

## 티타늄 상에 전기화학적 증착 방법을 이용한 콜라겐 함유 수산화인회석 코팅 연구

최병한, 박영준, 송호준\*

전남대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 치과재료연구소

### A study on coating of collagen-containing hydroxyapatite on titanium using electrochemical deposition method

Byunghan Choi, Yeong-Joon Park, Ho-Jun Song\*

*Department of Dental Materials and Dental Materials Research Institute, School of Dentistry,  
Chonnam National University, Gwangju, Republic of Korea*

In this study, a biomimetic coating in which hydroxyapatite (HAp) and collagen (Col), the major components of bone, were coated together on titanium was performed using the ECD method. The polished CP-Ti (commercially pure-titanium) disks (Ti-As), and the roughened CP-Ti disks (Ti-R) fabricated by anodic oxidation method were prepared. An electrolyte (E) was prepared by mixing  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Collagen-containing electrolyte (ECol) was prepared by adding collagen (Type-I) to E electrolyte. A pulse-type negative electric current of -5 mA, -10 mA, and -15 mA was applied to the titanium specimens, respectively. The temperature of electrolyte solution was maintained at 37°C. The fabricated specimens were named to Ti-As-E-5, Ti-As-E-10, Ti-As-E-15, Ti-As-ECol-5, Ti-As-ECol-10, Ti-As-ECol-15, Ti-R-E-5, Ti-R-E-10, Ti-R-E-15, Ti-R-ECol-5, Ti-R-ECol-10, and Ti-R-ECol-15, respectively. The nanorod-shaped crystallites were evenly formed on the surface of Ti-As-E groups. The length of nanorods on Ti-As-ECol groups was shorter than that on Ti-As-E groups. A low crystalline HAp structure was detected in X-ray diffraction (XRD) patterns of Ti-As-E groups. For Ti-As-ECol groups, the HAp structure was confirmed by analysis of the selected area electron diffraction (SAED) patterns obtained from a transmission electron microscope (TEM). Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectra of Ti-As-ECol groups showed the amide peaks assigned to collagen and related to carbonate apatite. Similarly to the Ti-As specimens, HAp crystallites were coated on Ti-R-E and Ti-R-ECol groups and their surface roughness was maintained. It is expected that the results of this study could be applied to the development of a biomimetic surface treatment method for titanium implants.

**Keywords** : Titanium, Surface modification, Electrochemical deposition, Hydroxyapatite, Collagen

Byunghan Choi (ORCID: 0000-0003-3055-252x)  
Yeong-Joon Park (ORCID: 0000-0003-0382-8535)

\*Correspondence: Ho-Jun Song (ORCID: 0000-0002-0489-6364)  
Affiliation: Department of Dental Materials and Dental Materials  
Research Institute, School of Dentistry, Chonnam National University,  
Gwangju, Republic of Korea  
Tel: +82-62-530-4872, Fax: +82-62-530-4875  
E-mail: [songhj@jnu.ac.kr](mailto:songhj@jnu.ac.kr)

Received: Nov. 14, 2022; Revised: Dec. 23, 2022; Accepted: Dec. 26, 2022

## 서론

티타늄과 티타늄 합금은 우수한 기계적 성질, 높은 부식 저항성, 뛰어난 생체 적합성(biocompatibility)과 골융합(osteointegration) 특성을 가지고 있어 치과와 정형외과의 임플란트 재료로 가장 널리 상용되고 있다(1, 2). 그러나 티타늄은 생체불활성(bioinert)재료로서, 생체 내에서 부정적인 조직 반응이 일어나지 않지만, 표면에서 골 성장을 직접 유도하지 않기 때문에 상당한 치료 기간이 요구된다. 따라서 티타늄 표면의 직접적인 변형을 통해 골과의 결합뿐만 아니라 생물학적인 특성을 향상시키려는 많은 연구들이 진행되고 있다(3). 티타늄 표면 코팅에 사용되는 재료에는 여러 가지 종류들이 존재하지만, 본 연구에서는 골과 유사하게 콜라겐(Type-I)과 수산화인회석(hydroxyapatite; HAp,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )을 코팅 재료로 사용하고자 하였다(4).

Type-1 콜라겐은 HAp와 함께 경조직을 구성하는 주된 단백질 중 하나로써 콜라겐을 코팅한 티타늄 임플란트에 대한 연구들이 보고되어 왔다(5). 쥐의 경골 모델을 이용한 연구에서 콜라겐을 코팅한 티타늄 핀은 골의 재형성(bone remodeling)을 향상시켰으며 토끼의 대퇴골, 개의 하악, 염소의 대퇴골을 이용한 실험에서 표면을 콜라겐으로 코팅한 티타늄 임플란트는 뼈의 성장과 뼈와 임플란트 사이의 결합을 크게 증가시켰다(6-10).

HAp 또한 우수한 생체 활성 능력(bioactivity)과 생체 적합성을 가지고 있어 임상의학에서 뼈와 치아 임플란트를 위한 필수적인 바이오 세라믹 재료로 사용되고 있다(11-13). 임플란트 표면에 코팅된 HAp는 연조직 또는 경조직과 화학적 결합을 하게 되고 임플란트 표면에 조골세포가 좀 더 잘 부착될 수 있도록 도와주며 조골세포의 성장을 촉진시킨다(14-16).

HAp를 코팅하는 방법으로는 플라즈마 스프레이(plasma spraying)(17), 솔-겔 방법(sol-gel)(18), 열수처리 방법(hydrothermal process)(19), 마이크로 아크 산화 방법(micro arc oxidation)(20-23) 등 여러 가지가 존재한다. 이 방법들의 경우 결정성 HAp를 형성시키기 위해서는 고온 열처리가 동반되어 수행된다. 반면 전기화학적 증착 방법(Electrochemical deposition; ECD)을 통한 HAp 코팅은 코팅 장비와 과정이 간단하며 처리 비용이 저렴하다. 또한

전해질의 성분과 전기적 조건에 따라 코팅된 표면의 두께를 조절하거나 코팅 물질의 조성 또는 미세 구조에 변화를 다양하게 줄 수 있다(24). 대부분의 HAp를 코팅하는 방법들은 고온처리 과정을 거치기 때문에 콜라겐과 같은 유기물을 함께 코팅하기에는 한계가 있다. 그러나 본 연구에서 적용하고자 하는 ECD 방법(25)을 이용한 코팅은 낮은 온도에서 진행할 수 있기 때문에 고온에서 단백질이 변성되는 것을 막을 수 있으며, 체액에서 용해도가 낮은 결정화된 형태의 결정들을 얻을 수 있게 된다. 박등은 ECD 방법을 이용하여 티타늄 상에 소혈청알부민이 함유된 수산화인회석 코팅 방법에 대하여 보고한 바있다(26).

