

열산화 처리에 따른 Ti-Ag 합금의 표면 특성

이지환 · 김호중* · 오근택** · 한동후* · 김경남**

(주)바이오메테리얼즈코리아

*연세대학교 치과대학 보철과학 교실

**연세대학교 치과대학 치과생체재료공학 교실/연구소

Surface Characteristics of Thermally Oxidized Ti-Ag Alloys

Zi-Whan Ee, Ho-Joong Kim*, Keun-Taek Oh**, Dong-Hoo Han* and Kyoung-Nam Kim**

Biomaterialskorea, Inc., 118C, YERC, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Dept. of Prosthodontics, College of Dentistry, Yonsei University, Seoul 120-752, Korea

**Dept./Res. Inst. of Dental Biomaterials and Bioengineering, College of Dentistry,
Yonsei University, Seoul 120-752, Korea

Abstract : Thermally oxidized Ti-Ag alloys, cp-Ti and Ti6Al4V was investigated to find the proper heat treatment temperature and heat treatment duration for dental application. Surface microtopology by SEM showed oxide particles formed on all specimens treated at 600°C and coarse, fully-crystallized lumps on specimens treated at 800°C. In macroscopic roughness measurement, R_a ranged from 0.083 to 0.29 μm resulting from scratching by #600 emery paper, for non-contact method, from 0.34 to 2.84 nm resulting from the contour by oxide crystals on and between the ridges. The thicknesses of oxide layers were presumed to range from 100 to 250, 250 to 700, and over 1700 Å for specimens treated at 400, 600, and 800°C, respectively. Oxide layers separated from the matrices on the cross sections of specimens atmosphere cooled after heat-treated at 800°C, which was not observed on those treated at 600°C. Oxidation behaviors of Ti-Ag alloys were observed to be similar to those of cp-Ti specimens by XRD analyses: TiO_2 growth on surfaces followed by coexistence with Ti_2O_3 's as treatment temperature increased; TiO growth followed by spread of both rutiles and Ti_2O_3 's with temperature increase on specimens treated for 4 hours. Alumina was detected on Ti6Al4V specimens, where microgaps between layers of alumina and titania considerably reduced the adhesive force of titania layers on matrices. Conclusively, heat treatment temperature was more significant than treatment duration and the most desirable temperature was determined to be 600°C.

(Received January 19, 2004)

Key words : Ti-Ag alloys, Thermal oxidation, Surface topography, Thickness of oxide layer, TiO_2 , Heat treatment temperature, Microgap

1. 서 론

치과 치료에서 임플란트 매식은 이미 보편화되었고 활용도가 날로 확대되고 있다. Ti에 생성되는 표면 산화물 TiO_2 는 골내 임플란트 고정체와 골조직 사이의 생체적 결합, 즉 골유착 (osseointegration)에 중요한 역할을 하는 것으로 보고되고 있으며 1960년대 Bränemark에 의한 골유착 개념 도입을 계기로 대부분 치과용 임플란트 재료에 적용되고 있다¹⁾. 골유착은 임플란트 표면의 미세 형상과 임플란트 고정체의 거시적 형태에 의하여 절대적인 영향을 받는다. 표면 특성에 따라 표면 에너지가 결정되며 이것이 골아세포 증식을 촉진하기 때문에 골유착 향상을 위하여 형상 및 표면 처리에 많은 연구가 진행되고 있다²⁻⁴⁾.

표면특성을 향상시키기 위하여 임플란트와 그 주위 연조직과의 밀폐(soft tissue seal)와 접합 문제, 상업적 순수(cp)-Ti 자체가 지닌 낮은 강도, 피로 저항성 및 마모저항성 문제, 표면처리에 따른 임플란트 물성 저하, 기계적 특성이 우수한 Ti6Al4V

합금의 Al과 V의 독성 문제 등이 우선적으로 해결되어야 한다. cp-Ti 또는 Ti 합금을 표면처리한 제품은 골조직과 임플란트간의 접합 특성을 향상시키지만, 반복하중 및 지속적인 부식 환경에 노출되는 구강 환경 내에서는 부식파로, 진동부식, 틈 부식, 파괴, 그리고 마모 저항성이 낮아지게 된다. 이로 인하여 임플란트가 파질되거나 주변에 부식 산물이 축적되면 2차적인 외과 시술이 필요하게 된다. 따라서 매식재로서 기능을 다하기 위해서는 추가적인 수술 없이 장기간 인체 내에서 견딜 수 있는 소재와 그 소재의 표면특성 개선이 반드시 필요하다.

생체재료용 적용 초기에는 cp-Ti이 주로 사용되었으나 기계적 강도, 주조성, 가공성 등이 비교적 낮다는 문제점이 지적되어 왔다. 이를 보완하기 위하여 사용이 확대되었던 Ti6Al4V의 경우, 기계적 특성은 강화되었으나 내식성은 약간 낮고 특히 이온 용출(Al, V, Sn 등)에 의한 부작용이 보고⁵⁻⁹⁾되었으며 스테인리스 강은 내식성이 Ti 합금보다 낮고, 세포독성을 유발하는 금속 이온(Ni, Cr, 등)을 용출할 가능성으로 인하여 cp-Ti가 주로 임플란트 재료로 사용되고 있다.

