creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

**저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.**

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[UCI]I804:24011-200000267425

2019년 8월

석사학위 논문

# 나노튜브 형성된 Ti-40Nb-xHf 합금 표면에 마그네트론 스퍼터링에 의한 HA 및 Zn 코팅효과

조선대학교 대학원

광기술공학과

박 민 규

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

# 나노튜브 형성된 Ti-40Nb-xHf 합금 표면에 마그네트론 스퍼터링에 의한 HA 및 Zn 코팅효과

Effects of HA and Zn Coating on Nanotube-formed Ti-40Nb-xHf Alloys by Magnetron Sputtering

2019년 8월 23일

조선대학교 대학원

광기술공학과

박 민 규

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

# 나노튜브 형성된 Ti-40Nb-xHf 합금 표면에 마그네트론 스퍼터링에 의한 HA 및 Zn 코팅효과

지도교수 최 한 철

이 논문을 공학석사학위 신청 논문으로 제출함

2019년 4월 15일

조선대학교 대학원

광기술공학과

박 민 규

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

# 박민규의 석사학위논문을 인준함

위 원 장 조선대학교 교수 안 상 건 (인)

위 원 조선대학교 교수 김 병 훈 (인)

위 원 조선대학교 교수 최 한 철 (인)

2019년 05월

조선대학교 대학원

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

# 목 차

List of Tables · · ·

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 4 장. 실험결과 및 고찰 · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 28
제 1 절. Ti-40Nb-xHf 합금의 미세조직 및 상분석 · · · · · · · · · · · · · · · 28
제 2 절. Ti-40Nb-xHf 합금의 기계적 성질 · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 33
제 3 절. Ti-40Nb-xHf합금 나노튜브 형성 · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 37
제 4 절. 나노튜브 형성 후 sputter를 이용한 HA 및 HA/Zn 코팅 · · · · · · · 45
제 5 절. 표면처리 후 Ti-40Nb-xHf 합금 표면 젖음성 시험 · · · · · · · · · · 59
제 6 절. Ti-40Nb-xHf 합금의 전기화적 특성 · · · · · · · · · · · · · · · · · · 62

제 5 장. 결론 · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 70

참고문헌 · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 72

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

List of Tables

Table 1. Typical mechanical properties of implant metals · · · · · · · · · 6
Table 2. Properties of bio-materials · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 12
Table 3. The coatings condition of sputtering targets · · · · · · · · · · 25
Table 4. The composition of Ti-40Nb-xHf alloys measured by XRF · · · · · 30
Table 5. Young' s modulus and vickers hardness value of Ti-40Nb-xHf alloys · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 34
Table 6. Nanotube thickness and nanotube size formed on the Ti-40Nb-xHf alloys with Hf content · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 42
Table 7. Nanotube bamboo knob size and number of nanotube on the Ti-40Nb-xHf alloys with Hf content · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 43
Table 8. EDS analysis of HA coated nanotube surface of Ti-40Nb-xHf alloys · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 55
Table 9. EDS analysis of HA/Zn coated nanotube surface of Ti-40Nb-xHf alloys · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 56
Table 10. Surface wettability result of bulk and surface-treated Ti-40Nb-xHf alloys · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 61
Table 11. The corrosion parameters of Ti-40Nb-xHf alloys after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 25±1℃ · · · · · · · · · · · · · · 69



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

List of Figures

Fig. 1. Allotropic transformation of titanium · · · · · · · · · · · · · · · · · 9
Fig. 2. Cytotoxicity of several pure metals · · · · · · · · · · · · · · · · · 13
Fig. 3. Schematic set up for anodizing experiments · · · · · · · · · · · · 16
Fig. 4. Process of forming nanotubes on alloy surfaces · · · · · · · · · · 16
Fig. 5. Schematic diagram of magnetron sputtering system · · · · · · · · · 24
Fig. 6. Schematic diagram of corrosion apparatus · · · · · · · · · · · · · 27
Fig. 7. XRF results of Ti-40Nb-xHf alloys after heat treatment at 1050℃ for 1h in Ar atmosphere, followed by 0℃ water quenching: (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf · · · · · 29
Fig. 8. Optical microstructures of Ti-40Nb-xHf alloys after heat treatment at 1050℃ for 1h in Ar atmosphere, followed by 0℃ water quenching: (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 31
Fig. 9. XRD patterns of Ti-40Nb-xHf alloys after heat treatment at 1050℃ for 1h in Ar atmosphere, followed by 0℃ water quenching : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 32
Fig. 10. Nano-indenter test results of Ti-40Nb-xHf alloys after heat treatment at 1050℃ for 1h in Ar atmosphere. followed by 0℃ water quenching · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 35
Fig. 11. Nano-indenter test results of Ti-40Nb-xHf alloys after heat treatment at 1050℃ for 1h in Ar atmosphere, followed by 0℃ water quenching · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 36
Fig. 12. FE-SEM images of nanotube surface, bottom, and cross-section of nanotube formed Ti-40Nb-xHf alloys : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf · · · · · · · · 39



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 13. Nanotube thickness and nanotube size formed on the Ti-40Nb-xHf alloys with Hf content · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 40
Fig. 14. FE-SEM images of the bamboo knob of nanotube formed Ti-40Nb-xHf alloys : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 41
Fig. 15. XRD patterns of nanotube formed on Ti-40Nb-xHf alloys : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 44
Fig. 16. Images of magnetron-sputter coating : (a) RF-sputtering using HA target, (b) HA/Zn composite coating by RF sputtering using HA target and DC sputtering using Zn target · · · · · · · · · · · · · · · · · · 48
Fig. 17. FE-SEM images of HA coated nanotube surface of Ti-40Nb-xHf alloys : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 49
Fig. 18. EDS-mapping images of HA coated nanotube surface of Ti-40Nb-xHf alloys : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 50
Fig. 19. EDS-mapping images of HA coated nanotube layer of Ti-40Nb-xHf alloys : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 51
Fig. 20. FE-SEM images of the HA/Zn coated nanotube surface of Ti-40Nb-xHf alloys : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 52
Fig. 21. EDS-mapping images of the HA/Zn coated nanotube surface of Ti-40Nb-xHf alloys : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 53
Fig. 22. EDS-mapping images of the HA/Zn coated nanotube layer of Ti-40Nb-xHf alloys : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d)



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Ti-40Nb-15Hf · · ·

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

# ABSTRACT

## Effects of HA and Zn coating on nanotube-formed Ti-40Nb-xHf alloys by magnetron sputtering

Min-Gyu Park
Advisor: Prof. Han-Cheol Choe, Ph. D.
Dept. of Optical Application Engineering,
Graduate School of Chosun University

Ti and Ti-6Al-4V alloys have been used for biomaterials such as hard tissue replacement artificial hip, shoulder, knee joints and dental implants due to good corrosion resistance and biocompatibility. Ti-6Al-4V alloys are acceptable prosthetic materials, but recent studies have shown that the release and accumulation of Al and V ions can have a detrimental effect on the human body. Recent developments in the research and development of titanium alloys for biomedical applications are aimed at the development of titanium alloys composed of non-toxic and non-allergenic elements with low modulus of elasticity and good mechanical properties. Therefore, some investigators have focused on the development of Ti alloys that contain non-toxic element such as niobium (Nb), tantalum (Ta), zirconia (Zr) and hafnium (Hf). In particular, Nb has identified as a non-toxic element that does not cause any adverse reaction in the human body. Accordingly, research has focused on β-Ti alloys, due to their increased biocompatibility and decreased elastic modulus. Since, Hf belongs to the same group as titanium in the periodic table of elements, titanium alloyed with this element will



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

likely have good corrosion resistance and biocompatibility. hydroxyapatite (HA) is a bioactive material with a calcium to phosphorous ratio that is similar to that of mineral bone. It has been used as a bone replacement material in restorative dental implant. Zn stimulates osteoblasts, the cells that produce bone hydroxyapatite (HA), to stimulate bone formation. In addition, it strongly and selectively inhibits osteoclast and bone resorption.

In this study, first, nanotubes were formed on the Ti-40Nb-xHf alloys by a potentiostat on 1M $H_3PO_4$ containing 0.8 wt% NaF at room temperature on the Ti-40Nb-xHf alloy. Second, HA and Zn were deposited by magnetron sputtering on the nanotube-formed alloy. After carring out experiments, phase transformation and morphology of surface deformation on Ti-40Nb-xHf alloys were analyzed by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

The results were as follows:

1. Microstructure of Ti-40Nb-xHf alloys showed an single phase structure, and the grain size increases as Hf content increased. From the XRD result, β-phase peak in Ti-40Nb-xHf alloys increased as the Hf content increased. Hardness and elastic modulus decreased with increasing the content Hf.

2. As a result of forming the nanotubes on Ti-40Nb-xHf alloy, the nanotubes were grown in the form of a bi-layer. As the content of Hf increases, the arrangement of the nanotubes is aligned and the distance between the nanotubes becomes narrower and size of the larger nanotubes decreased and length of the nanotubes increased. Size of bamboo knob was affected by



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

the Hf content.

3. When HA and Zn were coated by using RF-sputter and DC-sputter on nanotube-formed on Ti-40Nb-xHf alloys, the surface of the nanotubes were covered with HA and Zn coatings as the Hf content increased. The HA and Zn elements were uniformly distributed on the surface of the nanotubes and on the cross section of the nanotubes. The surface consisted of Ti, Nb, Hf, HA, and Zn.

4. As a result of measuring the wettability, the contact angle was increased as the Hf content was increased. The contact angles of nanotube-formed on Ti-40Nb-xHf alloys were low and the higher wettability.

5. As a result of potentiodynamic test, as the Hf content increased, the corrosion potential increased, whereas the current density decreased. In the case of RF and DC-sputter coated on Ti-40Nb-xHf alloys, corrosion potential increased and current density decreased, but passive current density increased in the order of HA and HA/Zn coating.

In conclusion, Ti-40Nb-xHf alloys has a low modulus of elasticity and it is expected to provide excellent environment for enhancing induction of bone bond by coating HA and Zn ions using RF and DC-sputter after nanotube formation.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

# 제 1 장 서론

티타늄 (Ti/titanium) 합금은 우수한 기계적 특성, 낮은 탄성계수, 내부식성, 내마모성 및 뛰어난 생체 적합성 등의 장점 때문에 정형외과 및 치과 임플란트를 비롯하여 생체재료로 많이 사용되어 왔다 [1-2]. 현재 생체 금속재료로 사용되고 있는 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V합금의 경우, Cp-Ti는 기계적 성질이 부족하고 Ti-6Al-4V 합금은 Al (aluminium)이 인체에 장기 이식할 시 알츠하이머를 유발하고 V (vanadium)이 중독, 소화 장애, 신부전 및 저혈당을 유발시킬 수 있다고 보고되었다 [3-4]. 또한 Ti-6Al-4V 합금은 현재 가장 일반적으로 사용되어 오고 있는 임플란트 재료이지만 이 재료의 영률 (110GPa)은 사람의 자연뼈 (10 ~ 30GPa)에 비해 높아 응력차폐현상이 발생하는 문제가 되고 있다. 이러한 이유로 골과의 탄성계수를 줄일 수 있는 Ta, Nb, Hf, 및 Zr 같은 β형 안정화 원소를 첨가한 β형 Ti합금 개발에 연구가 집중되고 있으며 이를 개선하기 위한 연구가 필요하다.

β형 Ti 합금은 α형과 비교하여 탄성률이 낮고, 비교적 낮은 온도에 단조가공이 가능하며, 가공 열처리에 의해 조직제어가 가능하다는 장점을 가지고 있다 [5]. 특히, Nb는 가장 효과적인 티타늄 β-안정제 중 하나이다. Nb의 원자는 Ti 사이트를 독점적으로 차지하여 고용체 강화 및 석출 경화를 일으킨다 [6-7]. 또한, 원소 주기율표에서 티타늄과 동일한 그룹에 속하는 하프늄 (Hf)은 β- 동형 원소로서 α 및 β 구조 티타늄 상 모두에서 완전한 용해도를 나타내며, 이는 Zr 원소와 동일하며, 이는 우수한 내 부식성에도 유리하여 이들 원소를 이용하여 새로운 합금의 제조가 필요하게 되었다 [8-9].

생체 적합성을 위해 Ti합금의 표면처리는 펄스레이저 증착, 플라즈마 분무 (plasma spray), 양극산화 처리 (anodizing), 물리적 기상 증착 (physical



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

vapor deposition, PVD) 및 전기화학 증착 (electron chemical deposition) 등이 있다. Ti 금속의 양극산화처리는 표면개질처리를 함으로써 이온의 용출을 억제하고 생체 적합성을 개선하는 효과가 있다. Ti 합금의 생체 적합성을 향상시키기 위해서는 나노 크기의 구조화된 표면개질이 필요하다. 나노 크기의 표면은 세포 접착력을 향상시키는 기능을 발휘할 수 있으며, 인가전압, 합금원소, 전류밀도 등을 조절하여 생체 임플란트용 나노튜브의 크기를 제어할 수 있다 [10-11].

표면 개질을 통한 생체 활성을 향상시키기 위한 많은 연구가 활발히 이루어졌으며, 합금 표면에 뼈 성분을 도핑하여 자연 뼈와 접합시키는 시간을 단축시키려는 연구가 활발히 진행 되어왔다. 자연 뼈는 주로 Ca와 P로 구성되며 Si, Sr, Mn, Mg, Zn 등의 미네랄 성분을 함유하고 있다.

HA (hydroxyapatite, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)는 칼슘과 인의 원자비가 1.67 인 치아 및 뼈와 같은 수산화인회석으로 칼슘 (Ca)은 골아 세포에서 칼슘 감지 수용체를 활성화시키며, 인산염 (P)은 항염증 효과를 나타내어 골아 세포의 활성화 단백질 합성에 의해 체외에서 뼈 형성을 촉진한다. HA를 표면에 도핑 하였을 경우 금속 표면에 세포 부착을 증가시키며, 뼈의 성장을 촉진 시킬 수 있다 [12]. 또한 아연 (Zn)은 수많은 효소에서 발견되며, 척추동물의 미량 원소로 알려져 있다. 특히 Zn 이온은 몸과 골격에 영향을 주며, 면역방어 및 상처 치유와 같은 강력하고 선택적으로 파골세포의 골 흡수를 억제시킨다고 보고되고 있으나 [13] HA와 Zn을 동시에 나노튜브 표면에 코팅하여 연구한 논문은 미미하다.

따라서 본 연구에서는 비 독성, 비 알러지, 저탄성 계수 및 우수한 내식성을 갖는 Hf원소를 함량 별 차이를 두어 Ti-40Nb-xHf 합금을 제조하고, 합금표면에 나노튜브를 형성 후, HA 및 Zn를 magnetron-sputter을 사용하여 기존 공정과 다르게 HA/Zn 을 복합 코팅함에 따라 HA/Zn 코팅을 하였을 때 나노튜브 표면에



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

칼슘포스페이트의 형성을 전자현미경을 통해 관찰하였고, 내식성을 조사하여 표면특성을 연구하였다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

# 제 2 장 이론적 배경

## 제 1 절 티타늄 합금의 특성 [14]

티타늄은 지구상에서 9 번째로 흔한 요소이다. 모든 대륙에서 발견되는 티타늄이 풍부한 rutile, ilmenite 및 leucoxene 의 퇴적물로부터 회수된다. 1794 년에 티타늄이 발견되고 1936 년에 Kroll의 공정 개발이 이루어지기 전까지는 산소에 대한 친화력 때문에 이 광석에서 티타늄 금속을 회수 할 방법이 없었다. 이 후, Morden은 추출, 선광 및 화학 공정을 통해 고온의 $TiO_2$ (상업 제품의 중요한 안료) 및 CP (상업적으로 순수한) 티타늄 재종의 생산을 위한 티타늄 금속의 대량 생산을 가능하게 했다. Table.1은 이식 형 금속 생체 재료의 부류로 스테인리스 강, 코발트 기반 합금, 티타늄 금속 및 기타로 분류 할 수 있다.

치과 용 또는 정형외과 분야에서 사용되는 이상적인 금속성 생체 재료는 금속성분에 세포독성이 거의 또는 전혀 없는 금속이어야 하며 낮은 탄성 계수를 가져야 한다. Ti 합금은 가볍고 무게 대비 강도가 매우 높다. 우수한 생체 적합성, 우수한 기계적 특성, 우수한 내식성 및 우수한 성형 성을 갖추고 있다. 이러한 이유로 치과 및 정형외과에서 사용된다. 상업적으로 순수한 티타늄 (CP-Ti)은 치과 용 임플란트에 널리 사용되며, Ti-6Al-4V 및 Ti-6Al-7Nb와 같은 합금은 우수한 기계적 성질을 가지며 고관절, 무릎 및 치과용 임플란트와 같은 합성 시스템에 다양하게 사용된다. Ti 시스템은 스테인리스 강 및 Co-Cr-Mo 합금에 비해 내 부식성이 우수하기 때문에 유용한 임플란트 재료다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

수동 산화물 (주로 $TiO_2$) 막은 티타늄과 그 합금의 표면을 보호한다. 안정되고 접착력 있는 수동 산화 피막은 부식, 입계 부식 및 틈새 부식 공격으로부터 Ti 합금을 보호하며 대부분 Ti 합금의 우수한 생체 적합성을 담당한다. 많은 합금은 α 형과 β 형의 혼합물을 함유하고 있으며 그 형태와 분포는 가공이나 열처리에 의해 변경 될 수 있다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 1. Typical mechanical properties of implant metals [15].

| Alloys | ASTM designation | Condition | Young's modulus (GPa) | Yield Strength (MPa) | Tensile strength (MPa) |
|---|---|---|---|---|---|
| STS 316L | F745 | annealed | 190 | 221 | 483 |
| STS 316 | F55, F56 | annealed | 190 | 331 | 586 |
| | F138 | 30% cold worked | 190 | 792 | 930 |
| | F139 | cold forged | 190 | 1213 | 1351 |
| Co-28Cr-6Mo | F75 | as-cast/ annealed | 210 | 896-1200 | 1399-1586 |
| | F799 | HIP | 253 | 448-648 | 951-1120 |
| | | hot forged | 210 | 1606 | 1896 |
| Co-20Cr-15W-10Ni | F90 | annealed | 210 | 485 | 760 |
| | | 44% cold worked | 210 | | |
| CP-Ti | F67 | 30% cold worked | 210 | 896 | 965 |
| Ti-6Al-4V ELI | F136 | forged annealed | 116 | 1034 | 1103 |
| | | forged heat treated | 116 | | |
| TI-6Al-7Nb | F1295 | forged annealed | 110 | 900-1000 | 1000-1100 |
| Ti-5Al-2.5Fe | | forged annealed | 110 | 820-920 | 940-1050 |



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

## 제 2 절 티타늄 합금의 종류 [16]

티타늄은 동종 원소이므로 하나 이상의 결정 학적 형태로 존재할 수 있다. 또한 낮은 밀도 (4.5g/㎤), 높은 용융점 (1668℃) 과 탄성계수 (107GPa)를 갖고 있다. 합금하지 않은 (상업적으로 순수한) 티타늄은 알파 상태라고도하는 육각형 최밀 결정 구조 (hcp)는 실온에서 존재한다. Fig. 1은 티타늄이 액체로부터 고체화 되거나 고체 티타늄이 883℃ (1156K) 이상의 온도로 가열 될 때 체심 중심 입방체 (bcc) 또는 베타 상으로의 변형이 일어나는 것을 보여준다. 이 2 개의 결정질 구조는 일반적으로 받아들여지는 세 가지 종류의 티타늄 합금, 즉 "α", "α + β" 및 "β"의 명명을 위한 기초이다. 티타늄 금속을 다른 원소와 합금화함으로써, 어느 하나의 결정 구조가 실온에서 선택적으로 안정화 될 수 있으므로, 안정한 알파, α + β 및 β 합금을 제조 할 수 있다. α형 Ti 합금은 Ti에 α 안정화 원소 Al, O, N, Ga 및 Ge 등을 첨가하여 고용체 강화시킨 합금으로써 실온에서 hcp결정 구조를 가지므로 α-티타늄 재종으로 분류 된다. 이 등급은 hcp상 물질이 연성, 취성, 변형을 나타내지 않기 때문에 양호한 크립 저항성 특성을 나타내고 용접이 가능하며, 극저온 적용에 사용된다. β형 Ti합금에 비해 가공성이 떨어지는 단점을 가지고 있다. β형 Ti합금은 실온에서 중간정도의 온도에서 높은 수준으로 제 2상 강화를 가능하게 하는 작은 양의 β 안정제를 함유하고 있다. bcc β- 단계는 연성이며, β 티타늄은 냉간 성형이 가능하다. β 합금은 연성이 일어나기 쉬우므로 극저온 적용에 부적합하다. β합금 Mo, Nb, Ta, Zr 및 Hf 원소는 Al, N 과 같은 α 안정화 요소보다 생체적합성이 매우 높은 것으로 간주 된다. β합금은 β 안정제 첨가로 고용체 용해 효과에 의해 강화 될 수 있지만, 열처리 중에 작은 체적 (typically < 5%)의 제 2상 석출로 인하여 큰 강도 증가도 발생한다. 고온 및 저온가공 특성으로 인해, 특수화 된 β-티타늄 합금 특유의 응용을 만들기 위해 많은 노력이 기울여 왔다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

