

양극산화와 석회화 전처리된 Ti-27Nb-10Ta-3.5Zr 합금의 생체활성도

전우용

광양보건대학교 치기공과

Bioactivity of Ti-27Nb-10Ta-3.5Zr Alloy Modified by Anodic Oxidation and Precalcification Treatments

Woo-Yong Jeon

Dept. of Dental Technology, Gwangyang Health College, Gwangyang, 545-703

(Received: Jul. 12, 2013; Revised: Aug. 26, 2013; Accepted: Aug. 26, 2013)

ABSTRACT

This study was performed to investigate the bioactivity of Ti-24Nb-17Ta-5Zr alloy modified by an anodic oxidation and an precalcification treatments. Ti-27Nb-10Ta-3.5Zr alloy was anodized to form the nanotubular TiO₂ layer. To increase the bioactivity, calcium phosphate deposition was carried out by an immersion treatment in 0.5 M CaHPO₄ solution at 90°C for 30 min. Bioactivities were evaluated by the apatite forming ability in simulated body fluid (SBF) for 10 days. Nanotubular TiO₂ layer showed the dense and self-organized structure. Nanotubes showed the separately connected tube structures and it was opened and enlarged as going down. The bioactivity of nanotubular TiO₂ layer on Ti-27Nb-10Ta-3.5Zr alloy was improved with precalcification treatment in 0.5 M CaHPO₄ at 90°C. These results suggest that the bioactivity of Ti-27Nb-10Ta-3.5Zr alloy could be improved with the formation of nanotubular TiO₂ layer and the precalcification treatment in 90°C 0.5 M CaHPO₄ solution.

Key words: Ti-27Nb-10Ta-3.5Zr alloy, nanotubular TiO₂ layer, precalcification treatment

서론

임플란트의 소재로서 순 타이타늄은 높은 응력이 발생하는 부위에는 그 강도가 충분하지 않은 것으로 지적되었으며(Kuroiwa와 Igarashi, 1998), 이러한 이유로 인해 그의 대용재료로서 강도와 내열성이 우수한 $\alpha+\beta$ 형인 Ti-6Al-4V 합금이 도입되었다(Cai 등, 2003; Iijima 등, 2003). 그렇지만, Ti-6Al-4V 합금은 합금 성분원소 중에 세포독성이 강한 V와 신경계 이상을 초래하는 Al이 포함되어 있어서 1990년대 중반부터 이 합금을 대체할 수 있는 합금 소재의 개발에 대한 많은 연구가 이루어졌다(Cai 등, 2003; Iijima 등, 2003; Eisenbarth 등, 2004). Ti-6Al-4V 합금의 또 다른 문제점의 하나는 사람의 뼈에 비해서 탄성계수가 높으므로 임플란트 식립 부위에서 응력차폐(stress shielding)로 인하여 골밀도가 감소하거나 골결합이 약화되는 등의 문제가 발생하였다. 이러한 문

제점을 개선하기 위해서, 근래 저탄성계수의 β 형 타이타늄 합금 소재의 개발에 관심이 집중되고 있다(Kuroda와 Niiomi, 2001; Eisenbarth 등, 2004; Warchomicka, 2006).

생체 불활성의 특성을 보이는 타이타늄 임플란트의 표면에 활성을 부여하기 위한 방법의 하나로서 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite: HAp)와 같은 생체활성의 세라믹 재료를 플라즈마 용사에 의해서 코팅하는 방법이 도입되었다. 이 방법은 타이타늄의 우수한 기계적 성질과 HAp의 골전도성을 겸비한 재료로서 각광을 받았으나, 기지의 타이타늄과 코팅층의 계면에서 박리가 일어나 임플란트의 실패를 초래하는 문제점을 보였다(Wang 등, 1993; Fini 등, 1999). 이러한 이유로 최근의 타이타늄 임플란트의 표면처리에 대한 연구에서는 HAp를 피복한 것과 유사한 효과를 가지면서도 피막층이 쉽게 손상되지 않는 표면처리 방법의 개발에 관심이 집중되고 있으며, 석회화 전처리법(precalcification treatment method)은 이러한 표면처리방법의 하나로서 평가되고 있다(Wen

등, 1997; Ma 등, 2008).

