

NaOH처리와 SBF침적에 따른 CP-Ti, Ti-6Al-4V 및 ECAP-Ti의 표면 아파타이트 성장

오석진[†] · 류재경* · 이승우* · 김윤종* · 한만소** · 김창규

한국원자력연구소

*배재대학교 대학원 재료공학과

**대전보건대학 치기공과

Surface Apatite Growth of NaOH and SBF Treated CP-Ti, Ti-6Al-4V and ECAP-Ti

Seok-Jin Oh[†], Jae-Gyeong Ruy*, Seung-Woo Lee*, Yun-Jong Kim*,
Man-So Han** and Chang-Kyu Kim

Korea Atomic Energy Research Institute P.O.Box 105 Yuseong, Daejeon, Korea 305-600

*Department of Materials Engineering, Graduate school of Paichai University, 439-6,
Doma 2-dong, Seo-gu, Daejeon, 302-162, Korea

**Dept. of Dental Laboratory Technology, Daejeon Health Science College

(2004년 10월 19일 받음, 2004년 12월 10일 최종수정본 받음)

Abstract Even though Ti-6Al-4V has gained popularity as an implant material, the possible dissolution of Al and V ions in body fluids remains a matter of concern. Though commercially pure Ti (Cp-Ti) overcomes this problem, the mechanical strength of pure titanium remains very low. Thus, in this experiment Cp-Ti was processed by Equal channel angular processing (ECAP), in order to increase the mechanical strength. The biocompatibility of ECAP-Ti, Cp-Ti and Ti-6Al-4V was examined by the apatite formation on each sample surface, after treating the surface with 5M NaOH and soaking in Simulated body fluids (SBF). Initially, the samples were mechanically polished on silicone carbide paper (#2000). The polished samples were treated with 5M NaOH solution at 60°C for 24 hours. The NaOH treated samples were washed gently with distill water and dried at 40°C for 1 day. The dried samples were heat treated in air at 600°C for 1 hour. The surface morphology of these samples were studied using SEM and XRD. The SEM studies showed network of pores in all samples. The XRD showed oxide layer formation on Cp-Ti and Ti-6Al-4V. samples. However the oxide layer in ECAP-Ti was not substantial. These samples were immersed in SBF, kept at 36.5°C for seven days period. At the end of 7 days, the apatite formation was confirmed only on Cp-Ti and was not observed in Ti-6Al-4V and ECAP-Ti. These observations of apatite formation relate to the fact that Cp-Ti showed greater oxide layer than other samples. The apatite examined was confirmed as tricalcium phosphate (TCP) using EDS and XRD.

Key words ECAP, apatite, SBF, NaOH.

1. 서 론

현재까지 사용되어지고 있는 임플란트 재료 중 commercially pure titanium (순수티탄; Cp-Ti)과 Ti 합금들은 생체재료로 폭넓게 사용되어지고 있는데, Ma와 김에 따르면 Ti 금속들은 경도가 강하고 점도가 높기 때문에, 치과나 정형외과 등의 하중에 잘 견디는 곳에 이용되어지고 있다고 한다.^{1,2)} 이것들은 생체적합성과 부식

에 대한 저항성도 좋은 것으로 알려져 있다. 그러나 Cp-Ti의 경우 낮은 기계적 특성을 가지고 있기 때문에 치과나 정형외과의 높은 하중이 필요한 곳에서 사용하는 것은 좋지 않다는 결과가 나오고 있어 새로운 물질에 대한 연구가 진행 중에 있다.³⁾ 그 중 Ti-6Al-4V이 기계적 강도의 우월성 때문에 현재 많이 사용되어지고 있다. 일반적으로 Ti은 4종류의 Grade로 강도의 차이에 의하여 분류되고 Ti의 강도에 영향을 미치는 것으로는 산소, 철, 질소등이 있다. 또한 산소는 입자의 점도와 강도에 큰 영향을 끼친다.⁴⁾ 그리고 이와 같이 Ti 또는 Ti 합금을 임

[†]E-Mail : sjoh@kaeri.re.kr

플라트로 사용하는 이유는 이들 합금의 밀도당 항복강도의 비가 150~200 MPa/(g/cm³)로 매우 높기 때문이다. 현재 많이 사용되고 있는 316스테인레스강은 약 80 MPa/(g/cm³)로 Ti의 절반정도이다. 따라서 가벼우면서도 충분한 강도를 갖는 Ti 또는 Ti 합금이야말로 임플란트 재료로 매우 적합함을 알 수 있다.

