

NaCl 용액에서 Nb 첨가가 Ti 합금의 부식 거동에 미치는 영향

김은실¹ · 김원기² · 최한철^{1,†}

¹조선대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 & 생체재료나노계면활성화센터

²대구 보건의대학교 치기공과

(2012년 12월 17일 접수, 2013년 02월 21일 수정, 2013년 02월 22일 채택)

Effects of Niobium Addition on the Corrosion Behavior of Ti Alloys in NaCl Solution

E. S. Kim¹, W. G. Kim², and H. C. Choe^{1,†}

¹Department of Dental Materials & Research Center of Nano-Interface Activation for Biomaterials, School of Dentistry, Chosun University, 501-759, Republic of Korea

²Department of Dental Technology, Daegu Health College

(Received December 17, 2012; Revised February 21, 2013; Accepted February 22, 2013)

In this study, the effect of niobium addition on the passivation behavior of Ti alloys in NaCl solution was investigated using various electrochemical methods. An α -phase in Ti alloy was transformed into a β -phase and martensite structure decreased as Nb content increased. The corrosion and passivation current density(+300 mV_{SCE}) decreased as Nb content increased, and thereby a stable passive film was formed on the Ti alloy. Potential of Ti-xNb alloy in the passive region increased, whereas, current density decreased with time from results of potentiostatic and galvanostatic tests. Also, the corrosion morphology showed the smaller pits as Nb content increased.

Consequently, Ti alloy contained high Nb content showed a good resistance to pitting corrosion in 0.9 % NaCl solution.

Keywords : Ti-xNb alloy, passivation, potentiostatic, galvanostatic, corrosion morphology

1. 서 론

Ti과 Ti 합금은 낮은 밀도와 낮은 계수, 높은 강도와 내식성, 그리고 훌륭한 생체적합성으로 생체재료로서의 훌륭한 생체재료를 갖고 있다. 또한 높은 강도로 인해 정형외과, 치과의술과 심장학에서 임플란트로서 주로 사용되고 있으며,^{1, 2)} Al과 V같은 합금원소의 추가는 티타늄의 기계적 성질을 향상시켜 주었다.³⁾

그러나 Ti과 Ti-6Al-4V 합금은 Al과 V은 독성을 일으키며 뼈와 비교하였을 때 높은 탄성계수를 갖는다는 연구 결과가 보고되고 있다. 따라서 최근에는 치과와 정형외과의 응용을 위해 낮은 탄성계수와 더불어 생체에 적합한 Ti 합금의 개발을 연구 하고 있다.⁴⁾

최근 생체재료의 개발을 위해 새로운 Ti 합금이 연구되고 있는데, 그 중 안전한 베타형의 Ti 합금을 흥미로운 선택으로 꼽고 있다.⁵⁾ Nb, Ta, Zr, Mo, Sn과 같은 안전한 합금

원소의 Ti 합금은 무독성과 비 알레르기성이며, 우수한 β 상의 안전한 원소로 보고되고 있다.⁶⁻⁹⁾ 특히, 안전한 β 상의 Nb와 같은 원소의 추가는 생체적합성과 무독성을 고려하며 기계적 성질과 우수한 내식성을 강조한다.¹⁰⁾ 또한 Nb의 함량이 증가하는 Ti-Nb 합금은 항복강도가 증가하고 연신율이 감소한다. 따라서 최근, Nb가 추가된 Ti합금의 생체 적합성과 내식성에 대한 연구에 대하여 초점을 두고 있다.¹¹⁾

이러한 생체재료를 위한 Ti-Nb 합금에 대해 현재 많은 연구가 되고 있지만 부동태 피막 안정성에 대한 연구는 현재 보고되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 생체재료를 위한 Ti-Nb 합금의 부동태 피막 안정성에 대한 Nb 함량의 효과를 연구하기 위하여 Ti-Nb 합금을 Nb함량에 따른 부식특성을 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

임플란트를 위한 재료를 위해 우선 CP-Ti(G&S Titanium, Grade 4, USA)와 Nb(Kurt J. Lesker Co. 99.95%)를 준비

