



## 인공 체액 조건에서 임플란트용 티타늄 소재의 부식 특성

이중배\*, 최기열

강릉대학교 치과대학 치과생체재료학교실 및 구강과학연구소

### Corrosion Behavior of Titanium for Implant in Simulated Body Fluids

Joong Bae Lee\*, Ki Yeol Choi

Department of Dental Biomaterials and Research Institute of Oral Science,  
 College of Dentistry, Kangnung National University, Gangneung 210-702, Korea

(Received 24 February 2004 ; accepted 29 March 2004)

#### Abstract

The corrosion of pure titanium (CP-Ti Grade 2) and titanium alloy (Ti6Al4V ELI) were studied under various conditions of simulated body fluids. The static immersion test and the electrochemical test were performed in accordance with ISO 10271 : 2001. For the electrochemical test, the open circuit potential was monitored as a function of time, and the cyclic polarization curve was recorded. The corrosion resistance was evaluated from the values of corrosion potential, passivation current density, breakdown potential, and the shape of hysteresis etc. The effects of alloy type, surface condition, temperature, oxygen, and constituents in the fluids such as acid, chloride were estimated. Both specimens had extremely low dissolution rate in the static immersion test. They showed strong passivation characteristics in the electrochemical test. They maintained negligible current density throughout the wide anodic potential range. The passive layer was not broken up to 2.0 V (vs. SCE). The hysteresis and the shift of passivation potential toward the anodic direction was observed during the reversed scan. The passivation process appeared to be accelerated by oxygen in air or that dissolved in the fluids. The passivation also proceeded without oxygen by the reaction of constituents in the fluids. Acid or chloride in the fluids, specially later weakened the passive layer, and then induced higher passivation current density and less shift of passivation potential in the reversed scan. CP-Ti Grade 2 was more reactive than Ti6Al4V ELI in the fluids containing acid or chloride, but thicker layer produced on its surface provided higher corrosion resistance.

*Keywords : Corrosion, Titanium, Implant, Immersion, Electrochemical, Passivation*

## 1. 서 론

사고 또는 질병으로 손상된 신체 부위에 대한 대체 및 교정을 위한 생체 재료로서 스테인리스 강, 코발트 및 니켈계 합금, 귀금속 합금, 티타늄 및 그 합금 등 다양한 소재들이 사용되어 왔다. 이 중에서도 티타늄 및 그 합금은 우수한 기계적 특성 외에 금속 재료의 일반적인 문제점인 높은 밀도, 낮은 내식성 및 생체 적합성 등을 극복할 수 있는 장점 때문에 20세기 중반 이후부터 각종 외과용 및 치과

용 임플란트 소재로서 사용이 급증해 왔다<sup>1-4)</sup>.

티타늄계 소재는 재료학적으로  $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$ ,  $\beta$ 의 3 종류로 제조되며, 이들 각각의 특성을 유지하기 위해서  $\alpha$  안정제 또는  $\beta$  안정제 역할을 하는 여러 원소들이 합금 성분으로 첨가된다<sup>5)</sup>. 따라서 생체 재료로서 티타늄계 소재의 특성은 티타늄 및 각 합금 성분의 부식 거동과 밀접한 관계를 가진다. 즉 식립된 임플란트의 경우에 적합성은 생체 내의 체액 조건에서 실제 부식이 진행되는 정도와 그 부식 산물이 생물학적으로 인체에 미치는 영향에 따라서 결정된다. 일반적으로 티타늄 특유의 내식성 및 생체 적합성은 대기 또는 용액 중에서 표면에 자연적

\*Corresponding author. E-mail : aqdoc@kangnung.ac.kr

으로 형성되는 산화층에서 기인하는 것으로 알려져 있으며<sup>3,6,7)</sup> 그 형성 과정 및 물리적 화학적 성질에 대한 연구가 지속적으로 수행되어 왔다. 특히 최근에는 구강 또는 체내에서와 유사한 습식 환경에서 발생하는 티타늄의 부식 및 산화 특성을 규명하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다<sup>6,8-10)</sup>. 이러한 연구들은 단순히 티타늄계 소재의 내식성을 평가하는 측면에서 뿐 아니라 유사한 습식 조건에서 표면에 인공적으로 안정적인 산화층을 형성시키기 위한 연구<sup>11,12)</sup>와도 관련될 수 있다는 점에서 큰 의의를 갖는다.

본 연구에서는 치과용 임플란트에 사용되는 주요 가공용 티타늄계 소재들을 대상으로 인공 체액 및 기타 다양한 습식 조건에서의 실험을 통해서 실제 의과용 또는 치과용 임플란트 식립 후 생체 내에서 부식 특성을 예측하고자 하였다. 특히 공기 중 또는 용액 내에서 이미 안정된 산화층이 형성된 소재의 부식 특성을 측정하기보다는 신선한 소재 표면에 산화층이 형성되어 가는 특성을 분석하는 데 중점을 두었다. 이를 위해서 치과용 금속 재료를 대상으로 비교적 최근에 제정된 국제 규격인 ISO 10271 : 2001<sup>13)</sup>의 정적 침지 실험 및 전기화학적 실험 방법을 응용 실시하였다.

## 2. 실험 방법

시편 제조, 반응조 설계, 실험 방법 등은 ISO 규격을 기준으로 하였으나 세부 실험 과정 및 용액에 대한 조건은 실험의 목적에 따라서 약간 변형하였다. 티타늄 소재로는 각각 ASTM F 67 및 F 136 규격에 적합한 소재로서 실제 임플란트 제작에 널리 사용되는 봉 형태의 가공용 순 티타늄 CP-Ti Grade 2 및 합금 Ti6Al4V ELI 두 가지를 사용하였다. 단 구입 후에 열처리 등 소재의 물리적 화학적 성질에 영향을 미칠 수 있는 추가적인 처리는 하지 않았다. 소재별 화학적 조성 및 제조원은 표 1에 열거한 바와 같다.

정적 침지 실험의 경우에는 일정한 크기로 절단한 소재를 #600 연마지로 습식 연마하고 세척한 직후 용액이 담긴 용기에 넣고 체온과 유사한 37°C에서 2주간 유지시킨 다음 꺼내어 성분 금속의 용출

량을 ICP 원자방출분광분석기(XM2, GBC, Australia)로 분석하였다. 이때 시편 표면적은 용액 1 ml 당 1 cm<sup>2</sup>로 하였다. 용기로는 뚜껑이 있는 50 ml 용량의 플라스틱 용기를 사용하였으며 실험 기간 동안 시편이 용기 벽면과 접촉되지 않도록 주의하였다.

