

Ti-6Al-4V 합금의 알칼리 및 열처리가 인산칼슘 침착에 미치는 영향

박재한 · 임기정 · 김상목 · 김병옥 · 한경윤

조선대학교 치과대학 치주과학교실

I. 서론

순수 티타늄 및 일부의 티타늄 합금에서 관찰되는 우수한 생체적합성은 표면의 안정된 산화피막에서 유래한 것으로 알려져 있지만, 자연적으로 생성된 산화피막은 치밀하지 못할 뿐만 아니라 다수의 공공(vacancy)과 격자결함을 포함하므로 공식(pitting corrosion) 등이 발생하기 쉬운 생체적합성이 우수한 부동태 피막이라 할 수 없다¹⁻³⁾

티타늄 표면에 치밀한 산화피막을 형성하여 내식성을 개선하기 위하여 가열산화 법, 화학산화 법, 양극산화 법, 플라즈마(plasma)산화 법 등이 도입되었다^{1,2)}. 가열산화 법은 300℃ 이상의 일정온도에서 가열하여 산화피막을 치밀화하는 방법이고, 화학산화 법은 0.1% 이하의 황산이나 0.2% 이하의 질산용액 중에서 끓이는 방법으로 경제적이지만 내식성이 떨어지고 재현성이 낮은 것이 단점으로 지적되고 있다⁴⁾. 양극산화 법은 전해질 수용액 중에서의 전기 화학적 부식처리에 의해 티타늄의 표면에 치밀한 산화피막을 형성하는 방법으로 내식성과 생체적합성이 크게 개선되었지만 전해질 수용액 중에서 산 부식 처리가 이루어지므로 표면의 산화피막이 오염되는 단점을 보였다^{1,5)}. 플라즈마산화 법은 표면 자유에너지가 높은 피막을 얻을 수 있는 장점이 있지만 설치가 많이 드는 것이 단점으로 지적되었다⁶⁾.

골 조직과 임플란트 사이의 결합력을 높이기 위해서는 기계적인 유지력을 증대시킴과 더불어 화학적 결합을 유도하는 것이 바람직하다⁷⁻⁹⁾. 기계적인 유지력을 증대시키기 위해 나사선을 형성하거나^{2,10,11)} blasting 처리 등에 의해 표면에 요철구조를 형성하는 방법이 도입되었다¹²⁾. 요철구조의 형성에 의한 표면적의 증가는 응력 분산의 효과와 더불어 표면 자유에너지의 증가를 유도할 수 있는 방법으로, 현재 산화 티타늄(TiO₂)이나 수산화인회석결정(hydroxylapatite) 분말을 이용한 blasting 처리¹³⁾ 및 티타늄이나 생체활성 세라믹 재료의 플라즈마 용사처리¹⁴⁾ 등이 활용되고 있으며, 이 같은 처리로 표면적을 3-12 배까지 증가시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다¹⁾. 플라즈마용사 법은 표면 자유 에너지가 높은 다공성의 피막을 얻을 수 있으므로 골과의 결합을 촉진할 수 있는 장점은 있지만 하부 금속과의 계면에서 균열이 생기거나 용착된 입자가 탈락하는 등의 문제점이 나타났다¹⁵⁾.

임플란트의 성패에는 많은 인자가 영향을 미칠 수 있지만¹⁶⁻¹⁸⁾, 골과 임플란트 사이의 초기 결합력이 크게 영향력을 미치는 것으로 알려져 있다^{9-21,10)}. 최근 티타늄 임플란트와 골조직 사이의 결합 특성을 개선하기 위해 티타늄 임플란트를 활성이 높은 알칼리 금속의 이온을 포함하는 전해질 수용액 중에서 처리하거나^{5,22,23)}, 이온빔을 이용하여 티타늄 표면에 칼슘

이온을 주입하는 방법^{24,28)} 등이 시도되었으며, 골 조직과의 빠른 결합이 가능한 장점 때문에 이 분야에 많은 관심이 집중되고 있다^{2,3,11,23)}.

Hanawa 등²⁹⁾은 순수 티타늄에 Ca^{2+} 이 처리된 시편을 쥐 경골에 매식한 실험에서 Ca^{2+} 이 처리되지 않은 시편보다 신생골이 많이 형성되었으며 골과의 결합이 일어난다고 하였고, Jarcho³⁰⁾는 임플란트에 인산칼슘의 사용은 칼슘이온의 유리가 골 생성을 자극하고 골 결합기전에 의하여 화학적으로 골과의 결합을 촉진할 수 있다고 하였으며, Ducheyne 등³¹⁾과 Jansen 등³²⁾은 순수 티타늄에 인산칼슘을 코팅하여 매식한 결과 골 조직 성장이 촉진되어 매식 후 초기에 기계적 유지력을 강화시킬 수 있다고 하였다.

지금까지의 연구가 주로 순수 티타늄에 집중되었고 티타늄 합금을 대상으로한 알칼리 및 열처리에 대한 연구가 미미하고, 임플란트 표면의 인산칼슘 침착은 생체내에서 골 조직과 임플란트 사이의 결합을 촉진할 수 있는바, 이 연구에서는 순수 티타늄에 비해 강도와 내열성이 높은 Ti-6Al-4V 합금^{33,34)}의 알칼리 처리 및 열처리가 인산칼슘 침착에 미치는 영향을 평가하고자 하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

이 연구를 위하여 Table 1과 같은 화학적 조성의 Titanium-6Aluminum-4Vanadium(Ti-6Al-4V, ASTM Designation: F136-84, USA) 합금판을 $15 \times 3.5 \times 1\text{mm}$ 가 되도록 절단하여 사용하였다(Table 1). 준비한 Ti-6Al-4V 합금판 60개를 #240~#2000의 emery paper로 연마한 다음 연마흔을 제거하기 위해 $0.1\mu\text{m}$

알루미나 단계까지 경면 연마를 시행하였으며, 증류수와 알콜 용액 내에서 각각 5분간 초음파 세척한 다음 아세톤으로 세척하여 건조하였다.

2. 실험방법

1) NaOH 수용액 내 침수처리

NaOH 수용액 내에서의 알칼리 처리가 Ti-6Al-4V 합금의 골 조직과의 결합에 미치는 영향을 평가하기 위해 60°C 에서 유지되는 0.1, 1, 3, 5, 7, 10 M의 NaOH 수용액 내에서 24시간 동안 침수시켰다.

2) 열처리

열처리의 영향을 평가하기 위해 5.0 M-NaOH 침수 군을 전기로(Master spirit 120, Denken Co., Ltd., Japan)에 넣고 승온 조건 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 각각 400, 500, 600, 700, 800°C 까지 온도를 상승시킨 다음 각각 온도에서 1시간 동안 열처리를 하였다.

3) 유사체액 내 침수

표면처리가 완료된 후 각각의 시편을 배양 병에 넣고 121°C 에서 20분 동안 고압 멸균처리를 하였고, pH 및 무기 이온의 농도가 사람의 혈장과 거의 유사한³⁵⁾ Hank's 용액(Sigma Chemical Co, USA)내에 침수하였으며(Table 2), 이어서 5% CO_2 가스를 포함하는 인큐베이터에서 30일간 유지하였다. Hank's 용액을 pH 7.4, 온도 36.5°C 로 조절하였으며, 농도 변화를 억제하기 위하여 3일 간격으로 교환하였다. 유사체액 내 침수 후 모든 시편을 증류수에서 3분간 초음파 세척하여 건조하였다.

