

생리식염수중에서의 TiNi 형상기억합금의 공식에 관한 연구

김 기 주 · 서 원 찬 · 황 운 석
인하대학교 금속공학과

Pitting Corrosion of TiNi Shape Memory Alloy in Simulated Physiological Solutions

Kee-Joo Kim, Won-Chan Seo and Woon-Suk Hwang

Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Incheon 402-751

The corrosion behavior and pitting mechanism of a TiNi shape memory alloy were investigated in simulated physiological solutions (0.9% NaCl sol.) at a constant temperature of 37°C. The critical pitting potential of TiNi alloy was obtained as 0.13V(vs. SCE) by the potentiodynamic polarization measurements. And pitting susceptibility of TiNi alloy was much higher than that of pure titanium, but lower than that of pure nickel. It was found that the passive film on a TiNi surface was composed mainly of TiO₂ and minimally Ni(OH)₂ by XPS analysis. These results show that the dissolution rate of passive film and pit nucleation process of TiNi are related to the film composition and existence of Ni(OH)₂. By SEM and AES analysis, it was observed that titanium carbide was present within every pit. It seems that a titanium carbide precipitate near the surface promotes a pit nucleation as an unstabilizer for passive film. The result of galvanic corrosion test of a TiNi/TiC couple shows that TiC acts as a cathode and raises the potential of TiNi over the critical pitting potential. It was proposed that pitting corrosion of TiNi shape memory alloy in simulated physiological solutions is initiated by the reduction of TiO₂ near titanium carbide, and Ti is dissolved to Ti³⁺ and Ni to Ni²⁺ inside pits during the pit growth. As a result of hydrolysis reaction of dissolved Ti³⁺ with H₂O (Ti³⁺ + 2H₂O → TiO₂ + 4H⁺ + e), pH in pits decreases, and therefore pits can grow autocatalytically.

1. 서 론

TiNi 합금은 우수한 형상기억특성, Ti계 합금이 가지고 있는 내식성, 그리고 금속간 화합물 중에서 가공성이 우수한 점과 고강도 등의 여러 장점 때문에 의료용 생체재료에 널리 응용되고 있다.^{1,2)} 이러한 의료용 생체재료로서 요구되는 조건에는 강도, 피로 등의 기계적 성질의 신뢰

성과 생체 적합성, 세포독성여부 등의 생물학적 신뢰성, 그리고 합금원소의 미량용출, 부식 등에 대한 화학적 신뢰성을 들 수 있다.³⁾ 특히, 재료의 부식성과 생체세포에 대한 용출된 금속이온의 독성과 발암성의 유무는 생체재료로서의 적합성을 판단하는 가장 중요한 요인이다.^{4,5)} 생체재료로써 사용되는 금속 및 합금 중 부식에 의한 이온용출에 의해 문제가 되는 원소는 Ni,

Fe, V, Co등이며, 이들 원소는 이온용출시 인체 세포에 대하여 독성 및 발암성을 지니고 있음이 보고된 바 있다.^{4,6)} TiNi 합금의 경우도 부식으로 인한 유해한 Ni이온의 용출이 문제시되고 있으며, 생체재료로써 안전하고 더욱 폭넓게 사용되기 위해서 TiNi 합금의 생체환경에서의 부식 거동에 관한 연구가 필요한 실정이다. 생체재료로써의 부식특성은 *in vivo*, *ex vivo*, *in vitro* 시험에 의하여 행하여지는데, 특히 *in vitro* 시험중 전기화학적 측정은 빠른 기간내에 부식특성을 파악할 수 있는 장점이 있어 가장 활발히 사용되고 있다.³⁾ 지금까지의 연구에서, Rondelli⁷⁾에 의하면 모의 생리식염수에서 동전위 분극시험 결과 TiNi 합금은 Ti-6Al-4V와 거의 같은 우수한 국부부식 저항성을 나타내었지만, 실제 생체환경과 유사한 ASTM F746법으로 전기화학적 측정 결과 약 0.25V(vs. SCE)에서 공식이 발생하며 316L 스테인레스강과 Ti-6Al-4V보다 낮은 전위에서 공식이 발생하였다. 또한 Dutta⁸⁾는 Hank의 모의 생리식염수에서 TiNi 합금의 부식특성에 대한 미세조직의 영향을 고찰한 결과 Ti₂Ni 금속간화합물이 공식발생의 우선적 장소로서 공식을 조장한다고 보고하고 있다. 공식기구에 관한 이해는 공식의 발생원인을 분석하고 이를 응용하여 방지책을 연구하는데 필수적이나, 지금까지 TiNi 합금의 공식기구에 관하여 자세하게 밝혀진 바가 없다.

본 연구에서는 모의 생리식염수중에서 동전위 분극시험을 행하여 공식감수성을 평가하였으며, 이를 순 Ti, 순 Ni 과 비교하였고, 공식전위에 미치는 용액의 pH, Cl⁻ 및 Ti(IV)이온 농도의 영향을 조사하였다. 또한, Ellipsometry, AES, ESCA등을 이용하여 TiNi 합금의 부동태피막을 분석하고 핏트에 대한 SEM관찰과 AES분석을 수행하였으며, 조직내부의 불순물로 인하여 생성된 석출상인 TiC 와의 갈바니 부식 실험을 수행하여 공식기구를 조사하였다.

