



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0105197
(43) 공개일자 2024년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A61C 8/00 (2006.01) A61L 27/06 (2006.01)
A61L 27/50 (2006.01) C22C 14/00 (2006.01)
C23C 14/14 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

A61C 8/0012 (2013.01)
A61C 8/0013 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0094668

(22) 출원일자 2023년07월20일

심사청구일자 2023년07월20일

(30) 우선권주장

1020220187187 2022년12월28일 대한민국(KR)

(71) 출원인

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 조선대길 126(서석동, 산학협력단)

(72) 발명자

최한철

광주광역시 동구 의재로 149-7 (운림동, 라인2차 아파트)

임병석

광주광역시 동구 밤실로 150 (산수동, 두암그린파크)

(74) 대리인

특허법인(유)남아이피그룹, 특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 표면개질된 임플란트 매식체 및 이의 제조방법

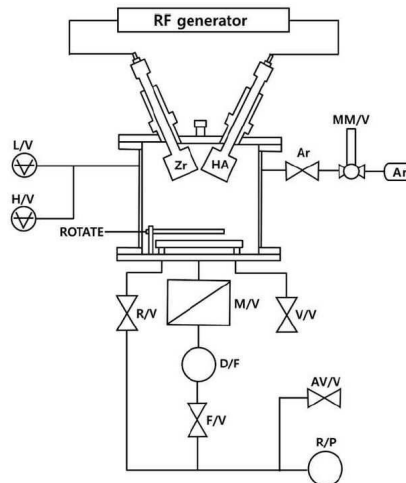
(57) 요약

본 발명은 펄소초 레이저 및 플라즈마 전해 산화 코팅을 이용하여 생체적합성 및 내식성이 증진되도록 개선된 임플란트의 매식체, 및 이의 제조 방법에 관한 것으로,

본 발명의 다양한 실시예에 따른 표면개질된 임플란트 매식체는 티타늄 합금 모재; 상기 모재 상에 배치되는 플라즈마 전해 산화막; 및 상기 플라즈마 전해 산화막 상에 배치되는 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 다양한 실시예에 따른 표면개질된 임플란트 매식체의 제조 방법은, 티타늄 합금 모재를 준비하는 단계; 상기 모재의 표면에 플라즈마 전해 산화 코팅하는 단계; 및 스퍼터링법으로 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

A61C 8/0015 (2013.01)

A61L 27/06 (2013.01)

A61L 27/50 (2013.01)

C22C 14/00 (2013.01)

C23C 14/14 (2013.01)

C23C 14/34 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711161991
과제번호	2021R1A4A1030243
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구실지원사업
연구과제명	구강조직재생 표면제어 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	조선대학교산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

티타늄 합금 기재;

상기 기재 상에 배치되는 플라즈마 전해 산화막; 및

상기 플라즈마 전해 산화막 상에 배치되는 코팅층을 포함하는, 표면개질된 임플란트 매식체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기재는 Ti-40Nb-xTa (여기서, $0 \leq x \leq 15$) 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는, 표면개질된 임플란트 매식체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 기재는 Ti-40Nb , Ti-40Nb-3Ta , Ti-40Nb-7Ta 및 Ti-40Nb-15Ta 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 표면개질된 임플란트 매식체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 플라즈마 전해 산화막은 아나타제(Anatase), 루타일(rutile), Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , 및 HA 결정상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 표면개질된 임플란트 매식체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 플라즈마 전해 산화막은 다공성인 것을 특징으로 하는, 표면개질된 임플란트 매식체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 코팅층은 지르코늄(Zr) 및 하이드록시아파타이트(Hydroxyapatite, HA)를 포함하는 것을 특징으로 하는, 표면개질된 임플란트 매식체.

청구항 7

티타늄 합금 모재를 준비하는 단계;

상기 기재의 표면에 플라즈마 전해 산화 코팅하는 단계; 및

스퍼터링법으로 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 임플란트 매식체의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 플라즈마 전해 산화 코팅하는 단계는,

글리세로인산칼슘(calcium glycerophosphate, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$) 및 아세트산칼슘일수화물(calcium acetate monohydrate, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)을 포함하는 전해액에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 임플란트 매식체의 제조

방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 코팅층을 형성하는 단계는,

Zr 및 HA 타겟을 이용하여 RF 마그네트론 스퍼터링(RF-magnetron sputtering) 처리하는 것을 특징으로 하는, 임플란트 매식체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 이 출원 발명은 표면개질된 임플란트 매식체, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 구체적으로, 이 출원 발명은 플라즈마 전해 산화 코팅 및 스퍼터링을 이용하여 생체적합성 및 내식성이 증진되도록 개선된 임플란트의 매식체, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 골에 매식된 임플란트 매식체는 높은 응력을 받으면 그 응력을 골에 전달한다. 이에 따라, 골은 그 응력을 흡수할 수 있어야 한다. 그러나 이때 탄성계수의 차이가 존재하면 흡수 저해하는 응력 차폐 현상(stress shielding effect)이 나타난다. 임플란트 매식체에 사용되는 순수 티탄과 티탄 합금은 탄성계수가 100GPa 내지 130GPa이고, 골의 탄성계수가 20GPa임을 고려하면, 저-탄성계수의 합금을 개발하는 것이 요구된다.

[0004] 또한, 임플란트 매식체와 주위 골 조직간의 충분한 골 유착을 얻기 위한 노력으로서, 순수 티탄으로 제작한 평활한 원주형 구조의 고정체뿐만 아니라 순수 티탄 표면에 수산화 인회석을 도포하거나, 티탄 표면에 thermal spray법이나 플라즈마 분사법으로 표면처리된 임플란트 등이 개발되어 임상에서 사용되고 있다. 그러나 이러한 형태의 임플란트 표면도 완전한 골 적합성을 이루지 못하므로, 플란트 표면과 골 사이에 박리(spalling)로 인한 문제가 발생하고 있다.

[0005] 임플란트 시술에 있어, 골과의 결합시간을 단축하고 그 계면에서 밀착하는 강도를 제공하는 것은 매우 중요하므로, 임플란트의 표면 개질의 문제점 때문에 고가의 임플란트 표면에 hydroxyapatite(HA) 코팅을 적용하여 임상적으로 생체적합성을 개선해 오고 있으나, 임상적으로 사용된 임플란트 표면에서 HA의 박리현상으로 그 수명이 매우 감소하는 문제점이 제기되고 있다. 현재까지 사용되고 있는 주요 표면처리기술은 PVD(Physical vapor deposition), CVD(chemical vapor deposition), IBED(ion beam enhanced deposition), Ion Implantation법 및 EB-PVD법 등이다. thermal spray 방법은 현재 상업적으로 바이오 세라믹을 임플란트에 코팅할 때 주로 이용된다. 그러나 micro crack, 코팅층과 임플란트 표면의 낮은 결합력, 높은 온도에서 노출에 의한 상변화, 불균일한 코팅 밀도 그리고 불규칙한 미세구조 제어 등의 단점을 가지고 있으며 이러한 문제들 때문에 이식실패의 결과를 나타내고 있다. 최근 시판하고 있는 생체용 임플란트의 표면 개질은 먼저 표면에 알루미늄 분말이나 HA 분말을 이용하여 macro 거칠기를 부여하고 양극 산화법에 의한 micro 거칠기를 부여하여 골과의 반응을 쉽게 하도록 처리하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이 출원에 의해 개시되는 내용에 의해 달성하고자 하는 일 과제는, 새로운 임플란트 매식체를 제공하는 것에 있다.

[0007] 이 출원에 의해 개시되는 내용에 의해 달성하고자 하는 다른 과제는, 새로운 임플란트 매식체의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

[0008] 이 출원에 의해 개시되는 내용에 의해 달성하고자 하는 또다른 과제는, 새로운 임플란트 매식체의 용도를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 표면개질된 임플란트 매식체는 티타늄 합금 기재; 상기 기재 상에 배치되는 플라즈마 전해 산화막; 및 상기 플라즈마 전해 산화막 상에 배치되는 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0010] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 표면개질된 임플란트 매식체의 제조 방법은, 티타늄 합금 기재를 준비하는 단계; 상기 기재의 표면에 플라즈마 전해 산화 코팅하는 단계; 및 스퍼터링법으로 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명은 Ti-40Nb-xTa 합금에 플라즈마 전해 산화 처리, 및 스퍼터링법을 이용한 하이드록시아파타이트 및 지르코늄 코팅을 통해 우수한 표면 특성 및 생체적합성을 확보할 수 있다. 구체적으로, 임플란트에 뼈의 골 유착을 위해 내식성, 표면 거칠기, 습윤성, 경도 및 향상된 접착 품질을 제공할 수 있다. 또한, 플라즈마 전해 산화 코팅을 통해 부식 속도를 감소시키는 탁월한 패시베이션 효과, 기계적 및 접착 특성을 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명의 임플란트 매식체는 치과용 임플란트의 뼈에 대한 골유착 잠재력을 향상시켜 생체 재료의 안정적인 표면 형태를 복원할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 PEO 처리 후 Ti-40Nb-xTa 합금에 Zr-HA를 코팅하기 위해 사용된 마그네트론 스퍼터링 시스템(A-Tech System Co., Korea)의 개략적인 레이아웃이다.

도 2의 (a)는 Ti-40Nb, (b)는 Ti-40Nb-3Ta, (c)는 Ti-40Nb-7Ta 및 (d)는 Ti-40Nb-15Ta 합금에 대한 XRF 스펙트럼 결과를 보여준다.

도 3은 광학현미경으로 관찰한 Ta 함량에 따른 Ti-40Nb-xTa의 미세구조 이미지를 나타낸 것이다.

도 4는 Bulk Ti-40Nb-xTa 합금의 XRD 패턴이다.

도 5는 아르곤 가스 환경에서 1시간 동안 1050℃로 가열된 Ti-40Nb-xTa 합금에 대한 나노 압입 테스트(nano-indentation test) 결과이다.

도 6은 칼슘(calcium) 및 인(phosphorus) 이온이 포함된 전해질에서 PEO 공정 중 Ti-40Nb-xTa 합금 표면에 나타나는 스파크 방전을 보여준다.

도 7은 PEO 처리 후 Ti-40Nb-xTa 합금 표면에서 발생한 기공 구조의 FE-SEM 분석 결과를 보여준다.

도 8은 PEO 처리(Wayne Rasband, USA)에 의해 합금 표면에 형성된 기공을 Image J 프로그램으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 Ca 및 P 이온을 포함하는 전해질에서 PEO 공정에 대한 Ti-40Nb-xTa 합금의 EDS 데이터이다.

도 10은 PEO 공정 후 산화막의 두께를 분석하기 위해 FE-SEM, EDS 라인 프로파일링, BSE(Backscattered Electron)로 관찰한 Ti-40Nb-xTa 합금의 단면이다.

도 11은 도 10에서 관찰된 산화막의 두께를 보여준다.

도 12는 Ca 및 P 이온을 포함하는 전해질에서 PEO 처리 후 Ti-40Nb-xTa의 XRD 패턴이다.

도 13은 PEO 처리 후 RF-마그네트론 스퍼터링을 사용하여 합금 표면에 Zr-HA 코팅을 한 후 FE-SEM으로 관찰한 이미지이다.

도 14는 PEO 처리 후 RF-마그네트론 스퍼터링에 의한 Zr-HA 코팅 표면의 EDS 분석 결과이다.

도 15는 PEO + Zr-HA 합금의 XRD 분석 결과이다.

도 16은 Ti-40Nb-xTa 합금의 PEO 처리에서 Zr-HA 코팅 표면의 스크래치 테스트 결과를 보여준다.

