대한치과기공학회지 제26권 제1호 2004년 7월
J Kor Aca Den Tech 26(1) : 35~40, 2004

전자론에 의한 생체용 Ti-Zr-Nb-Pd계 합금의 내식성 평가

광주보건대학 치기공과
정 종 현, 선 금 주

【Abstract】

Evaluation of Corrosion Resistance of Ti-Zr-Nb-Pd Based Alloys for Biomedical applications by Electron Theory

Jong-Hyun Jung, Gum-Ju Sun
Dept. of Dental Lab. Technology, Kwangju Health College

In order to understand alloying effects on the corrosion resistance of Ti-(10~20)%Zr-(2~8%)Nb-0.2%Pd alloys, polarization curves were measured at 5%HCl solution. The results were interpreted in terms of two parameters obtained by the molecular orbital calculation ; one is the bond order(B_o) and the other is the metal d-orbital level(M_d). B_o is a measure of the strength of covalent bonds between titanium and alloying elements. M_d is correlative with the electronegativity of elements. It was found that increasing of Zr and Nb with higher B_o values showed a lower critical anodic current density in the polarization curve and hence higher corrosion resistance. On the other hand, increasing of Zr and Nb with higher M_d values showed a higher corrosion resistance.

• Key word : corrosion resistance, polarization curves, bond order(B_o), metal d-orbital level(M_d), critical anodic current density

교신 저자 ■성 명 : 정 종 현 ■전 화 : 062-958-7692 ■E-mail : jhjung@www.kjhc-c.ac.kr
■주 소 : 광주광역시 광산구 신창동 683-3 광주보건대학 치기공과

Ⅰ. 서 론

Ti합금은 표면이 쉽게 부동태화 되는 특징이 있어 내식성이 우수하다고 알려져 있으나 환원성 환경에서는 부동태 피막이 파괴되어 부식될 수 있다. 이 때문에 지금까지 Ti합금의 내식성에 미치는 각종 합금원소의 영향에 대한 많은 연구들(森口康夫 et al, 1979 ; 瀧 千博 et al, 1988 ; Stern, 1961)이 있었지만 합금원소의 첨가효과를 체계적이고 통일성 있게 이해하는 데는 한계가 있다. 그러나 Morishita 등(1990)은 2원계 Ti-M(M=Al, Nb, Ta, Zr, Hf, Fe, V, Cr, Mo, Co)합금을 환원성 산용액에서 전기화학적 방법인 양극분극시험을 행하여 내식성에 기여 하는 합금원소 M의 효과를 전자론에 기초하여 해석하고 결합차수(B_o)가 큰 합금계일 수록 부동태화 전류밀도(I_{crit})가 작다고 보고한 바 있다. 본 연구에서도 이 방법에 준하여 Al 및 V보다 생체적합성이 우수한 합금원소(Steinemann,1980)로 구성되고 내식성이 개선된 다원계 치과국소의치용 Ti 합금설계의 지침을 얻을 목적으로 Ti-(10~20)%Zr-(2~8)%Nb-0.2%Pd계 합금의 양극분극시험을 행하였고 부동태화 전류밀도에 미치는 합금원소의 효과를 전자론적 방법에 의해 평가하였다.

Ⅱ. 실험방법

1. 시료합금 용해

합금제조에는 99.9%이상 고순도 용해지금을 사용하였으며 각 시료의 조성에 해당하는 성분원소를 정확히 계량하여 총 중량이 100g이 되도록 하였다. 시료를 아르곤 아크 용해로에 장입하고 진공처리한 후 고순도 아르곤 가스를 주입하고 용해하였다. 합금이 균질화 되도록 재 용해를 시행하였고 용해 후 EDS로 시료의 화학성분을 분석한 결과 용해 중 특정성분의 손실은 거의 없었다. 〈Table 1〉은 합금의 조성을 나타낸 것이다.

〈Table 1〉 Chemical compositions of the specimens(wt.%)

Alloy systems \ Elements	Zr	Nb	Pd	Ti
Ti-10%Zr-4%Nb-0.2%Pd	9.80	4.26	0.17	Bal.
Ti-15%Zr-4%Nb-0.2%Pd	14.70	3.80	0.16	Bal.
Ti-20%Zr-2%Nb-0.2%Pd	19.11	2.23	0.19	Bal.
Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd	19.42	4.12	0.18	Bal.
Ti-20%Zr-8%Nb-0.2%Pd	19.30	7.61	0.18	Bal.

