



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](#)

2019년 08월

2019년 08월
석사학위 논문

석사학위논문

플라즈마 전해 산화 및 스퍼터링 방법으로 수산화인회석을 코팅한 Ti-40Ta-xNb 합금의 표면특성

임상규

플라즈마 전해 산화 및 스퍼터링
방법으로 수산화인회석을 코팅한
Ti-40Ta-xNb 합금의
표면특성

조선대학교 대학원

광기술공학과

임 상 규

플라즈마 전해 산화 및 스퍼터링
방법으로 수산화인회석을 코팅한
Ti-40Ta-xNb 합금의 표면특성

Surface Characteristics of Hydroxyapatite Coated
Ti-40Ta-xNb Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation and
Sputtering Methods

2019년 08월 23일

조선대학교 대학원

광기술공학과

임 상 규

플라즈마 전해 산화 및 스퍼터링
방법으로 수산화인회석을 코팅한
Ti-40Ta-xNb 합금의 표면특성

지도교수 최 한 철

이 논문을 공학석사학위신청 논문으로 제출함

2019년 04월 15일

조선대학교 대학원

광기술공학과

임 상 규

임상규의 석사학위논문을 인준함

위 원 장 김병훈 교 수 (인)

위 원 안상건 교 수 (인)

위 원 최한철 교 수 (인)

2018년 05월

조선대학교 대학원

목 차

LIST OF TABLES	iii
LIST OF FIGURES	iv
ABSTRACT	viii
I . 서론	01
II . 이론적 배경	03
II . 1. 생체재료의 특성	03
II . 2. 티타늄 합금	07
II . 2. 1. α 티타늄 합금	11
II . 2. 2. $\alpha + \beta$ 티타늄 합금	11
II . 2. 3. β 티타늄 합금	12
II . 3. 바이오 용 티타늄 합금	14
II . 4. 티타늄 합금에 첨가되는 원소	16
II . 4. 1. 탄탈륨 (Ta) 원소	16
II . 4. 2. 니오븀 (Nb) 원소	16
II . 5. 티타늄 합금의 표면 처리	18
II . 5. 1. 플라즈마 전해 산화 (PEO) 공정	18
II . 5. 2. RF-마그네트론 스퍼터링의 원리	21
II . 5. 3. 수산화인회석 (HA)의 물성 및 구조	23
III . 실험방법	26
III . 1. Ti-40Ta-xNb 합금의 제조	26
III . 2. Ti-40Ta-xNb 합금의 미세구조 관찰	26
III . 3. 플라즈마 전해 산화 (PEO) 처리	26
III . 4. RF-마그네트론 스퍼터링 코팅	29
III . 5. Ti-40Ta-xNb 합금의 표면특성 분석	31
III . 6. Ti-40Ta-xNb 합금의 기계적 특성	32
III . 6. 1. 나노인덴테이션에 의한 탄성계수 및 경도 측정	32
III . 6. 2. 원자탐침현미경에 의한 표면거칠기 측정	32

III . 7. 표면의 젖음성 측정	32
III . 8. 생체유사용액 (SBF)에서 수산화인회석 형성	34
IV . 실험결과 및 고찰	36
IV . 1. Ti-40Ta-xNb 합금의 미세구조 관찰 및 상분석	36
IV . 2. Ti-40Ta-xNb 합금의 기계적 특성	41
IV . 2. 1. 나노인덴테이션에 의한 탄성계수 및 경도 측정 결과	41
IV . 3. PEO 처리된 Ti-40Ta-xNb 합금의 표면특성	45
IV . 3. 1. Ca/P 전해질에서 PEO 처리 된 Ti-40Ta-xNb 합금의 표면특성 분석	45
IV . 3. 2. 1M H ₃ PO ₄ 전해질에서 PEO 처리 된 Ti-40Ta-xNb 합금의 표면특성 분석	46
IV . 3. 3. 1M H ₃ PO ₄ 전해질에서 PEO 처리 후 스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 Ti-40Ta-xNb 합금의 표면특성 분석	57
IV . 4. PEO 처리된 Ti-40Ta-xNb 합금의 생체적합성	61
IV . 4. 1. 표면처리에 따른 Ti-40Ta-xNb 합금의 표면거칠기 실험 결과	61
IV . 4. 2. 표면처리에 따른 Ti-40Ta-xNb 합금의 젖음성 측정 결과	65
IV . 4. 3. 표면처리에 따른 Ti-40Ta-xNb 합금의 수산화인회석 형성 및 성장 결과	69
V . 결론	82
- 참고문헌 -	84

LIST OF TABLES

Table 1. Properties of biomaterials	04
Table 2. Summary of physical properties of pure titanium	10
Table 3. Mechanical properties of titanium and its alloys	13
Table 4. Young's modulus of conventional biomedical titanium alloys	15
Table 5. Overview of surface modification methods for titanium and its alloys for implants	19
Table 6. Properties, preparations, and occurrence of the biologically relevant phosphates	24
Table 7. The condition of plasma electrolytic oxidation	28
Table 8. RF-magnetron sputtering condition	30
Table 9. Concentration of human plasma and SBF solution	35
Table 10. Vickers hardness and elastic modulus values of Ti-40Ta-xNb alloys	43
Table 11. The changes of pore size factors by PEO-treatment	52
Table 12. Surface roughness of PEO-treated Ti-40Ta-xNb alloys	63
Table 13. Contact angles of PEO-treated Ti-40Ta-xNb alloys	67
Table 14. EDS analysis results of bone growth in SBF solution for 1 and 3 days after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions	73
Table 15. EDS analysis results of bone growth in SBF solution for 1 and 3 days after PEO-treatment in solution containing 1M H_2PO_4 ion	77
Table 16. EDS analysis results of bone growth in SBF solution for 1 and 3 days with HA coating by sputtering after PEO-treatment in solution containing 1M H_2PO_4 ion	80
Table 17. The Ca/P ratio of surface treated Ti-40Ta-xNb alloys	81

LIST OF FIGURES

Fig. 1. The cytotoxicity of metal elements	05
Fig. 2. Polarization resistance and biocompatibility of various metal elements	06
Fig. 3. Allotropic transformation of titanium	09
Fig. 4. Ti-Ta phase diagram	17
Fig. 5. Schematic diagrams of electrode processes in electrolysis of aqueous solutions	20
Fig. 6. RF-magnetron sputtering system	22
Fig. 7. Hydroxyapatite structure	25
Fig. 8. Equilibrium wetting state of liquid	33
Fig. 9. XRF analysis of Ti-40Ta-xNb alloys quenched at 0 °C after heat treatment at 1050 °C for 1h in Ar atmosphere: (a) Ti-40Ta-0Nb, (b) Ti-40Ta-3Nb, (c) Ti-40Ta-7Nb, and (d) Ti-40Ta-15Nb	38
Fig. 10. Optical microstructures of Ti-40Ta-xNb alloys quenched at 0 °C after heat treatment at 1050 °C for 1h in Ar atmosphere: (a, a-1) Ti-40Ta-0Nb, (b, b-1) Ti-40Ta-3Nb, (c, c-1) Ti-40Ta-7Nb, and (d, d-1) Ti-40Ta-15Nb	39
Fig. 11. XRD analysis of Ti-40Ta-xNb alloys quenched at 0 °C after heat treatment at 1050 °C for 1h in Ar atmosphere: (a) Ti-40Ta-0Nb, (b) Ti-40Ta-3Nb, (c) Ti-40Ta-7Nb, and (d) Ti-40Ta-15Nb	40
Fig. 12. Nano-indentation test results of Ti-40Ta-xNb alloys after heat treatment at 1050 °C for 1h in Ar atmosphere followed by 0°C water quenching	42
Fig. 13. Vickers hardness and elastic modulus values of Ti-40Ta-xNb alloys after heat treatment at 1050 °C for 1h in Ar atmosphere followed by 0°C water quenching	44
Fig. 14. FE-SEM images of Ti-40Ta-xNb alloys after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions: (a, a-1) Ti-40Ta-0Nb, (b, b-1) Ti-40Ta-3Nb, (c, c-1) Ti-40Ta-7Nb, and (d, d-1) Ti-40Ta-15Nb	48

Fig. 15. Result of EDS analysis after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions: (a) Ti-40Ta-0Nb, (b) Ti-40Ta-3Nb, (c) Ti-40Ta-7Nb, and (d) Ti-40Ta-15Nb 49

Fig. 16. Result of EDS-mapping analysis after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions: (a) Ti-40Ta-0Nb, (b) Ti-40Ta-3Nb, (c) Ti-40Ta-7Nb, and (d) Ti-40Ta-15Nb 50

Fig. 17. FE-SEM images Ti-40Ta-xNb alloys after PEO-treatment in solution containing 1M H₃PO₄ ion: (a, a-1) Ti-40Ta-0Nb, (b, b-1) Ti-40Ta-3Nb, (c, c-1) Ti-40Ta-7Nb, and (d, d-1) Ti-40Ta-15Nb 51

Fig. 18. The changes of pore size factors after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions 53

Fig. 19. The changes of pore size factors after PEO-treatment in solution containing 1M H₃PO₄ ion 54

Fig. 20. The changes of number of pores factors by PEO-treatment 55

Fig. 21. XRD analysis of PEO-treated Ti-40Ta-xNb alloys in various electrolytic solutions: (A) PEO-treatment in solution containing Ca and P ions, (B) PEO-treatment in solution containing 1M H₃PO₄ ion, (a) Ti-40Ta-0Nb, (b) Ti-40Ta-3Nb, (c) Ti-40Ta-7Nb, and (d) Ti-40Ta-15Nb 56

Fig. 22. FE-SEM images of HA coated Ti-40Ta-xNb alloys by RF-magnetron sputtering after PEO-treatment in solution containing 1M H₃PO₄ ion: (a ~ a-2) Ti-40Ta-0Nb, (b ~ b-2) Ti-40Ta-3Nb, (c ~ c-2) Ti-40Ta-7Nb, and (d ~ d-2) Ti-40Ta-15Nb 58

Fig. 23. EDS analysis results of HA coated Ti-40Ta-xNb alloys by RF-magnetron sputtering after PEO-treatment in solution containing 1M H₃PO₄ ion: (a) Ti-40Ta-0Nb, (b) Ti-40Ta-3Nb, (c) Ti-40Ta-7Nb, and (d) Ti-40Ta-15Nb 59

Fig. 24. XRD analysis of HA coated Ti-40Ta-xNb alloys by RF-magnetron sputtering after PEO-treatment in solution containing 1M H₃PO₄ ion: (a) Ti-40Ta-0Nb, (b) Ti-40Ta-3Nb, (c) Ti-40Ta-7Nb, and (d) Ti-40Ta-15Nb 60

Fig. 25. Surface roughness of PEO-treated Ti-40Ta-xNb alloys: (a ~ d) Ti-40Ta-0Nb, (a-1 ~ d-1) Ti-40Ta-3Nb, (a-2 ~ d-2) Ti-40Ta-7Nb, (a-3 ~ d-3) Ti-40Ta-15Nb, (a ~ a-3) Etched surface, (b ~ b-3) PEO-treatment in solution containing Ca and P ions, (c ~ c-3) PEO-treatment in solution containing 1M H₃PO₄ ion, and (d ~ d-3) HA sputtering after PEO-treatment in solution containing 1M H₃PO₄ ion 62

Fig. 26. Surface roughness of PEO-treated Ti-40Ta-xNb alloys 64

Fig. 27. Contact angles of PEO-treated Ti-40Ta-xNb alloys: (a ~ d) Ti-40Ta-0Nb, (a-1 ~ d-1) Ti-40Ta-3Nb, (a-2 ~ d-2) Ti-40Ta-7Nb, (a-3 ~ d-3) Ti-40Ta-15Nb: (a ~ a-3) Etched surface, (b ~ b-3) PEO-treatment in solution containing Ca and P ions, (c ~ c-3) PEO-treatment in solution containing 1M H₃PO₄ ion, and (d ~ d-3) HA sputtering after PEO-treatment in solution containing 1M H₃PO₄ ion 66

Fig. 28. Contact angles of water droplets measured on the different surface treatment..... 68

Fig. 29. FE-SEM images of bone growth in SBF solution for 1 day after PEO-treatment solution containing Ca and P ions: (a ~ a-2) Ti-40Ta-0Nb, (b ~ b-2) Ti-40Ta-3Nb, (c ~ c-2) Ti-40Ta-7Nb, and (d ~ d-2) Ti-40Ta-15Nb 71

Fig. 30. FE-SEM images of bone growth in SBF solution for 3 day after PEO-treatment solution containing Ca and P ions: (a ~ a-2) Ti-40Ta-0Nb, (b ~ b-2) Ti-40Ta-3Nb, (c ~ c-2) Ti-40Ta-7Nb, and (d ~ d-2) Ti-40Ta-15Nb 72

Fig. 31. FE-SEM images of bone growth in SBF solution for 1 day after PEO-treatment in solution containing 1M H₃PO₄ ion: (a ~ a-2) Ti-40Ta-0Nb, (b ~ b-2) Ti-40Ta-3Nb, (c ~ c-2) Ti-40Ta-7Nb, and (d ~ d-2) Ti-40Ta-15Nb 74

Fig. 32. Results of EDS analysis of precipitates after PEO-treatment in solution containing 1M H₃PO₄ ion 75

Fig. 33. FE-SEM images of bone growth in SBF solution for 3 day after PEO-treatment in solution containing 1M H₃PO₄ ion: (a ~ a-2) Ti-40Ta-0Nb, (b ~ b-2) Ti-40Ta-3Nb, (c ~ c-2) Ti-40Ta-7Nb, and (d ~ d-2) Ti-40Ta-15Nb 76

Fig. 34. FE-SEM images of bone growth in SBF solution for 1 day with HA coating by sputtering after PEO-treatment in solution containing 1M H₃PO₄ ion: (a ~ a-2) Ti-40Ta-0Nb, (b ~ b-2) Ti-40Ta-3Nb, (c ~ c-2) Ti-40Ta-7Nb, and (d ~ d-2)

Ti-40Ta-15Nb	78
Fig. 35. FE-SEM images of bone growth in SBF solution for 3 day with HA coating by sputtering after PEO-treatment in solution containing 1M H_2PO_4 ion: (a ~ a-2) Ti-40Ta-0Nb, (b ~ b-2) Ti-40Ta-3Nb, (c ~ c-2) Ti-40Ta-7Nb, and (d ~ d-2) Ti-40Ta-15Nb	
Ti-40Ta-15Nb	79

ABSTRACTS

Surface characteristics of hydroxyapatite coated Ti-40Ta-xNb alloys by plasma electrolytic oxidation and sputtering methods

Sang-Gyu Lim

Advisor : Prof. Han-Cheol Choe, Ph. D.

Dept. of Photonic Engineering

Graduate School of Chosun University

In this study, Ti-40Ta-xNb alloys was prepared by adding alloy elements such as tantalum (Ta) and niobium (Nb) to improve the surface properties and biocompatibility of pure titanium and titanium alloys. Ceramic coating such as hydroxyapatite (HA) was formed on the surface through plasma electrolytic oxidation (PEO) and RF sputtering, and the surface characteristics and biocompatibility of the alloy were investigated through various experiments.

Ti-40Ta-xNb alloys were based on Ti-40Ta binary alloys, and Nb contents were changed to 0, 3, 7, and 15 wt.%. After the Ti-40Ta-xNb alloys were prepared, it was homogenized at 1050 °C for 1 hour in an Ar gas atmosphere and then quenched in ice water at 0 °C. The electrochemical oxidation film was formed by using surface treatment with 0.15 M calcium acetate monohydrate + 0.02 M calcium glycerophosphate electrolyte and 1M H₃PO₄ electrolyte under two electrolyte conditions at 280 V for 3 minutes. Then, HA was coated on the H₃PO₄ PEO-treated surface by RF-sputtering method.

The mechanical properties of the Ti-40Ta-xNb alloys surface were measured by nano-indentation of elastic modulus and vickers hardness, and surface roughness was measured by atomic force microscope (AFM). To investigate biocompatibility, contact angle was measured by wettability test, and then apatite formation on coated surface was observed in simulated body fluid (SBF) for 1 and 3 days.

The surface properties of the alloy can be measured by optical microscopy,

field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive X-ray spectrometer (EDS), and X-ray diffractometer (XRD).

The results were obtained as follows:

1. The microstructure of Ti-40Ta-xNb alloys changed from α " to β phase as the content of Nb increased. When HA was coated, both the anatase phase and the HA phase were observed. As the content of Nb increased, the anatase phase was decreased.

2. As the content of Nb in Ti-40Ta-xNb alloys increased, the vickers hardness and elastic modulus values decreased.

3. Porous surface was formed by the PEO-treatment and crater shape was formed. The pore size increased as the content of Nb increased. From the result of EDS analysis, Ti, Ta, and Nb elements were uniformly distributed on the surface.

4. As the content of Nb increased, the surface roughness decreased. In the case of PEO-treatment in solution containing 1M H_2PO_4 ion, the roughness decreased compared to PEO-treatment in solution containing Ca and P ions. In the case of HA sputtered samples, the surface roughness increased. The contact angle was increased with increasing Nb content, and especially, contact angle of HA sputtered surface was higher than that of PEO-treated surface.

5. From the immersion test in the SBF solution for 1 and 3 days, bone-like apatite was formed from the inside of the pores of the PEO-treated Ti-40Ta-xNb alloys and apatite was widely distributed. As the content of Nb increased, the formation of apatite decreased, and in the case of HA sputtered samples, bone-like apatite was slightly formed compared to PEO-treatment in solution containing Ca and P ions.

In conclusion, the Ti-40Ta-xNb alloys showed the low elastic modulus and formed a porous structure on the surface with a large surface area for cell growth and proliferation. Thus, it is confirmed that this alloy can be used for implant materials with high biocompatibility.

1. 서론

Titanium (Ti)은 산소가 포함된 분위기에 노출 되었을 때, Ti 산화물 (주로 TiO_2) 이 표면에 형성되며 이러한 산화물은 표면 부식 반응이 억제되는 부동태 금속 (value metal, Al, Ta, Nb, V, 및 W 등) 중 하나이다 [1]. 이때 생성 되는 TiO_2 산화막은 보통 2~5 nm의 두께를 가지며 내식성을 향상시키는 것으로 알려져 있다 [2]. 또한 이러한 내식성의 향상은 생체 내에서 금속의 용출을 억제하여 생체적합성을 증가 시키는 것으로 알려져 있다 [3,4]. 하지만 자연적으로 생긴 TiO_2 산화막층과 뼈와의 골융합 (osseintegration)이 원만하게 이루어지지 않아 임플란트 시술 후 지속적으로 파괴가 일어난다. 또한 일반적으로 사용되는 Ti-6Al-4V 합금의 탄성계수는 피질골 (10-30 GPa)과 비교할 때 높은 탄성계수 (110 GPa)를 갖는다. 이러한 Ti 합금을 생체 내에 매식 하였을 경우 골과 합금 간의 탄성계수 차이로 인해 응력 차폐 현상 (stress shielding)이 발생 하면서 인접한 골에 높은 응력이 전달되어 생체적합도가 크게 감소하거나 임상적으로 실패가 발생한다 [5]. 또한, aluminium (Al) 원소가 알츠하이머병을 유발시키는 원인으로 알려지면서 Al 원소를 대체하려는 연구가 진행되었을 뿐만 아니라 vanadium (V) 원소 또한 유해한 독성을 유발하기 때문에 Semlitsch [6] 등은 V 원소 대신 Nb 및 Fe 원소를 첨가하여 Ti-6Al-7Nb 및 Ti-5Al-2.5Fe 합금을 개발함으로써 생체적합성, 기계적 특성, 내식성 및 마모저항성이 우수한 생체재료를 개발하였다. 그러나 골 섬유조직의 분해와 신경계의 이상을 유발할 수 있는 Al 원소를 여전히 함유하고 있다. 이러한 이유로, 새로운 Ti 합금의 재료로서 체심입방정 (BCC) β 상의 안정화를 위한 무독성 합금 원소인 molybdenum (Mo), tantalum (Ta), zirconium (Zr), niobium (Nb), 및 stannum (Sn) 등의 원소를 첨가한 β 형 Ti 합금 개발에 대한 관심이 증가하고 있다 [7]. Zhou [8] 등에 의하면 Ti-Ta 합금은 골과 유사한 탄성계수를 갖는 것과 동시에 높은 강도를 갖기 때문에 생체재료를 대체 할 수 있는 가능성을 갖는다고 보고하였다. β 형 Ti 합금은 $\alpha + \beta$ 형 Ti 합금에 비해 열처리가 쉽고 경화능이 크며 BCC 구조에 의한 연신율의 증가와 같은 많은 이점이 있을 뿐만 아니라 파괴인성에도 뛰어난 특성을 보여 연구가 집중 되고 있다 [9]. Nb 원소 또한 Ta 원소와 마찬가지로 효과적인 β 안정화 원소 중 하나이며 탄성계수를 크게 낮추는 것으로 나타났다. Ti 및 Ta 원소는 주기율표에서 동일한 시리즈에 속하며 Ti-Ta 합금에 Nb 원소를 첨가하면 우수한 기

계적 특성 및 생체적합성을 가질 것으로 판단되어 [10-12] 이를 이용한 합금제조 연구가 필요하였다.

골과 합금 사이의 결합을 증가시키기 위해 Ti 합금의 표면개질을 통해 생체 활성도 증진에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [13]. Ti 합금 표면조직의 개선을 통해 골조직이 생체 역학적인 방법으로 우수한 결합을 유도하기 위해 졸 - 겔 기술, 생체유사용액 (SBF, simulated body fluid) 침지, 화학처리, 플라즈마 분무, 열수처리, 및 양극 산화 및 마이크로 아크 산화 (MAO)와 같은 표면상의 코팅의 화학적 및 생물학적 특성을 개선하기 위한 다양한 기술이 개발되었다. 이러한 기술들 중에서 전기 화학적 방법에 의한 Ti 합금 표면의 양극산화 처리 방법이 비교적 간단하고 표면처리 비용이 저렴하며, 다공성 산화 피막 형성 시 전해 공정 변수인 인가전압, 전류, 시간, 다양한 표면 형상에 적용이 가능하다는 장점을 가지고 있다 [14-16]. 또한, 미세기공의 비표면적이 넓을수록 골과 합금의 접촉률이 증가하고 다공성 산화피막의 합금에서 골조직과의 결합성이 우수한 것으로 알려져 있다.

골과 결합을 증진시키기 위한 다른 방법으로는 Ti 합금 표면에 수산화인회석 (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)을 코팅하는 방법이 있으며 이는 보통 플라즈마 전해 산화 (PEO) 법을 이용한다. HA는 화학적 및 구조적 측면에서 골 무기질 성분과의 유사성으로 인해 우수한 생체 활성 및 상용성을 가진 매우 유망한 세라믹 물질이다 [17,18]. HA 코팅은 펄스가 높은 음극 전류에서인가 될 때 표면으로 끌려 당겨졌고 OH^- 및 PO_4^{3-} 이온은 반응 후 HA의 전기 화학 증착을 야기하였다 [19]. HA의 일반 화학식은 $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ 이다. M은 일반적으로 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Na^+ , K^+ , 및 Al^{3+} 와 같은 1가 및 3가 양이온과 같은 2가 양이온이고, XO_4 는 일반적으로 PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , 및 AsO_4^{3-} 이다. 마지막으로, Y는 1가의 음이온 인 OH^- , F^- , Cl^- , 및 Br^- 이다 [20,21]. 또한 RF-스퍼터링법은 재료의 내식성을 향상시키는데 중요한 역할을 한다고 보고되어있다. RF-스퍼터링법을 이용하여 합금 표면에 코팅함으로써 생체 안정성을 확보할 수 있으나 표면특성에 관한 연구는 미미한 상태이다.

따라서, 본 연구에서는 탄성계수를 낮추기 위해 Ti-Ta 합금에 β 안정화 원소인 Nb 원소를 0, 3, 7, 및 15 wt.% 첨가하여 삼원계 합금을 제조 후 균질화 처리를 하였다. 이후 H_3PO_4 및 Ca/P 이온이 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링법에 의해 HA를 코팅하였다. 표면코팅 후 비커스 경도, 탄성계수, 및 표면 거칠기 시험으로 기계적 특성을 조사하였고, 젖음성 시험, 및 SBF 침지와 같은 다양한 시험을 통하여 표면의 생체적합성을 조사하였다.

II. 이론적 배경

II. 1. 생체재료의 특성 [22]

생체재료 합금을 선택하거나 개발할 때 반드시 지켜야 할 특성이 있다. 의료용 금속 재료의 특징은 금속과 초기 뼈 사이에서 섬유 세포의 결합성, 생체 내 환경에서의 내식성, 뼈 섬유 세포, 체액 및 혈액 사이의 부식 생성물과의 반응성에 의해 결정 된다. 표 1은 생체용 합금을 선택하거나 임플란트를 개발할 때 주의해야 하는 여러 특성을 보여준다.

그림 1은 금속 원소가 뼈 조직에 이식되었을 때 금속 산화물과 금속 이온 및 임플란트 주위에 형성된 뼈 섬유 세포의 세포 독성에 대한 연구 결과를 보여준다. Zr, Nb, Ta, Pt, 및 Ti는 생체 적합성이 우수한 것으로 나타났다. 반면에, Fe, Co, Bi, Ag, Sr, Mg, V, Cu, Zn, Cd, 및 Hg는 고도의 세포 독성 요소이다.