도 17은 Ti-40Nb-xTa 합금의 PEO 표면 처리 후 RF-마그네트론 스퍼터링에 의해 Zr-HA 코팅된 표면 샘플에 대해 얻은 양극 분극 곡선(anodic polarization curve)이다.

도 18은 AFM을 사용한 에칭된 벌크(Bulk), PEO 및 PEO + Sputtering의 표면 토폴로지를 보여준다.

도 19는 정적 액적법(static droplet method)을 사용하여 HA 코팅된 합금 표면의 젖음성을 측정한 후 접촉각 값의 이미지를 보여준다.

도 20은 표면 처리된 Ti-40Nb-xTa 합금에서 SBF(simulated body fluid) 용액을 통해 1일 동안 성장된 하이드록시아파타이트의 FE-SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 본 문서의 다양한 실시예들이 첨부된 도면을 참조하여 기재된다. 실시예 및 이에 사용된 용어들은 본 문서에 기재된 기술을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 해당 실시예의 다양한 변경, 균등물, 및/또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0015] 본 발명은 플라즈마 전해 산화 코팅 및 스퍼터링 코팅을 이용하여 생체적합성 및 내식성이 증진되도록 개선된 임플란트의 매식체, 및 이의 제조 방법에 관한 것으로,
- [0016] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 표면개질된 임플란트 매식체는 티타늄 합금 기재; 상기 기재 상에 배치되는 플라즈마 전해 산화막; 및 상기 플라즈마 전해 산화막 상에 배치되는 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 기재는 Ti-40Nb-xTa(여기서, $0 \leq x \leq 15$) 합금을 포함할 수 있다. 기재는 Ti-40Nb, Ti-40Nb-3Ta, Ti-40Nb-7Ta 및 Ti-40Nb-15Ta로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0018] 플라즈마 전해 산화막은 다공성일 수 있다. 플라즈마 전해 산화막은 불규칙한 모양의 기공을 포함할 수 있다. 플라즈마 전해 산화막은 미세 기공의 클러스터와 여러 개의 길쭉한 기공을 포함할 수 있다.
- [0019] 플라즈마 전해 산화막은 아나타제(Anatase), 루타일(rutile), Nb₂O₅, Ta₂O₅, 및 HA 결정상을 포함할 수 있다.
- [0020] 플라즈마 전해 산화막 상에 형성되는 코팅층은 지르코늄(Zr) 및 하이드록시아파타이트(Hydroxyapatite, HA)를 포함할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 플라즈마 전해 산화막 및 코팅층은 기공 형성 및 표면 텍스처링으로 인해 높은 표면 거칠기를 가질 수 있다. 이를 통해, 세포 증착 및 성장에 영향을 미칠 수 있고, 골유착 과정에서 조골세포 활성화와 흡윤성을 향상시킬 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다양한 실시예에 따른 표면개질된 임플란트 매식체의 제조 방법은, 티타늄 합금 기재를 준비하는 단계; 상기 기재의 표면에 플라즈마 전해 산화 코팅하는 단계; 및 스퍼터링법으로 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 티타늄 합금 기재를 준비하는 단계에서는 Ti-40Nb-xTa(여기서, $0 \leq x \leq 15$) 합금을 준비할 수 있다. 구체적으로, Ti-40Nb, Ti-40Nb-3Ta, Ti-40Nb-7Ta 및 Ti-40Nb-15Ta로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 기재를 준비할 수 있다.
- [0024] 플라즈마 전해 산화 코팅하는 단계에서는, 애노드 및 캐소드를 사용하여, 기재를 혼합 전해액에 넣어 전압을 인가함으로써 수행될 수 있다. 이때, 플라즈마 전해 산화 코팅하는 단계는 280V 이하에서 수행될 수 있다. 이때, 전해액은 글리세로인산칼슘(calcium glycerophosphate, C₃H₇CaO₆P) 및 아세트산칼슘일수화물(calcium acetate monohydrate, Ca(CH₃COO)₂ · H₂O)을 포함할 수 있다.
- [0025] 다음으로, 스퍼터링법으로 코팅층을 형성하는 단계에서는, Zr 및 HA 타겟을 이용하여 RF 마그네트론 스퍼터링(RF-magnetron sputtering) 처리할 수 있다.
- [0026] 플라즈마 전해 산화 코팅 및 스퍼터링법으로 코팅층을 형성함으로써 임플란트에 뼈의 골 유착을 위해 내식성, 표면 거칠기, 흡윤성, 경도 및 향상된 접착 품질을 제공할 수 있다. 또한, 플라즈마 전해 산화(PEO)로 코팅할 경우 부식 속도를 감소시키는 탁월한 패시베이션 효과, 기계적 및 접착 특성을 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명의 임플란트 매식체는 치과용 임플란트의 뼈에 대한 골유착 잠재력을 향상시켜 생체 재료의 안정적인 표면 형태를 복원할 수 있다.
- [0027] 한편, 본 발명에서는 Ti-40Nb-xTa 합금에서 Ta 함량이 증가함에 따라 마르텐사이트 조직이 감소함을

확인하였다. 마르텐사이트 결정구조인 α "상의 피크는 주로 Ta 함량이 증가함에 따라 감소하는 반면, 등축 구조를 갖는 β 상의 피크는 증가하였다. 또한 Ta의 함량이 증가함에 따라 압입경도 및 탄성계수도 감소하였다.

[0028] 모재인 Ti-40Nb-xTa 합금의 Ca와 P이온을 함유한 전해액에 PEO 공정을 수행한 결과, 표면의 전체적인 형상은 다공성이었고 불규칙한 형태의 기공이 관찰되었다. Ta 함량이 증가함에 따라 합금 표면 기공률, 기공 크기, 산화막 두께는 증가하였으나 기공의 수는 감소하였다. 또한 PEO 공정 후 합금 표면에 아나타제(Anatase), 루타일(rutile), Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , 및 HA 등의 결정상이 나타남을 확인하였다.

[0029] Ca 및 P 이온을 포함하는 전해질에서 PEO 처리 후 스퍼터링을 통해 Zr-HA로 코팅한 Ti-40Nb-xTa 합금의 표면 형상은 다르지 않았지만, 고배율의 FE-SEM과 EDS 분석 결과 Zr 및 HA 이온이 표면에서 관찰 및 검출되었다. 스퍼터링 공정 후 XRD 분석 결과 표면에 아나타제(Anatase), 루타일(rutile), Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , 및 HA 등의 결정상이 나타났다, HA 피크가 강해지고 Zr 피크가 새롭게 검출되었다.

[0030] PEO와 Zr-HA로 코팅된 Ti-Nb-xTa 합금 코팅의 접착력은 코팅 두께에 비례하여 Ta 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 또한 코팅 전과 후 모두 Ta 함량이 증가하면 부식전위가 증가하였다. 또한 Zr과 HA의 영향으로 코팅 후 부식 전위가 증가하고 전류 밀도가 감소하여 내식성이 크게 증가하였다.

[0031] PEO 표면처리 후 미세한 크기의 기공이 형성되어 거칠기가 벌크 합금에 비하여 크게 증가하였다. 이때, Ta의 함량이 증가할수록 기공 크기가 커지고 표면 거칠기가 증가하는 경향을 보였다. Zr-HA 코팅은 박막 형태로 코팅되어 스퍼터링 후 표면 거칠기의 큰 차이는 없었다.

[0032] 표면 처리된 Ti-40Nb-xTa 합금의 젖음성을 측정한 결과, 접촉각은 벌크 합금에 비해 전체적으로 감소하였으며, Ta 함량이 증가하고 Zr과 HA가 코팅된 경우 접촉각이 감소하였다.

[0034] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 다양한 실시예를 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[0036] 실시예

[0037] (1) 티타늄 합금 모재의 준비

[0038] 본 실시예에서는 Ti-40Nb-xTa 합금을 제조하기 위해 Ta 성분을 변화($x = 0, 3, 7, 15$ wt%)하였다. 합금은 CP-Ti(G & S Titanium, Grade 4, 99.5% USA), Nb 및 Ta(Kurt J. Lesker Company, 99.95% 순도, USA)의 펠릿으로 만들어졌다. 합금은 고순도 아르곤 환경(모델 MSTF-1650, MS Eng., Korea)의 진공 아크 용융로에서 생산되었다. 설계된 합금을 제조하기 전에 CP-Ti를 5회 용융하여 노내 잔류산소를 제거하여 설계된 합금의 산화를 최소화하였다. 설계된 합금은 텅스텐(W) 전극을 이용하여 버튼형 잉곳과 막대형 잉곳 형태로 10회 용융하여 균질화하였다. 화학적 균질성을 더욱 향상시키기 위해 제조된 봉형 합금을 고온로(Model MSTF-1650, MS Eng., Korea)에서 1050℃에서 1시간 동안 열처리하였다. 그 후 0℃의 물로 냉각시켰다. 열처리된 샘플은 2500rpm의 속도로 작동하는 고속 다이아몬드 절단기(Accutom-5, Struers, Denmark)를 사용하여 실험을 위해 3mm 두께의 디스크로 절단되었다. 그런 다음 샘플을 거울 표면이 보일 때까지 100-2000 SiC(탄화규소) 페이퍼와 0.3 μ m 알루미나(Al_2O_3) 분말을 사용하여 점진적으로 연마했다. 연마된 샘플을 에틸 알코올과 증류수로 초음파 세척한 다음 공기 건조시켰다. X선 회절계(XRD, X'pert Philips, Netherlands)를 이용하여 20° ~90° 의 2 θ 단면을 평가하였고, 합금의 조성은 X선 형광분석기(XRF, Analyzer Mde-Alloy, Analyzer Serial number-581331, OLYMPUS, Japan)를 이용하여 평가하였다. 본 실시예에서는 샘플의 이름을 다음과 같이 명명한다. Ti-40Nb는 0Ta, Ti-40Nb-3Ta는 3Ta, Ti-40Nb-7Ta는 7Ta, Ti-40Nb-15Ta는 15Ta이다.

[0039] (2) PEO 처리

[0040] PEO 처리를 위해 Ti-40Nb-xTa 합금의 표면을 사포로 2000 그릿 수준으로 연마했다. 그 후 증류수, 에틸알코올, 초음파 세척기로 세척하였다. 세척된 샘플은 DC 전원 공급 장치(Keysight Co. Ltd., USA)에서 애노드 역할을 하고, 탄소 막대는 캐소드 역할을 했다. 전압은 280V를 사용하였고, 3분간 방치하였다. 샘플을 표면 처리하고, 에틸 알코올과 증류수로 세척한 다음 공기 중에서 건조시켰다. PEO 처리에 사용된 전해액은 글리세로인산칼슘(calcium glycerophosphate, $C_3H_7CaO_6P$)과 아세트산칼슘일수화물(calcium acetate monohydrate, $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$)을 혼합하여 제조하였으며, 전해액의 농도는 하기 표 1과 같다.

