

치과 임플란트용 bioactive 세라믹 복합재료의 제조와 미세조직

부산가톨릭대학교 보건과학대학 치기공학과

김 부 섭

[Abstract]

Microstructure and Processing of Bioactive Ceramic Composites as Dental Implants

Bu-sob, Kim

Dept. of Dental Technology Science, Catholic University of Pusan

The purpose of this study was to process bio-active glass ceramic composite, reinforced with sapphire fibers, by hot press. Also to study the interface of the matrix and the sapphire fiber, and the mechanical properties.

Glass raw materials melted in Pt crucible at 1300°C during 3.5 hours. The melt was crushed in ball mill and then crushed material, ground and sieved to <math><40\beta_{\mu\text{m}}</math>. Sapphire fibers cut (30mm) and aligned. Powder and fibers hot pressed.

The micrographs show good bonding between the matrix and the fiber and no porosity in the glass matrix. This means ideal fracture phenomena. Glass is fractured before the fiber. This is indication of good fracture strength.

EDXS showing aluminum rich phase and crystalline phase. Bright field image of the matrix showing crystalline phase.

Also diffraction pattern of TEM showing the crystalline phase and more than one phase.

Strength of the samples was determined by 3 point bend testing. Strength of the 10vol% sample was approximately 69MPa, while strength of the control sample is 35MPa.

Conclusions through this study as follow:

1. Micrographs show no porosity in the glass matrix and the interface.

* 이 논문은 2002년도 부산가톨릭대학교 교내연구비에 의하여 연구되었음.

교신 •성명 : 김 부 섭 •전화 : 051-510-0593 •E-mail : bskim@cup.ac.kr
저자 •주소 : 부산시 금정구 부곡동 9번지 부산가톨릭대학교 보건과학대학 치기공학과

2. The interface between the fiber and the glass matrix show no gaps.
3. Fracture of the glass indicates characteristic fiber-matrix separation.
4. Presence of crystalline phase at high processing temperature.
5. Sapphire is compatible with bioactive glass.

• Key words : bioactive ceramic composites, bioactive glass, sapphire fibers, hot press, SEM, TEM, mechanical testing, microstructure.

I. 서 론

인간수명의 연장에 따라 골조직(뼈)의 손상이 빈번히 발생하게 되었고 정상적인 삶의 질을 유지하기 위해서는 생체매식재료의 사용이 필요하게 되었다.

생체재료란 의학 또는 치과학에 적용하기 위하여 재료의 제반 성질을 실험, 조사하여 손상된 인체의 일부 장기 또는 신체 일부분을 대체할 수 있는 인공보철물을 만들기 위한 재료로 금속, 세라믹, 폴리머, 복합재료 등으로 나누어 진다.

그중 치과나 정형외과 분야의 매식(임플란트) 재료로 지금까지 금속재료들이 많이 사용되어 왔는데 금속 임플란트와 경조직간 결합과 생체에 대한 금속 임플란트의 생체친화성이 항상 문제가 되어왔다. 금속임플란트는 주로 Ti(Titanium)이 많이 사용되고 있는데 내마모성, 부식, 기계적 성질이 우수하고 생체 결합성(osteointegration)이 우수하여 뛰어난 재질로 인정되고 있다. 다른 금속 임플란트 재료로는 silver, stainless steel, Co-Cr alloys 등이 있다.

