

입자크기를 달리한 Cp-Ti의 미세구조 관찰 및 SBF하에서의 부식거동

이승우[†] · 김윤종 · 류재경 · 박중근* · 김원수** · 김택남

배재대학교 재료공학과
*한국과학기술원 재료공학과
**대전보건대학 치기공과

Microstructure and Corrosion Behavior of Various Grain Size Cp-Ti

Seung-Woo Lee[†], Yun-Jong Kim, Jae-Gyeong Ruy, Joong-Keun Park*,
Won-Soo Kim** and Taik-Nam Kim

Department of Materials Engineering, Graduate school of Paichai University
*Department of Materials Science & Engineering, KAIST
**Dept. of Dental Laboratory Technology, Daejeon Health Science College

(2005년 6월 28일 받음, 2005년 8월 29일 최종수정본 받음)

Abstract Titanium and Titanium alloys are widely used as an orthopedic and dental implant material because of their excellent biocompatibility and mechanical strength. In this study, ECAP Cp-Ti and Cp-Ti were heat treated for different annealing time of 30 min, 90 min and 3 hours. The grain size for each condition was studied. The micro-Vicker hardness test was carried out for each different heat treated samples. The micro-Vicker hardness test for ECAP Cp-Ti, Cp-Ti and Cp-Ti (3hr) revealed hardness values of 239.5, 182 and 144 Hv, respectively. The grain size was increased from approximately 70 μm to 300 μm with the increase in heat treatment time from 30 min to 3 hours. The heat treated samples were tested for their biocompatibility in simulated body fluid (SBF) and corrosion rates was determined using Polarization Curve test (PCT). The PCT results showed Cp-Ti with comparatively high corrosion potential of -0.18 V and corresponding corrosion current of 2×10^{-6} A, while the corrosion rate in ECAP Cp-Ti and Cp-Ti (30 min annealed) showed very similar results of corrosion potential about -0.47 V with corresponding corrosion current of 7×10^{-8} A.

Key words ECAP Cp-Ti, SBF, PCT, corrosion test.

1. 서 론

현재 생체재료로 많이 사용되어지고 있는 금속 재료로는 순수한 Ti과 Ti 합금이 있다.^{1,2)}

그러나 사람의 몸에는 부식을 유발할 수 있는 이온들이 많이 포함되어 있기 때문에 implant 재료를 장기간 체내삽입 시 부식이 유발된다고 보고되고 있다.³⁾ 금속의 부식은 기계적 특성과 생체친화성 등에 부정적인 영향을 주기 때문에, 생체재료로의 사용 이전에 생체환경하에서의 부식연구가 필요하며, Hank's solution에서 연구되어졌다.^{4,5)} 금속재료들 중 Ti 합금, 316L stainless steel, 그리고 cobalt alloy들에서 부식을 관찰해보면 Ti 합금은 부식에 대한 저항성이 다른 금속재료들에 비해 8배 이상 높은 것으로 나타났는데, 이는 Ti 표면에 TiO₂의 부동태산화막을 형성하고 있기 때문으로 알려져 있다.⁶⁾

Commercial pure Ti (Cp-Ti)은 Ti-6Al-4V 합금보다도

높은 생체적합성을 갖고 있으나, 기계적 강도가 낮아 사용에 제한을 받아왔다.⁷⁾ 그러나 최근 극한변형에 의한 나노사이즈 제작 방법이 시도되고 있고, equal channel angular extrusion (ECAE)과 equal channel angular processing (ECAP)를 의한 Ti의 강도 강화연구가 보고되고 있다.⁸⁻¹¹⁾ 본 연구에서 사용된 시편은 극한변형한 ECAP Cp-Ti, Cp-Ti 그리고 705°C에서 annealing 시간을 달리한 3가지의 시편을 사용하였다. 각각의 시편의 입자크기에 따른 경도를 확인한 후, 생체환경하에서의 전위에 따른 부식평형 전류의 흐름을 조사하기 위해 37 $\pm 1^\circ\text{C}$ 의 simulated body fluid (SBF)에서 polarization curve test (PCT)를 실시하였다.