[표 1]

Experimental condition Solutions	Composition of electrolyte			
	Calcium acetate monohydrate (CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	Calcium glycerophosphate (C ₃ H ₇ CaO ₆ P)	Applied voltage (V)	Applied time (min)
	(g/L)	(g/L)		
	Ca/P			
	0.15 M	0.02 M	280	3

(3) RF 마그네트론 스퍼터링(RF-magnetron sputtering) 처리

PEO 처리 후 Ti-40Nb-xTa 합금에 Zr-HA를 코팅하기 위해 사용된 마그네트론 스퍼터링 시스템(A-Tech System Co., Korea)의 개략적인 레이아웃은 도 1과 같다. 하나의 RF-마그네트론 스퍼터링 건(RF-magnetron sputtering gun)에 Zr(99.5%, teawon Scientific co., Korea) 타겟을 고정하고, 반대쪽 RF-마그네트론 스퍼터링 건에 HA 타겟을 고정하여 스퍼터링을 수행하였다. 타겟은 샘플에서 80mm의 거리를 가졌다. 플라즈마를 발생시키기 위해 로터리 펌프(rotary pump)를 이용하여 챔버의 초기 진공도를 1.0×10^{-3} Torr로 낮추고, 오일확산펌프를 이용하여 진공도를 1.0×10^{-5} Torr로 낮추었다. 진공을 낮춘 후 40 sccm의 고순도 Ar 가스를 주입하고 질량유량계를 이용하여 유지하였다. 코팅 시 챔버 압력은 5.0×10^{-2} Torr로 유지하였고, 기판 온도는 이온 활성도를 높이기 위해 150 °C로 설정하였다. 코팅 전 타겟의 불순물을 제거하기 위해 30분간 프리 스퍼터링을 실시하였다. Zr-HA 박막 증착을 위해 Zr 타겟은 100W RF-마그네트론 스퍼터링 건으로, HA 타겟은 40W RF-마그네트론 스퍼터링 건으로 30분간 증착하였다. 마그네트론 스퍼터링의 자세한 실험 조건은 하기 표 2와 같다.

[표 2]

Coating condition	Zr-HA film
Target	Zr / HA (99.99%)
Gas	Ar (40 sccm)
Base pressure	1.0×10^{-3}
Working pressure	1.0×10^{-5}
Operation temperature	150 °C
Pre-sputtering	30 min
Deposition time	30 min
Power supply	100 W / 40 W

실험예 1: Ti-40Nb-xTa 합금의 미세구조 및 상 분석

Ti-40Nb-xTa 합금은 Keller의 용액(2mL HF + 3mL HCl + 5mL HNO₃ + 190mL H₂O)을 사용하여 에칭되었다. 에칭된 샘플을 에틸 알코올과 증류수로 초음파 세척한 후 자연 건조시켰다. 광학현미경을 이용하여 각 합금의 미세구조를 분석하였다(OM, Olympus BX 60M, Japan).

전계방출 주사전자현미경(FE-SEM; Hitachi 4800, Japan)과 에너지 분산형 X선 분광기(EDS; Hitachi 4800, Japan)를 이용하여 표면처리된 Ti-40Nb-xTa 합금의 표면 특성을 조사하였다. 형상 및 조성 분석을 위해 동작전압은 15kV, FE-SEM의 스캔속도는 40초, EDS의 활성시간은 30초로 설정하였다. 표면 처리된 Ti-40Nb-xTa 합금의 기공 크기, 형상 및 기공도는 이미지 분석기(Image J, Wayne Pasband, USA) 프로그램을 이용하여 측정하였다. X선 회절(XRD, X'pert Philips, Netherlands)을 사용하여 표면의 결정 구조를 조사했다. Cu K α 방사선($\lambda = 1.5418$)으로 20° ~ 90°의 회절각 범위로 분석이 수행되었다. XRD 피크에 따른 결정 구조는 Joint Committee on Power Diffraction Standards(JCPDS, PCPDFWIN)와 비교하여 확인하였다. Ti-40Nb-xTa 합금의 단면을 FE-SEM, EDS line profiling, Backscattered Electron(BSE; Hitachi 4800, Japan)으로 관찰하여 PEO 공정 후 산화막의 두께를 분석하였다. 또한, ImageJ 소프트웨어를 사용하여 산화막 두께의 정량적 추정치를 계산했다. 후방 산란된 전자가 검출기에 닿으면 TV 이미지를 형성하는 데 사용되는 신호를 생성한다. 모든 원소는 서로 다른 크기의 핵을 가지고 있으며, BSE의 수는 원자핵의 크기가 커질수록 증가한다. 따라서 BSE를 사용하여 샘플에 존재

하는 다양한 원소를 보여주는 이미지를 얻을 수 있다.

[0050] 도 2의 (a)는 Ti-40Nb, (b)는 Ti-40Nb-3Ta, (c)는 Ti-40Nb-7Ta 및 (d)는 Ti-40Nb-15Ta 합금에 대한 XRF 스펙트럼 결과를 보여준다. 도 2 (a)를 참고하면, Ta가 추가되지 않았기 때문에 Ta 피크가 감지되지 않았음을 보여준다. 도 2의 (b) 내지 (d)를 참고하면, Ta의 함량이 증가함에 따라 Ta의 피크가 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 제조 후 열처리를 통해 균질화된 합금을 XRF 분석한 결과, 설계한 합금과 화학적 조성이 유사한 것을 확인할 수 있으며, 분석된 합금의 화학적 조성은 하기 표 3과 같다.

[0051] [표 3]

Specimen	Element (%)		
	Ti	Nb	Ta
0Ta	59.82 ± 0.33	40.18 ± 0.33	0
3Ta	57.45 ± 0.38	39.25 ± 0.41	3.30 ± 0.05
7Ta	53.14 ± 2.05	39.89 ± 1.50	6.98 ± 0.62
15Ta	45.11 ± 1.37	39.11 ± 0.72	15.77 ± 0.89

[0052]

[0053] 도 3은 광학현미경으로 관찰한 Ta 함량에 따른 Ti-40Nb-xTa의 미세구조 이미지를 나타낸 것이다. 도 3(a)는 Ti-40Nb, (b)는 Ti-40Nb-3Ta, (c)는 Ti-40Nb-7Ta 및 (d)는 Ti-40Nb-15Ta 합금에 대한 미세 구조 이미지이다. 도 3(a)는 마르텐사이트 바늘 구조(α'')와 등축 구조(β)의 두 가지 미세 구조가 관찰되었음을 보여준다. 또한 도 14(b) 내지 (d)를 참고하면, Ta 함량이 증가함에 따라 마르텐사이트 조직이 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 Nb와 Ta가 Ti의 β 안정화 원소인데, β 안정화 원소가 Ti와 합금화되면 β 에서 α 로 변하는 상전이점(phase transformation point)을 낮추기 때문이다. 이러한 이유 때문에 열처리 후 동일한 조건에서 급속 냉각을 통해 균질화할 경우, 고온 안정상인 β 상이 상온에서 쉽게 준안정상으로 남을 수 있다. 또한 저온 안정상인 α 상의 형성을 억제하여 마르텐사이트 조직의 형성을 줄이거나 방지할 수 있다.

[0054] 도 4는 Bulk Ti-40Nb-xTa 합금의 XRD 패턴이다. 도 4의 (a) 내지 (d)는 각각 0Ta, 3Ta, 7Ta, 15Ta를 나타낸다. Ti-40Nb-xTa 합금에서 α'' 상(orthorhombic) 및 β BCC(body-centered cubic) 상이 나타났다. $2\theta = 38.57^\circ$, 55.74° , 70.18° 에서 등축 β 상 피크가 나타났고, $2\theta = 52.69^\circ$, 68.16° , 73.88° , 84.21° 에서 마르텐사이트 α'' 상 피크가 나타났다. Ti-40Nb에서 검출된 $2\theta = 52.69^\circ$, 73.88° 및 84.21° 에서 α'' 상 피크는 Ta 첨가 합금에서 검출되지 않았다. 그리고 $2\theta = 68.16^\circ$ 는 Ti-40Nb 합금과 Ti-40Nb-3Ta 합금에서만 검출되는데 이는 Ta 함량이 증가함에 따라 α'' 상 피크가 감소하기 때문이다. Ti-40Nb 및 Ti-40Nb-3Ta의 경우 α'' 상 및 β 상 피크가 관찰되었고, Ti-40Nb-7Ta 및 Ti-40Nb-15Ta에 대해서는 β 상 피크만이 관찰되었다. 이는 Ta 함량이 증가함에 따라 합금이 $\alpha'' + \beta$ 상에서 β 상으로 변화함을 보여준다. 이 XRD 결과는 광학 현미경으로 미세 구조를 관찰한 도 3 과도 일치한다. Ti-40Nb-xTa 합금의 Ta 함량이 증가함에 따라 X-선 피크의 FWHM(full width at half maximum)이 좁아졌는데, 이는 합금이 결정화되어 베타상으로 상전이되고 경도가 감소했음을 의미한다. 그러나 Ta 함량이 15%로 증가하면 합금의 결정립 크기가 감소하여 경도가 약간 증가할 것으로 예상된다.

[0056] 실험예 2: Ti-40Nb-xTa 합금의 경도(Hardness) 및 탄성계수(Elastic modulus) 시험

[0057] 합금 표면의 탄성계수 및 경도는 나노인덴테이션 시험기(TTX-NHT3, Anton Paar, Austria)를 사용하여 측정하였다. 하중 인가 및 제거 시간은 각각 30초, 최대 하중은 20mN, 정지 시간은 5초로 설정하였다. 각 샘플의 평균값과 표준 편차를 결정하기 위해 측정을 5회 수행했다.

[0058] 아르곤 가스 환경에서 1시간 동안 1050℃로 가열된 Ti-40Nb-xTa 합금에 대한 나노 압입 테스트(nano-indentation test) 결과는 도 5와 같다. 합금의 경도와 탄성 계수는 나노 압입 테스트로 측정할 수 있고, 그 결과는 도 5의 막대 그래프 및 하중-변위(load-displacement) 그래프와 같고, 측정값은 하기 표 4와 같다.

[0059] [표 4]

Specimen	Ti-40Nb-xTa			
	0Ta	3Ta	7Ta	15Ta
Indentation hardness (GPa)	3.19 ± 0.94	2.73 ± 0.59	2.51 ± 0.36	2.58 ± 0.40
Elastic modulus (GPa)	94.82 ± 20.63	75.45 ± 11.84	62.94 ± 4.11	75.21 ± 2.95

[0060]

[0061] 나노 압입 테스트 결과, Ti- 40Nb 합금의 탄성계수는 94.82 GPa로 Ti-40Nb-xTa 합금의 탄성계수는 Ta 함량이 증가함에 따라 점차 감소하였다. 이는 티타늄에 Nb, Ta 등의 β 안정화 원소를 첨가하면 내부 격자 거리가 증가하고 탄성계수가 감소하기 때문이다. Ti-40Nb-7Ta는 탄성계수가 62.94 GPa로 가장 낮았으며, 임플란트 재료로 가장 많이 사용되는 Ti-6Al-4V 합금의 탄성계수 110 GPa에 비해 약 57% 감소하였다. Ti-40Nb-xTa 합금은 인간의 뼈보다 낮은 탄성계수를 가지므로 임플란트와 뼈 사이의 응력 차폐 효과가 감소한다. 하중-변위 그래프를 참고하면, 경도가 가장 높은 Ti-40Nb를 기준으로 Ti-40Nb 합금에 Ta 함량이 첨가됨에 따라 경도가 감소하고 탄성계수가 감소하였다. Ta 함량이 15%로 증가하면 다시 경도가 증가하는데 이는 위에서 논의한 바와 같이 입도 증가와 관련이 있는 것으로 생각된다.

