

골아세포가 배양된 치과
임플란트용 Ti-Ta합금의
전기화학적 특성

Electrochemical Characteristics of Osteoblast
Cultured Ti-Ta Alloy for Dental Implant

2007년 2월 일

조선대학교 대학원

광응용공학과

김 원 기

골아세포가 배양된 치과
임플란트용 Ti-Ta합금의
전기화학적 특성

지도교수 최 한 철

이 논문을 공학 석사학위 논문으로 제출함.

2006년 10월 일

조선대학교 대학원

광응용공학과

김 원 기

김원기의 석사학위 논문을 인준함.

위원장 조선대학교 교수 고영무 인

위 원 조선대학교 교수 조영곤 인

위 원 조선대학교 교수 최한철 인

2006년 11월 일

조선대학교 대학원

목 차

영문초록	iv
I. 서 론	1
II. 연구재료 및 방법	2
III. 연구성적	5
IV. 총괄 및 고안	15
V. 결 론	18
참고문헌	19

표 목 차

Table 1. Composition of artificial saliva(Fusayama-Meyer type)	3
Table 2. The corrosion condition of sample	4
Table 3. The corrosion potential (E_{corr}), polarization resistance (R_p) and solution resistance (R_s) of Ti-Ta alloys from electrochemical test in artificial saliva at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	14

도 목 차

Fig. 1. Schematic diagram of the electrochemical corrosion test	4
Fig. 2. FE-SEM micrographs showing the microstructure of Ti-Ta alloys (a) Ti-10 Ta (b) Ti-20 Ta (c) Ti-30 Ta (d) Ti-40 Ta	6
Fig 3. X-ray diffraction patterns of Ti-Ta alloys	7
Fig 4. FE-SEM micrographs showing the surface of MC3T3-E1 cell cultured Ti-Ta alloys. (a) Ti-10 Ta (b) Ti-20 Ta (c) Ti-30 Ta (d) Ti-40 Ta	8
Fig 5. Potentiodynamic polarization curves of MC3T3-E1 cell cultured Ti-Ta alloys after potentiodynamic test in artificial saliva solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	9
Fig 6. Nyquist plots of MC3T3-E1 cell cultured Ti-Ta alloys after AC impedance test in artificial saliva solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	11
Fig 7. Bode plots of MC3T3-E1 cell cultured Ti-Ta alloys after AC impedance test in artificial saliva solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	12
Fig. 8. Bode-Phase plots of MC3T3-E1 cell cultured Ti-Ta alloys after AC impedance test in artificial saliva solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	13

ABSTRACT

Electrochemical Characteristics of Osteoblast Cultured Ti-Ta Alloy for Dental Implant

Kim, Won-Gi

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

Department of Dentistry,

Graduate School of Chosun University

Electrochemical characteristics of osteoblast cell covered Ti-Ta alloy with low elastic modulus were studied. In this study, electrochemical behaviors of surface modified and MC3T3-E1 cell cultured Ti-30Ta alloys have been investigated using various electrochemical methods.

The Ti alloys containing Ta were melted by using a vacuum furnace and then homogenized for 6 hrs at 1000°C. MC3T3-E1 cell culture was performed with MC3T3-E1 mouse osteoblasts for 2 days. The microstructures were conducted by X-ray diffraction meter (XRD) and field emission scanning electron microscope (FE-SEM). The corrosion resistance was measured using Electrochemical impedance spectroscopy (1000 kHz ~ 10 MHz: M-1025, Potentiostat, Model 263, EG&G, USA) and Potentiodynamic (- 1500 mV ~ + 2000 mV) test in artificial saliva solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

The results were as follows.:

1. From the microstructure analysis, Ti-Ta showed the martensite

structure of $\alpha + \beta$ phase. The micro-structure was changed from lamellar structure to needle-like structure as Ta content increased.

2. Morphology of MC3T3-E1 cell cultured on the Ti-Ta alloy have a quite round form.
3. From corrosion test of MC3TC-E1 cell cultured Ti-Ta alloy, corrosion resistance increased as Ta content increased. Corrosion resistance of cell cultured Ti-Ta alloy increased predominantly in compared with non cell cultured Ti-Ta alloy due to inhibition of the dissolution of metal ion by covered cell.
4. From the analysis AC impedance analysis in artificial saliva solution, Rp value of MC3T3-E1 cell cultured Ti-40 Ta alloy showed $1.60 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ which was higher than those of other Ti alloy. Polarization resistance of cell-cultured Ti-Ta alloy increased in compared with non-cell cultured Ti alloy.

In conclusion, corrosion resistance of MC3T3-E1 cell cultured Ti-Ta alloy increased in compared with non-cell cultured Ti-Ta alloy.

I. 서 론

티타늄과 그 합금은 우수한 내식성과 생체적합성 및 세포조직에 대한 독성과 알레르기 반응이 없기 때문에 의료용 및 치과용 임플란트 재료로 많이 사용되고 있다¹⁻⁴). 현재 생체재료에 가장 많이 사용되는 Ti합금은 CP-Ti와 Ti-6Al-4V 합금이 대표적이다. CP-Ti의 경우 산화막의 형성으로 금속 이온이 용출되지 않으므로 생체 내에서 내식성이 높고 응력부식균열을 거의 일으키지 않는 장점이 있다. 그러나 정형외과용 임플란트로 사용될 때 마모가 심하고 강도가 낮아 파손되는 경우가 있다⁵). $\alpha + \beta$ 혼합상을 가지고 있는 Ti-6Al-4V합금은 높은 강도를 가지고 있기 때문에 임플란트, 골 고정판 및 조임쇠(clamp) 등에 주로 사용하고 있지만 V와 같은 원소는 세포독성을 유발하기 때문에 Semlitsch 등⁶)은 V대신 Nb이나 Fe 등을 첨가하여 Ti-6Al-7Nb 및 Ti-5Al-2.5Fe 합금을 개발하여 생체적합성, 기계적 성질, 내식성 및 마모저항이 우수한 생체재료를 개발하였다. 그러나 Al도 알츠하이머병을 유발시키는 원인으로 알려지면서 Al원소를 대체하려는 연구가 진행되었다. 뿐만 아니라 Ti합금이 생체 내에 매식되었을 경우 골과 합금간의 탄성계수의 차이로 인하여 응력차폐현상(stress shielding)이 발생하여 인접한 골에 높은 응력이 전달되므로 생체적합도가 크게 감소하거나 임상적으로 실패가 발생한다⁽¹⁰⁻¹²⁾. 이러한 생체금속재료의 한계점 때문에 이를 개선하기 위하여 탄성계수가 골과 비슷한 Mo, V, Ta 및 Nb 등과 같은 β 형 안정화 원소를 첨가하여 제조한 β 형 Ti합금 개발에 대한 관심이 증가하고 있다¹³⁻¹⁵). Zhou¹⁰⁻¹²) 등에 의하면 Ti-Ta 합금은 골과 유사한 탄성계수와 동시에 높은 강도를 갖기 때문에 생체재료를 대체할 수 있는 가능성을 갖는다고 보고하였다. β 형 Ti 합금은 $\alpha + \beta$ 형 Ti 합금에 비해 열처리가 쉽고 경화능이 크며 체심입방정 구조에 의한 연신율의 증가 등 많은 이점이 있을 뿐만 아니라 파괴인성에서도 뛰어난 특성을 보여 연구가 집중되고 있다¹⁶⁻¹⁷).

