

Ti-6Al-7Nb 합금의 표면 활성화에 미치는 양극산화 공정조건의 영향

권오성 · 류경호* · 박광범** · 이민호*** · 배태성*** · 이오연

전북대학교 공과대학 신소재공학부

*광주미르치과병원

**대구미르치과병원

***전북대학교 치과대학 치과생체재료학교실

Effect of Anodizing Process Conditions on Surface Activation of Ti-6Al-7Nb Alloy

O.S. Kwon, G.H. Roo*, G.B. Park**, M.H. Lee***, T.S. Bae*** and O.Y. Lee

School of Advanced Materials Engineering, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

*Gwangju Mir Dental Hospital, Gwangju 502-864, Korea

**Daegu Mir Dental Hospital, Daegu 700-412, Korea

***Department of Dental Biomaterials, School of Dentistry, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

Abstract : This study was performed to investigate whether the bioactivity of the anodized and hydrothermally treated Ti-6Al-7Nb alloy were affected by the process conditions of anodic oxidation. Anodizing was performed at a current density of 5~50 mA/cm² in up to 240~300 V in electrolyte solutions containing DL- α -glycerophosphate(DL- α -GP) and calcium acetate (CA). Hydrothermal treatment was done at 300°C for 2 hours to produce hydroxyapatite (HA) for bioactivity. Bioactivity was evaluated from surface activation layer formed on the surfaces in a Hanks' solution with pH 7.4 at 36.5°C for 30 days. The size of micropores and the thickness of oxide film were increased by increasing the spark forming voltage, and more complex oxide layers were formed. HA crystals were observed on the anodic oxide film after hydrothermal treatment at 300°C for 2 hours. The anodic oxide films were composed of strong anatase peak and rutile peak, and showed the increase in intensity of anatase peak after hydrothermal treatment. When electrolyte composition, voltage and current density were increased, the deposited HA crystals showed a fine shapes. Bioactivity in Hanks' solution was accelerated when the oxide films were composed of strong anatase peak with rutile peak. Oxide layers selectively showed surface activity at the pertinent electrolyte composition. When voltage and current density were increased, the surface activity was increased. The amount of Ca and P was increased in surface having bioactivity in Hanks' solution.

(Received December 1, 2004)

Key words : Bioactivity, Anodizing, Hydrothermal treatment, Hydroxyapatite, Ti-6Al-7Nb

1. 서 론

티타늄과 티타늄 합금은 우수한 생체적합성 때문에 정형외과와 치과 분야의 임플란트 재료로 널리 사용되고 있는 금속재료이다. 티타늄과 티타늄 합금의 뛰어난 내식성과 생체적합성은 산화환경에서 빠르게 형성되는 표면 산화물 층에서 기인한다. 대기 중에서 자연적으로 생성되는 얇은 산화물 층은 화학적으로나 열역학적으로 안정한 TiO₂ rutile 구조가 주를 이루며, 유사체액에서 낮은 용해도를 가지므로 염증이나 독성 반응을 보이지 않는다. 이러한 안정한 TiO₂ rutile 구조는 생체 내에서 불활성의 특성을 나타내어 생체에 적합하지만 치료기간의 단축을 위하여 피막 층의 생체활성과 골 전도성을 개선하기 위한 표면처리가 필요하다.

이러한 표면처리 방법 중 플라즈마 코팅 방법은 생체활성의 특성을 보이는 하이드록시아파타이트(HA) 분말을 플라즈마를 이용하여 코팅하는 방법으로, 10,000°C 이상의 초고온 플라즈마로 용해 분사하는 과정에서 결정상의 상당 부분이 무정형이나 불완

전한 구조로 변화되어 매식 후 피막의 용해가 일어나거나 하부 금속과의 계면에 균열의 생성 및 용착된 입자가 탈락 하는 등의 문제점이 보고되었다^{1,2)}. 이러한 문제점을 개선하고자 최근에 HA를 피복한 것과 유사한 효과를 보이면서도 박리가 일어나기 어려운 피막 층을 형성하기 위해 알칼리 금속이온을 함유하는 전해질 수용액으로 처리하는 방법^{3,5)}, 이온빔을 이용하여 칼슘이온을 임플란트 표면에 주입하는 방법^{6,7)}, 유사체액 중에서 전기화학적으로 처리하는 방법^{8,9)} 등이 검토되어 왔다.

알칼리 금속이온을 함유하는 전해질 수용액에 침적하는 방법은 티타늄 임플란트 표면에 수화 티타니아 겔 층을 형성하여 아파타이트의 석출을 촉진하고 있지만, 겔 층의 치밀화와 함께 티타늄 기질과의 강한 결합을 유도하기 위해서는 부가적인 열처리가 요구된다. 이온주입법은 이온빔을 이용하여 칼슘이온을 주입하는 방법으로 주입한 칼슘이온이 매개가 되어 골조직과의 결합을 촉진하지만 칼슘이온의 주입과 균일한 피막을 형성하는데 많은 문제점이 있다. 유사체액 중에서 전기화학적으로 인산칼슘을 코팅 처리하는 방법은 재료의 형상에 관계없이 균일한 피막을 형성할 수 있고 전류를 조절하여 피막의 두께 조절이 가능하다는 장점 등으로 도입되었지만, 하부기판에 대한 결합력이 낮을 뿐만 아니라 인산칼슘 이외의 물질이 흡착되는 것이 단점으

Corresponding author : Tae Seong Bae

[Tel.: 82-63-270-4040, E-mail: bts@moak.chonbuk.ac.kr]

로 지적되었다.

본 연구에서 적용한 불꽃방전 양극산화 법은 전기화학적 표면 처리 방법의 일종으로 시편의 형상에 관계없이 전해액의 종류에 따라 다양한 특성을 갖는 피막의 형성이 가능하다. 이 피막 형성법은 양극전위, 전해질 조성, 온도 및 전류밀도와 같은 공정인자의 조절에 의해 피막의 특성이 변화될 수 있으며, 부가적인 열수처리에 의해 피막 층에 이온 상태로 존재하는 칼슘과 인을 HA 결정으로 부분 결정화를 유도하여 골 결합 특성을 개선할 수 있다. 이와 관련하여 Kweon 등^{10,11)}은 전해액 중의 CA(calcium acetate) 함량 증가는 HA 결정의 미세화를 이끌어, 미세화 된 HA 결정은 유사체액에서 빠른 활성을 갖는다고 하였다. 이들 연구 결과로 미루어 볼 때 티타늄 양극산화 피막의 활성도는 전해질의 조성 및 기타 공정인자 등의 조절에 의해 개선될 수 있을 것으로 생각된다.