한편, 임플란트 제조에 널리 사용되어지고 있는 Ti 합금 (Ti-6Al-4V)의 주요성분들은 Al (5.5~6.5 wt.%), V (3.5~4.5 wt.%)이다. 그러나 이런 Al, V이 인체내에서 유해한 원소로 작용하는 것으로 보고 되고 있다.⁵⁻⁷⁾ 즉 Al이나 V이 오랜 기간동안 생체에 있을 경우, 혈액에 용출되어 나올 수 있기 때문에, Ti-6Al-4V의 생체재료로서의 사용은 점점 기피되고 있는 것이 현실이다.⁵⁻⁷⁾ Cp-Ti은 Ti-6Al-4V보다 높은 생체적합성을 갖는 특성을 나타내고 있으나, 기계적 강도가 낮아 사용에 제한을 받고 있다.⁷⁾ 그러나 최근에 강도를 증가시키기 위하여 극한변형, 즉 equal channel angular extrusion (ECAE)와 equal channel angular processing (ECAP)법에 의한 Ti의 나노 사이즈 조직제어를 통한 강도 강화연구가 보고 되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 그러나 아직까지 ECAP에 대한 강도 증가에 대한 연구가 이루어져 있고 생체 적합성 실험을 한 연구가 많이 이루어지지 않고 있는 실정이다. 또한 생체 적합성 실험으로는 생체유사용액을 이용한 연구가 보편적으로 사용되어지고 있다.

따라서 본 연구에서는 극한변형에 의한 나노 사이즈 제작방법중 하나로, 한국과학기술원에서 Cp-Ti을 ECAP 방법으로 인장강도를 630 MPa 까지 증가시킨 ECAP-Ti 를 사용하여 생체 적합성 실험을 하고자 하였다. 따라서 Cp-Ti, Ti-6Al-4V 그리고 ECAP-Ti 시편을 이용하여 NaOH 처리하여 표면에 미세한 다공성을 만든 후, 36.5°C의 SBF에 시편을 일정기간 침전시킨 후 시편 위에 아파타이트의 생성을 조사하여 생체적합성 실험을 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 시편들은 Cp-Ti (Daido Steel Co. Ltd, JAPAN, 705°C에서 1시간 30분 등온 조건에서 어닐링 열처리), Ti-6Al-4V (Oregon Metallurgical Corporation, USA, 705°C에서 1시간 30분 등온 조건에서 어닐링 열처리)과 한국과학기술원에서 제조된 ECAP-Ti (450°C에서 4pass한 ECAP) 합금을 사용하였다.

이런 시편들을 #800과 #2000의 SiC 연마지로 연마한 후, 미세연마를 하였다. 그런 후 폴리에틸렌 병에 에탄올을 30 ml 넣고 10분간 초음파 세척한 다음 40°C 건조기에서 건조하였다.

건조된 시편을 5 M의 NaOH용액이 담긴 둥근 플라스크에 넣고 shaking incubator에서 60°C로 24시간동안 처리한 다음 증류수로 씻어내었다. 그런 다음 알루미늄 도가니 안에 시편을 넣고 전기로에서 승온 속도 5°C/min으로 하여 600°C까지 2시간 동안 승온시켰으며, 600°C에서 1시간동안 유지시킨 후 증류수로 씻어내고 건조시킨 다음 생체유사용액(simulated body fluid ; SBF)용액에 침적시켰다.

실험에서 사용된 SBF용액은 인간의 혈장무기이온 농도와 같은 농도를 갖게 하기 위해 Table1의 조성으로 제조하였다.

시편표면에 생성되는 아파타이트를 조사하기 위하여, 먼저 5 M NaOH처리와 600°C에서 열처리한 시편을 각각 폴리스틸렌 병 속의 30 ml의 SBF에 침적시켰다. 이 시편을 Incubator에서 1~14일간 보관하였다. 표면의 아파타이트 형성을 조사하기 위하여 SBF에 침적한 시편을 1, 3, 5, 7, 14일 순으로 꺼내어 증류수로 잘 씻은 다음 건조 시켰다. 그런 다음 X-선 회절장치(X-ray diffraction, XRD: XD-D1W, Shimadzu Co, Japan)와 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM. JEOL-5200, Japan)을 사용하여 시편의 표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 NaOH 처리와 600°C 열처리한 시편들의 형태 변화

3.1.1 Microstructure

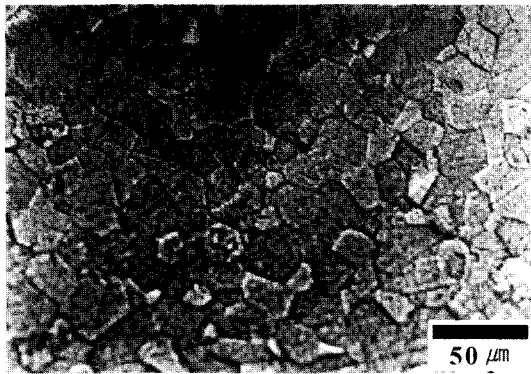
먼저 시편들의 금속조직상태를 관찰하기 위하여 미세연마한 각각의 시편을 80 ml H₂O, 15 ml HNO₃, 5 ml HF가 혼합된 에칭용액에 5초간 에칭 시킨 후 표면을 금속현미경으로 관찰한 결과 Fig. 1(a)에서 보이는 것과 같이 Cp-Ti은 입자크기가 약 25 μm인 등방성의 열처리 후 조직을 보이고 있다. 한편, Ti-6Al-4V의 경우 침상의 조직을 보이고 있고 등방성의 입자는 찾아볼 수 없었다.(Fig. 1(b))

