Co-Cr alloy의 전해연마에 따른 부식의 영향

박제민*, 김완철

홍익대학교 과학기술대학 금속공학과

Effect of Electropolishing Process on Corrosion Resistance of Co-Cr Alloy

Je-Min Park*, Wan-Cheol Kim

School of Materials Science and Engineering Hongik University, Jochiwon 339-800, Korea

(Received June 9, 2010 ; revised June 21, 2010 ; accepted August 30, 2010)

Abstract

The Co-Cr alloys have clinical histories as dental and orthopaedic implants, and recently as cardiovascular stent applications because they exhibit a high elastic modulus and radiopacity. In order to improve their mechanical and corrosion resistance, electropolishing is employed as the final process. Electropolishing, an anodic dissolution process in the transpassive state, is sensitively affected by process conditions such as current density, machining time, and electrode gap. In this study, the effect of the electropolishing conditions on surface roughness and corrosion resistance is investigated for Co-Cr alloys (L605). The most smooth surface is obtained when electropolishing is performed at 15-20 V for 15-30 sec with a electrode gap of 3.5 mm. It is found out that electropolishing reduces corrosion rate about one-tenth as much.

Keywords: Electropolishing, L605, Corrosion, Surface roughness

1. 서 론

Co-Cr합금은 기계적으로 높은 강도와 인성을 가지고 있으며, 마모에도 강한 특성을 나타내는 합금이다. 또한 부식저항성이 높고, 생체적합성이 뛰어나 최근에는 의료용 합금으로 널리 사용되는 우수한 합금이다. 따라서 별다른 기계적인 처리 없이 원재료에 레이저와 같은 정밀가공기술이 접목됨에 따라 보다 안정적이며, 효과적인 의료용 합금을 개발할 수 있게 되었다¹⁾. 그러나 인체 안에서 사용되어지는 재료인 만큼 부식과 생체적합성의 중요성이 크며, 이것은 효과적인 표면특성개선을 통하여 얻을 수 있다. 전해연마를 통한 표면특성개선처리는 재료를 의료용으로 가공 시 생기는 불순물과 잔류응력을 제거해 주고, 표면을 청정하게 만들어 주어 생체적합성에 좋은 영향을 나타내며, 피로특성도 우

수한 것으로 나타났다²⁾. 또한 부동태막과 같은 막을 형성하여 부식에 대한 저항성을 높여 인체 내에서의 내식성 증진에 중요한 역할을 한다고 볼 수 있다. 전해연마란 전류를 통하여 공작물의 표면에서 금속의 이온을 용해시켜 표면을 연마하는 방법으로 고경도 재료나 난삭재의 경우에 사용되는 가장 효과적인 표면개선처리 방법이다. 본 연구에서는 Co-Cr합금의 전해연마 조건을 변화시켜 가장 안정적인 조건을 확립하고, 전해연마로 표면특성이 개선된 재료가 부식에 대해 어떠한 영향을 미치는지 조사해 보고자 하였으며, 또한 같은 의료용 재료로 사용되는 Ni-Ti합금(Nitinol) 재료와도 부식특성을 비교하여 보다 우수한 재료를 알아보려고 하였다.

2. 실험방법

Co-Cr합금(L605)을 판재로 형태로 가공하여 먼저 조성 검사를 실시하였으며, 실험에 사용하는 시편

*Corresponding author. E-mail : sspjm21@nate.com

Table 1. Condition of electropolishing

Voltage	10 V	15 V	20 V	25 V
Time	15 sec	30 sec	45 sec	60 sec
Electrode gap	2 mm	3.5 mm	5 mm	

은 10 mm×10 mm×0.5 mm로 정밀 커팅하였다. 열처리를 500°C에서 30분 실시하여 전체적인 재료의 상태를 일정하게 유지하였다. 표면개선을 위한 전해연마의 조건을 알아보기 위하여 조건을 크게 세 가지로 나누었으며, 세 가지의 조건 또한 세부적으로 나누어 실험을 실시하였다. 전해연마의 실험조건은 다음 표 1과 같다^{3,4)}.

실험의 조건은 위의 세 가지 조건 중 두 가지 조건을 일정하게 하고 남은 한 가지 조건을 바꾸어 가며 실험을 실시하였다.

