



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](#)

2020년 2월
석사학위 논문

다공성 표면에 HA 코팅된 Ti-25Nb-xTa 합금의 표면특성 및 생체적합성

조선대학교 대학원

광기술공학과

김 승 표

다공성 표면에 HA 코팅된
Ti-25Nb-xTa 합금의
표면특성 및 생체적합성

Surface Characteristics and Biocompatibility
of HA-coated Ti-25Nb-xTa Alloys after Pore Formation

2020년 02월 25일

조선대학교 대학원

광기술공학과

김 승 표

다공성 표면에 HA 코팅된
Ti-25Nb-xTa 합금의
표면특성 및 생체적합성

지도교수 최 한 철

이 논문을 공학석사학위신청 논문으로 제출함

2019년 10월

조선대학교 대학원

광기술공학과

김 승 표

김승표의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 안상건 (인)

위원 조선대학교 교수 김병훈 (인)

위원 조선대학교 교수 최한철 (인)

2019년 11월

조선대학교 대학원

CONTENTS

LIST OF TABLES	III
LIST OF FIGURES	IV
ABSTRACT	vii
I . 서론	01
II . 이론적 배경	03
II . 1. 생체용 금속 재료	03
II . 2. 티타늄 합금	06
II . 2. 1. α 티타늄 합금	12
II . 2. 2. $\alpha+\beta$ 티타늄 합금	12
II . 2. 3. β 티타늄 합금	13
II . 3. 생체용 금속 재료의 티타늄 합금	16
II . 4. Ti-Nb-Ta 합금	18
II . 5. 플라즈마 전해 산화를 이용한 마이크로 포어 형성	20
II . 6. RF-magnetron sputtering을 이용한 HA코팅	24
II . 6. 1. 수산화인회석 (HA) 특성 및 구조	26
III . 실험재료 및 방법	29
III .1. Ti-25Nb-xTa 합금의 제조	29
III .2. 합금의 미세구조 관찰	29
III .3. 플라즈마 전해 산화(PEO) 처리	30
III .4. RF-마그네트론 스퍼터링 코팅	32
III .5. 합금의 표면특성 분석	34
III .6. 표면 물리적 성질 특성 분석	35
III-6.1. 표면 거칠기 측정	35
III.6.2. 나노인덴테이션을 이용한 탄성계수 및 경도 측정	35
III.6.3. 표면 젖음성 측정	35
III . 7. 유사생체용액 (SBF)에서 수산화인회석 형성	37
III . 8. 세포배양 및 관찰	39

IV. 결과 및 고찰 40
 IV. 1. Ti-25Nb-xTa 합금의 미세구조 및 상분석 40
 IV. 2. Ti-25Nb-xTa 합금의 탄성 계수 및 경도 측정 46
 IV. 3. PEO 처리된 Ti-25Nb-xTa 합금의 표면 특성 50
 IV. 3. 1. Ca + P가 함유된 전해질에서 PEO 처리된 Ti-25Nb-xTa 합금의 표면 특성 50
 IV. 3. 2. 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리된 Ti-25Nb-xTa 합금의 표면 특성 63
 IV. 3. 3. 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 Ti-25Nb-xTa 합금의 표면 특성 67
 IV. 4. Ti-25Nb-xTa 합금의 생체적합성 72
 IV. 4. 1. Ti-25Nb-xTa 합금의 젖음성 측정 72
 IV. 4. 2. Ti-25Nb-xTa 합금의 표면 거칠기 측정 75
 IV. 4. 3. 표면 처리 된 Ti-25Nb-xTa 합금의 수산화인회석 형성 78
 IV. 4. 4. Ti-25Nb-xTa 합금의 세포 관찰 84

V. 결론 87

- 참고문헌 - 89

LIST OF TABLES

Table 1. Reaction of bone and osteoblast cell for pure metal elements	04
Table 2. Year of development and maximum operating temperature of some titanium alloys	08
Table 3. Physical properties of titanium	09
Table 4. Effect of major alloying elements on the properties of titanium alloys	15
Table 5. The result of applying the PEO method on titanium in various method	22
Table 6. Chemical reactions with major calcium phosphate salts	27
Table 7. The condition of plasma electrolytic oxidation	31
Table 8. RF-magnetron sputtering condition	33
Table 9. Concentration of human plasma and SBF solution	38
Table 10. EDS analysis results of Ti-25Nb-xTa alloys quenched at 0 °C after heat treatment at 1050 °C for 1hr in Ar atmosphere	44
Table 11. Vickers hardness and elastic modulus values of Ti-25Nb-xTa alloys ...	49
Table 12. The changes of pore size factors by PEO-treatment in solution contain -ing Ca and P ions	54
Table 13. EDS result of Ti-25Nb-xTa alloys after PEO-treatment in solution contain -ing Ca and P ions	56
Table 14. Sectional thickness of Ti-25Nb-xTa alloy after PEO treatment in solu -tion containing Ca and P ions	58
Table 15. The values of Vickers hardness and elastic modulus of Ti-25Nb-xTa all -oys after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions	62
Table 16. The changes of pore size factors by PEO-treatment in H ₃ PO ₄ solution .	65
Table 17. EDS result of HA coated Ti-25Nb-xTa alloys by RF-magnetron sputtering after PEO-treatment in H ₃ PO ₄ solution	70
Table 18. The values of contact angles of Ti-25Nb-xTa alloy	74
Table 19. The values of surface roughness of Ti-25Nb-xTa alloy	77
Table 20. EDS results of bone growth in SBF solution for 3 day after PEO-treat -ment in solution containing Ca and P ions	81
Table 21. EDS results of bone growth in SBF solution for 3 day after PEO-treat -ment in H ₃ PO ₄ solution.....	83

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Mean cell viability on pure metals and on Ti based alloys containing the se elements versus the CP-Ti control after cell culture for 24 h	05
Fig. 2. Allotropic transformation of titanium	10
Fig. 3. Effects of various phase changes and heat treatments on titanium alloys	14
Fig. 4. Young's modulus of conventional biomedical titanium alloys	17
Fig. 5. Binary phase diagram of Ti-Nb	19
Fig. 6. Schematic diagrams of electrode processes in electrolysis of aqueous so- lutions on the titanium surface	23
Fig. 7. Schematic diagrams of RF-magnetron sputtering system	25
Fig. 8. Crystalline structure of hydroxyapatite	28
Fig. 9. Equilibrium wetting state of liquid	36
Fig. 10. XRF results of Ti-25Nb-xTa alloys quenched at 0 °C after heat treatment at 1050 °C for 1h in Ar atmosphere : (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta, and (d) Ti-25Nb-15Ta	42
Fig. 11. OM and FE-SEM images showing the microstructure of Ti-25Nb-xTa alloys: (a, e) Ti-25Nb, (b, f) Ti-25Nb-3Ta, (c, g) Ti-25Nb-7Ta, and (d, h) Ti-25Nb-15Ta	43
Fig. 12. XRD patterns for the homogenized Ti-25Nb-xTa alloys: (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta, and (d) Ti-25Nb-15Ta	45
Fig. 13. Nano-indentation test results of Ti-25Nb-xTa alloys after heat treat- ment at 1050 °C for 1h in Ar atmosphere followed by 0°C water quenching	47
Fig. 14. Vickers hardness and elastic modulus values of Ti-25Nb-xTa alloys after heat treatment at 1050 °C for 1h in Ar atmosphere followed by 0 °C water quenching	48
Fig. 15. FE-SEM image of Ti-25Nb-xTa alloys after PEO-treatment in solution con- taining Ca and P ions: (a, a-1) Ti-25Nb, (b, b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c, c-1) Ti-25Nb-7Ta, and (d, d-1) Ti-25Nb-15Ta	53
Fig. 16. EDS result of Ti-25Nb-xTa alloys after PEO-treatment in solution con- taining Ca and P ions: (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta, and (d) Ti-25Nb-15Ta	55

- Fig. 17. FE-SEM images showing the cross-sectional oxide layers of Ti-25Nb-xTa alloys after PE0-treatment in solution containing Ca and P ions: (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta, and (d) Ti-25Nb-15Ta 57
- Fig. 18. The results of EDS line-profiling of cross-sectioned Ti-25Nb-15Ta alloy s after PE0-treatment in solution containing Ca and P ions59
- Fig. 19. XRD patterns for Ti-25Nb-xTa alloys after PE0-treatment in solution containing Ca and P ions: (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta, and (d) Ti-25Nb-15Ta 60
- Fig. 20. Nano-indentation test results of Ti-25Nb-xTa alloys after PE0-treatment in solution containing Ca and P ions61
- Fig. 21. FE-SEM image of Ti-25Nb-xTa alloys after PE0-treatment in solution containing H₃PO₄ ions: (a, a-1) Ti-25Nb, (b, b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c, c-1) Ti-25Nb-7Ta, and (d, d-1) Ti-25Nb-15Ta 64
- Fig. 22. XRD patterns for Ti-25Nb-xTa alloys after PE0-treatment in solution containing H₃PO₄ ions: (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta, and (d) Ti-25Nb-15Ta 66
- Fig. 23. FE-SEM image of HA coated Ti-25Nb-xTa alloys by RF-magnetron sputtering after PE0-treatment in H₃PO₄ solution: (a - a-2) Ti-25Nb, (b - b-2) Ti-25Nb-3Ta, (c - c-2) Ti-25Nb-7Ta, and (d - d-2) Ti-25Nb-15Ta 68
- Fig. 24. EDS results of HA coated Ti-25Nb-xTa alloys by RF-magnetron sputtering after PE0-treatment in H₃PO₄ solution: (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta, and (d) Ti-25Nb-15Ta 69
- Fig. 25. XRD patterns for HA coated Ti-25Nb-xTa alloys by RF-magnetron sputtering after PE0-treatment in H₃PO₄ solution: (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta, and (d) Ti-25Nb-15Ta 71
- Fig. 26. Contact angles of the Ti-25Nb-xTa alloy surfaces:(a - a-3) Ti-25Nb, (b - b-3) Ti-25Nb-3Ta, (c - c-3) Ti-25Nb-7Ta, and (d - d-3) Ti-25Nb-15Ta : Etched surface : (a - d) PE0-treatment in solution containing Ca and P ions : (a-1 - d-1), PE0-treatment in H₃PO₄ solution : (a-2 - d-2), HA sputtering after PE0-treatment in H₃PO₄ solution : (a-3 - d-3) 73
- Fig. 27. AFM images of Ti-25Nb-xTa alloys surfaces : (a - a-3) Ti-25Nb, (b - b-3) Ti-25Nb-3Ta, (c - c-3) Ti-25Nb-7Ta, and (d - d-3) Ti-25Nb-15Ta : PE0-treatment in solution containing Ca and P ions : (a - d)

PEO-treatment in H_3PO_4 solution : (a-1 - d-1)

HA sputtering after PEO-treatment in H_3PO_4 solution : (a-2 - d-2)
 76

Fig. 28. FE-SEM images of bone growth in SBF solution for 3 day after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions : (a - a-1) Ti-25Nb, (b - b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c - c-1) Ti-25Nb-7Ta, and (d - d-1) Ti-25Nb-15Ta 80

Fig. 29. FE-SEM images of bone growth in SBF solution for 3 day with HA coating by sputtering after PEO-treatment in H_3PO_4 solution : (a - a-1) Ti-25Nb, (b - b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c - c-1) Ti-25Nb-7Ta, and (d - d-1) Ti-25Nb-15Ta 82

Fig. 30. FE-SEM images of MC3T3-E1 cell cultured for 1 day after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions : (a - a-1) Ti-25Nb, (b - b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c - c-1) Ti-25Nb-7Ta, and (d - d-1) Ti-25Nb-15Ta 85

Fig. 31. FE-SEM images of MC3T3-E1 cell cultured for 1 day on HA coating by sputtering after PEO-treatment in H_3PO_4 solution : (a - a-1) Ti-25Nb, (b - b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c - c-1) Ti-25Nb-7Ta, and (d - d-1) Ti-25Nb-15Ta . 86

ABSTRACTS

Surface Characteristics of HA-coated Ti-25Nb-xTa Alloys by Various Coating Method after Pore Formation

Seung-Pyo Kim

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

Dept. of Photonic Engineering

Graduate School of Chosun University

In this study, we developed a non-toxic titanium alloy with low elastic modulus in order to improve biocompatibility, and the surface characteristics of HA-coated Ti-25Nb-xTa alloys by various coating method after pore formation was investigated by using various experimental techniques. The Ti-25Nb-xTa ternary alloys having Ta contents (x) of 0, 3, 7, and 15 wt% were fabricated by using pure Ti. The applied voltage and treatment time of PEO (plasma electrolytic oxidation) were 280 V and 3 min, respectively. Calcium acetate monohydrate ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + calcium glycerophosphate ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$) and 1M H_3PO_4 were used as the electrolytes in the PEO. Subsequently, HA was coated on PEO-treated surface in H_3PO_4 solution by RF sputtering. The surface and mechanical properties of the Ti-25Nb-xTa alloys were analyzed by optical microscopy, field-emission scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, nanoindentation, atomic force microscopy, and wettability measurements. Also, biocompatibility was analyzed by wettability test, SBF formation, and cell culture test.

The results were as follows :

1. In the Ti-25Nb-xTa alloy, as the Ta content increased, grain size increased, and martensite structure decreased. The α "phase peak of martensite structure decreased mainly with increasing Ta content. The equiaxed β -phase peak increased with Ta content. Vickers hardness and elastic modulus decreased with increasing Ta content.

2. As a result of PEO treatment with various electrolytes in Ti-25Nb-xTa alloy, the surface morphology showed porous surface and irregular pores. The pore area, pore size, and pore number on the PEO-treated surface in 1M H₃PO₄ solution decreased compared to PEO-treated surfaces in electrolyte containing Ca and P. From the XRD results, PEO-treated surface showed the peaks of anatase in both electrolytes.

3. HA-coated Ti-25Nb-xTa alloy surface by RF-sputtering after PEO treatment in 1M H₃PO₄ electrolyte showed the structure of anatase, rutile, and HA peaks on the surface.

4. As a result of the wettability measurement, the contact angle of PEO-treated Ti-25Nb-xTa alloy in 1M H₃PO₄ electrolyte showed relatively lower than those of PEO-treated Ti-25Nb-xTa alloy in electrolyte containing Ca and P ions and HA-coated Ti-25Nb-xTa alloy by sputtering, and decreased slightly with increasing Ta content. Surface roughness of PEO-treated Ti-25Nb-xTa alloy in 1M H₃PO₄ electrolyte was higher than those of others.

5. The formation of hydroxyapatite on the PEO-treated Ti-25Nb-xTa alloy surface was initially formed inside the pores and grew around the surface with time, and formed well on the HA-coated surface after PEO treatment in 1M H₃PO₄ electrolyte.

6. From the cell culture results, cell were well grown and distributed as Ta content. Cell growth and proliferation showed on the HA-coated Ti-25Nb-xTa alloy after PEO treatment in 1M H₃PO₄ electrolyte.

In conclusion, the Ti-25Nb-xTa alloy developed in this study was found to be nontoxic and have a low modulus of elasticity compared to the conventional Ti metal. After PEO treatment, the large surface area was obtained by formed a micro pore in the surface. Therefore, the HA-coated surface is expected to improve biocompatibility and shorten the bone healing time of the implant surface and surrounding bone tissue.

1. 서론

금속은 치과 치료에서 오랜 역사를 가지고 있다. 그러나 금속은 일반적으로 인공 재료이며, 생체 기능으로서 기능이 없다. 여기서 말한 생체 기능은 단백질의 비 특이적 흡착 억제 및 세포의 접촉뿐만 아니라 세포의 성장에 도움을 주는 것을 말한다. 그럼에도 불구하고, 다양한 의료 분야에서 높은 강도, 인성, 및 내구성으로 인하여 임플란트 장치의 70% 이상이 여전히 금속으로 구성되어 있다 [1].

티타늄과 그 합금은 뛰어난 생체적합성과 기계적 특성으로 인해 치과용 임플란트 및 뼈 고정 재료로 광범위하게 사용된다. Ti-6Al-4V 합금은 순수한 티타늄보다 피로 강도가 높기 때문에 유망한 임상 임플란트 재료이다 [2, 3]. 그러나 생리학적 환경에서 오랫동안 Ti-6Al-4V 임플란트를 사용하면 신경 독성을 유발하고 알루미늄 및 바나듐 금속에서 인체에 세포 독소가 방출 될 수 있다. 바나듐은 그 화합물에 노출되면 발암성이 될 수 있다. 알루미늄은 운동기능 장애를 유발하거나 공간 메모리 용량을 줄여 알츠하이머병을 유발할 수 있다. 또한, Ti-6Al-4V 합금의 탄성 계수는 약 110 GPa로, 인간 피질 뼈 (30 GPa)보다 높다 [3, 4]. 이와 관련하여, Ti-6Al-4V 합금의 원소 독성 문제와 필요한 성능 개발로 인하여 Ti-6Al-7Nb 및 Ti-5Al-2.5Fe와 같은 생체적합성, 및 기계적 특성이 더 좋은 새로운 유형의 합금을 개발하였다. 그러나 알츠하이머를 유발할 수 있는 Al 원소를 여전히 첨가하고 있어 무독성이고 생체적합성이 더 좋은 생체 의학 티타늄 합금이 계속 제안되었으며, molybdenum (Mo), zirconium (Zr), tantalum (Ta), 및 niobium (Nb) 등과 같은 β 형 안정화 요소를 첨가함으로써 베타 형 Ti 합금의 제조에 대한 관심이 높아지고 있다. 이는 $\alpha + \beta$ 형 합금에 비해 강도와 인성이 더 우수하기 때문이다. 또한, 탄성률이 낮은 무독성 원소로 구성된 β 형 합금은 생체적합성을 향상시킬 수 있다 [4, 5]. 특히, Nb 및 Ta은 β -안정화 원소로서 티타늄 합금의 영률 감소에서 중요한 역할을 한다. Nb 원자는 Ti 부위를 차지하고 침전 경화 및 용액 경화를 가능하게 하며 불소 환경에서 Ti-Nb 합금은 내식성이 우수하다고 알려져 있다 [6]. Ti-Ta 합금 또한 TiO_2 및 Ta_2O_5 산화막으로 인하여 부식 특성에서 우수한 내식성을 보여주는 것으로 알려져 있으며, 농축된 HF를 제외하고는 산에 의해 공격받지 않는다 [7, 8]. 이러한 Ti 합금에 Nb 및 Ta 원소를 첨가하면 우수한 생체적합성을 제공할 수 있다. 또한, 적절한 표면 개질에

의해 기능적, 생물학적, 화학적 및 기계적 특성을 개선하기 위한 연구가 수행되었다 [3].

일반적인 Ti합금의 표면처리는 전기화학 증착법, 물리적 증착법, 플라즈마 스프레이법, 양극산화 처리법, 및 마이크로 아크 산화 (MAO) 라고도 불리는 플라즈마 전해 산화법(PEO) 등이 있다. 생체 활성을 높이기 위해 사용되는 표면 개질 기술 중에서 PEO는 편리하고 효과적인 기술로, 기판에 우수한 코팅 접착력을 제공한다 [9]. PEO의 장점은 코팅층이 다공성 일뿐만 아니라 복잡한 형상으로 금속 표면에 균일하게 코팅된다는 것이다. PEO의 산화층에 형성된 미세화 된 기공은 인산칼슘의 핵형성을 위한 큰 비 표면적을 제공하여 결합 강도를 증가시키고 계면 파괴를 감소시킨다. 또한, PEO의 전압 및 시간에 따라 코팅 층이 조절 될 수 있다. 생체 재료 임플란트 표면에서 뼈 성장과 세포 증식을 위해 많은 수의 기공을 가진 PEO 표면을 얻는 것이 필수적이다 [10, 11]. PEO 중에 고온에서 형성된 Ca^{2+} 및 PO_3^{4-} 이온은 서로 다른 코팅제와 반응하여 하이드록시 아파타이트 (HA) 상과 반응하며, 이는 생체 활성 및 생체적합성을 나타낸다 [9, 12]. HA [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]는 뼈의 미네랄 성분과 유사하여 금속 치과 임플란트 용 바이오-세라믹 코팅으로 사용된다. HA는 CaP에서 가장 안정적이고 밀도가 높으며 불용성 인 물질이다. HA 코팅은 뼈와 치아 임플란트 사이의 높은 생체 활성을 촉진 할 수 있으며 생물학적 환경에서 티타늄 기판이 부식되는 것을 방지한다 [13]. 또한, radio frequency (RF) magnetron sputtering 은 구조 및 화합물을 $1\mu m$ 미만의 균일한 두께로 균일하고 단단한 코팅을 생성 할 수 있는 뼈의 HA 및 미네랄 성분에 적합한 증착 기술이다 [14]. PEO 및 RF-스퍼터링 방법은 복잡한 공정 없이 티타늄 임플란트 표면에 미세 구조를 형성한 후 HA를 코팅하는 비교적 간단한 방법이다. Ti 합금에 무독성 Nb 및 Ta 원소를 첨가 한 후 Ta 함량에 따른 미세 구조 및 PEO 형태 변화는 몇몇 연구에서 분석되었다.

이 연구에서, 무독성이며 저탄성계수를 갖는 Nb 및 Ta을 첨가하여 Ta의 함량을 조절하여 삼원계 합금을 제조 하였다. 다공성 표면에 다양한 방법으로 HA 코팅된 Ti-25Nb-xTa 합금의 표면 특성은 다양한 실험 방법을 사용하여 조사하였다. 표면 코팅 후, 표면 특성은 표면 거칠기 시험 및 젖음성 시험, XRD, 및 나노인덴터와 같은 다양한 실험을 수행하여 생체적합성을 조사 하였으며, 표면 형태는 FE-SEM 및 EDS로 분석하였다.

II . 이론적 배경

II . 1. 생체용 금속 재료 [15, 16]

생체용 금속 재료 합금을 개발하거나 선택할 때 인간의 생체 내에서 높은 강도, 높은 내식성, 금속과 섬유세포의 결합성, 생물학적 체액 및 혈액 사이의 부식 생성물과의 반응성 등에 대해 생체 친화성이 우수해야한다. 또한, 방출된 금속 이온이 독성이 있거나 주변 조직에 자극을 줄 수 있으므로 부동태 피막을 파괴하는 동안 금속 이온의 방출은 신체에 부작용을 일으킬 수 있기 때문에 재료 합금의 선택은 중요하다. 표 1은 순수한 금속 원소가 골 조직에 이식 되었을 경우 뼈와 조골 세포의 반응을 나타낸다. Ti, Zr, Nb, Ta, Pt, Ti alloys 등이 생체적합성이 우수한 것으로 보여준다.

생체 물질의 세포 독성은 물질의 단일체, 입자상 형태, 및 여러 유형의 방출된 금속 화합물을 포함 할 수 있는 추출된 용액을 사용하여 검사 할 수 있다. 금속 화합물의 세포 독성 평가는 여러 종류의 세포주를 사용하여 다양한 방법으로 다른 장소에서 수행되기 때문에 결과를 직접 비교할 수 없다. 그림 1은 24시간 동안 세포 배양 후 CP-Ti 대조군에 대한 다른 원소를 함유하는 순수 금속 및 Ti 계 합금에 대한 평균 세포 생존율을 보여준다. 순수 금속은 Mo, Nb, Zr, Cr, Mn, V, Ag, Al 및 Cu의 감소하는 세포 생존율을 나타냈다. Ag, Al, Cu, Mn, 및 V은 세포 생존율이 현저히 낮다는 것을 보여 준다. 또한, Ti 합금에 다른 원소를 첨가한 경우 기존의 순수한 금속보다 세포 생존율이 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

Table 1. Reaction of bone and osteoblast cell for pure metal elements [15].

