

Cp-Ti 표면의 Hydroxyapatite+TiO₂ 복합 Sol 코팅에 관한 연구

김윤종[†] · 김택남 · 이성호*
배재대학교 대학원 재료공학과
*대전보건대학 치기공과

Hydroxyapatite+TiO₂ Composite Sol Coating on Cp-Ti

Yun Jong Kim[†], Taik Nam Kim and Sung Ho Lee*

Department of Materials Engineering, The Graduate School, Paichai University, Daejeon, Korea

*Department of Dental Laboratory, Daejeon Health Science Collage, Daejeon, Korea

(2005년 6월 7일 받음, 2005년 6월 30일 최종수정본 받음)

Abstract In this study, hydroxyapatite+TiO₂(HAp+TiO₂) composite sol coatings on Cp-Ti substrates were deposited by using a sol-gel derived precursor. Prior to hydroxyapatite coating, the samples were micropolished and divided into three sets. The first set was coated with hydroxyapatite(HAp) directly on Cp-Ti. The second set was first coated with intermediate titania layer and then coated with HAp. The third set samples were coated with HAp+TiO₂ (50:50) composite sol. Each samples were predried at 200°C, and heat treated 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 NaOH treated samples showed the presence of rutile crystal. The SEM studies revealed surface morphologies of each samples. HAp+TiO₂ composite sol coating layer was found to be smooth. The bonding strength of each samples were calculated using pull out tests. The bonding strength of the HAp+TiO₂ composite sol coating on substrate was 29.35 MPa.

Keywords Hydroxyapatite(HAp) sol, HAp+TiO₂ composite sol, Cp-Ti, bonding strength.

1. 서 론

생체 이식재료에는 알루미늄, 지르코니아, hydroxyapatite 등 세라믹계와 Ti, Ti-6Al-4V, Co-Cr합금, stainless 등 금속계 재료가 널리 사용되어지고 있다. 그러나 이러한 생체이식재료로 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 생체이식재료가 갖추어야 할 요건중 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 유사하며, 인체의 뼈에 대한 강한 접합력을 형성하는 이유로 생체 이식 재료로서 많이 사용된다.¹⁾ 그러나 HAp는 소결후 낮은 강도 때문에 그에 대한 응용은 많이 제한되었다.²⁾

많은 연구들이 hydroxyapatite(HAp)와 같은 calcium phosphate 세라믹 코팅에 초점을 맞추어 왔고, 이 연구

들은 금속 표면에 다공질로 HAp를 코팅한 implant 재료가 fibrous tissue 뼈의 안쪽에서 고정된다는 것을 보여주었다.³⁾ 또한 치과용 금속 implant 재료에 HAp와 같은 생체 활성 세라믹으로 코팅되어진 것은 단지 부식 방지만의 목적이 아니고 기공을 없는 tissue의 성장 속도를 증가시키기 때문이다.⁴⁾

그러나 이러한 금속기질 위에 HAp를 코팅하는 것은 접합강도가 떨어지므로 이를 보완하기 위하여 금속 implant 재료 표면을 알루미늄 나이트라이드나 알칼리 처리를 하여 표면을 다공질로 만들어서 코팅하는 연구가 진행되어 지고 있다. 또한 현재 코팅공정의 기술들은 HAp sol을 이용하여 금속 implant 재료에 얇은 HAp 층을 코팅하는 것으로 연구되어 지고 있다.^{5,6)} 그리고 Masaki Uchida 등의 연구에 따르면 apatite의 형성은 Ti 산화물표면의 특정한 결정배향면인 anatase(110) 면이나 rutile(101)의 특정한 면에서 apatite(0001)면이 잘 생성된다는 보고가 있다.⁷⁾

따라서 본 연구에서는 Cp-Ti 위에 낮은 온도에서 합성한 HAp sol을 이용하여 coating하여 위에서 나타난 문제점을 보완하고자 한다. 또한 Cp-Ti과 HAp의 코팅 접합강도를 높이기 위하여 TiO₂ sol을 이용하였으며, Cp-Ti 합금 표면을 NaOH 처리하여 HAp sol과 HAp+TiO₂

[†]E-Mail : deareye@hanmail.net

복합 sol로 코팅하여 코팅층의 접합 강도 및 코팅표면을 X선 회절분석과 주사전자현미경으로 비교분석하였다.

