

생체용 Ti 합금의 부식특성

한준현[†] · 이규환 · 신명철
한국과학기술연구원 금속연구부
(1996. 3. 2. 접수)

Corrosion Characteristics of Titanium Alloys for Medical Implant

Jun-Hyun Han[†], Kyu Hwan Lee, Myung Chul Shin

Division of Metals, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

(Received Mar. 2, 1996)

요약 : 현재 사용되고 있는 생체용 금속재료로 스테인레스강(SUS 316), Co-Cr강, 순수 Ti, Ti-6Al-4V이 많이 사용되고 있으며 그 중에서도 특히 Ti이 각광을 받고 있다. 그러나 순수한 Ti은 생체적합성과 내식성은 좋은 반면 기계적 성질이 합금에 비해 뒤떨어지고, Ti-6Al-4V은 V의 세포독성이 지적되고 있어 이러한 문제를 해결하기 위해 세포독성이 없는 합금원소를 Ti에 첨가한 새로운 합금을 설계하였다. 그 중에서 Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd-1In과 Ti-5Al-4Zr-2.5Mo은 기계적 성질도 뛰어나고 우수한 전기화학적 부식특성을 가지고 있었다.

Abstract : The purpose of this study is to develop new V-free Ti alloys which have good mechanical properties and corrosion resistance. Although pure Ti has an excellent biocompatibility and corrosion resistance in body, it is inferior to Ti alloys in mechanical properties, and Ti-6Al-4V which has good mechanical properties was known to be cytotoxic due to the alloying element V. New Ti based alloys which do not contain the toxic metallic components were developed by the alloy design technique. Their corrosion and mechanical characteristics were compared with pure Ti and Ti-6Al-4V in this study. The results showed that Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd-1In and Ti-5Al-4Zr-2.5Mo exhibit good mechanical properties and an excellent corrosion resistance in 0.9% NaCl solution.

Key words : Corrosion characteristics, Titanium alloy, Medical implant, Cytotoxicity
Passivation

1. 서론

인간의 평균수명의 증가와 더불어 기능이 저하하거나 상실된 뼈, 관절, 치아 등을 금속을 이용한 인공뼈, 인공 관절, 의치, 인공치근으로 보충할 기회가 급속히 증가하고 있다.

기존의 생체용 금속 재료로서는 주로 스테인레스강(SUS 316), Co-Cr 합금, 순수 Ti 등이 사용되어 왔으며 그 중에서 Ti은 매우 우수한 부식 특성을 가지고 있다.¹ 그렇지만 보다 뛰어난 기계적, 물리적 성질을 얻기 위해 순수 Ti에 다른 원소를 첨가하여 합금으로 사용하게 되며 티타늄 합금은 생체 적합성 및 물성이 가장

뛰어나므로 향후 생체용 금속 재료의 주류를 이룰 전망이다.²⁻⁴

국내에서도 널리 실용화되어 실제 치과, 정형외과, 특수 클리닉 등에서 활용되고 있어 향후 치과 분야에서는 100억원, 정형 및 인체 분야에서는 1000억원 정도의 시장 규모가 예측된다.

일본은 1980년 Ohara(주)에서 개발된 티타늄 소형 치과주조기를 사용하여 치과용 복잡 형상 인체주입물이 실용화에 성공하여 세계적으로 시장개척 단계에 있지만 국내의 티타늄 합금의 연구는 고가의 연구비 및 생산기재 미비로 극히 초보 단계이다.

Ti 합금으로서 현재에는 Ti-6Al-4V ELI(Extra Low Interstitial) 합금이 가장 주목받고 있다. Ti-6Al-4V ELI 합금은 비강도가 매우 높고 내식성이 우수하여 항공기용 재료로서 개발된 것을 생체용으로 전용한 것으로 그 응용 범위가 매우 넓다. 그러나 최근 V은 세포 독성이 지적되고 있어 큰 문제가 되고 있다.¹

따라서 본 연구에서는 V 이외의 세포 독성이 지적되지 않는 합금원소를 Ti에 첨가하여 고강도, 고연성의 기계적 특성을 갖고 생물학적 안정성이 보다 높은 Ti 합금 개발을 목적으로 조직과 기계적 성질에 미치는 합금원소의 영향을 검토하고 생체내 모의 환경하에서 내식성 평가를 통해 내식성은 순수 Ti에, 기계적 특성은 Ti-6Al-4V에 준하는 생체용 신 Ti 합금의 개발을 목표로 하였다. 본 연구에서의 전기화학적 부식속도 측정에는 무게감량법(Weight loss method)보다 시간이 적게 걸리며 정확도도 보다 높고, 극히 작은 부식속도도 측정가능하며, 정성적, 정량적인 이해가 매우 용이한 Tafel 외삽법(Tafel Extrapolation Method)을 이용하였다.