전기화학적 실험의 경우에는 절단한 금속을 저수 측정 에폭시 수지에 포매하여 전극을 제조하였으며 반복적인 연마 후에도 0.64 cm<sup>2</sup>의 일정한 표면적을 유지할 수 있도록 하였다. 모든 시편은 실험 시작 직전에 #600 연마지로 습식 연마하여 사용하였으며 이때 각 실험마다 동일한 표면 상태를 재현할 수 있도록 주의하였다. 또한 가능한 한 신선한 표면을 얻기 위해서 연마 및 세척 후 젖은 상태에서 측정 시작까지의 시간을 10초 내로 유지하였다. 표면의 신선 여부는 전극의 용액 침지 직후에 측정된 개방 회로 전위 값으로 확인할 수 있었다. 실험은 Potentiostat/Galvanostat(273A, EG & G PAR, USA)를 사용하여 시간에 따른 개방 회로 전위 변화 측정 및 다양한 분극 실험을 실시하였다. 분극 실험의 경우에는 개방회로전위 측정 실험과는 별도로 전극 표면 연마 직후의 표면을 대상으로 실시하였다. 주사 속도는 분당 5 mV를 기본으로 하였으나 경우에 따라서 50 또는 100 mV의 비교적 높은 값을 사용하였다. 반응조로 1리터 용량의 가스 주입 및 밀폐 가능한 유리 용기를 사용하였으며 상대 전극으로는 고밀도 흑연봉(G0091, EG & G PAR, USA), 기준 전극으로 포화 칼로멜 전극(K0077, EG & G PAR, USA)을 사용하였다. 실험 온도는 정적 침지 실험에서와 마찬가지로 37°C를 기본으로 하였으나 필요에 따라서 실온인 18°C에서의 실험도 병행하였다.

용액으로는 치과용 임플란트가 체내에서 접할 수 있는 체액 조건을 혈액 및 타액이라고 가정하여 인공 체액으로 Hank's Balanced Salt Solution(HBSS, 이후부터 Hank 용액으로 칭), 인공 타액 등을 사용하였으며, 그 밖에 비교 실험 조성으로 용액 1, 2 등을 사용하였다. 구체적인 화학적 조성은 표 2에 열거하였다. Hank 용액과 인공 타액이 주로 무기 성분을 중심으로 각각 혈장과 타액이 가지는 주요 조성을 재현하기 위한 것이라면, 용액 2는 타액 중 산과 염화물의 농도만을 강조하여 음식물 섭취 등

Table 1. Chemical composition of specimens

Type	Chemical Composition (%)								Manufacturer
	Ti	Al	V	Fe	O	H	N	C	
CP-Ti Grade 2	Bal.	-	-	0.04	0.11	0.01	0.04	-	Daido Steel
Ti6Al4V ELI	Bal.	5.86	4.09	0.18	0.10	0.06	0.01	0.01	Daido Steel

Table 2. Chemical composition of solutions

Type	Chemical Composition (g/l)	Source
Solution 1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 49 (0.5 M)	
Solution 2	NaCl 5.85, Lactic Acid 10	ISO 10271:2001
Hank's Balanced Salt Solution (HBSS)	CaCl <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O 0.185, MgSO <sub>4</sub> 0.09767, KCl 0.4, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0.06, NaHCO <sub>3</sub> 0.35, NaCl 8, Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 0.04788	Sigma H8264
Artificial Saliva	NaCl 0.4, KCl 0.4, Na <sub>2</sub> S 9H <sub>2</sub> O 0.005, NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O 0.69, Urea 1, pH 6.7	Modified Fusayama's

으로 타액이 변화할 수 있는 극한 조건을 재현하기 위한 것으로서 ISO 규격에서 정적 침지 실험에 사용하도록 제시한 조성이다. 용액 1은 염화물 등 다른 성분을 배제한 상태에서 단순히 산의 영향만을 보기 위한 것으로서 채액과 성분상의 유사성, 산의 강도, 추후 티타늄 표면처리 실험에 사용 가능성 등을 종합적으로 고려하여 인산을 선택하였다. 모든 용액 제조 시에는 특급 또는 1급 시약과 3차 증류수급 이상의 물을 사용하였고 필요한 경우 실험 전 분당 100 cm<sup>3</sup> 속도로 1시간 동안 고순도 아르곤 기체를 주입하여 용존 산소를 제거하였다. 전기화학 실험의 경우에 가스 주입 후에 측정 개시 직전에 주입 장치를 용액 면 위로 들어 올린 상태에서 계속 주입하므로써 가능한 한 교반에 의한 추가 영향을 배제하였다.

### 3. 결 과

#### 3.1 정적 침지 실험

표 3에는 표 2에 열거한 4가지 서로 다른 용액 속에서 순 티타늄인 CP-Ti Grade 2와 합금인 Ti6Al4V ELI 소재의 정적 침지 실험 결과로서 37°C에서 2주 동안 누적 용출된 금속 이온의 농도를 나타내었다. 티타늄계 소재 특유의 강한 내식성으로 인하여 모든 경우에 있어서 금속 이온이 거의 검출

Table 3. Result of static immersion test

Solution	Metal Concentration after 14 Days (ppm)			
	CP-Ti Grade 2	Ti6Al4V ELI		
	Ti	Ti	Al	V
Solution 1	0.87	0.82	0.13	<0.01
Solution 2	1.92	2.70	0.25	<0.01
Hank's Balanced Salt Solution	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Artificial Saliva	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

되지 않거나 미량만이 검출된다. 즉, 인공 타액에서는 물론 그보다 높은 염화물 농도의 Hank 용액에서 거의 용출되지 않으며, 높은 산 농도의 용액 1과 2에서도 미량만이 용출된다. 용액 1과 2에서의 결과를 비교하면 두 소재 모두 단순히 산만을 포함하는 용액 1에서보다 산과 염화물을 모두 포함하는 용액 2에서 더 높은 용출량을 기록한다. 또한 용액 1에서는 두 소재가 유사한 용출량을 나타내는 반면 용액 2에서는 CP-Ti Grade 2보다 Ti6Al4V ELI가 훨씬 높은 용출량을 나타낸다. 이때 Ti6Al4V ELI에서 용출되는 Ti와 Al의 상대적인 양을 비교하면, 용액 1에서는 Ti가 그 함량비에 비해서 낮은 값을 나타내어 그 우수한 내식성을 반영하나, 용액 2에서는 원소별 용출 특성에 의한 영향을 벗어나서 각각의 함량비에 근접하는 경향을 보인다. 한편 Ti6Al4V ELI의 또 다른 합금 성분으로서 인체에 독성이 있는 것으로 알려진 V는 모든 용액에서 거의 용출되지 않는 것으로 나타났다.