[0063] **실험예 3: 플라즈마 전해 산화(PEO) 후 Ti-40Nb-xTa 합금의 표면 특성 관찰**

[0064] 도 6은 칼슘(calcium) 및 인(phosphorus) 이온이 포함된 전해질에서 PEO 공정 중 Ti-40Nb-xTa 합금 표면에 나타나는 스파크 방전을 보여준다. 도 6의 (a) 내지 (d)는 각각 0Ta, 3Ta, 7Ta, 15Ta의 스파크 방전 이미지를 보여준다. PEO 처리 시작 후 0.04초 만에 산화막이 생성되며 기포와 스파크 방전이 활발하게 일어난다. 합금의 Ta 비율에 관계없이, 모든 코팅이 동일했으며 불규칙한 스파크 방전이 최대 5초 동안 전체 표면에 걸쳐 활발하게 나타났다. 금속 표면의 불규칙한 스파크는 Ta 농도가 증가함에 따라 더 길어졌다. 이 스파크 방전은 합금 표면의 기공 형상에 영향을 미칠 것으로 예상된다. 스파크 방전은 10초 이전에는 꾸준히 형성되었으나 10초에서 180초까지는 드물게 형성되었다. 일반적으로 PEO 공정은 전해액에 회로를 구성한 후 고전압을 인가할 때 발생한다. 구성된 회로에 전압을 인가하면 합금 표면이 산화되어 얇은 절연층 역할을 하는 산화막을 형성하고, 절연과파(insulation breakdown)와 스파크가 발생한다. 생성된 스파크는 금속 표면을 녹이고, 녹은 금속 표면은 전해질과 접촉하여 급속히 응고된다. 이러한 응고 반응 동안 전해질 내의 이온은 산화막에 포함되며, 추가로 생성된 미세 방전의 결과로 산화막의 두께와 구조가 변화한다.

[0065] 도 7은 PEO 처리 후 Ti-40Nb-xTa 합금 표면에서 발생한 기공 구조의 FE-SEM 분석 결과를 보여준다. Ta 농도에 따라 도 7과 같이 합금 표면에 다양한 형태의 불규칙한 기공이 형성되었다. Ti-40Nb-7Ta에서는 긴 웜(worm) 모양의 기공이 발견되었으며, Ti-40Nb-15Ta 합금의 Ta 성분이 증가함에 따라 전체 표면에 긴 웜 모양의 기공이 생성되었다. 이는 PEO 처리 시 Ti-40Nb-xTa 합금의 Ta 함량이 증가함에 따라 표면에서 장기간 스파크 방전이 발생한 것으로 생각된다. PEO 공정 중 스파크는 표면의 저항이 가장 약한 곳에서 발생한다. 초기 스파크로 인해 크레이터(crater) 모델의 기공이 형성되고, 추가 스파크가 발생하면 저항이 가장 약한 곳에서 스파크가 발생한다. 기공의 크기가 커지고 연결되어 웜 모양의 기공을 형성한다. 고배율의 FE-SEM을 관찰한 결과, Ca 및 P 원소는 합금 표면의 기공 주위에 분포되었다.

[0066] 도 8은 PEO 처리(Wayne Rasband, USA)에 의해 합금 표면에 형성된 기공을 Image J 프로그램으로 분석한 결과를 나타낸 것이다. 기공률(porosity), 수 및 기공 분율(fraction of pores)을 측정하였다. 도 8 및 하기 표 5는 분석 결과를 나타낸다.

[0067] [표 5]

Specimens	Ti-40Nb-xTa			
	0Ta	3Ta	7Ta	15Ta
Porosity (%)	7.47 ± 1.13	10.92 ± 1.67	18.11 ± 2.57	38.67 ± 1.41
Number of pore (2500 μm ²)	194.82 ± 6.29	121.77 ± 7.10	76.24 ± 5.74	43.83 ± 5.80
Fraction of large pore (100 μm ²)	31.11 ± 0.41	43.71 ± 0.81	64.23 ± 0.56	88.90 ± 0.34

[0068]

[0069] 상기 결과를 참고하면, Ta 함량이 증가함에 따라 기공 크기가 증가함을 알 수 있다. 그 결과, 단위면적($2500\mu\text{m}^2$)당 기공의 수는 감소하는 반면 기공률은 증가하는 경향이 있다. 또한, Ta 함량이 증가함에 따라 기공 분율이 증가하였다. 이는 Ta 농도에 따라 크기, 양, 기공률을 조절할 수 있음을 시사한다.

[0070] 도 9는 Ca 및 P 이온을 포함하는 전해질에서 PEO 공정에 대한 Ti-40Nb-xTa 합금의 EDS 데이터이다. 도 9의 (a) 내지 (d)는 Ti-40Nb, Ti-40Nb-3Ta, Ti-40Nb-7Ta 및 Ti-40Nb-15Ta의 각각에 대한 결과이다. 도 9의 (a)를 참고하면, Ta 원소가 첨가되지 않아 Ta 원소 피크가 검출되지 않았으며, 도 9의 (b) 내지 (d)를 참고하면, Ta 함량이 증가할수록 Ta 원소 피크가 증가하였다. 또한, PEO 처리 동안 전해질 내의 Ca 및 P 이온은 Ti-40Nb-xTa 합금 전체에서 검출되었다. 하이드록시아파타이트(Hydroxyapatite, HA)는 1.67wt.%의 화학량론적 Ca/P 비율을 가지며, 화학적 및 구조적으로 뼈와 유사하여 인간 뼈의 핵을 형성하고 성장시키는 데 도움을 준다. 따라서 뼈와 치과용 임플란트 사이의 높은 생체 활성을 촉진하기 위해서는 Ca/P 비율이 1.67 wt.%와 유사해야 하며, Ti-40Nb-xTa 합금의 EDS 결과는 각각 1.61, 1.63, 1.60, 1.68 wt.%로 이와 유사하였다.

[0071] 도 10은 PEO 공정 후 산화막의 두께를 분석하기 위해 FE-SEM, EDS 라인 프로파일링, BSE(Backscattered Electron)로 관찰한 Ti-40Nb-xTa 합금의 단면이다. 도 10의 FE-SEM 이미지를 통해 산화막 내부의 기공을 관찰할 수 있었고, BSE 분석으로 코팅층과 합금의 경계를 명확히 구분할 수 있었으며, 원소가 많은 경우 표면이 하얗게 보인다. 산화막의 성분인 Ca, P, O보다 상대적으로 무거운 Ta, Nb, Ti의 합금원소가 밝은 이미지로 관찰되었다. 그 결과, line profiling을 통해 코팅막의 두께를 확인할 수 있었고, PEO 처리로 생성된 TiO_2 층으로 인해 코팅층에 산소가 분포할 수 있었고, 전해액으로부터의 Ca 및 P도 함께 발견되었다. 대조적으로, 합금은 Ti, Nb 및 Ta의 합금 원소를 포함하였다.

[0072] 도 11 및 하기 표 6은 도 10에서 관찰된 산화막의 두께를 보여준다.

[0073] [표 6]

Samples	Ti-40Nb-xTa			
	0Ta	3Ta	7Ta	15Ta
Thickness of oxide layer (μm)	3.17 ± 0.12	3.91 ± 0.21	4.59 ± 0.25	6.17 ± 0.28

[0074]

[0075] 기공의 크기가 커지는 것과 같이 Ta의 함량이 증가함에 따라 산화막의 두께가 증가하였다. 방전 시간이 가장 긴 Ti-40Nb-15Ta 합금이 가장 두꺼운 산화 침전물을 나타냈기 때문에 도 6의 스파크 방전 지속 시간은 이와 관련이 있는 것으로 보인다.

[0076] 도 12는 Ca 및 P 이온을 포함하는 전해질에서 PEO 처리 후 Ti-40Nb-xTa의 XRD 패턴이다. 도 12의 (a) 내지 (d)는 0Ta, 3Ta, 7Ta 및 15Ta 각각의 XRD 패턴이다. 아나타제(Anatase), 루타일(rutile), Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , 및 HA 결정상이 관찰되었으며 아나타제 및 루타일은 TiO_2 산화물의 대표적인 결정상 중 하나이다. 아나타제의 (110)면과 가장 이상적인 형태인 생체모방 아파타이트(biomimetic apatite)의 (0001)면 사이의 결정학적 연결로 인해, 아나타제는 다른 Ti 산화물 상보다 아파타이트 제조에 더 유리한 것으로 알려져 있다. 그러나 티타늄의 TiO_2 결정 구조에서 Nb와 Ta 원소가 첨가되면 Nb_2O_5 와 Ta_2O_5 의 형성이 증가하여 TiO_2 상과 HA 결정상의 형성을 방해하여 피크가 감소한다.

[0078] 실험예 4: RF-마그네트론 스퍼터링에 의해 하이드록시아파타이트(HA) 및 지르코늄(Zr)으로 코팅된 Ti-40Nb-xTa 합금의 표면 특성 관찰

[0079] 도 13은 PEO 처리 후 RF-마그네트론 스퍼터링을 사용하여 합금 표면에 Zr-HA 코팅을 한 후 FE-SEM으로 관찰한 이미지이다. 도 13에서, HA-Zr로 처리된 표면 형태는 PEO 처리와 비교하여 유사한 SEM 이미지를 보여준다. 한편, 고배율 SEM 관찰을 통해 Zr-HA의 존재를 확인하였다. 산화막 표면에는 Zr-HA 입자가 원형 패턴으로 균일하게 덮여 있는 것을 볼 수 있다. 이는 Zr-HA 코팅층이 얇게 코팅되었음을 의미한다.

[0080] 도 14는 EDS 분석 결과이다. 도 9의 PEO 표면 처리 후 결과와 비교하여 Ca 및 P 원소가 더 많이 검출되었고,

Zr-HA 코팅 후에 Zr 원소가 관찰되었다. Zr-HA 코팅의 효과는 FE-SEM 사진과 EDS 분석 결과를 통해 확인하였다.

[0081] 도 15는 PEO + Zr-HA 합금의 XRD 분석 결과이다. 도 15의 (a) 내지 (d)는 각각 0Ta, 3Ta, 7Ta 및 15Ta이다. 도 12의 XRD 분석 패턴과 유사한 피크가 많이 관찰되었으며, HA에 의한 것으로 보이는 $2\theta = 32.77^\circ$ 및 43.15° 피크를 추가로 분석하였으며, $2\theta = 56.92^\circ$ 피크가 도 12의 패턴보다 강하게 나타났다. 또한, Zr 피크인 $2\theta = 69.52^\circ$, 73.02° 가 관찰되었다. Zr-HA 코팅막은 합금에 대한 PEO 처리와 유사한 얇은 피크가 관찰되었다.

[0082] 코팅면의 접착력을 확인하기 위해 스크래치 테스트(ST30, J&L Tech, Korea)를 실시하였다. 하중은 초기 하중 0.5 N에서 최종 하중 20 N까지 점진적으로 가하였다. $r = 200 \mu\text{m}$ 인 다이아몬드 압자(indenter)를 사용하여 길이 5 mm에 대해 0.22 mm/s의 속도로 스크래치 실험을 수행하였다. 또한, LC1은 초기 스크래치가 발생한 부분을 의미하며, LC2는 코팅층이 벗겨지면서 모재가 드러나는 부분을 의미한다.

[0083] 도 16은 Ti-40Nb-xTa 합금의 PEO 처리에서 Zr-HA 코팅 표면의 스크래치 테스트 결과를 보여준다. 도 16의 (a) 내지 (d)는 각각 0Ta, 3Ta, 7Ta 및 15Ta이다. 각 합금별로 굽힘이 시작되는 Lc1 값을 비교하면, 하중이 점차 가해지며 Ta 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 표면 접착 강도는 Ta 함량과 함께 증가한다. 또한, 코팅이 벗겨져 기체가 노출된 지점을 기준으로 Lc2 값을 비교하면, Ta 함량이 높을수록 필름 접착력도 높아지는 것을 알 수 있다. 그 이유는 단면 관찰을 통해 확인할 수 있다. 즉, PEO 처리 후 도 10, 11 및 표 6에서 Ta 함량에 따라 산화막 코팅층이 두꺼워지는 것을 확인할 수 있으며, 이는 다양한 다른 산화물의 코팅이 형성되었기 때문인 것으로 생각된다.

