

## Ti과 Ti합금의 SBF에서 Apatite 형성 관찰 및 부식거동 테스트

이승우<sup>†</sup> · 김윤중 · 최재우 · 박중근\* · 김원수\*\* · 김택남

배재대학교 재료공학과  
\*한국과학기술원 재료공학과  
\*\*대전보건대학 치기공과

### Corrosion Analysis and Apatite Forming Ability of Ti and Ti-Alloys in SBF Solution

Seung-Woo Lee<sup>†</sup>, Yun-Jong Kim, Je-Woo Choi, Joong-Keun Park\*,  
Won-Soo Kim\*\* and Taik-Nam Kim

Department of Materials Engineering, Graduate School of Paichai University, 439-6,  
Doma2-dong, Seo-gu, Daejeon, 302-162, Korea

\*Department of Materials Science & Engineering, KAIST, 373-1, Guseong-dong,  
Yuseong-gu, Daejeon, 305-701, Korea

\*\*Dept. of Dental Laboratory Technology, Daejeon Health Science College

(2005년 9월 6일 받음, 2005년 10월 4일 최종수정본 받음)

**Abstract** Ti and Ti alloys are known to have excellent corrosion properties, which is an important aspect for biocompatibility of these implants in human body. In our study, four types of samples (Cp-Ti, Ti-6Al-4V, 0.5 wt.%Fe-Ti and ECAP Ti) were tested for their apatite forming ability and corrosion properties. The micropolished samples were treated with 5 M NaOH solution at 60°C for 24 hours. Each samples was gently washed with distilled water and heat-treated at 600°C for 1 hour. The heat-treated samples were soaked in Simulated Body Fluid (SBF) solution at 36.5°C in an incubator for different period of time. The test revealed that 0.5 wt.%Fe-Ti showing faster apatite growth on the surface (7th day) compared to other samples. Polarization curve test (PCT) was also carried out to determine the corrosion resistance of each samples in SBF solution. ECAP-Ti showed highest corrosion resistance compared to any other samples. 0.5wt.%Fe-Ti showed higher corrosion potential and corrosion current compared to other samples.

**Key words** ECAP, NaOH, simulated body fluid, polarization curve test.

### 1. 서 론

현재 생체재료로 금속, 세라믹 및 고분자 재료들이 사용되어지고 있다. 그 중 임플란트재료로 사용되고 있는 금속재료로는 스텐레스 강, Co-Cr 합금, 순수티탄 및 티탄합금을 들 수 있다.

금속재료의 사용에 있어서 생체재료는 인체 내에 이식되었을 때 주변 조직과 거부반응이 없어야 하고, 생체친화성도 높아야 한다.<sup>1)</sup> 금속 implant 재료 중 Cp-Ti는 낮은 강도 때문에, 이를 대신하여 Ti-6Al-4V이 사용되고 있다. 그러나 이것 또한 체내에 삽입 시, V과 Al이온이 용출되는 문제가 있어, 이를 해결하기 위해 equal channel angular processing(ECAP) 방법으로 연구가 진행되어지고 있다.<sup>2,3)</sup>

한편 Ti은 표면에 TiO<sub>2</sub>의 부동태산화막을 형성함으로 내식성을 갖는다.<sup>4)</sup> 그러나 부식을 유발하는 이온들에 의해 부식이 촉진되며, 이러한 이온들은 체액 중에 많이 분포하고 있다. 금속 임플란트의 부식은 생체적합성과 기계적 특성에 부정적으로 작용할 수 있기 때문에 치명적이다. 금속생체재료의 부식과 표면 산화막의 용해는 체내의 이온함량을 증가시키므로, 두 가지 부정적 영향을 준다. 즉, 이온들의 광범위한 방출은 생체활성에 부정적으로 작용할 수 있으며, 인공뼈나 임플란트의 기계적 약화를 일으킬 수 있다.<sup>5)</sup> 이러한 이유로 생체환경하에서의 부식특성연구가 필요하며, Ringer's solution 또는 phosphate buffer solution에서 연구되어져 왔다.<sup>6,7)</sup>

따라서 본 연구에서는 Cp-Ti, ECAP Cp-Ti, Ti-6Al-4V 그리고 0.5wt.%Fe-Ti등의 4가지 시편을 #120~#2000으로 기계적 연마를 한 후, 1 μm까지 미세연마하였다. 이러한 시편을 5 M NaOH로 알칼리 처리를 한 후, 600°C에

<sup>†</sup>E-Mail : 161sw@hanmail.net

서 열처리하여 주사전자현미경으로 표면을 관찰하였다. 또한 이러한 재료들의 생체적합성에 필수적인 아파타이트의 형성능력을 검토하기 위하여 SBF에서 1~10일간 침적 후에 관찰하였다.

