



HA/Ti 복합층 코팅한 Ti-30Ta-(3~15)Nb 합금의 전기화학적 특성

정용훈, 최한철*, 고영무

조선대학교 치과대학 생체재료학교실, 2단계 BK 21

Electrochemical Properties of Ti-30Ta-(3~15)Nb Alloys Coated by HA/Ti Compound Layer

Yong-hoon Jeong, Han-Cheol Choe*, Yeong-Mu Ko

Department of Dental Materials & Research Center of Nano-Interface Activation for Biomaterials, College of Dentistry, 2nd Stage of Brain Korea 21 for College of Dentistry, Gwangju 501-759, Korea

(Received April 11, 2008 ; accepted April 24, 2008)

Abstract

Electrochemical properties of Ti-30Ta-(3~15)Nb alloys coated by HA/Ti compound layer have been studied by various electrochemical method. Ti-30Ta binary alloys contained 3, 7, 10, and 15 wt% Nb contents were manufactured by the vacuum furnace system. The specimens were homogenized for 24 hrs at 1000°C. The samples were cut and polished for corrosion test and coating. It was coated with HA/Ti compound layer by magnetron sputter. The HA/Ti non-coated and coated morphology of Ti alloy were analyzed by x-ray diffractometer(XRD) and field emission scanning electron microscope(FE-SEM). The corrosion behaviors were investigated using potentiodynamic method in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C. The homogenized Ti-30Ta-(3~15 wt%)Nb alloys showed the $\alpha+\beta$ phase, and β phase peak was predominantly appeared with increasing Nb content. The microstructure of Ti alloy was transformed from needle-like structure to equiaxed structure as Nb content increased. HA/Ti composite surface showed uniform coating layer with 750 nm thickness. The corrosion resistance of HA/Ti composite coated Ti-alloys were higher than those of the non-coated samples in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C. Especially, corrosion resistance of Ti-Ta-Nb system increased as Nb content increased.

Keywords: Electrochemical Properties, Ti-30Ta-(3~15)Nb alloy, Hydroxyapatite, Magnetron sputter

1. 서 론

Ti 합금은 생체 적합성이 뛰어나고 우수한 내식성, 피로특성 및 비강도를 가지고 있어 치과용 임플란트를 비롯하여 각종 생체재료로 널리 이용되어 왔다¹⁻⁵⁾. 현재 생체용 금속재료로 많이 쓰이는 재료로는 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금 등이 있지만, Cp-Ti는 기계적 성질이 부족하고 Ti-6Al-4V 합금은 Al(aluminium)이 알츠하이머를 유발하고 V(vanadium)이 세포독성을 유발될 수 있다고 보고되었다⁶⁻⁸⁾. 또한 이러한 합금은 뼈와의 탄성계수 차이에 의해 응력차폐현상(stress shielding)을 일으킨다는 문제점이

있다⁹⁾. 이러한 이유로 골과의 탄성계수 차이를 줄일 수 있는 Mo, Ta, Nb 같은 β 형 안정화 원소를 첨가한 β 형 Ti 합금 개발에 연구가 집중되고 있다^{10,11)}. 일반적으로 Ti 합금이 대기 중에 노출되면 TiO₂ 산화막을 형성하여 내식성을 향상시키나, 표면에 생성된 TiO₂ 산화막은 두께가 얇고 파괴되는 경향이 있어 결국 생체재료로서의 기능을 상실하는 경우가 있다^{12,13)}. 이러한 문제점을 개선하기 위해 합금의 표면 개질처리를 함으로써 이온의 용출을 억제하고 생체 적합성을 개선하는 효과가 있다¹⁴⁾. HA(hydroxyapatite)는 뼈와 mineral 구조가 비슷하여 치과나 외과적 응용에 있어 골융합이 잘되어 금속표면에 증착하였을 때 우수한 효과를 발휘한다¹⁵⁾. 그러나 HA를 금속 표면에 증착하여 생체재료로 이용하였을 때 뼈와

