

Sol-Gel 성형체에 의해 다르게 표면 처리된 치과 Implant용 Ti-6Al-4V합금의 Hydroxyapatite 코팅에 관한 연구

중앙치과기공소

한 석 윤

【Abstract】

A study of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V dental
implnat alloy with different surface treatments using a
sol-gel derived precursor

Sok-Yoon Han

Joong Ang Dental Lab.

In the present study, a simple method was successfully used for hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V substrates deposited by using a sol-gel derived precursor. Prior to hydroxyapatite coating the samples were micropolished (0.1 micron) and divided into three sets. The first set, were the micropolished samples kept as such. The second set were coated with titania sol and the third set was treated with 5M NaOH. After three repetitions of hydroxyapatite coating procedures on each set and heat treatment at 600 ° C, the formation of hydroxyapatite has been confirmed by XRD analyses and the substrate material was found to be oxidized with negligible amount of CaO in the coating. The SEM studies revealed surface morphology. Hydroxyapatite, calcined at 600° C, displaying a porous structure arisen from heating of the bulk

But, it is very meaningful in trying to approach morale management plans with an object of dental technicians.

It is necessary that dental technicians should make efforts to control themselves.

- Key word : Hydroxyapatite(HAp); Sol-gel; Porous structure; Ti-6Al-4V, NaOH treatment, Titania

교신 ■ 성명 : 한 석 윤 ■ 전화 : 054-857-3929 ■ E-mail : sokyoonh@hanmail.net
저자 ■ 주소 : 경북 안동시 서부동 177-11번지 안동빌딩(축협 8층)

I. 서론

생체 이식재료에는 알루미늄, 지르코니아, hydroxyapatite 등 세라믹계와 Ti, Ti-6Al-4V, Co-Cr 합금, stainless 등 금속계 재료가 널리 사용되어지고 있다. 그러나 이러한 생체 이식재료로 사용되기 위해서는 인체 이식시 체액과의 반응에 의해 인체에 유해한 성분이 용출되어 나오지 않는 생체 안정성, 외부의 힘에 견디는 강도, 인체 세포와의 생체친화성 등을 고루 갖추어야 한다. 이 중에서도 생체 친화성은 생체 이식재료가 갖추어야 할 요건 중 가장 중요한 요인이다.

Hydroxyapatite[Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂]가 좋은 생체친화성을 가지고 있는 것은 매우 잘 알려져 있고 또한 인간의 hard tissue의 성분과 매우 유사하고, 인체의 뼈에 대한 강한 접합력을 형성하는 이유로 생체 이식 재료로서 많이 사용된다[1]. 그러나 HAp는 소결 후 낮은 강도 때문에 그에 대한 응용은 많이 제한되었다[2].

많은 연구들이 hydroxyapatite(HAp)와 같은 calcium phosphate 세라믹 코팅들에 초점을 맞추어 왔다. 이 연구들은 HAp를 금속에 다공질로 코팅한 implant 재료가 fibrous tissue 뼈의 안쪽에서 고정된다는 것을 보여주었다[3]. 또한 치과용 금속 implant 재료에 HAp과 같은 생체 활성 세라믹으로 코팅 되어진 것은 단지 부식 방지만의 목적이 아니고 기공률 없는 tissue의 성장 속도를 증가 시켰다[4].

그러나 이러한 금속기질위에 HAp를 코팅하는 것은 접합강도가 떨어지므로 이를 보완하기 위하여 금속 implant 재료 표면을 알루미늄 비드

나 알칼리 처리를 하여서 표면을 다공질로 만들어서 코팅하는 연구가 진행되어지고 있다. 현재 코팅공정의 기술들은 HAp Sol을 이용하여 금속 implant 재료에 얇은 HAp 층을 코팅하는 것으로 연구되어지고 있다[5, 6].

본 연구에서는 치과 implant용 Ti-6Al-4V 합금위에 낮은 온도에서 합성한 HAp Sol을 이용하여 코팅하고자 하였다. 또한 Ti-6Al-4V과 HAp의 코팅 접합강도를 높이기 위하여 TiO₂ Sol을 이용하였으며, 또 Ti-6Al-4V 합금 표면을 NaOH 처리하여 HAp로 코팅하여 비교분석하였다.