따라서 본 연구에서는 저탄성계수를 갖는 β 형 Ti합금인 Ti-Ta 합금을 제조하여 균질화 처리한 후 MC3T3-E1 골아세포를 배양하여 이에 따른 표면의 전기화학적 특성을 알아보고 Ta이 첨가됨으로써 표면에서 TiO₂ 산화막과 함께 이들 원소가 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 연구재료 및 방법

1. 시료준비

본 실험에 사용할 Ti -10, 20, 30 및 40 wt% Ta 합금제조를 위해 순수한 Ti (G&S TITANIUM, Grade. 4, USA) 과 Ta (Kurt J. Lesker company, 99.95% pure, USA)을 각각 준비하였다.

2. 합금 제조

Ti-Ta 합금은 진공 아크 용해로를 이용하여 제조하였으며, Ta의 조성을 각각 10, 20, 30 및 40 wt%로 칭량하여 냉각수가 흐르는 동(Cu) 도가니에 장입하였다. 10^{-3} torr의 진공분위기상태에서 정제된 아르곤 가스를 챔버에 충전하고, 다시 진공을 유지하는 방법으로 챔버 내의 분위기를 조정 하였다. 또한 챔버 내에 존재하는 산소에 의한 합금의 산화를 최소화하기 위하여 합금 용해시 시료를 용해하기 전에 스폰지 상 Ti를 용해하여 잔존하는 산소량을 제거 하였다. 그 후 합금의 균일한 용해를 위하여 텅스텐(W) 전극봉을 이용하여 시편을 6회 이상 반복하여 용해하였고 용해 전과 후의 중량차가 거의 없는(weight loss 0.3%~0.65%) 시편만을 선택하여 실험을 수행하였다. 제조된 시편은 전기로(Model KDF-S70, DENKEN, JAPAN)를 이용하여 1000°C에서 Ar분위기로 하여 6시간동안 유지하여 균질화처리를 하였다. 열처리된 시편은 준비된 시편은 Keller's 용액인 2 ml HF +3 ml HCl + 5 ml HNO₃ + 90 ml H₂O에서 에칭하여 주사전자현미경(S-4800H, Hitachi, Japan)을 통하여 미세조직을 관찰하였다.

3. 세포배양 및 관찰

MC3T3-E1 세포는 구강 내 두개골에서 추출한 후 배양하여 사용하였다. 추출한 세포를 10% FBS(fetal bovine serum) 가 첨가된 alpha modified Eagle's minimum essential medium을 배지로 사용하여 37°C에서 4×10^4 cm²로 48시간동안 배양하였다. 배양한 후에는 PBS로 세척한 후, 70% ethanol로 20분 간 안정화하였다. 안정화시킨 후에는 위하여 2.5% glutaldehyde로 완충

된 나트륨인산염에서 고정시킨 후 같은 완충제에서 세척하였다. 세척이 끝난 후에는 1% OsO₄ 가 첨가된 HgCl₂ 과포화용액에서 후고정시키고(post fixed), 에탄올로 탈수 시켰다. 모든 과정이 끝나면 임계건조 한 후 백금으로 코팅하여 주사전자현미경으로 조직을 관찰하였다^{18~20}.

4. 전기화학적 특성

Ti-Ta 이원계 합금의 부식 특성을 알아보기 위해 전기화학적인 방법(Potentiostat, Model 263, EG&G, USA)을 이용하였으며, - 1500 mV~+ 2000 mV까지 동전위 분극실험(potentiodynamic)을 행하였고, 100 kHz~10 mHz까지 교류 주파수 측정 실험(AC impedance)을 행하였다. 실험용액으로는 36.5 ± 1℃의 인공타액(Fusayama-Meyer type)이 사용되었는데 Table 1에 그 화학적 조성을 나타내었다. 실험용액은 실험이 시작되기 30분 전부터 끝날 때 까지 아르곤가스를 흘려보내 탈기된 분위기를 유지시켜 주었으며, 작업전극(working electrode)에는 시편을 기준전극(reference electrode)은 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을 보조전극(counter electrode)으로는 고밀도 탄소전극을 각각 사용하였으며 Fig. 1은 개략도를 나타내고 있으며 Table 2는 부식실험 조건을 나타내고 있다.

Table 1. Composition of Artificial Saliva (Fusayama-Meyer type).

Component	Composition
NaCl	0.4g
KCl	0.4g
CaCl ₂ · 2H ₂ O	0.906g
NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O	0.690g
Na ₂ S · 9H ₂ O	0.005g
Urea	1g
Distilled Water	1000 ml

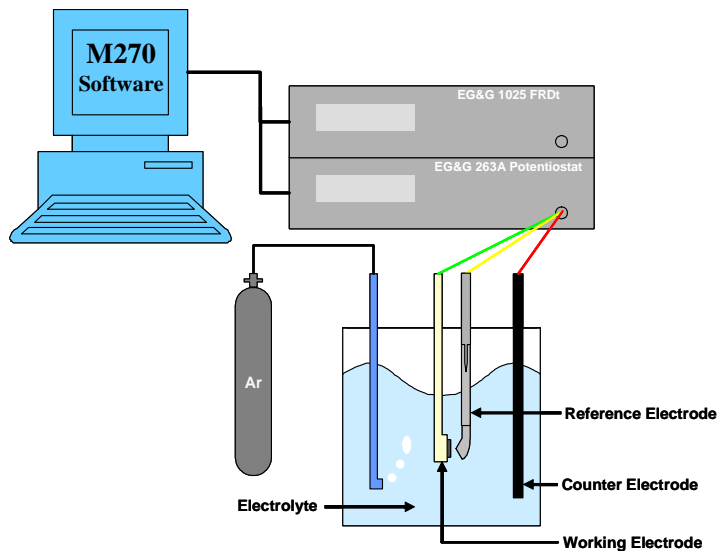


Fig. 1. Schematic diagram of the electrochemical corrosion test.