임플란트 재료로서 순 티타늄은 높은 응력이 발생하는 부위에 적용하기에는 강도가 충분하지 않은 것으로 지적되어 티타늄 합금이 개발되어 왔다¹²⁾. 최근에 티타늄 대용재료로서 바나듐 원소의 독성이 문제가 된 Ti-6Al-4V 합금¹³⁾ 대신 생체 적합한 니오븀을 β 상 안정화 원소로 사용한 $\alpha+\beta$ 형 합금인 Ti-6Al-7Nb 합금과 같은 새로운 형태의 합금이 대용 합금으로서 고려되고 있으며¹⁴⁾, Ti-6Al-7Nb 합금은 Ti-6Al-4V 합금과 유사한 우수한 기계적 강도, 내마모성 및 내식성을 갖는 것으로 보고되고 있다¹⁵⁾.

본 연구에서는 고강도의 임플란트 재료로서 사용 가능성이 검토되고 있는 Ti-6Al-7Nb 합금의 생체적합성과 골 전도성 개선을 목적으로, Ca와 P를 함유하는 전해액에서 양극산화 처리한 후 열수 처리하여, 양극산화에 적용된 공정조건인 전해액 농도, 전류밀도 및 최종전압이 산화 피막의 표면 활성화에 미치는 영향을 조사하기 위해 유사체액에 침적하여 산화피막의 생체활성을 평가하였다.

2. 실험 방법

시편의 준비 및 표면처리

시편은 직경 16 mm의 Ti-6Al-7Nb 합금(T-Alloy Tough, GC, Japan) 환봉을 와이어 컷 가공기(α -OPiB, FANUC, Japan)를 사용하여 두께 2 mm로 절단하여 사용하였다. 시편의 절단면은 #220-#1000의 SiC 연마지를 사용하여 순차적으로 연마하였고, 증류수, 알콜 및 아세톤 용액으로 각각 5분간 초음파 세척한 다음, 50°C의 건조기에 24시간 이상 보관하여 표면처리 하였다. Ca와 P를 함유하는 다공질 산화피막을 형성시키기 위해 전해액은 증류수에 DL- α -glycerophosphate disodium salt hydrate (DL- α -GP)와 calcium acetate(CA)를 표 1과 같이 혼합하여 사용하였다. 양극산화는 설정한 전압까지는 정전류 모드로 작동하고 이후 정전류 모드에서 정전압 모드로 자동 전환되는 DC 정전원 장치(Kwangduck FA, Korea)를 사용하여 양극과 음극에 각각 준비한 시편과 백금판을 결선하고 표 1과 같은 조건으로 수행하였다. 양극산화 처리 후 열수처리는 피막층의 Ca와 P를 반응시켜 HA 결정의 석출을 유도하기 위해 고온·고압용 오토 클레이브(Ilshin Autoclave Co, Ltd, Korea)에 증류수를 채우고 온도 300°C, 증기압 8.8 MPa의 조건에서 행하였다.

Table 1. Conditions of anodic oxidation in experiment group ((a)-(j))

Group	Voltage (V)	c. d. (mA/cm ²)	Electrolyte composition (mol/L)	
			DL- α -GP	CA
(a)	300	5	0.02	0.2
(b)	"	10	"	"
(c)	"	30	"	"
(d)	"	50	"	"
(e)	240	30	0.02	0.2
(f)	280	"	"	"
(g)	320	"	"	"
(h)	300	30	0.04	0.2
(i)	"	"	0.02	0.3
(j)	"	"	0.02	0.4

In vitro 시험

시편의 생체활성 평가는 pH와 이온농도를 인체의 혈장과 유사하게 조절한 Hanks 용액에 침적하였다. 시편은 121°C에서 20분 동안 고압멸균 처리 후 유사체액에 침적하여 36.5°C로 유지되는 5% CO₂ 가스 분위기의 인큐베이터에 넣고 30일 동안 침적하였다. 또한 시험과정에서 유사체액의 농도변화를 방지하기 위해 2일 간격으로 용액을 교환하였다. 유사체액은 Hanks 용액(H2387, Sigma Chemical Co, USA)에 calcium chloride dihydrate 0.185 g/l, magnesium sulfate 0.09767 g/l, sodium hydrogen carbonate 0.350 g/l를 첨가하고 pH를 7.4로 조절하여 제조하였다.

표면 분석

처리 조건에 따른 피막 층의 형태학적 미세구조 및 두께는 주사전자현미경(SEM, JSM-6400, JEOL, Japan)으로, 피막 층의 성분분석은 에너지 분산 X-선 스펙트럼(EDX, Oxford, England)으로 조사하였다. 또한 피막 층에 존재하는 원소의 결정상 분석을 위해 Cu K α target을 장착한 X-선 회절기(D/max-2500, Rigaku, Japan)로 분석하였다. 표면 거칠기는 표면조도측정기(SV-3000, Mitutoyo, Japan)를 사용하여 cut off 치 0.25 mm의 조건에서 측정하였다. 표면원소의 화학조성 및 전자구조를 Al target이 장착된 X-선 광전자 분석기(XPS, MX-PEOBE, USA)로 분석하였다.

3. 결 과

그림 1은 표 1의 조건으로 양극산화한 시편의 주사전자 현미경 사진으로, 전류밀도의 변화에 따른 표면의 형태학적 미세구조는 거의 변화가 없었으며, 표면은 1~3 μ m 크기를 갖는 다공성의 피막을 나타내었다(그림 1(a),(b),(c),(d)). 다공성 피막에 존재하는 기공의 크기는 전압이 증가함에 따라 증가하였는데, 240 V에서는 ~1 μ m(e), 280 V에서는 1~2 μ m(f), 300 V 및 320 V에서는 1~3 μ m 이었다(c 및 g). 그러나 전해질 농도에 의한 영향은 거의 없었으며, 기공의 크기는 1~3 μ m의 다공성 피막 형태를 나타내었다. 또한 표면 거칠기는 전류밀도와 전압의 증가에 따라 증가하였으며, 전해질의 농도 변화에는 영향을 받지 않