	Vital	Capsule	Toxic
Type of reaction (cellular inflammatory, fibrous)	Ti, Zr, Nb, Ta, Pt, Ti alloys	Al, Fe, Mo, Ag, Au,Stainless stells, CoCr alloys	Co, Ni, Cu, V

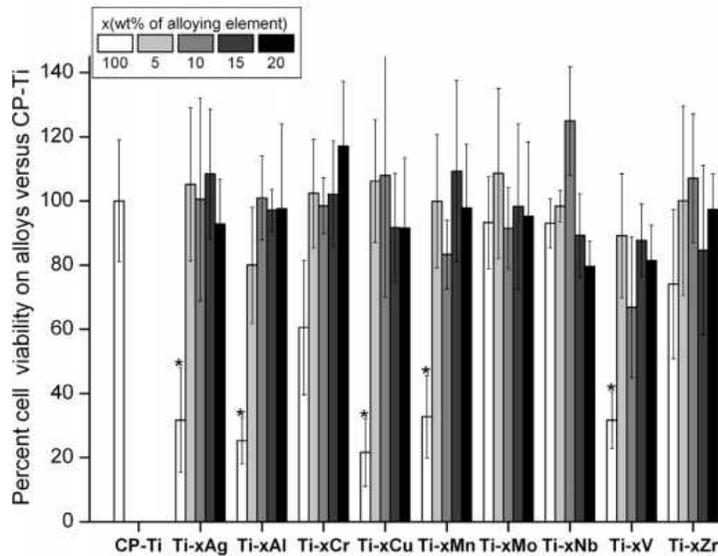


Fig. 1. Mean cell viability on pure metals and on Ti based alloys containing these elements versus the CP-Ti control after cell culture for 24 h [16].

II . 2. 티타늄 합금 [17,18]

티타늄은 18 세기 후반에 발견되었지만 제련 방법은 20 세기 초에만 개발되었다. 티타늄의 산업 생산은 1948 년에 시작되었으며, 우수한 품질 덕분에 거의 즉시 의료 응용 시스템에 도입되었다. 1950 년대의 동물 연구는 생체적합성을 밝힌 다음 1960 년대의 임상 정형외과 수술 시험을 통해 영국과 미국에서 외과 용 임플란트를 사용하게 되었다. 그 이후로, 기존에 사용 된 스테인리스 스틸 및 코발트-크롬 합금의 대체재로서의 임상 응용이 광범위하게 성장했다. 치과용임플란트 재료로서 티타늄의 개발은 1960 년대에 시작되었다. 치과용임플란트의 대부분은 우수한 뼈 결합력, 생체적합성 및 임상 적 성공으로 인해 티타늄으로 만들어졌다. 또한 경제적 가치가 우수하기 때문에 1950 년대에 치과용재료로 사용하기 위한 시험이 시작되었다. 금속이 특히 유용한 보철 분야에서의 적용은 종래의 치과용주조 시스템을 사용하여 티타늄의 정밀 주조를 달성 할 수 없었기 때문에 지연되었다. 1970 년대 이후 주조 기계 및 재료의 집중적 인 개발로 티타늄 치과 주조 시스템의 실제 적용이 가능해졌으며, 이 개선은 1990 년대 이후 탈착식 의치 틀, 크라운 및 브릿지에 사용되었다. 또한, 고정 보철 장치에서 티타늄의 임상적 사용은 1980 년대 이후 컴퓨터 보조 설계 및 제조 (CAD / CAM)의 개발에 의해 크게 촉진되었다. 표2 는 티타늄 합금의 개발 과정의 일부를 나타내었다.

티타늄은 지구상에서 10 번째로 가장 일반적인 요소 이며 풍부하게 발견된다. 4.54 g/cm^3 의 밀도를 가지며 비교적 가벼운 경금속으로 분류되는 금속이다. 표3은 티타늄의 물리적 특성을 나타내며, 임플란트 및 치과 분야에서 사용되는 기타 Clarke 수의 합금에는 약 8 개의 다른 스테인리스 강 합금, 8-9 코발트-크롬 합금 및 15-18 금 합금이 포함된다. 융점은 합금 원소에 따라 다르며 티타늄의 경우 약 1668°C 이다. 이는 치과용주조에 자주 사용되는 금 합금 (약 950C) 및 코발트-크롬 합금 (약 1300C)보다 높다. 또한, 그림 2는 티타늄은 알파 (α) 상 구조의 조밀육방정 (HCP) 와 약 882°C 이상 온도에서 베타 (β) 상으로 알려진 체심입방정 (BCC)의 상변환이 되는 것을 보여준다. 합금 첨가 및 열화학 처리를 통한 이러한 결정 학적 변형의 조작은 광범위한 합금 및 특성의 개발의 기초를 나타낸다.

티타늄 합금은 α 합금, β 합금 또는 $\alpha + \beta$ 합금으로 분류 될 수 있다. 이러

한 형태와 분포는 가공이나 열처리에 의해 변경 될 수 있다. 티타늄에 다른 합금 원소의 첨가는 티타늄의 특성에 다른 영향을 미치며, Al, V, Fe, Cr, Sn 및 Si 는 인장 항복 강도 및 인장 강도의 값을 증가시킨다. 또한 연성과 인성을 감소시킨다. 더욱이, V, Zr 및 Mo 은 내열성을 증가시키고 내식성은 Mo, Zr, Nb, Ta 및 Pd 에 의해 증가 될 수 있다. 가장 일반적인 합금 원소 및 안정화 효과 중 일부가 표 4에 나와 있다.

Table 2. Year of development and maximum operating temperature of some titanium alloys [17].

Name	Composition (wt%)	Introduction year	Max. working temperature (°C)
Ti-64	6Al, 4V	1954	300
IMI-550	4Al, 2Sn, 4Mo, 0.5Si	1956	425
Ti-811	8Al, 1Mo, 1V	1961	400
IMI-679	2Al, 11Sn, 5Zr, 1Mo, 0.2Si	1961	450
Ti-6246	6Al, 2Sn, 4Zr, 6Mo	1966	450
Ti-6242	6Al, 2Sn, 4Zr, 2Mo	1967	450
IMI-685	6Al, 5Zr, 0.5Mo, 0.25Si	1969	520
Ti-11	6Al, 2Sn, 1.5Zr, 1Mo, 0.1Si, 0.3Bi	1972	540
Ti-17	5Al, 2Sn, 2Zr, 4Mo, 4Cr	1973	350
Ti-6242S	6Al, 2Sn, 4Zr, 2Mo, 0.1Si	1974	520
IMI-829	5.5Al, 3.5Sn, 3Zr, 0.3Mo, 1Nb, 0.3Si	1976	580
IMI-834	5.5Al, 4Sn, 4Zr, 0.3Mo, 1Nb, 0.5Si, 0.06C	1984	590

Table 3. Physical properties of titanium [17, 18].

Element	Atomic number	Atomic weight	Density (g/cm ³)	Melting point (°C)	Crystal structure		
					Alpha, HCP		Beta, BCC
					c	a	a
Ti	22	47.90	4.54	3130	4.6832 Å	2.9504 Å	3.28 Å

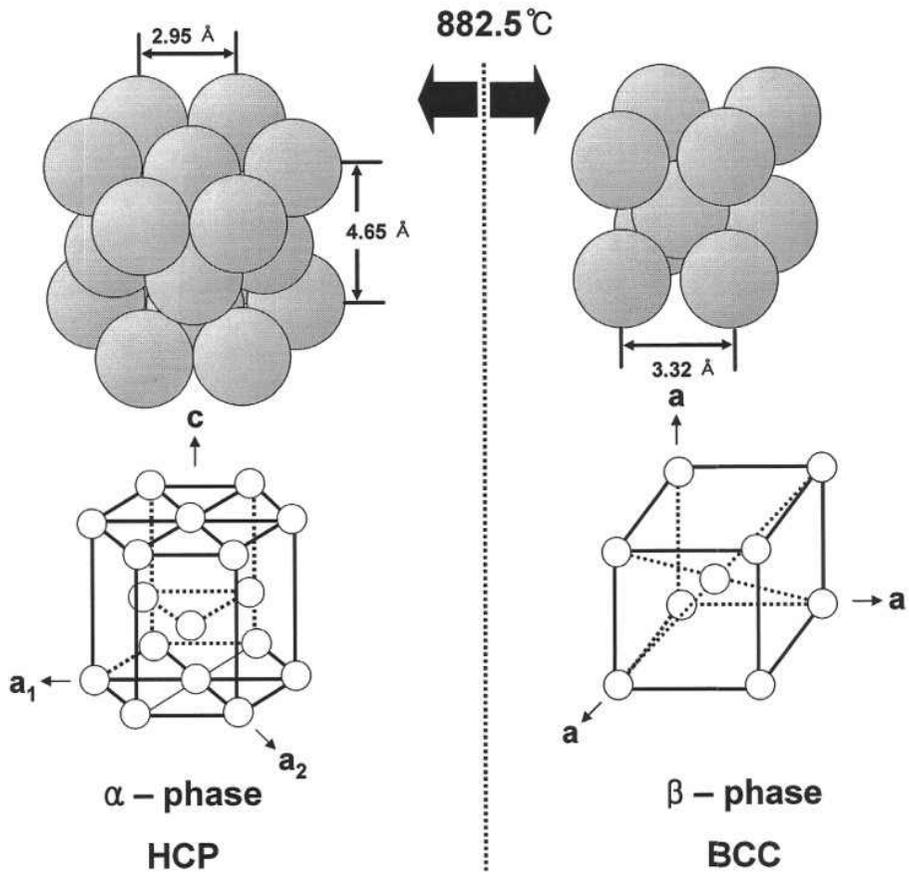


Fig. 2. Allotropic transformation of titanium [17, 18].

Table 4. Common alloying elements and their stabilizing effect [18].

Alloying element	Range (wt%)	Effect on structure
Al	2 to 7	Alpha stabilizer
Sn	2 to 6	Alpha stabilizer
V	2 to 20	Beta stabilizer
Mo	2 to 20	Beta stabilizer
CR	2 to 12	Beta stabilizer
Cu	2 to 6	Beta stabilizer
Zr	2 to 8	Alpha and Beta strengthening
Si	0.2 to 1	Improves creep resistance

II. 2. 1. α 티타늄 합금 [18]

Ti 합금은 기본적으로 잘 알려진 α 합금이며, Al, Sn 과 같은 단상 합금이다. α 합금은 상온에서 HCP 구조를 가짐으로써 일반적으로 최대 300 °C의 인장강도를 유지한다. 또한, 저온 온도에서 우수한 산화, 용접성, 인성, 크리프 저항성을 가지고 있어 상대적으로 저온 재료로서 우수하지만, 단상으로 구성되어 있는 α 합금은 열처리로 기계적 특성을 향상 시킬 수 없다. 더욱이, β 합금보다 단 조성이 열약하고, BCC 구조의 특성 인 연성 및 취성 변환이 없으면 α 합금이 극저온 재료로서 사용 될 수 있다.

II. 2. 2. $\alpha + \beta$ 티타늄 합금 [18, 19]

티타늄 합금은 실온에서의 구조에 따라 α , β 및 $\alpha + \beta$ 유형으로 분류된다. $\alpha + \beta$ 합금은 하나 이상의 β 안정화 요소와 함께 α 안정화 요소를 함유하여 혼합 조직을 갖는다. α 상 합금에 β 안정화 요소를 첨가하면 β 상 안정제의 양에 따라 다양한 미세 구조가 생겨 광범위한 기계적 특성을 얻을 수 있다. 이는 고체 상태 강화, 열처리 능력, 우수한 연성 및 적당한 고온 강도를 얻을 수 있다. 대표적으로 $\alpha + \beta$ 합금은 α 안정제로 6% (Al) + β 안정제로 4% (V) Ti-6Al-4V 합금을 많은 산업 분야에서 사용하고 있다. 하지만, 의료 응용 분야에서 바나듐의 세포 독성 가능성이 지적되어 V 대신 β 안정제로 Nb를 첨가하여 Ti-6Al-7Nb 합금을 사용하여 생체적합성을 잃지 않고 높은 강도를 얻을 수 있었다.

II . 2. 3. β 티타늄 합금 [19]

전이 금속 용질은 β 상의 BCC를 안정화 시키므로, 모든 β 합금은 일반적으로 비정질 형태를 가진다. 티타늄은 약 882 °C 이상 온도 미만에서 열처리를 수행 했을 경우 β 안정제의 존재 하에 $\alpha + \beta$ 상을 함을 함유하지만, α 상으로 부분적으로 변형 된다. 그림 3은 다양한 티타늄 합금의 상변화를 보여준다. β 상 안정화 원소로는 V, Nb, Ta, 및 Mo 등으로 구분되며, Zr, O, Al, N, C 와 같은 안정화제는 다양한 결정상을 안정화시키기 위해 사용 되어 왔다. α 상 안정화 원소로는 O, Al, N, C는 α 상이 안정된 온도를 증가시키고, β 상 안정화 원소들은 안정화 되는 온도를 감소시킨다. 이럼에도 불구하고 β 상 합금은 실제로 준 안정상이며, 단조 또는 경화 될 수 있는 능력이 우수하다. β 변형 온도는 열처리에 의해 결정되며, 적절한 열처리가 된 경우 높은 강도, 파괴인성, 및 내 크립성이 우수하다. 또한, 실온에서 베타합금은 $\alpha + \beta$ 합금과 거의 동등 하거나 더 높은 강도를 나타낸다.

일반적으로 알파 합금은 베타 전이 온도, 가공성, 용접성, 고온 강도, 및 내열성이 우수하고, 베타 합금은 실온강도 및 인성, 시효경화성, 소성 및 초 소성, 열처리 성, 및 변형률 감도가 우수하다. 표 5는 티타늄 합금 간의 특성 변화를 보여준다.

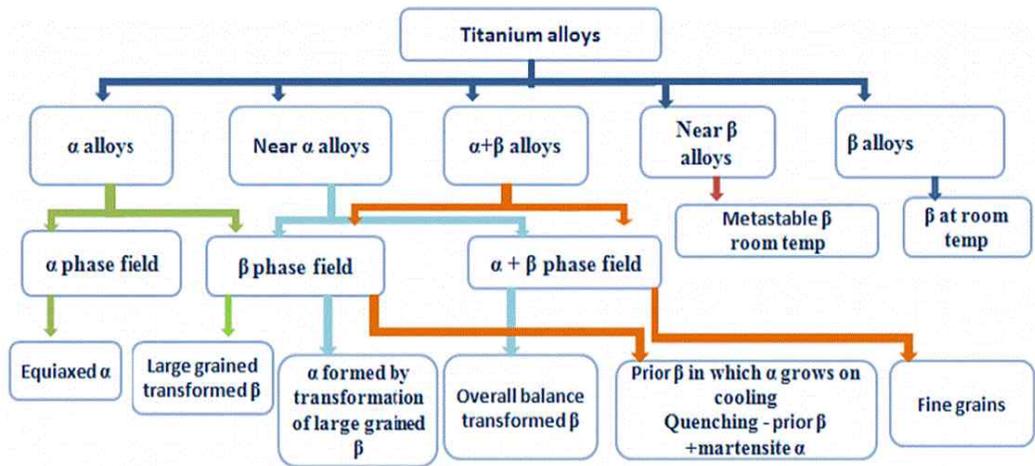


Fig. 3. Effects of various phase changes and heat treatments on titanium alloys [20].

Table 4. Effect of major alloying elements on the properties of titanium alloys [19].

Major families of titanium alloys		
α and near α	$\alpha + \beta$	β and near β
Commercially pure Ti	Ti-5Al-2.5Fe	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr
Ti-5Al-2.5Sn	Ti-5Al-2Mo-2Fe	Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe
Ti-5Al-6Sn-2Zr-1Mo	Ti-5Al-3Mo-4Zr	Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	Ti-5Al-2.5Fe	Ti-6Al-6Fe-3Al
Ti-8Al-1Mo-1 V	Ti-6Al-7Nb	Ti-10V-2Fe-3Al
	Ti-6Al-4V	Ti-13V-11Cr-3Al
	Ti-6Al-6V-2Sn	Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn
	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	Ti-35V-15Cr
		Ti-8Mo-8V-2Fe-3Sn
		Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn
		Ti-30Mo, Ti-40Mo
		Ti-13Nb-13Zr
		Ti-25Pd-5Cr
		Ti-20Cr-0.2Sn
		Ti-30Ta
Variation of characteristics from α and near α to β and near β titanium alloys		
β -Transus temperature	->	Decreasing
Specific density	->	Increasing
Room temperature strength	->	Increasing
Room temperature toughness	->	Increasing
Modulus of elasticity	->	Decreasing
Machinability	->	Decreasing
Age hardenability	->	Increasing
Heat resistance	->	Decreasing
Weldability	->	Decreasing
High-temperature strength	->	Decreasing
Heat treatability	->	Increasing
Plastic formability	->	Increasing
Strain-rate sensitivity	->	Increasing
Superplastic formability	->	Increasing
Creep resistance	->	Decreasing

II . 3. 생체용 금속 재료의 티타늄 합금 [20]

생체 재료는 금속과 금속 합금, 폴리머, 세라믹 , 및 천연 재료로 4가지로 나뉘어
 져있다. 이들은 의료분야에서 다양하게 사용되고 있다. 임플란트로 어떤 재료를
 인식하기 전에 상기 재료가 인체에 적용하였을 때 손상 효과를 일으키지 않고 인
 체에 생체적합성이 우수해야한다. 생체적합성-티타늄을 위한 티타늄 계 합금과 그
 합금에 첨가되는 중요한 합금 원소는 Al, V, Nb, Mo, Zr, 및 Ta 이다. 또한, 티타
 늄 계 합금의 우수한 내식성으로 스테인리스 스틸 및 코발트 기반 합금보다 우수
 한 생체적합성을 나타냈다. Ti-6Al-4V 합금은 높은 강도와 내부식성으로 인해 정
 형외과 및 치과용 임플란트에 널리 사용되는 재료이다. 하지만 $\alpha + \beta$ 합금의
 강도는 CP-Ti의 강도보다 우수하지만 영률의 값은 상당히 높아 응력 차폐를 유발
 한다. 또한, Al 및 V과 같은 원소가 신체에 방출 될 때 유해한 독성 및 인간의 뼈
 보다 높은 탄성계수를 가지고 있어 사용에 대한 우려가 있다. 따라서 비교적 낮은
 탄성계수를 가지며, 비독성 원소를 포함한 β 형 Ti 합금이 개발이 필요하다. 그림
 4는 일부 Ti 합금의 $\alpha + \beta$ 합금 및 β 합금의 탄성계수를 보여준다. Ti, Nb,
 Ta, Hf, 및 Re 는 우수한 생체적합성을 나타내었다. β 형 Ti 합금은 기존의 티타
 늄 합금의 생체적합성을 향상시키기 위해 개발되었다.

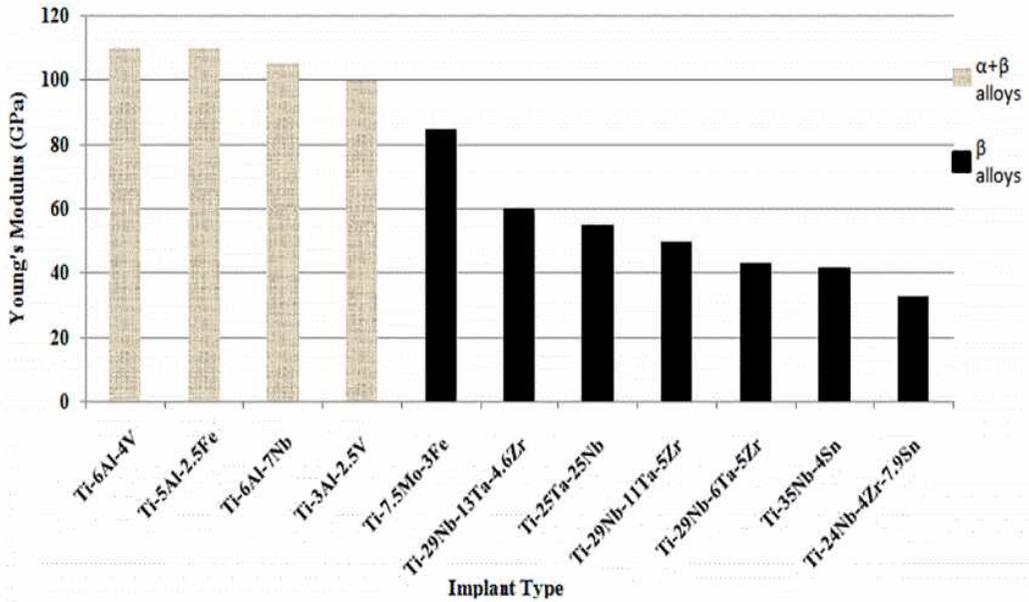


Fig. 4. Young's modulus of conventional biomedical titanium alloys [20].

II. 4. Ti-Nb-Ta 합금 [21]

치과 및 정형외과에서 사용 되는 임플란트 보철물의 재료를 선택하는 것은 재료의 설계 및 재료가 사용되어 질 때 요구 되어지는 강도 및 몇 가지 요소에 따라 달라진다. 이는 임플란트에서 신체 뼈 와 접촉 시 하중 전달이 불충분하면 스트레스 차폐효과에 의해 뼈 재흡수가 일어난다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 저탄성계수이며 무독성인 합금이 개발되어지고 있다. 특히 Nb 원소는 β 상 안정화 요소이기 때문에 Ti 합금의 탄성계수를 감소시킨다. 그림 5에 나타난 바와 같이 Ti-Nb는 두 개의 α , β 상을 함유하고 있다. 순수한 Ti 경우 α 상은 882 °C 까지 안정하고 β 상은 882 °C 이상에서 1620 °C 사이에서 안정하다. 더욱이, Nb 및 Mo, Ta 와 같은 β 안정제 원소를 첨가하면 순수한 Ti 와 다르게 α - β 상의 변태 온도가 감소하는 것을 알 수 있다. 또한, Ta는 유리와 유사한 화학적 성질을 지니고 있으며, 농축 된 HF를 제외한 거의 모든 산에 의한 공격에 면역이 있다. Nb 및 Ta은 Ti 와 같이 산소 분위기에 노출 되었을 경우 Nb₂O₅ 및 Ta₂O₅ 로 안정된 산화막을 형성하여 우수한 내식성을 가진다.

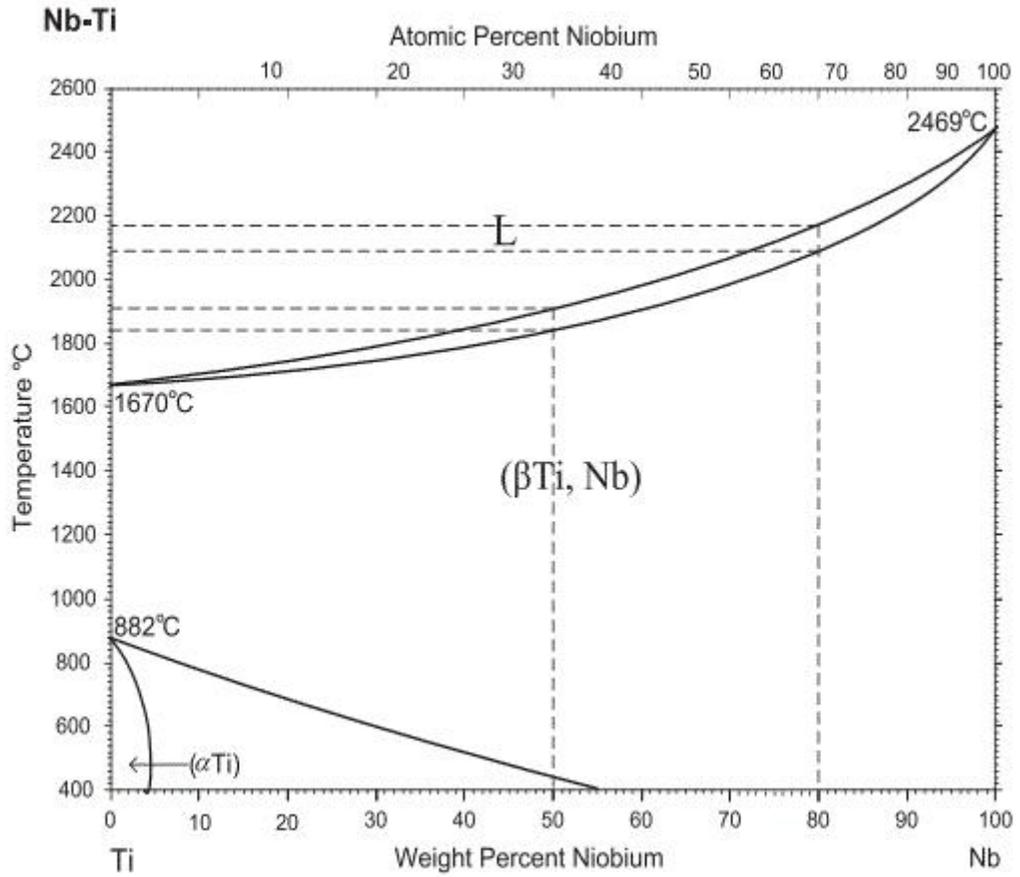
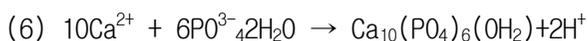
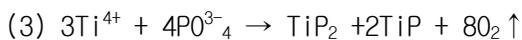
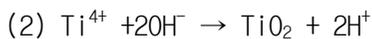
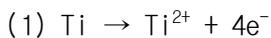


Fig. 5. Binary phase diagram of Ti-Nb [21].

