

양극산화 (Anodizing)

전북대학교 치과대학 치과생체재료학교실

부교수 이 민 호

1. 개 요

양극산화는 전기화학적 표면처리법 중의 한가지 방법으로 양극의 금속 표면에 인위적으로 산화피막을 형성하는 방법이다. 즉 양극(Anode)과 산화(Oxidizing)의 합성어(Ano+dizing)이다. 양극산화의 대표적인 소재는 알루미늄(Al)이며, 현재 산업용품 및 공업제품을 비롯한 다양한 분야에 폭넓게 이용되고 있다. 이외에도 Ti, Mg, Zn, Nb 등의 금속소재에도 양극산화가 가능하며, 이들 중 티타늄과 마그네슘은 최근 그 용도가 급격하게 증가하고 있는 추세에 있다.

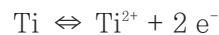
양극산화를 이용하여 형성된 산화피막의 특징은 피막이 단단하고, 내식성이 크며, 처리 조건(전극의 전위차 및 전류, 전해질의 온도 및 농도 등)에 따라서 다양한 색으로 착색이 가능하여 다양한 용도로 사용된다. 또한 간단한 조작, 복잡한 형상의 재료에 균일한 피막처리 및 저비용 등의 많은 장점을 가지고 있어 양극산화를 이용한 표면처리 기술의 연구가 지속적으로

증가하고 있다.

2. 양극산화반응

최근 치과용 임플란트 재료로 사용되는 티타늄을 이용하여 양극산화를 실시한 많은 연구들이 보고되어지고 있다. 티타늄 양극산화시 발생하는 표면층의 반응은 그림 1과 같으며 아래의 과정으로 산화물이 형성된다.

Ti/Ti 산화물 계면에서 :



Ti 산화물/전해질 계면에서 :



(산화물을 형성하기 위하여 산소 이온이 Ti와 반응)



(전극표면에 형성된 산소 gas)

두 반응에서 :



산화피막은 산화·환원 반응으로 형성된 Ti와 산소 이온이 외부에서 공급된 전기장에 의해 양극에서 산화되어 생성된다. Ti 산화물은 전기회로 상에서 금속과 전해질 사이에 높은 저항이 형성됨으로써 피막이 생기며, 이 때 전기장이 산화물을 통과하여 이온을 만들 만큼 강하다면 전류는 흐르게 되고 산화물은 계속 성장한다. 최종 산화물 두께 t는 공급된 전압(V)에 비례한다.

$$t \approx aV$$

여기에서 a는 성장상수이며, 보통 1.5-3nm/V 정도다. 이런 관계는 산화물의 절연파괴 전압 이하인 100 V 부근까지 성립하고, 그 값은 공정조건이나 전해질 특성에 따라 달라질 수 있다¹⁾.

일반적으로 양극산화 공정은 정전류모드, 정전압모드 또는 이 두 가지 모드가 혼합된 형태로 시행된다. 그림 1(b)에서는 정전류와 정전압 모드가 혼합된 형태로 양극산화를 시행할 경우의 전압과 전류의 변화를 나타낸 그래프이다. 정전류 모드로 시작되는 초기단계에서

는 통전 후 양극에 위치한 티타늄의 표면에 상기에서 언급한 바와 같이 TiO₂층이 형성되며, 이 산화층의 두께 증가에 따라서 전압은 상승한다. 또한 산화층의 두께가 증가되면서 직선적으로 증가하는 전압의 상승속도가 느려지면서 어떤 임계전압에 도달하였을 때 산화층의 파괴가 일어나면서 스파크가 발생된다. 이러한 스파크가 발생하면서 산화층의 파괴가 일어나는 현상을 절연파괴(breakdown)현상이라고 하며, 절연파괴가 일어나는 임계전압을 절연파괴전압 (breakdown voltage)라 한다. 이러한 절연파괴현상은 양극산화시 티타늄의 표면에 다량의 스파크 발생 원인이며, 표면형상도 변화시킨다. 이 절연파괴전압을 전후로 하여 티타늄의 표면특성 또한 크게 달라진다.

