

티타늄 합금 표면에 교류형 마이크로아크 산화와 열수처리에 의하여 형성된 산화막의 표면특성

민경관¹, 이동수¹, 임희정², 박영준¹, 송호준^{1*}

전남대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 치과재료연구소¹, 전남대학교 치의학전문대학원 교정학교실²

Surface characteristics of oxide films on titanium alloys formed by AC-type microarc oxidation combined with hydrothermal treatment

Kyung-Kwan Min¹, Dong-Soo Lee¹, Hoi-Jeong Lim², Yeong-Joon Park¹, Ho-Jun Song^{1*}

Dept. of Dental Materials and Dental Materials Research Institute¹, Dept. of Orthodontics², School of Dentistry, Chonnam National University, Gwangju 500-757, South Korea

(Received: Jun 14, 2013; Revised: Jun 24, 2013; Accepted: Jun 24, 2013)

ABSTRACT

The purpose of this study was to develop a surface modification method of titanium alloys using AC-type microarc oxidation (MAO) and hydrothermal (HT) treatments. CP-Ti (Ti2), Ti-6Al-4V (Ti64), and Ti-6Al-7Nb (Ti67) metals were used for this study. Disk-shaped as-received metals were wet ground with up to 1200 grit SiC paper, and those were microarc oxidized using AC-type high power supply in electrolyte containing 0.02M β -glycerophosphoric acid disodium salt pentahydrate (β -GP) and 0.2M calcium acetate monohydrate for 120 s. Frequency, duty ratio and maximum voltage of AC type-rectangular electric pulses was 500 Hz, 70% and 200 V, respectively. The MAO-treated groups were hydrothermally treated in alkaline aqueous solution (pH 11.5) containing 0.002M β -GP at 190 °C for 8 hours. Surface morphology, chemical compositions, and crystalline structure of oxide films were examined by scanning electron microscopy, X-ray diffractometer, and energy dispersive X-ray analyzer. A porous surface with homogeneously distributed pores approximately 1 μ m dia. was observed for Ti2-MAO group, and particular structures and variously sized pores under 1 μ m dia. were observed for Ti64-MAO and Ti67-MAO groups. An anatase TiO₂ (ATO) structure was dominant for Ti2-MAO groups while rutile TiO₂ (RTO) and CaTiO₃ (CTO) structures were observed for Ti64-MAO and Ti67-MAO groups. After HT-treatment, hydroxyapatite (HAp) crystalline structure was observed for all groups. Nanorods were observed on the porous surface and ATO XRD peak intensity increased for HT-treated specimens. On contrary to the formation of only TiO₂ by DC-type MAO treatment, CTO crystallites were concurrently formed by AC-type MAO technique. The RTO crystallites were transformed to ATO, and CTO crystallites were converted to HAp and ATO by HT-treatment. This study showed that the oxide films on titanium alloys fabricated by MAO technique and HT treatment had the desirable properties for improved bioactivity, such as having porous surface and nano-sized HA crystalline particles. Therefore, it could be used as a promising surface modification method for developing titanium implant.

KEY WORDS : Titanium, surface modification, microarc oxidation, hydrothermal treatment, hydroxyapatite, nanorods

* 교신저자 : 500-757 광주광역시 북구 용봉동 300 전남대학교 치의학
전문대학원 치과재료학교실, 송호준
Tel : 062-530-4872, E-mail : songhj@jnu.ac.kr

* 본 연구는 한국연구재단 지역대학우수과학자지원사업(No. 2009-0070054)
의 지원으로 수행되었음.

서 론

티타늄 금속과 그 합금은 부식저항성과 생체적합성이 우수하고, 골의 기계적인 특성과 조화를 이루며, 골조직과 직접 골융합(osseointegration)하는 장점을 가지고 있기 때문에 상실된 치아를 수복하는데 대단히 우수한 재료로서 현재 치과용 임플란트로서 가장 많이 사용되고 있다 (Rubin, 1983; Albrektsson, 1984, Hobo S 등, 1989). 그러나 티타늄계 금속은 생체비활성(bioinert) 재료로서, 생체활성(bioactive) 재료인 인산칼슘계 임플란트 재료에 비하여 골과 화학적으로 직접 결합하지 않고, 골형성(bone growth)을 적극적으로 유도하지 않기 때문에(Jansen 등, 1991) 다양한 표면개질(surface modification)을 통하여 생체활성을 증진시키고자 하는 연구들이 진행되고 있다 (Babbush 등, 1986; Wennerberg 등, 1996; Gaggi 등, 2000, Ducheyne와 Healy, 1988).