그림 2는 금속 원소의 분극저항성과 생체적합성을 조사한 결과이다. Zr, Ti, Nb, Ta, 및 Pt는 분극 저항의 정도에 따라 우수한 생체적합성을 갖는 금속 원소로 알려져 있으며, Co, Cu, Ni, 및 V는 생체적합성이 좋지 않은 것으로 알려져 있다.

Table 1. Properties of biomaterials.

Biocompatibility	- Osseointegration
	- Bio corrosion resistance
	- Adverse tissue reaction
Mechanical properties	- Elastic modulus
	- Tensile & yield strength
	- Elongation
	- Toughness
	- Fatigue crack initiation, propagation
	- Hardness, wear resistance

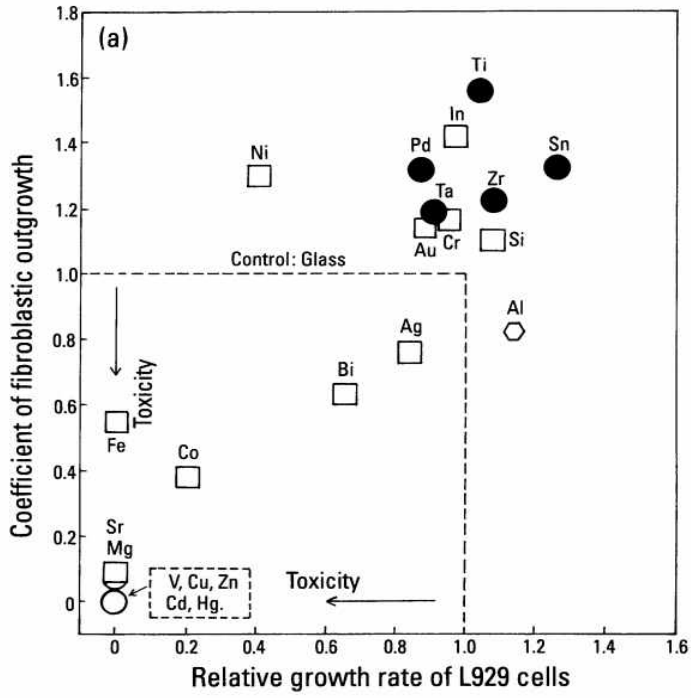


Fig. 1. The cytotoxicity of metal elements [22].

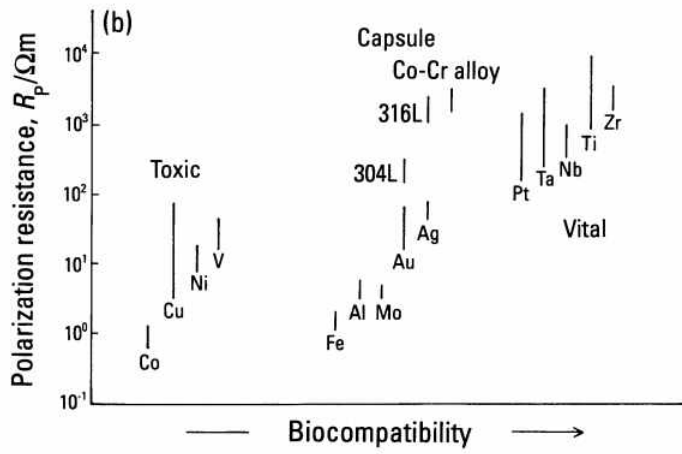


Fig. 2. Polarization resistance and biocompatibility of various metal elements [22].

II . 2. 티타늄 합금 [23,24]

티타늄 (Ti)은 1789년 영국의 W. Gregor가 콘월 지방에서 산출된 사철에서 새로운 산화물을 추출하였고 1795년 독일의 M. H. Klaproth는 헝가리산 금홍석에서 새로운 금속 원소를 발견하였다. 순수 Ti는 1910년 M. A. Hunter에 의해서 처음으로 분리가 되었고 상업용 Ti는 1950년 titanium metals company of america (TMCA)에 의해서 처음 생산되었다.

Ti 합금은 가볍고 기계적 강도가 강하며 독성이 없고 내식성이 다른 금속들보다 우수하기 때문에 우주 항공분야, 수송분야, 발전분야, 화학·화공분야, 정밀기계 분야, 의류분야 뿐만 아니라 여러 다양한 분야에서 사용되고 있다. Ti 합금은 비중이 4.51 g/cm^3 으로써 알루미늄 (2.71 g/cm^3)에 비해서는 1.6배 무겁고, 철 (7.87 g/cm^3)에 비해 60% 정도 가벼우며, 일반적으로 경금속으로 분류되는 금속이다. 비강도 (비중대비 강도)는 다른 경쟁 구조용 소재보다 월등히 높기 때문에 각종 산업분야에서 기존의 금속제품을 대체할 경우보다 효율적으로 경량화가 가능하다. 또한, Ti 합금은 타 소재에 비해 높은 내식성을 가지고 있으며, 특히 Cl^- 이온에 대한 내식성이 뛰어나 화학 장치 산업, 해양 구조물 및 생체의료 분야에서 강점이 있는 소재이다. 이와 같이 Ti의 내식성이 우수한 이유는 Ti 표면에 형성되는 산화 티타늄 피막 (TiO_2)이 견고하여 재료 내부로의 부식 억제 효과가 클 뿐만 아니라, 부동태 피막이 파괴 되더라도 즉시 재생되기 때문이다. 또한 Ti는 비중이 낮고 용점이 높으며 열 및 도전율이 낮은 특징이 있다.

Ti는 주기율표상 제 4주기, IV B 그룹에 위치한 원자번호 22번의 천이금속이며, 지각을 구성하고 있는 원소들 중 O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, 및 Mg 원소에 이어 9 번째로 풍부한 원소이다. 그림 3에서 나타내듯이 Ti에는 두 개의 동소체가 있다. 순수 Ti는 상온에서 조밀육방정 (HCP) 구조의 α 상으로 존재 하나 약 $882 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 평형 변태점을 가지며 상기 온도에서 체심입방정 (BCC) 구조의 β 상으로 상변태된다. 양극 변태점은 용접 또는 열처리에 의한 가열 및 냉각 속도에 의해 거의 변하지 않지만, 합금 원소의 첨가에 의해 크게 달라지며 상온에서도 $\alpha + \beta$ 또는 β 상의 공존 상으로 나타난다. 순수 티타늄의 주요 물성은 다음과 같다.

- (1) Ti는 1680 °C의 높은 녹는점이 있다.
- (2) 비중은 강철의 약 1/2 인 4.5 g/cm³이다.
- (3) 선팽창 계수는 낮고 오스테나이트계 스테인리스강의 계수의 약 1/20이다.
- (4) 열전도도는 강철의 1/4이며 오스테나이트 계 스테인리스강과 유사하다.
- (5) 탄성 계수는 낮고 오스테나이트계 스테인리스강의 1/2 정도이다.

Ti 합금은 α 형, near α 형, $\alpha + \beta$ 형, 및 β 형으로 분류되며 그 구조는 순수 Ti에 첨가되는 합금의 종류, 양, 가공 및 열처리에 의해 결정된다. 표 2는 비합금 티타늄의 물리적 특성에 대해 자세히 설명합니다. α 영역을 확대하면서 변태점을 증가시키는 Al, O₂, 및 N₂와 같은 원소는 α 안정화 원소이다. 반면에, V, Mo, Fe, Cr, 및 Mn 등은 변형점을 낮추어 β 영역을 확대 시킨다. Zr 및 Sn은 상전이와 관련이 없지만 α 및 β 상을 강화하는 요소이다.

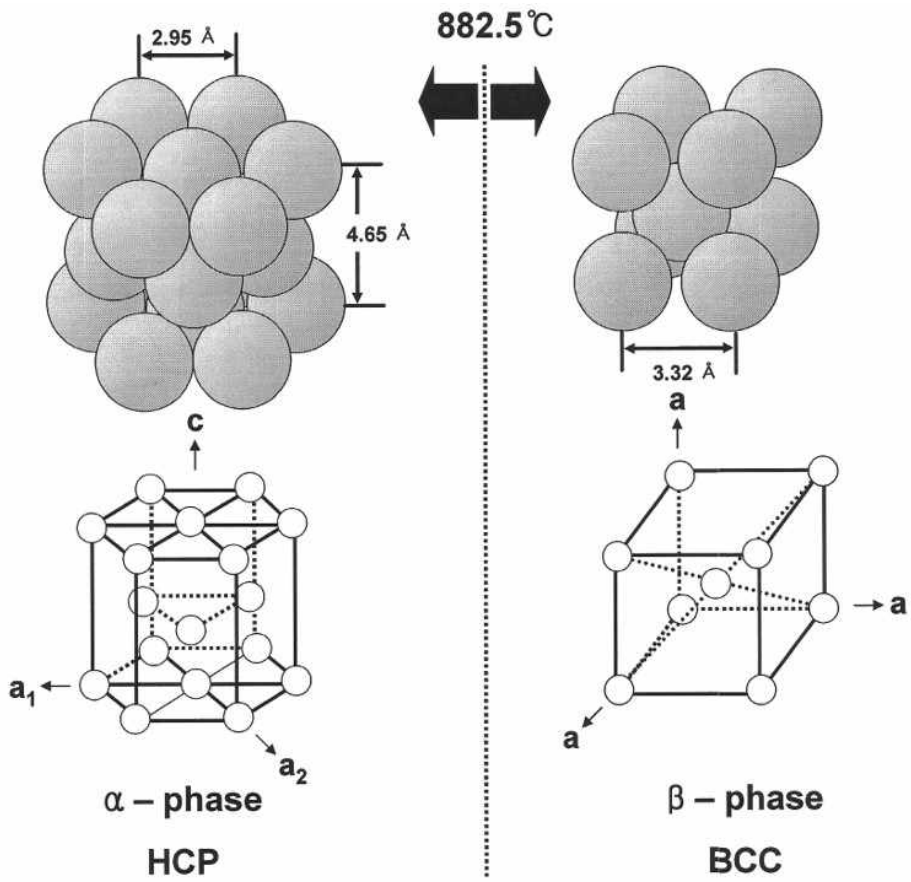


Fig. 3. Allotropic transformation of titanium [24].

Table 2. Summary of physical properties of pure titanium [22].

Property	Value
Atomic number	22
Atomic weight (g/mol)	47.90
Crystal structure	
Alpha, hexagonal, closely packer	
c (Å)	4.6832±0.0004
a (Å)	2.9504±0.0004
Beta, cubic, body centered	
a (Å)	3.28±0.003
Density (g cm ⁻³)	4.54
Coefficient of thermal expansion, α , at 20°C (K ⁻¹)	8.4 x 10 ⁻⁶
Thermal conductivity (W/(m K))	19.2
Melting temperature (°C)	1668
Boiling temperature (estimated) (°C)	3260
Transformation temperature (°C)	882.5
Electrical resistivity	
High purity ($\mu\Omega$ cm)	42
Commercial purity ($\mu\Omega$ cm)	55
Modulus of elasticity, α , (MPa)	105
Yield strength, α , (MPa)	692
Ultimate strength, α , (MPa)	785

II. 2. 1. α 티타늄 합금 [23]

α Ti 합금은 Ti-5Al-2.5Sn과 같이 Ti에 α 안정화 원소인 Al, O, N, Ga, 및 Ge 등을 첨가하여 고용체 강화 시킨 합금으로써 상온에서 HCP의 α 상을 갖는 Ti 합금이다. 일반적으로 α Ti 합금은 충분한 강도, 인성, 및 크리프 저항성 (creep resistance) 및 용접성 등을 갖는 것으로 알려져 있으며, 소성 변형이 어렵기 때문에 고온 구조용 합금으로 사용되고 있다. 일반적으로 열처리가 불가능하며 β Ti 합금에 비해 가공성이 떨어지는 단점을 가지고 있다. Zr, Mo, 및 V 등의 원소를 소량 첨가하여 가공성 및 합금의 조직을 개선할 수 있다.

II. 2. 3. $\alpha + \beta$ 티타늄 합금 [25]

$\alpha + \beta$ 형 Ti 합금은 상온의 평형상태에서 α 상과 β 상의 혼합조직을 갖는 Ti 합금으로써 α 안정화 원소와 β 안정화 원소를 복합 첨가하여 얻을 수 있다. 일반적으로 $\alpha + \beta$ 형 합금은 고온 강도가 우수하고 소성 가공성, 용접성, 주조성과 같은 제조능 (fabricability)이 좋은 것으로 알려져 있다. $\alpha + \beta$ 형 합금은 상온에서 10 ~ 50 % 범위의 β 상을 함유하는데, 이때 β 상이 20 % 이상인 경우에는 용접성이 크게 저하된다. 또한, $\alpha + \beta$ 형 합금은 가공 및 열처리에 의해 미세조직 제어와 β 상의 석출상 제어가 용이하여 기계적 특성을 크게 변화시킬 수 있다. β 상 영역에서 열간 가공하면 Ti 합금에서 전형적으로 나타나는 조대한 주조조직을 파괴하여 결정립을 미세화하고, 다시 β 영역 또는 $\alpha + \beta$ 영역에서 가공 및 열처리를 통해 α 상과 β 상의 체적률, 미세조직 등을 광범위하게 변화시킬 수 있다. 일반적으로 $\alpha + \beta$ 형 합금은 가공 열처리에 의해 등축조직, 판상조직, 미세침상조직, 조대침상조직 등을 얻을 수 있으며, 등축 α 상 조직의 경우 연성은 향상되지만 파괴인성은 저하되고, 침상 α 상 조직은 연성은 저하되지만 파괴인성과 파로강도는 상승하는 특징이 있다.

현재 $\alpha + \beta$ 형 합금인 Ti-6Al-4V 합금은 Ti 합금 전체 사용량 중 2/3을 차지할 정도로 많이 사용되고 있는데 인장강도 및 파괴인성이 높고 강도특성, 단조성, 성형성, 용접성, 및 고온특성이 우수하여 항공 엔진 및 기체 구조재료로써 다양하게 사용되고 있다.

II . 2. 4. β 티타늄 합금 [23,25]

β Ti 합금은 $\alpha + \beta$ 형 Ti 합금보다 다량의 β 안정화 원소인 Nb, V, Ta, 및 Mo 등을 첨가하여 고온에서 안정한 BCC 구조의 β 상을 상온에서도 안정하게 유지 되도록 한 합금이다. β 안정화 원소의 양을 많이 첨가하면 공냉에 의해서도 준안정한 β 상을 얻을 수 있다. 일정한 범위 내의 β 안정화 원소를 첨가할 경우 상온까지 유지되는 β 기지는 준안정상이며 β 변태 직하의 온도에서 유지시킬 경우 α 상으로 분해된다.

β 상 안정화 원소로는 β 전용고용형과 β 공석형 두가지가 있다. β 전용고용형에는 Mo, V, Ta, 및 Nb 등이 있고 β 공석형에는 Cr, Mn, Fe, Si, Co, Ni, 및 Cu 등이 있다. 준안정상의 β 상이 분해되면 먼저 α 고용체가 생기고 이 화합물 형태에 공석조직이 생긴다. 이때, Ni이나 Cu 같이 활성도가 큰 공석형 원소는 빠른 반응을 조장하고 Fe 및 Mn 등의 지연성 공석형 원소는 느린 반응을 유도한다.

β Ti 합금은 $\alpha + \beta$ 형 Ti 합금에 비해 열처리가 쉽고 경화능이 크며 BCC 구조에 의한 연신율의 증가 등 많은 이점이 있을 뿐만 아니라 파괴인성에서도 뛰어난 특성을 보이는 것으로 알려져 있다. 또한 β Ti 합금은 냉간가공성이 우수하며 가공 열처리에 의해 미세조직 제어가 가능하여 우수한 강도를 얻을 수 있고 용접성과 내식성도 우수하여 최근 들어 각종 β 형 합금의 개발이 이루어지고 있다.

Table 3. Mechanical properties of titanium and its alloys [23].

Alloy designation	Microstructure	Elastic modulus	Yield strength,	Ultimate strength
		E (GPa)	YS (MPa)	UTS (MPa)
cpTi	α	105	692	785
Ti-6Al-4V	α / β	110	850-900	960-970
Ti-6Al-7Nb (protasul-100)	α / β	105	921	1024
Ti-5Al-2.5Fe	α / β	110	914	1033
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	Metastable β	74-85	1000-1060	1060-1100
Ti-15Mo-5Zr-3Al	Metastable β	82	771	812
	Aged $\beta + \alpha$	100	1215	1310
Ti-0/20Zr-0/20Sn-4/8Nb-2/4Ta ⁺ (Pd, N, O)	α / β	N/A	726-990	750-1200
Ti-Zr	Cast α' / β	N/A	N/A	900
Ti-13Nb-13Zr	α' / β	79	900	1030
Ti-15Mo-3Nb-0.30 (21SRx)	Metastable $\beta + \text{silicides}$	82	1020	1020
Ti-35Nb-5Ta-7Zr (TNZT)	Metastable β	55	530	590
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0.40 (TNZT0)	Metastable β	66	976	1010
Bone	Viscoelastic composite	10-40	-	90-140

II . 3. 바이오 용 티타늄 합금 [25]

스테인리스 스틸, Co-Cr 합금, 순수 Ti 및 Ti 합금과 같은 금속 재료가 외과용 임플란트 재료에 사용되었다. Ti-6Al-4V ELI와 같은 $\alpha + \beta$ 형 Ti 합금은 높은 강도와 내부식성으로 인해 인공 고관절 및 치과용 임플란트에 가장 널리 사용되는 임플란트 재료이다. 그러나 Al 및 V과 같은 원소는 생체 내에서 독성 및 뼈와 비교되는 높은 탄성계수는 꾸준히 지적되고 있다. 최근 $\alpha + \beta$ 형 Ti 합금에 비하여 탄성계수가 낮고 내식성 및 조직반응성이 우수한 β Ti 합금이 개발되고 있다. 따라서 Nb, Ta, Zr, Mo, 및 Sn 등의 비독성 원소로 구성된 새로운 β Ti 합금이 사용되고 있다. 표 4는 각 Ti 합금의 탄성계수를 나타낸다.

Table 4. Young's modulus of conventional biomedical titanium alloys [25].

Chemical composition (mass %)	Young' s modulus (GPa)	
	S.T.	STA
Ti-6Al-4V ELI	112	112
Ti-13Nb-13Zr	64-77	81
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr ^b	65	84
Ti-16Nb-13Ta4-Mo ^b	91	113
Ti-29Nb-13Ta ^b	76	103
Ti-29Nb-13Ta-4Mo ^b	74	73
Ti-29Nb-13Ta-2Sn ^b	62	78
Ti-29Nb-13Ta-4.6Sn ^b	66	69
Ti-29Nb-13Ta-6Sn	74	73

^aST: as-solutionized; STA: aged after solutionized.

^bDesigned alloys.

II . 4. 티타늄 합금에 첨가되는 원소

II . 4. 1. 탄탈륨 (Ta) 원소 [26-28]

1802년 스웨덴에서 발견된 탄탈륨 (Ta)은 주기율표 제 5A족에 속하는 전이원소로 BCC 구조를 가지며 비중은 16.63 g/cm^3 이고 중점은 $2996 \text{ }^\circ\text{C}$ 로써 고융점을 가진 원소이다. 강회색의 단단한 금속으로, 전성 및 연성이 풍부하여 냉간가공이 용이하다. 또한, 생체 내 분위기에서 내식성이 우수할 뿐만 아니라 부식생성물과 섬유세포, 생체액 등과 해로운 반응이 없어 생체 친화성이 우수한 금속 원소로 알려져 있다. 강산이나 알칼리, 염수 등에 대한 내식성이 우수한 Ta은 산소 분위기에 노출할 경우 산소와 친화력이 좋은 특성으로 인해 표면에 Ta_2O_5 라는 안정한 산화 보호 피막이 형성하게 된다. β 안정화 원소인 Ta은 Ti에 첨가되어 합금을 이룰 경우 탄성계수를 감소시킬 수 있다고 보고되었다. 그림 4는 Ti-Ta 이원계 합금의 상태도를 보여준다.

II . 4. 2. 니오븀 (Nb) 원소 [29]

니오븀 (Nb)은 회색의 금속광택이 있으며 BCC 구조를 가지고 있다. 실온에서 장시간 대기에 노출되면 Nb_2O_5 산화막이 형성되고 청색을 띤다. 그것은 매우 순수한 상태에서 상대적으로 부드럽고 연성이지만, 불순물을 포함하면 단단하고 부서지기 쉬워진다. 모든 불순물을 완전히 제거하기가 어렵기 때문에 문헌에 보고된 물리적 특성은 약간 다르다. 융점은 $2468 \text{ }^\circ\text{C}$, 비등점은 $4758 \text{ }^\circ\text{C}$, 그리고 밀도는 8.57 g/cm^3 이다.

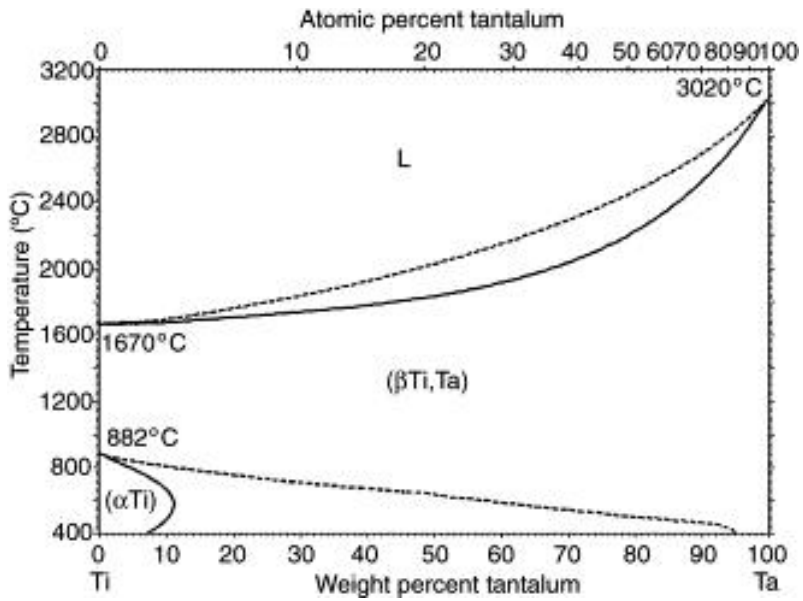


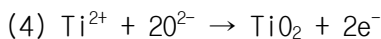
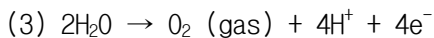
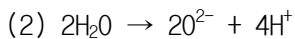
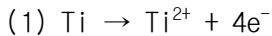
Fig. 4. Ti-Ta phase diagram [27,28].

II . 5. 티타늄 합금의 표면 처리

II . 5. 1. 플라즈마 전해 산화 (PEO) 공정 [30,31]

표 5는 Ti 합금에 대한 다양한 표면 개질 방법을 보여준다. 여러 가지 표면 개질 방법 중 하나인 플라즈마 전해 산화 (PEO, plasma electrolytic oxidation)는 고전압 스파크와 전기 화학적 산화를 결합한 방법으로써, Ti 및 Ti 합금과 같은 경금속에 세라믹 코팅을 형성하는 새로운 방법이다. 전해질에 Ca와 PO₄ 이온을 첨가하면 뼈와의 결합이 유도되므로 경제적이며 취급하기 쉬운 편리한 기술이다. 전기 화학적 표면처리에 의해 생성된 이러한 산화막은 두껍고 균일한 다공성 형태이다. 또한 HA와 인산 칼슘계로 구성되어 무기질, 무독성, 매우 높은 생체 활성과 생체적합성을 특징으로 한다. 이러한 산화물 피막은 제어가 가능한 형상 및 조성을 가지며 기재와의 결합력 및 내식성이 우수하다. 또한 플라즈마 용사 (plasma spray)에 의한 것보다 기계적 특성 및 접착력이 우수하다.

플라즈마 산화 공정 동안 애노드에서 발생하는 주요 반응은 다음과 같다:



수용액에서의 전기 분해 시 전극 반응을 그림 5에 나타내었다. 전해질을 포함하는 수용액에 전압을 가하면 양극의 표면에 산소 가스가 발생하거나 금속의 산화 반응이 일어난다. 음극에서는 수소 가스가 발생하거나 환원 반응이 일어난다.

Table 5. Overview of surface modification methods for titanium and its alloys for implants [23].