최근의 임플란트용 소재용 타이타늄 합금에 대한 연구는 생체적합성 및 생체골과의 동적 적합성 측면에서 독성반응을 보이는 원소를 함유하지 않는 β 형 타이타늄 합금 소재에 대한 연구가 널리 진행되고 있고(Eisenbarth 등, 2004; Sakaguchi 등, 2003; 2006; Warchomicka, 2006), 또한 나노기술이 발전하면서 타이타늄 임플란트의 표면구조를 나노구조로 변화시킴과 함께 골과의 결합을 촉진하기 위해 생체활성을 부여하는 방법에 대한 연구가 널리 진행되고 있다(Wen 등, 1997; Ma 등, 2008). 이에 본 연구에서는 Won 등(2010)이 개발한 저탄성계수를 갖는 임플란트 소재용 합금으로 소개한 Ti-27Nb-10Ta-3.5Zr 합금을 실험재료로 선택한 다음 표면구조를 나노구조로 변화시키기 위해서 glycerol 수용액에서 양극산화처리 하여 나노튜브 TiO₂ 층을 형성하였고, 또한 생체활성도를 개선하기 위해서 CaHPO₄ 수용액에서 석회화 전처리를 하였으며, 이들 표면처리의 영향을 조사하기 위해서 유사체액에 10일 동안 침적하고서 HAp의 석출 양상을 조사하였다.

연구재료 및 방법

1. 시험 시편의 제작

본 연구에서는 시료금속으로 순도 99.9%의 Ti, Nb, Ta 및 Zr (Pure Chemical Co, Japan)을 사용하였다. Ti-27Nb-10Ta-3.5Zr 합금을 제조하기 위해서 각각의 시료금속을 소정의 조성이 되도록 계량한 다음 비소모성 진공분위기의 아크용해로(Arc Skull Melting System, Acevacuum, Korea)에서 용해를 하였고, 합금조성의 균질화를 위해서 10회 뒤집어 가면서 반복 재용해하여 잉고트를 제조하였다. 준비된 잉고트는 합금조직의 균질화를 위해서 1200℃에서 4시간 동안 열처리를 하였고, 와이어가공기를 사용하여 20×10×1 mm 크기로 절단하여 시험 시편으로 사용하였다. 모든 시편은 표면을 균일화하기 위해서 #220-#1000 SiC 연마지로 순차적으로 연마하였고, 아세톤과 알코올 용액에서 각각 5분간 초음파 세척한 다음 탈 이온수로 세척하고 건조하였다.

2. 나노튜브 TiO₂ 층의 형성

준비한 모든 시험 시편은 표면층의 산화물을 제거하기 위해서 HNO₃ : HF : H₂O를 12 : 7 : 81로 혼합한 용액에 넣고 10초 동안 산세처리를 하였다. 나노튜브

TiO₂ 층을 형성하기 위해서 DC 정전원장치(Inverter Tech Co, Ltd, Korea)의 양극과 음극에 각각 준비한 시편과 백금판을 결선한 다음 인가전압 20 V, 전류밀도 20 mA/cm²의 조건에서 60분 동안 양극산화처리를 하였다.

3. 석회화 전처리 및 열처리

나노튜브 TiO₂ 층 형성 후 인산칼슘의 석출을 유도하기 위해서 90℃ 0.5 M CaHPO₄ 수용액에 30분 동안 침적하였다. 이어서 나노튜브 TiO₂ 층과 표면에 석출된 인산칼슘층의 구조적 안정화를 위해서 500℃에서 2시간 동안 열처리를 하였다.

4. 유사체액 침적시험

석회화 전처리 후 생체활성도를 조사하기 위해 시편을 pH와 무기이온 농도를 인간의 혈장과 유사하게 조절한 유사체액(simulated body fluid: SBF)에 침적하고서 HAp의 석출 양상을 조사하였다. 모든 시편은 120℃에서 20분 동안 고압멸균처리를 한 다음 SBF에 침적하였고, 37℃, 5% CO₂ 분위기 배양기에서 10일 동안 유지하였다. SBF는 시험과정에서 농도변화를 억제하기 위해 매일 교환하였다. SBF는 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 첨가하여 제조하였으며, 1N HCl 수용액을 사용하여 pH를 7.4로 조절하였다.

5. 표면분석

양극산화 처리하여 생성된 나노튜브 TiO₂ 층과 SBF 침적 후 생성된 HAp의 형태학적 미세구조를 전계방사주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope: FESEM, S800, Hitachi, Japan)으로 관찰하였고, 원소의 농도 변화를 X-선 스펙트럼(EDS, Bruker, Germany)으로 분석하였다.

