



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

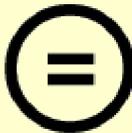
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



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](#)

20010 年 8 月

博士學位論文

전기화학증착법으로
수산화인회석을 코팅한 Ti 합금의
표면특성과 생체적합성

朝鮮大學校大學院

光應用工學科

李 康

전기화학증착법으로
수산화인회석을 코팅한 Ti 합금의
표면특성과 생체적합성

Surface Characteristics and Biocompatibility of
Hydroxyapatite Coated Ti Alloys by Electrochemical
Deposition

2010年 8月 25日

朝鮮大學校大學院

光應用工學科

李 康

전기화학증착법으로
수산화인회석을 코팅한 Ti 합금의
표면특성과 생체적합성

指導教授 崔 漢 喆

이 論文을 工學博士 學位 論文으로 提出함

2010年 4月

朝鮮大學校大學院

光應用工學科

李 康

李 康의 博士學位論文을 認准함

委 員 長 서울大學校 教 授 任 範 淳 印

委 員 木浦海洋大學校 教 授 金 晟 鐘 印

委 員 朝鮮大學校 教 授 高 永 茂 印

委 員 朝鮮大學校 教 授 金 炳 勳 印

委 員 朝鮮大學校 教 授 崔 漢 喆 印

2010年 6月

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

목 차

ABSTRACTS	vi
제 1장 서 론	1
제 2장 이론적 배경	3
제 1절 생체용 금속재료의 특성	3
제 2절 생체재료로서의 Ti합금	7
제 3절 이산화타이타늄	11
제 4절 타이타늄 표면처리	14
제 5절 타이타늄 양극산화의 개요 및 배경	17
제 6절 타이타늄 양극산화층의 생성기구	18
제 7절 칼슘포스페이트 특성	19
가. 수산화인회석	23
나. β -TCP	24
다. 기타 칼슘포스페이트	26
제 8절 칼슘포스페이트 코팅	29
제 9절 전기화학증착법을 이용한 칼슘포스페이트 코팅	31
제 10절 전기화학적 부식	35
가. 금속의 전기화학적반응	35
나. AC 임피던스	39
제 3 장 실험 방법	41
제 1절 시료준비	41
제 2절 합금의 미세조직 관찰	42
제 3절 양극산화법을 이용한 산화막 형성	43

제 4절 전기화학증착법을 이용하여 칼슘포스페이트 형성	43
제 5절 표면특성평가	45
제 6절 전기화학적 부식	49
1. 동전위시험	49
2. AC 임피던스 측정	49
제 7절 MC3T3-E1 세포를 이용한 <i>in vitro</i> 평가	51
제 4장 실험 결과 및 고찰	52
제 1절 합금의 미세조직 관찰 및 상분석	52
제 2절 양극산화피막의 형성거동	55
제 3절 양극산화피막의 전기화학적 특성.....	62
제 4절 칼슘포스페이트 코팅	69
1. 칼슘포스페이트 형성과정	69
2. 칼슘포스페이트 표면특성	74
3. 칼슘포스페이트 형성기구	86
제 5절 MC3T3-E1 세포를 이용한 <i>in vitro</i> 평가	93
제 5장 결 론	95
- 참 고 문 헌 -	97

LIST OF TABLES

Table 1. Properties of biomaterials	4
Table 2. Reaction of bone and osteoblast cell for pure metal elements	5
Table 3. Typical mechanical properties of implant metals	10
Table 4. Crystallographic parameters of titanium dioxide	12
Table 5. Overview of surface modification methods for Ti and its alloys implants	16
Table 6. Mechanical properties of hydroxyapatite in adult human enamel and bone	20
Table 7. Properties, preparations and occurrence of the biologically relevant phosphates.....	21
Table 8. Different techniques to deposit HA coatings	30
Table 9. Chemical composition of alloy used in this experiment	42
Table 10. The condition of electrochemical deposition on anodized Ti	47
Table 11. The conditions of electrochemical corrosion test	50
Table 12. Values of AC impedance parameter for anodized CP-Ti from EIS plots obtained in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	68
Table 13. Main infrared vibration modes observed in HA	85

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Biological safety of metal elements.	6
Fig. 2. Allotropic transformation of titanium.	9
Fig. 3. Bulk structure of rutile and anatase.	13
Fig. 4. Schematic showing the relationship between the charges in surface structure and the potential of amorphous sodium titanate in the apatite formation process on its surface in SBF.	33
Fig. 5. Reactions during electrochemical deposition of CaP phase coatings.	34
Fig. 6. Corrosion reaction of metal in acid solution.	37
Fig. 7. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior.	38
Fig. 8. Nyquist plots according to various reaction type.	40
Fig. 9. Schematic diagram of the apparatus for anodizing.	44
Fig. 10. Schematic diagram of the apparatus for HA coating.	46
Fig. 11. HA deposition process for monitoring cycle voltametry versus cycle numbers.	48
Fig 12. Microstructure of Ti alloy by FE-SEM (a) CP-Ti and (b) Ti-6Al-4V.	53
Fig. 13. XRD spectra of CP-Ti and Ti-6Al-4V.	54
Fig. 14. The surface morphologies of anodic oxide film on CP-Ti with anodizing voltages (180~450 V) (a) 180 V, (b) 220 V, (c) 260 V, (d) 300 V, (e) 350 V and (f) 400 V.	56
Fig. 15. The surface morphologies of anodic oxide film on Ti-6Al-4V with anodizing voltages (180~450 V) (a) 180 V, (b) 220 V, (c) 260 V, (d) 300 V, (e) 350 V and (f) 400 V.	57
Fig. 16. XRD spectra of anodized CP-Ti.	59

Fig. 17. XRD spectra of anodized Ti-6Al-4V.	60
Fig. 18. Variation of Ca/P ratio with applied voltage.	61
Fig. 19. Polarization curve of anodized CP-Ti after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	65
Fig. 20. Equivalent circuit of specimen (a) without anodic oxide layer and (b) with anodic oxide layer.	66
Fig. 21. Electrochemical impedance results of anodized CP-Ti. (a) bode plots and (b) bode phase plots.	67
Fig. 22. Anodic oxide treated CP-Ti with 5 M NaOH for 5 min at 60°C (a) $\times 50$ k and (b) $\times 100$ k.	71
Fig. 23. Cyclic voltammonograms in modified SBF solution at different solution conditions.	72
Fig. 24. SEM images of calcium phosphate deposition on NaOH treated CP-Ti (a) 5 mM Ca-P solution and (b) 20 mM Ca-P solution.	73
Fig. 25. Cyclic voltammonogram in modified SBF solution at different solution condition (a) 5 mM Ca-P solution and (b) 20 mM Ca-P solution.	76
Fig. 26. XRD patterns of HA coating on the anodized CP-Ti at different solution condition (a) 5 mM Ca-P solution and (b) 20 mM Ca-P solution.	77
Fig. 27. FE-SEM showing of deposits formed for 50 cycles under different solution conditions (a and b) 5 mM Ca-P solution and (c and d) 20 mM Ca-P solution.	79
Fig. 28. AFM analysis of HA deposits on anodized CP-Ti (a) non treated, (b) 265 V, (c) 5 mM Ca-P and (d) 20 mM Ca-P.	80
Fig. 29. Surface roughness of HA deposits on anodized CP-Ti by AFM analysis.	81
Fig. 30. Contact angles of HA deposits on anodized CP-Ti (a) non treated, (b)	

265 V, (c) 5 mM Ca-P solution and (d) 20 mM Ca-P solution.	82
Fig. 31. Contact angle values of water droplets measured on the different surface treatment.	83
Fig. 32. FTIR spectrum of HA deposits on anodized CP-Ti.	84
Fig. 33. STEM cross-section images of HA deposits on anodized CP-Ti (a) anodized CP-Ti, (b) 5 mM Ca-P solution, (c) 20 mM Ca-P solution and (d) High resolution of (c).	88
Fig. 34. XPS profiles of anodized CP-Ti (a) before sputtering and (b) after sputtering 0.5 min.	89
Fig. 35. XPS profiles of HA deposits on anodized CP-Ti at 5 mM Ca-P solution (a) before sputtering and (b) after sputtering 0.5 min.	90
Fig. 36. XPS profiles of HA deposits on anodized CP-Ti at 20 mM Ca-P solution (a) before sputtering and (b) after sputtering 0.5 min.	91
Fig. 37. The modeling of HA on anodized Ti at different conditions. (a) anodized Ti, (b) initial stage as electrochemical deposition, (c) reaction of surface Ca-P ions with modified SBF solution and (d) deposition of HA on anodized Ti.	92
Fig. 38. The results of MTT assay for MC3T3-E1 seed on different surface conditions.	94

ABSTRACT

Surface Characteristics and Biocompatibility of Hydroxyapatite Coated Ti alloys
by Electrochemical deposition

Kang Lee

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

**Dept. of Optical Application Engineering,
Graduate School of Chosun University**

Commercial pure titanium (CP-Ti) of 99.5 % purity (grade 4) and Ti-6Al-4V ELI (extra low interstitial) were used as a substrate material for hydroxyapatite coating by electrochemical deposition. The coating process involves two steps ; 1) porous titanium dioxide (TiO_2) on Ti alloy was formed at high potential 2) cyclic voltammetry method was carried out in modified simulated body fluid (SBF) for calcium phosphate electrodeposition on anodized Ti. Ti were anodized in solution containing typically calcium and phosphorous ions mixed electrolytes at room temperature. A direct current power source (180~400 V) was used for the process of anodization. HA deposition processing was conducted in an electrochemical cell with three electrodes: anodized Ti as cathode, platinum rod as the anode, and SCE as the reference electrode. A supersaturated solution for Ca-P deposition was prepared by $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ mixed solution in a liter of distilled water. The cyclic voltammetry method was conducted at cyclic potential (-2.0 V to 0 V) for 85 °C and carried out with PARSTAT 2273 (EG & G). Microstructure and chemical composition of coated layer and corrosion

properties were characterized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy diffraction spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning transmittance electron microscopy (STEM) and electrochemical equipments. *In vitro* studies were performed with MC3T3-E1 cell to investigate the effect of biological change on different surface conditions.

The results were as follows:

1. From the microstructure analysis, CP-Ti shows the acicular structure of α -phase and Ti-6Al-4V showed the needle-like structure of $\alpha+\beta$ phase.
2. From the surface properties of anodized layer, as the increasing of input voltages, pore size increased. However, the corrosion resistance of input 260 V anodized layer were higher than those of another conditions.
3. At the relatively low voltage of 180 V, crystal structure of TiO_2 showed anatase phase. With increasing voltage, the intensity of anatase TiO_2 peak increased until 300 V. However, above 300V, rutile phase began to appeared. After further increasing the voltage, the intensity of rutile phase increased, while that of anatase decreased steadily. The concentration of Ca and P increased with increasing anodization voltage.
4. Calcium phosphate coating on anodized Ti was prepared by electrochemical deposition at 85°C . The phase and morphologies of deposits HA were influenced by the electrolyte concentration, current density and loading cycle

numbers.

5. The cell viability test revealed significantly enhanced viability on the HA coated surface of CP-Ti showed a good biocompatibility after anodization compared with another surface

제 1장 서 론

일상생활이나 경제활동 중에 발생하는 불의의 사고와 경제발전에 따른 사회의 노령화 등으로 인하여 건강한 삶과 생명연장을 바라는 욕망을 충족시키고자, 의학이나 생명공학과 같은 생명현상을 연구하는 학문이 날로 발전하고 있으며, 이와 더불어 관련된 의료장비 및 기구, 생체용 임플란트 등의 연구 개발도 가속화 되고 있다. 인간의 손상된 기관이나 조직을 이식하거나 인공적으로 대체하려는 시도는 역사적으로 아주 오래 전부터 있어 왔지만, 이식의 경우 기증자의 수가 한정되어 있고, 타인의 조직을 체내로 이식했을 때 거부 반응이 일어날 수 있다는 문제점을 안고 있다. 인공조직으로 대체할 경우 생체 거부반응이나 삽입된 임플란트의 부식, 마모 및 발암가능성 등의 많은 문제점을 유발할 수 있다. 생체 기관을 인공적으로 대체하기 위한 생체용 재료의 연구는 고분자, 세라믹, 금속재료 등의 거의 모든 재료 분야에서 다양하게 연구 개발되고 있으며, 특히 금속재료의 경우는 높은 하중이나 고강도가 요구되는 치아, 관절, 그리고 wire, plate, screw와 같은 골절된 뼈의 접합재료 등으로 널리 사용되고 있다^{1, 2)}.

타이타늄(Titanium, Ti)은 산소가 포함된 분위기에 노출되었을 때 Ti 산화물(주로 TiO_2)이 지속적으로 그 표면에 형성되어, 이 층에 의해 표면 부식반응이 억제되는 부동태금속 (valve metal, Al, Ta, Nb, V, W를 포함한)중 하나로 알려져 있다. 이때 생성된 자연산화막은 보통 2~5 nm의 두께를 가지며 금속의 부식저항능력을 향상시킨다. 이러한 금속 부식저항성은 생체내에서 금속의 용출을 억제하여 생체적합성을 증가시킨다³⁾. 하지만 자연적으로 생긴 Ti 산화막층과 뼈와의 골융합(osseointegration)이 원만하게 이루어지지 않아서 임플란트 시술 후 지속적으로 파괴되기 때문이다. 타이타늄으로 구성된 정형외과용 임플란트 수명은 10~15년으로 알려져 있다⁴⁻⁵⁾. 이러한 이유로 골 조직 내에 임플란트의 접합을 개선하고자 하는 연구, 즉 골과의 결합을 높이기 위하여 Ti 표면 개질을 통하여 생체활성도(bioactivity) 증진을 위해 많은 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근 들어서는, Ti 임플란트 표면조직의 개선을 통해 골조직이 생역학적인 방법으로 우수한 결합을

유도하기 위해 Ti 소결 코팅, Ti 플라즈마 스프레이 코팅법, 전기화학적 방법에 의한 양극산화처리, 칼슘-인산 코팅, 입자분사 후 양극산화처리 공법, 물리기상증착법을 이용한 질화물 코팅과 인산칼슘코팅법 등 다양한 기법으로 임플란트 표면의 개질향상을 위해 연구가 새롭게 이루어지고 있다⁶⁻¹¹⁾. 이중 전기화학적 방법에 의해 생체재료용 Ti 임플란트 표면을 양극산화 처리시 표면개질공법이 비교적 간단하고 표면처리 비용이 저렴하며, 다공성 산화피막 형성시 전해 공정 변수인 인가전압, 전류, 시간, 다양한 임플란트 디자인 형상에 적용성 등을 고려하여 표면의 다공성 조직을 제어하기가 용이하다. 뿐만 아니라 임플란트를 식립한 후 오랜 기간 동안 물리 및 화학적 안정성을 유지하기 위해 전해질 용액의 종류에 따라 피막의 특성 및 조직의 변화를 유도하여 생체친화성 산화막을 형성시킬수 있다는 장점이 있다. 또한 미세기공의 비표면적이 넓을 경우 골과 임플란트의 접촉률이 증가하고 다공성 산화피막의 임플란트에서 골조직과의 결합성이 우수한 것으로 알려져 있다¹²⁻¹⁴⁾. 뼈결합을 증진시키기 위한 다른 방법으로는 타이타늄 임플란트에 수산화인회석(hydroxyapatite, HA) 혹은 칼슘포스페이트(calcium phosphate, CaP)를 코팅하는 방법이 있으며 이는 보통 플라즈마 스프레이법을 이용한다. 하이드록시타이트와 칼슘포스페이트가 뼈의 주 무기질 성분이기 때문이다. 불행하게도 이런 코팅은 기존의 금속과 결합력이 약하여 지속적으로 파괴가 일어나며 시술 후 빠른 속도로 용해될 수도 있다¹⁴⁾. 그러므로 타이타늄 표면과 HA의 접착력을 향상시켜 우수한 생체적합성을 갖는 표면으로 개질화하는 방법이 생체재료개발에 있어 매우 중요하다.

따라서 본 연구에서는 일반적으로 생체용 금속재료로 널리 쓰이는 CP-Ti 및 Ti-6Al-4V 합금에 양극산화법을 이용하여 생체적합성을 향상시키고, 칼슘포스페이트 코팅의 결합강도를 높이기 위하여 칼슘과 인이 포함된 전해질 용액을 이용하여 타이타늄 표면의 다공성 산화피막을 형성한 후, 전기화학증착법을 이용하여 칼슘포스페이트 막이 형성되는 메카니즘과 MC3T3-E1세포를 이용하여 생체적합성을 조사하였다.

제 2장 이론적 배경

제 1절 생체용 금속재료의 특성

인간의 생체 조직에 이식되어 장시간 사용되어야 하는 정형외과 및 치과용 임플란트는 생체 세포에 대한 독성이 없어야 할 뿐만 아니라 피로 하중에 장시간 노출되므로 피로수명이 길어야 한다. 또한, 인공고관절 두(femoral head)와 비구 컵(acetabular cup) 사이의 내마모성이 우수해야 한다. Table 1은 생체용 합금을 선택하거나 개발할 때 임플란트가 가져야 하는 여러 특성을 보여준다.

생체용 합금의 친화성은 초기 뼈 섬유세포와 금속과의 결합성과 더불어 생체내에서 내식성과 용출된 금속이온 또는 금속산화물, 즉 부식생성물과 뼈 섬유세포, 생체액, 혈액, 효소 등과의 반응성에 의해 결정된다. Ti, Nb, Zr은 생체내에서 내식성이 우수할 뿐만 아니라 부식생성물과 섬유세포, 생체액 등에 대해 독성이 없어 생체 친화성이 우수한 금속원소로 알려져 있다. Fig. 1은 금속원소의 세포독성을 조사한 것으로 Fe, Co, Bi, Ag, Sr, Mg, V, Cu, Zn, Cd, Hg가 세포독성이 강한 원소임을 보여준다¹⁶⁾. Table 2는 순금속 또는 합금이 골 조직에 이식되었을 경우, 임플란트 주위에 형성되는 금속 이온 또는 금속산화물과 골 섬유세포의 반응 형태로 부터 그 독성을 조사한 것으로 Ti, Ti alloys, Ta, Nb, Zr, Pt 등이 생체 친화성이 우수한 원소 또는 합금임을 보여준다^{15, 17)}.

Table 1. Properties of biomaterials¹⁵⁾

Biocompatibility	<ul style="list-style-type: none"> - Osseointegration - Bio corrosion resistance - Adveres tissue reaction
Mechanical properties	<ul style="list-style-type: none"> - Elastic modulus - Tensile & yield strength - Elongation - Toughness - Fatigue crack initiation, propagation - Hardness, wear resistance

Table 2. Reaction of bone and osteoblast cell for pure metal elements^{15, 17)}

Type of reaction	Elements
Vital	Ti, Zr, Nb, Ta, Pt, Ti alloys
Capsule	Al, Fe, Mo, Ag, Au, Stainless steel, Co-Cr Alloys
Toxic	Co, Ni, Cu, V

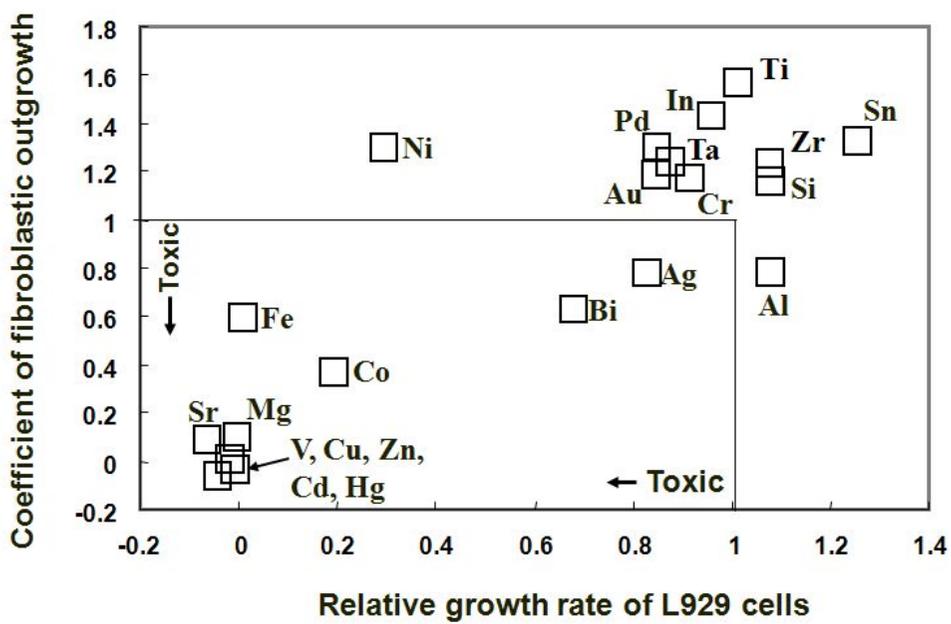


Fig. 2. Biological safety of metal elements¹⁷⁾.

제 2절 생체재료로서의 Ti 합금

재료와 인체조직과의 반응은 숙주의 면역반응에 관련된 생체안정성(biostability)과 재료의 성질에 관련된 생체적합성(biocompatibility)을 고려하여야한다. 생체안정성은 재료가 생체와 접촉했을 때 발열, 용혈, 만성염증 및 알레르기반응 등이 생체에서 발생하지 않아야 하며, 생체적합성으로는 이식체가 기계적, 생화학적으로 주위 조직과 용화를 이뤄야한다. 이러한 까다로운 요건들로 인해, 생체재료로 사용되는 금속재료에는 스테인리스강(316L), 코발트-크롬계 합금 및 타이타늄과 그 합금 등으로 지극히 제한되어 있다. 이 가운데서도 타이타늄합금은 다른 합금에 비해 밀도가 매우 낮고, 골조직과 가장 유사한 탄성계수를 가지며, 기계적 성질과 부식저항 특성이 매우 뛰어나 임플란트 재료로 가장 각광받고 있는 생체용 금속재료이다. 뿐만 아니라, 현재까지 진행된 실험실적 연구와 임상실험을 통해 다른 종류의 생체 금속재료 보다 골 유착성, 조직반응, 세포독성 등에서 탁월한 생체적합성이 우수하다.

타이타늄은 비중이 4.54 g/cm^3 로서 알루미늄(2.71 g/cm^3)에 비해서는 1.6배 무겁고, 철 (7.87 g/cm^3)에 비해서는 60 %정도로 가벼우며, 일반적으로 경금속으로 분류되는 금속이다. 순 타이타늄의 용점은 1668°C 로 철(1536°C)보다 높고, 열 팽창계수, 열전도도가 낮은 특징을 가지고 있다¹⁸⁻²⁰. Fig. 2에서 나타내듯이 타이타늄에는 두 개의 동소체가 있다. 조밀육방정(hcp)의 α 상과 체심입방정(bcc)의 β 상으로서 상온에서 882.5°C 까지는 α 상이 안정하고 882.5°C 이상의 온도에서는 β 상이 안정하다¹⁹⁻²⁰.

타이타늄은 주기율표상 제 4주기, IVB그룹에 위치한 원자번호 22번의 천이금속이며, 지각을 구성하고 있는 원소들 중 산소, 실리콘, 알루미늄, 철, 칼슘, 나트륨, 칼륨 및 마그네슘에 이어 9번째로 풍부한 원소이다. 순수 타이타늄의 구조는 학술적으로 Pearson Symbol (hP2), Space Group (P6/mmc), 변태온도(883°C), 격자상수 ($a=0.295 \text{ nm}$, $c=0.468 \text{ nm}$, $c/a=1.587$)로 정의되어 있다. Table 4은 Ti의 물리적인 성질을 나타내는 것으로서 Ti는 비교적 비중이 낮고 용점이 높으며, 열 및 도전율이 낮은 특징이 있으며 882.5°C 에서 α 상에서 β 상으로 상변태가 일어난다¹⁸⁻¹⁹.

Table 3에서는 순수한 타이타늄과 대표적인 타이타늄 합금인 Ti-6Al-4V합금의 물리적 성질을 다른 경쟁재료들과 비교하여 나타내었다²⁰⁾. 타이타늄은 타 소재의 추종을 불허할 정도로 내식성이 우수한데, 이는 타이타늄 표면에 형성되는 산화타이타늄 피막이 견고하여 재료 내부로의 부식억제 효과가 클 뿐만 아니라, 이 부동태 피막이 파괴되더라도 즉시 재생되기 때문이다. 은 특히 염소이온에 대한 내식성이 뛰어나 화학장치산업, 해양 구조물 및 생체의료분야에서 강점이 있는 소재이다.

Table 3. Typical mechanical properties of implant metals²⁰⁾

Alloys	ASTM designation	Condition	Young's modulus (GPa)	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)
STS 316L	F745	annealed	190	221	483
STS 316	F55, F56	annealed	190	331	586
		30% cold worked	190	792	930
	F138	cold forged	190	1213	1351
	F139				
Co-28Cr-6Mo	F75	as-cast	210	448-517	655-889
		/annealed	253	841	1277
		HIP	210	896-1200	1399-1586
Co-20Cr-15W-10Ni	F90	hot forged	210	448-648	951-1220
		annealed	210	1606	1896
CP-Ti	F67	30% cold worked	110	485	760
		forged	116	896	965
Ti-6Al-4V (ELI)	F136	annealed	116	1034	1103
		forged heat treated	116	900-1000	1000-1100
Ti-6Al-7Nb	F1295	forged annealed	110	820-920	940-1050
Ti-5Al-2.5Fe		forged annealed	110		

제 3절 이산화타이타늄 (Titanium dioxide, TiO₂)

대부분의 금속은 대기에 노출되면 대기 중 기체와 반응하여 금속표면에 산화막을 형성한다. 이론적으로 Ti의 경우 TiO, TiO₂, Ti₂O₃ 및 Ti₃O₅ 등과 같이 다양한 산화물을 형성하며 이 중 TiO₂가 가장 안정하므로 생리적 조건에서 가장 많이 사용된다. 이 산화물은 Ti가 공기중에 노출되면 1/1000초 내에 10 Å 두께의 산화막이 형성되고 1분내에 이 산화막은 100 Å의 두께가 된다. 이론적으로 보면 이 산화막은 생리적인 상태에서는 파괴되지 않는다. Ti 합금에 포함된 Ti의 농도가 85~95% 정도가 되어야 순 타이타늄과 같은 부동태막을 유지할 수 있다.