생체친화성의 문제가 있는 금속 임플란트는 표면개질을 통하여 경조직간 결합력을 높이려는 노력으로 금속임플란트의 표면 코팅기술과 플라

즈마 용사법이 사용되고 있다. 이러한 노력으로 결합력을 향상시킬 수 있었으나, 생체친화성 문제를 위해서는 인산칼슘계 세라믹 재료를 금속 표면에 코팅하여 표면의 거칠기도 부여하면서 생체친화성도 향상 시킬수 있는 코팅방법의 연구개발이 더 주목되었다. 골조직(bone)과 화학적 유사성으로 인해 뼈의 대체물질로 소개 되어 온 인산칼슘(Calcium Phosphate)은 뼈와 결합 시간(fixation time)이 빠른 장점을 가지고 있어 다양한 인산칼슘으로 생체용 금속재료에 코팅하는 방식으로 생체 친화성을 부여하는 방법이 많이 시도되어 왔다. 대표적인 것으로는 Hydroxyapatite(HA)(Weng and Baptista, 1997; Okazaki and LeGeros, 1997; Wu et al, 1997)를 비롯하여 OHA(Oxyhydroxy Apatite), DCP(Dicalcium Phosphates), TCP(Tricalcium Phosphates), TTCP(Tetracalcium Phosphates), CMP(Calcium metaphosphates)등의 인산칼슘계 화합물이 도입되고 있다(Greenspan, 1999). 그러나 코팅 처리한 세라믹과 금속재료의 계면에서 박리현상이 일어나는 등의 문제도 발생하고 있다. 그러므로 근본적인 문제해결을 위해서는 인체골조직과 가장 근접하는 세라믹 임플란트의 개발이 바람

직 하나 강도와 가공의 문제 등으로 인해 연구의 어려움이 있다.

원래 초창기 생체매식재료는 1970년대에 Hench 등에 의해 개발된 glass였다(Kwnag-Leong et al, 2000; Hench, 1998; Hench et al. 1972). 이러한 생체용 글래스는 골조직 대체용으로 많이 활용되었으나 기계적 성질이 취약하여 생체 글래스-세라믹으로 발전되었다. Apoceram은 Imperial College등에서 개발된 대표적인 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 계의 bioactive glass-ceramic이다. 이것보다 더 발전된 형태는 Kokubo 등에 의해 개발된 AW glass-ceramic이다(Kokubo et al., 1982; Kokubo et al., 1986; Salinas et al., 2000). 그러나 더욱 강화된 임플란트재료가 요청되므로 금속재료를 bioactive glass-ceramic과 복합화하여 강화 처리한다. 금속복합재료로 많이 활용되는 titanium은 다른 금속강화재들에서 나타나는 골조직 계면에서의 취약점이 없이 골융합을 거의 완전하게 하고 약간의 강도 증가도 있다(Pernot and Rogier, 1990; Taylor et al., 1994).

본 연구에서는 bioactive glass-ceramic의 생체친화성을 높이고 강도를 높일 수 있는 새로운 복합재료의 연구개발 목적으로 bioactive glass ceramic과 sapphire fiber와의 복합화를 통한 강도증가를 시도하였다.

Bioactive glass를 sapphire fibers와 복합화 하기 위해 HIP(hot isostatic press)를 이용하여 제작한 다음 기지재료와 fiber와의 결합 정도를 SEM 및 TEM을 통해 미세조직을 관찰하였으며 인장강도 증가여부를 확인하였다.

II. 실험방법

1. Bioactive Glass 복합재료 제작

생체용 글래스는 인체의 골조직과 화학적 결합을 하며 강한 기계적인 매식 결합을 한다. 따라서 금속 임플란트의 코팅재로 사용되기도 하나 계면파절과 낮은 강도를 나타낸다. 따라서 세라믹재질 자체로 골조직과 유사한 임플란트를 제작한다면 생체적합성을 높일수 있는 이상적인 재료가 될 것이다. 그러나 강도가 약한 단점이 있으므로 복합화 하여 강도증가를 도모한다.

Bio-active glass ceramic 복합재료는 강화재로 sapphire fiber를 이용하여 강화하기 위하여 Hot press를 사용하여 복합화 한다.

2. 샘플준비

Glass 원재료를 Pt 도가니에 넣고 1300℃에서 3시간 30분간 용융시켰다. 이 때 사용한 원재료의 구성은 다음과 같다.

$\text{SiO}_2 47.17\%-\text{P}_2\text{O}_5 10.37\%-\text{CaO} 9.06\%-\text{MgO} 6.86\%-\text{Na}_2\text{O} 14.94\%-\text{K}_2\text{O} 9.02\%-\text{Al}_2\text{O}_3 1.72\%-\text{TiO}_2 0.86\%$

Parent glass(matrix)의 구성 system은 일반적인 bioactive 세라믹을 참고하여 처방하였다(Salinas et al., 2000; Heimo et al., 2000; Merolli et al., 2000).