본 연구에서는 티타늄 임플란트 식립 시 조골세포가 더 잘 부착되고 세포의 성장을 촉진 시킬 수 있도록 골과 유사한 형태(biomimetic)로 만드는 코팅 방법을 연구하였다. ECD 방법을 이용하여 골의 주성분인 콜라겐과 HAp를 생체 온도와 비슷한 환경에서 코팅을 진행하였다. 코팅 과정 중 전해질의 종류와 인가되는 전류의 양의 따라 생성되는 박막의 형상과 결정 구조 및 화학적 특성을 규명하고 박막에 형성된 HAp와 콜라겐이 세포의 성장에 어떻게 영향을 주는지에 대해 연구하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 티타늄 금속의 전처리

직경이 10 mm인 순수한 티타늄 금속(CP-Ti; ASTM Grade 2)봉을 두께 1 mm의 디스크 형태로 절단한 후 아세톤으로 기름 성분을 제거하였다. SiC 연마지를 사용하여 시편 표면을 #240부터 #2000까지 순차적으로 연마한 후, 아세톤, 에탄올과 증류수로 각각 5분간 초음파 세척 후 건조시켰다. 이 시편들을 Ti-As라고 명명하였다.

### 2. 양극 산화 및 표면 처리

Ti-As 시편에 염화물 전해질을 이용한 양극산화 처리를 통하여 높은 거칠기를 갖는 티타늄 시편(Ti-R)을 제조하였다(27). 연마처리와 세척과정이 끝난 티타늄 시편을 양극에 연결하고 음극에는 백금전체에 연결하여 직류 전압을 인가

하여 티타늄 표면에 산화막이 생기도록 하였다. 전해질로는 0.2 M의 CaCl<sub>2</sub> 용액을 사용하였으며 전해질의 온도는 25 °C를 유지하였다. 인가되는 전류는 6 mA가 되도록 설정한 후, 5초 마다 1초씩 인가되도록 하여 총 250초 동안 유지하였다. 양극산화 처리가 끝난 시편은 증류수로 30분간 초음파 세척을 한 뒤 2% hydrofluoric acid (HF)를 이용하여 20초 동안 에칭하였다. 에칭처리가 끝난 시편은 즉시 꺼내어 증류수로 세척 후 건조시켰다.

연마된 티타늄 시편(Ti-As)과 양극산화와 에칭처리가 끝난 티타늄 시편(Ti-R)들을 각각 5M NaOH 용액에 침적하여 60 °C의 항온기 내에서 3시간 동안 보관하여 화학적 에칭처리를 하였다. 에칭 처리된 시편들은 즉시 꺼내어 증류수로 세척 후 건조하였다.

### 3. ECD 방법을 이용한 시편의 표면처리

ECD 방법을 위한 전해질은 증류수 1 L에 1.18 g의 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Junsei Chemical, Tokyo, Japan)와 0.23 g의 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Shinyo Koeki, Kobe, Japan)를 용해시켜 제조하였고 이를 E 용액으로 명명하였다. 동일한 E 용액을 1개 더 제조한 후 이 용액에는 콜라겐 (Collagen Type-I, Coming,

USA) 0.2 mg/mL을 첨가하여 이를 ECol 용액으로 명명하였다. 마그네틱 교반기 위에 항온수조를 놓고 준비된 전해질을 항온수조에 채운 다음, 음극에 티타늄 시편을 연결하고 양극에 백금전재를 연결하였다. 시편에 1초동안 전류를 인가하고 다시 1초동안 휴지기를 가졌다. 이와같은 전기적 자극을 총 1500 cycle 또는 3000 cycle을 인가하였다. 전류 값은 -5, -10, -15 mA로 변화시켰으며, 정전류 전원 장치를 사용하였다. 시편을 처리하는 동안 전해질 용액의 온도는 37 °C를 유지하였다. 위 실험 조건에 따라 Table 1과 같이 시편군들을 준비하였다.

### 4. 제작된 시편의 특성 분석

제작된 각 실험군의 표면 미세형상은 전자하전(electron charging)을 방지하고 정확한 미세형상을 관찰하기 위하여 시편들을 Au-Pd를 코팅하고, 전계방사형 주사전자현미경(field emission-scanning electron microscopy; FE-SEM, Hitachi, S-4700, Japan)을 이용하여 티타늄 시편의 표면을 관찰하였다.

표면에 형성된 화합물의 결정구조는 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer; XRD; PANalytical, X'Pert PRO,

**Table 1.** Specimen groups prepared by changing electric current and adding collagen

Groups	Roughness	Electrolyte	Current
Ti-As-E-5	Machined Surface	E	-5 mA
Ti-As-E-10			-10 mA
Ti-As-E-15			-15 mA
Ti-As-ECol-5		ECol	-5 mA
Ti-As-ECol-10			-10 mA
Ti-As-ECol-15			-15 mA
Ti-R-E-5	Roughened Surface	E	-5 mA
Ti-R-E-10			-10 mA
Ti-R-E-15			-15 mA
Ti-R-ECol-5		ECol	-5 mA
Ti-R-ECol-10			-10 mA
Ti-R-ECol-15			-15 mA

Netherlands)를 이용하여 분석하였다. 사용된 X-선은 Cu-K $\alpha$  선(30 mA, 40 kV)을 사용하였으며, 10-90° 범위에서 0.067°/s의 속도로 측정하였다.

Ti-As-E-5와 Ti-As-ECol-5 시편들의 경우 투과전자현미경(transmission electron microscope; TEM)을 이용하여 박막에 형성된 나노결정들의 결정 구조를 분석하였다. 시편 표면에 형성된 결정들을 먼도날을 이용하여 분말 형태로 수집한 다음에 알콜 용액에 분산시킨 후 Cu grid에 부착시켜 TEM 관찰용 시편을 제작하였다.

표면에 형성된 화합물 내에 콜라겐의 존재 유무와 화학적 특성은 푸리에변환 적외선분광분석기(Fourier transformation-infrared spectrophotometer; FT-IR, PerkinElmer, Spectrum 400, UK)의 ATR (attenuated total reflectance) 약세사리를 이용하여 측정하였다.

각각의 조건에 따라 제작된 시편 표면의 거친 정도를 알아보기 위해 비접촉 3차원 미세형상측정기(Nanosurface 3D optical profiler; Nanosystem, NV-E1000, Korea)를 이용하여 측정하였다. X10 배율의 렌즈를 사용하였으며 평균 표면의 거칠기(Ra)는 3개의 다른 임의의 지점을 선택하여 측정 후 산출하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 코팅한 시편의 표면 형상 분석

Ti-As 시편군에 ECD 방법으로 코팅한 각각의 시편들을 SEM을 통해 관찰하였다(Figure 1). 콜라겐이 함유되지 않은 전해질을 이용하여 증착한 Ti-As-E-5, Ti-As-E-10, Ti-As-E-15 시편군에서는 티타늄 표면 위에 화합물 층이 형성되었다. 이 시편들의 고분해능 SEM 이미지를 통해 나노막대형 결정들이 서로 엮혀 층을 형성하고 있는 것이 관찰되었다. Ti-As-E-5 군의 경우 긴 막대 형태의 나노 결정들로 코팅되었으며, 인가된 전류가 증가할수록 막대 모형의 결정들이 점점 짧아지는 양상을 보였다(Figure 1a).