[0084] Ti-40Nb-xTa 합금의 전기화학적 특성은 3전극 전기화학 설정을 사용하는 전기화학 측정을 사용하여 조사되었다. 상대전극은 고밀도 탄소봉, 기준전극은 포화칼로멜전극(saturated calomel electrode), 작업전극은 샘플을 연결하였다. 시험액은 0.9% NaCl 용액을 사용하되 체온과 같이 $36^\circ\text{C} \pm 1$ 로 유지하였다. 부식 거동에 대한 Potentiodynamic polarization 테스트는 1.67 mV/s의 스캔 속도로 -1500 ~ 1500 mV에서 potentiostat(PARSTAT MC, AMETEK, USA)를 사용하여 수행되었다. 부식 전위(E_{corr}) 및 부식 전류 밀도(I_{corr})는 분극화 곡선의 Tafel 라인 분석을 사용하여 측정되었다.

[0085] 도 17은 Ti-40Nb-xTa 합금의 PEO 표면 처리 후 RF-마그네트론 스퍼터링에 의해 Zr-HA 코팅된 표면 샘플에 대해 얻은 양극 분극 곡선(anodic polarization curve)이다. 하기 표 7을 참고하면, 분극 곡선으로부터의 부식전위(E_{corr})는 Bulk의 경우 Ti-40Nb-15Ta는 -334 mV로 가장 높았고, Ti-40Nb가 -790 mV로 가장 낮았다. 이 결과로부터 Zr-HA 코팅된 합금에서와 같이 Ta의 함량에 따라 부식전위값과 내식성이 증가함을 확인하였다. 또한 벌크에 비해 전체 부식 가능성이 증가하고 전류 밀도가 감소하기 때문에, Zr-HA 코팅의 경우 Zr 및 HA는 내식성 향상에 유익한 영향을 미쳤다. 그러나 PEO 처리시 산화막이 형성되어 안정적인 산화막이 형성되었다. Zr 및 HA를 코팅하면 부식과정에서 표면에 코팅된 Zr로부터 산화피막이 형성되어 내식성이 크게 증가하며, 기공이 형성된 부분에 코팅됨으로써 기공에 의한 부식을 어느 정도 방지한다.

[0086] [표 7]

Specimens	Bulk				Zr-HA coating			
	0Ta	3Ta	7Ta	15Ta	0Ta	3Ta	7Ta	15Ta
E_{corr} (mV)	-790	-751	-599	-334	-439	-374	-249	-135
I_{ssanv} (A/cm ²)	1.70×10^{-3}	2.21×10^{-5}	1.13×10^{-5}	1.39×10^{-5}	4.02×10^{-7}	1.89×10^{-8}	6.50×10^{-9}	1.10×10^{-7}
I_{corr} (A/cm ²)	1.49×10^{-8}	1.14×10^{-7}	3.49×10^{-8}	1.31×10^{-7}	1.25×10^{-9}	6.57×10^{-13}	1.99×10^{-10}	2.74×10^{-9}

[0087]

[0089] 실험예 5: 표면 처리 방법에 따른 Ti-40Nb-xTa 합금의 표면 거칠기 관찰

[0090] 원자간력현미경(AFM; Park XE-100, Park Systems, Korea)을 사용하여 합금의 표면 거칠기를 측정하였다. XE Data Acquisition 프로그램을 사용하여 분석했다. 비접촉 AFM 분석은 0.50Hz의 스캔 속도와 15.00 μm 의 스캔 크

기에서 측정되었다.

도 18은 AFM을 사용한 에칭된 벌크(Bulk), PEO 및 PEO + Sputtering의 표면 토폴로지를 보여준다. 하기 표 8은 AFM 분석을 통해 얻은 평균 거칠기 값을 보여준다.

[표 8]

Surface Roughness (μm)	0Ta	3Ta	7Ta	15Ta
Bulk alloy	0.070 ± 0.031	0.089 ± 0.029	0.61 ± 0.046	0.058 ± 0.022
PEO	0.246 ± 0.017	0.311 ± 0.026	0.360 ± 0.036	0.497 ± 0.047
PEO + sputtering	0.259 ± 0.09	0.306 ± 0.020	0.376 ± 0.025	0.452 ± 0.071

벌크 합금(Bulk alloy)의 경우, 미세조직의 변화로 인해 조도값이 달라지는데 도 3과 같이 α'+β 상에서 β 상으로 변화한다. 즉, α'+β 상의 등축구조로서 β 상으로 이동하면 거칠기가 꾸준히 감소한다. PEO의 경우 미세 기공이 발달하여 벌크에 비해 전체적인 조도가 크게 증가하였다. Ta 함량에 따라 기공의 직경도 증가한다. 그리고 산화막 두께와 Ta 함량이 증가할수록 조도가 거칠어지는 경향이 있다. PEO+스퍼터링의 경우는 PEO의 조도와 유사한데, 코팅된 Zr-HA 박막이 매우 얇기 때문에 조도 값에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 여겨진다. 세포 부착 임플란트는 표면 거칠기에 따라 성장과 분화가 다르기 때문에 생체적합성에 중요한 핵심 인자로 작용한다. 또한 50 nm에서 1.2 μm의 거칠기 범위가 뼈 세포의 초기 접착에 상당한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

실험예 6: 표면처리 방법에 따른 Ti-40Nb-xTa 합금의 젖음성(Wettability) 관찰

접촉각 고니오미터(contact angle goniometer)를 사용하여 표면의 젖음성을 테스트했다(KSA100, Kruss, Germany). 비디오 카메라와 접촉각 측정기를 이용하여 자동 낙하하는 물방울을 이용하여 정적 액적법으로 접촉각을 측정하였다. 실험은 상온에서 증류수 6 μl를 바늘을 이용하여 방울 형태로 떨어뜨리고, 시료당 5회 측정하여 평균값과 표준편차를 구하였다.

도 19는 정적 액적법(static droplet method)을 사용하여 HA 코팅된 합금 표면의 젖음성을 측정한 후 접촉각 값의 이미지를 보여준다. 접촉각 값은 하기 표 9와 같다.

[표 9]

Properties	Contact angle (°)			
	0Ta	3Ta	7Ta	15Ta
Bulk	73.28±6.13	67.53±2.87	58.16±2.24	53.36±1.15
PEO	46.33±2.36	37.64±1.49	32.58±0.96	26.27±0.65
PEO + Sputtering	44.39±1.29	34.85±0.81	32.81±1.31	24.91±0.84

접촉각에 영향을 미치는 주요 요인은 표면 거칠기와 화학적 조성이다. 표면이 거칠수록 표면 에너지가 높아지고 접촉각이 작아진다. 첫째, 벌크의 경우 Ta를 첨가하면 미세구조가 마르텐사이트(martensite)에서 베타(beta) 구조로 변한다. 따라서, 식각 시 마르텐사이트 조직이 부식되어 베타 조직보다 표면조도가 높다. 이는 표면의 거칠기는 물론 표면에 형성된 산화막의 종류와 조성에 따라 다르게 나타날 수 있음을 예측할 수 있다. 표면의 접촉각은 일반적으로 표면 처리 전보다 PEO 처리 후 더 낮았으며, 유사한 방식으로 Ta 함량이 증가함에 따라 접촉

각이 감소했다. PEO + 스퍼터링 처리의 접촉각은 PEO 단독 처리보다 낮았으며 이는 거칠기 값의 변화가 거의 없음을 의미한다. 그러나 HA와 Zr이 코팅되면 표면의 작은 입자가 표면 장력에 영향을 미치기 때문에 접촉각이 감소한다고 생각된다.

[0102] 실험예 7: SBF 용액에서 Ti-40Nb-xTa 합금의 HA 형성 및 성장 관찰

[0103] 샘플의 생물학적 활성(하이드록시아파타이트 형성능력)을 조사하기 위해 시료를 바이오시밀러 용액(SBF, Simulated Body Fluid)에 24시간 담가두었다. SBF 용액은 인체 체온과 동일한 $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며, SBF 용액의 상세한 이온 농도는 표 10과 같다. pH 농도는 tris(hydroxymethyl) aminomethane을 사용하여 7.4 ± 0.5 로 유지하였고, 99.0%($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3 = 121.14$) 및 1:9 HCl(염산, 36.46g/mol). 시험 후, 샘플을 증류수로 행구고, 자연 건조하고, SBF 용액 1000ml가 담긴 비이커에 넣었다.

[0104] [표 10]

Ions	Concentration (mM)	
	Blood plasma	SBF
Na^+	142.0	142.0
K^+	5.0	5.0
Mg^{2+}	1.5	1.5
Ca^{2+}	2.5	2.5
Cl^-	103.0	103.0
HCO_3^-	27.0	10.0
HPO_4^{4-}	1.0	1.0
SO_4^{2-}	0.5	0.5

[0105] 도 20은 표면 처리된 Ti-40Nb-xTa 합금에서 SBF(simulated body fluid) 용액을 통해 1일 동안 성장된 하이드록시아파타이트의 FE-SEM 이미지이다. 하이드록시아파타이트는 전체 표면에 걸쳐 핵형성이 관찰되었으며, 특히 기공 주변에서 성장이 활발하였다. 기공 주위에 핵형성된 하이드록시아파타이트는 시간이 지남에 따라 성장하여 표면 주변을 덮었다. PEO 공정에 의해 생성된 산화물 필름에서 아나타제의 존재는 아나타제의 (110) 결정면과 하이드록시아파타이트의 (0001) 결정면 사이의 결정학적 대응성으로 인해 하이드록시아파타이트의 형성에 유리하다. 이는 OH^- 가 TiO_2 의 Ti^{4+} 와 결합하여 SBF 용액에서 Ti-OH를 형성할 수 있고, 음전하를 띤 Ti-OH^- 표면이 양전하를 띤 Ca^{2+} 를 선택적으로 흡수하여 티탄산칼슘(calcium titanate)을 형성할 수 있음을 의미하며, Ca^{2+} 가 증가함에 따라 증가한다. 이것은 PO_4^{3-} 를 끌어당겨 CaP 결정을 형성할 수 있다. 또한 PEO 공정 중 산화막에 HA 입자가 형성되는 것도 하이드록시아파타이트 형성을 유도하는 데 도움이 된다.

[0107] 여기서 젖음성, 세포성장, 골형성에 영향을 미치는 조건은 다양한 변수에 의해 고려될 수 있다. 우선 표면의 거칠기를 고려할 수 있다. 표면의 거칠기가 증가하면 세포의 성장이 잘 될 수 있다. PEO 공정에서 Ta 합금 원소를 증가시키면, 표면의 거칠기가 증가하여 셀 성장 효과를 얻을 수 있다. 둘째, 표면에 형성된 산화막의 형태를 고려할 수 있으며, 다양한 산화막이 형성되어 있는 경우 세포의 성장을 촉진할 수 있기 때문에 Ta이 15%인 경우도 유리할 수 있다. 세 번째는 표면에 코팅된 HA 및 Zr의 효과다. HA와 Zr이 코팅되면 효과가 더 커질 것으로 생각되지만 표면에 형성된 기공의 형태가 최종적으로 세포를 잘 성장시킬 수 있다고 볼 수 있다. 여기서 세포의 생존율은 PEO를 처리한 3% Ta의 경우가 가장 높았는데, 이는 HA와 Zr의 균형 잡힌 코팅 효과가 적절한 기공 수와 원형에 미치는 영향으로 생각된다.

