



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](#)

2021년 2월
석사학위 논문

PEO와 RF-sputtering을 이용하여
Sr-HA코팅된 Ti-35Nb-xTa합금의
표면특성과 생체적합성

조선대학교 대학원

치의생명공학과

김 현 준

PEO와 RF-sputtering을 이용하여
Sr-HA코팅된 Ti-35Nb-xTa합금의
표면특성과 생체적합성

Surface Characteristics and Biocompatibility of Sr-HA
Coated Ti-35Nb-xTa Alloy via PEO and RF-sputtering

2021년 2월 25일

조선대학교 대학원

치의생명공학과

김 현 준

PEO와 RF-sputtering을 이용하여
Sr-HA코팅된 Ti-35Nb-xTa합금의
표면특성과 생체적합성

지도교수 최 한 철

이 논문을 공학석사학위신청 논문으로 제출함

2020년 10월

조선대학교 대학원

치의생명공학과

김 현 준

김현준의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 손미경 (인)

위원 조선대학교 교수 안상건 (인)

위원 조선대학교 교수 최한철 (인)

2020년 11월

조선대학교 대학원

CONTENTS

LIST OF TABLES	iii
LIST OF FIGURES	iv
ABSTRACT	ix
I . 서론	01
II . 이론적 배경	04
II . 1. 생체용 금속 재료	04
II . 2. 티타늄 합금	07
II . 3. 생체 재료용 티타늄 합금	13
II . 4. Ti-Nb-Ta합금	15
II . 4. 1. Ti-Nb합금	15
II . 4. 2. Ti-Ta합금	15
II . 4. 3. Ti-Nb-Ta합금	15
II . 5. 타타늄 합금의 표면처리	17
II . 5. 1. 플라즈마 전해 산화법	17
II . 5. 2. RF-마그네트론 스퍼터링	22
II . 5. 3. 하이드록시 아파타이트의 특성 및 구조	24
II . 5. 4. 스트론튬 이온	25
III . 실험재료 및 방법	28
III .1. Ti-35Nb-xTa합금의 제조	28
III .2. 합금의 미세조직 관찰	28
III .3. 플라즈마 전해 산화 처리	29
III .4. RF-마그네트론 스퍼터링	31
III .5. Ti-35Nb-xTa합금의 표면특성 분석	32
III .6. 기계적 성질 실험	33
III . 6. 1. 표면 거칠기 측정	33
III . 6. 2. 나노인덴테이션을 이용한 탄성계수 및 경도 측정	33
III . 7. 표면 젖음성 측정	33

III . 8. 생체 유사 용액 (SBF)을 통한 수산화인회석 형성	35
III . 9. 세포 배양 및 관찰	36
IV. 결과 및 고찰	37
IV .1. Ti-35Nb-xTa합금	37
IV . 1. 1. Ti-35Nb-xTa합금의 미세구조 및 결정상	37
IV . 1. 2. Ti-35Nb-xTa합금의 탄성계수 및 경도변화	43
IV .2. Ti-35Nb-xTa합금의 PEO공정	48
IV . 2. 1. Ca, P 및 Ca, P, Sr이온이 함유된 전해질에서 PEO 처리된 Ti-35Nb-xTa합금의 표면 구조 및 단면	48
IV . 2. 2. Ca, P 및 Ca, P, Sr이온이 함유된 전해질에서 PEO 처리된 Ti-35Nb-xTa합금의 표면특성	59
IV . 3. Ca 및 P가 도핑된 Ti-35Nb-xTa합금의 표면에 RF-스퍼터링 공정	65
IV . 3. 1. 스퍼터링 공정시간에 따른 표면특성	65
IV . 3. 2. PEO공정 후 RF-스퍼터링에 의해 Sr코팅된 Ti-35Nb-xTa합금의 표면특성	69
IV . 4. 표면처리된 Ti-35Nb-xTa합금의 생체적합성	74
IV . 4. 1. 표면처리에 따른 Ti-35Nb-xTa합금의 표면 거칠기	74
IV . 4. 2. 표면처리에 따른 Ti-35Nb-xTa합금의 젖음성	79
IV . 4. 3. 표면처리에 따른 Ti-35Nb-xTa합금의 수산화인회석 형성 및 성장	81
IV . 4. 4. 표면처리에 따른 Ti-35Nb-xTa합금의 세포 증식 및 성장	87
V. 결론	90
- 참고문헌 -	92

LIST OF TABLES

Table 1. Physical properties of unalloyed titanium	09
Table 2. Biomedical grade titanium alloys	11
Table 3. Mechanical properties of titanium alloys developed for biomedical applications	12
Table 4. The result of applying the PEO method on titanium in various method	19
Table 5. Comparative composition of human enamel, dentin, and bone	26
Table 6. Properties, preparations, and occurrence of the biologically relevant phosphates	27
Table 7. The condition of plasma electrolytic oxidation	30
Table 8. RF-magnetron sputtering condition	31
Table 9. Concentration of human plasma and SBF solution	35
Table 10. XRF results of Ti-35Nb-xTa alloys after heat treatment at 1050°C for 1h in Ar atmosphere, followed by 0°C water quenching	40
Table 11. Elastic modulus and indentation hardness value of Ti-35Nb-xTa alloys	47
Table 12. Pore analysis of PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloy in a solution containing Ca, P and Ca, P, Sr ions	54
Table 13. Oxide layer thickness of Ti-35Nb-xTa alloys after PEO treatment in a solution containing Ca, P and Ca, P, Sr ions	58
Table 14. EDS analysis of Sr coated surface with coating time after PEO treatment of Ti-35Nb-3Ta alloys in solution containing Ca and P ions	68
Table 15. The values of surface roughness of Ti-35Nb-xTa alloys with surface treatment method	75
Table 16. The values of AFM-surface roughness of Ti-35Nb-xTa alloys with surface treatment method	78
Table 17. Contact angles of surface treated Ti-35Nb-xTa alloys	79

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Cytotoxicity of pure metal	05
Fig. 2. Relationship between polarization resistance and bio-compatibility of pure metal	06
Fig. 3. Alpha (α) and beta (β) crystal structures of titanium and the different categories of titanium phase diagrams depending on the alloying elements	10
Fig. 4. Elastic modulus and effect of cell viability for sample	14
Fig. 5. Schematic diagrams of electrode processes in electrolysis of aqueous solutions on the titanium surface	20
Fig. 6. Surface morphology changes of Ti-6Al-4V alloy with time in the PEO process	21
Fig. 7. Schematic illustration of PVD magnetron sputtering	23
Fig. 8. Equilibrium wetting state of liquid	34
Fig. 9. XRF results of Ti-35Nb-xTa alloys after heat treatment at 1050°C for 1 h in Ar atmosphere, followed by 0°C water quenching: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-3Ta, (c) Ti-35Nb-7Ta, and (d) Ti-35Nb-x15a	39
Fig. 10. Optical micrographs of Ti-35Nb-xTa alloys after heat treatment at 1050°C for 1h in Ar atmosphere, followed by 0°C water quenching: (a) Ti-35Nb (b) Ti-35Nb-3Ta, (c) Ti-35Nb-7Ta, and (d) Ti-35Nb-x15a	41
Fig. 11. XRD results of Ti-6Al-4V and Ti-35Nb-xTa alloys after heat treatment at 1050°C for 1 h in Ar atmosphere, followed by 0°C water quenching	42
Fig. 12. Optical micrographs of Ti-35Nb-xTa alloys after nano-indentation measurement: (a) Ti-35Nb (b) Ti-35Nb-3Ta, (c) Ti-35Nb-7Ta, and (d) Ti-35Nb-x15Ta	44
Fig. 13. Nano-indentation test results of Ti-35Nb-xTa alloys after heat treatment at 1050°C for 1h in Ar atmosphere followed	

by 0°C water quenching 45

Fig. 14. Elastic modulus and Indentation hardness value of Ti-35Nb-xTa alloys after heat treatment at 1050°C for 1h in Ar atmosphere followed by 0°C water quenching 46

Fig. 15. Optical images showing the micro-discharges appearance of Ti-35Nb, Ti-35Nb-3Ta, Ti-35Nb-7Ta, and Ti-35Nb-15Ta alloys with coating time in PEO treatment process in solution containing Ca and P ions ... 50

Fig. 16. Optical images showing the micro-discharges appearance of Ti-35Nb, Ti-35Nb-3Ta, Ti-35Nb-7Ta, and Ti-35Nb-15Ta alloys with coating time in PEO treatment process in solution containing Ca, P, and Sr ions 51

Fig. 17. FE-SEM images of PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions: (a, a-1) Ti-35Nb, (b, b-1) Ti-35Nb-3Ta, (c, c-1) Ti-35Nb-7Ta, and (d, d-1) Ti-35Nb-15Ta 52

Fig. 18. FE-SEM images of PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca, P, and Sr ions : (a, a-1) Ti-35Nb, (b, b-1) Ti-35Nb-3Ta, (c, c-1) Ti-35Nb-7Ta, and (d, d-1) Ti-35Nb-15Ta 53

Fig. 19. Porosity of PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloy in a solution containing Ca, P and Ca, P, Sr ions 55

Fig. 20. Pore size of PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloy in a solution containing Ca, P and Ca, P, Sr ions 55

Fig. 21. Number of pore of PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloy in a solution containing Ca, P and Ca, P, Sr ions 56

Fig. 22. Fraction of large pores of PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloy in a solution containing Ca, P and Ca, P, Sr ions 56

Fig. 23. Cross-sectioned layers of Ti-35Nb-xTa alloys after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-3Ta, (c) Ti-35Nb-7Ta, and (d) Ti-35Nb-15Ta 57

Fig. 24. Cross-sectioned layers of Ti-35Nb-xTa alloys after PEO-treatment in solution containing Ca, P, and Sr ions: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-3Ta, (c) Ti-35Nb-7Ta, and (d) Ti-35Nb-15Ta 75

Fig. 25. Oxide layer thickness of Ti-35Nb-xTa alloys after PEO treatment in a solution containing Ca, P and Ca, P, Sr ions 58

Fig. 26. EDS result of PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-3Ta, (c) Ti-35Nb-7Ta, and (d) Ti-35Nb-15Ta 61

Fig. 27. EDS result of PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca, P, and Sr ions: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-3Ta, (c) Ti-35Nb-7Ta, and (d) Ti-35Nb-15Ta 62

Fig. 28. XRD patterns for Ti-35Nb-xTa alloys after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions 63

Fig. 29. XRD patterns for Ti-35Nb-xTa alloys after PEO-treatment in solution containing Ca, P, and Sr ions 63

Fig. 30. XRD pattern analysis of PEO-treated Ti-35Nb alloy in solution containing Ca, P and Ca, P, Sr ions 64

Fig. 31. Plasma image of RF-magnetron sputtering process using Sr target..66

Fig. 32. FE-SEM images of Sr-coated surface by RF-magnetron sputtering with coating time on PEO-treated Ti-35Nb-3Ta alloys in solution containing Ca and P ions: (a) 0 min, (b) 3 min, (c) 5 min, (d) 10 min, and (e) 20 min 67

Fig. 33. FE-SEM images of Sr-coated surface by RF-magnetron sputtering on PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions: (a, a-1) Ti-35Nb, (b, b-1) Ti-35Nb-3Ta, (c, c-1) Ti-35Nb-7Ta, and (d, d-1) Ti-35Nb-15Ta 71

Fig. 34. EDS result of Sr-coated surface by RF-magnetron sputtering on PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-3Ta, (c) Ti-35Nb-7Ta, and (d) Ti-35Nb-15Ta 72

Fig. 35. XRD patterns of Sr-coating film formed by RF-magnetron sputtering on PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions 73

Fig. 36. XRD peaks of HA on the Ti-35Nb alloy coated with Sr and without Sr using PEO-treatment and RF-sputtering 73

Fig. 37. The values of surface roughness of Ti-35Nb-xTa alloys with surface treatment method. 75

Fig. 38. 2D AFM images of surface-treated Ti-35Nb-xTa alloys:
 (a ~ c) Ti-35Nb, (a-1 ~ c-1) Ti-35Nb-3Ta, (a-2 ~ c-2) Ti-35Nb-7Ta, (a-3 ~ c-3) Ti-35Nb-15Ta, (a ~ a-3) PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions, (b ~ b-3) PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca, P, and Sr ions, (c ~ c-3) Sr-coated surface on PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions 76

Fig. 39. 3D AFM images of surface-treated Ti-35Nb-xTa alloys:
 (a ~ c) Ti-35Nb, (a-1 ~ c-1) Ti-35Nb-3Ta, (a-2 ~ c-2) Ti-35Nb-7Ta, (a-3 ~ c-3) Ti-35Nb-15Ta, (a ~ a-3) PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions, (b ~ b-3) PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca, P, and Sr ions, (c ~ c-3) Sr-coated surface on PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions 77

Fig. 40. OM of contact angles for surface treated Ti-35Nb-xTa alloys:
 (a ~ a-3) Ti-35Nb, (b ~ b-3) Ti-35Nb-3Ta, (c ~ c-3) Ti-35Nb-7Ta, (d ~ d-3) Ti-35Nb-15Ta, (a-1 ~ d-3) PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions, (a-2 ~ d-2) PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca, P, and Sr ions, (c-3 ~ c-3) Sr-coated surface on PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions 80

- Fig. 41. FE-SEM images of bone growth in SBF solution for 1 day on the surface treated Ti-35Nb-xTa alloys:
 (a ~ a-3) Ti-35Nb, (b ~ b-3) Ti-35Nb-3Ta, (c ~ c-3) Ti-35Nb-7Ta, (d ~ d-3) Ti-35Nb-15Ta, (a-1 ~ d-3) PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions, (a-2 ~ d-2) PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca, P, and Sr ions, (c-3 ~ c-3) Sr-coated surface on PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions 83
- Fig. 42. Sr ion mapping results of bone grown in SBF solution for 1 day on the Ti-35Nb-3Ta alloy: (a) PEO-treated Ti-35Nb-3Ta in solution containing Ca, P, and Sr ions, (b) Sr-coated Ti-35Nb-xTa alloys after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions84
- Fig. 43. FE-SEM images of bone growth in SBF solution for 1 day on the surface treated Ti-35Nb-3Ta alloy: (a ~ a-1) Ti-35Nb, (b ~ b-1) Ti-35Nb-3Ta, (c ~ c-1) Ti-35Nb-7Ta, and (d ~ d-1) Ti-35Nb-15Ta .. 85
- Fig. 44. Schematic diagrams of hydroxyapatite nucleation and growth process in the oxidized layer 86
- Fig. 45. FE-SEM images of MC3T3-E1 cells cultured for 2 day on the surface-treated Ti-35Nb-xTa alloys:
 (a ~ a-3) Ti-35Nb, (b ~ b-3) Ti-35Nb-3Ta, (c ~ c-3) Ti-35Nb-7Ta, (d ~ d-3) Ti-35Nb-15Ta, (a-1 ~ d-3) PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions, (a-2 ~ d-2) PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca, P, and Sr ions, (c-3 ~ c-3) Sr-coated surface on PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions 88
- Fig. 46. FE-SEM images of cell cultured morphologies on the surface treated alloys:
 (a, a-1) Polished Ti-35Nb-3Ta alloy, (b, b-1) PEO-treated Ti-35Nb alloy, (c, c-1) PEO-treated Ti-35Nb-3Ta alloy, (d, d-1) PEO-treated Ti-35Nb-7Ta alloy, (e, e-1) PEO-treated Ti-35Nb-15Ta alloy 89

ABSTRACT

Surface Characteristics and Biocompatibility of Sr-HA Coated Ti-35Nb-xTa Alloy via PEO and RF-sputtering

Hyun-Jun Kim

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

Dept. of Biomedical Engineering

Graduate School of Chosun University

In this study, a new titanium alloy (Ti-35Nb-xTa) was prepared by adding elements such as tantalum (Ta) and niobium (Nb) to improve the biocompatibility and surface properties of the titanium alloy (Ti-6Al-4V). And then, after forming ceramic coatings such as hydroxyapatite (HA) and Sr-HA on the Ti-35Nb-xTa alloy surface using plasma electrolytic oxidation (PEO) and RF-sputtering, the biocompatibility and surface properties of the alloy was investigated by using various experimental techniques.

The Ti-35Nb-xTa (Ta = 0, 3, 7, and 15 wt.%) ternary alloys were fabricated by using arc melting furnace. The prepared Ti-35Nb-xTa alloy was homogenized in an Ar gas atmosphere and 1050°C for 1 hour, and then quenched in 0°C water. Surface treatment was carried out in a 0.15M calcium acetate monohydrate + 0.02M calcium glycerophosphate electrolyte through a plasma electrolytic oxidation (PEO) at DC 280V for 3 min. Also, a small amount of 0.0075M strontium acetate, which is a bio-functional materials, was added to the electrolyte to increase bioactivity. After that, Sr was coated on the PEO-treated surface in electrolyte containing of Ca and P by using RF-magnetron sputtering. The surface and mechanical properties of the Ti-35Nb-xTa alloys were analyzed by optical microscopy, field-emission scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction spectroscopy, and nanoindenter. In addition, biocompatibility was analyzed

by using surface roughness test, wettability test, SBF formation, and cell culture test. The results are as follows;

1. In the Ti-35Nb-xTa alloy, as the Ta content increased, the martensite structure decreased. The peaks of the α and α'' phases, which are martensitic crystal structures, mainly decreased as the Ta content increased, whereas the β -phase peaks of the equiaxed structure increased. In addition, indentation hardness and elasticity modulus decreased with increasing Ta content.

2. As a result of the PEO treatment of Ti-35Nb-xTa alloy in different electrolytes, the overall surface was porous with irregular pores. In the case of PEO treatment in the both electrolytes, the porosity and pore size of the alloy surface increased, as the content of Ta increased, but the number of pores decreased. In addition, Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , anatase, and HA were observed on the surface of the alloy after the PEO treatment in both electrolytes. However, in the case of PEO treatment performed in an electrolyte containing Ca, P, and Sr ions, the XRD peak of HA shifted to the left side.

3. There was no significant difference in the surface morphology of the Sr-coated Ti-35Nb-xTa alloy through the sputtering process after the PEO treatment in the electrolyte containing Ca and P ions, but Sr elements were detected on the surface from EDS analysis. After the sputtering process using the Sr target, XRD peaks of Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , Sr, anatase, and HA appeared on the surface, and the peak of HA shifted to the left side after the sputtering process.

4. After all surface treatment, surface roughness of the Ti-35Nb-xTa alloy did not show a significant difference, but the surface roughness decreased as the Ta content increased, whereas the Ti-35Nb-15Ta alloy increased.

5. As a result of wettability test of etched and surface-treated Ti-35Nb-xTa alloy, the contact angle was increased in the case of the etched alloy, as the Ta content increased. Also, the contact angle was decreased as a whole compared to the etched alloy after surface treatment. And then, as the Ta content of the alloy increased, the contact angle was decreased.

6. Initially, the hydroxyapatite was nucleated on the whole surface of the oxide film including anatase and HA crystal phase, and grew mainly around the pores with coating time. In addition, when Sr elements were added on the alloy surface during the surface treatment, Sr element was also detected in the hydroxyapatite, and the growth rate of hydroxyapatite increased.

7. As the Ta content increased, cell adhesion and proliferation were well improved, and when Sr was contained in the oxide film through surface treatment, Sr element affected the proliferation of cells, and filopodia of MC3T3-E1 cells was observed around the small pores and in places with a short distance between pores.

In conclusion, the developed Ti-35Nb-xTa alloy is non-toxic and has a low elasticity modulus compared to the Ti alloy used as a generally implant material. Especially, a large surface area can be obtained by forming a porous oxide film through the PEO process, and biocompatibility can be improved by doping in the oxide film with a bio-functional elements. Therefore, it is thought that the Ti-35Nb-xTa alloy surface-modified with Sr-HA coating will shorten the healing time through improvement of osseointegration between bone and implant after clinical surgery.

1. 서론

생체용 재료는 생리적으로 사용 되어질 때, 세포 독성이 없고 부작용이나 인체 거부반응이 없는 생체적합성이 우수한 재료이며, 화학적으로 안정해야 한다. 또한, 강도, 탄성률, 내마모성 등의 기계적 물성이 양호해야 하며, 인체 내의 부식 환경에서 견딜 수 있는 내식성이 좋아야 한다 [1].

순수한 티타늄 및 Ti-6Al-4V합금은 높은 강도, 파괴 인성, 내식성 및 생체적합성과 같은 뛰어난 특성으로 인해 손상된 뼈 또는 관절을 대체하는 생체재료로 치과 및 정형외과에서 사용되고 있다 [2]. 하지만 대부분의 다른 금속과 마찬가지로 생물학적 불활성으로 인해 자연적으로 뼈 조직과 충분한 골 유착을 형성할 수 없으며, 특히 Ti로 만든 임플란트는 자연 뼈와 직접 결합하는 것이 어렵다고 알려져 있다 [3].

또한, 순수한 티타늄 및 Ti-6Al-4V합금의 탄성계수는 약 110 GPa로 피질 뼈의 탄성계수 30 GPa보다 높다 [4, 5]. 임플란트와 피질 뼈간의 탄성계수 차이로 인한 응력 차폐 효과는 임플란트 식립 후 피질 뼈 주변의 골 흡수를 유발하게 되어, 최종적으로 임플란트 수술의 실패로 이어지게 된다 [2].

일반적으로 사용되고 있는 Ti-6Al-4V합금으로 제조되면 임플란트는 생리학적인 환경에서 오랫동안 사용할 때 바나듐과 알루미늄 이온 용출로 인해 문제 되고 있다 [6]. 바나듐 이온은 세포 독성을 띄우며, 발암성을 가지고 있으며, 알루미늄 이온은 신경독성을 가지고 있어, 행동 또는 신경기능에 영향을 미쳐 장애를 유발하거나, 알츠하이머병을 유발할 수 있다 [7, 8].

이러한 단점들을 극복하기 위해 무독성이며, β -안정화 원소인 Mo, Ta, Zr 및 Nb와 같은 전이 금속 원소들을 이용하여 새로운 티타늄 합금의 재료를 개발하고, 표면처리를 통해 이온의 용출을 억제시키며, 내식성을 개선하는 연구가 진행되고 있다 [9].

특히, Nb와 Ta은 β -안정화 원소 중 하나로 Ti와 합금화되면 탄성계수를 감소시키는 것으로 알려져 있다. β 형 Ti합금은 고강도, 가벼운 무게, 초 탄성 특성 및 우수한 생체 적합성을 가지고 있으며, α 형에 비하여 탄성계수가 낮고 기계 가공성이 우수하며, 열처리에 의해 강도를 향상시킬 수 있는 장점이 있다고 알려져 있다 [10, 11].

Ti합금은 뼈와 직접 결합하는 것으로 보고되었지만 뼈 조직과 화학적 결합을 형성하지 않습니다. 따라서 티타늄과 그 합금을 뼈에 자연스럽게 결합시키는 결합력을 제공하기 위해 다양한 코팅 방법이 연구되고 있다 [12].

Ti합금의 표면의 화학적 및 생물학적 특성을 개선하기 위해 개발된 다양한 표면 처리 방법은 졸-겔법(sol-gel), 화학 기상 증착법 (CVD : chemical vapor deposition), 물리 기상 증착법 (PVD : physical vapor deposition), 플라즈마 이온 주입법 (PIII : plasma immersion ion implantation), 전기 도금법 (ED : electro deposition), 양극 산화법 (AD : anodic oxidation) 및 플라즈마 전해 산화법 (PEO : plasma electrolytic oxidation)이 있다 [13].

이러한 기술 중 플라즈마 전해 산화법 (PEO)은 높은 전압에서 금속 표면과 전해질 사이에서 단시간 동안 국부적으로 방전이 발생하여 금속 표면이 변형되는 표면 처리 방법이다. 플라즈마 전해 산화법은 다른 방법들에 비해 표면처리 비용이 저렴하며, 비교적 간단하고, 여러 가지 이온들을 코팅 표면에 함유할 수 있다는 장점이 있다. 또한, 플라즈마 전해 산화법은 복잡한 형상의 금속 표면에 다공성 및 불규칙한 모양의 균일한 산화층을 코팅할 수 있다. 플라즈마 전해 산화법으로 형성된 미세한 기공들은 금속 표면에 생체 활성을 개선하고, 조골세포의 접착력을 향상시킨다고 알려져 있다 [14, 15].

Ca^{2+} 와 PO_4^{3-} 이온이 함유된 전해질 속에서 PEO코팅 시, 발생하는 고온의 마이크로 아크에 의해 하이드록시 아파타이트 (HA : hydroxyapatite) 구조가 포함된 산화층이 만들어지게 된다. HA [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]는 화학적 및 구조적으로 뼈의 미네랄 성분과 높은 유사성으로 인해 우수한 생체 활성을 가진 세라믹 소재이다. 일반적으로 HA의 화학식에서 Ca^{2+} 이온은 Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} 및 Pb^{2+} 와 같은 2가 양이온, Na^+ , K^+ 및 Al^{3+} 와 같은 1가 및 3가 양이온으로, PO_4^{3-} 는 VO_4^{3-} 또는 AsO_4^{3-} 이온으로, 그리고 Y는 OH^- , F^- , Cl^- , Br^- 와 같은 1가 음이온으로 치환할 수 있다 [16].

스트론튬 (Sr)은 골 적합성을 향상시키는 재료로 주목받고 있으며, 스트론튬 라벨레이트는 골다공증 환자의 골절 발생을 줄이는 것으로 알려져 있다. 또한, Sr이 조골세포의 분화를 촉진하고, 파골세포의 수와 활성을 감소시킨다고 알려져 있다 [17, 18].

Radio frequency (RF) magnetron sputtering은 물리적 기상 증착 (PVD) 방법으로 일반적으로 불활성 가스에서 생성된 플라즈마를 이용하여 타겟의 이온을 재료 표면에 필름을 증착하는 고속 진공 코팅 방법으로 알려져 있다. RF-스퍼터링은 고

순도 필름, 우수한 균일성, 높은 증착 속도 및 높은 코팅의 접착 강도를 갖으며 도체 및 부도체와 같은 타겟의 선택에 제약이 적고, 작동 압력, 기판 온도, 스퍼터링 전력과 같은 공정 매개 변수를 쉽게 제어할 수 있는 장점에 의해 많이 연구되고 있다 [13, 19].

이와 같이 무독성 원소인 Nb 및 Ta을 Ti에 첨가하여 합금을 제조한 후 Ta원소의 함량을 조절하여 미세구조를 관찰하고, 서로 다른 두 전해질에서 PEO공정을 통한 표면의 형태 개질은 연구되어 졌다 [10]. 하지만, PEO공정을 통한 생체 기능성 물질의 주입 및 건식 코팅을 이용한 기능성 물질의 코팅에 관한 연구와 개질된 표면이 세포 및 뼈 형성에 미치는 영향에 관한 연구는 미미하다.

따라서 본 연구에서는 무독성이며, Ti의 탄성계수를 낮추는 원소인 Nb 및 Ta을 첨가한 3원계 합금인 Ti-35Nb-xTa을 제조한 후, 합금 표면에 습식 및 건식 코팅 방법으로 HA 및 Sr을 포함한 다공성 산화층을 형성하고 표면특성 및 생체적합성을 다양한 실험을 통해 조사하였다. 표면특성은 OM, FE-SEM, EDS, AFM, 및 XRD를 통해 분석하였으며, 나노인덴터, 거칠기 시험, 젖음성 시험, 세포독성 시험을 통해 표면 필름의 생체적합성을 조사하였다.

II . 이론적 배경

II . 1. 생체용 금속 재료

생체용 금속 재료는 손상된 구조 구성 요소를 대체하고 인체 내에서 손실된 기능을 복원하기 위해 다양한 형태로 사용되고 있다. 생체용 금속 재료는 높은 강도, 높은 내마모성, 생체 활성을 통해 세포와의 결합성이 높아야 하며, 체액 및 혈액에는 여러 종류의 부식성 물질이 포함되어 있어 높은 내식성을 가져야 한다. 또한, 생체 내에서 금속의 이온 방출 및 부식 생성물로 인해 주변 조직에 자극을 주거나, 염증반응 또는 세포 독성을 나타낼 수 있으므로 생체용 금속재료의 성분 원소 선택은 중요하다.

그림 1은 생체 내에서 순수 금속의 세포 독성에 대한 연구 결과를 보여주고 있다. Ti, Mg, Si, P, Ca, Zr, Nb, Mo, Ta, Pt는 생체 적합성 원소이며, Al, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu는 세포 독성 원소로 나타났다. 그림 2는 금속 원소의 분극 저항성과 생체 적합성 사이의 관계를 나타낸 것으로 Zr, Ti, Nb, Ta, Pt의 경우 우수한 생체 적합성을 가지고 있으며, Co-Cr alloy, Ag, Au, Mo, Al, Fe의 경우 캡슐 유형의 조직 반응이 입증되었고, V, Ni, Cu, Co의 경우 세포 독성을 나타내었다 [20].

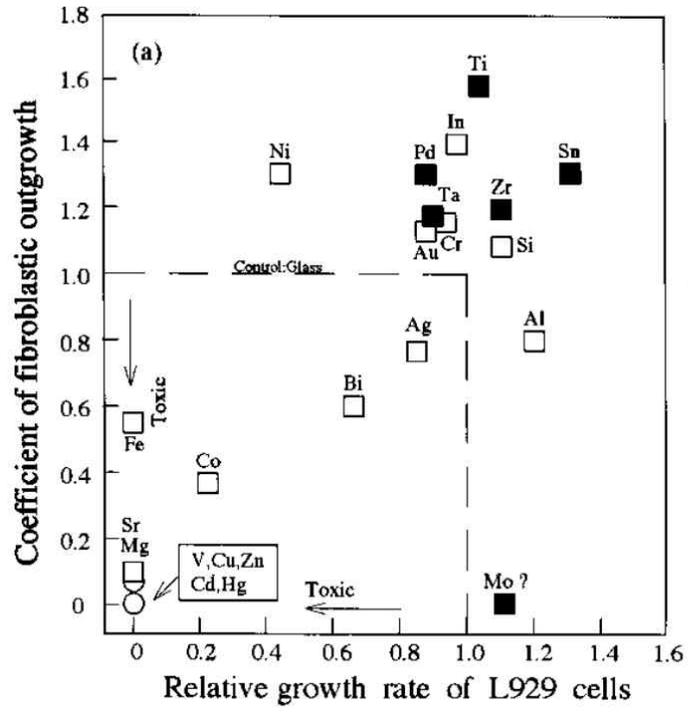


Fig. 1. Cytotoxicity of pure metal [20].