기존의 Ti과 Ti 합금의 낮은 가공성 및 주조성, 낮은 경도 및 강도, 독성이온 용출 등의 단점을 보완하기 위하여 Ag를 첨가한 Ti-Ag 계 합금이 최근 개발되어 우수한 기계적 특성과 생

Corresponding author: Keun-Taek Oh
[Tel.: 82-2-363-3893, E-mail: okt0505@yonsei.ac.kr]

체적합성이 확인되었다¹⁰⁻¹²⁾. 이 합금이 임플란트 재료로서 사용되기 위해서는 골유착 특성이 개선되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 일련의 연구를 위한 기초 단계로서, 온도 및 시간을 변수로 열산화(thermal oxidation)된 Ti-Ag 계 합금의 표면 산화물 피막을 Ti 및 Ti6Al4V 표면 산화물과 비교하였다. 이때, 표면형상 및 색상, 모재/산화층의 경계, 표면 거칠기, 산화물 종류 등을 비교 분석함으로써 최적의 특성을 나타내는 열산화 온도 및 시간을 도출하여 Ti-Ag 계 합금이 임플란트 소재로서 사용될 가능성을 타진해보고자 하였다.

2. 실험 방법

재료

실험군인 Ti-Ag 합금 설계를 위하여 스펜지 Ti(순도 99.99%)과 입상 Ag(순도 99.99%)를 원소재로 사용하였고, Ag 함량은 각각 2.0과 3.5 at%로 하였다. 계량한 재료를 아크로에서 30 g 씩 용해하였고 이것을 3회씩 반복하였다. 주물은 조성 균질화를 위하여 950°C의 온도를 유지하는 진공로에서 72시간 동안 균질화 열처리하였다. 이것을 950°C에서 열간 압연하여 약 1 mm의 균일한 두께로 만들고 이 때 생성된 산화물(scale)을 산세(불산:질산:증류수의 비, 1:3:7)하여 제거하였다. 이것을 10 mm × 10 mm 크기로 절단하고 열간 압연시 발생될 수 있는 석출물 등을 제거하기 위해 다시 950°C의 진공로에서 1시간 동안 용체화 처리(solution annealing)한 후 상온의 수중에서 냉각하였다. 이렇게 제조된 시편을 600번 SiC paper로 연마한 후 아세톤 및 에틸 알코올로 초음파 세척하였다. 대조군 시편으로 cp-Ti(Grade II, Allegheny, Pittsburgh, Pennsylvania, US)과 Ti6Al4V(ELI, RMI, Ashtabula, Ohio, US)를 사용하였다.

실험 방법

준비된 Ti-Ag 합금 및 대조군을 머플 내에서 400, 600, 800°C에서 각각 0.5, 1, 4시간 동안 대기 산화한 후 공냉하여 열산화 처리하였다. 이 때 승온속도는 10°/min 이었다. 주사전자현미경(S-2700, Kevex Superdry, Hitachi, Japan)을 이용하여 표면 형상을 관찰하였다. 열산화된 시편 표면의 산화층 형성 양상을 거시적으로 분석하기 위하여 접촉식 표면조도계(Surftest profilometer, SV-600, Mitutoyo, Kawasaki, Japan)를 이용하였다. Stylus 지름은 5 μm, contact force는 0.4 gf, sample length 및 cut-off length는 0.8 mm, scan length는 4 mm, 1 pitch(μm)당 sample point는 800, scan speed는 0.2 mm/sec 이었다. 임의의 3곳을 선택하여 SiC 사포에 의한 연마 방향에 수직한 방향으로 측정하였으며 측정부의 거시적 굴곡이 측정값에 영향을 미친다고 판단될 때에는 해당 waviness의 영향을 배제하여 filtering하였다. 측정결과에 R_a 와 R_{max} 를 기록하였다. 또한, 산화물 형성의 미시적 양상을 분석하기 위하여 비접촉식 표면조도계(non-contact surface roughness profilometer, Intek Plus, accura 1500F, Seoul, Korea)를 사용하여 R_a , R_{max} 를 측정하였다. 시편 당 임의의 3곳을 골라 측정하였으며 수직 분해능은 1 nm, 영상 배율은 100배, pixel 수는 100 × 100, 1회 측정 영역은 0.19 mm × 0.19 mm, sampling length는 1.92 μm 였다.

시편 표면의 산화정도에 따른 색의 변화를 정량분석하기 위하여 색차색도계(Spectrophotometer, CM-S7w, Minolta, Tokyo, Japan)를 이용하여 색도 및 반사도를 측정하였다. 산화층이 균일하게 형성되었다고 판단되는 시편에 대하여 임의의 2곳을 선택하여 명도 L^* , 채도지수 a^* 및 b^* , 반사도, 색차 ΔE 를 측정하였다. 이 때, CIE 표준광원 D65를 광원으로 사용하였고, 반사각을 10°로 하여, 가시광선 영역인 400-700 nm 범위에서 10 nm 간격으로 반사파를 측정하였다.

열산화 처리된 시편을 SiC 사포 2000번까지 연마하고 불산:질산:증류수 비를 1:3:5로 하여 에칭한 후 금속현미경을 이용하여 단면을 관찰함으로써 모재와 산화층의 두께 및 밀착 정도를 평가하였다.

시편의 표면 산화물 종류 및 성장 속도를 정성분석하기 위하여 X-선 회절 분석기(D-Max Rint 2400, Rigaku, Tokyo, Japan)를 이용하여 Cu target $K_{\alpha 1}$ 선, scan range 20°~80°, scan rate 4°/min으로 상을 분석하였다.