Table 1. Chemical compositions and physical properties of the specimen

Shape	1.2mm thick Sheet
Chemical Composition	Ni 55.96% , C 0.052% (Ti _{49.1} Ni _{50.9})
Transformation Temperature	M _s 239K A _s 279 K M _f 206.5K A _f 306 K
Heat Treatment	1,323K × 2 hr (10 ⁻⁴ torr)

2. 실험방법

2.1 시편준비 및 시험액제조

본 실험에 사용한 시편은 약 1% Ni과잉(Ni_{50.9} Ti_{49.1})의 두께 1.2mm인 열간 압연재로써 日本 住友電工(株)에서 제조한 것을 사용하였다. 마르텐사이트 변태온도는 M_s점이 -34℃, A_f점이 33℃로 본 실험의 온도범위에서 오스테나이트조직을 유지하며 실험 도중에 조직의 변화가 없도록 하였다. 시험편의 조성과 물리적 성질 및 열처리 조건 등을 Table 1에 나타내었다. 시험편의 기하학적 부식시험면적은 1.13cm²이며 시험전 시험편의 전처리는 SiC 에머리지로 #600까지 연마한 후 아세톤으로 초음파탈지하고 순수로 세척한 후 건조하였다. 공식실험시 발생하는 틈부식을 억제하고 부식시험편의 기하학적 면적에 대한 균일성을 확보하여 신뢰성 있는 데이터를 얻기 위하여 Fig. 1과 같은 작용전극용 시험편 홀더를 제작하여 사용하였다.

생리식염수는 0.9% NaCl용액을 사용하였고 온도는 생체온도와 일치하는 37℃로 유지하였으며, pH는 약 5.5를 나타내었다. 실험에 사용된 용액은 1차증류와 이온교환수지를 거친 순수로 제작하였다. 용존산소를 제거하기 위하여 실험 전 질소로 1시간동안 탈기하였으며, 실험 중에도 계속적으로 질소를 불어넣어 주면서 실험하였다. 생리식염수의 pH조절에는 산성에서는 HCl을, 염기성에서는 NaOH을 사용하였다. 완충용액으로 pH 3은 HCl과 KH Phthalate로, pH 4~5는 NaOH와 KH Phthalate로 하였으며 pH 6

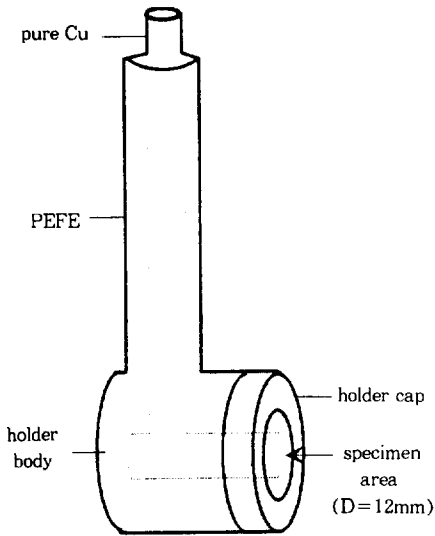
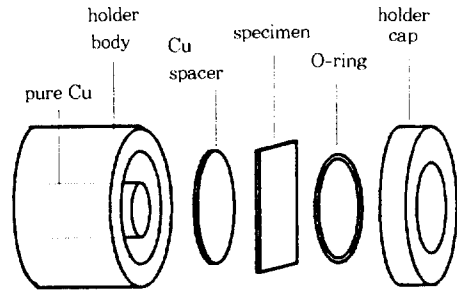


Fig. 1. Schematic diagram of the specimen holder.



~7은 NaOH와 KH_2PO_4 , pH 9는 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 로 pH를 조절하였다. HCl 첨가 시에는 NaCl의 농도를 HCl의 첨가농도만큼 감안하여 조절하였다. 생리식염수 중 Ti(IV)이온의 첨가에는 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 를 사용하였고 첨가시의 농도는 0.1mM에서 0.4mM까지 변화시켰다.

2.2 동전위 분극 및 갈바닉부식 시험

동전위 분극속도에 따른 분극특성의 변화를 측정하기 위하여 분극속도를 각각 5mV/min, 10mV/min, 20mV/min로 변화시키면서 예비 실험한 결과, 10mV/min이하에서는 분극특성의 변화가 거의 없었으므로 모든 동전위 분극시험에 있어서 분극속도는 10mV/min를 기준으로 하였다. 대극으로는 백금전극, 기준전극으로는 포화 칼로멜전극을 사용하였으며, EG & G사의 Potentiostat/Galvanostat Model 273A를 사용하여 실험을 수행하였다. 분극곡선으로부터 공식 전위를 측정하여 공식감수성을 평가하였으며, 공식이 발생된 시험편에 대한 SEM관찰과 AES 분석으로 공식기구를 검토하였다. 또한, 공식기구를 조사하기 위하여 TiNi와 면적비를 1:1로 하여 TiC(순도99%, 日本 高純度化學研究所

(株))와 갈바닉부식 실험을 수행하였다.

2.3 부동태피막 특성분석

부동태피막의 두께는 ellipsometry와 AES depth profiling으로 측정하였고 부동태피막의 조성은 ESCA로 분석하였다. AES depth profiling시 스퍼터링 속도는 50Å/min로 하였고, ESCA분석시 표면은 스퍼터링없이 분석하였다. 또한 ESCA에 의한 부동태피막의 조성은 Ti와 Ni의 $2p_{3/2}$ 전자에 대한 스펙트럼으로 분석하였고, 각 전자의 결합에너지는 Cls의 결합에너지를 284.8eV로 기준하여 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 침지전위 및 공식전위

생리식염수(0.9% NaCl수용액)중에서의 TiNi 합금의 침지전위는 Fig. 2와 같이 측정되었다. 침지전위는 약 -0.36V(vs. SCE)를 나타내며 TiNi 합금은 부동태상태로 존재한다. 또한 침지전위는 용액의 pH가 감소함에 따라 증가하였고 이를 Fig. 3에 나타내었다.

생리식염수중에서의 TiNi 합금의 공식감수성

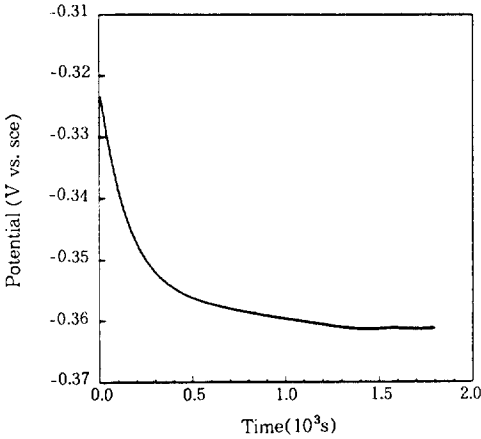


Fig. 2. Variation of the open circuit potential with time for TiNi alloy in deaerated 0.9% NaCl solution at 37°C.