Table 2. The corrosion condition of sample.

Condition	
Working electrode	Sample
Reference electrode	SCE (KCl)
Counter electrode	High Dense Carbon
Solution	Artificial Saliva
Temperature	$36.5 \pm 1^\circ\text{C}$
Gas	Ar
Scan range	$-1500 \text{ mV} \sim +2000 \text{ mV}$
Scan rate	100 mV/min

Ⅲ. 연구 성적

1. Ti- Ta합금의 미세조직

Fig. 2는 Ti-Ta 이원계 합금을 균질화 처리한 후 주사전자현미경을 이용하여 미세조직을 관찰한 사진을 나타내고 있다. Ti-Ta합금의 경우 흑색의 α 상과 백색의 β 상으로 이루어진 $\alpha + \beta$ 상의 마르텐사이트(martensite) 조직이 나타나는 것을 확인할 수 있었다¹⁰⁻¹². 10 wt% Ta이 첨가된 경우 α 상의 층상구조(lamellar)를 관찰 할 수 있었다. Ta이 20 wt% 첨가된 합금의 경우에도 10 wt% 첨가된 경우와 유사하게 층상구조의 조직을 관찰하였다. Ta이 40 wt% 첨가된 합금을 광학현미경으로 관찰한 결과 β 상의 등축정¹⁰⁻¹²이 관찰되었다. 이를 좀 더 자세하게 관찰하기 위하여 주사전자 현미경으로 관찰한 결과 β 등축정 내에 미세한 침상(needle-like)구조의 α 상이 관찰되었다. Fig. 3은 균질화 처리된 Ti-Ta합금의 X-선 회절 피크(PCPDWIN, JCPDS-ICDD)를 나타낸 것이다. Ti-Ta 합금을 1000℃에서 6시간동안 균질화처리한 결과 near β 형 Ti합금으로 β 상 피크와 α 상의 피크가 검출되었다.

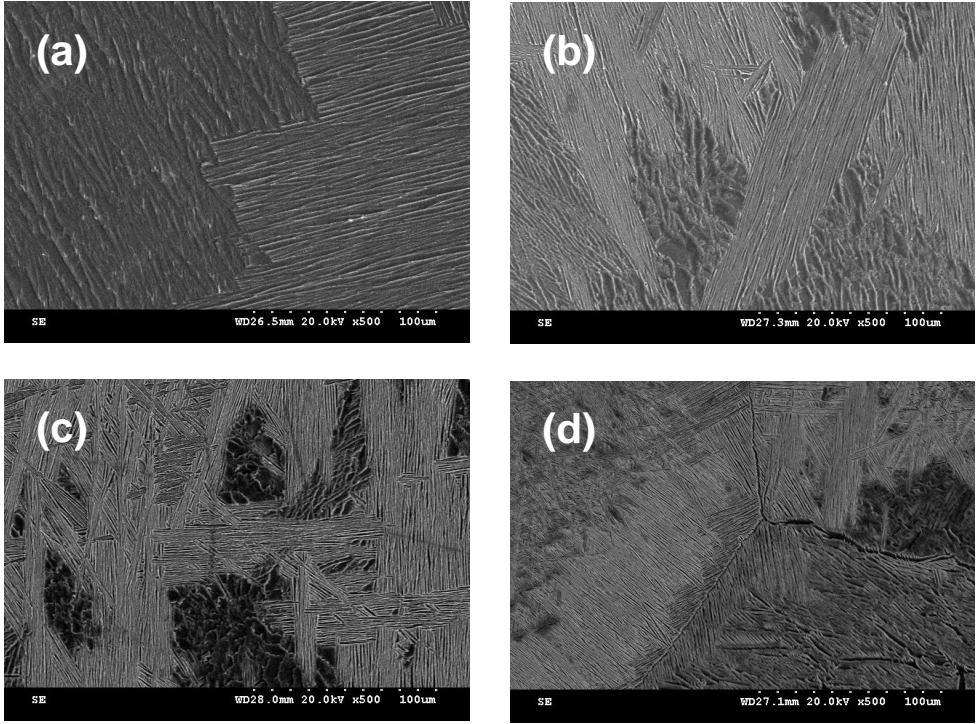


Fig. 2. FE-SEM micrographs showing the microstructure of Ti-Ta alloys.
(a) Ti-10 Ta (b) Ti-20 Ta (c) Ti-30 Ta (d) Ti-40 Ta