TiO₂는 비정질(amorphous)상태와 온도변화에 따라 아나타제(anatase), 루틸(rutile) 및 브루카이트(brookite)와 같은 세가지 다른 결정상을 가지고 있으며, 이들은 모두 같은 화학식을 지니지만 서로 다른 결정구조를 가지고 있다. 표 4는 세가지 결정구조의 특성을 나타내었다²¹⁾. 아나타제 결정상을 915°C 이상의 온도에서 모두 루틸구조상으로 상전이 하며, 루틸구조는 고온안정상, 아나타제는 저온안정상으로 알려져 있다. 브루카이트상의 경우는 공업적으로 효용이 없는 것으로 알려져 있다. Fig. 3는 아나타제상과 루틸상의 결정구조를 나타내었다²²⁾.

임플란트가 골내에서 치유될 때 Ti 산화막이 생분자를 유도하고 결합하여 당단백질층에 둘러싸이게 되어 치유를 촉진하게 된다. 또한 산화막에서는 이온이 발생하여 금속으로부터 외부로 확산되거나, 생체 내에서 생체환경으로부터 산화막으로 이온이 들어온다. 그러므로 체내에서 형성된 산화막은 공기에서 형성된 산화막과는 다를 수도 있다.

임플란트가 산화되고 생리적 환경 하에서 산화막이 파괴되지 않으면 이 금속은 부동태화 되었다고 말할 수 있으며, Ti처럼 생리적 환경 하에서 부동태화되는 금속은 극소수이다. Ti과 Ti합금은 표면에서 산화막을 형성하여 부동태화되며 부식저항성이 증가된다. 그러므로 매식시 흔히 발생하는 표면결합은 저절로 회복된다. 또한 공기중에서 형성된 산화막을 가진 Ti이 생체내에 매식되면 산화막의 용해성은 매우 낮다.

Table 4. Crystallographic parameters of titanium dioxide²¹⁾

Name		Anatase	Rutile	Brookite
System		Tetragonal	Tetragonal	Orthohomic
	a (Å)	3.784	4.593	9.174
Lattice constant	b (Å)	3.784	4.593	5.449
	c (Å)	9.515	2.959	5.138
Unit cell volume	(Å ³)	136.3	62.42	257

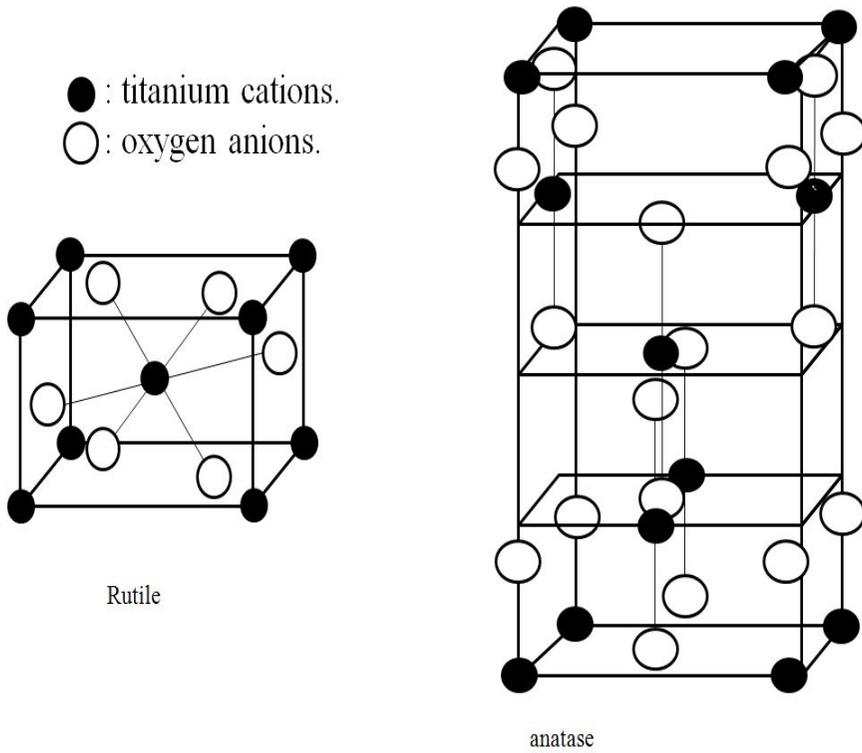


Fig. 3. Bulk structure of rutile and anatase²²⁾.

제 4절 타이타늄 표면처리

60년대 중반 의료용 삽입물로서 Ti의 응용가능성을 최초로 보고한 이후 오늘날 까지 Ti은 생체용 임플란트의 대표격 재료로서 자리를 잡았다. 본래 순수한 Ti은 대기 중에서 공기 및 수분과 접촉하여 수~수십 나노미터의 매우 얇은 산화막층(titanium oxide layer)을 형성한다. 이는 Ti이 생체 내에서 부식에 대한 일차적 저항성을 지니게 하여 우수한 생체친화성을 나타낼 수 있는 주요한 요소이다. 생체재료의 표면은 이식과 동시에 생체계면의 역할을 하게 되어, 일련의 생물학적 반응이 시작되고 진행되는 중요한 장소가 된다. 초기에 생체계면에서 일어나는 단백질 흡착이나 염증반응을 비롯한 생물학적 반응들은 궁극적으로 임플란트의 성패를 좌우할 만큼 중요하다.

이러한 이유로 골질이 불량한 부위에서 성공률을 높이고 또한 골융합에 필요한 치유기간을 단축하기 위한 Ti 임플란트 표면처리에 관한 연구 요구되어지고 있다. 물론 표면 특성뿐 아니라 Ti의 내부 특성을 개선하고자 하는 노력들 - 합금을 통한 강도 증진이나 탄성계수의 감소 - 도 있지만, 세라믹재료에 비해 금속재료로서 지니는 역학적 특성의 강점(높은 파괴인성과 파절강도 등)과 더불어 금속재료의 최대 취약점이라 할 수 있는 부식(corrosion) 문제로 인해 Ti에 대한 연구가 내부 특성보다 표면특성을 개선하고자 하는데 집중되었다고 할 수 있다. 이러한 표면처리법은 골융합에 최적의 표면조도(surface roughness)와 구조를 가진 임플란트 표면을 형성하는 방법과 Ti 임플란트 표면을 생체활성의 물질로 코팅하는 방법의 두가지로 나눌 수 있다. Acid etching, grit-blasting에 의해 마이크론 단위의 표면거칠기가 부여된 임플란트는 bone-implant contact와 biomechanical 결합력을 증진하여 기계적삭면을 가진 임플란트와 비교시 불량한 골조직 환경에서도 비교적 높은 성공률을 나타낸다. 마이크론 수준에서 상대적으로 거친표면은 Ti 임플란트의 표면적을 증가시키고, 골형성 세포의 분화를 촉진하여 결과적으로 임플란트의 골형성에 유리한 환경을 제공하는 것으로 알려졌다. 임플란트의 골융합에 가장 적합한 표면조도에 관해서 현재까지 명확히 규정되지는 않았지만, Wennerberg등은 blasting에

의해 처리된 표면일 경우 1~1.5 μm 의 평균표면조도(Ra)가 골융합에 최적이라고 제시하였다. 하지만 sandblasted/acid etching, titanium plasma spraying에 의해 형성된 임플란트는 Wennerberg에 의해 제시된 Ra값의 증가에 따라 골조직과의 부착강도도 증가하는 것으로 나타나 blasted surface이외의 다른 임플란트에도 이러한 개념이 동일하게 적용되지는 않는다.

골융합을 개선하기 위한 다른 방법으로 생체불활성(bioinertness)의 Ti과 골조직의 능동적인 반응을 이루기 위해 생체활성 표면을 부여함으로써 계면에서의 골형성 반응을 증진시키는 방법이 이용된다. 생체불활성의 Ti과 Ti합금은 골조직과 직접적인 결합을 이루지 못하므로, 골조직 반응을 향상하기 위해 여러 종류의 생체활성 재료를 코팅하는 방법이 연구되어 왔고, 이 중 plasma spraying에 의한 수산화인회석 코팅이 가장 대중적인 방법으로 사용되었으며 이는 초기 골형성을 촉진하는 것으로 알려졌다. 하지만 코팅층의 불균질한 결정조성, 코팅과 Ti 계면의 잔류응력, 기계물리적 성질의 취약성 등과 함께 Ti 표면에서 코팅이 박리될 수 있다는 잠재적인 문제점을 지니며, 특히 상대적으로 골질이 치밀한 부위에서는 사용이 제한된다.

Ti 임플란트의 표면형상과 화학조성이 골융합에 영향을 미치는 가장 중요한 인자이다. 최근의 연구동향은 이들 두가지 표면특성을 결합함으로써 결과적으로 최적의 골세포반응을 유도하고, 골융합 후 골조직과의 micromechanical interlocking에 의해 임플란트의 안정성에 중요한 역할을 하는 마이크론 단위의 표면조도와 표면구조를 유지하면서, 부가적으로 골조직 반응을 능동적으로 개선할 수 있는 생체활성 성분을 부여하여 골 융합에 상승효과를 이루기 위한 표면처리법에 관해 많은 연구가 요구되어지고 있다.

Table 5. Overview of surface modification methods for Ti and its alloys implants²³⁾

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

따라서 그간 대부분의 연구는 Ti 임플란트의 표면을 최적화하여 생체적합성을 높이고자 하는데 주력하였다.

제 5절 타이타늄 양극산화의 개요 및 배경

타이타늄의 양극산화법(anodizing)은, 전해액에서 물체를 양극으로 하고 전류를 통하여 양극에서 발생하는 산소에 의하여 금속 표면에 고착된 산화 피막을 형성하는 처리이다. 양극 산화법에 관하여 계통적인 연구를 하여 이론적 기초를 세운 것은 술체(Schulze, Gunther 1906)이며, 일본에서는 1920년대부터 이미 옥살산법(알루미늄이트)이 개발되어 공업적으로 이용되기 시작하였으며, 같은 연대에 영국에서 크롬산법이 개발, 이용되기 시작하였고, 계속해서 황산법이 개발되었다. 1923년에는 Bengough와 Stuart 가 수상비행기의 두랄루민을 크롬산법에 의해 산화피막을 입혀서 상업적으로 유용한 양극산화 처리에 대한 특허를 얻어 오늘날 까지 개선된 형태로 널리 이용되고 있으며, 미국 Battele Memorial Institute에서는 5~10 %의 크롬산에 소량의 황산을 첨가하여 이 방법을 더욱 개량하였다. 그 이듬해 수산화물 전해액으로 사용한 영국특허가 나와 몇 가지 합금에 대해 상대적으로 두껍고 경도가 높으며 내마멸성이 우수한 피막을 얻을 수 있었다. 현재 널리 사용되고 있는 황산법은 1920년대 말 Gower에 의해 공정이 개발되었다. 그 후 많은 공정이 개발되어 특허를 얻었으나 대부분 사장되고 몇 개만이 상업화 되어 있다. 세계 2차 대전 후 경질 양극산화법이 Thomashov, Smith 등에 의해 황산전해액을 사용하는 것이 연구개발 되었으며, Schenk 등의 수산전해액을 이용하여 연구를 하였고, 그 후 몇 년 동안 경질 양극산화처리 공정이 상당한 발전을 보였으며, 그 결과로 50년대 초에 많은 특허가 나왔는데 이들 중 현재까지 상업적으로 널리 이용되고 있는 공정으로 Martin Hardcoat, Sanford Hardcoat, Hardas 법 등이 있다. 현재 양극 산화법은 비약적인 발전을 거듭하여 산업용 기기, 의료기기, 응용상품에 적극 사용되고 있으며, 특수 처리에 의하여 저온 경질 피막, 자연 발색 피막 등으로 발전되었다. 또, 내식성, 장식용 및 특수 기능을 가지는 피막 처리 기술로 산성용, 알칼리성용,

중성염, 비수성염, 용융염 등 다양하게 사용되고 있다. 이러한, 알루미늄 및 타이타늄의 산화피막은 매우 가벼우며, 내식성, 착색성, 절연성이 있기 때문에 내식, 내마멸, 장식, 도장 하지 않은 전해 콘덴서 등 특수 기능의 용도로 사용되고 있다. 전기통신 기기, 의료기기, 광학기기, 장식품, 기계부품, 자동차 필터 등에 광범위하게 사용된다. 양극산화법은 타이타늄 이외에도 알루미늄, 마그네슘, 탄탈륨, 하프늄, 나이오븀 등에도 이용되고 있으나, 주로 알루미늄, 타이타늄 등에 실용화되고 있다.

제 6절 타이타늄 양극산화층의 생성기구

양극산화 코팅층은 교류나 직류 혹은 이들의 혼합전류를 이용하여 여러 가지 전해액에서 타이타늄, 알루미늄 기저 표면에 형성한다. 전해액은 황산, 크롬산, 옥살산 또는 다른 유기산액 등이 사용되는데, 특수한 목적에 따라 다른 전해액이 사용될 수도 있다. 그러나 일반적으로 타이타늄 양극산화에서는 직류를 이용한 황산전해액이 가장 널리 사용되거나 생체안정성 및 세포활성을 위하여 인산전해액이 사용된다. 타이타늄 표면에 양극산화막이 형성되는 것은 복잡하며, 일부 과정은 아직 도규명이 되지 않은 점이 있다. 그러나 형성된 코팅층은 주로 이산화타이타늄이고, 타이타늄을 양극으로 한 경우는 전해액내의 산소 또는 수산화 이온과 타이타늄이 반응하여 형성되는 것으로 알려져 있다. 이러한 경우 전해액은 산소를 포함하는 음이온을 포함하여야 한다. 양극산화반응이 진행하면 형성된 코팅층은 금속내부로 성장해 나간다. 이때 전해액으로 부터의 산화물과 수산화물 이온은 타이타늄 표면으로 이동하여 타이타늄 이온과 반응하여 계면부근에 이산화타이타늄을 형성한다. 이산화물 층은 일정한 온도에서는 가해진 전압에 비례한 두께로 생성되는데 기공이 전혀 없으며 치밀하여 더 이상 금속 쪽으로 산화가 발전하지 못하게 한다. 이렇게 형성한 산화물 층을 장벽층(barrier layer)²³⁾이라 부른다. 비록 장벽층은 양극산화층 전체에 비교하여 아주 얇지만 부식저항 및 전기적 특성²⁴⁾에 큰 영향을 미친다. 장벽층이 형성된 후 양극산화가 진행되면, 장벽층의 체적팽창으로 산화표면층에 요철이 형성된다. 이러한 요철 표면의 형성으로 전류밀도가 불균일하게 되어 튀어나온

철부분은 전류밀도가 크고, 오목한 요부분은 전류밀도가 적게 된다. 전류밀도가 큰 부분은 전해액의 용해작용이 활발하여 우선적으로 용해되어 미세한 구멍이 형성된다. 이와 같은 방법으로 타이타늄은 전류에 의해 용융 산화되어 새로운 장벽층이 형성되면서 산화막이 내부로 성장하여 가며, 이 구멍은 산화층막이 두꺼워지면서 더욱 깊어진다. 이러한 다공성 조직은 코팅층이 형성되는 속도와 산화층의 용해가 평형을 이룰 때까지 계속적으로 성장한다. 이와 같이 전해액의 용해작용에 의하여 장벽층위에 다공성 산화층(porous coating)이 형성된다.

제 7절 칼슘포스페이트 (Calcium phosphate, CaP) 특성

칼슘포스페이트란 Ca, P, O와 H로 구성된 화합물을 지칭하며 원소의 조합비에 따라 다양한 칼슘포스페이트가 존재한다. 칼슘포스페이트가 생체재료로서 중요한 까닭은 경조직의 미네랄 성분이 화학적으로 유사하기 때문으로 일부 칼슘포스페이트가 염증반응이나 섬유상 조직의 발생없이 경조직과 직접 결합하는 생체친화성이 우수하기 때문이다. Table 6²⁴⁾에 성인의 뼈와 치아 그리고 인공적으로 제조되는 HA의 기계적인 특성을 비교하였다. 인공적으로 제조되는 칼슘포스페이트는 제조 방법 및 칼슘과 인의 비율 등에 따라 분류되며 Table 7²⁵⁾에 정리하였다.

Table 6. Mechanical properties of hydroxyapatite in adult human enamel and bone²⁴⁾

Mechanical properties	Enamel(HA:92~97%)	Bone(HA:60~70%)	HA sintered body	
			Dense	Porous
Density(g/cm)	2.9~3.0	1.5~2.2	3.156	-
Relative density	-	-	95~99.8	50~70
Grain size(μm)	-	-	0.2~25	-
Mechanical strength(MPa)				
Compressive	250~400	140~300	270~900	30~100
Bending	-	100~200	80~250	-
Tensile	-	20~114	90~120	-
Diametral	-	-	35~95	-
Young modulus(GPa)	40~84	10~22	35~120	-
Fracture toughness(MPa $\text{m}^{1/2}$)	-	2.2~4.6	0.7~1.2	-
Vicker's hardness(GPa)	3.4~3.7	0.4~0.7	3.0~7.0	-
Heat capacity(cal/deg · mol)	-	-	184	-
Thermal conductance(W/cm · K)	-0.009	-0.006	0.013	-
Expansion coefficient($\times 10^{-6}$)	-	-	11~14	-

Table 7. Properties, preparations and occurrence of the biologically relevant phosphates²⁵⁾

Abb.	Formula	Name	Ca/P ratio	$pK_{sp}(25^{\circ}C)$	pH stability ^a	Main preparation method	Occurrence in biological tissue
HA	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Hydroxyapatite	1.67	116.8	9.5-12	(i) Titration of $Ca(OH)_2$ with H_3PO_4 (ii) Dropwise addition of HPO_4^{2-} solution to Ca^{2+} solution, pH>9 (iii) Hydrolysis from other phosphates	Bone, dentin, enamel, dentin calcifications, urinary stones, atherosclerotic plaques
OCP	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	Octacalcium phosphate	1.33	96.6	5.5-7.0	Dropwise addition of $Ca(Ac)_2$ to $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$ solutions at $60^{\circ}C$, pH5	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 $900^{\circ}C$ (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 amorphous	1.5	25.5	b	Heat treatment of β -TCP at $1300^{\circ}C$	Not found
ACP	$Ca_xH_y(PO_4)_z \cdot nH_2O$ n=3~4.5, 15-20% H_2O	amorphous calcium phosphate monocalcium	1.22-2.2	c	b	Fast mixing of Ca^{2+} HPO_4^{2-} solutions, RT	Soft-tissue calcifications
MCPA	$Ca(H_2PO_4)_2$	phosphate anhydrous monocalcium	0.5	1.14	0-2	Titration of H_3PO_4 with $Ca(OH)_2$ in strong acidic environment	Not found
MCPM	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	phosphate monohydrate dicalcium	0.5	1.14	b	Heat treatment of MCPM at $T>100^{\circ}C$	Not found
DCPD	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, (brushite)	phosphate dihydrate	1.0	6.59	2-6	Dropwise addition of a Ca^{2+} solution to a HPO_4^{2-} solution at $60^{\circ}C$, pH4	Dental calculi, urinary stones chondrocalcinosis

Abb.	Formula	Name	Ca/P ratio	$pK_{sp}(25^{\circ}C)$	pH stability ^a	Main preparation method	Occurrence in biological tissue
DCPA	CaHPO ₄ (monetite)	dicalcium phosphate anhydrous	1.0	6.90	^b	Heat treatment of DCPD at $T > 100^{\circ}C$	Not found
TTCP	Ca ₄ P ₂ O ₉	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} (0 < x < 1)	calcium deficient hydroxyapatite	1.5-1.67	85.1	6.5-9.5	Hydrolysis of ACP or α -TCP	Not found

^a Data from Ref. [25-29]

^b Phase obtained by solid state reaction or heat treatment of other phases.

^c Cannot be measured precisely, however the following value were reported: 25.7 (pH 7.40), 29.9 (pH 6), 32.7 (pH 5.28)

가. 수산화인회석(Hydroxyapatite, HA)

아파타이트 (apatite)란 $A_{10}(MO_4)_6X_2$ 의 조성을 가진 광물로 인회석이라고도 한다. 이때 $A=Ca$, $M=P$, $X=OH$ 인 경우를 hydroxyapatite (수산화아파타이트)라 하며 흔히 HA라 부른다. 따라서 HA의 화학식은 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 가 되지만 이는 인공적으로 제조할 때만 얻을 수 있는 것으로 자연골에서 얻는 미네랄 성분과 차이가 있다. 자연골 성분은 부위에 따른 차이가 있지만 인공 HA에 비해 저 결정성이며, Ca이 결핍된 상태이고, PO_4^{-3} 의 일부를 CO_3^{-2} 가 치환한 특징이 있다. HA를 체내에 이식할 경우 먼저 HA결정 표면에 비정질 아파타이트가 생성되고, 3개월 후 뼈와 유사한 아파타이트 층이 임플란트와 뼈조직 사이에 생성된다. 6개월 후에는 뼈와 아파타이트사이에 직접적 결합이 생기고 콜라겐 섬유질이 임플란트의 내부로 성장한다. 이러한 생체반응을 나타내는 특성을 생체활성이라고 하며 HA는 이러한 과정을 통해 신생골과 화학적으로 결합한다.

HA는 FA(fluorapatite)를 제외하면 칼슘포스페이트 중에서 가장 화학적으로 안정하다. HA의 화학적 안정성은 특히 단위포에서 c축의 길이가 짧을 때 증가하며 pH가 높을 때는 안정하고 낮을 때는 용해도가 증가한다³⁰⁾. 특히 OH를 F도 치환할 경우 c축의 단축효과가 크며, 이렇게 F의 함량이 높은 치아는 화학적 안정성이 높아 치아 우식증에 대한 저항도 큰 것으로 보고 되어지고 있다. 이렇게 F가 치환된 HA를 FA라 부르며 F와 OH가 혼합된 상태는 FHA또는 HFHA로 부르기도 한다. 그러나 불소화합물의 체내 허용량은 5 mg/kg이하로서 체내에서 자연적으로 생성되는 FA는 매우 제한적이다.

Ca/P의 비율이 1.67보다 1.5에 가까워져 Ca가 부족한 HA를 칼슘결핍아파타이트 (calcium deficient apatite: CDHA)라 하며 흔히 $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$ ($x<2$)로 표현한다. CDHA는 Ca/P가 1.5에 가깝다는 차이가 있을 뿐 HA와 유사하게 습식법으로 제조할 수 있다. 이때 비정질 아파타이트(ACP)가 석출되었다가 점차 CDHA로 상전이를 일으키며 700°C 이상으로 열처리 하면 Ca/P의 비율에 따라 1.5인 경우 β -TCP, 1.5이상이면 HA와 β -TCP가 혼합된 상태가 된다. 습식법으로

제조한 CDHA는 ACP와 유사하게 저 결정성의 높은 비표면적을 갖는 미세한 분말이다. CDHA는 자연골 조직에서도 발견되는데, 특히 생체활성소재가 자연골과 결합할 때 계면에서 발견된다. 자연골에서 발견되는 CDHA는 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 등이 Ca자리에서, CO_3^{2-} 가 PO_4^{3-} 자리를 F^- , Cl^- , CO_3^{2-} 등이 OH 자리를 치환한 상태이고 순수한 CDHA는 자연 상태에서 발견되지 않는다.

기계적 특성의 측면에서 인공 HA는 자연골에 비해 쉽게 부서진다. 피질골(cortical bone)은 인장강도가 150 MPa에 달하지만 HA는 100 MPa 정도 이고 인성이 낮아 ($\sim 1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) 거의 변형되지 않고 파괴를 일으킨다. 이처럼 인공적 HA가 취성을 갖는 이유는 자연골의 콜라겐처럼 HA 결정입자를 결합하는 물질이 없기 때문이다. 따라서 HA는 압력을 받지않는 부위의 골대체물이나 금속 임플란트의 코팅 물질로서 광범위하게 응용되고 있다.

HA는 건식 혹은 습식공정으로 합성할 수 있다. 두 방법 모두 Ca와 P의 출발물질을 혼합하여 Ca/P가 1.67이 되도록 한다. 건식법에서는 CaCO_3 등 Ca 출발 물질로, Ca_2PO_7 나 $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 출발 물질로 선택한 뒤 혼합하여 고온 (약 1200°C)에서 반응 시킨다. 습식법을 이용할 때는 용해된 출발 물질로부터 석출시키는 원리를 이용한다. 따라서 수용액에서 충분한 용해도를 갖는 CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 을 Ca 출발 물질로 H_3PO_4 , KH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 등을 P 출발물질로 선정하여 각자 용해 및 반응시켜 침전을 얻고 이를 숙성, 건조 및 800°C 이상에서 가열하는 방법으로 결정질 HA를 얻을 수 있다. HA가 생성되기 위해서는 ortho 상태의 인산화 상태(PO_4^{3-})를 필요로 하며 이를 위해 용액의 pH를 8~12의 범위로 유지한다. 일반적으로 건식법은 조성제어가 쉽지만 입자가 조대한 반면 습식법은 입자가 미세하지만 조성의 조절이 어렵고 상대적으로 대량 생산에 부적합하다. 또한 수열합성법도 유용한 HA 제조법이다. $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (brushite)나 CaHPO_4 (moentite)를 물이나 인산과 혼합한 뒤 autoclave에서 200°C , 15 atm으로 처리하는 방법이며, 저온에서 결정성이 우수한 상태의 HA를 얻을 수 있는 특징이 있다.

