

Ti계 임플란트재료와 연결구조물합금간의 갈바닉 부식에 대한 연구

송 홍 석 · 박 용 수* · 김 재 철**

한국가스공사 연구개발원, *연세대학교 금속공학과, **한국전력공사 기술연구원

A Study on galvanic corrosion of Ti and its alloys coupled to their supraconstruction alloys

H. S. Song, Y. S. Park*, and J. C. Kim**

R&D Training Center, Korea Gas Corporation,

*Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei University **Research Center, Korea Electric Power Corporation

Galvanic corrosion behaviors of Ti and its alloys as implant have been investigated when these materials were coupled to their supraconstruction alloys in 0.9% NaCl solution at 37°C. The least galvanic current was measured when Ti or Ti-6Al-4V was coupled to Au-Ag alloy. And, when Ti and Ti-6Al-4V were coupled to Ni-Cr alloy respectively, Be ion was detected by ICP analyses. The dissolution rate of Be was higher than any other alloying elements.

1. 서 론

임플란트재료로서 사용되는 물질들은 크게 금속 재료, 플라스틱 고분자 재료, 세라믹 재료 등으로 구분되며, 금속 임플란트 재료 중에서 ASTM 316L, Vitallium, Ti, Ti-6Al-4V 등이 주로 사용되고 있다.^{1,2)} 이러한 임플란트 재료가 갖추어야 할 조건은 적절한 기계적 성질(mechanical property) 뿐만 아니라 생체적합성(biocompatibility)을 필요로 한다.³⁾ 임플란트 재료가 체내에 이식되었을 때 체내의 각종 부식성 환경에 의해 생성된 중금속이온 및 부식산물들은 장·단기적으로 체내에 축적되고 발암물질로 작용하거나 알레르기반응에 관여하기도 한다.^{4,5)} 또한 체내의 임플란트재료는 신체의 움직

임에 의해서 여러가지 기계적 하중을 받게 되어 응력부식균열, 부식피로, 마모, 등의 부식현상이 초래되고,⁶⁾ 특히 이종금속이 접촉하게 되면 단독으로 사용되어 나타나는 부식 특성과는 다른 현상이 일어나게 된다.^{7,8)}

현재 임플란트 재료로서 Cl⁻ 환경에서 우수한 내식성을 가진 Ti 및 Ti-6Al-4V이 316과 Vitallium(Co 기지 합금)과 함께 사용되고 있으며, 단독의 임플란트 재료에 대한 연구는 활발히 진행되고 있으나 이종금속에 의한 갈바닉 부식 특성에 대한 보고는 많지 않다. 특히 치과용 임플란트의 경우 연결구조물 합금과 접촉하여 사용된다.

따라서 본 연구에서는 일반적으로 많은 연구자들에 의해 사용된 37°C, 0.9% NaCl 용액⁹⁾중

Table 1. Chemical composition of experimental implant alloys(wt%)

Specimen Element	Ti	Ti-6Al-4V	Vitallium	316L	SS1	Au
C	0.05	0.03	0.2	0.02	0.048	24K
Ti	99.6	89.57	—	—	—	—
Al	—	6.03	—	—	0.011	—
V	—	4.01	—	—	22.43	—
Cr	—	—	27.80	16.24	20.53	—
Ni	—	—	tr.	12.09	—	—
Co	—	—	64.05	—	6.30	—
Mo	—	—	5.75	2.11	—	—
Au	—	—	—	—	0.28	—
Mn	—	—	—	1.66	1.07	—
Si	—	—	—	0.5	0.02	—
P	—	—	—	0.03	0.004	—
S	—	—	—	0.01	—	—

에서 Ti, Ti-6Al-4V합금과 임상 적용시와 동일한 방법으로 주조된 연결구조물 합금들에 대하여 이들이 전기적으로 접촉할 때 일어나는 갈바닉 부식특성을 평가하여 임플란트와 연결구조물 합금간의 최적의 갈바닉 쌍을 찾고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작 및 채취

실험 합금은 Ti, Ti-6Al-4V, 316L과 Vitallium

Table 2. Chemical composition of experimental supprconstruction alloy(wt%)