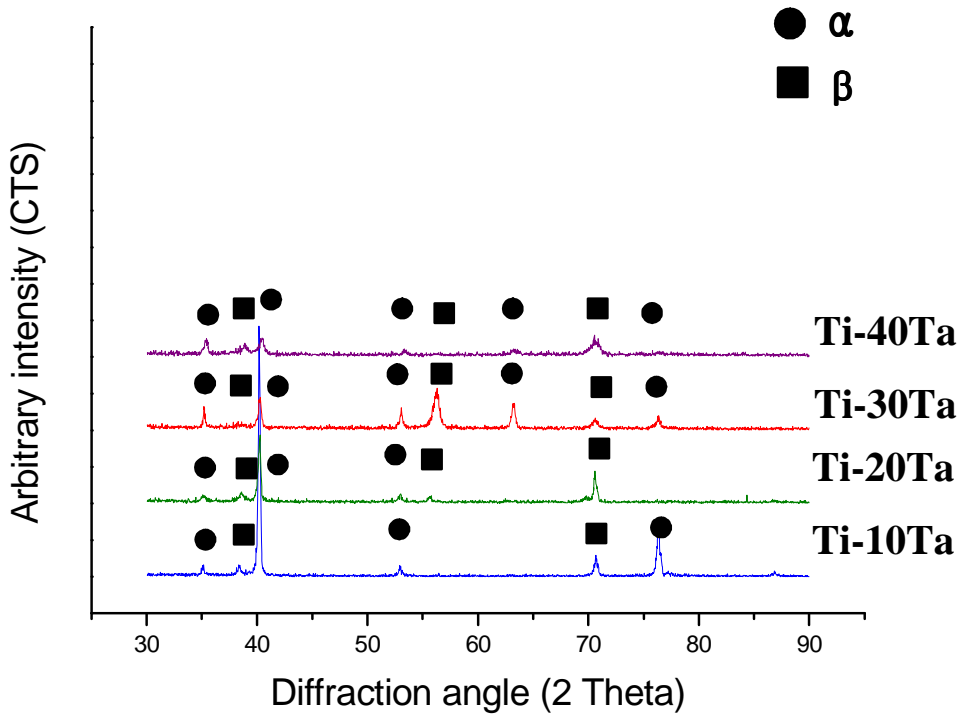


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Ti-Ta alloys.

2. Osteoblast MC3T3-E1 배양

Fig. 4는 Ti-Ta합금의 표면에 MC3T3-E1 세포를 배양한 후, FE-SEM으로 표면을 관찰한 결과이며, 모든 시편에서 세포는 불규칙한 형태로 성장하였고 활발한 세포내 이동을 의미하는 lamellipode¹⁸⁻²⁰⁾는 거의 관찰되지 않았다. 10 wt% Ta이 첨가된 합금의 경우 기다란 세포질 신장(cytoplasmic prolongation)과 다양한 세포질 돌기(microvilli)가 관찰되었으며 좋은 접착성을 암시하는 기다란 외반(evagination)¹⁸⁻²⁰⁾을 가진 구 형태로 나타났으며 세포질 연장선이 거의 관찰되지 않았다. Ti-20 및 30 wt% Ta 합금의 경우 세포는 구 형태의 모습을 나타냈으며 세포내부를 연결하는 세포내 연결선이 관찰되었다.

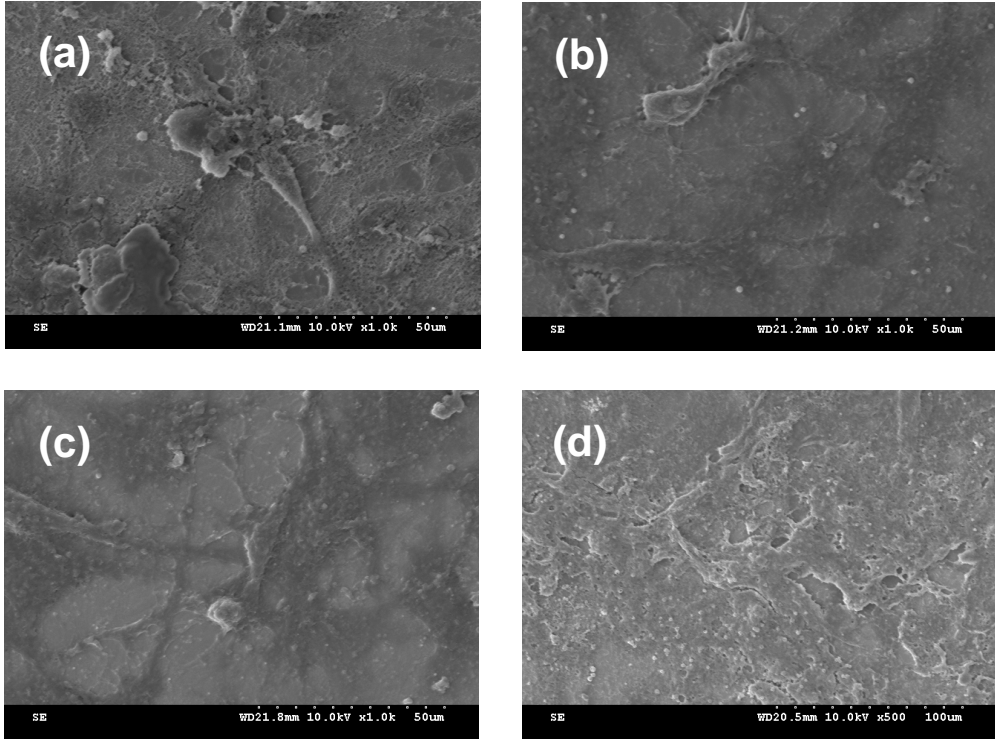


Fig. 4. FE-SEM micrographs showing the surface of MC3T3-E1 cell cultured Ti-Ta alloys.

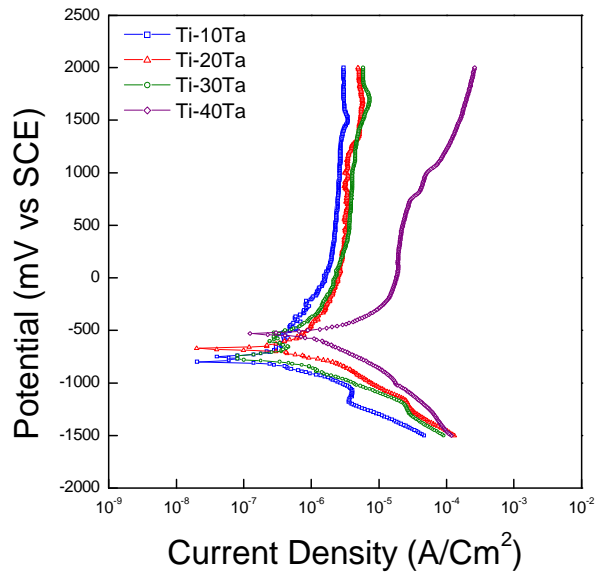
(a) Ti-10 Ta (b) Ti-20 Ta (c) Ti-30 Ta (d) Ti-40 Ta

3. 부식특성

3-1. 동전위 분극곡선

Fig. 5는 세포를 배양하기 전과 후의 Ti-Ta 이원계 합금의 동전위 분극 곡선을 보여주고 있다. 세포를 배양하기 전과 후의 모든 시편에서는 부동태 피막이 넓게 형성되었으나 세포를 배양한 시편에서 세포를 배양하지 않은 시편에 비해 부식전위가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 세포를 배양한 시편의 부동태 전류밀도가 세포를 배양하지 않은 시편의 부동태 전류밀도에 비해 더 낮은 값을 나타내어 내식성이 우수함을 관찰할 수 있었다.