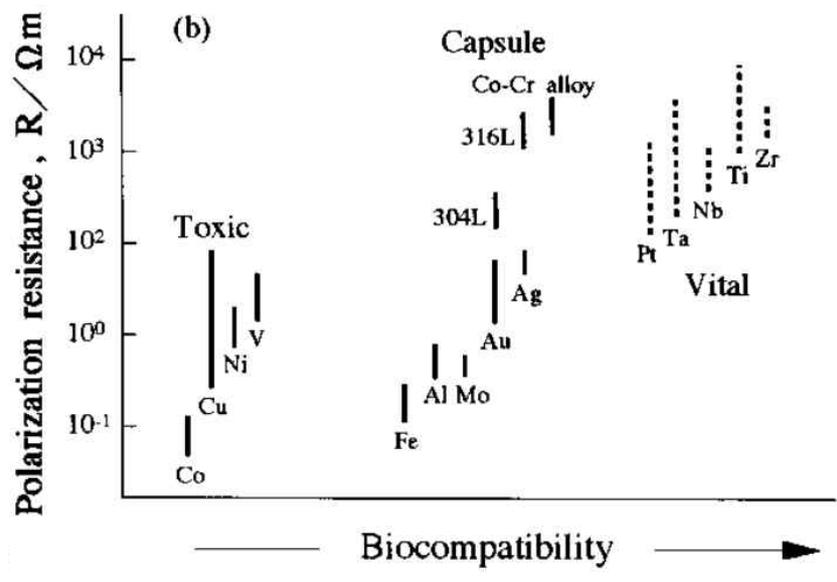


Fig. 2. Relationship between polarization resistance and bio-compatibility of pure metal [20].

II. 2. 티타늄 합금

티타늄은 영국의 William Gregor가 1791년에 발견되었으며, 멘델레예프 주기율표의 IV 족의 전이 원소 중 하나로 원자 번호는 22이고 원자량은 47.9이다. 티타늄은 전이원소이기 때문에 전자 구조에 불완전하게 채워진 셸을 가지고 있어 대부분의 대체 원소로 고체 용액을 형성할 수 있다. 표 1은 티타늄의 물리적 특성을 나타낸다. 티타늄과 그 합금은 1950년대부터 이식 가능한 생체 재료로서 사용되어져 왔으며, 그 합금은 인체의 기능 향상과 수명 연장에 대한 요구를 충족시키기 위해 구성과 부피 및 표면특성과 관련하여 지속적으로 연구되고 있다.

티타늄은 두 가지 동소체 형태로 존재한다. 저온에서는 일반적으로 알파 (α) 상으로 알려진 조밀육방정 (HCP)의 결정구조를 가지며, 882.5도에서 베타 (β) 상으로 알려진 체심입방정 (BCC)의 결정구조를 가진 또 다른 동소체로 변환된다. α 에서 β 로의 변형 온도는 티타늄에 합금 원소가 첨가될 때, 원소의 특성과 농도에 따라 달라진다. Al, O, N 및 C와 같은 합금 원소는 α 상을 안정화시키는 경향이 있으며, α 안정화제로 알려져 있다. 이러한 α 안정화 원소는 β 변태 온도를 증가시킨다. V, Mo, Nb, Ta, Fe 및 Cr과 같은 원소는 β 상을 안정화하며, β 안정제로 알려져 있다. 이러한 β 안정화 원소는 β 변태 온도를 감소시킨다. 그림 3은 티타늄의 알파 (a) 및 베타 (b) 결정구조와 합금 원소에 따른 티타늄 상태도를 나타낸다.

ASTM (American Society for Testing and Materials)에 따르면 티타늄 합금의 미세구조에서 α 안정화 원소만 포함하고 α 상으로만 구성된 합금과 1-2%의 β 안정화 원소와 약 5-10%의 β 상을 포함하는 합금은 α 합금이라고 한다. 그리고 더 많은 양의 β 안정화 원소를 포함하여 미세구조에서 β 상을 10-30% 생성하는 합금은 $\alpha + \beta$ 합금이라고 하며, 더 많은 양의 β 안정화 원소가 포함된 합금은 빠른 냉각에 의해 β 상이 실온에서 유지될 수 있으며 준안정 β 합금이라고 한다. 이러한 합금은 시효 경화에 따라 $\alpha + \beta$ 합금으로 분해되는 경향이 있으며, 대부분의 생물 의학에 사용되는 티타늄 합금은 $\alpha + \beta$ 또는 준안정 β 상을 갖는다. 표 2는 ASTM에 따른 생의학 등급 티타늄 합금을 나타낸다. 정형외과 및 치과용 재료로 상업적으로 순수한 티타늄(cp-Ti)과 Ti-6Al-4V이 사용되고 있다. 하지만 Ti-6Al-4V합금 원소의 잠재적 독성 문제를 극복하기 위해 Ti-6Al-7Nb 및 Ti-5Al-2.5Fe와 같은 새로운 티타늄 합금이 순서대로 개발되었으며, 생체 적합성

이 더 높은 생체 의학 티타늄 합금이 개발되고 있다. 이러한 합금은 주로 β 유형이며 Nb, Zr, Ta 등과 같은 무독성 원소만을 포함한다. β 합금은 $\alpha + \beta$ 합금에 비해 탄성계수가 뼈와 더 비슷하여 생체 역학적 호환성을 향상시키며, 더 높은 강도와 인성을 나타낸다. 생물의 학용으로 개발된 다양한 티타늄 합금의 기계적 특성은 표 3 에 나타내져 있다 [21].

Table 1. Physical properties of unalloyed titanium [21].

PROPERTIES		VALUES
Atomic number		22
Atomic weight [g/mol]		47.9
Crystal structure		
α (HCP)		
c [Å]		4.6832 ± 0.0004
a [Å]		2.9504 ± 0.0004
β (BCC)		
a [Å]		3.28 ± 0.003
Density [g/cm ³]		4.54
Coefficient of thermal expansion [K ⁻¹], α -phase at 20 °C		8.4x10 ⁻⁶
Thermal conductivity [W/mK]		19.2
Melting temperature [°C]		1668
Estimated boiling temperature [°C]		3260
Transformation temperature [°C]		882.5
Electrical resistivity		
High purity [$\mu\Omega$ cm]		42
Commercial purity [$\mu\Omega$ cm]		55
Elastic modulus, α , (GPa)		105
Yield strength, α , (MPa)		692
Ultimate strength, α , (MPa)		785

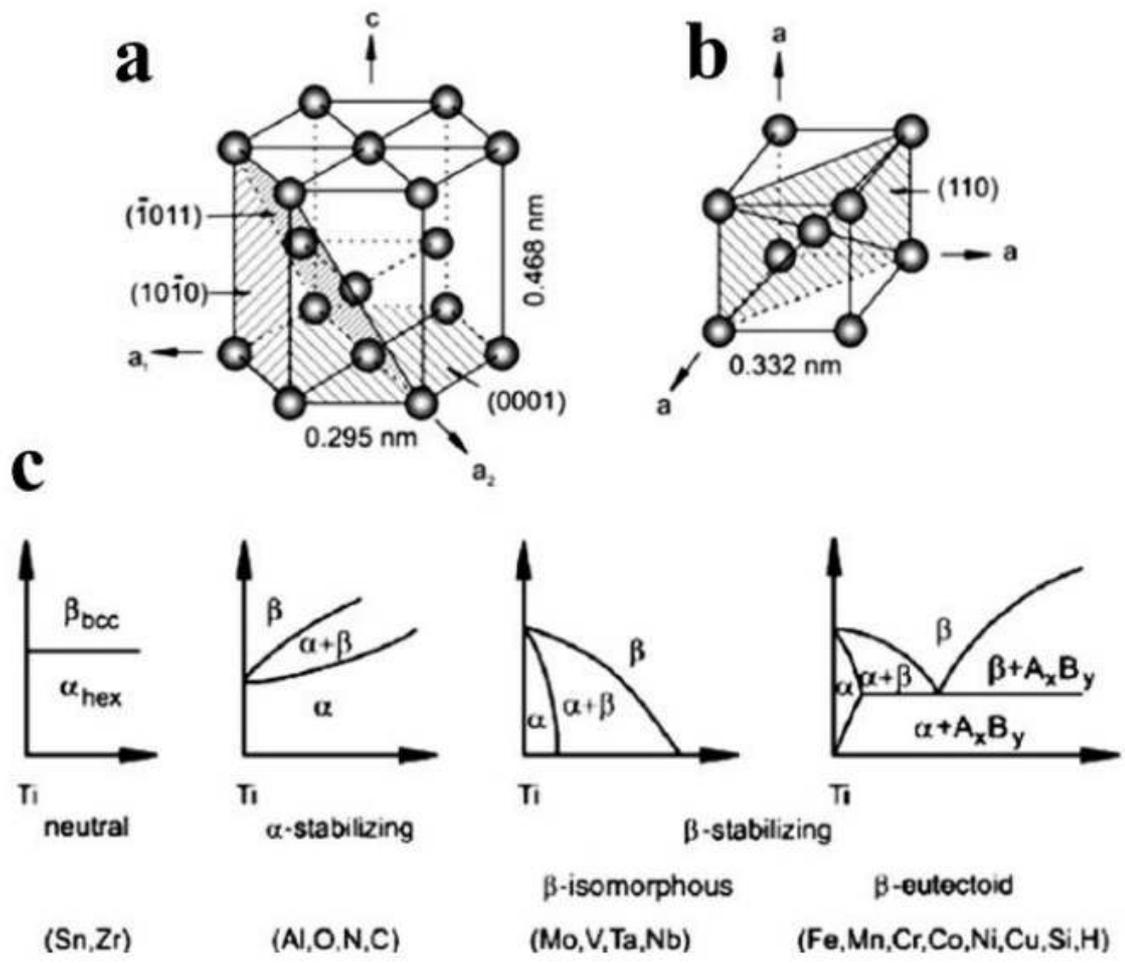


Fig. 3. Alpha (α) and beta (β) crystal structures of titanium and the different categories of titanium phase diagrams depending on the alloying elements [21].

Table 2. Biomedical grade titanium alloys [21].

TITANIUM ALLOYS	STANDARD	ALLOY TYPE
First generation (1950-1990)		
Commercially pure Ti (cp Grade 1-4)	ASTM 1341	α
Ti-6Al-4V ELI wrought	ASTM F136	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-4V ELI Standard grade	ASTM F1472	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-7Nb wrought	ASTM F1295	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-2.5Fe	-	$\alpha+\beta$
Second generation (1990-till date)		
Ti-13Nb-13Zr wrought	ASTM F1713	Metastable β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	ASTM F1813	β
Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT)	-	β
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	-	β
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0.4O (TNZTO)	-	β
Ti-15Mo-5Zr-3Al	-	β
Ti-Mo	ASTM F2066	β

Table 3. Mechanical properties of titanium alloys developed for biomedical applications [21].

MATERIALS	TENSILE STRENGTH [MPa]	YIELD STRENGTH [MPa]	YOUNG MODULUS [GPa]
α alloys			
cp Ti Grade 1	240	170	102.7
cp Ti Grade 2	345	275	102.7
cp Ti Grade 3	450	380	103.4
cp Ti Grade 4	550	485	104.1
$\alpha+\beta$ alloys			
Ti-6Al-4V	895-930	825-869	110-114
Ti-6Al-4V ELI	860-965	795-875	101-110
Ti-6Al-7Nb	900-1050	880-950	114
Ti-5Al-2.5Fe	1020	895	112
β alloys			
Ti-13Nb-13Zr	973-1037	836-908	79-84
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	1060-1000	1000-1060	74-85
Ti-15Mo	874	544	78
Ti-15Mo-5Zr-3Al	852-1100	838-1060	80
Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si	979-999	945-987	83
Ti-35.3Nb-5.1Ta-7.1Zr	596.7	547.1	55
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	911	864	80

II . 3. 생체 재료용 티타늄 합금

순수 티타늄 또는 Ti-6Al-4V합금과 같은 생체 비활성 재료는 다양한 의료 응용 분야를 위한 이식에 활용되고 있다. 특히 Ti-6Al-4V합금은 저밀도, 높은 부식 및 내마모성, 높은 생체 적합성, 피로 저항성 및 우수한 화학적 안정성과 같은 장점들로 교정 및 정형외과 또는 치과용 임플란트로 사용되고 있다. 하지만 Ti-6Al-4V합금은 사람의 뼈와 강한 화학적 결합을 형성할 수 없으며, 합금에서 알루미늄 (Al) 및 바나듐 (V) 원소가 방출되면 임플란트 주변에 염증이나 통증이 발생하고, 합금의 탄성계수가 사람의 뼈보다 높아 응력 차폐 현상을 일으킬 수 있다. 따라서 비교적 낮은 탄성계수를 갖고, 무독성 원소를 포함한 β 형 티타늄 합금의 개발이 연구되고 있다 [22]. 또한, 임플란트 재료의 다양한 표면처리를 통해 임플란트 표면의 골아 세포 접착력, 증식 및 뼈의 형성을 증가시켜 이식 후 임플란트와 뼈 조직과 강한 화학적 결합을 통해 임플란트의 수명을 연장하는 연구가 진행되고 있다 [23]. 그림 4는 생체 적합성을 향상시키기 위해 개발된 티타늄 합금과, 기존에 임플란트 재료로 사용되던 순수 티타늄 및 Ti-6Al-4V합금의 탄성계수 및 세포 생존을 보여주고 있다. 무독성 원소인 Nb, Ta, Zr을 포함한 티타늄 합금의 탄성계수가 순수 티타늄 및 Ti-6Al-4V합금보다 낮으며, 세포 생존율이 높은 것으로 나타났다 [24].

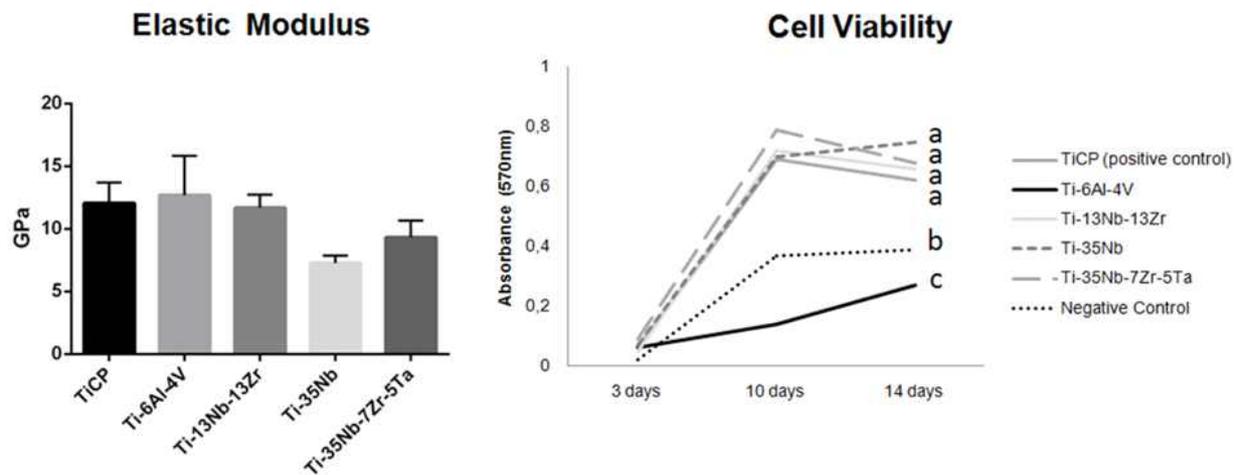


Fig. 4. Elastic modulus and effect of cell viability for sample [24].

II . 4. Ti-Nb-Ta합금

II . 4. 1. Ti-Nb합금

생체 적합성이 좋은 형상 기억 합금은 생체 의학 응용을 위해 연구 되어져 왔다. 티타늄 (Ti)를 기초로 한 합금에서 나이오븀 (Nb)는 β -안정화 원소로 알려져 있다. Ti-35 wt.% Nb합금의 준안정 β - 타입은 우수한 형상 기억 특성과 높은 생체 적합성을 나타내며, 이것은 생체 의학 형상 기억 합금에 적용 되어져 왔다. Ti-Nb합금의 형상 기억 특성은 β 상 (입방 격자)에서 α 상 (사방정 격자)으로의 마르텐사이트 변환에 의해 발생한다 [25].

II . 4. 2. Ti-Ta합금

티타늄 (Ti) 및 탄탈 (Ta) 은 우수한 생체 적합성 및 내식성으로 많은 의학 연구에 의해 광범위하게 평가되고 연구되고 있다. Ti-Ta합금은 순수한 탄탈에 비해 가볍고 저렴하며, 산을 환원하는데 순수 티타늄보다 내식성이 더 높다고 알려져 있다. 또한, Ti-Ta합금은 현재 사용되는 임플란트 재료에 비해 영률이 낮다고 알려져 있으며, 강도는 코발트 기반 합금 (Co-Cr-Mo)과 비슷하다고 알려져 있다 [26]. Ti-Ta합금의 의료 적용 관점에서 가장 중요한 기준은 합금 원소의 무독성 및 부식 저항성에 있다. 체액 및 혈액에서 수행된 부식 연구는 Ti-6Al-4V 또는 Ti-6Al-7Nb 합금으로 현재 사용되는 합금에 비해 Ti-Ta합금의 내식성이 더 높은 것으로 나타났다. 이것은 TiO_2 및 Ta_2O_5 산화물이 자발적으로 형성되어 Ti 및 Ta이 공격적인 체액에서 이온으로 용해되는 것을 억제하기 때문이다 [27].

II . 4. 3. Ti-Nb-Ta합금

탄탈 (Ta) 과 나이오븀 (Nb)은 Ti의 β -안정화 원소로 독성이 낮으며, 자가 부동태 피막이 형성되어 금속 이온의 용해 및 방출을 억제할 수 있다. 또한, 넓은 범위의 pH에서 매우 안정적이기 때문에 생체 적합성에 유리하다. Nb와 Ta의 높은 융점을 가지고 있어 광범위한 적용이 어려우나, 티타늄 (Ti)의 첨가는 Nb-Ta합금의

용점을 낮추는데 기여할 수 있다. Nb과 Ta는 강력한 β -안정화 원소로 Ti합금의 탄성계수를 낮추는데 기여하여, 임상 적용시 “응력 차폐 효과”를 줄여 골 흡수 및 임플란트 이식 실패를 감소시킬 수 있다 [28].

II . 5. 티타늄 합금의 표면처리

II . 5. 1. 플라즈마 전해 산화법

플라즈마 전해 산화법 (PEO: plasma electrolytic oxidation)은 티타늄 및 티타늄 합금 표면에 하이드록시 아파타이트 (HA: hydroxyapatite) 및 HA-TiO₂와 같은 생체 활성 산화층을 생성시키는 다양한 방법중 하나다. PEO는 산화층에 칼슘(Ca), 인(P) 및 스트론튬 (Sr) 등의 이온을 포함 시킬 수 있으며, 코팅의 결정도 및 형태를 변화시킴으로써 우수한 생체적합성을 가진 산화층을 형성할 수 있다. PEO법은 기판의 형태에 제한받지 않고 산화층을 형성시킬 수 있으며, 전해질의 조성, 전압, 전류 밀도, 및 시간과 같은 다양한 방법으로 공정을 제어할 수 있는 장점이 있다. 또한, 산화층은 플라즈마 방전 시 발생 되는 고온에 의해 생성되기 때문에 단단한 경도 및 강도를 갖는 결정상으로 결합력 및 내식성이 우수하다. 표 4는 티타늄 상에 다양한 방법으로 PEO방법을 적용하여 Ca 및 P원소로 이루어진 바이오 HA 세라믹층을 나타낸다 [29].

PEO과정 중 티타늄 산화물 및 HA생성물의 형성반응은 다음과 같다 [30].

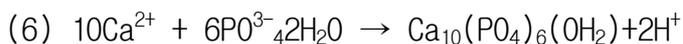
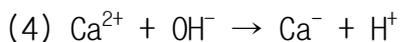
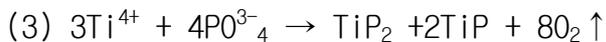
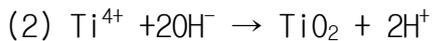
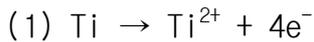


그림 5는 PE0공정 모식도를 나타낸다. 전해질 속에서 양극과 음극으로 이루어진 회로를 구성 후 전압을 인가 시 양극에서는 산화 반응이 일어나며, 음극에서는 환원 반응이 일어난다. 이때 티타늄 표면에 전해질 속의 이온을 포함한 산화층이 형성된다. 또한, 그림 6은 PE0공정 중 Ti 합금에 일어나는 표면 변화를 보여준다.

Table 4. The result of applying the PEO method on titanium in various method [29].

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, AlO, 3Ti1, 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
57Cp2Ti	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(PO₄)₆(OH)₂}	No preheating. Oxidation at room temperature. No heat treatment

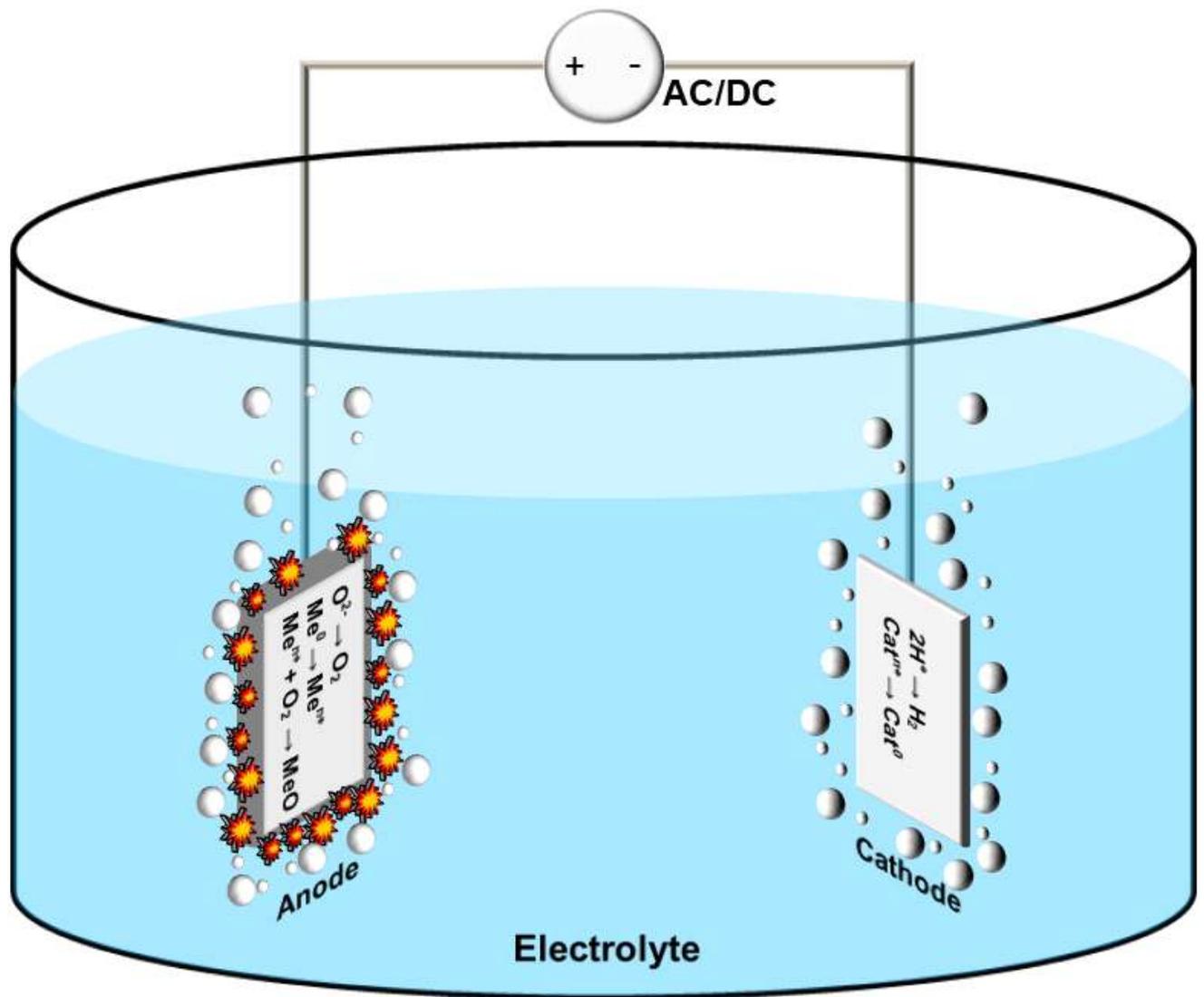


Fig. 5. Schematic diagrams of electrode processes in electrolysis of aqueous solutions on the titanium surface.

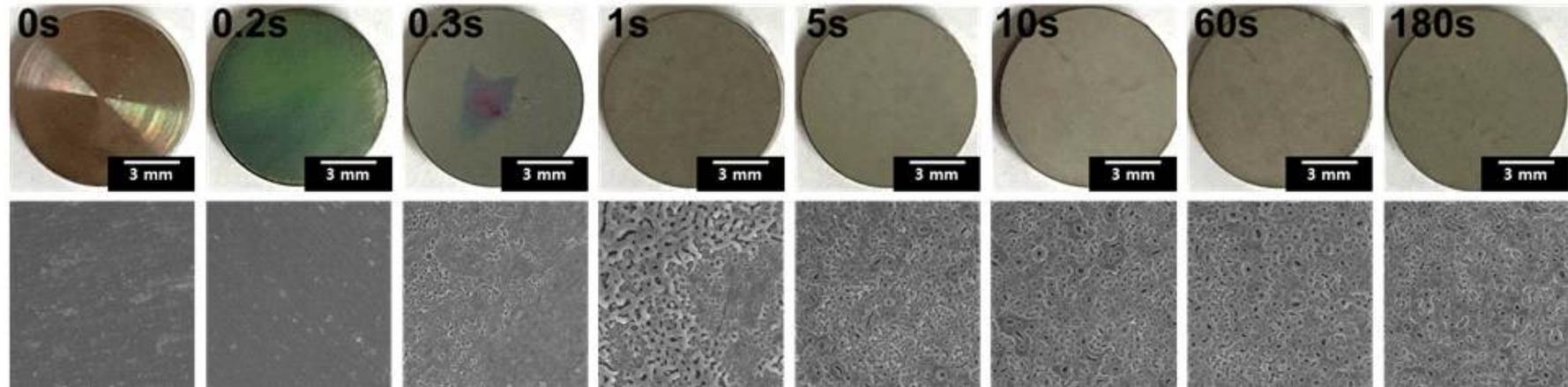


Fig. 6. Surface morphology changes of Ti-6Al-4V alloy with time in the PEO process.

II . 5. 2. RF-마그네트론 스퍼터링

마그네트론 스퍼터링은 1970년대에 발견되었으며, 고진공 분위기에서 0.04 - 3.5 μm 범위의 두께를 가진 박막을 금속 재료 표면에 코팅하는 방법으로 알려져 있다. 그림 7은 RF-마그네트론 스퍼터링의 증착 과정을 나타내었다. RF-마그네트론 스퍼터링은 낮은 압력의 불활성 가스가 전기장에 의해 이온화되어 플라즈마가 발생되고, 생성된 플라즈마의 양이온이 전기장에 의해 음극의 타겟 쪽으로 가속 후 충돌되고, 타겟 표면으로부터 소스 원자와 분자들이 방출되어 기판으로 날아가 증착 및 성장 되는 것을 말한다. 일반적인 스퍼터링은 아르곤과 같은 불활성 가스를 사용하지만, 경우에 따라 산소와 질소 같은 반응성 가스를 이용하여 산화물 및 질화물과 같은 여러 복합물질도 증착시킬 수 있다. RF-마그네트론 스퍼터링법은 고순도의 필름을 넓은 금속 표면에 균일하게 증착시킬 수 있으며, 증착 속도가 높고 코팅의 접착 강도가 높은 편이다. 또한, 진공 및 불활성 가스 분위기에서 진행되는 공정으로 열에 민감한 타겟을 코팅하는데 용이하며, DC 스퍼터링과 달리 타겟 선택의 제약을 받지 않는다. 따라서 도체인 여러 종류의 금속 및 합금, 그리고 부도체인 세라믹 또한 타겟으로 이용할 수 있다 [13].

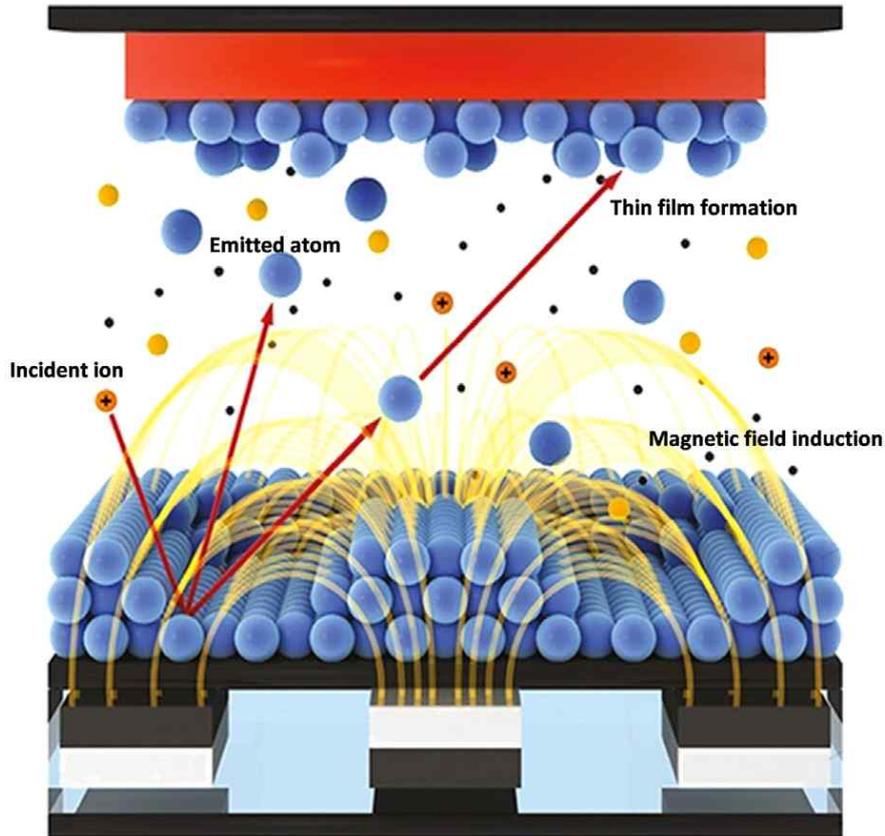


Fig. 7. Schematic illustration of PVD magnetron sputtering [16].