*Corresponding author. E-mail : hcchoe@chosun.ac.kr

HA 코팅막 사이의 접착력은 우수하지만, 금속기질과 HA 사이에는 선팅창울과 탄성율의 차이로 접착력이 떨어져서, 시간이 지날수록 HA 코팅막이 벗겨지거나 HA를 빼가 흡수하여 코팅의 효과를 발휘하지 못하는 경우가 있다¹⁶⁾. 일반적인 HA 코팅법은 플라즈마 용사법이나 플라즈마의 고온에 노출되었다가 급격히 냉각된 비정질 구조를 가져 체내의 분해속도가 늦고, 코팅층의 밀도가 낮은 단점이 있다. 플라즈마 용사법의 문제점을 개선하기 위해 DC 및 RF-magnetron sputter법이 최근에 있어 사용되고 있으며, 재료의 높은 내식성을 향상시키는데 중요한 역할을 한다고 보고되어왔다¹⁴⁾.

본 연구에서는 이런 단점을 보완하기 위해 HA/Ti 복합층을 코팅하는 방법^{17,18)}으로써, 기질과 뼈 사이에 생체적합성과 접착력을 동시에 높이는 효과를 나타내기 위해 제조된 Ti-30Ta-(3~15 wt%)Nb 합금에 magnetron sputter를 이용하여 Ti 합금 기질에 HA/Ti 복합 코팅층 형성한 후 전자현미경을 통해 표면과 박막층을 분석하고 0.9%NaCl 용액에서 동전위 분극시험을 통해 복합층 코팅된 합금의 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

본 실험에 사용할 Ti-30Ta-(3, 7, 10, 15 wt%)Nb 합금 제조를 위해 Cp-Ti(G&S TITANIUM, Grade 4, USA), Ta(Kurt J. Laker Company, 99.95% pure, USA) 및 Nb(Kurt J. Laker Company, 99.95% pure, USA)를 각각 준비하였다. 먼저 Ti-30Ta-xNb 삼원계 합금을 제조하기 위해 Ta의 조성을 30 wt%, Nb 원소를 3, 7, 10 및 15 wt%로 칭량하여 수냉 동(Cu) 하스(Hearth)에 장입하였다. 10^{-3} torr의 진공분위기에서 정제된 Ar 가스를 챔버에 충전하고, 다시 진공을 유지하는 방법으로 챔버 내의 분위기를 조정하였다. 또한 챔버 내의 산소량을 최소화 하기 위하여 합금 용해시 스폰지 상의 Ti를 용해하였으며 합금의 균일한 용해를 위하여 텅스텐 전극봉을 이용하여 6회 이상 반복 용해하였다. 제조된 시편은 전기로를 이용하여 1000°C 온도 Ar 분위기에서 24 시간 동안 유지하여 합금의 균질화 처리를 하였으며 미세조직 관찰은 직경 10 mm 크기로 절단한 후 단계적으로 미세연마한 후 초음파 세척기를 이용하여 10분 동안 세척하였다. 준비된 시편은 Keller's solution에서 에칭하여 SEM을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 시편의 결정구조는 XRD를 사용하였으며 스캔범위는 20~90도의 2θ 구간을 분석하였다. 실험에 쓰인 타겟은 Ti(99.99% William Advanced