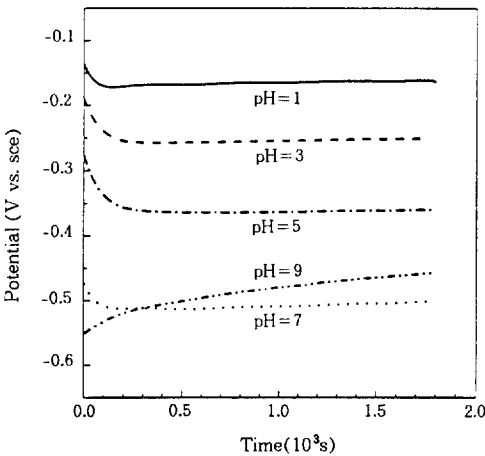


Fig. 3. Effects of pH of simulated physiological solutions on the open circuit potential of TiNi alloy.

은 동전위 분극시험법으로 평가하였다. Fig. 4는 양극분극곡선을 나타내며 분극곡선으로부터 TiNi 합금은 0.13V (vs. SCE) 이상에서 공식이 발생함을 알 수 있다. Fig. 4는 수십차례의 분극 시험 결과 얻어진 분극곡선을 중첩하여 공식이 발생하는 영역을 표시하고 있으며, 분극속도가 증가함에 따라 공식이 발생하는 영역이 다소 상승하였고, 10mV/min 이하의 분극속도에서는 분

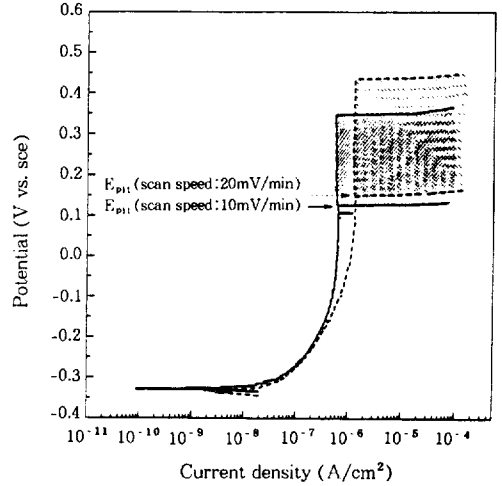


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves for TiNi alloy in simulated physiological solution (37°C, 0.9% NaCl)

극속도에 따른 공식전위의 변화는 크지 않았다.

3.2 순 Ti과 순 Ni과의 공식감수성 비교

TiNi 합금은 내식성이 매우 우수한 것으로 알려진 Ti와 Ni가 거의 1:1의 화학량론적비로서 구성된 합금이다. Fig. 5는 생리식염수중에서의 TiNi 합금과 순 Ti 및 순 Ni의 동전위 분극곡선을 나타내며, 이 결과에서 TiNi 합금은 순 Ti보다는 공식감수성이 크지만 순 Ni보다는 공식감수성이 작음을 알 수 있다.

3.3 공식전위에 대한 pH, Cl⁻농도, Ti(IV)이온의 영향

Fig. 6은 완충된 NaCl수용액에서의 TiNi 합금의 공식감수성에 미치는 pH의 영향을 나타낸다.

공식은 pH가 5이하인 용액에서만 발생하였고 7이상에서는 발생하지 않았다. 이것은 pH의 감소가 부동태피막의 환원용해를 촉진하여 피막의 파괴를 용이하게 하기 때문인 것으로 생각되며, 생리식염수의 pH는 공식의 발생에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. pH가 7과 9일 때 고전위영역에서 전류가 증가하는 이유는 합금표면에서

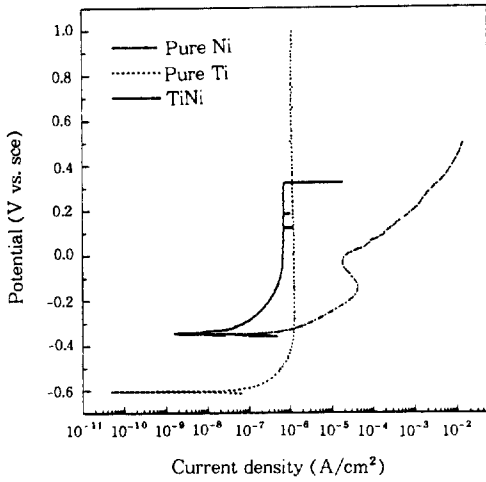


Fig. 5. Comparison of anodic polarization behavior and pitting susceptibility between pure Ti, pure Ni, and TiNi alloy in simulated physiological solution (37°C, 0.9% NaCl).

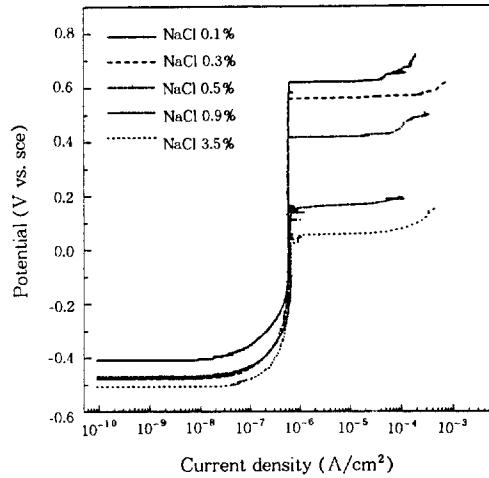


Fig. 7. Effects of NaCl concentrations on potentiodynamic polarization characteristics of TiNi alloy.