II . 5. 플라즈마 전해 산화를 이용한 마이크로 포어 형성 [9, 21]

다른 코팅 공정과 비교하여 플라즈마 전해 산화 (PEO, plasma electrolytic oxidation)는 생의학 등급 티타늄 표면에 HA 와 같은 생물 활성 층을 증착하는 중요한 방법 중 하나이다. PEO 는 복합 층을 제조하기 위해 칼슘, 형광체, 및 티타늄 과 같은 이온을 포함시킬 수 있으며, 코팅의 결정도 및 형태를 변화시킴으로써 우수한 생체적합성을 가질 수 있고 코팅층의 기계적 특성을 향상 시킬 수 있다. 또한, PEO 법은 다른 방법과 결합하여 최적의 결과를 얻을 수 있으며, 다양한 기하학적 형태를 갖는 기판 상에 생물 활성을 코팅하여 접합 강도를 증가시킨다. 티타늄 합금에 HA, HA-TiO₂, Ca, 및 PO₄ 와 같은 복합 유형의 제조를 비교적 쉽게 코팅층을 형성 할 수 있을 뿐만 아니라 화학적, 물리적, 및 전기화학적 특성을 향상 시킨다. PEO 법은 전해질 조성, 전압, 전류 밀도, 및 시간과 같은 다양한 방법으로 제어 시킬 수 있다. 또한, 플라즈마 방전은 코팅층을 고온에 적응을 시키기 위해 더욱 단단한 경도 및 강도를 갖는 결정상으로 변환시킴으로써 결합력 및 내식성이 우수하다. 표 5는 티타늄 상에 다양한 방법으로 PEO 방법을 적용하여 HA 및 Ca 와 같은 바이오 세라믹 층을 적용한 결과를 보여준다.

플라즈마 전해 산화 과정 중 티타늄 산화물 층 및 HA 생성물을 형성하는 반응 및 화학량을 나타낸다.





이러한 반응에 기초하여 그림 6은 실온에서 Ti 합금에 표면처리를 적용할 때의 과정을 나타낸다. 전해질에서 전압을 인가하게 되면 양극은 작용 전극으로서 산화 반응을 일으키고, 음극은 카운터 전극으로서 환원 반응을 일으켜 물질에 코팅을 할 수 있다.

Table 5. The result of applying the PEO method on titanium in various method [21].

Ti alloy	Electrolyte	Voltage (V)	Time (min)	XRD detected phase	Preheat, oxidation and annealing temp (° C)
Cp2Ti	Ca(CH ₃ COO) ₂ , 0.028-0.085 M Na β-glycerophosphate, 0.005-0.02 M	350	3	Ti, TiO ₂ anatase, HA, α-TCP, CaTiO ₃	No preheating. Oxidation at 70 ± 3. No heat treatment
Ti6Al4V	Ca(CH ₃ COO) ₂ · H ₂ O, 0.26 M Na ₂ HPO ₄ · 2H ₂ O, 0.12 M	400	15	TiO ₂ anatase, TiO ₂ rutile, TiV, Al _{0.3} Ti _{1.7} , HA	No preheating. Oxidation at room temperature. No heat treatment.
Ti6Al4V	Ca(CH ₃ COO) ₂ · H ₂ O, 0.26 M Na ₂ HPO ₄ · 2H ₂ O, 0.12 M	400	60	TiO ₂ anatase, TiO ₂ rutile, TiV, Al _{0.3} Ti _{1.7} , HA, CaTiO ₃ , Al ₂ O ₃ , Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	No preheating. Oxidation at room temperature. No heat treatment.
Cp2Ti	Ca(CH ₃ COO) ₂ , 0.015 mol/L Ca β-glycerophosphate, 0.02 mol/L	450	7.5	Ti, TiO ₂ anatase, TiO ₂ rutile, HA	Preheated at 300. Oxidation at room temperature. Heat treatment for 10 h at 190 with autoclave
Cp2Ti	Ca(CH ₃ COO) ₂ , 0.03 M Ca β-glycerophosphate, 0.02 M	400	60	TiO ₂ anatase, TiO ₂ rutile, Ca ₂ Ti ₂ O ₆	No preheating. Oxidation at 15. Heat treatment for 4 h at 220 with autoclave
Cp2Ti	Ca(CH ₃ COO) ₂ , 0.2 mol/L Ca β-glycerophosphate, 0.02 mol/L	350	3	TiO ₂ anatase, TiO ₂ rutile, HA	No preheating. Oxidation at 70 ± 3. No heat treatment
Cp2Ti	Ca(CH ₃ COO) ₂ , 0.2 mol/L Ca β-glycerophosphate, 0.02 mol/L	350	6	TiO ₂ anatase, TiO ₂ rutile, HA, CaTiO ₃ , α-TCP	No preheating. Oxidation at 70 ± 3. No heat treatment
Cp2Ti	Ca(CH ₃ COO) ₂ , 0.2 mol/L Ca β-glycerophosphate, 0.02 mol/L	350	10	TiO ₂ anatase, TiO ₂ rutile, HA, CaTiO ₃ , α-TCP	No preheating. Oxidation at 70 ± 3. No heat treatment
Cp2Ti	Ca(CH ₃ COO) ₂ , 0.13 mol/L NaH ₂ PO ₄ , 0.06 mol/L	400	5	Ti, TiO ₂ anatase, TiO ₂ rutile, CaCO ₃	No preheating. Oxidation at ~40. No heat treatment
Cp2Ti	Ca(CH ₃ COO) ₂ , 0.13 mol/L NaH ₂ PO ₄ , 0.06 mol/L	450	5	Ti, TiO ₂ anatase, TiO ₂ rutile, CaCO ₃	No preheating. Oxidation at ~40. No heat treatment
Cp2Ti	Ca(CH ₃ COO) ₂ , 0.13 mol/L NaH ₂ PO ₄ , 0.06 mol/L	500	5	Ti, TiO ₂ anatase, TiO ₂ rutile, CaCO ₃ , HA	No preheating. Oxidation at ~40. No heat treatment
57Cp2T	Ca(CH ₃ COO) ₂ , 0.20-0.26 mol/L NaH ₂ PO ₄ , 0.12 mol/L	260 to 420	60	Ti, TiO ₂ anatase, TiO ₂ rutile, HA	No preheating. Oxidation at ~65. No heat treatment
Cp2Ti	Ca(CH ₃ COO) ₂ , 0.02-0.2 mol/L Na ₃ PO ₄ 0.01-0.1 M	430	5	Ti, TiO ₂ anatase, TiO ₂ rutile	No preheating. Oxidation at room temperature. No heat treatment
Cp2Ti	Ca(CH ₃ COO) ₂ , 0.02-0.2 mol/L Na ₃ PO ₄ 0.01-0.1 M Na ₂ SiO ₃ , 0.01-0.1 M, pH = 12	450	5	Ti, TiO ₂ anatase, TiO ₂ rutile, HA	No preheating. Oxidation at room temperature. No heat treatment
Cp2Ti	Ca(CH ₃ COO) ₂ , 0.02-0.2 mol/L Na ₃ PO ₄ 0.01-0.1 M Na ₂ SiO ₃ , 0.01-0.1 M, pH = 5.04	450	10	Ti, TiO ₂ anatase, TiO ₂ rutile, HA, CaTiO ₃	No preheating. Oxidation at room temperature. No heat treatment
Cp2Ti	Ca(CH ₃ COO) ₂ , 0.02-0.2 mol/L Na ₃ PO ₄ , 0.01-0.1 M Na ₂ SiO ₃ , 0.01-0.1 M, pH = 5.94	480	10	Ti, TiO ₂ anatase, TiO ₂ rutile, HA, CaTiO ₃ , Ca _(10x) Sr _x (PO ₄) ₆ (OH) ₂	No preheating. Oxidation at room temperature. No heat treatment

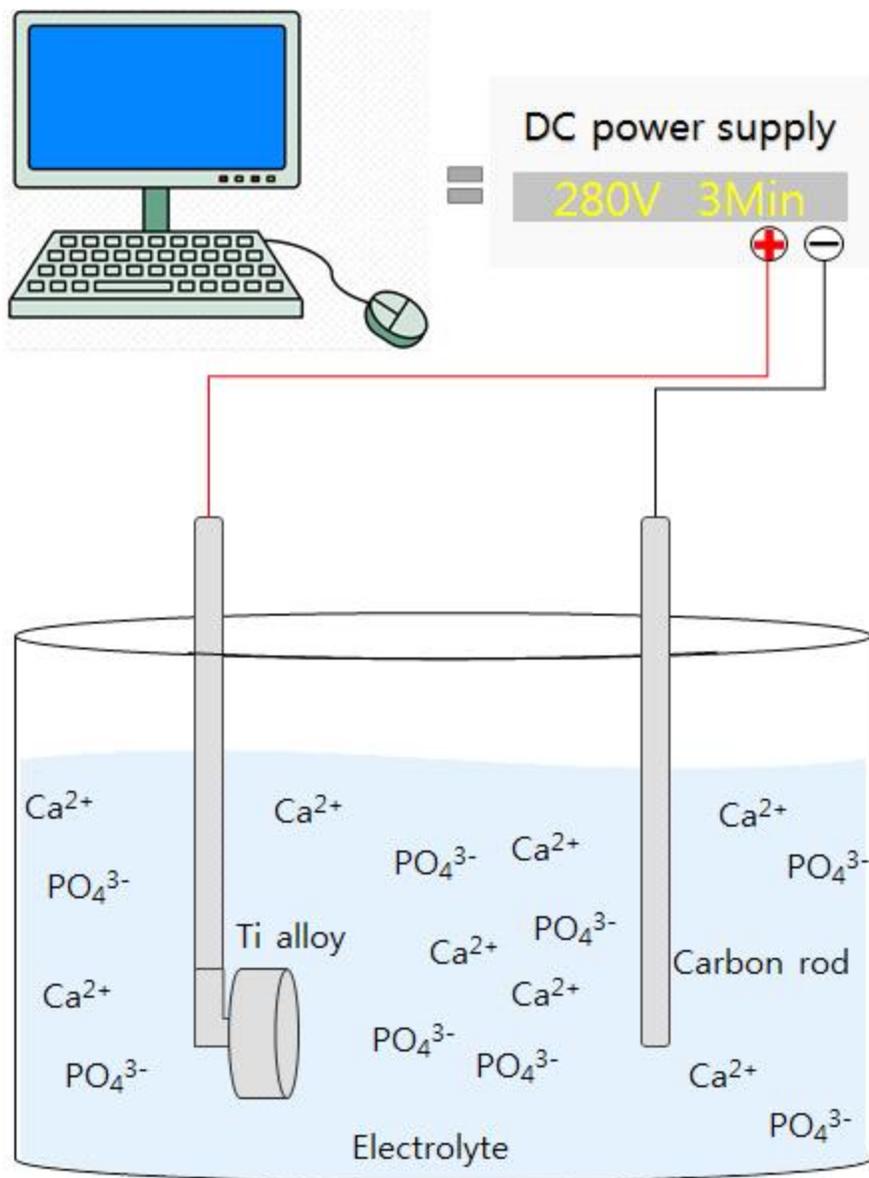


Fig. 6. Schematic diagrams of electrode processes in electrolysis of aqueous solutions on the titanium surface.

II . 6. RF-magnetron sputtering을 이용한 HA 코팅 [22]

스퍼터링 방법으로는 일반적으로 DC 스퍼터링, RF 스퍼터링, 마그네트론 스퍼터링으로 나뉘어져있으며, 특히 스퍼터 증착 된 필름은 나사 모양의 임플란트와 같은 복잡한 형상을 가진 물질에도 균일하고 조밀한 코팅을 할 수 있다. RF- 마그네트론 스퍼터링은 플라즈마를 형성 할 때 DC 스퍼터링 장치와 다르게 AC 전력공급 장치를 사용하여 비전도성인 부도체 물질을 사용할 때 많이 사용된다. 또한, 영구 자석을 이용하여 전자는 자기장 라인 주위의 나선형 경로를 따라가며, 마그네트론을 사용하지 않았을 때보다 타겟 표면 근처의 불활성 gas 와 이온화 율을 증가시켜 스퍼터링 증착 속도가 향상된다. 그림 7은 RF-마그네트론 장비의 개략도와 증착과정을 나타내었다. 마그네트론 스퍼터링 된 박막의 구조 및 특성은 동시에 이온 충격에 의해 성장하는 박막으로 에너지가 전달되는 속도에 의존한다. 즉, 방전 전력, 가스 조성, 압력, 가스 유량, 기판 온도, 전압 등으로 이러한 방법들로 인하여 박막의 성장에 크게 영향을 미친다. Hydroxyapatite (HA) 는 오늘 날 뼈의 주요 화학 성분으로서 유용한 생체적합성 물질이다. 그러나 HA 는 부서지기 쉽고, 세라믹이라 열악한 기계적 성능을 가지고 있다. 이 단점은 HA 세라믹의 생물 활성 거동을 이용하여 금속에 HA 코팅을 성장시키므로써 해결 할 수 있다.

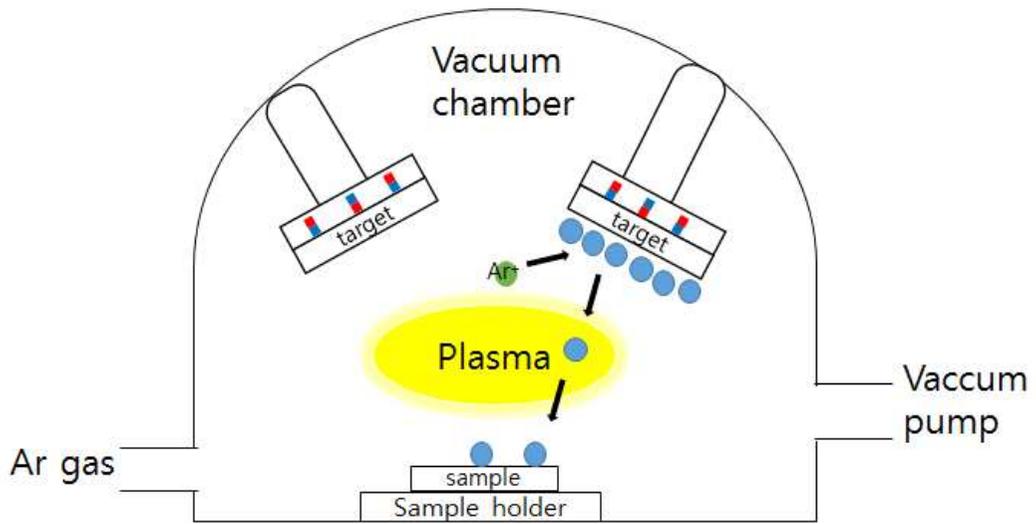


Fig. 7. Schematic diagrams of RF-magnetron sputtering system.

II . 6. 1. 수산화인회석 (HA) 특성 및 구조 [23, 24]

생물학적 광물 생성 작용 과정에서 살아있는 유기체는 다양한 미네랄을 결정화하고 침전 시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 그 중에는 뼈, 치아뿐만 아니라 척추동물에서 생성되는 인산칼슘이 있다. 표6은 인산칼슘의 종류는 화학식과 용해도 값에 따라 다르다는 것을 보여준다.

hydroxyapatite (HA) 는 뼈의 70%, 콜라겐 20%, 및 물 10% 로 이루어져 있으며, 뼈 및 치아의 주요 무기 성분과 유사한 조직을 가지고 있다. 따라서 HA는 단단한 조직을 수복 또는 대체하기 위하여 정형외과, 치과, 및 약물 전달 시스템의 생체 물질로서 널리 적용되었다. HA 는 인회석의 분자 구조 (칼슘 (Ca^{2+}), 인 (P^{5+}), 및 하이드록시 라디칼 (OH^-))를 가지고 있으며 Ca/P 비율은 1.67 이다. Ca/P 비율의 값이 1.67에 가까울수록 인체 내부의 물질이 불 활성화되는 경향이 있어 안정성이 좋아지며 1.67 값보다 감소하면 생체 활성이 좋아져 안정성이 떨어진다. HA의 화학식은 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 로서 Ca 39%, P 18.5%, 및 OH 3.38%의 중량을 가지고 있다. HA 는 6각형의 격자 시스템으로 회전 대칭 및 반사면과 $a=b=9.418 \text{ \AA}$ y $c=6.884 \text{ \AA}$ 의 셀 매개 변수를 갖는다. 그림 8 은 HA 의 결정 구조를 보여준다. 인은 HA 구조에서 골격으로 구성하고 있으며 4면체의 배열에 의해 형성된다. 인은 높이가 다른 두 개의 층으로 나누어지며, 2개의 산소는 C 축과 정렬되고 다른 2개는 수평 평면에 존재한다. 또한, C 축을 따라 A 와 B의 두가지 유형의 채널이 형성된다.

Table 6. Chemical reactions with major calcium phosphate salts [23].

Ca/P	Name	Symbol	Formula	pK _s at 25 ° C
0.5	Monocalcium phosphate monohydrate	MCPM	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ · H ₂ O	1.14
0.5	Monocalcium phosphate anhydrous	MCPA	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	1.14
1.0	Dicalcium phosphate dihydrate (brushite)	DCPD	CaHPO ₄ · 2H ₂ O	6.59
1.0	Dicalcium phosphate anhydrous (monetite)	DCPA	CaHPO ₄	6.90
1.33	Octacalcium phosphate	OCP	Ca ₈ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₄ · 5H ₂ O	96.6
1.5	α-Tricalcium phosphate	(α-TCP)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	25.5
1.5	β-Tricalcium phosphate	(β-TCP)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	28.9
1.2-2.2	Amorphous calcium phosphate	ACP	Ca _x (PO ₄) _y · nH ₂ O	-
1.67	Hydroxyapatite	HA	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	116.8

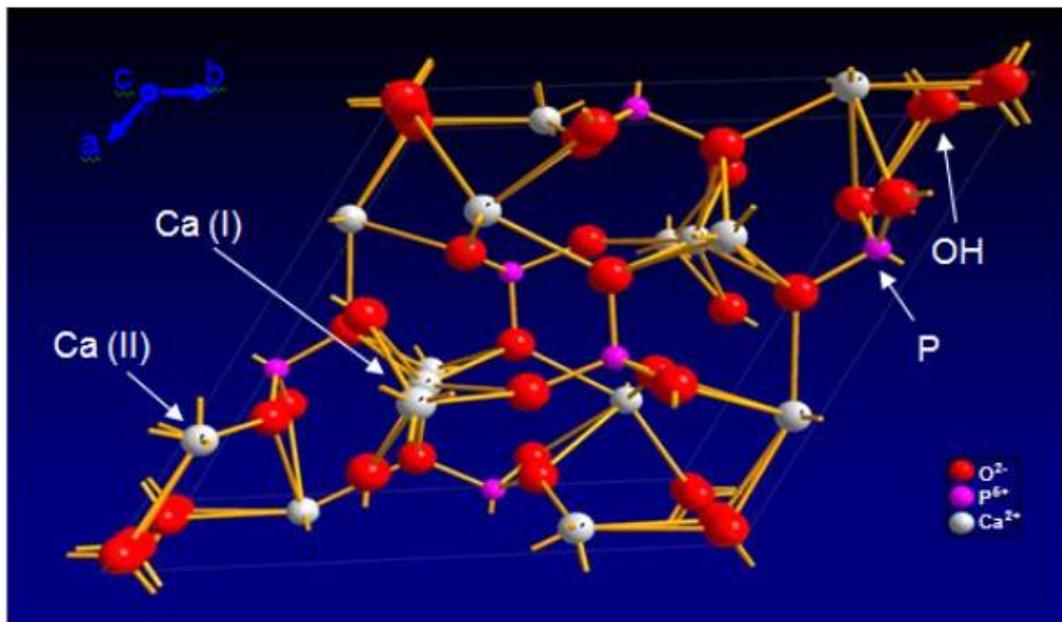


Fig. 8. Crystalline structure of hydroxyapatite [24].

III. 실험재료 및 방법

III. 1. Ti-25Nb-xTa 합금의 제조

본 실험에서는 Ti-25Nb-xTa ($x = 0, 3, 7,$ 및 $15 \text{ wt.}\%$) 합금을 설계하여 제조하였다. 합금의 제조로는 고순도 아르곤 분위기에서 진공 아크-용해로 (Model MSTF-1650, MS Eng., Korea)를 사용하여 설계한 합금을 제조하기 전 미량의 산소를 제거하기 위해 CP-Ti (G&S Titanium, Grade 4, USA)를 먼저 5 ~ 10 회 가량 녹여 설계한 합금의 산화를 최소화 하였다. 설계한 각 합금은 버튼 모양 및 잉곳 모양으로 10회 용해하여 각 합금의 균질화를 개선 시켰다. 이후 실험을 위해, 고속 다이아몬드 커팅머신 (Accutom-5, Struers, Denmark)을 사용하여 2000 rpm의 속도로 잉곳 모양의 각 합금을 3 mm의 두께로 절단하였다. 이후 균질화 처리를 고순도 아르곤 분위기에서 1시간동안 1050 °C에서 열처리를 수행 한 후 0 °C의 물에서 급랭 시켰다. 두께가 3mm 인 샘플을 100-2000 grit 샌드페이퍼 로 연마한 다음 미세조직 관찰을 위해 0.3- μm 알루미나 분말 (Al_2O_3)로 연마하였다. 연마 된 샘플들은 증류수 및 에틸-알코올로 초음파 세척 후 상온에 건조시켰다. 합금 준비 후 합금의 조성을 알아보기 위하여 X-선 형광분석기 (XRF, DE-2000, Olympus, Japan)에 의해 측정되었다.

III. 2. 합금의 미세구조 관찰

Ti-25Nb-xTa 합금을 190 mL 의 H_2O + 3 mL 의 HCl + 5 mL 의 HNO_3 + 2 mL 의 HF 의 Keller's 용액에서 화학적으로 에칭 처리를 수행 한 후 광학 현미경 (OM, Olympus BM60M, Japan) 및 전계 방출 주사전자현미경 (FE-SEM, S-4800 Hitachi, Japan)을 사용하여 각 합금의 미세조직을 관찰하였다.

III . 3. 플라즈마 전해 산화 (PEO) 처리

Ti-25Nb-xTa 합금 표면에 PEO 처리는 2000 grit 까지 샌드페이퍼를 사용하여 연마한 후 에틸-알코올 및 증류수로 세척 후 샘플을 준비하였다. 이어서, DC 전원 (KEYSIGHT Co., Ltd., USA)을 사용하여 세척 된 샘플을 양극으로 사용하고 탄소봉을 음극으로 세팅 후 인가전압을 280V에서 처리시간은 3분으로 수행하였다. 실험이 끝난 PEO 처리된 샘플은 에틸-알코올 및 증류수로 세척 후 공기 중에서 건조시켰다. 전해액의 자세한 농도를 표 7에 나타내었으며, PEO 처리를 위한 전해질은 calcium acetate monohydrate ($\text{Ca} (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) + calcium glycerophosphate ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$) 및 1M H_3PO_4 (phosphoric acid 85.0%, $\text{H}_3\text{PO}_4 = 98.00$)로 2가지 전해질을 사용하였다.

