

## 플라즈마 용사법에 의한 Hydroxyapatite 코팅의 용사조건에 관한 연구

여인웅 · 안호석

한국과학기술연구원 트라이볼로지연구센터  
(1999년 2월 5일 접수)

### Study on the Spraying Parameters of a Plasma-sprayed Hydroxyapatite Coating

In-Woong Lyo and Hyo-Sok Ahn

Tribology Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea  
(Received February 5, 1999)

#### 초 록

플라즈마 용사코팅법을 이용하여 Ti-6Al-4V 합금 위에 hydroxyapatite(HA) 코팅을 하였다. 용사공정 중 용사거리, 용사출력, 보조가스압력의 변화는 코팅층의 조성이나 결정화에 영향을 미치게 된다. 이번 실험에서는 위의 조건들을 체계적으로 조절하여 다양한 용사조건에 대한 HA 코팅을 얻어 각 조건에 따른 HA 코팅층의 변화를 살펴보았다. 세 가지 조건중 용사거리의 변화는 코팅층의 결정화에 가장 크게 영향을 미쳤으며 용사거리가 짧아질수록 HA의 비정질화나 분해가 감소하였다. 그러나 용사거리가 너무 가까운 경우 코팅이 완벽하게 이루어지지 않았다. 용사출력이 감소할수록 결정화율은 높아졌으나 접합강도는 감소하였다. 한편, 보조가스압력이 낮을 때 높은 결정화율을 얻을 수 있었다.

#### ABSTRACT

Hydroxyapatite(HA) was spray-coated to alloy substrate(Ti-6Al-4V) using plasma-spray process for bioceramic application. The coating morphology, composition and crystallinity were influenced by following process parameters; stand-off distance, spray power level and auxiliary gas pressure. These parameters have been systematically varied in the present study to evaluate their relative influence on the coating quality and to seek an optimum spraying condition. Amorphicity and decomposition of HA increased with stand-off distance, and the imperfect coating layer was obtained at the short stand-off distance (55 mm). The crystallinity of HA coating decreased with spray power level and auxiliary gas pressure, but the bond strength between the HA coated layer and Ti alloy substrate increased with the spray power level.

**Key words :** Hydroxyapatite(HA), Plasma-spray, Spraying condition

#### 1. 서 론

Hydroxyapatite(HA)는 인체친화성이 우수하여 뼈나 피부속의 임플란트가 주변의 생체조직과 쉽게 융화될 수 있도록 해주는 장점을 가지고 있다. 따라서 인공고관 절용 또는 치과용 임플란트뿐만 아니라 중이(middle-ear)이식용 미생물학적 실(seal), 인공안구 이식용 안와(眼窩), 경피식(percutaneous) 약물투여기구, 상악골 또는 하악골수술을 위한 이식질이 증가용 임플란트 등 매우 다양한 응용범위를 가지고 있다.<sup>1-5)</sup>

HA 세라믹스는 생체적합성(biocompatibility)이나 생

체안정성(biostability)은 좋으나 높은 취성과 낮은 인장 강도를 가지고 있어 소결에 의해 제조된 HA 그대로를 사용하는 데에는 많은 문제점이 있다. 이를 해결하기 위해 기계적 특성과 성형성이 좋은 티타늄 합금과 같은 재료의 표면에 HA를 코팅하여 사용하는 방법이 많이 연구되고 있다. 이러한 방법에는 electrophoretic deposition, sputtering, pulsed laser deposition, polymeric route or sol-gel processes 등 여러 가지 코팅기술이 적용되지만 플라즈마 용사법을 이용한 방법이 가장 일반적으로 사용되고 있다.