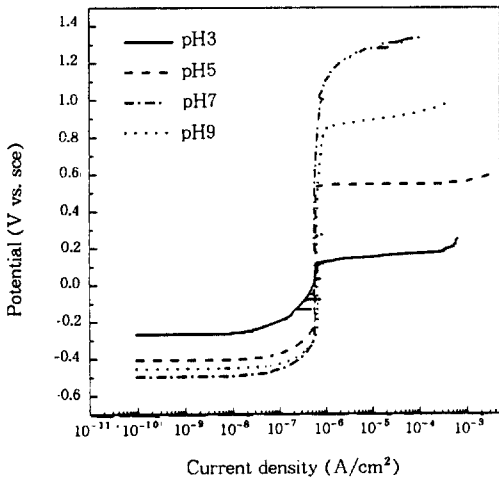


Fig. 6. Effects of pH of simulated physiological solutions on potentiodynamic polarization characteristics of TiNi alloy.

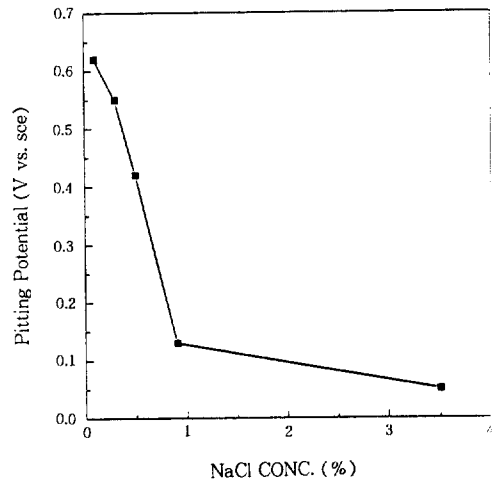


Fig. 8. Variation of pitting potential with NaCl concentrations.

의 산소발생에 기인하는 것이다.

용액내 Cl⁻ 농도에 따른 동전위 분극특성 및 공식전위의 변화를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. Cl⁻ 농도의 변화는 TiNi 합금의 부동태전류에는 거의 영향을 주지 않으나, 농도가 감소함에 따라 공식전위는 증가하였다. 또한, 0.9%이

하의 NaCl농도에서는 농도가 감소함에 따라 공식전위가 급격히 증가하여 본 실험에서는 0.1% 미만에서는 공식이 발생하지 않았으며, 3.5% NaCl을 포함하는 모의해수환경에서의 공식전위는 0.05V(vs. SCE)였다.

Fig. 9는 생리식염수 중 Ti(IV)이온 농도에 따른 동전위 분극특성 및 공식전위의 변화를 나

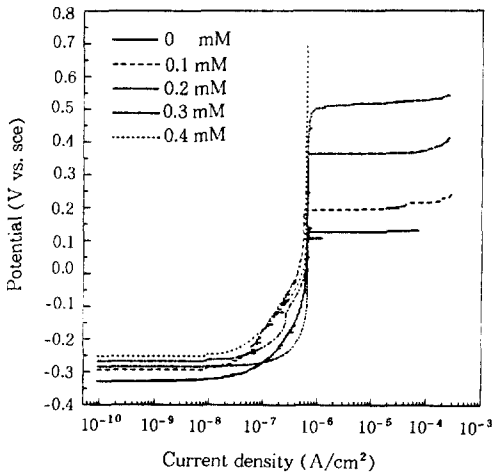


Fig. 9. Effects of Ti(IV) ion concentrations on potentiodynamic polarization characteristics of TiNi alloy.

타낸다. 생리식염수 중 Ti(IV)이온 농도가 증가함에 따라 공식전위는 증가하며 0.4mM 이상에서는 공식이 발생하지 않았다. McKay⁹⁾에 의하면 Ti의 경우 용액중의 Ti이온에 의한 Ti(IV)/Ti(III)의 환원 전류밀도값이 임계 부동태화 전류값을 초과하면 Ti는 부동태화하는 것으로 보고하고 있으며, TiNi 합금의 경우도 용액중의 Ti(IV)농도의 증가는 부동태화능을 증가시켜 공식의 발생을 둔화시키는 것을 알 수 있다.

3.4 부동태피막 특성

ellipsometry 측정에 필요한 자연산화막이 제거된 TiNi 합금의 광학상수는, SiC 에머리지로 표면을 기계적 연마한 직후 측정된 결과 2.9851-3.2410i의 값을 얻었다. 이를 기준으로하여 TiNi 합금의 자연산화막의 두께는 약 10Å이며, 생리식염수중에 1시간 침지후의 부동태피막의 두께는 20~25Å, 0.2V까지 동 전위 분극후의 부동태피막의 두께는 40~50Å로 측정되었다. Sugimoto¹⁰⁾에 의하면, 20°C, 3% NaCl 용액에서 분극시 전위에 따른 부동태피막의 두께를 ellipsometry로 측정된 결과 자연산화막은 8Å,

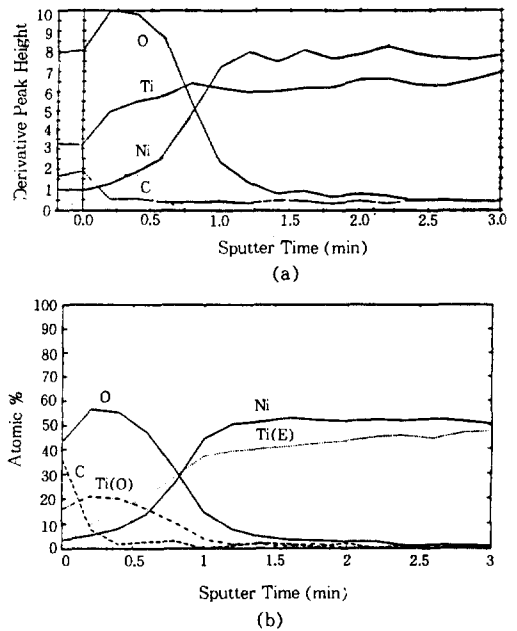


Fig. 10. Depth profiles on the surface of TiNi alloy after passivation in borate buffer solution (pH 8.4) for 1 hour. (a) depth profile (b) quantitative depth profile.