많은 합금은 신중하게 선택한 두 가지 유형의 조합을 결합하며, 이들은 "α+β"합금으로 분류된다. α+β형 합금은 α와 β 안정화 원소를 모두 함유하고 있다. α+β형 합금은 열처리를 통하여 강도를 향상 시킬 수 있으며, α상과 잔류 β 또는 변태 된 β상으로 구성된 미세조직을 나타낸다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

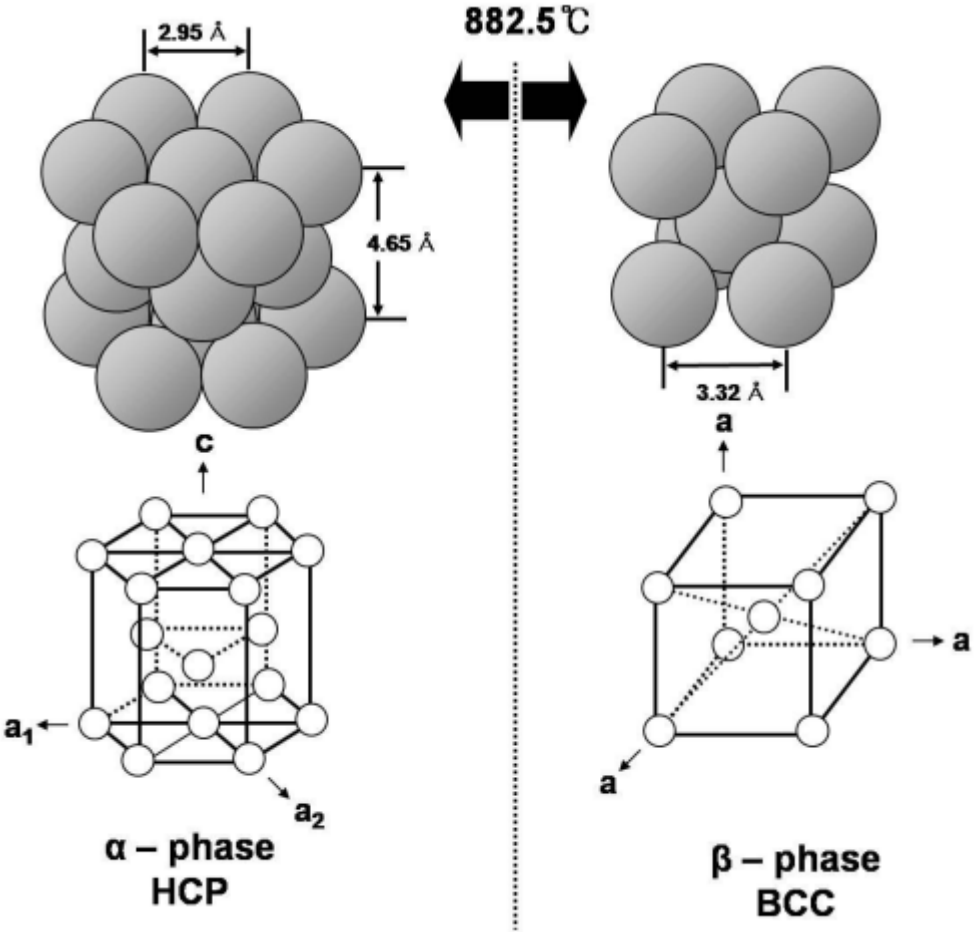


Fig. 1. Allotropic transformation of titanium [17].



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

## 제 3 절 생체용 티타늄 합금 [18]

현재 치과 및 정형외과에서 사용되는 Ti-6Al-4V합금은 높은 내식성과 생체적합성의 장점으로 임플란트의 재료로 많이 사용되어왔다. 하지만 최근 연구에 따르면, Al과 V의 합금에서 독성반응을 일으킨다고 보고되었다. 또한 탄성계수가 자연뼈 (10~30GPa)와 금속재료 (100~200GPa) 임플란트의 탄성계수 차에 의해 뼈로의 응력이 방해받아 임플란트 주위의 뼈에 골다공증이 유발되는 응력차폐현상도 문제가 되고 있다. 인간의 생체 조직에 이식되어 장시간 사용되어야 하는 정형외과 및 치과 임플란트는 생체세포에 대한 비 독성 및 비 알레르기성 이어야 하며, 고관절에 쓰이는 임플란트의 경우 내마모성도 우수해야 되며, 피로하중에 장시간 노출되므로 피로수명이 길어야 된다. 초기 단계에서 개발된 Ti 합금은 주로 α+β형 합금이다. 최근에는 생체적합성이 중요한 요소로 여겨져 저탄성계수 β형 Ti 합금의 연구개발이 증가하고 있다. Ti 합금의 생체 적합성을 향상시키기 위한 생체 활성 표면 개질은 또한 Ti 합금이 Table 2에 제시된 바와 같이 골 형성 패턴의 관점에서 판단하여 생체 재료로 분류되기 때문에 점점 더 많이 행해지고 있다. 또한, 생체 적합성의 직접적 또는 간접적 인 평가 동물이나 세포를 사용하여 피로, 프레팅 피로, 파괴 인성 등과 같은 기계적 성능 평가도 활발히 이루어진다.

## 제 4 절 Ti-Nb-Hf 합금 [19]

순수 Ti 금속은 고온 bcc 구조 (β-상)에서 저온 hcp 구조 (α-상)로 883℃ (1156K)에서 상 변태를 한다. Fig. 2 에 표시된 Ti 합금이 Cr, Fe, Ni, Nb, Mo 및 W 과 같은 β-상 안정화 원소를 충분히 함유할 때, 상온에서 보존 될 수 있다. 좀 더 구체적으로 고밀도 Ti-Nb합금의 탄성계수는 Nb함량이 14%에서 40%로 증가 할 때 실온에서 약 100GPa에서 약 60GPa로 약간 변한다는 것을 발견하였다. 합금의 탄성계수는 강도를 희생시키더라도 다공성을 도입함으로써 더 감소 될 수 있다. Ti-Nb 합금은 Nb가 결정격자에서 Ti 사이트를 차지하여 고용체 강화를 일으키기



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

때문에 우수한 기계적 강도와 경도를 갖는다. 또한 Ti-Nb 합금은 $Nb_2O_5$로 형성된 강화된 부동태피막을 갖는 산화막을 형성하여 우수한 내식성을 갖는다. Hf는 주기율표의 Ti와 동일한 계열 (원소 군)에 속하며 내식성이 뛰어나고 생체 내에서 독성반응을 일으키지 않는다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 2. Properties of bio-materials.

| | |
|---|---|
| Biocompatibility | - Osseointegratiom<br>- Bio corrosion resistance<br>- Adverse tissue reaction<br>- Non-toxicity |
| Mechanical properties | - High hardness<br>- Low thermal conductivity<br>- Low elastic modulus<br>- High tensile strength<br>- High yield strength<br>- Fatigue crack initiation |
| Others | - Aesthetics<br>- Wettability |



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

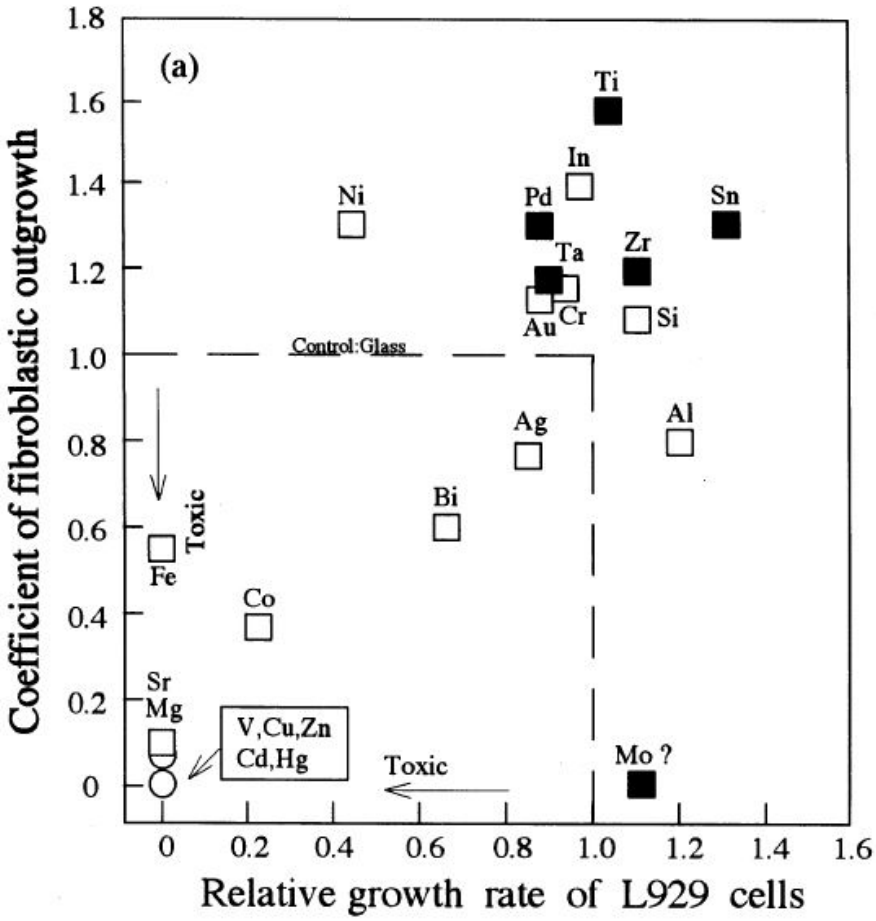


Fig. 2. Cytotoxicity of several pure metals [20].



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

## 제 5 절 나노튜브 형성 및 나노튜브 $TiO_2$ 층 [21]

1991 년 Zwilling 는 티타늄 양극 산화 처리에 의해 불소화 전해질에 전기 화학적으로 형성된 티타니아 필름의 다공성 표면을 보고했다. 10 년 후 Crimes et al. 처음에는 불화수소 (HF) 전해질에서 티타늄의 양극 산화를 통해 균일 한 티타니아 나노 튜브 배열이 형성되었다고 보고되었다. 티타늄 포일 및 박막의 양극 산화 처리는 일정한 전위에서 음극으로서 백금을 사용하는 2 전극 전기 화학 전지를 사용하여 수행된다. Fig. 3 그림과 같이 Ti 합금은 양극으로 작용하고 금속 Pt는 상대 음극으로 작용한다. Fig. 4 는 $TiO_2$ 나노 튜브 박막의 형성 과정을 나타내며, 다음과 같이 설명할 수 있다. 금속 표면을 산화시키는 것으로 시작하여 $Ti^{4+}$ 이온과 전자를 방출 한다 (식 (1)). 산화물 층은 방출 된 $Ti^{4+}$ 이온과 물 분자의 $O^{2-}$ 또는 $OH^-$ 이온의 화학적 상호 작용으로부터 금속 표면에 증착된다. 수화 된 양극 및 산화물 층의 형성을 기술 한다 (식 (2) 와 (3)) [22]. $TiO_2$는 축합 반응 (수식 (4))에 의해 수화 된 양극 층으로부터 생성된다. 음극 Pt 표면 (식 (5))에서 수소 생성이 발생하고 산화물 형성의 전체 과정은 식 (6)으로 표현된다.

$$2Ti \Rightarrow 2Ti^{4+} + 8e^- \qquad (1)$$

$$Ti^{4+} + 4OH^- \Rightarrow Ti(OH)_4 \qquad (2)$$

$$Ti^{4+} + 2O^{2-} \Rightarrow TiO_2 \qquad (3)$$

$$Ti(OH)_4 \Rightarrow TiO_2 + 2H_2O \qquad (4)$$

$$8H^+ + 8e^- \Rightarrow 4H_2 \qquad (5)$$

$$Ti + 2H_2O \Rightarrow TiO_2 + 2H_2 \qquad (6)$$



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

전해질 내의 F 이온은 수화 된 산화물 층을 공격하며, 여기서 $F^-$ 이온은 양극 층에서 이동하고 인가된 전기장 하에서 $Ti^{4+}$와 반응한다. 따라서 산화물의 전계 보조 용해는 산화물과 전해질 사이의 계면에서 발생한다. 산화물의 국부적 인 용해는 작은 구덩이를 만든다 (식 (7)과 식 (8)). 이러한 국소 적으로 에칭 된 피트는 기공 형성 센터로서 작용하며, 이는 전체 표면에 균일하게 분포 된 공극으로 전환된다. 공극은 기공 바닥에서 성장하기 시작하여 산화물 층이 안쪽으로 이동한다. 이온 종 ( $F^-$, $O^{2-}$, 및 $OH^-$ )은 전해질에서 금속 / 산화물 계면으로 이동한다. Ti-O 결합은 분극을 겪고 약화되어 금속 양이온의 용해를 돕는다. 금속으로부터 산화물 / 전해질 계면으로 이동하는 $Ti^{4+}$이온은 HF 전해질에서 용해가 된다 (식 (9)) [23]. 자유로운 $O^{2-}$ 음이온은 금속 / 산화물 계면으로 이동하고 금속과 더 상호 작용한다.

$$TiO_2 + 6F^- + 4H^- \Rightarrow TiF_6^{2-} + 2H_2O \quad (7)$$

$$Ti(OH)_4 + 6F^- \Rightarrow TiF_6^{2-} + 4OH^- \quad (8)$$

$$Ti^{4+} + 6F^- \Rightarrow TiF_6^{2-} \quad (9)$$



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

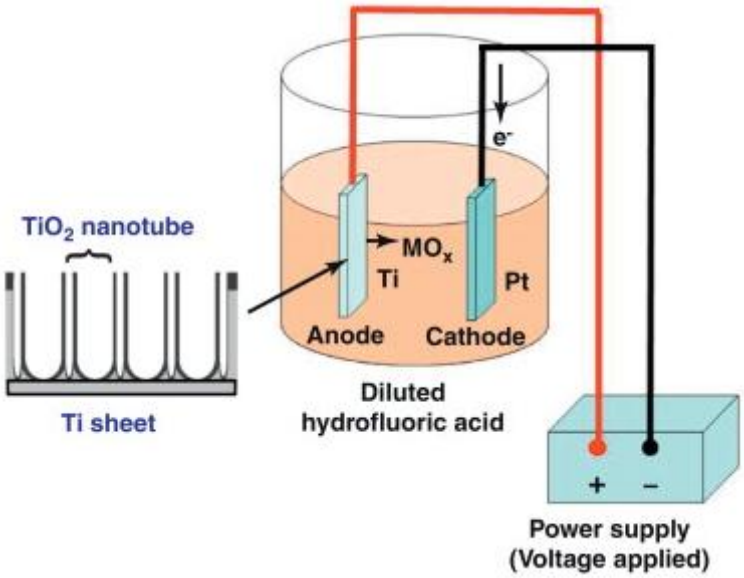


Fig. 3. Schematic set up for anodizing experiments.

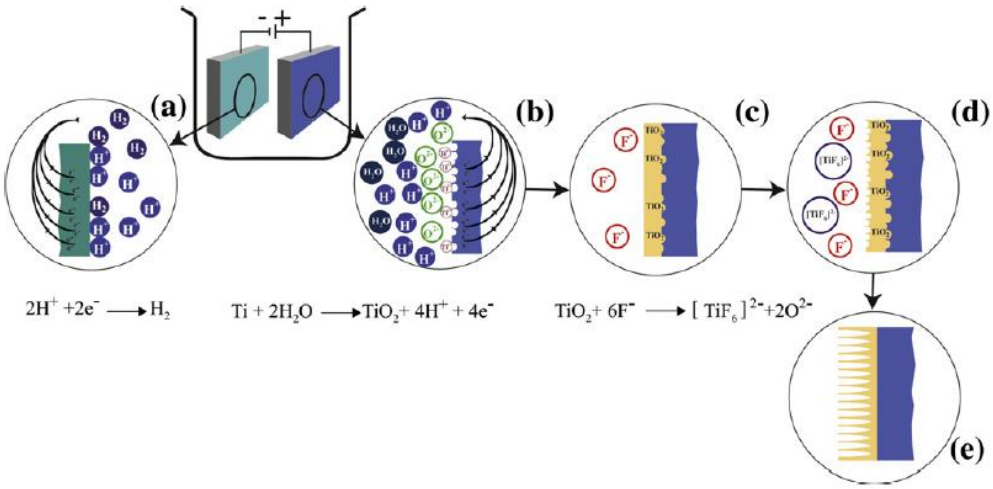


Fig. 4. Process of forming nanotubes on alloy surfaces [24].



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

## 제 6 절 Magnetron sputtering system 을 이용한 HA/Zn 복합 코팅[25]

사람의 자연 뼈는 콜라겐, hydroxyapatite (HA), 탄산염, 나트륨, 마그네슘, 아연, 불소, 염소, 스트론튬, 칼륨, 실리콘과 같은 일부 음이온 성 및 양이온 성 치환체로 구성되어있다 [26]. HA가 뼈의 주요 광물성분이기 때문에 (약 60-70%), 많은 연구자들은 골 결합 특성을 향상시키기 위해 금속 임플란트용 코팅제로 사용하기 위해 뼈와 동일한 특성을 지닌 합성 HA를 얻으려고 했다. HA 코팅의 증착 기술은 플라즈마 스프레이, 졸-겔 법, 전기 화학법 및 펄스레이저 등이 있다. 가장 많이 사용되고 있는 기술은 다 목적성 및 저렴한 비용으로 인해 플라즈마 스프레이법을 사용해 왔다. 하지만 플라즈마 스프레이법으로 얻어진 HA 코팅은 기재에 대한 낮은 접착력을 가지며, 증착 공정 동안 코팅의 화학적 조성에 대한 제어는 매우 어렵다는 것이 밝혀졌다 [27]. 이러한 문제점을 보완하기 위해서  마그네트론 스퍼터링, 이온 플레이팅, 펄스 레이저 증착법 등 새로운 코팅법을 여러 연구들을 통하여 활발히 진행되었다. 생물 의학 분야, 특히 스크류 및 마이크로 플레이트 코팅분야에 응용되는 RF마그네트론 스퍼터링에 의한 금속 기판상의 HA코팅의 생산에 대한 다양한 연구가 수행되어 왔다. 마그네트론 스퍼터링법은 고체의 표면에 고 에너지의 입자를 충돌시키면 타겟 물질의 원자가 완전탄성 충돌에 의해 운동량을 교환하여 표면에서 밖으로 튀어 나오게 된다. 이처럼 ion이 물질의 원자간 결합에너지 보다 큰 운동에너지로 충돌 할 경우, 이 ion 충격에 의해 물질의 격자간 원자가 다른 위치로 밀리게 되며, 원자의 표면 탈출이 발생하게 되는 현상을 이용하여 표면에 코팅하는 방법이다 [28]. 마그네트론 스퍼터링은 온도, 압력 및 바이어스 전압은 중요한 매개변수가 된다. 증착 공정 동안 기판 온도는 필름의 성장에 영향을 주며, 온도에 따른 HA구조 변화가 문헌에 보고되었다. 압력은 코팅의 순도와 진공 챔버 내부의 원자 이동성에 영향을 줄 수 있다. 바이어스 전압은 표면에서 원자의 도달 에너지를 증가시켜 코팅을 치밀화 시킨다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

따라서, 타겟에 인가되는 전력 또는 전력 밀도는 필름의 두께를 증가시키고 타겟의 조성에 매우 근접한 화학적 조성을 얻도록 광범위하게 변형된다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

## 6. 1. Hydroxyapatite (HA)의 물성과 구조[29]

Hydoxyapatite (HA)는 사람의 골밀도와 가장 유사한 화학구조를 가진 생체 친화성 물질로써 정형외과와 치과에 적용할 때 임플란트 재료와 뼈 조직의 동화작용을 증가시켜 고정시키는 시간을 단축시키기 위해 생체 활성 코팅재료로 쓰인다. HA는 인산칼슘 (Ca-P)으로 구성되며 화학 구조식은 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 이다. 이 화학식은 뼈 조직의 주요 화학 성분과 일치한다. Ca-P 형성은 임플란트 재료와 뼈 조직계면 사이에 강한 결합을 제공하여 표면으로부터 뼈 성장을 촉진시킴으로써 뼈 조직과 임플란트 사이의 섬유조직형성은 골 유착에 직접적인 영향을 미친다. 자연 뼈의 Ca/P 비율은 1.67에 가깝다. 뼈의 Ca/P 비, 산도와 용해도 사이에 밀접한 관계를 가지고 있다. Ca/P 비가 낮아지면 산도와 용해도가 증가하며, Ca/P 비가 1이하면, 산도와 용해도는 매우 높아진다. HA로 코팅된 표본은 코팅 표면에서 직접 mineralization을 달성한다. 이 장점은 조직과 임플란트 표면 사이의 직접적인 접촉으로 보다 큰 뼈 성장 및 침투 깊이를 나타내는 것으로 보인다. 또한 HA로 코팅된 티타늄표면은 코팅하지 않은 표면에 비해 우수한 골아 세포 부착과 증식을 보인다 [30-31]. $Zn^{2+}$, $Mg^{2+}$ 와 같은 다른 이온을 가진 HA구조를 도핑하면 석회화된 조직의 광물질을 향상시키고 간접적으로 미네랄 신진대사에 영향을 미칠 수 있다. 생물학적 apatite는 $Zn^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Na^{+}$ 및 $K^{+}$ 과 같은 양이온과 $Cl^{2-}$ 및 $F^{2-}$와 같은 음이온을 포함하며, 하나 이상의 $Ca^{2+}$를 대체하여 HA격자에 도입될 수 있다. HA는 합성단계에서 사용되는 환경의 유형에 따라 oxy-hydroxyapatite, carbonated-hydroxyapatite 및 hydroxyapatite로 분류될 수 있는 다양한 HA상이 형성 될 수 있다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

## 6. 2. Zinc (Zn) [32]

인체를 구성하는 실리콘, 아연, 스트론튬, 망간 및 나트륨은 뼈에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 이는 골밀도에 영향을 주기 때문이다. 아연은 인체에 총량 28%를 차지하며, 성장호르몬 (GH)이나 인슐린 유사 성장 인자 (IGF-1) 와 같은 골 대사에 영향을 미친다 [33]. 특히 ZnO는 사람과 동물의 성장과 발달에 중요한 역할을 한다. ZnO는 음성 박테리아에 대한 항균 활성을 보였다. 또한 Zn는 뼈의 수산화인회석 (HA)를 생산하는 세포인 골아세포를 자극하여 뼈 형성에 생리적으로 중요한 역할을 하며, 강력하고 선택적으로 파골세포의 골 흡수를 억제시킨다. Zn는 칼슘의 주요 치환 이온 중 하나이며 에나멜, 상아질 및 뼈에 함유된 양은 각각 263ppm, 173ppm 및 39ppm이며 뼈의 세포외 기질에서 8번째로 가장 풍부한 양이온이다. 따라서 Ca가 부족한 HA 격자에 Zn을 첨가하면 Ca/P 비에 영향을 미치므로 β-TCP의 형성이 용이하여 생체 적합성이 우수하고 경조직과 동등한 특성을 나타낼 것으로 기대된다. Zn와 Ca 이온의 치환에 대한 화학적 변형 반응순서를 나타낸 것이다 [34].

$$Ca^{2+} + HPO_4^{2-} \rightarrow CaHPO_4 \quad (10)$$

$$3CaHPO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + H_3PO_4 \quad (11)$$

$$3Zn^{2+} + 2H_2PO_4^- + 2H^+ + 4H_2O + 6e \rightarrow Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O + 3H_2\uparrow \quad (12)$$



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

# 제 3 장 실험재료 및 방법

## 제 1 절 시료준비

본 실험에서 Ti-40Nb-xHf (x=0, 3, 7, 및 15 wt.%) 합금 제조를 위해 펠렛(pellet) 형태의 Cp-Ti (G & S Titanium, Grade 4, 99.95%, USA), Nb 및 Hf (Kurt J. Lesker Company, 99.95% pure, USA)을 사용하였다.

