

열수처리 시간에 따른 Ti-6Al-7Nb 합금의 생체활성 평가

권오성 · 최석규* · 박광범* · 이민호** · 배태성**† · 이오연

전북대학교 공과대학 신소재공학부

*(주) 메가젠

**전북대학교 치과대학 치과생체재료학교실

Evaluation of Bioactivity of Ti-6Al-7Nb Alloys with Various Hydrothermal Treatment Times

O. S. Kwon, S. K. Choi*, K. B. Park*, M. H. Lee**, T. S. Bae**† and O. Y. Lee

School of Advanced Materials Engineering, Chonbuk National University, Korea

*Megagen Corp., 114-8 Eupchun-Ri, Jain-Myun, Gyeongsan 712-852, Korea

**Dept. of Dental Biomaterials, School of Dentistry, Chonbuk National University, Korea

(2004년 10월 11일 받음, 2004년 12월 2일 최종수정본 받음)

Abstract This study was to investigate whether the bioactivity of the anodized and hydrothermally treated Ti-6Al-7Nb alloy were affected by the time of hydrothermal treatment. Anodizing was performed at current density 30 mA/cm² up to 300 V in electrolyte solutions containing DL- α -glycerophosphate disodium salt hydrate (DL- α -GP) and calcium acetate (CA). Hydrothermal treatment was done at 300°C for 30 min, 1 hr, 2 hrs, and 4 hrs to produce a thin film layer of hydroxyapatite (HA). The bioactivity was evaluated from HA formation on the surfaces in a Hanks' solution with pH 7.4 at 36.5°C for 10, 20, and 30 days. Anodic oxide films were porous with pore size of 1~4 μ m and 3~4 μ m thickness. The anodic oxide films composed with strong anatase peak with presence of rutile peak, and showed the increase in intensity of anatase peak after hydrothermal treatment. It was shown that the intensity of anatase peak increased with increasing the time of hydrothermal treatment but was no difference in rutile peak. The corrosion voltage was the highest in the group of hydrothermal treatment for 2 hrs (E_{corr}: -338.6 mV). The bioactivity in Hank's solution was accelerated with increasing the time of hydrothermal treatment.

Key words bioactivity, anodizing, hydrothermal treatment, hydroxyapatite, Ti-6Al-7Nb.

1. 서 론

티타늄과 티타늄 합금은 우수한 생체적합성 때문에 정형외과와 치과의 메식용 임플란트로 널리 사용되고 있는 금속재료이다. 티타늄과 티타늄 합금의 뛰어난 내식성과 생체적합성은 산화환경에서 1/1000초 이내에 형성되는 표면 산화물 층에서 기인한다. 대기 중에서 자연적으로 생성되는 2-6 nm의 얇은 산화물 층은 화학적으로나 열역학적으로 안정하여 유사체액에서 낮은 용해도를 갖지만, 생체 내에서 불활성의 특성을 나타낸다. 이러한 이유로 TiO₂ 피막 층의 생체활성과 골 전도성을 개선하기 위해 생체활성의 특성을 보이는 하이드록시아파타이트(HA) 분말을 플라즈마 코팅하는 방법이 적용되어 왔으나, 10,000°C 이상의 초고온 플라즈마로 용해 분사하는 과정에서 결정상의 상당 부분이 무정형이나 불안정한 구조로

변화되어 매식 후 피막의 용해가 일어나거나 하부금속과의 계면에 균열의 생성 및 용착된 입자가 탈락하는 등의 문제점이 보고되었다.^{1,2)}

최근 HA를 피복한 것과 유사한 효과를 보이면서도 박리가 일어나기 어려운 피막 층을 형성하기 위해 알칼리 금속이온을 함유하는 전해질 수용액으로 처리하는 방법,^{3,5)} 이온빔을 이용하여 칼슘이온을 임플란트 표면에 주입하는 방법,^{6,7)} 유사체액 중에서 전기화학적으로 처리하는 방법 등^{8,9)}이 검토되어 왔다. 알칼리 금속이온을 함유하는 전해질 수용액에 침적하는 방법은 티타늄 임플란트 표면에 수화 티타니아 겔 층을 형성하여 아파타이트의 석출을 촉진하고 있지만, 겔 층의 치밀화와 함께 티타늄 기질과의 강한 결합을 유도하기 위해서는 부가적인 열처리가 요구된다. 이온주입법은 이온빔을 이용하여 칼슘이온을 주입하는 방법으로 주입한 칼슘이온이 매개가 되어 골조직과의 결합을 촉진하지만 칼슘이온의 주입과 균일한 피막을 형성하는 것이 용이하지 않다. 유사체액 중에서 전기화

†E-Mail : bts@moak.chonbuk.ac.kr

학적으로 인산칼슘을 코팅 처리하는 방법은 재료의 형상에 관계없이 균일한 피막을 형성할 수 있고 전류를 조절하여 피막의 두께 조절이 가능한 등의 장점으로 여러 가지 방법이 도입되었지만, 하부기관에 대한 결합력이 낮을 뿐만 아니라 인산칼슘 이외의 물질이 흡착되는 것이 단점으로 지적되었다.

