(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0011298
(43) 공개일자 2022년01월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61C 8/00 (2006.01) *C25D 11/26* (2006.01)
C25D 11/36 (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61C 8/0015 (2013.01)
C25D 11/024 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0090009
(22) 출원일자 2020년07월21일
심사청구일자 2020년07월21일

(71) 출원인
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)
(72) 발명자
최한철
광주광역시 동구 의재로 149-7, 203동 1401호(운림동, 라인2차아파트)
김승표
광주광역시 북구 서강로54번길 104동 1204호
(74) 대리인
특허법인아이엠

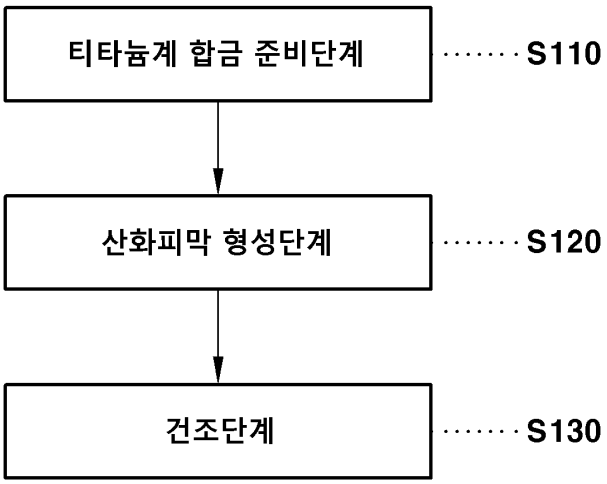
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법 및 치과용 임플란트**

(57) 요 약

본 발명은 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법 및 치과용 임플란트에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 Ti-Nb-Ta합금을 제조한 다음, 플라즈마 전해 산화법을 이용하여 티타늄계 합금을 표면처리함으로써, 탄성계수를 낮춰 골과의 응력차폐 현상를 감소시킬 수 있고, 내부식성과 생체적합성을 향상시킬 수 있는 i-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법 및 치과용 임플란트에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25D 11/26 (2013.01)
C25D 11/36 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345294391
과제번호	2016R1D1A1B01016542
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(교육부)(R&D)
연구과제명	Ti-Nb 및 Ta 합금의 생체적합성에 미치는 Ag 및 Pt 첨가효과
기 여 율	1/1
과제수행기관명	조선대학교산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

티타늄계 합금을 준비하는 티타늄계 합금 준비단계; 및

준비된 상기 티타늄계 합금을 전해용액에 침지시키고, 플라즈마 전해 산화장치에 펄스 전류를 인가하여, 상기 티타늄계 합금의 표면에 다공성 산화 피막을 형성하는 산화 피막 형성단계;를 포함하고,

상기 티타늄계 합금은 Ti-25Nb-xTa이고, 여기서 x는 3 내지 15인 것을 특징으로 하는 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 전해용액은

칼슘 이온 및 인 이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 전해용액은

아세트산칼슘(Calcium acetate) 및 글리세로인산 칼슘(Calcium glycerophosphate)을 포함하는 것을 특징으로 하는 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 산화 피막 형성 단계에서,

상기 플라즈마 전해 산화장치에 인가는 되는 전압은 260~300V이고, 가용시간은 2분 내지 4분인 것을 특징으로 하는 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 산화피막 형성 단계 이후에,

산화피막이 형성된 티타늄계 합금을 에탄올 및 증류수 세척한 다음 건조시키는 건조단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항의 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 치과용 임플란트.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 치과용 임플란트의 표면에는

TiO_2, Ta_2O_5 및 Nb_2O_5를 포함하는 다공성 산화피막이 형성된 것을 특징으로 하는 치과용 임플란트.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 치과용 임플란트의 표면에는

칼슘 원소 및 인 원소가 형성된 것을 특징으로 하는 치과용 임플란트.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법 및 치과용 임플란트에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 Ti-Nb-Ta합금을 제조한 다음, 플라즈마 전해 산화법을 이용하여 티타늄계 합금을 표면처리함으로써, 탄성계수를 낮춰 골과의 응력차폐 현상를 감소시킬 수 있고, 내부식성과 생체적합성을 향상시킬 수 있는 i-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법 및 치과용 임플란트에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 치과용 임플란트는 티타늄 또는 티타늄 합금을 기계적으로 가공한 후, 임플란트의 골내 적합성을 향상시키기 위한 다양한 표면처리 공정을 수행한다.

[0003] 종래의 치과용 임플란트의 표면처리 방법에는 산을 이용한 에칭 방법, 플라즈마 스프레이법, 이온주입법, 가열산화법, 졸-겔(sol-gel) 코팅법, 물리적 증착법(PVD) 및 전기 화학적 증착법등이 이용되고 있다.

[0004] 하지만, 산을 이용한 에칭 방법으로 표면처리된 임플란트의 경우, 표면에 잔류하는 산에 의하여 염증반응이 발생되게 되거나, 임플란트의 표면에 부식을 일으켜 임상적인 문제점이 발생하였다.

[0005] 또한, 플라즈마 스프레이법은 현재 상업적으로 바이오 세라믹을 임플란트에 코팅할 때 주로 이용되는 방법이나, 마이크로 크랙, 코팅층과 임플란트 표면의 낮은 결합력, 높은 온도에서의 노출에 의한 상변화, 불균질한 코팅밀도, 불규칙적인 미세 구조 제어등의 단점을 지니고 있다.

[0006] 또한, 전기화학 증착법은 티타늄 또는 티타늄 합금에 칼슘-포스페이트, 하이드록 아파타이트 등을 코팅한 코팅층과 임플란트(티타늄 또는 티타늄 합금)와의 결합력이 약하여, 임플란트로부터 박리되거나, 임플란트와 코팅층과의 계면 또는 코팅층 내부에서 생물학적 작용에 의한 생분해, 흡수 등에 의하여 임플란트 주변 골조직에 만성염증이 발생되는 문제점이 있었다.

[0007] 즉, 종래의 임플란트의 표면 처리방법들은 코팅층의 결합력이 약하여 쉽게 임플란트로부터 박리되고 생체적합성이 떨어지는 문제점들로 인해, 이식실패의 결과로 도출되게 되는 심각한 문제점을 지닌다.

[0008] 이에 본 발명자들은 스스로 플라즈마 전해 산화법을 이용한 치과용 임플란트의 표면처리 방법을 개발하였으며, 한국 등록특허 10-1737358호를 통해 개시되었다.

[0009] 종래의 플라즈마 전해 산화법을 이용한 치과용 임플란트의 표면 처리방법은, 주 재료로 Ti-6Al-4V인 티타늄계 합금을 이용하여, 플라즈마 전해 산화법에 의해 치과용 임플란트를 표면처리함으로써, 내식성 및 내마모성을 증가시키고, 생체적합성을 향상시킬 수 있는 장점을 지닌다.

[0010] 하지만, 종래의 플라즈마 전해 산화법을 이용한 치과용 임플란트의 표면 처리방법은 티타늄계 합금으로 Ti-6Al-4V합금이 이용되는데, 이 Ti-6Al-4V합금은 10~30 GPA의 탄성계수를 갖는 피질골과 비교하며, 약 110GPA의 탄성

계수를 가지고 있어, 피질골과 비교하여 여전히 높은 탄성계수를 가지고 있어, 이러한 종래의 티타늄계 합금을 이용하여 생체 내에 매식하였을 경우, 골과 합금 간의 탄성계수 차이로 인해 응력차폐(stress shielding) 현상이 발생하면서 인접한 골에 높은 응력이 전달되어 생체적합도가 크게 감소하거나 임상적으로 실패가 발생하는 문제점이 있었다.

[0011] 또한, 종래의 Ti-6Al-4V합금은 바나듐 및 알루미늄 원소를 함유하고 있는데, 알루미늄 원소의 경우, 알츠하이머병을 유발시키는 원인으로 알려져 있으며, 바나듐의 경우, 중독, 소화 장애, 신부전 및 저혈당을 유발시키는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 이러한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 목적 Ti-Nb-Ta 합금을 제조한 다음, 플라즈마 전해 산화법을 이용하여 티타늄계 합금을 표면처리함으로써, 내식성을 증대시키고, 골과 유사한 탄성계수를 지녀 골과의 응력차폐 현상를 감소시킬 수 있는 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법 및 치과용 임플란트를 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 다른 목적은, 플라즈마 전화 산화 처리 시, 칼슘 및 인 이온을 포함하는 전해용액을 이용하여, 티타늄계 합금의 표면에 칼슘 원소 및 인 원소가 형성되게 함으로써, 생체적합성을 향상시킬 수 있는 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법 및 치과용 임플란트를 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 또 다른 목적은, 플라즈마 전화 산화 처리를 수행하여, 표면에 다공성 산화피막을 형성시킨 다음, RF-마그네트론 스퍼터링에 의해 HA(하이드록시 아파타이트)코팅층이 형성되게 함으로써, 생체적합성을 향상시킬 수 있는 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법 및 치과용 임플란트를 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 티타늄계 합금을 준비하는 티타늄계 합금 준비단계; 및 준비된 상기 티타늄계 합금을 전해용액에 침지시키고, 플라즈마 전해 산화장치에 펄스 전류를 인가하여, 상기 티타늄계 합금의 표면에 다공성 산화 피막을 형성하는 산화 피막 형성단계;를 포함하고, 상기 티타늄계 합금은 Ti-25Nb-xTa이고, 여기서 x는 3 내지 15인 것을 특징으로 하는 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법을 제공한다.

[0018] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 전해용액은 칼슘 이온 및 인 이온을 포함한다.

[0019] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 전해용액은 아세트산칼슘(Calcium acetate) 및 글리세로인산 칼슘(Calcium glycerophosphate)을 포함한다.

[0020] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 산화 피막 형성 단계에서, 상기 플라즈마 전해 산화장치에 인가는 되는 전압은 260~300V이고, 가용시간은 2분 내지 4분이다.

[0021] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 산화피막 형성 단계 이후에, 산화피막이 형성된 티타늄계 합금을 에탄올 및 증류수 세척한 다음 건조시키는 건조단계;를 더 포함한다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 치과용 임플란트를 더 제공한다.

[0023] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 치과용 임플란트의 표면에는 TiO_2, Ta_2O_5 및 Nb_2O_5를 포함하는 다공성 산화피막이 형성된다.

[0024] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 치과용 임플란트의 표면에는 칼슘 원소 및 인 원소가 형성된다.

[0025] 또한, 본 발명은 티타늄계 합금을 준비하는 티타늄계 합금 준비단계; 준비된 상기 티타늄계 합금을 전해용액에 침지시키고, 플라즈마 전해 산화장치에 펄스 전류를 인가하여, 상기 티타늄계 합금의 표면에 다공성 산화 피막

을 형성하는 산화 피막 형성단계; 및 상기 다공성 산화 피막이 형성된 티타늄계 합금의 표면에 HA(하이드록시 아파타이트)코팅층을 형성하는 HA 코팅층 형성단계;를 포함하고, 상기 티타늄계 합금은 Ti-25Nb-xTa이고, 여기서 x는 3 내지 15인 것을 특징으로 하는 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 HA 코팅형 치과용 임플란트의 제조방법을 더 제공한다.

[0026] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 전해용액은 인산용액(H_3PO_4)을 포함한다.

[0027] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 산화 피막 형성 단계에서, 상기 플라즈마 전해 산화장치에 인가는 되는 전압은 260~300V이고, 가용시간은 2분 내지 4분이다.

[0028] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 산화피막 형성 단계 이후에, 산화피막이 형성된 티타늄계 합금을 에탄올 및 증류수 세척한 다음 건조시키는 건조단계;를 더 포함한다.

[0029] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 HA 코팅층 형성단계는 RF-마그네트론 스퍼터링에 의해 HA(하이드록시 아파타이트)코팅층이 형성된다.

[0030] 또한, 본 발명은 상기 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 HA 코팅형 치과용 임플란트의 제조방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 치과용 임플란트를 더 제공한다.

[0031] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 치과용 임플란트의 표면에는 TiO_2, Ta_2O_5 및 Nb_2O_5를 포함하는 다공성 산화피막이 형성된다.

[0032] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 치과용 임플란트의 표면에는 HA(하이드록시 아파타이트)입자가 형성된다.

발명의 효과

[0033] 본 발명은 다음과 같은 우수한 효과를 가진다.

[0034] 본 발명의 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법 및 치과용 임플란트에 의하면, Ti-Nb-Ta 합금을 제조한 다음, 플라즈마 전해 산화법을 이용하여 티타늄계 합금을 표면처리함으로써, 내식성을 증대시키고, 골과 유사한 탄성계수를 지녀 골과의 응력차폐 현상를 방지할 수 있는 효과가 있다.

[0035] 또한, 본 발명의 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법 및 치과용 임플란트에 의하면, 플라즈마 전화 산화 처리 시, 칼슘 및 인 이온을 포함하는 전해용액을 이용하여, 티타늄계 합금의 표면에 칼슘 원소 및 인 원소가 형성되게 함으로써, 골과 결합을 유도하고, 골 세포 부착 및 골 결합 성장을 촉진시켜 생체적합성을 향상시킬 수 있는 장점을 지닌다.

[0036] 또한, 본 발명의 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법 및 치과용 임플란트에 의하면, 플라즈마 전화 산화 처리를 수행하여, 표면에 다공성 산화피막을 형성시킨 다음, RF-마그네트론 스퍼터링에 의해 HA(하이드록시 아파타이트)코팅층이 형성되게 함으로써, 생체적합성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법을 설명하기 위한 단계도이다.

도 2는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 HA 코팅형 치과용 임플란트의 제조방법을 설명하기 위한 단계도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 Ti-25Nb-xTa 합금을 제조 후 화학 조성을 분석하기 위하여 X-선 형광 분석기 (XRF, Olympus, Japn)를 사용하여 나타낸 결과 이미지이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 Ar 가스 분위기에서 1 시간 동안 1050 ℃에서 열처리 한 후 0 ℃의 물에서 급랭처리된 Ti-25Nb-xTa 합금의 미세 구조를 보여준다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 Ar 가스 분위기에서 1050 ℃에서 1 시간 동안 열처리 한 후 0 ℃에서 물로 급랭 처리 된 x가 각각 0, 3, 7, 및 15 인 Ti-25Nb-xTa 합금의 XRD 패턴을 보여준다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 Ar 가스 분위기에서 1 시간 동안 1050 ℃ 에서 열처리 한 후 0 ℃의 물에서

급랭 된 Ti-25Nb-xTa 합금의 나노인덴테이션 테스트 결과를 보여준다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 Ar 가스 분위기에서 1 시간 동안 1050 ℃ 에서 열처리 한 후 0 ℃의 물에서 급랭 된 Ti-25Nb-xTa 합금의 탄성계수 및 비커스 경도를 확인한 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 FE-SEM에 의해 관찰된 표면 형태이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta, 및 (d) Ti-25Nb-15Ta에 대한 EDS 결과를 보여준다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta 및 (d) Ti-25Nb-15Ta의 단면 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta 및 (d) Ti-25Nb-15Ta의 단면 EDS-line 파일 결과를 나타낸다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 Ca 및 P가 함유된 전해질에서 PEO 처리 후 (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta 및 (d) Ti-25Nb-15Ta의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 Ca 및 P 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 Ti-25Nb-xTa 합금에 대한 나노인덴테이션 테스트 결과를 나타낸다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 FE-SEM에 의해 관찰된 표면 형태이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 (a)는 Ti-25Nb, (b)는 Ti-25Nb-3Ta, (c)는 Ti-25Nb-7Ta, 및 (d)는 Ti-25Nb-15Ta의 XRD 결과를 나타낸다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 FE-SEM 이미지이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 EDS 분석 결과이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 XRD 결과를 나타낸다.

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 및 1M H_3PO_4가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 젖음성 접촉각을 나타낸다.

도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 및 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 원자탐침 현미경 (AFM) 이미지를 나타낸 것이다.

도 21은 본 발명의 일 실시예에 따른 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 3일 동안 SBF를 성장시킨 (a, a-1) Ti-25Nb, (b, b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c, c-1) Ti-25Nb-7Ta 및 (d, d-1) Ti-25Nb-15Ta FE-SEM 이미지이다.

도 22는 본 발명의 일 실시예에 따른 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 되어 3일 동안 SBF를 성장시킨 (a, a-1) Ti-25Nb, (b, b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c, c-1) Ti-25Nb-7Ta 및 (d, d-1) Ti-25Nb-15Ta FE-SEM 이미지이다.

도 23은 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 된 Ti-25Nb-xTa 합금 표면에서 24시간 동안 배양한 MC3T3-E1 조골모 세포의 형태를 나타낸 FE-SEM 이미지이다.

도 24는 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 되어 24시간 동안 배양한 MC3T3-E1 조골모 세포의 형태를 나타낸 FE-SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 본 발명에서 사용되는 용어는 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어를 선택하였으나, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있는데 이 경우에는 단순한 용어의 명칭이 아닌 발명의 상세한 설명 부분에 기재되거

나 사용된 의미를 고려하여 그 의미가 파악되어야 할 것이다.

[0040] 이하, 첨부한 도면에 도시된 바람직한 실시예들을 참조하여 본 발명의 기술적 구성을 상세하게 설명한다.

[0041] 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐 동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.

[0043] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법을 설명하기 위한 단계도이다.

[0044] 도 1을 참조하면, 본 발명의 제1 실시예에 따른 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법은 Ti-Nb-Ta합금을 제조한 다음, 플라즈마 전해산화법을 이용하여 티타늄계 합금을 표면처리하여, 골과 유사한 탄성계수를 지녀 골과의 응력차폐 현상를 감소시킬 수 있으면서, 생체적합성은 향상시킬 수 있는 치과용 임플란트의 제조방법으로, 먼저 티타늄계 합금을 준비한다(S110).

[0045] 여기서, 상기 티타늄계 합금은 진공 아크 용해로를 사용하여, Ti-Nb-Ta 합금이 제작된다.

[0046] 이때, 상기 Ti-Nb-Ta 합금은 Ti-25Nb-xTa로 표현될 수 있으며, 여기서, x는 3 내지 15인 것이 바람직하다.

[0047] 다음, 상기 Ti-Ta-Nb합금의 표면에 다공성 산화 피막을 형성하는 산화 피막 형성단계(S120)가 수행된다.

[0048] 상기 산화 피막 형성단계(S120)는 제작된 상기 Ti-Ta-Nb합금을 제1 전해용액에 침지시키고, 플라즈마 전해 산화장치에 펄스 전류를 인가하여, 상기 티타늄계 합금의 표면에 다공성 산화피막을 형성한다.

