

## 전해질 농도가 양극산화와 열수처리한 Ti-6Al-7Nb 합금의 표면 특성에 미치는 영향

전북대학교 치과대학 치과보철학교실, 치과재료학교실\* 및 구강생체과학연구소

장태엽 · 송광엽 · 배태성\*

### I. 서 론

티타늄과 일부의 티타늄 합금은 우수한 생체적합성과 골전도성 때문에 정형외과와 치과용 임플란트 재료로서 널리 사용되고 있다.<sup>1)</sup> 티타늄의 우수한 생체적합성과 골전도성은 표면에 생성되는  $TiO_2$  산화 피막층에서 기인한다. 대기 중에서 임플란트의 가공 과정에서 자연적으로 생성된 산화 피막층은 화학적으로나 열역학적으로 안정한  $TiO_2$  rutile 구조가 주를 이룬다.  $TiO_2$  rutile 구조는 용해도가 낮으므로 생체 내에서 이물반응이나 독성반응을 보이지 않지만 불활성의 특성을 보이므로 골유착(osseointegration)이 일어나기 까지 오랜 기간이 소요되며, 따라서 치료 기간의 단축을 위해 피막층에 생체활성을 부여하는 여러 가지의 표면 처리방법이 검토되고 있다.<sup>1-4)</sup>

생체 불활성의 티타늄 임플란트 표면에 생체활성을 부여하기 위한 표면처리 방법의 하나로서 생체활성의 하이드록시아파타이트(HA) 분말을 플라즈마 용사 코팅하는 방법이 도입되었다. 이 방법은 티타늄의 기계적 성질과 HA의 골전도성을 겸비한 재료로서 각광을 받았지만, 초고온의 플라즈마로 용사처리하는 과정에서 HA 결정의 상당 부분이 무정형이나 불안정한 구조로 변화되어 임플란트의 매식 후 피막층에서 용해가 일어나거나 피막층과 하부 기판과의 결합계면에서 미세균열이 진전되어 피막층의 파괴가 일어나는 등의 문제점을 보였다.<sup>2,5,6)</sup> 이러한

이유로 최근 HA를 피복한 것과 유사한 효과를 가지면서도 균열진전이 일어나기 어려운 피막을 형성하는 표면처리방법으로서, 알칼리 금속이온을 함유하는 전해질 수용액에 침적하는 방법,<sup>7-10)</sup> 칼슘이온을 주입하는 방법<sup>11-12)</sup> 및 유사체액 중에서 전기화학적으로 처리하는 방법<sup>13-15)</sup> 등이 검토되어 왔다.

본 연구에서 적용한 양극산화 아크방전 처리 기술은 티타늄 임플란트를 인산염과 칼슘 이온을 함유하는 전해질 수용액 중에서 양극산화 아크방전 처리하여 인산염과 칼슘 이온을 함유하는 다공질 산화피막을 형성하는 전기화학적 표면처리 방법이다. 이 방법은 양극전위, 전해질 조성, 전류밀도 등과 같은 공정인자의 조절에 의해서 피막의 특성을 변화시킬 수 있으며, 부가적인 열수처리(hydrothermal treatment)에 의해 피막층에 이온상태로 존재하는 칼슘과 인의 부분 결정화를 유도하여 골결합 특성을 개선할 수 있는 등의 장점이 있다.<sup>4,16-18)</sup>

임플란트 재료로서 순 티타늄은 높은 응력이 발생하는 부위에 적용하기에는 그 강도가 충분하지 않은 것으로 지적되어 왔다.<sup>19-21)</sup> 그의 대용재료로서 항공기 재료로 개발된 강도와 내열성이 우수한  $\alpha+\beta$ 형의 Ti-6Al-4V 합금이 사용되어 왔으나, 최근 합금에 함유된 바나듐(V) 원소의 독성이 문제시 되면서 Ti-6Al-7Nb 합금과 같은 새로운 종류의 합금이 대용 합금으로서 고려되고 있다.<sup>22,23)</sup> Ti-6Al-7Nb 합금은 V 대신  $\beta$  상 안정화 원소로서 생체적합성이 우수한 것

으로 평가되고 있는 니오비움(Nb)을 사용한 합금이다. Ti-6Al-7Nb 합금은 Ti-6Al-4V 합금과 유사한 기계적 강도, 마모저항 및 부식저항성을 갖는 것으로 보고되고 있다.<sup>22-26)</sup>

