을 관찰한 결과 Ta함량에 따라 침상의 α 상 조직이 나타나고 β 상의 부피 분율도 상대적으로 증가함을 알 수 있었다. 일반적으로 Ti합금의 미세조직 상에서 침상인 α 상의 크기와 폭, α 상과 β 상의 부피분율은 재료의 강도와 연성등 물성에 영향을 미치며, 침상 α 상의 크기가 작을수록 인장강도와 피로특성이 우수하고, β 상이 α 결정립 계면에서 void의 형성에 의한 파괴를 저지하여 creep강도, 파괴인성을 향상 시키는 조직으로 알려져 있다.

그림 2는 균질화 처리된 Ti-Ta합금의 X-선 회절 피크를 나타낸 것으로 β 상 피크와 α 상 피크가 검출되었으며 Ta함량이 증가함에 따라 β 상 피크가 증가하고 있다는 것도 확인할 수 있었다. 이와 같이 Ta첨가에 따른 β 상의 증가는 Ta이 Ti의 β 상 안정화 원소이기 때문이며 이러한 결과는 미세조직에서 고찰한 것과 일치하는 경향을 나타내었다.

그림 3은 이원계 Ti-Ta합금을 제조하여 균질화처리후 Ta함량에 따른 전기화학적 특성을 36.5±1°C의 0.9% NaCl 용액에서 조사하기 위하여 얻어진 양극분극곡선이다. 그래프에서 알 수 있듯이 1번 구간까지 환원반응이 일어나며, 2번 구간 이후부터 산화반응이 시작하였고, 3번 이후부터는 부동태 영역을 나타내고 있다. 활성태영역에서는 전류밀도가 크게 증가하다가 활성태 영역을 지난 후 부동태피막이 형성되는 영역에서는 전류밀도가 일정하게 유지됨을 보이는데 이는 안정한 TiO_2 와 Ta_2O_5 의 산화막이 형성되어 일정한 전류밀도를 유지함을 보이고 있다. 전위가 +1500 mV 이상 가해져도 부동태피막의 파괴가 나타나지 않아 매우 안정한 부동태를 형성하는 것을 관찰할 수 있었다. Ta의 함량이 증가함에 따라 거의 비슷한 분극곡선의 양상을 보이고 전위가 더 증가하면 부동태전류밀도의 변화가 4영역이후에서 Ti-40Ta에 비하여 Ti-30Ta의 경우는 다소 불안정한 형태를 보이지만 높은 전위에서도 일정하게 유지되어

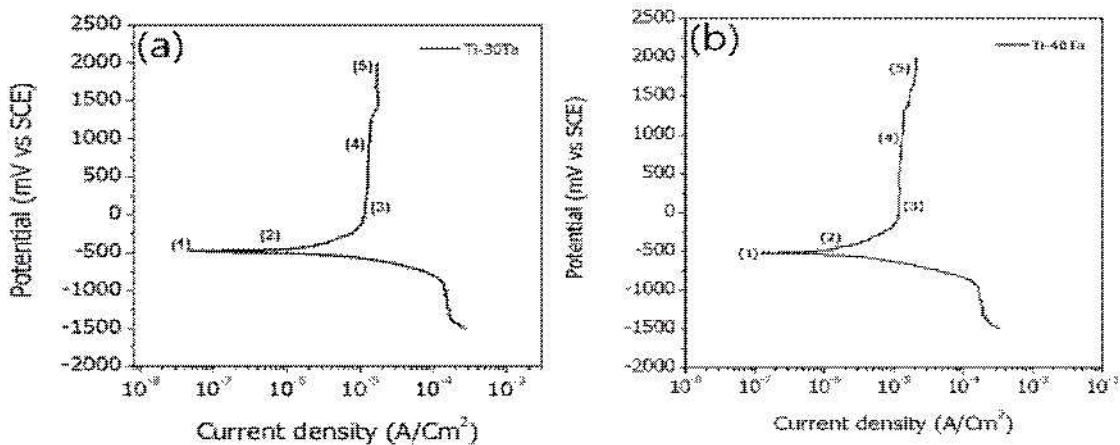


Fig. 3. Anodic polarization curves of Ti-xTa alloys after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1°C. (a) Ti-30Ta, (b) Ti-40Ta.