용해된 재료를 볼밀(tungsten carbide ball mill)을 이용해 분쇄하고 분쇄된 glass는 미세분말처리를 하였다. 미세분말처리는 mortar와 pestle을 이용하였으며 40 μm 이하로 걸러지게 금속 sieve를 이용하여 걸렀다.

125 μ m 직경의 sapphire fibers를 30mm길이를 잘라서 30mm \times 30mm크기로 배열하고 나중에 fiber의 끝단을 테이프로 발라 고정처리 하였다. Sapphire fibers의 volume fraction은 10% 수준으로 배열하고 hot press로 제작할 준비를 하였다.

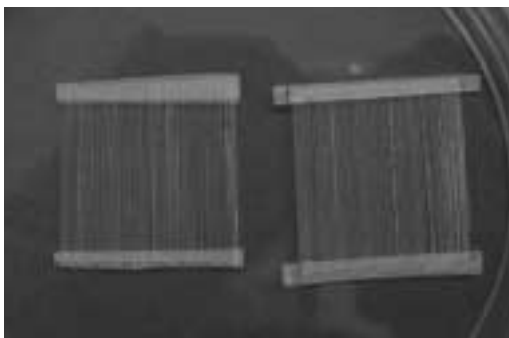


Fig. 1. Alignment of Fibers

3. 복합재료 제작

배열된 sapphire fiber와 glass powder의 복합재료를 hot press에 장착하여 소결처리하였다. Graphite mold에 press의 pinch (graphite) size중 적절한 것을 골라 높이를 맞추었으며 graphite paper를 30mm \times 30mm 크기로 잘라 하방에 놓고 그위에 배열된 fibers를 놓고 powder를 다시 놓는 과정으로 반복하였다. 맨위층 상단에 긴 pinch를 놓고 thermocouple을 장착한 다음 press를 작동하였다. 사용온도는 850 $^{\circ}$ C 였으며 control sample은 fiber를 배열하지 않고 matrix만으로 제작하였다.

4. 시험편 제작과 실험

핫프레스에서 제작된 시험편은 25mm \times 25mm 크기의 원판에서 고속 다이아몬드 톱을 이용하여

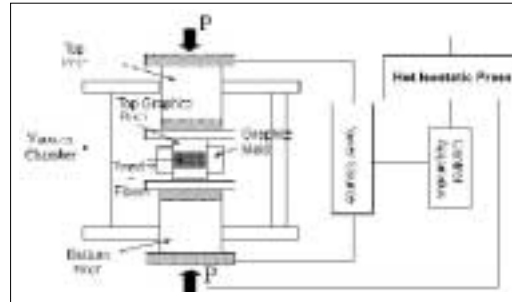


Fig. 2. Schematic of Hot Press

여 잘라 사용하였으며 3점 굽힘 강도 테스트용은 25mm \times 5mm \times 3mm의 크기로 제작하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Bioactive Glass복합재료의 특성

Matrix와 sapphire fiber의 계면을 분석하기 위해 SEM을 통해 분석한 결과 이상적인 파절상태를 확인하였다. 즉 기지재료와 fiber사이의 좋은 결합상태를 알 수 있다. 또한 glass 기지사이에 porosity가 없음을 확인하였다.

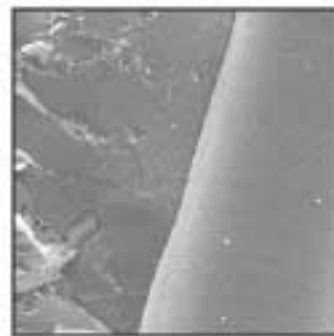


Fig. 3. Result from SEM

Glass가 fiber보다 먼저 파절이 일어났으며 이상적인 파절상태를 나타내었다. 이는 높은 파절강도를 가지는 전형적인 패턴으로 볼 수 있다.

