

양극산화에 의해 CP Ti와 Ti-10Ta-10Nb 합금 표면에 형성된 산화 피막의 형상 및 표면 특성

김현승 · 이광민[†] · 이도재 · 박상원* · 이경구**

전남대학교 신소재공학부 및 기능성 표면공학연구소

*전남대학교 치의학전문대학원 보철학교실, **타이타늄·특수합금부품개발지원센터

Surface Characteristics of Oxide Film Prepared on CP Ti and Ti-10Ta-10Nb Alloy by Anodizing

Hyun-Seung Kim, Kwang-Min Kee[†], Doh-Jae Lee, Sang-Won Park* and Kyung-Ku Lee**

School of Materials Science and Engineering, Research Institute for Functional Surface, Chonnam National University

*Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Chonnam National University

**R & D Center for Titanium and Special Alloys

(2006년 12월 6일 받음, 2006년 12월 29일 최종수정본 받음)

Abstract In the present study, we investigated the formation of self-organized nanostructure oxide layers on CP Ti and Ti-10Ta-10Nb alloy in an electrolyte of 1 M phosphoric acid and 1.5 wt% Hydrofluoric acid. The morphology of oxide film on substrate was observed using scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The surface roughness of titanium oxide film was analyzed by atomic force microscopy and the crystalline of specimen was investigated using X-ray diffractometer. The results of this study showed that well-aligned titanium oxide nanotubes are formed with diameter of approx. 100 nm and length of approx. 500 nm with CP Ti. However, it is clear that TiTaNb alloy highly irregular structure with various diameters. Transmission electron microscope investigations show that the specimens were confirmed as amorphous. Such titanium oxide nanotubes are expected a well-adhered bioactive surface layer on titanium substrate for orthopedics and dental implants.

Key words Anodizing, Titanium oxide, Ti-10Ta-10Nb alloy, Nanotube.

1. 서 론

타이타늄 및 타이타늄 합금은 우수한 기계적 성질, 내식성 그리고 표면특성에 기인한 생체적합성 때문에 정형외과와 치과 분야의 임플란트 재료로서 결손 부위를 대체하기 위해 임상에 널리 이용되고 있다. 이러한 성질은 표면에 빠르게 형성되는 표면 산화층에서 기인하는 것으로 대기중에서 자연적으로 생성되는 산화층은 화학적으로나 열역학적으로 안정한 TiO_2 가 주를 이루고 있다. 그러나 이러한 산화층은 생체내에서 불활성을 나타내기 때문에 생체에는 적합하지만 골과의 화학적 결합에 의해 골형성을 적극적으로 유도하지 못함으로써 치유 기간이 긴 것으로 알려져 있다.¹⁾ 따라서 치유기간 단축을 위하여 피막층의 생체활성에 관한 연구와 골전도성 개선을 위한 각

종 연구가 이루어져왔으며,²⁾ 임플란트의 표면 특성은 임플란트와 골조직의 반응에서 중요한 역할을 함으로써 타이타늄 임플란트 표면 처리 방법에 대한 연구가 지속되고 있다.

이중 최근 주목을 받고 있는 표면 처리 방법으로서 양극산화법은 전기 화학적 처리 방법의 하나로 비교적 간단한 공정 조건에서 타이타늄 표면에 산화 피막을 형성하는 것으로³⁾ 타이타늄 표면에 얇고 거칠고, 두꺼운 다공성의 산화 피막을 형성 시킴으로써 골과의 결합력을 향상시킬 수 있고, 금속 이온의 방출을 억제하고, 부식 저항을 증가시켜 안정성을 부여하므로 타이타늄 임플란트의 새로운 표면 처리방법으로 연구가 진행되고 있다.