## 제 2 절 합금제조

Ti-40Nb-xHf 합금은 Nb의 함량을 40 wt.%로 고정하고, Hf은 0, 3, 7, 및 15wt.%로 변화하여 칭량하여, Ti는 balance로 정량한 다음, 진공분위기의 아크용해로(Arc skull melting system, Acevacuum, Korea)를 이용하여 냉각수가 흐르는 구리(Cu)틀에 장입하였다. $10^{-3}$ torr상태로 유지된 진공분위기 하에 고순도 아르곤 가스를 챔버 (chamber)에 충전한 후 합금을 제조하기 전 미량의 산소를 제거할 목적으로 순수 티타늄을 먼저 10회 가량 시험 용해하여 합금의 산화를 최소화 하였다.
준비된 시료는 버튼 (button)모양의 틀에서 텅스텐 (W) 전극봉을 이용하여 합금을 10회 반복하여 뒤집어 주면서 용해시켰으며, 잉곳 (ingot) 틀에 옮겨서 10회 반복하여 균질하게 용해를 시켰으며, 정밀한 균질처리를 위해서 위와 같은 용해를 총 2번 반복 실시하여 합금을 제조하였다.
제조된 시편은 레이저 커팅을 통하여 지름 10 ㎜, 두께 3 ㎜로 절삭한 후 전기로(Model KDF-S270. Denken, Japan)를 이용하여 균질화 처리를 실시하였다. 균질화 처리는 Ti-Nb 이원계 합금 상태도를 참조하여 Ar분위기의 전기로에서 1050℃ 온도에서 1시간동안 유지한 후 0℃의 얼음물에 급냉 시켰다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

## 제 3 절 합금의 미세조직 관찰

열처리된 시편은 미세조직 관찰을 위해 100-2000 grit의 SiC (silicon carbide) 연마까지 단계적으로 습식연마를 실시하였고, 최종적으로 0.3㎛ 알루미나 분말 ($Al_2O_3$)를 사용하여 거울면이 나올 때 까지 연마를 실시하여 마무리한 후, 아세톤과 증류수로 표면에 잔여물이 남아있지 않도록 초음파 세척을 10분간 실시하였다. 준비된 시편은 2㎖ HF + 3㎖ HCl + 5㎖ $NHO_3$ + 190㎖ $H_2O$ 의 Keller' s 용액으로 산 부식 (etching)한 후 광학현미경 (OM : optical microscopy, Olympus BM60M, Japan)을 이용하여 합금조직을 관찰 하였다. 시편의 결정구조는 X-선 회절분석기 (XRD : X-ray diffraction)을 사용하였으며, 10° ~ 90° 의 2Θ 구간을 분석하였다. 또한, 각 시편의 성분조성의 함량을 확인하기 위하여 X-ray fluorescence (XRF : Analyzer Mode-Alloy, Analyzer Serial number-581331, Olympus, Japan) 분석을 실시하였다.

## 제 4 절 합금표면에 나노튜브 형성

Ti-40Nb-xHf 합금의 표면에 나노튜브 구조를 갖는 산화 피막 층을 형성하기 위하여 1M $H_3PO_4$ (phosphoric acid) + 0.8 wt.% NaF (sodium fluoride) + 1000㎖ $H_2O$를 혼합하여 전해질 용액을 제조 하였으며, 전압인가 장치로는 DC power supply (6812B, Keysight Co., USA)를 이용하여 30V 전압 하에서 2시간 동안 유지하여 실험을 진행하였다. 또한, 작업전극으로 시편 (Ti-40Nb-xHf alloys)을, 보조전극으로 백금전극 (platinum rod)을 각각 사용하여 시편 표면에 나노튜브 구조를 갖는 산화 피막 층을 형성 하였으며, 증류수 및 에탄올을 이용하여 각각 세척공정을 행한 후, 상온에서 자연 건조하였다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

## 제 5 절 RF, DC-sputtering에 의한 HA 및 Zn 코팅

실험에 쓰인 타겟은 HA (치아회분말 99.99%)와 Zn (A-Tech system Co., Korea)를 사용하였다. HA 및 Zn 코팅은 RF, DC-Magnetron sputtering system을 사용하였으며, 개략적인 구도는 Fig. 5에 나타내었다. 나노튜브가 형성 된 Ti-40Nb-xHf 합금에 코팅 막을 형성하기 위해 초고순도 Ar 이 사용되었고, 초기 진공은 로터리 펌프를 이용하여 $10^{-3}$ torr 까지 진공도를 떨어뜨렸다. 그 후, 오일 확산 펌프를 이용하여 $10^{-6}$ torr 까지 진공도를 떨어뜨렸다. HA/Zn 복합층을 형성하기 위해, 먼저 HA를 RF-magnetron sputter를 이용하여 50W의 파워로 Ar의 혼합가스의 양을 40 sccm으로 유지한 후 1시간 동안 증착을 하였다. 그 후 HA/Zn 복합층을 형성하기 위해, HA RF-magnetron sputtering의 시간이 40분 되는 때에 Zn를 DC-magnetron sputter를 사용하여 100W 파워로 20분 동안 증착을 시켰다. 증착 시 챔버 기판의 온도는 150℃로 유지하였다. 본 연구에서 HA/Zn 코팅층을 얻기 위한 증작조건은 Table 3 에 나타내었다. 박막 코팅층을 평가하기 위해 HA 증착한 시편, HA/Zn 복합 증착한 시편으로 나누어 XRD로 형성된 박막의 상을 확인하였다. FE-SEM으로 박막의 표면 형상을 관찰하였다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

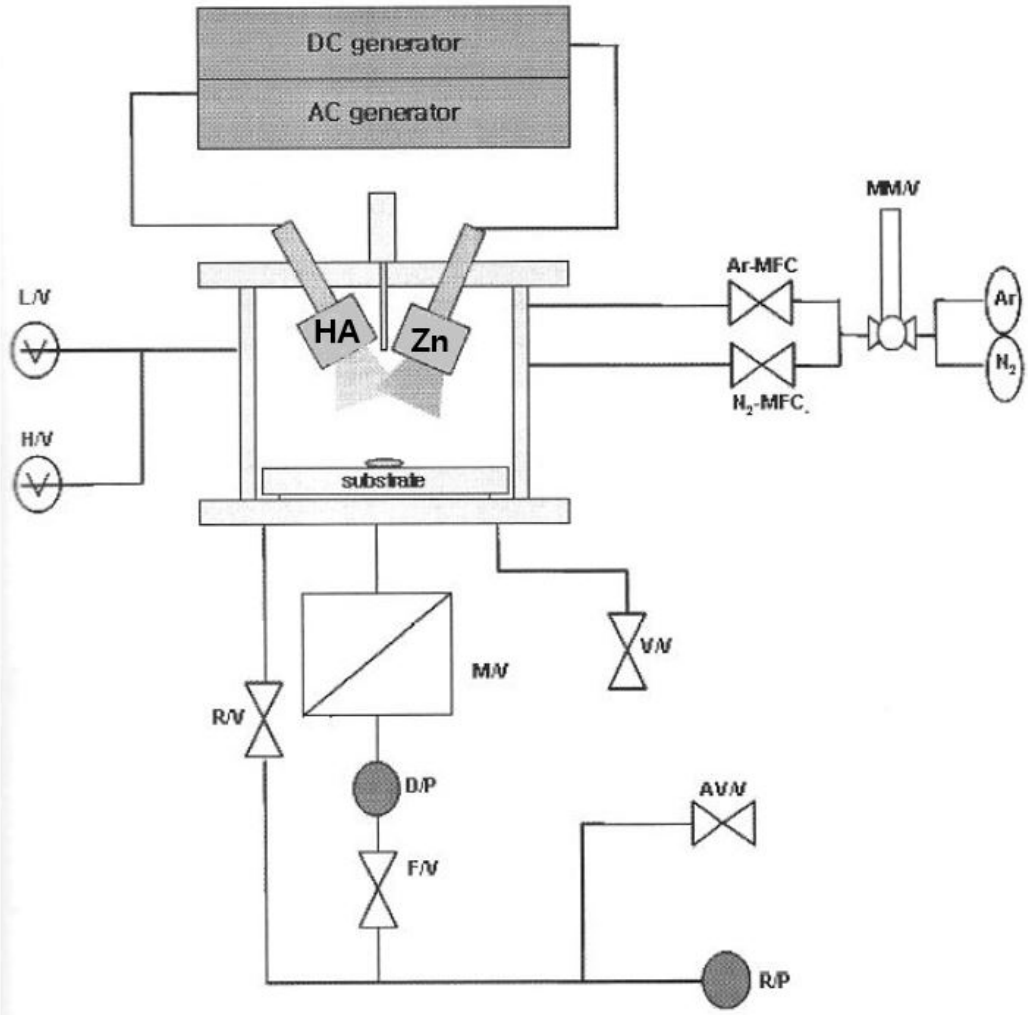


Fig. 5. Schematic diagram of magnetron sputtering system.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 3. The coatings condition of sputtering targets.

| Coating condition | HA film | HA/Zn film |
|---|---|---|
| Target | HA (99.99%) | HA/Zn (99.99%) |
| Base pressure | $10^{-3}$ torr | $10^{-3}$ torr |
| Working pressure | $10^{-6}$ torr | $10^{-6}$ torr |
| Gas | Ar (40sccm) | Ar (40sccm) |
| Operation temperature | 150℃ | 150℃ |
| Pre-sputtering | 20 min | 20 min |
| Deposition time | 60 min | 60 min / 20min |
| Power supply | 50 W | 50W / 100 W |



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

## 제 6 절 전기화학적 부식시험

실험 합금의 부식특성을 전기 화학적 방법을 통해 정량적으로 평가하기 위해 동전위 시험을 진행하였다. 시편은 SiC 연마지를 이용하여 100-2000grit 까지 습식연마 후 $Al_2O_3$ 분말을 이용하여 1.0㎛ 미세연마 하였다. 분극 거동을 확인하기 위하여 25℃±1 의 0.9% NaCl 전해액에서 1.67mV/sec의 주사속도로 동 전위 분극시험을 실시하였으며, PARSTAT MC (Youngin AT, Korea) 장비를 사용하였으며, 개략적인 구도는 Fig. 6에 나타내었다. 각 시편은 시험분석 전 표면을 에탄올과 증류수로 세척을 하여 표면에 오염물질을 제거하였으며, 3전극을 사용하여 작업전극은 시편, 보조전극은 고밀도 탄소전극, 기준전극은 포화감홍전극 (saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. 동 전위 시험은 -1500mV ~ 2000mV 의 범위에서 시험을 진행하였다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

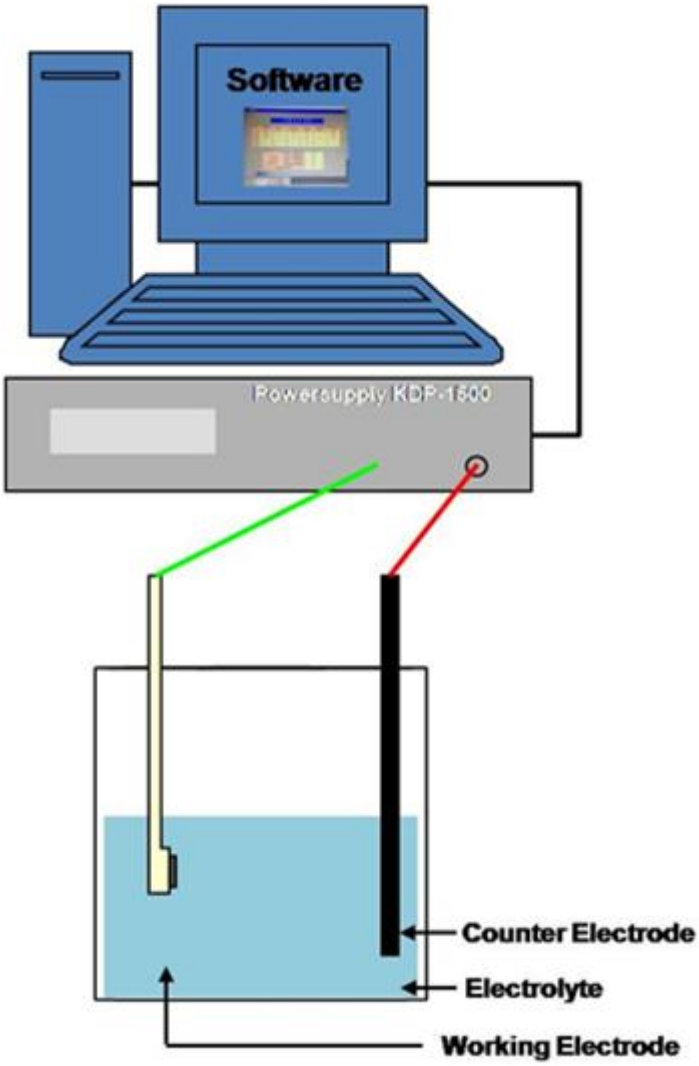


Fig. 6. Schematic diagram of corrosion apparatus.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

# 제 4 장 실험결과 및 고찰

## 제 1 절 Ti-40Nb-xHf 합금의 미세조직 및 상분석

Fig. 7은 아크 멜팅을 이용하여 제조된 Ti-40Nb-xHf 합금의 조성을 알아보기 위하여 XRF를 이용하여 화학조성을 확인한 이미지다. Table 4는 균질화 된 합금의 화학적 조성의 결과로, 각 합금의 화학 조성은 설계된 합금의 화학 조성과 거의 가까운 값을 보여 합금의 제조가 잘 되었음을 확인하였다.

Fig. 8은 아크 멜팅을 이용하여 제조된 Ti-40Nb-xHf 합금을 1050℃에서 1시간 동안 균질화 열처리를 실시한 후  광학현미경을 이용하여 미세조직을 관찰한 사진이다. (a)의 경우 Hf이 첨가되지 않은 Ti-40Nb 합금, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, 및 (d) Ti-40Nb-15Hf 이다. 미세조직 관찰 결과 등축구조를 나타낸다. Ti-40Nb 합금에 Hf첨가하면 Hf증가에 따라 β상을 주로 나타내는데 이는 준안정의 α"마르텐사이트 상태의 석출을 억제하고, 급랭과정에서 β상을 안정화시키기 때문으로 생각되며 Zr 합금원소와 유사한 효과를 나타냄을 알 수 있다 [10]. 미세구조의 변화는 큰 차이가 없었으며, 등축구조상만 나타났으며 결정입계의 크기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 9는 1050℃에서 1시간동안 균질화 처리한 Ti-40Nb-xHf 합금의 X-선 회절피크(XRD)를 나타낸 것으로 전체 합금에서 β-상 피크가 검출이 되었다. (a)의 경우 Hf을 첨가 하지 않은 Ti-40Nb 합금으로 35° , 53° 에서 α"상과 β상이 검출 되었으며, 55.68° 방위에서 (200) 면, 70.09° 방위에서 (211) 면, 83.03° 방위에서 (220) 면 $Nb_2O_5$피크가 검출되는 것을 확인할 수 있었다. (b-d)는 각각 Hf 함량을 3, 7, 및 15wt% 첨가한 합금이며 β상이 주로 검출 되었으며 Hf함량의 증가에 따라 β상의 피크가 증가하였으나 α"상은 감소하였다. 기 보고에 의하면 Hf함량이 증가함에 따라 α"상이 β상으로 변태된다는 보고[6]와 잘 일치함을 알 수 있다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

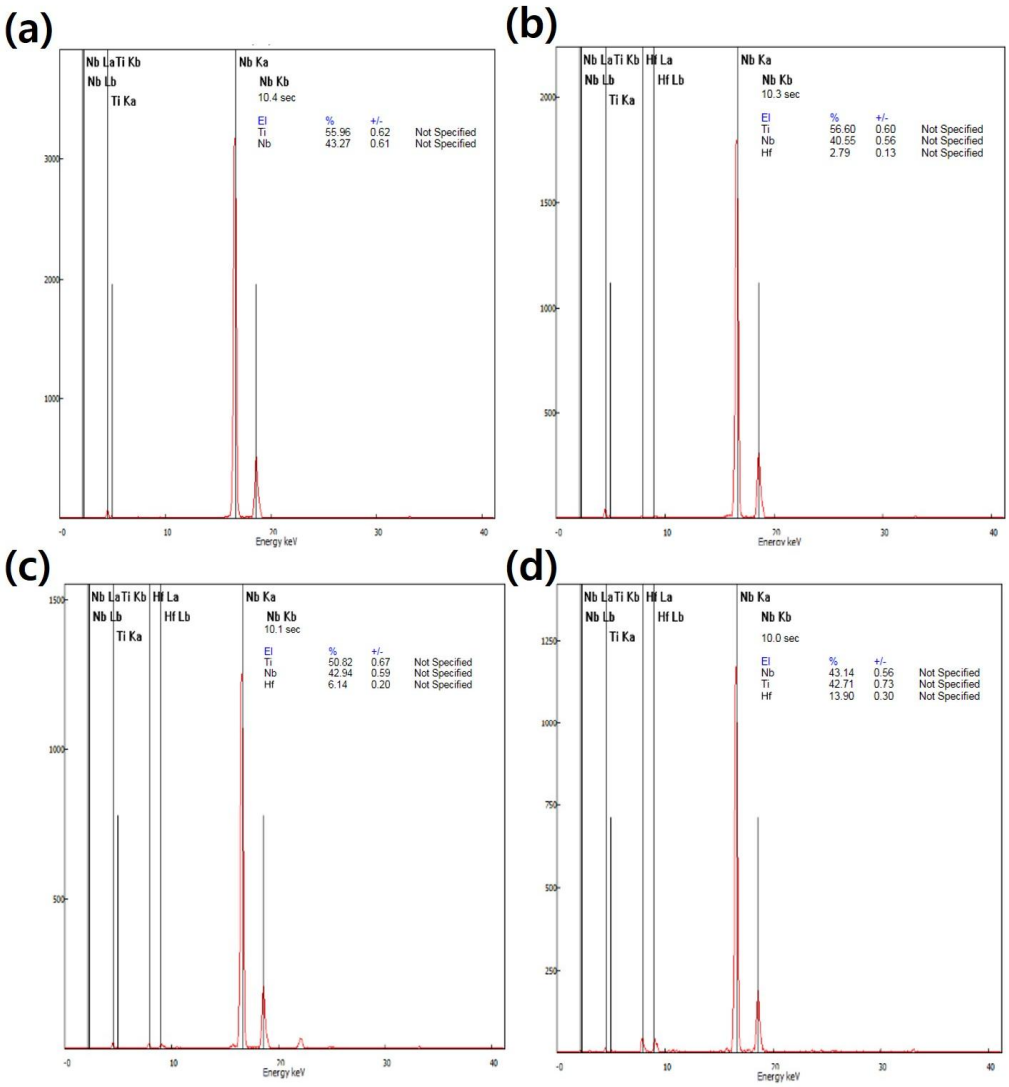


Fig. 7. XRF results of Ti-40Nb-xHf alloys after heat treatment at 1050℃ for 1h in Ar atmosphere, followed by 0℃ water quenching : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 4. The composition of Ti-40Nb-xHf alloys measured by XRF.