Surface modification methods	Modified layer	Objective
Mechanical methods		
Machining	Rough or smooth surface formed by subtraction process	Produce specific surface topographies; clean and roughen surface; improve adhesion in bonding
Grinding		
Polishing		
Blasting		
Chemical methods		
Chemical treatment		
Acidic treatment	<10nm of surface oxide layer	Remove oxide scales and contamination
Alkaline treatment	~ 1 μ m of sodium titanate gel	Improve biocompatibility, bioactivity or bone conductivity
Hydrogen peroxide treatment	~5nm of dense inner oxide and porous outer layer	Improving biocompatibility, bioactivity or bone conductivity
Sol-gel	~10 μ m of thin film, such as calcium phosphate, TiO ₂ and silica	Improve biocompatibility, bioactivity or bone conductivity
Anodic oxidation	~10nm to 40 μ m of TiO ₂ layer, adsorption and incorporation of electrolyte anions	Produce specific surface topographies; improved corrosion resistance; improve biocompatibility, bioactivity or bone conductivity
CVD	~1 μ m of TiN, TiC, TiCN, diamond and diamond-like carbon thin film	Improve wear resistance, corrosion resistance and blood compatibility
Biochemical methods	Modification through silanized titania, photochemistry, self-assembled monolayers protein-resistance, etc.	Induce specific cell and tissue response by means of surface-immobilized peptides, proteins, of growth factors
Physical methods		
Thermal spray		
Flame spray	~30 to ~200 μ m of coatings, such as titanium, HA, calcium silicate, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiO ₂	Improve wear resistance, corrosion resistance and biological properties
Plasma spray		
HVOF		
DGUN		
PVD		
Evaporation	~1 μ m of TiN, TiC, TiCN, diamond and diamond-like carbon thin film	Improve wear resistance, corrosion resistance and blood compatibility
Ion plating		
Sputtering		
Ion implantation and deposition		
Beam-line ion implantation	~10nm of surface modified layer and/or ~ μ m of thin film	Modify surface composition; improve wear, corrosion resistance, and biocompatibility
PIII		
Glow discharge plasma treatment	~10nm to ~100nm of surface modified layer	Clean, sterilize, oxide, nitride surface; remove native oxide layer

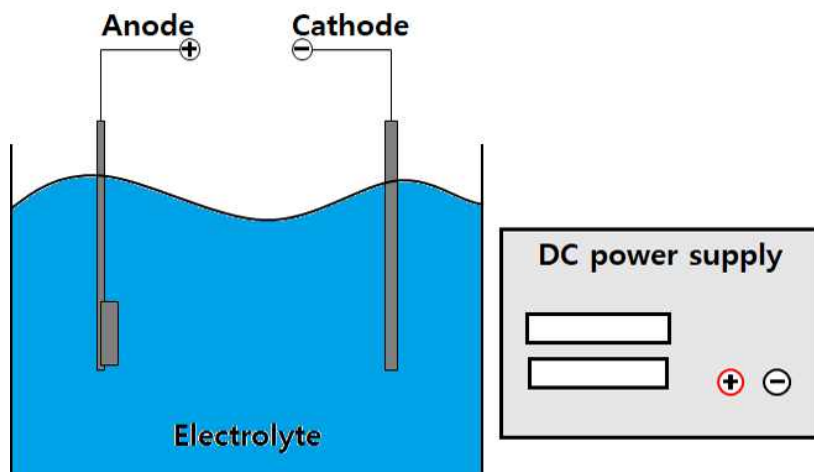


Fig. 5. Schematic diagrams of electrode processes in electrolysis of aqueous solutions.

II . 5. 2. RF-마그네트론 스퍼터링의 원리 [32]

이 장치는 DC 스퍼터링 장치와 비슷하지만 음극에서 영구 자석이 장착되어 타겟 표면과 평행한 방향으로 자장을 인가해 주는데 이러한 영구 자석이 장착되어 있는 타겟을 마그네트론 타겟이라고 한다. 자장이 타겟 표면과 평행하기 때문에 전장에 대해서는 수직한다. 따라서 전자는 Lorentz의 힘을 받아 선회 운동을 하며 가속되기 때문에 나선 운동을 한다. 이는 타겟 근처에서 전자가 벗어나지 못하게 하고 계속 그 주변을 선회하기 때문에 플라즈마가 타겟의 매우 가까운 곳에 유지되어 근처 지역에서 플라즈마 밀도가 높아지게 되므로 이온 환율이 증가한다. 이온이 많이 생겨 방출 전류가 증가하고 스퍼터링 속도가 향상된다. 따라서 기판에 대한 전자의 충돌이 줄어들고 증착속도가 향상된다. 반응성 스퍼터링은 금속 타겟을 이용하여 스퍼터링 할 때 불활성 gas와 동시에 반응성 gas를 흘려줌으로써 화합물 박막을 형성하는데 주로 사용된다. 어떤 물질이든지 반응성 스퍼터링 동안 박막은 반응성 gas의 입자가 금속 박막에 섞여 있는 고용체 합이거나 화합물 또는 이들의 혼합물 형태로 형성된다.

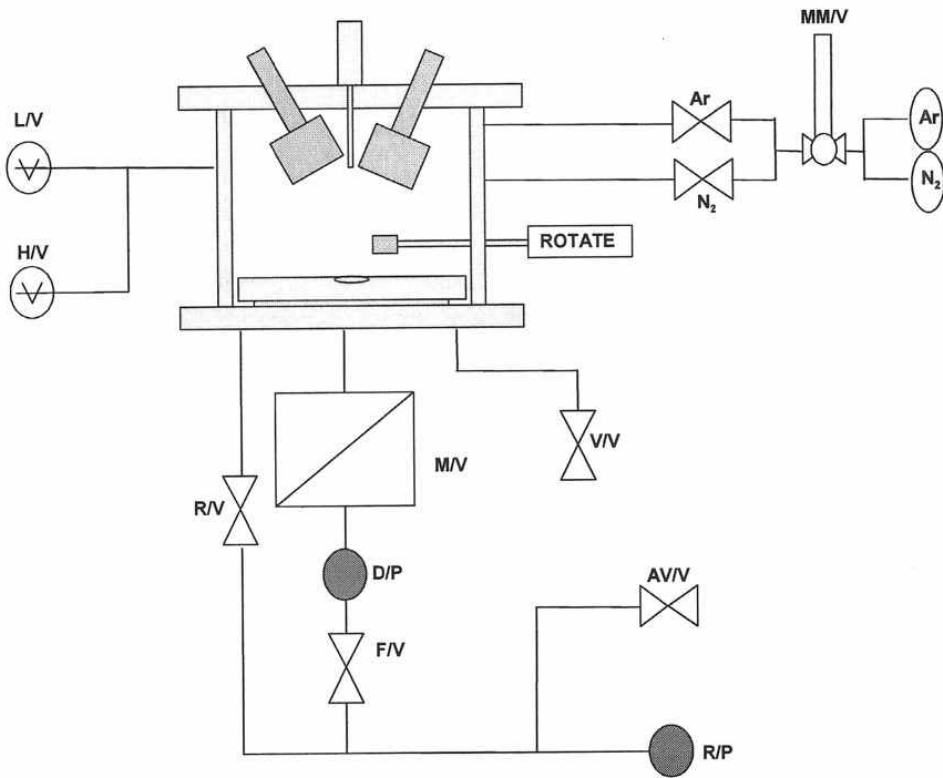


Fig. 6. RF-magnetron sputtering system.

II . 5. 3. 수산화인회석 (HA)의 물성 및 구조 [33]

수산화인회석 (HA)은 화학적 구성과 결정체로써의 구조면에서 인간의 경조직과 유사성 때문에 골 및 치아의 대체 물질로써 광범위하게 연구되고 있으며 훌륭한 생체적합성이 입증되었다. 또한 생활성, 골전도성, 및 뼈와 직접적인 결합 등의 생체 재료로써 우수한 특성을 가지고 있다.

HA의 화학식은 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 로 뼈를 구성하는 성분과 가장 유사한 조성을 가지고 있다. 그림 7과 같이 HA 격자 상수는 a축은 0.95 nm이고 c축은 0.68 nm로 육방정 형태를 하고 있으며, 단위격자는 10개의 Ca, 6개의 PO_4 , 그리고 2개의 OH 그룹을 가지고 있으며 c축을 따라 정렬하고 있는 구조이다. 칼슘 포스페이트 세라믹은 Ca/P 비, 산도와 용해도 사이에 밀접한 관계가 있다. Ca/P 비가 1 이하이면 산도와 용해도는 매우 높아지며 산도와 용해도가 감소하게 되면 Ca/P 비는 1.67에 가까워진다. Ca/P 비에 따라서 여러 형태의 칼슘 포스페이트가 존재한다.

Table 6. Properties, preparations, and occurrence of the biologically relevant phosphates [33].

Abbreviation	Formula	Name (mineral)	Ca/P ratio	pK_{sp} (25 °C)	pH stability ^a	Main preparation methods	Occurrence in biological tissues
HA	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Hydroxyapatite	1.67	116.8	9.5-12	(i) Titration of $Ca(OH)_2$ with H_3PO_4 (ii) Dropwise addition of HPO_4^{2-} solution to Ca^{2+} solution, pH > 9 (iii) Hydrolysis from other phosphates	Bone, dentin, enamel, dental calcifications, urinary stones, atherosclerotic plaques
OCP	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	Octacalcium phosphate	1.33	96.6	5.5-7.5	Dropwise addition of $Ca(Ac)_2$ to $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$ solutions at 60 °C, pH 5	Dental and urinary calculi
β -TCP	$Ca_3(PO_4)_2$	β -Tricalcium phosphate (whitlockite)	1.5	28.9	^b	(i) Solid-state reaction of $CaCO_3$ and DCPD at 900 °C (ii) Thermal conversion of CDHA	Dental and urinary calculi, soft-tissue deposite, arthritic cartilage, usually present as β -TCMP
α -TCP	$Ca_3(PO_4)_2$	α -Tricalcium phosphate	1.5	25.5	^b	Heat treatment of β -TCP AT 1300 °C	Not found
ACP	$Ca_x(PO_4)_y \cdot nH_2O$	Amorphous calcium phosphate	1.2-2.2	^c	^d	Fast mixing of Ca^{2+} and HPO_4^{2-} solution, RT	Soft-tissue calcifications
MCPM	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	Monocalcium phosphate monohydrate	0.5	1.14	0-2	Titration of H_3PO_4 with $Ca(OH)_2$ in strong acidic environment	Not found
MCPA	$Ca(H_2PO_4)_2$	Anhydrous monocalcium phosphate	0.5	1.14	^b	Heat treatment of MCPM at T > 100 °C	Not found
DCPD	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	Dicalcium phosphate dihydrate (brushite)	1.0	6.59	2-6	Dropwise addition of a Ca^{2+} solution to a HPO_4^{2-} solution at 60 °C, pH 4	Dental calculi, urinary stones chondrocalcinosis
DCPA	$CaHPO_4$	Anhydrous dicalcium phosphate (monoetite)	1.0	6.90	^b	Heat treatment of DCPD at T > 100 °C	Not found
TTCP	$Ca_4(PO_4)_2$	Tricalcium phosphate	2.0	38-44	^b	Solid-state reaction of DCPA with $CaCO_3$ at high T	Not found
CDHA	$Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$	Calcium-deficient hydroxyapatite	1.5	85.1	6.5-9.5	HYDROLYSIS OF acp or α -TCP	Not found

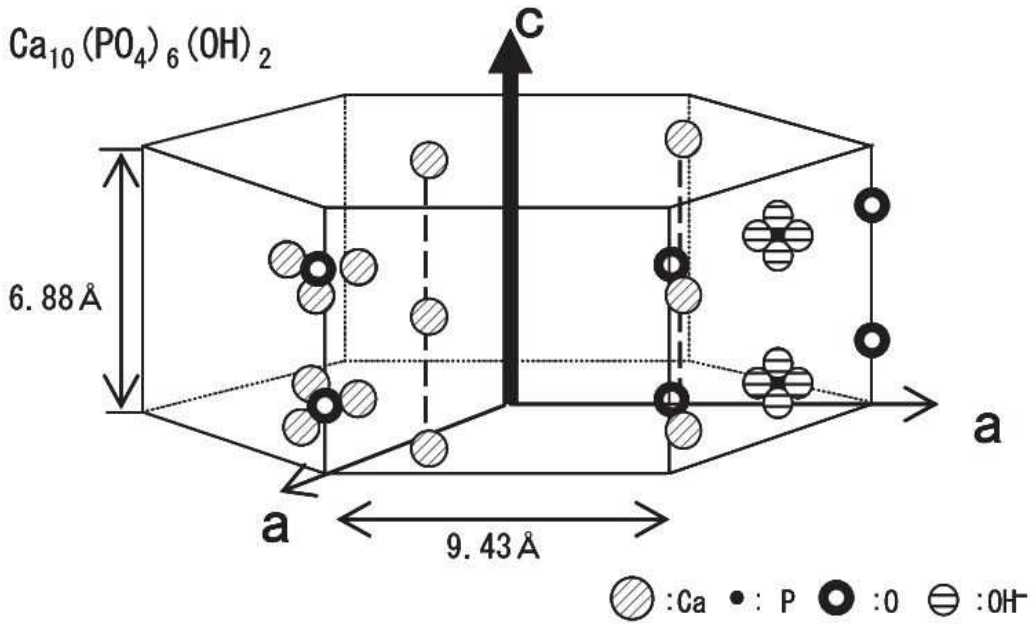


Fig. 7. Hydroxyapatite structure [33].

III. 실험방법

III. 1. Ti-40Ta-xNb 합금의 제조

진공 아크 용해로를 사용하여 Ti-40Ta-xNb ($x = 0, 3, 7, \text{ 및 } 15 \text{ wt.}\%$) 합금을 10회 녹인 후 잉곳 형태로 제조하였다. 이후 2000 rpm의 속도로 고속 다이아몬드 커팅머신 (Accutom-5, Struers, Denmark)을 사용하여 연구용 시편을 3 mm의 두께로 절단 하였다. 이후 Ar 가스 분위기에서 1050 °C에서 1시간 동안 열처리하고 균질화를 보장하기 위해 0 °C 물에서 수냉 시켰다. 연마는 SiC 연마지를 사용하여 100 grit에서 2000 grit까지 연마 후 미세조직 관찰을 위해 알루미나 분말 (1~0.3 μm)을 사용하여 최종적으로 연마하였다. 연마 된 시편은 에틸-알코올 속에서 초음파 세척하고 공기 중에서 건조시켰다. 합금의 조성은 X-선 형광분석기 (XRF, DE-2000, Olympus, Japan)를 사용하여 측정하였다.

III. 2. Ti-40Ta-xNb 합금의 미세구조 관찰

합금의 미세구조를 관찰하기 위해 2 ml의 HF, 3 ml의 HCl, 5 ml의 HNO₃, 및 190 ml의 H₂O로 이루어진 Keller's 용액에서 에칭 처리를 수행하였다. 이후 광학현미경 (OM, BX 60M, Olympus, Japan) 및 전계 방출 주사전자현미경 (FE-SEM, S-4800 Hitachi, Japan)으로 Ti-40Ta-xNb 합금의 미세구조를 분석하였다.

III. 3. 플라즈마 전해 산화 (PEO) 처리

PEO 처리를 위해 SiC 연마지에서 2000 grit까지 연마 후 에틸-알코올과 증류수로 세척하였다. 이후 세척된 시편을 양극으로 사용하고 탄소봉을 음극으로 사용하였다. DC 전원 (Keysight Co. Ltd., USA)을 사용하였고 인가전압 및 처리시간을 280 V에서 3분으로 선택하였다. PEO 처리에 사용 된 전해질은 calcium acetate

monohydrate ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + calcium glycerophosphate ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_8\text{P}$) 전해질 및 1M H_3PO_4 (phosphoric acid 85.0%, $\text{H}_3\text{PO}_4 = 98.00$) 전해질 2가지를 사용하였다. 전해액의 농도를 표 7에 나타내었다. 합금 상에 피막 형성 후 증류수 및 에틸-알코올로 세척하고 공기 중에서 건조시켰다.

Table 7. The condition of plasma electrolytic oxidation.

Experimental condition	Composition of electrolyte				Duration (min)
	Calcium acetate (Ca(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O) (g/L)	Calcium glycerophosphate (C ₃ H ₇ CaO ₆ P) (g/L)	Phosphoric acid 85.0% (H ₃ PO ₄) (mL)	Applied voltage (V)	
Solutions					
Ca/P	26.69	4.29	–	280	3
1M H ₃ PO ₄	–	–	7.52	280	3

III. 4. RF-마그네트론 스퍼터링 코팅

스퍼터링 실험에 사용된 타겟은 HA (치아회분말, 99.99%)를 사용하였다. 코팅을 위한 시편은 SiC 연마지에서 2000 grit까지 습식연마 후 0.3 μm 알루미나 분말을 사용하여 최종적으로 연마하였다. 이후 시편의 표면에 존재하는 불순물을 제거하기 위해 에틸-알코올과 증류수로 10분간 초음파 세척 후 사용하였다.

HA 코팅은 RF-마그네트론 스퍼터링 시스템을 사용하였으며, 개략적인 모식도를 그림 6에 나타내었다. 코팅막을 형성하기 위해 고순도 Ar 가스를 사용하였고, 초기 진공은 로터리 펌프를 이용하여 10^{-3} torr까지 진공도를 떨어뜨렸다. 그 후 오일 확산 펌프를 이용하여 10^{-6} torr까지 진공도를 떨어뜨렸다. HA 코팅을 위해 Ar 가스의 양을 40 sccm으로 유지한 후 50 W의 파워로 프리-스퍼터링 및 증착 시간을 각각 20분과 60분으로 설정하여 스퍼터링하였다.

본 연구에서 HA 코팅층을 얻기 위한 증착 조건은 표 8에 나타내었다. 박막의 코팅층을 평가하기 위해 HA를 증착한 시편은 X-선 회절법 (TF-XRD, X'pert Philips, Netherlands)으로 형성된 박막의 상을 확인하였으며 이후 주사전자현미경으로 박막의 표면을 관찰하였다.

Table 8. RF-magnetron sputtering condition.

Coating condition	HA film
Target	HA (99.99%)
Base pressure	10^{-3} torr
Working pressure	10^{-6} torr
Gas	Ar (40 sccm)
Pre-sputtering	20 min
Deposition time	60 min
Power supply	50 W

III. 5. Ti-40Ta-xNb 합금의 표면특성 분석

코팅 된 표면의 표면특성 분석은 주사전자현미경 및 에너지 분산 X-선 분광법 (EDS, Inca program, Oxford, UK)으로 분석하였다. Ti-40Ta-xNb 합금의 미세조직은 광학 현미경으로 관찰하였으며 기공의 최소/최대 크기 및 표면적은 이미지 분석기 (Image J, Wayne Pasband, USA)를 사용하여 측정하였다. 또한 시편의 결정구조는 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 의 회절각 범위에서 XRD로 분석하였다. 결정구조는 각 특성 피크를 JCPDS 카드 (Joint committee on powder diffraction standards, PCPDFWIN) #21-1272와 일치시킴으로써 확인하였다.

III . 6. Ti-40Ta-xNb 합금의 기계적 특성

III . 6. 1. 나노인덴테이션에 의한 탄성계수 및 경도 측정

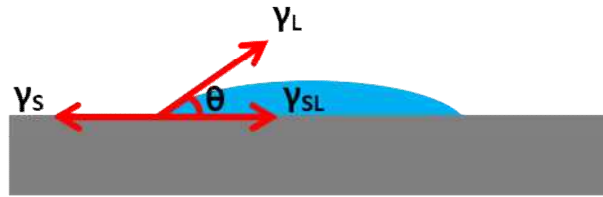
Ti-40Ta-xNb 합금의 기계적 특성은 표면의 탄성계수 및 비커스 경도를 통해 분석하였다. 이는 나노인덴테이션 (Nano-indentation, TTX-NHT3, Anton Paar, Austria)을 사용하여 각각의 합금을 6회 측정하여 최소/최대값을 제외하여 평균 및 표준편차를 구하여 나타내었다. max load는 20 N으로 하였고 load time 및 unload time은 30초, 그리고 pause time은 5초로 설정하였다.

III . 6. 2. 원자탐침현미경에 의한 표면거칠기 측정

표면 거칠기는 원자탐침현미경 (AFM, Park XE-100 AFM, Park Systems, Korea)을 사용하여 측정하였다. 표면 거칠기 측정의 스캔 크기는 25.00 μm , 스캔 속도는 0.40 Hz로 측정하였다.

III . 7. 표면의 젖음성 측정

표면의 젖음성 측정은 수분 접촉각 측정기 (wettability, Kruss DSA100, Germany)를 사용하여 측정하였다. 증류수 방울 모드로 사용하여 합금의 표면 및 양극 산화 처리된 표면에서 표면 젖음성 시험을 수행하였다. 본 연구에서 탐침액으로 증류수 솔루션을 사용하였다. 접촉각은 자동 방울 증착 시스템과 비디오카메라를 포함하는 접촉각 측정기를 사용하여 정적 방울법으로 측정하였다. 접촉각 측정 매커니즘은 그림 8에 나타내었다.



γ_S : Surface free energy of solid
 γ_L : Surface tension of liquid
 γ_{SL} : Interfacial tension between liquid and solid

$$\gamma_S = \gamma_L \cdot \cos\theta + \gamma_{SL}$$

Fig. 8. Equilibrium wetting state of liquid.

III . 8. 생체유사용액 (SBF)에서 수산화인회석 형성

생체적합성을 조하하기 위해 PEO 처리 된 시편을 생체 유사 용액 (SBF)에 1일 및 3 일 동안 침지시켰다. SBF의 이온 농도표는 표 9에 나타내었다. SBF 용액의 pH 농도는 pH 7.4로 유지하고 온도는 인체의 온도와 동일한 36.5 °C를 유지하였다. pH 농도는 tris (hydroxymethyl) aminomethane, 99.0% ($C_4H_{11}NO_3 = 121.14$) 및 1:9 HCl (hydrochloric acid, 36.46 g/mol)로 조절하였다. 각 시편은 SBF 용액 200 ml가 들어있는 비이커에 침지시켰다. 침지 후 표면관찰을 위하여 주사전자현미경으로 촬영하였다.

Table 9. Concentration of human plasma and SBF solution.

Ions	Concentration (mM)	
	Blood plasma	SBF
Na ⁺	142.0	142.0
K ⁺	5.0	5.0
Mg ²⁺	1.5	1.5
Ca ²⁺	2.5	2.5
Cl ⁻	103.0	103.0
HCO ³⁻	27.0	10.0
HPO ⁴⁻	1.0	1.0
SO ₄ ²⁻	0.5	0.5

IV. 실험결과 및 고찰

IV. 1. Ti-40Ta-xNb 합금의 미세구조 관찰 및 상분석

그림 9는 Ti-40Ta-xNb ($x = 0, 3, 7,$ 및 $15 \text{ wt.}\%$) 합금의 X-선 형광분석기 (XRF, DE-2000, Olympus, Japan) 결과를 나타낸다. 그림 9의 (a)는 Ti-40Ta-0Nb, (b)는 Ti-40Ta-3Nb, (c)는 Ti-40Ta-7Nb, 그리고 (d)는 Ti-40Ta-15Nb를 나타낸다. 그림 9는 균질화 처리된 합금의 화학적 조성의 결과로, 각 합금의 화학적 조성은 설계된 합금의 화학적 조성 과 같도록 제조되었음을 확인하였다. 따라서 이들 결과로부터 Ti-40Ta-xNb 합금이 잘 제조되었음을 확인하였다.

그림 10은 Ar 가스 분위기에서 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 동안 열처리 한 후 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 물에서 수냉 시킨 Ti-40Ta-xNb 합금의 미세구조를 보여주고 있다. Ti-40Ta-xNb 합금의 미세구조는 광학 현미경 (OM, BX 60M, Olympus, Japan)으로 결과를 관찰하였으며 그림 10의 (a)는 Ti-40Ta-0Nb, (b)는 Ti-40Ta-3Nb, (c)는 Ti-40Ta-7Nb, 그리고 (d)는 Ti-40Ta-15Nb를 나타낸다. Ti-40Ta-xNb 합금은 Nb 함량이 증가함에 따라 마르텐사이트 (α'') 구조가 감소하고, 그에 따라 등축 (β)구조가 증가하였다. 이전의 연구를 통해 미세구조가 Ti 합금에 첨가된 Ta의 함량에 따라 변한다는 것과 일치함을 보여 주었다 [34]. Ta의 함량이 26 % 이내에서는 육방정계 (α') 마르텐사이트 구조를 나타냈고, 26 ~ 52 % 에서는 사방정계 (α'') 마르텐사이트 구조를 나타내었다. 또한, Ta의 함량이 65 %를 초과하는 경우 준안정형 BCC (body centered cubic, β)를 나타내는 것으로 알려져 있다 [8,34]. 그림 10의 (d)에서 Ta의 함량이 65 %까지 증가하지 않았음에도 불구하고 β -BCC 구조가 관찰된 것은 같은 β 안정화 원소인 Nb 함량의 증가로 인해 결정 구조에 영향을 미친 것으로 판단된다 [34].

그림 11은 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 동안 Ar 가스 분위기에서 열처리 한 후 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 물에서 수냉 시킨 Ti-40Ta-xNb 합금의 미세구조의 X-선 회절법 (TF-XRD, X'pert Philips, Netherlands)을 나타낸다. 그림 11의 (a)는 Ti-40Ta-0Nb, (b)는 Ti-40Ta-3Nb, (c)는 Ti-40Ta-7Nb, 그리고 (d)는 Ti-40Ta-15Nb를 나타낸다. 그림 11에서 α'' 상 피크는 주로 0, 3, 및 7Nb 합금에서 관찰되었고, β 상 피크는 15Nb 합금에서 관찰됨을 확인하였다. 마르텐사이트의 α'' 상 피크는 $2\theta = 34.1^\circ, 36.6^\circ, 38.4^\circ, 54.1^\circ, 61.3^\circ, 63.6^\circ, 74.9^\circ$ 및 76.7° 에서 주로 나타났으며, 이는 마르텐사이트 α'' 구조에서 나타나는 것을 알 수 있다. 또한, Ti-40Ta-15Nb 합금의 경우, 등축구조의 β 상 피크가 $2\theta = 37.6^\circ, 54.7^\circ,$

68.7 ° 및 82.3 ° 로 주로 관찰됨을 확인하였다. Nb의 함량이 증가함에 따라 합금의 구조가 α'' 상이 점차 감소하였으며 β 상이 증가하였다. 이는 β 안정화 원소인 Nb 합금의 함량이 증가함에 따라 Ti 합금의 함량이 감소하면서 α'' 상 구조에서 β 상 구조로 상변태 되는 것으로 판단된다 [34].