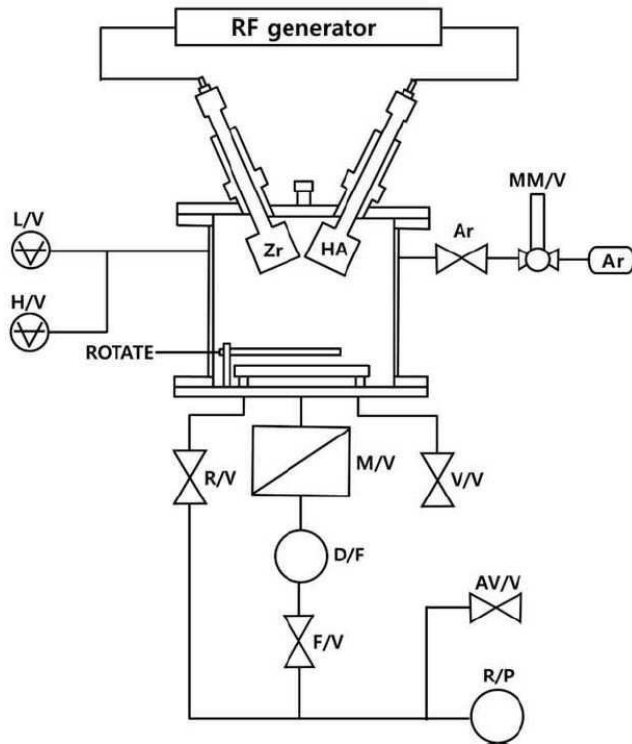
[0109] 상술한 실시예에 설명된 특징, 구조, 효과 등은 본 발명의 적어도 하나의 실시예에 포함되며, 반드시 하나의 실시예에만 한정되는 것은 아니다. 나아가, 각 실시예에서 예시된 특징, 구조, 효과 등은 실시예들이 속하는 분야의 통상의 지식을 가지는 자에 의하여 다른 실시예들에 대해서도 조합 또는 변형되어 실시 가능하다. 따라서 이러한 조합과 변형에 관계된 내용들은 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

[0110] 또한, 이상에서 실시예들을 중심으로 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐 본 발명을 한정하는 것이 아니며, 본

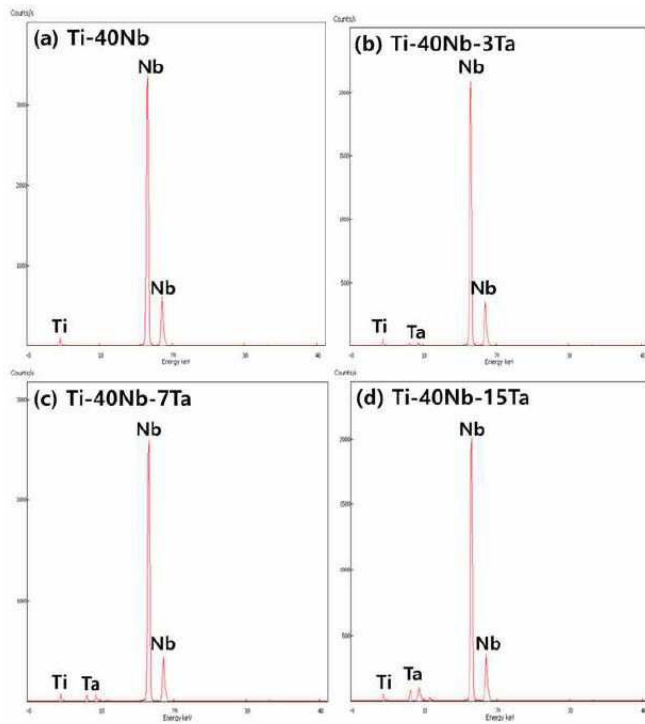
발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 본 실시예의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 이상에 예시되지 않은 여러 가지의 변형과 응용이 가능함을 알 수 있을 것이다. 예를 들어, 실시예들에 구체적으로 나타난 각 구성 요소는 변형하여 실시할 수 있는 것이다. 그리고 이러한 변형과 응용에 관계된 차이점들은 첨부한 청구 범위에서 규정하는 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

