





2019년 2월

박사학위 논문

치과 임플란트 Ti합금에 Ca 및 P가 함침된 PEO피막에서 나노튜브형성

조선대학교 대학원 치의생명공학과 문 대 선



치과 임플란트 Ti합금에 Ca 및 P가 함침된 PEO피막에서 나노튜브형성

Nanotube Formation on Dental Implant Ti Alloy after Formation of PEO Film Containing Ca and P

2019년 02월 25일

조선대학교 대학원

치의생명공학과

문 대 선





치과 임플란트 Ti합금에 Ca 및 P가 함침된 PEO피막에서 나노튜브형성

지도교수 최 한 철

이 논문을 공학박사학위 신청 논문으로 제출함 2018년 10월

조선대학교 대학원

치의생명공학과

문 대 선





문대선의 박사학위논문을 인준함

위둑	원장	과학기	술연합대학교대학원 교수	문성모	(인)
위	원	오송첨단	산의료산업진흥재단 주임연구원	전용훈	(인)
	위	원	조선대학교 교수	손미경	(인)
	위	원	조선대학교 교수	<u> 안상건</u>	(인)
	위	원	조선대학교 교수	최한철	(인)

2018년 12월

조선대학교 대학원





목 차

List of Tables \dots III
List of Figures \cdots IV
ABSTRACT ······ V
제 1 장. 서론 1
제 2 장. 이론적 배경
제 1 절. 티타늄 합금의 특성
제 2 절. 치과용 임플란트로서의 티타늄 합금 특성 7
제 3 절. 치과용 임플란트 표면처리법10
제 3 장, 실험재료 및 방법 12
제 1 적 시료준비 ····· 12
제 2 절, 플라즈마 전해 산화법 (PEO)을 이용한 산화피막층
형성 12
제 3 절. 양극산화법을 이용한 나노튜브 형성 13
제 4 절. PEO 표면처리 시간에 따른 산화피막층 표면특성
비교 17
4.1 산화피막층의 표면 미세구조 및 조성분석 17
4.2 산화피막층의 상 분석 및 결정 크기 변화 17

4.3 산화피막층의 표면거칠기 및 젖음성 측정 ・・・・・・ 18
4.4 산화피막층의 표면 경도 측정 18
제 4 장. 실험 결과 및 고찰
제 1 절. PEO 표면처리 시간에 따른 표면 morphology 변화
제 2 절. PEO 표면처리 후, 나노튜브 형성 표면 morphology
변화 20
제 3 절. PEO 표면처리 시간에 따른 표면 조성 변화 ···· 27
제 4 절. PEO 표면처리 시간에 따른 TiO2 결정상 관찰
제 5 절. PEO 표면처리 시간에 따른 표면 젖음성 및
거칠기 변화 35
제 6 절. PEO 표면처리 시간에 따른 표면 경도값 변화
제 5 장. 결론 40
차고무허





List of Tables

Table 1.	Composition of CP titanium and alloys (wt.%) 4
Table 2.	Typical mechanical properties of implant metals 5
Table 3.	Properties of bio-materials. 8
Table 4.	The condition of plasma electrolytic oxidation parameter 14
Table 5.	The condition of nanotube formation 15
Table 6.	Variation of the area occupied by pores per unit area, the number of pores
	and the average size of pores with PEO time after PEO treatment. $\cdots \ 22$
Table 7.	Dimensions of nanotubes fabricated through anodic oxidation 23
Table 8.	EDS results from pore inside and outside with Ca and P concentration
	after PEO and PEO+Nanotube
Table 9.	Crystallite size of anatase phase with the condition of PEO treatment and
	PEO+Nanotube treatment





List of Figures

Fig.	1.	Allotropic transformation of titanium
Fig.	2.	Cytotoxicity of several pure metals
Fig.	3.	Schematic diagram of anodizing apparatus 16
Fig.	4.	The surface morphologies of PEO film on Ti-6Al-4V with 280V : (a) 1 min
		(1.0k), (a-1) 1 min (5.0k), (a-2) 1 min (10.0k), (b) 3 min (1.0k), (b-1) 3 min
		(5.0k), (b-2) 3 min (10.0k), (c) 5 min (1.0k), (c-1) 5 min (5.0k), (c-2) 5 min
		(10.0k), (d) 10 min (1.0k), (d–1) 10 min (5.0k), and (d–2) 10 min (10.0k). \cdot 24
Fig.	5.	FE-SEM image (5.0k) and pore distributions by ImageJ program : (a) 1 min
		-PEO, (a-1) ImageJ image of 1 min-PEO, (b) 3 min-PEO, (b-1) ImageJ image
		of 3 min-PEO, (c) 5 min-PEO, (c-1) ImageJ image of 5 min-PEO, (d) 10 min
		-PEO, and (d-1) ImageJ image of 10 min-PEO 25
Fig.	6.	The surface morphologies of PEO+Nanotube film on Ti-6Al-4V with 30V :
		(a) 1 min (1.0k), (a-1) 1 min (20.0k), (a-2) 1 min (100.0k), (b) 3 min (1.0k),
		(b-1) 3 min (20.0k), (b-2) 3 min (100.0k), (c) 5 min (1.0k), (c-1) 5 min (20.0k),
		(c-2) 5 min (100.0k), (d) 10 min (1.0k), (d-1) 10 min (20.0k), and (d-2) 10 min
		(100.0k). 26
Fig.	7.	EDS-mapping images (10.0k) with Ca and P concentration after PEO
		treatment : (a) 1 min, (b) 3 min, (c) 5 min, and (d) 10 min. $\cdots \cdots 29$
Fig.	8.	EDS-mapping images (100.0k) of TiO_2 nanotube surface after PEO-treatment
		with time : (a) 3 min, (b) 5 min, and (c) 10 min. $\cdots\cdots\cdots\cdots$ 30
Fig.	9.	XRD patterns of anodic oxide film on Ti-6Al-4V alloys with surface treatment
		: (a) PEO and (b) PEO+Nanotube samples. $\cdots \cdots \cdots 34$
Fig.	10	. Surface wettability of anodic oxide film on Ti-6Al-4V alloys with surface
		treatment : (a) PEO and (b) PEO+Nanotube samples
Fig.	11	. Surface roughness (Ra) of anodic oxide films on Ti-6Al-4V alloys with
		surface treatment
Fig.	12	. Vicker's hardness of anodic oxide film on Ti-6Al-4V alloys with surface
		treatment

- IV -





ABSTRACT

Nanotube Formation on Dental Implant Ti Alloy after Formation of PEO Film Containing Ca and P

Dae Seon Moon Advisor : Prof. Han-Cheol Choe, Ph. D. Dept. of Biodental Engineering, Graduate School of Chosun University

The dental implant was required excellent corrosion resistance, biocompatibility, osseointegration, and excellent mechanical properties. In general, Cp-Ti and Ti - 6Al - 4V alloy were mainly used for dental materials. Cp-Ti and its alloys can be connected to the bone, but it is difficult to have chemically strong bonds. For this reason, various surface treatment methods for improving bioactivity have been actively studied. In this study, nanotube formation on dental implant surface after Ca and P doping by PEO treatment were investigated with the condition of various PEO treated time (1, 3, 5, and 10 min). And then, formed the nanotube films on the PEO-treated films were investigated with the initial PEO treatment duration.

The substrate used in this study was Ti-6Al-4V ELI disk (Grade 5, ZAPP, Germany). Samples were used as anodes and high dense carbon rod was used as cathode. Electrolytes were for PEO (plasma electrolytic oxidation) process as follows: 0.15M calcium acetate monohydrate and 0.02M calcium glycerophosphate at 280V for various duration (1, 3, 5, and 10 min) using DC power supply (6812B. KEYSIGHT Co., USA). And then, these samples were used as anodes and platinum rod was used as cathode. The nanotube oxide films were formed on the PEO films by an anodic oxidation method in 1M phosphoric acid electrolyte containing 0.8 wt.% sodium fluoride at 30V for 1 hour.







Surface morphology and content of elements were investigated by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The phase and crystallite size were observed by X-ray diffraction (XRD). Surface characterization were examined by wettability, roughness, and Vicker's hardness test.

The results were as follows:

- 1. The PEO-treated surface with containing Ca and P ion was formed porous oxide layer by PEO method and size of pores were distributed 0.6–5.8 μ m. As PEO-treated time increased, porosity and number of pore decreased, and maximum and minimum size of pore increased.
- In case of PEO+Nanotube treated sample, nanotube was formed by anodic oxidation method on the PEO films. The diameter of nanotube was 44–96 nm, as initial PEO treatment time increased, the diameter of nanotube increased, and the wall thickness decreased.
- 3. From the EDS analysis, as PEO treatment time increased, the content of Ca and P ions increased, and Ca/P ratio was higher on the surface.
- 4. In case of PEO-Nanotube treated sample, as the initial PEO treatment time increased, the content ion (Ca, P) and Ca/P ratio increased. It was higher the pore than surface. But, PEO+Nanotube treated samples had a lower content and Ca/P ratio than PEO-treated sample.
- 5. The XRD pattern of anatase phase was observed on PEO and PEO+Nanotube films. As PEO-treated time increased, the crystallite size of anatase was slightly larger and it was larger with PEO-treated samples.
- 6. The result of wettabiliy test, it was affected by PEO treatment time, surface





roughness and pore properties. As PEO-treated time increased, contact angle increased on PEO-treated sample. Regardless of initial PEO treatment time, the sample of PEO+Nanotube had a superior wettability.

7. The surface roughness (Ra) and the Vicker's hardness were depended on the initial PEO treatment time, its values were increased with PEO-treated time from 1 min to 10 min. The sample of PEO+Nanotube was higher surface roughness, but, the Vicker's hardness was higher PEO-treated sample.