결과적으로, Ti-40Ta-xNb 합금의 미세구조와 XRD 패턴을 통해 알 수 있듯이 Nb 함량이 증가함에 따라 α'' 상 구조에서 β 상 구조로 상변태 되는 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다 [34].

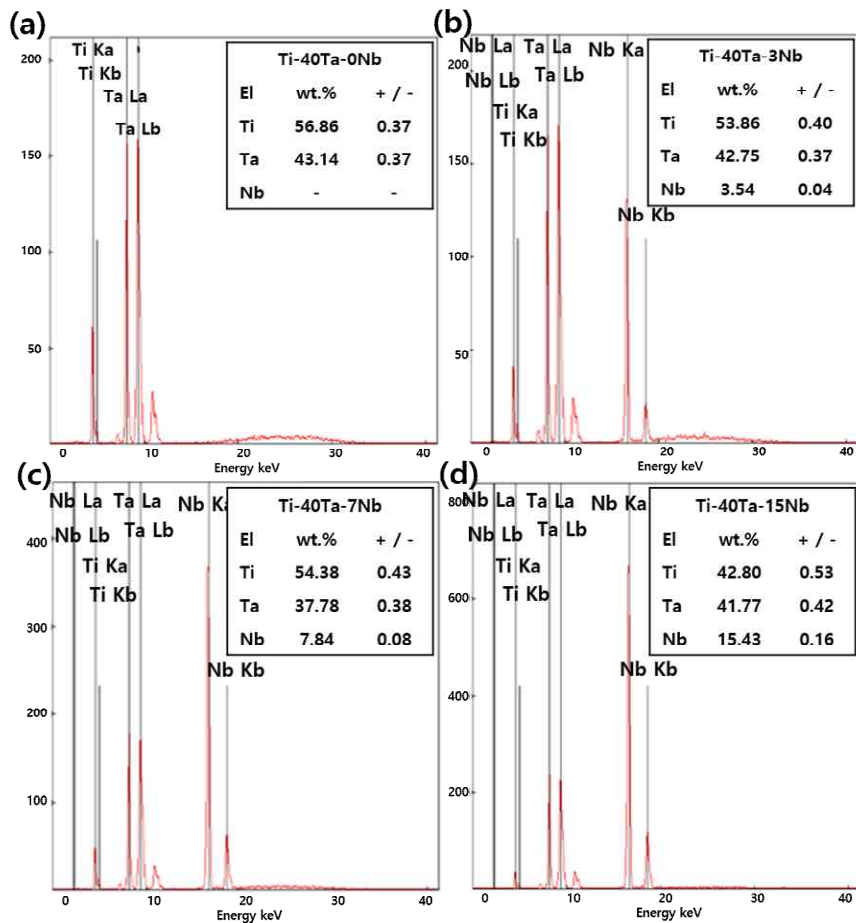


Fig. 9. XRF analysis of Ti-40Ta-xNb alloys quenched at 0 °C after heat treatment at 1050 °C for 1h in Ar atmosphere:

(a) Ti-40Ta-0Nb, (b) Ti-40Ta-3Nb, (c) Ti-40Ta-7Nb, and (d) Ti-40Ta-15Nb.

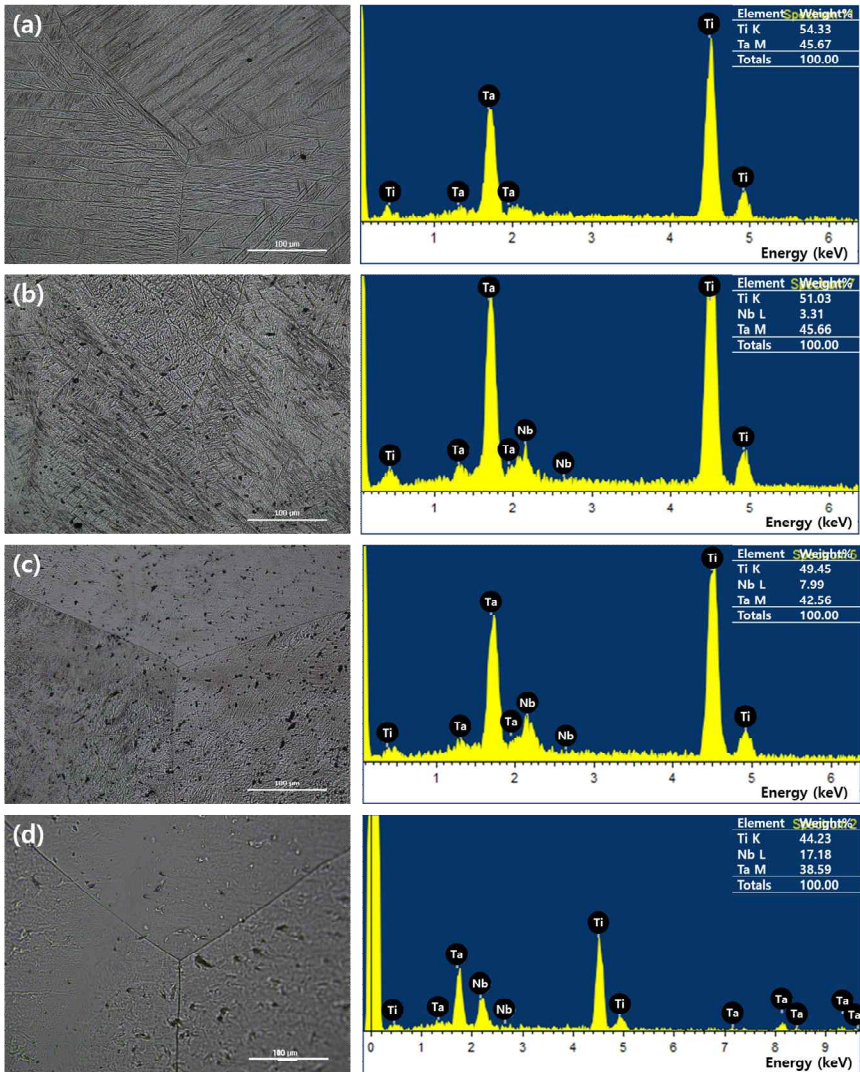


Fig. 10. Optical microstructures of Ti-40Ta-xNb alloys quenched at 0 °C after heat treatment at 1050 °C for 1h in Ar atmosphere:

(a) Ti-40Ta-0Nb, (b) Ti-40Ta-3Nb, (c) Ti-40Ta-7Nb, and (d) Ti-40Ta-15Nb.

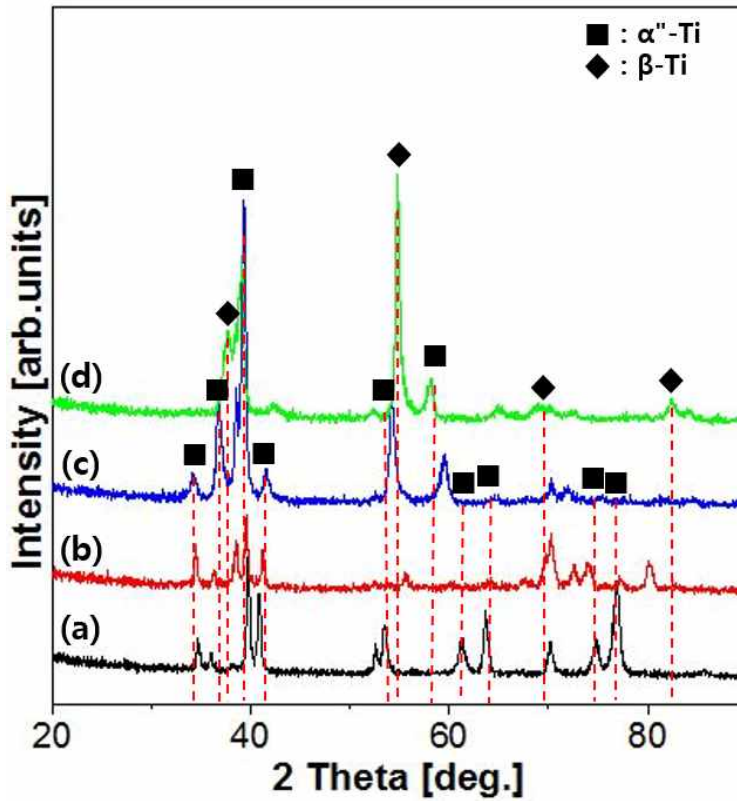


Fig. 11. XRD analysis of Ti-40Ta-xNb alloys quenched at 0 °C after heat treatment at 1050 °C for 1h in Ar atmosphere:

(a) Ti-40Ta-0Nb, (b) Ti-40Ta-3Nb, (c) Ti-40Ta-7Nb, and (d) Ti-40Ta-15Nb.

IV. 2. Ti-40Ta-xNb 합금의 기계적 특성

IV. 2. 1. 나노인덴테이션에 의한 탄성계수 및 경도 측정 결과

그림 12는 탄성계수 측정을 위한 나노인덴테이션 시험의 그래프를 보여주며, 탄성계수 (EIT) 결과 값은 표 10에 나타내었다. 탄성계수는 나노인덴테이션 시험기를 사용하여 측정하였다. Nb의 함량이 증가 할수록 탄성계수는 감소하는 경향을 보였으며, Nb의 함량이 가장 높은 Ti-40Ta-15Nb에서 86.40 ± 7.68 GPa의 낮은 탄성계수를 나타내었다. Nb 원소를 첨가하지 않은 Ti-40Ta-0Nb 합금에서 가장 높은 95.21 ± 6.57 GPa의 탄성계수를 나타냈지만 Ti-6Al-4V 합금의 탄성계수 (110 GPa)보다 낮은 값을 보였다. 탄성계수는 β 상이 증가할수록 점차 감소하는 것으로 알려져 있다 [35]. 탄성계수가 높으면 응력 차폐 현상에 의해 골다공증이나 골파괴를 일으킬 수 있으므로 뼈와 비슷한 탄성계수 (10 ~ 30 GPa)를 필요로 한다. 본 연구에서는 Ti-6Al-4V 합금보다 낮은 탄성계수 (86.40 GPa)를 얻을 수 있었다.

그림 13은 비커스 경도 (HVIT)와 탄성계수 (EIT) 결과 값의 그래프를 보여주며, 비커스 경도의 결과 값은 표 10에 나타내었다. 비커스 경도의 값은 Ti-40Ta-0Nb의 경우 573.83 ± 127.95 Hv를 나타냈고, Ti-40Ta-3Nb는 569.40 ± 18.51 Hv, Ti-40Ta-7Nb는 462.47 ± 25.74 Hv, 그리고 Ti-40Ta-15Nb는 423.64 ± 45.04 Hv으로 Nb의 함량이 증가함에 따라 비커스 경도는 감소함을 보였으며 탄성계수와 같은 경향을 보였다. 이는 Nb의 함량이 증가함에 따라 마르텐사이트 (α'') 구조에서 등축 (β) 구조로 상변태가 일어나면서 압입에 민감해지면서 표면의 탄성계수와 비커스 경도가 낮아진 것으로 판단된다 [36,37].

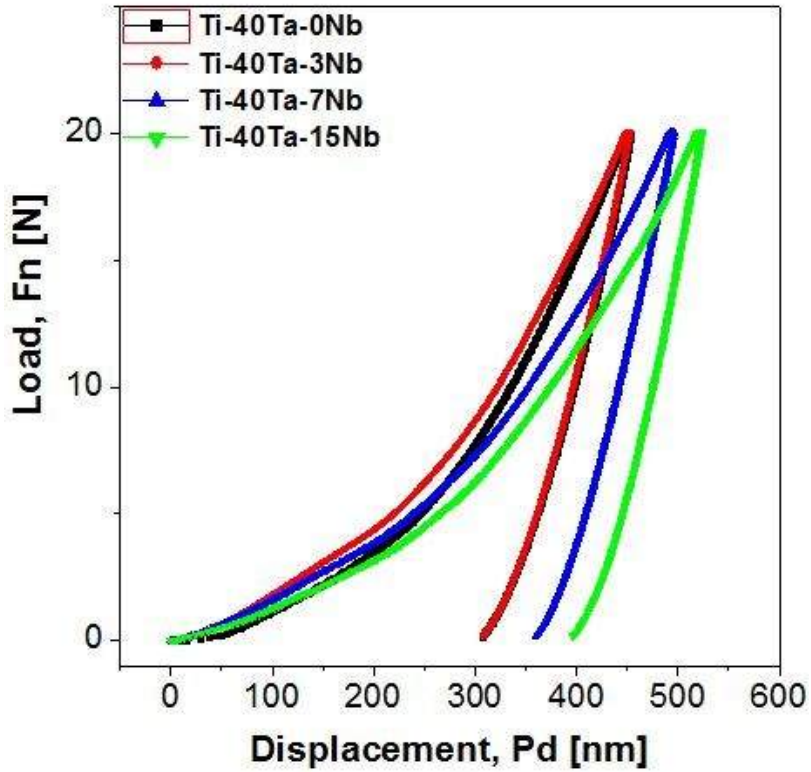


Fig. 12. Nano-indentation test results of Ti-40Ta-xNb alloys after heat treatment at 1050 °C for 1h in Ar atmosphere followed by 0°C water quenching.

Table 10. Vickers hardness and elastic modulus values of Ti-40Ta-xNb alloys.

Elements (wt.%)	Ti-40Ta-xNb			
	0Nb	3Nb	7Nb	15Nb
EIT (GPa)	95.21±6.57	93.89±8.95	92.09±1.25	86.40±7.68
HVIT (Hv)	573.83±127.95	569.40±18.51	462.47±25.74	423.64±45.04

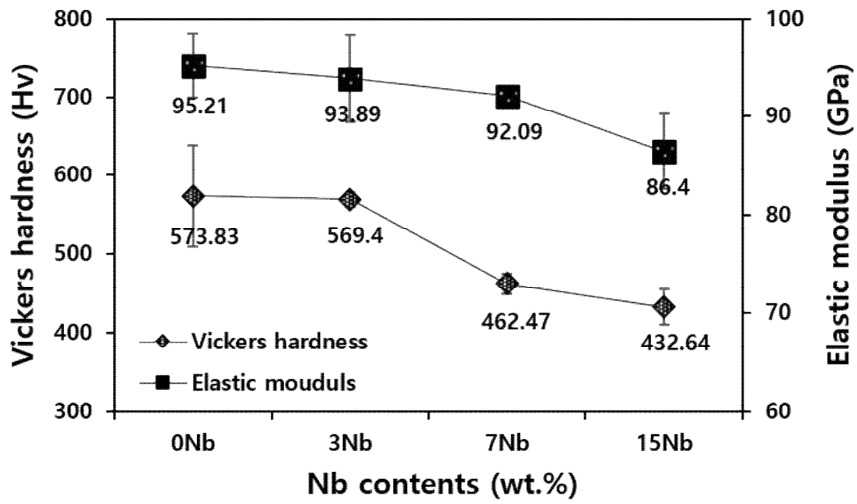


Fig. 13. Vickers hardness and elastic modulus values of Ti-40Ta-xNb alloys after heat treatment at 1050 °C for 1h in Ar atmosphere followed by 0°C water quenching.

IV. 3. PEO 처리된 Ti-40Ta-xNb 합금의 표면특성

IV. 3. 1. Ca/P 전해질에서 PEO 처리 된 Ti-40Ta-xNb 합금의 표면특성 분석

그림 14는 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 표면특성을 관찰한 결과이다. 그림 14의 (a, a-1)은 Ti-40Ta-0Nb, (b, b-1)은 Ti-40Ta-3Nb, (c, c-1)은 Ti-40Ta-7Nb, 그리고 (d, d-1)은 Ti-40Ta-15Nb의 표면을 관찰한 결과이다. Nb의 함량에 관계없이 모두 다공성 구조를 나타내었으며, Nb 함량이 증가함에 따라 기공의 크기는 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 매커니즘은 플라즈마 방전현상 (spark discharge)에 의한 것으로 판단된다. PEO 표면 처리 시 장벽 (barrier layer) [38]이 형성되고 점차 전압이 증가함으로써 표면이 절연파괴 (dielectric breakdown)에 의해 플라즈마 방전현상이 일어난다 [39]. 이후 플라즈마는 정전류가 유지되고 정전압이 상승하는 곳까지 진행되다가 정전류가 내려감에 따라 플라즈마 세기와 분포량이 감소하는데, 이러한 결과로부터 플라즈마 방전현상에 의해 마이크로 기공 및 산화피막이 형성 되는 것으로 판단된다 [40,41]. 또한 이러한 매커니즘으로 인해 양극 전위가 전해질의 Ti 표면에 적용되면 양극 산화에 의해 표면에 TiO_2 층이 형성된다. 또한 전위가 일정값이 인가 될 때, TiO_2 , Ta_2O_5 , 및 Nb_2O_5 층의 절연파괴로 인해 플라즈마 아크가 발생한다. 갑작스럽게 발생한 절연파괴가 Ti-Ta-Nb 합금의 Ti, Ta, 및 Nb 원소와 전해질의 OH^- 이온이 빠르게 반대방향으로 이동 한 다음 TiO_2 , Ta_2O_5 , 및 Nb_2O_5 산화물이 표면에 형성된다. 이러한 산화물은 전해질 내에 존재하고 있는 부식성 이온에 대해 보다 높은 저항성을 갖는 금속 표면을 형성하게 되는 것으로 알려져 있다 [42,43].

그림 15 및 그림 16은 Ti-40Ta-xNb 합금에 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 EDS 및 EDS-mapping 분석 결과를 나타내며, 그림 15 및 그림 16의 (a)는 Ti-40Ta-0Nb, (b)는 Ti-40Ta-3Nb, (c)는 Ti-40Ta-7Nb, 그리고 (d)는 Ti-40Ta-15Nb를 나타낸다. EDS 분석 결과, 표면에서 Ca 및 P 원소가 다량 검출 되는 것을 알 수 있었으며, EDS-mapping 분석 결과에서 보여주듯이 기공 내부 보다는 표면에서 Ca 및 P 원소가 검출 되는 것을 알 수 있었다. 또한, Ti, Ta, Nb 는 표면 전체에서 균일하게 분포 되어있는 것을 확인함으로써 TiO_2 , Ta_2O_5 , 및 Nb_2O_5 와 같은 화합물이 형성된 것으로 판단된다.

Nb의 함량에 따른 기공의 면적 및 최대/최소 크기, 그리고 기공의 개수를 그림 18과 20, 그리고 표 11에 나타내었다. 기공의 면적은 Ti-40Ta-3Nb에서 가장 낮은 5.28 %를 나타내었으며, Ti-40Ta-15Nb에서 가장 높은 10.05 %를 나타내었다. 또한, 최대 기공 크기는 Ti-40Ta-3Nb에서

2.02 μm , Ti-40Ta-7Nb에서 1.73 μm , Ti-40Ta-15Nb에서 1.70 μm 으로 Nb의 함량이 증가함에 따라 최대 기공 크기는 감소함을 보였고, 최소 기공 크기는 Ti-40Ta-3Nb에서 0.308 μm , Ti-40Ta-7Nb는 0.366 μm , Ti-40Ta-15Nb에서 0.422 μm 로 점차 증가하는 경향을 보였다. Nb의 함량에 따라 기공의 면적 및 최소 크기는 증가함을 보였으며 최대 기공 크기는 감소함을 보였다. 이는 최대 기공 크기는 감소함을 보였지만 최소 기공 크기 및 개수는 증가함에 따라 기공의 면적은 증가한 것으로 판단된다. 일반적으로 기공의 크기를 조절하는 것은 플라즈마 코팅의 전압 또는 시간을 조절함으로써 조절 할 수 있지만 Ta 또는 Nb와 같은 첨가된 원소의 함량을 조절함으로써 기공의 크기나 기공이 차지하고 있는 면적 등을 조절이 가능하다는 것을 알 수 있다 [44,45]. HA가 코팅된 미세 기공은 탁월한 생체적합성을 갖는 것으로 보고되고 있다 [46,47].

그림 20의 (A)는 Ti-40Ta-xNb 합금에 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 XRD 분석 결과이다. 그림 20의 (A)에서 (a)는 Ti-40Ta-0Nb, (b)는 Ti-40Ta-3Nb, (c)는 Ti-40Ta-7Nb, 그리고 (d)는 Ti-40Ta-15Nb를 나타낸다. XRD 패턴에서 Nb 함량이 증가 할수록 α 상에서 β 상으로 상변태 되는 것을 확인했으며 ($2\theta = 38.7^\circ, 55.9^\circ, 70.1^\circ, 83.1^\circ$), PEO 처리에 의해 HA 상 ($2\theta = 25.4^\circ$)과 아나타제 상 ($2\theta = 25.2^\circ$)이 검출됨을 확인하였다. Nb의 함량이 증가 할수록 금속 산화물 (MO, metallic oxide) 형성에 있어서 첨가된 Ti의 함량이 감소함에 따라 TiO_2 층이 감소하고 Ta_2O_5 및 Nb_2O_5 층이 증가하면서 아나타제 상이 감소함을 확인 할 수 있었다 [44].

IV. 3. 2. 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 된 Ti-40Ta-xNb 합금의 표면 특성 분석

그림 17은 1M H_3PO_4 가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 표면특성을 관찰한 결과이다. 그림 17의 (a, a-1)은 Ti-40Ta-0Nb, (b, b-1)은 Ti-40Ta-3Nb, (c, c-1)은 Ti-40Ta-7Nb, 그리고 (d, d-1)은 Ti-40Ta-15Nb의 표면을 관찰한 결과이다. 그림 17을 통해 표면에 형성된 기공의 형태가 분화구 모양의 다공성 표면을 형성하였음을 알 수 있다 [48]. 그림 17의 (a - c)에서 분화구 모양의 큰 기공 주변으로 작은 기공들이 많이 형성 되는 것을 확인하였고, 그림 17의 (d, d-1)에서 Nb의 함량이 15 wt.% 첨가됨에 따라 작은 기공이 연결되어 큰 기공을 형성함을 알 수 있었다.

Nb의 함량에 따라 기공의 면적 및 최대/최소 크기, 그리고 기공의 개수를 그림 19와 20과 표 11에 나타내었다. 기공의 면적은 Ti-40Ta-3Nb에서 가장 낮은 1.38 %를 나타내었으며, Ti-40Ta-15Nb에서 가장 높은 7.38 %를 나타내었다. 앞서 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리

했을 때 보다 기공의 면적은 전체적으로 크게 감소함을 보였다. 그리고 최대 기공 크기는 Ti-40Ta-3Nb에서 $0.786 \mu\text{m}$, Ti-40Ta-15Nb에서 $1.624 \mu\text{m}$ 로 Nb의 함량이 증가 할수록 기공의 크기는 증가함을 보였으며 최소 기공 크기는 Ti-40Ta-3Nb에서 $0.204 \mu\text{m}$, Ti-40Ta-15Nb에서 $0.290 \mu\text{m}$ 로 최대 크기와 마찬가지로 Nb의 함량이 증가 할수록 최소 기공의 크기는 증가하였다. 또한, 기공의 개수는 3Nb에서 증가하다가 15Nb에서 감소하였는데, 이는 15Nb에서 작은 기공들이 연결되어 큰 기공을 형성함으로써 최대 기공의 크기가 크게 형성됨에 따라 기공의 면적은 증가하였지만 기공의 개수는 감소하는 것으로 판단된다.

그림 20의 (B)는 Ti-40Ta-xNb 합금에 1M H_3PO_4 가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 XRD 분석 결과이다. 그림 20의 (B)에서 (a)는 Ti-40Ta-0Nb, (b)는 Ti-40Ta-3Nb, (c)는 Ti-40Ta-7Nb, 그리고 (d)는 Ti-40Ta-15Nb를 나타낸다. 그림 20의 (B)도 그림 20의 (A)와 마찬가지로 XRD 패턴에서 Nb 함량이 증가 할수록 α 상에서 β 상으로 상변태 되는 것을 확인했으며 ($2\theta = 38.4^\circ, 55.5^\circ, 69.5^\circ, 82.4^\circ$), HA 상이 아닌 아나타제 상이 검출됨을 확인하였다. 이는 H_3PO_4 가 함유 된 전해질에서 PEO 처리를 함으로써 TiO_2 층이 형성되어 아나타제 상이 검출 된 것으로 판단된다.