본 연구에서는 고강도 임플란트 재료로서 사용 가능성이 검토되고 있는 Ti-6Al-7Nb 합금의 생체적합성과 골 전도성을 개선할 목적으로,  $\beta$ -glycerophosphate calcium salt( $\beta$ -GP)와 calcium acetate(CA)를 함유하는 농도가 다른 몇 가지 전해액으로 양극산화 아크방전 처리하여 다공질 피막을 형성하고, 추가적인 열수처리에 의해 표면에 HA 결정을 석출한 다음 전해액의 조성 변화가 피막의 미세구조 및 표면특성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 시편의 준비

본 연구에서는 직경 16 mm×길이 100 mm의 Ti-6Al-7Nb 합금(T-Alloy Tough, GC, Japan) 환봉을 와이어 컷 가공기( $\alpha$ -OPiB, FANUC, Japan)를 사용하여 두께 2 mm로 절단하여 사용하였다. 절단면은 #220~1000의 SiC 연마지로 순차적으로 연마하였고, 증류수, 알콜 및 아세톤 용액으로 각각 5분간 순차적으로 초음파 세척하였으며, 50℃의 건조기에 24시간 이상 보관한 다음 표면처리에 사용하였다.

**Table I.** Electrolyte compositions of each experimental group

Group	$\beta$ -glycerophosphate disodium salt hydrate (mol/L)	Calcium acetate (mol/L)
A	0.01	0.1
B	0.01	0.2
C	0.02	0.2
D	0.02	0.3
E	0.03	0.3

Ca과 P를 함유하는 다공질 산화피막의 형성을 위해 전해액은 증류수에  $\beta$ -glycerophosphate disodium salt hydrate( $\beta$ -GP)와 calcium acetate(초산칼슘, CA)를 Table I의 조성으로 혼합하여 제조하였다. 양극산화 아크방전 처리는 설정한 최대전압까지는 정전류 모드로 작동하고 이후 정전류 모드에서 정전압 모드로 자동 전환되는 DC 정전원 장치(Kwang-Duck FA, Korea)를 사용하였다. 양극과 음극에 각각 준비한 시편과 백금판을 결선하고 전압 300 V와 전류밀도 30 mA/cm<sup>2</sup>의 조건에서 양극산화 처리하였으며, 이후 5분 동안 정전압 모드로 유지하였다. 양극산화 처리 후 표면의 다공질 산화피막 층에 이온상태로 함유되어 있는 Ca와 P를 반응시켜 HA 결정의 석출을 유도하기 위해 고온, 고압용 오토클레이브(ISA-BC-0060-SS-05-SYS, Ilshin Autoclave Co, Ltd, Korea)에 증류수를 채우고 온도 300℃, 증기압 8.8 MPa의 조건에서 2시간 동안 열수처리 하였다.

시편의 골전도성 평가를 위해 pH와 무기이온의 농도를 사람의 혈장과 유사하게 조절한 유사체액에 대한 침적시험을 실시하였다. 준비한 시편을 121℃에서 20분 동안 고압멸균 처리한 후 유사체액에 침적한 상태에서 5% CO<sub>2</sub> 가스 분위기의 인큐베이터에 넣고 유지온도 36.5℃로 30일 동안 저장하였다.

침적시험 과정에서 유사체액의 농도와 pH 변화를 억제하기 위해 용액은 2일 간격으로 교환하였다. 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.

시편의 각 처리단계에서 표면의 형태학적 미세구조를 주사전자현미경(JSM-6400, JEOL, Japan)으로 관찰하였고, 피막층에 존재하는 원소의 결정구조를 thin-film 분석장치가 부착된 X-선 회절기(Dmax III-A type, Rigaku, Japan)로 분석하였다. 피막층에 존재하는 원소의 농도를 에너지 분산 X-선 스펙트럼(EDX, Oxford, England)으로 조사하였고, 표면원소의 화학적 조성 및 전자구조를 X-선 광전자 분석기(MX-Probe, USA)로 분석하였다.

### III. 결 과

Fig. 1은 5종류의 농도가 다른 전해액을 사용하여 각각 전류밀도 30 mA/cm<sup>2</sup>, 인가전압 300 V로 양극산화 아크방전 처리하고 300℃에서 2시간 열수처리 한 피막의 SEM 사진이다. 전해액의 농도가 낮은 A 군에서는 다공성의 피막층 위에 부분적으로 HA 결정이 석출된 양상을 보였다. 표면에 석출된 HA 결정

은  $\beta$ -GP 0.01 mol/L와 CA 0.2 mol/L를 함유하는 B 군 전해액으로 처리한 군에서 미세한 침상과 가늘고 긴 막대모양의 결정이 가장 치밀하게 석출된 양상을 보였으며, 전해질 농도가 증가함에 따라 미세 침상의 결정이 감소되는 양상을 보였다.