콜라겐을 첨가한 ECol 전해질을 이용하여 코팅한 시편(Ti-As-ECol) 또한 화합물 층이 형성되었다. 그러나 Ti-As-E 시편군들에 비하여 일부 영역이 불균일하게 코팅된 영역들

이 관찰되었다. 고배율의 이미지를 통해 Figure 1a의 결정들보다 더 굵은 형태의 결정들이 형성된 것을 관찰할 수 있었으며, E 용액을 사용할 때와 같이 인가되는 전류가 증가함에 따라 나노 결정의 크기가 점점 짧아지는 경향을 보였다. Ti-As-ECol-5 군의 경우 결정 입자가 굵고 긴 막대 모양으로 이루어진 반면, Ti-As-ECol-10와 Ti-As-ECol-15군의 경우에는 짧은 막대 모양 또는 파편상과 같은 결정이 관찰되었다(Figure 1b).

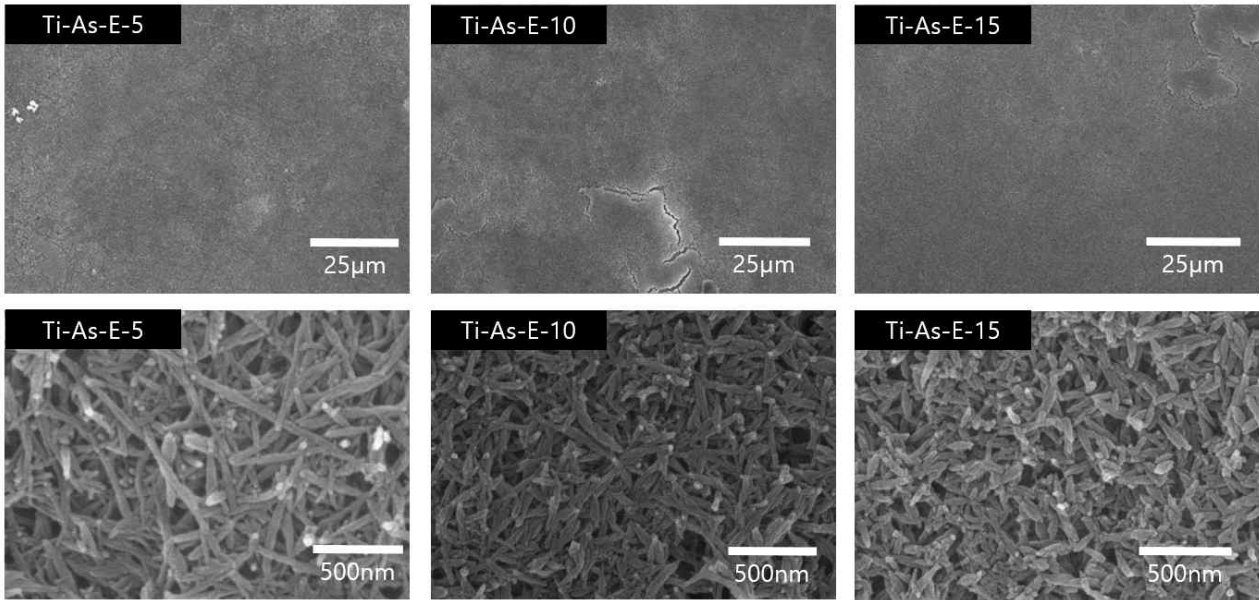
이와 같이 SEM 이미지를 통해서 ECD 처리 과정에서의 전류의 변화와 전해질 내에 유기물인 콜라겐의 함유에 따라 형성되는 나노 결정들의 형태가 달라진다는 것을 알 수 있다.

티타늄 금속에 음극 전류가 인가되면 물분자들이 전자를 만나 수산화(OH)가 생성되면서 pH가 올라간다. 또한 수산화기와 함께 HPO $_4^{2-}$  또는 PO $_4^{3-}$ 이온들도 동시에 생성되며, 이들은 전해질 내의 Ca $^{2+}$  이온들과 결합하여 인산칼슘 화합물들을 형성한다(28, 29). 티타늄 시편에 인가되는 음극 전류의 세기가 커지면 생성되는 수산화의 양이 많아질 것이며, 이것은 티타늄 주변의 전해질의 pH 값을 변화시킬 것이다. 따라서 이온의 농도가 높아짐에 따라 형성되는 인산칼슘 화합물의 양이 증가할 수 있을 것이며, pH 값의 변화가 형성되는 수산화인회석의 결정형상에 영향을 준 것으로 해석된다.

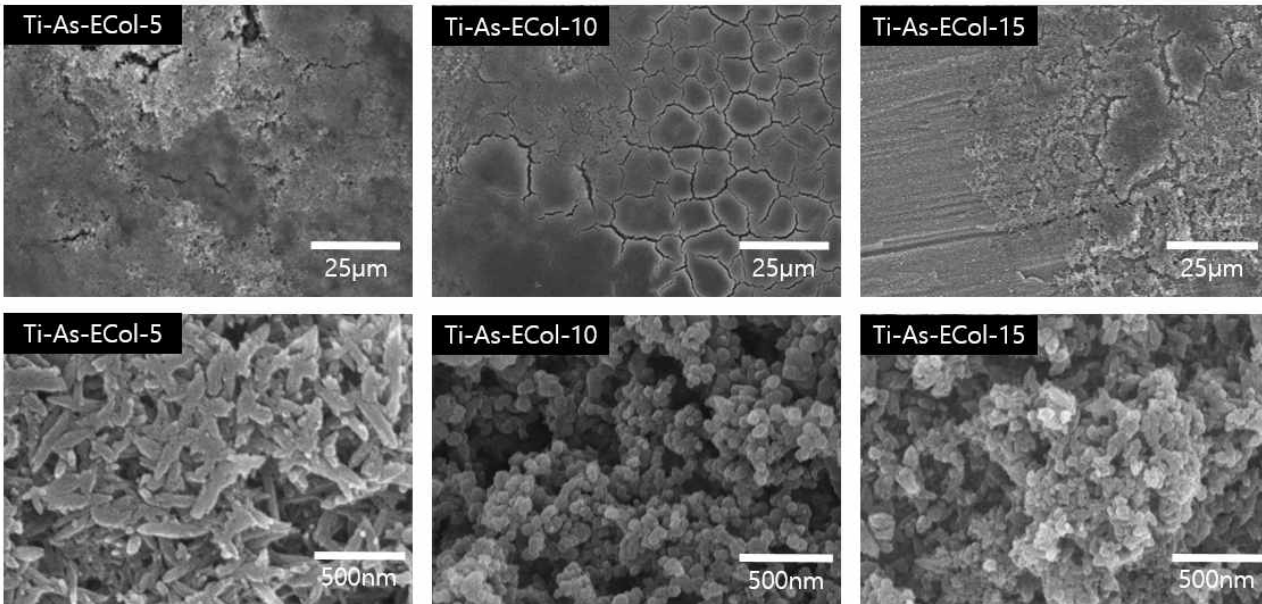
### 2. 코팅한 시편의 결정 구조 분석

Ti-As 시편들을 코팅한 나노 결정들의 결정구조는 XRD를 이용하여 분석하였다. 시편 모두에서 기저금속에 해당하는 Ti 금속 피크가 35°, 38°, 40°에서 관찰되었으며 Ti-As-E 시편군에서는 HAp에 해당하는 피크인 25°, 31°, 32°에서 피크가 관찰되었다. SEM 이미지를 통해 알 수 있듯이 결정들이 나노 형태를 이루고 있으며 결정성이 낮기 때문에 (211), (112), (300) 결정면에 해당하는 피크들의 반치폭이 커서 겹쳐진 형상을 보여주었다. 반면에 콜라겐을 첨가한 전해질을 사용한 Ti-As-ECol 시편군들의 경우 Ca-P 화합물과 관련된 XRD 패턴을 관측할 수 없었다(Figure 2). 이 시편군의 SEM 이미지(Figure 1b)에서는 결정들이 박막을 형성하고 있는 것으로 관찰되었지만, 관련된 XRD 패턴을 관측할 수

(a)



(b)



**Figure 1.** SEM images of (a) Ti-As-E-5, Ti-As-E-10, Ti-As-E-15, and (b) Ti-As-ECol-5, Ti-As-ECol-10, Ti-As-ECol-15 groups.