4) 표면 분석

Table 1. Chemical composition(weight%) of Ti-6Al-4V alloy and pure titanium

Material	H	N	O	Fe	Al	V	Ti
Ti-6Al-4V	0.004	0.003	0.147	0.189	6.23	4.12	Res
pure Ti	0.001	0.01	0.07	0.04	-	-	Res

* Res : 잔여 성분

Table 2. Ionic concentration of human blood plasma and Hank's solution

Ionic species	Concentration(mM)	
	Human blood plasma	Hank's solution
Na ⁺	142.0	142.0
K ⁺	5.0	5.0
Ca ²⁺	2.5	2.5
Mg ²⁺	1.5	1.5
HPO ₄ ²⁺	1.0	1.0
SO ₄ ²⁺	0.5	0.5
HCO ₃ ⁻	27.0	4.2
Cl ⁻	103.0	147.8

(1) 표면변화

다양한 농도의 NaOH 수용액 내 침수시킨 후 시편들의 표면 변화, 알칼리 처리한 다음 다양한 온도로 열처리한 후 표면 변화, 그리고 알칼리 처리하여 Hank's 용액에 침수한 시편과 알칼리 처리와 열처리를 하여 Hank's 용액에 침수한 시편들의 표면차이를 X-선 회절기(TF-XRD, Thin-film X-ray diffractometer, DmaxIII-A type, Rigaku, Japan)로 분석하였다.

(2) 표면 미세구조

다양한 몰농도의 NaOH 수용액 내에 침수시킨 시편들과 침수시키지 않은 시편간의 표면 미세구조 차이를 비교하였고, 가열 온도별로 열처리한 시편들과 600℃로 열 처리한 순수 티타늄의 표면 미세구조를 주사전자현미경(SEM, Scanning electron microscope, JSM-6400, Jeol, Japan)으로 관찰 비교하였다.

(3) 표면 원소 분석

5.0 M 농도의 NaOH 수용액 내에서 24시간 알칼리 처리하고 600℃에서 1시간 동안 열 처리한 후 Hank's 용액 내에서 30일간 침적시킨 시편들의 표면 원소를 X-선 광전자 분석기(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy, Mx-PROBE 2701, USA.)로 분석한 후 table 3.과 같은 아파타이트의 P와 Ca의 결합에너지와 비교하였다.

이 실험에서 주어진 모든 결합에너지는 페르미 준위(Fermi level)와 관계하며, 모든 스펙트럼은 Mg K α 선(에너지 1253.6eV, 전압 15kV, 전류 20mA)으로 얻었다. Au 4f_{7/2}의 분해능은 실험조건 하에서 1.1eV이며, 기본 압력은 스펙트럼 중에서 6×10^{-8} Pa 이다. 최외층의 분석을 위해 광전자 검출에 대한 이탈각은 60°를 채택하였다^{36,37,4)}.

III. 실험성적

1. X-선 회절분석

Table 3. Binding energy of P and Ca

Atom and level	Compound	Binding energy(eV)
P 2 p	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	133.2
	CaHPO ₄ · H ₂ O	133.7
	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ · H ₂ O	134.4
	Ti ₃ (PO ₄) ₄ · nH ₂ O	133.6
	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	347.4
Ca 2 p _{3/2}	CaHPO ₄	347.4
	CaHPO ₄ · 2H ₂ O	347.4
	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ · H ₂ O	347.8

1) NaOH 수용액 내 침수 효과

60℃에서 유지되는 0.1~10.0 M의 NaOH 수용액 내에서 24시간의 알칼리 처리를 시행한 시편에 대한 X-선 회절 분석 결과 NaOH의 농도 증가에 따라 23~30°와 47~49°범위에서 나타나는 피크(↓)는 5.0 M의 농도에서부터 피크의 강도가 높아진 것이 관찰되었다(Figure 1). 이는 알칼리 처리에 의해 형성된 비정질의 상을 보여주고 있으며, 몰농도가 증가함에 따라 비정질상의 피크의 강도가 높아졌으나 5.0 M 이상의 농도에서는 피크의 강도가 크게 변하지 않았다.

NaOH 수용액으로 60℃에서 24시간 동안 농도변화에 따라 알칼리 처리를 시행한 다음 Hank's 용액

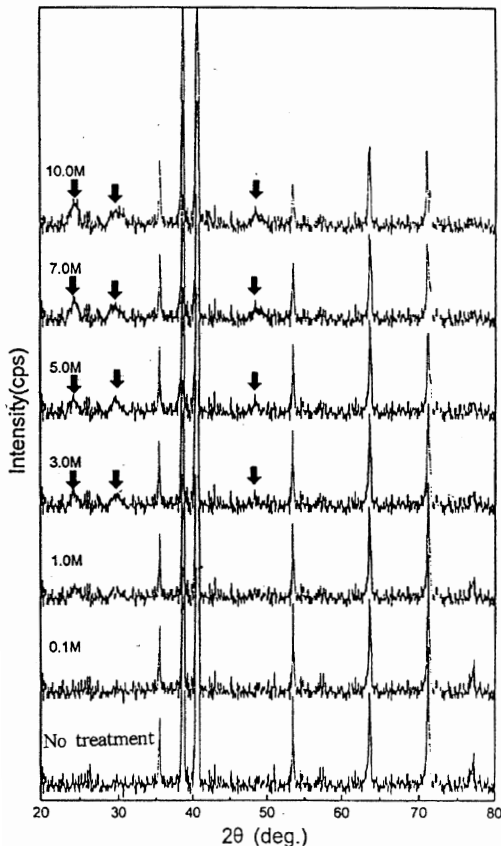


Figure 1. TF-XRD patterns of the surfaces of Ti-6Al-4V alloys treated with NaOH solutions with different concentrations at 60℃ for 24 hours.

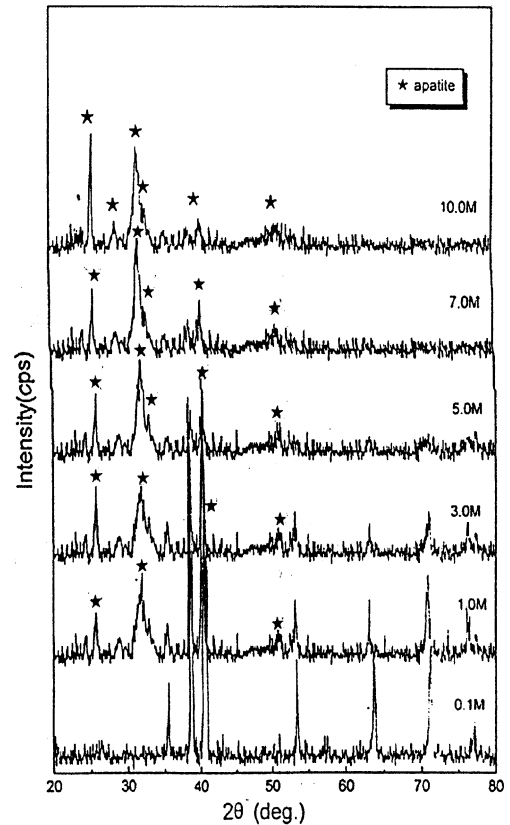


Figure 2. TF-XRD patterns of the surfaces of Ti-6Al-4V alloys soaked in Hank's solution for 30 days, after being treated with NaOH solutions with different concentrations at 60℃ for 24 hours.

중에서 30일간 처리한 시편에 대한 X-선 회절 분석 결과 0.1 M의 NaOH 수용액으로 알칼리 처리한 시편에서는 하부 기관의 피크가 높게 나타났지만, 1.0 M 이상의 NaOH 수용액으로 알칼리 처리한 시편에서는 아파타이트의 회절선(★)이 관찰되었고, 5.0 M 이상의 농도에서 피크강도의 증가는 둔화되었으며, NaOH의 농도 증가에 따라 하부 기관의 피크는 감소하는 반면 아파타이트 피크의 상대적인 강도는 증가하는 양상을 보였다(Figure 2).

