

## 양극산화와 열수처리한 니오비움 금속의 표면특성

원대희\* · 김영순\*\* · 윤동주\*\*\* · 이민호 · 배태성†

전북대학교 치과대학 치과생체재료학교실 및 구강생체과학연구소

\*투엠 생체재료연구소

\*\*전북대학교 공과대학 화학공학과 박막실험실

\*\*\*순천대학교 산학협력중심대학 육성사업단

## Surface Characterization of Anodized and Hydrothermal Treated Niobium Metal

Dae-Hee Won\*, Young-Soon Kim\*\*, Dong-Joo Yoon\*\*\*, Min-Ho Lee and Tae-Sung Bae†

Dept. of Dental Biomaterials and Institute of Oral Bioscience, School of Dentistry,  
Chonbuk National University, Jeonju, Jeonbuk, 561-756, Korea

\*Biomaterials Institute, 2M, Co., Chonbuk National University, Jeonju, Jeonbuk, 561-756, Korea

\*\*Thin Film Technology Lab, School of Chemical Engineering, Chonbuk National University,  
Jeonju, Jeonbuk, 561-756, Korea

\*\*\*Fostering Project Corps of Industrial-Academic Cooperation Centered University,  
Suncheon National University, Suncheon, Jeonnam, 540-742, Korea

(2005년 1월 10일 받음, 2005년 2월 14일 최종수정본 받음)†

**Abstract** This study was performed to investigate the surface properties of electrochemically oxidized pure niobium by anodic oxide and hydrothermal treatment technique. Niobium specimens of 10 mm×10 mm×1.0 mm in dimension were polished sequentially from #600, #800, #1000 emery paper. The surface of pure niobium specimens was anodized in an electrolytic solution that was dissolved calcium and phosphate in water. The electrolytic voltage was set in the range of 250 V and the current density was 10 mA/cm<sup>2</sup>. The specimen was hydrothermal treated in high-pressure steam at 300°C for 2 hours using an autoclave. And all specimens were immersed in the in the Hanks' solution with pH 7.4 at 37°C for 30 days. The surface of specimen was characterized by surface roughness, scanning electron microscope(SEM), energy dispersion X-ray analysis(EDX), X-ray photoemission spectroscopy(XPS) test. The value of surface roughness was the highest in the anodized sample and 0.41±0.04 μm. The results of the SEM observation show that oxide layers of the multi porosity in the anodized sample were piled up on another, and hydroxyapatite crystal was precipitate from the surface of the hydrothermal treated sample. In the XPS analysis, O, Nb, C peak and small amounts of N peak were found in the polished specimens while Ca and P peak in addition to O, Nb, C and peak were observed in the hydrothermal treated sample.

**Key words** anodized, hydrothermal treated, niobium, XPS.

### 1. 서 론

인간의 생활수준 향상과 고령화로 인하여 치과 영역에서 임플란트에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 임플란트 재료로서 여러 가지 금속이 사용되고 있지만, 그 중에서 티타늄과 티타늄 합금이 우수한 기계적 성질과 좋은 생체적합성 때문에 가장 많이 사용되고 있으며 이러한 티타늄 합금에 대하여 많은 연구자들에 의해 활발한 연구가 이루어지고 있다. 그 밖의 임플란트 생체재료로

서 IVa족과 Va족이 합금의 형태로 많이 사용되고 있으며 바나듐을 제외한 지르코늄, 하프늄, 니오비움, 탄탈륨 등은 생체적합성이 우수한 재료이지만,<sup>1)</sup> 이들에 대한 연구는 그다지 많지 않다.

