

Ti-Pd계 합금의 미세조직변화에 따른 부식거동

차 성 수*, 곽 동 주, 남 상 용
진주보건대학 치기공과*, 대구보건대학 치기공과

Corrosion Behavior of Ti-Pd System Alloys by Microstructural changes

Sung-Soo Cha*, Dong- Ju Kwak, Sang- Yong Nam
Department of Dental Laboratory Technology, Jinju Health College*
Department of Dental Laboratory Technology, Daegu Health College

[Abstract]

The surface microstructural changes, mechanical properties and corrosion resistance of Ti-Pd alloys for dental biomaterials have been investigated. Ti, Ti-Pd alloys were melted in arc furnace and the corrosion resistance of Ti-Pd alloys was evaluated by anodic polarization test. The surface microstructural changes and mechanical properties of Ti-Pd alloys were analysed by scanning electron microscope and Vicker,s micro-hardness tester. The vickers hardnees of pure Ti improved by addition of Pd but Ti-25Pd alloy showed decreasing compared with Ti-15Pd. And anodic polarization and potentiostatic test were conducted in 5% HCl to quantify the resistance to corrosion with the addition of Pd, There was no significant difference in corrosion resistance between pure Ti, Ti-5Pd and Ti-15Pd alloy. However, Ti-25Pd alloy showed decreasing compared with pure Ti in corrosion resistance. From these results, it was concluded that newly formulated Ti-15Pd experimental alloy have adequate hardness and high corrosion resistance, and this alloy is promising candidate for a successful dental casting alloy.

○Key word : Corrosion behavior, micro-hardness, Titanium alloys, Ti-Pd alloy, Ti-Pd microstructure

교신저자	성명	차 성 수	전화	055)740-1861	E-mail	css1861@Hanmail.net
	주소	경남 진주시 상봉서동 1142번지, 진주보건대학 치기공과				

I. 서 론

현재 치과보철재료로서 사용되는 비 귀금속 합금으로는 니켈-크롬 합금과 코발트-크롬 합금 등이 있으나, 이들 중금속은 강도나 내식성은 우수하나 니켈 알레르기 및 크롬 중독 등을 유발시키는 생체유해성에 대해 논란이 있다 (Fukuda 등, 1986; Ishizaki, 1986; Tajima 등, 1986; Teraoka 등, 1986). 따라서 금 합금을 선호하고 있는 실정이나 고가이기 때문에, 가격이 저렴하고 생체 적응성이 우수한 금속의 필요성이 절실하게 되었다. 이로 인하여 팔라듐계열의 티타늄합금(차성수, 2003)과 티타늄을 주로 한 비 귀금속 합금에 대한 연구가 진행되고 있다(이백희 등, 2000). 특히 티타늄은 내식성이 우수한 금속으로서(박영준 등, 2004), 뛰어난 인성(toughness)을 가지며 열팽창계수가 낮고, 비중이 금 합금에 비하여 약 1/4로서 자연 치아에 유사하고, 장착감이 좋아 치과용 수복재료로서 만족할 만한 물리적 성질을 가지고 있으며, 또한 독성반응 없이 골조직의 생체물질과 결합을 이를 정도로 완벽한 생체친화성과 내 부식성을 지니고 있음이 골유착성 임플란트의 연구보고에서 입증되었다(Bergman 등, 1983). 그러나 순 티타늄은 용점이 1672°C로 현재 치과주조용 합금인 타이코늄(Co-Cr)보다 250-300°C 이상의 높은 열원이 요구되며, 고온에서 티타늄의 활성화 증가에 의한 산화 때문에 주조가 극히 곤란한 금속이다(송광엽, 1992). 이로 인하여 고온산화에 의한 산화물이 표면층에 많이 형성되며 이 산화층은 저온에서 취약하게 되므로 이에 대한 연구(유성호 등, 2005; 조원섭 등, 1990)가 진행되고 있으며, 현재에는 Ti-6Al-4V 합금이 주목되고 있다 (Yoshimitsu Okazaki, 1993). Ti-6Al-4V은 금속표면이 산화피막으로 덮혀있어 부동태화 하기 쉽기 때문에 뛰어난 내식성을 가지고 있고, 생체적합성이 우수(이순현 등, 2008; 주동현 등 2002)하여, 치과영역에서 널리 사용되고 있지만, Al 원소의 알츠하이머형 치매와, V원소가 체내에 용해되어 호흡기 장애를 유발하고 혈액 생성계에 유해 할 수 있다는 세포독성에 대한 문제는 여전히 남아 있는 실정이다(Okazaki 등, 1996). 따라서 세포에 대한 독성도 무해하면서, Ti의 용점을 낮추고, 주조성을 향상시키기 위한 방법으로 Ti-Pd합금에 대한 연구가 진행되