티타늄 임플란트의 표면개질 방법 중 전기화학적인 방법인 양극산화(anodic oxidation) 방법 (Schreckenbach 등, 1999; Sul 등, 2002)은 높은 전압을 인가하여 절연 파괴에 의한 다공성 피막을 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 기저금속과의 접착강도가 강하고, 사용되는 전해액의 종류에 따라 특성 원소들을 코팅되는 산화막에 함유시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 일반적으로 양극산화를 위한 전기적인 조건은 직류(direct current; DC)형 전원이 사용되어 왔지만, 최근 고전압의 교류(alternating current; AC)형 펄스가 더 높은 국소방전세기(local discharge intensity)를 제공하여, DC형 양극산화 방법에 비하여 훨씬 높은 온도에서 얻어질 수 있는 특성을 갖는 산화막을 제조할 수 있다는 연구 (Yerokhin 등, 2002, Gnedenkov 등, 2002)들이 보고되었다. 이러한 마이크로아크 산화(microarc oxidation; MAO) 방법은 금속 위에 높은 강도, 기저금속과의 강한 접착력, 우수한 마모저항성 및 부식저항성을 갖는 다양한 세라믹 코팅을 제조할 수 있는 것으로 보고되고 있다.

MAO 방법을 이용한 티타늄 표면 처리 시 칼슘(calcium)과 인(phosphorus) 이온을 함유한 전해액을 사용하면 인산칼슘이 함유된 티타늄 산화막을 제조할 수 있다. 지금까지 대부분의 연구들은 DC를 이용한 양극산화 방법을 도입하여 이루어져 왔으며, 주로 칼슘과 인의 함량비를 조절함으로써 인산칼슘 석출물의 조성과 구조에 대하여 연구되어왔다 (Ishizawa와 Ogino, 1995; Fini 등, 1999). 그러나 이렇게 형성된 인산칼슘은 일반적으로 양질의 생체활성적 재료인 수산화인회석(hydroxyapatite; HAp) 구조가 아니기 때문에 추가적으로 pH가 11.0 ~ 11.5로 조

절된 용액에 침적하고 고온고압 열수처리 용기내에서 수백도의 온도로 수 시간 동안 열수처리(hydrothermal treatment)하는 방법이 보고되어 왔다 (Ishizawa 등, 1997; Liu 등, 2005). 본 연구실에서는 선행연구(Song 등, 2010)를 통하여 MAO 처리된 상용 순 티타늄(commercially pure titanium; CP-Ti) 시편을 P 이온이 함유된 알카리 용액을 이용하여 열수처리를 수행하면 표면에 나노막대 구조의 결정들을 형성시킬 수 있다는 것을 보고한 바 있다.

조밀육방정(hexagonal close packed; hcp) 결정구조를 갖는 α 상의 CP-Ti은 재료의 역학적 특성상 가공이 어렵고 강도가 약하기 때문에 생체적합성을 유지하면서 이러한 단점을 보완할 수 있는 티타늄 합금들이 개발되어져 왔다 (Niinomi, 2003; 28. Gurrappa, 2003; Thair 등, 2003). 대표적인 티타늄 합금으로는 생체의학(biomedical) 분야에서 이미 많이 이용되어지고 있는 Ti-6Al-4V 합금이 있다. 그러나 이 합금은 인체에 독성이 있는 물질 중의 하나로 분류되어 있는 바나듐(V)을 함유하고 있기 때문에 생체적합성에 문제를 가지고 있다. 따라서 V를 함유하고 있지 않는 새로운 티타늄 합금의 개발이 지속적으로 진행되어 왔다 (Morant 등, 2003, Lopez 등, 2003). Ti-6Al-7Nb 합금은 V를 생체적합성이 우수한 Nb로 대체 합금으로서 Ti-6Al-4V 합금과 유사한 기계적 특성을 갖기 때문에 이 합금을 임플란트로 이용하기 위한 다양한 연구들이 진행되고 있다. Ti-6Al-4V와 Ti-6Al-7Nb 합금은 hcp 구조와 체심입방(body centered cubic; bcc) 구조가 혼합된 $\alpha+\beta$ 상의 구조를 가지고 있다.

본 연구에서는 CP-Ti, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb 티타늄계 금속 표면에 MAO 방법을 이용하여 인산칼슘이 함유된 산화막을 제조한 후, 열수처리를 통하여 HAp 구조의 결정들을 형성시킴으로서, 티타늄계 금속의 종류에 따른 산화막의 특성 차이를 평가하여 티타늄 임플란트의 생체활성을 증진시키는 새로운 표면개질 기술을 연구하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 금속 재료와 시편 전처리

본 연구를 위하여 순 티타늄 금속인 CP-Ti (ASTM grade 2, Daito Steel Co. Ltd., Japan)과 티타늄계 합금인 Ti-6Al-4V (Daito Steel Co. Ltd., Japan) 및 Ti-6Al-7Nb (Daito Steel Co. Ltd., Japan) 합금들이 사용되었다.

Table 1. Sample groups prepared for this study

Metals	Treatment	Polishing and Cleansing	MAO	MAO and HT
CP-Ti (Grade 2)		Ti2-ASR	Ti2-MAO	Ti2-MAO-HT
Ti-6Al-4V (ELI)		Ti64-ASR	Ti64-MAO	Ti64-MAO-HT
Ti-6Al-7Nb		Ti67-ASR	Ti67-MAO	Ti67-MAO-HT

Ti-6Al-4V 합금은 함유된 산소의 양을 최대 0.13% 이내로 제한시킨 ELI (extra low interstitial)급이 사용되었다.