플라즈마 용사 공정에는 필연적으로 고열을 동반하게

되고 용융된 분말이 모재와 접촉할 때 높은 냉각속도를 가지게 됨으로 비정질칼슘포스페이트(ACP)의 생성과 HA의 화학적 분해가 발생하게 된다. 이러한 코팅후 변화는 원료분말의 조성과 플라즈마 코팅조건에 따라 크게 영향을 받게 된다. 현재 외국에서 공급하는 HA코팅된 인공고관절의 용사조건은 매우 중요한 노하우이기 때문에 외부에 공개되고 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 여러 가지 용사조건을 변화시켜 최적의 용사조건을 찾고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편제조 및 플라즈마 용사 코팅

본 실험에 사용된 HA 분말은 AMDRY 6021을 사용하였고 모재로 사용된 재료는 티타늄 합금 Ti-6Al-4V (grade 5 : MEDICAL GRADE)를 지름 10 mm 두께 4 mm로 가공하여 사용하였다. 본 연구에 적용한 플라즈마 용사기는 Miller사의 SG-100이다. 용사조건 중에서 코팅층 생성에 가장 영향을 미치는 인자는 용사거리, 용사출력, 그리고 보조가스압력으로 최적의 용사조건을

찾기 위해 각 인자의 조건을 변화시켜 실험하였다. Table 1에 시편별 코팅조건을 나타내었다. 우선 용사출력을 조절하는 전류와 헬륨 보조가스압력을 변화시켜 용사를 실시한 시편을 각 번호로 표시하였으며 용사거리에 따라 A, B, C로 표시하였다. 이들에 대해 상세한 분석을 실시하여 각 용사조건에 따른 코팅층의 변화를 살펴보고 최적의 용사조건을 선정코자 하였다.

한편 전반적으로 적용된 기본 용사조건은 아르곤 아르가스압력 344.7 kPa, 분말이송 아르곤가스압력 344.7 kPa, 호퍼 회전속도 3 rpm이었으며 노즐, rod, 그리고 가스링의 규격은 각각 730, 120, 112가 사용되었다.

Fig. 1은 본 용사에 사용된 HA분말의 SEM(scanning electron microscope) 사진이로서 분말의 크기는 45~160 μm사이에 있으며 사용한 분말의 X-선 회절분석에 의하면 JCPDS No. 9-432에 기록된 HA의 X선 피크와 거의 일치하고 있고, 2θ=30° 부근에 나타나는 HA의 비정질화에 따른 브로드(broad)피크도 나타나지 않았다. 따라서 사용된 분말은 플라즈마 용사법에 의한 HA코팅에 적합한 분말임을 알 수 있었다.

HA 분말을 사용한 용사작업이 실시되기 전에 코팅층과 모재와의 접합력을 향상시키기 위해 반드시 준비되는 작업이 그것 불라스팅인데 본 연구의 경우에는 모재 표면을 알루미늄이나 그것 24번으로 5 kg/cm<sup>2</sup>의 공기압 하에 30-40 mm 거리에서 90° 각도로 불라스팅 작업을 실시하여 표면거칠기를 6 μmRa 정도로 조절하였다.

2.2. HA코팅의 특성평가

플라즈마 코팅후의 성분 변화를 살펴보기 위하여 모든 조건의 시편에 대해 X-선 회절분석기를 이용하여 결정상을 관찰하였다. 이때 타겟으로 Cu K<sub>α</sub>선을 사용하였고 scanning rate 은 10 deg./min로 범위는 2θ=10~60°로 하였다.

미세구조 및 표면특성을 살펴보기 위해 표면거칠기와 기공율을 측정하였으며 코팅층의 단면을 SEM을 이용하여 살펴보았다. 기공율의 경우 Buhler Omimet II 영상분석기를 이용해 측정하였고 표면거칠기는 Talysurf 표면조도계를 이용해 측정하였다.

모재와 코팅층간의 접합강도를 측정하기 위해 ASTM 633의 접합강도시험법에 따라 코팅층의 접합강도를 5회씩 측정하였으며 HA코팅 된 시편과 상대시편간의 접합 재료는 AREMCO사의 aremco-bondTM631을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

HA 플라즈마 용사시 비정질칼슘포스페이트(ACP)의

Table 1. Plasma Spraying Condition of Specimens

Aux gas(He) Current	410.64 kPa	551.62 kPa	689.4 kPa
800 A	A1, B1, C1	A2, B2, C2	A3, B3, C3
850 A	A4, B4, C4	A5, B5, C5	A6, B6, C6
900 A	A7, B7, C7	A8, B8, C9	A9, B9, C9