2) 열 처리 효과

60℃의 5.0 M NaOH 수용액 내에서 24시간 동안

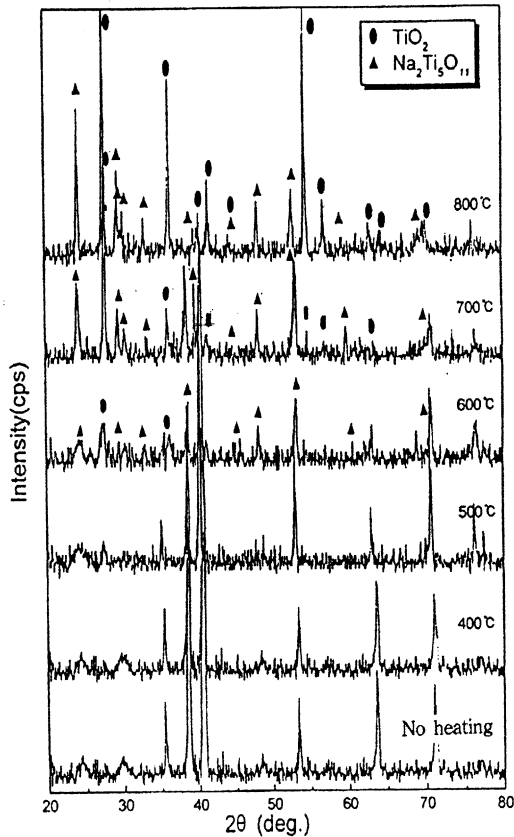


Figure 3. TF-XRD patterns of the surfaces of the 5.0 M NaOH-treated Ti-6Al-4V alloys subjected to heat treatments at various temperatures.

의 알칼리 처리를 시행한 다음 400~800°C의 각각의 온도에서 1시간 동안 열 처리한 시편들에 대한 X-선 회절 분석결과 600°C에서 열처리한 경우에 sodium titanate($\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$:▲)와 TiO_2 (●)의 rutile상의 침착이 일어나기 시작했으며 700°C 이상의 온도에서 열처리한 경우에는 전체적으로 결정화가 일어남과 함께 티타늄산화물의 피크가 600°C에서 열처리한 경우에 비해 상대적으로 높게 나타났다. 온도의 상승과 함께 sodium titanate 보다 rutile의 상대적인 강도가 증가되어 산화의 진행이 많이 일어남을 알 수 있으며, 800°C에서는 rutile이 주 피크로 나타났다(Figure 3).

5.0 M NaOH 수용액 내에서 24시간 동안의 알칼리 처리와 400~800°C의 온도에서 1시간 동안의 열

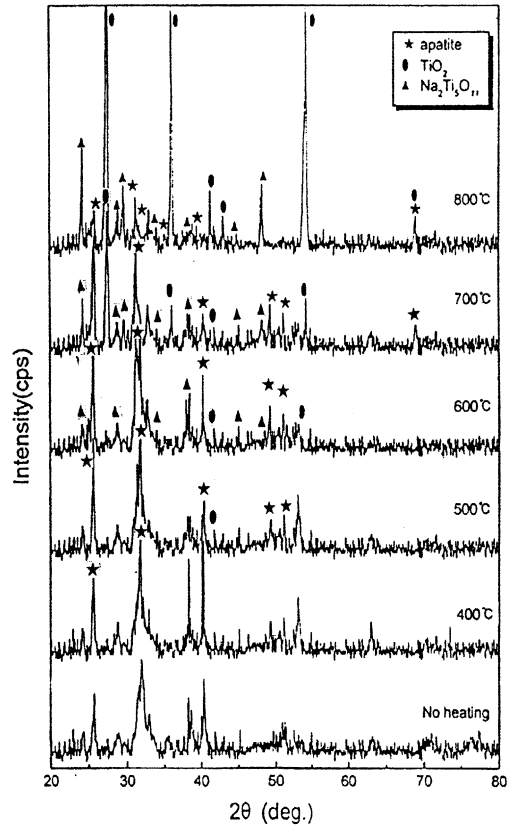


Figure 4. TF-XRD patterns of the surfaces of the 5.0 M NaOH-treated Ti-6Al-4V alloys soaked in Hank's solutions for 30 days after heat treatment at various temperatures

처리를 시행한 다음 Hank's 용액에서 30일간 처리한 시편에 대한 X-선 회절분석 결과 표면에서 아파타이트의 피크(★)가 관찰되었으며, 700°C 이상의 온도로 열처리한 경우에는 아파타이트의 상대적인 피크가 감소된 반면 sodium titanate(▲)와 TiO_2 (●)의 rutile상 피크가 상대적으로 강해지는 양상을 보였다. 800°C에서는 약간의 아파타이트 및 sodium titanate가 관찰되어지며 rutile의 피크가 주를 이루는 양상을 보였다(Figure 4).

2. 주사전자현미경 관찰

1) NaOH 수용액 내 침수 효과

미 처리시편과 60℃의 NaOH 수용액 내에서 24시간 동안의 알칼리 처리를 시행한 다음 각각의 시편들을 37℃의 Hank's 용액 중에 30일간 처리한 시편의 주사전자 현미경적 관찰 결과 미 처리군의 표면에서는 30일간의 유사체액 침수에도 불구하고 표면에서 거의 변화가 관찰되지 않았으나, NaOH수용액 중에서 처리한 시편들에서는 표면에 층상으로 성장한 인산칼슘의 침착층이 관찰되었으며, 또한 5.0 M까지는 농도가 증가할수록 점차 치밀화되는 양상을 보였고 그이상의 농도에서는 큰 차이를 보이지 않았다 (Figure 5).

2) 열 처리 효과

60℃의 5.0 M NaOH 수용액 중에서 24시간 동안의 알칼리 처리와 400~800℃의 온도에서 1시간 동안의 열처리를 시행한 다음 37℃의 Hank's 용액 중에 30일간 침수한 Ti-6Al-4V 합금의 주사전자현미경 관찰 소견을 비교하였다. 순수 티타늄에 비해 Ti-6Al-4V 합금에서 인산칼슘 침착 양상이 둔화되는 양상을 보였으나, 알칼리 처리 후 열처리를 병행한 경우에는 열처리하지 않은 경우와는 달리 표면에서 섬모양의 돌기가 관찰되었으며, 열처리온도의 상승에 따라 600℃까지 에서는 그물망 구조와 섬모양의 돌기가 점차 치밀 화되는 양상을 보였다. 그러나 700℃ 이상의 온도로 열처리한 경우에는 표면에서 아파타이트 보다 결정상의 티타늄산화물(TiO_2)이 주를 이루는