CP-Ti, Ti-6Al-4V 그리고 Ti-6Al-7Nb 금속을 직경 10 mm, 두께 1 mm의 디스크 형태로 절단한 후 아세톤과 물을 사용하여 기름 성분을 제거하였다. 시편 표면은 #240부터 #2000 연마지를 사용하여 주수 하에 순차적으로 연마한 후, 증류수와 에탄올로 각각 5분간 초음파 세척하였다. 이 시편들을 다시 에탄올로 세척한 후 3차 증류수를 사용하여 최종적으로 세척하고 건조시켜 자연산화막을 갖는 Ti2-ASR, Ti64-ASR, Ti67-ASR의 시편을 준비하였다.

2. MAO 처리에 의한 산화막 제조

MAO 처리를 위하여 기준전극으로 백금 선재를 사용하였으며, 상대전극에는 MAO 처리할 시편의 한쪽 면만 전해액이 접촉하도록 샘플 홀더를 제작하여 장착하였다. 전해질은 0.02M β -glycerophosphoric acid disodium salt pentahydrate (β -GP)와 0.1M calcium acetate monohydrate(CA)가 혼합된 용액을 사용하였다. 전해질의 온도는 30°C 이하로 유지되도록 하였으며, 산화막 형성 시 발생하는 기포를 제거하기 위하여 교반기(stirrer)를 사용하였다.

MAO 처리는 실험실에서 제작한 교류형(AC-type) 전원장치를 사용하였다. Figure. 1은 본 연구에 사용된 구형과 펄스의 조건을 나타낸 것으로, 주파수는 500 Hz, 펄스폭 비(duty ratio)는 70%로서 설정하여 기준전극에 대하여 시편에 인가되는 positive 전압은 70%, negative 전압은 30%가 되도록 하였다. 시편에 전기 펄스를 인가하는 방법은 정전압(potentiostatic) 모드를 사용하였으며, 초기에 갑자기 높은 전압을 시편에 인가하는 것을 시편을 통하여 과대한 전류가 흐르기 때문에, 전압을 0 V에서 200 V까지 20초간에 걸쳐 선형적으로 증가시킨 후, 200 V에서 100 초간 일정하게 유지하여 총 120초간 MAO 처리를 수행하였다. MAO 처리된 시편들은 증류수에서 세척 후 건조시켜 Ti2-MAO, Ti64-MAO, Ti67-MAO 시편군을 준비하였다.

3. MAO 처리된 시편의 열수처리

MAO 처리된 시편들의 표면에 HAp 결정을 형성시키기 위하여 열수처리를 수행하였다. 열수처리를 위한 용액은 0.002 M β -GP 용액에 NaOH를 소량 첨가하여 pH가 11.5 되도록 조정하였다. 고온고압 열수처리 용기 내의 준비된 용액에 MAO 처리된 시편들을 침적한 다음, 상온에서 190°C까지 30분 동안 온도를 상승시킨 후, 190°C에서 8시간 동안 유지하였다. 그 후 히터의 전원을 차단하고 상온까지 자연 냉각시켰다. 이와 같이 열수처리된 시편들을 증류수로 세척한 후 건조시켜 Ti2-MAO-HT, Ti64-MAO-HT, Ti67-MAO-HT 실험군을 준비하였다. Table 1은 본 연구에 사용된 각 실험군들을 나열한 것이다.

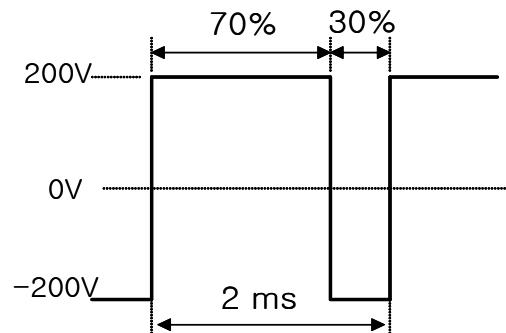


Figure 1. The shape, voltage, and duty ratio of AC rectangular pulse used for MAO treatment.

4. 실험군의 표면특성 평가 방법

각 실험군의 표면 미세형상은 전계방사형 주사전자현미경(Field-emission scanning electron microscopy; FE-SEM, Hitachi S-4700, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 주사전자현미경 관찰시 전자하전(electron charging)을 방지하고 정확한 미세형상을 관찰하기 위하여 시편 표면에 백금(Pt)을 코팅하였다. 제조된 각 시편의 표면조성은 에너지분산형 X-선분석기(Energy dispersive X-ray analyzer; EDX, Sigma, KeveX Co., USA)를 이용하여 분석하였으며, 결정구조는 X-선 회절분석기 (X-ray Diffractometer; XRD, Rigaku D/Max-2400, Japan)와 Raman 스펙트럼을 이용하여 평가하였다.

