양극산화와 열수처리한 Ti-6Al-7Nb 합금의 표면 특성

전북대학교 치과대학 치과보철학교실, 치과재료학교실* 및 구강생체과학연구소

김문영·송광엽·배태성*

Surface Characteristics of Anodized and Hydrothermally-Treated Ti-6Al-7Nb Alloy

Moon-Young Kim, Kwang-Yeob Song, Tae-Sung Bae*

Department of Prosthodontics, Department of Dental Materials*, School of Dentistry and Institute of Oral Biosciences, Chonbuk National University

This study was performed to investigate the surface properties and in vitro biocompatibility of electrochemically oxidized Ti-6Al-7Nb alloy by anodic spark discharge technique. Discs of Ti-6Al-7Nb alloy of 20 ㎜ in diameter and 2 ㎜ in thickness were polished sequentially from #300 to 1000 SiC paper, ultrasonically washed with acetone and distilled water for 5 min, and dried in an oven at 50℃ for 24 hours. Anodizing was performed using a regulated DC power supply. The applied voltages were given at 240, 280, 320, and 360 V and current density of 30 ㎃/㎠. Hydrothermal treatment was conducted by high pressure steam at 300℃ for 2 hours using a autoclave. Samples were soaked in the Hanks' solution with pH 7.4 at 36.5℃ during 30 days.

The results obtained were summarized as follows;

1. The oxide films were porous with pore size of 1 ~ 5 ㎛. The size of micropores increased with increasing the spark forming voltage.
2. The main crystal structure of the anodic oxide film was anatase type as analyzed with thin-film X-ray diffractometery.
3. Needle-like hydroxyapatite (HA) crystals were observed on anodic oxide films after hydrothermal treatment at 300℃ for 2 hours. The precipitation of HA crystals was accelerated with increasing the spark forming voltage.
4. The precipitation of the fine asperity-like HA crystals were observed after being immersed in Hanks‘ solution at 37℃. The precipitation of HA crystals was accelerated with increasing the spark forming voltage and the time of immersion in Hanks' solution.
5. The Ca/P ratio of the precipitated HA layer was equivalent to that of HA crystal as increasing the spark forming voltage and the time of immersion in Hanks' solution.

양극산화와 열수처리한 Ti-6Al-7Nb 합금의 표면 특성

전북대학교 치과대학 치과보철학교실, 치과재료학교실* 및 구강생체과학연구소

김문영·송광엽·배태성*

Ⅰ. 서 론

티타늄과 일부의 티타늄 합금은 티타늄이 갖는 우수한 기계적 성질과 그의 산화피막에서 기인한 생체적합성으로 인해 임플란트 재료로서 널리 이용되고 있다.[1] 그러나 임플란트의 기계가공 과정에서 자연적으로 생성된 산화피막은 조성이 불균일하고 치밀하지 못하므로 균일한 조성의 치밀한 산화 피막을 형성하여 생체적합성을 개선하기 위해 가열산화법, 화학산화법, 양극산화법 및 플라즈마 산화법 등의 방법이 검토되어 왔다. 가열산화법은 300℃ 이상의 온도에서 가열처리하는 방법이고, 화학산화법은 저농도의 황산이나 질산수용액으로 끓이는 방법으로, 재현성이 떨어지고 균일한 피막 형성이 어려운 점 등의 문제점 때문에 임플란트의 표면처리에는 거의 적용되지 못하였다. 양극산화법은 전해질 수용액 중에서 티타늄을 양극으로 하여 전기화학적으로 처리하는 방법이고, 플라즈마 산화법은 고온의 산소 플라즈마를 사용하여 처리하는 방법이다. 플라즈마 산화법이 표면 자유에너지가 높고 균일한 피막을 얻을 수 있는 잇점은 있지만, 양극산화법이 경제적이면서 비교적 처리가 용이하고 재료의 형상에 관계없이 균일한 피막을 형성할 수 있는 등의 장점 때문에 티타늄 산화피막의 치밀화를 위해 자주 적용되어 왔다.[2,3]

생체 불활성의 특성을 보이는 티타늄 임플란트 표면에 플라즈마 용사에 의해 생체 활성의 세라믹 재료인 하이드록시 아파타이트(HA)를 코팅하는 방법은 티타늄의 기계적 성질과 HA의 골전도성을 겸비한 재료로서 각광을 받았지만, 초고온의 플라즈마로 용사처리하는 과정에서 HA 결정의 상당 부분이 무정형이나 불안정한 구조로 변화되어 매식 후 피막층의 용해가 일어나거나 피막층과 하부 기판과의 결합계면에서 미세 균열진전이 일어나 피막의 파괴가 일어나는 등의 문제점을 보였다.[4-6] 이러한 이유로 최근 HA를 피복한 것과 유사한 효과를 가지면서도 균열진전이 일어나기 어려운 피막을 형성하는 표면처리법으로서, 알칼리 금속이온을 함유하는 전해질 수용액 중에서 처리하는 방법,[7-10] 칼슘이온을 임플란트의 표면에 주입하는 방법[11-13] 및 유사체액 중에서 전기화학적으로 처리하는 방법[14-16] 등이 검토되어 왔다.

최근 티타늄 표면을 전기화학적 처리하는 방법의 하나로 인산염과 칼슘 이온을 함유하는 전해질 수용액 중에서 양극산화(anodic oxidation)와 불꽃방전(spark discharge) 처리하여 산화피막을 다공질화 한 다음 열수처리(hydrothermal treatment)에 의해 HA 결정을 표면에 석출하는 피막 형성법이 도입되었으며,[17-20] 요철구조에 의한 기계적 결합과 HA 층에 의한 화학적 결합을 유도할 수 있는 피막형성법으로서 관심이 집중되고 있다.

