

저진공 분위기 전기방전소결에 의해 제조된 다공성 Ti-6Al-4V 임플란트의 표면특성 연구

현장용* · 허재근* · 이원희†

세종대학교 공과대학 신소재공학과

*서울산업대학교 공과대학 신소재공학과

Surface Characteristics of Porous Ti-6Al-4V Implants Fabricated by Electro-Discharge-Sintering in a Low Vacuum Atmosphere

C. Y. Hyun*, J. K. Huh* and W. H. Lee†

Department of Advanced Materials Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

*Department of Materials Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea

(2005년 9월 28일 접수, 2006년 3월 2일 최종수정문 접수)

Abstract A single electro-discharge-sintering (EDS) pulse (1.0 kJ/0.7 g), from a 300 μ F capacitor, was applied to atomized spherical Ti-6Al-4V powder in a low vacuum to produce porous-surfaced implant compacts. A solid core surrounded by a porous layer was formed by a discharge in the middle of the compact. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) was used to study the surface characteristics of the implant material. C, O, and Ti were the main constituents, with smaller amounts of Al, V, and N. The implant surface was lightly oxidized and was primarily in the form of TiO₂ with a small amount of metallic Ti. A lightly etched EDS implant sample showed the surface form of metallic Ti, indicating that EDS breaks down the oxide film of the as-received Ti-6Al-4V powder during the discharge process. The EDS Ti-6Al-4V implant surface also contained small amounts of aluminum oxide in addition to TiO₂. However, V detected in the EDS Ti-6Al-4V implant surface, did not contribute to the formation of the oxide film.

Key words Ti-6Al-4V, implant, XPS, surface chemistry.

1. 서 론

치과용 임플란트의 표면형상은 부식되는 표면에서 나사모양의 거친 표면으로 바뀌어 오고 있으며 치유기간 동안 골과의 골유착 향상을 위해 새로운 형태의 임플란트들이 지속적으로 개발되고 있다. 그러한 기능성 향상 중 하나인 다공성을 갖는 임플란트는 임플란트와 생체 조직과의 기계적인 결합 및 고정을 촉진시키기 위하여 표면적을 극대화시킴으로써 더 빠르게 뼈가 생성되는 것을 돕는다.¹⁻⁴⁾

일반적으로 다공성 표면을 갖는 임플란트는 플라즈마 스프레이 또는 분말을 이용한 고온 소결법에 의해 제조된다.⁵⁻⁷⁾ 분말 야금학적인 고온소결 방법은 높은 압력, 높은 온도, 그리고 긴 시간을 필요로 하며 특히 Ti 및 Ti 합금과 같은 반응성이 높은 재료는 불활성 기체 분위기에서 소결시켜야만 한다. 하지만 장시간의 고온소결은 소재 고유의 미세조직과 기계적 성질에 좋지 않은 변화를

초래할 수 있다. 반면에 높은 전압과 전류를 한 순간 방전시킴으로써 분말을 결합 및 소결시킬 수 있는 전기방전소결 공법은 기존의 고온소결법의 단점을 극복할 수 있는 차세대 성형기술로 주목받고 있다.⁸⁻¹⁴⁾ 그러나 공기중에서 전기방전에 의해 소결된 다공성 임플란트의 표면특성에 관한 연구 결과, 방전 후 Ti 고유의 TiO₂ 산화막은 Ti₂O₃, TiO, TiO₂ 와 같은 복합 산화물로 변화됨으로써 안정한 산화막 형성에 분해전이 제기되고 있다.¹²⁾

이에 본 연구실에선 고진공 방전시스템, 자동 전극로딩 장치, 가압 프레스, 소결를 차단시키는 고진공 스위치, 그리고 방열환을 이용하여 분위기 전기방전소결 (EEDS: environmental electro-discharge-sintering) 상비를 제작하였으며 저진공 분위기에서 EEDS 공정을 통해 구형의 Ti-6Al-4V 분말을 사용하여 다공성 임플란트를 제조하였다. 원료분말로 150-200 μ m 크기의 Ti-6Al-4V 구형분말을 사용하였으며 300 μ F의 고정된 정전용량과 1.0kJ의 인가에너지를 방전조건으로 설정하였다.