Stand-off distance-A : 70 mm, B : 85 mm, C : 100 mm

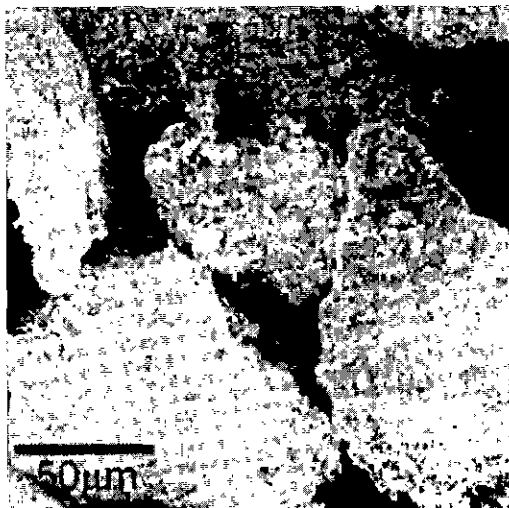
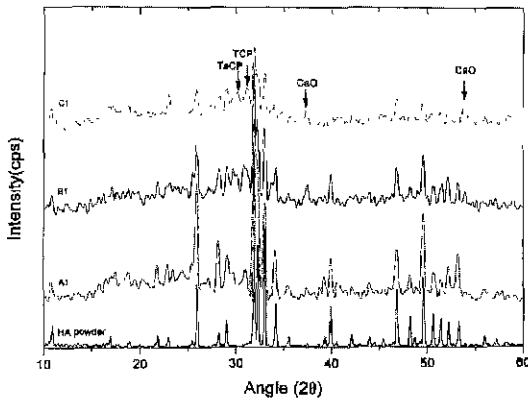
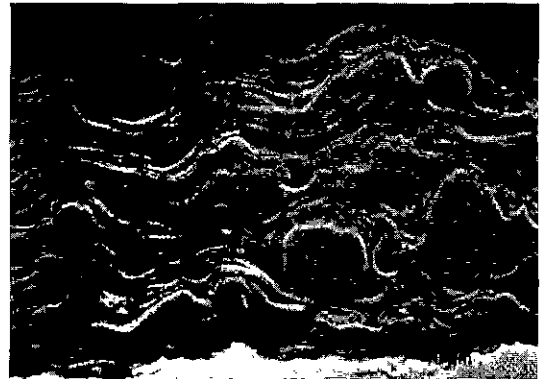


Fig. 1. SEM image of the hydroxyapatite powder (AMDRY 6021 powder).

**Table 2.** Calcium-containing Compounds in Calcium Phosphate System

Calcium phosphate	Chemical formula		Ca/P ratio	Nomenclature
Calcium pyrophosphate	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	1	CPP
Tricalcium phosphate	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	1.5	TCP
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$10\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.67	HA
Oxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	$10\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$	1.67	OA
Tetracalcium phosphate	$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$	$4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	2	TeCP
Calcium oxide	CaO	CaO	-	CaO

**Fig. 2.** XRD patterns of hydroxyapatite after plasma spraying at various stand-off distance.**Fig. 3.** SEM image of the cross-section at stand-off distance 55 mm.

생성과 HA의 화학적 분해가 발생하게 된다. 이때 발생할 수 있는 칼슘포스페이트계의 각종 혼합물<sup>5)</sup>을 Table 2에 나타내었다.

이러한 코팅후의 변화에 가장 큰 영향을 미치는 것이 원료분말의 조성과 플라즈마 용사조건이다. 원료분말의 경우 분말의 크기와 XRD(X-ray diffraction)결과(Fig. 2)에 따라 플라즈마 용사코팅에 적합함을 알 수 있다. 용사조건에 따른 코팅후 변화를 살펴보기 위하여 플라즈마 용사코팅 한 시편들의 조성을 모든 용사조건에 대하여 XRD 분석을 실시하였다. 먼저 용사거리에 따른 HA코팅의 XRD분석 결과를 살펴보면 용사거리를 나타내는 A, B, C조건의 시편들은 결정화율이 A조건은 60~70%, B조건은 50~60%, 그리고 C조건은 30~40%를 나타내었다. 또한 생체적합성을 나타내지 못하는 CaO의 함량도 A조건이 가장 적었고 B, C 조건의 순으로 증가하였다. 용사거리에 따른 HA코팅의 변화를 자세히 살펴보기 위해 각 용사거리의 시편들 중에서 용사출력 800A, 보조가스압력 413.64 kPa인 1번 조건의 시편들을 비교하였다. 비교한 XRD 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