II. 연구방법 및 재료

2.1. 재료 및 코팅방법

먼저 HAp Sol을 합성하기 위해 Ca(NO₃)₂ · 4H₂O (98%, Oriental chemical Industries, Korea) 와 (C₂H₅O)₃PO (99%, Oriental Chemical Industries, Korea)을 넣은 후 2-methoxy ethanol (Oriental Chemical Industries, Korea)을 넣고 교반하였다. 그런 후 80~90℃로 맞추어진 oil bath에서 교반된 시료의 용기 뚜껑을 닫은 후 16시간동안 숙성하였다. 겔(Gel)화는 oil bath에서 4시간 동안 용매가 증발되게 하였다[7].

Ti-6Al-4V 시편들은 미세연마한 후 3분류로 나누었다. 첫 번째는 미세 연마된 Ti-6Al-4V 시편에 HAp Sol을 dip 코팅하였다. 이때 dip 코팅 속도는 2.0mm/sec로 하였다. 그런 후 150℃에서 건조한 후 600℃에서 15분간 열처리 하였

다. 이때 승온 속도는 100°C/hr로 하였다. 두 번째는 미세 연마된 Ti-6Al-4V 시편에 Titania Sol (CIT-10, AME, Korea)을 2.0mm/sec의 속도로 dip 코팅한 후 150°C에서 20분간 건조시킨 다음 그 위에 다시 HAp Sol을 2.0mm/sec의 속도로 dip 코팅하였다. 그런 후 첫 번째 샘플들과 같은 방법으로 건조와 열처리를 하였다. 세 번째는 미세 연마된 Ti-6Al-4V 샘플들을 5M NaOH 용액에 60°C에서 24시간동안 처리한 후 Titania Sol과 HAp Sol을 앞의 방법과 같이 코팅하였다.

2.2. XRD와 SEM 분석

Ti-6Al-4V 시편에 HAp Sol과 Titania Sol 코팅의 결정을 X-선 회절분석(XRD ; X-ray powder diffractometer, XD-D1W, Shimadzu Co., Japan)을 이용하여 조사하였다. 또한 코팅표면과 Ti-6Al-4V이 HAp Sol 그리고 Titania Sol과 어떤 형태로 접합되어 코팅되었는지 관찰하기 위해 주자전자 현미경(SEM ; scanning electron microscope, ABT-32, TOPCON, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

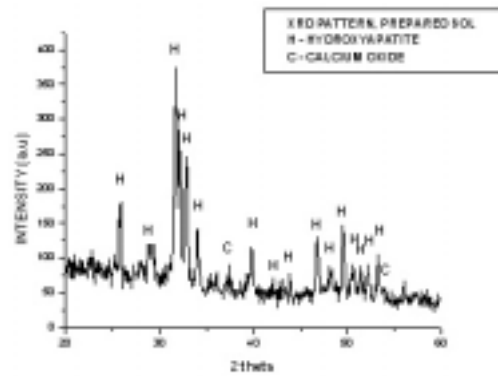
Ⅲ. 연구결과 및 고찰

3.1. XRD 분석 결과

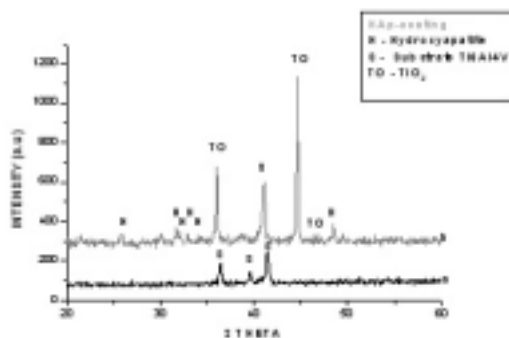
HAp Sol을 승온속도 100°C/hr로 600°C에서 15분간 열처리한 시편의 XRD 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. <Fig. 1>에서 나타나듯이 약간의 CaO 피크가 관찰되었고 대부분

hydroxyapatite의 피크가 관찰되었다. CaO의 피크가 관찰된 것은 숙성과정동안 인(P)이 증발하여 인(P)의 결핍으로 Ca과 P이 반응하지 못하고 남은 CaO의 피크로 사료된다[8].

