

치과주조용 Ti-20%Zr(-5%Cr)합금의 양극분극특성

광주보건대학 치기공과 · 중앙치과기공소*

정 종 현, 한 석 윤*

【Abstract】

Anodic Polarization Characteristics in Ti-20%Zr(-5%Cr) Alloys for Dental Castings

Jong-Hyun Jung, Sok-Yoon Han*

Dept. of Dental Lab. Technology, Kwangju Health College

*Jung Ang Dental Lab,**

Ti-20%Zr(-5%Cr) alloys not containing harmful Al and V were newly designed in order to reveal their possibility for dental casting and melted in an arc melting and casting furnace under Ar atmosphere. The corrosion resistance was studied by anodic polarization test. From the observation of anodic polarization behavior, it was found that the corrosion resistance was markedly increased by the addition of Cr. The corrosion resistance of Ti-20%Zr-5%Cr alloy was superior to that in Ti-6%Al-4%V alloy but almost similar to that in CP Ti using in market place today.

• Key word : arc melting, casting furnace, corrosion resistance, anodic polarization test

교신
저자

■성명: 정 종 현

■전화: 062-958-7692

■E-mail: jhjung@www.kjhc-c.ac.kr

■주소: 광주광역시 광산구 신창동 683-3 광주보건대학 치기공과

■분과학회논문: 치과임플란트기공학회

I. 서 론

치과용 귀금속 합금의 대체용인 비귀금속 합금의 대표적인 것에는 Cr-Ni-Mo계 합금 및 Co-Cr계 합금이 있다. 그러나 Cr-Ni-Mo 합금은 Ni를 함유하고 있기 때문에 장시간 생체 내에 매식하거나 수복물로 이용될 때는 생물학적 안정성에 문제가 될 수 있고(Sarker et al, 1983 ; Sarensen et al, 1990), Co-Cr계 합금은 Co 및 Cr 등의 금속원소가 용출될 경우 국소적으로나 전신적으로 생체에 유해하다는 문제점이 지적되고 있다(Brune et al, 1984 ; Pourbaix, 1984). 이들 합금에 대한 대체합금의 개발이 시급한 실정으로서 최근 생체용 금속재료로서 Ti 및 Ti 합금에 대한 관심이 높아지고 있으며 치과구조용으로서의 응용도 시도되고 있다(Waterstraat et al, 1978 ; Ida et al, 1982 ; 丁田一夫, 1983). 이러한 이유는 Ti는 다른 치과용 금속에 비해 비중이 낮고 기계적 성질이 우수하고, 생체적합성 및 내식성이 우수한 것 등 많은 장점을 지니고 있기 때문이다. 현재 치과구조용으로 널리 사용하고 있는 Ti합금 중에는 본래 공업용으로 개발된 것을 다소 개량하거나 그대로 생체용으로서 전용된 것이 많이 있는 실정이다. 예를 들면 항공 산업용으로 개발된 Ti-6%Al-4%V합금은 그대로 국소의치의 프레임제작에 쓰이고 있는데 합금 중에 포함된 Al이 알츠하이머형 치매증(Alzheimer's disease)과 관련 있으며 V은 세포독성이 매우 높은 것(Yumoto et al, 1992 ; Steinmann et al, 1980)으로 알려져 있어 첨가 원소의 생체적합성 문제가 제기되고 있다. 최근에는 Ti의 장점을 지니면서 구조성을 개선하고

생체적합성 및 내식성 등 치과용 금속으로서 양호한 성질을 지닌 합금을 개발하기 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다(Brune et al, 1982). 따라서 본 연구에서는 Ti-20%Zr(-5%Cr) 합금의 양극분극특성을 조사한 후 기존 CP Ti 및 Ti-6%Al-4%V 합금과도 비교분석하였다.

II. 실험방법

1. 시료합금 용해

합금제조에는 99.9%이상 고순도 용해지금을 사용하였으며 각 시료의 구성에 해당하는 성분 원소를 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. 비교 군으로는 CP Ti 및 Ti-6%Al-4%V를 이용하였다. <Table 1>은 합금의 구성을 나타낸 것이다.