#### 3.2 시간에 따른 개방 회로 전위의 변화

그림 1은 서로 다른 용액 속에서 CP-Ti Grade 2와 Ti6Al4V ELI 소재의 시간에 따른 개방 회로 전위 변화를 나타내고 있다. 사용된 용액은 표 2에 열거한 인공 체액 조성인 중성의 Hank 용액과 인공 타액, 그리고 산성의 단순 인산 용액으로 모든 경우에 개방 회로 전위는 초기에 급하게, 그리고 시간에 지남에 따라서 점차 완만하게 증가하여 전형적인 표면 부동태 특성을 보여 준다. 두 인공 체액에서의 결과를 비교하면 염화물 등 농도가 상대적으로 높은 Hank 용액에서는 초기에 인공 타액에서와 유사한 값에서 시작되나, 시간이 지나고 표면 반응이 진행됨에 따라서 급하게 증가하여 더 높은 값

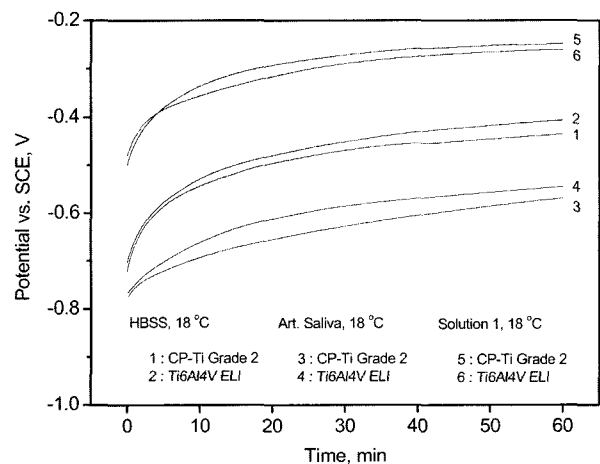


Fig. 1. Open circuit potentials of CP-Ti Grade 2 and Ti6Al4V ELI in three different solutions.

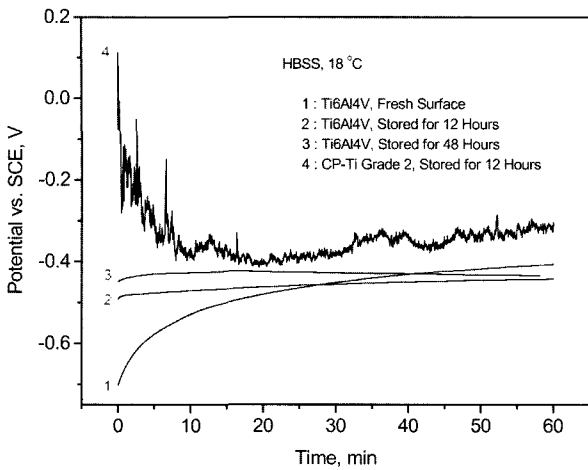


Fig. 2. Open circuit potentials of CP-Ti Grade 2 and Ti6Al4V ELI in Hank's balanced salt solution at different surface conditions.

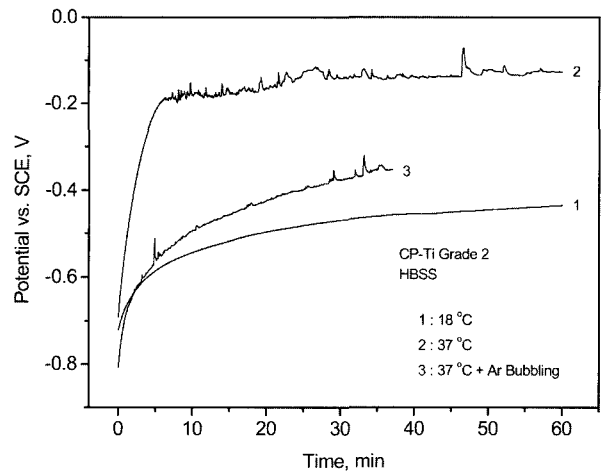


Fig. 3. Open circuit potentials of CP-Ti Grade 2 at different temperatures, and with and without oxygen dissolved in Hank's balanced salt solution.

을 가진다. 한편 단순 인산 용액에서는 두 인공 체액에 비해서 높은 산 농도 때문에 실험 초기부터 높은 값을 나타낸다.

연마 직후 신선한 표면에서의 결과와 달리 어느 정도 산화가 진행된 소재 표면에서는 다소 다른 경향이 관찰된다. 그림 2는 연마한 전극을 공기 중에서 일정 시간 보관한 후 개방 회로 전위 변화를 측정한 결과로서 공기 중에서 생성된 표면 산화층이 개방 회로 전위의 변화에 미치는 영향을 보여준다. 즉 몇 시간 정도의 공기 중 산화에 의해서도 초기부터 증가된 개방 회로 전위를 가지며, 그림 1에서 일관적으로 나타나던 초기 증가세는 거의 사라지게 된다. 두 소재 중에서 Ti6Al4V ELI는 초기부터 지속적인 안정세를 유지하며, 시간이 지남에 따라서 신선한 표면에서 시작된 실험 결과에 근접한다. CP-Ti Grade 2는 두꺼운 산화층의 존재를 반영하듯 초반부터 매우 불안정한 값을 가지며 Ti6Al4V ELI보다 높은 값을 가진다. 실제로 실험 후에 다시 신선한 표면을 얻기 위해서 CP-Ti Grade 2가 Ti6Al4V ELI보다 더 긴 시간 동안 연마를 필요로 하는 것으로 나타났다.