| | Ti-40Nb-0Hf | Ti-40Nb-3Hf | Ti-40Nb-7Hf | Ti-40Nb-15Hf |
|---|---|---|---|---|
| Ti | 55.92 ± 0.11 | 56.8 ± 0.75 | 50.07 ± 1.66 | 43.76 ± 0.52 |
| Nb | 43.25 ± 0.11 | 42.75 ± 0.78 | 42.75± 0.54 | 41.97 ± 0.61 |
| Hf | - | 2.83 ± 0.05 | 6.1 ± 0.07 | 13.96± 0.39 |



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

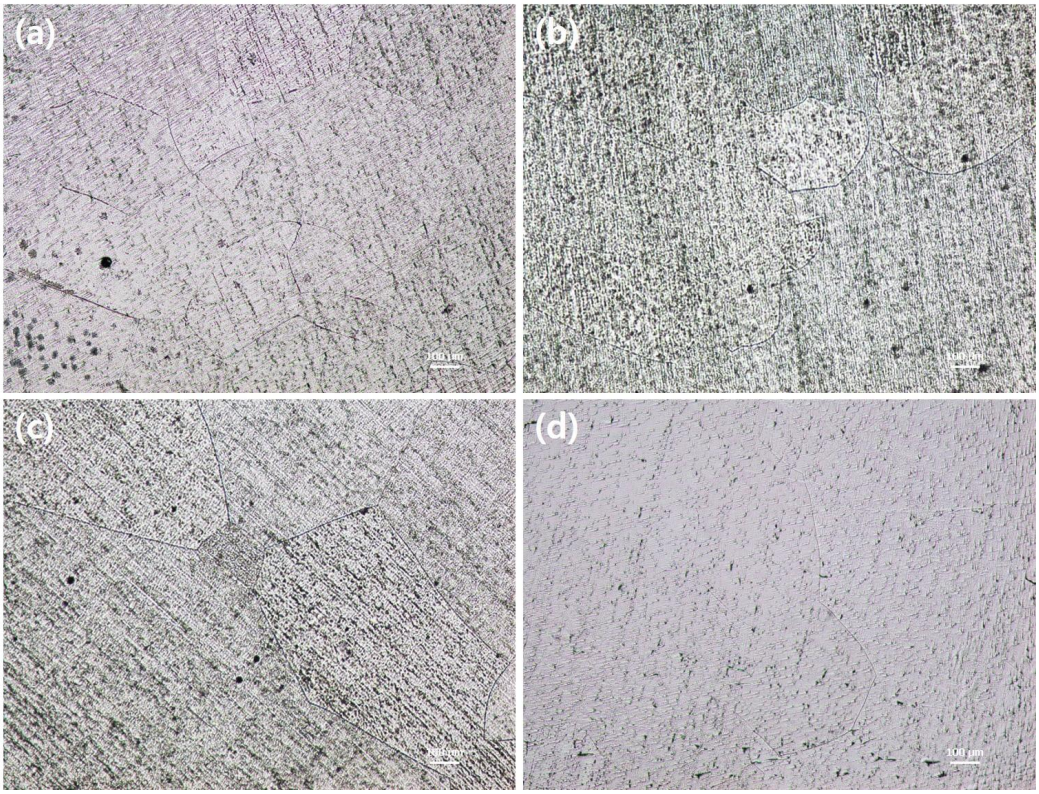


Fig. 8. Optical microstructures of Ti-40Nb-xHf alloys after heat treatment at 1050℃ for 1h in Ar atmosphere, followed by 0℃ water quenching : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

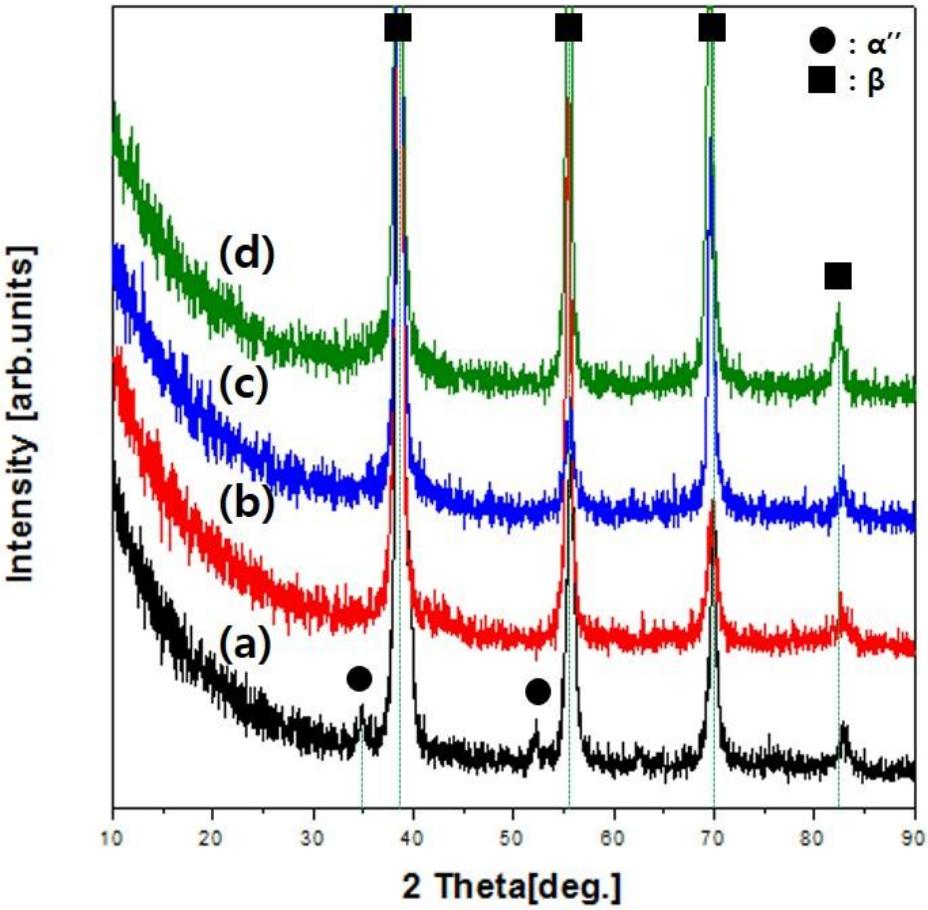


Fig. 9. XRD patterns of Ti-40Nb-xHf alloys after heat treatment at 1050℃ for 1h in Ar atmosphere, followed by 0℃ water quenching: (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

## 제 2 절 Ti-40Nb-xHf 합금의 기계적 성질

Table 5는 Ti-40Nb-xHf 합금의 비커스경도를 측정한 값을 나타내었다. 비커스경도는 각 시편 당 10번씩 측정한 후 Fig. 10에 평균값을 도표로 나타내었다. Ti-40Nb-0Hf 시편은 686.697Hv를 나타내었고 Ti-40Nb-3Hf 시편은 427.493Hv, Ti-40Nb-7Hf 시편은 413.164Hv 및 Ti-40Nb-15Hf 시편은 268.946Hv를 나타내었다. 경도를 측정한 결과, Hf함량을 증가시키면 비커스 경도 값이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Hf함량의 증가함에 따라서 β상이 증가하고, α″ 상이 감소하였기 때문으로 생각된다 [6].

Fig. 11은 탄성계수를 측정한 나노 압입 시험의 그래프를 보여준다. Hf 함량이 가장 많은 Ti-40Nb-15Hf 합금에서 최저탄성계수 78.185GPa을 나타내었다. Table 5는 각 합금들의 탄성계수 측정 결과 값을 나타낸 것이다. 탄성계수의 값은 Hf 함량이 증가함에 따라 β상의 증가로 감소함을 보였다 [35-36]. 탄성계수가 높으면 응력차폐효과가 발생하여 골다공증이나 파괴를 일으킬 수 있으므로 뼈와 비슷한 탄성계수가 낮은 합금이 개발이 필요하다 [33]. 본 연구에서 Ti-40Nb합금에 Hf을 첨가함으로써 낮은 탄성계수를 얻을 수 있었다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 5. Young’ s modulus and Vickers hardness value of Ti-40Nb-xHf alloys.

| Properties / Sample | Young’s Modulus (E) [GPa] | Vickers Hardness [Hv] |
|---|---|---|
| Ti-40Nb-0Hf | 93.807 | 686.697 ± 8.5586 |
| Ti-40Nb-3Hf | 88.549 | 427.493 ± 3.3166 |
| Ti-40Nb-7Hf | 85.680 | 413.164 ± 5.3487 |
| Ti-40Nb-15Hf | 78.185 | 268.946 ± 8.7169 |



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

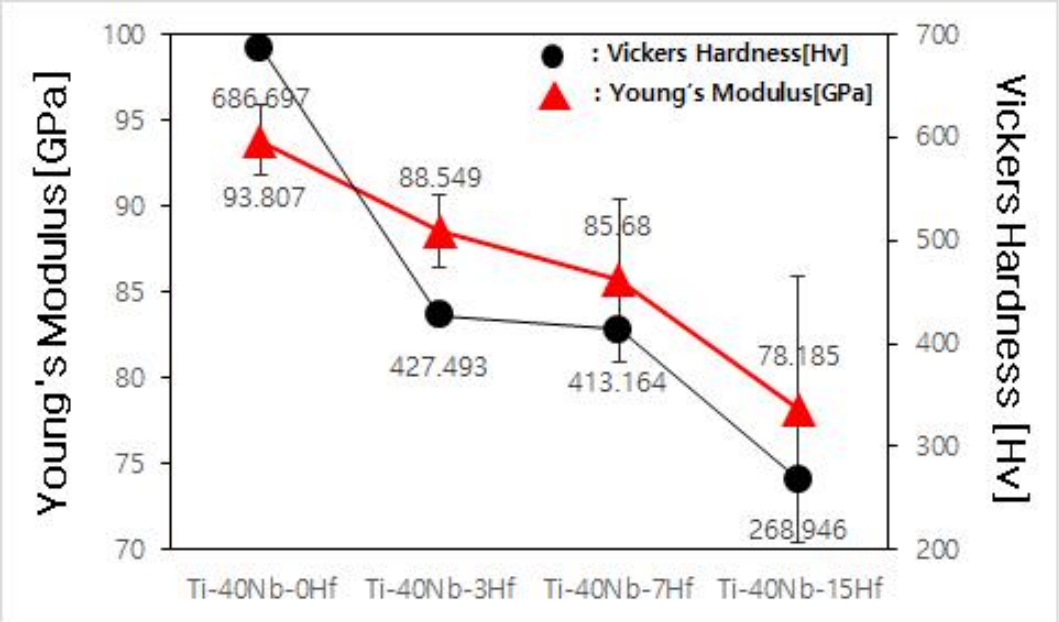


Fig. 10. Nano-indenter test results of Ti-40Nb-xHf alloys after heat treatment at 1050℃ for 1h in Ar atmosphere, followed by 0℃ water quenching.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

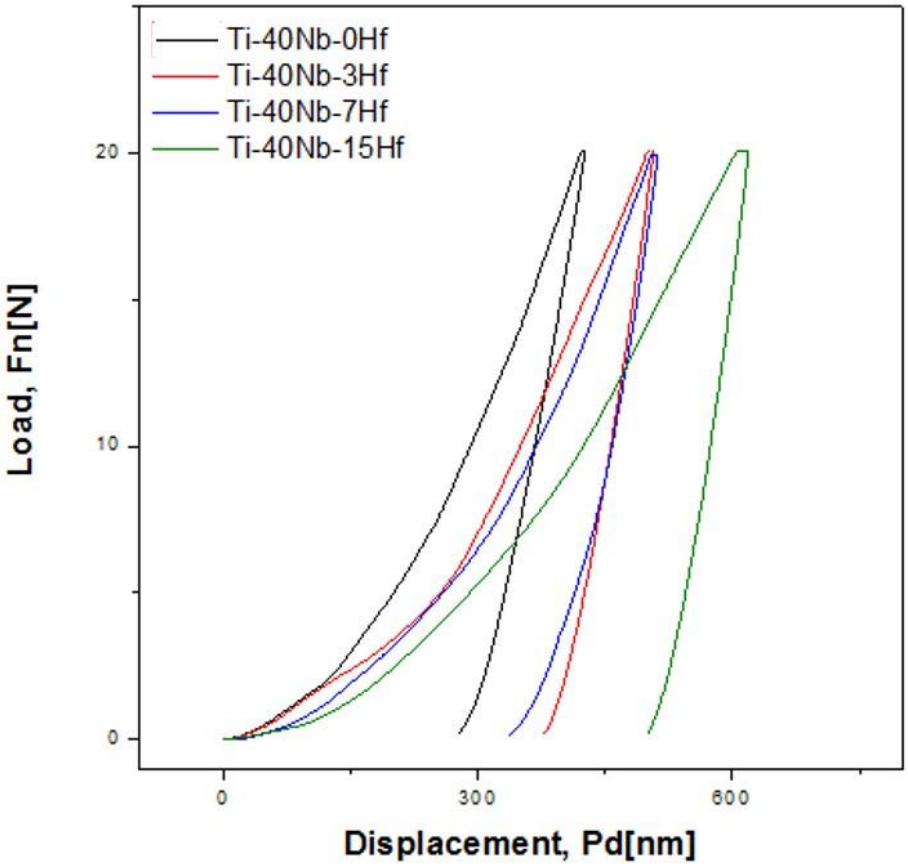


Fig. 11. Nano-indenter test results of Ti-40Nb-xHf alloys after heat treatment at 1050℃ for 1h in Ar atmosphere, followed by 0℃ water quenching.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

## 제 3 절 Ti-40Nb-xHf합금 나노튜브 형성

Fig. 12에서는 Ti-40Nb-xHf합금에 나노튜브를 형성시킨 시편의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. Fig. 12 (a-d) Ti-40Nb-xHf 합금의 나노튜브 표면을, Fig. 12 (a-1 ~ d-1)은 형성된 나노튜브를 제거한 후 나노튜브의 밑부분을, Fig. 12 (a-2 ~ d-2)는 나노튜브를 제거한 부분의 합금표면을, Fig. 12 (a-3 ~ d-3)은 나노튜브의 단면사진을 각각 나타낸 것이다. 나노튜브 성장은 티타늄에 합금 원소를 첨가함으로써 영향을 받을 수 있음을 알 수 있다. 산화티타늄은 주로 길이가 긴 나노튜브로 자라나는 반면 산화 니오븀 나노튜브 및 하프늄 나노튜브는 불소 함유 용액에서 용해 속도의 차이로 인해 불규칙한 이중구조로 형성하였다 [9, 37-38]. 나노튜브의 이중구조의 확인은 나노튜브의 표면과 나노튜브를 제거한 후 밑 부분에서 확인할 수 있었다. Table 6에는  나노튜브의 크기, 나노튜브간 거리 및 나노튜브의 길이를 각각 나타내었다. Fig. 12 (a-1)과 (a-2)는 Ti-40Nb-0Hf합금에 형성 된 나노튜브의 밑부분과 나노튜브가 제거된 합금의 표면을 관찰하였을 때,  나노튜브의 배열은 정렬되지 않고, 큰 나노튜브와 작은 나노튜브로 형성되어 있는 것을 확인 하였다. Fig. 12 (b-1 ~ d-1) 및 (b-2 ~d-2)는 Hf의 함량을 각각 3, 7, 및 15wt%로 증가시킨 합금에 형성된 나노튜브의 밑부분과 나노튜브가 제거된 합금의 표면을 관찰하였을 때, 큰 나노튜브의 크기가 작아지고 나노튜브의 배열이 정렬되는 것을 알 수 있었다. 나노튜브의 배열이 정렬되면서 나노튜브간의 거리가 가까워지는 것을 알 수 있었다.

Fig. 13은 Hf함량이 증가할수록 나노튜브의 두께와 사이즈의 변화를 그래프로 나타내었다. Fig. 13 (a)는 나노튜브간 거리를 나타내며, (b)는 나노튜브의 크기변화를 나타내었다. Hf이 첨가되지 않은 Ti-40Nb 합금의 나노튜브의 두께는 2.24 ± 0.17 ㎛, 3Hf을 첨가한 시편은 2.80 ± 0.09㎛, 7Hf을 첨가한 시편은 3.00 ± 0.07㎛ 및 15Hf을 첨가한 시편은 3.19 ± 0.11㎛가 측정되었다. Hf함량을 증가시킴에 따라 나노튜브의 두께가 증가하여 성장에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 14는 나노튜브의 단면을 관찰하였을 때 나노튜브의 기둥표면에 대나무 마디(bamboo knob) [39-41] 를 관찰한 사진이다. Table 7에 나열한 것과 같이 bamboo knob의 개수 및 크기는 Hf의 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 기 보고에 의하면 나노튜브 형성은 산화피막에 의존하는데 산화피막이 $TiO_2$로 구성된 것과 $Ta_2O_5$, $ZrO_2$, $Nb_2O_5$ 및 $HfO_2$로 구성된 피막에서 용출속도가 달라서 대나무마디의 크기와 개수에 영향을 준 것으로 생각된다 [42-43].

Fig.15는 합금 표면에 형성된 나노튜브의 X-선 회절피크 이미지다. 코팅 한 상을 분석하기 위해 10° ~ 90° 구간에서 분석(PCPDFWIN, ICDD)하였으며, 38.63° 방위에서 $TiO_2$ (200)면 과 $Nb_2O_5$ (110)면의 피크가 검출되었고, 55.92° 방위에서 $TiO_2$ (221)면, $Nb_2O_5$ (200)면, $HfO_2$(200)면에서 피크가 검출되었으며, 69.70° 방위에서 $TiO_2$ (123)면 피크가 검출되는 것을 알 수 있었다. Hf함량을 증가시키면 38°, 55°, 69° 의 $TiO_2$, $Nb_2O_5$ 및 $HfO_2$ 의 피크가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 기 연구에서 보고된 바와 같이 Nb 및 Hf 등의 원소가 산화막의 형성에 기여 [9, 44] 하고 그 산화막이 불소이온에 의하여 용출될 때 용출속도를 달리 함으로써 나노튜브층의 크기를 좌우하는데 기여한 것으로 판단된다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

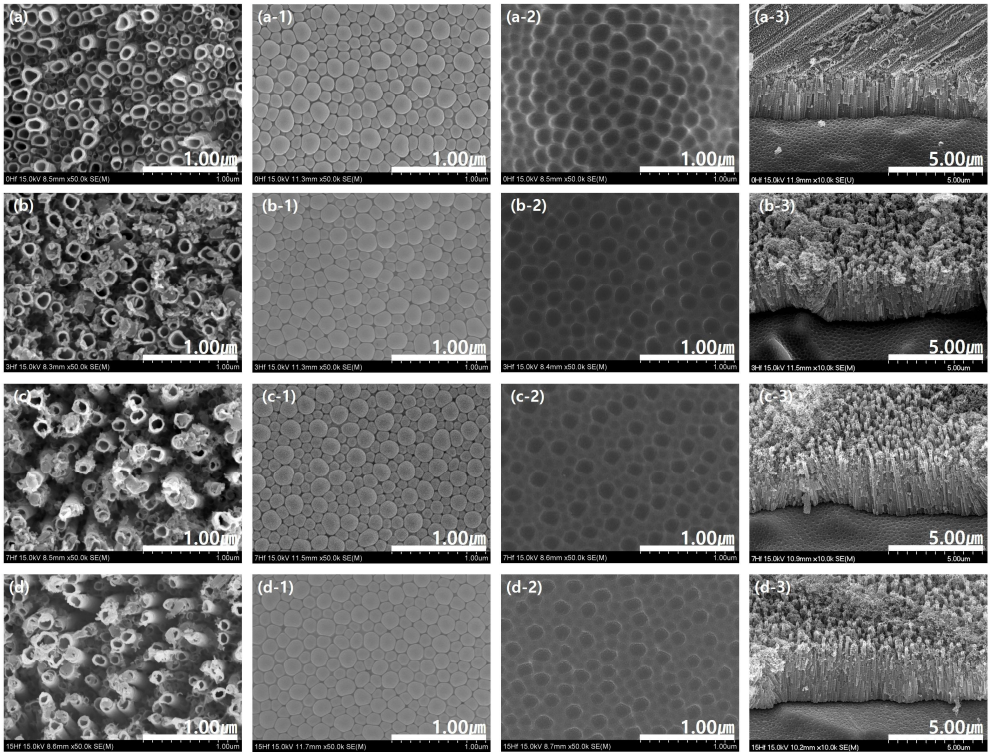


Fig. 12. FE-SEM images of nanotube surface, bottom, and cross-section of nanotube formed Ti-40Nb-xHf alloys : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