Table 7. The condition of plasma electrolytic oxidation.

Experimental condition	Composition of electrolyte				Duration (min)
	Calcium acetate ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (g/L)	Calcium glycerophosphate ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$) (g/L)	Phosphoric acid 85.0% (H_3PO_4) (mL/L)	Applied voltage (V)	
Solutions					
Ca/P	26.69	4.29	-	280	3
1M H_3PO_4	-	-	60	280	3

III . 4. RF-마그네트론 스퍼터링 코팅

스퍼터링 코팅을 위한 1M H₃PO₄ 전해질로 PEO 처리된 샘플들은 오차를 최소화하기 위해 에틸-알코올과 증류수로 세척하였다. HA (치아회분말, 99.99%) 타겟은 RF-마그네트론 스퍼터링 시스템에 의해 코팅되었다. 기판과 타겟 사이의 거리는 80 mm 이고, RF-스퍼터링에는 직경 2인치가 사용되었다. 플라즈마를 형성하기 위해 초기 진공은 로터리 펌프로 10⁻³ torr까지 진공도를 떨어트린 후 오일 확산 펌프를 사용하여 10⁻⁶ torr 까지 진공도를 떨어트렸다. 그 다음으로 질량유량기를 사용하여 챔버 안으로 40-sccm Ar 가스의 양을 유지 제어하였다. 이온의 활성도를 높이기 위해 기판의 온도를 150 °C로 설정하였다. RF 전력은 50 W의 파워로 설정하였으며, 코팅 전에 프리-스퍼터링을 20분간 수행하였다. 그 후 본 실험은 증착시간을 60분으로 설정하여 H₃PO₄ 전해질로 PEO 처리된 샘플의 표면에 증착시켰다. HA 타겟을 이용한 RF-스퍼터링의 자세한 조건은 표 8에 나타내었다.

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-25Nb-xTa 합금의 표면특성 분석

표면처리 된 샘플의 표면 특성은 주사전자현미경 (FE-SEM) 및 에너지-분산 X-선 분광법 (EDS, Inca program, Oxford, UK)을 사용하여 분석되었다. 각 합금의 미세 조직은 광학 현미경 및 FE-SEM 으로 관찰하였다. 표면처리 된 Ti-25Nb-xTa 합금에서 기공의 최소/최대 크기 및 표면적은 이미지 분석기 (Image J, Wayne Pasband, USA)를 사용하여 측정되었다. 표면의 결정 구조는 X-선 회절법 (XRD, X'pert Philips, Netherlands)를 이용하여 10 °C ~ 90 °C 회절각 범위에서 분석되었다. 각 특성 피크의 결정 구조는 전력 회절 표준에 관한 공동위원회 (JCPDS, PCPDFWIN) 카드 #21-1272 와 비교하여 확인하였다.

III. 6. 표면 물리적 성질 특성 분석

III. 6. 1. 표면 거칠기 측정

표면 거칠기 측정은 Atomic force microscopy (AFM, Park XE-100, Park Systems, Korea)을 사용하여 측정하였다. 표면 거칠기 측정에서 스캔 크기는 $20.00\mu\text{m}$ 이고 스캔속도는 0.20 Hz 사용하여 각 샘플을 측정하였다.

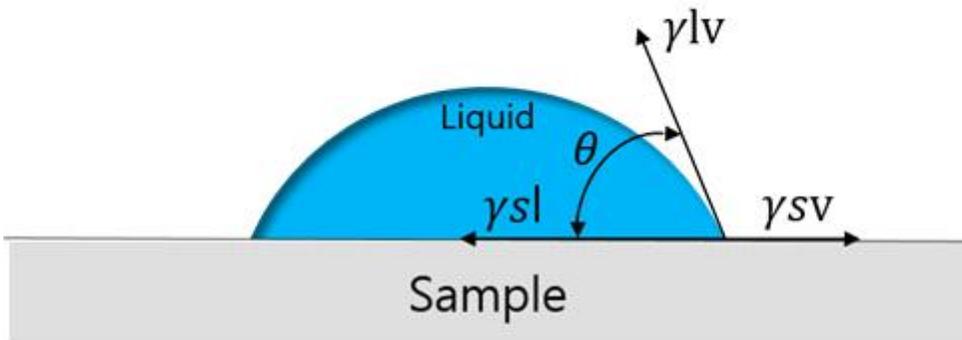
III. 6. 2. 나노인덴테이션을 이용한 탄성계수 및 경도 측정

각 합금의 탄성계수 및 경도 측정은 나노인덴테이션 (TTX-NHT3, Anton Paar, Austria)을 사용하여 측정되었다. 샘플의 최대 하중은 50N으로 설정하였고, 하중 인가 시간 및 하중 제거 시간은 각 30초로 설정되었으며, 정지 시간은 5초로 설정되었다. 각 샘플을 최소값/최대값을 구하기 위해 3회씩 측정하여 평균 및 표준 편차를 얻었다.

III. 6. 3. 표면 젖음성 측정

표면의 젖음성은 수분 접촉각 측정기 (wettability, Kruss DSA100, Germany)를 사용하여 측정하였으며, 증류수 방울모드에서 $6\ \mu\text{l}$ 바늘을 사용하여 샘플을 측정하였다. 샘플을 측정한 탐침액으로는 멸균 증류수를 사용하였다. 접촉각 측정은 정적 방울법을 이용하여 자동으로 떨어지는 물방울을 비디오카메라 및 접촉각 측정기로 측정되었다. 접촉각 측정 방법은 그림 9에 나타내었다.

$$\gamma^{sv} = \gamma^{sl} + \gamma^{lv} \cos \theta$$



θ : contact angle

γ^{sl} : sample/liquid interfacial free energy

γ^{sv} : sample surface free energy

γ^{lv} : liquid surface free energy

Fig. 9. Equilibrium wetting state of liquid.

III. 7. 유사생체용액 (SBF)에서 수산화인회석 형성

PEO (H_3PO_4 and $Ca+P$) 처리 된 시편의 생물학적 활성(수산화인회석 형성능)을 조사하기 위해 3일 동안 유사생체용액 (simulated body fluid)에 침지시켰다. SBF의 이온 농도는 표 9에 나타내었다. 인체 혈장의 농도와 거의 동일한 용액은 $36.5 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$ 온도 및 pH 농도를 7.4 ± 0.5 로 유지 시켰다. SBF 의 pH는 tris (hydroxymethyl) aminomethane, 99.0% ($C_4H_{11}NO_3 = 121.14$) 및 1:9 HCl (hydrochloric acid, 36.46 g/mol)를 사용하여 pH 7.4를 조절하였다.

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

III . 8. 세포배양 및 관찰

조골모 세포 세포주 MC3T3-E1을 마우스 두개골로부터 추출하고 1×10^5 세포/ well 농도로 적절히 분배하였다. FBS 10% 및 페니실린/스트렙토마이신의 10U/ml 이 첨가 된 α -minimum essential medium (MEM, without L-ascorbic acid) 배지를 사용하여 배양 하였다.

세포 단층을 phosphate buffered saline (PBS) 로 세척하고, trypsin-DTA 용액 (0.05 % trypsin, 0.53 mM EDTA · 4Na, phenol red in HBSS)에서 37 °C 를 유지하며 10분간 배양하여 세포를 분리 하였다. 세포를 12-well 플레이트 상에 1.5×10^5 cells/well 의 농도로 Ti 합금 상에 뿌리고 24시간 동안 코팅 된 표면에서 성장시켰다. 처리된 샘플을 PBS로 세척하고 4 °C에서 12시간 동안 10% 포름알데히드로 고정시켰다. 고정후, 샘플을 에탄올로 탈수시켰다. 고정된 세포의 형태를 알아보기 위해 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다.

IV. 결과 및 고찰

IV. 1. Ti-25Nb-xTa 합금의 미세구조 및 상분석

그림 10은 Ti-25Nb-xTa 합금을 제조 후 화학 조성을 분석하기 위하여 X-선 형광 분석기 (XRF, Olympus, Japn)를 사용하여 나타낸 결과 이미지이다. 그림 10 (a)는 Ti-25Nb, 그림 10 (b)는 Ti-25Nb-3Ta, 그림 10 (c)는 Ti-25Nb-7Ta, 및 그림 10 (d)는 Ti-25Nb-15Ta 각 합금들을 나타낸다. 균질화된 모든 합금의 화학 조성은 설계된 합금과 거의 유사한 것을 확인 할 수 있으며, 이는 합금의 제조가 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

그림 11은 Ar 가스 분위기에서 1 시간 동안 1050 °C에서 열처리 한 후 0 °C의 물에서 급랭처리된 Ti-25Nb-xTa 합금의 미세 구조를 보여준다. Ta 함량이 0, 3, 7, 15 wt% 인 샘플의 OM 및 FE-SEM 이미지를 각각 그림 11 (a-d) 및 (e-h)에 나타내었다. 그림 11 (a)에 나타난 바와 같이, Ti-25Nb 합금은 마르텐 사이트 상 (α') 구조를 나타냈다. Ta 함량이 증가함에 따라, 입자 형성이 향상되고 마르텐 사이트 구조가 감소하였다. 또한 그림 11 (d, h)에 나타난 바와 같이, Ti-25Nb-15Ta 합금에서 마르텐사이트 구조는 관찰되지 않았다. Ti-25Nb-xTa 합금의 입자 크기는 Ta 함량에 따라 증가하는 반면, 미세 구조는 등축 (β) 구조를 나타냈다. 이는 Ti 합금에서 마르텐사이트 형성에 Nb 및 Ta원소가 영향을 미쳤음을 알 수 있다. Ti-25Nb-15Ta 합금의 마르텐사이트 시작온도(M_s)가 실온보다 낮았기 때문에 베타 상이 유지되었다 [25]. 따라서 Nb와 Ta은 Ti 합금에서 β -안정화 원소로서 작용했음을 알 수 있다. β 상은 β 로부터 α 의 침전 온도를 감소시킴으로써 안정화 될 수 있다. Ti-25Nb-xTa 합금의 EDS 결과는 설계된 합금 및 균일 한 구조의 화학 조성과 잘 일치함을 보여준다. Ti-25Nb-xTa 합금의 EDS 결과는 표 10에 나와 있다.

그림 12 (a-d)는 Ar 가스 분위기에서 1050 °C에서 1 시간 동안 열처리 한 후 0 °C에서 물로 급랭 처리 된 x가 각각 0, 3, 7, 및 15 인 Ti-25Nb-xTa 합금의 XRD 패턴을 보여준다. 모든 피크는 α'' (orthorhombic) 및 β (body-centered cubic (BCC)) 상이 검출되었다. 마르텐사이트 α' - 상 피크는 $2\theta = 34, 36, 39, 41, 68, 70$ 및 73° 에서 관찰되었으며, 등축 β - 상 피크는 $2\theta = 38, 54, 70$ 및 83° 에서 관찰되었다. 마르텐사이트 α'' 상 피크는 Ta 함량이 증가함에 따라 주로 감소했다. 등축 β - 상 피크는 Ta 함량에 따라 증가 하였다. 마르텐사이트 변태 온도는 합금의 안정화 원소 함량 증가에 비례하여 감소하였다 [25, 26]. 따라서 Nb 및 Ta가 Ti 합금의 β - 안정화 원소로서 작용하기 때문에 β 부피 분율이 증가 하였다. 그림 12의 XRD 결과는 그림 11의 OM 및 FE-SEM에 의해 밝혀진 미세 구조와 일치한다.

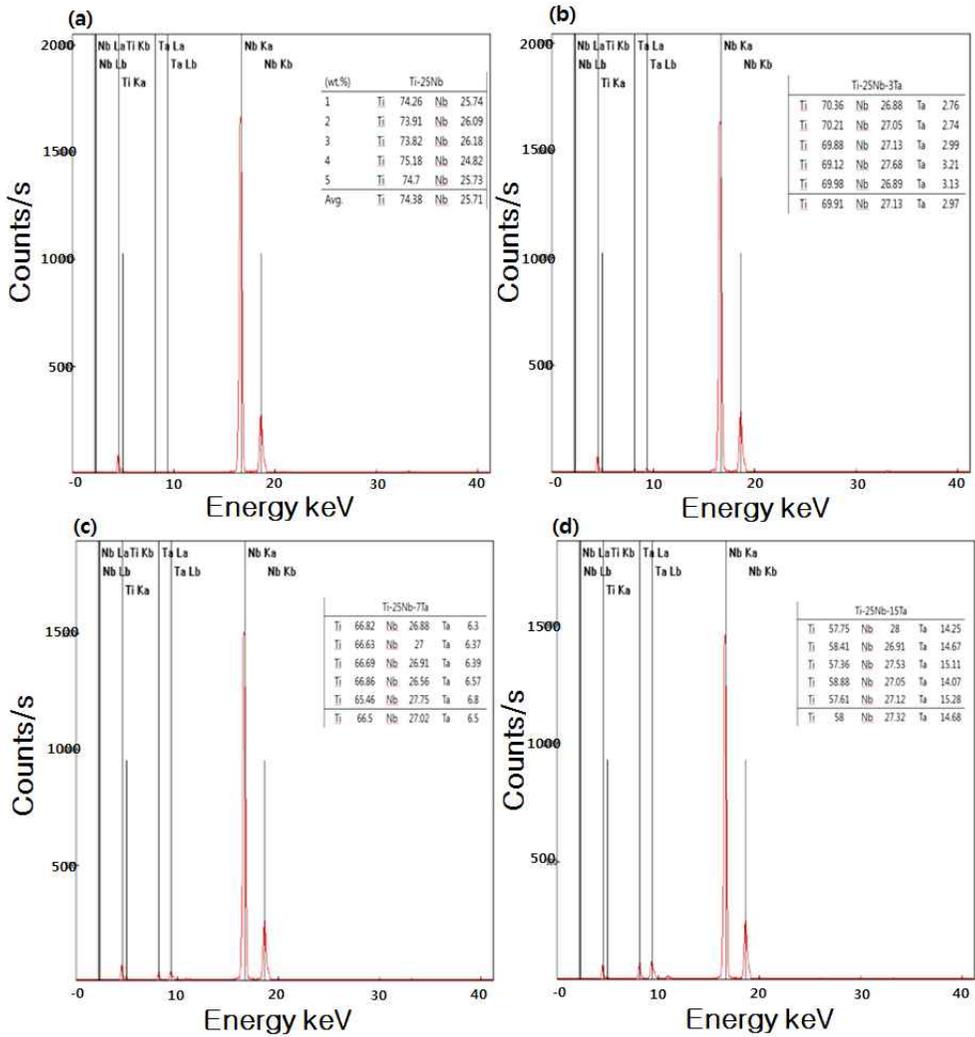


Fig. 10. XRF results of Ti-25Nb-xTa alloys quenched at 0 °C after heat treatment at 1050 °C for 1hr in Ar atmosphere : (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta, and (d) Ti-25Nb-15Ta.

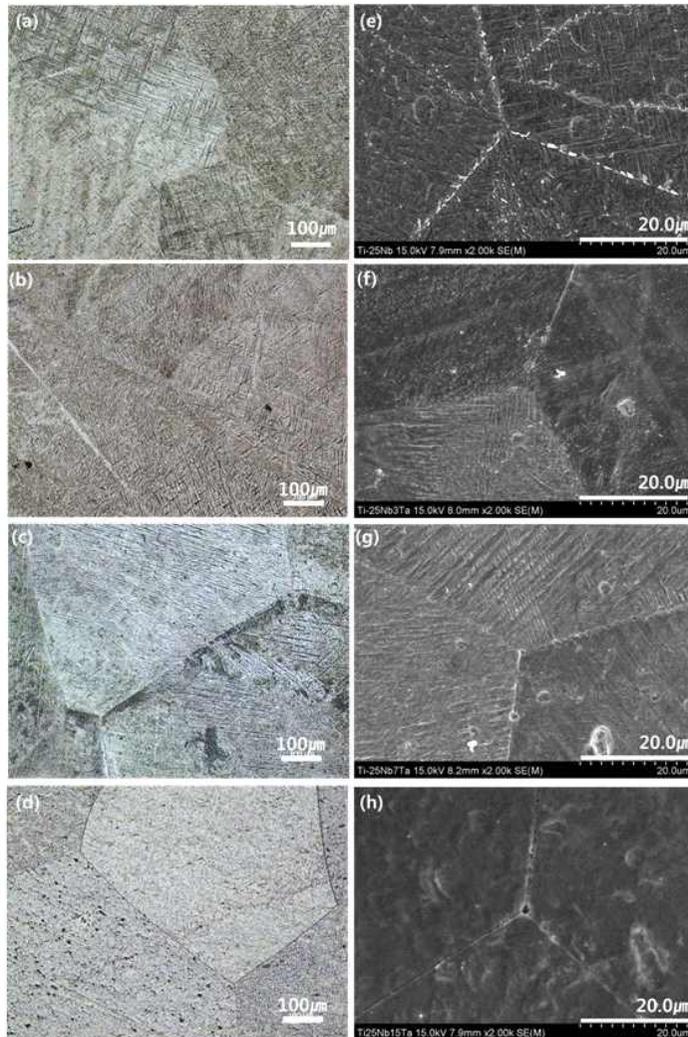


Fig. 11. OM and FE-SEM images showing the microstructure of Ti-25Nb-xTa alloys: (a, e) Ti-25Nb, (b, f) Ti-25Nb-3Ta, (c, g) Ti-25Nb-7Ta, and (d, h) Ti-25Nb-15Ta.

Table 10. EDS analysis results of Ti-25Nb-xTa alloys quenched at 0 °C after heat treatment at 1050 °C for 1hr in Ar atmosphere.

Elements (wt %)	Specimen			
	Ti-25Nb	Ti-25Nb-3Ta	Ti-25Nb-7Ta	Ti-25Nb-15Ta
Ti	71.98	67.75	65.82	56.91
Nb	28.02	27.57	26.74	27.08
Ta	0	4.68	7.44	16.01
Totals	100	100	100	100

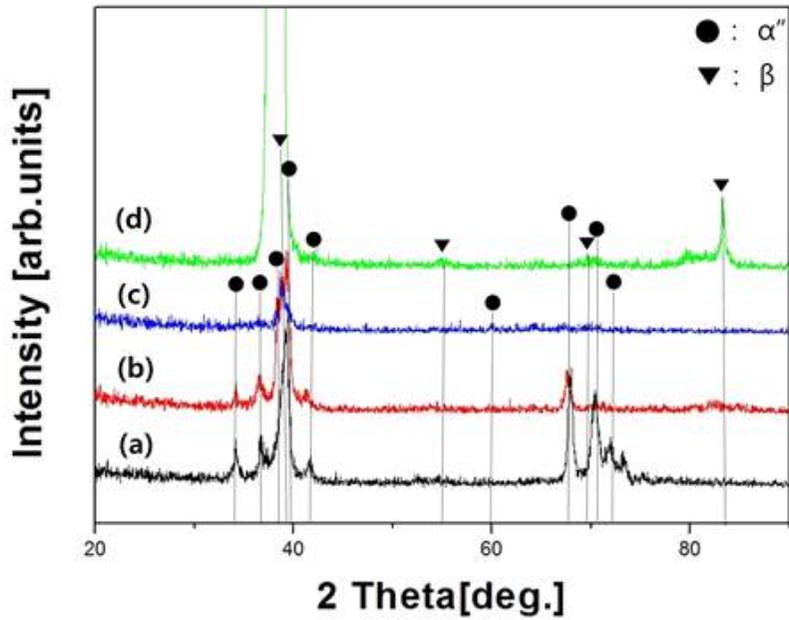


Fig. 12. XRD patterns for the homogenized Ti-25Nb-xTa alloys: (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta, and (d) Ti-25Nb-15Ta.

IV. 2. Ti-25Nb-xTa 합금의 탄성 계수 및 경도 측정

그림 13 및 14는 Ar 가스 분위기에서 1 시간 동안 1050 °C 에서 열처리 한 후 0 °C 의 물에서 급랭 된 Ti-25Nb-xTa 합금의 나노인덴테이션 테스트 결과를 보여준다. Ti-25Nb-3Ta의 하중-변위 곡선은 왼쪽으로 이동하고 Ti-25Nb-15Ta의 하중-변위 곡선은 오른쪽으로 이동하였다. 곡선으로부터 탄성계수와 경도를 얻을 수 있다. 탄성계수 및 비커스 경도의 자세한 값은 표 11에 나타내었다. Ti-25Nb-3Ta 합금은 537.57 HV 의 가장 높은 비커스 경도를 나타내었고, Ti-25Nb-15Ta의 비커스 경도는 292.71 HV 이었다. 티타늄 합금 (Ti-xTa)에 Ta를 첨가하면 항복 강도와 비커스 경도가 점차 증가하여 x = 40 이상으로 증가하였을 때 항복강도 및 비커스 경도는 감소한다 [27]. 그림 11 및 12는 마르텐사이트 구조의 형성에 의해 생성 된 내부 응력이 감소되었음을 시사한다. 또한, Ta 함량이 증가함에 따라 준 안정 BCC 구조가 형성되었다. Ti-25Nb-15Ta 합금은 66.24 GPa 의 가장 낮은 탄성 계수를 보인 반면, Ti-25Nb 합금의 탄성 계수는 상대적으로 높았다 (99.58 GPa). Ti-25Nb-xTa의 탄성 계수는 기존의 상업적으로 순수한 Ti 및 Ti-6Al-4V 합금 (약 125GPa) 에 비해 상당히 낮으며, 이는 응력 차폐 효과를 감소시킬 수 있다 [28]. 탄성계수는 결정 구조 뿐만 아니라 결정격자의 원자간 거리와 관련이 있다. 따라서 Nb 및 Ta와 같은 β 상 안정원소를 첨가하면 탄성률이 감소하였다 [25].

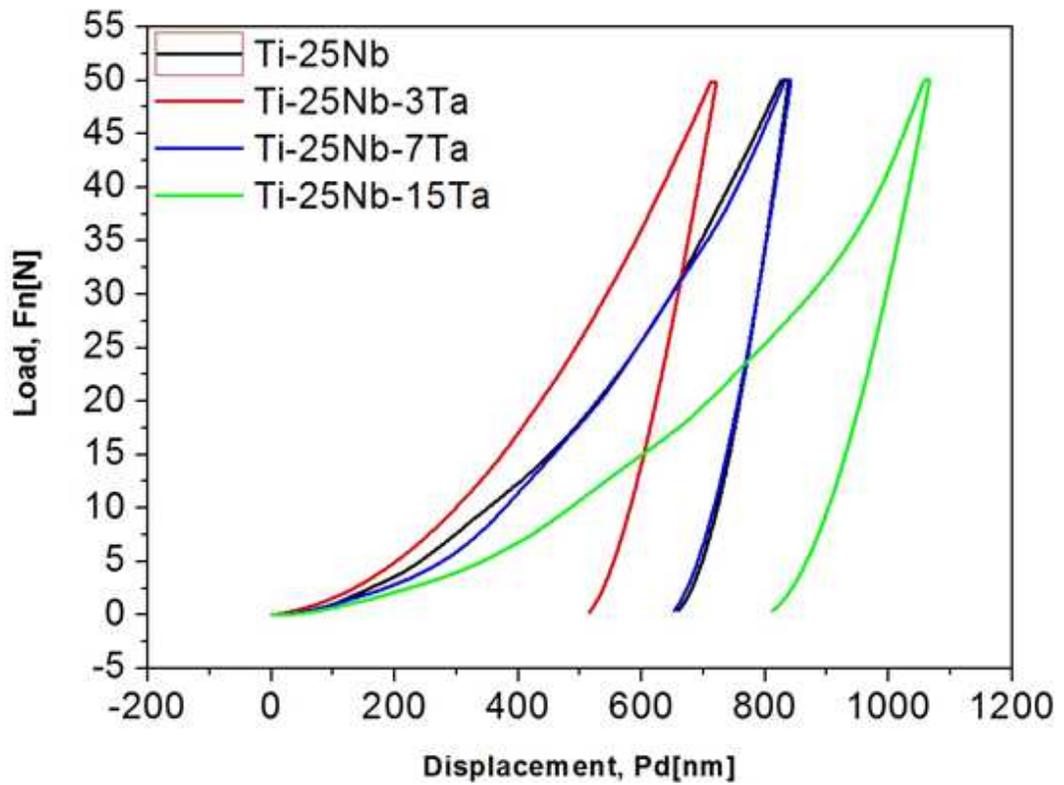


Fig. 13. Nano-indentation test results of Ti-25Nb-xTa alloys after heat treatment at 1050 °C for 1h in Ar atmosphere followed by 0°C water quenching.