3. 실험 결과

표면 형상 - SEM

각 열처리 온도와 시간에 따른 대조군, cp-Ti, Ti6Al4V 및 실험군 Ti2.0Ag, Ti3.5Ag의 표면 형상(surface microtopography)을 SEM으로 관찰한 결과를 그림 1에 제시하였다. 열처리하지 않은 대조군 표면에는 연마 과정 중 형성된 스크래치 형상이 분명히 나타났으며 순수 Ti는 큰 인성(toughness)에 의하여 연마 상태가 타 시편에 비해 좋지 않은 것이 확인되었다. Ti6Al4V과 Ti2.0Ag는 상대적으로 거칠기가 작았고 Ti3.5Ag가 중간 정도를 보였다. 열산화된 시편의 표면에 온도와 시간에 따라 서로 다른 양상으로 산화물이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 400°C에서 열처리하였을 때 모든 시편은 열처리 시간이 증가함에 따라 연마흔 사이의 골이 얇은 산화막으로 채워져서 점점 평탄해졌다. 600°C로 열처리한 경우 산화물 피막 두께가 증가할 때 스크래치의 골과 마루의 방향으로 피막이 성장하며 산화물의 결정이 성장하기 시작하는 것을 관찰할 수 있었다. Ti-Ag 합금에서 이러한 현상이 두드러지게 나타나고 있었고 특히 상대적으로 Ag 함량이 많은 Ti3.5Ag는 600°C, 30분 열처리에서도 산화물 핵의 부피 성장 속도가 크다는 것을 알 수 있었다. 800°C에서 열처리한 모든 시편에서는 산화물이 모재 표면을 도포하여 상당한 정도로 성장하였고 시간이 흐름에 따라 각형의 산화물로 결정화하는 것이 확인되었는데 Ti와 Ti6Al4V에 비하여 Ti-Ag 합금의 산화물 결정이 큰 것을 알 수 있었다. Ti과 Ti-Ag 합금은 서로 유사한 표면 형상을 보이지만 Ti6Al4V은 산화거동이 다른 것으로 나타났다. 800°C에서 열처리한 경우 Ti6Al4V는 주사전자현미경 영상상 회색과 흰색의 두 종류의 산화물이 관찰되며 이 때 흰색 구형 입자는 주로 표면 최외곽에 형성되었다. 800°C에서 열처리한 Ti6Al4V은 산화물 피막이 약한 기계적 힘에 의하여도 분리되었다. 박리된 시편의 모재 쪽 산화물 양상을 관찰한 결과 산화층 최외곽 표면에 비하여 작은 입자들이 형성되어 있었다. 이 계면에도 흰색 및 회색 입자가 혼재하며 표면 최외곽 층보다는 흰색의 입자가 덜 분포되어 있었다(그림 2).

표면 거칠기

접촉식 표면조도계 측정을 통하여, 각 온도에서 열처리 시간이 변하면서 대체적으로 R_a 및 R_{max} 값이 증가와 감소를 반복하는 것을 확인할 수 있었다(표 1). 비접촉식 표면조도계 측정을 통하여 얻어진 열처리 온도와 시간에 따른 R_a 및 R_{max} 값의 변화를 표 2에 제시하였다. 전반적으로 온도 증가에 따라 표면 거칠기가 증가하는 양상을 보였고, 특히 Ti-Ag 계 합금에서 대조군에 비하여 표면 거칠기가 큰 것으로 나타났다.

색차색도

표면 산화층에 대한 색 측정 결과를 표 3에 나타내었다. 열처리를 하지 않은 시편의 명도 즉, 색의 밝기(L^*)는, Ti6Al4V과 Ti2.0Ag가 80 이상으로 가장 높았고, Ti이 78.63으로 중간, Ti3.5Ag가 70.84로 가장 낮았다. 열처리를 하지 않은 모든 시편은 금속광택, 즉 반사능이 높은 표면을 갖는 것으로 나타났다. a^* 와 b^* 는 채도 지수로서 각 값의 +와 -는 각각 적색 및 황색, 그리고 녹색 및 청색으로의 변이를 나타내며 육안 관찰에 의한 자극적 직관을 계량화하기 위한 변수이다. 400°C에서 열처리한 경우 열처리 시간이 증가함에 따라 채도, 즉 색의 세기가 증가하는 것으로 나타났고, 600 및 800°C의 경우에서보다 채도의 변화 속도가 크게 나타났다.

모든 시편에 대해서 열처리 온도에 따른 색의 변화가 뚜렷하였고, 시편의 종류에 따라 색이 달랐다. 400°C에서 열처리된 경우는 모든 시편에서 황색 또는 금색을 보였으며 열처리 시간이 증가함에 따라 색이 진해지는 경향을 관찰할 수 있었다. 600°C의 경우, 시편의 종류에 따라 서로 다른 색을 띠는 경향이 분명하였다. Ti6Al4V은 청색 또는 남색을 띠었고, Ti, Ti2.0Ag, Ti3.5Ag은 황색, 자주색, 청색, 녹색 등이 열게 혼합된 양상을 보였다. 800°C의 경우, Ti과 Ti-Ag 합금은 회색을 띠었고, 열처

Table 1. Surface roughness(contact type) of thermally oxidized specimens (unit: μm)

Control		400°C			600°C			800°C		
		0.5	1	4	0.5	1	4	0.5	1	4
Ti	R_a	0.13	0.23	0.16	0.17	0.16	0.27	0.24	0.15	0.15
	R_{\max}	4.28	2.98	1.48	3.35	2.10	3.27	2.59	1.64	2.70
Ti6Al4V	R_a	0.13	0.083	0.15	0.086	0.12	0.12	0.12	0.17	0.26
	R_{\max}	1.83	1.00	3.69	1.40	2.19	2.27	2.56	2.02	3.33
Ti2.0Ag	R_a	0.10	0.14	0.18	0.13	0.11	0.10	0.25	0.13	0.12
	R_{\max}	1.52	3.38	2.93	1.61	3.75	2.87	4.71	2.30	0.83
Ti3.5Ag	R_a	0.095	0.13	0.14	0.20	0.11	0.21	0.12	0.11	0.15
	R_{\max}	1.32	6.02	2.44	3.11	0.99	3.26	2.88	2.85	2.20

Table 2. Surface roughness(non-contact type) of thermally oxidized specimens (unit: nm)

