

## 양극산화 티타늄의 생체적합성에 관한 연구

이민호 · 추용호 · 배태성\* · 진영철\*

=Abstract=

### A Study on the Biocompatibility of Anodized Titanium

Min Ho Lee, Young Ho Chu\*, Tae Sung Bae\*, Young Chul Jin

The high biocompatibility of titanium is connected with the high corrosion resistance of the surface oxide, its high dielectric constant, and some other specific biochemical properties of the oxide. The corrosion resistance of titanium can be improved with the formation of passive film by anodic oxidation. In order to characterize the titanium oxide film formed by anodic oxidation, titanium plates were anodized in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte at voltages between 5V and 100V.

The oxide film was examined by an X-Ray Diffractometer(XRD) and a Scanning Electron Microscope(SEM). In addition, the corrosion resistance of oxide film was tested by dipping in physiological NaCl, 5% HC1, 5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and its biocompatibility was evaluated by the fibroblast-like cell culture.

The results obtained are as follows :

1. The thickness of surface oxide and micropore are increased with the increase of electrode potential and formed deeply along the grain boundary.
2. The solubilities of titanium in electrolyte solution shows that the anodized titanium has more corrosion resistance than the untreated pure titanium.
3. The biocompatibility of anodized titanium is superior to untreated pure titanium.

### 서 론

순금속 티타늄은 비강도가 크고 파괴인성, 내식

<접수 : 1993년 6월 7일>

전북대학교 공과대학 금속공학과

Dept. of Metallurgical Engineering, Chonbuk Univ.

\* 전북대학교 치과대학 재료학교실

\* Dept. of Dental Materials, College of Dentistry, Chonbuk Univ.

성 등[1]이 우수하기 때문에 원자력 발전소, 담수화 장치 및 항공기 재료로서 그 사용량이 점차 증가하고 있으며, 최근에는 티타늄 제조 기술의 발전으로 의료용 1 space 보철 재료에 널리 이용되고 있다[2]. 티타늄은 implant 재료로서 충분한 강도를 가지며 알카리금속과 알카리토 죽을 제외하면 A1(2.7)과 Sc(3.02) 다음으로 가벼운 원소이다[3]. 또한, TiO<sub>2</sub> 표면산화층은 비유전율이 커서 단백질의 흡착시 구조변화를 최소화하고 부동태 피막의 파괴시 수 μsec 이내에 재생이 되는 장점[4] 때문에

생체이식용 재료로서 그 수효가 증가하고 있다[5-7].

일반적으로 공기 성분인 산소나 질소 등은 금속 중에 그다지 다량으로 용해되지 않는 것이 보통이다. 최대 고용도는  $\alpha$ -Fe이 700°C에서 0.008%, Al은 거의 고용이 일어나지 않는 반면, 티타늄은 고온의  $\alpha$ -Ti 중에 15.5wt% (35at%) 정도의 높은 고용도를 갖는다[8]. 산소 등 불순물의 함유량이 극히 적은 고순도 티타늄은 연성이 커서 비커스 경도가 약 50이며, 전연성과 연신율이 높다. 그러나 산소가 조금이라도 포함되면 즉시 산소에 의한 경화가 시작되며 약 0.2%를 넘게되면 실용면에서 탈락하게 된다[3, 8]. 따라서 Ti는 Al이나 Fe보다 주조와 가공시에 주의를 요한다.

티타늄은 대기중의 산소와 친화력이 매우 커서 용이하게 안정한 부동태 피막이 형성되므로 자연적으로 내식성을 갖게 되나, 이러한 자연발생적인 산화피막은 표면 산화층이 불균일하고 공식 등이 발생하기 쉬워 우수한 부동태 피막이라 할 수 없다. 보통 순티타늄은 C1이온을 함유한 해수성 분위기나 질산과 같은 산화성 분위기에서는 우수한 내식성을 나타내지만 미세한 공식이 일어나 간극 부식을 일으키는 경우가 있으며, 또한 비산화성 환경에서는 이러한 현상이 더욱 심화된다[9].