생체환경하에서의 부식특성에 따른 HAp생성능력을 관찰하기 위하여 SBF용액을 사용하여 polarization curve test (PCT)를 실시하여 시편에 따른 부식전위에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에 사용한 시편들은 Cp-Ti (Daido Steel Co. Ltd, Japan, 705°C에서 1시간 30분 등은 조건에서 어닐링 열처리), 한국과학기술원에서 제조된 ECAP Cp-Ti (Cp-Ti를 450°C에서 4pass한 ECAP), Ti-6Al-4V (Oregon Metallurgical Corporation, USA, 705°C에서 1시간 30분 등은 조건에서 어닐링 열처리)과 0.5wt.%Fe-Ti(Daido Steel Co. Ltd, Japan, 705°C에서 1시간 30분 등은 조건에서 어닐링 열처리)합금을 사용하였으며, 그에 대한 조성표를 Table 1에 나타내었다. 이런 시편들을 #120과 #2000의 SiC 연마지로 연마한 후, 1 μm까지 미세연마를 하였다. 그런 후 폴리에틸렌 병에 ethanol을 30 ml 넣고 10분간 초음파 세척한 다음 40°C 건조기에서 건조하였다.

한편, 시편 표면의 부식을 위하여 5 M의 NaOH용액이 담긴 둥근 플라스크에 넣고 shaking incubator에서 60°C로 24시간동안 처리한 다음 증류수로 씻어내었다. 그 후 600°C에서 1시간동안 열처리한 후 SBF에 침적시켰다.

시편표면에 생성되는 아파타이트를 조사하기 위하여, 먼저 5 M NaOH처리와 600°C에서 열처리한 시편을 폴리스틸렌 병 속의 30 ml의 SBF에 침적시켰다. 이 시편을 36.5°C의 인큐베이터에서 1~10일간 보관하였다. 표면의 아파타이트 생성을 조사하기 위하여 SBF에 침적한 시편을 1, 3, 5, 7, 10일 순으로 꺼내어 증류수로 잘 씻은 다음 건조시켰다. 그런 다음 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope, JEOL-5200)을 사용하여 관찰하였다.

## 2.1 SBF의 제조

본 실험에서 사용된 SBF는 Table 2와 같이 사람의 혈장 무기이온 농도와 같은 농도를 갖게 하였다.<sup>8)</sup> 먼저 항온조(water bath)를 36.5°C로 유지시키면서 800 ml의 증류수를 1 l 용기의 폴리에틸렌 비이커에 넣은 후 magnetic stirrer로 교반하였다. SBF의 제조에 NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, KCl, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 1 mol/dm<sup>3</sup> HCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 시약 순서대로 상기 폴리에틸렌 비이커의 증류수 속에 교반시키면서 넣었다. 최종적으로 비이커 속의 용액의 pH가 36.5°C에서 7.4가 되도록 tris-buffer solution (tris(hydroxymethyl) aminomethane, (CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>, Nalacai, Japan)과 1N-HCl용액을 사용하여 조절하였다. 최종적으로 증류수를 채워 전체 용량이 1 l가 되도록 맞추어 사용하였다.

## 2.2 Corrosion Test

시편제작 시 형성된 산화막을 제거하기 위하여 #2000의 SiC 연마지로 기계적 연마하였다. 피복된 Cu를 용접한 후 epoxy resin으로 마운팅하여 각 시편의 노출면적(=2.52π)이 같도록 제작한 후 시편의 노출된 부분을 1 μm까지 미세연마한 후 건조하였다.

Polarization curve 측정은 ASTM G61-86에 따라 수행되었으며, -500 mV에서 500 mV의 구간에서 5 mV/s의 스캔속도로 potentiostat를 이용하여 측정하였다.<sup>9)</sup> 시편의 충분한 반응을 위하여 500 ml의 SBF에서 측정하였으며, 측정이 끝난 후 새것으로 교체 후 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 NaOH 처리와 600°C 열처리한 시편들의 Morphology 변화