Control		400°C			600°C			800°C		
		0.5	1	4	0.5	1	4	0.5	1	4
Ti	R_a	0.48	0.39	0.46	1.23	0.51	0.55	0.44	0.43	0.37
	R_{\max}	6.25	5.05	4.92	13.81	5.77	5.99	4.98	9.22	5.90
Ti6Al4V	R_a	1.59	0.73	0.49	1.33	0.41	0.47	0.92	0.81	0.60
	R_{\max}	8.33	5.37	4.72	12.43	5.59	9.08	7.37	12.30	17.68
Ti2.0Ag	R_a	0.61	0.83	1.54	0.71	1.35	0.91	2.84	1.10	1.31
	R_{\max}	5.14	6.52	18.35	6.13	8.42	19.78	50.06	7.56	20.06
Ti3.5Ag	R_a	1.59	1.03	1.04	0.85	0.81	1.08	1.19	0.77	2.53
	R_{\max}	9.51	15.81	15.77	8.09	13.83	9.24	10.11	9.56	39.92

Table 3. $L^*a^*b^*$ values of thermally oxidized specimens measured by spectrophotometer

Control				400°C			600°C			800°C			
	L^*	a^*	b^*	hr	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
Ti	78.63	0.77	4.45	0.5	63.84	2.76	25.13	70.63	-4.21	5.10	61.59	-0.87	-2.85
				1	57.09	5.56	36.30	59.95	7.10	3.17	57.97	-0.87	-1.45
				4	52.82	8.49	43.01	59.31	0.74	2.41	71.86	-1.08	3.42
Ti6Al4V	80.02	0.29	3.5	0.5	72.15	0.79	12.83	60.54	-2.45	4.73	42.18	5.65	7.91
				1	68.08	1.31	16.53	67.40	-6.87	0.61	38.07	9.27	13.56
				4	63.49	2.24	25.41	54.81	-2.82	7.99	39.11	7.12	8.69
Ti2.0Ag	80.28	0.64	4.53	0.5	61.77	3.52	28.05	64.34	-3.63	-3.41	57.97	0.48	-2.13
				1	61.35	3.77	33.51	61.45	1.61	5.14	57.37	-0.91	-1.16
				4	48.00	11.81	45.73	58.46	6.56	1.91	64.68	-2.05	2.23
Ti3.5Ag	70.84	0.94	4.02	0.5	58.80	4.10	30.41	68.92	-0.97	17.78	55.55	0.02	-2.62
				1	60.90	3.99	33.66	53.35	-0.02	3.02	60.26	-0.58	-2.28
				4	43.25	16.26	41.21	54.18	-1.03	2.40	66.90	-1.25	-1.23

리 시간이 증가함에 따라 밝기가 감소하였다. 한편, Ti6Al4V은 이 온도에서 짙은 갈색을 띠었고, 열처리 시간이 증가함에 따라 색이 점차 짙어졌다. 산화속도가 매우 빠르거나 열처리 시간이 매우 긴 경우 불투명한 흰색으로 변화되는 경우도 관찰되었다.

모재/산화층 단면 관찰

각 800°C로 열처리한 모든 시편의 모재/산화층 경계면을 관찰한 결과 산화막이 모재로부터 분리되어 있었고(그림 3(a)), 색 차색도 측정결과를 통하여 예측했던 것보다 약 10-100배 가량 큰 두께를 가지고 있었다. 그러나 600 및 400°C에서 열처리한

경우는 이러한 현상이 나타나지 않았고 경계면에서 산화층을 광학현미경상에서 구분하기가 불가능하였다.

X선 회절 분석

각 열처리 시간에 대한 실험군 및 대조군의 온도별 변화를 그림 4에 나타내었다. 순수 Ti를 400°C로 열처리한 경우 열처리하지 않은 Ti의 특성을 그대로 나타냈으며, 그 이상의 온도에서는 성장한 산화물의 두께가 증가함에 따라서 모재의 회절선이 감소하고 Ti 산화물의 회절선이 증가하는 경향을 잘 보이고 있었다. 표면 산화물 rutile(α -TiO₂)은 600, 800°C 시편에서 나타났는데 이 때 우선성장 방위가 JCPDS 목록(34-0180)에 따르는

주 회절선 차례와 일치하였다. Ti 산화물의 하나인 anatase(β - TiO_2)는 600°C의 0.5 및 1시간 시편 표면에서 관찰되었으나 800°C 또는 4시간의 모든 시편에서는 관찰되지 않았다. 600°C에서 열처리한 모든 시편의 표면에서 Ti 산화물의 하나인 TiO 가 발견되었으나 800°C의 경우 오직 4시간 시편에서만 관찰되었다.

$Ti6Al4V$ 의 경우, 열산화처리를 거치지 않은 시편에서 XRD 회절각은 열산화처리를 거치지 않은 Ti의 값에 비하여 뚜렷이 증가하는, 즉 격자 상수가 줄어드는 경향이 관찰되었다. 이 때 rutile은 JCPDS 목록의 주 회절선 순서와는 다른 우선 성장 방향을 나타냈다. 그림 4(c) 및 (d)의 R*, R**와, R***, R****는 그 강도 순서가 달리 나타나고 있었다. 비슷한 현상이 열처리되지

않은 Ti6Al4V에서도 나타났는데 같은 그림에 나타낸 Ti6Al4V 모재의 T*** 및 T****는 Ti 모재의 Ti*, Ti**와 그 우선 성장 순위가 다르게 나타났다. Ti6Al4V의 표면에 나타난다고 일반적으로 보고되는 corundum(α -Al₂O₃)이 800°C, 4 h 시편에 석출되었으나 XRD로 명확히 검출될만한 양으로 전체 표면을 도포하지는 못하였다. 그러나 Ti 표면에서 관찰되었던 TiO는 모든 조건 하의 Ti6Al4V 시편에서 분석되지 않았다.

