

2007 年 2 月
博士學位論文

전기화학적 방법에 의한 티타늄
임플란트 산화피막의 공정인자와
미세구조 특성에 관한 연구

조선대학교대학원

치의학과

유 철

전기화학적 방법에 의한 티타늄
임플란트 산화피막의 공정인자와
미세구조 특성에 관한 연구

*A study on Microstructure Characteristics of Oxide
film and Processing Factor of Titanium implant by
Electrochemical Method*

2007年 2月 日

조선대학교대학원

치의학과

유 철

전기화학적 방법에 의한 티타늄
임플란트 산화피막의 공정인자와
미세구조 특성에 관한 연구

지도교수 고 영 무

이 논문을 치의학 박사 학위 논문으로 제출함

2006年 10月 日

조 선 대 학 교 대 학 원

치 의 학 과

유 철

유철의 박사학위논문을 인준함

위원장 연세대학교 교수 김경남 印

위원 조선대학교 교수 조영곤 印

위원 조선대학교 교수 김동기 印

위원 조선대학교 교수 최한철 印

위원 조선대학교 교수 고영무 印

2006年 12月 日

조선대학교대학원

목 차

<i>LIST OF TABLES</i>	I
<i>LIST OF FIGURES</i>	IV
<i>ABSTRACTS</i>	VI
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	3
제 1절 Ti 양극산화의 개요 및 역사적 배경	3
제 2절 Ti 양극산화의 생성기구와 구조	4
1. 산화층의 생성기구	4
2. 양극산화피막의 구조	8
3. 양극산화 처리의 종류	10
4. 생체용 티타늄의 특성	12
제 3절 임플란트 표면처리의 발전 추이	15
1. 1세대 임플란트	15
2. 2세대 임플란트	16
3. 3세대 임플란트	17
4. 4세대 임플란트	22
5. 양극산화 임플란트	23
제 3 장 실험 방법	24
제 1절 실험준비	24
제 2절 전처리 및 전해질 용액	24
제 3절 다공성 산화피막의 미세조직 관찰	24

제 4절 결정구조 및 생성기구 조사	24
제 4장 실험 결과 및 고찰	27
제 1절 Ti 양극산화시 스파크 방전 거동	27
제 2절 TiO ₂ 산화 피막의 미세조직 및 특성	30
제 3절 양극산화 피막의 생성과 결정구조	36
제 4절 다공성 산화피막의 특성	45
1. 다공성 피막의 성장	45
2. 다공성 산화피막의 결정구조	45
제 5장 결 론	56
- 참 고 문 헌 -	57

LIST OF TABLES

Table 1. The most typical method of anodizing treatment	10
Table 2. The development trend of porous anodic films	11
Table 3. Physical characteristics of the TiO ₂	14

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Electrochemical formation process of porous oxide film	5
Fig. 2. Formation conditions of anodic oxide film during the anodizing	7
Fig. 3. The cellular structure of keller model	8
Fig. 4. The formation process of porous oxide film in electrolyte solution during anodizing	9
Fig. 5. Crystals structure of TiO ₂ (a) anatase, (b) rutile, and (c) brookite	13
Fig. 6. Implant shape of the first-generation	15
Fig. 7. Implant and Bone-implant interface	16
Fig. 8. Technical characteristics of three-generation surface. (a) Osseointegration and implant (b) SEM micrograph	17
Fig. 9. Implant characteristics of the blasted surface using the hydroxyapatite particle. (a) Implant (b) SEM micrograph	18
Fig. 10. Coarse characteristic of implant surface (a) implant and screw (b) SEM micrograph	20
Fig. 11. Micrograph of the surface biomedical Ti-based alloy specimen	21
Fig. 12. Characteristic of fourth-generation implant (a) Implant contacted with spherical particle (b) spherical particle	22
Fig. 13. Implant image showing surface oxide film formed by anodizing	23
Fig. 14. The schematic diagram of specimen preparation	25
Fig. 15. The schematic diagram of the apparatus for anodizing	26
Fig. 16. The spark discharge change on Ti substrates during anodization in 1.2 M H ₂ SO ₄ +0.3 M H ₃ PO ₄ mixture solution	28
Fig. 17. The spark discharge change on Ti substrates during anodization in 1.2 M H ₂ SO ₄ +0.3 M H ₃ O ₂ mixture solution	29

Fig. 18. The surface morphologies of anodic oxide film with anodizing time at 150 V in 1.2 M H ₂ SO ₄ +0.3 M H ₃ PO ₄ mixture solution	32
Fig. 19. The surface morphologies of anodic oxide film with anodizing time at 150V in 1.2 M H ₂ SO ₄ +0.3 M H ₂ O ₄ mixture solution	33
Fig. 20. SEM micrograph and EDS mapping analysis for anodic oxide film formed at 150 V in 1.2 M H ₂ SO ₄ +0.3 M H ₃ PO ₄ mixture solution	34
Fig. 21. SEM micrograph and EDS mapping analysis for anodic oxide film formed at 150 V in 1.2 M H ₂ SO ₄ +0.3 M H ₃ PO ₄ mixture solution	35
Fig. 22. Anodic film thickness with anodizing time at 150 V in 1.2 M H ₂ SO ₄ +0.3 M H ₃ PO ₄ mixture solution	37
Fig. 23. Cross sectional image and EDS mapping analysis for cross-sectional of anodic oxide film formed at 150 V for 50min	38
Fig. 24. Cross sectional image and line profiles for the anodic oxide film formed at 150 V for 50 min	39
Fig. 25. Surface image and Line profiles for the anodic oxide film formed at 150 V for 50 min	40
Fig. 26. Morphologies for cross-sectional image of the anodic oxide film formed at 150 V for 50 min in 1.2 M H ₂ SO ₄ +0.3 M H ₃ PO ₄ mixture solution	42
Fig. 27. XRD patterns of the anodic oxide film formed at 130 V for 50 min in 1.2 M H ₂ SO ₄ +0.3 M H ₃ PO ₄ mixture solution	43
Fig. 28. XRD patterns of the anodic oxide film formed at 150 V for 50 min in 1.2 M H ₂ SO ₄ +0.3 M H ₃ PO ₄ mixture solution	44
Fig. 29. Thickness of TiO ₂ layer formed by anodizing in 1.2 M H ₂ SO ₄ +0.3 M H ₂ O ₂ solution at (a) 130 V, (b) 150 V, and (C) 170 V	47
Fig. 30. Thickness of TiO ₂ layer formed by anodizing in 1.2 M H ₂ SO ₄ and 0.3 M H ₃ PO ₄ solutions at (a) 130 V, (b) 150 V, and (C) 170 V	48

Fig. 31. Thickness of the TiO ₂ layer as a function of applied anodic voltages for 50 min in electrolytes	49
Fig. 32. X-ray diffraction patterns of anodized oxide layers formed in 1.2 M H ₂ SO ₄ and 0.3M H ₂ O ₂ at (a) 130 V, (b) 150V, and (C) 170 V	50
Fig. 33. X-ray diffraction patterns of anodized oxide layers formed in 1.2 M H ₂ SO ₄ and 0.3 M H ₃ PO ₄ at (a) 130 V, (b) 150 V, and (C) 170 V	51
Fig. 34. AFM images(12×12 μm) of the TiO ₂ surface	53
Fig. 35. Rms roughness of images(12×12 μm) of the TiO ₂ surface	54
Fig. 36. Growth morphology of TiO ₂ layer formed by anodizing	55

ABSTRACTS

A study on Microstructure Characteristics of Oxide film and Processing Factor of Titanium implant by Electrochemical Method

Yoo Chull

Director : Prof. Ko Yeong Mu, D.D.S., M.S.D., Ph.D

Dept. of Dental Science

Graduate School of Chosun University

An anodic oxide film for dental implant on Ti plate has been fabricated by electrochemical method, and the characteristics of microporous Ti oxide film and rough morphology have been observed by SEM and energy dispersive spectroscopy analysis(EDS). The microporous oxide film for biomaterial applications was prepared by anodizing at constant voltage of 150 V in 1.2 M H_2SO_4 +0.3 M H_2O_2 and 1.2 M H_2SO_4 +0.3 M H_3PO_4 mixture solution. At the early stage of anodization the oxide film was uniform and less porous than that of the porous oxide film formed at higher voltage than 70 V of the anodizing process was led to increased gas evolution and also frequent sparking phenomena. For the effects of electrolytes on the microstructure of anodic film, the differences in the morphology and thickness of porous anodic films concerned mostly with the addition of H_3PO_4 acid. Identification of the phase of the formed anodic oxide film formed for 50 min in various solution was carried out using an XRD(Philips PW 1710). The crystallinity of the anodic oxide film was confirmed as an anatase containing rutile.

제 1 장 서 론

치과 및 의학 임상분야에 적용되는 순수 Ti은 생체불활성 재료로서 골유착을 보이지만 골과의 화학적 결합에 의해 골형성을 적극적으로 유도하지 못해 치유기간이 다소 긴 것으로 알려져 있다^{1,2)}. 이러한 이유로 골 조직내 임플란트의 접합을 개선하기 위한 연구, 즉 골과의 결합을 높이기 위하여 Ti의 표면 개질을 통하여 생체활성도 (bioactivity) 증진을 위해 많은 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근 들어서는, Ti 임플란트 표면조직의 개선을 통해 골조직이 생역학적인 방법으로 우수한 결합을 유도하기 위해 Ti 소결 코팅, Ti 플라즈마 스프레이 코팅법, 전기화학적 방법 에 의한 양극산화처리, 칼슘-인산 코팅, 입자분사 후 양극산화처리 공법등 다양한 기법으로 임플란트의 표면개질 향상을 위해 연구가 새롭게 이루어지고 있다³⁻⁵⁾. 하지만 생체활성이 뛰어난 것으로 알려진 칼슘-인을 Ti 표면에 코팅하는 방법, 수산화인회석(HA)을 플라즈마 스프레이 법에 의해 임플란트 표면에 코팅하는 경우에는 Ti 소재의 생체활성에 도움을 주지만 임상적용시 수산화인회석 코팅층이 Ti 기지에서 박리현상 및 용해현상 등이 일어나는 것으로 알려지고 있다^{6,7)}. 이중 전기화학적 방법에 의해 치과용 Ti 임플란트 표면을 양극산화 처리시 표면개질공법이 비교적 간단하고 표면처리 비용이 저렴하며, 다공성 산화피막 형성시 전해 공정 변수인 인가전압, 전류, 시간, 다양한 임플란트 디자인 형상에 적용성 등을 고려하여 표면의 다공성 조직을 제어하기가 용이하다. 뿐만 아니라 임플란트를 식립한 후 오랜 기간 동안 물리적 및 화학적 안전성을 유지하기 위해 전해질 용액의 종류에 따라 피막의 특성 및 조직의 변화를 유도하여 생체친화성 산화막을 형성시킬 수 있는 장점이 있다. 또한 미세기공의 비표면적이 넓을 경우 골과 임플란트의 접촉률이 증가하고 다공성 산화피막의 임플란트에서 골조직과의 결합성이 우수한 것으로 알려져 있다⁸⁻¹⁰⁾. 따라서 Ti 임플란트 표면에 양극산화시 다공성 산화피막의 결정상태, 기공형상, 양극산화시 생성되는 미세기공의 거칠기, 그리고 Ti 피막층에 유입되어 있는 화학적 결합상태의 원소 등에 의해 골유착과의 관계성에 도움을 주는 중요한 요인이 될 것으로 예측된다. 따라서 본 연구에서는 전기화학적 방법에 의해 Ti 임플란트 표면의 다공성 미세조직을 정전압방식으로 형성시키

고 표면부와 골 결합력을 증대시키고자 인가전압에 의해 피막기공 내부 조직의 성장 방향성을 달리한 다음 산화피막의 미세구조 특성에 관하여 조사하였다.

제 2 장 이론적 배경

제 1절 Ti 양극산화의 개요 및 역사적 배경

Ti의 양극산화법(anodizing)은, 전해액에서 물건을 양극으로 하고 전류를 통하여 양극에서 발생하는 산소에 의하여 금속 표면에 고착된 산화 피막을 형성하는 처리이다. 양극 산화법에 관하여 계통적인 연구를 하여 이론적 기초를 세운 것은 슐체(Schulze, Gunther 1906)이며, 일본에서는 1920년대부터 이미 옥살산법(알루미늄이트)이 개발되어 공업적으로 이용되기 시작하였으며, 같은 연대에 영국에서 크롬산법이 개발, 이용되기 시작하였고, 계속해서 황산법이 개발되었다. 1923년에는 Bengough와 Stuart가 수상비행기의 두랄루민을 크롬산법에 의해 산화피막을 입혀서 상업적으로 유용한 양극산화 처리에 대한 특허를 얻어 오늘날 까지 개선된 형태로 널리 이용되고 있으며, 미국 Battele Memorial Institute에서는 5~10 %의 크롬산에 소량의 황산을 첨가하여 이 방법을 더욱 개량하였다. 그 이듬해 수산화물을 전해액으로 사용한 영국특허가 나와 몇 가지 합금에 대해 상대적으로 두껍고 경도가 높으며 내마멸성이 우수한 피막을 얻을 수 있었다. 현재 널리 사용되고 있는 황산법은 1920년대 말 C.H.R. Gower에 의해 공정이 개발되었다. 그 후 많은 공정이 개발되어 특허를 얻었으나 대부분 사장되고 몇 개만이 상업화 되어 있다. 세계 2차 대전 후 경질 양극산화법이 M. Thomashov, P. Smith 등에 의해 황산전해액을 사용하는 것이 연구개발 되었으며, M. Schenk 등의 수산화전해액을 이용하여 연구를 하였고, 그 후 몇 년 동안 경질 양극산화처리 공정이 상당한 발전을 보였으며, 그 결과로 50년대 초에 많은 특허가 나왔는데 이들 중 현재까지 상업적으로 널리 이용되고 있는 공정으로 Martin Hardcoat, Sanford Hardcoat, Hardas 법 등이 있다. 현재 양극 산화법은 비약적인 발전을 거듭하여 산업용 기기, 의료기기, 응용상품에 적극 사용되고 있으며, 특수 처리에 의하여 저온 경질 피막, 자연 발색 피막 등으로 발전되었다. 또, 내식성, 장식용 및 특수 기능을 가지는 피막 처리 기술로 산성욕, 알칼리성욕, 중성욕, 비수성욕, 용융염욕 등 다양하게 사용되고 있다. 이러한, Al 및

Ti의 산화피막은 매우 가벼우며, 내식성, 착색성, 절연성이 있기 때문에 내식, 내마멸, 장식, 도장 하지 않은 전해 콘덴서 등 특수 기능의 용도로 사용되고 있다. 전기통신 기기, 의료기기, 광학기기, 장식품, 기계부품, 자동차 필터 등에 광범위하게 사용된다. 양극산화법은 Ti 이외에도 Al, Mg, Ta, Hf, Nb 등에도 이용되고 있으나, 주로 Al, Ti 등에 실용화되고 있다.