Co-Cr합금의 조성은 XRF(X-Ray Fluorescence Spectrometry: X-선 형광분석)으로 정성분석을 실시하였으며, XRD(X-ray Diffraction)으로 상분석을 실시하였다. 전해연마 후 표면분석을 위하여 OM(Optical Microscope)과 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 표면개선 상태를 조사하였다. 마지막으로 분극저항측정을 실시하여 부식에 대한 저항성을 측정하고 비교하여 표면개선이 어떤 영향을 미치는지 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 실험에 사용된 시편의 분석

실험에 사용한 시편은 현재 의료용 재료로 많이 사용되는 Co-Cr(L605)합금으로 표 2는 XRF로 정성분석한 결과이다. L605합금은 코발트가 주성분으로 크롬이 20%, 텅스텐이 15%, 니켈이 10%가 들어간 합금을 말하는데, 정성분석 결과 L605합금과 크롬과 니켈이 약간의 차이가 있는 것을 알 수 있다. 그림 1과 그림 2는 Co-Cr합금의 조직사진과 결정구조를 나타낸 것이다. 그림 1에서 보듯이 Co-Cr합금의 조직은 쌍정(twinning)구조를 나타낸 것을 알 수 있다¹⁾. 그림 2는 XRD를 통해 Co-Cr합금의 결정방향을 나타낸 것으로 니켈과 코발트의 결정면에서 대칭적으로 한 개의 peak를 나타내었고, 결정구조의 면지수를 통해서 Co-Cr합금은 austenite(fcc 구조)를 나타낸 것으로 확인되었다.

Table 2. Qualitative analysis of Co-Cr alloys (XRF)

Composition	Co	Cr	Ni	W	Fe	Mo	Ta	Nb	Mn	S	Cu
Analysis	48	17	14	18	2.1	0.3	0.16	0.062	1.2	0.004	0.031

Fig. 1. Crystal structure of Co-Cr alloys (Optical Microscope).

Fig. 2. X-ray Diffraction analysis.

Fig. 3. Surface image of Co-Cr alloys.

3.2 전해연마를 통한 표면조도 상태 분석

표면개선을 위해 전해연마를 실시하기 전 표면 상태를 나타내는 것이 그림 3이다. 그림 3은 Co-Cr합금의 표면을 광학현미경으로 확인하였다. 전체적으로 압연으로 인하여 표면상태가 고르지 못하고 스크래치와 불순물등이 많아 깨끗하지 않은 것을 확인할 수 있다. 그림 4~6은 전해연마 조건에 따른 각각의 표면 상태를 SEM을 사용하여 나타낸 그림이다. 전압과 시간, 전극간 거리 이렇게 세 가지를 전해연마의 변수로 하여 실험을 진행하였으며 각각의 실험 결과 전압은 20 V, 시간은 30초, 전극간 거리는 3.5 mm에서 가장 안정한 표면조도 상태를 나

타낸 것을 확인할 수 있었다. 세 조건 모두 유기적으로 다른 조건들에 영향을 미치는데 전압을 세게 하였을 경우 시간이 감소하며, 표면상태는 pit이 많이 생성되는 것을 확인할 수 있고, 전압이 낮을 경우 시간은 증가하며, 표면상태는 부분적 표면연마가 되는 등의 단점을 보이는 것으로 나타났다. 전극간 거리는 가까울수록 pit의 크기가 크게 나타났으며, 거리가 멀어지면 개재물의 크기가 작은 것이 많이 나타난 것을 알 수 있다.

3.2.1 전압변화에 의한 전해연마 후 표면분석

그림 4는 전해연마 시 인가하는 전압의 변화를 통해 얻어지는 표면사진이다. 유지시간은 30 sec, 전극간 거리는 3.5 mm로 일정하게 유지하였다. (a)는 인가전압을 10 V로 했을 때 표면사진으로 표면에 100 μm 크기의 불순물이나 개재물이 나타난 것을 알 수 있다. 재료에 인가되는 전압이 낮아 전류 또한 낮으므로 표면의 금속용출이 더디게 일어나 재료의 돌출부의 용해가 잘 안 일어난 것으로 사료된다. (b)는 전압을 15 V로 인가했을 때의 사진으로 표면 상태가 비교적 깨끗하고 불순물이나 개재물도 많이 줄어든 것을 확인할 수 있다. 그러나 이 조건 또한 인가전류가 낮아 개재물이 나타나 있는 것을 알 수 있다. (c)는 전압을 20 V로 인가했을 때의 사진으로 표면 상태가 가장 양호한 것으로 나타났다. 개재물의 양도 적고 크기도 10 μm 정도로 작은 것으로 확인되었다. 25 V로 전압을 인가한 (d) 사진보다 표면상태가 양호한 것으로 보아 과전압으로 인한 재료와 전해액 사이에 과전류가 흐를 시

전해연마가 활발하게 일어나 개재물의 양과 크기가 상당히 증가한 것으로 사료된다. 25 V로 전압인가 시 생기는 개재물의 크기는 30 μm 정도로 증가한 것을 볼 때 Co-Cr합금의 전해연마 시 가장 안정한 인가전압은 20 V로 사료된다. 전압의 세기가 작으면 표면연마 상태가 고르지 못하고 시간이 오래 걸리는 단점이 있으며, 전압의 세기가 클 경우 과전압으로 인한 개재물이 제거되어 그 밑의 표면이 dimple과 같은 현상이 발생하므로 표면조도 상태에 좋지 않은 영향을 미친다. 따라서 전압의 세기는 그 중간 정도인 20 V일 때 표면조도 상태가 안정하다고 할 수 있다.