Ti2.0Ag의 경우, 합금 원소 Ag를 첨가하였음에도 불구하고 열처리하지 않은 시편은 주 회절선의 순서가 cp-Ti와 일치하고 있음을 알 수 있었다. 400°C에서 열처리한 경우, 0.5 및 1 h에서 rutile이 먼저 성장하여 모재 Ti의 영향을 줄이고 있으나 4 h 시편에서는 TiO가 rutile보다 먼저 형성되었다. 400°C와 600°C의 4 h 시편에서는 TiO가 성장하였으나 각 800°C 혹은 4 h 시편에서는 표면에 TiO 대신 Ti₂O₃가 성장한 것이 확인되었다. Ti3.5Ag의 경우, 모든 온도에서 0.5 h 시편은 Ti2.0Ag의 산화 층 형성 경향과 거의 동일한 양상을 보였다. 800°C의 경우 1 및 4 h 시편에서 Ti₂O₃ 성장 속도가 Ti2.0Ag의 경우에 비하여 빨랐으며 600°C의 경우 모든 시간의 시편에서 rutile의 성장 속도가 Ti2.0Ag의 경우보다 빠른 것이 확인되었다. Ti2.0Ag 및 Ti3.5Ag 공히, rutile 우선성장 방위는 대조군인 순수 Ti와 거의 동일한 것을 알 수 있었다.

4. 고 찰

최근 치과용 금속 임플란트의 사용이 급증하고 있는 이유의 하나는 긴밀한 골유착이 가능하기 때문이다¹³⁾. 골유착도가 증가하면 임플란트 수명도 길어질 수 있기 때문에, 골유착 정도를 개선할 수 있는 표면 거칠기, 모재 합금의 표면 조성, 그리고

표면 에너지 등이 생물학적 반응 및 임상적 기능에 미치는 영향에 대한 연구가 향후 많이 이루어질 것으로 예상된다^{14,15)}. 예를 들어, 임플란트 표면이 거친 경우에 골아세포 증식이 더욱 활성화되는 것이 증명되었다¹⁵⁾. 또한 표면 조성과 거칠기가 표면 에너지에 영향을 줄 수 있고 표면 에너지가 높을수록 젖음성(wettability)이 높아져서 골유착 경계부와 잘 반응한다고 생각된다.

대부분의 보고에서는 평균 표면거칠기(R_a)에 기초하여, R_a 가 1 μm 이하일 때 smooth, 1 μm 를 초과할 때 rough하다고 정의하고 있다. 기계적으로 가공된 순수 타이타늄의 R_a 는 0.53에서 0.96 μm 범위에 있고^{16,17)} 이것은 제조 방법, 재료의 등급, 모양 그리고 공구의 예리한 정도에 의존한다고 하였다. 이러한 표면 거칠기로 나타내어지는 표면 형상은 특정 세포의 방향과 이동에 영향을 미치고, 세포의 모양과 기능에 직접적으로 영향을 미친다고 하였다¹⁹⁻²²⁾. 이 관점에서 보아 본 연구에 사용된 시편 중 열처리를 거친 것은 모두 smooth한 범주에 든다고 할 수 있다. 따라서 열산화를 통하여 표면을 거칠게 하기 위한 연구가 추후에 이루어져야 할 것으로 생각된다. 또한 열처리 시간이 증가함에 따라 R_a 값이 상승과 하강을 반복하는 것으로 보아 열처리하기 전의 원시편이 가지는 거시적 굴곡의 마루가 골에 비하여 상대적으로 높은 산소 분압의 도움으로 초기 산화물 성장의 중심부로 작용하고 점차 산화물이 표면을 도포함에 따라 골이 매워진 후 다시 마루가 2차 성장의 중심부로 작용하는 과정을 반복하는 것으로 추측된다. 이러한 양상을 보이는 대표적인 주사전자현미경 사진(800°C에서 각각 2 및 4시간 열처리한 Ti6Al4V 시편)을 그림 5에 나타내었다. (b)와 (d)는 각각 (a)와 (c)를 확대하여 관찰한 것이다.

표면 에너지를 높임으로서 체내 매식재에 골유착을 용이하게 하기 위하여 rough한 임플란트 표면을 만드는 방법은 플라즈마

용사 코팅법, blasting법, 산에칭법 등이 있다. 화학 에칭(chemical etching)은 표면 거칠기를 증가시키는 또 다른 한 방법이다. 금속 임플란트를 산 용액에 침적하면 표면이 침식되어 특정한 크기와 모양의 pit를 만들고 산의 농도, 시간, 그리고 온도가 화학적 공격과 표면의 미세구조에 영향을 미치는 인자들이다. 에칭된 표면의 R_a 는 1.3 μm 이었고, sandblasting과 산 에칭을 동시에 처리한 표면의 R_a 는 2.0 μm 였다²³⁾. 본 연구에서 이용된 열산화법은 상기한 여러 표면 개질법을 수행한 후 개질된 표면의 안정성을 향상시키고, 표면 거칠기를 더욱 증가시키기 위해 후처리로서 열산화를 수행한다는 점에서 중요하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 spectrophotometer를 이용하여 조성이 다른 각 시편이 입사 표준 태양광(D65)을 반사하는 양상을 분석하였다. 각 시편이 나타내는 색은 반사광이 간접한 결과이고 따라서 결정질 표면 산화물 층의 상대적인 두께와 관련이 있을 수 있다. Ellipsometry를 이용한 Fukuzuka 등의 보고²⁴⁾에 의하면 Ti의 표면 산화물층 두께가 100 Å 이하인 경우 무색, 100-250 Å, 250-700 Å, 700-1700 Å 그리고 1700 Å을 초과한 경우 각각 황색, 청색, 청색-녹색, 그리고 흰색을 띤다고 하였다. 따라서 시편 표면의 반사를 분석하여 산화물층의 두께를 간접적으로 추측하는 것이 가능할 것이다. 본 연구의 400°C 열처리 시편은 전반적으로 황색 혹은 금색(yellow or golden yellow)을 띠었고 열처리 시간이 증가함에 따라 채도가 증가하고 명도는 감소하였다. 800°C 열처리 시편의 경우 Ti6Al4V을 제외하면 전반적으로 회색을, 600°C 시편들은 400과 800°C 사이의 전이특성을 띠고 있었다. 그러므로 400, 600, 800°C 시편군은 각각 100-250, 250-700, 1700 Å 이상 두께로 산화물을 형성한 것으로 판단된다.

