

음극환원법에 의한 Pure Ti의 전기화학적 열수처리

송재주 · 김경선¹

순천청암대학 치위생과, ¹전북대학교 치과대학 치과생체재료학교실

색인: Titanium, 양극산화, 음극환원, Hydroxyapatite, 전기화학적 열수처리

1. 서론

Titanium은 우수한 내식성 및 생체적합성을 가지고 있어서 치과용 임플란트나 외과용 재료로서 많이 사용되고 있다. 그러나 부작용과 생체불활성 때문에 골과의 유착에 문제가 있다¹⁾. 따라서 본 연구에서는 Ti의 표면개질을 통한 Implant 표면에 산화피막을 생성하고, HA(Hydroxyapatite)를 석출시켜 생체적합성을 갖도록 하는 연구를 수행하였다. 연구방법으로는 순 Ti 표면에 균일한 다공질 피막을 형성하기 위해 수용액속에서 임펄스전압과 펄스주기 특성을 이용한 양극산화법을 적용하였다²⁾. 그리고 이렇게 양극산화 처리된 순Ti 표면에 생체 친화성을 갖는 HA석출을 유도하기 위해 Ca와

P를 첨가한 전해액에 음극환원법으로 전기화학적 열수처리를 수행하였다³⁾. 이때 가열온도와 가열시간의 변화가 HA석출 유도에 미치는 영향과 표면활성화 여부에 관하여 다양한 방법으로 조사하였다^{4,5)}. 또한, Ti 표면에 HA성분의 코팅으로 표면이 활성화 되는 정도를 조사하기 위해 유사체액에 3주간 침적하는 Hanks' 실험을 수행하였다⁶⁾. 이와 같이 실험에 의해 표면 생성된 Ti 표면의 미세구조 관찰로 산화피막(TiO₂) 결정구조를 분석하고, 골성분과의 유사성을 조사하며, Ca/P의 조성비를 관찰하여 표면활성도와 생체적합성을 연구하였다.

연락처: 송재주 우 540-743 전남 순천시 덕월동 224-9 순천청암대학 치위생과
전화: 061-740-7312 E-mail: jjaejoosong@chongam.ac.kr

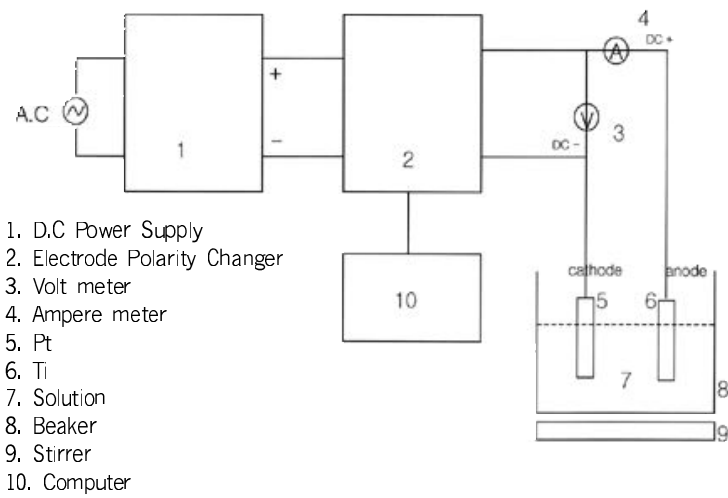


그림 1. Schematic illustration of the anodizing apparatus.

2. 연구 재료 및 방법

2.1 시편

실험에 사용된 모든 Pure Ti 시편은 두께가 1mm 이고 폭과 길이가 10×20 mm 판형재이며 표면은 #400~#1500의 SiC 연마지로 연마하였고, 표면에 부착된 기름이나 표면에 생성된 산화층을 제거하기 위해 질산-불산(HNO₃, HF)용액과 증류수로 세척한 후 항온조속에서 건조하여 사용하였다.

2.2 양극산화

〈그림 1〉은 임펄스전압을 펄스형태로 인가하여 양극산화 처리를 수행하기 위한 실험장치로서 DC전원 공급장치와 펄스장치(Kwangduck FA, Korea)로 구성되었다.