3. 절연파괴전압 이하에서의 양극산화

전해액 내에 위치시킨 양극의 티타늄 시편에 통전이 시작되어 양극산화가 진행되면, 티타늄 표면 산화층 두께는 전압의 증가와 함께 직선적으로 증가한다. 이 산화피막층은 황산전해액 이용 시 통상 2nmV⁻¹의 생성속도로 두께가 증가되는 것으로 알려져 있다. 그러나 이 속도는 양극산화 과정중의 변수들(전해액의 종류 및 농도, 전류밀도 등)에 의하여 1.9nmV⁻¹에서 6nmV⁻¹까지 변화기도 한다. 전해액으로 사용하는 용액으로는 주로 황산이 많이 이용되며, 질산 및 인산 등을 사용하기도 한다. 이와 같이 절연파괴전압 이하에서는 전압과 산화피막의 두께가 직선적인 비례관계를 보이며^{2,3)}, 각 전압에 따라서 티타늄 표면의 색상이 달라진다(그림 2)⁴⁾. Sul 등⁵⁾은 전해액으로 황산 및 아세트산을 이용하여 전압을 22 V에서 130 V까지 양극산화 처리하였을 때 각기 다른 색조를 보인다고 하였으며, 산화층의 두께도 51nm에서 약 360nm까지 다양한 두께의 산화층을 생성시켰다. 그림 2는 양극산화 과정동안 임플란트 표면의 색상이 변하는 과정을 나타내는 그림이다.

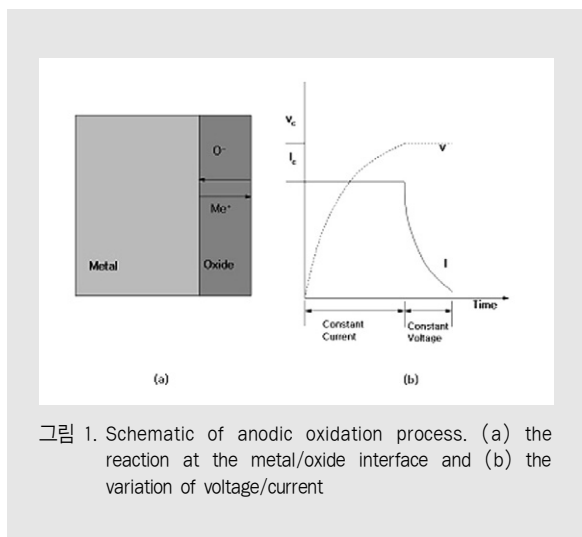


그림 1. Schematic of anodic oxidation process. (a) the reaction at the metal/oxide interface and (b) the variation of voltage/current