없는 것은 박막을 이루는 결정들이 비정질과 같은 낮은 결정성을 갖기 때문으로 여겨진다.

Figure 3는 Ti-As-E-5와 Ti-As-ECol-5 시편군에 대한 TEM 이미지와 SAED 패턴을 나타낸 것이다. Ti-As-E-5군의 경우 침상형의 결정형상을 보여준 반면, Ti-As-ECol-5군의 경우

막대형의 결정형상을 보여주고 있다. 이와 같이 콜라겐 유무에 따라 결정형상은 다르지만 SAED 패턴을 통해 두 시편 모두 HAp 결정구조를 가지고 있는 것을 확인하였다. SAED 패턴이 링패턴으로 관찰된 것은 다결정으로 형성되었기 때문이다. 따라서 콜라겐의 함유가 수산화인회석 형성에는

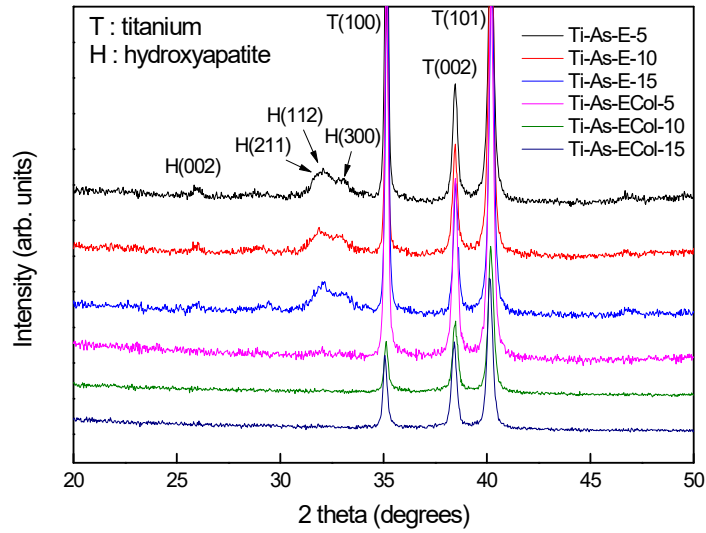


Figure 2. X-ray diffraction patterns of the specimen groups.

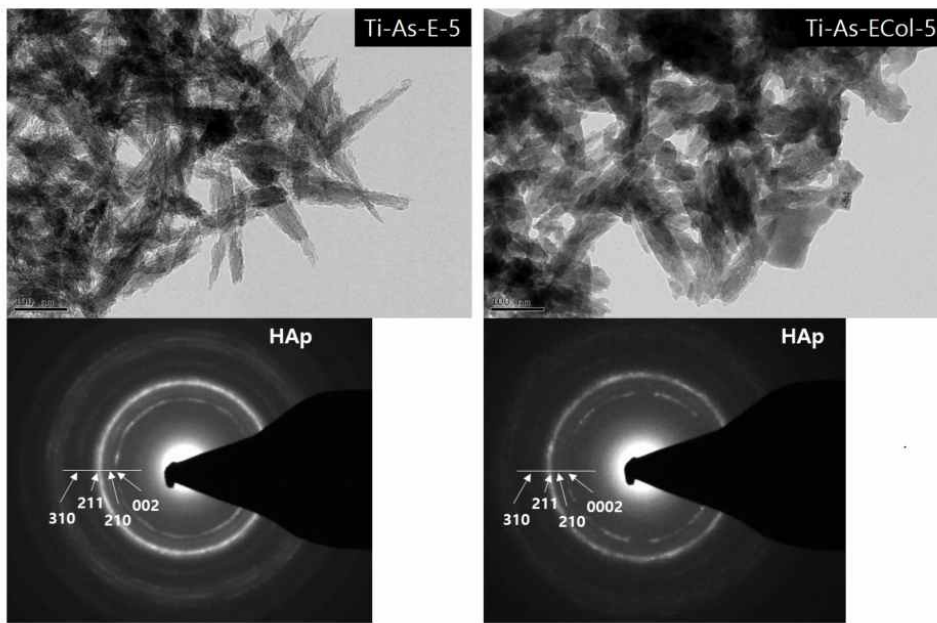


Figure 3. TEM images and SAED patterns of Ti-As-E-5 and

영향을 미치지 않지만 결정형상에는 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

콜라겐은 표면에  $\text{COO}^-$ 와  $\text{NH}_3^+$  기능을 가지고 있어서  $\text{Ca}^{2+}$  양이온과  $\text{HPO}_4^{2-}$  음이온과 각각 결합을 할 수 있다. 따라서 티타늄 표면에 전류가 인가되기 전에 콜라겐은 전해질 내에 있는 칼슘과 인산 이온들과 결합을 하고 있을 것이다. 이것은 콜라겐이 없는 전해질 용액내에서의 칼슘과 인산

이온들의 농도와 큰 차이를 보일 것이다. 따라서 콜라겐이 함유된 전해질 용액내에서 이러한 유기물들의 영향으로 HAp 결정들이 낮은 결정성을 보이며, 전체적으로 결정 형상에 큰 영향을 미친 것으로 해석된다. 또한 높은 전류에서는 앞서 콜라겐이 없는 전해질에서의 HAp 형성 기전과 유사한 환경에 의하여 전류의 세기에 따른 결정의 형상의 변화를 가져온 것으로 보인다.

### 3. 코팅한 시편의 화학적 특성 분석

연마 후 에칭 처리를 마친 티타늄 시편(Ti-As)에 ECol 전해질로 사용하여 코팅한 시편들의 표면을 FT-IR 스펙트럼을 통해 분석하였다.  $558\text{ cm}^{-1}$ ,  $600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1000\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되는 피크는 HAp에 기인하는  $\text{PO}_4^{3-}$  피크들이며,  $1642\text{ cm}^{-1}$ ,  $1542\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되는 피크는 콜라겐에 해당하는 피크이다. Ti-As-ECol 모든 군에서  $\text{PO}_4^{3-}$  피크와 콜라겐 피크가 관찰되었으며, 그 중 Ti-As-ECol-5 군에서  $\text{PO}_4^{3-}$  피크가 가장 크게 나타났다.  $1420\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰된 피크는  $\text{CO}_3^{2-}$ 에 해당하는 피크이며 형성된 아파타이트의 구조가 골과 유사한 카보네이트 아파타이트(carbonate apatite)에 해당하는 것을 보여준다. 따라서 콜라겐이 함유된 HAp 결정들이 티타늄 표면에 코팅되어 골과 유사한 구조로 형성되었다는 것을 알 수 있다(Figure 4).