본 연구에서 적용한 전기화학적 표면개질 방법의 일종인 불꽃방전 양극산화법은 시편의 형상에 관계없이 전해액의 종류에 따라 다양한 특성을 갖는 피막의 형성이 가능하다. 이 피막 형성법은 양극전위, 전해질 조성, 온도, 전류밀도와 같은 공정인자의 조절에 의해 피막의 특성이 변화될 수 있으며, 부가적인 열수처리에 의해 피막 층에 이온 상태로 존재하는 칼슘과 인을 HA 결정으로 부분 결정화를 유도하여 골 결합 특성을 개선할 수 있다. Ishizawa 와 Ogino¹⁰⁾는 glycerophosphate disodium salt hydrate(β -GP)와 초산칼슘(CA)을 함유하는 전해질로 양극산화 처리한 피막의 Ca/P 비는 HA에서와 유사하게 나타났다으며 양호한 세포적합성을 보인다고 하였고, Kweon 등^{11,12)}은 전해액 중의 CA 함량 증가는 HA 결정의 미세화를 이끌며, 미세화 된 HA 결정은 유사체액에서 빠른 활성을 갖는다고 하였다. 이들 연구 결과로 미루어 볼 때 티타늄 양극산화 피막의 활성도는 전해질의 조성과 기타 공정인자 들의 조절에 의해 개선될 수 있을 것으로 생각된다.

임플란트 재료로서 순 티타늄은 높은 응력이 발생하는 부위에 적용하기에는 그 강도가 충분하지 않은 것으로 지적되고 있다.^{13,14)} 최근 대용재료로서 항공기 재료로 개발된 고강도의 내열성이 우수한 $\alpha+\beta$ 형의 Ti-6Al-4V 합금이 사용되어 왔으나, 합금에 함유된 바나듐 원소(V)의 독성이 문제가 되면서,^{15,16)} Ti-6Al-7Nb 합금과 같은 새로운 형태의 합금이 대용 합금으로서 고려되고 있다.^{17,18)} Ti-6Al-7Nb 합금은 바나듐 대신에 니오븀(Nb)을 β 상 안정화 원소로 사용한 합금으로 Ti-6Al-4V 합금과 유사한 우수한 기계적 강도, 마모저항 및 부식저항을 갖는 것으로 보고되고 있다.^{19,20)}

본 연구에서는 고강도의 임플란트 재료로서 사용 가능성이 검토되고 있는 Ti-6Al-7Nb 합금의 생체적합성과 골전도성 개선을 목적으로, Ca와 P를 함유하는 전해액으로 양극산화 불꽃방전 처리하여 다공질 산화피막을 형성한 다음 열수처리 시간이 표면 활성도에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편의 준비 및 표면처리

시편은 직경 16 mm의 Ti-6Al-7Nb 합금(T-Alloy Tough, GC, Japan) 환봉을 와이어 컷 가공기(α -0PiB, FANUC,

Japan)를 사용하여 두께 2 mm로 절단하여 사용하였다. 시편의 절단면은 #220~#1000의 SiC 연마지를 사용하여 순차적으로 연마하였고, 증류수, 알콜 및 아세톤 용액으로 각각 5분간 초음파 세척하여 50°C의 건조기에 24시간 이상 보관하였다. Ca과 P를 함유하는 다공질 산화피막을 형성하기 위해 전해액은 증류수에 DL- α -glycerophosphate disodium salt hydrate(DL- α -GP) 0.02 mol/L과 calcium acetate(CA) 0.2 mol/L을 혼합하여 사용하였다. 양극산화 불꽃방전 처리를 위해 설정한 전압까지는 정전류 모드로 작동하고 이후 정전류 모드에서 정전압 모드로 자동 전환되는 DC 정전원 장치(Kwangduck FA, Korea)를 사용하였다. 양극산화는 양극과 음극에 각각 준비한 시편과 백금판을 결선하고 인가전압 300 V, 전류밀도 30 mA/cm²의 조건에서 수행하였으며, 이후 5분 동안 정전압 상태로 유지하였다. 양극산화 처리 후 피막 층의 Ca와 P를 반응시켜 HA 결정의 석출을 유도하기 위해 고온·고압용 오토클레이브(Illshin Autoclave Co, Ltd, Korea)에 증류수를 채우고 온도 300°C, 증기압 8.8 MPa로 Table 1과 같은 조건으로 열수처리를 시행하였다.

2.2 in vitro 시험

시편의 골전도성 평가는 pH와 이온농도를 사람의 혈장과 유사하게 조절한 Hanks 용액에서 침적시험 하였다. 121°C에서 20분 동안 시편의 고압멸균 처리 후 유사체액에 침적하여 36.5°C로 유지되는 5% CO₂ 가스 분위기의 인큐베이터에 넣어 10일, 20일 및 30일 동안 각각 침적하였다. 또한 시험과정에서 유사체액의 농도변화를 방지하기 위해 2일 간격으로 용액을 교환하였다. 유사체액은 Hanks 용액(H2387, Sigma Chemical Co, USA)에 calcium chloride dihydrate 0.185 g/L, magnesium sulfate 0.09767 g/L, sodium hydrogen carbonate 0.350 g/L를 첨가하고 pH를 7.4로 조절하여 제조하였다.