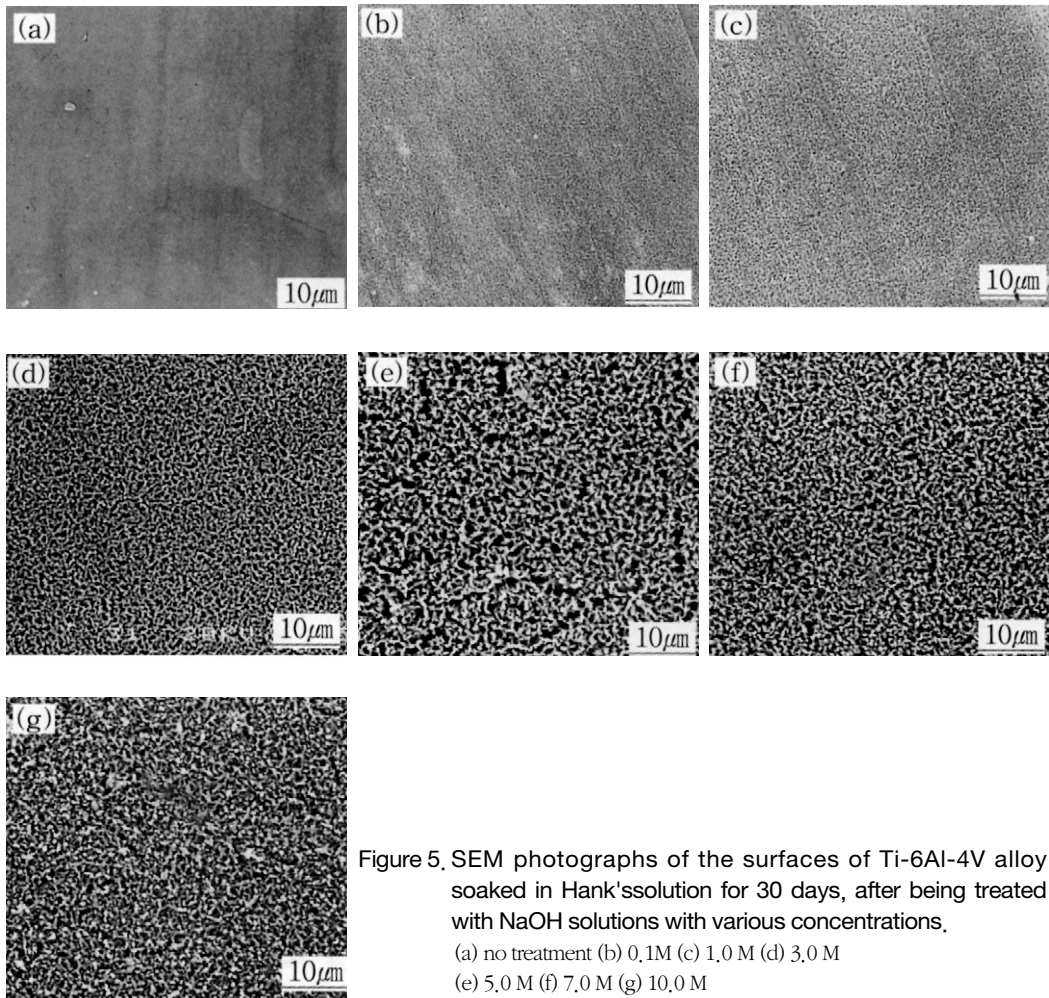


Figure 5. SEM photographs of the surfaces of Ti-6Al-4V alloy soaked in Hank's solution for 30 days, after being treated with NaOH solutions with various concentrations.

- (a) no treatment (b) 0.1 M (c) 1.0 M (d) 3.0 M
(e) 5.0 M (f) 7.0 M (g) 10.0 M

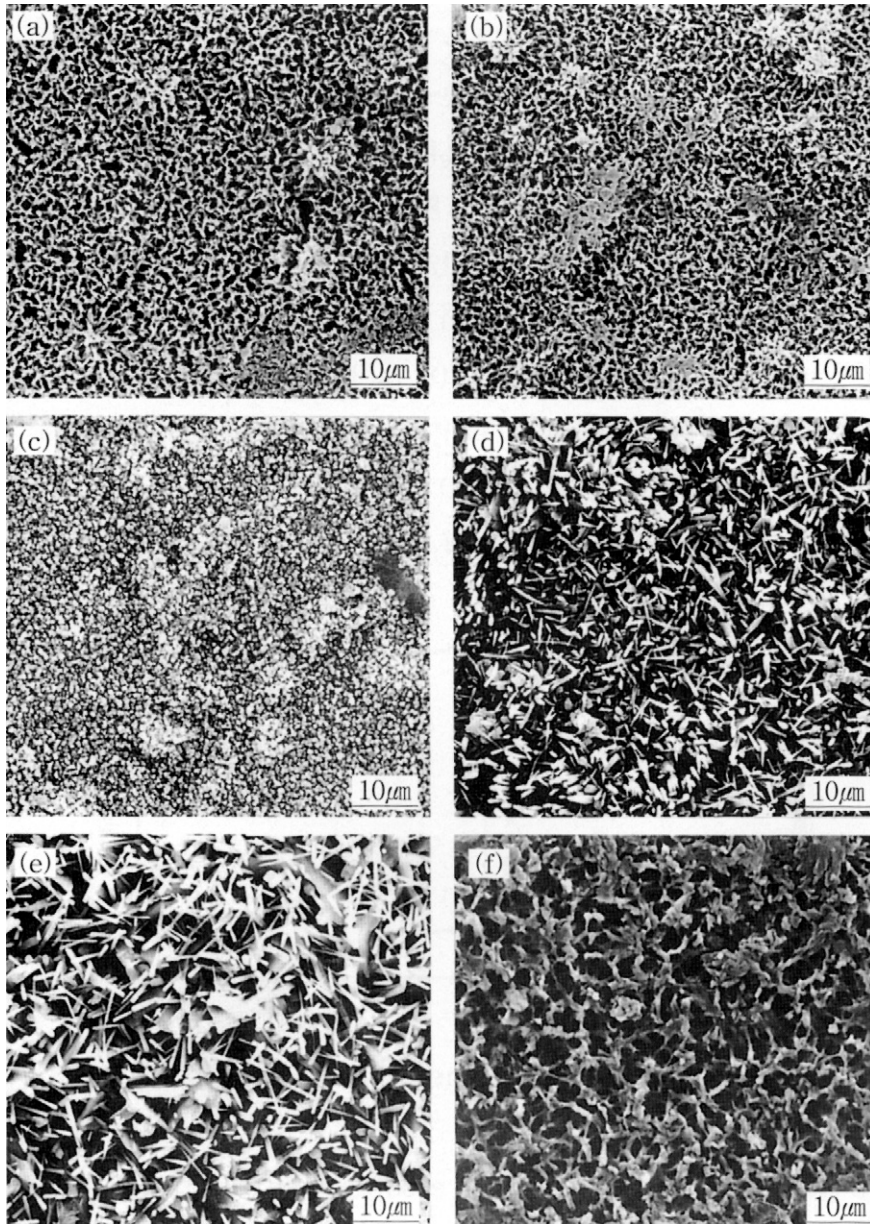


Figure 6. SEM photographs of the surfaces of the 5.0 M NaOH treated Ti-6Al-4V alloy soaked in Hank's solution for 30 days, after heat treatment at various temperatures.

(a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C
(e) 800°C (f) pure titanium(at 600°C)

양상을 보였다(Figure 6).

3. X-선 광전자 분석

60°C의 5.0 M NaOH 수용액 중에서 24시간 동안의 알칼리 처리와 600°C의 온도에서 1시간 동안의 열처리를 시행한 다음 37°C의 Hank's 용액중에 30일

간 침수한 시편을 X-선 광전자 분석을 시행한 결과 표면층에서는 O, P, Ca, P, Na 및 C 등의 원소가 검출

되었으나 기관의 주성분인 Ti은 검출되지 않았다 (Figure 7).