결과 및 고찰

1. ASR 및 MAO 처리된 시편의 표면형상

Figure 2는 MAO 처리전 시편들(Ti2-ASR, Ti64-ASR, Ti67-ASR)과 MAO 처리후 시편들(Ti2-MAO, Ti64-MAO, Ti67-MAO)들의 표면 형상을 나타낸 것이다. ASR 시편들의 경우 표면에 연마에 의한 스크래치들이 관찰되고 있으며, CP-Ti 금속인 Ti2-ASR 군의 표면이 티타늄 합금인 Ti64-ASR와 Ti67-ASR보다 더 거친 양상을 보여주고 있다. 이것은 순수한 티타늄 금속은 티타늄 합금에 비하여 강도가 더 약하면서 연성(ductile)을 갖기 때문에 연마지의 연마입자들에 의하여 표면 더 깊은 스크래치가 남기 때문으로 여겨진다.

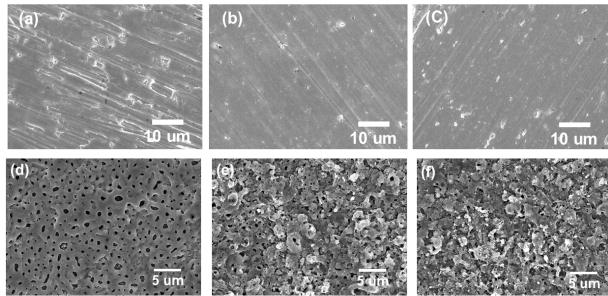


Figure 2. FE-SEM images of specimen surfaces for as-received group (a. Ti2-ASR, b. Ti64-ASR, c. Ti67-ASR) and microarc oxidized groups (d. Ti2-MAO, e. Ti64-MAO, f. Ti67-MAO).

MAO 처리된 시편들의 표면 미세형상은 Ti2-MAO 시편의 경우 평균 1 μm 직경의 기공들이 비교적 균일한 형태로 표면에 분포하고 있는 전형적인 양극산화에 의한 다공성 구조가 관찰되었다. Ti64-MAO와 Ti67-MAO 군들의 표면은 Ti2-MAO 군의 표면에 비하여 훨씬 더 거친 형태를 보여주었으며 1 μm 이하의 크기를 갖는 다양한 모양의 기공들이 입자형태의 구조물들과 함께 관찰되었다. Ti64-MAO 군의 경우 균열들이 관찰되고 있는데 이것은 MAO 처리과정에서 강한 불꽃방전에 의하여 형성된 것으로 생각되며, DC를 이용한 양극산화처리에서도 높은 전압을 인가할 경우 나타나는 현상으로 보고되어 있다 (Fini 등, 1999).

교류형 MAO 처리 방법에 의하여 형성된 티타늄 합금의 표면 미세형상은 기존의 직류형(DC-type) 양극불꽃증착(anodic spark deposition; ASD) 방법에 의하여 제조된 시편 (Fini 등, 1999, Yang 등, 2004)들의 표면형상과는 큰 차이를 보여주고 있다. 직류전원을 이용한 ASD 방법에서는 약 50 mA/cm² 이하의 전류가 흐르는 것으로 보고되고 있지만, MAO 방법의 경우 그 보다 수십배

더 높은 ~A/cm²의 교류형 전류가 흐르게 된다. 이것은 티타늄 표면에 형성되는 산화막이 절연체에 가깝기 때문에, 직류 성분의 전류의 경우 이 산화막이 큰 절연체로 작용하여 작은 전류가 흐르게 되지만, 교류 성분의 전류의 경우 이 산화막이 콘덴서와 같은 역할을 하게 되어 더 큰 전류가 흐를 수 있도록 하여 주는 것으로 해석된다.

2. MAO 처리된 실험군의 산화막 조성 평가

Figure 3은 MAO 처리된 Ti2-MAO, Ti64-MAO, Ti67-MAO 군들의 조성을 분석하기 위하여 측정된 EDX 스펙트럼들이다. 순Ti2-MAO 군의 경우 Ti, O, Ca, P 원소에 해당하는 피크들이 주로 관찰되고 있으며, 사용된 전해질 용액에 의한 Na 조성이 일부 존재하는 것으로 측정되었다. Ti64-MAO, Ti67-MAO 군들에서는 Ti, O, Ca, P 원소와 더불어 합금에 사용된 금속인 Al, V, Nb들이 함께 관찰되고 있다. 측정된 EDX 스펙트럼으로부터 Ca과 P 원소들을 함량을 분석하여 Ca/P 값을 계산하였다. Ti2-MAO 군의 경우 Ca의 함량이 합금인 Ti64-MAO와 Ti67-MAO 군들보다 훨씬 더 적었고 Ca/P 값은 0.8로 계산되었다. 그러나 Ti64-MAO와 Ti67-MAO 군들의 경우 P의 함량에 비하여 훨씬 더 높은 Ca함량을 보여주었으며, Ca/P 값은 각각 4.7과 2.4로 계산되었다.

