

## 양극산화 불꽃 방전에 의한 Ti 산화피막의 표면특성

송재주, 한병성<sup>1</sup>

순천청암대학, 전북대학교

### Characterization of Surface at Ti Oxide Films Converted by Anodic Spark Discharge

(Jae-Joo Song<sup>a</sup>, Byung-Sung Han<sup>1</sup>)

**Abstract:** This study was performed to investigate the surface properties of electrochemically oxidized pure titanium by anodic spark discharging method. Commercially pure titanium plates of 10×20×1[mm] in dimensions were polished sequentially emery paper. Anodizing was performed at current density of 76.2 [mA/cm<sup>2</sup>], application voltage of 290, 350, 400 [V] using a regulated DC power supply, which allowed automatic transition constant current when a preset maximum voltage has been reached. The Ti surface oxidized films was characterized by scanning electron microscope(SEM). The precipitation of HA(Hydroxyapatite) crystals on anodized surface was greatly accelerated by hydrothermal treatment. The concentrations of DL-α-Glycerolphosphate Magnesium(DL-α-GP-Mg) salt and Ca acetate in an electrolyte was highly affected the precipitation of HA crystals converted by Ti Anodized oxide films by Shape of Impulse Voltage

**Key Words :** Anodizing, Titanium, Oxide film, Scanning electron microscope(SEM), DL-α-GP-Mg, Impulse

### I. 서 론

티타늄은 우수한 내식성과 생체적합성을 가지며, 다른 금속재료에 비해 골 결합이 빠르고, 치과용 임플란트와 외과용 생체재료에 요구되는 적절한 기계적 성질이 우수하다. 따라서 생체 매식 후 안정된 상태로 골과의 고정을 증진시키기 위해 재료의 선택, 표면의 변형, 디자인 변형 등의 방법을 시도하여 왔다. 그러나 골 내에서는 화학적인 결합이 아니라 기계적인 연결이므로, 힘 전달에 있어서 적당히 거친 표면을 가지고 있을 때 골 밀착이 좋았다. 따라서, 골 전도성 개선의 필요성과 응력 분산에 유리한 피막층 형성이 요구되며, 이러한 생체적합형 티타늄에 대한 다양한 표면 처리법이 연구되고 있다. Hydroxyapatite(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ca : 수산화인회석)를 생체 활성재료에 코팅하는 방법은 티타늄의 기계적 성질과 HA의 골 전도성을 위해 필요로 한다. 하지만 초고온의 플라즈마로 용사 처리하는 과정에서 HA결정의 상당 부분이 무정형이나 불안정한 구조로 변화된다. 또한, 생체 매식 후에는 피막층의 금속이온 유출과 용해가 일어나거나 피막층과 하부 기판사이 결합계면에서 미세 균열진전이 일어나 피막의 파괴가 일어나는 문제점을 보인다[1]. 그러므로 HA를 피막한 것과 유사한 효과를 가지면서도 균열진전이 일어나지 않는 방법으로서, 알칼리 금속이온을 함유하는 전해질 수용액 중에서 처리하는 방법 및 유사체액 중에서 전기화학적으로 처리하는 방법이 연구되었다[2].

본 연구는 순 티타늄을 DL-α-GP-Mg(Glycerolphosphate Magnesium) salt와 Ca를 함유하는 전해질 수용액속에서 임펄스 전압의 형태를 다르게 인가하여 불꽃방전에 의해 양극산화처리 하였다. 다공질 피막을 형성한 것은 요철구조에 의한 기계적 결합과 HA에 의한 화학적 결합을 유도하기 위한 것이며, 골과의 밀착성이 좋아 질 수 있음을 이렇게 산화된 Ti 피막의 표면특성을 조사(SEM)를 통하여 실험, 입증하였다.

### II. 실험

티타늄 실험재료는 두께 1[mm]의 순 티타늄 판을 10×20[mm]의 크기로 절단하고 표면을 #600, #800, #1000의 Emery Paper로 연마한 다음 증류수, 알콜 및 아세톤 용액으로 각각 5분간 순차적으로 초음파로 세척하여 건조하여 사용하였다. 수용액은 DL-α-GP-Mg(0.02 [mol])을 3.887[g]과 Ca(0.2[mol]) 31.64[g]을 증류수 1000[ml]와 혼합하고 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 조금 넣고 완전히 녹을 때까지 30분 이상 Stirrer를 이용하여 회전시켜 혼합하였으며, 수용액은 5[°C]정도에서 냉장보관 후 사용하였다.

