

전기화학적 방법에 의한 타이타늄 분극특성 및 나노메쉬 형성

박진서, 김부섭
부산가톨릭대학교 치기공학과

Characteristics of titanium polarization curve and formation of nanomesh by electrochemical method

Jin-Seo Park, Bu-Sub Kim

Department of Dental Laboratory Science, College of Health Science, Catholic University of Pusan

[Abstract]

Purpose: The aim of this study was to make nanomesh on the surface of titanium by potentiostatic technique which was done at the suitable potential level.

Methods: In order to find the suitable potential level, use a 25 °C NaCl, NaOH and NH₄F solution of 1 M and 5 M as supporting electrolyte, working electrode(positive potential) was contact to the titanium specimen and counter electrode(negative potential) was contact to the Pt substrate. At the transpassive potential which was observed by potentiostatic technique, potentiostatic technique was done for 2hours.

Results: As a result, 1 M NaOH solution was suitable as a supporting electrolyte, potentiostatic technique used a 25 °C NaOH solution of 1 M for 2hours, nanomesh was formed.

Conclusion: The potentiostatic technique was used 25 °C NaOH solution of 1 M and 5 M as supporting electrolyte for 2hours. Nanomesh was built more uniform and fine in 1 M NaOH solution than 5 M NaOH solution.

○Key words : titanium, titanium polarization characteristic, nanomesh, electrochemical method

교신저자	성명	박진서	전화	010-2810-4348	E-mail	feb2004@naver.com	
	주소	대구광역시 다사읍 다사로71길 37-26 (주)디맥스					
접수일	2016. 4. 18		수정일	2016. 5. 26		확정일	2016. 6. 9

I. 서 론

생체 임플란트는 최근 의료분야에서 널리 사용되고 있다. 생체 임플란트는 잃어버린 관절 기능을 재건하기 위해 사용되는 인공관절 및 치과 영역에서 사용되는 인공치근 등에도 사용된다. 이러한 임플란트 재료는 뼈에 고정하여 사용되기 때문에 고강도, 고파괴인성을 필요로 한다. 따라서 스테인레스 합금과 코발트·크롬 합금, 타이타늄 및 타이타늄 합금 등이 주로 사용되고 있다. 그 중에서도 타이타늄 및 타이타늄 합금은 가볍고 생체에 무해하며, 낮은 영율(young's modulus)를 갖는 점에서 주목을 받고 있다. 그러나 타이타늄 및 타이타늄 합금은 높은 생체적합성을 가짐에도 불구하고 금속 표면 자체는 생체불활성을 가지고 있다. 즉, 생체 내에서 뼈와의 친화성이 낮기 때문에 그대로 식립할 경우 주위의 뼈와 결합하기 어렵다. 그러므로, 임플란트 재료로 실용화 할 경우에는 타이타늄 표면과 뼈 조직 사이의 밀착 강도가 증가하기까지 장기간을 요하며, 식립한 임플란트가 느슨해져 버리는 등의 문제가 발생할 수 있다(Takashi N et al., 2011). 이러한 문제점을 해결할 목적으로, 생체친화성을 부여하고 향상시키기 위해 타이타늄 또는 타이타늄 합금의 표면에 생체활성을 부여하는 방법이 시도되고 있다(Kim HM et al., 2000). 일반적으로 임플란트 표면에 생체활성을 부여하는 방법으로는 hydroxy-apatite(수산화인회석)을 함유하는 재료를 이용하여 샌드블라스트 법으로 표면 처리하는 방법이 있고 hydroxy-apatite와 금속 산화물 등의 산화물 재료 등을 타이타늄 또는 타이타늄 합금의 표면에 부착시켜 막을 형성시키는 코팅 방법도 연구되어 왔다. 코팅 방법으로는 플라즈마 스프레이법, 졸 코팅법 등이 있다. 임플란트 재료표면에 생체활성을 부여하기 위한 스프레이법은 스프레이 된 hydroxy-apatite가 열분해되거나, 균일한 표면층을 형성하기 어렵다는 단점이 있다. 또한 표면 개질층과 타이타늄 사이의 결합성이 낮으며, 열팽창률이 다르므로 박리 및 균열의 문제점을 내포하고 있다. 이를 개선하기 위한 방법으로 타이타늄 및 타이타늄 합금을 고온의 알칼리 용액에 장시간 침지 후 가열하여 타이타늄 표면에 다공성의 생체활성 표면을 얻는 방법이 연구되어 왔다(Nishiguchi S et al., 2001). 그러