결 과

Fig. 1은 1 wt% NH₄F와 20 wt% H₂O를 함유하는 조성의 glycerol 용액에서 20 V의 전압을 60분 동안 인가하여 생성된 나노튜브구조의 TiO₂ 산화층 표면(a) 및 산화 피막층을 파괴시켜서 나노튜브를 길이방향에서 관찰(b) 한 FE-SEM 사진이다. 나노튜브들은 완전한 자가정

Table 1. Ca and P concentration after immersed in a SBF for 10 days

Group/Element	Ca (wt%)	P (wt%)	Ca/P (at%)
Anodized	0.25±0.03	-	-
Precalcified	10.12±0.91	6.13±0.43	1.27±0.11

렬 형태를 갖추었고, 각각의 튜브들은 서로간의 외벽이 결합되어 있는 상태의 튜브구조를 이루었다. 나노튜브들의 평균 직경과 길이는 각각 58.3 ± 8.3 nm와 1294.4 ± 14.7 nm를 보였다.

Fig. 2는 나노튜브층을 형성한 시편(a)과 90℃ 0.5 M CaHPO₄ 수용액에 30분 동안 침적 후 500℃에서 2시간 동안 열처리한 석회화 전처리한 표면(b)을 SBF에 10일 동안 침적한 후 FE-SEM으로 관찰한 표면 사진들이고, Table 1은 그들의 EDS 분석 결과이다. 양극산화처리군의 표면에서는 뚜렷한 변화를 보이지 않았지만, 석회화 전처리군의 표면에서는 HAp의 석출 초기단계에서 나타나는 돌기상 구조가 전체 표면에 걸쳐서 치밀하게 생성된 양상이 관찰되었으며, 그의 EDS 분석 결과에서는 HAp의 석출로 인해서 Ca와 P의 농도가 크게 증가된 결과를 보였다.

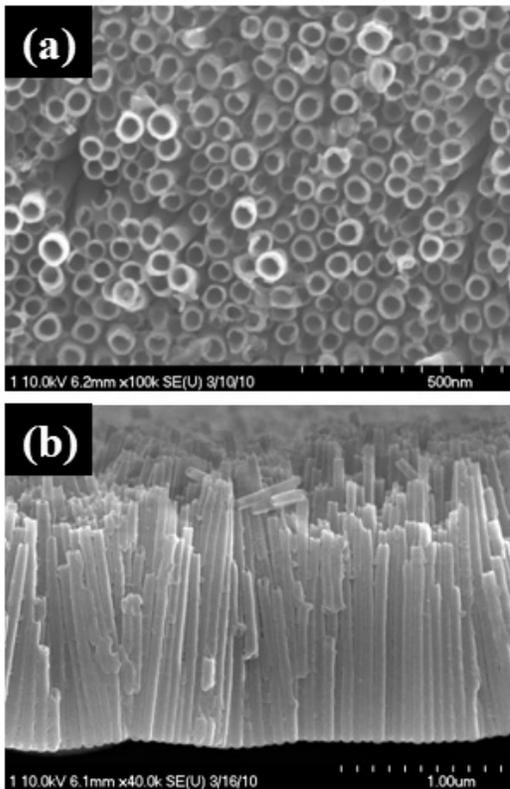


Fig. 1. FE-SEM images of nanotubular TiO₂ layer on Ti-27Nb-10Ta-3.5Zr alloy. (a) Top view (X200K), (b) Fractured nanotubular layer (X40K).

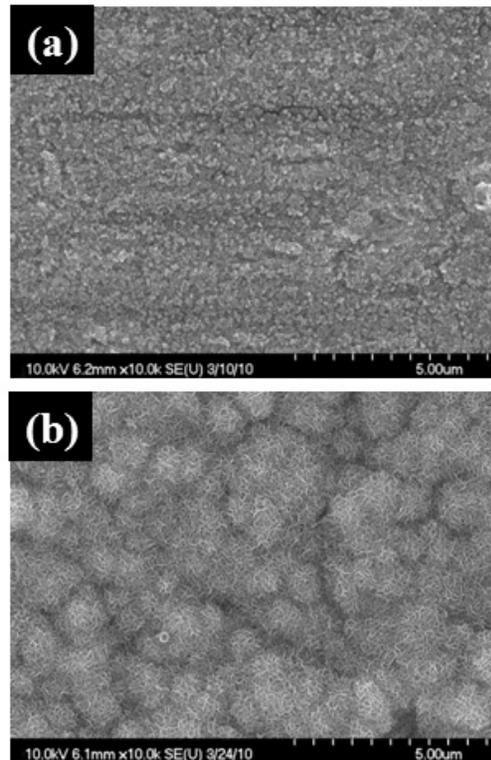


Fig. 2. FE-SEM images after immersion treatment in SBF for 10 days. (a) Anodized group (x10K), (b) Anodized and precalcified group (x10K).

