NaF 전해용액을 이용한 양극산화에 의한 타이타늄 표면의 나노튜브구조의 형성에 관한 연구

전남대학교 치의학전문대학원 보철학교실

임현필 · 박남순 · 박상원

본 연구의 목적은 NaF와 H_3PO_4를 사용하여 양극산화과정을 통해 나노튜브 제작 조건을 찾는 것이다. 절삭된 직경 15 mm, 두께 1.5 mm의 티타늄 디스크를 양극에, 백금을 음극에 연결하고 전극간의 거리는 10 mm가 되도록 하였다. H_3PO_4와 NaF 용액을 전해질로 하여 양극산화를 시행하였는데 전압, 전해질 농도, 산화시간을 달리하여 티타늄 디스크에 나노튜브를 형성하였다. 양극산화 후 24시간 동안 증류수로 세척한 후 24시간 동안 40℃ 오븐에서 건조하고 시편의 표면구조 형상을 관찰 · 분석하였다. 실험 결과 0.5 wt % NaF에서 전압과 시간이 증가함에 따라 pore 형태의 초기 나노튜브 형성되었다. 1.0 wt % NaF에서 20 V, 20분과 25분에서 나노튜브가 생성되었고, 30 V에서 튜브의 형태가 커지면서 터지는 양상을 보였다. 2.0 wt % NaF에서 전압과 시간에 상관없이 적절한 나노튜브형태가 형성되지 않았다. 1 M H_3PO_4, 1.0 wt % NaF 전해용액, 20 V, 20분 양극산화 조건에서 티타늄 디스크 상에 가장 잘 정렬된 형태의 나노튜브 구조가 형성되었다. 양호한 형태의 나노튜브 형성을 위해서는 전해질의 종류에 따라 적절한 농도, 전압, 시간의 형성조건이 필요할 것으로 사료된다.

주요어: 나노튜브, 양극산화, NaF 전해용액 (**대한치과턱관절기능교합학회지** 2009:25(2):183~190)

서 론

임플란트의 성공은 임플란트 표면의 조성 및 구조, 표면 에너지, 임플란트 형태 등의 영향을 받는다. 치과재료로서 타이타늄이 우수한 생체적합성을 갖는 것은 타이타늄 표면에 자연적으로 형성되는 3 - 5 ㎚의 안정적인 산화층을 갖는 특성 때문이다. 이러한 관심은 타이타늄 임플란트 표면 처리방법에 집중되고 있다. 타이타늄 임프란트의 표면 처리방법의 하나로양극산화를 들 수 있다. 이 방법은 전기화학적인 것으로서 타이타늄 표면에 거칠고 두꺼운 다공성의 산화층을 형성하는 것이다. 그 결과 임플란트의 표면적이 증가하고[1] 젖음성이 증가하며 골유착이 향상되는 것으로 보고되고 있다.[2,3] 현재, 마이크로단위의 다공성 구조를 가진 임플란트가 개발되어 임상적으로 사용되고 있으나, 최근 연구경향은 나노 수준의 다공성 구조를 형성하는데 이르러 임플란트 표면적과 골유착을 향상시킬 것으로 기대된다.

잘 정렬된 다공성 구조의 형성에 관한 연구는 Al, Si, InP 등에서 이미 시도 되어 왔다.[4] 치과

교신저자 : **박상원**
전남대학교 치의학전문대학원 치과보철학 교실, 광주광역시 북구 용봉동 300번지
팩스: +82-62-530-5639. 이메일:psw320@chonnam.ac.kr
원고접수일: 2009년 04월 16일, 원고수정일: 2009년 05월 03일, 원고채택일: 2009년 05월 25일

영역에서 생체 친화적인 재료로서 인정받고 있는 타이타늄 표면에 양극산화를 통한 표면 처리에 관한 연구가 진행되어 왔다. 이 때 전해질 조성과 전압, 및 양극산화 시간 등을 달리하여 표면처리 결과를 달리 할 수 있다. 마이크로 단위 다공성 구조는 산화 타이타늄 표면에 200 - 400 V의 범위에서 양극산화를 얻을 수 있으나[5] 나노튜브 구조의 경우는 대체로 낮은 20 - 40 V의 범위에서 생성되며, 다양한 전해질 구성에 따른 나노튜브 생성에 관해 연구되고 있다. 그 예로서 H_2SO_4 + HF electrolyte[6], Na_2SO_4 + NaF electrolyte[7], H_3PO_4 + NaF electrolyte[8], H_2SO_4 + NH_4F electrolyte[9] 등으로 구성된 전해질 용액 조합이 있고 농도와 양극산화 시간 등을 달리하여 나노 튜브구조를 생성하고 있다.