II. 5. 3. 하이드록시 아파타이트의 특성 및 구조

하이드록시 아파타이트 (HA : hydroxyapatite)는 다양한 CaP구조 중 가장 안정적이고, 밀도가 높으며 불용성이다. HA는 화학적 및 구조적으로 뼈와 치아의 미네랄 성분과 가장 유사한 물질로 우수한 생체 적합성 및 생체 활성을 나타내어 경조직 대체 및 복구를 위한 생체 재료로 사용되고 있다. 그러나 뼈와 치아는 비 화학양론적이며, 작은 결정 크기 및 낮은 결정도 등 여러 측면에서 화학양론적으로 비율을 갖는 HA와 다르다. 생물학적으로 뼈와 치아는 실제로 탄산화 인회석이며, 인회석 결정격자에 포함되거나 결정 표면에 흡착된 이온들로 인해 HA와는 다른 이온 구성, 결정도 및 용해도를 가지며, 뼈와 치아의 구성 성분은 표 5에서 확인 할 수 있다 [16].

HA는 치환에 의해 결정구조의 변화가 생기며, 이로 인해 여러 가지 구조체가 존재한다. HA의 구조에 따라 무정형 인산칼슘 (ACP), 인산이 칼슘이 수화물 (DCPD), 옥타 칼슘 포스페이트 (OCP), Mg-치환된 β -인산 삼 칼슘 (b-TCMP)으로 나누어지며, 안정성, 용해도 및 반응성을 포함한 재료의 특성도 변하게 된다. 표 6에는 HA 및 여러 종류의 CaP구조체들의 제조 방법, Ca/P비율 및 화학량이 나타나 있으며, 일반적으로 Ca/P비율이 낮을수록 용해도가 높아진다 [16, 17].

II. 5. 4. 스트론튬 이온

스트론튬 (Sr)은 인체에 존재하는 미량의 원소로 골 형성 세포의 증식 및 분화를 촉진할 뿐만 아니라 골 흡수의 억제제로 작용하여 골 형성을 자극하는 것으로 알려져 있다. 골다공증 치료에 있어서 저용량 스트론튬의 유의한 효과는 오랫동안 알려져 왔으며, 스트론튬 라벨레이트 (Strontium ranelate)의 투여는 최근 골다공증 환자에서 골절 발생률을 감소시키는 것으로 나타났다. 스트론튬 라벨레이트는 파골세포 흡수 활성화와 파골세포 분화를 억제하여 골 흡수를 감소시키고, 조골세포 복제 및 골모세포 분화를 증진시켜 골형성을 촉진한다. 장기적인 Sr 치료에 대한 임상 연구에서 얻은 긍정적인 결과가 증가함에 따라 Sr이 치환된 HA에 대한 관심이 증가하고 있다. Sr ($r = 0.12 \text{ nm}$)은 전체 구성 범위에 걸쳐 HA구조에서 Ca ($r = 0.099 \text{ nm}$)를 대체할 수 있어 격자 상수의 선형 팽창을 일으킬 수 있다 [16]. 이에 따라 바이오 글라스, 바이오 세라믹, 골 시멘트, 코팅 및 티타늄 표면과 같은 생체 재료에 스트론튬이 포함되는 것을 조사하기 위해 많은 시험 관내 및 생체 내 연구가 수행되었으며, 생체 재료의 생물학적 성능과 Sr의 유의한 효과가 보고되고 있다 [31, 32].

Table 5. Comparative composition of human enamel, dentin, and bone [16].

	Enamel	Dentin	Bone
Ca (wt.%)	37.6	40.3	36.6
P (wt.%)	18.3	18.6	17.1
CO ₂ (wt.%)	3.0	4.8	4.8
Na (wt.%)	0.70	0.1	1.0
K (wt.%)	0.05	0.07	0.07
Mg (wt.%)	0.2	1.1	0.6
Sr (wt.%)	0.03	0.04	0.05
Cl (wt.%)	0.4	0.27	0.1
F (wt.%)	0.01	0.07	0.1
Zn (ppm)	263	173	39
Ba (ppm)	125	129	
Fe (ppm)	118	93	
Al (ppm)	86	69	
Ag (ppm)	0.6	2	
Cr (ppm)	1	2	0.33
Co (ppm)	0.1	1	<0.025
Sb (ppm)	1	0.7	
Mn (ppm)	0.6	0.6	0.17
Au (ppm)	0.1	0.07	
Br (ppm)	34	114	
Si (ppm)			500
Ca/P	1.59	1.67	1.65

Table 6. Properties, preparations, and occurrence of the biologically relevant phosphates [16].

Abbreviation	Formula	Name (mineral)	Ca/P ratio	pK _{sp} (25 °C) ^a	pH stability ^b	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 ₃ PO 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 ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ ·5H ₂ O	Octacalcium phosphate	1.33	96.6	5.5–7.0	Dropwise addition of Ca(Ac) ₂ to HPO ₄ ²⁻ /H ₂ PO 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 deposits, 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 ·nH ₂ O	Amorphous calcium phosphate	1.2–2.2	^c	^b	Fast mixing of Ca ²⁺ and HPO ₄ ²⁻ solutions, RT	Soft-tissue calcifications
MCPM	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	Monocalcium phosphate monohydrate	0.5	1.14	0–2	Titration of H ₃ PO ₄ with Ca(OH) ₂ in strong acidic environment	Not found
MCPA	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	Anhydrous monocalcium phosphate	0.5	1.14	^b	Heat treatment of MCPM at T > 100 °C	Not found
DCPD	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	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 (monetite)	1.0	6.90	^b	Heat treatment of DCPD at T > 100 °C	Not found
TTCP	Ca ₄ (PO ₄) ₂	Tetracalcium 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

III. 실험재료 및 방법

III. 1. Ti-35Nb-xTa합금의 제조

본 실험에서는 Ti-35Nb-xTa ($x = 0, 3, 7, 15$ wt.%)합금을 설계 및 제조하였다. 합금 제조를 위해 펠릿 (pellet) 형태의 Cp-Ti (G & S Titanium, Gradr 4, 99.5% USA), Nb 및 Ta (Kurt J. Lesker Company, 99.95% pure, USA)을 사용하였다. 합금의 제조는 고순도 아르곤 분위기에서 진공 아크-용해로 (Model MSTF-1650, MS Eng., Korea)를 사용하였으며, 설계한 합금을 제조하기 전 미량의 산소를 제거하기 위해 Cp-Ti를 먼저 5~10회 용융시켜 설계한 합금의 산화를 최소화하였다. 설계한 합금은 각각 버튼 모양으로 10회, 잉곳 모양으로 10회 용융시켜 각 합금이 균질하게 섞이도록 하였다. 제조되어진 잉곳 모양의 합금은 고속 다이아몬드 커팅머신 (Accutom-5, Struers, Denmark)을 사용하여 2000 rpm의 속도로 3 mm의 두께로 절단하였다. 이후 균질화 처리를 위해 고순도 아르곤 분위기에서 1시간 동안 1050°C에서 열처리를 수행한 후 0°C의 물에서 급냉 하였다. 열처리된 시편은 # 100, # 600, # 1000, # 2000 순으로 SiC (silicon carbide) paper를 이용하여 단계적으로 연마하였고, 0.3 μm 알루미나 분말 (Al_2O_3)을 사용하여 거울면이 나올 때까지 미세연마하였다. 미세연마가 완료된 시편들은 에틸-알코올 및 증류수로 초음파 세척 후 상온에서 공기 중에 건조하였다. 합금의 조성은 X-선 형광분석기 (XRF, Analyzer Mde-Alloy, Analyzer Serial number-581331, OLYMPUS, Japan)를 통해 측정하였으며, 시편의 결정구조는 X-선 회절분석기 (TF-XRD, X' pert Philips, Netherlands)를 사용하여 $20^\circ \sim 90^\circ$ 의 2θ 구간을 분석하였다.

III. 2. 합금의 미세조직 관찰

Ti-35Nb-xTa합금은 Keller's 용액 (2 ml HF, 3 ml HCl, 5 ml HNO_3 , and 190 ml H_2O)에서 화학적으로 에칭하였다. 에칭이 완료된 시편은 에틸-알코올 및 증류수로 초음파 세척 후 상온에서 공기 중에 건조하였으며, 광학현미경 (OM, Olympus BX 60 M, Japan)을 이용하여 합금의 미세조직을 관찰하였다.

III. 3. 플라즈마 전해 산화 처리

Ti-35Nb-xTa합금의 표면에 PEO공정을 하기 위해 100-2000의 SiC paper를 사용하여 연마한 후 에틸-알코올 및 증류수로 초음파 세척하여 시편을 준비하였다. DC 전원 (Keysight Co. Ltd., USA)을 사용하여 세척된 시편은 양극, 탄소봉은 음극으로 사용하였다. 인가전압 및 처리시간은 280V에서 3분으로 설정하였으며, 실험이 끝난 시편은 에틸-알코올 및 증류수로 세척 후 공기 중에서 건조했다. PEO공정에 사용된 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 strontium acetate hemihydrate $[\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}]$ 를 혼합하여 제조했으며, 전해액의 농도는 표 7에 나타내었다.

Table 7. The condition of plasma electrolytic oxidation.

Experimental condition	Composition of electrolyte		
	Calcium Acetate [Ca(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O]	Calcium Glycerophosphate [C ₃ H ₇ CaO ₆ P]	Strontium Acetate Hemihydrate [Sr(CH ₃ COO) ₂ · 0.5 H ₂ O]
Solutions			
CaP	0.15M	0.02M	0
CaP + Sr ions	0.1425M	0.02M	0.0075M

III . 4. RF-마그네트론 스퍼터링

Ca와 P이온이 함유된 전해질에서 PEO공정된 Ti-35Nb-xTa합금에 스트론튬 (Sr)을 코팅하기 위하여 Sr (99.5%, Teawon scientific co., korea)타겟을 RF-마그네트론 스퍼터링 건에 고정 후 스퍼터링을 진행하였다. 실험에 사용된 Sr타겟의 직경은 63.5 mm였으며, 타겟에서 시편까지의 거리는 50 mm였다. 플라즈마를 발생시키기 위해 초기 진공도는 로터리 펌프로 10^{-3} Torr까지 낮게 한 다음 오일 확산 펌프를 사용하여 10^{-6} Torr까지 진공도를 감소시켰다. 진공도를 10^{-6} Torr까지 유지한 후 질량유량계 (mass flow meter)를 사용하여 40 sccm의 고순도 Ar가스를 주입 및 1.1 mTorr로 진공도를 유지하였다. 50W의 파워로 pre-스퍼터링을 20분간 진행한 후 정해진 시간 동안 시편에 박막을 증착하였다. Sr타겟을 이용한 RF-스퍼터링의 자세한 조건은 표 8에 나타내었다.

Table 8. RF-magnetron sputtering condition.

Coating condition	RF
Target	Sr (99.99%)
Base pressure	10^{-3} Torr
Working pressure	110 mTorr
Gas	Ar (40 sccm)
Operation temperature	25°C
Pre-sputtering	20 min
Deposition time	3, 5, 10, 20 min
Power supply	50W

III. 5. Ti-35Nb-xTa합금의 표면특성 분석

표면처리 된 Ti-35Nb-xTa합금의 표면특성은 주사전자현미경 (FE-SEM) 및 에너지-분산 X-선 분광법 (EDS, Inca program, Oxford, UK)를 사용하여 분석하였다. 표면처리 된 시편의 기공 크기, 형태 및 기공률은 이미지 분석기 (Image J, Wayne Pasband, USA)를 사용하여 측정하였다. 표면의 결정구조는 X-선 회절법 (XRD, X' pert Philips, Netherlands)를 이용하여 20° ~ 90° 회절각 범위에서 분석되었다. XRD피크에 따른 결정구조는 전력 회절 표준에 관한 공동위원회 (JCPDS, PCPDFWIN) 카드 #21-1272와 비교하여 확인하였다.

III. 6. 기계적 성질 실험

III. 6. 1. 표면 거칠기 측정

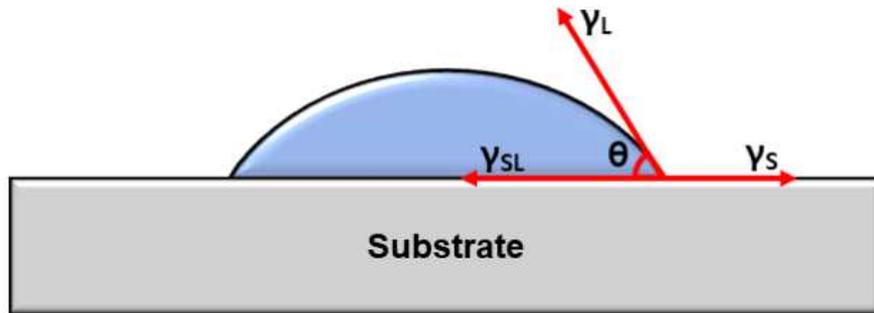
표면 거칠기 측정은 표면 거칠기 시험기 (Surfcorder SE 1700, Kosaka, Japan) 와 atomic force microscopy (Park XE-100 AFM, Park Systems, Korea)를 사용하여 측정되었다. 표면 거칠기 시험기의 경우 팁 크기는 5 μm , 측정 속도는 0.500 mm/s 및 측정 길이는 0.8 mm로 측정하였으며, AFM의 경우 스캔 면적은 25.00 μm^2 , 스캔 속도는 0.3 Hz로 설정하여 각 시편의 거칠기를 측정하였다.

III. 6. 2. 나노인덴테이션을 이용한 탄성계수 및 경도 측정

각 합금의 탄성계수 및 경도 측정은 나노인덴테이션 시험기(TTX-NHT3, Anton Paar, Austria)를 사용하여 측정하였다. 시편의 최대 하중은 100 mN으로 설정하였고, 하중 인가 시간 및 하중 제거 시간은 각 30초로 설정되었으며, 정지 시간은 5초로 설정하였다. 각 시편의 최소/ 최대값을 구하기 위해 5회씩 측정하여 평균 및 표준편차를 얻었다.

III. 7. 표면 젖음성 측정

표면의 젖음성은 수분 접촉각 측정기 (wettability, Kruss DSA100, Germany)를 사용하여 측정하였다. 접촉각 측정은 정적 방울법을 이용하여 자동으로 떨어지는 물방울을 비디오카메라 및 접촉각 측정기로 측정하였다. 접촉각 측정은 6 μm 의 바늘을 사용하였으며, 탐침액으로 멸균 증류수를 사용하였다. 접촉각 측정의 메커니즘은 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. 생체 유사 용액 (SBF)을 통한 수산화인회석 형성

생물 활성을 검사하기 위해 PEO공정 된 시편을 생체 유사 용액 (SBF, simulated body fluid)에서 24시간 동안 침지시켰다. SBF의 이온 농도는 표 9에 나타내었으며, SBF용액의 온도는 인체의 온도와 동일한 $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$, pH 농도는 7.4 ± 0.5 로 유지 시켰다. 용액의 pH는 tris (hydroxymethyl) aminomethane, 99.0% ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3 = 121.14$) 및 1:9 HCl (hydrochloric acid, 36.46 g/ mol)를 사용하여 조절 및 유지하였다. 시편은 1000 ml의 SBF용액이 들어있는 비커에 침지시켰으며, 침지 후 표면을 관찰하기 위해 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다.

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^{4-}	1.0	1.0
SO_4^{2-}	0.5	0.5

III. 9. 세포 배양 및 관찰

조골세포와 유사한 MC3T3-E1은 생쥐의 두개골로부터 추출한 세포주로서 1×10^5 세포/well 농도로 적절히 분배하였다. 세포를 10% 소태아혈청 (Fetal Bovine Serum) 및 페니실린/스트렙토마이신의 10 U/ ml이 보충된 α -MEM (Alpha - minimum essential medium, without L-ascorbic acid)에서 배양하였다.

세포 단층을 phosphate buffered saline (PBS)로 세척하고, trypsin-DTA용액 (0.05% trypsin, 0.53 mM EDTA · 4Na, phenol red in HBSS)에서 37°C를 유지하며 10분간 배양하여 세포를 분리하였다. 세포를 12-well 플레이트 상에 1.5×10^5 cells/well의 농도로 Ti합금 및 코팅된 시편 표면에 뿌리고 24시간 동안 성장시켰다. 처리된 시편을 PBS로 세척하고 4°C에서 12시간 동안 10% 포르말데히드로 고정했다. 고정된 시편은 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 및 95% 에틸-알코올로 단계적 탈수시켰으며, 고정된 세포의 형태를 알아보기 위해 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다.

IV. 결과 및 고찰

IV. 1. Ti-35Nb-xTa합금

IV. 1. 1. Ti-35Nb-xTa합금의 미세구조 및 결정상

그림 9는 Ti-35Nb-xTa합금을 제조 후 화학 조성을 분석하기 위하여 X-선 형광 분석기 (XRF, Olympus, Japn)를 사용하여 나타낸 결과이다. 그림 9의 (a)는 Ti-35Nb, (b)는 Ti-35Nb-3Ta, (c)는 Ti-35Nb-7Ta, 및 (d)는 Ti-35Nb-15Ta합금을 각각 나타낸다. 그림 9 (a)에서는 Ta의 피크를 확인할 수 없었으나, Ta의 함량이 증가함에 따라 Ta의 피크가 증가하는 것이 관찰되었다. 제조 후 열처리를 통해 균질화된 합금을 XRF를 통해 분석한 결과 화학 조성은 설계한 것과 유사하게 제조되어진 것을 확인할 수 있으며, 분석된 합금의 화학 조성은 표 10에 나타내었다.

그림 10은 균질화 처리 후 Ta함량에 따른 Ti-35Nb-xTa합금의 미세구조를 보여주고 있다. Ti-35Nb와 Ti-35Nb-3Ta합금의 경우 마르텐사이트 (α , α'')구조가 관찰되었으며, Ti-35Nb-7Ta과 Ti-35Nb-15Ta합금의 경우 등축 구조 (β)만 관찰되었다. 또한, Ta의 함량이 증가함에 따라 마르텐사이트 구조가 줄어드는 것을 그림 10의 (a), (b) 및 (c)를 통해 관찰할 수 있다. Nb와 Ta은 Ti의 β -안정화 원소로 알려져 있으며, β -안정화 원소가 Ti와 합금화될 경우 β 상에서 α 상으로 변하는 상변태점을 낮추어 준다. 열처리 후 같은 조건에서 급냉을 통해 균질화 처리를 할 때 고온 안정상인 β 상이 상온에서 준 안정상으로 쉽게 잔류할 수 있으며 저온 안정상인 α 상의 생성을 억제하여 마르텐사이트 구조 생성을 줄이거나 막을 수 있다 [9, 21, 33]. 따라서 그림 10의 결과를 통해 설계한 Ti-35Nb-xTa합금에서 Nb 및 Ta원소가 마르텐사이트 생성 억제하는 것에 영향을 미쳤으며, β -안정화 원소로 작용한다는 것을 알 수 있다.

그림 11은 Ti-6Al-4V합금 및 Ti-35Nb-xTa합금의 XRD 패턴을 보여주고 있다. Ti-6Al-4V 및 Ti-35Nb-xTa합금에서는 α (HCP : hexagonal close-packed), α'' (orthorhombic) 및 β (BCC : body-centered cubic)상이 관찰되었다. β -안정화 원소의 함량이 적은 Ti-6Al-4V합금에서는 70.914° 및 82.795° 에서 낮은 피크로

β 상이, 38.487° 에서는 α 상과 β 이 동시에 관찰되었으며, 35.319° , 40.391° , 53.362° , 63.424° , 74.800° 및 78.052° 에서는 α 상이 관찰되었다. Ti-6Al-4V합금보다 β -안정화 원소가 많은 Ti-35Nb에서는 Ti-6Al-4V합금에서 관찰되었던 38.487° 피크가 α'' 상인 37.264° 와 β 상인 38.741° 로 구분되어 졌으며, 42.060° , 54.744° , 58.521° 및 64.935° 에서 α'' 상이 관찰되었고, 55.922° 및 70.227° 에서 β 상이 관찰되었다. 또한, Ti-35Nb-xTa합금의 Ta함량이 증가함에 따라 37.264° , 42.060° , 54.744° 및 64.935° 의 α'' 상이 사라지고, 38.775° , 55.965° 및 70.185° 의 β 상 피크가 좁아지고 날카로워져 뚜렷하게 보였으며, 83.080° 의 β 상이 나타났다. 그림 11의 XRD패턴 결과에 따라, Nb와 Ta이 β -안정화 원소로 작용하여 상온에서 β 상을 잔류시키는 것을 관찰할 수 있었으며, 그림 10 미세구조에서의 Ta함량 증가에 따른 마르텐사이트 (α , α'') 구조가 감소하는 것과 일치 하는 것을 확인할 수 있다 [9, 10].

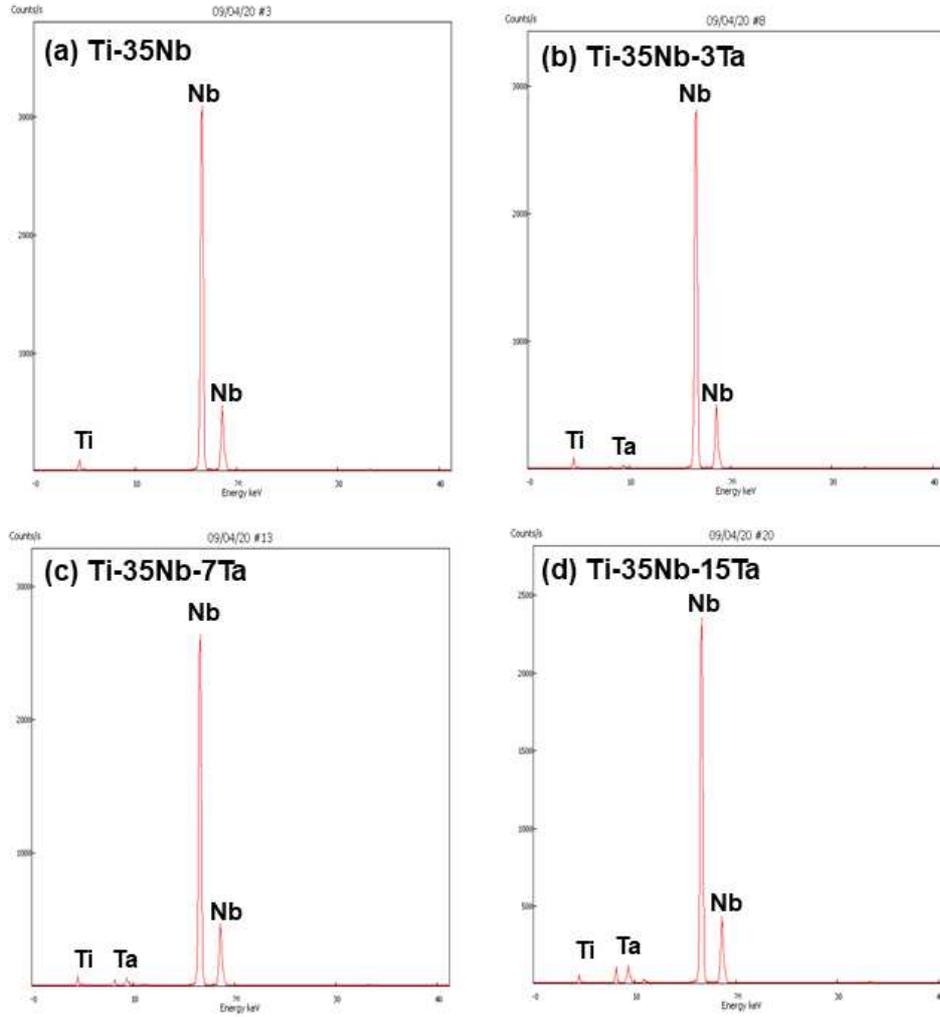


Fig. 9. XRF results of Ti-35Nb-xTa alloys after heat treatment at 1050°C for 1h in Ar atmosphere, followed by 0°C water quenching: (a) Ti-35Nb (b) Ti-35Nb-3Ta, (c) Ti-35Nb-7Ta, and (d) Ti-35Nb-x15a.

Table 10. XRF results of Ti-35Nb-xTa alloys after heat treatment at 1050°C for 1h in Ar atmosphere, followed by 0°C water quenching.

Element	Ti-35Nb	Ti-35Nb-3Ta	Ti-35Nb-7Ta	Ti-35Nb-15Ta
Ti	64.50 ± 0.96	61.06 ± 0.67	57.43 ± 0.84	49.87 ± 0.78
Nb	35.50 ± 0.96	35.99 ± 0.62	35.53 ± 0.70	35.39 ± 0.55
Ta	0	2.95 ± 0.17	7.03 ± 0.30	14.74 ± 0.36

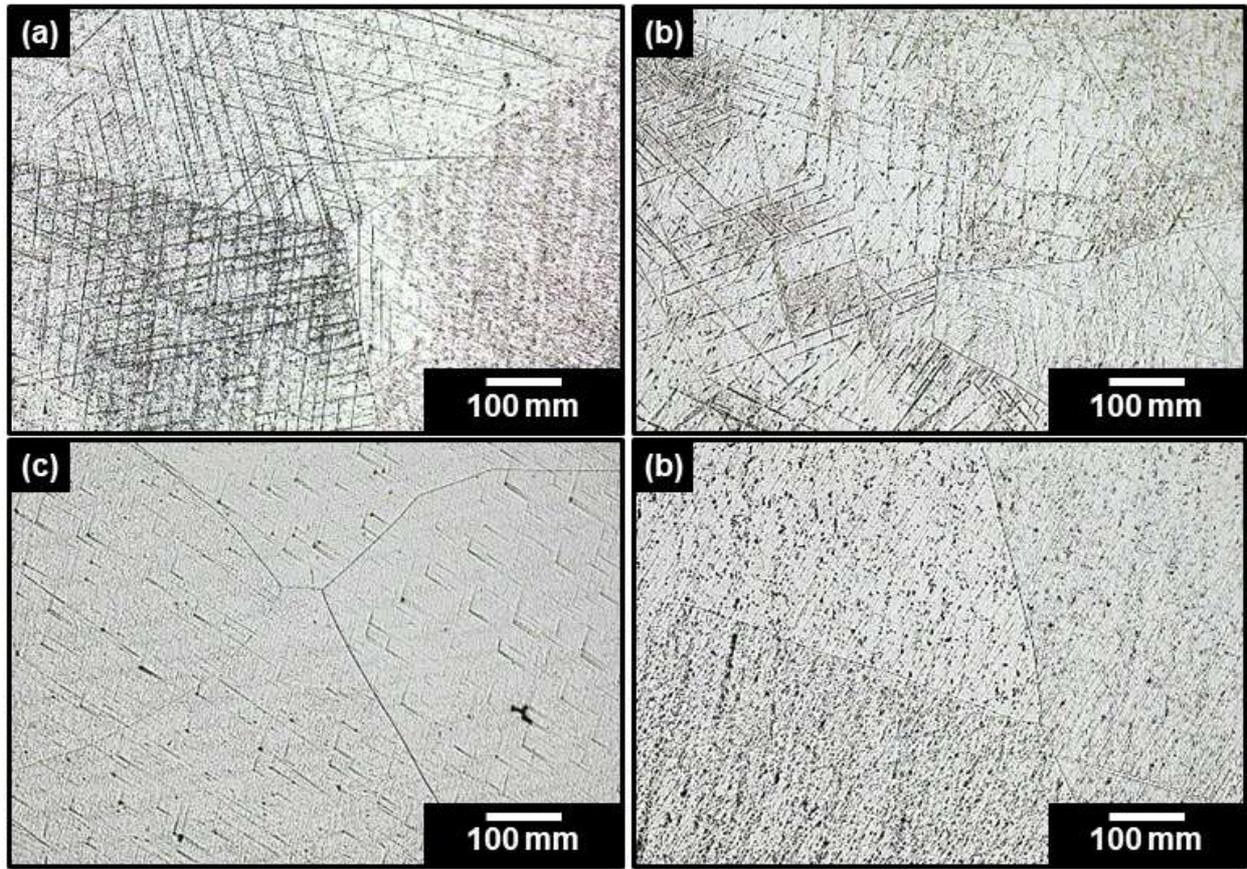


Fig. 10. Optical micrographs of Ti-35Nb-xTa alloys after heat treatment at 1050°C for 1h in Ar atmosphere, followed by 0°C water quenching: (a) Ti-35Nb (b) Ti-35Nb-3Ta, (c) Ti-35Nb-7Ta, and (d) Ti-35Nb-x15a.

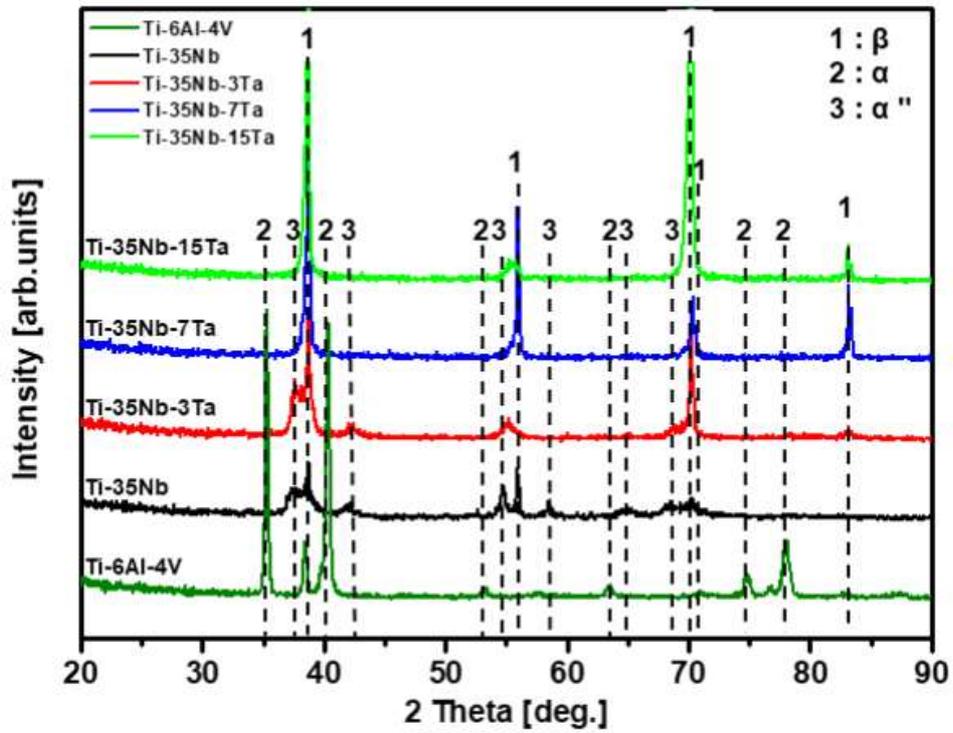


Fig. 11. XRD results of Ti-6Al-4V and Ti-35Nb-xTa alloys after heat treatment at 1050°C for 1h in Ar atmosphere, followed by 0°C water quenching.