용사거리가 길어질수록 CaO의 생성이나 비정질화된상이 증가함을 알 수 있다. 특히 용사거리가 가장 짧은

A1(70 mm)의 경우가 CaO의 생성이 거의 일어나지 않았고 비정질화된 상도 비교적 적게 나타났다. 이는 용사거리가 길어짐에 따라 플라즈마 용사시 분말들이 더 오랜 시간에서 용융된 상태를 유지함으로써 TCP와 TeCP로 분해가 촉진되기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 용사거리가 길어짐에 따라 HA의 화학적 분해가 원활해지는 것을 알 수 있다. 용사거리의 영향을 더욱 고찰하기 위해 용사거리 55 mm인 코팅에 대해 추가 실험을 실시하였으며 그 시편에 대한 단면 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 용사거리 55 mm인 시편에서는 SEM 사진에서 보이는 것처럼 충분히 용융 되지 않은 입자들이 적층되어 코팅층을 형성하게 되므로 코팅층의 cohesive strength가 현저히 떨어지는 경향을 보인다.

위와 같은 결과로 용사거리가 70 mm일 때가 최적의 용사거리로 판단되므로 용사거리 70 mm인 A 시편들의 전류와 보조가스압력 변화에 대한 XRD분석 결과를 살펴보았다. Fig. 4와 Fig. 5는 각각 전류값의 변화와 보조가스의 압력을 변화 시켰을 경우에 대한 HA 플라즈마 용사코팅층의 XRD분석 결과이다.

전류조절에 의한 용사출력변화에 따른 HA 코팅층의 변화를 살펴보면 용사출력의 증가에 따라 HA에 대한

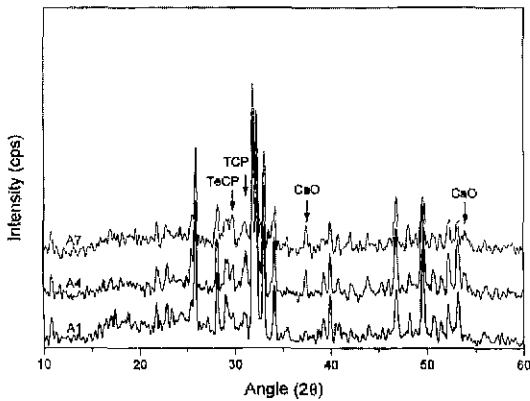


Fig. 4. XRD patterns of hydroxyapatite after plasma spraying at various powders.

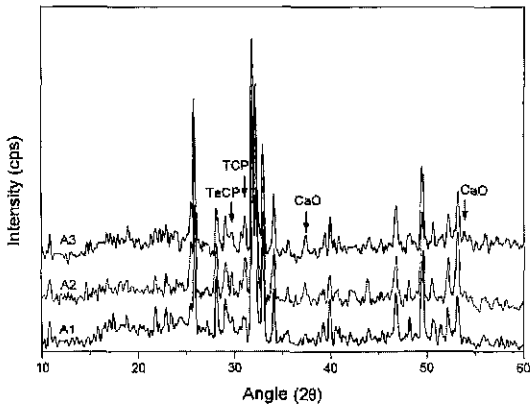


Fig. 5. XRD patterns of hydroxyapatite after plasma spraying at various auxiliary gas pressures.