PEO 처리함으로써 Ca/P 및 1M H_3PO_4 가 함유 된 전해질 두 조건 모두에서 Nb의 함량과 관계없이 불규칙한 마이크로 기공을 형성하였음을 알 수 있었으며, 이는 인체 내에 식립 하였을 때, 골형성을 촉진시켜 기계적인 결합력을 향상시킬 것으로 판단된다 [49]. 임플란트의 초기 골유착을 향상시키기 위해서는 뼈와 직접 접촉하는 표면의 특성이 매우 중요하다. 많은 연구에서 비표면적이 크고 거칠기 값이 크며 젖음성이 우수 할 때 골유착과 세포 부착이 향상 된다는 보고가 있다 [50]. 따라서 양극 산화를 통해 표면에 다공성 기공을 형성하여 비표면적을 넓히는 연구가 진행되었다. 양극 산화 처리 과정에서 TiO_2 가 형성되어 연질 산화물 층이 형성되고, 필름의 내부 및 외부 경계면 사이의 높은 전기장이 TiO_2 층의 국부적인 파괴를 유도하여 특징적인 표면 형태를 갖는 기공을 형성하였다. PEO 처리 표면의 기공은 마이크로 방전 채널이라고 불리는 전형적인 플라즈마 코팅 구조물로 알려져 있다. 마이크로 방출 채널 내의 고온 및 고압은 다공성의 거친 코팅 된 표면을 생성한다. 또한 PEO 처리 과정은 표면에 마이크로 방전 채널이라고 불리는 구멍이 형성되는 일반적인 플라즈마 코팅 구조이다. 플라즈마 화학 공정의 시뮬레이션은 코팅 합금의 산화물뿐만 아니라 복합 산화물의 형성이 코팅 방전 채널에서 가능하다는 것을 보여 주었다 [51-53]. 본 연구에서는 Ti-40Ta-xNb 합금에 Ca/P 및 1M H_3PO_4 가 함유 된 전해질에서 PEO 처리를 함으로써 TiO_2 , Ta_2O_5 및 Nb_2O_5 와 같은 산화물을 형성된 것으로 판단된다 [54,55].

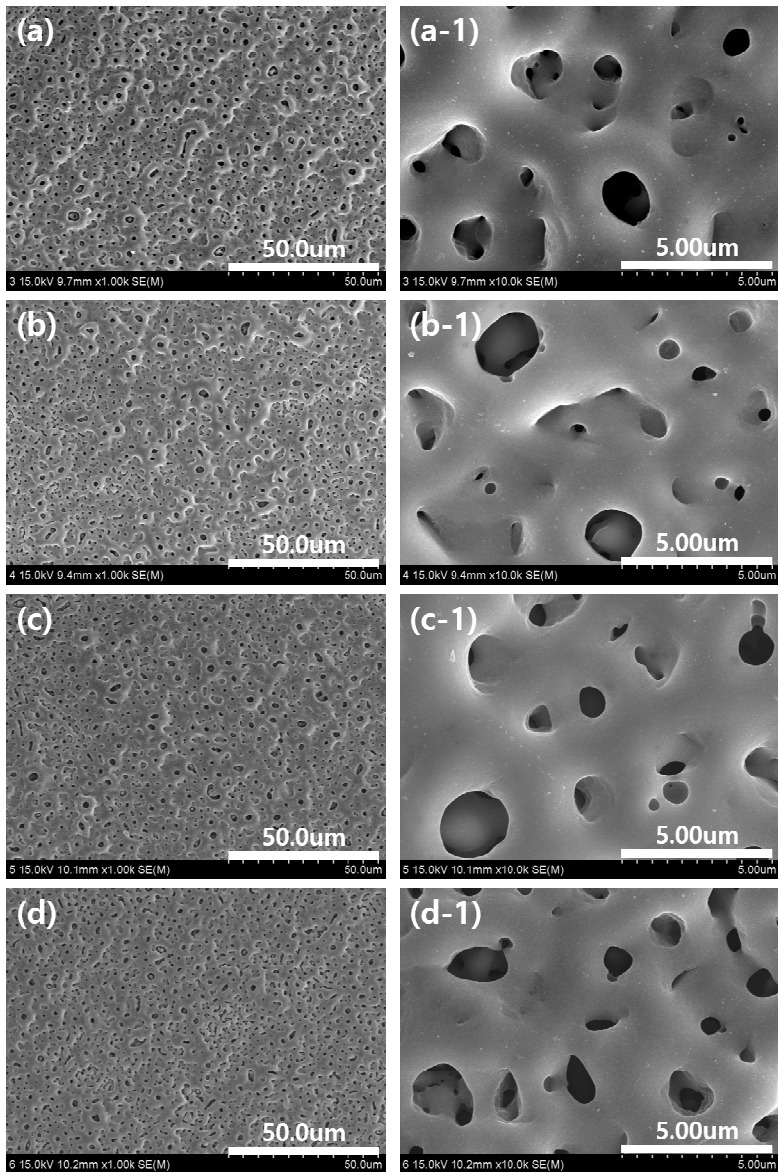


Fig. 14. FE-SEM images of Ti-40Ta-xNb alloys after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions:
 (a, a-1) Ti-40Ta-0Nb, (b, b-1) Ti-40Ta-3Nb, (c, c-1) Ti-40Ta-7Nb, and (d, d-1) Ti-40Ta-15Nb.

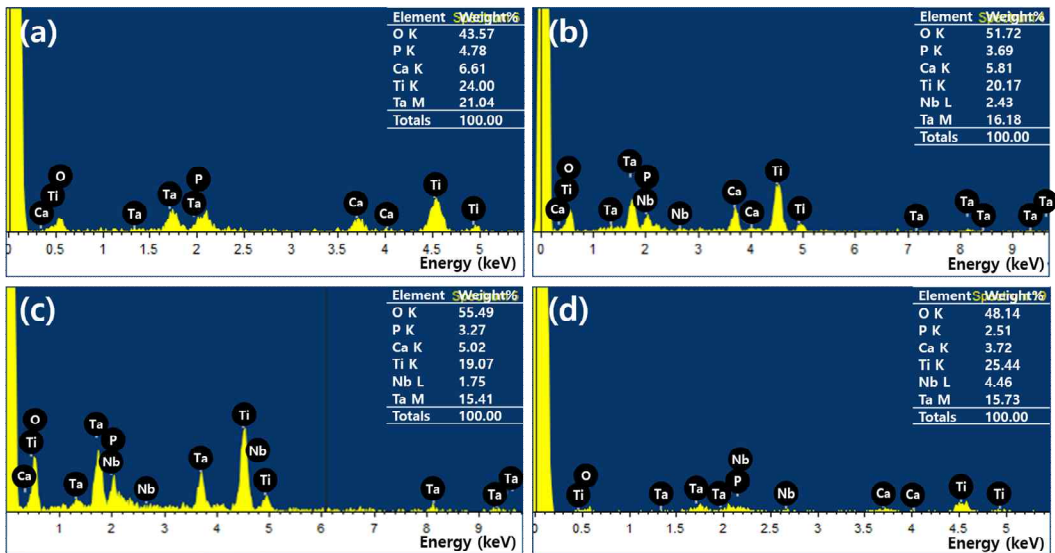


Fig. 15. Result of EDS analysis after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions:

(a) Ti-40Ta-0Nb, (b) Ti-40Ta-3Nb, (c) Ti-40Ta-7Nb, and (d) Ti-40Ta-15Nb.

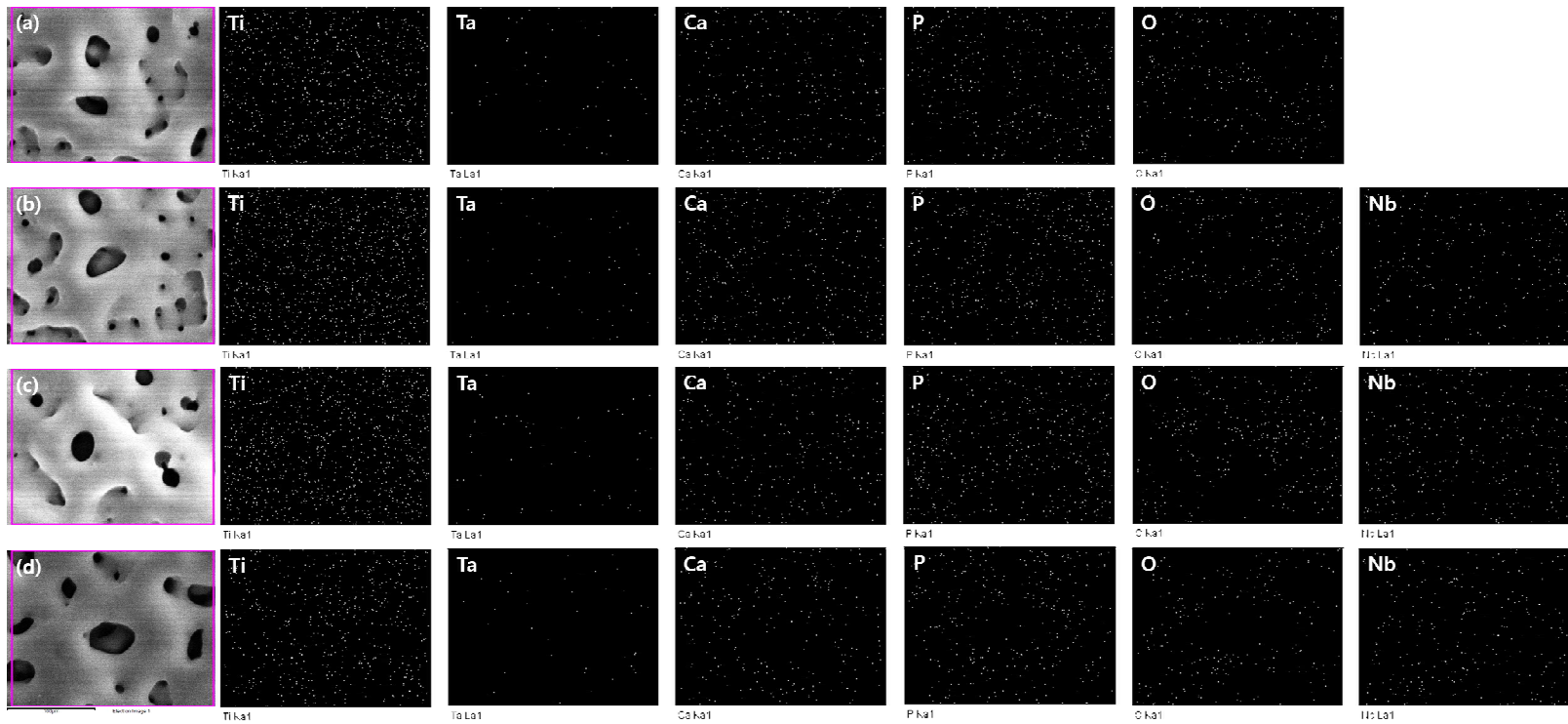


Fig. 16. Result of EDS-mapping analysis after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions:
 (a) Ti-40Ta-0Nb, (b) Ti-40Ta-3Nb, (c) Ti-40Ta-7Nb, and (d) Ti-40Ta-15Nb.

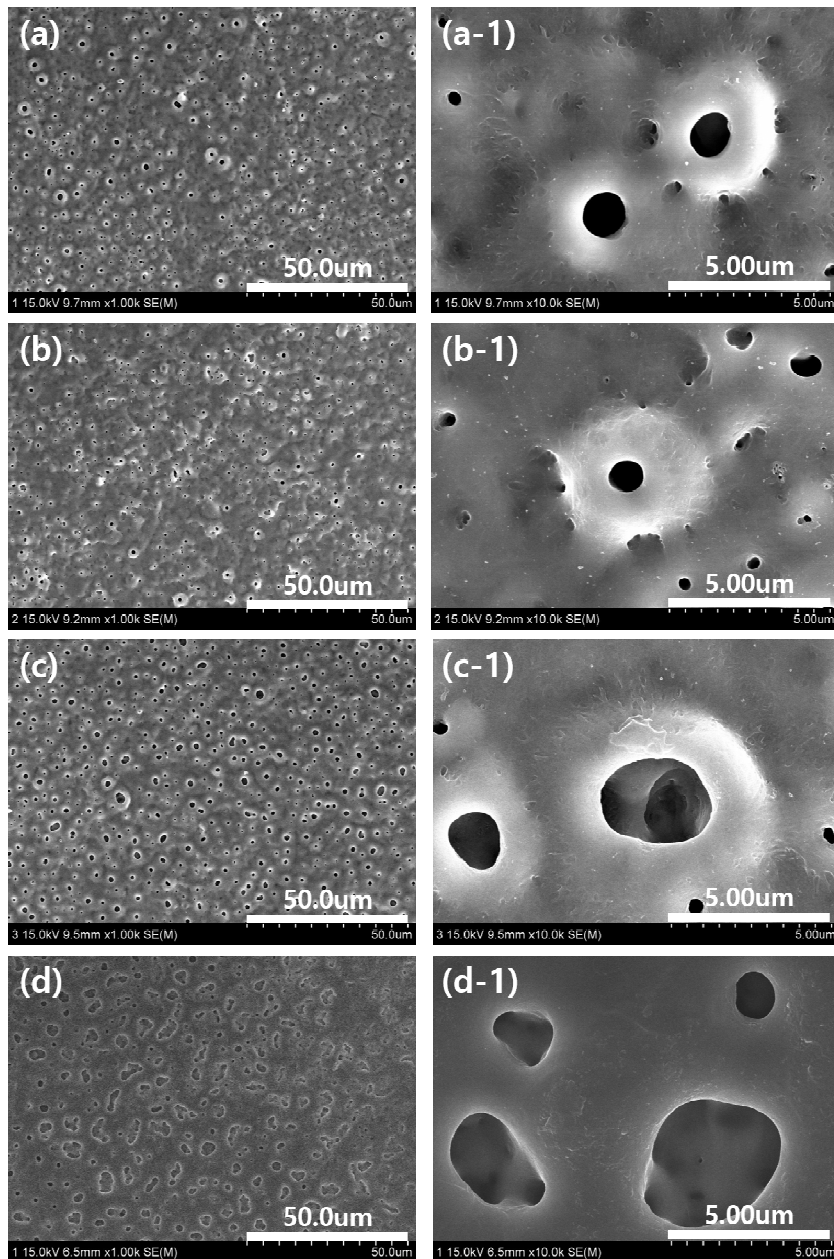


Fig. 17. FE-SEM images Ti-40Ta-xNb alloys after PEO-treatment in solution containing 1M H_2PO_4 ion:

(a, a-1) Ti-40Ta-0Nb, (b, b-1) Ti-40Ta-3Nb, (c, c-1) Ti-40Ta-7Nb, and (d, d-1) Ti-40Ta-15Nb.

Table 11. The changes of pore size factors by PEO-treatment.

Element (wt.%)	Ti-40Ta-xNb Ca/P PEO				Ti-40Ta-xNb H ₃ PO ₄ PEO			
	0Nb	3Nb	7Nb	15Nb	0Nb	3Nb	7Nb	15Nb
Area (%)	7.82	5.28	5.69	10.05	2.74	1.38	3.60	7.38
Maximum pore size (μm)	2.28 ±0.359	2.02 ±0.223	1.73 ±0.253	1.70 ±0.193	0.72 ±0.098	0.79 ±0.140	1.12 ±0.238	1.62 ±0.426
Minimum pore size (μm)	0.390 ±0.100	0.308 ±0.091	0.366 ±0.103	0.422 ±0.073	0.204 ±0.036	0.222 ±0.064	0.254 ±0.053	0.290 ±0.061
Number of pore (10μm ²)	252.7 ±3.68	313.7 ±15.46	329.3 ±23.98	375.3 ±5.44	175.0 ±9.90	144.7 ±11.10	167.3 ±5.44	156.0 ±4.32

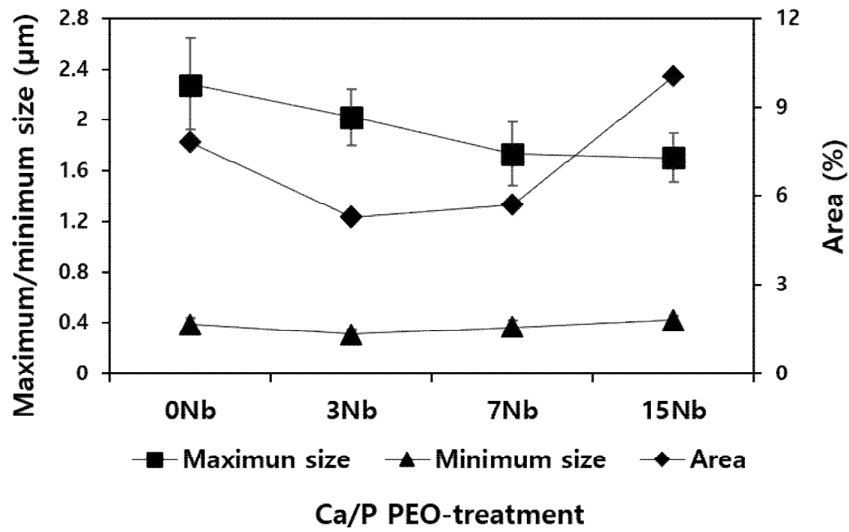


Fig. 18. The changes of pore size factors after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions.

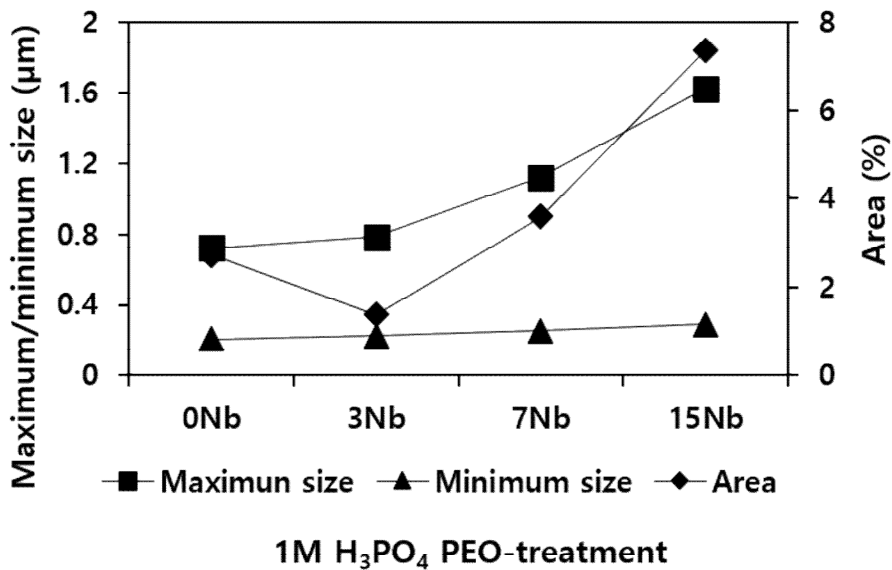


Fig. 19. The changes of pore size factors after PEO-treatment in solution containing 1M H₃PO₄ ion.

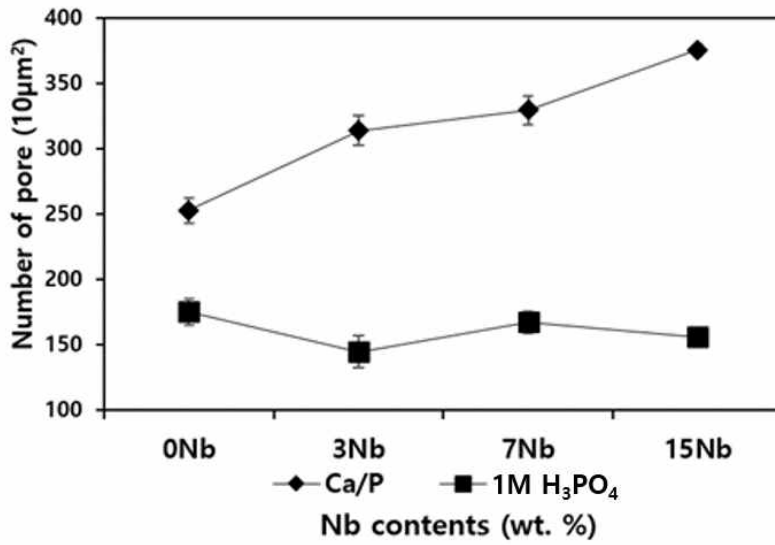


Fig. 20. The changes of number of pores factors by PEO-treatment.

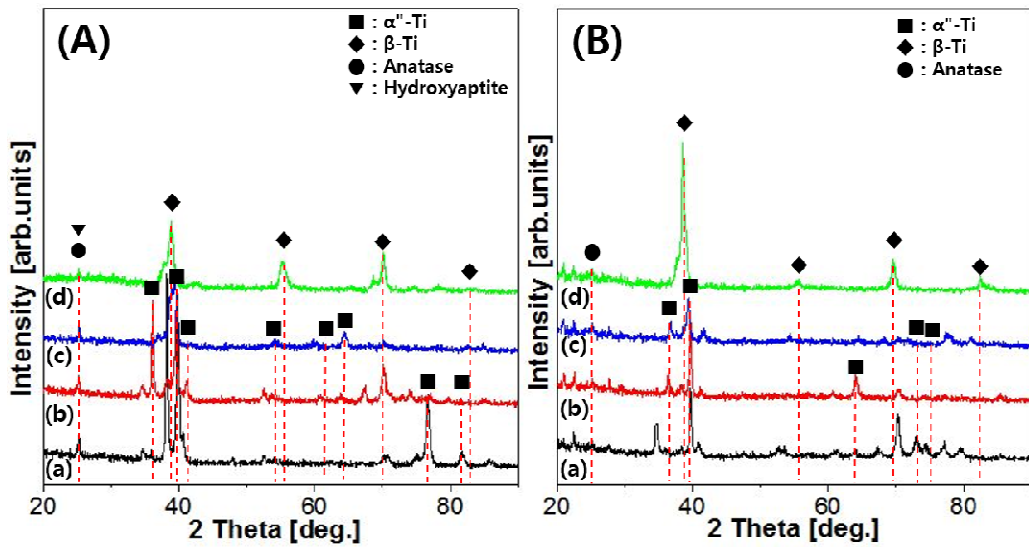


Fig. 21. XRD analysis of PEO-treated Ti-40Ta-xNb alloys in various electrolytic solutions:

(A) PEO-treatment in solution containing Ca and P ions,

(B) PEO-treatment in solution containing 1M H_3PO_4 ion,

(a) Ti-40Ta-0Nb, (b) Ti-40Ta-3Nb, (c) Ti-40Ta-7Nb, and (d) Ti-40Ta-15Nb.

IV. 3. 3. 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리 후 스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 Ti-40Ta-xNb 합금의 표면특성 분석

그림 22는 1M H₃PO₄가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 HA 스퍼터링 한 표면특성을 관찰한 결과이다. 그림 22의 (a ~ a-2)는 Ti-40Ta-0Nb, (b ~ b-2)는 Ti-40Ta-3Nb, (c ~ c-2)는 Ti-40Ta-7Nb, 그리고 (d ~ d-2)는 Ti-40Ta-15Nb의 표면을 관찰한 결과이다. 그림 22의 (a-2 ~ d-2)를 통해 HA 입자가 표면에 균질하게 코팅되었음을 확인하였으며 HA 입자의 크기는 Nb의 함량에 관계없이 대략 30 nm로 일정하게 코팅되는 것을 확인하였다. HA를 표면에 코팅함으로써 작은 기공들은 덮이는 것을 확인하였고 큰 기공들은 이전에 비해 HA가 코팅함으로써 작아지는 양상을 보였다 [55].

그림 23은 1M H₃PO₄가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 HA 스퍼터링 한 표면의 EDS 분석 결과이다. 그림 23의 (a)는 Ti-40Ta-0Nb, (b)는 Ti-40Ta-3Nb, (c)는 Ti-40Ta-7Nb, 그리고 (d)는 Ti-40Ta-15Nb를 나타낸다. 앞서 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리와는 다르게 P 원소의 함량이 높게 검출 되었으며, Ca의 함량이 적게 검출되는 것을 확인하였다. 이는 HA가 스퍼터링으로 표면에 코팅 되었지만 1M H₃PO₄가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 과정에서 PO₄ 이온의 때문에 P 원소의 함량이 높게 검출된 것으로 판단된다 [56,57].

그림 24는 1M H₃PO₄가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 HA 스퍼터링 한 표면의 XRD 분석 결과이다. 그림 23의 (a)는 Ti-40Ta-0Nb, (b)는 Ti-40Ta-3Nb, (c)는 Ti-40Ta-7Nb, 그리고 (d)는 Ti-40Ta-15Nb를 나타낸다. 그림에서 α" 및 β 상 모두 피크의 강도가 전체적으로 감소함을 보였다. 이는 2중 표면 코팅을 통해 합금의 피크가 적게 검출 되는 것으로 판단된다. 또한, HA 스퍼터링 하기 전에 검출되었던 아나타제 상 (2θ = 25.2°)과 스퍼터링 후 HA 상 (2θ = 25.4°)이 HA를 표면에 코팅함에 따라 동시에 검출 되는 것을 알 수 있다 [44]. 1M H₃PO₄가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 HA 스퍼터링 한 시편 또한 Nb의 함량이 증가 할수록 아나타제 상이 감소함을 보였다.

