

인체 영구 주입물과 분말야금학적 제조 공정

이규환 · 안인섭*

한국과학기술연구원 합금설계연구센터

*경상대학교 재료공학부 및 생산기술연구소

Metallic Surgical Implants and Powder Metallurgical Processing

Kyu Hwan Lee and In Shup Ahn*

Alloy Design Research Center, Korea Institute of Science and Technology(KIST), Seoul, Korea 136-791

*Department of Materials Science & Engineering, and RIIT,

Gyeong Sang National University, Chinju, Gyeong-nam, Korea 660-701

1. 서 론

인간의 손상된 기관이나 조직을 인공적으로 대체하기 위한 생체용 재료의 연구는 고분자, 세라믹, 금속재료 등 거의 모든 재료 분야에서 다양하게 연구 개발되고 있다. 특히 금속재료의 경우는 높은 하중이나 고강도가 요구되는 정형외과, 치과 분야에서 널리 사용되고 있다. 강도 외에 금속적인 특성을 이용하기 위한 전극재료로 심장외과 분야에서도 금속재료가 사용되고 있다.

미국에서는 정형외과 분야에서만 임플란트와 의료기구 시장의 총 규모가 1991년에 20억 달러를 넘어섰다. 이중에서 금속재료의 인공관절 시장이 13억 달러에 달하여 전체의 60% 이상의 큰 비중을 차지하며, 각종 외상 치료제가 3억4천만 달러 그리고 의료시술용 기구가 2억6천만 달러 순이었다. 2002년에는 생체재료의 시장이 60억 달러에 이를 것으로 추산된다. 그리고 매년 미국에서 행해지고 있는 360만회에 이르는 정형외과 수술의 40% 정도가 금속 임플란트와 관계된 것으로 보고되고 있다.

금속재료는 인체 내에 사용되기 위하여 다음과 같은 특성을 지니고 있어야 한다.

1. 생체적합성(biocompatibility)

초기 치료 과정 중에 세포(cell)나 조직(tissue)과의 반응이 없고 환자의 기능이 생리학적으로(physiologically) 수용 가능한 상태로 빨리 돌아오게 하여야 한

다. 치료 후에도 임플란트의 수명 동안 생체 적합한 상태를 유지시켜야 한다.

2. 높은 피로강도(high fatigue strength)

장시간 인체의 반복된 하중을 견디며 작동하여야 한다. 관절이나 구강내의 임플란트는 특히 높은 피로강도를 가져야 한다. 일년에도 수백만 사이클의 반복적으로 높은 하중이 걸리므로 피로 파괴의 가능성이 매우 높다. 아울러 염소성 인체 분위기에서 부식 저항이 크지 않으면 부식 피로 파괴도 일어난다. 저하중의 하이 사이클 피로 파괴는 심장 발브에서 특히 문제가 된다. 일년에 3500만번 반복 응력을 받기 때문에 하이 사이클 피로 파괴를 막는 것이 환자의 생존에 필수적이다.

3. 뛰어난 내부식저항(high corrosion resistance)

인체 내는 염소 분위기로 금속에게는 상당한 혹독한 부식성 분위기에 속한다. 주입물은 기계적 손상 외에도 부식에 의한 손상 가능성이 매우 높다. 일반 부식(general corrosion)과 틈새 부식(crevice corrosion) 저항이 높은 재료가 아니면 재료 자체의 열화뿐만 아니라 부식산물(corrosion product)들이 인체 조직 반응(host tissue response)을 일으켜서 생체 부적합상태로 만들고 만다.

4. 인체 경조직에의 견고한 고정(reliable implant - tissue interface)

인체 주입물은 인체의 모 조직(host tissue)에 견고히 고정되어야 한다. 즉 뼈에 매우 견고하게 고정되

어야 한다. 뼈와 주입물을 기계적으로 서로 고정시키기 위하여 주입물의 표면을 옷감처럼 직물(texture)구조를 가지거나 기공(porous)이 있는 표면으로 만들어 뼈가 잘 성장하여 결합할 수 있도록 하여야 한다.

위와 같은 특성을 만족시키는 금속계로는 코발트-크롬-몰리브덴합금과 티타늄 및 티타늄합금이 있다. 본 글에서는 이들 금속계 인체주입물들의 금속학적인 특징을 설명하고 제조 공정의 측면으로는 분말 야금학적인 입장에서 그 제조 공정을 살펴보기로 한다.

2. 금속계 외과용 주입물 (Metallic Surgical Implant)

2.1. 인공관절 대체물(Joint replacements)

인공 관절의 삽입은 일반적인 골절된 뼈를 치료하는 것에 비하여 몇 가지의 어려운 문제점을 가지고 있다. 삽입된 관절은 높은 하중을 전달해야 하며, 이로 인하여 관절을 움직일 때는 마찰면에 심각한 마모가 발생할 수 있다. 뿐만 아니라 수술로 인한 감염이 발생할 수 있고 광범위한 조직 손상이 우려되기 때문에 인공 관절로의 대체는 최후의 방법으로 간주되고 있다. 그러나 최근에 고관절(hip joint) 부위와 슬관절(knee joint)의 교체 수술은 아주 높은 성공률을 보이고 있으며 점차 일반화되는 추세이다. 현재 시술되고 있는 인공 관절은 둔부, 무릎, 발목, 어깨, 팔꿈치, 손목 그리고 손가락 등이며 이들은 손상 부위와 그 정도에 따라 아주 다양한 종류가 있다.

대표적 인공 관절인 hip 관절은 대퇴골과 임플란트를 고정시키기 위한 stem, femoral head의 역할을 하는 ball 그리고 socket으로 이루어져 있다. hip 관절은 ball과 cup 사이의 마찰이 심각하게 고려된다. 특히 코발트계 합금 관절일 경우 더욱 그러한데, 마찰로 임플란트가 마모되면 임플란트 자체의 기계적 강도가 감소될 뿐만 아니라, 이로 인해 생성된 마모 파편들이 2차적으로 인접한 조직들을 파괴시킬 수 있다. 따라서 이러한 마모의 위험을 감소시키기 위하여 금속으로만 만들어진 관절을 사용하기보다는 마찰면에 폴리에틸렌(polyethylene)과 같은 고분자 재료를 사용하고 있다. 무릎 관절은 크게 hinge와 non-hinge 타입으로 구분되고, 후자는 다시 unicompartement와 bicompartement로 분류된다. 임플란트는 무릎의 건강

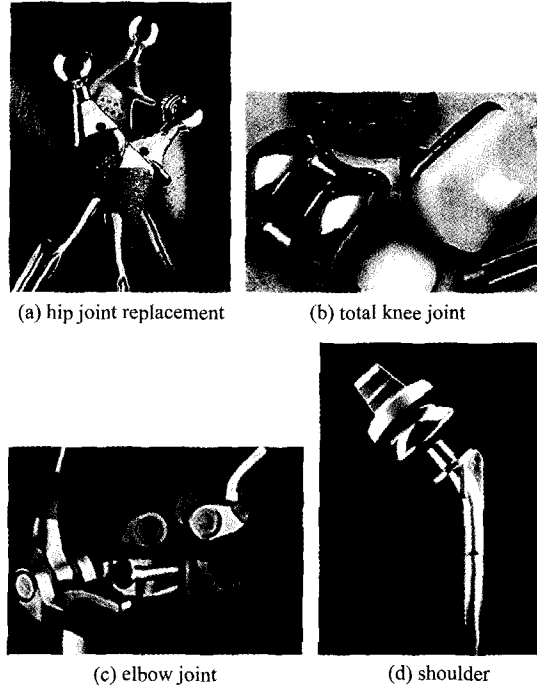


Fig. 1. Artificial joint replacements (Photos from Zimmer's products).