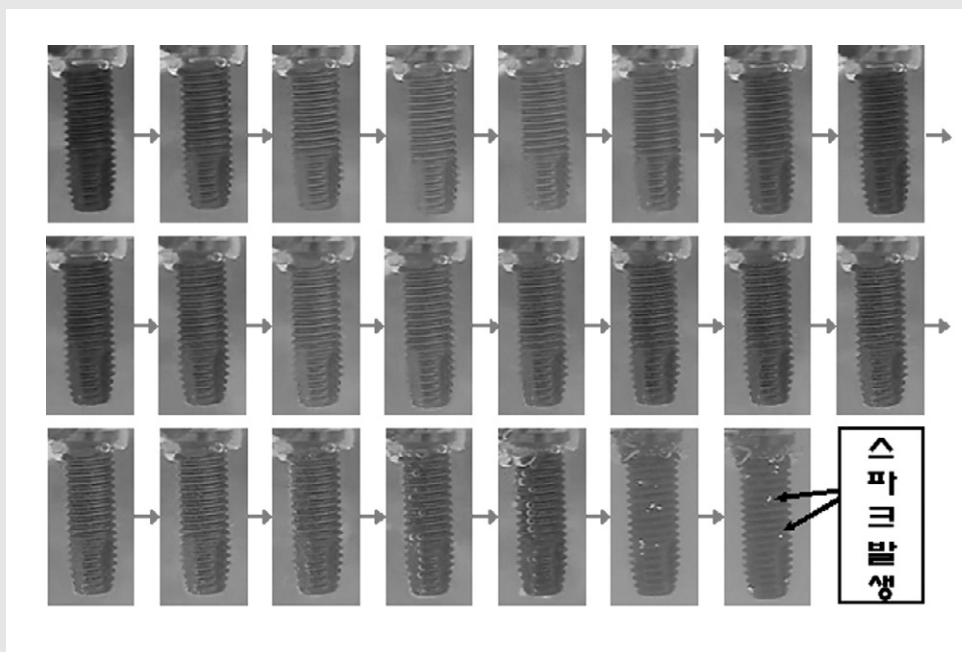


그림 2. Color change of titanium implant surface during the anodic oxidation.

4. 절연파괴전압 이상에서의 양극산화

최근 치과 임플란트용 티타늄 및 티타늄 합금을 이용한 양극산화의 대부분은 절연파괴 이상의 전압에서 실시하는 양극산화방법이다. 이러한 이유는 절연파괴 전압 이상에서 양극산화를 실시할 경우, 표면에 수 mm에서 수 μm 크기의 기공을 형성할 수 있으며, 매우 거친 표면을 생성함과 동시에 상대적인 비표면적을 증가시켜 골과의 결합계면을 증가시켜 골과의 결합력 (osseointegration) 증가를 유도하고자 함이다. 또 하나의 특징으로는 절연파괴전압 이상에서 양극산화를 실시할 경우, 전해액내에 존재하는 이온들을 양극산화피막에 침투시킬 수 있다는 점이다. 이러한 특징을 이용하여 Ishizawa와 Ogino는 전해액내에 Ca와 P가 포함된 전해액으로 β -GP (β -glycerol-phosphate)와 CA (calcium acetate)의 혼합용액을 양극산화에 이용하였다. 그 결과 양극산화 피막 내

에 Ca와 P를 이온상태로 침투시키는 것이 가능하였고 추가적인 고온고압의 수증기 상태의 열수처리 방법으로 산화피막 내에 있는 이온들이 HA 결정으로 석출될 수 있도록 유도하였다⁶⁻⁸⁾. Zhu 등은 전해액으로 Ca-GP (glycerophosphate calcium salt)와 CA를 이용하여 양극산화를 실시한 후 열수처리를 수행하였을 때 결정성이 보다 우수한 HA결정 석출이 가능하다고 하였다⁹⁾.

이와 같이 티타늄의 양극산화는 사용되는 전해액에 의하여 생성되는 피막의 특성들이 달라질 수 있으며, 전해액의 종류 외에도 전해액이 농도, 전압 등 양극산화 조건 등에 의해서 양극산화 피막의 특성을 변화시킬 수 있다.

4.1 전해액 종류에 따른 영향

절연파괴전압 이상에서의 양극산화 시 전해액의 선

임상가를 위한 특집 3

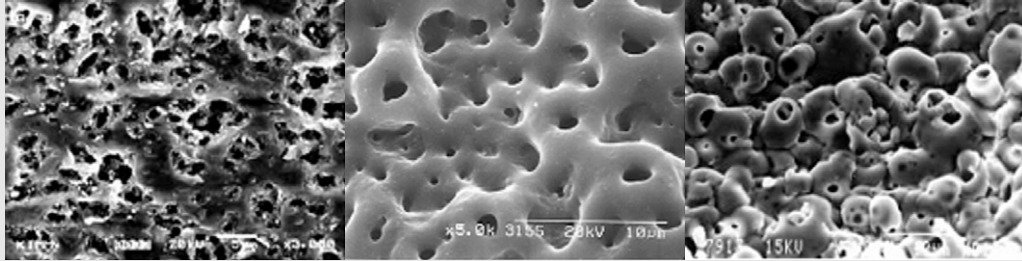


그림 3. SEM images of titanium surface anodized in the electrolyte using. (a) sulphuric acid⁹⁾, (b) Ca-GP and CA⁹⁾, (c) Na₂CO₃¹⁰⁾

