

## ECAP-Ti와 Ti Alloy의 미세구조와 생체유사용액에서의 부식거동

김일용 · Avinash B. · 김윤중 · 이승우 · 신종우 · 박중근\* · 이성호\*\* · 김택남<sup>†</sup>

배재대학교 대학원 재료공학과

\*한국과학기술원 재료공학과

\*\*대전보건대학 치기공과

## Corrosion behavior in SBF and Microstructure of ECAP-Ti and Ti Alloys

Ill Yong Kim, Avinash B., Yoon Jong Kim, Seung Woo Lee, Jong Woo Shin,  
Joong Keun Park\*, Sung Ho Lee\*\* and Taik Nam Kim<sup>†</sup>

Department of Materials Engineering, Graduate school of Paichai University, 439-6,  
Doma2-dong, Seo-gu, Daejeon, 302-162, Korea

\*Department of Materials Science & Engineering, KAIST, 373-1, Guseong-dong,  
Yuseong-gu, Daejeon, 305-701, Korea

\*\*Department of Dental Laboratory, Daejeon Health Science College, 77-3, Gayang2-dong,  
Dong-gu, Daejeon, 300-711, Korea

(2004년 4월 30일 받음, 2004년 6월 16일 최종수정본 받음)

**Abstract** Ti and Ti alloys are important materials for medical and dental applications. The effect of equal channel angular process(ECAP) and addition of Fe in Ti were studied with optical microstructure and corrosion behavior. Fine grains in Ti was obtained after ECAP. Corrosion behavior of commercial pure(CP)-Ti and Ti alloys was studied by open circuit test and polarization curve test(PCT) at 36.5°C with SBF in biological environment. The corrosion behavior of ECAP-Ti was similar to that of CP-Ti in PCT, but Ti-Fe alloys were observed to become more corrosive with increasing Fe content.

**Key words** corrosion, microstructure, ECAP, Ti alloy, SBF.

### 1. 서 론

티타늄(Ti)과 Ti 합금은 내과용 그리고 치과용으로 널리 사용되어지는 재료이다. 1970년대 중반이후로, Ti 합금은 우수한 기계적 강도, 생체용액에서의 뛰어난 부식 저항성, 그리고 낮은 독성 때문에 의료용으로 사용되어지고 있으며 계속 증가 추세에 있다<sup>1-3)</sup>.

Ti은 표면에 TiO<sub>2</sub>의 부동태산화막을 형성함으로 내식성을 갖는다<sup>4)</sup>. 그러나 부식을 유발하는 이온들에 의해 부식이 촉진되며, 이러한 이온들은 체액 중에 많이 분포하고 있다. 금속 임플란트의 부식은 생체적합성과 기계적 특성에 부정적으로 작용할 수 있기 때문에 치명적이다. 금속생체재료의 부식과 표면 산화막의 용해는 체내의 이온함량을 증가시켜 두 가지 부정적 영향을 준다. 즉, 이온들의 광범위한 방출은 생체활성에 부정적으로 작용할 수 있으며, 인공뼈나 임플란트의 기계적 결함을 일으킬 수 있다<sup>5)</sup>. 이러한 이유로 생체환경하에서의 부식특성연구가 필요하며, Ringer's solution이나 Hank's solution 또는 phosphate buffer solution에서 연구되어져 왔다<sup>1)</sup>. 그

러나, 생체재료의 특성평가에 사용되며 사람의 혈장 무기 이온농도와 유사한 simulated body fluid (SBF)에서의 부식평가는 거의 이루어지지 않고 있다. 이에 SBF에서의 부식특성연구가 필요시 되고 있다.

Commercial pure Ti(CP-Ti)은 Ti-6Al-4V과 같은 Ti 합금보다도 높은 생체적합성을 갖음으로 생체환경에서 적합한 특성을 나타내고 있으나, 기계적 강도가 낮아 사용에 제한을 받는다<sup>6)</sup>. 그러나 최근 극한변형에 의한 나노 사이즈 제작 방법이 시도되고 있고, equal channel angular extrusion(ECAE)와 equal channel angular processing(ECAP)에 의한 Ti의 강도 강화연구가 보고되고 있다<sup>7-10)</sup>. 본 연구에 사용된 시편은 극한변형에 의한 나노 사이즈 제작방법중 하나로, CP-Ti을 ECAP를 이용하여 제작된 것이며 ECAP 후 시편(ECAP-Ti)의 인장강도가 630 MPa까지 증가된 것을 사용하였다.