고 있다(차성수, 2003). 치과 구강외과에서 사용되는 티타늄(고영근 등, 2005; 이도재 등, 2000)은 관교의치, 국부의치 또는 총의치 금속상 등과 같이 구강 내에만 사용되는 경우와, 인공치근, 악골보철 등과같이 생체 중에 매식되는 경우가 있다. 전자는 저작시의 교합으로서 기능할 필요가 있기 때문에, 종래 재료의 금 합금, Ni-Cr 합금, Co-Cr 합금 등과 같은 경도가 요구된다. 즉 금속관이 지나치게 단단하면 상대하는 치아의 교합면이 마모되고, 너무 연하면 반대로 금속관 측이 마모된다(井田一夫他, 1983). 따라서 본 연구의 목적은 순수티타늄에 팔라듐을 첨가하여 생물학적 안정성 및 기계적 성질이 우수한 생체용 티타늄합금을 개발하기 위한 기초연구로서 세포독성이 지적되지 않는 팔라듐-티타늄 합금을 제조하여, 총의치, 국부의치에서 요구하는 금속의치상의 강도와 치과용 인공치근에서 요구하는 생체적합성을 향상시키는 데 있다. 이를 위하여 순수티타늄에 팔라듐을 첨가하여 주조한 후 팔라듐의 조성변화에 따른 미세조직과 기계적 성질 및 내식성변화에 관하여 비교 평가하였다.

II. 실험 방법

1. 시편제조

본 연구에 사용한 재료는 순도 99.9% 순수티타늄과 순수티타늄에 팔라듐을 무게비로 5%, 15%, 25% 첨가한 Ti-xPd합금을 제조하여 시험하였다. Ti-xPd합금은 수냉 구리 도가니가 장착된 진공 Ar-arc용해로에서 순도 99.999%인 Ar을 사용하여 5mmHg, 300A-12V의 조건에서 용해하였다. 또한 편석을 방지하기 위하여 6회 이상 재 용해하였다. 시험에 사용된 순수 Ti 및 Ti-xPd시편의 화학조성은 Table 1과 같다. 진공용해로에서 주조한 시료는 diamond wheel을 사용하여 두께 2mm 간격으로 가로, 세로 10mm의 정사각형으로 제작하였다. 이때 시편에 발생하는 열응력을 제거하기 위해 파라핀액을 절삭유로 사용하였다.

Table 1. Chemical composition of raw materials and samples

Materials	(Wt%)						
	C	N	H	Fe	O	Pd	Ti
Pure Ti	0.01	0.07	0.013	0.30	0.30	—	Balance
Ti-5Pd	0.01	0.07	0.01	0.30	0.30	5	Balance
Ti-15Pd	0.01	0.07	0.01	0.30	0.30	15	Balance
Ti-25Pd	0.01	0.07	0.01	0.30	0.30	25	Balance

2. 미세조직관찰

먼저 시편을 경면 연마 후 증류수 50ml, 질산 40ml, 불산 10ml를 60~80°C의 온도로 가열하여 약 10~20초간 에칭 하였고, 합금의 기지조직의 변화를 관찰하기 위하여 광학현미경과 주사전자현미경(JSM-6380LV, Jeol, Japan)을 이용하여 관찰하였으며, 티타늄 기지내에 합금된 팔라듐의 분포도는 EDS(JXA-8100, Jeol, Japan) 분석을 이용하였다.

3. 경도시험

경도시험은 Vicker's micro-hardness tester(DmH-1, Japan)를 사용하여 하중 2.2kg으로 10초 동안 가하여 10회를 측정하여 평균치를 얻었다.