제 1 장. 서론

현대 사회에서 불의의 사고나 고령화로 인해서 신체의 일부가 손상되거나 기능적으 로 문제가 발생함에 따라 결손 된 부위를 대체하기 위해 금속, 세라믹, 고분자, 복합재 료 등을 활용한 생체재료에 대한 연구·개발이 활발하게 진행되고 있다[1, 2]. 기본적으 로 생체적 기능을 복구하기 위한 방법으로는 크게 두 가지로 나뉜다. 첫 번째로는 기 증자로부터 장기나 조직을 이식하는 방법이 제시되고 있다. 이 방법의 경우, 이식 후 거부반응과 괴사와 같은 부작용을 최소화 할 수 있는 장점이 있으나, 본인의 생체적 특성과 일치한 조건을 갖는 경우의 수가 매우 희박하며, 기증자의 수 또한 매우 부족 한 실정이다. 이러한 단점을 극복하기 위한 두 번째 방법으로는 금속, 세라믹, 고분자, 복합재료를 활용하여 생체친화성과 생체적합성을 향상시킨 생체재료를 통해 신체의 일 부를 기능적, 심미적으로 복원하는 방법이 있다. 이 방법의 경우 대량생산이 가능하다 는 점과 자신의 신체에 맞게 치수 제어가 가능하다는 장점이 있다. 현재 가장 많이 사 용되고 있는 생체용 재료로는 정형외과 재료 및 치과용 임플란트가 대표적이며, 다양 한 재료 중에서도 Ti 합금을 활용한 제품들이 각광 받고 있다. Ti 합금의 경우 무게가 가벼우면서도 피로강도 및 파괴인성과 등과 같은 기계적 물성이 뛰어나며, 생체적합성, 내식성, 골유착성이 뛰어난 것으로 알려져 있다[3, 4].

티타늄 (Ti)은 산소 분위기에 노출 시, 표면에 매우 견고한 티타늄 산화물 (TiO₂)을 형성시켜 표면 및 내부로부터 부식을 억제시켜 내식성을 향상시키는 것으로 알려져 있 다[5]. 대표적인 Ti 합금으로는 6 wt.%의 Al과 4 wt.%의 V을 첨가하여 상 안정성, 인 성, 강도를 향상시킨 Ti-6Al-4V 합금이 다양한 분야에서 활용되고 있다[6]. 특히 그 중에서도 생체재료 분야에서 매우 각광을 받고 있는 재료이며, 오랜 임상실험에 대한 결과를 바탕으로 안정성을 인정받고 있으나, 일부에서는 첨가된 Al과 V에 대한 위해 성이 지적되어 오고 있다[7]. 이러한 문제점을 개선하기 위해서 대체할 수 있는 Ti 합 금 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 표면개질을 통하여 공정이 간단하 면서도 경제성과 생산성을 고려한 표면처리법과 이와 더불어 생체적합성을 향상시켜 부작용을 최소화 할 수 있는 표면처리법에 대한 연구가 진행되고 있다.

최근에 티타늄 임플란트의 표면개질을 통하여 생역학적으로 우수한 결합을 유도하기 위한 방법으로 많은 표면처리법에 대한 연구가 진행되고 있다. 대표적으로 샌드-블라 스팅 (sand-blasting), 산 부식 (acid etching), 물리증착법 (PVD), 화학적증착법

- 1 -



Collection @ chosun

(CVD), 양극산화법 (anodizing) 등이 있다[8]. 이 표면개질 방법들 중, 양극산화법은 특 히 실험방법이 비교적 간단하고 경제성이 있으며, 전해액 조성, 시간, 전극, 온도 등을 제어를 통하여 산화피막의 두께, 구조, 결정의 상변화를 조절하는데 매우 효율적이다. 최근에는 고전압에서 절연파괴 (dielectric breakdown) 현상을 이용하여 다공성 구조를 갖는 산화피막층 형성하는 PEO (plasma electrolytic oxidation) 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 최근에는 저전압에서 불산 (HF)이 함유된 전해질 용액을 이용하여 pH를 제어시킴에 따라 나노튜브 구조를 갖는 산화피막을 형성되는 것을 2001년 Grimes 등이 처음 발표하였다[9]. 그러나 불산의 강한 용해성으로 인하여 길이, 직경, 벽 두께가 제한적 이었다[10]. 이러한 문제점을 보완하기 위하여 상대적으로 약 한 산성인 플루오린화암모늄 (NH4F)이나 플루오린화나트륨 (NaF)을 사용하여 pH를 제어하여 나노튜브의 특성을 제어하는 연구가 활발히 진행되고 있다[11].

본 실험에서는 양극산화법을 이용하여 전기화학적으로 Ti 합금 표면에 생체활성도 향상을 위한 기능성물질 (Ca 및 P 이온)을 함침시켰으며 고전압에서 절연파괴 (dielectric-breakdown) 현상을 이용하여 다공성 나노구조를 갖는 산화피막층 (PEO oxide films)을 형성시켰다. PEO 법을 이용하여 다공성 산화피막 형성 시, 전압과 시 간제어에 따라 표면특성이 변화하게 되는데, 본 실험에서 최적의 표면처리 시간을 확 립하고자 1, 3, 5 및 10분으로 각각 제어하여 표면특성 변화를 고찰하고자 하였다. 또 한 본 실험에서는 기존에 공정조건을 달리하여 단일층을 형성하여 표면특성을 관찰하 는 실험에서 탈피하여 PEO 층 위에 나노튜브 구조를 갖는 산화피막층을 형성하여 단 일층 (mono-layer)과 이중층 (bi-layer) 특성을 관찰하고자 하였다. 나노튜브 산화피막 층 형성을 위해서는 전압, 전해질 조성, 시간, 전극을 달리하였으며, 저전압하에서 플루 오린화나트륨 (NaF)을 이용하여 전해액 내 pH 제어를 통하여 나노튜브 구조를 갖는 산화피막층을 형성시켰으며, 이를 통하여 표면 morphology 변화를 고찰하고자 하였다.

Collection @ chosun

제 2 장. 이론적 배경

제 1 절. 티타늄 합금의 특성

티타늄 (titanium)은 주기율표상에서 4 족, 4 주기에 위치한 원자번호 22 번의 천이 금속이며, 지각을 구성하는 원소들 (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti) 중 9 번째로 많은 원소이다[12]. 상온에서 882.5°C의 온도범위에서는 조밀육방정 (HCP)의 α-phase 로 존재하며, 882.5°C 이상의 온도에서는 체심입방정 (BCC)의 β-phase를 가지는 두 개의 동소체 (allotropic)를 가지고 있는 것으로 알려져 있다. Fig. 1는 온도 변화에 따 라 α-phase에서 β-phase로 상변태가 일어나는 것을 나타내었다[13]. 비중의 경우 4.5 g/cm³ 으로 낮아 단위부피당 무게가 가벼운 경금속으로 분류되는 금속이면서 융점의 경우 1668°C 로 높으며, 낮은 열전도성과 열팽창계수를 가지고 있다. 또한 금속재료 중 100 GPa로 낮은 탄성계수를 가지고 있어 척추추간판 (interbody cage), 척추뼈 (spin bone)와 같은 정형외과 분야와 인공치근 (fixture), 지주대 (abutment)와 같은 치과용 임플란트 재료로 주로 활용되고 있다. 또한 Ti 과 Ti alloy의 경우 피로균열전과 속도 가 상대적으로 낮아 반복하중을 받는 부위에 매우 효과적이다[14, 15].

대표적인 Ti 합금으로는 Ti-6Al-4V 합금이 있으며, Table 1에 나타내었듯이 합금의 조성에 따라 등급이 나뉘어 상용화되고 있다. Ti 합금의 경우 당초 항공기용으로 개발 되었으나, 우수한 기계적 물성과 오랜 기간 임상검증을 통하여 생체재료 소재로 그 활 용이 확대되고 있다. Table 2에 Ti, Ti-6Al-4V alloy, 타금속 재료의 물리적 특성을 비교하여 나타내었는데 티타늄 소재의 경우, 탄성계수가 타 금속 재료에 비해 매우 낮 은 것을 확인 할 수 있으며, 이는 치과용 임플란트나 정형외과 분야에 사용 시, 임플란 트와 뼈 간에 탄성계수 차이로 유발되는 응력차폐현상을 완화하는 요소로 작용하므로 매우 중요하다[16]. 또한 공기 중에 노출 시, 표면에 산화피막을 형성시킴에 따라 부식 저항성과 화학적 안정성이 뛰어나 다양한 분야에 사용되고 있는 소재이다.



Titanium	Ν	С	Η	Fe	0	Al	V	Ti
CP-Grade I	0.03	0.10	0.015	0.02	0.18	_	_	balance
CP-Grade II	0.03	0.10	0.015	0.03	0.25	_	-	balance
CP-Grade Ⅲ	0.03	0.10	0.015	0.03	0.35	_	-	balance
CP-Grade IV	0.03	0.10	0.015	0.05	0.40	_	_	balance
Ti-6Al-4V Alloy	0.05	0.08	0.015	0.30	0.20	5.50-6.75	3.50-4.50	balance
Ti-6Al-4V ELI	0.05	0.08	0.012	0.10	0.13	5.50-6.50	3.50-4.50	balance

Table 1 Composition of CP titanium and alloys (wt.%) [17].





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

Table 2 Typical mechanical properties of implant metals [18].







Fig. 1. Allotropic transformation of titanium.