2. 실험 방법

먼저 HAp sol을 합성하기 위하여 Ca(NO₃)₂ · 4H₂O (98%, Oriental Chemical Industries, Korea)와 (C₂H₅O)₂ PO (99%, Oriental Chemical Industries, Korea)을 넣은 후 2-methoxy ethanol (Oriental Chemical Industries, Korea)을 넣고 교반하였다. 그런 후 80~90°C로 맞추어진 oil bath에서 교반된 시료의 용기 뚜껑을 닫은 후 16시간 동안 숙성하였다. 겔화는 oil bath에서 4시간 동안 용매가 증발되게 하였다.⁸⁾ 그리고 앞에서 합성한 HAp sol과 titania sol (CIT-10, AME, Korea)을 이용하여 HAp+TiO₂ 복합 sol을 합성하기 위하여 1:1 vol.%로 혼합한 후 상온에서 교반기로 1시간 동안 혼합하여 HAp+TiO₂ 복합 sol을 합성하였다.

Cp-Ti 시편들은 미세연마한 후 5 M NaOH용액에 60°C에서 24시간 동안 처리한 후 3분류로 나누었다. 첫 번째는 미세 연마된 Cp-Ti 시편에 HAp sol을 dip 코팅하였다. 이때 dip 코팅 속도는 1.0 mm/sec로 하였다. 그런 후 200°C에서 10분간 건조한 후 600°C에서 1시간 열처리하였다. 이때 승온속도는 100°C/hr로 하였다. 두 번째는 미세 연마된 Cp-Ti 시편에 titania sol (CIT-10, AME, Korea)을 1.0 mm/sec의 속도로 dip 코팅한 후 200°C에서 10분간 건조시킨 다음 그 위에 다시 HAp sol을 1.0 mm/sec의 속도로 dip 코팅하였다. 그런 후 첫 번째 샘플들과 같은 방법으로 건조와 열처리를 하였다. 세 번째는 미세 연마된 Cp-Ti 시편에 HAp+TiO₂ 복합 sol을 1.0 mm/sec의 속도로 dip 코팅한 후 200°C에서 10분간 건조시킨 다음 600°C에서 1시간 열처리하였다.

코팅된 3가지 종류의 시편을 Ultimate Tensile Testing Machine(Daekyung Tech & Testers Co. Ltd., Model DTU-900 MHA-5KN)을 이용하여 pull out test 방법으로 코팅층의 접합강도를 측정하였다.⁹⁾ 그리고 Cp-Ti 시편에 HAp sol과 HAp+TiO₂ 복합 sol로 코팅된 표면을 X선 회절분석기(XRD; X-ray powder diffractometer, XD-D1W, Shimadzu Co., Japan)를 이용하여 조사하였다. 또한 코팅표면을 주사전자 현미경(SEM; scanning electron microscope, ABT-32, TOPCON, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD 분석 결과

HAp sol을 승온속도 100°C/hr로 600°C에서 1시간 열처리한 sol의 XRD 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 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.¹⁰⁾

한편 Cp-Ti를 5M NaOH 처리한 결과 rutile (101)면의 피크강도가 확연히 강하게 나타났다(Fig. 2). 또한 600°C로 열처리한 결과 rutile (101)면의 피크강도가 열처리전보다 올라간 것으로 나타났다. 또한 NaOH 처리한 후 sodium titanium oxide가 관찰되었는데 이것은 알칼리 처리한 표면으로부터 Na⁺ 이온의 용출 비율이 감소하고 안정하게 되어 비정질의 sodium titanate에서 sodium titanate hydrogel로 변하게 되었기 때문으로 생각된다.^{11,12)}

또한 Cp-Ti 시편을 NaOH 처리한 다음 HAp sol과 TiO₂ sol 코팅 후, 다시 HAp sol로 코팅한 시편 그리고 HAp+TiO₂ 복합 sol로 코팅한 시편의 XRD 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 것과 같이 HAp sol로 코팅된 시편에서는 titanium과 rutile 그리고 sodium

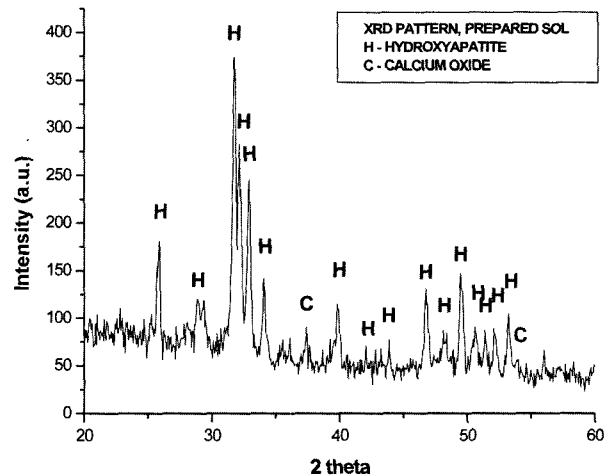


Fig. 1. XRD pattern of the dried precursor at 600°C.

