



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](#)

2018年 8月

2018年 8月  
博士學位論文

博士學位論文

# 플라즈마 전해 산화된 생체용 Ti 합금의 표면특성

플라즈마 전해 산화된 생체용 Ti 합금의 표면특성에 미치는 인가전위의 영향

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

金 飛 龍

金 飛 龍

# 플라즈마 전해 산화된 생체용 Ti 합금의 표면특성

The surface characteristics of plasma electrolytic  
oxidized Ti alloy for biomaterials

2018年 8月 24日

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

金 飛 龍

플라즈마 전해 산화된 생체용  
Ti 합금의 표면특성

指導教授 崔 漢 喆

이 論文을 工學 博士學位申請 論文으로 提出함

2018年 04月

朝鮮大學校 大學院

金 飛 龍

## 金飛龍의 博士學位論文을 認准함

위원장	과학기술연합대학원대학교	교수	문성모 (印)
위원	한국폴리텍대학	교수	은상원 (印)
위원	조선대학교	교수	최병상 (印)
위원	조선대학교	교수	안상건 (印)
위원	조선대학교	교수	최한철 (印)

2018年 06月

朝鮮大學校 大學院

# 목 차

LIST OF TABLES .....	ii
LIST OF FIGURES .....	iii
ABSTRACT .....	v
제 1 장 서 론.....	01
제 2 장 실험 방법 .....	03
제 1절 시료준비 .....	03
제 2절 플라즈마 전해 산화 (PEO) 처리 .....	03
제 3절 PEO 처리 표면 및 결정구조 조사.....	05
제 4절 PEO 처리 표면의 거칠기 시험 .....	06
제 5절 PEO 처리 표면의 탄성계수 측정 .....	06
제 6절 PEO 처리 표면의 접착력 시험 .....	06
제 7절 PEO 처리 표면의 젖음성 시험 .....	06
제 8절 PEO 전기화학적 특성시험 .....	07
제 3 장 연구 결과 및 고찰.....	09
제 1절 PEO 처리 표면 관찰 .....	09
제 2절 PEO 처리 표면의 결정구조 .....	14
제 3절 PEO 처리 표면코팅의 접착력 .....	16
제 4절 PEO 처리 표면의 탄성계수와 경도 .....	18
제 5절 PEO 처리 표면의 젖음성 .....	21
제 6절 PEO 처리 표면의 전기화학적 특성 .....	25
제 4 장 결 론 .....	35
참고문헌 .....	37

## LIST OF TABLES

Table 1. The condition of plasma electrolytic oxidation .....	04
Table 2. The results of nano-indentation test with applied voltage .....	20
Table 3. The contact angle and surface roughness test result of PEO-treated Ti-6Al-4V alloy with applied voltages for 3 min in solution containing Ca and P .....	24
Table 4. Electrochemical parameters from anodic polarization curves: corrosion potential ( $E_{corr}$ ), corrosion current density ( $i_{corr}$ ), and current density at 300 mV ( $i_{300mV}$ ) .....	28
Table 5. Electrochemical parameters obtained from equivalent circuit for PEO-treated Ti-6Al-4V alloy after AC impedance test .....	34

## LIST OF FIGURES

Fig. 1. Schematic diagram of corrosion apparatus .....	08
Fig. 2. FE-SEM images of PEO-treated Ti alloy with applied voltages for 3 min in solution containing Ca and P : (a~a-2) PEO-150V, (b~b-2) PEO-250V, and (c~c-2) PEO-350V with low (x1000), and high-magnification (x5000, x10000).....	11
Fig. 3. EDS analysis of PEO-treated Ti alloy with applied voltages for 3 min in solution containing Ca and P : (a, a-1) PEO-150V, (b, b-1) PEO-250V, and (c, c-1) PEO-350V.....	12
Fig. 4. EDS line-scanning of elements on the PEO-treated Ti alloy with applied voltages for 3 min in solution containing Ca and P : (a) PEO-150V, (b) PEO-250V, and (c) PEO-350V .....	13
Fig. 5. The result of XRD patterns of the PEO-treated Ti-6Al-4V alloy for 3min applied voltages in solution containing Ca and P: (a) Ti-6Al-4V bulk, (b) PEO-150V, (c) PEO-250V, and (d) PEO-350V .....	15
Fig. 6. Scratch test results of PEO-treated Ti alloy with applied voltages for 3min in solution containing Ca and P: (a) PEO-150V, (b) PEO-250V, and (c) PEO-350V .....	17
Fig. 7. The results of nano-indentation test of PEO-treated alloy with applied voltages for 3 min in solution containing Ca and P .....	19
Fig. 8. Surface wettability of PEO-treated Ti-6Al-4V alloy with applied voltages for 3 min in solution containing Ca and P: (a) PEO-150V, (b) PEO-250V, and (c) PEO-350V .....	22
Fig. 9. Surface roughness of PEO-treated Ti-6Al-4V alloys with applied voltages for 3 min in solution containing Ca and P .....	23
Fig. 10. Anodic polarization curves of PEO-treated Ti alloy with applied voltages for 3 min after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ .....	27



Fig. 11. FE-SEM images of PEO-treated Ti alloy with applied voltages for 3 min after corrosion test: (a~a-2) PEO-150V, (b~b-2) PEO-250V, and (c~c-2) PEO-350V with low (x1000), and high-magnification (x5000, x10000) ..... 29

Fig. 12. FE-SEM images of PEO-treated Ti alloy with applied voltages for 3 min before and after corrosion test. (a) before corrosion test, (b) after corrosion test ..... 30

Fig. 13. EDS analysis of PEO-treated Ti alloy with applied voltages for 3 min after corrosion test: (a, a-1) PEO-150V, (b, b-1) PEO-250V, and (c, c-1) PEO-350V ..... 31

Fig. 14. EDS line-sacnning of elements on the PEO-treated with applied voltages for 3 min after corrosion test: (a) PEO-150V, (b) PEO-250V, and (c) PEO-350V ..... 32

Fig. 15. The results of AC impedance test of Ti-6Al-4V alloy in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ : (a) Bode-phase plots, (b) Bode plots, (c) equivalent circuits for non PEO-treated sample, and (d) equivalent circuits for PEO-treated sample ..... 33

## ABSTRACT

### The surface characteristics of plasma electrolytic oxidized Ti alloy for biomaterials

Kim Bi Ryong

Director : Prof. Choe Han Cheol, Ph.D

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

In this study, the effects of applied potential on the surface characteristics of plasma electrolytic oxidized (PEO) Ti-6Al-4V alloy for biomaterials were investigated with the applied voltage of 150V, 250V, and 350V in the electrolyte containing Ca and P ions.

PEO film was formed in mixed solution of 0.15 M calcium acetate monohydrate and 0.02 M calcium glycerophosphate electrolyte at 150V ~ 350V for 3 minutes using DC power supply. PEO films formed at various applied voltages were examined surface characteristics by roughness test, scratch test, nanoindentation test, wettability test for biocompatibility, and electrochemical test. Surface morphologies and structures of the PEO-treated alloy were determined by field-emission scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, and X-ray diffractometer. The results were as follows;

1. The PEO-treated surface with a porous oxide film containing hydroxyapatite (HA) was formed. The size of pores at 150V was smaller compared to others. For 250V, uniform size of pores and HA formation were observed. At 350V, size of pores increased, the number of pore decreased as

compared with the surface formed at 150V and 250V. Even cracks on the surface were observed at 350V.

2. From the result of EDS analysis, PEO-treated surface shows that the Ca / P ratio increased as the applied voltage increased, and the uniform distribution of Ca and P elements was noticed over the entire surface.

3. The anatase, rutile, and HA phase were observed on the PEO-treated surface. As the applied voltage increased, the XRD peaks of anatase phase and the HA phase gradually increased. Rutile was observed only at 350V.

4. As a result of the scratch test the films were broken at the load at 5.3N, 2.3N, and 6N for the PEO surfaces formed at 150V, 250V, and 350V. Also, The peeling of film was observed of the loads of 16.4N, 29.6N, and 8.1N, respectively, for the samples prepared at 150V, 250V, and 350V. The oxide film peeled at the highest load for the sample prepared at an applied voltage of 250V.

5. The nano-indentation analysis shows, the hardness of the samples increased and the elastic modulus decreased with increasing applied voltage.

6. From the results of wettability and surface roughness test on the PEO surface, as the applied voltage increased, the contact angle was decreased and the surface roughness was increased.

7. From the electrochemical corrosion test, the corrosion potential decreased and corrosion current density increased with the applied voltage. The polarization resistance was increased from 150V to 250V, and then decreased at 350V.

In addition, it was noticed that small HA particles on the PEO surface formed at an applied voltage of 350V were disappeared, and that the edges of the pores and cracks were smoothed as a result of attack of chloride ions.

## 제 1 장 서 론

현재 많이 사용되고 있는 치과용 재료는 스테인리스 (STS 316)강, 코발트-크롬계 (Co-Cr), 니켈-크롬 (Ni-Cr), 그리고 티타늄 (Ti) 및 티타늄합금 등이 있다. 초기에는 스테인리스강을 많이 사용하였지만, 함유된 Ni이 인체에 미치는 나쁜 영향과 생체 내에서 응력부식이 발생된다고 보고된 후 사용이 제한되었다<sup>1,2)</sup>. 또한 스테인리스강과 코발트 합금의 경우에는 섬유조직이 두껍게 형성되어 임플란트를 둘러싸는 encapsulation 현상이 일어나 임플란트가 헐거워지는 등 실패의 가능성이 있으나, Ti의 경우는 섬유조직의 두께가 약 10분의 1 정도로 무척 얇아 생체친화성이 좋은 상태를 유지한다고 알려져 있다<sup>3)</sup>.

티타늄 (Ti)은 산소를 함유하는 분위기에 노출 될 때, 그 표면에 티타늄 산화물 ( $TiO_2$ )이 연속적으로 형성되고 이 층에 의해 표면 부식이 억제되는 밸브 금속 중 (Al, Ta, Nb, V, W) 하나인 것으로 알려져 있어 타 소재에 비해 내식성이 매우 우수하다. 티타늄 표면에 형성된 산화 티타늄 피막이 매우 견고하여 재료 내부로의 부식 억제 효과를 일으키고, 또한 이러한 부동태 피막이 파괴되더라도 즉시 재생되기 때문에 구강환경과 같은 염소이온에 대한 내식성이 뛰어나다. 표면에 형성된 자연 산화 피막은 5nm의 얇은 두께를 가지며 금속의 용출을 억제함으로써 생체적 합성과 내식성을 향상시킨다. Ti 소재는 이러한 성질로 생체의료 분야에서도 강점 있는 소재로 사용되고 있다<sup>4)</sup>. 대표적인 Ti 합금 중 Ti-6Al-4V 합금은 Al 6 wt.%, V 4 wt.%를 첨가시켜 인성과 강도를 향상시켰다. 하지만 함유된 Al과 V가 식립 후 이온이 용출되어 Al은 신경계통과 정신질환을 유발하고, V는 강한 세포독성으로 인해 주위 조직이나 세포에 축적되어 치명적인 손상을 유발 수 있다고 보고되고 있다<sup>5-8)</sup>.

이에 많은 연구자들이 인체의 부작용을 감소시키기 위해 경제성과 생산성을 고려하여 생체용 치과재료의 표면개질 연구에 집중하고 있다. Cl 이온이 존재하는 부식 환경에는 재료 표면의 개질이나 보호피막을 코팅하는 방법에 의해서도 내식성 개선효과가 크게 나타나기 때문에 이에 대한 많은 연구도 진행하고 있다<sup>9-10)</sup>. 생체용 치과재료의 표면처리는 크게 기계적, 화학적, 전기화학적 처리로 나눌 수 있다. 표면처리 공정에는 플라즈마 전해 산화법 (PEO: Plasma electrolytic oxidation), 플라즈마 분무법 (Plasma spray), 물리적 증착법 (PVD: Physical

vapor deposition), 화학적 증착법 (CVD: Chemical vapor deposition), 졸-겔 반응법 (Sol-gel reaction) 및 음극 증착법 (Cathodic deposition) 등의 공정법이 있다. 표면처리를 한 Ti 소재 임플란트는 표면처리를 하지 않은 임플란트 보다 치유기간을 단축시키고 골 유착을 증진 시킨다<sup>11-12)</sup>.