제 2절 Ti 양극산화층의 생성기구와 구조

1. 산화층의 생성기구

양극산화 코팅층은 교류나 직류 혹은 이들의 혼합전류를 이용하여 여러 가지 전해액에서 Ti, Al 기지 표면에 형성한다. 전해액은 황산, 크롬산, 옥살산 또는 다른 유기산액 등이 사용되는데, 특수한 목적에 따라 다른 전해액이 사용될 수도 있다. 그러나 일반적으로 Ti 양극산화에서는 직류를 이용한 황산전해액이 가장 널리 사용된다. Ti 표면에 양극산화막이 형성되는 것은 복잡하며, 일부 과정은 아직도 규명이 되지 않은 점이 있다. 그러나 형성된 코팅층은 주로 산화티타늄이고, Ti을 양극으로 한 경우는 전해액내의 산소 또는 수산화 이온과 Ti이 반응하여 형성되는 것으로 알려져 있다. 이러한 경우 전해액은 산소를 포함하는 음이온을 포함하여야 한다. 양극산화반응이 진행하면 형성된 코팅층은 금속내부로 성장해 나간다. 이때 전해액으로 부터의 산화물과 수산화물 이온은 Ti 표면으로 이동하여 Ti 이온과 반응하여 계면부근에 산화티타늄(TiO_2)을 형성한다. 이 산화물 층은 일정한 온도에서는 가해진 전압에 비례한 두께로 생성되는데(Fig. 1(a)), 기공이 전혀 없으며 치밀하여 더 이상 금속 쪽으로 산화가 발전하지 못하게 한다. 이렇게 형성한 산화물 층을 장벽층(barrier layer)¹¹⁻¹³⁾이라 부른다. 비록 장벽층은 양극산화층 전체에 비교하여 아주 얇지만 부식저항 및 전기적 특성¹⁴⁻¹⁶⁾에 큰 영향을 미친다. 장벽층이 형성된 후 양극산화가 진행되면, (b)처럼 장벽층의 체적팽창으로 산화표면층에 요철이 형성된다. 이러한 요철 표면의 형성으로 전류밀도가 불균일하게 되어 튀어나온 철 부분은 전류밀도가 크고, 오목한 요부분은 전류밀도가 적게 된다. 전류밀도가 큰 부분은 전해액의 용해작용이 활발하여 우선적으로 용해되어 미세한 구멍이 생기게

되어 (c)처럼 된다. 이와 같은 방법으로 Ti는 전류에 의해 용융 산화되어 새로운 장벽층이 형성되면서 산화막이 내부로 성장하여 가며, 이 구멍은 산화층막이 두꺼워지면서 더욱 깊어진다. 이러한 다공성 조직은 코팅층이 형성되는 속도와 산화층의 용해가 평형을 이룰 때까지 계속적으로 성장한다. 이와 같이 전해액의 용해작용에 의하여 장벽층위에 다공성 산화층(porous coating)¹⁷⁻¹⁹이 형성된다.

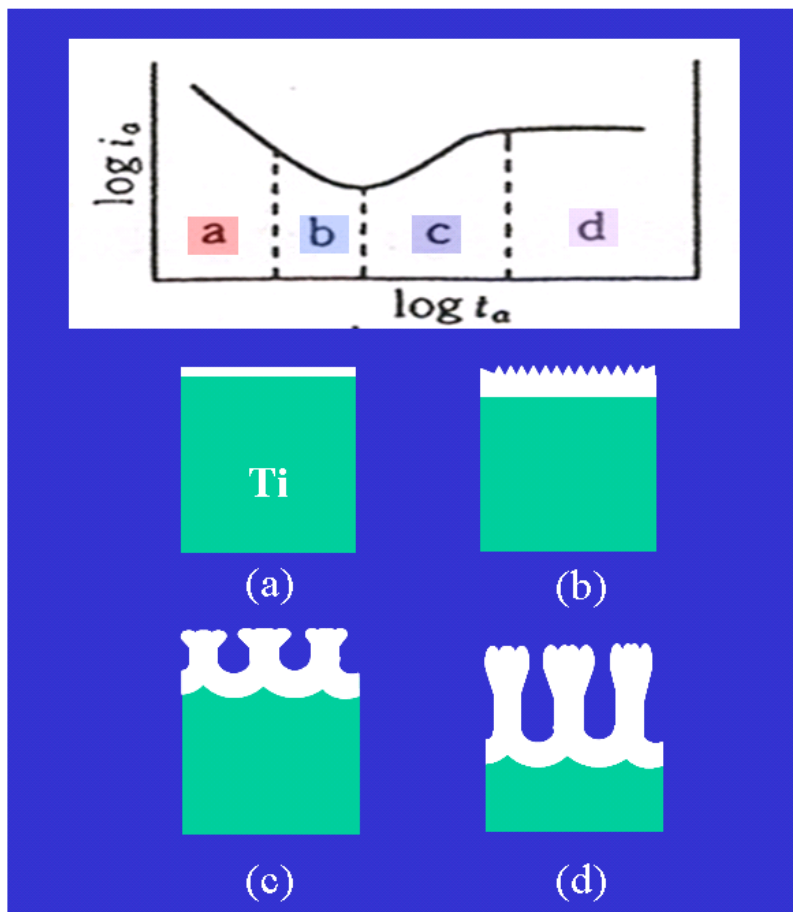


Fig. 1. Electrochemical formation process of porous oxide film.

특히, 산화피막(oxide film)은 양호한 절연체($10^{-2} \sim 10^{-6}$ ohm-meter)이므로 그 속을 이온이나 전자도 통과하기가 어렵지만, 매우 강한 전장($10^6 \sim 10^7$ V/cm)을 가하면 이 절연성의 산화 피막 속을 Ti 이온이나 전해액 중의 음이온이 움직여, 산화물 층의 두께가 두꺼워진다. 이때 강한 전장하에서의 전류는 다음과 같이 지수 함수적으로 변화한다.

$$I = I_0 \exp \left(B \frac{V}{d} \right)$$

I: 전류밀도 (mA/cm²) V: 피막 상단에 걸리는 전압(V)

I₀: 상수(mA/cm²) d: 피막의 두께(cm)

B: 상수(cm/V)

따라서 Fig. 2는 정전압으로 전해했을 때 시간에 대한 전류밀도의 변화를 나타낸 것이다. barrier형 피막인 경우에는 위 식 에서와 같이 지수 함수적으로 전류밀도가 감소하는 것을 분수가 있고, porous형 피막인 경우에는 barrier형 피막의 전류와 porous형 피막의 전류의 합의 형태인 실선과 같이 나타난다. A 점에서 pore가 형성이 되어 최소-최대를 지나 전류밀도는 정상상태에 도달하게 된다.

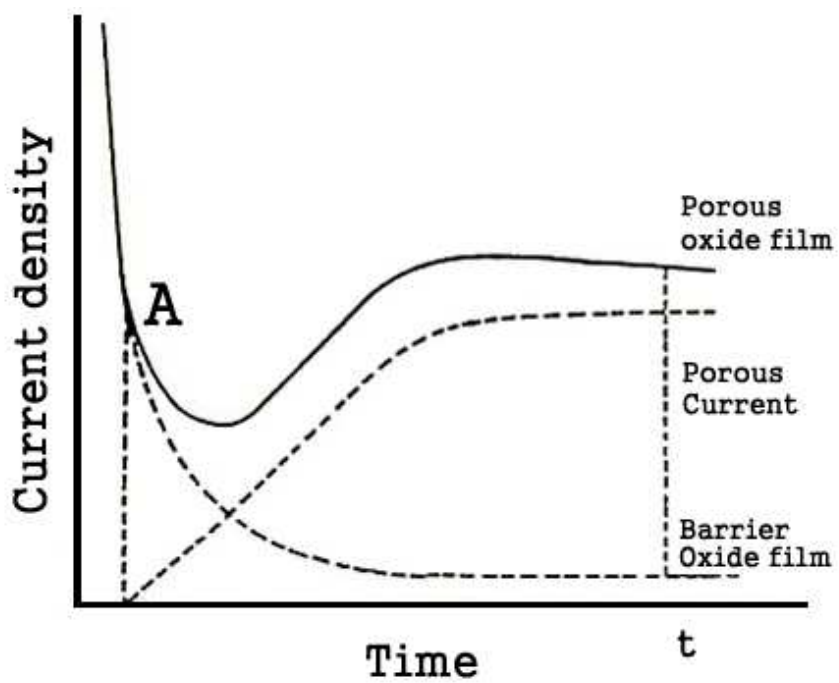


Fig. 2. Formation conditions of anodic oxide film during the anodizing.

2. 양극산화 피막의 구조

양극산화에서 최초 형성된 산화층은 양극산화층의 가장 외부표면에 위치한다. 일반적으로 이 층은 전해액과 가장 접촉하고 있으므로 내부층보다 더 다공성이다. 이렇게 전해액과 장시간 접촉함으로 인하여 용해가 많이 일어나 스펀지와 같은 외각 구조를 형성한다. 물론 전해액의 용해작용은 전해액의 종류와 온도 및 처리시간에 따라 달라질 것이다. 양극산화층의 기공은 장벽층과 코팅층의 최외각 표면 사이에 생성되어 있는 것은 분명한 현상이다. 현재까지 알려진 양극산화층의 구조에 관한 모델 중 정설로 받아지는 모델은 Keller 모델로서, Fig. 3처럼 세포상 구조(cellular structure)로 되어 있으며, 세포크기는 전해액과 형성전압에 의해 결정된다는 것이다. 또한, Fig. 4의 기공성장 과정에서 보듯이 각 세포 중앙에는 단위 cm^2 당 수천만 개의 기공이 있으며, 이들 기공의 크기와 수는 전해액, 전압과 기타 공정변수에 의하여 결정 된다^{20,21)}. 이러한 양극산화 코팅에서 형성된 다공 층은 부식억제제, 또는 윤활제를 이용한 특수처리로 특별한 용도로 이용될 수 있다. 양극산화층은 고경도의 조직이 치밀하여 내식성이 우수²²⁻²⁴⁾하므로 공업용으로 사용된다. 또한 Ti의 순도가 높을수록 아름답고 광택 있는 코팅 막을 얻을 수 있다.

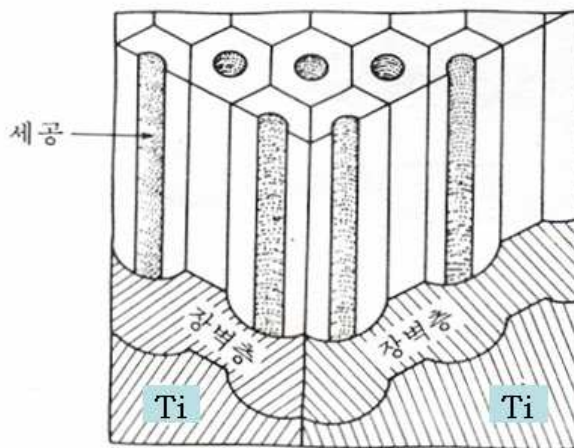


Fig. 3. The cellular structure of Keller model.

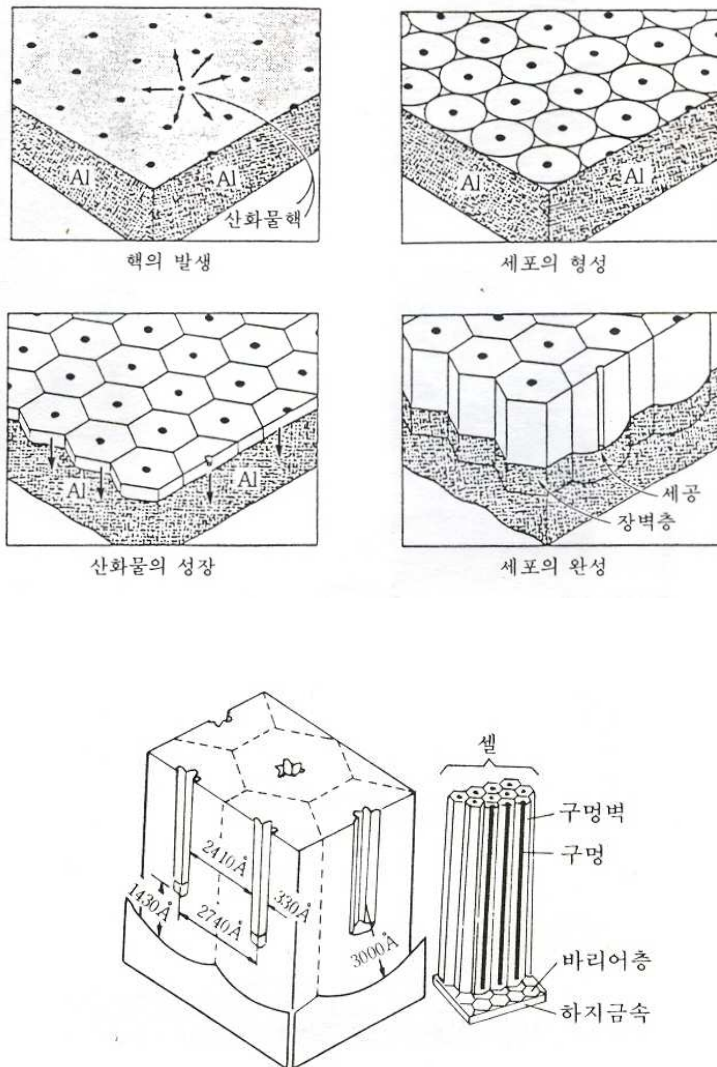


Fig. 4. The formation process of porous oxide film in electrolyte solution during anodizing^{25,26)}.

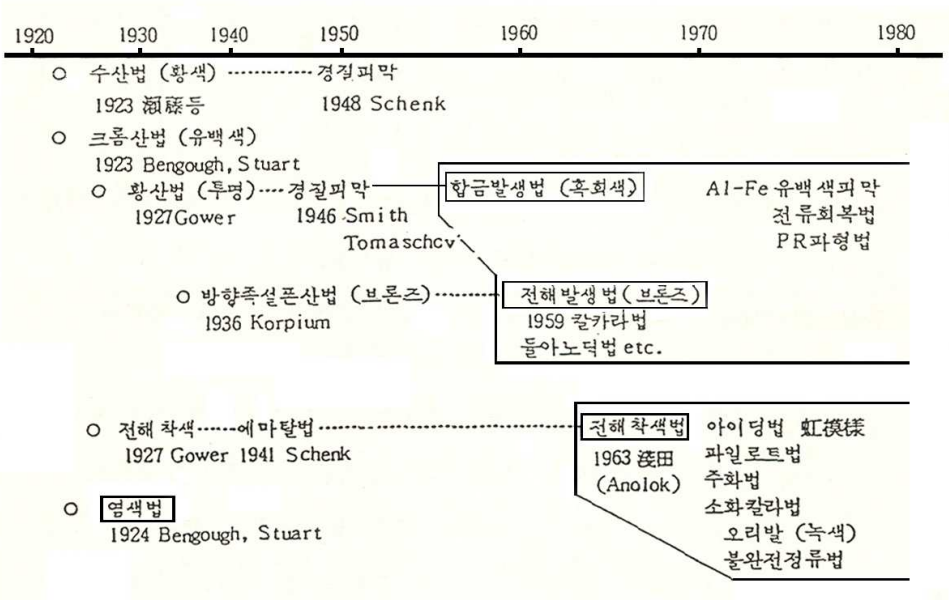
3. 양극산화처리의 종류

어떠한 전해액에 의해서 양극산화처리가 되느냐는 현재까지 대단히 많은 특허나 문헌에 의해서 알려져 있다^{27,28)}. 그러나 이들의 많은 방법 중에서 산업적으로 이용될 수 있는 것은 한정되어 있으며, 세계적으로 가장 기본적인 방법으로서 널리 행하여지고 있는 양극산화 처리의 방법은 Table 1과 같다. 또한, 일반적인 양극산화 처리를 전해액에 따라 크게 크롬산법, 수산법, 황산법²⁹⁾, 인산법^{30,31)} 및 기타로 나눌 수 있는데, 1923년 Bengough-Stuart에 의해 크롬산법이 개발된 이래로 Table 2와 같이 오늘날에 이르렀으며, 국내에는 1950년대 말경에 양극산화피막처리 공정이 도입 되었다.

Table 1. The most typical method of anodizing treatment.