Materials, USA)과 HA(치아 회분말 99.99%)를 사용하였다. Ti/HA 복합층을 형성하기 위해 먼저, 합금 기질에 Ti를 DC-magnetron sputter를 이용하여 100 W의 파워로 Ar의 혼합가스의 양을 40 sccm으로 유지한 후 40분 동안 증착하였다. 그 후 Ti와 HA의 혼합층을 형성하기 위해, Ti의 파워를 50 W로 줄이고, RF-Magnetron sputter를 이용하여 HA를 40 W의 파워로 30분 동안 동시에 sputtering하였다. 마지막으로 Ti의 파워를 완전히 없앤 후 HA를 40 W의 파워로 1시간 동안 증착하였고 증착 시 온도는 150°C로 하였다. 모든 증착을 마친 후 HA 코팅층의 결정화를 위해 전기로를 이용하여 550°C의 온도에서 1시간 동안 열처리 하였다. 본 연구에서 HA 코팅층을 얻기 위한 증착 조건은 표 1에 나타내었다. 박막의 코팅층을 평가하기 위해 Ti/HA 복합 증착한 샘플을 XRD를 이용하여 형성된 박막의 상을 확인하였다. FE-SEM으로 박막의 표면 형상과 절단면을 관찰하였다. 실험 합금의 부식 특성을 전기 화학적 방법을 통해 정량적으로 평가하기 위해 동전위 시험을 행하였다. 분극거동을 확인하기 위하여 $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 0.9% NaCl 전해액에서 1.67 mV/sec의 주사속도로 동전위 분극시험을 실시하였으며, PARSTAT 2273(EG&G, USA) 장비를 사용하여 시험하였다.

Table 1. The coatings condition of sputtering targets

Coating condition	Ti/HA film
Target	Ti/HA(99.999%)
Base pressure	10^{-6} Torr
Working pressure	10^{-3} Torr
Gas	Ar (40 sccm)
Operation temperature	150°C
Pre-sputtering	20 min
Deposition time	40 min
Power supply	100 W/40 W

Table 2. The condition of electrochemical corrosion test

	Potentiodynamic test
Electrolyte	0.9% NaCl
Working electrode	Sample
Counter electrode	High dense carbon
Reference electrode	SCE
Scan rate	1.67 mV/s
Temperature	$36.5 \pm 1^\circ\text{C}$
Frequency range	-
A.C amplitude	-
Point	-

4. 결 과

4.1 Ti 합금의 미세조직 관찰 및 상분석

그림 1은 1000°C에서 24시간 동안 균질화 처리한 Ti-30Ta-(3~15 wt%)Nb 합금을 주사전자현미경을 이용하여 미세조직을 관찰한 사진이다. (a)의 경우 Nb이 3 wt% 첨가된 합금에서 β상과 α상으로 구성된 침상구조를 보였고, (b)의 경우는 (a)보다는 침상조직이 감소되어 나타난 양상을 보였다. (c)에서 Nb가 10 wt% 첨가되면 β상의 조직이 현저하고 등축조직으로 변화됨을 보이고 있다. (d)에서 보이 증가는 바와 같이 Nb이 15 wt% 첨가된 경우 완전한 등축정의 β상 조직을 나타내었는데 이는 Nb 함량이 증가함에 따라 α+β상에서 β상의 구조로 상변태 한다는 보고와 일치하였다¹⁹⁾. 이를 확인하기 위하

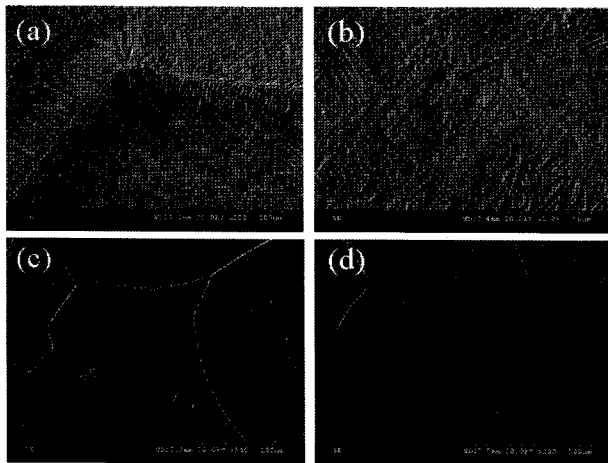


Fig. 1. FE-SEM showing the microstructure of Ti-30Ta-xNb alloys; (a) Ti-30Ta-3Nb (X 500), (b) Ti-30Ta-7Nb (X 1000), (c) Ti-30Ta-10Nb (X 500), (d) Ti-30Ta-15Nb (X 500).