† Corresponding author: hcchoe@chosun.ac.kr

하고 Nb의 함량을 각각 10, 20, 30, 40 wt%를 준비하였다. Ti-xNb 합금의 잉곳은 균질하게 용해하기 위해 아르 용해로(SVT, Korea)를 이용하여 8번 위 아래로 뒤집어서 반복 용해하였다. 그 후 균질화처리를 위해 1000 °C에서 12시간 열처리 후 급냉(water quenching) 하였다. 샘플의 사이즈는 두께 2.5 mm로 다이아몬드 절단기(Accutom-5, Struers, Denmark)를 이용하여 일정하게 절단하였다. 또한 SiC 연마지를 이용하여 2000 grit까지 연마한 후 에탄올로 세척하여 시편을 준비하였다. Ti-xNb (x=10, 20, 30, 40 wt%) 합금은 표면적 특성을 분석하기 위해 광학현미경(OM, optical microscope)과 X선 회절분석(XRD, X-ray diffractometer)을 이용하여 관찰하였고 부식 특성을 조사하기 위하여 potentiostat (potentiostat / galvanostat 273A, EG&G, USA)을 이용하여 전기화학적 방법으로 동전위 양극 분극 시험(potentiodynamic anodic polarization test)을 실행하였다. 실험에 사용된 용액은 36.5 ± 1 °C의 0.9 % NaCl 용액을 사용하였고 기준전극(reference electrode)으로는 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을, 보조전극(counter electrode)으로는 고밀도 탄소전극을, 작업 전극으로는 준비된 시편을 각각 사용하였다. 준비된 시편의 일반적인 이온용출 특성을 조사하기 위하여 0.9 % NaCl 전해액에서 1.667 mV/sec의 주사속도로 동전위 양극 분극 시험을 실시하였다. -1500 mV의 음극 전류 하에서 10분간 인위적으로 환원시켜 시편의 표면을 안정화시키고 동시에 Ar 가스를 주입하여 교반함으로써 시편 표면의 불순물, 산화물 및 용존산소를 제거하여 각각의 시편마다 동일한 조건으로 -1500 mV에서 +2000 mV까지 전위를 주사하면서 분극 시험을 행하여 부식전위, 부식전류밀도, 부동태전류밀도를 측정하였다. 전압-시간 곡선은 정전류법을 사용하여 일정한 1 mA에서 10분간 실시하였다. 또한 전류밀도-시간 곡선은 정전위법을 사용하여 일정전압 300 mV(SCE)에서 10분간 조사하였다. 광학현미경(OM, optical microscope)을 통한 표면 관찰은 Ti-xNb (x=10, 20, 30, 40 wt%) 합금의 미세구조관찰과 부식 후 미세구조관찰을 비

Table 1. The condition of electrochemical corrosion test

| | | |
|----------------------|---------------------|-------------------|
| Potentiodynamic test | Solution | 0.9% NaCl |
| | Working electrode | Samples |
| | Counter electrode | High dense carbon |
| | Reference electrode | SCE |
| | Scan rate | 1.66 mV/s |
| | Potential | -1500 mV |
| | Atmosphere | Argon |
| | Temperature | 36.5 ± 1 °C |

교하여 분석하였다. 전기화학적 시험조건을 Table1과 같이 표로 정리하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 열처리한 Ti-xNb(x=10, 30, 40 wt%) 합금의 미세구조를 광학현미경 사진을 보여주고 있다. Fig 1의 (a)그림은 Ti-10Nb의 x100배율이며 (b)는 Ti-30Nb x100배율이고, (c)는 Ti-40Nb의 x100배율이다. 그림 1에서 보는 것과 같이 Ti-10Nb일 때 α 상의 마르텐사이트 구조와 β 상의 조직으로 구성 되어 있는 것을 알 수 있다. Ti-30Nb 합금에서는 마르텐사이트 구조가 사라지면서 β 상의 구조가 형성 하는 것을 알 수 있었고 Ti-40Nb는 완전한 β 상의 구조를 관찰 할 수 있었다. 이것은 Nb의 함량이 증가하면서 마르텐사이트의 volume fraction의 감소로 인한 것으로 보고되고 있다.³⁾ 또한, 이것은 Nb가 안정한 β 상이므로 Nb의 함량이 증가하면서 β 상이 강화된 것으로 생각된다.¹²⁻¹⁴⁾ 마르텐사이트 구조는 기계적인 성질을 개선할 수 있는 장점이 있는 반면에 탄성계수를 증가시킨다는 단점이 있다.¹³⁾ 따라서, 탄성계수를 줄일 수 있는 β 상의 안정한 원소인 Nb를 티타늄에 추가함으로써 기계적인 강도가 개선될 뿐만 아니라 생체재료에 이식하였을 때 알러지 반응이 일어나지 않는 효과를 볼 수 있다고 보고되고 있다.^{6-9),15)}