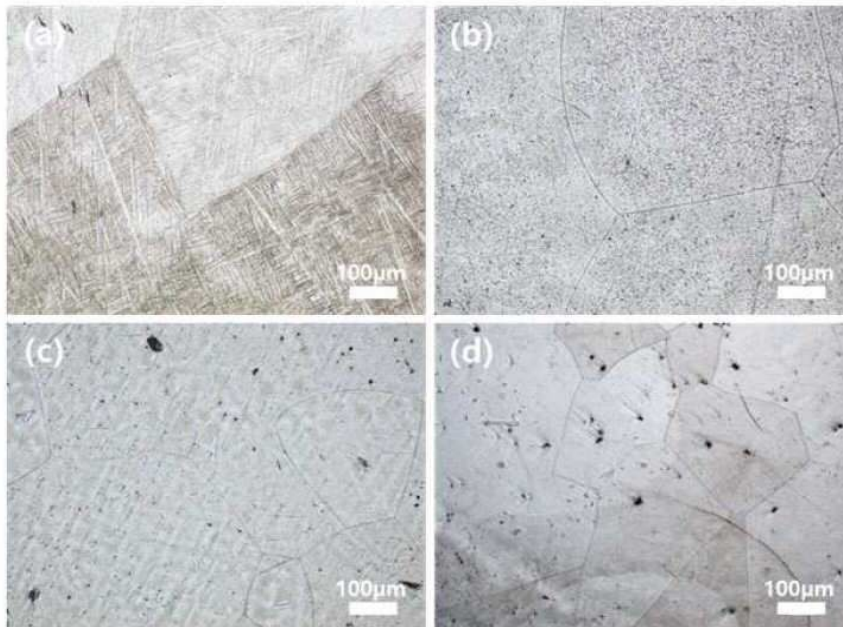
도면1



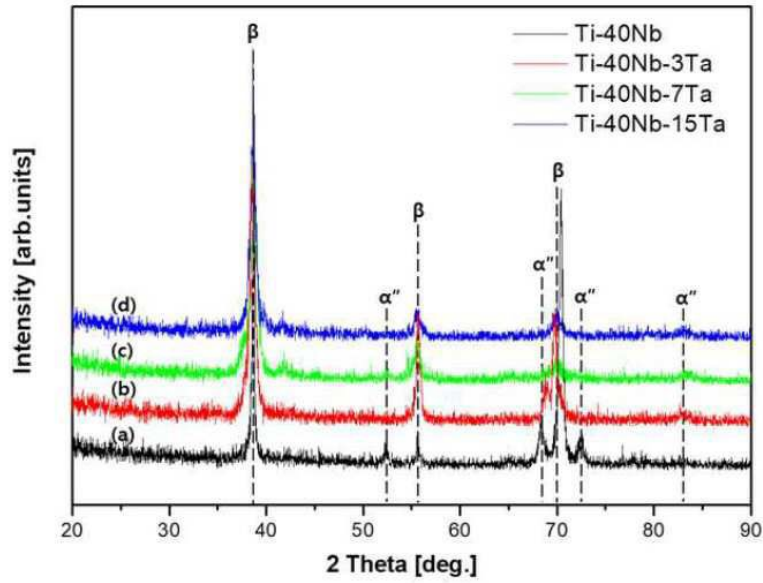
도면2



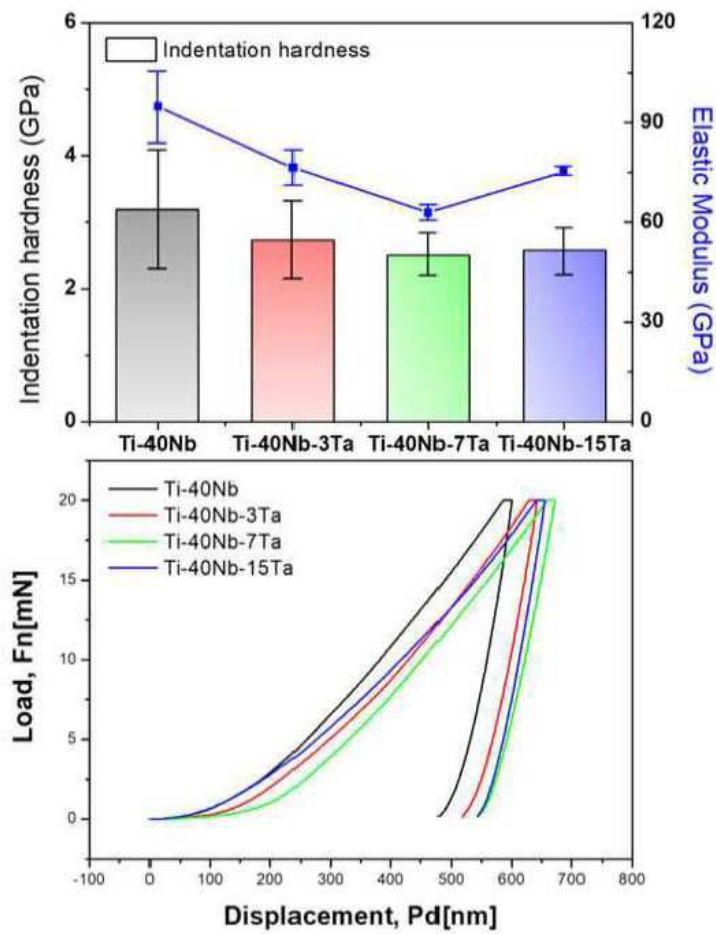
도면3



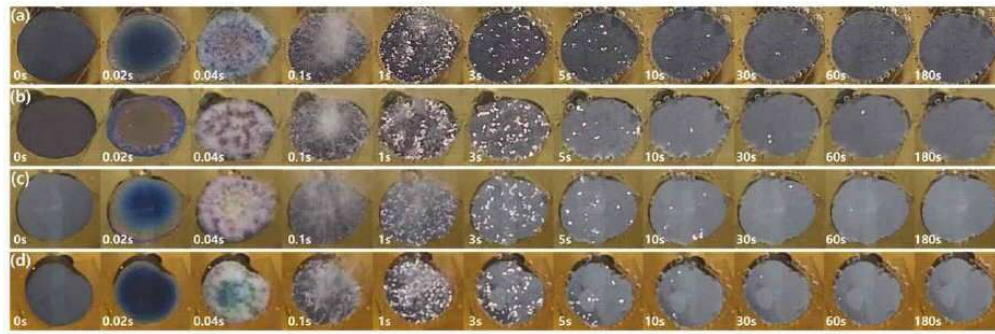
도면4



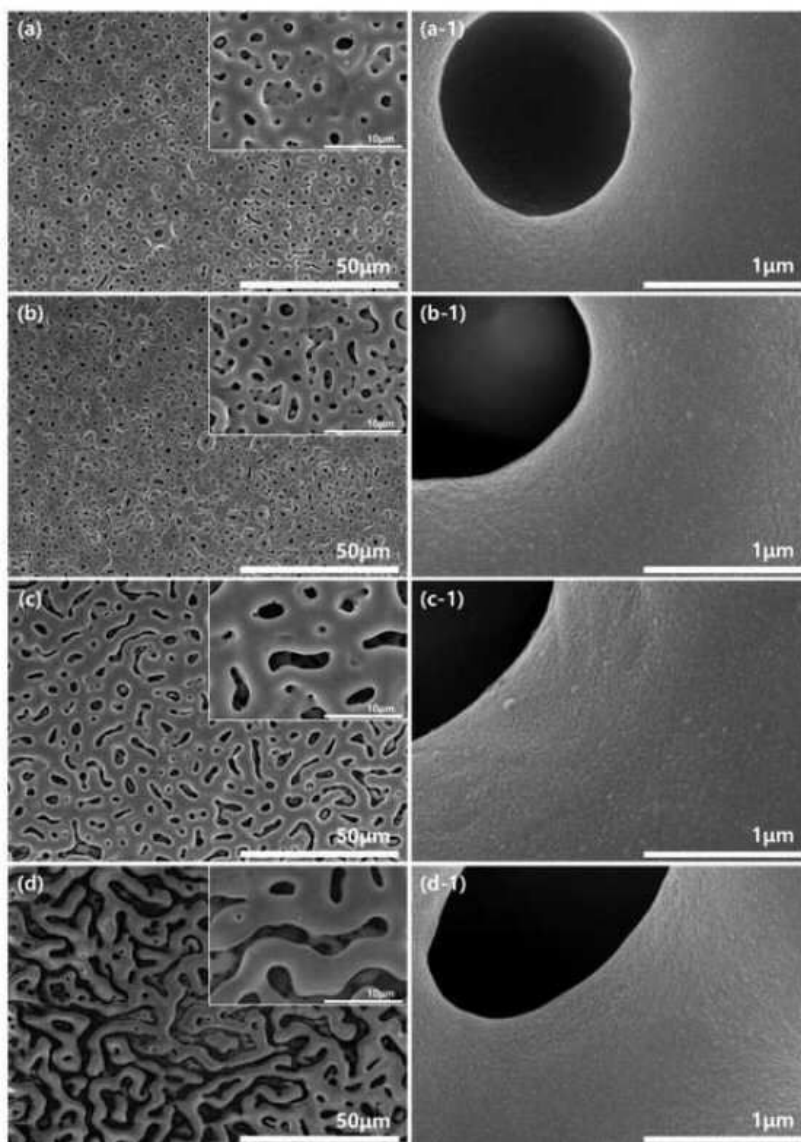
도면5



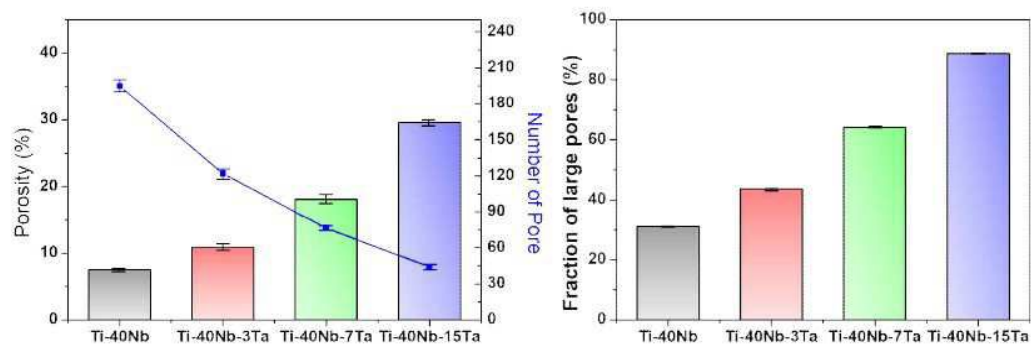
도면6



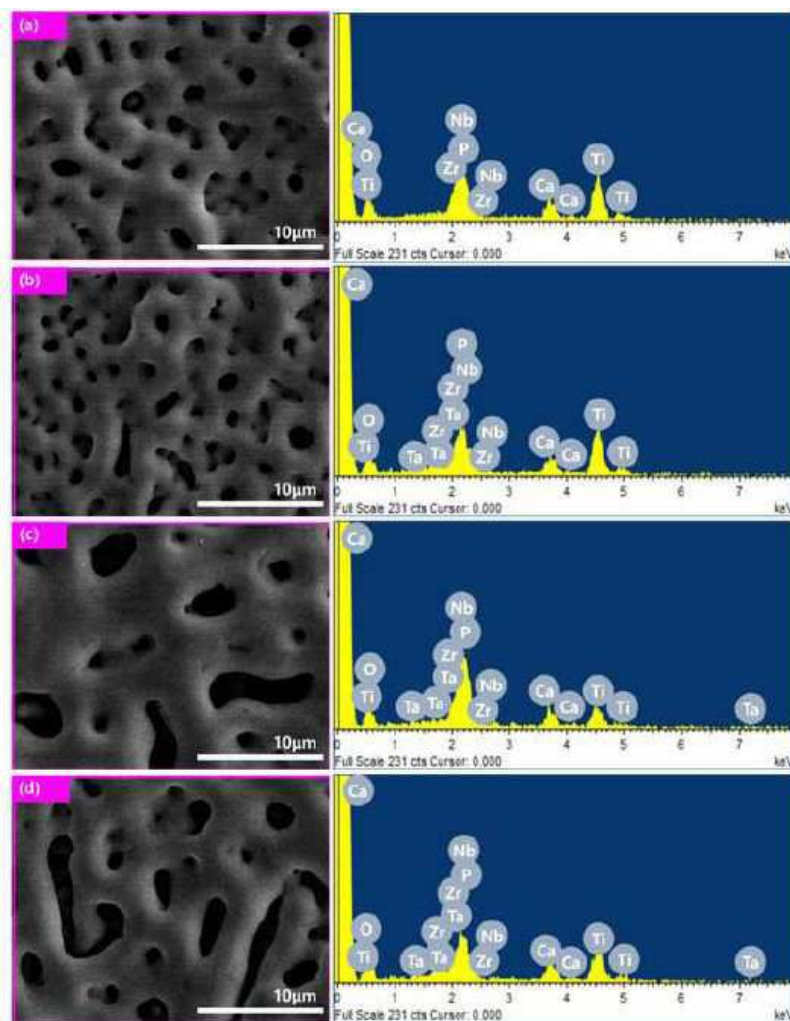
도면7



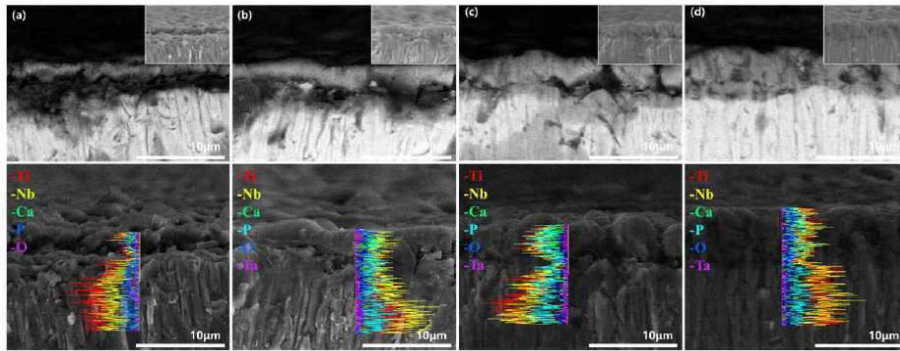
도면8



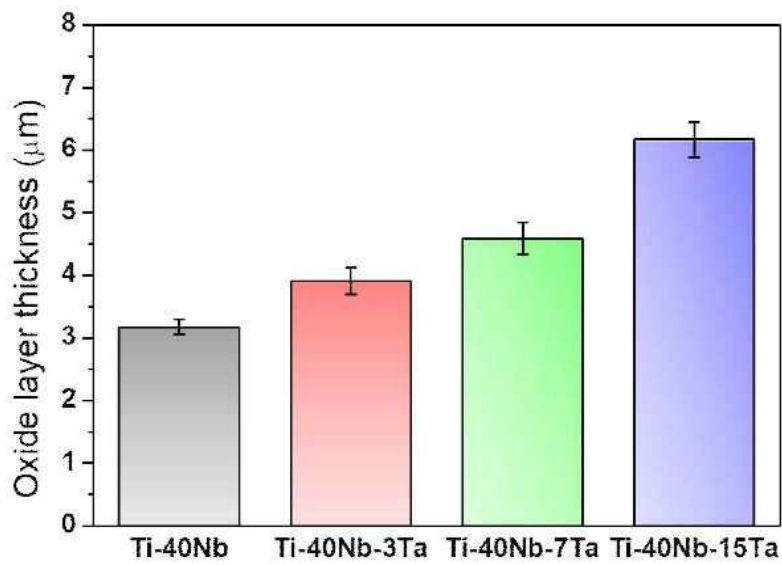