Ti 및 Ti 6Al-4V 임플란트의 표면특성에 관한 다양한 연구가 수행되었으나 진공 중 EEDS 공정으로 제조된 임

†E-Mail : whlee@sejong.ac.kr

플란트의 표면특성에 관한 연구는 보고된 바 없다. 이에 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하여 EEDS 공정으로 제조된 다공성 Ti-6Al-4V 임플란트 표면의 주요 원소 및 표면 반응층의 화학적 결합구조를 조사하였다.

2. 실험 방법

Rotating electrode 공법으로 제조된 구형의 Ti-6Al-4V 분말을 체를 사용하여 150-200 μm 크기로 분류하였다. 직경 4.0 mm의 석영관 아래쪽에 텅스텐 전극봉을 연결시킨 후 분류한 분말 0.7 g을 채워 넣고 진동기를 사용하여 분말이 잘 적층될 수 있도록 하였다. 석영관 외부에 발생열을 제거시키기 위하여 구리 방열관을 장착한 후 상부 전극봉은 자동로딩 장치에 의해 10 kg의 하중을 가하여 분말 위쪽에 연결시켰다. 방전이 이루어지는 챔버 내를 2×10^{-3} torr 정도의 진공으로 유지시키고 300 μF 용량의 커패시터에 1.0 kJ의 인가에너지를 충전시킨 후 고진공 스위치를 사용하여 분말 내로 순간적으로 방전시켰다. 분말들을 통과한 전압과 전류는 각각 고압 및 고전류 프로브를 사용하여 실시간으로 측정하였다.

전기방전소결된 다공성 Ti-6Al-4V 임플란트의 표면 깊이 에 따른 성분특성을 분석하기 위하여 스퍼터링을 실시하여 에칭 전과 후의 시편에 대한 XPS 테스트를 실시하였다. 설정된 조건하에서 표준시편 Ag에 대한 Ag 3d_{5/2} peak의 FWHM (full width at half maximum)값은 1.1 eV 이었고, Ag 3d_{5/2}와 Ag 3d_{3/2} peak 사이의 결합에너지는 6.0 eV이었다. Ag 3d_{5/2} peak을 기준으로 C 1s의 결합에너지 값을 285 eV로 설정한 후 표면원소에 대한 결합에너지 값을 조정하였다.

3. 결과 및 고찰

전기방전소결에 의해 제조된 EEDS 임플란트의 전형적인 표면 형상과 단면을 Fig. 1(a)와 (b)에 나타내었다. 방전시간은 약 125 μsec 이었으며 임플란트 중심부에 solid core가 형성되었고 그 주위는 다공성층으로 구성되었다. Solid core는 분말의 변형과 용해에 의해 형성된 것으로 그 크기는 인가에너지에 의존한다.⁸⁾

0~800 eV의 결합에너지 범위에서 측정된 XPS wide scan spectra를 Fig. 2에 나타내었고, 이것을 토대로 표면에 존재하는 원소를 확인한 결과, C, O 그리고 Ti 이 주요 표면성분 원소이었으며 아울러 소량의 Al, V, N도 측정되었다. 각 성분의 원소량을 Table 1에 나타내었으며 전기방전소결된 임플란트의 경우 스퍼터링을 실시한 후 탄소의 양은 전체적으로 줄어들었고, 다른 원소들 (O, Ti, Al, V, N)의 양은 늘어난 것으로 나타났으며, 이 같

