고에너지 밀링분말과 급속소결을 이용한 Ti-Nb-Zr-HA 생체복합재의 기계적 성질 및 생체적합성

박상훈 · 우기도[†] · 김상혁 · 이승민 · 김지영 · 고혜림 · 김상미
전북대학교 공과대학 신소재공학부, 공업기술연구센터

Mechanical Properties and Bio-Compatibility of Ti-Nb-Zr-HA Biomaterial Fabricated by Rapid Sintering Using HEMM Powders

Sang-Hoon Park, Kee-Do Woo[†], Sang-Hyuk Kim, Seung-Min Lee,
Ji-Young Kim, Hye-Rim Ko and Sang-Mi Kim

Division of Advanced Materials Engineering, Research Center of Industrial Technology, Chonbuk National
University, 664-14, Jeonju city, Chonbuk 561-756, Korea

(2011년 5월 4일 접수 : 2011년 5월 31일 최종수정 : 2011년 6월 13일 채택)

Abstract Ti-6Al-4V ELI (Extra Low Interstitial) alloy has been widely used as an alternative to bone due to its excellent biocompatibility. However, it still has many problems, including a high elastic modulus and toxicity. Therefore, nontoxic biomaterials with a low elastic modulus should be developed. However, the fabrication of a uniform coating is challenging. Moreover, the coating layer on Ti and Ti alloy substrates can be peeled off after implantation. To overcome these problems, it is necessary to produce bulk Ti and Ti alloy with hydroxyapatite (HA) composites. In this study, Ti, Nb, and Zr powders, which are biocompatible elements, were milled in a mixing machine (24h) and by planetary mechanical ball milling (1h, 4h, and 6h), respectively. Ti-35%Nb-7%Zr and Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA composites were fabricated by spark plasma sintering (SPS) at 1000°C under 70MPa using mixed and milled powders. The effects of HA addition and milling time on the biocompatibility and physical and mechanical properties of the Ti-35%Nb-7%Zr-(10%HA) alloys have been investigated. Ti₂O₃, CaO, CaTiO₃, and Ti₃P₄ phases were formed by chemical reaction during sintering. Vickers hardness of the sintered composites increases with increased milling time and by the addition of HA. The biocompatibility of the HA added Ti-Nb-Zr alloys was improved, but the sintering ability was decreased.

Key words biomaterial, hydroxyapatite, powder metallurgy, SPS, sintering.

1. 서 론

Ti 및 Ti합금은 낮은 밀도, 고강도, 내부식성과 생체적합성 등이 우수하여 생체재료 분야에 널리 사용되고 있다.¹⁻²⁾ 그러나 Ti합금은 인간의 뼈의 영율(10~30GPa)보다 높은 영율(100~150GPa)을 가지고 있으며,³⁾ 최근 생체재료로 널리 쓰이고 있는 Ti-6Al-4V ELI 합금의 경우 용해주조 방법으로 제조되고 있으며 이 합금의 코팅 재료로서 사용되는 Hydroxyapatite (HA)가 장시간 사용 중 박리되어 모 합금이 생체에 노출될 경우 합금 조성 중에 포함된 Al과 V이 독성을 띄고 있어 장기를 손상시킨다는 보고가 있다.⁴⁾ 이러한 문제점을 극복하기 위하여 Nb,

Zr, Ta, Sn 그리고 Mo 등과 같은 무독성 원소를 사용한 Ti 합금의 개발이 진행되고 있다.⁵⁻⁶⁾ 또한 Ti-6Al-4V ELI 합금보다 낮은 영율과 높은 압축 강도를 얻을 수 있는 β -titanium합금도 연구되고 있다.⁷⁻¹¹⁾

HA는 인간의 뼈와 치아를 구성하는 무기물질과 생물학적, 화학적으로 매우 유사하다고 알려져 있다. 또한 HA는 골재생능력(osteoconductability)을 가지며 인간의 경조직(hard tissues)과의 좋은 생체적합성을 갖는다고 알려져 있다. 이런 장점으로 인하여 생체용 Ti 합금의 코팅재료로써 HA가 널리 사용되고 있다. 그러나 장시간 사용시 HA와 금속재료와의 물성차이로 인하여 박리현상이 일어나는 문제점이 보고 되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 여러 코팅 방법이 개발되고 있으며, 또한 분말 야금방법에 의한 제조 등의 연구들도 진행되고 있다.¹²⁻¹³⁾ 분말야금법으로 제조하므로써 HA를 포함한 Ti합금을 제

[†]Corresponding author
E-Mail : kdwoo@jbnu.ac.kr (K. -D. Woo)

조가 가능하게 되고 HA로 Ti합금을 코팅시에 합금표면에 HA의 존재로 인하여 코팅된 HA의 박리현상이 크게 완화될 것으로 판단된다.

