

질소이온의 주입이 생체안전성 티타늄임플란트의 내식성에 미치는 영향

Effect of Nitrogen Ion Implantation on Corrosion Resistance of Biocompatible Ti Implant

최 종 운* · 손 선 희**

Jong-Woon Choi · Sun-Hee Son

(1999년 8월 9일 접수, 1999년 8월 30일 채택)

ABSTRACT

In this study, PSII(plasma source ion implantation) was used to improve the biocompatibility of bone-anchored Ti implant.

According to potentiodynamic anodic polarization test in deaerated Hank's solution, open circuit potential of ion implanted specimens were increased compare to that of unimplanted specimen; besides, passive current density and critical anodic current density of ion implanted specimens were lower than unimplanted specimen.

1. 서 론

생체재료는 대부분의 경우 인체기능을 대행하며 장기간 또는 반영구적으로 체내에 설치되므로 재료의 중요성이 매우 높을 뿐만아니라 환경에 대한 안전성도 매우 중요하다. 따라서 현재 치과내식용 임플란트 재료로 조직의 적합성이 우수한 재료로 알려진 티타늄 및 그 합금이 널리 사용되고 있다. 그러나 티타늄 소재는 장기간 매식시 치골조직과 이물반응을 일으켜 직

접 결합이 형성되지 않는 것으로 보고 되어 있으며 특히 이 소재는 내마모성 및 전단강도가 낮아 임플란트 표면으로부터 유리된 금속이온이나 마모된 입자들이 주위의 조직을 자극시키는 문제가 있는 것으로 보고 있다^{1~4)}.

티타늄 소재의 골결합력을 높이기 위하여 수산화아파타이트와 같은 인산칼슘화합물을 코팅하여 사용하고 있으나 코팅층의 분리, 코팅시 열분해에 의한 조성의 변화, 소독의 어려움등 여러 가지 문제점들을 가지고 있다.

* 서울산업대학교 재료공학과 부교수

** 서울산업대학원

이러한 문제점을 해결하기 위해 최근에는 다양한 방법으로 TiN, ZrN 등과 같은 생체 안전성 질화물을 티타늄소재 임플란트 표면에 코팅하여 티타늄 소재의 이물반응과 물리적인 취약함을 해결하려는 연구가 시도되고 있다^{5,6)}.

코팅방법으로 주로 사용되고 있는 물리적 증착법은 모재와 코팅사이의 계면이 물리적 결합을 하고 있으므로 계면 박리 또는 계면 파괴의 가능성이 항상 존재하게 된다. 그러나 이온을 수십~수백 keV로 가속시켜 재료의 표면에 주입시키는 이온주입기술은 모재 자체의 특성을 변화시키지 않고 표면특성만을 향상시킬 수 있는 점에 있어서는 물리적 증착법과 유사하나 모재와의 접착력에 문제가 없고, 주입량이나 에너지를 조절하여 최적의 원소분포를 얻기가 용이하고, 상온공정이므로 온도상승에 따른 재료의 열화를 막을 수 있는등 많은 장점을 가지고 있어 최근에 이를 이용한 소재의 내마모성, 내식성을 향상시키려는 연구가 활발히 이루어지고 있다^{7,8)}.

본 연구에서는 현재 주로 이용되고 있는 이온주입장치와는 원리적으로 다른 첨단 이온주입장치인 PSII(plasma source ion implanter)^{9,10)}를 이용하여 질소이온을 Ti 임플란트의 소재표면에 주입함으로써 티타늄 소재의 생체내에서의 이물반응과 물리적인 취약함을 개선하는데 그 목적을 두고 연구를 수행하였다.

우선 질소이온의 주입이 생체안전성 티타늄 임플란트의 내식성에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 시험편

Table 1 및 Table 2 중의 grade 1에 속하는 조성과 물성을 갖는 티타늄 소재를 사용하여 본 실험을 행하였다.

시험편은 임플란트의 기계가공 상태를 모사하기 위해 #1200사포로 표면을 연마한 다음 이온 주입된 시험편의 특성평가를 위해 25×25×1mm크기로 절단하였으며, 전기화학적 특성실험을 위해 15mmφ의 시험편을 만들어 사용하였다.