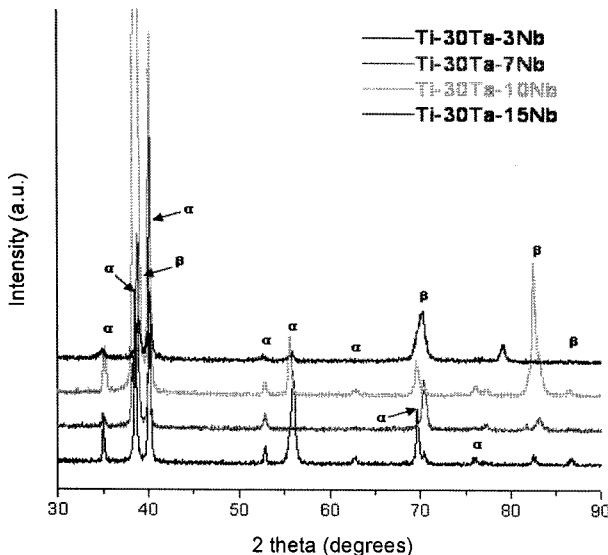


Fig. 2. XRD patterns of Ti-30Ta-(3~15 wt%)Nb alloys.

여 1000°C에서 24시간 동안 균질화 처리한 Ti-30Ta-(3~15 wt%)Nb 합금을 X-선 회절피크(PCPDFWIN, JCPDS)를 얻어 조사한 것이 그림 2이다. 여기에서 보면 전체적으로 β상 피크와 α상 피크가 검출되었다. (a)의 Nb 함량이 3 wt% 첨가된 경우는 α상의 피크가 관찰되었으나 (d)의 Nb 함량이 15 wt% 첨가된 경우, Nb 함량이 증가함에 따라 α상의 피크가 현저히 감소되고 β상 피크가 관찰됨으로부터, Nb가 증가함에 따라 α상으로부터 β상으로 상변태를 촉진하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 Ta과 Nb과 같은 β안정화 원소임에 기인한 것이며 이러한 결과는 미세조직변화와 연관되어 기계적 특성과 전기화학적 특성에 영향을 미칠 것으로 예측할 수 있다¹⁹⁾.

4.2 HA/Ti 복합 코팅한 합금의 미세조직 및 상분석

그림 3은 Si wafer를 이용하여 HA/Ti 복합코팅 후 그 단층을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 약 750 nm 두께의 주상정 형태의 HA/Ti 복합 코팅막을 관찰할 수 있었다. 복합 코팅막의 성장은 웨이퍼 표면에서 기지의 수직방향의 주상정 조직으로 성장한 모습을 관찰할 수 있다.

그림 4는 1000°C에서 24시간 동안 균질화 처리한 Ti-30Ta-(3~15 wt%)Nb 합금에 RF-magnetron sputter를 이용하여 HA/Ti 복합 코팅한 후 550°C에서 한 시간 동안 표면 HA의 결정화처리를 한 표면의 주사전자현미경 사진이다. Nb 함량에 관계없이 (a), (b), (c) 및 (d) 합금 모두 약 20~50 nm 크기의 균일한 입자가 형성되어 표면에서 HA의 결정화가 이루어졌음을 확인할 수 있다. 표면의 결정화를 XRD를 이용하여 조사한 것이 그림 5이다. 자세한 HA 회절피크의 분석을 위해 30°~45° 구간을 선

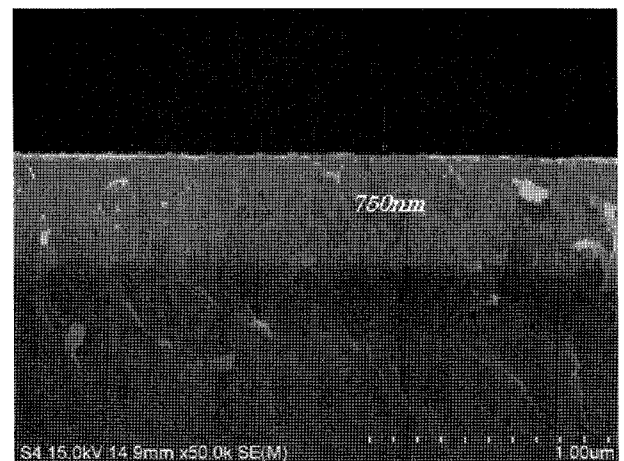


Fig. 3. FE-SEM micrographs showing the HA/Ti coated layer on the Si wafer.