나. β -TCP(β -tricalcium phosphate)

β -TCP는 Ca/P의 비율이 1.5인 칼슘포스페이트 물질로서 정식명칭은 calcium orthophosphate tribasic beta이다. 광물명은 whitlockite이며 자연골을 태웠을 때 얻은 성분과 같다고 해서 bone ash라고 불린다. β -TCP는 상온에서 인공 합성할 수 없으며 CDHA와 같이 Ca/P의 비율이 1.5인 상태의 저결정성 아파타이트를 800°C 이상에서 열처리할 때 얻어진다. β -TCP를 1180°C 이상으로 열처리하면 보다 밀도가 낮은 상태인 α -TCP로 다시 상전이를 일으킨다. 순수한 β -TCP는 체내에서 발견되지 않으며 Mg가 Ca을 치환한 상태가 다양한 결석(alcculus)에서 발견된다.

β -TCP가 칼슘포스페이트계 생체재료로서 갖는 큰 특징은 생분해성에 있다. 생리적 환경과 유사한 4.3 이상의 pH에서 β -TCP는 HA, CDHA, FA, OCP등, HA와 유사결정구조를 갖는 칼슘포스페이트에 이어 두 번째로 용해도가 낮다. 즉 HA의 생분해속도가 너무 느리고 DCPD 등 β -TCP를 제외한 기타 칼슘포스페이트의 용해속도는 과도하게 높으므로 생체분해성을 필요로할 경우 β -TCP가 가장 유리한 재료이다.

생분해 골대체물에서 생분해속도가 중요한 이유는 골조직의 재생보다 골대체물의 흡수가 빠르면 곤란하기 때문이다. 생분해성 β -TCP의 경우, 분해속도는 미세구조에 따라 달라진다. Klen은 기공의 크기와 양을 변화시킨 β -TCP의 경우 토끼의 대퇴골에 이식하여 생분해속도를 관찰하였다. 기공의 직경이 100 μ m와 1 μ m인 경우, 100 μ m의 기공 부피가 40%(총 70%)인 시편을 기공이 없는 시편(대조군)을 시험하였는데 그 결과 표 6, 10과 같았다. 결과에 따르면 β -TCP가 비록 생분해성 재료이지만 기공이 없거나 미세기공만 있으면 이식후 9개월이 경과하여도 분해되지 않으며 100 μ m의 조대한 기공이 있을때 만 생분해가 발생하였다. 이 결과는 기공의 크기가 클수록 생분해속도가 빨라진다는 것을 의미한다. 큰 기공에서 혈액의 흐름이 원활하다는 점에서 미세기공과 다르며 생분해가 실제로 일어나도록 하기 위해 혈액의 흐름이 중요한 역할을 한다는 것을 나타내었다.

이처럼 β -TCP를 활용하기 위해 골대체물의 용해속도를 조절하는 기술이 중요하기 때문에 보다 생분해가 느린 HA와 복합화한 소재도 널리 사용된다. 이는 HA와 β -TCP의 두가지 상으로 구성되기 때문에 biphasic calcium phosphate (BCP)라고 불리

며 실제 골조직 재생용 충전재의 원료 물질이다.

β -TCP는 또한 골시멘트의 출발물질로서 중요한 역할을 한다. 골시멘트는 분말상태의 출발물질과 경화액을 혼합하여 치약과 같은 페이스트를 얻은 후에 시간이 경과하면 딱딱하게 경화하는 특징을 가지고 있다. 페이스트 상태에서 사용자가 임의로 원하는 모양을 만들 수 있어 불규칙한 형태의 골조직 결손부 치료에 효과적으로 사용할 수 있다. 골시멘트도 경화 후에 다른 생체재료처럼 골조직에 대해 생체적합성을 가져야 하므로 칼슘포스페이트계 물질을 활용하여 제조한다. β -TCP는 brushite계 골시멘트에서 핵심적 역할을 하는데 MCPM과의 수화반응을 통하여 DCPD를 생성하는 과정에서 유동성을 잃고 경화반응을 일으킨다.

다. 기타 칼슘포스페이트

1) MCPM과 MCPA

MCPA(monocalcium phosphate monohydrate)과 MCPA(monocalcium phosphate anhydrous)는 $Ca/P=0.5$ 로서 산성 칼슘포스페이트이다. 이들은 물에 대한 용해도가 높고 용해되어 H_3PO_4 을 방출한다. MCPM은 $100^\circ C$ 이상에서 MCPA로 전이를 일으킨다. MCPM과 MCPA 모두 체내에서 생성되지 않으며 과도한 산성으로 인해 생체적합성을 갖지도 않는다. 그러나 이들은 brushite 계열의 시멘트에서 핵심 출발물질이자 CMP의 원료물질로서 긴요하며 식품공업 및 비료로서도 대량 사용된다.

2) CMP (calcium metaphosphate)

CMP는 CPP(calcium polyphosphate)라고도 부르며, MCPM이나 MCPA를 출발물질로 제조할 수 있다. 또 $Ca/P=0.5$ 로서 산성 칼슘포스페이트이다. 용해도는 결정화도와 첨가물에 따라 다양하기 때문에 생분해성 골대체재료로 응용되고 있다.

3) DCPD (dicalcium phosphate dihydrate)

정식명칭은 calcium hydrogen orthophosphate dihydrate이며 광물명은 brushite이다. pH 4.3 이하에서 DCPA 다음으로 안정하지만 오히려 성장속도는 빠르기 때문에 수

용액으로부터 쉽게 석출시킬 수 있다. 80°C 이상에서는 DCPA로 전이를 일으킨다. DCPD는 체내에서 생기는 결석 (calculus)의 성분인 경우가 많다. DCPD는 또한 brushite계 시멘트의 반응 결과물인데 또 다른 종류인 아파타이트계 골시멘트에서는 출발물질이기도 하다. 또한 Ca 성분을 필요로 하는 식품공업에서도 널리 사용된다.

4) DCPA (dicalcium phosphate anhydrous)

Calcium hydrogen orthophosphate anhydrous가 정식명칭으로 광물명은 monetite이다. DCPA는 DCPD에서 결정수가 제거된 상태로서 용해도 등 많은 특성이 DCPD와 비슷하지만 DCPD에 비해 미세하지만 화학적으로 안정하다. DCPA는 DCPD와 달리 체내에서 석화된 경우가 알려져 있지 않다. DCPD와 많은 특성이 유사하므로 골시멘트에서 DCPD를 대체할 수 있다.

5) $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (CPP, calcium pyrophosphate)

DCPA나 DCPD의 고온상으로서 화학결정수가 제거된 상태이다.

6) OCP (octacalcium phosphate)

OCP는 Ca/P=1.5인 경우 상온에서 생성되는 안정상인 CDHA의 전구물질로서 관찰된다. 즉 OCP는 불안정한 상태로서 석출과정 중 나타났다가 궁극적으로는 다른 상으로 전이하게 된다. OCP는 아파타이트와 같은 결정층이 있고 이를 물분자가 결합시킨 구조를 하고 있다. OCP는 치과나 비뇨기과에서 발견되는 결석에서 발견되며 생체에서 생성되는 HA의 전구체로서 관심을 모으고 있다.

7) TTCP (tetracalcium phosphate)

Ca/P=2로서 칼슘포스페이트 중 가장 염기성이 강하다. 광물명은 hilgenstockite라고 하는데, 물에서 용해도는 아파타이트에 비해 높다. TTCP를 상온에서 습식법으로 제조할 수 있는 방법으로 알려진 바 없으며 CaCO_3 와 DCPA같은 고체분말을 130°C 근처에서 반응 시킨 후 급냉시켜 제조한다. TTCP는 서냉하면 수분과 반응하

여 HA로 분해가 발생하므로 체내에서 TTCP가 발견된 예는 알려져 있지 않다. TTCP는 산염기 반응에 의해 경화를 일으키는 아파타이트계 골시멘트에서 널리 사용되는 출발 물질이다.

8) ACP (amorphous calcium phosphate)

ACP는 보통 $\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z\text{nH}_2\text{O}$ 로 표현되며 $n=3\sim 4.5$ 의 범위이다. ACP는 수용액 중에서 CDHA와 같은 칼슘포스페이트를 생성할 때 중간상으로서 생성된다. 특히 과포화된 용액을 급격히 반응시킬 경우 관찰되며 ACP의 표면에너지가 OCP나 HA의 경우에 비해 작기 때문에 생성되는 것으로 여겨진다. 높은 농도의 반응용액, 높은 pH, 그리고 낮은 온도에서 반응할수록 비정질에 가까운 상태를 얻는다. ACP가 침전된 수용액의 온도를 높여 서서히 교반하면 보다 결정화된 상태인 CDHA가 출현하는 것으로 알려져 있으며 이러한 불안정성 때문에 보관상에 어려움이 있다.

제 8절 칼슘포스페이트 코팅

오늘날 Ti 임플란트의 생체적합성을 높이고자 이루어지는 표면개질법은 크게 두 가지로 요약될 수 있다. 그 중 한 가지는 표면에 두꺼운 산화막이나 질화막을 형성 시킴으로써 부식에 대한 저항성을 높여 생체 반응을 우수하게 하고자 하는 것으로 다소 수동적 개질법이라 할 수 있다. 이는 Ti 표면에 수십 나노미터에서 수백 마이크로미터까지 다양한 두께의 산화물이나 질화물을 형성시킬 수 있으며, 현재 열처리 산화법, 진공박막증착법, 솔-젤법 그리고 양극산화법 등 다양한 방법이 개발되어 있다. 다른 한가지 접근법은 부동태 산화막 이외에 새로운 재료나 물질을 Ti 표면에 붙임으로써 생체계면 및 그 주위에 우수한 생화학적 환경을 조성함으로써 초기 세포 부착을 비롯한 이후 골 형성을 유도하고자 하는 것으로 전자에 비해 보다 능동적 표면 개질법이라 할 수 있겠다. 대표적인 것이 골의 무기물 성분인 HA를 비롯한 칼슘포스페이트계 세라믹스(calcium phosphate)나 생체활성 유리(bioactive glass)로 코팅하는 것으로서 다양한 물리화학적 코팅법들이 개발되었다. 표 8은 정형외과 및 치과재료로 쓰이는 금속재료에 HA 및 칼슘포스페이트를 코팅하는 다양한 방법과 그 장점 및 단점 등을 표기하였다.

Table 8. Different techniques to deposit HA coatings³¹⁻⁷⁵⁾

Technique	Thickness	Advantage	Disadvantage
Thermal spraying	30~200 μm	High deposition rates; low cost	Line of sight technique; high temperature induce decomposition; rapid cooling produces amorphous coatings
Sputtering coating	0.5~3 μm	Uniform coating thickness on flat substrate; dense coating	Line of sight technique; expansive time consuming; produces amorphous coatings
Pulsed laser deposition	0.05~5 μm	Coating with crystalline and amorphous; coating with dense and porous	Line of sight technique
Dynamic mixing method	0.05~1.3 μm	High adhesive strength	Line of sight technique; expensive; produce amorphous coating
Dip coating	0.05~0.5 mm	Inexpensive; coatings applied quickly; can coat complex substrate	Requires high sintering temperature; thermal expansion mismatch
Sol-gel	< 1 μm	Can coat complex shapes; low processing temperature relatively cheap as coatings are very thin	Some processes require controlled atmosphere processing; expansive raw materials
Electrochemical deposition	0.1~2.0 mm	Uniform coating thickness; rapid deposition rates; can coat complex substrates	Difficult to produce crack free coating; requires high sintering temp.
Biomimetic coating	< 30 μm	Low processing temp.; can form bonelike apatite; can coat complex shapes; can coat complex shapes; can incorporate bone growth stimulating factors	Time consuming; requires replenishment and a constant of pH of simulated body fluid
Hot isostatic pressing	0.2~2.0 mm	Produce dense coatings	Cannot coat complex substrates; high temp. required; thermal expansion mismatch; elastic property differences; expensive; removal/interaction of encapsulation material

제 9절 전기화학증착법을 이용한 칼슘포스페이트 코팅

현재 표 8에서 처럼 다양한 방법으로 금속표면위에 칼슘포스페이트계 세라믹을 코팅하고 있으며, 방법에 따라 장점과 단점이 존재한다. 전기화학증착법은 아래와 같은 장점과 단점이 있다⁷⁶⁾.

1. Ca/P의 조성 및 결정크기 등을 쉽게 제어할 수 있다.
2. 균질한 조성 및 구조 그리고 진공코팅에 비하여 다양한 형태의 표면에 코팅이 가능하다.
3. 넓은 영역의 코팅이 가능하며, 높은 비표면적을 갖는 표면을 형성한다.
4. 생체유사용액을 이용한 생체유사코팅에 비하여 공정시간이 짧다.
5. 공정조건이 다른 타 공정에 비하여 적다. (pH, 공정온도, 용액조성 등)
6. 타 공정에 비하여 낮은 공정온도 때문에 모재의 열충격을 주지 않는다.
7. 타 공정에 비하여 낮은 에너지와 비용으로 실시할 수 있다.

그러나 전기화학증착법도 다른 타 공정과 마찬가지로 단점이 존재한다,

1. 낮은 결합력을 갖는다.
2. 표면이 전도성을 갖고 있어야 한다.
3. 극단적인 조건 (높은 전류밀도와 장시간의 분극)으로 인하여 금속재료의 수소취성을 야기할 수 있다.

이러한 단점들은 쉽게 극복할 수 있다. 특히 1번의 낮은 결합력과 수소취성의 경우 양극산화막 표면에 코팅할 경우 쉽게 극복할 수 있으며⁷⁷⁾, 전기화학증착법은 타 공정에 비하여 적은 단점과 우수한 장점을 가지고 있다.

1. 전기화학증착법의 특성

전기화학증착법은 기본적으로 생체유사코팅과 마찬가지로 전해질을 이용하여 코팅하는 방법으로 표면과 전해질의 반응에 의하여 칼슘포스페이트가 코팅되는 방법이다. Fig. 4는 생체유사코팅법을 모사한 그림이다⁷⁸⁾. Ti 표면에 알칼리 처리를 통하여 비정질의 수산화 Ti을 형성한 후, 용액내에 존재하는 Ca과 표면의 화학적인 반응을 통하여 칼슘티타네이트가 형성되면서 표면의 전하가 마이너스를 띠게 되며, 시간의 증가되면서 표면의 전하가 플러스로 전위되면서 칼슘포스페이트가 침지되는 것을 알 수 있다. 생체유사코팅의 경우 전해질 용액만으로도 칼슘포스페이트를 코팅 할 수 있으나 장시간을 요하게 되며, 전해질의 농도와 pH가 시간에 따라 변하므로 지속적인 교체가 이루어져야 하는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 전기화학코팅을 이용하여 칼슘포스페이트를 증착하는 시도가 이루어지고 있다.

Fig. 5는 전기화학증착법 초기의 표면과 전해질 용액에서의 반응을 나타낸 것이다⁷⁹⁾. 전기화학증착법은 칼슘과 인의 혼합용액의 용해도에 따른 pH의 변화와 모재 표면에서의 전해질 용액의 pH의 상승에 의하여 이루어 진다.

표면과 전해질 용액과의 관계는 다음의 식과 같다.



이러한 표면반응은 전류밀도 약 $30 \mu A/cm^2$ 에서 이루어지며, 전류의 인가에 의하여 수식[1]과 같이 수소가 생성되며, 또한 PO_4^{3-} 이온의 분해작용으로 인하여 표면의 pH의 상승효과가 일어난다.

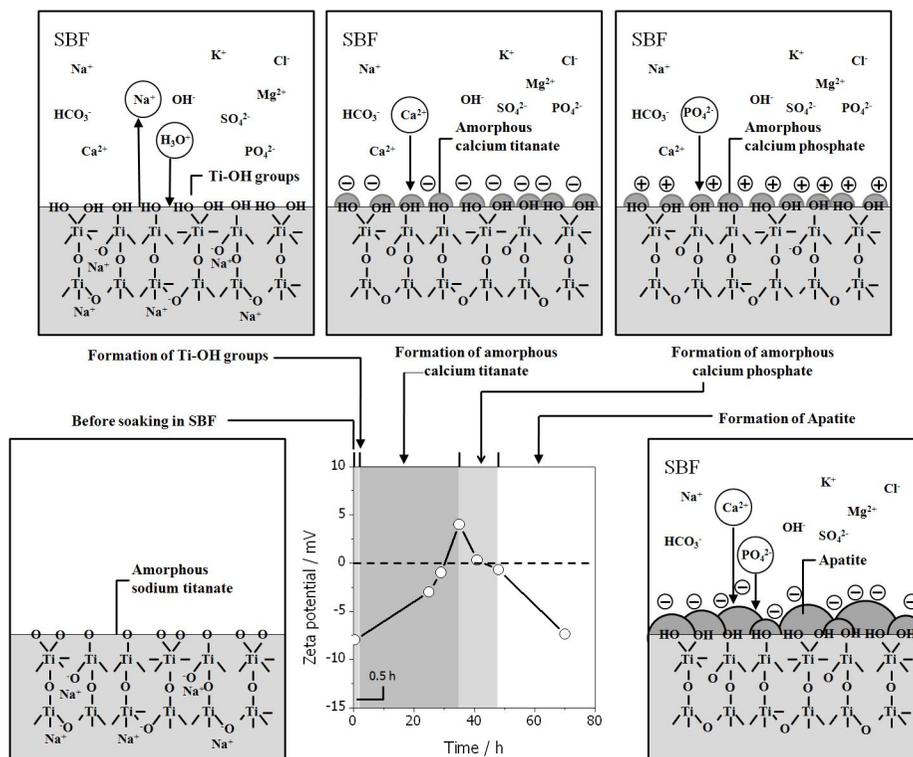


Fig. 4 Schematic showing the relationship between the charges in surface structure and the potential of amorphous sodium titanate in the apatite formation process on its surface in SBF⁷⁸⁾.

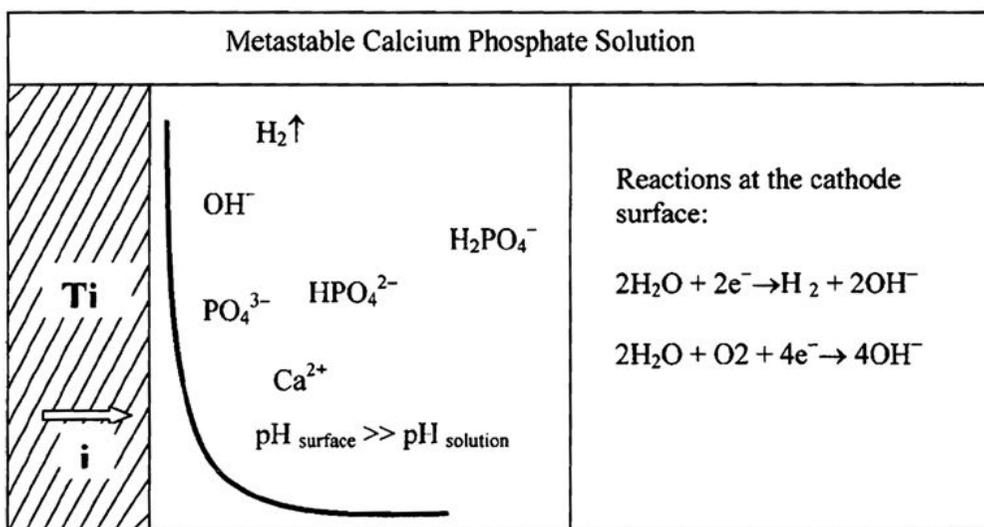


Fig. 5. Reactions during electrochemical deposition of CaP phase coatings⁷⁹⁾.

제 10절 전기화학적 부식

가. 금속의 전기화학적 반응

금속부식이란 일반적으로 금속재료가 주위환경과 화학적 혹은 전기화학적 반응을 일으켜 재료물성의 훼손 및 유효수명의 단축을 초래하는 현상이라 정의된다. 우리가 주변에서 흔히 볼 수 있는 금속부식현상은 수용액성 부식으로 전기화학반응이 기본이 되는 부식이다. 금속재료를 수용액 중에 넣으면 금속표면의 불균일성 때문에 양극부위와 음극부위가 형성되어 국부전지작용에 의해 부식이 진행된다. Fig. 6과 같이 양극부에서는 금속이 이온으로 용출되고, 음극부에서는 전자를 받아 수소발생반응(또는 산소환원반응)⁸⁰⁾이 일어나 진하적으로 양쪽이 균형을 이루게 된다. 금속의 부식 반응은 금속의 산화반응과 용액 내의 환원반응으로 구성되어 있으며 환원반응은 용액 내에 존재하는 용존산소의 환원 반응과 수소이온의 환원에 의한 수소 발생 영역으로 구분할 수 있다.

금속을 염산에 넣으면 다음과 같이 반응하며 수소를 발생한다.



그러나 용액 중에 용존산소가 존재하면 음극반응으로



로 되는 산소 환원반응이 일어난다. 탈기한 알카리용액 중에서는



로 되는 반응이 일어나며, 용존산소를 함유하는 알카리용액 중에서는



와 같은 반응이 일어난다.

동전위분극시험은 내식성을 측정하는 방법은 합금의 중량감소를 측정하거나 전해질에 의해 녹아있는 금속이온의 양을 측정하는 방법들이 있지만 장시간의 실험기간이 필요하다. 하지만 전기화학적 방법을 이용한다면 단시간에 금속의 부식특성을 정확하게 측정할 수 있는 특징을 가지고 있다.

Fig. 7은 부동태금속의 양극분극곡선을 나타내고 있으며 부식속도의 관점에서 볼 때 금속의 부동태화는 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내는 분극곡선으로 알 수 있다⁸¹⁾. 전류밀도의 증가에 따른 금속의 부동태화를 보면 부식전위 E_{corr} 값을 가질 때의 전류밀도를 부식전류밀도 I_{corr} 라 한다. 전위가 증가하면 금속이 활성화되고 전류밀도 즉, 부식속도가 지수의 함수로 증가되는데 준위가 초기 부동태화전위 E_{pp} 에 도달하면 부동태피막의 생성으로 반응성이 감소하고 전류밀도는 부동태구역 전류밀도 I_p 인 낮은 값으로 나타난다. 부동태 통과구역 이하에서는 전위가 증가되더라도 부동태구역에서 전류밀도는 I_p 로 유지되지만 그 이상으로 전위가 증가하면 부동태피막의 파괴로 금속이 다시 활성화되어 전류밀도가 증가하게 된다.

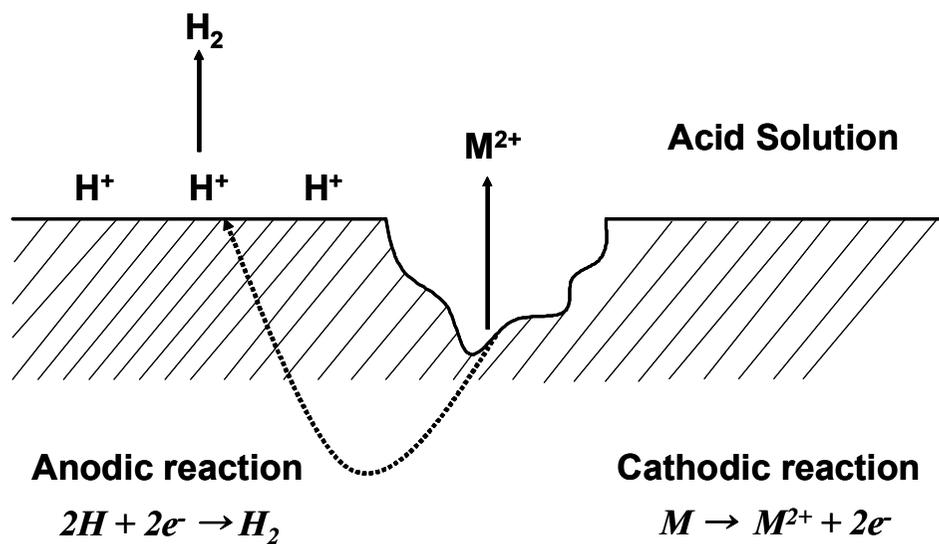


Fig. 6. Corrosion reaction of metal in acid solution⁸⁰⁾.

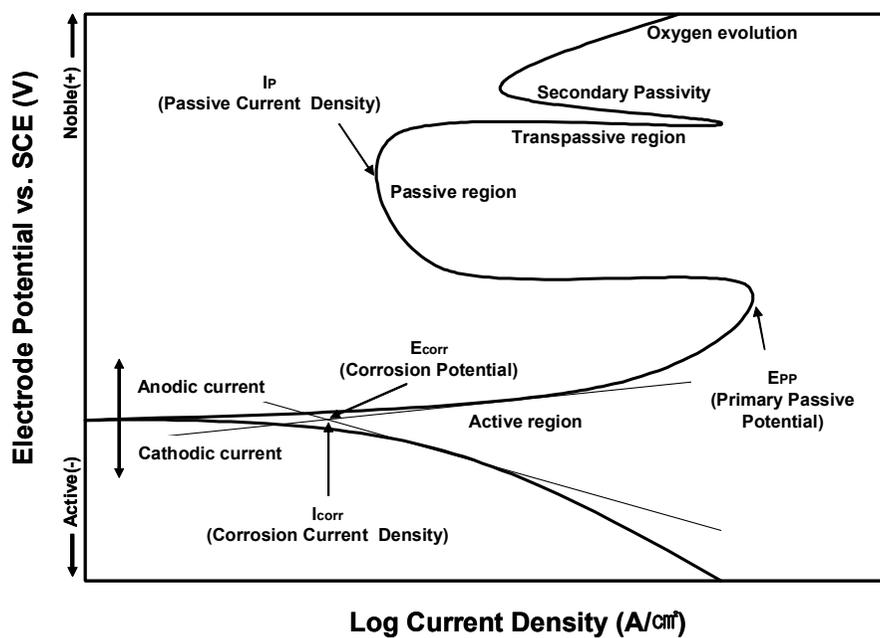


Fig. 7. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior⁸¹⁾.