플라즈마 전해 산화법 (PEO)은 Al, Ti 등 부동태를 가진 경량 금속의 표면에 전기화학적 플라즈마를 통해 국부적으로 방전을 일으켜 금속산화물을 성장시키는 양극산화 방법 중 하나이다<sup>13-15)</sup>. 이 기술은 높은 전압이 필요하며, 플라즈마 방전으로 인하여 치밀한 구조를 가지는 금속산화물을 얻을 수 있다<sup>16-17)</sup>. 현재 연구 동향은 PEO 기술의 공정 분야, 전해질에 대한 선택과 처리시간, PEO 기술 적용 시 인가전압의 변화 등 많은 변수들을 다양하게 응용하여 연구를 진행하고 있다. 특히 인가전압에 따라 PEO 처리과정 중에 표면에 형성되는 기공의 수와 크기가 크게 변화<sup>18)</sup> 되기 때문에 이에 대한 연구가 필요하다. 인가전압이 증가하면 표면에서 형성되는 Ca / P의 비율이 조정될 수 있어 자연 뼈의 수치에 가까운 1.67에 맞는 인가전압을 찾아낼 수 있다<sup>19)</sup>. 인가전압이 300V 이상 증가하면 표면에 균열이 발생되거나 형성된 기공이 커져 세포의 성장과 분화에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 이에 관한 연구가 필요하며 전위를 최적화 할 수 있어야 한다.

특히, PEO 과정 중에 표면에 하이드록시아파타이트 (HA:  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ )를 코팅할 수 있으며, 이는 칼슘과 인산으로 이루어진 칼슘 포스페이트 세라믹으로 인체와 매우 유사한 화학적 및 결정학적 구조를 이루고 있기 때문에 인체 내에 임플란트를 식립 하였을 때 골 경계에서 결합력이 증진되어 회복이 빠르며 임플란트의 파절을 방지할 수 있을 것으로 보인다.

따라서, 본 논문에서는 우수한 생체적합성을 얻기 위해서 Ti-6Al-4V합금의 표면에 플라즈마 전해 산화법을 이용하여 인가전압의 변화에 따라 최적의 다공성 산화피막을 형성시키기 위한 실험을 수행하였으며, 산화과정 중에 자연뼈와 비슷한 성분의 HA를 도핑하는 효과를 얻기 위하여 인가전압에 따른 표면코팅을 시행하여 이에 대한 기계적 특성 및 내식성, 생체 적합성 등과 같은 특성을 조사하였다.

## 제 2장 실험방법

### 제 1절 시료준비

본 실험에서는  $\Phi 10 \times 100$  mm의 생체용 임플란트 합금인 Ti-6Al-4V ELI (Grade 23, Kurt J. Lesker company, USA) 환봉을 와이어 컷 가공기 ( $\alpha$ -0PiB, FANUC, Japan)를 사용하여 두께 3 mm로 절단하여 사용하였다.

절단면은 #200 ~ #1200 grit의 SiC (silicon carbide) 연마지를 사용하여 순차적으로 습식 연마하였고, 증류수, 에틸알코올 그리고 아세톤 용액으로 각각 5분간 순차적으로 초음파 세척하였다. 플라즈마 전해 산화를 위한 시료로 사용한 합금은 구리선에 접합한 후 증류수, 에틸알코올 그리고 아세톤을 이용하여 초음파 세척을 하였다. 이 시료들은 표면처리 전에 50°C의 건조기에 24시간 이상 보관하였다.

### 제 2절 플라즈마 전해 산화 (PEO) 처리

본 연구에서는 인가되는 전압에 따른 코팅 피막의 차이점을 관찰하기 위하여 각각의 공정조건에 따라 피막을 형성하였다.

세정된 Ti-6Al-4V 합금 시편은 플라즈마 전해 산화장치인 (DC Power Supply, KDP-1500)를 이용하여 시편 표면에 양극산화처리를 시행하였다. 이 때 사용한 전해질 용액은 Table 1과 같이 0.15M calcium acetate monohydrate ( $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) + 0.02M calcium glycerophosphate ( $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 수용액의 전해질을 사용하였다. 각 시편의 양극 산화처리 시 전압은 150V, 250V, 및 350V로 각각 인가하였으며 전류밀도는 70 mA로 정전류를 공급하였고 해당 인가전압에 도달한 후 3분 동안 일정한 정전압을 유지하였다.

Table 1. The condition of plasma electrolytic oxidation

Working equipment	Power supply (KDP-1500, Korea)
Working electrode	Samples (Ti-6Al-4V alloys)
Counter electrode	High dense carbon
Electrolyte	0.15 M calcium acetate monohydrate ( $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) + 0.02 M calcium glycerophosphate ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$ )
Applied voltage	150, 250, and 350 V
Applied current	70 mA
Time	3 min



### 제 3절 PEO 처리 표면 및 결정구조 조사

본 연구에서는 인가되는 전위에 따른 코팅 피막의 차이점을 관찰하기 위하여 각각의 공정조건에 따라 피막을 형성하였다.

시편 표면의 형상 (morphology)은 주사전자현미경 (FE-SEM: Field emission scanning electron microscope, Hitachi Co, Model: S-4300, Japan)을 이용하여 인가되는 전위에 따른 코팅 피막을 관찰하였다. 형성된 산화피막 표면의 화학적 조성 및 함량을 확인하기 위해 에너지 분산 X-선 스펙트럼 (EDS: Energy dispersive X-ray spectroscopy)을 사용하였다.

산화피막의 결정상을 관찰하기 위해 X-선 회절 분석 장치 (TF-XRD: X'pert Philips, Netherlands)를 이용하여 분석하였다. 작업조건은 가속전압을 40 kV, 전류는 30 mA의 값을 주고 스캔속도를  $1.2\theta/\text{min}$ 로 측정하였다. 이때  $\text{Cu}_{K\alpha}$ 를 X선 소스로 사용하였고, 회절 범위는 산화피막의 결정상을 고려하여  $10\text{-}50^\circ$  로 설정하였다.

#### 4절 PE0 처리 표면의 거칠기 시험

표면 거칠기 측정은 스캔 크기 10.00 $\mu\text{m}$ , 스캔 속도 0.10Hz, Z serv grain 0.90, set 포인트 6.91nm, 구동 20.0%의 표면 거칠기 실험기 (Surfcorder SE 1700, Kosaka Lab. Ltd., Japan)를 사용하여 측정하였다.

#### 5절 PE0 처리 표면의 탄성계수 측정

탄성계수는 나노인덴테이션을 (TTX-NHT3, Anton Paar, Austria) 사용하여 하중 범위 500 mN, 당김 속도 10 N/min, 깊이 범위 (미세범위) 40  $\mu\text{m}$ , 넓은 범위 200  $\mu\text{m}$ 에서 측정되었다.

#### 6절 PE0 처리 표면의 접착력 시험

코팅된 표면에서 스크래치 테스트는 총 길이 2 mm를 300 mN부터 30,000 mN의 힘을 4 mm/min의 속도를 가해 측정하였다.

#### 7절 PE0 처리 표면의 젖음성 시험

표면코팅의 생체적합성을 측정하게 위하여 표면의 접촉각을 측정하여 젖음성을 시험하였다. 증류수 6  $\mu\text{l}$ 를 사용하여 일정한 높이에서 실험하였으며, 접촉각은 비디오카메라가 장착된 접촉각 측정기 (Kruss DSA100, Germany)를 이용하여 측정하였다.

## 제 8절 전기화학적 특성시험

시편의 전위 시험을 정량적으로 평가하기 위해 전기화학적 방법인 동전위 분극 시험을 행하였다. 시편의 분극거동 (polarization behaviour)을 확인하기 위하여 0.9 % NaCl 전해액에서 1.66 mV/sec의 주사 속도로 동전위 분극시험을 실시하였다. 시험에 사용된 장비는 소프트웨어 (Princeton Applied Research, USA)로 제어되는 potentiostat (EG&G, model 263, USA)을 이용하였다. 각 시편은 아세톤, 에탄올, 증류수 순으로 초음파 세척 후 건조시킨 후 시험을 실시하였고 이때 사용된 시편은 작업 전극 (working electrode)으로, 고밀도 탄소 전극은 보조전극 (counter electrode)으로 사용했다. 기준전극은 포화감홍전극 (saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. -500 mV의 음극 전류 하에서 아르곤 가스를 주입 하면서 10 분간 인위적으로 환원처리를 하였다. 이때 교반하는 과정을 거쳐 시편 표면의 불순물, 산화물 그리고 용존산소를 제거하였다. 전위는 -1500 mV에서 +2000 mV 범위까지 적용하여 부식전위, 부식전류밀도, 300 mV에서의 부식전류밀도, 최초 부동태 전류밀도 값을 측정하였다. Fig. 1은 전기화학적 시험에 사용된 장비의 개략적인 그림이다.

AC 임피던스 측정 실험은 동전위 분극시험과 같은  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 0.9% NaCl 전해액에서 측정 하였다. AC 임피던스 측정 장치는 (2273 EG & G, USA)를 사용하였으며 측정 방식은 3전극을 사용하여 SCE (KCl)를 기준전극으로 하고, 고밀도 탄소봉을 보조전극으로, 시편은 작업 전극으로 하여 측정하였다. 측정에 사용한 주파수 영역은 10 mHz ~ 100 kHz까지의 범위로 조사 하였고 ZSimWin (Princeton Applied Research, USA) 소프트웨어를 사용하여  $R_s$  및  $R_p$  값을 각각 구하였다.

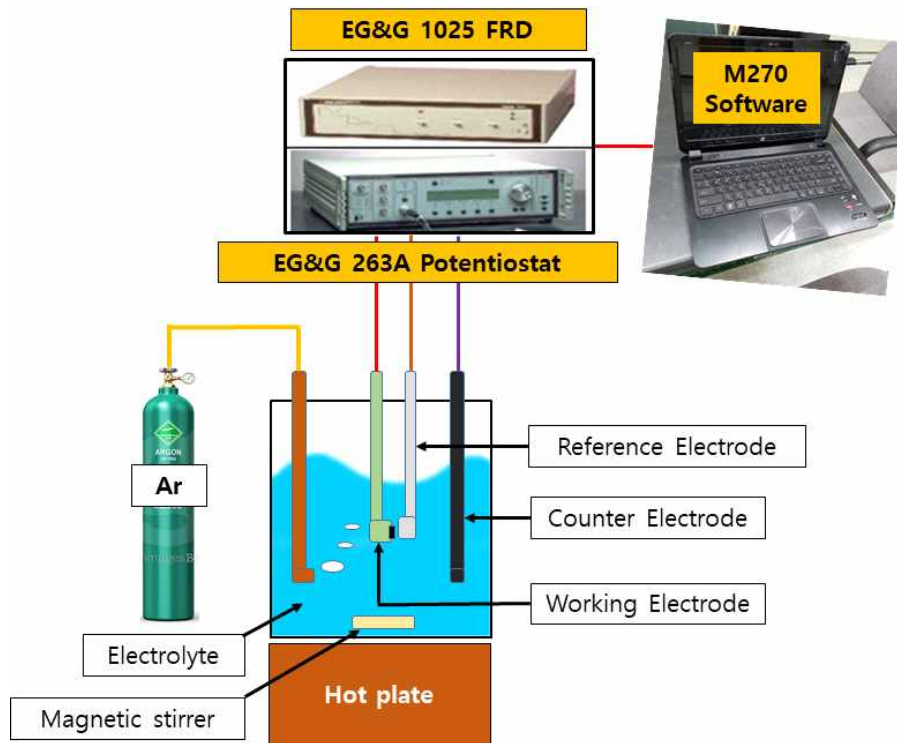


Fig. 1. Schematic diagram of corrosion apparatus.

## 제 3 장 연구 결과 및 고찰

### 제 1절 PEO 처리 표면 관찰

다양하고 복잡해지는 구강환경 때문에 보다 높은 생체적합성을 얻기 위하여 Ti-6Al-4V 합금을 이용하고, 합금표면에 플라즈마 전해 산화 처리를 하였다. 이때 인가되는 전압에 따른 코팅피막의 차이점을 관찰하기 위하여 인가전압을 각각 150V, 250V, 및 350V를 가하여 적용하였으며, PEO 처리 후 시편 표면의 기공을 관찰하였다.

Fig. 2는 플라즈마 전해 산화처리 후 산화피막의 표면을 FE-SEM을 이용한 분석 결과이다. 인가전압이 150V에서는 산화피막이 형성되는 과정으로 보이며, 인가전압이 250V 이상부터는 전압이 증가할수록 표면의 기공은 크기가 커지고, 커지는 면적만큼 기공의 수가 감소하는 경향을 확인 할 수 있었으며, 다공성 표면을 갖는 약 1 $\mu$ m 이상의 크기를 가지는 굴곡진 분화구 모양의 PEO 막의 형성을 관찰할 수 있었다<sup>18,20-21)</sup>. 플라즈마 전해 산화는 전해질 내에서 양극시편과 보조 전극 사이의 높은 전위차를 이용하여 산화 피막을 성장시킨다. 양극 전압 크기의 제어는 산화 피막의 전기 화학적 특성에 영향을 주는 중요한 변수이다. 본 연구처럼 전압을 증가시키면 양극시편 표면에 미세 플라즈마 방전 현상 등에 의해 전류밀도가 증가되어 기공의 크기가 커지고, 피막이 두꺼워 진다. Fig. 2에서 보면 인가전압이 낮으면 표면에 형성되는 기공의 형태가 250V 및 350V에 비하여 불안정하게 형성되었음을 확인할 수 있다. 특히 350V로 크게 증가하면 표면에서 균열과 같은 결함이 형성되고 있음을 알 수 있다. 표면에서는 작은 입자들이 보이고 있는데 이는 PEO 과정에서 도핑 되는 HA 입자들로 생각된다.