본 연구에서는 Ti의 ECAP 전과 후, 그리고 ECAP 공정시 몰드내부에 흐름성을 부여하기 위하여 Fe가 첨가된 Ti의 미세조직 변화를 관찰하였다. 또한 생체환경하에서의 부식특성을 SBF를 사용하여 open circuit test(OCT)와 polarization curve test(PCT)를 실시하여 ECAP과 Fe 첨가의 효과를 연구하였다.

<sup>†</sup>E-Mail : tnkim@pcu.ac.kr

## 2. 실험 방법

### 2.1 미세구조

본 연구에 사용된 Ti과 Ti 합금의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 특별히 제작된 ECAP용 몰드에 CP-Ti를 넣은 후, 400°C에서 압력을 가하여 시편을 얻었다. 이러한 과정을 4회 실시한 후, 모든 시편은 지름 5 mm×두께 1.5 mm로 제작하였다. 각각의 시편을 #2000의 SiC 연마지로 기계적 연마한 후, 경면을 얻기 위하여 1 μm의 alumina 분말로 미세연마를 실시하였다. 시편들을 초음파세척한 후 40°C의 dry oven에서 6시간 동안 건조시켰다. Etching용액은 5% HF, 15% HNO<sub>3</sub>, 80% distilled water의 Kroll's 용액 조성으로 제조하여<sup>11)</sup> 30초 동안 etching한 후 표면을 광학현미경 (Nikon OPTIPHOT-100)을 이용하여 관찰하였다.

### 2.2 SBF의 제조

본 실험에서 사용된 SBF는 Table 2와 같이 사람의 혈장 무기이온 농도와 같은 농도를 갖게하였다<sup>12)</sup>. 먼저 항온조(water bath)를 36.5°C로 유지시키면서 800 ml의 증류수를 1 l 용기의 폴리에틸렌 비이커에 넣은 후 magnetic stirrer로 교반하였다. SBF의 제조에 NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, KCl, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 1 mol/dm<sup>3</sup> HCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 시약 순서대로 상기 폴리에틸렌 비이커의 증류수 속에 교반시키면서 넣었다. 최종적으로 비이커 속의 용액의 pH가 36.5°C에서 7.4가 되도록 tris-buffer Solution (Tris(hydroxymethyl) aminomethane, (CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>, (Nalacai, Japan)과 1N-HCl용액을 사용하여 조절하였다. 최종적으로 증류수를 채워 전체 용량이 1 l가 되도록 맞춘 후 사용하였다.

### 2.3 Corrosion test

시편제작 시 형성된 산화막을 제거하기 위하여 #2000의 SiC 연마지로 기계적 연마하였다. 피복된 Cu를 용접한 후 epoxy resin으로 마운팅하여 각 시편의 노출면적 (=2.52π)이 같도록 제작하였다. 그 후 시편의 노출된 부분을 1 μm의 alumina 분말로 연마하여 경면을 얻었다.

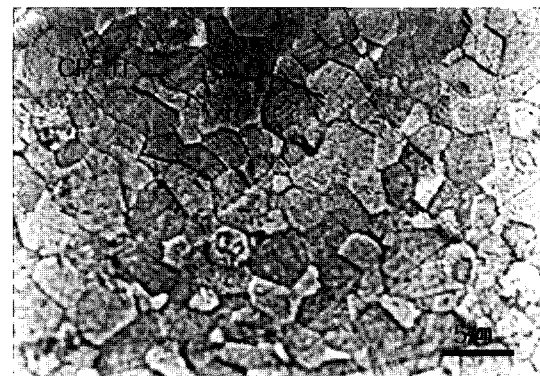
각 시편을 1시간동안 초음파세척하였고, 공기중에서 하루동안 건조 후 측정하였다.

OCT는 ASTM G31-90에 따라 수행되어졌다. 부식 포텐셜은 SBF에서 30분동안 voltmeter로 측정하였으며, 2분마다 기록하였다. Polarization curve 측정은 ASTM G61-86에 따라 수행되어졌으며, -500 mV에서 500 mV의 구간에서 50 mV/s의 스캔속도로 potentiostat를 이용하여 측정하였다<sup>3)</sup>. 시편의 충분한 반응을 위하여 500 ml의 SBF에서 측정하였으며, 측정이 끝난 후 새것으로 교체 후 측정하였다.