Table 1 Chemical composition of Ti and its alloys

Alloy	Composition(max.) (%)							
	N	C	H	O	Fe	Al	V	Ti
Ti grade 1	0.03	0.10	0.015	0.18	0.20	0.05	Total0.3	99.175
Ti grade 2	0.03	0.10	0.015	0.25	0.30	0.05	Total0.3	98.885
Ti grade 3	0.03	0.10	0.015	0.35	0.30	0.05	Total0.3	98.885
Ti grade 4	0.03	0.10	0.015	0.40	0.40	0.05	Total0.3	98.885
Ti-6Al-4V	0.05	0.08	0.0125	0.25	0.25	5.5-6.5	3.5-4.5	Valance

Table 2 Mechanical properties of CP-Ti and its alloys

Alloy	Tensile strength MPa	Yield strength MPa	Elongation %	Reduction of area %
Ti grade 1	0.03	0.10	0.015	0.18
Ti grade 2	0.03	0.10	0.015	0.25
Ti grade 3	0.03	0.10	0.015	0.35
Ti grade 4	0.03	0.10	0.015	0.40
Ti-6Al-4V	0.05	0.08	0.0125	0.25

2.2 이온 주입

본 연구에서 사용한 플라즈마 이온주입(PSII) 장치는 Fig. 1과 같다. 시험편을 장착한 다음 진공챔버를 1×10^{-6} torr까지 배기시킨 후, 기체 유량조절기를 사용하여 Ar gas를 5×10^{-3} torr로 공급하여 200W의 radio frequency power로 Ar 플라즈마를 발생시킨 후 시료대에 -2.0kV DC를 약 10분간 인가하여 산화층을 비롯한 시험편 표면의 오염물질을 제거한 후 진공챔버를 다시 1×10^{-6} torr로 배기시켰다. 이온주입을 위하여 질소 가스를 5×10^{-3} torr로 공급하였으며 이온 주입시 전압은 -15, -25, -35kV, 고압펄스의 폭은 20μs, 주파수 1~100kHz로 행하였다. 이때 이온주입량이 5×10^{16} , 1×10^{17} , 5×10^{17} atoms/cm² 이 되도록 조절하였다.

2.3 금속이온의 용출실험

0.1 M NaCl 50ml 중에 이온주입한 시험편을 침적한 후 체온과 비슷한 온도인 37°C에서 7일간 유지하였다. 이 때 각 시험편들의 표면상태에 따라 국부적인 부식이 진행된다면 NaCl 용액중에 금속이온이 유출되게 되므로 이 용액을 ICP를 사용하여 금속이온의 용출 정도를 분석하였다.

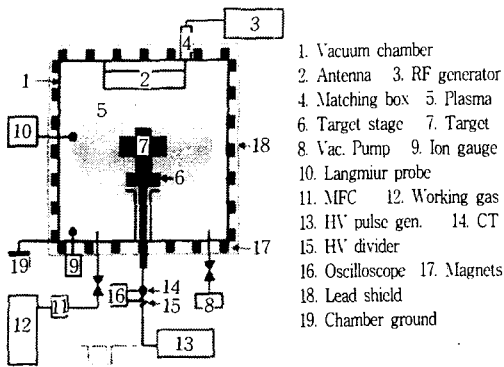
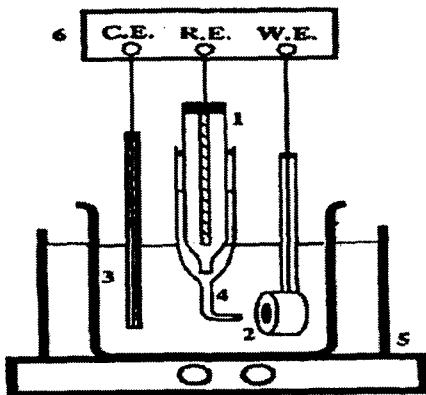


Fig. 1 Schematic diagram of PSII (Plasma source ion implanter)

2.4 양극분극실험

Fig. 2와 같은 장치를 사용하여 질소이온이 주입된 티타늄의 양극분극 실험을 행하였다. 유사체액인 Hank's 용액이 들어 있는 분극시험용기에 시편을 장착하고 질소가스를 약 30분간 용액에 주입하여 용존산소를 제거한 후 개로전위 (OCP, open circuit potential)를 측정하였다. 또한 Potentiostat를 사용하여 1mV/sec의 주사속도로 동전위 양분극을 행하였다.