XRD 피크의 감소를 보이고 있고 TeCP, TCP, CaO의 함량이 증가함을 알 수 있다. 용사출력의 증가는 용사시 용사분말의 온도를 높여주므로 분말이 충분히 용융되어 모재와 충돌하게 된다. Fig. 5의 보조가스압력을 변화시킨 시편들의 XRD분석 결과에서는 보조가스압력이 증가함에 따라 HA코팅층의 비정질화와 HA의 분해가 촉진됨을 관찰할 수 있다. 보조가스압력의 증가는 플라즈마 코팅시 모재와 충돌하는 분말의 이송속도를 높게 된다. 용사출력의 증가나 보조가스압력의 증가는 용융된 분말이 모재와의 충돌시 모재에 넓게 퍼지며 코팅층을 형성하게 된다. 이러한 현상은 얇은 라멜라구조를 가지는 코팅층을 이루게 한다.

Fig. 6에 나타난 것처럼 HA를 형성하는 Gibbs free energy<sup>7)</sup>는 OA나 비정질 HA에 비해 낮다. 이러한 얇은 라멜라구조의 코팅층은 두꺼운 라멜라구조의 코팅층보다 높은 냉각속도를 가지므로 HA형성시 필요한 구동력

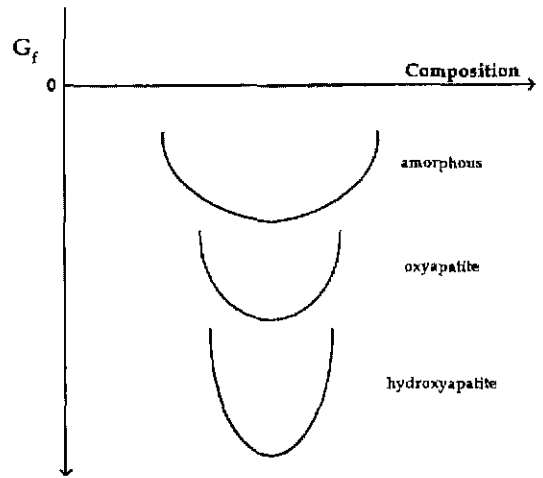


Fig. 6. Free energy of formation of oxyapatite and hydroxyapatite compared to the amorphous phase (schematic only).

보다 더 높은 구동력이 필요한 OA나 비정질화의 생성이 촉진된다.<sup>8)</sup> 따라서 위 실험결과와 같이 A1이 A3나 A7과 비교하여 비정질화나 HA분해가 적게 일어남을 알 수 있다. 코팅층의 단면을 SEM(scanning electron microscope)으로 조사한 사진을 Fig. 7에 나타내었다. SEM 사진에서도 A1의 경우 대체로 두꺼운 라멜라구조를 가지는 코팅층을 관찰할 수 있다. 그러나 다른 조건의 시편에 경우 A1보다 얇은 라멜라구조를 가지는 것을 알 수 있었다.

코팅의 단면사진을 살펴보면 모재에 가까운 코팅층이 표면에 가까운 코팅층보다 더 얇은 라멜라구조를 나타내는 데 이는 용융된 입자가 모재와 충돌시 열이 입자에서 모재로 빠르게 흡수됨으로 높은 냉각속도를 가지게 되어 비정질화가 일어나기 때문이다.<sup>9)</sup> 또한 이후 코팅층에서는 낮은 열전도도로 인하여 냉각속도가 낮아져 HA의 재결정과정의 발생이나 결정화가 일어나는 것으로 생각된다.

각 조건의 코팅시편들에 대해 기공율을 Buhler Omimet II 영상분석기를 이용해 측정된 결과와 Talysurf 표면조도계를 이용해 표면거칠기를 분석한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

기공율의 경우 코팅된 인공고관절이 뼈조직과 빠르게 접합하려면 기공율이 10~15% 정도로 높아야 한다. 기공율을 측정된 결과를 살펴보면 A, C 조건의 시편들이 모두 10~15% 정도의 기공율을 가지고 있어 필요한 조건에 적합함을 알 수 있었다. 표면거칠기의 경우 용사조건들과의 상관성은 찾아볼 수 없었다.