계	종류명	전해액 조성	전류밀도 (A/dm ²)	전압(V)	온도(°C)	처리시간 (min)	색	피막두께 (μm)	비고
황산	미국 및 영국 Alumilite	H ₂ SO ₄ 10~20 %	D.C. 1~2	10~20	20~30	10~30	투명	5~30	경질, 내식피막 및 염색용
	독일 Eloxal GS								
수산	일본 Alumite	옥살산 (COOH) ₂ 2~4 %	A.C. 1~2	A.C. 60~120	20~30	20~60	황백색 반투명	3 이상	내식·내마모성 큼, 장식용
	D.C. 0.5~1		D.C. 25~30						
	독일 Eloxal WK	(COOH) ₂ 3~5 %	A.C. 2~3	40~60	25~35	40~60	황색기	방식용, 장식용	
크롬산	Bengough-Stuart법	CrO ₂ 2.5~3 %	D.C. 0.1~0.5	0→40 40 일정 40→50 50 일정	40	10 20 5 5	40 불투명 회색	2.5~1.5	보호용, 드물게 장식용, 5% 이상의 증금속을 가지고 있는 합금에 부적당, 봉공처리는 하지 않아도 된다.
	축진크롬법	CrO ₂ 5~10 %	D.C. 0.15~0.3	40					
붕산	콘덴서법	H ₃ BO ₃	D.C.	50~500	95			2.5~7.5	전해콘덴서용 피막, 전해액으로 아디픽산 및 아디피암붕도 사용되고 있다.
		Borax 0~0.25 %	D.C.	230~250					

Table 2. The development trend of porous anodic films.



4. 생체용 티타늄(*Titanium*)의 특성

Ti은 비중이 4.51로서 철의 약 60 % 정도 가볍고 알루미늄의 1.6 배 무겁다. 일반적인 경금속으로 분류되고 용융점은 1668 °C로 (철 1536 °C) 보다 높고 열팽창 열전도가 낮아 구조물 제작시 변형이 적으며 주기율표상으로는 제 4주기 IV족에 위치한 원자번호는 22번의 천이 금속이며 지각을 구성하고 있는 원소들 중에 O Si Al Fe Ca Na K, Mg에 이어 9번째로 풍부한 원소이다. 또한 Ti은 탄소재의 추종을 불허할 정도로 내식성이 우수한데 이는 Ti의 표면에 형성되는 산화 티타늄 피막이 견고하여 재료 내부로의 부식억제 효과가 클 뿐 아니라 부동태의 피막이 파괴 되더라도 즉시 재생이 되기 때문에 가능하며 특히 염소이온에 내식성이 뛰어나며 해수에서는 백금에 필적 한 것으로 알려져 있다. 매우 널리 분포하며, 토양 속에는 보통 약 0.6 %의 산화티탄이 존재한다. 또, 지각의 화성암 속에도 소량 함유되어 있다. 주요광물은 루틸(금홍석),티탄철석, 판티탄석, 예추석, 회티탄석 등이다. 또, 사철 속에는 티탄철석이 함유되어 있다. Ti의 용도로는 강도·내식성이 크고 가벼우므로 항공기·선박을 비롯하여 많은 구조용(構造用) 재료로 사용되고, 화학공업에서 내식성 용기 재료로도 사용되며, 최근에는 생체용 재료로 널리 이용되고 있는 금속이다^{32,33}). Fig. 5는 Ti의 아나타제, 루틸, 브로카이트의 결정조직을 보여주고 있으며, Table 3은 이들 조직의 특성에 대해 나타낸 것이다.

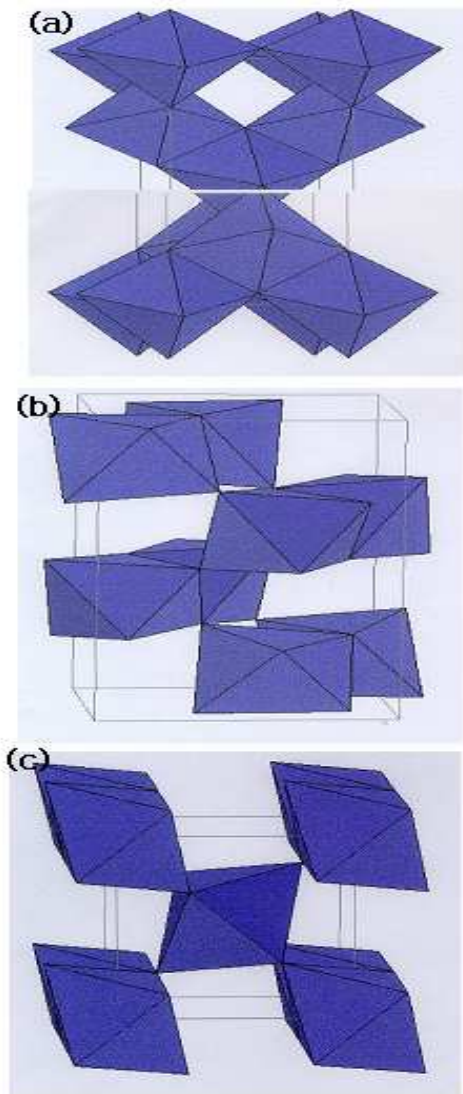


Fig. 5. Crystals structure of TiO₂

(a) anatase, (b) rutile, and (c) brookite^{34,35}.

Table 3. Physical characteristics of the TiO₂.

	<i>Rutile TiO₂</i>	<i>Anatase TiO₂</i>	<i>Brookite TiO₂</i>
<i>Form. Wt.</i>	<i>79.890</i>	<i>79.890</i>	<i>79.890</i>
<i>Z</i>	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>8</i>
<i>Crystal system</i>	<i>Tet</i>	<i>Tet</i>	<i>Orth</i>
<i>Point Group</i>	<i>4/mmm</i>	<i>4/mmm</i>	<i>mmm</i>
<i>Spase Group</i>	<i>P4₂/mnm</i>	<i>14₁/amd</i>	<i>Pbca</i>
<i>Unit Cell</i>			
<i>a(Å)</i>	<i>4.5845</i>	<i>3.7842</i>	<i>9.184</i>
<i>b(Å)</i>			<i>5.447</i>
<i>c(Å)</i>	<i>2.9533</i>	<i>9.5146</i>	<i>5.145</i>
<i>Vol</i>	<i>62.07</i>	<i>136.25</i>	<i>257.38</i>

제 3절 임플란트 표면처리의 발전 추이

1. 1 세대 임플란트

1 세대 임플란트 표면에서 먼저 임플란트 고정체는 Ti 봉(rod)을 밀링 머시인 (milling machine)에 고정하여 절삭공구로 가공한다. 이때 절삭 날에 의해 형성되는 표면이 machined 혹은 turned surface라고 한다. 대표적인 시스템이 브로네마르크의 Mark III, IV 시리즈, 3i와 Restore의 기본형 고정체에서 볼 수 있다. Machined surface는 절삭 날과 Ti의 강도에 따라 표면의 거칠기가 결정되는데 평균 거칠기 (Sa)는 0.53~0.96 μm 을 보인다(Fig. 6). 외관상으로 매끄러운 면을 보이지만 미묘한 거칠기와 일정한 pattern을 갖고 있는 표면이다.



Fig. 6. Implant shape of the 1st-generation.

산소와 결합하여 산화막 즉 Ti의 산화피막(oxide film)이 형성되는데 이러한 산화피막은 골 형성에 유리하며 항염증성도 갖고 있다. 장기적인 임상자료와 동물실험을 통하여 안정된 표면이라고 할 수 있다. 그러나 현재 임상에서는 사라져가는

표면 중 하나이다. 이와 같은 1 세대 표면의 임플란트는 Astra(Sweden, Astra, Monldal) 시스템은 처음에는 machined surface로 시작을 했으나 지금은 blasted surface만 생산한다.

2. 2 세대 임플란트

2 세대 표면의 임플란트 기술을 살펴보면, machined surface와 달리 외부에서 Ti의 입자나 hydroxyapatite 입자를 붙이는 방식을 말한다. 이러한 코팅은 HA coating powder를 plasma spray로 코팅한다. 골과 무기질 성분과 화학적 결정학적으로 동일한 hydroxyapatite를 부착시켜 골 유착을 조기에 얻기 위한 것이다. HA 코팅의 거칠기는 1.59~2.49 μm 이다. HA 계면의 문제점 등으로 현재 거의 제한적으로 사용하고 있다. 실패한 고정체를 제거한 후 주변 골질이 불량한 경우 사용하며 sinus grafting 후 고정체를 이식할 경우 효과적이다(Fig. 7(a)).

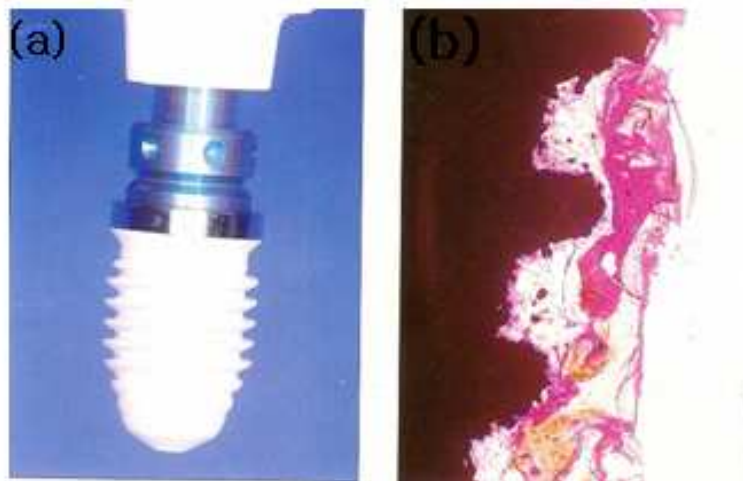


Fig. 7. Implant and bone-implant interface.

TPS 코팅은 Ti의 입자(0.05~0.1 mm)를 아르곤 플라즈마(argon plasma) 상에서 고온(1500 $^{\circ}\text{C}$) 고속(600 m/sec)으로 부착하여 표면 거칠기를 형성한다. TPS 코팅

의 거칠기는 1.82~2.5 μm 이다. 그러나 시스템에 따라 아주 거친 것도 있고 불규칙적이며 날카로운 edge를 보이기도 한다. 골질이 우수한 곳에서는 매식시에 Ti의 입자들이 떨어져 고정체 주변 골에 흩어지게 된다(Fig. 7(b)). 문제점이 있어 현재는 사라진 표면처리법이다.

3. 3 세대 임플란트

또한, 3 세대 표면법은 2세대 표면의 특성이 외부에서 입자를 녹여 붙이는 방식이라면 3 세대는 Ti 고정체에 흠집을 내어 거칠기를 형성하는 방식이다. Al_2O_3 입자나 TiO_2 입자로 blasting하는 방식은 입자의 크기를 달리하여 표면의 거칠기를 조절할 수 있는 장점이 있는 반면에 blasting 입자가 표면에 잔존하는 단점이 있다. Astra는 TiO_2 입자로 blasting 처리한 표면의 거칠기는 1.3 μm 정도이며 고정체 상부까지 표면처리 되어 있어 주변 골 상실을 방지한다. 이 시스템은 다른 시스템에 비하여 골 흡수율이 적다. 5년 임상관찰 결과 0.48 mm 골 흡수를 보였다(Makkonen, Clinical Oral Implant Research, 1997). 이는 지대주의 체결방식과 고정체의 디자인이 다르기 때문이다(Fig. 8(a),(b)).

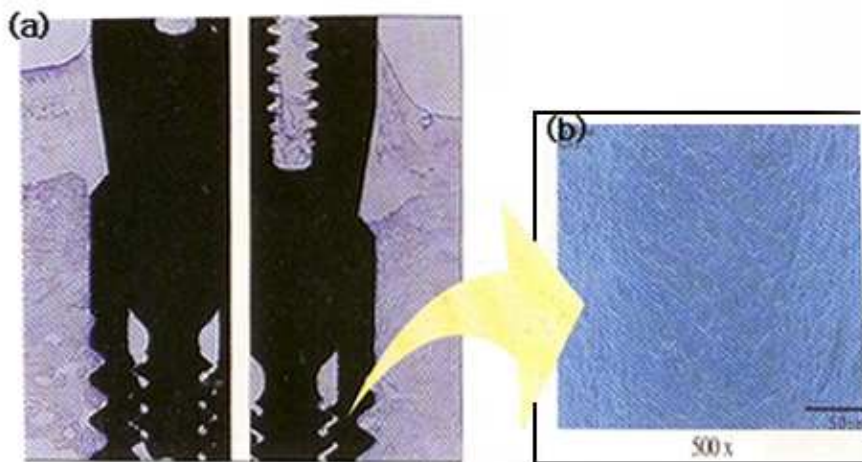


Fig. 8. Technical characteristics of three-generation surface.
(a) Osseointegration and implant (b) SEM micrograph

Blasting 입자가 표면에 남는 문제점을 해결하기 위해서는 흡수되는 blasted media 즉 hydroxyapatite 입자를 사용한 시스템이 Restore의 RBM(resorbable blasted media) 표면이다. 이 표면은 현재 blasted 처리한 표면 중 거칠기가 큰 편에 속한다(Fig. 9(a), (b))

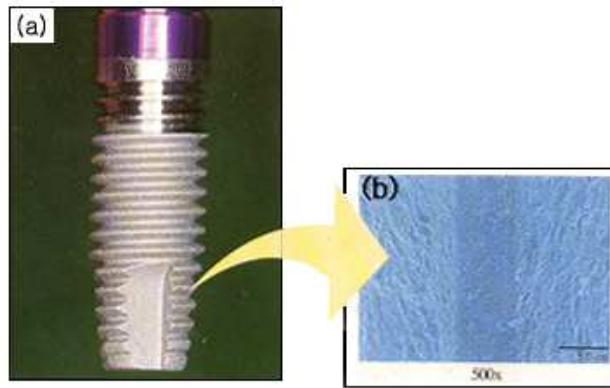


Fig. 9. Implant characteristics of the blasted surface using the hydroxyapatite particle. (a) Implant (b) SEM micrograph.

또한, Fig. 10에서 보여주는 표면처리의 형식은 Frialit-2의 Synchro screw는 polished collar area와 acid etched surface로 이루어진 상부(upper most area) grit blasted 후 acid etched 처리한 하부(upper most area)로 나눈다. 상부(upper most area)를 SEM으로 확대하여 보면 micro-groove를 갖고 있어 연조직의 부착에 유리한 표면이며, 하부(upper most area)는 연경조직의 부착에 유리한 표면특성이라 할

수 있다. Fig. 11(a), (b)는 표면처리 방식은 임플란트 표면을 blasting 후 acid etching으로 거칠기를 형성하는 방식으로 SLA(sand blasted with large grit and acid etching)라고 명명하는데, 표면은 큰 분화구 속에 작은 분화구를 형성함으로써 현재 표면에 흠집 내는 방식으로는 가장 앞선 구조라고 할 수 있다. 이러한 경우 Blood가 잘 스며들어 초기 mesenchymal cell들이 잘 분화 할 수 있는 표면 특성을 갖고 있다고 한다. 그러나 acid etching으로 생긴 날카로운 edge들이 떨어질 수 있다.