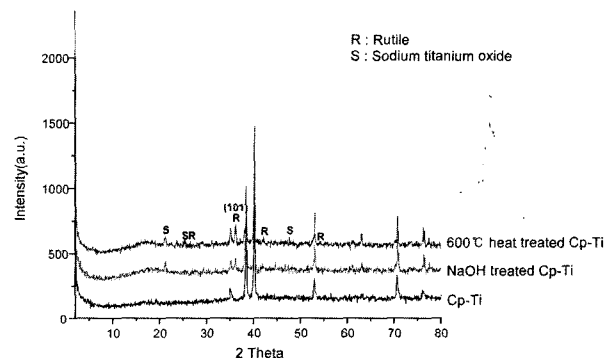


Fig. 2. XRD patterns of Cp-Ti, NaOH treated, 600°C heat treated substrate.

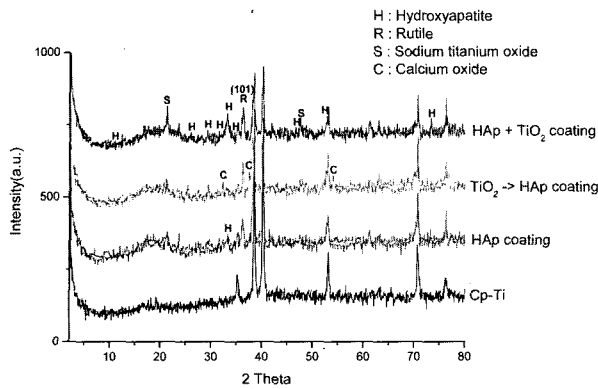


Fig. 3. XRD patterns of Cp-Ti, HAp coated Cp-Ti, HAp coating after TiO₂ coated Cp-Ti, and HAp+TiO₂ coated Cp-Ti.

titanium oxide 피크 이외에 HAp 피크와 calcium oxide 피크가 관찰되었고, TiO₂ sol 코팅 후 HAp sol로 코팅한 시편과 HAp+TiO₂ 복합 sol로 코팅한 시편에서도 HAp 피크가 잘 관찰되었다.

3.2. 코팅층의 SEM 관찰 결과

5 M NaOH로 처리한 Cp-Ti 시편의 표면을 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그리고 Cp-Ti에 코팅된 HAp를 SEM으로 관찰한 결과는 Fig. 5(a)에 나타냈다. HAp sol로 코팅한 후 600°C로 열처리한 코팅층이 불균일하게 코팅되어져 있는 것으로 나타났고, 또한 코팅 입자들의 크기가 일정하지 않은 것으로 나타났다.

반면 TiO₂ 코팅층 위에 HAp를 재코팅한 시편은 Fig. 5(b)와 같이 코팅 입자들의 크기가 매우 일정한 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 TiO₂가 HAp와 Cp-Ti의 중간 바인더(binder) 역할을 하면서 HAp 코팅층의 균일한 입자 분포를 가져온 것으로 생각된다. 이와 같은 실험 결과는 TiO₂(rutile 또는 anatase)가 기저재료의 부착 능력을 높이기 위한 완충층 재료로 사용되어지고 있고 hydroxyapatite의 생성에 도움을 주는 재료로 알려진 것과 잘 일치하고 있다.^{13,14)}