4. 부식실험

금속재료의 부식특성을 평가하는 대표적인 실험으로서 양분극 및 정전위 실험을 수행하였으며, 시험 전 모든 시편은 경면 연마 후 세척한 다음 건조시켰다. 은-염화은(Ag/AgCl)을 기준전극으로, 고순도 탄소봉을 보조전극으로 사용하여 상온에서 PerkinElmer Instruments 모델 VersarStart II Potentiostat를 이용하여 수행하였으며 부식실험 모식도는 Fig. 1과 같다. 5%HCl 용액에서 양분극 실험은 2V/sec의 주사속도로 25±3°C의 온도에서 행하였으며, 정전위 실험은 150V vs. Ag/AgCl의 가전압으로 3600초 동안 유지하면서 어떠한 가스도 주입하지 않은 채 상온에서 수행하였으며 정전위 실험 후 부식표면은 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

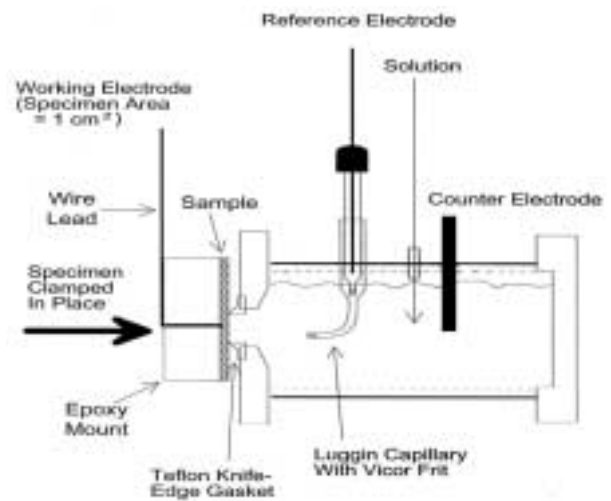


Fig. 1. Schematic diagram of corrosion test

III. 실험 결과 및 고찰

1. 미세조직

티타늄 및 티타늄-팔라듐 합금의 광학현미경 미세조직 사진은 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 (a)는 순수 티타늄, (b)는 Ti-5Pd (c)는 Ti-15Pd, (d)는 Ti-25Pd 합금의 미세조직 사진으로 (a)와 같이 순수 티타늄의 미세조직은 전체가 입상의 미세한 α 상의 구조를 나타내었으며, (b)와 같이 Ti-5Pd에서는 입계에 β 상이 나타나기 시작하였고 (c)와 같이 Ti-15Pd 합금에서는 α 상의 입계에 β 상이 증가하여 α 상과 β 상이 공존하였다. 하지만 Ti-25Pd 합금에서는 조대한 β 상의 조직을 나타내었다. 이는 미세조직의 조대화로 인하여 오히려 기계적 성질의 저하를 나타낼 것으로 생각된다.