상태나 질병의 종류, 활동성 등을 감안하여 선택되어진다. 그리고 hip과 마찬가지로 마찰에 의한 임플란트의 마모를 감소시키기 위하여 UHMWPE (ultrahigh-molecular-weight polyethylene)를 사용하고 있다. 현재 사용되고 있는 여러 인공 관절들의 모습을 그림 1에 나타내었다.

2.2. 치과용 임플란트(Dental implants)

치과 재료는 음식물을 씹을 때 발생하는 압축력(850N 이상), torque와 전단 응력을 견뎌야하고, pH, 온도와 화학적 조성 등이 시시각각 변화하는 심각한 구강 환경에서 견딜 수 있어야한다. 치과용 재료는 그 쓰임에 따라 두 가지로 분류된다. 하나는 의치를 지탱하기 위한 장치인 subperiosteal 임플란트가 있고, 다음은 치아의 역할을 하는 endosseous 임플란트가 있다.

먼저 endosseous 임플란트는 치아의 원래 기능을 회복하기 위하여 뽑혔거나 손상을 입은 치아의 자리에 삽입하는 것으로 root form, blade, staple, frame, bone plate, screw 등이 여기에 속한다. 임플란트의

재료로는 스테인레스 강과 코발트 합금, Ti 또는 Ti-6Al-4V가 쓰이고 있으며 임플란트 표면에 세라믹(알루미나, 지르코니아), polytetrafluoroethylene 복합재료, pyrolytic carbon과 단결정 알루미나(사파이어) 등을 코팅하여 사용하기도 한다[표 1].

Subperiosteal 임플란트는 골막 하부의 치조골 표면을 따라 위치하는데, 턱뼈에 장치되는 금속뼈대(framework)는 환자의 골구조에 맞도록 특별히 주조로 제작된다[그림 2]. 이것은 피부 속으로 삽입되므로

조직과 반응하여 염증이나 감염을 발생시킬 수 있으므로 주의해야 한다. 뼈대의 재료는 코발트 합금이나 티타늄으로 제작되는데 대부분 코발트 합금이 사용되고 있으며, 다공성 금속이나 carbon 또는 calcium phosphate ceramic 등으로 코팅하여 사용한다.

2.3. 다공성 코팅 임플란트(Porous-coated implants)

임플란트를 뼈속에 삽입시켜 고정하기 위해서는 의학용 시멘트를 사용하여 뼈조직과 임플란트를 접착

Table 1. General summary of synthetic biomaterials for dental implants²

Metals and alloys	Ceramics and carbons	Polymers
Ti, Ti-6Al-4V	alumina, zirconia(99.9%)	polyethylene(UHMWPE)
Zr, Ta (99% purity)	calcium phosphate(<50 ppm impurity)	tetrafluoroethylene
Co-27Cr-5Mo	glass, glass ceramics(high purity)	polysulfone
Fe-18Cr-14Ni	carbon(99.9%), C-15Si	ethylene terephthalate

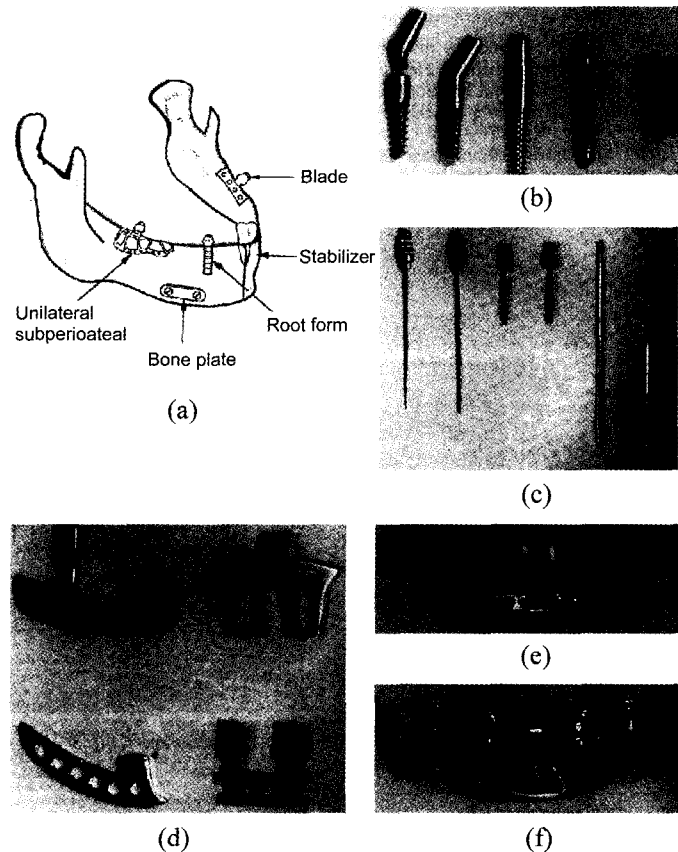


Fig. 2. Examples of dental implant systems² (a) Schematic representation of different dental implant designs (b) Root forms (c) Endodontic, spiral, pin (d) Blade(plate) (e) Ramus frame (f) Mandibular subperiosteal device.

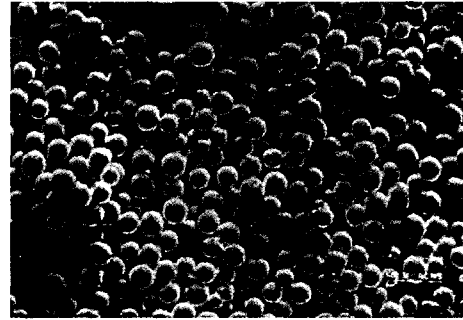
시키는 방법과 시멘트를 사용하지 않고 다공성 (porous) 구조를 가진 임플란트를 삽입하여 그 속으로 뼈조직이 성장하면서 접합되도록 하는 방법이 있다. 현재 다공성 코팅(porous coating)을 이용한 접합은 둔부와 무릎 등의 인공 관절에 널리 사용되고 있다. 시멘트 접합 방식은 뼈와 임플란트를 즉시 접착할 수 있다는 것이 장점이지만, 시멘트로 접합한 임플란트의 임상실험 결과 어린이나 활동량이 많은 사람들에게서 높은 실패율을 나타내었다. 이런 결점을 보완하기 위해서 시멘트를 사용하지 않는 접합 방법에 관한 연구가 급속히 발전되는 계기가 되었다.

최초의 시멘트를 사용하지 않는 hip joint stem이 사용된 것은 1971년 Judet 등에 의해서이며 임플란트의 접합을 위해 불규칙한 돌기들과 거대 집합조직 (macro-texturing)을 이용하였다. 이후에 Mittelmeier, Zweymuller, modified Muller, Lord madreporic stem 등과 같은 다공성 임플란트가 개발되었다.

