

TiN 코팅된 Ti 및 Ti-6Al-4V합금의 부식거동

이 순 현, 정 용 훈*, 최 한 철*, 고 영 무*

대명치과기공소, 조선대학교 치과대학 치과재료학교실*

Corrosion behaviors of Cp-Ti and Ti-6Al-4V alloys by TiN coating

Soon-Hyun Lee, Yoong-Hun Jung*, Han-Chul Choi*, Yeong-Mu Ko*

Dental lab, Dae Myung

Dept. of Dental Materials Research Institute College of Dentistry, Chosun University.*

[Abstract]

Cp-Ti and Ti-6Al-4V alloys commonly used dental implant materials, particularly for orthopaedic and osteosynthesis because of its suitable mechanical properties and excellent biocompatibility. This alloys have excellent corrosion behavior in the clinical environment. The first factor to decide the success of dental implantation is sufficient osseointegration and high corrosion resistance between on implant fixture and its surrounding bone tissue. In this study, in order to increase corrosion resistance and biocompatibility of Cp-Ti and Ti-6Al-4V alloy that surface of manufactured alloy was coated with TiN by RF-magnetron sputtering method. The electrochemical behavior of TiN coated Cp-Ti and Ti-6Al-4V alloy were investigated using potentiodynamic (EG&G Co, PARSTAT 2273. USA) and potentiostatic test (250mV) in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

These results are as follows :

1. From the microstructure analysis, Cp-Ti showed the acicular structure of α -phase and Ti-6Al-4V showed the micro-acicular structure of $\alpha+\beta$ phase.
2. From the potentiodynamic test, Ecorr value of Cp-Ti and Ti-6Al-4V alloys showed -702.48mV and -319.87mV, respectively. Ti-6Al-4V alloy value was higher than Cp-Ti alloy.
3. From the analysis of TiN and coated layer, TiN coated surface showed columnar structure with 800 nm thickness.
4. The corrosion resistance of TiN coated Cp-Ti and Ti-6Al-4V alloys were higher than those of the non-coated Ti alloys in 0.9% NaCl solution from potentiodynamic test, indicating better protective effect.

교신저자	성명	이 순 현	전화	062-364-2805	E-mail	lsh5614@hanmail.net
	주소	광주광역시 남구 백운동 647-24번지 3층				

5. The passivation current density of TiN coated Cp-Ti and Ti-6Al-4V alloys were smaller than that of the non-coated implant fixture in 0.9% NaCl solution, indicating the good protective effect resulting from more compact and homogeneous layer formation.

●Key word : Cp-Ti, Ti-6Al-4V alloys, TiN coating, osseointegration, Corrosion.

I. 서 론

인간의 손상된 기관이나 조직을 이식하거나 인공적으로 대체하려는 시도는 오래 되어왔으나 인공조직이나 기관을 생체 내에 삽입할 경우 생체 거부 반응이나 삽입된 임플란트의 부식 및 마모, 발암 가능성 등의 많은 문제점이 따른다. 생체 기관을 인공적으로 대체하기 위한 생체용 재료의 연구는 고분자, 세라믹, 금속재료 등 거의 모든 재료분야에서 다양하게 연구 개발되고 있으며, 특히 금속재료의 경우 높은 하중이나 고강도가 요구되는 치아나 관절 및 screw 등에 사용되고 있다(Niinomi, 1998; Davies et al, 1990).

생체용 금속재료가 갖추어야 할 조건으로는 첫째로 독성이나 발암성이 없고 부작용이나 인체거부반응이 없는 인체적합성이 우수한 재료여야 하고, 둘째는 인장강도, 탄성률, 내마모성, 피로강도 등 기계적 성질이 양호해야 하며, 셋째는 인체 내의 혹독한 부식 환경에서 견딜 수 있는 강력한 내부식성을 갖추어야 한다(Black and Hastings, 1998; Andres von Recum, 1999).

기존의 생체재료로서는 스테인리스 강, Co-Cr 합금, Ti 및 Ti 합금이 사용되고 있으며 특히 Ti 와 Ti 합금은 생체 적합성이 우수하여 최근에는 대표적인 생체재료로 사용되고 있다(Breme, Einsenbarth et al, 1995).