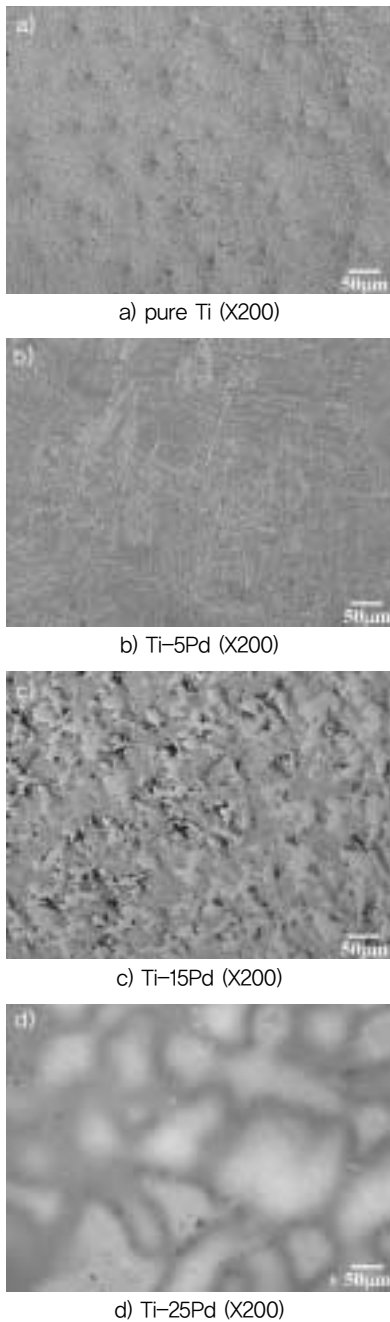


Fig. 2. Microstructure of Ti, Ti-Pd alloys

한편 Fig. 3의 (a)와 같이 α 상과 β 상이 공존하는 Ti-15Pd 합금을 전자현미경으로 관찰하였다. Ti-15Pd 합금에서 기지상인 흰색부위에 표시된 α 상의 조직부위를 EDS를 이용하여 Ti와 Pd의 분포도를 나타낸 결과는 그림 3의 (b)와 같고 이를 정성 분석한 결과는 Table 2와 같다.

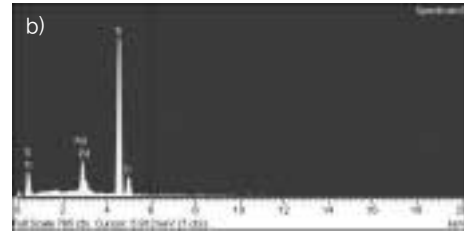
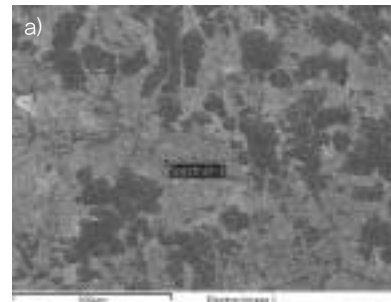


Fig. 3. SEM micrographs of Ti-15Pd alloy and the EDS results taken in the area α phase

Table 2. The result of EDS line scanning for α phase

Element	Weight%	Atomic%
Ti	81.52	90.74
Pd	18.48	9.26
Totals	100.00	100.00

Fig. 4에서 a)는 Ti-15Pd합금에서 α 상과 β 상이 공존하는 미세조직 사진이며, 미세조직 사진에 표시된 검은색으로 나타나는 β 상의 조직부위를 EDS를 이용하여 팔라듐의 분포도를 나타낸 결과는 (b)와 같고 이를 정성 분석한

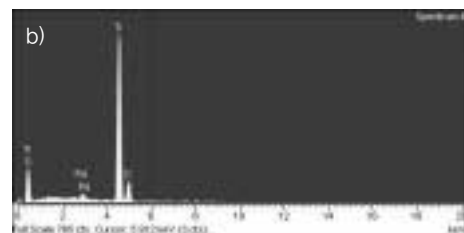
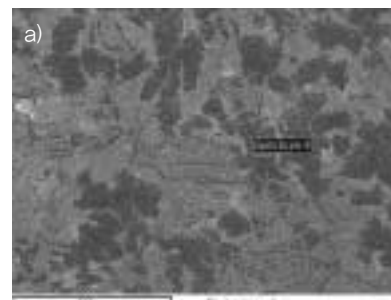


Fig. 4. SEM micrographs of Ti-15Pd alloy and the EDS results taken in the area β phase

Table 3. The result of EDS line scanning for β phase

Element	Weight%	Atomic%
Ti	96.66	98.47
Pd	3.34	1.53
Totals	100.00	100.00

결과는 Table. 3과 같다. Fig. 3과 Fig. 4와 같이 티타늄과 팔라듐의 합금의 미세조직사진에서 첨가한 팔라듐의 분포는 β 상의 입계보다 α 상의 입내에 주로 분포하는 경향을 보였다.

이를 재확인 하기위하여 α 상 부위와 β 상 부위를 EDS를 이용하여 선 분석한 결과는 Fig. 5와 같다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 청색부위는 기지금속인 티타늄의 분포도를 나타내고, 적색부위는 팔라듐의 분포도를 나타낸 것을 보여 주고 있다. 티타늄-팔라듐 합금에서 티타늄과 팔라듐의 분포도는 미세조직 내에서 팔라듐은 결정립 주변의 β 상보다 결정 내부에 해당하는 α 상내부에 많이 분포됨을 알 수 있었다.