임플란트 재료로서 티타늄은 티타늄 합금은 주로 Ti-6Al-4V으로 이 재료에 대한 연구가 주로 이루어져 왔다.<sup>2)</sup> 그러나 최근에는 바나듐에 대한 독성 문제로 인하여 β상 원소인 바나듐 대신에 니오비움을 첨가한 Ti-6Al-7Nb 합금,<sup>3)</sup> 탄탈륨을 첨가한 Ti-6Al-13Ta 합금에 대한 연구가 진행되고 있으며,<sup>4)</sup> 또한 알루미늄에 대한 독성 등의 우려 때문에 알루미늄을 지르코늄으로 대체한 Ti-13Zr-13Nb

†E-Mail : bts@chonbuk.ac.kr

에 대한 연구가 진행되어왔다.<sup>5)</sup>

임플란트 재료로 사용되고 있는 티타늄 및 티타늄 합금은 골전도성 개선을 위하여 여러 가지 표면처리방법 등이 알려져 있다. 생체활성을 부여하기 위해 하이드록시아파타이트 분말을 초고온의 플라즈마로 표면에 용사하는 방법 등이 적용되었으나 이는 플라즈마로 HA 분말을 용해 분사하는 과정에서 상당부분이 무정형이나 불안정한 구조로 변화되어 매식 후에 피막이 용해되거나 박리되는 문제점이 보고되었다.<sup>6,7)</sup> 이러한 이유로 최근 박리가 일어나기 어려운 피막 층을 형성하는 표면처리법으로서 알칼리 금속 이온을 함유한 전해질 수용액에 침적하는 방법,<sup>8-10)</sup> 이온빔을 이용하여 칼슘 이온을 임플란트 표면에 주입하는 방법,<sup>11,12)</sup> 다공성과 부식저항성을 개선하기 위해 전기화학적으로 처리하는 방법,<sup>13,14)</sup> OH 라디칼을 형성하기 위한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리 방법,<sup>15-17)</sup> 이온 용출을 최소화하기 위해 HNO<sub>3</sub> 용액에 부동태 피막을 생성하는 방법,<sup>18-21)</sup> 표면적을 증가하여 결합력을 개선하기 위해 숏피닝과 샌드 블라스팅 처리 하는 방법<sup>22,23)</sup> 등이 검토되어 왔다.

본 연구에서는 Va족 금속인 순수 니오비움 금속에 대하여 임플란트 재료로서의 사용 가능성을 검토하기 위한 기초연구로서 순수 니오비움 금속 표면에 양극산화 및 열수처리를 통하여 다공질 피막을 형성한 다음, 표면에 형성된 피막의 형상, 표면 거칠기 및 표면에 존재하는 원소 및 전자결합에너지를 XPS 으로 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시편준비

상용 순수 니오비움(Nilaco Ltd, Japan) 금속을 가로 10 mm×세로 10 mm×두께 1.0 mm으로 절단하여, 각각의 시편을 #600, #800, #1000 emery paper로 순차적 연마를 하였으며, 증류수와 아세톤을 사용하여 5분간 초음파 세척한 후 건조하였다. 본 실험에 사용된 순수 니오비움 시편의 성분 함량을 Table 1에 나타내었다.

순수 니오비움 시편을 Table 2와 같이 2개의 그룹으로 나누어 실험을 하였다.

**Table 1.** Impurity contents of pure Nb metal

Element(wt.%)	Nb	Fe	Ta	C	O
Niobium plate	99.9	0.002	0.03	0.004	0.009

**Table 2.** Experimental on the this study of pure Nb metal

Code	Experimental
Group 1	anodized
Group 2	hydrothermal treated

### 2.2. 양극산화 처리

DC 정전원 장치(Kwang Duk FA, Korea)를 사용하여 양극에는 시편을, 음극에는 백금 판을 연결한 후 10 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 일정하게 유지하며 전압을 250 V까지 상승시켜서, Fig. 1과 펄스를 적용하여 양극산화 처리를 시행하였다. 양극산화 처리시 전해액으로는 표의 피막 층에 인산칼슘의 석출을 유도하기 위하여 증류수에 DL- $\alpha$ -glycerophosphate disodium salt 0.02 mol/l, calcium acetate 0.3 mol/l을 혼합하여 사용하였다. 양극산화 처리 후 시편을 전해액에서 꺼내어 수세 건조한 후 건조기에 보관하였다.