한편 grade 1 Ti을 ECAP 처리한 시편은 침상의 미세한 조직을 보이고 있으며 이는 deformation twinning 또

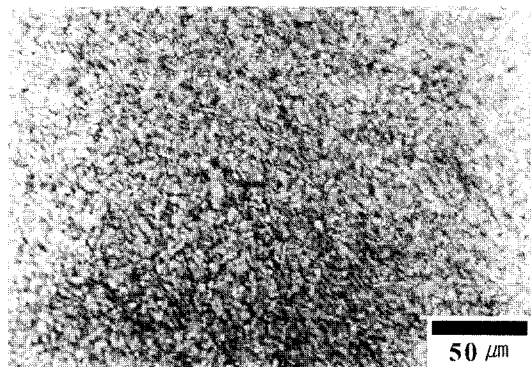
Table 1. Ion concentrations of human body fluid and simulated body fluid(SBF)

(Unit: mM)

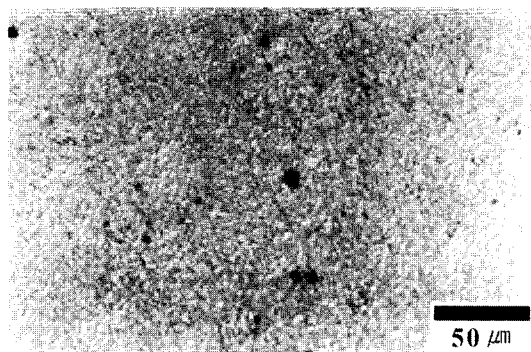
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ³⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
body fluid	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	4.2	1.0	0.5
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	148.8	4.2	1.0	0.5



(a) Cp-Ti



(b) Ti-6Al-4V



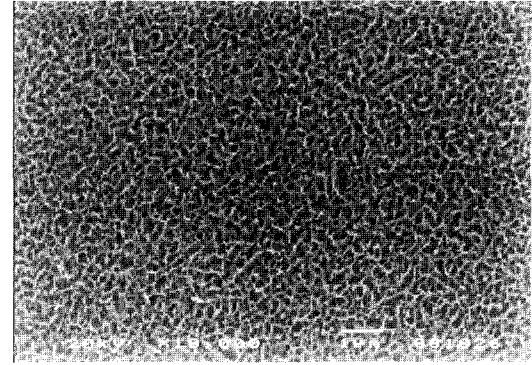
(c) ECAP-Ti

Fig. 1. Microstructures of (a) Cp-Ti, (b) Ti-6Al-4V and (c) ECAP-Ti at X 200 magnification used in this experiment.

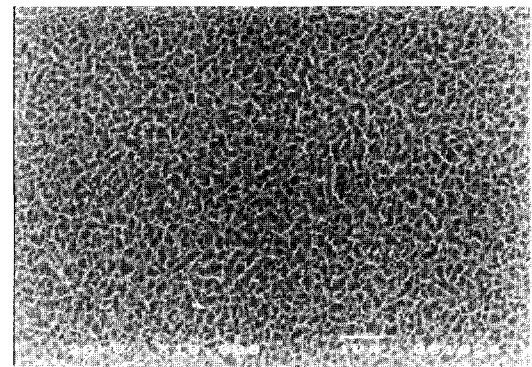
는 slip 때문에 나타나는 것으로 생각된다.(Fig. 1(c))

NaOH로 처리한 시편들의 표면은 Fig. 2에서와 같이 표면에 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V에서는 0.2~0.3 μm 크기의 미세한 기공으로 구성되어 있으나 ECAP-Ti에서는 0.1~0.2 μm 크기의 더욱 미세한 기공이 형성된 것이 관찰되었다. 이러한 기공이 형성되어 있는 표면들은 아파타이트 형성층과 매우 강한 기계적 접합강도를 가질 것으로 생각된다.