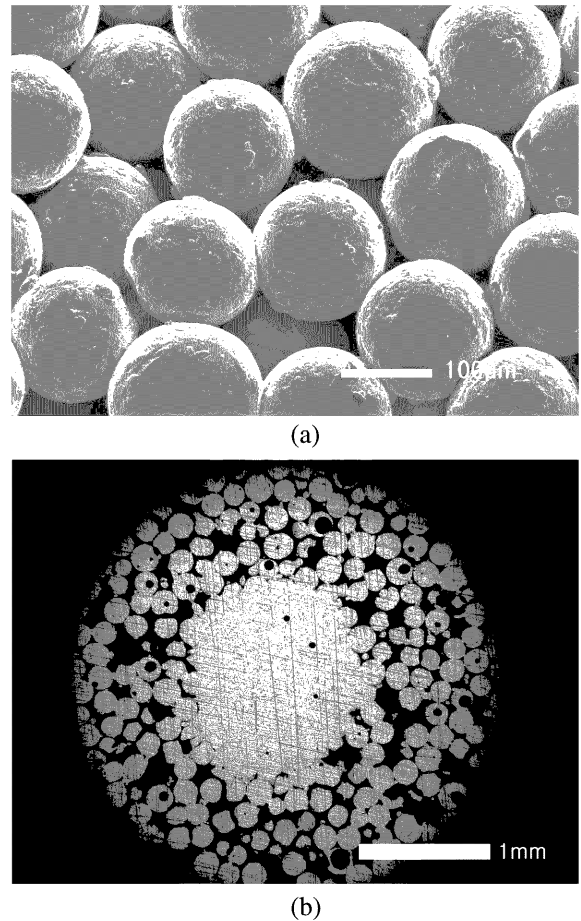


Fig. 1. (a) Typical appearance and (b) cross-section view of a porous-surfaced Ti-6Al-4V implant discharged at 1.0 kJ of input energy from 300 μF capacitor.

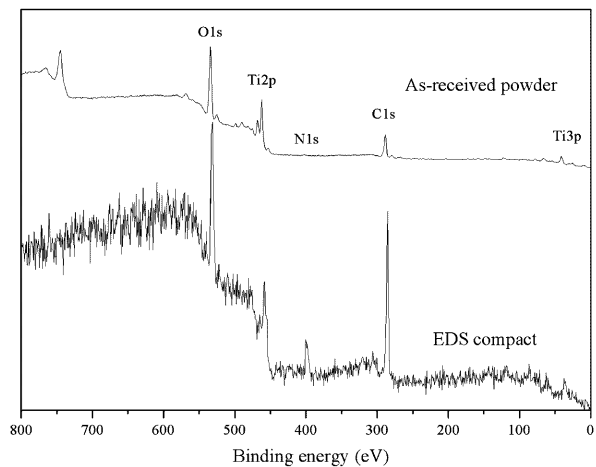


Fig. 2. XPS survey spectra of as-received Ti-6Al-4V powder and a porous-surfaced implant fabricated by EEDS.

은 결과는 공기중 임플란트 표면에 흡착된 탄소가 스퍼터링을 통해 제거되었기 때문이다. 반면 원료분말의 경

Table 1. Surface composition of as-received Ti-6Al-4V powder and the electro-discharge-sintered porous implant before and after 1.5 minutes of Ar⁺ ion sputtering.

Element	As-received Ti-6AL-4V powder(at. %)		Implants fabricated with a 1.5kJ of input energy (at. %)	
	before etching	after etching	before etching	after etching
C 1s	24.7	22.3	54.3	14.3
O 1s	30.9	37.3	29.7	34.3
Ti 2p	8.7	15.1	4.9	32.1
Al 2p	29.8	17.0	6.2	11.3
V 2p	1.7	1.6	0.3	2.3
N 1s	4.2	6.7	4.6	5.7

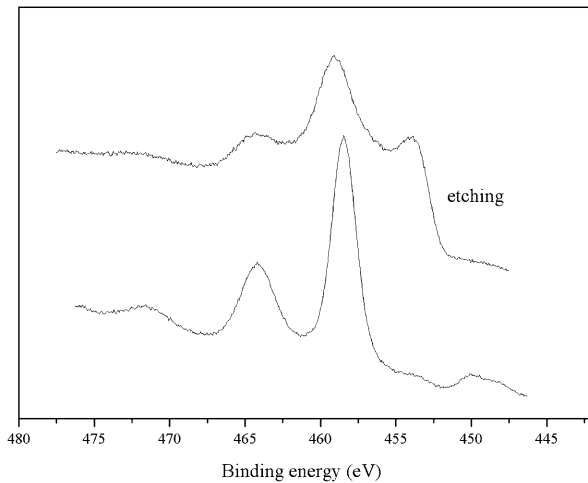


Fig. 3. XPS high resolution spectra of the Ti 2p region before and after Ar⁺ etching of as-received Ti-6Al-4V powder.