제 2 절. 치과용 임플란트로서의 티타늄 합금 특성

치과용 임플란트는 부분적 혹은 무치악 환자의 보철수복을 위한 치료법으로 사용되어 왔다. 1950년대부터 골막하 임플란트가 임상에 상용되어 왔으며, Brånemark은 동물실험 과정 중 금속과 생체조직 간에 결합을 발견한 것을 바탕으로 골유착 (osseointergration) 의 개념을 소개하였다[19]. 골유착이란 임플란트와 골조직이 섬유성 결합조직의 개재 없이 직접적으로 접촉하는 것이며, 다양한 연구를 통하여 Pure-Ti 및 Ti alloy를 이용 한 성공적인 골유착이 보고되었다[20]. 최근에는 티타늄 재료이외에도 다양한 재료를 이용한 임플란트 제작에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

치과용 임플란트 재료의 경우 체내에 매식하는 재료로서 기계적 물성이 우수하면서 도 생체적합성이 검증 된 재료를 사용하여야 한다. 또한 최근에 와서는 소재의 발전과 환자들의 기대치 상승으로 인하여, 기존에 단순히 저작기능 회복 뿐 만 아니라 자연치 와 유사한 심미적인 특성 또한 요구되고 있는 추세이다. Table 3는 치과용 임플란트 재료로 사용되기 위해서 가져야 하는 특성들을 나타내었다.

치과용 임플란트의 경우 장기간 체내에 잔존하여야 하기 때문에 독성이 없어야하며, 골접합성, 내마모성, 부식저항성이 우수하여야 한다[21-23]. 이러한 조건을 충족하는 재 료로서 현재까지 Ti-6Al-4V 합금이 주로 사용되어 왔으며, 이 외에도 코발트-크롬 합 금, 은, 스테인레스강 등이 사용되어 왔다. 이외에도 지르코늄 (Zr), 탄탈늄 (Ta), 백금 (Pt), 나이오븀 (Nb) 등을 활용한 새로운 조성을 갖는 티타늄 합금에 대한 연구도 활 발히 진행되고 있으며, Fig. 2는 세포독성을 갖는 금속과 생체친화적인 금속을 나타내 었다[24-26].

최근 임플란트 시장에서 치료시간 단축과 골유착을 개선시키기 위한 표면처리 방법 에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 골유착이란 임플란트 재료로 주로 쓰이고 있는 Ti-6Al-4V 합금이 골조직과 결합하여 염증 및 거부반응을 일으키지 않고 지속되어 골조직과 임플란트 간에 단단한 결합을 유도하는 것이며, 이로 인해 치료기간 단축이 라는 효과를 볼 수 있다[27]. 골유착성을 향상시키는 방법으로 비표면적을 증가시키는 방법과 생체활성도를 향상시키는 물질 함침을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

- 7 -





Table 3 Properties of bio-materials.

Biocompatibility	 Osseointegratiom Bio corrosion resistance Adverse tissue reaction Non-toxicity
Mechanical properties	 High hardness Low thermal conductivity Low elastic modulus High tensile strength High yield strength Fatigue crack initiation
Others	AestheticsWettability







Fig. 2. Cytotoxicity of several pure metals [28].



제 3 절. 치과용 임플란트 표면처리법

티타늄 소재를 기반으로 하는 치과용 임플란트의 골유착성을 향상시키기 위해 다양 한 표면개질법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본래 Ti 과 Ti-alloy는 공기 및 수분에 노출 시, 표면에서 자연적으로 산화반응을 일으켜 수십 나노미터의 얇은 산화 막 (titanium oxide layer)을 형성시킨다[29]. 이를 통해 부식저항성을 높여 생체재료로 서 수명을 증가시킬 수 있다. 그러나 치과용 임플란트 특성상 이식과 동시에 생체계면 역할을 하며, 장시간 유지되어야 하는 특성을 가지고 있기 때문에 시간이 경과함에 따 라 부식저항성이 저하될 가능성이 매우 크다. 이론적으로는 산화피막층의 두께와 부식 저항성은 비례하여 증가하는 것으로 알려져 있다[30-32]. 이 때문에 표면처리를 통하여 산화피막의 두께를 제어하여 높은 부식저항성을 갖도록 하여야하며, 또한 골유착성을 향상시키기 위하여 산화피막층의 나노구조 제어를 통하여 표면거칠기, 젖음성, 비표면 적을 극대화시켜 생체활성도를 향상 시켜야 한다.

현재까지 상용화된 치과용 임플란트의 경우 환자 및 치과의사의 임상결과에 따라 다 양한 표면처리법이 적용되어 왔다. 초기에는 CNC 기계가공을 통한 machined surface 임플란트를 사용해 왔으나, 낮은 골융합성과 생체활성도가 문제점으로 지적됨에 따라, 이를 개선하기 위한 방법으로 샌드-블라스팅 (sand-blasting), 산 부식 처리 (acid etching), 알카리 처리 (alkali treatment), 양극산화법 (anodizing) 등 다양한 표면처리 를 통하여 표면을 개질하여 사용되고 있다. 이 중에서도 최근에는 치과용 임플란트 표 면에 나노구조를 갖는 산화피막층을 형성시켜 비표면적 극대화 시키고, 기능성 물질 함침을 통하여 골융합성과 생체친화성을 향상시키는 양극산화법을 이용한 표면개질법 에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[33, 34].

양극산화 (anodizing)란 양극 (anode)과 산화 (oxidizing)의 합성어이며, 교류나 직류 를 사용하여 전해액 조성, 시간, 전극, 온도를 제어하여 티타늄이나 알루미늄 표면에 산화피막층을 형성하는 공정이다[35]. 양극을 티타늄이나 티타늄합금으로 하고 음극을 탄소나 백금 전극을 사용하여 전해액 내에서 전압을 인가하면 O⁻과 OH⁻이 티타늄과 반응하여 계면에 이산화티타늄 (TiO₂)을 형성한다[36]. 이 때 전압과 시간에 비례하여 산화막 두께가 변화하며, 이렇게 형성된 층을 장벽층 (barrier layer) 이라고 칭한다. 치 밀한 산화 장벽층은 전압을 증가시킴에 따라 절연파괴 (dielectric breakdown) 현상을 일으키고 spark 방전에 의하여 다공성 구조 (porous structure)를 갖는 산화피막층을

- 10 -





형성시키며, 전체적인 반응식을 아래에 나타내었다.

 $2H_2O \rightarrow 2O^{2-} + 4H^+ \cdots (1.2)$

양극산화법을 이용하여 전압, 전해질, 불산의 농도, pH를 제어를 통하여 TiO₂ 나노 튜브구조를 갖는 산화피막층을 형성하는 것을 2001년 Grimes 등이 처음 발표하였다 [37]. 나노튜브는 불산이 함유된 전해질 용액에서 형성되나, 불산의 강한 용해성으로 인하여 길이가 제한적으로 형성된다. 이를 개선하기 위해서 플루오린화암모늄 (NH4F) 이나 플루오린화나트륨 (NaF)를 사용하여 pH를 제어시킴에 따라 나노튜브의 길이, 직 경, 벽두께 등을 제어 할 수 있는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[38-42]. 불산이 함유 된 전해액 내에서 산화막 생성과 F⁻이온에 의하여 화학적으로 용해반응을 유지함에 따라 나노튜브 구조를 갖는 산화피막층이 형성된다. 전체적인 반응식을 아래 에 나타내었다.

 $2H_2O \rightarrow O_2 \ + \ 4e^- \ + \ H^+ \quad \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots (2.1)$

 $Ti + O_2 \rightarrow TiO_2 \quad \dots \quad (2.2)$

 $TiO_2 + 6F^- + 4H^+ \rightarrow TiF_6^{2-} + 2H_2O \cdots (2.3)$



제 3 장. 실험재료 및 방법

제 1 절. 시료준비

본 실험에서는 생체용 임플란트 소재로 주로 활용되고 있는 Ti-6Al-4V ELI (Grade 5, ZAPP, Germany)를 Ø10 mm, 두께 3 mm로 컷팅하여 사용하였으며, 구리선을 이용하여 합금과 납땜하여 접착하였다. 그 후 샘플을 몰드에 넣고 폴리에스터 수지와 경화제를 혼합하여 마운팅 처리하였으며, 증류수 및 에탄올을 이용하여 초음파 세척 과정을 행하였다. 절단면은 균질한 표면처리를 위해 #200~#2000 grit의 SiC 연마지를 사용하여 순차적으로 습식 연마하였으며, 연마 후 증류수, 에탄올을 이용하여 각각 5분간 초음파 세척하여 상온에서 자연 건조하였다.

제 2 절. 플라즈마 전해 산화법 (PEO)을 이용한 산화피막층 형성

본 연구에서는 양극산화법을 이용하여 전해질 용액의 화학적 조성, 보조 전극, 인가 전압, 표면처리 시간을 제어하여 Ti-6Al-4V 합금 표면에 서로 다른 나노구조를 갖는 두 층의 산화피막을 형성하였다. 첫 번째 산화피막층의 경우 양극산화법 중에서도 플 라즈마 전해 산화법 (PEO, plasma electrolytic oxidation)을 이용하여 다공성 구조를 갖는 산화피막층을 형성하였는데, 이 때 사용한 전해질 용액으로는 0.15M calcuim acetate monohydrate과 0.02M calcium gloycerophospate를 혼합하여 사용하였으며, 전 압인가를 위하여 DC power supply (6812B, KEYSIGHT Co., USA)를 이용하였다. 이 때 작업전극에는 시편 (Ti-6Al-4V), 보조전극으로는 고밀도 탄소 (high dense carbon) 를 사용하였으며, 280V의 전압 하에서 표면처리 시간을 1, 3, 5 및 10분으로 각기 달리 하여 Ti-alloy 표면에 Ca 및 P 이온을 함유한 다공성 구조를 갖는 산화피막을 형성 하였으며, 증류수 및 에탄올을 이용하여 각각 5분간 초음파 세척하여 상온에서 자연 건조하였다. Fig. 3에는 공정에 대한 자세한 모식도를 나타내었으며, 공정조건의 경우 Table 4에 나타내었다.