Specimen Element	Ni-Cr alloy	Co-Cr alloy	Au-Ag alloy	Ag-Pd alloy
Ag	—	—	12.3	58.5
Au	—	—	72.0	—
Be	1.7	—	—	—
Co	—	49.3	—	—
Cr	13.5	21.0	—	—
Cu	—	—	—	10.5
Mo	5.3	—	—	—
Ni	75.4	10.8	—	—
Pd	—	—	3.1	27.4
Pt	—	—	3.2	—
W	—	15.2	—	—

시편을 구입하였다. Gold, Ni-Cr합금, Co-Cr합금, Au-Ag합금 등은 치과용 연결구조물들을 현장에서 주조할 때와 동일한 방법으로 $1.5 \times 1.5 \times 0.15\text{cm}^3$ 크기의 정전위 분극 곡선용 시편과 $4 \times 5 \times 0.15\text{cm}^3$ 크기의 갈바닉 전류 측정용 시편을 lost wax법으로 주조한 후 수냉하였다. 이렇게 구입한 실험합금과 용해하여 제작한 실험 합금의 화학적 조성을 Table 1, 2에 나타내었다. 준비된 시편들은 연마후 정전위 분극 시험, 부식 전위변화 시험, 부식속도 시험 등에 사용하였으며 갈바닉 부식 시험을 행한 후 용액을 각각 50m/씩 채취하여 ICP방출분석(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Analytical Spectroscopy)을 행하였다.

2.2 동전위 분극시험

시편중에서 Ti과 Ti-6Al-4V은 표면의 산화피막 형성으로 인하여 경납을 이용한 접합이 불가능하므로 기계적 접촉을 시켰으며, 나머지 시편들은 한 면에 경납을 이용하여 피복된 상업용 copper wire를 접합시키고 이들을 mounting하였다. 경납으로 접합시킨 면의 반대편 면은 에머리 페이퍼를 사용하여 600번까지 연마한 후 증류수로 세척하고 시편의 표면중 $1 \times 1\text{cm}^2$ 의 면

적만 노출되도록하고 나머지 부분은 상업용 투명 락커로 칠해주었다. 정전위 분극 곡선을 위한 시험용액은 pH 7.0으로 보정된 0.9% NaCl 용액을 37°C에서 유지하여 사용하였다. 사용용액은 용존산소를 제거하기 위하여 1시간 동안 질소를 불어넣어 주었으며 그 후 시편을 반응조에 넣고 potentiostat에 연결하여 cell을 형성하였다. 시편을 장착한 후 먼저 -800mV(SCE)의 전위를 인가하여 10분간 유지시켰는데 이는 -800mV에서는 시편의 표면에서 환원반응이 일어나므로 표면의 산화물을 제거하기 위해서이다. 한편 용액의 윗부분에는 10분간 질소를 불어넣어 기상탈기를 시켰다. 그 후 양(+)의 방향으로 60mV/min의 속도로 전위를 상승시키면서 시험하였다.

2.3 침적 시험

시편을 mounting하여 에머리 페이퍼로 1500번까지 연마한 후, 아세톤으로 초음파 세척하고 증류수로 수세 후 건조시켜 준비하였으며, 초기 무게를 0.1mg단위까지 측정 한 후 동전위분극 실험시와 동일한 용액에서 7일간 침적실험을 행하였다. 시험 후 시편은 아세톤으로 초음파탈지, 증류수로 수세 후 건조시켰으며 무게를 측정하여 초기 무게와의 차를 구하였다. 또한 침적 후의 시편에 대하여 주사전자현미경(SEM)으로 표면을 관찰하였다.