임플란트 재료로서 순 티타늄은 높은 응력이 발생하는 부위에 적용하기에는 그 강도가 충분하지 않은 것으로 지적되어 왔으며,[21-23] 근래 그의 대용재료로서 Ti-6Al-7Nb 합금과 같은 새로운 종류의 합금이 고려되고 있다.[24,25] 이에 본 연구에서는 고강도 임플란트 재료로서 사용 가능성이 검토되고 있는 Ti-6Al-7Nb 합금의 생체적합성과 골전도성을

개선할 목적으로 Ca와 P를 함유하는 전해질 수용액 중에서 양극산화 불꽃방전 처리하고 300℃에서 열수처리하여 표면에 HA 결정을 석출한 다음 양극산화시의 전압의 변화가 피막의 미세구조 및 골전도성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

Ⅱ. 재료 및 방법

1. 시편의 준비

본 연구에서는 직경 16 ㎜ × 길이 100 ㎜의 Ti-6Al-7Nb 합금(T-Alloy Tough, GC, Japan) 환봉을 와이어 컷 가공기(α-0PiB, FANUC, Japan)를 사용하여 두께 2 ㎜로 절단하여 사용하였다. 절단면은 #300 ~ 1000의 SiC 연마지로 순차적으로 연마하였고, 증류수, 알콜 및 아세톤 용액으로 각각 5분간 순차적으로 초음파 세척하였으며, 50℃의 건조기에 24시간 이상 보관한 다음 표면처리에 사용하였다. Ca 와 P를 함유하는 다공질 산화피막을 형성하기 위해 사용한 전해액은 증류수에 β-glycerophosphate disodium salt hydrate(β-GP) 0.02 ㏖/L와 초산칼슘(CA) 0.2 ㏖/L를 혼합하여 제조하였으며, 시험이 이루어지는 동안 24℃의 실내에 보관하였다. DC 정전원 장치(Kwangduck FA, Korea)의 양극과 음극에 각각 준비한 시편과 백금판을 결선하고 전류밀도를 30 ㎃/㎠으로 일정하게 유지하며 전압을 각각 240, 280, 320 및 360 V로 조절한 다음 정전압 방식으로 전환하여 5분간 유지하였다. 양극산화 불꽃방전 처리 후 피막층에 흡착된 Ca와 P를 반응시켜 HA 결정을 석출하기 위해 고온 고압용의 오토클레이브(ISA-BC-0060-SS-05-SYS, Ilshin Autoclave Co, Ltd, Korea)를 사용하여 온도 300℃, 압력 1270 psi, 유지시간 2h의 조건에서 열수처리 하였다.

시편의 골전도성 평가를 위해 pH와 무기이온 농도를 체액과 유사하게 조절한 유사체액에 대한 침적시험을 실시하였다. 유사체액은 Sigma Hanks' Balanced Salts (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. 준비한 시편은 121℃에서 20분 동안 고압멸균 처리한 다음 5% CO_2 가스를 포함하는 인큐베이터에 넣고 유지온도 36.5℃에서 15일과 30일 동안 저장하였으며, 침적시험 과정에서 용액의 농도변화를 억제하기 위해 3일 간격으로 교환하였다.

시편의 각 처리단계에서 표면의 형태학적 미세구조를 주사전자현미경(JSM-5800, JEOL, Japan)으로 관찰하였고, 피막층에 존재하는 원소의 결정구조를 thin-film 분석장치가 부착된 X-선 회절기(Dmax Ⅲ-A type, Rigaku, Japan)로 분석하였으며, 피막층에 존재하는 원소의 농도를 에너지 분산 X-선 스펙트럼(EDX, Oxford, England)으로 조사하였다.

Ⅲ. 결 과

Fig. 1은 인가전압 240, 280, 320 및 360 V에서 양극산화 불꽃방전 처리한 시편의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진으로, 직경 1 ~ 5 ㎛ 범위의 미세 기공을 함유하는 다공질 피막의 생성 양상이 관찰되었으며, 기공의 직경은 인가전압이 상승함에 따라 증가하는 양상을 보였다.

Fig. 2는 각각의 인가전압에서 양극산화 불꽃방전 처리하고 300℃의 오토클레이브에서 2시간 열수처리한 시편의 주사전자현미경 사진으로, 다공질 피막층의 표면에서 침상 HA 결정의 석출이 관찰되었으며, 인가전압이 상승함에 따라 침상 결정의 석출량이 증가하는 양상을 보였다.

Fig. 3과 4는 각각 열수처리한 시편을 Hanks 용액에 15일과 30일간 침적한 후의 주사전자현미경 사진이다. 15일 침적군에서는 360 V 처리군에서 HA 결정의 돌기상 석출이 관찰되었지만, 30일 침적군에서는 320 V와 360 V 처리군에서 돌기상 석출이 관찰되었고, 360 V 처리군이 320 V 처리군에 비해 치밀한 돌기상의 석출 양상을 보였다.

Fig. 5는 인가전압 240, 280, 320 및 360 V에서 양극산화 불꽃방전 처리하고 300℃에서 2시간 열수처리한 다음 Hanks 용액에 30일간 침적한 시편의 인가전압에 따른 X-선 회절분석 결과로서, 표면층에서는 모재의 Ti-6Al-7Nb 합금 조성, anatase 상의 TiO_2 및 HA의 피크가 관찰되었으며, TiO_2와 HA 피크의 강도는 인가전압이 상승함에 따라 증가하는 양상을 보였다.