IV. 1. 2. Ti-35Nb-xTa합금의 탄성계수 및 경도변화

그림 12는 Ti-35Nb-xTa합금의 나노인덴테이션 측정 후 표면에 나타난 압흔자국을 보여주고 있다. 압흔의 모양에 따라 연성변형과 취성변형의 정도를 판단할 수 있으나 본 연구의 합금은 거의 구분하기 어렵게 비슷하게 나타났다. 단 Ti-35Nb-xTa합금에서 마르텐사이트 조직을 보이는 곳에서는 압흔 자국의 경계가 예리하게 구분되어 나타났지만 베타상을 나타내는 영역에서는 연성변형을 볼 수 있는 경계를 나타내고 있다[34].

그림 13은 Cp-Ti, Ti-6Al-4V합금, 및 Ti-35Nb-xTa합금의 나노인덴테이션 테스트 결과를 각각 압입하중-변위로 나타낸 것이다. 그림 13의 압입하중-변위 곡선의 모양을 통해 Cp-Ti, Ti-6Al-4V합금, 및 Ti-35Nb-xTa합금이 탄성영역과 소성영역으로 구분됨을 확인할 수 있으며, Ti-35Nb-3, 7, 15Ta합금의 경우 소성변형량이 크게 증가함을 알 수 있으며 인덴테이션 경도가 낮아짐에 따라 곡선이 우측으로 이동함으로써 알 수 있다. 탄성계수가 증가함에 따라 하중 제거 시의 기울기가 급하게 나타남을 확인할 수 있다 [34]. 또한, 나노인덴테이션 테스트 결과를 통해 얻어진 탄성계수 및 인덴테이션 경도는 그림 14 및 표 11로 나타내었다. Cp-Ti 및 Ti-6Al-4V합금의 탄성계수는 각각 135.01 GPa과 124.01 GPa로, 일반적으로 알려져 있는 탄성계수와 유사한 값을 확인할 수 있다 [4, 24]. 또한, Ti-35Nb-xTa합금의 탄성계수는 Ta의 함량이 증가할수록 탄성계수가 낮아졌으며, Ti-35Nb-15Ta합금의 경우 63.41 GPa의 가장 낮은 탄성계수를 보여주었다. Ti-35Nb-xTa합금의 탄성계수 들은 전체적으로 Cp-Ti 및 Ti-6Al-4V에 비해 상대적으로 낮은 값을 보였으며, 이것은 뼈와 임플란트 간의 탄성계수 차이로 인한 응력 차폐 효과를 감소시킬 수 있을 것으로 생각된다 [2, 22, 24]. 탄성계수는 결정구조 및 격자의 원자 간의 인력과 관련이 있다. Ti에 Nb원소와 Ta원소와 같은 β -안정화 원소의 첨가는 원자 간의 인력을 변화시킴으로써 탄성계수의 변화에 영향을 준 것으로 생각된다 [35].

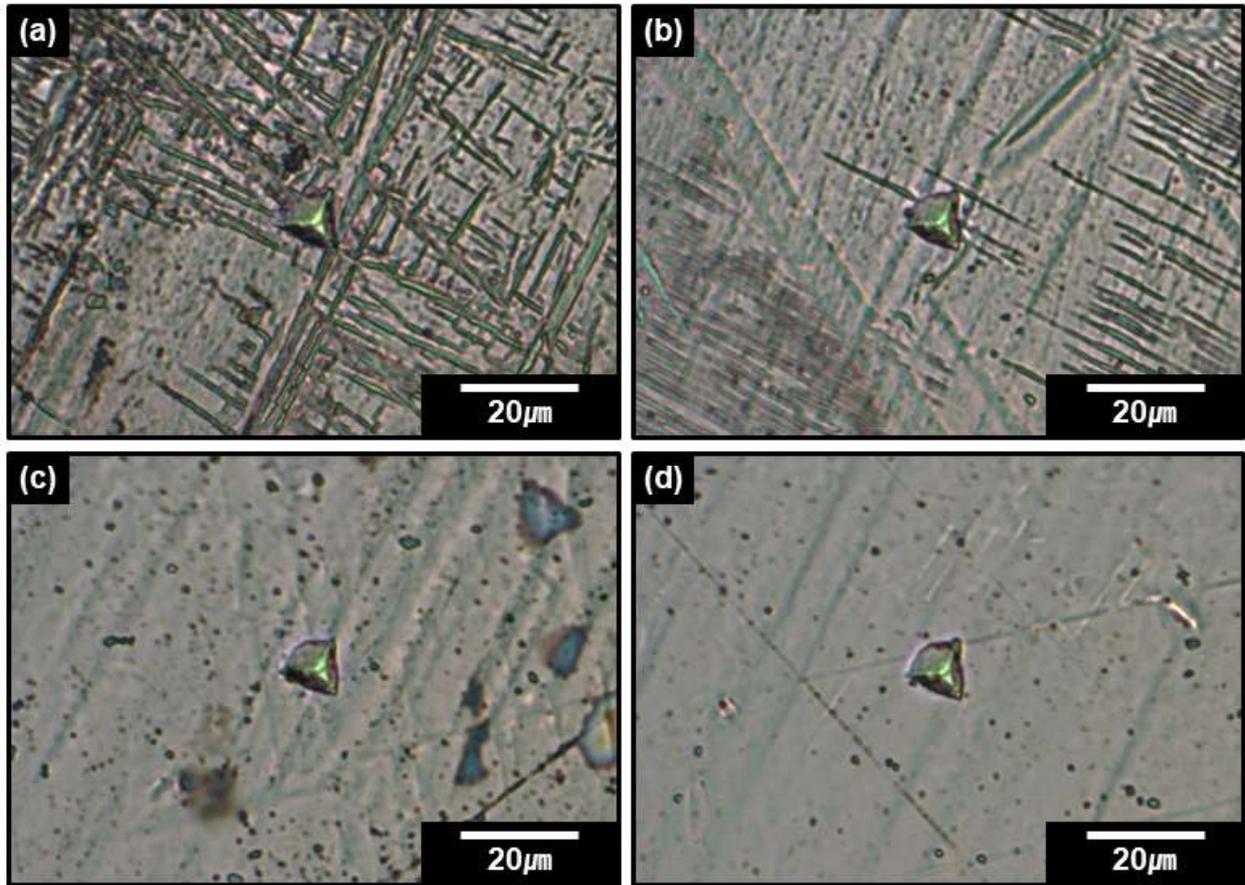


Fig. 12. Optical micrographs of Ti-35Nb-xTa alloys after nano-indentation measurement: (a) Ti-35Nb (b) Ti-35Nb-3Ta, (c) Ti-35Nb-7Ta, and (d) Ti-35Nb-x15Ta.

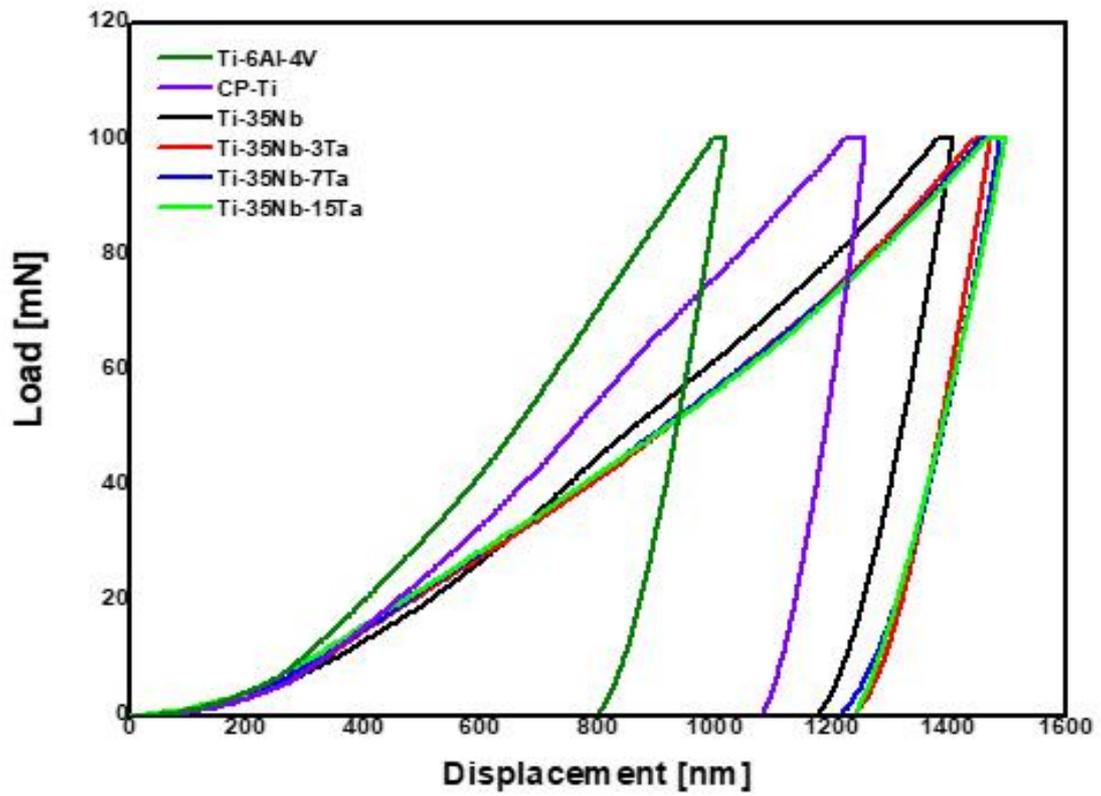


Fig. 13. Nano-indentation test results of Ti-35Nb-xTa alloys after heat treatment at 1050°C for 1h in Ar atmosphere followed by 0°C water quenching.

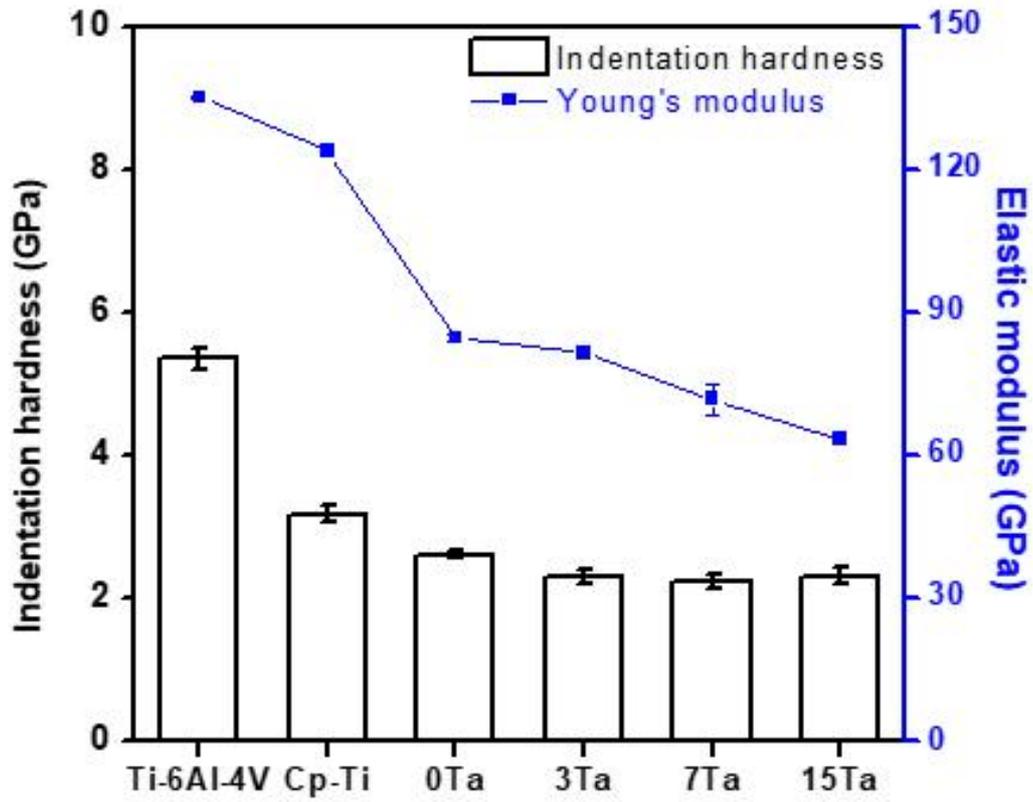


Fig. 14. Elastic modulus and indentation hardness value of Ti-35Nb-xTa alloys after heat treatment at 1050°C for 1h in Ar atmosphere followed by 0°C water quenching.

Table 11. Elastic modulus and indentation hardness value of Ti-35Nb-xTa alloys.

Specimen	Ti-6Al-4V	Cp-Ti	Ti-35Nb	Ti-35Nb-3Ta	Ti-35Nb-7Ta	Ti-35Nb-15Ta
Indentation hardness (GPa)	5.34 ± 0.14	3.17 ± 0.12	2.61 ± 0.05	2.30 ± 0.11	2.23 ± 0.11	2.30 ± 0.12
Elastic modulus (GPa)	135.01 ± 0.36	124.01 ± 1.17	84.57 ± 0.76	81.58 ± 1.45	71.80 ± 3.29	63.41 ± 1.21

IV. 2. Ti-35Nb-xTa합금의 PEO공정

IV. 2. 1. Ca, P 및 Ca, P, Sr이온이 함유된 전해질에서 PEO 처리된 Ti-35Nb-xTa합금의 표면 구조 및 단면

그림 15 및 16은 각각 Ca, P이온이 함유된 전해질 및 Ca, P, Sr이 함유된 전해질에서 PEO공정 동안 표면에서 일어나는 반응을 관찰한 이미지이다. 전압이 인가된 후 0.02s만에 순간적으로 산화막이 생성되며 그 후 기체 방울과 스파크가 격렬하게 발생하고, 시간이 지남에 따라 발생하는 스파크와 기체 방울이 줄어드는 것이 관찰되었다. 또한, Ca, P이온이 함유된 전해질 및 Ca, P, Sr이 함유된 전해질 모두에서 Ti-35Nb-15Ta합금의 경우만 20s까지 스파크가 격렬하게 일어나며, 그 후에는 0, 3, 7 wt.% Ta함량의 합금들과 동일하게 스파크 발생이 줄어드는 것을 관찰하였다. 일반적으로 PEO공정은 전해질 속에서 회로 구성 후 높은 전압을 인가할 때 발생하게 된다. 구성된 회로에 전압이 가해지면 합금 표면이 산화되어 얇은 절연층 역할을 하는 산화막이 생성되며, 절연파괴 및 스파크가 발생하게 된다. 발생한 스파크로 인해 금속 표면이 11000 °K 에서 순간적으로 용융되고, 용융된 금속 표면은 전해질과의 접촉으로 빠르게 응고된다. 이때 일어나는 응고 반응에서 전해질 속의 이온이 산화막에 함유되게 되며, 추가 적으로 발생하는 미세 방전으로 인해 산화막의 두께 및 구조가 변하게 된다 [16, 36, 37].

그림 17 및 18은 Ca, P이온이 함유된 전해질 및 Ca, P, Sr이 함유된 전해질에서 PEO공정 후 FE-SEM에 의해 관찰된 Ti-35Nb-xTa합금의 표면 형태이다. 전해질에 따른 표면 형상의 차이는 존재하지 않았지만, Ta 함량에 따른 표면 형상의 차이는 나타났다. 모든 시편에서 다공성이며 불규칙한 형태의 기공이 관찰되었고, Ta의 함량이 증가함에 따라 기공의 사이즈가 커지고, 표면이 평평해졌으며, Ti-35Nb-15Ta합금의 경우 그루브 모양의 기공이 관찰되었다. 그루브 모양의 기공은 그림 15와 16의 Ti-35Nb-15Ta합금에서 격렬한 스파크 발생이 오랫동안 진행되어 주변의 기공이 연결되어 생성된 것으로 보인다. PEO공정 중 스파크가 발생하는 부분은 표면에서 가장 약한 저항을 가진 곳이다. 초기 발생한 스파크로 인해 분화구 모형의 기공이 형성되고, 추가적인 스파크가 발생할 때 가장 약한 저항을 가지는 곳에서 스파크가 발생하게 되는데 기공 주위가 가장 약한 저항을 가져 기공 주

위에서 추가적인 스파크가 발생하게 되며, 이로 인해 기공의 크기가 커지고, 분화구 모양의 표면이 평평해지고, 그루브 모양의 기공이 생성된다 [38].

PEO공정 후 표면 형태를 정확하게 분석하기 위해 이미지 분석 프로그램 (Image J, Wayne Rasband, USA)을 사용하여 기공률, 기공의 사이즈, 기공의 개수, 및 큰 기공의 비율을 측정하였다. 분석 결과는 표와 그래프를 통해 각각 그림 19, 20, 21, 22 및 표 12로 나타내었다. 전해질 차이에 관계없이, Ti-35Nb-xTa합금은 Ta의 함량이 증가함에 따라 동일한 경향성을 보여주었다. Ta의 함량이 증가함에 따라 기공의 크기는 증가하였으며, Ti-35Nb-15Ta합금에서는 $1\ \mu\text{m}$ 이하 크기의 작은 기공은 관찰되지 않았다. 또한, 단위 면적당 ($25\ \mu\text{m}^2$) 기공의 개수는 감소하였으나, 단위면적당 기공의 개수에서 $1\ \mu\text{m}$ 이상의 큰 기공들이 차지하는 비율은 증가하였다. 따라서 전체적인 기공률은 Ta의 함량이 증가함에 따라 증가하는 모습을 나타내었으며, 이것은 기공의 크기, 개수 및 형태가 Ta의 함량에 따라 조정될 수 있음을 나타낸다.

그림 23 및 24는 Ca, P이온이 함유된 전해질 및 Ca, P, Sr이 함유된 전해질에서 PEO공정 후 BSE (Backscattered electron)에 의해 관찰된 Ti-35Nb-xTa합금의 단면이다. 그림 23 및 24를 통해 산화막이 조밀한 산화막과 기공이 많은 산화막으로 이루어져 있으며, 산화막 내부의 기공은 연결되어있는 기공과 막혀있는 기공이 동시에 관찰되었다. 또한, Ti-35Nb-xTa합금의 단면들을 이미지 J를 통해 측정한 결과는 그림 25 및 표 13을 통해 나타내었으며, Ta의 함량이 증가함에 따라 코팅의 두께가 증가는 증가하였다. PEO공정으로 생성된 산화막은 조밀한 내부 산화막과 기공이 많이 존재하는 외부 산화층이 존재하며, 일반적으로 전압 및 전류의 증가와 공정시간의 증가에 따라 산화막의 두께가 증가한다 [39, 40]. PEO공정 시 인가되는 전압과 공정시간이 동일한 경우 사용되는 재료에 따라 산화막의 두께가 변할 수 있으며, 그림 15 및 16을 통해 Ti-35Nb-xTa합금의 Ta이 증가할수록 격렬한 스파크의 발생이 오래 지속된 것을 통해 산화막 두께의 증가에 영향을 미친 것을 알 수 있다.

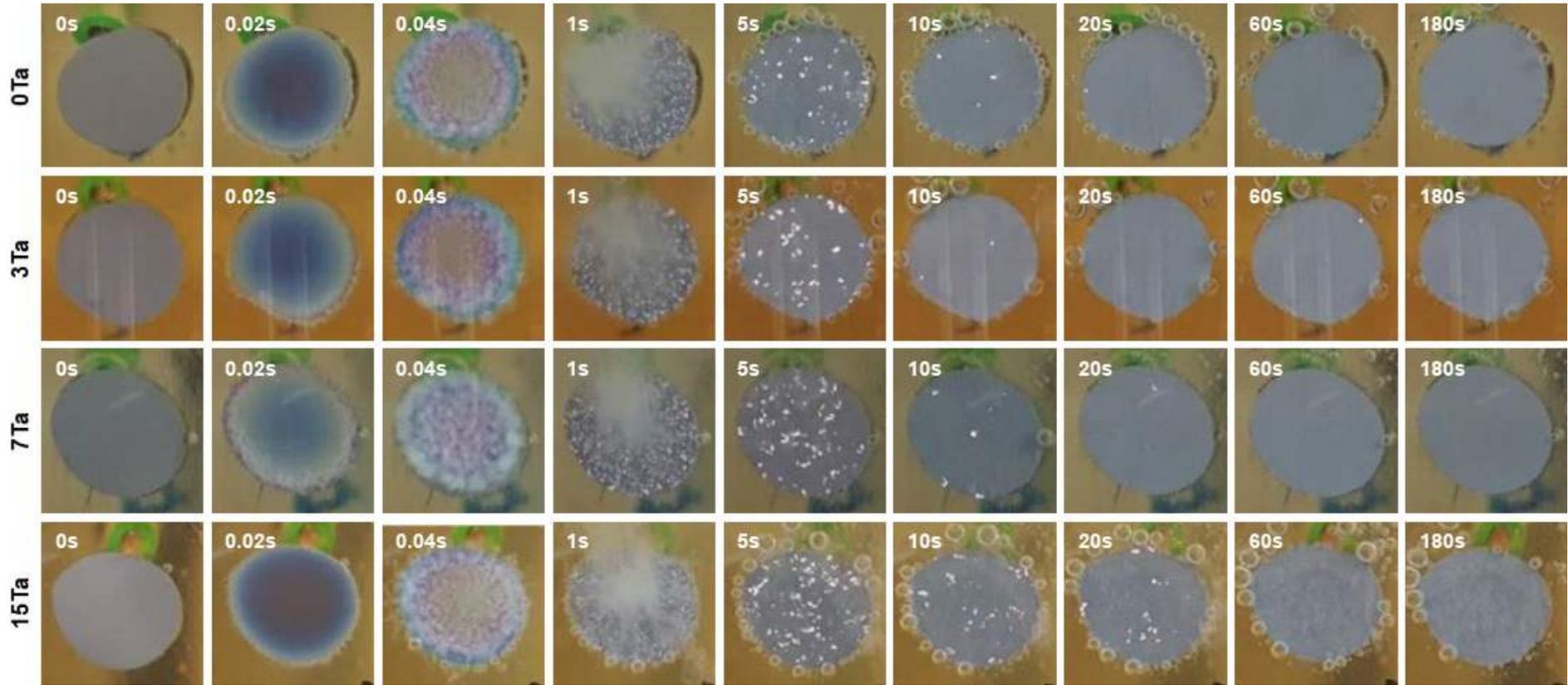


Fig. 15. Optical images showing the micro-discharges appearance of Ti-35Nb, Ti-35Nb-3Ta, Ti-35Nb-7Ta, and Ti-35Nb-15Ta alloys with coating time in PEQ treatment process in solution containing Ca and P ions.

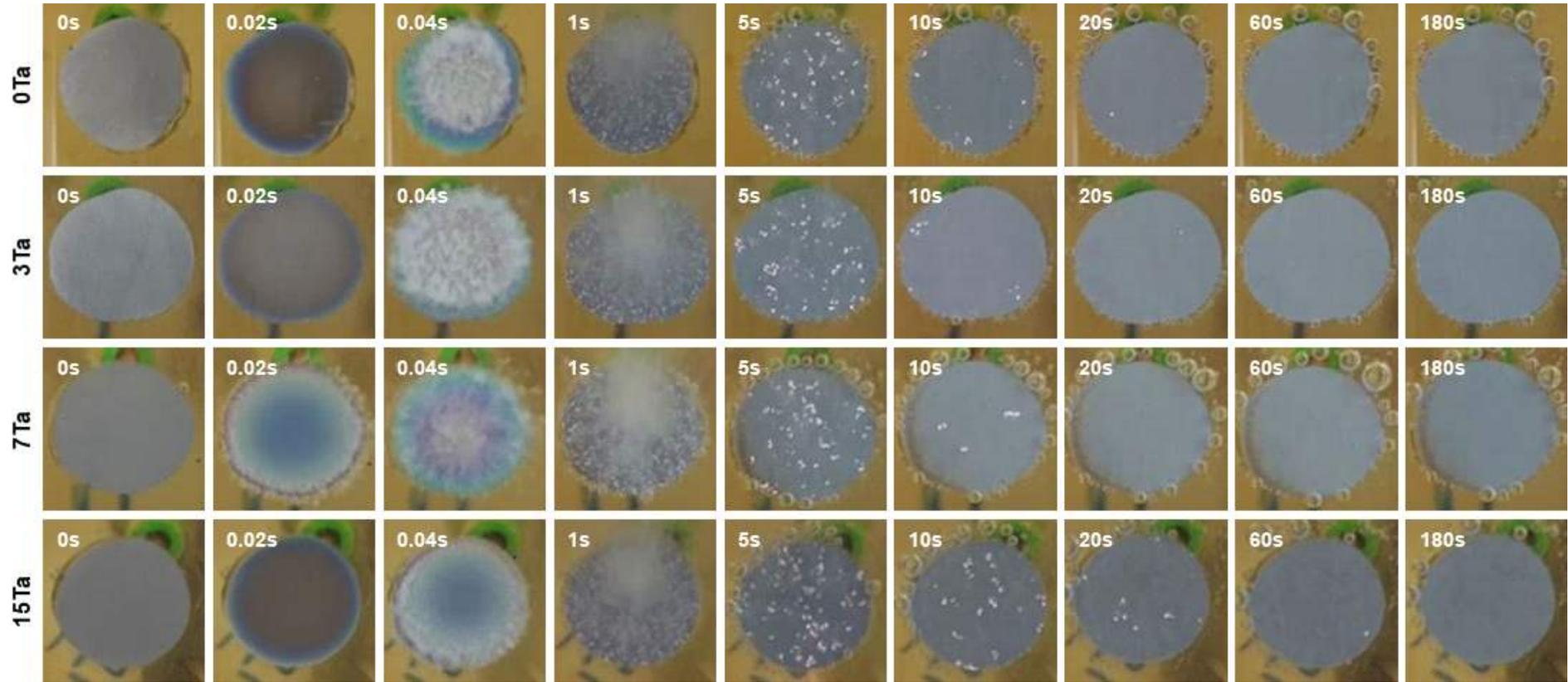


Fig. 16. Optical images showing the micro-discharges appearance of Ti-35Nb, Ti-35Nb-3Ta, Ti-35Nb-7Ta, and Ti-35Nb-15Ta alloys with coating time in PEO treatment process in solution containing Ca, P, and Sr ions.

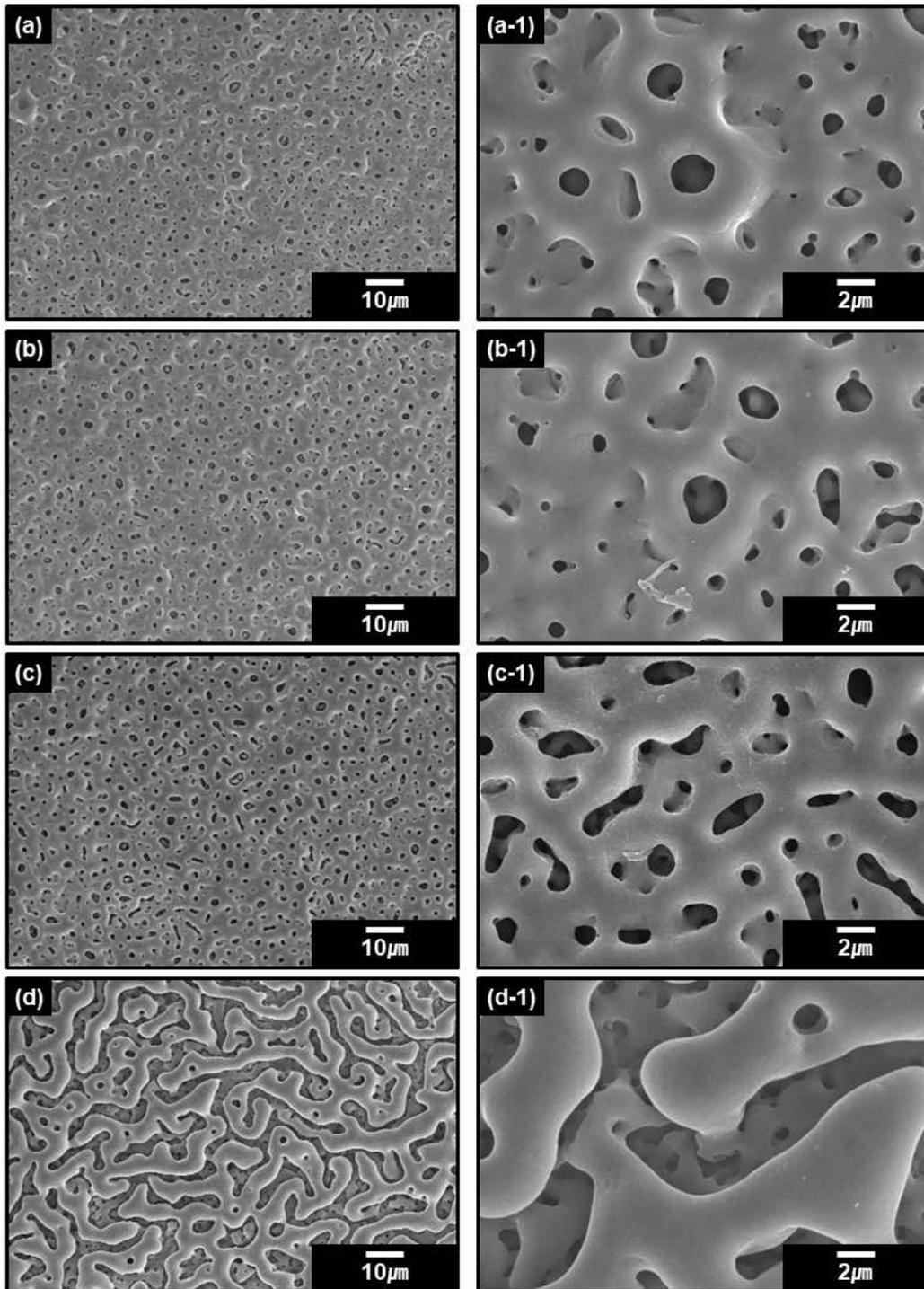


Fig. 17. FE-SEM images of PE0-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions: (a, a-1) Ti-35Nb, (b, b-1) Ti-35Nb-3Ta, (c, c-1) Ti-35Nb-7Ta, and (d, d-1) Ti-35Nb-15Ta.