2.4 갈바닉 부식전류 측정 및 ICP방출분석에 의한 용액분석

시편을 에머리 페이퍼로 600번까지 연마하였으며, 용액은 동전위분극 실험시와 동일한 용액을 800ml 취하여 thermostat으로 온도를 37°C로 유지하였으며 그 용액중에 두 시편간의 거리를 0.5cm로 고정하였다. 두 시편이 접촉할 때 흐르는 갈바닉 전류를 Zero Resistance Ammeter를 이용하여 측정하고 이를 recorder로 24시간 동안 기록하였다. 이 때 사용된 장치의 전

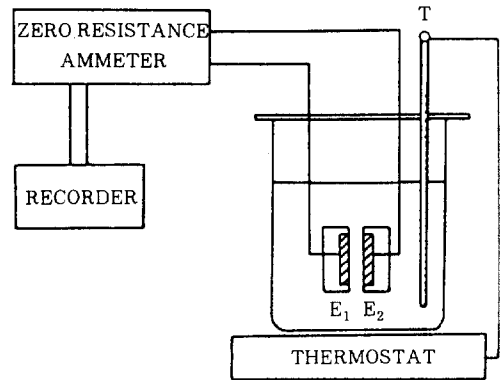


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup for the galvanic current measurement

체 개략도를 Fig.1에 나타내었다. 이렇게 갈바닉 전류를 측정 한 후 각 용액중에서 50ml씩을 채취하여 ICP방출 분석을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 동전위분극시험

Fig.2는 각 임플란트 재료들에 대하여 동전위분극시험을 행한 결과이다. Ti 및 Ti-6Al-4V합금은 비슷한 경향을 나타내어 -250mV내외의 부식전위를 갖고 있으며 전위가 상승함에도 불구하고 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도의 낮은 전류밀도를 유지하며 실험범위 한인 1000mV이내에서 부동태가

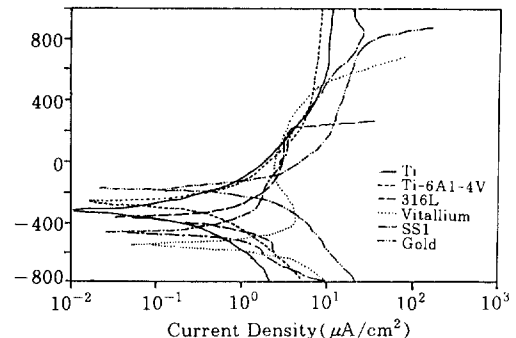


Fig. 2. Anodic polarization curves of the experimental implant alloys in deaerated 0.9% NaCl solution at 37°C

파괴되지 않았다. 또한 기존의 임플란트 재료로 사용되었던 316L 오스테나이트 스테인리스강의 경우 Ti보다 더 낮은 부식전위를 가지고 있지만 전위가 약간 상승하여 220mV 정도의 전위가 인가되면 공식이 발생하면서 급격히 용해되는 양상을 보이고 있다. Vitallium의 경우 부식전위는 -500mV 정도로 시험한 임플란트 재료들 중에서 가장 낮지만 인가전위가 상승함에 따라 Cr과 Mo의 효과에 의해 부동태 상태에서 가장 낮은 전류밀도를 나타냈다. 그러나 전위가 더 상승함에 따라 전면적으로 균일부식이 일어남을 관찰할 수 있었다. 316L과 같은 오스테나이트계 스테인리스강이며 강한 산성 분위기에서도 치밀한 부동태 피막을 형성하여 우수한 내식성을 보이는 것으로 알려진 SS1의 경우, 부식전위는 316L의 부식전위보다 더 낮은 값을 갖고 있지만 전위의 상승에도 불구하고 316L과 달리 공식이 발생하지 않고 우수한 내식성을 가지고 있음을 알 수 있다. 그러나 귀금속으로서 다른 임플란트 재료와 비교하기 위하여 사용된 Au의 경우 갈바닉 계열에서 예측할 수 있듯이 가장 높은 부식전위를 나타내고 800mV 이하의 전위에서 비교적 낮은 전류밀도를 유지하지만 800mV 이상에서는 전류밀도가 급격히 증가하는 경향을 나타내었다.