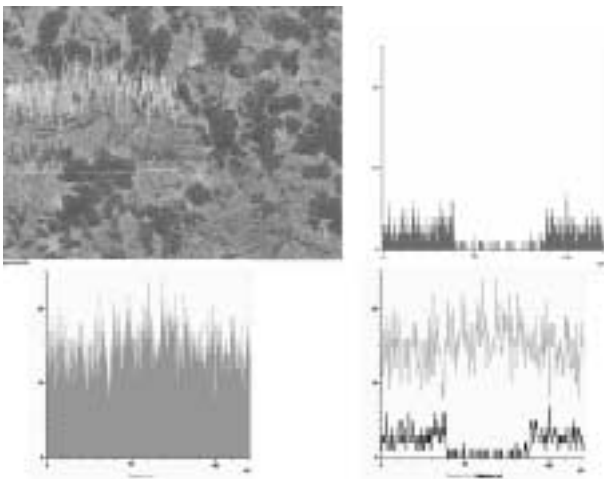


Fig. 5. SEM morphology and EDS line scanning of Ti-15Pd alloy

티타늄 기지내에 팔라듐이 함유되어 있을 경우 Ti-Pd의 계면에너지가 높기 때문에 α 상과 β 상의 계면에 존재하는 거의 모든 팔라듐의 형태는 구형의 형태를 지니게 된다. 실제로 Ti-Pd합금의 경우 Fig. 4에서 나타내었듯이 α 상의 계면에서 볼록렌즈 형태의 팔라듐 석출물이 집중적으로 분포하는 것이 관찰되었다. 한편, 티타늄에 팔라듐이 첨가된 경우 대부분의 팔라듐은 α 상 내부에

고립되어 구형으로 존재하였으며, 계면에는 Ti-Pd화합물 형태의 석출물로 존재함을 확인할 수 있었다. 그리고 팔라듐이 점점 증가하여 25%가 첨가된 Ti-25Pd합금이 되었을 경우 Fig. 2의 d)와 같이 조대한 구형의 β 상을 형성하였다. 이는 팔라듐의 첨가량이 20%를 증가하면 Ti4Pd화합물을 형성하였기 때문으로 판단된다.

2. 경도시험

순수티타늄 및 티타늄-팔라듐 합금의 기계적 성질을 비교하기 위하여 경도시험을 한 결과는 Fig. 6과 같다. 순수티타늄에 팔라듐을 첨가 시 5%의 팔라듐을 첨가하면 경도는 순수티타늄보다 약 1.4배 증가하였으며, 15%의 팔라듐을 첨가하면 약 2.4배로 급격히 증가하였다. 하지만 25%의 팔라듐을 첨가하면 경도가 급감하여 Ti-5Pd의 경도와 유사한 경향을 나타내었다.

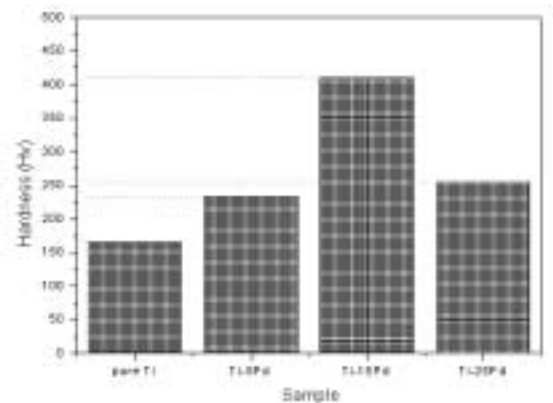


Fig. 6. Microvickers hardness of Ti and Ti-Pd alloys

이와 같이 티타늄에 팔라듐을 첨가 시 15%까지는 경도가 증가하는 것은 티타늄에 팔라듐이 첨가되었을 경우, 대부분의 팔라듐 개재물은 연한 α 상 내부에 고립되고 α 상 계면에는 화합물이 생성됨과 함께 첨가원소에 의한 α 상의 구형화 및 상분율 증가로 강도가 증가한 것으로 판단되며, 팔라듐을 15%까지 증가 할 경우 대부분의 팔라듐은 계면에서 석출물 형태로 잔존 한 것으로 판단된다. 하지만 Ti-15Pd에 비해 Ti-25Pd의 경도가 감소되는 것은 해당조성에서 존재하는 상의 물리적 성질 변화로 인한 것으로 생각된다. 따라서 티타늄에 팔라듐을 첨가하여 기계적 성질을 향상시키기 위해서는 Ti-15Pd합금이 가장 적합하다고 판단된다(차성수, 2003).