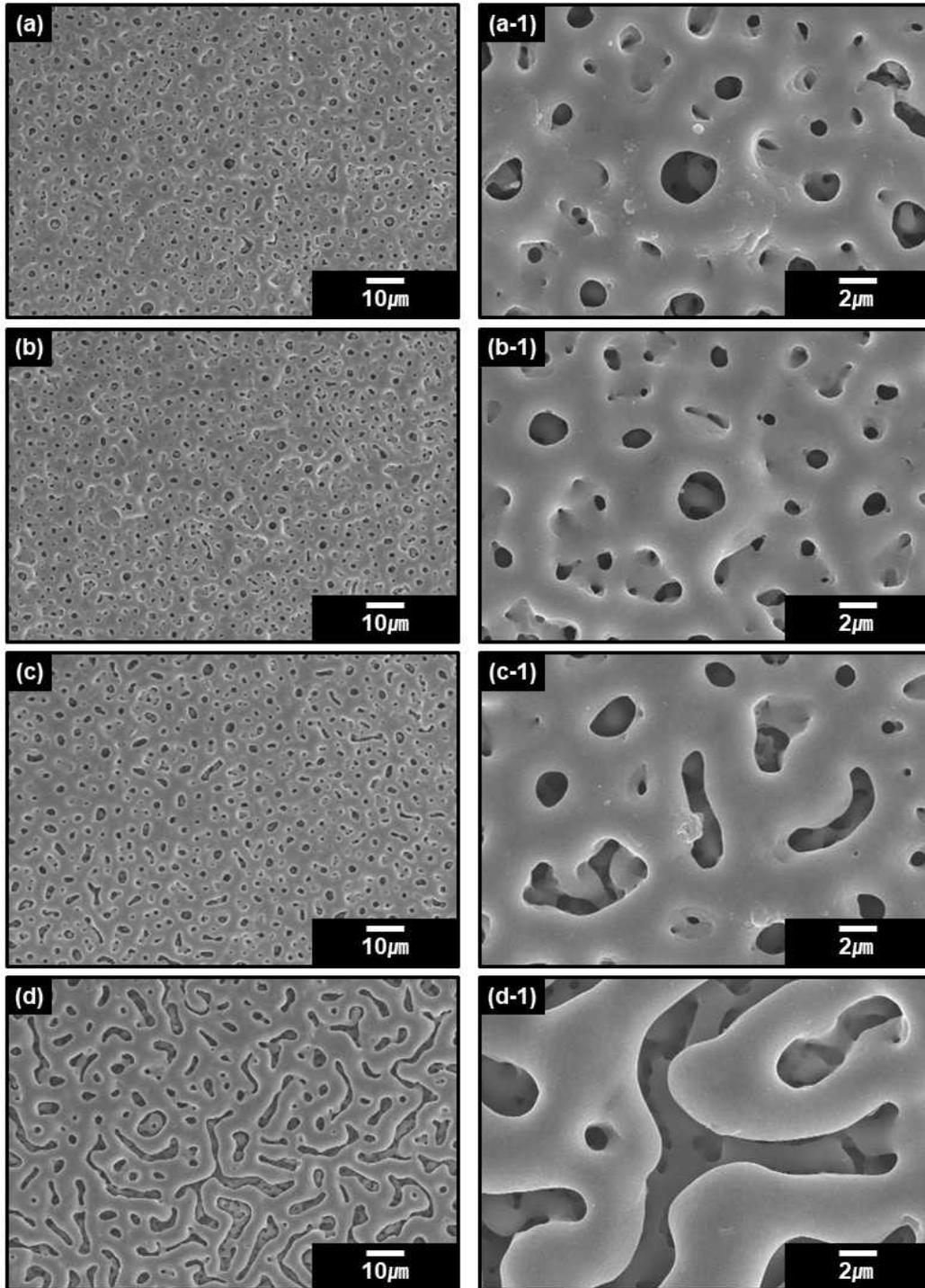


Fig. 18. FE-SEM images of PE0-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca, P, and Sr ions : (a, a-1) Ti-35Nb, (b, b-1) Ti-35Nb-3Ta, (c, c-1) Ti-35Nb-7Ta, and (d, d-1) Ti-35Nb-15Ta.

Table 12. Pore analysis of PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloy in a solution containing Ca, P and Ca, P, Sr ions.

Specimen	Ti-35Nb-xTa (Ca, P)				Ti-35Nb-xTa (Ca, P, Sr)			
	0Ta	3Ta	7Ta	15Ta	0Ta	3Ta	7Ta	15Ta
Porosity (%)	7.25 ± 0.16	10.39 ± 0.04	12.01 ± 0.91	25.65 ± 1.16	7.91 ± 0.02	10.27 ± 0.47	11.81 ± 0.72	26.23 ± 1.10
Large pore size(μm) ($\geq 1\mu\text{m}$)	1.86 ± 0.40	1.90 ± 0.62	2.24 ± 0.65	2.83 ± 1.15	1.81 ± 0.44	1.87 ± 0.46	2.15 ± 0.53	2.81 ± 1.09
Small pore size(μm)	0.48 ± 0.13	0.63 ± 0.17	0.77 ± 0.14	-	0.46 ± 0.13	0.58 ± 0.15	0.64 ± 0.20	-
Number of pore (25 μm^2)	66.80 ± 5.53	55.00 ± 4.34	40.40 ± 5.31	12.00 ± 1.90	69.20 ± 8.08	58.20 ± 3.49	40.40 ± 5.24	12.20 ± 2.79
Fraction of large pores per 25 μm^2(%)	27.32 ± 6.11	48.40 ± 3.31	61.14 ± 3.87	90.00 ± 8.43	29.28 ± 3.57	47.11 ± 2.42	65.51 ± 4.29	87.24 ± 6.91

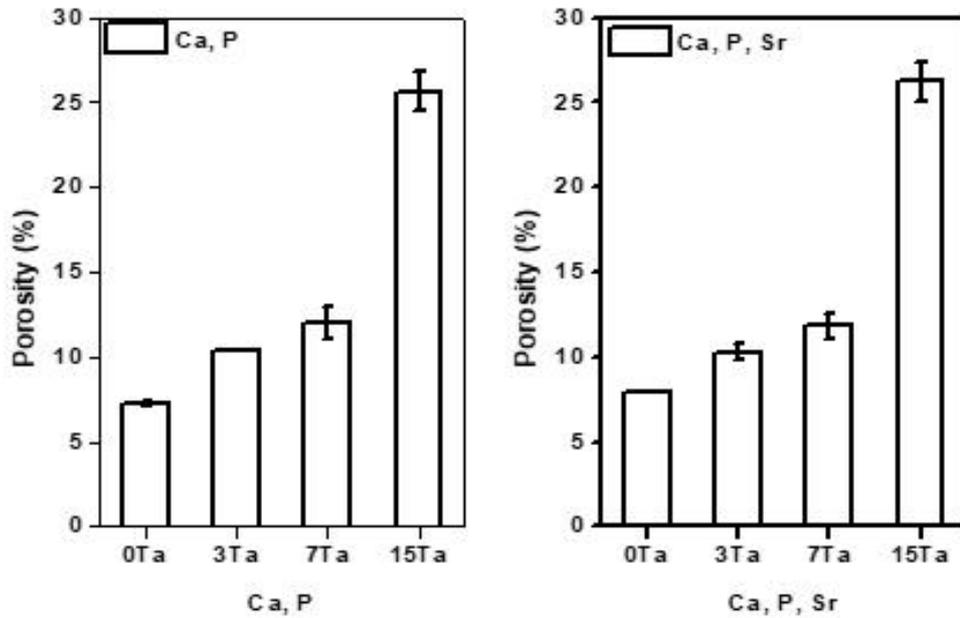


Figure 19. Porosity of PE0-treated Ti-35Nb-xTa alloy in a solution containing Ca, P and Ca, P, Sr ions.

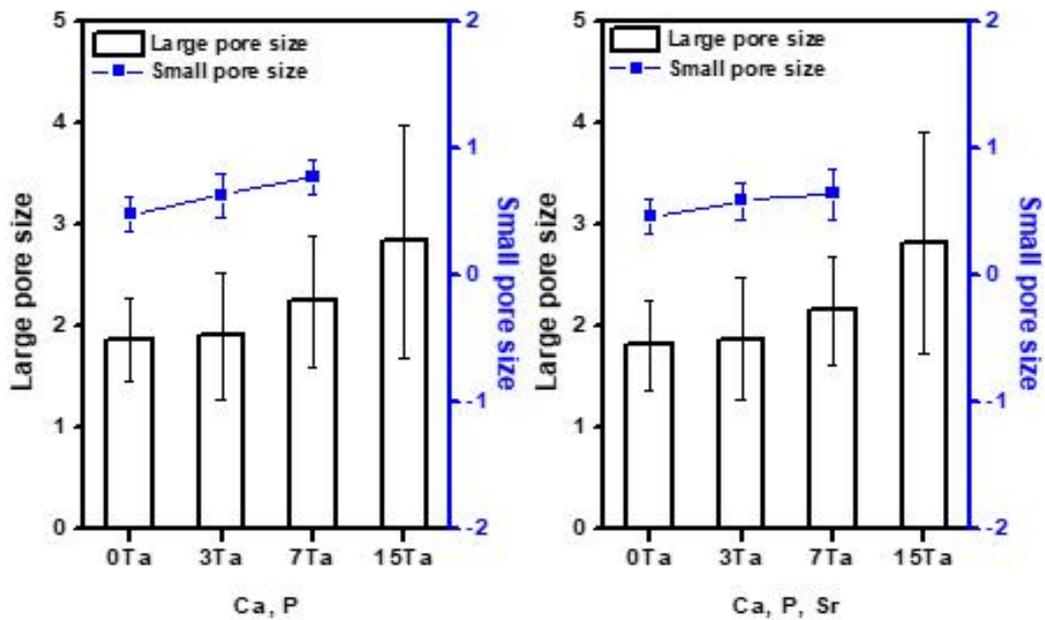


Fig. 20. Pore size of PE0-treated Ti-35Nb-xTa alloy in a solution containing Ca, P and Ca, P, Sr ions.

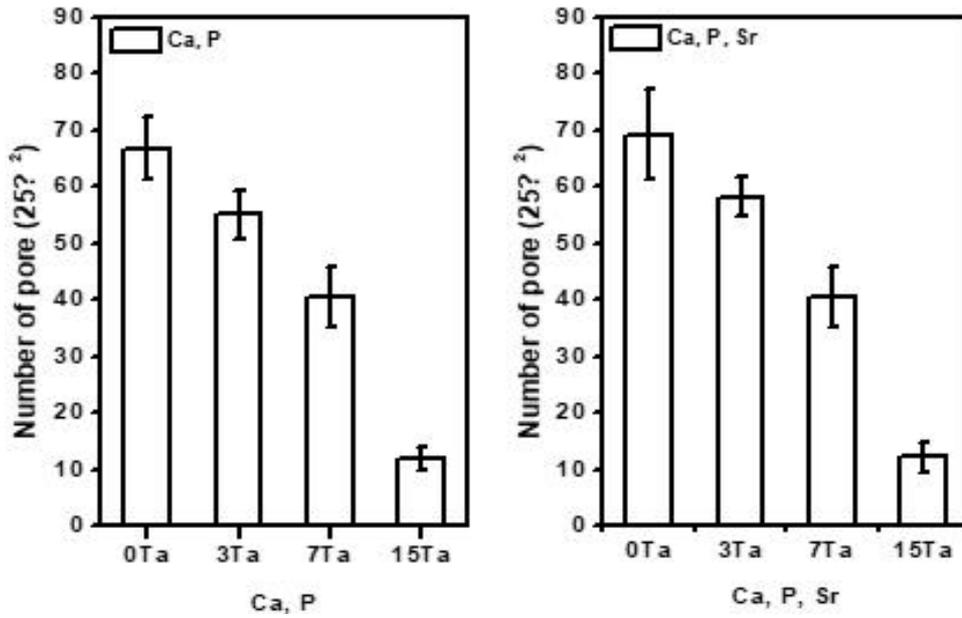


Fig. 21. Number of pore of PE0-treated Ti-35Nb-xTa alloy in a solution containing Ca, P and Ca, P, Sr ions.

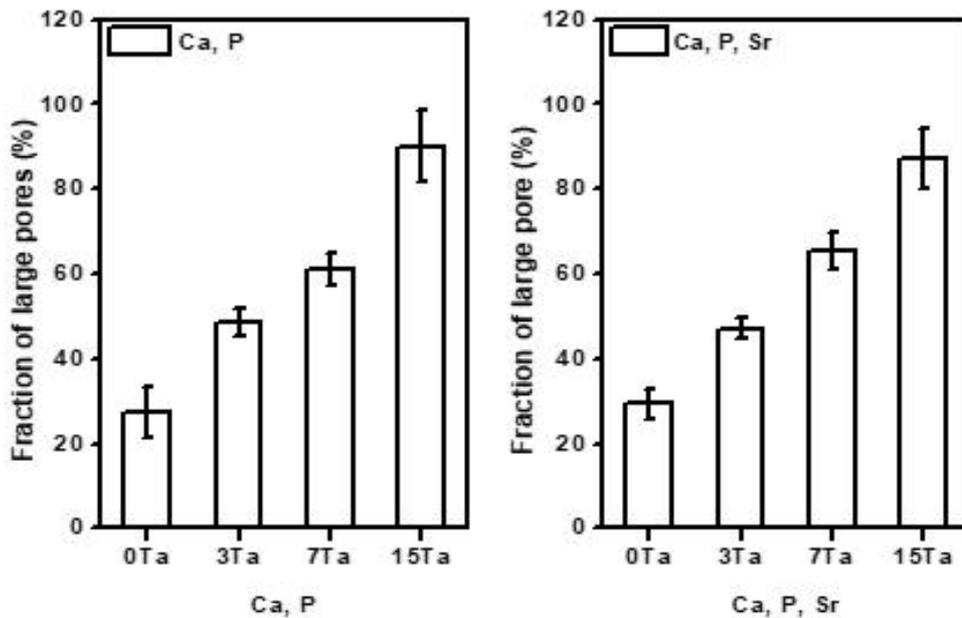


Fig. 22. Fraction of large pores of PE0-treated Ti-35Nb-xTa alloy in a solution containing Ca, P and Ca, P, Sr ions.

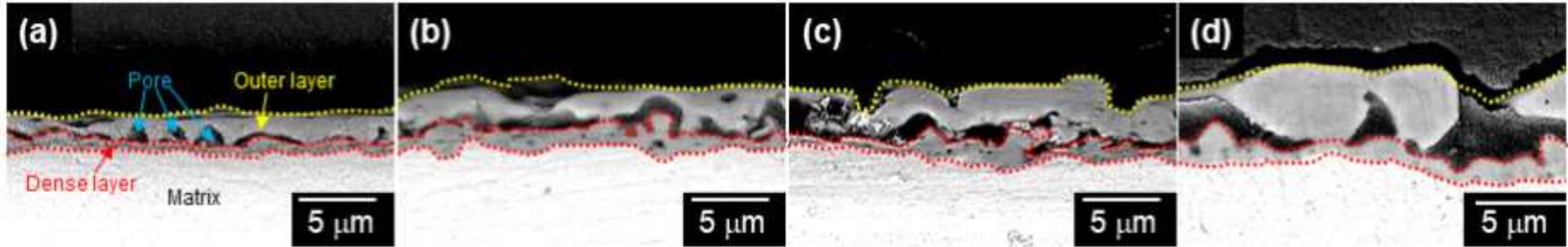


Fig. 23. Cross-sectioned layers of Ti-35Nb-xTa alloys after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-3Ta, (c) Ti-35Nb-7Ta, and (d) Ti-35Nb-15Ta.

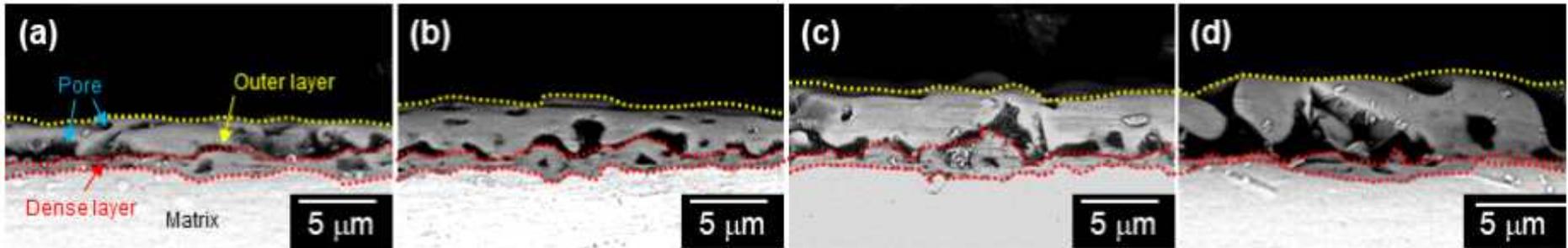


Fig. 24. Cross-sectioned layers of Ti-35Nb-xTa alloys after PEO-treatment in solution containing Ca, P, and Sr ions: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-3Ta, (c) Ti-35Nb-7Ta, and (d) Ti-35Nb-15Ta.

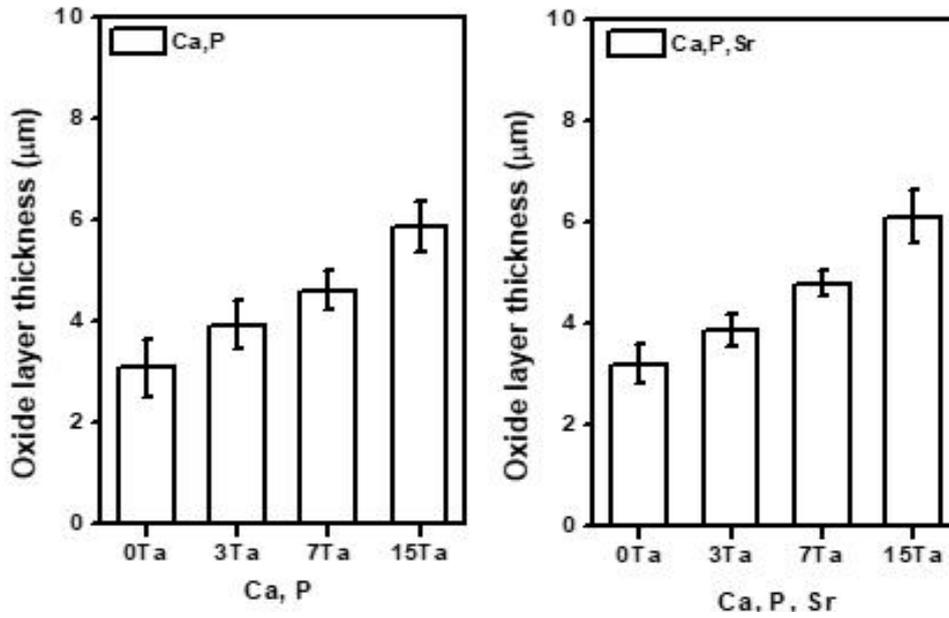


Fig. 25. Oxide layer thickness of Ti-35Nb-xTa alloys after PEO treatment in a solution containing Ca, P and Ca, P, Sr ions.

Table 13. Oxide layer thickness of Ti-35Nb-xTa alloys after PEO treatment in a solution containing Ca, P and Ca, P, Sr ions.

Oxide layer thickness (μm)	0Ta	3Ta	7Ta	15Ta
Ca, P	3.084 ± 0.570	3.926 ± 0.476	4.613 ± 0.368	5.850 ± 0.497
Ca, P, Sr	3.200 ± 0.382	3.889 ± 0.319	4.789 ± 0.258	6.106 ± 0.538

IV. 2. 2. Ca, P 및 Ca, P, Sr이온이 함유된 전해질에서 PEO 처리된 Ti-35Nb-xTa합금의 표면특성

그림 26 및 27은 Ca, P이온이 함유된 전해질 및 Ca, P, Sr이 함유된 전해질에서 PEO공정 후 Ti-35Nb-xTa합금에 대한 EDS 결과를 보여주고 있다. EDS는 5000배의 배율에서 표면 전체를 측정하여 나타내었다. 그림 26은 Ca 및 P가 함유된 전해질에서 PEO공정 후 Ti-35Nb-xTa합금에 대한 EDS 결과로, Ca/P비율이 Ta함량에 따라 각각 1.66, 1.60, 1.70 및 1.70 wt.%로 나타났다. 하이드록시 아파타이트 (HA: hydroxyapatite)는 화학양론적 Ca/P비율이 1.67로, 생체의 뼈와 화학적 및 구조적으로 유사하여 인체 내에서 뼈의 핵형성과 성장에 도움을 주고, Ca/P비율에 따라 HA의 결정성이 달라지며 용해도의 차이가 발생한다 [16]. 일반적으로 HA의 용해도는 결정성이 낮을수록 높으며, 결정성이 높을수록 용해도가 낮다. PEO공정 시 산화막 표면에 존재하는 HA는 뼈와 임플란트 사이의 높은 생체 활성을 촉진할 수 있어 뼈와 임플란트의 화학적인 결합을 통해 높은 결합력을 나타낸다 [2, 3]. 그림 27은 Ca, P, Sr이온이 함유된 전해질에서 PEO공정 후 Ti-35Nb-xTa합금에 대한 EDS 결과로, 산화막 표면에서 Ca 및 P이온이 검출되었으며, Sr이온이 1.0 ~ 2.0 wt.% 정도 검출되었다. 또한, Ca, Sr/P비율은 Ta의 함량에 따라 각각 1.67, 1.98, 1.89 및 2.26 wt.%로 Ca 및 P이온이 함유된 전해질의 PEO공정 시의 Ca/P비율보다 높은 값을 나타내었다. Sr ($r = 0.12\text{nm}$)이온은 HA 결정구조에서 Ca ($r = 0.099\text{ nm}$)이온과 치환되어 Sr-HA로 존재할 수 있으며, 치환 시 Sr의 이온반경이 Ca의 이온반경보다 크기 때문에 결정 격자의 선형적인 확장이 일어나게 된다. 이온반경이 더 큰 Sr원자에 의한 결정구조의 불안정화는 Sr-치환된 HA의 용해도는 Sr의 함량에 따라 증가한다 [16, 41]. Sr이온은 파골 세포 증식의 억제와, 조골세포 분화를 자극하기 때문에 Sr-HA의 용해에 따른 Sr이온 방출을 이용하여 골세포에 긍정적인 영향을 미칠 수 있다 [31, 32, 16, 41].

그림 28 및 29는 각각 Ca, P이온이 함유된 전해질 및 Ca, P, Sr이 함유된 전해질에서 PEO공정 후 Ti-35Nb-xTa합금에 대한 XRD 패턴을 보여주고 있다. 그림 28 및 29를 통해 Ca, P이온이 함유된 전해질 및 Ca, P, Sr이 함유된 전해질에서 PEO공정 시 아나타제, HA, Nb₂O₅, Ta₂O₅, 및 TiO₂결정상이 관찰되었다. 또한, Ti-35Nb-xTa합금의 Ta함량이 증가할수록 티타늄 산화물 결정상인 아나타제상 및

TiO_2 상과 HA 결정상의 피크가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. Ti산화물의 대표적인 결정상은 아나타제 (Anatase), 루타일 (Rutile) 및 브루카이트 (Brookite)가 존재하며, 아나타제의 (110) 결정면은 HA의 (0001) 결정면과 결정학적 일치로 다른 Ti산화물 결정구조보다 수산화인회석 형성에 더 유리한 것으로 알려져 있다 [42]. 또한, Ta 및 Nb 원소는 Ti의 결정구조에서 Ti을 대신하여 치환될 수 있다. 따라서 Ti합금에 Ta 및 Nb원소의 함량이 적은 경우 TiO_2 산화막이 주로 형성되며 TiO_2 의 결정구조 중 Ti 원소의 자리를 Nb 및 Ta이 차지하게 된다. 하지만 Nb 및 Ta 원소의 함량이 증가하면 Nb_2O_5 및 Ta_2O_5 의 생성이 증가하며, 이 자리를 Ti원소가 대체하게 된다. 따라서 Ti합금에 Nb와 Ta원소의 함량 증가 시 아나타제상 및 TiO_2 상과 HA 결정상의 생성이 감소하게 되어 피크가 감소하는 결과는 일치한다 [35, 43].

그림 30은 Ca, P이온이 함유된 전해질 및 Ca, P, Sr이 함유된 전해질에서 PEO공정 후 Ti-35Nb 합금에 대한 XRD 패턴을 나타낸다. Ca, P이온이 함유된 전해질에서 PEO공정 시, HA 피크는 25.215° 로 JCPDS # 96-901-1098을 통해 HA 피크임을 확인하였다. Ca, P, Sr이 함유된 전해질에서 PEO공정 시 HA피크는 25.125° 로 왼쪽으로 피크의 이동이 일어난 것을 확인할 수 있었다. HA의 피크가 왼쪽으로 이동하는 것은 Sr원자로 인해 HA의 결정격자 내의 원자간의 간격이 증가하는 것을 나타내며, 증가된 원자 거리는 Sr이 Ca의 원자 반경보다 크기 때문에 HA에서 Ca을 대체했다는 증거로 생각된다. 따라서 전해질 속의 Sr이온의 첨가는 Sr-HA의 생성에 영향을 미쳤다고 보인다 [44].

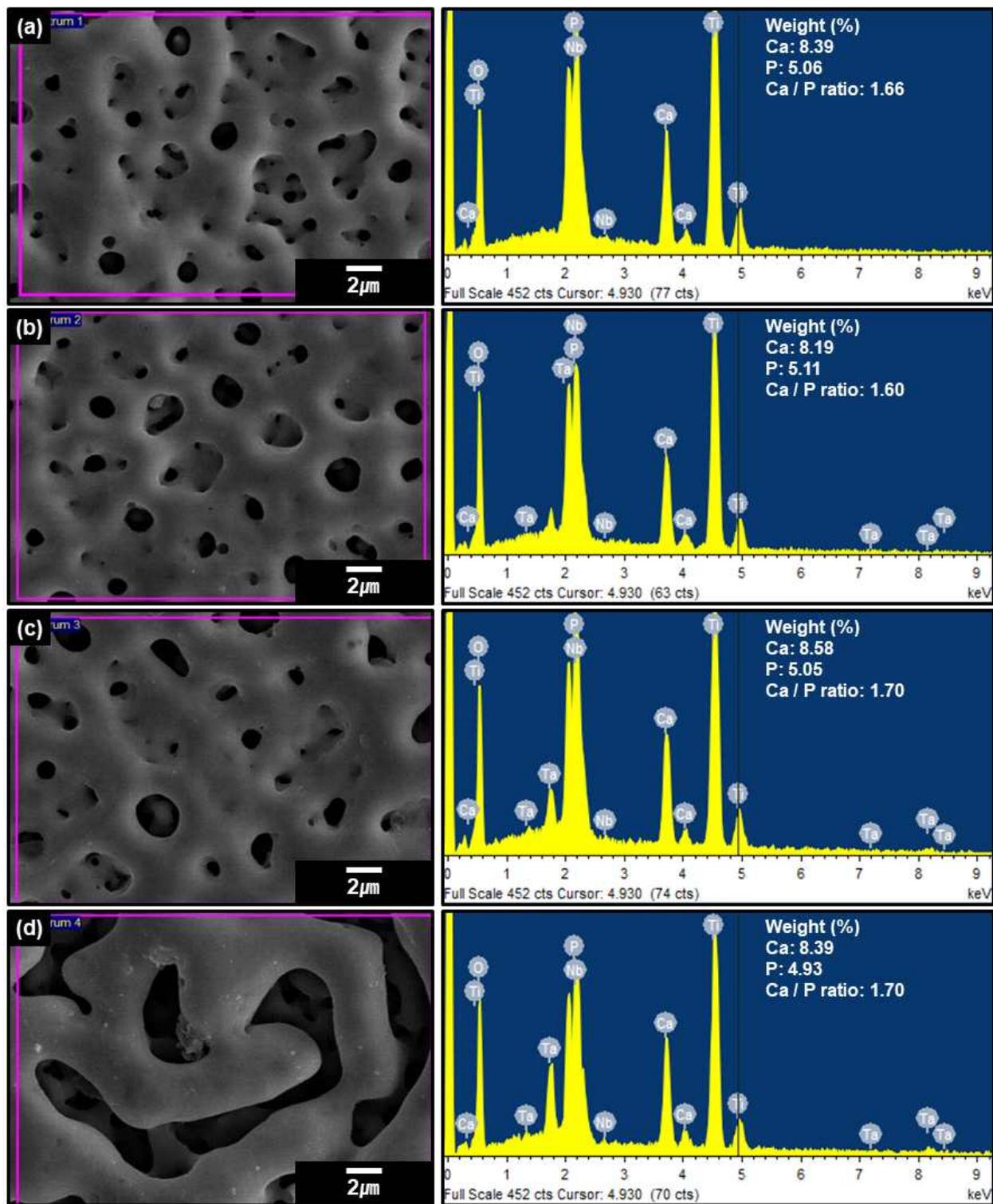


Fig. 26. EDS result of PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-3Ta, (c) Ti-35Nb-7Ta, and (d) Ti-35Nb-15Ta.

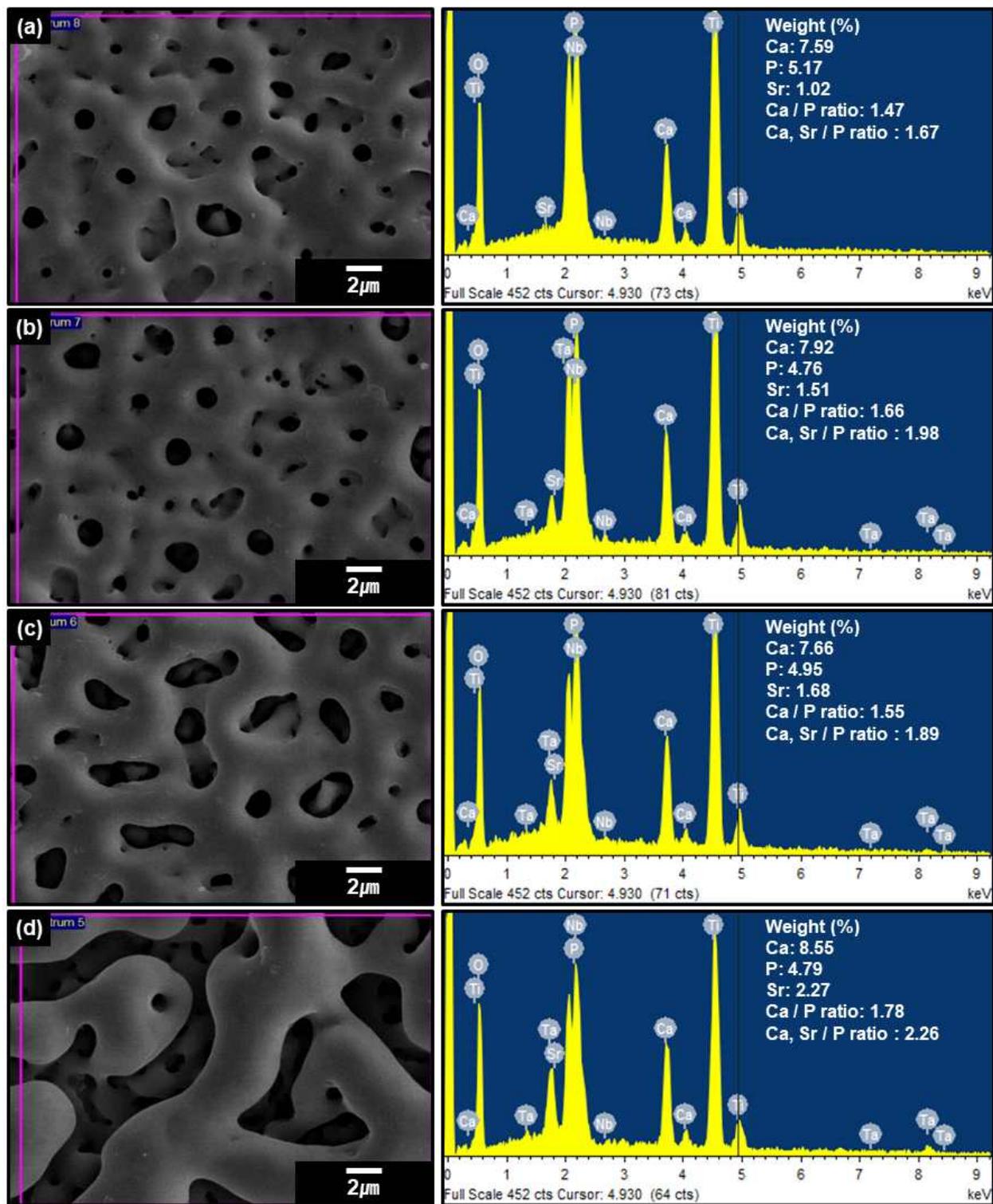


Fig. 27. EDS result of PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca, P, and Sr ions: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-3Ta, (c) Ti-35Nb-7Ta, and (d) Ti-35Nb-15Ta.