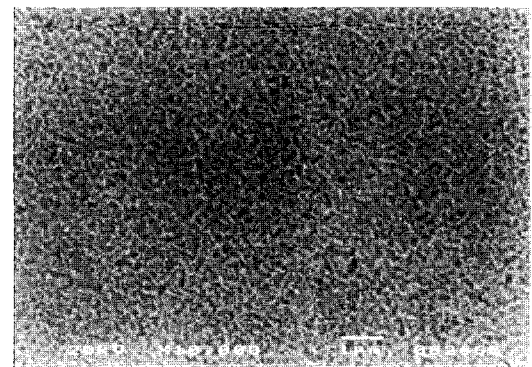
그리고 NaOH 처리 후 600°C로 열처리를 한 이유는 600°C에서 열처리한 시편을 36.5°C의 SBF에 침적한 경



(a) Cp-Ti



(b) Ti-6Al-4V

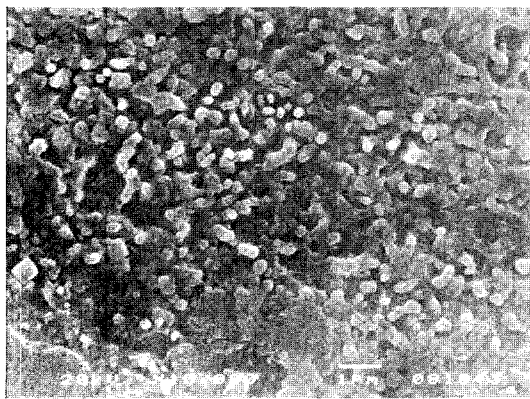


(c) ECAP-Ti

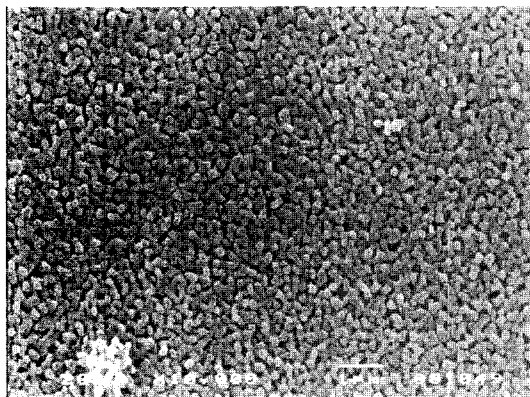
Fig. 2. SEM surface micrographs of the (a) Cp-Ti, (b) Ti-6Al-4V and (c) ECAP-Ti treated with 5M NaOH at 60°C for 24 h.

우 72시간 만에 표면 아파타이트가 관찰되었으나, 800°C에서 열처리하여 SBF에 침적한 경우는 168시간 만에 표면 아파타이트가 관찰되었다는 보고에 의하여 시간이 적게 소요되는 600°C로 열처리하였다.¹¹⁾

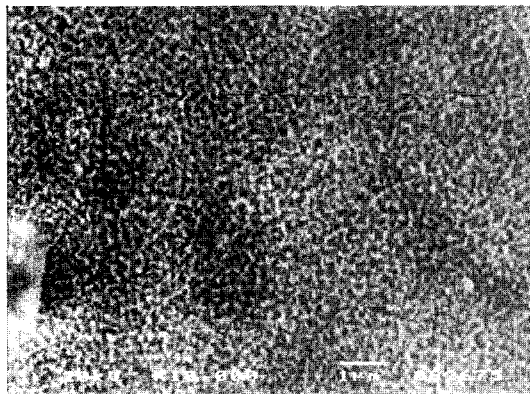
한편 Fig. 3에 보이는 것과 같이 NaOH 처리 후 600°C로 열처리한 시편의 경우에는 Cp-Ti과 Ti-6Al-4V에서는 시편 표면의 산화층의 증가로 구형의 입자표면이 관찰되었으나, ECAP-Ti의 경우에는 열처리의 전과 비교하여 아무런 변화가 없이 0.1~0.2 μm의 기공들이 나타나는 것으로 보아 열처리의 효과가 거의 없는 것으로 판



(a) Cp-Ti



(b) Ti-6Al-4V

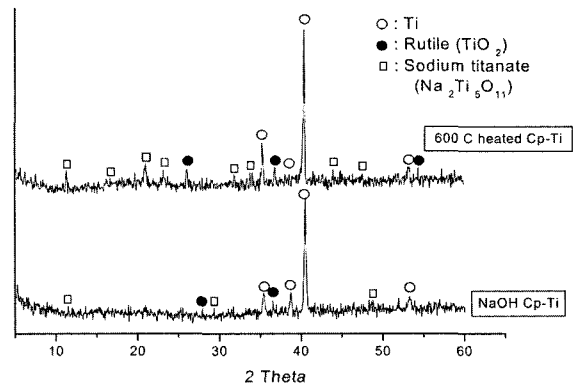


(c) ECAP-Ti

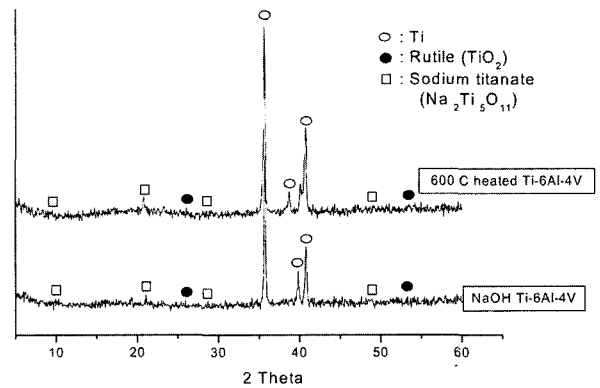
Fig. 3. SEM surface micrographs of heat treated (a) Cp-Ti, (b) Ti-6Al-4V and (c) ECAP-Ti at 600°C for 1 h.