### 2.3. 열수처리

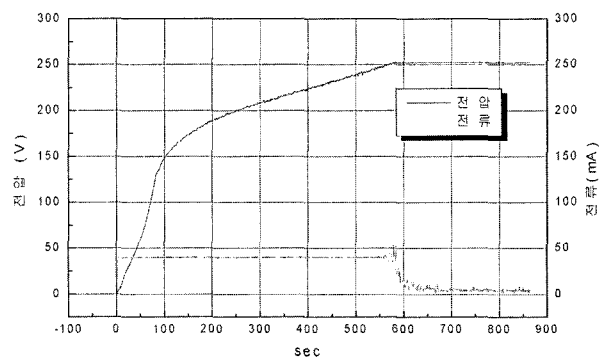
양극산화 처리한 시편을 오토크레이브(ISA-BC-0060-SS-05-SYS, Il Shin Eng. Korea) 장치에 시편과 증류수를 넣고 고온고압 수증기하의 300°C까지 온도를 가열한 후 2시간 유지하였다.

### 2.4. 표면 거칠기 측정

미처리 시편, 양극산화와 열수처리한 시편에 대한 표면거칠기는 표면조도측정기(Surfest SV-3000, Mitutoyo, Japan)를 사용하여 5회 측정 후 통계처리를 하였으며, 중심선 표면 거칠기(Ra) 값을 계산하였다.

### 2.5. 표면관찰

표면 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(JSM-5900, Jeoul)을 사용하여 가속전압 20 kV으로 표면을 관찰하였다. 각각 준비된 시편 시험편에 대하여 표면 피막 층에 존재하는 원소 및 이들 원소들의 결합 에너지를 측정하기 위해 X-선 광전자 분광기(ESCALAB 250, VG Scientific Ltd, England)를 사용하여 아르곤 분위기 하에서 Al K $\alpha$  X-선의 기준에너지 1486.6 eV으로, 0~1200 eV 까지 wide scan을 하였으며 이때 scan간격은 0.5로 하였다. 또한 니오비움, 산소 등에 대해서는 narrow scan



**Fig. 1.** Relationship voltage and current on anodizing treatment condition.

을 0.02 간격으로 하였으며, fitting 프로그램을 사용하여 Nb 3d와 O 1s에 대하여 분석을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 표면 거칠기

연마시편, 양극산화 및 열수처리한 시편에 대하여 중심선 표면 거칠기(Ra) 값을 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 연마한 시편의 거칠기 값은  $0.20 \pm 0.02 \mu\text{m}$ , 양극산화 처리한 시편에서는  $0.41 \pm 0.04 \mu\text{m}$ , 열수 처리한 시편에서는  $0.38 \pm 0.03 \mu\text{m}$ 의 값을 나타내었다.

임플란트 시편의 표면 거칠기가 골에 미치는 영향으로 Buser 등,<sup>24)</sup> Kurze 등<sup>25)</sup>은 임플란트의 표면이 거칠수록 골과의 결합력이 증가되고 골과의 접촉력도 커진다고 보고하였다. 본 연구에서는 양극산화 처리한 시편에서 가장 높은 표면 거칠기 값을 나타내었으며, 열수처리한 시편에서의 표면 거칠기 값이 양극산화보다 작게 나온 이유는 열수처리로 인해 표면에 작은 결정들이 석출한 것이라고 생각한다.

#### 3.2. SEM 관찰

니오비움 시편을 각 그룹별로 처리를 한 후 주사전자현미경을 사용하여 표면을 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 (a)는 연마 후 표면으로 거친 니오비움 표면이 관찰되었고, (b)는 250 V에서 양극산화 처리 후의 표면 사진으로 표면에 다공성의 많은 기공이 중첩되어 생성된 것이 관찰되었다. (c)는 양극산화 처리 후 300°C 고온 증기압 하에서 2시간 동안 열수처리 한 표면사진으로 표면에 작고 미세한 결정들이 석출되어 있는 것이 관찰되었다. 금속산화물의 표면은 대기 중 또는 수용액 속에서 물 분자와 직접 반응하여 수산화피막 층 내에 존재하는 Ca와 P가 고온 고압의 수증기속의 OH기와 반응하여 Hydroxyapatite 결정이 생성되