*Fig. 10. Coarse characteristic of implant surface.
(a) implant and screw (b) SEM micrograph*

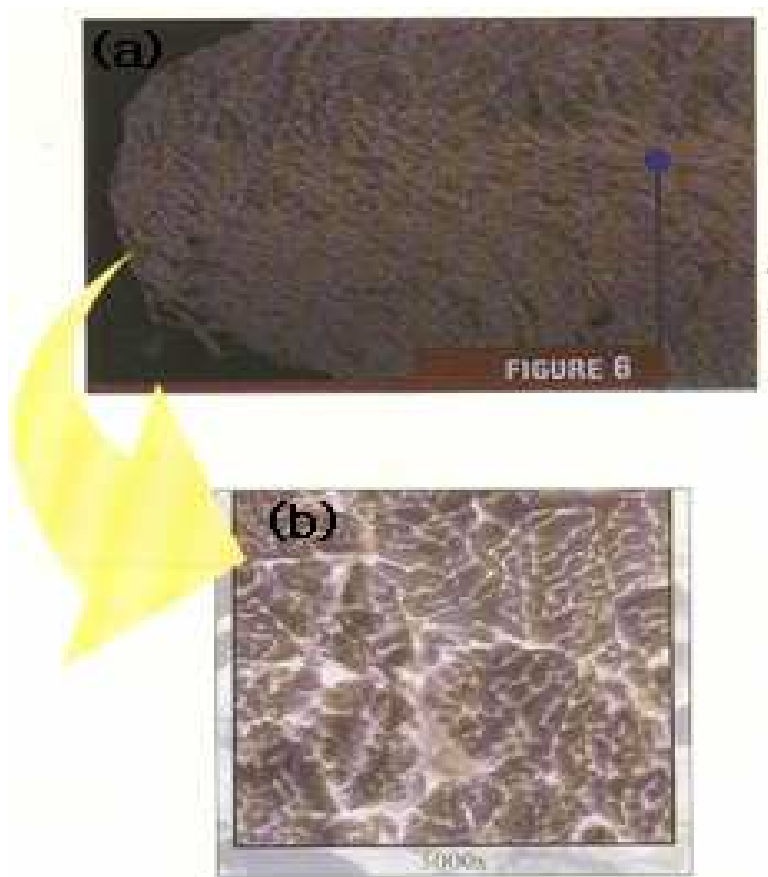
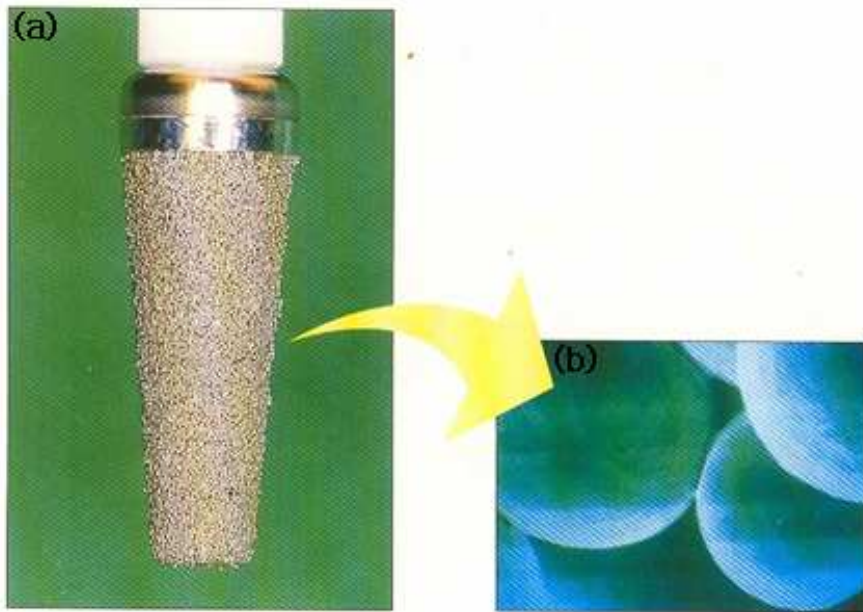


Fig. 11. Micrograph of the surface biomedical Ti-based alloy specimen.

4. 4 세대 임플란트

다음은 4 세대 표면처리 방식으로 임플란트 표면에 pore를 형성하여 pore 내로 골이 성장하여 3 차원적인 골유착을 얻는 것이 4세대 표면이다(Fig. 12). 대표적으로 2 가지가 있다. Endopore 시스템은 독특한 표면 형태를 갖고 있다. porous surface는 44~150 μm 크기의 spherical particle을 1250 $^{\circ}\text{C}$ 진공상태에서 소결(sintering)시킨 것으로 150~300 μm 의 pore depth를 갖고 있어 골이 pore 내로 성장하여 접촉 면적이 가장 넓은 고정체로 하중을 견딜 수 있다. pore 내로 자라 들어간 골이 진정으로 remodeling이 될 수 있는지는 보다 상세히 규명되어야 한다. 이 시스템은 골질이 불량한 경우에 효과적이고 잔존 골의 양이 낮은 부위에도 사용할 수 있다.



*Fig. 12. Characteristic of fourth-generation implant.
(a) Implant contacted with spherical particle
(b) spherical particle*

5. 양극산화 임플란트

Fig. 13은 임플란트 표면에 전기화학적 방법인 양극산화를 행하여 다공성 TiO_2 의 산화피막을 형성시킨 경우이다. Ti 임플란트 표면에 양극산화시 다공성 산화피막의 결정상태, 기공형상, 양극산화시 생성되는 미세기공의 거칠기, 그리고 Ti 피막 층에 유입되어 있는 화학적 결합상태의 원소 등에 의해 골유착과의 관계성에 도움을 주는 표면처리 방식이라 할 수 있다. 현재 많은 연구자들에 의해 임상적 연구가 진행되고 있는 표면처리 기술이다.

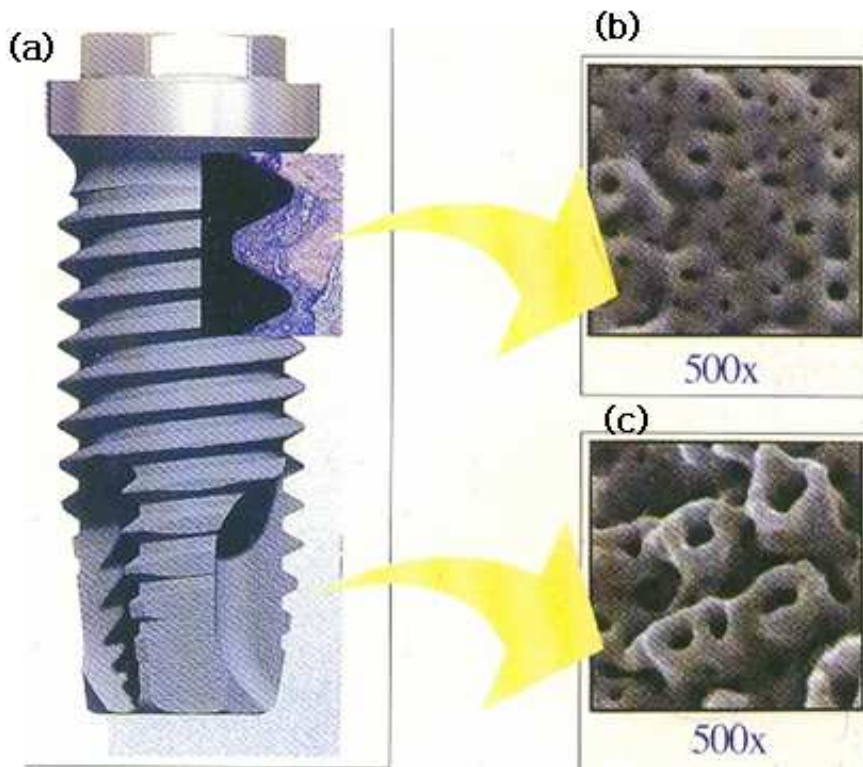


Fig. 13. Implant image showing surface oxide film formed by anodizing.

제 3 장 실험 방법

제 1절 실험준비

순도 99.6 %의 두께 300 μm 순 Ti 박막에 양극산화처리에 의하여 이산화티타늄 산화피막을 제조하기 위해 15×40 mm로 절단하여 사용하였다. 순수 Ti 표면은 유분과 이물질을 제거 하고, 양극산화처리시 산화피막의 조직을 균일하게 하기위하여 폴리싱 머시인에서 0.3 μm 단위까지 하여 표면을 미려하게 연마하였다.

제 2절 전처리 및 전해질 용액

탈지는 초음파 세척기에서 40 분간 진동세척한 후 수세를 행하고, 오븐기에서 건조시킨 다음 양극산화처리를 하였다(Fig. 14). 이때 사용한 전해질 용액으로는 1.2 M H_2SO_4 + 0.3 M H_2O_2 , 1.2 M H_2SO_4 + 0.3 M H_3PO_4 를 첨가한 혼합용액의 두 종류를 사용하였다. 온도조절과 용액을 교반할 수 있는 항온 전해조를 Fig. 15에서 처럼 사용하였다.

양극산화시 전해전압은 130 V와 150 V로 인가하고, 전류밀도는 0.17 A/cm^2 로 정전류를 공급하여 일정 전압까지 도달시킨 후 정전압 방식으로 처리하였다.

제 3절 다공성 산화피막의 미세조직 관찰

Ti 임플란트 표면에 생성된 다공성 산화피막 표면은 OM과 SEM을 이용하여 미세기공, 기공의 내부조직, 표면부의 미세조직 등을 관찰하였다. 또한 산화 피막의 결정구조는 X-선 회절 분석기를 사용하였으며, 이때 입사각은 1.5도(degree)로 고정하고 2θ 는 20도부터 80도 사이에서 측정하였다.

제 4절 결정구조 생성기구조사

양극산화에 의해 제작된 이산화티타늄의 산화피막의 기공내부의 조직을 관찰하기 위하여 형성된 기공의 중앙부를 단면으로 절단하여 SEM으로 관찰한 후, 산화피막 생성에 영향을 주는 화학적 결합상태를 조사하기 위하여 Ti의 기지에서부터 기공 상부부분까지 EDS로 라인분석을 시행하였다. 또한 산화피막의 단면부, 임플란트 표면에

형성된 산화피막의 미세조직 표면은 맵핑(mapping)분석을 행하여 원소들의 분포현황을 조사하였다.

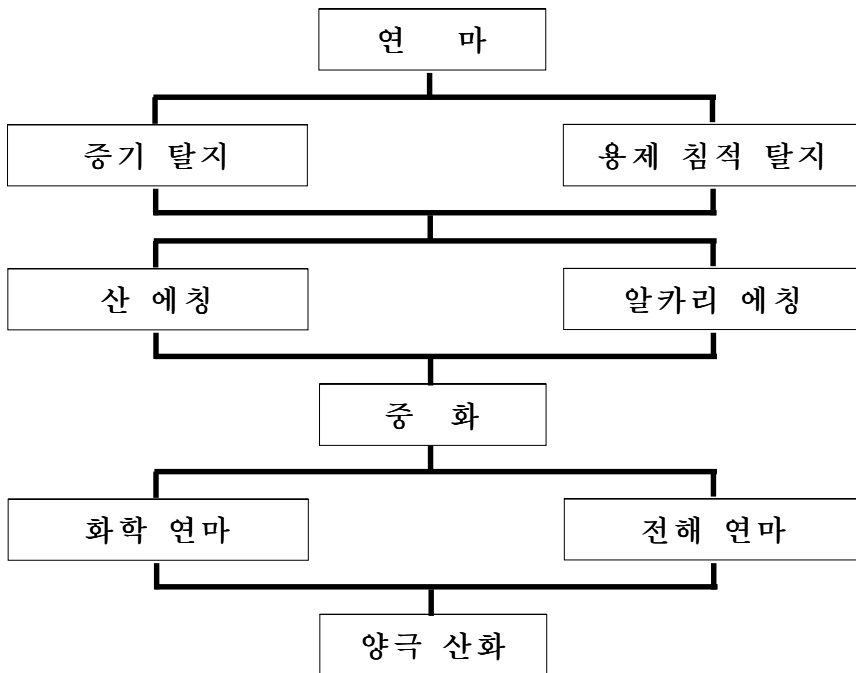


Fig. 14. The schematic diagram of specimen preparation.

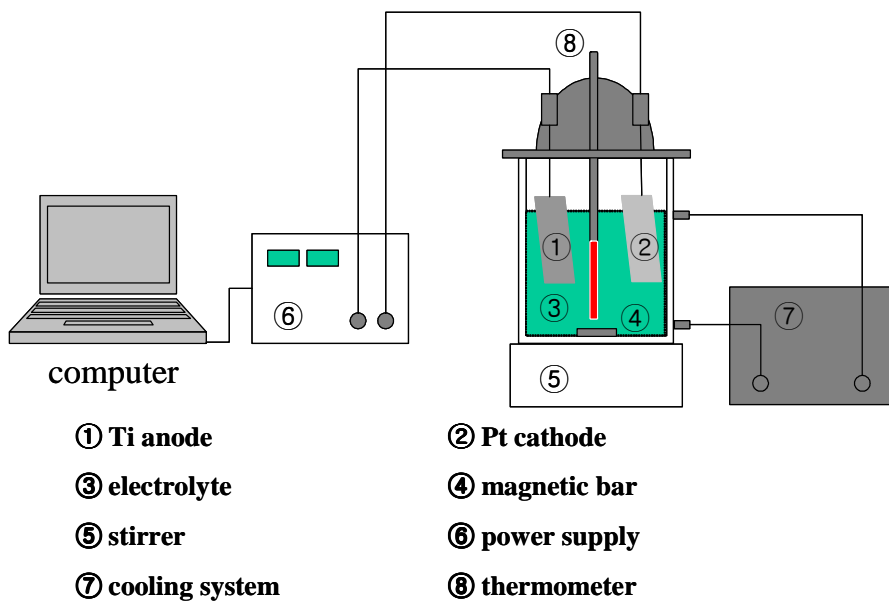


Fig. 15. The schematic diagram of the apparatus for anodizing.

제 4 장 실험 결과 및 고찰

제 1절 Ti 양극산화시 스파크 방전(spark discharge) 거동

Ti 임플란트에 양극산화시 1.2 M H_2SO_4 + 0.3 M H_3PO_4 전해질 용액에서 인가 전압 상승에 따라 Ti 기지표면에 발생되어진 스파크 방전(spark discharge)현상^{36,37}의 거동을 관찰하여 Fig. 16에 나타내었다. Fig. 16(a)에서 보듯이 초기 스파크 방전현상의 발생은 인가전압 상승 경과에 따라 Ti 기지의 국부 영역에서부터 갑자기 일어나기 시작하여 스파크(spark)의 세기가 점차 커지면서 표면의 다른 영역으로 확산(diffusion)되어 더욱 격렬히 발생되었다. 특히, 최대 인가전압 150 V에 도달하는 시기까지는 스파크 방전현상의 분포량이 증가하다가 150 V에 도달한 후에는 Fig. 1(b)에서처럼 분포량이 상당히 감소되면서 스파크의 세기와 퍼짐도 미약해진 것으로 나타났다. 이와 같은 경향으로 보아 50 분간 양극산화시 정전압(constant voltage)은 유지되고 정전류(constant current)가 서서히 내려가는 시기와 일치하면서 스파크 방전현상이 나타나고 있음을 알 수 있다. 그러나 1.2 M H_2SO_4 + 0.3 M H_2O_2 전해질 용액에서의 스파크 방전현상의 거동은 Fig. 16과 차이를 보이며 Fig. 17(a), (b)에서 보듯이 스파크 방전의 세기가 대체로 미약하며 희미한 기포가 발생하다 서서히 스파크 방전현상이 나타났다. 따라서 정전류(constant current)모드에서 스파크 방전 현상 이전에는 전해질 용액에서 양극산화시 얇은 베리어 층(barrier layer)이 형성되고, 산화피막의 베리어 층(layer)³⁸에 점차 전압이 높아짐에 따라서 베리어 층의 표면이 절연과피^{39,40}에 의해 스파크 방전현상이 발생하는 것으로 판단된다. 이때 발생한 스파크(spark)는 정전류가 유지되고 정전압이 상승하는 구역까지 격렬히 진행되나 정전류가 내려감에 따라 스파크의 세기와 분포 량도 감소되는 것으로 볼 수 있다. 이러한 결과로부터 양극산화시 스파크 방전현상에 의해 초기 미세기공 및 산화피막의 성장이 촉진되는 것으로 생각된다.