600°C에서 여러 색이 혼합되어 일종의 전이 현상을 보이는 것은 한 시편 상에 국부적으로 다른 두께의 산화물이 형성되었기 때문인 것으로 추측된다. 또한 표준 시편으로 사용한 10 mm × 10 mm과 비교했을 때 5 mm × 5 mm 시편은 훨씬 균일한 색조를 나타냈는데 이것 역시 해당 시편이 균일한 산화물층 성장을 가능하게 하는 넓이로 제작되었기 때문이라고 생각된다. 이는 열처리 과정에서 균일한 열구배를 형성하기 위하여 갖춰져야 할 시편의 최적 형상 조건과 온도 및 열처리 시간이 존재한다는 것을 의미하며 이것에 대한 연구가 추후에 진행되어야 할 것이다.

금속현미경을 이용하여 모재/산화층 계면을 관찰한 결과 800°C에서 열처리된 모든 시편에서는 산화층이 모재에서 약 10 μm 가량 분리되어 있는 것이 관찰되었다. 이것은 공냉의 효과로 판단되는데 첫째, 산화막이 형성되면서 부피가 팽창하고 모재와의 열팽창계수 차이에 의하여 발생한 응력이 감소될 시간적 여유가 없고 둘째, 수증기가 급격하게 응결하여 재료 사이에 침입하여 간히거나 다시 증발하는 과정에서 모재보다 상대적으로 덜 치밀하고 응력이 많이 축적되어 있는 산화층을 파괴하거나 부피를 급격히 팽창시키고 혹은 모재와 산소가 확산하는 과정에서 발생한 기공을 확장시켰기 때문인 것으로 판단되는데 그림 3에 보인 바와 같이 대단히 두꺼운 산화층, 그리고 그 안에 존재하는 기공의 존재로써 확인된다. 이러한 박리 현상은 800°C 시편의 산화층이 대체적으로 모재와의 접착력이 부족하다는 점으로도 설명될 수 있으며 특히 단면을 관찰하기 위하여 마운팅

재료로 사용한 레진이 수축하면서 더 과장되어 관찰되었을 것으로 생각된다. 그러나 600°C 이하에서 열처리된 시편에서는 이러한 현상이 관찰되지 않았고 금속 현미경으로는 모재에 치밀하게 부착되어 있는 산화층을 구분하기 쉽지 않았다(그림 3(b)). 따라서 후술되는 세포적합성과 관련하여 판단할 때 열산화에 가장 적합한 온도는 600°C 부근일 것으로 판단된다.

Ti6Al4V 표면에서는 산화 초기단계에 발생한 $\text{TiO}_2/\text{대기}$ 계면에 Al_2O_3 , 층이 형성되는 것이 속도론적으로 더 수월하고^{25,26)} 이렇게 성장한 이중층이 소성변형(plastic flow) 한계를 벗어나면 산화물과 모재의 팽창계수 차이에 의하여 미세한 틈(gap)이 발생한다.

XRD 분석 결과 Ti 시편군에서 anatase는 각각 600°C의 0.5, 1시간 시편 표면에서 관찰되나 800°C 또는 4시간의 모든 시편에서는 관찰되지 않았는데 이것은 열적 구동력이 충분히 공급되면서 불안정상인 anatase가 안정상인 rutile로 변태했기 때문인 것으로 판단되며 고온에서는 rutile 만이 형성된다는 Lee 등²⁷⁾의 보고와도 일치하였다.

일반적으로 Ti의 산화과정에 크게 세 가지 확산기구가 관여한다고 알려지고 있다. 단거리 통로(short circuits)를 따르는 $\text{O}_2(\text{g})$ 의 확산, 공공(vacancy)의 확산에 의한 O^{2-} 의 확산, 그리고 Ti 산화물층을 통과하는 침입형(interstitial) Ti^{4+} 의 확산이 바로 그것이다. 위에서 언급했듯이, 산화가 시작되면 O_2 와 Ti은 서로 반대방향으로 확산하여 새로운 표면층을 만들고 모재 상단에 α -Ti-O 고용체 층을 형성한다. 산화물/모재 계면에서 O_2 의 농도가 25.9 at%에 이르면 α 고용체와, 역시 계속 부피 성장한 산화층 사이에서 누적된 응력(stress)으로 인하여 이 계면에 부분적인 균열(cracking)이 발생한다. 이렇게 되면 기존의 산화물 층 밑에 제 2의 산화층이 형성된다. 단거리 통로를 통한 $\text{O}_2(\text{g})$ 의 확산은 계속되지만 vacancy 확산에 의한 O^{2-} 의 이동과 침입형 Ti^{4+} 의 이동은 이 국부 균열에 의하여 감소한다.