Fig. 5와 6은 인가전압 320 V 및 360 V에서 양극산화 불꽃방전 처리한 군(a), 양극산화 불꽃방전 처

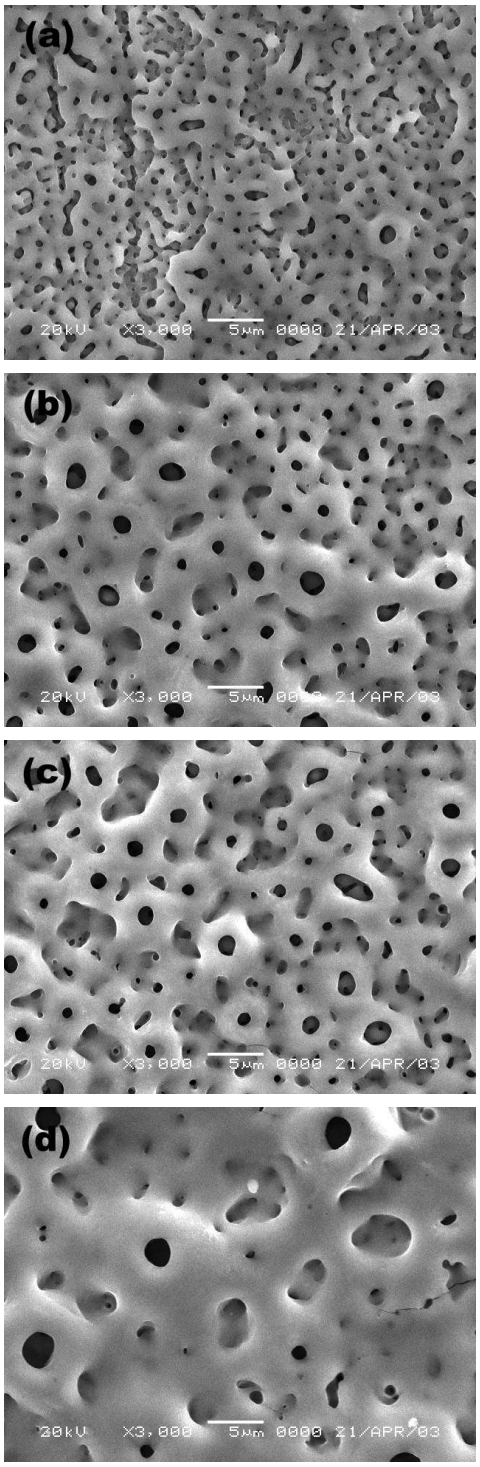

Fig. 1. Scanning electron micrographs of anodic oxide films formed at (a) 240, (b) 280, (c) 320, and (d) 360 V.

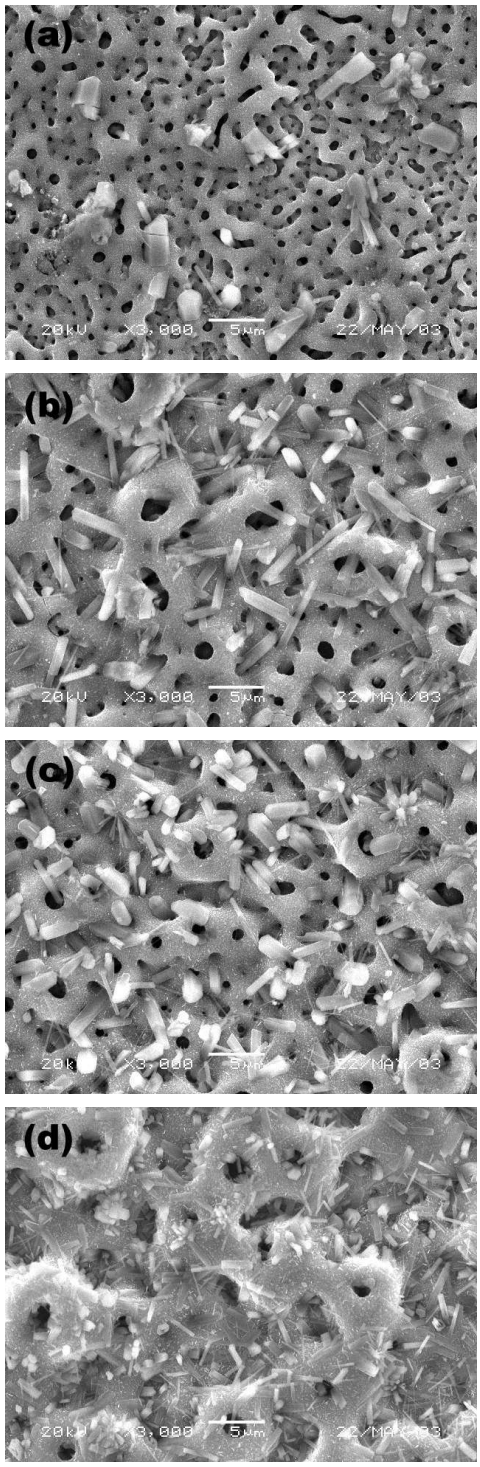

Fig. 2. Scanning electron micrographs of anodized at (a) 240 V, (b) 280 V, (c) 320 V, and (d) 360 V following hydrothermally treated at 300℃ for 2 hrs.