Non-cell cultured



MC3T3 E-1 cell cultured

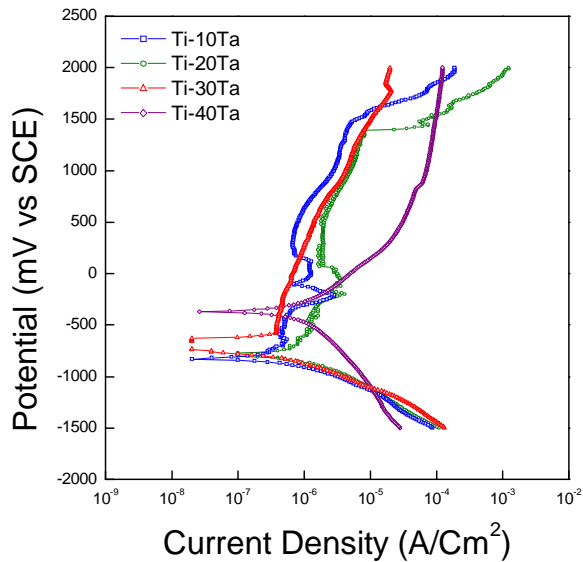


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of MC3T3-E1 cell cultured Ti-Ta alloys after potentiodynamic test in artificial saliva solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

3-2. EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

Fig. 6는 Ti-Ta 합금에 MC3T3-E1 세포를 배양하기 전과 후를 AC 임피던스로 실험한 Nyquist plot을 나타내고 있다. Ta함량이 증가할수록 반원의 궤적은 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 또한, 세포를 배양하지 않은 시편보다 세포를 배양한 시편의 경우 전체적으로 반원의 궤적이 증가하는 것을 관찰할 수 있었는데 이는 내식성이 우수함을 의미한다.

Fig. 7과 8은 Ti-Ta합금을 인공타액에서 AC 임피던스 실험한 후 Bode plot과 Bode-Phase plot을 나타내고 있다. 세포를 배양하지 않은 경우 전해액에 대한 저항(R_s)은 모든 시편에서 유사하게 나타났으나 분극저항(R_p)는 Ta함량이 증가할수록 증가되는 것을 관찰할 수 있었다. 세포를 배양한 경우 세포를 배양하지 않은 시편에 비해 내식성이 향상되는 것을 관찰할 수 있었으며 Ta함량이 증가할수록 R_p 값도 증가됨을 관찰할 수 있었다. 또한 세포를 배양한 경우 부동태 피막이 안정하게 형성되는 것을 관찰할 수 있었고 40 wt% Ta의 경우 가장 넓은 부동태 피막을 형성하는 것을 관찰할 수 있었다.

Table. 3은 AC 임피던스 실험 후 얻을 수 있는 데이터를 수치화 한 것을 나타내고 있다. 세포를 배양하기 전 시편의 경우 합금에 첨가된 Ta원소의 함량이 40 wt%일 때 R_p 의 값과 $779,122 \Omega \text{ cm}^2$ 로 가장 높았으며 세포를 배양한 경우에도 마찬가지로 $1,604,954 \Omega \text{ cm}^2$ 로 40 wt% 일때 가장 높은 값을 보여 Ta함량이 증가할수록 R_p 값은 증가함을 관찰할 수 있었다. 이는 Ta함량의 증가에 따라 내식성이 향상됨을 의미하는 것이다. 세포를 배양하지 않은 경우에 비해 MC3T3-E1 세포를 배양한 경우 R_p 값은 전체적으로 증가함을 관찰할 수 있었다. 즉, 세포를 배양한 시편의 경우 배양하지 않은 시편에 비해 내식성이 향상되었음을 관찰할 수 있었다.

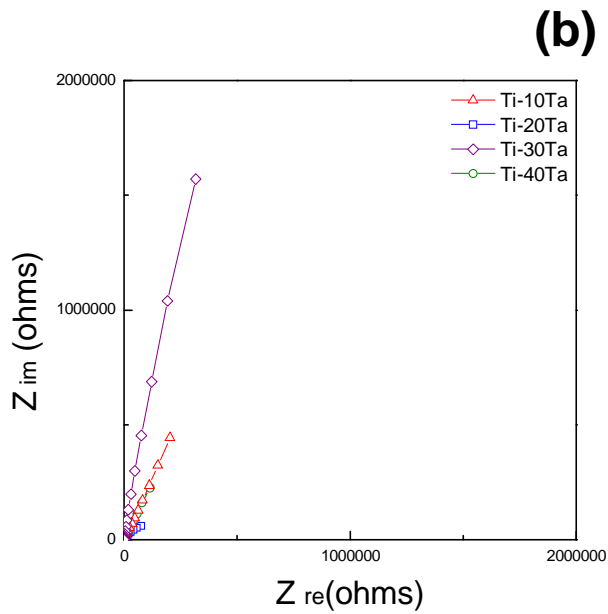
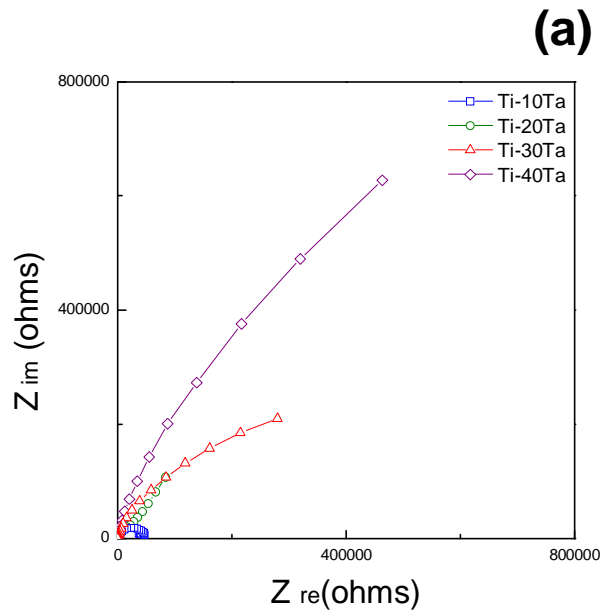


Fig. 6. Nyquist plots of MC3T3-E1 cell cultured Ti-Ta alloys after AC impedance test in artificial saliva solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