나 이러한 방법은 유해가스의 방출 및 다공성 표면을 제조하는데 많은 시간을 필요로 한다.

본 연구는 생체활성이 뛰어난 다공성의 타이타늄 표면을 개질하기 위하여 전기화학적 방법을 도입하였으며, 상온의 여러 종류의 전해질에서 균일한 다공성 생체활성 표면의 형성가능성을 검토할 목적으로 NaCl, NaOH, NH₄F 지지전해질 용액을 사용하여 분극곡선과 나노메쉬의 형성에 대한 연구를 하였다.

II. 연구 방법

1. 실험재료

시편으로 사용한 타이타늄(ASTM F67, grade III, Dynamet, USA)리본은 폭 10 mm × 길이 50 mm × 두께 0.3 mm로 제작하여 실험에 사용하였다. 실험 시편의 화학 조성을 <Table 1>에 제시하였다.

Table 1. The chemical composition of the studied materials (wt.%)

Material	N	C	H	Fe	O	Ti
wt.%	0.05	0.08	0.015	0.30	0.35	bal.

실험에 사용된 시편은 #800, #1200, #1500, #2000 번 SiC 연마지(Dae-sung, Korea)로 순차적으로 표면을 균일하게 연마한 후 시편의 표면에 있는 불순물을 제거하기 위하여 아세톤으로 탈지한 후 증류수와 알코올로 초음파 세척기를 사용하여 각각 30분씩 세척을 하였다. 세척된 시편은 60℃의 건조기에서 충분히 건조하였다.

또한 분극실험 시 동일한 표면적의 노출을 위하여 PTFE(Polytetrafluoroethylene) 재질의 테프론 테이프(ASF-110, CHUKOH FLO®, Japan)를 사용하여 시편의 노출 면적을 일정하게 하였다.

2. 실험 방법

1) 분극실험

과부동태전위를 측정하기 위하여 양극은 연마 후 탈지된 타이타늄 시편, 음극은 백금전극, 그리고 Ag/AgCl 참조전극으로 구성된 전해반응조에서 분극실험을 실시하였

다. <Fig. 1>에 실험장치의 개략도를 나타내었다. 사용된 지지전해질은 NaCl, NaOH, NH₄F 용액을 사용하였으며, 그 농도는 각각 1 M 과 5 M 용액을 사용하였다. 실험에 사용된 전류공급장치는 Potentiostat (PARSTAT 4000, Princeton Applied Research, USA)를 사용하였고 25℃의 1 M과 5 M 농도의 지지전해질에서 -1V vs. Ag/AgCl 에서 3V vs. Ag/AgCl 로 전위를 변화시키며 1 M 과 5 M 농도의 지지전해질에서 분극곡선을 측정하였다. 분극실험의 결과를 바탕으로 각 농도의 지지전해질에서의 타이타늄 부동태 피막이 파괴되는 과부동태전위를 측정하였으며, 이를 사용하여 나노메쉬 형성실험을 진행하였다.