2.3 등전위 분극실험

양극산화 후 열수처리한 시편의 등전위 분극 시험을 위해 ISO 10271:2001(E)에 따라 시편을 준비하였다. 시험장치로는 Potentiostat/Galvanostat 273A(EG& G PAR, USA)를, 전해 용액은 pH 7.4인 0.9% NaCl 용액을 사용 하였다. 기준전극은 포화감홍전극(SCE: saturated

Table 1. Time of hydrothermal treatment in each group

Group	Heating time(min)
A	30
B	60
C	120
D	240

calomel electrode)을, 상대전극은 고밀도 탄소전극, 시험 전극은 처리된 시험편을 사용하여 -1000 mV~+2000 mV 범위까지 주사속도 5 mV/sec로 시험하였다.

2.4 표면 분석

시편의 처리 조건에 따른 피막 층의 형태학적 미세구조 및 두께를 주사전자현미경((SEM, JSM-6400, JEOL, Japan)으로 관찰하였으며, 피막 층의 원소 동정을 에너지 분산 X-선 스펙트럼(EDX, Oxford, England)을 이용하여 조사하였다. 또한 피막 층에 존재하는 결정상 분석을 위해 Cu K α target을 장착하여 X-선 회절기(D/max-2500, Rigaku, Japan)로 분석하였다. 표면 원소의 화학적 조성 및 전자 구조를 Al target을 장착한 X-선 광전자 분석기(XPS, MX-PEOBE, USA)로 분석하였다.

3. 결 과

Fig. 1은 Ti-6Al-7Nb 합금을 인가전압 300 V, 전류밀도 30 mA/cm²의 조건으로 양극산화 처리하여 형성한 나공질 산화피막의 형태와 산화피막의 절단면을 선분석한 결과로서, 산화피막의 표면에서는 1~4 μ m 크기의 기공을 가진 다공성의 피막이 관찰되었고, 시편 절단면 관찰에서는 3~4 μ m의 두께를 가진 갈슘과 인이 함유된 산화피막 층을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 미처리군, 양극산화 및 열수 처리군의 XRD 분석 결과로서, 양극산화 처리군에서는 미처리군에 비해 모재의 강도가 약해지면서, 강한 TiO₂ anatase 피크와 약한 rutile 피크가 함께 관찰되었다. 양극산화 처리군에 비해 열수 처리군에서는 TiO₂ anatase 피크의 상대적 강도가 증가되는 양상을 보였다.

Fig. 3은 양극산화 처리 후 300°C에서 열수처리 한 피막의 SEM 사진과 XRD 분석 결과이다. 표면에 석출된 HA 결정의 형태는 열수처리 시간의 증가에 따라 뚜렷한 차이를 보이지 않았으며, 열수 처리 시간의 증가에 따

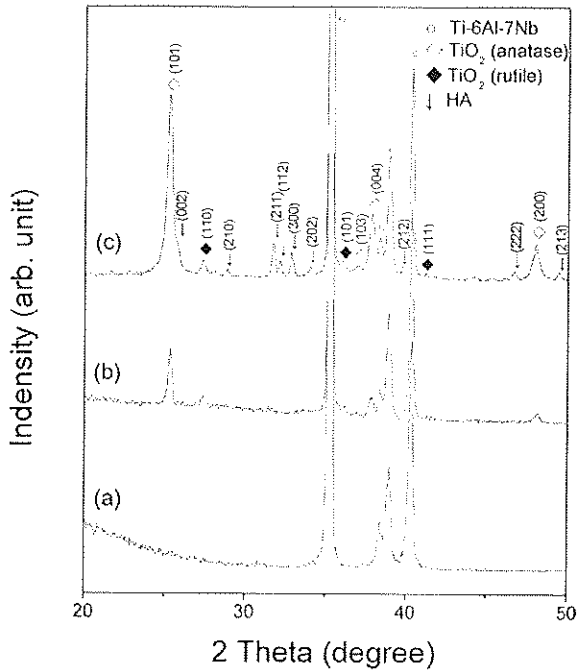


Fig. 2. XRD patterns of Ti-6Al-7Nb alloy surfaces: (a) untreated, (b) anodized, (c) hydrothermally treated for 2 hrs.

라 TiO₂ anatase 피크의 강도는 증가되었으나 rutile 피크는 변화를 보이지 않았다.

Fig. 4는 열수처리 시간에 따른 피막의 동전위 분극 곡선으로, 열수처리 시간이 증가함에 따라 부식전위 값이 증가하여 2시간 열수 처리한 군에서 가장 높은 부식전위 값(E_{corr}: -338.6 mV)을 보였으나 열수처리 4시간에서는 열수처리군 중에서 가장 낮은 부식전위 값(E_{corr}: -480 mV)을 보였다.