2. 실험방법

2.1. 합금설계

본 연구에서는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 V 이외의 세포독성이 지적되지 않는, 즉 control part인 glass보다 생체친화성이 좋은 합금원소를 Ti에 첨가하였으며, 합금설계는 α/β 변태종료온도와 인장강도, 부동태화를 일으키기 위한 임계전류밀도에 미치는 합금원소의 영향을 다중회기분석을 사용하여 얻은 다음 식들^{1,5}을 이용하였다.

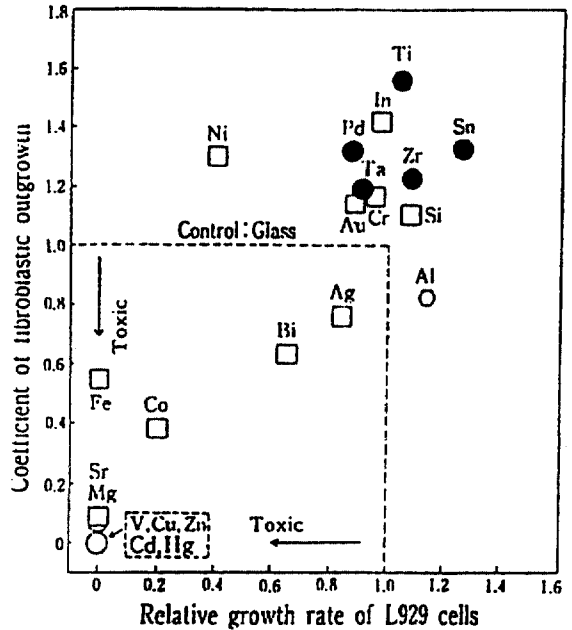


Fig. 1. Biological safety of metals. (Cytotoxicity of pure metals)

$$T_s/K = 1121 - 4.2[\%Zr] - 5.5[\%Ta] - 6.3[\%Nb] - 76[\%Pd] + 1.6[\%Sn] + 343[\%O] + 600[\%N]$$

$$T_e/K = 1145 - 7.7[\%Mo] - 4.3[\%Zr] - 12.4[\%V] - 14.3[\%Cr] - 8.4[\%Fe] + 23.4[\%Al] + 32.1[\%Si]$$

$$\sigma_{0.2}/GPa = 10^{-3}(487 + 28.2[\%Sn] + 10.9[\%Zr] + 4.9[\%Nb] + 2.9[\%Ta] + 514[\%O] + 1491[\%N])$$

$$I_c/Am^{-2} = 10^{-2}(98 - 89.5[\%Pa] - 9.5[\%Ta] - 3.4[\%Na] - 0.67[\%Zr] + 8[\%Sn])$$

이러한 방법으로 설계된 합금은 Table 1과 같으며 이들과의 비교를 위해 기존에 사용되고 있는 pure-Ti과 Ti-6Al-4V도 함께 제조하였다.

2.2. 시편준비

설계된 합금은 진공 아아크 용해로에서 균일한 조성을 얻기 위해 6회 반복 용해한 후 열간단조를 실시하였으며 단조후 내부결함을 제어하기 위하여 973K에서 2시간 소둔처리하였다.

Table 1. Chemical compositions of designed Ti alloys and common materials.

Specimen	Composition
Ti alloy (1)	Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd-1In
Ti alloy (2)	Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd
Ti alloy (3)	Ti-5Al-4Zr-2.5Mo
Ti alloy (4)	Ti-15Zr-4Nb-3Ta-0.2Pd
commercial material	Ti-6Al-4V (Extra Low Interstitial)
	Ti (Grade 3)

2.3. 조직관찰

단조 후 소둔처리한 시편에 대하여 단조면에 수직인 면의 소둔조직을 광학현미경으로 관찰하였다. 비교를 위해 pure-Ti과 Ti-6Al-4V 합금의 조직도 함께 관찰하였다.