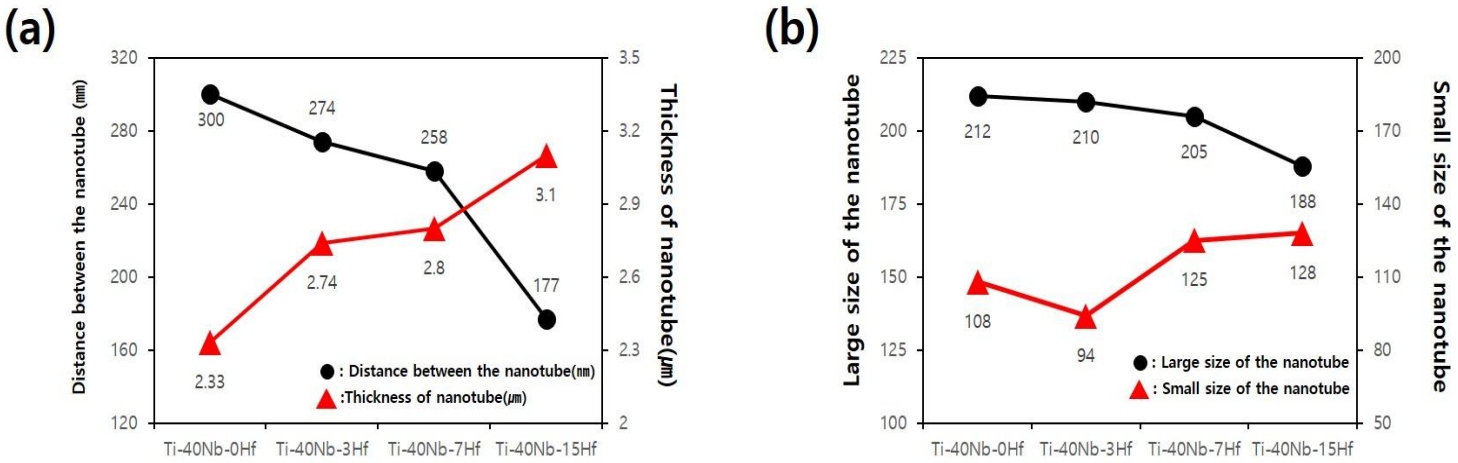


Fig. 13. Nanotube thickness and nanotube size formed on the Ti-40Nb-xHf alloys with Hf content.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

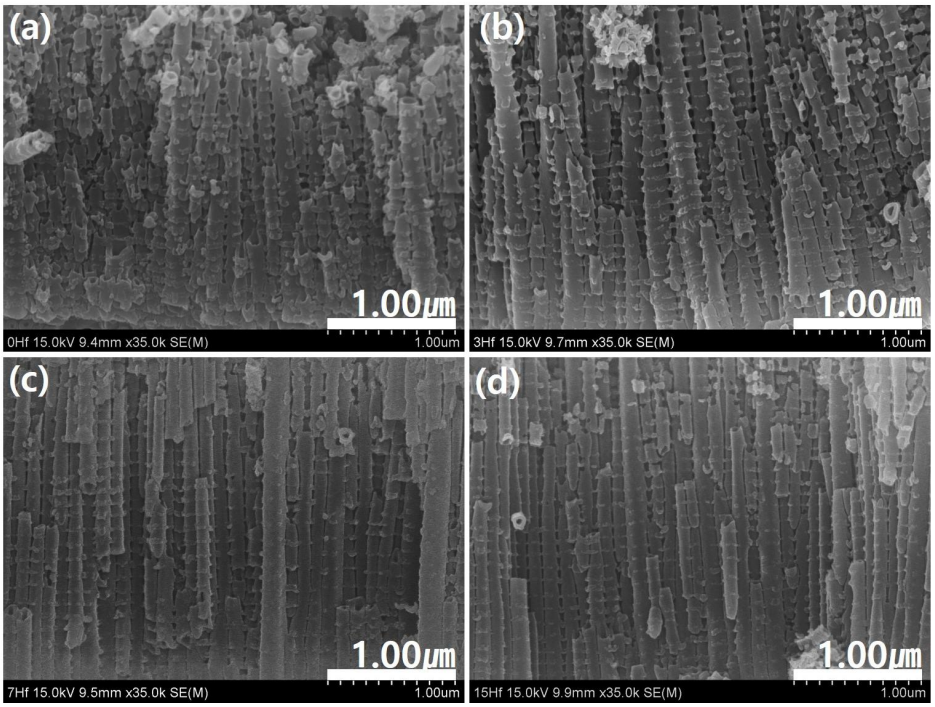


Fig. 14. FE-SEM images of the bamboo knob of nanotube formed Ti-40Nb-xHf alloys :(a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 6. Nanotube thickness and nanotube size formed on the Ti-40Nb-xHf alloys with Hf content.

| | 0Hf | 3Hf | 7Hf | 15Hf |
|---|---|---|---|---|
| Thickness of nanotube | 2.24 ± 0.17㎛ | 2.80 ± 0.09㎛ | 3 ± 0.07㎛ | 3.19 ± 0.11㎛ |
| Distance between the nanotube | 296 ± 33nm | 273± 14nm | 258 ± 31nm | 177 ± 17.7nm |
| Bottom of nanotube large size | 212 ± 0.7nm | 210 ± 25.4nm | 205 ± 0.9nm | 187 ± 12.3nm |
| Bottom of nanotube small size | 108 ± 9nm | 94 ± 11nm | 125 ± 7nm | 128 ± 8nm |



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 7. Nanotube bamboo knob size and number of nanotube on the Ti-40Nb-xHf alloys with Hf content.

| | 0Hf | 3Hf | 7Hf | 15Hf |
|---|---|---|---|---|
| Number of bamboo knob in large nanotube | 22.4 ± 2.5 | 33.2 ± 1.4 | 35.6 ± 1.3 | 37.2 ± 1.1 |
| Number of bamboo knob in small nanotube | 15.6 ± 0.9 | 20.3 ± 1.2 | 23.6 ± 2.0 | 25.0 ± 0.8 |
| Size of bamboo knob (nm) | 38.2 ± 4.1 | 38.7 ± 4.1 | 39.6± 2.8 | 39.9± 5.3 |



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

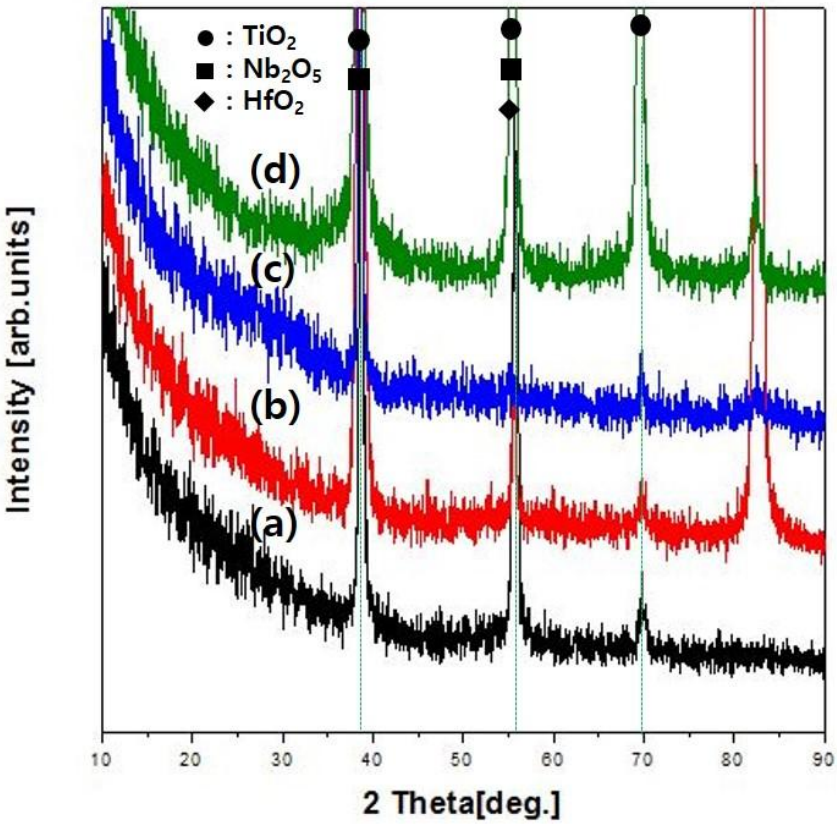


Fig. 15. XRD patterns of nanotube formed on Ti-40Nb-xHf alloys : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

## 제 4 절 나노튜브 형성 후 sputter를 이용한 HA 및 HA/Zn 코팅

Fig. 16은 RF와 DC sputter를 이용하여 HA와 Zn를 시편에 코팅하고 있는 과정을 나타낸 사진으로 (a) RF-sputter HA, 및 (b) RF 및 DC-sputter HA/Zn 의 플라즈마 광원을 보여주고 있다. HA 플라즈마 광원은 백색 빛을 보여주었고, Zn 플라즈마 광원은 청색 빛을 보여주었다. 이 사진으로부터 플라즈마 광이 안정적으로 형성되어 코팅이 잘 이루어지고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 17은 나노튜브 형성 후 표면에 RF-sputter를 사용하여 HA 코팅 후 주사전자현미경으로 표면을 관찰한 것이다. Fig. 17 (a, a-1, a-2)은 Ti-40Nb-0Hf, (b, b-1, b-2)은 Ti-40Nb-3Hf, (c, c-1, c-2)은 Ti-40Nb-7Hf, 및 (d, d-1, d-2)은 Ti-40Nb-15Hf 이다. HA 코팅은 RF-sputter를 사용하여 50W 전압으로 1시간동안 합금의 표면에 코팅을 하였다. 주사전자현미경으로 나노튜브의 표면을 관찰한 결과, HA가 나노튜브 표면 및 나노튜브 사이에 쌓여있는 것을 확인할 수 있었다. Hf의 함량이 증가하면 나노튜브의 배열이 정렬되고, 나노튜브의 기공이 감소하며 나노튜브의 표면에 HA가 쉽게 핵생성 되면서 성장되고 코팅물질이 서로 응집되어 표면에 코팅된 것으로 생각된다 [45-46].

Fig. 18과 19는 RF-sputter를 사용하여 HA 코팅한 시편의 표면과 단면 부분을 EDS-mapping을 통하여 Ca와 P 원소의 분포를 확인하였다. Fig. 18과 19의 (a)는 Ti-40Nb-0Hf, (b)는 Ti-40Nb-3Hf, (c)는 Ti-40Nb-7Hf, 및 (d)는 Ti-40Nb-15Hf 이다. 주로 Ca와 P는 표면에서 많이 검출이 되었고, 단면부분에도 Ca와 P 원소들이 분포가 된 것을 알 수 있었다. Table 8은 HA코팅 된 합금 표면의 EDS 분석을 하여 Ca 및 P 성분을 알아보았다. 그 결과 RF-sputter를 사용하여 Ca 와 P원소가 나노튜브 표면에 균일하게 코팅이 이루어진 것을 알 수 있었다. HA코팅은 표면에서 생체결합을 촉진하며 임플란트 표면에서 골의 형성을 촉진할 것으로 예상된다.

Fig. 20은 나노튜브 형성 후 표면에 RF 및 DC-sputter를 사용하여 HA/Zn 복합코팅을 한 후 주사전자현미경으로 표면을 관찰 하였다. Fig. 20 (a, a-1, a-2)은 Ti-40Nb-0Hf, (b, b-1, b-2)은 Ti-40Nb-3Hf, (c, c-1, c-2)은 Ti-40Nb-7Hf, 및 (d,



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

d-1, d-2)는 Ti-40Nb-15Hf 이다. HA 코팅은 RF-sputter를 사용하여 50W 전압으로 1 시간동안 합금의 표면에 코팅하였고, Zn코팅은 DC-sputter를 사용하여 100W 전압으로 20분 동안 합금의 표면에 코팅을 하였다. 주사전자현미경으로 코팅된 나노튜브의 표면을 관찰한 결과, HA를 코팅한 시편의 표면과 비교하였을 때, 코팅의 양상은 Zn와 HA를 코팅한 경우가 HA만을 코팅한 경우에 비하여 많은 양의 코팅물질이 표면에 형성되었음을 보여주고 있다. 또한 단면을 관찰하였을 때, 나노튜브의 코팅층 구조에서 작은 나노튜브 표면에도 HA와 Zn 코팅물질이 표면에 많이 분포되어 있는 것을 알 수 있었다. 이는 Hf의 함량이 증가하면 나노튜브의 거리가 좁혀지고, 기공의 크기가 감소하여 HA와 Zn가 표면을 덮게 되고 그 표면에 핵생성을 하여 성장되고, 성장된 코팅물질이 서로 응집되어 전체면에서 코팅이 이루어진 것으로 생각된다.

Fig. 21과 22는 RF 및 DC-sputter를 사용하여 HA와 Zn를 코팅한 시편의 표면과 단면 부분을 EDS-mapping을 통하여 Ca, P 및 Zn 원소의 분포를 확인하였다. Fig. 21과 22 의 (a)는 Ti-40Nb-0Hf, (b)는 Ti-40Nb-3Hf, (c)는 Ti-40Nb-7Hf, 그리고 (d)는 Ti-40Nb-15Hf 이다. 주로 Ca, P 및 Zn는 표면과 단면부분에 분포가 된 것을 알 수 있었다. Table 9는 HA/Zn 코팅 된 합금 표면의 EDS 분석을 하여 Ca, P 및 Zn 이온 성분을 알아보았다. 그 결과 RF 및 DC-sputter를 사용하여 Ca, P 및 Zn 이온이 합금에 균일하게 코팅이 이루어진 것을 알 수 있었다. 이는 나노튜브 표면과 단면에 코팅된 HA와 Zn가 골아 세포를 자극하여 뼈 성장을 촉진시킴으로써 골 유착에 영향을 줄 것으로 생각된다.

Fig. 23은 Ti-40Nb-xHf 합금 표면에 나노튜브 형성 한 시편을 RF-sputter 및 RF, DC-sputter를 이용하여 HA와 HA/Zn를 코팅 한 시편의 X-선 회절피크 이미지다. Fig 23 (A)는 HA 코팅한 시편, (B)는 HA/Zn 코팅한 시편의 피크이다. sputter 코팅 한 시편의 상을 10° ~ 90° 구간에서 분석하였으며, 38.54° 방위에서 $TiO_2$ 피크가 검출되었으며, 55.64° 방위에서 $TiO_2$ (221)면, $Nb_2O_5$ (200)면, $HfO_2$ (200)면에서 피크가 검출되었으며, 70.24° 방위에서 $TiO_2$ 피크가 검출되는 것을 확인하였다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 24는 Fig. 23에서 분석한 시편의 박막에서 HA피크가 검출되지 않아 RF-sputter 및 RF, DC-sputter로 HA와 HA/Zn를 코팅한 시편을 500℃에서 한 시간 동안 열처리를 진행 한 후 X-선 회절분석을 진행하였다. 열처리 후 시편의 표면에서 HA상이 24.91° 방위에서 (201)면, 47.23° 방위에서 (132)면, 62.06° 방위에서 (502)면에서 성장되었다. 열처리를 실시 한 후 HA피크 상이 증가하였다. 이는 비정질 HA코팅층은 체액과 접촉할 때 높은 용해속도를 나타내며, 후 열처리가 결정질 HA층을 형성하는 에너지를 제공할 수 있기 때문이다. HA 표면의 결정화는 코팅 된 표면에서 Ca와 P를 방출하고 임상적으로 사용하기 위해 뼈와 치과용 임플란트 계면 사이의 생체활성에 영향을 줄 것으로 예상된다 [47-48].



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

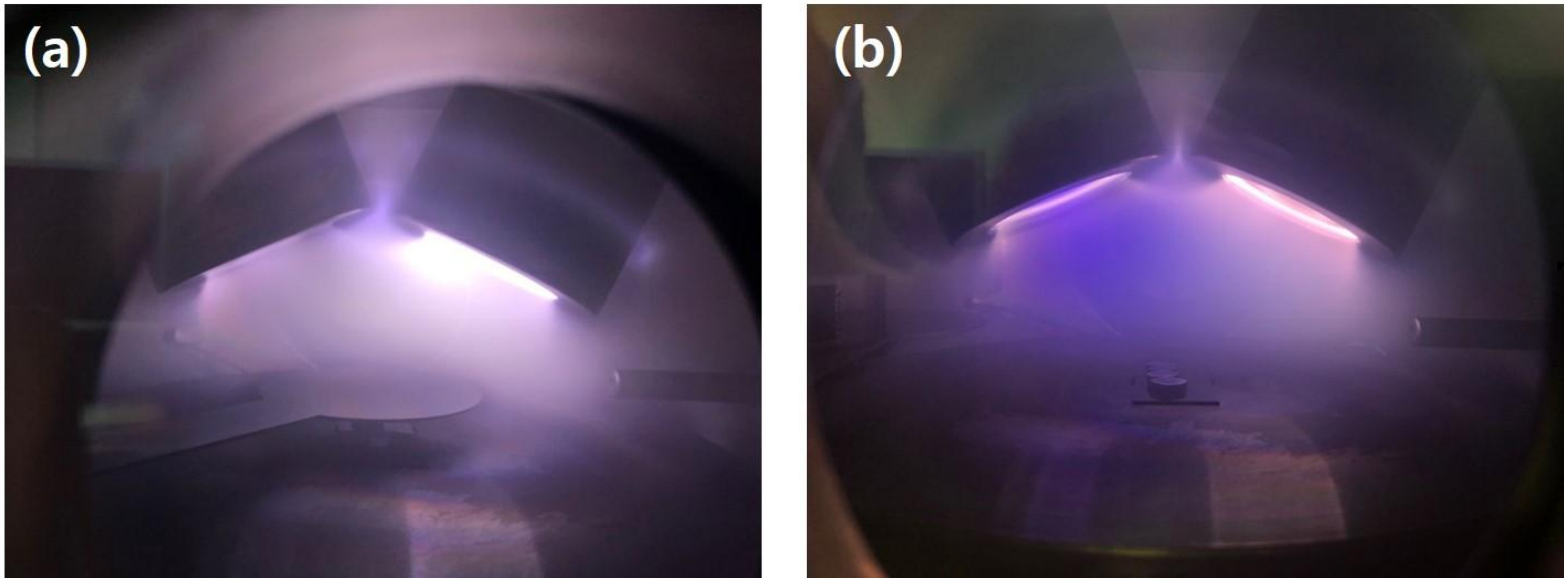


Fig. 16. Images of magnetron-sputter coating : (a) RF-sputtering using HA target, (b) HA/Zn composite coating by RF sputtering using HA target and DC sputtering using Zn target.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

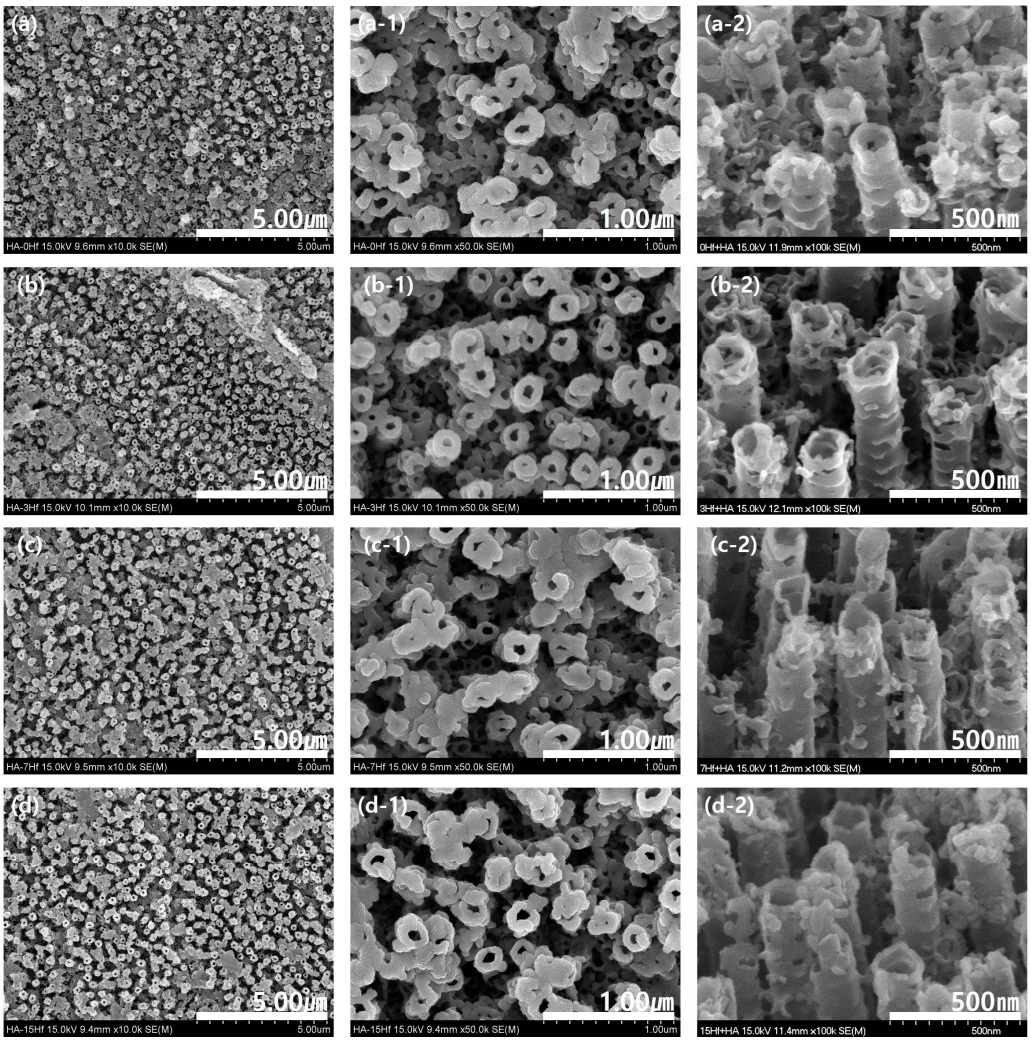


Fig. 17. FE-SEM images of HA coated nanotube surface of Ti-40Nb-xHf alloys : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