Fig. 2는 양극산화와 열수처리 후 피막의 표면 활성도를 조사하기 위해 Hanks 용액에 30일 동안 침적한 후의 SEM 사진으로, 열수처리를 했을 때 가장

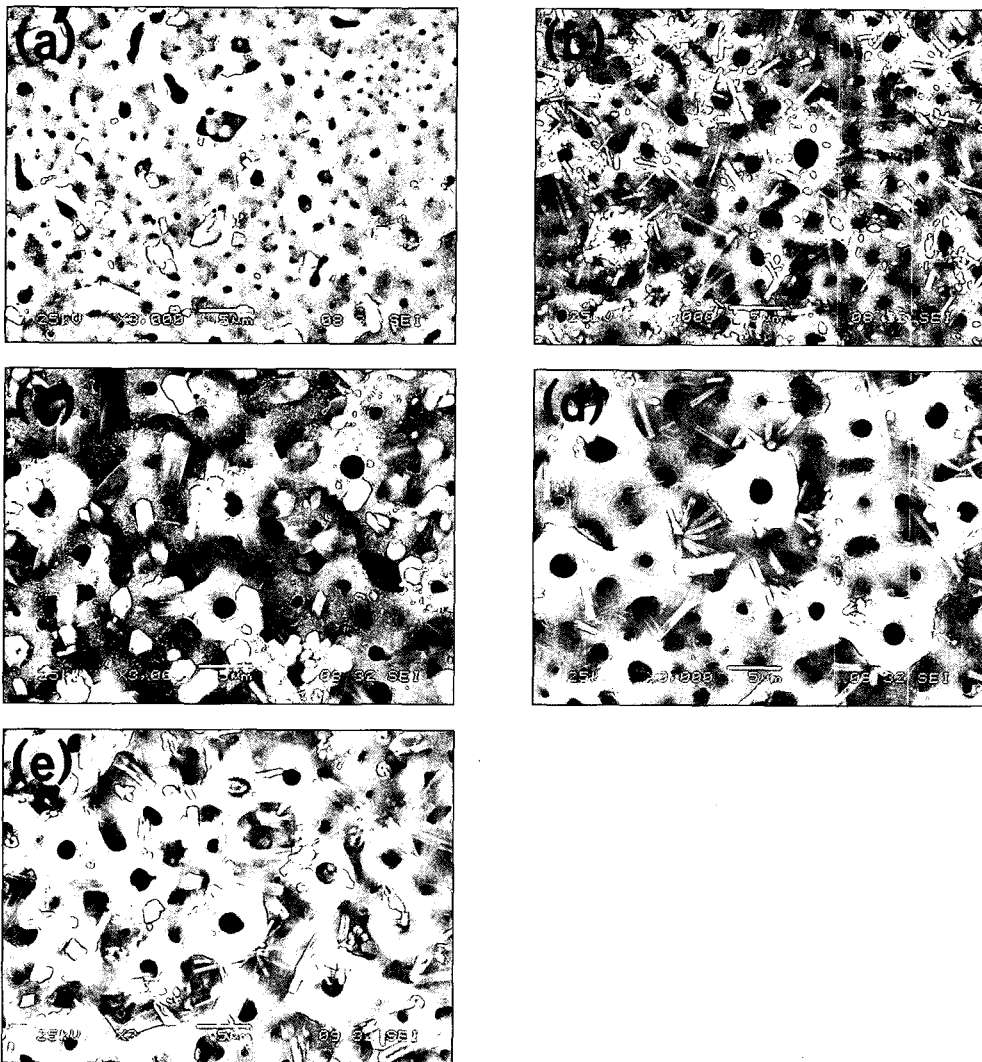


Fig. 1. Scanning electron micrographs of anodized and hydrothermally treated for 2hrs in each electrolyte solution. (a) A (b) B (c) C (d) D (e) E