우수한 내식성과 생체적합성을 가진 Ti과 Ti합금은 Ti 표면에 부동태피막 (Oxide film)이 형성되어 있기 때문이다. 이 부동태피막은 매우 강하고, 피막이 파괴 되었을 때는 쉽게 재생되기 때문에 스테인레스 강보다 더 좋은 내식성을 발휘한다. 또한 균일부식(General corrosion)에 강함은 물론 공색(Pitting), 침식(Erosion), 응력부식균열 (Stress corrosion Cracking)에 대하여도 매우 뛰어난

저항력을 갖고 있다(Niinomi, 1998; Davies et al, 1990; Black et al, 1998; Andres von Recum, 1999)

Ti의 부동태 피막은 안정한 나노단위 두께의 TiO₂ 막을 표면에 형성함으로써 생체적합성과 내식성이 우수하지만 TiO₂ 막의 파괴로 인하여 생체재료의 기능을 쉽게 상실하는 경우도 있다(Brauner, 1993). 또한 낮은 마찰계수와 낮은 마모저항에 따른 성질 때문에 표면 강도와 마모 저항을 향상시키기 위한 연구가 이루어져 왔다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 표면처리 기술을 도입하게 되었다. 이러한 표면 처리기술을 통하여 재료 표면에 여러 가지 물질을 코팅하여 재료의 성질을 개선할 수 있다.

표면 처리방법에는 여러 가지가 있으나 그중에서도 RF-magnetron sputter 법은 재료의 높은 내식성을 향상시키는데 중요한 역할을 한다고 보고되었다. RF-magnetron sputter 법을 이용하여 합금의 표면에 TiN 을 코팅함으로써 높은 경도, 마모저항의 향상 및 생체적합성을 확보할 수 있다(Fossati et al, 2004).

따라서, 본 연구에서는 일반적으로 널리 쓰이는 Cp-Ti 및 Ti-6Al-4V 합금에 RF-magnetron sputter를 이용하여 TiN을 코팅한 후 0.9% NaCl 전해액에서 동전위 분극시험과 정전위 분극시험을 통하여 이들 합금의 생체적합성과 표면 특성을 규명하고자하였다.

II. 연구 재료 및 방법

1. 연구 재료 및 미세구조 관찰

본 연구에서 TiN 코팅에 따른 합금의 전기화학적 특성을 조사하기 위해서 FDA에서 승인된 생체재료용 10mm 봉형의 Cp-Ti(G&S TITANIUM, Grade. 4, USA)와 Ti-

6Al-4V(FORT WAYNE METAL, USA) 합금을 사용하였다(Table 1). 본 재료를 diamond wheel cutter를 이용하여 일정한 2mm의 두께로 절단한 후 미세조직관찰과 TiN 코팅을 위하여 2000grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최종적으로 0.3 μ m 알루미나 분말로 마무리 한 후 초음파 세척을 하였다. 준비한 시편은 2ml HF + 3ml HCl + 5ml HNO₃ + 190ml H₂O Keller's 용액

으로 에칭한 후 OM과 FE-SEM을 이용하여 기지조직을 관찰하였다.

시편의 결정구조는 X-선 회절분석기를 사용하였으며 스캔범위는 20~90도의 2 θ 구간을 분석하였다. 분석에 이용한 장비는 Xpert PRO MPD(PANalytical, Netherlands)를 이용하였다.

2. TiN 코팅

Table 1. Chemical composition of alloy used in this study

sample	composition(wt%)								
	Ti	Al	V	C	Fe	O ₂	N ₂	H ₂	
Cp-Ti	99.7	-	-	-	0.12	0.16	0.004	0.0019	
Ti-6Al-4V	89.62	6.1	4.0	0.004	0.16	0.106	0.008	0.0022	

타겟으로는 Ti(99.99%, Williams Advanced Materials, USA)을 사용하였다.

TiN 코팅은 RF-magnetron sputtering 장비를 사용하여 코팅하였으며 그 개략적인 구조는 Fig. 2에 나타내었다. 코팅막을 만들기 위해서 초고순도 N₂와 Ar 이 사용되었고 초기 진공은 로타리 펌프를 사용하여 10⁻³ Torr까지 진공도를 유지한 후, 오일 확산 펌프를 사용하여 10⁻⁶ Torr까지 진공도를 떨어뜨렸다. 이때 진공도는 페닝 게이지를 사용하여 진공도를 확인하였으며 기판의 온도는 TiN을 코팅 때 100 $^{\circ}$ C로 하였다. RF 파워는 100W로 하였고 고순도 N₂와 Ar의 혼합가스의 유량을 40 sccm이 되도록 고정하여 코팅하였다.