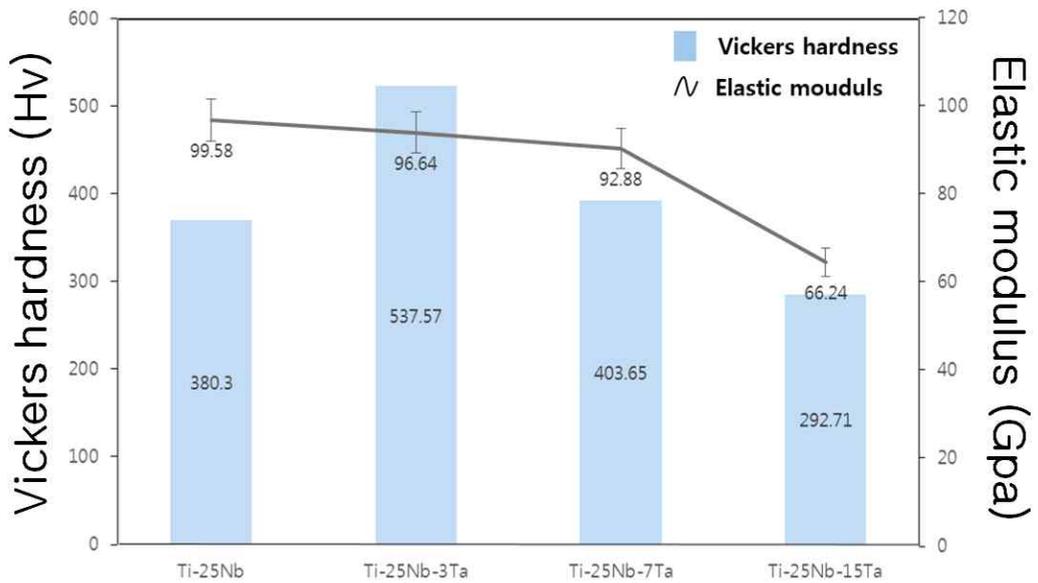


Fig. 14. Vickers hardness and elastic modulus values of Ti-25Nb-xTa alloys after heat treatment at 1050 °C for 1h in Ar atmosphere followed by 0°C water quenching.

Table 11. Vickers hardness and elastic modulus values of Ti-25Nb-xTa alloys.

Mechanical property	Elastic modulus [GPa]	Vickers hardness [Hv]
Specimen		
Ti-25Nb	99.58 ± 0.1	384.30 ± 2.48
Ti-25Nb-3Ta	96.64 ± 1.77	537.57 ± 5.28
Ti-25Nb-7Ta	92.88 ± 2.89	403.65 ± 28.59
Ti-25Nb-15Ta	66.24 ± 9.29	292.71 ± 56.52

IV. 3. PEO 처리된 Ti-25Nb-xTa 합금의 표면 특성

IV. 3. 1. Ca 및 P 가 함유된 전해질에서 PEO 처리된 Ti-25Nb-xTa 합금의 표면특성

그림 15 (a-d, a-d-1)는 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 FE-SEM에 의해 관찰된 표면 형태이다. 그림 15는 각 Ti-25Nb, Ti-25Nb-3Ta, Ti-25Nb-7Ta, 및 Ti-25Nb-15Ta을 나타낸다. 모든 샘플은 다공성 표면 및 불규칙한 형상의 기공을 나타냈다. Ta 함량이 증가함에 따라, 기공의 크기는 감소하는 반면, 그 수는 증가한 것으로 보인다. 이전 연구 [2, 9, 29]에 기초하여 PEO 시간은 3 분으로 설정되었다. 또한, 350V 이상의 전압에서 열응력으로 인해 시간이 증가함에 따라 표면 균열이 발생하기 때문에 280V의 전압이 사용되었다. 다공성 구조물은 공정에서 형성된 미세한 배출 채널로 인해 매우 거친 표면을 나타냈다. 인가 된 전압이 장벽 층을 관통하는 데 필요한 임계값을 초과하면 코팅 표면에서 많은 스파크가 관찰되어 산화막이 형성되었음을 확인한 후 점차적으로 스파크가 사라졌다 [30]. 특히, 합금에서 미세 균열이 관찰되지 않았다. 미세 방출 채널에서 화학 결합이 형성 될 수 있으며, 이는 TiO_2 , Nb_2O_5 및 Ta_2O_5 와 같은 산화물을 형성하여 생체적합성 및 내부식성을 향상시킨다. PEO 표면의 기공 수를 분석하기 위해 이미지 분석기 (Image J, Wayne Rasband, USA)를 사용하여 비 표면적을 측정 하였다. 분석 결과는 표 12에 나타내었다. Ti-25Nb, Ti-25Nb-3Ta, Ti-25Nb-7Ta 및 Ti-25Nb-15Ta는 PEO 표면의 7.07, 7.37, 7.16 및 9.09 %의 기공율을 나타냈다. 최대 기공 크기는 1.31, 1.23, 1.209 및 1.14 μm 이고, 최소 기공 크기는 각각 0.59, 0.60, 0.61 및 0.69 μm 이다. 따라서 Ti-25Nb-15Ta 합금에서 최소 기공 크기와 기공 수는 더 큰 반면 최대 기공 크기는 다른 합금보다 작게 나타났다. 이는 공극 크기 및 수가 Ta 함량에 따라 조정될 수 있음을 나타낸다. 일반적으로, 표면에 형성된 기공의 형상은 표면에 형성된 산화물의 유형에 의존한다.

그림 16은 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta, 및 (d) Ti-25Nb-15Ta에 대한 EDS 결과를 보여준다. EDS는 기공의 외부 및 내부에서 수행되었다. EDS 분석 결과는 표 13에 나타내었다. 모든 합금에서, 표면보다 기공에서 더 높은 Ca 및 P 함량이 측정되었고, 산화막 형성으로 인해 표면에서 큰 산소 원소 함량이 검출되었다. 화학량론을 고려할 때, HA 형성을 위한 이상적인 Ca : P 비율은 1.67이다 [31]. 기공 내부의 Ca / P 비는 각각 1.61, 1.41, 1.60 및 1.71로, 1.67에 비교적 가깝다. 따라서 PEO-처리 된 표면의

기공 내부에서 세포 침착 및 성장 속도가 증가하여, 뼈와 치아 임플란트 사이의 더 높은 생체 활성을 촉진 할 수 있다.

그림 17은 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta 및 (d) Ti-25Nb-15Ta의 단면 FE-SEM 이미지를 나타낸다. PEO 코팅은 모든 합금에 잘 접착되었다. 시편 절단은 비교적 물리적 방법을 사용하기 때문에 시편에 손상을 입을 수 있으니 고려해야한다. 따라서 모든 PEO 코팅은 우수한 결합 강도를 나타냄을 시사한다. 티타늄상의 PEO 산화막의 상 조성 (비정질 및 / 또는 결정)은 처리 조건에 의존한다. 얻어진 산화물 층의 두께 및 다공성은 인가 된 전압 및 전류 밀도에 의존한다. 층 두께는 일반적으로 전압에 따라 증가한다 [32]. 또한, Ta 함량이 증가함에 따라 분화구 구조는 평평해지고 코팅의 두께는 증가 하였다. Ti-25Nb, Ti-25Nb-3Ta, Ti-25Nb-7Ta 및 Ti-25Nb-15Ta는 Image J를 사용하여 측정한 결과 각각 2.32, 2.59, 2.73 및 3.5 μm 의 코팅 두께를 나타내었다. 분석 결과는 표 14에 나타내었다. 그림 17 (c)는 단면의 기공 모양을 보여준다. 기공은 필름 내부에서 크고 표면에 형성된 산화물의 유형에 따라 그 모양이 달라졌다. 최대기공의 크기는 Ta 함량에 따라 감소하고 최소기공크기는 증가하였으며 단면에서 기공의 크기의 증감을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Ta_2O_5 의 산화막이 기공 형성에 기여했음을 알 수 있다.

그림 18은 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta 및 (d) Ti-25Nb-15Ta의 단면 EDS-line 파일 결과를 나타낸다. 표 14는 그림 18에서 관찰 된 PEO 두께를 보여준다. O, Ca, 및 P의 농도는 PEO 필름에서 더 높았으며, 이는 PEO 코팅층에서 Ca와 P가 잘 도핑되었음을 알 수 있다. 또한, 코팅 층의 계면 외부에서도 P 피크가 검출되었으며, 이는 연마에 의한 것으로 생각된다.

그림 19는 Ca 및 P가 함유된 전해질에서 PEO 처리 후 (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta 및 (d) Ti-25Nb-15Ta의 XRD 패턴을 나타낸다. 피크는 비정질 물질에서 결정의 핵형성을 촉진시키는 스파크 방전에 의해 고온에서 국부적으로 형성된 아나타제 상 (25 $^{\circ}\text{C}$)에 기인 할 수 있다 [32]. TiO_2 는 금홍석, 아나타제 및 브루카이트의 세 가지 형태가 있다. 일반적으로 아나타제는 가장 바람직한 형태다. 아나타제에 의해 생성 된 응력장은 피로 거동을 선호하며 취성 산화물 코팅의 부정적인 영향을 줄이고 HA의 형성을 가속화하며 결과적으로 골 융합을 향상시키는 능력을 포함하여 뼈 임플란트 결합을 향상시킬 수 있다 [3]. 아나타제는 생체 모방 인회석의 (0001) 평면과 아나타제의 (110) 평면 사이의 결정학적 일치 때문에 다른 Ti 산화물 상보다 인회석 형성에 더 적합한 것으로 알려져 있다[33]. Ta 함량이 증가함에 따라, TiO_2 상 함량은 감소한 반면, Ta_2O_5 상 함량은 점차 증

가 하였다.

그림 20은 Ca 및 P 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 Ti-25Nb-xTa 합금에 대한 나노인덴테이션 테스트 결과를 나타낸다. 이들의 탄성계수 및 비커스 경도는 표 15에 나타내었다. 일반적으로, Ti-25Nb-xTa 합금상의 Ca 및 P 가 함유된 전해질의 PEO 코팅은 낮은 탄성률을 나타냈다. Ti-25Nb-7Ta 합금은 63.08 GPa의 가장 낮은 탄성 계수를 나타내었다. 이는 인간 피질 뼈 (30 GPa)와 상대적으로 가깝기 때문에 뼈 약화 효과와 뼈 흡수를 최소화 할 수 있다. PEO 표면의 경도는 벌크 재료의 경도에 의해 직접적인 영향을 받을 수 있고 표면의 다공성으로 인해 측정하기 어렵다. 따라서 PEO처리 된 표면의 탄성 계수는 표면상의 기공의 유형 및 수에 의존한다.

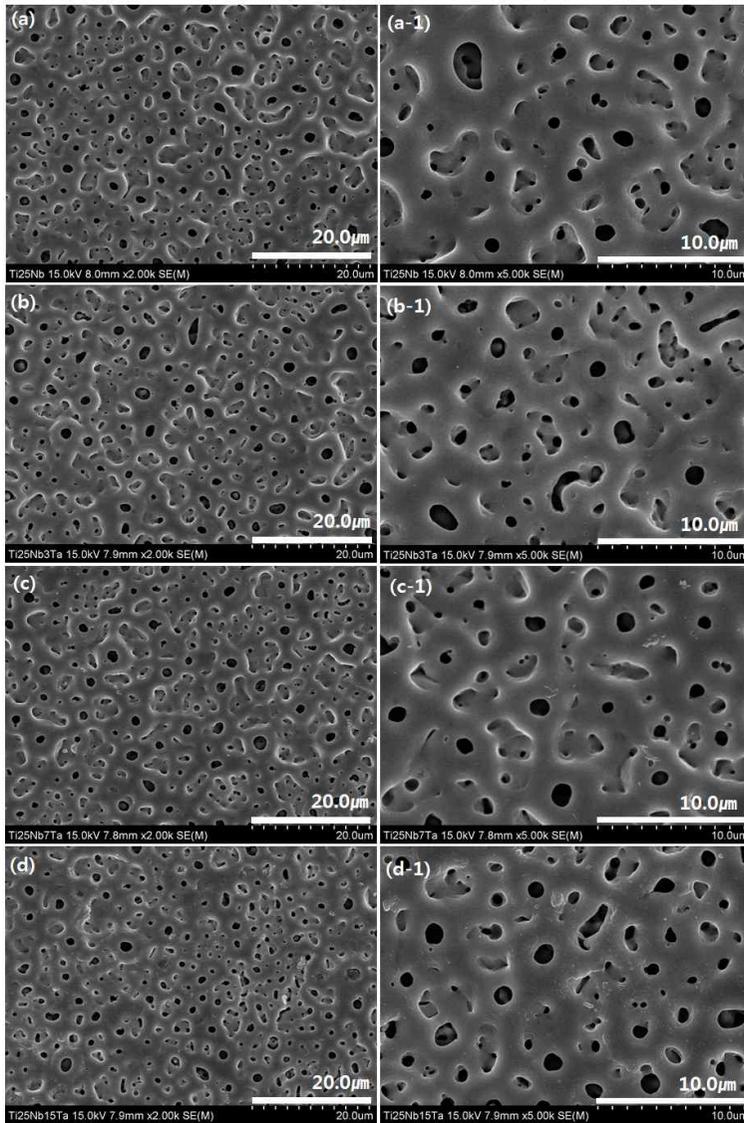


Fig. 15. FE-SEM image of Ti-25Nb-xTa alloys after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions: (a, a-1) Ti-25Nb, (b, b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c, c-1) Ti-25Nb-7Ta, and (d, d-1) Ti-25Nb-15Ta.

Table 12. The changes of pore size factors by PEO-treatment in solution containing Ca and P ions.

Specimen	Porosity (%)	Maximum pore size (μm)	Minimum pore size (μm)	Number of pore/ unit area
Ti-25Nb	7.0798	1.31 ± 0.26	0.590 ± 0.15	395 ± 5.17
Ti-25Nb-3Ta	7.3783	1.23 ± 0.23	0.604 ± 0.15	396 ± 7.62
Ti-25Nb-7Ta	7.1632	1.209 ± 0.11	0.614 ± 0.11	371 ± 6.01
Ti-25Nb-15Ta	9.0969	1.140 ± 0.09	0.697 ± 0.09	462 ± 10.44

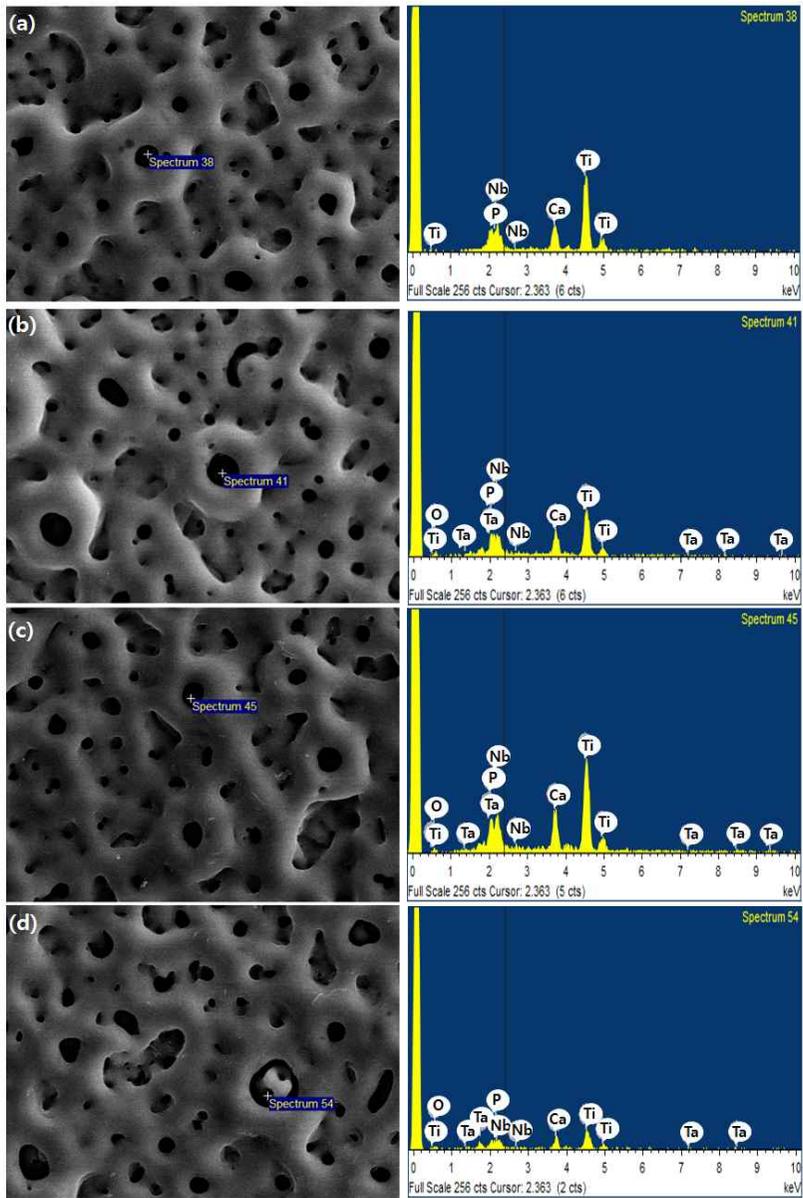


Fig. 16. EDS result of Ti-25Nb-xTa alloys after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions: (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta, and (d) Ti-25Nb-15Ta.

Table 13. EDS result of Ti-25Nb-xTa alloys after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions.

Specimen	Ti-25Nb		Ti-25Nb-3Ta		Ti-25Nb-7Ta		Ti-25Nb-15Ta	
	Surface	Pore	Surface	Pore	Surface	Pore	Surface	pore
Elements (wt %)								
O	61.65	33.80	55.38	33.88	56.61	33.24	58.41	37.71
P	4.75	5.31	5.28	7.03	5.68	5.98	3.92	5.92
Ca	4.96	8.53	3.88	9.88	5.01	9.54	5.22	10.12
Ti	20.38	39.29	19.08	29.64	16.99	34.88	16.84	23.99
Nb	8.27	13.08	10.77	15.02	12.27	14.17	7.45	13.10
Ta	0	0	5.62	4.55	3.44	2.20	8.16	9.16
Totals	100	100	100	100	100	100	100	100

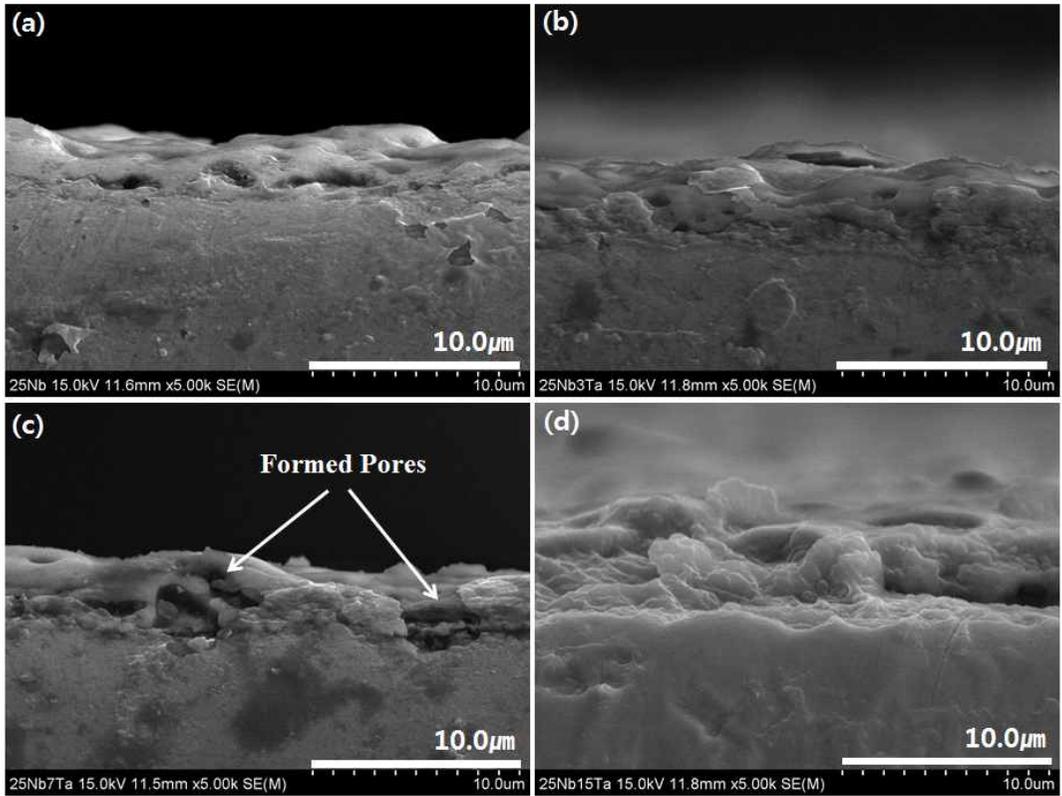


Fig. 17. FE-SEM images showing the cross-sectional oxide layers of Ti-25Nb-xTa alloys after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions: (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta, and (d) Ti-25Nb-15Ta.

Table 14. Sectional oxide thickness of Ti-25Nb-xTa alloy after PEO treatment in solution containing Ca and P ions.

Specimen	Ti-25Nb	Ti-25Nb-3Ta	Ti-25Nb-7Ta	Ti-25Nb-15Ta
Oxide layer (μm)	2.326	2.589	2.731	3.502

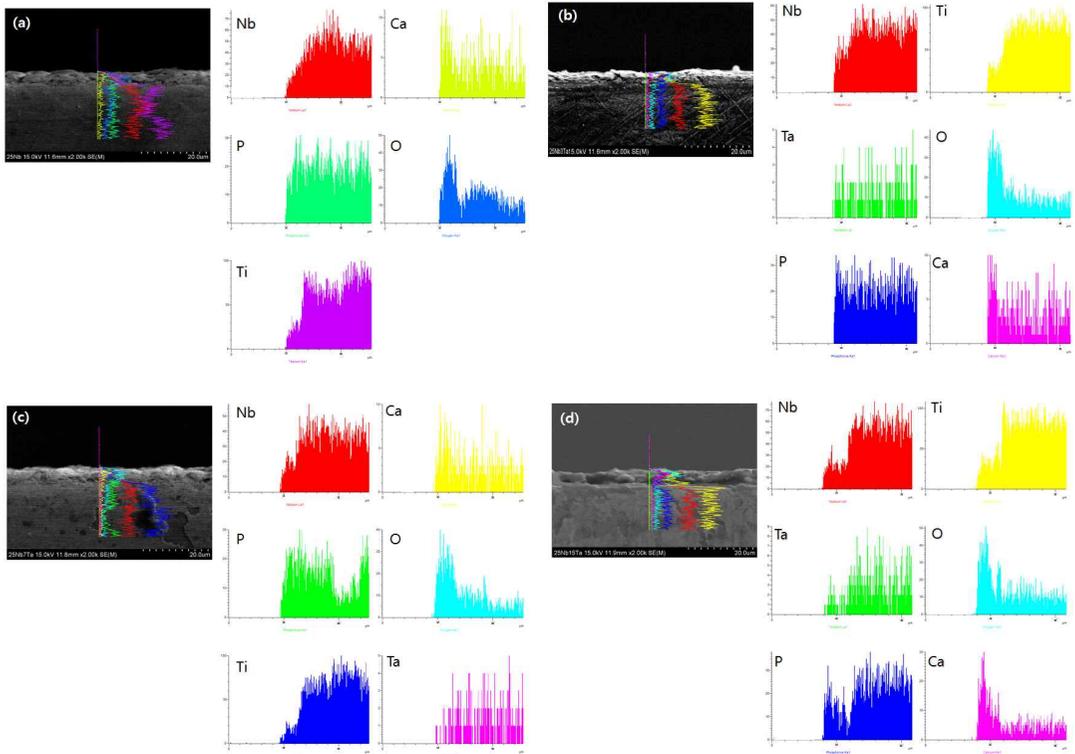


Fig. 18. The results of EDS line-profiling of cross-sectioned oxide layer of Ti-25Nb-15Ta alloys after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions.