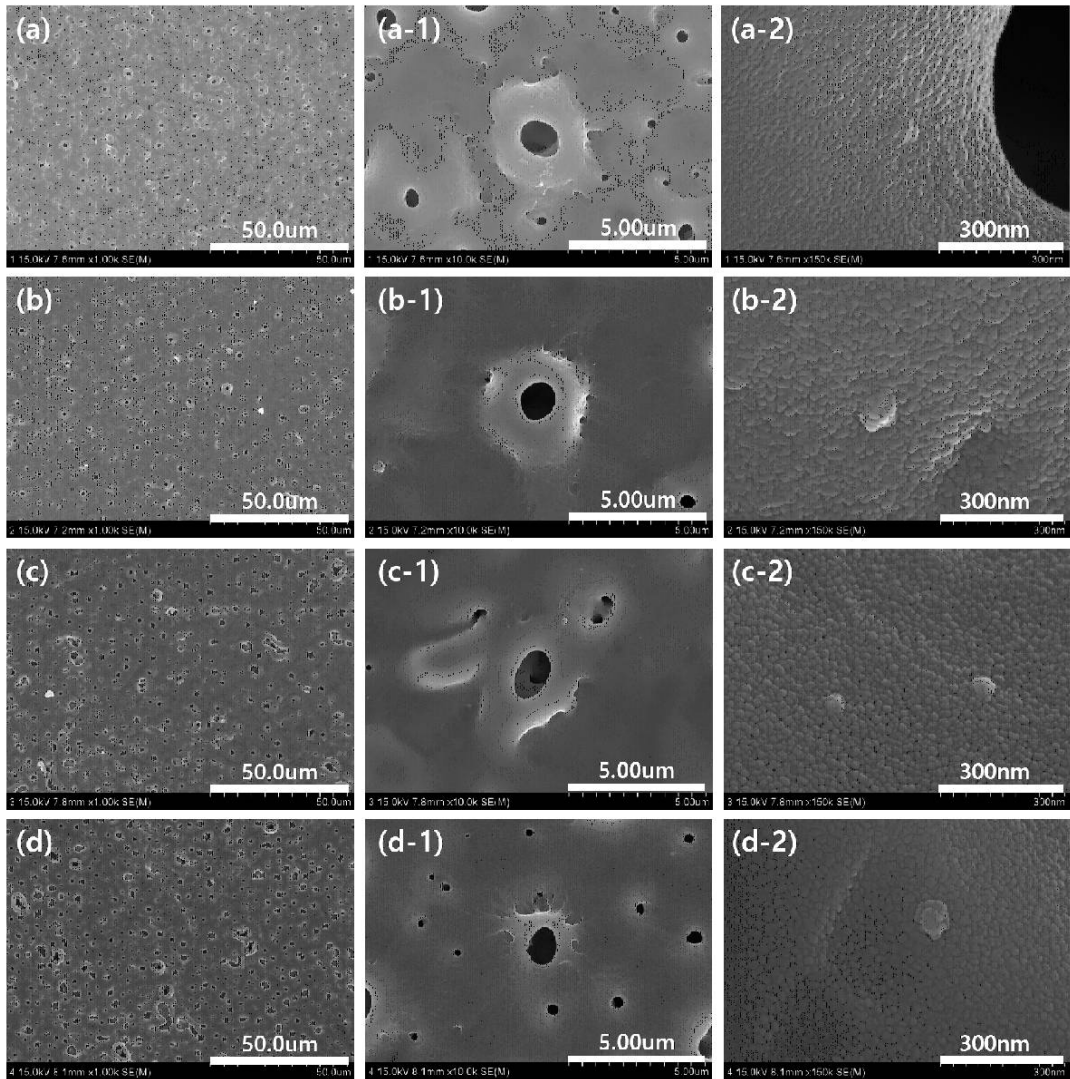


Fig. 22. FE-SEM images of HA coated Ti-40Ta-xNb alloys by RF-magnetron sputtering after PEO-treatment in solution containing 1M H_3PO_4 ion:
 (a ~ a-2) Ti-40Ta-0Nb, (b ~ b-2) Ti-40Ta-3Nb, (c ~ c-2) Ti-40Ta-7Nb, and (d ~ d-2) Ti-40Ta-15Nb.

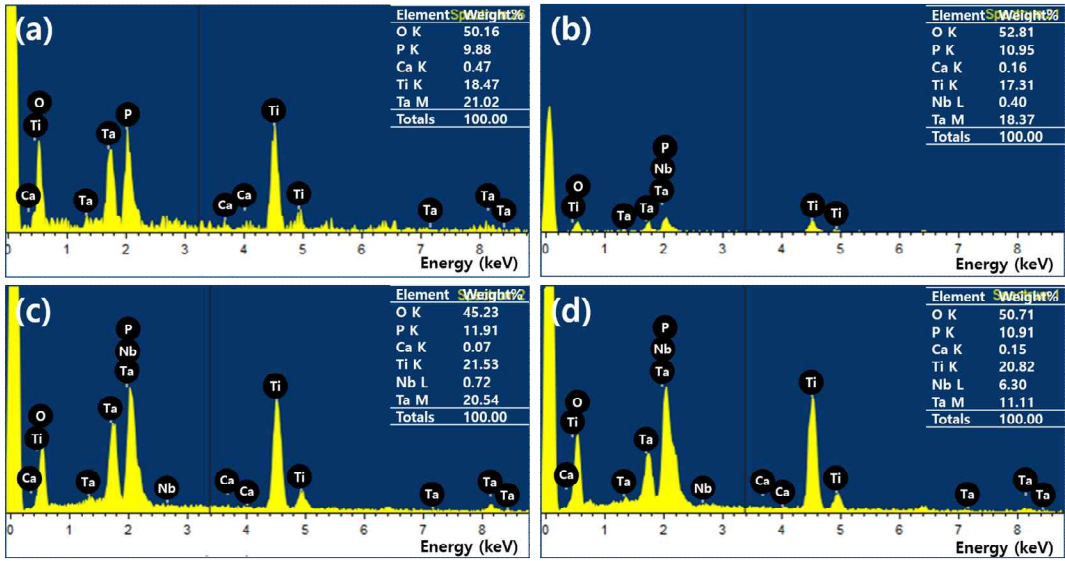


Fig. 23. FE-SEM images of HA coated Ti-40Ta-xNb alloys by RF-magnetron sputtering after PEO-treatment in solution containing 1M H₃PO₄ ion:

(a) Ti-40Ta-0Nb, (b) Ti-40Ta-3Nb, (c) Ti-40Ta-7Nb, and (d) Ti-40Ta-15Nb.

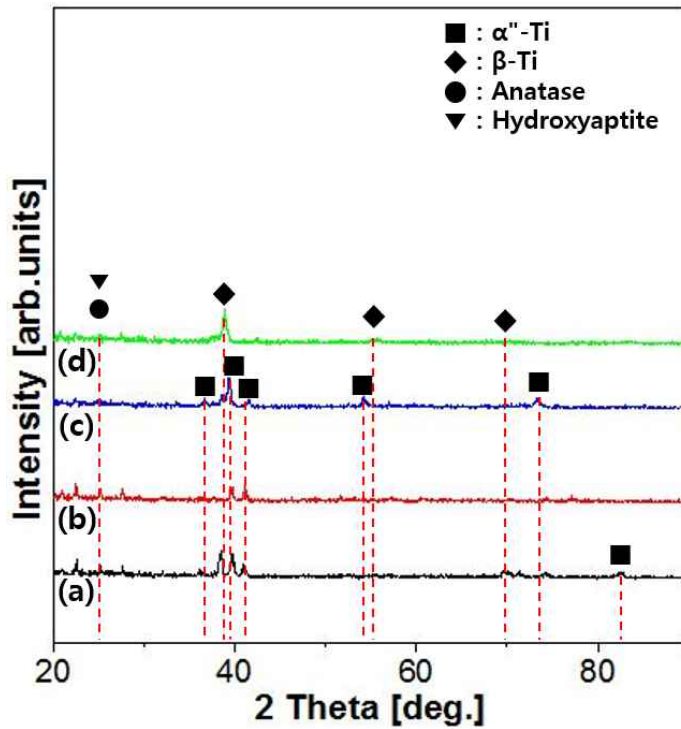


Fig. 24. XRD analysis of HA coated Ti-40Ta-xNb alloys by RF-magnetron sputtering after PEO-treatment in solution containing 1M H_3PO_4 ion:
 (a) Ti-40Ta-0Nb, (b) Ti-40Ta-3Nb, (c) Ti-40Ta-7Nb, and (d) Ti-40Ta-15Nb.

IV. 4. PEO 처리 된 Ti-40Ta-xNb 합금의 생체적합성

IV. 4. 1. 표면처리에 따른 Ti-40Ta-xNb 합금의 표면거칠기 실험 결과

그림 25 및 26은 표면처리에 따른 Ti-40Ta-xNb 합금의 원자탐침현미경 (AFM)의 분석 결과를 나타낸다. 그림 25의 (a ~ d)는 Ti-40Ta-0Nb, (a-1 ~ d-1)는 Ti-40Ta-3Nb, (a-2 ~ d-2)은 Ti-40Ta-7Nb, 그리고 (a-3 ~ d-3)은 Ti-40Ta-15Nb를 나타낸다. 또한, 그림 25의 (a ~ a-3)은 에칭 된 표면, (b ~ b-3)은 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리, (c ~ c-3)은 1M H₃PO₄가 함유 된 전해질에서 PEO 처리, (d ~ d-3)은 1M H₃PO₄가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 HA 스퍼터링을 나타낸다. 표면 거칠기 값은 표 12에 나타내었으며, 표 12에서 Ra 값은 중심선 평균 거칠기를 나타낸다.

Ti-40Ta-xNb 합금의 에칭 된 표면의 거칠기 (Ra) 값은 (a) 0.075 μm , (a-1) 0.205 μm , (a-2) 0.216 μm , (a-3) 0.040 μm 으로 나타났다. 이는 Nb의 함량에 따라 마르텐사이트 (α') 구조에서 등축 (β) 구조로 상변태 됨에 따라 표면 거칠기가 증가하다가 감소하는 것으로 판단된다. 표면의 거칠기에 따른 생체적합성에 대한 연구는 이전부터 계속해서 진행되어 왔다 [58,59]. 표면 거칠기와 표면 형태에 따라 세포 부착성 및 생체적합성이 증가할 것으로 판단된다. Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 표면의 Ra 값은 (b) 0.363 μm , (b-1) 0.576 μm , (b-2) 0.359 μm , (b-3) 0.314 μm 로 변화를 보였으며, 1M H₃PO₄가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 표면의 Ra 값은 (c) 0.317 μm , (c-1) 0.485 μm , (c-2) 0.386 μm , (c-3) 0.357 μm 으로 변화를 보였다. 표면의 거칠기는 기공의 형성에 따라 변화 하는 것으로 판단된다. 또한 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 했을 때 Nb의 함량이 증가할수록 최대 기공의 크기는 작아지고 기공의 면적은 커짐에 따라 돌출되어 있던 기공들이 매끄러운 표면을 가지면서 표면 거칠기 값이 감소하는 것으로 판단된다. 1M H₃PO₄가 함유 된 전해질에서 PEO 처리의 경우도 마찬가지로 전체적으로 돌출 되어 있던 표면이 매끄러운 표면을 갖음으로써 표면의 거칠기는 감소함을 보이는 것으로 판단된다 [60]. 1M H₃PO₄가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 HA 스퍼터링의 표면 Ra 값은 (d) 0.421 μm , (d-1) 0.384 μm , (d-2) 0.465 μm , (d-3) 0.517 μm 로, 표면에 HA가 코팅됨에 따라 표면 거칠기가 약간 증가함을 보였다. 이는 작은 기공들은 HA 코팅에 의해 덮였지만, 큰 기공들은 HA 코팅에 의해 분화구 모양의 기공들 주변으로 코팅물질이 쌓여져 표면 거칠기가 약간 증가 된 것으로 판단된다 [61].

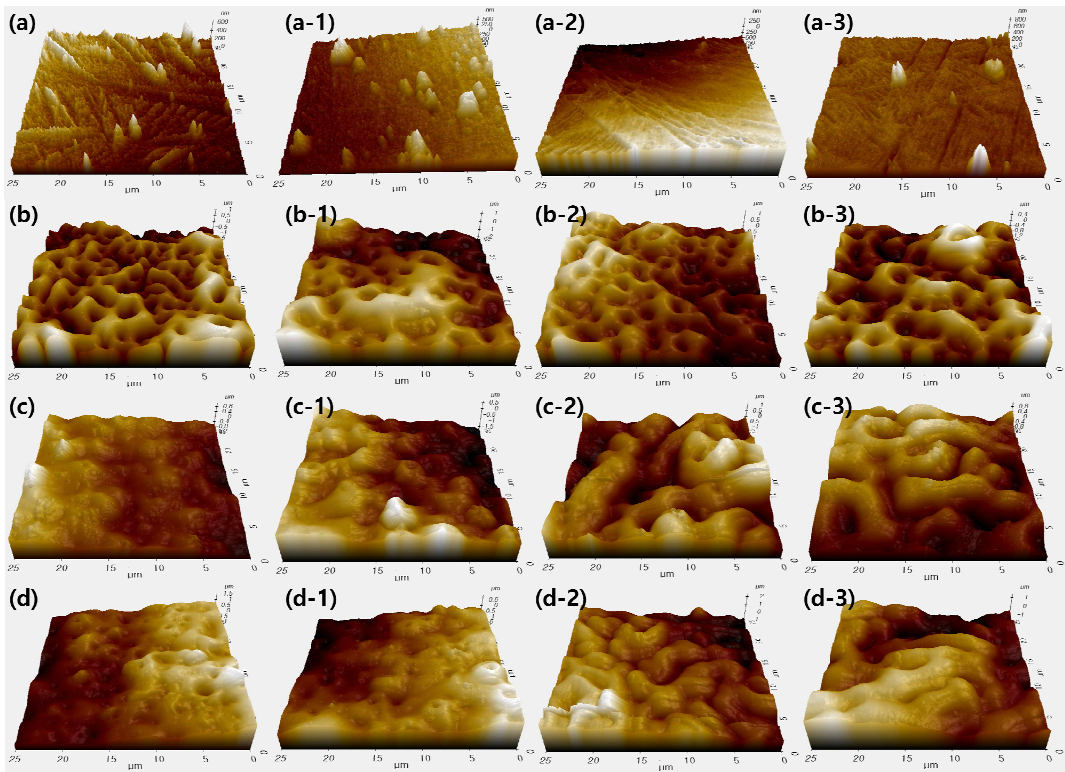


Fig. 25. Surface roughness of PEO-treated Ti-40Ta-xNb alloys:
 (a ~ d) Ti-40Ta-0Nb, (a-1 ~ d-1) Ti-40Ta-3Nb, (a-2 ~ d-2) Ti-40Ta-7Nb, and (a-3 ~ d-3)
 Ti-40Ta-15Nb,
 (a ~ a-3) Etched surface,
 (b ~ b-3) PEO-treatment in solution containing Ca and P ions,
 (c ~ c-3) PEO-treatment in solution containing 1M H_3PO_4 ion,
 (d ~ d-3) HA sputtering after PEO-treatment in solution containing 1M H_3PO_4 ions.

Table 12. Surface roughness of PEO-treated Ti-40Ta-xNb alloys.

Elements (μm)	Ti-40Ta-xNb			
	0Nb	3Nb	7Nb	15Nb
Bulk	0.075	0.205	0.216	0.040
Ca/P	0.363	0.576	0.359	0.314
H ₃ PO ₄	0.317	0.485	0.386	0.357
H ₃ PO ₄ +HA	0.421	0.384	0.465	0.517

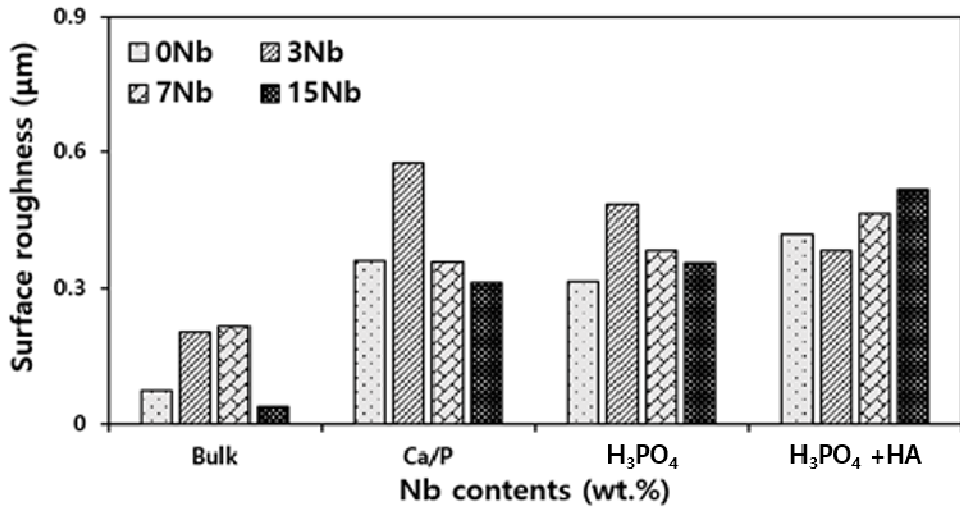


Fig. 26. Surface roughness of PE0-treated Ti-40Ta-xNb alloys.

IV. 4. 2. 표면처리에 따른 Ti-40Ta-xNb 합금의 젖음성 측정 결과

그림 27 및 28은 표면처리에 따른 Ti-40Ta-xNb 합금의 젖음성 측정 결과를 나타낸다. 그림 27의 (a ~ d)는 Ti-40Ta-0Nb, (a-1 ~ d-1)는 Ti-40Ta-3Nb, (a-2 ~ d-2)은 Ti-40Ta-7Nb, 그리고 (a-3 ~ d-3)은 Ti-40Ta-15Nb를 나타낸다. 또한, 그림 27의 (a ~ a-3)은 에칭 된 표면, (b ~ b-3)은 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리, (c ~ c-3)은 1M H₃PO₄가 함유 된 전해질에서 PEO 처리, 그리고 (d ~ d-3)은 1M H₃PO₄가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 HA 스퍼터링 한 표면의 접촉각을 나타낸다. 또한, 그림 28은 접촉각을 그래프로 나타내었으며, 접촉각의 값은 표 13에 나타내었다.

접촉각 측정 결과, 그림 27 (a ~ a-3)의 에칭 된 표면에서는 조직의 에칭 정도에 따라 접변화 되었으며 PEO 처리를 함으로써 접촉각이 전체적으로 낮아지는 것을 확인하였는데, 이는 표면에 다공성 기공을 형성함에 따라 물방울이 기공 내부로 침투하면서 접촉각이 낮아진 것으로 판단된다. Ti-40Ta-3Nb 합금에서 가장 낮은 접촉각을 보였는데 이는 앞서 표면 거칠기에서 Ti-40Ta-3Nb 합금이 가장 높은 거칠기를 보임으로써 접촉각은 가장 낮게 측정된 것으로 판단된다. 또한 그림 27의 (d ~ d-3)에서 Ti-40Ta-xNb 합금에 1M H₃PO₄가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 스퍼터링을 통해 HA를 코팅 하였을 때 접촉각이 전체적으로 약간 증가함을 보였는데 이는 HA가 표면 전체에 코팅됨으로써 분화구 모양의 기공에 의해 표면 거칠기가 증가 하였지만 표면의 작은 기공들이 덮이게 되면서 접촉각이 약간 증가 되는 것을 보였다 [62].

또한, PEO 처리 된 Ti-40Ta-xNb 합금에 대한 낮은 접촉각 및 높은 표면 에너지는 표면의 HA 형성에 기인하는 것으로 알려져 있다. HA는 액체와 합금 표면 사이의 표면 에너지와 비교하여 높은 표면 조도와 합금과 대기 중의 공기 사이의 높은 표면 에너지 때문에 우수한 젖음성을 갖는 것으로 보고되었다. 표면 자유 에너지는 금속 임플란트 및 세포 부착에 영향을 미치는 중요한 역할을 하며 표면 거칠기에 비례한다 [63,64].

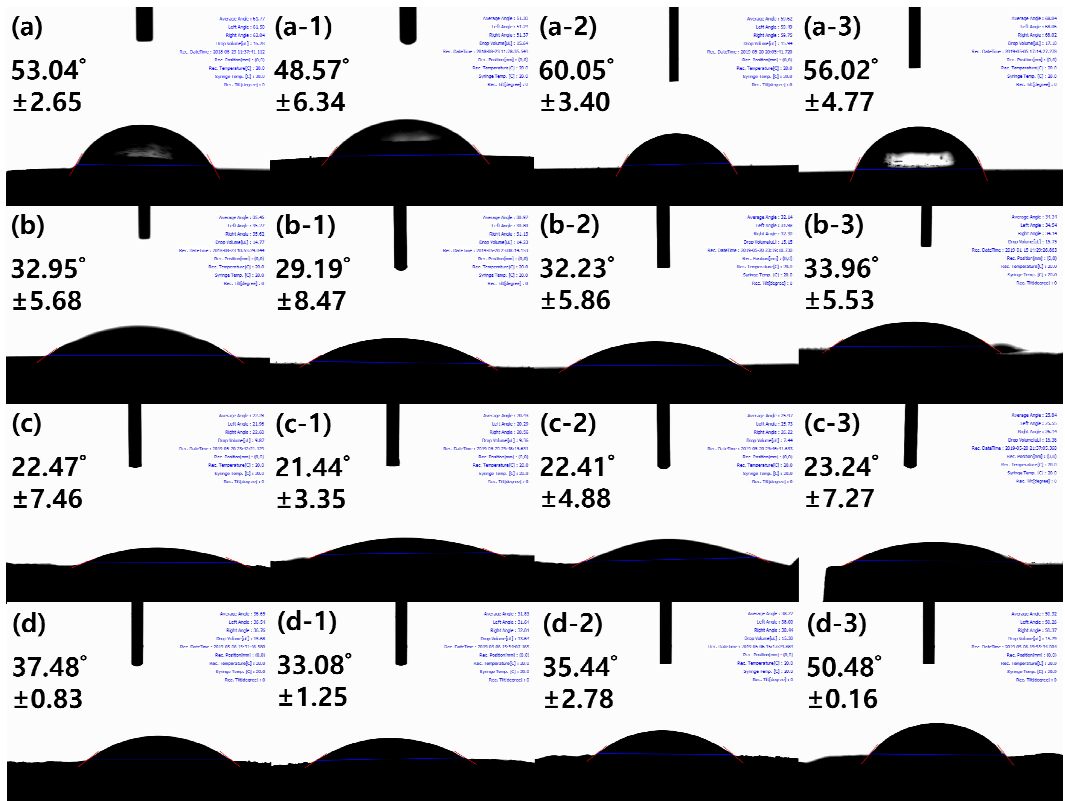


Fig. 27. Contact angles of PEO-treated Ti-40Ta-xNb alloys:

(a ~ d) Ti-40Ta-0Nb, (a-1 ~ d-1) Ti-40Ta-3Nb, (a-2 ~ d-2) Ti-40Ta-7Nb, and (a-3 ~ d-3) Ti-40Ta-15Nb:

(a ~ a-3) Etched surface,

(b ~ b-3) PEO-treatment in solution containing Ca and P ions,

(c ~ c-3) PEO-treatment in solution containing 1M H₃PO₄ ion,

(d ~ d-3) HA sputtering after PEO-treatment in solution containing 1M H₃PO₄ ions.

Table 13. Contact angles of PEO-treated Ti-40Ta-xNb alloys.

Elements (deg.)	Ti-40Ta-xNb			
	0Nb	3Nb	7Nb	15Nb
Bulk	53.04 ± 2.65	48.57 ± 6.34	60.05 ± 3.40	56.02 ± 4.77
Ca/P	32.95 ± 5.68	29.19 ± 8.47	32.23 ± 5.86	33.96 ± 5.53
H ₃ PO ₄	22.47 ± 7.46	21.44 ± 3.35	22.41 ± 4.88	23.24 ± 7.27
H ₃ PO ₄ + HA	37.48 ± 0.83	33.08 ± 1.25	35.44 ± 2.78	50.48 ± 0.16

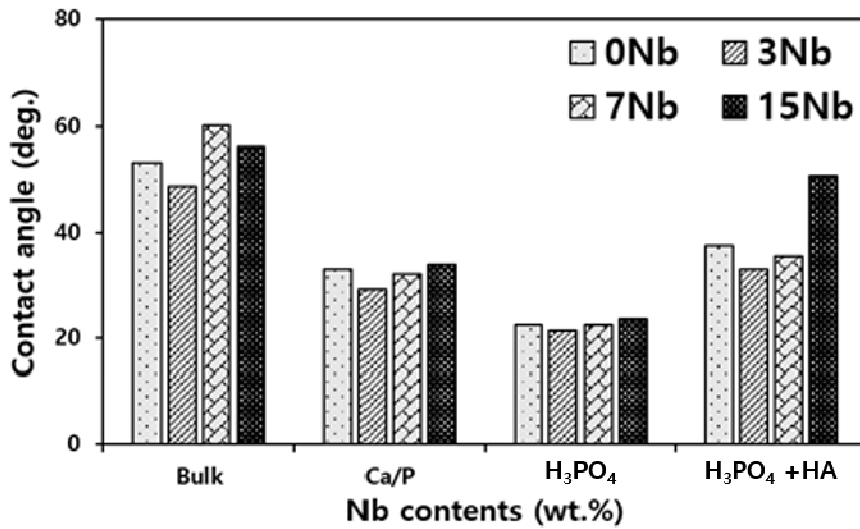


Fig. 28. Contact angles of water droplets measured on the different surface treatment.