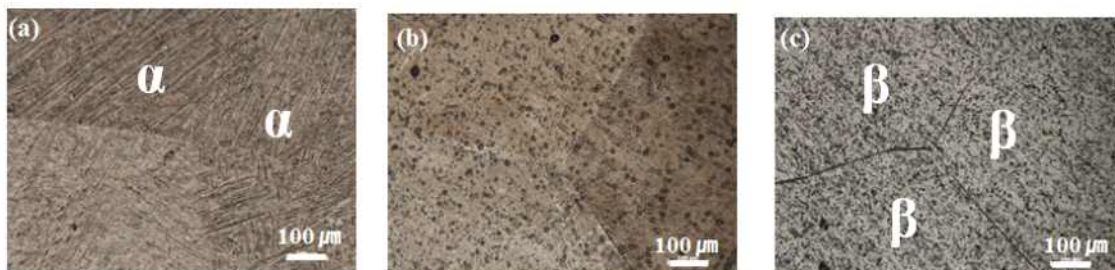


Fig. 1. Optical micrographs of Ti-xNb alloys : (a) Ti-10Nb, (b) Ti-30Nb, and (c) Ti-40Nb.

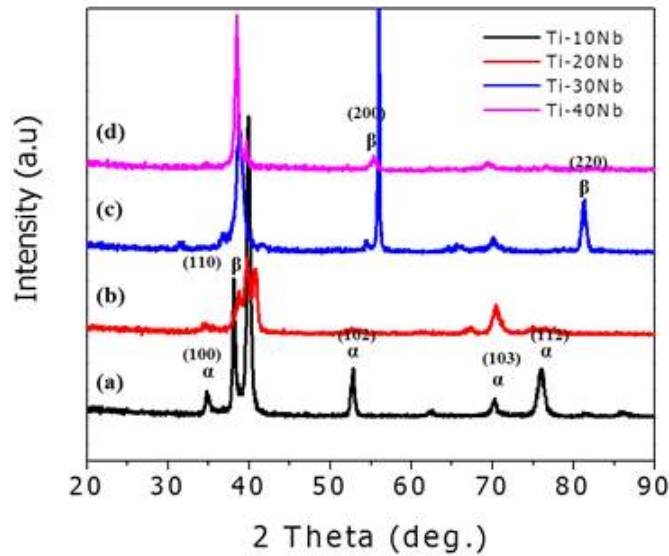


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Ti-xNb alloys : (a) Ti-10Nb, (b) Ti-20Nb, (c) Ti-30Nb, and (d) Ti-40Nb.