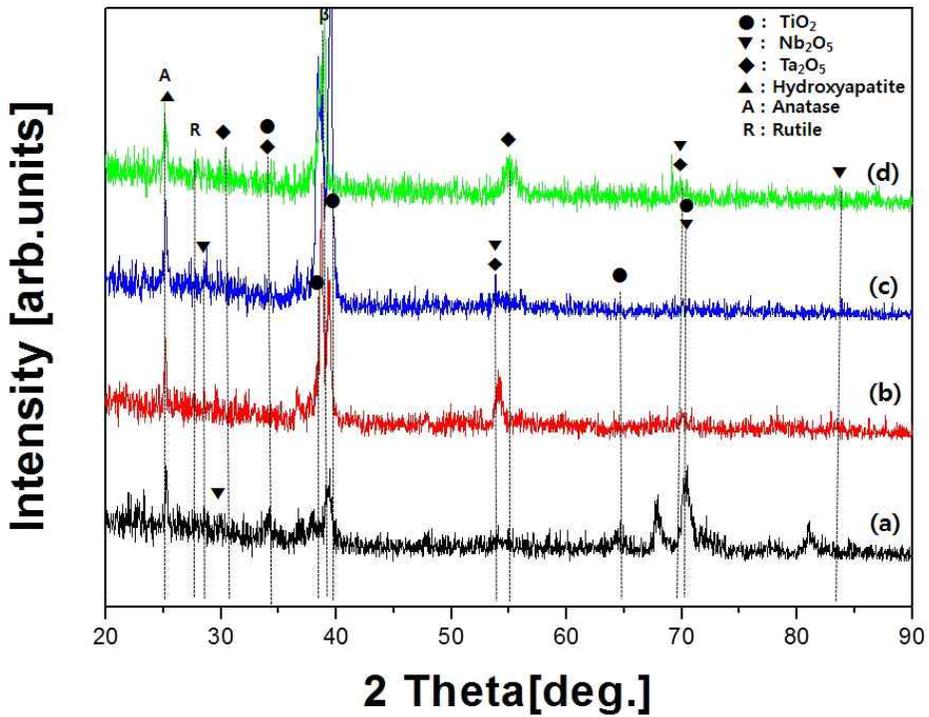


Fig. 19. XRD patterns for Ti-25Nb-xTa alloys after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions: (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta, and (d) Ti-25Nb-15Ta.

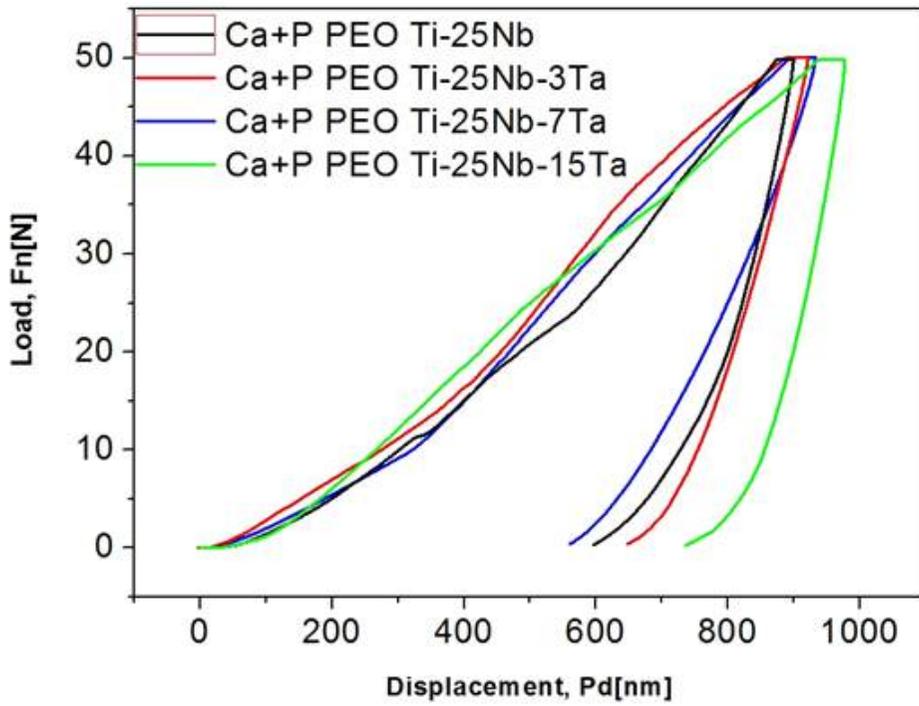


Fig. 20. Nano-indentation test results of Ti-25Nb-xTa alloys after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions.

Table 15. The values of Vickers hardness and elastic modulus of Ti-25Nb-xTa alloys after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions.

Mechanical property	Elastic modulus	Vickers hardness
Specimen	[GPa]	[Hv]
Ti-25Nb Ca+P PEO	73.84 ± 21.5	285.86 ± 67.25
Ti-25Nb-3Ta Ca+P PEO	66.43 ± 8.74	236.99 ± 68.52
Ti-25Nb-7Ta Ca+P PEO	63.082 ± 3.96	220.64 ± 8.49
Ti-25Nb-15Ta Ca+P PEO	65.43 ± 12.97	184.95 ± 0.16

IV. 3. 2. 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리된 Ti-25Nb-xTa 합금의 표면특성

그림 21 (a-d, a-d-1)은 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리 후 FE-SEM에 의해 관찰된 표면 형태이다. 그림 21은 각 Ti-25Nb, Ti-25Nb-3Ta, Ti-25Nb-7Ta, 및 Ti-25Nb-15Ta를 나타낸다. 모든 표면은 다공성 표면을 띄고 있음을 알 수 있으며, 표면의 균열은 발견되지 않았다. 이전의 보고된 연구에 따르면 PEO 성장은 전하 밀도가 중요하며 코팅 표면의 형태는 먼저 길쭉한 모양의 지렁이와 유사한 모양이 형성되었다가 전류 밀도가 증가하면 다공성의 형태로 변화된다 [34]. 그림 21에 나타난 바와 같이 Ta 함량이 증가할수록 표면에 많은 작은 기공이 형성되며 약간 타원형 또는 불규칙한 모양이 나타남을 알 수 있다. Ti-25Nb, Ti-25Nb-3Ta, Ti-25Nb-7Ta, 및 Ti-25Nb-15Ta의 PEO 표면의 기공율은 2.8, 1.11, 1.46, 및 1.7을 나타내었다. 최대 기공 크기는 0.97, 0.80, 0.70, 및 0.73 μm 이고, 최소 기공 크기는 0.30, 0.29, 0.30, 및 0.35 μm 이다. Ti-25Nb 합금에서 기공율은 상대적으로 높게 나오는 것을 알 수 있다. 하지만 Ta이 첨가 될 때 기공의 수는 점차 증가하는 것을 알 수 있다. 자세한 기공율 및 최대/최소 기공 크기, 및 포아의 수는 표 16에 나타내었다. 표 16에 나타난 바와 같이 Ta 함량이 증가할수록 최소 기공 크기 및 포아의 수가 증가하는 것을 알 수 있다. Ti-25Nb-15Ta 합금의 경우 Ti-25Nb-3Ta 및 Ti-25Nb-7Ta에 비해 약간의 포아의 수가 감소되는 것을 확인할 수 있는데 이는 최대 기공 크기 및 최소 기공크기가 증가하였기 때문이라 생각된다.

그림 22는 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리 후 (a)는 Ti-25Nb, (b)는 Ti-25Nb-3Ta, (c)는 Ti-25Nb-7Ta, 및 (d)는 Ti-25Nb-15Ta의 XRD 결과를 나타낸다. PEO 처리된 표면에서는 다양한 Nb₂O₅, Ta₂O₅, 및 TiO₂ 상이 검출되었다. 모든 피크는 Ti 결정상인 25°의 아나타제 상 및 27°의 루타일상이 검출되었다. 이는 PEO 공정의 초기 단계에서 산화막이 형성될 때 Ti⁴⁺와 hydroxyl (OH⁻) 사이의 반응에 의해 형성된다 [35]. 루타일과 비교하여 Ca와 P 화합물 증착에 유리한 더 많은 OH⁻ 및 PO₄³⁻를 흡수할 수 있다 [32]. 그림 19에 설명한 바와 같이 Ta 함량이 증가함에 따라 TiO₂ 상은 감소하며 이는 합금의 설계와 잘 일치한다고 볼 수 있다.

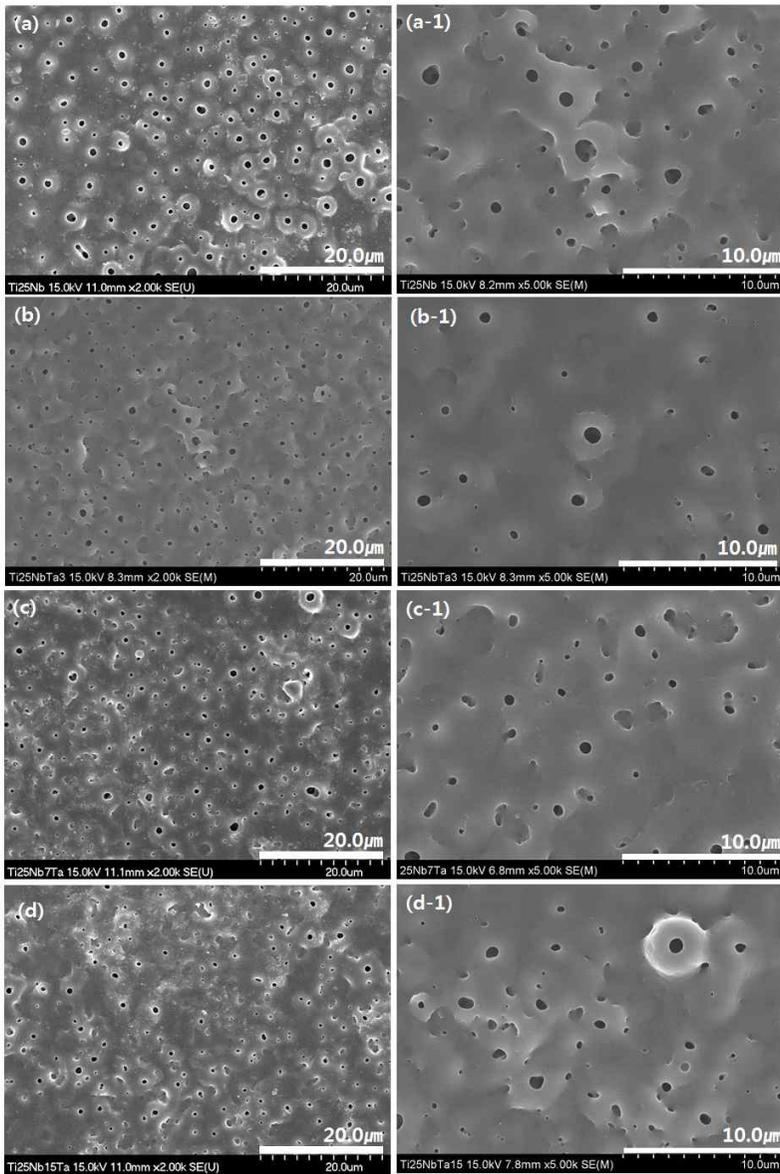


Fig. 21. FE-SEM image of Ti-25Nb-xTa alloys after PEO-treatment in H_3PO_4 solution: (a, a-1) Ti-25Nb, (b, b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c, c-1) Ti-25Nb-7Ta, and (d, d-1) Ti-25Nb-15Ta.

Table 16. The changes of pore size factors by PEO-treatment in H_3PO_4 solution.

Specimen	Porosity (%)	Maximum pore size (μm)	Minimum pore size (μm)	Number of pore/ unit area
Ti-25Nb	2.8042	0.978 ± 0.23	0.301 ± 0.06	232 ± 10.48
Ti-25Nb-3Ta	1.1114	0.806 ± 0.17	0.293 ± 0.09	300 ± 4.15
Ti-25Nb-7Ta	1.4679	0.708 ± 0.05	0.306 ± 0.05	310 ± 5.09
Ti-25Nb-15Ta	1.7102	0.738 ± 0.11	0.352 ± 0.11	271 ± 10.06

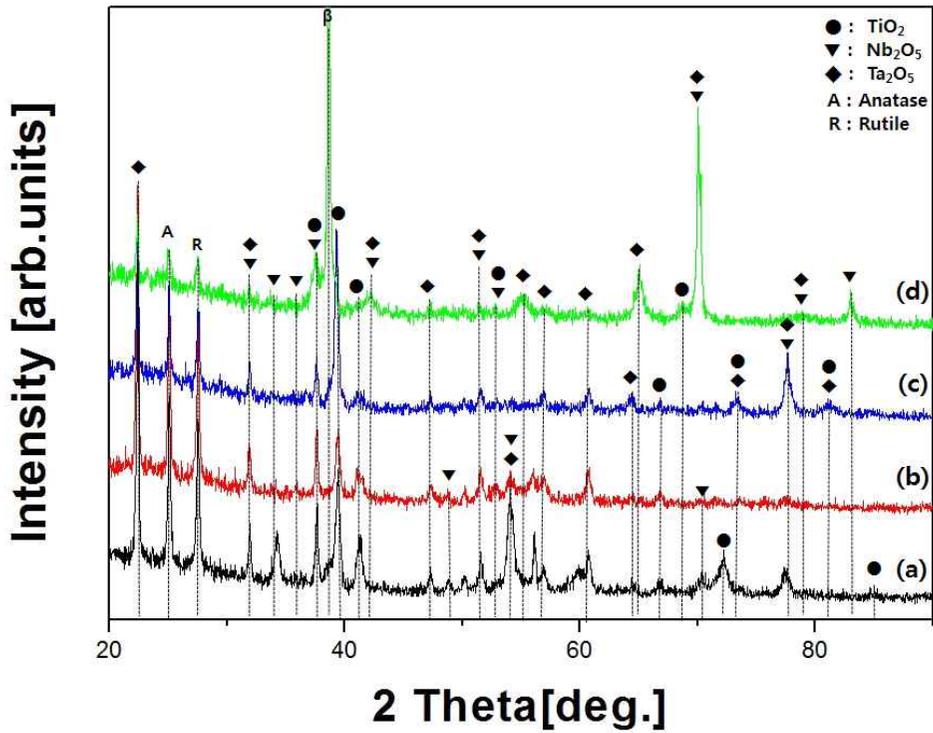


Fig. 22. XRD patterns for Ti-25Nb-xTa alloys after PEO-treatment in H_3PO_4 solution: (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta, and (d) Ti-25Nb-15Ta.

IV. 3. 3. 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 Ti-25Nb-xTa 합금의 표면특성

그림 23 (a-d, a-d-1, 및 a-d-2)은 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 FE-SEM 이미지이다. 그림 23은 각 Ti-25Nb, Ti-25Nb-3Ta, Ti-25Nb-7Ta, 및 Ti-25Nb-15Ta을 나타낸다. 그림 23의 (a ~ d-1)은 PEO의 형상만을 유지하는 것을 확인 할 수 있다 그림 23의 (a-2 ~ d-2)는 표면 및 기공에서 원형 입자가 형성되었으며 이는 HA를 코팅함으로써 표면에 HA 입자가 균일하게 코팅이 된 것을 확인 할 수 있다. 스퍼터링은 주파수(RF), 전력(W), 바이어스 전압(V), 스퍼터링 온도(C), 처리 시간 등이 중요하며 HA 코팅은 뼈 형성을 개선하고 생체 재료와 그 주변 뼈 사이의 결합 강도를 향상시킨다. 또한, 기판의 초기 표면 거칠기를 유지 할 수 있어 임플란트의 초기 표면 거칠기가 크게 영향을 받지 않아야 하는 임상 시험에서 코팅이 유리하다 [36, 37].

그림 24는 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 EDS 분석 결과이다. 그림 24 (a)는 Ti-25Nb, 그림 24 (b)는 Ti-25Nb-3Ta, 그림 24 (c)는 Ti-25Nb-7Ta, 및 그림 24 (d)는 Ti-25Nb-15Ta 나타낸다. 모든 합금들은 Ca, P, O 원소 가 검출된 것을 알 수 있다. 이는 HA-스퍼터링이 증착을 잘 되었음을 알려준다. 자세한 결과 값은 표 17에 나타내었다. O는 기공 내부에서 보단 외부에서 더 많이 검출되었다. 또한, P의 함량이 Ca의 함량에 비해 높게 검출되었으며 이는 증착과정에서 Ca 이온이 손실되었거나 기판표면에 도달하기 전에 밀려나서 다시 되돌아오는 이온에 의해 성장하는 필름으로 부터 다시 스퍼터링 될 수 있다 [36].

그림 25 (a-d)는 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 XRD 결과를 나타낸다. 그림 25는 각 Ti-25Nb, Ti-25Nb-3Ta, Ti-25Nb-7Ta, 및 Ti-25Nb-15Ta을 나타낸다. 모든 피크는 Ti 상의 아나타제 (25°) 및 루타일 (27°)를 나타내었다. 또한 HA 피크는 (25°) 및 (38°) 부근에서 검출되었다 [38]. 이는 앞서 그림 19와 유사한 피크를 가지고 있으며 더 강한피크를 나타낸다.

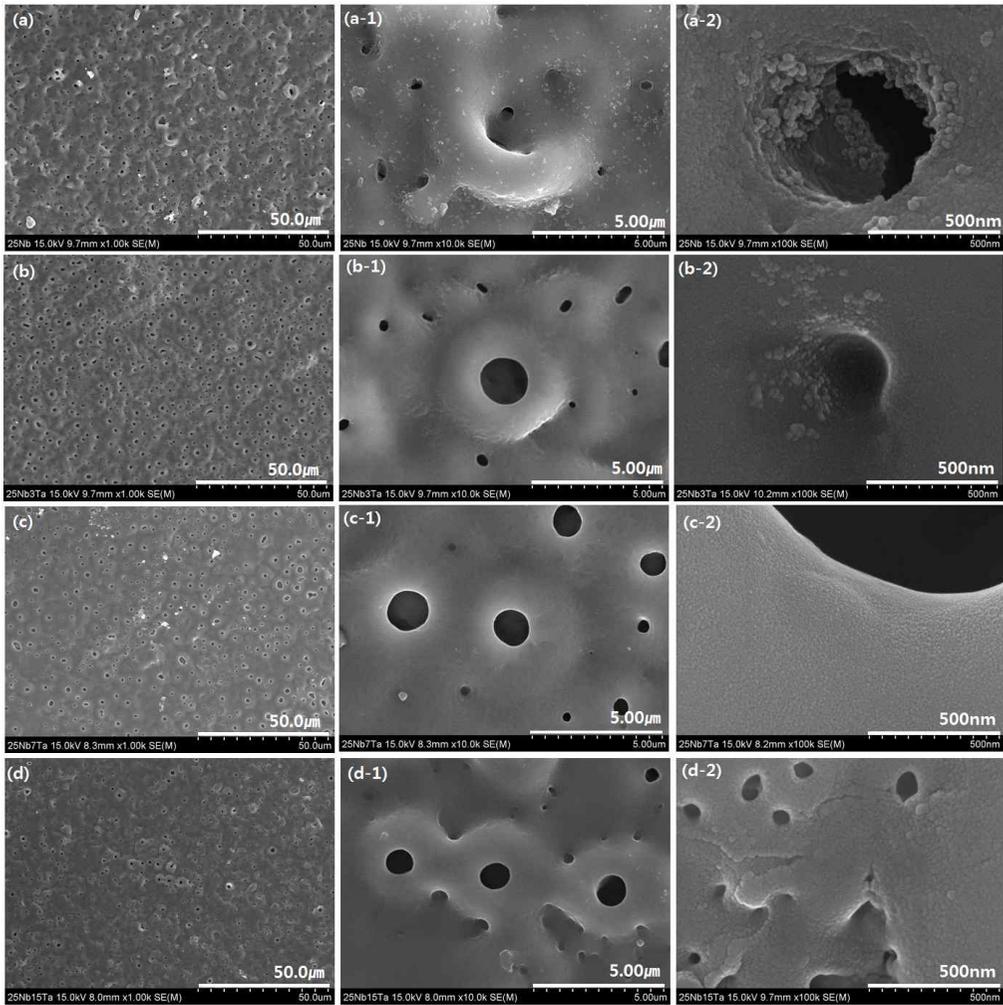


Fig. 23. FE-SEM image of HA coated Ti-25Nb-xTa alloys by RF-magnetron sputtering after PEO-treatment in H_3PO_4 solution: (a - a-2) Ti-25Nb, (b - b-2) Ti-25Nb-3Ta, (c - c-2) Ti-25Nb-7Ta, and (d - d-2) Ti-25Nb-15Ta.

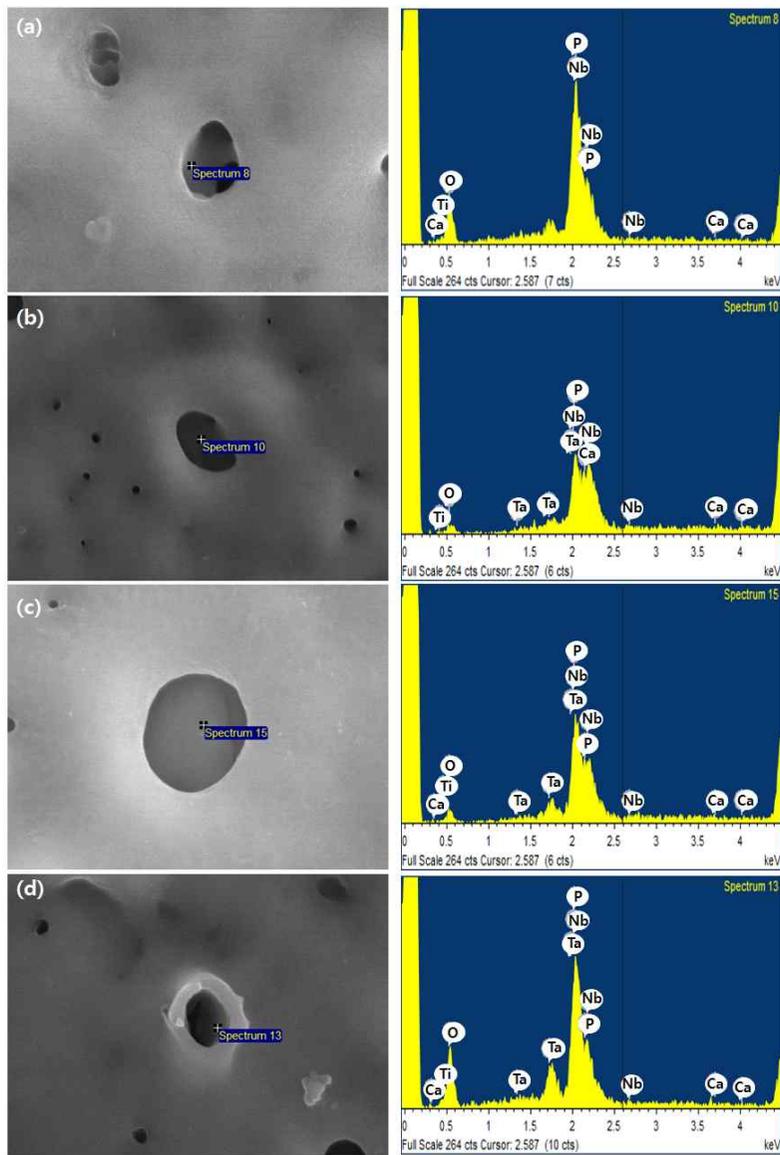


Fig. 24. EDS result of HA coated Ti-25Nb-xTa alloys by RF-magnetron sputtering after PEO-treatment in H_3PO_4 solution: (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta, and (d) Ti-25Nb-15Ta.