온도, 용존 산소 등의 용액 조건도 개방 회로 전위의 변화 경향에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 그림 3은 Hank 용액의 온도, 용존 산소 등의 조건에 따른 CP-Ti Grade 2 소재의 개방 회로 전위 변화를 보여 주는 결과로서, 온도를 높여서 체온 조건과 유사한 37°C에서 실험한 결과 시작 시에는 실온에서와 유사한 값을 가지나 시간이 지남에 따라서 급격히 증가하여 0.3 V 이상 차이로 높은 값을 유지한다. 이때 일련의 반응이 진행됨을 나타내는 작은 피크들도 함께 관찰된다. 한편 아르곤 가스를

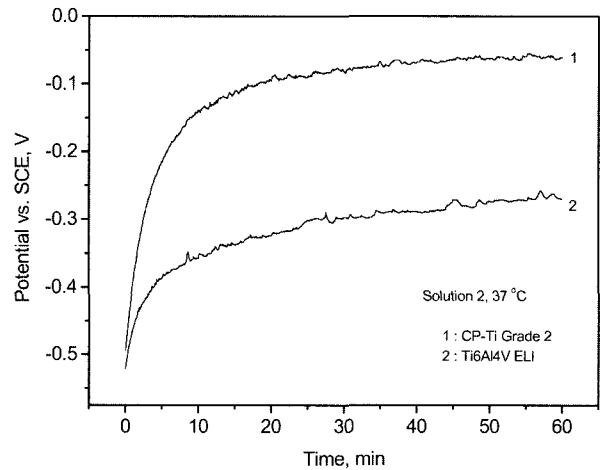


Fig. 4. Open circuit potentials of CP-Ti Grade 2 and Ti6Al4V ELI in solution 2.

주입하여 용액으로부터 용존 산소를 완전히 제거한 경우에는 37°C에서도 예상대로 초기 증가세가 훨씬 둔화되는 경향을 보이는데, 이로써 용액에 존재하는 용존 산소가 산화 반응에 미치는 영향이 큼을 확인할 수 있다.

그림 1에서 두 티타늄 소재의 개방 회로 전위를 비교해 보면 큰 차이가 관찰되지 않는다. 즉 실온의 중성 Hank 용액 및 인공 타액에서 Ti6Al4V ELI가 CP-Ti Grade 2에 비해서 다소 높은 값을 유지하며, 산성 인산 용액에서는 그 반대의 경향을 보이는데, 그 차이는 매우 미미하다. 그러나 온도가 상승하고 용액의 반응성이 높아지는 경우에는 보다 뚜렷한 차이가 관찰된다. 예로써 그림 4에서는 37°C에서 높은 산 및 염화물 농도의 용액 2를 사용하여 실험한 결과를 나타내고 있는데, 시작 초기에는 두 소재 간에 근소한 차이를 보이지만, 시간이 지

나고 반응이 진행되면서 CP-Ti Grade 2의 경우에 급격한 증가세를 나타내어 Ti6Al4V ELI 보다 0.2 V 이상 높은 개방 회로 전위를 가지게 된다.

3.3 동전위 분극 실험

그림 5, 6은 티타늄 소재의 기본적인 전기화학적 특성을 평가하기 위해서 단순 인산 용액에서 동전위 분극 실험을 실시한 결과이다. 특히 그림 5는 표면 연마 직후의 신선한 표면에서 초당 50 및 100 mV의 빠른 주사 속도로 측정된 것으로서, 전기화학적 산화 전위에 관계없이 시간에 따라서 자연적으로 표면 상태가 변화하는 영향을 최대한 배제하기 위한 것이다. 비교적 높은 산 농도에도 불구하고 약 -0.2 V 이상의 전위에서 두 소재 모두 어느 이상 전류가 증가하지 않는 전형적인 부동태 경향이 관찰된다. 빠른 주사 속도의 영향을 고려할 때 기록된 전류 그대로를 순수한 부동태 전류로 보

는 어렵지만, 두 소재를 비교할 때 Ti6Al4V ELI가 CP-Ti Grade 2에 비해서 다소 낮은 부동태 전류를 가지는 것으로 판단된다. 이때 Al, V 등의 합금 성분에 의한 별도의 피크 특성은 관찰되지 않는다.

그림 6은 그림 5에서 더 높은 부동태 전류를 보이는 CP-Ti Grade 2에 대한 순환 분극 실험 결과로서 각각 1.0, 1.5, 2.0 V에서 주사 방향을 역전시켜 각 전위 구간에서 형성된 부동태 층의 안정성을 평가한 것이다. 그림 5의 실험에 비해서 느린 주사 속도와 전류 밀도 측의 척도 차이로 인하여 초기부터 별다른 피크 없이 매우 안정되고 재현성 있는 부동태 곡선이 얻어진다. 주사 방향 역전 시에는 역전 전위가 높을수록 이력 현상이 심해지고 이 때 새롭게 나타나는 제 2 부식 전위 값도 높게 나타나서 전위 상승에 따른 산화층의 지속적인 성장 및 안정화 경향을 보여준다. 1.5 V 지점 이상에서는 전류의 증가 경향이 나타나지만, 그 완만함과 티타늄 재료의 산화 특성 등을 고려할 때 부동태의 파괴에 의한 것으로만 보기는 어렵다. 실제로 분극 범위를 2.0 V 이상으로 확대시킨 경우에도 이력 현상이 계속 심해지고 제 2 부식 전위는 계속 증가세를 유지하여 산화층의 파괴보다는 지속적인 성장 경향이 확인되었다.

그림 7은 인공 체액인 Hank 용액에서 두 티타늄 소재의 순환 분극 곡선으로서 비교적 높은 염화물 농도와 온도에도 불구하고 두 소재 모두 안정된 부동태 경향 및 이력 현상을 나타내고 있다. 그림 5의 결과에서와 마찬가지로 Ti6Al4V ELI은 CP-Ti Grade 2에 비해서 낮은 부동태 전류와 높은 제 2 부식 전위를 갖지만, 1.5 V 지점 이상에서 나타나는 전류의 증가세는 오히려 크게 나타나서 두 소재의 산화 특성에는 다소 차이가 있음을 보여준다.

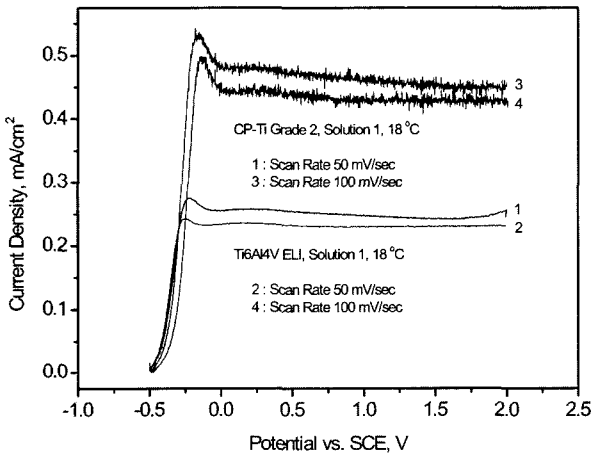


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of CP-Ti Grade 2 and Ti6Al4V ELI in solution 1 at different scan rates.