3.2.2 시간변화에 의한 전해연마 후 표면분석

그림 5는 두 번째 조건인 시간을 변화시켜 표면상태를 나타낸 사진이다. 그림(a)와 그림(b)는 전류인가 시간을 각각 15초와 30초로 했을 시 나타낸 사진으로 두 사진 모두 표면상태가 양호한 것으로 나타났다. 그러나 전류인가 시간이 적은 15초에서는 시편 전체적으로 개재물이나 불순물이 용해되지 않고 남아 있는 것을 확인할 수 있다. 반대로 적절한 시간인 30초에서는 표면상태가 좋은 것을 확인할 수 있다. 그림(c)와 그림(d)는 전류인가 시간을 각각 45초와 60초로 실시했을 때 나타낸 사진이다. 그림(c)와 (d) 두 사진 모두 dimple과 같은 움푹 파인 모양의 표면 상태를 확인할 수 있었다. 이것은 전류인가 시간이 길어져 개재물이나 불순물의 금속용해가 활발하게 일어나 개재물 밑의 표면까지 용해가 된 것으로 사료되고, 곳곳의 pit도 보여 시간

Fig. 4. Variation of SEM image of the Co-Cr alloy with electropolishing voltage.

Fig. 5. Variation of SEM image of the Co-Cr alloy with electropolishing time.

Fig. 6. Variation of SEM image of the Co-Cr alloy with electrode gap.

을 길게 적용 시 재료표면에 더욱 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 사료된다.

3.2.3 전극간 거리 변화에 의한 전해연마 후 표면 분석

그림 6은 전해연마 시 전극간 거리를 변화시켜 나타낸 사진이다. 그림(a)는 시편이 연결된 (+)극과 구리가 연결된 (-)극의 거리를 2 mm로 했을 시 나타낸 사진으로 표면상태가 양호한 것으로 보이지만 표면의 금속용출이 제대로 일어나지 않아 깨끗한 표면상태가 이루어 지지 않았다. 2 mm로 했을 시 금속이 용출하면서 내보내는 산소와 수소 공기 방울의 영향으로 표면에 공기방울이 붙어 쉽게 금속용출이 일어나지 않은 것으로 사료된다. 그림(b)는 전극간 거리를 3.5 mm로 했을 때의 사진으로 표면의 상태가 깨끗하다는 것을 확인할 수 있었다. 그림(c)는 전극간 거리가 5 mm로 멀리 떨어져 있을 때 사진으로 공기방울의 영향이 없어 표면조도 상태가 개선되었지만 개재물이 많이 나타나 오히려 평균적인 표면조도상태는 좋지 않은 것으로 사료된다⁵⁾.

3.3 전해연마 후 나타난 개재물 분석

그림 7은 20 V-30 sec-3.5 mm의 조건에서 전해연마 후 표면에서 발견된 개재물의 성분을 EDS로 분석한 결과를 나타낸 그림이다. x축은 전압을 나타내며 y축은 함유량을 나타낸 것이다. 그림(a)는 matrix 부분으로 주성분인 코발트와 니켈, 텅스텐 등이 정성분석과 같은 wt%로 나타난 것을 알 수

Fig. 7. SEM morphology of inclusion (a) and EDS of the (b) matrix and (c) inclusion.

있다. 그러나 (b)에서는 개재물을 분석한 결과로 재료의 주성분인 코발트와 크롬의 함량도 많지만 텅스텐의 함량이 2배 가량 많아진 것으로 보아 텅스텐을 주성분으로 한 개재물로 사료되며, matrix에는 없는 oxygen이 있는 것으로 보아 CoO, WO₃, Cr₂O₃ 등의 oxygen과 결합된 개재물이나 석출물로 사료된다. 그림 7의 (b)와 같은 개재물은 전해연마의 조건을 변화시켜 실험을 하여도 모든 시편에서 관찰할 수 있는데 열처리를 통해 표면에 산화층이 생성되어 그로인하여 전해연마 실험 시 부분적인 표면연마로 인해 표면기복이 생겼고, Co-Cr합금 용해

시 불순물의 함유량이 많아서 개재물의 생성 또한 많은 것으로 사료된다¹⁾.