부동태 산화피막을 형성시키는 방법으로는 공기중 300°C 이상의 일정 온도로 가열하는 가열산화법, 0.1wt% 이하의 황산이나 0.2wt% 이하의 질산 중에서 24시간 정도 끓이는 화학산화법, 전기화학적인 방법에 의한 양극산화법 및 Plasma를 이용한 Plasma 산화법 등이 있다. 가열산화법은 재현성이 떨어지고 박리현상이 일어난다는 면에서, 화학산화법은 가열산화법보다 내식성이 떨어지며 장시간을 요한다는 면에서, 그리고 Plasma산화법은 표면 에너지를 향상시킬 수 있지만 설치비가 많이 든다는 면에서 단점을 가지고 있다. 그러나, 양극산화법은 열에 의한 산화법보다 훨씬 폭이 넓고 치밀한 조직을 얻을 수 있으며 경제적이라는 장점을 가지고 있다[10-13].

Kasemo와 Lausmaa[14]는 기계가공된 implant의 양극산화 처리시 생체골과의 결합 및 생체적 합성을 개선할 수 있음을 보고하였고, 鈴木[13]는  $H_2PO_4 : H_2SO_4 : H_2O$ 를 8:1:1로 혼합한 전해액 중에서 양극산화 전압을 조절함으로서 다양한 산화피막의 두께와 색조를 얻을 수 있음을 보고하였다.

이에 본 연구에서는 티타늄이 갖는 산소와의 친화력을 이용하여 티타늄 표면에 양극산화법으로

부동태 피막을 형성시켜 산화피막의 생성 양상, 표면 부동태 피막의 내식성 및 생체적 합성에 관하여 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2. 1 시편 제작 및 실험 장치

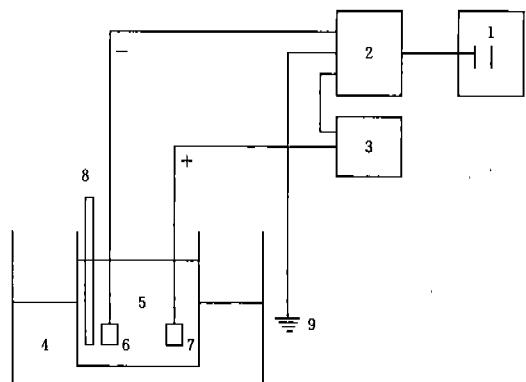
양극산화법으로 부동태 피막을 형성시키기 위해 Table 1의 조성을 갖는 NILACO Co.의 티타늄판 ( $100 \times 100 \times 1mm$ )을  $10 \times 10 \times 1mm$ 로 절단하여 경면이 되도록 연마한 다음, 표면에 자연적으로 발생한 산화피막과 불순물을 완전히 제거하기 위해 60vol%  $HNO_3$ , 25vol% HF, 15vol%  $H_2O$ 로 약 5초간 산세하였다. 산세한 시편을 알코올과 중류수로 세척한 다음 건조시킨 시편을 양극으로 사용하였으며, 음극은 불활성 백금 판을 사용하였다. 이 때, 전해액으로는 0.5M  $H_2SO_4$ 용액을 이용하였고, 실험 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 이 장치는 항온 유지를 위하여 수조에 시험조를 넣었으며, 일정한 교류 전압을 슬라이더스로 조정하였고, 표면에 적용되어지는 저항과 차폐 매개물이 있는 교류보다 유용한 직류 사용을 위하여 D.C. Supply (H.D. 115-06C)를 이용하였으며, 정확한 전압 조정과 전류 변화를 측정하고자 Digital Multimeter (FLUKE Co.)를 설치하였다.

### 2. 2 시편의 양극산화

티타늄의 양극산화는 전압, 온도 등의 실험 조건에 따라서 표면의 피막 형성에 여러 가지 거동을 나타내며, 또한 표면의 층색으로도 쉽게 구별할 수 있다[15-16]. 표면 연마와 세척, 건조 등의 예비 처리를 한 시편을 본 실험 전해조에서 정전압을 거는 것과 동시에 초시계로 시간 변화에 따른 전류의 감소와 증가를 측정하였다. 티타늄이 전해조의 양극에 있을 때 전류는 전해조를 통과하고, 산소는 양극 표면에서 발생하여 티타늄 산화물을 형성하며, 전압에 비례하여 티타늄 산화물의 형성 두께가 증가한다. 각 전압(5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100V) 하에서 피막을 일정 깊이까지 성장한 다음 전류가 더 이상 통과하지 않는 단계에서 정지하였다.