[0049] 여기서, 상기 제1 전해용액은 칼슘 이온 및 인 이온을 포함하는 용액인 것이 바람직하다.

[0050] 이는 상기 임플란트의 표면에 형성되는 산화피막에 골과 결합을 유도하는 칼슘과 인 이온이 포함되게 함으로써, 생체적합성을 증가시키기 위함이다.

[0051] 보다 구체적으로, 상기 제1 전해용액은 아세트산칼슘(Calcium acetate) 및 글리세로인산 칼슘(Calcium glycerophosphate)을 포함한 용액일 수 있으며, 상기 아세트산칼슘(Calcium acetate)는 26.69g/L, 상기 글리세로인산 칼슘(Calcium glycerophosphate)은 4.29g/L의 농도로 이용될 수 있다.

[0052] 또한, 상기 산화피막 형성 단계(S120)에서, 상기 플라즈마 전해 산화장치에 인가는 되는 전압은 260~300V이고, 가용시간은 2분 내지 4분 인것이 바람직하다.

[0053] 또한, 상기 산화피막 형성 단계(S120) 이후에, 다공성 산화피막이 형성된 티타늄계 합금을 에탄올 및 증류수 세척한 다음 건조시키는 건조단계(S130)가 더 수행될 수 있다.

[0054] 즉, 본 발명의 제1 실시예에 따른 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법은 Ti-Nb-Ta합금을 제조한 다음, 플라즈마 전해 산화법을 이용하여 Ti-Nb-Ta합금을 표면처리하여, Ti-Nb-Ta합금의 표면에 칼슘이온 및 인 이온을 포함하는 다공성의 산화피막이 형성되게 하는 기술이다.

[0055] 이는 최적의 중량비로 마련되는 Ti-Nb-Ta합금을 이용함으로써, 종래의 Ti-6Al-4V 합금과 비교하여, 탄성계수가 낮아져 골과 유사한 탄성계수를 지니므로, 골과의 응력차폐 현상를 감소시킬 수 있으며, 내 부식성, 생체 적합성 및 혈액 적합성을 향상시킬 수 있게 한다.

[0056] 또한, 본 발명은 본 발명의 제1 실시예에 따른 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법으로 제조된 치과용 임플란트를 더 제공한다.

[0057] 상기 치과용 임플란트의 표면에는 TiO_2, Ta_2O_5 및 Nb_2O_5를 포함하는 다공성 산화피막, 칼슘 원소 및 인 원소가 형성된다.

[0059] 도 2는 본 발명의 제2 실시예에 따른 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 HA 코팅형 치과용 임플란트의 제조방법을 설명하기 위한 단계도이다.

[0060] 도 2를 참조하면, 본 발명의 제2 실시예에 따른 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 HA 코팅형 치과용 임플란트의 제조방법은 Ti-Nb-Ta합금을 제조하고, 플라즈마 전해산화법을 이용하여 티타늄계 합금을 표면처리하여 다공성 산화 피막을 형성시킨 다음, HA(하이드록시 아파타이트)코팅층을 형성함으로써, 골과 유사한 탄성계수를 지녀 골과의 응

력차폐 현상를 감소시킬 수 있으면서, 생체적합성은 향상시킬 수 있는 치과용 임플란트의 제조방법으로, 먼저 티타늄계 합금을 준비하는 티타늄계 합금 준비단계(S210)가 수행된다.

[0061] 여기서, 상기 티타늄계 합금 준비단계(S210)는 본 발명의 제1 실시예의 티타늄계 합금 준비단계(S110)과 실질적으로 동일한 구성이므로, 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0062] 다음, 상기 Ti-Nb-Ta합금의 표면에 다공성 산화 피막을 형성하는 산화 피막 형성단계(S220)가 수행된다.

[0063] 상기 산화피막 형성단계(S220)는 제작된 상기 Ti-Nb-Ta합금을 제2 전해용액에 침지시키고, 플라즈마 전해 산화장치에 펄스 전류를 인가하여, 상기 티타늄계 합금의 표면에 다공성 산화피막을 형성한다.

[0064] 여기서, 상기 제2 전해용액은 인산용액(H_3PO_4)을 포함하는 용액인 것이 바람직하다.

[0065] 또한, 상기 산화피막 형성 단계(S220)에서, 상기 플라즈마 전해 산화장치에 인가는 되는 전압은 260~300V이고, 가용시간은 2분 내지 4분 인것이 바람직하다.

[0066] 또한, 상기 산화피막 형성 단계(S220) 이후에, 다공성 산화피막이 형성된 티타늄계 합금을 에탄올 및 증류수 세척한 다음 건조시키는 건조단계(S230)가 더 수행될 수 있다.

[0067] 다음, 상기 다공성 산화 피막이 형성된 티타늄계 합금의 표면에 HA(하이드록시 아파타이트)코팅층을 형성하는 HA 코팅층 형성단계(S240)가 수행된다.

[0068] 이때, 상기 HA 코팅층 형성단계(S240)는 HA(하이드록시 아파타이트) 타겟을 이용한 RF-마그네트론 스퍼터링에 의해 HA(하이드록시 아파타이트)코팅층이 형성되는 것이 바람직하다.

[0069] 즉, 본 발명의 제2 실시예에 따른 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 HA 코팅형 치과용 임플란트의 제조방법은 Ti-Nb-Ta합금을 제조한 다음, 플라즈마 전해 산화법을 이용하여 Ti-Nb-Ta합금을 표면처리하고, RF-마그네트론 스퍼터링에 의해 HA(하이드록시 아파타이트)코팅층을 형성시키는 기술이다.

[0070] 또한, 본 발명은 본 발명의 제2 실시예에 따른 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 HA 코팅형 치과용 임플란트의 제조방법으로 제조된 치과용 임플란트를 더 제공한다.

[0071] 상기 치과용 임플란트의 표면에는 TiO_2, Ta_2O_5 및 Nb_2O_5를 포함하는 다공성 산화피막이 형성되며, 다공성 산화 피막의 표면에는 HA(하이드록시 아파타이트)입자가 형성된다.

[0073] 실시예 1(Ti-Nb-Ta합금의 제조)

[0074] 본 발명에서는 Ti-25Nb-xTa (x= 0, 3, 7, 및 15 wt.%) 합금을 설계하여 제조하였다.

[0075] 합금의 제조로는 고순도 아르곤 분위기에서 진공 아크-용해로 (Model MSTF-1650, MS Eng., Korea)를 사용하여 설계한 합금을 제조하기 전 미량의 산소를 제거하기 위해 CP-Ti (G&S Titanium, Grade 4, USA)를 먼저 5 ~ 10 회 가량 녹여 설계한 합금의 산화를 최소화 하였다. 설계한 각 합금은 버튼 모양 및 잉곳 모양으로 10회 용해하여 각 합금의 균질화를 개선 시켰다.

[0076] 이후 실험을 위해, 고속 다이아몬드 커팅머신 (Accutom-5, Struers, Denmark)을 사용하여 2000 rpm의 속도로 잉곳 모양의 각 합금을 3 mm의 두께로 절단하였다.

[0077] 이후 균질화 처리를 고순도 아르곤 분위기에서 1시간동안 1050 ℃에서 열처리를 수행 한 후 0 ℃의 물에서 급랭시켰다.

[0078] 두께가 3mm 인 샘플을 100-2000 grit 샌드페이퍼 로 연마한 다음 미세조직 관찰을 위해 0.3-㎛ 알루미나 분말(Al_2O_3)로 연마하였다. 연마 된 샘플들은 증류수 및 에틸-알코올로 초음파 세척 후 상온에 건조시켰다. 합금 준비 후 합금의 조성을 알아보기 위하여 X-선 형광분석기 (XRF, DE-2000, Olympus, Japan)에 의해 측정되었다.

[0080] 실시예 2(플라즈마 전해 산화 처리)

[0081] Ti-25Nb-xTa 합금 표면에 PEO 처리는 2000 grit 까지 샌드페이퍼를 사용하여 연마한 다음, 에틸-알코올 및 증류수로 세척하여 샘플을 준비하였다. 이어서, DC 전원 (KEYSIGHT Co., Ltd., USA)을 사용하여 세척 된 샘플을 양

극으로 사용하고 탄소봉을 음극으로 세팅 후 인가전압을 280V에서 처리시간은 3분으로 수행하였다. 실험이 끝난 PEO 처리된 샘플은 에틸-알코올 및 증류수로 세척 후 공기 중에서 건조 시켰다.

[0082] 전해액의 자세한 농도를 아래 표 1에 나타내었으며, PEO 처리를 위한 전해질은 calcium acetate monohydrate ($Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$) + calcium glycerophosphate ($C_3H_7CaO_6P$) 및 1M H_3PO_4 (phosphoric acid 85.0%, H_3PO_4 = 98.00)로 2가지 전해질을 사용하였다.

[0083] [표 1]

[0084]

Experimental condition / Solutions	Composition of electrolyte: Calcium acetate ($Ca(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) (g/L)	Calcium glycerophosphate ($C_3H_7CaO_6P$) (g/L)	Phosphoric acid 85.0% (H_3PO_4) (mL/L)	Applied voltage (V)	Duration (min)
Ca/P	26.69	4.29	-	280	3
1M H_3PO_4	-	-	60	280	3

[0086] 실시예 3(RF-마그네트론 스퍼터링 코팅)

[0087] 스퍼터링 코팅을 위한 1M H_3PO_4 전해질로 PEO 처리된 샘플들은 오차를 최소화하기 위해 에틸-알코올과 증류수로 세척한 후, 건조하였다. HA (치아회분말, 99.99%) 타겟은 RF- 마그네트론 스퍼터링 시스템에 의해 코팅되었다.

[0088] 기판과 타겟 사이의 거리는 80 mm 이고, RF-스퍼터링에는 직경 2인치가 사용되었다. 플라즈마를 형성하기 위해 초기 진공은 로터리 펌프로 10^{-3} torr까지 진공도를 떨어트린 후 오일 확산 펌프를 사용하여 10^{-6} torr 까지 진공도를 떨어트렸다.

[0089] 그 다음으로 질량유량기를 사용하여 챔버 안으로 40-sccm Ar 가스의 양을 유지 제어하였다. 이온의 활성도를 높이기 위해 기판의 온도를 150 ℃로 설정하였다. RF 전력은 50 W의 파워로 설정하였으며, 코팅 전에 프리-스퍼터링을 20분간 수행하였다. 그 후 본 실험은 증착시간을 60분으로 설정하여 H_3PO_4 전해질로 PEO 처리된 샘플의 표면에 증착시켰다. HA 타겟을 이용한 RF-스퍼터링의 자세한 조건은 아래 표 2에 나타내었다.

[0090] [표 2]

[0091]

Coating condition	HA film
Target	HA (99.99%)
Base pressure	10^{-3} torr
Working pressure	10^{-6} torr
Gas	Ar (40 sccm)
Pre-sputtering	20 min
Deposition time	60 min
Power supply	50 W

[0093] 실험예 1(Ti-25Nb-xTa 합금의 미세구조 관찰 및 상분석)

[0094] TI-25Nb-xTa 합금을 190 mL 의 H_2O + 3 mL 의 HCl + 5 mL 의 HNO_3 + 2 mL 의 HF 의 Keller's 용액에서 화학적으로 에칭 처리를 수행 한 후 광학 현미경 (OM, Olympus BM60M, Japan) 및 전계 방출 주사전자현미경 (FE-SEM, S-4800 Hitachi, Japan)을 사용하여 각 합금의 미세조직을 관찰하였다.

[0095] 도 3은 Ti-25Nb-xTa 합금을 제조 후 화학 조성을 분석하기 위하여 X-선 형광 분석기 (XRF, Olympus, Japn)를 사용하여 나타낸 결과 이미지이다. 도 3 (a)는 Ti-25Nb, 도 3 (b)는 Ti-25Nb-3Ta, 도 3 (c)는 Ti-25Nb-7Ta, 및 도 3 (d)는 Ti-25Nb-15Ta 각 합금들을 나타낸다.

[0096] 균질화된 모든 합금의 화학 조성은 설계된 합금과 거의 유사한 것을 확인 할 수 있으며, 이는 합금의 제조가 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

[0097] 도 4는 Ar 가스 분위기에서 1 시간 동안 1050 ℃에서 열처리 한 후 0 ℃의 물에서 급랭처리된 Ti-25Nb-xTa 합금

의 미세 구조를 보여준다. 도 4의 (a, e)는 Ti-25Nb, 도 4의 (b, f)는 Ti-25Nb-3Ta, 도 4의 (c, g) Ti-25Nb-7Ta, 도 4의 (d, h)는 Ti-25Nb-15T이다.

[0098] 도 4 (a)에 나타난 바와 같이, Ti-25Nb 합금은 마르텐 사이트 상 (α'') 구조를 나타냈다. Ta 함량이 증가함에 따라, 입자 형성이 향상되고 마르텐 사이트 구조가 감소하였다.

[0099] 또한, 도 4 (d, h)에 나타난 바와 같이, Ti-25Nb-15Ta 합금에서 마르텐사이트 구조는 관찰되지 않았다. Ti-25Nb-xTa 합금의 입자 크기는 Ta 함량에 따라 증가하는 반면, 미세 구조는 등축 (β) 구조를 나타냈다.

[0100] 이는 Ti합금에서 마르텐사이트 형성에 Nb 및 Ta원소가 영향을 미쳤음을 알 수 있다.

[0101] Ti-25Nb-15Ta 합금의 마르텐사이트 시작온도(Ms)가 실온보다 낮았기 때문에 베타 상이 유지되었다. 따라서 Nb와 Ta은 Ti 합금에서 β- 안정화 원소로서 작용했음을 알 수 있다. β상은 β로부터 α의 침전 온도를 감소시킴으로써 안정화 될 수 있다. Ti-25Nb-xTa 합금의 EDS 결과는 설계된 합금 및 균일 한 구조의 화학 조성과 잘 일치함을 보여준다.

[0102] Ti-25Nb-xTa 합금의 EDS 결과는 아래 표 3에 나타내었다.

[0103] [표 3]

[0104]

Specimen / Elements (wt %)	Ti-25Nb	Ti-25Nb-3Ta	Ti-25Nb-7Ta	Ti-25Nb-15Ta
Ti	71.98	67.75	65.82	56.91
Nb	28.02	27.57	26.74	27.08
Ta	0	4.68	7.44	16.01
Totals	100	100	100	100

[0105] 도 5는 Ar 가스 분위기에서 1050 ℃에서 1 시간 동안 열처리 한 후 0 ℃에서 물로 급랭 처리 된 x가 각각 0, 3, 7, 및 15 인 Ti-25Nb-xTa 합금의 XRD 패턴을 보여준다. 도 5 (a)는 Ti-25Nb, 도 5 (b)는 Ti-25Nb-3Ta, 도 5 (c)는 Ti-25Nb-7Ta, 및 도 5 (d)는 Ti-25Nb-15Ta 각 합금들을 나타낸다.

[0106] 모든 피크는 α ″ (orthorhombic) 및 β (body-centered cubic (BCC)) 상이 검출되었다. 마르텐사이트 α- 상 피크는 2Θ = 34, 36, 39, 41, 68, 70 및 73 ° 에서 관찰되었으며, 등축 β- 상 피크는 2Θ = 38, 54, 70 및 83 ° 에서 관찰되었다. 마르텐사이트 α " 상 피크는 Ta 함량이 증가함에 따라 주로 감소했다. 등축 β- 상 피크는 Ta 함량에 따라 증가 하였다. 마르텐사이트 변태 온도는 합금의 안정화 원소 함량 증가에 비례하여 감소하였다. 따라서 Nb 및 Ta가 Ti 합금의 β- 안정화 원소로서 작용하기 때문에 β 부피 분율이 증가 하였다. 도 5의 XRD 결과는 도 4의 OM 및 FE-SEM에 의해 밝혀진 미세 구조와 일치한다.

[0108] 실험예 2(Ti-25Nb-xTa 합금의 탄성 계수 및 경도 측정)

[0109] 각 합금의 탄성계수 및 경도 측정은 나노인덴테이션 (TTX-NHT3, Anton Paar, Austria)을 사용하여 측정되었다. 샘플의 최대 하중은 50N으로 설정하였고, 하중 인가 시간 및 하중 제거 시간은 각 30초로 설정되었으며, 정지 시간은 5초로 설정되었다. 각 샘플을 최소값/최대값을 구하기 위해 3회씩 측정하여 평균 및 표준 편차를 얻었다.

[0110] 도 6은 Ar 가스 분위기에서 1 시간 동안 1050 ℃ 에서 열처리 한 후 0 ℃의 물에서 급랭 된 Ti-25Nb-xTa 합금의 나노인덴테이션 테스트 결과이고, 도 7은 Ar 가스 분위기에서 1 시간 동안 1050 ℃ 에서 열처리 한 후 0 ℃의 물에서 급랭 된 Ti-25Nb-xTa 합금의 탄성계수 및 비커스 경도를 확인한 그래프이다.

[0111] Ti-25Nb-3Ta의 하중-변위 곡선은 왼쪽으로 이동하고 Ti-25Nb-15Ta의 하중-변위 곡선은 오른쪽으로 이동하였다. 곡선으로부터 탄성계수와 경도를 얻을 수 있다. 탄성계수 및 비커스 경도의 자세한 값은 아래 표 4에 나타내었다.

[0112] [표 4]

Mechanical property / Specimen	Elastic modulus [GPa]	Vickers hardness [Hv]
Ti-25Nb	99.58±0.1	384.30±2.48
Ti-25Nb-3Ta	96.64±1.77	537.57±5.28
Ti-25Nb-7Ta	92.88±2.89	403.65±28.59
Ti-25Nb-15Ta	66.24±9.29	292.71±56.52

[0113]

[0114] Ti-25Nb-3Ta 합금은 537.57 HV 의 가장 높은 비커스 경도를 나타내었고, Ti-25Nb-15Ta의 비커스 경도는 292.71 HV 이었다. 티타늄 합금 (Ti-xTa)에 Ta를 첨가하면 항복 강도와 비커스 경도가 점차 증가하여 x = 40 이상으로 증가하였을 때 항복강도 및 비커스 경도는 감소한다. 도 4 및 도 5는 마르텐사이트 구조의 형성에 의해 생성 된 내부 응력이 감소되었음을 시사한다. 또한, Ta 함량이 증가함에 따라 준 안정 BCC 구조가 형성되었다.