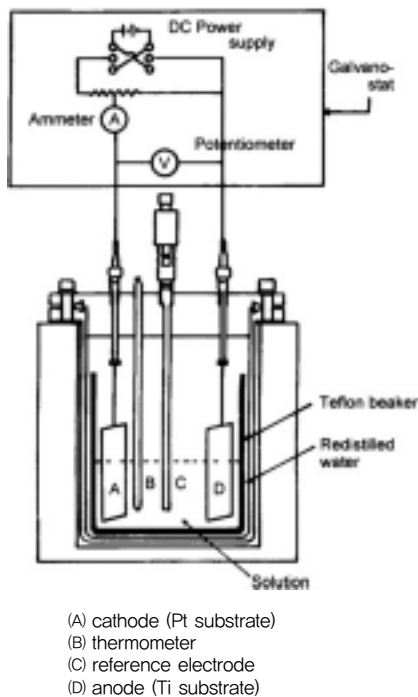


Fig. 1. Schematic illustration of the experimental equipment

2) 나노메쉬 형성

분극실험 결과에서 측정한 과부동태전위(임계전위에서 전류밀도가 급격히 증가하는 전위: 타이타늄의 부동태 피막이 파괴되기 시작하는 전위)에서 정전위 양극산화실험을 실시하였다. 양극은 연마 후 탈지된 타이타늄 리본을 사용하였으며 음극은 백금전극, Ag/AgCl 참조전극으로 구성된 전해반응조에서 25℃의 NaOH 1 M 및 5 M 지지

전해질을 사용하여 2시간 동안 양극산화실험을 실시하였다. 양극산화 실험 후, 증류수로 세척하고 드라이어로 건조한 뒤 타이타늄 시편의 표면 변화를 FE-SEM (INSPECT F50, FEI Co, OREGON, USA)을 사용하여 관찰하였다.

III. 실험 결과

1. 지지전해질별 분극특성

각각 1 M 과 5 M의 NaCl, NaOH 그리고 NH₄F 25℃의 지지전해질을 사용하여 -1V vs. Ag/AgCl에서 3V vs. Ag/AgCl까지 진행한 분극실험의 결과를 <Fig. 2>에 나타내었다.

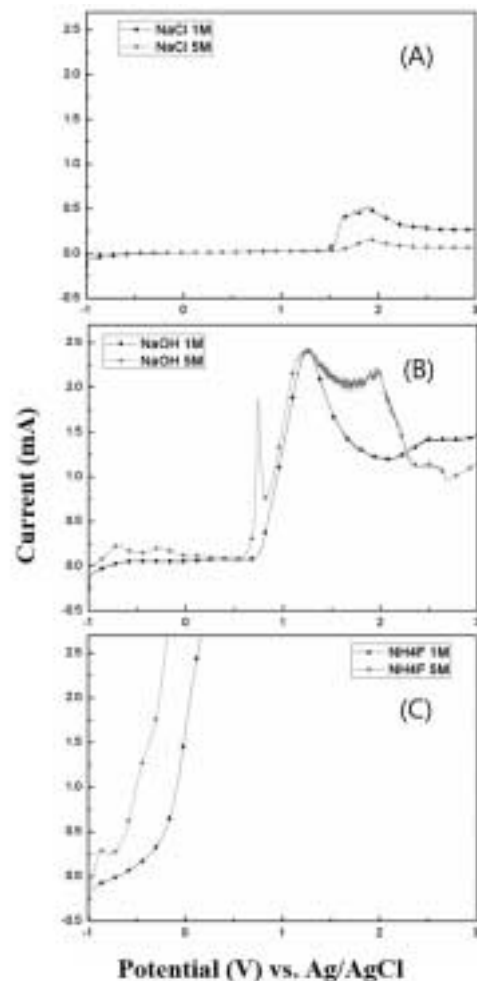


Fig. 2. Polarization curve in 1 M and 5 M different electrolyte at 25℃, A) NaCl 1 M and 5 M, B) NaOH 1 M and 5 M and C) NH₄F 1 M and 5 M electrolyte

〈Fig. 2〉의 A)는 NaCl 1 M 과 5 M 수용액에서의 분극 실험 결과를 나타낸 것으로 1 M에서는 1.5377V vs. Ag/AgCl, 5 M에서는 1.6035V vs. Ag/AgCl에서 전위가 상승함에 따라서 전류가 상승하였으나 상승 폭이 미미하였다. 〈Fig. 2〉의 B)는 NaOH 1 M 과 5 M 수용액에서의 분극실험 결과로서, 1 M에서는 0.7619V vs. Ag/AgCl, 5 M에서는 0.6809V vs. Ag/AgCl을 기점으로 전위가 상승함에 따라 전류가 급격히 상승하는 것이 관찰되었다. 〈Fig. 2〉의 C)는 NH₄F 1 M, 5 M 수용액에서의 분극곡선을 나타낸 것이다. 전위가 변함에 따라 전류의 변화가 불규칙하고 정상적인 증가구배를 가지고 있지 않다.