상업적으로 제작되는 다공성 임플란트는 뼈조직의 성장과 강도 및 내피로성 등의 기계적 성질을 부여하기 위해서 주로 금속으로 다공성 코팅을 한다. 대부분 코발트 합금과 Ti 합금의 분말을 사용해 구형 (spherical bead)의 입자를 임플란트 표면에 일부 또는 전체적으로 코팅하거나, 섬유(fiber-metal)와 같은 모양으로 된 Ti을 코팅시키기도 한다.

다공성 표면을 만드는 방법에는 소결(sintering), diffusion-bonding 그리고 plasma-spray법이 있다. 소결은 일반적으로 녹는점의 1/2 이상 온도에서 수행되는 공정으로 확산에 의하여 입자간 결합(neck)을 형성하거나 입자와 임플란트가 서로 결합한다. 이 방법에 사용되는 금속 분말은 코발트계 합금이나 티타늄계 합금이다. 소결 공정은 코발트 합금에서 크롬 탄화물($Cr_{23}C_6$)을 재 분산시키고, Ti 합금에서는 notch를 발생시키기 때문에 피로강도가 20-40% 감소한다.

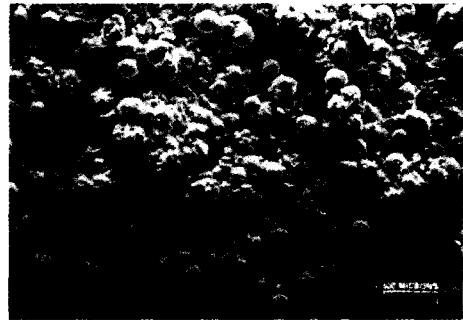
Diffusion-bonding은 소결에 비해 상대적으로 낮은 온도의 공정으로 Ti의 금속 섬유로 다공성 표면을 제조할 때 사용한다. 이것은 notch-sensitivity 효과를 유발시키고 피로강도를 감소시켜 높은 응력이 걸리는 부분에는 적당치 않은 방법이다. 끝으로 plasma-spraying은 전기장으로 발생시킨 고온의 플라즈마로 금속 분말을 용융시키고 이를 운반 가스와 함께 임플란트 표면으로 분사하여 결합시키는 것이다. 집합조직의 표면(textured surface)을 만들지만, 소결로 만



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Three different porous coated materials (a) Co-based Sintering, 25X (Biomet CFE Taperloc), (b) Ti Fiber-metal Diffusion-bonding, 25X (Depuy AML), (c) Ti Plasma-spraying, 25X (Zimmer HG prosthesis).

든 구형의 bead나 diffusion-bonding에 의한 금속 섬유의 코팅에 비해서 기공 간의 상호 연결성이 좋지 않고, notch-sensitivity 효과 때문에 피로강도가 감소한다.

뼈조직이 다공성 코팅 속으로 올바르게 성장하기 위해서는 적당한 pore의 크기가 필요하다. Klawitter와 Hulbert 그리고 Bobyn 등의 실험 결과에 따르면 뼈의 성장을 위한 최적의 기공 크기는 100-400 μm

정도로 간주된다. 또한 단위 부피당 기공의 양(percentage of voids within the coating)도 중요한데, 이것은 기공의 크기, 입자간 연속성 그리고 입자의 크기와 관계 있으며 구형의 bead일 경우 porosity의 값이 30-40%일 때 뼈조직이 성장하기에 적당하고 우수한 코팅 강도를 나타낸다.

3. 인공슬관절의 금속공학적인 분석

3.1. 슬관절의 분석

그림 4에 보이는 3 종류의 대표적인 인공슬관절의 단면을 절단하여 그 특징을 조사한 결과 표 2와 같았다.

제품 PCA의 재질은 femoral과 tibial component 모두 Co-Cr-Mo 합금(ASM F75)으로 제작되었고

모재와 동일한 Co-Cr-Mo 합금의 bead로 다공성 코팅이 되어있었다. 제품 Microloc은 femoral과 tibial component가 서로 다른 합금으로 만들어졌는데 femoral은 Co-Cr-Mo 합금으로 tibial은 Ti-6Al-4V 합금으로 제작되었다. 이는 슬관절의 동작시 femoral의 표면에서 발생하는 마모를 고려하여 내마모성이 뛰어난 코발트합금을 사용하였고 tibial은 Co-Cr-Mo 합금보다도 생체적합성과 내식성이 뛰어나고 또한 임플란트의 경량화를 위하여 Ti-6Al-4V 합금을 사용한 것으로 생각된다.¹⁻⁴⁾ PCA와 마찬가지로 femoral과 tibial에는 모재와 재질이 같은 Co-Cr-Mo 또는 Ti-6Al-4V 합금의 Bead로 각각 다공성 코팅이 되어있었다. 제품MG I는 femoral과 tibial component 모두 Ti-6Al-4V 합금으로 제작되었고, Ti-6Al-4V 합금에 비해 생체적합성과 뼈의 접착성이 좋은 것으로 알

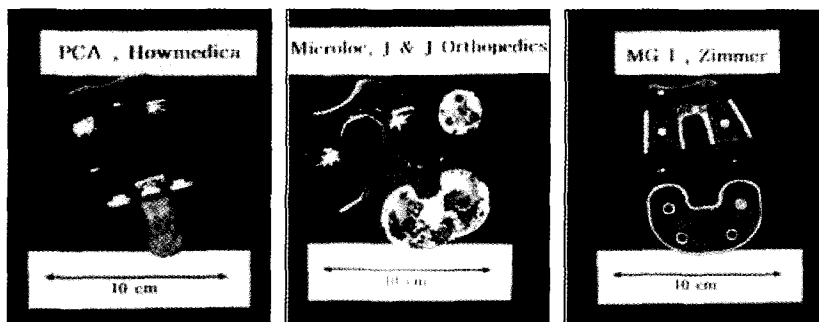
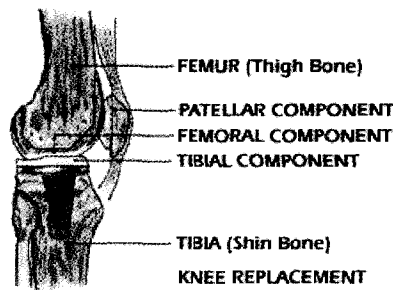


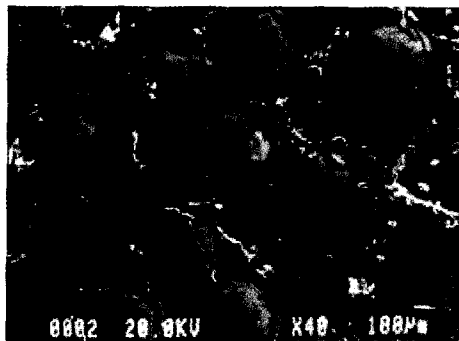
Fig. 4. The schematic representation of total knee joint replacement and commercial knee joint prostheses used in this study