한편, Fig.3은 연결구조물합금들에 대한 동전

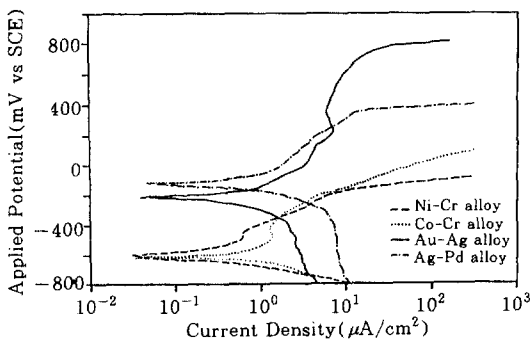


Fig. 3. Anodic polarization curves of the experimental implant alloys in deaerated 0.9% NaCl solution at 37°C

위분극곡선의 결과를 보여준다. Ni-Cr합금과 Co-Cr합금의 경우 두 합금 모두 -500mV 이하의 낮은 부식전위를 갖고 있으며 약간의 전위상승에도 불구하고 급격히 전면부식이 발생함을 관찰할 수 있었다. Ag-Pd합금의 경우는 비록 100mV 정도의 높은 부식전위를 갖지만 비한 부식 전위를 나타내는 Ni-Cr합금 등과 유사한 경향의 양극분극곡선을 가진다. 또한 Au-Ag합금의 경우 임플란트재료의 동전위분극선중에서 Gold의 거동과 유사한 결과를 관찰할 수 있다. 이들 연결구조물합금들은 임상 적용시와 동일한 방법으로 제조되었기 때문에 주조 조직의 계면과 같은 불균일한 상에서 우선적으로 용해가 일어남으로써 내식성이 우수하지 못한 것으로 생각되며, 내식성 향상을 위해서는 균질화 처리와 같은 적절한 열처리를 통한 연구가 후속되어야 할 것이다.

3.2 침적시험

임플란트 재료들과 연결구조물합금 중에서 무게감량이 나타난 것은 없었으며 따라서 육안으로 관찰하였을 때 시편의 상태는 거의 변화가 없었다. 이들을 주사전자현미경(SEM)으로 2500배 배율로 확대하여 표면관찰을 행하였으며 그 결과를 각각 Photo. 1과 2에 나타내었다. 임플란트 재료들 중에서 Ti, Ti-6Al-4V, 316L, Vitallium, SS1 등은 공식이 발생하지 않았음을 관찰할 수 있으나 Au에 있어서는 미세한 핏트가 나타나고 있다. 또한 연결구조물합금들 중에서 Ni-Cr합금, Co-Cr합금이 1~2μm 정도 크기의 비교적 큰 핏트를 형성했음을 알 수 있고, Au-Ag합금과 Ag-Pd합금에서는 미세한 핏트가 시편전체에서 관찰되었다. 즉 실제 임상처리시와 동일한 방법으로 제조된 시편들에 있어서는 크거나 낮은 여러 크기의 핏트가 관찰되었는데 이는 주로 주조 조직상에서 계면과 같은 불균일한 상이 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

