

|||||||  
論 文  
|||||||

# 인공치근용 CP-Ti과 Ti 합금의 기계적 성질 및 내식성

김연욱 · 정종평\*

## Mechanical Properties and Corrosion Resistance of CP-Ti and Ti Alloy for Dental Implants

Yeon-Wook Kim and Chong-Pyoung Chung\*

### Abstract

Commercially pure titanium(cp-Ti) and Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta alloy were melted in vacuum induction furnace. According to the chemical analysis, the content of carbon was above ASTM standard in the cast ingots because of using graphite crucible. The TEM microstructures of cp-Ti and Ti alloy shows that chemically stable TiC precipitates distribute in  $\alpha$ -Ti matrix. In order to examine the properties of cp-Ti and Ti-Zr-Nb-Ta alloy for dental applications, mechanical properties and corrosion resistance were investigated. The anodic polarization properties of Ti-Zr-Nb-Ta alloy were almost same as that of cp-Ti in 1% lactic acid. However, as the results of the anodic polarization test in 5% HCl, it was known that Ti-Zr-Nb-Ta alloy showed a rapid decrease in current density at higher potential in comparison with cp-Ti. The yield stress and tensile strength in Ti-Zr-Nb-Ta were  $\sigma_{0.2}$ =623 MPa,  $\sigma_{T.S.}$ =708 MPa and these results showed 30% increase in yield stress in comparison with cp-Ti. (Received August 4, 1998)

### 1. 서 론

뼈 대신에 인체에 이식되는 임프란트 재료는 알루미늄을 비롯한 세라믹재료, polysulfone과 같은 폴리머와 polycarbonate/carbon의 복합재료 등으로 분류하고 있다. 그러나 임프란트 기술의 발전과 함께 다양한 기능과 복잡한 형상의 생체재료가 필요하게되어 생체 금속재료의 개발이 시작되었다. 금속 임프란트 재료의 선택에 가장 기본적으로 고려되어야할 기준은 인체와 생체학적 반응이 최소가 되도록 하는 것이다. 이와 같은 생체학적, 기계적 특성을 기준으로 뼈와 관절의 이식재로서 사용되는 금속재료는 다음과 같이 제한되어 연구되고 있다. 316L stainless steel과 25Cr-7Ni-4Mo-N 합금은 최근에 가장 널리 이용되었으나 Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>와 Cr<sup>6+</sup>의 금속이온들이 용해되어 보철이 일정 기간이 지나면 부식과정에 의하여 느슨해지는 결과가 된다. 따라서 현재 stainless steel계의 임프란트 재료는 약 6~12개월 동안의 임시 보철 재료로 극히 제한되고 있다[1-3]. 코발트계 합금은 초경재료로서 잘

알려 졌으며, 대표적인 임프란트 재료로서는 Co-Cr-Mo, Co-Cr-W-Ni과 Co-Ni-Cr-Mo합금이 있다. 이 합금의 특성은 열처리 과정 중에 카바이드가 형성되며 기계적 특성(특히 경도)이 결정된다. 따라서 코발트계 합금은 경도가 요구되는 정형외과 임프란트의 관절에 많이 응용되고 있다[4-6].

현재 생체 금속재료로 가장 주목을 받고 있는 cp-Ti(commmercially pure titanium) 및 Ti합금은 고강도와 전기화학적 부식저항 특성으로 생체학적반응이 적으며 낮은 탄성계수를 갖음으로서 하중이 많이 작용하는 임프란트 재료로 가장 적합하다. 특히 생체적합성(biocompatibility), 고강도와 피로저항성 등을 고려할 때 CP-Ti 및 Ti합금은 인공치근(dental implant)으로 가장 적합하다. 현재까지 개발된 임프란트용 Ti합금으로는 Ti-6Al-4V[7], Ti-5Al-2.5Fe[8], Ti-6Al-7Nb[9] 등이 있다. Ti은 순수한 상태에서도 매우 우수한 기계적 성질을 가질 뿐 아니라 표면에 미세한 산화피막을 형성하여 부식저항성도 탁월한 금속원소이나 하중이 많이 작용하는 구조용 금속재료로 사용하기에는 기계적 강

계명대학교 공과대학 재료공학과(Dept. of Materials Science & Eng., Keimyung University)

\*서울대학교 치과대학(College of Dentistry, Seoul National University)

도가 취약하여 치과용 임플란트 고정체로 Ti-6Al-4V 합금을 가장 많이 사용한다. 그러나 최근 일부 보고에 의하여 Ti-6Al-4V 합금은 Al과 V이 인체에 용해되어 인체에 해를 끼칠 수 있다는 가능성이 제기되고 있다.

따라서 본 연구에서는, 전기화학적 특성이 우수하여 생체적합성이 탁월하고 Ti-6Al-4V 합금에 필적할 만한 기계적 강도를 갖는 인공치근용 Ti 합금을 개발하기 위한 일환으로서, Zr, Nb, Ta 등의 생체적합성과 내부식성이 우수한 금속원소를 스폰지 Ti에 첨가하여 진공고주파용해로에서 용해하였다. 제조된 합금은 인장시험을 이용하여 기계적 특성을 평가하고 부식전위 변화에 따른 부식전류밀도변화를 측정하여 내식성을 조사하였으며 같은 방법으로 제조된 cp-Ti과 비교 관찰하였다.