코팅을 시행하기 전에 20분간 사전공정을 시행하여 타겟 표면의 불순물을 제거한 후 40분간 코팅을 시행하였으며 코팅의 조건은 (Table 2.)에 나타내고 있다.

Table 2. The coating condition of sample

Condition	TiN coating
Base Pressure	3.0 \times 10 ⁻⁶ Torr
Working Pressure	2.0 \times 10 ⁻² Torr
Gas	N ₂ (40sccm)
Operation Temperature	150 $^{\circ}$ C
Pre-sputtering	20min
Deposition Time	40min
Power Supply	100W

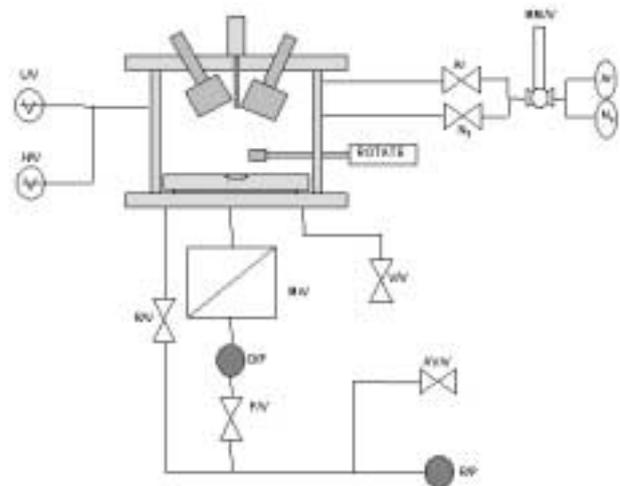


Fig. 2. Schematic diagram of RF-magnetron sputtering system

3. 부식 실험

각 시편의 부식거동은 potentiostat(Model PARSTAT 2273, EG&G, USA)를 이용하여 구강 내 환경과 유사한 36.5 \pm 1 $^{\circ}$ C의 0.9%NaCl에서 실시하였다(Table 3).

전기화학적 부식 거동은 potentiodynamic, potentiostatic 법(250mV, 600sec)으로 조사하였고 부식이 끝난 시편의 부식표면은 FE-SEM을 사용하여 조사하였다. Fig. 3은 전기화학적 시험에 사용된 장비의 개략적인 그림이다.

Table 3. The corrosion condition of sample

Condition	
Solution	0.9% NaCl
Working electrode	samples
Counter electrode	High dense carbon
Reference electrode	KCl(SCE)
Scan rate	1.66 mV/s
Temp	36.5±1°C

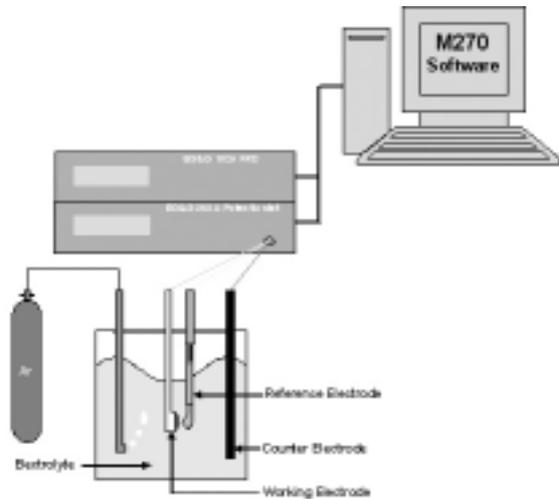


Fig. 3. Schematic diagram of corrosion apparatus

III. 결과 및 고찰

Fig. 4는 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금의 X-선 회절 피크(PCPDWIN, JCPDS - ICDD)를 나타낸 것으로 Cp-Ti는 모든 피크에서 α상의 피크가 검출되었으며, Ti-6Al-4V 합금의 경우 α상의 피크와 β상 피크가 고루 분포함으로 α+β상임을 알 수 있었다.

Fig. 5는 FE-SEM과 EDX를 통하여 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금의 미세구조와 성분분석을 나타낸 것이다. 코팅하지 않은 합금의 경우, Cp-Ti는 α 상의 등축정 구조를 관찰할 수 있었고, Ti-6Al-4V 합금은 α+β 상의 미세 등축정 구조를 관찰할 수 있었고, EDX 분석결과 본 실험의 합금 조성이 정성임을 알 수 있었다.