Ti-6Al-4V 시편에 HAp Sol을 코팅한 후 600°C로 열처리한 시편의 XRD 분석결과 hydroxyapatite와 TiO₂ 피크가 관찰되었다. <Fig. 2>

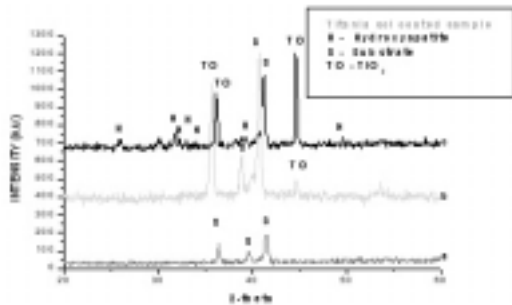


<Fig. 1> XRD pattern of the dried precursor at 600°C.



<Fig. 2> (a) Micropolished Ti-6Al-4V substrate (b) HAp coating on substrate.

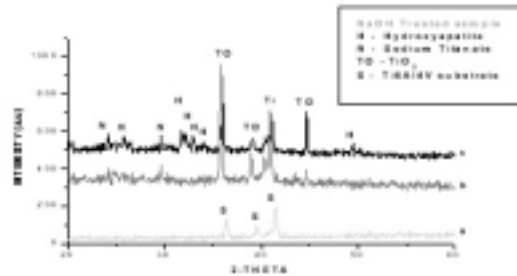
〈Fig. 3〉에는 미세 연마된 Ti-6Al-4V 시편에 Titania Sol을 코팅한 다음, 그 위에 HAp Sol을 코팅한 결과의 XRD 분석을 나타내었다. 〈Fig. 3(b)〉에서 보이는 것과 같이 Titania Sol을 코팅한 후에는 TiO₂ 피크와 시편의 피크만 나타났다. 그러나 〈Fig. 3(c)〉에서 보이는 것과 같이 그 위에 HAp Sol을 코팅한 결과 TiO₂ 피크와 시편의 피크 이외에 hydroxyapatite의 결정이 매우 잘 관찰되었다.



〈Fig. 3〉 (a) Micropolished Ti-6Al-4V substrate (b) TiO₂ coated substrate (c) HAp coating on TiO₂ coated substrate.

한편, Ti-6Al-4V 시편을 NaOH 처리한 다음 HAp Sol을 코팅한 시편의 XRD 분석 결과를 〈Fig. 4〉에 나타내었다. 〈Fig. 4(a)〉에서는 Titanium 피크가 관찰되었고, 〈Fig. 4(b)〉에서 보이는 것과 같이 Ti-6Al-4V을 5M NaOH 처리한 다음에는 TiO₂ 피크와 Sodium Titanate 피크가 관찰되었다. 그러나 Ti-6Al-4V을 5M NaOH 처리 후 HAp Sol 코팅한 다음 600°C로 열처리한 시편의 XRD 결과는 〈Fig. 4(c)〉에서 보이는 것과 같이 hydroxyapatite 피크와 TiO₂, Sodium Titanate 피크가 관찰되었다. 600°C에서 열처리하면 알카리 처리한 표면으로부터

Na⁺ 이온의 용출 비율이 감소하고 안정하게 되어 비정질의 Sodium Titanate에서 Sodium Titanate Hydrogel로 변하게 된다[9, 10].



〈Fig. 4〉 (a) Micropolished Ti-6Al-4V substrate (b) NaOH treated substrate (c) HAp coating on NaOH treated substrate.