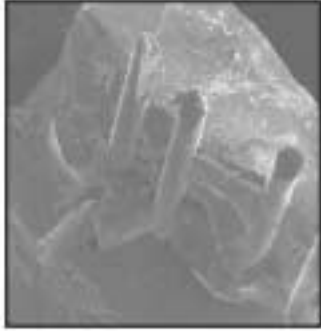
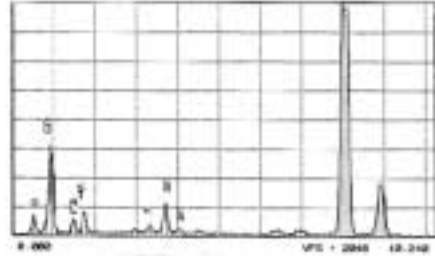


Fig. 4. Result From SEM

Matrix의 상(phase)의 특성적인 면을 규명하기 위해 TEM 으로 분석한 결과 Al 이 풍부함을 확인하였으며 crystalline phase의 출현과 1상 이상의 존재를 볼 수 있다. 이는 다른 연구에서의 결정상 형성과 동일하다(Alanali et al., 1998; Schepers et al., 1989; Troczynski and Nicholson, 1991).



Results From TEM
EDXS of the crystalline phase

Fig.7. Result from TEM

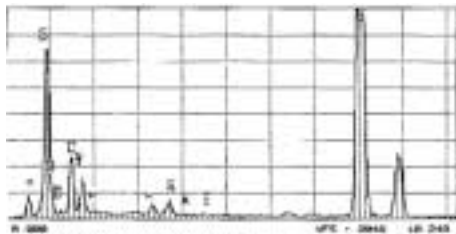
기계적 특성을 평가하기 위해 3점 굽힘파절시험을 시행한 결과 부피분율 10%의 복합재료에서 약 69MPa의 강도를 나타내었다. Matrix만으로 제작한 비교시험편(control sample)은 35MPa 이었다.

2. 고찰

Bioactive Glass는 골조직의 대체용으로 연구되다가 근래에는 implant용으로 연구되고 있는 추세이다.

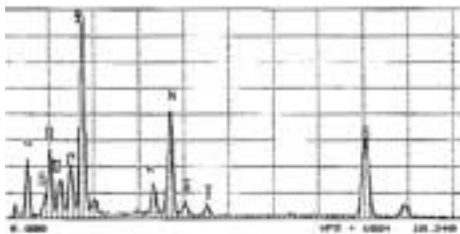
지금까지 금속 임플란트가 정형외과나 치과분야에 널리 이용되어, 높은 임상성공율을 나타낸 면도 있으나 생체재료로서 갖추어야 할 조건, 즉 생체친화성부분에서는 부족한 점이 있다. 이러한 점을 만족시키기 위해 여러 종류의 바이오 세라믹이 개발되었으나 대부분의 세라믹은 충격에 약하고 가공이 쉽지 않아 세라믹 단독으로 임플란트를 제작하기에는 적합하지 않았다.

금속재료의 경우 기계적 강도나 가공성을 유지하면서 생체친화성이 좋은 세라믹을 코팅하여 복합재료를 개발하는 방법이 연구되어 왔다. 플라즈마 용사법을 이용하여 금속 위에 세라믹



EDXS showing Aluminum rich phase

Fig. 5. Results From TEM



EDXS of the glass matrix

Fig. 6. Results From TEM

HA(hydroxy apatite)를 코팅한 임플란트를 응용하여 임플란트에 대한 뼈의 적응기간을 줄이고 임플란트 주위에 두꺼운 섬유조직이 발생하지 않았으며 뼈와 임플란트가 잘 결합하고 치료 시간 단축, 높은 내부식성, 정확한 시술이 아니라도 무방하며, 부식에 의한 금속이온의 용출을 막을 수 있는 장점 등이 있었으나 몇가지 문제점도 있다. 즉 HA코팅층이 화학적으로 불균일하고 구조적인 기공과 균열 등의 결함이 있고 금속에 대한 HA코팅층의 결합력이 약하다. 또한, 인체내에서 HA코팅층의 퇴화 또는 흡수가 일어난다. 또한 인산칼슘 세라믹 코팅방법 등 여러 가지 코팅방법들을 이용하여 HA코팅층의 퇴화를 방지하기 위하여 HA층내에 비정질상(glassy phase)의 양을 가능한 한 줄이려고 하고, 금속과 HA층간의 결합력을 높이기 위하여 금속표면을 개질(surface modification)하거나 표면거칠기를 조절하는 방법도 연구되고 있다. 그러나 코팅층과 금속간의 계면이 약한데서 오는 문제점을 완전히 해결하지는 못하고 있다(Bunshah, 1981; Cook et al., 1987; Groot et al., 1987).