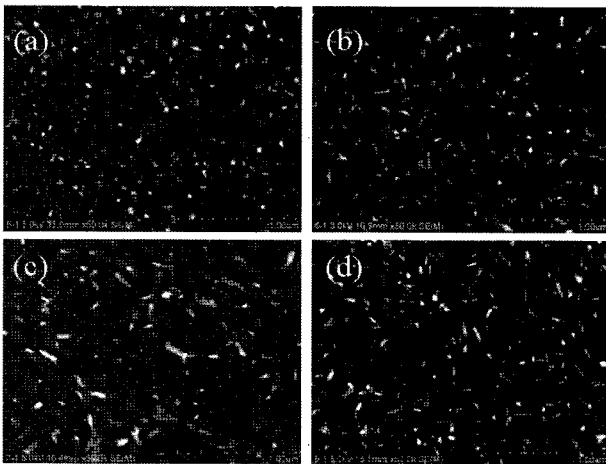


Fig. 4. FE-SEM showing the HA/Ti coated surface of Ti-30Ta-xNb alloys; (a) Ti-30Ta-3Nb (X 50k), (b) Ti-30Ta-7Nb (X 50k), (c) Ti-30Ta-10Nb (X 50k), (d) Ti-30Ta-15Nb (X 50k).

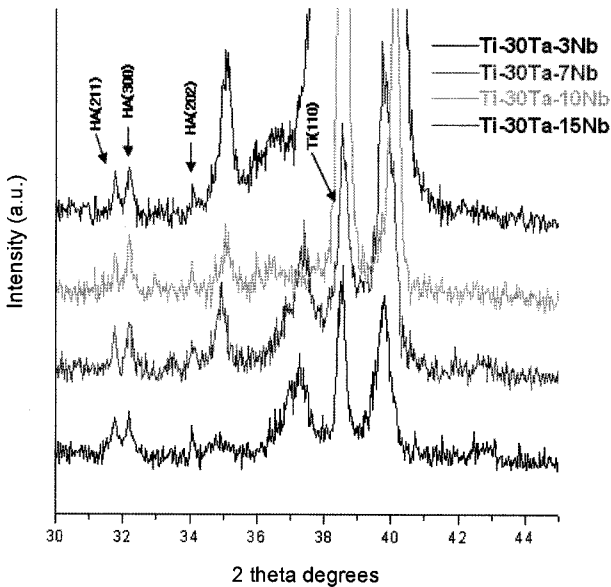


Fig. 5. XRD patterns of HA/Ti coated Ti-30Ta-(3~15 wt%)Nb alloys.

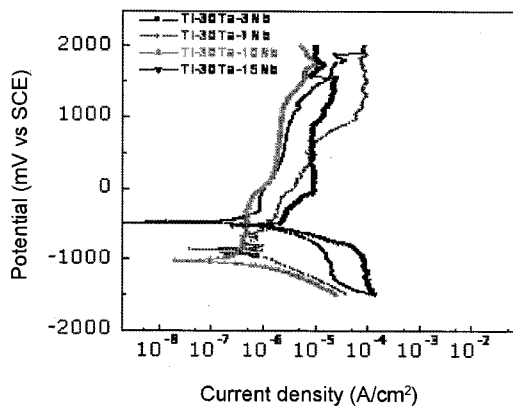
택하여 분석(PCPDFWIN, JCPDS)하였으며, 결정방위는 31.74° 방위에서 (211) 면, 32.22° 방위에서 (112) 면, 32.20° 방위에서 (300) 면 그리고, 34.06° 방위에서 (202) 면에서 성장하여 HA의 성분임을 확인할 수 있었다. Ti(110) 면의 피크가 증가함을 알 수 있는데 이는 HA/Ti 복합코팅의 결과, Ti의 영향으로 생각된다²⁰⁾.