2.4. 경도측정

단조 후 소둔처리한 시편에 대하여 마이크로비커스 경도계(Matsuzawa사, MXT-CX)를 사용하여 400g의 하중에서 $\times 200$ 의 현미경으로 압흔의 길이를 측정하였다.

2.5. 부식실험

단조 후 소둔처리한 시편에 대하여 금속재료의 부식성 평가에 널리 사용되고 있는 Potentiostat(EG & G, Model 273)를 이용하여 측정하였다. 부식시험편은 부식시험기의 전극 크기에 맞도록 3mm \times 3mm \times 3mm로 절단 후 시료 표면 이외의 부분을 에폭시수지로 피복하여 #2000까지 연마지로 연마 후 아세톤과 알코올로 초음파 세척하였다. 전해액은 100ml의 증류수에 9g NaCl이 함유된 생리식염수를 사용하였으며 온도는 37~38 $^{\circ}$ C를 유지하였다. 실험에 앞서 먼저 용액 속의 용존 산소를 제거하기 위해 마그네틱 스티러를 이용하여 용액을 교반하면서 질소가스를 1시간 동안 흘려주었다. 표준전극은 포화 칼로멜 전극(Saturated Calomel Electrode)을 사용하였으며 상대전극(Counter Electrode)은 Pt를 사용하였다. 시험 조건은 -800 mV에서 1700mV까지 0.5mV/sec의 scan rate로 potentiodynamic curve를 얻은 뒤 Tafel Extrapolation

Method로 부식속도를 측정하였다. 시험의 모든 과정은 PC에 의해 제어되며 부식속도는 컴퓨터 프로그램(Softcorr Model 342)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조직관찰

단조 후 973K에서 2시간 소둔처리한 후의 광학현미경 사진을 Photo. 1에 실었다. 또한 이들 설계된 합금들과의 비교를 위해 pure Ti과 Ti-6Al-4V의 조직사진도 함께 실었다.

Pure Ti의 경우 HCP(Hexagonal Close-Packed)를 갖는 등축상의 α -grain으로 이루어진 반면, Ti에 다른 원소들을 첨가한 합금에서는 밝게 침상으로 존재하는 부분이 Widmanstätten α 이며 사이 사이로 검은 부분이 잔류된 β 임을 알 수 있다. 이것은 β 변태온도(β transus) 위에서부터 $\alpha+\beta$ 영역으로 냉각시 β 로부터 α 가 석출되기 때문이며 이러한 Widmanstätten 구조는 공냉시에도 생성이 매우 용이하다.⁶ 따라서 이러한 Widmanstätten α 로 인하여 강도 증가가 일어남을 예측할 수 있다.

3.2. 경도측정

단조 후 소둔처리한 시편에 대한 마이크로비커스 경도시험의 결과를 Table 2에 나타내었다.

한편, 다중 회기 분석에 의한 경도와 강도와의 상관관계식¹에 의한 인장강도(σ_{UTS})와 항복강도($\sigma_{0.2\%PS}$)도 함께 실었다.

Table 2. Hardness and strength values of alloy designed Ti-alloys, Ti, and Ti-6Al-4V

Composition	Hv	σ_{UTS} (MPa)	$\sigma_{0.2\%PS}$ (MPa)
Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd-1In	300	967.4	877.3
Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd	264.3	845.7	762.7
Ti-5Al-4Zr-2.5Mo	322.3	1043.4	948.9
Ti-15Zr-4Nb-3Ta-0.2Pd	278.7	894.8	808.9
Ti	166.5	512.2	448.8
Ti-6Al-4V	358.3	1166.2	1064.4