Fig. 6은 RF-magnetron sputtering 법으로 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금에 TiN을 코팅한 표면과 그 단면을 FE-

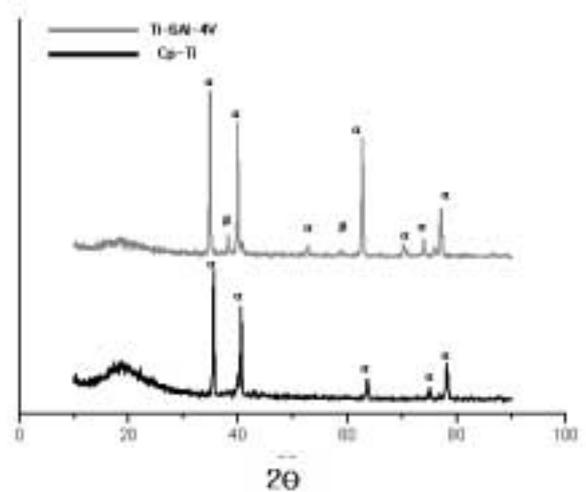


Fig. 4. XRD spectra of Cp-Ti and Ti-6Al-4V

SEM으로 관찰한 사진이다. 코팅면 관찰결과 TiN은 주상 조직의 형태의 미세구조를 갖는것을 관찰할 수 있었다. 코팅하지 않은 합금과 비교하여, TiN 코팅된 합금의 표면은 합금에 관계없이 매끄러운 표면을 관찰할 수 있었다.

① 코팅막의 두께를 측정한 결과 TiN은 약 800nm의 두께를 나타내었다. TiN을 Ti 합금 표면에 코팅 할 경우 TiN(111)면이 우선방위로 성장하게 되는데 이는 진공증착법을 이용하여 코팅 할 경우 TiN 박막이 주로 (111)면에서 우선방위로 성장하기 때문이다(TC Nilson, Oliveira, et al, 2005). 이러한 결과는 내식성을 향상시킨다고 보고되었다.(DE MacDonald, et al, 2001). 따라서, TiN 코팅은

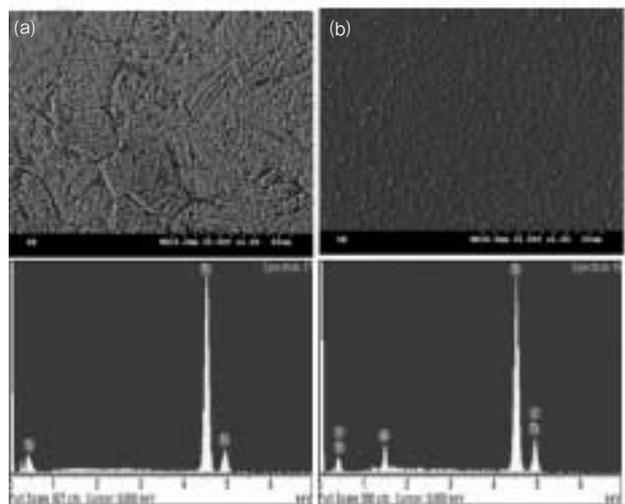


Fig. 5. Microstructure of Ti alloys by FE-SEM and EDX spectra

Ti 합금의 전기 화학적 특성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

구강 내 환경과 비슷한 37.5°C의 0.9% NaCl 전해액에서 동전위 분극실험을 한 결과 Fig. 7의 분극곡선을 통하여 E_{corr} , I_{corr} 값을 얻을 수 있었다.