Yerokhin 등<sup>4)</sup>에 의하면, 양극의 인가전압이 증가함에 따라 성장하는 산화 피막의 breakdown potential 보다 높은 전위에서 시작하여 양극에서 발생하는 micro arc-spark 방전에 의해서 피막의 성질이 좌우된다. 즉, 방전하여 성장되는 피막에서 기공은 방전불꽃의 크기와 밝기, 방전의 수에 따라 평균 크기가 증가된다고 알려져 있다<sup>4)</sup>. 그러나, 인가전압이 350V에서의 Fig. 2 (c~c-2)에서는 다른 인가전압의 150V 및 250V와 다르게 표면에서 미세한 균열이 형성되는 것을 관찰 할 수 있

었다. 이는 높은 전압으로 인하여 산화막이 스파크 방전현상에 의해 파괴 되는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 인가전압에 따른 양극산화 후 표면의 화학적 조성을 EDS 분석한 결과이다. EDS 결과에 따르면 인가전압이 증가할수록 Ca / P 비율이 증가함을 알 수 있다. Ca / P 비율은 150V에서는 검출 되지 않아 Ca / P 값을 알 수 없었으며, 250V에서는 1.08, 350V에서는 1.62로 각각 확인할 수 있었다. 이는 인가전압이 증가할수록 HA의 Ca / P비율이 1.67과 가까운 수치를 나타내었다. 앞에서 고찰한 입자의 형성이 HA의 입자일 가능성이 높으며 인가전압이 증가함에 따라서 점점 커짐을 알 수 있다. 이러한 이유는 이전의 관찰된 XRD 및 SEM 결과로부터 산화피막이 형성되는 과정과  $TiO_2$ 의 결정구조의 변화에 의한 영향이라고 생각 된다<sup>22-24)</sup>.

Fig. 4. 은 인가전압에 따른 양극산화 후 전체 표면 부분에 대한 EDS 라인 스캔을 한 결과이다. 인가전압이 증가함에 따라 Ca 와 P는 시편의 모든 표면에서 균일한 농도 분포를 나타내었다. 이는 인가전압의 영향으로 전류밀도가 증가하여 미세 방전 채널의 수가 증가함으로써 기공의 평균 크기가 증가하는 것과도 일치한다<sup>3)</sup>.

또 다른 연구에서는 Fig. 2에 나타나는 표면 조직처럼 다양한 조건 속에서 일반적인 기공과 다른 양상 속에 미세균열들이 발견되는 것은 방전구역에서 용융된 산화물이 급속히 응고되면서 발생한 열응력에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다<sup>4)</sup>.

인가전압이 150V인 경우에는 불안정한 산화 피막을 보여주고 있다. 시편에서 완전한 산화 피막이 형성되지 못한 이유는 음극에서 양극으로 이동하는 전압의 크기가 낮아 breakdown potential의 영역까지 도달할 수 없어, Ti-6Al-4V합금 표면에 플라즈마를 발생시키지 못하기 때문으로 사료된다.

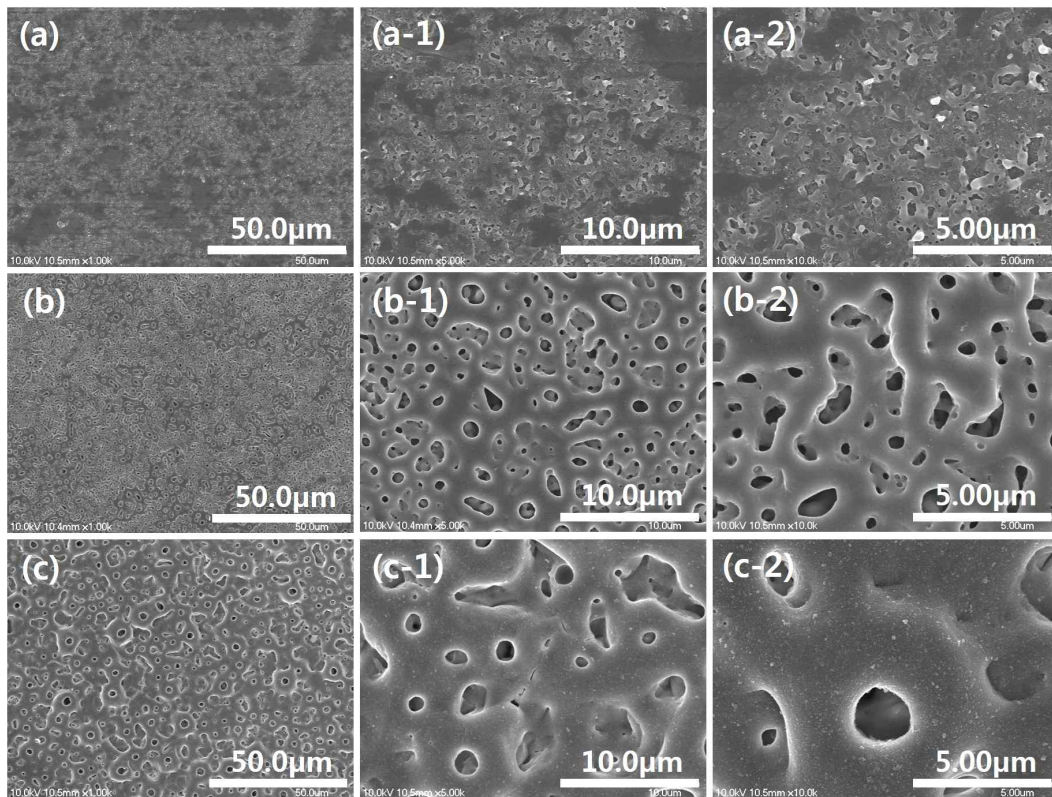


Fig. 2. FE-SEM images of PEO-treated Ti alloys with applied voltages for 3 min in solution containing Ca and P : (a~a-2) PEO-150V, (b~b-2) PEO-250V, and (c~c-2) PEO-350V with low (x1000), and high-magnification (x5000, x10000).

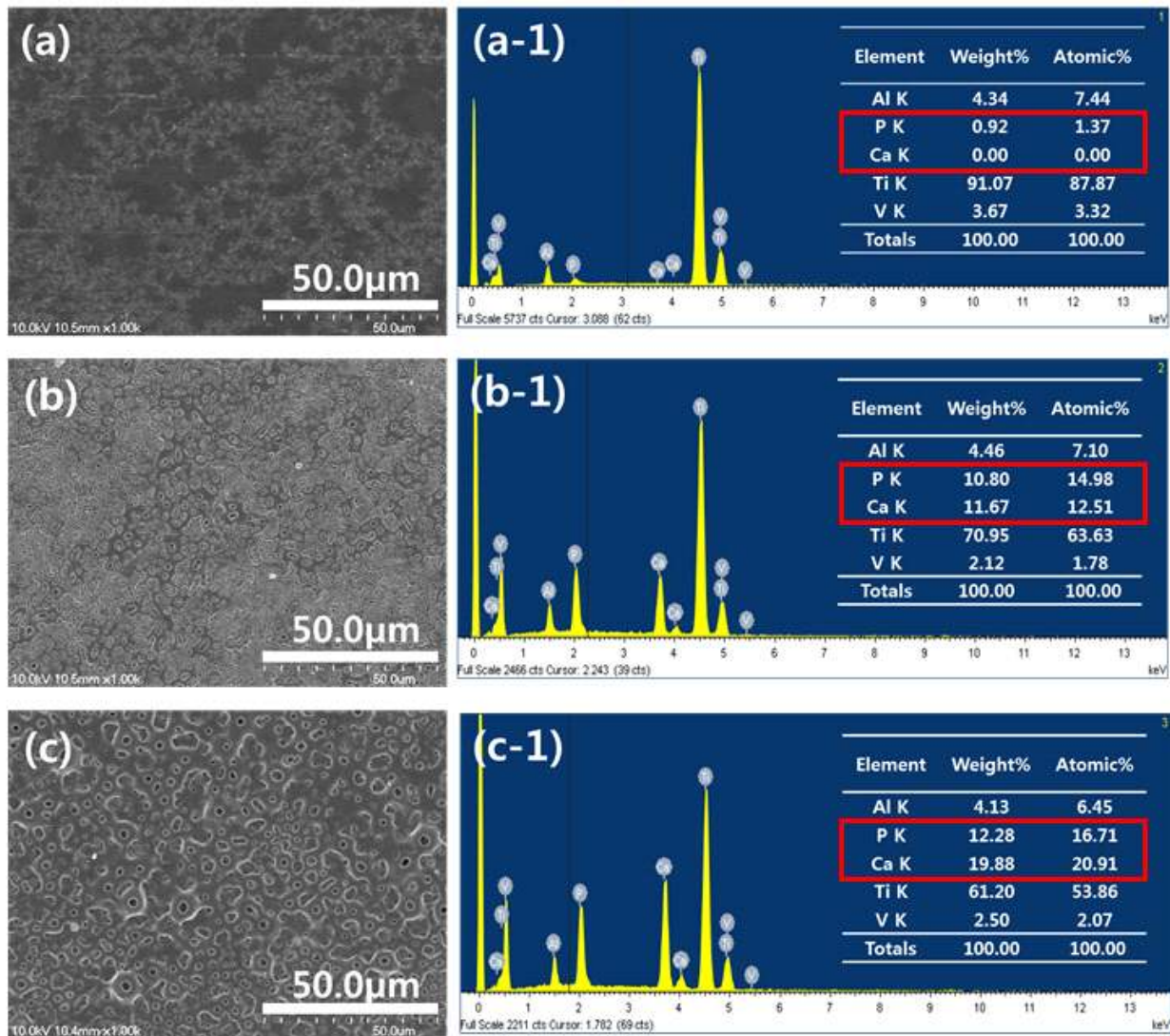


Fig. 3. EDS analysis of PEO-treated Ti alloys with applied voltages for 3 min in solution containing Ca and P : (a, a-1) PEO-150V, (b, b-1) PEO-250V, and (c, c-1) PEO-350V.



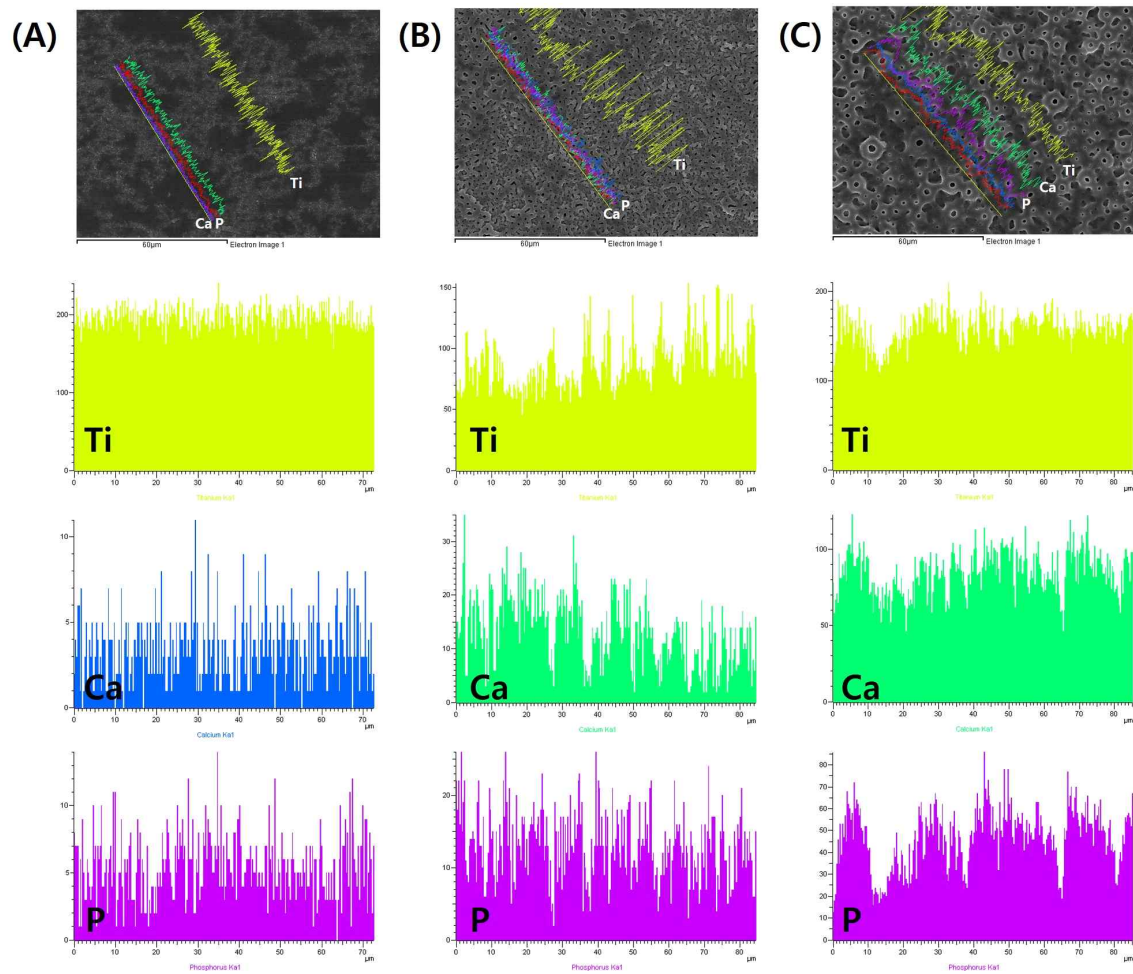


Fig. 4. EDS line-scanning of elements on the PEO-treated Ti alloy with applied voltages for 3 min in solution containing Ca and P: (a) PEO-150V, (b) PEO-250V, and (c) PEO-350V.