### 4. 양극산화 처리 후 코팅한 시편의 표면 형상 분석

티타늄 표면에 세포가 더 잘 부착되고 표면적을 넓히기 위해 양극산화와 산처리를 통해 거친 표면을 갖는 Ti-R 군 상에 ECD 방법으로 HAp와 콜라겐을 코팅하였다. 코팅한 각각의 시편들을  $\times 500$ 와  $\times 50\text{K}$ 의 배율로 SEM을 통해 관찰하였다(Figure 5). Ti-R 군에 E 전해질을 사용하여 코팅하였을 때, 인가되는 전류량이 증가함에 따라 Ti-R 시편의 거친

표면이 점점 사라졌다. 또한 Ti-As 군에 E 전해질을 사용하여 코팅하였을 때와 동일하게 인가된 전류량이 증가할수록 나노 결정 막대의 길이가 조금씩 짧아졌다(Figure 5a). ECol 전해질을 이용하여 Ti-R 군을 코팅한 경우 저배율의 이미지에서는 전류량의 차이에 따른 영향을 확인할 수 없었으나 고배율의 이미지에서는 전류량이 증가함에 따라 나노 결정의 길이가 짧아지는 양상을 보였다(Figure 5b). Ti-R 시편군에서도 표면의 거친 형상을 유지한 상태로 전해질의 종류와 인가된 전류량의 차이에 따른 Ti-As 군의 코팅과 유사한 형상 변화를 확인하였다.

### 5. 양극산화 처리 후 코팅한 시편의 결정구조 분석

Ti-R에 코팅한 시편들 또한 XRD를 통해 결정을 분석하였다. 양극산화 처리 후 E 전해질로 코팅한 Ti-RE 시편 군에서도 HAp에 해당하는 피크인  $25^\circ$ ,  $31^\circ$ ,  $32^\circ$ 에서 피크가 관찰되었으며 인가된 전류 값이 증가함에 따라 나노 구조의 결정성이 떨어졌다. Ti-As군에 ECol 전해질로 코팅한 실험과 동일하게 양극산화 처리 후 ECol로 코팅한 시편군에서도 HAp의 피크는 관찰되지 않았다. 이를 통해 양극산화를 이용하여 티타늄 표면의 거칠기를 증가시킨 시편들 또한 Ti-As 시편들과 동일한 나노 구조의 HAp가 코팅 되었다는 것을 알 수 있다(Figure 6).

### 6. 양극산화 처리 후 코팅한 시편 표면의 화학적 분석

Ti-R-ECol 시편군에 대한 FT-IR 스펙트럼(Figure 8)을 분석하였다. Ti-As 시편들과 비교하였을 때 전체적으로 피크의 세기가 약하게 나타났지만 HAp에 해당하는  $\text{PO}_4$ , 콜라겐에 기인하는 amide, 그리고 carbonate에 기인한 피크들이 관찰되고 있다. Ti-R-ECol-5 시편이 다른 시편에 비하여 피크의 세기가 더 강하여, 약한 전류의 인가하에서 코팅이 더 효율적으로 이루어진 것으로 추측된다.

향후 본 시편들에 대한 골전도성을 평가하고자 생물학적 특성을 연구할 경우, 상기와 같은 HAp 결정구조 또는 결정성의 차이는 골이세포의 특성에 영향을 미칠 수 있으며, 또한 생체에 삽입되었을 때 생체용액에 의한 용해도에 차이를 나타냄으로써, 골 성장에 영향을 미칠 것으로 예측된다.

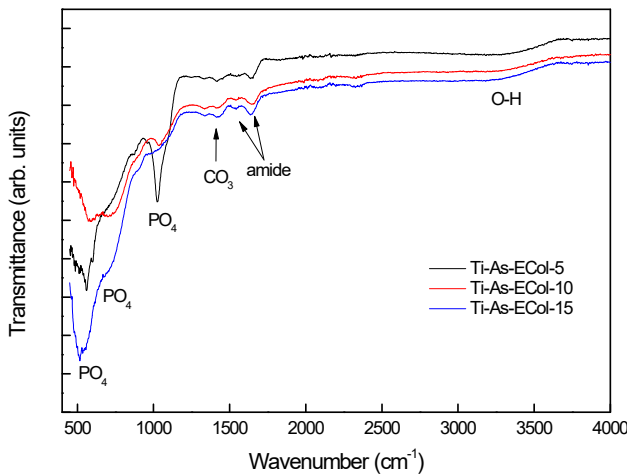
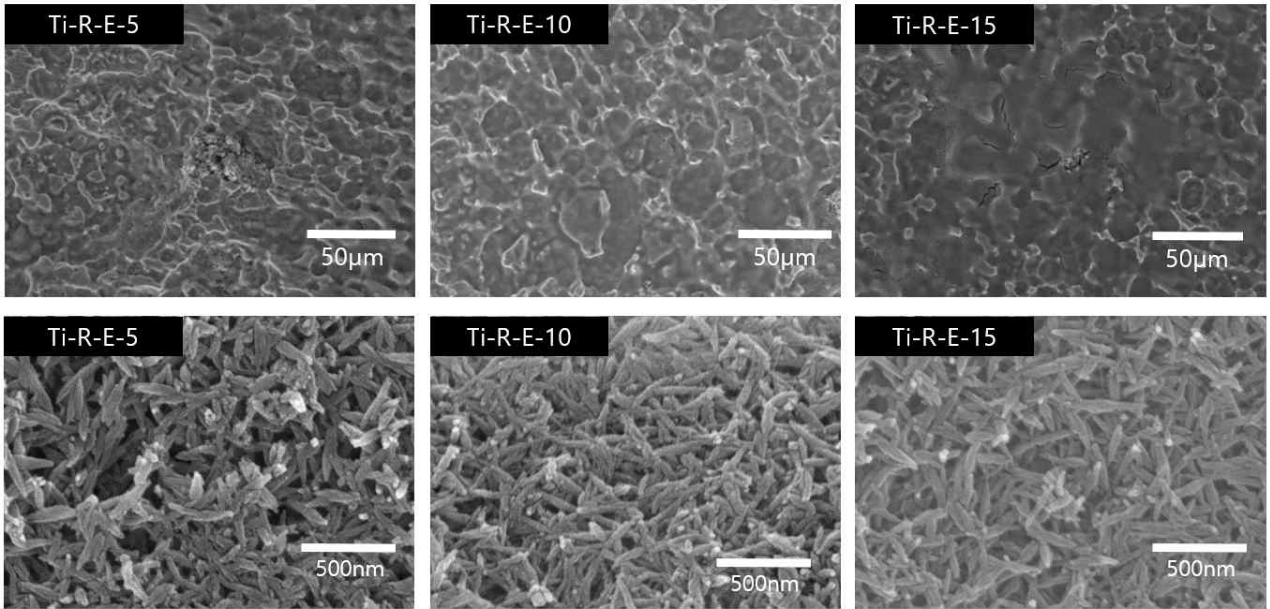


Figure 4. FT-IR spectra of Ti-As-ECol- 5/10/15 groups.