양극산화 실험은 모든 시편(A군 4개, B군 4개, C군 4개, D군 3개)에 적용하였으며, 수용액은 DL-α-GP-Mg(Glycerolphosphate Magnesium salt hydrate) 0.015 mol과 Ca(Calcium Acetate) 0.2 mol이다. 이 때 순 Ti 표면에 생성된 산화피막층의 탈락을 방지하고 빠른 시간에 양호한 양극산화 특성을 얻기 위해 펄스형태의 임펄스

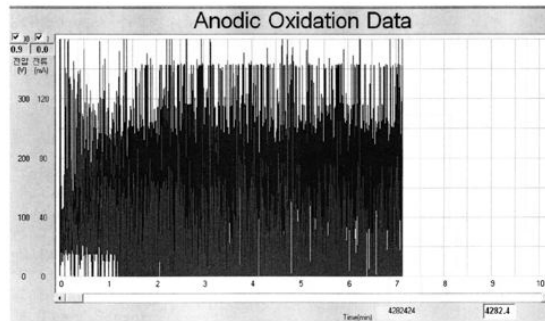


그림 2. A graphic of anodizing oxidation at impulse voltage 350 V, pulse cycle 10 mS

전압을 순 티타늄 표면에 인가하여 불꽃방전을 통한 표면개질 처리를 하였다. 최적의 임펄스 전압의 크기는 350 V 이고 펄스주기는 10 mS 로 〈그림 2〉와 같으며, 인가시간은 최대전압에서 약 5~6분 정도였다.

2.3 음극환원에 의한 전기화학적 열수처리

〈그림 3〉은 높은 온도와 가압상태에서 음극환원 처리 방법에 의해 전해액속의 P와 Ca를 Ti 표면에 흡착하여 HA석출을 유도하기 위한 전기화학적 열수처리장치 (Ilshin Autoclave Co, Ltd, Korea)이다.

전해액은 K₂HPO₄, CaCl₂ · 2H₂O, NaCl

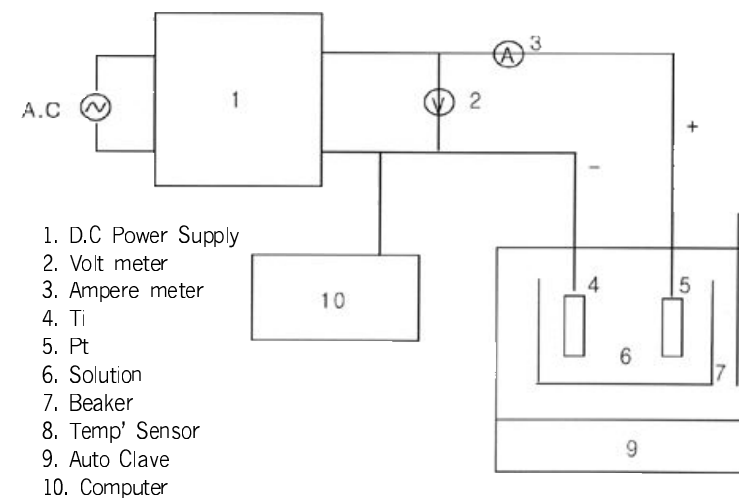


그림 3. Schematic illustration for cathodic reduction treatment by electrochemical hydrothermal treatment

표 1. Experiment using the method of cathodic reduction by variation of heating temperature & time

Specimens No	Auto clamp heating		Constant current [mA]	volt [V]
	Temp [°C]	Time [hrs]		
B11, C11	90	2	32	5
B12, C12, D12	120	2	32	5
B13, C13, D13	150	2	32	5
B14	X	X	X	X

Tris(Hydroxymethyl)-(CH₂OH)₃CNH₂ (Aminomethane) 등을 함유하는 pH 7.2의 수용액이다. 음극환원처리 가열온도는 90°C, 120°C, 150°C, 가열시간은 2시간이며, 실험에 적용한 시편은 〈표 1〉과 같으며, HA의 석출유무는 주사전자현미경(SEM-JSM 5800, JEOL, Japan)으로 관찰하였다.

2.4 Hanks' 용액 침적시험

순 Ti 시편 C11, C12, C13, D12, D13의 표면코팅에 의한 활성도와 두께를 조사하기 위해 유사체액인 HBSS(the human blood plasma Hanks' balanced salt solution-H2387, Sigma Chemicak Chemicak Co, USA)에 침적 실험하

였다. 유사체액은 3차증류수 1/l 에 Magnesium sulfate(MgSO₄) 0.09766 g/l, Calcium chloride dihydrate(CaCl₂·2H₂O) 0.185 g/l, Sodium hydrogen carbonate (NaHCO₃) 0.35 g/l 를 혼합하여 제조하였다. 실험은 36.5°C의 인큐베이터에 3주간 보관하였으며, 이온농도를 일정하게 유지하기 위해 3일마다 용액을 교환하며 실험을 수행하였다. 실험결과를 SEM을 이용하여 표면의 미세구조를 관찰하였으며 X-선회절기(XRD-Dmax III-A type, Rigaku, Japan)로 생성된 표면의 결정구조를 분석하였다.