2. 실험 방법

2.1 광학현미경을 통한 미세구조 관찰

본 실험에 사용한 시편들은 한국과학기술원에서 제조된 ECAP Cp-Ti (Cp-Ti을 120°C 4 pass로 ECAP 후,

[†]E-Mail : 16lsw@hanmail.net

300°C에서 30분 동안 air cooling한 시편), Cp-Ti (Daido Steel Co. Ltd, JAPAN, 705°C에서 1시간 30분 등온 조건에서 열처리) 그리고 Cp-Ti을 annealing 시간을 각각 30 min, 90 min, 3 hr동안 다르게 한 3가지의 시편을 사용하였다.

모든 시편들은 $\phi 5 \text{ mm} \times$ 두께 1.5 mm로 제작하였다. 각각의 시편을 #120에서 #2000의 SiC 연마지로 연마한 후, 1 μm 에서 0.05 μm 의 알루미나 분말로 미세연마를 하였다. 그 후 폴리에틸렌 병에 에탄올을 30 ml 넣고 10 분간 초음파 세척한 다음, 40°C 건조기에서 1시간동안 건조하였다. 에칭용액은 10 ml HF, 4 ml HNO₃, 200 ml 증류수로 만들었으며, 10초 동안 에칭한 후 표면을 금속현미경 (OLYMPUS-PME3, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

2.2 Vickers 경도 관찰

부식실험을 하기 전에 입자크기에 따른 경도를 측정하기 위하여 micro-Vickers 경도계로 시편의 경도를 측정하였다.

0.05 μm 까지 미세연마한 5종류의 시편을 micro-Vickers 경도측정기(model: Future-TECH, FV-7063, Japan)로 측정하였으며, 5회의 측정결과로부터 경도의 평균과 표준편차를 계산하였다.

2.3 SBF 내에서의 Polarization curve test

본 실험에서 사용된 SBF는 Table 1과 같이 사람의 혈장 무기이온 농도와 같은 농도를 갖도록 하였다.¹²⁾ 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, NaHCO₃, KCl, K₂HPO₄ · 3H₂O, MgCl₂ · 6H₂O, 1mol/dm³ HCl, CaCl₂, Na₂SO₄의 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) amino-methane, (CH₂OH)₃CNH₂, Nalacai, Japan)과 1N-HCl용액을 사용하여 조절하였다. 최종적으로 증류수를 채워 전체 용량이 1l가 되도록 맞춘 후 사용하였다.

먼저 각각의 시편을 #120에서 #2000의 SiC 연마지로 연마하였다. 피복된 Cu를 용접한 후 epoxy resin으로 마운팅하여 제작하였다. 그 후 시편의 노출된 부분을 1 μm 의 알루미나로 연마하여 미세연마를 하였다. 각 시편을

에탄올용액에서 1시간동안 초음파 세척하였고, 40°C dry oven에서 24시간 건조하였다.

그런 다음 SBF를 채운 5 neck 둥근 플라스크를 이용하였으며, 플라스크에 thermocouple을 넣어 37±1°C로 온도를 조절하였으며, 백금과 시편을 대칭되게 SBF내에 놓은 후에 전압을 걸어주었다.

Polarization curve test(PCT)는 ASTM G61-86에 따라 수행되어졌으며, -500 mV에서 500 mV의 구간에서 5 mV/s의 스캔속도로 분극실험을 하였다.¹³⁾ 이때, 시편의 충분한 반응을 위하여 500 ml의 SBF에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조

시편들의 조직상태를 관찰하기 위하여 광학현미경을 이용하여 시편의 입자크기를 측정하였다. 에칭한 금속의 표면을 관찰해 본 결과 ECAP Cp-Ti의 경우 미세한 결정립 때문에 광학현미경을 통해 입자크기를 관찰할 수 없으므로, 한국과학기술원의 TEM사진을 제공을 받아 측정하였다(Fig. 1(a),(b)). ECAP Cp-Ti의 경우 340 nm의 아주 미세한 결정립이 관찰되었다. 그리고 나머지 시편의 경우는 광학현미경을 통하여 grain size를 측정하였는데, Cp-Ti의 경우에는 입자크기가 약 70 μm 이었으며(Fig. 1(c)), annealing 시간을 각각 30 min, 90 min 그리고 3 hr으로 처리한 시편의 경우에는 80 μm , 160 μm , 300 μm 로 입자크기가 점점 커지는 것을 관찰할 수 있었고, 등방성의 조직을 볼 수 있었다(Fig. 1(d),(e),(f)).