## 2. 실험방법

Kohl법으로 제조된 스폰지 Ti은 용해 중에 0.3-2l/kg의 가스를 방출한다. 이 가스의 주성분은 수소, 산소 및 질소로 수소와 산소의 일부는 스폰지 Ti에 부착되어 있는 수분의 분해에 의하여 생긴다. 따라서 불활성가스 분위기 중에서 용해하면 스폰지에서 일단 방출된 가스가 고온인 Ti에 재차 흡수되어 현저하게 인성을 해치게 된다. 그러나 고진공을 쉽게 유지할 수 있는 고주파용해법은 진공 중에서 Ti 스폰지를 용해할 수 있기 때문에 용해 시 발생하는 가스를 용이하게 제거할 수 있다. 소모전극 혹은 비소모전극 용해법과는 달리 온도 조절이 비교적 용이하여 잔류 가스제거 및 용탕 처리에 비교적 용이하다. 따라서 본 연구는 20 kW 용량의 진공유도용해로에서 cp-Ti 및 Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta 합금을 용해하였다. 내경이 80 mm, 길이 110 mm인 고순도 흑연 도가니에 스폰지 Ti를 800 g 장입하여  $10^{-5}$  torr 진공에서 용해한 후 스틸 몰드에 주조하여 Fig. 1의 사진과 같이 직경 50 mm, 길이 약 80 mm 주괴를 제조하였다. Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta 합금의 경우 arc melter에서 Zr-Nb-Ta의 모합금을 제조한 후 스폰지 Ti의 중간에 장입하여 용해하였다.

주괴는 방전가공으로 직경 10 mm의 봉상 시편으로 절단하고 epoxy resin으로 mounting하여 0.1  $\mu$ m 다이아몬드 페이스트로 연마한 후 5% HCl과 1% lactic acid 용액에서 anodic polarization 시험하여 내식성을

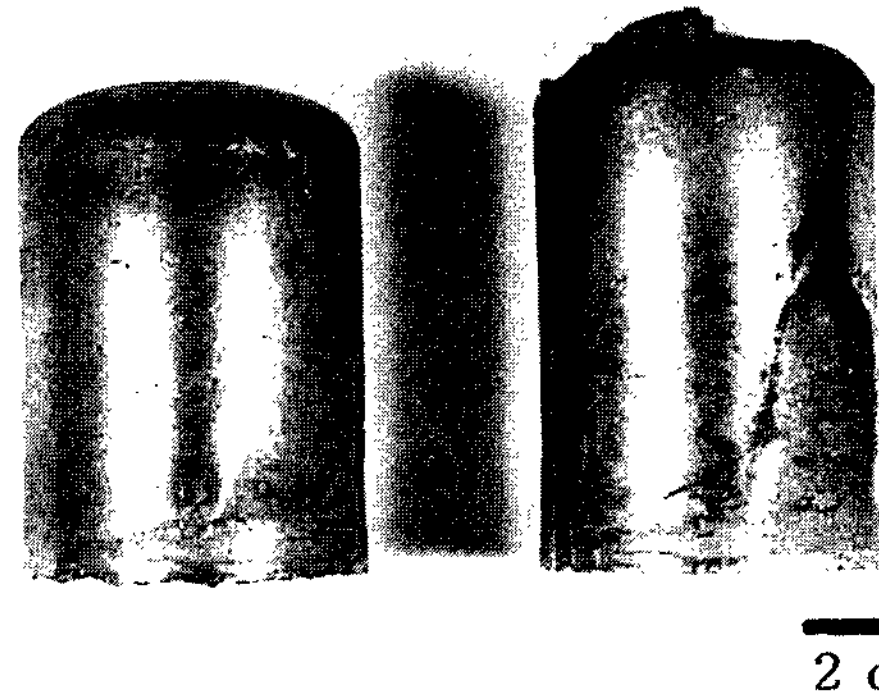


Fig. 1. Ingots of cp-Ti(left) and Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta(right) fabricated by vacuum induction melt.

평가하였다. 또한 표점거리 12 mm, 직경 2 mm의 환봉 인장시편으로 선반가공하였으며 최대하중 10ton인 만능재료시험기(Instrong Series IX)를 이용하여 상온에서 인장시험하였다. 미세응고조직은 기계적연마 후 10%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+hydrofluoric nitride(HF : HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O = 5 cm<sup>3</sup> : 20 cm<sup>3</sup> : 75 cm<sup>3</sup>) 용액으로 에칭한 후 SEM에서 관찰하였으며 결정구조는 X-ray diffractometer와 TEM을 이용하여 분석하였다. 이때 TEM 시편은 perchloric acid를 ethanol에 5% 희석한 전해용액을 액체질소로 -10°C 까지 냉각하면서 60 mAmps 전류에서 twin-jet electropolishing unit을 이용하여 준비하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 화학적 조성 및 응고조직

생체재료는 인체의 엄한 환경 하에서 부식되어 나온 금속이온들에 의하여 여러 가지 부작용을 야기한다. 따라서 스폰지 Ti를 진공고주파용해로에서 제조한 cp-Ti과 Ti합금의 불순원소를 정량적으로 분석하여 ASTM standard와 비교하여 Table 1에 나타냈다. 금속원소는 ICP(inductively coupled plasma)로 분석하였고 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>는 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 동시분석기, C는 탄소분석기를 이용하였다. Ti의 기계적 성질은 불순물 특히 산소의 함량에 의해 결정된다. 일반적으로 Ti의 산소함량이 증가함에 따라 Ti의 강도는 증가하며 연성은 감소하게 된다. 따라서 ASTM에서는 cp-Ti은 산소의 함량에 따라 grade-1에서 grade-4 까지 분류한다[10]. 본 연구에서 제조한 cp-Ti은 ASTM grade-1에 해당되며 인체 내에서 화학적으로 불안정한 Fe와 Ni은 규정치 이하로

Table 1. Chemical composition of cp-Ti and Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta alloy

	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C	Fe	Ni	Zr	Nb	Ta	Ti
Ti alloy (induction melted)	0.008	0.11	0.69	0.035	0.036	14.29	3.45	3.68	bal.
cp-Ti (induction melted)	0.011	0.15	0.67	0.042	0.0055	-	-	-	bal.
cp-Ti[10] (ASTM grade 1)	0.03	0.18	0.10	0.20	-	-	-	-	bal.
cp-Ti[10] (ASTM grade 2)	0.03	0.25	0.10	0.30	-	-	-	-	bal.
cp-Ti[10] (ASTM grade 3)	0.07	0.30	0.10	0.30	-	-	-	-	bal.