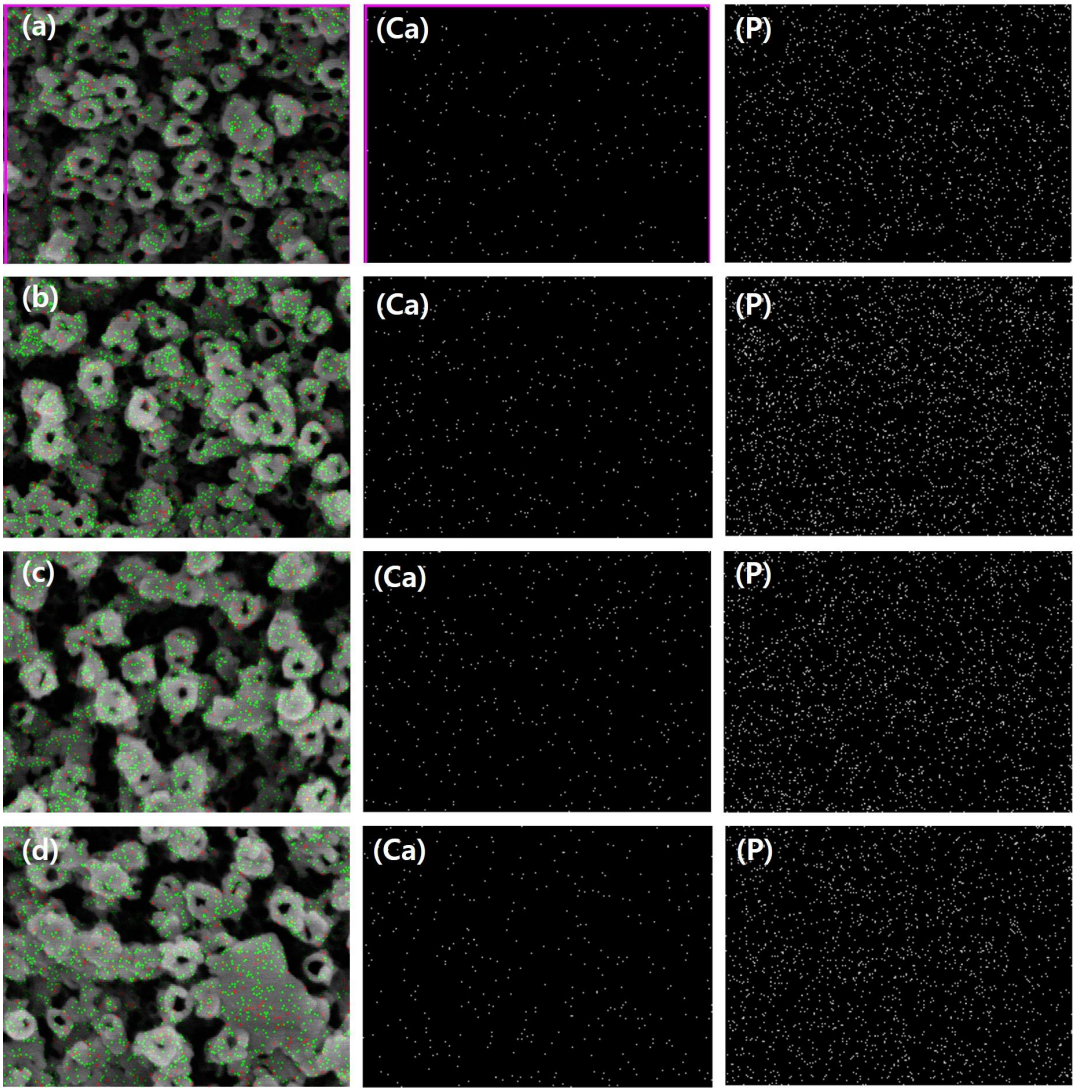


Fig. 18. EDS-mapping images of HA coated nanotube surface of Ti-40Nb-xHf alloys : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

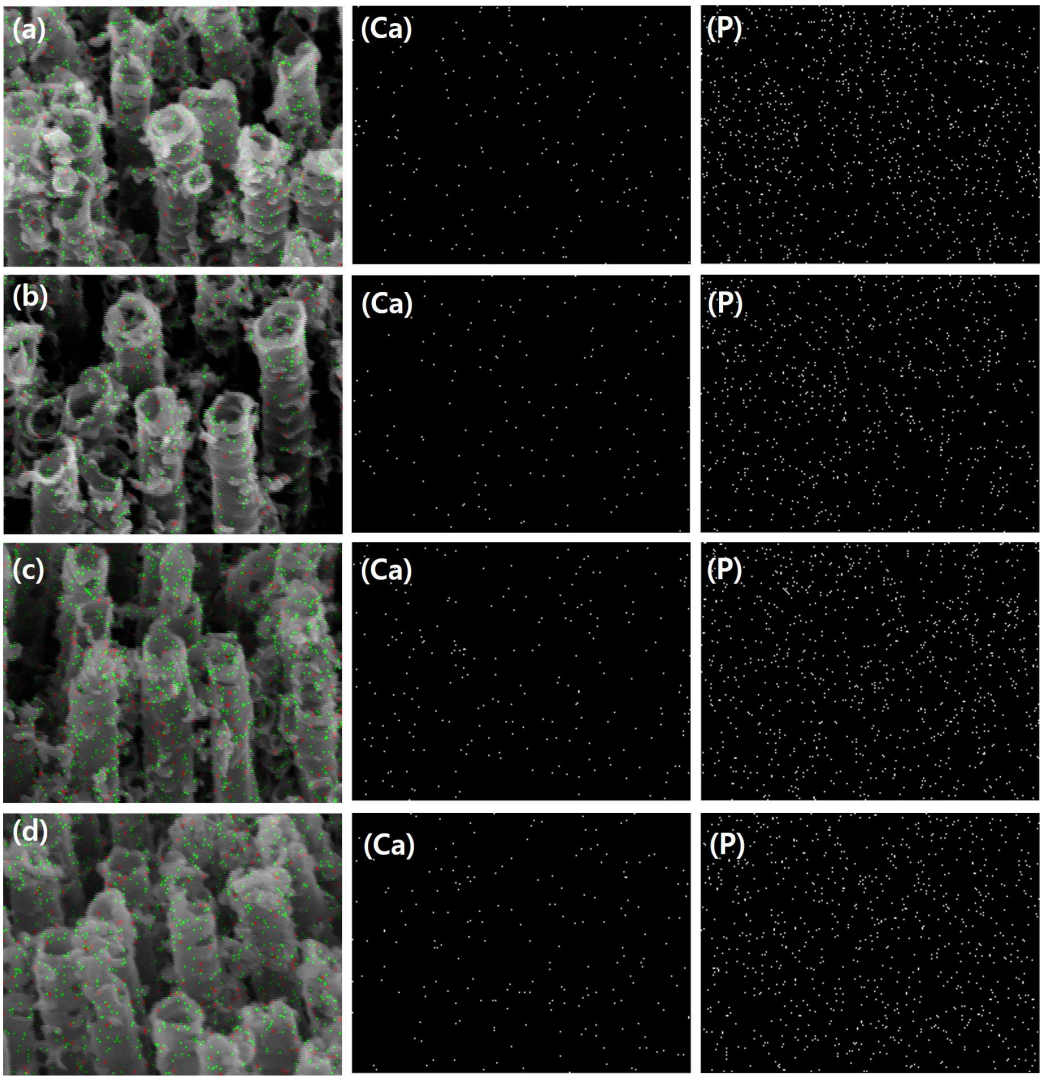


Fig. 19. EDS-mapping images of HA coated nanotube layer of Ti-40Nb-xHf alloys :(a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

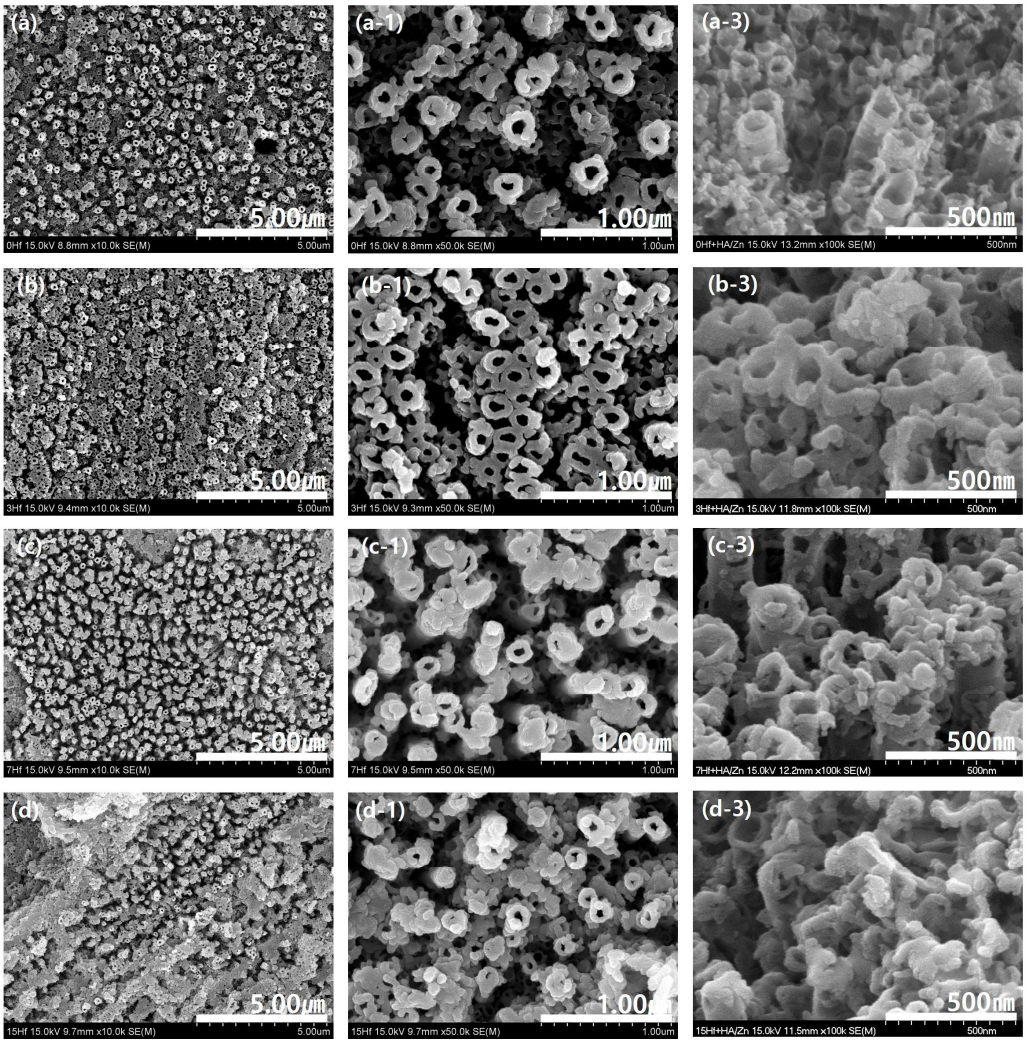


Fig. 20. FE-SEM images of the HA/Zn coated nanotube surface of Ti-40Nb-xHf alloys : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

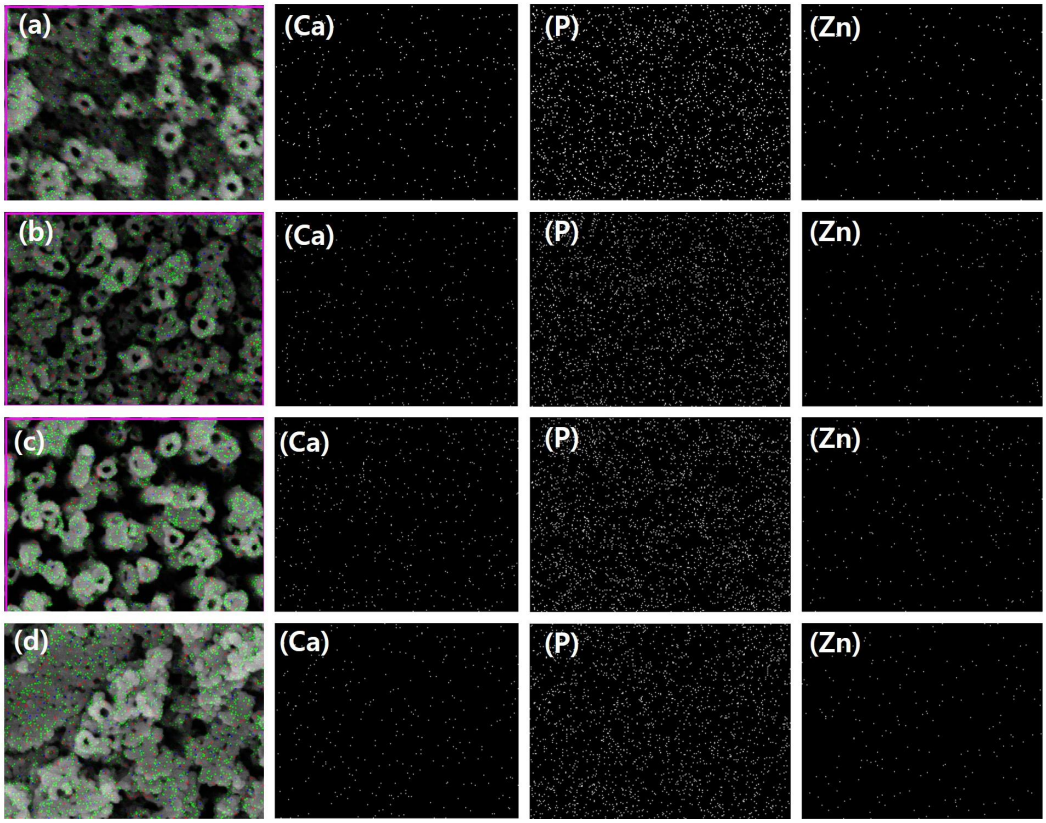


Fig. 21. EDS-mapping images of the HA/Zn coated nanotube surface of Ti-40Nb-xHf alloys : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

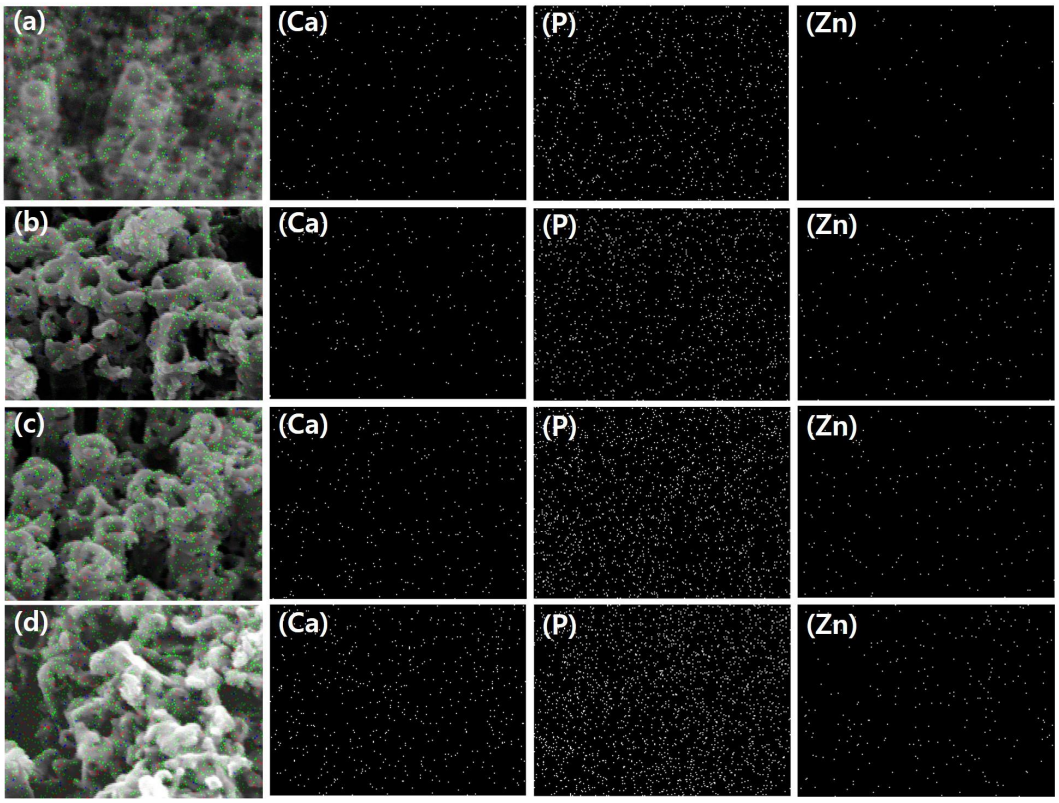


Fig. 22. EDS-mapping images of the HA/Zn coated nanotube layer of Ti-40Nb-xHf alloys : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 8. EDS analysis of HA coated nanotube surface of Ti-40Nb-xHf alloys.

| Element \ Specimen | Ti-40Nb-0Hf | Ti-40Nb-3Hf | Ti-40Nb-7Hf | Ti-40Nb-15Hf |
|---|---|---|---|---|
| O K | 68.35 | 69.75 | 65.73 | 66.25 |
| P K | 0.38 | 1.23 | 0.94 | 1.33 |
| Ca K | 0.42 | 0.45 | 0.27 | 0.42 |
| Ti K | 19.83 | 15.87 | 18.92 | 15.06 |
| Nb L | 11.02 | 11.80 | 11.24 | 14.82 |
| Hf L | - | 0.90 | 2.90 | 2.11 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 9. EDS analysis of HA/Zn coated nanotube surface of Ti-40Nb-xHf alloys.

| Element \ Specimen | Ti-40Nb-0Hf | Ti-40Nb-3Hf | Ti-40Nb-7Hf | Ti-40Nb-15Hf |
|---|---|---|---|---|
| O K | 59.97 | 61.66 | 58.23 | 64.55 |
| P K | 0.65 | 1.39 | 1.85 | 1.38 |
| Ca K | 0.19 | 0.19 | 0.02 | 0.22 |
| Ti K | 19.30 | 20.38 | 16.63 | 14.74 |
| Zn K | 2.32 | 3.32 | 2.23 | 2.80 |
| Nb L | 17.56 | 9.47 | 17.43 | 14.61 |
| Hf L | - | 3.60 | 3.61 | 1.70 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

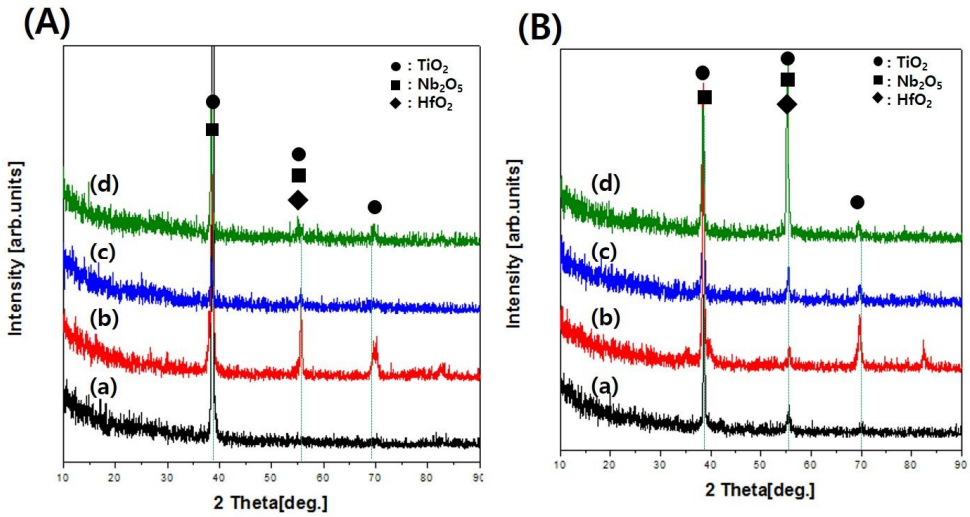


Fig.23. XRD patterns of HA and HA/Zn coated nanotube surface of Ti-40Nb-xHf alloys : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

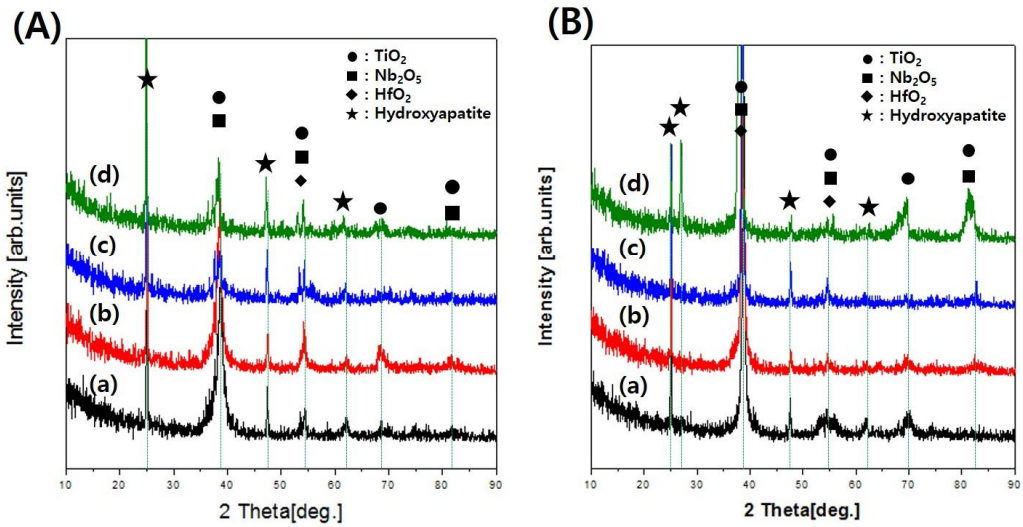


Fig. 24. XRD patterns of nanotube annealed surface at 500 ℃ for 1 hour after HA and HA/Zn coating on nanotube formed Ti-40Nb-xHf alloys : (a) Ti-40Nb-0Hf, (b) Ti-40Nb-3Hf, (c) Ti-40Nb-7Hf, and (d) Ti-40Nb-15Hf.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

## 제 5 절 나노튜브 형성 및 나노튜브 형성 후 sputter 코팅한 합금 표면 젖음성 시험

Fig. 25는 합금표면에 나노튜브 형성 후 마그네트론 스퍼터를 이용하여 HA 및 Zn를 코팅한 시편의 젖음성 시험결과를 나타낸 것이다. Fig. 25 (a-d)는 미세연마 후 에칭 한 시편, Fig. 25 (a-1 ~ d-1)는 Ti-40Nb-xHf합금에 나노튜브를 형성한 시편, Fig. 25 (a-2 ~ d-2)는 나노튜브 형성 후 HA를 코팅한 시편, Fig. 25 (a-3 ~ d-4)는 나노튜브 형성 후 HA와 Zn를 코팅한 시편의 물방울 접촉각 값을 각각 나타내었다.