단된다.

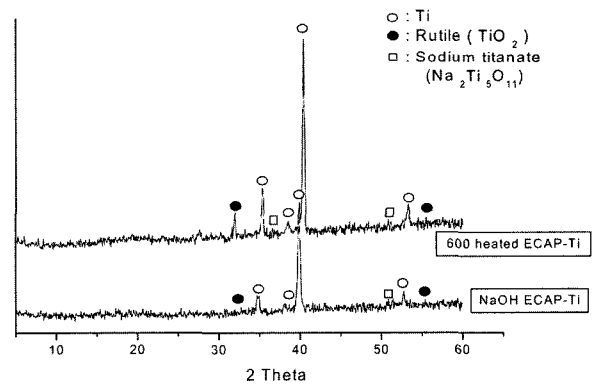
또한 시편의 열처리 전과 후의 표면을 XRD로 관찰한 결과 Fig. 4와 같이 나타났다. Cp-Ti, Ti-6Al-4V, ECAP-Ti의 600°C 열처리 전과 열처리 후의 시편 XRD 조사 결과 Ti와 TiO₂(rutile), Na₂Ti₅O₁₁(sodium titanate)의 peak가 관찰되었다. 그리고 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V에서는 TiO₂(rutile), Na₂Ti₅O₁₁(sodium titanate)의 peak가 열처리 전 보다 intensity가 높아진 것을 확인할 수 있



(a) Cp-Ti



(b) Ti-6Al-4V



(c) ECAP-Ti

Fig. 4. XRD patterns of the NaOH treated and 600°C heat treated samples.

었다.(Fig. 4(a), (b)) 이것은 열처리 후의 산화층이 증가한 Fig. 3(b), (c)와 일치한 결과이다. 그러나 Fig. 4(c)의 ECAP-Ti 시편에서는 열처리 전과 후의 시편에서 TiO₂(rutile), Na₂Ti₅O₁₁(sodium titanate)의 XRD peak가 거의 변함이 없이 나타난 것으로 관찰되어졌다. 이러한 사실은 Fig. 2(c)와 Fig. 3(c)에서 보이듯이 열처리 전과 후의 시편 표면의 산화층 변화가 거의 없는 것으로 관찰

되어진 결과와 일치한 결과이다. 따라서 Cp-Ti, Ti-6Al-4V은 NaOH 처리 후 600°C로 열처리 하면 산화층이 증가하고 ECAP-Ti는 산화층이 증가하지 않는 것으로 관찰 되었다.

3.2 SBF 침적후의 Ti합금 표면의 형태 변화

NaOH 처리 후 600°C로 열처리한 시편들을 SBF용액에 1-14일까지 침적하여 아파타이트의 형성을 SEM과 XRD로 관찰한 결과 5일까지는 아파타이트가 형성되지 않은 것으로 나타났다. SBF에 침적 한 후 7일째 Cp-Ti 시편의 표면에 아파타이트가 형성된 것이 관찰 되었다. (Fig. 5(a))

반면, Ti-6Al-4V과 ECAP-Ti은 SBF에 7일간 침적 후에도 Fig. 5(b),(c)와 같이 아파타이트가 생성되지 않았고, NaOH처리한 표면과 차이가 없었다.

결과적으로 Cp-Ti의 경우 NaOH처리로 인하여 시편의 표면에 미세한 기공이 생겨나게 되고, 600°C로 열처리를 하게 되면 표면에 구형의 TiO_2 층이 형성되고 이 시편을 SBF에 침적한 경우 기공 사이로 SBF가 들어가 7일이 지난 후에야 아파타이트가 형성됨을 확인 할 수 있었다.

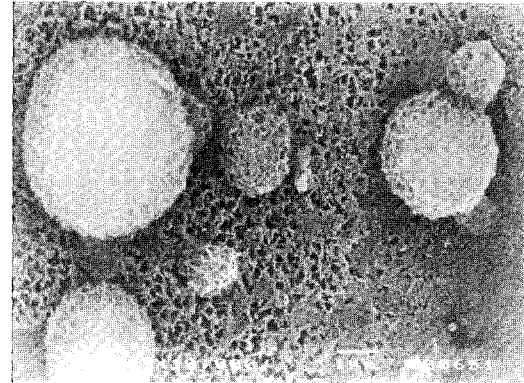
그러나 Ti-6Al-4V의 경우와 ECAP-Ti의 경우에는 5일, 7일 SBF에 침적한 후에도 NaOH처리한 후의 표면양상과 유사한 기공만이 나타난 것을 확인하였다.