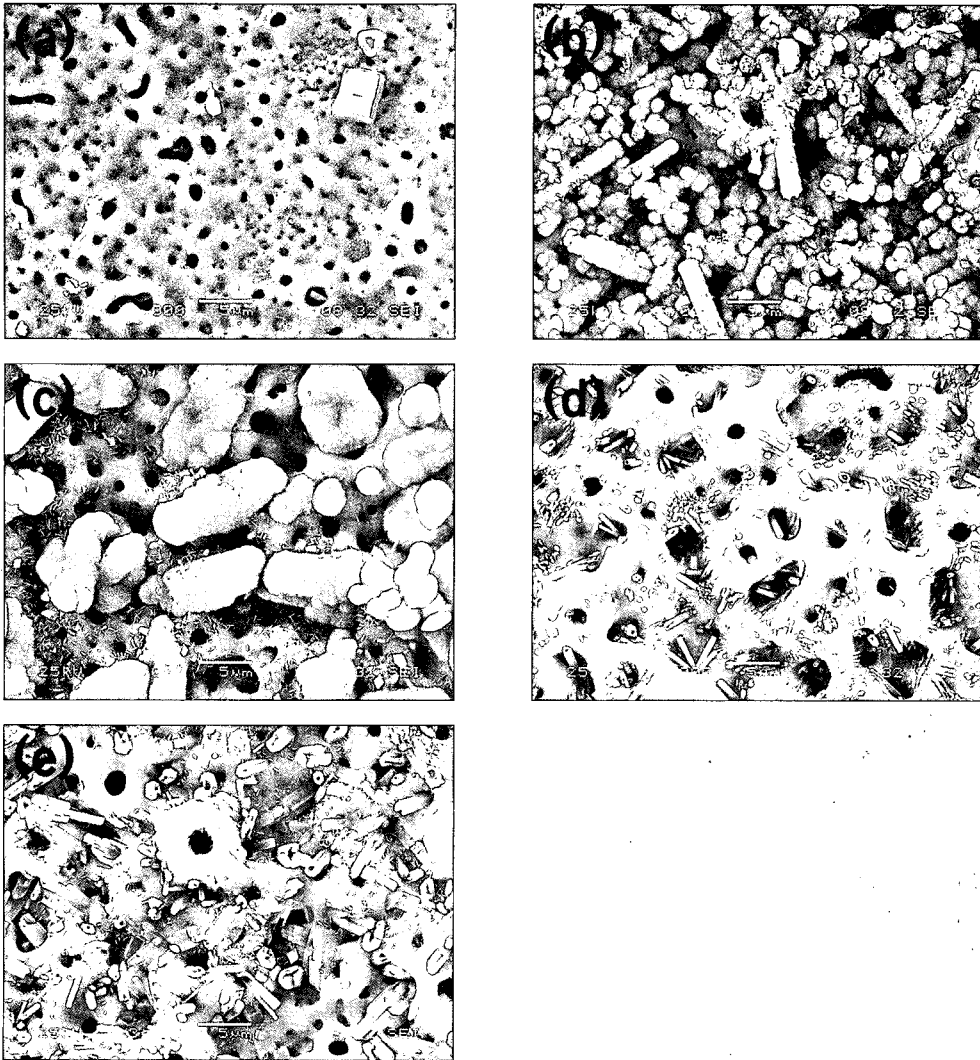


Fig. 2. Scanning electron micrographs of anodized, hydrothermally treated, and immersed in Hanks solution for 30 days. (a) A (b) B (c) C (d) D (e) E

많은 미세 침상 결정의 석출을 보인 B군 전해액으로 처리한 군에서 가장 빠른 활성을 보였고, 미세 침상 결정의 석출이 적을수록 활성이 저하되는 양상을 보였다.

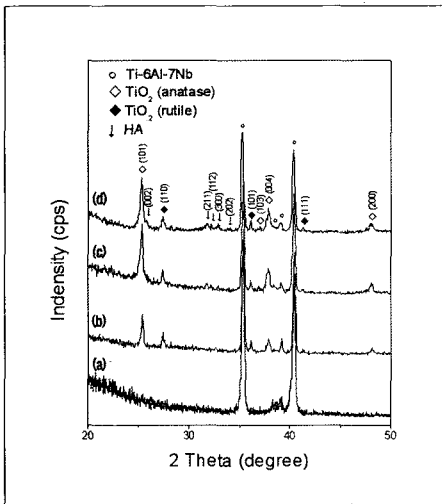
Fig. 3은 B군 전해액으로 양극산화 처리, 열수 처리 및 Hanks 침적을 시행한 군의 XRD 분석 결과이다.  $TiO_2$  anatase 피크는 열수처리 후 결정 피크의 강도 증가를 보였으나,  $TiO_2$  rutile 피크는 뚜렷한 변

화를 보이지 않았다. 열수처리 후 표면에서 HA 결정의 피크가 검출되었으며, Hanks 용액에 침적한 후 HA 결정 피크의 강도가 다소 증가된 양상을 보였다.