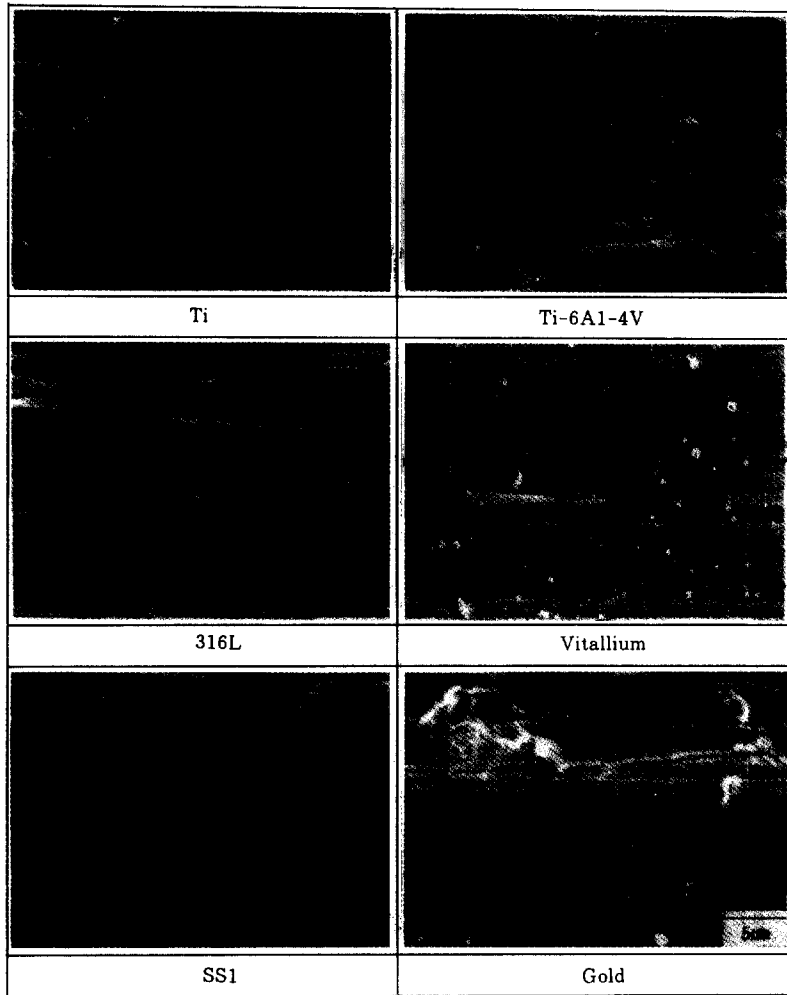


Photo. 1. SEM-microphotographs of implant alloys after the immersion test in 0.9% NaCl solution for 7days at 37°C

Table 3. Corrosion potential before galvanic current measurements

	Ti	Ti-6Al-4V	Ni-Cr alloy	Co-Cr alloy	Au-Ag alloy	Ag-Pd alloy
E_{corr} vs. SCE	-90mV	-70mV	-386mV	-280mV	-94mV	90mV

3.3 갈바닉 부식전류 측정 및 ICP방출분석에 의한 용액 분석

실제 임상처리의 조건을 가정하여 전처리된

시편을 용액에 담그고 실험 2분전 각 시편의 부식전위를 각 3회씩 측정하여 평균값을 구한 결과를 Table 3에 나타내었다. 이를 기초로 하여 임플란트 재료와 연결구조합금간의 갈바닉 부식전류를 측정하여 그 결과를 Fig. 4과 5에 나타내었으며, Ti과 Ti-6Al-4V이 양극으로 작용하여 용해할 때 음의 전류밀도 값으로 표시하였다. Ti과 Ag-Pd합금이 갈바닉쌍을 이룰 때 비전위를 갖는 Ti이 양극으로 작용하여 주로 산화반응이 일어나고 귀전위를 갖는 Ag-Pd합금이 음극

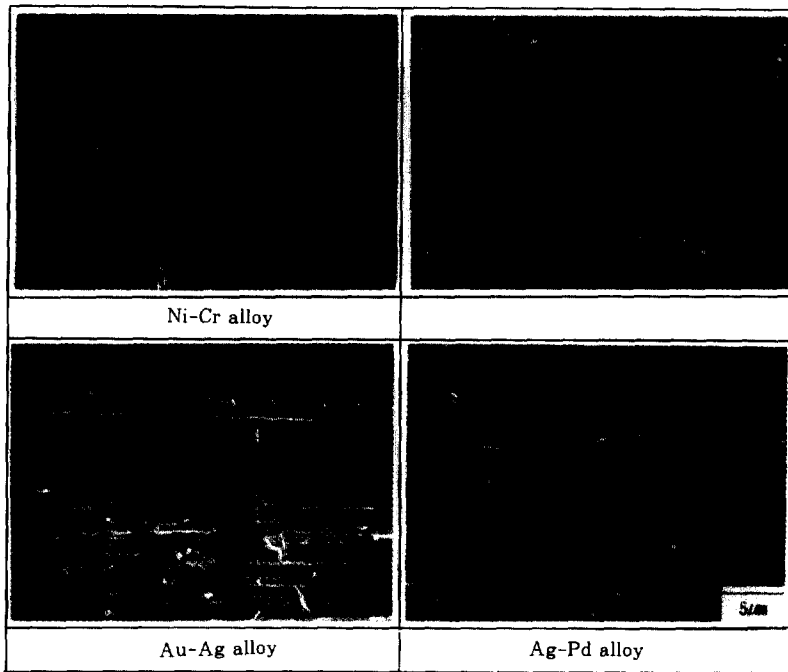


Photo. 2. SEM-microphotographs of supraconstruction alloys after the immersion test in 0.9% NaCl solution for 7days at 37°C