택에 의해 티타늄의 표면에 생성되는 산화피막의 조직은 각기 다른 형태를 보이게 된다. 또한 그림 3과 같이 기공의 형태와 크기도 다양하게 변하게 된다. 황산으로 처리하였을 경우에는 약간의 요철이 있는 표면에 기공들이 산재되어 있는 형태를 보이게 되며⁹⁾, Ca-GP와 CA의 혼합용액에서는 거칠게 생성된 표면의 돌출부와 저부에서 기공들이 관찰되며, 돌출부의 기

공의 크기가 더 크게 생성된다⁹⁾. Na₂CO₃ 전해질에서 처리된 표면에서는 구형 형태의 돌기상이 다량 생성되며 그 돌기상에 기공이 존재됨을 알 수 있다¹⁰⁾.

상기에서 사용된 전해액들 중 Ca-GP와 CA 혼합용액으로 처리된 피막은 열수처리에 의하여 HA 석출 유도가 가능하다. Park 등¹¹⁾은 HA석출 유도가 가능한 4가지 전해액을 선택하여 양극산화와 열수처리를

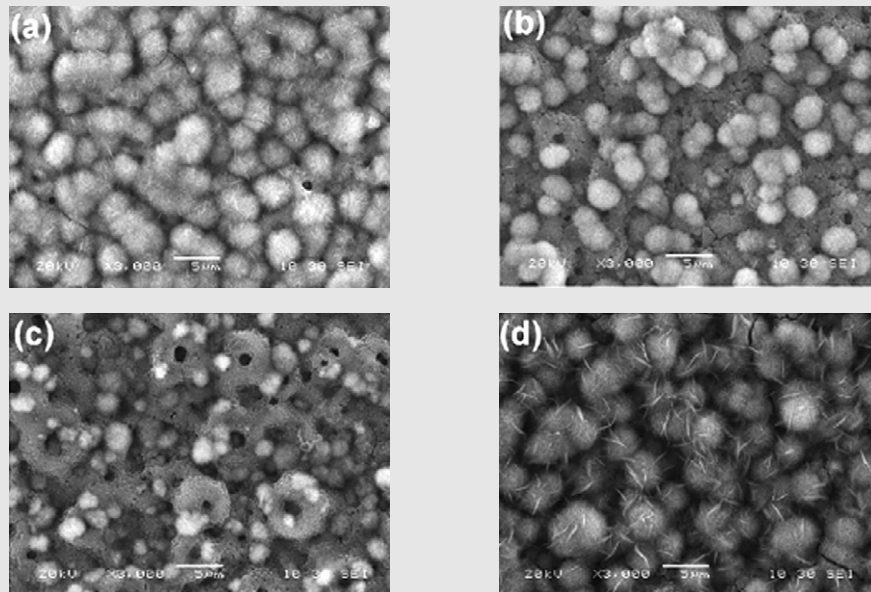


그림 4. SEM images of the samples after immersion in Hanks' solution for 4 weeks¹¹⁾. (a) 0.015 M DL- α -GP and 0.2 M CA, (b) 0.015 M DL- β -GP and 0.2 M CA, (c) 0.015 M GP and 0.2 M CA, (d) 0.015 M Ca-GP and 0.2 M CA