3. 부식특성

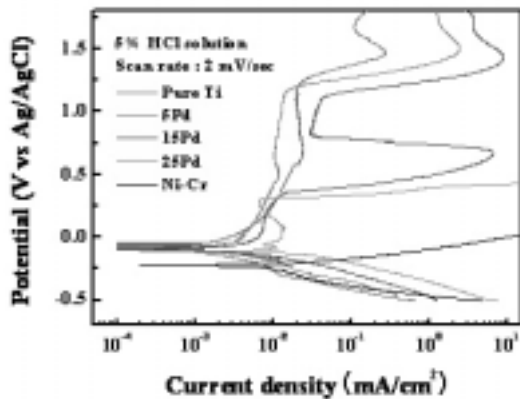


Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves

또한 본 연구에서는 티타늄에 팔라듐의 첨가에 따라 변화된 미세조직을 가지는 Ti-Pd계 부식특성을 알아보

기 위하여 먼저 양분극 실험을 하였다. Fig. 7은 5% 염산 용액에서 각 합금의 양분극 실험결과를 나타낸 것으로, 이를 도표로 나타내면 Table 4와 같다.

Fig. 7과 Table 4에서와 같이 순수티타늄에 팔라듐의 첨가량을 5%정도 까지 첨가하였을 때의 내식성은 큰 차이를 나타내지 않았다. 하지만 순수티타늄에 15%의 팔라듐을 첨가하면 오히려 내식성이 감소하는 경향을 보였고, 25%의 팔라듐을 첨가 시 급격한 내식성 감소를 나타내었지만, Ni-Cr 합금보다는 내식성이 매우 우수함을 나타내었다. 또한 팔라듐 첨가 원소에 따른 Ti 및 Ti-Pd합금의 부식 특성 변화를 확인하기 위하여, 정전위 실험 후 부식 표면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 결과는 Fig. 8과 같다.

Table 4. Result from potentiodynamic polarization curves

Specimen	Corrosion potential (E _{corr}) (V vs Ag/AgCl)	Corrosion current density (I _{corr}) (A/cm ²)	TiPitting potential (E _{pitting})(V vs Ag/AgCl)
Pure Ti	-0.090	3.257	1.244
Ti-5Pd	-0.093	5.524	1.196
Ti-15Pd	-0.039	12.478	1.192
Ti-25Pd	-0.113	6.317	0.308
Ni-Cr	-0.226	2.257	.