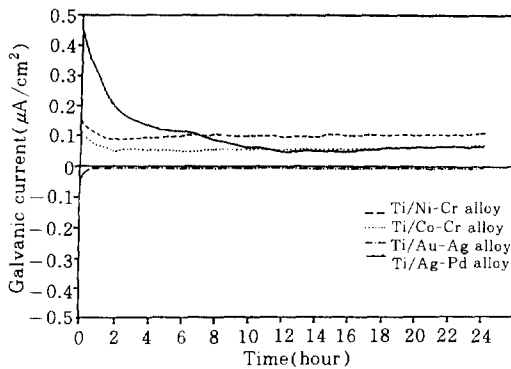


Fig. 4. Galvanic current density curves with time for Ti/supraconstructions

으로 작용하여 주로 환원반응이 일어났음을 알 수 있다. 반면에 Ti과 Ni-Cr합금, Co-Cr합금, Au-Ag합금이 갈바닉쌍을 이룰 때는 연결구조물합금들이 양극으로 작용하여 산화반응이 지배적으로 일어났다.

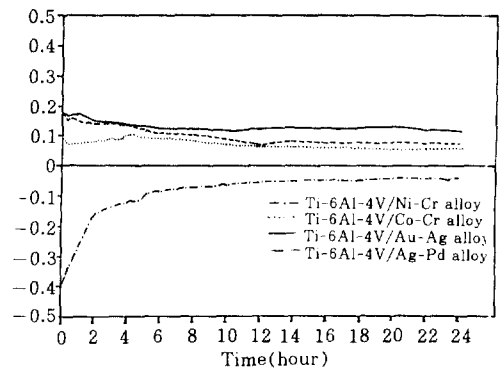


Fig. 5. Galvanic current density curve with time for Ti-6Al-4V/supraconstructions

Ti과 Au-Ag합금이 갈바닉쌍을 이룰 때 시간이 경과함에 따라 전류밀도값이 가장 낮은 값을 유지하게 되었다. 이는 Ti의 부식전위가 -90mV이고 Au-Ag합금의 부식전위가 -94mV이므로 전위차가 극히 작기 때문에 음극 반응에 대한

과전압에 상관없이 낮은 전류밀도값을 유지한 것으로 생각한다. 그러나 Ti과 Ag-Pd합금간의 갈바닉 전류밀도는 큰 전위차로 인하여 초기에 큰 값을 지나 분극의 증가로 시간이 경과함에 따라 전류밀도가 감소하다가 일정해짐을 알 수 있다. 한편 Ti과 Ni-Cr합금, Co-Cr합금은 큰 전위차로 비교적 높은 전류밀도값을 나타낸다.

Ti-6Al-4V합금은 연결구조물합금들과 갈바닉 쌍을 이룰 때 Ti의 부식전위에 비해 Ti-6Al-4V의 부식전위가 약간 높아짐에 따라 각각의 갈바닉 쌍에 의한 전류밀도값이 증가되는 경향을 보이고 있다.

Ti과 Au-Ag합금이 갈바닉쌍을 이룰 때와 마찬가지로 Ti-6Al-4V합금이 Au-Ag합금과 갈바닉쌍을 이루어 어느 정도 시간이 지남에 따라 가장 낮은 갈바닉 전류밀도값을 유지하는 일치된 경향을 보이고 있다. Ti과 Ti-6Al-4V합금이 연결구조물 합금과 갈바닉쌍을 이루었을 때 갈바닉전류를 측정된 후 각각의 용액을 분석한 결과에서 Ti은 검출한인 0.001ppm에서 검출되지 않았다. 특히 Ti과 Ti-6Al-4V합금이 Ag-Pd합금과 갈바닉쌍을 이룰 때 Ti과 Ti-6Al-4V 합금이 양극으로 작용하여 산화반응이 일어났으나 분석된 결과에 의하면 Ti이 검출되지 않았다. 이것은 Ti이 이온화 될 때 이온상태로 용액중에