4.3 합금의 전기화학적 특성

그림 6은 1000°C에서 24시간 동안 균질화 처리한 Ti-30Ta-(3~15 wt%)Nb 합금의 표면 코팅에 따른 전기화학적 특성을 36.5±1°C의 0.9% NaCl 용액에서 동전위 분극곡선으로 나타낸 것이다. 합금 관찰한 결과 코팅하지 않은 합금의 경우 Nb 함량이 15 wt% 경우 가장 낮은 부식 전류밀도 값을 나타내었으나, 매우 불안정하고 일정하지 않은 분극곡선을 나타내었다. 이는 표면에 생성된 TiO₂나 Ta₂O₅ 등의 막이 얇고 불안정해 용액내의 Cl⁻이온이 집중되어 국부적으로 파괴가 진행되고 연속적인 공식(pitting)이 일어나기 때문이라고 생각된다²¹⁾. HA/Ti 복합 코팅한 경우 코팅하지 않은 시편에 비해 전체적으로 안정적인 분극곡선을 나타내어 복합코팅막이 내식성에 크게 기여한 것으로 생각된다.

그림 7과 그림 8은 전기화학적 시험 후 주사전자현미경을 이용하여 부식된 표면을 관찰한 사진이다. 광학현미경을 이용하여 촬영한 사진은 1차원의 표면관찰을 통하여 검은 점 부분이 불순물인지 공식인지 구별이 되지 않아 주사전자현미경을 통하여 관찰한 결과 공식임이 확인되었다. 그림 7에서 합금표면에서 부식된 표면에서 검은 점 부분이 국부적으로 발생된 핏트 임을 관찰할 수 있었지만, HA/Ti 복합 코팅한 시편에서는 코팅하지 않은 시편에 비해 표면에서 HA코팅에 의하여 표면이 매끄럽고

➤ Non-coated



➤ HA/Ti-coated

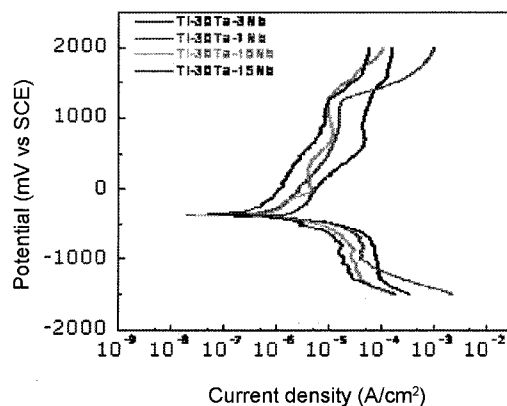


Fig. 6. Potentiodynamic polarization curves of Ti-30Ta-xNb alloys after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.

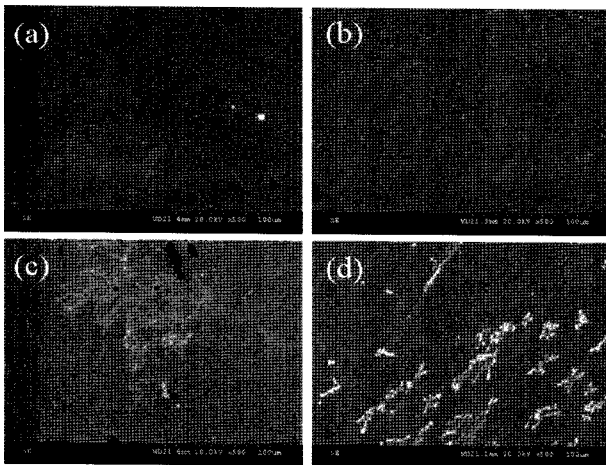


Fig. 7. FE-SEM showing the microstructure of Ti-30Ta-xNb alloys after corrosion test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C; (a) Ti-30Ta-3Nb (x 500), (b) Ti-30Ta-7Nb (x 500), (c) Ti-30Ta-10Nb (x 500), (d) Ti-30Ta-15Nb (x 500).