3. 실험 결과 및 분석

3.1 양극산화에 따른 표면개질 특성

순 Ti 시편 모두를 수용액 DL-α-GP-Mg속에서 임펄스전압 350 V를 펄스주기 10 mS로 인가하여 불꽃방전을 이용하여 양극산화 하였다. 실험결과 표면개질의 특성이 양호하며 표면에 생성된 기공이 〈그림 4〉과 같이 Porous하게 관찰되는 최적의 조건이었다.

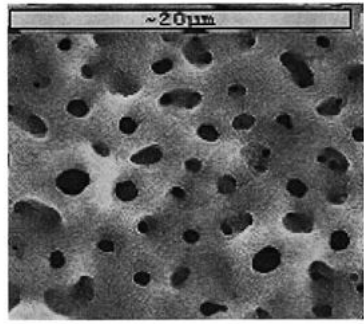


그림 4. SEM images of oxide films after anodization on condition of impulse voltage 350v, Pulse time 10ms.(A group specimens)

3.2 음극환원에 따른 HA석출 특성 및 분석

〈그림 5〉에서 (a), (b), (c), (d)는 〈표 1〉의 시편 B11, B12, B13으로 음극환원법을 적용하였다. 가열온도 90°C, 120°C, 150°C 상태에서 2시간 유지하여 전해액속에서 전기화학적으로 열수처리한 결과이다. 음극환원법에 의해 열수처리된 시편은 표면에서 HA결정의 석출을 보였다. 각 시편의 HA 석출 특성은 열수처리하지 않은 (d) 시편보다는 (a)시편, (a)시편보다는 (b)시편, 또 (b)시편보다는 (c)시편이 더욱 양호한

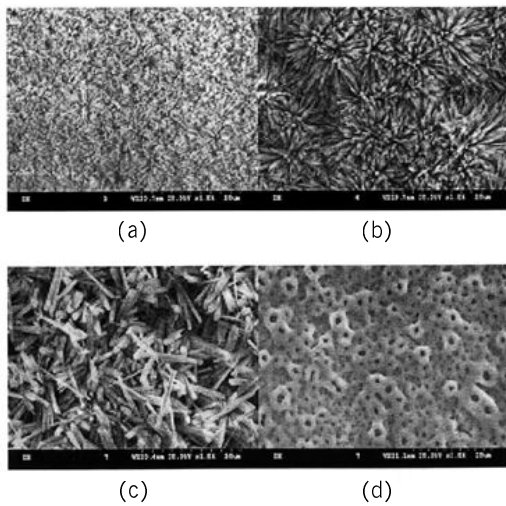


그림 5. SEM images after electrochemical treatment by cathode reduction

특성을 나타냈다. 즉 가열온도가 높고 시간이 길어짐에 따라 HA 석출이 증가하는 양상을 나타냈다. 한편, 시편 (d)는 양극산화만 수행하고 열수처리하지 않은 비교용 시편이다.

3.3 Hanks' 용액에서의 생체활성 및 분석

〈그림 6〉는 시편 B군과 동일하게 양극산화와 음극환원 처리에 의하여 표면처리 하였다. 시편 C군 C11, C12, C13, C14는 표면의 활성도를 평가하기 위해 B그룹의 시편과 동일한 조건의 시편을 이용하여 Hanks' 용액에서 21일간 침적한 후의 SEM 사진이다. Hanks' 용액 침적 후에 HA 결정의 석출이 보다 진진된 형태를 나타내어 HA코팅 효과를 보이고 있다. 하지만 양극산화만을 시행한 C14 시편에서는 거의 HA코팅 효과를 보이지 않았다.