모재 상단 고용체 층 성장에 따라 국부 균열이 발생하는 일이 반복되고 고용체의 격자상수 증가와 산화층 내의 응력 축적 이 계속되어 산화층 두께가 임계치(약 15-20 μm)에 도달하면 연속 균열(continuous crack)이 발생하고 속도론도 1차 함수적으로 변이한다. 이러한 연속균열은 O^{2-} 와 Ti^{4+} 의 확산을 완전히 차단하고 오직 산화물층 단거리 통로를 통한 기상 O_2 의 확산만이 이어진다. Ti은 더 이상 외부 표면으로 이동하지 못하고 다만 연속균열 하에 형성된 산화층 내로만 확산할 수 있게 된다. 이것이 바로 직선적 속도론 구역에서 더 이상의 최외곽 산화물 층 성장이 관찰되지 않는 이유이다. 또한 산화층 아래로 Ti이 확산하여 새로운 산화물층을 형성하고 나면 이 층은 다시 연속 균열에 의하여 분리되고 Ti은 결국 최종적으로 형성된 산화층 밑에 갇힌다²⁸⁾.

본 연구 결과, cp-Ti에서 산화물 TiO 는 600°C의 경우 0.5, 1시간의 시편에서만 발견되지만 800°C, 4시간 시편에서도 발견되었다. 즉, 0.5, 1시간의 800°C 시편에서는 표면의 α - TiO_2 (rutile)층 때문에 그 아래에 있는 TiO 가 XRD 상으로 검출되지 않았지만 더 많은 노출 시간과 열적에너지가 공급되는 800 °C, 4시간 시편에서는 석출상 TiO 가 분석되기에 충분한 두께로 성장했다고 판단할 수 있었다. XRD 분석의 결과를 근거로 모재의 표면이 산화층으로 변하는 데는 열처리 시간보다는 온도가

더 큰 영향을 주는 것으로 판단할 수 있었다.

열산화 처리를 거치지 않은 Ti6Al4V의 회절각은 Ti의 값에 비하여 뚜렷이 증가하는 경향이 관찰되었다. 모재에 첨가된 Al과 V는 그 금속원자 반지름이 모재 Ti에 비하여 각각 약 2.7, 8.8% 만큼 작고, 따라서 이 원소들이 Ti와 고용체를 이루는 금속결합을 통하여 Ti6Al4V의 격자간 거리를 좁혔기 때문인 것으로 추측된다. 모든 Ti 표면에서 관찰되었던 TiO가 Ti6Al4V 표면에서는 관찰되지 않았는데 합금원소인 Al이 산소와 반응하기 위하여 모재 내부로부터 표면으로 확산되어 나오면서 더 이상의 Ti가, 이미 형성된 rutile 층 외부로 확산되어 나오는 것을 열역학적, 기계적으로 억제하기 때문인 것으로 판단된다. 분석결과를 볼 때 Ti과 마찬가지로 열처리 온도가 산화층 형성에 결정적인 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

실험군 Ti-Ag 계 합금에서는 같은 열처리 시간에서 대조군인 Ti 및 Ti6Al4V 보다 낮은 온도에서도 TiO와 rutile이 형성되는 것이 확인되었고 600°C에서는 이미 변화한 상이 뚜렷하게 분석되었다. 대조군에서는 나타나지 않은 titania가 열처리 초기부터 형성되었다. Ti6Al4V 표면에 형성된 것으로 나타난 alumina는 titania 층과의 사이에 틈을 형성하여 산화층의 박리현상을 일으키는 것으로 생각되나 Ti-Ag 계에서는 합금원소 Ag가 모재 Ti과 표면 산화층 사이에 발생한 응력 차이를 상당 부분 감소시킬 뿐 아니라 모재의 Ti 원소가 표면으로 확산하여 산소와 결합하는 것을 방해하는 것으로 추측된다. 이것은 실제로 Ti-Ag 계 시편의 산화층이 Ti6Al4V 시편의 산화층보다 더 잘 고착되어 있는 것으로 확인되었다. 그러나 Ti-Ag 합금도 800°C에서 열처리된 경우에는 산화층의 부착(adhesion)이 상당히 약해졌음을 알 수 있었는데 이것은 산화층의 두께가 증가하면서 응력이 누적되기 때문인 것으로 생각된다. 600°C 이상에서 열처리한 후 공냉한 Ti6Al4V 시편의 산화층은 약한 기계적 힘에도 잘 분리되었으나 같은 온도에서 열처리한 후 노냉한 경우 열처리 시간을 12시간 이상으로 하여도 산화층 고착이 훨씬 강하였다. 기지표면에 형성된 TiO₂ 층은 골유착에 관련된 생체적합성에 중요한 역할을 하나 약한 부착력에 의하여 삽입 초기에 수술 실패율을 높일 수 있으므로 추후 열산화방법, 냉각 분위기 및 속도에 따른 모재/산화층 결합력에 관한 연구가 더 이루어져야 할 것이다.

산화층의 미세 표면 형상이 골유착에 큰 영향을 미친다는 전제하에 본 연구에서 분석된 시편 중에서는 600°C에서 처리된 Ti-Ag 계 합금의 경우가 임플란트 재료로서 가장 선호될 수 있다고 판단된다.

5. 결 론

1. 산화층 표면의 미세 양상을 관찰한 결과 600°C 이상의 온도의 모든 시편에서 산화 석출물의 핵이 성장하고 있는 모습이 관찰되었으며, 800°C에서는 완전히 결정화하여 조대해졌음을 확인할 수 있었다. 또, 열처리 시간보다는 열처리 온도가 산화를 형성에 더 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

2. 접촉식 표면 거칠기를 측정한 결과, 거시적 표면 거칠기는 0.083-0.29 μm를 나타냈으며, 광학적 비접촉식으로 표면 거칠기를 측정한 결과, 산화물 결정의 성장에 의한 미시적 표면 거칠기는 0.34-2.84 nm의 값을 나타내었다. 그리고 미시적 거칠기는

Ti-Ag 계 합금에서, 높은 온도에서 더욱 거칠게 나타났다.