분석되었다. 진공고주파용해법으로 제조된 cp-Ti과 Ti합금에서 탄소는 허용치 이상으로 상당량이 존재하며 이것은 도가니 재료로서 사용한 흑연에서 유입된 것으로 사료된다. 탄소는 인체에 무해하며 최근에 정형외과에 요구되는 기계적 특성을 맞추기 위하여 흑연 섬유를 보강재로한 세라믹-고분자 복합재료도 사용하고 있다[11]. 그러나 탄소는 Ti에 미량으로 고용하며 대부분 TiC로 존재하며 cp-Ti 및 Ti 합금의 기계적 성질에 영향을 끼친다.

Fig. 2는 진공고주파용해로 주조한 잉곳을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 미세응고조직이다. Fig. 2(a)

의 cp-Ti 응고조직에서는 TiC가 α-Ti의 기지조직에 1~10 μm 크기로 고르게 분포되어 있다. Fig. 2(b)의 Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta 합금의 응고조직에서 카바이드는 cp-Ti 경우와 같은 크기와 모양으로 존재하나 기지조직은 α' 마르텐사이트 조직을 보여주고 있다. Ti-Zr 합금의 전 조성 범위에서 β상은 cph 결정구조를 갖는 α'상의 마르텐사이트로 변태할 수 있다. Etchessahar[12, 13]과 Huang[14] 등의 연구 결과에 의하면 475~645°C 범위에서 냉각시 bcc(β)에서 hcp(α)로 마르텐사이트 변태가 일어나며, Duwez[15]는 최소 마르텐사이트 변태점은 485°C라고 보고하였다.

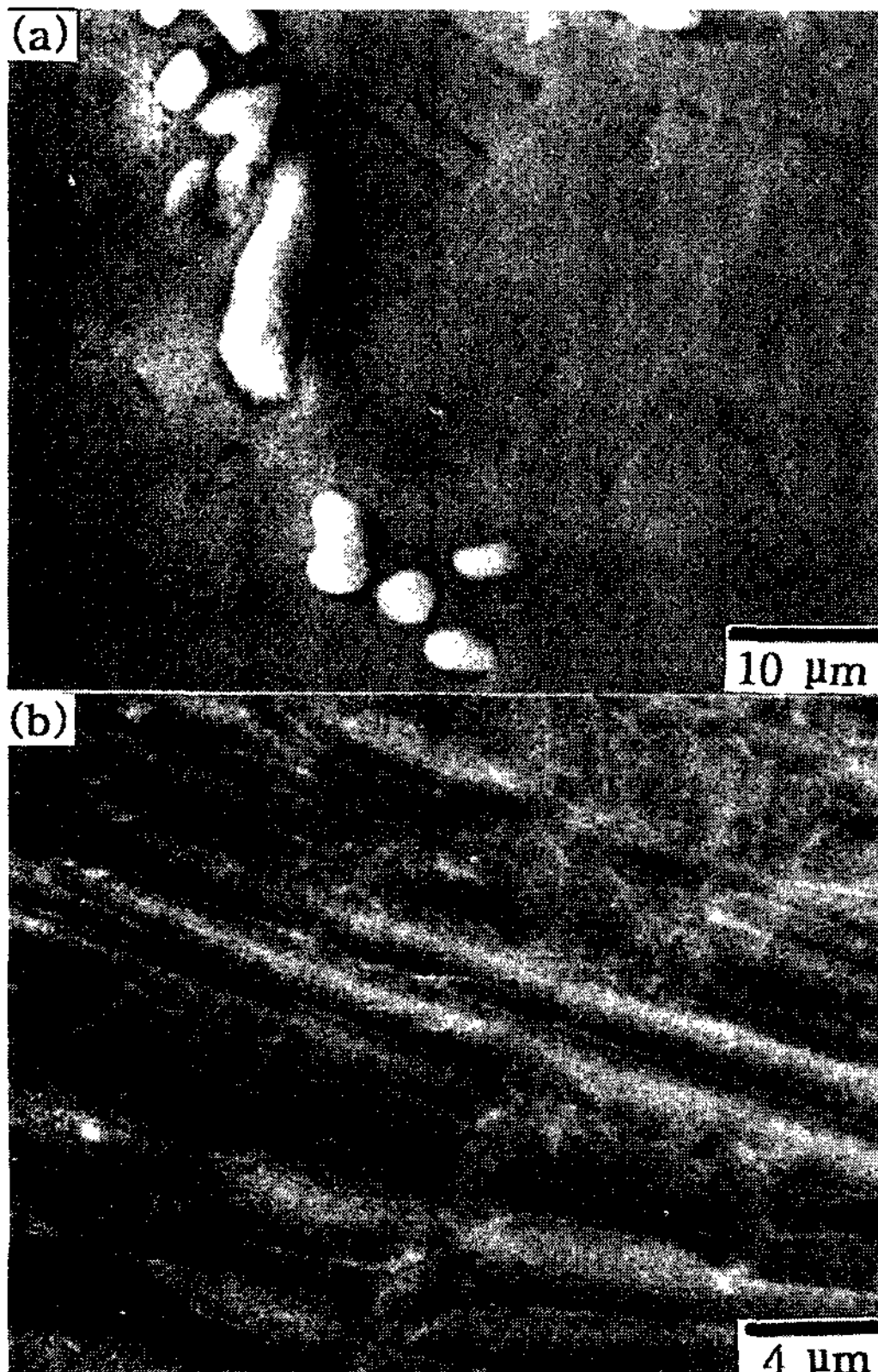


Fig. 2. SEM micrographs of (a) cp-Ti and (b) Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta alloy castings.

### 3.2 결정구조 분석

Fig. 3(a)는 cp-Ti의 TEM 명시야상으로서 α-Ti 고용체의 결정립계와 기지조직에 0.5 μm 이하의 미세한 분산상이 관찰되었다. Fig. 3(b)는 기지조직 α-Ti에서 얻어진 SADP이며, cph 결정구조의 [01 11] zone axis로 분석된다. 기지조직에 분포된 분산상의 결정구조를 분석하기 위하여 이들로부터 얻어진 SADP는 Fig. 3(c)에서 보여주며, 격자상수가 a<sub>0</sub> = 4.318Å인 입방정(cubic) 결정구조의 TiC로서 [001] zone axis로 지수 불이기가 이루어질 수 있다. 이 결정상 분석에서 기지조직 α-Ti의 회절패턴 분석결과인 93 cm의 camera length를 이용하였다.