Table 2. Comparison of three knee joint prostheses

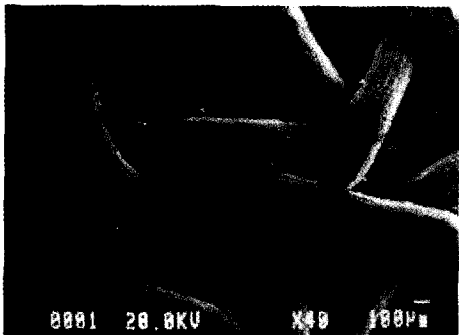
	Material				Porous coating type	Coating thickness	Bead or fiber size
	Femoral Component		Tibial Component				
PCA	Co-Cr-Mo		Co-Cr-Mo		Bead	1.5 um	800 um
Microloc	Co-Cr-Mo		Ti-6Al-4V		Bead	1.2 um	600 um
MG I	Bulk	Coating	Bulk	Coating	Fiber mesh	1.4 um	300 um
	Ti-6Al-4V	Pure Ti	Ti-6Al-4V	Pure Ti			

려져 있는 순수 티타늄으로 다공성코팅이 되었다. 그런데 이는 앞의 두 인공슬관절과는 달리 bead를 소결하지 않고 fiber mesh의 형태로 소결되어 있었다. 다공성코팅이란 임플란트를 뼈에 삽입시킬 때 bone cement를 사용하여 접착하지 않고 임플란트의 다공성표면 속으로 골성장이 이루어져 접합되도록 한 방법으로서 bead형 다공성코팅의 경우 골성장을 위한 최적조건은 pore 크기가 100-400 μm , pore의 부피 백분율이 30~40%일 때로 알려져 있다.¹⁻⁷⁾

그림 5는 골성장 유도를 위한 다공성 코팅의 형태를 나타내는 SEM 사진이다. 그림 5a)의 bead 형은 pore의 크기가 균일한 것이 장점이지만 소결이 완전하지 않아 bead/bead 사이나 bead/모재 사이의 결합이 충분치 않을 경우 bead가 떨어져 나와 임플란트의 접합강도가 약화되고 이탈한 bead로 인한 조직손상이 우려된다. 그림 5b)의 Fiber metal 형의 다공성 코팅은 bead형에 비하여 코팅의 결합강도가 좋고 pore간의 연결성이 좋아서 골(骨)성장에 유리할 것으로 생각된다



(a) bead type



(b) fiber metal type

Fig. 5. The porous coated surfaces of knee joint prostheses.

3.2. 상용 인공슬관절의 미세조직과 상분석

광학현미경으로 관찰한 인공슬관절 합금의 모재와 다공성코팅 부분의 미세조직을 그림 6 및 7에 나타내었다. Co-Cr-Mo 합금으로 제작된 PCA와 Microloc의 femoral component 경우 PCA는 bead와 모재의 결정립 크기가 미세하고 결정립계에 탄화물로 생각되는 조대한 석출물이 관찰되었다. 이에 반하여 Microloc은 상대적으로 결정립의 크기가 조대하고 결정립계에서는 석출물이 관찰되지 않았고 기지부에서 Co-rich와 탄화물로 이뤄진 층상으로 된 공정조직을 나타내었다. 티타늄 합금으로 제작된 인공슬관절의 경우 Microloc의 tibial component는 미세한 침상(needle-like)의 α (흰색) + β (검은색)로 이뤄진 혼합상이 관찰되었고 석출상이 어떤 특정한 결정학적 방향으로 나열되어 있는 Widmanstten 조직을 보였다. 그리고 MG I는 판상(plate-like)의 $\alpha + \beta$ 상으로 이뤄진 미세조직을 보이는데 이것을 그 모양으로 인하여 짜집기(basket woven) 조직이라고 한다. 이와 같은 미세조직은 일반적으로 $\alpha + \beta$ 형의 티타늄 합금을 β 상이 안정화되는 온도인 1050°C 이상의 온도에서 용체화처리(solution treatment)한 후 합금의 냉각속도에 따라서 좌우되는데 Widmanstten 조직은 용체화처리 후 공냉(air cooling)시킬 때 일반적으로 생성되는 미세조직이며, basket woven 조직은 열처리 후 노냉(furnace cooling)시켰을 때 나타나는 조직이다. 만약 수냉과 같은 더 빠른 냉각속도를 가지면 티타늄 합금은 마르텐사이트 변태를 겪게되어 취성(brittleness)을 나타낸다.

그림 8은 XRD에 의한 합금의 상분석을 나타낸 것이다. 코발트계 합금은 hcp 결정구조의 ϵ 상과 fcc 구조의 α 상, $M_{23}C_6$ 탄화물 및 금속간 화합물인 σ 상의 석출물로 이루어졌다.⁹⁻¹²⁾

이같은 석출물은 코발트계 합금의 기계적 강도에 가장 큰 영향을 끼치는데 석출물이 증가할수록 인장강도와 경도 등은 증가하나 연성과 피로강도 등이 감소하여 취약한 성질을 나타낸다.¹³⁾

티타늄 합금은 미세구조에서 언급한 것과 같이 hcp 구조의 α 상과 bcc 구조의 β 상의 혼합으로 이루어져있다. 티타늄 합금에 첨가된 알루미늄과 바나듐은 각각 α 상과 β 상을 안정화시켜 $\alpha + \beta$ 상의 미세조직을 형성시킨다. 이같이 첨가원소의 종류와 함량이 합금의 안정상과 변태온도에 영향을 주는데 α 상

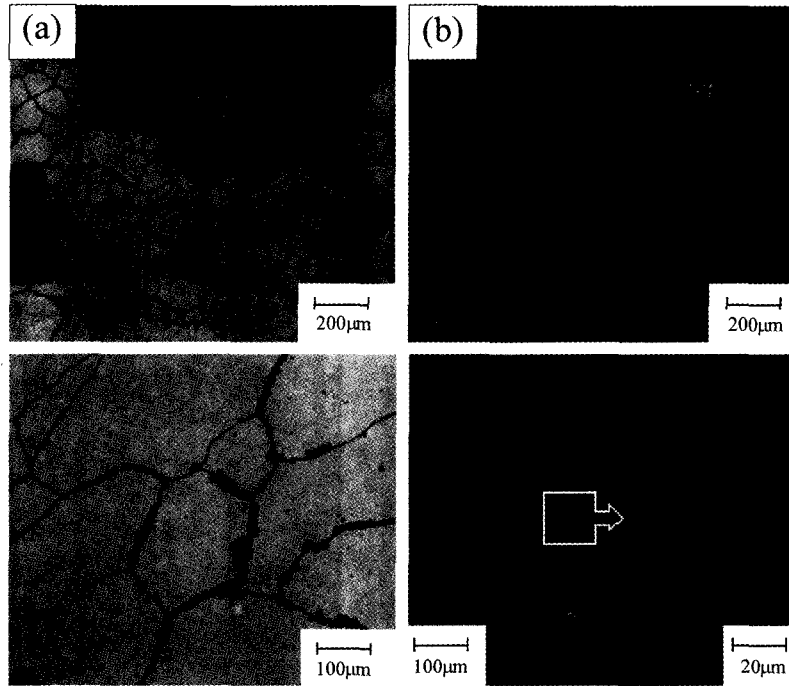


Fig. 6. Microstructure of Co-based alloy knee joint prostheses, porous coated layer (upper) and bulk (lower) (a) PCA : fine grains and coarse grain boundary carbide, (b) Microloc (femoral) : large grains and lamellar carbide.