제 3 절. 양극산화법을 이용한 나노튜브 형성

Ti-6Al-4V 합금의 표면에 나노튜브 구조를 갖는 산화피막층을 형성하기 위하여 1M phosphoric acid와 0.8 wt.% sodium fluoride를 혼합하여 전해질 용액을 제조 하였으며, 전압인가 장치로는 DC power supply (6812B, KEYSIGHT Co., USA)를 이용하여 30V 전압 하에서 1시간 동안 유지하여 실험을 진행하였다. 또한, 작업전극으로 시편 (Ti-6Al-4V)을, 보조전극으로 백금전극 (platinum rod)을 각각 사용하여 시편 표면에 나노튜브 구조를 갖는 산화피막층을 형성하고자 하였으며, 초음파세척기를 이용하여 증류수 및 에탄올을 이용하여 각각 5분간 세척공정을 행한 후, 상온에서 자연 건조하였다. 자세한 공정조건은 Table 5에 나타내었다.





The parameter of PEO treatment			
Equipment	DC power supply (6812B, KEYSIGHT Co., USA)		
Working electrode(anode)	Ti-6Al-4V ELI		
Counter electrode(cathode)	High dense carbon		
Electrolyte	calcium acetate monohydrate 0.15M [Ca(CH ₃ COO ₂ ·H ₂ 0] ⁺ calcium glycerophosphate 0.02M [C ₃ H ₇ CaO ₆ P]		
Voltage	280V		
Current	70 mA		
Duration	1, 3, 5, and 10 min		
Temperature	Room temperature (25°C)		

Table 4 The condition of plasma electrolytic oxidation parameter [43-46].





Table 5 The condition of nanotube formation [47-50].

The parameter of nanotube formation				
Equipment	DC power supply (6812B, KEYSIGHT Co., USA)			
Working electrode(anode)	Ti-6Al-4V ELI			
Counter electrode(cathode)	Platinum			
Electrolyte	phosphoric acid 1M [H ₃ PO ₄] ⁺ sodium fluoride 0.8 wt.% [NaF]			
Voltage	30V			
Current	70 mA			
Duration	1 hour			
Temperature	Room temperature (25°C)			







Fig. 3. Schematic diagram of anodizing apparatus.



제 4 절. PEO 표면처리 시간에 따른 산화피막층 표면특성 비교

본 연구에서는 양극산화법을 이용하여 Ti-6Al-4V 합금 계면에 다공성 및 튜브 구조 를 갖는 산화피막층을 형성시켰다. 초기에 형성시킨 다공성 피막층의 경우 양극산화법 중에서도 PEO method를 이용하여 전기화학적으로 기능성 물질인 Ca, P 이온이 함침된 산화피막층을 형성 시켰으며, 이 때 표면처리 시간을 각각 1, 3, 5 및 10분으로 제어하여 표면특성 변화를 고찰하고자 하였다. 또한 PEO 산화피막층 위에 불산 분위기의 전해액 을 이용하여 나노튜브 구조를 갖는 산화피막층을 형성시켰다. 이에 따라 PEO 층과 PEO+Nanotube 층을 형성시킨 샘플의 표면특성에 대하여 관찰하였다.

4.1 산화피막층의 표면 미세구조 및 조성분석

양극산화법을 이용하여 형성시킨 산화피막층 표면의 morphology를 관찰하기 위하여 백금 코팅기를 이용하여 120초 동안 코팅 처리하여 샘플 표면에 전도성을 향상시켰으 며, 주사전자현미경 (FE-SEM: field-emission scanning electron microscope, S-4300, Hitachi Co., Japan)을 이용하여 샘플에 15.0 kV의 가속전압을 인가하여 표면 morphology를 관찰하였다. 또한 표면에 형성된 기공의 형태와 분포를 분석하기 위해 ImageJ (NIH, USA) 프로그램을 이용하여 FE-SEM 이미지를 Binary 이미지로 변환 하였으며, 이때 Gray scale은 8 bit (0-255)로 설정하여 표면특성을 고찰하였다.

생체친화성을 향상시키기 위해 함침한 Ca 와 P 이온의 화학적 조성 및 함량 변화를 관찰하기 위해 X-선 스펙트럼 (EDS: energy dispersive X-ray spectroscopy, 7593-H, HORIBA, England)를 이용하여 샘플의 표면에 20.0 kV의 가속전압을 인가하여 공정조 건에 따른 변화를 관찰하였다.

4.2 산화피막층의 상 분석 및 결정 크기 변화

Ti-alloy 표면에 형성된 산화피막층의 상 조성 및 결정크기를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석 장치 (XRD: X-ray diffraction, X'pert PRO, Philips, Netherlands)를 이용 하였으며, 가압전압 40 kV, 전류 40 mA, 스캔속도 1.0 θ/min, X선 원(source)으로는 Cu_{ka} (1.54178Å)를 사용하였다. 회절범위의 경우 TiO₂ 산화피막의 결정상 (anatase,





rutile 등)을 고려하여 20~70 2θ (degree)로 설정하였다. XRD pattern을 분석하기 위 해서는 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, PCPDFWIN) #21-1272를 이용하여 대조하여 결정상을 확인하였다. 또한, 결정의 크기는 Scherrer's equation을 이용하여 계산하였으며, 아래에 나타내었다. 이 때 D는 입자크기 (Crystallite size), B는 반가폭 (FWHM: radian), θ는 X-선의 입사각 (Bragg angle), λ 는 X-선의 파장 (Cu_{ka}, λ= 1.54178Å)을 나타낸다.

 $D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad \dots \qquad (3)$

4.3 산화피막층의 표면거칠기 및 젖음성 측정

비표면적을 증가시켜 골유착성을 향상시키기 위한 방법으로는 표면거칠기를 제어하는 것이 매우 중요하다. 초기 PEO 층 형성 시간에 따른 산화피막층의 표면거칠기 변화를 측정하기 위해서 표면거칠기 측정기 (Surfcorder SE1700, Kosaka Lab. Ltd., Japan)를 사용하였으며, Tip R 값 5 µm, 스캔속도 0.5 m/s 조건하에서 측정하였다. 치과용 임플란트의 경우 사용하는 재료의 표면 젖음성 또한 생체친화성을 향상시키는 매우 중요한 요소로 작용하며, 젖음성이 매우 우수할수록 골접합 능력이 향상되는 효과가 있다. 본 실험에서는 접촉각 측정기 (DSA100, Kruss Co., Germany)를 이용하여 일정한 높이에서 6 µl의 증류수를 시편표면에 낙하시켜 5초 후에 시편 표면의 접촉각을 각 5회씩 측정하여 평균값 및 표준편차 값을 측정하였다.

4.4 산화피막층의 표면 경도 측정

소재의 표면에 표면처리를 하는 이유는 기계적 물성, 화학적 안정성, 윤활도, 생체친 화성 향상 등과 같은 목적을 두고 진행된다. 본 실험에서는 두 종류의 서로 다른 구조 를 갖는 산화피막층을 Ti-6Al-4V 표면 위에 형성시켜 이에 따른 경도변화를 관찰하 고자 하였다. 경도 측정을 위해서는 Vicker's hardness tester (DM-20, AFFRI, Italy) 를 사용하여 300 gf 다이아몬드 노드를 사용하여 각 샘플 당 5초간 유지하여 10회씩 측정하여 평균값 및 표준편차 값을 구하였다.



제 4 장. 실험결과 및 고찰

임플란트의 초기 골유착성을 향상시키기 위해 골과의 직접적으로 접촉되는 임플란트 표면에 특성이 매우 중요하다. 수많은 연구 결과들을 통하여 임플란트 표면의 비표면적 이 크고, 거칠기 값이 크면서도, 젖음성이 우수한 경우 골유착 및 세포 부착이 향상되는 것으로 보고되고 있다[51]. 따라서 이와 같은 요구사항을 충족시키기 위해서 치과용 임 플란트 소재로 주로 활용되고 있는 Ti-6Al-4V 합금 표면에 양극산화법을 이용하여 3 차원적으로 연결된 다공성 산화피막층을 형성시켰으며, 이 때 PEO 처리시간을 1, 3, 5 및 10분으로 제어하여 표면특성 변화를 고찰하고자 하였다. 또한 생체친화성을 향상시 키기 위한 방법으로 전해액의 조성을 제어하여 Ca 와 P 이온과 같은 기능성 물질을 함 침시켰다. 이 후 표면적과 표면거칠기를 증가시키기 위해 형성된 다공성 산화피막층 위 에 화학적 조성, 인가전압, 전극, 표면처리 시간 등을 달리하여 나노튜브 구조를 갖는 산 화피막층을 형성시켜 표면특성을 고찰하고자 하였다.

제 1 절. PEO 표면처리 시간에 따른 표면 morphology 변화

Fig. 4의 경우 Ti-6Al-4V 합금 표면위에 Ca 와 P 이온이 함유된 전해질 용액을 이용 하여 다공성 산화피막층 (PEO layer)이 형성된 표면의 미세구조를 각각 1,000배, 5,000 배, 10,000배로 관찰한 결과이다. 표면처리 시간과 관계없이 모두 다공성 구조를 갖는 미 세구조를 나타내었으며, 표면처리 시간이 증가할수록 기공의 크기가 커지면서도 분화구 형태를 갖는 기공의 수가 증가하는 것으로 나타났다. PEO 표면처리 시간을 증가시킬수 록 기공의 특성이 변화하는 미세구조가 나타난 것으로 판단된다. 이는 양극산화 시 얇은 barrier 층이 형성되고, 산화피막의 barrier 층에 전압을 인가시킴에 따라 표면이 절연과 피에 의하여 spark 방전현상을 발생시키며 이를 통해 표면에 미세기공을 형성시킨다[52, 53]. 10분 동안 표면처리 한 샘플의 사진을 Fig. 4 (d-2)에 나타내었듯이, 일부에서 미세 균열이 관찰되었다. 이는 280V의 높은 전압 하에서 상대적으로 오랜 시간 노출시킴에 따라 반응 에너지의 상승, 산화피막의 결정 구조 변화에 따른 체적변화, 기공의 크기, 급 격한 두께 변화[54]로 나타난 것으로 판단된다. 이를 통하여 PEO 처리 시 유지시간에 따라 표면의 기공특성이 변화하는 것을 확인하였다.