한편 SBF에 14일간 침적한 시편의 경우, 7일의 경우와 유사하게 Cp-Ti에서만 아파타이트가 형성되었음을 알 수 있었는데 Fig. 5(a)와 비교하여 볼 때 아파타이트의 입자의 크기가 커졌고, 분산적으로 생성되던 것들이 주변의 아파타이트와 결합을 하여 뭉쳐진 양상을 보이고 있었다.(Fig. 6(a))

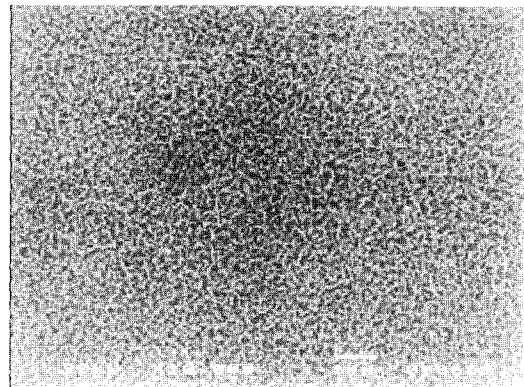
그러나 Ti-6Al-4V과 ECAP-Ti의 경우에 14일이 지난 시편을 확인해 본 결과, 어떤 형태의 아파타이트의 형성도 관찰되어지지 않았다.(Fig. 6(b), (c))

또한 XRD로 아파타이트의 형성을 확인해본 결과 Cp-Ti 시편에서 tricalcium phosphate가 관찰되었고 Ti-6Al-4V과 ECAP-Ti 시편에서는 관찰되지 않았다.(Fig. 7) 그리고 아파타이트가 형성된 Cp-Ti 시편의 XRD 조사결과 SBF에 침적 후 산화층인 TiO_2 의 peak가 많이 감소한 것으로 나타났다. 그러나 Ti-6Al-4V과 ECAP-Ti 시편에서는 산화층인 TiO_2 의 peak가 침적전과 비교하여 크게 증가한 것으로 나타났고 시편의 SEM 관찰결과 NaOH처리 후의 시편의 양상과 비슷한 형태로 관찰 되었다. 이것은 Ti-6Al-4V과 ECAP-Ti 시편이 아직 TiO_2 산화층의 형성이 진행중으로 시간이 지나면 아파타이트가 시편 표면에 생성될 것으로 사료된다.

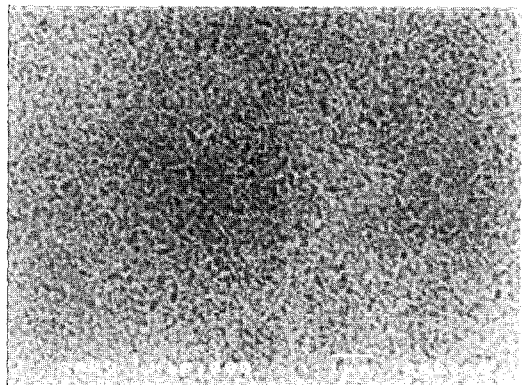
표면의 아파타이트의 Ca/P의 비율을 확인하기 위하여 Cp-Ti, Ti-6Al-4V 그리고 ECAP-Ti 표면을 EDS로 조사하였다.(Fig. 6) EDS의 사진을 보면 공통적으로 Ti의



(a) Cp-Ti



(b) Ti-6Al-4V



(c) ECAP-Ti

Fig. 5. SEM surface micrographs of (a) Cp-Ti, (b) Ti-6Al-4V and (c) ECAP-Ti after 7days SBF soaking.

peak가 나타나는 것을 확인할 수 있었고, Cp-Ti에서 Ca/P의 비율은 1.5로 나타났다. Tricalcium phosphate Ca/P의 비율은 1.5로 EDS의 분석결과와 일치하는 결과이다.

그러나 Cp-Ti의 경우를 제외하고는 P가 확인이 되지 않았고 Ca은 Cp-Ti에 비해 Ti-6Al-4V과 ECAP-Ti에서 상당히 적은 양이 존재함을 알 수 있었다.(Fig. 6(b), (c)) 이러한 적은양의 Ca이 Ti-6Al-4V과 ECAP-Ti에 나타나는 이유는 표면 기공 속에 SBF조성인 Ca이온이 잔류물