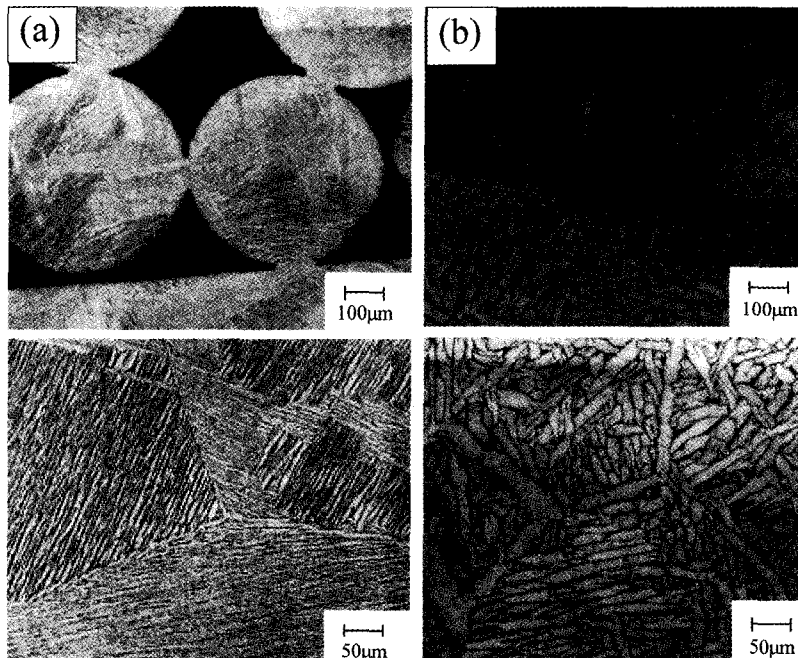


Fig. 7. Microstructure of Ti-based alloy knee joint prostheses, porous coated layer (upper) and bulk (lower) (a) Microloc (tibial) : Widmanstatten(needle-like α) structure, (b) MG I : basket woven(plate-like α) structure.

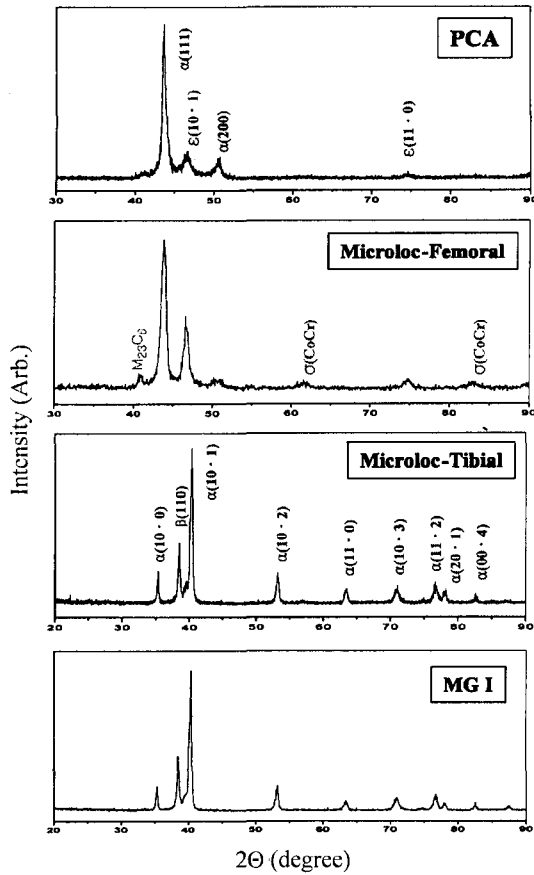


Fig. 8. Phase analysis of implant alloys by XRD.

안정화 원소로는 Al 이외에 Ga, Ge, O, N, C 등이 있으며, β 상 안정화 원소로는 V, Mo, Ta, Nb 등이 있다.¹⁴⁾

3.3. 기계적 특성 평가

인공슬관절 합금의 기계적 특성을 비교하기 위하여 인공슬관절의 모재부와 다공성 코팅부에서 경도를 측정하였고 그 결과를 그림 9에 나타내었다.

코발트계 합금의 경도가 티타늄 합금보다 50~70 HV 정도 높은 경도값을 보였고, 순수 티타늄의 경우는 경도가 230 HV 정도로 앞의 두 합금들에 비해 아주 낮은 값을 보였다. 코발트계 합금의 경우 일정한 경도를 보이거나 티타늄 합금에서는 Microloc과 MG I가 40 HV 정도의 경도차를 나타내는데 이는 그림 7에서 본 바와 같이 서로의 미세조직이 큰 차이를 나타내기 때문으로 사료된다.

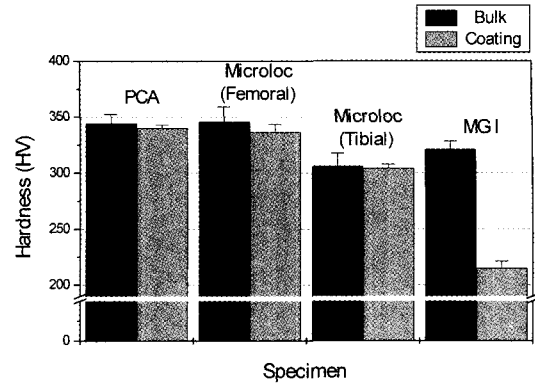


Fig. 9. Micro-indentation hardness of implant alloys (load 300 gf).

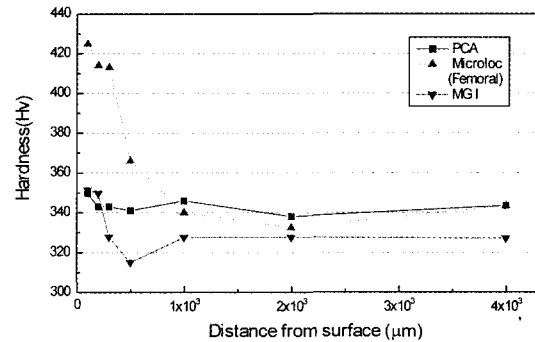


Fig. 10. Hardness distribution from the femoral component surface.

인공슬관절의 femoral component와 인공고관절의 헤드 부분은 동작시 높은 하중을 받으며 UHMWPE와 심한 마찰을 일으킨다. 이 때 마모로 인하여 발생할 수 있는 금속파편으로 인한 염증 및 조직파괴, 금속이온 용출 등의 문제점을 해결하고자 합금의 내마모성을 향상시키기 위해 표면경화처리를 하는 것으로 알려져 있다. 이를 확인하고자 인공슬관절 femoral component의 표면으로부터 모재 내부로 경도 변화를 측정하였다. 그 결과를 그림 10에 나타내었다.