고 찰

순 타이타늄은 동소변태를 일으키는 금속으로서, 882℃까지는 조밀육방격자(hexagonal close pack: hcp)의 α상이고, 그 이상의 온도에서는 체심입방격자(body centered cubic: bcc)의 β상으로 존재한다. 그렇지만, 타이타늄의 동소변태 온도는 첨가되는 합금원소에 따라서 높아지거나 낮아진다. α 안정화 원소는 타이타늄의 변태점 온도를 상승시켜서 평형상태도에서 α상 영역을 확대하는 효과가 있는 합금원소로서, Al, Sn, Ga, Ge, C, O, N 등이 있다. β 안정화 원소는 타이타늄의 변태점 온도를 떨어뜨려서 평형상태도에서 β상 영역을 확대하는 합금원소로서, Mo, V, Ta, Nb, Cr, Mn, Fe, Si, Co, Ni, Cu 등이 있다(Boyer 등, 1994). α형은 고온강도와 크리프 특성이 우수하고, 초저온 상태에서 인성은 β형보다

우수하다. 그렇지만, 냉간가공성이 취약하고, 열처리에 의한 기계적 성질의 변화가 어려운 것이 단점으로 지적되고 있다. β 형은 α 형에 비해서 탄성계수가 낮고, 기계가공성이 우수하며, 열처리에 의한 경화능이 큰 등의 장점을 갖고 있기 때문에 생체재료용으로 활발한 연구가 진행되고 있다(Lin 등, 1984; Sridhar과 Sarmal, 1988). β 안정화 원소 중 Mo, Nb, Ta 등은 생체적합성이 우수하고, 또한 이들 원소를 함유하는 합금 중 일부는 다른 종류의 합금들에 비해서 보다 뼈에 근접한 탄성계수를 가지므로 생체적합성이 우수한 β 형 합금의 개발을 위해서 이들 원소를 함유하는 합금에 대한 연구가 꾸준히 이루어지고 있다(Eisenbarth 등, 2004; Sakaguchi 등, 2003; 2006; Warchomicka, 2006). Sakaguchi 등(2003; 2006)은 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 합금의 인장과 피로특성이 우수하고, 골절부위에 매식하였을 때 우수한 골재생과 순 타이타늄에 준하는 수준의 생체적합성을 보인다고 보고하였고, Won 등(2010)은 Ti-27Nb-10Ta-3.5Zr 합금에서 탄성계수가 65.8 GPa로 낮으면서도 부식에 대한 저항성이 우수하다고 보고하였다.

양극산화처리에 의해서 타이타늄 및 그의 일부 합금의 표면에 나노튜브 TiO_2 층을 형성하는 연구는 전해질 수용액의 종류, 전압과 전류밀도, 처리시간 등에 따른 영향이 검토되어 왔다. Beranek 등(2003)은 1 M H_2SO_4 와 HF를 함유하는 전해액에서 20 V 전압을 인가하여 양극산화처리 하였을 때 HF 함량 0.15 wt%에서 24시간 처리한 군에서 가장 균일한 나노튜브가 형성되었으며, 처리시간을 20분과 10시간으로 변화시켰을 때 생성된 나노튜브의 길이는 각각 47 nm와 540 nm를 나타내어 처리시간에 의존하는 결과를 보인다고 하였다. Kaneco 등(2007)은 전류밀도를 10 mA/cm²에서 30 mA/cm²으로 변화시키기에 따라 TiO_2 나노튜브의 직경이 각각 30 nm에서 145 nm로 증가되어 전류밀도에 대한 의존성을 보인다고 하였고, Crawford 등(2007)은 1M/L H_2SO_4 용액에 0.1 mol/L NaF와 0.2 M/L $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 을 첨가하여 전해액을 준비한 다음 순 타이타늄을 양극산화 처리하였을 때 2시간 처리까지는 나노튜브 길이의 증가를 보인다고 하였다. Macak과 Schmuki(2006)는 ethylene glycol 이나 glycerol과 같은 유기용매에 0.5 wt% NH_4F 를 첨가하여 전해액을 준비한 다음 20 V 전압을 인가하여 양극산화 처리를 하였을 때, 전해질 수용액 온도를 0°C에서 40°C로 변화시키기에 따라서 나노튜브의 직경은 40 nm에서 60 nm로, 길이는 0.8 μm 에서 2.2 μm 로 증가되어 온도 의존성을 보인다고 하였다. 또한 Valota 등(2009)은 glycerol에 0.2 M NH_4F 를 첨가한 다음 물 함량을 1 vol%에서 50 vol%로 변화