Table 10에 나타낸 것과 같이 Hf함량이 증가할수록 접촉각이 높아졌다. 이는 Fig. 12에서 알 수 있듯이 Hf의 함량을 각각 3, 7, 및 15wt%로 증가시킬수록 나노튜브의 기공 크기가 감소하며, 나노튜브의 배열이 정렬되면서 나노튜브간의 거리가 가까워져 젖음성에 영향을 준 것으로 생각된다 [43, 49]. 나노튜브 형성 후 코팅한 시편은 나노튜브만 형성한 시편보다 더 높은 접촉각을 보였다. 이는 Hf 함량을 증가시키면 나노튜브의 기공 크기가 감소하여 HA 및 Zn 코팅이 나노튜브 표면과 나노튜브 사이에 응집되어 물방울의 접촉각이 더 높아진 것으로 생각된다. 접촉각은 세포증식 및 생체적합성 예측에 중요하다. 나노튜브가 형성된 시편은 나노튜브가 없는 시편보다 낮은 접촉각을 보였다. 이 접촉각은 연마 된 티타늄 합금 표면에 비해 훨씬 더 높은 젖음성을 보임으로써 우수한 생체적합성을 예측할 수 있다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

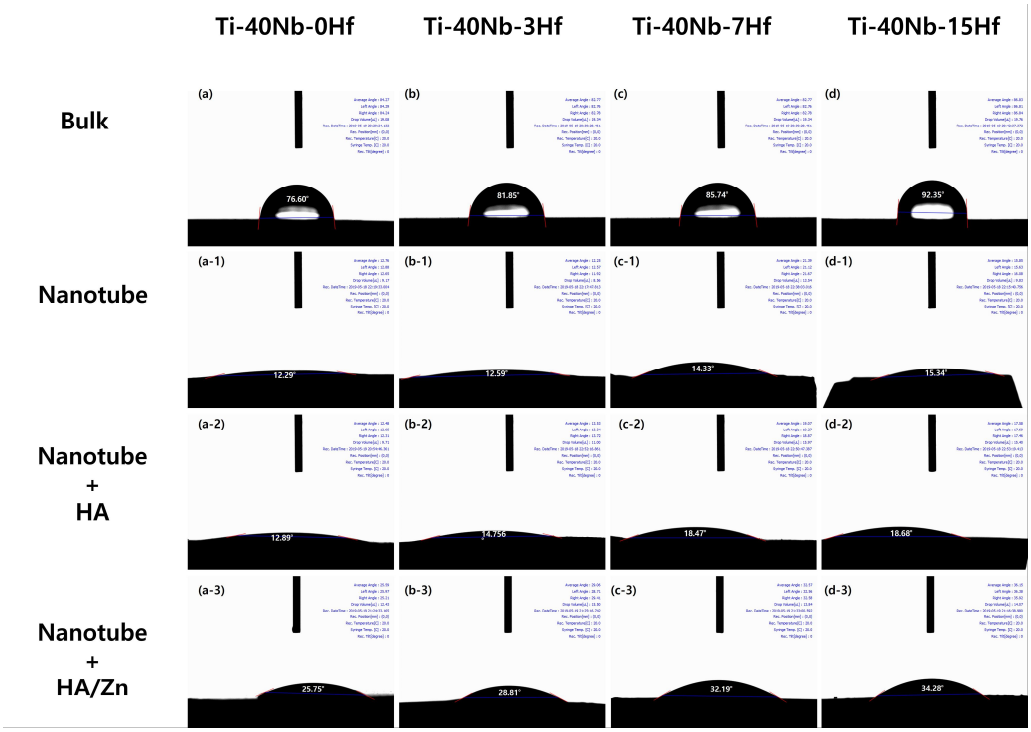


Fig. 25. Surface wettability of bulk and surface treated Ti-40Nb-xHf alloys : (a, a-1, a-2, a-3) Ti-40Nb-0Hf, (b, b-1, b-2, b-3) Ti-40Nb-3Hf, (c, c-1, c-2, c-3) Ti-40Nb-7Hf, and (d, d-1, d-2, d-3) Ti-40Nb-15Hf.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 10. Surface wettability result of bulk and surface-treated Ti-40Nb-xHf alloys.

| Properties / Sample | Bulk | Nanotube | Nanotube+HA | Nanotube+ HA/Zn |
|---|---|---|---|---|
| Ti-40Nb-0Hf | 76.606±4.768 | 12.290±0.410 | 12.896±0.2993 | 25.756±1.250 |
| Ti-40Nb-3Hf | 81.850±2.290 | 12.593±1.005 | 14.756±0.208 | 28.813±0.474 |
| Ti-40Nb-7Hf | 85.740±3.710 | 14.330±1.274 | 18.470±0.600 | 32.190±1.063 |
| Ti-40Nb-15Hf | 92.353±5.201 | 15.343±0.382 | 18.680±0.786 | 34.280±0.824 |



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

## 제 6 절 Ti-40Nb-xHf 합금의 전기화학적 특성

Fig. 26은 Ti-40Nb-xHf 합금을 제조하여 균질화 처리 후 0℃ 물에서 급냉 시킨 후, Hf함량에 따른 전기화학적 특성을 알아보기 위해 25±1℃의 0.9% NaCl 용액에서 동전위 분극시험 (potentiodynamic)을 시행한 결과이다. 그래프 관찰 결과 시편 모두 안정한 부동태 피막을 형성한 것을 볼 수 있었다. Table 11은 부식전위 ($E_{corr}$), 부식전류밀도 ($I_{corr}$), 300㎷에서 전류밀도 ($I_{300㎷}$)값을 나타낸 것이다. Ti-40Nb-0Hf의 $E_{corr}$값은 -468.458㎷이며, $I_{corr}$ 값은 $25.09\times10^{-9}$A/㎠을 나타내었다. Hf 원소를 첨가한 시편 중 Ti-40Nb-7Hf 합금이 $E_{corr}$ -229.478㎷이며, $I_{corr}$ 값은 $68.93\times10^{-9}$A/㎠을 나타내었다. 일반적으로 $E_{corr}$ 값이 낮을수록 산화경향이 커져 부식이 빨리 일어나며, $I_{corr}$ 값이 클수록 전류가 많이 흘러 부식이 많이 일어난다. 즉 $E_{corr}$ 값이 높을수록, $I_{corr}$ 값이 낮을수록 부식저항이 우수하다고 할 수 있다. Hf이 첨가된 시편이 이원계 합금 Ti-40Nb보다 전체적으로 높은 부식전위 ($E_{corr}$) 값을 나타내었고, 부식전류밀도 ($I_{corr}$) 값은 Hf이 첨가된 합금이 낮은 값을 나타내었다. $E_{corr}$ 및 $I_{corr}$ 값은 Ti-40Nb-xHf 합금에서 Hf함유량에 따라 변화되었으며 내식성이 증가되는 경향을 보였다. 이는 표면에 형성된 산화피막의 영향을 증가되었으며 특히 Hf가 증가됨에 따라서 Hf 산화막의 형성 때문으로 생각된다. 즉 분극곡선이 Hf 함유량이 증가함에 따라 왼쪽으로 이동한 결과에서 이를 확인할 수 있다. 따라서 Hf 함량이 내식성을 증가시켰으며 이러한 표면은 골 유착을 개선하는데 도움이 될 것으로 판단된다 [50].

Fig. 27 은 Ti-40Nb-xHf 합금에 나노튜브 형성 후 전기화학적 특성을 알아보기 위해 25±1℃의 0.9% NaCl 전해질에서 동전위 분극시험을 시행하였다. 모든 시편에서 부동태 피막이 형성되어 부동태영역이 나타났으며 Table 11에 표시한 Ti-40Nb-0Hf의 $E_{corr}$ 값은 -891.912㎷이며, $I_{corr}$ 값은 $4.107\times10^{-6}$A/㎠을 나타내었으며, Ti-40Nb-7Hf의 $E_{corr}$ 값은 -650.448㎷이며, $I_{corr}$ 값은 $786.535\times10^{-9}$A/㎠을 나타내었다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

나노튜브가 형성된 표면의 분극곡선의 경우 -500㎷ 에서 1500㎷ 까지 부동태 피막의 형성으로 일정한 전류밀도를 유지하여 피막의 파괴가 더 이상 일어나지 않은 것을 알 수 있었다. 나노튜브가 형성된 표면은 bulk의 표면에 비해 낮은 부식전위를 나타내었다. 이는 나노튜브를 형성한 표면에서 발생되는 기공에 의하여 부식전위가 낮아지는 것으로 생각된다. 나노튜브형성 과정에서 $TiO_2$, $Nb_2O_5$, 및 $HfO_2$와 같은 산화막에 나노튜브가 형성되고 이러한 산화막이 부식거동에 영향을 미친 것으로 생각된다. 또한 나노튜브 형성으로 인하여 bulk표면에 비해 더 낮은 전류밀도를 가지고 있는 것으로 보아 내식성이 더 증가된 것으로 생각된다 [51-52].

Fig. 28은 표면에 나노튜브 형성 후 RF-sputter를 사용하여 HA 코팅한 시편의 전기화학적 특성을 알아보기 위해 25±1℃의 0.9% NaCl 전해질에서 동전위 분극시험을 시행하였다. HA가 코팅된 시편의 부식전위 및 전류밀도는 Ti-40Nb-0Hf의 $E_{corr}$ 값은 -678.544㎷이며, $I_{corr}$ 값은 $77.304\times10^{-6}$A/㎠을 나타내었다. Hf 원소를 첨가한 시편 중 Ti-40Nb-7Hf 합금이 $E_{corr}$ -456.943㎷이며, $I_{corr}$ 값은 $11.065\times10^{-6}$A/㎠을 나타내었다. 표면에 나노튜브 형성한 시편보다 부식전위 값이 높아진 것을 알 수 있었다. 이는 Hf 함량을 증가시킬 시, 나노튜브의 기공 크기가 감소하여 HA코팅물질이 표면에 쌓여 HA층이 기판과 전해질 사이에서 전자 및 이온의 전달에 대한 장벽으로 작용하여 전기화학적 반응속도를 감소시켰다 [53]. 그러나 전위가 증가하면 내식성이 크게 감소하는데 이는 표면에 형성된 코팅막의 용출로 인하여 전류밀도가 부동태 피막영역에서 크게 증가한 것으로 생각된다. 즉 RF-sputter 코팅한 HA가 나노튜브 표면에 쌓여있으며 나노튜브보다 먼저 HA코팅물질이 용해가 된다고 생각된다.

Fig. 29는 표면에 나노튜브 형성 후 RF-sputter와 DC-sputter를 사용하여 HA 및 Zn 코팅한 시편의 전기화학적 특성을 알아보기 위해 0.9% NaCl 전해질에서 동전위 분극시험을 시행하였다. HA/Zn 코팅한 시편의 부식전위 및 전류밀도는 Ti-40Nb-0Hf의 $E_{corr}$ 값은 -551.596㎷이며, $I_{corr}$ 값은 $161.772\times10^{-6}$A/㎠을 나타냈다. Hf 원소를 첨가한 시편 중 Ti-40Nb-7Hf 합금이 $E_{corr}$ 값은 -320.769㎷이며, $I_{corr}$ 값은 $6.439\times10^{-6}$A/㎠을 나타내었다. 합금 표면에 나노튜브 형성한 시편보다 부식전위 값이 높아진 것을 알 수 있었다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

이는 나노튜브에 형성된 기공을 코팅물질이 기공을 감소시킴으로써 전기화학반응이 일어날 수 있는 자리를 제거되었기 때문으로 생각된다. Fig. 28과 같은 경향을 나타내었으며, 이는 나노튜브 표면에 sputter 코팅한 HA 및 HA/Zn 물질이 전해질 내의 염화물 이온으로부터 HA층이 공격 받을 때 금속 기판으로부터의 HA와 Zn 용해가 증가하여 부동태피막영역에서 전류밀도가 크게 증가한 것으로 판단된다 [54]. 임플란트 표면에 sputter를 사용하여 HA와 Zn 코팅을 하면 코팅물질이 나노튜브 표면에 형성되어 있어 뼈와의 골 결합 유도를 할 수 있다고 생각된다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

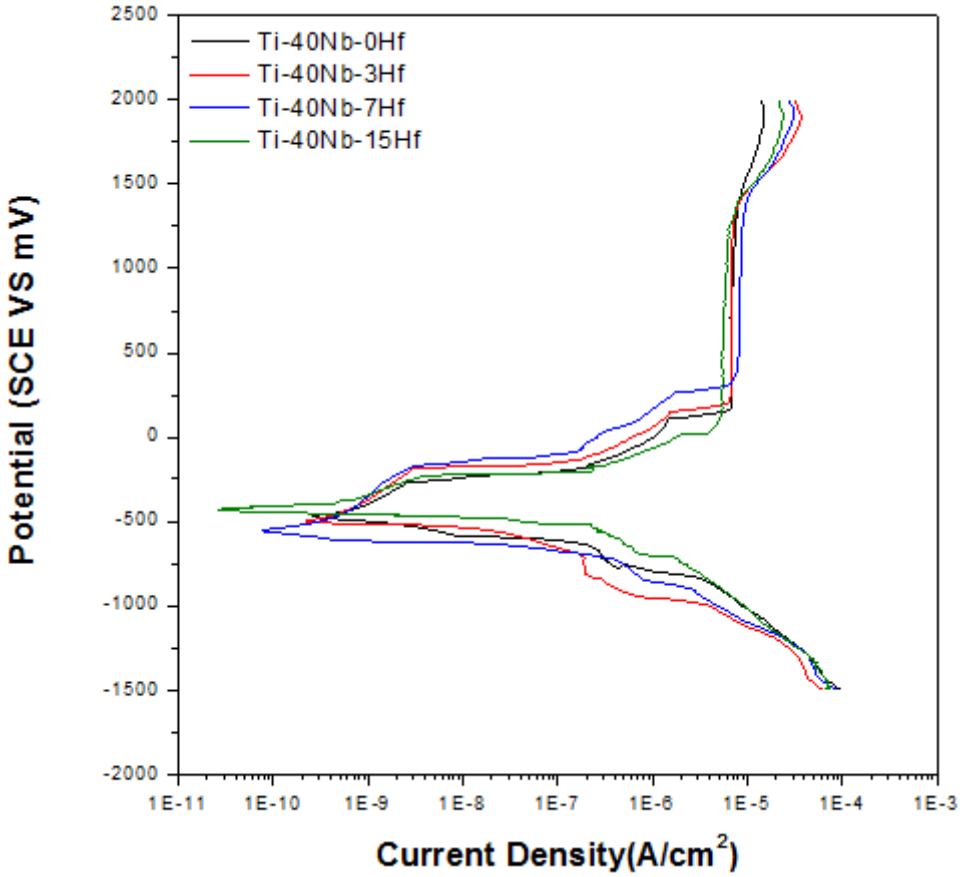


Fig. 26. Anodic polarization curves of Ti-40Nb-xHf alloys after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 25±1℃.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

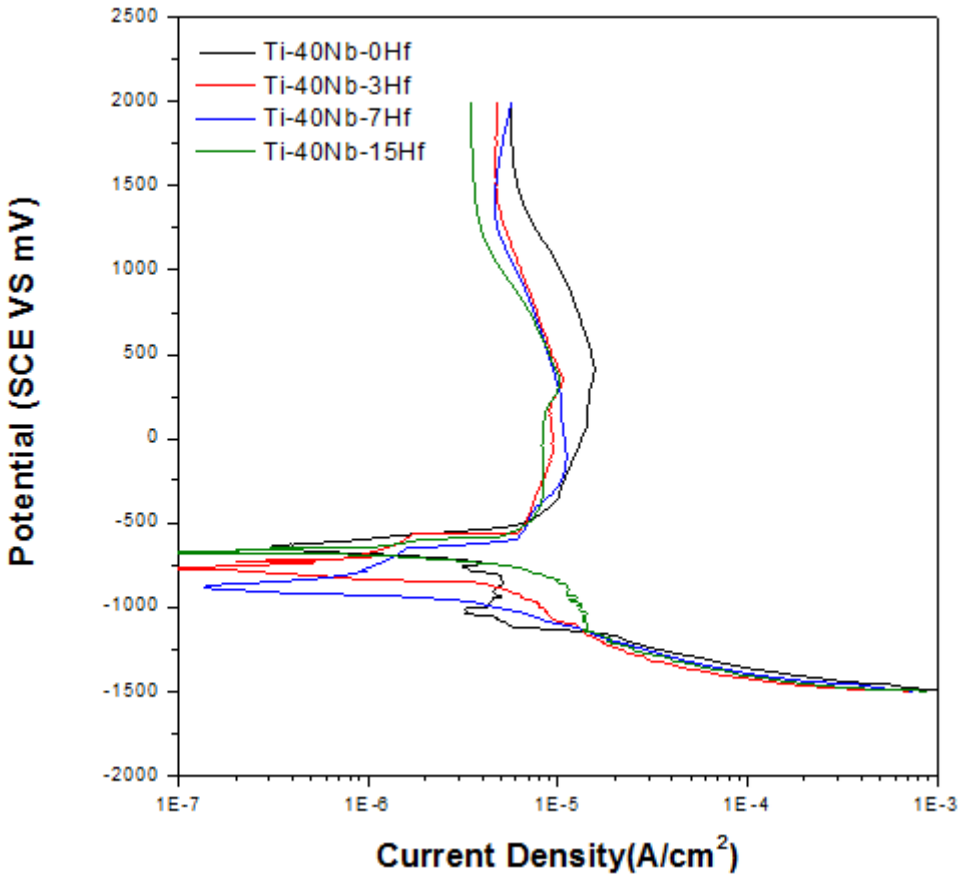


Fig. 27. Anodic polarization curves of nanotube formed Ti-40Nb-xHf alloys after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 25±1℃.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