Fig. 4는 cp-Ti의 XRD 분석 결과로서 TEM 분석과 동일하게 α-Ti 기지에 TiC가 석출된 응고조직을 반영한다. Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta 합금의 XRD 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 기지조직의 결정구조는 α-Ti과 동일한 cph(a<sub>0</sub>=3.011Å, c<sub>0</sub>=4.778Å)로 분석되었으며 α-Ti 보다 a축과 c축으로 약 2% 팽창되었으나 축비, a/c는 1.587로 동일하게 나타났다. 한편 Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta 합금에서 카바이드는 격자상수가 a<sub>0</sub>=4.375Å인 입방정(cubic) 결정구조로서 TiC보다 격자상수가 크며 TiZrC(a<sub>0</sub>=4.375Å)[16] 보다는 작은 것을 알 수 있으며, 분석된 결정구조는 현재까지

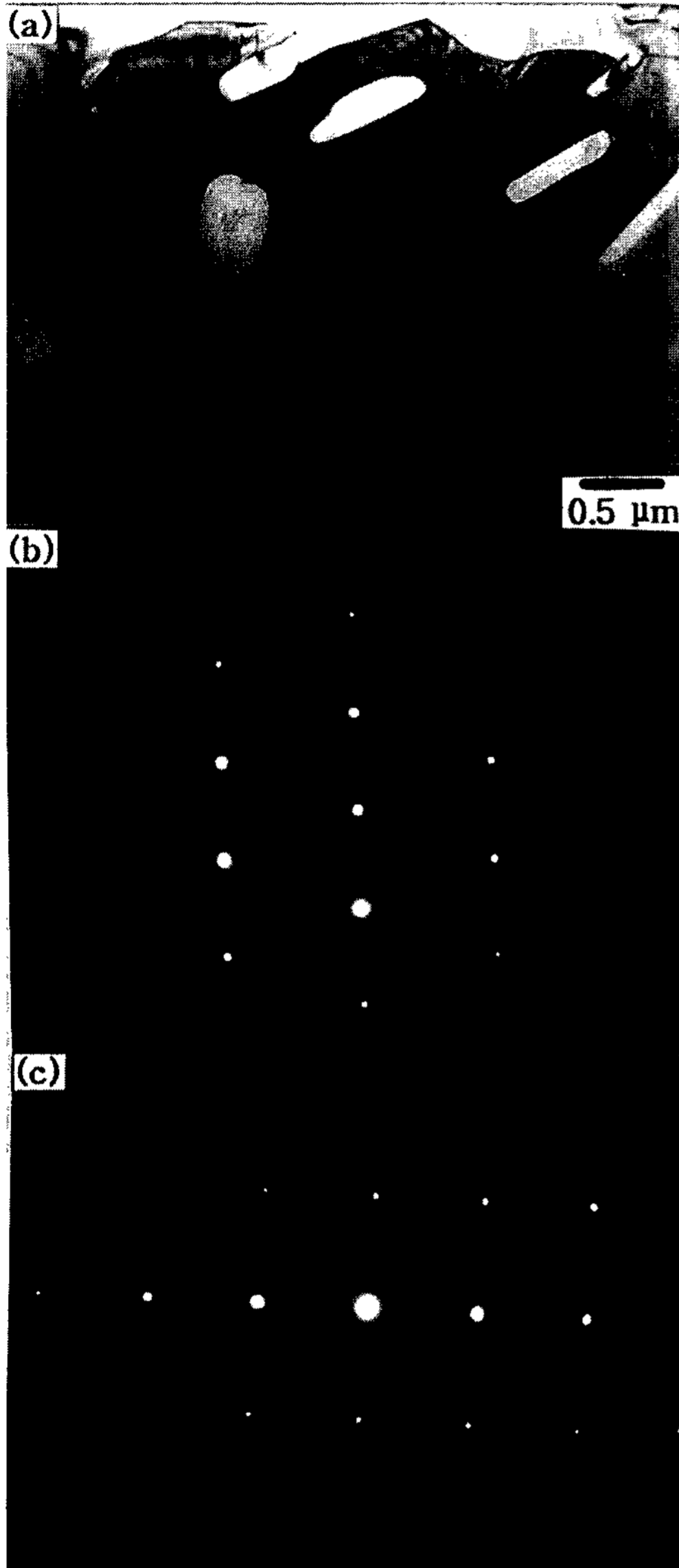


Fig. 3. (a) TEM micrograph of cp-Ti and SAED patterns showing (b) [01 11] zone axis of Ti matrix and (c) [001] zone axis of TiC.

보고되어 있지 않지만 첨가원소의 영향으로 TiZr (NbTa)C로 사료된다.

### 3.3 기계적 특성

고주파용해시 사용된 흑연 도가니에서 유입된 탄소는 cp-Ti 및 Ti 합금에 TiC 및 TiZr(NbTa)C의 탄화물로 존재함을 TEM 및 XRD 분석에서 나타냈다. 따라서 이와 같은 탄화물이 cp-Ti 및 Ti 합금의 기계적 성