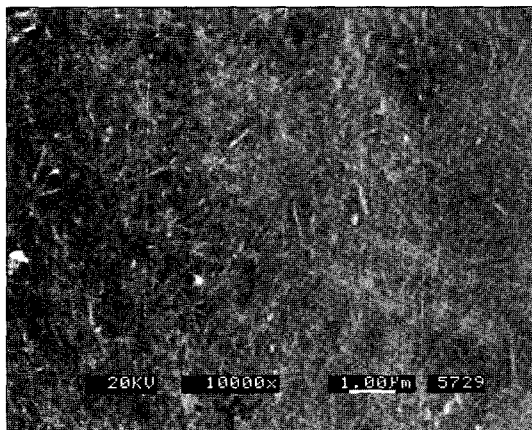
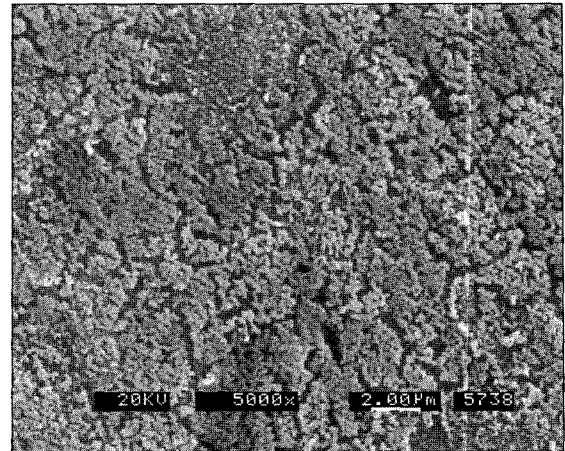
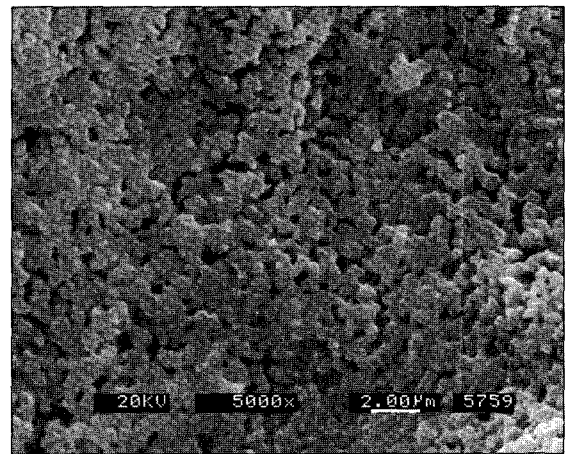


Fig. 4. SEM of NaOH treated sample, heat treated at 600°C.



(a)



(b)

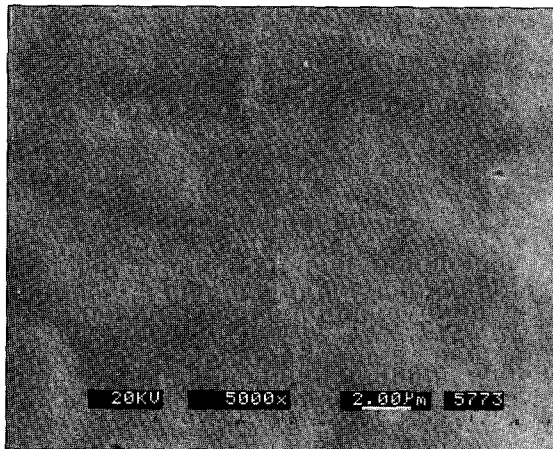
Fig. 5. SEM of NaOH treated sample coated with (a) HAp, (b) HAp on TiO₂ surface.

한편 Cp-Ti 시편 위에 HAp+TiO₂ 복합 sol로 코팅한 표면의 SEM 사진을 관찰해 보면 HAp+TiO₂ 복합 sol 코팅이 매우 부드럽게 Cp-Ti 위에 코팅되어 있는 것을 Fig. 6에서 관찰 할 수 있다. 코팅 두께가 약 2 µm로 일정한 두께를 유지하고 있으며 표면을 균일하게 코팅하고 있음을 알 수 있다.

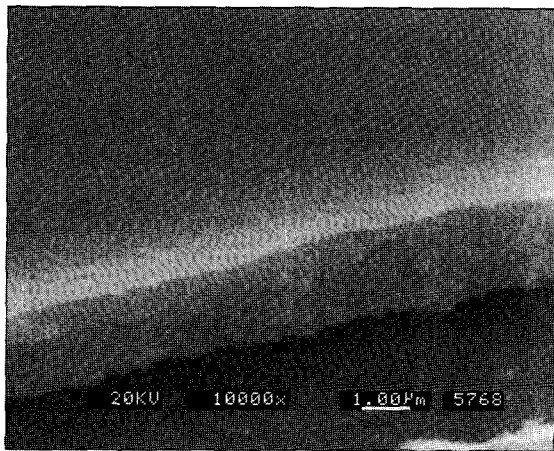
3.3. Pull out test 결과

Cp-Ti 시편에 HAp sol로 코팅된 시편과 TiO₂ sol로 코팅한 후 HAp sol로 코팅한 시편, HAp+TiO₂의 복합 sol로 코팅한 시편들의 코팅층과 Cp-Ti 기저층과의 접합 강도를 pull out test한 결과는 Fig. 7과 같다.