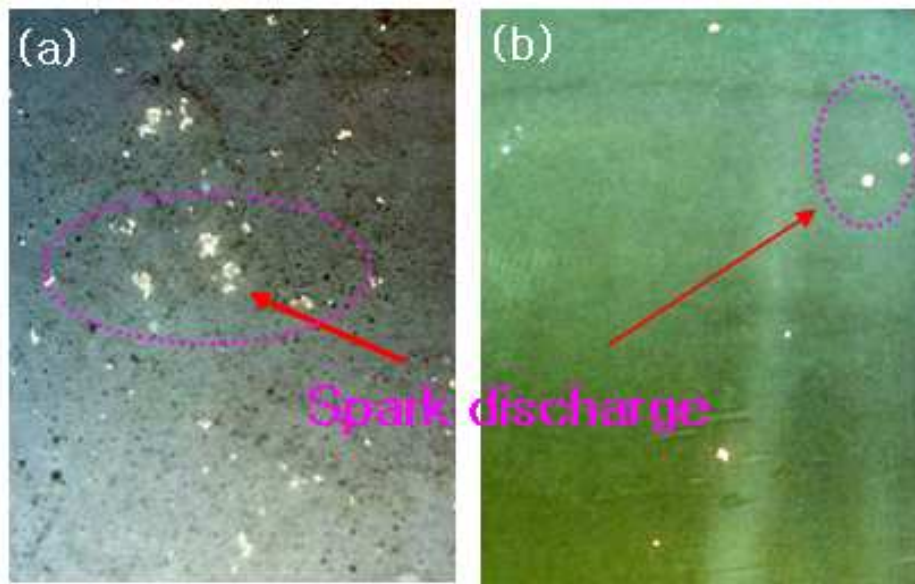


Fig. 16. The spark discharge change on Ti substrates during anodization in 1.2 M H_2SO_4 +0.3 M H_3PO_4 mixture solution.

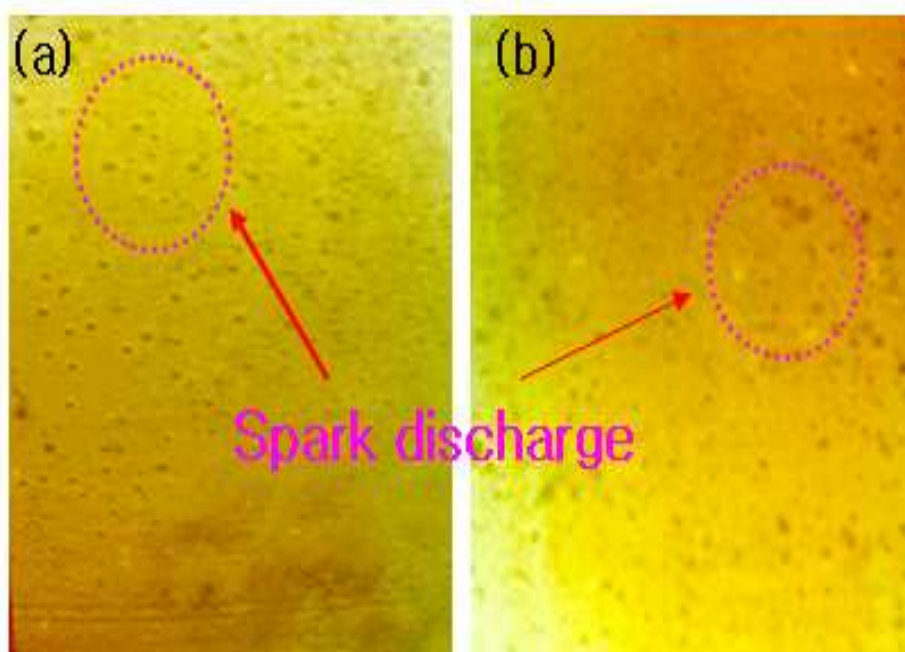


Fig. 17. The spark discharge change on Ti substrates during anodization in 1.2 M H_2SO_4 +0.3 M H_2O_2 mixture solution.

제 2절 TiO_2 산화 피막의 미세조직 및 특성

Fig. 18은 최대인가전압 150 V에 도달할 때 인가전압의 상승에 따라 다공성 산화피막의 표면부 미세조직을 관찰한 결과이다. Fig. 18(a)의 사진은 초기 스파크 방전현상이 발생하기 시작할 때 인가전압을 멈추고 표면조직을 관찰한 사진이다. Fig. 18에서 보듯이 특정한 기공의 모양은 갖추지 않고, 단지 초기 스파크가 발생한 흔적의 국부영역에서 조밀한 미세 기공들이 불규칙적으로 나타났다. 이와 같은 경향은 Fig. 18(b)의 그림에서부터 점차 기공이 미비하게 생겨나게 되는데 전압의 상승에 따라 셀(cell)의 형태도 갖추어지고 미세기공과 셀(cell)의 형태가 성장하기 시작함을 알 수 있다. Fig. 19는 1.2 M H_2SO_4 + 0.3 M H_2O_2 혼합 전해질 용액에서 인가전압 150 V로 양극산화시 형성된 다공성 피막의 조직사진이다. 1.2 M H_2SO_4 + 0.3 M H_3PO_4 용액에서 형성된 피막의 경우보다 미세기공의 직경이 작고 조밀하게 형성되었고 피막의 표면부가 다소 불균일하게 생성되었다.

이는 정전류(constant current)모드에서 양극산화에 의해 형성된 얇고 치밀한 베리어 층(barrier layer)이 스파크 방전에 의해 파괴되어 인가된 전장하에서 음이온과 양이온이 다공성 산화피막을 통해 이온전류가 흐르면서 산화물 피막의 생성과 미세기공의 성장이 이루어진 것으로 생각된다.

Fig. 20과 Fig. 21의 맵핑(mapping)분석을 통해 보듯이 표면부에는 기공(pore)의 주변에 O, P, S, Ti 성분이 분포되어 양극산화시 TiO_2 피막을 형성하면서 결정립이 성장하는 것으로 추정된다. 이러한 미세기공의 형성은 Fig. 20의 조직사진과 비교해 볼 때 Fig. 19에서 성장이 촉진되었고 기공의 형태도 비교적 원형으로 되었으며 셀의 형태를 갖추기 시작하였다. 또한, Fig. 20에서는 큰 기공 주위에 셀(cell)을 이루지 못한 수 μm 크기의 미세한 기공들이 소량 모여 있는 것을 확인 할 수 있는데 이러한 부분은 미세기공의 성장이 중지된 것이라 생각된다. 그러나 Fig. 19(a), (b)에서는 단위면적당의 기공의 수는 감소되었고 기공의 크기는 증가하였는데 이는 주변에 인접해 있는 기공들이 주 기공에 흡수되고, 미성장된 기공의 모양은 타원형을 유지하였다가 인가전압의 상승과 전해 시간이 경과 하면서 점차 큰 원형을 이루는 것을 관찰 할 수 있다. 따라서 초기 미세기공은 극히 작은 크기로 무수히 생

겨나기 시작하여 전해전압과 시간이 증가함에 따라 점차 셀이 생겨난 것으로 관찰되었다. 이때 혼합 전해질 용액에서 인가전압 150 V로 양극산화시 티타늄 임플란트 표면에 형성된 미세기공의 평균 직경의 크기는 0.27 μm 나타났으며, 시간의 증가에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보였다.

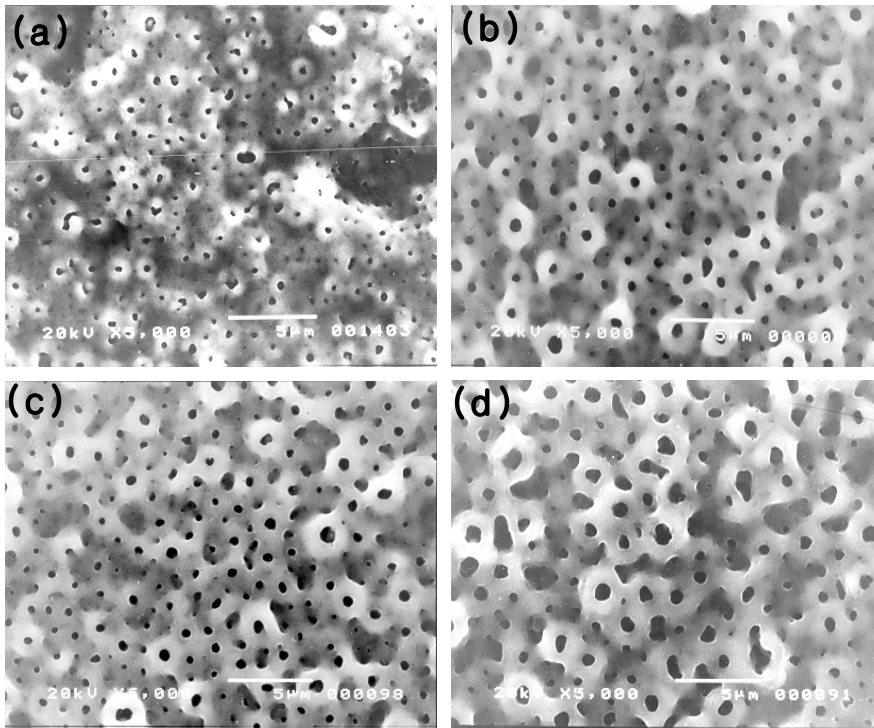


Fig. 18. The surface morphologies of anodic oxide film with anodizing time at 150 V in 1.2 M H_2SO_4 + 0.3 M H_3PO_4 mixture solution.

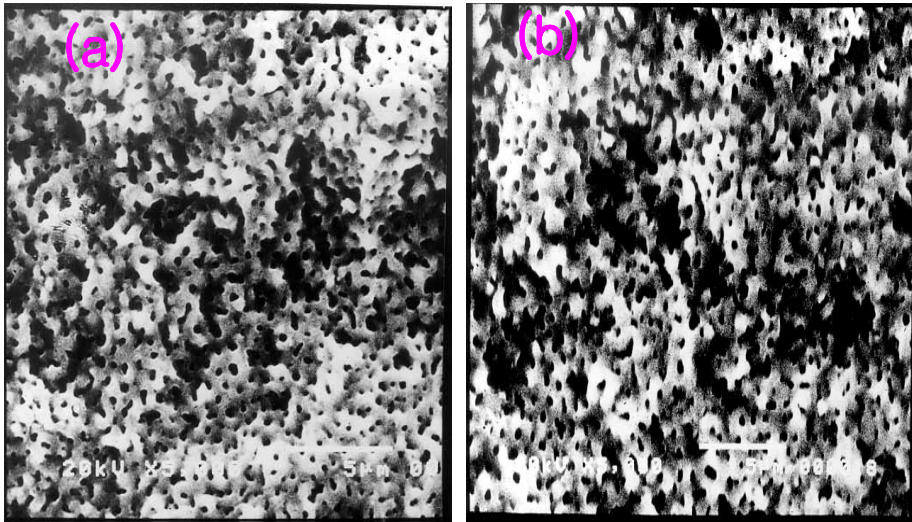


Fig. 19. The surface morphologies of anodic oxide film with anodizing time at 150 V in 1.2 M H₂SO₄ + 0.3 M H₂O₂ mixture solution.

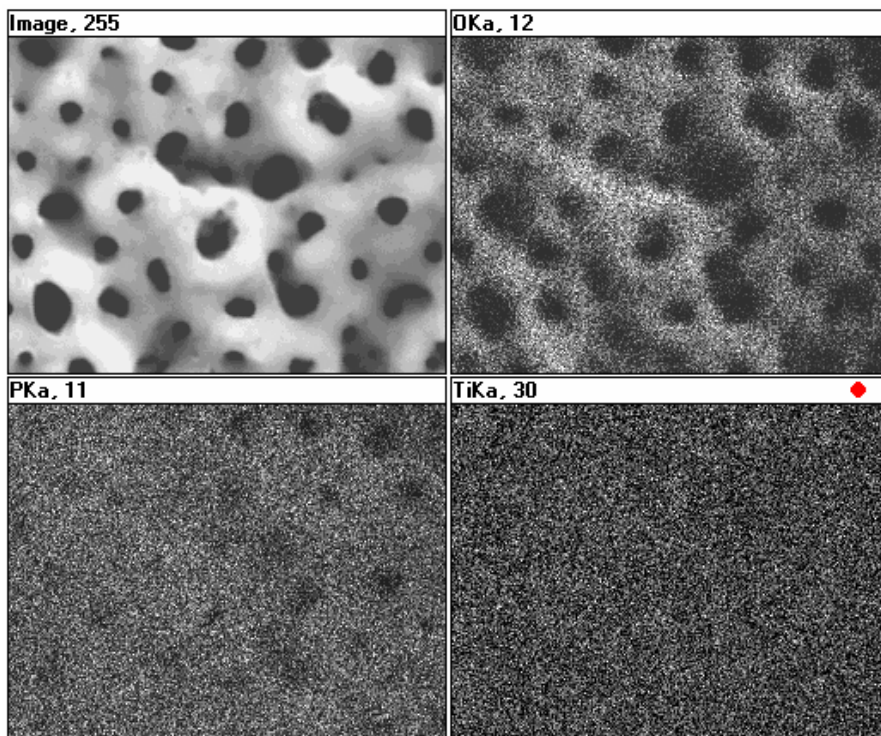


Fig. 20. SEM micrograph and EDS mapping analysis for anodic oxide film formed at 150 V in 1.2 M H₂SO₄ + 0.3 M H₃PO₄ mixture solution.

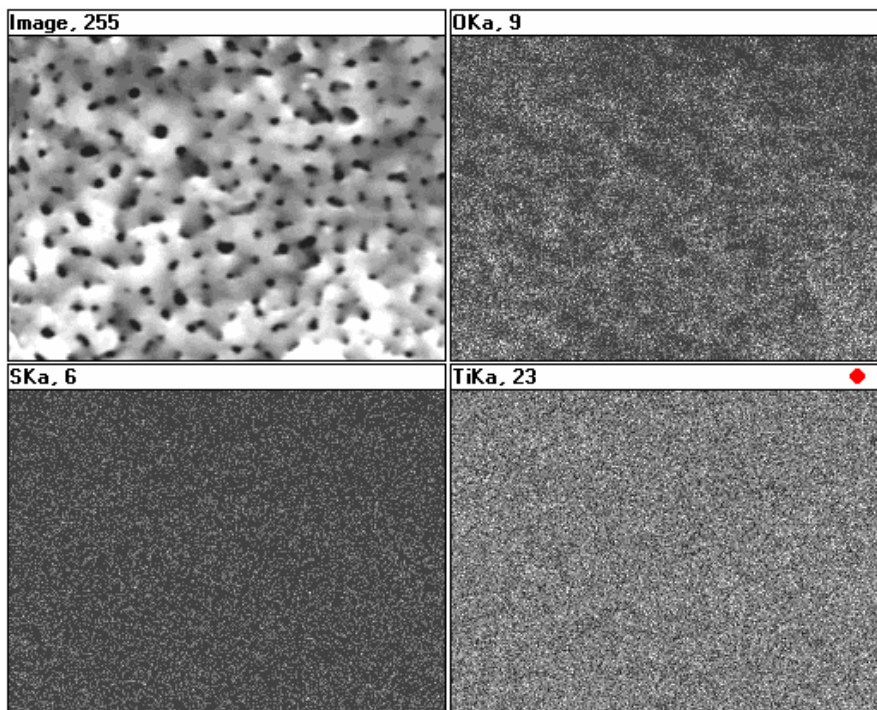


Fig. 21. SEM micrograph and EDS mapping analysis for anodic oxide film formed at 150 V in 1.2 M H_2SO_4 + 0.3 M H_2O_2 mixture solution.