Table 17. EDS result of HA coated Ti-25Nb-xTa alloys by RF-magnetron sputtering after PEO-treatment in H₃PO₄ solution.

Specimen	Ti-25Nb		Ti-25Nb-3Ta		Ti-25Nb-7Ta		Ti-25Nb-15Ta	
Elements (wt %)	Surface	Pore	Surface	Pore	Surface	Pore	Surface	pore
O	55.96	52.37	52.37	31.74	51.51	32.57	58.92	47.39
P	15.96	11.93	11.93	7.10	10.22	12.13	12.43	15.54
Ca	0.19	0.08	0.08	0.20	0.16	0.10	0.18	0.02
Ti	20.82	29.45	25.55	45.79	23.50	38.07	15.02	20.77
Nb	7.08	8.43	7.77	13.09	8.89	12.57	5.68	6.78
Ta	0	0	2.30	2.08	5.71	4.57	7.76	9.50
Totals	100	100	100	100	100	100	100	100

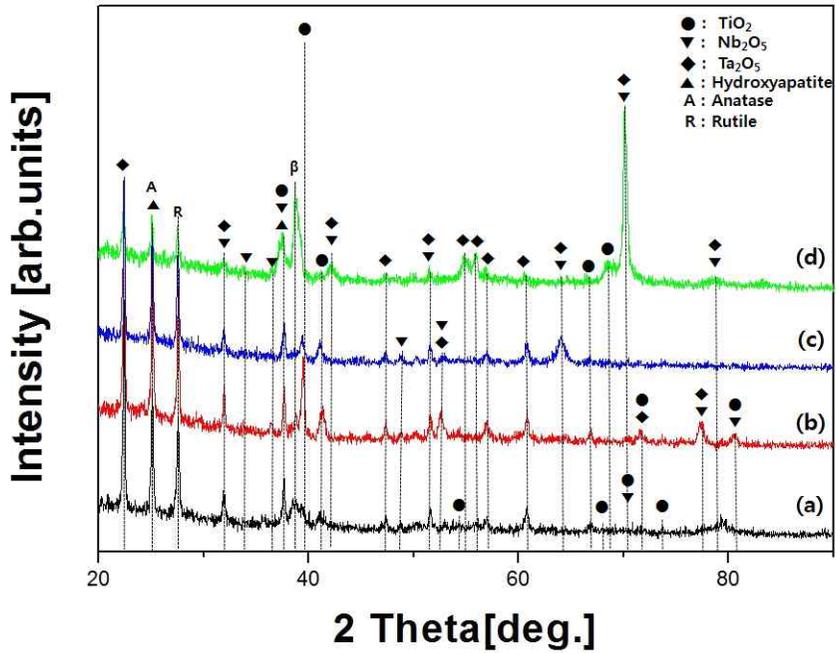


Fig. 25. XRD patterns for HA coated Ti-25Nb-xTa alloys by RF-magnetron sputtering after PEO-treatment in H_3PO_4 solution:

(a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta, and (d) Ti-25Nb-15Ta.

IV. 4. Ti-25Nb-xTa 합금의 생체적합성

IV. 4. 1. Ti-25Nb-xTa 합금의 젖음성 측정

그림 26은 Ca 및 P가 함유된 전해질에서 PEO 처리 및 1M H₃PO₄가 함유된 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅된 젖음성 접촉각을 나타낸다. 그림 26 (a-d)는 에칭된 표면이고, 그림 26 (a-1 ~ d-1)는 Ca 및 P가 함유된 전해질에서 PEO 처리된 표면이고, 그림 26 (a-2 ~ d-2)는 1M H₃PO₄가 함유된 전해질에서 PEO 처리된 표면이고, 및 그림 26 (a-3 ~ d-3)는 1M H₃PO₄가 함유된 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅된 표면을 나타낸다. 접촉각은 표 18에 나타내었다. 에칭된 표면의 접촉각은 Ta 함량이 증가함에 따라 점차 감소하였고, Ti-25Nb-15Ta의 접촉각은 약간 증가하였다. 그림 11에서 볼 수 있듯이, 접촉각의 점차적인 감소는 부식된 표면의 마르텐사이트 (Martensitic) α' 구조에 기인한 반면, Ti-25Nb-15Ta 합금의 등축 β 구조의 형성 때문에 약간 증가하는 경향을 보였으나 Ta 함량에 따라서는 거의 큰 변화는 없었다. 젖음성은 단백질 흡착 및 활성화, 혈소판 부착, 세포 부착 및 혈액 응고에 영향을 줄 수 있다. 또한 접촉각 측정을 통해 결정된 표면 젖음성 (친수성 또는 소수성)은 주입된 생체 재료에 대한 생물학적 반응에 영향을 미치는 중요한 매개 변수이다 [39]. Ca 및 P 이온을 함유하는 전해질에서 PEO로 처리된 합금의 접촉각은 Ta 함량이 증가함에 따라 비교적 작고 감소하였다. 기공의 면적이 증가하고 기공의 작은 수가 증가하여 접촉각이 감소한 것으로 생각된다. 접촉각은 표면의 형태와 관계하며 고체의 표면 에너지와 또한 관련이 있다. 고체의 더 높은 표면 에너지는 더 높은 젖음성 및 더 작은 접촉각을 나타내게 되는데 고체의 표면형태도 이에 기여하게 된 것으로 판단된다[40]. 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리된 합금은 접촉각 또한 낮은 접촉각을 보였으며 Ti-25Nb-15Ta 합금에서 약간의 증가된 접촉각을 나타냈다. 이는 표면의 형태에 따라서 다르게 나타나는데 표면에 형성된 기공의 형태가 증감에 영향을 미친 것으로 생각된다. 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅된 표면의 접촉각은 1M H₃PO₄ 전해액에서 PEO 처리한 결과에 비해 접촉각이 약간 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 표면에 HA가 코팅됨으로써 접촉각을 증가시키는 효과가 나타난 것으로 판단된다. 결론적으로 표면 거칠기와 조직을 형성하는 상은 접촉각에 영향을 주는 것을 알 수 있으며, 합금원소의 영향은 산화 피막 (Nb₂O₅ 및 Ta₂O₅)에 의한 표면에너지가 표면의 젖음성에 영향을 미친 것으로 생각된다. 높은 젖음성 표면은 소수성 표면 보다 세포 분화 및 세포 성장을 촉진하고 생체적합성을 향상시킨다 [41, 42].

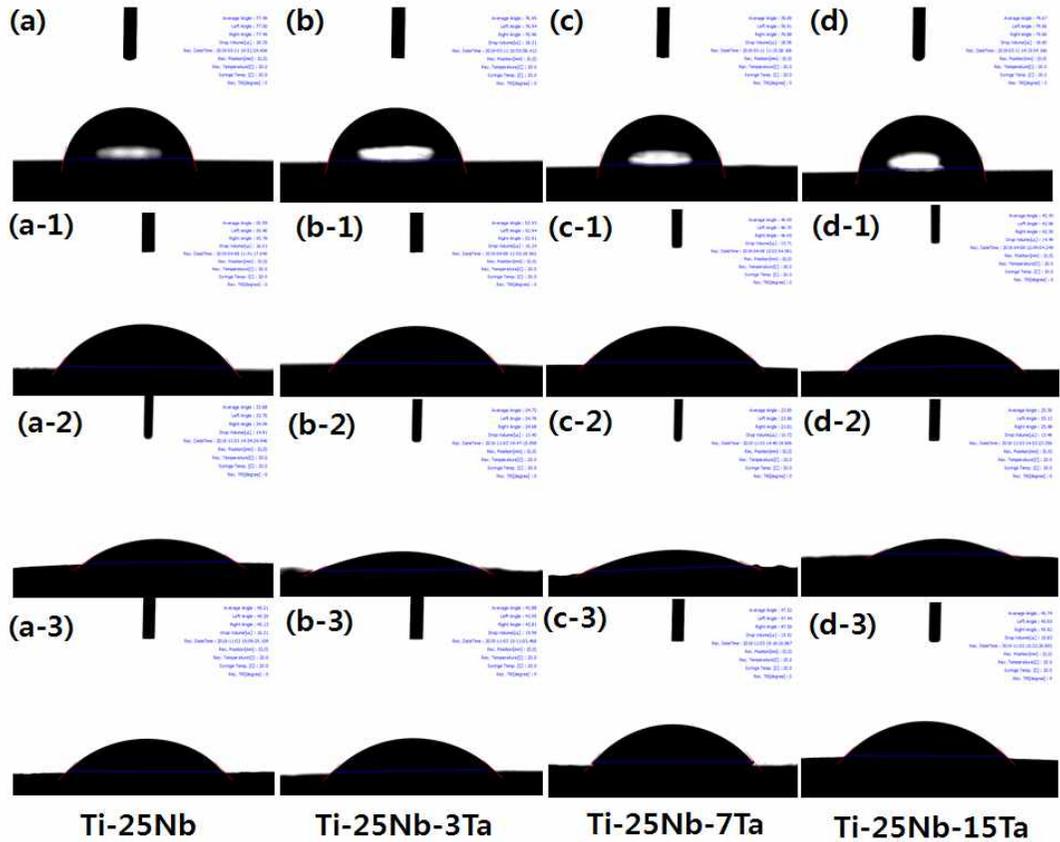


Fig. 26. Contact angles of the Ti-25Nb-xTa alloy surfaces:(a - a-3) Ti-25Nb, (b - b-3) Ti-25Nb-3Ta, (c - c-3) Ti-25Nb-7Ta, and (d - d-3) Ti-25Nb-15Ta :

Etched surface : (a - d)

PEO-treatment in solution containing Ca and P ions : (a-1 - d-1)

PEO-treatment in H_3PO_4 solution : (a-2 - d-2)

HA sputtering after PEO-treatment in H_3PO_4 solution : (a-3 - d-3)

Table 18. The values of contact angles of Ti-25Nb-xTa alloy.

Contact angle(°)	Specimen			
	Ti-25Nb	Ti-25Nb-3Ta	Ti-25Nb-7Ta	Ti-25Nb-15Ta
Etched surface	80.86 (±2.03)	78.87 (±1.13)	76.34 (±0.74)	78.38 (±1.21)
Ca+P PEO	53.14 (±2.53)	51.69 (±3.29)	48 (±1.91)	44.36 (±2.31)
1M H ₃ PO ₄ PEO	23.58 (±2.51)	22.39 (±2.42)	24.02 (±1.62)	36.32 (±1.78)
1M H ₃ PO ₄ PEO+HA	45.018 (±0.71)	42.57 (±1.42)	43.498 (±2.92)	41.518 (±3.29)

IV. 4. 2. Ti-25Nb-xTa 합금의 표면 거칠기 측정

그림 27은 Ca 및 P가 함유된 전해질에서 PEO 처리 및 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅된 원자탐침 현미경 (AFM) 이미지를 나타낸 것이다. 그림 27 (a ~ d)는 Ca 및 P가 함유된 전해질에서 PEO 처리 표면이고, 그림 27 (a-1 ~ d-1)는 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리 표면이고, 및 그림 27 (a-2 ~ d-2)는 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅된 표면을 나타낸다. 평균 Ra 값은 표 19에 나타내었다. 모든 PEO 처리된 표면은 FE-SEM에 의해 관찰된 바와 같이 미세 기공을 갖는 분화구 구조를 나타냈다. 솟아오른 분화구의 표면적은 Ta 함량이 증가함에 따라 점차 감소하며 평평해졌다. 샘플의 마이크로 단위의 표면 거칠기 (Ra) 값은 Ca 및 P가 함유된 전해질에서 PEO 처리에서 262, 239, 271, 및 235nm이고, 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리에서 0.257, 0.289, 0.370, 및 0.224 μm이고, 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅된 표면에서는 0.258, 0.267, 0.273, 및 0.259 μm를 나타낸다. 표면의 거칠기는 표면의 형태와 구조에 따라 다르게 나타나는데 표면에 형성된 기공의 크기 및 수에 의해 영향을 미친 것으로 생각된다. 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리한 경우 Ca와 P가 함유된 전해액에서 처리한 것보다 거칠기가 높은 이유는 솟아오른 분화구들이 비교적 더 많기 때문으로 생각된다. 이는 접촉각 측정에서도 영향을 미쳤을 것으로 생각된다. 또한, 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅된 표면의 거칠기는 약간 증가되었다. 이는 PEO 처리 후 HA 증착과정에서 표면에 HA 코팅층이 쌓여 더 높은 솟아오른 분화구 구조를 나타낸 것으로 보인다. 일반적으로, Ta를 첨가하면 PEO 표면의 거칠기가 감소하였다. 그러나 Ti-25Nb-7Ta에서는 표면적이 다르고 상대적으로 크고 작은 기공 때문에 약간 증가하는 경향이 있다. 무작위로 거친 표면은 규칙적으로 거칠거나 매끄러운 표면보다 임플란트와 뼈 조직 사이에 조골 세포 부착 및 세포 부착에 필요한 단백질의 증착을 촉진하기 때문에 더 유리하다[38, 43]. 따라서 PEO 처리된 Ti-25Nb-xTa 합금은 산화막 상에 거친 표면을 나타내어, 임플란트 작업 치유 및 임플란트 안정성에 유리하다.

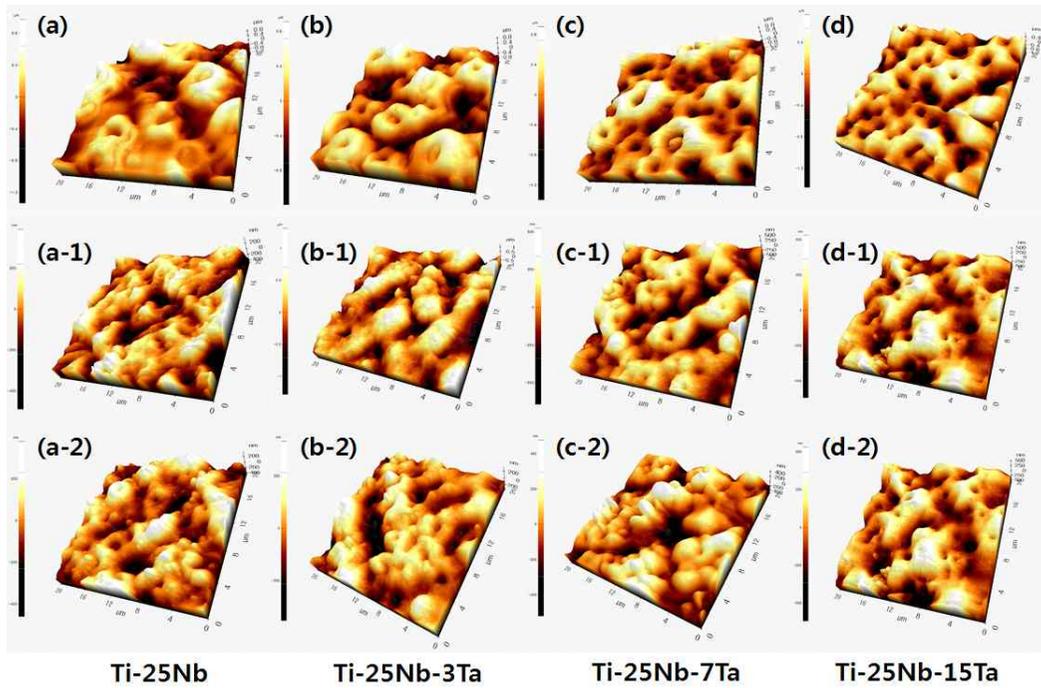


Fig. 27. AFM images of Ti-25Nb-xTa alloys surfaces : (a - a-3) Ti-25Nb, (b - b-3) Ti-25Nb-3Ta, (c - c-3) Ti-25Nb-7Ta, and (d - d-3) Ti-25Nb-15Ta :
 PEO-treatment in solution containing Ca and P ions : (a - d)
 PEO-treatment in H_3PO_4 solution : (a-1 - d-1)
 HA sputtering after PEO-treatment in H_3PO_4 solution : (a-2 - d-2)

Table 19. The values of surface roughness of Ti-25Nb-xTa alloy

Specimen	Ti-25Nb	Ti-25Nb-3Ta	Ti-25Nb-7Ta	Ti-25Nb-15Ta
Ca+P PEO	0.262	0.239	0.271	0.235
1M H ₃ PO ₄ PEO	0.257	0.289	0.370	0.224
1M H ₃ PO ₄ PEO+HA	0.258	0.267	0.273	0.259

IV. 4. 3. 표면 처리 된 Ti-25Nb-xTa 합금의 수산화인회석 형성

그림 28은 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 3일 동안 SBF를 성장시킨 (a, a-1) Ti-25Nb, (b, b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c, c-1) Ti-25Nb-7Ta 및 (d, d-1) Ti-25Nb-15Ta FE-SEM 이미지이다. 수산화인회석은 모든 표면에서 형성 된 것을 확인할 수 있다. 이전 연구[9, 12, 44] 를 바탕으로 SBF 성장 시간을 3일로 설정하였다. 그림 28 (a-c)에서는 수산화인회석이 기공들의 자리를 차지하여 전체적으로 잘 형성되었음을 보여주었으며, Ti-25Nb-xTa 합금에서는 수산화인회석의 성장이 기공 내에서 핵생성되어 잘 성장한 양상을 보여주고 있다. 그림 28 (a-1 - d-1)에 나타난 바와 같이 수산화인회석 형성은 기공내부에서 초기 형성이 되어 나와 표면에 자리를 잡아 시간이 지남에 따라 표면 주위로 성장하여 결국 장시간 노출되면 표면을 덮게 된다. 이러한 인회석 층은 $TiO(OH)_2$, Ca^{2+} 및 OH^- 이온이 SBF 용액에서 발생하는 $CaTiO_3$ 가수 분해와 관련이 있는 것으로 보고되었다 [12].

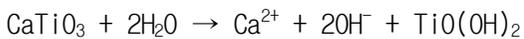


표 20은 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 3일 동안 SBF를 성장시킨 Ti-25Nb-xTa 합금의 EDS 결과를 나타낸다. 각 합금의 PEO 처리 된 CA / P 비율은 1.19, 1.38, 1.29, 및 1.36으로 HA의 CA / P 1.67과 매우 가깝다고 할 수 있다. 다공성 마이크로 및 나노 사이즈는 SBF에서 HA의 증착을 상당히 촉진 할 수 있다. 이는 OH^- 는 TiO_2 의 Ti^{4+} 와 결합하여 SBF 용액에서 Ti-OH를 형성 할 수 있으며, 음전하 된 Ti-OH 표면은 양전하 된 Ca^{2+} 를 선택적으로 흡수하여 calcium titanate를 형성 할 수 있다. Ca^{2+} 가 증가함에 따라 PO_4^{3-} 를 끌어당겨 CaP 결정을 형성 할 수 있다 [45].

그림 29는 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 되어 3일 동안 SBF를 성장시킨 (a, a-1) Ti-25Nb, (b, b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c, c-1) Ti-25Nb-7Ta 및 (d, d-1) Ti-25Nb-15Ta FE-SEM 이미지이다. 그림 29는 모든 표면에서 수산화인회석이 덮여져 있음을 확인할 수 있다. 그림 29 또한 수산화인회석의 초기 성장이 기공에서 형성되어 표면에 석출물로 자리 잡고 있음을 보여주며 모든 표면에 잘 형성됨을 알 수 있다. 이는 PEO 과정으로 인한 비교적 높은 표면 거칠기와 기공으로 인해 뼈와 같은 인회석에 대한 핵 생성 부위를 보존하여 뼈 와 기공 사이를 고정 될 수 있도록 도와준다 [46]. 표 20은 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 되어 3일 동안 SBF를 성장시킨 Ti-25Nb-xTa 합금의

EDS 결과를 나타낸다. 표 21에 나타난 바와 같이 모든 원소는 검출이 되었지만 전체적으로 P의 함량이 높게 나오는 것을 알 수 있다. 이는 PEO 처리과정중 Ca^{2+} 와 PO_4^{3-} 이온이 경쟁적으로 서로 도핑되는 과정에서 HA형성에 영향을 미쳤을 것이라고 판단된다.

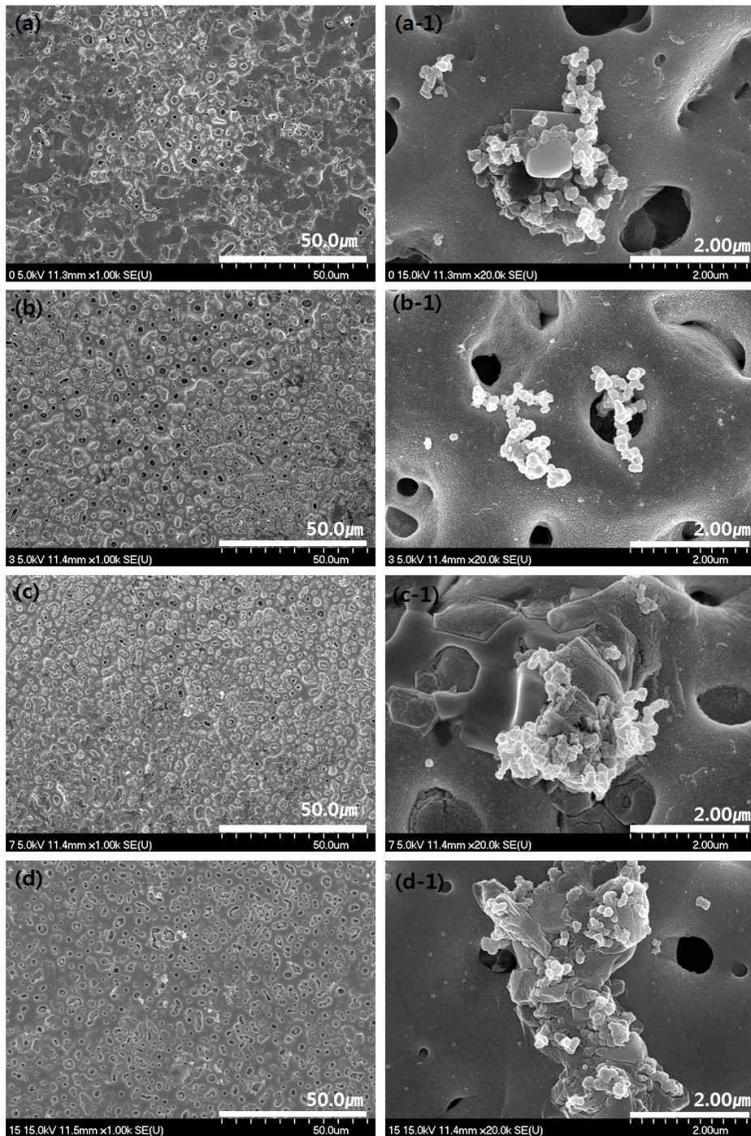


Fig. 28. FE-SEM images of bone growth in SBF solution for 3 day after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions : (a - a-1) Ti-25Nb, (b - b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c - c-1) Ti-25Nb-7Ta, and (d - d-1) Ti-25Nb-15Ta.

Table 20. EDS results of bone growth in SBF solution for 3 day after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions.