시키기에 따라서 나노튜브 직경은 74 nm에서 124 nm로 증가된다고 보고하였다. 본 연구에서 1 wt% NH_4F 와 20 wt% H_2O 를 함유하는 glycerol 용액에서 전압 20 V, 전류밀도 30 mA/cm², 처리시간 60분의 조건에서 양극산화처리를 한 결과, Ti-27Nb-10Ta-3.5Zr 합금의 표면에는 완전한 자가정렬 형태를 갖춘 치밀한 구조의 나노튜브 TiO_2 층이 생성되었으며, 생성된 나노튜브들의 평균직경과 길이는 각각 58.3±8.3 nm와 1294.4±14.7 nm를 보였다. 임플란트 표면에 치밀하고 두꺼운 TiO_2 층이 형성되므로 생체적합성이 개선될 것으로 생각되며, 또한 나노튜브의 형성에 의해서 표면적이 크게 증가되므로 표면자유에너지 증가로 이어져서 골유착에 보다 유리하게 작용할 것으로 생각된다.

석회화 전처리법은 타이타늄 임플란트를 HAp의 주성분인 인산염과 칼슘 이온을 함유하는 수용액 중에서 처리하여 이들 이온과 산-염기 반응을 유도하는 표면처리 방법이다. Wen 등(1997)은 산-염기 반응에 의한 타이타늄 임플란트의 석회화 전처리는 골유사 아파타이트의 석출을 가속하는 효과적인 방법이라고 하였다. Feng 등(2002)은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 포화수용액에 침적하고 30분 끓인 다음 SCP (super saturated calcium phosphate solution)에 대한 침적시험 결과, 무처리 타이타늄에 비해서 HAp 석출이 촉진됨을 보고하였고, Ma 등(2008)은 양극산화처리를 하여서 TiO_2 나노튜브층을 형성하고서 0.5 M NaH_2PO_4 수용액 24시간 침적과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 포화 수용액 5시간 침적 후 SCP 용액에 2주 동안 침적한 결과, HAp 석출의 초기단계에서 나타나는 돌기상이 관찰됨을 보고하였다. 본 연구에서 Ti-27Nb-10Ta-3.5Zr 합금의 표면에 나노튜브 TiO_2 층을 형성한 다음 90°C 0.5 M CaHPO_4 수용액에 30분 동안 침적하여 석회화 전처리를 한 다음 유사체액에 10일 동안 침적한 결과, 아파타이트 석출의 초기단계에서 나타나는 돌기상의 치밀한 구조가 관찰되어 생체활성이 크게 개선되었음을 알 수 있었다.

결론

본 연구는 임플란트 소재로서 개발된 저탄성계수 β 형 Ti-27Nb-10Ta-3.5Zr 합금의 표면에 양극산화처리에 의하여 나노튜브 구조의 TiO_2 층을 형성한 다음 생체활성을 개선하기 위해 90°C 0.5 M CaHPO_4 수용액에 30분 동안 침적하여 석회화 전처리를 하였다. 이어서, 이들 표면처리의 효과를 조사하기 위해서 SBF에 10일 동안 침적하여 HAp의 석출 양상을 조사한 결과, 다음과 같은

결론을 얻었다.

1. 나노튜브들은 치밀한 구조를 이루며 완전한 자가정렬 형태를 갖추었다. 또한 각각의 나노튜브들은 내부는 비어있고 하부로 갈수록 직경이 증가되었으며, 서로의 외벽은 결합되어 있는 구조를 보였다.
2. 나노튜브 TiO₂ 층의 생체활성도는 90℃의 0.5 M CaHPO₄ 수용액에 침적하여 석회화 전처리를 하는 것에 의해서 개선되었다.