- 19 -



PEO 처리시간에 따른 표면에 형성된 기공특성을 관찰하기 위해 분석 프로그램 (ImageJ)을 이용하여 분석한 결과를 Fig. 5 와 Table 6에 나타내었으며, 기공의 특성들 중에서도 기공률, 단위 면적당 기공의 수, 기공의 최대/최소 크기를 나타내었다. 기공률 에 경우 PEO-1 min 샘플에서 27.2%로 가장 넓은 면적을 차지하고 있었으며, 표면처리 시간이 증가 할수록 감소하여 PEO-10 min 샘플에서는 19.2%까지 감소하는 경향성을 보였다. 단위 면적당 기공의 수는 PEO-1 min 샘플에서 44.2±3.2개로 나타났으며, 표면 처리 시간이 증가할수록 단위 면적당 기공의 수는 감소하여 PEO-10 min 샘플의 경우 34.2±7.6개로 감소하는 경향성을 보였다. 또한 기공의 최대 크기는 PEO-1 min 샘플에서 2.0±0.9 µm 크기로 측정되었으나, 표면처리 시간을 증가시킬수록 기공의 크기가 증가하 여 PEO-10 min 샘플의 경우 4.6±1.2 \mu 크기를 갖는 것으로 나타났다. 최소 기공크기에 경우에도 표면처리시간이 증가함에 따라 PEO-1 min 샘플에서 0.8±0.2 µm, PEO-10 min 샘플에서는 1.4±0.3 µm 크기까지 증가하는 경향성을 보였다. PEO 표면처리 시간을 증가시킴에 따라 기공률과 기공 수는 감소하였으며, 최소/최대 기공의 크기가 증가하는 경향성을 보였다. PEO 처리의 경우, 인가전압과 표면처리 시간을 제어함에 따라 절연파 괴에 의하여 spark 방전현상을 일으키며 기공특성과 산화피막의 두께[55]를 변화 시킬 수 있다.

제 2 절. PEO 표면처리 후, 나노튜브 형성 표면 morphology 변화

Fig. 6에서는 PEO 층 위에 나노튜브를 형성시킨 시편의 표면 미세구조를 나타내었다. Fig. 6 (a) 샘플의 경우 1분 동안 PEO 층을 형성시킨 후, 나노튜브를 형성시킨 샘플의 표면을 나타낸 것인데, 산성인 전해질 용액에 노출시킴에 따라 Ti-alloy 계면에서 표면 처리층이 박리되는 현상이 관찰되었다. 이는 Ti-alloy 와 PEO 층 계면에 접착강도가 약 하고, 표면처리층의 두께가 얇게 형성됨에 따라 산성에 노출 시 다른 샘플들에 비하여 표면처리층의 박리가 쉽게 일어난 것으로 판단된다. Fig. 6 (b-d)의 경우, 표면에 나노기 공구조를 갖는 나노튜브가 형성됨을 확인하였으며, 초기 PEO 표면처리 시간이 증가됨 에 따라 나노튜브 구조가 부동태피막을 형성하지 못하는 부분에서 나타나는 경향을 보 였다. 이러한 결과는 초기 형성시킨 PEO 층의 morphology 특성과 전해액 변수(조성, pH, 온도)에 기인한 결과[56]로 판단된다.

PEO+Nanotube 샘플의 기공률, 직경, 벽 두께를 측정한 결과를 Table 8에 나타내었

- 20 -





다. 초기 PEO 처리시간이 증가됨에 따라 단위면적당 기공 면적은 40.2% (PEO+Nanotube-1 min)에서 48.7% (PEO+Nanotube-10 min)까지 증가하였으며, 기공의 크기는 52.3±8.1 nm (PEO+Nanotube-1 min)에서 80.3±16.2 nm (PEO+Nanotube-10 min)까지 증가하는 것으로 나타났다. 벽두께의 경우, 36.2±6.1 nm (PEO+Nanotube-1 min)에서 30.2±11.5 nm (PEO+Nanotube-10 min)로 감소하는 경향성을 나타내었다. 이 러한 결과가 나타난 원인으로는 전해액의 조성, 인가전압, pH의 변화에 따라 morphology 특성이 변화한 것으로 생각되며, 초기에 형성시킨 PEO 표면처리 시간 또한 영향[57]을 미치는 것으로 판단된다.





Table 6 Variation of the area occupied by pores per unit area, the number of pores, and the average size of pores with PEO time after PEO treatment.

	Ratio of area occupied by	Number	Average size of small		
Sample	pore/area of non-occupied	of pore	and large pore (µm)		
	by pore (%)	$/ (10 \ \mu m)^2$	Maximum	Minimum	
PEO-1 min	27.2	44.2 ± 3.2	2.0 ± 0.9	0.8 ± 0.2	
PEO-3 min	26.6	42.4 ± 5.1	2.2 ± 0.3	1.1 ± 0.4	
PEO-5 min	22.7	$40.6~\pm~4.2$	2.3 ± 0.5	1.2 ± 0.2	
PEO-10 min	19.2	$34.2~\pm~7.6$	4.6 ± 1.2	1.4 ± 0.3	





	Ratio of area occupied by	Tube dimensions (nm)		
Sample	pore/area of non-occupied	Inner	Wall	
	by pore (%)	diameter	thickness	
PEO+Nanotube-1 min	_	_	-	
PEO+Nanotube-3 min	40.2	52.3 ± 8.1	36.2 ± 6.1	
PEO+Nanotube-5 min	46.4	77.2 ± 12.5	$32.6~\pm~9.3$	
PEO+Nanotube-10 min	48.7	80.3 ± 16.2	30.2 ± 11.5	

Table 7 Dimensions of nanotubes fabricated through anodic oxidation.







Fig. 4. The surface morphologies of PEO film on Ti-6Al-4V with 280V : (a) 1 min (1.0k), (a-1) 1 min (5.0k), (a-2) 1 min (10.0k), (b) 3 min (1.0k), (b-1) 3 min (5.0k), (b-2) 3 min (10.0k), (c) 5 min (1.0k), (c-1) 5 min (5.0k), (c-2) 5 min (10.0k), (d) 10 min (1.0k), (d-1) 10 min (5.0k), and (d-2) 10 min (10.0k).







Fig. 5. FE-SEM image (5.0k) and pore distributions by ImageJ program :
(a) 1 min-PEO, (a-1) ImageJ image of 1 min-PEO, (b) 3 min-PEO, (b-1)
ImageJ image of 3 min-PEO, (c) 5 min-PEO, (c-1) ImageJ image of 5 min -PEO, (d) 10 min-PEO, and (d-1) ImageJ image of 10 min-PEO.







Fig. 6. The surface morphologies of PEO+Nanotube film on Ti-6Al-4V with 30V :
(a) 1 min (1.0k), (a-1) 1 min (20.0k), (a-2) 1 min (100.0k), (b) 3 min (1.0k), (b-1) 3 min (20.0k), (b-2) 3 min (100.0k), (c) 5 min (1.0k), (c-1) 5 min (20.0k), (c-2) 5 min (100.0k), (d) 10 min (1.0k), (d-1) 10 min (20.0k), and (d-2) 10 min (100.0k).



제 3 절. PEO 표면처리 시간에 따른 표면 조성 변화

PEO 표면처리를 통하여 다공성 산화피막층을 형성하였으며, 이 때 기능성 물질로 Ca 와 P 이온을 함침함으로써 생체활성도를 높이고자 하였다. Table 8은 PEO 처리시간에 따른 Ca, P 이온의 함량과 Ca/P ratio를 나타낸 표이다. PEO 처리시간을 증가시킬수록 Ca 와 P 이온의 함량은 증가하는 것으로 나타났으며, Ca/P ratio 또한 증가하는 경향성 을 보였다. PEO 층의 기능성 이온의 함량이 표면과 기공에서 각기 다르게 나타났으며, 상대적으로 기공에서 Ca, P 이온의 함량이 표면에 비하여 높았으나 Ca/P ratio의 경우 표면이 상대적으로 높은 값을 나타내었다. Ca/P ratio의 경우 1.67에 근접할수록 자연 뼈 와 유사한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있으며, HA, β-TCP, 및 TTCP 등 칼숩-포 스페이트계 세라믹 소재들을 활용한 표면처리 방법들이 연구되고 있다. 본 실험에서 행 한 방법은 전해액 내에 Ca 와 P 이온을 혼합하여 전기화학적인 방법으로 표면처리 하였 으며, 이 방법의 경우 Ca/P 조성 및 결정크기를 제어하기가 쉬우며, 넓은 영역의 코팅이 가능, 높은 비표면적, 공정 시간이 짧고 간단하다. 그러나 낮은 결합력과, 표면에 전도성 을 갖는 소재에 국한되어 적용이 가능하다는 단점이 존재한다[58].

PEO 산화피막층 위에 나노튜브를 형성한 샘플의 경우, 초기 PEO 표면처리 시간을 증가시킴에 따라 Ca 와 P 이온의 함량이 높아졌으며, 표면보다는 기공에서 이온 (Ca, P)의 함량이 더 높은 것으로 나타났다. 또한 Ca/P ratio의 경우 기공부분에서 더 높은 것으로 나타났다. PEO 단일층에 비하여 Ca, P 이온의 함량과 비율이 낮게 나타난 이유 는 나노튜브 형성 시 사용한 불화물 전해액 사용으로 인하여 낮은 결합력을 갖는 코팅 층이 일부 용해[59, 60]되어 나타난 결과이다. 이를 개선하기 위해서는 초기 PEO 표면처 리 시, 전해액의 Ca, P 이온의 농도 및 pH 제어를 통하여 개선이 가능 할 것으로 생각 된다. 더욱 안정화 된 코팅막을 얻기 위해서는 열수처리 또는 고온 열처리와 같은 후속 처리를 통하여 Ti 합금과 산화피막 간에 결합력을 강화[61]시킬 수 있다.

