

Ti/TiN/HA 코팅된 스테인리스강 소결체의 표면특성과 생체적합성

최한철* 고영무(조선대학교 치과대학 치과재료학교실)

hcchoe@chosun.ac.kr

1. 서론

치과용 임플란트의 성공을 좌우하는 첫 번째 원인은 임플란트 매식체와 주위 골조직간의 충분한 골유착에 있기 때문에 이에 대한 연구가 활발히 진행되어 오고 있으며 최근에는 평활한 매식체의 표면에 수산화 인회석이나 티타늄 입자를 도포하거나 혹은 매식체의 표면을 산으로 처리함으로써 표면거칠기를 증대시키는 방법등을 사용하고 있다. 그러나 이와 같은 방법은 도포된 입자와 매식체간의 분리로 인하여 궁극적으로 임플란트의 실패를 초래할 수 있고, 주변 골조직으로 이온방출이 발생하여 충분한 골유착을 얻을 수 없게 되는 경우가 있다. 본 연구의 목적은 스테인리스강 분말 소결체를 제작하여 표면에 기 존재한 기공을 활용하여 표면거칠기를 부여하고 내식성과 생체적합성을 개선하기 위하여 표면에 Ti, TiN, HA를 코팅하여 표면특성을 조사하고자 하였다.

따라서 본 연구에서는 이를 위하여 전자빔진공증착법의 우수한 장점을 이용하여 구리가 함유된 스테인리스강 소결체의 표면에 목적하는 기능성 물질인 Ti와 TiN 및 HA를 다층으로 코팅하여 전기화학적 방법을 이용하여 코팅막의 표면특성과 생체적합성을 조사하였다.

2. 특징 및 공정

무전해 Cu도금: a) 분말의 전처리: 아세톤이나 에탄올을 사용하여 304L 및 316L 스테인리스강 분말을 세척하였다. b) 도금액 제조 및 무전해 도금: 무전해 도금액을 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , NaOH 및 루트셀염으로 구성하고 여기에 304L 및 316L 스테인리스강 분말을 침지시킨 후, 환원제로 $\text{HCHO}(35\%)$ 를 사용하여 Cu를 1.0wt%에서 10wt%까지 무전해도금을 행하였다. 도금된 분말은 500℃의 수소가스 분위기에서 30분 동안 환원처리하여 도금과정에서 형성된 산화물들을 모두 제거하였다. 또 Cu를 분말로 첨가한 경우 스테인리스강 분말에 2, 4, 7 및 10wt%로 첨가하고 알코올 수 방울 떨어뜨린 후, 약 20분 동안 기계적 혼합을 행한 다음 혼합분말을 무전해도금한 분말과 같은 과정으로 환원하여 산화물을 완전히 제거하였다. c) 수세 및 건조: 도금된 스테인리스강 분말을 이온수로 수세(water cleaning)한 다음 알코올로 마무리 세척하여 건조하였다.

압분체 제작: 무전해 Cu 도금된 분말을 입계부식시험용, 공식시험용 및 전자빔 진공증착 Ti/TiN/HA피막 코팅용으로 성형하였다.

소결 및 열처리: Ar가스분위기에서 소결온도를 1150℃, 소결시간을 1시간으로 하여 압분체를 소결 후 소결온도에서 0℃로 급랭하여 용체화 처리를 행하였다.

진공증착법을 이용한 Ti/TiN코팅: Telemark사의 TT-3 electron gun을 사용하여 Ti와 Ti/TiN/HA 층을 각각 증착하였으며 작업 전에 증착챔버의 압력이 3×10^{-1} torr가 되도록 Ar gas를 유입하고 -600V의 전압과 100mA의 전류로 20분동안 pre-sputtering을 하였다. 그 후 텅스텐 필라멘트에서 방출된 열전자를 4.5KV의 전압으로 가속하고 Ti는 120mA, TiN은 80mA의 방사전류로 수냉식 구리 도가니에 장입된 증발원에 집속하여 증발시켰다. 증착용 기판의 온도는 약 197℃로 유지하였으며 챔버 내의 최종 압력은 Ti 증착시 1.0×10^{-5} torr이하의 진공도를 유지하였고 TiN 증착시에는 1.0×10^{-4} torr의 N_2 분위기하에서 실험을 수행하였다. 증착표면과 증착층은 SEM 및 XPS를 통하여 조사하였다.

Ti/TiN/HA코팅표면의 내식성: 전기화학적방법을 이용한 내식성시험은 EG&G사의 273A potentiostat을 사용하여 수행하였다. 실험에 사용된 전해액은 실험이 시작되기 60분전부터 실험종료 때까지 아르곤 가스를 유입시켜 cell 내에 잔류하는 용존산소를 충분히 제거하고 기준전극은 포화칼로멜전극(SCE : saturated calomel electrode), 보조전극은 고밀도 탄소전극, 시험전극은 코팅된 시편을 사용하였다. 스테

인리스강 소결체표면의 부식특성에 미치는 Ti 및 Ti/TiN/HA 박막코팅효과를 조사하기 위해서 0.1M H₂SO₄ 전해액에서 양극분극실험(potentiodynamic test)을 - 500 ~ + 1300mV까지 행하였으며 전위주사 속도는 100mV/min, 전해액의 온도는 25℃로 하였다. 부식시험이 끝난 시편은 SEM과 XPS 를 사용하여 morphology를 관찰하였다. 독성시험은 Cell 배양(3대구치 치은에서 얻은 조직)을 통하여 하였으며 생체 적합성은 성견의 좌우측 경골에 식립하여 조사하였다.

3. 결과 요약

스테인리스강 분말에 Cu를 2, 4 및 10 wt% 첨가하여 제조한 소결체의 표면에 진공증착법으로 Ti 및 Ti/TiN의 코팅을 하여 표면의 부식특성을 조사한 결과 증착부의 미세조직관찰 에서 Ti 코팅막의 표면은 Ti/TiN다층 코팅막에 비하여 거친 표면을 나타내었으며 HA코팅막은 Ti/TiN다층 코팅막에 비하여 거친 표면을 나타내었다. 0.1M H₂SO₄용액에서 부식거동을 확인한 결과, Cu함량이 증가할수록 부식전위가 높고 부동태전류밀도가 낮았으며 Ti/TiN이 코팅된 경우가 Ti가 코팅된 경우에 비하여 치밀한 코팅막의 형성으로 부식전위가 상승하고 전류밀도가 감소하여 넓은 범위의 부동태피막을 형성하였다. 0.1M H₂SO₄ 용액에서 부식시험 후 부식표면을 관찰한 결과, Cu가 2wt%첨가된 경우는 기공 등에서 부식이 심하게 나타나며 10wt%로 증가되면 기공에서의 부식이 크게 감소되었다. Ti를 코팅하지 않은 부분에 코팅된 부분에 비하여 심하게 기공주위에서 부식이 되며 Ti/TiN/HA를 코팅한 경우는 거의 부식이 발생되지 않았으며 Ti/TiN/HA가 코팅된 4%Cu 시편이 생체적합성이나 독성시험에서 좋은 결과를 얻었다.

참고문헌

1. H.C.Choe(1999). Effects of Nitrogen Ion Implantation on the Corrosion Characteristics of Cu-electroless Plated and Sintered Stainless Steel. Surface & Coatings Tech. 112:299

(본 연구는 2001년 과학재단 특정기초연구의 지원금으로 연구된 과제:R01-2000-000-00102-0:의 일부분임)