[0115] Ti-25Nb-15Ta 합금은 66.24 GPa의 가장 낮은 탄성 계수를 보인 반면, Ti-25Nb 합금의 탄성 계수는 상대적으로 높았다 (99.58 GPa). Ti-25Nb-xTa의 탄성 계수는 기존의 상업적으로 순수한 Ti 및 Ti-6Al-4V 합금 (약 125GPa)에 비해 상당히 낮으며, 이는 응력 차폐 효과를 감소시킬 수 있다. 탄성계수는 결정 구조뿐만 아니라 결정격자의 원자간 거리와 관련이 있다. 따라서 Nb 및 Ta와 같은 β 상 안정원소를 첨가하면 탄성률이 감소하였다.

[0117] 실험예 3(PEO 처리된 Ti-25Nb-xTa 합금의 표면 특성)

[0118] 표면처리 된 샘플의 표면 특성은 주사전자현미경 (FE-SEM) 및 에너지-분산 X-선 분광법 (EDS, Inca program, Oxford, UK)을 사용하여 분석되었다.

[0119] 각 합금의 미세조직은 광학 현미경 및 FE-SEM 으로 관찰하였다.

[0120] 표면처리 된 Ti-25Nb-xTa 합금에서 기공의 최소/최대 크기 및 표면적은 이미지 분석기 (Image J, Wayne Pasband, USA)를 사용하여 측정되었다.

[0121] 표면의 결정 구조는 X-선 회절법 (XRD, X'pert Philips, Netherlands)를 이용하여 10 ℃ ~ 90 ℃ 회절각 범위에서 분석되었다. 각 특성 피크의 결정 구조는 전력 회절 표준에 관한 공동위원회 (JCPDS, PCPDFWIN) 카드 #21-1272 와 비교하여 확인하였다.

[0122] 실험예 3-1 : Ca 및 P 전해질에서 PEO 처리 된 Ti-25Nb-xTa 합금의 표면특성 분석

[0123] 도 8은 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 FE-SEM에 의해 관찰된 표면 형태이다. 도 8의 (a, a-1)는 Ti-25Nb, (b, b-1)은 Ti-25Nb-3Ta, (c, c-1)은 Ti-25Nb-7Ta, (d, d-1)은 Ti-25Nb-15Ta이다.

[0124] 모든 샘플은 다공성 표면 및 불규칙한 형상의 기공을 나타냈다. Ta 함량이 증가함에 따라, 기공의 크기는 감소하는 반면, 그 수는 증가한 것으로 보인다. 이전 연구에 기초하여 PEO 시간은 3분으로 설정되었다. 또한, 350V 이상의 전압에서 열응력으로 인해 시간이 증가함에 따라 표면 균열이 발생하기 때문에 280V의 전압이 사용되었다. 다공성 구조물은 공정에서 형성된 미세한 배출 채널로 인해 매우 거친 표면을 나타냈다. 인가 된 전압이 장벽층을 관통하는 데 필요한 임계값을 초과하면 코팅 표면에서 많은 스파크가 관찰되어 산화막이 형성되었음을 확인한 후 점차적으로 스파크가 사라졌다.

[0125] 특히, 합금에서 미세 균열이 관찰되지 않았다. 미세 방출 채널에서 화학 결합이 형성 될 수 있으며, 이는 TiO_2, Nb_2O_5 및 Ta_2O_5와 같은 산화물을 형성하여 생체적합성 및 내 부식성을 향상시킨다.

[0126] PEO 표면의 기공 수를 분석하기 위해 이미지 분석기 (Image J, Wayne Rasband, USA)를 사용하여 비 표면적을 측정 하였다. 분석 결과는 아래 표 5에 나타내었다.

[0127] [표 5]

Specimen	Porosity (%)	Maximum pore size (μm)	Minimum pore size (μm)	Number of pore/ unit area
Ti-25Nb	7.0798	1.31 ±0.26	0.590 ±0.15	395 ±5.17
Ti-25Nb-3Ta	7.3783	1.23 ±0.23	0.604 ±0.15	396 ±7.62
Ti-25Nb-7Ta	7.1632	1.209 ±0.11	0.614 ±0.11	371 ±6.01
Ti-25Nb-15Ta	9.0969	1.140 ±0.09	0.697 ±0.09	462 ±10.44

[0128]

[0129] Ti-25Nb, Ti-25Nb-3Ta, Ti-25Nb-7Ta 및 Ti-25Nb-15Ta는 PEO 표면의 7.07, 7.37, 7.16 및 9.09 %의 기공율을 나타냈다. 최대 기공 크기는 1.31, 1.23, 1.209 및 1.14 ㎛이고, 최소 기공 크기는 각각 0.59, 0.60, 0.61 및 0.69 ㎛이다. 따라서 Ti-25Nb-15Ta 합금에서 최소 기공 크기와 기공 수는 더 큰 반면 최대 기공 크기는 다른 합금보다 작게 나타났다.

[0130] 이는 공극 크기 및 수가 Ta 함량에 따라 조정될 수 있음을 나타낸다. 일반적으로, 표면상에 형성된 기공의 형상은 표면상에 형성된 산화물의 유형에 의존한다.

[0131] 도 9는 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta, 및 (d) Ti-25Nb-15Ta에 대한 EDS 결과를 보여준다.

[0132] EDS는 기공의 외부 및 내부에서 수행되었다. EDS 분석 결과는 아래 표 6에 나타내었다.

[0133] [표 6]

Specimen / Elements (wt %)	Ti-25Nb		Ti-25Nb-3Ta		Ti-25Nb-7Ta		Ti-25Nb-15Ta	
	Surface	Pore	Surface	Pore	Surface	Pore	Surface	pore
O	61.65	33.80	55.38	33.88	56.61	33.24	58.41	37.71
P	4.75	5.31	5.28	7.03	5.68	5.98	3.92	5.92
Ca	4.96	8.53	3.88	9.88	5.01	9.54	5.22	10.12
Ti	20.38	39.29	19.08	29.64	16.99	34.88	16.84	23.99
Nb	8.27	13.08	10.77	15.02	12.27	14.17	7.45	13.10
Ta	0	0	5.62	4.55	3.44	2.20	8.16	9.16
Totals	100	100	100	100	100	100	100	100

[0134]

[0135] 모든 합금에서, 표면보다 기공에서 더 높은 Ca 및 P 함량이 측정되었고, 산화막 형성으로 인해 표면에서 큰 산소 원소 함량이 검출되었다. 화학량론을 고려할 때, HA 형성을 위한 이상적인 Ca : P 비율은 1.67이다. 기공 내부의 Ca / P 비는 각각 1.61, 1.41, 1.60 및 1.71로, 1.67에 비교적 가깝다.

[0136] 따라서 PEO-처리 된 표면의 기공 내부에서 세포 침착 및 성장 속도가 증가하여, 뼈와 치아 임플란트 사이의 더 높은 생체 활성을 촉진 할 수 있다.

[0137] 도 10은 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta 및 (d) Ti-25Nb-15Ta의 단면 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

[0138] PEO 코팅은 모든 합금에 잘 접착되었다. 시편 절단은 비교적 물리적 방법을 사용하기 때문에 시편에 손상을 입을 수 있으니 고려해야한다. 따라서 모든 PEO 코팅은 우수한 결합 강도를 나타냄을 시사한다. 티타늄상의 PEO 산화막의 상 조성 (비정질 및 / 또는 결정)은 처리 조건에 의존한다. 얻어진 산화물 층의 두께 및 다공성은 인가 된 전압 및 전류 밀도에 의존한다. 층 두께는 일반적으로 전압에 따라 증가한다. 또한, Ta 함량이 증가함에 따라 분화구 구조는 평평해지고 코팅의 두께는 증가 하였다.

[0139] Ti-25Nb, Ti-25Nb-3Ta, Ti-25Nb-7Ta 및 Ti-25Nb-15Ta는 Image J를 사용하여 측정한 결과 각각 2.32, 2.59, 2.73 및 3.5 μm의 코팅 두께를 나타내었다. 분석 결과는 아래 표 7에 나타내었다.

[0140] [표 7]

[0141]

Specimen	Ti-25Nb	Ti-25Nb-3Ta	Ti-25Nb-7Ta	Ti-25Nb-15Ta
Oxide layer (μm)	2.326	2.589	2.731	3.502

[0142] 도 10 (c)는 단면의 기공 모양을 보여준다. 기공은 필름 내부에서 크고 표면에 형성된 산화물의 유형에 따라 그 모양이 달라졌다. 최대기공의 크기는 Ta 함량에 따라 감소하고 최소기공크기는 증가하였으며 단면에서 기공의 크기의 증감을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Ta_2O_5의 산화막이 기공 형성에 기여했음을 알 수 있다.

[0143] 도 11은 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta 및 (d) Ti-25Nb-15Ta의 단면 EDS-line 파일 결과를 나타낸다.

[0144] 표 7는 도 11에서 관찰 된 PEO 두께를 보여준다. O, Ca, 및 P의 농도는 PEO 필름에서 더 높았으며, 이는 PEO 코팅층에서 Ca와 P가 잘 도핑되었음을 알 수 있다. 또한, 코팅 층의 계면 외부에서도 P 피크가 검출되었으며, 이는 연마에 의한 것으로 생각된다.

[0145] 도 12는 Ca 및 P가 함유된 전해질에서 PEO 처리 후 (a) Ti-25Nb, (b) Ti-25Nb-3Ta, (c) Ti-25Nb-7Ta 및 (d) Ti-25Nb-15Ta의 XRD 패턴을 나타낸다.

[0146] 피크는 비정질 물질에서 결정의 핵형성을 촉진시키는 스파크 방전에 의해 고온에서 국부적으로 형성된 아나타제 상 (25 ℃)에 기인 할 수 있다. TiO_2는 금홍석, 아나타제 및 브루카이트의 세 가지 형태가 있다. 일반적으로 아나타제는 가장 바람직한 형태다. 아나타제에 의해 생성 된 응력장은 피로 거동을 선호하며 취성 산화물 코팅의 부정적인 영향을 줄이고 HA의 형성을 가속화하며 결과적으로 골 융합을 향상시키는 능력을 포함하여 뼈 임플란트 결합을 향상시킬 수 있다. 아나타제는 생체 모방 인회석의 (0001) 평면과 아나타제의 (110) 평면 사이의 결정 학적 일치 때문에 다른 Ti 산화물 상보다 인회석 형성에 더 적합한 것으로 알려져 있다[33]. Ta 함량이 증가함에 따라, TiO_2 상 함량은 감소한 반면, Ta_2O_5 상 함량은 점차 증가 하였다.

[0147] 도 13은 Ca 및 P 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 Ti-25Nb-xTa 합금에 대한 나노인덴테이션 테스트 결과를 나타낸다.

[0148] 이들의 탄성계수 및 비커스 경도는 아래 표 8에 나타내었다.

[0149] [표 8]

[0150]

Mechanical property / Specimen	Elastic modulus [GPa]	Vickers hardness [Hv]
Ti-25Nb Ca+P PEO	73.84±21.5	285.86±67.25
Ti-25Nb-3Ta Ca+P PEO	66.43±8.74	236.99±68.52
Ti-25Nb-7Ta Ca+P PEO	63.082±3.96	220.64±8.49
Ti-25Nb-15Ta Ca+P PEO	65.43±12.97	184.95±0.16

[0151] 일반적으로, Ti-25Nb-xTa 합금상의 Ca 및 P 가 함유된 전해질의 PEO 코팅은 낮은 탄성률을 나타냈다. Ti-25Nb-7Ta 합금은 63.08 GPa의 가장 낮은 탄성 계수를 나타내었다. 이는 인간 피질 뼈 (30 GPa)와 상대적으로 가깝기 때문에 뼈 약화 효과와 뼈 흡수를 최소화 할 수 있다. PEO 표면의 경도는 벌크 재료의 경도에 의해 직접적인 영향을 받을 수 있고 표면의 다공성으로 인해 측정하기 어렵다. 따라서 PEO처리 된 표면의 탄성 계수는 표면상의 기공의 유형 및 수에 의존한다.

[0153] 실험예 3-2 : 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 된 Ti-25Nb-xTa 합금의 표면특성 분석

[0154] 도 14는 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 FE-SEM에 의해 관찰된 표면 형태이다. 도 14에서 (a, a-1)는 Ti-25Nb, (b, b-1)는 Ti-25Nb-3Ta, (c, c-1)는 Ti-25Nb-7Ta, (d, d-1)는 Ti-25Nb-15Ta이다.

[0155] 모든 표면은 다공성 표면을 띄고 있음을 알 수 있으며, 표면의 균열은 발견되지 않았다. 이전의 보고된 연구에 따르면 PEO 성장은 전하 밀도가 중요하며 코팅 표면의 형태는 먼저 길쭉한 모양의 지렁이와 유사한 모양이 형성되었다가 전류 밀도가 증가하면 다공성의 형태로 변화된다.

[0156] 도 14에 나타낸 바와 같이 Ta 함량이 증가할수록 표면에 많은 작은 기공이 형성되며 약간 타원형 또는 불규칙한 모양이 나타남을 알 수 있다. Ti-25Nb, Ti-25Nb-3Ta, Ti-25Nb-7Ta, 및 Ti-25Nb-15Ta의 PEO 표면의 기공율은 2.8, 1.11, 1.46, 및 1.7을 나타내었다. 최대 기공 크기는 0.97, 0.80, 070, 및 0.73㎛ 이고, 최소 기공 크기는 0.30, 0.29, 0.30, 및 0.35 ㎛이다. Ti-25Nb 합금에서 기공율은 상대적으로 높게 나오는 것을 알 수 있다. 하지만 Ta이 첨가 될 때 기공의 수는 점차 증가하는 것을 알 수 있다.

[0157] 자세한 기공율 및 최대/최소 기공 크기, 및 포아의 수는 표 9에 나타내었다.

[0158] [표 9]

[0159]

Specimen	Porosity (%)	Maximum pore size (μm)	Minimum pore size (μm)	Number of pore/ unit area
Ti-25Nb	2.8042	0.978 ±0.23	0.301 ±0.06	232 ±10.48
Ti-25Nb-3Ta	1.1114	0.806 ±0.17	0.293 ±0.09	300 ±4.15
Ti-25Nb-7Ta	1.4679	0.708 ±0.05	0.306 ±0.05	310 ±5.09
Ti-25Nb-15Ta	1.7102	0.738 ±0.11	0.352 ±0.11	271 ±10.06

[0160] 표 9에 나타난 바와 같이 Ta 함량이 증가할수록 최소 기공 크기 및 포아의 수가 증가하는 것을 알 수 있다. Ti-25Nb-15Ta 합금의 경우 Ti-25Nb-3Ta 및 Ti-25Nb-7Ta에 비해 약간의 포아의 수가 감소되는 것을 확인 할 수 있는데 이는 최대 기공 크기 및 최소 기공크기가 증가하였기 때문이라 생각된다.

[0161] 도 15는 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 (a)는 Ti-25Nb, (b)는 Ti-25Nb-3Ta, (c)는 Ti-25Nb-7Ta, 및 (d)는 Ti-25Nb-15Ta의 XRD 결과를 나타낸다.

[0162] PEO 처리된 표면에서는 다양한 Nb_2O_5, Ta_2O_5, 및 TiO_2 상이 검출되었다. 모든 피크는 Ti 결정상인 25° 의 아나타제 상 및 27° 의 루타일상이 검출되었다. 이는 PEO 공정의 초기 단계에서 산화막이 형성될 때 Ti^{4+} 와 hydroxyl (OH^-) 사이의 반응에 의해 형성된다. 루타일과 비교하여 Ca 와 P 화합물 증착에 유리한 더 많은 OH^- 및 PO_4^{3-}를 흡수할 수 있다. 도 12에 설명한 바와 같이 Ta 함량이 증가함에 따라 TiO_2 상은 감소하며 이는 합금의 설계와 잘 일치한다고 볼 수 있다.

[0164] 실험예 3-3 : 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 Ti-25Nb-xTa 합금의 표면특성 분석

[0165] 도 16은 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 FE-SEM 이미지이다. 도 16의 (a - a-2)는 Ti-25Nb, (b - b-2)는 Ti-25Nb-3Ta, (c - c-2)는 Ti-25Nb-7Ta, and (d - d-2)는 Ti-25Nb-15Ta이다.

[0166] 도 16의 (a ~ d-1)은 PEO의 형상만을 유지하는 것을 확인 할 수 있다. 도 16의 (a-2 ~ d-2)는 표면 및 기공에서 원형 입자가 형성되었으며 이는 HA를 코팅함으로써 표면에 HA 입자가 균일하게 코팅이 된 것을 확인 할 수 있다. 스퍼터링은 주파수(RF), 전력(W), 바이어스 전압(V), 스퍼터링 온도(C), 처리 시간 등이 중요하며 HA 코팅은 뼈 형성을 개선하고 생체 재료와 그 주변 뼈 사이의 결합 강도를 향상시킨다. 또한, 기판의 초기 표면 거칠기를 유지 할 수 있어 임플란트의 초기 표면 거칠기가 크게 영향을 받지 않아야 하는 임상 시험에서 코팅이 유리하다.

[0167] 도 17은 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 EDS 분석 결과이다. 도 17 (a)는 Ti-25Nb, 도 17 (b)는 Ti-25Nb-3Ta, 도 17 (c)는 Ti-25Nb-7Ta, 및 도 17 (d)는 Ti-25Nb-15Ta 나타낸다.

[0168] 모든 합금들은 Ca, P, O 원소 가 검출된 것을 알 수 있다. 이는 HA-스퍼터링이 증착을 잘 되었음을 알려준다. 자세한 결과 값은 아래 표 10에 나타내었다.

[0169] [표 10]

Specimen / Elements (wt %)	Ti-25Nb		Ti-25Nb-3Ta		Ti-25Nb-7Ta		Ti-25Nb-15Ta	
	Surface	Pore	Surface	Pore	Surface	Pore	Surface	pore
O	55.96	52.37	52.37	31.74	51.51	32.57	58.92	47.39
P	15.96	11.93	11.93	7.10	10.22	12.13	12.43	15.54
Ca	0.19	0.08	0.08	0.20	0.16	0.10	0.18	0.02
Ti	20.82	29.45	25.55	45.79	23.50	38.07	15.02	20.77
Nb	7.08	8.43	7.77	13.09	8.89	12.57	5.68	6.78
Ta	0	0	2.30	2.08	5.71	4.57	7.76	9.50
Totals	100	100	100	100	100	100	100	100

[0170]

[0171] O는 기공 내부에서 보단 외부에서 더 많이 검출되었다. 또한, P의 함량이 Ca의 함량에 비해 높게 검출되었으며 이는 증착과정에서 Ca 이온이 손실되었거나 기판표면에 도달하기 전에 밀려나서 다시 되돌아오는 이온에 의해 성장하는 필름으로 부터 다시 스퍼터링 될 수 있다.