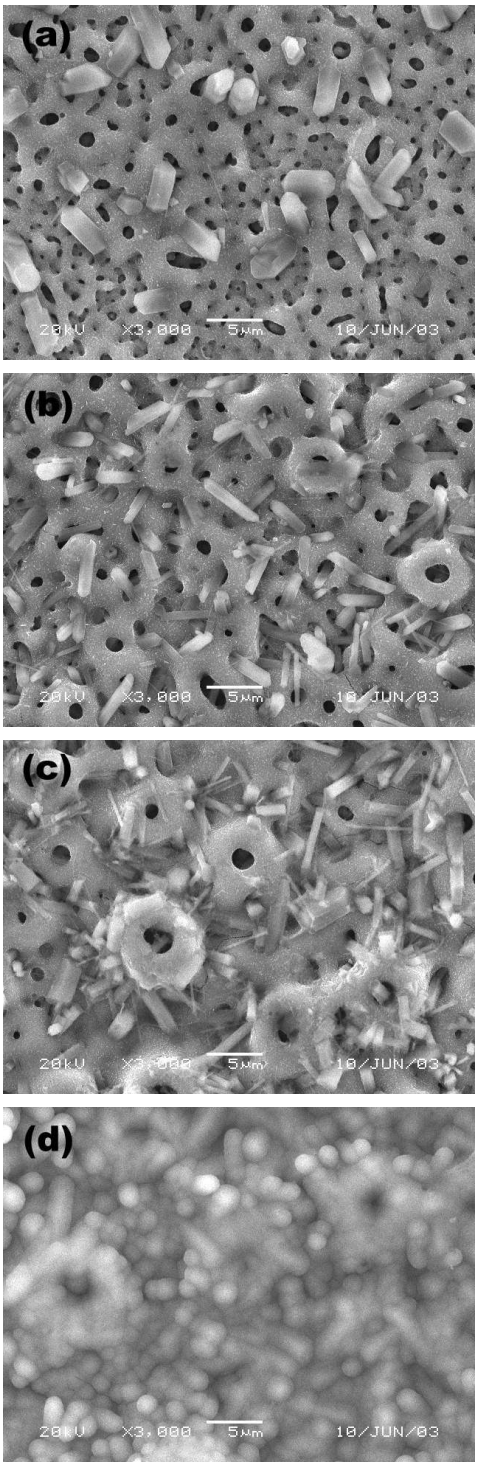

Fig. 3. Scanning electron micrographs of anodized at (a) 240 V, (b) 280 V, (c) 320 V, and (d) 360 V following hydrothermally treated at 300℃ for 2 hrs and immersed in Hanks' solution for 15 days.

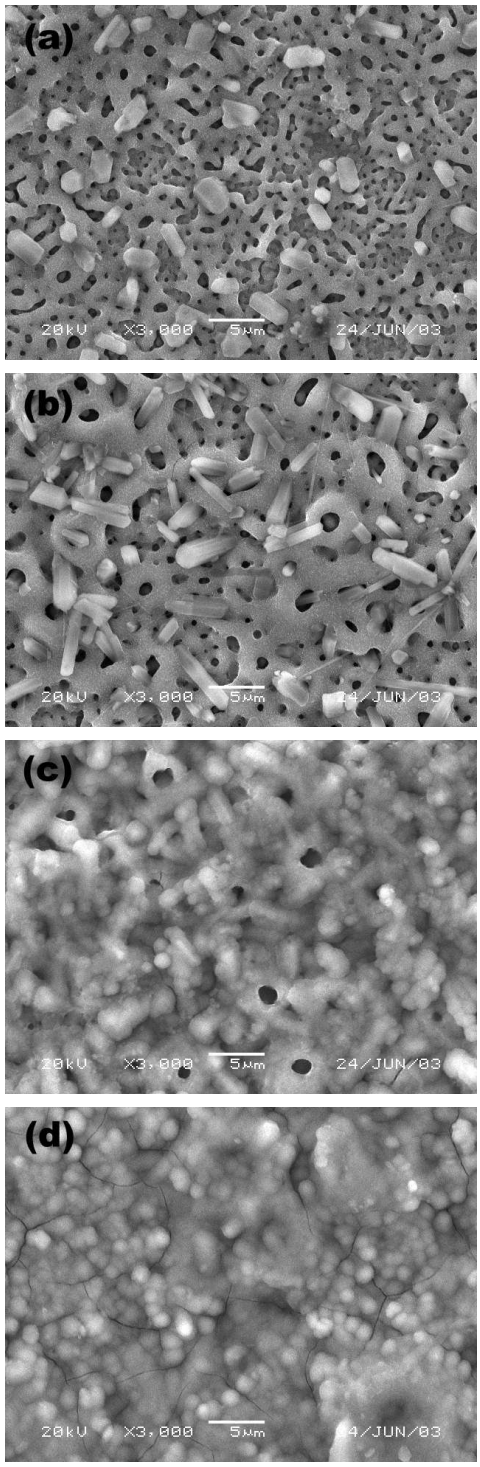

Fig. 4. Scanning electron micrographs of anodized at (a) 240 V, (b) 280 V, (c) 320 V, and (d) 360 V following hydrothermally treated at 300℃ for 2 hrs and immersed in Hanks' solution for 30 days.