따라서 본 연구의 목적은 생체에 무독성(nontoxic)인 Nb, Zr 및 HA를 이용하여 Ti-Nb-Zr-HA 복합분말을 혼합과 밀링방법으로 제조한 뒤 SPS장치를 이용한 급속소결 방법으로 건전한 Ti-Nb-Zr-HA 복합재료의 제조 조건을 확립하고, 제조된 소결체의 조직관찰, 상변화, 물리적 특성 및 기계적 특성을 조사하는 것이다. 본 실험에서는 주사전자현미경(SEM)과 X선 회절(XRD)를 이용하여 복합분말과 제조된 소결체의 미세조직과 상변화를 관찰하였다. 또한 미소경도기를 이용하여 경도를 측정하였고, 내마모시험을 통하여 마모특성을 조사하였으며 분극시험장치를 이용하여 부식저항성과 세포배양 실험을 통한 생체적합성도 측정하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 Table 1과 같이 Ti-Nb-Zr 합금과 이 합금에 HA를 첨가한 합금시편을 제작하였다. 각 조성의 분말을 균일하게 혼합하기 위하여 정량한 분말과 ZrO_2 분말을 1:7(질량비)의 비율로 원통형의 폴리에틸렌병에 넣은 후 혼합기계(mechanical mixer)를 이용하여 에탄올분위기에서 200rpm의 속도로 24시간 동안 혼합하고, 또한 고

Table 1. Compositions of specimens (wt.%)

	Nb	Zr	HA	Ti
Type1	35	7	-	Bal.
Type2	35	7	10	Bal.

Fig. 1. Schematic of SPS (Spark Plasma Sintering).

Fig. 2. The illustration of sintering procedure.

에너지밀링기(planetary high energy milling machine)를 이용하여 정량한 분말과 WC볼을 1:30의 비율로 아르곤 분위기에서 1시간, 4시간 그리고 6시간 밀링을 실시하였다. Fig. 1은 SPS장비의 개략도로서 미세조직을 위한 급속소결장치로 사용되었다. Fig. 2는 SPS 과정의 주요 4 단계를 나타낸 것이다. 먼저 챔버를 10^{-3} torr의 진공분위기를 만든다(1단계). 그 다음 70MPa의 일축압력을 점차 가하고(2단계), 직류전류를 가해줘 1000°C 까지 상승(3단계)시킨 후 시편을 대기 중에 냉각시켰다(4단계). 상변화는 XRD를 이용하여 $4^{\circ}/\text{min}$ 의 속도로 $20\sim 80^{\circ}$ 의 2θ 범위에서 측정하였다. 소결체의 밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였다. 경도는 비커스경도계(HV)로 500 gf의 하중 하에서 측정하였다. 혼합된 분말과 소결시편의 미세조직은 SEM (JSM-6400)을 이용하여 관찰하였다.

내부식성은 Potentiostat/Galvaostat 분극시험장치(263A, EG&G PAR, USA)를 이용하여 분극곡선을 얻었으며 얻어진 분극곡선에 Tafel곡선을 외삽하여 측정하였다. Tafel 곡선으로부터 부식전류와 부식전압을 얻을 수 있었으며, 부식전류가 높을수록 시편의 부식속도는 증가한다. 부식 용액으로는 NaCl (8.00 g/L), NaHCO_3 (0.278 g/L), CaCl_2 (0.278 g/L), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (0.322 g/L), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.203 g/L), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.123 g/L) 그리고 KCl (0.358 g/L)로 구성된 전해질을 사용하였으며 5 mV/sec의 스캔속도로 $-1.0 \sim -1.5\text{V}$ 의 전압 범위에서 측정하였다.

소결된 시편의 내마모성을 측정하기 위하여 좌우 왕복형식의 마모시험기를 이용하였으며, 내마모 테스트 전후의 마모분을 이용하여 측정하였다. 측정 후 각 시편의 마모면과 마모분을 SEM을 통하여 미세구조를 관찰하였다.

세포배양 실험은 생체적합성을 측정하기 위하여 진행되었으며, Fig. 3에 나타내었다. 준비된 시편에 5×10^4 개의 세포를 붙여 9-well plate에 넣은 후 5% CO_2 분위기의 인큐베이터에서 72시간 동안 배양시켰다. 그 후 100 μL 의

Fig. 3. The illustration of cell cultivation experimental procedure.