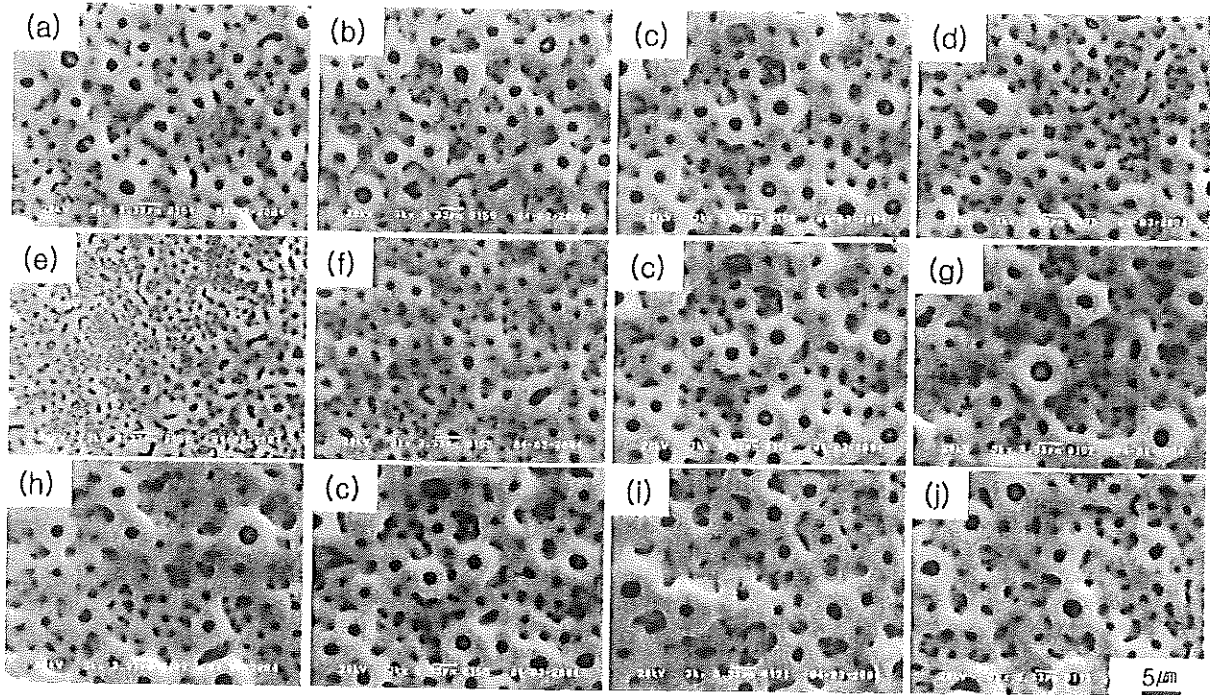


Fig. 1. SEM images of anodic oxide film((a)~(j)): conditions of Table 1).

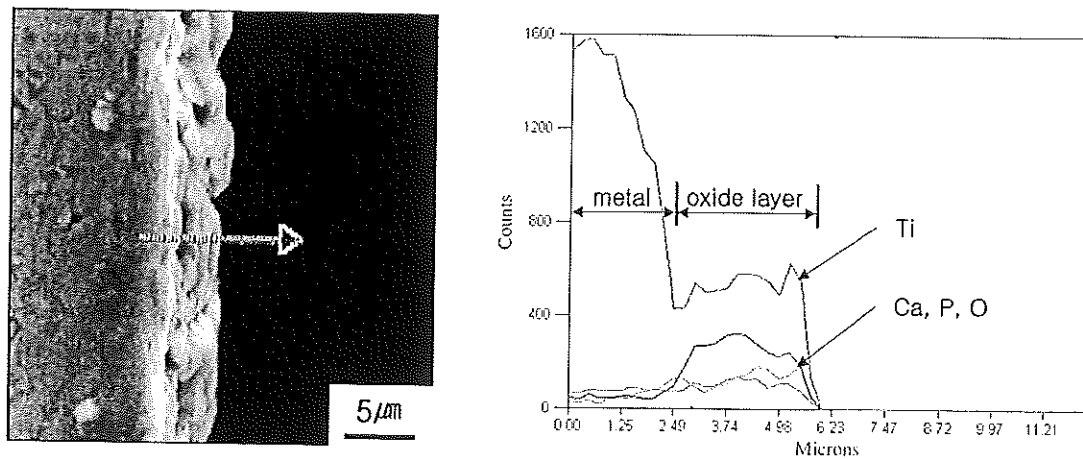


Fig. 2. Line scanning analysis data of cross section(anodized films at experiment group (c)).

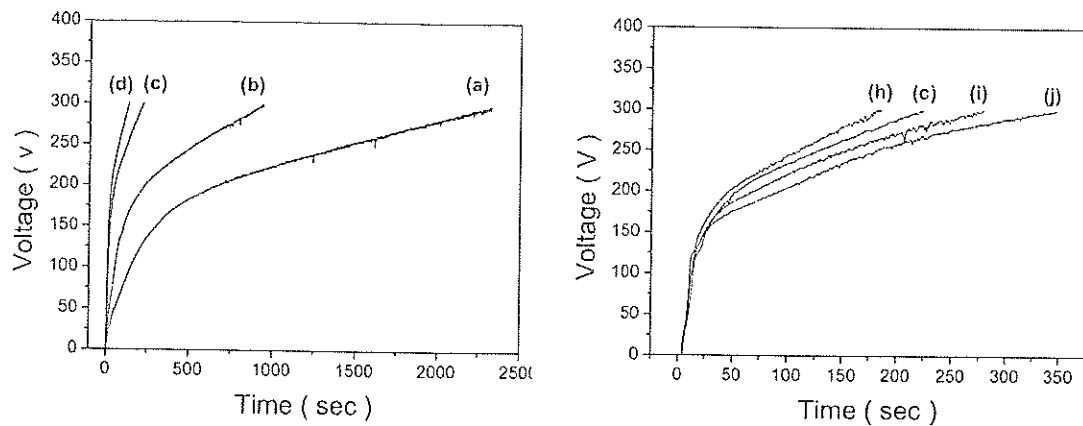


Fig. 3. Variations of anodizing time in experiment group((a), (b), (c), (d), (h), (i), (j) : conditions of Table 1).

았다. 그림 2는 표 1(j)의 조건으로 양극산화 처리한 피막단면을
선분석한 것으로 O, Ca, P 등을 함유한 3.5~4 μm 의 산화피막

층을 확인할 수 있었다.