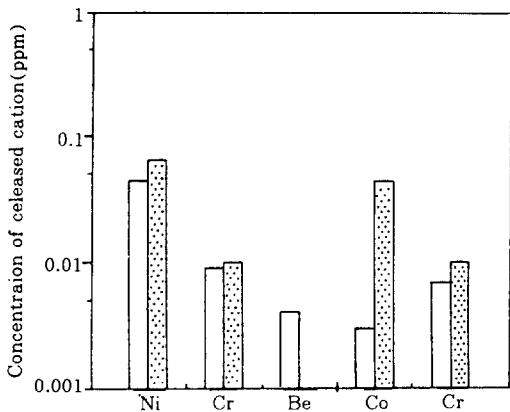


Fig. 6. Comparison of released cation concentration obtained by ICP analysis(□) and Faraday's law (▨) for Ti/Ni-Cr, Co-Cr alloy

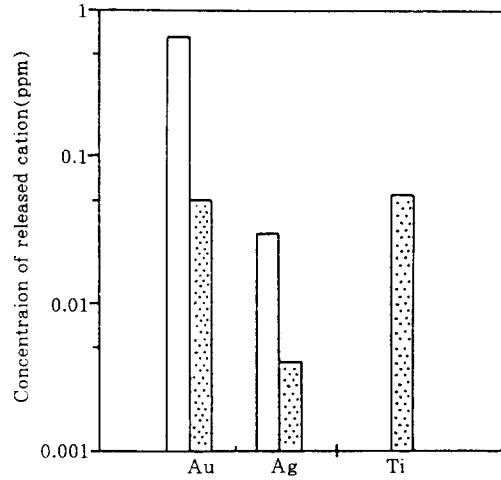


Fig. 7. Comparison of released cation concentration obtained by ICP analysis(□) and Faraday's law (▨) for Ti/Au-Ag, Ag-Pd alloy

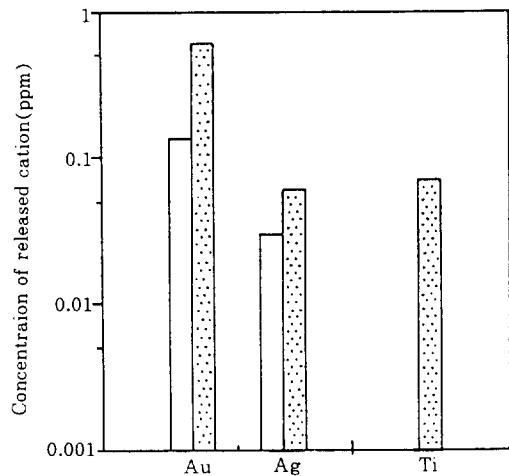


Fig. 8. Comparison of released cation concentration obtained by ICP analysis(□) and Faraday's law (▨) for Ti/6Al-4V/Ni-Cr, Co-Cr alloy

방출되지 않고 산화물 형성에만 기여하기 때문이라고 생각된다.

Faraday법칙에 근거하여 계산한 금속이온의 농도와 ICP방출분석에 의한 금속이온의 농도를 비교하기 위하여 갈바닉쌍에 양극으로 작용한 시편의 주요성분에 대하여 막대그래프화하여 각각 Fig. 6, 7, 8, 9에 나타내었다. Fig. 6에서 일

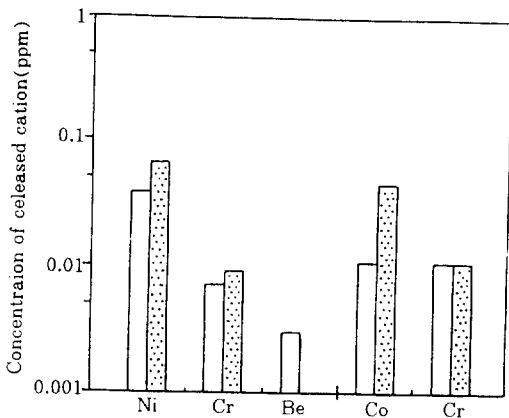


Fig. 9. Comparison of released concentration obtained by ICP analysis(□) and Faraday's law (▨) for Ti/6Al-4V/Au-Ag, Ag-Pd alloy