HA 코팅된 인공고관절이 인체 내에서 장기간 사용되

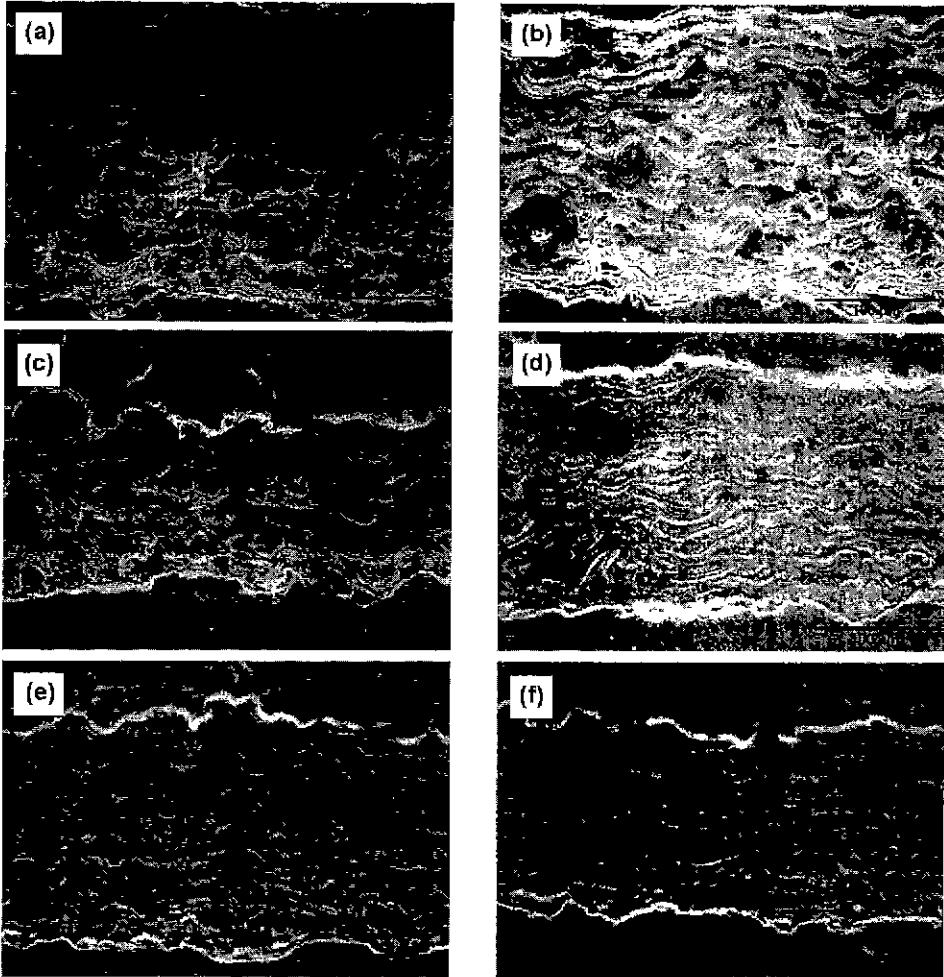


Fig. 7. SEM images of the cross-section: (a) A1, (b) A2, (c) A3, (d) A4, (e) A5 and (f) A6.

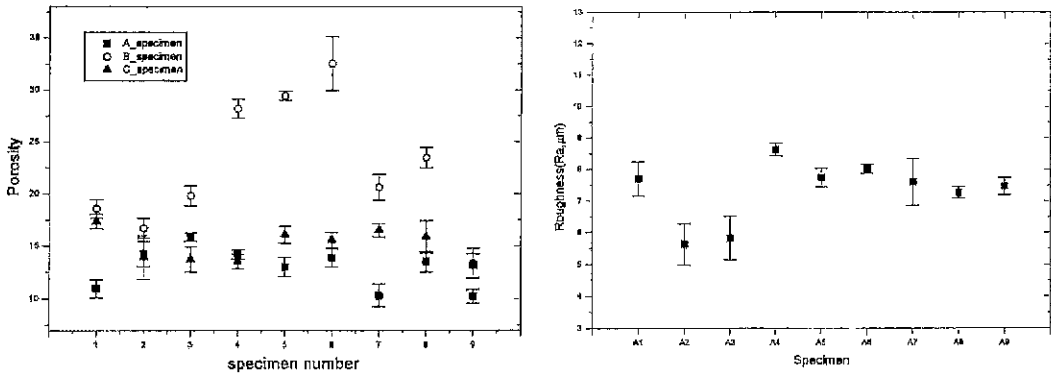


Fig. 8. The porosity and roughness of HA coating specimens.