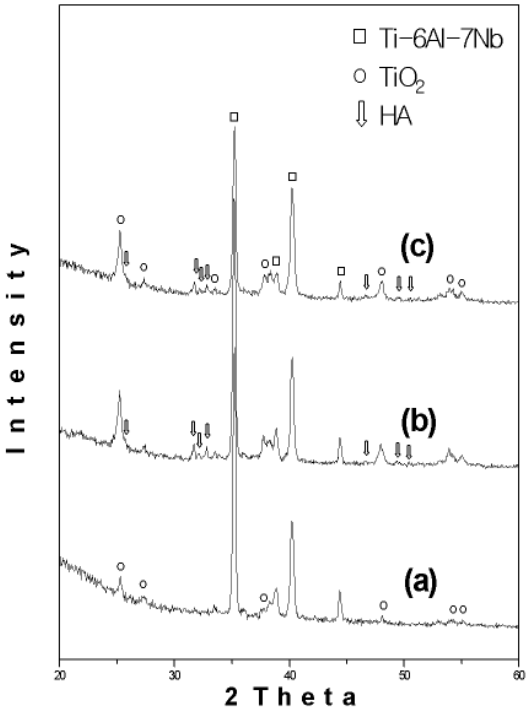

Fig. 5. XRD patterns of each steps in 320 V. (a) anodized, (b) hydrothermally treated at 300℃ for 2hrs, (c) immersed in Hanks' solution for 30 days.

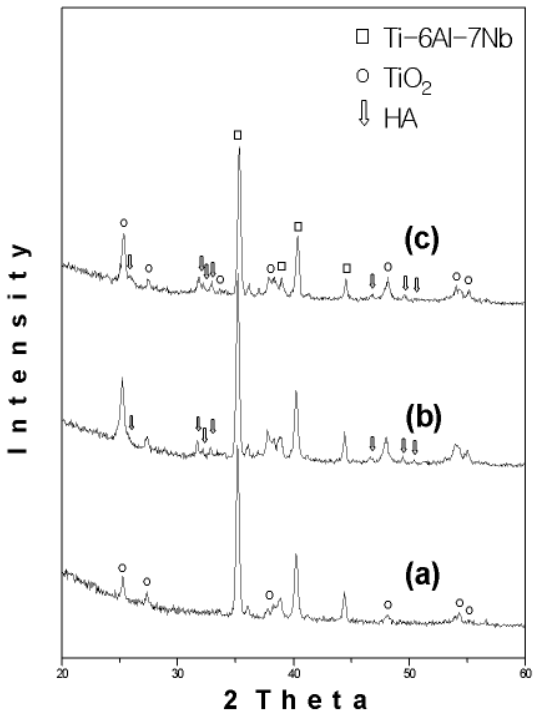

Fig. 6. XRD patterns of each steps in 360V. (a) anodized, (b) hydrothermally treated for 2 hrs, (c) immersed in Hanks' solution for 30 days.

리 후 300℃에서 열수처리한 군(b) 및 Hanks 용액에 30일간 침적한 군(c)의 X-선 회절분석 결과이다. 양극산화 불꽃방전 처리한 시편에서는 모재의 Ti-6Al-7Nb 합금 조성과 anatase 상의 TiO_2 만이 관찰되었지만, 열수처리 군과 Hanks 용액 침적 군에서는 HA의 피크가 관찰되었으며 인가전압이 상승함에 HA 피크의 강도가 증가하는 양상을 보였다. Table 1은 인가전압 320 및 360V에서 양극산화 불

Table 1. Composition of surface films (at%).

Group		Ti	O	Ca	P	Nb	Al	C	Ca/P
320V	A	23.71	53.89	5.43	2.54	0.76	1.95	11.72	2.14
	B	22.59	53.16	4.73	2.88	0.79	1.97	13.88	1.64
	C	21.16	51.00	4.89	2.97	0.74	1.79	17.45	1.65
	D	12.58	49.96	9.07	5.98	0.32	1.06	21.03	1.52
360V	A	22.47	53.76	6.51	2.70	0.87	1.89	12.32	2.41
	B	22.01	53.69	5.84	3.06	0.85	1.74	12.81	1.91
	C	10.72	49.03	11.08	6.86	0.31	0.77	21.23	1.62
	D	9.33	48.98	11.96	7.49	0.14	0.65	21.46	1.60

A : Anodized, B : Hydrothermally-treated, C : Immersed in Hanks' solution for 15 days, D : Immersed in Hanks' solution for 30 days

꽃방전 처리 군(A), 열수처리 군(B), Hanks 용액 15일 침적 군(C) 및 Hanks 용액 30일 침적 군(D)의 EDX 분석 결과이다. Ca와 P의 농도는 인가전압이 상승함에 따라 증가를 보였고, 또한 활성을 보이지 않은 군에서는 처리조건에 따라 거의 변화를 보이지 않았지만 활성을 보인 군에서는 Ca와 P의 농도가 증가를 보이며 HA에서의 Ca/P 비인 1.67에 접근하는 경향을 보였다.

Ⅳ. 고 찰

순 티타늄은 내식성과 생체적합성은 우수한 반면 티타늄 합금에 비해서는 기계적 강도가 낮기 때문에 과도한 응력이 집중되는 부위에는 제한적으로 사용되어 왔으며, 이러한 문제점 때문에 Ti-6Al-4V 합금이 그의 대용 재료로서 검토되어 왔다. Hanawa[26]는 V의 산화를 위한 자유에너지가 Ti나 Al보다 높아서 피막의 산화에 관여하지 않으므로 V의 독성은 문제시되지는 않는다고 하였고, Ask등[27]은 Ti-6Al-4V 합금의 기계적 연마 후 표면층에서 두께 3.5~3.6㎚의 TiO_2 층이 관찰되었지만 V는 검출되지 않았다고 하였다. 이처럼 Ti-6Al-4V 합금은 순 티타늄에 비해 강도와 내열성이 우수하고 V가 독성 반응을 보이지 않는 점 등으로 인해 높은 응력이 발생하는 부위의 임플란트 재료로서 유용성이 인정되었지만, 독성이 강한 V를 함유하므로 그다지 큰 호응을 얻지 못하였다.