Fig. 5~7은 열수처리 시간이 양극산화 피막의 표면활성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 Hanks 용액에 10일, 20일 및 30일간 침적한 시편의 SEM 사진과 XRD 분석 결과이다. Hanks 용액에서 10일 동안 침적처리한

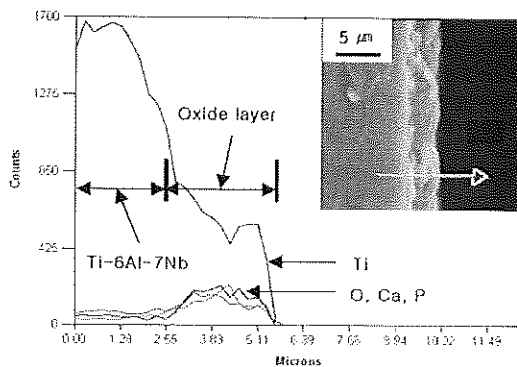
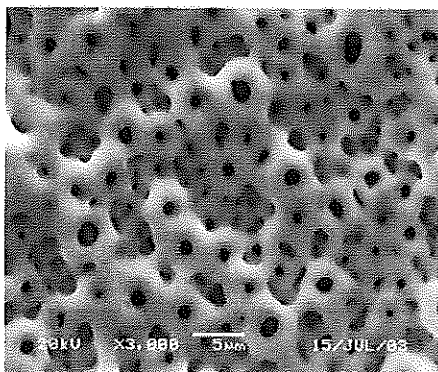


Fig. 1. SEM image of anodic oxide film and line scanning data of cross section.

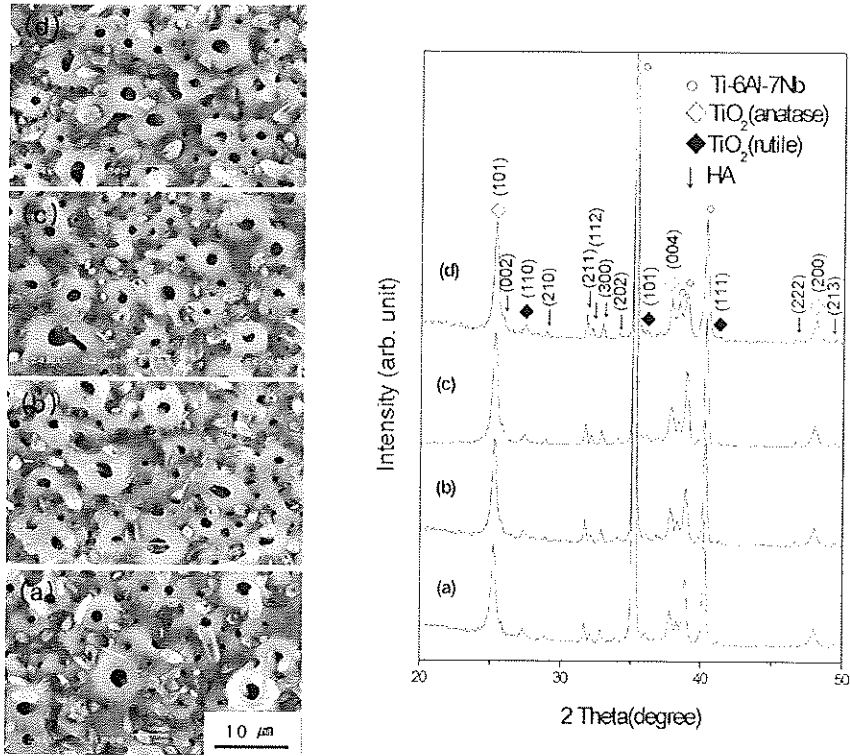
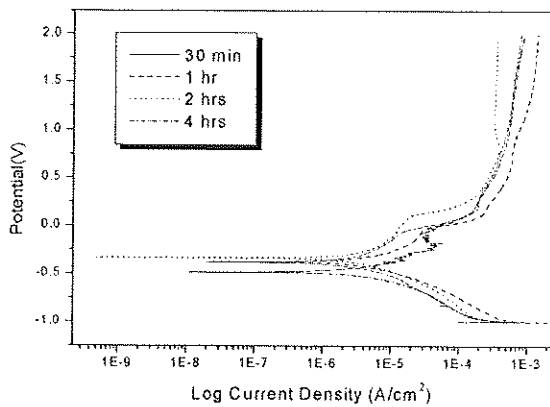


Fig. 3. SEM images and XRD patterns of anodic oxide films after hydrothermal treatment: (a), (b), (c) and (d) were hydrothermal-treatment groups of Table 1.



Group (time)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)
A (30 min)	-384.6	3.686
B (1 hr)	-373.6	4.114
C (2 hrs)	-338.6	3.131
D (4 hrs)	-480.0	4.420

Fig. 4. Polarization curves after hydrothermal treatment.

군에서는 열수 처리 2시간과 4시간 군에서 산화피막 층 위에 돌기상을 가진 표면활성 층을 보였으며(Fig. 5), Hanks 용액에서 20일 동안 침적처리한 군에서는 열수처리 1시간 군에서도 표면활성을 보였다(Fig. 6). Hanks 용액에서 30일 동안 침적처리한 군에서는 모든 열수처리 시간에서 표면활성을 보였으며, 가장 빠른 표면활성을 보인 열수처리 4시간 군에서는 활성이 더욱 진행되어 표면활성 층의 균열형상을 보였다(Fig. 7).