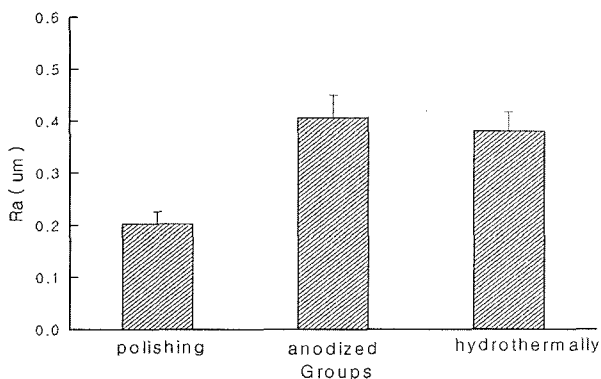


Fig. 2. Roughness of polishing, anodizing and hydrothermal treated of pure niobium metal at 10 mA/cm<sup>2</sup>, 250 V.

어 표면에 석출되었다고 생각된다. Ishizawa와 Ogino<sup>27)</sup>는 티타늄을 저 농도의 β-glycerophosphate와 Calcium acetate를 함유하는 수용액에서 양극산화 처리한 다음 300°C에서 고압 수증기로 열수처리를 시행하였을 때 티타늄 표면층에 아파타이트 결정의 석출양상이 관찰되었다고 하였으며, 이러한 결정들은 열수처리 조건과 전해질 조성에 의해 다양한 형태로 석출된다고 하였다. Choi 등<sup>28)</sup>은 칼슘과 인산염이 함유된 전해질 수용액에서 전류 밀도를 30 mA/cm<sup>2</sup>으로 고정하고 전압을 변화시켜 양극산화와 절연파괴에 의해 전기화학적 처리한 결과, 피막 형성은 270 V까지 전압이 증가함에 따라 피막의 셀 구조가 성장하여 안정한 피막이 성장된다고 하였다

Table 3은 각각의 시편에 대한 EDX 분석 결과로 모

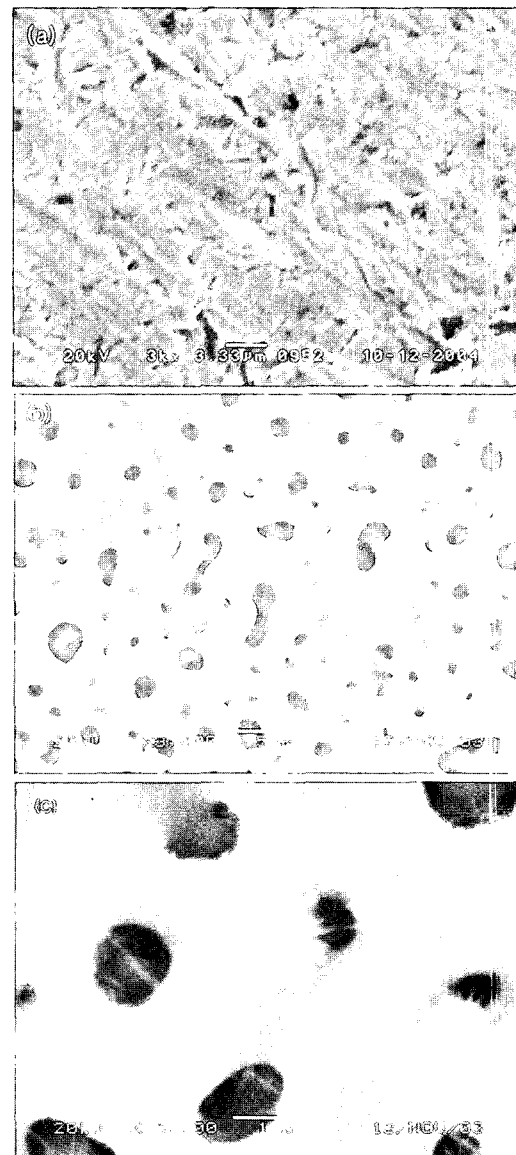


Fig. 3. SEM image of the pure niobium samples; (a) polishing, (b) anodized, (c) hydrothermal treatment

**Table 3.** EDX analysis of experimental samples after polishing, anodized, and hydrothermal treatment

Samples	Elements(wt.%)					
	Nb	O	Ca	P	Ca/P	
Group 1	54.19	37.05	7.56	1.20	6.30	
Group 2	44.77	42.14	11.05	2.04	5.42	

든 시편에서 Ca와 P의 원소가 존재하였으며, 양극산화 처리한 시편에서는 Ca와 P가 각각 7.56 wt.%, 1.20 wt.%를, 열수처리한 시편에서는 11.05 wt.%, 2.04 wt.%를 나타내었다. 양극산화 처리한 시편에서의 Ca/P 비는 6.30, 열수처리한 시편에서는 5.42를 나타내었다.