지금까지 타이타늄 시편을 양극으로 하고 음극에는 백금전극을 사용하며 참조전극으로는 Ag/AgCl전극으로 구성된 전해반응조에 NaCl, NaOH, NH₄F 1 M과 5 M 용액을 지지전해질로 하여 25℃에서 전위를 -1V vs. Ag/AgCl에서 3V vs. Ag/AgCl 까지 전위를 변화시키면서 전해하여 지지전해질별로 분극곡선을 검토하여 본 결과, NaOH가 지지전해질로 적합한 것으로 판단되어 1 M 과 5 M NaOH 용액을 지지전해질로 하여 얻은 분극곡선을 확대하여 〈Fig. 3〉에 나타내었다. 과부동태전위는 분극곡선에 접선에 그어 그 교점으로 측정하였다.

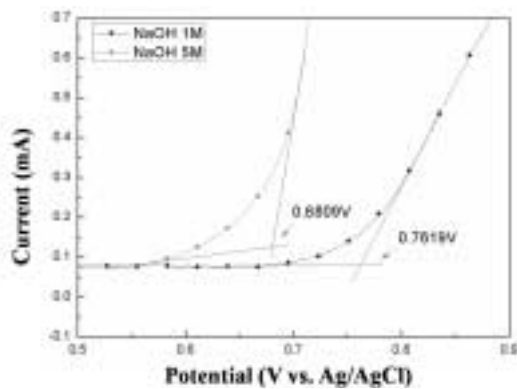


Fig. 3. Polarization curve in 1 M and 5 M NaOH solution

〈Fig. 3〉을 검토하여 보면 5 M의 NaOH 용액에서 과부동태전위는 0.6809 V vs. Ag/AgCl였으며, 1 M NaOH 용액에서 과부동태전위는 0.7619V vs. Ag/AgCl 이었다.

2. 나노메쉬 형성 및 관찰

타이타늄 시편을 양극으로 하고 음극은 백금전극을 사

용하고 참조전극으로는 Ag/AgCl 전극으로 구성된 전해 반응조에 1 M 및 5 M NaOH 용액을 지지전해질로 하여 25℃에서 전위를 -1V vs. Ag/AgCl에서 3V vs. Ag/AgCl 까지 전위를 변화시키면서 해당 과부동태전위를 얻을 수 있었다.

확인된 과부동태전위에서 정전위 실험을 통해 25℃에서 2시간 동안 타이타늄 표면을 개질처리하였다. NaOH 1 M 및 5 M용액을 사용하여 과부동태전위에서 정전위 처리 후의 표면을 FE-SEM으로 각각 2000X, 20000X, 60000X 관찰한 결과를 〈Fig. 4〉에 제시하였다. 〈Fig. 4〉를 보면 타이타늄 표면에 나노메쉬가 형성되었으며 1 M의 NaOH 용액에서 형성된 나노메쉬와 5 M의 NaOH용액에서 형성된 나노메쉬의 형상이 확연한 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 1 M의 NaOH 용액에서 정전위 실험한 경우는 나노메쉬가 매우 균일하며 미세하게 발달하였으나 5 M의 NaOH 용액에서는 나노메쉬 형성반응이 완료되지 않은 듯 일부분에만 나노메쉬가 형성되었고 그 형