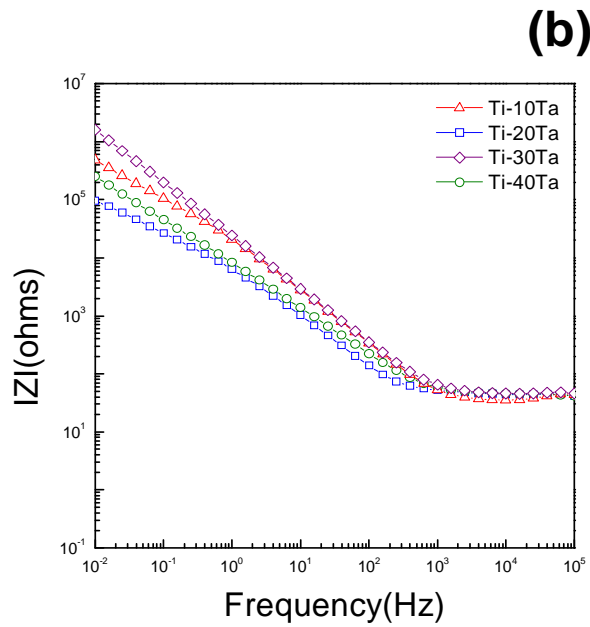
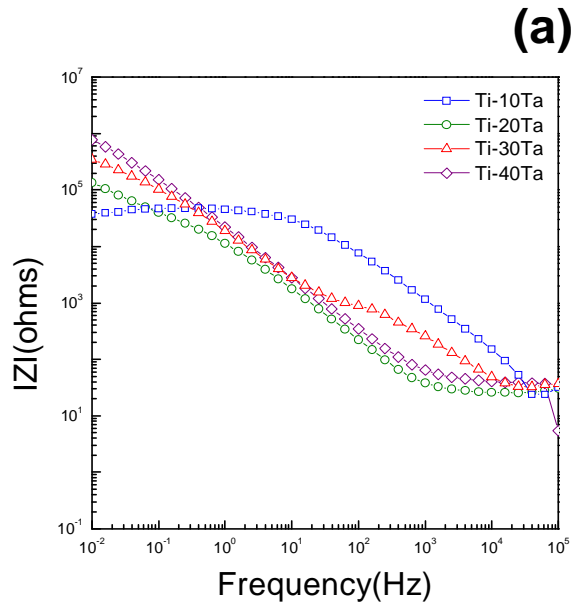


Fig. 7. Bode plots of MC3T3-E1 cell cultured Ti-Ta alloys after AC impedance test in artificial saliva solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

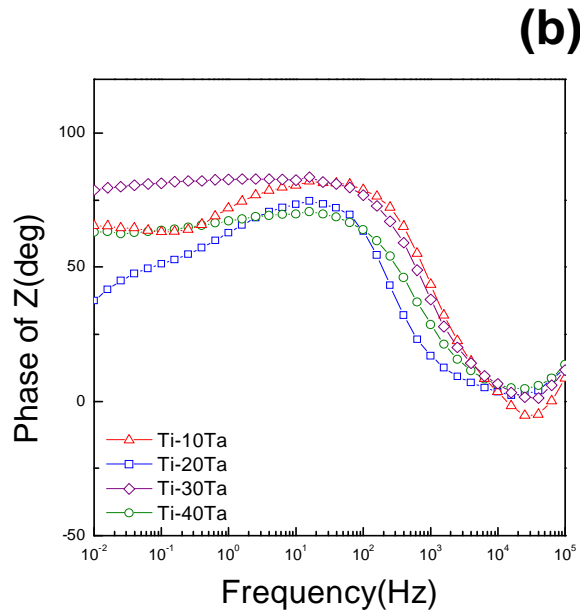
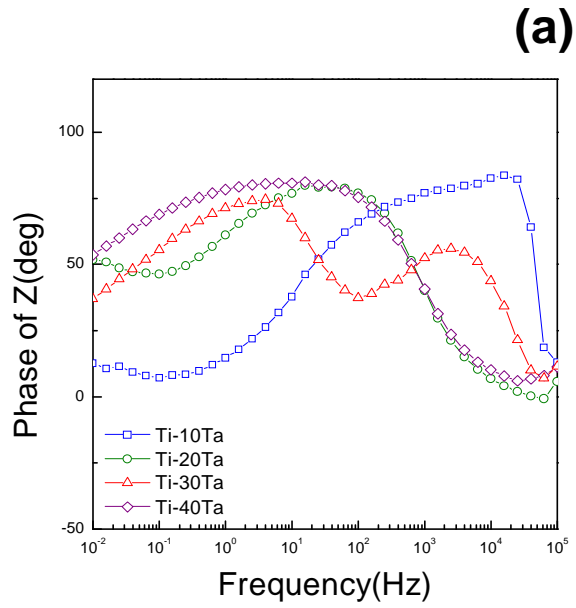


Fig. 8. Bode-Phase plots of MC3T3-E1 cell cultured Ti-Ta alloys after AC impedance test in artificial saliva solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

Table 3. The corrosion potential (E_{corr}), polarization resistance (R_p) and solution resistance (R_s) of Ti-Ta alloys from electrochemical test in artificial saliva at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

Sample		E_{corr} (mV)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)
Non-cell cultured	Ti-10Ta	-800	37,301	23.93
	Ti-20Ta	-740	135,585	25.36
	Ti-30Ta	-670	350,237	32.53
	Ti-40Ta	-530	779,122	37.58
MC3T3-E1 cell cultured	Ti-10Ta	-780	96,418	43.57
	Ti-20Ta	-710	253,765	44.26
	Ti-30Ta	-640	487,044	35.13
	Ti-40Ta	-370	1,604,954	45.55

IV. 총괄 및 고안

CP-Ti 및 티타늄 합금은 내식성이 우수하고 생체적합성이 뛰어나며 기계적 성질이 좋아 생체재료로 많이 사용되고 있다. 그렇지만 CP-Ti의 경우는 기계적인 강도가 낮고 Ti-6Al-4V합금의 경우는 Al이 알츠하이머병을, V은 세포독성을 일으킬 수 있는 단점과 골보다 높은 탄성계수로 인하여 응력차폐 현상으로 인한 골절 등의 문제가 발생될 수 있는 단점이 있다. 따라서 생체적합성이 우수하고 세포독성이 없으며 내식성을 향상시키는 Ta과 같은 β 형 안정화 원소를 첨가하여 β 형 티타늄합금으로 제조하여 이들 원소의 함량을 조절하고 다양한 열처리 과정을 통해 강도를 증가시키고 탄성계수를 골과 유사하게 감소시킬 수 있다. 본 실험에서는 생체적합성이 우수하며 탄성계수를 골과 유사하게 감소시킬 수 있다고 보고된 Ta원소를 Ti에 첨가하여 이원계 합금을 제조한 후 세포를 배양하였고 이에 따른 전기화학적인 특성을 관찰하고자 하였다.