2. 양극분극시험

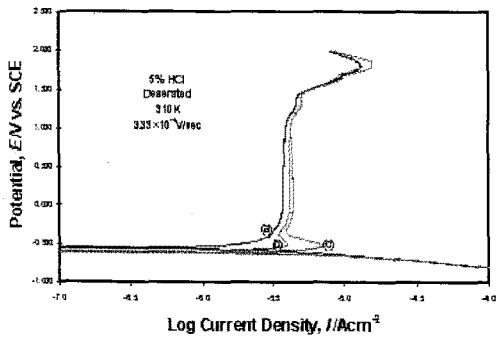
내식성을 측정하기 위해 시편을 15×15×2mm 크기로 절단하여 #600에서 #2,000까지 emery paper로 연마하고 0.05㎛알루미나 수용액으로 최종 미세연마한 후 시료표면을 1㎠만 남기고 그 외 표면을 에폭시수지로 피복하여 양

극분극시험을 행하였다. 양극분극시험 기기는 Parr사의 CMS 100를 이용하였으며 시편을 작업전극으로, 포화 카로멜 전극(Saturated Calomel Electrode, SCE)을 기준전극으로, 고밀도 탄소 전극을 보조전극으로 사용하였다. 전해질 용액은 37±0.1℃의 5% HCl용액을 사용하였고 -1V~2V vs. SCE 전위구간을 0.02V/min의 속도로 주사하였다.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

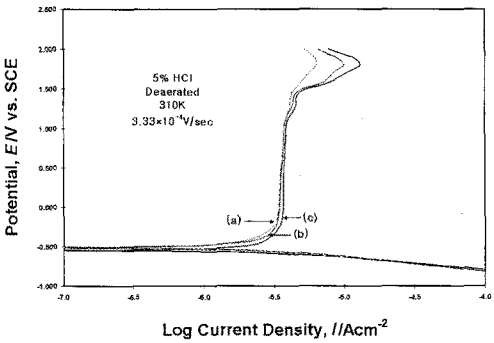
1. 양극분극시험

〈Fig. 1〉은 Ti-(10~20)%Zr-4%Nb-0.2%Pd 합금의 양극분극곡선을 나타낸 것이다. Zr함량이 증가할수록 양극 부동태화 전류밀도 (I_{crit})와 부동태구역 전위 1.0V vs. SCE의 전류밀도 ($I_{1.0}$)가 낮아지고 있어 내식성이 높아지고 있다.



〈Fig. 1〉 Comparison with the anodic polarization curves for annealed Ti-(10~20)%Zr-4%Nb-0.2%Pd alloys; (a)Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd alloy, (b)Ti-15%Zr-4%Nb-0.2%Pd alloy and (c)Ti-10%Zr-4%Nb-0.2%Pd alloy.

〈Fig. 2〉는 Ti-20%Zr-(2~8)%Nb-0.2%Pd 합금의 양극분극곡선을 비교한 것이다. Nb함량에 따른 I_{crit}와 $I_{1.0}$는 큰 차이를 보이지는 않으나 Nb함량이 증가하면서 이들 전류밀도들이 약간씩 낮아지고 있어 내식성이 높아지고 있음을 알 수 있다.



〈Fig. 2〉 Comparison with the anodic polarization curves for annealed Ti-20%Zr-(2~8)%Nb-0.2%Pd alloys; (a)Ti-20%Zr-8%Nb-0.2%Pd alloy, (b)Ti-20%Zr-4%Nb-0.2%Pd and (c)Ti-20%Zr-2%Nb-0.2%Pd alloy.

2. 전자론에 의한 양극 부동태화 전류밀도(I_{crit})의 평가

Morishita 등(1990)은 Ti-M(M=Al, Nb, Ta, Zr, Hf, Fe, V, Co, Mo, Co) 2원계 합금으로 343K, 10%염산 및 황산용액에서 양극분극시험을 행하여, 내식성에 미치는 합금원소 M의 효과를 전자론에 기초하여 해석하고 Ti에 각각 Ta, Nb, Hf, Zr, Al을 2~10at%첨가한 2원계 α상 합금 및 Ti에 Co, Mo, Fe, Cr, V을 8~22at%첨가한 β상 합금에서 결합차수 (B_o)가 큰 합금계는 양극 부동태화 전류밀도 (I_{crit})가 낮게 나타난다고 보고하였다.