그림 3은 양극산화시 전류밀도와 전해질 농도변화에 따른

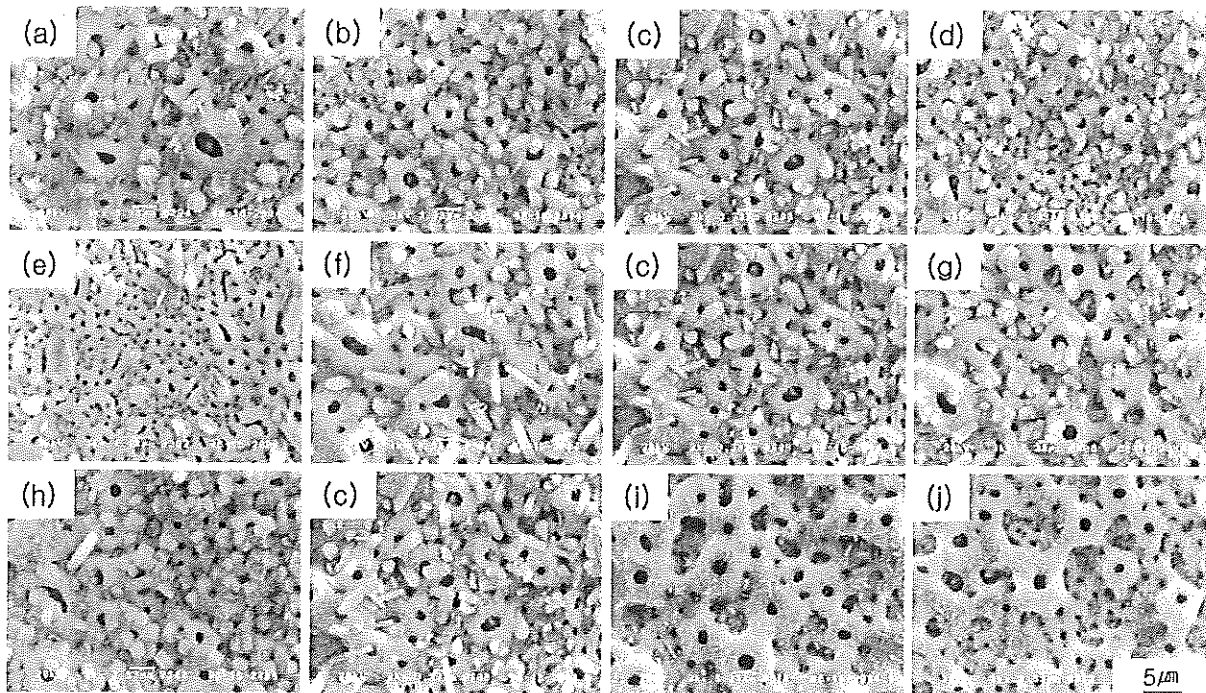


Fig. 4. SEM images of anodic oxide film after hydrothermal treatment for 2 hours((a)~(j): conditions of Table 1).

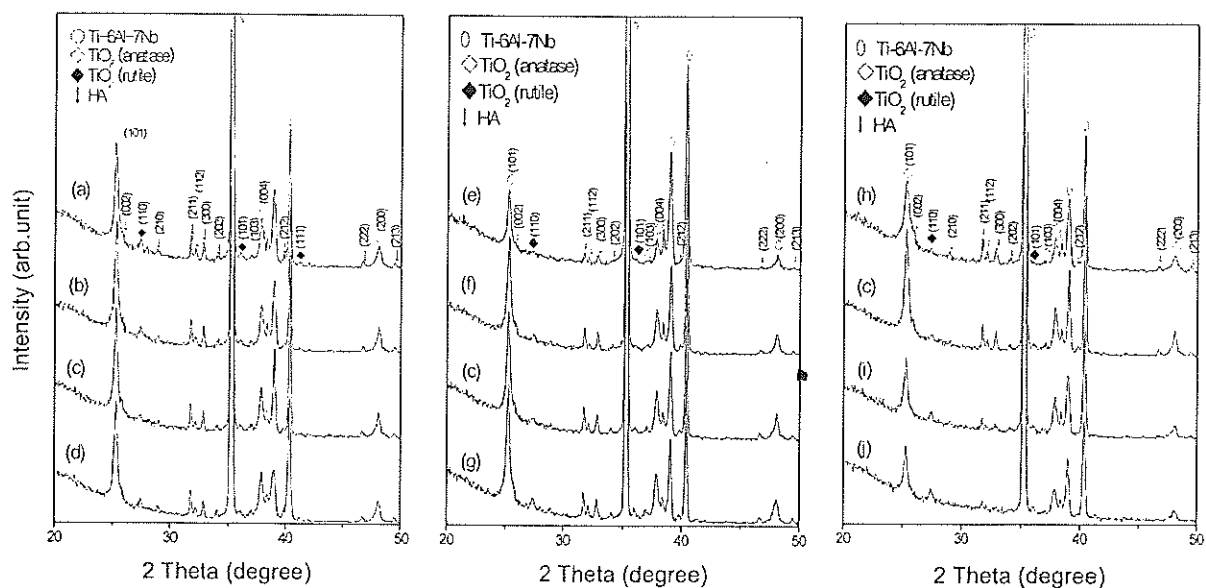


Fig. 5. XRD patterns of anodic oxide film after hydrothermal treatment for 2 hours((a)~(j): conditions of Table 1).

양극산화 시간과 전압의 변화를 나타낸 것으로, 최종전압 300 V에 도달하는데 5 mA/cm^2 , 10 mA/cm^2 , 30 mA/cm^2 및 50 mA/cm^2 의 전류밀도에서 각각 2,330, 940, 220 및 130초가 소요되어 최종전압에 도달하는 시간은 전류밀도의 증가에 의해 단축되었다. 전해질 농도의 변화에서 최종전압에 도달하는 시간은 그림 3의 (c)와 (h)와 같이 DL- α -GP 성분의 증가에 의해 처리 시간이 단축된 반면, 0.2, 0.3, 0.4 mol/l로 CA가 증가함에 따라 180, 275, 343초로 증가되었다.

그림 4는 양극산화 후 2시간 동안 열수처리한 시편의 주사전자 현미경 사진으로, 모든 조건에서 산화피막 위에 하이드록시아

파타이트(HA)가 석출하였음을 확인할 수 있었다. 전류밀도의 증가와 최종전압의 증가에 의해 HA 결정이 미세화되며, 전해질 농도의 변화에 의해서는 DL- α -GP 성분이 증가된 조건인 (h)에서 균일하고 조대한 정다각형의 HA 결정을, CA 성분이 증가된 조건, 즉 (i)와 (j)에서는 미세한 침상의 HA 결정을 보였다.

그림 5는 열수처리한 피막에 존재하는 결정상을 분석한 X선 회절상으로 TiO_2 anatase, TiO_2 rutile, HA 및 모재 Ti-6Al-7Nb 합금의 피크가 관찰되었다. 전류밀도의 변화에 의한 영향은 없었으며, 모든 전류밀도에서 TiO_2 anatase, TiO_2 rutile, HA 및 모재 Ti-6Al-7Nb 합금의 피크가 관찰되었다((a),(b),(c),(d)).