Ti-Ta합금을 제조한 후 미세조직을 관찰한 결과(Fig. 2) 흑색의 α 상과 백색의 β 상으로 이루어진 $\alpha + \beta$ 상의 martensite (Fig. 3) 조직이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 합금에 첨가된 Ta함량이 낮을 때는 층상조직(lamellar)을 갖다가 Ta원소가 첨가되면 점점 침상구조(needle-like)로 변화되어 감을 관찰할 수 있었으며(Fig. 2) 이는 이전의 다른 연구와 일치하는 결과를 나타내었다¹⁰⁻¹²). 이들 조직은 기계적 성질과 밀접한 관계가 있으며 침상구조로 변화될수록 기계적인 강도가 증가하며 더불어 탄성계수는 감소된다. 탄성계수가 감소되는 이유는¹⁰⁻¹²) 합금원소가 결정격자의 lattice parameter를 증가시키기 때문이며 침상구조는 α'' 및 α' 과 같은 준안정상태의 마르텐사이트 구조가 형성됨으로써 강도가 증가된다고 보고하고 있다¹⁰⁻¹²).

Ti-Ta합금에 골 내부에서 성장하는 osteoblast MC3T3-E1을 합금표면에 배양하여 주사전자현미경으로 관찰한 결과(Fig. 4) 세포는 모든 시편에서 불규칙한 형태로 성장하였고 활발한 세포내 이동을 의미하는 lamellipode는 거의 관찰되지 않았다¹⁸⁻²⁰). 10 wt% Ta이 첨가된 합금의 경우 기다란 세포질 신장(cytoplasmic prolongation)과 다양한 세포질 돌기(microvilli)가 관찰되었

으며 좋은 접착성을 암시하는 기다란 외반(evagination)을 가진 구 형태로 나타났으며 세포질 연장선¹⁸⁻²⁰이 거의 관찰되지 않았다¹. Ti- 20 및 30 wt% Ta 합금의 경우 세포는 구 형태의 모습을 나타냈으며 세포내부를 연결하는 세포내 연결선이 관찰되었다.

이러한 세포 배양이 표면의 부식특성에 미치는 영향은 동전위분극시험을 통하여 쉽게 알아볼 수가 있는데 Ti-Ta 합금에 세포를 배양하기 전과 후의 동전위 분극곡선을 살펴본 결과(Fig. 5), 세포를 배양하기 전과 후의 모든 시편에서는 부동태 피막이 형성되지만 세포 배양 하기 전의 부동태 피막을 형성하는 전류밀도의 값이 세포를 배양한 후의 전류밀도 값에 비해 증가하는 경향을 나타내었는데 이로 인해 전기화학적 반응을 할 수 있는 자리를 제공하게 되며 내식성은 감소하게 된다. MC3T3-E1 세포를 배양 한 후의 분극곡선은 세포를 배양하지 않은 시편의 경우에 비하여 부식전위의 값이 증가되어 내식성이 향상되는 것을 알 수 있었다.

임피던스 데이터는 부동태피막의 특성을 정교하게 교류전압을 이용하여 측정할 수 있는 방법으로 세포배양시 부동태영역에서의 전기화학적인 거동을 고찰할 수 있다²¹⁻²⁴. Bode phase plot을 살펴보면 모든 시편에서 phase angle 이 고 주파수에서 0°쪽으로 떨어지다가 증가하는 것을 관찰할 수 있는데 이러한 고주파수영역에서의 임피던스는 용액의 저항(R_s) 때문이다²¹⁻²⁴. 또한 중·저 주파수영역에서 phase angle이 낮은 값으로 떨어지는 경우를 관찰할 수 있는데 이는 임피던스에서 표면필름의 저항에 의해 지배를 받은 것이다. 또한 넓은 주파수 영역에 걸쳐 phase angle이 90°에 가깝게 일정한 phase가 존재하는데, 이는 모든 시편에서 캐패시티 반응을 나타내고 있으며 이런 현상은 표면에 존재하는 부동태피막의 형성을 암시한다²¹⁻²⁴. 따라서 90°에 가까운 phase angle 영역이 넓을수록 매우 안정한 부동태피막을 형성하여 내식성이 우수함을 의미한다(Fig. 8). Bode plot은(Fig. 6) 모든 시편에서 2개 영역으로 특성화되는 유사한 현상을 보였다. 먼저, 고 주파수영역에서의 Bode plot은 phase angle이 0에 가까워질수록 $\log(f)$ 에 따른 $\log |Z|$ 의 값이 일정하였는데 이는 전해질의 저항 (R_s)에 의한 것이다²¹⁻²⁴. 중·저 주파수영역에서는 $\log(f)$ 에 따른 $\log |Z|$ 의 값이 대략 -1에 가까운 기울기를 갖는 것을 확인하였는데 이것은 순수 캐패시티한 지역에서 Ti합금에 대한 조밀한 부동

태 피막의 커패시턴스(C_p)를 의미한다²¹⁻²⁴). 이러한 해석을 바탕으로 그래프를 관찰하면 세포를 배양하지 않은 시편보다 세포를 배양한 시편의 경우 전체적으로 표면에 세포막의 영향으로 내식성이 향상되었음을 알 수 있었다.