Content of elements (wt %)	Specimen			
	Ti-25Nb	Ti-25Nb-3Ta	Ti-25Nb-7Ta	Ti-25Nb-15Ta
O	29.99	28.20	41.88	29.86
P	7.19	6.13	6.74	5.52
Ca	8.56	8.49	8.70	7.49
Ti	43.85	46.36	31.28	40.85
Nb	10.42	10.15	10.30	9.53
Ta	0	0.67	1.10	6.74
Totals	100	100	100	100

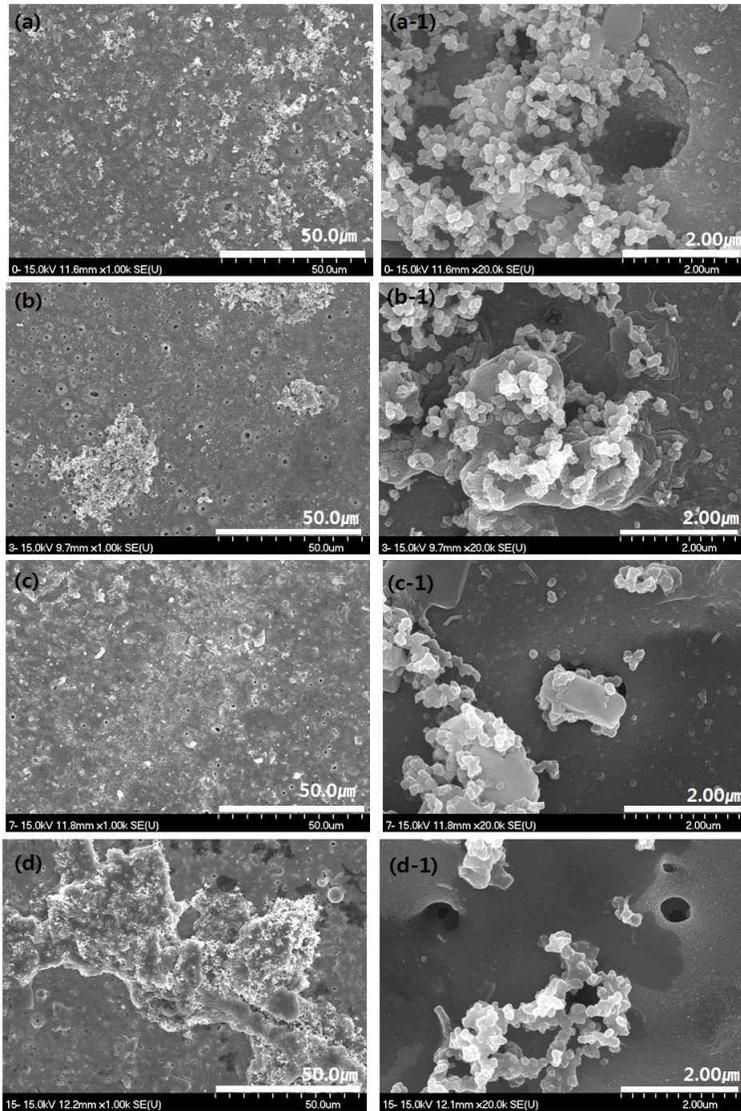


Fig. 29. FE-SEM images of bone growth in SBF solution for 3 day with HA coating by sputtering after PEO-treatment in H_3PO_4 solution: (a - a-1) Ti-25Nb, (b - b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c - c-1) Ti-25Nb-7Ta, and (d - d-1) Ti-25Nb-15Ta.

Table 21. EDS results of bone growth in SBF solution for 3 day after PEO-treatment in H₃PO₄ solution.

Content of elements (wt %)	Specimen			
	Ti-25Nb	Ti-25Nb-3Ta	Ti-25Nb-7Ta	Ti-25Nb-15Ta
O	42.30	31.65	32.06	38.03
P	20.01	18.77	21.54	16.57
Ca	6.36	4.53	2.92	1.09
Ti	25.57	38.69	35.92	30.65
Nb	5.77	6.04	3.31	5.53
Ta	0	0.32	4.26	8.14
Totals	100	100	100	100

IV. 4. 4. Ti-25Nb-xTa 합금의 세포 배양

그림 30은 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 된 Ti-25Nb-xTa 합금 표면에서 24시간 동안 배양한 MC3T3-E1 조골모 세포의 형태를 나타낸 FE-SEM 이미지이다. 그림 30 (a, a-1) Ti-25Nb, (b, b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c, c-1) Ti-25Nb-7Ta 및 (d, d-1) Ti-25Nb-15Ta 이다. 모든 표면은 전체적으로 Lamellipodia가 성장하여 세포가 잘 덮여져 있는 것을 확인 할 수 있다. Ti-25Nb-xTa 합금 세포가 잘 부착하여 성장하였으며 젖음성, 거칠기, 및 SBF실험과 일치한 결과를 나타낸다. 또한, Lamellipodia는 서로 세포 부착이 계속 진행되어 세포가 임플란트 재료의 생체적 합성과 일치하여 기판 재료의 표면에서 얇은 피막 형태로 퍼지고 성장하였다 [47].

그림 31은 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 되어 24시간 동안 배양한 MC3T3-E1 조골모 세포의 형태를 나타낸 FE-SEM 이미지이다. 그림 31 (a, a-1) Ti-25Nb, (b, b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c, c-1) Ti-25Nb-7Ta 및 (d, d-1) Ti-25Nb-15Ta 이다. 그림 31 또한 모든 표면이 세포 분포가 잘 되어있음을 알 수 있다. 또한 Ta 함량이 증가함에 따라 세포 분포도는 증가하는 것으로 보인다. 따라서 두 개의 조건 모두에서 Ti-25Nb-xTa합금은 마이크로 포아 형성 후 HA 코팅은 치과 임플란트 재료로서 우수한 세포 증식 및 생체적합성을 가질 수 있다 [48].

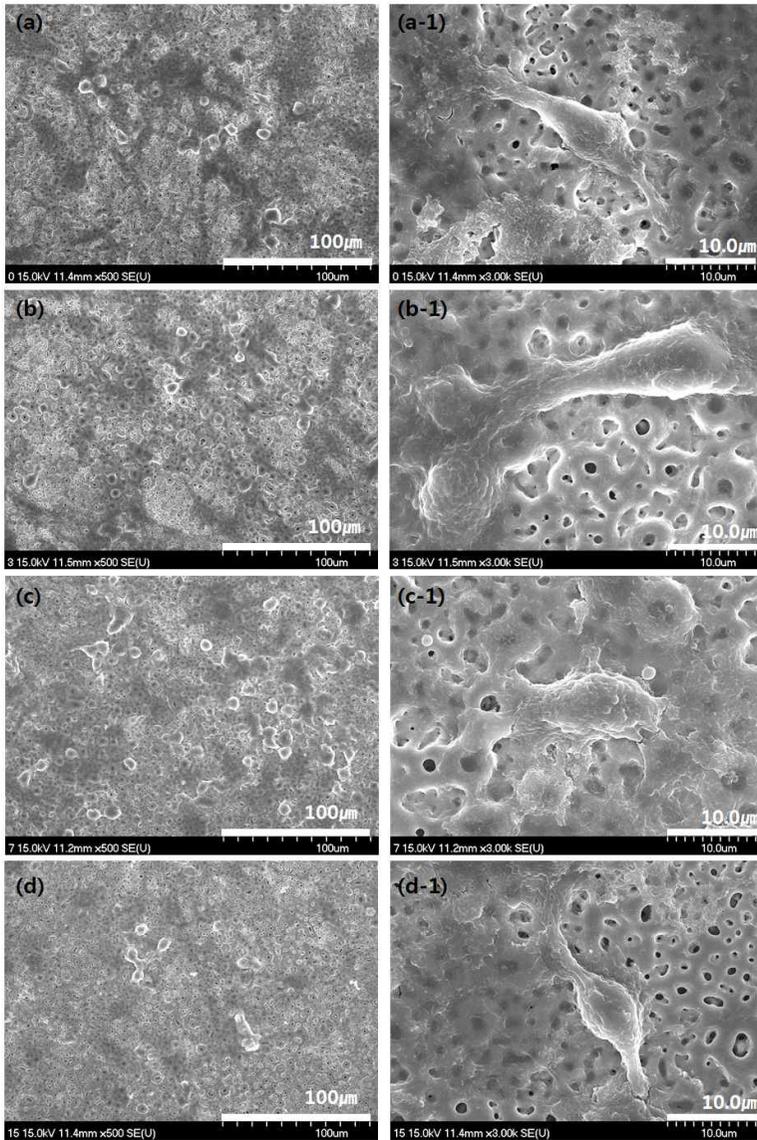


Fig. 30. FE-SEM images of MC3T3-E1 cell cultured for 1 day after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions : (a - a-1) Ti-25Nb, (b - b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c - c-1) Ti-25Nb-7Ta, and (d - d-1) Ti-25Nb-15Ta.

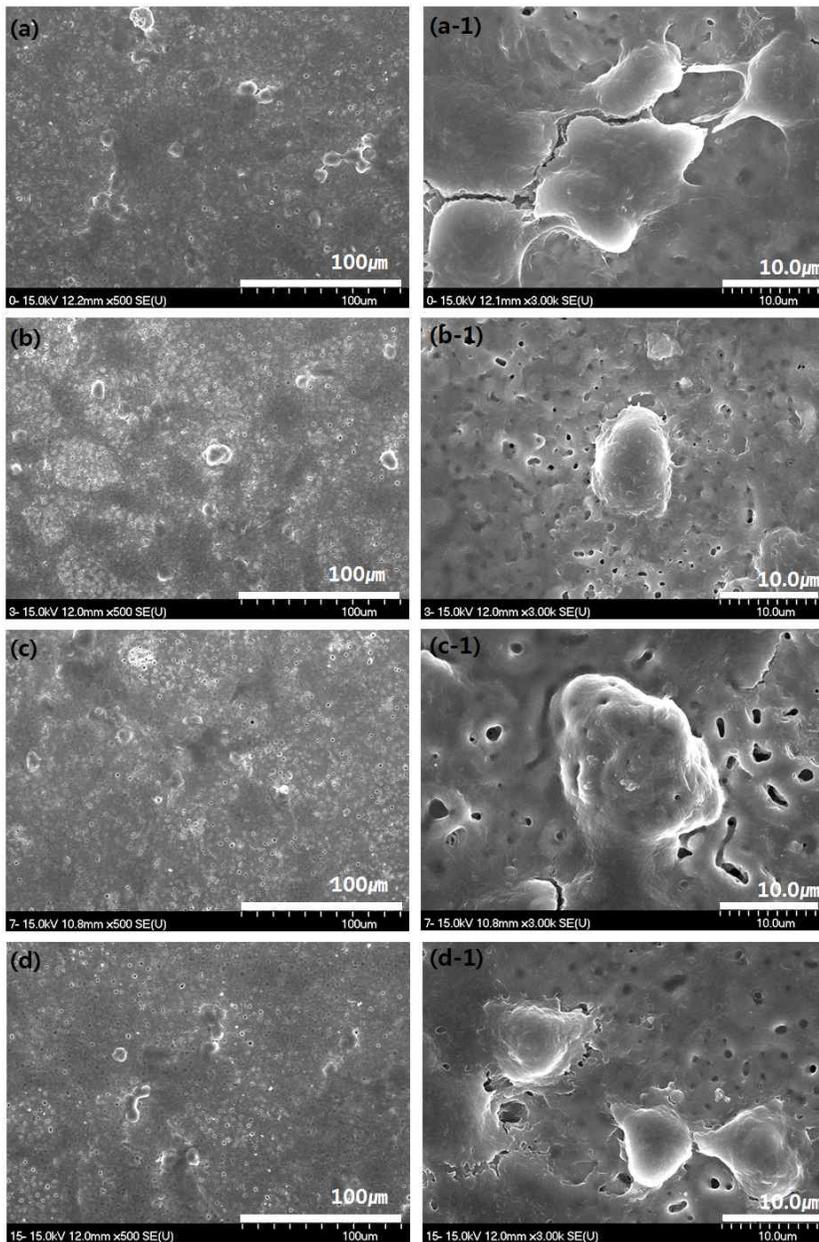


Fig. 31. FE-SEM images of MC3T3-E1 cell cultured for 1 day on HA coating by sputtering after PEO-treatment in H_3PO_4 solution: (a - a-1) Ti-25Nb, (b - b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c - c-1) Ti-25Nb-7Ta, and (d - d-1) Ti-25Nb-15Ta.

V. 결론

본 연구에서는 Ca + P가 함유된 전해질에서 PEO 처리와 1M H₃PO₄가 함유된 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의한 HA 코팅된 Ti-25Nb-xTa 합금의 표면특성과 생체적합성을 다양한 방법을 사용하여 조사하였다. 결론은 다음과 같다

1. Ti-25Nb-xTa 합금에서 Ta 함량이 증가함에 따라, 입자의 크기가 증가되고 마르텐 사이트 조직이 감소하였다. 마르텐사이트 α 상 피크는 Ta 함량이 증가함에 따라 주로 감소했다. 등축 β 상 피크는 Ta 함량에 따라 증가하였다. 비커스 경도 및 탄성계수는 Ta 함량이 증가함에 따라 감소하였다.
2. Ti-25Nb-xTa 합금에서 전해질에 따른 PEO 처리 결과, 표면 형태는 다공성 표면 및 불규칙한 형상의 기공을 나타냈다. 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리된 샘플들의 기공율, 크기, 및 수는 Ca 및 P가 함유된 전해질에서 PEO 처리된 샘플과 비교하여 감소되었다. PEO 처리된 XRD 결과로는 두 전해질 모두 아나타제 상의 피크가 검출되었다.
3. 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅된 Ti-25Nb-xTa 합금은 표면에 높은 아나타제, 루타일, 및 HA 피크가 검출되었다.
4. 젖음성 측정 결과, 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리된 경우는 Ca 및 P가 함유된 전해질에서 PEO 처리 및 HA코팅 처리된 경우에 비하여 비교적 낮은 접촉각을 보였으며, Ta함량이 증가할수록 약간 감소하였다. 표면 거칠기는 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리된 경우가 높았다.
5. 수산화인회석 형성은 기공내부에서 초기 형성이 되어 나와 시간이 지남에 따라 표면 주위로 성장하였으며 1M H₃PO₄ 전해질에서 PEO 처리 후 HA를 코팅한 경우에 형성이 잘 되었다.

6. 세포 배양의 경우, 표면처리 된 모든 표면에서 Ta 함량이 증가함에 따라 세포 증식 및 분포가 활발하게 잘 이루어 졌으며 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 HA를 코팅한 경우가 세포의 성장이 잘 이루어 졌다.

본 연구에서 개발한 Ti-25Nb-xTa 합금은 기존의 Ti 금속에 비해 비독성이고, 낮은 탄성계수를 갖는 것으로 확인되었다. PEO 처리법으로 마이크로 크기를 가진 다공성 표면을 형성하여 넓은 표면적을 얻을 수 있었다. 따라서 HA 가 코팅된 표면은 생체적합성을 향상시켜 임플란트 표면과 주변골조직의 골융합 시간을 단축시킬 것이라고 생각된다.

- 참고문헌 -

1. T. Hanawa, Biofunctionalization of titanium for dental implant, Japanese Dent. Sci. Review 46 (2010) 93-101.
2. K. Satoh, N. Ohtsu, S. Sato, K. Wagatsuma, Surface modification of Ti-6Al-4V alloy using an oxygen glow-discharge plasma to suppress the elution of toxic elements into physiological environment, Surf. Coat. Technol. 232 (2013) 298-302.
3. 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.
4. M. Niinomi, Mechanical properties of biomedical titanium alloys, Mater. Sci. Eng. A243 (1998) 231-236.
5. Y. H. Jeong, W. G. Kim, H. C. Choe, W. A. Brantley, Control of nanotube shape and morphology on Ti-Nb(Ta)-Zr alloys by varying anodizing potential, Thin Solid Films 572 (2014) 105-112.
6. M. K. Han, J. Y. Kim, M. J. Hwang, H. J. Song, Y. J. Park, Effect of Nb on the microstructure, mechanical properties, corrosion behavior, and cytotoxicity of Ti-Nb alloys, Materials 8 (2015) 5986-6003.
7. S. F. Ou, C. Y. Wang, Fabrication of a hydroxyapatite-containing coating on Ti-Ta alloy by electrical discharge coating and hydrothermal treatment, Surf. Coat. Technol. 302 (2016) 238-243.
8. D. Mareci, R. Chelariu, D. M. Gordin, G. Ungureanu, T. Gloriant, Comparative corrosion study of Ti-Ta alloys for dental applications, Acta. Biomater. 5 (2009) 3625-3639.
9. 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.
10. M. Montazeri, C. Dehghanian, M. Shokouhfar, A. Baradaran, Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyapatite-containing titania prepared by plasma electrolytic

- oxidation on Ti-6Al-4V alloy and its corrosion behavior, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 7268-7275.
11. I. J. Hwang, H. C. Choe, Effects of Zn and Si ions on the corrosion behaviors of PEO-treated Ti-6Al-4V alloy, *Appl. Surf. Sci.* 477 (2019) 79-90.
 12. 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) 121-130.
 13. S. H. Kim, Y. H. Jeong, H. C. Choe, W. A. Brantley, Morphology change of HA films on highly ordered nanotubular Ti-Nb-Hf alloys as a function of electrochemical deposition cycle, *Surf. Coat. Technol.* 259 (2014) 281-289.
 14. S. Y. Park, H. C. Choe, Mn-coatings on the micro-pore formed Ti-29Nb-xHf alloys by RF-magnetron sputtering for dental applications, *Appl. Surf. Sci.* 432 (2018) 278-284.
 15. M. Long, H. J. Rack, Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective, *Biomaterials* 19 (1998) 1621-1639.
 16. Y. J. Park, Y. H. Song, J. H. An, H. J. Song, K. J. Anusavice, Cytocompatibility of pure metals and experimental binary titanium alloys for implant materials, *J. Dent.* 41 (2013) 1251-1258.
 17. H. Koizumi, Y. Takeuchi, H. Imai, T. Kawai, T. Yoneyama, Application of titanium and titanium alloys to fixed dental prostheses, *J. Prosthodont.* 63 (2019) 266-270.
 18. R. Pederson, Microstructure and phase transformation of Ti-6Al-4V, Luleå Univ. Tech, Luleå, Sweden, (2002) ISSN : 1402-1757.
 19. H. A. Kishawy, A. Hosseini, Titanium and titanium alloys, *Machining Difficult-to-Cut Materials* (2018) 55-96.
 20. M. Kaur, K. Singh, Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications, *Mater. Sci. Eng. C* 102 (2019) 844-862.
 21. A. R. Rafieerad, M. R. Ashra, R. Mahmoodian, A. R. Bushroa, Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate-base composite

layer on titanium and its alloys via plasma electrolytic oxidation: A review paper, *Mater. Sci. Eng. C* 57 (2015) 397–413.

22. J. Z. Shi, C. Z. Chen, H. J. Yu, S. J. Zhang, The effect of process conditions on the properties of bioactive films prepared by magnetron sputtering, *Vacuum* 83 (2009) 249–256.

23. A. Szczes, L. Holysz, E. Chibowski, Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications, *Adv. Colloid Interface Sci.* 249 (2017) 321–330.

24. R. M. Eric M, Hydroxyapatite-based materials: synthesis and characterization, in: F. R. Reza, *Biomedical engineering: frontiers and challenges*, InTech, (2011) pp. 75–98.

25. S. A. Souza, R. B. Manicardi, P. L. Ferrandini, C. R. M. Afonso, A. J. Ramirez, R. Caram, Effect of the addition of Ta on microstructure and properties of Ti-Nb alloys, *J. Alloys Compd.* 504 (2010) 330–340.

26. I. S. Byeon, H. C. Choe, Surface characteristics of nanotube formed Ti-25Nb-xZr alloys, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 17 (2017) 2655–2660.

27. D. M. Gordin, E. Delvat, R. Chelariu, G. Ungureanu, M. Besse, D. Laille, T. Gloriant, Characterization of Ti-Ta alloys synthesized by cold crucible levitation melting, *Adv. Eng. Mater.* 10 (2008) 714–719.

28. Y. T. Lee, G. Welsch, Young's Modulus and damping of Ti-6Al-4V alloy as a function of heat treatment and oxygen concentration, *Mater. Sci. Eng. A128* (1990) 77–89.

29. 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.

30. I. J. Hwang, H. C. Choe, W. A. Brantley, Electrochemical characteristics of Ti-6Al-4V after plasma electrolytic oxidation in solutions containing Ca, P, and Zn ions, *Surf. Coat. Technol.* 320 (2017) 458–466.

31. A. Kossenko, S. Lugovskoy, N. Astashina, A. Lugovskoy, M. Zinigrd, Effect of time on the formation of hydroxyapatite in PEO process with hydrothermal treatment of the Ti-6Al-4V alloy, *Glas Phys. Chem.* 39 (2013) 639–642.

32. A. Krzakala, K. K. Alicja, W. Simka, Application of plasma electrolytic oxidation to bioactive surface formation on titanium and its alloys, *RSC Adv.* (2013). 19725–19743.
33. Y. Wang, H. Yu, C. Chen, Z. Zhao, Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys, *Mater. Des.* 85 (2015) 640–652.
34. 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 H_2SO_4/H_3PO_4 electrolytes and effects of coating morphology on adhesive bonding, *Surf. Coat. Technol.* 269 (2015) 238–249.
35. J. M. Cordeiro, B. E. Nagay, A. L. R. Ribeiro, N. C. D. Cruz, E. C. Rangel, L. M. G. Fais, L. G. Vaz, V. A. R. Barao, Functionalization of an experimental Ti-Nb-Zr-Ta alloy with a biomimetic coating produced by plasma electrolytic oxidation, *J. Alloys Compd.* 720 (2019) 1038–1048.
36. M. Qadir, Y. Li, C. Wen, Ion-substituted calcium phosphate coatings by physical vapor deposition magnetron sputtering for biomedical applications: A review, *Acta Biomaterialia*, 89 (2109) 14–32.
37. H. J. Kim, Y. H. Jeong, H. C. Choe, W. A. Brantley, Surface characteristics of hydroxyapatite coatings on nanotubular Ti-25Ta-xZr alloys prepared by electrochemical deposition, *Surf. Coat. Technol.* 259 (2014) 274–280.
38. I. S. Byeon, K. Lee, H. C. Choe, W. A. Brantley, Surfacemorphology of Zn-containing hydroxyapatite (Zn-HA) deposited electrochemically on Ti-xNb alloys, *Thin Solid films* 587 (2015) 163–168.
39. S. Y. Park, H. C. Choe, Effects of Hf content on nanotubular structure of Ti-29Nb-xHf ternary alloys, *Surf. Coat. Technol.* 320 (2017) 109–117.
40. X. L. Shi, Q. L. Wang, F. S. Wang, S. R. Ge, Effects of electrolytic concentration on properties of micro-arc film on Ti6Al4V alloy, *Min. Sci. Technol.* 19 (2009) 0220–0224.
41. E. S. Kim, Y. H. Jeong, H. C. Choe, W. A. Brantley, Formation of titanium dioxide nanotubes on Ti-30Nb-xTa alloys by anodizing, *Thin Solid*

Films 549 (2013) 141-146.

42. Y. H. Jeong, H. C. Choe, W. A. Brantley, I. b. Sohn, Hydroxyapatite thin film coatings on nanotube-formed Ti-35Nb-10Zr alloys after femtosecond laser texturing, *Surf. Coat. Technol.* 217 (2013) 13-22.

43. S. Cicek, A. Karaca, I. Torun, M. S. Onses, B. Uzer, The relationship of surface roughness and wettability of 316L stainless steel implants with plastic deformation mechanisms, *Mater. Today.* 7 (2019) 389-393.

44. I. J. Hwang, H. C. Choe, W. A. Brantley, Electrochemical characteristics of Ti-6Al-4V after plasma electrolytic oxidation in solutions containing Ca, P, and Zn ions, *Surf. Coat. Technol.* 320 (2017) 458-466.

45. Y. Zhang, M. Wu, T. Wang, S. Guo, Fabrication of porous micro-nanostructured networks on Ti6Al4V for faster hydroxyapatite deposition in SBF, *Mater. Lett.* 256 (2019) 126571.

46. J. Weng, Q. Liu, J. G. C. Wolke, D. Zhang, K. D. Groot, The role of amorphous phase in nucleating bone-like apatite on plasma sprayed hydroxyapatite coatings in simulated body fluid, *J. Mater. Lett.* 16 (1997) 335-337.

47. J. A. B. Vera, I. T. Zapata, P. A. Sundaram, N. D. Carlo, C. A. V. Olivencia, Electrochemical characterization of MC3T3-E1 cells cultured on γ TiAl and Ti-6Al-4V alloys, *Bioelechem.* 106 (2015) 316-327.

48. I. J. Hwang, H. C. Choe, Surface morphology and cell behavior of Zn-coated Ti-6Al-4V alloy by RF-sputtering after PEO-treatment, *Surf. Coat. Technol.* 361 (2019) 386-395.