기존 연구에서 나노튜브 구조의 생성에 있어 pH가 낮은 산 용액과 F가 전해질 용액에 필수적이나 HF 전해질이 술자가 다루기에 위험하고 2시간 이상 걸리는 점을 감안하여[10] H_3PO_4과 NaF를 선택하기로 하였다. 본 연구 목적은 NaF와 H_3PO_4의 혼합물을 전해질로 사용하여, 각 시편

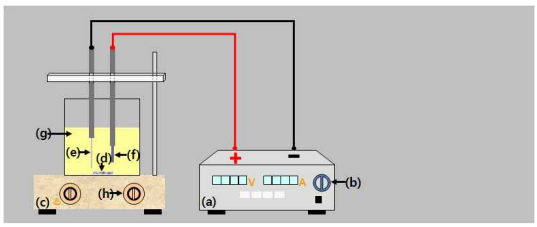


Fig. 1. Schematic diagram of anodic oxidation apparatus
(a) DC Power Supply
(b) Voltage Controller
(c) Hot Plate
(d) Stirrer
(e) Cathode : Pt plate
(f) Anode : Specimen
(g) Electrolyte
(h) Stirrer Speed Controller

별로 양극산화 시간과 전압을 달리한 결과를 분석함으로써 나노 튜브를 생성하는데 적절한 조건을 찾는 것이다.

연구재료 및 방법

1. 시편 제작

본 연구에 사용된 시편은 ASTM Grade Ⅱ의 타이타늄을 직경 15 mm, 두께 2 mm의 디스크 형태로 총 45개를 절단하여 증류수와 아세톤에 각각 5분간 초음파 세척한 후 24시간동안 40℃ 오븐에서 건조시켜 데시케이터에 보관하였다.

2. Electrode 제작

준비된 시편을 양극에, 백금(30 x 40 mm plate)을 음극에 연결하고 전극간의 거리는 10 mm가 되도록 하였다(Fig. 1).

Table Ⅰ. Anodizing condition

Anodizing voltage	Electrolyte concentration	Time
10 V	0.5 wt %	5, 10, 15, 20, 25 min at each condition
	1.0 wt %	
	2.0 wt %	
20 V	0.5 wt %	
	1.0 wt %	
	2.0 wt %	
30 V	0.5 wt %	
	1.0 wt %	
	2.0 wt %	

3. Electrolyte

전해질로는 H_3PO_4와 NaF 혼합용액을 사용하였고, 전원으로는 직류전원장치(Fine Power F-3005, SG EMD, Korea) 기기를 이용하여 양극산화를 시행하였다. 이때 전압(10, 20, 30 V), 전해질농도(0.5, 1.0, 2.0 wt %), 산화시간(5, 10, 15, 20, 25분)을 달리하여 티타늄 디스크에 나노튜브를 형성하였다(Table I).

4. 주사전자현미경 관찰

각 시편은 양극산화 후 24시간 동안 증류수로 세척한 다음 24시간 동안 40℃ 오븐에서 건조한 후 FE-SEM(S-4700, Hitachi, Japan)을 이용해 표면 구조 형상을 관찰 및 분석하였다.

연구성적

1. Fig. 2는 1M H_3PO_4, 0.5 wt % NaF 전해질 농도에서 양극산화를 시행한 타이타늄 시편 표면의 주사전자현미경 분석 사진이다. 전압과 시간이 증가함에 따라 pore 형태의 초기 나노튜브가 형성되기 시작하였고, 10 V, 25분에서만 pore형태가 관찰되었다(Fig. 2).
2. Fig. 3은 1M H_3PO_4, 1.0 wt % NaF 전해질 농도에서 양극산화를 시행한 타이타늄 시편 표면의 주사전자현미경 분석 사진을 보여주고 있