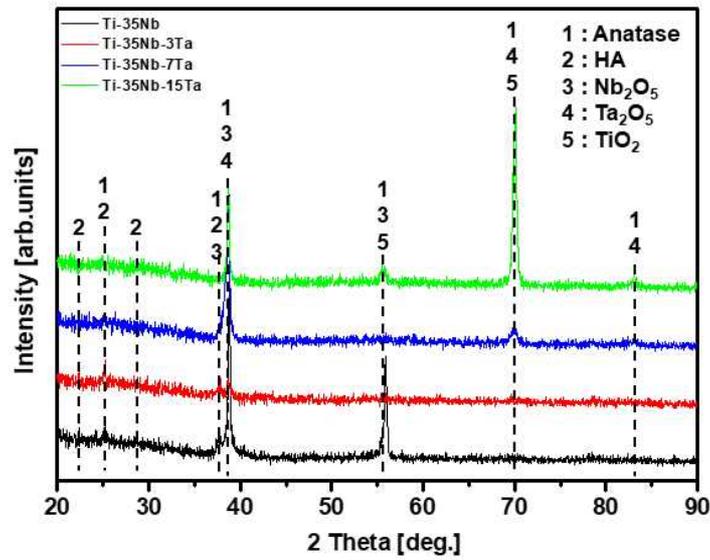


Fig. 28. XRD patterns for Ti-35Nb-xTa alloys after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions.

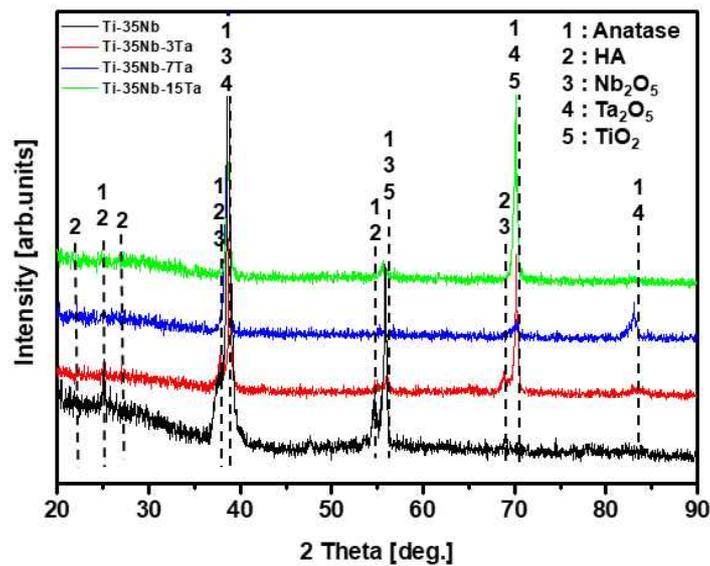


Fig. 29. XRD patterns for Ti-35Nb-xTa alloys after PEO-treatment in solution containing Ca, P, and Sr ions.

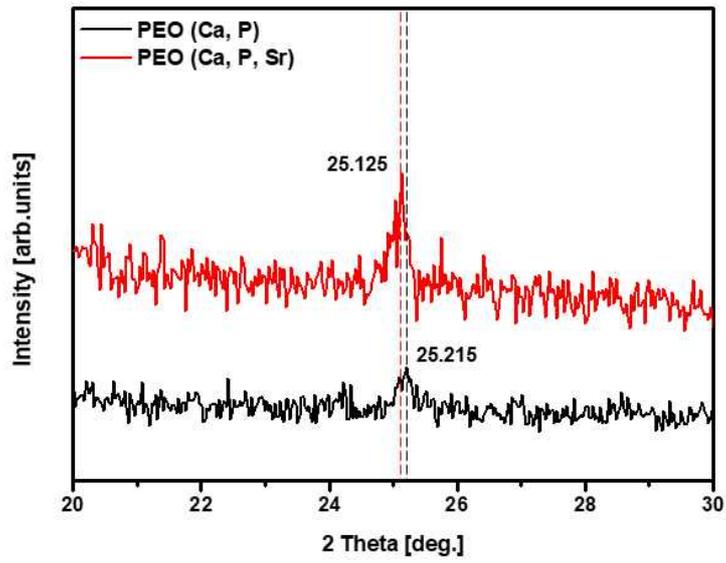


Fig. 30. XRD pattern analysis of PEO-treated Ti-35Nb alloy in solution containing Ca, P and Ca, P, Sr ions.

IV. 3. Ca 및 P가 도핑된 Ti-35Nb-xTa합금의 표면에 RF-스퍼터링 공정

IV. 3. 1. 스퍼터링 공정시간에 따른 표면특성

그림 31은 RF-스퍼터링 공정을 통해 시편에 Sr을 코팅하는 과정을 나타낸 사진으로 보라색의 플라즈마가 관찰되었다. 플라즈마 색상은 플라즈마의 안정성, 챔버의 압력, 가스의 종류 및 플라즈마 전력에 따라 다르게 나타나며, 타겟을 구성하는 물질이 여기 상태에서 안정될 때 방출되는 파장에 따라 플라즈마의 색상이 결정된다 [45, 46].

그림 32는 Ca 및 P이온이 함유된 전해질에서 PEO공정 후 RF-스퍼터링을 통해 공정시간에 따라 Sr코팅 된 Ti-35Nb-3Ta합금의 FE-SEM 이미지이다. Ca, P 및 Sr이온이 함유된 전해질에서 PEO공정 시 산화막에 존재하는 Sr은 1.0 ~ 2.0 wt.%이며, 동일한 조성의 Sr을 코팅하기 위해 RF-스퍼터링 공정시간을 0, 3, 5, 10 및 20분으로 설정하여 Sr을 증착하였다. 그림 32에 나타난 것과 같이 스퍼터링 공정 시 산화막 표면에 원형의 주상 구조가 생기고, 공정시간이 증가함에 따라 주상 구조가 성장하는 모습을 보였다. 주상 구조는 스퍼터링 공정 시 생성되는 박막 구조로 증착 시간, 기판의 온도, 코팅 후 열처리 등에 의해 구조가 변하게 된다 [44]. 또한, 공정시간에 따른 EDS결과는 표 14에 나타내었으며, 공정시간이 증가함에 따라 Sr함량이 각각 0, 1.59, 2.75, 5.78 및 8.13 wt.%로 증가하였다.

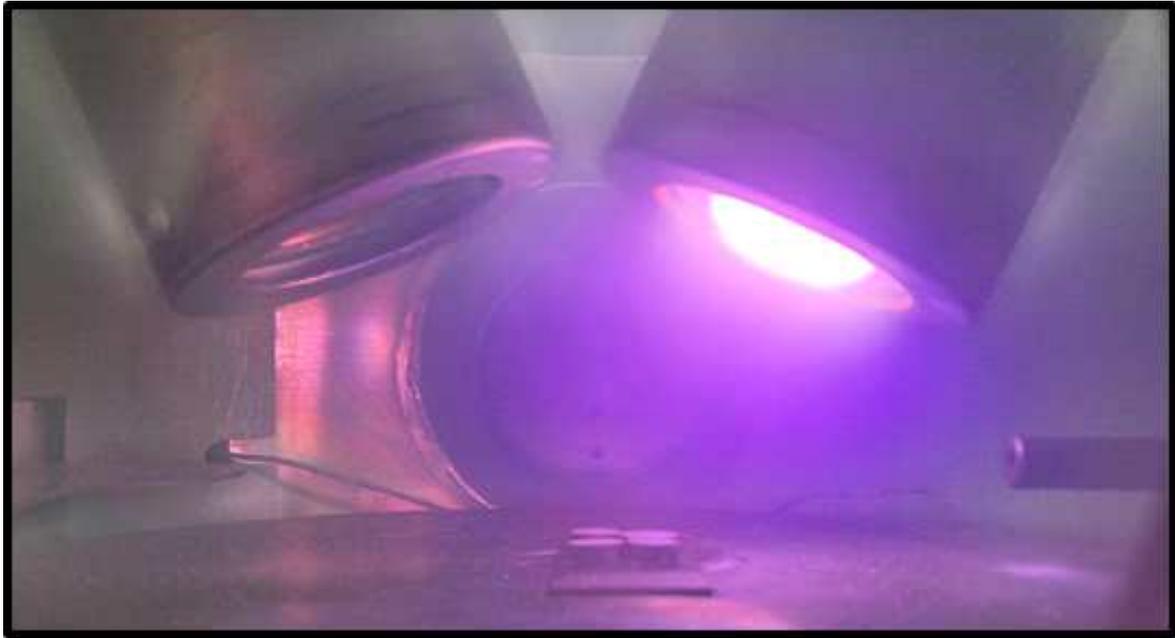


Fig. 31. Plasma image of RF-magnetron sputtering process using Sr target.

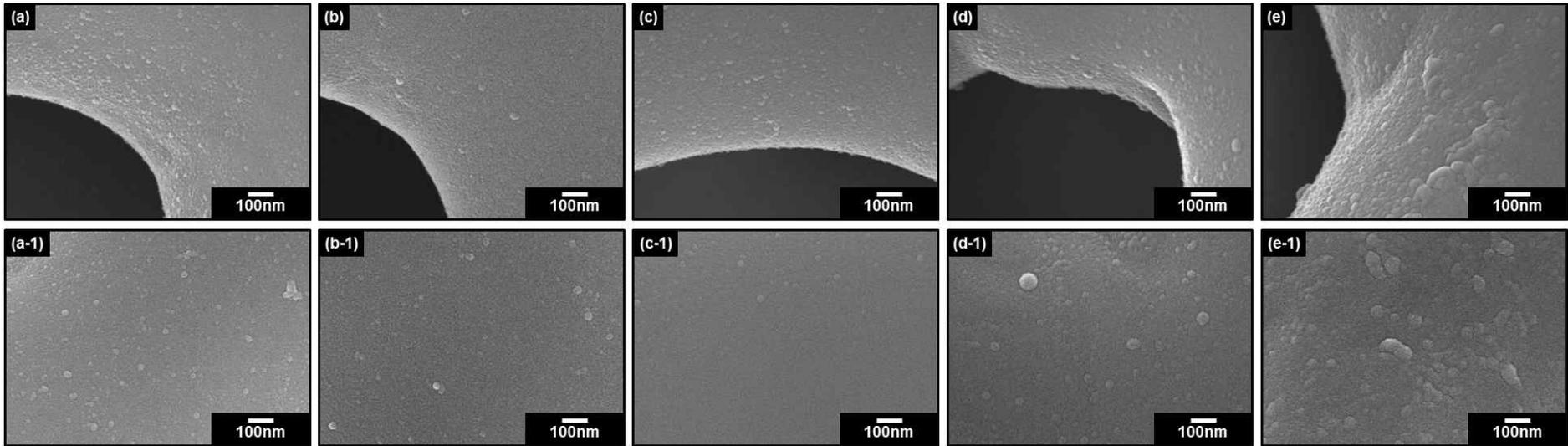


Fig. 32. FE-SEM images of Sr-coated surface by RF-magnetron sputtering with coating time on PE0-treated Ti-35Nb-3Ta alloys in solution containing Ca and P ions: (a) 0 min, (b) 3 min, (c) 5 min, (d) 10 min, and (e) 20 min.

Table 14. EDS analysis of Sr coated surface with coating time after PEO treatment of Ti-35Nb-3Ta alloys in solution containing Ca and P ions.

Time (min)	Ti-35Nb-3Ta							Totals
	O K	P K	Ca K	Ti K	Sr L	Nb L	Ta M	
0	37.20	5.11	8.19	32.42	-	16.21	0.87	100
3	37.65	5.05	7.61	29.67	1.59	15.90	2.53	100
5	38.39	5.35	8.05	29.32	2.75	14.34	1.79	100
10	38.30	4.72	8.38	28.23	5.78	13.24	1.34	100
20	36.50	4.62	7.63	27.23	8.13	12.86	3.04	100

IV. 3. 2. PEO공정 후 RF-스퍼터링에 의해 Sr코팅된 Ti-35Nb-xTa합금의 표면특성

그림 33은 Ca 및 P이온이 함유된 전해질에서 PEO공정 후 3분 동안의 RF-스퍼터링 공정을 통해 Sr을 코팅한 Ti-35Nb-xTa합금의 FE-SEM 이미지이다. 모든 Ti-35Nb-xTa합금의 스퍼터링 후 표면의 형상은 PEO공정 후의 형상과 큰 차이를 보이지 않았다. 스퍼터링 시 증착되는 코팅의 두께는 주로 공정시간 및 인가전압(W) 등에 의해 변하게 되고 박막의 두께는 일반적으로 얇으며, 공정시간 및 인가전압이 증가하면 코팅의 두께도 증가한다. 또한, RF-스퍼터링의 경우 상업용 티타늄을 기판으로 하고, HA를 타겟으로 사용하며, 200W, 360분의 조건으로 코팅을 증착시키면 170nm의 얇은 두께의 코팅이 된다고 알려져 있다 [13]. 그림 32의 (b, b-1)은 Ti-35Nb-3Ta합금에 50W, 3분 조건으로 스퍼터링 공정 후 이미지로 50,000배에서 나노미터 (nm) 단위의 작은 코팅 입자들이 보이는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 스퍼터링 공정 시 증착되는 박막의 두께가 매우 얇아 PEO공정 후 생기는 마이크로 단위의 (μm) 다공성 구조에 영향을 미치지 못했다.

그림 34는 Ca 및 P이온이 함유된 전해질에서 PEO공정 후 3분 동안의 RF-스퍼터링 공정을 통해 Sr을 코팅한 Ti-35Nb-xTa합금의 EDS결과이다. EDS결과를 통해 Sr이온이 다공성 표면에 1.0 ~ 2.0 wt.% 조성으로 코팅된 것을 관찰하였으며, 스퍼터링 공정시간을 3분으로 설정한 경우 Ca, P, 및 Sr 이온이 함유된 전해질에서 PEO공정한 시편의 Sr이온 조성과 유사하다는 것을 보였다.

그림 35는 Ca 및 P이온이 함유된 전해질에서 PEO공정 후 3분 동안의 RF-스퍼터링 공정을 통해 Sr을 코팅한 Ti-35Nb-xTa합금의 XRD패턴이다. 그림 35를 통해 스퍼터링의 영향으로 XRD피크의 강도가 전체적으로 낮아졌으며, 아나타제, HA, Nb₂O₅, Ta₂O₅, 및 TiO₂의 결정상이 관찰되었으며, Sr의 결정상의 피크는 낮고 넓었으며, 23.39°, 34.91°, 46.19°, 및 62.63° 에서 관찰되었다. 스퍼터링 공정을 통해 증착된 박막은 주로 비정질 또는 낮은 결정질을 가지고 있어, XRD분석 시 낮고, 넓은 피크의 모양을 보여주고 있다. 또한, 스퍼터링 공정을 통해 증착된 박막의 두께가 얇아, XRD분석 시 기판의 피크가 관찰되며, 기판의 영향을 받게 된다 [13, 44]. 또한, 스퍼터링 공정을 통한 Sr의 증착은 그림 32의 공정시간에 따른 주상 구조의 성장, 표 14의 EDS결과 및 그림 34의 EDS결과를 통해 확인할 수 있다.

그림 36은 Ca, P이온이 함유된 전해질에서 PEO공정 후 3분 동안의 RF-스퍼터링 공정을 통해 Sr을 코팅한 Ti-35Nb합금에 대한 XRD패턴을 나타낸다. 그림 30과 마찬가지로, 스퍼터링 공정 시에도 HA피크의 이동이 일어났으며, HA피크의 이동은 25.215° 에서 25.11° 로 이동하였다. 이것은 스퍼터링 공정 시 Sr이온이 HA가 함유된 산화막과 충돌하면서 HA에서 Ca의 자리를 대체하면서 Sr-HA의 생성에 영향을 미친 것으로 생각된다 [44].

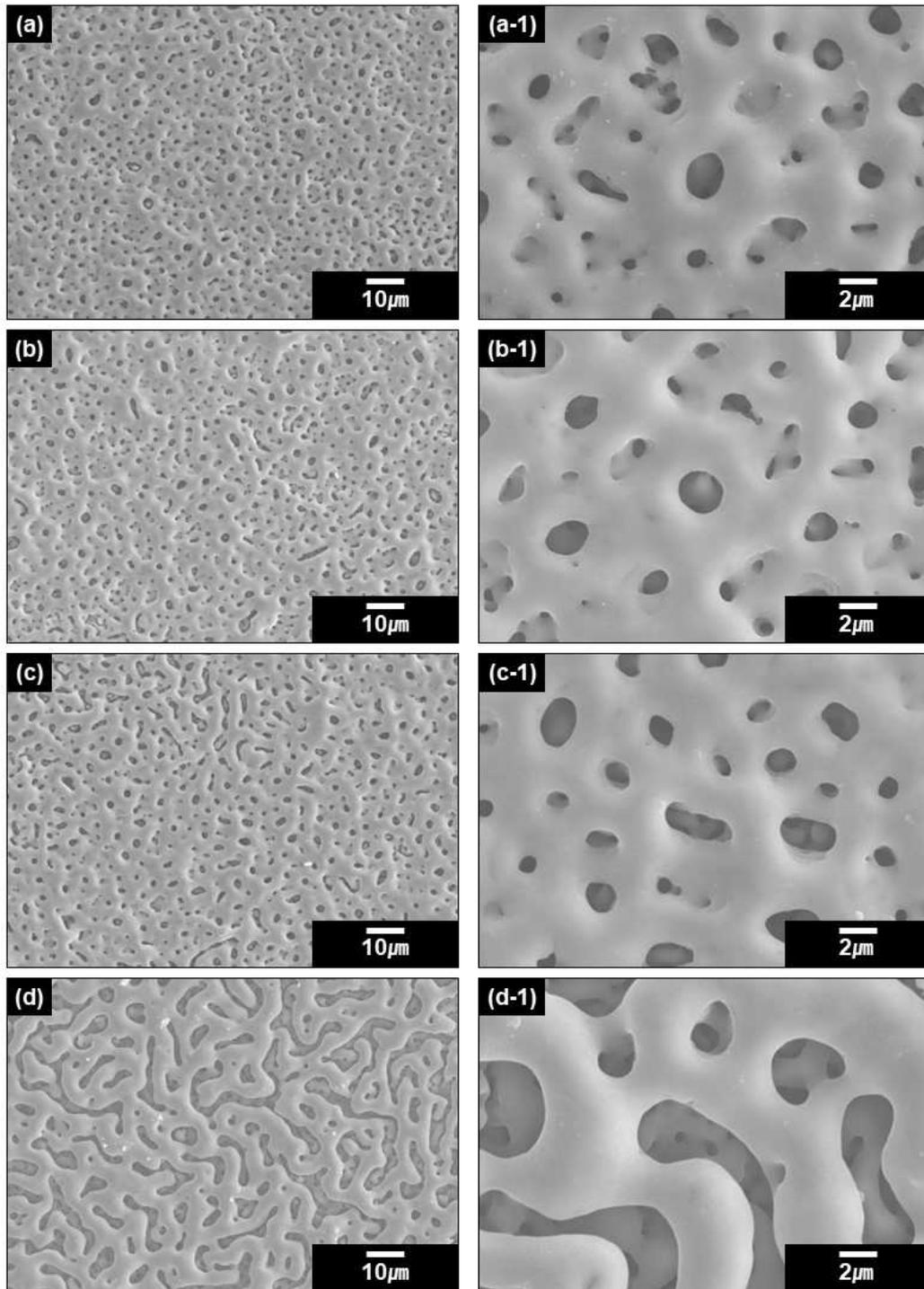


Fig. 33. FE-SEM images of Sr-coated surface by RF-magnetron sputtering on PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions: (a, a-1) Ti-35Nb, (b, b-1) Ti-35Nb-3Ta, (c, c-1) Ti-35Nb-7Ta, and (d, d-1) Ti-35Nb-15Ta.

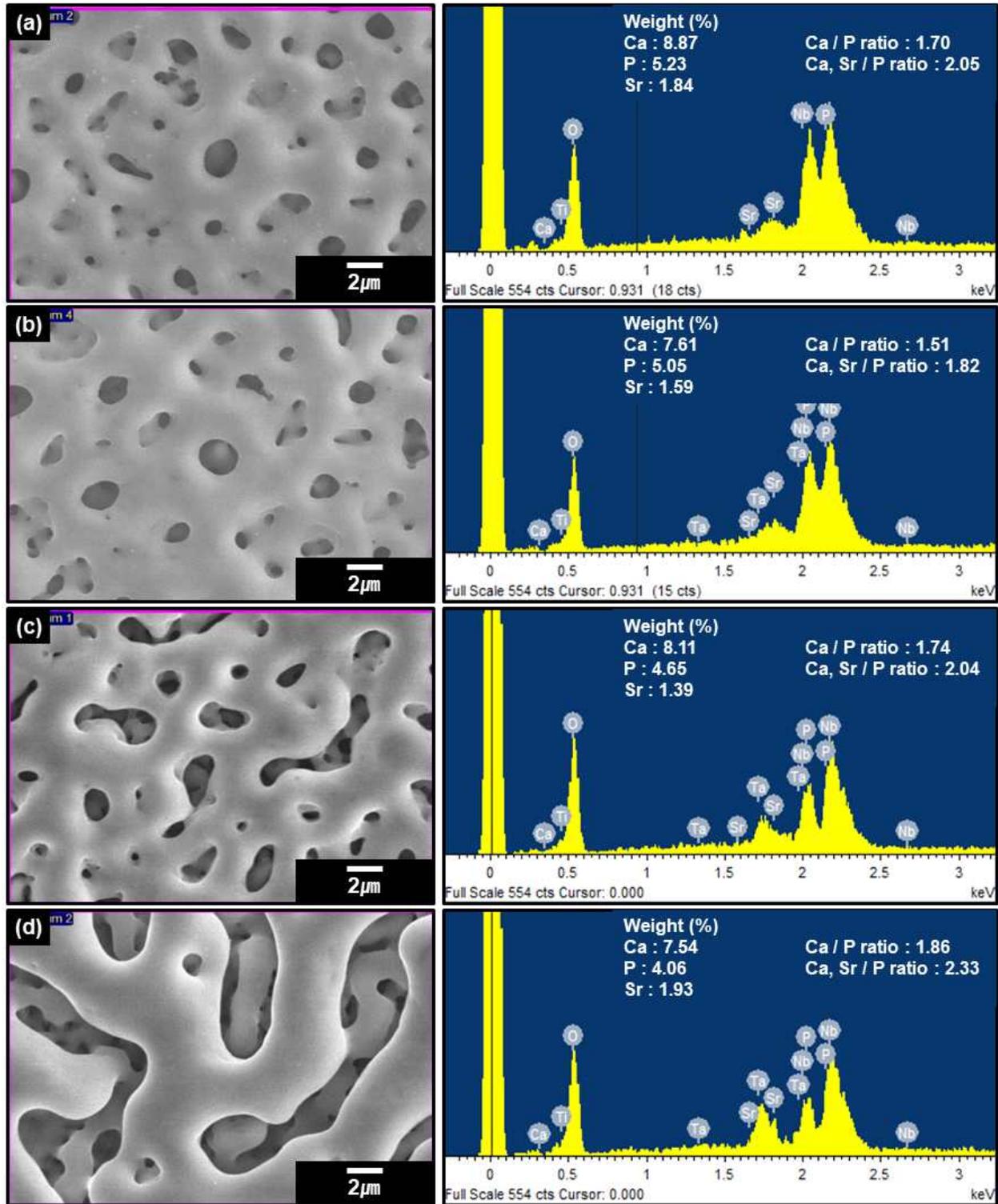


Fig. 34. EDS result of Sr-coated surface by RF-magnetron sputtering on PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-3Ta, (c) Ti-35Nb-7Ta, and (d) Ti-35Nb-15Ta.

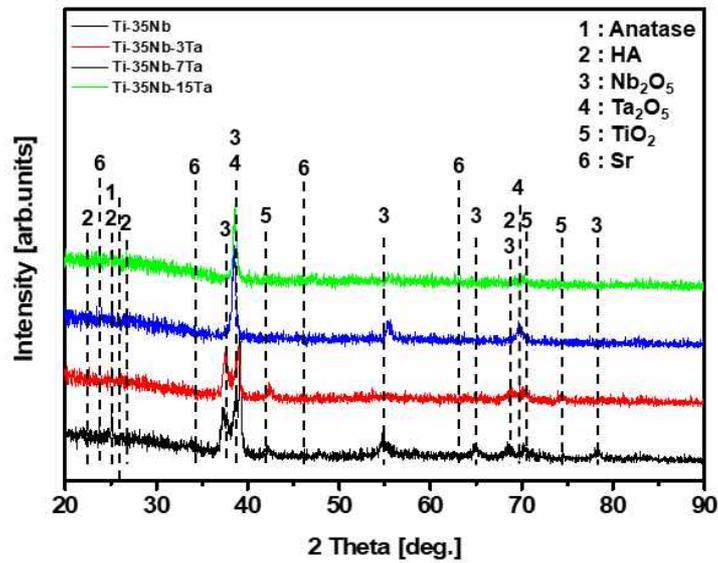


Fig. 35. XRD patterns of Sr-coating film formed by RF-magnetron sputtering on PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions.

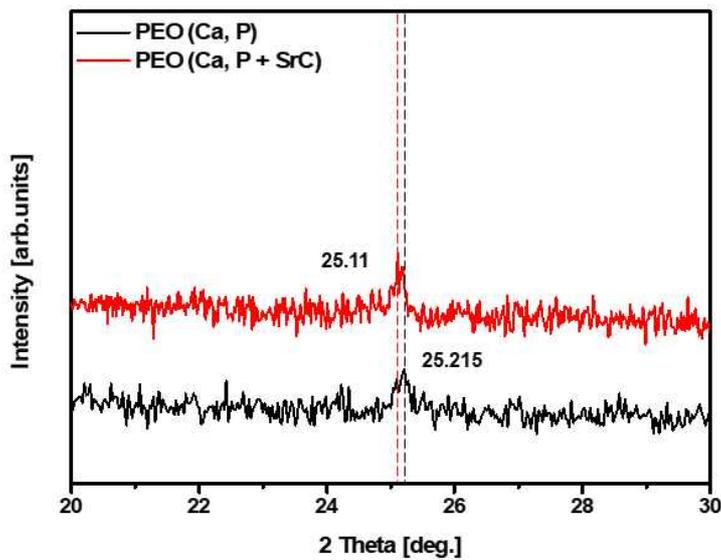


Fig. 36. XRD peaks of HA on the Ti-35Nb alloy coated with Sr and without Sr using PEO-treatment and RF-sputtering.

IV. 4. 표면처리된 Ti-35Nb-xTa합금의 생체적합성

IV. 4. 1. 표면처리에 따른 Ti-35Nb-xTa합금의 표면 거칠기

표 15 및 그림 37은 표면 거칠기 시험기를 이용하여 표면처리 된 Ti-35Nb-xTa합금들의 거칠기를 측정된 결과와 그래프이다. 표면처리 된 Ti-35Nb-xTa합금들의 거칠기는 전해질에 따른 차이는 보이지 않았으며, Ta의 함량에 따라 표면 거칠기가 감소하다 Ti-35Nb-15Ta합금의 경우 거칠기가 증가하여 가장 높은 거칠기를 보였다. 이는 그루브형태를 형성하기 때문으로 생각된다. 표면의 거칠기는 표면의 형태에 따라 다르게 나타나며, PEO공정을 통해 생성된 표면은 다공성 구조로, 표면의 거칠기는 기공의 형태 및 크기에 영향을 받는다 [47]. 그림 17, 18, 및 33의 각 조건에서 표면처리 후 FE-SEM 이미지를 보면 Ti-35Nb-0Ta, -3Ta, 및 -7Ta합금의 경우 표면의 형태는 비슷하나, 솟아오른 분화구 모양이 존재하며, 이 분화구의 수는 Ta함량이 증가함에 따라 감소하는 것을 보인다. 또한, Ti-35Nb-15Ta합금의 경우 솟아오른 분화구는 보이지 않으며, 그루브 구조의 기공이 형성된 것을 확인할 수 있다. 따라서 솟아오른 분화구 및 그루브 구조와 같은 기공의 형태가 거칠기에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다.

그림 38 및 39는 표면처리 된 Ti-35Nb-xTa합금의 AFM 이미지를 보여주며, 표 16에 AFM을 통해 측정된 거칠기를 나타내었다. AFM이미지는 그림 17, 18, 및 33의 각 조건에서 표면처리 후 FE-SEM 이미지에서 관찰한 기공의 형태와 동일하게 Ti-35Nb-0Ta, -3Ta 및 -7Ta합금의 경우 솟아오른 분화구 형태의 기공이 관찰되어지며, Ta의 함량이 증가함에 따라 표면이 평평해졌다. 또한, Ti-35Nb-15Ta합금의 경우 그루브 모양 기공의 깊어진 기공의 형태가 거칠기 증가에 영향을 주었다.

여러 가지 표면처리 방법으로 형성된 거친 표면은 연마된 매끄러운 표면보다 골세포 부착 및 세포 부착에 필요한 단백질의 부착을 촉진하며, 50 nm ~ 1.2 μ m의 거칠기 범위가 골세포의 초기 부착에 매우 중요한 영향을 미친다고 알려져 있다 [48, 49]. 따라서 표면처리 된 Ti-35Nb-xTa합금의 표면 거칠기 범위는 0.383 ~ 0.536 μ m로 임플란트 식립 후 골세포의 부착 및 치유시간의 단축에 유리할 것으로 생각된다.