Fig. 7과 8은 PEO 처리한 시편과 PEO-Nanotube 표면처리 된 시편의 표면의 Ti, Al, V, O, Ca, P 이온들을 mapping한 결과를 나타내었는데, 모든 표면에서 균질한 분포도를 갖는 것으로 관찰되었다. PEO-Nanotube 샘플의 경우, PEO 처리된 시편의 표면에 비하 여 Ca 와 P 이온의 분포농도가 상대적으로 적게 나타났는데, 이는 EDS 조성 분석 결과 와 일치하는 결과이다.





The results of EDS analysis								
Treatment time Sample		1 min	3 min	5 min	10 min			
Surface (PEO)	Ca	5.41	6.50	6.86	8.52			
	Р	4.71	5.42	5.65	6.19			
	Ca/P ratio	1.15	1.20	1.21	1.38			
Pore (PEO)	Ca	5.68	6.53	7.43	9.68			
	Р	5.03	5.77	6.34	8.16			
	Ca/P ratio	1.12	1.13	1.17	1.19			
Surface (PEO+Nanotube)	Ca	_	0.06	0.19	0.27			
	Р	-	2.33	3.09	3.61			
	Ca/P ratio	-	0.03	0.06	0.07			
Pore (PEO+Nanotube)	Ca	_	0.09	0.19	0.30			
	Р	-	1.82	3.13	3.47			
	Ca/P ratio	-	0.04	0.06	0.08			

Table 8 EDS results from pore inside and outside with Ca and P concentration after PEO and PEO+Nanotube.





Fig. 7. EDS-mapping images (10.0k) of PEO-treated surface with time : (a) 1 min, (b) 3 min, (c) 5 min, and (d) 10 min.







Fig. 8. EDS-mapping images (100.0k) of TiO₂ nanotube surface after PEO-treatment with time : (a) 3 min, (b) 5 min, and (c) 10 min.



Collection @ chosun

제 4 절. PEO 표면처리 시간에 따른 TiO2 결정상 관찰

양극산화법을 통하여 Ti-6Al-4V 합금 표면에 TiO₂ 산화피막층을 형성시킬 때, 인가 전압과 유지시간에 따라 barrier 층에 유전파괴현상에 의해 산화피막층 두께 및 결정구 조가 변화하게 된다[62]. TiO₂의 결정상의 경우, 저온에서는 아나타제 (anatase)상이 안 정하며, 고온에서는 루틸 (rutile)상이 안정한 것으로 알려져 있으며, 아나타제상에서 루 틸상으로 상전이 온도는 915°C 로 알려져 있다. 준안정상 (metastable)인 아나타제 결정 성이 낮다는 연구 결과가 보고되어 왔으나, 골과 유사한 apatite의 형성에 있어서 Son 등과 Uchida 등은 아나타제상이 더 우수한 특성을 나타내는 것을 보고한바 있다[63-65].

Fig. 9는 Ti-6Al-4V 시편의 계면에 양극산화법을 이용하여 TiO₂ 산화피막층의 결정 상을 관찰한 결과를 나타내었으며, 표면처리 조건에 따른 아나타제 결정상의 크기변화 를 Table 9에 나타내었다. Fig.9 (a)의 경우 PEO법을 통하여 표면처리 시간을 달리하여 다공성 산화피막층을 형성시킨 시편의 상을 관찰한 결과이다. 표면처리 시간과 관계없 이 25도 부근에서 TiO₂ 결정상 중 하나인 아나타제상이 관찰되었으며, JCPDS (joint committee on powder diffraction standards, PCPDFWIN) #21-1272와 XRD pattern을 대조하여 확인하였다. PEO 처리시간이 증가할수록 아나타제상의 결정크기가 1분 동안 표면처리 한 샘플의 경우 43.124 nm로 나타났으며, 10분 동안 표면처리 한 샘플의 경우 47.664 nm로 증가하는 것으로 나타났다. 표면처리 시간 증가 및 표면온도가 변화함에 따라 결정화와 입자성장[66]이 일어난 것으로 판단된다.

Fig. 9 (b)의 경우 PEO 층 위에 나노튜브를 형성시킨 샘플의 결정상을 관찰한 결과를 나타낸 것인데, PEO+Nanotube-1 min 샘플의 경우, 25도 부근에서 비정질상이 관찰되었 으며, 이러한 이유는 나노튜브 형성 시, 불산 전해액에 의하여 산화피막 층에 두께가 상 대적으로 얇고, 결합이 약하게 형성됨에 따라 표면에서 박리현상에 의한 결과로 생각된다.

PEO+Nanotube-3, 5, 10 min 샘플에서는 25도 부근에서 아나타제상이 관찰되었으며, 초기 PEO 처리시간이 증가할수록 결정의 크기가 소폭 증가하는 경향성 보였으나, PEO 단일 층에 비하여 아나타제상의 결정크기가 약 5배 작은 것으로 나타났다. XRD pattern 분석을 통하여 초기 PEO 처리시간이 아나타제상의 결정크기에 영향을 미치는 것을 확 인하였다.

양극산화공정을 통하여 형성된 산화피막층의 경우 전해질 용액 조성과 인가한 전압의 세기에 의해 절연파괴 현상에 기인하여 spark 방전현상이 표면에서 일어나게 되어 포어 가 형성되고, 산화피막층이 두께가 증가하게 된다[67]. 인가전압이나 유지시간이 증가할 수록 표면의 반응에너지가 커지며, 이로 인하여 기공의 크기 및 산화피막층의 결정상의 크기 또한 변화하게 된다.





Phase	Surface	Duration	Diffraction	FWHM	Crystallite
	Treatment	(min)	angle (2 0)	(radian)	size (nm)
Anatase	PEO	1	25.441	0.003299	43.124
		3	25.593	0.003159	45.043
		5	25.670	0.003124	45.554
		10	25.449	0.002985	47.664
	PEO	1	_	-	_
		3	25.579	0.016493	8.627
	Nanotube	5	25.396	0.014434	9.855
		10	25.561	0.014416	9.858

Table 9 Crystallite size of anatase phase with the condition of PEO treatment and PEO+Nanotube treatment.







Fig. 9. XRD patterns of anodic oxide film on Ti-6Al-4V alloys with surface treatment : (a) PEO and (b) PEO+Nanotube samples.



제 5 절. PEO 표면처리 시간에 따른 표면 젖음성 및 거칠기 변화

Fig. 10은 PEO 처리시간에 따른 젖음성 시험 결과를 나타낸 것이며 Fig. 10 (a)의 경우 PEO 처리된 시편의 접촉각을 측정한 결과이다. 1분 동안 PEO 처리한 샘플의 경 우 71.13±1.15°로 나타났으며, 10분 동안 처리한 샘플에서는 78.66±3.88°로 접촉각이 증 가하는 경향을 보였다. 기공률이 크고 단위 면적당 기공의 수가 많으며, 기공의 최대/ 최소 크기가 작은 샘플에서 상대적으로 작은 접촉각을 나타내었다.

Fig. 10 (b)은 PEO 산화피막층 위에 나노튜브를 형성시킨 샘플의 접촉각을 측정한 결과를 나타낸 것이며, 표면에 형성시킨 나노튜브 구조로 인하여 친수성을 보이며 계 면에서 접촉각이 거의 0도에 가까웠다. 이러한 표면특성으로 인하여 임플란트 표면처 리로 적용 시, 임플란트와 골과의 사이에서 골융합성이 매우 뛰어나고 세포의 분화와 성장이 잘 될 것으로 판단되며, 생체친화적인 표면처리 방법이 될 것으로 판단된다[68].

Fig. 11은 PEO 처리시간에 따른 표면거칠기 변화를 측정한 결과이다. 1분 동안 PEO 처리한 시편의 경우 0.386±0.041 µm 크기를 갖는 것으로 나타났으며, 10분 동안 PEO 처리한 시편의 경우 0.402±0.014 µm 크기를 갖는 것으로 나타났다. 이와 같은 차이를 보이는 것은 PEO 단일층의 표면 기공 크기, 기공률, 기공수에 영향을 받은 것으로 판단된다.

PEO+Nanotube 형성시킨 시편의 표면의 경우 거칠기값이 큰 폭으로 변화 된 것으로 나타났다. PEO+Nanotube-1 min 시편의 경우, 표면층 박리현상에 의하여 0.234±0.017 µm로 작은 값을 나타내었으나, 초기 PEO 시간을 3, 5, 10분으로 증가시킨 시편의 경우, 0.624±0.054 µm, 1.626±0.377 µm, 1.811±0.175 µm로 PEO 단일층을 형성시켰을 때보다 상 대적으로 큰 값을 갖는 것으로 나타났으며, 이와 같은 차이를 보이는 것은 PEO 단일층 의 표면 기공 특성에 영향으로 생각되며, 나노튜브 형성 시, PEO 시간이 증가함에 따라 PEO 과정에서 형성된 부동태 형성막이 불소이온에 의해 침식되지 않고 남아있기 때문 이다. 또한, 나노튜브 구조적 특성이 표면장력을 낮추어 접촉각이 낮게 나타난 것으로 생각되며, 이러한 나노 구조적 특성을 바탕으로 임플란트와 조골세포 사이의 세포접착능 과 세포성장 및 분포가[69, 70] 향상될 것으로 판단된다.







Fig. 10. Surface wettability of anodic oxide film on Ti-6Al-4V alloys with surface treatment : (a) PEO and (b) PEO+Nanotube samples.







Fig. 11. Surface roughness (Ra) of anodic oxide films on Ti-6Al-4V alloys with surface treatment.



제 6 절. PEO 표면처리 시간에 따른 표면 경도값 변화

일반적으로 Ti 임플란트를 표면처리 하는 이유는 장시간 구강 내에 사용되어야 하므 로 내마모성, 내식성, 내화학성 등이 요구되는데, 표면처리를 함으로서 화학적 안정성을 개선하여 임플란트의 수명을 연장하기 위함이다. 또한 표면처리를 함으로서 임플란트와 골간에 접하는 표면적을 증가시켜 골간에 단단한 결합을 형성함과 동시에 치료시간 단 축이라는 효과를 보기 위해 행해지고 있다[71].