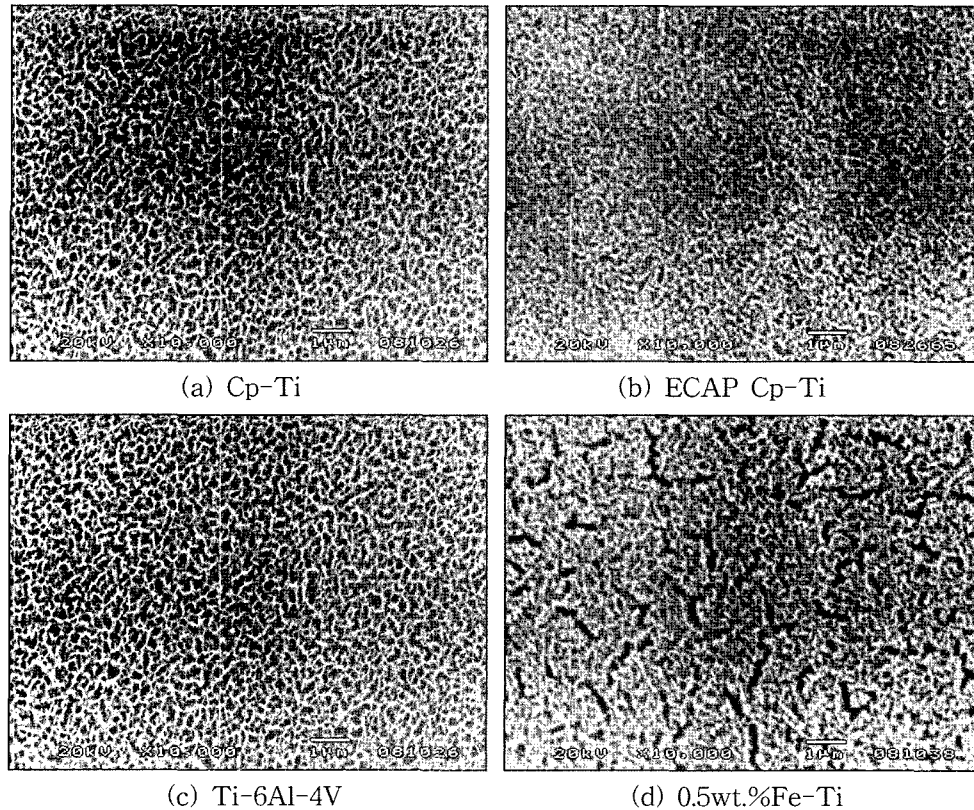
NaOH로 처리한 시편들의 표면은 Fig. 1에서와 같이 표면에 Cp-Ti와 Ti-6A-4V에서는 0.2~0.3 μm 크기의 미세한 기공으로 구성되어 있으나, ECAP Cp-Ti에서는 0.1~0.2 μm 크기의 더욱 미세한 기공이 형성된 것이 관찰되었다. 또한 0.5wt.%Fe-Ti의 경우에는 0.2~0.3 μm 크

Table 1. 실험대상합금 조성표

	O	Fe	N	H	C	Al	V	Ti
Cp-Ti	0.08	0.08	0.01	0.01	-	-	-	bal
0.5wt.%Fe-Ti	0.07	0.53	0.005	-	0.005	-	-	bal
Ti-6Al-4V	0.18	0.195	0.01	0.0043	0.01	6.225	3.96	bal

Table 2. Ion concentrations of human body fluid and simulated body fluid (SBF)

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Human Body Fluid	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	4.2	1.0	0.5
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	148.8	4.2	1.0	0.5



**Fig. 1.** SEM surface micrographs of the (a) Cp-Ti, (b) ECAP Cp-Ti, (c) Ti-6Al-4V and (d) 0.5wt.%Fe-Ti treated with 5 M NaOH at 60°C for 24 hr.

기의 미세한 기공이 있었으며, 입자들을 따라서 crack들이 산재되어 있는 것을 뚜렷이 확인 할 수 있었다. 이러한 시편의 표면들은 미세연마한 시편들에 비하여 NaOH 처리를 통하여 많은 기공들을 가지게 되고, SBF에 침적시 SBF 내의 이온들이 기공들 사이에 붙게 되는 데, 이러한 이유로 미세연마한 시편과 비교하여 볼 때 아파타이트 형성층과 강한 기계적 결합강도를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

그리고 NaOH 처리 후 600°C로 열처리를 한 이유는 600°C에서 열처리한 시편을 36.5°C의 SBF에 침적한 경우 72시간 만에 표면 아파타이트가 관찰되었으나, 800°C에서 열처리하여 SBF에 침적한 경우는 168시간 만에 표면 아파타이트가 관찰되었다는 보고와 700°C 이상의 온도에서는 sodium titanate의 결정이 발견되었기 때문에, 본 실험에서는 apatite 형성시간이 적게 소요되는 600°C로 열처리하였다.<sup>10)</sup>