3.4 XRD를 통한 표면분석

Hanks' 용액 침적 후 C그룹의 시편 C11, C12, C13, C14에 대한 XRD 분석 결과를 〈그림 7〉에 나타내었다. C11은 350 V로 양극산화 후 90°C에서 2시간, C12는 120°C에서 2시간, C13은

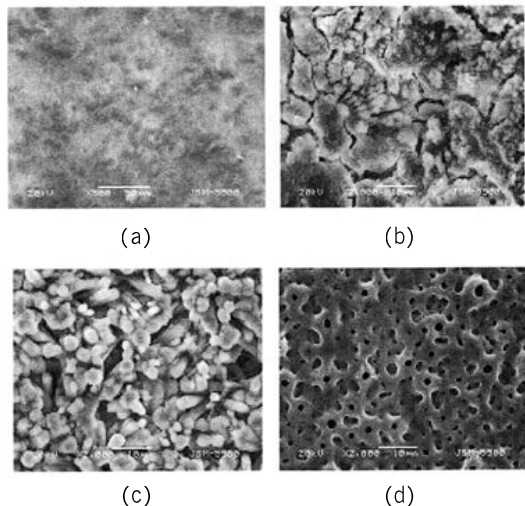


그림 6. SEM images after Hanks' test for 3 weeks.

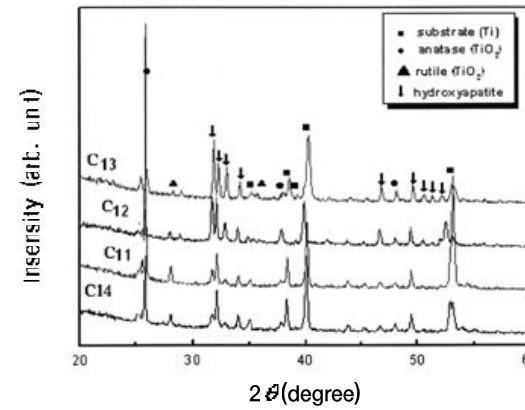


그림 7. XRD Analysis after immersed in Hanks solution for 3 weeks.

150°C에서 2시간 동안 음극환원법으로 HA의 석출을 유도한 시편이다. 한편 C14는 양극산화 후 바로 Hanks' 용액 침적실험을 하였다. 〈그림 7〉는 모든 시편에 pure Ti 표면에 rutile 및 anatase 상의 TiO₂ 피크층이 형성되어 있음을 보인다. 또한 C14를 제외한 시편에서는 HA 성분이 형성되었으며, 온도가 높을수록 증가되는 양상을 보였다.

3.5 EDX에 의한 조성비 분석

표면피막층에 존재하는 원소의 종류와 농도를 에너지분산 X-선스펙트럼(EDX, Oxford,

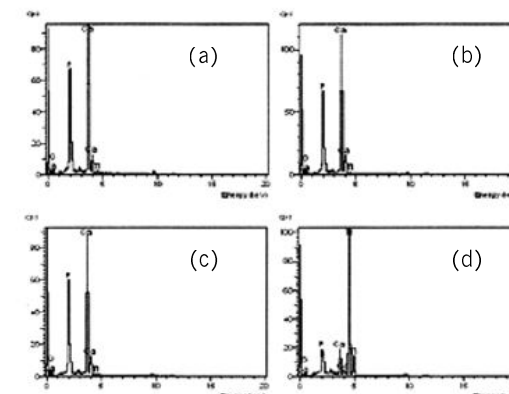


그림 8. EDX Analysis of the Ti Surface after Hanks' experiment

표 2. Ca/ P Comparison of composition ratio with EDX

specimens	Elemt	Element %	Sigma %	Atomic %	Ca/P ratio
C11	O	23.78	0.64	37.24	1.982
	P	19.39	0.27	12.63	
	Ca	44.53	0.53	25.03	
	Ti	1.74	0.12	0.91	
C12	O	25.29	1.00	37.92	2.039
	P	16.63	0.28	12.88	
	Ca	41.87	0.65	26.26	
	Ti	0.77	0.09	0.42	
C13	O	24.01	0.58	37.45	2.043
	P	17.36	0.21	13.99	
	Ca	45.92	0.47	28.59	
	Ti	0.56	0.08	0.29	
C14	O	18.64	0.89	39.80	2.041
	P	2.87	0.16	3.16	
	Ca	7.57	0.17	6.45	
	Ti	70.92	0.80	50.58	

England)으로 조사한 결과이다. 〈그림 8〉에서 (a)는 시편 C11, (b)는 시편 C12, (c)는 시편 C13, (d)는 시편 C14에 대한 Hanks' 용액 침적실험 후 표면에 형성된 원자비를 표시하는 EDX분석 도표이다.