<Table 1> Chemical compositions of the specimens (wt.%)

		Zr	Cr	Ti
specimens	Ti-20%Zr	20.7*		Bal.
	Ti-20%Zr-5%Cr	20.3*	4.7*	Bal.
controls	CP Ti	commercially		
	Ti-6%Al-4%V	commercially		

*EDS

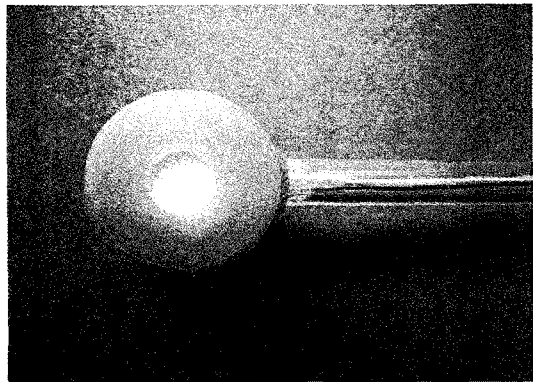
2. 부식시편 제작

인레이용 왁스로 제작된 $\phi 15\text{mm} \times 2\text{mm}$ 원형패턴을 crucible former에 부착 하여 주조링 속에 넣고 고온용 인산염계 주형재(Rema Exakt, Dentaureum Co., Germany)를 제조회사의 지시에 따라 실온에서 주형재 250g과 물 40cc를 진공혼합기에서 혼합하였다. 경화된 주형재를 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온 되도록 입력된 소환로에 넣고 150 및 250°C 에서 각각 90분간 계류시키고 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 60분간 최종 계류시켜 소환하였다. 다시 서서히 로냉 하면서 430°C 에서 30분간 계류시키고 이 때를 주조시기로 하였다. 주조는 가압흡인식 주조기(Dentaureum Co., Germany)를 이용하였고, 40g의 모합금을 주조기의 Cu도가니에 올려 놓은 후 산화를 방지하기 위해 아르곤 가스 주입 조작을 반복하였다. 주조 후 주형을 실온까지 냉각하고 주조체를 취출하여 주형재와 산화물을 제거하기 위해 모래분사하였다.

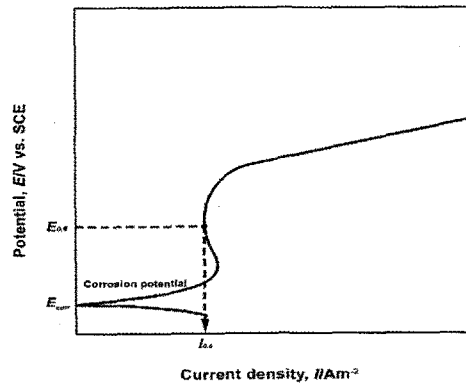
3. 양극분극 시험

내식성을 평가하기 위해 제작한 시편 주조체의 표면을 $50\mu\text{m}$ 알루미나로 분사하여 산화막을 제거한 다음 #600에서 #2,000까지 emery paper로 연마한 다음, $0.05\mu\text{m}$ 알루미나 현탁액으로 최종 미세 연마한 후 holder에 장착하여 시료표면을 1cm^2 만 남기고 그 외 표면은 피복하여 양극분극시험을 행하였다. 양극분극시험 기기는 Parr사의 CMS 100를 이용하였으며 <Fig. 1>처럼 제조한 시편을 작업전극으로, 포화 카로멜(Saturated Calomel Electrode, SCE)전극을 기준전극으로, 고밀도 탄소 전극을 보조전극으로

로 사용하였다. 전해질 용액은 $37 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 5% HCl용액을 사용하였고 $-1\text{V} \sim 2\text{V}$ vs. SCE 전위 구간을 $0.02\text{V}/\text{min}$ 의 속도로 주사하였다. 본 실험에서는 <Fig. 3, 2>처럼 부식전위 (E_{corr}) 및 부동태구역 전류밀도 (I_p)를 구하였다(Scully et al, 1987). I_p 는 부동태구역 $+0.6\text{V}$ vs. SCE의 전류밀도 ($I_{0.6}$)를 측정하였다.



<Fig. 1> Working electrode for anodic polarization test.



<Fig. 2> Schematic illustration of anodic polarization properties used to estimate corrosion resistance.