한편 Fig. 2에 보이는 것과 같이 NaOH 처리 후 600°C로 열처리한 시편의 경우에는 Cp-Ti과 Ti-6Al-4V에서는 시편 표면의 산화층의 증가로 구형의 입자표면이 관찰되었으나, ECAP Cp-Ti의 경우에는 열처리 전과 비교하여 아무런 변화가 없이 0.1~0.2  $\mu\text{m}$ 의 기공들이 나타나는 것으로 보아, 열처리의 효과가 거의 없는 것으로 판

단된다. 반면 0.5wt.%Fe-Ti의 경우에는 열처리로 인하여 NaOH처리 후의 표면 양상보다 crack들이 뚜렷이 나타남을 확인할 수 있었다.

### 3.2 SBF 침적후의 Ti합금 표면의 형태 변화

NaOH 처리 후 600°C로 열처리한 시편들을 SBF용액에 1~10일까지 침적하여 아파타이트의 형성을 SEM으로 관찰한 결과 5일까지는 아파타이트가 형성되지 않은 것으로 나타났다. SBF에 침적 한 후 7일째 Cp-Ti과 0.5wt.%Fe-Ti 시편의 표면에 아파타이트가 형성된 것이 관찰 되었다.(Fig. 3(a),(d))

반면, ECAP Cp-Ti과 Ti-6Al-4V은 SBF에 7일간 침적 후에도, Fig. 3(b),(c)와 같이 아파타이트가 생성되지 않았고, NaOH처리한 표면과 차이가 없었다.

결과적으로 Cp-Ti의 경우 NaOH처리로 인하여 시편의 표면에 미세한 기공이 생겨나게 되고, 600°C로 열처리를 하게 되면 표면에 구형의  $\text{TiO}_2$ 층이 형성되고, 이 시편을 SBF에 침적한 경우 기공 사이로 SBF가 침적하여 7일이 지난 후에야 아파타이트가 형성됨을 확인할 수 있었다. 또한 0.5wt.%Fe-Ti의 경우에는 열처리를 통하여 발달된 crack들 사이에 SBF의 이온들이 들어가 표면에 아파타이트가 형성된 것을 확인할 수 있었다.

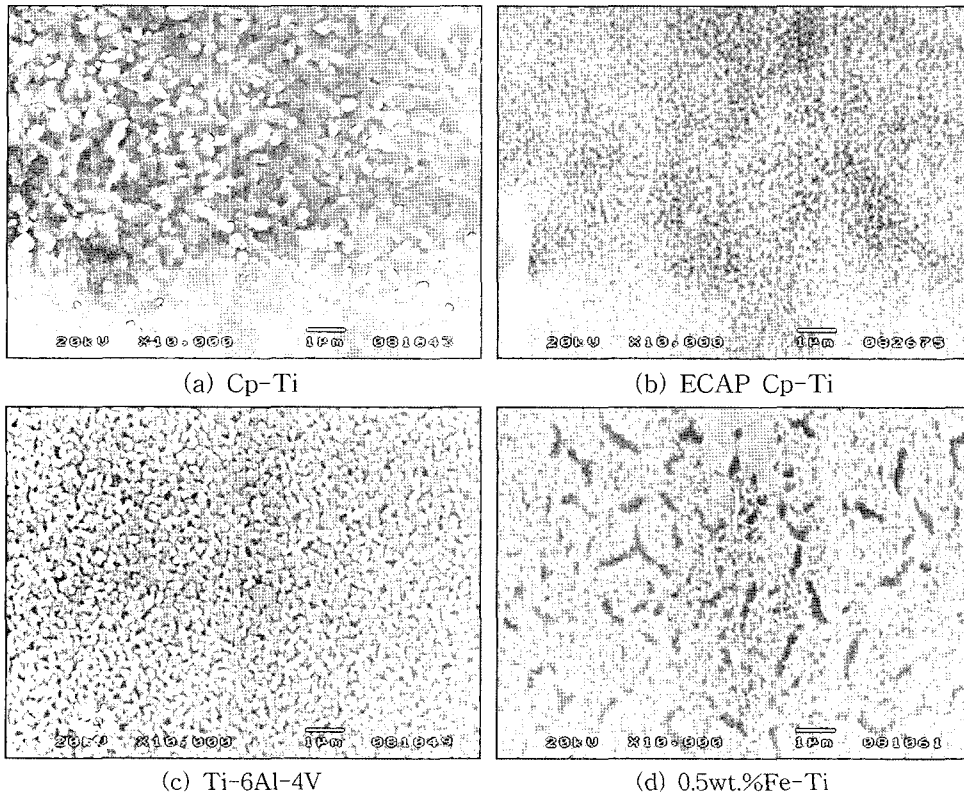


Fig. 2. SEM surface micrographs of heat treated (a) Cp-Ti, (b) ECAP Cp-Ti, (c) Ti-6Al-4V and (d) 0.5wt.%Fe-Ti at 600°C for 1hr.