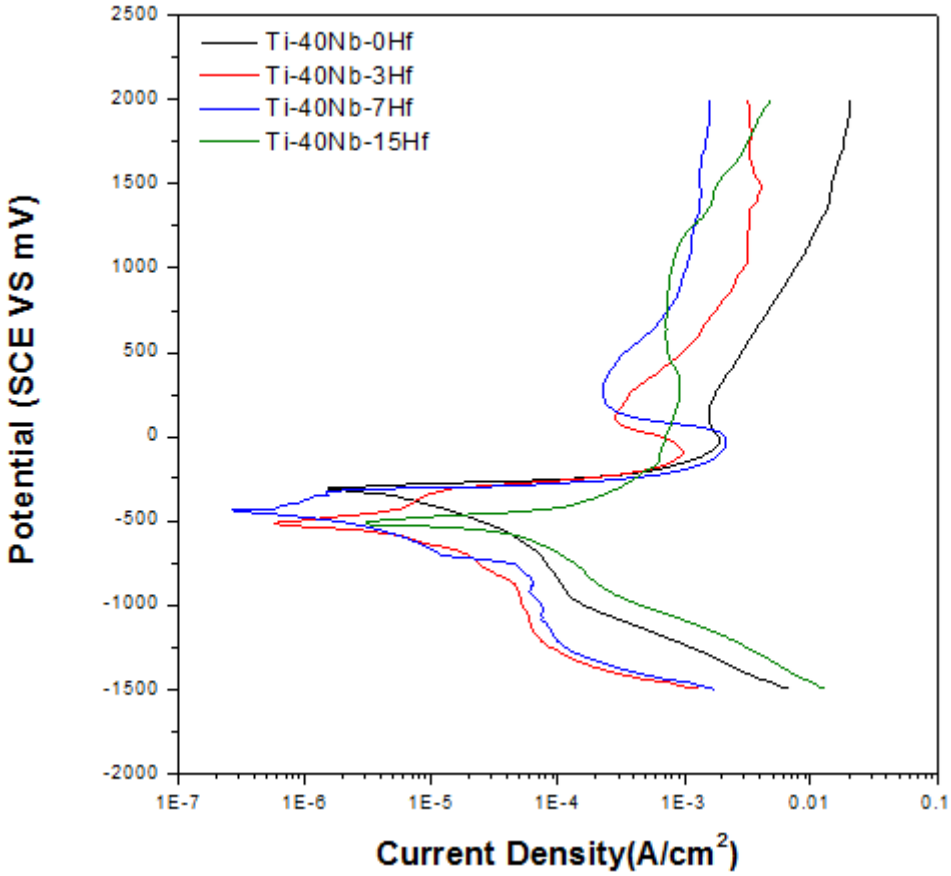


Fig. 28. Anodic polarization curves of HA coated Ti-40Nb-xHf alloys after nanotube formation after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 25±1℃.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

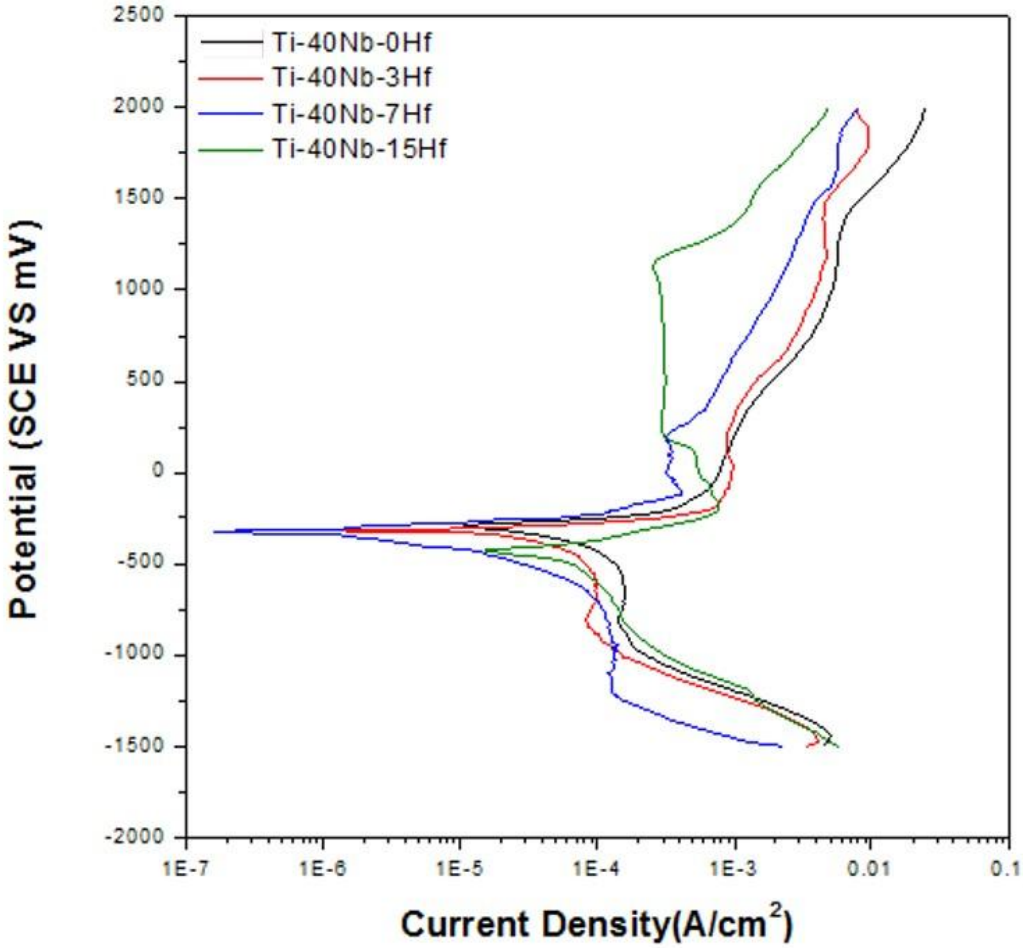


Fig. 29. Anodic polarization curves of HA/Zn coated Ti-40Nb-xHf alloys after nanotube formation after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 25±1℃.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 11. The corrosion parameters of Ti-40Nb-xHf alloys after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 25±1℃.

| | | Ti-40Nb-0Hf | Ti-40Nb-3Hf | Ti-40Nb-7Hf | Ti-40Nb-15Hf |
|---|---|---|---|---|---|
| Bulk | $E_{corr}$(mV) | -468.458 | -493.678 | -229.478 | -365.34 |
| | $I_{corr}$(A/㎠) | $25.09 \times 10^{-9}$ | $15.31 \times 10^{-9}$ | $68.93 \times 10^{-9}$ | $63.525 \times 10^{-9}$ |
| | $I_{300}$ (A/㎠) | $6.850 \times 10^{-6}$ | $6.809 \times 10^{-6}$ | $5.552 \times 10^{-6}$ | $5.429 \times 10^{-6}$ |
| Nanotube | $E_{corr}$(mV) | -891.912 | -702.978 | -650.448 | -515.844 |
| | $I_{corr}$(A/㎠) | $4.107 \times 10^{-6}$ | $4.407 \times 10^{-6}$ | $786.535 \times 10^{-9}$ | $14.734 \times 10^{-6}$ |
| | $I_{300}$ (A/㎠) | $1.481 \times 10^{-5}$ | $1.041 \times 10^{-5}$ | $1.005 \times 10^{-5}$ | $1.007 \times 10^{-5}$ |
| Nanotube + HA | $E_{corr}$(mV) | -678.544 | -335.145 | -456.943 | -606.528 |
| | $I_{corr}$(A/㎠) | $77.304 \times 10^{-6}$ | $11.065 \times 10^{-6}$ | $2.663 \times 10^{-6}$ | $60.584 \times 10^{-6}$ |
| | $I_{300}$ (A/㎠) | 0.001 | $4.402 \times 10^{-4}$ | $2.290 \times 10^{-4}$ | $9.280 \times 10^{-4}$ |
| Nanotube + HA/Zn | $E_{corr}$(mV) | -551.596 | -506.003 | -320.769 | -444.142 |
| | $I_{corr}$(A/㎠) | $161.772 \times 10^{-6}$ | $89.834 \times 10^{-6}$ | $6.439 \times 10^{-6}$ | $87.309 \times 10^{-6}$ |
| | $I_{300}$ (A/㎠) | 0.001 | $9.825 \times 10^{-4}$ | $5.138 \times 10^{-4}$ | $2.989 \times 10^{-4}$ |



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

# 제 5 장 결론

본 실험은 양극산화법을 이용하여 Ti-40Nb-xHf 합금 표면에 나노튜브를 형성시켰으며, 형성된 나노튜브의 표면에 RF-sputter 및 DC-sputter를 이용하여 HA 및 Zn를 코팅을 한 후, 표면특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ti-40Nb-xHf 합금의 미세조직은 등축구조를 나타내었고, Hf함량이 증가함에 따라 입자크기가 증가하였다. XRD 결과로부터 Ti-40Nb-xHf합금의 β-상 피크는 Hf함량을 증가함에 따라 증가하였다. 경도 및 탄성률은 Hf의 함량을 증가함에 따라 감소하였다.

2. 나노튜브를 Ti-40Nb-xHf 합금 상에 형성한 결과, 나노튜브는 이중층 형태로 성장 하였다. Hf의 함량이 증가함에 따라 나노튜브의 배열이 정렬되고 나노튜브 사이의 거리가 좁아졌고, 큰 나노튜브의 크기가 감소하고 나노튜브의 길이가 증가하였다. 나노튜브 마디의 두께는 Hf함량에 따라 증가하였다.

3. 나노튜브가 형성된 시편에 RF-sputter 및 DC-sputter를 사용하여 HA와 Zn를 코팅하였을 때, Hf함량이 증가함에 따라 나노튜브 표면에 HA와 Zn 원소가 나노튜브 표면과 나노튜브의 단면에 균일하게 분포되었고, 나노튜브 기공이 코팅물질로 덮여졌다.

4. 젖음성 측정결과, Hf함량을 증가시킬수록 접촉각은 증가하였으며, 나노튜브를 형성한 시편의 접촉각이 가장 낮게 나타났다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

5. 동전위 분극 시험 결과, Hf을 첨가하면 부식전위가 증가하고 전류밀도가 감소하였다. HA와 Zn를 코팅한 시편은 Hf 함량이 증가함에 따라 시편의 부식전위가 증가하였으며, 전류밀도는 감소하였다. 부동태 전류밀도는 HA, HA/Zn 코팅 순으로 증가하였다.

결론적으로, Ti-40Nb-xHf합금은 저탄성계수를 가졌으며, 나노튜브 형성 후 RF, DC-sputter를 사용하여 HA 및 Zn 이온을 코팅함으로써 골 결합을 유도를 향상시키는 우수한 환경을 제공할 것으로 생각된다.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

# 참고문헌

1. M. Montazeri, C. Dehghanian, M. Shokouhfar, A. Baradaran, Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyapatite-containing titania prepared by plasma electrolytic oxidation on Ti-6Al-4V alloy and its corrosion behavior, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 7268-7275.
2. K. A. Khor, P. Cheang, Plasma sprayed hydroxyapatite (HA) coatings produced with flame spheroidised powders, J. Mater. Process. Technol. 63 (1997) 271-276.
3. S. K. Ravi, B. N. Ramesh, R. Mundugaru, B. Vincent, Multiple pharmacological activities of caesalpinia crista against aluminium induced neurodegeneration in rats: relevance for alzheimer's disease, Environmental Toxicology and Pharmacology 58 (2018) 202-211.
4. B. Boulassel, N. Sadeg, O. Roussel, M. Perrin, H. B. Tahar, Fatal poisoning by vanadium, Forensic Science International 206 (2011) 79-81.
5. 이명곤, Ti-40Nb계 합금에 열처리와 첨가원소 Ta, Hf이 기계적 성질에 미치는 영향, 대한치과기공학회지 27 (2005) 19-25.
6. 김재운, 생체재료용 펨토초레이저 처리한 Ti-35Nb-xHf 합금의 나노튜브 표면형상, 조선대학교 대학원 석사학위논문 (2011)
7. D. Minami, T. Uesugi, Y. Takigawa, K. Higashi, First-principles study of transformation strains and phase stabilities in α″ and β Ti-Nb-X alloys, J. Alloys Compounds 716 (2017) 37-45.
8. H. Sato, M. Kikuchi, M. Komatsu, O. Okuno, T. Okabe, Mechanical properties of cast Ti-Hf alloys, International Congress Series 1284 (2005) 312-313.
9. Y. H. Jeong, K. Lee, H. C. Choe, Y. M. Ko, W. A. Brantley, Nanotube formation and morphology change of Ti alloys containing Hf for dental materials use, Thin Solid Films 517 (2009) 5365-5369.
10. H. C. Choe, W. G. Kim, Y. H. Jeong, Surface characteristics of HA coated Ti-30Ta-xZr and Ti-30Nb-xZr alloys after nanotube formation, Surf. Coat.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Technol. 205 (2010) S305-S311.
11. K. Das, S. Bose, A. Bandyopadhyay, $TiO_2$ nanotubes on Ti: influence of nanoscale morphology on bone cell-materials interaction, Acta Biomater. 3 (2007) 225-237.
12. C. I. Jo, Y. H. Jeong, H. C. Choe, W. A. Brantley, Hydroxyapatite precipitation on nanotubular films formed on Ti-6Al-4V alloy for biomedical applications, Thin Solid Films 549 (2013) 135-140.
13. M. G. Park, H. C. Choe, Corrosion behaviors of bioactive element coatings on PEO-treated Ti-6Al-4V alloys, Surf. Coat. Technol. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.093
14. M. T. Mohammed, Z. A. Khan, A. N. Siddiquee, Beta titanium alloys: the lowest elastic modulus for biomedical applications: a review, World Academy of Science Engineering and Technology 8 (2014) 781-786.
15. C. chenglin, Z. Jingchuan, Y. Zhongda, L. Pinghua, Optimal design and fabrication of hydroxyapatite-Ti asymmetrical functionally graded biomaterial, J. Mater. Sci. Eng A. 348 (2003) 244-250.
16. H. A. Kishawy, A. Hosseini, Titanium and titanium alloys, Machining Difficult-to-Cut Materials (2018) 55-96.
17. H. J. McQueen, D. L. Bourell, Thermomechanical processing of titanium, zirconium, magnesium, and zinc in the HCP structure, J. Mater. Shaping Technol. 5 (1988) 163-189.
18. P. Laheurte, F. Prima, A. Eberhardt, T. Gloriant, M. Wary, E. Patoor, Mechanical properties of low modulus titanium alloys designed from the electronic approach, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 3 (2010) 565-573.
19. R. Yang, K. M. Rahman, A. N. Rakhymberdiyev, D. Dye, V.A. Vorontsov, Mechanical behaviour of Ti-Nb-Hf alloys, Mater. Sci. Eng. 740 (2019) 398-409.
20. D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials, Mater. Sci. Eng. A243 (1988) 244-249.
21. T. Li, K. Gulati, N. Wang, Z. Zhang, S. Ivanovski, Understanding and



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

augmenting the stability of therapeutic nanotubes on anodized titanium implants, Mater. Sci. Eng. 88 (2018) 182-195.

22. P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, $TiO_2$ nanotubes: synthesis and applications, Angew. Chem. Int. Ed. 50 (2011) 2904-2939.
23. J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, $TiO_2$ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 11 (2007) 3-18.
24. S. Minagar, C. C. berndt, J. Wang, E. Ivanova, C. Wen, A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces, Acta Biomater. 8 (2012) 2875-2888.
25. J. A. Lenis, F. M. Hurtado, M. A. Gómez, F. J. Bolívar, Effect of thermal treatment on structure, phase and mechanical properties of hydroxyapatite thin films grown by RF magnetron sputtering, Thin Solid Films 669 (2019) 571-578.
26. M. Supova, Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: a review, Ceram. Int. 41 (2015) 9203-9231.
27. T. G. Nieh, A. F. Jankowski, J. Koike, Processing and characterization of hydroxyapatite coatings on titanium produced by magnetron sputtering, J. Mater. Res. 16 (2001) 3238-3245.
28. 정용훈, HA/Ti 복합층 코팅한 Ti-30Ta-(3~15)Nb 합금의 전기화학적 특성, 조선대학교 대학원 석사학위논문 (2008)
29. M. Qadir, Y. Li, C. Wen, Ion-substituted calcium phosphate coatings by physical vapor deposition magnetron sputtering for biomedical applications: a review, Acta Biomater. (2019) https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.03.006
30. J. Huang, S. M. Best, W. Bonfield, T. Buckland, Development and characterization of titanium-containing hydroxyapatite for medical applications, Acta Biomater. 6 (2010) 241-249.
31. W. K. Lee, S. M. Lee, H. M. Kim, Effect of surface morphology of calcium phosphate on osteoblast-like HOS cell responses, J. Ind. Eng. Chem. 15



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

(2009) 677-682.

32. I. Uysal, F. Severcan, A. Tezcaner, Z. Evis, Co-doping of hydroxyapatite with zinc and fluoride improves mechanical and biological properties of hydroxyapatite, Prog. Nat. Sci. 24 (2014) 340-349.
33. M. Yamaguchi, M. Fukagawa, Role of zinc in regulation of protein tyrosine phosphatase activity in osteoblastic MC3T3-E1 cells: zinc modulation of insulin-like growth factor-I' s Effect, Calcif Tissue Int. 76 (2005) 32-38.
34. R. C. Zeng, Y. Hu, F. Zhang, Y. D. Huang, Z. L. Wang, S. Q. Li, E. H. Han, Corrosion resistance of cerium-doped calcium phosphate chemical conversion coating on AZ31 magnesium alloy, Trans. Nanoferrous Met. Soc. 26 (2016) 472-483.
35. X. Liu, P. K. Chu, C. Ding, Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, Mater. Sci. Eng. R 47 (2004) 49-121.
36. M. Niinomi, D. Kuroda, K. I. Fukunaga, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, A. Suzuki, Corrosion wear fracture of new β type biomedical titanium alloys , Mater. Sci. Eng. A 263 (1999) 193-199.
37. S. H. Jang, H. C. Choe, Y. M. Ko, W. A. Brantley, Electrochemical characteristics of nanotubes formed on Ti-Nb alloys, Thin Solid Films 517 (2009) 5038-5043.
38. J. U. Kim, Y. H. Jeong, H. C. Choe, Morphology of hydroxyapatite coated nanotube surface of Ti-35Nb-xHf alloys for implant materials, Thin Solid Films 520 (2011) 793-799.
39. S. P. Albu, D. Kim, P. Schmuki, Growth of Aligned $TiO_2$ bamboo-type nanotubes and highly ordered nanolace, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 1916-1919.
40. Y. Y. Song, P. Schmuki, Modulated $TiO_2$ nanotube stacks and their use in interference sensors, Electrochemistry Communications 12 (2010) 579-582.
41. Y. Ji, K. C. Lin, H. Zheng, J. J. Zhu, A, C, S. Samia, Fabrication of double-walled $TiO_2$ nanotubes with bamboo morphology via one-step



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

alternating voltage anodization, Electrochemistry Communications 13 (2011) 1013-1015.

42. W. G. Kim, H. C. Choe, W. A. Brantley, Nanostructured surface changes of Ti-35Ta-xZr alloys with changes in anodization factors, Thin Solid Films 519 (2011) 4663-4667.
43. E. J. Kim, Y. H. Jeong, H. C. Choe, W. A. Brantley, Surface phenomena of HA/TiN coatings on the nanotubular-structured beta Ti-29Nb-5Zr alloy for biomaterials, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 2083-2087.
44. J. J Kim, I. S. Byeon, W. A. Brantley, H. C. Choe, Highly ordered nanotubular film formation on Ti-25Nb-xZr and Ti-25Ta-xHf, Thin Solid Films 596 (2015) 94-100.
45. Y. H. Jeong, B. H. Moon, H. C. Choe, W. A. Brantley, Surface characteristics of hydroxyapatite-coated layer prepared on nanotubular Ti-35Ta-xHf alloys by EB-PVD, Thin Solid Films 549 (2013) 147-153.
46. K. Lee, G. Shin, RF-magnetron sputtering coatings of hydroxyapatite on alkali solution treated titanate nanorods, Archives Metal. Mater. 60 (2015) 1319-1322.
47. Y. H. Jeong, H. C. Choe, W. A. Brantley, I. B. Sohn, Hydroxyapatite thin film coatings on nanotube-formed Ti-35Nb-10Zr alloys after femtosecond laser texturing, Surf. Coat. Technol. 217 (2013) 13-22.
48. H. C. Choe, Photofunctionalization of EB-PVD HA-coated nano-pore surface of Ti-30Nb-xZr alloy for dental implants, Surf. Coat. Technol. 228 (2013) S470-S476.
49. J. U. Kim, Y. H. Jeong, H. C. Choe, Surface morphology of highly ordered nanotube formed and laser textured beta titanium alloys, J. Nanosci. Nanotechnol. 13 (2013) 1876-1879.
50. D. Q. Martins, W. R. Osorio, M. E. P. Souza, R. Caram, A. Garcia, Electrochemical corrosion behavior of a Ti-35Nb alloy for medical prostheses Electrochimica Acta. 53 (2008) 4867-4874.
51. J. U. Kim, B. H. Kim, K. Lee, H. C. Choe, Y. M. Ko, Corrosion behavior of nanotubular oxide on the Ti-29Nb-xZr alloy, J. Nanosci. Nanotechnol.



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

11 (2011) 1636-1639.
52. Y. H. Jeong, W. G. Kim, H. C. Choe, W. A. Brantley, Control of nanotube shape and morphology on Ti-Nb(Ta)-Zr alloys by varying anodizing potential, Thin Solid Films 572 (2014) 105-112.
53. E. J. Kim, Y. H. Jeong, H. C. Choe, Surface phenomena of hydroxyapatite film on the nanopore formed Ti-29Nb-xZr alloy by anodization for bioimplants, J. Nanosci. Nanotechnol. 13 (2013) 1679-1683.
54. Y. H. Jeong, H. C. Choe, S. W. Eun, Hydroxyapatite coating on the Ti-35Nb-xZr alloy by electron beam-physical vapor deposition, Thin Solid Films 519 (2011) 7050-7056.



Collection @ chosun