## 제 2절 PEO 처리 표면의 결정구조

X-선 회절법은 산화피막의 결정성 및 내부 미세구조를 확인할 수 있는 측정법이다. 입사된 X-선을 결정에 조사하면 X-선 일부분은 회절을 일으킨다. 그 회절각과 강도는 물질 구조상 고유한 것으로서 이 실험을 통해 산화막에 함유된 결정성 물질에 대한 정보를 얻을 수 있다. 플라즈마 전해 산화처리 시 형성되는 산화피막은 다양한 상을 가질 수 있다. 이를 결정하는 중요한 변수는 시편과 전해질 용액을 구성하는 원소이다. 이런 변수 속에 Ti-6Al-4V 합금 표면에 형성되는 산화피막의 구성상이 결정된다. Ti 계를 산화시켰을 때 생성되는 산화물은 열역학적으로 안정한  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$ , 및  $TiO_2$  등이 형성되나 주로  $TiO_2$ 라 생각할 수 있다<sup>25)</sup>.

Fig. 5는 Ti-6Al-4V 합금을 PEO 처리한 표면의 결정상을 관찰하기 위한 X-ray 회절패턴이다. XRD를 이용하여 결정상을 분석한 결과에서 보여주듯이 Ti-6Al-4V 합금에는 나타나지 않았던 아나타제, 루타일, 티타늄, 및 하이드록시아파타이트 (HA) 상이 검출되었다. 일반적으로 Ti-6Al-4V 합금은  $\alpha$ 와  $\beta$ 상의 부피분율, 형태, 결정상 등 미세구조의 변화에 따라 기계적 성질이 민감하게 변화 한다<sup>26)</sup>.

상분석시 아나타제상은 약  $25^\circ$  에서 검출되었으며  $TiO_2$  (anatase)의 회절강도 값은 인가전압이 높아질수록 커지고 있는 것을 알 수 있다. 인가전압이 150V와 250V에서 보면 아나타제상은 점점 증가였으며 인가전압이 350V로 증가하면 크게 증가하고 약  $27^\circ$  에서 루타일 상을 관찰할 수 있었다. 특히, HA 상이 뚜렷이 나타남을 알 수 있다. 이는 앞의 Fig. 2에서 고찰한 입자가 HA상임을 보여준다. 이런 결과는 인가전압의 크기가 증가하면 전해액을 통과하여 흐를 수 있는 전류량이 증가하게 된다. 동시에 산화피막 형성에 필요한 에너지가 많이 공급될 수 있다. 따라서 산화피막의 두께는 두꺼워지고, 기공의 크기도 성장하면서  $TiO_2$  (anatase)의 결정상의 형성 역시 증가하는 것으로 해석할 수 있다. 또 다른 접근은 인가전압의 크기가 증가함에 따라 산화 피막두께도 증가하게 되고, 증가된 면적만큼 산화피막에 존재하는  $TiO_2$  결정상도 증가하였기 때문이다.

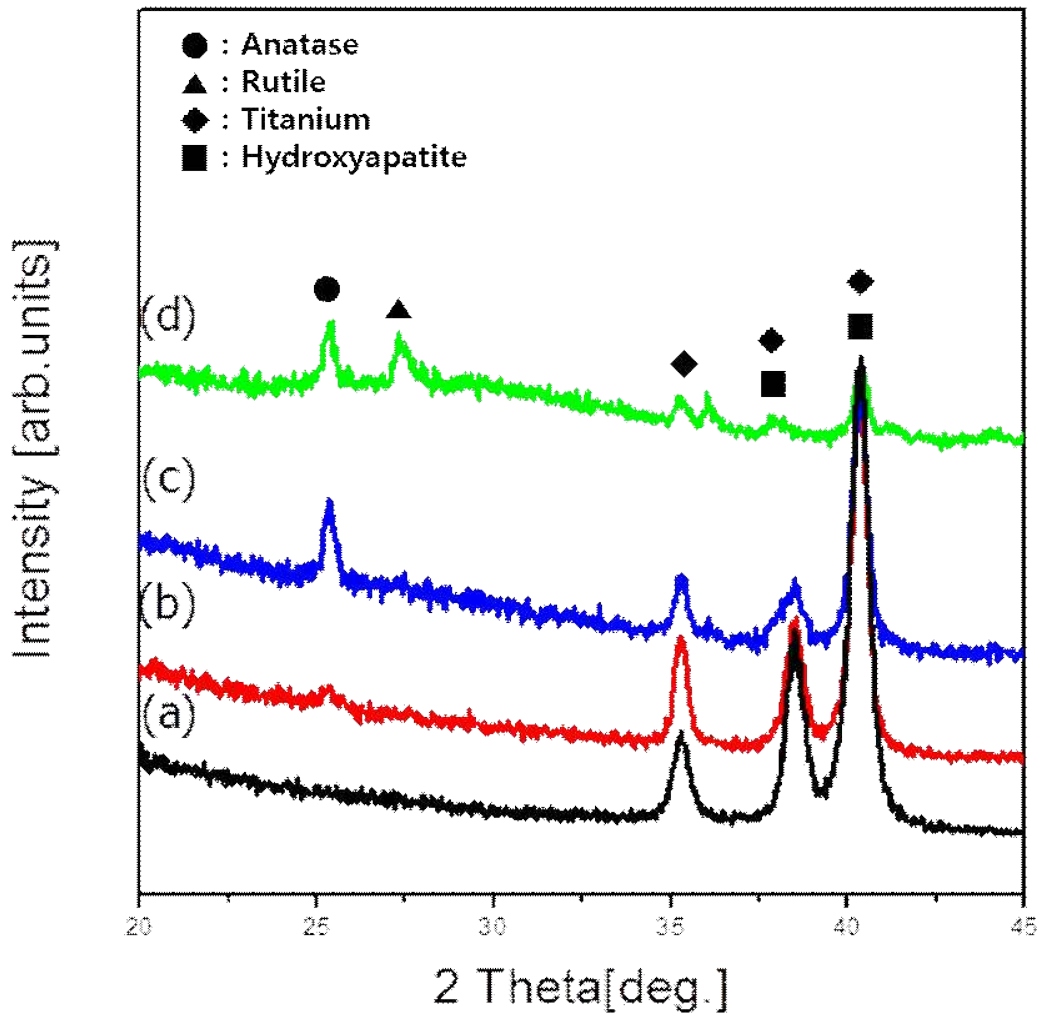


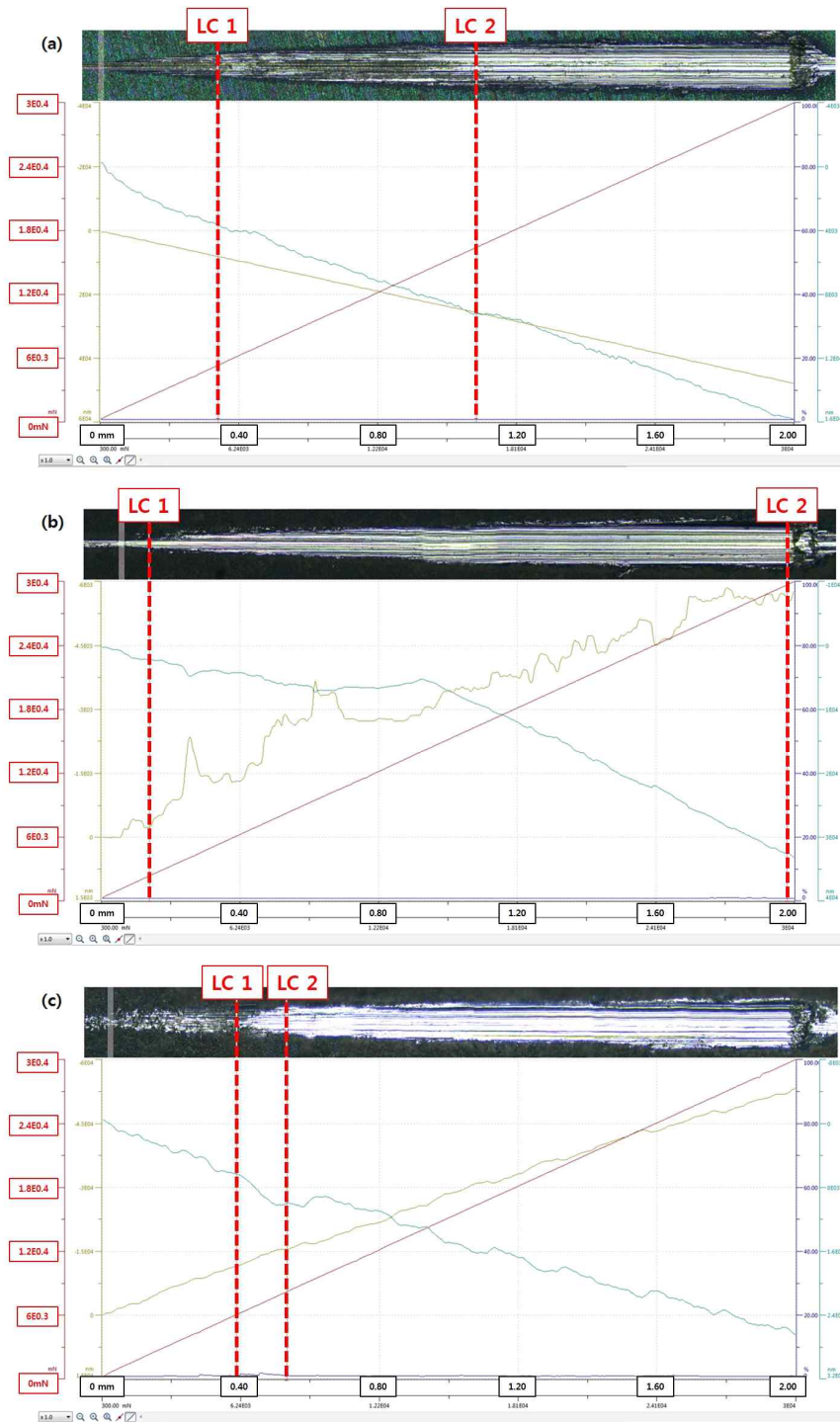
Fig. 5. The result of XRD patterns of the PEO-treated Ti-6Al-4V alloy with applied voltages for 3 min in solution containing Ca and P. (a) Ti-6Al-4V bulk, (b) PEO-150V, (c) PEO-250V, and (d) PEO-350V.

### 제 3절 PEO 처리 표면코팅의 접착력

티타늄 (Ti)은 대기 중에 있는 산소와 강한 친화력으로 매우 빠른 속도로 표면에 산화피막을 형성시킨다. 그러나 자연적으로 산화피막이 형성되었기에 형성된 산화층은 얇고, 소재 계면과의 결합력도 떨어진다. 생활 속의 작은 굽힘이나 마모 등 표면의 물리적 성질이 낮고 화학적 부식 환경에서도 매우 취약하다<sup>27)</sup>. 그러나 플라즈마 전해 산화처리로 생성된 Ti 산화피막은 일반적인 코팅법으로 형성된 피막과 달리 내부의 기지금속과 강하게 결합되어 있어, 외부의 강한 힘에도 손상 없이 산소를 차단하기 때문에 매우 우수한 내식성을 나타낸다. 경도가 높고 내마모성도 우수하기 때문에 생체재료에 적합하다<sup>28-29)</sup>.