Fig. 12는 PEO 처리시간에 따른 표면 경도값 변화를 측정한 것이다. PEO 처리시간이 증가할수록 경도값은 상승하는 것으로 나타났으며, PEO 단일 산화피막층을 형성시켰을 때 1 min 285±11 Hv, 3 min 296±13 Hv, 5 min 309±12 Hv, 10 min 320±11 Hv 값으로 표면처리 시간에 따라 증가하는 경향성을 보였으며, 측정부위에 따라 큰 차이를 보이지 않았으며 균질한 특성을 보였다. 그러나 PEO+Nanotube 처리한 샘플의 경우, 1 min 282±31 Hv, 3 min 286±37 Hv, 5 min 301±29 Hv, 10 min 302±38 Hv, 초기 PEO 처리시 간에 따라 경도값은 증가하였으며, PEO 단일층에 비하여 상대적으로 표준편차값이 큰 차이를 보이는 것으로 나타났다. 이는 표면에 형성된 나노튜브층이 치밀하지 못하며, PEO 과정에서 형성된 부동태피막과 불소이온의 영향을 받아 에칭 된 영역이 존재하여 측정부위에 따라 경도값의 표준편차가 큰 차이를 보인 것으로 판단된다. 또한 PEO 처리 시간이 증가함에 따라 경도값이 증가하는데 표면에 두꺼운 산화피막의 형성 때문에 증 가한 것으로 판단된다.







Fig. 12. Vicker's hardness of anodic oxide film on Ti-6Al-4V alloys with surface treatment.



제 5 장. 결론

본 실험은 양극산화법을 이용하여 Ti-6Al-4V 합금 표면에 Ca 와 P 이온이 함유된 2개의 서로 다른 나노구조를 갖는 산화피막층을 형성시켰으며, 초기 PEO 표면처리 시 간 제어에 따른 표면특성 변화를 고찰하고자 하였으며. 이에 따라 아래와 같은 결론을 도출하였다.

- PEO 처리를 통하여 Ti-6Al-4V 합금 표면에 0.6-5.8 µm 크기의 기공을 갖는 다공 성 산화피막층을 형성하였으며, 일부 PEO-10 min 샘플에서 높은 인가전압에 상대 적으로 장시간 노출시킴에 따라 미세균열이 관찰되었다. PEO 처리시간이 증가할수 록 기공률 및 기공수는 감소, 기공의 최대/최소 크기는 증가하는 것으로 나타났다.
- PEO+Nanotube 처리한 샘플의 경우 32-96 nm 크기를 갖는 나노튜브를 형성하였으며, PEO+Nanotube-1 min 샘플에서는 표면박리현상이 관찰되었다. 또한, 초기 PEO 처리시간이 증가됨에 따라, 기공률과 나노튜브 크기는 증가하였으며, 나노튜브 벽두께는 감소하였다.
- 3. 전기화학적으로 함침한 기능성 이온의 함량을 관찰한 결과, PEO 처리시간이 증가 함에 따라 Ca 와 P 이온의 함량과 Ca/P ratio가 증가하는 것으로 나타났으며, 나노 튜브 처리 시 불산 분위기 전해액에 의하여 함량이 감소하였다.
- 4. 표면처리층에 TiO₂ 결정상을 관찰한 결과, 아나타제상이 관찰되었으며, 결정상의 크기는 표면처리 시간이 증가함에 따라 약간 증가하였으며, PEO 단일층의 아나타 제 결정크기가 상대적으로 더 크게 성장한 것으로 나타났다.
- 5. 젖음성 측정결과, PEO 처리시간을 증가함에 따라 액체와 계면 간에 형성된 접 촉각의 크기는 증가하였으며, PEO+Nanotube 샘플의 경우 표면에 형성된 나노튜브 구조에 의하여 높은 친수성을 나타내었다.
- 6. 초기 PEO 처리시간 변화에 따른 표면거칠기값 (Ra)을 측정한 결과, 표면처리 시간



을 증가시킴에 따라 표면거칠기값은 증가하는 것으로 나타났으며, PEO+Nanotube 표면처리 한 샘플에서 상대적으로 더 큰 값으로 측정되었다.

7. 산화피막층 표면의 경도값을 측정한 결과, 초기 PEO 처리시간에 영향을 받는 것 으로 나타났으며, PEO+Nanotube 샘플보다는 PEO 처리한 샘플에서 더 높은 값을 나타내었다.

결론적으로, 미세구조적의로 균열이나 결함이 없으면서도 기공의 분포 특성이 우수 하며, 생체활성도 및 기계적 물성이 우수한 조건은 초기 PEO 처리시간을 5분으로 제 어한 후, 형성된 다공성 산화피막층 위에 나노튜브를 형성시킨 샘플에서 가장 뛰어난 특성을 가지는 것으로 확인되었다.





참고문헌

- 1. V. Karageorgiou, D. Kaplan., Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis., Biomaterials., 26. (2005) pp.5474–5491
- M. S. Kim, Y. J. Kim, Y. H. Kim., Effect of alloying concentration and crystal structure on an anodic oxide layer formed on Ti-Ni alloy., J. Kor. Met. Mater., 56. (2018) pp.652-657
- K. T. Kim, H. W. Cho, H. Y. Chang, Y. S. Kim., Effect of manufacturing process on electrochemical properties of CP-Ti and Ti-6Al-4V alloys., J. Corros. Sci. Technol., 17. (2018) pp.22–31
- 이강., 전기화학증착법으로 수산화인화석을 코팅한 Ti 합금의 표면특성과 생체적 합성., 조선대학교 대학원 박사학위 논문., (2010)
- I. J. Hwang, H. C. Choe., Pore shape change and apatite formation on Zn and Si ion-doped HA films on Ti-6Al-4V after plasma electrolytic oxidation treatment., J. Nanotechnol., 18. (2018) pp.1442-1444
- 6. H. S. Kim, K. T. Kim, G. S. Cho, H. J. Kang, K. H. Kim, W. Y. Kim., Titanium alloys for biomedical applications., J. Kor. Met. Mater., 22. (2009) pp.15–21
- N. R. Park, I. J. Shon., Fabrication and properties of nanostructured 3Ti-2Al₂O₃ composites by a pulsed current activated sintering method., J. Kor. Met. Mater., 51. (2013) pp.821-828
- I. S. Chung, S. M. Choi., A study of porcelain bond strength to cast Ti Alloy with respect to change of surface characteristic., J. Kor. Acad. Dent. Technol., 30. (2008) pp.65–71
- M. Paulose, K. Shankar, S. Yoriya, H. E. Prakasam, O. K. Varghese, G. K. Mor, T. A. Latempa, A. Fitzgerald, C. A. Grimes., Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 μm in length., J. Phys. Chem. B., 110. (2006) pp.16179–16184
- C. A. Grimes., Synthesis and application of highly ordered arrays of TiO₂ nanotubes., J. Mater. Chem., 15. (2007) pp.1451–1457
- 11. A. Kar, K. S. Raja, M. Misra., Electrodeposition of hydroxyapatite onto nanotubular TiO₂ for implant applications., Surf. Coat. Technol., 201. (2006)



pp.3723-3731

- I. Weiss, F. H. Froes, D. Eylon, G. E. Welsch., Modification of alpha morphology in Ti-6Al-4V by thermomechanical processing., J. Metall. Trans. A., 17. (1986) pp.1935-1947
- K. Karthik, V. Srinivasan, B. Karthikeyan., Morphological investigations of nanostructured ZrO₂ coating on Ti - 6Al - 4V by scanning electron microscopy and scanning probe microscopy., J. Adv. Microsc. Res., 13. (2018) pp.155–159
- I. J. Hwang, H. C. Choe, W. A. Brantley., Electrochemical characteristics of Ti-6Al-4V after plasma electrolytic oxidation in solution containing Ca, P and Zn ions., Surf. Coat. Technol., 320. (2017) pp.458-466
- D. Krupa, J. Baszkiewicz, J. A Kozibowski, A. Barcz, J. W. Sobzak, A. Biliniski, M. D. Lewandowska-Szumiel, B. Rajchel., Effect of calcium-ion implantation on the corrosion resistance and biocompatibility of titanium., Biomaterials., 22. (2001) pp.2139–2151
- H. C. Choe, Y. M. Ko., Effects of HA/TiN coated film on the surface activation of bone plate alloys., Mater. Sci. Forum., 475. (2005) pp.2287–2290
- M. McCracken., Dental implant materials: commercially pure titanium and titanium alloys., J. Prosthod., 8. (1999) pp.40–43
- 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) pp.244–250
- P. I. Brånemark, R. Adell, T. Albrektsson, U. Lekholm, S. Lundkvist, B. Rockler., Osseointegrated titanium fixtures in the treatment of edentulousness., Biomaterials., 4. (1983) pp.25–28
- 20. Y. H. Shih, C. T. Lin, C. M. Liu, C. C. Chen, C. S. Chen, K. L. Ou., Effect of nano-titanium hydride on formation of multi-nanoporous TiO₂ film on Ti., Appl. Surf. Sci., 253. (2007) pp.3678–3682
- K. D. Groot, R. Geesink., Plasma sprayed coatings of hydroxylapatite., J. Biomed. Mater. Res., 21. (1987) pp.1375–1381
- 22. M. Long, H. J. Rack., Titanium alloys in total joint replacement a materials