4. ESCA분석 시험

양극분극시험 후 Ti-20%Zr-5%Cr 합금표면에 형성된 부동태피막의 조성을 관찰하기 위해 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) 시험을 행하였다. ESCA 분석 장비는 ESCALAB 200R, VG Scientific 모델로 sputtering전 및 2분간 sputtering한 후 5×10^{-10} torr 분위기에서 X-ray source로는 AlK α , 12.5kV, 20mA, 250W 조건으로 wide scan은 100eV, narrow scan은 50eV로 주사하였다.

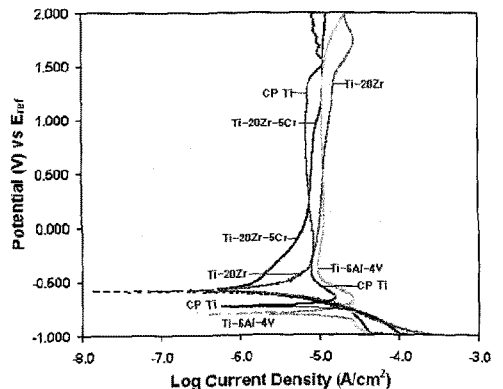
5. 부식표면 관찰

양극분극시험 후 시편의 표면부식상태를 비교하기 위해 시편을 알코올로 세척·건조한 후 광학현미경으로 관찰하였다.

III. 실험결과 및 고찰

내식성을 측정하는 방법은 합금의 중량감소를 측정하거나 전해질에 의해 녹아있는 금속이온의 양을 측정하는 방법 등이 있으나 이러한 방법들은 장시간의 실험기간이 필요하다. 그러나 Sarker 등(1982)은 전기화학적 방법인 양극분극시험으로 내식성이 높은 치과용 합금의 부식 특성을 단시간에 정확히 측정할 수 있다고 보고하였다. 또한 Karen 등(1980)과 Kovacs 등(1993)은 양극분극시험으로 의사체액에서 생체용 Ti계 합금의 부식거동을 조사하여 보고하였으며, Fraker 등(1987)은 양극분극시험이 전위와 전류관계의 측정으로 생체용 금속과 같은 활성-부동태 금속의 부식거동을 파악하는데 적합

한 것으로 보고하고 있다. 양극분극시험은 용액과 금속이 직접 접촉할 때 금속이온의 이온화 경향에 따라 형성되는 부식전위를 측정하는 시험으로서 매우 미세한 전위에 의해 합금표면에 부식을 일으킬 때 형성된 부식생성물에 의한 전류차단을 인지함으로써 금속이 용액 내에 용출되어 전해액과 어떤 반응을 어느 정도 하는가를 단시간 내에 정량적으로 측정할 수 있다. <Fig. 3>은 Ti-20%Zr 합금 및 Ti-20%Zr-5%Cr 합금과 시판되고 있는 CP Ti 및 Ti-6%Al-4%V 합금의 내식성을 비교하기 위해 5% HCl 용액에서 -1~2V vs. SCE 전위구간의 양극분극곡선을 측정하여 나타낸 것이다. Ti-20%Zr 합금 및 Ti-20%Zr-5%Cr 합금은 임계양극전류밀도 (I_{crit}) 피크가 뚜렷하게 나타나지 않고 부동태 영역으로 진입하고 있으며 부동태구간이 길고 2V vs. SCE 전위 이하에서는 부동태통과구역이 나타나

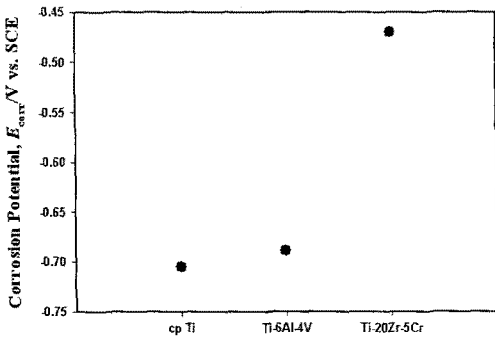


<Fig. 3> Anodic polarization curves of Ti-20%Zr, Ti-20%Zr-5%Cr alloy, CP Ti and Ti-6%Al-4%V alloy tested in 5% HCl solution at 37°C.