나. AC 임피던스

AC 임피던스 측정은 직류대신 작은 진폭 및 주파수를 가진 교류를 작업 전극에 가해 실수부와 허수부의 임피던스 값을 얻는 방법으로 기존의 직류 분극법으로는 접근하기가 곤란한 유기 도장(organic coating)된 시편의 부식거동, 전극과 용액 계면 반응해석 등에 응용되고 있다.

금속이 수용액 내에 존재할 때 금속표면과 수용액의 계면에서 생기는 전기 이중층 용량 C_d 와 활성화분극에 필요한 전하이동저항성분(charge transfer resistance : R_{ct})와 확산임피던스(Diffusion impedance : Z_d)가 조합된 등가회로를 구성할 수 있다. 이러한 등가회로를 주파수의 변화에 따라 복소평면에 도시한 것을 Nyquist plot이라 하며 AC 임피던스 측정결과 해석에 가장 보편적인 방법으로 사용하고 있다. 전극계면에서의 반응율속 단계가 활성화 분극에 의해 지배되는 경우 AC 임피던스 궤적은 C_d 와 R_{ct} 에 의한 한 개의 반원궤적을 그린다. 반응율속이 확산제어에 의한 경우 AC 임피던스 궤적은 45° 의 직선궤적을 갖는 Warburg 임피던스가 관찰된다. 전극 계면에서의 반응이 활성화분극과 확산반응이 공존할 경우, Nyquist plot은 각각의 특성이 동시에 표현되는 한 개의 반원궤적과 직선궤적으로 나타나게 된다.

Fig. 8은 Kendig⁸²⁾ 등이 제안한 전극용액 계면에서 피막층이 존재할 경우와 존재하지 않을 경우의 Nyquist plot을 나타낸다. 피막층이 존재할지 않을 경우는 용액 자체 저항(R_s), 전극용액 계면 간에 존재하는 정전용량성분(Double layer capacitance : C_{dl})과 전하이동저항성분이 병렬로 연결된 등가회로로 제시되며 평면에 도식화하면 1개의 반원이 관찰된다. 피막 층이 존재할 경우는 피막 층에 의한 정전용량성분(coating layer capacitance : C_{cc}), 피막저항(coating layer resistance : R_c)과 피막층을 투과하는 부식인자의 확산임피던스가 전극 용액 계면에서 구성된 등가회로와 병렬로 연결된 등가회로 모형으로 제시된다.

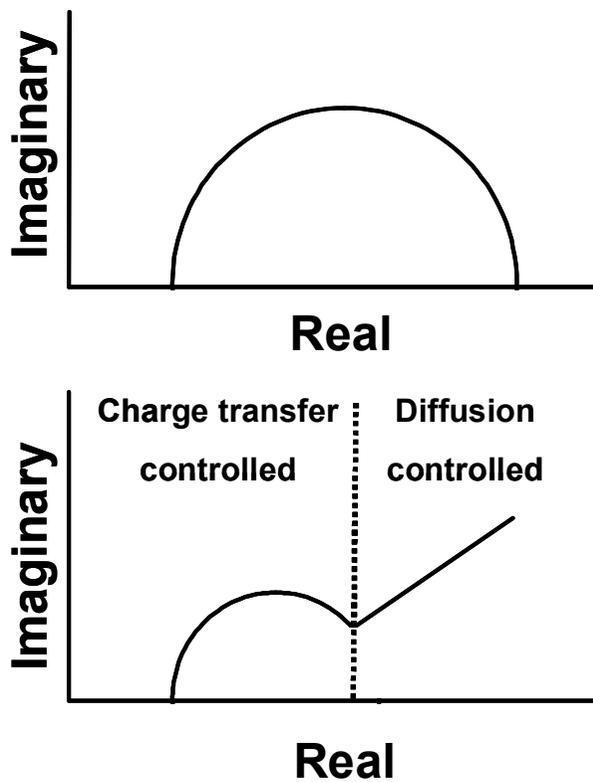


Fig. 8. Nyquist plots according to various reaction type⁸²⁾.

제 3 장 실험 방법

제 1절 시료준비

본 실험에서는 CP-Ti (G&S TITANIUM, Grade. 4, USA)와 Ti-6Al-4V ELI(Fort Wayne Metal, USA)을 사용하였다. 본 실험에 사용된 CP-Ti와 Ti-6Al-4V 합금의 화학조성은 Table 9에 나타내었다.

제 2절 합금의 미세조직 관찰

미세조직 관찰을 위한 시편은 고속 다이아몬드 정밀절단기를 이용하여 적당한 크기로 절단한 후 2000 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최종적으로 0.3 μm 알루미나 분말로 마무리 한 후 초음파 세척을 하였다. 준비한 시편은 Keller's 용액(2 ml HF + 3 ml HCl + 5 ml HNO₃ + 190 ml H₂O)으로 에칭한 후 OM과 FE-SEM을 이용하여 미세조직을 관찰하였다.

시편의 결정구조는 X-선 회절분석기를 사용하였으며 스캔범위는 20 ~ 90도의 2 θ 구간을 분석하였다. 분석에 이용한 장비는 X'pert PRO MPD(PANalytical, Netherlands)를 이용하였다.

Table 9. Chemical composition of alloy used in this experiment

sample	composition	Ti	Al	V	C	Fe	O ₂	N ₂	H ₂
	(wt%)								
Cp-Ti	99.7	-	-	-	0.12	0.16	0.004	0.0019	
Ti-6Al-4V ELI	89.62	6.1	4.0	0.04	0.16	0.106	0.008	0.0022	

제 3절 양극산화법을 이용하여 산화막 형성

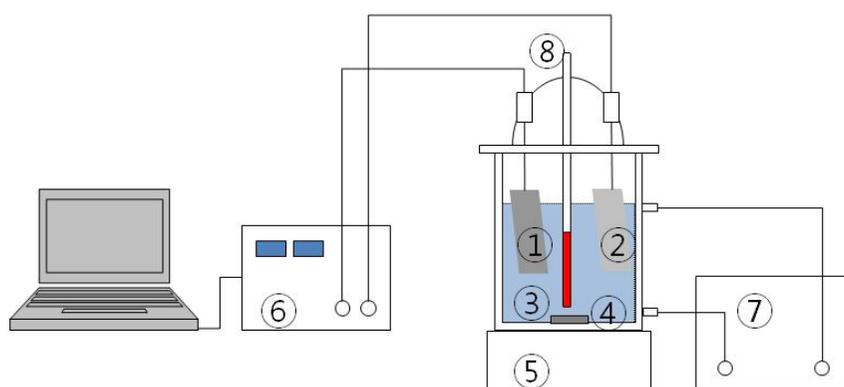
타이타늄 표면에 양극산화를 이용하여 산화막을 형성하기 전에 자연산화막을 제거하기 위하여 5.5 M HNO₃에 불산용액을 수 방울 첨가하여 제조된 용액에 5분간 침지한 후 아세톤, 알코올 그리고 증류수를 이용하여 표면을 세정한 후 양극산화처리를 하였다. 이때 사용한 전해질 용액은 0.15 M Calcium acetate monohydrate(Junsei Co., Ltd., Japan)와 0.02 M Calcium glycerophosphate (Kanto Chemical Co., Inc., Japan) 혼합용액을 사용하였으며 온도조절과 용액을 교반할 수 있는 항온조를 Fig. 9와 같이 장치를 설치하여 양극산화를 실시하였다.

양극산화시 전해전압은 180~400 V까지 인가하고, 전류밀도는 70 A/cm²로 정전류를 공급하여 일정 전압까지 도달시킨 후 정전압 방식으로 처리하였다.

전해전압에 따른 다공성 산화피막 형성과 표면구조를 관찰하기 위해 FE-SEM(field emission scanning electron microscope, Hitachi, S-4800, Japan)을 이용하였으며, 산화막의 화학조성을 관찰하기 위해 FE-SEM에 부착된 EDS(energy dispersive spectrometer, Oxford, X-Man, UK)를 이용하였다. 시편의 결정구조는 박막 X-선 회절분석기를 사용하였으며 스캔범위는 10~45도의 2 θ 구간을 분석하였다. 분석에 이용한 장비는 X'pert PRO MPD (PANalytical, Netherlands)를 이용하였다.

제 4절 전기화학증착법을 이용하여 칼슘포스페이트 형성

3절에 제시된 방법으로 Ti 표면에 양극산화를 이용하여 산화막을 형성한 표면을 아세톤, 알코올 그리고 증류수를 이용하여 세정한 후 칼슘포스페이트 형성 전에 알칼리처리를 실시하였다. 이때 사용한 용액은 5 M NaOH용액을 사용하였으며, 항온조에서 60°C, 5분간 침지하는 방법으로 실시하였다. 알칼리처리된 시편은 증류수, 알코올, 아세톤 순서로 세정한 후 드라이에어를 이용하여 표면의 수분을 제거하였다. 수분이 제거된 시편은 전기화학증착법을 이용하여 칼슘포스페이트를 형성하였다.



- | | |
|------------------|----------------|
| ① sample | ② Pt cathode |
| ③ electrolyte | ④ magnetic bar |
| ⑤ stirrer | ⑥ power supply |
| ⑦ cooling system | ⑧ thermometer |

Fig. 9. Schematic diagram of the apparatus for anodizing.

전기화학증착법은 Fig 10에서 장치를 구성하여 실시하였다. 이때 사용한 전해질 용액은 칼슘포스페이트 층을 형성 시 다른 원소의 영향을 배제하기 위하여 생체유 사용액(simulated body fluid, SBF)을 실험에 맞게 변형하여 사용하였으며, 조성은 Table 10과 같은 조건을 이용하였다. 전기화학증착법은 일반적인 3상의 전기화학셀을 이용하였으며, PARSTAT 2273 모델을 이용하여 cyclic voltammetry(CV)방법으로 85°C의 전해질 온도에서 실시하였다. 펄스사이클 개략도는 Fig. 11에 나타내었다.

제 5절 표면특성평가

주사전자현미경을 이용하여 전해조건에 따른 칼슘포스페이트의 코팅층 형성을 관찰하였고 투과전자현미경 (STEM : scanning transmission electron microscopy, JEM-2100F, Jeol, Japan)을 이용하여 코팅층의 단면의 형상 및 SAED (selection area electron diffraction) 으로 코팅층간의 결정구조를 관찰하였다.

양극산화된 막과 칼슘포스페이트 코팅막의 유기화합물 형성을 측정하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광기 (FTIR, Fourier-transform infrared spectroscopy, FT/IR-4100, Jasco, Japan)를 이용하였다. 또한 시편의 표면에 X-ray를 조사하여 발생된 광전자 (photoelectron)의 고유 결합에너지 (binding energy)를 산정, 시편 표면에 형성된 칼슘포스페이트 층과 화학적 조성 및 결합상태를 X-선 광전자분광기 (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy, ESCA2000, VG microtech, England)를 이용하여 분석하였다.

칼슘포스페이트 표면의 젖음성을 관찰하기 위하여 접촉각을 측정하였다. # 1200번까지 연마된 CP-Ti, 양극산화된 시편, 5 mM 칼슘포스페이트가 형성된 시편 그리고 20 mM 칼슘포스페이트가 형성된 시편을 각각 준비하여 60°C에서 24시간 건조한 후 접촉각을 측정하였다. 각 시편의 접촉각 변화를 관찰하기 위하여 증류수 약 5 μ l를 시편에 떨어뜨린 후, 접촉각 측정기 (Drop Shape Analysis System KRUSS DSA 100S, Germany)로 5 초 후에 접촉각을 측정하였다.

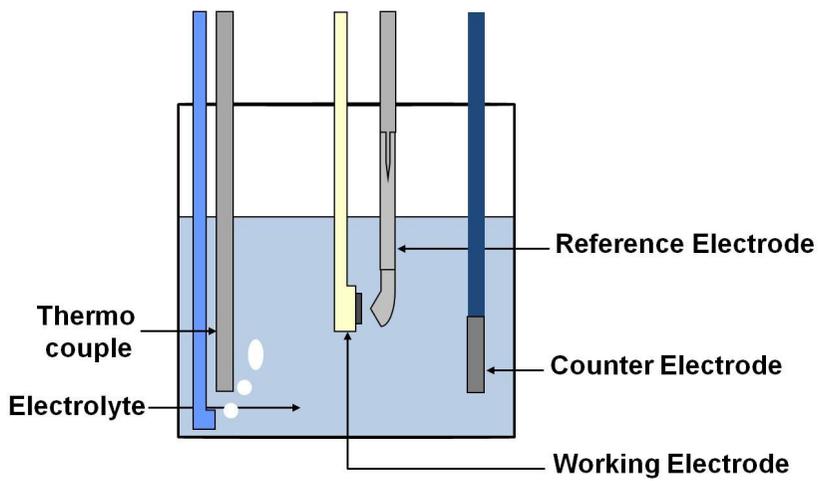


Fig. 10. Schematic diagram of the apparatus for HA coating.

Table 10. The condition of electrochemical deposition on anodized Ti

Cyclic voltammetry	
	Modified SBF solution
Electrolyte	1) 5 mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 3 mM $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 2) 20 mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 12 mM $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
Working electrode	Sample
Counter electrode	Pt lod
Reference electrode	SCE
Temperature	$85^\circ\text{C} \pm 1$
Scan rate	0.5 V/s

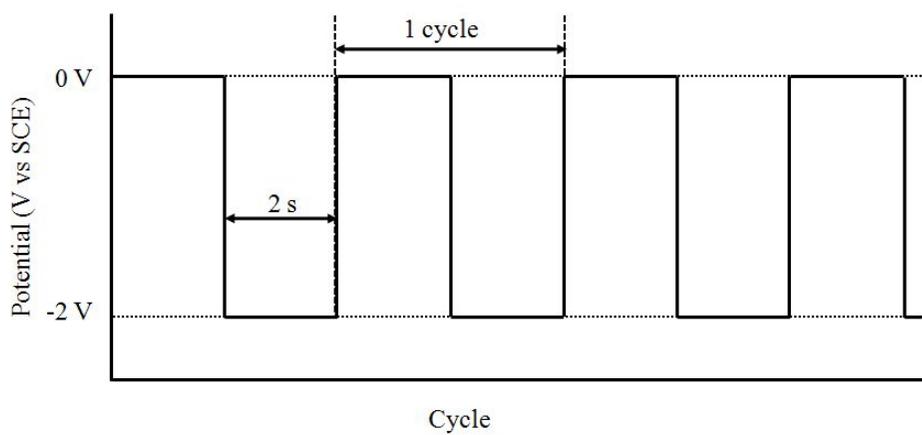


Fig. 11. HA deposition process for monitoring cycle voltammetry versus cycle numbers.

제 6절 전기화학적 부식

1. 동전위시험(potentiodynamic test)

실험 합금의 부식 특성을 전기 화학적 방법을 통해 정량적으로 평가하기 위해 동전위시험을 행하였다. 시편을 SiC 연마지로 2000 grit까지 습식 연마한 후, 분극 거동을 확인하기 위하여 0.9% NaCl 전해액에서 100 mV/min의 주사 속도로 동전위 분극시험을 실시하였으며 시험에 사용된 장비는 소프트웨어(Princeton Applied Research, USA)로 제어되는 potentiostat (EG&G, model 263, USA)을 이용하였다. 각 시편은 아세톤, 에탄올 및 증류수 순으로 초음파 세척 후 건조시킨 후 시험을 실시하였고 이때 사용된 작업전극은 시편을, 보조전극은 고밀도 탄소 전극을 사용했고, 기준전극은 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. - 1500 mV의 음극 전류 하에서 10분간 인위적으로 환원을 시키는 동시에 Ar 가스를 주입하여 교반함으로써 시편 표면의 불순물, 산화물 및 용존산소를 제거하였다. 동전위시험은 - 1500 mV에서 + 1500 mV의 범위에서 시험을 행하였다.

2. AC 임피던스 측정(AC impedance test)

교류 임피던스 측정 실험은 동전위 분극실험과 같은 $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 0.9% NaCl 전해액에서 측정하였다. 임피던스 측정 장치는 (2273 EG & G, USA)를 사용하였으며 측정방식은 3전극 식으로 SCE (KCl)를 비교전극으로 고밀도 탄소봉은 카운터 전극에 시편은 작업전극으로 하여 측정하였다. 측정에 사용한 주파수 영역은 10 m Hz ~ 100 kHz까지의 범위로 하여 조사하였고 ZSimWin(Princeton applied Research, USA) 소프트웨어를 사용하여 R_s , 및 R_p 값을 각각 구하였다.

Table 11. The conditions of electrochemical corrosion test

	Potentiodynamic test	AC impedance
Electrolyte	0.9% NaCl	
Working electrode	Sample	
Counter electrode	High dense carbon	
Reference electrode	SCE	
Temperature	36.5 ± 1°C	
Scan rate	1.667 mV/s	—
Frequency range	—	100 kHz ~ 10 mHz
AC amplitude	—	10 mV
Point	—	5 point/decade
Software	Powersuite 2.55	ZSimpWin 3.20

제 7절 MC3T3-E1 세포를 이용한 *in vitro* test

골아세포와 유사한 MC3T3-E1(No. CRL-2593)은 마우스 두개골에서 추출한 세포주로서 ATCC (American type culture collection)에서 구입하였고 1×10^4 cell/ml의 농도로 분주하였다. 세포는 α -MEM (α -minimum essential medium) 배지에 10% fetal bovine serum (FBS), 10U/ml penicillin/streptomycin을 첨가하여 배양하였다. 이를 37°C, 5% CO₂를 계속 공급하면서 배양하고 배양액은 세포가 충분한 증식이 일어날 때까지 2~3일 간격으로 교환하였다.

MTT (3-(4, 5-dimethylthiazol-2-yl)-2, 5-diphenyltetrazolium bromide) 방법은 세포증식률을 측정하는 대표적인 실험방법이다⁸³⁾. MC3T3-E1 세포는 trypsin/EDTA를 사용하여 분리시킨 후 α -MEM 배지를 첨가하여 원심분리기를 이용하여 수거한 후 α -MEM 배지를 사용하여 1×10^5 cell/ml 농도로 12 well-plate에 준비된 샘플에 파종하였다. 실험할 target day (1일, 4일, 7일)동안 각각 CO₂ 인큐베이터에서 배양한 후 0.5 mg/ml의 보라색 결정이 생성되면 phosphate buffer saline(PBS)으로 결정이 떨어지지 않게 3번 행구고 이소프로필 알코올(Isopropyl alcohol, Sigma)용액을 300 μ l 넣어 10 분간 교반하였다. 96 well-plate에 샘플을 200 μ l씩 분주하고 ELISA reader (Thermal Fisher SCIENTIFIC, USA)를 이용하여 540 nm에서 흡광도를 측정하였다.

제 4장. 실험 결과 및 고찰

제 1절 미세조직 관찰 및 상 분석

Fig. 12는 FE-SEM과 EDS를 통하여 CP-Ti와 Ti-6Al-4V 합금의 미세구조와 성분분석을 나타낸 것이다. CP-Ti는 전형적인 등축정 구조를 보였고, Ti-6Al-4V 합금은 미세한 $\alpha+\beta$ 상이 혼재하여 형성된 needle-like 구조를 나타내었다. EDS 분석결과 Ti는 89.62, Al은 6.1, V은 4.0를 나타내어 준비된 시편의 조성임을 확인하였다.

Fig. 13은 CP-Ti와 Ti-6Al-4V 합금의 X-선 회절 피크를 나타낸 것으로 CP-Ti는 모든 피크에서 α 상의 피크가 검출되었으며, Ti-6Al-4V 합금의 경우 α 상의 피크와 β 피크가 균일하게 분포함으로 보아 $\alpha+\beta$ 상임을 알 수 있었다.

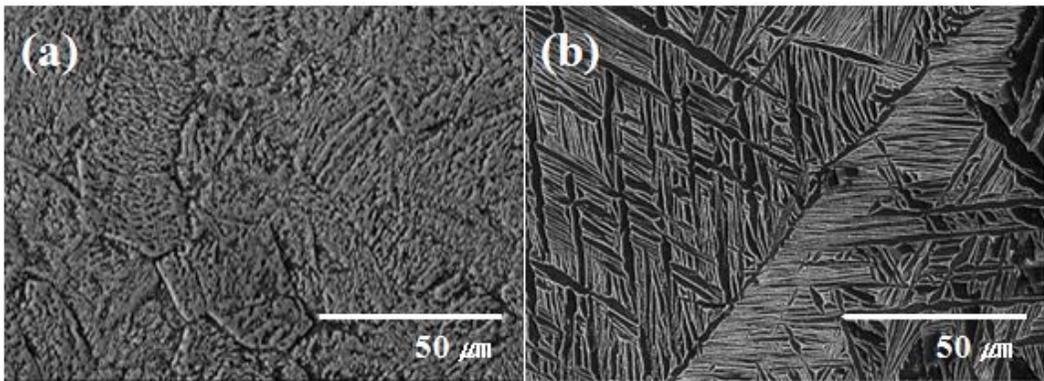


Fig. 12. Microstructure of Ti alloy by FE-SEM
(a) CP-Ti and (b) Ti-6Al-4V.

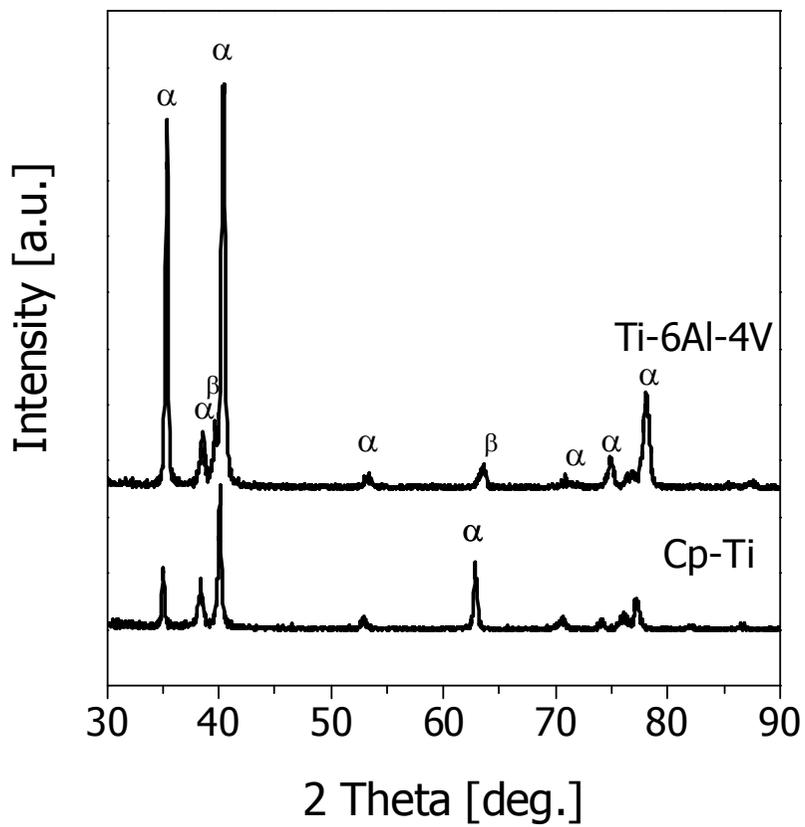


Fig. 13. XRD spectra of CP-Ti and Ti-6Al-4V.

제 2절 양극산화피막의 형성거동

Fig. 14와 Fig 15는 인가전압에 따른 산화피막의 형성과 피막성장거동을 관찰하기 위하여 CP-Ti와 Ti-6Al-4V을 이용하여 양극산화 후 표면을 FE-SEM을 이용하여 관찰한 결과이다. Fig. 14(a)는 180 V를 인가한 것으로 CP-Ti 표면에 얇은 산화피막이 형성되며, 인가전압이 220 V에서부터 뚜렷한 미세기공들이 형성되는 것을 관찰할 수 있다. 260 V 이상에서는 형성된 기공들이 성장하여, 220 V를 인가한 경우 1 μm 이상의 크기를 갖는 기공들을 관찰할 수 있었다. 이는 스파크 방전현상에 기인한 것으로 스파크 방전현상 이전에는 전해질 용액에서 양극산화시 얇은 베리어층⁸⁴⁾이 형성되고, 산화피막의 베리어 층에 점차 전압이 증가함에 따라서 표면이 절연과피⁸⁵⁾에 의해 스파크 방전현상이 발생하는 것으로 생각된다. 본 실험에서는 160 V 이상을 인가하였을 때 스파크가 일어났으며, 160 V 미만에서는 스파크가 발생함을 관찰할 수 없었다. 다른 전해질 용액에 비하여 높은 인가전압을 가지고 있는데 인산의 경우는 80 V, 황산의 경우에는 100 V로 알려져 있다⁸⁶⁾. 이는 산성용액을 사용하였을 때 보다 낮은 파괴전압으로도 베리어층이 형성되고⁸⁷⁾ 본 실험에서 사용되는 전해질 용액의 경우는 유기물이 함유되어 있기 때문에 절연과피에 의한 스파크 방전현상이 160 V이상에서 이루어지는 것으로 생각된다. 발생한 스파크는 정전류가 유지되고 정전압이 상승하는 구역까지 격렬히 진행되나, 정전류가 내려감에 따라 스파크의 세기와 분포량도 감소되는 것으로 볼 수 있다. 이러한 결과로부터 양극산화시 스파크 방전현상에 의해 초기 미세기공 및 산화피막의 성장이 촉진되는 것으로 생각된다.