[0172] 도 18은 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 XRD 결과를 나타낸다. 도 18 (a)는 Ti-25Nb, 도 18 (b)는 Ti-25Nb-3Ta, 도 18 (c)는 Ti-25Nb-7Ta, 및 도 18 (d)는 Ti-25Nb-15Ta 나타낸다.

[0173] 모든 피크는 Ti 상의 아나타제 (25°) 및 루타일 (27°)를 나타내었다. 또한 HA 피크는 (25°) 및 (38°) 부근에서 검출되었다. 이는 앞서 도 12와 유사한 피크를 가지고 있으며 더 강한피크를 나타낸다.

[0175] 실험예 4(Ti-25Nb-xTa 합금의 생체 적합성)

[0176] 실험예 4-1 : Ti-25Nb-xTa 합금의 젖음성 측정 결과

[0177] 표면의 젖음성은 수분 접촉각 측정기 (wettability, Kruss DSA100, Germany)를 사용하여 측정하였으며, 증류수 방울모드에서 6 ㎕ 바늘을 사용하여 샘플을 측정하였다. 샘플을 측정한 탐침액으로는 멸균 증류수를 사용하였다. 접촉각 측정은 정적 방울법을 이용하여 자동으로 떨어지는 물방울을 비디오카메라 및 접촉각 측정기로 측정되었다.

[0178] 도 19는 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 및 1M H_3PO_4가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 젖음성 접촉각을 나타낸다. 도 19 (a~d)는 에칭된 표면이고, 도 19 (a-1 ~ d-1)는 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 표면이고, 도 19 (a-2 ~ d-2)는 1M H_3PO_4가 함유된 전해질에서 PEO 처리 표면이고, 도 19 (a-3 ~ d-3)는 1M H_3PO_4가 함유된 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 표면을 나타낸다. 접촉각은 아래 표 11에 나타내었다.

[0179] [표 11]

Specimen / Contact angle(°)	Ti-25Nb	Ti-25Nb-3Ta	Ti-25Nb-7Ta	Ti-25Nb-15Ta
Etched surface	80.86 (±2.03)	78.87 (±1.13)	76.34 (±0.74)	78.38 (±1.21)
Ca+P PEO	53.14 (±2.53)	51.69 (±3.29)	48 (±1.91)	44.36 (±2.31)
1M H_3PO_4 PEO	23.58 (±2.51)	22.39 (±2.42)	24.02 (±1.62)	36.32 (±1.78)
1M H_3PO_4 PEO+HA	45.018 (±0.71)	42.57 (±1.42)	43.498 (±2.92)	41.518 (±3.29)

[0180]

[0181] 에칭 된 표면의 접촉각은 Ta 함량이 증가함에 따라 점차 감소하였고, Ti-25Nb-15Ta의 접촉각은 약간 증가하였다. 도 4에서 볼 수 있듯이, 접촉각의 점차적인 감소는 부식 된 표면의 마르텐사이트 (Martensitic) α ''구조에 기인 한 반면, Ti-25Nb-15Ta 합금의 등축 β 구조의 형성 때문에 약간 증가하는 경향을 보였으나 Ta 함량에 따라서는 거의 큰 변화는 없었다.

[0182] 젖음성은 단백질 흡착 및 활성화, 혈소판 부착, 세포 부착 및 혈액 응고에 영향을 줄 수 있다. 또한 접촉각 측정을 통해 결정된 표면 젖음성 (친수성 또는 소수성)은 주입 된 생체 재료에 대한 생물학적 반응에 영향을 미치는 중요한 매개 변수이다.

[0183] Ca 및 P 이온을 함유하는 전해질에서 PEO로 처리 된 합금의 접촉각은 Ta 함량이 증가함에 따라 비교적 작고 감소하였다. 기공의 면적이 증가하고 기공의 작은 수가 증가하여 접촉각이 감소한 것으로 생각된다. 접촉각은 표면의 형태와 관계하며 고체의 표면 에너지와 또한 관련이 있다. 고체의 더 높은 표면 에너지는 더 높은 젖음성 및 더 작은 접촉각을 나타나게 되는데 고체의 표면형태도 이에 기여하게 된 것으로 판단된다.

[0184] 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리된 합금은 접촉각 또한 낮은 접촉각을 보였으며 Ti-25Nb-15Ta 합금에서 약간의 증가된 접촉각을 나타냈다. 이는 표면의 형태에 따라서 다르게 나타나는데 표면에 형성된 기공의 형태가 증감에 영향을 미친 것으로 사료된다.

[0185] 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 표면의 접촉각은 1M H_3PO_4 전해액에서 PEO 처리한 결과에 비해 접촉각이 약간 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 표면에 HA가 코팅됨으로써 접촉각을 증가시키는 효과가 나타난 것으로 판단된다. 결론적으로 표면 거칠기와 조직을 형성하는 상은 접촉각에 영향을 주는 것을 알 수 있으며, 합금원소의 영향은 산화 피막(Nb_2O_5 및 Ta_2O_5)에 의한 표면에너지가 표면의 젖음성에 영향을 미친 것으로 생각된다. 높은 젖음성 표면은 소수성 표면 보다 세포 분화 및 세포 성장을 촉진하고 생체적합성을 향상시킨다.

[0187] 실험예 4-2 : Ti-25Nb-xTa 합금의 표면 거칠기 측정

[0188] 표면 거칠기 측정은 Atomic force microscopy (AFM, Park XE-100, Park Systems, Korea)을 사용하여 측정하였다. 표면 거칠기 측정에서 스캔 크기는 20.00㎛ 이고 스캔속도는 0.20 Hz 사용하여 각 샘플을 측정하였다.

[0189] 도 20은 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 및 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 원자탐침 현미경 (AFM) 이미지를 나타낸 것이다.

[0190] 도 20 (a ~ d)는 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 표면이고, 도 20 (a-1 ~ d-1)는 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 표면이고, 도 20 (a-2 ~ d-2)는 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 표면을 나타낸다. 또한, 평균 Ra 값은 표 12에 나타내었다.

[0191] [표 12]

[0192]

Specimen / Surface roughness(μm)	Ti-25Nb	Ti-25Nb-3Ta	Ti-25Nb-7Ta	Ti-25Nb-15Ta
Ca+P PEO	0.262	0.239	0.271	0.235
1M H_3PO_4 PEO	0.257	0.289	0.370	0.224
1M H_3PO_4 PEO+HA	0.258	0.267	0.273	0.259

[0193] 모든 PEO 처리된 표면은 FE-SEM에 의해 관찰된 바와 같이 미세 기공을 갖는 분화구 구조를 나타냈다. 솟아오른 분화구의 표면적은 Ta 함량이 증가함에 따라 점차 감소하며 평평해 졌다. 샘플의 마이크로 단위의 표면 거칠기 (Ra) 값은 Ca 및 P 가 함유된 전해질에서 PEO 처리에서 262, 239, 271, 및 235nm이고, 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리에서 0.257, 0.289, 0.370, 및 0.224㎛이고, 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 표면에서는 0.258, 0.267, 0.273, 및 0.259㎛를 나타낸다. 표면의 거칠기는 표면의 형태와 구조에 따라 다르게 나타나는데 표면에 형성된 기공의 크기 및 수에 의해 영향을 미친 것으로 생각된다.

[0194] 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리한 경우Ca와 P가 함유된 전해액에서 처리한 것보다 거칠기가 높은 이유는 솟아오른 분화구들이 비교적 더 많기 때문으로 사료된다. 이는 접촉각 측정에서도 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

[0195] 또한, 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 된 표면의 거칠기는 약간 증가 되었다. 이

는 PEO 처리 후 HA 증착과정에서 표면에 HA 코팅층이 쌓여 더 높은 솟아오른 분화구 구조를 나타낸 것으로 보인다.

[0196] 일반적으로, Ta를 첨가하면 PEO 표면의 거칠기가 감소하였다. 그러나 Ti-25Nb-7Ta에서는 표면적이 다르고 상대적으로 크고 작은 기공 때문에 약간 증가하는 경향이 있다. 무작위로 거친 표면은 규칙적으로 거칠거나 매끄러운 표면보다 임플란트와 뼈 조직 사이에 조골 세포 부착 및 세포 부착에 필요한 단백질의 증착을 촉진하기 때문에 더 유리하다. 따라서 PEO 처리 된 Ti-25Nb-xTa 합금은 산화막 상에 거친 표면을 나타내어, 임플란트 작업 치유 및 임플란트 안정성에 유리하다.

[0198] 실험예 4-3 : 표면 처리 된 Ti-25Nb-xTa 합금의 수산화인회석 형성

[0199] PEO (H_3PO_4 and Ca+P) 처리 된 시편의 생물학적 활성(수산화인회석 형성능)을 조사하기위해 3일 동안 유사생체 용액 (simulated body fluid)에 침지시켰다. SBF의 이온 농도는 아래 표 13에 나타내었다.

[0200] [표 13]

[0201]

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-}	1.0	1.0
SO_4^{2-}	0.5	0.5

[0202] 인체 혈장의 농도와 거의 동일한 용액은 36.5 ℃ ± 1 온도 및 pH 농도를 7.4 ± 0.5 로 유지 시켰다. SBF 의 pH는 tris (hydroxymethyl) aminomethane, 99.0% ($C_4H_{11}NO_3$ = 121.14) 및 1:9 HCl (hydrochloric acid, 36.46 g/mol)를 사용하여 pH 7.4를 조절하였다.

[0203] 도 21은 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 3일 동안 SBF를 성장시킨 (a, a-1) Ti-25Nb, (b, b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c, c-1) Ti-25Nb-7Ta 및 (d, d-1) Ti-25Nb-15Ta FE-SEM 이미지이다.

[0204] 수산화인회석은 모든 표면에서 형성 된 것을 확인 할 수 있다. SBF 성장 시간을 3일로 설정하였으며, 도 21 (a-c)에서는 수산화인회석이 기공들의 자리를 차지하여 전체적으로 잘 형성되었음을 보여주었으며, Ti-25Nb-xTa 합금에서는 수산화인회석의 성장이 기공 내에서 핵생성되어 잘 성정한 양상을 보여주고 있다. 도 21 (a-1 - d-1)에 나타난 바와 같이 수산화인회석 형성은 기공내부에서 초기 형성이 되어 나와 표면에 자리를 잡아 시간이 지남에 따라 표면 주위로 성장하여 결국 장시간 노출되면표면을 덮게 된다. 이러한 인회석 층은 아래 화학식으로 표현한 바와 같이, $OH)_2$, Ca^{2+} 및 OH^- 이온이 SBF 용액에서 발생하는 $CaTiO_3$ 가수 분해와 관련이 있는 것으로 확인된다.

[0205] [화학식]

[0206] $CaTiO_3 + 2H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^- + TiO(OH)_2$

[0207] 아래 표 14은 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 후 3일 동안 SBF를 성장시킨 Ti-25Nb-XTa 합금의 EDS 결과를 나타낸다.

[0208] [표 14]

Specimen / Contentof elements (wt %)	Ti-25Nb	Ti-25Nb-3Ta	Ti-25Nb-7Ta	Ti-25Nb-15Ta
O	29.99	28.20	41.88	29.86
P	7.19	6.13	6.74	5.52
Ca	8.56	8.49	8.70	7.49
Ti	43.85	46.36	31.28	40.85
Nb	10.42	10.15	10.30	9.53
Ta	0	0.67	1.10	6.74
Totals	100	100	100	100

[0209]

[0210] 각 합금의 PEO 처리 된 CA / P 비율은 1.19, 1.38, 1.29, 및 1.36으로 HA의 CA / P 1.67과 매우 가깝다고 할 수 있다. 다공성 마이크로 및 나노 사이즈는 SBF에서 HA의 증착을 상당히 촉진 할 수 있다. 이는 OH^- 는 TiO_2의 Ti^+와 결합하여 SBF 용액에서 Ti-OH를 형성 할 수 있으며, 음전하 된 Ti-OH^- 표면은 양전하 된 Ca^{2+}를 선택적으로 흡수하여 calcium titanate를 형성 할 수 있다. Ca^{2+}가 증가함에 따라 PO_4^{3-}를 끌어당겨 CaP 결정을 형성 할 수 있다.

[0211] 도 22는 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 되어 3일 동안 SBF를 성장시킨 (a, a-1) Ti-25Nb, (b, b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c, c-1) Ti-25Nb-7Ta 및 (d, d-1) Ti-25Nb-15Ta FE-SEM 이미지이다.

[0212] 도 22는 모든 표면에서 수산화인회석이 덮여져 있음을 확인할 수 있다. 도 22 또한 수산화인회석의 초기 성장이 기공에서 형성되어 표면에 석출물로 자리 잡고 있음을 보여주며 모든 표면에 잘 형성됨을 알 수 있다. 이는 PEO 과정으로 인한 비교적 높은 표면 거칠기와 기공으로 인해 뼈와 같은 인회석에 대한 핵 생성 부위를 보존하여 뼈와 기공 사이를 고정 될 수 있도록 도와준다.

[0213] 아래, 표 15은 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 되어 3일 동안 SBF를 성장시킨 Ti-25Nb-xTa 합금의 EDS 결과를 나타낸다.

[0214] [표 15]

Specimen / Contentof elements (wt %)	Ti-25Nb	Ti-25Nb-3Ta	Ti-25Nb-7Ta	Ti-25Nb-15Ta
O	42.30	31.65	32.06	38.03
P	20.01	18.77	21.54	16.57
Ca	6.36	4.53	2.92	1.09
Ti	25.57	38.69	35.92	30.65
Nb	5.77	6.04	3.31	5.53
Ta	0	0.32	4.26	8.14
Totals	100	100	100	100

[0215]

[0216] 표 15에 나타난 바와 같이 모든 원소는 검출이 되었지만 전체적으로 P의 함량이 높게 나오는 것을 알 수 있다. 이는 PEO 처리과정중 Ca^{2+}와 PO_4^{3-}이온이 경쟁적으로 서로 도핑되는 과정에서 HA형성에 영향을 미쳤을 것이라고 판단된다.

[0218] 실험예 4-4 : Ti-25Nb-xTa 합금의 세포 배양

[0219] 조골모 세포 세포주 MC3T3-E1을 마우스 두개골로부터 추출하고 $1x10^5$ 세포/ well 농도로 적절히 분배하였다. FBS 10% 및 페니실린/스트렙토마이신의 10U/ml 이 첨가 된 α-minimum essential medium (MEM, without L-ascorbic acid) 배지를 사용하여 배양 하였다.

[0220] 세포 단층을 phosphate buffered saline (PBS) 로 세척하고, trypsin-DTA 용액(0.05 % trypsin, 0.53 mM EDTA ·4Na, phenol red in HBSS)에서 37 ℃ 를 유지하며 10분간 배양하여 세포를 분리 하였다. 세포를 12-well 플

레이트 상에 1.5 x 10^5 cells/well 의 농도로 Ti 합금 상에 뿌리고 24시간 동안 코팅 된 표면에서 성장시켰다. 처리된 샘플을 PBS로 세척하고 4 ℃에서 12시간 동안 10% 포름알데히드로 고정시켰다. 고정후, 샘플을 에탄올로 탈수시켰다. 고정된 세포의 형태를 알아보기 위해 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다.

[0221] 도 23은 Ca 및 P가 함유 된 전해질에서 PEO 처리 된 Ti-25Nb-xTa 합금 표면에서 24시간 동안 배양한 MC3T3-E1 조골모 세포의 형태를 나타낸 FE-SEM 이미지이다. 도 23 (a, a-1) Ti-25Nb , (b, b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c, c-1) Ti-25Nb-7Ta 및 (d, d-1) Ti-25Nb-15Ta 이다.

[0222] 모든 표면은 전체적으로 Lamellipodia가 성장하여 세포가 잘 덮여져 있는 것을 확인 할 수 있다. Ti-25Nb-xTa 합금 세포가 잘 부착하여 성장하였으며 젖음성, 거칠기, 및 SBF실험과 일치한 결과를 나타낸다.

[0223] 또한, Lamellipodia는 서로 세포 부착이 계속 진행되어 세포가 임플란트 재료의 생체적합성과 일치하여 기판 재료의 표면에서 얇은 피막 형태로 퍼지고 성장하였다.

[0224] 도 24는 1M H_3PO_4 전해질에서 PEO 처리 후 RF-스퍼터링에 의해 HA 코팅 되어 24시간 동안 배양한 MC3T3-E1 조골모 세포의 형태를 나타낸 FE-SEM 이미지이다. 도 24 (a, a-1) Ti-25Nb, (b, b-1) Ti-25Nb-3Ta, (c, c-1) Ti-25Nb-7Ta 및 (d, d-1) Ti-25Nb-15Ta 이다.

[0225] 도 24 또한 모든 표면이 세포 분포가 잘 되어있음을 알 수 있다. 또한 Ta 함량이 증가함에 따라 세포 분포도는 증가하는 것으로 보인다. 따라서 두 개의 조건 모두에서 Ti-25Nb-xTa합금은 마이크로 포아 형성 후 HA 코팅은 치과 임플란트 재료로서 우수한 세포 증식 및 생체적합성을 가질 수 있다

[0226] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 Ti-Nb-Ta합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법 및 치과용 임플란트에 의하면, Ti-Nb-Ta 합금을 이용하므로, 종래의 Ti-6Al-4V합금 이용하는 것과 비교하여, 탄성계수를 낮춰 골과의 응력차폐 현상을 방지할 수 있는 효과를 일차적으로 지닌다.

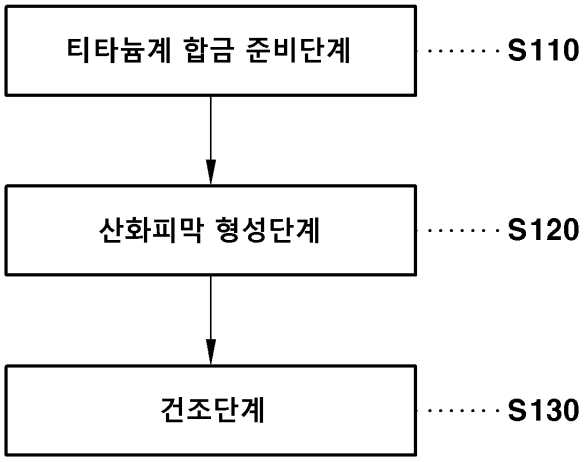
[0227] 또한, 플라즈마 전화 산화 처리 시, 칼슘 및 인 이온을 포함하는 전해용액을 이용하여, 티타늄계 합금의 표면에 칼슘 원소 및 인 원소가 형성되게 함으로써, 골과 결합을 유도하고, 골 세포 부착 및 골 결합 성장을 촉진시켜 생체적합성을 향상시킬 수 있는 장점을 지닌다.