또한, 양극산화에 의해 표면에 형성된 다공성 구조는 임플란트 식립시 골과 접촉면적을 증가시키고, 골 단백질과 같은 골 재생에 관여하는 인자들을 골 내에 장기간 전달할 수 있는 전송수단으로 이용할 수 있다고 하였다.⁴⁾ 나노 크기의 기공에 관하여 골 반응에 대한 연

[†]Corresponding author

E-Mail : kmlee@chonnam.ac.kr (K.-M. Lee)

구는 매우 적으며, McAlarney 등⁵⁾은 양극산화가 열산화보다 다공성의 표면을 잘 형성한다고 하였고, 나노 크기의 불규칙한 산화 피막이 뒤틀림 제거력(removal torque)을 증가시키는 이유일 수 있다고 하였다.⁶⁾ Choi 등⁷⁾은 blasting군과 oxidation군의 뒤틀림 제거력 측정결과 통계적 유의성은 없었으나 oxidation군의 평균값이 높게 관찰되었다.

따라서 임플란트 재료로 많이 사용되고 있는 Ti-6Al-4V 합금, Ti-6Al-7Nb 합금의 세포 독성 등의 문제점을 해결하기 위해, 본 연구 그룹에서는 세포독성이 거의 없고, 내산화성 또한 Ti 보다 우수한 것으로 보고된⁸⁾ Ta, Nb을 첨가하여 새로운 합금으로 개발한 Ti-10Ta-10Nb 합금을 양극산화법으로 표면 처리함으로써 나노 구조의 산화 피막을 형성하고 그에 따른 미세 형상, 결정 구조 및 산화층의 두께 등에 대해서 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 시편은 ASTM Gr2의 순수 타이타늄(CP Ti: commercially pure titanium)과 Ti-10Ta-10Nb 합금이다. CP Ti는 임플란트 전용 정밀 CNC(CINCOM L20VIII)로 가공하였으며, Ti-10Ta-10Nb합금 99% 이상의 순도를 지닌 각각의 원소를 무게비로 장입하여 소모식 진공 아크용해로(consumable Vacuum Arc Furnace)에서 VAR(Vacuum Arc Remelting)법으로 제조 후 가공하였다. 양극산화를 위해 시편은 직경 15 mm, 두께 1 mm의 디스크 형태로 제작되었으며, 아세톤, 에탄올 및 증류수로 각각 1시간씩 초음파 세척한 후 건조시켰다.

Fig. 1은 시편 표면에 산화 피막을 형성시키기 위한 장치 모식도로 양극에 시편을, 음극에 백금(3×4 mm) 판을 연결하였다. 음극과 양극간의 거리는 약 10 mm로 유지하였고, 전원 공급 장치는 DC power (Fine Power F-3005, SG EMD, Korea)를 이용하여 20 V 정전압으로 상온에서 10분간 양극산화를 실시하였다. 전해 용액은 증

류수로 1 M 인산(H₃PO₄)에 1.5 wt% 불산(HF)을 첨가하여 제조하였다. 양극산화 후 시편은 전해 용액에서 꺼내어 흐르는 물에 약 20분 정도 세척 후 1°C/min 승온 속도로 200°C에서 1시간 건조하였다.

양극산화 된 시편에 대한 피막 층의 형태학적 미세 구조는 진공상태에서 60초 동안 시편 표면을 백금으로 피복시킨 후 주사전자현미경(FE-SEM; field emission scanning electron microscope, S-4700, Hitachi, Japan)과 카본 코팅된 mesh grid를 이용하여 투과전자현미경(TEM: transmission electron microscope, JEM-2000 FXII, JEOL, Japan)으로 관찰하였으며, 피막 층의 성분 및 결정 상태를 분석하기 위해 CuK α target을 장착한 X-선 회절기(X-ray Diffractometer, Rigaku, Japan)를 사용하였다. 시편의 표면에 단색화된(monochromatic) X-ray를 조사하여 발생된 광전자(photoelectron)의 고유 결합에너지를 산정, 시편 표면의 화학적 조성 및 결합 상태를 광전자분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, MultiLab 2000 system, ThermoVG Scientific, U.K)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 순수 타이타늄과 Ti-10Ta-10Nb합금을 20 V 정전압 조건하에서 10분 동안 양극산화 후 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. Fig. 2에서 양극산화 후 CP Ti 표면에는 직경이 약 100 nm의 균일한 형상의 나노 튜브가 형성되었으며, Ti-10Ta-10Nb 합금은 $\alpha+\beta$ 형 합금으로 불산이 첨가된 전해액에서 서로 다른 에칭율을 나타냄으로써 표면 형상은 튜브와 고리 모양의 다소 복잡한 형상을 나타내었다. 나노 튜브형상의 산화피막의 두께는 CP Ti의 경우 약 500 nm를 나타내고 있으나, Ti-10Ta-10Nb 합금은 튜브와 고리 모양의 복합구조로 정확한 두께 측정이 어려웠다. Ti-10Ta-10Nb 합금 표면에 형성된 복합구조는 표면 처리 되지 않은 기계 가공면과 비교하였을 때 골과 임플란트의 골유착(osseointegration) 반