침지후는 약 15Å, 0.2V까지 분극후는 약 25Å 임을 보고하였으며, 본 실험의 측정치보다는 다소 작지만 침지와 분극에 의해 부동태피막의 두께가 증가한다는 점에서는 같은 결과를 보이고 있다.

Fig. 10은 borate 완충용액 (pH 8.4)에서 0.4V (vs. SCE)로 1시간동안 정전위 유지하여 부동태화시킨 TiNi 합금의 부동태피막에 대한 AES depth profile이다. (a)에서 부동태화한 TiNi 합금의 부동태피막의 두께는 약 50Å이며 표면에 Ti와 Ni 및 O가 존재함을 알 수 있다. 그러나 Ti는 표면에서 부터 높은 농도를 보이고 있는 반면 Ni은 표면에서 작고 기지로 들어가면서 증가하고 있다. (b)는 (a)의 정량적 분석으로 부동태피막은 대부분 Ti의 산화물로 구성되어 있음을 보여주고 있다.

Sugimoto¹⁰⁾는 0.5M H₂SO₄ 용액중에서 형성된 부동태피막에 대한 ESCA 분석결과 TiNi 합금의

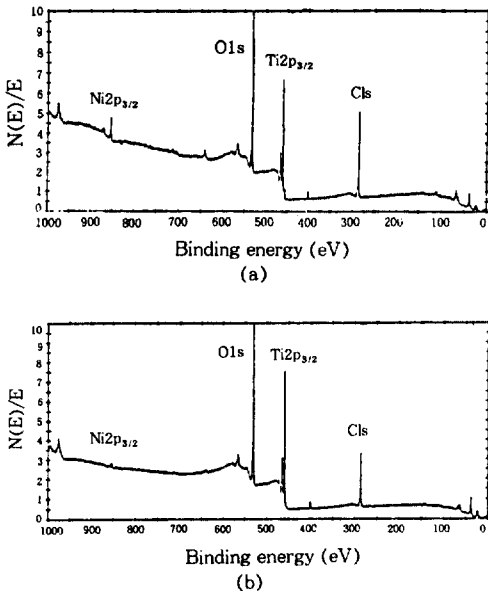


Fig. 11. ESCA analysis on the surface of TiNi alloy (a) after immersing for 1 hour at open circuit condition in simulated physiological solution (b) after potentiodynamic anodic polarization to 0.2V in simulated physiological solution.

부동태피막은 TiO_2 와 NiO 로 구성되어 있다고 보고하였다. 한편 Solar¹¹⁾에 의하면 화학적 또는 전기화학적으로 형성된 부동태피막은 $3Ti_2O_3 \cdot 4TiO_2$ 라고 보고하였으며, Oshida¹²⁾는 300℃에서 10분간 유지한 대기중 산화막은 $NiTiO_3$ 을 함유한 TiO_2 라고 보고하였다. 한¹³⁾ 등에 의하면 borate 용액에서 부동태화 후 ESCA로 분석한 결과 부동태피막은 주로 TiO 또는 TiO_2 로 이루어져 있다고 보고하였다.

본 실험에서는 생리식염수중에 침지와 분극후 ESCA로 부동태피막의 조성을 분석하였다. Fig. 11은 생리식염수중에서 1시간 침지후 TiNi 합금의 부동태피막과 0.2V까지 동전위 분극하여 공식이 발생된 후 부동태피막에 대한 ESCA 분석 결과이다. 두 조건 모두 표면에서 Ti, Ni, O, C 등이 검출되었으며, 부동태피막의 조성은 Ti와 Ni의 $2p_{3/2}$ 전자에 대한 결합에너지의 측정값으로 분석하였다. Fig. 12(a)에서 $Ti 2p_{3/2}$ 전자의

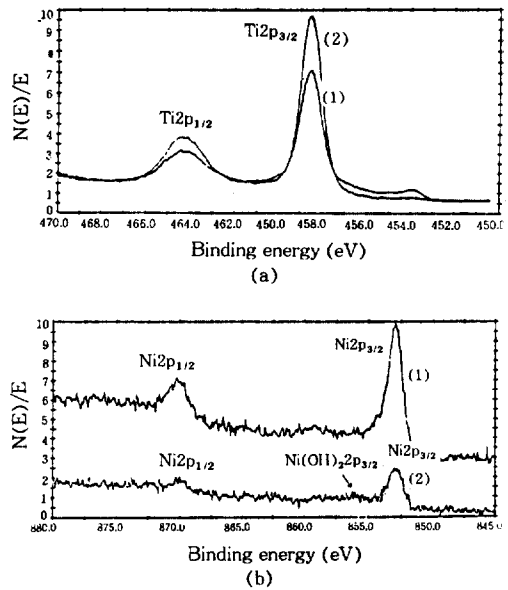


Fig. 12. Quantitative ESCA analysis on the surface of TiNi alloy. (a) ESCA data for $Ti 2p_{3/2}$ peak (b) ESCA data for $Ni 2p_{3/2}$ peak (1) immersing for 1 hour at open circuit condition in simulated physiological solution (2) potentiodynamic anodic polarization to 0.2V in simulated physiological solution.