### 2. 3 상 변화 및 조직 관찰

시편의 산화피막을 정성 분석하기 위하여 X-



1. Slidox  
2. D.C. Power Supply  
3. Amperemeter  
4. Electrolytic bath  
5. Titanium plate  
6. Platinum plate  
7. Water bath  
8. Thermometer  
9. Earth

그림 1 양극산화 장치도

Fig. 1 Schematic diagram of anodizing bath

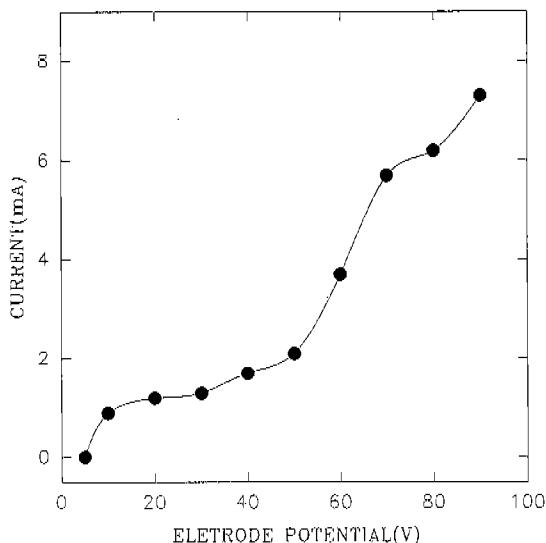


그림 2 양극산화 전압과 쇠퇴 전류의 관계

Fig. 2 The lowest current at a fixed electrode potential in anodic oxidation

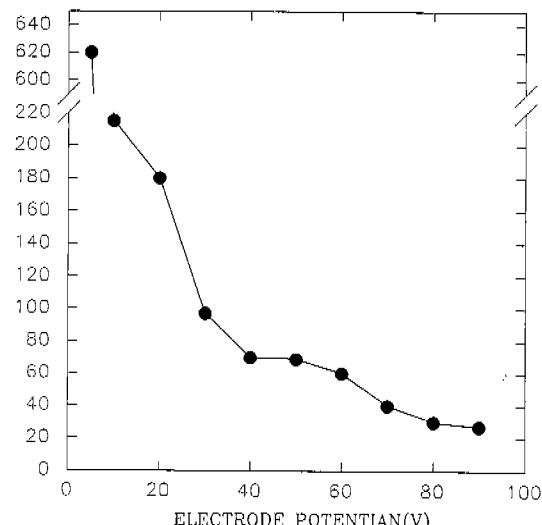


그림 3 양극산화 전압과 쇠퇴 전류에 이르는 시간의 관계

Fig. 3 The time required to reach the lowest current at a fixed electrode potential in anodic oxidation

선 회절기 (X-Ray Diffractometer, RIGAKU D/max-IIIA type)를 사용하였으며, 그 조건은 Table 2와 같다.

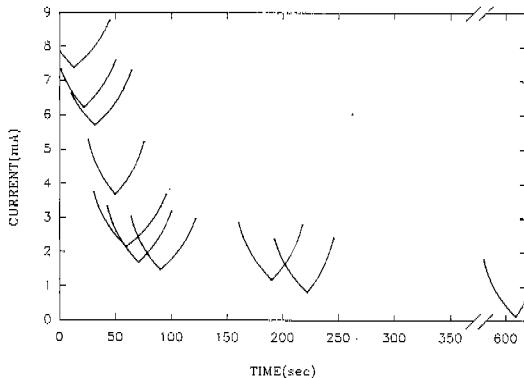


그림 4 시간과 전류의 관계

Fig. 4 Breakdown process and perfect growth of anodized film

또한, 산화처리 전 시편과 각 전압에서 산화처리한 시편의 표면 산화층을 비교하기 위하여 주사전자 현미경 (HITACHI X-650)으로 관찰하였다.