MAO 처리를 위하여 각 실험군들에 인가되어진 전기적인 조건이 동일함에도 불구하고 각 실험군에 따라 Ca/P 값이 큰 차이를 보이는 것을 고려해 볼 때, 티타늄 계 금속의 조성이 MAO 처리에 의하여 형성되는 산화막의 표면형상과 조성에 큰 영향을 미치는 주요 인자인 것을 알 수 있다. Ca와 P가 함유되어 있는 전해질에서 DC를 이용한 양극산화방법으로 티타늄 금속을 표면 처리 할 때 인가되는 전압이 높아질수록 Ca/P 값이 높아지는 것으로 보고되고 있다(Ishizawa와 Ogino, 1995). 이것은 양극산화에 의하여 형성되는 산화막이 인가되는 전압에 의하여 절연과괴가 일어날 때, 전압이 높을수록 시편의 표면에서 순간적으로 더 높은 열이 발생하게 되고, 이러한 열이 Ca/P 값을 증가시키는데 기여하는 것으로 생각된다. 따라서 티타늄 합금 시편들의 경우 MAO 처리에 의하여 형성되는 산화막의 전기적 특성에 의하여 순 티타늄 시편에 비하여 더 빠른 시간에 마이크로아크가 발생하게 되고 더 많은 시간동안 이러한 상태가 지속됨으로써 시편의 표면에서 더 높은 열이 발생함으로써 Ca의 양이 증가한 것으로 생각된다.

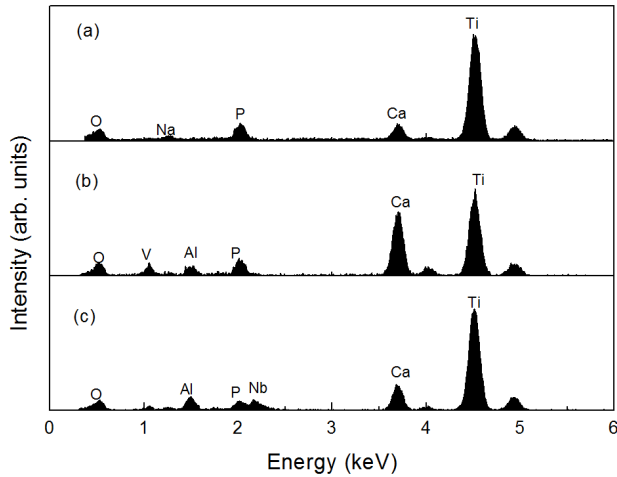


Figure 3. EDX spectra of specimen groups after microarc oxidation treatment, (a, Ti2-MAO, b, Ti64-MAO, c, Ti67-MAO)

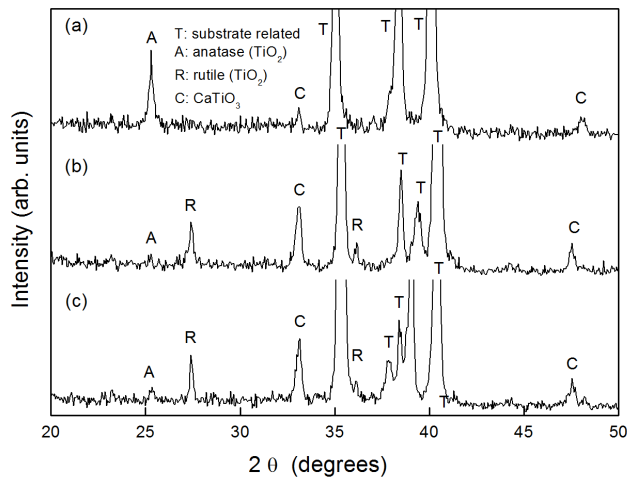


Figure 4. X-ray diffraction patterns of MAO-treated specimen groups. (a, Ti2-MAO, b, Ti64-MAO, c, Ti67-MAO)

3. MAO 처리된 실험군의 결정구조 평가

Figure 4는 MAO 처리된 Ti2-MAO, Ti64-MAO, Ti67-MAO 군들의 X-선 회절무늬를 나타낸 것이다. 모든 실험군에서 기저금속으로 사용된 티타늄 계 금속 피크들이 관찰되고 있다. Ti2-MAO 군의 경우 anatase 구조의 TiO₂ peak 만이 관찰되고 있고, Ti64-MAO와 Ti67-MAO 군들의 경우 강한 세기를 갖는 rutile 구조의 TiO₂ 피크와 약한 anatase peak가 함께 관찰된다. 따라서 Ti2-MAO 군의 경우 anatase 구조의 산화막이, Ti64-MAO와 Ti67-MAO 군들의 경우 rutile 구조의 산화막이 지배적으로 형성된 것을 알 수 있다.

Rutile 구조의 TiO₂는 anatase 구조의 TiO₂에 비하여 열에 더 안정하기 때문에 고온에서 형성되거나 고온으로

열처리된 TiO₂는 rutile 구조를 갖게 된다. 따라서 MAO 처리 과정에서 CP-Ti에 비하여 티타늄 함금이 더 높은 열에 노출된 것으로 해석할 수 있다. Figure 4에서는 TiO₂ 피크 외에 C로 명기된 피크를 보여주고 있는데, 이 피크는 CaTiO₃ 피크에 해당하는 것으로 해석되었다. 이것은 MAO 처리 과정에서 티타늄 함금의 경우 순수한 티타늄과는 다른 전기적 특성의 차이와 산화막 생성 환경의 차이에 의하여 CaTiO₃ 화합물이 생성된 것으로 해석되며, Figure 2의 EDX 분석에서 Ti64-MAO와 Ti67-MAO 시편들이 Ti2-MAO에 비하여 더 높은 Ca의 조성이 관찰된 원인이 된 것으로 생각된다.