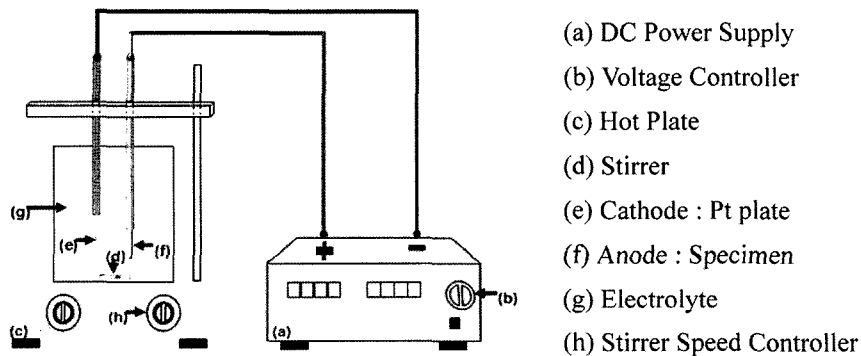


Fig. 1. Schematic diagram of anodic oxidation apparatus.

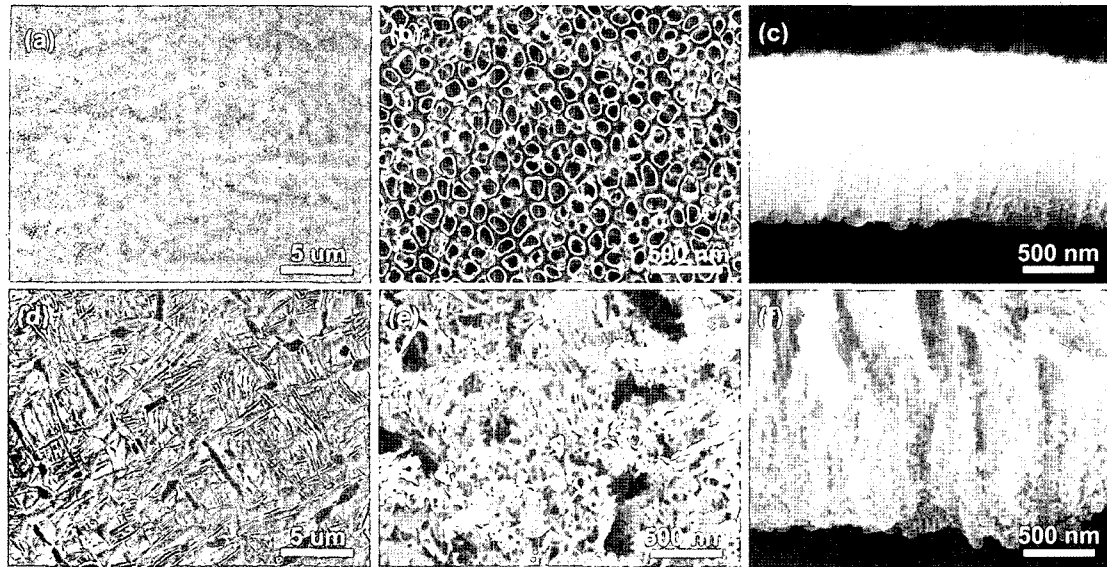


Fig. 2. FE-SEM images of oxide layer formed at 20 V for 10 min. in 1 M H_3PO_4 +1.5 wt.% HF : (a,b,c) CP Ti, (d,e,f) Ti-10Ta-10Nb alloy ; (a,d ; $\times 5,000$, b,c,e,f ; $\times 50,000$)