그러나 300 V를 인가한 Fig. 14 (d)를 관찰한 결과, 표면에 미세한 균열이 발견되었고 350 V와 400 V를 인가한 (e)와 (f)에서 미세한 균열이 크게 증가하는 것을 발견하였다. 본 실험에서 CP-Ti의 경우, 270 V에서부터 미세한 균열을 관찰 할 수 있었다. Ti-6Al-4V의 경우에는 400 V를 인가한 Fig. 15 (f)에서만 발견 되었다.

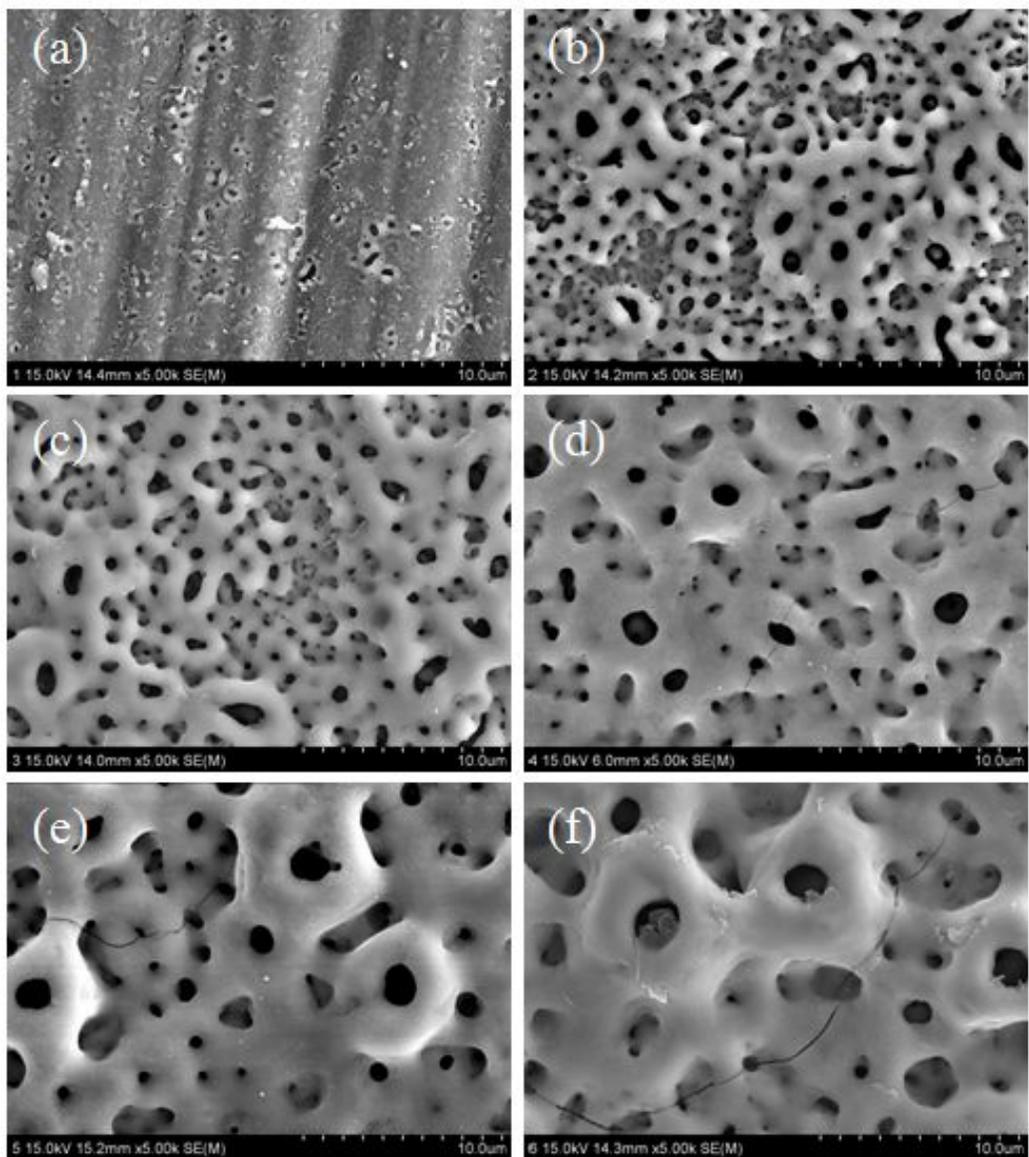


Fig. 14. The surface morphologies of anodic oxide film on CP-Ti with anodizing voltages (180~450 V) (a) 180 V, (b) 220 V, (c) 260 V, (d) 300 V, (e) 350 V and (f) 400 V.

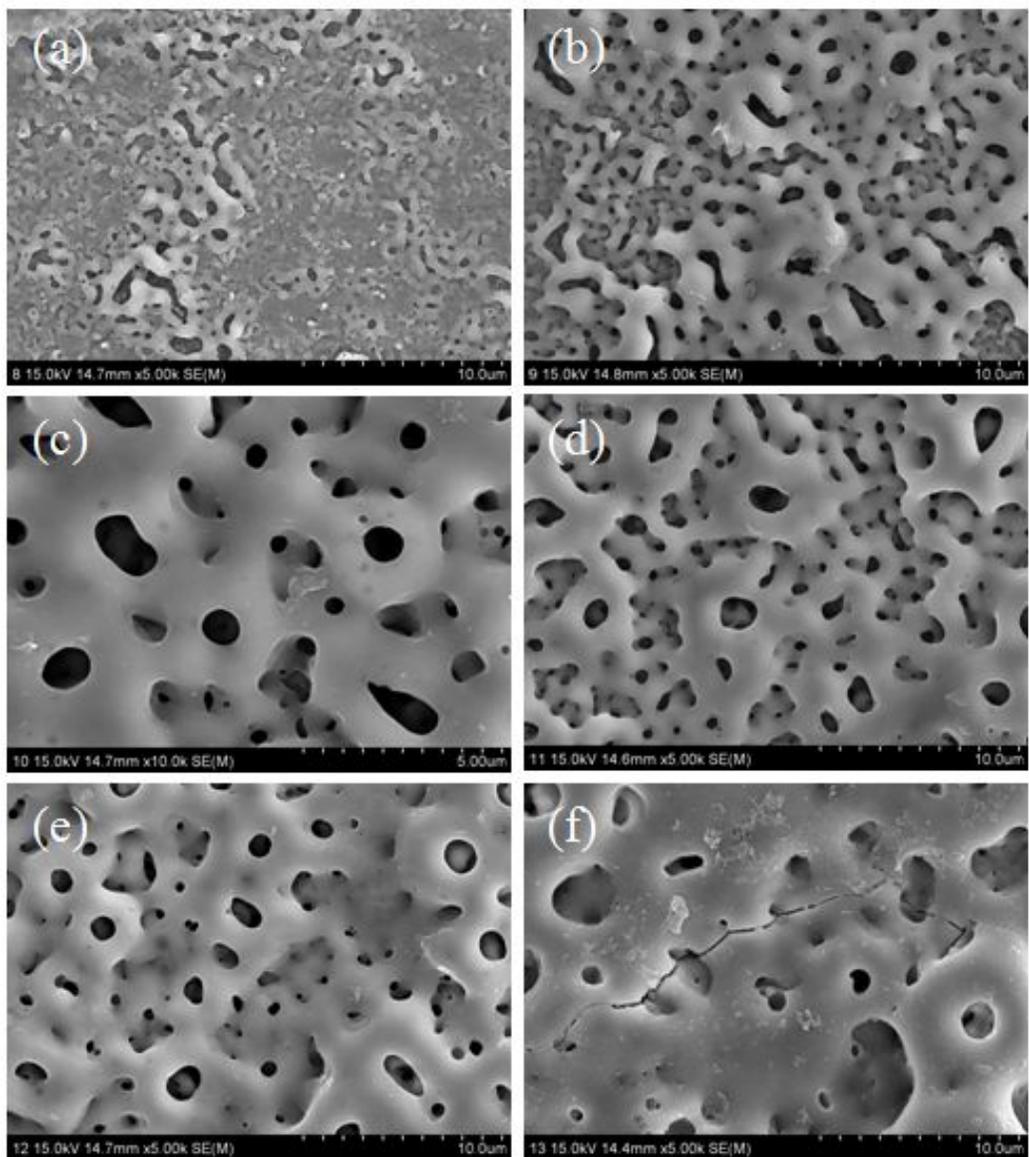


Fig. 15. The surface morphologies of anodic oxide film on Ti-6Al-4V with anodizing voltages (180~450 V) (a) 180 V, (b) 220 V, (c) 260 V, (d) 300 V, (e) 350 V and (f) 400 V.

Fig. 16과 17은 인가전압에 따른 산화피막의 형성, 결정성을 관찰하기 위하여 CP-Ti와 Ti-6Al-4V를 이용하여 양극산화 후 표면을 XRD을 이용하여 관찰한 결과이다. CP-Ti의 경우 180 V에서부터 25도에 peak가 나타났고 이는 TiO_2 결정상 중 하나인 아나타제 (anatase) 결정상 임을 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, PCPDFWIN) #21-1272와 대조하여 확인하였다. 인가전압이 증가할 수록 아나타제 결정상이 증가함을 알 수 있었다. 350 V에서부터 27도 peak를 관찰 할 수 있는데, 이는 TiO_2 의 다른 결정상인 루틸 (rutile) 구조임을 JCPDS # 21-1276으로 확인할 수 있었다. 400 V를 인가한 경우 350 V에서보다 루틸 결정상이 성장하는 것과 아나타제 결정상이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. Ti-6Al-4V의 경우는 CP-Ti보다 낮은 전압에서 루틸 결정상이 발견되었고 400 V에서는 아나타제 결정상보다 더 높은 결정상을 갖는 것으로 관찰되었다. 그리고 35, 38, 40도의 Ti- α 결정상이 감소되는 것으로 보아 산화피막이 두꺼워지는 것으로 사료된다.

Fig. 18는 양극산화된 표면의 화학적 조성을 EDS로 분석한 결과이다. 인가전압이 증가할 수록 Ca/P비율이 증가함을 알 수 있었고, 260~270 V사이에서 HA의 Ca/P비율인 1.67가 가까운 수치를 나타내었다. 300 V 이상에서는 CP-Ti 경우 급격히 증가하는 것을 관찰할 수 있다.

양극산화를 통하여 형성된 TiO_2 막은 인가전압과 전해질 용액에 의해 스파크 방전현상이 표면에서 발생하고 이로 자연 산화막에 유전과피가 일어나면서 포어가 생성되며 TiO_2 막이 두꺼워진다⁸⁸⁾. 인가전압이 증가할수록 표면에서 일어나는 반응 에너지가 커지며, 이로 인하여 포어의 크기와 TiO_2 결정구조의 변화가 일어난다. 이는 열역학적으로 TiO_2 결정상은 저온에서는 아나타제상이 고온에서는 루틸상이 안정한 것으로 알려져 있다⁸⁹⁾. 관찰된 FE-SEM, XRD 결과로 미루어 볼 때 표면의 균열이 발생하는 현상과 관계가 있으며 이는 TiO_2 의 상변화에 따른 체적의 변화라고 생각된다.

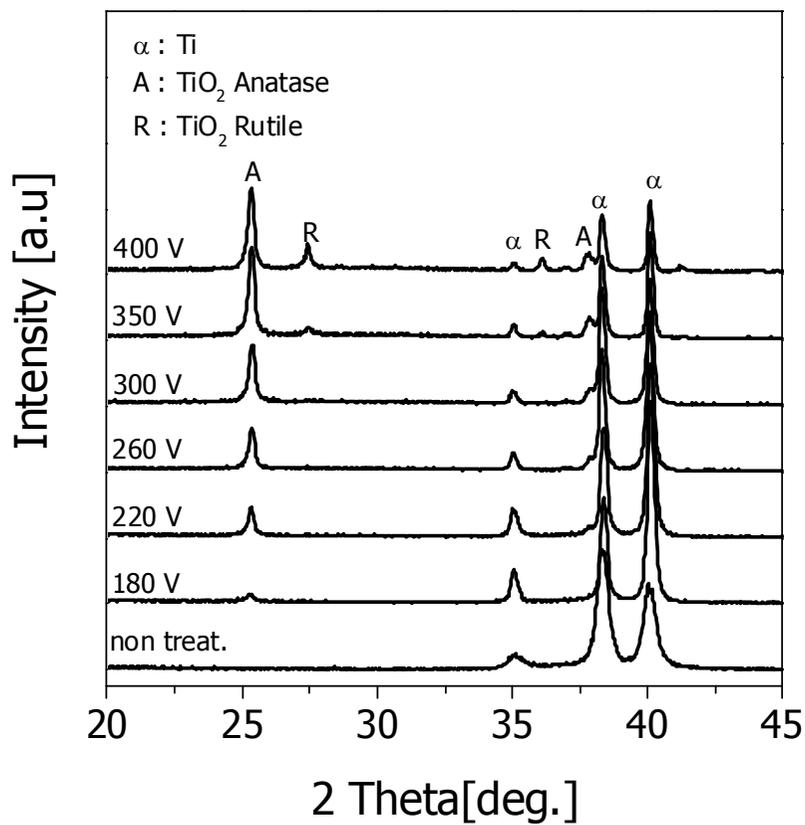


Fig. 16. XRD spectra of anodized CP-Ti.

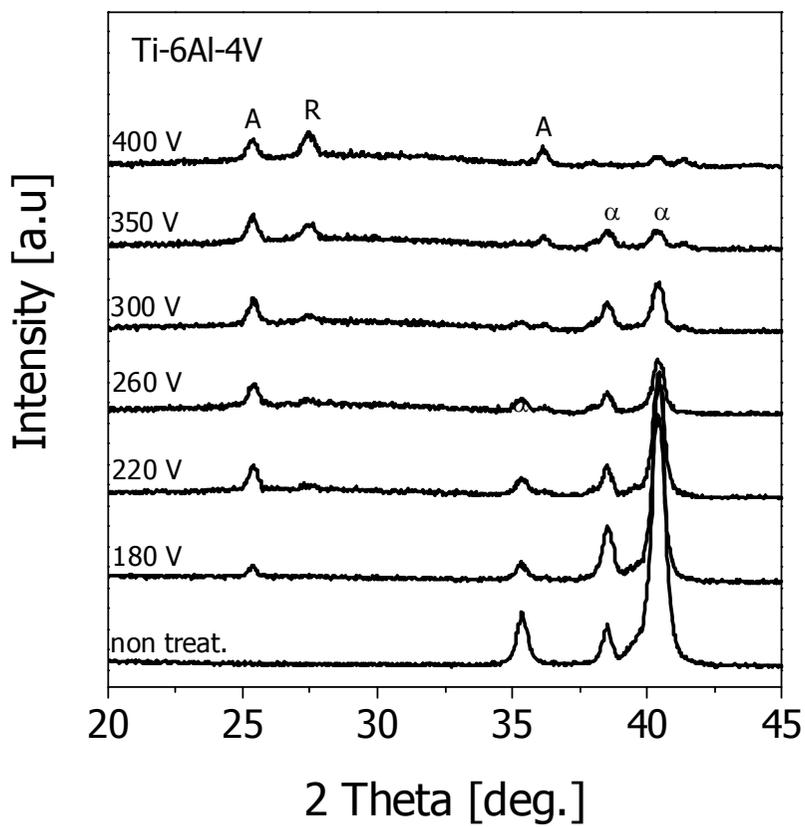


Fig. 17. XRD spectra of anodized Ti-6Al-4V.

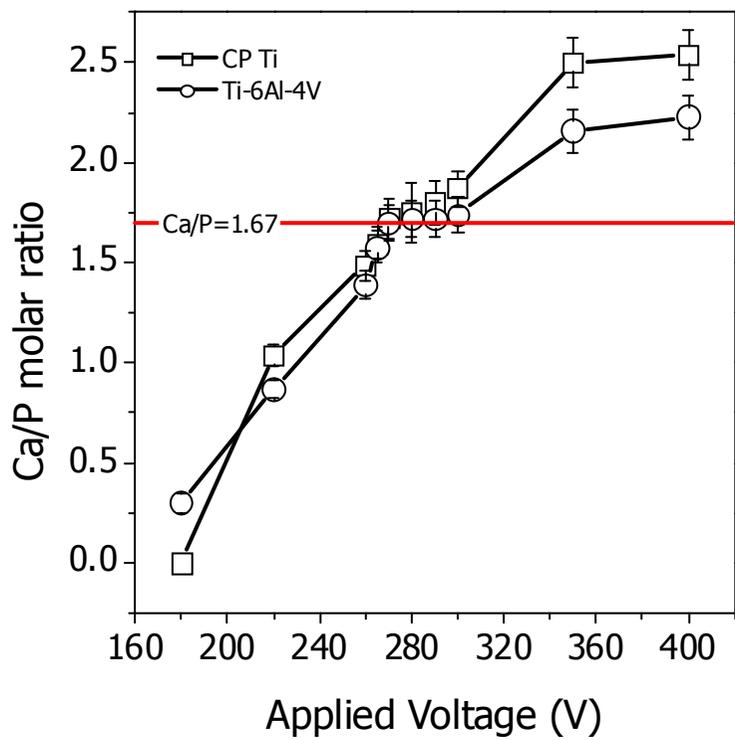


Fig. 18. Variation of Ca/P ratio with applied voltage.

제 3절 양극산화피막의 전기화학적 특성

내식성을 평가하기 위한 방법인 동전위 분극시험은 용액과 금속표면이 접촉될 때 표면에 있는 이온이 이온화 경향에 의해 형성되는 부식전위를 측정할 수 있으며 미세한 전위에 의해 합금표면에 부식을 일으키고, 그때 형성되는 부식생성물에 의해 나타나는 전류차단을 인지함으로써 금속이 용액내로 용출되어 전해액과 어떤 반응이 어느정도 발생하는가를 단시간 내에 정량적으로 나타낼 수 있다⁹⁰⁾. Fig. 19는 CP-Ti에 양극에 인가한 전압에 따른 양극산화표면의 전기화학적 특성을 관찰하기 위하여 36.5±1°C의 0.9% NaCl 용액에서 동전위 분극곡선으로 나타낸 것이다. 양극산화처리를 하지 않은 순수한 CP-Ti의 표면 분극곡선의 경우 -500 mV에서 부식전위가 발생하고 +500 mV부터 1500 mV까지는 급격한 부동태 파괴가 나타나지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 양극산화표면은 인가하지 않은 순수한 CP-Ti에 비하여 낮은 부식전위를 나타내고, 인가전압이 증가할수록 부식전위는 감소하며 이는 양극산화시 표면에 일어나는 스파크에 의해 이온화되어진 Ti^{4+} 이온이 표면에 잔류하여 낮은 전위에서 용출되는 것으로 생각된다. 또한 Fig. 14 (d)에서부터 발견되는 미세한 균열에 의하여 Ti^{4+} 이온의 용출이 균열에서 발생되어 전류밀도가 낮아지는 것으로 사료되며 이는 350 V와 400 V로 양극산화 처리된 Fig 14 (e)와 (f)에서 확인할 수 있다. 양극산화 표면은 전체적으로 순수한 CP-Ti에 비하여 낮은 전류밀도를 나타내고 있으며 이는 양극산화처리에 의해 안정한 산화막이 형성되어 있는 것으로 사료된다. 그러나 양극산화처리를 하지 않은 순수한 CP-Ti 표면보다 더 낮은 전류밀도를 갖고 있는 것으로 보아 내식성이 더 향상되는 것으로 사료된다. 반면에 350 V이상을 인가한 경우는 전류밀도가 다시 증가하는데 이는 표면에 관찰되는 미세기공의 크기가 증가하여 낮은 전류밀도에서 pit 내부에서 용출이 발생함으로써 내식성이 감소되는 것으로 사료된다. 양극산화시 안정하며, 우수한 내식성을 갖는 표면은 260~300 V를 인가하여 얻은 산화피막임을 알 수 있었다.

Fig. 20 (a)는 일반적으로 전극 반응의 전체 임피던스의 등가회로를 그림으로 나타낸 것으로 용액에서 확산의 영향이 거의 없는 것이다. 확산의 영향이 거의 없는

전극 반응으로 용액의 저항 성분(R_s)과 전기적 이중층(CPE, constant phase element)의 캐패시터로 구성된 등가회로로 제시 할 수 있다. 일반적으로 전극 반응의 전체 임피던스의 등가회로를 그림으로 나타낸 것으로 용액에서 확산의 영향이 거의 없는 것이다. 확산의 영향이 거의 없는 전극 반응으로 용액의 저항 성분(R_s)과 전기적 이중층(CPE)의 캐패시터로 구성된 등가회로로 제시 할 수 있는데 본 연구에서와 같이 (b)는 Ti 합금표면에 형성된 미세기공내의 양극산화층의 정전용량 성분과 양극산화층의 저항성분인 R_p 와 양극산화층의 정전용량 성분(CPE)이 첨가되어 이루어진 등가회로를 구성할 수 있다.

Fig. 20에서 제시된 등가회로를 구성하고 정확한 내식성을 평가하기 위해 R_p 값의 변화를 측정하였다. Nyquist plot상에서 R_p 값을 측정할 수 있으나 저주파 영역에서 산란 등을 고려하면 Fig. 22와 같은 Bode plot상에서 저주파영역과 고주파 영역에서 얻는 임피던스의 차를 구하는 것이 더 일반적인 방법이다⁹¹⁾.

Fig. 21는 AC 임피던스 실험 후의 CP-Ti를 각각 260 V와 300 V를 인가하여 Bode plot과 양극산화 처리한 것의 bode plot과 bode phase plot을 나타내고 있다. Fig. 21 (a)의 Bode plot을 관찰한 결과 모든 시편에서 2개 영역으로 특성화되는 유사한 현상을 보였으며 먼저, 고주파 영역에서의 Bode plot은 phase angle이 0에 가까워질수록 $\log(f)$ 에 따른 $\log |Z|$ 의 값이 일정하였는데 이는 전해질의 저항(R_s)에 의한 것으로 생각된다. 중, 저의 주파수영역에서는 $\log(f)$ 에 따른 $\log |Z|$ 의 값이 대략 -1에 가까운 기울기를 갖는 것을 확인하였는데 이것은 순수 캐패시터한 지역에서 Ti 합금에 대한 조밀한 부동태 피막의 캐패시턴트 (C_p)를 나타낸다.

Fig. 21 (b)의 bode phase plot을 살펴보면 phase angle이 고주파수에서 0°쪽으로 떨어지다가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 고주파수영역에서의 임피던스는 용액의 저항(R_s)^{92~94)}을 나타낸다. 이와는 반대로 중, 저 주파수영역에서 phase angle이 몇몇 시편에서 낮은 값으로 떨어지는 것을 관찰할 수 있는데 이는 임피던스에서 표면필름의 저항에 지배를 받은 것으로 생각되고 넓은 주파수영역에 걸쳐 phase angle이 90°에 가깝게 일정한 phase가 존재하는데, 이는 모든 시편의 캐패시터 반응을 나타내고 있으며 이런 현상은 표면에 존재하는 부동태피막^{92~94)}을 의미

한다. 따라서 90° 에 가까운 phase angle 영역이 넓을수록 Ti의 표면에 매우 안정한 부동태 피막을 형성하여 내식성이 우수한 것으로 생각된다. 먼저, Bode phase plot을 살펴보면 고주파수영역에서 용액의 저항(R_s)은 코팅되지 않은 시편과 유사한 경향을 나타냈다. 부동태 피막을 암시하는 중, 저 주파수에서 나타나는 phase angle이 90° 에 가까운 영역을 관찰할 수 있으며 이러한 영역이 넓을수록 매우 안정한 부동태 피막을 형성하여 내식성이 우수한 것으로 생각된다. 아무처리하지 않은 순수한 CP-Ti경우 고주파 영역에서 저주파 영역으로 갈수록 캐피시터 반응을 나타내며, 양극산화처리를 한 경우 초기의 고주파 영역에서부터 phase angle 90° 에 가까운 phase가 나타는데 이는 표면에 캐피시터 역할을 하는 양극산화 피막이 형성되어 있어 부동태 피막과 같은 경향이 나타난다⁹⁵⁾. 저주파 영역으로 가면서 감소하다 다시 증가하는 경향을 나타내는 데 이는 양극산화시 형성된 미세기공에 의한 영향⁹⁵⁾이며 300 V를 인가하여 처리한 경우 이러한 경향이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 SEM의 관찰처럼 인가전압이 증가할 경우 미세기공의 크기 증가와 균열이 발생하는 것으로 사료된다.

Table 11은 AC임피던스측정 후 Fig 20에 제시된 등가회로를 기준으로 ZSimpWin V 3.20 프로그램을 이용하여 계산된 값을 나타낸 것으로 양극산화처리한 CP-Ti가 더 높은 내식성을 갖는 것을 관찰할 수 있었고, 특히 인가전압이 증가할수록 TiO_2 산화막의 증가로 인한 내식성 향상을 확인할 수 있었다.

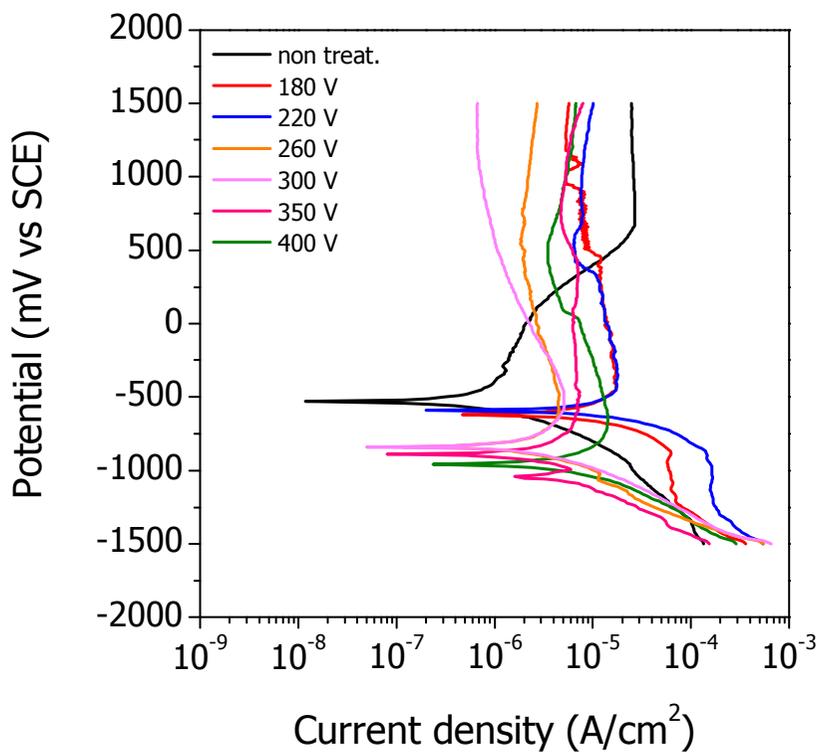


Fig. 19. Polarization curve of anodized CP-Ti after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1°C.