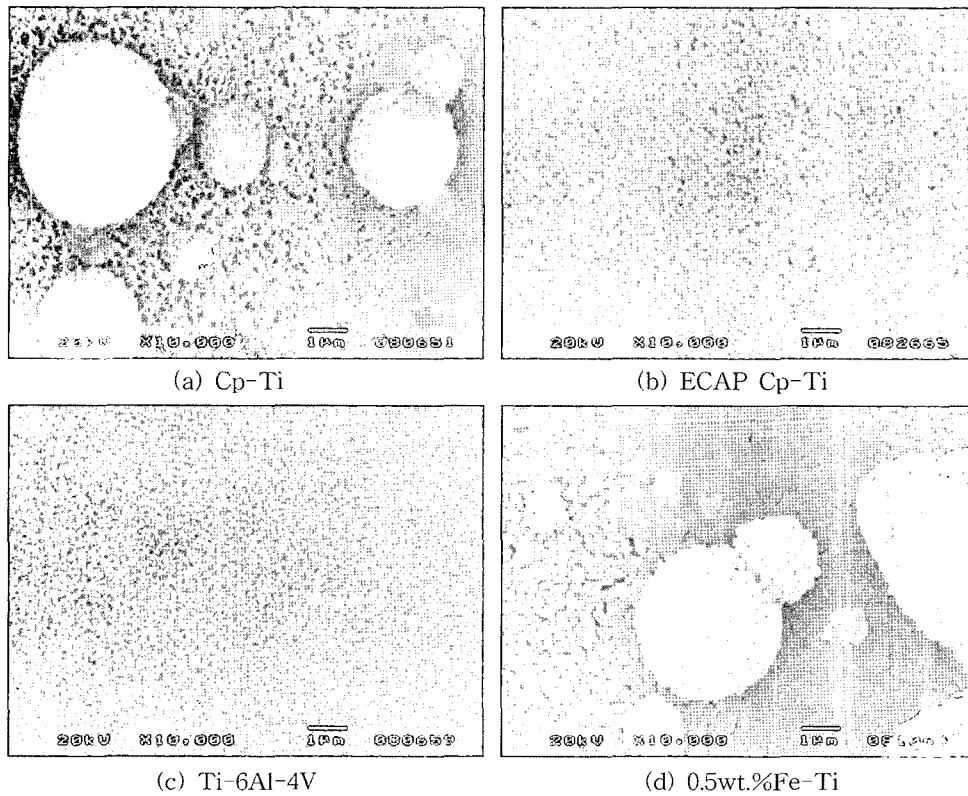


Fig. 3. SEM surface micrographs of (a) Cp-Ti, (b) ECAP Cp-Ti, (c) Ti-6Al-4V and (d) 0.5wt.%Fe-Ti after 7days SBF soaking.

그러나 Ti-6Al-4V의 경우와 ECAP Cp-Ti의 경우에는 5일, 7일 SBF에 침적한 후에도 NaOH처리한 후의 표면 양상과 유사한 기공만이 나타난 것을 확인하였다. 이는 Ti-6Al-4V와 ECAP Cp-Ti의 경우 높은 강도로 인하여 내부식성이 높기 때문으로 생각된다.

한편 SBF에 10일간 침적한 시편의 경우, 7일의 경우와 유사하게 Cp-Ti과 0.5wt.%Fe-Ti에서만 아파타이트가 형성되었음을 알 수 있었는데, Fig. 3(a)와 비교하여 볼 때 아파타이트의 입자의 크기가 키졌고, 분산적으로 생성되던 것들이 주변의 아파타이트와 결합을 하여 뭉쳐진 양상을 보이고 있었다.(Fig. 4(a),(d))

그러나 ECAP Cp-Ti과 Ti-6Al-4V의 경우에 10일이 지난 시편을 확인해 본 결과, 어떤 형태의 아파타이트의 형성도 관찰되어지지 않았다.(Fig. 4(b), (c))

또한 표면의 아파타이트의 Ca/P의 비율을 확인하기 위하여 Cp-Ti, ECAP Cp-Ti, Ti-6Al-4V 그리고 0.5wt.%Fe-Ti의 표면을 EDAX로 조사하였다.(Fig. 5) EDAX의 사진을 보면 공통적으로 Ti의 peak가 나타나는 것을 확인할 수 있었고, Cp-Ti에서 Ca/P의 비율은 1.5로 나타났는데, 이는 tricalcium phosphate Ca/P의 비율과 일치하

였다.