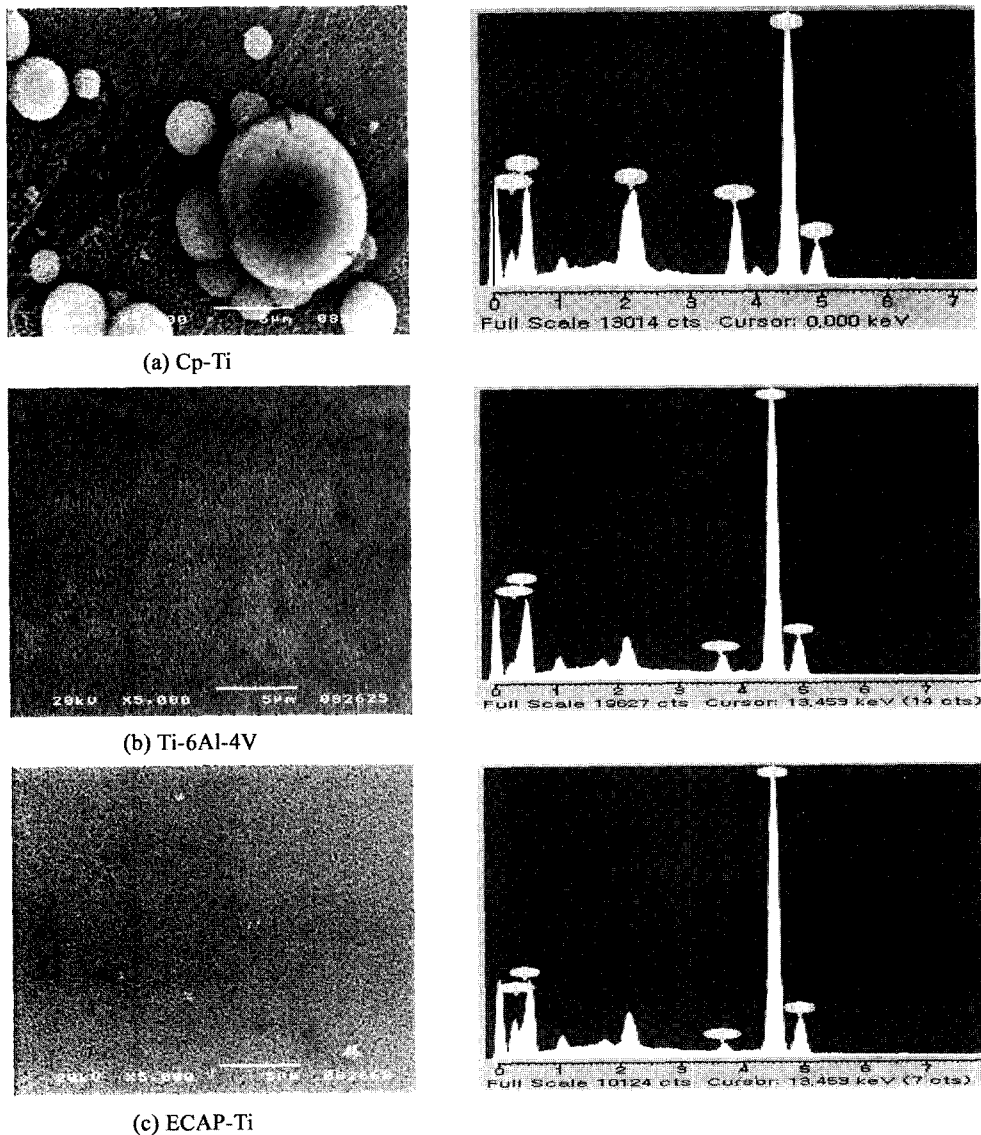


Fig. 6. SEM surface micrographs and EDS profiles of (a) Cp-Ti, (b) Ti-6Al-4V and (c) ECAP-Ti after 14days SBF soaking.

로 남아서 생긴 것으로 생각된다.

이상의 결과로 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V, ECAP-Ti 의 아파타이트 형성은 TiO_2 의 형성과 매우 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다.

4. 결 론

5 M NaOH와 600°C 로 열처리한 Cp-Ti, Ti-6Al-4V, ECAP-Ti 표면 양상과 SBF에 1일~14일까지 침전시킨 후의 아파타이트 형성을 비교 조사하였다.

연구 결과 NaOH처리를 하면 표면에 미세한 기공들이 생겨나게 되고, 이러한 시편을 600°C 열처리를 하면 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V표면의 산화층이 증가한 것을 알 수 있

었다. SBF용액에 14일간 침적 실험한 결과 NaOH 처리와 600°C 열처리를 거쳐 표면의 TiO_2 산화층이 충분히 만들어진 Cp-Ti에서 아파타이트 형성을 관찰할 수 있었다. 그러나 표면의 TiO_2 산화층이 충분히 증가하지 않은 Ti-6Al-4V과 ECAP-Ti에서는 아파타이트 형성을 확인할 수 없었다. 따라서 Cp-Ti의 시편이 아파타이트의 형성능력이 가장 좋은 것으로 생각된다.

따라서 Cp-Ti, Ti-6Al-4V, ECAP-Ti에서 아파타이트의 형성은 산화층인 TiO_2 의 형성양과 매우 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다.