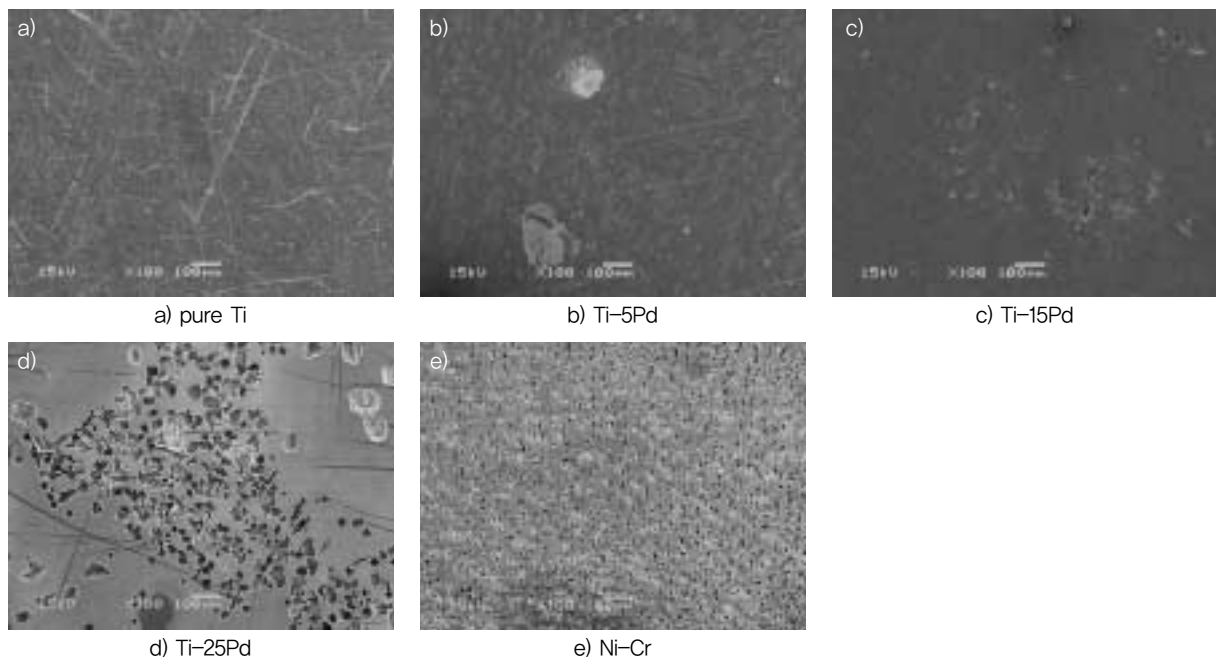


Fig. 8. Surface damages after potentiostatic

Fig. 8과 같이 순수티타늄 및 티타늄-팔라듐 합금의 표면을 관찰한 결과, 티타늄에 팔라듐 첨가량이 증가함에 따라 표면침식의 정도는 증가하는 경향을 나타내었다. 티타늄-팔라듐합금은 국부적인 영역에서 표면침식현상이 나타나는 반면, Ni-Cr 합금은 전체적으로 표면침식현상이 나타나고 있음을 볼 때, 티타늄-팔라듐 합금은 국부적인 영역에서 집중적으로 분포되어 있는 개재물과 관련이 있는 것으로 판단된다. 이는 Fig. 7과 Table 4의 내식성 성적과 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 사용된 순수티타늄에서는 뚜렷한 부동태 거동이 나타나지 않은 것으로 보아, 각 합금의 내식성 변화는 첨가원소에 따른 미세조직의 변화와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 본 합금에서 α 상은 β 상보다 월등히 귀한 상으로서 두상의 상분율 변화에 기인한 갈바닉 부식으로 β 상이 선택적으로 부식되는 현상이 나타난 것으로 사료된다. 갈바닉 부식에 있어서는 귀한 상과 비한 상간의 접촉면적비가 매우 중요한 인자로 작용하게 된다. 즉, 귀한 상과 비한 상간의 접촉면적이 클수록 갈바닉 부식은 더욱 잘 조장된다. 또한 티타늄 및 팔라듐 합금의 정전위 실험 후 관찰한 Ti-25Pd 표면에서의 조대한 침식은 국부적인 영역에 집중되는 팔라듐 개재물과 관련이 있는 것으로 판단된다. 즉, 팔라듐 개재물이 국부적인 영역에 집중적으로 분포할 경우 이러한 영역에서는 매우 높은 에너지 구배가 발생하고 불안정해지기 때문에 조대한 침식현상이 나타난 것으로 판단된다. 또한 Ni-Cr 합금에서는 침식현상이 전반적으로 균일하게 분포되는 현상을 나타내었다. 따라서 티타늄-팔라듐 합금의 내식성은 Ni-Cr합금의 내식성에 비하면 월등히 양호하여 생체재료로서 적합한 재료라고 판단된다.

IV. 결론

본 연구에서는 티타늄의 기계적 성질을 향상하고자 순수티타늄에 팔라듐을 첨가하여 합금을 제조한 후 미세조직관찰, 경도시험, 내식성을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 티타늄에 팔라듐의 합금 원소가 첨가되면, β 상에 팔라듐 화합물이 석출되었으며, 기지에는 입상의 α 상이 나타났다.
2. 티타늄에 팔라듐 합금 원소가 첨가됨에 따라 Ti-15Pd 합금까지는 고용강화에 따라 경도상승이 나타났으나, Ti-25Pd 합금에서는 경도가 감소하였다.
3. 티타늄 및 티타늄-팔라듐 합금을 5% HCl용액에서 부식실험 한 결과 Ti-15Pd 합금까지의 내식성은 큰 차이를 보이지 않았으나, Ti-25Pd 합금은 가장 낮은 내식성을 나타내었다.
4. 내식성의 변화는 첨가원소에 따른 미세조직의 변화와 관련이 있는 것으로 판단된다.
5. 본 합금에서 나타나는 부식양태를 살펴보면 α 상은 β 상보다 월등히 귀한 상으로 두상의 상분율 및 α 상과 β 상간의 접촉면적비 변화에 기인한 갈바닉 부식으로 β 상이 선택적으로 부식하는 현상이 주된 원인으로 판단된다. 한편 Ti-25Pd합금에서 내식성 저하의 원인은 팔라듐 개재물들이 국부적인 영역에서 집중적으로 분포하고, 높은 에너지를 가지는 이러한 영역이 불안정하기 때문으로 판단된다.