[0228] 또한, 플라즈마 전화 산화 처리를 수행하여, 표면에 다공성 산화피막을 형성시킨 다음, RF-마그네트론 스퍼터링에 의해 HA(하이드록시 아파타이트)입자가 다공성 산화피막의 표면에 형성되게 함으로써, 생체적합성을 향상시킬 수 있는 이점을 지닌다.

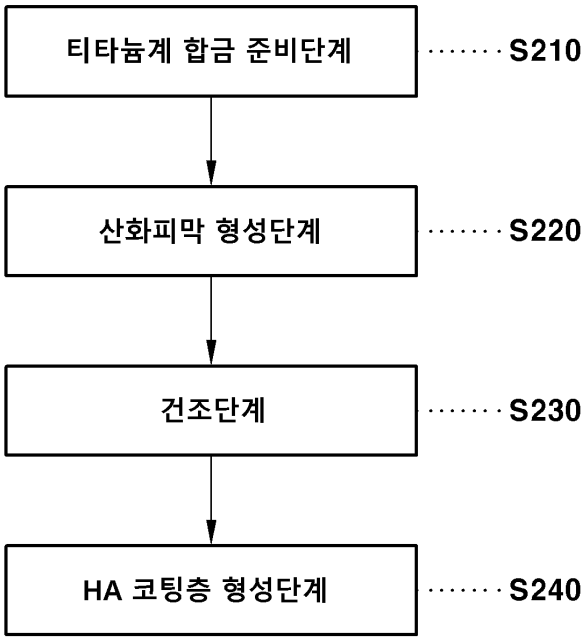
[0229] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명은 바람직한 실시예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

도면

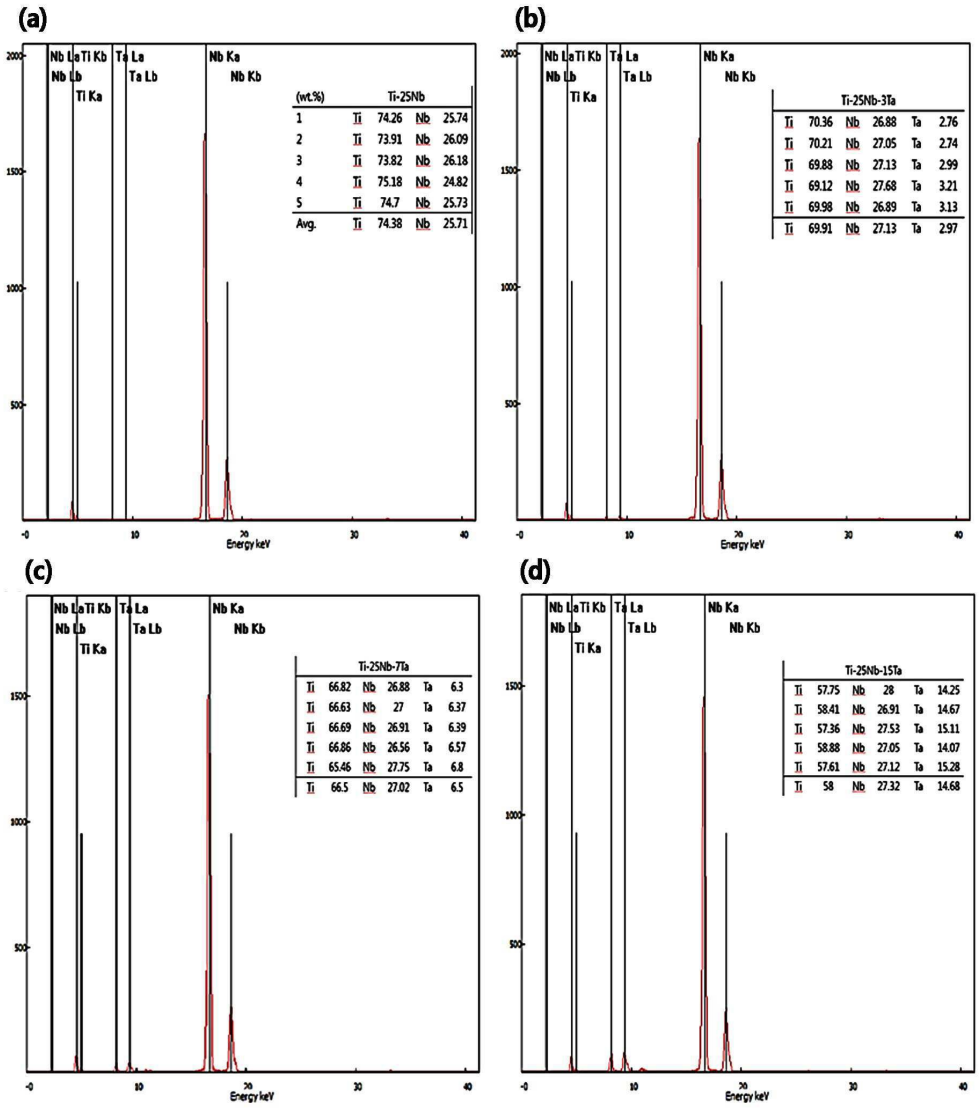
도면1



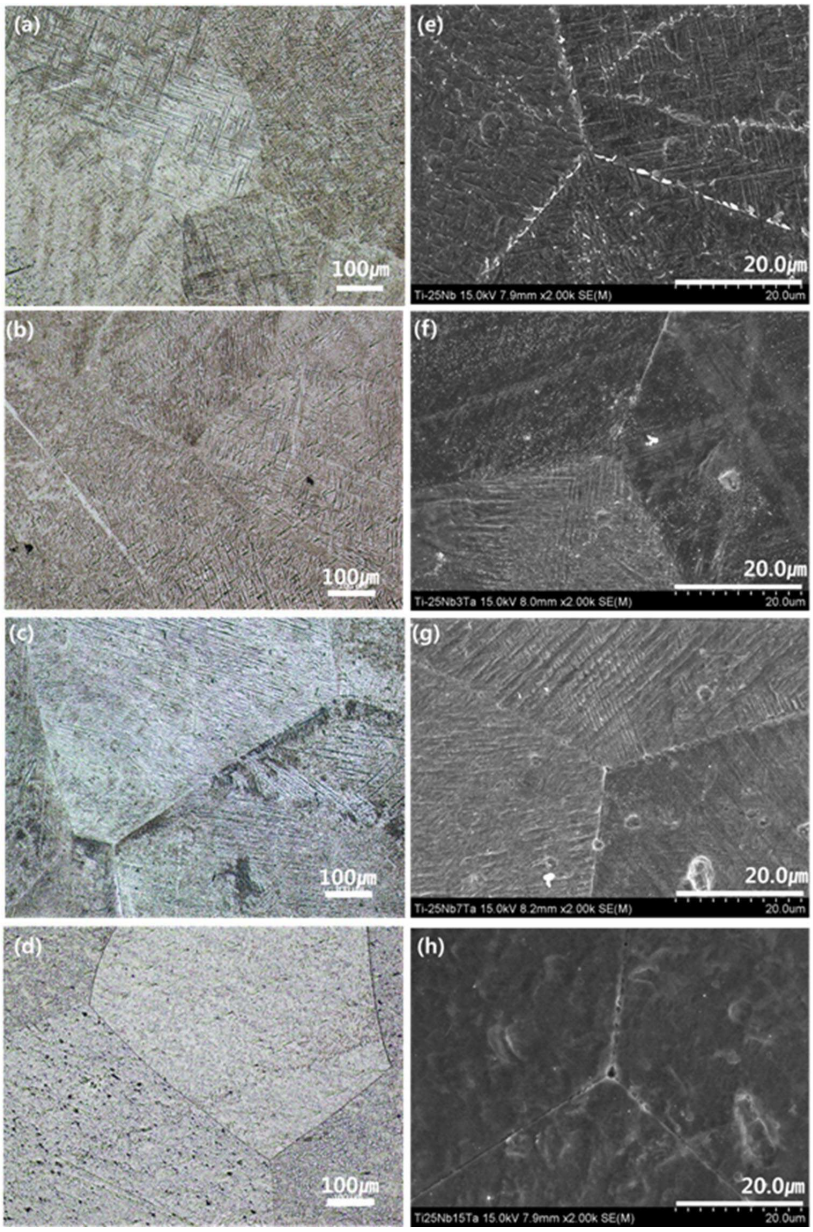
도면2



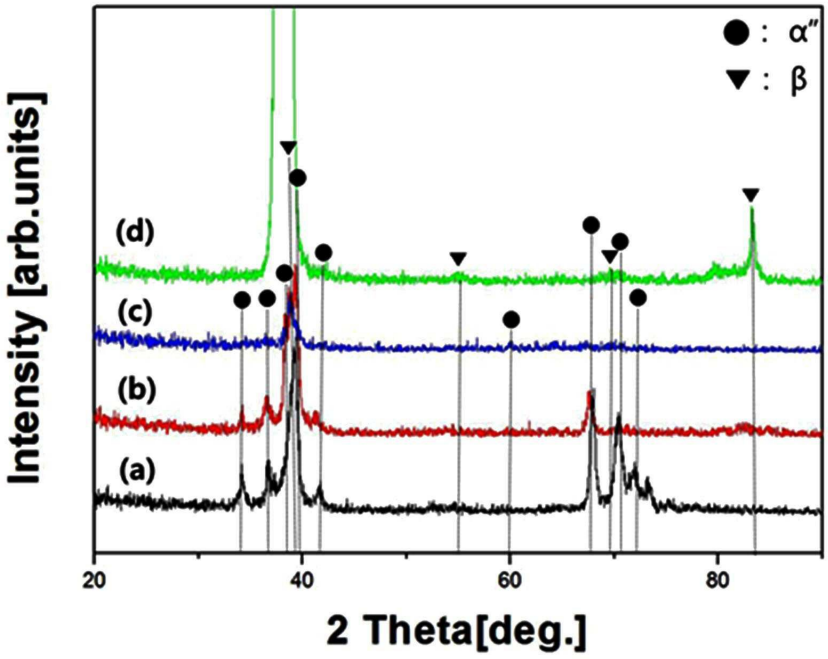
도면3


(a)
Nb La Ti Kb
Nb Lb
Ti Ka
Ta La
Ta Lb
Nb Ka
Nb Kb
(wt.%) Ti-25Nb
1 Ti 74.26 Nb 25.74
2 Ti 73.91 Nb 26.09
3 Ti 73.82 Nb 26.18
4 Ti 75.18 Nb 24.82
5 Ti 74.7 Nb 25.73
Avg. Ti 74.38 Nb 25.71
Energy keV
(b)
Ti-25Nb-3Ta
Ti 70.36 Nb 26.88 Ta 2.76
Ti 70.21 Nb 27.05 Ta 2.74
Ti 69.88 Nb 27.13 Ta 2.99
Ti 69.12 Nb 27.68 Ta 3.21
Ti 69.98 Nb 26.89 Ta 3.13
Ti 69.91 Nb 27.13 Ta 2.97
(c)
Ti-25Nb-7Ta
Ti 66.82 Nb 26.88 Ta 6.3
Ti 66.63 Nb 27 Ta 6.37
Ti 66.69 Nb 26.91 Ta 6.39
Ti 66.86 Nb 26.56 Ta 6.57
Ti 65.46 Nb 27.75 Ta 6.8
Ti 66.5 Nb 27.02 Ta 6.5
(d)
Ti-25Nb-15Ta
Ti 57.75 Nb 28 Ta 14.25
Ti 58.41 Nb 26.91 Ta 14.67
Ti 57.36 Nb 27.53 Ta 15.11
Ti 58.88 Nb 27.05 Ta 14.07
Ti 57.61 Nb 27.12 Ta 15.28
Ti 58 Nb 27.32 Ta 14.68

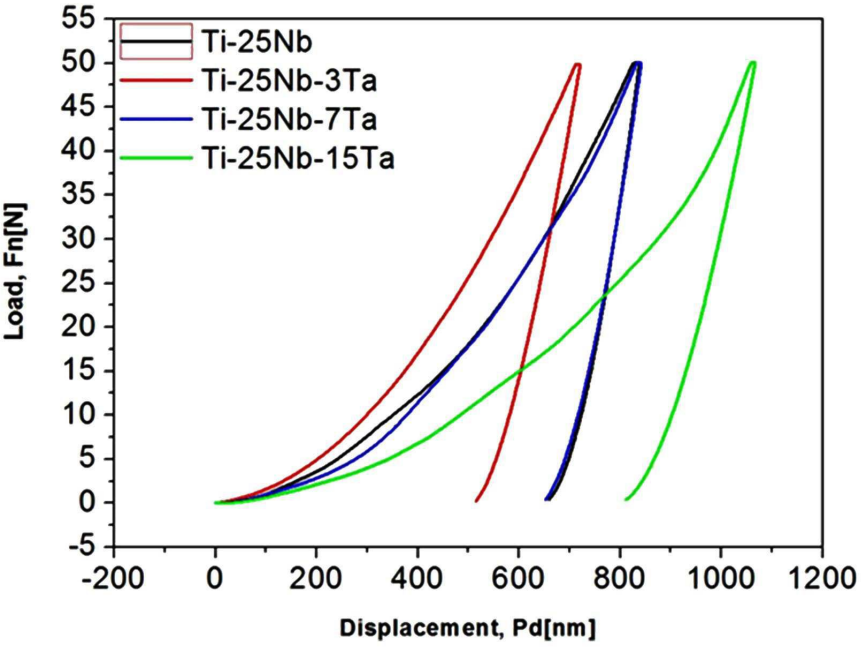
도면4


(a)
100μm
(e)
20.0μm
Ti-25Nb 15.0kV 7.9mm x2.00k SE(M)
20.0um
(b)
100μm
(f)
20.0μm
Ti-25Nb3Ta 15.0kV 8.0mm x2.00k SE(M)
20.0um
(c)
100μm
(g)
20.0μm
Ti-25Nb7Ta 15.0kV 8.2mm x2.00k SE(M)
20.0um
(d)
100μm
(h)
20.0μm
Ti25Nb15Ta 15.0kV 7.9mm x2.00k SE(M)
20.0um

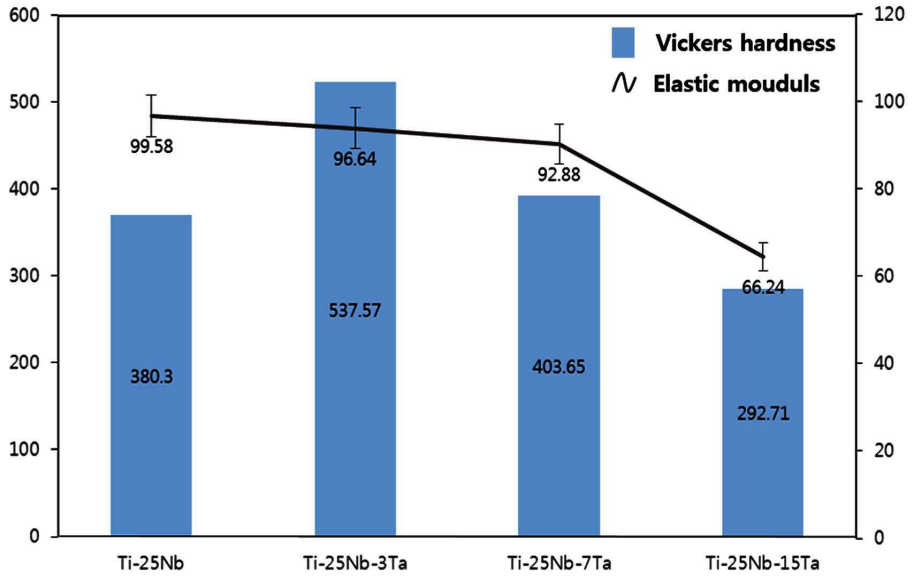
도면5


● : α"
▼ : β
(d)
(c)
(b)
(a)
Intensity [arb.units]
20
40
60
80
2 Theta[deg.]