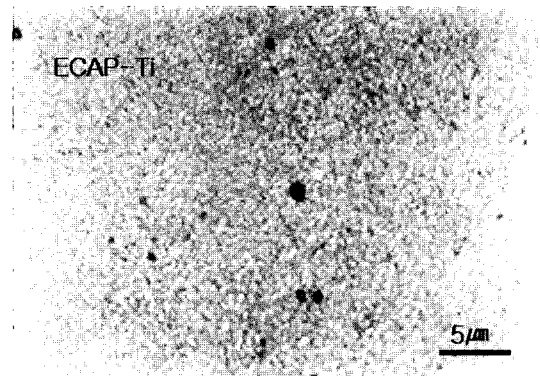
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 미세조직

CP-Ti과 ECAP에 의해 제조된 Ti의 광학현미경 미세조직사진을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 (a)는 CP-Ti의 미세조직으로 육방정계의 결정구조를 갖는 Ti의 전형적인 등축정 조직이 equiaxed 상태로 분포하고 있음을 보이고 있다. Fig. 1의 (b)는 ECAP-Ti의 미세구조를 나타내었는데, ECAP 후 결정립형상도 등축정 조직이며 결



(a) CP-Ti



(b) ECAP-Ti

Fig. 1. Optical micrographs of CP-Ti and ECAP-Ti.

Table 1. Chemical composition of CP-Ti and Ti alloys (Unit: wt%)

	O	Fe	N	H	C
CP-Ti	0.08	0.08	0.01	0.01	-
Ti-0.5Fe	0.07	0.53	0.005	-	0.005
Ti-2Fe	0.07	2.03	0.005	-	0.005

Table 2. Ion concentrations of human body fluid and simulated body fluid(SBF) (Unit: mM)

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
body fluid	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	4.2	1.0	0.5
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	148.8	4.2	1.0	0.5

정립미세화에 의해 강도 향상이 기대된다. ECAP-Ti을 750°C에서 2시간동안 annealing한 후의 사진을 Fig. 2에 나타내었다. Annealing 후 ECAP-Ti의 결정립들이 CP-Ti의 결정립보다 상당히 크게 자라있는 것이 관찰되었다.

한편, Fe가 첨가된 Ti합금의 미세조직사진을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 (a)는 Ti-0.5Fe의 미세구조사진으로 잘 발달한 lamellar 구조를 보여주고 있다. CP-Ti의 육방정계의 결정립에서 Fe의 첨가로 인해 미세구조가 변하였음을 알 수 있었다. 이러한 사실은 주조 후 lamellar 구조를 열처리 하지 않아서 나타난 것으로 생각되나, 그 형태가 일정한 방향으로 향하고 있으므로 소성변형에는 유리하게 작용할 것으로 예상된다. 일반적으로 Fe의 첨

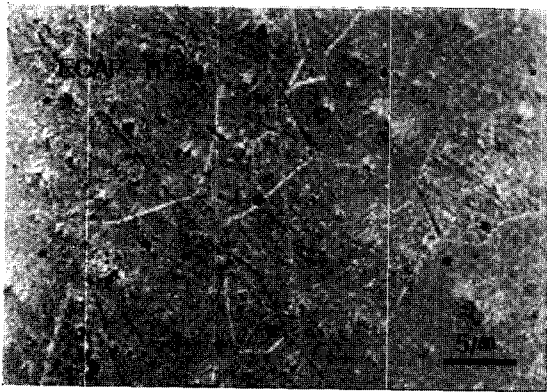
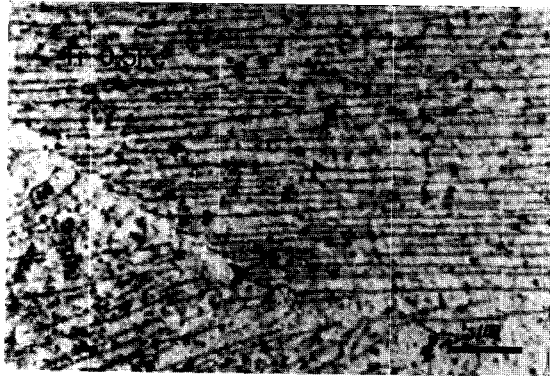


Fig. 2. Optical micrograph of ECAP-Ti, annealed at 750°C.



(a) Ti-0.5Fe



(b) Ti-2Fe

Fig. 3. Optical Microstructures of Ti-0.5Fe and Ti-2Fe.