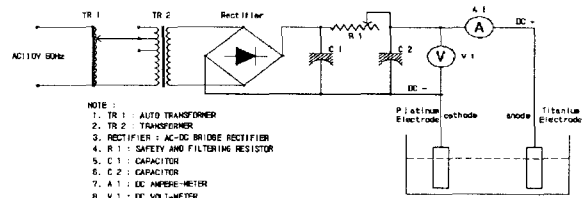


Fig. 1. Schematic illustration of the anodizing apparatus.

실험은 Fig. 1과 같은 직류 정전원 공급장치로 양극에는 시편을 음극에는 백금판을 결선하고, 실험 용기속에 수용액을 넣고 Plate Stirrer를 이용하여 계속 회전시켜 주었다. 공급전원은 임펄스형태로 출력되는 Electrode Polarity 변환기의 전압과 전류를 인가하였다. 각 시료에 대한 실험조건은 전류밀도를 최대 76.2[mA]으로 일정하게 유지하고, 임펄스전압의 크기 및 유지시간을 표 1과 같이 인가하였다. 실험은 임펄스 전압의 형태에 따라 Table.1과 같이 3개의 샘플로 분류하였다.

Table 1. Classified of Impulse Voltage and Time

Specimen No	Impulse	
	Voltage[V]	High/Low Time[ms]
1	290	1000/1
2	350	1/50
3	400	1/50

시편은 수용액 속에 높이 20[mm] 중 10[mm] 부분만 넣어 산화시켰으며, 나머지부분은 수용액과 전극부분을 절연하기 위해 테이핑 처리하였다.

실험은 Fig.2와 같이 수행하였으며, Ti이 완전 산화되어 더 이상 전류가 흐르지 못하는 시간까지 산화피막을 형성하였는데, No.1은 10분, No.2는 20분, No.3는 22분이 소요되었다. 실험 후에는 Scanning Electron Microscope (SEM-주사전자현미경)을 이용하여 Ti 표면의 다공질 피막이 형성된 요철구조 형태를 관찰하였다.



(a) Ti Specimens (b) Experimental Apparatus  
Fig. 2 A view of Ti Anodizing Experiments

피막층의 원소량을 에너지 분산 X-선 스펙트럼 (EDX)으로 조사하였으며, 피막층에 존재하는 원소의 결정구조를 thin-film 분석 장치가 부착된 X-선 회절기(Dmax III-A)로 분석하였다.

### III. 실험 결과

Fig. 3은 DL- $\alpha$ -GP-Mg와 Ca가 혼합된 전해액속에서 양극산화 불꽃방전 처리한 피막과 300°C에서 열수처리한 피막의 SEM 사진이다. 양극산화 불꽃방전 처리로 직경 1~4[ $\mu$ m] 범위의 표면에 미세 기공이 생성된 형태를 보였다. 임펄스 인가시간에 따른 영향보다는 Impulse 전압의 크기에 따라 열수처리한 표면에서의 HA 결정의 석출[3,4]되는 양상의 차이를 보였다.

시료 No.1(290[V]인가)에서는 HA의 결정이 가늘고 긴 침상으로 석출되었고, No.2(350[V]인가)의 경우에는 HA 결정이 조금 크게 석출되어 나타났으며, 임펄스 전압이 더욱 높아지는 시료 No.3(400[V]인가)의 경우에는 HA 결정의 조대화와 함께 미세 침상 결정의 석출이 증가되는 양상을 보였다.

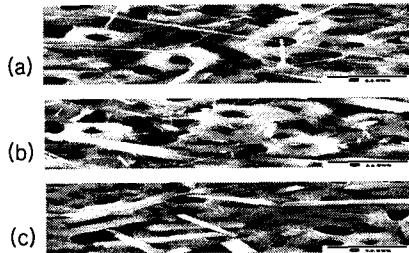


Fig.3 SEM images(a),(b),(c) Specimens of the anodized surface and hydro-thermally treated surface

Fig. 4는 양극산화전의 Ti 형태그룹(a), DL- $\alpha$ -GP-Mg 0.02[mol/l], Ca 0.2[mol/l]을 함유하는 전해액속에서 양극산화 불꽃방전 처리한 형태그룹(b), 양극산화 불꽃방전 처리 후 300°C의 수증기압 분위기에서 2시간 동안 열수처리한 형태그룹(c)의 X-선 회절 분석 결과이다. 미처리 된 시료 (a)에서는 순수한 Ti의 피크(■ : substrate-Ti)만 관찰되었지만, 양극산화 불꽃방전 처리한 시료의 피막층(b)에서는 Ti 피크 이외에도 anatase 상의 TiO<sub>2</sub> 피크(● : anatase -TiO<sub>2</sub>)와 소량의 HA가 관찰되었다[5].