우 O, Ti, N의 양만이 증가하고 Al의 양은 감소된 것으로 나타났으며, 이는 원료분말 시편의 표면이 상대적으로 고르지 않기 때문에 부분적으로 식각물이 틀리기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 3은 Ti-6Al-4V 원료분말의 에칭 전과 후의 Ti 2p 지역의 narrow scan spectra를 보여주고 있다. 458.7 eV에서 Ti 2p_{3/2} peak이 나타났으며 Ti 2p_{1/2}과 Ti 2p_{3/2} peak 사이의 간격은 5.7 eV이었다. 기존에 발표된 Ti 및 Ti 합금의 narrow scan spectrum을 비교해 보면 TiO₂에 해당되는 Ti 2p_{3/2} peak이 약 459.1 eV에서 나타났으며,¹⁵⁾ 본 연구에서 사용된 원료분말인 Ti-6Al-4V의 표면은 TiO₂로 구성되어있음을 알 수 있었다. 그러나 에칭 후의 spectrum에서 TiO₂외에도 약 454.0 eV 구역에서 추가적인 peak이 나타났으며 이것으로 적은 양의 Ti 성분이 존재한다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 EEDS 임플란트의 에칭 전과 후의 Ti 2p에 대한 narrow scan spectra로, 에칭 전에는 458.5 eV와 454.0 eV의 결합에너지에서 peak이 형성된 것으로 보아 표면은 주로 TiO₂와 소량의 Ti로 구성되어있음을 알 수 있다. TiO₂에 대한 Ti 2p peak이 나타나는 결합에너지

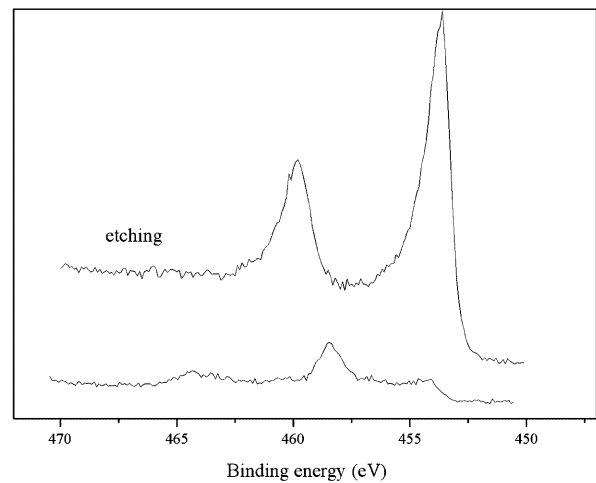


Fig. 4. XPS high resolution spectra of the Ti 2p region before and after Ar⁺ etching of a porous-surfaced implant fabricated by EEDS.

값을 기준으로 Ti³⁺ (Ti₂O₃), Ti²⁺ (TiO), 그리고 Ti (metal)의 경우 Ti 2p peak은 대략 -1.7, -3.5, -5.2 eV정도 이동된 결합에너지 값에 나타난다.^{16,17)} 에칭 후 EEDS 임플란트의 Ti 2p_{3/2} peak은 453.8 eV에서 나타났으며 주요 표면 구성물질이 Ti임을 알 수 있다. 원료분말과 달리 동일한 에칭 시간 후 TiO₂막은 완전히 사라지고 순수 Ti만이 검출된 것으로 미루어 전기방전소결된 임플란트의 표면은 매우 얇은 층의 TiO₂로 구성되어있으며 이와 같은 결과는 방전 시 Ti-6Al-4V 원료분말의 산화막이 파괴되었기 때문인 것으로 사료된다.

방전 전 원료분말인 Ti-6Al-4V의 에칭 전과 후의 Al 2p narrow scan spectra를 Fig. 5에 나타내었다. 주요 peak의 위치는 74.2 eV이었고 이는 Al³⁺ 이온의 산화로 인하여 Al₂O₃가 형성 되었기 때문이다. EEDS 임플란트에 대한 에칭 전과 후의 Al 2p narrow scan spectra를 Fig. 6에 나타내었다. 에칭 전 Al 2p peak은 74.2 eV 위치에 나타났으며 Al은 Al₂O₃와 같은 산화물 형태로 존재하였다. 그러나 에칭 후 Al 2p peak은 약 71.8 eV에 나타났으며 산화물 상태가 아닌 순수 Al으로 존재하였다.