응에 가장 크게 영향을 미치는 인자로 알려져 있다.⁹⁾ 또한 임플란트의 성공을 위해서는 임플란트 자체의 기하학적 형태, 미세 표면 구조, 생체 적합성과 기술자의 임상 능력이 뒷받침 되어야 한다. 양극산화에 의한 표면 개질 방법은 시편의 형상과 관계없이 공정 변수의 선택에 따라 다양한 특성을 갖는 산화 피막을 형성할 수 있는데, 이는 전해질 조성, 온도, 전압 및 전류 밀도 등과 같은 공정 변수의 조절에 의해 산화 피막의 특성을 변화시켜 골유착 특성을 개선 할 수 있다. 표면에 형성된 기공 크기의 분포, 다공성, 결정 형태와 600 nm 이상의 표면 산화 피막의 두께가 골 반응에 영향을 줄 수 있고, 산화피막의 두께 증가는 표면의 형태 변화와 동반하여 나타난다.¹⁰⁾ 임플란트 표면 거칠기 또한 골과 임플란트 사이의 기계적인 결합 효과를 기대할 수 있으나, 일정한 수치 이상의 거칠기는 오히려 골 접촉율이 떨어져 골유착에 불리하다.¹¹⁾

따라서 임플란트의 표면 형상 이외의 다른 여러 중요한 조건을 생각해 볼 때 표면에 형성된 산화층의 특성과 결정 형태 등이 세포와의 반응성에 중요한 역할을 할 수 있다고 생각된다.

본 연구에서 Ti-10Ta-10Nb합금 표면에 형성된 산화 피막의 구조는 기존 타이타늄 합금에 대해서 양극산화법으로 형성된 구조¹²⁾와 상이한 것으로 골유착 반응에서 새로운 결과를 기대할 수 있을 것으로 판단되며, 이에 대한 나노 크기의 기공과 튜브 형상의 산화 피막의 특성과 생체 적합성에 관한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

Fig. 3은 X-ray 회절 시험 결과로 양극산화 후 CP Ti에서는 타이타늄 피크가 관찰되었고, Ti-10Ta-10Nb합금에

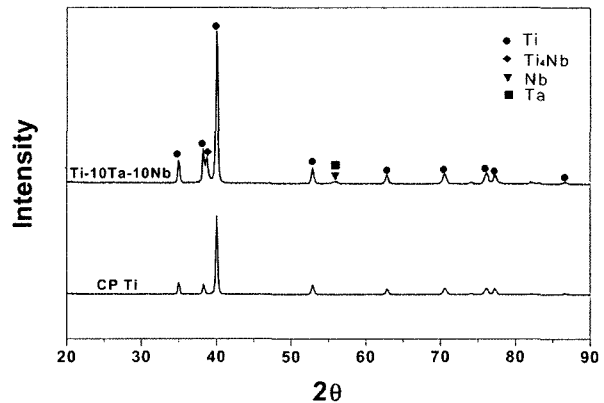


Fig. 3. XRD patterns of (a) CP Ti, (b) Ti-10Ta-10Nb alloy by anodizing at 20 V for 10 min.

서는 타이타늄과 첨가 원소, 그리고 화합물로 판단된 피크만 존재하였고, 타이타늄 산화피막에 해당하는 피크는 관찰되지 않았다. 정전압 조건에서 산화 피막은 얇은 두께로 형성되어 결정성을 검출 할 수 없다고 하였으나,¹³⁾ 무정형(amorphous) 구조 또는 미량 존재로 인한 피크의 검출이 되지 않은 것으로 판단되며, 산화피막의 형성과 결정구조에 대한 분석은 광전자분광기와 투과전자현미경으로 재분석하였다.