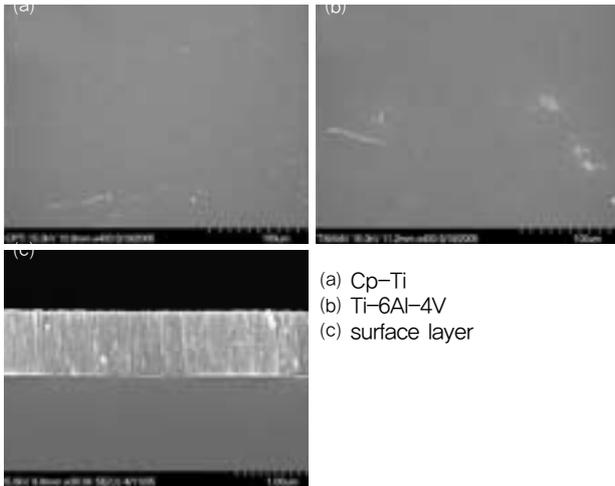


Fig. 6. FE-SEM showing the Ti coated surface of Ti alloys and surface layer

코팅하지 않은 합금에서는 코팅한 시편보다 높은 E_{corr} 값을 나타냈다. I_{corr} 값은 TiN을 코팅한 합금에서 낮은 부동태 전류 밀도값을 얻었다(Table 4). 이를 통해 알 수 있듯이 모든 시편에 걸쳐 코팅된 시편이 코팅되지 않은 것에 비해 내식성이 증가하는 것을 관찰할 수 있었는데 TiN을 코팅한 경우 시편 표면의 N^{3-} 막이 보호층 역할을 하기 때문에 내식성이 향상되었다(DE MacDonald, et al, 2001).

동전위 분극실험 후 합금 표면의 미세구조를 SEM과

Table 4. Corrosion potential (E_{corr}), Corrosion current density (I_{corr}) of pure Ti and Ti-6Al-4V alloy after anodic polarization test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C

	non-coated alloy		TiN coated alloy	
	Cp-Ti	Ti-6Al-4V	pure Ti	Ti-6Al-4V
E_{corr} (mV)	-700.25	-317.77	-449.40	-440.85
I_{corr} (μA)	2.25×10^{-1}	1.60×10^{-1}	1.95×10^{-2}	3.51×10^{-4}

EDX를 통하여 관찰할 수 있었다 (Fig. 8과 Fig. 9). 부식 실험 후 Cp-Ti와 TiN을 코팅한 Cp-Ti의 SEM 사진을 비교해 보면 TiN을 코팅한 임플란트의 표면에서 부식이 덜된 것을 관찰 할 수 있었다(Fig. 8의 (a)와 Fig. 9의 (a)). 또한 Ti-6Al-4V와 TiN을 코팅한 Ti-6Al-4V 합금의 부식 실험 후 합금의 표면을 SEM으로 관찰한 결과 TiN 코팅한 경우 부식이 덜된 것을 관찰 할 수 있었다.

준비된 합금의 구강 내 전위의 부식특성에 관해 알아보기 위하여 정전위 분극 실험을 하였다(Fig. 10). TiN을 코팅한 시편의 경우 부식 시간이 길어짐에 따라서 낮은 전류 밀도값을 보여 내식성이 우수함을 보였다.

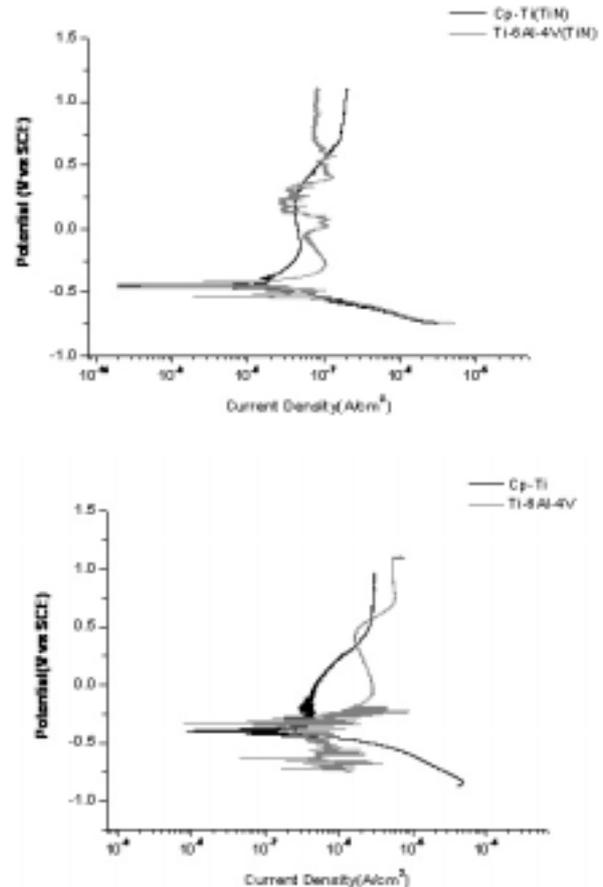


Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves of Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C