Fig. 4. SEM images of the Ti-35%Nb-7%Zr powders; (a) 24h mixed, (b) 1h milled, (c) 4h milled and (d) 6h milled.

Tetrazolium-based colorimetric (MTT) 용액에 시편을 4시간 동안 침지한다. 각 well에 DMSO (dimethyl sulfoxide)를 넣어 plate shaker로 흔들어 준 후 ELISA (enzyme-linked immuno-sorbent assay) reader기로 시편에서 분리된 세포들이 있는 용액의 흡광도(optical density)를 540nm 파장에서 측정하였으며, 이때 흡광도가 클수록 생체적합성이 우수하다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소결 전 · 후의 미세조직 관찰

Fig. 4은 혼합과 밀링한 분말의 SEM 사진이다. 밀링 시

간이 증가할수록 입자의 크기가 점차 미세하게 변하며 입자의 형태 또한 점차 판상 및 침상에서 구상으로 변화되는 것을 관찰할 수 있다. 이는 밀링이 진행됨에 따라 냉간 압접과 파쇄로 인하여 분말은 미세화되고, 미세화된 분말은 일정한 크기에 이르면 분말입자의 크기는 더 이상 변화하지 않고 일정하게 된다.¹⁴⁾ 미세화된 분말은 표면적의 증가로 표면에너지가 증가하여 소결을 촉진시키는 것으로 알려져 있다.

Fig. 5는 소결된 Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA 복합재료를 SEM을 이용해 관찰한 표면의 조직사진이다. SPS 소결 동안에 가해진 압력과 온도에 의해 분말간의 치밀화가 잘 일어난 것을 관찰할 수 있다. 소결에 사용된 분말들의 밀

Fig. 5. SEM images of the sintered Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA composites; (a) 24h mixed, (b) 1h milled, (c) 4h milled and (d) 6h milled.

링시간이 증가할수록 표면의 기공의 비율이 감소함을 관찰할 수 있었으며 형상 또한 점차 균일하게 분포됨을 관찰할 수 있었다. 이것은 분말이 미세할수록 표면적이 증가하고 압축에 의하여 확산거리가 단축되어 고상소결이 촉진되었기 때문으로 사료된다.

3.2 소결체의 기계적 특징

소결된 Ti-35%Nb-7%Zr와 Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA 복합재료의 상대밀도와 비커스경도 값을 Fig. 6에 나타냈다. 소결시 사용된 분말의 밀링시간이 증가할수록 복합재료의 상대밀도와 경도가 증가하였다. 이는 밀링시간이 증가함에 따라 소결체의 기공이 감소되어 치밀화가 일어났기 때문으로 사료된다. 또한 HA가 첨가된 경우 상대밀도는 감소하였지만 경도가 증가한 것은 세라믹 재료인 HA와 금속인 Ti-Nb-Zr 합금과의 물성차이로 인한 낮은 결합력이 발생하기 때문에 밀도는 감소한 반면, 고경도 세라믹인 HA의 첨가에 의하여 경도는 증가되었다고 판단된다. 압축강도시험에 의한 압축탄성계수는 소결체의 밀도와 HA의 량에 따라서 크게 상이하게 될 것이다.

張의 논문¹⁵⁾에 의하면 Ti-5Mo-30HA 소결합금의 경우 소결밀도에 따라 37-55GPa의 탄성계수를 나타낸다고 보고하였다.

Fig. 6. Relative density and hardness of the sintered composites.

3.3 소결전 · 후 시편의 XRD분석

Fig. 7은 소결 전 혼합과 밀링된 Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA 분말의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 각 분말 성분에 해당되는 피크들만 관찰되었으며, 혼합과 밀링 중 분말간의 반응에 의한 상변태가 일어나지 않았다는 것을 확인하였다. 밀링동안 미량의 Fe가 steel vial로부터 혼입될 수 있으나 그 량이 극미하여 XRD 검사결과에 나타나지 않

Fig. 7. XRD patterns of Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA powders; (a) 24h mixed, (b) 1h milled, (c) 4h milled and (d) 6h milled.

Fig. 8. XRD patterns of Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA composites using; (a) 24h mixed powder, (b) 1h milled powder, (c) 4h milled powder and (d) 6h milled powder.