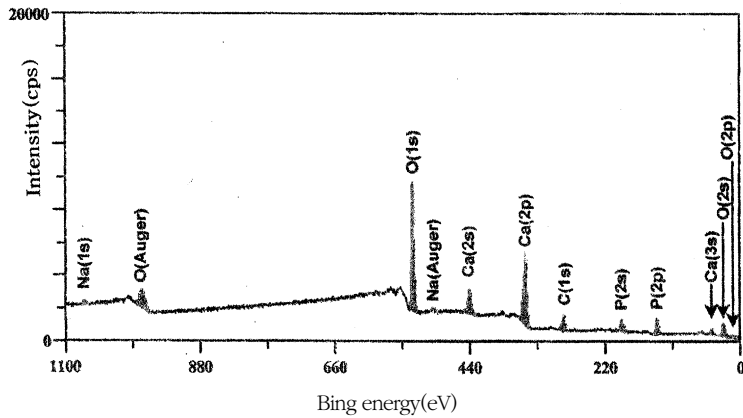


Figure 7. XPS patterns of the surfaces of Ti-6Al-4V alloys soaked in Hank's solution for 30 days, after being treated with 5.0 M NaOH solution for 24 hours and heat treatment at 600°C for 1 hour

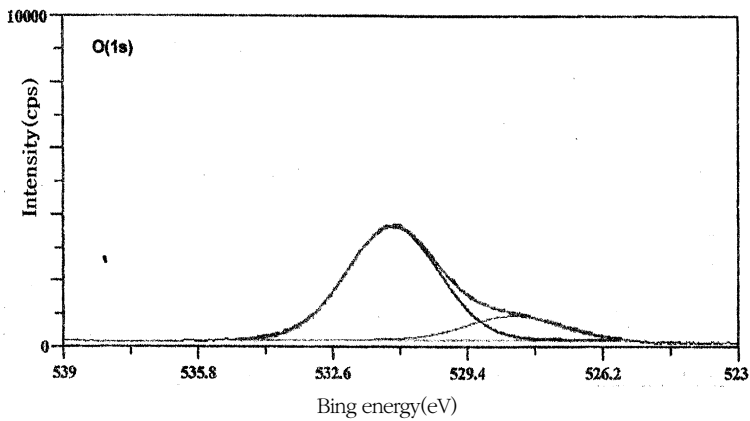


Figure 8. O 1s spectrum pattern

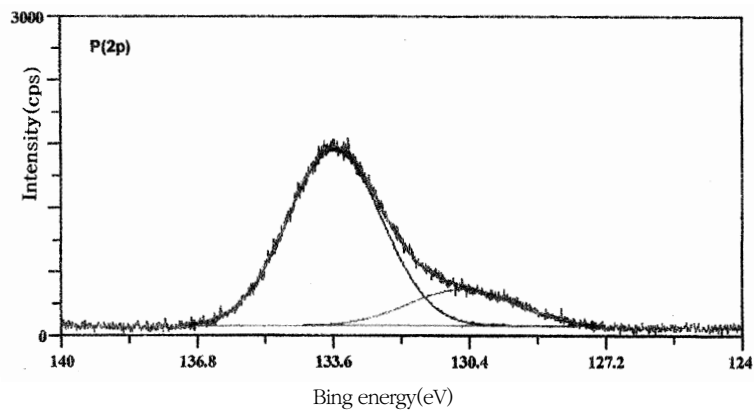


Figure 9. P 2p spectrum pattern

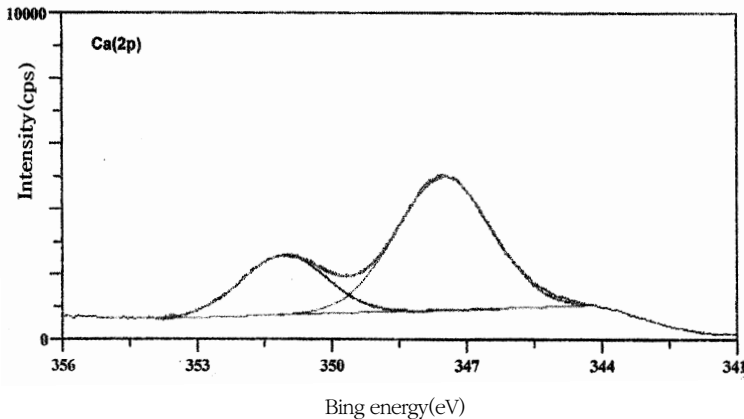


Figure 10. Ca 2p spectrum pattern

O 1s 전자의 스펙트럼을 분석한 결과 528.32 eV와 531.17 eV의 결합에너지를 갖는 2개의 피크가 관찰되었으며(Figure 8), P 2p 전자의 스펙트럼을 분석한 결과 130.58 eV와 133.56 eV의 결합에너지에서 2개의 피크가 관찰되었고(Figure 9), Ca 2p 전자의 스펙트럼을 분석한 결과 Ca 2p 스펙트럼은 347.50 eV와 351.07 eV의 결합에너지에서 각각 2개의 피크가 관찰되었다(Figure 10).

IV. 총괄 및 고안

순수 티타늄과 티타늄을 모재로 하는 일부의 합금은 수복재료에 요구되는 적절한 기계적 성질과 우수한 내식성을 갖고 있을 뿐만 아니라 임플란트 재료로 이용되는 여타의 재료와는 달리 생체 내에서 P와 Ca의 침착이 빠르게 일어나 골 조직과 결합하므로 임플란트 재료로서 널리 이용되고 있다^{23,38)}. 순수 티타늄은 내식성과 생체친화성이 우수한 반면 티타늄 합금에 비해서는 기계적 강도가 낮기 때문에 과도한 응력이 집중되는 부위에는 제한적으로 사용되어 왔으며, 이같은 문제점으로 인해 티타늄 합금의 이용이 검토되어 왔다.

Ti-6Al-4V 합금은 강도와 내열성이 우수하면서도 탄성적 성질은 순수 티타늄과 유사하기 때문에 임플란트 재료로서 검토되어 왔지만 바나듐(V)에 의한 독성이 문제시되었다^{39,40)}. Ask 등⁴¹⁾은 Ti-6Al-4V 합금

의 기계적 연마 후 표면층에서 알루미늄을 포함하는 3.5~3.6nm의 TiO₂층이 형성되었지만 V는 검출되지 않았다고 하였고, Hanawa 등⁴²⁾은 황산 수용액 중에서의 양극산화 처리시에 전해질 수용액과 표면 산화층에서 V는 검출되지 않았으며, 이는 V의 산화를 위한 자유에너지가 Ti나 Al 보다 높기 때문이라고 하였다.

생체조직과 임플란트 사이의 계면반응은 원자수준의 근거리에서 작용하는 물리 화학적인 힘에서 비롯된다⁴⁾. 금속 임플란트의 표면에 안정성이 높으면서도 골 조직과의 결합을 촉진하는 피막이 형성될 경우, 표면층은 생화학적 장점을 갖는 보호피막으로 작용하고 내부의 금속은 기계적 성질이 우수한 몸체로 작용하므로 임플란트 재료로서 우수한 특성을 발휘하게 된다. 티타늄 임플란트의 생체친화성 및 생체조직과의 반응 특성을 이해하기 위해서는 피막의 조성, 두께 및 생성 특성에 관한 이해가 요구된다. Parsegian⁹⁾, Hanawa 등²⁹⁾은 생체분자와 임플란트 사이에 형성되는 인력 포텐셜의 범위는 1nm 이하로서 산화층의 두께에 크게 미치지 못하므로 임플란트 표면과 생체조직 사이에서 일어나는 계면반응은 표면 산화물과 생체분자 사이의 반응으로 간주할 수 있다고 하였고, Kasemo와 Lausmaa⁴³⁾는 임플란트 재료의 표면특성을 평가하기 위해서는 분자수준에서의 연구가 필요하다고 하였다. Lausmaa 등⁴⁴⁾은 티타늄의 양극산화 처리에 의해 치밀한 부동태 피막을 형성할

경우 내식성과 생체적합성을 개선할 수 있다고 하였고, McQueen 등⁴⁵⁾은 기계가공 후 증기 멸균한 티타늄 임플란트에서 표면 산화층의 두께는 약 5nm에 달하며 치밀하지 않았지만, 양극산화 처리로 피막층의 증가와 함께 내식성과 생체친화성이 개선되었다고 하였다. Groot 등¹⁴⁾, Filiaggi 등⁴⁶⁾은 결정성이 높은 생체활성의 수산화인회석을 플라즈마 용사처리 할 경우 골 조직과의 빠른 화학적 결합이 가능하다고 하였고, Wang 등⁴⁷⁾, Hayashi 등¹⁵⁾은 플라즈마 용사 처리 과정에서 아파타이트 결정상의 상당 부분이 무정형이나 불안정한 구조로 변화되며, 매식 후 피막의 용해가 일어나는 등의 문제점이 나타났다고 하였다. Hanawa 등⁴⁸⁾은 이온빔을 이용하여 표면층에 칼슘 이온을 주입할 경우 미 처리 티타늄에 비해 골 조직과의 반응성이 개선된다고 하였고, Kim 등²²⁾, Yan 등²³⁾은 NaOH 수용액 중에서의 알칼리 처리로 티타늄과 골 조직간의 결합이 촉진되었다고 하였다.