일반적으로 타이타늄 산화 피막의 결정 구조는 사용되는 전해질, 전류밀도, 시간등과 같은 공정변수의 조절과 후처리 공정에 의해 변화 될 수 있다. 타이타늄 산화 피막은 TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 등의 다양한 형태로 존재하며 TiO_2 가 일반적인 산화피막의 형태이다. TiO_2 산화

피막은 결정 구조에 따라 rutile, anatase와 brookite 등으로 존재하며, 무정형 구조가 가장 불안정하며, 결정 구조 중 두 종류 이상이 존재할 경우 생체적합성과 활성도가 좋게 나타났다.^{14,15)}

Fig. 4는 광전자분광기를 이용하여 분석한 결과로 일반적으로 spectra의 형태와 위치의 차이는 원소의 전자 결합에너지 차이에 의해 나타나는 것으로 동일한 원소일지라도 화학적 상태에 따라 spectra가 다르게 나타난다. Fig. 4에서 CP Ti 경우 금속상태일 때의 결합에너지는 454 eV며, 산화물 상태일 경우에는 TiO₂는 458.9 eV로 나타나는데, Fig. 4에서 나타난 Ti의 결합에너지는 458.7 eV로 TiO₂의 산화물 상태임을 알 수 있으며, Ti-10Ta-10Nb 합금에서는 Ta₂O₅와 Nb₂O₅형태의 산화물이 함께 나타났다. 또한 전해액에 포함된 불소가 관찰되었으며 튜브 형상의 산화피막 전체에 함유 여부는 추가 분석이 이루어져야 할 것이다. 이러한 불소 이온은 표면에서 조골세포의 증식으로 골유착을 증가시켜주는 것으로 보고되었으나¹⁶⁾ 정확한 메커니즘은 밝혀지지 않았다.

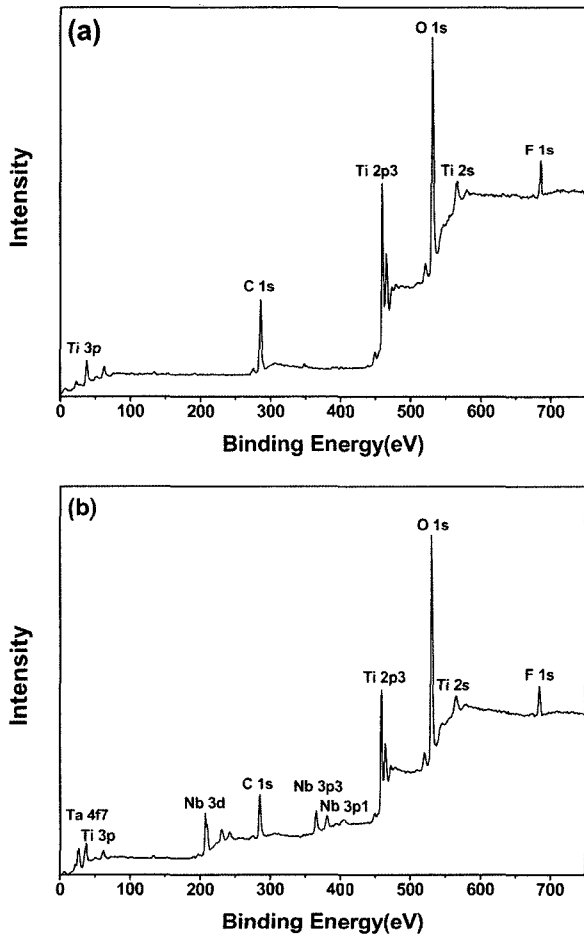


Fig. 4. XPS profiles of the anodized specimens at 20 V for 10 min. in 1 M H₃PO₄+1.5 wt.% HF: (a) CP Ti, (b) TiTaNb alloy.