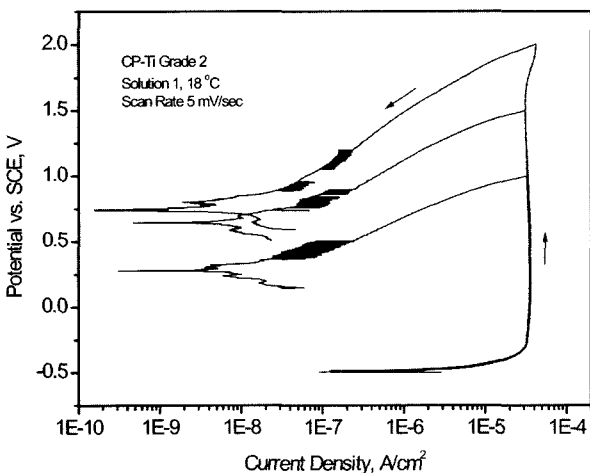


Fig. 6. Cyclic polarization curves of CP-Ti Grade 2 in solution 1 reversed at different potentials.

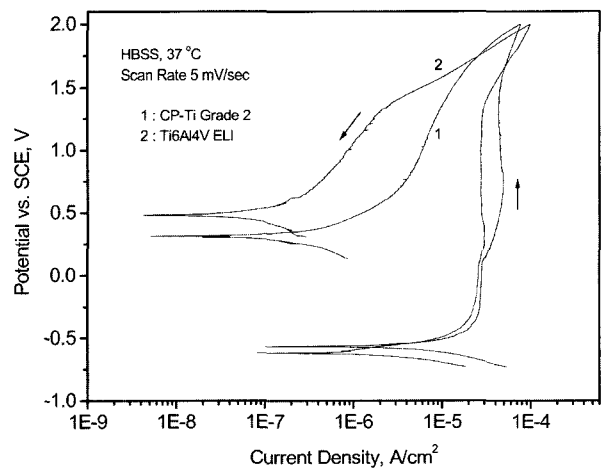


Fig. 7. Cyclic polarization curves of CP-Ti Grade 2 and Ti6Al4V ELI in Hank's balanced salt solution.

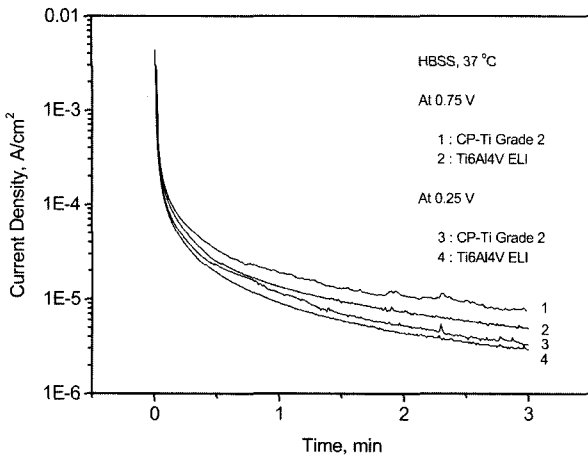


Fig. 8. Potentiostatic current changes of CP-Ti Grade 2 and Ti6Al4V ELI at two different potentials in Hank's balanced salt solution.

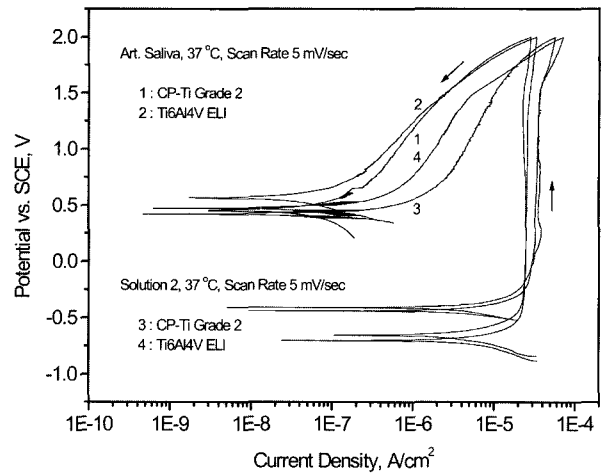


Fig. 10. Cyclic polarization curves of CP-Ti Grade 2 and Ti6Al4V ELI in artificial saliva and solution 2.

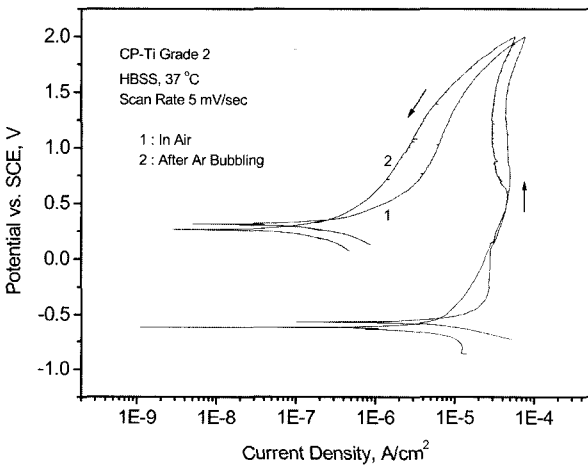


Fig. 9. Cyclic polarization curves of CP-Ti Grade 2 with and without oxygen dissolved in Hank's balanced salt solution.

Hank 용액에서 티타늄 소재의 안정된 부동태 경향은 그림 8의 정전위 실험 결과에서 다시 확인된다. 부동태 영역 내의 일정 전위를 유지시킨 상태에서 전류의 변화를 측정된 결과 시간에 따라서 꾸준히 감소하며 부동태화되는 경향을 보이는데, 이때 그림 7의 순환 분극 곡선에 나타난 두 소재 간의 부동태 전류 차이도 지속적으로 유지된다. 한편 그림 9는 Hank 용액에서 용존 산소를 완전히 제거한 상태에서의 실험 결과로서 전반적인 경향이 그림 7과 유사하게 나타나서 용존 산소가 부동태 특성에 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. 단 분극 초기에 기록된 부식 전위 부근 곡선 형태로 판단할 때 용존 산소를 제거하지 않은 경우에 비해서 부식 전류가 낮아지는 경향을 보이며 그 이후의 부동태 곡선 형태도 약간 달라진다.