Fig. 6 은 다양한 인가전압에 따른 산화피막의 형성에 대한 접착강도를 관찰하기 위하여 양극산화 처리 후 표면을 스크래치 시험을 이용하여 관찰한 결과이다. 그림에서 보듯이 하중이 가해진 후 Lc1 부분에서 피막에 흠집이 시작되는 하중은 Fig. 6 (a)는 5.3N, Fig. 6 (b)는 2.3N, 그리고 Fig. 6 (c)는 6N 으로 인가전압이 250V에서 피막의 흠집이 가장 낮은 하중에서 시작되었지만, Lc2 부분에서 피막이 벗겨지는 하중은 Fig. 6 (a)는 16.4N, Fig. 6 (b)는 29.6N, 그리고 Fig. 6 (c)는 8.1N으로 인가전압이 250V에서 산화피막이 가장 높은 하중에서 벗겨지며, 인가전압이 350V에서 산화피막이 가장 낮은 하중에서 벗겨지는 것으로 보아 이는 인가전압이 300V 이상을 인가한 경우 표면에 미세한 균열이 생긴 영향으로 판단되고 또한 높은 인가전압에서 피막의 두께가 두꺼워 지고 취성이 있는 피막의 형성으로 쉽게 깨지기 때문에 낮은 것으로 판단된다.

Load (Fn)



Distance (mm)

Fig. 6. Scratch test results of PE0-treated Ti alloy with applied voltages for 3 min in solution containing Ca and P: (a) PE0-150V, (b) PE0-250V, and (c) PE0-350V.

## 제 4절 PEO 처리 표면의 탄성계수와 경도

Fig. 7과 Table 2는 각각 150V, 250V, 350V의 인가전압으로 PEO 처리 후 샘플의 인덴터 경도, 비커스 경도, 및 탄성계수를 알아보기 위하여 나노 인덴테이션 (Anton paar; TTX-NHT; Switzerland) 시험기를 이용하여 측정하였다.

결과 값으로 인덴터 경도는 각각 PEO처리된 Ti-6Al-4V합금 (Bulk)은 6874.7 MPa, 150V는 2766.9 MPa, 250V는 3023.2 MPa, 그리고 350V는 8016.5 MPa으로 각각 나타났으며, 비커스 경도는 682, 256.2, 279.9, 742.4의 순으로 나타났다. 경도 값이 증가하는 이유는 인가전압이 증가함에 따라서 두껍고, 경하고, 취성이 있는 산화피막이 형성되었기 때문으로 생각된다<sup>18)</sup>.

임플란트 표면의 탄성계수는 중요하며 골유착을 유도하기 위해 낮은 탄성계수를 (85~95 GPa) 가져야 한다. PEO 처리한 합금표면의 탄성계수는 인가전압이 증가함에 따라서, Ti-6Al-4V합금은 147.5 GPa, 150V는 129.9 GPa, 250V는 96.0 GPa, 350V는 95.9 GPa의 순으로 나타났다. 이는 티타늄 합금의 탄성계수인 147.5 GPa 보다 현저하게 낮은 값을 보인 것을 알 수 있었으며, 대부분의 PEO 표면 처리한 합금의 표면이 뼈와 합금 사이에서 골 형성을 증가시킬 것으로 판단된다<sup>30)</sup>. 인가전압이 증가 할수록 인덴터 및 비커스 경도는 증가 하였고, 탄성 계수는 감소하는 경향을 나타냈는데 탄성계수가 감소하는 이유는 표면에 형성된 기공의 영향이 어느 정도 미쳤을 것으로 판단되며 특히, 표면에 Ca / P가 도핑 됨으로써 탄성계수 저하에 영향을 미쳤을 것으로 판단된다. PEO 후 기공의 개수와 크기 및 표면의 강도 등을 고려하면 300V 이하의 조건에서 임플란트에 적용하기에 적합한 것으로 판단된다.

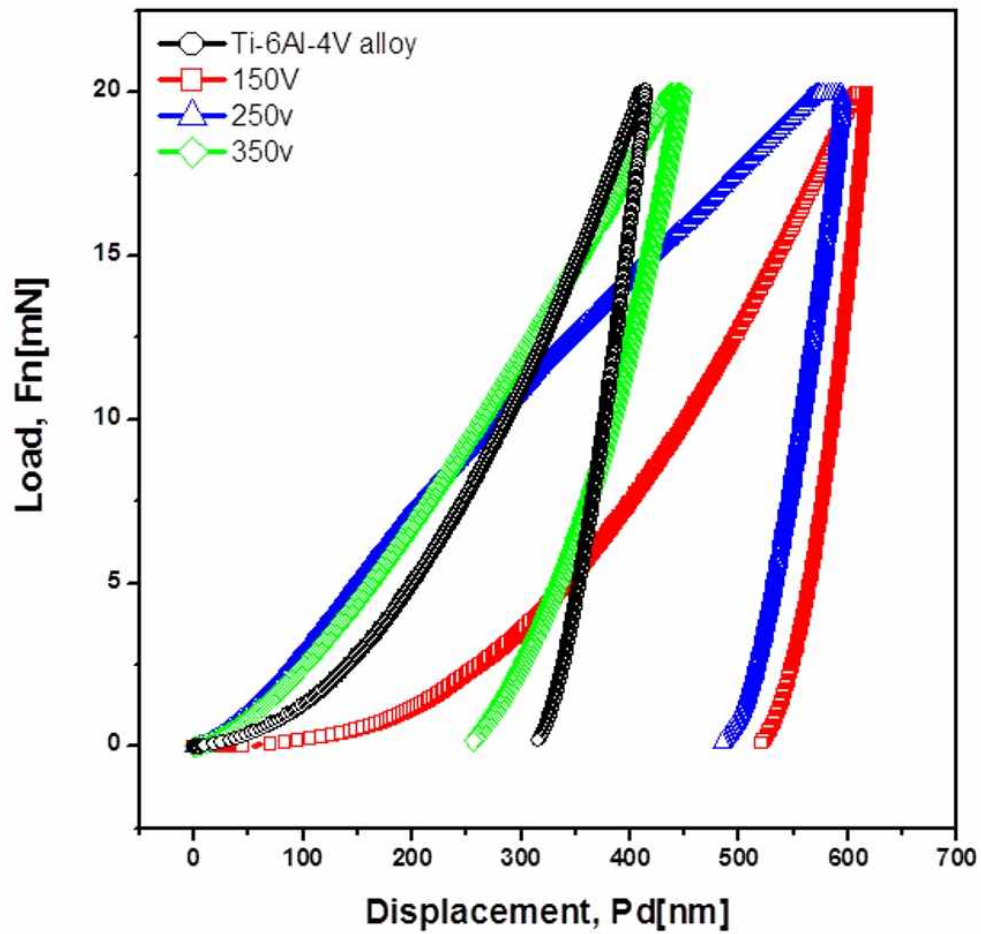


Fig. 7. The results of nano-indentation test of PE0-treated alloy with applied voltages for 3 min in solution containing Ca and P.

Table 2. The results of nano-indentation test with applied voltages.

	Ti-6Al-4V	PEO-150V	PEO-250V	PEO-350V
Vickers hardness (Vickers)	636.7	256.2	279.9	742.4
Elastic modulus (GPa)	147.5	129.9	96.0	95.9



## 제 5절 PEO 처리 표면의 젖음성

Fig. 8은 다양한 인가전압에서 PEO 처리된 Ti-6Al-4V 합금 표면의 젖음성을 나타내었다. Fig. 8의 (a), (b), 그리고 (c)는 각각 150V, 250V, 350V의 인가전압을 각각 나타낸다. 코팅된 표면에서 젖음성 시험 결과 350V에서 가장 낮은 접촉각을 150V에서 가장 높은 접촉각을 나타내었다. 이는 표면에 형성된 다공성과 밀접한 관계가 있는 것으로 보인다. 150V의 인가전압에서 PEO 처리된 경우, 다소 낮은 전압으로 인해 표면에서 기공 형성이 다소 미흡하였으며 이에 따라 큰 접촉각을 나타냈다. 인가전압이 250V일 때 다공성의 균일한 산화피막의 형성으로 인해 표면의 거칠기가 증가한 것과 일치하였고 150V에서 보다 우수한 젖음성을 나타내었다. 또한, 350V에서는 기공의 크기가 더욱 증가하였으며, 높은 전압으로 인해 표면에 균열과 같은 결함이 발견되었으며, 이로 인해 거칠기가 더욱 증가하여 표면장력이 낮아져 접촉각이 가장 낮게 나타났다.

Fig. 9는 표면에서의 거칠기 측정값을 나타낸 것이다. 150V, 250V, 350V는 각각  $0.1202 \pm 0.01 \mu\text{m}$ ,  $0.3040 \pm 0.02 \mu\text{m}$ ,  $0.7250 \pm 0.03 \mu\text{m}$ 으로 Fig. 8의 젖음성 시험결과와 잘 일치하였으며 인가전압이 증가할수록 거친 표면이 나타났다 (Table 3). HA 코팅표면은 거친 다공성 산화피막으로 인해 높은 표면 거칠기와 높은 표면 에너지 때문에 우수한 젖음성을 갖는 것으로 보고되고 있다<sup>31)</sup>. 또한 이러한 표면 젖음성은 금속 임플란트와 조골세포사이의 접촉성에 중요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 표면 거칠기가 증가함에 따라 젖음성이 우수한 것으로 판단된다<sup>32-35)</sup>.

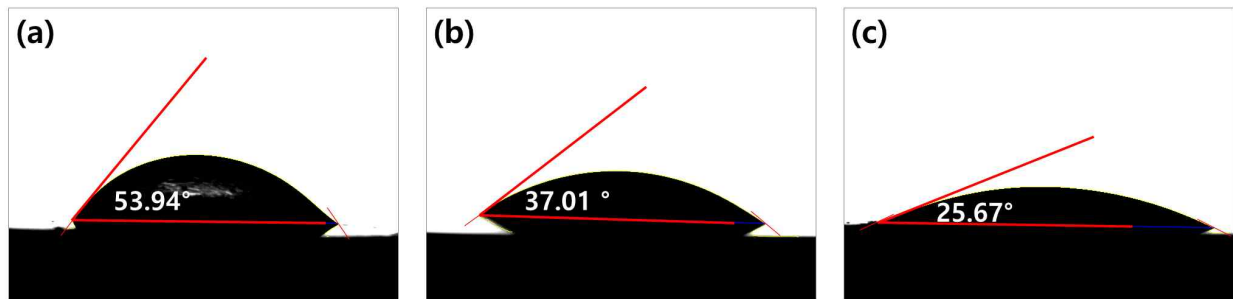


Fig. 8. Surface wettability of PEO-treated Ti-6Al-4V alloy with applied voltages for 3 min in solution containing Ca and P: (a) PEO-150V, (b) PEO-250V, and (c) PEO-350V.

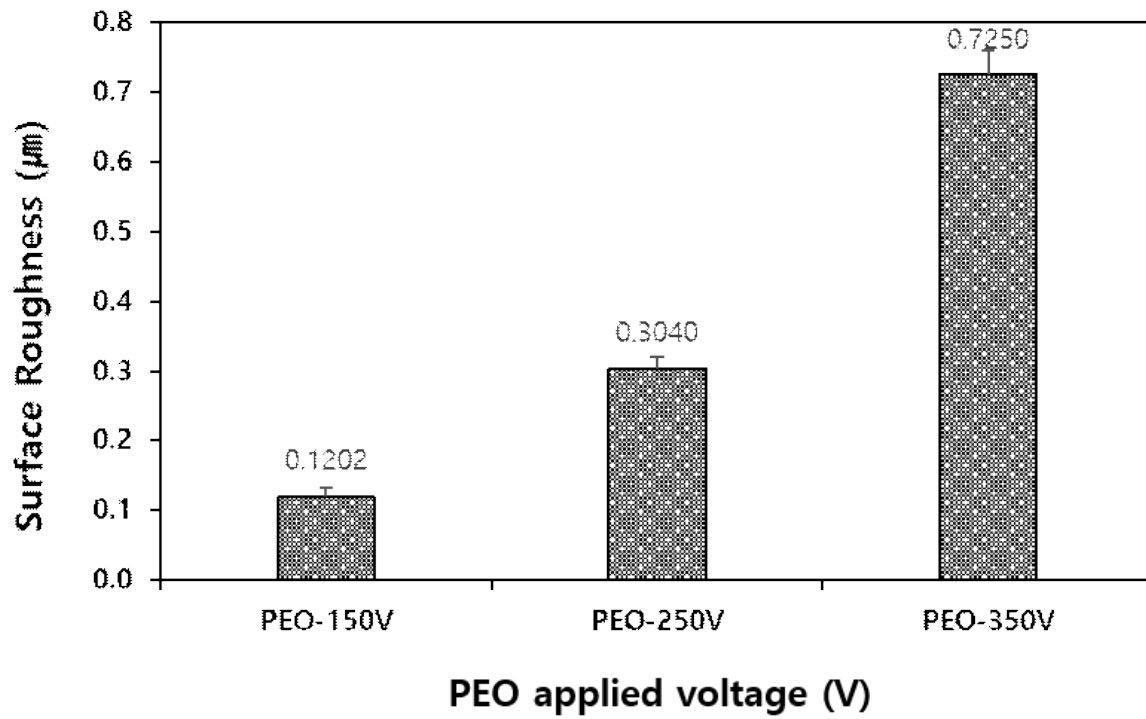


Fig. 9. Surface roughness of PEO-treated Ti-6Al-4V alloys with applied voltages for 3 min in solution containing Ca and P.