제 3절 양극산화피막의 생성과 결정구조

Ti 임플란트 기지상에 양극산화에 의해 제조한 다공성 산화피막의 성장두께를 관찰하여 Fig. 22에 나타냈었다. 인가전압 150 V에서 50 분 동안 양극산화시 산화피막의 평균 두께는 Fig. 22에서처럼 평균 3.2 μm 정도 생성되었고, 전해조건의 차이에 따라 성장률이 다소 차이가 있음을 알 수 있었다. 또한, Fig. 23 및 Fig. 24의 분석결과로부터 셀 벽(cell wall)과 기공의 내부의 피막조직에서 O, Ti, P, 그리고 S 등의 원소들이 분포되어 표면부에서는 O의 성분이 다소 높게 나타났다. 그러나 피막의 중간부위에서는 P, S 원소의 성분이 다소 높게 나타나는 양상을 보이고 있고, 저면으로 접근할수록 차츰 P, S 원소의 농도가 낮아지는 것을 Fig. 24의 라인분석(line analysis)의 피크(peak)를 통하여 확인할 수 있다. 이러한 경향은 양극산화시 피막에 인가된 전류에 의해 황산(H_2SO_4) 및 인산(H_3PO_4)의 혼합 전해질 용액이 전기화학적 작용⁴¹⁻⁴³에 의해 해리되어 산화피막의 내부에 혼입되는 것으로 보인다. 또한, Fig. 25에서 보여주듯이 다공성 산화피막의 미세조직 표면에서도 O, P, Ti 원소 등이 기공의 주변에 존재한 것을 표면부의 라인분석(line analysis)을 통하여 확인할 수 있다.

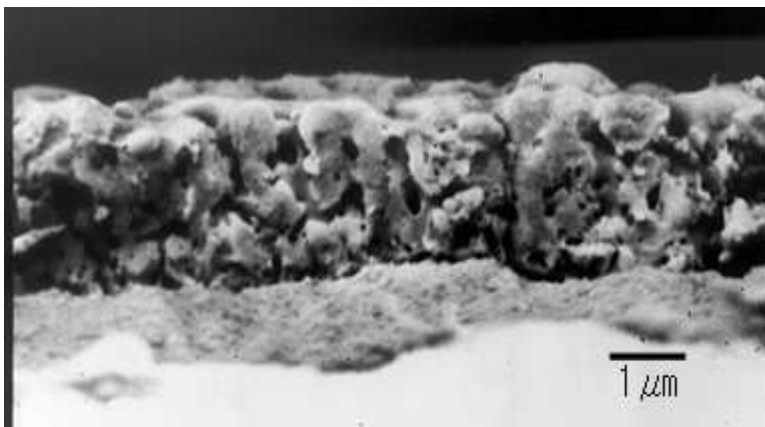


Fig. 22. Anodic film thickness with anodizing time at 150 V in 1.2 M H_2SO_4 + 0.3 M H_3PO_4 mixture solution.

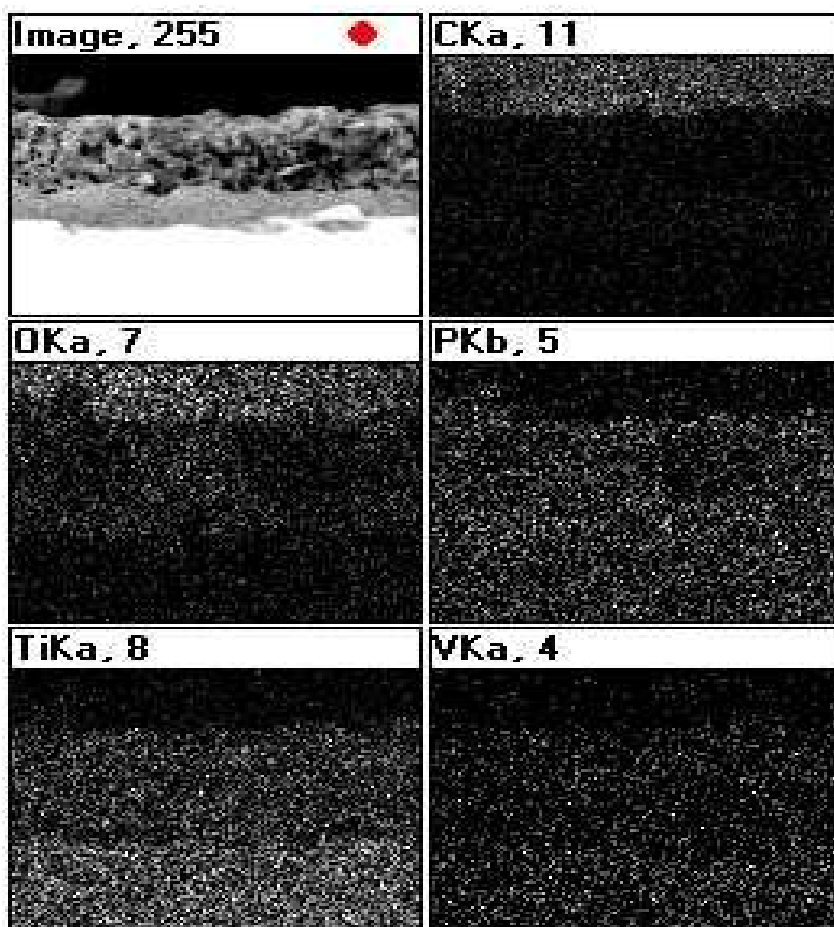


Fig. 23. Cross sectional image and EDS mapping analysis for cross-sectional of anodic oxide film formed at 150 V for 50 min.

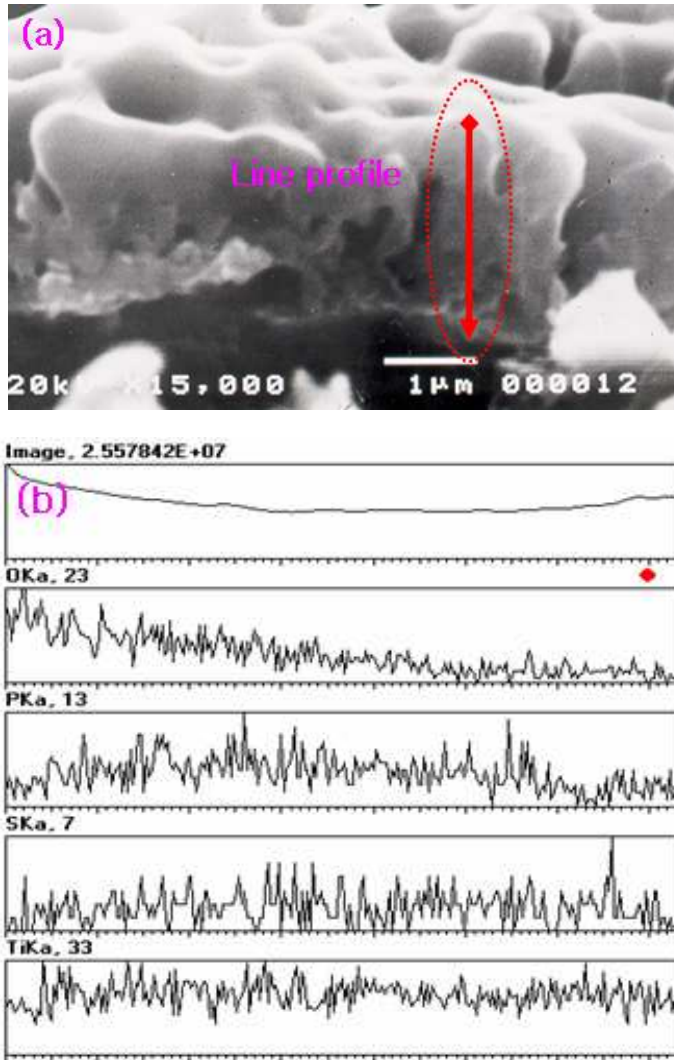


Fig. 24. Cross sectional image and line profiles for the anodic oxide film formed at 150 V for 50 min.

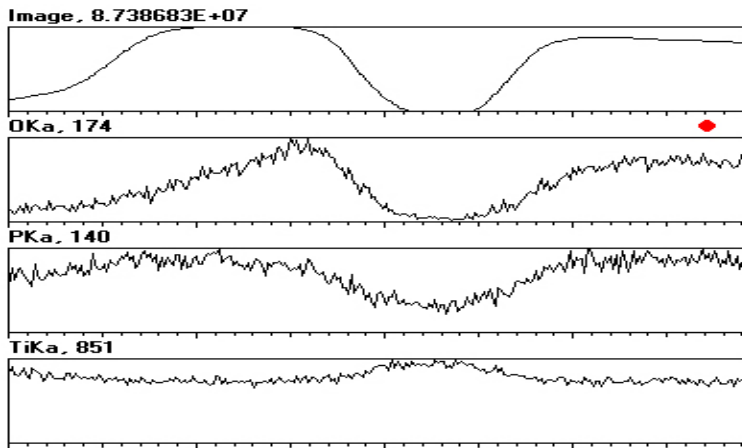
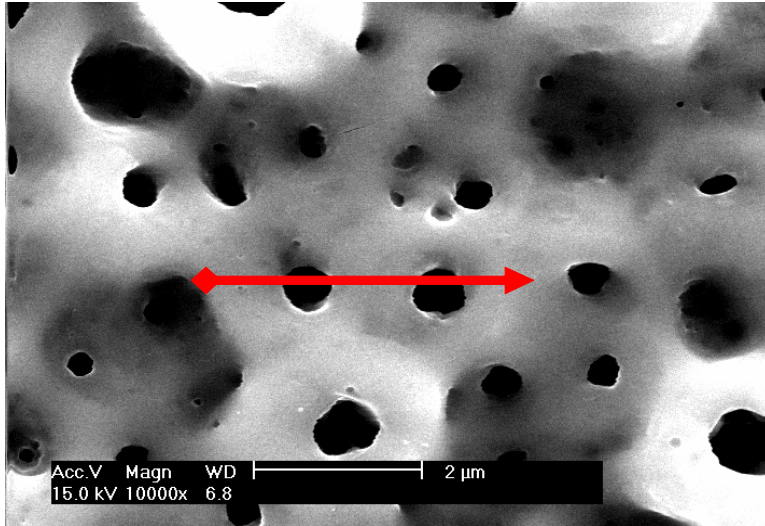


Fig. 25. Surface image and line profiles for the anodic oxide film formed at 150 V for 50 min.

Fig. 26은 Ti 임플란트 표면에 형성된 다공성 피막의 성장과정을 조사하기 위하여 기공(pore)의 중심을 수직으로 자르고 SEM을 이용 관찰한 사진이다. 대체로 기공(pore)의 성장 방향은 기공의 벽(wall)사이에 비스듬히 관통되어 있으나 Fig. 26(a)의 경우처럼 일부의 기공은 방사상으로 성장하다가 차츰 평행한 형태로 성장해 나가는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 인가전압과 전해시간의 차이에 따라 기공성장의 방향성에 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다. 따라서 양극산화시 과도한 전압이 인가될 경우 정상상태에서 성장하는 기공저면의 베리어 층(barrier layer)^{44,45)}이 깨어지면서 전류밀도가 큰 부분은 전해액의 용해작용이 활발하여 우선적으로 용해되어 Fig. 26(b)처럼 불규칙한 다공 층으로 변하고, 점차 화학적 작용에 의해 용해되면서 침식작용^{46,47)}이 일어나는 것으로 생각된다. 또한, 기공벽(pore wall)의 조직이 복잡한 양상을 띄고 있음을 알 수 있는데, 이는 양극산화시 초기 스파크 방전 현상이 일어날 때 기공(pore)의 내부를 통하여 밖으로 분출되면서 분출시 스파크의 집중과 화학적 용해에 의해 심한 영향을 받아 기공내부가 침식된 것으로 사료된다. Fig. 27과 Fig. 28은 양극산화시 인가전압에 따라 생성된 다공성 산화피막의 표면을 X-선 회절 분석한 결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 이산화 티타늄(TiO_2)은 tetragonal 결정구조를 갖는 아나타제(anatase), 루틸(rutile), 브로카이트(brookite) 3 종류의 결정구조를 가지는 것으로 알려져 있는데, X-선 회절분석 결과 Ti 임플란트 표면의 다공성 산화피막은 아나타제와 루틸 회절피크가 혼재되어 나타났다. 특히, 인가전압 130 V에서 생성된 결정조직의 경우 아나타제와 루틸의 피크가 다소 낮게 나타났으나, 인가전압 150 V에서 형성된 피막의 경우는 Fig. 28에서 보여주듯이 아나타제와 루틸의 체적 분율이 높게 나타난 것을 알 수 있다.

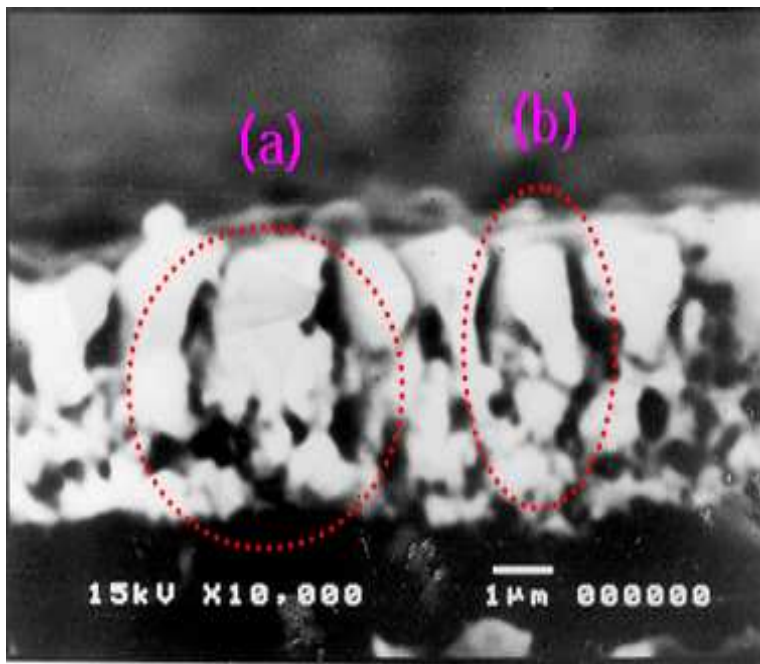


Fig. 26. Morphologies for cross-sectional image of the anodic oxide film formed at 150 V for 50 min in 1.2 M H_2SO_4 + 0.3 M H_3PO_4 mixture solution.

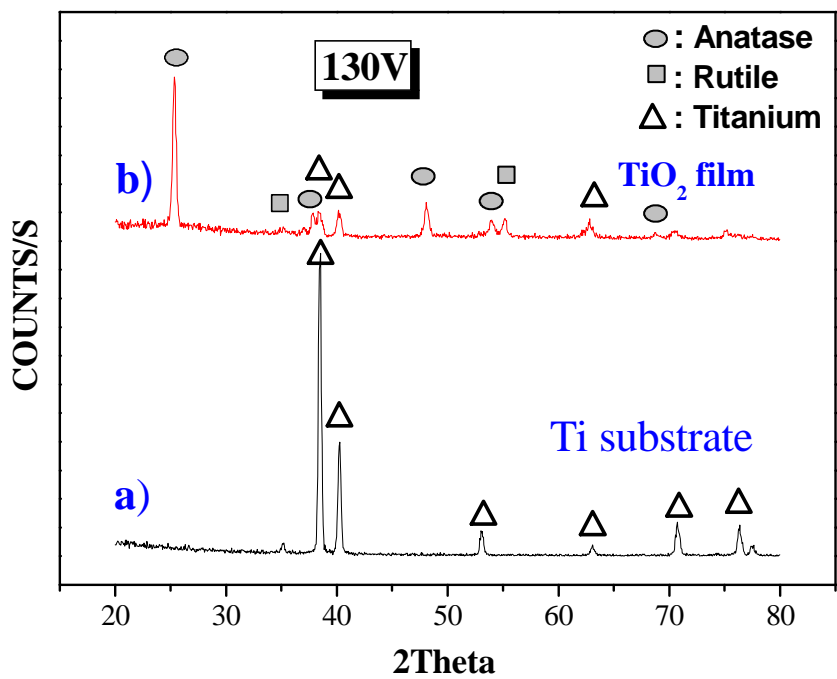


Fig. 27. XRD patterns of the anodic oxide film formed at 130 V for 50 min in 1.2 M H_2SO_4 + 0.3 M H_3PO_4 mixture solution.