## 2. 4 생체적합성 평가

제대 보존 중인 Balb/c 마우스 유래의 fibroblast-like cell인 3T3 cell을 조직 배양용 판, 상용 순 티타늄 판, 양극 산화 처리된 티타늄 판에 37°C, 5% CO<sub>2</sub> Incubator에서 3일 간 배양하였다. 배양액은 10%

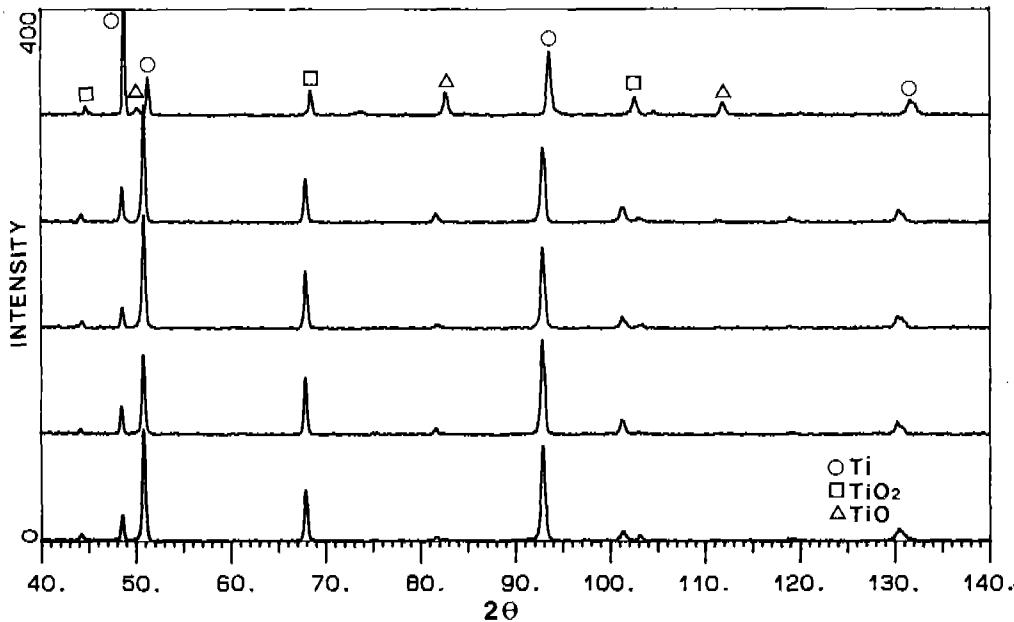


그림 5 양극산화 전압에 따른 X-선 회절 패턴

Fig. 5 XRD patterns of surface titanium oxide in the range of 20~100V

Fetal Bovine Serum (FBS, GIBCO)과, Gentamicin ( $50\mu\text{g}/\text{ml}$ )이 함유된 Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DME or DMEM, SIGMA)으로서 그 pH는 7.2~7.4로 조정하였으며 광학현미경으로 세포의 상태와 수를 관찰하였다.

표 1 시편의 화학 조성

Table 1 Chemical composition of specimen (wt%)

Fe	O	N	H	Ti
0.05	0.13	0.001	0.01	bal.

표 2 X-선 회절 조건

Table 2 Condition of X-ray diffractometer

Target	Axis	Theta	Scanning angle	Voltage	Current
Fe	2-Theta	5°	30~140°	35KV	30mA

## 2. 5 금속 이온 용출량 조사

상용 순 티타늄과 양극산화 처리된 티타늄을 0.85% 생리식염수, 5% HCl 및 5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 에 각각 7일간 침지한 후 금속이온 용출량을 조사하기 위하여 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, ABTAM Model 710)로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1 전압, 전류와 시간과의 관계

산화 전압과 최저 전류와의 관계를 Fig. 2에 나타내었다. Ohm's law에 의해 전압은 일정 하므로, 그림에서와 같이 피막 형성과 성장에 따른 저항의 증가로 전류는 감소하나 최저 전류값은 전압이 상승함에 따라 증가함을 볼 수 있다.

산화 전압과 최저 전류에 이르는 시간을 Fig. 3에 나타내었다. 전압이 증가할수록 최저 전류(피막의 완전 성장)에 이르는 시간을 짧아지는 것을 볼 수 있다.

Fig. 4는 전류와 시간과의 관계를 나타낸 것으로, 각 전압에서 최저 전류에 도달한 전압은 계속 양극산화를 진행하면 전류가 다시 증가하기 시작한다. 이는 피막이 완전히 성장하였으나 멈추지 않고 전압을 계속 공급함으로써 표면의 피막이 파괴되어 다시 전류가 증가하기 때문이다. 이것은 C. Vlachos와 E.H.Andrews의 산화물 생성 속도와 파괴 속도는 같다는 이론과 일치하고 있다[17].