Fig. 8은 양극산화 피막을 2시간 동안 열수처리한 후 Hanks 용액에 대한 침적기간의 변화가 피막층의 조성에 미치는 영향을 EDX로 분석한 결과로서, 침적기간이 증가함에 따라 칼슘과 인의 피크가 점차 증가하고 모재 티타늄의 피크는 감소하는 양상을 보였다.

Fig. 9는 표면 산화물을 XPS 분석한 그림으로 표면처리하지 않은 시편에서는 529.7 eV, 531.1 eV 및 532.1 eV의 결합에너지를 갖는 모재 금속산화물 피크가 관찰되었다. 양극산화 후 시편의 피막에는 결합에너지 531.1 eV에서 Al 산화물과 Ca 산화물의 피크가 중첩되어 처리하지 않은 시편에 비하여 강한 피크를 보였다. 열수처리한 시편에서는 532.0 eV와 531.8 eV의 결합에너지를 갖는 PO_4^{3-} 와 OH^- 그룹의 피크가 관찰되었다. 2시간 동안 열수처리한 시편의 피막은 1시간 처리에 비하여 금속산

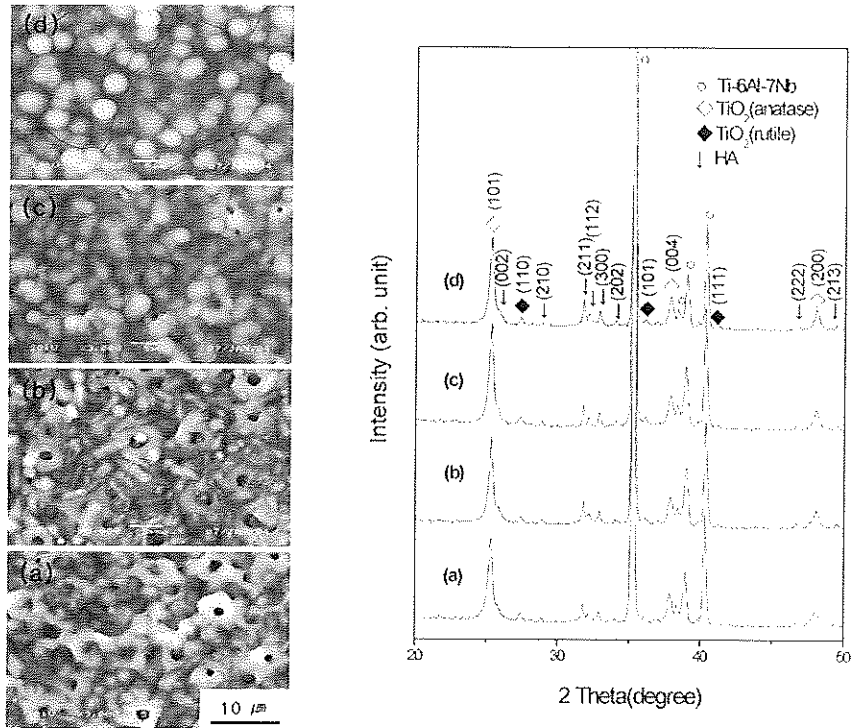


Fig. 7. SEM images and XRD patterns of hydrothermally treated anodic oxide films after immersed in Hanks' solution for 30 days: (a), (b), (c) and (d) were hydrothermal-treatment groups of Table 1

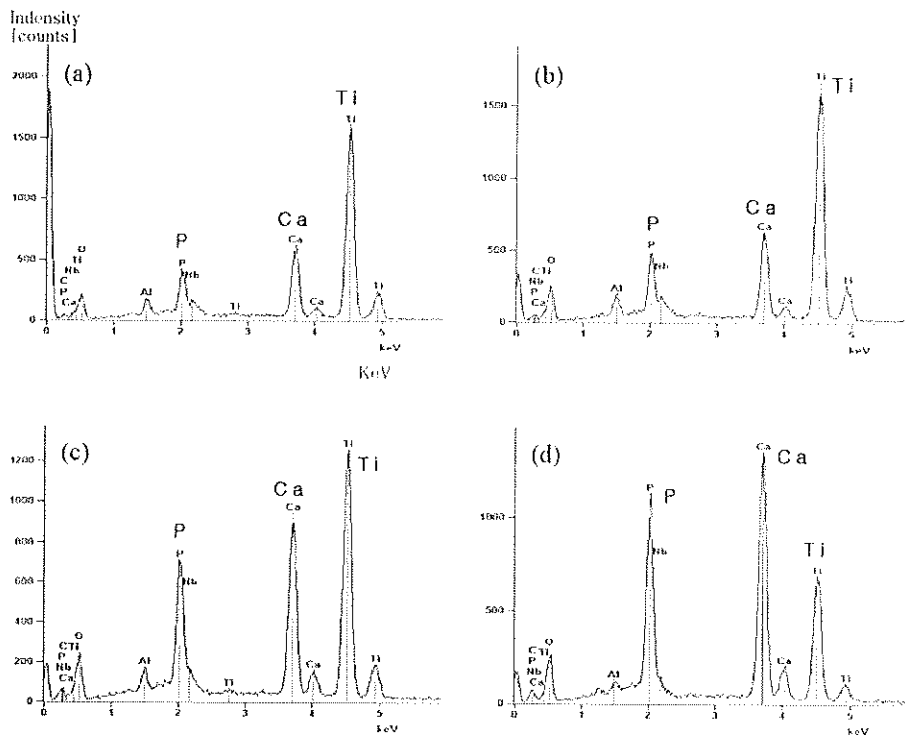


Fig. 8. EDX graphs of surface composition after immersed in Hanks' solution: (a) hydrothermally treated for 2 hrs, (b) immersed in Hanks' solution for 10 days, (c) immersed in Hanks' solution for 20 days, (d) immersed in Hanks' solution for 30 days.