는 것으로 보아 인체에 영향이 없는 것으로 판단된다. 소결한 Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA 복합재료의 XRD 패턴을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(d) 소결체의 경우 소결 전에 볼 수 없었던 β -Ti, Ti_2O , CaO, CaTiO_3 , 그리고 Ti_xP_y 와 같은 새로운 피크들이 나타났으며, 이는 소결 중 화학적 반응에 의한 상변태가 일어났기 때문이다. 새롭게 생성된 상 중 Ti_2O , CaO는 재료표면에서 뼈와 유사한 성질을 가지는 apatite의 핵 생성을 조장하며, 이 생성된 apatite는 생체복합재료와 인간의 뼈 사이의 화학적 결합을 돕는 역할을 한다고 알려져 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾

3.4 내식성 특성

Fig. 9는 소결된 Ti-35%Nb-7%Zr와 Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA 복합재료의 동전위분극시험 결과로부터 얻은 분

Fig. 9. Potentiodynamic polarization curves of the sintered composites; (a) Ti-35%Nb-7%Zr 24h mixed, (b) 6h milled and (c) Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA 24h mixed, (d) 6h milled.

Table 2. Potentiodynamic polarization test results of the sintered composites.

Samples	(a)	(b)	(c)	(d)	Ti-6Al-4V ¹⁸⁾
$I_{\text{corr}}(\mu\text{A})$	33.1	29.5	14.6	9	17.0
$E_{\text{corr}}(\text{mV})$	-218	-437	-460	-453	-573.3

극 곡선을 나타낸 그림이다. 시편의 부식속도를 예상할 수 있는 부식전류(I_{corr})와 부식전위(E_{corr})값을 Table 2에 나타냈다. Ti-6Al-4V 합금은 화학적으로 매우 안정하여 부식저항성이 우수하고 현재 생체재료로써 널리 사용되고 있기 때문에 비교시편으로 사용되었다. 소결된 Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA복합재료의 부식전류 값과 부식전위 값을 측정하여 Ti-6Al-4V의 부식전류 및 전위 값과 비교 분석하였다. 실험 결과 Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA의 경우 상대재인 Ti-6Al-4V 합금보다 I_{corr} 및 E_{corr} 값이 낮아 부식저항성이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 그리고 소결에 사용된 분말의 밀링 시간이 증가할수록 HA의 첨가로 인하여 부식저항성 역시 우수해진다는 것을 알 수 있었다. 이러한 부식저항성에 변화는 표면에서의 민감도(부식 속도 또는 고온산화속도)에 영향을 미치는 시편표면의 화학적 조성 차이 때문이라고 판단된다. 이 부식실험 결과로부터 Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA 복합재료의 경우 Ti-6Al-4V 합금과 같이 부식저항성이 우수하여 생체재료로서의 적용이 가능하다고 판단된다.

3.5 내마모 특성

Fig. 10은 소결된 Ti-35%Nb-7%Zr와 Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA 복합재료의 마모량을 그래프로 나타낸 것이다. 소결에 이용된 분말의 밀링시간이 증가할수록 시편의 마모량은 감소하였으나 HA를 첨가한 경우에는 시편의 마모

Fig. 10. The wear amounts of each composite.

량이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이 결과를 통하여 소결된 복합재료의 마모특성은 밀도와 밀접한 관계가 있음을 예측할 수 있었다. Fig. 11은 마모시험 후의 Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA 시편의 내마모면과 마모분을 SEM 사진으로 나타내었다. 소결시 혼합한 분말을 사용한 복합재료의 마모면의 경우 보면 시편에 깊게 패인 골의 모습이 많이 관찰되었으며 마모분 또한 밀링한 분말을 사용한 복합재료의 마모분에 비해 조대하다는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 소결이 충분히 진행되지 못하여 입자간의 결합력이 낮아 마모시험시 입자들 사이에 파괴가 일어나 조대한 마모분이 관찰된 것으로 판단된다. 반면 밀링한 분말을 소결한 시편의 경우 소결이 충분히 일어나 연삭 마모에 의하여 미세한 마모분이 관찰된 것으로 사료된다.

Fig. 11. SEM micrographs of (a,c) worn surfaces and (b,d) wear debris of the sintered composites.

Fig. 12. The cell cultivation results of the sintered composites.

3.6 생체적합성 평가

Fig. 12는 소결된 Ti-35%Nb-7%Zr와 Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA 복합재료와 Ti-6Al-4V 합금의 세포배양실험 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 이때 ELISA leader기를 이용하여 측정된 흡광도는 세포배양 후 살아있는 세포의 수와 비례한다. 세포배양실험에 이용된 모든 시편의 흡광도는 Ti-6Al-4V 합금보다 높은 수치를 나타냈으며 특히 소결시 6시간 밀링된 분말을 사용한 Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA 복합재료의 경우 가장 높은 생체적합성을 나타냈다. 이는 실험에 사용된 분말이 모두 무독성을 띄며 특히 HA는 아주 우수한 생체적합성을 갖는 재료이기 때문에 생체적합성에 좋은 영향을 준 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 인체에 무해한 Ti, Nb, Zr과 HA 분말을 이용하여 24시간 혼합한 분말과 각각 1시간, 4시간 그리고 6시간 밀링한 분말을 급속소결장치인 SPS를 이용하여 극미세한 Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA복합재료를 제조하였고 소결된 복합재료의 물리적, 기계적 특성과 부식저항성 및 생체적합성을 조사하였으며 그 결과는 아래와 같다.

1) Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA 복합분말의 밀링 시간이 증가할수록 소결 후 복합체의 밀도 및 경도 값이 증가함을 보였다.

2) Ti-Nb-Zr 혼합분말에 HA가 다량(10wt%) 첨가된 경우에 금속조직과의 결합성이 떨어져 낮은 밀도 값을 보였으나 세라믹재료의 특징인 높은 HA의 경도로 인해 Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA 소결체의 경도는 오히려 증가하였다.

3) Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA 복합재료는 Ti-6Al-4V 합금 보다 우수한 부식저항성과 생체적합성을 나타내었다.

4) HA를 첨가한 Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA 합금의 경우 마모량이 증가하였으나 소결에 이용된 분말의 밀링시간이 증가할수록 내마모성은 개선되었으며, 6시간 밀링하여 소결한 Ti-35%Nb-7%Zr 복합 재료가 가장 좋은 내마모 특성을 보였다.

5) 6시간 밀링된 Ti-35%Nb-7%Zr-10%HA 분말을 사용하여 SPS 소결하여 제조한 복합재료는 우수한 기계적 성질과 내식성 및 생체적합성을 나타내어 Ti-6Al-4V 합금의 대체 재료로서 사용이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 한국연구재단의 일반연구자지원사업(과제번호: 2010-0016844) 일환으로 지원을 받아 수행한 연구 과제에 일부입니다. 또한 생체적합성 실험에 도움을 주신 전북대학교 치과대학 치과생체재료학교실 이민호 교수님께 감사의 말씀을 드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Long and H. J. Rack, *Biomaterials*, **19**, 1621 (1998).
2. H. S. Kim, W. Y. Kim and S. H. Lim, *Scripta Mater.*, **54**, 887 (2006).
3. Y. Okazaki, S. Rao, Y. Ito and T. Tateishi, *Biomaterials*, **19**, 1197 (1998).
4. K. Wang, *Mater. Sci. Eng.* **A213**, 134 (1996).
5. E. Takahashi, T. Sakurai, S. Watanabe, N. Masahashi and S. Hanada, *Mater. Trans.* **43**, 2978 (2002).
6. L. M. Elias, S. G. Schneider, S. Schneider, H. M. Silva and F. Malvisi, *Mater. Sci. Eng.*, **A432**, 108 (2006).
7. H. S. Kim, S. H. Lim, I. D. Yeo and W. Y. Kim, *Mater. Sci. Eng.*, **A449-451**, 322 (2007).
8. S. Ishiyama, S. Hanada and O. Izumi, *ISIJ International*, **31**, 807 (1991).
9. P. Laheurte, A. Eberhardt and M. J. Philippe, *Mater. Sci. Eng.*, **A396**, 223 (2005).
10. S. Nag, R. Banerjee and H. L. Fraser, *Acta Biomaterialia*, **3**, 369 (2007).
11. Y. L. Hao, S. J. Li, S. Y. Sun and R. Yang, *Mater. Sci. Eng.*, **A441**, 112 (2006).
12. R. Gadow, A. Killinger, N. Stiegler, *Surf. Coating. Tech.*, **205**, 1157 (2010).
13. C. Renghini, E. Girardin, A. S. Fomin, A. Manescu, A. Sabbioni, S. M. Barinov, V. S. Komlev, G. Albertini and F. Fiori, *Mater. Sci. Eng. B*, **152**, 86 (2008).
14. H. S. Kim, I. D. Yeo, W. Y. Kim, D. H. Cho, S. H. Lim, M. S. Moon and W. J. Kang, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **44**, 424 (2006).
15. Y. M. Zhang, M. D. Thesis (in Chinese), p. 43, Harbin Institute of Technology, P. R. China (2007).
16. C. Q. Ning and Y. Zhou, *Biomaterials*, **23**, 2909 (2002).
17. R. Sun, M. Li, Y. Lu and S. Li, *Mater. Res. Bull.*, **41**, 1138 (2006).
18. K. D. Woo, H. B. Lee, I. Y. Kim, I. J. Shon and D. L. Zhang, *Met. Mater. Int.*, **14**, 327 (2008).