근래 독성이 강한 V를 생체적합성이 우수한 Nb로 대체한 Ti-13Nb-13Zr,[28] Ti-6Al-7Nb 합금,[25] Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr[29] 등과 같은 새로운 형태의 합금들이 그것의 대용 재료로서 고려되고 있다. Sarinnaphakorn등[30]은 Ti-6Al-7Nb 합금은 Ti-6Al-4V 합금에 준하는 높은 탄성 회복도를 갖는다고 하였고, Nakagawa등[31]은 티타늄과 티타늄 합금은 저농도의 불소이온을 함유하는 수용액 중에서 내식성이 불량하지만 Ti-6Al-7Nb 합금이 Ti-6Al-4V 합금에 비해서는 우수한 내식성을 보인다고 하였다. 본 연구에서는 Ti-6Al-7Nb 합금을 임플란트 재료로서 사용했을 때의 유용성을 검토하기 위해 Ca와 P를 함유하는 전해질 수용액 중에서 양극산화 불꽃방전 처리에 의해 다공질 피막층을 형성하고 열수처리에 의해 HA 결정를 석출한 다음 양극산화 전압의 변화가 피막의 미세구조 및 골전도성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

Ca와 P를 함유하는 전해질 수용액 중에서의 양극산화 불꽃방전 처리는 티타늄 표면에 치밀한 다공질 피막층을 형성하는 방법의 하나이다. Schreckenbath와 Marx[32]는 $Ca(H_2PO_4)_2$, NaF 및 Na_2CO_3를 함유하는 전해질 수용액으로 165 V의 전압을 인가하여 처리했을 때 표면에는 1~5 ㎛의 기공을 함유하는 다공질 피막이 생성되었으며, 피막층 내에서 Ca와 P는 티타늄 산화물과 복합산화물 형태로 존재하였다고 하였다. Ishizawa와 Ogino[18]는 β-GP와 CA를 함유하는 전해질 수용액으로 양극산화 불꽃방전 처리하였을 때 피막층 내의 Ca/P 비는 인가전압이 상승할수록 HA 결정의 그것에 근사한 값을 갖는다고 하였고, Fini등[20]은 β-GP 0.06 ㏖/L와 초산타트륨 0.3 ㏖/L를 함유하는 전해질 수용액 중에서 275 V의 전압을 인가하여 처리했을 때 Ca와 P가 흡착된 무정형의 균열이 없는 다공질 피막층의 생성을 보인다고 보고하였다. 본 연구에서 Ti-6Al-7Nb 합금을 β-GP 0.02 ㏖/L과 CA 0.2 ㏖/L를 함유하는 전해액 중에서 300 V의 전압을 인가하여 양극산화 불꽃방전 처리한 결과, 표면층에서는 직경 1~5 ㎛ 범위의 미세 기공을 함유하는 다공질 피막이 관찰되었으며, 기공의 직경은 인가전압이 상승할수록 증가를 보였다. Albrektssen등[33]과 Chehroudi등[34]이 매끄러운 표면에 비해 거친 표면에서 더 두꺼운 섬유세포가 형성되고, 골 접촉의 확대가 임플란트 표면의 거칠기와 능동적인 관계를 갖는다고 한 것을 고려할 때 다공질 피막층은 골과 임플란트 사이의 결합에서 보다 양호한 결과를 보일 것으로 생각된다. 또한 von Recum[35]은 임플란트의 표면에 1~2㎛의 기공이 존재할 때 표면에서 결합조직의 견고한 부착이 일어났다고 보고한 바 있다.

티타늄 표면에는 무정형, anatase, brookite, 그리고 rutile 구조를 보이는 산화물이 공존할 수 있으며, 일반적으로 안정한 구조의 rutile 상이 주된 산화물로 알려져 있다. 본 연구에서 양극산화 불꽃방전 처리 후 피막층의 X-선 회절분석 결과, 피막층에서는 anatase 상이 주로 관찰되었다. Mattson과 Rolander[36]는 무정형과 anatase 상이 낮은 결정성을 보인다고 하였는데, 결정성이 낮을수록 표면 반응성이 증가할 것이므로 안정한 rutile 상이 생성된 경우보다 임

플란트 표면으로서 보다 유리하게 작용할 것으로 생각된다.

생체활성의 글라스나 A-W 글라스 세라믹은 유사체액 중에서 활성을 나타내어 표면에서 HA 결정의 석출이 빠르게 일어나지만,[37,38] 티타늄과 일부의 티타늄 합금은 피막의 조성 중에 Ca와 P가 존재함에도 불구하고 TiO_2 만으로 이루어진 표면과 활성도에서 거의 차이를 보이지 않는다. Ishizawa와 Ogino[18,19]는 양극산화 불꽃방전 처리 후 유사체액에 침적하였을 때 표면에서 활성을 보이지 않는 것은 TiO_2 층 내에서의 Ca와 P의 확산 및 HA로 결정화가 일어나는데 필요한 활성화 에너지가 생체활성의 글라스나 A-W 글라스 세라믹에 비해 커서 높은 안정성을 보이기 때문이라고 하였다. 그는 불활성의 TiO_2 피막층에 활성을 부여하기 위해서는 산화피막층 내에서 이온상태로 존재하는 Ca와 P를 고온고압 하에서 -OH 기와 반응시켜 HA 결정의 석출을 유도해야 한다고 하였다. Fini 등[20]은 β-GP 0.06 ㏖/L와 초산타트륨 0.3 ㏖/L를 함유하는 전해질 수용액 중에서 275 V의 전압을 인가하여 양극산화 불꽃방전 처리한 다음 300℃에서 2시간 동안 열수처리하여 수증기와 반응시켰을 때 약 1 ㎛에 달하는 HA 결정의 층이 형성되었으며 4주 이내에 골과 결합이 일어났다고 하였다. 본 연구에서 320V와 360V의 인가전압을 가하여 양극산화 불꽃방전 처리하고 300℃에서 2시간 열수처리한 다음 Hanks 용액 중에서 표면활성도를 조사한 결과, 인가전압이 상승할수록 더 높은 표면활성도를 보였는데, 이는 전압이 상승할수록 더 높은 열이 발생하여 전해질 수용액으로부터 Ca와 P의 흡착이 촉진되었기 때문으로 생각된다.