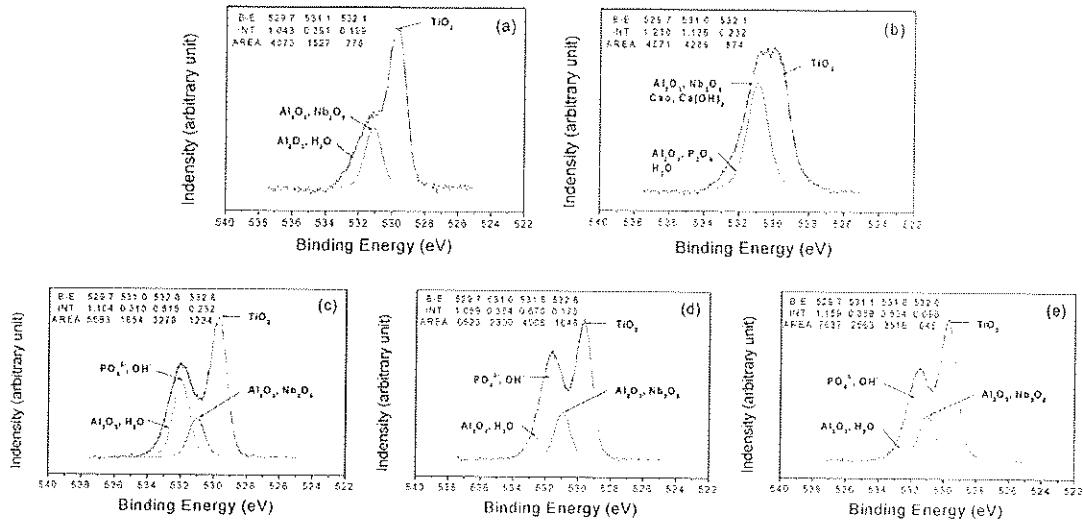


Fig. 9. XPS spectra of O 1s region of oxide films: (a) Ti-6Al-7Nb, (b) anodic oxide film, (c) anodic oxide film after hydrothermal treatment for 1 hr, (d) anodic oxide film after hydrothermal treatment for 2 hrs, (e) anodic oxide film after hydrothermal treatment for 4 hrs.

화물 피크와 PO₄와 OH 그룹의 피크가 증가하였으며, 4 시간 동안 열수처리에서는 금속산화물의 피크는 증가하였으나 PO₄와 OH 그룹의 피크는 감소하였다.

4. 고찰

순 티타늄은 내식성과 생체적합성이 우수하며 골과의 사이에 이물반응을 보이지 않고 빠르게 결합이 일어나는 이점이 있지만, 기계적 강도가 낮아서 임플란트 재료로서 높은 응력이 발생하는 부위에 적용하기에는 충분하지 않은 것으로 알려져 있다.^{13,14)} 이러한 문제점으로 인해 그의 대용재료로서 강도와 내열성이 우수한 α+β형인 Ti-6Al-4V 합금이 사용되어 왔지만 V 이온의 용출에 의한 독성이 문제시 되면서 Ti-6Al-7Nb 합금과 같은 새로운 합금이 검토되고 있다.^{17,18)}

새로운 생체재료의 개발에 의한 생체적합성의 개선 못지않게 재료표면의 개질에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 티타늄의 표면개질 방법은 생체 불활성의 특성을 보이는 자연산화 피막에 생체 활성을 부여하여 회복기간을 단축하기 위한 표면활성 처리 및 골과의 기계적인 결합을 유도하기 위한 표면의 형상변형 처리 등이 적용되어 왔다. 본 연구에서 티타늄 임플란트의 표면개질을 위해 적용한 불꽃방전 양극산화법은 절연과괴 시의 불꽃방전에 의해 표면 산화피막을 다공질화하여 거칠기를 개선함으로써 임플란트의 골 유지력을 개선하는 방법이다(Fig. 1). 임플란트의 유지력은 골과 임플란트 사이의 접촉면적에 직접적으로 의존하게 되므로 표면 형상의 변형이 클수록 더 높은 결합력을 갖게 된다.^{21,22)} 또한 전해액으로