V. 결 론

Ti에 10, 20, 30 및 40 wt% Ta을 첨가하여 이원계 합금을 제조하여 균질화처리를 한 후 합금의 표면에 구강내 골아세포인 MC3T3-E1을 배양하여 전기화학적 특성을 관찰하였고 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Ti-Ta합금을 균질화 처리한 결과 합금의 조직은 α 상의 층상구조(lamellar)에서 β 등축정 내의 침상구조(needle-like)로 변화하는 것을 관찰할 수 있었다.
2. 구강 내 세포인 MC3T3-E1을 배양하여 관찰한 결과 모든 시편에서 구모양의 세포가 관찰되었다.
3. 동전위시험결과, MC3T3-E1세포를 배양한 시편의 경우 배양하지 않은 시편에 비해 전체적으로 부식전위(E_{corr})가 증가하여 내식성이 향상되었다.
4. 교류주파수 측정 시험한 결과, 세포를 배양하지 않은 시편에 비해 MC3T3-E1세포를 배양한 시편의 R_p 값이 훨씬 더 높았다. Ti- 40 wt% Ta 합금의 경우 $779,122 \Omega\text{cm}^2$ 으로 가장 높았고 Ta함량이 증가할수록 R_p 값도 증가하는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M Niinomi(1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Sci Eng A* 243:231.
2. JE Davies, B Lowenberg, A Shiga(1990). The bone-titanium interface in vitro. *J Biomed Mat Res* 24:1289.
3. M Therin, A Meunier, P Christel(1991). A histomorphometric comparison of the muscular tissue reaction to stainless steel, pure titanium and titanium alloy implant materials. *J Mat Sci Mat in Med* 2:1.
4. NR Van(1987). Titanium : The implant material of today. *J Mater Sci* 22:3801.
5. E Kobayashi, LK Gardner and RW Toth(1985). The mystery metal of implant dentistry. *J Prosthet Dent.* 54:410.
6. MF Semlitsch, H Weber, RM Streicher and R Schon(1992). Joint replacement components made of hot-forged and surfacetreated Ti-6Al - 7Nb alloy. *Biomaterials* 13:781.
7. Y Okazaki, S Rao, S Asao, T Tateishi, S Katsuda and Y Furuki(1996). Effect of Ti, Al and V concentration of the relative growth ratio of Bio-Cells. *J. Japan Inst. Metals* 9:890.
8. AK Shukla, R Balasubramaniam and S Bhargava(2005). Effect of replacement of V by Fe and Nb on passive film behavior of Ti - 6Al - 4V in simulated body fluid conditions. *J. Alloys Comp.* 389:144.
9. D Kuroda and M Niinomi(2001). Design and mechanical properties of new β -type titanium alloys for implant materials. *Materials Sci. and Eng. A* 243:244.
10. YL Zhou, M Niinomi and T Akahori(2004). Decompositon of martensite α'' during aging treatment and resulting mechanical properties of Ti-Ta alloys. *Materials Sci. and Eng. A* 384:92.
11. YL Zhou, M Niinomi and T Akahori(2004). Effects of Ta content on

- Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications. *Materials Sci. and Eng. A* 371:283.
12. YL Zhou, M Niinomi, T Akahori, H Fukui and H Toda(2005). Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications. *Materials Sci. and Eng. A* 398:28.
 13. SG Fedotov, KM Konstantinov, RG Koknaev and EP Sinodova(1982). Titanium alloys with special properties. *Nauka Moscow* 29.
 14. SG Fedotov, KM Konstantinov and EP Sinodova(1982). Titanium alloys with special properties. *Nauka Moscow* 78.
 15. GI Nosova; Phases transformation in titanium alloys(1968). *Nauka Moscow*.
 16. EW Collings(1986). The physical metallurgy of titanium alloys. *ASM*.
 17. R Boyer, G Welsch and EW Collings(1994). Materials properties of Handbook. *Titanium alloys, ASMI*.
 18. K Anselme, P Linez, M Bigerelle(2000). The relative influence of the topography and chemistry of Ti6Al4V surfaces on osteoblastic cell behaviour. *Biomaterials* 21:1567.
 19. M Bigerelle, K Anselme, B Noël, I Ruderman, P Hardouin and A Iost (2002). Improvement in the morphology of Ti-based surfaces: a new process to increase in vitro human osteoblast response. *Biomaterials* 23:1563.
 20. P Linez-Bataillon, F Monchau, M Bigerelle and HF Hildebrand(2002). In vitro MC3T3 osteoblast adhesion with respect to surface roughness of Ti6Al4V substrates. *Biomolecular Engineering* 19:133.
 21. N Ibris and JCM Rosca(2002). EIS study of Ti and its alloys in biological media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 52:653.
 22. JEG Gonzalez and JC Mirza-Rosca(1999). Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 471:109.
 23. E Kobayashi, TJ Wang, H Doi, T Yoneyama and H Hamanaka(1998).

Mechanical properties and corrosion resistance Ti-6Al-7Nb alloy dental casting. *Mater Sci: Mater Med.* 9:567.

24. D Krupa, J Baszkiewicz, JA Kozubowski, A Barcz, JW Sobzak, A Bilinski, MD Lewandowska-Szumiel and B Rajchel(2001). Effect of calcium-ion implantation on the corrosion resistance and biocompatibility of titanium. *Biomaterials* 22:2139.

감사의 글

이 논문을 마무리 하면서 부족한 저에게 따뜻한 관심과 열정적인 가르침으로 옆에서 많이 격려해주신 지도교수 최한철 교수님 깊이 감사드립니다.

그리고 연구와 강의로 바쁘신 가운데도 논문을 지켜봐 주시고 지도해주시고 또한 제 학위 논문 심사를 흔쾌히 맡아주시고 많은 조언을 베풀어주셨던 고영무 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

돌이켜 보면 정말 많은 분들이 저를 물심양면으로 도와주시고 채찍질해 주신 것 같습니다. 이제 정말 기쁜 마음으로 항상 도움을 주신 치과재료학 식구들과 선배님들께도 감사의 마음을 전하며, 힘들고 어려울 때마다 힘이 되어준 가족들에게 감사의 글을 전합니다.

2006. 12.

저자 김 원 기

저작물 이용 허락서

학 과	광응용공학과	학 번	20057287	과 정	석사
성 명	한글: 김원기 한문: 金元基 영문: Kim Won Gi				
주 소	전라남도 순천시 용담동 삼성아파트 8동 1401호				
연락처	E-MAIL : 79comeon@hanmail.net				
논문제목	한글 : 골아세포가 배양된 치과 임플란트용 Ti-Ta합금의 전기화학적특성 영문 : Electrochemical Characteristics of Osteoblast Cultured Ti-Ta alloy for Dental Implant				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(○) 조건부 동의() 반대()

2007 년 12 월 일

저작자 : 김 원 기 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하