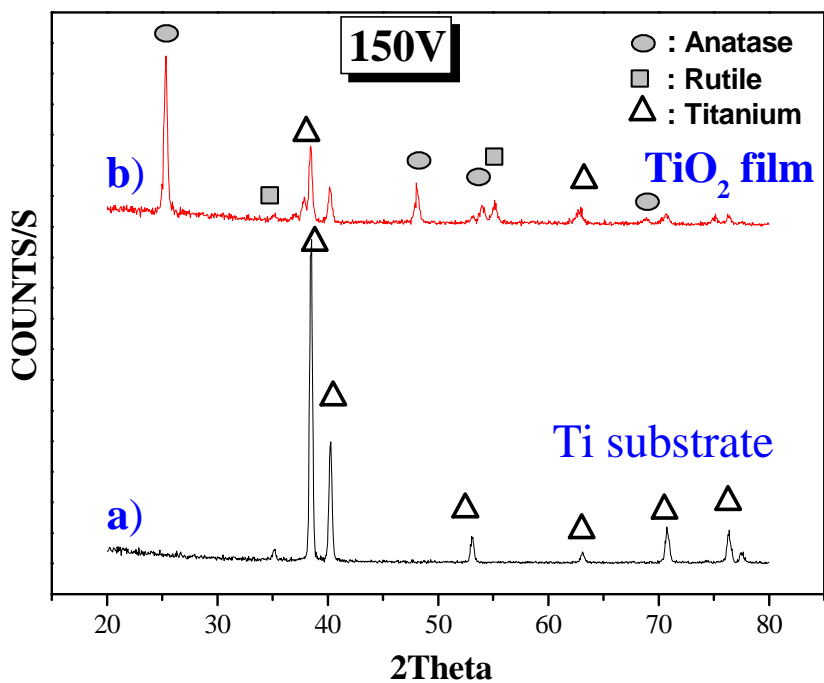


Fig. 28. XRD patterns of the anodic oxide film formed at 150 V for 50 min in 1.2 M H₂SO₄ + 0.3 M H₃PO₄ mixture solution.

제 4절 다공성 산화피막의 특성

1. 다공성 피막의 성장

일반적으로 양극산화피막의 경우 생성되는 피막의 두께는 전압에 비례하는 경향이거나 생성거동은 전해조건과 금속의 종류에 따라 다르게 나타났다. Fig. 29 및 Fig. 30은 Ti을 1.2 M H₂SO₄ + 0.3 M H₂O₂, 1.2 M H₂SO₄ + 0.3 M H₃PO₄이 첨가된 혼합용액에서 양극산화 시킬 때 인가된 전압에 따른 TiO₂산화피막의 두께를 SEM을 이용하여 측정한 결과를 나타낸 것이다. 인가전압과 생성되는 산화피막 두께는 Fig. 31에서 처럼 전해용액과 관계없이 비례하는 경향을 보였으며 1.2 M H₂SO₄ + 0.3 M H₂O₂에서 양극산화피막의 두께 성장률은 $1.38 \times 10^{-2} \mu\text{m}/\text{V}$ 로 H₃PO₄이 첨가된 H₂SO₄ 용액의 경우가 피막의 성장률이 약 21 % 정도 향상되는 것을 알 수 있었다.

2. 다공성 산화피막의 결정구조

Fig. 32와 Fig. 33에서는 전해질 용액의 종류에 따라 생성된 산화피막들의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 1.2 M H₂SO₄ + 0.3 M H₂O₂, 1.2 M H₂SO₄ + 0.3 M H₃PO₄을 첨가한 혼합 용액에서 130 V 전압으로 생성된 TiO₂ 산화피막은 anatase와 rutile의 회절피크로 보아 산화피막의 조직은 anatase와 rutile이 혼합되어 있었으며, 약간의 Ti 피크도 존재하는데 이것은 황산에서 생성된 산화피막의 경우 피막의 두께가 비교적 얇기 때문에 기저조직인 Ti의 회절피크도 같이 나타난 것으로 보인다. 인가전압이 150 V와 170 V의 높은 전압의 경우 상대적으로 rutile의 회절강도가 약간 감소하는 경향을 나타내고 있으며 피막두께의 증가에 따라 Ti 회절피크의 강도도 상대적으로 감소되었다. 그러나 Fig. 33에서 보여주듯이 H₂SO₄에 H₃PO₄이 첨가된 혼합용액에서 생성된 산화피막의 회절분석결과 130 V의 경우 anatase와 Ti에 대한 회절피크가 혼합되어 나타났으나 150 V와 170 V의 인가전압에서는 1.2 M H₂SO₄ + 0.3 M H₂O₂의 경우보다도 피막 두께의 증가율이 크므로, Ti 기지의 피크들은 거의 사라지고 anatase에 대한 회절 피크만이 명확하게 나타났다. 따라서 H₂SO₄에 H₃PO₄이 첨가된 용액에서 생성된 산화피막은 거의 anatase 결정인

것으로 판단된다. 따라서 1.2 M H₂SO₄ + 0.3 M H₂O₂, 1.2 M H₂SO₄ + 0.3 M H₃PO₄ 을 첨가한 혼합용액에서 생성된 산화피막의 회절 분석결과를 보면 130 V의 경우 anatase와 Ti에 대한 회절피크가 혼합되어 나타났으나 150 V와 170 V의 인가전압에서는 피막두께의 증가에 의해 Ti 기지의 피크들은 거의 사라지고 anatase에 대한 회절피크만이 명확하게 나타났다.

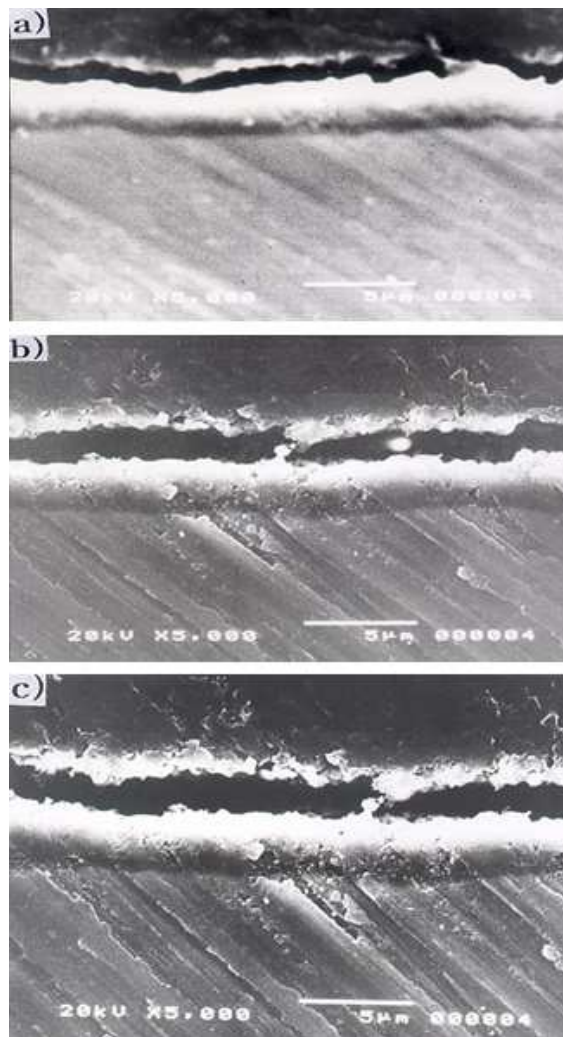


Fig. 29. Thickness of TiO_2 layer formed by anodizing in $1.2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.3 \text{ M H}_2\text{O}_2$ solution at (a) 130 V, (b) 150 V, and (c) 170 V.

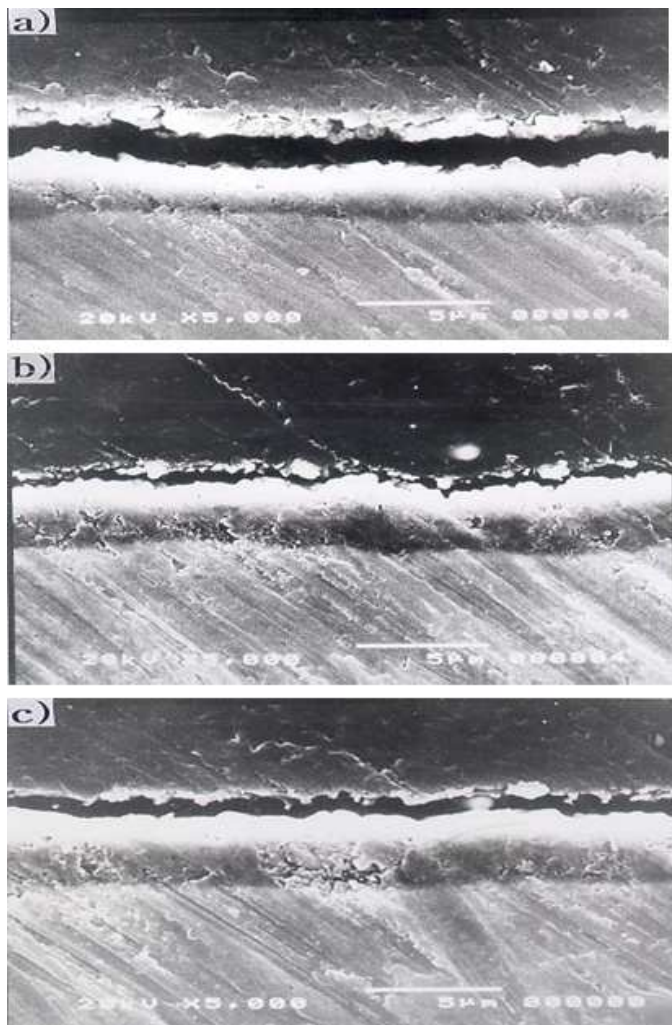


Fig. 30. Thickness of TiO₂ layer formed by anodizing in 1.2 M H₂SO₄ and 0.3 M H₃PO₄ solutions at (a) 130 V, (b) 150 V, and (c) 170 V.

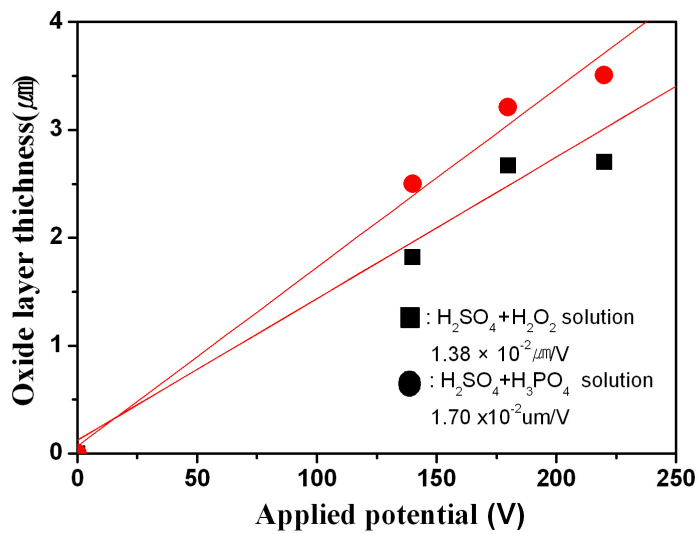


Fig. 31. Thickness of the TiO_2 layer as a function of applied anodic voltages for 50 min in electrolytes.

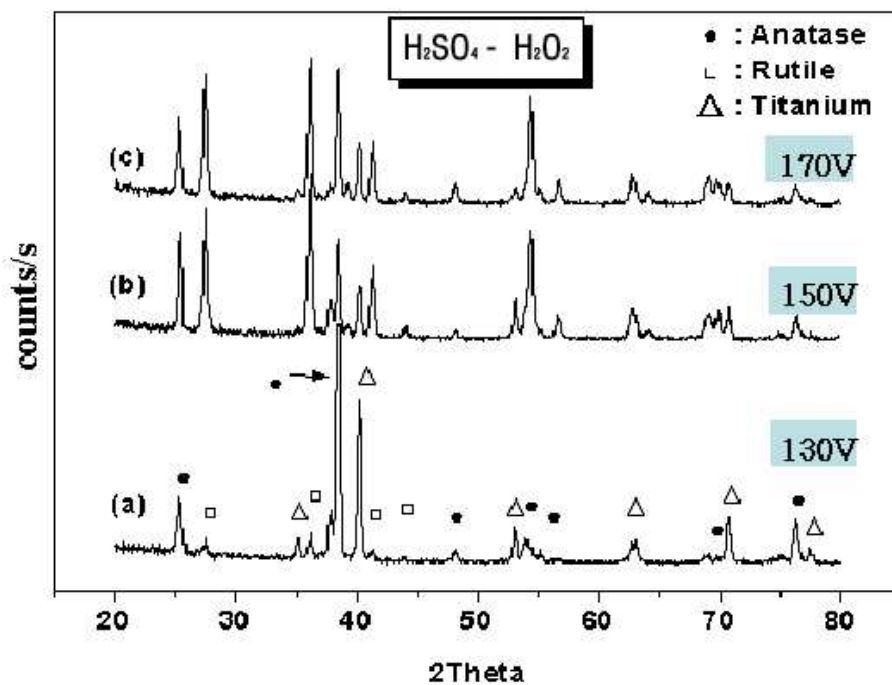


Fig. 32. X-ray diffraction patterns of anodized oxide layers formed in 1.2 M H₂SO₄ and 0.3 M H₂O₂ at (a) 130 V, (b) 150 V, and (c) 170 V.

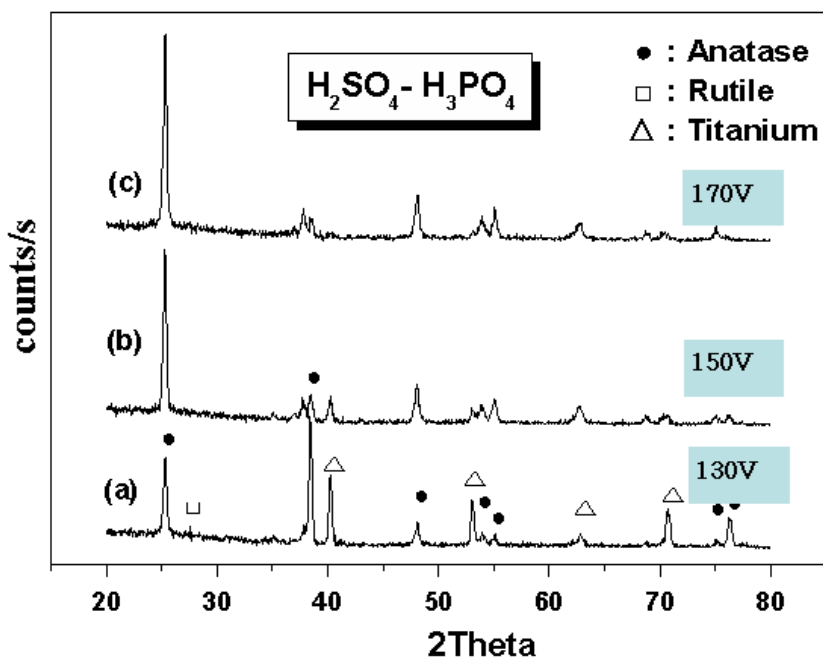


Fig. 33. X-ray diffraction patterns of anodized oxide layers formed in 1.2 M H_2SO_4 and 0.3 M H_3PO_4 at (a) 130 V, (b) 150 V, and (c) 170 V.