그림 10은 또 다른 인공 체액인 인공 타액, 그리

고 음식물 섭취 등의 영향으로 산과 염화물 농도가 증가된 경우를 가정한 용액 2에서의 순환 분극 곡선을 비교한 결과이다. 전체적인 경향은 그림 7의 Hank 용액에서와 유사하지만 두 용액의 조성 차이로 인하여 부동태 전류, 제 2 부식 전위 등에서는 다소 차이를 보인다. 즉 인공 타액에서는 낮은 염화물 농도 등으로 인하여 낮은 부동태 전류를 나타내지만, 용액 2에서는 높은 산 및 염화물 농도로 인하여 예상대로 높은 부동태 전류를 나타낸다. 주사 방향 역전 시 나타나는 제 2 부식 전위도 인공 타액에서 보다 용액 2에서 낮게 나타나서 산 및 염화물 농도 증가에 따른 부동태 층의 약화 경향을 반영한다. 이때 두 소재 간의 차이를 비교하면 부동태 전류 값에 있어서 반응성이 약한 인공 타액에서는 눈에 띄는 차이가 발견되지 않으나 용액 2에서는 그림 7의 Hank 용액에서와 같이 Ti6Al4V ELI가 CP-Ti Grade 2 보다 다소 낮게 나타난다. 제 2 부식 전위는 Hank 용액에서와 마찬가지로 두 용액 모두에서 Ti6Al4V ELI가 높게 나타난다.

#### 4. 고 찰

티타늄 및 티타늄을 주 성분으로 하는 합금의 우수한 내식성에 대해서는 이미 여러 문헌에서 다양하게 언급되어 왔다. Elagli 등<sup>9)</sup>은 인공 타액 내에서 여러 다른 치과용 합금과 전기화학적 특성을 비교 실험한 결과 순수 티타늄은 Co-Cr 합금 이상, 그리고 경우에 따라서는 귀금속 합금에 필적하는 내식성을 갖는다고 보고하였다. 신 등<sup>8)</sup>도 몇몇 대표적인 티타늄계 합금을 포함한 비귀금속계 소재에 대해서 인공 타액에 몇 가지 성분을 첨가한 상태에서 전기화학적 특성을 평가한 결과 염소 이온, 황

이온, 불소 이온, 기타 등의 첨가에 따른 내식성 변화가 거의 없었다고 보고하였다. 또한 Gonzalez와 Mirza-Rosca<sup>6)</sup>는 비교적 최근에 개발된 티타늄 합금 종류들을 포함한 다양한 티타늄 합금들에 대한 전기화학적 임피던스 실험을 통하여 부동태 특성을 보다 정량적으로 평가하였다. 이들은 부동태 층 형성에 있어서 염소 이온의 역할로서 티타늄 염화물 형성과 그의 가수분해에 의한 산화물 형성 모델을 제안하였다.

본 연구에서는 티타늄 및 그 합금이 치과용 임플란트 소재로서 체내에서 접할 수 있는 혈액 및 타액 조건을 가정하여 보다 다양한 인공 체액에서 우수한 자연 용출 및 전기화학적 부식 특성을 실험하였다. 그 결과 실험 조건에 큰 관계없이 표면에 안정한 산화층 형성이 관찰되었고 그에 따른 부동태 특성도 나타났다. 특히 동전위 분극 실험의 경우에 산화 전위가 증가할수록 산화층은 더욱 안정화되는 경향을 보였고, 1.5 V의 산화 전위에 이르기까지도 뚜렷한 부동태 파괴 현상은 발견되지 않았다. 그 이상의 전위에서 전류의 완만한 증가 경향이 나타나기는 하였으나 순수하게 부동태 층의 파괴에 기인하는 것으로 해석되지는 않았다. 즉 주사 방향을 역전시키는 전위를 2.0 V 이상까지 높여도 이력 현상이 계속 심해지고 제 2 부식 전위가 따라서 증가하는 경향을 보이는 데, 이같이 높은 전위 범위에서도 산화층이 지속적으로 성장하거나 적어도 파괴와 성장이 동시에 일어나는 것으로 판단되었다. 어쨌든 이러한 산화층의 지속적인 성장 특성은 티타늄계 소재가 알루미늄계 소재와 마찬가지로 양극 산화로 명명되는 두꺼운 전기화학적 표면 산화층 형성 공정에 의해서 가공될 수 있음을 보여 주는 것이기도 하다.

#### 4.1 산소에 의한 영향

그림 1에서와 같이 신선한 표면의 티타늄 소재를 용액과 접촉시키는 경우에 나타나는 시간에 따른 개방 회로 전위의 증가 경향은 표면 산화 반응에 의한 부동태 층 형성에 의한 것으로 판단되며 따라서 개방 회로 전위의 증가 폭은 그 반응의 정도를 나타낸다. 따라서 그림 2에서와 같이 일정 시간 공기 중에서 방치한 티타늄 소재를 사용한 경우에는 공기 중에서 이미 형성된 산화층의 영향으로 더 이상 용액에 의한 영향을 받지 않는 것으로 보인다. 티타늄 표면에서의 산화 반응은 공기 중 산소 또는 용액의 용존 산소와의 단순한 결합도 가능하겠으나 실험 결과에 따르면 용액을 구성하는 다양한 성분들과의 반응 가능성도 배제할 수 없다. 즉 그림 3,

9에서와 같이 신선한 표면의 티타늄 소재를 용존 산소가 제거된 용액에서 사용한 경우에 예상대로 상대적으로 낮은 개방 회로 전위, 낮은 부식 전류, 낮은 부동태 전류 등을 보이는 것은 사실이나, 시간에 따른 개방 회로 전위 증가, 뚜렷한 전기화학적 부동태 특성 등은 변함없이 나타나서 공기 중 산소 또는 용액의 용존 산소 없이도 표면 산화 반응이 진행될 수 있음을 보여 주고 있다.

#### 4.2 온도에 의한 영향

대부분의 화학 반응에서 그렇듯이 온도가 상승함에 따라서 티타늄 표면의 산화 반응이 촉진되고 이는 그림 3에서 급격한 개방 회로 전위의 증가로 나타난다. 반면 순환 분극 실험에서는 부식 전위의 증가 외에 다른 뚜렷한 변화가 관찰되지 않았는데, 반복적인 실험을 통해서 부동태 전류가 약간 증가 경향을 보이는 경우도 있었으나 재현성 있는 결과는 아니었다. 충분히 낮은 주사 속도를 사용하므로써 전기화학적 산화 반응으로 형성되는 부동태 층의 안정 전위 영역을 평가하는 분극 실험의 특성 상 온도에 의한 영향을 반영하기에 적합하지 않은 것으로 보인다. 즉 티타늄계 소재는 분극 실험의 시작 단계에서부터 이미 안정된 부동태 층을 형성하게 되고 따라서 온도에 의한 영향이 거의 드러나지 않게 되는 것으로 판단된다.