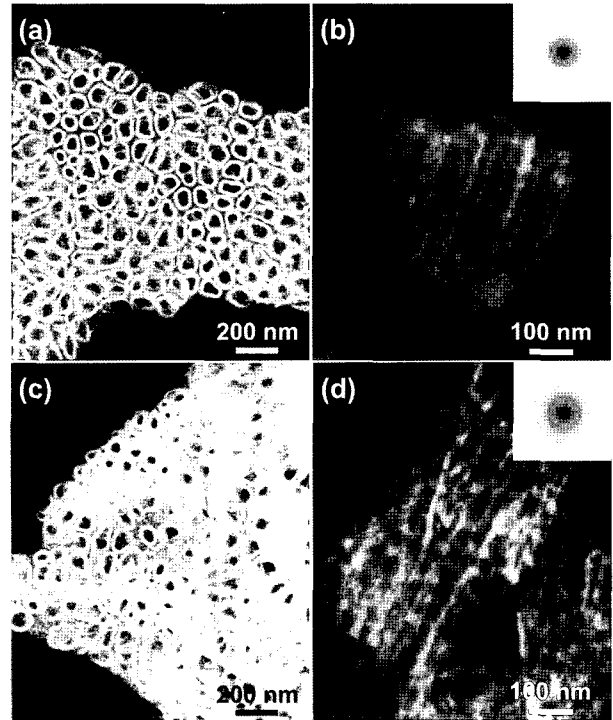


Fig. 5. TEM photographs of (a,b) CP Ti, (c,d) Ti-10Ta-10Nb alloy by anodizing at 20 V for 10 min(SADP; inserts).

Fig. 5는 20 V 정전압하에서 양극산화 후 CP Ti와 Ti-10Ta-10Nb 합금의 산화 피막을 투과전자현미경으로 관찰한 사진이다. 나노 튜브 형상의 산화 피막은 상부가 열린 모양을 나타내고 있으며, 회절패턴 분석 결과 양극산화 후 결정 형태는 무정형 구조를 두 시편에서 나타내고 있다. EDX 분석 결과 Ti-10Ta-10Nb합금의 첨가 원소인 Ta, Nb 관찰됨에 따라 무정형 형태의 Ti, Ta, Nb 산화 피막이 형성되어 있는 것으로 판단된다(Fig. 6). 또한 전해액에 포함된 F가 관찰되었으며, 다른 원소는 관찰되지 않았다. 따라서 표면에 형성된 산화 피막의 결정 구조와 표면 형상이 골형성에 미치는 영향에 대한 평가가 세포 배양과 동물실험을 통하여 이루어져야 할 것으로 사료된다. 또한 타이타늄 표면에 형성되는 산화피막에 영향을 미치는 공정변수와 그에 따라 나타나는 특성에 대해서도 지속적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 상온에서 양극산화를 통하여 CP Ti은 나노 튜브 형상의 산화 피막을 형성하였고, 새로이 개발된 Ti-10Ta-10Nb 합금 표면에서는 나노 크기의 복합구조를 갖는 산화피막을 형성하였다. 양극산화에 의한 타이타늄과 타이타늄 합금 표면에 형성된 나노 기공을 갖는 튜브 형상의 산화피막은 세포 반응에 영향을 주어 골