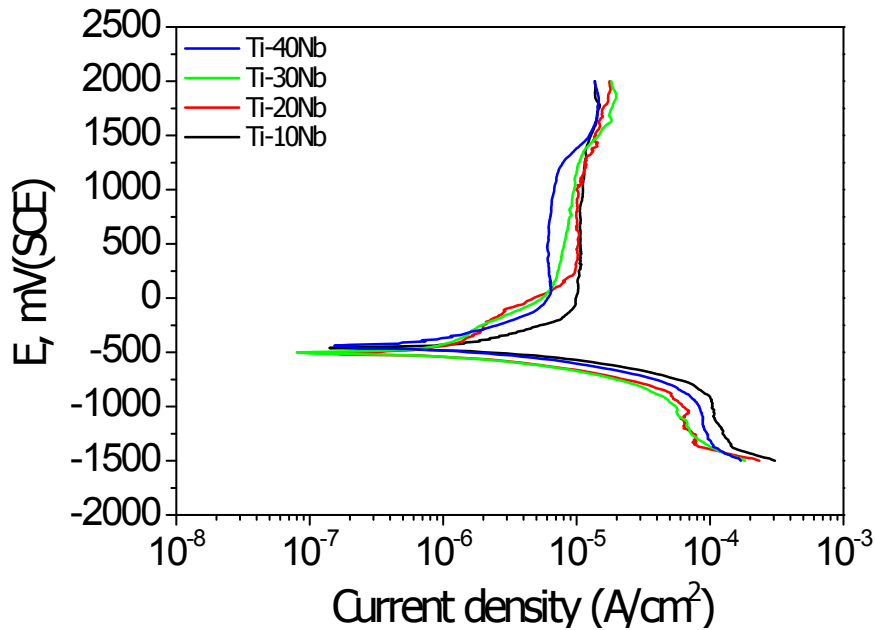


Fig. 3. Potentiodynamic anodic polarization curves of Ti-xNb alloy in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1°C.

그림 2는 Ti-xNb(x=10, 20, 30, 40 wt%) 합금에 대한 X선 회절분석(XRD, X-ray diffractometer) 피크를 보여 주고 있다. X선 회절분석(XRD, X-ray diffractometer) 패턴의 피크들은 JCPDS data의 도움으로 해석되었다. Ti-Nb 합금의 X선 회절분석(XRD, X-ray diffractometer) 분석결과, Ti-10Nb에서 주로 α (100), (102), (103), (112)상의 피크가 보여주다가 Nb 함량이 증가함에

따라 β (110), (200), (220)상의 피크로 변하는 것을 알 수 있었다. 결과적으로, Ti-10Nb에서 전체적으로 α상이 보이다가 Nb의 함량이 증가할수록 α상의 피크가 줄어들거나 사라지면서 전체적으로 β상의 피크로 변하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 Ta과 같은 안정한 β상으로서 Nb의 영향을 받은 것으로 보고되고 있다.¹³⁾ 또한, 그림 1의 미세조직 광학 현미경사진 결과에서도 확인할 수 있다.

그림 3은 0.9 % NaCl의 용액에서 각각 Nb함량이 다른 Ti-Nb 합금을 부식 시킨 후 얻어진 양극분극곡선을 나타낸 것이다. 그 결과, Ti-10Nb의 부식전위는 -461 mV이며 Ti-40Nb인 경우 -444 mV인 것으로 보아 Nb의 함량이 높을수록 부식전위가 증가하는 것으로 관찰되었다. 또한 +300 mV_{SCE}에서 측정된 전류밀도(I_{300mV})에서 보면 Ti-10Nb의 경우 1.073×10^{-5} A/cm² 이고, Ti-40Nb는 5.8×10^{-6} A/cm² 나타내어 Nb의 함량이 증가함에 따라서 +300 mV_{SCE}에서의 부동태전류밀도가 감소하는 경향을 보이며 안정한 피막을 유지하는 것을 알 수 있었다. 이는 Nb 첨가에 기인하여, 안정한 β 상이 증가되고, 표면에 Nb 산화물 (Nb_2O_5)이 형성되어 전류밀도(I_{300mV})가 감소하는 것을 알 수 있었다.^{16,17)} 이를 정리하여 Table 2에 나타내었다.

그림 4는 정전류시험 후의 Ti-xNb 합금의 시간에 따른 전위곡선을 나타내고 있다. 이것은 시간이 지남에 따라 Nb

의 함량과 함께 전위값이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 정전류시험을 통해 Nb함량과 함께 Nb 산화물(Nb_2O_5)이 형성되면서 시간과 함께 전위 값이 증가하여 내식성이 증가하는 것을 알 수 있었다.¹⁶⁾ 이러한 긍정적인 효과는 여러 가지 요인이 있지만, 그 중에서도 가장 중요한 것은 시간과 함께 피막의 안정한 두께 또는 피막의 구조나 조성에 영향을 미친다고 보고되고 있다.¹⁸⁾