- 1. Saturated Calomel Electrode
- 2. Working Electrode (Al)
- 3. Counter Electrode (Carbon rod)
- 4. Salt Bridge 5. Water Bath 6. Potentiostat

Fig. 2 Apparatus used for corrosion test of bio-inert Ti alloy

3. 결과 및 고찰

3.1 금속이온 용출실험

생체재료의 부식에 의해 생성되는 금속이온들이 근접해 있는 조직 또는 혈액속으로 유입되어 양이나 종류에 따라 차이를 주지만 정상적인 신진대사에 영향을 주게되어 정상적인 생체기능을 방해함으로써 인한 알러지반응, 국부염증반응 및 독성반응을 일으킬 뿐만 아니라, 이식체의 취약부에서의 부식은 마모와 함께 이식체의 파괴의 원인이 되기도 한다. 특히 경조직 대체재료의 경우 용출된 금속이온들은 골 무기성분의 특징이온과 치환 또는 축적되어 골성장, 치유과정에 영향을 미친다.

Table 3에 질소이온이 주입된 Ti 합금의 금속이온 용출실험의 결과를 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 시험편의 용출량이 본 실험범위 내에서 측정기기의 이온농도 검출한계 이하로 존재함을 알 수 있다. 따라서 본 연구에 사용된 금속 생체재료의 시험편들은 그들의 표면특성, 특히 부동태 표면층이 인체내에서 비교적 불활성하다고 판단할 수 있다.

Table 3 Results of metal ion leakage test of Ti alloy

Sample	Ti concentration
Control	0.005 ppm 이하
1	0.005 ppm 이하
2	0.005 ppm 이하
3	0.005 ppm 이하
4	0.005 ppm 이하
5	0.005 ppm 이하
6	0.005 ppm 이하
7	0.005 ppm 이하
8	0.005 ppm 이하
9	0.005 ppm 이하

3.2 생체재료용 Ti의 부식거동

Fig. 3은 질소이온 주입시 주입에너지를 15keV로 일정하게 유지하고 주입량을 5×10^{16} atoms/cm² ~ 5×10^{17} atoms/cm²로 순차적으로 변화시켜 얻은 시험편과 이온주입하지 않은 시험편(con-

ontrol)을 탈기한 Hank's 용액중에서 양극분극실험을 수행한 결과이다. 이온주입을 하지 않은 시편과 이온주입을 한 시편의 개로전위(OCP, open circuit potential, E_{corr})는 크게 변하지 않았으나 이온을 주입하지 않은 시편(control)의 경우 $-0.1mV$ 에서, $5 \times 10^{17} atoms/cm^2$ 주입량의 경우 약 $0.1mV$ 로 최대 약 $0.2mV$ 증가하였으며, 임계양극 전류밀도(i_c)는 이온을 주입한 경우 $1 \times 10^{-7} A/cm^2$ 로 control시편의 $1 \times 10^{-5} A/cm^2$ 에 비해 전류밀도가 감소함을 알 수 있다. 이온주입에너지가 $15keV$ 인 경우 모든 주입량에서 질소이온주입에 의해 개로전위가 증가하였으며, 임계양극 전류밀도가 감소하였는데 이는 질소이온주입에 의해 쉽게 부동태화되며 부동태 피막의 안전성도 증가하였음을 의미한다.

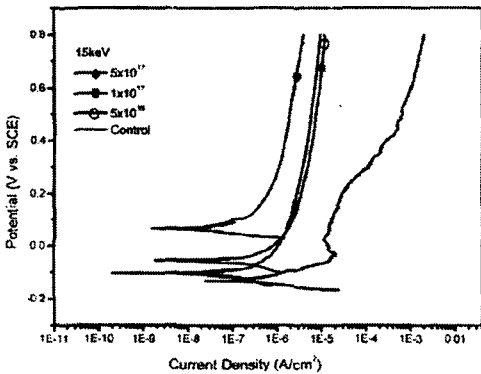


Fig. 3 Anodic polarization curves of unimplanted Ti and nitrogen implanted with various ion doses at 15 keV of ion energy