기 위해서는 모재와 코팅층 경계의 접합성이 보장되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 용사거리 70 mm인 경우  
 요업학회지

에 대해 접합강도시험을 실시하여 각 용사조건에 따른 접합강도의 변화를 살펴보았다. 접합강도시험의 결과를

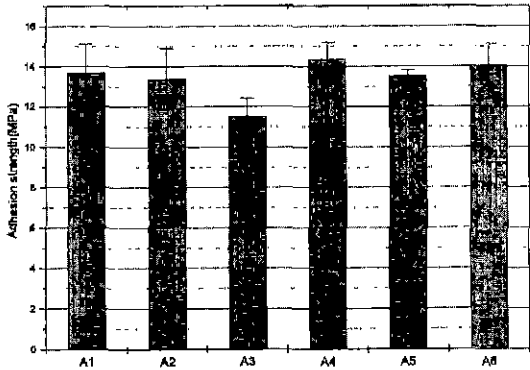


Fig. 9. Adhesion strength of the hydroxyapatite coating specimens.

Fig. 9에 나타내었고 실험 후 시편을 촬영한 사진을 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 9에 의하면 접합강도는 A3을 제외한 모든 시편에서 13~14 MPa 정도의 값을 나타내었다. 이러한 결과는 다른 연구자들의 보고에서 나타난 HA코팅의 접합강도(10~15 MPa,<sup>10)</sup> 2.15~4.41 MPa<sup>11)</sup>와 비교하여 충분히 높은 값을 보이고 있다. 또한 A1, A2, A3 시편보다 A4, A5, A6시편의 접합강도가 약간 높아지는 것으로 보아 용사출력이 증가할수록 접합강도는 증가함을 알 수 있었다. 그러나 A3의 경우에 다른 시편들보다 낮은 접합강도를 보였는데 이는 다른 시편에 비하여 모재와 코팅층사이의 계면에서 충분한 결합이 이루어지지 못했기 때문에 발생한 결과로 보여진다. A3시편은 코팅층 단면

의 SEM 사진에서 코팅층과 모재사이 계면에서 균열이 관찰되었고 Fig. 10의 접합강도 측정후 시편의 사진에서도 A3는 모재와 코팅층이 깨끗이 분리되었음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

의료용 HA 코팅층의 가장 중요한 물성들로서 결정화율, 접합강도와 기공률 등이 있는데 이러한 물성들은 용사조건에 따라 영향을 받는다. 따라서 용사조건 중 가장 용이하게 변경시킬 수 있으며 또한 중요한 변수로 인정되는 3가지 조건 즉 용사출력, 용사거리, 그리고 보조가스압력을 변화시키며 코팅층을 형성하여 이들에 대한 분석을 통해 가장 적절한 용사조건을 도출하고자 하였다.

XRD 분석결과에서 용사코팅에 가장 영향을 주는 조건은 용사거리로 판단된다. 용사거리가 길어짐에 따라 HA코팅층의 결정화율이 현저히 감소함을 알 수 있고 적절한 용사거리 이상으로 짧을 시에는 강한 코팅층을 형성할 수 없음을 알 수 있다.

전류 변화에 따른 용사출력과 보조가스압력을 변화시킨 결과에서는 보조가스압력이 낮아질수록 HA 코팅층이 더욱 결정화되었고, 용사출력이 낮아질수록 접합강도는 감소하였으나 HA 결정질의 분해와 비정질화가 줄어드는 결과를 보였다. 따라서 접합강도는 용사출력이 저하됨에 따라 감소하지만 본 연구에서 얻은 최소 접합강도도 기존 연구자들의 HA코팅층의 접합강도와 비교하여 충분히 높은 값을 나타내고 있기 때문에 결정화도가 높