또한 0.5wt.%Fe-Ti의 경우에는 아파타이트에서 Ca/P의 비율은 2로 나타났는데, 이는 tetracalcium phosphate Ca/P의 비율과 일치하는 결과를 얻을 수 있었다.

그러나 Cp-Ti과 0.5wt.%Fe-Ti의 경우를 제외하고는 P가 확인되지 않았고 Ca은 Cp-Ti에 비해 ECAP Cp-Ti과 Ti-6Al-4V에서는 상당히 적은 양이 존재함을 알 수 있었다.(Fig. 5(b), (c))

이러한 적은 양의 Ca이 ECAP Cp-Ti과 Ti-6Al-4V에 나타나는 이유는 표면 기공 속에 SBF 조성의 주성분인 Ca이온이 잔유물로 남아서 생긴 것으로 생각된다.

### 3.3 Polarization Curve Test

4가지 종류의 Ti합금들의 PCT 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 0.5wt.%Fe-Ti의 경우  $-0.137$  V에서 cathodic과 anodic의 평형 부식전위가 가장 높게 나타났고, 부식전류의 양에 있어서도 Cp-Ti보다 낮은  $9 \times 10^{-9}$  A를 나타냈으며, Cp-Ti은  $-0.159$  V의 부식전위를 가졌으며, 부식에 따른 전류의 양은 가장 많은  $1.6 \times 10^{-8}$  A로 측정되었다.(Fig. 6)

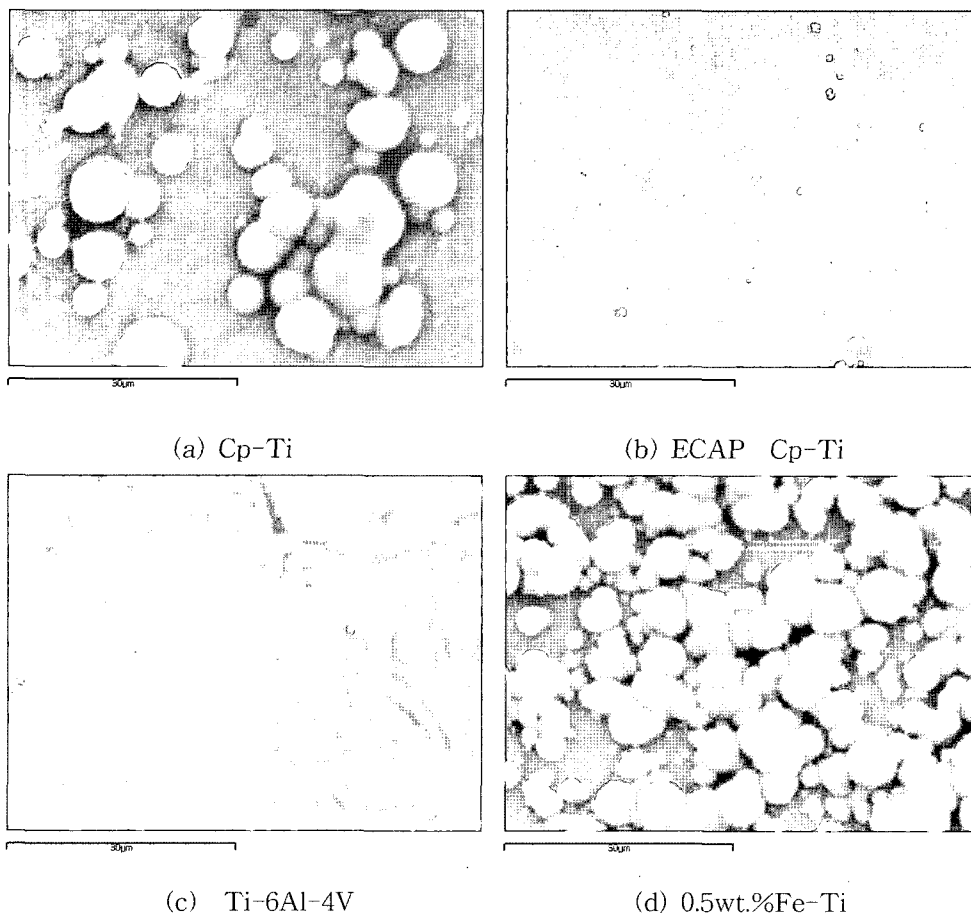


Fig. 4. SEM surface micrographs of (a) Cp-Ti, (b) ECAP Cp-Ti, (c) Ti-6Al-4V and (d) 0.5wt.%Fe-Ti after 10 days SBF soaking.