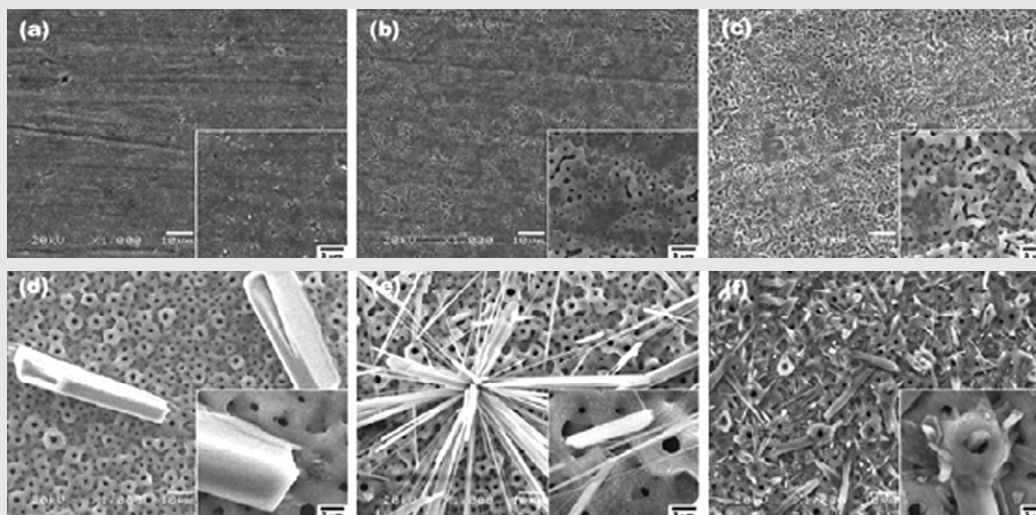


그림 5. SEM images of anodized titanium surfaces (upper part) at 220 V in electrolytes consisting of 0.01 M-GP, and 0.1 M(a), 0.2 M(b), and 0.3 M-CA(c), and the hydrothermally treated surface after anodizing at 340 V in the electrolytes consisting of 0.03 M-GP, and 0.1 M(d), 0.2 M(e), and 0.3 M-CA(f)¹².

실시하여 HA 석출을 유도하였으며, Hanks 용액 침적시험을 통한 생체활성은 전해액의 종류에 따라 다르게 나타난다고 보고하였다(그림 4).

4.2 전해액 농도에 따른 영향

전해액의 농도는 양극산화 피막의 특성에 영향을 줄 수 있기 때문에 전해액의 종류와 더불어 중요한 요인으로 작용한다. 그림 5(a)는 연마한 표면에서 나타나는 연마흔이 관찰된다. 그러나 전해액 중 CA의 농도가 증가할수록 표면에 생성된 미세기공의 수와 크기는 증가하는 경향을 보이고 있다(그림 5(b), 5(c)). Ishizawa와 Ogino는 미세기공의 직경은 전해액의 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보인다고 보고하였다⁷⁾. 미세기공의 수와 크기가 증가하는 경향은 CA 농도의 증가에 기인한 breakdown voltage의 변화 때문인 것으로 보고되었다²⁾. CA가 증가함에 따라서 breakdown voltage는 낮아지기 때문에, 같은 전압(220 V)에서 양극산화를 실시한다고 하더라도

표면의 미세조직은 변화를 보이게 된다. 실제로, 0.1M-CA 군은 breakdown voltage 이하에서 처리되었으며, 0.2M-CA 군은 breakdown voltage 근처에서, 그리고 0.3M-CA 군은 breakdown voltage 보다 높은 전압에서 처리된다. 따라서 보다 낮은 농도에서 나타나지 않는 기공들이 농도가 증가할수록 많이 관찰된다. 전해액 농도에 의한 영향은 열수처리 후에도 관찰된다. CA 농도가 증가함에 따라서 표면에 석출된 HA 결정의 크기는 미세해지며, 그 기공의 수는 증가한다(그림 5(d), 5(e), 5(f)). 이와 같이 전해액의 농도는 양극산화피막의 특성을 결정짓는 중요한 변수이다.