Fig. 2와 3을 비교하면 고 전압에서 피막은 두껍게 빨리 성장하나 최저 전류(피막의 완전 성장)가 높은 점으로 보아 피막은 두꺼우나, 저전압에서 보

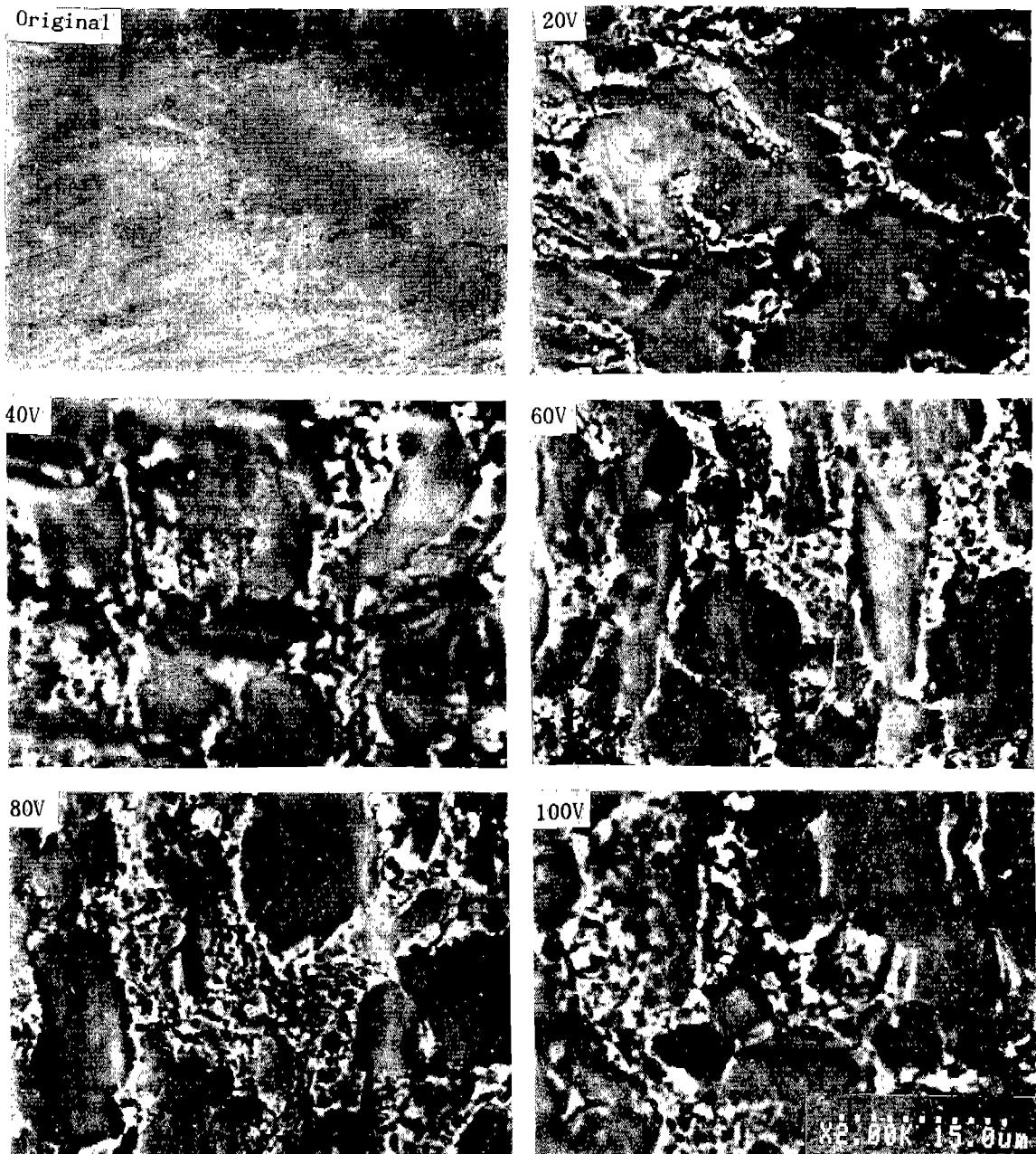


그림 6 양극산화 전압에 따른 전자 현미경 사진

Fig. 6 SEM photographs of surface titanium oxide formed in the range 20~100V

다 피막이 치밀하지 못하고 기공이 많이 형성되는 것이 주사전자현미경 관찰로부터 알 수 있었다.