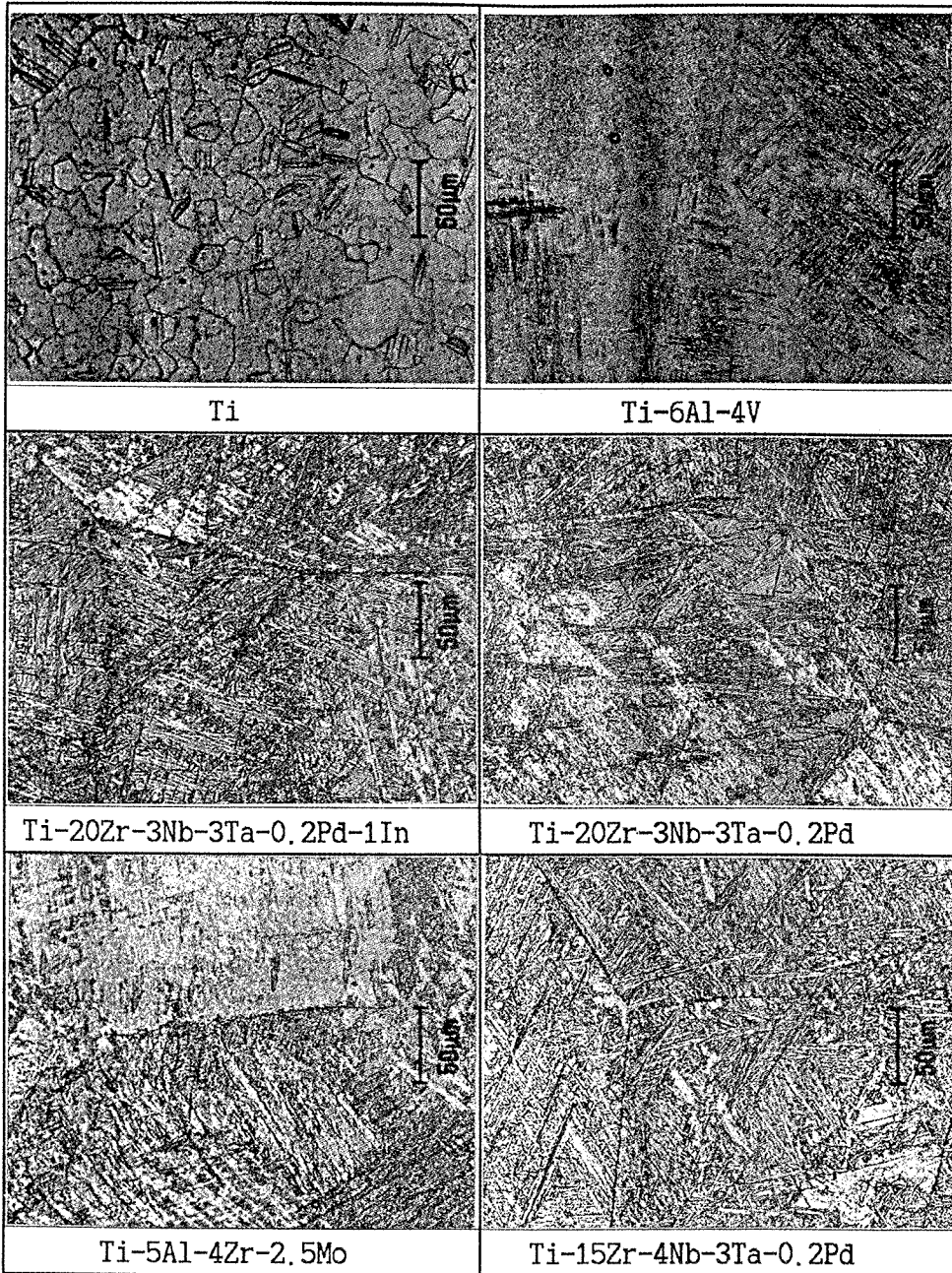


Photo. 1. Optical micrographs of Ti and Ti alloys annealed at 973K for 2hrs.

$$\sigma_{0.2PS} / \text{GPa} = 10^{-3}(-85.7 + 3.21[\text{Hv}])$$

$$\sigma_{UTS} / \text{GPa} = 10^{-3}(-55.6 + 3.41[\text{Hv}])$$

Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd-1In은 경도값이 300, 인장강도값이 967.4 MPa로 Ti에 비해 약 2배의 높은 값을