이 연구에서는 Ti-6Al-4V 합금의 표면 개질이 골 조직과 임플란트 사이의 결합에 미치는 영향을 평가하기 위해 NaOH 수용액 중에서의 알칼리 처리와 열처리를 시행한 다음 유사체액 중에서의 인산칼슘의 침착 양상에 관하여 조사하였다.

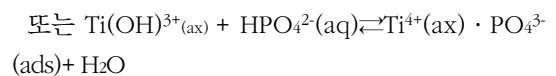
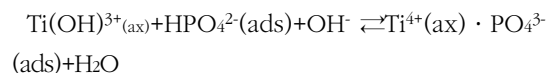
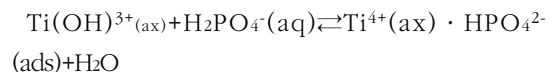
티타늄을 NaOH 수용액 중에 침수하면 표면층에는 Na^+ 를 함유하는 수화 티타니아 겔(sodium titanate hydrogel)층이 형성되고, 열처리로 겔층이 치밀화되며 무정형의 티타니아 겔층이 기관에 강하게 결합된다^{22,48,49)}. Zhang 등⁴⁹⁾은 NaOH 수용액 중에서 알칼리 처리한 순수 티타늄의 TF-XRD 분석 후 2θ 가 $23\sim 29^\circ$ 및 47° 부근에서 넓은 범위에 걸친 비정질의 회절상이 나타났고, 열처리 후에는 이 피크의 위치에서 TiO_2 및 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (sodium titanate)의 회절상이 나타났으며, 열처리 온도의 상승에 따라 피크의 상대적인 강도가 증가되었다고 하였다.

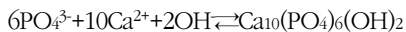
Kim 등²²⁾은 NaOH 수용액 처리에서는 물비의 증가에 따라 인산칼슘 침착이 촉진되지만 알칼리 처리 후 열처리를 할 경우에는 5.0 M 이상 농도가 증가할수록 산화물의 생성이 촉진되기 때문에 5.0 M의 NaOH 수용액에서 아파타이트의 생성이 가장 좋다고 하였다. 이 연구에서 Ti-6Al-4V 합금의 NaOH 수

용액 침수 후 TF-XRD분석 결과 2θ 가 $23\sim 29^\circ$ 및 $47\sim 49^\circ$ 범위에서 피크가 관찰되었고, 5.0 M농도까지는 피크의 강도가 크게 증가하였으나 그이상의 농도에서는 큰 변화가 없었다. 이러한 결과는 NaOH 수용액 침수로 sodium titanate hydrogel의 비정질층 형성이 5.0 M에서부터 가장 많이 증가될 수 있음을 알 수 있다⁵⁰⁾.

Kim 등²²⁾은 NaOH 수용액 중에서 알칼리 처리한 순수 티타늄의 TF-XRD 분석 후 600°C 까지는 sodium titanate의 주 결정 피크가 나타나지만, 그 이상의 온도에서는 rutile 상의 피크가 주를 이루기 때문에 600°C 에서의 열처리가 적절하다고 하였다. 이 연구에서 열처리를 행하였을 때 겔층은 600°C 에서 sodium titanate hydrogel($\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)와 약간의 rutile(TiO_2) 상의 침착이 나타났으며, 700°C 에서는 전체적으로 결정화와 함께 sodium titanate hydrogel상 보다 티타늄산화물의 상대적인 피크가 증가하였고, 800°C 에서는 rutile 상이 주 피크를 이루어 급격한 산화가 일어나는 양상을 보였다. 즉 NaOH 수용액에서 처리한 시편 표면에 먼저 수화 sodium titanate의 겔층이 형성되고 가열처리에 의해 비정질에서 약간의 결정상을 포함한 비정질 층이 형성된다는 것을 알 수 있다.

알칼리 처리한 티타늄을 사람의 혈장과 유사한 이온 농도를 갖는 유사체액 중에 침수하면 sodium titanate층 중의 Na^+ 가 H_3O^+ 에 의해 치환됨에 따라 유사체액의 pH 상승이 일어나며 표면에 Ti-OH 기를 갖는 수화 티타니아가 형성된다⁵¹⁾. 이 Ti-OH 기에 인산염 이온이 흡착됨에 따라 칼슘이 흡착되어 아파타이트의 침착이 일어난다고 알려져 있다^{22,36)}. Hanawa 등³⁶⁾은 티타늄의 표면 개질층에서 인산염 이온은 H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} 및 PO_4^{3-} 의 형태로 존재하며, 아래의 반응식과 같이 인산칼슘이 선택적으로 흡착되어 아파타이트층이 형성되었다고 하였다.





여기에서, (ox), (aq) 및 (ads)는 각각 산화물, 수용액 및 흡착 상태에서 존재하는 이온을 나타낸다.

이 연구에서 Ti-6Al-4V 합금을 유사체액 내에서 침수한 후 아파타이트의 침착 양상을 주사전자현미경 하에서 조사한 결과, NaOH의 몰농도 증가에 따라 인산칼슘층이 치밀화되는 양상을 보였으며, 열처리 시에는 600℃까지는 그물망구조와 섬모양의돌기가 점차 치밀해지는 양상을 보였지만, 700℃ 이상의 온도에서는 아파타이트 결정보다는 티타늄산화물이 주를 이루는 양상을 보였다.

골과 연조직에 매식체가 결합할 때 일어나는 조직 치유를 유도, 증진시키기 위해 티타늄산화물 표면이 생물학적 활성을 가져와 선택된 분자들의 상호 연결을 가능하게 한다⁴⁾. 금속의 결합은 고체용액이나 금속 복합체를 형성하지 않기 때문에 티타늄원자는 표면의 칼슘원자와 결합하지 않으므로 티타늄만 있는 복합체에서는 칼슘이온이 흡착되지 않고, 표면의 Hydroxyl groups이 인산이온의 흡착에 중요한 역할을 하여 티타늄산화피막의 표면에 calcium oxide와 calcium titanate가 형성된다^{4,29,37)}. Bråanemark 등⁵²⁾, Wen 등⁵³⁾은 순수 티타늄과 Ti-6Al-4V 합금의 표면에서 티타늄산화물의 생성은 아파타이트 생성과 성장을 유도한다고 하였다. Hanawa 등³⁷⁾은 표면 처리된 티타늄에서 O 1s 스펙트럼의 변화는 CaTiO₃, CaO와 TiO₂의 형성으로 일어나게 되며, O 1s 스펙트럼 결합 에너지는 이들 화학적 성분들이 나타날 때 증가한다고 하였다. Hanawa 등²⁹⁾은 Ti-6Al-4V 합금을 전해질 수용액 처리하여 형성된 표면층에서 O 1s 스펙트럼은 티타늄 표면에 형성된 아파타이트와 같은 530.7 eV 결합에너지에서 피크가 관찰되었다고 하였다.