### 3. 2 X-선 회절 분석

20V에서 100V까지 20V 간격으로 양극산화 처리한 시편의 X-선 회절 결과를 Fig. 5에 나타내었

다. 정전압 20V에서는 matrix 티타늄과  $TiO_2$ 가 나타나고, 산화 전압이 60V로 증가함에 따라  $TiO_2$ 의 상대적인 양이 점차로 증가하여, 80V, 100V로 증가할수록  $TiO_2$ 의 상대적인 양은 감소하나  $TiO$ 가 증가함을 알 수 있다.

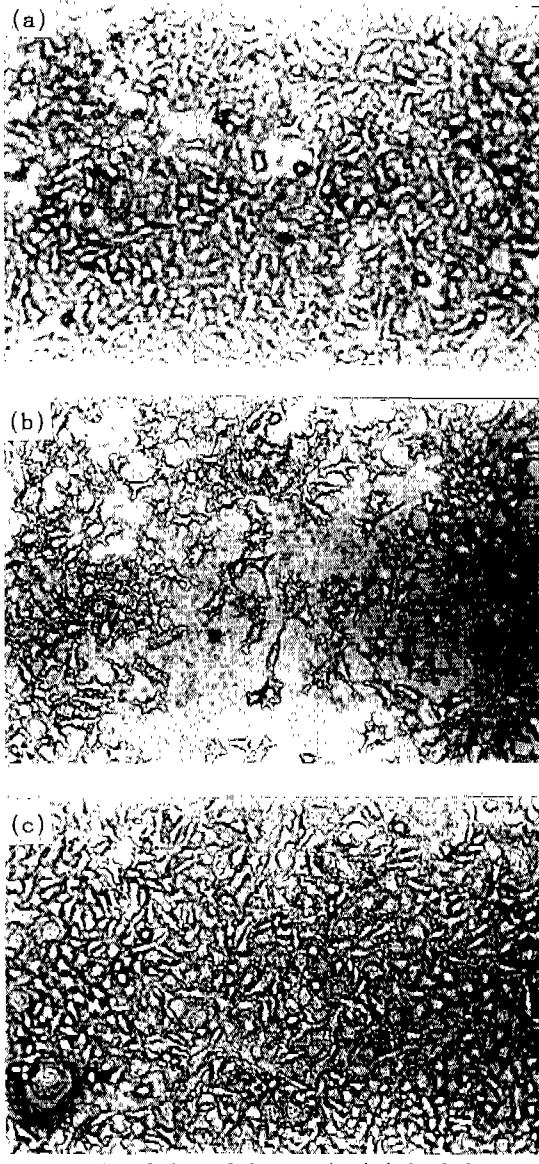


그림 7 섬유아세포 배양의 광학 현미경 사진

Fig. 7 OM photographs of the fibroblast-like cell culture ( $\times 500$ )

(a) control (b) untreated titanium (c) anodized titanium

### 3. 3 주사전자 현미경 관찰

일정한 전압에서 산화 처리한 시편의 표면 조직을 Fig. 6에 나타내었다. 이것은 각 전압 (원시편, 20, 40, 60, 80, 100V)에서 양극산화 처리된 시편의 SEM 사진으로서, 산화 전압 20V에서는 전면에 걸

쳐 산화물이 형성되고, 원 시편에서 관찰되는 grain boundary를 따라서 우선적으로 성장하는 양상을 보였다. 이것은 grain boundary의 산화 에너지가 높기 때문에 상대적으로 다른 matrix보다 성장이 용이해 grain boundary 부근에서 산화물이 우선적으로 성장하였기 때문이다. 이렇게 성장된 산화물은 40V에서는 어느 정도 cluster를 이루고, 60V에서는 이러한 cluster 성장이 진척되어 부분적인 것이 전면에 걸쳐 나타나며 입내에까지 확산이 일어난다. 80V, 100V로 전압을 상승하면 이러한 현상은 더욱 현저해지며 고전압에 의해 발생되는 소공들도 관찰된다.