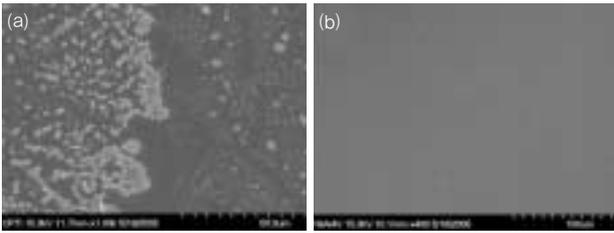


Fig. 8. FE-SEM showing the corrosion surface of Ti alloys after potentiodynamic test in 0.9%NaCl solution at 36.5±1°C (a) Cp-Ti, (b) Ti-6Al-4V

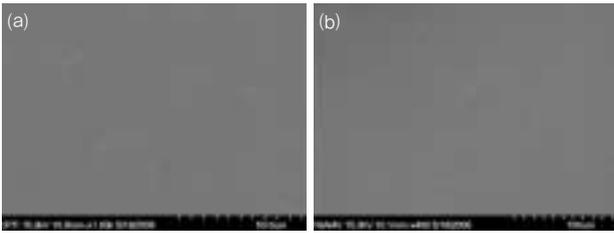


Fig. 9. SEM showing corrosion surface of TiN coated Ti alloys after potentiodynamic test in 0.9%NaCl solution at 36.5±1°C (a) Cp-Ti, (b) Ti-6Al-4V

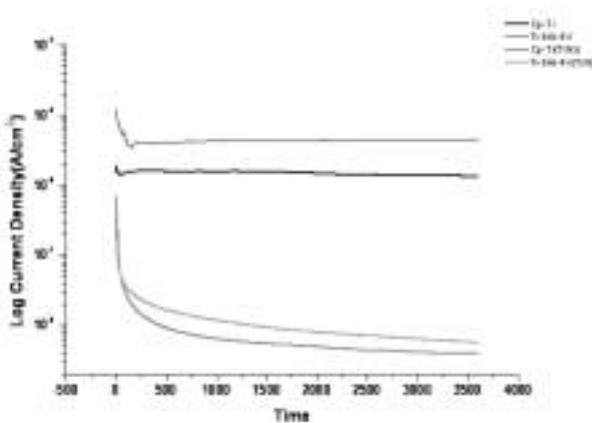


Fig. 10. Current density-time curves(const. 250mV) of Ti alloys after potentiostatic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C

IV. 총괄 및 고안

최근 많은 종류의 치과용 임플란트가 Ti과 Ti 합금으로 제작을 한다. 이러한 이유는 우수한 생체적합성과 기계적 인 성질을 고려해 볼 때 Ti과 Ti 합금은 가장 적합한 재료이다. 또한 우수한 내식성과 생체조직과의 친화성이 매우 우수하다(Shukla et al, 2005).

치과용 임플란트의 표면처리는 골유착, 내식성 향상, 치조골과의 적합성 등을 향상시키기 여러 가지 표면처리를

하는 경우가 있다(A new dental superalloy system). 최근에 가장 많이 사용하는 치과용 임플란트는 Cp Ti와 Ti-6Al-4V와 같은 Ti를 기본으로 하는 합금으로 제작을 많이 한다(Ibris, et al, 2002). Ti와 Ti 합금의 생체불활성적인 성질은 Ti 표면에서 2~5nm의 TiO₂ 산화막이 발생하기 때문이다(Brauner, 1993). TiO₂ 산화막은 내식성과 생체적합성을 향상시키지만 막의 파괴로 인한 생체재료의 기능을 쉽게 상실하는 경우가 있다.

특히 TiN과 같은 코팅하는 경우 높은 정도, 낮은 마찰 계수 및 마모저항을 향상시키는 장점을 가지고 있다. 우수한 기계적 성질과 내식성을 가진 특징을 가지고 있는 TiN은 화학적인 안정성 및 생체적합성이 우수하다(최한철 외 2005).

본 연구에서는 생체용으로 많이 사용하는 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금을 RF-magnetron sputtering 방법으로 TiN을 표면에 증착하였다.

XRD 분석 결과, Cp-Ti는 모두 α상 피크를 나타내었으며, Ti-6Al-4V α+β상 피크를 나타내었다.

SEM을 통하여 미세구조를 분석한 결과 코팅하지 않은 합금의 경우, Cp-Ti는 α상의 등축정 구조를 관찰할 수 있었고, Ti-6Al-4V 합금은 α+β상의 미세 등축정 구조를 관찰할 수 있었고, TiN 코팅한 합금의 미세조직은 주상조직의 형태의 미세구조를 갖는 것을 관찰할 수 있었다. 코팅막의 두께를 측정한 결과 TiN은 약 800nm의 두께를 나타내었다.

Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금의 내식성을 평가하기 위해서 구강 내 환경과 비슷한 36.5±1°C의 0.9% NaCl 전해액에서 부식 거동을 조사하였다. 동전위 분극실험을 한 결과 구강 내 전위 ±250mV의 구역에서 TiN을 코팅한 임플란트의 내식성이 우수하였고 TiN을 코팅한 경우 낮은 전류밀도 값을 보여 내식성이 향상되었다.

이러한 결과는 TiN을 합금 표면에 코팅시킴으로써 안정한 보호피막이 형성하여 생체적합성과 내식성을 크게 향상 시킨다. 또한 TiN을 코팅한 합금의 부동태 전류 밀도는 코팅하지 않은 합금보다 낮은 결과를 얻었다. 이것은 안정한 TiN의 안정한 막이 우수한 보호 효과를 가져 오는 것을 나타낸다.

V. 결 론

Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금에 RF-magnetron sputtering 방법으로 TiN을 코팅한 후 부식거동을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 미세구조 분석결과, Cp-Ti는 α 상의 등축정 구조를 관찰할 수 있었고, Ti-6Al-4V 합금은 $\alpha+\beta$ 상의 미세 등축정 구조를 관찰할 수 있었다.
2. RF-magnetron sputtering을 이용하여 TiN을 코팅한 결과 약 800nm의 균질한 TiN 코팅막을 얻을 수 있었다.
3. 동전위 시험을 한 결과 TiN을 코팅한 경우는 TiN 코팅막으로 인하여 비슷한 부식 전위를 보였고, 구강 내 전위(250mV)에서는 TiN을 코팅한 시편이 코팅하지 않은 시편보다 내식성이 우수한 거동을 보였다.
4. 구강 내 전위에서 정전위 시험 결과, TiN을 코팅한 시편의 경우 부식 시간이 길어짐에 따라서 낮은 전류 밀도값을 보여 내식성이 우수함을 보였다.

결론적으로 TiN을 코팅한 치과용 임플란트는 코팅하지 않은 시편보다 우수한 공식저항을 나타냈다. 그러므로 TiN을 코팅한 경우 생체용 합금 적용에 있어 코팅막이 우수한 내식 효과를 나타내는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

최한철, 고영무, 박재준. Ti 합금의 전기화학적 특성에 미치는 TiN 및 ZrN 코팅 영향. 한국표면공학회 추계 학술발표회초록집. 134, 2005.

Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Sci Eng A* 243: 231-236, 1998.

Davies JE, Lowenberg B, Shiga A. The bone-

titanium interface in vitro. *J Biomed Mat Res* 24: 1289-1306, 1990.

Black J, Hastings G. Handbook of Biomaterial Properties. *Chapman & Hall* 135, 1998.

Andres von Recum A. Handbook of Biomaterial Evaluation *Taylor & Francis* 1, 1999.

Breme J, Einsenbarth E, Hilerbrand H. Modification of the surface of titanium implants for an Improved osseointegration. *Titanium '95, Science and Technology* 1792, 1995.

Brauner H. Corrosion resistance and biocompatibility of physical vapour deposition coatings for dental applications. *Surf Coat Technol* 62: 618-625, 1993.

Fossati A, Borgioli F, Galvanetto E, Bacci T. Corrosion resistance properties of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in nitric acid solutions. *Corros Sci* 46: 917, 2004.

Nilson TC, Oliveira, Elivelton A, Ferreira, Lais T, Duarte, Sonia Biaggio R, Romeu C, Rocha-Filho, Nerilso Bocchi. Corrosion resistance of anodic oxides on the Ti-50Zr and Ti-13Nb-13Zr alloys. *Electrochimica Acta, In Press, Corrected Proof*. 2005.

MacDonald DE, Betts F, Stranick M, Doty S, Boskey AL. Physicochemical Study of Plasma-sprayed Hydroxyapatite-Coated Implants in Humans. *J Biomed Mater Res* 54: 4480-4490, 2001.

Shukla AK, balasubramaniam R, Bhargava S. Properties of passive film on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13, 4Al-29Nb alloys in simulated human body conditions. *Intermetallics* 13:631, 2005.

Ibris N, Rosca JCM. EIS study of Ti and its alloys in biological media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 526: 53, 2002.