또한 SBF에 14일간 침적한 Cp-Ti의 표면에서는 Ca/P가 1.5인 tricalcium phosphate가 형성된 것을 확인할 수 있었고, 강도 강화를 위해 사용한 ECAP-Ti의 경우

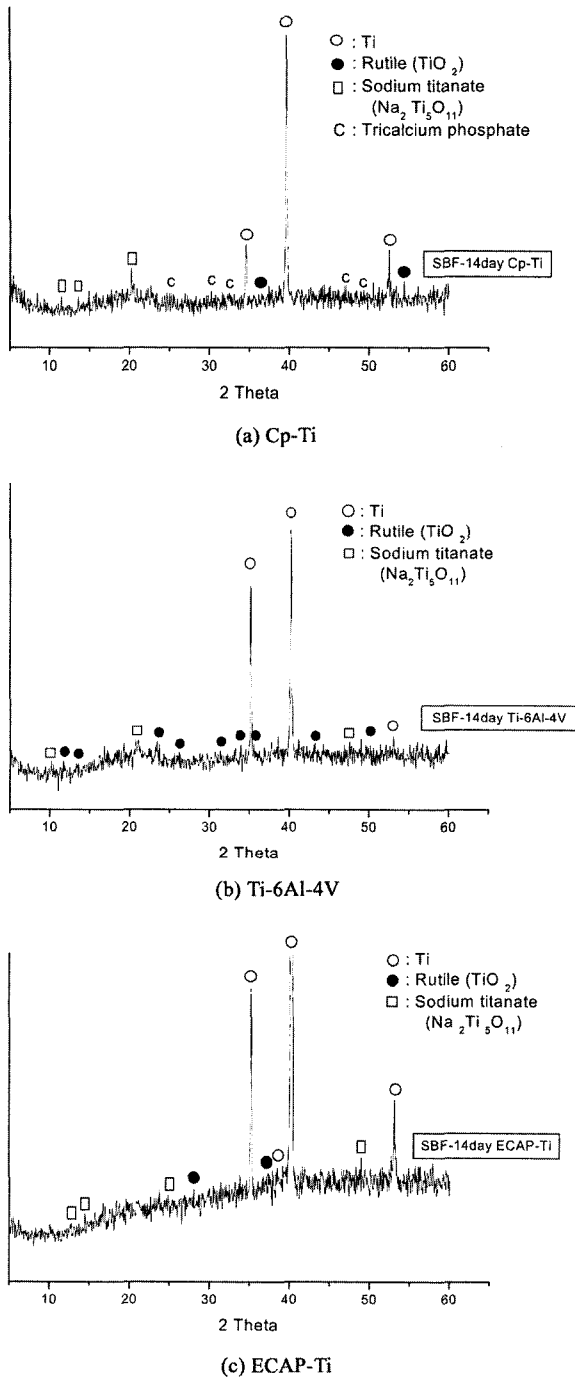


Fig. 7. XRD patterns of the (a) Cp-Ti, (b) Ti-6Al-4V and (c) ECAP-Ti after 14days SBF soaking.

미세한 결정립에 의하여 강도를 증가시킬 수 있는 공정이기는 하나 아파타이트 생성능력이 낮다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 특정기초연구 R01-2002-000-00248-0의 지원으로 이루어졌으며, 아울러 본 연구 결과의 일부는 원자력 중장기 과제의 일환으로도 수행되었습니다.

참고 문헌

1. H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo and T. Nakamura, *John Wiley & Sons, Inc*, **38**, 121 (1997).
2. J. Ma, H. Wong, L. B. Kong and K. W. Peng, *Nanotechnology*, **14**, 619 (2003).
3. B. H. Lee, Y. D. Kim and K. H. Lee, *Biomaterials*, **24**, 2257 (2003).
4. J. B. Park and R. S. Lakes, "Biomaterials An Introduction", 89, Kluwer Academic Publishers, New York and London, (1992).
5. D. J. Lin, J. H. Chern Lin and C. P. Ju, *Biomaterials*, **23**, 1723 (2002).
6. H. B. Wen, J. G. C. Wolke, J. R. de Wijn, Q. Liu and F. Z. Cui, *Biomaterials*, **18**, 1471 (1997).
7. H. B. Wen, Q. Liu, J. R. de Wijn, K. DE Groot, *J. Mat. sci. materials in medicine*, **9**, 121 (1998).
8. D. H. Shin, I. Kim, J. Kim, Y. S. Kim and S. L. Semiatin, *Acta Materials* **51**, 983 (2003).
9. V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, I. V. Alexandrov, T. C. Lowe and R. Z. Valiev, *Materials Science and Engineering*, **A299**, 59 (2001).
10. Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon, *Acta Mater.* **46**, 3317 (1998).
11. H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, S. Nishiguchi and T. Nakamura, *John Wiley & Sons, Inc*, 100 (1999).