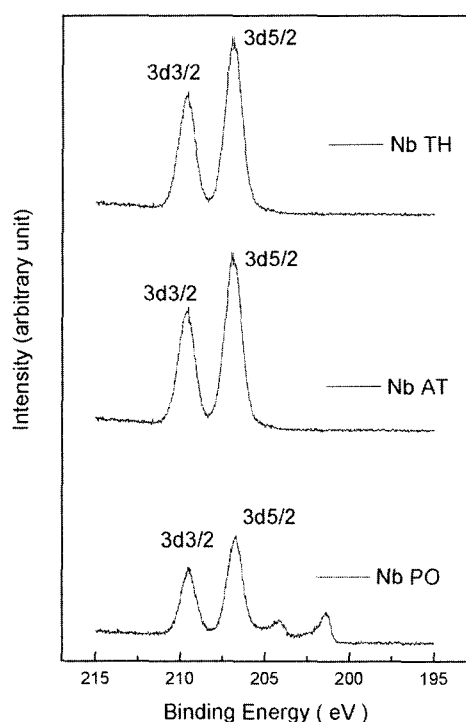
### 3.3. XPS 분석

Fig. 4는 시편의 표면에 대하여 XPS wide scan 스펙트럼 결과를 나타낸 것으로 표면 연마한 시편에서는 O, Nb, C 피크와 미량의 N 피크가 관찰되었고, 시편 내에 미량으로 들어있는 Fe, Ta 피크는 관찰되지 않았다. 양극산화 처리 시편에서는 O, Nb, C 피크 이외에 Ca와 P의 피크가 관찰되었다. 또한 양극산화 후 열수처리한 시편에서는 양극산화 처리 시편에서와 동일한 피크가 관찰되었다. 양극산화와 열수처리시 전해질 용액 속에 들어있는 Ca, P의 이온이 산화물 층과 반응으로 인해 표면에 흡착되어 Ca와 P가 검출되었으며, 이러한 이온의 흡착으로 인하여 골 전도성이 개선되리라 생각한다.

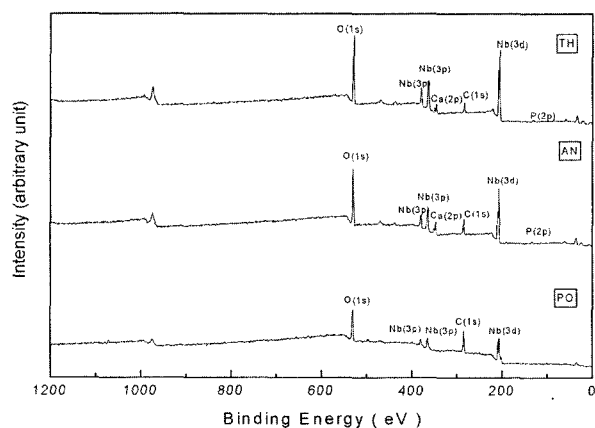
Fig. 5는 순수 Nb 금속 시편을 연마, 양극산화 및 열수처리 한 시편에 대하여 Nb 3d 스펙트럼이 207.4 eV 부근에서 관찰되었으며, narrow scan 분석을 한 결과 Nb 3d5/2 피크는 206.9 eV, Nb 3d3/2 피크는 210.2 eV에서 나타났다. 이들 두개의 피크는 순수 Nb 금속과 산소가 결합된 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 형태로 이루어졌다.