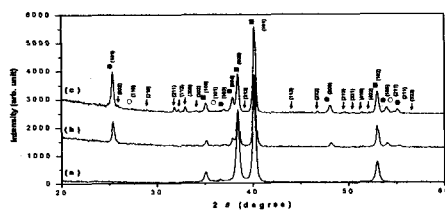


Fig. 4 XRD spectra were measured on the untreated(a), anodized(b), and hydrothermally treated(c) surface. (■ : substrate (Ti), ● : anatase (TiO<sub>2</sub>), ↓ : Hydroxyapatite)

양극산화 불꽃방전 처리 후 열수처리한 피막층(c)에서는 HA 결정의 피크 (↓ : Hydroxyapatite)가 다량 검출되었다. 한편, Table 2는 DL- $\alpha$ -GP-Mg + Ca 용액속에서 양극산화 처리한 Ti 표면의 원소를 분석한 결과이다. 양극산화된 표면의 성분이 O, Ca, P, C 그리고 Ti로 이루어진 것을 확인할 수 있으며 양극산화 처리를 통하여 표면에 Ca와 P가 흡착된 것을 알 수 있었다. Ca/P의 비가 Hydroxyapatite의 원자비(1.67)과 거의 유사하였다.

Table 2. Composition of surface oxide films (at%)

Specimens	Ti	O	Ca	P	Mg	C	O/Ti	Ca/P
1	29.01	53.80	4.19	2.54	5.43	10.46	1.85	1.65

### IV. 결론

본 연구에서는 임플란트 재료인 순 Ti를 DL- $\alpha$ -GP-Mg와 Ca를 함유하는 전해액으로 양극산화 불꽃방전 처리하고 300°C의 증기로 열수처리를 시행하여 표면에 HA 결정의 석출을 유도하였으며, 인가전압의 임펄스의 크기와 시간이 피막의 표면 특성에 미치는 영향에 관하여 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전해질 수용액(DL- $\alpha$ -GP-Mg와 Ca)중에서 290-400V의 임펄스전압을 인가하여 처리했을 때 전압이 높고 임펄스 시간이 짧은 충격성인 경우가 다공질 피막형성에 유리하였다.
2. 양극산화에 의한 피막층에서는 anatase 상의 TiO<sub>2</sub> 피크가 관찰되었으며, HA 결정이 조대화되며 침상 결정의 석출이 증가하는 경향을 보였다.
3. X선 회절 분석 결과 열수처리한 Ti 표면 산화층에서 생성된 TiO<sub>2</sub>는 피막에 안정화를 이루어 생체내에서 임플란트 표면으로서 더욱 유리하게 작용할 것으로 사료된다.

### Reference

- [1]. Lemons JE. "Hydroxyapatite coating", *Clin Orthop*. 235, P220-223, 1988.
- [2]. Kokubo. T, Mijaji. F, Kim. HM, Nakamura. T, "Spontaneous apatite formation on chemically surface treated Ti", *J Am Ceram Soc*. 79, P1127-1129, 1996.
- [3]. Schreckenbath. JP, Marx. G "haracterization of anodic spark-converted titanium surfaces for biomedical applications", *J Mater Sci: Mater Med*. 10, P453-457, 1999.
- [4]. 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*. 20, P1587-1594, 1999.
- [5]. Mattsson. L, Rolander. U. "Structure and morphology of anodic oxide films on titanium technique and electron microscopy", Gothenburg Institute of Physics Report, No.12 GIPR, P264-267, Göteborg, Sweden, 1985.
- [6]. Chung. HW, Won. DH, Bae. TS, Lee. MH. "Effect of potassium hydroxide treatment of titanium implant on the precipitation of calcium phosphate & tissue compatibility", *J Korean Res Soc Dent Mater*. 28, P223-233, 2001.