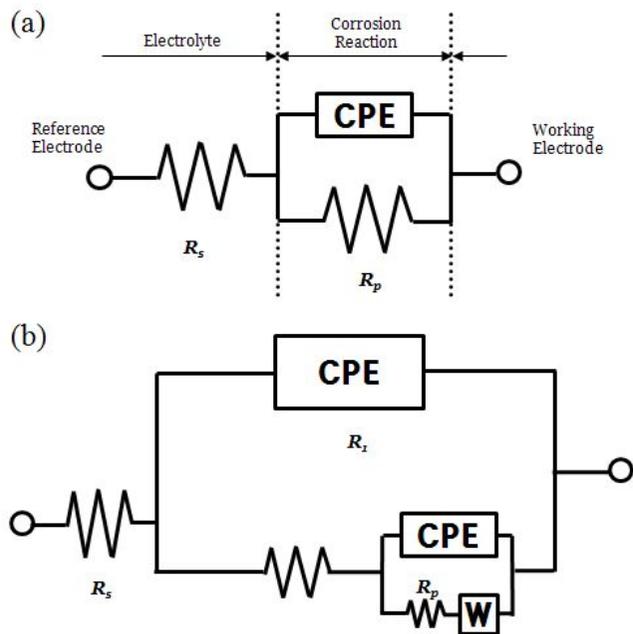


Fig. 20. Equivalent circuit of specimen (a) without anodic oxide layer and (b) with anodic oxide layer.

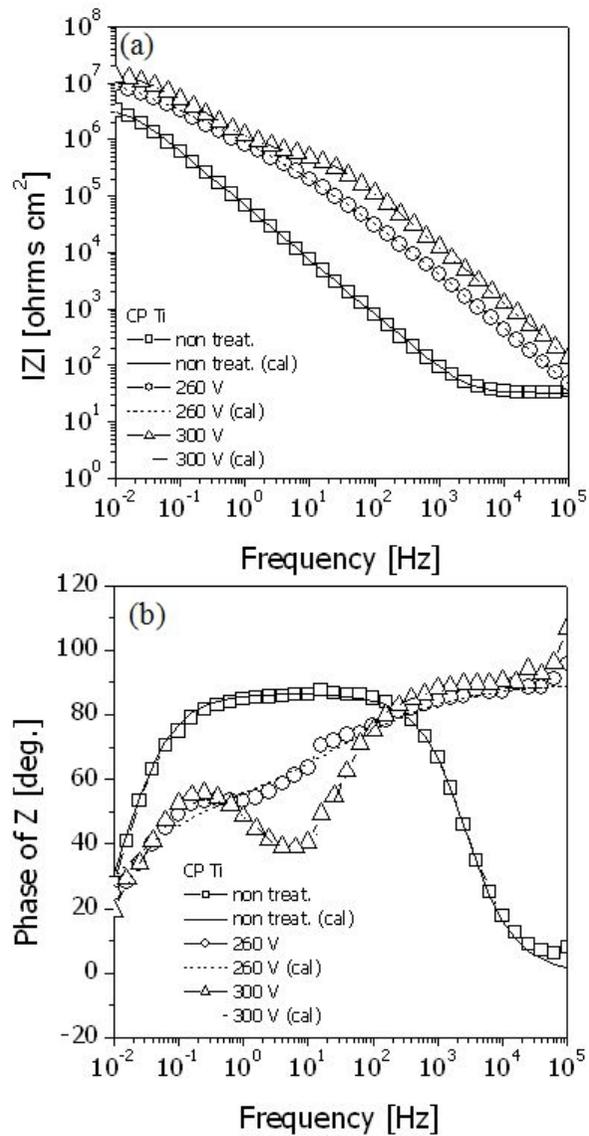


Fig. 21. Electrochemical impedance results of anodized CP-Ti.

(a) bode plots and (b) bode phase plots.

Table 12. Values of AC impedance parameter for anodized CP-Ti from EIS plots obtained in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$

Sample		$R_S(\Omega \text{ cm}^2)$	$\text{CPE}(\mu\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^n)$		n	$R_p(\text{M}\Omega \text{ cm}^2)$		
non-treat.		<i>32.89</i>	<i>2.56</i>		<i>0.9634</i>	<i>3.59</i>		
anodized		$R_S(\Omega \text{ cm}^2)$	$\text{CPE}(\mu\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^n)$	n	$R_I(\Omega \text{ cm}^2)$	$\text{CPE}(\mu\text{F}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^n)$	n	$R_p(\text{M}\Omega \text{ cm}^2)$
	260 V	<i>47.13</i>	<i>0.345</i>	<i>1</i>	<i>480</i>	<i>0.379</i>	<i>0.739</i>	<i>11.3</i>
	300 V	<i>137.65</i>	<i>0.12</i>	<i>1</i>	<i>416.5</i>	<i>0.493</i>	<i>0.521</i>	<i>12.7</i>

제 4절 칼슘포스페이트 코팅

1. 칼슘포스페이트 형성과정

제 2절과 3절에서 양극산화막이 칼슘과 인이 포함된 TiO_2 막임을 관찰할 수 있었고 260~300 V를 인가한 경우가 내식성이 가장 우수한 것으로 관찰되었다. 그러나 300 V에서 표면의 균열이 발견되었고, Ca/P의 비율이 1.8정도까지 상승하였다. 이에 본 실험에서는 칼슘포스페이트 코팅에 적합한 양극산화조건을 균열이 없고 가장 Ca/P 비율이 1.67에 가까운 265 V를 인가한 조건으로 실시하였다.

Fig. 22는 칼슘포스페이트 코팅 전처리인 알칼리 처리 후의 표면을 관찰 한 결과이다. 알칼리 처리는 새로운 나노구조를 형성하는 것으로 알려져 있으며⁹⁶⁾, 특히 생체유사코팅의 경우 알칼리 처리한 후 SBF용액에 침지하여 칼슘포스페이트 막을 형성한다⁷⁹⁾. Fig. 25 (a)와 같이 표면 전체에 나노구조가 형성되며 이렇게 형성된 나노구조 표면은 $Na_2Ti_5O_{11}$ 혹은 $Na_2Ti_6O_{13}$ 등으로 알려져 있다⁹⁷⁾.

Fig. 23은 양극산화처리 하지 않은 CP-Ti를 PARSTAT 2273 모델을 이용하여 cyclic voltammetry(CV)방법으로 85°C의 전해질 온도에서 실시하여 얻은 전압변화에 따른 전류의 변화값을 그래프화 한것이다. 전해질의 농도에 따라 전압의 변화를 확인할 수 있었고, 이는 이온의 농도차에 의한 것으로 표면의 형성되는 칼슘포스페이트의 형성조건이 용액의 농도와 관련이 있음을 확인 할 수 있었다.

다음은 음극전위에서 일어나는 환원반응과 산화반응을 수식⁹⁷⁾으로 나타낸 것이다.



수식 [1]은 H_2PO_4 에서 H^+ 이온의 분해가 일어나는 것으로 환원반응으로 인한 것으로 사료된다.

Fig. 24는 각각의 전해질을 이용하여 85°C 온도에서 전위차를 0 V에서부터 -1.5 V사이를 50 cycle 주어 칼슘포스페이트를 형성한 것이다. 전해질의 농도차이에 의한 칼슘포스페이트의 형상이 다른 것으로 관찰되며, 낮은 농도일 경우는 나노사이즈의 크기를 갖는 칼슘포스페이트가 형성되고 20 mM의 농도를 갖는 전해질로 형성된 칼슘포스페이트의 경우는 마이크로 사이즈를 갖는 칼슘포스페이트가 형성되는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 22에서 보는 것과 같이 전해질 농도에 따라 Ti 표면에 인가되는 전류차에 의해 칼슘포스페이트의 형성이 영향을 미치는 것으로 생각된다. 그러나 CP-Ti에 바로 형성된 칼슘포스페이트 막은 결합력이 약하여 쉽게 박리되는 현상이 나타났고 이는 다른 연구 논문에서도 보고되었다⁹⁸⁾.

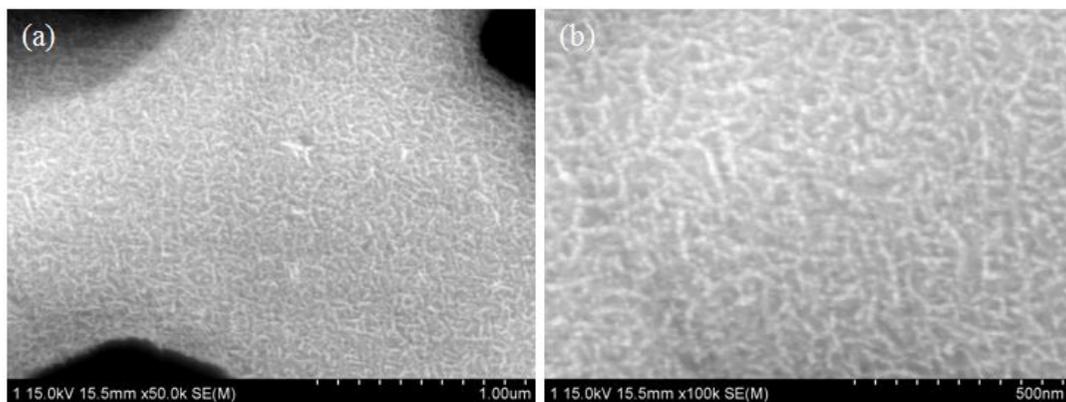


Fig. 22. Anodic oxide treated CP-Ti with 5 M NaOH for 5 min at 60 °C (a) \times 50 k and (b) \times 100 k.

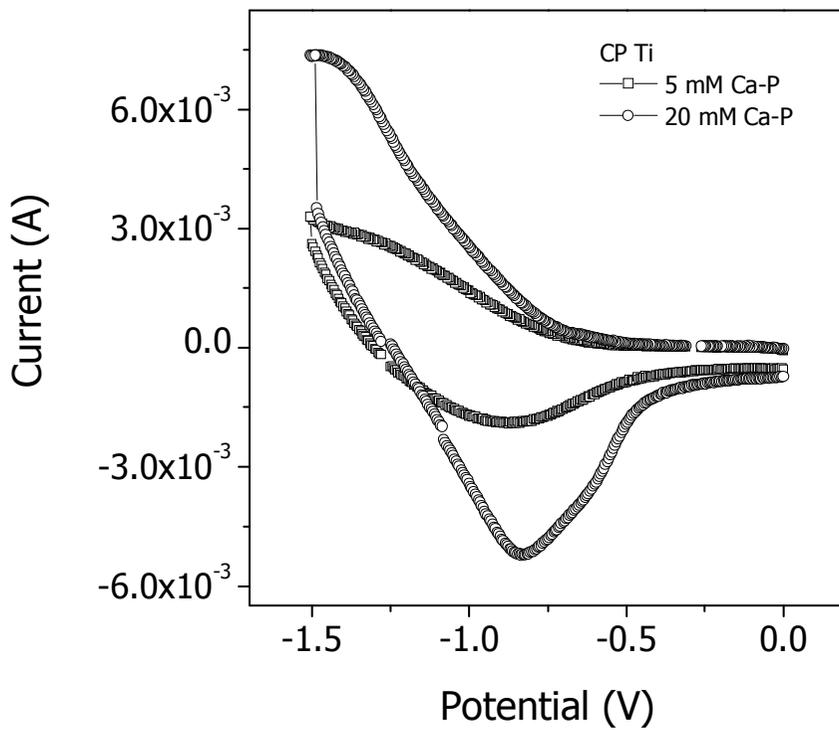


Fig. 23. Cyclic voltammograms in modified SBF solution at different solution conditions.

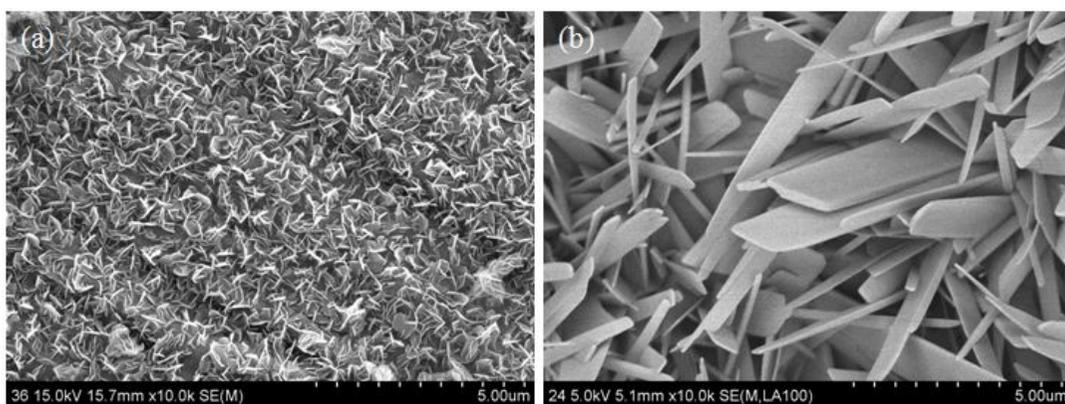


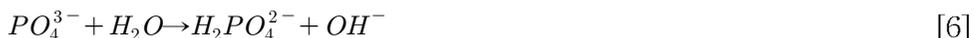
Fig. 24. SEM images of calcium phosphate deposition on NaOH treated CP-Ti (a) 5 mM Ca-P solution and (b) 20 mM Ca-P solution.

2. 칼슘포스페이트 표면특성

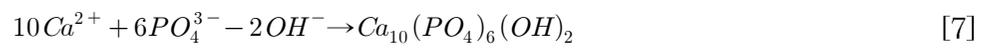
Fig. 25는 265 V를 인가하여 형성된 양극산화 표면을 PARSTAT 2273 모델을 이용하여 cyclic voltammetry(CV)방법으로 85°C의 전해질 온도에서 실시하여 얻은 전압변화에 따른 전류의 변화율 그래프화 한것이다. 양극산화된 표면이 처리하지 않은 조건(Fig. 23)에 비하여 낮은 전류값을 나타내었고, 전해질의 농도에 따라 전류의 변화를 확인할 수 있었다. 이는 칼슘포스페이트의 형성조건이 전해질 용액과 표면에서 이루어지는 화학적 반응에 따른 변화라고 사료된다.

Fig. 26은 265 V를 인가하여 형성된 양극산화 표면에 전해질을 이용하여 85°C에서 0 V에서부터 -2.0 V사이를 인가하여 사이클의 횟수에 따른 칼슘포스페이트 결정상을 관찰한 결과이다. HA 결정상은 JCPDS # 74-0565 대조하여 확인하였다. (a)의 경우 사이클의 5회부터 HA 결정상이 발견되며 횟수가 증가할수록 그 결정상이 증가함을 볼 수 있으며 사이클의 증가에 따른 Ti의 결정상과 TiO₂ 결정상인 아나타제상도 감소하는 것을 관찰 할 수 있다. 용액의 농도가 20 mM인 경우에는 초기반응에서부터 HA 결정상을 발견할 수 있고, 30회 이상에서는 HA 결정상임을 관찰 할 수 있었다.

칼슘과 인이 포함된 양극산화막이 음극반응 초기에 칼슘과 인이 이온으로 용출되어 전해질용액과의 반응을 통하여 표면에서부터 칼슘포스페이트막이 형성되기 때문이라고 사료된다.



양극산화막에서 용출된 Ca²⁺이온과 PO₄³⁻이온이 전해질용액과의 환원반응을 통하여 CaHPO₄와 H₂PO₄²⁻로 환원되어 다시 전해질 용액과의 환원반응과 산화반응을 통하여 [3]과 [4]의 반응을 반복하게 된다. 이러한 반복되는 반응은 양극산화된 표면에서 이루어지며 [2]와 [3]에서 이루어지는 반응이 추가되어 [7]과 같이 양극산화 표면에 HA가 형성되어 진다.



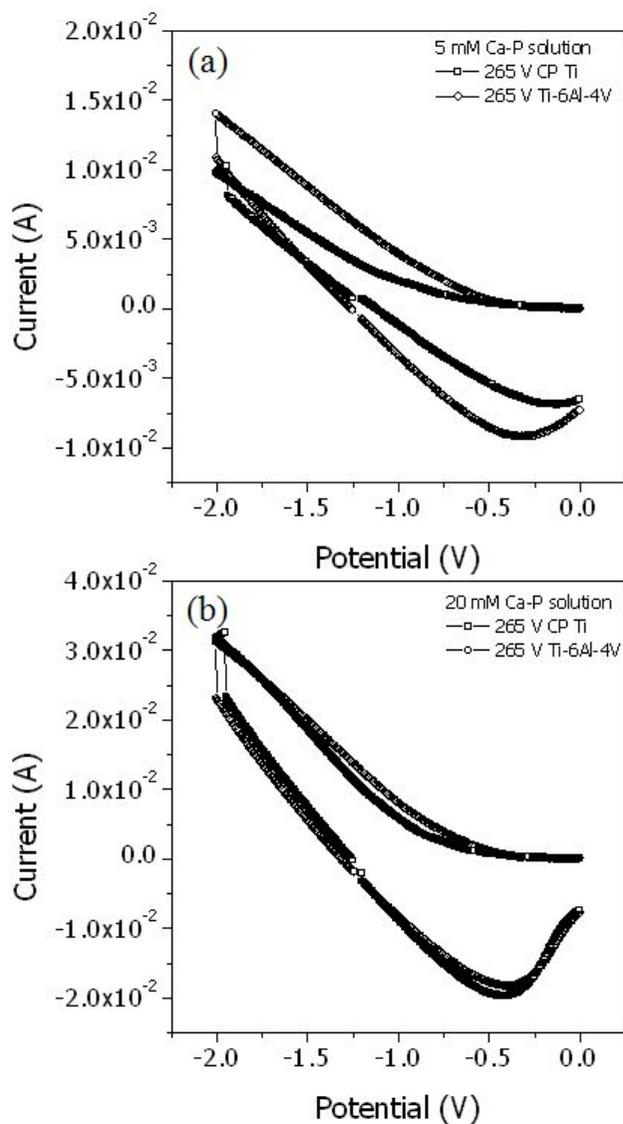


Fig. 25. Cyclic voltammograms in modified SBF solution at different solution condition (a) 5 mM Ca-P solution and (b) 20 mM Ca-P solution.

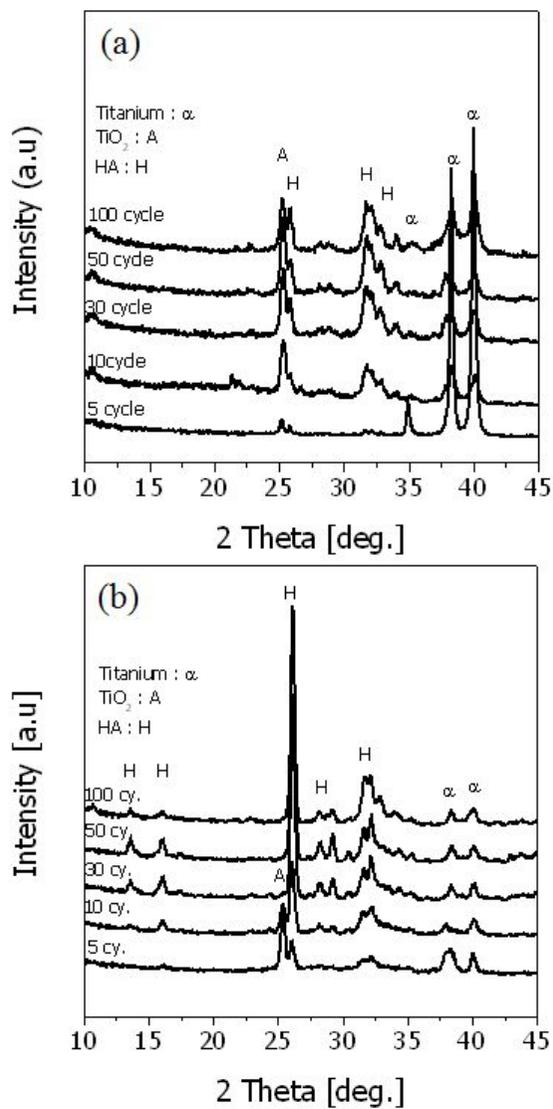


Fig. 26. XRD patterns of HA coating on the anodized CP-Ti at different solution condition. (a) 5 mM Ca-P solution and (b) 20 mM Ca-P solution.

Fig. 27은 265 V를 인가한 양극산화표면에 용액 농도에 따른 칼슘포스페이트가 형성된 표면을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 낮은 전해질 농도에서는 Fig. 27 (a)에서 처럼 양극산화에 의해 형성된 기공표면에 전체적으로 칼슘포스페이트가 형성되는 것을 관찰 할 수 있고, (a) 표면을 고해상도로 관찰한 (b)의 결과 기공내부에도 형성됨을 관찰할 수 있다. 20 mM의 농도의 경우 (c)에서 처럼 양극산화기공이 형태는 사라지고 마이크로 크기의 칼슘포스페이트 층만 관찰되며 이는 Fig. 26의 XRD 결과에서 일치하며, 이는 [5], [6]의 반응이 과잉으로 이루어져 전해질내에 있는 과량의 칼슘과 인의 반응으로 사료된다.

Fig. 28과 Fig. 29는 AFM을 통하여 표면의 형상과 거칠기를 관찰한 결과이다. 양극산화피막의 형성을 통하여 표면에 1 μm 정도의 기공과 0.25 μm 의 거칠기를 갖으며 칼슘포스페이트가 형성되면 거칠기가 증가되며 표면형상도 FE-SEM 결과와 마찬가지로 달라짐을 확인하였다.

Fig. 30과 Fig. 31은 칼슘포스페이트가 형성된 표면에 접촉각을 측정한 결과이다. 양극산화피막이 형성됨으로써 접촉각이 감소하고 이는 일반적인 TiO_2 가 친수성임과 일치하며 칼슘포스페이트 층이 형성된 경우 더 낮은 접촉각을 나타내었다. 이는 다른 문헌에서도 확인할 수 있으며⁹⁹⁾ 낮은 접촉각이 형성된 표면이 cell과의 접촉시 세포접착과 매우 밀접한 관련이 있으며 친수성을 가지는 세포의 부착이 우수하여 임플란트와 같은 생체재료로써 사용이 가능하다고 보고되고 있다¹⁰⁰⁾.

Fig. 32는 칼슘포스페이트가 형성된 표면의 FTIR 결과이다. Table 13에서 표현된 것처럼 265 V로 양극산화된 표면에서 P-O의 결합은 발견되나 P-O-H의 결합은 발견되지 않았다. 칼슘포스페이트가 형성된 2가지 조건 모두 양극산화 피막보다 높은 P-O 결합과 P-O-H 결합을 볼 수 있으며, 결정화에 악영향을 미치는 CO_3^{2-} 결합등은 발견되지 않았다.

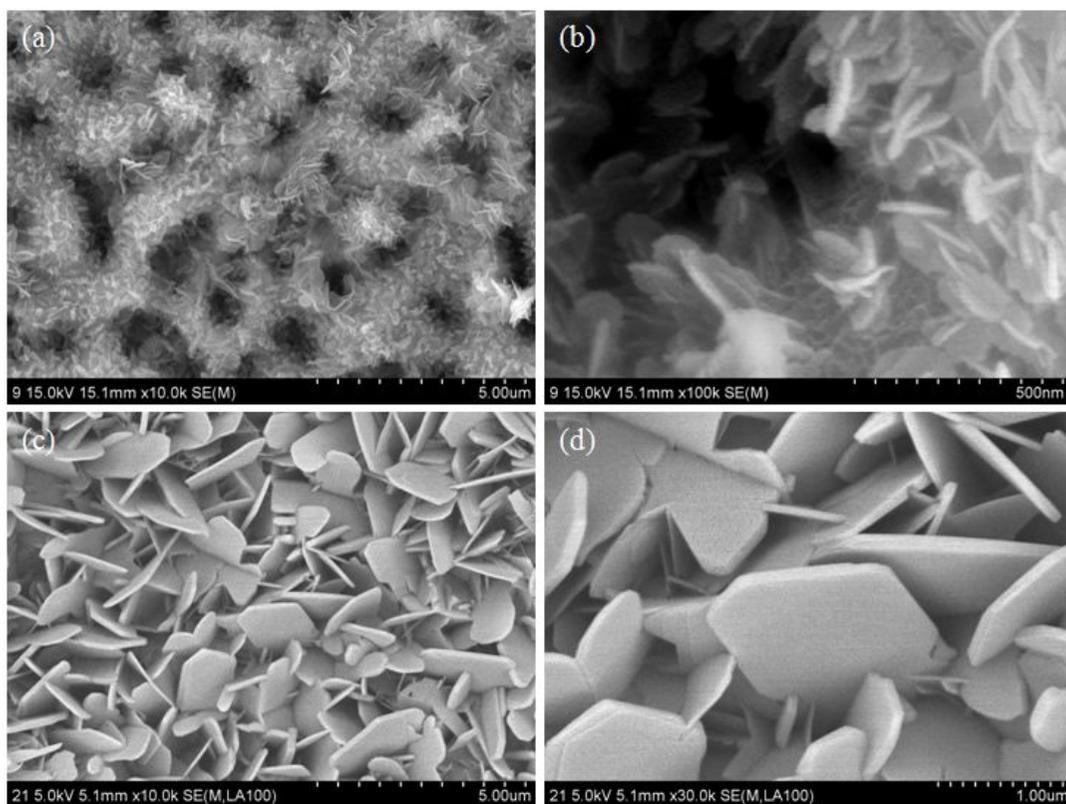


Fig. 27. FE-SEM showing of deposits formed for 50 cycles under different solution conditions (a and b) 5 mM Ca-P solution and (c and d) 20 mM Ca-P solution.