Table II는 양극산화와 열수처리 후 Hanks 용액에 30일간 침적한 표면의 EDX 분석 결과이다. Ca와 P의 농도는 활성을 보인 군이 활성을 보이지 않은 군에 비해 상대적으로 높게 나타났으며, 특히 B군에서 가장 높게 나타났다. 또한 Ca/P 비는 B군에서 1.63

**Table II.** Composition of surface films (at%)

Group	Ti	O	Ca	P	Nb	Al	Ca/P
A	24.1	67.27	1.53	2.31	2.7	2.09	0.66
B	12.03	68.72	9.72	5.93	2.55	1.05	1.64
C	18.18	69.11	5.37	3.17	3.13	1.04	1.69
D	18.27	70.55	5.31	2.15	2.45	1.27	2.47
E	19.54	67.45	5.28	3.05	3.44	1.24	1.73



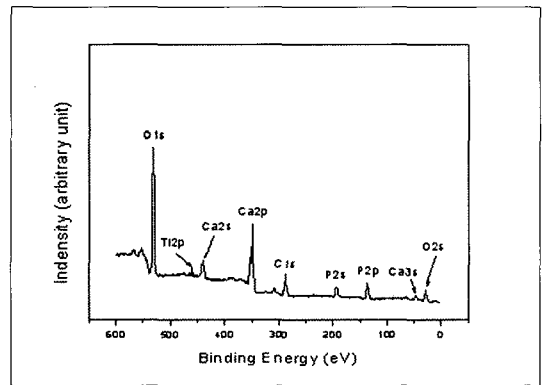
**Fig. 3.** XRD spectra of Group B. (a) Untreated, (b) Anodized, (c) Hydrothermally-treated, (d) Soaked in the Hanks' balanced salt solution.

을 보여 HA에서의 1.67에 접근하는 경향을 보였다.

Fig. 4는 활성을 보인 B군 전해액으로 양극산화 처리하고 300°C에서 2시간 동안 열처리 한 후 유사 체액에 침적한 시편의 XPS 분석 결과로서, Ti-6Al-7Nb 합금의 금속산화물의 결합에너지를 갖는 피크는 Ti2p 전자 오비탈 외에 검출되지 않았으며, 시편의 표면에서는 활성층의 생성 영향으로 Ca2p, Ca2s, Ca3s, P2p 및 P2s의 전자 오비탈의 결합에너지를 갖는 피크가 주로 관찰되었다.

#### IV. 고 찰

순 티타늄은 생체적합성은 우수한 반면 티타늄 합금에 비해서는 기계적 강도가 낮기 때문에 과도한



**Fig. 4.** XPS spectra of the hydrothermally-treated specimen of Group B.

응력이 집중되는 부위에는 제한적으로 사용되어 왔으며, 이러한 문제점 때문에 Ti-6Al-4V 합금이 그의 대용 재료로서 검토되어 왔다. Hanawa<sup>27)</sup>는 V의 산화를 위한 자유에너지가 Ti나 Al에 비해 높아서 피막의 산화에 관여하지 않으므로 V의 독성은 문제가 되지 않는다고 보고하였고, Ask 등<sup>28)</sup>은 Ti-6Al-4V 합금의 마모시험 후 표면층에서 두께 3.5~3.6 nm의 TiO<sub>2</sub> 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 V로 인해 그다지 큰 호응을 얻지 못하였다. 근래 독성이 강한 V 대신 β 상 안정화 원소로서 생체적합

성이 우수한 것으로 평가되고 있는 Nb로 대체한 Ti-13Nb-13Zr,<sup>29)</sup> Ti-6Al-7Nb 합금,<sup>23)</sup> Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr<sup>30)</sup> 등과 같은 새로운 형태의 합금들이 대용 재료로서 고려되고 있다. Sarinnaphakorn 등<sup>31)</sup>은 Ti-6Al-7Nb 합금은 Ti-6Al-4V 합금에 준하는 높은 탄성 회복도를 갖는다고 하였고, Nakagawa 등<sup>32)</sup>은 티타늄과 티타늄 합금은 저농도의 불소이온을 함유하는 수용액 중에서 내식성이 불량하지만 Ti-6Al-7Nb 합금이 Ti-6Al-4V 합금에 비해서 우수한 내식성을 보였다고 하였다.