〈표 2〉는 EDX 분석결과 성분분석을 통한 표면에 생성된 조성비이다. 그 결과 C14 < C11 < C12 < C13 시편 순으로 인체의 골성분인 Ca와 P가 많이 검출되었다. 이는 높은 온도에서 음극환원법에 의해 석출되고 유사체액 속에서 코팅된 HA가 생체에 활성화를 보이며 생체에 적합한 특성임을 나타낸다.

3.6 표면조도 분석

양극산화와 열수처리, 유사체액 침적 실험으로 pure Ti 표면에 HA코팅을 하였다. 이 때 표면에 형성된 표면 피막층의 형상변화를 조사하기 위해 표면조도 측정기(Surftest SV-3000,

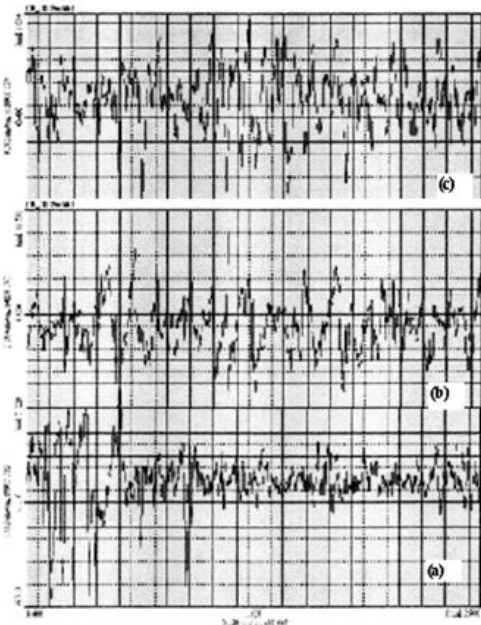


그림 9. Comparison of surface roughness after anodized, hydrothermal-treatment and Hanks' test.

Mitutoyo, Japan)로 중심선 평균 거칠기 Ra값을 측정하였다. <그림 9>의 (a)는 시편 D11, (b)는 D12, (c)는 D13이다. (a), (b), (c)는 양극산화, 전기화학적 열수처리, Hanks' 침적으로 HA 코팅까지 수행한 후 피막층에 존재하는 원소의 결정상을 Cu K target을 사용한 X-선 회절기(Dmax III-A type, Rigaku, Japan)를 이용하여 분석한 것이다.

분석결과 <표 3>과 같은 값을 나타내었다. 시편 D11, D12, D13의 평균조도 측정결과 표면에 생성되는 피막층의 두께는 HA석출이 뚜렷해지면 그에 따라 피막이 두꺼워지는 경향을 보였다.

4. 고 질

티타늄 임플란트를 골에 식립한 후에는 물리화학적인 계면반응으로 금속이온의 용출과 생체조직의 변성 등이 일어나 생체적합성의 측면

표 3. Ca/ P Comparison of composition ratio with EDX

Specimens	Parameter	Results	Conference
D11	Ra	0.484	Anodized
	Ry	3.096	
	Rz	2.218	
D12	Ra	0.794	Anodized and
	Ry	5.551	Cathode reduction
	Rz	3.957	
D13	Ra	1.990	Anodized and
	Ry	14.934	Cathode reduction
	Rz	9.208	and Hanks' test

에서 문제가 될 수 있다¹⁾. 그러나, 이러한 문제점은 양극산화 아크방전 처리에 의해 티타늄 표면에 전기화학적으로 다공질 피막층을 형성함으로써 개선될 수 있다⁷⁾. 본 연구에서는 임펄스전압의 펄스주기를 인가주기와 휴지주기가 같은 10 mS 를 인가하였다. 양극산화는 전해질 수용액 중에서 아크방전에 의해 수행하였는데, 표면층에서는 다공질 피막층이 porous하게 형성되었다. 이것은 펄스의 주기가 피막의 성질 및 개선에 영향을 주며, 직류전원과 비교하여 펄스 전원이 유효함을 알 수 있다. 이것은 표면층에 HA의 침상 결정이 존재할 때 HA 결정의 석출이 촉진된다는 Kwon 등(1998)의 보고와 일치된 양상을 보였다³⁾. 한편, 수용액 DL-α-GP-Mg을 사용하였을 때, 양극산화 시간을 단축하기 위해 전류값을 크게 하거나, H₂SO₄와 같은 첨가제를 추가함으로써 가능하였다. 또한, 피막이 형성된 두께가 전압에 비례하며, 양극에서 용출된 티타늄 이온이 음이온과 결합하여 표면에 산화피막(TiO₂)층을 형성하게 된다. 이와 같이 티타늄의 표면에 생성되는 Porous한 표면의 거칠기가 증가하면 표면적이 넓어지고, 골과 생체간에 유기적 결합력이 증진된다고 보고되고 있다⁹⁾.