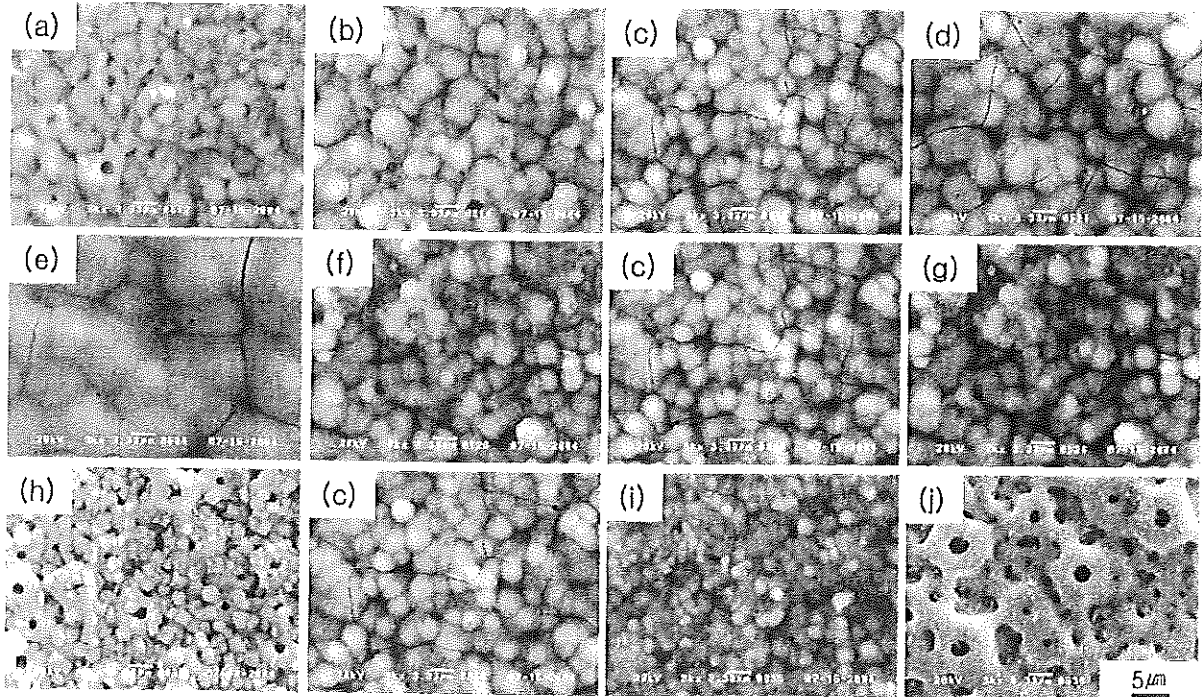


Fig. 6. SEM images of hydrothermally-treated anodic oxide film after immersed in Hanks' solution for 30 days((a)~(j): conditions of Table 1).

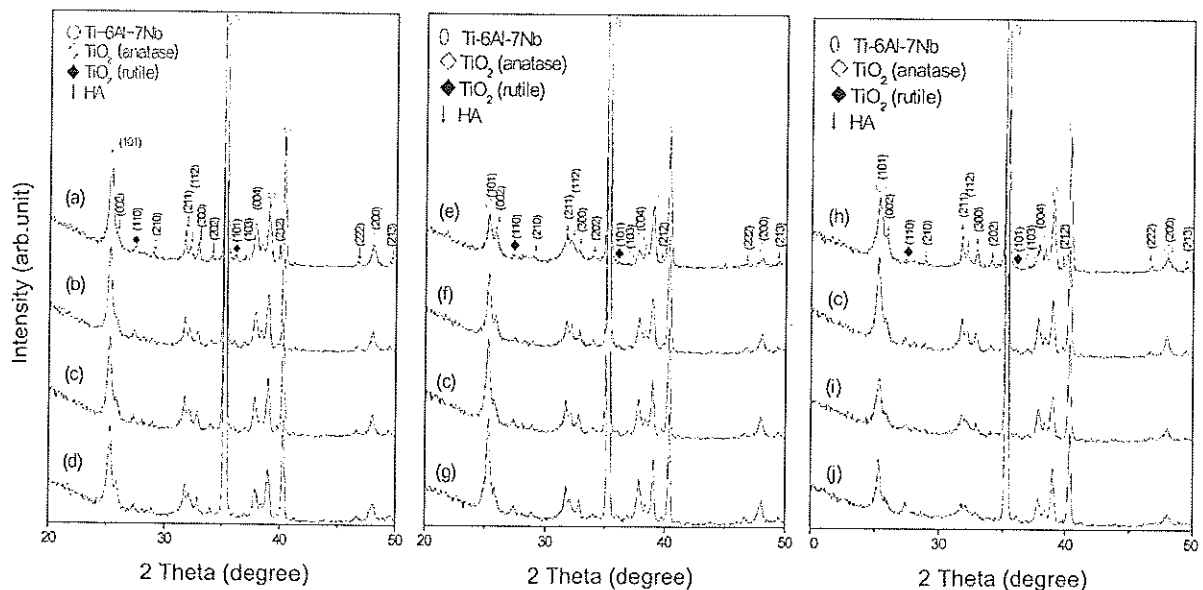


Fig. 7. XRD patterns of hydrothermally-treated anodic oxide film after immersed in Hanks' solution for 30 days((a)~(j): conditions of Table 1).

최종전압의 영향은 전압이 증가함에 따라 TiO_2 anatase, TiO_2 rutile 및 HA의 피크의 강도가 증가하는 경향을 보였다 ((e),(f),(c),(g)). 전해액 성분의 농도의 영향은 DL- α -GP 성분이 증가한 (h)의 조건에서는 강한 HA 결정의 피크를 보였으나 TiO_2 rutile의 피크는 관찰되지 않았으며, CA 성분이 증가함에 따라 HA 결정의 피크는 감소하고 TiO_2 rutile의 피크는 증가하였다((c),(i),(j)). 또한 TiO_2 anatase 피크는 (c) 조건에서 가장 강한 피크를 보였으며 CA 성분이 증가함에 따라 감소하였다 ((i),(j)).

그림 6은 표면처리한 시편의 생체활성을 평가하기 위하여 유사체액에 30일 동안 침적한 시편의 주사전자현미경 사진으로,

실험 조건에 따라 HA를 중심으로 돌기상을 이룬 인산칼슘의 활성층을 형성하였으며, 석출 형태는 차이를 보였고 (h)와 (j) 조건에서는 활성 층을 형성하지 않았다.

그림 7은 표면처리한 시편을 유사체액에 30일 동안 침적한 후 시편의 X선 회절상으로, 생체활성을 보인 피막은 열수처리한 피막의 결정 피크와 비교하여 전반적으로 피크강도가 상대적으로 감소하였으며, 2θ 값이 $31\sim 33^\circ$ 근방에서 HA 피크와 비정질 형태의 피크가 중첩되어 관찰되었다.