이상의 연구 결과에서 Ti-15Pd 합금은 비교군 합금인 Ti 및 Ni-Cr 합금에 비하여 경도가 우수하였으며, 부식저항성도 높아 내식성이 Ni-Cr 합금보다 우수함을 알 수 있어 치과주조용 합금으로 사용할 경우 성공적인 결과를 보일 것으로 사료된다.

참고 문헌

- 고영건, 염종택, 신동혁, 이종수. 초미세 결정립 순-Ti의 미세조직 및 상온 인장 물성. 대한금속·재료학회지, 43(8):524-532, 2005.
- 박영준, 강후원, 이용렬, 송호준, 김민강. 치과용 Ti-Zr-

- Cr계 합금에서 Cr함량변화가 부식저항성에 미치는 영향. 대한치과기재학회지, 31(4):273-282, 2004.
- 송광엽. 치과주조용 티타늄합금의 주조성에 관한 연구. 서울대학교 대학원 박사논문, 1992.
- 이도재, 김대환, 박효병, 이경구. 생체용 Ti-15Sn계 합금의 내식성 및 기계적성질에 관한 연구. 한국주조공학회, 20(3):209-215, 2000.
- 이백희, 최병학, 최재호, 김승운, 김성준, 이용태. β -C 티타늄 합금의 시효거동과 상변화 현상. 대한금속·재료학회지, 38(10):1304-1308, 2000.
- 이순현, 정용훈, 최한철, 고영무. Ti 및 Ti-6Al-4V합금의 부식거동. 대한치과기공학회지 30(1),25-31, 2008.
- 유승호, 신공혁, 황선근. 상용 순수 티타늄의 심한 소성가공에 따른 미세조직 발현과 기계적 특성 변화-초기입도 영향. 대한금속·재료학회지, 43(11):759-765, 2005.
- 조원섭, 호준표. 티타늄을 기본으로 한 고온재료의 동향에 관하여. 대한금속학회지, 3(3):251-260, 1990.
- 주동현, 이용렬, 정영화, 양홍서, 박상원, 이도재, 송호준, 박영준. 티타늄 열처리 조건에 따른 동전위 양극분극특성 및 표면미세구조변화. 대한치과기재학회지, 29(2):145-156, 2002.
- 차성수. Ti-Pd합금의 주조성 및 기계적 성질에 관한 연구. 한국전문대학 교육연구학회, 4(2): 225-233, 2003.
- Bergman B. Evaluation of the results of treatment with osseointegrated implants by the Swedish National Board of Health and Welfare. J Prosthet Dent, 50:114, 1983.
- Fukuda T, Nakai A, Nakamura K. Properties of casting Ni-Cr-Cu alloys. J Dent Mater, 5(5):694-704, 1986.
- Ishizaki M. Co alloys for porcelain fusing. J Dent Mater, 5(6):791-797, 1986.
- Okazaki Y, Rao S, Asao S, Tateishi T, Katsuda S, Furukiy. Effect of Ti, Al and V concentration on the relative growth ratio of bio-cells. J Japan Inst Metals, 60(9):890-896, 1996.
- Tajima K, Kakigawa H, Kozono Y, Hayashi. Effects of casting method and alloy composition on tensile properties of Ni-Cr alloys for dental casting. J Dent Mater, 5(5):629-638, 1986.
- Teraoka F, Kitahara K, Sugita M, Kimura H. Adaptability of metal base denture constructed with controlled polymerization system. J Dent Mater, 12(2):304-309, 1986.
- Yoshimitsu Okazaki. Effect of Alloying Elements on Mechanical Properties of Titanium Alloys for Medical Implants. JJapan Inst.Metals, 57(3):332-337, 1993.
- 井田一夫他. 歯科材料.機械. 2(6):765-771, 1983.