### 3. 4 생체적합성 평가

Fig. 7은 조직배양용 판, 상용 순 티타늄 판 및 양극산화 처리한 티타늄 판에 섬유아세포를 3일간 배양해 광학현미경으로 관찰한 결과로서, 대조군인 조직 배양용 판과 비교해볼 때 양극산화 티타늄 판에서는 정상적으로 분열 증식하고 있음이 관찰되었으나, 상용 티타늄에서는 이보다 감소된 경향을 보여 양극산화 티타늄이 상용 순 티타늄보다 생체적합성이 우수함을 알 수 있었다.

### 3. 5 금속이온 용출량 조사

Table 3은 0.85% 생리식염수, 5% HC1, 5%  $H_3PO_4$ 에서 7일간 침지한 시편의 ICP-AES분석 결과로서, 생리식염수에서는 티타늄 이온의 용출량이 미소하였으며 또한 거의 차이를 보이지 않았으나, 5%  $H_3PO_4$ 에서는 유의수준 0.05에서, 5% HC1에서는 유의수준 0.01에서 차이를 보여, 양극산화 티타늄의 부식저항이 상용 순 티타늄 보다 우수하게 나타났다. 이는 양극산화로 형성된 부동태 피막이 matrix의 타타늄 이온 용출을 저지하고 있기 때문이라고 생각된다.

## 4. 결 론

정전압으로 양극산화 처리하여 부동태 피막을 형성한 다음 내식성 및 생체적합성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전압이 증가할수록 표면 산화물과 소공이 증가하였으며, 또한 결정립계를 따라서 산화물이 깊게 형성되었다.
2. 전해질 용액 중에서 티타늄 이온의 용출량을 조사한 결과, 상용 순 티타늄보다 양극산화 처리된

표 3 37°C 7일 간 침지 후 티타늄 이온의 용출량

Table 3 Solubility of titanium in three solution during 7 days at 37°C (mg/1)

	Physiological NaCl	5% HCl	5% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Untreated Titanium	0.11167±0.0067	222.808±11.830	4.8727±0.6633
Anodized Titanium	0.1031±0.0020	1.043±0.045	0.6565±0.0177

티타늄의 내식성이 우수하게 나타났다.

3. 생체적합성은 상용 순 티타늄보다 양극산화 처리된 티타늄에서 더 우수하게 나타났다.

### 참 고 문 헌

- 1) E.W. Collings, "Titanium alloys", American Society for Metals, 1983.
- 2) 三浦維四, "チタンの医療へのために", チタニウム協会, 1992.
- 3) 洪鍾徽, "非鐵金屬材料", 普成文化史, 1988.
- 4) 塙隆夫, 太田守, "チタンの生體適合性", 金属, Vol.61, No.12, 1991
- 5) 浜中人士, 金属學會報, 23:238, 1984.
- 6) N. Bruneel, J.A. Helsen, J.Biomed. Mater. Res., 22:203. 1988.
- 7) 浜中人士, 米山隆之, 金属學會報, 30:481, 1991.
- 8) Metals Handbook Ninth Editer, Vol 2, American Society for Metals.
- 9) G. Wranglen 著, 尹秉河·金大龍 共譯, "金属의 腐蝕과 防蝕概論", 蟻雪出版社, 1991.
- 10) 佐藤廣士, "チタソのすきま腐蝕現象とその防止", 表面技術, Vol.40, No.10, 1989.
- 11) 山口英俊, 佐藤廣士, "チタン陽極酸化技術の建築材料への應用", 表面技術, Vol.40, No.1, 1989.
- 12) H. Yamaguchi, K. Miki, H. Satoh and K. Shimogori, "Charateristics of Anodized Titanium and it's Application", Sixth World Conference on Titanium, Vol 4, 1988.
- 13) 三浦維四, 井田一夫, "チタンの着色", チタンの歯科利用, クインテッセンス 出版株式会社, 1988.
- 14) B. Kasemo and J. Lausmaa, "Metal Selection and Surface Characteristics," in "Tissue-Integrated Prostheses", eds. P.I. Branemark and G. A. Zarb., Quint. Pub. Co. Int., 1985.
- 15) 私市優, "カラ-テタン", 表面技術, Vol.40, No.1, 1989.
- 16) 塙隆夫, "生體用金属材料の表面處理とその効果", 表面技術, Vol. 43, No. 8, 1992.
- 17) C. Vlachos, E.H. Andrews, Journal of Materials Science, 19, pp.19:3626, 1984.