그림 8은 (c) 조건에서 처리 과정에 따른 시편 표면의 XRD 분석 결과이다. 양극산화 피막에서는 TiO_2 anatase와 TiO_2 rutile 피크를 확인할 수 있으며, 열수처리한 피막에서는 HA 피

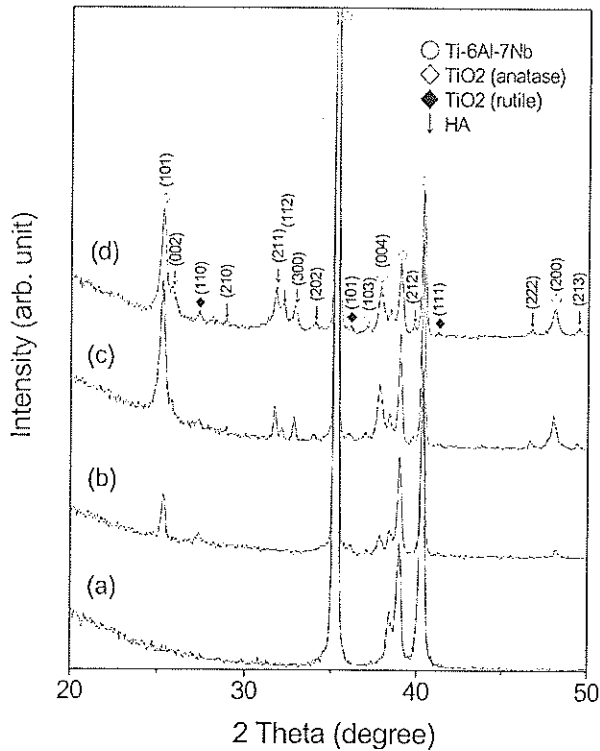


Fig. 8. XRD patterns of surface treated in experiment group (c). (a) Ti-6Al-7Nb alloy, (b) anodic oxide film, (c) hydrothermally-treated anodic oxide film for 2 hours, (d) hydrothermally-treated anodic oxide film after immersed in Hanks' solution for 30 days.

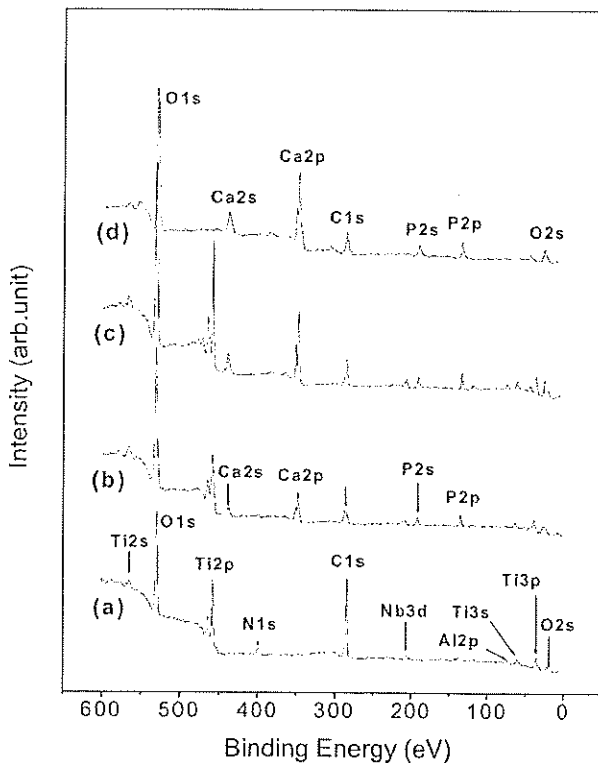


Fig. 9. XPS spectra of surface treated in experiment group (c). (a) Ti-6Al-7Nb alloy, (b) anodic oxide film, (c) hydrothermally-treated anodic oxide film for 2 hours, (d) hydrothermally-treated anodic oxide film after immersed in Hanks' solution for 30 days.

크가 새롭게 관찰되었고 TiO_2 anatase 피크강도가 상대적으로 증가함을 관찰할 수 있었다. 유사체액에 침적한 피막에서는 피막의 활성에 따라 2θ 값이 $31\sim 33^\circ$ 근방에서 HA 결정피크와 비정질 형태의 피크가 중첩되어 나타났다.

그림 9는 (c)의 조건에서 처리과정에 따른 피막의 성분을 X-선 광전자 분석한 것으로, 양극산화 피막에서는 모재에서 관찰되지 않은 Ca2p, Ca2s, P2p 및 P2s의 결합에너지를 갖는 피크가 관찰되었고, 열수처리 피막에서는 양극산화 피막에서 비하여 피크의 강도가 증가하였다. 유사체액에 침적한 후 피막은 활성층의 형성으로 모재 피크는 사라지고 Ca2p, Ca2s, Ca3s, P2p, P2s, O1s 및 O2s의 결합에너지를 갖는 피크가 관찰되었다.

4. 고 찰

우수한 생체적합성을 보이는 생체재료의 개발과 함께 이들 재료의 생체적합성 및 생체활성을 개선하기 위한 표면처리는 골과 임플란트 사이에서 기계적인 결합력과 화학적인 결합력을 증진시키는 데 그 목적이 있다. 임플란트의 표면 거칠기는 골과 임플란트 사이의 기계적인 결합력을 개선하는데 있어서 중요한 역할을 한다. Buser 등¹⁶⁾은 임플란트의 유지력은 골과 임플란트 사이의 접촉면적에 의존하므로 임플란트의 표면 형상과 거칠기는 유지력에 직접적으로 영향을 미칠 수 있다고 하였다. Larsson 등¹⁷⁾은 임플란트와 골 계면에서의 유지력은 기계적인 결합에 크게 의존하므로 비표면적이 클수록 더 높은 결합력을 얻을 수 있다고 하였다. 또한 Groessner-Schreiber 등¹⁸⁾은 티타늄 임플란트의 거친 다공질 표면은 미세적인 줄기세포의 성장을 가져오므로 유지력을 개선한다고 하였고, Albrektsson 등¹⁹⁾과 Chehroudi 등²⁰⁾은 임플란트 표면이 매끈할수록 더 두꺼운 섬유세포층이 형성된다고 하였다.