이 연구에서 Ti-6Al-4V 합금의 유사체액 침수 후 표면에 생성된 아파타이트층의 XPS 분석결과 O 1s 스펙트럼은 528.32 eV 와 531.17 eV의 결합에너지에서 2개의 피크가 관찰되었다.

티타늄에 형성된 인산칼슘의 특징을 명확하게 규명하고 그 형성기전 및 구조를 결정하거나 원소의 화학적 상태변화를 평가하는데 XPS에 의한 분석이 이용되어왔다^{29,36,37)}. Hanawa 등²⁹⁾은 전해질 수용액

에서 티타늄에 형성된 인산칼슘의 결합에너지는 Ca 2p의 347.4 eV 와 P 2p의 133.2 eV로 수산화인회석과 같고, 형성된 인산칼슘은 아파타이트의 인산칼슘과 같은 화학적 상태라고 하였다.

이 연구에서 Ti-6Al-4V 합금의 유사체액 침수 후 표면에 생성된 아파타이트층의 XPS 분석 결과 P2p 스펙트럼은 130.58 eV 와 133.56 eV 결합에너지에서, Ca2p 스펙트럼은 347.50 eV 와 351.07 eV 결합에너지에서 각각 2개의 피크가 관찰되었다. 이와 같은 결과를 아파타이트의 칼슘과 인의 결합에너지(table 3)²⁹⁾와 비교했을 때 Ti-6Al-4V 합금의 표면에 생성된 인산칼슘은 아파타이트와 같다는 것을 시사하였다.

이 실험 결과를 종합해 보면 Ti-6Al-4V 합금의 알칼리 처리 및 열 처리에 의한 표면개질을 통하여 인산칼슘 침착이 촉진되고, 칼슘과 인의 결합 에너지가 순수 티타늄에서 결합 에너지와 유사한 결과를 얻었다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 강도와 내열성이 높은 Ti-6Al-4V 합금의 표면개질이 순수 티타늄이 가지고 있는 문제점을 개선할 수 있을 것으로 사료된다. 그러나 Ti-6Al-4V합금의 인체적용을 위해서는 향후 세포독성검사 및 생체조직반응에 대한 장기간의 추가적인 연구가 필요하겠다.

V. 결론

임플란트 재료로 사용되고 있는 Ti-6Al-4V 합금의 표면 개질을 얻는데 알칼리 및 열처리 효과를 조사하기 위하여 0.1~10.0 M NaOH 수용액에 의한 알칼리 처리 및 400~800℃에서의 열처리를 시행하고, 체액과 유사한 이온 농도를 갖는 Hank's 용액 내에 30일간 침수시킨 후 골 조직과의 반응성을 간접 평가하기 위해 표면에서의 인산칼슘 침착 양상을 X-선 회절분석, 주사전자현미경적 관찰 및 X-선 광전자분석을 통하여 비교 분석함으로써 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. NaOH 수용액 내에서의 알칼리 처리로 Ti-6Al-4V 합금 표면에서 인산칼슘 침착이 촉진되었고, 열처리를 병행하였을 때 인산칼슘이 치밀화

되는 양상을 보였다.

2. Ti-6Al-4V 합금에 인산칼슘의 침착을 위한 알칼리 처리에서 NaOH 수용액의 적정농도는 5.0 M이었다.
3. 5.0 M 의 NaOH 수용액 침수 처리 후 열처리 시 온도가 높을수록 결정이 증대되었는데, 600℃로 열처리된 합금 표면에서 인산칼슘 층의 그물망 구조와 돌기가 가장 치밀하였다. 그러나 700℃ 이상의 온도로 열처리한 시편 표면의 경우 주된 결정체는 아파타이트 보다는 티타늄산화물(TiO₂)이었다.

이상과 같은 결과는 Ti-6Al-4V 합금의 경우 5.0 M-NaOH 수용액에 의한 알칼리 처리와 600℃의 열처리에 의해서 인산칼슘의 침착이 촉진될 수 있음을 시사하였다.

VI. 참고문헌

1. 이민호 · 추용호 · 배태성 · 진영철. “양극산화 티타늄의 생체적합성에 관한 연구” 『대한의용생체공학회지』 **14**: 333-339, 1993.
2. 정희웅 · 최규형 · 이민호 · 배태성. “티타늄 임플란트의 표면 마무리 상태 및 NaOH 수용액 침적이 유사체액 중에서의 인산칼슘 석출에 미치는 영향.” 『대한치과기재학회지』 **26**: 269-275, 1999.
3. Brauner, H.. “Corrosion resistance and biocompatibility of physical vapour deposition coatings for dental applications.” *Surf. coat. technol.* **62**: 618-625, 1993.
4. Nanci, A. Wuest, J.D. Peru, L. Brunet, P. Sharma, V. Zalzal, S. and McKee, M.D.. “Chemical modification of titanium surfaces for covalent attachment of biological molecules.” *J. Biomed. Mater. Res.* **40**: 324-335, 1998.
5. Hanawa, T. Murakami, K. and Kihara, S.. “Calcium phosphate precipitation on calcium-ion-implanted titanium in electrolyte.”

- Characterization and performance of calcium phosphate coatings for implants *ASTM STP* **1196**: 170-184, 1994.
6. Lin, H. Xu, H. Zang, X. and de Groot, K.. “Tensile tests of interface between bone and plasma-splayed HA coating-titanium implant.” *J. Biomed. Mater. Res.* **43**: 113-122, 1998.
 7. Albrektsson, T. and Jacobsson, M.. “Bone-metal interface in osseointegration.” *J. Prosth. Dent.* **57**: 557-607, 1987.
 8. Bianco, P.D. Ducheyne, P. and Cuckler, J.M.. “Local accumulation of titanium released from a titanium implant in the absence of wear.” *J. Biomed. Mater. Res.* **31**: 227-234, 1996.
 9. Parsegian, J.A.. “Molecular forces governing tight contact between cellular surfaces and substrates.” *J. Prosthet. Dent.* **49**: 838, 1983.
 10. Johansson, C. and Albrektsson, T.. “Integration of screw implants in the rabbit: a 1-yr follow-up of removal torque of titanium implants.” *Int. J. Oral Maxillofac. Imp.* **2**: 69-75, 1987.
 11. Kay, J.F.. “Calcium phosphate coatings for dental implants.” *Dent. Clin. Nor. Am.* **36**: 1-18, 1992.
 12. Cochran, D. L. Schenk, R. K. Lussi, A. Higginbottom, F. L. and Buser, D.. “Bone response to unloaded and loaded titanium implants with a sandblasted and acid-etched surface: a histometric study in the canine mandible.” *J. Biomed. Mater. Res.* **40**: 1-11, 1998.
 13. Ishikawa, K. Miyamoto, Y. Nagayama, M. and Asaoka, K.. “Blast coating method: new method of coating titanium surface with hydroxyapatite at room temperature.” *J. Biomed. Mater. Res.* **38**: 129-134, 1997.
 14. Geesink, R. de Groot, K. Klein, C.P.A.T. and Serekian, P.. “Plasma sprayed coatings of hydroxyapatite.” *J. Biomed. Mater. Res.* **21**:

- 1375-1387, 1987.
15. Hayashi, K. Inadome, T. Mashima, T. and Sugioka, Y.. "Comparison of bone-implant interface shear strength of solid hydroxyapatite and hydroxyapatite-coated titanium implants." *J. Biomed. Mater. Res.* **27**: 557-563, 1993.
16. Becker, W. Becker, B.E. Newman, M.G. and Nyman, S.. "Clinical and Microbiologic findings that may contribute to dental implant failure." *Int. J. Oral Maxillofac. Imp.* **5**: 31-38, 1990.
17. Block, M.S. Kent, J.N. and Kay, J.F.. "Evaluation of hydroxylapatite- coated titanium dental implants in dogs." *J. Oral Maxillofac. Surg.* **45**: 601-607, 1987.
18. Kasemo, B.. "Biocompatibility of titanium implants: surface science aspects." *J. Prosth. Dent.* **49**: 832-837, 1983.
19. 박희운 · 양재호 · 이선형. "치과임플란트 매식 후 초기기능이 임플란트 주위골조직에 미치는 영향에 관한 연구." 『대한치과보철학회지』 **31**: 101-118, 1993.
20. Albrektsson, T. Jasson, T. and Lekholm, U.. "Osseointegrated dental implants." *Dent. Clin. Nor. Am.* **30**: 151-174, 1986.
21. Brånemark, P.I.. "Osseointegration and its experimental background." *J. Prosth. Dent.* **50**: 399-410, 1983.
22. Kim, HM. Miyaji, F. Kokubo, T. and Nakamura, T.. "Bonding strength of bonelike apatite layer to Ti metal substrate." *J. Biomed. Mater. Res.* **38**: 121-127, 1997.
23. Yan, WQ. Nakamura, T. Kobayashi, M. Kim, HM. and Miyaji, F.. "Bonding of chemically treated titanium implants to bone." *J. Biomed. Mater. Res.* **37**: 267-275, 1996.
24. Auner, G. Hsieh, Y.F. and Padmanabhan, K.R.. "Effect of ion implantation on thin hard coatings." *Thin Solid Films* **107**: 191-199, 1983.
25. Colligon, J.S.. "Recent trends in surface treatment using ion beam processes." *Vacuum* **37**: 35-39, 1987.
26. Hanawa, T. Ukai, H. Murakami, K. and Asaoka, K.. "Structure of surface-modified layers of calcium-ion-implanted Ti-6Al-4V and Ti-56Ni." *Mater. Trans. JIM.* **36**: 438-444, 1995.
27. Hanawa, T. Asami, K. and Asaoka, K.. "AES studies on the dissolution of surface oxide from calcium-ion-implanted titanium in nitric acid and buffer solutions." *Corros. sci.* **38**: 2061-2067, 1996.
28. Ukai, H. Hanawa, T. Murakami, K. and Asaoka, K.. "Surface characteristics of Ca²⁺ implanted titanium for biomaterials." *Surf. Modif. Tech.* **VIII**: 862-871, 1995.
29. Hanawa, T. and Ota, M.. "Calcium phosphate naturally formed on titanium in electrolyte solution." *Biomaterials* **12**: 767-774, 1991.
30. Jarcho, M.. "Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics." *Clin. Orthopaed. Rel. Res.* **157**: 259-278, 1981.
31. Ducheyne, P. Beight, J. Cuckler, J. Evans, B. and Radin S.. "Effect of calcium phosphate coating characteristics on early post-operative bone tissue ingrowth." *Biomaterials* **11**: 531-540, 1990.
32. Jansen, J.A. Van ed Waerden, J.P.C.M. Wolke, J.G.C. and de Groot, K.. "Histologic evaluation of the osseous adaptation to titanium and hydroxylapatite-coated titanium implants." *J. Biomed. Mater. Res.* **25**: 973-989, 1991.
33. Cabrini, M. Cigada, A. Rondelli, G. and Vicentini, B.. "Effect of different surface finishing and of hydroxyapatite coatings on passive and corrosion current of Ti-6Al-4V alloy in simulated physiological solution." *Biomaterials* **18**: 783-787, 1997.
34. Callen, B.W. Lowenberg, B.F. Lugowski, S. Sodhi, R.N.S. and Davies, J.E.. "Nitric acid passivation of Ti-6Al-4V reduces thickness of sur-

- face oxide layer and increases trace element release." *J. Biomed. Mater. Res.* **29**: 279-290, 1995.
35. 이민호 · 배태성 · 진영철. "CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅계 Bioglass-ceramics의 기계적 성질 및 생체적합성에 미치는 Al/P 조성비의 영향." 『대한치과기재학회지』 **23**: 85-96, 1996.
 36. Hanawa, T. and Ota, M., "Characterization of surface film formed on titanium in electrolyte using XPS," *Appl. Surf. Sci.* **55**: 269-276, 1992.
 37. Hanawa, T., Ukai, H. and Murakami, K., "X-ray photoelectron spectroscopy of calcium-ion-implanted titanium," *J. Elect. Spectrosc. Rel. Phen.* **63**: 347-354, 1993.
 38. Keller, J.C. Stanford, C.M. Wightman, J.P. Draughn, R.A. and Zaharias, R., "Characterizations of titanium implant surfaces. III," *J. Biomed. Mater. Res.* **28**: 939-946, 1994.
 39. Blumenthal, N.C. and Cosma, V., "Inhibition of apatite formation by titanium and vanadium ions," *J. Biomed. Mater. Res.* **23**: 13-22, 1989.
 40. Bruneel, N. and Helsen, A., "In vitro simulation of biocompatibility of Ti-6Al-4V," *J. Biomed. Mater. Res.* **22**: 203-214, 1988.
 41. Ask, M. Lausmaa, J. and Kasemo, B., "Preparation and surface spectroscopic characterization of oxide film on Ti-6Al-4V," *Appl. Surf. Sci.* **35**: 283-301, 1988-89, 1989.
 42. Hanawa, T., "Characterization of surface films formed on titanium in electrolyte solutions," *J. Jpn. Soc. Dent. Mater. Dev.* **8**: 832-844, 1989.
 43. Kasemo, B. and LDusmaa, J., "Surface science aspects on inorganic biomaterials," *CRC. Crit. Rev. Biocompat* **2**: 335-380, 1986.
 44. Lausmaa, J. Mattsson, L. Rolander, U. and Kasemo, B., "Chemical composition and morphology of titanium surface oxides," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **55**: 351-359, 1986.
 45. McQueen, D. Sundgren, J.E. Ivarsson, B. Lundström, I. af Ekenstam, B. Svensson, A. Brånemark, P.I. and Albrektsson, T., "Auger electron spectroscopic studies of titanium implants." In : Lee AJC, Albrektsson T, Brånemark P.I.(eds), *Clinical applications of bio-materials*. Wiley, **New York** :179-185, 1982.
 46. Filiaggi, M.J. Coombs, N.A. and Pilar, R.M., "Characterization of the interface in the plasma-sprayed HA coating/Ti-6Al-4V implant system," *J. Biomed. Mater. Res.* **25**: 1211-1229, 1991.
 47. Wang, B.C. Lee, T.M. Chang, E. and Yang, C.Y., "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, 1993.
 48. Hanawa, T. Asami, K. and Asaoka, K., "Microdissolution of calcium ions from calcium-ion-implanted titanium," *Corros. Sci.* **38**: 1579-1594, 1996.
 49. Zhang, X. Miyaji, F. Yao, T. Kokubo, T. and Ohtsuki, C., "Preparation of bioactive titanium metal," *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metall* **4**: 664-667, 1994.
 50. Smith, W.F., *Principles of materials science and engineering*, M^cGraw-Hill Co., 1985, pp.71-77.
 51. Li, P. Kangasniemi, K. de Groot, K. and Kokubo, J., "Bonelike hydroxyapatite induction by a gel-derived titania on a titanium substrate," *J. Am. Ceram. Soc.* **77**: 1307-1312, 1994.
 52. Brånemark, P.I. Zarb, G.A. and Albrektsson, T., *Tissue-integrated prostheses Osseointegration in clinical dentistry*, Chicago, London, Berlin, Rio de Janeiro and Tokyo : Quintessence Publishing Co. Inc., 1985, pp.99-115.
 53. Wen, H.B. de Wijn, J.R. Cui, F.Z. and de Groot, K., "Preparation of calcium phosphate coatings on titanium implant materials by simple chem-

istry." *J. Biomed. Mater. Res.* **41**: 227-236, 1998.