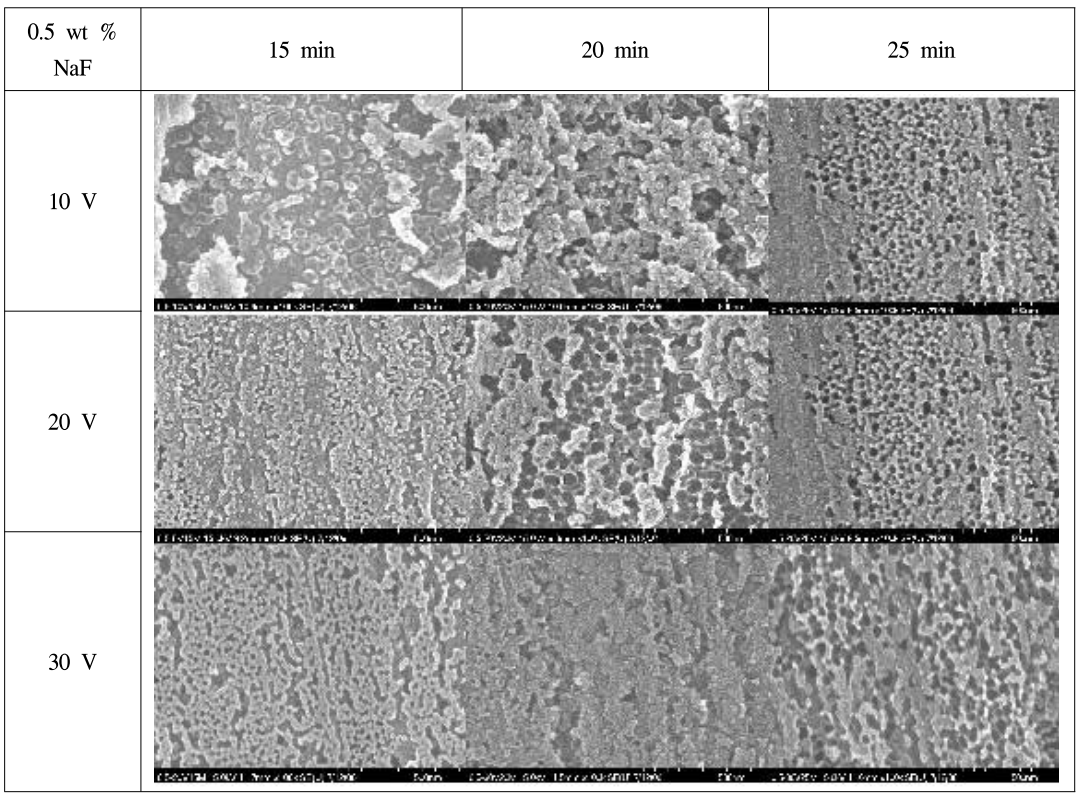


Fig. 2. SEM images of titanium anodized at 0.5 wt % NaF

다. 1.0 wt % NaF에서는 20V, 20분과 25분에서 잘 정렬된 나노튜브가 생성되었고, 30 V에서는 튜브의 형태가 커지면서 터지는 양상이 나타났다(Fig. 3).

3. Fig. 4는 1M H_3PO_4, 2.0 wt % NaF 전해질 농도에서 양극산화를 시행한 타이타늄 시편 표면의 주사전자현미경 분석 사진을 보여주고 있다. 2.0 wt % NaF에서는 전압 세기와 산화 시간에 상관없이 적절한 나노튜브형태가 형성되지 않았다(Fig. 4).

총괄 및 고찰

본 실험에서는 H_3PO_4와 NaF를 혼합한 전해질 용액을 사용하여 직류전원장치(Fine power F-3005®, SG EMD, Korea)기기를 이용하여 타이타늄 시편에 양극산화를 시행하였다. 양극산화 실험조건으로 전압(10, 20, 30 V), 전해질농도(0.5, 1.0, 2.0 wt %), 산화시간(5, 10, 15, 20, 25분)을 달리하여 티타늄 디스크를 양극산화 하였으며, 각 시편별로 양극산화 시간과 전압을 달리하