초창기 생체매식재료는 1970년대에 Hench 등에 의해 개발된 glass였는데 생체용 글래스는 골조직 대체용으로 활용되었으나 기계적 성질이 취약하여 생체 글래스-세라믹으로 발전되었다. Apoceram은 Imperial College등에서 개발된 대표적인 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 계의 bioactive glass-ceramic이다. 이것들의 강도는 90~180MPa 정도이다. 이것보다 더 발전된 형태는 Kokubo 등에 의해 개발된 AW glass-ceramic이다. 그러나 더욱 강화된 세라믹재료가 요청되고 있다.

따라서 강화 세라믹재료의 연구를 위해서 bioactive glass-ceramic matrix에 Ti 미분말을 복합화하는 연구도 있다(Weng and Baptista, 1997).

전부 세라믹 임플란트(all ceramic implant) 재료의 개발이 되면 금속과 인체의 골조직의 결합시 오는 생체친화성의 부족을 해결할 수 있으며 체액과 반응하여 생성된 화합물의 문제와 특히 강도가 주어지는 생체조직에 응용시 마찰의 발생이나 마모, 하중의 변화에 따른 재료성질의 악화우려에서 탈피할 수 있다.

본 연구는 글래스 세라믹과 유사한 세라믹재료를 응용하여 복합화해서 강도증가를 시도하였다. Hot isostatic press를 이용한 복합재료 제작 후 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 통한 조사에서는 glass가 fiber보다 먼저 파절이 일어났으며 이상적인 파절상태를 나타내었다. 이는 높은 파절강도를 가지는 전형적인 패턴으로 볼 수 있다.

또한, Matrix의 상(phase)의 특성적인 면을 규명하기 위해 TEM(Transmission Electron Microscope)으로 분석한 결과 Al 이 풍부함을 확인하였으며 crystalline phase의 출현과 1상 이상의 존재를 볼 수 있다.



Fig. 8. TEM Micrographs

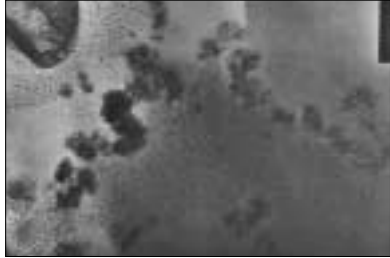


Fig. 9. TEM Micrographs

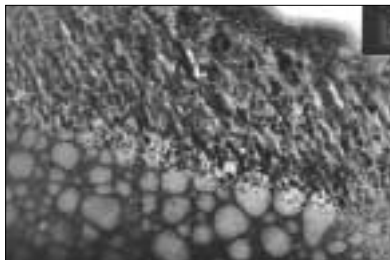


Fig. 10. Bright field image of the matrix showing crystalline phase

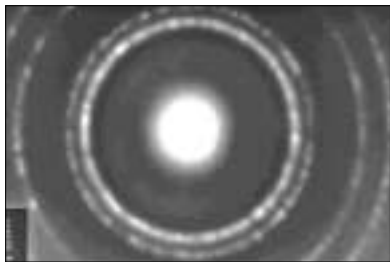


Fig. 11. Diffraction pattern showing the crystalline phase

기계적 특성을 평가하기 위해 3점 굽힘파괴시험을 시행한 결과 부피분율 10%의 복합재료에서 약 69MPa의 강도를 나타내었다. Matrix만으로 제작한 비교시험편(control sample)은 35MPa 이었다.