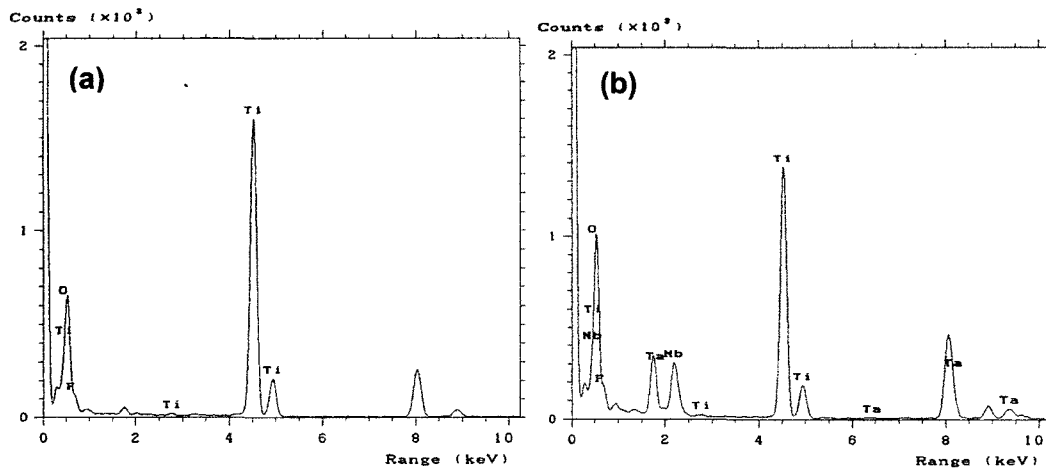


Fig. 6. EDX of oxide film formed on the surface of (a) CP Ti, (b) Ti-10Ta-10Nb alloy after anodizing at 20 V for 10 min. in 1 M $H_3PO_4 + 1.5 \text{ wt\% HF}$.

형성에 적합한 환경을 부여함에 따라 골유착이 증진될 것으로 사료된다. Ti-10Ta-10Nb 합금의 경우 임플란트 소재 적용시 표면에 형성된 산화피막은 순수 타이타늄에 비해 생체와 혈액내의 단백질들의 빠른 흡착을 유도하여 조골 세포들의 부착과 증식을 촉진 시켜 골유착을 증진 시킬 것으로 기대된다.

표면에 형성된 산화피막의 결정 구조는 무정형 구조로 나타났으며, 후처리를 통한 결정구조의 변화와 그에 따른 특성에 대한 평가 또한 이루어져야 할 것으로 판단되며, 양극산화에 의해 표면에 형성된 산화 피막의 특성과 성질에 대한 지속적인 연구와 임상적용을 위한 세포 배양과 동물 실험이 병행되어야 할 것으로 보인다.

참 고 문 헌

1. Y. Han and K. Xu, *J. Biomed. Mater. Res.*, **71A**, 608 (2004).
2. O. S. Kwon, J. S. Yue, H. H. Park, O. Y. Lee, M. H. Lee and K. H. Song, *J. Kor. Inst. Met.&Mater.*, **43**, 481 (2005).
3. B. Yang, M. Uchida, H. M. Kim, X. Zhang and T. Kokubo, *Biomaterials*, **25**, 1003 (2004).
4. Y. S. Hur, J. B. Park, Y. H. Kwon, Y. Herr, H. S. Kim, B. W. Cho and W. I. Cho, *Kor. Acad. Period.*, **33**, 499(2003).
5. M. E. McAlarney, R. Skalak, S. Kim, D. Neugroschl, E. S. Machlin, *J. Biomed. Mater. Res.*, **25**, 845(1991).
6. C. Larsson, P. Thomsen, B. O. Aronsson, M. Rodahl, J. Lausmaa, B. Kasemo and L. E. Ericson, *Biomaterials*, **17**, 605 (1996).
7. J. W. Choi, K. N. Kim, S. J. Heo, L. T. Chang, C. H. Han, H. G. Baek and Y. C. Choi, *Ann Wennerberg, The Kor. Acad. Prothedo.*, **39**, 71(2001).
8. Y. Okazaki, K. Kyo, Y. Ito and T. Tateishi, *Biomaterials*, **19**, 1621 (1998).
9. I. Olefjord and S. Hansson, *Eng, Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, **8**, 32 (1993).
10. Y. T. Sul, C. B. Johansson, K. Rosser and T. Albrektsson, *Biomaterials*, **23**, 491 (2002).
11. A. Wennerberg, *Int J Mach Tool Manuf.*, **38**, 657 (1998).
12. H. Tsuchiya, J. M. Macak, A. Ghicov, Y. C. Tang and S. Fujimoto, *Electrochimica Acta* (in press).
13. W. W. Son, Department of Dentistry, Kyungpook University, Master thesis (1999).
14. 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).
15. T. Y. Kim, W. W. Son, T. Y. Kwon, I. K. Kang and K. H. Kim, *J. Korean. Res. Soc. Dent. Mater.*, **29**, 253 (2002).
16. L.F. Cooper, Y. Zhou, J. Takebe, J. Guo, A. Abron, A. Holmen and J.E. Ellingsen, *Biomaterials*, **27**, 926 (2007).