가는 Ti의 연성을 더욱 증가시켜 ECAP 공정 시 몰드 내부에서 Ti의 흐름성을 증가시키는 것으로 보고 되고 있다<sup>8,9)</sup>. 이러한 구조의 변화는 Fig. 3의 (b)에서, Ti-2Fe의 미세구조에서도 Ti-0.5Fe와 같은 lamellar 구조가 나타나고 있음을 알 수 있었다.

### 3.2 부식테스트

각각의 시편들의 OCT 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 그래프는 시간에 따른 potential(mV)의 변화를 나타내는데, Ti-0.5Fe시편을 제외한 CP-Ti, ECAP-Ti, Ti-2Fe는 유사한 값을 보이고 있다. 모든 시편에서 +방향으로 shift하고 있음을 보여주고 있으며, 이것은 시편의 표면에 TiO<sub>2</sub>의 부동태산화막이 생성되었음을 나타내는 것이다. 생성된 부동태산화막이 파괴됨으로 부식이 발생하는데, Fig. 4에서 Ti-0.5Fe는 높은 potential을 나타내었고, Fe 첨가에 의한 조직의 변화와 Fe와 Ti의 pitting corrosion에 의한 것으로 사료되며 이로 인해 가장 쉽게 부동태산화막이 파괴될 가능성이 높은 것으로 나타났다.

한편, 모든 시편들의 PCT결과로부터 부식의 정도를 계산하고 비교하였고, PCT 결과를 Fig. 5,6에 나타내었다. Fig. 5는 CP-Ti과 ECAP-Ti의 PCT결과로, CP-Ti와

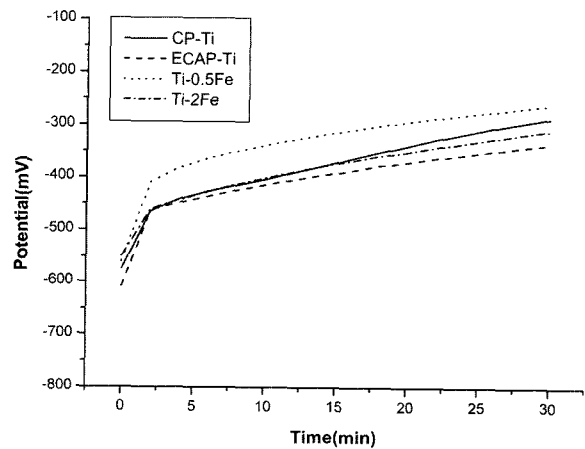


Fig. 4. Potential curves of Ti and Ti alloys in SBF at 37±1°C.

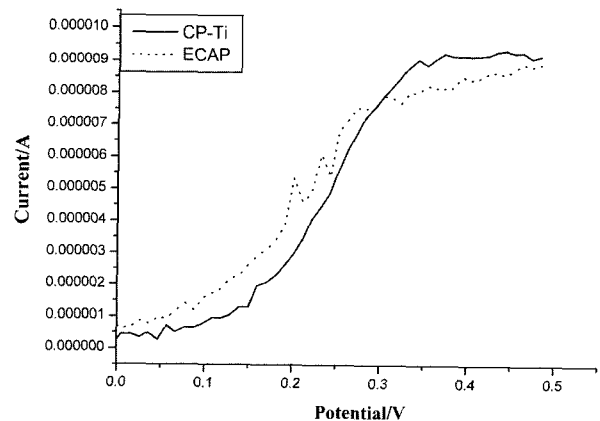


Fig. 5. Polarization curves of CP-Ti and ECAP-Ti in SBF at 37±1°C.

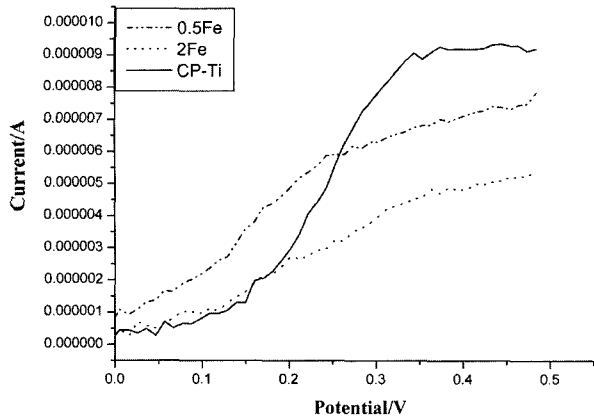


Fig. 6. Polarization curves of CP-Ti and Ti-Fe alloys in SBF at  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ .

ECAP-Ti의 부식그래프는 거의 유사함을 보이고 있다. ECAP 공정 시 Ti의 많은 strain으로 인해 내식성이 CP-Ti보다 조금 낮아진 것으로 나타났다. 또한 그래프에서 pitting corrosion 또는 galvanic corrosion으로 보이는 피크가 나타났는데, 이는 SBF와의 Ti의 접촉면에서 anodic 구간의 pitting, 또는 galvanic coupling에 의한 것으로 판단되었다.

Fig. 6는 CP-Ti과 Ti-Fe 합금의 PCT결과로, CP-Ti와 Fe가 첨가된 Ti-0.5Fe, Ti-2Fe의 분극그래프는 많은 차이를 보이고 있다. Ti-0.5Fe는 CP-Ti보다 더욱 부식의 속도가 높은 것으로 나타났다. Fe의 첨가가 ECAP의 공정에 흐름성을 부여하여 작업성의 효과가 높아질 것이라 기대되나, 측정된 Ti-0.5Fe 부식결과에 따르면 Fe의 첨가가 부식을 촉진시켜, 생체 환경하에서 부정적으로 작용하게 되고 체내에 이식된 재료의 결함을 유발할 수 있을 것이라 생각된다. 또한 Ti-2Fe는 가장 높은  $I_{\text{corr}}$  값을 보이고 있다. 이는 가장 쉽게 부식이 일어날 수 있음을 말하는 것이며, 쉽게 부동태산화막이 파괴됨을 의미하는 것이다. 이와 같은 결과로 Ti에 Fe의 첨가가 생체 환경하에서의 부식에 부정적인 요인으로 작용함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

ECAP으로 제조된 Ti과 Fe가 첨가된 Ti의 미세조직을 관찰하였고, 생체환경하에서의 부식특성을 SBF를 이용하

여 분극실험을 실시하여 측정하였다.

미세조직의 관찰 결과로부터 ECAP 전에는 등축정의 결정립들이 나타났으나, ECAP을 실시한 후 Ti 결정립들이 미세화 되었다. Fe가 첨가된 Ti-0.5Fe와 Ti-2Fe의 미세조직은 lamellar 구조를 나타내었다.

PCT의 결과로부터 ECAP-Ti은 CP-Ti보다 유사한 부식 저항성을 갖는 것으로 나타나 우수한 내식성을 확인하였고, Fe가 첨가된 Ti-0.5Fe와 Ti-2Fe는 CP-Ti보다 첨가되는 Fe의 양이 증가할수록 내식성이 감소하였다.

이와 같은 결과로 ECAP에 의해 제조된 ECAP-Ti는 생체환경하에서의 내식성으로 인해 새로운 금속생체재료로서 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 Bio-med RRC 2003S-PT0002-20-0024의 지원과 특정기초연구 R01-2002-000-00248-0의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. E. G. Gonzalez and J. C. Mirza-Rosca, J. Electroanalytical Chem., **471**, 109-115 (1999).
2. N. M. Taher and A. S. Al Jabab, Dental Materials, **19**, 54-49, (2003).
3. C. Aparicio, F. J. Gil, C. Fonseca and M. Barbosa, J. A. Planell, Biomaterials, **24**, 263-273 (2003).
4. M. F. Lopez, A. Gutierrez and J. A. Jimenez, Electrochimica Acta, **47**, 1359-1364 (2002).
5. I. Gurappa, Mater. Characterization, **49**, 73-79 (2002).
6. V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, I. V. Alexandrov, T. C. Lowe and R. Z. Valiev, Mater. Sci. & Eng. **A343**, 43-50 (2003).
7. S. L. Semiatin and D. P. Delo, Materials & Design, **21**, 311-322 (2000).
8. I. Kim, J. Kim, D. H. Shin, C. S. Lee and S. K. Hwang, Mater. Sci. & Eng. **A342**, 302-310 (2003).
9. A. Y. Vinogradov, V. V. Stolyarov, S. Hashimoto and R. Z. Valiev, Mater. Sci. & Eng. **A318**, 163-173 (2001).
10. V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, I. V. Alexandrov, T. C. Lowe and R. Z. Valiev, Mater. Sci. & Eng. **A299**, 59-67 (2001).
11. T. Lyman, Metal Handbook, 8th ed., Vol. 8, p141, American Soc. for Metals, (1973).
12. M. Kamitakahara, M. Kawashita, T. Kokubo and T. Nakamura, Biomaterials, **22**, 3191-3196 (2001).