양극산화 아크방전 처리는 양극산화에 의해 생체 적합성이 우수한 산화피막을 치밀화하고 아크방전에 의해 다공질화 하여 표면의 거칠기를 개선하는 표면처리 방법의 하나이다. 임플란트의 골 유지력은 골과 임플란트 사이의 접촉면적에 의존하므로 임플란트의 표면형상과 거칠기는 골 유지력에 직접적인 영향을 미칠 수 있다. 골과 임플란트 계면에서의 골 유지력은 기계적인 결합에 크게 의존하므로 표면 형상의 변형이 클수록 더 높은 결합력을 얻을 수 있다.<sup>33)</sup> 또한 칼슘과 인산염 이온을 함유하는 전해액으로 양극산화 아크방전 처리할 경우 표면의 피막층에 이들 이온의 흡착이 일어나므로 불활성의 특성을 보이는 티타늄 임플란트에 활성을 부여하는 것이 가능한 장점이 있다. 이에 본 연구에서는 Ti-6Al-7Nb 합금을 임플란트 재료로서 사용했을 때의 유용성을 검토하기 위해 Ca와 P를 함유하는 전해질 수용액 중에서 양극산화 아크방전 처리에 의해 다공질 피막을 형성하고 열수처리에 의해 표면에 HA 결정층을 석출한 다음 전해액의 조성 변화가 피막의 미세구조 및 표면특성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다

Schreckenbath와 Marx<sup>34)</sup>는 Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, NaF 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 함유하는 전해액에서 165 V의 전압을 인가하여 양극산화 아크방전 처리했을 때 표면에는 1~5 μm의 기공을 함유하는 다공질 피막이 생성되었으며, 피막층 내에서 Ca와 P는 티타늄 산화물과 복합산화물 형태로 존재하였다고 하였다. Ishizawa와 Ogino<sup>16)</sup>는 β-GP와 CA를 함유하는 전해액에서 양극산화 아크방전 처리하였을 때 피막층 내의 Ca/P 비는 인가전압이 상승할수록 HA 결정의 그것에 근사한 값을 갖는다고 하였고, Fini 등<sup>18)</sup>은 β-GP 0.06 mol/L와 초산타트륨 0.3 mol/L를 함유하는 전해액에서

275 V의 전압을 인가하여 양극산화 아크방전 처리하였을 때 Ca와 P가 흡착된 무정형의 균열이 없는 다공질 피막층의 생성을 보인다고 보고하였다. 본 연구에서 300 V의 전압을 인가하여 양극산화 아크방전 처리한 결과, 피막층에서는 1~4 μm 크기의 기공을 함유하는 거친 표면이 관찰되었다. 매끄러운 표면에 비해 거친 표면에서 더 두꺼운 섬유세포를 형성하고, 골 접촉의 확대가 임플란트 표면의 거칠기와 능동적인 관계를 갖는다는 언급을 고려할 때 임플란트와 골의 결합에 보다 양호한 결과를 보일 것으로 생각된다.<sup>35,36)</sup> 또한 von Recum<sup>37)</sup>은 임플란트의 표면에 1~2 μm의 기공이 존재할 때 표면에서 결합조직의 견고한 부착이 일어났다고 보고한 바 있다.

생체활성의 글라스 세라믹을 유사체액에 침적하였을 때 표면에서는 활성을 나타내어 HA 결정의 석출이 일어나지만,<sup>38,39)</sup> 티타늄과 일부의 티타늄 합금은 피막의 조성 중에 Ca와 P가 존재하는 경우에도 TiO<sub>2</sub> 만으로 이루어진 표면과 거의 활성도에서 차이를 보이지 않는다. Ishizawa와 Ogino<sup>16,17)</sup>는 양극산화 아크방전 처리한 티타늄 산화 피막에 Ca와 P가 존재함에도 불구하고 유사체액에서 활성을 보이지 않는 것은 TiO<sub>2</sub> 피막층 내에서 Ca와 P의 확산 및 HA로 결정화가 일어나는데 필요한 활성화에너지가 생체활성의 글라스 세라믹에 비해 커서 높은 안정성을 갖기 때문이라고 하였다. 그는 불활성의 TiO<sub>2</sub> 피막층에 활성을 부여하기 위해서는 산화 피막층에 이온 상태로 존재하는 Ca와 P를 고온 고압 하에서 -OH기와 반응시켜 HA 결정의 석출을 유도해야 한다고 하였다. 본 연구에서는 양극산화 피막에 이온 상태로 흡착되어 있는 Ca와 P의 결정화를 유도하기 위해 300℃의 고온 고압 증기 하에서 2시간 동안 열수처리 하였다. HA 결정의 형태는 β-GP 0.01 mol/L와 CA 0.2 mol/L를 함유하는 전해액으로 처리한 군에서 미세한 침상과 가늘고 긴 막대모양의 결정이 가장 치밀하게 석출된 양상을 보였으며, 전해질 농도가 증가함에 따라 미세 침상 결정이 감소되는 양상을 보였다. Hanks 용액 침적 시 열수처리로 석출된 HA 결정이 조대한 경우보다 미세한 침상을 보일 때 더 높은 활성을 보였는데, 이는 조대한 경우에는 이미 안정상을 이루어 표면 활성이 느리게 나타나지만 미세한 침상의 경우에는 불안정하여 높은 반응성을