도면9



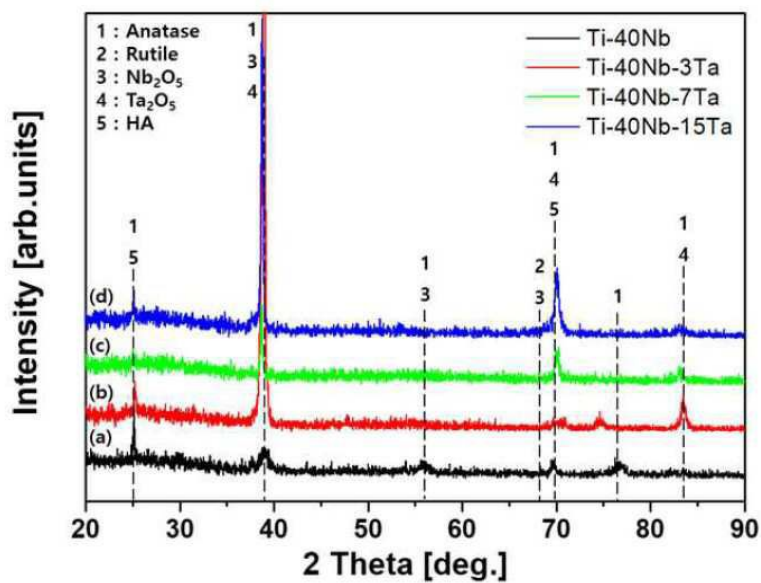
도면10



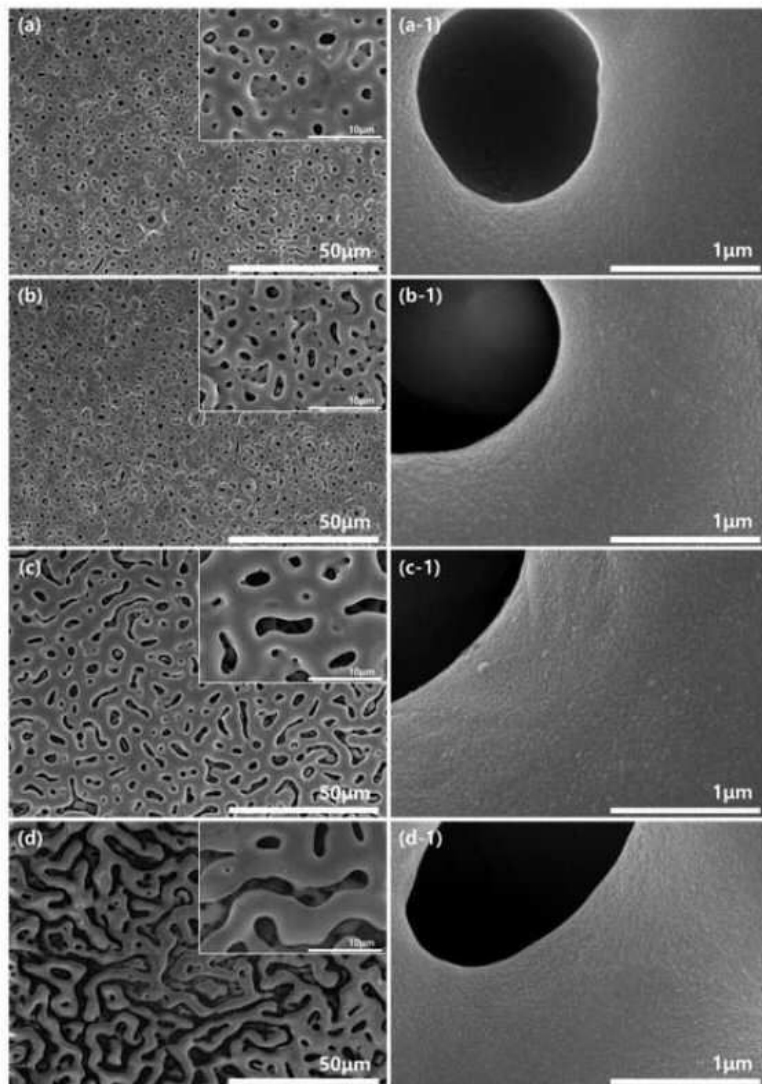
도면11



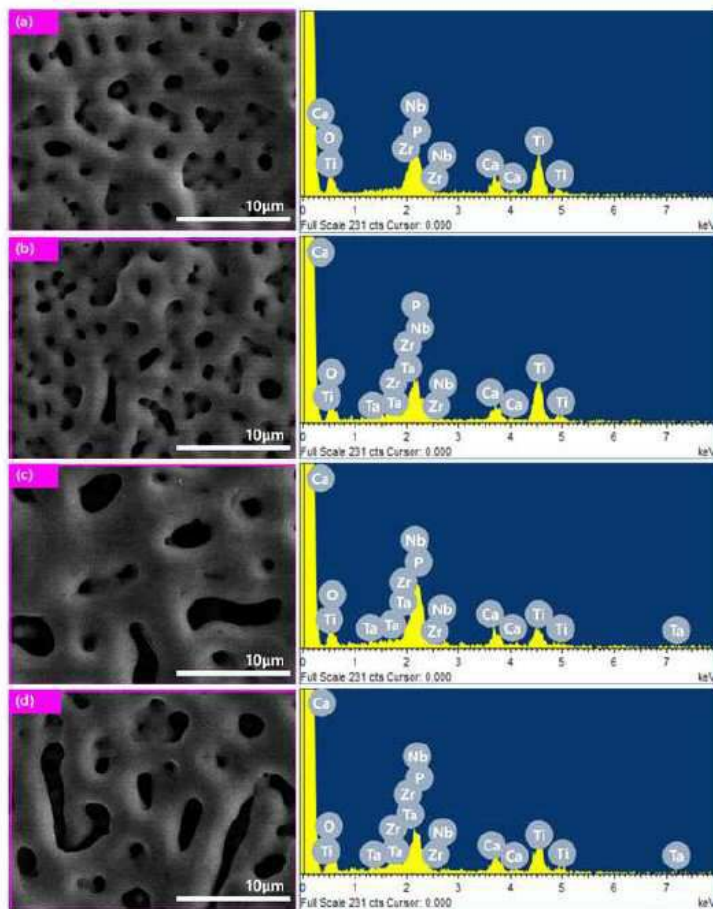
도면12



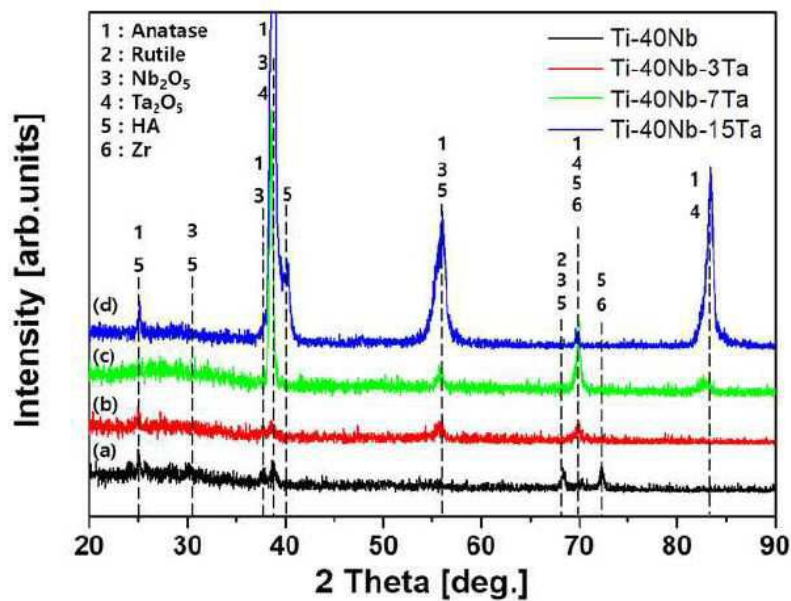
도면13



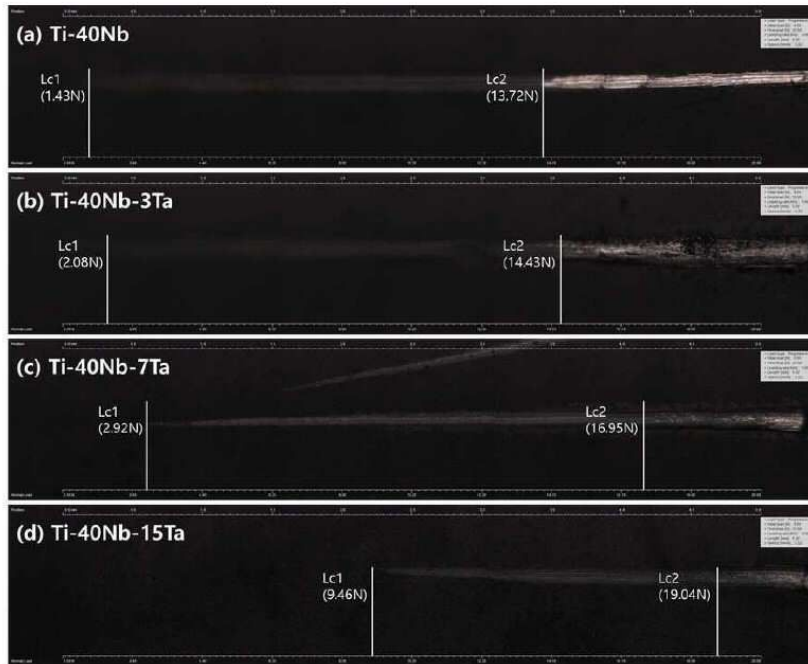
도면14



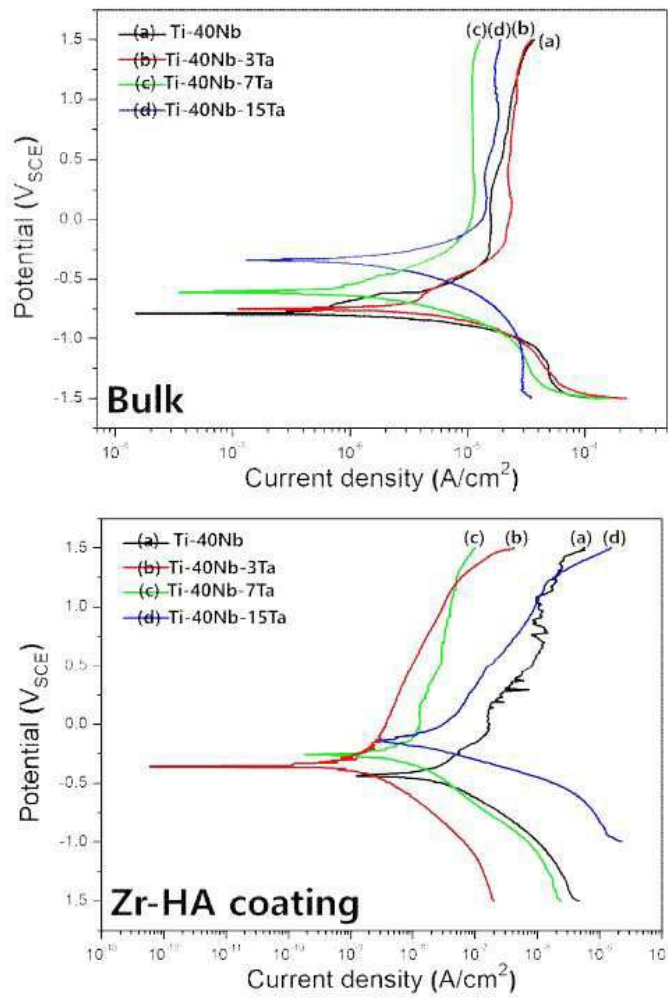
도면15



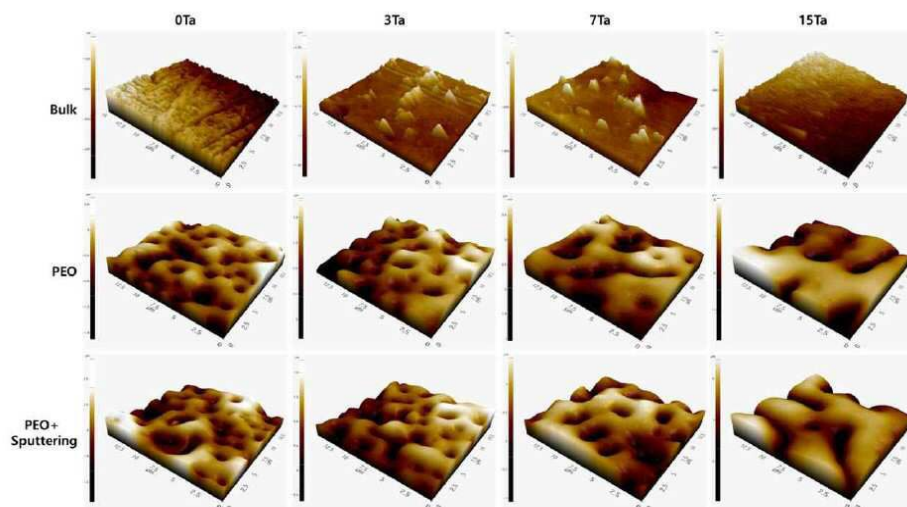
도면16



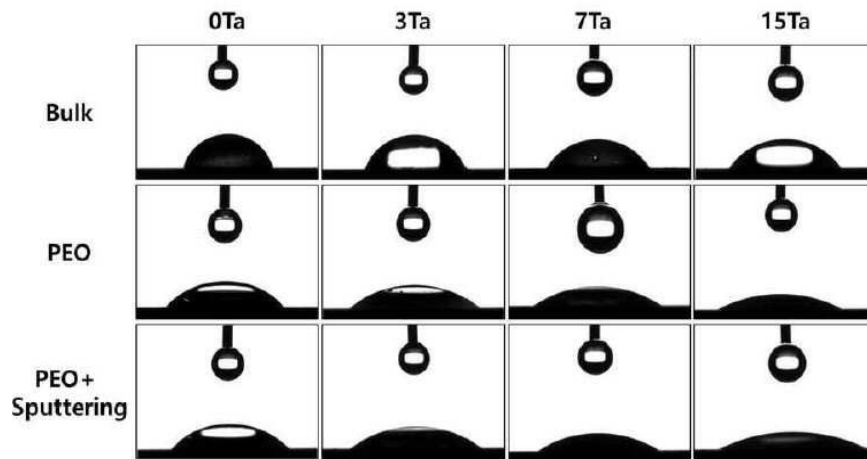
도면17



도면18



도면19



도면20