Table 3. The contact angle and surface roughness test result of PEO-treated Ti-6Al-4V alloy with applied voltages for 3 min in solution containing Ca and P.

Samples / Values	Contact angle ( $\theta^\circ$ )	Surface roughness ( $\mu\text{m}$ )
PEO-150V	53.43 $\pm$ 1.56	0.1202 $\pm$ 0.01
PEO-250V	39.14 $\pm$ 6.16	0.3040 $\pm$ 0.02
PEO-350V	26.34 $\pm$ 1.32	0.7250 $\pm$ 0.03

## 제 6절 PEO 처리 표면의 전기화학적 특성

내식성을 평가하기 위한 방법인 동전위 분극시험은 용액과 금속 표면이 접촉될 때 표면에 있는 이온의 이온화 경향에 의해 형성되는 부식전위를 측정할 수 있으며 미세한 전위에 의해 합금표면에 부식을 일으키고, 그때 형성되는 부식생성물에 의해 나타나는 전류차단을 인지함으로써 금속이 용액내로 용출되어 전해액과 어떤 반응이 어느 정도 발생하는가를 단시간에 정량적으로 나타낼 수 있다<sup>18)</sup>.

Fig. 10은 0.9% NaCl의  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$  전해액에서 150V, 250V 그리고 350V의 조건에서 PEO 처리 한 Ti-6Al-4V 합금의 동전위 분극곡선을 얻은 후 전위에 따른 전류 밀도 및 부식 전위의 변화를 나타내고 있다. 150V의 분극곡선의 경우 -455.07 mV에서 부식전위 ( $E_{\text{corr}}$ )를 나타내었고 250V에서는 -619.65 mV, 350V에서는 -988.07 mV로 인가전압이 증가 할수록 부식전위는 감소하였음을 확인 할 수 있었다. 또한, 부식전류밀도 ( $I_{\text{corr}}$ ) 값은 150V의 경우  $1.16 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ , 250V는  $6.64 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ , 350V는  $2.99 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 으로 인가전압이 증가 할수록 증가하였다. 또한, 구강 내 전위에 해당하는 300 mV에서 나타나는 전류밀도 ( $I_{300}$ )는 150V에서  $2.81 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , 250V에서  $3.18 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , 350V에서  $8.93 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 으로 350V에서 가장 높은 값을 보였다. 이는 인가전압이 증가 할수록 부식전위는 감소하고 전류밀도는 증가함을 알 수 있다. 이는 표면에 형성된 기공이 부식저항에 큰 영향을 미치며 따라서 부식저항성은 표면의 기공이 차지하는 면적이 증가하고 균열이 존재한 표면에서 낮아짐을 알 수 있다. 즉, 양극산화 표면은 전체적으로 낮은 전류밀도를 가지고 있는 것으로 보아 내식성이 향상 되는 것으로 생각 된다<sup>2)</sup>. 그러나 350V를 인가하는 경우는 전류 밀도가 증가하게 되는데 이는 표면에 관찰 되는 기공 사이즈의 증가와 미세 균열에 따라 높은 전류밀도에서 용출이 발생함으로써 내식성이 감소되는 것으로 사료 된다. 양극산화 시 안정하며 비교적 우수한 내식성을 갖는 표면은 250V를 인가하여 생성된 산화피막임을 알 수 있다.

Fig. 11과 12는 부식 후 FE-SEM으로 촬영한 표면의 사진과 Fig. 13은 EDS 분석 결과를 보여주고 있다. 부식사진을 보면 부식하지 않은 Fig. 2와 비교해 보면 크게 차이는 나타나지 않으나 Fig.12의 (a)와 (b)를 비교해 보면 표면에서 존재한 작은 입자가 용출되어 사라졌으며 기공의 가장자리가 흰색으로 보여 국부침식을 받은 양상을 보인다. 특히, 350V에서 PEO 처리한 경우는 균열이 존재한 부위가 집

중적으로 침식이 이루어졌음을 보여주고 있어 Fig. 10의 양극분극곡선과 자리 일치하고 있다.

Fig. 13과 14는 표면에 형성된 부식생성물을 조사하기 위하여 EDS 분석과 선분석을 행하였으며 부식 후에도 표면에서 Ca와 P가 인가전압이 증가함에 따라서 높게 나타나 표면 산화물 중 균일하게 도핑 되었음을 확인할 수 있다. Fig. 14의 선분석을 통하여 전체적인 표면에서 도핑성분들이 균질하게 검출되고 있음을 보여주고 있어 표면처리가 잘 이루어졌음을 확인할 수 있다.

Fig. 15 (a)와 (b)는 150V, 250V, 및 350V의 인가전압에서 AC 임피던스시험을 행한 것으로 Bode phase plot과 Bode plot을 각각 나타내었고 (c)와 (d)는 curve fitting을 위한 bulk와 표면에 기공이 존재한 시편의 등가회로를 보이고 있다. 확산의 영향이 거의 없는 전극 반응으로 용액의 저항 성분 ( $R_s$ )과 전기적 이중층 (CPE, constant phase element)의 캐패시터로 구성된 등가회로로부터 임피던스 값을 얻을 수 있는데 본 연구에서는 Ti 합금 표면에 형성된 미세기공 내의 양극산화층의 정전용량 성분과 양극산화층의 저항성분인  $R_p$ 와 양극산화층의 정전용량 성분 (CPE)이 첨가되어 이루어진 등가회로로부터 얻어진 값을 Table 5에 나타내었다. 정확한 내식성을 평가하기 위해  $R_p$ 값의 변화를 측정하였으며 Nyquist plot 상에서  $R_p$  값을 측정할 수 있으나, 저주파 영역에서 산란 등을 고려하면 Bode plot 상에서 저주파 영역과 고주파 영역에서 얻는 임피던스의 차를 사용하여 구하였다 (36-37).

Table 5의 AC 임피던스 측정 결과로 부터, 150V의  $R_s$  값은 0.01  $\Omega$ 이고,  $R_p$ 는 7.2 M $\Omega$ ,  $R_2$ 는 4.669 M $\Omega$ 으로 측정 되었다. 250V는  $R_s$  값이  $1.0 \times 10^{-7}$   $\Omega$ 이고,  $R_p$ 는 5829 M $\Omega$ ,  $R_2$ 는  $5.38 \times 10^5$  M $\Omega$ 으로 측정 되었으며, 마지막으로 350V의  $R_s$  값은  $1.0 \times 10^{-7}$   $\Omega$ ,  $R_p$ 는 340 M $\Omega$ ,  $R_2$ 는 3422 M $\Omega$ 으로 측정 되었다. 교류임피던스 시험결과로부터 중요한 것은 분극저항 ( $R_p$ )이며 분극저항 값이 인가전위가 증가함에 따라서 250V까지는 증가하다가 350V까지는 감소하는 경향을 보였다. 이는 표면에 형성된 기공과 균열의 영향으로 판단되며 양극분극곡선에서 고찰한 부식저항성과 동일한 경향을 보이는 것을 확인하였다.

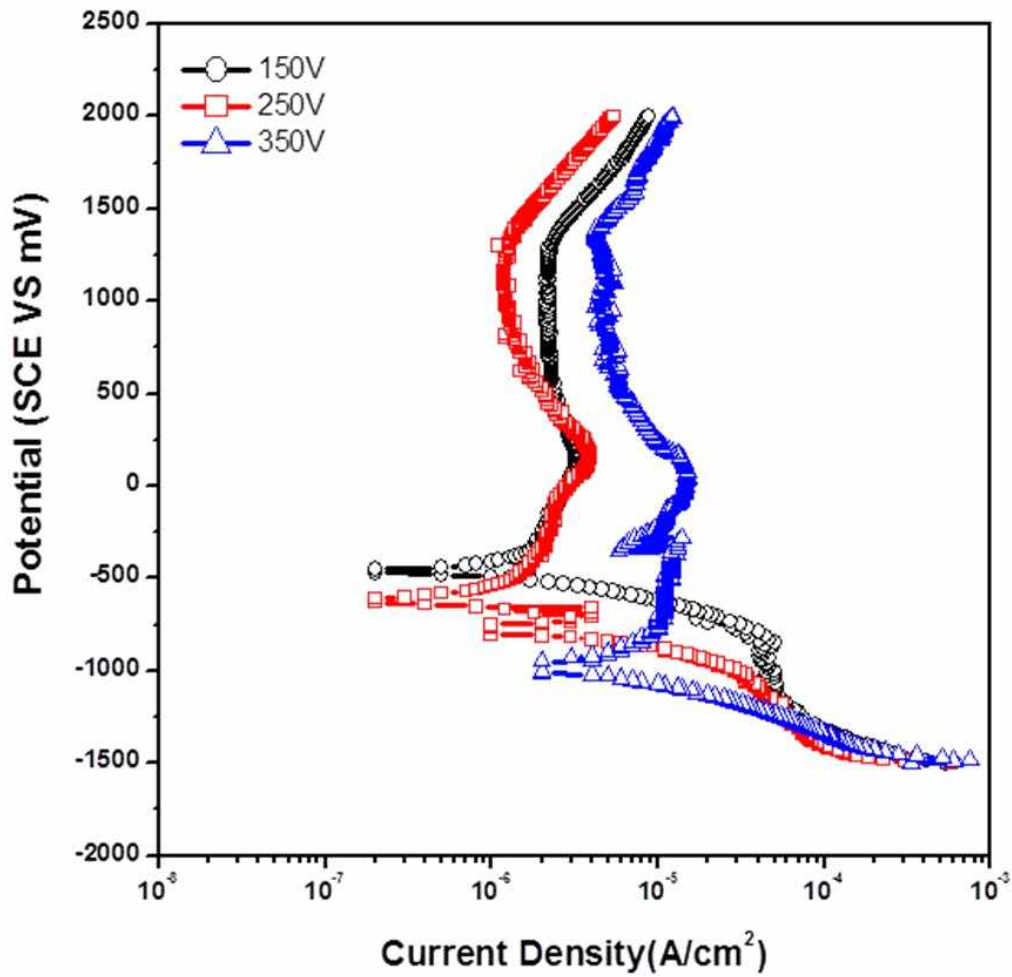


Fig. 10. Anodic polarization curves of PEO-treated Ti alloy with applied voltages for 3 min after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Table 4. Electrochemical parameters from anodic polarization curves: corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ), corrosion current density ( $i_{\text{corr}}$ ), and current density at 300 mV ( $i_{300\text{mV}}$ ).