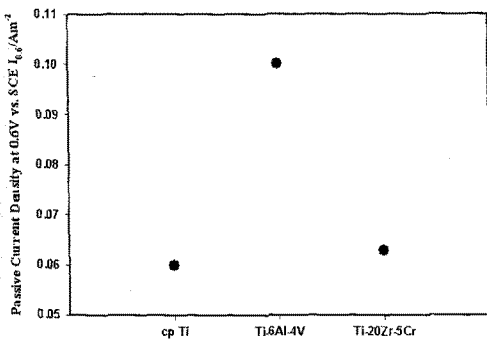
지 않았다. 그러나 Ti-6%Al-4%V 합금 및 CP Ti에서는 모두 임계양극전류밀도(I_{crit}) 피크가 뚜

렷하게 나타나고 부동태 영역으로 진입하고 있으며 역시 부동태구간이 길고 2V vs. SCE 전위 이하에서는 부동태통과구역이 나타나지 않았다. Ti-20%Zr과 Ti-20%Zr-5%Cr 합금의 양극분극 거동을 비교해보면 부식전위(E_{corr})는 거의 비슷하게 -470mV vs. SCE을 나타내고 있으나 부동태 구역의 전류밀도($I_{0.6}$)는 Ti-20%Zr-5%Cr 합금이 Ti-20%Zr 합금보다 현저하게 낮게 나타나

5%Cr 합금, CP Ti 및 Ti-6%Al-4%V 합금의 부식전위 (E_{corr}), 부동태구역 0.6V vs. SCE의 전류밀도 ($I_{0.6}$)의 거동을 비교하여 나타낸 것이다. Ti-20%Zr-5%Cr 합금의 부식전위 (E_{corr})는 -470mV vs. SCE으로서 CP Ti의 -710mV vs. SCE 및 Ti-6%Al-4%V 합금의 -690mV vs. SCE보다 높게 나타났고 부동태구역의 전류밀도 ($I_{0.6}$)는 $0.07A \cdot m^{-2}$ 으로서 CP Ti의 $0.06A \cdot m^{-2}$ 와는 비슷하고 Ti-6%Al-4%V 합금의 $0.11A \cdot m^{-2}$ 보다는 낮게 나타났다. 따라서 Ti-20%Zr-5%Cr 합금은 비교군인 CP Ti와 Ti-6%Al-4%V 합금 보다 내식성이 우수하게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 한편 Kovacs 등(1993)은 Ti, Zr, Al, V의 양극분극특성을 관찰한 결과, Ti과 Zr은 부식전위에서 전류밀도가 극히 낮고 양극이나 음극의 넓은 전위구간에서 비슷한 분극거동을 보이며 부동태구역이 뚜렷히 나타나지만, Al과 V은 부식전위에서 전류밀도가 매우 높고 생체재료로서 안정해야 될 전위구역에서도 부동태피막의 파괴가 진행된다고 보고하였다. 또한 Morishita 등(1990)은 전자론에 의한 Ti계 합금의 내식성 평가에서 Ti-M(M: Zr, Al, V등) 합금원소간의 공유결합강도를 나타내는 결합차수와 임계양극전류밀도 사이에는 정량적인 관계가 있고 결합차수가 크면 임계양극전류밀도는 작아져 내식성이 높게 나타나는데, Zr은 결합차수를 크게 증가시키지만 Al은 반대로 크게 감소시키며 V은 약간 증가시킨다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서 개발된 Ti-20%Zr-5%Cr 합금이 상용화된 다른 치과주조용 Ti 및 Ti합금보다 내식성이 우수한 이유는 Zr이 높은 전위에서도 Ti와 같이 화학적으로 안정하여 쉽게 용출되지 않

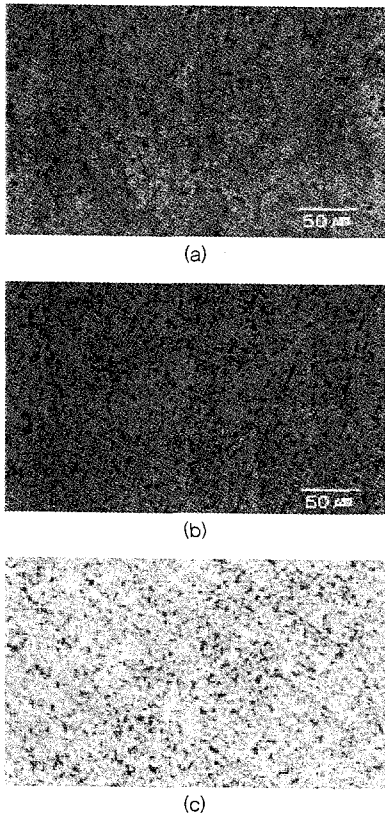


(Fig. 4) Corrosion potential estimated by anodic polarization test for Ti-20%Zr-5%Cr alloy, CP Ti and Ti-6%Al-4%V alloy tested in 5% HCl solution at 37°C.