4.3 양극산화 전압에 따른 영향

그림 6은 0.02M-GP와 0.2M-CA의 혼합전해질에서 220 V, 260 V, 300 V 및 340 V 에서 양극산화를 실시한 SEM 사진이다. 그림 6(a)에서 220 V 그룹의 표면에서 기공이 생성되기 시작하는 것이 보였

임상가를 위한 특집 3

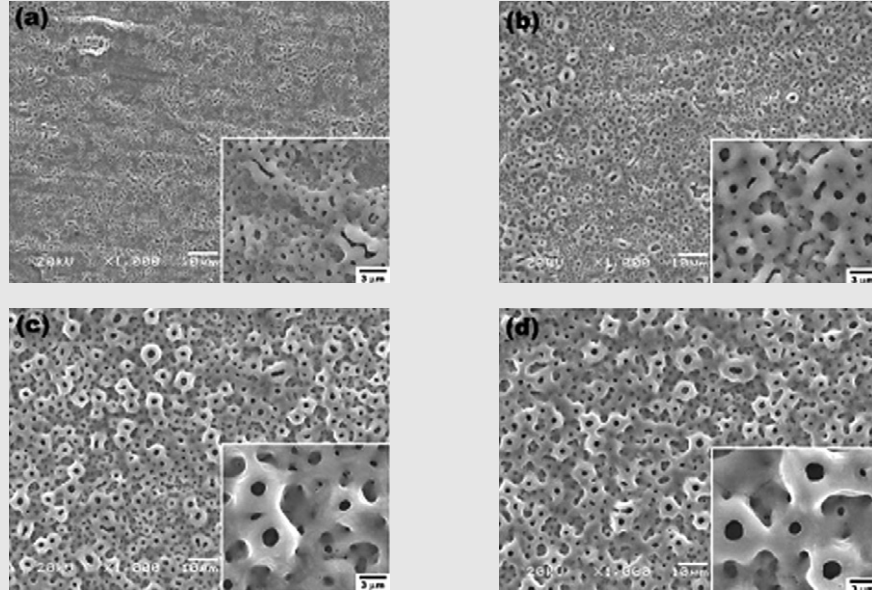


그림 6. SEM images of an anodized titanium surface in electrolytes consisting of 0.02 M-GP and 0.2 M-CA at (a) 220 V, (b) 260 V, (c) 300 V, and (d) 340 V³⁾.

으며, 양극산화 전압이 증가함에 따라, 기공의 크기가 증가한다. 이러한 현상은 breakdown 전압이 대략 220 V 근처라는 것을 추측할 수 있다. 양극산화처리 후 표면의 이미지 분석 결과 300 V와 340 V에서 양극산화를 시행한 군의 표면에서 1~2μm의 기공이 관찰되며, 기공의 면적과 평균 직경은 전압이 증가함에 따라서 증가하는 경향을 보이며 기공의 수는 감소할 수 있다³⁾. 전압증가에 따른 또 하나의 특징은 산화피

막의 두께 증가다. 권 등¹⁴⁾ 등은 DL-α-GP 0.06 mol/L와 CA 0.2 mol/L의 전해질로 240 V, 280 V, 320 V 및 360 V의 전압으로 양극산화를 실시하였을 때 산화피막의 두께가 전압의 증가에 따라서 증가한다고 하였다(그림 7). 부식에 대한 저항성 역시 높은 전압에서 처리한 군에서 가장 우수한 결과를 나타낸다고 보고되었다(그림 8)¹³⁾.

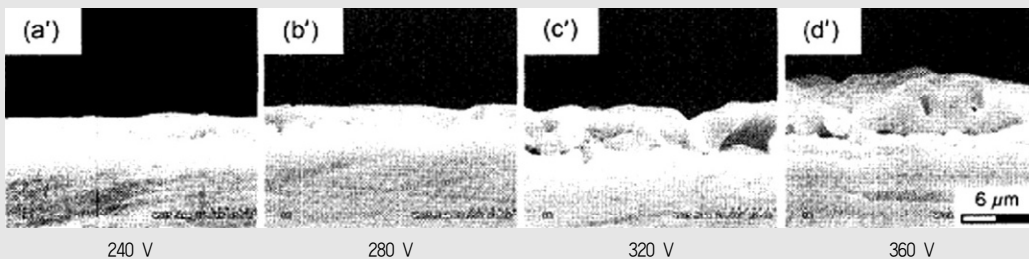


그림 7. SEM images of anodized surface layer cross-sectioned with the anodizing voltage⁴⁾.