또한, Fig. 34에서 보여주듯이 혼합 전해질 용액에서 인가전압이 증가할수록 산화피막의 미세조직의 표면은 거칠게 나타났으며, 이때 표면의 거칠기는 Fig. 35의 그래프에서 볼 수 있듯이 $1.5 \times 10^{-2} \mu\text{m}/\text{V}$ 이었다. 한편, Fig. 36에서는 양극산화에 의해 형성된 porous형 산화피막의 단면 및 성장방향을 관찰하기 위해 피막의 단면을 절단하여 미세조직을 조사한 사진이다. Fig. 36(a)은 Ti 기지 상에 산화피막이 성장된 것을 볼 수 있는데, 이처럼 성장된 피막을 자세히 파악하기 위해 Fig. 36(b)에서 보여주듯이 단면을 자른 후 관찰하였다.

일정한 방향을 갖추지 않으며 기공의 내부의 형상이 피막의 상부로 향하며 성장하는 것을 관찰 할 수 있으며, Fig. 36(c)의 모식도에서 볼 수 있듯이 Ti의 기지의 표면에서 베리어층(barrier layer)이 형성되고, 기공의 내부는 일정한 방향을 갖추지 않으며 저면에서부터 표면의 상부까지 관통되어 산화피막이 형성되었음을 알 수 있었다.

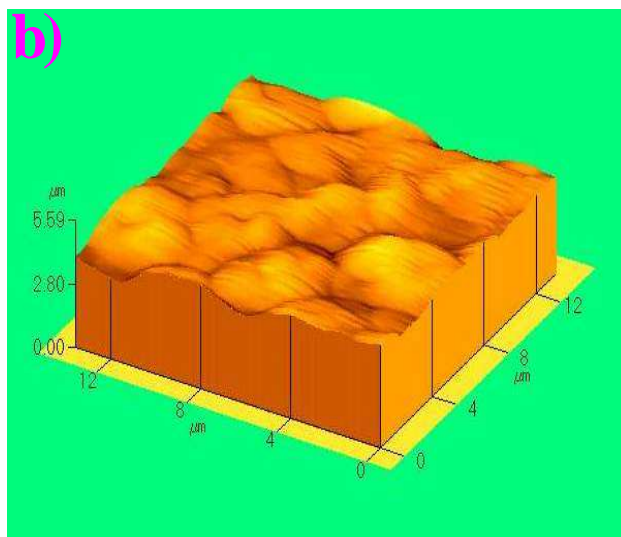
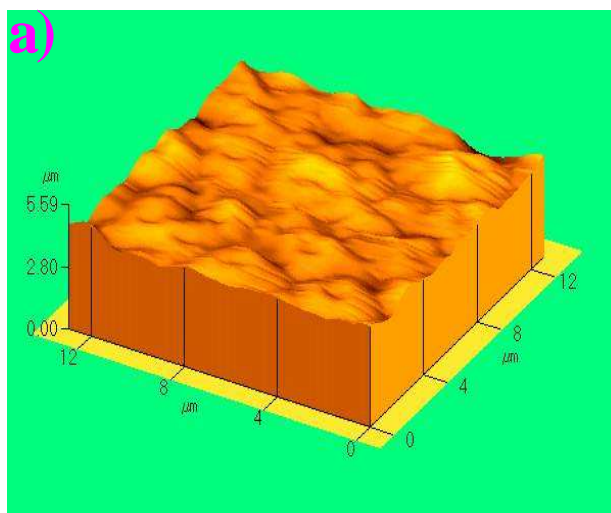


Fig. 34. AFM images(12×12 μm) of the TiO₂ surface.

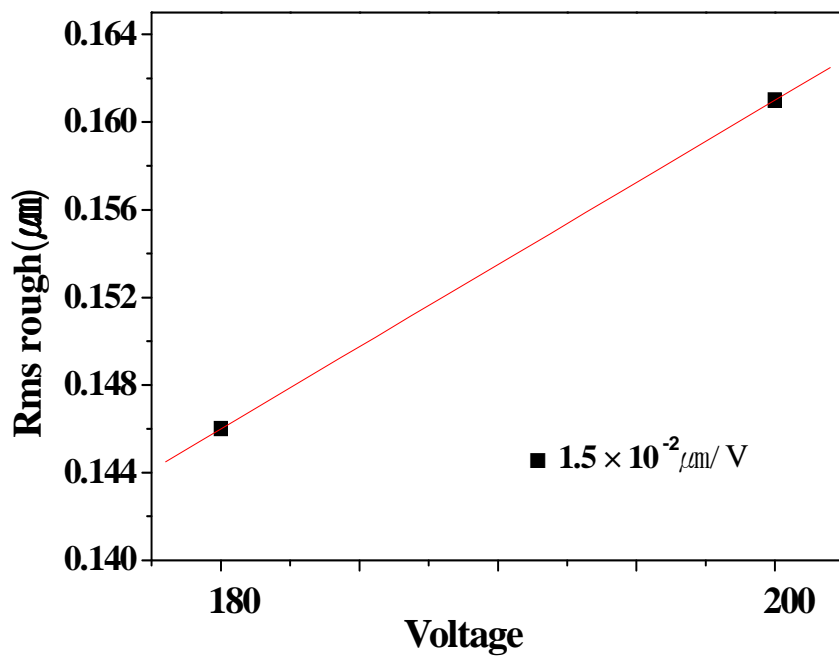


Fig. 35. Rms roughness of images(12×12 μm) of the TiO₂ surface.

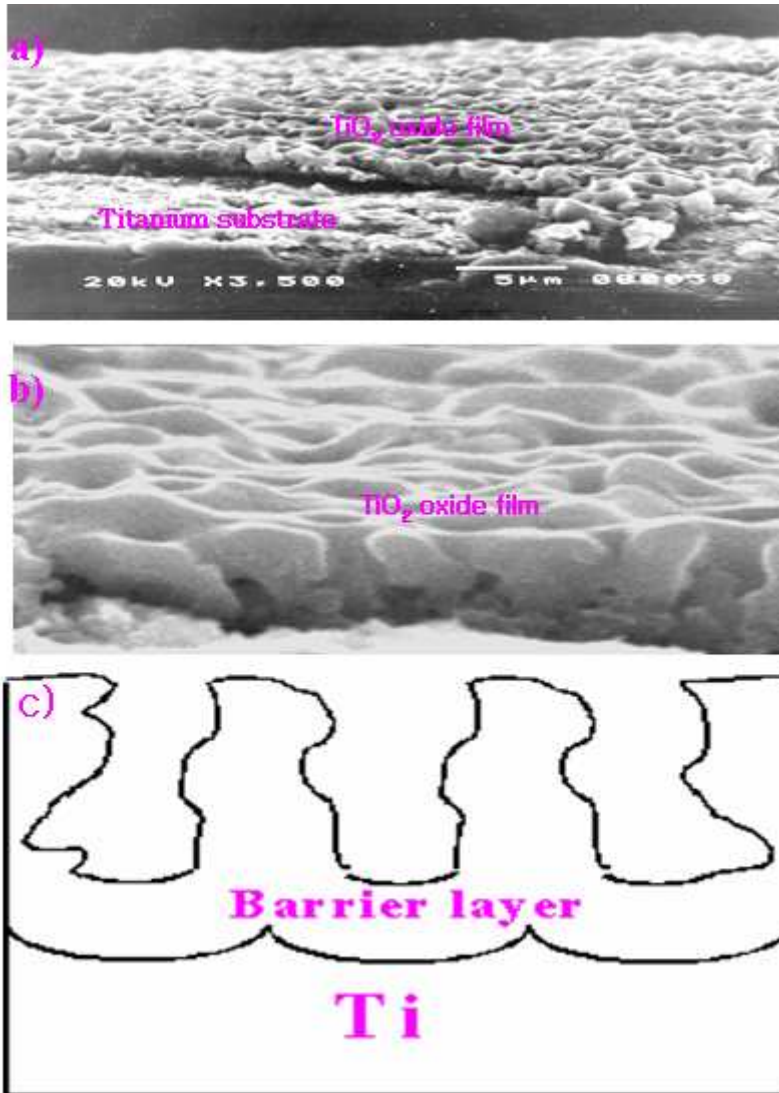


Fig. 36. Growth morphology of TiO_2 layer formed by anodizing.

제 5장 결론

전기화학적 방법에 의해 치과용 임플란트의 표면개질을 위해 다공성 산화피막을 제조하여 인가전압과 전해질 용액의 변화에 따른 산화피막의 미세조직, 스파크 방전의 거동, 결정구조 그리고 기공내부의 조직 등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Ti 임플란트 다공성 산화피막을 제조하는 동안 초기 스파크 방전(spark discharge)현상은 정전류(constant current) 모드에서 인가전압의 상승에 따라 스파크가 서서히 발생되었으며, 최대인가전압 150 V에 이르러서는 스파크의 세기와 분포량이 증가하는 경향을 보였다.

2) 임플란트 산화피막의 결정구조는 대부분 아나타제(anatase)조직으로서 기공내부와 기공 벽을 갖는 셀(cell) 조직의 형태를 보였다.

3) 인가전압 150 V에서 생성된 기공내부의 조직은 전해액의 용해작용에 의해 기공저면에서 부터 불규칙한 다공 층으로 변했으며, 산화피막의 상부에 이르러서는 기공의 성장방향이 거의 평행한 경향을 보였다.

4) 대체로 기공의 성장 방향은 기공의 벽(wall)사이에서 비스듬히 관통되어 있으나 일부의 기공은 방사상으로 성장하다가 차츰 평행한 형태로 성장해 나가는 것을 알 수 있다.

5) 다공성 피막의 기공내부는 방사상의 기공의 성장에 따라 비표면적이 증대되고, 골과의 결합시 결속력을 증대시키는 것으로 판단되었다.

- 참고문헌 -

1. Matthew Donachie, *Advanced Materials and Processes*, 63-65 (1998).
2. C. M. Agrawal, *JOM* 31(1998).
3. S. H. Choi, J. H. Shin, *Biomaterials Research*, 3, 83 (1999)
4. Ratner, Hoffman. Schoen, Lemons, *Biomaterials Science*, Academic Press (1996).
5. R. Adell, B. Eriksson, U. Lekholm, *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, 5, 347-359 (1990).
6. J. C. Wataha, *J. Oral Rehabil.*, 23, 79-90 (1996).
7. I. Olejord, S. Hansson and L. Eng, *J. Oral. Maxillofac Implants*, 8, 32-40 (1993).
8. A. Wennerberg, T. Albrektsson and B. Andersson. *J. Oral. Maxillofac. Implants*, 8, 622-633 (1993).
9. K. de Groot, R. Geesink, *J. Biomed. Mater. Res.*, 21, 1375-1381 (1987).
10. B. C. Wang, T. M. Lee, E. Chang and C. Y. Yang, *J. Biomed. Mater. Res.*, 27, 1315-1327 (1993).
11. P. Kurze, W. Krysmann and H. G. Schneider, *Cryst. Res. Technol.*, 21, 1603-1609 (1986).
12. H. Ishizawa and M. Ogino, *Mtater. Res.*, 29, 1071-1079 (1995).
13. H. Ishizawa and M. Ogino, *Mtater. Res.*, 29, 1587-1594 (1995).
14. D. Buser, T. Nydegger, T. Oxaland et. al. *Mtater. Res.*, 45, 75-83 (1999).
15. D. Buser, Schenk, S. Steinemann, , T. Oxaland et. al. *Mtater. Res.*, 25, 889-902 (1991).
16. S. Ban and S. Mauno, *Biomaterials*, 16, 977-981 (1995).
17. S. D. Cook, J. F. Kay, K. A. J. *J. Oral maxillofac. Impl.* 2, 15, (1987).
18. K. De. Groot, R. Geesink, *J. Biomed. Mater. Res.* 21, 1447 (1994).

19. J. G. C. Wolke, K. V. Dijk, *ibid.* 28, 1477 (1994).
20. R. I. Martin, P. W. Brown, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 6, 138 (1999).
21. Ishizawa H, Ogino M. *J. Biomed Mater Res.*, 29, 65–72 (1995).
22. Ishizawa H, Ogino M. *J. Biomed Mater Res.*, 29, 1071–9 (1995).
23. A. A. Campbell, G. E. Fryxell, *J. Biomed. Mater. Res.*, 32, 111(1996).
24. Q. Chen, F. Miyaji, T. Kokubo, T. Nakubo, T. Nakamura, *Biomaterials* 20, 1127, (1999).
25. P. Ducheyne, Q. Qiu, *Biomaterials* 20, 2287 (1999).
26. D. C. Clupper, *J. Mater. Sci., Mater.* 12, 917 (2001).
27. A. P. Li, F. Mueller, U. Goesele, *Electrochem. Solid-State Lett.* 3, 131, (2000).
28. K. Hata, T. Kokubo, T. Nakamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 1049 (1995).
29. Y. Abe, T. Kokubo, T. Yamamuro, *J. Mater. Sci., Mater. Med.* 1, 233 (1990)
30. B. Feng, J. Weng, B. C. Yang, S. X. Qu, *Biomaterials* 25, 3421 (2004).
31. B. J. Hwang, J. R. Hwang . *J Appl Electrochem*, 23, 1056–62 (1993).
32. J. Lausmaa, B. Kasemo, *Appl Surf Sci*, 45, 133–46 (1990).
33. I. Olefjord, S. Hansson, *Int J Oral Maxillofac Impl*, 8, 32–40 (1993).
34. L. Choy, B. Su, *J. Mat. Sci. Let*, 18, 943 (1999).
35. H. Zitter, H. J. Plenk, *J. Biomed Mater Res* 21, 881–96, (1987).
36. L. D. Arsov, C. Kormann, W. Plieth, *J Raman Spectrosc*, 22, 573–5 (1991)
37. J. Yahalom, J. Zahavi, *Acta*, 15, 1425–35 (1971).
38. A. L. Bacarella, H. S. Gadiyar, A. L. Sutton, *J. Electrochem Soc*, 128, 1531–7 (1981)
39. K. C. Kalra, K. C. Singh, *Indan J. Chem*, 36A, 216–8 (1997).
40. N. A. Sato, *Electrochim Acta*, 16, 1683–92 (1971).
41. R. H. Michael, S. T. Martin, W. Y. Choi, W. B. Detlef, *Chem. Rev.*, 95, 69 (1995)

42. S. T. Martin, M. R. Hoffmann, *Trans. Faraday Soc.*, 90, 3315 (1994)
43. R. W. Matthews, *Water Res.*, 20, 569 (1986)
44. E. R. Carraway, A. J. Hoffmann, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 25, 786 (1994)
45. C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 22, 798 (1988)
46. A. J. Hoffmann, E. R. Carraway, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 28, 776 (1994)
47. K. W. Boer, *Survey of Semiconductor Physics*; Van Nostrand Reinhold: New York, 249 (1990)

저작물 이용 허락서

학 과	치의학과	학 번	20057491	과 정	박사
성 명	한글: 유 철 한문 : 柳 哲 영문 : Yoo Chull				
주 소	서울 강남구 대치1동 선경아파트 12동 605호				
연락처	011-9041-2275	E-MAIL			
논문제목	한글 : 전기화학적 방법에 의한 티타늄 임플란트 산화피막의 공정인자와 미세구조 특성에 관한 연구				
	영어 : A study on Microstructure Characteristics of Oxide film and Processing Factor of Titanium implant by Electrochemical Method				
<p>본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.</p> <p style="text-align: center;">- 다 음 -</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함 2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함. 3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함. 4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함. 5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함. 6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음 7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함. <p style="text-align: center;">동의여부 : 동의(0) 반대()</p> <p style="text-align: center;">2006 년 12 월 일</p> <p style="text-align: center;">저작자: 유 철 (서명 또는 인)</p> <p style="text-align: center;">조선대학교 총장 귀하</p>					