아파타이트의 기본조성은 $M_{10}(ZO_4)_6X_2$로 표시하며, M, Z, X site에 주기율표의 반 이상 물질이 치환될 수 있는 구조 유연성을 갖고 있다. 현재까지 알려진 완벽한 생체친화성을 보이는 아파타이트의 경우에는 Ca/P 비가 1.67인 조성의 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 이다. 본 연구에서 유사체액에 15일과 30일 동안 침적한 시편을 대상으로 표면에 석출한 골유사 아파타이트의 Ca/P 비를 조사한 결과, 활성을 보이지 않은 군에서는 처리조건에 따라 거의 Ca와 P의 농도변화를 보이지 않았지만 활성을 보인 군에서는 인가전압이 높고 침적시간이 길수록 Ca와 P의 농도가 증가하며 HA에서의 Ca/P 비인 1.67에 보다 접근하는 경향을 보였다.

Ⅴ. 결 론

본 연구는 Ti-6Al-7Nb 합금을 β-GP 0.02 ㏖/L와 초산칼슘 0.2 ㏖/L를 함유하는 전해질 수용액 중에서 각각 인가전압 240, 280, 320 및 360V 및 전류밀도 30 mA/㎠의 조건에서 양극산화 불꽃방전 처리한 다음 300℃의 열수처리와 Hanks 용액에 15일과 30일간 침적한 다음 양극산화 전압의 변화가 피막의 미세구조와 골전도성에 미치는 영향에 관하여 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 양극산화 불꽃방전 처리한 다공질 피막층에서는 직경 1~5 ㎛ 범위의 미세 기공이 관찰되었으며, 기공의 직경은 인가전압이 상승할수록 증가를 보였다.
2. X-선 회절분석 결과, 양극산화 불꽃방전 처리한 다공질 산화 피막층에서 TiO_2의 주 결정상은 anatase 상으로 나타났다.
3. 300℃에서 열수처리 후 다공질 산화 피막층 표면에서 침상 HA 결정의 석출이 관찰되었으며, 인가전압이 상승할수록 HA 결정의 석출이 촉진되는 양상을 보였다.
4. Hanks 용액 침적 후 피막층 표면에서는 미세한 돌기상을 이루는 골 유사 HA 결정의 석출이 관찰되었으며, 양극산화 불꽃방전 처리 시의 인가전압이 높고 유사체액에 대한 침적시간이 길수록 HA 결정의 석출이 보다 촉진되는 양상을 보였다.
5. 골 유사 HA 결정에서의 Ca/P 비는 양극산화 불꽃방전 처리 시의 인가전압이 높고 유사체액에 대한 침적시간이 길수록 HA 결정에서의 Ca/P 비인 1.67에 보다 접근하는 경향을 보였다.

참 고 문 헌

1. Kasemo B, Lausmaa J. Metal selection and surface characteristics. In:Branemark PI, Zarb GA, Albrektsson T(eds), Tissue-integrated prostheses, Osseointegration in clinical dentistry. Quintessence, Chicago, 1985; pp99-116.