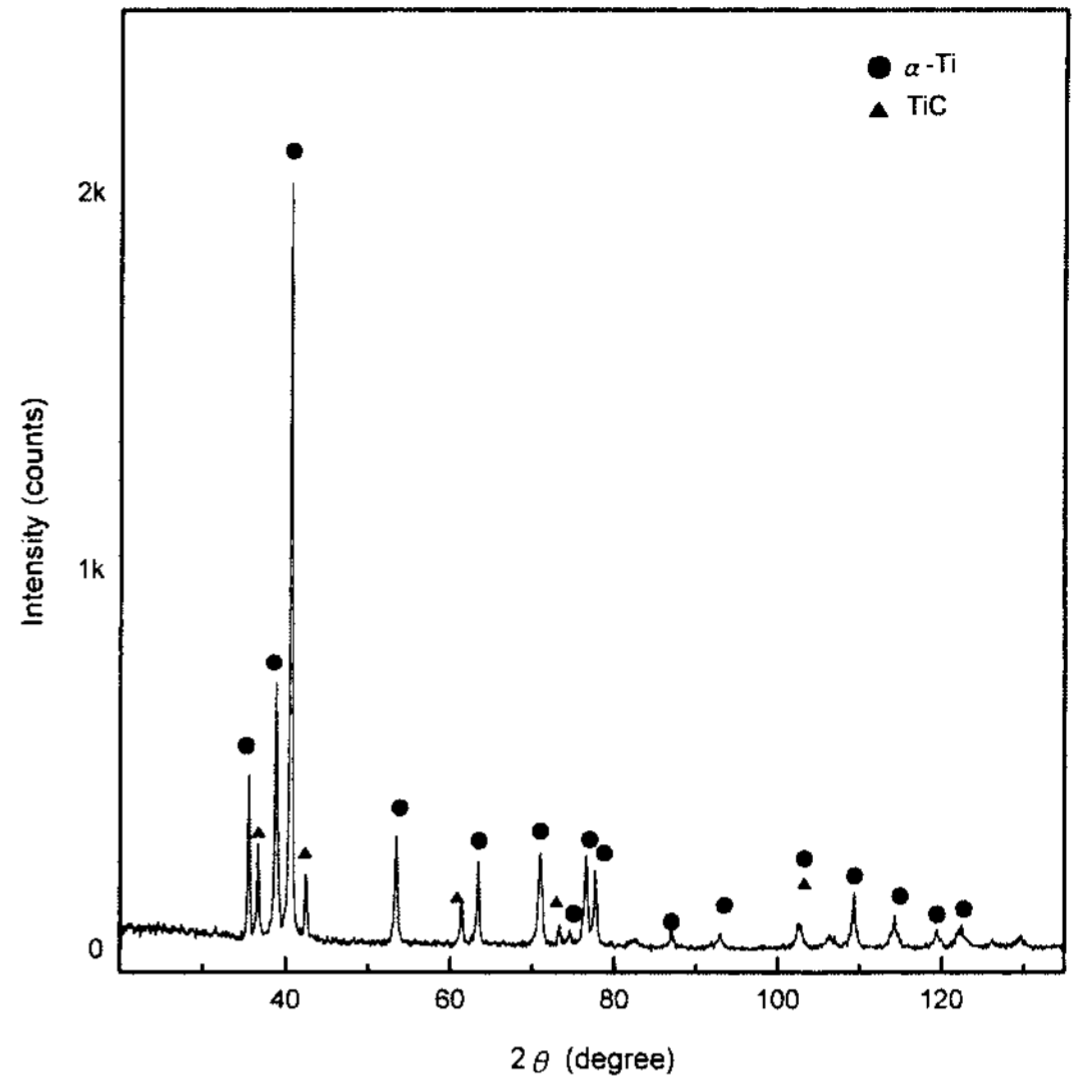


Fig. 4. XRD spectrum of cp-Ti.

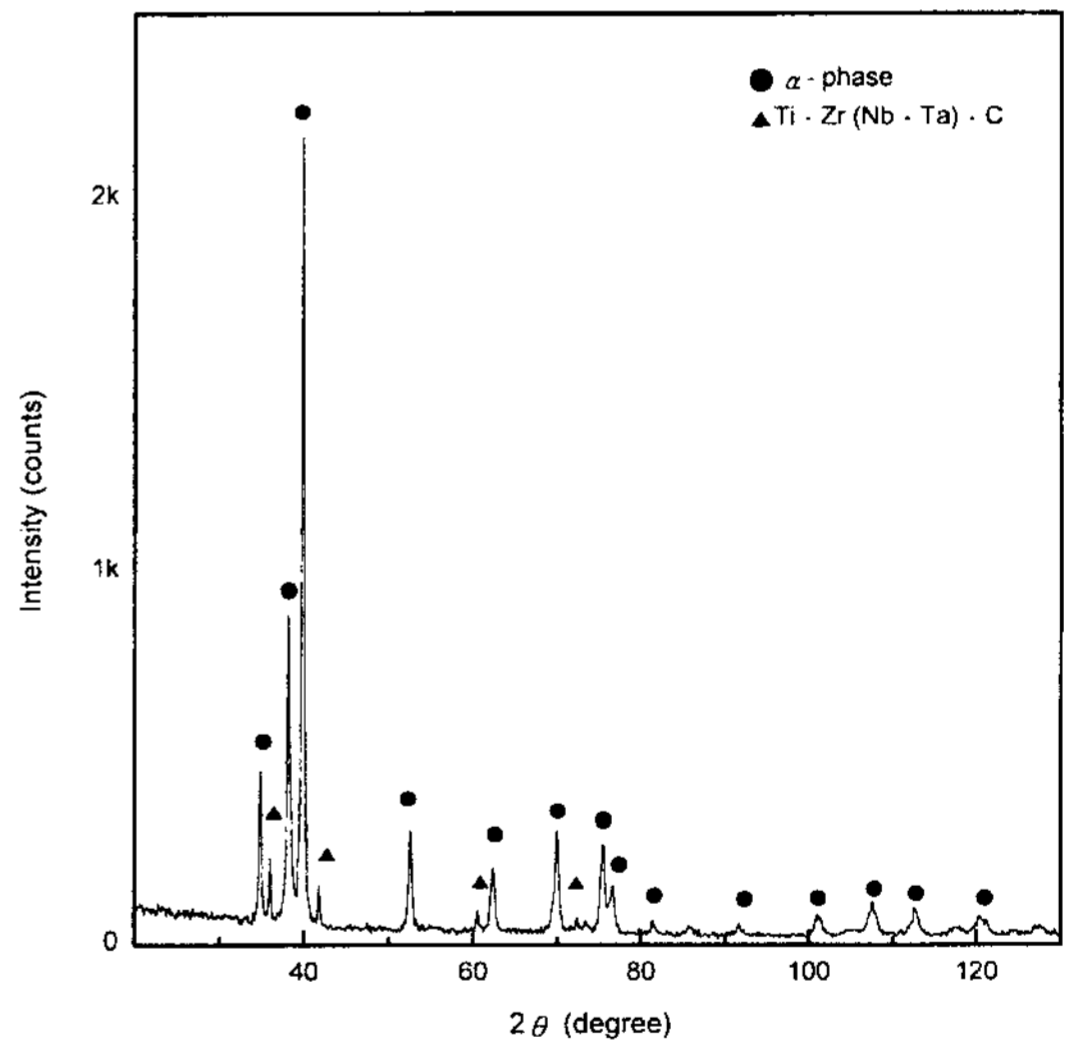


Fig. 5. XRD spectrum of Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta alloy.