Fig. 6은 산소피크에 대하여 fitting 프로그램을 사용하여 분석한 것으로 H<sub>2</sub>O, OH, O<sup>2-</sup>(oxide) 등으로 3개의

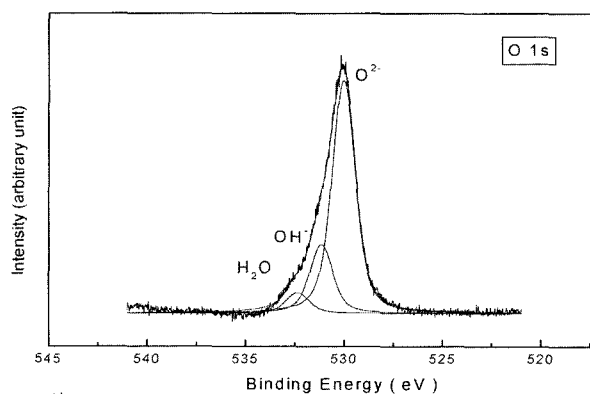
피크로 분리되어 나타났다. 또한 이들 스펙트럼에 대한 각각의 결합에너지는 530.0, 531.1, 532.2 eV 이었다. Table 4는 알려진 산화물들의 스펙트럼에 대한 결합에너지 값을 나타내었다. Olsson과 Landolt<sup>29)</sup>는 니오비움 합



**Fig. 5.** Narrow spectrum of the Nb 3d after surface modification. PO: polishing, AT: anodized treatment, HT: hydrothermal treatment.



**Fig. 4.** XPS spectrum of the pure niobium after modification. PO: polishing, AN: anodizing, HT: hydrothermal treatment.



**Fig. 6.** XPS curve fitting of the O 1s peaks of hydrothermal treatment sample.

**Table 4.** Published binding energy

Compound	Binding energy (eV)	Reference
H <sub>2</sub> O	533.1, 532.8, 533.3	30)
Ca(OH) <sub>2</sub>	531.2	30)
CaHPO <sub>4</sub>	531.6	30)
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	531.8	30)
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	530.6, 530.3, 530.2	30)
(PO <sub>4</sub> ,OH)	531.6	18)

금을 물속에 침적한 후 O 1s에 대한 narrow scan 스펙트럼을 분석한 결과, 3개의 피크, 즉 H<sub>2</sub>O, OH, O<sup>2-</sup>으로 분리되어 나타난다고 하였으며, Lee 등<sup>18)</sup>은 티타늄 합금을 알칼리와 열수 처리한 시편을 유사체액에서 침적한 후 표면에 나타난 O 1s에 대하여 분석결과, H<sub>2</sub>O, (PO<sub>4</sub>, OH) 산화물의 결합에너지가 각각 533.6, 531.6, 530.7 eV에서 나타났다. 이들 3개의 피크는 각각 H<sub>2</sub>O, OH, O<sup>2-</sup>(oxide)으로 생각되며, 이는 앞선 연구자들의 결과와 일치하는 경향을 보였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 임플란트 재료로서 사용 가능성을 평가하기 위해 순수 니오비움 금속에 칼슘과 인이 함유되어 있는 전해질 용액에서 양극산화 처리 및 고온 고압의 수증기하에서 열수처리를 실시하였다. 또한, 각 시편에 대하여 표면 거칠기, 표면의 구조, EDX 및 XPS 분석을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 표면 거칠기는 양극산화 처리한 시편에서 0.41 ± 0.04 μm으로 가장 높은 값을 보였다.
2. 표면구조는 양극산화처리 한 시편에서 다공성의 산화층이 증착되어 있었으며, 열수처리 한 시편의 표면에 Hydroxyapatite 결정이 석출되었다.
3. XPS 분석결과 연마한 시편에서는 O, Nb, C 피크와 미량의 N, Na 피크가 관찰되었고, 양극산화 처리와 열수 처리한 시편에서는 O, Nb, C, 피크 이외에 Ca와 P의 피크가 관찰되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학기술부 기초과학연구사업중 지방연구중심대학 육성사업인 헬스케어기술개발사업단의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. H. Matsuno, A. Yokoyama, R. Miyao, F. Sasoh, T. Kawasaki, M. Uo, S. Ohkawa, T. Sugawara, S. Kondo, F. Watari and J. J. Dent. Mater(Special Issue 33), **18**, 97