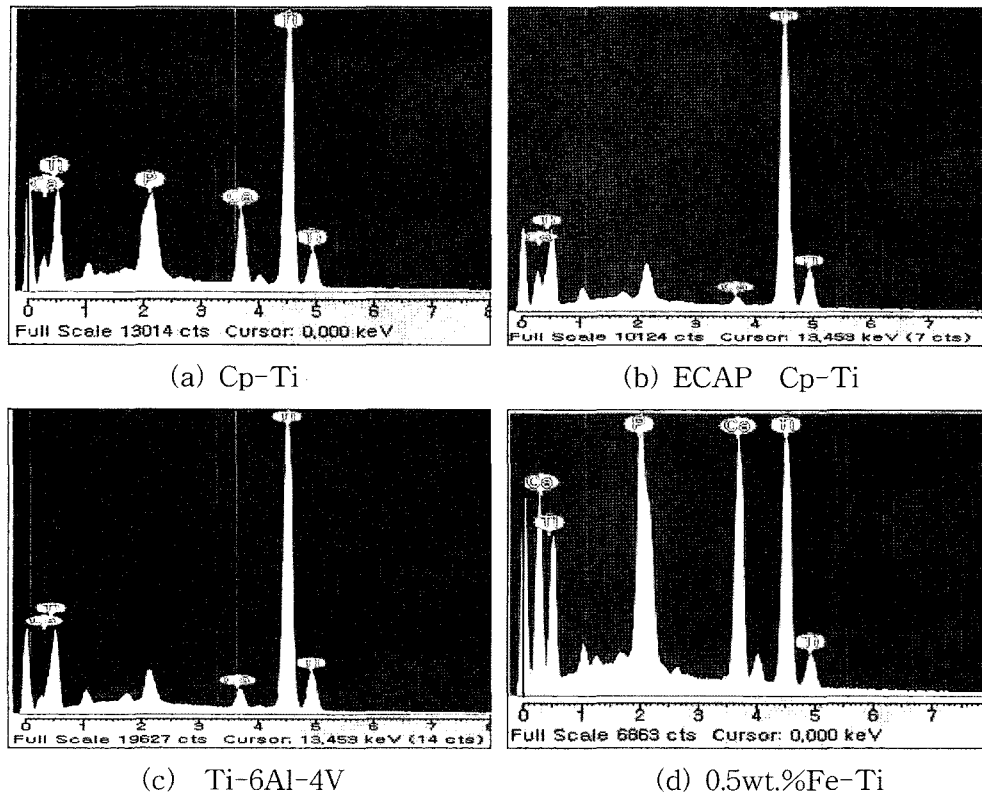


Fig. 5. EDAX analysis on the surface of (a) Cp-Ti, (b) ECAP Cp-Ti, (c) Ti-6Al-4V and (d) 0.5wt.%Fe-Ti after 10 days SBF soaking.

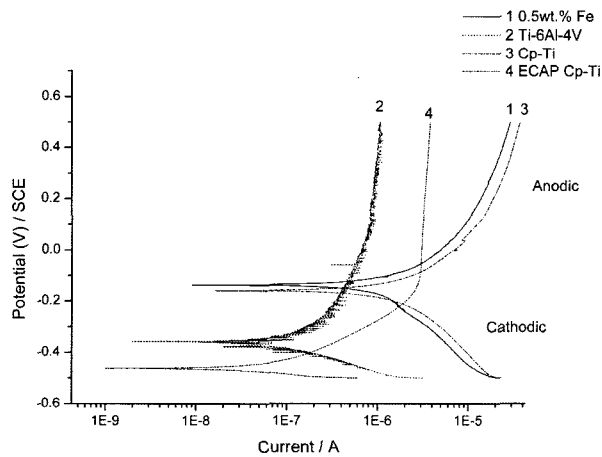


Fig. 6. Polarization curves of Cp-Ti, ECAP Cp-Ti, Ti-6Al-4V and 0.5wt.%Fe-Ti in SBF at 37±1°C.