그림 5는 정전위시험 후에 Ti-xNb합금의 시간에 따른 전류밀도 그래프를 나타낸 것이다. 이것은 그림 3의 결과에서 보여 주듯이 시간이 지나면서 전류밀도값이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 TiO_2 와 Nb 산화물(Nb_2O_5)이 형성되면서 피막이 안정하게 형성되는 것을 알 수 있었다. 따라서 시간이 지남에 따라 티타늄과 Nb의 산화피막이 형성하여 전류밀도가 감소하였다. 또한 그로인해 보다 치밀한 부동태 피막을 형성하는 것을 알 수 있었다.^{16,18)}

그림 6는 Ti-xNb 합금들의 동전위 분극 시험 후 표면 형상을 광학현미경을 사용하여 나타내었다. Ti-10Nb 합금에 비해 Ti-20Nb 합금의 표면에 형성된 핏트 (pit)들의 크기가 작아졌다. 반면에 Ti-30Nb부터는 핏트 (pit)들의 수가 급격히 줄어들고 Ti-40Nb에서는 핏트 (pit)들의 흔적을 관찰 할 수 없었다. 이는 부식시험 후의 생긴 공식들로 보이는 핏트 (pit)의 크기와 수들이 Nb의 영향을 받는 것을 알 수 있다. 결론적으로 동전위 분극시험 후 표면 형상 관찰로부터, Ti-xNb 합금에 Nb의 함량이 증가할수록 부동태 피막의 안정성이 개선되어 공식 저항성이 향상된다는 것을 알 수 있었다.¹⁸⁾

Table 2. Corrosion current density (I_{corr}), corrosion potential (E_{corr}) of Ti-xNb alloys after electrochemical test in 0.9 % NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ C$

| | Ti-10Nb | Ti-20Nb | Ti-30Nb | Ti-40Nb |
|-------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| E_{corr} (mV _{SCE}) | -461 | -512 | -541 | -444 |
| I_{corr} (A/cm ²) | 1.375×10^{-6} | 7.271×10^{-6} | 5.702×10^{-6} | 9.874×10^{-6} |
| I_{300mV} (A/cm ²) | 1.073×10^{-6} | 1.103×10^{-6} | 7.443×10^{-6} | 5.8×10^{-6} |

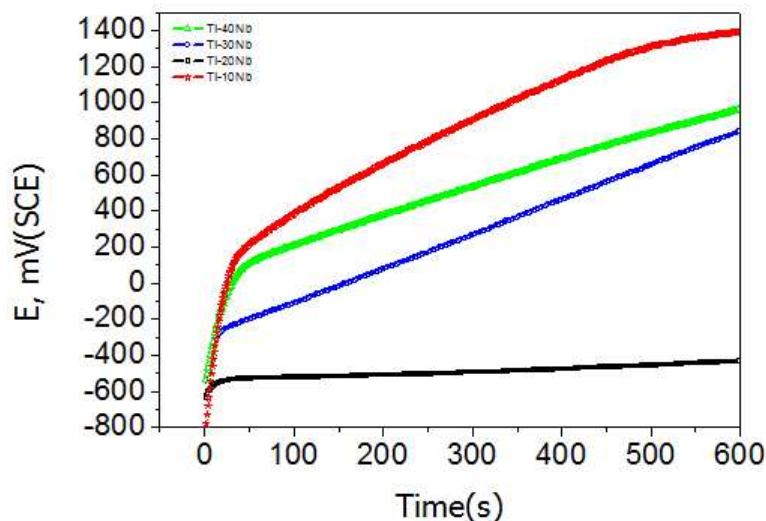


Fig. 4. Potential-time curves after the galvanostatic test of Ti-xNb alloys at an applied current of 1.0 mA in 0.9 % NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ C$.