칼슘과 인산염을 함유하는 용액을 사용할 경우 다공질 산화피막 층에 칼슘과 인산염 이온의 흡착이 일어나게 되고, 이것을 고온 고압 하에서 -OH 기와 반응시켜 HA 결정의 석출(Fig. 2)을 유도할 경우 골과 임플란트의 계면에서 화학적 결합을 유도할 수 있으므로 빠른 골 유지력을 얻을 수 있다. 열수처리의 빠른 화학적 결합과 관련하여 Ishizawa와 Ogino¹⁰⁾는 Ca와 P를 함유하는 전해액으로 불꽃방전 양극산화 처리한 후 유사체액에 침적했을 때 불활성의 TiO₂ 피막 층 내에서 Ca와 P의 확산 및 HA로 결정화가 일어나는데 필요한 활성화 에너지가 커서 높은 안정성을 나타내기 때문에 피막 층에서 활성을 보이지 않는다고 하였다. 또한, 그는 TiO₂ 피막 층에 활성을 부여하기 위해서는 피막 층 내에 이온 상태로 존재하는 Ca와 P를 고온 고압 하에서 -OH 기와 반응시켜 HA 결정의 석출을 유도해야 한다고 하였다.

티타늄의 표면층에는 무정형, anatase, brookite, rutile 구조의 산화물이 공존할 수 있으며, 일반적으로 안정한 rutile 구조가 주된 산화물로 알려져 있다. 본 연구에서 불꽃방전 양극산화 처리 후 피막 층의 X-선 회절분석 결과, TiO₂의 anatase 피크가 주를 이루면서 rutile 피크가 함께 관찰되었으며, 열수처리 후 anatase 피크의 상대적 강도가 큰 폭의 증가를 나타냈다(Fig. 2). Mattson과 Rolander²³⁾는 anatase 구조가 rutile 구조에 비해 낮은 결정성을 보인다고 하였는데, 피막 층의 결정성이 낮을수록 표면 반응성이 증가할 것이므로, 본 연구에서 불꽃방전 양극산화 처리 후 열수처리 시간을 증가시킴에 따라 anatase 피크의 상대적 강도가 증가하여 표면활성에 보다 유리하게 작용할 것으로 생각된다(Fig. 2). 또한 산화

피막의 rutile (101)면이 아파타이트 (002)면과 관련을 가져 아파타이트 결정성장의 핵으로 작용할 수 있다는 보고²⁴⁾와 anatase 구조는 유사체액에서 음의 전하 값을 가지므로 Ca 이온을 흡수하고 Ca 이온은 아파타이트의 형성을 위해 PO₄ 이온을 흡수한다는 보고²⁵⁻²⁷⁾를 고려할 때, 열수처리 시간의 증가에 따라 나타나는 anatase 피크의 상대적 강도 증가와 함께 rutile의 존재는 피막의 생체활성을 유도하는데 중요한 역할을 하였다고 생각된다.

Fig. 9는 실험방법에 따른 시편 표면의 변화를 XPS로 분석한 것으로 양극산화 처리 후 시편의 표면은 모재 산화물의 결합에너지와 Ca와 P 산화물의 결합에너지가 나타나며, 이러한 결합에너지 값은 Ca와 P가 함유된 전해액에서 양극산화 처리 후 피막에 Ca와 P가 산화물 형태로 흡착되어 있음을 확인할 수 있는 결과이다(a). 양극산화 후 열수처리한 시편의 피막에서는 양극산화에 보이지 않은 531.8 eV의 결합에너지를 갖는 PO₄와 OH 그룹의 피크가 관찰되었으며, 이것은 수화 분위기의 고온의 열처리가 Ca와 P의 아파타이트 결정화를 유도하였음을 나타내고 있다(c). 또한 열수처리 2시간에서는 1시간에 비하여 모재산화물과 PO₄와 OH 그룹의 결합에너지의 피크가 증가하여 열수처리 시간의 증가에 따라 아파타이트 결정화가 가속되었음을 관찰할 수 있었으며, 모재도 산화가 더 진행되었음을 확인할 수 있었다(d). 상기 XPS 분석결과에 의하면 양극산화 후 흡착된 Ca와 P가 열수처리에 의하여 아파타이트로 결정화를 이루었으며, 특히 열수처리 2시간이 가장 많은 결정화를 이루어 피막의 활성화에 가장 적절한 조건을 제시한 결과라 생각된다.

본 연구에서 생체적합성을 고려한 적절한 열수처리 시간은 부식 환경에서 열수처리한 산화피막의 동전위 분극곡선이 열수처리 시간이 증가함에 따라 부식전위 값이 증가하여 열수처리 2시간에서 가장 높았으며 열수처리 4시간에서는 가장 낮은 부식전위 값을 보이고, 표면의 활성화는 열수처리 2시간과 4시간에서 차이를 보이지 않으므로 부식전위 값이 가장 높은 열수처리 2시간이 적절한 것으로 생각된다.

5. 결 론

본 연구에서 Ti-6Al-7Nb 합금의 생체적합성 개선을 목적으로 DL- α -glycerophosphate disodium salt hydrate(DL- α -GP) 0.02 mol/L과 calcium acetate(CA) 0.2 mol/L을 함유한 전해액에서 양극산화 불꽃방전 처리하여 다공질 산화피막을 형성한 다음, 빠른 표면활성을 부여하기 위해 300°C에서 열수처리로 표면에 HA 결정을 석출시켰으며, 특히 표면활성을 개선하기 위해 실시한 열수처리 시간이 표면활성에 미치는 영향을 조사한 결과, 다음과

같은 결론을 얻었다.