최근에는 전기화학적 방법으로 K₂HPO₄, CaCl₂ · 2H₂O, NaCl, Tris(Hydroxymethyl) - (CH₂OH) CaCl₃(Aminomethane)로 조성된 수용액에서 1시간 이내의 짧은 시간에 열수처리하여 HA 석출을 유도한 연구사례와 수용액속에 Thermal Substrate 법을 이용하여 HA를 코팅하는 방법 등이 보고되었다^{10,11)}. 본 연구에서는 위의 연구와는 다르게 K₂HPO₄, CaCl₂ · 2H₂O, Tris(Hydroxymethyl) - (CH₂OH)₃CNH₂ (Aminomethane), NaCl로 조성된 pH 7.2의 중성액의 전해질속에서 Ti 표면에 골성분인 Ca와 p의 흡착을 유도하여 HA를 석출하고 높은 온도와 압력조건에서 열수처리하였을 때 HA성분과 산화피막층이 쉽게 탈락될 수 있는 문제점을 해결하기 위해 음극환원법을 적용하였다. 그 결과, HA 돌기상의 밀도는 높은 온도에서 열수처리한 시편이 더욱 치밀한 석출특성을 보였다. 또한, 전기화학적 열수처리에 의한 HA 석출 유도는 비교적 낮은 온도와 압력조건에서 이루어졌다. 실험 결과를 XRD 분석해 보면 150°C 온도로 2시간 유지한 것이 <그림 4>에서 알 수 있듯이 좋은 활성화를 보이고 있다. <그림 6>는 150°C에서 2시간 동안 HA 석출을 유도한 것에서 우수한 특성과 rutile 및 anatase상의 TiO₂층 피크를 관찰할 수 있었다¹²⁾. 이는 rutile은 tetragonal 형태의 TiO₂로서 가장 안정적인 구조로 골유착에 오랜 시간이 필요하지만 Anatase는 orthorhombic 형태로 불안정하여 rutile에 비해 생체적합성이 좋을음을 의미한다¹³⁾. Hanks' 침적 시험 3주 후 결과를 분석해 보면 전기화학적으로 열수처리한 시편들도 <그림 5>와 <그림 7>에서 알 수 있듯이 양호한 표면활성을 보였으며 다수의 안정된 rutile과 anatase가 더 강하게 나타나고 있다. 따라서 실험결과로 볼 때 본 연구에 적용된 음극환원법에 의한 열수처리로 150°C의 온도에서 2시간 동안 가열하여 얻은 HA코팅 특성은

양호할 뿐만 아니라 <표 2>와 같이 비교적 골성분과 유사한 조성비를 갖고 있다. 한편, <그림 8>과 <표 3>에서 알 수 있듯이 Ti 시편에 생성된 HA의 생성과 흡착정도에 따라 평균 거칠기가 두꺼워지는 것은 표면 코팅의 활성화로 판단된다. 또한, 티타늄 표면의 산화피막의 결정구조가 생체반응성에 영향을 미치며, 양극산화에 의한 표면처리와 음극환원법에 의한 전기화학적 열수처리가 골조직과 임플란트 사이의 결합에서 활성화되어 생체적합 특성에 기여할 것으로 사료되나, 본 연구결과를 매식실험을 통해 확인해 보지 못한 실험의 한계가 있다. 따라서 향후에는 동물매식 실험을 통해 치아 및 골 전반에 걸쳐 생체적합성을 연구코자 한다.

5. 결 론

본 연구에서는 임플란트 재료인 순수한 티타늄(Ti) 시편을 특정 수용액속에서 최적의 임펄스전압을 펄스형태로 가하여 불꽃방전을 일으켜 양극산화를 수행하고 음극환원법에 의한 전기화학적 열수처리를 비교적 낮은 온도와 짧은 시간에 처리하여 티타늄 표면에 HA석출을 유도하였으며 Hanks' 침적 시험을 통해 생체활성 정도를 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 임펄스전압의 펄스특성을 이용한 양극산화는 피막층에 porous한 기공을 형성하여 rutile 및 anatase상의 TiO₂ 피크층을 생성시켰다.
- 2) 음극환원법으로 전기화학적으로 열수처리하였을 때 최적의 HA석출 특성을 나타내는 온도는 150°C, 가열시간은 2시간이었다.
- 3) Ti 표면의 HA 코팅 효과는 온도상승, 시간 증가에 따라 비례하여 증가하고 두껍게 형성되는 경향을 보였다.