#### 4.3 산, 염화물 등 체액 조성 성분에 의한 영향

그림 7과 10에서 나타나듯이 인공 타액에 비해서 산 또는 염화물 농도가 높은 Hank 용액과 용액 2에서는 상대적으로 높은 부동태 전류와 낮은 제 2 부식 전위가 얻어진다. 이는 티타늄계 소재와 같이 그 내식성을 부동태 특성에 의존하는 경우에 용액 조성이 부동태 층의 안정성에 영향을 미칠 수 있음을 의미하는 것으로서 산, 염화물 등의 성분에 의해서 부동태 층의 안정성이 저하되는 것으로 해석된다. 또한 그림 11에서와 같이 용액 2와 동일한 농도의 산만을 포함하는 용액에서 실험한 결과 더 낮은 부동태 전류와 높은 제 2 부식 전위를 나타내는 반면 동일한 농도의 염화물만을 포함하는 용액에서 실험한 결과 용액 2에서와 거의 일치하는 분극 곡선이 얻어진다. 즉 산과 염화물 성분 모두 부동태의 안정성을 저해하는 역할을 하나 산 보다는 염화물의 영향이 더 크음을 알 수 있다. 이 같은 경향은 표 3의 정적 침지 실험 결과에서도 나타나서 높은 농도의 산으로만 구성된 용액 1(pH 1.1)을 사용한 경우에 비해서 그 보다 낮은 농도의 산과 함께 염화물을 포함하는 용액 2(pH 2.2)를 사용한

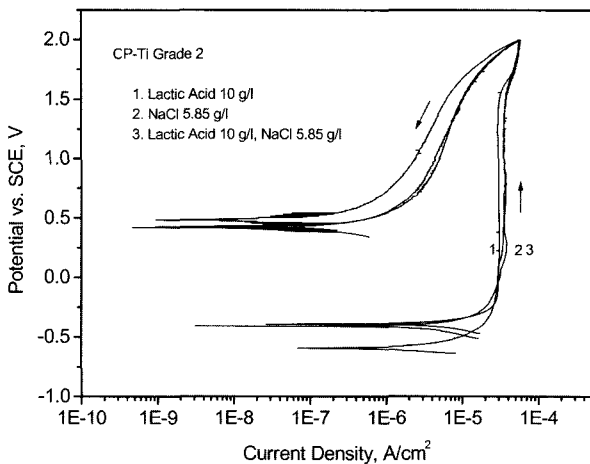


Fig. 11. Effect of acid and chloride on cyclic polarization curves.

경우에 더 높은 증금속 용출량을 기록하였다.

치과용 임플란트는 그 디자인에 따라서 다소 차이는 있으나 식립 시에 부분적으로 혈액 및 타액에 접촉하게 된다. 혈액의 경우에는 중성의 일정한 조성 및 온도 조건을 유지하는 것으로 볼 수 있으나 비교적 높은 농도의 염화물을 포함하고 있으며 타액의 경우에 음식물, 구강위생제 등 섭취물의 종류에 따라서 다양한 조성 및 온도 조건이 가능하게 된다. 위의 실험 결과에 따르면 이들 체액의 성분으로 존재 가능한 산 및 염화물, 특히 후자의 경우에 티타늄계 소재의 내식성에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 일단 표면이 산화 반응에 의해서 부동태화된 이후에는 특유의 내식성으로 인하여 부식이 둔화되거나 정지될 수도 있으나, 마모 또는 상대적 운동에 의해서 부동태가 파괴될 수 있는 가능성을 배제할 수는 없다. 그 밖에도 고립된 부위에서의 틈 부식, 그리고 다른 체액이 다른 위치에서 동시에 접촉하므로써 발생 가능한 일종의 갈바니 전지 현상 등에도 체액의 조성 성분이 영향을 미칠 수 있음을 고려할 때 임플란트의 부식 거동에 있어서 가장 중요한 변수라고 판단된다.

#### 4.4 소재의 종류에 따른 영향

위의 여러 실험 결과에서 CP-Ti Grade 2와 Ti6Al4V ELI 두 티타늄계 소재 모두 산화 조건에서 표면에 안정한 산화층을 형성하고 그에 따른 뚜렷한 부동태 특성이 관찰된다. 그림 5에서 합금인 Ti6Al4V ELI는 Al, V 등 주요 합금 성분에도 불구하고 순수 티타늄인 CP-Ti Grade 2와 유사한 피크 특성을 보여 준다. 이는 소량의 첨가 성분에 의해서 유지되는  $\alpha + \beta$  복합적 고용체 구조가 전기화학적 산화 특성에 있어서 순수 티타늄과 크게 다르지

않음을 의미한다. 그러나 그림 1, 2, 4, 5, 10의 여러 결과에서 나타나듯이 온도, 그리고 산과 염화물 농도가 증가한 조건에서는 두 티타늄계 소재 간에 차이가 관찰된다. 즉 CP-Ti Grade 2가 Ti6Al4V ELI 보다 시간에 따라서 급격한 개방 회로 전위의 증가세를 보이며, 동전위 분극 실험에 있어서도 다소 높은 부동태 전위를 갖는다. 이는 용액 중에서 CP-Ti Grade 2가 Ti6Al4V ELI보다 높은 반응성을 가지게 됨을 의미한다.