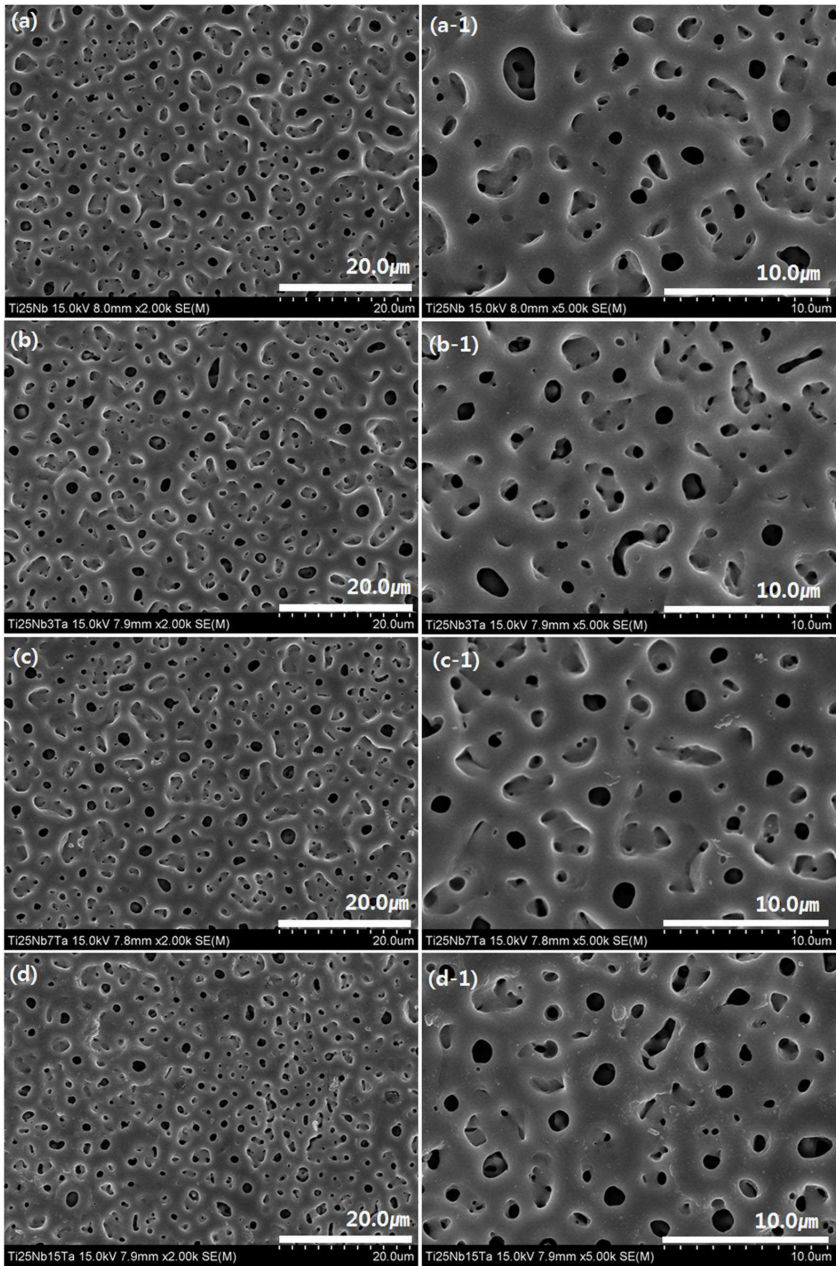
도면6


Ti-25Nb
Ti-25Nb-3Ta
Ti-25Nb-7Ta
Ti-25Nb-15Ta
Load, Fn[N]
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
-5
-200
0
200
400
600
800
1000
1200
Displacement, Pd[nm]

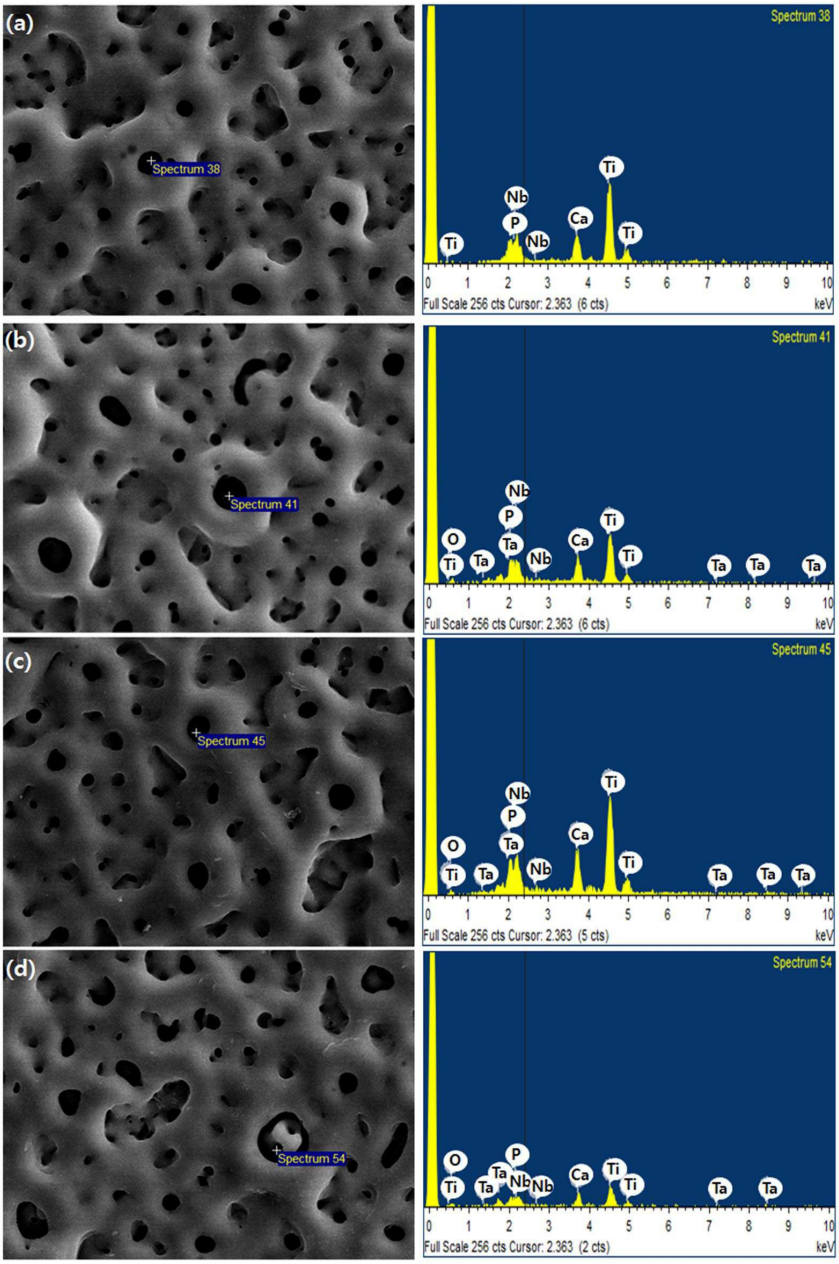
도면7


600
500
400
300
200
100
0
120
100
80
60
40
20
0
Vickers hardness
Elastic mouduls
99.58
96.64
92.88
66.24
380.3
537.57
403.65
292.71
Ti-25Nb
Ti-25Nb-3Ta
Ti-25Nb-7Ta
Ti-25Nb-15Ta

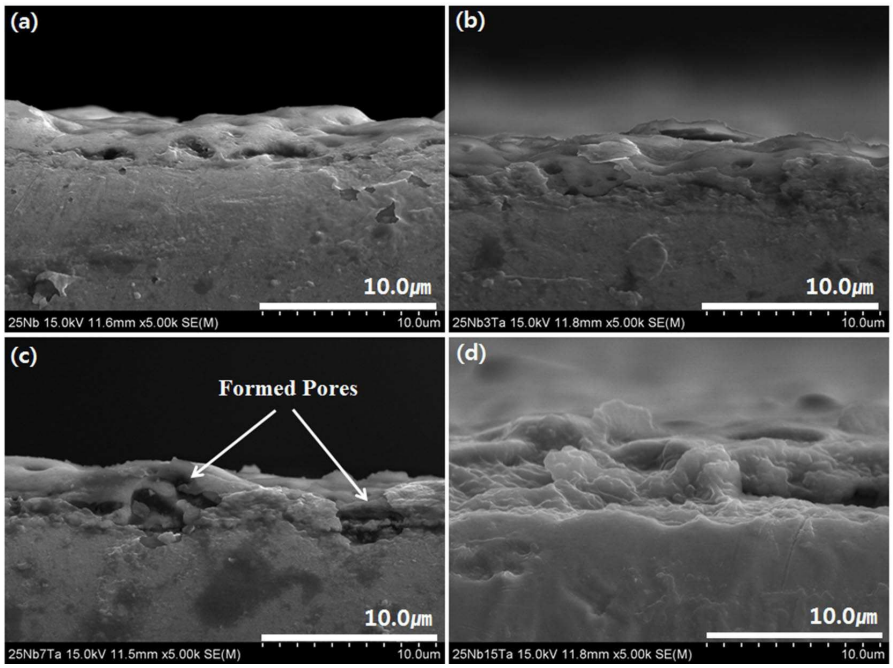
도면8


(a)
20.0μm
Ti25Nb 15.0kV 8.0mm x2.00k SE(M)
20.0um
(a-1)
10.0μm
Ti25Nb 15.0kV 8.0mm x5.00k SE(M)
10.0um
(b)
20.0μm
Ti25Nb3Ta 15.0kV 7.9mm x2.00k SE(M)
20.0um
(b-1)
10.0μm
Ti25Nb3Ta 15.0kV 7.9mm x5.00k SE(M)
10.0um
(c)
20.0μm
Ti25Nb7Ta 15.0kV 7.8mm x2.00k SE(M)
20.0um
(c-1)
10.0μm
Ti25Nb7Ta 15.0kV 7.8mm x5.00k SE(M)
10.0um
(d)
20.0μm
Ti25Nb15Ta 15.0kV 7.9mm x2.00k SE(M)
20.0um
(d-1)
10.0μm
Ti25Nb15Ta 15.0kV 7.9mm x5.00k SE(M)
10.0um

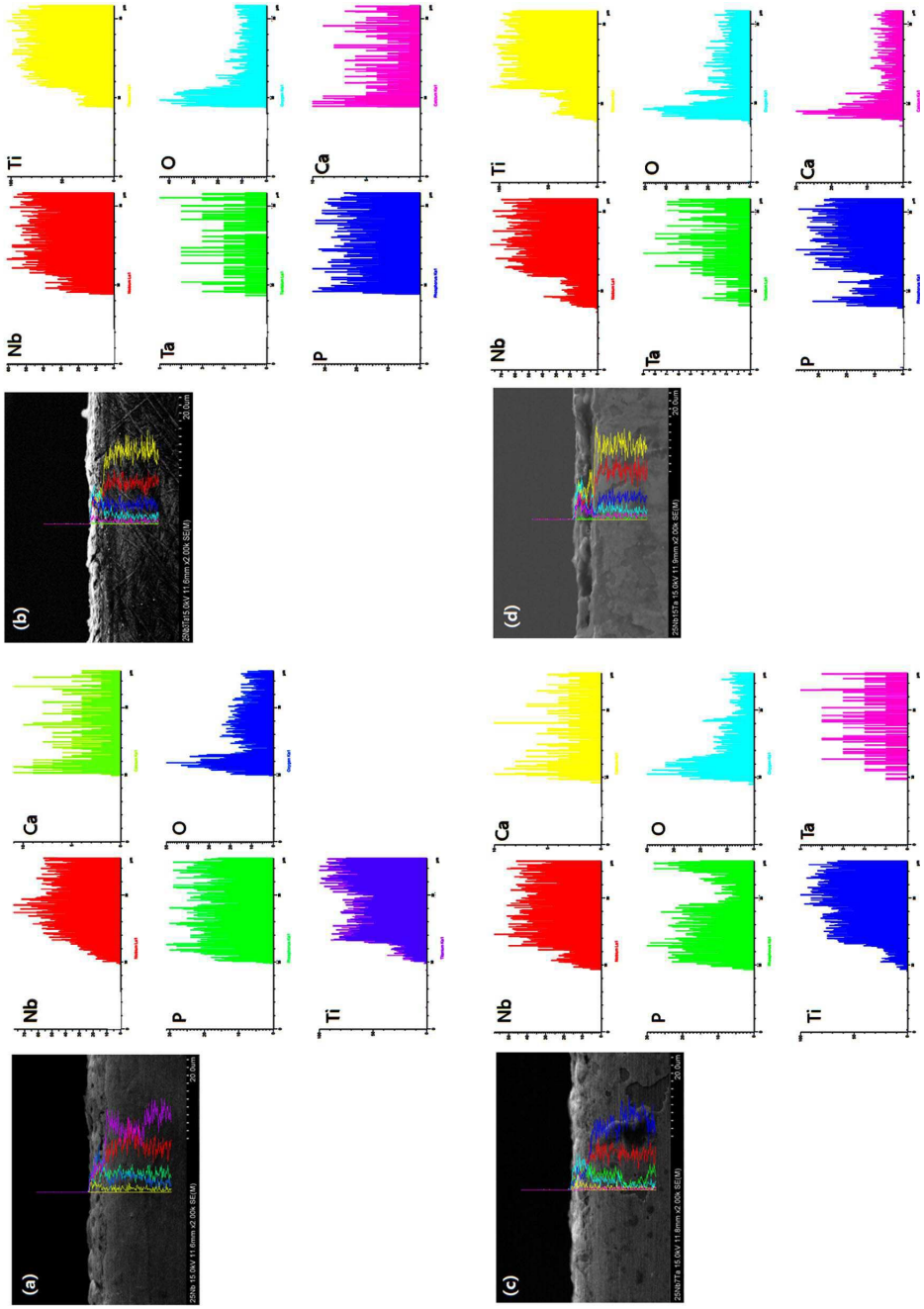
도면9


(a)
Spectrum 38
Spectrum 38
Ti
Nb
P
Nb
Ca
Ti
Ti
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 256 cts Cursor: 2.363 (6 cts)
keV
(b)
Spectrum 41
Spectrum 41
Nb
P
O
Ti
Ta
Ta
Nb
Ca
Ti
Ti
Ta
Ta
Ta
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 256 cts Cursor: 2.363 (6 cts)
keV
(c)
Spectrum 45
Spectrum 45
Nb
P
O
Ti
Ta
Ta
Nb
Ca
Ti
Ti
Ta
Ta
Ta
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 256 cts Cursor: 2.363 (5 cts)
keV
(d)
Spectrum 54
Spectrum 54
P
O
Ti
Ta
Ta
Nb
Nb
Ca
Ti
Ti
Ta
Ta
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 256 cts Cursor: 2.363 (2 cts)
keV

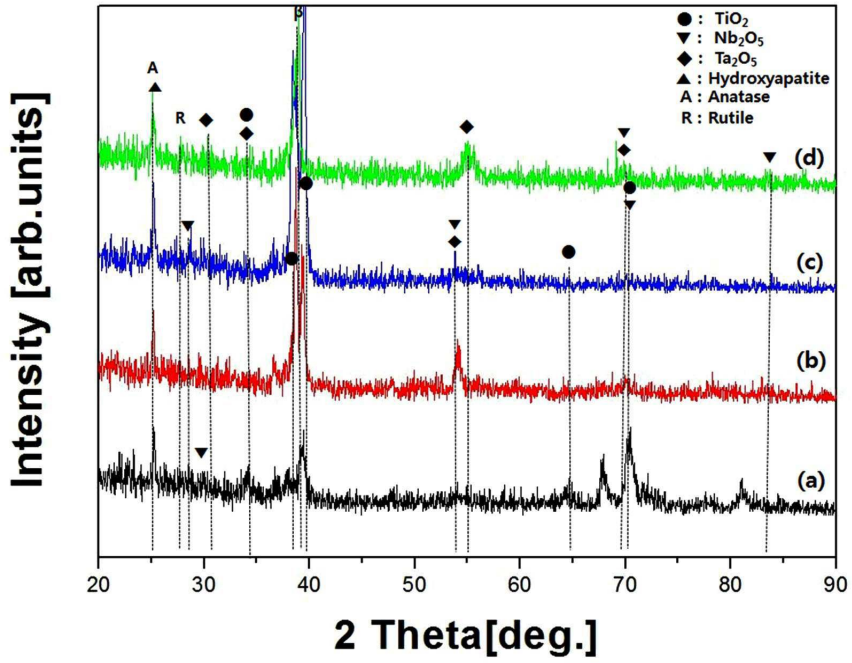
도면10


(a)
10.0μm
25Nb 15.0kV 11.6mm x5.00k SE(M)
10.0um
(b)
10.0μm
25Nb3Ta 15.0kV 11.8mm x5.00k SE(M)
10.0um
(c)
Formed Pores
10.0μm
25Nb7Ta 15.0kV 11.5mm x5.00k SE(M)
10.0um
(d)
10.0μm
25Nb15Ta 15.0kV 11.8mm x5.00k SE(M)
10.0um

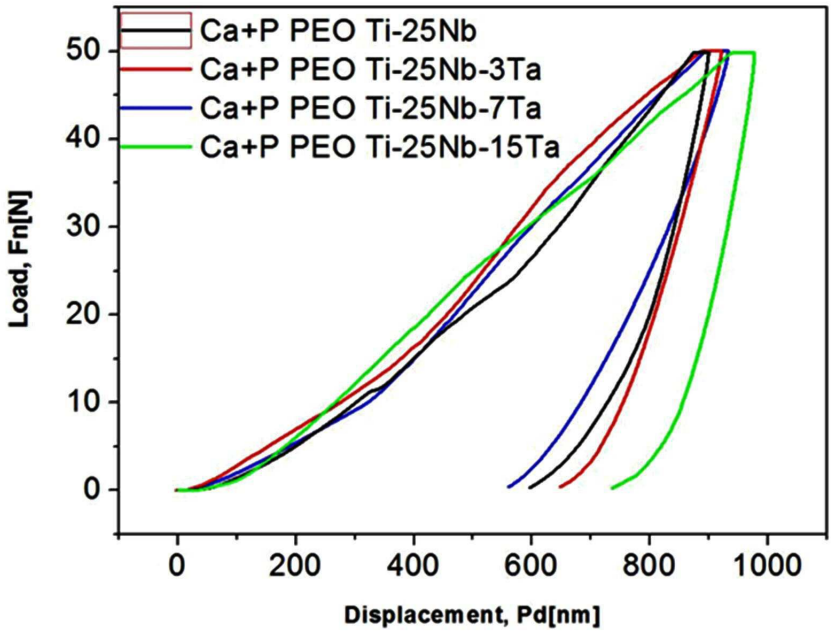
도면11



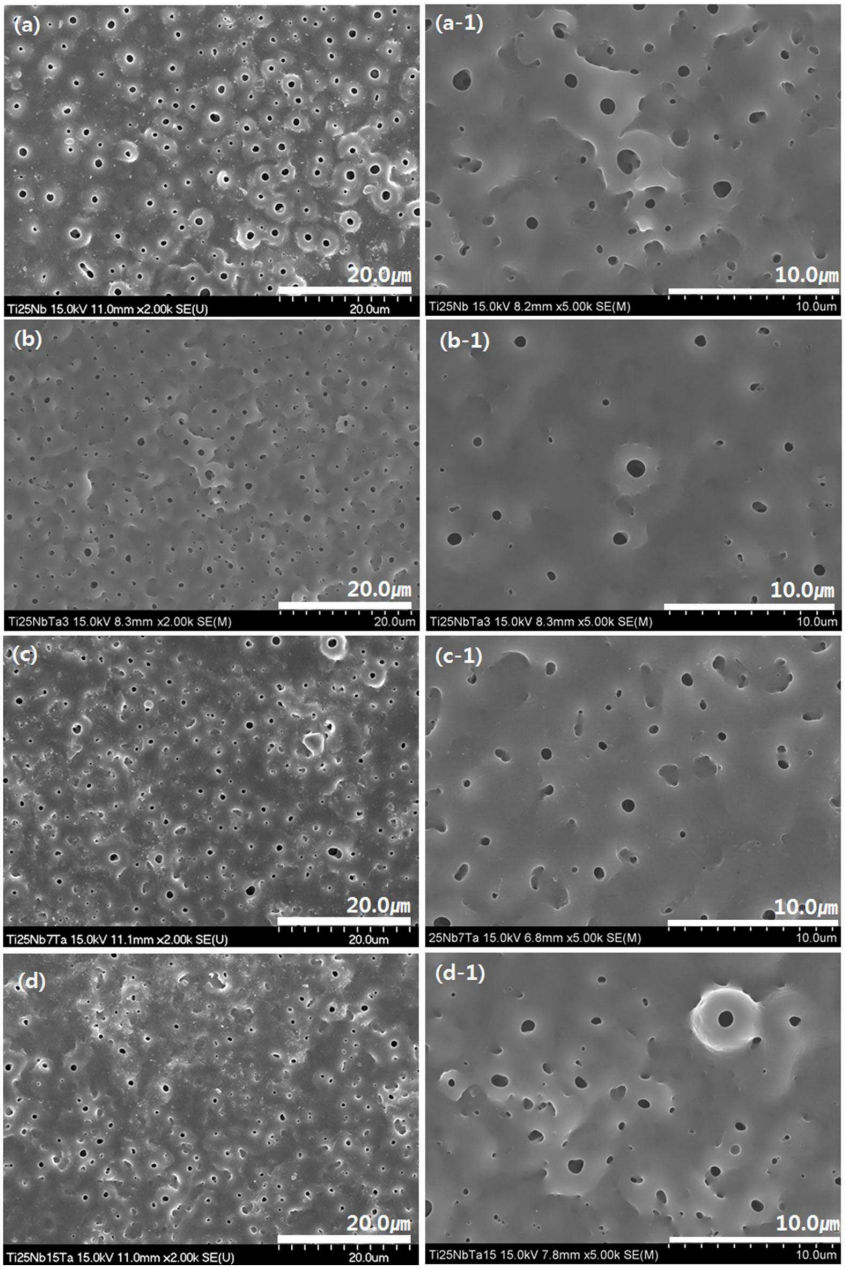
도면12


● : TiO2
▼ : Nb2O5
◆ : Ta2O5
▲ : Hydroxyapatite
A : Anatase
R : Rutile
A
R
(d)
(c)
(b)
(a)
Intensity [arb.units]
2 Theta[deg.]
20
30
40
50
60
70
80
90