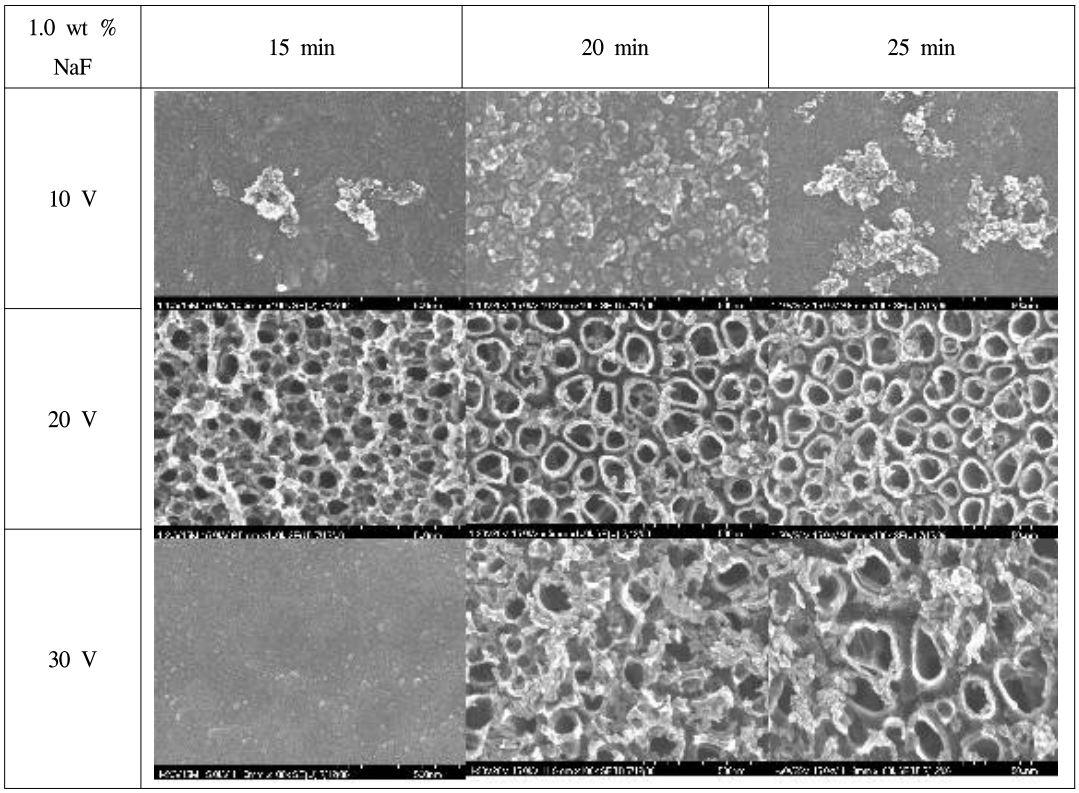


Fig. 3. SEM images of titanium anodized at 1.0 wt % NaF

여 결과를 분석함으로써 나노튜브를 생성하는데 적절한 조건을 찾으려고 하였다. 실험결과 1M H_3PO_4, 1.0 wt % NaF에서 20 V, 20분과 25분에서 잘 정렬된 나노튜브가 생성되었고 시간이 증가함에 따라 나노튜브가 생성되는 과정을 볼 수 있다(Fig. 5).

나노튜브가 생성되는 데 각 조건이 미치는 영향을 고려해 보았다. 전해질 농도별로 보았을 때, 20 V, 20 min 조건에서 0.5 wt %에서는 pore 구조가 형성되기 시작하는 단계였고 2.0 wt %에서는 pore나 튜브구조를 찾아볼 수 없었다. NaF 농도가 올라감에 따라 pH가 올라감에 따라 튜브생성에 영향을 미치는 것으로 보인다. 전압이 미치는 영향을 살펴보면 1.0 % NaF, 20 min 조건에서 10 V, 20 V, 30 V로 증가함에 따라 초기 pore 단계에서 나노튜브 구조를 거쳐 튜브 구조가 터지는 양상으로 진행되어 갔다. 이 전 연구에서도 보았듯이 나노튜브 생성에 있어서 20 V가 적절한 전압임을 알 수 있다. 시간이 미치는 영향을 볼 때 다른 조건들이 적절하다면 이는 영향을 덜 미치는 것으로 나타났다. 그러나 HF를 사용했을 때 나노튜브 구조가 형성되는 데 2시간 소요되었던 것[11]에 비해 NaF를 사용했을 때 20분으로 단축되었다(Fig. 6). 잘 정렬된 나노튜브 구조의 형성을 위해 필요한 시간을 고려해볼 때, HF대신 NaF 전해용액을 이용하여 타이타늄 표면에 나노튜브 구조를 생성하는 것이 시간적으로 경제적일 것으로 여겨진다.