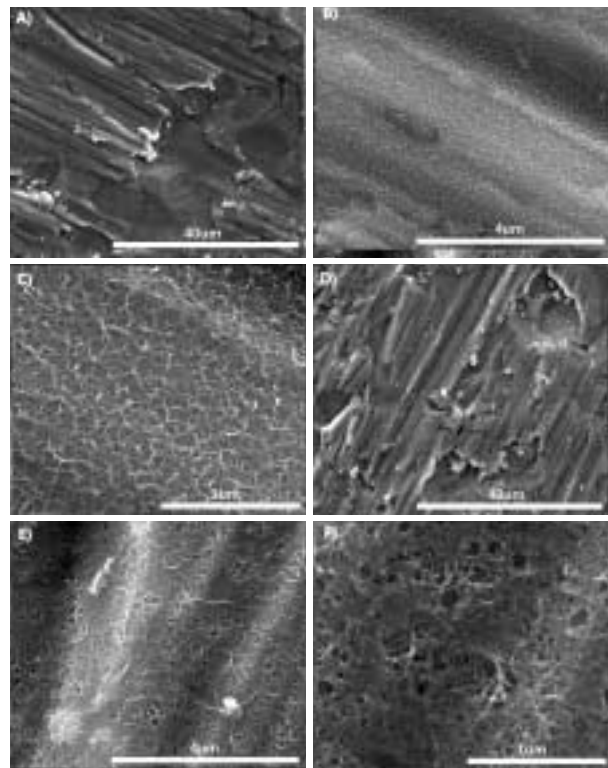


Fig. 4. FE-SEM micrographs of titanium nanomesh obtained in 1M and 5 M NaOH solution. A) 2000X, B) 20000X, C) 60000X in 1 M NaOH solution D) 2000X, E) 20000X, F) 60000X in 5 M NaOH solution.

상 또한 균일하지 않음을 볼 수 있다. 그리고 1 M의 NaOH 용액에서 형성된 나노메쉬 사이의 공간을 측정된 결과 60~110 nm 정도의 공간을 형성하고 있음이 관찰되었다.

IV. 고찰

1. 지지전해질별 분극특성

각 용액별 과부동태전위를 측정하기 위하여 1 M 과 5 M의 NaCl, NaOH 그리고 NH₄F 25°C의 지지전해질을 사용하여 -1V vs. Ag/AgCl에서 3V vs. Ag/AgCl까지 진행한 분극실험의 결과, NaCl 1 M 및 5 M의 수용액에서는 전위가 상승함에 따라서 전류가 상승하였으나, 상승폭이 미미하여 타이타늄 표면 개질을 위한 지지전해질로 적합하지 않다고 판단하였다. 그리고, NH₄F 1 M, 5 M 수용액의 경우 전위의 변화에 따라 전류의 변화가 불규칙하고 정상적인 증가구배를 가지고 있지 않다. 이런 현상으로 미루어 볼 때, 타이타늄과 NH₄F 용액 간에서 전해 반응보다는 화학적인 용해반응이 일어나는 것으로 추정된다. 따라서 전위가 상승함에 따라 타이타늄 표면의 부동태 피막이 파괴되는 시작점인 과부동태전위가 관찰되는 NaOH 1 M 과 5 M 수용액이 본 실험에 적합하다고 판단하여 NaOH 1M 과 5M 수용액에서 측정된 과부동태 전위에서 추가 정전위 실험을 진행하였다.

2. 나노메쉬 형성 및 관찰

(Fig. 4)에서 보이고 있는 1 M 및 5 M NaOH 용액을 지지전해질로 하여 확인된 과부동태전위에서 정전위 실험을 통해 25°C에서 2시간 동안 타이타늄 표면을 개질처리한 결과 타이타늄 표면에 나노메쉬층의 형상이 1 M 과 5 M NaOH 용액에 따라 차이를 관찰할 수 있었다. 이는 지지전해질의 농도가 너무 진할 경우, 전자의 이동이 어려워 동일한 온도 조건에서 실험을 실시하더라도 전기화학반응이 더디게 일어나는 것으로 볼 수 있다. 이와 같은 결과는, TiCuZrPdCo BMG(Bulk Metallic Glass)에 나노메쉬를 형성시킨 Park의 연구에서 보고된 저온 나노메쉬 합성법과도 매우 유사하다(Park, 2012). 그리고 기존