결합에너지는 458.5eV로¹⁴⁾ 표면에서 Ti는 $Ti(O_2)$ 로 이루어져 있으며, Fig. 12(b)에서 $Ni 2p_{3/2}$ 전자의 결합에너지는 852.1eV로¹⁴⁾ 표면에서 검출된 Ni은 원소상태임을 알 수 있다. 이러한 원소상태의 Ni은 부동태피막의 두께가 얇기 때문에 소지의 Ni이 검출된 것으로 생각된다. 침지후보다 분극후 부동태피막에서 $Ti 2p_{3/2}$ 피크의 크기는 증가하였고 $Ni 2p_{3/2}$ 피크의 크기는 감소하였으며, 이것은 침지후보다 분극후의 부동태피막의 두께가 증가하였기 때문이다. (b)의 분극후 부동태피막에서는 856eV 부근에서 작은 peak를 관찰할 수 있는데, 이것은 $Ni(OH)_2$ 에 해당하는 $Ni 2p_{3/2}$ peak이다.¹⁴⁾ 따라서 TiNi 합금의 부동태피막은 대부분 TiO_2 (또는 수산화물)로 이루어져 있지만, $Ni(OH)_2$ 도 소량 존재하고 있는 것을 알 수 있다.

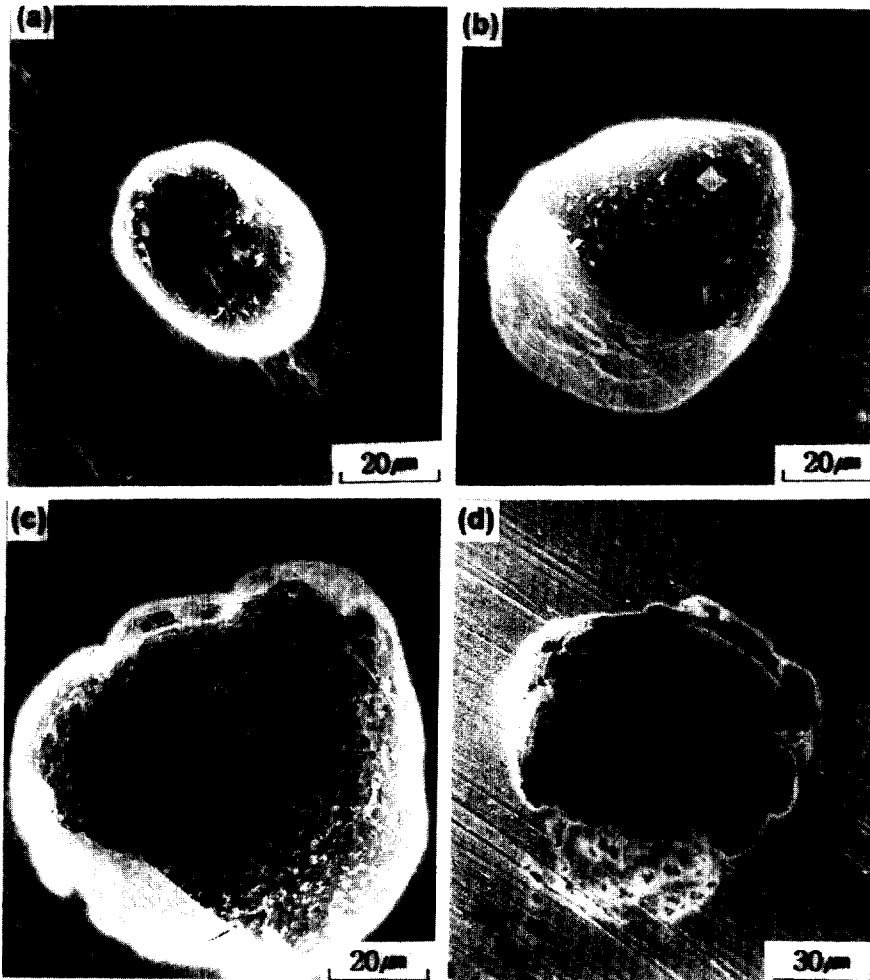


Fig. 13. SEM images of pits formed on TiNi alloy after potentiodynamic polarization in simulated physiological solutions(0.9% NaCl, 37°C). Each final current density was (a) $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (b) $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (c) $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (d) $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

3.5 공식기구

Fig. 13은 동전위 분극시 공식발생 후 핏트의 SEM사진이다. SEM관찰로부터 핏트는 반구형으로 성장하며 성장시 핏트위에 잔존피막을 형성하고 있음을 알 수 있다. 또한 핏트내부에는 흰색의 부식생성물들이 산재하고 있으며, 각각의 핏트내부에는 석출물 또는 개재물로 생각되는 사각형 형상의 물질이 존재함이 확인되었다.

TiNi 합금의 부동태피막은 소량의 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를

함유하는 TiO_2 로 이루어져 있다. 이 때 소량 함유된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 는 부동태피막에 대한 불안정화 요소로 작용하는데, 이는 생리식염수환경에서 TiO_2 보다 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 가 화학적으로 불안정하여 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 가 우선적으로 파괴될 가능성이 높기 때문이다. 생리식염수의 pH는 약 5.5정도이며, 생리식염수중에서 측정된 침지전위에서 Ti와 Ni는 모두 부동태 상태이다. 공식이 발생하는 전위영역인 $0.13\text{V}(\text{vs. SCE})$ 부근에서는 Ti의 부동태피막은 안정하지만 Ni의 부동태피막은 불안정하여

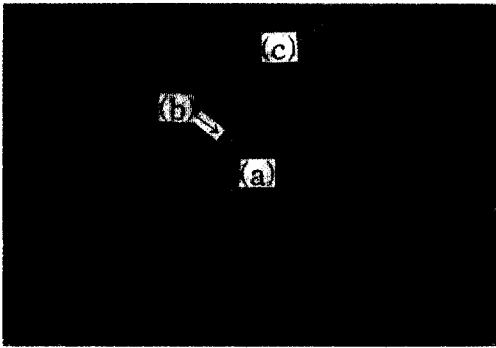


Fig. 14. SEM image of the inside of pit. (a) titanium carbide (b),(c) corrosion products.

화학적 용해의 가능성이 존재한다. 따라서 생리식염수중에서 TiNi 합금의 공식감수성이 순 Ti 보다 큰 원인중의 하나로서 TiNi 합금의 부동태 피막중에 포함된 소량의 Ni 산화물의 존재가 피막파괴의 감수성을 증가시키는 것으로 생각할 수 있다.