Table 2. Corrosion potential (E_{corr}), current density at +300mV ($I_{300\text{mV}}$), and corrosion current density (I_{corr}) of Ti-xTa alloys after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C

Solution	Sample	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	$I_{300\text{mV}}$ (mA/cm ²)
0.9 % NaCl	Ti-30Ta	-481	5.50×10^{-6}	1.22×10^{-5}
	Ti-40Ta	-516	4.83×10^{-6}	1.22×10^{-5}

Ta함량이 더욱 안정된 피막의 형성에 기여하였음을 알 수 있다. 이는 앞의 미세조직에서도 알 수 있듯이 Ti-40Ta은 안정한 베타구조의 조직을 갖음으로써 마르텐사이트 조직이 다소 많은 Ti-30Ta보다는 부동태 구간에서 내식성이 우수함을 나타내고 있다.

표 2는 분극실험에서 얻은 부식 데이터를 나타내고 있으며 Ti-30Ta과 Ti-40Ta의 부식전위는 각각 -481mV 와 -516mV 값을 가지며, +300mV에서의 부식전류밀도는 서로 유사한 범위에 있지만 전위가 증가함에 따라서 차이가 나게 됨을 알 수 있다.

그림 4와 5는 그림 3의 분극곡선에서 각 부식전위 구간, 활성화태구간, 및 부동태구간에서 부식형상을 관찰하기 위하여 광학현미경을 이용하여 부식표면을 관찰한 것으로 그림 4는 Ti-30Ta을, 그림 5는 Ti-40Ta합금의 것을 각각 나타내고 있다. 부식후 표면은 표면결함이 활성화태영역에서 부동태영역으로 갈수록 감소됨을 알 수 있는데 즉 활성화태영역에서 발생된 결함이 TiO_2 와 Ta_2O_5 의 부동태 피막의 형성으로 인하여 현미경상에 감소된 것으로 나타났다. 이는 분극곡선에서 활성화태영역에서 전류밀도가 크게 증가하는 것과 일치하며 활성화된 결함은 합금제조과정에서 발생된 기포

이거나 마르텐사이트 조직이 존재한 부분에서 Cl 이온에 의해 침식을 집중적으로 받아 핏트가 발생되었다가 부동태영역으로 전위가 증가함에 따라서 다시 표면에 부동태피막이 형성되어 결함이 감소한 것으로 생각된다. 또한 2영역에서 확대한 그림 그림 4와 5(b-1)에서 보면 침식된 형태임을 확인할 수 있다. 그러다가 전위가 증가하면 이러한 침식된 자리가 크게 감소하여 나타남을 알 수 있다. 이는 Ta_2O_5 산화막의 형성으로 TiO_2 산화막보다 더 안정하고 강력한 산화막이 형성되었음을 나타내며 Ta함량이 증가할수록 내식성은 향상된다는 보고와 일치하였고¹¹⁾ Ta이 Ti 합금에 첨가되면 금속 이온의 방출을 감소시키기 때문이다¹¹⁾. 생체 적합측면에서 Ti-Ta합금의 표면에 생성된 TiO_2 와 Ta_2O_5 산화막은 체액 내에서 비활성이기 때문에 생체적합성도 뛰어나다고 보고되었다.¹¹⁾

그림 6과 7은 Ta함량에 따른 부동태영역의 피막안정성을 평가하기 위하여 정전위법과 정전류법을 수행하였다. 그림 6은 일정한 전위를 유지시켜 주면서 전류밀도와 시간에 따른 내식성을 보여주는 정전위시험곡선을 나타내는 그림이다. 일정 전위에서 같은 시간을 비교해보면 Ta함량이 증가될 수록 전류밀도 값이 더 낮은 것으로 보아 Ta함량이 증가됨으로써 안정된 부동태피막을 형성함으로써 좋은 내식성을 나타냄을 다시 확인 할 수 있다.

그림 7은 일정한 전류밀도를 유지시켜 주면서 전위와 시간에 따른 정전류시험곡선을 나타내는 그림이다. 일정 전류밀도에서 같은 시간을 비교해보면 Ta 함량이 증가됨에 따라 전위가 증가하는 것으로 보아 안정한 부동태 피막이 형성되었음을 알 수 있어 Ta이 첨가됨으로써 내식성을 증가시킴을 확인 할 수 있다.