(a)



(b)

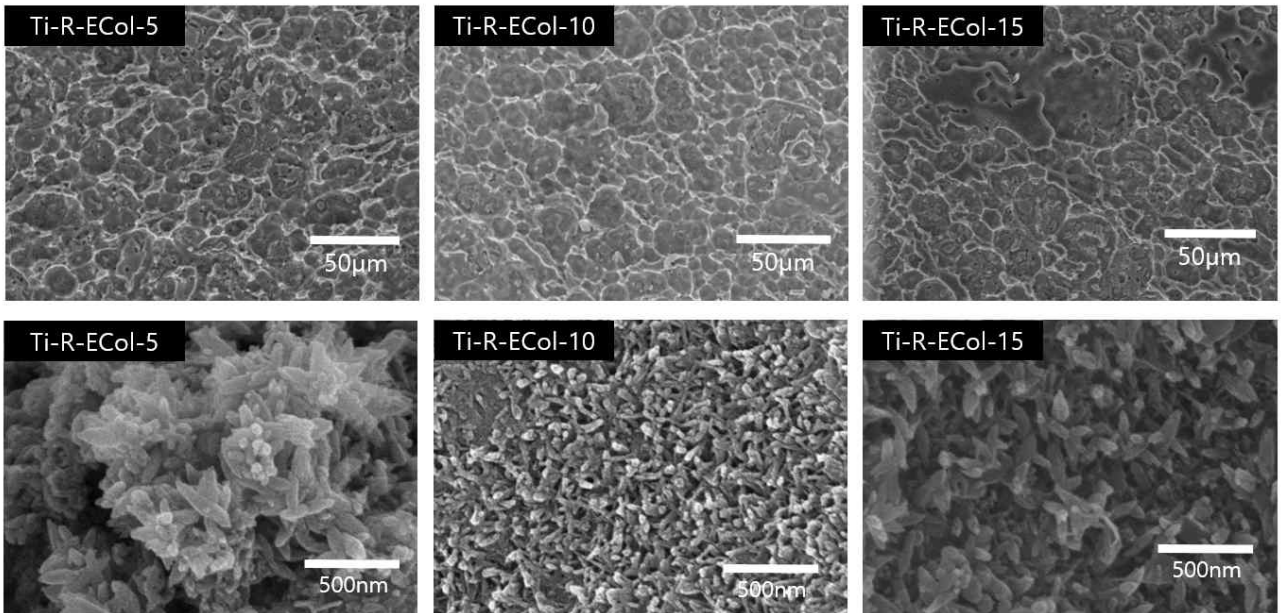


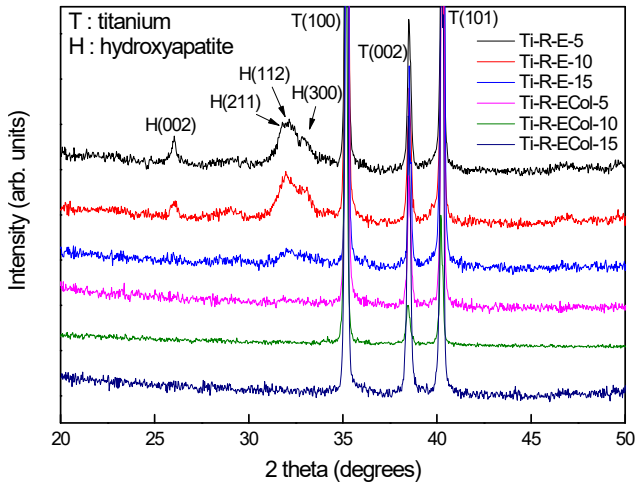
Figure 5. SEM images of (a) Ti-R-E-5, Ti-R-E-10, Ti-R-E-15, and (b) Ti-R-ECol-5, Ti-R-ECol-10, Ti-R-ECol-15 groups.

## 7. 코팅한 시편 표면의 거칠기 분석

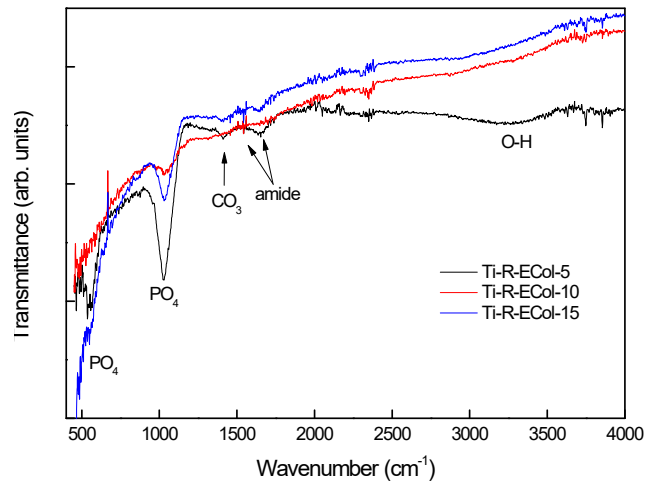
Figure 8은 Ti-As-E-5, Ti-As-ECol-5, Ti-R-E-5, Ti-R-ECol-5 시편군의 3D optical profiler를 이용하여 측정된 이미지이며, 이 이미지들로부터 계산된 표면 거칠기 값을 Table 2에

나타내었다. 단순 연마처리 후 코팅한 Ti-As 군에 비하여 양극산화 처리를 이용하여 거칠기를 부여한 후 코팅한 Ti-R 군은 전체적으로  $R_a$  값이 크게 나타났다. Ti-As 군에서 E 또는 ECol 전해질을 사용하여 코팅한 시편들의  $R_a$  값은





**Figure 6.** X-ray diffraction patterns of Ti-R-E-5/10/15 and Ti-R-ECol-5/10/15 groups.



**Figure 7.** FT-IR spectra of Ti-R-ECol-5, Ti-R-ECol-10, and Ti-R-ECol-15 groups.

코팅을 하지 않은 시편보다 거칠기 값이 더 높았다. 양극 산화를 통해 거칠기가 증가한 Ti-R 시편 군에서는 E 또는 ECol 전해질을 사용하여 시편을 코팅한 후에도 높은 거칠기 값이 유지되었다.