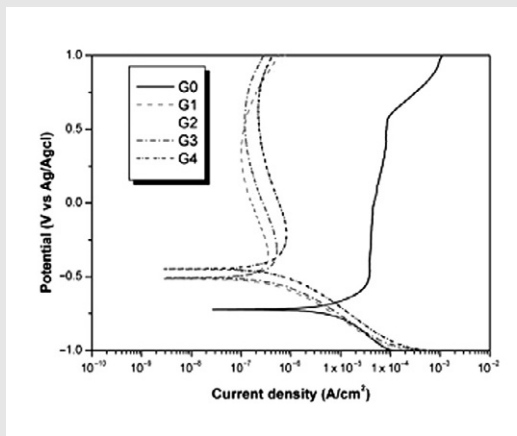


그림 8. Anodic polarization curves of titanium surface untreated(G0) and anodized at 220 V(G1), 260 V(G2), 300 V(G3) and 340 V(G4)¹³⁾.

4.4 최근의 연구동향

최근에는 단순한 양극산화에 뿐만 아니라 양극산화 시 전원의 변화를 주는 펄스전원 이용¹⁵⁾, 양극산화를

이용한 나노 튜브 형성¹⁶⁾, 분사처리된 표면에 양극산화 실시¹⁷⁾, 양극산화 처리 후 음극환원법 이용¹⁸⁾ 등 다양한 처리방법들이 모색되고 있다. 그림 9는 분사처리, 양극산화 처리 및 분사처리 후 양극산화 처리한 표면사진을 나타낸 것이다. 분사처리 후 양극산화를 실시한 면에서 더 큰 요철 구조를 갖는 것을 볼 수 있다⁷⁾. 이와 같이 최근에는 단순한 양극산화에만 의존하는 것이 아니라, 전처리 및 후처리의 변화에 따라 나타나는 우수한 산화피막의 특성 등을 연구하고 있다.

5. 총 론

산화가 잘 되는 티타늄의 특성을 이용한 티타늄의 양극산화는 세계적으로 치과용 임플란트의 표면처리로 적용하기 위하여 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 현재 양극산화를 이용한 표면처리 제품의 개발이 완료되어 상용화되고 있으나, 장기간의 임상결과가 뒷받침하지 못하고 있는 상황이다. 그러나 앞에서 언

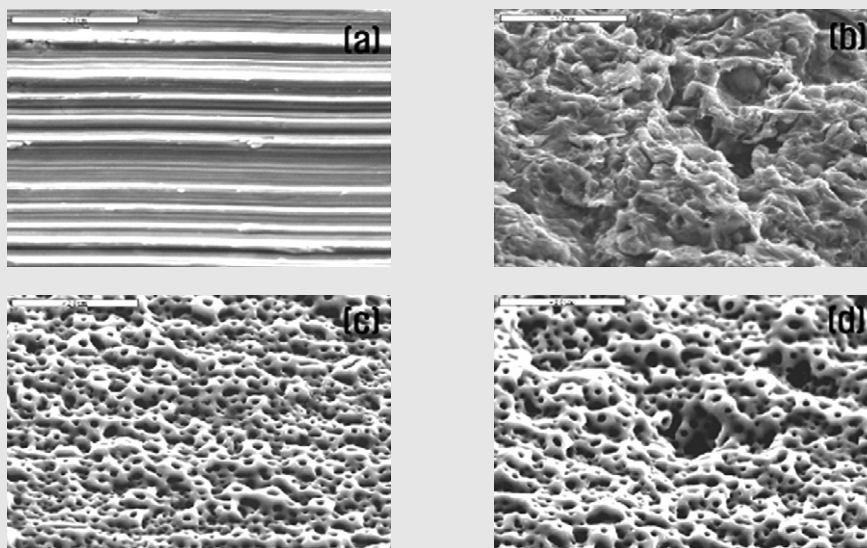


그림 9. SEM images of machine-turned (a), blasted (b), anodized after machine-turning (c), and anodized after blasting⁷⁾.