보이기 때문에 표면 활성이 촉진되었다고 생각된다. 표면활성이 우수한 시편을 XPS를 통하여 분석하였을 때, 표면층에는 Ca와 P를 주성분으로 하는 인산칼슘 화합물과 인산칼슘의 복합산화물이 존재하는 양상을 보였다. HA에서 Ca2p 결합에너지와 P2p 결합에너지가 각각 347.8 eV와 133.4 eV인 점을 고려할 때 표면에 골 유사 아파타이트가 생성되었음을 확인할 수 있으며, 따라서 체내에 매식하였을 때 우수한 표면활성으로 인하여 골 생성이 촉진될 것으로 생각된다.

## V. 결 론

본 연구는 Ti-6Al-7Nb 합금의 생체적합성과 골전도성을 개선할 목적으로  $\beta$ -glycerophosphate disodium salt hydrate( $\beta$ -GP)와 calcium acetate(CA)를 함유하는 농도가 다른 몇 가지 전해액으로 양극산화 아크방전 처리하여 표면에 다공질 피막을 형성하고, 부가적인 열수처리에 의해 HA 결정을 석출한 다음 전해액의 조성 변화가 피막의 미세구조 및 표면특성에 미치는 영향에 관하여 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열수처리로 석출된 HA 결정은 B군 전해액으로 양극산화 처리한 군에서는 치밀한 미세 침상 결정의 석출을 보였지만, 전해액 농도가 증가함에 따라 조대화되는 경향을 보였다.
2. Hanks 용액 중에서의 표면활성은 미세 침상 결정의 치밀한 석출을 보인 B군 전해액으로 양극산화 처리한 군에서 가장 높게 나타났다.
3. 양극산화 피막의 TiO<sub>2</sub> 구조는 anatase 피크가 주를 이루고 rutile 피크도 함께 나타나는 양상을 보였다.
4. Hanks 용액 중에서 활성을 보인 군의 Ca/P 비는 완전한 HA에서의 Ca/P 비인 1.67에 접근하는 경향을 보였다.

## 참고문헌

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, 1985:99-116.

2. Hayashi K, Inadome T, Mashima T, Sugioka Y. Comparison of bone-implant interface shear strength of solid hydroxyapatite and hydroxyapatite-coated titanium implants. J Biomed Mater Res 1993;27:557-563.
3. Hanawa T, Asami K, Asaoka K. Microdissolution of calcium ions from calcium-ion-implanted titanium. Corros Sci 1996;38:1579-1594.
4. 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.
5. Lemons JE. Hydroxyapatite coating. Clin Orthop 1988;235:220-223.
6. 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.
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. Ducheyne P, Van Raemdonck W, Heughebaert JC, Heughebaert M. Structural analysis of hydroxyapatite coating on titanium. *Biomaterials* 1986;7:97-103.
  14. 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.
  15. 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.
  16. Ishizawa H, Ogino M. Formation and characterization of anodic titanium oxide films containing Ca and P. *J Biomed Mater Res* 1995a;29:65-72.
  17. 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.
  18. 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.
  19. 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.
  20. Kawazoe T, Suese K. Clinical Application of titanium crowns. *J Dent Med* 1989;30:317-328.
  21. Kuroiwa A, Igarashi Y. Application of pure titanium to metal framework. *J Jpn Prosthodont Soc* 1998;42:547-558.
  22. Cai Z, Shafer T, Watanabe I, Nunn ME, Okabe T. Electrochemical characterization of cast titanium alloys. *Biomaterials* 2003;24:213-218.
  23. Iijima D, Toneyama T, Doi H, Hamanaka H, Kurosaki N. Wear properties of Ti and Ti-6Al-7Nb castings for dental prostheses. *Biomaterials* 2003;24:1519-1524.
  24. Wang K. The use of titanium for medical applications in the USA. *Mater. Sci. Eng* 1996A;213:134-137.
  25. Long M, Rack HJ. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. *Biomaterials* 1998;19:1621-1639.
  26. Niinami M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Mater. Sci. Eng* 1998A;243:231-236.
  27. Hanawa T. Characterization of surface films formed on titanium in electrolytic solutions. *J Jpn Soc Dent Mater Dev* 1989;8:832-844.
  28. 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.
  29. 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.