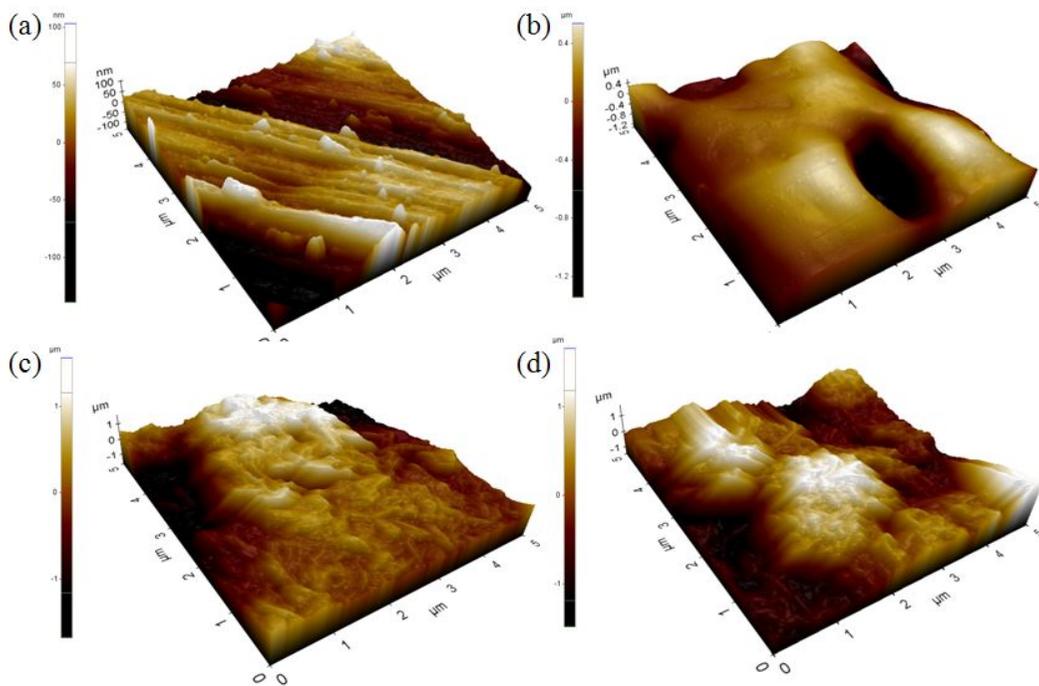


Fig. 28. AFM analysis of HA deposits on anodized CP-Ti (a) non treated, (b) 265 V, (c) 5 mM Ca-P and (d) 20 mM Ca-P.

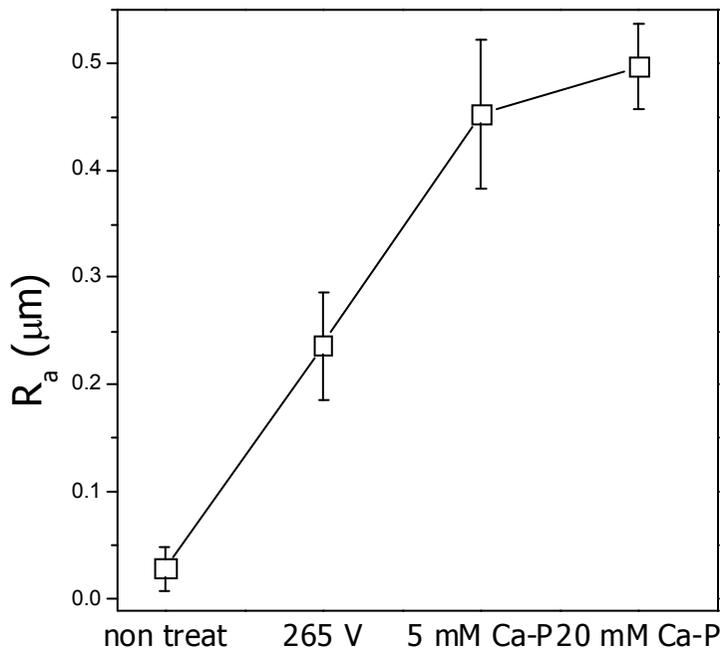


Fig. 29. Surface roughness of HA deposits on anodized CP-Ti by AFM analysis.

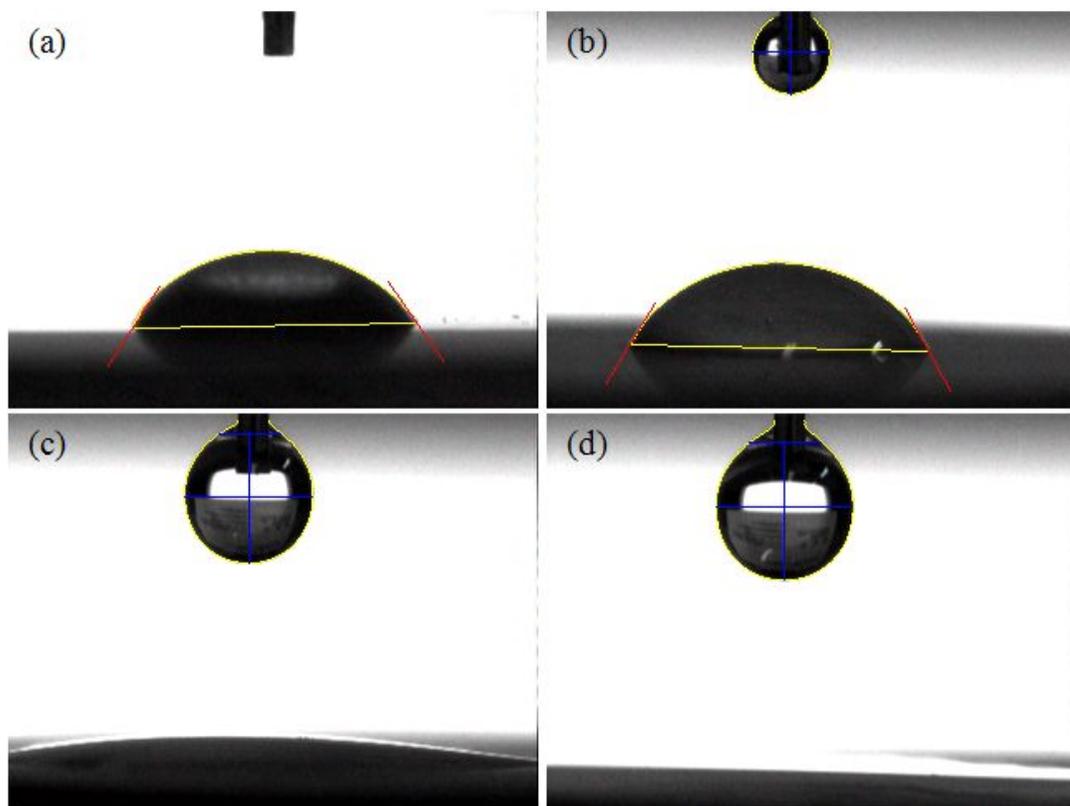


Fig. 30. Contact angles of HA deposits on anodized CP-Ti (a) non treated, (b) 265 V, (c) 5 mM Ca-P solution and (d) 20 mM Ca-P solution.

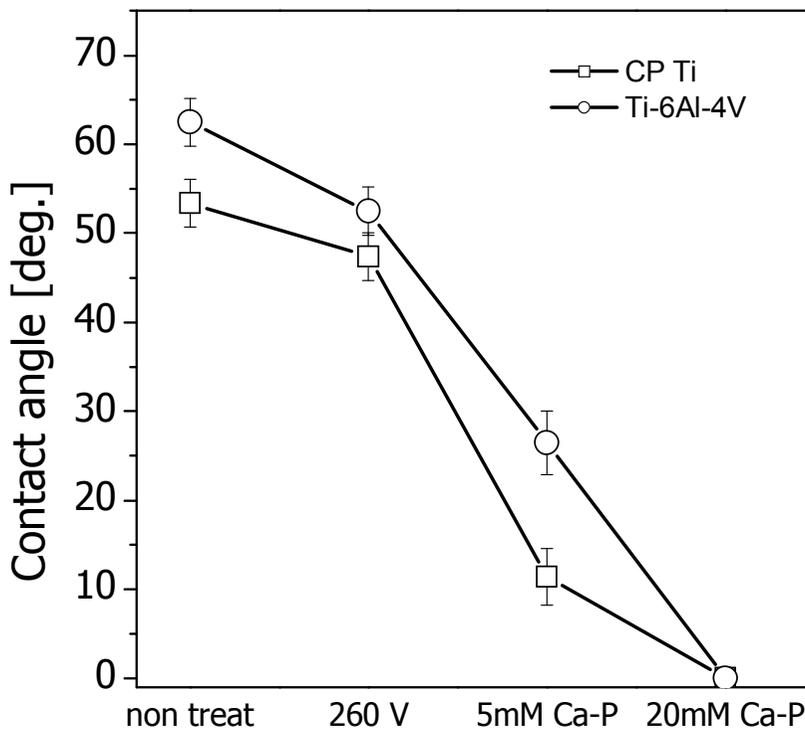


Fig. 31. Contact angle values of water droplets measured on the different surface treatment.

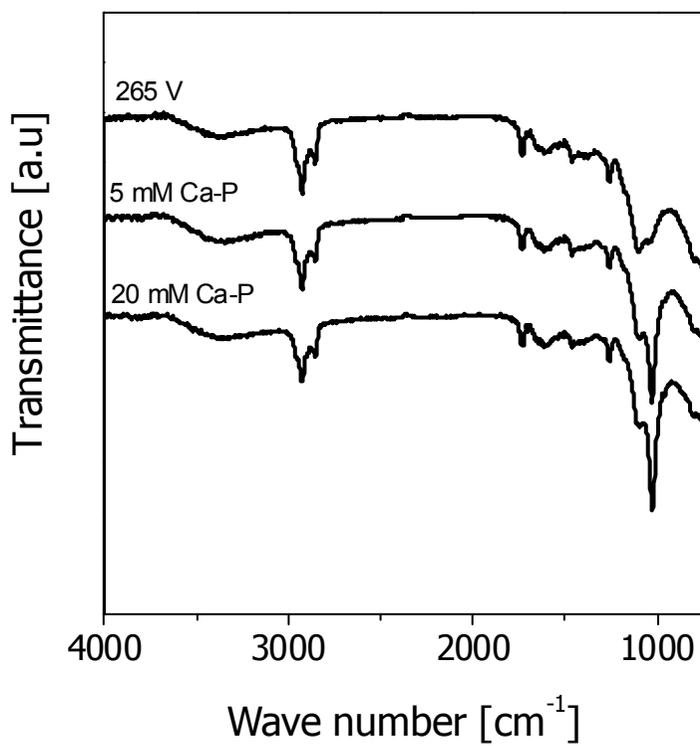


Fig. 32. FTIR spectrum of HA deposits on anodized CP-Ti.

Table 13. Main infrared vibration modes observed in HA¹⁰¹⁾

IR wavenumbers(cm^{-1})	IR vibration mode
3541-3480	O-H stretching of lattice water molecules
3282-3166	(P)O-H stretching
2930	Combination H-O-H bending and rotation
2385	of residual free water
1600-1720	H-O-H bending of lattice water molecules
1649	P-O-H in plane bending
1208	
1135	
1065	P-O stretching
987	
877	P-O(H) stretching
795	P-O-H out of plane bending

3. 칼슘포스페이트 형성기구

Fig. 33은 STEM을 이용하여 265 V를 인가한 양극산화표면에 용액에 농도에 따른 칼슘포스페이트를 형성한 표면의 절단면을 관찰한 결과이다. 265 V를 인가하여 양극산화는 2~3 μm 정도의 두께를 갖는 것으로 관찰되며 SAED(selection area electron diffraction) 패턴을 관찰한 결과 결정화되어 있음을 확인할 수 있었다. 이는 앞선 결과인 Fig. 26의 XRD와 일치되었다. (b)는 5 mM 농도의 낮은 전해질 농도에서는 양극산화에 의해 형성된 기공내부에도 전체적으로 칼슘포스페이트가 형성되는 것을 관찰 할 수 있고, SEM 표면관찰과 마찬가지로 나노사이즈의 크기를 갖는 칼슘포스페이트가 형성됨을 볼 수 있다. 20 mM의 농도의 경우 Fig. 27의 (c)에서 처럼 양극산화막 전체를 칼슘포스페이트 층이 덮고 있음을 관찰되었다. SAED 패턴을 관찰한 결과 두 조건 부분적인 결정화가 이루어져 있고 (c)가 더 뚜렷한 peak를 나타냄을 관찰 할 수 있다. 이는 XRD결과와도 일치되었다. (d)는 (c)를 높은 해상도로 관찰한 결과로 양극산화층 내부에 존재하는 기공표면에도 칼슘포스페이트층이 형성되는 것을 관찰할 수 있으며, 이는 앞절에서 말한 초기반응에서 양극산화막에 존재하는 칼슘과 인 이온이 칼슘포스페이트 형성에 기여함으로써 생기는 층이라 사료된다.

Fig. 34-36은 XPS를 이용하여 칼슘포스페이트가 형성된 표면의 화학결합을 분석한 결과이다. Fig. 34는 양극산화된 표면으로 Ar으로 스퍼터링하기전의 표면 분석 결과인데 표면에 Ti 2p와 O 1s Ca 2p 그리고 P 2p가 형성되어있고 0.5분동안 스퍼터링 후의 표면결과 Ti, O, Ca 그리고 P 모두 증가함을 볼 수 있었다.

Fig. 35는 5 mM 농도의 낮은 전해질 농도에서는 형성된 칼슘포스페이트 층의 화학결합을 분석한 결과인데 Ca와 P 피크가 양극산화막 보다 높은 것으로 확인되었고 Ti의 양은 감소한 것으로 관찰되었다. 이는 칼슘포스페이트층이 양극산화막을 덮고 있어 나타나는 현상으로 FE-SEM과 STEM 관찰 결과와 일치한다. Fig. 36은 20 mM 농도의 전해질 농도에서는 형성된 칼슘포스페이트 층으로 Fig. 37과 비교하여 더 높은 Ca와 P의 피크가 관찰되며 Ti은 나타나지 않았다.

Fig. 37은 칼슘포스페이트 층이 형성되는 모델은 모식화한것 이다. (a)와 같이 양

극산화된 표면은 양극산화시 사용되는 전해질에 의해서 표면에 칼슘과 인이 이온 상으로 존재하며 이를 다시 SBF 용액에서 전기화학증착시 전해질내에 있는 칼슘과 인이 양극산화 표면과 산화와 환원반응이 이루어지면서 더 높은 결합력을 갖는 막이 형성되며 낮은 전해질용액에서는 인가되는 전압대비 전류량이 작아 칼슘포스페이트의 크기가 나노화되며, 높은 전해질 용액에서는 전류량이 증가하여 마이크로화 되는 것으로 사료된다. 그리고 양극산화에 존재하는 칼슘과 인이온의 영향으로 양극산화 기공내까지 칼슘포스페이트가 형성되며 이는 미세구조관찰에 의해 확인되었다.

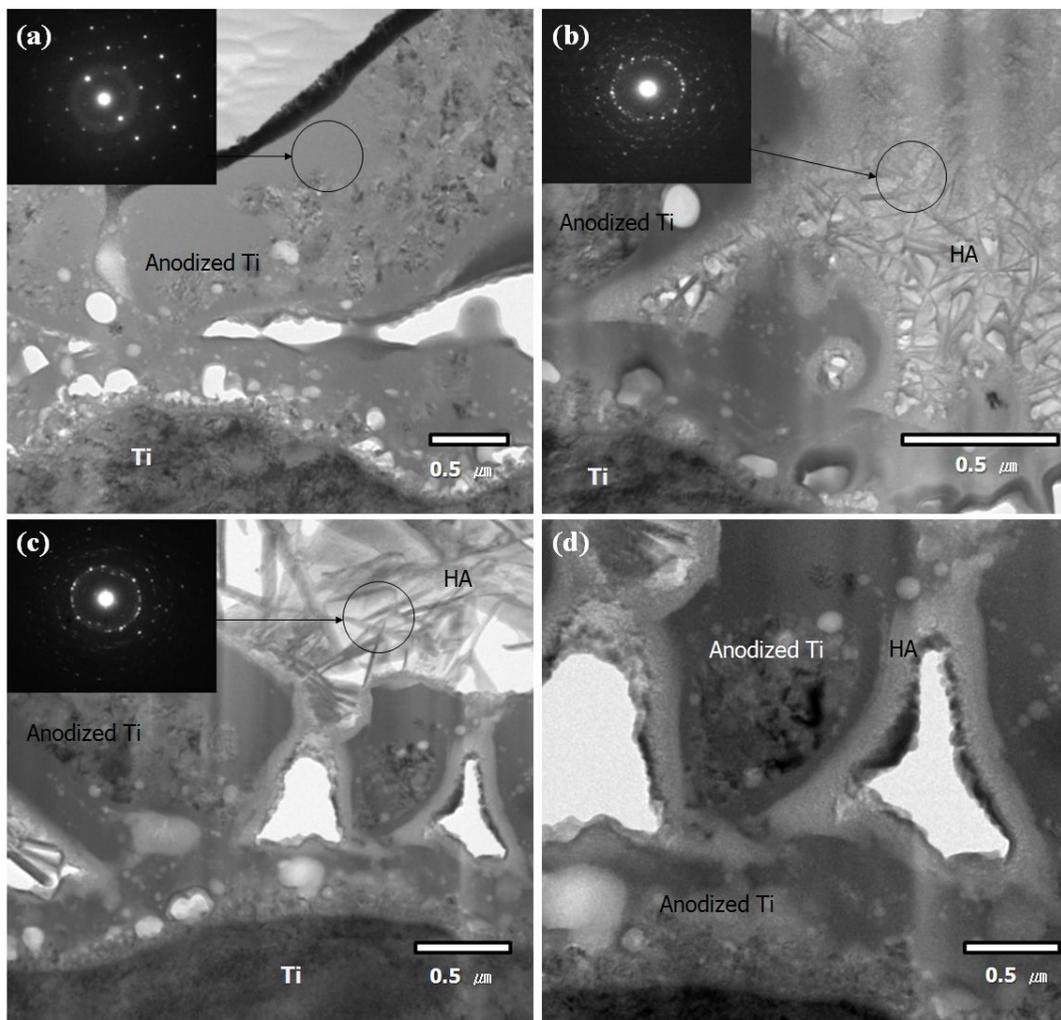


Fig. 33. STEM cross-section images of HA deposited on anodize CP-Ti (a) anodized CP-Ti, (b) 5 mM Ca-P solution, (c) 20 mM Ca-P solution and (d) High resolution of (c).

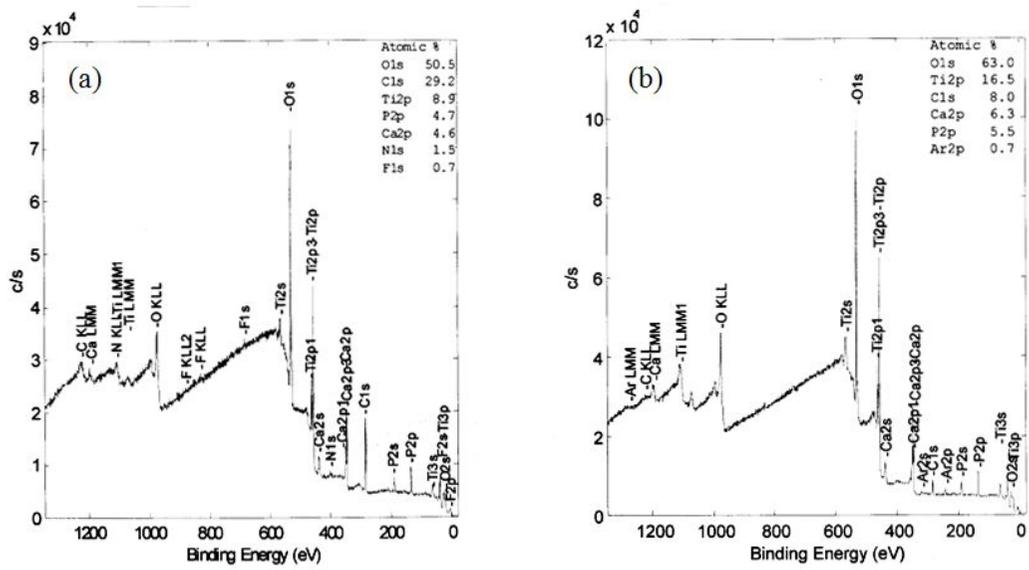


Fig. 34. XPS profiles of anodized CP-Ti (a) before sputtering and (b) after sputtering 0.5 min.

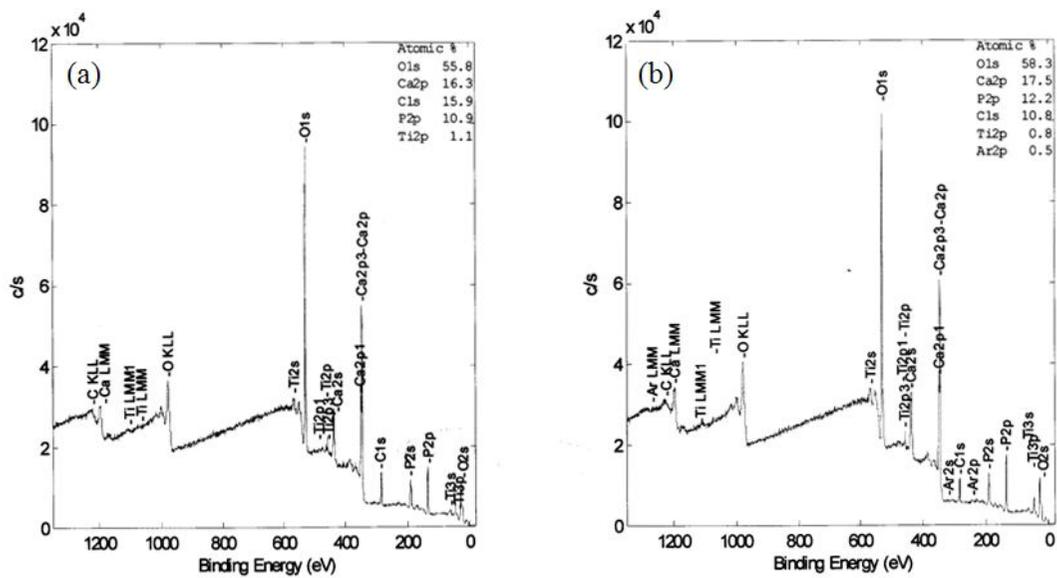


Fig. 35. XPS profiles of HA deposited on anodized CP-Ti at 5 mM Ca-P solution (a) before sputtering and (b) after sputtering 0.5 min.

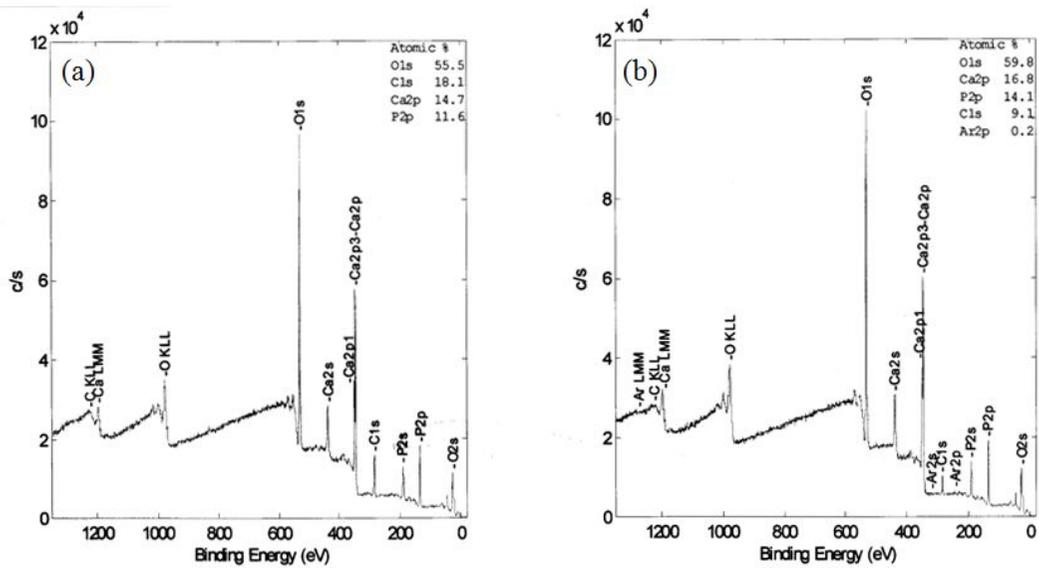


Fig. 36. XPS profiles of HA deposited on anodized CP-Ti at 20 mM Ca-P solution (a) before sputtering and (b) after sputtering 0.5 min.