3.2. 코팅층의 SEM 관찰 결과

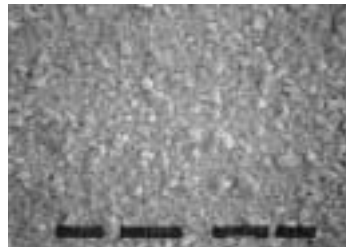
치과 implant용 Ti-6Al-4V 시편위에 코팅된 HAp를 SEM으로 관찰한 결과는 〈Fig. 5〉와 같다. 그 결과 HAp의 코팅층이 조밀하게 코팅되어 있으나 코팅 입자들의 크기가 일정하지 않은 것으로 나타났고, 또한 시편 표면과 HAp 코팅층의 결합이 완전히 부착되지 않은 것으로 나타났다. 그리고 Ti-6Al-4V 시편 위에 TiO₂ 코팅층의 SEM 사진을 관찰해 보면 TiO₂ 코팅이 매우 부드럽게 Ti-6Al-4V 합금위에 덮혀 있는 것을 〈Fig. 6〉에서 관찰 할 수 있다. 이것은 유리질의 표면같이 TiO₂가 매우 잘 코팅되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 코팅층의 두께는 약 1μm의 두께로 되어져 있었다.

TiO₂코팅위에 HAp를 코팅한 시편의 사진을 〈Fig. 7〉에 나타내었다. 〈Fig. 7(a)〉에 나타나듯이 코팅 입자들의 크기가 매우 일정하며 또한 코팅층과 시편의 부착이 매우 잘 이루어진 것을

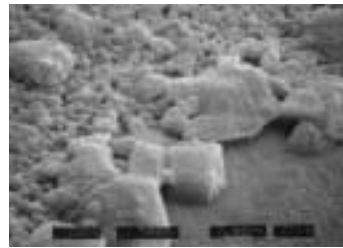
관찰할 수 있었다. 이것으로 미루어 보아 TiO_2 가 HAp와 Ti-6Al-4V합금의 중간 바인더(binder) 역할을 하면서 접합강도 및 HAp 코팅층의 균일한 입자분포를 가져온 것으로 사료된다. 이와 같은 실험 결과는 TiO_2 (rutile 또는 anatase)가 기저재료의 부착 능력을 높이기 위한 완충층 재료로 사용되어 지고 있고 hydroxyapatite의 생성에 도움을 주는 재료로 알려진 것과 잘 일치하고 있다[11, 12].

〈Fig. 8〉은 NaOH 처리된 Ti-6Al-4V 시편의 HAp 코팅 사진이다. NaOH 처리로 Ti-6Al-4V

의 시편의 표면이 다공성으로 되어있음을 알 수 있다.〈Fig. 8(a)〉 그리고 그 위에 HAp를 코팅한 표면을 관찰해 보면 〈Fig. 8(b), (c)〉에서 보이듯이 코팅층의 균열이 관찰되었고 HAp 코팅입자들이 TiO_2 코팅후의 HAp 코팅보다 균일하게 코팅되어 있지 않은 것으로 나타났다. Ti-6Al-4V 시편을 NaOH 처리후에는 시편 표면이 다공성으로 변하여 접합면의 표면적이 매우 증가한 것으로 나타나 코팅층의 접합강도가 매우 높을 것으로 생각되었으나, 코팅층의 균열과 분균일한 코팅 입자들이 문제가 되는 것으로 나타났다.



(a)

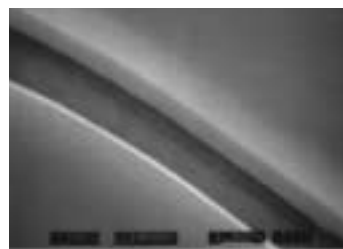


(b)

〈Fig. 5〉 (a) HAp coated directly on the substrate at 1000X mag. (b) HAp coated directly on the substrate at 5000X mag.

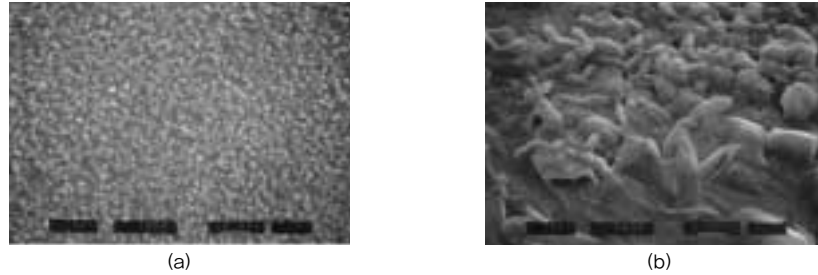


(a)