science perspective., Biomaterials., 19. (1998) pp.1621-1639

- 23. C. X. Wang, M. Wang, X. Zhou., Nucleation and growth of apatite on chemically treated titanium alloy: an electrochemical impedance spectroscopy study., Biomaterials., 24. (2003) pp.3069–3077
- 24. J. Chen, J. G. C. Wolke, K. D. Groot., Microstructure and crystallinity in hydroxyapatite coating., Biomaterials., 15. (1994) pp.396–399
- 25. S. Ding., Properties and immersion behavior of magnetron-sputtered multi-layered hydroxyapatite/titanium composite coatings., Biomaterials., 24. (2003) pp.4233-4238
- 26. S. Ding, C. Ju, J. C. Lin., Characterization of hydroxyapatite and titanium coatings sputtered on Ti-6Al-4V substrate., J. Biomed. Mater. Res., 44. (1999) pp.266–279
- S. Oh, R. R. Finones, C. Darajo, L. Chen, S. Jin., Growth of nano-scale hydroxyapatite using chemically treated titanium oxide nanotubes., Biomaterials., 26. (2005) pp.4938–4943
- Y. Li, C. Yang, H. D. Zhao, S. Qu., New developments of Ti-based alloys for biomedical applications., Materials., 7. (2014) pp.1709–1800
- 29. X. Zhu, K. Kim, Y. Jeong., Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterials., Biomaterials., 22. (2001) pp.2199–2206
- 30. J. Ma, C. Wang, K. W. Peng., Electrophoretic deposition of porous hydroxyapatite scaffold., Biomaterials., 24. (2003) pp.3505–3510
- 31. G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes., Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays., Nano Lett., 5. (2005) pp.191–195
- 32. G. E. Thompson., Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications., Thin Solid Films., 297. (1997) pp.192–201
- 33. 김성중, 최진섭., 양극산화를 이용한 다공성 타이타니아 제조 및 임플란트 적용 기
 술., 세라미스트., 4. (2007) pp.18-27
- 34. X. Liu, P. K. Chub, C. Ding., Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications., J. Mater. Sci. Eng R., 47.



(2004) pp.49-121

- 35. Y. H. Jeong, E. S. Kim, W. A. Brantly, H. C. Choe., Morphology of hydroxyapatite nanoparticles in coatings on nanotube-formed Ti-Nb-Zr alloys for dental implants., Vacuum., 107. (2014) pp.297–303
- 36. S. Y. Park, C. I. Jo, H. C. Choe, W. A. Brantley., Hydroxyapatite deposition on micropore-formed Ti-Ta-Nb alloys by plasma electrolytic oxidation for dental applications., Surf. Coat. Technol., 294. (2016) pp.15–20
- 37. D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu., Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation., J. Mater. Res., 16. (2001) pp.3331-3334
- 38. L. V. Taveiraa, J. M. Macákb, H. Tsuchiyab, L. F. P. Dicka, P. Schmuki., Initiation and growth of self-organized TiO₂ nanotubes anodically formed in NH₄F/(NH₄) 2SO₄ electrolytes., J. Electrochem. Soc., 152. (2005) pp.405–410
- 39. 황인조., RF-sputtering법으로 PEO 처리된 Ti-6Al-4V 합금 표면에 아연코팅 피 막의 표면특성., 조선대학교 대학원 석사학위 논문., (2018)
- 40. Y. Yang, J. L. Ong., Bond strength compositional and structural properties of HA coating on Ti substrate, ZrO₂-coated Ti substrate, and TPS-coated Ti substrate., J. Biomed. Mater. Res., 64. (2003) pp.509–516
- 41. D. Krupa, J. Baszkiewicz, J. A. Kozubowski, A. Barcz, J. W. Sobzak, A. Bilniski, M. D. Lewandowska–Szumiel, B. Rajchel., Effect of calcium and phosphorus ion implantation on the corrosion resistance and biocompatibility of titanium., Biomaterials., 2. (2001) pp.2139–2151
- 42. H. Brauner., Corrosion resistance and biocompatibility of physical vapor deposition coatings for dental applications., Surf. Coat. Technol., 62. (1993) pp.618–625
- J. I. Kang, M. K. Son, H. C. Choe., Hydroxyapatite coatings containing Mn and Si on the oxidized Ti-6Al-4V alloy for dental applications., J. Nanosci. Nanotechnol., 18. (2018) pp.833–836
- 44. 김비룡., 플라즈마 전해 산화된 생체용 Ti 합금의 표면특성., 조선대학교 대학원 박사학위 논문., (2018)
- 45. K. Lee, H. C. Choe., Effect of electrolyte concentration on formation of calcium





phosphate films on Ti-6Al-4V by electrochemical deposition., J. Nanosci. Nanotechnol., 17. (2017) pp.2743-2746

- M. G. Park, H. C. Choe., Functional elements coatings on Ti-6Al-4V alloy by plasma electrolytic oxidation for biomaterials., J. Nanosci. Nanotechnol., 19. (2019) pp.1114-1117
- 47. H. C. Choe., Nanotubular surface and morphology of Ti-binary and Ti-ternary alloys for biocompatibility., Thin Solid Films., 519. (2011) pp.4652-6457
- 48. A. R. Rafieerad, E. Zalnezhad, A. R. Bushroa, A. M. S. Hamouda, M. Sarraf, B. Nasiri-Tabrizi., Self-organized TiO₂ nanotube layer on Ti-6Al-7Nb for biomedical application., Surf. Coat. Technol., 265. (2015) pp.24-31
- D. Regonini, A. Satka, A. Jaroenworaluck, D. W. E. Allsopp, C. R. Bowen, R. Stevens., Factors influencing surface morphology of anodized TiO₂ nanotubes., Electrochimica. Acta., 74. (2012) pp.244–253
- 50. 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) pp.105–112
- 51. 정은혜., 양극산화법을 이용한 니오븀과 티타늄 금속산화물의 나노구조체 제조및 응용., 인하대학교 대학원 박사학위 논문., (2013)
- 52. R. Palanivelu, S. Kalainathan, A. R. Kumar., Characterization studies on plasma sprayed (AT/HA) bi-layered nano ceramics coating on biomedical commercially pure titanium dental implant., J. Ceram. Inter., 40. (2014) pp.7745-7751
- 53. W. Lee, R. Ji, U. Gosele, K. Nielsch., Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization., J. Nat. Mater., 5. (2006) pp.741-747
- M. V. Diamanti, B. D. Curto, M. Pedeferri., Anodic oxidation of titanium: from technical aspects to biomedical applications., J. Appl. Biomater. Biomech., 9 (2011) pp.55–69
- 55. F. C. Walsh, C. T. J. Low, R. J. K. Wood, K. T. Stevens, J. Archer, A. R. Poeton, A. Ryder., Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of





anodized coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys., J. Surf. Eng. coat., 87. (2009) pp.122–135

- 56. 김정재., 플라즈마 전해 산화 후 마그네슘이 도핑된 수산화인회석을 코팅한 치과 임플란트용 Ti-25Ta-xHf 합급의 표면특성., 조선대학교 대학원 박사학위 논문.,
 (2016)
- 57. G. A. Crawford, N. Chawla, K. Das, S. Bose, A. Bandyopadhyay., Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO₂ nanotube on titanium substrate., J. Acta Biomaterialia., 3. (2007) pp.359–367
- 58. S. C. Kim, M. J. Hwang, W. Y. Lee, Y. J. Park, H. J. Song., Hydroxyapatite coatings on titanium using electrochemical depositon method at body fluid temperature., J. Kor. Dent. Mater., 45. (2018) pp.221–232
- 59. R. Narayanan, T. Y. Kwon, K. H. Kim., TiO₂ nanotubes from stirred glycerol/NH₄F electrolyte: roughness, wetting behavior and adhesion for implant applications., J. Matal. Chemi. Phys., 117. (2009) pp.460–464
- G. P. Sklar, H. Singh, V. Mahajan, D. Gorhe, S. A. Namjoshi, J. C. Lacombe., Nanoporous titanium oxide morphologies produced by anodizing of titanium., J. Matal. Res. Soci., 876. (2011) pp. 1–2
- 61. A. Hazra, K. Dutta, B. Bhowmik, V. Manjuladevi, R. K. Gupta, P. P. Chattopadhyay, P. Bhattacharyya., Structural and optical characterizations of electrochemically grown connected and free-standing TiO₂ nanotube array., J. Elect. Mater., 43. (2014) pp.3229–3235
- J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal, E. Mahe., Structure and composition of passive titanium oxide films., J. Mater. Sci. Eng B., 47. (1997) pp.235–243
- 63. T. Albrektsson., Osseointegrated titanium implants., Acta. Orthop. Scand., 52. (1981) pp.155–170
- 64. J. Lausmaa., Multi-technique surface char acterization of oxide film of electropolished and anodically oxidized titanium., Appl. Surf. Sci., 45. (1990) pp.189–200
- 65. M. Uchida, H. M. Kim, T. Kokubo, S. Fujibayashi, T. Nakamura., Structural





dependence of apatite formation on titania gels in a simulated body fluid., J. Biomed. Mater. Res., 64. (2003) pp.164–170

- 66. L. H. Li, Y. M. Kong, H. W. Kim, Y. W. Kim, H. E. Kim, S. J. Heo, J. Y. Koak., Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-are oxidation. Biomaterials., 25. (2004) pp.2867–2875
- 67. G. Gonzalez, S. M. Saraiva., Isoelectric points for niobium and vanadium pentoxides., J. Disper. Sci. Tech., 15. (1994) pp.123-132
- J. E. Davies, B. Lowenberg, A. Shiga., The bone-titanium interface in vitro., J. Biomed. Mat. Res., 24. (1990) pp.1289–1306
- H. Nakae, R. Inui, Y. Hirata, H. Saito., Efects of surface roughness on wetability., Acta. Mater. 46. (1998) pp.2313–2318
- 70. M. F. Semlitsch, H. Weber, R. M. Streicher, R. Schon., Joint replacement components made of hot-forged and surface treated Ti-6Al-7Nb alloy., Biomaterials., 13. (1992) pp.781-788
- 71. H. J. Song., Advanced surface modification techniques for enhancing osseointergration of titanium implant., J. Kor. Dent. Assoc., 48. (2010) pp.96–105