질에 미치는 영향을 알아보기 위하여 인장시험을 하였다. Fig. 6은 cp-Ti과 Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta 합금을 인장시험 후 하중-변형률 곡선으로부터 구한 진응력-변형률 곡선을 보여 주고 있으며, Table 2는 인장강도( $\sigma_{T.S}$ ), 항복강도( $\sigma_{0.2}$ ), 연신율( $\epsilon$ ) 및 가공경화지수( $n$ )을 정리하여 나타내었으며 cp-Ti의 ASTM standard[10]의 기계적 특성과 비교하였다. 항복강도는 0.2% off-set 강도이며 연신율은 파괴까지의 파단 연신율을 나타내었다. Table 1의 화학적 조성의 분석결과

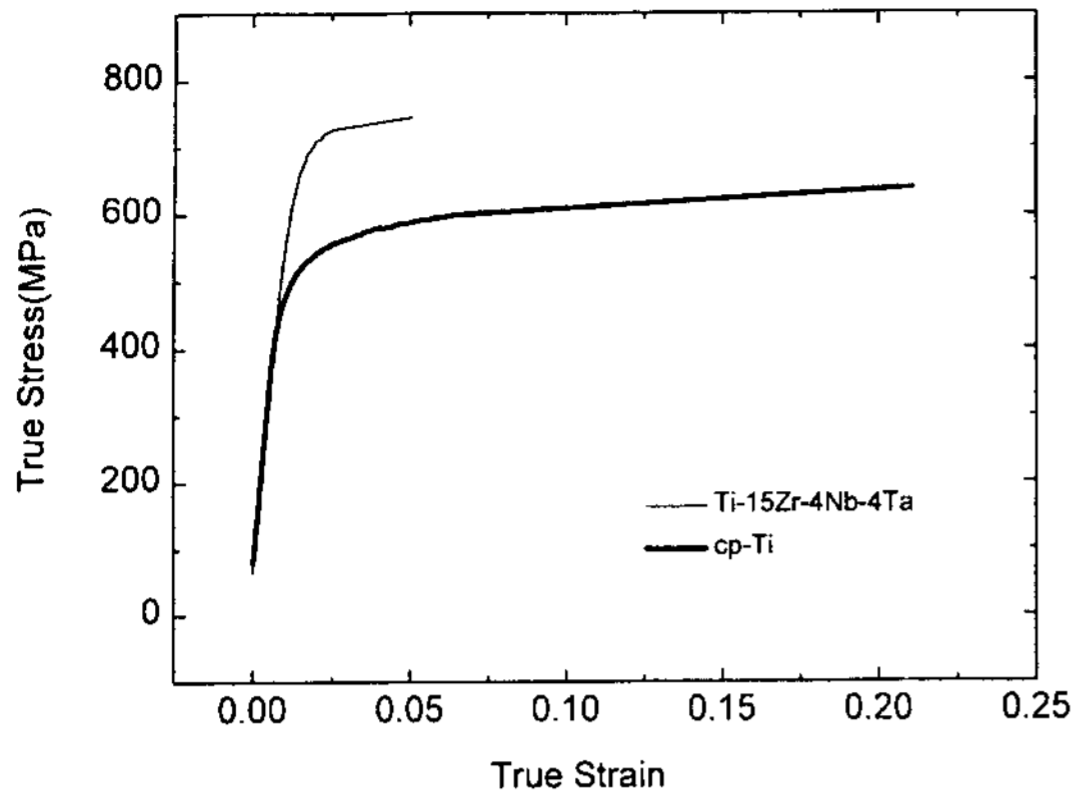


Fig. 6. True stress-strain curves of cp-Ti and Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta alloy.

고주파용해된 cp-Ti은 탄소를 제외하고 ASTM grade-1의 상당히 순도가 높은 cp-Ti으로 나타났지만 인장강도와 항복강도가 3~4배 증가하였으며 연신율은 약간 감소하였다. 이와 같은 기계적 특성은 응고조직 중에 TiC가 정출된 분산강화 현상에서 기인된다고 사료된다. 일반적으로 Ti 합금에 탄소가 0.4% 이상 함유되면 전연성과 내충격성을 해친다고 알려졌으나 Fig. 3의 TEM 미세조직사진에서 보듯이 TiC가 미세하게 분산되어 있기 때문에 연신율이 1% 이하 감소된 것으로 사료된다. Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta 합금의 경우 최대인장도와 항복강도가 709와 625 MPa로서 치과용 임플란트 고정체로 가장 많이 사용되는 Ti-6Al-4V합금에 버금가는 인장강도를 가지나 연신율이 많이 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 이 합금은 열처리나 단조 혹은 열간압연 등의 가공 공정이 필요한 것으로 생각된다.