3.4 전해연마 전 후의 부식저항성 측정

그림 8은 전해연마를 실시한 시편과 실시하지 않은 시편의 부식저항성을 측정한 분극실험 그래프이다. 전해연마를 실시한 조건은 위 조건에서 가장 안정적인 전해연마 조건을 대입하여 실험을 하였다. x축은 전류밀도이고, y축은 전위를 나타낸 그래프로 왼쪽에 있는 그래프가 Co-Cr합금에 전해연마를 실시하여 표면특성이 개선된 것이다. 오른쪽의 전해연마를 실시하지 않은 그래프와 비교해보면 같은 전위를 인가하였을 때 전류밀도가 낮은 왼쪽 그래프가 부식저항성이 좋다는 결론을 얻을 수 있다. 또한 기울기가 서서히 증가 하는 것으로 보아 부동태막이 형성된 것을 알 수 있고 그래프 끝 쪽의 전류밀도가 일정한 부분은 재부동태가 일어나 부식저항성이 높은 것을 확인할 수 있었다^{6,7)}. 그림 9는 의료용으로 사용되는 비슷한 재료인 Ni-Ti합금(nitinol)을 Co-Cr합금과 비교한 것으로 Ni-Ti합금 또한 전해연마를 실시한 것과 실시하지 않은 것 두 가지 시편을 비교하였다. 총 네 개의 그래프에서 부식저

항성이 가장 좋은 시편은 전해연마를 실시하여 표면이 개선된 Co-Cr합금 시편이 가장 우수한 부식저항성을 보였으며, 전해연마를 실시한 Ni-Ti합금 또한 부식저항성이 증가 한다는 것을 알 수 있다. 따라서 전해연마를 통해 재료의 표면 상태가 개선되어지면 부식에 대한 저항성 또한 증가 하는 것으로 사료된다⁷⁾.

4. 결 론

1. Co-Cr합금의 전해연마 조건을 알아본 결과 전압은 20 V, 시간은 15~30 sec, 전극간거리는 2~3.5 mm로 이 세 가지의 조건을 만족할 경우 표면상태가 향상되는 것으로 사료된다.

2. 모든 조건에서의 시편에서 개재물이 존재하였으며, CoO, WO₃, Cr₂O₃ 등의 oxygen과 결합된 개재물로 사료되며, 텅스텐의 함량이 높은 것으로 보아 텅스텐을 주성분으로 하고 있는 것을 알 수 있다.

3. SEM사진 결과 개재물과 pit 그리고 dimple 등의 영향으로 전해연마 조건이 불안정하면 표면조도 상태 또한 좋지 않다는 것을 알 수 있다.

4. 전위(potential)가 같을 때 전류밀도가 큰 시편이 부식저항이 좋지 않을 것으로 볼 때 전해연마를 실시하여 표면특성이 개선된 시편이 부식저항성이 큰 것을 알 수 있고, 의료용 재료로 비슷한 용도로 사용되는 Ni-Ti합금과 비교하였을 때 Co-Cr합금이 Ni-Ti 합금보다 부식저항성에 대해서는 우수하다고 사료된다.

후 기

본 연구는 2010년도 홍익대학교 교내 학술진흥연구비의 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

1. P. Poncin, C. Millet, J. Chevy, Materials and Processes for Medical Devices Conference, 25 (2004) 1276.
2. H.-Y. Lin, J. D. Bumgardner, Biomaterials, 25 (2004) 1233.
3. I. Czako-Nagy, M. K. El-Sharif, A. Vertest, C. U. Chisholm, Electrochimica Acta, 39 (1994) 801.
4. Ankur Raval, Animesh Choubey, Chhaya Engineer, Devesh Kothwala, Mater. Sci. Eng. A, 286 (2004) 331.
5. T. Hryniewicz, R. Rokicki, K. Rokosz, Mater. Lett., 62 (2008) 3073.

Fig. 8. Corrosion Potential Curve for Co-Cr alloys.

Fig. 9. Corrosion potential curve for Co-Cr alloys and Nitinol.

6. A. V. Datye, M. Jaramillo, K. H. Wu, Challenges and Opportunities for Engineering Education, Research and Development, 2 (2004) 342.
7. W. Walke, Z. Paszenda, J. Tyrlik-Held, Journal of Achievement in Materials and Manufacturing Engineering, 16 (2006) 789.