2. Mcqueen DH. Clinical applications of biomaterials. Advanced in Biomaterials 1982;4:179-185.
3. Lee MH, Chu YH, Bae TS, Jin YC. A study on the biocompatibility of anodized titanium. Journal of KOSOMOMBE 1993;14:333-339
4. Lemons JE. Hydroxyapatite coating. Clin Orthop 1988;235: 220-223.
5. Wang BC, Lee TM, Chang E, Yang CY. The shear strength and failure mode of plasma-sprayed hydroxyapatite coating to bone: the effects of coating thickness. J Biomed Mater Res 1993;27:1315-1327.
6. Hayashi K, Inadome T, Mashima T, Sugioka Y. Comparison of bone-implant interface shear strength of soild hydroxyapatite and hydroxyapatite-coated titanium implants. J Biomed Mater Res 1993;27:557-563.
7. Kokubo T, Mijaji F, Kim HM, Nakamura T. Spontaneous apatite formation on chemically surface treated Ti. J Am Ceram Soc 1996;79:1127-1129.
8. Yan WQ, Nakamura T, Kobayashi M, Kim HM, Mijaji F. Bonding of chemically treated titanium implants to bone. J Biomed Mater Res 1996;37:267-275.
9. Kim HM, Mijaji F, Kokubo T, Nakamura T. Bonding strength of bonelike apatite layer to Ti metal substrate. J Biomed Mater Res 1997;38:121-127.
10. Chung HW, Won DH, Bae TS, Lee MH. Effect of potassium hydroxide treatment of titanium implant on the precipitation of calcium phosphate and tissue compatibility. J Korean Res Soc Dent Mater 2001;28: 223-233.
11. Hanawa T, Ukai H, Murakami K. X-ray photoelectron spectroscopy of calcium-ion- implanted titanium. J Electron Spectrosc 1993;63:347-354.
12. Hanawa T, Ukai H, Murakami K, Asaoka K. Structure of surface-modified layers of calcium-ion-implanted Ti-6Al-4V and Ti-56Ni. Mater Trans JIM 1995;36:438-444.
13. Hanawa T, Asami K, Asaoka K. Microdissolution of calcium ions from calcium-ion- implanted titanium. Corros Sci 1996;38:1579-1594.
14. Ducheyne P, Van Raemdonck W, Heughebaert JC, Heughebaert M. Structural analysis of hydroxyapatite coating on titanium. Biomaterials 1986;7:97-103.
15. Ban S, Maruno S, Harada A, Hattori M, Narita K, Hasegawa J. Effect of temperature on morphology of electrochemically-deposited calcium phosphates. Dent Mater J 1996;15:31-38.
16. Cho KH, Kim MY, Song KY, Bae TS, Lee MH. Effect of electrochemical treatment of titanium on the precipitation of calcium phosphate in a simulated body fluid. J Korean Res Soc Dent Mater 2002;29:263-269.
17. Ishizawa H, Fujino M, Ogino M. Mechanical and histological investigation of hydrothermally treated and untreated anodic titanium oxide films containing Ca and P. J Biomed Mater Res 1995;29:1459-68.
18. Ishizawa H, Ogino M. Formation and characterization of anodic titanium oxide films containing Ca and P. J Biomed Mater Res 1995a;29:65-72.
19. Ishizawa H, Ogino M. Characterization of thin hydroxyapatite layers formed on anodic titanium oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment. J Biomed Mater Res 1995b;29:1071-1079.
20. Fini M, Cigada A, Rondelli G, Chiesa R, Giardino R, Giavaresi G, Aldini NN, Toricelli P, Vicentini B. In vitro and in vivo behavior of Ca- and P-enriched anodized titanium. Biomaterials 1999;20:1587-1594.
21. Hirata T, Nakamura T, Takashima F, Maruyama T, Taira M, Takahashi J. Studies on polishing of Ag-Pd-Cu-Au alloy with five dental abrasives. J Oral Rehabil 2001;28:773-777
22. Kawazoe T, Suese K. Clinical Application of titanium crowns. J Dent Med 1989;30:317-328
23. Kuroiwa A, Igarashi Y. Application of pure titanium to metal framework. J Jpn Prosthodont Soc 1998;42: 547-558.
24. Cai Z, Shafer T, Watanabe I, Nunn ME, Okabe T. Electrochemical characterization of cast titanium alloys. Biomaterials 2003;24:213-218.
25. Iijima D, Toneyama T, Doi H, Hamanaka H, Kurosaki N. Wear properties of Ti and Ti-6Al-7Nb castings for dental protheses. Biomaterials 2003;24:1519-1524.
26. Hanawa T. Characterization of surface films formed on titanium in electrolytic solutions. J Jpn Soc Dent Mater Dev 1989;8:832-844.
27. Ask M, Lausmaa J, Kasemo B. Preparation and surface spectroscopic characterization of oxide film on Ti-6Al-4V. Appl Surf Sci 1989;35:283-301.
28. Khan M, Williams R, Williams D. The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions. Biomaterials 1999;20:631-637.
29. Niinomi M. Fatigue performance and cyto-toxity of low rigidity titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr. Biomaterials 2003;24:2673-2683.
30. Sarinnaphakorn L, Yoneyama T, Doi H, Kobayashi E, Hamanaka H. Elastic property of Ti-6Al-7Nb alloy

castings for removable partial denture. Proceedings of the 5th ISTD, 2001;p12.
31. Nakagawa M, Matsuya S, Udoh K, Ohta M. Development of titanium alloys with high corrosion resistance in fluoride containing solution. Proceedings of the 5th ISTD, 2001;p16.
32. Schreckenbath JP, Marx G. Characterization of anodic spark-converted titanium surfaces for biomedical applications. J Mater Sci: Mater Med 1999;10:453-457.
33. Albrektsson T, Branemark P-I, Hansson HA, Lindstrom J. Osseointegrated titanium implants. Requirements for ensuring a long lasting, direct bone-to-implant anchorage in man. Acta Orthop Scand 1981;52:155-170.
34. Chehroudi B, Gould TRL, Brunette DM. Effect of grooved titanium coated implant surface on epithelial cell behavior in vitro and in vivo. J Biomed Mater Res 1989;23:1067-85.
35. von Recum AF. New aspects of biocompability: Motion at the interface. In: Heimke G, Soltesz U, Lee AJC (eds). Clinical Implant Materials, Advances in Biomaterials vol 9, Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam 1990, pp297-302.
36. Mattsson L, Rolander U. Structure and morphology of anodic oxide films on titanium-preparation technique and electron microscopy. Gothenburg Institute of Physics Resport, No GIPR-264,1985, Göteborg, Sweden
37. Kokubo T, Ito S, Sakka S, Yamamuro T. Formation of a high-strength bioactive glass-ceramic in the system $MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5$. J Mater Soc 1986;21:536-540.
38. Kim KN, Bae TS, So JM. Comparison on the calcium phosphate precipitation of NaOH-treated titanium and bioglass-ceramic $CaO-P_2O_5$ system. J Korean Res Soc Dent Mater 2001;28:247-252.

Correspondence to : Dr Kwang-Yeob Song, Dept. of Prosthodontics, School of Dentistry, Chonbuk National University, 664-14, Duckjindong, Duckjinku, Chonju, Chonbuk, 541-756 Korea, E-mail: skydent@chonbuk.ac.kr, Tel: 063-250-2024