Fig. 6의 진응력-변형률 곡선에 따르면 cp-Ti과 Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta 합금은 탄성영역이 아주 적으며, 소성영역에서는 가공경화를 약간 받고 있다. 따라서 가공경화지수  $n$ 값과 강도계수  $K$ 값을 진응력-변형률 곡선으로부터 구하여 Table 2에 나타냈다. 여기

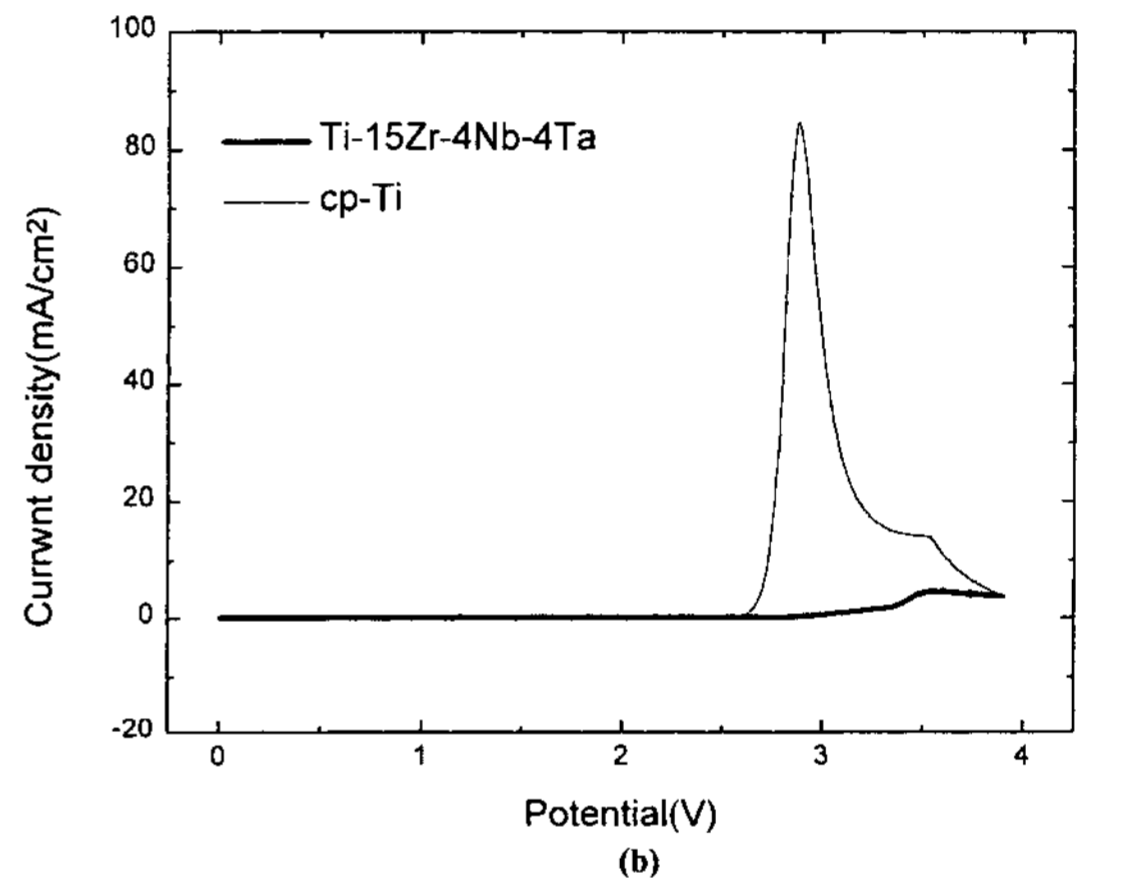
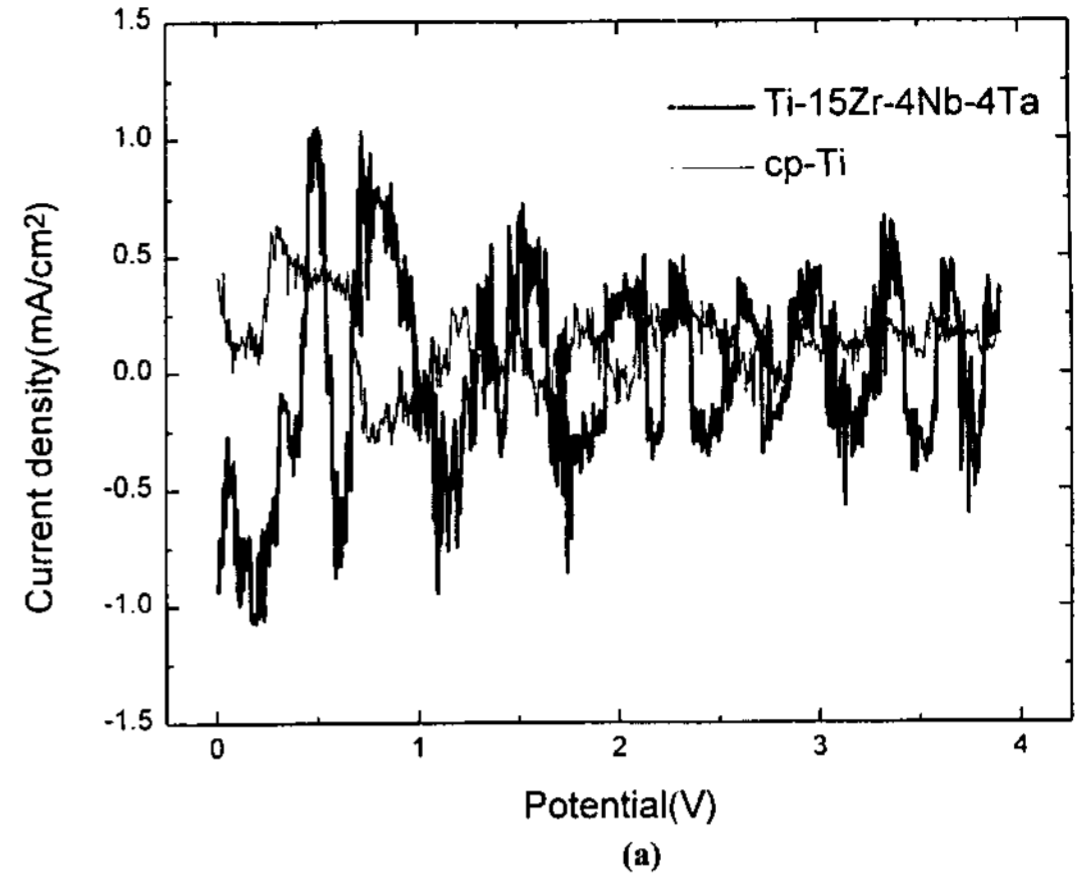


Fig. 7. Anodic polarization curves of cp-Ti and Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta alloy (a) in 1% lactic acid and (b) in 5% HCl solution.