30. Niinomi M. Fatigue performance and cyto-toxicity of low rigidity titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr. *Biomaterials* 2003;24:2673-2683.
31. 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.
32. 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.
33. Buser D, Schenk RK, Steinemann S, Fiorellini JP, Fox CH, Stich H. Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants. A histomorphometric study in miniature pigs. *J Biomed Mater Res* 1991;25:889-902.
34. Schreckenbath JP, Marx G. Characterization of anodic spark-converted titanium surfaces for biomedical applications. *J Mater Sci: Mater Med* 1999;10:453-457.
35. 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.
36. 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.
37. von Recum AF. New aspects of biocompatibility: 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;p297-302.
38. Kokubo T, Ito S, Sakka S, Yamamuro T. Formation of a high-strength bioactive glass-ceramic in the system MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *J Mater Soc* 1986;21:536-540.
39. Kim KN, Bae TS, So JM. Comparison on the calcium phosphate precipitation of NaOH-treated titanium and bioglass-ceramic CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. *J Korean Res Soc Dent Mater* 2001;28:247-252.

---

**Reprint request to:**

**Kwang-Yeob Song**, D.D.S., M.S.D., Ph.D.

Department of Prosthodontics, School of Dentistry, Chonbuk National University  
664-14 Dukjin-Dong, Dukjin-Ku, Jeonju, 561-756, Korea  
skydent@chonbuk.ac.kr

ABSTRACT

## EFFECT OF ELECTROLYTE CONCENTRATION ON THE SURFACE CHARACTERISTICS OF ANODIZED AND HYDROTHERMALLY-TREATED Ti-6Al-7Nb ALLOY

Tae-Yeob Jang, D.D.S., M.S.D., Kwang-Yeob Song, D.D.S., M.S.D., Ph.D.,  
Tae-Sung Bae, Ph.D.\*

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

**Statement of problem:** Ti-6Al-7Nb alloy is used instead of Ti-6Al-4V alloy that was known to have toxicity.

**Purpose:** This study was performed to investigate the effect of electrolyte concentration on the surface characteristics of anodized and hydrothermally-treated Ti-6Al-7Nb alloy.

**Materials and methods:** Discs of Ti-6Al-7Nb alloy of 20 mm in diameter and 2 mm in thickness were polished sequentially from #300 to 1,000 SiC paper, ultrasonically washed with acetone and distilled water for 5 min, and dried in an oven at 50°C for 24 hours. Anodizing was performed at current density 30 mA/cm<sup>2</sup> up to 300 V in electrolyte solutions containing  $\beta$ -glycerophosphate disodium salt hydrate ( $\beta$ -GP) and calcium acetate (CA). Hydrothermal treatment was conducted by high pressure steam at 300°C for 2 hours using an autoclave. All samples were soaked in the Hanks' solution with pH 7.4 at 36.5°C for 30 days.

**Results and conclusion:** The results obtained were summarized as follows:

1. After hydrothermal treatment, the precipitated HA crystals showed the dense fine needle shape. However, with increasing the concentration of electrolyte they showed the shape of thick and short rod.
2. When the dense fine needle shape crystals was appeared after hydrothermal treatment, the precipitation of HA crystals in Hanks' solution was highly accelerated.
3. The crystal structures of TiO<sub>2</sub> in anodic oxide film were composed of strong anatase peak and weak rutile peak as analyzed with thin-film X-ray diffractometry.
4. The Ca/P ratio of the precipitated HA layer was equivalent to that of HA crystal in Hanks' solution.

---

**Key words:** Ti-6Al-7Nb, Anodizing, Hydrothermal treatment