Specimens	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$i_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_{300\text{mV}}$ (A/cm <sup>2</sup> )
PEO-150V	-455.07	$1.16 \times 10^{-7}$	$2.81 \times 10^{-6}$
PEO-250V	-619.65	$6.64 \times 10^{-7}$	$3.18 \times 10^{-6}$
PEO-350V	-988.07	$2.99 \times 10^{-6}$	$8.93 \times 10^{-6}$



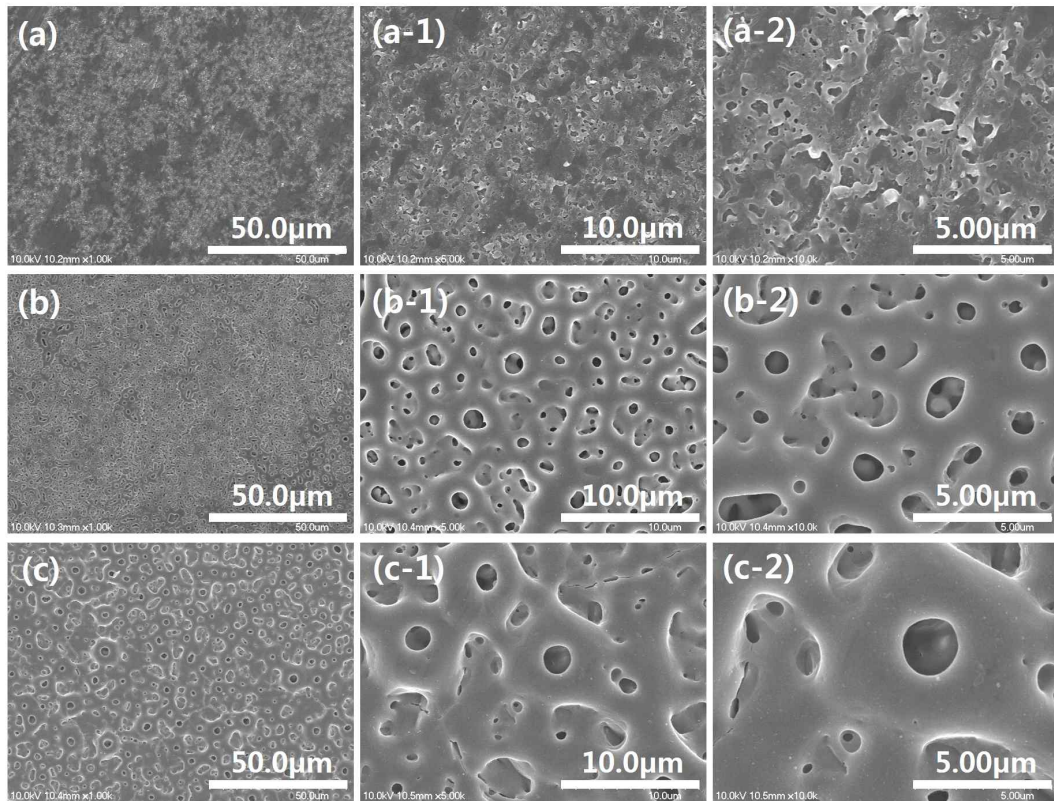


Fig. 11. FE-SEM images of PEO-treated Ti alloy with applied voltages for 3 min after corrosion test: (a~a-2) PEO-150V, (b~b-2) PEO-250V, and (c~c-2) PEO-350V with low (x1000), and high-magnification (x5000, x10000).

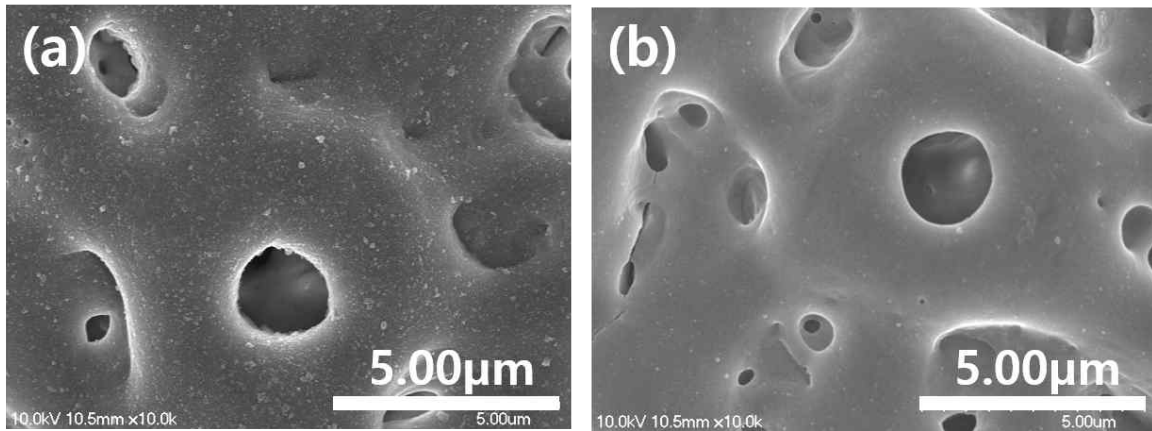


Fig. 12. FE-SEM images of PEO-treated Ti alloy with applied voltages for 3 min before and after corrosion test. (a) before corrosion test, (b) after corrosion test.

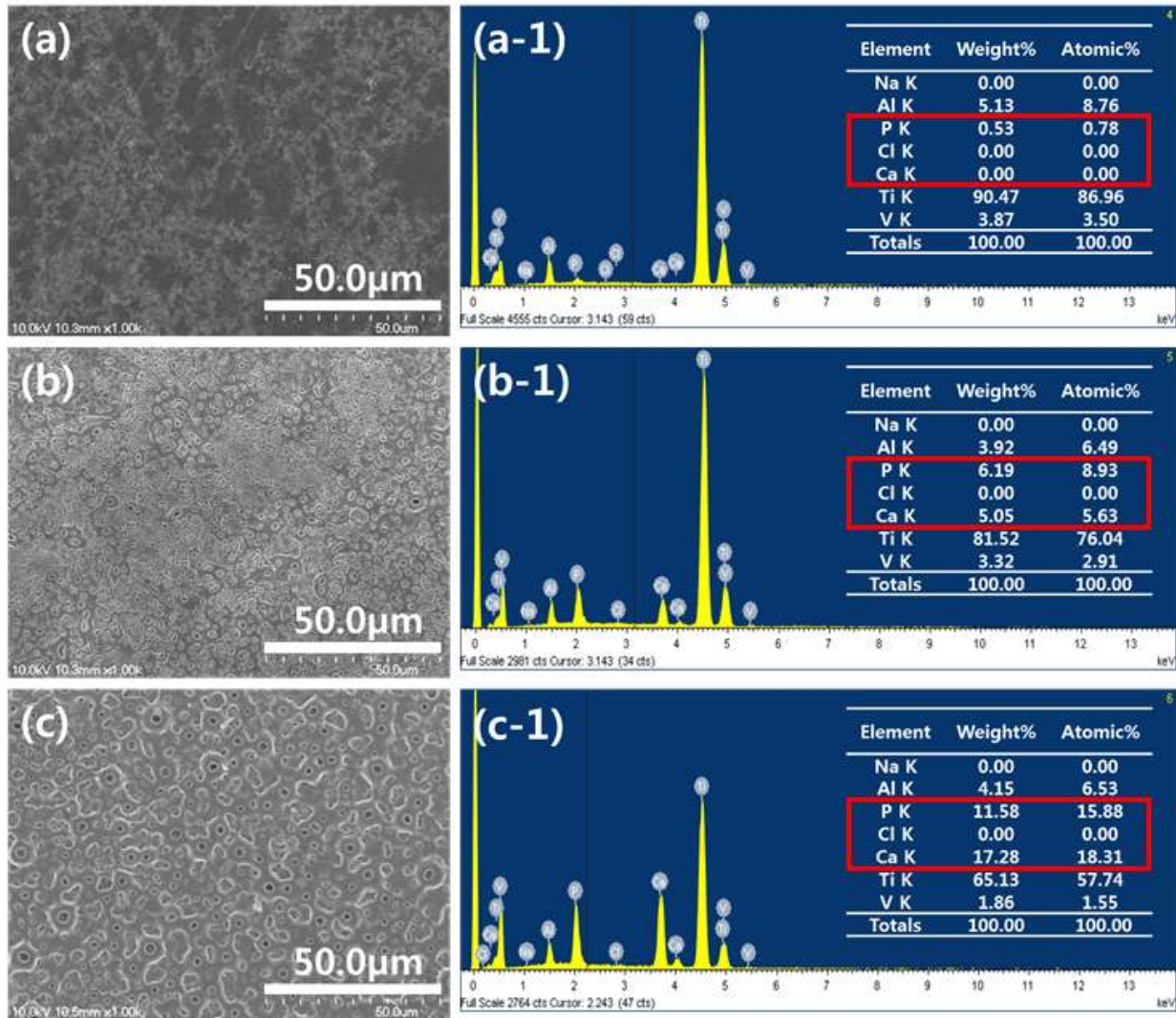


Fig. 13. EDS analysis of PEO-treated Ti alloy with applied voltages for 3 min after corrosion test: (a, a-1) PEO-150V, (b, b-1) PEO-250V, and (c, c-1) PEO-350V.

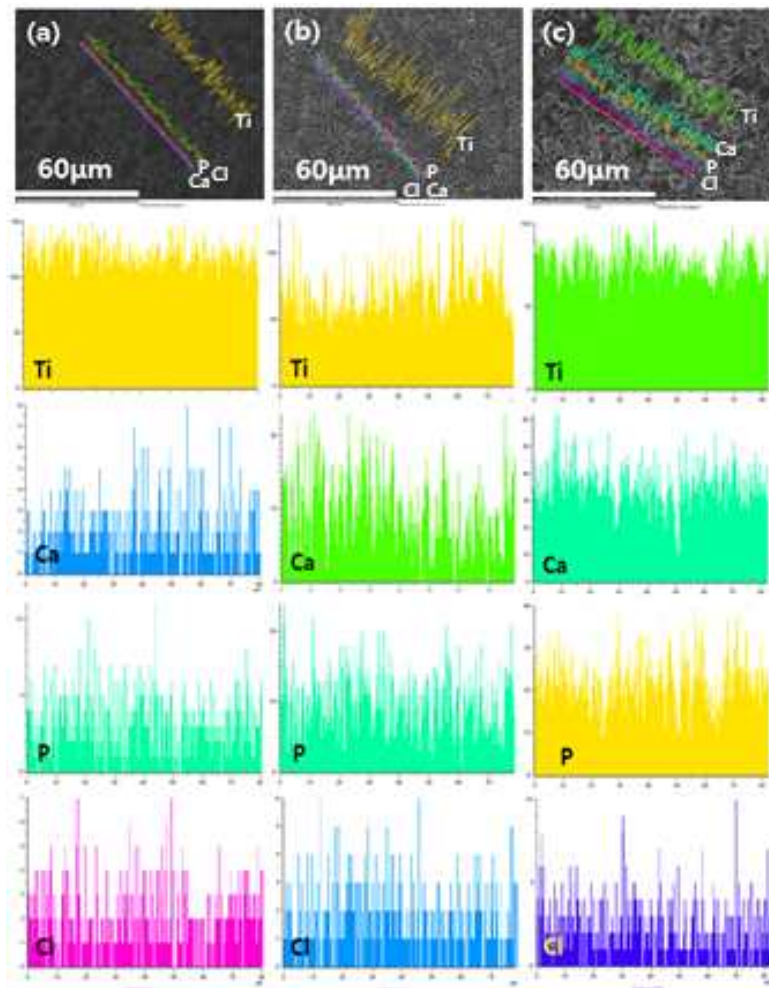


Fig. 14. EDS line-scanning of elements on the PE0-treated with applied voltages for 3 min after corrosion test: (a) PE0-150V, (b) PE0-250V, and (c) PE0-350V.

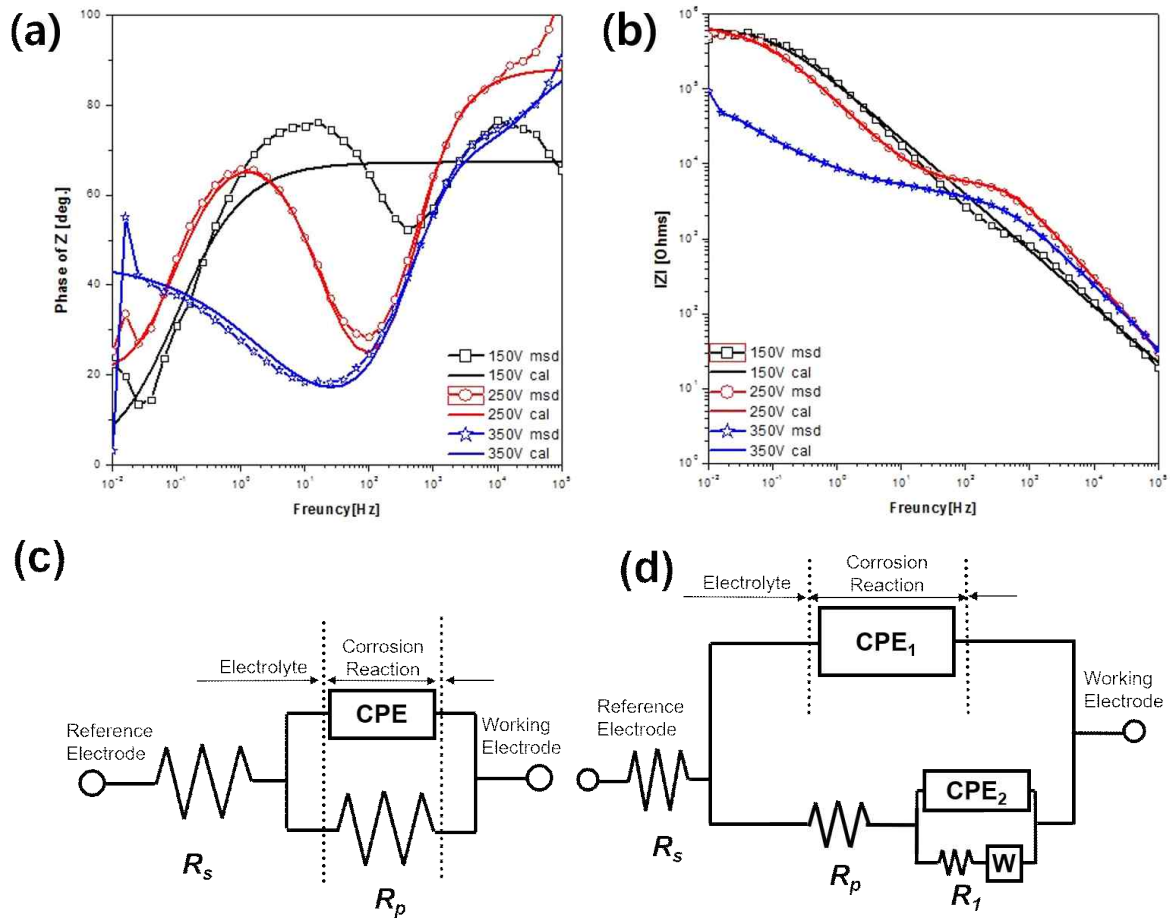


Fig. 15. The results of AC impedance test of Ti-6Al-4V alloy in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ : (a) Bode-phase plots, (b) Bode plots, (c) equivalent circuits for non PEO-treated sample, and (d) equivalent circuits for PEO-treated sample.