수 있듯이 Ti과 Ni-Cr합금이 갈바닉쌍을 이룰 때 Ni-Cr합금이 양극으로 작용하였으며 ICP방출분석에 의해서 얻어진 값과 계산된 값이 거의 일치하지만, 특히 주목할 수 있는 것은 Ni-Cr합금의 성분 중에서 인체에 극히 유독한 Be 이온이 검출됨을 알 수 있다. Be 이온의 검출량은 첨가된 합금원소량에 의한 계산값보다 매우 높으며, Be 이온의 용해가 선택적으로 이루어짐을 보이고 있다. Ti과 Co-Cr합금이 갈바닉쌍을 이루었을 경우(Fig. 7) 분석된 Co의 이온농도는 계산값보다 낮지만 Cr이온의 경우 거의 일치된 값을 보인다. Ti과 Au-Ag합금이 갈바닉쌍을 이룬 경우 Au, Ag의 이온농도는 계산값보다 훨씬 높은 농도로 나타남을 알 수 있다. Ti-6Al-4V합금과 Ni-Cr합금이 갈바닉쌍을 이루었을 때 분석값과 계산값은 거의 일치하며 Ti과 Ni-Cr합금의 갈바닉쌍의 경우에서와 같이 Be이온이 검출되었다(Fig. 8). 생체에 사용되는 재료는 기계적 성질 뿐만 아니라 생체적합성의 요건이 만족되어야 하므로 Be이온 검출에 대한 검토가 필요할 것이라고 생각된다. 또한 Au 및 Ag이온은 분석값과 계산값이 대체로 일치하지만 Ti-6Al-4V합금과 Ag-Pd합금이 갈바닉쌍을 이룬 경우(Fig. 9)는 Ti과 Ag-Pd합금이 갈바닉쌍을 이룬 경우

와 같이 Ti이온이 검출되지 않았다.

4. 결 론

37°C, 0.9% NaCl용액중에서 Ti과 Ti-6Al-4V합금의 임플란트 재료와 상용의 Ni-Cr합금, Co-Cr합금, Au-Ag합금, Ag-Pd합금 등의 연결구조물 합금에 대하여 각각 동전위분극시험, 침적시험 등을 행하였으며, 임플란트재료와 연결구조물합금과 갈바닉쌍을 이루어 갈바닉 부식 시험을 행한 후 그 용액에 대하여 ICP 방출분석을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 침적 후 비교적 내식성이 뛰어난 임플란트 재료들은 Au만 제외하고 핏트가 관찰되지 않았지만 연구구조물합금중에서 비한 전위를 갖는 Ni-Cr합금, Co-Cr합금은 큰 핏트를 형성하고 귀한 전위를 갖는 Au-Ag합금, Ag-Pd합금은 작고 많은 핏트를 형성하면서 용해되었다.
2. Ti과 Ti-6Al-4V이 연결구조물합금과 각각 갈바닉쌍을 이룰 때, 연결구조물합금 중에서 가장 귀한 전위를 갖는 Ag-Pd합금을 제외한 Ni-Cr합금, Co-Cr합금, Ag-Pd합금이 양극으로 작용하여 용해되었다.
3. Ti과 Ti-6Al-4V이 연결구조물합금중에서 Au-Ag합금과 연결되었을 때 가장 낮은 갈바닉 전류밀도값을 유지하였다.
4. Ni-Cr 합금이 연결구조물로서 임플란트재료와 갈바닉 쌍을 이룰 때 인체에 유독한 Be 이온이 검출되었으며, Be의 용해속도는 다른 합금 원소에 비해 크게 나타났다.

5. 참고문헌

1. A. N. Cranin : J. Implant 13, 4(1988)
2. P. Worthington : J. Dent. Ed., 52, 12(1988)
3. P. Tetsch, K. L., Ackemann : International Journal of Oral and Maxillofacial Implants, 5, 2(1990)

4. K. Sinibaldi, H. Rosen : 'Clinical Orthopedics and Related Research', 118(1976).
5. U. M. Gross : J. Dent. Ed., 52, 12(1988)
6. K. Nielsen : Br. Corros. J., 22, 4(1987)
7. C. D. Griffin : J. of Biomedical Materials Research, 17, (1983)
8. L. C. Lucas : ibid, 15, (1981)
9. J. Geis-Gerstorfer, H. Weber : Dental Materials 3, 6(1987)