통상 부동태 현상을 보이지 않는 금속의 경우 용액의 산화력이 증가(산화제를 용액에 첨가)하면 금속의 부식속도는 계속 직선적으로 증가하게 된다. 그러나 부동태 현상을 일으키는 금속의 경우 Fig. 3과 같이 활성-불활성 전이현상을 보이게 된다. 활성 영역에서는 부동태현상을 보이지 않는 금속의 거동과 동일하게 산화력 증가에 따라 부식속도(즉 전류밀도)가 증가한다. 산화력이 더 증가하면 갑자기 부식속도가 급격히 감소하는데 이것은 부동태 영역의 시작이다. 부동태 영역이 시작된 이후에는 산화력을 증가

시켜도 부식속도에 별 영향이 없으며 부식속도는 활성영역에 비해 $10,000 \sim 1,000,000$ 배 정도 감소한다. 부동태에서 가장 중요한 것은 개로전위(OCP, E_{corr}), 임계양극전류밀도, I_c 의 위치이다. 왜냐하면 부동태현상을 보이는 금속의 경우 활성-부동태의 경계 즉, I_c 를 지날때만이 자발적으로 부동태가 된다. 따라서 임계전류밀도(I_c)가 낮을수록 내식성이 좋다. 또 개로전위(OCP)는 산화, 환원이 공존하는 즉 부식이 일어나지 않는 전위이므로 이 전위는 높을수록 내식성이 좋다고 할 수 있다.

Fig. 4는 이온주입 에너지를 $25keV$ 로 증가시켰을 때의 이온주입량에 따른 양극분극 거동을 나타낸 것이다. 모든 경우에 있어 이온 주입하지 않은 시편에 비해 개로전위는 다소 증가하였으며 임계양극 전류밀도는 $5 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{17} atoms/cm^2$ 범위에서는 주입량 증가에 따라 감소하였다. 그러나 이온 주입량이 $5 \times 10^{17} atoms/cm^2$ 로 증가하면 오히려 임계양극 전류밀도와 개로전위가 감소하여 내식거동의 반전이 일어남을 관찰할 수 있다.

이는 낮은 주입량의 경우, 주입량에서 주입된 질소의 원자수가 모재의 원자수와 비교하여 매우 적은 양이므로 표면층은 원래의 결정구조, 조직상태 등을 그대로 유지하고 있게 되며 주입량 증가에 따라 결합구조가 점차 도입되게 될 것이다. 따라서 낮은 이온 주입량에서는 표면에 형성되어 있는 산화물층의 내식성과 이온주입에 의한 비정질 구조의 표면층효과가 상승효과를 가져와 내식성이 향상되나 높은 이온주입량에서는 모재에서는 sputter erosion이 심하게 일어나게 된다.

스퍼터링은 기관표면의 원자들이 주입된 이온과의 충돌과정에서 기관표면으로부터 떨어져 나가는 현상으로 핵에너지손실에 의해 일어나게 된다. 이 현상은 질량이 큰 이온이 주입될 경우나 이온주입에너지가 클 경우 더욱 심하게 일어나므로 Fig. 3의 낮은 주입에너지에서는 관찰되지 않았다고 사료된다. 이와 같은 표면층의 조직열화는 표면층의 부식저항성을 크게 감소하게 되므로 Fig. 4와 같은 부식거동의 반전이 일어났다고 사료된다.

Fig. 5는 이온주입 에너지를 35keV로 증가시켜 주입한 시편의 이온 주입량에 따른 양극분극 거동을 조사한 결과로서 모든 경우에 있어 Fig. 4와 유사한 거동을 보이고 있다.

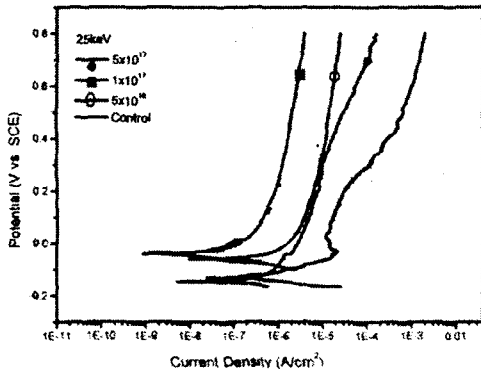


Fig. 4 Anodic polarization curves of unimplanted Ti and nitrogen implanted with various ion doses at 25 keV of ion energy