가지고 있는데 이것은 Zr이 Ti에 고용됨으로써 기여할 수 있는 고용강화에 기인된 것이라 사료된다. 또한 In을 첨가하지 않은 Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd보다도 큰 값을 나타내고 있는 것으로 보아 In이 강도증가에 기여하고 있음을 알 수 있다. 한편, 2.5wt%의 Mo이 첨가

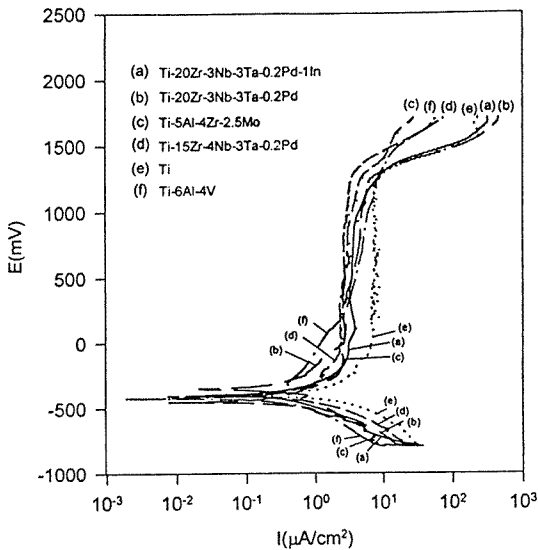


Fig. 2. Potentiodynamic plots of Ti, Ti-6Al-4V, Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd-1In, Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd, Ti-15Zr-4Nb-3Ta-0.2Pd and Ti-5Al-4Zr-2.5Mo.

된 Ti-5Al-4Zr-2.5Mo의 경우 Ti-6Al-4V에 상응하는 높은 값들을 갖고 있음을 알 수 있다.

3.3. 부식시험

Fig. 2는 합금설계된 시료와 이것과의 비교를 위해 선택된 pure Ti과 Ti-6Al-4V의 potentiodynamic plots을 나타낸 것이다. Ti의 경우 E_{corr} 값이 -375mV 이며 시료의 breakdown 전위는 1200mV 부근으로 높은 값을 나타낸다. E_{corr} 란 open circuit 조건에서 표준전극에 대하여 부식되는 시편의 표면에서 발생하는 전위를 말하며, breakdown 전위란 시료가 부식액에서 Cl_2 가스를 발생하면서 급격히 부식되며 대용량의 전류가 흐르고 시료의 표면에서 급격히 파괴가 일어나는 전위를 말한다.⁷ 또한 전체의 전위영역에서 전류밀도가 낮을수록 내식성이 우수하다. 한편, Ti-6Al-4V의 경우 E_{corr} 값은 -118mV 이고 breakdown 전위는 1300mV 부근으로 높은 값을 나타내지만 시료 표면의 부동태 피막이 불안정하여 완전한 부동태 (passivation)를 이루고 있지 못함을 알 수 있다. 그리고 Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd-1In는 E_{corr} 값이 -363mV 로 낮고 breakdown 전위는 1150mV 부근으로 높으며 부동태 피막도 안정하여 Ti과 같이 안정된 부동태화를 나타내고 있으며 Ti-5Al-4Zr-2.5Mo와 Ti-15Zr-4Nb-3Ta-0.

Table 3. Summary of experimental results from Tafel Plots

Composition	E_{corr} (mV)	Breakdown potential (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Corrosion rate (MPY)
Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd-1In	-363	1150	0.756	0.29
Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd	-358	1150	0.885	0.31
Ti-5Al-4Zr-2.5Mo	-509	1200	0.459	0.14
Ti-15Zr-4Nb-3Ta-0.2Pd	-588	1230	0.98	0.34
Ti	-375	1200	0.64	0.22
Ti-6Al-4V	-118	1300	0.626	0.23

2Pd도 안정된 부동태 피막, 높은 breakdown 전위를 갖고 있었다. 따라서 Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd-1In과 Ti-5Al-4Zr-2.5Mo, Ti-15Zr-4Nb-3Ta-0.2Pd는 부동태 피막의 형성이 용이하고 안정함을 알 수 있다. 그리고 그림의 Y축인 참조전극에 대해 외부에서 걸어 준 전압의 증가에도 더 이상의 전류밀도 증가가 없는 영역인 부동태 영역의 부동태유지전류밀도는 Ti-15Zr-4Nb-3Ta-0.2Pd, Ti-5Al-4Zr-2.5Mo, Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd-1In, Ti 순으로 낮게 나타나는데, 이 값이 낮을수록 부동태 피막이 안정하고 내식성이 양호하다.