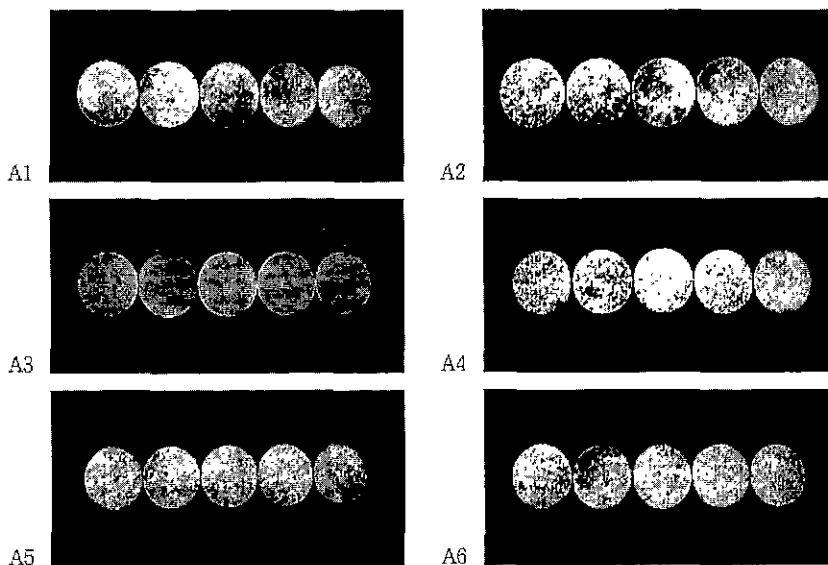


Fig. 10. Adhesion tested specimens.

아지는 낮은 용사출력이 더욱 좋은 용사조건임을 알 수 있다.

### REFERENCES

1. K. DeGroot, "Medical Applications of Calciumphosphate Bioceramics," *J. Ceram. Soc. Japan.*, **99**(10), 945-953 (1991).
2. A. McNab, "Hydroxyapatite Orbital Implants," *Aust. NZ J. Ophthalmol.*, **23**, 117-123 (1995).
3. H. Aoki, M. Akao, Y. Shin, Y. Tsuzi and T. Togawa, "Sintered Hydroxyapatite for a Percutaneous Device and its Clinical Applications," *Med. Progr. Technol.*, **12**, 213-220 (1987).
4. R. J. Cronin, L. J. Oesterle and D. M. Ranly, "Mandibular Implants and the Growing Patient," *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, **9**, 55-62 (1994).
5. O. R. Beirne, T. A. Curtis and J. S. Greenspan, "Mandibular Augmentation with Hydroxyapatite," *J. Prosthet. Dent.*, **55**, 362-366 (1985).
6. K. A. Gross and C. C. Berndt, "Thermal Processing of Hydroxyapatite for Coating Production," *J. Biomed. Mater. Res.*, **39**, 580-587 (1998).
7. E. J. Duff, "Thermodynamical Considerations Concerning the Stability of Oxyapatite,  $\text{Ca}_{10}\text{O}(\text{PO}_4)_6$ , in Aqueous Media," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 853-857 (1972).
8. K. A. Gross, C. C. Berndt and H. Herman, "Amorphous Phase Formation in Plasma-sprayed Hydroxyapatite Coatings," *J. Biomed. Mater. Res.*, **39**, 407-414 (1998).
9. J. Weng, X. G. Liu, X. D. L. and X. K. Zhang, "Intrinsic Factors of Apatite Influencing Its Amorphization During Plasma-spray Coating," *Biomaterials*, **16**, 39-44 (1995).
10. C. C. Berndt and K. A. Gross, "Characteristics of Hydroxyapatite Bio-coatings," *Proc. of the International Thermal Spray conf., Orlando, Florida, USA*, 465-470 (1992).
11. K. S. Park, W. T. Huh, Y. H. Son, C. K. Kim, S. Y. Kim, S. G. Kim and S. W. Kim, "The Effect of Spraying Parameters on the Properties of Hydroxyapatite Coating," *J. Korean Institute of Surface Engineering*, **29**(6), 695-702 (1996).