골과 임플란트의 기계적인 결합 뿐만 아니라 화학적인 결합을 유도할 수 있는 전기화학적 표면개질 방법의 일종인 양극산화 불꽃방전처리 기술은 시편의 형상에 구애를 받지 않고 전해액의 선택에 따라 다양한 특성을 갖는 피막을 형성할 수 있다. 특히, Ca와 P를 함유하는 전해액으로 처리한 경우에는 얇고 거친 다공질 TiO_2 층에 Ca와 P가 흡착되어 생체활성에 우수한 피막을 얻을 수 있다²¹⁾. 이러한 피막 형성법은 양극전위, 전해질 조성, 온도, 전류밀도와 같은 공정 인자의 조절에 의해 피막의 특성을 개선할 수 있으며, 부가적인 열수처리에 의해 피막층에 이온 상태로 존재하는 Ca와 P를 골 유사 하이드록시아파타이트(HA) 결정으로 부분 결정화를 유도하여 골 결합특성을 개선할 수 있는 특징이 있다.

본 연구에서 양극산화 불꽃방전 처리한 피막은 다공성의 산화 피막을 보였으며 기공크기는 전류밀도와 전해액 조성에 따라 큰 영향은 없었으나, 최종 전압에 의해서는 전압 증가에 따라 그 크기가 증가하였다(그림 1, 표 2). 그림 2와 그림 3에서는 피막의 단면과 피막을 형성하는데 걸리는 시간을 나타낸 것으로 표 2에서 보여주듯이 피막의 두께와 피막의 형성 시간은 서로 상관관계가 있음을 알 수 있다. 전류밀도가 증가함에 따라 피막의 두께는 감소하며 최종전압에 도달하는 처리시간도 감소함을 확인할 수 있으며, 전해액의 조건에서도 피막의 두께가 증가한 조성에서는 그 처리시간도 함께 증가하는 경향을 보였다. 그림

Table 2. Variations of thickness, pore size and roughness in anodized experiment group

Group	Pore size (μm)	Roughness ($R_a, \mu\text{m}$)	Thickness (μm)
(a)	~3	0.451	4.0
(b)	~3	0.467	3.5
(c)	~3	0.471	3.2
(d)	~3	0.478	2.8
(e)	~1	0.238	1.4
(f)	~2	0.376	2.4
(g)	~3	0.587	4.3
(h)	~3	0.608	3.0
(i)	~3	0.732	3.8
(j)	~3	0.476	4.1

3에서는 양극산화 불꽃방전 처리의 거동을 보여주고 있는 것으로서 breakdown 전압 이전에는 급격하게 전압이 상승한 후 breakdown 전압 이후 완만한 상승곡선을 이루며 일정 경사를 갖는 직선 구역을 보여주고 있다. 이러한 양극산화 거동과 형성된 피막의 특성을 고려하는 것은 인체에 적용하기에 적절한 피막 형성을 위한 기초 자료로 응용될 수 있다.

양극산화 후 열수처리한 피막은 표면처리 조건에 따라 여러 형태의 HA 결정 형상을 보여주고 있다(그림 4). HA 결정의 형태는 전류밀도 증가, 최종전압의 증가 및 전해질 CA의 함량 증가에 의해 미세화 되는 경향을 보였다. 열수처리한 피막을 X-선 회절분석한 그림에서는 전류밀도의 변화에 따른 차이가 나타나지 않았으며, 최종전압에 의해서는 전압의 증가에 의해 TiO_2 anatase 피크의 상대적 강도 증가와 HA 피크의 강도 증가가 관찰되었다. 또한 전해액 조건에서는 (c) 조건에서 가장 강한 TiO_2 anatase 피크가 나타났으며, CA의 증가에 의해 TiO_2 anatase 피크의 상대적 강도는 감소한 반면, TiO_2 rutile 피크의 상대적 강도는 증가 하였으며, (h) 조건에서는 TiO_2 rutile 피크는 관찰되지 않았다.

유사체액에서 양극산화 피막의 활성화는 anatase 구조의 산화피막이 유사체액 중에서 음전하를 띠게 되므로 Ca 이온을 흡수하게 되고, Ca 이온은 아파타이트를 생성하기 위해 PO_4 이온을 흡수하게 되므로 TiO_2 피막 층의 표면에 비정질상의 인산칼슘이 석출된다는 보고와^{22,24)} TiO_2 rutile (101) 결정면은 아파타이트 (002) 결정면과 관련을 가져 아파타이트 결정성장을 위한 핵이 될 수 있다는 보고를 고려할 때²⁵⁾ 생체활성을 보이는 HA 결정의 석출은 산화피막을 이루고 있는 TiO_2 결정구조에 의하여 영향 받음을 알 수 있다. 열수처리와 관련하여 Ishizawa 등²¹⁾은 Ca와 P를 함유하는 전해액으로 불꽃방전 양극산화 처리한 후 유사체액에 침적했을 때 불활성의 TiO_2 피막층 내에서 Ca와 P의 확산 및 HA로 결정화가 일어나는데 필요한 활성화 에너지가 커서 높은 안정성을 나타내기 때문에 피막 층에서 활성을 보이지 않는다고 하였다. TiO_2 피막층에 활성을 부여하기 위해서는 피막층 내에 이온 상태로 존재하는 Ca와 P를 고온 고압 하에서 -OH 기와 반응시켜 HA 결정의 석출을 유도해야 한다고 하였다.

유사체액에 침적한 경우에 전류밀도 조건들에서는 전체적으로 활성을 보였으며 전류밀도의 증가는 더 빠른 활성을 나타내었다.

이러한 현상은 X-선 회절 분석으로 관찰되지 않았지만 산화피막 위에 형성된 HA 결정이 좀더 미세화 되었기 때문이라고 생각한다. 최종전압 조건에 의해서는 전압의 증가에 의해 더 많은 활성을 보였는데 이것은 전압의 증가에 의해 HA 결정이 미세화 되고 피막에 더 강한 TiO_2 anatase 피크와 TiO_2 rutile의 피크를 유도했기 때문으로 생각한다. 전해액의 조건에 의한 영향은 전류밀도나 최종전압의 영향보다 더 크게 나타났으며, 이러한 결과는 열수처리 후 피막에 형성된 HA 결정 형상의 변화와 X-선 회절 분석에서 TiO_2 anatase와 TiO_2 rutile의 피크강도의 변화가 전류밀도나 전압에 의한 영향보다 더 큰 변화를 보인 것과 관련이 있는 것 같다. TiO_2 rutile 상이 존재하지 않은 (h) 조건에서는 조대한 HA 결정을 형성하였으나 활성을 보이지 않았으며, 약한 TiO_2 anatase와 HA 피크 및 강한 TiO_2 rutile 피크를 보인 (j) 조건에서도 활성을 보이지 않았다. 활성을 보인 (c) 조건에서는 TiO_2 rutile 결정상을 포함한 강한 TiO_2 anatase 결정상의 영향이며, (i)의 조건에서는 적절한 TiO_2 anatase와 TiO_2 rutile 결정상의 존재가 활성을 이끈 것으로 생각한다.