4. 열수처리된 실험군의 미세 형상 관찰

Figure 5는 MAO 처리 후 열수처리한 각 시편 군들의 주사전자현미경 사진들이다. Ti2-MAO-HT군의 경우 MAO 처리에 의하여 형성된 기공들 위에 100 nm 이하의 직경을 갖는 수백 나노 길이의 막대형 결정들이 성장되었음을 관찰할 수 있다. 이것은 MAO 처리된 산화막의 표면에 열수처리에 의하여 새로운 결정질 입자들이 형성되었음을 보여 준다.

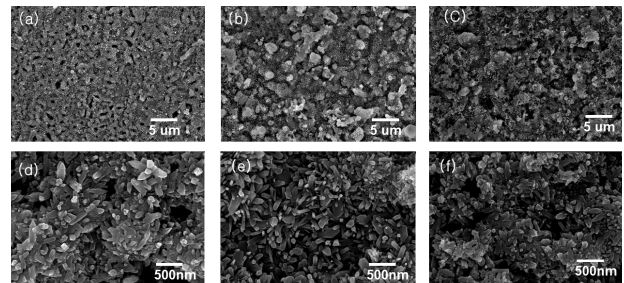


Figure 5. FE-SEM images of specimen groups after hydrothermal treatment. (a, Ti2-MAO-HT, b, Ti64-MAO-HT, c, Ti67-MAO-HT, d, Ti2-MAO-HT, e, Ti64-MAO-HT, f, Ti67-MAO-HT). The images of (d), (e) and (f) are magnified from (a), (b) and (c).

Ti64-MAO-HT 군도 저배율로 측정된 사진에서 Ti2-MAO-HT 군과 마찬가지로 MAO 처리에 의하여 형성되었던 거친 표면 형태들이 관찰되고 있으며, 또한 표면에 새로운 입자들이 형성되었음을 알 수 있다. 고배율로 측정된 사진을 보면 육각형 구조의 완전한 막대형 결정 모양이 관찰되고 있는데 그 직경이 수십 nm에서부터 수백 nm에 이르는 다양한 크기를 보여주고 있다. 따라서 Ti64-MAO-HT군에서 형성된 입자들이 Ti2-MAO-HT군에서 형성된 입자들 보다 결정화가 더 잘 이루어진 것으로 보인다.

Ti67-MAO-HT 군도 다른 시편들과 마찬가지로 거친

표면 구조와 미세한 막대형 결정질 입자들이 관찰되고 있으며 그 형상은 Ti2-MAO-HT군과 Ti64-MAO-HT군에서 보여준 입자들의 혼합된 모습을 보여주었다.

5. 열수처리된 실험군의 조성 분석

Figure 6은 MAO 처리 후 열수처리한 Ti2-MAO-HT, Ti64-MAO-HT, Ti67-MAO-HT 군들의 산화막의 조성을 분석하기 위하여 측정된 EDX 스펙트럼이다. 각 실험군들에서 MAO 처리된 실험군에서와 마찬가지로 기저금속에 기인한 피크들이 관찰되고 있다. Ca과 P의 양은 Ti2-MAO-HT 군의 경우 Figure 3에서 보여준 Ti2-MAO 군의 경우와 큰 차이가 없었다. 그러나 Ti64-MAO-HT와 Ti67-MAO-HT 군의 경우 P의 양이 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 이것은 열수처리 용액에 있던 P 이온들이 MAO 처리에 의하여 표면에 존재하는 과잉의 Ca 이온과 결합하여 인산칼슘 입자들로 형성되었기 때문으로 여겨진다. 또한 Ti64-MAO-HT와 Ti67-MAO-HT 군의 경우 열수처리한 후의 Ca의 양을 MAO 처리만을 했던 실험군과 비교하여 보면 열수처리에 사용된 용액 내에 Ca 이온이 함유되어 있지 않음에도 불구하고 그 양이 더 증가한 것을 확인할 수 있다. 이것은 MAO 처리에 의하여 형성된 산화막의 내부에 존재하는 칼슘이 열수처리 과정에서 표면으로 확산되면서 용액 속의 P와 반응하여 그 양이 증가한 것으로 해석된다.

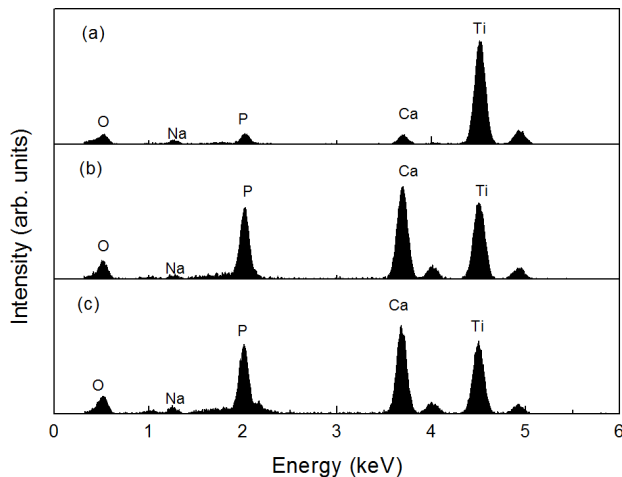


Figure 6. EDX spectra of specimen groups after hydrothermal treatment. (a. Ti2-MAO-HT, b. Ti64-MAO-HT, c. Ti67-MAO-HT)