PCA의 경우는 표면과 내부의 경도가 비슷한 것으로 보아 표면경화처리가 되지 않은 것으로 생각되지만 Microloc과 MG I는 표면에서의 경도가 내부의 값보다 상당히 높은 것으로 보아서 표면에 경화처리가 이루어졌음을 짐작할 수 있다. 문헌에 따르면 보통 질화처리(nitriding)나 이온주입(N^+ ion implantation) 등이 사용되는 것으로 알려져 있으며, 내마모성

이 좋지 않은 티타늄의 경우에 있어 적절한 처리로 알려져 있다.¹⁵⁾

3.4. 인공슬관절 합금의 내식성

인공슬관절 합금들의 동전위 시험에 의한 분극곡선을 그림 11에 나타내었다. 코발트계 합금과 티타늄계 합금 모두 우수한 부식거동을 나타내고 있는데, 코발트계 합금의 경우 표준전극과의 상대전압이 약 0.5V 일 때까지는 전압상승에 따른 전류밀도의 증가가 적은 부동태 거동을 보이며 그 이상의 전압에서는 부동태 피막의 파괴로 인하여 전류밀도가 급상승하는 것을 관찰할 수 있다. 티타늄계 합금은 본 시험 조건인 상대전압 2.5V에 이를 때까지 부동태를 유지하는 뛰어난 내식성을 나타내었다. 부동태란 금속의 표면에 얇은 산화막을 형성하여 금속이 이온화되어 용출되는 것을 방해하는 현상으로 내식성 재료가 갖 추어야 할 필수적인 요건이다. 코발트계 합금의 부동태 산화막은 주로 크롬성분에 의한 Cr₂O₃이고, 티타늄 합금은 TiO₂가 주를 이룬다.¹⁶⁻¹⁸⁾

Tafel 외삽법에 의한 전류밀도, 부식속도 등의 측정값을 표 3에 제시하였다. 여러 인공슬관절 합금 중에서 티타늄 합금으로 제작된 Microloc의 tibial

Table. 3 Results of potentiodynamic corrosion test

	E corr (mV)	I corr (μA/cm ²)	Breakdown (mV)	Corr. rate (MPY)
PCA	-212.7	12.43	0.445	4.667
Microloc (Femoral)	-227.4	13.19	0.430	1.952
Microloc (Tibial)	-212.5	7.297	0.443	2.500
MG I	-208.8	19.96	-	6.838

component의 부식속도가 가장 낮게 측정되었으며, 다음이 코발트계 합금인 PCA, Microloc의 femoral component이었고 티타늄 합금인 MG I가 가장 높은 부식속도를 보였다. 티타늄 합금인 Microloc과 MG I의 큰 부식속도 차이는 기계적 성질과 마찬가지로 미세조직이 서로 다르기 때문으로 사료된다. 그림 5에서 보았듯이 MG I의 조직이 더욱 미세하여 α상과 β상간의 계면이 더 많고 넓게 존재한다. 그런데 이러한 상간 계면이나 결정립계는 기지(matrix)에 비해 에너지가 높고 불안정하여 우선적으로 부식이 발생하기 때문에 부식속도가 더 빨라진다.

4. 소결공정에 의한 다공성 표면의 인체 주입물의 제조 (Sintered Porous-Surfaced Bone-Interfacing Implants)

4.1. 표면개질 공정의 종류

표면 개질 공정은 크게 2 가지로 거시적 고정 요소와 미시적인 고정 요소를 가지는 두 공정으로 나눌 수 있다. 거시적인 고정 요소(macroscopic anchorage elements)란 mm 단위를 가지는 나사(threads), 기공(vents), 안정판(fin), 표면 홈(grooves) 그리고 톱니(serrations) 등의 기계 가공 공정으로 제조된다. 미시적인 고정요소란 마이크론이나 서브 마이크론 단위의 미시적인 고정 요소(microscopic anchorage elements)를 가지는 샌드 블라스트, 화학 혹은 이온 부식 공정, 플라즈마 스프레이 또는 소결 공정에 의하여 외래 물질을 임플란트에 표면에 덧 씌우는 공정을 말한다. 플라즈마 스프레이 공정은 임플란트의 표면에 10-30 μm 두께의 물질을 뿌려 임플란트의 표면에 요철이 있게 만들어 뼈가 쉽게 성장할 수 있도록 만드는 공정이다. 소결 공정은 가공이나 주조된 임플란트 위에 금속 분말을 소결하여 뼈의 성장이 쉽

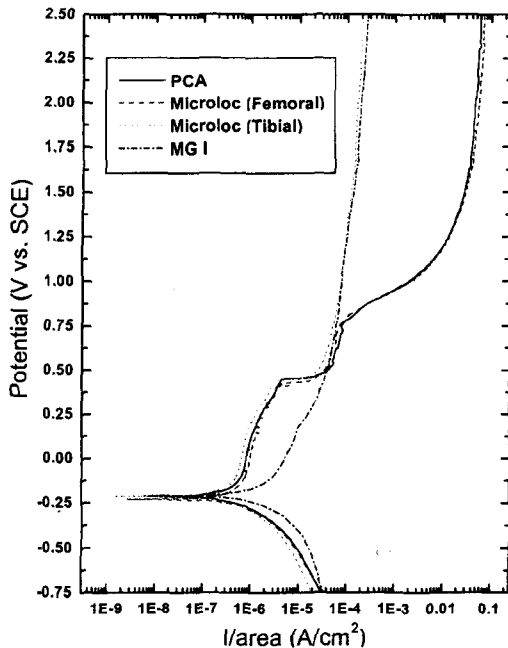


Fig. 11. Polarization curves of knee joint alloys.

도록 하는 공정이다. 장점은 특정한 원하는 크기나 분포의 서로 연결된 기공을 균일한 분포를 가지고 제조할 수 있고 표면에 완전히 결합(integrally bonded)된 표면 기공 조직을 가지는 임플란트를 만들 수 있다. 완전히 개방된 기공을 가지기 때문에 tissue ingrowth에 의한 임플란트 고정술에는 매우 적합하다.

소결 공정에 의한 임플란트 표면 개질 공정은 그 표면적이 기계 가공 공정보다 5배 이상 증가하게 된다. 부식 속도는 표면과 연관되어 있기 때문에 금속 이온의 용출이 보다 높아져 생체 적합성에 문제가 될 수 있다.

4.2. 소결 공정에 의한 다공성 표면의 제조

소결에 의한 정형외과용 관절의 제조법은 1960년대에 처음 보고되었다. Hirschhorn과 Reynolds¹⁹⁾는 분말 야금법에 의한 임플란트의 제조 가능성에 관하여 연구하였다. 하지만 기계적인 신뢰도 특히 피로강도가 의심되어 인공관절의 전체 구조물의 제조에는 분말야금 공정이 더 이상 연구되지 않았다. 소결 공정에 의한 임플란트 표면을 변화시키려는 연구는 1970년 초 시작되었다. 연구는 두 그룹에서 서로 다른 방법으로 연구되었다. 한 그룹은 분말²⁰⁾을 다른 그룹은 파이버²¹⁾를 이용하여 임플란트 표면에 기공을 형성하는 공정을 연구하였다.

주조나 가공으로 제조된 임플란트 중심부는 하중을 담당하고 표면 조직에 뼈의 성장에 적합한 기공 조직을 형성시키는 소위 2중 구조 임플란트(dual structured implants)이다.