HAp sol로 코팅된 시편의 접합강도는 20.4 MPa, TiO₂ sol로 코팅한 후 HAp sol로 코팅한 시편의 접합강도는 27.85 MPa, HAp+TiO₂ 복합 sol로 코팅한 시편의 접합강도는 29.35 MPa로 HAp+TiO₂ 복합 sol로 코팅한 시편의 코팅층의 접합강도가 가장 우수한 것으로 나타났다.



(a)



(b)

Fig. 6. SEM of NaOH treated sample coated with HAP+TiO₂ (a) surface, (b) coating transverse section.

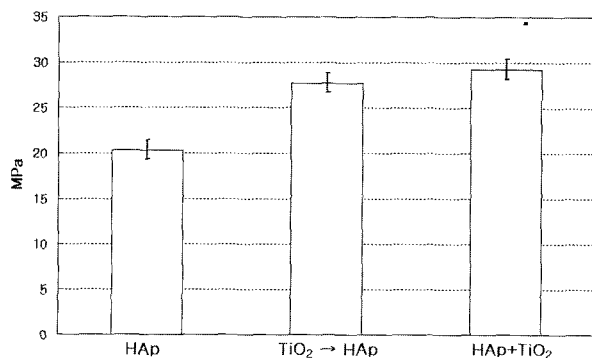


Fig. 7. Bonding strength values for each specimen.

4. 결 론

Sol-gel의 방법을 사용하여 Cp-Ti 기저층 위에 HAp sol, TiO₂ sol로 코팅한 후 HAp sol, HAp+TiO₂ 복합 sol로 코팅을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

먼저 TiO₂ 코팅층은 매우 조밀하고 균일한 코팅층을 형성하는 것으로 나타났고, 또한 HAp sol 코팅 입자들은 이 완충층에 의하여 매우 잘 Cp-Ti에 부착되어졌다. 이런 결과는 필시 높은 접합강도를 줄 것으로 생각된다.

또한 NaOH처리는 Cp-Ti 시편의 표면에 rutile을 생성시켜 apatite 형성능력을 증가시킬수 있을 것으로 생각된다. 그러나 NaOH 처리 후 HAp 코팅만으로는 좋은 HAp 코팅층을 형성할 수가 없었다. 따라서 Cp-Ti 합금을 NaOH 처리 후 TiO₂ sol로 완충층을 만든 다음 HAp로 코팅하면 안정적이고 접합강도가 높은 HAp 코팅층을 얻을 수 있고, HAp+TiO₂ 복합 sol로 코팅하면 TiO₂ 코팅 후 HAp 코팅한 시편보다 더욱 나은 접합강도와 매끄러운 코팅층을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구의 일부는 한국과학재단의 특정기초연구 R01-2002-000-00248-0의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Hiddki Aoki, Science and Medical Applications of Hydroxyapatite, JAAS, (1991).
2. T. N. Kim, Q. L. Feng, Z. S. Luo, F. Z. Cui and J. O. Kim, Surface and Coatings Technology, **99**, 20 (1998).
3. T. M. Tuner, D. R. Sumner, R. M. Urban, D. P. Rivero and J. O. Galante, J. Bone Joint Surg. **68A**, 1396 (1986).
4. H. A. Luckey and F. Kubli Jr. (Eds.), Titanium Alloys in Surgical Implants, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 1983.
5. L. Keller and W. A. Dollase, J. Biomed. Mater. Res., **49** 244 (2000).
6. C. M. Cotell, Appl. Surf. Sci., **69** 140 (1993).
7. M. Uchida, H. M. Kim, T. Kokubo, S. Fujibayashi and T. Nakamura, J. biomedical materials research, Part A, **64A** (1), 164 (2003).
8. M. F. Hsieh, S. H. Perng and T. S. Chin, Materials Chemistry and Physics, **74**, 245 (2002).
9. L. D. Piveteau, B. Gasser and L. Xchlapbach, Biomaterials **21**, 2193 (2000).
10. S. P. Szu, L. C. Klein and M. Creenblatt, J Non-Cryst Solids, **143**, 21 (1992).
11. H. M. Kim, H. Takadama, F. Miyaji, T. Kokubo, S. Nishiguchi and T. Nakamura Korean J. Ceram., **44**, 336 (1998).
12. J. P. Zitelli and P. Higham, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **599**, 117 (2000).
13. A. Montenero, G. Gnappi, F. Ferrari and M. Cesari, J. Mater. Sci., **35**, 2791 (2000).
14. Y. Fujishiro, N. Sato, S. Uchida and T. Sato, J. Mater. Sci.: Mater. Med., **9**, 363 (1998).