IV. 4. 3. 표면처리에 따른 Ti-40Ta-xNb 합금의 수산화인회석 형성 및 성장 결과

그림 29부터 35까지는 각각의 표면처리에 따른 Ti-40Ta-xNb 합금에서 36.5°C의 조건으로 1일 및 3일 동안 SBF 용액 내에서 실험 한 FE-SEM 분석 결과이다. 그림 29 ~ 35의 (a ~ a-2)는 Ti-40Ta-0Nb, (b ~ b-2)는 Ti-40Ta-3Nb, (c ~ c-2)는 Ti-40Ta-7Nb, 그리고 (d ~ d-2)는 Ti-40Ta-15Nb를 나타낸다. PEO 처리로 얻은 TiO₂ 층은 생체적합성에 잠재적인 효과를 얻을 수 있다. 그 이유로는, 아나타제 TiO₂는 보통 루타일 및 비정질 TiO₂와 비교하여 박테리아 부착의 감소 경향과 생체 활성의 상승을 나타내기 때문이다 [65]. 그림 29 ~ 35에서 알 수 있듯이, 전체적으로 수산화인회석 형성이 잘 되었음을 알 수 있다. 또한, 시간이 지남에 따라 수산화인회석은 기공 내부에서부터 표면 전체로 더 활발하게 성장하였다 [66].

그림 29는 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 1일 동안 SBF 성장시킨 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 0Nb와 3Nb에서 수산화인회석이 많이 형성 되었으며, 7Nb와 15Nb에서 수산화인회석이 적게 형성 된 것을 알 수 있었다. 모든 시편에서 초기 수산화인회석의 형성은 기공 내부에서 성장되었음을 알 수 있다. 이러한 현상은 기공이 뼈와 연결 역할을 함으로써 세포의 부착력을 증가시킬 것으로 판단된다 [47]. 그림 30은 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 3일 동안 SBF 성장시킨 결과이다. 모든 시편에서 시간이 지남에 따라 수산화인회석이 잘 형성 되어 기공을 덮은 것을 확인하였다. 그림 29와 동일하게 Ti-40Ta-3Nb 합금에서 가장 많이 형성 되었으며, 이는 표면 거칠기 및 젖음성 테스트와 동일한 결과를 나타낸다.

그림 31은 1M H₃PO₄가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 1일 동안 SBF 성장시킨 결과이다. 그림 31의 결과도 마찬가지로 기공 내부 및 주위에서 수산화인회석의 형성이 활발하게 나타났으며, Ti-40Ta-3Nb 합금에서 수산화인회석이 가장 많이 성장되었음을 알 수 있었다. 또한, 그림 31에서 특이한 사항으로 표면에서 네모난 결정이 발견되었는데, 이는 그림 32를 통해 NaCl로 확인 되었으며, SBF 용액에 포함 되어있는 NaCl이 표면에서 결정 형태로 석출된 것으로 판단된다. 그림 33은 1M H₃PO₄가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 3일 동안 SBF 성장시킨 결과이다. 그림에서 수산화인회석이 전체적으로 덮여 있었으며 1일에 비해 비교적 표면 전체에 잘 분포 되어 있음을 알 수 있다.

그림 34는 1M H₃PO₄가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 HA 스퍼터링 후 1일 동안 SBF 성장시킨 결과이다. Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리만 했을 때 보다 수산화인회석의 형성이 적게 형성 되었으며 이는 스퍼터링 과정에서 HA가 작은 기공을 다 덮음으로써 수산화인회석이 기공 내

부에서부터 형성되지 못한 것으로 판단된다. 하지만 표면 전체에서 수산화인회석이 형성되는 것을 확인하였다. 또한, Nb의 함량이 증가 할수록 수산화인회석의 형성은 활발하게 증가 하는 것을 확인하였다. 그림 34에서도 마찬가지로 NaCl 결정을 발견하였다. 그림 35는 1M H_3PO_4 가 함유된 전해질에서 PEO 처리 후 HA 스퍼터링 후 3일 동안 SBF 성장시킨 결과이다. 시간이 지남에 따라 수산화인회석이 표면 전체적으로 형성되는 것을 확인하였다. 일반적으로 HA는 화학적 구성 및 결정체로써 인간의 경조직과 유사성에 의해 인간의 뼈 및 치아의 대체 물질로써 광범위하게 연구 되어왔다. 또한 생체적합성, 골전도성 및 뼈와 직접적인 결합 등 생체 재료로써 우수한 특성을 가지고 있다 [67].

표 17은 각 조건별 전해질에서 PEO 처리와 SBF 성장 후 Ca/P 비율을 나타낸다. Ca/P 비율이 1 이하이면 산도와 용해도는 매우 높아지며, 산도와 용해도가 감소하게 되면 Ca/P 비율은 1.67에 가까워진다. Ca 및 P가 함유된 전해질에서 PEO 처리한 경우에 Ca/P 비율은 1.67에 가장 가까운 비율을 나타내었으며, 1M H_3PO_4 가 함유된 전해질에서 PEO 처리한 경우 매우 낮은 Ca/P 비율을 나타내었다. 이는 PEO 처리 과정에서 Ca가 함유되지 않아 Ca/P 비율이 낮게 나타난 것으로 판단된다. 그러나 1M H_3PO_4 가 함유된 전해질에서 PEO 후 표면에 HA를 스퍼터링을 통해 코팅함에 따라 Ca/P 비율이 높아짐을 알 수 있었다 [68].

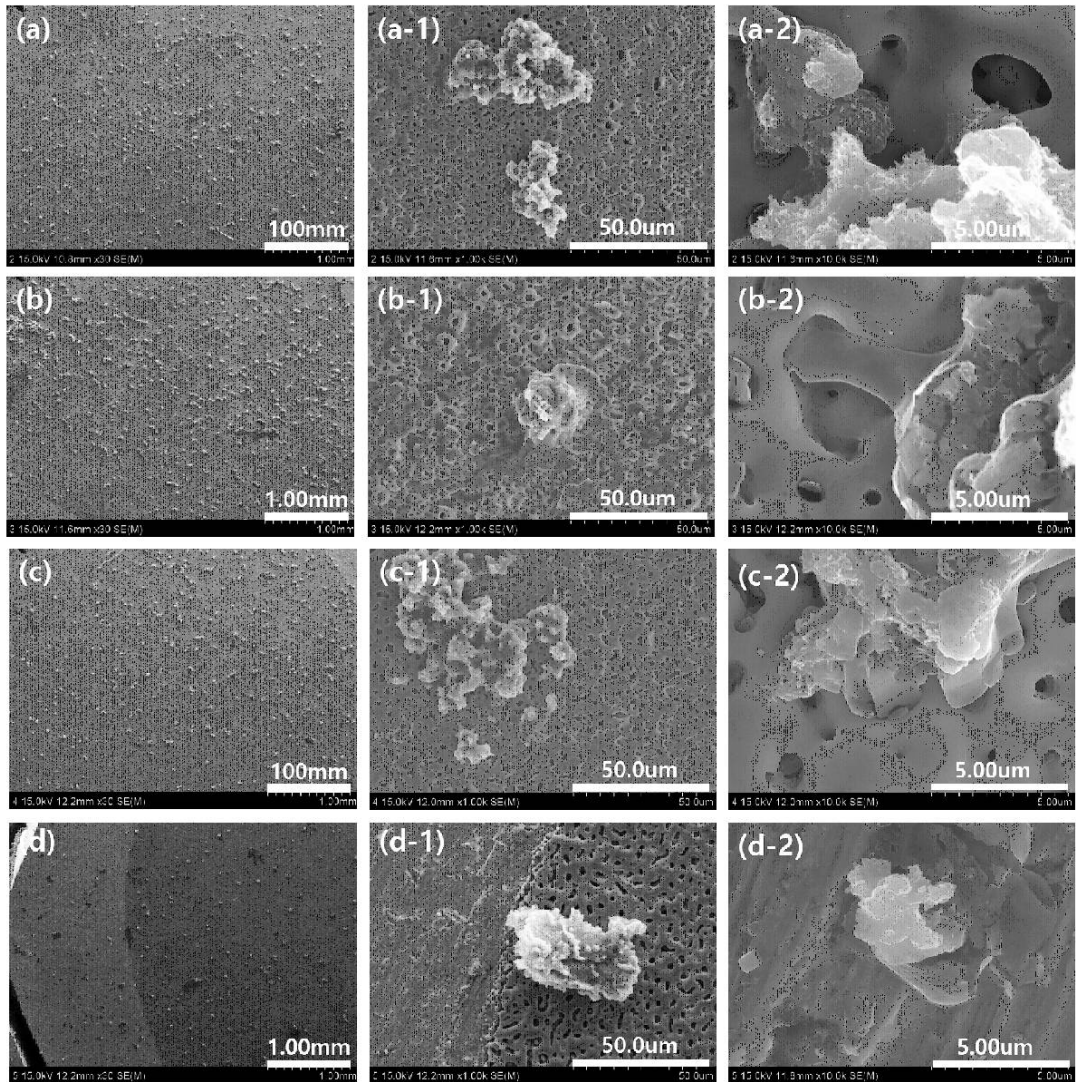


Fig. 29. FE-SEM images of bone growth in SBF solution for 1 day after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions:

(a ~ a-2) Ti-40Ta-0Nb, (b ~ b-2) Ti-40Ta-3Nb, (c ~ c-2) Ti-40Ta-7Nb, and (d ~ d-2) Ti-40Ta-15Nb.

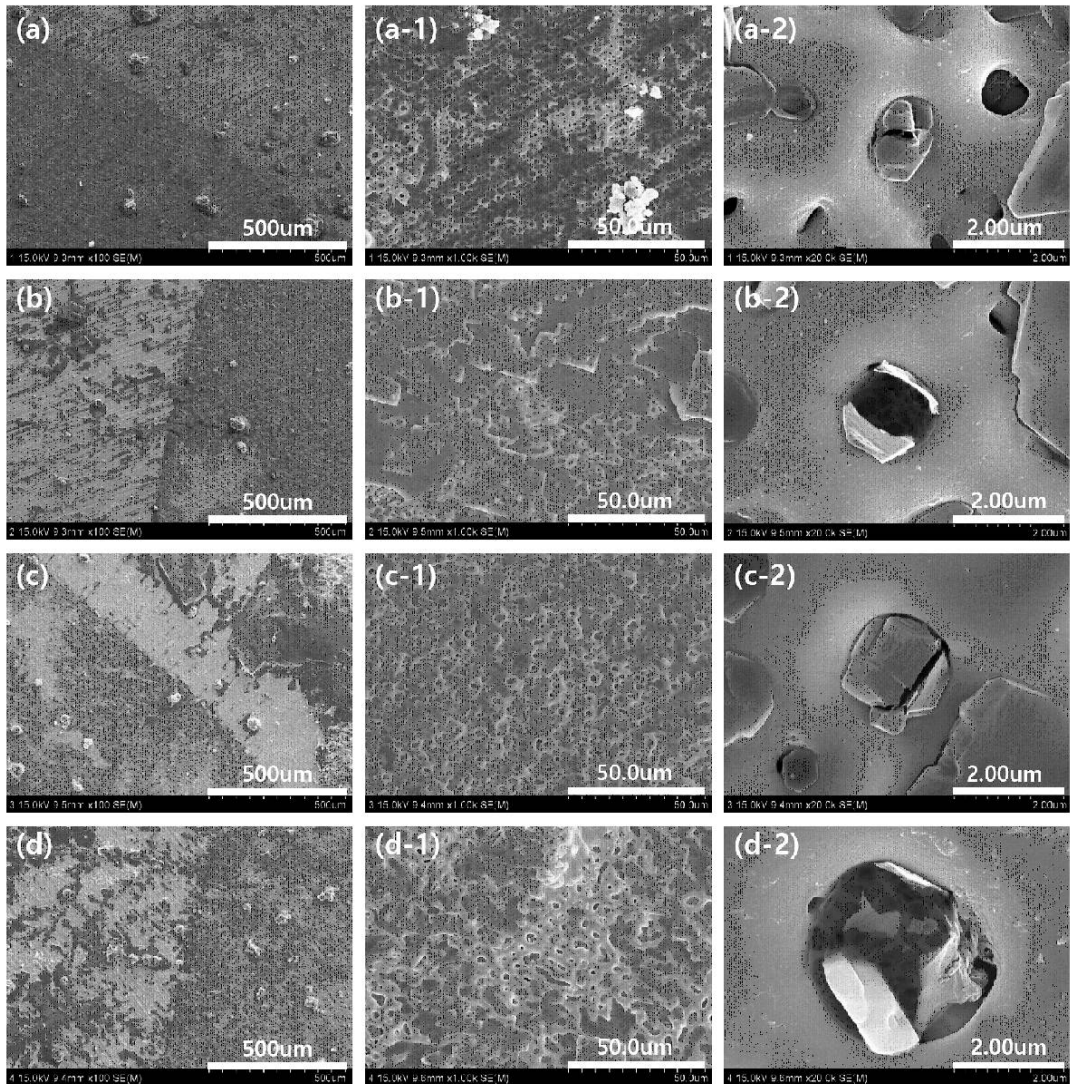


Fig. 30. FE-SEM images of bone growth in SBF solution for 3 day after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions:

(a ~ a-2) Ti-40Ta-0Nb, (b ~ b-2) Ti-40Ta-3Nb, (c ~ c-2) Ti-40Ta-7Nb, and (d ~ d-2) Ti-40Ta-15Nb.

Table 14. EDS analysis results of bone growth in SBF solution for 1 and 3 days after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions.

Element (wt.%)	Ti-40Ta-xNb 1d SBF				Ti-40Ta-xNb 3d SBF			
	0Nb	3Nb	7Nb	15Nb	0Nb	3Nb	7Nb	15Nb
O K	49.78	48.48	47.43	44.69	43.29	46.17	43.88	60.85
P K	4.33	4.62	4.08	4.11	4.95	5.60	6.15	6.28
Ca K	5.54	5.39	5.42	5.99	6.37	6.72	7.38	7.70
Ti K	23.05	22.13	21.09	18.84	23.69	21.53	18.22	9.01
Nb L	-	1.66	3.62	8.97	-	3.70	4.92	8.04
Ta M	17.30	17.72	18.36	17.40	21.70	16.28	19.45	8.12
Totals	100.00							

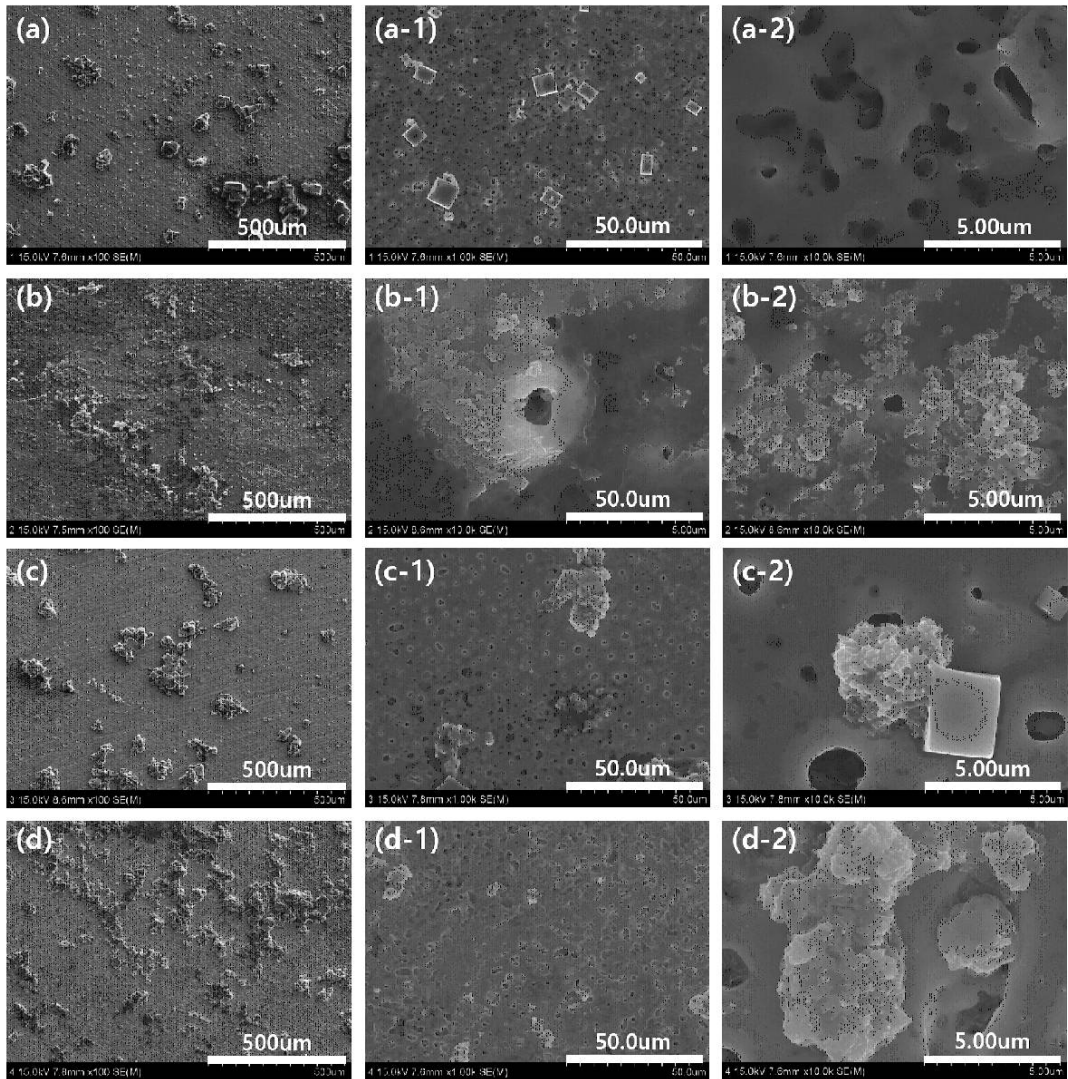


Fig. 31. FE-SEM images of bone growth in SBF solution for 1 day after PEO-treatment in solution containing $1M H_2PO_4$ ion:

(a ~ a-2) Ti-40Ta-0Nb, (b ~ b-2) Ti-40Ta-3Nb, (c ~ c-2) Ti-40Ta-7Nb, and (d ~ d-2) Ti-40Ta-15Nb.

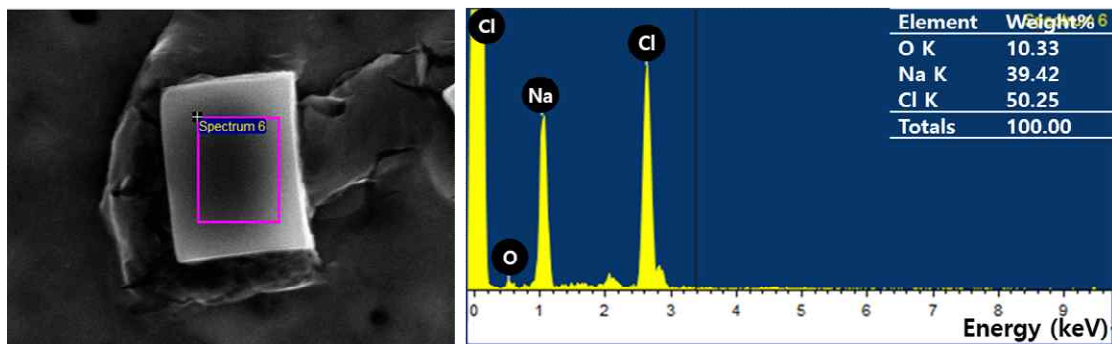


Fig. 32. Results of EDS analysis of precipitates after PEO-treatment in solution containing 1M H_2PO_4 ion.

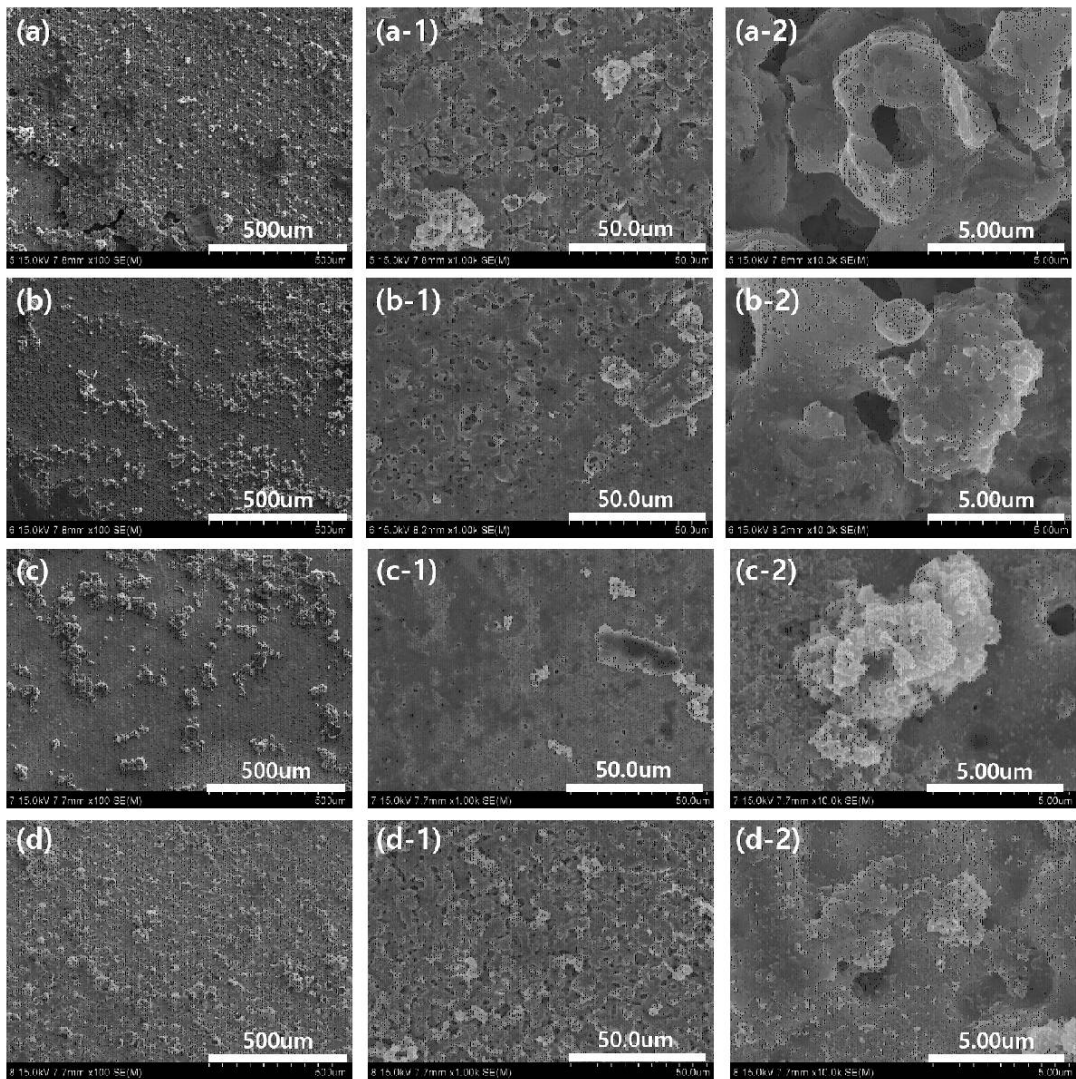


Fig. 33. FE-SEM images of bone growth in SBF solution for 3 day after PEO-treatment in solution containing 1M H_2PO_4 ion:

(a ~ a-2) Ti-40Ta-0Nb, (b ~ b-2) Ti-40Ta-3Nb, (c ~ c-2) Ti-40Ta-7Nb, and (d ~ d-2) Ti-40Ta-15Nb.

Table 15. EDS analysis results of bone growth in SBF solution for 1 and 3 days after PEO-treatment in solution containing 1M H_2PO_4 ion.