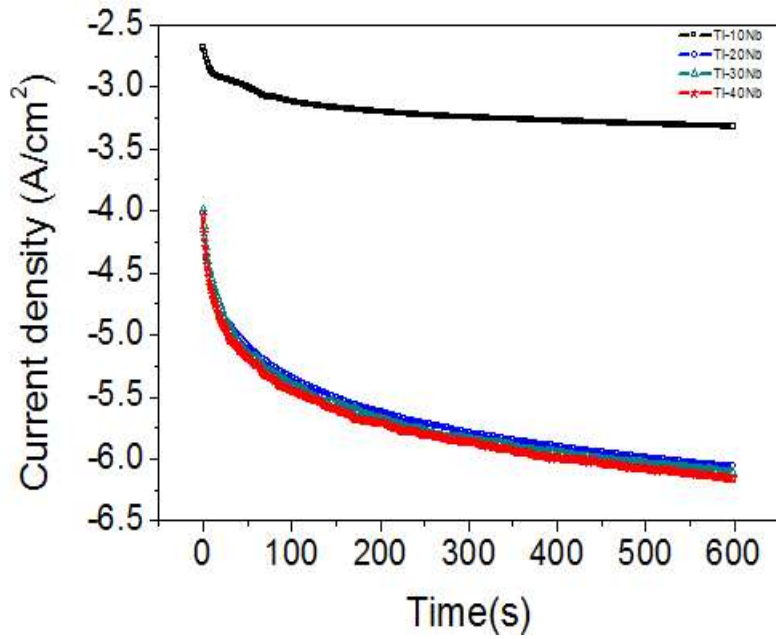


Fig. 5. Current-time curves after the potentiostatic test of Ti-xNb alloys at an applied potential of +300 mV_{SCE} in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 °C.

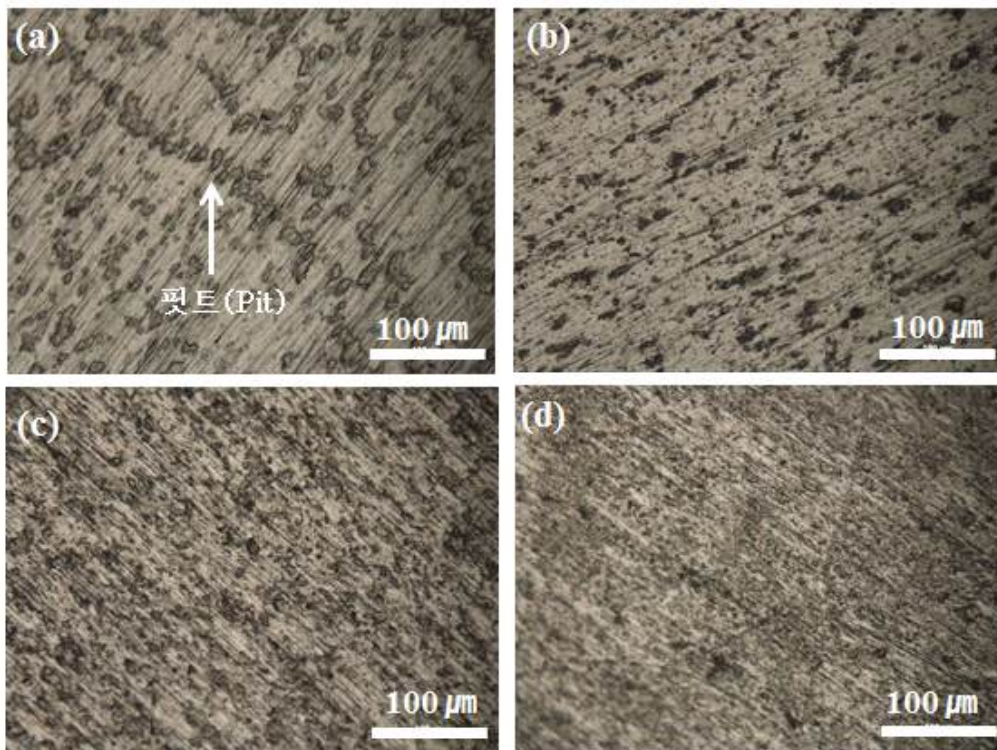


Fig. 6. Optical micrographs of Ti-xNb alloys after the potentiodynamic test : (a) Ti-10Nb, (b) Ti-20Nb, (c) Ti-30Nb, and (d) Ti-40Nb.