Gonzalez 등<sup>6)</sup>은 티타늄계 합금 중  $\alpha$ 상 안정제로 첨가되는 Al 성분이 내식성에 부정적인 영향을 미치나,  $\beta$ 상 안정제로 첨가되는 Mo, V, Fe 등이 부동태 특성을 강화시키는 역할을 한다고 보고하였다. 또한 0.4 V까지의 전기화학적 산화 조건에서 형성되는 부동태 층의 저항을 산출한 결과 Ti7Al4.5V 등의 합금이 순수 티타늄에 비해서 높은 저항 값을 가지며 따라서 높은 내식성을 가진다고 주장하였다. 이는 순수 티타늄인 CP-Ti Grade 2에 비해서 Ti6Al4V ELI이 낮은 반응성을 보이는 위의 실험 결과와도 일치되는 것이나 이로서 Ti6Al4V ELI이 장기적으로도 반드시 높은 내식성을 가질 것으로 예상하기는 어렵다. 즉 표 3의 정적 침지 실험 결과에서와 같이 CP-Ti Grade 2가 장시간에 걸쳐서 표면에 형성된 두꺼운 산화층을 형성하므로써 Ti6Al4V ELI에 비해서 오히려 낮은 증금속 용출량을 기록하기도 한다. 또한 그림 2에서는 공기 중에서 CP-Ti Grade 2가 Ti6Al4V ELI 보다 쉽게 산화되지만 시간이 지남에 따라서 더 두꺼운 산화층을 형성하고 따라서 용액 중에서 더 높은 개방 회로 전위를 가짐을 보여 준다. 따라서 Gonzalez 등의 실험에서와 같이 순간적으로 형성된 부동태 층의 저항을 측정하므로써 그 상대적인 내식성을 예측하는 데는 한계가 있다고 판단되며 특히 온도, 용액 조성 등 소재의 반응성에 영향을 미치는 조건에 따라서 결과가 달라질 수도 있을 것으로 보인다.

대부분의 동전위 분극 실험 결과에서 Ti6Al4V ELI은 CP-Ti Grade 2에 비해서 1.5 V 이상에서 나타나는 전류의 증가 경향이 두드러지며, 주사 방향 역전 후 나타나는 제 2 부식 전위도 높게 나타난다. 이러한 전류의 증가 경향 차이는 그 전류의 원인이 단 순히 부동태 층의 파괴에 의한 것이든 또는 산화층의 성장에 의한 것이든 간에 높은 산화 전위 영역에서 두 소재 간의 산화 경향에 미세한 차이가 있음을 나타낸다. 이상과 같이 두 소재 간 개방 회로 전위 차이, 부동태 전류의 차이, 부동태 이후 나타나는 전류 증가 경향의 차이, 그리고 주사 방향 역전 후 나타나는 제 2 부식 전위의 차이 등은 모두



두 소재 간의 조성 차이에서 기인하는 것으로 생각되나 보다 자세한 것은 이들 산화층의 성질에 대한 추가적인 연구에 의해서 밝혀져야 할 것으로 보인다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 임플란트 소재로 사용되는 CP-Ti Grade 2 및 Ti6Al4V ELI 두 티타늄계 소재를 대상으로 ISO 10271 : 2001 규격에 따른 정적 침지 실험 및 전기화학적 산화 실험을 통해서 그 부식 특성을 규명하고자 하였다. 식립된 임플란트가 처할 수 있는 체액과 유사한 용액 조건에서 자연 용출 특성, 개방 회로 전위, 동전위 분극 곡선 등을 분석하므로써 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 모든 인공 체액 실험 조건에서 두 티타늄계 소재의 표면에 안정된 부동태 층이 형성된다. 따라서 정상적인 체액 조건에서 단기간에는 중금속이 거의 용출되지 않으며, 전기화학적으로 2.0 V(vs. SCE) 이상의 산화 전위 범위까지도 공식 등 뚜렷한 파괴 현상 없이 부동태 층이 유지된다.

2. 용존 산소, 높은 온도 등의 용액 환경은 표면 부동태 층의 형성을 촉진시키는 역할을 한다. 그러나 용존 산소가 없는 경우에도 체액의 다른 성분과 산화 반응에 의해서 안정된 부동태 층이 형성된다.

3. 체액 중에 포함되어 있는 산 또는 염화물 성분은 그 농도가 높아지면 표면 부동태 층의 안정성을 저하시키는 역할을 한다. 산에 비해서 특히 염화물에 의한 영향이 상대적으로 크게 나타난다.

4. CP-Ti Grade 2는 Ti6Al4V ELI에 비해서 공기 중 또는 체액 중에서 더 높은 반응성을 나타내며 그 차이는 온도, 산 및 염화물 농도가 높을수록 커진다. 그러나 높은 반응성으로 인하여 표면에 두꺼운 산화층이 형성되고 경우에 따라서는 오히려 더 높은 내식성을 부여하기도 한다.

## 후 기

본 연구는 한국과학재단 지역대학 우수과학자 육성지원 연구사업(과제번호 : R05-2002-000-01106-0)에 의하여 이루어진 것으로 연구비 지원에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. H. A. Luckey, Kubli Jr, A Titanium Alloys in Surgical Implant, STP 796, American Society for Testing and materials, New York (1983).
2. J. Breme, V. Biehl, Handbook of Biomaterial Properties, J. Black, G. Hastings (ed.), Chapman and Hall, London (1998) 179.
3. 신지훈, 이규환, 생체용 금속 재료, Biomater. Res., 3 (1999) 28.
4. D. F. Williams, Titanium in Medicine, D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen (ed.), Springer, Berlin (2001) 13.
5. H. L. Freese, M. G. Volas, J. R. Wood, Titanium in Medicine, D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen (ed.), Springer, Berlin (2001) 26.
6. J. E. G. Gonzalez, J. C. Mirza-Rosca, Study of the Corrosion Behavior of Titanium and Some of Its Alloys for Biomedical and Dental Implant Applications, J. Electroanal. Chem., 471 (1999) 109.
7. K. Wang, The Use of Titanium for Medical Applications in the USA, Mater. Sci. Eng., A213 (1996) 134.
8. 신현철, 임범순, 김철위, 부식 조건에 따른 치과용 비귀금속계 합금의 전기화학적 부식에 관한 연구, 서울대치대논문집, 20 (1996) 199.
9. K. Elagli, M. Traisnel, H. F. Hilderbrand, Electrochemical Behaviour of Titanium and Dental Alloys in Artificial Saliva, Electrochim. Acta, 18 (1993) 1769.
10. S. G. Steinemann, Metal Implants and Surface Reactions, Injury, 27 (1996) S-C16.
11. 손원우, 김교한, 김형일, Hanawa T, 정용수, 양극산화법에 의한 타이타늄 산화 피막의 특성, Biomater. Res., 4 (2000) 66.
12. Y. T. Sul, C. B. Johansson, Y. Jeong, T. Albrektsson, The Electrochemical Oxide Growth Behavior on Titanium in Acid and Alkaline Electrolytes, Med. Eng. Phys., 23 (2001) 329.
13. ISO 10271, Dental Metallic Materials - Corrosion Test Methods, International Organization for Standardization, (2001).