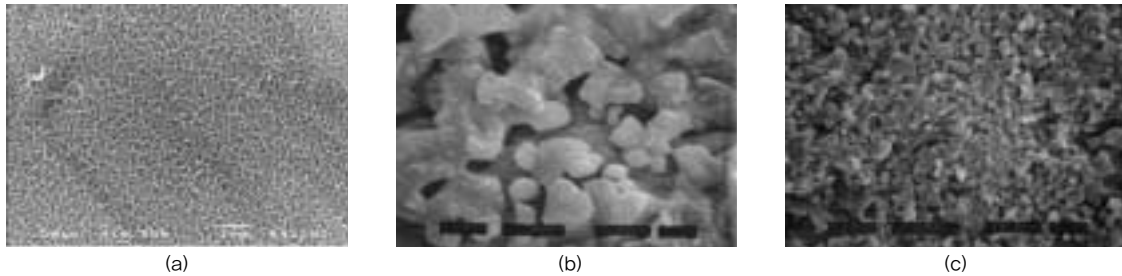


(b)

〈Fig. 6〉 (a) Titania coated surface at 1000X mag. (b) Titania coated surface at 5000X mag.



〈Fig. 7〉 (a) HAp coated on TiO₂ surface at 1000X mag. (b) HAp coated on TiO₂ surface at 5000X mag.



〈Fig. 8〉 (a) NaOH treated surface (b) HAp coated on NaOH treated surface at 1000X mag. (c) HAp coated on NaOH treated surface at 5000X mag.

IV. 결 론

Sol-Gel의 방법을 사용하여 치과 implant용 Ti-6Al-4V 기저층 위에 HAp 코팅을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

먼저 titania 코팅층은 매우 조밀하고 균일한 코팅층을 형성하는 것으로 나타났고, 또한 HAp 입자들은 이 완충층에 의하여 표면에 입자들이 매우 잘 부착되어졌다. 이런 결과는 필시 높은 접합강도를 줄 것으로 생각된다.

또한 NaOH처리는 Ti-6Al-4V 시편의 표면을 다공질로 만들어 표면적을 크게 하였다. 그러나 NaOH 처리 후 HAp 코팅만으로는 좋은 HAp 코팅층을 형성할 수가 없었다. 따라서 Ti-

6Al-4V 합금을 NaOH 처리 후 TiO₂ Sol 로 완충층을 만든 다음 HAp로 코팅하면 더욱 안정적이고 접합강도가 높은 HAp 코팅층을 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- Hiddki Aoki, Science and Medical Applications of Hydroxyapatite, JAAS, 1991.
- TN. Kim, QL. Feng, etc, Highly adhesive hydroxyapatite coatings of alumina substrate prepared by

- ion-beam assisted deposition, Surface and Coatings Technology, 99 (1998), pp. 20-23.
- Tuner TM, Sumner DR, Urban RM, Rivero DP, Galante JO, Bone J Joint Surg. 68A (1986) 1396.
- Luckey HA, Kubli Jr F. (Eds), Titanium Alloys in Surgical Implants, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 1983.
- Keller L, Dollase WA, Biomed J. Mater. Res. 49 (2000) 244-249.
- Cotell CM. Appl. Surf. Sci. 69 (1993) 140-148.
- Ming-Fa Hsieh, Si-Hsiang Perng, Tsung-Shune Chin, Hydroxyapatite coating on Ti6Al4V alloy using a sol-gel derived precursor, Materials Chemistry and Physics, 74 (2002), 245-250.
- Szu SP, Klein LC, Creenblatt M. Effect of precurosors on the structure of phosphosilicate gels : ^{29}Si and ^{31}P MAS-NMR study. J Non-Cryst Solids, (1992), 143, 21-30.
- H.M. Kim, Takadama H, Miyaji F, Kokubo T, Nishiguchi S. and Nakamura T. Korean J. Ceram. 4 4 (1998), 336-339.
- Zitelli JP. and Higham P. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 599(2000), 117-128.
- Montenero A, Gnappi G, Ferrari F, Cesari M, Mater J. Sci. 35 (2000) 2791-2797.
- Fujishiro Y, Sato N, Uchida S, Sato T, Mater J. Sci.: Mater. Med. 9 (1998) 363-367.