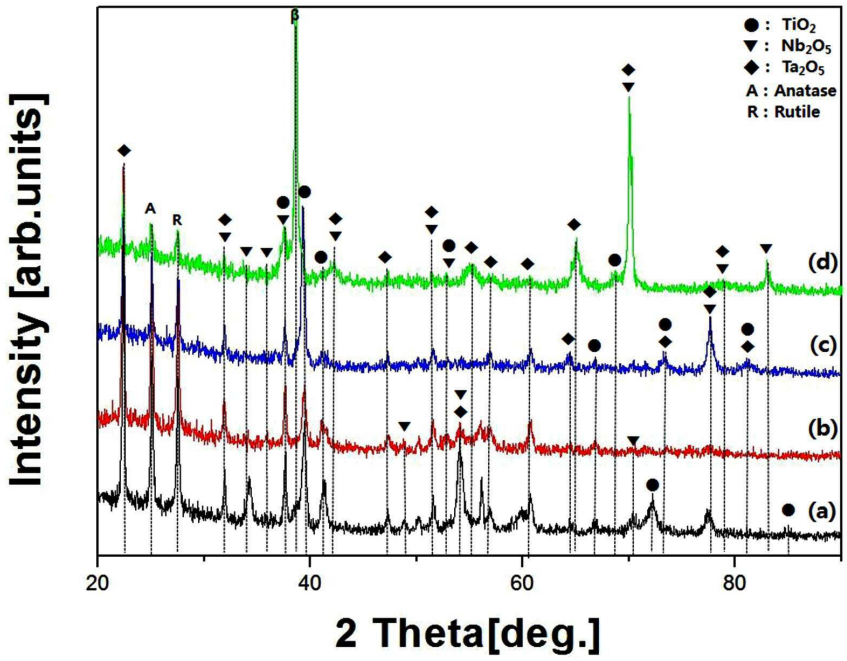
도면13


Ca+P PEO Ti-25Nb
Ca+P PEO Ti-25Nb-3Ta
Ca+P PEO Ti-25Nb-7Ta
Ca+P PEO Ti-25Nb-15Ta
Load, Fn[N]
Displacement, Pd[nm]
0
10
20
30
40
50
0
200
400
600
800
1000

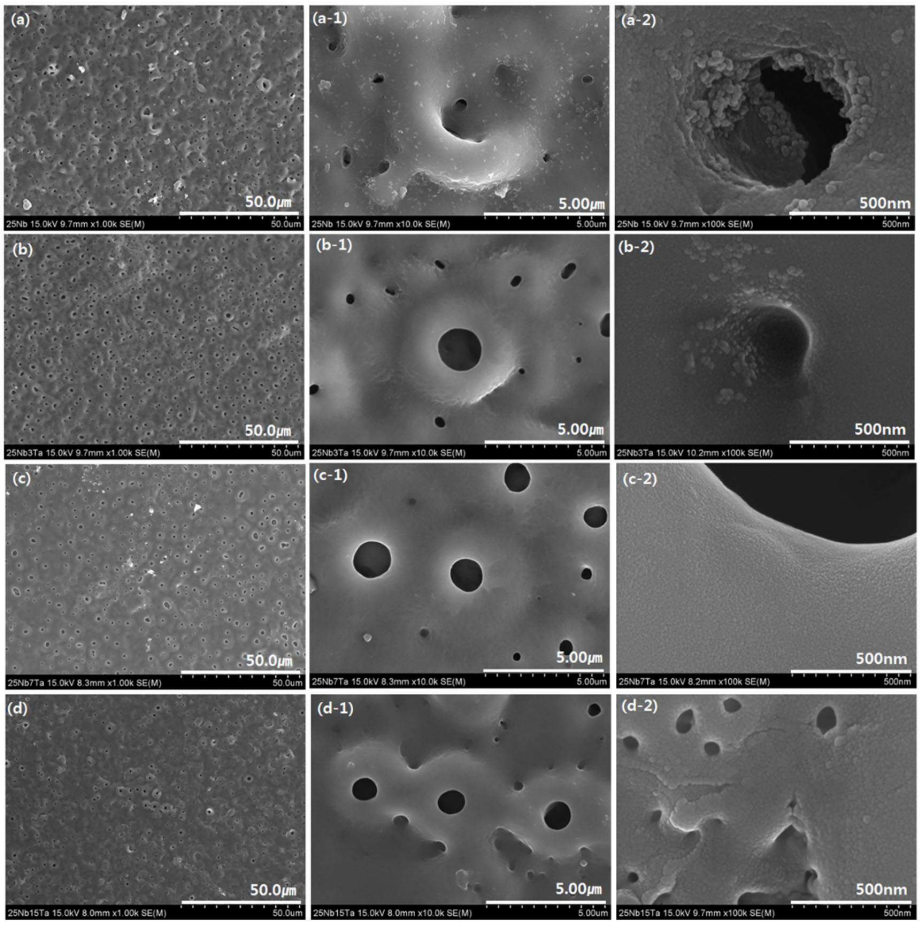
도면14


(a)
20.0μm
Ti25Nb 15.0kV 11.0mm x2.00k SE(U)
20.0um
(a-1)
10.0μm
Ti25Nb 15.0kV 8.2mm x5.00k SE(M)
10.0um
(b)
20.0μm
Ti25NbTa3 15.0kV 8.3mm x2.00k SE(M)
20.0um
(b-1)
10.0μm
Ti25NbTa3 15.0kV 8.3mm x5.00k SE(M)
10.0um
(c)
20.0μm
Ti25Nb7Ta 15.0kV 11.1mm x2.00k SE(U)
20.0um
(c-1)
10.0μm
25Nb7Ta 15.0kV 6.8mm x5.00k SE(M)
10.0um
(d)
20.0μm
Ti25Nb15Ta 15.0kV 11.0mm x2.00k SE(U)
20.0um
(d-1)
10.0μm
Ti25NbTa15 15.0kV 7.8mm x5.00k SE(M)
10.0um

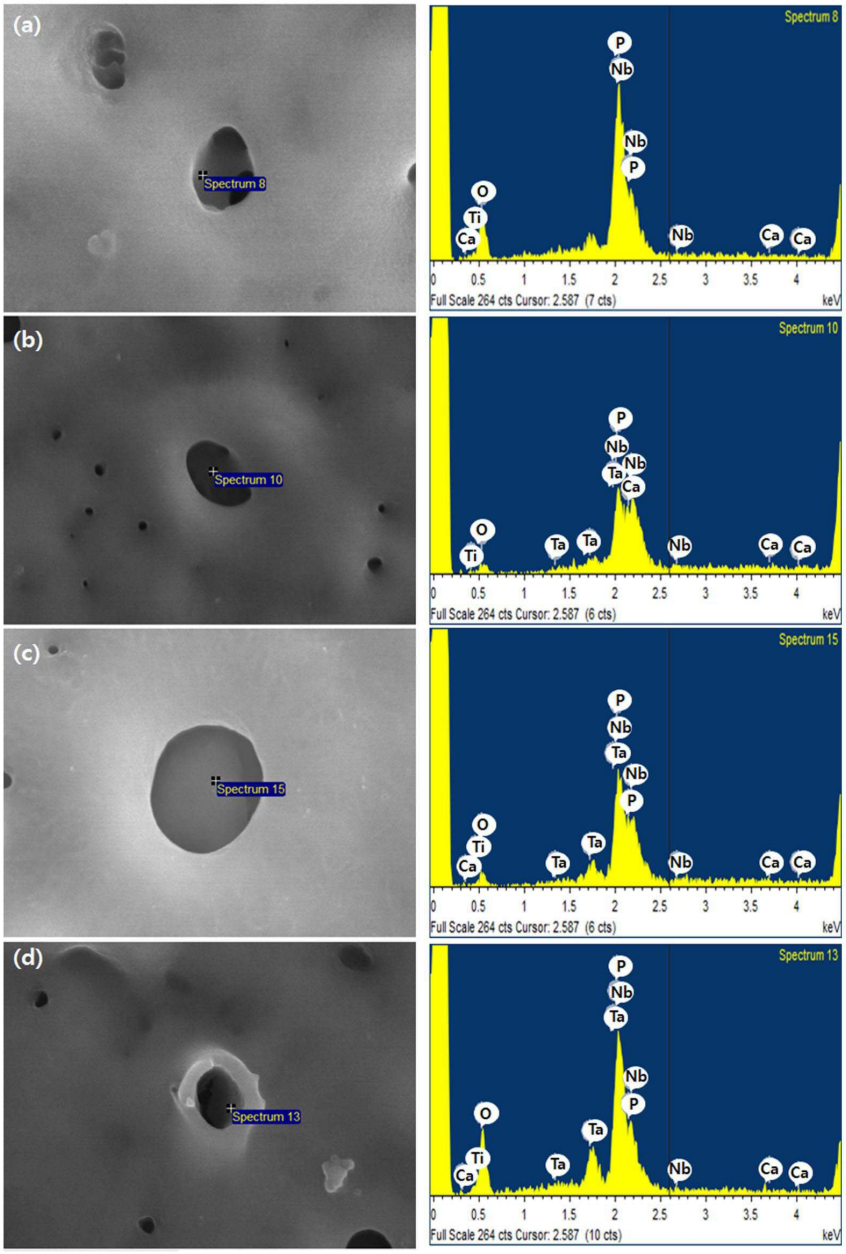
도면15


● : TiO2
▼ : Nb2O5
◆ : Ta2O5
A : Anatase
R : Rutile
β
A
R
(d)
(c)
(b)
(a)
Intensity [arb.units]
20
40
60
80
2 Theta[deg.]

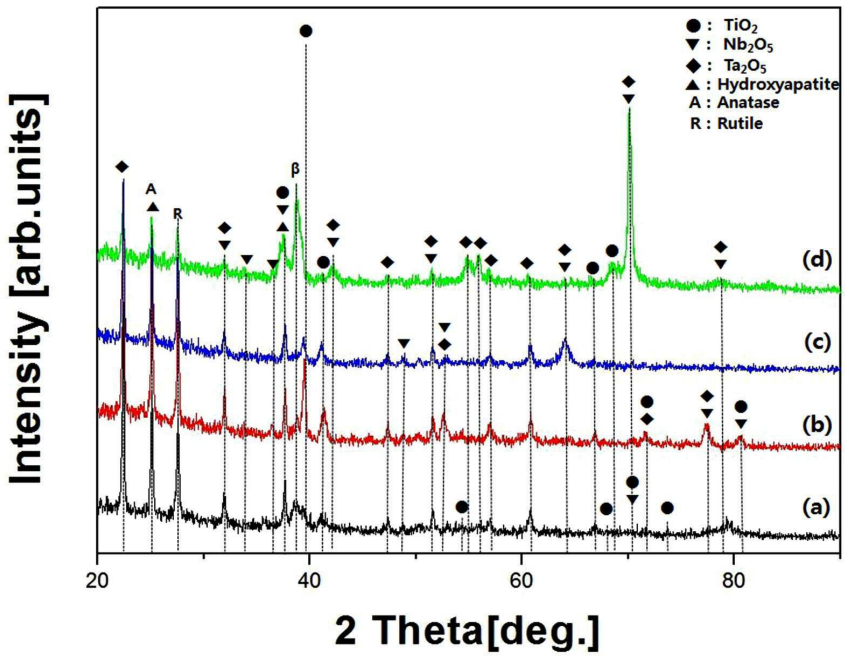
도면16


(a)
(a-1)
(a-2)
(b)
(b-1)
(b-2)
(c)
(c-1)
(c-2)
(d)
(d-1)
(d-2)
50.0μm
5.00μm
500nm

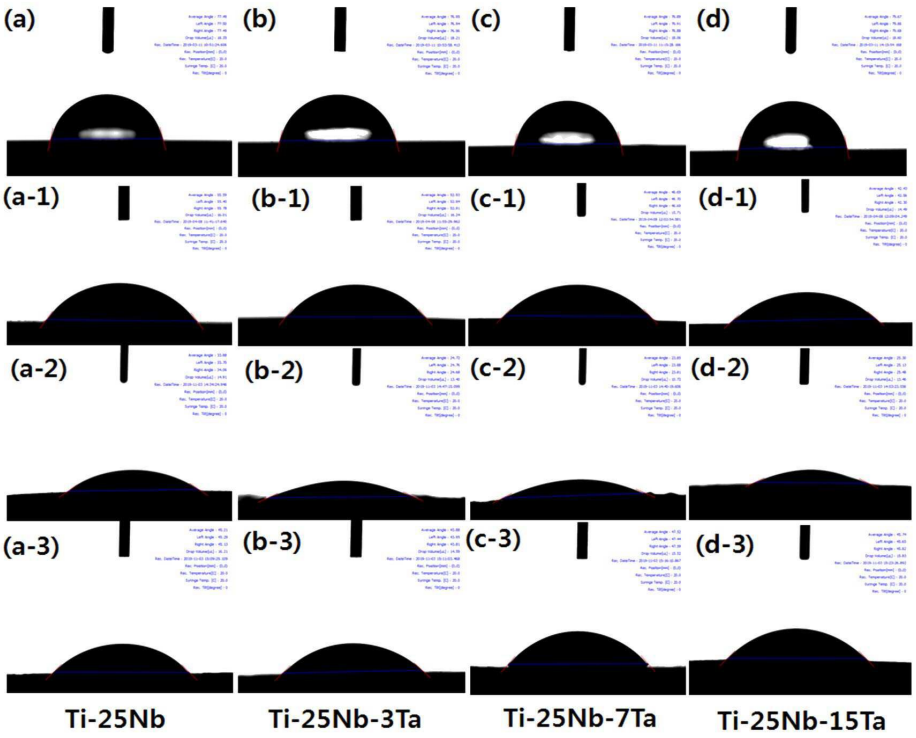
도면17


(a)
Spectrum 8
Spectrum 8
P
Nb
Nb
P
O
Ti
Ca
Nb
Ca
Ca
Full Scale 264 cts Cursor: 2.587 (7 cts)
keV
(b)
Spectrum 10
Spectrum 10
P
Nb
Nb
Ta
Ca
O
Ti
Ta
Ta
Nb
Ca
Ca
Full Scale 264 cts Cursor: 2.587 (6 cts)
keV
(c)
Spectrum 15
Spectrum 15
P
Nb
Ta
Nb
P
O
Ti
Ca
Ta
Ta
Nb
Ca
Ca
Full Scale 264 cts Cursor: 2.587 (6 cts)
keV
(d)
Spectrum 13
Spectrum 13
P
Nb
Ta
Nb
P
O
Ti
Ca
Ta
Ta
Nb
Ca
Ca
Full Scale 264 cts Cursor: 2.587 (10 cts)
keV

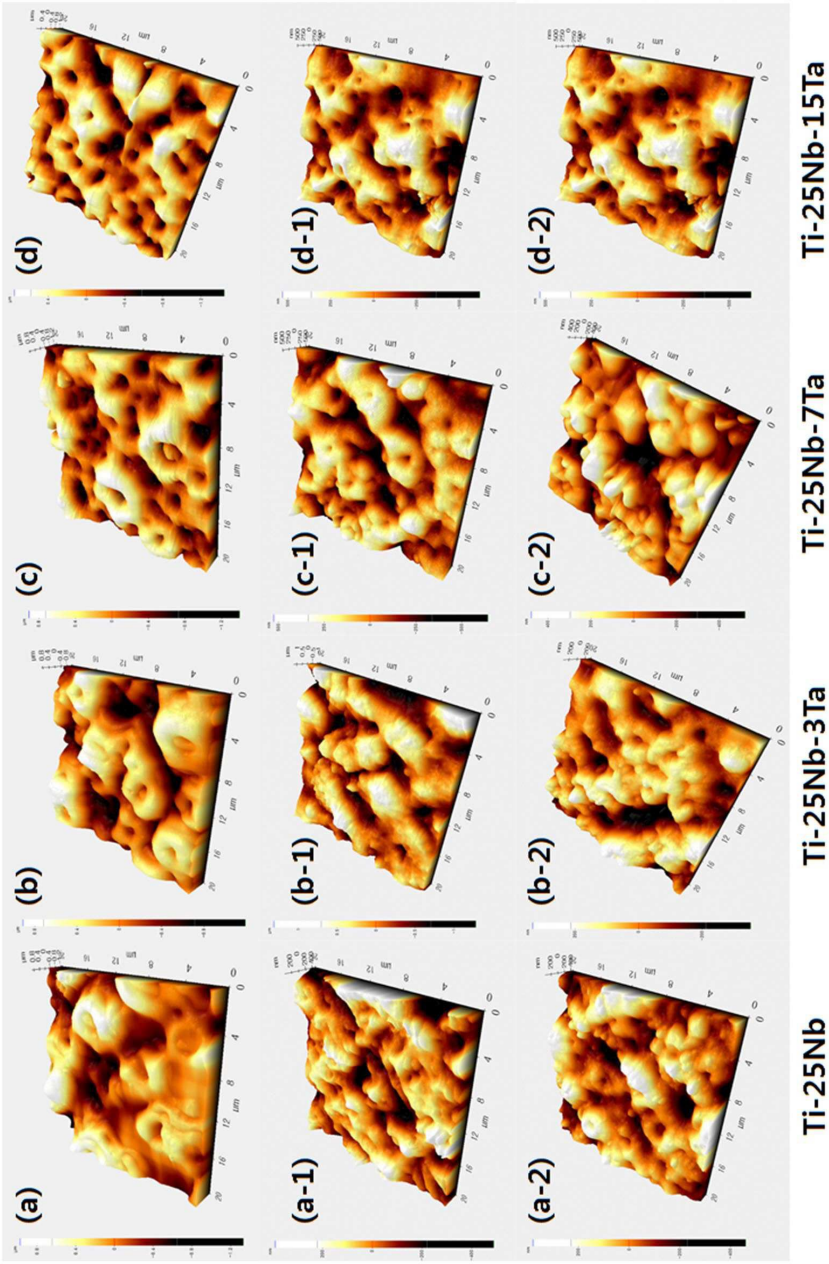
도면18


● : TiO2
▼ : Nb2O5
◆ : Ta2O5
▲ : Hydroxyapatite
A : Anatase
R : Rutile
Intensity [arb.units]
2 Theta[deg.]
20
40
60
80
A
R
β
(a)
(b)
(c)
(d)