Table 5. Electrochemical parameters obtained from equivalent circuit for PEO-treated Ti-6Al-4V alloy after AC impedance test

Specimens	$R_s$ ( $\Omega$ )	CPE ( $\mu F/cm^2 \cdot S^n$ )	$n_1$	$R_p$ ( $M\Omega$ )	CPE <sub>2</sub> ( $\mu F/cm^2 \cdot S^n$ )	$n_2$	$R_2$ ( $M\Omega$ )	Warbug ( $F/cm^2 \cdot S^n$ )
PEO-150V	0.01	$1.47 \times 10^{-6}$	0.8	7.2	$2.06 \times 10^{-3}$	0.7483	4.669	$1.42 \times 10^{-13}$
PEO-250V	$1.0 \times 10^{-7}$	$6.72 \times 10^{-8}$	0.9802	5829	$3.08 \times 10^{-6}$	0.839	$5.38 \times 10^5$	$1.84 \times 10^{-5}$
PEO-350V	$1.0 \times 10^{-7}$	$4.99 \times 10^{-8}$	0.8	340	$5.11 \times 10^{-7}$	0.7514	3422	$6.02 \times 10^{-5}$

## 제 4 장 결 론

본 연구는 Ti-6Al-4V 합금의 표면에 Ca와 P가 함유된 전해액에서 플라즈마 전해 산화법 (PEO)을 이용하여 인가전압을 150V, 250V, 및 350V를 가한 후, 표면에 코팅된 피막의 표면특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 인가전압을 변수로 하여 PEO 처리된 표면은 하이드록시 아파타이트 (HA)를 함유한 다공성 산화피막이 형성되었으며, 150V에서는 표면에 기공이 잘 형성되지 않았다. 250V는 균일한 다공성과 HA형성이 관찰되었으며 350V에서는 기공의 크기가 증가되고, 그 수는 감소하였으며, 균열이 관찰되었다.

2. PEO 처리된 표면의 EDS 분석결과, 인가전압이 증가할수록 Ca / P 비율이 150V에서는 거의 없으며, 250V에서는 1.08, 350V에서는 1.62로 나타났으며 Ca와 P는 전체표면에서 균일한 분포를 보였다.

3. PEO 처리한 표면의 결정상을 관찰한 결과, Ti-6Al-4V 합금의 표면에서 존재하지 않은 아나타제, 루타일, 및 HA상이 검출되었으며 인가전압이 150에서 250V 및 350V로 증가함에 따라서 아나타제상과 HA상이 점점 증가였으며 350V에서는 루타일상도 관찰되었다.

4. PEO 처리된 표면의 스크래치시험결과, 피막이 파괴되는 하중은 150V의 경우 5.3N, 250V의 경우 2.3N, 350V의 경우 6N으로 인가전압이 250V에서 낮은 하중에서 발생되었지만 피막이 벗겨지는 하중은 16.4N, 29.6N, 및 8.1N으로 인가전압이 250V에서 산화피막이 가장 높은 하중에서 벗겨졌다.

5. 나노인덴테이션 시험결과, 경도는 각각 Ti-6Al-4V 합금은 6874 MPa, 150V는 2766.9 MPa, 250V는 3023.2 MPa, 및 350V는 8016.5 MPa으로 각각 나타나 인가전압의 증가에 따라 표면 경도가 증가하였다. 탄성계수는 Ti-6Al-4V 합금은 148 GPa, 150V는 129.9 GPa, 250V는 96.0 GPa, 350V는 95.9 GPa의 순으로 감소하였다.

6. PEO 처리된 표면의 젖음성과 거칠기를 조사한 결과, 350V에서 가장 낮은 접촉각을, 150V에서 가장 높은 접촉각을 나타내었으며 표면 거칠기 값은 150V, 250V, 및 350V에서  $0.1202 \pm 0.01 \mu\text{m}$ ,  $0.3040 \pm 0.02 \mu\text{m}$ , 및  $0.7250 \pm 0.03 \mu\text{m}$  값을 나타내었다.

7. 전기화학적 부식시험결과, 부식전위는 150V의 경우  $-455.07 \text{ mV}$ , 250V의 경우,  $-619.65 \text{ mV}$ , 350V의 경우  $-988.07 \text{ mV}$ 로 인가전압이 증가할수록 감소하였다. 부식전류밀도 ( $i_{\text{corr}}$ )는 150V의 경우  $1.16 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ , 250V는  $6.64 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ , 350V는  $2.99 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 으로 인가전압이 증가 할수록 증가하였다. 분극저항은 250V까지 증가하다가 감소하는 경향을 보였다.

8. 부식 후 표면관찰결과, 인가전압이 증가한 부식표면은 표면에서 존재한 작은 HA 입자가 용출되었으며 기공의 가장자리와 균열부위가 국부침식을 받은 양상을 보였다.

결론적으로, 본 연구를 통하여 인가전압을 달리하여 기공의 크기와 수를 조절할 수 있으며, Ca / P 비율을 자연의 뼈와 같은 조건으로 얻을 수 있는 PEO 처리 조건을 최적화 하였으며, 이로부터 생체용 임플란트 표면에 골 형성을 촉진 할 수 있는 표면 처리로 응용 될 수 있을 것으로 판단된다.



## - 참고 문헌 -

1. RW Schutz (1994) Environmental behavior of beta titanium alloys. Journal of Metals Vol46 Iss7 p24.
2. J Paul, Bania (1994) Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. JOM Vol46 Iss7 p16.
3. 김희국 (2009) 2008년 산업기술동향분석(초경량 타이타늄(Ti) 소재 한국산업 기술평가관리원 p17.
4. DM Brunette, P Tengvall, M Textor, P Thomsen (2001) Titanium in medicine. Springer pp1-12.
5. T Ahmed, J Silvestri, C Ruiz, HJ Rack (1995) A new low modulus, biocompatible titanium alloy. Titanium '95-science and technology Vol2 Institute of Materials p1760.
6. JP Landsberg, B McDonald, F watt (1992) Absence of aluminium in neuritic plaque cores in Alzheimer's disease. Nature(London) Vol360 p65.
7. S YUMOTO et al (1992) Aluminum neurotoxicity in the rat brain. Int J PIXE World scientific Publishing Company Vol2 No4 p493.
8. G. Farrar et al (1990) Defective gallium-transferrin binding in Alzheimer disease and Down syndrome: possible mechanism for accumulation of aluminium in brain. The Lancet Vol335 Iss8692 p747.
9. R Damaschek, I LeRoux Strydom, HW Bergmann (1997) Improved adhesion of TiN deposited on prenitrided steels. Surface Eng Vol13 No2 pp128-132.
10. HS Ha, JM Lee, IH Lee, JJ Lee (1997) A study on the effect of process parameters on the corrosion resistance of ion plated TiN films with Ti and Ni interlayers. J Korean Inst Surf Eng Vol30 No1 pp33-43.
11. YH Jo (2015) Studies on the polydopamine coating process on the porous titanium and releasing characteristics of bone morphogenetic protein. Graduate School sejong University p25.
12. WH Lee, JW Park, DA Puleo, JY Kim (2000) Surface characteristics of a porous-surfaced Ti-6Al-4V implant fabricated by electro-discharge-compaction. J Mater Sci Vol35 Iss3 pp593-598.

13. M Shokouhfar, C Dehghanian, A Baradaran (2011) Preparation of ceramic coating on Ti substrate by Plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance. *Appl Surf Sci* Vol257 Iss7 pp2617-2624.
14. JA Curran, TW Clyne (2005) Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. *Surf Coat Technol* Vol199 Iss 2-3 pp168-176.
15. M Khorasanian, A Dehghan, MH Shariat, ME Bahrololoom, S Javadpour (2011) Microstructure and wear resistance of oxide coatings on Ti-6Al-4V produced by plasma electrolytic oxidation in an inexpensive electrolyt. *Surf Coat Technol* Vol206 Iss6 pp1495-1502.
16. Y Han, SH Hong, KW Xu (2002) Porous nanocrystalline titania films by plasma electrolytic oxidation. *Surf Coat Technol* Vol154 Iss2-3 pp314-318.
17. E Matykina, R Arrabal, P Skeldon, GE Thompson (2009) Transmission electron microscopy of coatings formed by plasma electrolytic oxidation of titanium. *Acta Biomater* Vol5 Iss4 pp1356-1366.
18. 이강 (2010) 전기화학증착법으로 수산화인회석을 코팅한 Ti 합금의 표면특성과 생체적합성. 조선대학교 대학원 박사학위 논문.
19. K Lee, KYM Ko, CH Choe, BH Kim (2012) Formation of nano-phase hydroxyapatite film on TiO<sub>2</sub> nano-network. *J Nanosci Nanotechnol* Vol12 pp 822-827(6)
20. IJ Hwang, HC Choe (2018) Hydroxyapatite coatings containing Zn and Si on Ti-6Al-4V alloy by plasma electrolytic oxidation. *Appl Surf Sci* Vol432 pp337-346.
21. M Montazeri, C Dehghanian, M Shokouhfar, A Baradaran (2011) 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* Vol257 pp7268-7275.

22. E Boanini, M Gazzano, A Bigi (2010) Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature. *Acta Biomaterialia* Vol6 pp1882-1894.
23. Monika Šupová (2015) Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review. *Ceramics International* Vol41 pp9203-9231.
24. 박재준 (2006) RF-Magnetron Sputtering법으로 TiN, ZrN 및 HA를 코팅한 Ti 합금의 전기화학적 특성. 조선대학교 대학원 석사학위 논문.
25. RJ Hanrahan, Jr et al (1997) Oxidation kinetics and mechanisms of Ti-Ta alloys. *Oxidation of Metals* Vol47 Iss3-4 pp317-353.
26. JP Hirth, FH Froes (1997) Interrelations between fracture toughness and other mechanical properties in titanium alloys. *Metall Trans A* Vol18 Iss7 pp1165-1176.
27. E Mohseni, E Zalnezhad, AR Bushroa (2014) Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper. *International Journal of Adhesion & Adhesives* Vol48 pp238-257.
28. JI Kang, MK Son, HC Choe, AW Brantley (2016) Bone-like apatite formation on manganese-hydroxyapatite coating formed on Ti-6Al-4V alloy by plasma electrolytic oxidation. *Thin Solid Films* Vol620 pp126-131.
29. M Niomi (1998) Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Sci Eng* VolA243 pp231-236.
30. P Majumdar, SB Singh, M Chakraborty (2008) Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques-A comparative study. *Mater Sci Eng: A* Vol489 Iss1-2 pp419-425.
31. H Nakae, R Inui, Y Hirata, H Saito (1998) Effects of surface roughness on wettability. *Acta mater* Vol46 No7 pp2313-2318.
32. R Boyer, G Welsch, EW Collings (1993) *Materials properties handbook: titanium alloys*. AMS Metals Park Ohio p483.
33. JCM Li (1999) *Microstructure and properties of materials* Vol2 pp12.
34. C Sittig, M Textor, ND Spencer, M Wieland, PH Vallotton (1999) Surface characterization. *J Mater Sci Mater Med* Vol10 p35.

35. MF Hsieh, LH Perng, TS Chin (2002) Hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V alloy using a sol-gel derived precursor. Mater Chem Phy Vol174 p245.
36. 정용훈 (2010) 극초단 레이저 양극산화를 이용하여 마이크로 기공 및 나노튜브 형성된 Ti-35Nb-xZr 합금의 표면특성. 조선대학교 대학원 박사학위 논문.
37. YH Jeong, WA Brantley, HC Choe (2013) AC impedance behavior of silicon-hydroxyapatite doped film on the Ti-35Nb-xZr alloy by EB-PVD method. Surf Coat Technol Vol228 ppS505-S510.