6. 열수 처리된 실험군의 결정구조 분석

Figure 7은 열수처리된 Ti2-MAO-HT, Ti64-MAO-HT,

Ti67-MAO-HT 군들의 X-ray 회절무늬를 보여준 것이다. MAO 처리만 되었던 XRD 회절 패턴들과 비교하여 볼 때 2θ 값이 32° 인 부근에서 H로 명명되어진 새로운 피크들이 관찰되고 있고, CaTiO₃에 해당하는 Figure 4의 C 피크는 크게 약해진 것을 알 수 있다. 이 H 피크들은 HAp 결정에 해당하는 전형적인 피크들로 알려져 있다. 따라서 XRD 스펙트럼에서는 HAp구조의 피크가 나타난 것을 확인할 수 있다.

TiO₂ 구조에 해당하는 피크들을 살펴보면 Ti2-MAO-HT 군의 경우 여전히 anatase 구조의 피크가 크게 나타나고 있으나, Ti64-MAO-HT와 Ti67-MAO-HT 군들의 경우 MAO 처리만 되었던 Ti64-MAO와 Ti67-MAO-HT 군들의 경우와는 다르게 anatase 구조의 피크가 rutile 구조보다 더 강하게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 따라서 열수처리에 의하여 rutile 구조가 anatase 구조로 변태 (transformation)가 일어났다는 것을 알 수 있다. 또한 MAO 처리한 시편의 경우 나타났던 CaTiO₃ 피크들도 열수처리 후 사라진 것을 알 수 있다. 이것은 CaTiO₃가 열수처리에 의하여 HA 결정과 아나타제 구조의 TiO₂로 변태가 일어났기 때문이다.

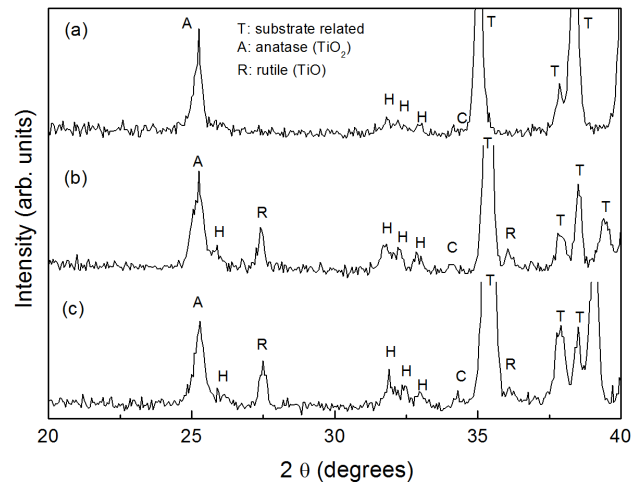


Figure 7. X-ray diffraction patterns of specimen groups after hydrothermal treatment. (a. Ti2-MAO-HT, b. Ti64-MAO-HT, c. Ti67-MAO-HT)

결론

본 연구에서는 티타늄계 금속인 CP-Ti, Ti-6Al-4V와 Ti-6Al-7Nb 금속들상에 마이크로아크 산화 방법을 이용하여 인산칼슘이 함유된 산화막을 제조하고, 열수처리를 통하여 수산화인회석을 형성시켜 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. MAO 처리된 시편들의 표면 미세형상은 Ti2-MAO 시편의 경우 약 1 μm 직경의 균일한 다공성 표면이 관찰되었고, Ti64-MAO와 Ti67-MAO 합금 시편들의 경우 1 μm 이하로 다양한 크기의 기공들이 입자형태의 구조물들과 함께 관찰되었다. 조성 분석결과 MAO 처리에 의해 형성된 모든 산화막은 Ca와 P 조성을 가졌으며, Ti64-MAO군과 Ti67-MAO군 시편에서의 Ca 양이 Ti2-MAO군의 경우보다 상대적으로 더 많았다.
2. MAO 처리된 Ti2-MAO 군에서는 anatase 구조의 TiO₂ 산화막이 지배적으로 형성되었고, Ti64-MAO와 Ti67-MAO 군들의 경우 rutile 구조의 TiO₂가 anatase 구조보다 더 크게 관찰되었다. 또한 모든 실험군에서 CaTiO₃와 관련된 결정구조가 관찰되었으며, 특히 티타늄 합금군에서 더 강한 피크 세기를 보여 주었다.
3. MAO 처리된 시편들을 다시 열수처리한 시편들의 표면에는 직경 100 nm 크기의 막대형 결정입자들이 균일하게 형성되었다. 이 결정입자들은 XRD 측정 결과 HAp 구조임이 확인되었다. Ti64-MAO-HT군과 Ti67-MAO-HT군 시편들의 경우 열수처리에 의해 rutile 구조의 TiO₂가 anatase 구조로 변태되었으며, CaTiO₃도 HAp와 anatase TiO₂로 변태가 된 것을 알 수 있었다.