3.2 미세 경도

입자크기에 따른 경도의 차이를 조사하기 위하여 micro-Vickers 경도계로 각각의 시편경도를 측정하였다.

정확한 표면의 경도를 측정하기 위하여 0.05 μm 까지의 알루미나 분말로 이용하여 미세연마 하였으며, 이런 시편을 40°C에서 1 hr동안 건조한 후에 측정하였으며 Fig. 2에 입자크기 및 경도값을 나타내었다. 경도측정 결과 ECAP Cp-Ti는 239.5 Hv로 가장 높은 경도값이 관찰되었으며, 입자크기가 커질수록 경도값이 182 Hv에서 144 Hv로 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

한편, Cp-Ti과 열처리시간을 달리한 Cp-Ti에서 입자크기가 70 μm 에서 300 μm 로 증가하는 것과 반대로 경도값은 182.2 Hv에서 143.8 Hv로 감소함을 알 수 있다.

Table 1. Ion concentrations of human body fluid and simulated body fluid(SBF) (Unit: mM)

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Human 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

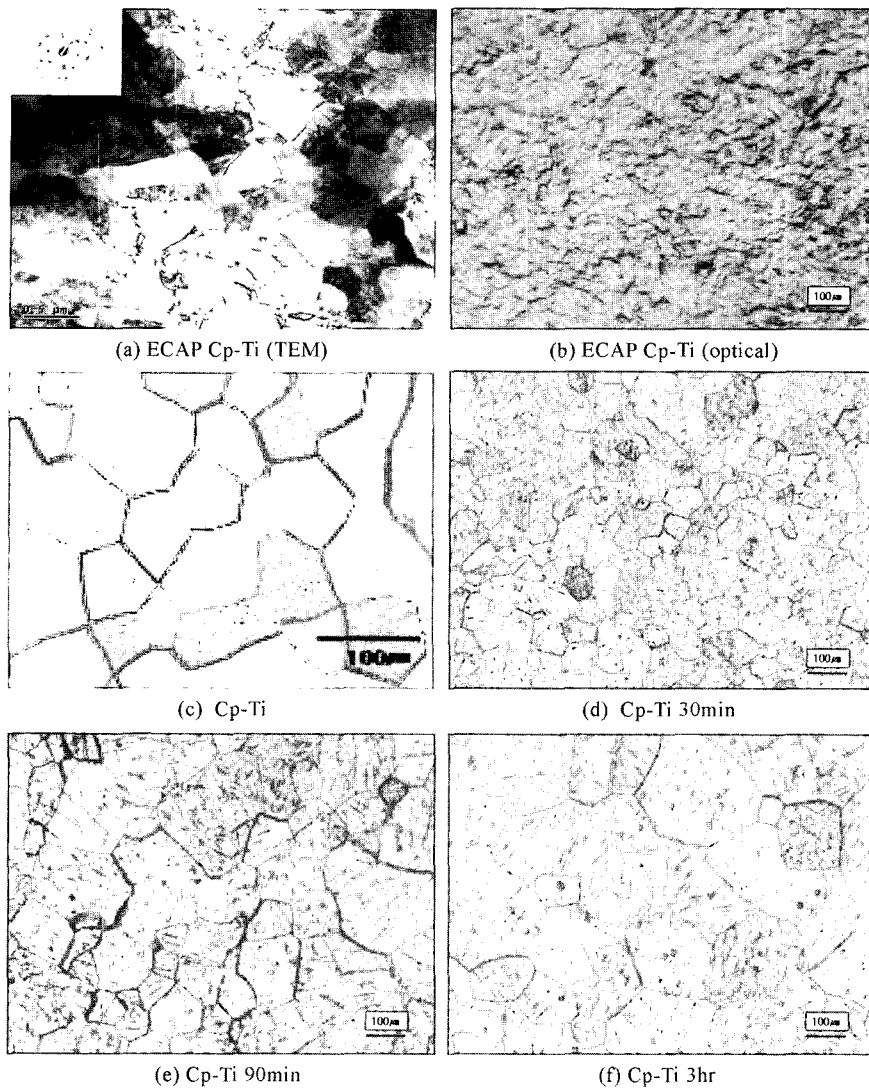


Fig. 1. Microstructure of ECAP Cp-Ti, Cp-Ti after various heat treatment.