에서  $n$ 은 최대하중 까지 진응력-변형률 곡선을 log-log로 도식화한 다음 나타나는 직선의 기울기를 구한 값으로서 Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta 합금에서 0.21이며 cp-Ti 보다 훨씬 큰 가공경화성을 보여주고 있다.

### 3.4 부식 특성

Fig. 7(a)는 1% lactic acid에서 anodic polarization 부

Table 2. Mechanical properties of cp-Ti and Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta alloy

Designation	UTS ( $\sigma_{T.S.}$ : MPa)	0.2% Yield Strength ( $\sigma_{0.2}$ : MPa)	Elongation ( $\epsilon$ : %)	Strain-hardening exponent ( $n$ )	Strength coefficient ( $K$ : MPa)
Ti alloy (induction melted)	709	624	5	0.21	1595.4
cp-Ti (induction melted)	562	466	22	0.12	842.8
cp-Ti[10] (ASTM grade 1)	240	170-310	24	-	-
cp-Ti[10] (ASTM grade 2)	343	275-410	20	-	-
cp-Ti[10] (ASTM grade 3)	480-617	343	18	-	-



식시험한 결과로서 고주파용해된 cp-Ti과 Ti-15wt% Zr-4wt%Nb-4wt%Ta 합금 모두에서 약산에서는 부식 전위밀도와 부식전위의 변화가 거의 발견될 수 없기 때문에 pitting 부식을 보이지 않는 우수한 내식성을 보여주고 있다. 5% HCl 용액에서의 부식전위밀도와 부식전위의 변화를 보여주는 Fig. 7(b)에서 cp-Ti는 3 volt의 부식전위에서 부식전위밀도가 급격히 증가하여 pitting이 발전되는 것을 발견할 수 있다. 그러나 Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta 합금은 cp-Ti의 경우 보다 높은 부식전위에서 pitting 부식이 진행되어 큰 부식저항을 보여주며, 부식전위밀도는 아주 낮은 값을 보이는 것은 pitting이 일단 발생하여도 더 이상 진행이 억제되는 모습을 보여주고 있다. 따라서 Ti-15wt% Zr-4wt%Nb-4wt%Ta 합금은 비교적 강산에서도 아주 우수한 내식성을 갖는다.

#### 4. 결 론

진공유도용해로에서 흑연 도가니를 이용하여 스폰지 Ti을 용해하여 cp-Ti 및 Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta 합금을 제조하고 기계적 특성 및 부식 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 화학적 조성의 분석 결과 cp-Ti은 ASTM grade-1의 고순도 등급을 얻을 수 있으나 흑연도가니에서 유입되는 탄소는 0.6% 이상으로 나타났다.

2) XRD와 TEM 분석에 따르면 Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta 합금과 cp-Ti에서 과포화된 탄소는 TiC 및 TiZr(NbTa)C의 탄화물이 상의 기지조직에 미세한 분산상으로 존재한다.

3) TiC에 의한 분산강화 효과로 cp-Ti의 인장강도와 항복강도는 ASTM standard grade-1 보다 3-4배 증가하였으며 연신율은 22%로서 약간 감소하였다. Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta 합금은 치과용 임플란트로 가장 많이 사용되는 Ti-6Al-4V에 버금가는 기계적 강도를 갖는다.

4) 약산인 1% lactic acid에서 cp-Ti과 Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta 합금 모두에서 pitting 부식을 보이지 않는 우수한 내식성을 나타내나 5% HCl 용액에서는 Ti-15wt%Zr-4wt%Nb-4wt%Ta 합금이 cp-Ti의 경우 보

다 큰 부식저항을 보여주며 passive film을 형성하여 큰 내식성을 갖는다.

#### 후 기

본 연구는 보건복지부 선도기술 의료공학기술사업(HMP-95-G-2-28 : 치과 인공치아 개발)의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] H. S. Dobbs and J. T. Scales : Corrosion and Degradation of Implant Materials, in ASTM STP 684, Philadelphia, PA., (1978) 245.
- [2] T. P. Hoar and D. C. Mears : Proc. R. Soc., A294, (1966) 486.
- [3] E. J. Sutow and S. R. Pollack : Biocompatibility of Clinical Implant Materials, CRC Press, 1, (1981) 45.
- [4] T. Kilner, R. M. Pilliar, G. C. Weatherly and C. Allibert : J. Biomed. Mater. Res., 16, (1982) 63.
- [5] A. J. T. Clemow and B. L. Daniell : J. Biomed. Mater. Res., 13, (1979) 265.
- [6] C. P. Sullivan, M. J. Donachie and F. R. Morral : Cobalt Base Superalloy, Burussels Press, 1970.
- [7] ASTM Standard Specification F136, Philadelphia, PA., 1984.
- [8] M. Merget and F. Aldinger : Titanium, Science and Technology, Bunk Eds., F. R. G., (1985) 1393.
- [9] K. A. Zweymuller, F. K. Linter and M. F. Semlitsch : Clin. Orthop, 245, (1988) 195.
- [10] J. R. Davis, P. Allen, S. R. Lampman and S. D. Henry : Metals Handbook 9th Edition, L.A. Abel, R. T. Kiepra and P. Thomas Eds., 2, (1990) 594.
- [11] 김석영 : 대한의사협회지, 40(4), (1997) 459
- [12] J. P. Auffredic, E. Etchessahar, and J. Debuigne : J. Less-Common Met., 84, (1982) 49.
- [13] E. Etchessahar, and J. Debuigne : Mem. Sci. Rev. Metall., 74(3), (1977) 195.
- [14] Y. C. Huang, S. Suzuki, H. Kaneko and T. Sato : Sci. Technol. Appl. Titanium Proc. Int. Conf., R. I. Jaffee, Eds., (1970) 691.
- [15] P. Dwez : J. Inst. Met., 80, (1952) 527.
- [16] P. Villars and L. D. Calvert : Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM, 3 (1989).