또한 SEM관찰로부터 핏트내부에서 사각형 형상의 물질이 존재함을 확인하였는데, 이러한 물질이 표면근처의 모재중에 존재하는 것은 부동태피막 파괴의 조장과 관련이 있는 것으로 생각된다. 한¹⁵⁾등에 의하면 Ti-50.4at.%Ni합금의 조직관찰결과 기지내에 구형의 반점모양인 Ti₄Ni₂O_x와 판상의 석출물 Ti₁₁Ni₄가 존재한다고 보고하였다. 또한 Dutta¹⁰⁾도 Ti₂Ni 석출물이 기지내에 존재하며 이러한 석출물이 공식의 발생을 조장한다고 주장하였다. 그러나 핏트내부에서 관찰된 사각형 형상의 물질은 그 모양이 다른 것으로 보아 위의 연구자에 의해 보고된 물질과는 다른 것으로 생각된다.

Fig. 14는 핏트내부에 대한 SEM사진이며 (a)는 핏트내부안의 사각형 형상의 물질, (b),(c)는 백색의 부식생성물을 보여준다. Fig. 14-(a)의 AES분석 결과 탄소가 검출되었으며, 이는 탄화물형태로 존재하는 탄소의 피크임이 확인되었다. 이로부터 이 물질은 TiC이며 TiNi 합금의 주조용해시 흑연 도가니로부터 불순첨가된 C에

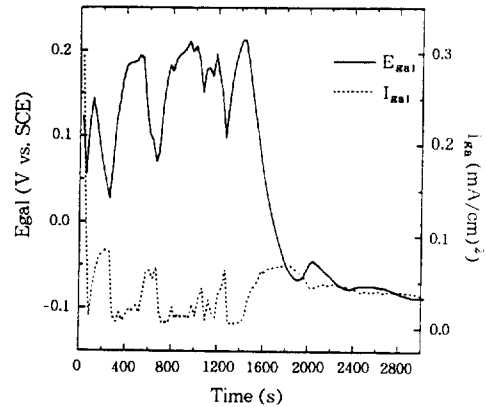


Fig. 15. Variation of galvanic potential and galvanic current density of TiNi-TiC couple with time

의하여 조직내에 형성되는 것으로 알려져 있다. 정량분석 결과 이 때 TiC는 Ti와 C가 대략 1:1.7의 비로 구성되어 있다. 일반적으로 석출물 및 개재물등은 공식발생의 조직학적 불안정화요소로 알려져 있다.^{8,16)} 이러한 TiC는 SEM관찰결과 모든 핏트내부에 각기 존재하고 있음이 관찰되었으며, TiNi 합금의 부동태피막의 파괴도 피막주위에 존재하는 TiC에 영향을 받아 파괴가 촉진되는 것으로 생각된다.

아울러, TiC의 공식발생에 있어서의 전기화학적 역할을 조사하기 위하여 TiNi와의 갈바닉부식 실험을 수행한 결과를 Fig. 15에 나타내었다. 갈바닉부식 실험은 TiNi와 TiC가 침지후 각각 안정한 전위를 유지한 후(TiNi의 침지전위: -0.36 V_{SCE}, TiC의 침지전위: 0.42V_{SCE})에 실시하였는데, 갈바닉쌍을 형성한 직후부터 갈바닉전위와 갈바닉전류값이 크게 변화하고 있는것이 관찰되었다. Fig.15에 나타난 전류와 전위의 급격한 증가와 감소과정은 부동태피막의 파괴로 인한 핏트의 개시와 소멸의 과정을 나타내는 것으로 생각되며, 갈바닉부식 실험후 시편의 표면에 핏트가 발생되었음이 관찰되었다. 이러한 결과는 TiC가 TiNi와 갈바닉쌍을 형성하여 캐소드로 작용하여 TiNi 합금의 전위를 일체 공식전위(0.13V vs. SCE) 이상으로 상승시키게 되고 이에 따라 공식

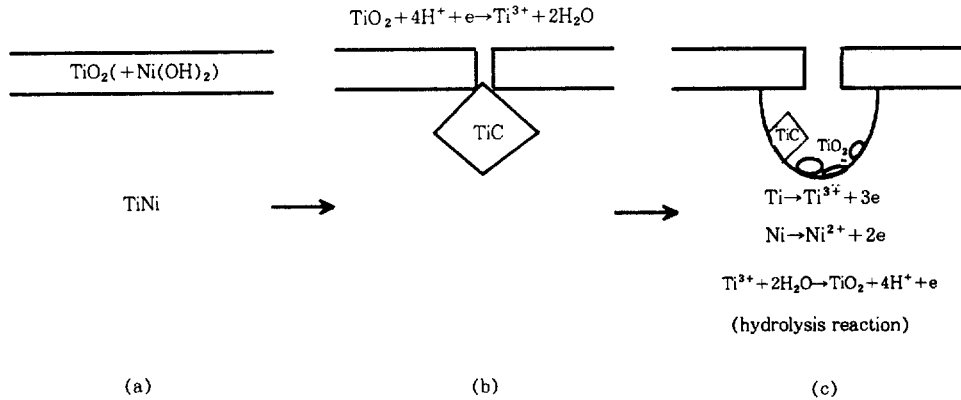


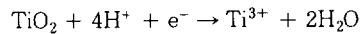
Fig. 16. Pitting model of TiNi alloy in simulated physiological solutions. (a) before pit nucleation (b) pit nucleation (c) pit growth

발생을 조장하는 것으로 생각된다. 이와 같은 TiC에 의한 전위상승효과는 TiNi 합금에 한정되며, 순 Ti와 같은 경우 임계공식전위가 1V 또는 그 이상으로 매우 높기 때문에 TiC에 의해 형성되는 국부적인 전위상승에 의한 공식의 발생은 기대할 수 없다.