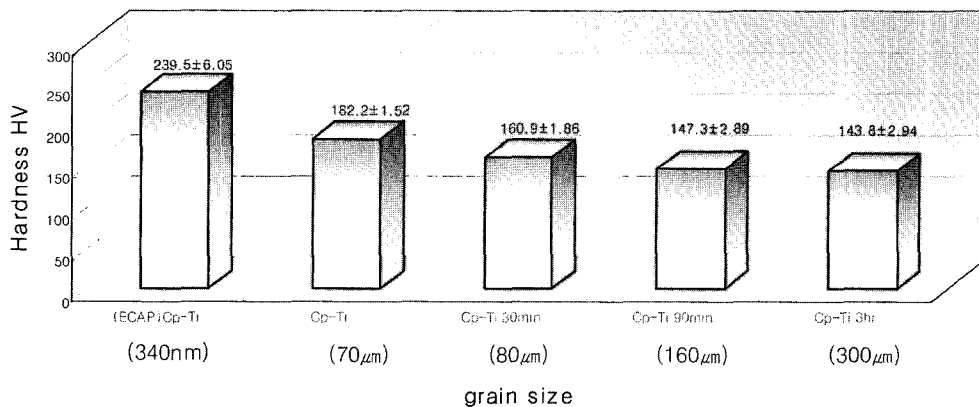


Fig. 2. Hardness variation for various heat treatment.

3.3 Polarization curve test

입자크기를 달리한 시편들의 PCT 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 ECAP Cp-Ti와 Cp-Ti 30 min은

-0.47 V에서 cathodic과 anodic 평형 부식전위를 보이고, $7 \times 10^{-8} A$ 의 부식전류를 갖는다. 그러나 90 min동안 열처리한 경우는 cathodic, anodic 부식전위가 약 -0.38 V에

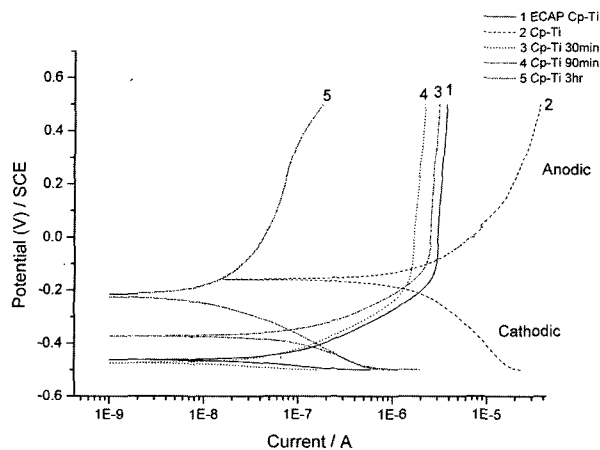


Fig. 3. Polarization curves of Cp-Ti and various heat treatment in SBF at $37 \pm 1^\circ\text{C}$

서 일어나고 부식전류는 $4 \times 10^{-8}\text{A}$ 로 작아짐을 알 수 있다. 한편 3시간 열처리한 Cp-Ti은 cathodic, anodic 평형 부식전위가 -0.21V 이고, 이때 부식전류는 $6 \times 10^{-9}\text{A}$ 로 나타났다. 즉 열처리에 의하여 입자크기가 $80\ \mu\text{m}$, $160\ \mu\text{m}$, $300\ \mu\text{m}$ 로 커짐에 따라 부식전위는 -0.47V , -0.38V , -0.21V 로 증가하고, 부식전류는 $7 \times 10^{-8}\text{A}$, $4 \times 10^{-8}\text{A}$, $6 \times 10^{-9}\text{A}$ 로 작아짐을 알 수 있다. 이는 입자크기가 커짐으로 입체면적이 감소하게 되고, 그에 따라 부식전류가 작아져서 내부식성이 증가함을 의미하는 것으로 판단된다.

한편 ECAP Cp-Ti은 340nm 로 매우 미세한 입자크기를 갖고 있음에도 불구하고 부식저항은 30분간 열처리한 Cp-Ti시편과 매우 유사함을 알 수 있었는데, 이는 두 가지 시편을 30분간 열처리하였기 때문으로 판단된다.