반면, Ti-6Al-4V은 부식전위가 -0.356 V, 부식전류의 양은  $2 \times 10^{-9}$ A로 나타났으며, ECAP Cp-Ti은 부식전위가 -0.462V로 가장 낮은 부식전위를 가지고 있었으며, 전류의 양에 있어서도  $1 \times 10^{-9}$ A로 가장 낮게 나타났다.

이러한 PCT의 결과에서 부식전위는 0.5wt.%Fe-Ti, Cp-Ti이 Ti-6Al-4V, ECAP Cp-Ti에 비하여 매우 높게 나타났고, 전위에 따른 전류의 양 또한 Cp-Ti, 0.5wt.%

Fe-Ti이 ECAP Cp-Ti, Ti-6Al-4V에 비하여 매우 높았다. 따라서 본 연구에서는 부식전위와 전류가 높은 Cp-Ti, 0.5wt.%Fe-Ti 시편이 SBF에서 표면 HAp를 잘 생성하는 것으로 관찰되었다.

이와 같은 결과로부터 Ti합금 표면의 HAp생성을 촉진하기 위해서는 표면처리에 의한 부식전위와 전류를 높일 필요가 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

5 M NaOH와 600°C로 열처리한 Cp-Ti, ECAP Cp-Ti, Ti-6Al-4V 그리고 0.5wt.%Fe-Ti 표면 양상과 SBF에 1일~10일까지 침적시킨 후의 아파타이트 형성을 비교 조사하였다.

연구 결과 NaOH처리를 하면 표면에 미세한 기공들이 생겨나게 되고, 이러한 시편은 600°C 열처리를 통하여 산화층 및 crack이 증가한 것을 알 수 있었다.

SBF용액에 10일간 침적하여 실험한 결과 Cp-Ti의 표면에서 tricalcium phosphate가 0.5wt.%Fe-Ti에서는 tetra-calcium phosphate를 관찰할 수 있었다. 하지만 ECAP Cp-Ti과 Ti-6Al-4V에서는 아파타이트를 관찰할 수 없었다.

반면, PCT 측정 결과 Cp-Ti에서 가장 높은 부식전위가 측정되었으며, 0.5wt.%Fe-Ti에서 전위에 따른 전류의 양이 가장 많은 것을 관찰할 수 있었다. 한편 높은 부식전류를 갖는 0.5wt.%Fe-Ti에서 표면의 60%에서 아파타이트 형성이 관찰되었고, 두 번째로 부식전류의 양을 갖는 Cp-Ti에서 표면의 40%에서 아파타이트가 관찰되어 졌다.

이는 전위에 따른 전류의 흐름에 따라 SBF의 이온들이 흡착을 하게 되어서 아파타이트가 성장하는 것으로 생각된다.

이러한 관찰로부터 부식전위와 전류가 높은 시편에서 아파타이트가 잘 생성되는 것은 SBF 용액 중 이온흡착이 시편표면에서 쉽게 일어났기 때문으로 생각된다.

반면 높은 강도를 갖는 ECAP Cp-Ti과 Ti-6Al-4V의 경우에는 부식전위, 전류가 낮기 때문에, 생체재료로의 필수조건인 아파타이트 생성능력이 낮다고 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 특정기초연구 R01-2005-000-11247-0 과제로

수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo and T. Nakamura, *J. Biomed. Mater. Res.*, **38**, 121 (1997).
2. V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, I. V. Alexandrov, T. C. Lowe and R. Z. Valiev, *Mater. Sci. Eng.*, **A299**, 59 (2001).
3. Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon, *Acta Mater.*, **46**, 3317 (1998).
4. M. F. Lopez, A. Gutierrez and J. A. Jimenez, *Electrochimica Acta*, **47**, 1359 (2002).
5. I. Gurappa, *Mater. Character.*, **49**, 73 (2002).
6. M. C. Garcia-Alonso, L. Saldama, G. Valles and J. L. Gonzalez-Carrasco, *Biomater.*, **24**, 19 (2003).
7. M. F. Lopez, A. Gutierrez, J. A. Jimenez, *Electrochimica Acta*, **46**, 1359 (2002).
8. M. Kamitakahara, M. Kawashita, T. Kokubo and T. Nakamura, *Biomater.*, **22**, 3191 (2001).
9. C. Aparicio, F. J. Gil, C. Fonseca, M. Barbosa and J. A. Planell, *Biomater.*, **24**, 263 (2003).
10. H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, *J. Biomed. Mater. Res.*, **45**, 100 (1999).