(Fig. 5) Passive current density at 0.6V vs. SCE estimated by anodic polarization test for Ti-20%Zr-5%Cr alloy, CP Ti and Ti-6%Al-4%V alloy tested in 5% HCl solution at 37°C.

있다. (Fig. 4) 및 (Fig. 5)는 Ti-20%Zr-



(Fig. 7) Optical micrographs on corrosion surfaces after the anodic polarization test in the 5% HCl solution at 37°C; (a)Ti-20%Zr-5%Cr alloy, (b)Ti-6%Al-4%V alloy and (c)CP Ti.

IV. 결 론

Ti의 일부를 Zr 및 Cr으로 치환한 치과주조용 Ti-20%Zr(-5%Cr) 합금의 내식성을 37°C의 5% HCl용액에서 전기 화학적 방법인 양극분극 시험으로 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ti-20%Zr-5%Cr 합금의 부식전위 (E_{corr})는 Ti-20%Zr과 거의 비슷하게 -470mV vs.

SCE을 나타내고 있으나 부동태구역의 전류밀도 ($I_{0.6}$)는 $0.07A \cdot m^{-2}$ 으로서 현저하게 낮게 나타나 있다.

2. Ti-20%Zr-5%Cr 합금의 부식전위 (E_{corr})는 Ti-6%Al-4%V 합금 및 CP Ti의 경우보다 높았으며, 부동태구역 전류밀도 ($I_{0.6}$)는 CP Ti와 비슷하고 Ti-6%Al-4%V 합금보다 낮았다.

3. Ti-20%Zr-5%Cr 합금의 부동태피막 조성은 주로 Ti금속화합물 ZrO_2 및 Cr_2O_3 등으로 형성되어 있었다.

참 고 문 헌

- 井田一夫. チタンの歯科領域における利用, The Quintessence, 2(11), 114, 1983.
- Brune D, Evje D. and Melsom S. *Scand. J Res*, 80, 168, 1982.
- Brune D, Hultquist G. and Leygranf C, *Scand. J Dent Res*, 92, 262, 1984.
- Fraker AC. Metal Handbook, 9th eds, Corrosion, Vol.13, 1324, 1987.
- Ida K, Togaya T, Tsutsumi S. and Takeuchi M. *J Dent Mater*, 1(1), 8, 1982.
- Karen MS, and Anna CF. *J Dent Res*, 59, 1590, 1980.
- Kovacs P, and Davidson JA, *Met Mater Soc*, 2705, 1993.
- Morishita M, Kawai N. Yoshikawa K,

- Morinaga M, Yukawa N, and Adachi H. *J Japan Inst Metals*, 54, 568, 1990.
- Pourbaix M. *Electrochemical Corrosion of Metallic Biomaterials*, 5, 122, 1984.
- Sarkar NK, Fuys RA, and Stanford JW, *J Dent Res*, 58, 1572, 1982.
- Sarkar NK, Redmond W, Schwaninger B, and Goldberg AJ. *J Oral Rehabil*, 10, 121, 1983.
- Scully JR. *Metals Handbook*, ed. by Baker H. et al. 9th eds. Corrosion, vol.13, 212, 1987.
- Steinemann SG. *Evaluation of Biomaterials*, ed. by Winter GD, Leray JL, and K. de Groot, New York, John Wiley & Sons, 1-34, 1980.
- Sorensen JA, Engelman MJ, Daher T, and Caputo AA. *J Prosthet Dent*, 63, 630, 1990.
- Waterstraat RM, Rupp NW, and Franklin, O. *J Dent Res*, 57(A), 154, 1978.
- Yumoto S, Ohashi H, Nagai H, Kakimi S, Ogawa Y, Iwata Y, and Ishii K. *Itr. J. PIXE*, World Scientific Publishing Company, 2, 493, 1992.