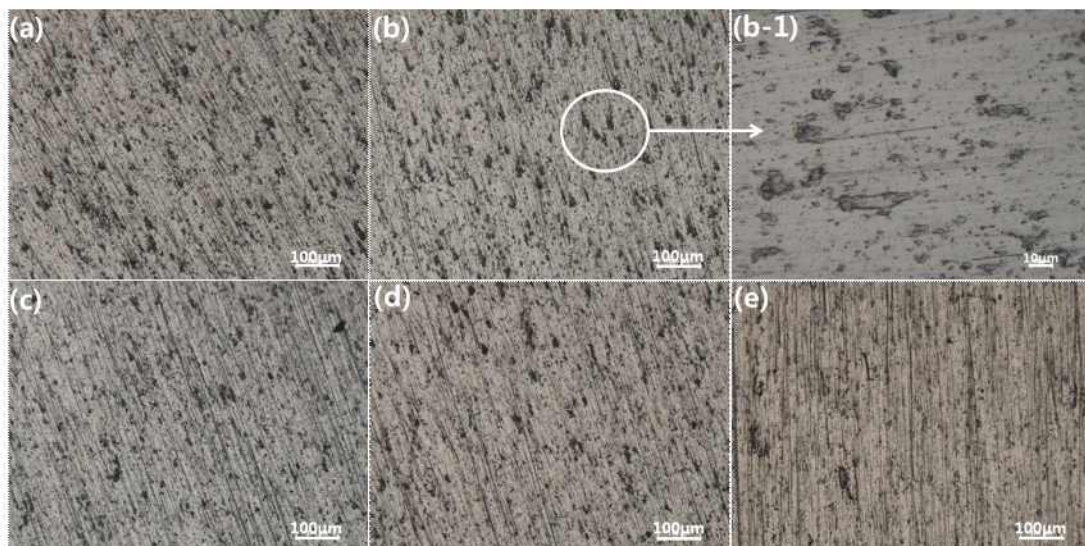


Fig. 4. OM images showing the corrosion morphology of Ti-30Ta after anodic polarization test at (a) 1 region, (b),(b-1) 2 region, (c) 3 region, (d) 4 region, and (e) 5 region of Fig. 3(a).

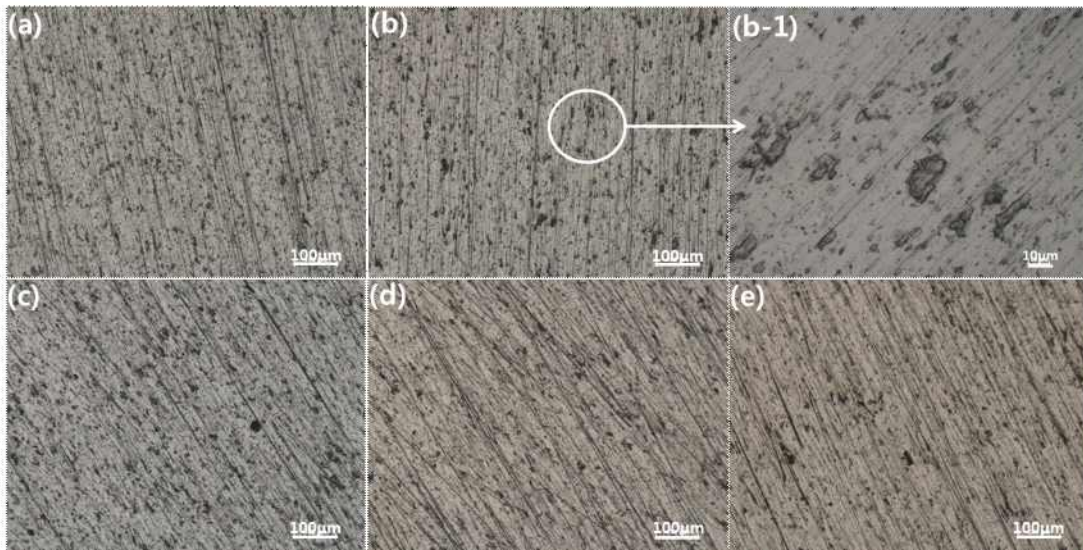


Fig. 5. OM images showing the corrosion morphology of Ti-40Ta after anodic polarization test at (a) 1 region, (b),(b-1) 2 region, (c) 3 region, (d) 4 region, and (e) 5 region of Fig. 3(b).

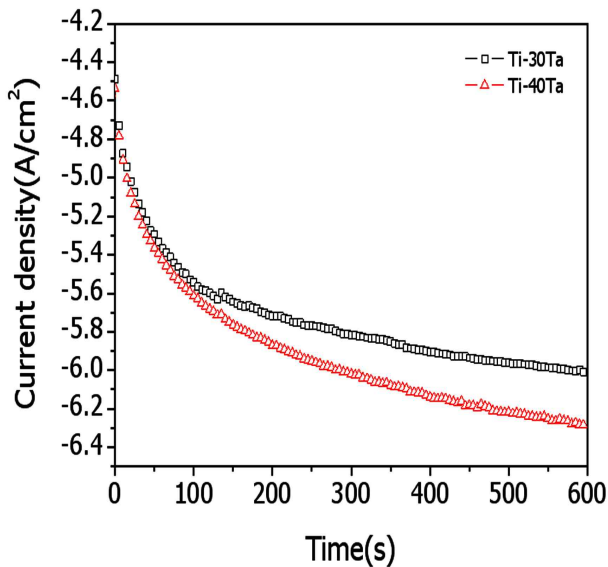


Fig. 6. Current-time curves of Ti-xTa alloys at +300mV in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ±1 °C.