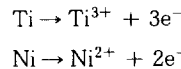
Fig. 14-(b),(c)의 피트내부에 산재하는 백색의 부식생성물은 AES 분석결과 Ti 산화물이었고, 이는 피트내부에서 용출된 Ti 이온이 H₂O와 가수분해 반응하여 생성된 것으로 생각된다. Oshida³⁾등은 피트성장시 Ni이 선택적으로 용출한다고 주장하였으나, 피트내부에 가수분해에 의한 부식생성물인 Ti 산화물의 존재로 보아서 Ti와 Ni의 동시 용출이 이루어진다고 생각되며, 활성상태의 TiNi합금은 각각 Ti³⁺과 Ni²⁺로 화학양론적 비(1:1)로서 용출됨이 저자의 다른 연구¹⁷⁾에서 확인되었다.

이상의 결과를 정리하여 생리식염수중에서의 TiNi 형상기억합금의 공식을 Fig. 16에 모델화하였다. 생리식염수중에서 TiNi 합금의 부동태피막은 소량의 Ni(OH)₂를 함유하는 TiO₂로 이루어져 있으며, 부동태피막중 소량 존재하는 Ni(OH)₂는 부동태피막에 대한 불안정화 요소로써 작용한다. 또한, 불순물로서 합금내에 존재하는 TiC는 TiNi

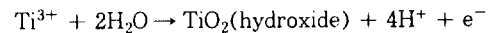
와 갈바닉쌍을 형성하여 TiNi 합금의 전위를 임계 공식전위이상으로 상승시켜 공식을 조장하게 된다. 이 때, 피막의 환원 용해 반응은 다음과 같다.



부동태피막의 파괴로부터 피트가 발생되면 TiNi가 용액에 노출되고



의 반응에 의하여 Ti와 Ni가 이온으로 용출되어 피트는 성장한다. 또한, 용출된 Ti³⁺은 부동태피막의 잔존부에서 Ti⁴⁺로서 산화되나, 피트내의 용액중에 이온으로서 존재하지 않고 다음과 같이



가수분해반응에 의하여 TiO₂로 피트중에 석출되고, 동시에 H⁺생성에 따라 피트내부의 pH를 감소시키며, 따라서 피트는 자기촉진되어 성장되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

TiNi 합금의 생체적합성 평가의 일환으로써 생리식염수중에서 공식감수성과 공식기구를 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 모의 생리식염수(0.9% NaCl수용액)에서 TiNi 형상기억합금의 공식은 0.13V(vs. SCE)이상에서 발생하였다.

2. 순 Ti과 순 Ni에 대한 생리식염수중에서의 공식감수성을 비교한 결과, TiNi 형상기억합금은 순 Ti보다 공식감수성이 매우 크나 순 Ni보다는 공식감수성이 작다.

3. TiNi 합금의 부동태피막의 두께는 자연산화막이 약 10Å, 생리식염수중에 1시간 침지후 20~25Å, 0.2V까지 동전위 분극후 40~50Å이며, 조성은 대부분 TiO₂로 이루어져 있고 소량의 Ni(OH)₂를 포함하고 있다.

4. 생리식염수중에 Ti(IV)이온의 첨가는 TiNi 합금의 임계 공식전위를 증가시키며, 0.4mM이상 첨가시에는 공식이 발생하지 않았다.

5. 생리식염수에서 TiNi 합금의 공식은 부동태 피막을 대부분 구성하고 있는 TiO₂의 환원용해에 의하여 발생하며, 이 때 부동태피막 중에 소량 함유된 Ni(OH)₂와 피막주위의 석출물 TiC는 피막에 대한 불안정화 요소로 작용하여 공식의 발생을 촉진한다. TiC는 TiNi와 갈바닉쌍을 형성하여 캐소드로서 작용하며, TiNi의 전위를 공식전위 이상으로 상승시키는 작용을 한다. 핏트성장시 핏트내부에서 Ti은 Ti³⁺로 Ni은 Ni²⁺로 용출되며, 용출된 Ti³⁺의 가수분해반응에 의해 핏트내부의 pH는 감소되어 핏트의 성장이 촉진되는 것으로 생각된다.

후 기 : 이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

5. 참 고 문 헌

1. 兵中人士, 日本金屬學會會報, **30**, p481 (1991)
2. 立石哲也, 日本金屬學會會報, **31**, p520 (1992)
3. Yoshiki Oshida, Shuichi Miyazaki, Zairyoto-Kankyo, **40**, p834 (1991)
4. 用原春幸, 日本金屬學會會報, **31**, p1033 (1992)
5. 太田守, 日本金屬學會會報, **31**, p42? (1992)
6. 兵中人士, 防食技術, **38**, p333 (1989)
7. G. Rondelli, B. Vicenini and A. Cigada, *Corros. Sci.*, **30**, p805 (1990)
8. R. S. Dutta, Madangopal K., H. S. Gadiyar, S. Banerjee, *Br. Corrosion Journal*, **28**, p217 (1993)
9. P. Mckay, D. B. Mitton, *Corrosion*, **41**, p52 (1985)
10. T. Takahashi, S. Matsuda and K. Sugimoto, *J. Japan Inst. Metals*, **53**, p415 (1989)
11. R. J. Solar, *ASTM STP 648*, 259 (1979)
12. Y. Oshida, R. Sachdeva and S. Miyazaki, *J. Mat. Sci. Materials in Medicine* (1991)
13. 한철호, 이형난, 홍석균, 천병선, *대한금속학회지*, **28**, p477 (1990)
14. J. F. Moulder, W. F. Stirkle, P. E. Sobol and K. D. Bomber, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", p.72, Perkin-Elmer Corporation, (1992)
15. 이병택, 남궁연, 이오연, 천병선, *대한금속학회지*, **26**, p217 (1988)
16. 鈴木紹夫; 防蝕技術, **25**, p761 (1976)
17. W. S. Hwang, N. Masuko, and Y. Tamura, *Corrosion' 85, Jpn. Soc. Corr. Eng.*, p. 17, (1985)