임플란트의 표면 기공 조직에 뼈가 성장하여 들어와 서로 고정되므로 매우 안정적인 일체물을 이룬다. 동물 실험에 의하면 가능한 빠른 시간에 뼈가 임플란트의 기공 조직으로 ingrowth 시키기 위하여 기공의 크기는 100-300 μm 정도여야 한다는 것으로 알려져 있다. 인간의 경우는 정확히 연구되지 않았지만 100-500 μm 의 기공의 크기가 적합하다고 알려져 있다.^{22,23)}

기공의 양은 30-50 v/o를 가지며 분말 소결체의 목부분은 입자 크기의 0.4배 정도가 될 때까지 소결시키는 것이 좋다고 한다. 대기압에서의 소결이며 소결 조건은 코발트 합금은 약 1300°C, 티타늄 합금은 1250°C 온도에서 약 1시간 소결한다. 소결 분위기는 비산화성 환경이어야 한다. 코발트 합금은 낮은 분압

의 아르곤 분위기에서 티타늄 합금은 1×10^{-5} torr 이하의 진공 중에서 행한다.

특히 관절용 합금으로는 코발트 크롬 합금이 그 사용 역사도 깊고 또한 내마모성도 뛰어나므로 많이 사용된다. 코발트 크롬의 합금의 소결 온도가 비교적 높기 때문에 크롬, 몰리브데늄 그리고 탄소 성분이 높은 입계나 덴드라이트 경계 지역에서 국부적인 용해가 일어날 수 있다.

코발트 합금은 1235°C에 공정점이 있기 때문에 incipient 용해를 일으키며 분사법으로 제조되는 분말이 1300°C에서 소결되면 국부적인 액상 소결 현상을 일으킨다. 다행히 액상의 양이 충분하지 못하여 전체 부피의 약 35%의 기공을 가지는 연결된 기공을 제조할 수 있다.

국부적인 용해와 재응고가 일어나면 공정 조직이 나타나며 이 공정 조직은 fcc 구조의 γ 상(Co-rich)과 탄화물($M_{23}C_6$)의 원하지 않는 미세조직이 형성되어 임플란트 중심부와 표면의 기공층의 기계적 성질을 떨어뜨린다. 탄화물은 길게 연속적인 형태를 지니게 되며 이것은 크랙의 전파 경로가 되고 또한 떨어지면 인공관절의 폴리머 부분을 마모시키는 주 원인이 된다. 또한 소결 온도가 높기 때문에 임플란트의 중심부위는 완전히 소둔처리가 된다. 따라서 단조 등의 공정으로 제조된 임플란트는 그 기계적 강도 특히 피로 강도를 잃게 된다. 이러한 이유로 가공용 코발트-크롬-몰리브데늄 합금은 소결 방식에 의한 표면 개질 처리가 행하여지지 않는다. 코발트-크롬-몰리브데늄 주조용 합금은 소결 온도를 적절하게 조절하면 가열되어도 충분한 기계적 강도를 가진다.

소결 후 질화처리나 분산 강화 기법을 사용하여 소결처리된 코발트 합금의 피로 강도를 400 MPa까지 증가시킨 결과가 있으나 그래도 가공용 코발트 합금의 600-650 MPa에는 미치지 못하는 단점이 있다. 소결 처리될 분말의 입도는 100-500 μm 로 매우 광범위한 입도를 가지고 있다.

티타늄과 티타늄 합금(Ti-6Al-4V)의 경우 표면의 기공 조직은 진공 소결 방식이나 압력 소결 방식으로 제조된다. 위의 합금들의 소결 기구는 코발트합금과 달리 1250°C에서 고체 상태 소결 방식에 의하여 소결된다. 티타늄은 매우 활성이 높으므로 소결시 분위기가 반드시 비산화성이어야 하고, 또한 수소 취성의 위험이 있기 때문에 수소의 침입이 없어야 한다.

따라서 1×10^{-5} torr 이하의 고진공 상태에서 소결 처리하여야 한다.

1250~1300°C 사이의 소결은 surface diffusion 이 압도적인 소결 기구인 온도 범위로 소결체 목의 길이가 분말 직경의 0.4배 정도가 되는 것이 강도와 기공도가 적합한 조화를 이룬다고 한다. 이 온도의 소결에 의하여 미세한 $\alpha + \beta$ 의 등축(equiaxed) 조직이 층상(lamellar)의 $\alpha + \beta$ 조직으로 바뀌게 된다. 이 조직은 피로 파괴에 보다 저항적이지 못하기 때문에 재료의 피로강도는 저하된다. 피로강도가 650 MPa의 소결전 제품이 550 MPa 부근까지 저하하게 되는 것이다. 이는 약 15%의 피로 강도 저하에 해당한다. 이 외에 또한 심각한 문제는 입자기지의 소결체 목 부분의 응력 집중으로 인한 피로 파괴 강도의 저하 문제이다. 이는 티타늄 합금의 피로강도를 약 200 MPa 정도로 떨어뜨린다.

피로 강도의 저하를 해결하기 위한 여러 금속학적인 시도(수소-탈수소처리, $\alpha + \beta$ 변태온도 이하에서의 소결 공정 등)들이 있어 왔지만 아직 현저한 기술상의 진전을 보이지 못하고 있는 것은 미세 조직 자체의 변화 뿐만 아니라 구조 자체도 표면에 응력 집중이 많은 구조이기 때문이다.

현재까지 가장 현실적인 대응책은 낮아진 피로 강도(200 MPa)에 맞게 주입물의 설계를 변경하거나 인장 응력이 많이 받는 부위(고관절의 femoral components의 lateral 부위)는 표면개질 처리를 행하지 않는 방법이다.

코발트 합금이나 티타늄 합금 이외의 인체 적용 금속인 스테인레스강 316 LVM의 경우는 분말 야금법에 의한 표면 개질은 행하지 않는다. 스테인레스강의 경우 강도를 냉간 가공에 의하여 증대시키므로 소결 처리를 행하면 강도의 열화가 심각할 뿐만 아니라 열처리 중 입계산화 등의 조직의 변화가 있어 내부식성 특히 crevice 부식 저항이 심각하게 저하시키는 문제점이 있기 때문이다.

4.3. 분말야금학적인 다른 공정

앞에 언급되었듯이 기계적인 성질의 열화 때문에 전통적인 소결 방식에 의한 외과 임플란트의 제조는 없고, 대신 표면 개질 방식에 의한 2중구조체의 기공이 있는 표면 제조용으로 분말 야금법이 적용되고 있다.

그러나 hot isostatic pressing(HIP) 공정을 사용하면 분말로부터 임플란트를 제조하는 것이 불가능한 것은 아니다. 코발트 합금의 경우 고탄소 코발트 합금을 HIP으로 제조하여 높은 정적, 동적인 피로강도, 내마모특성이 있다는 것이 연구되었다.²⁴⁾ 하지만 가격 문제 때문에 상용화된 것은 없다고 알려져 있다.

HIP 공정 외 다른 분말 야금학적 공정은 단일단계 전기방전 압축 공정 (the one stage electro discharge compaction)이다. 치과용 임플란트와 같이 회전 대칭 구조체의 제조에 적합한 공정이다. 분무제조된 티타늄이나 티타늄 합금 분말의 크기는 150-300 μm 이며 이를 적당한 홀더에 넣은 후 고압 고전류를 이용하여 소결한다. 고 에너지 필드에 의하여 입자는 소결되며 중심부는 완전히 밀도가 높은 물질이 되며 주위는 기공이 있는 구조체가 된다.²⁵⁾

동적인 강도 수준이나 제조상의 비용 등은 아직 알려져 있지 않지만 유용한 2중 구조체를 제조할 수 있는 기술로 간주되고 있다.