1. 양극산화에 의해 표면층에는 1~4 μ m 기공과 3~4 μ m의 두께를 갖는 다공질 산화피막 층이 형성되었으며, 열수처리 후 피막 층에는 HA 결정이 석출되었다.
2. 양극산화 피막 층에서는 강한 TiO₂ anatase 피크와 함께 TiO₂ rutile 피크가 함께 검출되었으며, 열수처리 시간이 증가함에 따라 TiO₂ anatase 피크는 증가를 보였지만 rutile 피크는 변화가 없었다.
3. 유사체액에 침적시 표면의 산화층은 열수처리 시간이 증가함에 따라 더 빠르게 활성화 층을 형성하였다.
4. 분극곡선의 부식전위 값은 2시간 열수처리한 군에서 가장 높은 값(E_{corr}: -338.6 mV)을 보였다.
5. 산화표면의 XPS 분석에서 양극산화 처리 후에는 모재 금속 산화물 외에 Ca와 P의 산화 화합물이, 열수처리 후에는 PO₄와 OH 그룹 화합물의 결합에너지가 검출되었다.

참 고 문 헌

1. B. C. Wang, T. M. Lee, E. Chang and C. Y. Yang, J. Biomed. Mater. Res., 27, 1315 (1993).
2. K. Hayashi, T. Inadome, T. Mashima and Y. Sugioka, J. Biomed. Mater. Res., 27, 557 (1993).
3. T. Kokubo, F. Mijaji, H. M. Kim and T. Nakamura, J. Am. Ceram. Soc., 79, 1127 (1996).
4. W. Q. Yan, T. Nakamura, M. Kobayashi, H. M. Kim, F. Mijaji, J. Biomed. Mater. Res., 37, 267 (1996).
5. H. W. Chung, K. H. Choi, M. H. Lee and T. S. Bae, J. Korean Res. Soc. Dent. Mater., 26, 269 (1999).
6. T. Hanawa, H. Ukai, K. Murakami, J. Electron Spectrosc., 63, 347 (1993).
7. T. Hanawa, H. Ukai, K. Murakami, K. Asaoka, Mater. Trans. JIM., 36, 438 (1995).
8. P. Ducheyne, W. Van Raemdonck, J. C. Heughebaert, M. Heughebaert, Biomaterials, 7, 97 (1986).
9. S. Ban, S. Maruno, A. Harada, M. Hattori, K. Narita, J. Hasegawa, Dent. Mater. J., 15, 31 (1996).
10. H. Ishizawa and M. Ogino, J. Biomed. Mater. Res., 29, 1071 (1995).
11. O. S. Kweon, D. H. Won, M. H. Lee, T. S. Bae and O. Y. Lee, Biomaterials Research, 8, 20 (2004).
12. O. S. Kwon, S. K. Choi, J. W. Moon, M. H. Lee, T. S. Bae and O. Y. Lee, Korean J. Mater. Res., 14, 607 (2004).
13. T. Hirata, T. Nakamura, F. Takashima, T. Maruyama, M. Taira and J. Takahashi, J. Oral. Rehab., 28, 773 (2001).
14. A. Kuroiwa and Y. Igarashi, J. Jpn. Prosthodont Soc., 42, 547 (1998).
15. R. C. Browne, Br. J. Ind. Med., 12, 57 (1955).
16. S. G. Sjöberg, Acta. Med. Scand., 154, 381 (1956).
17. Z. Cai, T. Shafer, I. Watanabe, M. E. Nunn and T. Okabe, Biomaterials, 24, 213 (2003).
18. D. Iijima, T. Toneyama, H. Doi, H. Hamanaka and N. Kurosaki, Biomaterials, 24, 1519 (2003).
19. M. Long and H. J. Rack, Biomaterials, 19, 1621 (1998).

20. M. Niinami, *Mater. Sci. Eng.*, **A243**, 231 (1998).
21. D. Buser, R. K. Schenk, S. Steinemann, J. P. Fiorellini, C. H. Fox and H. Stich, *J. Biomed. Mater. Res.*, **25**, 889 (1991).
22. C. Larsson, P. Thomsen, BO. Aronssen, M. Rodahl, J. Lausmaa, B. Kasemo and LE. Ericson, *Biomaterials*, **17**, 605 (1996).
23. L. Mattsson and U. Rolander, Gothenburg Institute of Physics Report, No GIPR-264, Goteburg, Sweden (1985).
24. P. J. Li, C. Ohtsuki, T. Kokubo, K. Nakanishi, N. Soga and K. de Groot, *J. Biomed. Mater. Res.*, **28**, 7 (1994).
25. B. C. Yang, J. Weng, X. D. Li and X. D. Zhang, *J. Biomed. Mater. Res.*, **47**, 213 (1999).
26. H. Takadama, H. M. Kim, T. Kokubo and T. Nakamura, *J. Biomed. Mater. Res.*, **55**, 185 (2001).
27. H. Takadama, H. M. Kim, T. Kokubo and T. Nakamura, *J. Biomed. Mater. Res.*, **57**, 441 (2001).