본 연구의 matrix는 apoceram 과 비교시는 강도가 약하여 35MPa을 나타내었고 sapphire fibers로 강화처리한 복합재료는 약 2배의 굽힘 강도를 나타내어 강화되었음을 확인하였다.

IV. 연구결과

Bioactive glass를 sapphire fibers와 복합화 하기 위하여 hot isostatic press를 이용하여 제작한 다음 기지재료와 fiber와의 결합 정도를 분석하기 위해 SEM 및 TEM을 통해 미세조직을 관찰하고 인장강도 증가여부를 확인한 결과는 다음과 같다.

1. 현미경 사진분석으로 볼 때 glass기지재료의 표면에서는 porosity가 나타나지 않았다.
2. Matrix와 fiber사이에 틈이 발생하지 않았다.
3. 파절양상은 fiber-matrix 분리특성이 있었다.
4. 고온처리 복합재료에서 결정상의 출현이 있었으며 강도의 증가가 있었다.
5. Sapphire는 bioactive glass와 잘 조화되었다.

참 고 문 헌

- A.J. Salinas, J. Roman, M. Vallet-Regi, J.M. Oliveira, R.N. Correia, M.H. Fernandes, *Biomaterials* 21, 251-257. 2000.
- A.J. Salinas, J.Roman, M.Vallet-Regi, J.M Oliveira et al, *Biomaterials* 21, 251-257. 2000.
- Alanyali, H., Rawlings, R.D. and Rogers, P.S., *Br. Ceram. Trans.*, 97, 24-245. 1998.
- David C. Greenspan, *Current Opinion in*

- Solid and Materials Science 4, 389-393. 1999.
- Heimo Ylanen, Kaj H. Karlsson, Ari Itala, Hannu T. Aro, J. of Non-Crystalline Solids 275, 107-115. 2000.
- Hench, L. L., Bioceramics. J. Am Ceram Soc, 81, 1705-28. 1998.
- Hench, L. L., Splinter, R.J., Allen, W.C. and Greenlee, T.K.J., Biomed. Mater. Res., 2, 117-141. 1972.
- K.Groot, R. Geesink et al., J. Biomed. Res., 21, 1375-1381. 1987.
- Kokubo, T., Ito, S., Sakka, S. and Yamamuro, T., J. Mater. Sci., 21, 536-540. 1986.
- Kokubo, T., Shigematsu, M., Nagashima, Y., Tashiro, M., Nakamura, T., Yamamuro, T. and Higashi, S., Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto University, 60, 260-268. 1982.
- Kwang-Leong C, Ralf B, and Rees D. R., J. Euro. Ceram. Soc., 20, 2199. 2000.
- M. Okazaki and R.Z. LeGeros, 23rd annual meeting of the Soc. for Biomaterials, New Orleans. 1997.
- Merolli, A., Leali, P. Tranquilli, Guidi, P.L., Gabbi, C., J. of Materials Science, Vol. 11, 4, 219-222. 2000.
- Pernot, F. and Rogier, R., Bioceramics, ed. G. Heimke, German Ceramic Soc., Vol.2, 311-320. 1990.
- R.F. Bunshah, Noyes Publications, Park Bridge, NS, USA. 1981.
- S.D. Cook, K.A. Thomas et al., Int. J. Oral Maxillofac. Implants, 2, 15-22. 1987.
- Schepers, E., Ducheyne, P. And De Clercq, M., J. Biomed. Mater. Res., 23, 735-752. 1989.
- Taylor. B., Rawlings. R, D. Rogers. P. S., Bioceramics, de. O.H. Anderson and A. Yli-Urpo, Butterworth-Heinemann, Vol, 7, 255-260. 1994.
- Troczynski, T.B. and Nicholson, P.S., J. Am. Ceram. Soc., 74, 1803-1806. 1991.
- W. Weng and J.L. Baptista, J. of European Ceramics Soc., 17, 1151-1156. 1997.
- W. Wu and G. H. Nancollas, Langmuir, 13, 861-865. 1997.