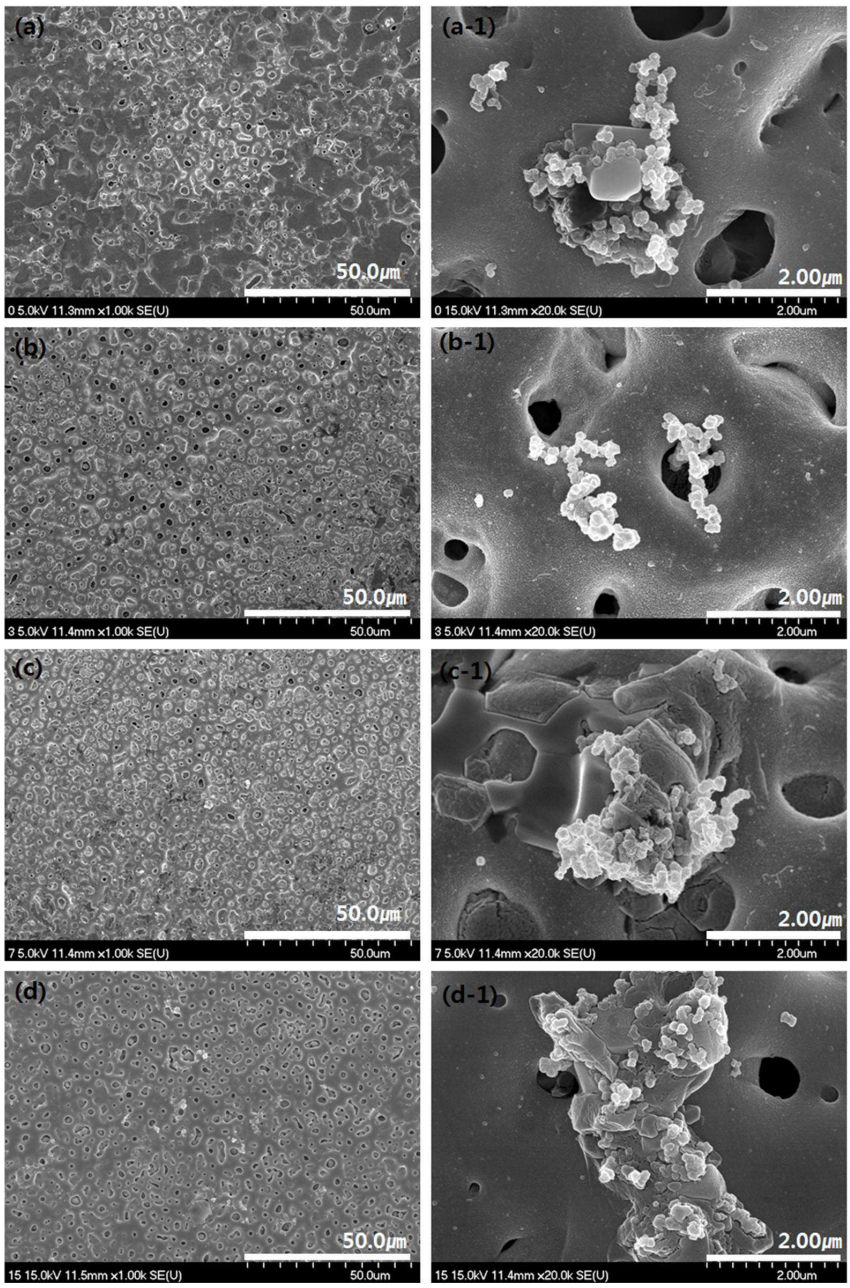
도면19


(a)
(b)
(c)
(d)
(a-1)
(b-1)
(c-1)
(d-1)
(a-2)
(b-2)
(c-2)
(d-2)
(a-3)
(b-3)
(c-3)
(d-3)
Ti-25Nb
Ti-25Nb-3Ta
Ti-25Nb-7Ta
Ti-25Nb-15Ta

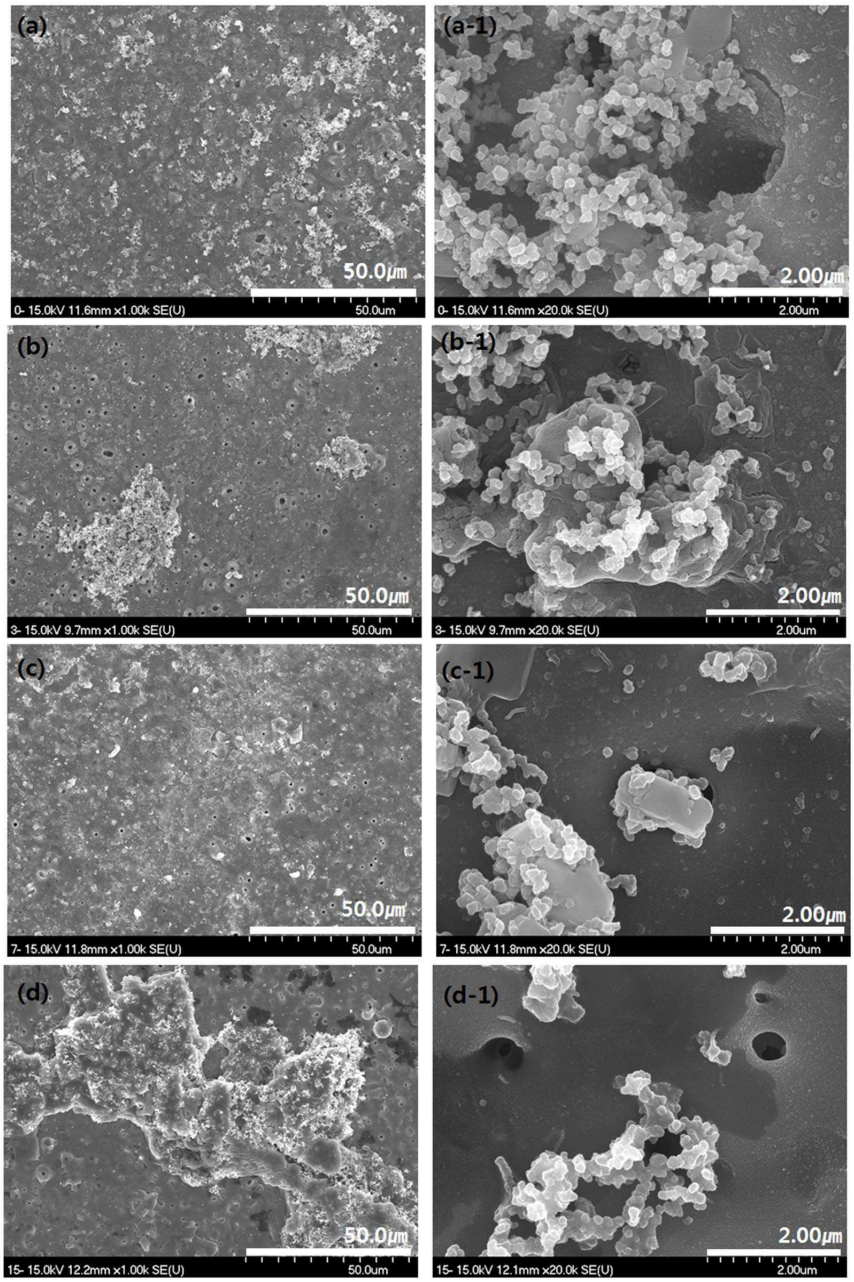
도면20


Ti-25Nb
Ti-25Nb-3Ta
Ti-25Nb-7Ta
Ti-25Nb-15Ta
(a)
(a-1)
(a-2)
(b)
(b-1)
(b-2)
(c)
(c-1)
(c-2)
(d)
(d-1)
(d-2)

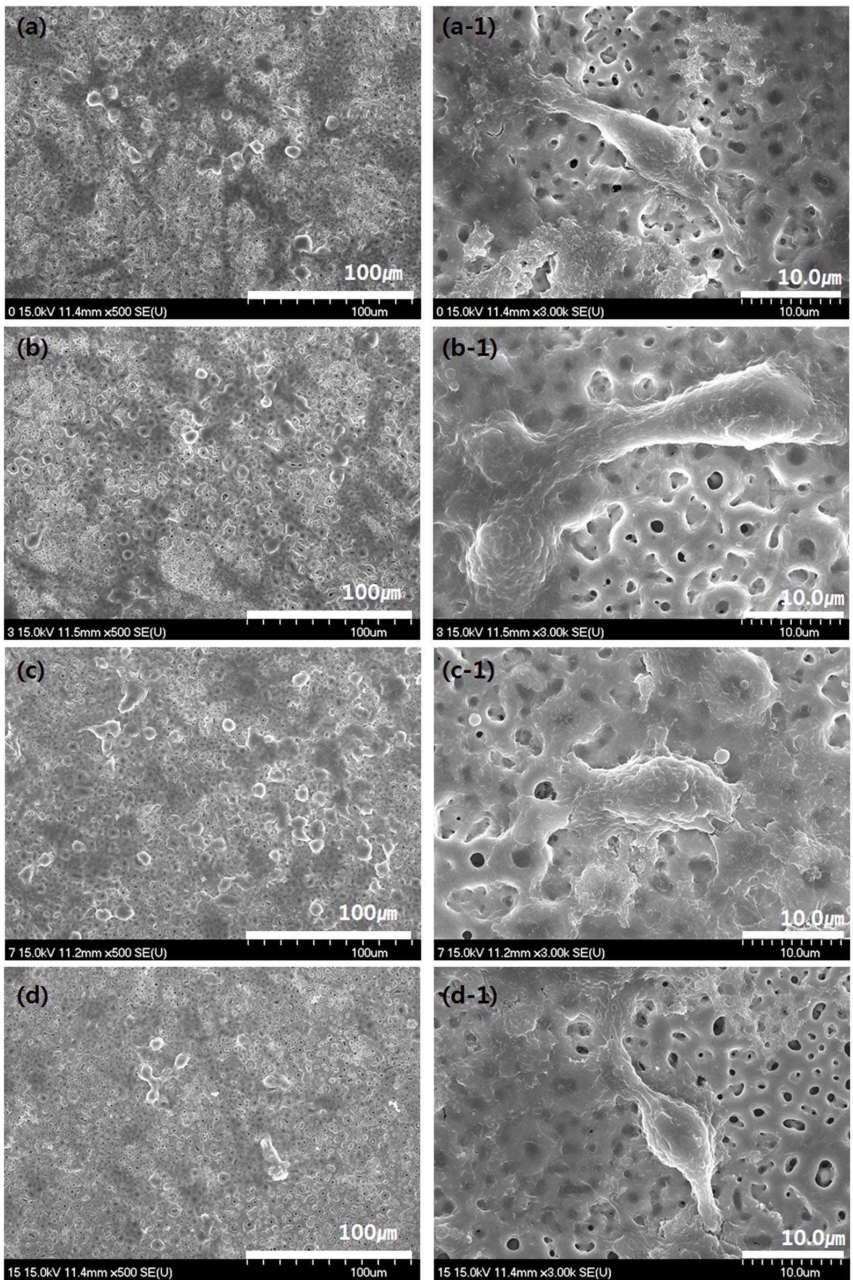
도면21


(a)
50.0μm
0 5.0kV 11.3mm x1.00k SE(U)
50.0um
(a-1)
2.00μm
0 15.0kV 11.3mm x20.0k SE(U)
2.00um
(b)
50.0μm
3 5.0kV 11.4mm x1.00k SE(U)
50.0um
(b-1)
2.00μm
3 5.0kV 11.4mm x20.0k SE(U)
2.00um
(c)
50.0μm
7 5.0kV 11.4mm x1.00k SE(U)
50.0um
(c-1)
2.00μm
7 5.0kV 11.4mm x20.0k SE(U)
2.00um
(d)
50.0μm
15 15.0kV 11.5mm x1.00k SE(U)
50.0um
(d-1)
2.00μm
15 15.0kV 11.4mm x20.0k SE(U)
2.00um

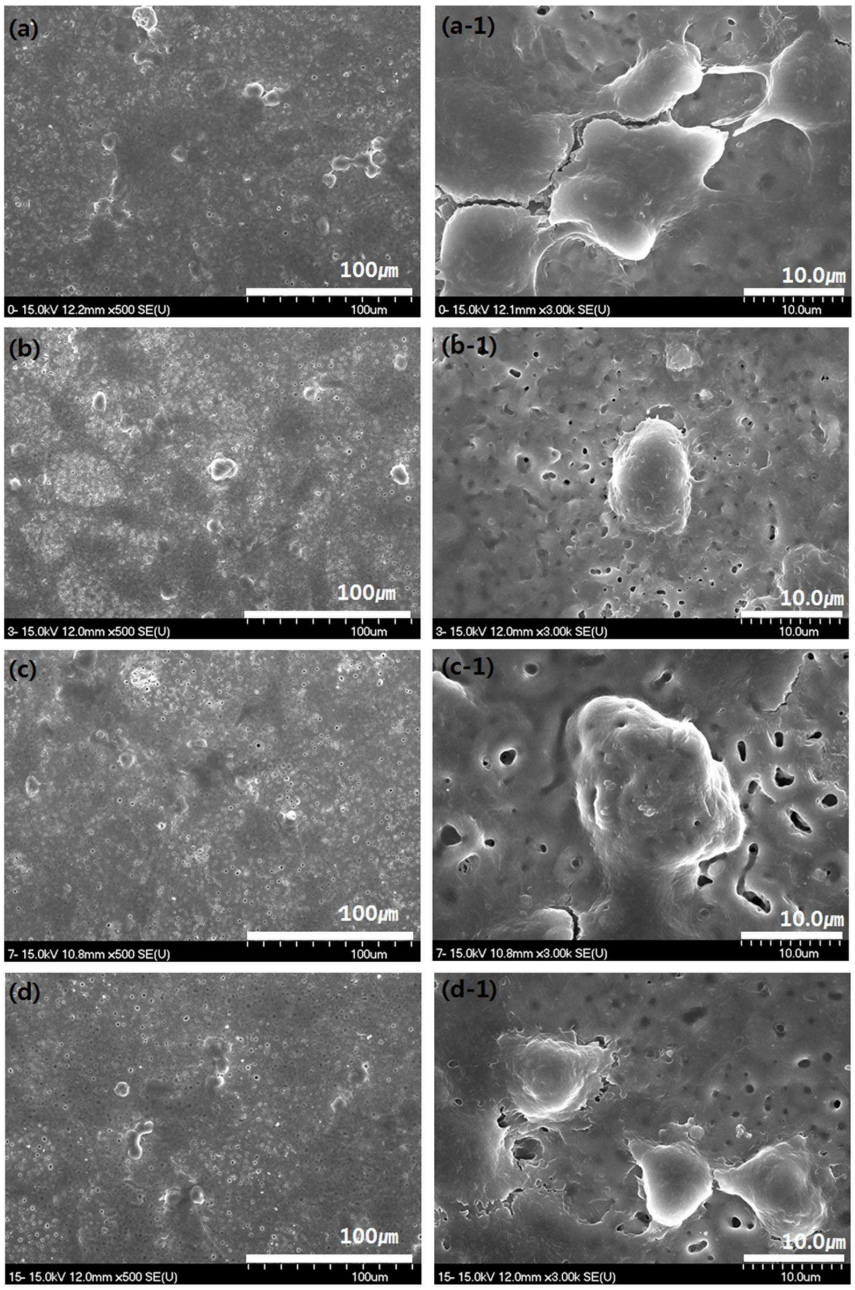
도면22


(a)
50.0μm
0- 15.0kV 11.6mm x1.00k SE(U)
50.0um
(a-1)
2.00μm
0- 15.0kV 11.6mm x20.0k SE(U)
2.00um
(b)
50.0μm
3- 15.0kV 9.7mm x1.00k SE(U)
50.0um
(b-1)
2.00μm
3- 15.0kV 9.7mm x20.0k SE(U)
2.00um
(c)
50.0μm
7- 15.0kV 11.8mm x1.00k SE(U)
50.0um
(c-1)
2.00μm
7- 15.0kV 11.8mm x20.0k SE(U)
2.00um
(d)
50.0μm
15- 15.0kV 12.2mm x1.00k SE(U)
50.0um
(d-1)
2.00μm
15- 15.0kV 12.1mm x20.0k SE(U)
2.00um

도면23


(a)
100μm
0 15.0kV 11.4mm x500 SE(U)
100um
(a-1)
10.0μm
0 15.0kV 11.4mm x3.00k SE(U)
10.0um
(b)
100μm
3 15.0kV 11.5mm x500 SE(U)
100um
(b-1)
10.0μm
3 15.0kV 11.5mm x3.00k SE(U)
10.0um
(c)
100μm
7 15.0kV 11.2mm x500 SE(U)
100um
(c-1)
10.0μm
7 15.0kV 11.2mm x3.00k SE(U)
10.0um
(d)
100μm
15 15.0kV 11.4mm x500 SE(U)
100um
(d-1)
10.0μm
15 15.0kV 11.4mm x3.00k SE(U)
10.0um

도면24


(a)
100μm
0- 15.0kV 12.2mm x500 SE(U)
100um
(a-1)
10.0μm
0- 15.0kV 12.1mm x3.00k SE(U)
10.0um
(b)
100μm
3- 15.0kV 12.0mm x500 SE(U)
100um
(b-1)
10.0μm
3- 15.0kV 12.0mm x3.00k SE(U)
10.0um
(c)
100μm
7- 15.0kV 10.8mm x500 SE(U)
100um
(c-1)
10.0μm
7- 15.0kV 10.8mm x3.00k SE(U)
10.0um
(d)
100μm
15- 15.0kV 12.0mm x500 SE(U)
100um
(d-1)
10.0μm
15- 15.0kV 12.0mm x3.00k SE(U)
10.0um