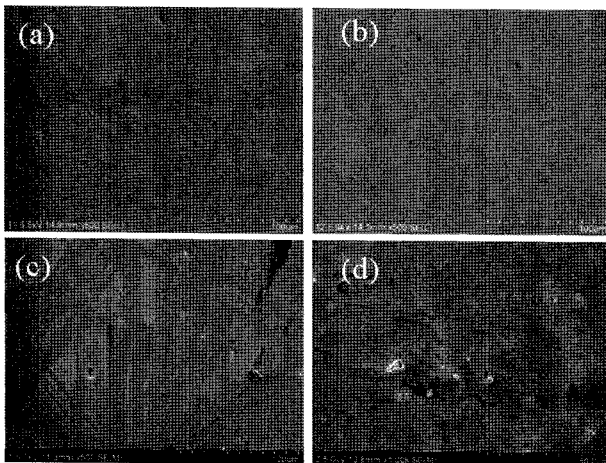


Fig. 8. FE-SEM showing the microstructure of HA/Ti coated Ti-30Ta-xNb alloys after corrosion test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C; (a) Ti-30Ta-3Nb (x 500), (b) Ti-30Ta-7Nb (x 500), (c) Ti-30Ta-10Nb (x 500), (d) Ti-30Ta-15Nb (x 500).

핏트와 같은 부식 흔적이 적게 관찰되어 복합코팅층의 효과를 나타낸 양극분극시험 결과와 일치하였

다. 이들 곡선으로부터 정리한 결과를 표 3에 나타내었으며 HA/Ti 복합 코팅층을 형성한 결과 $4.20 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 의 가장 낮은 부식전류밀도 값을 나타내고 -350 mV의 가장 높은 부식 전위 값을 나타내어 내식성이 우수함을 알 수 있었다. HA/Ti를 복합 코팅하면 부식전위는 거의 -350~-400 mV대 이지만 코팅하지 않은 경우는 부식전위영역이 -500 mV에서 -1000 mV를 나타내어 코팅의 효과가 크게 나타났음을 알 수 있다. 구강 내의 전위에 해당하는 300 mV의 전위대에서도 전류밀도가 코팅한 경우가 낮게 나타나 내식성이 우수함을 알 수 있다. 이는 기지에 첫 번째로 증착된 Ti가 HA와의 완충층(buffer layer) 역할을 하여 기지와 HA의 선팽창 계수(coefficient of linear expansion)를 낮추어²⁰⁾ +2000 mV 전위에서도 안정된 부동태 피막을 형성함으로써 우수한 코팅 법으로 생각된다.

5. 결 론

Ti-30Ta-(3~15 wt%)Nb 합금을 제조하여 HA/Ti 복합층을 Magnetron sputter를 이용하여 증착한 후 코팅층의 영향을 전기화학적 방법으로 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조된 합금의 X-선 회절 분석 결과, 전체적으로 $\alpha+\beta$ 상을 나타내었고, Nb 함량이 증가할수록 β 상으로 상변태됨을 관찰할 수 있었다.
2. 미세구조를 관찰한 결과, Nb 함량이 증가할수록 침상 조직에서 등축 조직으로 변화함을 알 수 있었다.
3. HA/Ti 복합 코팅층을 분석한 결과, 약 750 nm의 균일한 코팅층을 얻을 수 있었다.
4. 전기화학적 시험 결과 HA/Ti 복합 코팅한 시편의 경우 코팅하지 않은 시편에 비해 부식 안정성이 우수하였다.