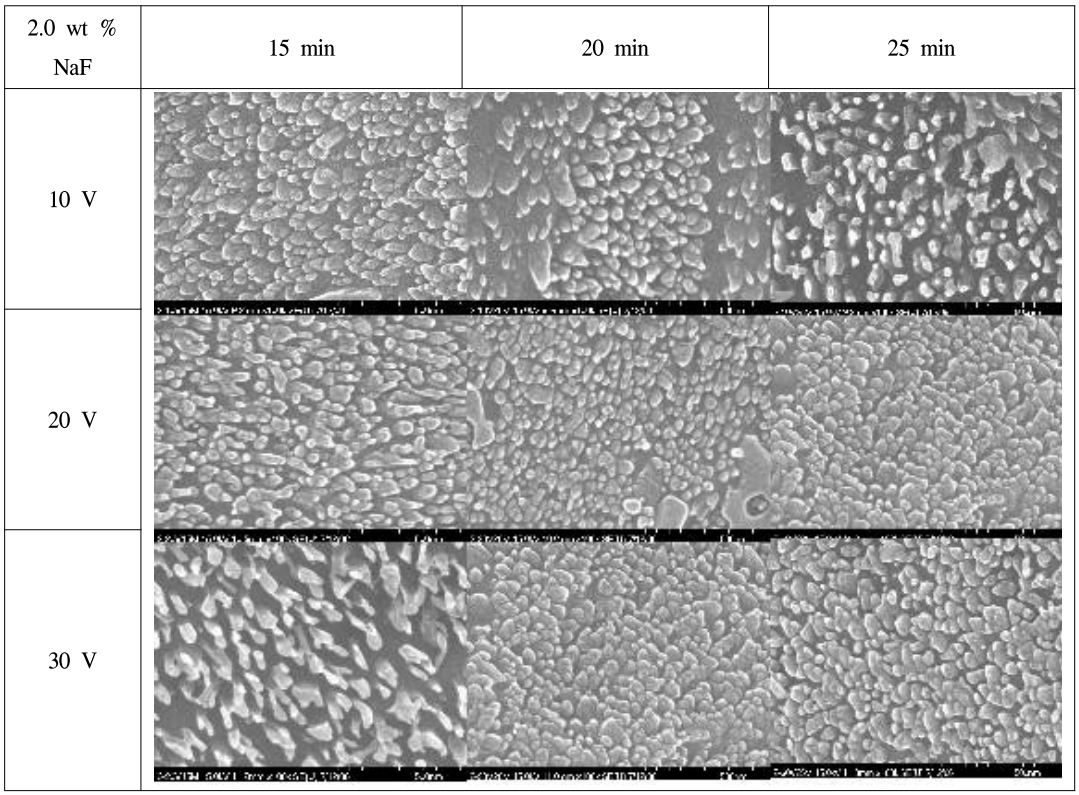


Fig. 4. SEM images of titanium anodized at 2.0 wt % NaF

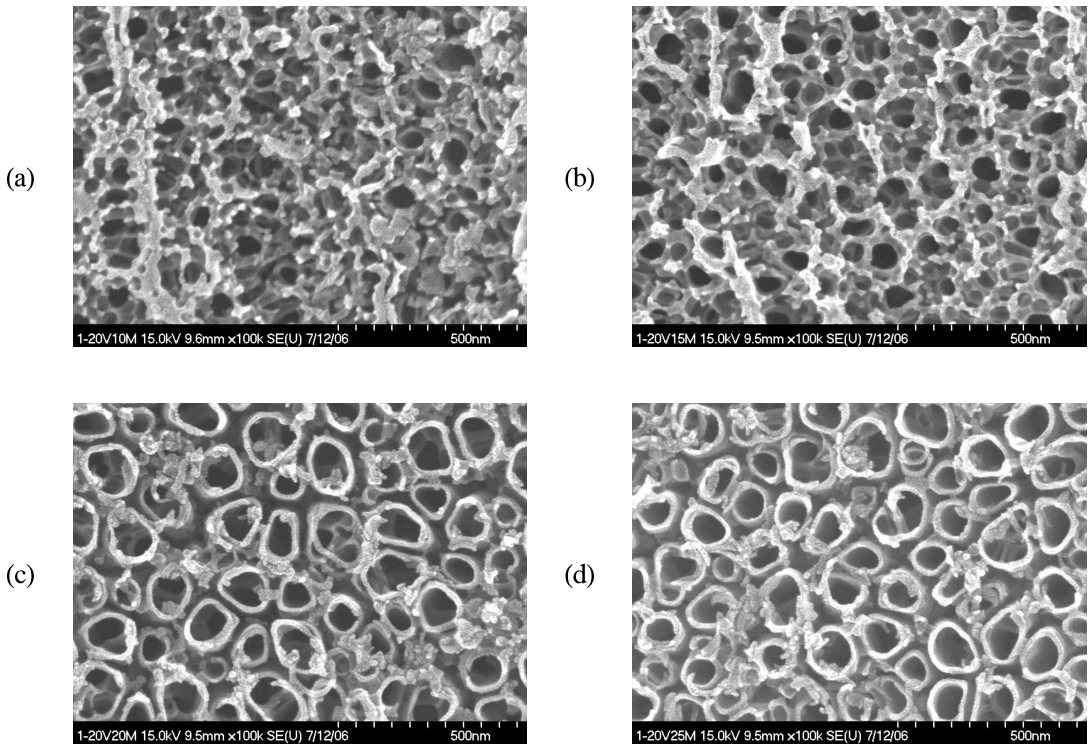
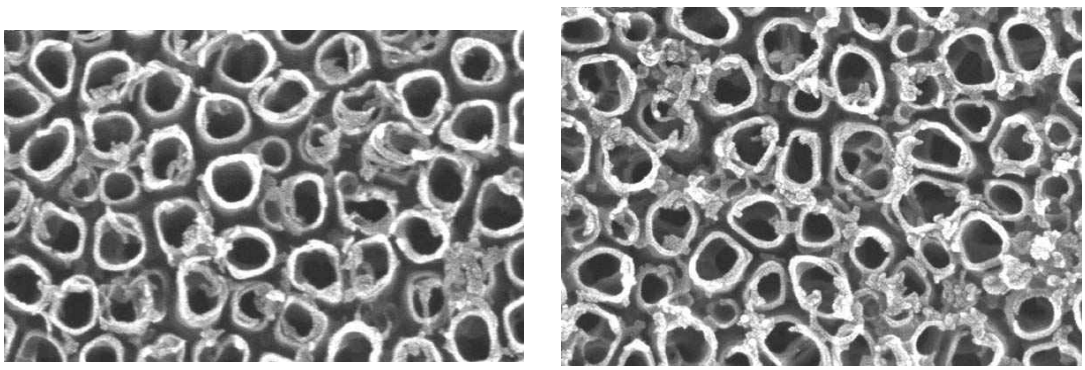


Fig. 5. SEM images of titanium anodized at 20V in H_3PO_4, NaF 1.0 wt %
(a) 10 min (b) 15 min (c) 20 min (d) 25 min



(a) (b)

Fig. 6. SEM images of nanotube structure
(a) 1M H_3PO_4, 1.5 % HF, 20 V, 2 hr
(b) 1M H_3PO_4, 1.0 wt % NaF, 20 V, 25 min

결 론

1. 본 실험결과 1 M H_3PO_4, 1.0 wt % NaF 전해질 농도에서 20 V 전압하에서 20분 동안 양극산화를 시행했을 때 타이타늄 디스크 표면에 가장 잘 정렬된 형태의 나노튜브 구조가 형성되었다.
2. NaF 전해질액의 농도에 따라 비교해 볼 때, 20 V, 20 min 조건에서 0.5 wt %에서는 pore 구조가 형성되기 시작하는 단계였고 2.0 wt %에서는 pore나 튜브 구조를 찾아볼 수 없었다.
3. 전압이 미치는 영향을 살펴보았을 때 1.0 wt % NaF, 20 min 조건에서 10 V, 20 V, 30 V 로 증가함에 따라 초기 pore 단계에서 나노튜브 구조를 거쳐 튜브 구조가 터지는 양상으로 나타났다.
4. 시간이 미치는 영향을 볼때 1.0 wt % NaF전해질 농도에서 20 V, 20분에서 잘 정렬된 나노튜브가 생성되었고 시간이 증가함에 따라 나노튜브가 생성되었다.