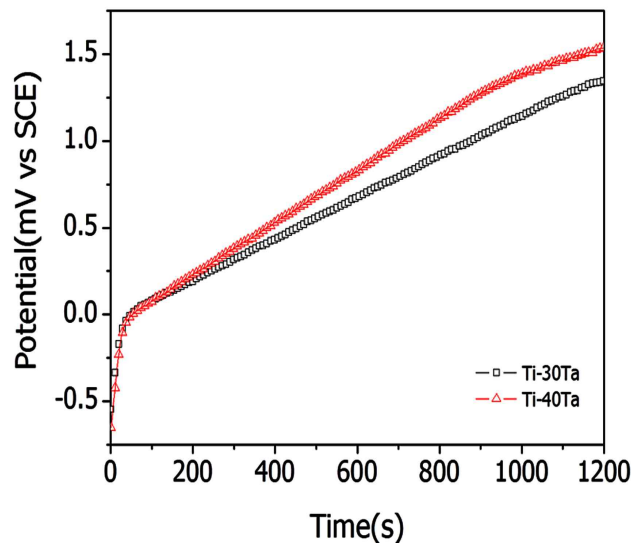


Fig. 7. Potential-time curves of Ti-xTa alloys in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ±1 °C.

4. 결 론

Ta 함량에 따른 Ti-xTa 합금의 부식특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ti-xTa합금에서 Ta의 함량이 증가할수록 α상의 조직이 β상의 미세구조로 변화되었다.

2. Ti-xTa합금에서 Ta의 함량이 증가할수록 부식전위, 부식전류밀도 및 +300mV에서의 부식 전류밀도차는 거의 없었으나 전위값이 증가할수록 부동태영역에서 전류밀도의 변화가 일정하였다.

3. Ti-xTa합금에서 Ta의 함량이 증가할수록 활성태영역에서 Cl⁻이온에 의해 침식된 자리의 수가 감소하였으며 활성태영역에서 부동태영역으로 갈수록 크게 감소함을

보였다.

4. Ti-xTa 합금에서 Ta의 함량이 증가할수록 전류밀도-시간곡선에서 전류밀도가 감소하였으며 전위-시간곡선에서 전위가 증가하였다.

참 고 문 헌

1. J. Black and G Hastings., *Handbook of Biomaterial Properties*. Chapman & Hall 135, (1998).
2. F. Andress von Recum., *Handbook of biomaterial Evaluation Taylor & Francis* 1, (1999).
3. E. Kobayashi, L. K. Gardner, R. W. Toth, J. Prosthetdent, **54**, 410 (1985).
4. M. F. Semlitsch, H. Weber, R. M. Streicher, R. Schon, *Biomaterials*, **13**, 781 (1992).
5. Y. Okazaki, S. Rao, S. Asao, T. Tateishi, S. Katsuda, Y. Furuki, *J. Japan Inst. Metals*, **9**, 890 (1996).
6. A. K. Shukla, R. Balasubramaniam, S. Bhargava, *J. Alloys Comp*, **389**, 144 (2005).
7. D. Kuroda, M. Niinomi, *Mater. Sci. Eng. A* **243**, 244 (2001).
8. H. C. Choe, *Thin solid Film* **519**, 4652 (2011).
9. Y. L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori, *Mater. Sci. Eng. A* **384**, 92 (2004).
10. Y. L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori, *Mater. Sci. Eng. A* **371**, 283 (2004).
11. Y. L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori, H. Fukui, H. Toda, *Mater. Sci. Eng. A* **398**, 28 (2005).
12. S. E. Kim, J. H. Son, Y. T. Hyun, H. W. Jeong, Y. T. Lee, J. S. Song, J. H. Lee, *Met. Mater. Int.*, **13**, 151 (2007).
13. S. E. Kim, H. W. Jeong, Y. T. Hyun, Y. T. Lee, C. H. Jung, S. K. Kim, J. S. Song, J. H. Lee, *Met. Mater. Int.*, **13**, 145 (2007).
14. Y. L. Zhou, M. Niinomi, *Materials Sci. and Eng., A* **29**, 1061 (2009).
15. D. Mareci, R. Chelariu, D. M. Gordin, G. Ungureanu, T. Gloriant, *Acta Biomaterialia*, **5**, 3625 (2009).