이상의 연구결과, MAO 처리와 열수처리를 통하여 제조된 실험군들은 생체활성 증진에 유용한 다공성 표면, 나노 크기의 HAp 결정과 같은 생체활성에 유용한 특성을 갖는 것으로 확인되었다. 따라서 본 연구는 임플란트용 티타늄계 금속의 생체활성을 크게 향상시킬 수 있는 유용한 표면개질 방법으로 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- Albrektsson T (1984). The response of bone to titanium implants. *CRC Critical Reviews in Biocompatibility* 1:54.
- Babbush CA, Kent JN, Misiek DJ (1986). Titanium plasma-sprayed (TPS) screw implants for the reconstruction of the edentulous mandible. *J Oral Maxillofac Surg* 44(4):274-282.
- Ducheyne P, Healy KE (1988). The effect of plasma-sprayed calcium phosphate ceramic coating on then metal ion release from porous titanium and cobalt-chromium alloy. *J Biomed Mater Res* 22(12): 1137-1163.
- Fini M, Cigada A, Rondelli G, Chiesa R, Giardino R, Vicentini B (1999). In vitro and in vivo behaviour of Ca- and P-enriched anodized titanium. *Biomaterials* 20(17):1587-1594.
- Gaggl A, Schultes G, Müller WD, Kärcher H (2000). Scanning electron microscopical analysis of laser-treated titanium implant surfaces-a comparative study. *Biomaterials* 21(10):1067-1073.
- Gnedenkov SV, Gofdienko PS, Khrisanfova OA, Scorobogatova TM, Sinebrukhov SL (2002). Formation of BaTiO₃ coatings on titanium by microarc oxidation method. *J Mater Sci* 37(11):2263-2265.
- Gurrappa I (2003). Characterization of titanium alloy Ti-6Al-4V for chemical marine and industrial applications. *Mater Charact* 51(2-3):131-139.
- Hobo S, Ichida E, Garcia LT (1989). Osseointegration and occlusal rehabilitation, Quintessence Int, Tokyo.
- Ishizawa H, Ogino M(1995). Formation and characterization of anodic titanium oxide films containing Ca and P. *J Biomed Mater Res* 29:65-72
- Ishizawa H, Fujino M, Ogino M (1997). Histomorphometric evaluation of the thin hydroxyapatite layer formed through anodization followed by hydrothermal treatment. *J Biomed Mater Res* 35(2): 199-206.
- Jansen JA, van der Waerden JPCM, Wolk JG, de Groot K (1991). Histologic evaluation of the osseous adaption to titanium and hydroxyapatite - coated titanium implants. *J Biomed Mater Res* 25(8): 973-989.
- Liu F, Wang F, Shimizu T, Igarashi K, Zhao L (2005). Formation of hydroxyapatite on Ti-6Al-4V alloy by microarc oxidation and hydrothermal treatment. *Surf Coat Tech* 199(2-3):220-224.
- Lopez MF, Jimenez JA, Gutierrez A (2003). Corrosion study of surface-modified vanadium-free titanium alloys. *Electrochim Acta* 48(10):1395-1401.
- Morant C, Lopez MF, Gutierrez A, Jimenez JA (2003). AFM and SEM characterization of non-toxic vanadium-free Ti alloys used as biomaterials.

- Appl Surf Sci* 220(1-4):79-87.
- Niinomi M (2003). Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Science and Technology of Advanced Materials* 4(5):445-454.
- Rubin LR (1983). Biomaterials in reconstructive surgery, C.V. Mosby, St. Louis. Schreckenbach JP, Marx G, Schlottig F, Textor M, Spencer ND(1999). Characterization of anodic spark-converted titanium surface for biomedical applications. *J Mater Sci Mater Med* 10(8):453-457.
- Song HJ, Kim JW, Kook MS, Moon WJ, Park YJ (2010). Fabrication of hydroxyapatite and TiO₂ nanorods on microarc-oxidized titanium surface using hydrothermal treatment. *Applied Surface Science* 256:7056-7061
- Sul YT, Johansson CB, Petronis S, Krozer A, Jeong YS, Wennerberg A, Albrektsson T (2002). Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition. *Biomaterials* 23(2):491-501.
- Thair L, Kamachi Mudali U, Rajagopalan S, Asokamani R, Raj B (2003). Surface characterization of passive film formed on nitrogen ion implanted Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb alloys using SIMS. *Corros Sci* 45(9):1951-1967.
- Wennerberg A, Albrektsson T, Johansson C, Andersson B (1996). Experimental study of turned and grit-blasted screw-shaped implants with special emphasis on effects of blasting material and surface topography. *Biomaterials* 17(1):15-22.
- Yang B, Uchida M, Kim HM, Zhang X, Kokubo T (2004). Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment. *Biomaterials* 25(6): 1003-1010.
- Yerokhin AL, Leyland A, Matthews A (2002). Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation. *Appl Surf Sci* 200(1-4):172-184.