3. 색차색도 측정 결과로 유추되는 산화물층의 두께는 400, 600, 800°C 시편군 각각의 경우 100-250, 250-700 및 1700 Å 이상이었다.

4. 모재와 산화물 층의 경계를 관찰한 결과 800°C에서 열처리 한 후 공냉한 시편은 모두 산화물층이 모재로부터 박리된 것으로 나타났다. 그러나 400, 600°C에서 열처리 한 경우 산화물층이 모재로부터 박리되지 않았다.

5. Ti-Ag 계 합금에서는 Ti나 Ti6Al4V에 비해 낮은 400°C에서 TiO와 rutile이 형성되었고, 600°C 이상에서는 Ti 산화물을 변화한 상이 뚜렷이 관찰되었다. Ti6Al4V의 표면에서는 alumina가 검출되었고 alumina 층과 titania 층의 계면에 생기는 미세한 틈으로 인하여 이 시편군의 산화층은 모재와의 접착력이 현저히 낮았다.

6. 열처리 조건으로는 시간보다 온도가 더욱 중요하고, 적정 열처리 온도는 600°C 였으며 또한, Ti-Ag 계 합금은 Ti나 Ti6Al4V에 비해 세포적합성을 향상시키는 데에 필요한 산화물을 잘 형성하였다. 따라서, Ti-Ag 합금을 600°C에서 열처리 한 시편에 대한 추후 연구를 통하여 더욱 우수한 표면 특성을 지니는 임플란트 재료를 개발할 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

이 논문은 2004년도 두뇌한국 21사업 연세대학교 의과학 사업단 및 한국과학재단 MRC 프로그램(R13-2003-013)에 의하여 지원되었음.

REFERENCES

- P-I. Bränemark, U. Breine, R. Adell, B. O. Hansson, J. Lindström and A. Ohlsson, *Scand Reconstr Surg.* **3**, 81 (1969).
- B. Feng, J. Y. Chen, S. K. Qi, L. He, J. Z. Zhao and X. D. Zhang, *Biomaterials* **23**, 173 (2002).
- M. Bigerelle, K. Anselme, B. Nol, I. Ruderman, P. Hardouin and A. Iost, *Biomaterials* **23**, 1563 (2002).
- K. Röser, C. B. Johansson, K. Donath and T. Albrektsson, *J. Biomed Mater. Res.* **51**, 280 (2000).
- H. G. French, S. D. Cook and R. J. Haddad, *J. Biomed Mater. Res.* **18**, 817 (1984).
- E. J. Evans, *Biomaterials* **15**, 713 (1994).
- P. Exbrayat, M. L. Couble, H. Magloire and D. J. Hartman, *Biomaterials* **8**, 385 (1987).
- N. C. Blumenthal and A. S. Posner, *Calcif. Tissue Int.* **36**, 439 (1984).
- N. C. Blumenthal and V. Cosma, *J. Biomed Mater. Res.* **23**[Al], 13 (1989).
- K. T. Oh, H. M. Shim, C. J. Hwang and K. N. Kim, *J. Kor. Res. Soc. Dent. Mater.* **29**, 221 (2002).
- K. H. Park, Doctoral thesis, Dept. Dent. Yonsei University (2001).
- J. Y. Woo, Doctoral thesis, Dept. Dent. Yonsei University (2003).
- T. Albrektsson and M. Jacobson, *J. Prosthet Dent.* **57**, 597 (1987).

14. B. Walivaara, B. O. Aronsson, M. Rodahl, Lausmaa and P. Tengvall, *Bioamterials* **15**, 827 (1994).
15. E. T. Den Braber, J. E. de Ruijter, H. T. J. Smits, L. A. Ginsel, A. F. von Recum and J. A. Jansen, *J. Biomed Mater. Res.* **29**, 511 (1995).
16. A. Wennerberg, T. Alberktsson and B. Andersson, *Int. J. Oral Maxillofac Implants* **8**, 622 (1993).
17. A. Wennerberg, C. Hallgren, C. Johnsson and S. Danelli, *Clin Oral Implants Res.* **9**, 11 (1998).
18. D. M. Brunertte and B. Chehroudi, *J. Biomech Eng.* **121**, 49 (1999).
19. B. Chehroudi, T. R. L. Goud and D. M. Brunette, *J. Biomed Mater. Res.* **24**, 1203 (1990).
20. L. Chou, J. D. Firth, V. J. Uitto and D. M. Brunette, *J. Biomed Mater. Res.* **39**, 437 (1998).
21. J. Qu, B. Chehroudi and D. M. Brunette, *Oral Dis.* **2**, 102 (1996).
22. D. Buser, T. Nydegger, H. P. Hirt, D. L. Cochran and L. P. Nolte, *Int. J. Oral Maxillofac Implants* **13**, 611 (1998).
23. T. Fukuzuka, K. Shimogori, S. Hiroshi and F. Kamikubo, In *Titanium '80-Science and Technology Proceedings of the 4th International Conference on Titanium* (eds., H. Kimura, O. Izumi), pp. 2783-2792, Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA (1980).
24. S. Becker, A. Rahmel, M. Schorr and M. Schutze, *Oxid Metals* **38**, 425 (1992).
25. K. L. Luthra, *Oxid Metals*, **36**, 475 (1991).
26. P. A. Lee, K. F. Stork, B. L. Maschoff, K. W. Nebensy and N. R. Armstrong, *Surf. Interface Anal.* **17**, 48 (1991).
27. X. Lucas, Doctor Ingenior thesis, Universit de Paris-Sud, Orsay, to be submitted; X. Lucas, E. A. Garcia, G. Beranger, and P. Lacombe, *Proceedings of the 6th International Congress on Metallic Corrosion*, p. 441, Sydney (1975).