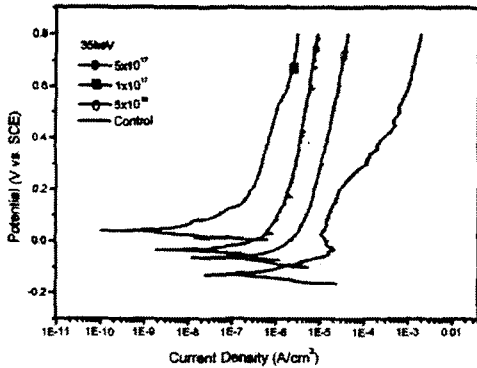


Fig. 5 Anodic polarization curves of unimplanted Ti and nitrogen implanted with various ion doses at 35 keV of ion energy

4. 결론

- 1) 질소이온이 주입된 Ti 합금의 금속이온 용출 실험 결과 모든 시험편의 용출량이 본 실험 범위 내에서 측정기기의 이온농도 검출한계 이하로 존재하였다. 따라서 본 연구에 사용된 금속 생체재료 시험편들은 그들의 표면 특성, 특히 부동태 표

면층이 인체내에서 비교적 불활성하다고 판단할 수 있다.

- 2) 이온주입한 시험편의 탈기한 Hank's 용액중에서 양극분극 실험결과, 모든 주입량에서 질소 주입에 의해 임계양극 전류밀도가 감소하였는데 이는 질소 이온주입에 의해 쉽게 부동태화 되며 부동태 피막의 안정성도 증가하였음을 의미한다. 15keV의 경우 주입량이 증가함에 따라 내식성이 향상되었으며, 25, 35 keV의 경우에 있어서는 높은 주입량에서 내식거동의 반전이 일어났다.
- 3) 본 실험 범위내에서 이온주입에너지가 15keV, 주입량이 5×10^{17} atoms/cm² 인 경우에 있어서 가장 우수한 내식거동을 보였다.

본 논문은 서울산업대학교의 연구비 지원으로 이루어진 것으로서, 이에 학교 당국에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) P.D. Bianco, P. Ducheyne and J.M. Cuckler, "Local accumulation of titanium released from a titanium in the absence of wear", J. Biomed. Mater. Res., Vol. 31, pp. 227~234, 1996.
- 2) Z.L. Sun, J.C. Wataha, and C.T. Hanks, "Effects of metal ion on osteoblast-like cell metabolism and differentiation", J. Biomed. Mater. Res., Vol. 34, No. 1, pp. 29~37, 1997.
- 3) D.C. Smith, R.M. Pilliar, R. Chernenky, "Dental Implant Materials. I: Some Effects of Preparative Procedures on Surface Topography", J. Biomed Mater. Res., No. 25, No. 9, pp. 1045~1068, 1995.
- 4) C.B. Johansson, Ph. D. Thesis, Univ. of Gothenburg, Sweden, 1991.
- 5) 김철생, "생체재료로서의 바이오 세라믹 코팅", 월간세라믹스, 제2호, pp. 82~87, 1992.
- 6) T. Hanawa and K. Asaoka, "Surface treatments in dental materials", 表面技術,

- Vol. 46, No. 10, pp. 26~30, 1995.
- 7) N.E.W. Hartley, W.E. Swindlehurst, G. Dearnaley and J.F. Turner, "Friction Changes in Ion-Implanted Steel", J. Mater. Sci., Vol. 8, pp. 900~904, 1973.
- 8) G. Dearnaley, W.A. Grant, "Ion implantation", Conference: Recent Developments in Surface Coating and Modification, London, UK, 10 Oct., pp. 43~47, 1985.
- 9) J.R. Conard, R.A. Dodd, S.H. Han, M. Madaoura, J. Scheuer, K. Sridharan, F.J. Worzala, "ion beam assisted coating and surface modification with plasma source ion implantation", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 8, No. 4, pp. 3146~3151, 1990.
- 10) J.R. Conard, R.A. Dodd; F.J. Worzala; X. Qiu, "Plasma source ion implantation: A new cost-effective, non line of sight technique for ion implantation of materials", Surf. Coat. Technol., Vol. 36, pp. 927~937, 1988.
-