5. 결 론

실제 상용 제품을 금속학적으로 분석하고 분말야금학적 제조 공정을 리뷰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 상용 인공슬관절에 사용된 금속재료는 Co-Cr-Mo 합금과 Ti-6Al-4V 합금, 순수 티타늄이 쓰였으며, 골성장 유도를 위하여 분말야금법으로 bead 형 또는 fiber mesh 형으로 다공성 코팅이 되었다.

둘째, 다공성 코팅을 위한 소결 조건은 대기압에서 코발트 합금은 약 1300°C, 티타늄 합금은 1250°C 온도에서 약 1시간 소결한다. 기공의 양은 30-50 v/o 를 가지며 분말 소결체의 목부분은 입자 크기의 0.4 배 정도가 될 때까지 소결시키는 것이 좋다.

셋째, 코발트계 합금의 미세조직은 결정립계에 조대한 탄화물이 석출되었거나 기지에 층상의 탄화물이 석출하여 합금을 강화시킨다. 티타늄계 합금은 α 상과 β 상이 침상 또는 판상을 나타내고 있었으며 이 형태는 열처리 후 냉각속도에 따라 결정된다.

넷째, 인공슬관절 합금의 경도를 비교한 결과 Co-Cr-Mo 합금의 경도가 가장 높았고, Ti-6Al-4V 합금, 순수 티타늄 순서였다. 또한 femoral component의 표면과 내부사이의 경도분포를 측정할 결과, 제품에

따라서 내마모성 향상을 위해 표면경화처리가 되어 있음을 알 수 있었다.

다섯째, Co-Cr-Mo 합금과 Ti-6Al-4V 합금은 모두 생체재료로서 적당한 우수한 내식성을 보였으며, 특히 Ti-6Al-4V 합금의 경우 부식시험 종료 시까지 부동태를 유지하는 탁월한 부식저동을 보였다.

참고문헌

1. C. M. Agrawal, "Reconstructing the Human Body Using Biomaterials", *JOM*, 31-35 (1998)
2. M. A. Mont, D. S. Hungerford, "Proximally Coated Ingrowth Prostheses, A review", *Clinical Orthopaedics and Related Research*, **344**, 139-149 (1997)
3. J. J. Callaghan, "Current Concepts Review, The Clinical Results and Basic Science of Total Hip Arthroplasty with Porous-coated Prostheses", *The Journal of Bone and Joint Surgery*, **75-A**, 299-310 (1993)
4. R. J. Haddar, S. D. Cook, K. A. Thomas, "Current Concepts Review, Biological Fixation of Porous-coated Implants", *The Journal of Bone and Joint Surgery*, **69-A**, 1459-1465 (1987)
5. J. D. Bobyne, R. M. Pilliar, H. U. Cameron, G. C. Weatherly, "The optimum pore size for the fixation of porous-surfaced metal implants by the ingrowth of bone", *Clinical Orthopaedics and Related Research*, **150**, 263-270 (1980)
6. R. M. Pilliar, "Porous-surfaced metallic implants for orthopedic applications", *J. of Biomed. Mater. Res.* **21**, 1-33 (1987)
7. R. M. Pilliar, "P/M processing of surgical implants : sintered porous surfaces for tissue-to-implant fixation", *The International Journal of Powder Metallurgy*, **34**, 33-45 (1998)
8. M. Jasty, C. R. Bragdon, T. Haire, R. D. Mulroy et al, "Comparison of bone ingrowth into cobalt chrome sphere and titanium fiber mesh porous coated cementless canine acetabular components", *J. of Biomed. Mater. Res.* **27**, 639-644 (1993)
9. T. Kilner, R. M. Pilliar, G. C. Weatherly, C. Allibert, "Phase identification and incipient melting in a cast Co-Cr surgical implant alloy", *J. of Biomed. Mater. Res.* **16**, 63-79 (1982)
10. T. Kilner, W. M. Laanemae, R. M. Pilliar, G. C. Weatherly, S. R. MacEwan, "Static mechanical properties of cast and sinter-annealed cobalt-chromium surgical implants", *J. of Materials Science*, **21**, 1349-1356 (1986)
11. A. J. T. Clemow, B. L. Daniell, "Solution treatment behavior of Co-Cr-Mo alloy", *J. of Biomed. Mater. Res.* **13**, 265-279 (1979)
12. V. Kuzucu, M. Ceylan, H. Celik, I. Aksoy, "Phase investigation of a cobalt base alloy containing Cr, Ni, W and C", *J. of Materials Processing Technology*, **74**, 137-141 (1998)
13. R. Hollander, John Wulff, "Improved processing of Co-Cr-Mo-C surgical implant alloys", *Metals Engineering Quarterly*, 37-38 (1974)
14. M. Long, H. J. Rack, "Review- Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective", *Biomaterials*, **19**, 1621-1639 (1998)
15. M. Long, H. J. Rack, "Review- Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective", *Biomaterials*, **19**, 1621-1639 (1998)
16. Hallie E. Placko, Stanley A. Brown, Joe H. Payer, "Effects of microstructure on the corrosion behavior of CoCr porous coatings on orthopedic implants", *J. of Biomed. Mater. Res.* **39**, 292-299 (1998)
17. Y. Okazaki, T. Tateishi, Y. Ito, "Corrosion resistance of implant alloys in pseudo physiological solution and role of alloying elements in passive films", *Materials Transactions, JIM*, **38**, 78-84 (1997)
18. 오근택, 김철생, 강근, 박용수, "생체용 초내식성 스테인레스강의 생체적합성", *Biomaterials Research*, **2(4)**, 170-179 (1998)
19. J. S. Hirschhorn and J. T. Reynolds, "Powder Metallurgy Fabrication of Cobalt Alloy Surgical Implant Materials," In *Research in Dental and Medical Materials*, E. Korostoff, Ed., Plenum Press, New York, 1969, p.137
20. R. P. Welsh, R. M. Pilliar and I. Macnab, "Surgical Implants: The Role of Surface Porosity in Fixation to Bone and Acrylic," *J. Bone Joint Surg.*, 1971, vol. 53A, p.963
21. J. Galnte, W. rostoker, R. Lueck, R. D. Ray, "Sintered fiber metal composites as a basis for attachment of implants to bone," *J. Bone Joint Surg.*, 1971, vol. 53A, p. 101
22. D. S. Hungerford, R. V. Kenna, "Preliminary Experience with a Total Knee Prosthesis with Porous Coating Used Without Cement," *Clin. Orthop.*, 1983, no.176, p.95
23. C. A. Engh, "Hip Arthroplast with a Moore Prosthesis with Porous Coating," *Clin. Orthop.*, 1983, no.176, p.52
24. D. I. Bardos, "High Strength Co-Cr-Mo Alloy by Hot Isostatic Pressing of Powder," *Biomater. Med. Devices Artif. Organs*, 1979, vol.7, p. 73
25. M. I. Lifland, D. K. Kim and K. Okazaki, "Mechanical Properties of A Ti-6Al-4V Dental Implant Produced by Electro Discharge Compacton," *Clin., Mater.*, 1993, vol. 14, p.13