Table 15. The values of surface roughness of Ti-35Nb-xTa alloys with surface treatment method.

Surface roughness (μm)	0Ta	3Ta	7Ta	15Ta
Ca, P	0.388 ± 0.035	0.355 ± 0.029	0.320 ± 0.028	0.530 ± 0.044
Ca, P, Sr	0.374 ± 0.039	0.353 ± 0.029	0.310 ± 0.041	0.450 ± 0.034
Ca, P + SrC	0.383 ± 0.033	0.353 ± 0.033	0.319 ± 0.016	0.536 ± 0.074

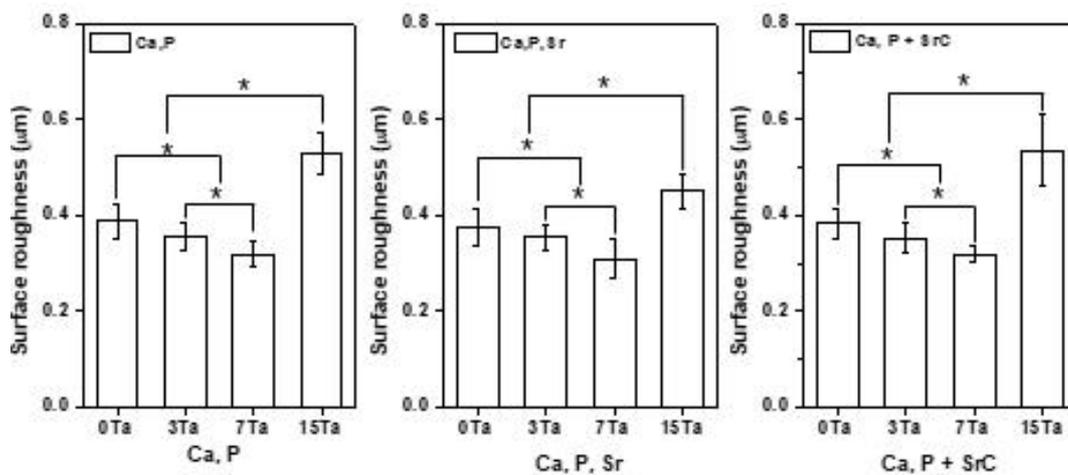


Fig. 37. The values of surface roughness of Ti-35Nb-xTa alloys with surface treatment method.

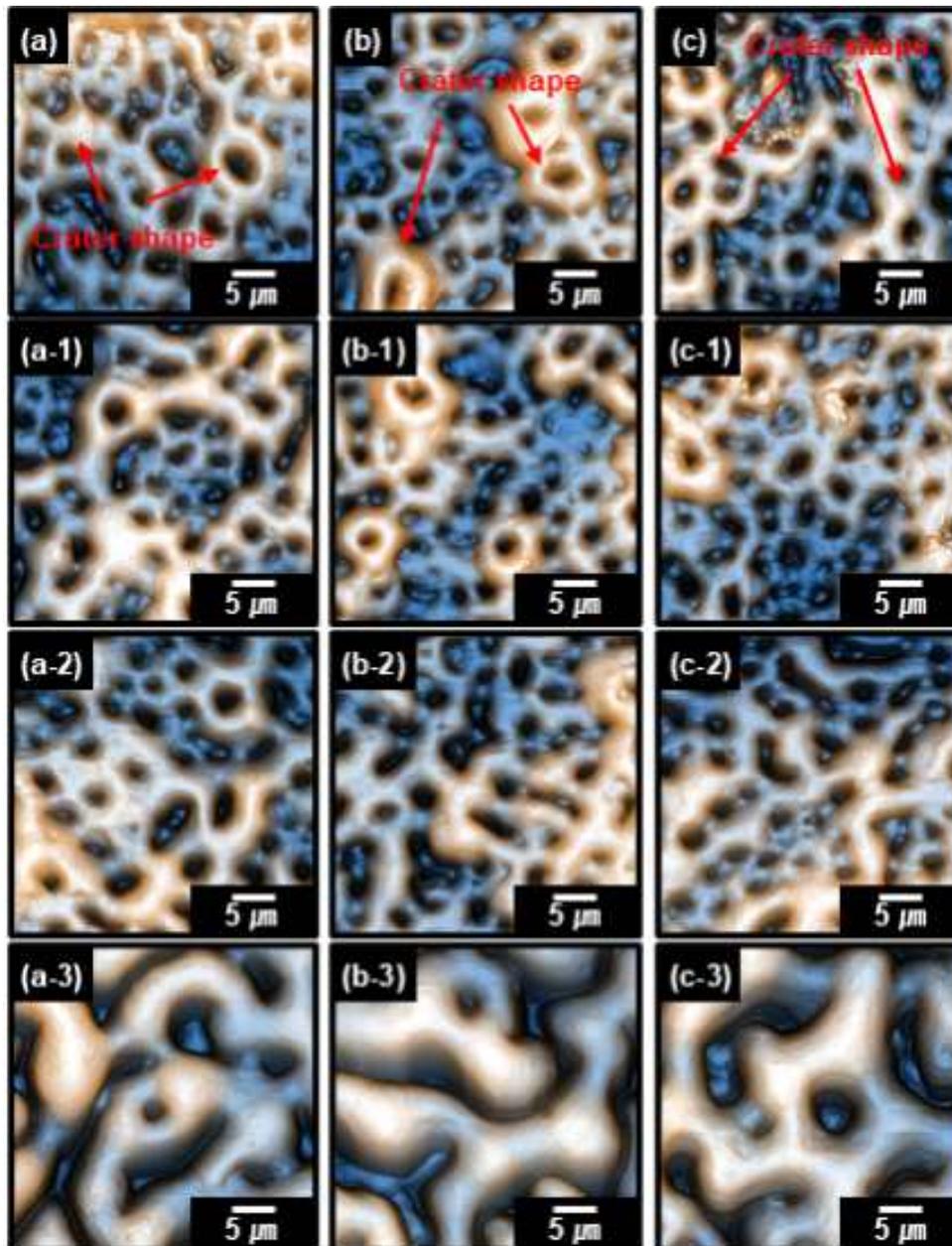


Fig. 38. 2D AFM images of surface-treated Ti-35Nb-xTa alloys:

(a ~ c) Ti-35Nb, (a-1 ~ c-1) Ti-35Nb-3Ta, (a-2 ~ c-2) Ti-35Nb-7Ta, (a-3 ~ c-3) Ti-35Nb-15Ta, (a ~ a-3) PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions, (b ~ b-3) PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca, P, and Sr ions, (c ~ c-3) Sr-coated surface on PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions.

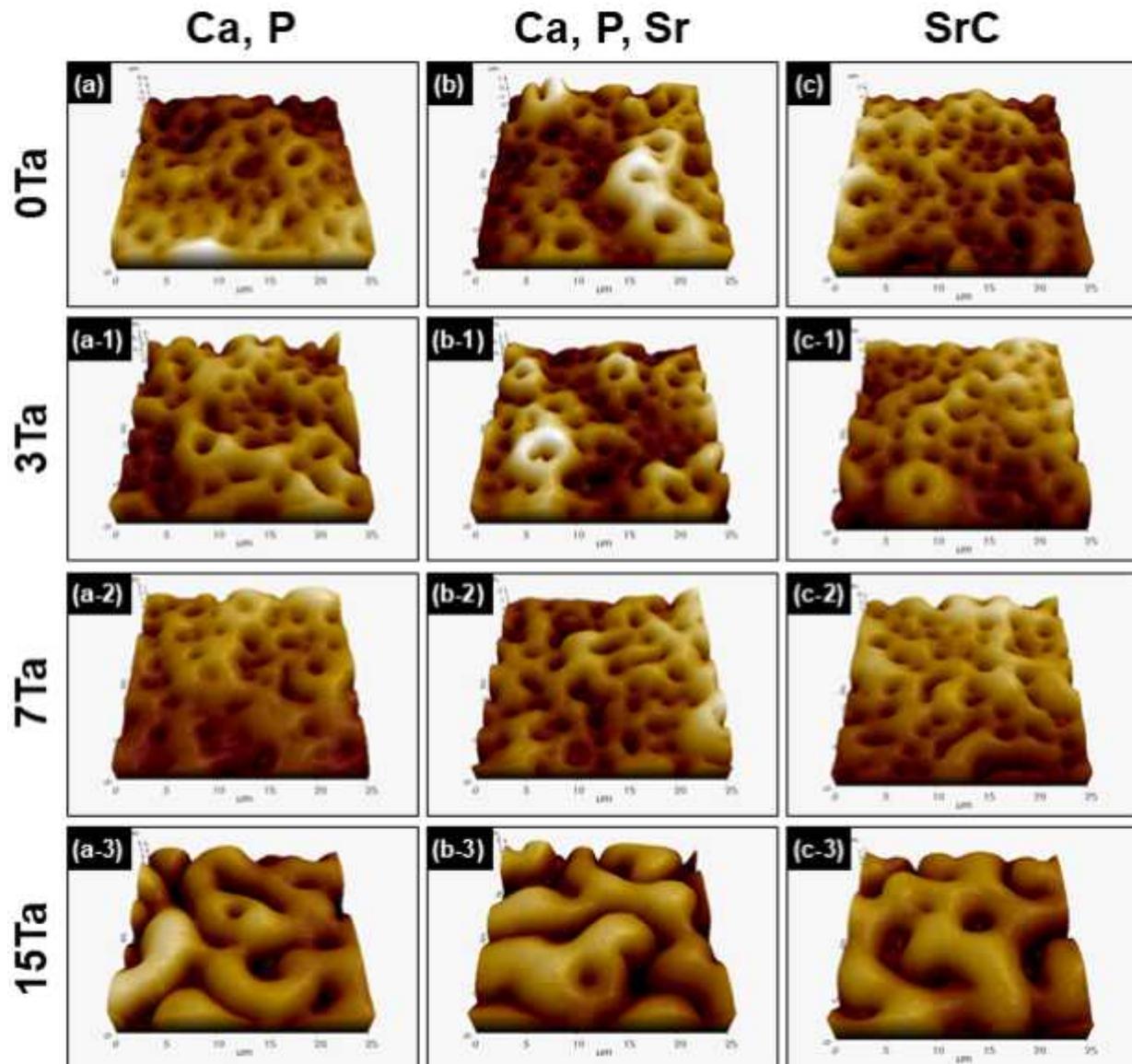


Fig. 39. 3D AFM images of surface-treated Ti-35Nb-xTa alloys:
 (a ~ c) Ti-35Nb, (a-1 ~ c-1) Ti-35Nb-3Ta, (a-2 ~ c-2) Ti-35Nb-7Ta, (a-3 ~ c-3) Ti-35Nb-15Ta, (a ~ a-3) PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions, (b ~ b-3) PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca, P, and Sr ions, (c ~ c-3) Sr-coated surface on PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions.

Table 16. The values of AFM-surface roughness of Ti-35Nb-xTa alloys with surface treatment method.

Surface roughness by AFM (μm)	0Ta	3Ta	7Ta	15Ta
Ca, P	0.420 \pm 0.028	0.375 \pm 0.019	0.317 \pm 0.049	0.627 \pm 0.045
Ca, P, Sr	0.420 \pm 0.043	0.384 \pm 0.026	0.312 \pm 0.048	0.639 \pm 0.037
Ca, P + SrC	0.417 \pm 0.013	0.373 \pm 0.019	0.316 \pm 0.030	0.623 \pm 0.033

IV. 4. 2. 표면처리에 따른 Ti-35Nb-xTa합금의 젖음성

그림 40 및 표 17은 표면처리 된 Ti-35Nb-xTa합금들의 접촉각을 측정한 이미지 및 결과이다. 에칭된 Ti-35Nb-xTa합금의 접촉각은 Ta의 함량이 증가함에 따라 점차 증가하였다. 일반적으로 접촉각은 화학적 조성과 표면의 마이크로 또는 나노 구조에 의해 결정되며 표면의 거칠기가 거칠수록 표면 에너지가 증가하여 접촉각이 낮아지게 된다 [50]. 그림 10의 표면의 미세구조에서 보이는 것과 같이 Ti-35Nb 합금에서 마르텐사이트 구조로 인한 표면 거칠기의 증가로 표면 에너지가 증가하여 접촉각이 54.67° 로 낮게 나타났으며, Ta함량의 증가에 따라 마르텐사이트 구조가 사라지고 등축 구조 형성되어 표면의 거칠기의 감소로 표면 에너지가 낮아져 Ti-35Nb-15Ta합금에서 72.57° 로 높은 접촉각을 보였다.

PEO공정 후 표면의 접촉각은 전체적으로 표면처리 전 접촉각보다 낮아졌으나 PEO공정 시의 전해질 차이 및 스퍼터링 공정으로 인한 Sr 코팅은 접촉각에 유의미하게 영향을 미치지 않았으며, Ta함량의 증가에 따라 접촉각이 줄어드는 경향성을 보였다. 이는 표 12 및 13에 나타난 결과와 같이 Ta의 함량이 증가함에 따라 기공률이 증가하고, 산화막의 두께가 증가하는 것에 대한 영향으로 보여진다.

생체재료의 젖음성은 생리적인 환경에서 단백질의 흡착 및 활성화, 혈소판의 부착 및 골세포의 부착에 영향을 주며, 젖음성이 높을수록 임플란트 표면과 주변 조직 및 체액 간의 상호작용이 증가하여 골 유착을 증가시켜 조기 뼈 형성에 도움을 주어 생체적합성을 향상시킨다 [13, 51].

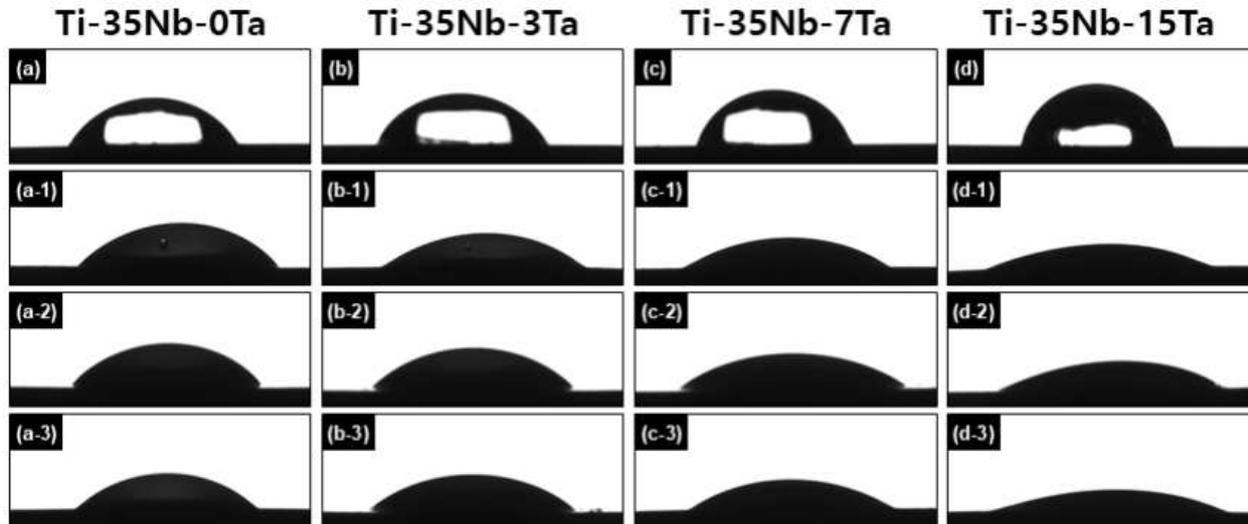


Fig. 40. OM of contact angles for surface treated Ti-35Nb-xTa alloys:
 (a ~ a-3) Ti-35Nb, (b ~ b-3) Ti-35Nb-3Ta, (c ~ c-3) Ti-35Nb-7Ta, (d ~ d-3)
 Ti-35Nb-15Ta, (a-1 ~ d-3) PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution
 containing Ca and P ions, (a-2 ~ d-2) PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in
 solution containing Ca, P, and Sr ions, (c-3 ~ c-3) Sr-coated surface on
 PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions.

Table 17. Contact angles of surface treated Ti-35Nb-xTa alloys.

Contact angle (°)	Specimen			
	Ti-35Nb	Ti-35Nb-3Ta	Ti-35Nb-7Ta	Ti-35Nb-15Ta
Etched surface	54.67 ± 2.25	59.29 ± 0.84	67.42 ± 1.11	72.57 ± 1.86
Ca, P	43.47 ± 0.93	38.75 ± 0.88	31.58 ± 1.95	20.23 ± 1.93
Ca, P, Sr	42.78 ± 2.81	38.61 ± 1.55	32.07 ± 0.42	19.56 ± 0.97
Ca, P + SrC	42.06 ± 1.22	36.56 ± 0.65	31.26 ± 0.79	18.70 ± 0.90

IV. 4. 3. 표면처리에 따른 Ti-35Nb-xTa합금의 수산화인회석 형성 및 성장

그림 41은 연마 및 표면처리 된 Ti-35Nb-xTa합금들에 SBF용액을 통해 1일 동안 수산화인회석을 성장시킨 FE-SEM 이미지이다. 수산화인회석은 전체 표면에서 핵이 형성된 것으로 관찰되었으며, 연마된 합금 표면의 경우 거칠기가 높은 곳에서 성장이 활발하며, 표면처리된 합금의 경우 기공 주위에서 성장이 활발한 것을 보여주었다. 이러한 수산화인회석의 초기 핵생성은 SBF용액에서 TiO_2 의 Ti^+ 와 OH^- 의 결합이 일어나 Ti-OH가 형성되고, 음전하를 띠는 Ti-OH표면은 양전하를 띠는 Ca^{2+} 을 흡착하여 calcium titanate ($CaTiO_3$)를 형성하게 된다. 이후 Ca^{2+} 이 증가하면 PO_4^{3-} 를 흡착하여 CaP결정을 형성하게 되며, CaP결정은 지속적으로 Ca^{2+} 와 PO_4^{3-} 를 흡착하여 HA의 성장이 일어난다 [52]. 또한, 그림 41을 통해 Ca, P 및 Sr이온에 전해질을 첨가하여 PEO공정을 한 합금의 경우 전체적으로 수산화인회석의 성장이 가장 활발한 것이 관찰되었다. PEO공정 시 생성되는 기공은 수산화인회석의 침전을 위한 핵형성 부위의 역할을 할 수 있으며, 산화막에 Sr이온의 첨가는 수산화인회석의 핵 생성 및 성장에 영향을 미친다. Sr이온은 Ca이온과 치환되며, 이로 생성된 수산화인회석 결정은 반응이 빠르고 더 큰 결정을 생성하게 되며, SBF용액 및 CaP과포화 용액으로부터의 침전은 용액의 농도에 따라 Sr치환 나노 결정 HA를 생성하며, Sr함유 SBF용액에서 Sr치환 HA의 형성은 핵생성이 더 쉽다 [16, 53].

그림 42는 PEO공정 및 스퍼터링 공정으로 산화막에 Sr이온을 함유 및 코팅 후 Sr이온의 mapping결과이다. 그림 30 및 36을 통해 PEO 및 스퍼터링 공정으로 Sr치환된 HA입자가 산화막에 존재한다는 것을 확인할 수 있으며, 그림 43의 mapping결과를 통해 침전된 수산화인회석에 Sr이온이 함유된 것이 보여진다. 따라서 산화막에 함유된 Sr이온이 수산화인회석의 침전에 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있다.

그림 43은 Ti-35Nb-3Ta합금에 SBF용액을 통해 1일 동안 수산화인회석을 성장시킨 FE-SEM이미지로, 표면에서 일어나는 수산화인회석의 핵 생성 및 기공 주위에서의 성장을 보여주고 있다. 티타늄 산화물의 상과 관련하여, PEO공정으로 생성된 산화막에 아나타제가 존재하면 아나타제의 (110)결정면과 수산화인회석의 (0001)결정면이 결정학적 matching으로 수산화인회석의 형성을 유리하게 만든다 [42, 54]. 또한, PEO공정 동안 산화막에 형성된 HA입자와 Nb_2O_5 의 형성도 수산화인회석의 형성에 유리하다 [54]. 따라서, 그림 43의 PEO공정을 통해 산화막에 아나타제

상과 HA상을 포함하는 표면의 경우 표면처리를 하지 않은 것보다 표면에 핵 생성이 활발하게 일어난 것이 보였으며, PE0공정 후 스퍼터링 공정을 한 표면의 경우 핵 생성이 일어났지만, 산화막 표면에 증착된 얇은 코팅으로 인해 핵생성을 다소 감소시킨 것으로 보인다.

또한, 그림 44의 모식도를 통해 SBF용액에서의 수산화인회석 형성은 표면 전체적으로 핵생성이 일어나며, 기공 또는 높은 거칠기를 갖는 표면 에너지가 높은 곳을 위주로 성장하게 되는 것을 볼 수 있다.

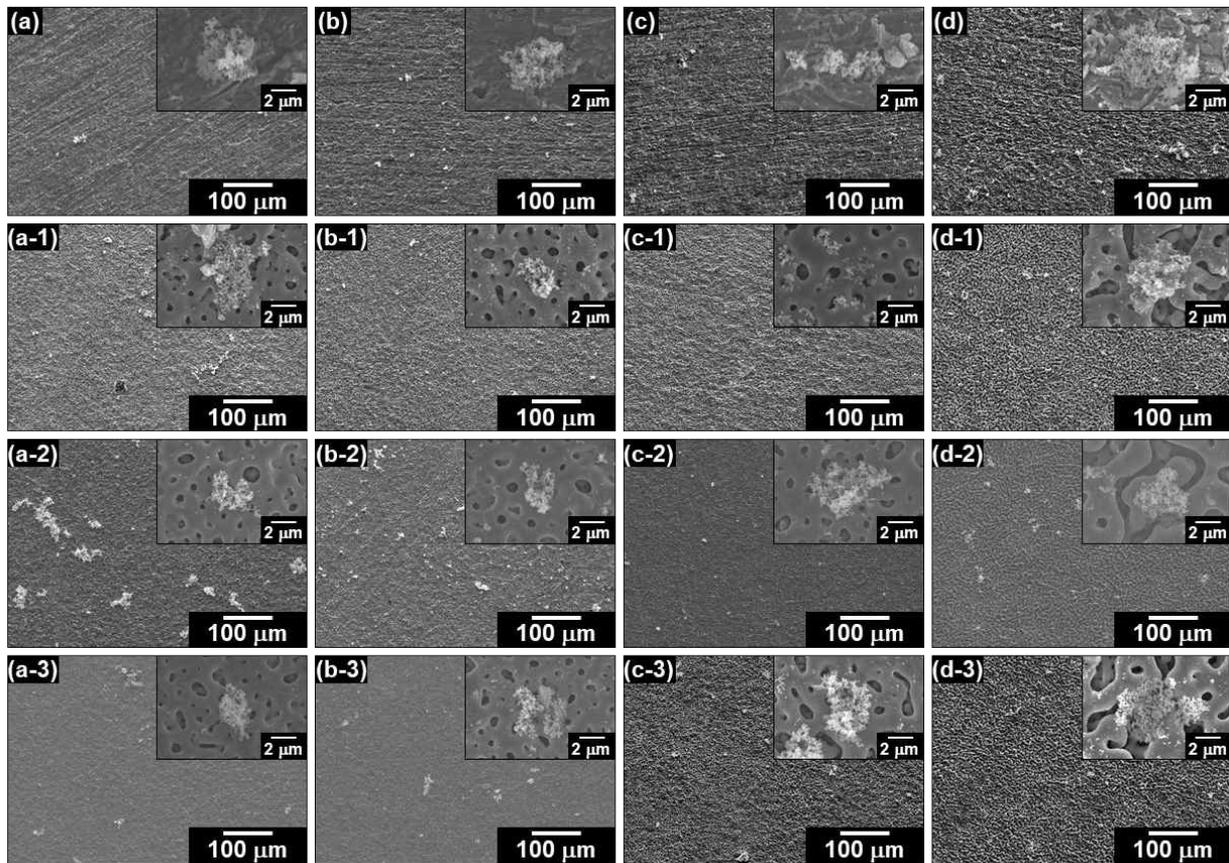


Fig. 41. FE-SEM images of bone growth in SBF solution for 1 day on the surface treated Ti-35Nb-xTa alloys:

(a ~ a-3) Ti-35Nb, (b ~ b-3) Ti-35Nb-3Ta, (c ~ c-3) Ti-35Nb-7Ta, (d ~ d-3) Ti-35Nb-15Ta, (a-1 ~ d-3) PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions, (a-2 ~ d-2) PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca, P, and Sr ions, (c-3 ~ c-3) Sr-coated surface on PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions.

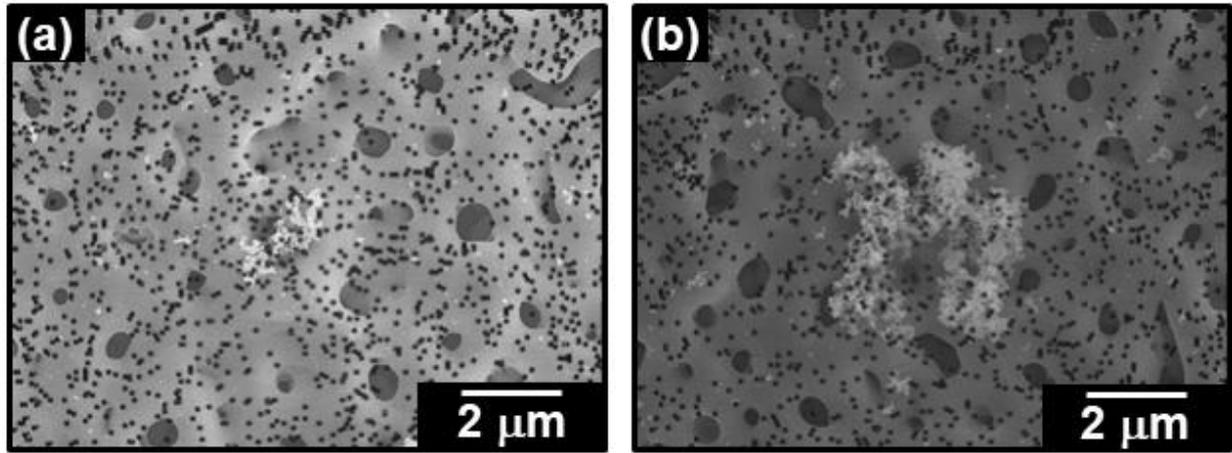


Fig. 42. Sr ion mapping results of bone grown in SBF solution for 1 day on the Ti-35Nb-3Ta alloy: (a) PEO-treated Ti-35Nb-3Ta in solution containing Ca, P, and Sr ions, (b) Sr-coated Ti-35Nb-xTa alloys after PEO-treatment in solution containing Ca and P ions.

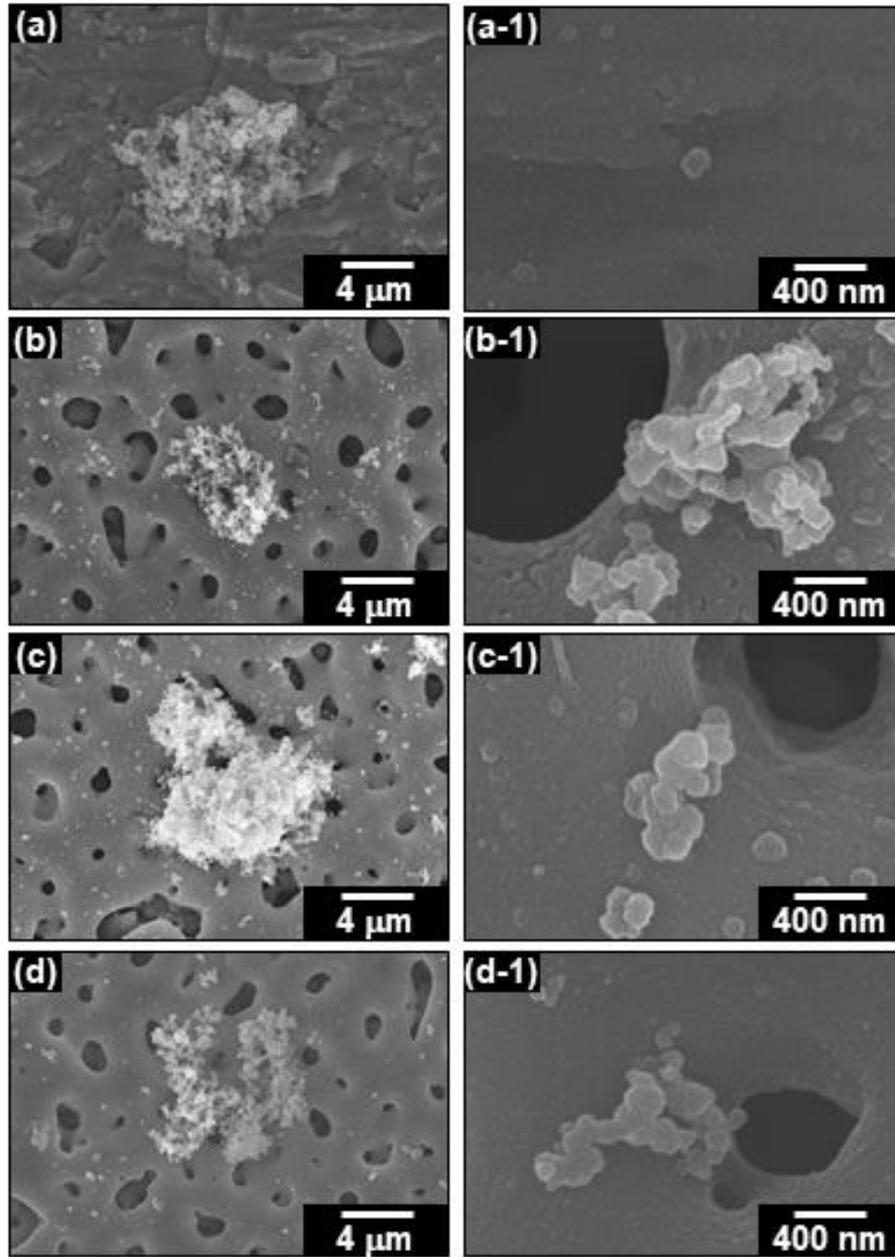


Fig. 43. FE-SEM images of bone growth in SBF solution for 1 day on the surface treated Ti-35Nb-3Ta alloy: (a ~ a-1) Ti-35Nb, (b ~ b-1) Ti-35Nb-3Ta, (c ~ c-1) Ti-35Nb-7Ta, and (d ~ d-1) Ti-35Nb-15Ta.