급한 바와 같이 다양한 장점들을 가지고 있기 때문에 우수한 결과들이 예측되며, 깊이 있는 연구와 임상결과가 뒷받침 된다면 기대를 가질 수 있는 치과용 임플

란트의 표면처리기술로 자리매김 할 수 있을 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

1. J. Lausmaa, "Mechanical, therm, chemical and electrochemical surface treatment of titanium", Titanium in Medicine, Springer. 231-266
2. J. Lausmaa, B. Kasemo, H. Mattsson, H. Odelius, "Multi-technique surface spectroscopic characterization of electropolished and anodized Ti", Appl. Surf. Sci. 45 (1990) 189-200
3. J.L. Delplancke, R. Winand, "Galvanostatic anodization of titanium: I. Structures and compositions of the anodic films", Electrochim. Acta. 33 (1988) 1539-1549
4. Y. Serruys, T. Sakout, D. Gorse, "Anodic oxidation of titanium in 1M H₂SO₄", Surface Sci. 282 (1993) 279-287
5. Y.T. Sul, C.B. Johansson, Y.S. Jeong, T. Albrektsson, "The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes", Med. Eng. Phys. 23 (2001) 329-346
6. H. Ishizawa, M. Ogino, "Formation and characterization of anodic titanium oxide films containing Ca and P", J. Biomed. Mater. Res. 29 (1995) 65-72
7. 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 (1995) 1071-1079
8. H. Ishizawa, M. Fujino, M. Ogino, "Mechanical and histological investigation of hydrothermally treated and untreated anodic titanium oxide films containing Ca and P", J. Biomed. Mater. Res. 29 (1995) 1459-1468
9. X. Zhu, K.H. Kim, Y.S. Jeong, "Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial", Biomaterials 22 (2001) 2199-2206
10. J.P. Schreckenbach, G. Marx, "Characterization of anodic spark-converted titanium surfaces for biomedical applications", J. Mater. Sci.: Mater. Med. 10 (1999) 453-457
11. I.S. Park, T.G. Woo, W.Y. Jeon, H.H. Park, M.H. Lee, T.S. Bae, K.W. Seol, "Surface characteristics of titanium anodized in the four different types of electrolyte", Electrochim. Acta. 53 (2007) 863-870
12. I.S. Park, T.S. Bae, K.W. Seol, "Surface characteristics of anodized and hydrothermally treated titanium with an increasing concentration of calcium ion", Met. Mater. Int- 12 (2006) 399-406
13. I.S. Park, T.G. Woo, M.H. Lee, S.G. Ahn, M.S. Park, T.S. Bae, K.W. Seol, "Effects of anodizing voltage on the anodized and hydrothermally treated titanium surface", Met. Mater. Int- 12 (2006) 505-511
14. 권오성, 최석규, 문장원, 이민호, 배태성, 이오연, "열수처리에 의해 석출된 HA 결정이 Ti-6Al-7Nb 합금의 생체활성에 미치는 영향", 한국재료학회지 9 (2004) 607-613
15. 김유경, 박일송, 박주미, "펄스전원을 사용하여 양극산화 처리한 Ti-6Al-7Nb 합금의 표면특성", 대한치과기재학회지, 33 (2006) 335-343
16. 김현승, 민동렬, 이경구, 이광민, 박상원, 이도재, "양극 산화법에 의해 형성된 나노 튜브 타이타늄 산화 피막의 표면 특성", 대한치과기재학회지 33 (2006) 163-170
17. 방기수, 박일송, 배태성, 주규지, 최석규, 박광범, 류경호, "분사처리 후 양극산화 아크방전 처리한 티타늄 임플란트의 표면 특성", 대한치과기재학회지 34 (2007) 15-21
18. 김경선, 박일송, 송재주, "음극환원법을 이용한 순 티타늄의 HA 석출 최적 특성", 대한치과기재학회지, 34 (2007) 245-251