**Table 2.** Surface roughness values of Ti-As, Ti-As-E-5, Ti-As-ECol-5, Ti-R, Ti-R-E-5, and Ti-R-ECol-5 groups

Groups	Ra value
Ti-As	0.17±0.00
Ti-As-E-5	1.05±0.46
Ti-As-ECol-5	0.46±0.02
Ti-R	3.53±0.13
Ti-R-E-5	4.88±1.09
Ti-R-ECol-5	3.66±0.30

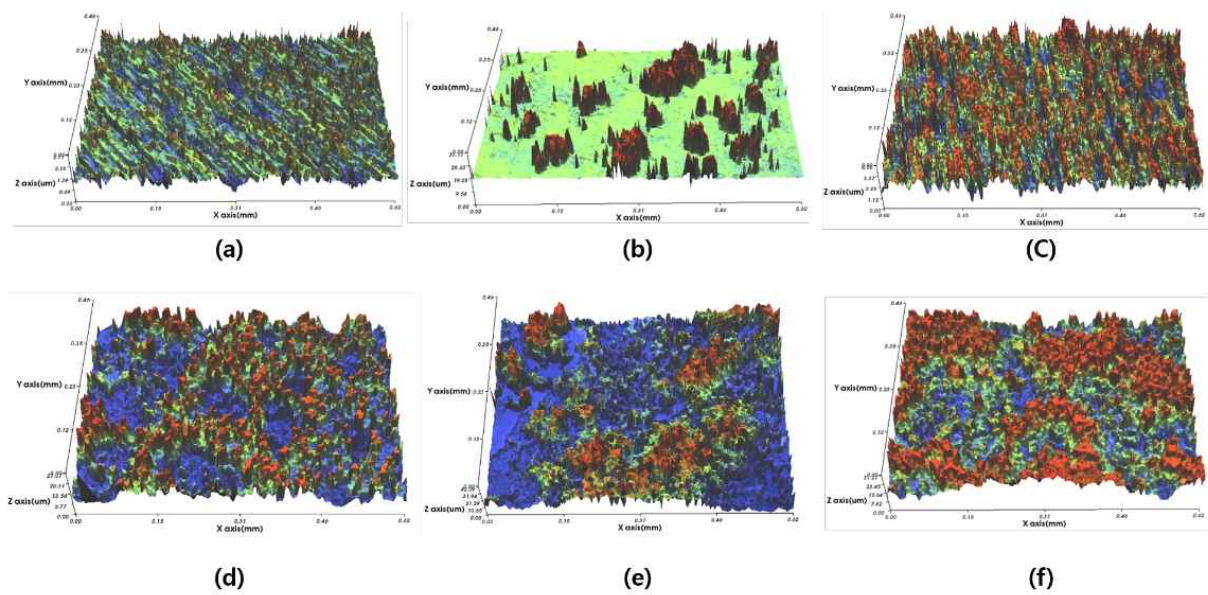
## 결론

본 연구에서는 콜라겐과 Ca, P 이온이 함유된 전해질을 이용하여 ECD 방법을 통해 티타늄 표면 개질 방법을 연구하였다. 코팅된 시편들의 표면 형상, 결정 구조, 화학적 특성을

분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 각 시편들의 표면 형상을 관찰한 결과, 시편들의 표면에 나노막대 형태의 결정들이 균일하게 형성된 것을 관찰할 수 있었으며, 인가된 전류 값이 증가할수록 나노막대의 길이는 더 짧아졌다.
2. XRD 분석 결과 Ti-As-E 시편상에 저결정성 HAp 나노막대가 코팅 되었음을 확인하였으며, TEM 분석으로부터 Ti-As-ECol 시편 상에 코팅된 화합물들 또한 HAp 결정 구조를 갖는 것을 확인하였다.
3. FT-IR을 이용한 화학적 특성을 분석한 결과, Ti-As-ECol 시편들에서 콜라겐에 기인한 amide 피크가 관찰되었으며, 이들은 모두 carbonate apatite 구조를 가지고 있었다.
4. 거친 표면을 갖는 Ti-R-E과 Ti-R-ECol 시편군에서도 시편의 거친 형상이 유지되면서 Ti-As 시편에서와 유사하게 HAp 결정들이 코팅되었다.

본 연구를 통해 티타늄 상에 ECD 방법을 이용하여 HAp와 Col이 함께 결합된 생체모사형 코팅을 수행하였다. 이 연구 결과는 향후 골아세포를 이용한 실험을 통하여 골전도성을 평가하고, 티타늄 임플란트의 생체모사형 표면처리 방법을 개발하는데 적용될 수 있을 것으로 기대된다.



**Figure 8.** 3D optical profiler images of (a) Ti-As, (b) Ti-As-E-5, (c) Ti-As-ECol-5, (d) Ti-R, (e) Ti-R-E-5, and (f) Ti-R-ECol-5 groups.

## 사 사

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. 2019R1A5A2027521).

## 참고문헌

- Al-Mayouf A, Al-Swayih A, Al-Mobarak N, Al-Jabab A. Corrosion behavior of a new titanium alloy for dental implant applications in fluoride media. *Mater Chem Phys.* 2004;86(2-3):320-9.
- Tschernitschek H, Borchers L, Geurtsen W. Nonalloyed titanium as a bioinert metal—a review. *Quintessence int.* 2005;36(7).
- Iafisco M, Foltran I, Sabbatini S, Tosi G, Roveri N. Electrospun nanostructured fibers of collagen-biomimetic apatite on titanium alloy. *Bioinorg Chem Appl.* 2012;2012:1-9.
- Liao S, Murugan R, Chan CK, Ramakrishna S. Processing nanoengineered scaffolds through electrospinning and mineralization suitable for biomimetic bone tissue engineering. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2008;1(3): 252-60.
- Kim HW, Li LH, Lee EJ, Lee SH, Kim HE. Fibrillar assembly and stability of collagen coating on titanium for improved osteoblast responses. *J Biomed Mater Res A.* 2005;75A(3):629-38.
- Morra M, Cassinelli C, Meda L, Fini M, Giavaresi G, Giardino R. Surface analysis and effects on interfacial bone microhardness of collagen-coated titanium implants: a rabbit model. *Int J Oral Maxillofac Implants.* 2005;20(1):23-30.
- Rammelt S, Illert T, Bierbaum S, Scharnweber D, Zwipp H, Schneiders W. Coating of titanium implants with collagen, RGD peptide and chondroitin sulfate. *Biomaterials.* 2006;27(32):5561-71.
- Rammelt S, Schulze E, Bernhardt R, Hanisch U, Scharnweber D, Worch H, et al. Coating of titanium implants with type-I collagen. *J Orthop Res.* 2004;22(5): 1025-34.