최근 연구에 따르면 생체재료를 위한 임플란트로 사용되고 있는 Ti-6Al-4V은 기계적인 성질이 우수한 반면, Al과 V에서 용출되는 독성에 의해 인체에 영향을 미치는 큰 문제를 갖고 있다.⁴⁾ 그러나, β 안정화 원소인 Nb를 추가한 새로운 Ti-Nb 합금은 기존의 임플란트 합금을 개선시킬 뿐만 아니라 Nb의 함량에 따라 내식성이 증가하는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 생체재료를 위한 Ti-xNb (x=10, 20, 30, 40 wt%) 합금의 부식특성을 연구한 결과를 다음과 같이 요약 할 수 있다.

1. Ti-xNb 합금의 미세구조는 Nb의 함량이 증가함에 따라 마르텐사이트 조직이 감소하였으며, XRD 분석결과 α 상에서 β 상으로 변태하였다.
2. Ti-xNb 합금의 300 mV에서 부식전류밀도는 Nb가 증가됨에 따라 1.073×10^{-5} A/cm², 1.103×10^{-5} A/cm², 7.443×10^{-6} A/cm², 5.8×10^{-6} A/cm²로 감소되었고, 300 mV_{SCE}의 전위에서 나타난 부동태전류 밀도는 감소하였다.
3. Ti-xNb 합금에서 Nb 함량이 증가할수록 부동태영역에서 전위는 시간이 증가함에 따라 증가하였고 전류밀도는 시간에 따라 감소하였다.
4. 부식 후 Ti-10Nb와 Ti-20Nb의 표면에서 큰 핏트가 나타났으며 Ti-40Nb에서는 핏트(pit)가 나타나지 않았다. Nb의 함량이 증가할수록 공식저항이 크게 증가하였다.

참 고 문 헌

1. M. Long, and H. J. Rack, *Biomaterials*, **19**, 1621 (1998).
2. A. Majorell, S. Srivatsa, and R. C. Picu, *Mater. Sci. Eng., A* **326**, 297 (2002).
3. S. H. Jang, H. C. Choe, Y. M. Ko, and W. A. Brantley, *Thin Solid Films*, **517**, 5038 (2009).
4. M. Niinomi, *Mater. Sci. Eng., A* **243**, 231 (1998).
5. D. Q. Martins, M. E. P. Souza, D. C. Andrade, C. M. A. Freire, and R. Caram, *J. Alloys Compd.*, **478**, 111 (2009).
6. L. J. Xu, Y. Y. Chen, Z. G. Liu, and F. T. Kong, *J. Alloys Compd.*, **453**, 320 (2006).
7. A. Choubey, R. balasubramaniam, and B. Basu, *J. Alloys Compd.*, **381**, 288 (2004).
8. Y. Mantai, and M. Tajima, *Mater. Sci. Eng.*, **43-440A**, 315 (2006).
9. R. G. Zhang, and V. L. Acoff, *Mater. Sci. Eng.*, **463A**, 67 (2007).
10. K. Wan, L. Gustavson, J. Dumbleton, Beta Titanium in 1990s, The Minerals and Materials Society, Warrandale, p. 49 (1993).
11. H. S. Kim, S. H. Lim, I. D. Yeo, and W. Y. Kim, *Mater. Sci. Eng., A* **449**, 322 (2007).
12. J. J. Park, H. C. Choe, and Y. M. Ko, *Mater. Sci. Forum*, **539-543**, 1270 (2007).
13. H. C. Choe, Y. M. Ko, and W. A. Brantley, *NSTI-Nanotech*, **2**, 744 (2007).
14. A. Cremasco, W. R. Osorio, C. M. A. Freire, A. Garcia, and R. Caram, *Electrochim. Acta*, **53**, 4867 (2008).
15. S. A. souza, R. B. Manicardi, P. L. Ferrandini, C. R. M. Afonso, A. J. Ramirez, and R. Caram, *J. Alloy Compd.*, **504**, 330 (2010).
16. A. I. Karayan, S. W. Park, and K. M. Lee, *Mater. Lett.*, **62**, 1843 (2008).
17. H. C. Choe, Y. M. Ko, and H. O. Park, *Met. Mater. Int.*, **12**, 365 (2006).
18. S. Frangini, and N.De. Cristofaro, *Corros. Sci.*, **45**, 2769 (2003).