본 연구에서도 Ti-(10~20)%Zr-(2~8)%Nb-0.2%Pd 합금의 I_{crit}에 미치는 Zr, Nb, Pd의 첨가효과를 같은 방법으로 조사하였다.

$$\overline{B}_o = \sum_{i=1}^{4} X_i \cdot (B_o)_i$$

$$\overline{M}_d = \sum_{i=1}^{4} X_i \cdot (M_d)_i \ (i = \text{Ti, Zr, Nb, Pd})$$

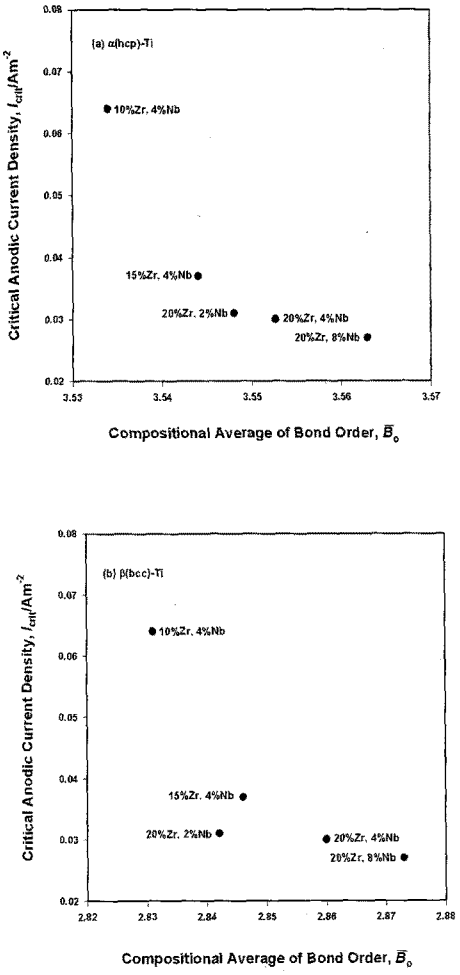
X_i는 i원자의 원자분율이고, $(B_o)_i$, $(M_d)_i$는 각각 Ti에서 i원자의 결합차수(B_o)와 d궤도에너지(M_d)이다. 〈Table 2〉는 본 시료합금의 각 원소에 대한 B_o와 M_d를 나타낸 것이다(Morinaga et al, 1988).

〈Table 2〉 Values of metal d-orbital energy level M_d and bond order B_o for binary Ti alloy*

	B_o		M_d/eV**
	α(hcp) Ti	β(bcc) Ti	
Ti	3.513	2.790	2.447
Zr	3.696	3.086	2.934
Nb	3.767	3.099	2.424
Pd	–	2.208	0.347

* Morinaga et al, 1988
** 1eV=1.60219×10^{-19}J

〈Fig. 3〉은 310K, 5% HCl에서 측정한 Ti-(10~20)%Zr-(2~8)%Nb-0.2%Pd 합금의 I_{crit}과 $\overline{B}_o$과의 관계를 나타낸 것으로서 〈Fig. 3(a)〉는 α(hcp)상의 B_o로, 〈Fig. 3(b)〉는 β(bcc)상의 B_o로 계산된 것인데 α 상과 β 상 모두 5% HCl에서 측정한 I_{crit}는 결합차수 $\overline{B}_o$의 증가와 함께 감소하였다.



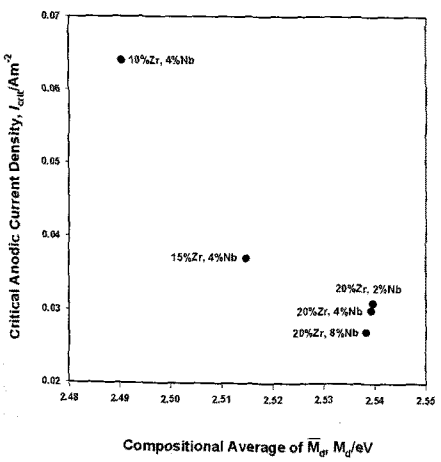
〈Fig. 3〉 Relationship between the critical anodic current density(I_{crit}) and the compositional average of bond order($\overline{B}_o$), estimated by using B_o for hcp Ti(a) and bcc Ti(b).

따라서 $\overline{B}_o$는 I_{crit}와 관련이 있고, $\overline{B}_o$이 증가하면 내식성이 높게 나타나며, Zr 및 Nb첨가가 Ti계 합금에서 I_{crit}을 낮게 하는 효과가 있음을 알 수가 있다.