9. Schliephake H, Aref A, Scharnweber D, Bierbaum S, Roessler S, Sewing A. Effect of immobilized bone morphogenic protein 2 coating of titanium implants on peri-implant bone formation. *Clin Oral Implants Res.* 2005;16(5):563-9.
10. Bernhardt R, van den Dolder J, Bierbaum S, Beutner R, Scharnweber D, Jansen J, et al. Osteoconductive modifications of Ti-implants in a goat defect model: characterization of bone growth with SR  $\mu$ CT and histology. *Biomaterials.* 2005;26(16):3009-19.
11. Lotsari A, Rajasekharan AK, Halvarsson M, Andersson M. Transformation of amorphous calcium phosphate to bone-like apatite. *Nat Commun.* 2018;9(1):1-11.
12. Li Z, Chu D, Gao Y, Jin L, Zhang X, Cui W, et al. Biomimicry, biomineralization, and bioregeneration of bone using advanced three-dimensional fibrous hydroxyapatite scaffold. *Mater Today Adv.* 2019;3:100014.
13. Sattar T, Manzoor T, Khalid FA, Akmal M, Saeed G. Improved in vitro bioactivity and electrochemical behavior of hydroxyapatite-coated NiTi shape memory alloy. *J Mater Sci.* 2019;54(9):7300-6.
14. Allenstein U, Selle S, Tadsen M, Patzig C, Höche T, Zink M, et al. Coupling of metals and biominerals: characterizing the interface between ferromagnetic shape-memory alloys and hydroxyapatite. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2015;7(28):15331-8.
15. Farokhi M, Mottaghtalab F, Samani S, Shokrgozar MA, Kundu SC, Reis RL, et al. Silk fibroin/ hydroxyapatite composites for bone tissue engineering. *Biotechnol Adv.* 2018;36(1):68-91.
16. Su Y, Cockerill I, Zheng Y, Tang L, Qin Y-X, Zhu D. Biofunctionalization of metallic implants by calcium phosphate coatings. *Bioactive materials.* 2019;4:196-206.
17. Vu AA, Robertson SF, Ke D, Bandyopadhyay A, Bose S. Mechanical and biological properties of ZnO, SiO<sub>2</sub>, and Ag<sub>2</sub>O doped plasma sprayed hydroxyapatite coating for orthopaedic and dental applications. *Acta Biomater.* 2019;92:325-35.
18. Asri R, Harun W, Hassan M, Ghani S, Buyong Z. A review of hydroxyapatite-based coating techniques: Sol-gel and electrochemical depositions on biocompatible metals. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2016;57:95-108.
19. Guang S, Ke F, Shen Y. Controlled preparation and formation mechanism of hydroxyapatite nanoparticles under different hydrothermal conditions. *J Mater Sci Technol.* 2015;31(8):852-6.
20. Sedelnikova MB, Komarova EG, Sharkeev YP, Ugodchikova AV, Mushtovatova LS, Karpova MR, et al. Zn-, Cu-or Ag-incorporated micro-arc coatings on titanium alloys: Properties and behavior in synthetic biological media. *Surf Coat Technol.* 2019;369:52-68.
21. Zhou R, Wei D, Cao J, Feng W, Cheng S, Du Q, et al. Synergistic effects of surface chemistry and topologic structure from modified microarc oxidation coatings on Ti implants for improving osseointegration. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2015;7(16):8932-41.
22. Shen S, Cai S, Zhang M, Xu G, Li Y, Ling R, et al. Microwave assisted deposition of hydroxyapatite coating on a magnesium alloy with enhanced corrosion resistance. *Mater Lett.* 2015;159:146-9.
23. Bayrak GK, Demirtaş TT, Gümüşderelioğlu M. Microwave-induced biomimetic approach for hydroxyapatite coatings of chitosan scaffolds. *Carbohydr Polym.* 2017;157:803-13.
24. Morejón-Alonso L, Mochales C, Nascimento L, Müller W-D. Electrochemical deposition of Sr and Sr/Mg-co-substituted hydroxyapatite on Ti-40Nb alloy. *Mater Lett.* 2019;248:65-8.
25. Kim S-C, Hwang M-J, Lee W-Y, Park Y-J, Song H-J. Hydroxyapatite coatings on titanium using electrochemical deposition method at body fluid temperature. *Korean J Dent Mater.* 2018;45:221-32.
26. Park K-W, Choi B-H, Park Y-J, Song H-J. A study on the formation of bovine serum albumin-containing

- hydroxyapatite on titanium using electrochemical deposition method. *Korean J Dent Mater.* 2021;48:79-88.
27. Kim B, Lee W-Y, Park Y-J, Song H-J. Fabrication of rough surface on titanium using electrochemical treatment in NaCl electrolyte. *Korean J Dent Mater.* 2019;46:121-30.
28. He DH, Wang P, Liu P, Liu XK, Ma FC, Zhao J. HA coating fabricated by electrochemical deposition on modified Ti6Al4V alloy. *Surf Coat Technol.* 2016;301:6-12.
29. Mokabber T, Lu LQ, van Rijn P, Vakis AI, Pei YT. Crystal growth mechanism of calcium phosphate coatings on titanium by electrochemical deposition. *Surf Coat Technol.* 2018;334:526-35.

## 티타늄 상에 전기화학적 증착 방법을 이용한 콜라겐 함유 수산화인회석 코팅 연구

최병한, 박영준, 송호준\*

전남대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 치과재료연구소

본 연구에서는 전기화학증착(electrochemical deposition; ECD) 방법을 이용하여 티타늄 상에 뼈의 주성분인 수산화인회석(hydroxyapatite; HAp)와 콜라겐(collagen; Col)이 함께 결합된 생체모사형 코팅을 수행하였다. 시편은 단순 연마한 CP-Ti (Ti-As)과 전기화학적으로 거칠기를 부여한 CP-Ti (Ti-R) 디스크(직경 10 mm)를 준비하였다. 전해질은  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 와  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 가 혼합된 용액(E)과 이 용액에 콜라겐(Type-I)을 혼합한 용액(ECol)을 사용하였다. ECD 처리는 -5 mA, -10 mA, -15 mA의 전류 세기를 갖는 펄스형 음전류를 각각의 시편에 인가하여 수행하였다. 시편을 처리하는 동안 전해질 용액은 37 °C를 유지하였다. 이렇게 제조한 시편을 Ti-As-E-5, Ti-As-E-10, Ti-As-E-15, Ti-As-ECol-5, Ti-As-ECol-10, Ti-As-ECol-15, Ti-R-E-5, Ti-R-E-10, Ti-R-E-15, Ti-R-ECol-5, Ti-R-ECol-10, Ti-R-ECol-15 이라고 각각 명명하였다. 각 시편들의 표면 형상을 관찰한 결과, Ti-As-E 시편들 표면에는 나노막대 형태의 결정들이 균일하게 형성되었다. Ti-As-ECol 시편 상에 형성된 나노결정들은 Ti-As-E 시편에 비하여 길이가 더 짧아졌다. X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴 분석 결과 Ti-As-E 시편들에서 저결정성 HAp 구조가 확인되었다. Ti-As-ECol 시편에서는 Ca-P 화합물과 관련된 X-선 회절 패턴을 관측할 수 없었지만, 투과전자현미경(transmission electron microscope; TEM)의 selected area electron diffraction(SAED) 패턴 분석으로부터 HAp 구조를 확인하였다. FT-IR (Fourier-transform infrared spectroscopy)을 이용한 화학적 특성을 분석한 결과, Ti-As-ECol 시편들에서 콜라겐에 기인한 amide 피크가 관찰되었으며, 이들은 모두 carbonate apatite 구조를 가지고 있었다. Ti-R-E와 Ti-R-ECol 시편에서도 시편의 거친 형상이 유지되면서 Ti-As 시편에서와 유사하게 HAp 결정들이 코팅된 것을 확인하였다. 본 연구결과는 향후 티타늄 임플란트의 생체모사형 표면처리 방법을 개발하는데 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

**색인단어** : 티타늄, 표면개질, 전기화학적증착, 수산화인회석, 콜라겐

---