Element (wt.%)	Ti-40Ta-xNb 1d SBF				Ti-40Ta-xNb 3d SBF			
	0Nb	3Nb	7Nb	15Nb	0Nb	3Nb	7Nb	15Nb
O K	47.96	50.44	44.27	49.38	54.33	49.59	49.27	46.48
P K	13.47	13.95	10.53	9.45	21.96	15.95	11.14	11.91
Ca K	0.05	1.04	0.10	0.86	0.54	0.31	0.97	2.09
Ti K	19.77	18.59	20.73	18.67	14.09	18.51	19.41	19.24
Nb L	-	0.68	2.41	4.38	-	0.68	1.18	4.55
Ta M	18.75	15.30	21.96	17.26	9.08	14.96	18.03	15.73
Totals	100.00							

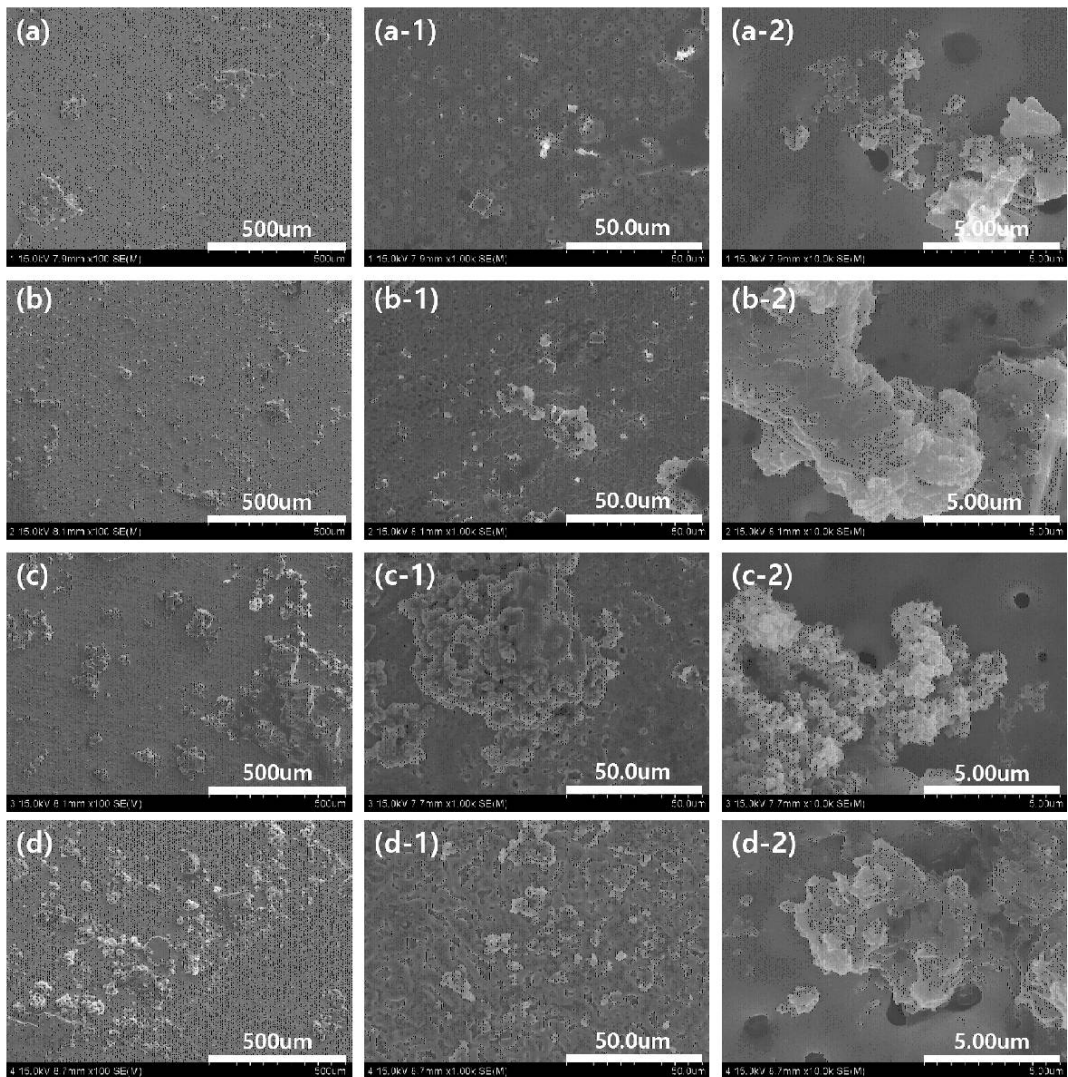


Fig. 34. FE-SEM images of bone growth in SBF solution for 1 day with HA coating by sputtering after PEO-treatment in solution containing 1M H_2PO_4 ion:
 (a ~ a-2) Ti-40Ta-0Nb, (b ~ b-2) Ti-40Ta-3Nb, (c ~ c-2) Ti-40Ta-7Nb, and (d ~ d-2) Ti-40Ta-15Nb.

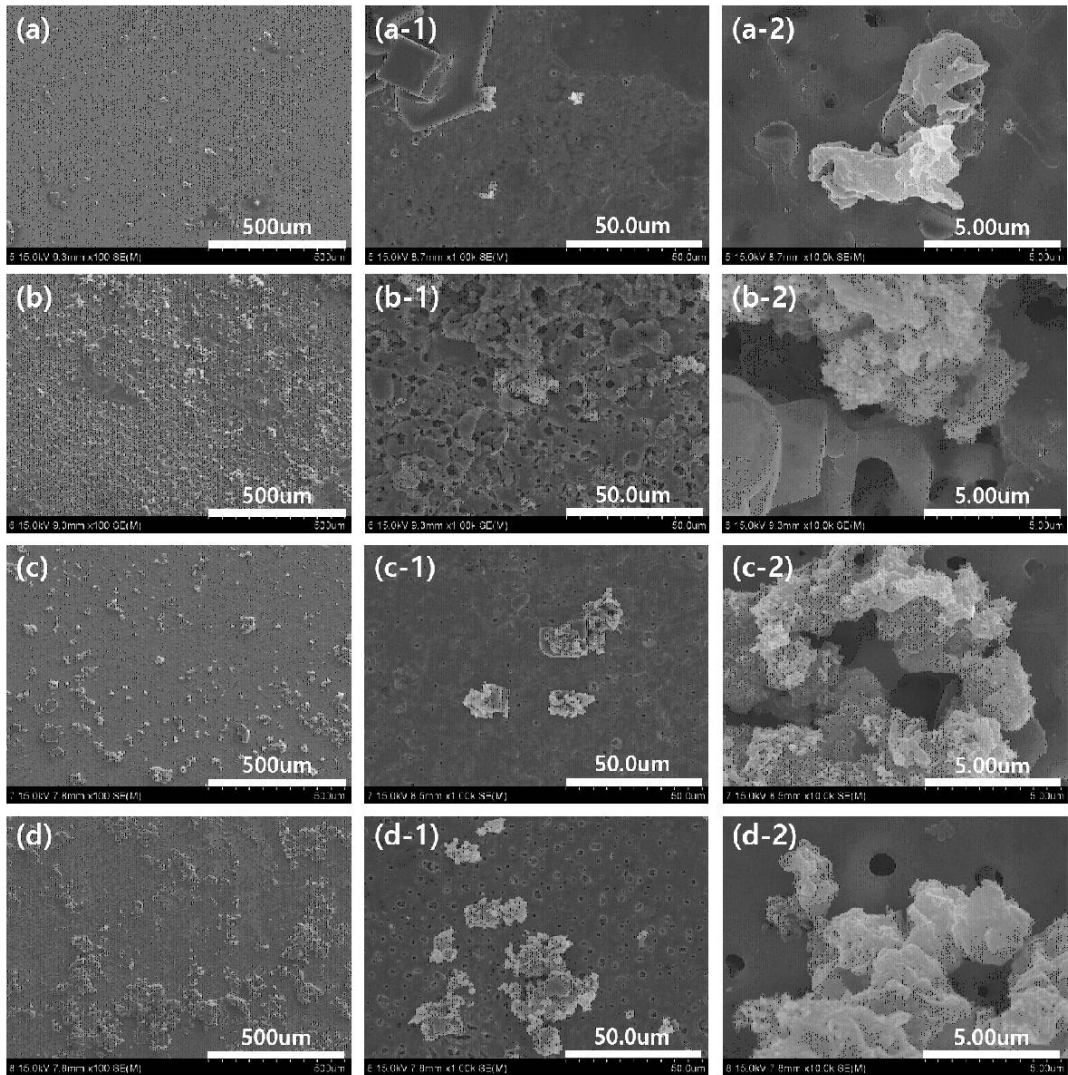


Fig. 35. FE-SEM images of bone growth in SBF solution for 3 day with HA coating by sputtering after PEO-treatment in solution containing 1M H_2PO_4 ion:
 (a ~ a-2) Ti-40Ta-0Nb, (b ~ b-2) Ti-40Ta-3Nb, (c ~ c-2) Ti-40Ta-7Nb, and (d ~ d-2) Ti-40Ta-15Nb.

Table 16. EDS analysis results of bone growth in SBF solution for 1 and 3 days with HA coating by sputtering after PEO-treatment in solution containing 1M H₃PO₄ ion.

Element (wt.%)	Ti-40Ta-xNb 1d SBF				Ti-40Ta-xNb 3d SBF			
	0Nb	3Nb	7Nb	15Nb	0Nb	3Nb	7Nb	15Nb
O K	54.00	66.22	55.31	54.16	56.53	60.16	53.04	54.93
P K	9.78	8.13	13.03	9.01	11.06	9.01	11.38	9.27
Ca K	1.74	4.65	0.67	0.85	1.36	2.11	0.51	0.82
Ti K	19.80	10.16	16.12	15.84	17.20	16.18	19.41	18.20
Nb L	-	1.53	0.04	6.01	-	1.93	3.80	4.66
Ta M	14.68	9.31	14.83	14.13	13.85	10.61	11.86	12.12
Totals	100.00							

Table 17. The Ca/P ratio of surface treated Ti-40Ta-xNb alloys.

Element (wt.%)	Ca/P PEO				H ₃ PO ₄ PEO				H ₃ PO ₄ PEO + HA			
	0Nb	3Nb	7Nb	15Nb	0Nb	3Nb	7Nb	15Nb	0Nb	3Nb	7Nb	15Nb
PEO	1.383	1.575	1.535	1.482	-	-	-	-	0.048	0.015	0.006	0.014
1d SBF	1.279	1.167	1.328	1.457	0.004	0.075	0.007	0.091	0.178	0.572	0.051	0.094
3d SBF	1.287	1.200	1.200	1.226	0.025	0.190	0.087	0.175	0.123	0.234	0.045	0.088

V. 결론

본 연구에서는 Ca/P 및 1M H₃PO₄가 함유된 전해질에서 PEO 처리 후 HA 스퍼터링한 Ti-40Ta-xNb 합금의 표면특성과 생체적합성에 대해 연구하였다. 결과는 다음과 같다.

1. Ti-40Ta-xNb 합금의 미세조직에서 마르텐사이트의 α "상과 등축구조인 β 상이 나타났다. 또한, Nb의 함량이 증가함에 따라 α "상이 감소하고 β 상이 증가하였다. HA를 코팅 하였을 때 아나타제 상과 HA상 모두 나타났으며, Nb의 함량이 증가 할수록 아나타제 상은 감소하였다.
2. Ti-40Ta-xNb 합금에서 Nb의 함량이 증가 할수록 경도 및 탄성계수의 값은 감소하였다.
3. PEO 처리에 따라 다공성 표면이 형성되었으며 분화구 모양을 보였다. Nb의 함량에 따라 크레이터가 형성되고 기공의 크기가 증가하였다. EDS 분석 결과, Ti, Ta, Nb 원소가 표면에 균일하게 분포되었다.
4. PEO 처리 된 Ti-40Ta-xNb 합금의 표면 거칠기를 측정한 결과, Nb의 함량이 증가함에 따라 표면 거칠기는 감소함을 보였고, 1M H₃PO₄가 함유된 전해질에서 PEO 처리의 경우 Ca 및 P가 함유된 전해질에서 PEO 처리된 경우에 비해 감소하였다. HA를 스퍼터링 한 경우, 표면 거칠기는 증가하였다. 접촉각은 Nb의 함량이 증가함에 따라 접촉각은 증가였으며, 특히 HA 스퍼터링된 표면의 접촉각은 PEO 처리된 표면의 접촉각보다 높았다.
5. 생체유사용액 (SBF)에 1일 및 3일 동안 침지시킨 결과, PEO 처리된 Ti-40Ta-xNb 합금의 기공 내부에서부터 수산화인회석이 형성되었으며, 시간이 지남에 따라 수산화인회석은 넓게 분포되어 형성하였다. Nb의 함량이 증가함에

따라 수산화인회석의 형성은 감소함을 보였으며, Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리보다 HA 스퍼터링 했을 때 다소 적게 형성 되는 것을 보였다.

결론적으로, Ti-40Ta-xNb 합금은 낮은 탄성계수를 얻을 수 있었으며, 표면에 다공성 표면 구조를 형성하여 넓은 표면적을 얻을 수 있었다. 따라서 이 합금은 높은 생체적합성을 갖는 임플란트 재료로 사용될 수 있음을 확인하였다.

- 참고 문헌 -

1. M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, Development of new metallic alloys for biomedical applications, *Acta Biomater.* 8 (2012) 3888-3903.
2. D. Dzhurinskiy, Y. Gao, W. -K. Yeung, E. Strumban, V. Leshchinsky, P. -J. Chu, A. Matthews, A. Yerokhin, G. Gr. Maev, Characterization and corrosion evaluation of TiO₂:n-HA coating on titanium alloy formed by plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 269 (2015) 258-265.
3. M. Niinomi, Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A243* (1998) 231-236.
4. J. Fojt, Ti-6Al-4V alloy surface modification for medical applications, *Appl. Surf. Sci.* 262 (2012) 163-167.
5. J. A. Davidson, P. Kovacs, Biocompatible low modulus titanium alloy for medical implants, U. S. Patent 61 (1970) 836-847.
6. M. F. Semlitsch, H. Weber, R. M. Streicher, R. Schon, Joint replacement components made of hot-forged and surface-treated Ti-6Al-7Nb alloy, *Biomater.* 11 (1992) 781-788.
7. E. Eisenbarth, D. Velten, M. Muller, R. Thull, J. Breme, Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys, *Biomater.* 25 (2004) 5705-5713.
8. Y. L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori, Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. A371* (2004) 283-290.
9. H. J. Kwon, K. R. Lim, Y. T. Lee, D. G. Lee, J. H. Lee, S. E. Kim, Effect of aging time and temperature on microstructure and mechanical properties of Ti-30Nb-6Zr alloy, *K. J. Met. Mater.* 54 (2016) 925-930.
10. H. J. Kim, H. C. Choe, Corrosion characteristics of Ti-xTa alloys with Ta contents, *Corr. Sci. Technol.* 12 (2013) 55-55.
11. Y. L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori, H. Fukui, H. Toda, Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. A398* (2005) 28-36.

12. 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) 15–20.
13. J. B. Lee, Surface treatment of titanium and titanium alloys for implant applications, *Kor. J. Dent. Mater.* 35(4) (2008) 315–328.
14. K. Lee, H. C. Choe, Effect of the Mg ion containing oxide films on the biocompatibility of plasma electrolytic oxidized Ti-6Al-4V, *J. Korean. Inst. Surf. Eng.* 49 (2016) 135–140.
15. I. J. Hwang, H. C. Choe, Hydroxyapatite coatings containing Zn and Si on Ti-6Al-4V alloy by plasma electrolytic oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 432 (2018) 337–346.
16. J. I. Kang, M. K. Son, H. C. Choe, W. A. Brantley, Bone-like apatite formation on manganese-hydroxyapatite coating formed on Ti-6Al-4V alloy by plasma electrolytic oxidation, *Thin Solid Films* 620 (2016) 126–131.
17. S. Durdu, O. F. Deniz, I. Kutbay, M. Usta, Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma electrolytic oxidation, *J. Alloy Comp.* 551 (2013) 422–429.
18. C. Capuccini, P. Torricelli, F. Sima, E. Boanini, C. Ristoscu, B. Bracci, G. Socol, M. Fini, I. N. Mihailescu, A. Bigi, Strontium-substituted hydroxyapatite coatings synthesized by pulsed-laser deposition- In vitro osteoblast and osteoclast response, *Acta Biomater.* 4 (2008) 1885–1893.
19. K. Lee, H. C. Choe, Effects of electrolyte concentration on formation of calcium phosphate films on Ti-6Al-4V by electrochemical deposition, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 17 (2017) 2743–2746.
20. E. Boanini, M. Gazzano, A. Bigi, Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature, *Acta Biomater.* 6 (2010) 1882–1894.
21. V. Aina, L. Bergandi, G. Lusvardi, G. Malavasi, F. E. Imrie, I. R. Gibson, G. Cerrato, D. Ghigo, Sr-containing hydroxyapatite- morphologies of HA crystals and bioactivity on osteoblast cells, *Mater. Sci. Eng. C* 33

- (2013) 1132-1142.
22. 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* (1998) 244-249.
 23. 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.
 24. H. A. Kishawy, A. Hosseini, Titanium and titanium alloys, *Machining Difficult-to-Cut Materials* (2018) 55-96.
 25. M. Niinomi, D. Kuroda, K. Fukunaga, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, A. Suzuki, Corrosion wear fracture of new β type biomedical titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A263* (1999) 193-199.
 26. S. M. Cardonne, P. Kumar, C. A. Michaluk, H. D. Schwartz, Tantalum and its alloys, *Int. J. Refractory Metals & Hard Materials* 13 (1995) 187- 194.
 27. J. Breme, V. Biehl, W. Schulte, B. d' Hoedt, K. Donath, Development and functionality of isoelastic dental implants of titanium alloys, *Biomater.* 14 (1993) 887-892.
 28. K. A. de Souza, A. Robin, Preparation and characterization of Ti-Ta alloys for application in corrosive media, *Mater. Letters* 57 (2003) 3010-3016.
 29. Y. H. Hon, J. Y. Wang, Y. N. Pan, Composition/phase structure and properties of titanium-niobium alloys, *Mater. Trans.* 44 (2013) 2384-2390.
 30. V. S. Rudnev, M. S. Vasilyeva, N. B. Kondrikov, L. M. Tyrina, Plasma-electrolytic formation, composition and catalytic activity of manganese oxide containing structures on titanium, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1211-1220.
 31. A. L. Erokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy, *Surf. Coat. Technol.* 130 (2000) 195-206.
 32. Y. H. Jeong, H. C. Choe, Y. M. Ko, Electrochemical properties of Ti-30Ta-(3~15)Nb alloys coated by HA/Ti compound layer, *J. Kor. Inst.*

- Surf. Eng. 41 (2008) 57-62.
33. N. Nagisa, T. Nakano, N. Hashiguchi, W. Fujitani, Y. Umakoshi, M. Shimahara, Analysis of biological apatite orientation in rat mandibles, *Oral Sci. Inter.* 7 (2010) 19-25.
 34. Y. L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori, M. Nakai, H. Fukui, Comparison of various properties between titanium-tantalum alloy and pure titanium for biomedical applications, *Mater. Transactions* 48 (2007) 380-384.
 35. T. Ozaki, H. Matsumoto, S. Watanabe, S. Hanada, Beta Ti alloys with low young' s modulus, *Mater. Transactions* 45 (2004) 2776-2779.
 36. Y. L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori, Decomposition of martensite α'' during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti-Ta alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 384 (2004) 92-101.
 37. J. Kesteven, M. B. Kannan, R. Walter, H. Khakdaz, H. C. CHoe, Low elastic modulus Ti-Ta alloys for load-bearing permanent implants: Enhancing the biodegradion resistance by electrochemical surface engineering, *Mater. Sci. Eng. C* 46 (2015) 226-231.
 38. A. L. Bacarella, H. S. Gadiyar, A. L. Sutton, Anodic film growth on titanium at temperatures from 200° to 257 °C, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1531-1537.
 39. N. A. Sato, A theory for breakdown of anodic oxide films on metals, *Electrochim. Acta* 16 (1971) 1683-1692.
 40. J. M. Yu, H. C. Choe, Morphology changes of plasma electrolytic oxidized Ti-6Al-4V alloy in the electrolytes containing Sr and Si ions, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 18 (2018) 1453-1456.
 41. I. J. Hwang, H. C. Choe, Pore shape changes and apatite formation on Zn and Si ion-doped HA films of Ti-6Al-4V after plasma electrolytic oxidation treatment, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 18 (2018) 1442-1444.
 42. 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-arc oxidation, *Biomater.* 25 (2004) 2867-2875.
 43. M. V. Diamanti, B. D. Curto, M. Pedefferri, Anodic oxidation of titanium:

- form technical aspects to biomedical applications, *J. Appl. Biomater. Biomech.* 9 (2011) 55–69.
44. J. J. Kim, Y. H. Jeong, H. C. Choe, Phenomena of nano- and micro-pore formation on Ti-(10~50)Ta alloys by plasma electrolytic oxidation for dental implants, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 17 (2017) 2285–2290.
 45. Y. M. Ko, H. C. Choe, S. H. Jang, T. H. Kim, Surface characteristics of anodized Ti-3wt%, 20wt%, and 40wt%Nb alloys, *Corr. Sci. Technol.* 8 (2009) 143–147.
 46. M. Qadir, Y. Li, C. Wen, Ion-substituted calcium phosphate coatings by physical vapor deposition magnetron sputtering for biomedical applications: A review, *Acta Biomater.* 89 (2019) 14–32.
 47. J. M. Yu, H. C. Choe, Morphology changes and bone formation on PEO-treated Ti-6Al-4V alloy in electrolyte containing Ca, P, Sr, and Si ions, *Appl. Surf. Sci.* 477 (2019) 131–130.
 48. O. A. Galvis, D. Quintero, J. G. Castano, H. Liu, G. E. Thompson, P. Skeldon, F. Echeverria, Formation of grooved and porous coatings on titanium by plasma electrolytic oxidation in H₂SO₄/H₃PO₄ electrolytes and effects of coating morphology on adhesive bonding, *Surf. Coat. Technol.* 269 (2015) 238–249.
 49. S. H. Kim, Y. H. Jeong, H. C. Choe, Surface characteristics of HA coating and micro-pore formation on the Ti-25Nb-xHf alloys for dental materials, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 7745–7750.
 50. S. G. Lim, H. C. Choe, Bioactive apatite formation on PEO-treated Ti-6Al-4V alloy after 3rd anodic titanium oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 484 (2019) 365–373.
 51. S. P. Kim, H. C. Choe, Functional elements coatings on the plasma electrolytic oxidation-treated Ti-6Al-4V alloy by electrochemical precipitation method, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19 (2019) 4344–4349.
 52. S. Y. Park, H. C. Choe, Bone-like apatite formation on the plasma electrolytic oxidation-treated Ti-6Al-4V alloy in solution containing Si and Mg ions, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 18 (2018) 1439–1441.

53. S. G. Lim, H. C. Choe, Corrosion phenomena of PEO-treated films formed in solution containing Mn, Mg, and Si ions, *Appl. Surf. Sci.* 477 (2019) 50-59.
54. I. Montero, J. M. Albella, J. M. Martinez-Duart, Influence of electrolyte concentration on the anodization and breakdown characteristics of Ta₂O₅ films, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 814-818.
55. A. Ghicov, S. aldabergenova, H. Tsuchyia, P. Schmuki, TiO₂-Nb₂O₅ nanotubes with electrochemically tunable morphologies, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 6993-6996.
56. K. Lee, H. C. Choe, B. H. Kim, Y. M. Ko, The biocompatibility of HA thin films deposition on anodized titanium alloys, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) S267-S270.
57. K. Rokosz, T. Hrynoewicz, L. Dudek, D. Matysek, J. Valicek, M. Harnicarova, SEM and EDS analysis of surface layer formed on titanium after plasma electrolytic oxidation in H₃PO₄ with the addition of Cu(NO₃)₂, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16 (2016) 7814-7817.
58. D. D. Deligianni, N. Katsala, S. Ladas, D. Sotiropoulou, J. Amedee, Y. F. Missirlis, Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti-6Al-4V on human bone marrow cell response and on protein adsorption, *Biomater.* 22 (2001) 1241-1251.
59. E. J. Kim, Y. H. Jeong, H. C. Choe, W. A. Brantley, Electrochemical behavior of hydroxyapatite/TiN multi-layer coatings on Ti alloys, *Thin Solid Films* 572 (2014) 113-118.
60. J. M. Yu, Surface characteristics and biocompatibility of PEO-treated Ti-40Ta-xZr alloy in electrolytes containing Ca, P, Mg, and Zn ions, (2018) chosun university master's thesis.
61. L. H. Li, H. W. Kim, S. H. Lee, Y. M. Kong, H. E. Kim, Biocompatibility of titanium implants modified by microarc oxidation and hydroxyapatite coating, *J. Biomed. Mater. Reserch A* 73A(1) (2005) 48-54.
62. N. Horandghadim, J. K. Allafi, M. Urgan, Effect of Ta₂O₅ content on the osseointegration and cytotoxicity behaviors in hydroxyapatite- Ta₂O₅

- coatings applied by EPD on superelastic NiTi alloys, *Mater. Sci. Eng. C* 102 (2019) 683–695.
63. A. B. D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944) 546–551.
64. S. L. Aktug, S. Durdu, E. Yalcin, K. Cavusoglu, M. Usta, In vitro properties of bioceramic coatings produced on zirconium by plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 324 (2017) 129–139.
65. L. Yu, J. Li, D. Wang, L. Ouyang, G. Jin, X. Liu, Improved antimicrobial activity and bioactivity of porous CaP-TiO₂ coating through surface nanofunctionalisation, *Mater. Technol.* 30 (2015) B109–B114.
66. E. S. Kim, Y. H. Jeong, H. C. Choe, W. A. Brantley, Preparation of silicon-substituted hydroxyapatite coatings on Ti-30Nb-xNb alloys using cyclic electrochemical deposition method, *Thin Solid Films* 572 (2014) 99–104.
67. Y. H. Jeong, H. C. Choe, W. A. Brantley, Hydroxyapatite-silicon film deposited on Ti-Nb-10Zr by electrochemical and magnetron sputtering method, *Thin Solid Films* 620 (2016) 114–118.
68. C. I. Jo, Y. H. Jeong, W. A. Brantley, H. C. Choe, Hydroxyapatite precipitation on nanotube surfaces of Ti-35Ta-xNb alloys, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 7581–7584.