그림 8과 그림 9는 X-선 회절 및 X-선 광전자 분석한 결과로, 양극산화 단계에서는 TiO_2 anatase 및 TiO_2 rutile 결정 피크를 확인할 수 있으며, Ca2p, Ca2s, P2p 및 P2s의 결합에너지 보임으로서 양극산화에 의한 합금의 산화와 전해용액 중의 Ca와 P이 피막에 흡착되었음을 확인할 수 있는 결과이다. 열수처리 단계에서는 OH 분위기 하에서 열수처리에 의하여 형성된 HA 결정의 피크를 보여주고 있으며 Ca2s, Ca2p 및 P2p의 결합에너지를 갖는 피크가 강해짐을 관찰할 수 있었다. 이것은 열수처리에 의하여 피막표면에 Ca와 P가 HA를 형성하는데 기여했다고 생각한다. 유사체액 침적한 후에는 2 θ 가 31~33° 근방에서 HA 피크와 비정질상의 인산칼슘 피크가 중첩되어 나타나 표면활성을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 X-선 광전자 분석에서 모재 금속산화물의 피크가 사라지고 피막의 표면에 주로 Ca2s, Ca2p, P2s, P2p 및 이들 산화물 피크가 관찰됨으로서 피막의 표면에 Ca와 P로 이루어진 인산칼슘의 활성층이 형성되었음을 알 수 있는 결과와 동일하다.

5. 결 론

양극산화시의 공정조건인 전해액 농도, 전류밀도 및 최종전압이 산화 피막의 표면 활성화에 미치는 영향을 조사하기 위해 유사체액에 침적 후 산화피막의 생체활성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ti-6Al-7Nb 합금은 양극산화에 의하여 다공성 피막의 형성과 전해액 중의 Ca와 P가 흡착되었으며, 열수처리에 의하여 HA 결정이 피막표면에 석출하였다.
2. 석출한 HA 결정의 형태는 전류밀도와 최종전압이 증가함에 따라 미세화되었으며 전해액 중 CA의 농도가 증가함에 따라 미세화된 결정형태를 보였다.
3. 피막층에 형성된 기공크기는 전압의 증가에 따라, 표면 거칠기는 전압 및 전류밀도의 증가에 따라 증가하였으며, 피막층의 두께는 전압의 증가와 전류밀도의 감소에 따라 증가하는 양상을 보였다.

4. 유사체액 침적 후 생체활성은 전류밀도와 최종전압이 증가할수록 활성을 보였으며, DL- α -GP가 0.02 mol/l, CA가 0.2~0.3 mol/l에서 가장 우수한 활성을 나타내었다.

5. 피막의 활성은 TiO₂ anatase와 TiO₂ rutile의 구조의 존재와 열수처리에 의해 석출한 HA 결정의 형상에 의존한다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2004-000-10545-0) 지원으로 수행되었음.

REFERENCES

1. B. C. Wang, T. M. Lee, E. Chang and C. Y. Yang, *J. Biomed. Mater. Res.* **27**, 1315 (1993).
2. K. Hayashi, T. Inadome, T. Mashima and Y. Sugioka, *J. Biomed. Mater. Res.* **27**, 557 (1993).
3. T. Kokubo, F. Mijuji, H. M. Kim and T. Nakamura, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1127 (1996).
4. W. Q. Yan, T. Nakamura, M. Kobayashi, H. M. Kim and F. Mijuji, *J. Biomed. Mater. Res.* **37**, 267 (1996).
5. H. W. Chung, K. H. Choi, M. H. Lee and T. S. Bae, *J. Korean Res. Soc. Dent. Mater.* **26**, 269 (1999).
6. T. Hanawa, H. Ukai and K. Murakami, *J. Electron Spectrosc.* **63**, 347 (1993).
7. T. Hanawa, H. Ukai, K. Murakami and K. Asaoka, *Mater. Trans. JIM* **36**, 438 (1995).
8. P. Ducheyne, W. Van Raemdonck, J. C. Heughebaert and M. Heughebaert, *Biomaterials* **7**, 97 (1986).
9. S. Ban, S. Maruno, A. Harada, M. Hattori and K. Narita, *J. Hasegawa, Dent. Mater. J.* **15**, 31 (1996).
10. O. S. Kweon, D. H. Won, M. H. Lee, T. S. Bae and O. Y. Lee, *Biomaterials Research* **8**, 20 (2004).
11. O. S. Kwon, S. K. Choi, J. W. Moon, M. H. Lee, T. S. Bae and O. Y. Lee, *Korean J. Mater. Res.* **14**, 607 (2004).
12. T. Hirata, T. Nakamura, F. Takashima, T. Maruyama, M. Taira and J. Takahashi, *J. Oral. Rehab.* **28**, 773 (2001).
13. R. C. Browne, *Br. J. Ind. Med.* **12**, 57 (1955).
14. Z. Cai, T. Shafer, I. Watanabe, M. E. Nunn and T. Okabe, *Biomaterials* **24**, 213 (2003).
15. M. Long and H. J. Rack, *Biomaterials* **19**, 1621 (1998).
16. D. Buser, R. K. Schenk, S. Steinemann, J. P. Fiorellini, C. H. Fox and H. Stich, *J. Biomed. Mater. Res.* **25**, 889 (1991).
17. C. Larsson, P. Thomsen, B. O. Aronsson and *et al*, *Biomaterials* **17**, 605 (1996).
18. B. Groessner-Schreiber and R. S. Tuan, *J. Cell Sci.* **101**, 209 (1992).
19. T. Albrektsson, P-I. Branemark, H. A. Hansson and J. Lindstrom, *Acta. Orthop. Scand.* **52**, 155 (1981).
20. B. Chehroudi, T. R. L. Gould and D. M. Brunette, *J. Biomed. Mater. Res.* **23**, 1067 (1989).
21. H. Ishizawa and M. Ogino, *J. Biomed. Mater. Res.* **29**, 1071 (1995).
22. P. J. Li, C. Ohtsuki, T. Kokubo, K. Nakanishi, N. Soga and K. de Groot, *J. Biomed. Mater. Res.* **28**, 7 (1994).
23. B. C. Yang, J. Weng, X. D. Li and X. D. Zhang, *J. Biomed. Mater. Res.* **47**, 213 (1999).
24. H. Takadama, H. M. Kim, T. Kokubo and T. Nakamura, *J. Biomed. Mater. Res.* **55**, 185 (2001).
25. M. C. Bryan, *Nature* **260**, 727 (1976).