참고문헌

- Beranek R, Hidebrand H, Schmuki P (2003). Self-organized porous titanium oxide prepared in H₂SO₄/HF electrolyte. *Electrochemical and Solid-State Letters* 6:B12-B14.
- Boyer R, Welsch G, Collings EW (1994). *Materials properties of handbook, Titanium alloy*. ASM International.
- Cai Z, Shafer T, Watanabe I, Nunn ME, Okabe T (2003). Electrochemical characterization of cast titanium alloys. *Biomaterials* 24:213-218.
- Crawford GA, Chawla N, Das K, Bose S, Bandyopadhyay A (2007). Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO₂ nanotubes on titanium substrate. *Acta Biomaterialia* 3:359-367.
- Eisenbarth E, Velten D, Müller M, Thull R, Breme J (2004). Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials* 25:5705-5713.
- Feng B, Chen JY, Qi SK, He L, Zhao JZ, Zhang XD (2002). Carbonate apatite coating on titanium induced rapidly by precalcification. *Biomaterials* 23:173-179.
- Fini M, Cigada A, Rondelli G, Chiesa R, Giardino R, Giavaresi G, Aldini NN, Toricelli P, Vicentini B (1999). In vitro and in vivo behavior of Ca- and P-enriched anodized titanium. *Biomaterials* 20:1587-1594.
- Iijima D, Yoneyama T, Doi H, Hamanaka H, Kurosaki N (2003). Wear properties of Ti and Ti-6Al-7Nb castings for dental prostheses. *Biomaterials* 24:1519-1524.
- Kaneco S, Chen Y, Westerhoff P, Crittenden JC (2007). Fabrication of uniform size titanium oxide nanotubes: Impact of current density and solution conditions. *Scripta Materials* 56:373-376.
- Kuroda D, Niomi M (2001). Design and mechanical properties of new β -type titanium alloys for implant materials. *Materials Sci and Eng A243:244-249*.
- Kuroiwa A, Igarashi Y (1998). Application of pure titanium to metal framework. *J Jpn Prosthodont Soc* 42:547-558.
- Lin FS, Starke EA Jr, Gysler A (1984). The effect of microstructure on the deformation modes and mechanical properties of Ti-6Al-2Nb-1Ta-0.8Mo: Part I. Widmanstätten structures. *Metall Trans A* 15:1229-1246.
- Ma Q, Li M, Hu Z, Chen Q, Hu W (2008). Enhancement of the bioactivity of titanium oxide nanotubes by precalcification. *Mater Lett* 62:3035-3038.
- Macak JM, Schmuki P (2006). Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes. *Electrochimica Acta* 52:1258-1264.
- Sakaguchi N, Niinomi M, Akahori T, Saito T, Furuta T (2003). Effect of Nb content on microstructure, tensile properties and elastic modulus of Ti-XNb-10Ta-5Zr alloys for biomedical applications. *J Japan Inst Metals* 67: 681-687.
- Sakaguchi N, Niinomi M, Akahori T, Takeda J and Toda H (2006). Analysis of tensile deformation behaviors of Ti-XNb-10Ta-5Zr alloys for biomedical applications. *J Japan Inst Metals* 70:572-578.
- Sridharl G, Sarmal DS (1988). Structure and properties of a near- α titanium alloy after β solution treatment and aging at 625°C. *Metall Trans A19A: 3025-3033*.
- Valota A, LeClere DJ, Skeldon P, Curioni M, Hashimoto T, Berger S, Kunze J, Schmuki P, Thompson GE (2009). Influence of water content on nanotubular anodic titania formed in fluoride/glycerol electrolytes. *Electrochimica Acta* 54:4321-4327.
- Wang BC, Lee TM, Chang E, Yang CY (1993). The shear strength and failure mode of plasma-sprayed hydroxyapatite coating to bone: the effects of coating thickness. *J Biomed Mater Res* 27:1315-1327.
- Warchomicka F, Stockinger M, Degischer HP (2006).

- Quantitive analysis of the microstructure of near β titanium alloy during compression tests. J Materials Processing Technology 177:473-477.
- Wen HB, Wolke JG, de Wijn JR, Liu Q, Cui FZ, de Groot K (1997). Fast precipitation of calcium phosphate layers on titanium induced by simple chemical treatments. Biomaterials, 18:1471-1478.
- Won DH, Yoon DJ, Lee MH, Kim YS, Kim BI (2010). Development of Ti-Nb-X system titanium alloys for dentals. J Korean Res Soc Dent Mater 37: 171-176.