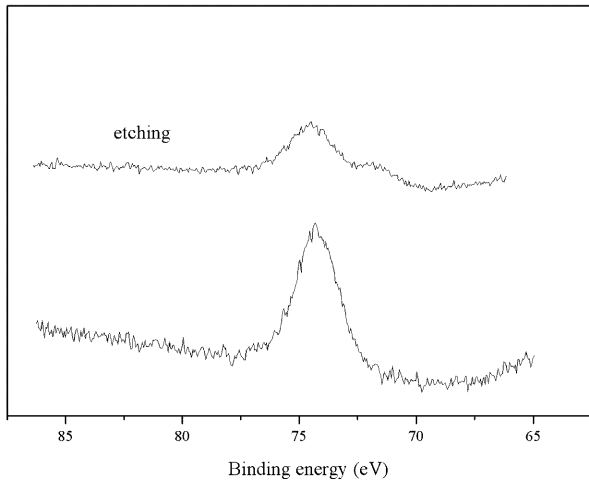


Fig. 5. XPS high resolution spectra of the Al 2p region before and after Ar^+ etching of as-received Ti-6Al-4V powder.

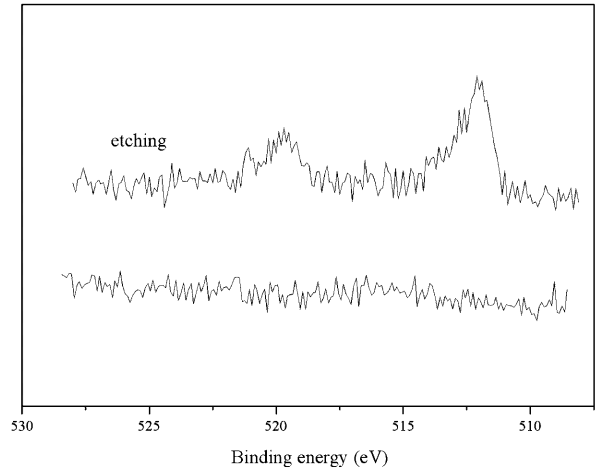


Fig. 7. XPS high resolution spectra of the V 2p region before and after Ar^+ etching of a porous-surfaced implant fabricated by EEDS.

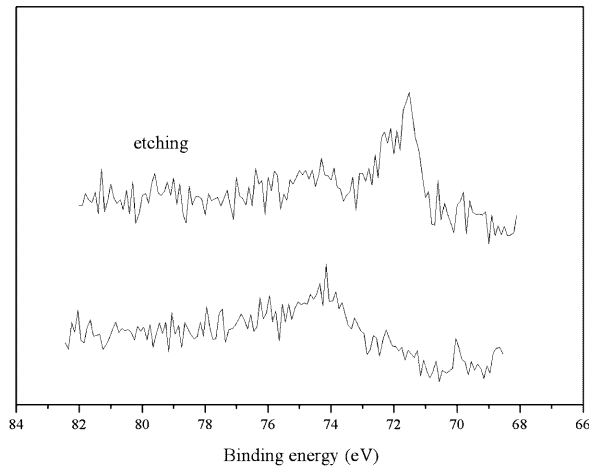


Fig. 6. XPS high resolution spectra of the Al 2p region before and after Ar^+ etching of a porous-surfaced implant fabricated by EEDS.

이 같은 결과는 이미 보여진 Ti narrow scan spectrum 과 유사하였고 EEDS 공정은 방전 시 Al 산화막도 파괴시킨다는 것을 알 수 있었다.