참 고 문 헌

1. K.S Raja, M. Misra, K. Paramguru, Formation of self-ordered nano-tubular structure of anodic oxide layer on titanium 2005;154-157
2. Eugeniu Balaur, Jan M. Macak, Luciano Taveira, Patrik Schmuki, Tailoring the wettability of TiO2 nanotube layers. Electrochemistry Communications 2005;1066-1070.
3. Young-Taeg Sul, The significance of the surface properties of oxidized titanium to the bone response: special emphasis on potential biochemical bonding of oxidized titanium implant. Biomaterials 2003; 3893-3907.
4. Hiroaki Tsuchiya, Jan M. Macak, Andrei Ghicov Luciano Taveira, Patrik Schmuki, Self-organized porous TiO2, and ZrO2 produced by anodization. Corrosion Science 2005;47:3324-3335.
5. K.S.Raja, M.Misra, K. Paramguru, Formation of self-ordered nano-tubular structure of anodic oxide layer on titanium. Electrochimica Acta 2005;51: 154-165
6. I. Sieber, B. Kannan, and P. Schmuki, Self-Assembled Porous Tantalum Oxide Prepared in H2SO4/HF Electrolytes. Electrochem.Solid-state Lett. 2005;8:J10-J12.
7. Jan M. Macak, K. Sirotna, P. Schmuki, Self organized porous titanium oxide prepared in Na2SO4/ NaF electrolytes Electrochimica Acta 2005;50:3679-3684
8. K.S Raja, M. Misra, K. Paramguru, Formation of self-ordered nano-tubular structure of anodic oxide layer on titanium 2005;154-157
9. Hiroaki Tsuchiya, Steffen Berger, Jan M. Macak, Andrei G.Munoz and Patrik Schmuki, A new route for the formation of self-organized anodic porous alumina in neutral electrolytes, Electrochemistry Communications 2007;9:545-550
10. R. Beranek, H. Hildebrand, and P. Schmuki, Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H2SO4/HF Electrolytes. Electrochem.Solid-state Lett. 2003;6:B12-B14
11. Hyun-Seung Kim, Dong-Ryoul Min, Kyung-Ku Lee, Kwang-Min Lee, Sang-Won Park, Doh-Jae Lee, Surface Characteristics of Nanotube Titanium Oxide Film Prepared by Anodizing. 대한치과기재학회지 제33권 제2호 2006

Investigation on Formation of Nanotube Titanium Oxide Film by Anodizing on Titanium in NaF Electrolytes

Hyun-Pil Lim, Nam-Soon Park, Sang-Won Park

Department of Prosthodontics, School of Dentistry, Chonnam National University

The aim of this study is to find the condition of forming the favorable nanotubes by anodizing with NaF and H_3PO_4. Machined Ti discs were used for anode, and Platinum net was used for cathode. For electrolyte, H_3PO_4 and NaF solution were mixed. We controlled voltage, electrolyte concentration, anodizing time and formed nanotubes on Ti discs. After that, these were washed with distilled water for 24 hours and dried in the 40℃ oven for 24 hours. The surface structure of specimens were analyzed. The results were as follows : At 0.5 wt % NaF, according as increasing voltage and anodizing time, early state of nucleating pores were generated. At 1.0 wt % NaF, 20 V, 20 & 25 min, well-formed nanotubes were observed. At 1.0 wt % NaF, 30 V, structure of nanotube became bigger and interconnected. At 2.0 wt % NaF, no nanotubes were formed and it was unrelated with voltage and time. At 1.0 wt % NaF, 20 V, 20 - 25 min, well-ordered nanotubes were generated on Ti discs. For the formation of favorable nanotubes, it is considered that proper parameters such as electrolyte concentration, voltage, anodizing time are necessary according to the kind of electrolytes.

Key word: anodizing, NaF electrolytes, nanotube

Correspondence to : Sang-Won Park
Department of Prosthodontics, School of Dentistry, Chonnam National University
300 Yongbong-dong, Buk-gu, Gwang-Ju, 500-070, Korea +82 62 530 5639: E-mail, psw320@chonnam.ac.kr
Received: April 16, 2009, Last Revision: May 3, 2009, Accepted: May 25, 2009