- (1999).
2. T. Kodama, J Stomatol Soc Jpn., **51**, 263 (1989).
3. M. F. Semlitsch, H. Weber and R. M. Streicher, Biomaterials., **13**, 781 (1992).
4. H. Hamanaka, H. Doi, E. Kobayashi, T. Nakano and T. Yoneyama, J Dent Mater(Special Issue 31), **17**, 88 (1998).
5. S. B. Goodman, J. A. Davidson, V. L. Fornasier and A. K. Mishra, J Appl Biomater., **4**, 331 (1993).
6. B. C. Wang, T. M. Lee, E. Chang and C. Y. Yang, J Biomed Mater Res., **27**, 1315 (1993).
7. K. Hayashi, T. Inadome, T. Mashima and Y. Sugioka, J Biomed Mater Res., **27**, 557 (1993).
8. T. Kokubo, F. Mijaji, H. M. Kim and T. Nakamura, J Am Ceram Soc., **79**, 1127 (1996).
9. W. Q. Yan, T. Nakamura, M. Kobayashi, H. M. Kim and F. Mijaji, J Biomed Mater Res., **37**, 267 (1996).
10. H. W. Chung, K. H. Choi, M. H. Lee and T. S. Bae, J Korean Res Soc Dent Mater., **26**, 269 (1999).
11. T. Hanawa, H. Ukai and K. Murakami, J Electron Spectrosc., **63**, 347 (1993).
12. T. Hanawa, H. Ukai, K. Murakami and K. Asaoka, Mater Trans JIM., **36**, 438 (1995).
13. P. Ducheyne, W. Van Raemdonck, J. C. Heughebaert and M. Heughebaert, Biomaterials., **7**, 97 (1996).
14. S. Ban and S. Maruno, Biomaterials., **16**, 977 (1995).
15. B. Walivaara, I. Lundstrom and P. Tengvall, Clin Mater., **12**, 141 (1993).
16. J. Pan, D. Thierry and C. Leygraf, J Biomed Mater Res., **30**, 393 (1996).
17. P. Tengvall, H. Elwing, L. Sjoqvist, I. Lundstrom and L. M. Bjursten, Biomaterials., **10**, 118 (1989).
18. B. H. Lee, Y. D. Kim and K. H. Lee, Biomaterials., **24**, 2257 (2003).
19. R. N. S. Sodhi, A. Weninger, J. E. Davies and K. Sreenivas, J Vac Sci Technol., **A9**, 1329 (1991).
20. R. Hazan, R. Brenner and U. Oron, Biomaterials., **14**, 570 (1993).
21. D. V. Kilpadi, J. E. Lemons, J. Liu, G. N. Raikar, J. J. Weimer and Y. Vohra, Int J Oral Maxillofac Implants., **15**, 219 (2000).
22. C. M. J. M. Pypen, H. Jr Plenk, M. F. Ebel, R. Svager and J. Wernish, J Mater Sci Mater Med., **8**, 781 (1996).
23. J. C. Keller, C. M. Stanford, J. P. Wingtman, R. A. Draughn and R. Zaharias, J Biomed Mater Res., **28**, 939 (1994).
24. D. Buser, T. Nydegger and T. Oxaland, J Biomed Mater Res., **45**, 75 (1999).
25. P. Kurze, W. Krysmann and H. G. Schneider, Cryst Res Technol., **21**, 1630 (1986).
26. T. Morimoto and H. Naono., Bull Chem Soc Jpn., **46**, 2000 (1973).
27. H. Ishizawa and M. Ogino, J Biomed Mater Res., **29**, 65 (1995).
28. W. H. Choi, Y. S. Lee, D. H. Kim, Y. H. Kwon and T. S. Bae, J Korean Res Soc Dent Mater., **30**, 47 (2003).
29. C. O. A. Olsson and D. Landolt, Corro Sci., **46**, 213 (2004).
30. C. D. Wagner, A. V. Naumkim, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, C. J. Powell and J. R. Jr. Rumble. NIST standard reference database 20, (2000).