EEDS 임플란트의 에칭 전과 후의 V 2p spectra를 Fig. 7에 나타내었으며 에칭 전에는 V peak이 뚜렷이 나타나지 않는 것을 볼 수 있다. Ask 등 몇 명의 연구결과에서도 표면에서 V는 발견되지 않았다고 보고하였다.¹⁵⁾ 에칭 후 V 2p_{3/2} peak은 512.0 eV에서 나타났으며 V 2p_{1/2}과 V 2p_{3/2} peak 사이의 간격은 7.7 eV이었다. 순수 V의 peak 위치는 512.5 eV 이기 때문에¹⁸⁾ EEDS 임플란트에서 V는 O과 결합하지 않는 형태로 존재하는 것을 알 수 있다. 결국, 표면에서 발견된 V는 산화막 형성과는 무관하며 이 같은 결과는 Hanawa와 Ota에 의해 보

고된 것과 유사하였다.¹⁹⁾

본 연구로부터 구형의 Ti-6Al-4V 분말을 저진공 분위기 전기방전소결공정에 의해 얇은 층의 안정한 TiO₂막으로 구성된 다공성 표면을 갖는 임플란트를 제조할 수 있었다.

4. 결 론

구형의 Ti-6Al-4V 분말을 저진공 분위기 전기방전소결공정을 이용하여 다공성 임플란트를 제조하였으며 방전 시 원료분말의 두꺼운 산화막은 제거되고 순간적으로 발생된 열과 챔버 내에 남아 있는 산소가 Ti과 반응하여 매우 얇은 층의 안정한 TiO₂막이 임플란트 표면에 형성되었다. 이로서 EEDS 공정에 의해 방전 전 원료분말의 표면구조와 비교하여 불 때 표면의 주요 화학적 구조를 변화시키지 않으면서 다공성 임플란트를 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단 지원(KRF-2001-041-E00490)으로 수행 되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Spector, Biocompatibility of Orthopedic Implants, p.55, CRC Press, Boca Raton, (1982).
2. M. Spector, Biocompatibility of Orthopedic Implants, p.89, CRC Press, Boca Raton, (1982).
3. H. Q. Nguyen, D. A. Deporter, P. M. Pilliar, N. Valiquette and R. Yakubovich, Biomater., **25**, 865 (2004).
4. V. Amigo, M. D. Salvador, F. Romero, C. Solves and J. F. Moreno, J. Mater. Proc. Technol., **14**, 117 (2003).

5. K. Asaoka, N. Kuwayama, O. Okuno and I. Miura, *J. Biomed. Mater. Res.*, **19**, 699 (1985).
6. S. Yue, R. M. Pilliar and G. C. Weatherly, *J. Biomed. Mater. Res.*, **18**, 1043 (1984).
7. R. M. Pilliar, *J. Biomed. Mater. Res.*, **21**, 1 (1987).
8. K. Okazaki, W. H. Lee, D. K. Kim and R. A. Kopczyk, *J. Biomed. Mater. Res.*, **25**, 1417 (1991).
9. J. T. Dominici, P. J. Sammon, J. F. Drummond, M. I. Lifland, R. Geissler and K. Okazaki, *J. Oral Implantol.*, **20**, 299 (1994).
10. J. F. Drummond, J. T. Dominici, P. J. Sammon, K. Okazaki, R. Geissler, M. I. Lifland, S. A. Anderson and W. Renshaw, *J. Oral Implantol.*, **21**, 295 (1995).
11. W. H. Lee and D. A. Puleo, *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 817 (1999).
12. W. H. Lee, J. W. Park, D. A. Puleo and J. Y. Kim, *J. Mater. Sci.*, **35**, 593 (2000).
13. W. H. Lee and J. W. Park, *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**, 925 (2000).
14. W. H. Lee, S. J. Kim, W. J. Lee, C. S. Byun, D. K. Kim, J. Y. Kim, C. Y. Hyun, J. G. Lee and J. W. Park, *J. Mater. Sci.*, **36**, 3573 (2001).
15. M. Ask, J. Lausmaa and B. Kasemo, *Appl. Surf. Sci.*, **35**, 283 (1989).
16. N. R. Armstrong and R. K. Quinn, *Surf. Sci.*, **67**, 451 (1977).
17. W. Gopel, J. A. Anderson, D. Frankel, M. Jaehnig, K. Phillips, J.A. Shaffer and G. Rocker, *Surf. Sci.*, **139**, 333 (1984).
18. J. Moulder, W. Stickle, P. Sobal and K. Bombier, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, p.79, Perkin Elmer Corp., Eden Prairie, (1992).
19. T. Hanawa and M. Ota, *Appl. Surf. Sci.*, **55**, 269 (1992).