그리고 Cp-Ti의 부식곡선은 Fig. 3의 2번 곡선과 같은데, 부식전압은 -0.18V 이고 부식전류는 $2 \times 10^{-6}\text{A}$ 로 다른 시편에 비하여 부식이 매우 잘됨을 알 수 있다. 따라서 Cp-Ti과 30분간 열처리한 Cp-Ti사이에 입자크기가 오직 $10\ \mu\text{m}$ 정도 차이임에도 불구하고 Cp-Ti의 부식이 매우 잘 됨을 알 수 있다.

결론적으로 전위에 따른 전류의 양이 가장 많은 Cp-Ti이 가장 부식이 잘되는 것을 판단된다. 그리고 ECAP Cp-Ti과 Cp-Ti 30 min의 경우 전류의 양이 가장 작기 때문에 부식에 대한 저항성이 가장 높은 것을 관찰되었으며, 그 중 ECAP Cp-Ti가 높은 경도와 미세한 결정립을 가지고 있기 때문에 우수한 생체재료로의 사용이 가능하다고 생각된다.

4. 결 론

본 실험에서는 입자크기를 달리한 5종류의 시편으로 미세구조와 미세경도 그리고 분극실험을 관찰해 보았다. 입자크기를 관찰한 결과 ECAP Cp-Ti은 340nm 의 미세한

결정립을 가지는 것으로 관찰되었으며, Cp-Ti은 $70\ \mu\text{m}$, 그리고 annealing 시간을 30 min, 90 min, 3 hr로 달리한 시편들에서는 $80\ \mu\text{m}$, $160\ \mu\text{m}$, $300\ \mu\text{m}$ 로 열처리시간에 따라 입자가 성장하는 것이 관찰되었다.

또한 micro-Vickers hardness를 이용하여 경도값을 측정한 결과 미세한 결정립의 ECAP Cp-Ti이 가장 높은 경도를 보이고 있으며, 입자크기에 따라 경도의 값이 조금씩 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

PCT의 결과에서 Cp-Ti은 부식전위가 -0.18V 로 가장 높았으나, 부식전류 또한 $2 \times 10^{-6}\text{A}$ 로 매우 높음을 알 수 있었다. 또한 ECAP Cp-Ti과 Cp-Ti 30 min의 경우에는 전위가 -0.47V 로 나타났으나, 전류의 흐름에 있어서는 Cp-Ti 30 min가 좀 더 높은 것이 확인되어졌다. 이와 같은 결과로 부식전위가 높고, 전류의 흐름이 가장 높은 것은 Cp-Ti이었고, ECAP Cp-Ti의 경우에는 생체환경하에서 우수한 부식저항을 가짐으로써, 높은 경도와 부식저항성을 가지는 새로운 생체재료로 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 특정기초연구 R01-2005-000-11247-0의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo and T. Nakamura, John Wiley & Sons, Inc., **38**, 121 (1997).
2. J. Ma, H. Wong, L. B. Kong and K. W. Peng, Nanotechnology, **14**, 619 (2003).
3. A. V. Sergueeva, V. V. Stolyarov, R. Z. Valiev, A. K. Mukherjee, Scripta Materialia, **45**, 747 (2001).
4. M. C. Garcia-Alonso, L. Saldama, G. Valles, J. L. Gonzalez-Carrasco, Biomaterials, **24**, 19 (2003).
5. M. F. Lopez, A. Gutierrez, J. A. Jimenez, Electrochimica Acta, **46**, 1359 (2002).
6. B. H. Lee, Y. D. Kim and K. H. Lee, Biomaterials, **24**, 2257 (2003).
7. I. Gurappa, Materials Characterization, **49**, 73 (2002).
8. Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, G. Langdon, Acta Mater., **46**(9), 3317 (1998).
9. S. L. Semiatin, D. P. Delo, Materials & Design, **21**, 311 (2000).
10. V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, I. V. Alexandrov, T. C. Lowe, R. Z. Valiev, Mater. Sci. & Eng., **A299**, 59 (2001).
11. D. H. Shin, I. Kim, J. Kim, Y. S. Kim, Acta Materialia, **51**, 983 (2003).
12. M. Kamitakahara, M. Kawashita, T. Kokubo and T. Nakamura, Biomaterials, **22**, 3191 (2001).
13. C. Aparicio, F. J. Gil, C. Fonseca, M. Barbosa, J. A. Planell, Biomaterials, **24**, 263 (2003).