결론적으로, HA/Ti 복합 코팅한 Ti-30Ta-(3~15 wt%)Nb 합금의 내식성은 코팅하지 않은 시편에

Table 3. Corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (I_{corr}) and current density (I_{300mV}) of Ti-30Ta-xNb alloys after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C

Coating	Unit	Alloys			
		Ti-30Ta-3Nb	Ti-30Ta-7Nb	Ti-30Ta-10Nb	Ti-30Ta-15Nb
Non	E_{corr} (mV)	-480	-860	-1030	-520
	I_{corr} (A/cm^2)	2.57×10^{-5}	4.67×10^{-6}	5.34×10^{-6}	1.24×10^{-6}
	I_{300mV} (A/cm^2)	1.68×10^{-6}	7.10×10^{-6}	1.67×10^{-6}	9.16×10^{-6}
HA/Ti	E_{corr} (mV)	-390	-360	-370	-350
	I_{corr} (A/cm^2)	2.60×10^{-6}	1.01×10^{-6}	1.08×10^{-6}	4.20×10^{-7}
	I_{300mV} (A/cm^2)	1.53×10^{-5}	6.62×10^{-6}	4.24×10^{-6}	2.08×10^{-6}

비해 부식안정성이 향상됨을 알 수 있었다. 이는 HA 코팅층과 기지 상호간의 Ti 중간층이 완충층 (buffer layer) 작용을 하고 HA/Ti 복합층 코팅막이 HA 단층 코팅막보다 더 우수한 표면안정성을 보여 생체용 임플란트 합금 재료로 적용이 가능하다고 생각된다.

참고문헌

1. J. Breme, E. Einsenbarth, H. Hilerbrand, Titanium '95, Science and Technology, (1995) 1792.
2. G. C. McKay, R. Macnair, C. McDonald, M. H. Grant, J. Biomaterials, 17 (1996) 1339-1344.
3. M. Niinomi, J. Mater. Sci. Eng., A 243 (1998) 231-236.
4. J. E. Davies, B. Lowenberg, A. Shiga, J. Biomed Mat. Res., 24 (1990) 1289-1294.
5. N. R. Van, J. Mater. Sci., 22 (1987) 3801-3810.
6. M. F. Semlitsch, H. Weber, R. M. Streicher, R. Schon, J. Biomaterials, 13 (1992) 781-786.
7. Y. Okazaki, S. Rao, S. Asao, T. Tateishi, S. Katsuda, Y. Furuki, J. Japan Inst. Metals., 9 (1996) 890-895.
8. A. K. Shukla, R. Balasubramaniam, S. Bhargava, J. Alloys Comp., 389 (2005) 144-152.
9. J. A. Davidson, P. Kovacks, U.S. Patent no. 5 (1992) 169, 597.
10. E. W. Collings, ASM, (1986) 329-334.
11. R. Boyer, G. Welsch, E. W. Collings, Titanium Alloys, ASMI, (1994).
12. J. Black, G. Hastings, Champman & Hall, 135 (1998).
13. F. Andres von Recum, Taylor & Francis, 1 (1999).
14. V. Nelea, C. Morosanu, M. Iliescu, I. N. Surface and Coatings Tech., 173 (2003) 315-322.
15. K. Ozeki, T. Yuhta, Y. Fukui, H. Aoki, Surface and Coatings Tech., 160 (2002) 54-61.
16. S.-J. Ding, Biomaterials, 24 (2003) 4233-4238.
17. H. C. Choe, W. Brantley, Advanced Mater. Res., 26-28 (2007) 825-828.
18. Y. T. Zhao, Z. Zhang, Q. X. Dai, D. Y. Lin, S. M. Li, Surface and Coatings Tech., 200 (2006) 5354-5363.
19. S. E. Kim, H. W. Jeong, Y. T. Hyun, Y. T. Lee, C. H. Jung, S. K. Kim, J. S. Song, J. H. Lee, Mat. and Mater. Inter., 13 (2007) 145-149.
20. Minfang Chen, Debao Liu, Chen You, Xianjin Yang, Zhenduo Cui, Surface and Coatings Tech., 201 (2007) 5688-5691.
21. J. R. Scully, Metals Handbook, ed. by Baker H. *et al.*, 9th eds., Corrosion, 13 (1987) 212.