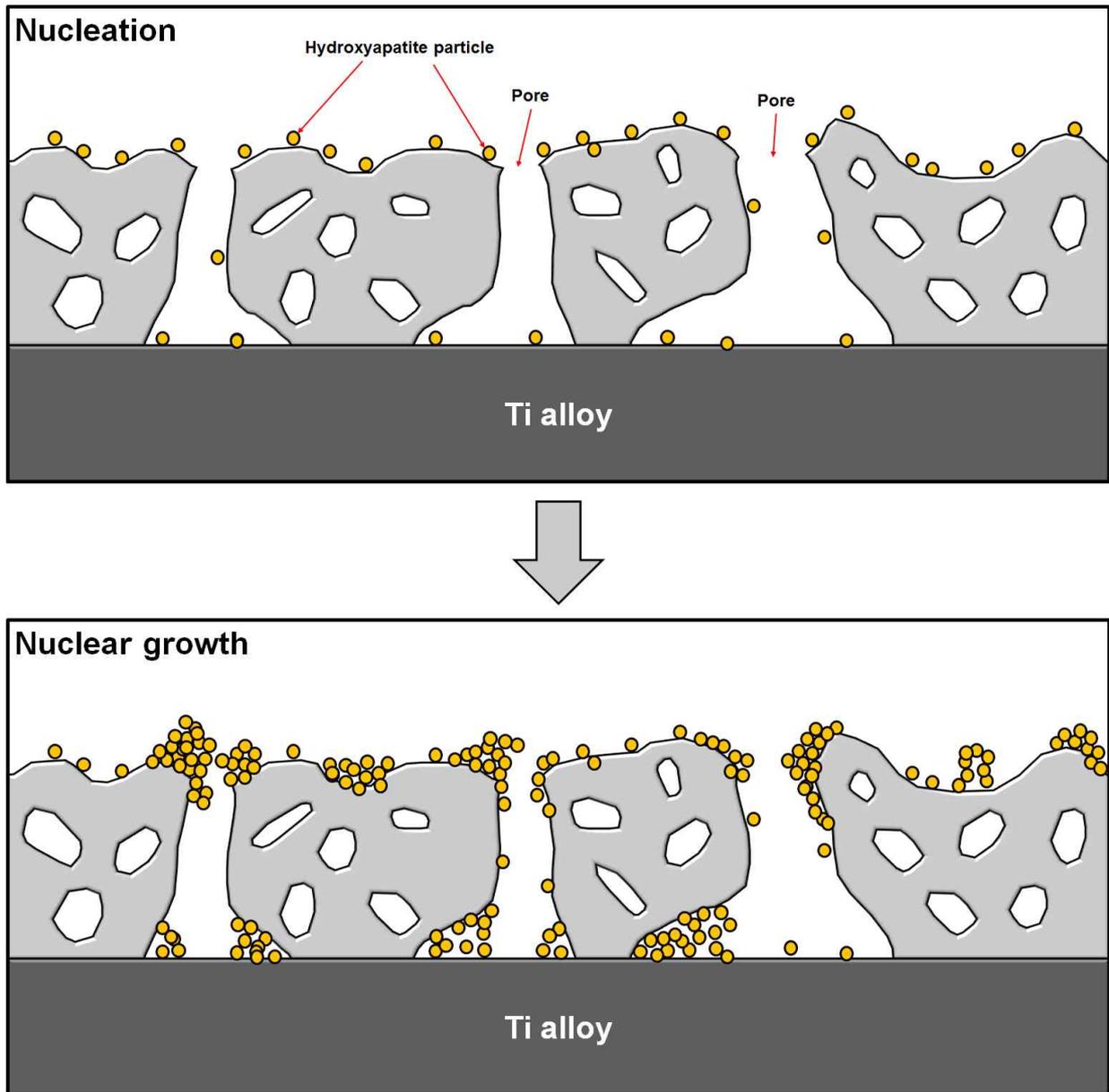


Fig. 44. Schematic diagrams of hydroxyapatite nucleation and growth process in the oxidized layer.

IV. 4. 4. 표면처리에 따른 Ti-35Nb-xTa합금의 세포 증식 및 성장

그림 45는 연마 및 표면처리 된 Ti-35Nb-xTa합금에 2일 동안 배양한 MC3T3-E1 조골모 세포의 형태를 나타낸 FE-SEM 사진이다. 그림 45의 연마를 한 Ti-35Nb-xTa 합금에서 조골모 세포를 배양한 경우 Ta의 함량이 증가함에 따라 세포의 부착과 증식이 활발한 결과를 보여준다. Ta은 높은 생체 적합성을 가져 Ti보다 높은 세포 생존율을 보인다고 알려져 있다 [55]. 또한, 표면처리 된 Ti-35Nb-xTa합금에는 전체적으로 세포가 잘 부착되어 증식이 활발한 것을 확인할 수 있으며, PEO 또는 스퍼터링 공정을 통해 산화막에 Sr이온이 함유된 경우 세포의 증식이 활발해지는 것을 보였다. 일반적으로 골아 세포는 거친 표면에 잘 부착될 수 있으며, 섬유아세포의 경우 골아세포에 비해 매끄러운 표면에 부착될 가능성이 높다고 알려져 있다. 따라서 표면처리 후 미세 기공으로 인해 표면 거칠기가 전체적으로 거칠어져 조골모 세포의 부착이 증가한 결과와 일치한다 [56]. 또한, 골다공증 치료에서 Sr 이온의 유익한 효과는 오랫동안 알려져 왔으며, Sr이온은 파골 세포 재흡수 활성화와 파골 세포 분화를 억제하여 골 흡수를 감소시키며, 조골세포 증식 및 분화를 유도하여 뼈 형성을 촉진한다고 알려져 있다 [16].

그림 46은 표면 형태에 따른 세포 성장을 관찰한 FE-SEM 사진이다. 연마된 합금의 경우 lamellipodia가 길게 성장한 모습을 볼 수 있으며, 표면에 미세 기공이 존재하는 네 종류의 합금은 lamellipodia가 미세 기공을 덮으며, 사방으로 넓게 퍼지면서 성장하는 것을 확인할 수 있다. 연마된 합금의 경우 표면으로 성장해가는 filopodia를 관찰할 수 없었으나, 표면에 미세 기공이 존재하는 경우 기공 내부 또는 주변의 기공으로 성장하는 것이 관찰되었다. 이는 조골모 세포가 거친 표면 및 나노 또는 마이크로 기공을 통해서 성장해 나가는 연구와 동일하다 [56, 57]. 또한, 조골모 세포는 기공의 사이즈가 1.2 ~ 3 μm 에서 가장 잘 성장한다고 알려져 있다. 표 12에서 Ti-35Nb-0Ta, -3Ta 및 -7Ta합금의 기공 사이즈 범위가 0.48 ~ 2.24 μm 인 것과 동일한 결과로 filopodia는 작은 기공에서 주로 관찰되며, Ti-35Nb-15Ta합금의 경우 기공 사이의 거리가 짧은 쪽으로 filopodia가 성장해 나가는 것을 확인할 수 있다 [58]. 임플란트와 성장하는 뼈 사이의 섬유질 조직은 조골세포가 Ti임플란트 표면에 달라붙는 것을 방해하여 임플란트가 풀리는 원인이 된다. 따라서 임플란트 표면에 조골세포의 빠른 성장 및 부착은 뼈 성장을 위한 필수 요소이다 [56].

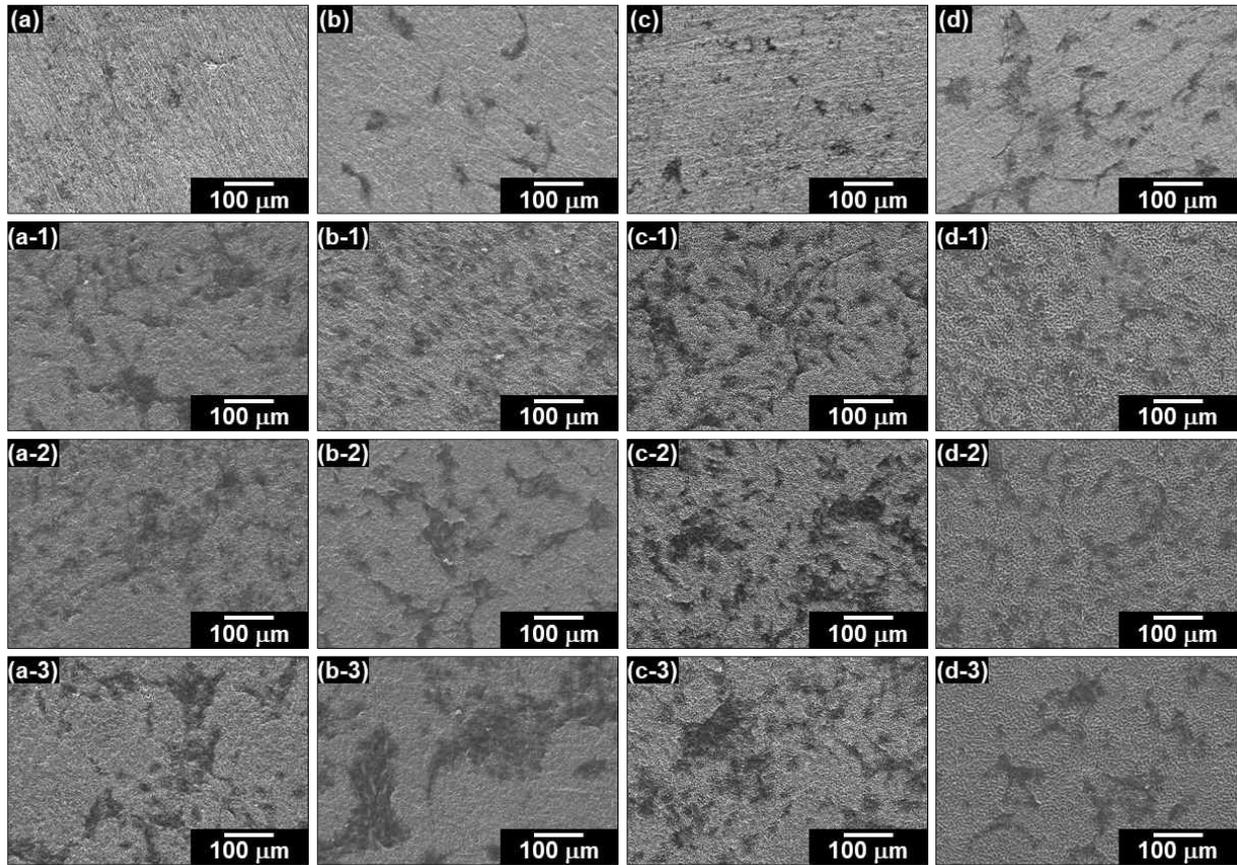


Fig. 45. FE-SEM images of MC3T3-E1 cells cultured for 2 day on the surface-treated Ti-35Nb-xTa alloys:

(a ~ a-3) Ti-35Nb, (b ~ b-3) Ti-35Nb-3Ta, (c ~ c-3) Ti-35Nb-7Ta, (d ~ d-3) Ti-35Nb-15Ta, (a-1 ~ d-3) PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions, (a-2 ~ d-2) PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca, P, and Sr ions, (c-3 ~ c-3) Sr-coated surface on PEO-treated Ti-35Nb-xTa alloys in solution containing Ca and P ions.

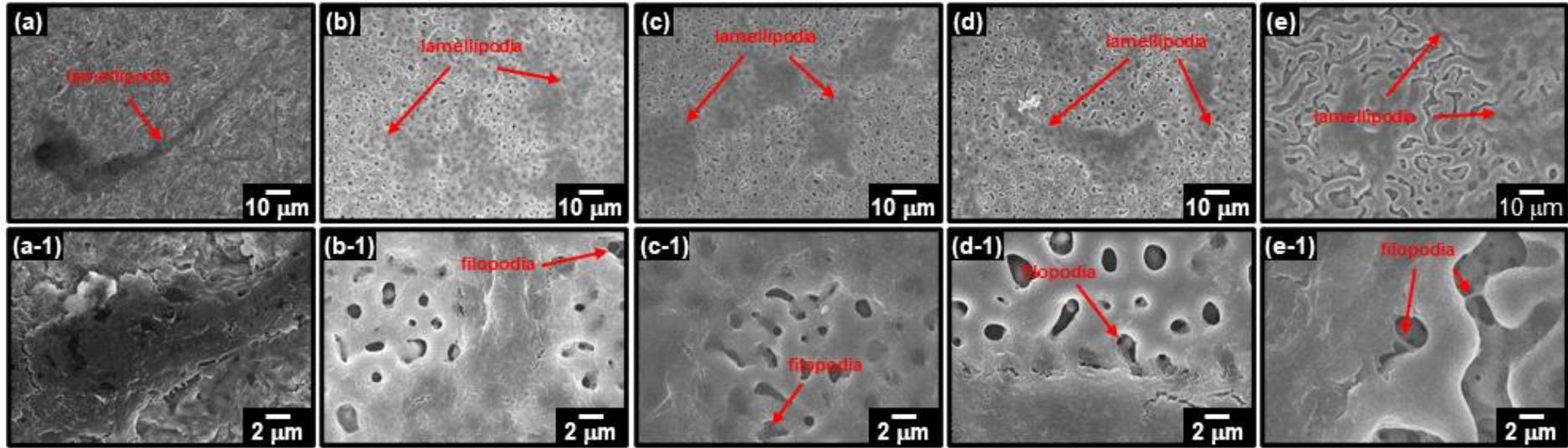


Fig. 46. FE-SEM images of cell cultured morphologies on the surface treated alloys: (a, a-1) Polished Ti-35Nb-3Ta alloy, (b, b-1) PEO-treated Ti-35Nb alloy, (c, c-1) PEO-treated Ti-35Nb-3Ta alloy, (d, d-1) PEO-treated Ti-35Nb-7Ta alloy, (e, e-1) PEO-treated Ti-35Nb-15Ta alloy.

V. 결론

본 연구에서는 Ca, P이온이 함유된 전해질 및 Ca, P, Sr이온이 함유된 전해질에서 PEO공정 후 RF-스퍼터링 공정을 통해 Sr코팅한 Ti-35Nb-xTa합금의 표면특성과 생체적합성을 다양한 방법을 사용하여 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ti-35Nb-xTa합금에서 Ta함량이 증가함에 따라, 마르텐사이트 구조가 감소하였다. 마르텐사이트 결정구조인 α 및 α'' 상의 피크는 Ta함량이 증가함에 따라 주로 감소했으며, 이와 반대되게 등축 구조인 β 상 피크는 증가하였다. 또한, 인텐테이션 정도 및 탄성계수도 Ta의 함량이 증가함에 따라 감소하였다.
2. Ti-35Nb-xTa합금에서 서로 다른 전해질에서 PEO공정 결과, 전체적인 표면의 형태는 다공성이고, 불규칙한 형상의 기공들이 관찰되었다. 전해질의 차이와 관계없이, Ta의 함량이 증가함에 따라 합금 표면의 기공률 및 기공의 크기는 증가하였으나, 기공의 개수는 감소하였다. 또한, 두 전해질에서 PEO공정 후 합금의 표면에서는 Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , 아나타제, 및 HA의 결정상이 나타났다. Ca, P, Sr 이온이 함유된 전해질에서 PEO처리한 경우는 HA의 XRD 피크가 왼쪽으로 shift되어 나타났다.
3. Ca, P이온이 함유된 전해질에서 PEO공정 후, 스퍼터링 공정을 통해 Sr코팅된 Ti-35Nb-xTa합금의 표면 형상은 차이가 없었지만, EDS 결과 표면에서 Sr이온이 검출되었다. 스퍼터링 공정 후 XRD분석을 통해 표면에서 Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , Sr, 아나타제, 및 HA의 결정상이 나타났으며, 스퍼터링 공정을 이용하여 Sr코팅된 경우도 HA의 XRD피크가 왼쪽으로 shift되어 나타났다.
4. Ti-35Nb-xTa합금의 표면처리 후 표면 거칠기는 표면처리법에 따라 큰 차이는 보이지 않았지만, 합금의 Ta함량이 증가함에 따라 표면 거칠기가 감소하였고, Ti-35Nb-15Ta합금에서의 표면 거칠기는 증가하였다.

5. 에칭 및 표면처리된 Ti-35Nb-xTa합금의 젖음성 측정 결과, Ta의 함량이 증가함에 따라 에칭된 합금의 접촉각은 증가하였다. 또한, 표면처리된 합금은 에칭된 합금에 비해 전체적으로 접촉각이 감소하였으며, 합금의 Ta의 함량이 증가함에 따라 접촉각이 낮아졌다.

6. 수산화인회석은 초기에 아나타제 및 HA결정상을 포함하는 산화막 표면에서 전체적으로 핵 생성되며, 시간이 지남에 따라 기공 주위를 위주로 성장하였다. 또한, 표면처리 중 Sr이온이 첨가된 경우 생성된 수산화인회석에서도 Sr이온이 검출되었으며, 수산화인회석의 성장 속도가 증가하였다.

7. Ta의 함량이 증가함에 따라 세포의 부착 및 증식이 활발하게 잘 이루어지고, 표면처리를 통해 산화막에 Sr이 함유된 경우 Sr이온의 영향을 받아 세포의 증식에 영향을 주었다. 또한, MC3T3-E1세포의 filopodia는 작은 기공 및 기공 사이의 거리가 짧은 곳에서 관찰되었다.

본 연구에서 개발한 Ti-35Nb-xTa합금은 기존에 임플란트 재료로 사용되는 Ti합금과 비교하여 비독성이고, 낮은 탄성계수를 갖는다. 또한, PEO공정을 통해 다공성 산화막을 형성하여 넓은 표면적을 얻을 수 있으며, 형성된 산화막에 기능성 물질을 도핑 함으로써 생체적합성을 향상시킬 수 있다. 따라서 Sr-HA코팅으로 표면 개질된 Ti-35Nb-xTa합금은 임플란트 식립 후 뼈와 임플란트 사이의 빠른 골 융합을 통해 치유시간을 단축시킬 것이라 생각된다.

- 참고문헌 -

1. T. Biswal, S. K. BadJena, D. Pradhan, Sustainable biomaterials and their applications: A short review, *Mater Today Proc.*, 30 (2020) 274-282.
2. B. Zhao, H. Wang, N. Qiao, C. Wang, M. Hu, Corrosion resistance characteristics of a Ti-6Al-4V alloy scaffold that is fabricated by electron beam melting and selective laser melting for implantation in vivo, *Mater. Sci. Eng. C*, 70 (2017) 832-841.
3. B. Ren, Y. Wan, C. Liu, H. Wang, M. Yu, X. Zhang, Y. Huang, Improved osseointegration of 3D printed Ti-6Al-4V implant with a hierarchical micro/nano surface topography: an in vitro and in vivo study, *Mater. Sci. Eng. C*, 118 (2021) 111505.
4. M. E. Maja, O. E. Falodun, B. A. Obadele, S. R. Oke, P. A. Olubambi, Nanoindentation studies on TiN nanoceramic reinforced Ti-6Al-4V matrix composite, *Ceram. Int*, 44(4) (2018) 4419-4425.
5. Z. Yuxiao, J. K. Markus, B. T. Timothy, D. Jing, Elastic modulus mapping for bovine cortical bone from submillimeter to submicron-scales using PeakForce Tapping atomic force microscopy, *Extreme Mech Lett.*, 41(2020) 101031.
6. W. G. Kim, K. H. Ahn, Y. H. Jeong, M. S. Vang, H. C. Choe, Surface characteristics and cell proliferation of mechanical sandblasted Ti-30Ta-xNb surface, *Procedia Eng.*, 10 (2011) 2399-2404.
7. Y. Li, B. Zhang, Z. Liu, S. Wang, J. Yao, A. G. L. Borthwick, Vanadium contamination and associated health risk of farmland soil near smelters throughout China, *Environ. Pollut*, 263 (2020) 114540.
8. P. De Sole, C. Rossi, M. Chiarpotto, G. Ciasca, B. Bocca, A. Alimonti, b. Alessandr, R. Concetta, C. Masullo, Possible relationship between Al/ferritin complex and Alzheimer's disease, *Clin Biochem*, 46(1-2) (2013) 89-93.

9. Y. H. Jeong, I. B. Son H. C. Choe, Formation of surface roughness on the Ti-35Nb-xZr alloy using femtosecond laser for biocompatibility, *Procedia Eng.*, 10 (2011) 2393-2398.
10. 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.
11. G. Sridhar, D. S. Sarma, Structure and properties of a near- α titanium alloy after β solution treatment and aging at 625, *Metall. Mater. Trans. A*, 19(12) (1988) 3025-3033.
12. A. Fattah-alhosseini, M. Molaei, N. Attarzadeh, K. Babaei, F. Attarzadeh, On the enhanced antibacterial activity of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings that incorporate particles: A review, *Ceram. Int.*, 46(13) (2020) 20587-20607.
13. 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.
14. M. G. Park, H. C. Choe, H.-C. Functional elements coatings on Ti-6Al-4V alloy by plasma electrolytic oxidation for biomaterials, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 19(2) (2019) 1114-1117.
15. 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(15) (2019) 386-395.
16. E. Boanini, M. Gazzano, A. Bigi, Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature, *Acta Biomater.*, 6 (2010) 1882-1894.
17. 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.

18. C. Y. Chiu, H. C. Chiu, S. H. Liu, K. C. Lan, Prenatal developmental toxicity study of strontium citrate in Sprague Dawley rats, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 101 (2019) 196–200.
19. F. Challali, D. Mendil, T. Touam, T. Chauveau, V. Bockelée, A. G. Sanchez, G. S. Alexis, C. Azeddine, M. P. Besland, Effect of RF sputtering power and vacuum annealing on the properties of AZO thin films prepared from ceramic target in confocal configuration, *Mater Sci Semicond Process*, 118(1) (2020) 105217.
20. Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, Y. Li, New developments of Ti-based alloys for biomedical applications, *Materials.*, 7(3) (2014) 1709–1800.
21. C. Alexandre, Multiscale femtosecond laser surface texturing of titanium and titanium alloys for dental and orthopaedic implants, *cond-mat Université de Bordeaux*, (2015) 16–19.
22. G. Singh, N. Sharma, D. Kumar, H. Hegab, Design, development and tribological characterization of Ti-6Al-4V/hydroxyapatite composite for bio-implant applications, *Mater. Chem. Phys.*, 243(1) (2020) 122662.
23. M. Kulkarni, A. Mazare, E. Gongadze, Š. Perutkova, V. Kralj-Iglič, I. Milošev, P. Schmuki, A. Iglič, M. Mozetič, Titanium nanostructures for biomedical applications, *Nanotechnology*, 26(6) (2015) 062002.
24. R. F. Do Prado, G. C. Esteves, E. L. D. S. Santos, D. A. G. Bueno, C. A. A. Cairo, L. G. O. D. Vasconcellos, R. S. Sagnori, F. B. P. Tessarin, F. E. Oliveira, L. D. De Oliveira, M. F. L. Villaça-Carvalho, V. A. R. Henriques, Y. R. Carvalho, L. M. R. De Vasconcellos, In vitro and in vivo biological performance of porous Ti alloys prepared by powder metallurgy, *PLoS ONE*, 13(5) (2018) e0196169.
25. Y. Ishiguro, Y. Tsukada, T. Koyama, Phase-field study of the spinodal decomposition rate of β phase in oxygen-added Ti-Nb alloys, *Comput. Mater. Sci.*, 174 (2020) 109471.

26. G.Dercz, I. Matuła, M. Zubko, A. Kazek-Kęsik, J. Maszybrocka, W. Simka, J. Dercz, P. Świec, I. Jendrzewska, Synthesis of porous Ti-50Ta alloy by powder metallurgy, *Mater. Charact.*, 142 (2018) 124–136.
27. 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. A*, 398(1-2) (2005) 28–36.
28. L. Jue, Y. Qiumin, Y. Jian, Y. Hailin, Effects of alloying elements and annealing treatment on the microstructure and mechanical properties of Nb-Ta-Ti alloys fabricated by partial diffusion for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. C*, 110 (2020) 110542.
29. A.R. Rafieerad, M. R. Ashra, R. Mahmoodiana, 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(1) (2015), 397–413.
30. J. I. Kang, M. K. Son, H. C. Choe, A. B. William, Bone-like apatite formation on manganese-hydroxyapatite coating formed on Ti-6Al-4V alloy by plasma electrolytic oxidation, *Thin Solid Films*, 620(1) (2016) 126–131.
31. R. Schmidt, A. Gebert, M. Schumacher, V. Hoffmann, A. Voss, S. Pilz, M. Uhlemann, A. Lode, M. Gelinsky, Electrodeposition of Sr-substituted hydroxyapatite on low modulus beta-type Ti-45Nb and effect on in vitro Sr release and cell response, *Mater. Sci. Eng. C*, 108 (2020) 110425
32. C. Zhao, F. Pan, L. Zhang, H. Pan, K. Song, A. Tang, Microstructure, mechanical properties, bio-corrosion properties and cytotoxicity of as-extruded Mg-Sr alloys, *Mater. Sci. Eng. C*, 70 (2017) 1081–1088.
33. P. Wilson, Recent developments in the study of recrystallization, University of Tsukuba, Japan, doi: 10.5772/56031 (2013).
34. J. C Kim, Y. L. Park, S. H. Lee, S. M. Noh, A review of recent research on nanoindentation of functional polymer, *Polym. Sci. Tech.*, 29(2) (2018) 152–157.

35. S. A. Souzaa, 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.
36. R. Chaharmahali, A. Fattah-alhosseini, K. Babaei, Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate (Ca-P) base composite layer on Mg and its alloys using plasma electrolytic oxidation (PEO): A review, *J. Magnes. Alloy*, doi: org/10.1016/j.jma.2020.07.004 10 (2020) 1–20.
37. A. Fattah-alhosseini, R. Chaharmahali, K. Babaei, Effect of particles addition to solution of plasma electrolytic oxidation (PEO) on the properties of PEO coatings formed on magnesium and its alloys: A review, *J. Magnes. Alloy*, 8 (2020) 799–818.
38. T. Mi, B. Jiang, Z. Liu, L. Fan, Plasma formation mechanism of microarc oxidation, *Electrochim. Acta*, 123 (2014) 369–977.
39. Krzakała Agnieszka, Kazek-Kęsik Alicja, Simka Wojciech, Application of plasma electrolytic oxidation to bioactive surface formation on titanium and its alloys, *RSC Adv.*, 3(43) (2013) 19725.
40. R. O. Hussein, X. Nie, D. O. Northwood, An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing, *Electrochim. Acta*, 112 (2013) 111–119.
41. H. B. Pan, Z. Y. Li, W. M. Lam, J. C. Wong, B. W. Darvell, K. D. K. Luk, W. W. Lu, Solubility of strontium-substituted apatite by solid titration, *Acta Biomater.*, 5 (2009) 1678–1685.
42. W. Yi, Y. Huijun. C. Chuanzhong. Z. Zhihuan, Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys, *Materials & Design.*, 85 (2015) 640–652.
43. Andre L. da Silvaa, Dereck N.F. Muche, Sanchita Dey, Dachamir Hotza, Ricardo H.R. Castro, Photocatalytic Nb₂O₅-doped TiO₂ nanoparticles for glazed ceramic tiles, *Ceram. Int.*, 42 (2016) 5113–5122.

44. K. Ozeki, T. Goto, H. Aoki, T. Masuzawa, Characterization of Sr-substituted hydroxyapatite thin film by sputtering technique from mixture targets of hydroxyapatite and strontium apatite, *Biomed Mater Eng*, 24 (2014) 1447–1456.
45. Salimian Ali, Haghpanahan Roohollah, Hasnath Abul, Upadhyaya Hari, Optical analysis of RF sputtering plasma through colour characterization, *Coatings*, 9(5), 315–334.
46. Maji Debashis, Das Soumen, Analysis of plasma-induced morphological changes in sputtered thin films over compliant elastomer, *J. Phys. D Appl. Phys.*, 47(10) (2014) 105401.
47. K. Kieswetter, Z. Schwartz, T. W. Humrner, D. L. Cochran, J. Simpson, D. D. Dean, B. D. Boyan, Surface roughness modulates the local production of growth factors and cytokines by osteoblast-like MG-63 cells, *J. Biomed. Mater. Res.*, 32(1) (1996) 55–63.
48. Kohler Rachel, Sowards Katelyn, Medina Hector, Numerical model for acid-etching of titanium: Engineering surface roughness for dental implants, *J. Manuf. Process*, 59 (2020) 113–121.
49. H. H. Huan, C. T. Ho, T. H. Lee, T. L. Lee, K. K. Liao, F. L. Chen, Effect of surface roughness of ground titanium on initial cell adhesion, *Biomol. Eng*, 21 (2004) 93–97.
50. X. Wang, Q. Zhang, Role of surface roughness in the wettability, surface energy and flotation kinetics of calcite, *Powder Technol.*, 371 (2020) 55–63.
51. Masrouri Milad, Faraji Ghader, Pedram M. Sepehr, Sadrkhah Mohammadreza, In-vivo study of ultrafine-grained CP-Ti dental implants surface modified by SLActive with excellent wettability, *Int J Adhes Adhes*, 102 (2020) 102684.
52. Z. Yue, W. Meng, W. Tao, G. Shiming, Fabrication of porous micro-nanostructured networks on Ti6Al4V for faster hydroxyapatite deposition in SBF, *Mater. Lett*, 256 (2019) 126571.

53. 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.
54. M. Kassem, H. C. Choe, Electrochemical and bioactive characteristics of the porous surface formed on Ti-xNb alloys via plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.*, 378 (2019) 125027.
55. Vamsi Krishna Balla, Shashwat Banerjee, Susmita Bose, Amit Bandyopadhyay, Direct laser processing of a tantalum coating on titanium for bone replacement structures, *Acta Biomater.*, 6 (2010) 2329-2334.
56. S. H. Oh, C. Daraio, L. H. Chen, T. R. Pisanic, R. R. Fiñones, S. H. Jin, Significantly accelerated osteoblast cell growth on aligned TiO₂ nanotube, *J. Biomed. Mater. Res.*, 78A(1) (2006) 97-103.
57. J. Liu, J. Ruan, L. Chang, H. Yang, W. Ruan, Porous Nb-Ti-Ta alloy scaffolds for bone tissue engineering: Fabrication, mechanical properties and in vitro/vivo biocompatibility, *Mater. Sci. Eng. C*, 78(1) (2017) 503-512.
58. M. Nashimoto, K. Matsuzaka, M. Yoshinari, M. Shimono, T. Inoue, The effect of surface pore size on the differentaion of rat bone marrow cell: morphological observations and expression of bone related protein mRNA, *Bull. tokyo dent. coll*, 45(4) (2004) 201-211.