의 나노메쉬 형성방법 중 하나인 전기화학적 수열합성법과 비교하였을 때 90°C 이상의 고온, 고압, 고농도의 NaOH를 사용하여 나노메쉬를 형성하는 조건(Naota S et al., 2009)에 비해서 상온, 대기압, 저농도의 NaOH를 사용하여 단시간에 타이타늄 표면에 균일하고 미세한 나노메쉬를 형성시킨 것이 본 연구의 성과라고 할 수 있다. 고온과 고농도, 고압의 조건이 필요하였던 나노메쉬 형성 조건을 상온, 저농도, 대기압 조건에서 가능하게 한 것은 NaOH 수용액 속에서 타이타늄 표면의 부동태 피막이 파괴되는 시작점인 과부동태전위를 찾아 이 조건에서 정전위 실험을 함으로써 타이타늄 표면에 균일하고 미세한 나노메쉬를 형성할 수 있었다.

V. 결론

본 연구는 생체활성이 뛰어난 다공성의 타이타늄 개질 표면을 얻기 위하여 타이타늄 표면에 나노메쉬 형성을 시도하였다. 1 M과 5 M의 NaCl, NaOH, NH₄F 용액을 지지전해질로 하여 25°C에서 실시한 분극실험을 통해서 타이타늄의 부동태 피막이 파괴되는 과부동태전위를 측정 후 확인된 과부동태전위에서 정전위 실험을 통해 2시간 동안 타이타늄 표면을 개질처리 한 후 타이타늄의 표면을 비교 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 타이타늄 표면을 개질처리할 목적으로 1 M과 5 M의 NaCl, NaOH, NH₄F 용액을 지지전해질로 하여 25°C에서 실시한 분극실험 결과, NaOH 1 M 과 5 M 수용액에서 과부동태전위가 관찰되었다. 관찰된 과부동태전위는 1 M에서 0.7619V vs. Ag/AgCl, 5 M에서 0.6809V vs. Ag/AgCl이며 이 지점을 기점으로 전위가 상승함에 따라 전류가 급격히 상승하였다.

2. 타이타늄 시편을 25°C에서 2시간 동안 1 M 및 5 M NaOH 용액으로 과부동태전위에서 정전위 전해를 실시한 결과 1 M의 NaOH 용액에서 보다 균일하고 미세한 나노메쉬가 형성되었다. 그리고 형성된 나노메쉬 사이의 공간을 측정된 결과 60~110 nm 정도의 공간을 형성하였다.

REFERENCES

- Takashi N, Kazutaka S, Study on the crystal growth mechanism and bio-activation of hydroxyapatite and titania synthesised by hydrothermal treatment(アルカリ加熱處理生體活性化チタン合金人工關節の實用化), The Japanese Society for Artificial Organs, 40(1), 62-65, 2011.
- Kim HM, Kokubo T, Fujibayashi S, et al, Bioactive macroporous titanium surface layer on titanium substrate, J. Biomed Mater Res, 52, 553-557, 2000.
- Nishiguchi S, Kato H, Neo M, et al, Alkali-treated porous titanium for orthopedic implants, J Biomed Mater Res, 54, 198-208, 2001.
- Park ES, Development of Ti-based bulk metallic glass and Biomedical application, Ph.D. Thesis, Tohoku University, 2012.
- Naota S, HaiYan X, Takamasa O, Yasuto H, Tomoaki A, Nobuhiro M, Xinmin W, Xiang Q, Mikio F, Masahiro T, Nobuyuki A, Yuichi K, Akihisa I, Masahiro Y, Bioactive titanate nanomesh layer on the Ti-based bulk metallic glass by hydrothermal electro-chemical technique, Acta Biomaterialia, 5(4), 1367-1373, 2009.