참고문헌

1. H. Brauner: Corrosion resistance and biocompatibility of physical vapour deposition coatings for dental applications, *Sur Coat Technol* 62, 1993: 618-625
2. S. Ban, K. Matzuo, N. Mizutani, et al: Hydrothermal-electrochemical deposition of Calcium phosphates on various metals, *Dent Mater*, 1999: 259-270
3. MA. Hong, CW. Kim, KS. Jang, et al: A study on osteoblast-like cell responses to surface-modified titanium, *J Korean Acad Prosthodont* 41(3): 2003: 300-3187
4. H. Ishizawa, M. Ogino: Formation and characterization of anodic Ti oxide films containing Ca and P, *J Biomed Mater Res* 29: 1995a: 65-72
5. H. Ishizawa, M. Ogino: Characterization of thin hydroxyapatite layers formed on anodic titanium oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment, *J Biomed Mater Res* 29: 1995b: 1071-1079
6. M.H. Lee, IS Park, S.G Ahn, et al : *Met & Mat Int*, Vol.13, No.2, 2007: 109-115
7. B. Yang, M. Uchida, H.M Kim, et al: Preparation of bioactive metal via anodic oxidation treatment, *Biomaterials* 25, 2004: 1003-1010
8. I.S. Kwon, E.P. Yoon: Electro deposition with Pulsed Current. *Bulletin of the Korean Inst. of Met. & Mat.* 11(1), 1998: 32-37
9. B. Kasemo, J. Lausmaa: Biomaterials and implant surfaces: A surface science approach, *Int J Oral Maxillofac Implant* 3, 1988: 247-259
10. A. Yuda, Y. Iwaya, H. Kono, et al: Biocompatibility test of apatite coating titanium mesh prepared by hydrothermal - electrochemical method, *ABC 2004 & ISBN*, 2004: 279-284
11. M. Okido, K. Kuroda, M. Ishikawa, et al: Hydroxyapatite coating on titanium by means of thermal substrate method in aqueous solutions, *Solid State Ionics* 151, 2002: 47-52
12. H.M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, T. Nakamura: Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment, *J. Biomed. Mater. Res.* 32, 1996: 409-417
13. I.S. Park, T.S. Bae, K.W. Seol: Surface characteristics of anodized and hydrothermally treated Ti with an increasing concentration of calcium ion, *MET & MAT INT*, vol.12, No.5, 2006: 399-406

Abstract

Electrochemical hydrothermal treatment on Pure Titanium by the method of Cathodic reduction

Jae-Joo Song, Kyeong-Seon Kim¹

Dept. of Dental Hygiene College of Suncheon Chongam, Suncheon City Chonnam, Korea,

¹Dept. of Dental Biomaterials School of Dentistry, Chonbuk National University, Jeonju, Korea.

key words : Titanium, Anodizing, Hydroxyapatite, Cathode reduction, Bioactivity

The purpose of this study was to examine the optimum condition of impulse during the anodic spark oxidation applying pulse current as well as to find the excellent condition for HA precipitation after electrochemical hydrothermal treatment by cathode reduction method. After anodic spark oxidation, the anodized specimen and the Pt plate connected cathode and anode, respectively. Hydrothermal treatment performed at 90, 120, 150°C for 2 hours in the electrolyte containing K_2HPO_4 , $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, Tris(Hydroxymethyl) $-(CH_2OH)_3 CNH_2$ (Aminomethane), and NaCl. The optimum impulse voltage for anodic spark oxidation was 350 V. The optimum pulse cycle measured at 10 mS. The HA crystals precipitated excellently by cathode reduction at 150°C for 2 hours. The phases of anatase, rutile, and HA coating on the surface of modified titanium surface immersed in Hanks' solution for 3 weeks were detected by XRD measurement and the intensity of HA crystal phase has increased by temperature and time of hydrothermal treatment. According to the our experiments, we found that Pure Ti will be good materials of bioactivity and biocompatibility.