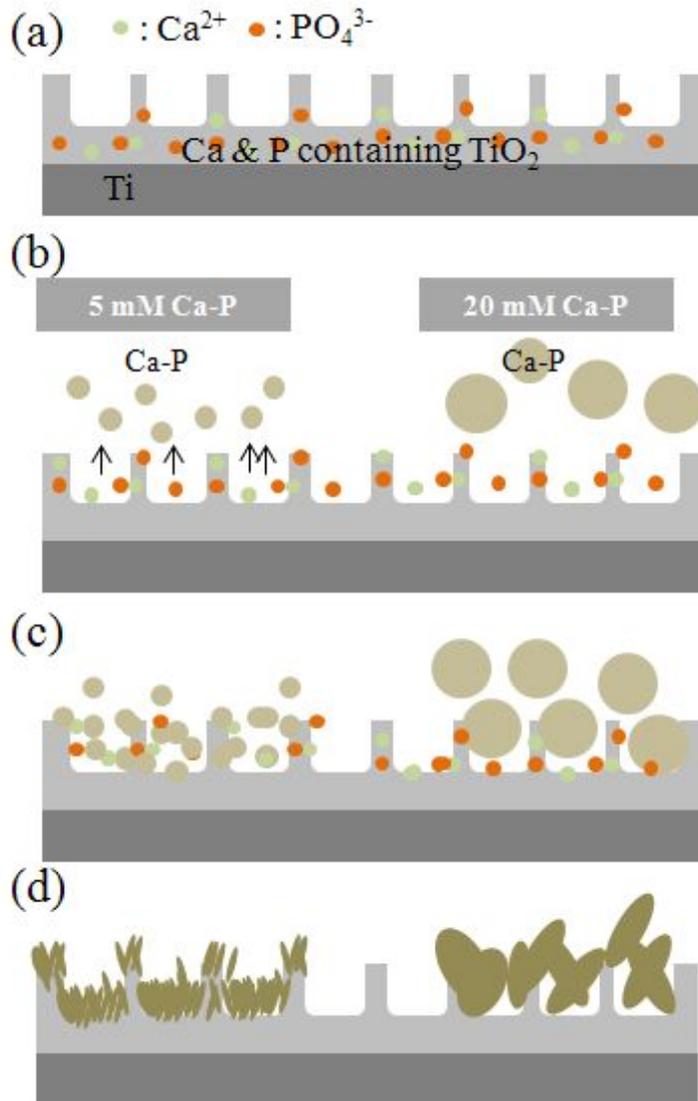


Fig. 37. The modeling of HA on anodized Ti at different conditions. (a) anodized Ti, (b) initial stage as electrochemical deposition, (c) reaction of surface Ca-P ions with modified SBF solution and (d) deposition of HA on anodized Ti.

제 5절 MC3T3-E1 세포를 이용한 *in vitro* 평가

칼슘포스페이트가 코팅된 표면에 MC3T3-E1 세포 부착력 및 증식력에 관한 평가는 MTT 분석법을 통해 살펴보았다. 처리되지 않은 표면과 265 V 양극산화된 표면, 5 mM 농도로 칼슘포스페이트가 형성된 표면 그리고 20 mM 농도로 칼슘포스페이트가 형성된 표면을 실험그룹으로 사용하였고 세포배양용기를 대조 그룹으로 사용하여 실험을 행하였다. 세포의 생존률 및 증식률은 미토콘드리아 활성법과 직접 연관이 있는 MTT 방법을 통해 조사하였다. MC3T3-E1 세포 생존률은 각각 1일, 4일, 7일 동안 배양하여 Fig 38에 나타내었다. MTT 분석결과 초기의 반응은 표면처리되지 않은 표면과 비슷하거나 오히려 더 낮은 결과를 나타내고 있고, 7일째 되는 결과를 살펴보면 칼슘포스페이트가 형성된 표면이 모두 높은 생존율을 나타내며 금속의 종류에 따라 다르게 나타나는 것으로 관찰되었다.

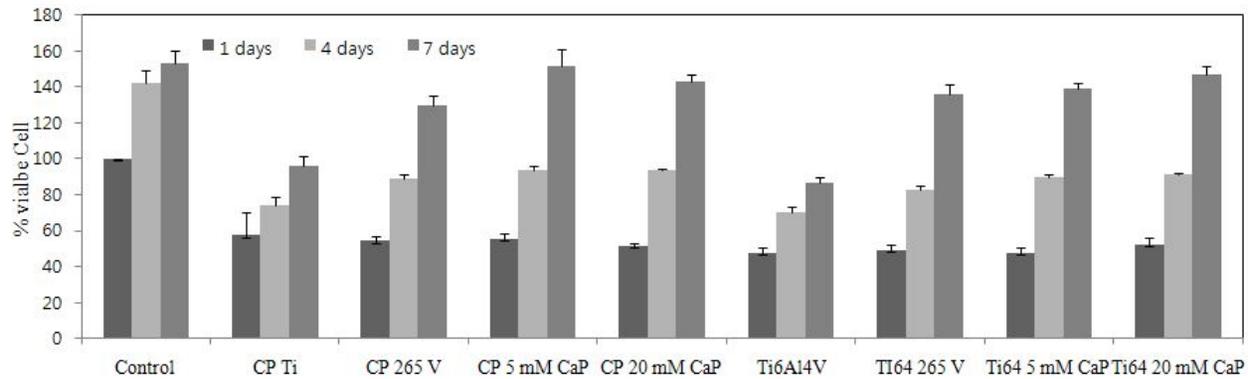


Fig. 38. The results of MTT assay for MC3T3-E1 seed on different surface conditions.

제 5장 결 론

생체용으로 사용되는 Ti 표면에 HA를 형성하기 위하여 먼저 Ti 표면을 양극산화법을 이용하여 산화피막을 형성하고, 전기화학증착법을 이용하여 HA막을 형성하여 표면특성과 생체적합성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 미세구조를 관찰한 결과, CP-Ti는 α 을 갖는 등축정을 갖는 구조를 보였고, Ti-6Al-4V의 경우 $\alpha + \beta$ 의 구조를 갖는 needle-like 구조를 나타내었다.
2. 칼슘과 인산이 포함된 전해질 용액에서 180~400 V까지 전압을 각각 인가하여 산화피막을 형성한 결과 180 V에서부터 미세기공을 형성하였으며, 인가전압이 증가할 수록 미세기공의 크기가 증가하였다. 300 V 미만에서는 아나타제상을 갖는 TiO_2 구조를, 300 V 이상에서는 아나타제상에 루틸상이 증가하였다.
3. 260 V~300 V 사이에서 Ca/P 비율이 1.5~1.8 정도의 비율을 가졌고 인가전압이 증가할수록 비율은 증가하였다. 특히 265 V에서 1.6 정도의 뼈와 유사한 비율을 가졌으며, 그 이상에서는 TiO_2 피막에서의 균열을 발견할 수 있었다.
4. 전기화학적방법으로 265 V로 양극산화한 표면에 칼슘포스페이트를 형성한 결과, 5 mM의 낮은 농도에서는 나노크기의 칼슘포스페이트가 형성되었으며, 양극산화 기공 주변에 전체적으로 분포되었다. 20 mM의 농도에서는 마이크로 사이즈를 갖는 칼슘포스페이트가 형성되었고, 양극산화 포어를 관찰 할 수 없었다. 두 가지 조건 모두 결정화된 HA를 나타내었다.
5. MC3TC-E1 cell을 이용하여 MTT 분석 결과, 전기화학적으로 양극산화 표면에 코팅된 HA 조건이 양극산화 및 무처리 조건보다 더 높은 세포증식율을 보였다.

결론적으로 전기화학증착법을 이용하여 HA를 코팅한 결과, 전해질 농도에 따라 칼슘포스페이트 크기를 제어할 수 있으며, 양극산화 기공내부까지도 형성되어 생체 적합성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

- 참고 문헌 -

1. M Niimi (1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Sci Eng A* 243:231-236.
2. JE Davies, B Lowenberg, A Shinga (1990). The bone-titanium interface *in vitro*. *J Biomed Mat Res* 24:1289-1306.
3. D Krupa, J Baszkiewicz, JA Kozibowski, Barcz A, JW Sobzak, A Bilinski, MD Lewandowska-Szumiel, B Rajchel (2001). Effect of calcium-ion implantation on the corrosion resistance and biocompatibility of titanium. *Biomaterials* 22:2139-2151.
4. XY Liu, KC Paul, CX Ding (2004) Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Mater Sci Eng R* 47:49-121.
5. CG Moran, TC Horton (2000). Total knee replacement: the Joint of the decade. *BMJ* 320:820.
6. E Giglio, MR Guascito, L Sabbatin, G Zambonin (2001). Electropolymerization of pyrrole on titanium substrates for the future development of new biomaterials surfaces. *Biomaterials* 22:2609-2616
7. 김태영, 손원우, 권태엽, 강인규, 김교한 (2002). 전기화학법에 의한 Ti 양극산화피막의 특성. *대한치과기재학회지* 29:253-261
8. S Ban, K Matsuo, N Mizutani, J Hasegawa (1999). Hydrothermal-electrochemical deposition of calcium phosphates on various metals. *Dent Mater Jour* 18:259-270
9. K Groot, R Geesink, Klein CPAT, P Serekian (1987). Plasma sprayed coatings of hydroxyapatite. *J Biomed Mater Res* 21:1375-1381.
10. T Hanawa, K Asami, K Asaoka (1996). Microdissolution of calcium ions

- from calcium-ion-implanted titanium. *Corros Sci* 38:1579-1594.
11. HC Choe, YM Ko (2005) Effects of HA/TiN coated film on the surface activation of bone plate alloys. *Mater Sci Forum* 475-479:2287-2290
 12. A Wennerberg, T Albrektsson, B Anderson (1993). Design and surface characteristics of 13 commercially available oral implant systems. *J Oral Maxillofac Implants* 8:622-633.
 13. K de Groot, R Geesink (1987). Plasma sprayed coatings of hydroxylapatite *J Biomed Mater Res* 21:1375-1381.
 14. BC Wang, TM Lee, E Chang, CY Yang (1993). The shear strength and the failure mode of plasma-sprayed hydroxyapatite coating to bone: The effect of coating thickness *J Biomed Mater Res* 27:1315-1327.
 15. M Long, HJ Rack (1998) Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective *Biomaterials* 19:1621-1639
 16. Y Okazaki, Y Ito, K Kyo, T Tateisi (1996). Corrosion resistance and corrosion fatigue strength of new titanium alloys for medical implants without V and Al *Mater Sci Eng A* 213:138-147
 17. DR Sumner, TM Tumer, R Igloria, RM Urban, JO Galante (1998). Functional adaptation and ingrowth of bone vary as a function of hip implant stiffness *J Biomechanics* 31:909-917
 18. MJ Donachie(1982). Titanium and Titanium Alloys Source Book, *ASM, Metals Park, Ohio*, 3
 19. R Boyer, G Welsch and EW Collings(1994). Materials properties of Handbook, *Titanium alloys, ASMI*.
 20. C Chenglin, Z Jingchuan, Y Zhongda, L Pinghua (2003). Optimal design and fabrication of hydroxyapatite - Ti asymmetrical functionally graded biomaterial. *Mater Sci Eng A* 348:244.
 21. B Kasemo, J Lausmaa (1988). Biomaterials and implant surface : a surface

- science approach *Int J Oral Maxillofac Implant* 3 247
22. U Diebold (2003) The surface science of titanium dioxide *Sur Sci Rep* 48 53
 23. X Liu, PK Chub,, Chuanxian Ding(2004). Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications *Mater. Sci Eng R* 47 49 - 121
 24. P Kurze, W Krysmann, H G Schneider (1986). Application Fields of ANOF Layers and Composites. *Cryst Res Technol* 21:1603-1609
 23. S Ban, S Mauno (1995). Effect of temperature on electrochemical deposition of calcium phosphate coatings in a simulated body fluid *Biomaterials*. 16:977-981.
 24. FH Lin, TL, Harn and MH Hon (1989). A study on synthesized hydroxyapatite bioceramics, *Ceram. International* 15 351-356
 25. FCM Driessens (1982) Monographs in oral science 10 *Karger*
 26. KD Groot (1983) Bioceramics of calcium phosphate *CRC Press Inc.*
 27. RZ Legreros (1991) Calcium phosphates in oral biology and medicine, *Monographs Oral Sci* 15 *Karger*
 28. JC Elliot (1994) Structures and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphate, *Studies in Inorganic Chem* 18.
 29. LC Chow, ED Eanes (2001) Octacalcium phosphate *Karger*
 30. GE Merwin, (1990) Handbook of bioactiv ceramics, 1 *CRC Press* 323-328
 31. Y Yang, KH Kim, JL Ong (2005). A review on calcium phosphate coatings produced using a sputtering process-an alternative to plasma sparaying *Biomaterials* 26 327-337
 32. KA Gross, CC Berndt (1998) Thermal processing of hydroxyapatite for coating production. *J Biomed Mater Res* 39 580 - 587
 33. KA Gross, CCBerndt, H Herman (1998) Amorphous phase formation in

- plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *J Biomed Mater Res* 39 407-414.
34. H Li, KA Khor, P Cheang (2002) Titanium dioxide reinforced hydroxyapatite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spray. *Biomaterials* 23 85 - 91
 35. Y Yang, JL Ong (2003) Bond strength, compositional and structural properties of HA coating on Ti substrate, ZrO₂-coated Ti substrate, and TPS-coated Ti substrate. *J Biomed Mater Res* 64 509 - 516.
 36. Z Zyman, J Weng, X Liu, X Zhang, Z Ma (1993) Amorphous phase and morphological structure of hydroxyapatite plasma coatings. *Biomaterials* 14 225 - 228.
 37. S Tao, H Ji, C Ding (2000) Effect of vapor-flame treatment on plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *J Biomed Mater Res* 52 572 - 575.
 38. J Weng, X Liu, X Zhang, Z Ma, X Ji, Z Zyman (1993) Further studies on the plasma-sprayed amorphous phase in hydroxyapatite coatings and its deamorphization. *Biomaterials* 14 578 - 582.
 39. J Chen, JGC Wolke, KD Groot (1994) Microstructure and crystallinity in hydroxyapatite coatings. *Biomaterials* 15 396 - 399.
 40. Z Zyman, J Weng, X Liu, X Li, X Zhang (1994) Phase and structural changes in hydroxyapatite coatings under heat treatment. *Biomaterials* 15 151 - 155
 41. CM Roome, CD Adam (1995) Crystallite orientation and anisotropic strains in thermally sprayed hydroxyapatite coatings. *Biomaterials* 16 691 - 696.
 42. S. Ding (2003) Properties and immersion behavior of magnetron sputtered multi-layered hydroxyapatite/titanium composite coatings. *Biomaterials* 24 4233 - 4238
 43. S Ding, C Ju, JC Lin (1999) Characterization of hydroxyapatite and titanium coatings sputtered on Ti-6Al-4V substrate. *J Biomed Mater Res*

44. JGC Wolke, JPCM van der Waerden , HG Schaeken, JA Jansen (2003) In vivo dissolution behavior of various RF magnetron-sputtered Ca-P coatings on roughened titanium implants. *Biomaterials* 24 2623 - 2629.
45. C Massaro, MA Baker, F Cosentino, PA Ramires, S Klose, E Milella (2001) Surface and biological evaluation of hydroxyapatitebased coatings on titanium deposited by different techniques. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 58 651 - 657
46. JL Ong, LC Lucas (1994) Post-deposition heat treatment for ion beam sputter deposited calcium phosphate coatings. *Biomaterials* 15 337 - 341.
47. JL Ong, LC Lucas LC, GN Raikar, JJ Weimer, JC Gregory (1994) Surface characterization of ion-beam sputter-deposited Ca-P coatings after in vitro immersion. *Col and Surf* 87 151 - 162.
48. JGC Wolke, K van Dijk, HG Schaeken, K de Groot, JA Jansen (1994) Study of the surface characteristics of magnetron-sputter calcium phosphate coatings. *J Biomed Mater Res* 28 1477 - 1484.
49. K van Dijk, HG Schaeken, JGC Wolke, CHM Maree, FHPM Habraken, J Verhoven, JA Jansen (1995) Influence of discharge power level on the properties of hydroxyapatite films deposited on Ti6Al4V with RF magnetron sputtering. *J Biomed Mater Res* 29 269 - 276.
50. K van Dijk, HG Schaeken, JGC Wolke, JA Jansen (1996) Influence of annealing temperature on RF magnetron sputtered calcium phosphate coatings. *Biomaterials* 17 405 - 410.
51. JG Wolke JG, JP van der Waerden, HG Schaeken, JA Jansen (2003) In vivo dissolution behavior of various RF magnetron-sputtered Ca-P coatings on roughened titanium implants. *Biomaterials* 24 2623 - 2629
52. L Cleries, E Martinez, JM Fernandez-Pradas, G Sardin, J Esteve J, JL

- Morenza (2000) Mechanical properties of calcium phosphate coatings deposited by laser ablation. *Biomaterials* 21 967 - 971
53. JM Fernandez-Pradas , L Cleries, E Martinez, G Sardin, J Esteve, JL Morenza (2001) Influence of thickness on the properties of hydroxyapatite coatings deposited by KrF laser ablation. *Biomaterials* 22:2171 - 2175.
54. H Zeng, WR Lacefield (2000) The study of surface transformation of pulsed laser deposited hydroxyapatite coatings. *J Biomed Mater Res* 50 239 - 247.
55. M Yoshinari, Y Ohshiro, T Derand (1994) Thin hydroxyapatite coating produced by the ion beam dynamic mixing method. *Biomaterials* 15 529 - 535.
56. W Weng, JL Baptista (1998) Alkoxide route for preparing hydroxyapatite and its coatings. *Biomaterials* 19 125 - 131.
57. J Choi, D Bogdanski, M Koller, SA Esenwein, D Muller, G Muhr, M Epple (2003) Calcium phosphate coating of nickel-titanium shape-memory alloys. Coating procedure and adherence of leukocytes and platelets. *Biomaterials* 24 3689 - 3696.
58. D Shi, G Jiang, J Bauer (2002) The effect of structural characteristics on the in vitro bioactivity of hydroxyapatite. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 63 71 - 78.
59. G Jiang, D Shi (1998) Coating of hydroxyapatite on highly porous Al₂O₃ substrate for bone substitutes. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 43 77 - 81.
60. AA Campbell, L Song, XS Li, BJ Nelson, C Bottoni, DE Brooks, ES DeJong (2000) Development, characterization, and antimicrobial efficacy of hydroxyapatite-chlorhexidine coatings produced by surface-induced mineralization. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 53 400 - 407
61. P Li, K Grrot, T Kokubo (1996) Bioactive Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₄-TiO₂ composite

- coating prepared by sol-gel process. *J Sol-Gel Sci Technol* 7 27 - 34.
62. M Manso, M Langlet, C Jimenez, JM Martinez-Duart (2002) Microstructural study of aerosol-gel derived hydroxyapatite coatings. *Biomol Eng* 19 63 - 66.
63. D Liu, Q Yang, T Troczynski (2002) Sol-gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. *Biomaterials* 23 691 - 698.
64. CS Chai, KA Gross, B Ben-Nissan (1998) Critical ageing of hydroxyapatite sol-gel solutions. *Biomaterials* 19 2291 - 2296.
65. P Ducheyne, W Van Raemdonck, JC Heughebaert, M Heughebaert (1986) Structural analysis of hydroxyapatite coatings on titanium. *Biomaterials* 7 97 - 103
66. Y Han, K Xu, J Lu, Z Wu (1999) The structural characteristics and mechanical behaviors of nonstoichiometric apatite coatings sintered in air atmosphere. *J Biomed Mater Res* 45: 198 - 203.
67. Y Han, T Fu, J Lu, K Xu (2001) Characterization and stability of hydroxyapatite coatings prepared by an electrodeposition and alkaline-treatment process. *J Biomed Mater Res* 54 96 - 101.
68. X Zhu, K Kim, Y Jeong. Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterials. *Biomaterials* 22 2199 - 206.
69. LA De Sena, MC de Andrade, AM Rossi, GDA Soares (2002) Hydroxyapatite deposition by electrophoresis on titanium sheets with different surface finishing. *J Biomed Mater Res* 60 1 - 7.
70. J Ma, C Wang, KW Peng (2003) Electrophoretic deposition of porous hydroxyapatite scaffold. *Biomaterials* 24 3505 - 3510.
71. X Nie, A Leyland, A Matthews, JC Jiang, EI Meletis (2001) Effects of solution pH and electrical parameters on hydroxyapatite coatings deposited by a plasma-assisted electrophoresis technique. *J Biomed Mater Res* 57

- 612 - 618.
72. M Manso, C Jimenez, C Morant, P Herrero, JM Martinez-Duart (2000) Electrodeposition of hydroxyapatite coatings in basic conditions. *Biomaterials* 21 1755 - 1761.
73. P Habibovic, F Barrere, CA van Blitterswijk, K de Groot, P Layrolle (2002) Biomimetic hydroxyapatite coating on metal implants. *J Am Ceramic Soc* 85 517 - 522.
74. AL Oliveira, C Elvira, RL Reis, B Vazquez, J San Roman (1999) Surface modification tailors the characteristics of biomimetic nucleated on starch-based polymers. *J Mater Sci: Mater Med* 10 827 - 835.
75. P Li, C Ohtsuki, T Kokubo, K Nakanishi, N Soga N (1992) Apatite formation induced by silica gel in a simulated body fluid. *J Am Ceramic Soc* 75 2094 - 2097
76. H Wie, H Hero, T Solheim (1998) Hot isostatic pressing-processed hydroxyapatite-coated titanium implants: light microscopic and scanning electron microscopy investigations. *Int J Oral Maxillofac Implants* 13 837 - 844.
76. B Leõn, JA Jason (2008). Thin calcium phosphate coatings for medical implant *Spinger* 216-261
77. S Roessler, R Born, D Scharnweber, H Worch, A Sewing M Dard (2001). Biomimetic coatings functionalized with adhesion peptides for dental implants *J Mater Sci Mater Med* 12 871-877
78. T Kokubo, HM Kim, M Kawashita (2003). Novel bioactive materials with different mechanical properties *Biomaterials* 24 2161-2175
79. S Lin, RZ Legeros, JP, Legeros (2003). Adherent octacalciumphosphate coating on titanium alloy using modulated electrochemical deposition method *J Biomed Mater Res A* 66 819-828

80. JB. Foreword (1987). *Corrosion. ed.* by Shreir. L., et al., 2th, 16.
81. JR Scully (1987). Electrochemical methods of corrosion testing. *Metals handbook*, ed. by Baker. H., et al., 9th eds., *Corrosion* 13:212.
82. Wf Ho, CP Ju and JH Chern Lin (1999) Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. *Biomaterials* 20:2115.
83. A Kaminska, A Sionkowska (1996) Effect of UV radiation on the infrared spectra of collagen *Polym Degrad Stabil* 51 19-26.
84. AL Bacarella, HS Gadiyar, AL Sutton(1981). Anodic Film Growth on Titanium at Temperatures from 200° to 257°C. *J Electrochem Soc* 128:1531-1537.
85. NA Sato (1971) A theory for breakdown of anodic oxide films on metals. *Electrochim Acta* 16:1683-1692.
86. YT Sul, CB Johansson K Roser, T Albretsson (2002) Qualitative and quantitative observations of bone tissue reation to anodised implants *Biomaterials*. 23 1809-1817.
87. 김성중, 최진섭 (2007) 양극산화를 이용한 다공성 타이타니아 제조 및 임플란트 적용기술 *세라미스트* 4 18-27.
88. LH Li, YM Kong, HW Kim, YW Kim HE Kim, SJ, Heo, JY Koak (2004) Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation. *Biomaterials* (25) 2867-2875
89. DM Brunette,P Tengvall, M Textor, P Thomsen, (2001) Titanium in medicine. *Spriger*
90. AK Shukla, R Balasubramaniam, S Bharagava (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* 2005:144-152.
91. N Ibris and JCM Rosca (2002) EIS study of Ti and its alloys in biological media *J. Electroanalytical Chem* 471:109.

92. 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.
93. 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.
94. AK Shukla, R balasubramaniam and S Bhargava (2005) Properties of passive film on CP-Titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4Al-29Nb alloys in simulated human body conditions. *Intermetallics* 13:631.
95. J Pan, D Thierry and C Leygraf (1996) Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochim Acta* 41:1147.
96. BH Lee, YD Kim, JH Shin, KH Lee (2002) Surface modification by alkali and heat treatments in titanium alloys. *J Biomed Mater Res* 61 466 - 473.
97. A Kar, KS Raja, M Misra (2006) Electrodeposition of hydroxyapatite onto nanotubular TiO₂ for implant applications. *Sur Coat Tech* 201 3723-3731.
98. S Oh, RR Finones, C Daraio, L Chen, S Jin (2005) Growth of nano-scale hydroxyapatite using chemically treated titanium oxide nanotubes *Biomaterials* 26 4938-4943.
99. P Zeggel (2000) Bioactive calcium phosphate coatings for dental implants : a summarizing characterization of BONIT-FBR *Int Mag Oral Implantol* 1 52
100. YJ Lim, Y Oshida, CJ Anders, MT Barco (2001) Surface treat characterization of variously treated titanium materials *Int J Oral Maxillofac Implant* 16 333.
101. SH Kwon, YK Jun, SH Hong, HE Kim (2003) Synthesis and dissolution behavior of β -TCP and HA/ β -TCP composite powders *J Eur Ceram Soc* 23 1039-1045.

저작물 이용 허락서

학 과	광응용공학	학 번	20087561	과 정	박사
성 명	한글: 이 강 한문: 李 康 영문: LEE KANG				
주 소	광주광역시 북구 문흥동 금호아파트 101동 406호				
연락처	E-MAIL : iron76@nate.com				
논문제목	한글 : 전기화학증착법으로 수산화인회석을 Ti 합금의 표면특성 및 생체적 합성 영어 : Surface characteristics and Biocompatibility of Hydroxyapatite coated Ti alloys by Electrochemical deposition				

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 의사 표시가 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(O) 반대()

2010 년 08 월 25 일

저작자: 이 강 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하