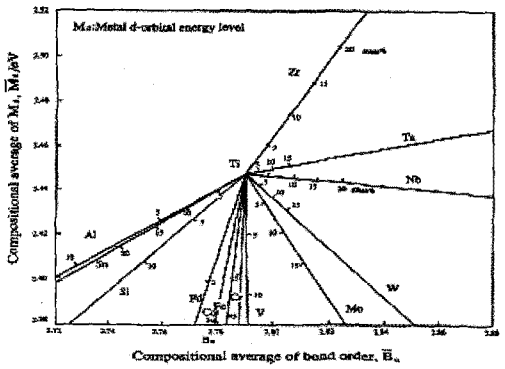
〈Fig. 4〉는 Ti-(10~20)%Zr-(2~8)%Nb-0.2%Pd 합금의 I_{crit}과 $\overline{M}_d$과의 관계를 나타낸 것

으로 I_{crit}도 $\overline{M_d}$와 증가와 함께 감소하여 $\overline{M_d}$이 증가하면 내식성이 높게 나타나는 것을 알 수가 있다. 이와 같이 Zr 및 Nb첨가가 Ti계 합금에서 내식성을 높이는 효과가 있음을 알수가 있으며, 이러한 이유는 〈Fig. 5〉에서 보는 바와 같이 이들 원소가 $\overline{B_o}$와 $\overline{M_d}$를 증가시키는 원소이기 때문으로 생각된다.

일반적으로 내식성은 부식전위(E_{corr})이 높을수록, 부식전류밀도 (I_{corr}) 및 임계양극전류밀도 (I_{crit})이 낮을수록 우수하며 부동태구역의 전류밀도 ($I_{1.0}$)도 낮을수록 부동태피막을 통과하는 이온의 양은 적게 되어 내식성은 우수하게 된다 (Okazaki et al, 1995). 특히 Ti-Zr계 합금에서 Zr함량이 증가함에 따라 I_{crit}가 감소하는 이유는 합금원소의 원자간 결합강도인 결합차수를 크게 하는 원소가 I_{crit}를 감소시키는데 Zr이 Ti와의 결합강도를 크게 하는 원소(Morishita et al, 1990)이기 때문으로 생각 된다.



〈Fig. 4〉 Change in critical anodic current density(I_{crit}) as a function of $\overline{M_d}$ for bcc Ti alloy.



$\overline{B_o}$: Average of the bond order
$\overline{M_d}$: Average of the metal d-order energy level

〈Fig. 5〉 $\overline{B_o}$ - $\overline{M_d}$ lines drawn for various hcp Ti-M binary alloys(Morishita et al, 1990).

Ⅳ. 결 론

5% HCl용액에서 시행한 Ti-X%Zr-Y%Nb-0.2%Pd(X:10~20, Y:2~8) 합금의 양극분극특성시험결과를 결합차수 $\overline{B_o}$와 d궤도에너지 $\overline{M_d}$를 이용하여 전자론적인 방법으로 내식성 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Ti-(10~20)%Zr-4%Nb-0.2%Pd 합금에서 Zr함량이 많을수록 내식성은 우수하게 나타났다. 이는 $\overline{B_o}$와 I_{crit}는 정량적인 관계가 있고 $\overline{B_o}$를 증가시키는 Zr첨가로 I_{crit}을 낮게 하는 효과가 있음을 알 수 있다.

2) Ti-20%Zr-(2~8)%Nb-0.2%Pd 합금에서도 Nb함량이 많을수록 내식성은 우수하게 나타났다. 이는 $\overline{B_o}$를 증가시키는 Nb첨가로 I_{crit}을 낮게 하는 효과가 있음을 알 수 있다

3) Ti-X%Zr-Y%Nb-0.2%Pd(X:10~20, Y:2~8) 합금에서 Zr과 Nb의 첨가량이 많으면 이는 $\overline{M}_d$은 증가되고 I_{crit}이는 낮게 나타났다. 이는 $\overline{M}_d$도 $\overline{B}_o$와 함께 내식성 평가에 이용될 수 있는 요소임을 알 수 있다.

참 고 문 헌

森口康夫 チタニウム-ジルユニウム. 27, 1979.

瀧 千博. チタニウム-ジルユニウム. 36, 1988.

Morinaga M, Yukawa N, Maya T , Sone K. Adachi, H. Sixth World Conference of Titanium, France, ed. by Lacombeet,P. at. al, Societe Francaise de Mdtallurgie, 1601, 1988.

Morishita M, Kawai N, Yoshikawa K, Morinaga M, Yukawa N. and Adachi H. " Evaluation of Corrosion Resistance of Ti-based Alloys by Electron Theory", J. Japan Inst. Metals, 54:568, 1990.

Okazaki Y, Ohota M, Ito Y. and Tateishi T. "Corrosion Resistance of Implant Alloys in Pseudo Physiological Solution and Role of Alloying Elements in Passive Films", J. Japan Inst. Metals, 59:229, 1995.

Steinmann SG. Evaluation of Biomaterials ed. by Winter GD, Leray JL. and K. de Goot, John Wiley & Sons Ltd. 1, 1980.

Stern M, and Bishop CR, Trans, ASM, 54, 1961.