부식속도는 Tafel 외삽법(Tafel Extrapolation Method)으로 구하였으며⁸ 얻어진 식은 다음과 같다.

$$\text{Corrosion Rate(MPY)} = \frac{0.13 \times I_{corr} \times E_w}{d}$$

여기에서 Corrosion Rate(MPY)는 Milli inch Per Year로써 1년간 부식되는 속도를 의미하며, E_w 는 Equivalent weight로써 화학당량, 즉 $\Sigma M/n_i$ (M =분자량, $n=i$ 의 전기화학반응의 전자수)을, d 는 시편의 밀도를 의미한다. 이 결과를 정리하여 Table 3에 나타내었다.

Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd-1In의 경우 pure Ti과 Ti-6Al-4V에 비슷한 부식속도를 갖고 있고 Ti-5Al-4Zr-2.5Mo는 Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd-1In보다도 우수한 부식 특성을 갖고 있었다. 따라서 potentiodynamic plots과 Tafel 외삽법에 의해 얻어진 부식속도로부터 Ti-5Al-4Zr-2.5Mo과 Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd-1In이 우

수한 부식특성을 갖고 있음을 알 수 있었다.

4. 결론

생체내 세포독성이 지적되지 않고 생물학적 안정성이 우수한 원소를 Ti에 첨가하여 제조된 합금에 대해 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 조직관찰 결과 순수한 Ti은 등축상의 α grain으로 이루어진 반면 합금원소를 첨가한 합금의 경우 침상의 α 와 잔류 β 가 공존하는 2상조직을 갖고 있었다. 이로써 인장강도 및 항복강도가 우수함을 예측할 수 있었고 이는 마이크로비커스 경도시험을 통해 확인할 수 있었다. 따라서 Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd-1In과 Ti-5Al-4Zr-2.5Mo이 순수한 Ti보다는 월등히 우수하고 Ti-6Al-4V에 상응하는 우수한 기계적 특성을 갖고 있었다.

2) potentiodynamic plots로부터 부동태 피막의 안정성은 설계된 합금이 Ti-6Al-4V보다 우수하며 순수한 Ti과 유사하였고, Ti-15Zr-4Nb-3Ta-0.2Pd, Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd-1In, Ti-5Al-4Zr-2.5Mo의 부동태 유지전류밀도는 Ti-6Al-4V은 물론 순수한 Ti보다도 약간 낮아 부동태 피막이 보다 안정하고 내식성이 양호함을 알 수 있었다.

3) Tafel 외삽법에 의해 얻어진 부식속도는 Ti-5Al-4

Zr-2.5Mo이 순수한 Ti과 Ti-6Al-4V보다도 작게 나타나 내식성이 우수함을 알 수 있었고, Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd-1In도 비교적 양호함을 알 수 있었다.

4) 기계적 성질과 전기화학적 부식성의 관점에서 Ti-5Al-4Zr-2.5Mo과 Ti-20Zr-3Nb-3Ta-0.2Pd-1In은 Ti나 Ti-6Al-4V를 대체할 수 있는 생체용 후보합금으로 기대된다.

참고문헌

1. 岡崎義光, 伊藤喜昌, 伊藤敦夫, 立石哲也 ; 機械技術研究所所報 Vol. 46-5 (1992) 1.
2. R. W. Schutz ; *Journal of Metals*, July (1994) 24.
3. Rodney R. Boyer ; *Journal of Metals*, July (1994) 12.
4. Paul J. Bania ; *Journal of Metals*, July (1994) 16.
5. 岡崎義光, 伊藤敦夫, 立石哲也, 伊藤喜昌 ; 機械技術研究所所報 Vol. 46-5 (1992) 21.
6. D. A. Porter, K. E. Easterling ; *Phase Transformations in metals and alloys*, Van Norstrand Reinhold company Ltd., New York, U.S.A (1981) 366.
7. Mars G. Fontana ; *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill Book Company (1987).
8. 이규환, 신명철 ; *분석과학* Vol. 5-1 (1992) 97.