

Study on the Tooth Recovery Material Using with Hydroxyapatite

Su Chak Ryu[†]

Department of Materials Engineering, Miryang National University, Kyongnam 627-702, Korea
(Received August 29, 2005; Accepted September 23, 2005)

수산화아파타이트(HAp)를 이용한 치아 수복제에 관한 연구

류 수 착[†]

밀양대학교 신소재공학부
(2005년 8월 29일 접수; 2005년 9월 23일 승인)

ABSTRACT

Hydroxyapatite powder was injected into the tooth after decayed tooth clinic. The microstructure of tooth was observed after a tooth extraction in the body. The hydroxyapatite powder was stiffened and the junction of hydroxyapatite powder and tooth was observed. The Ca/P atomic ratio of hydroxyapatite-tooth boundary was higher than hydroxyapatite matrix. And microhardness of hydroxyapatite matrix was 92.4 Hv. The junction of hydroxyapatite powder and tooth was due to the Ca^{2+} ion shift of hydroxyapatite or the firm waxy body was due to setting of hydroxyapatite powder.

Key words : Hydroxyapatite, Tooth, Extraction junction, Microstructure, Setting

1. 서 론

수산화아파타이트(HAp)는 생체 친화력이 우수하고 인간의 뼈와 유사한 조성을 가지고 있다.¹⁾ 이러한 우수한 생체 친화력으로 인하여 잇몸이나 뼈에 이식하였을 때 부작용이 거의 일어나지 않는 장점이 있다. 이러한 생체 특장으로 인하여 인공 골조직과 인공 치아 등에 응용되어 왔고 연구가 진행되고 있다.^{2,3)} 이러한 이식 재료의 활용은 의료계의 한분야로서 인체의 기능 수복에 중요한 역할을 담당해왔다. 따라서 치료 및 임상이 다소 용이한 치과외술에 응용이 가능하며, 특히 치과계에서 충치 발생시, 이를 치료하는 과정에서 발생하는 치아의 손상부위를 치료하는데 필요한 수복제로서 응용이 가능하며 과거 이를 치료하기 위하여 금속재료가 일반적으로 사용되어 왔다. 그 중에 금 등과 같은 귀금속을 이용한 직접 수복법을 이용한 치료가 성행되어 왔다. 그러나 금은 비싸고 고유의 색상으로 인한 심미성에 문제가 있었다. 또한, 비싼 귀금속 재료를 대신할 금속 재료로서 아말감 및 니켈 합금이 개발되었으나 발암성 물질⁴⁾로 알려져 있으나 심각한 수은 중독과 같은 부작용과 부적절한 생체 적합성⁵⁻⁷⁾에도 불구하고 가격적 이유로 널리 사용되고 있는 실정이다. 특히, 가장 흔히 발생하는 충치의 치료 과정 중 치

아의 수복재료로서 그 위험성에도 불구하고 이들 합금재료가 널리 사용되고 있는 실정이다. 그리고 과거에는 치과 재료의 개발에 있어서 생체 친화성이 중요한 고려사항이었으며 현대에 와서는 그 중요성이 훨씬 강조되고 있다. 이러한 이유로 세라믹 수복제의 개발이 중요하며 이에 부응할 재료로서 수산화아파타이트가 알려져 왔다.

본 연구에서는 이들 합금재료의 대체 재료로서 수산화아파타이트를 활용하여 충치 치료 후 치아를 수복할 수 있는 가능성을 찾고자 한다. 특히, 수산화아파타이트의 재료학적 물성을 파악하고 이를 직접 충치 치료 후 치아에 적용하여 치아와의 상호 결합성을 미세구조를 통하여 관찰하고 이를 바탕으로 직접적으로 치아 수복제로서 사용 가능성을 파악하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구를 위한 출발물질은 국산 수산화아파타이트(HAP, Tech., 순도 98% 이상, 입자크기 125 - 300 μm)를 먼저 XRD(D-Max3, Rigaku사, Cutarget) 이용하여 결정상을 분석한 후, 형상 및 순도와 건조 함량을 조사하고 선진국에서 제조되고 있는 수산화아파타이트와 미세구조를 비교하였다. 또한, 보호자의 동의 하에 전문가의 도움으로 유아의 충치 치아를 치료한 후 치아 구멍 속에 수산화아파타이트를 식염수와 같은 동량으로 혼합하여 충전하고 삼입 상부에 치과용 결합제와 수산화아파타이트의 혼합체를 도포하여 UV 광 발생기를 이용하여 3분간 건조하였

[†]Corresponding author : Su Chak Ryu
E-mail : scriyu@mnu.ac.kr
Tel : +82-55-350-5454 Fax : +82-55-350-5459

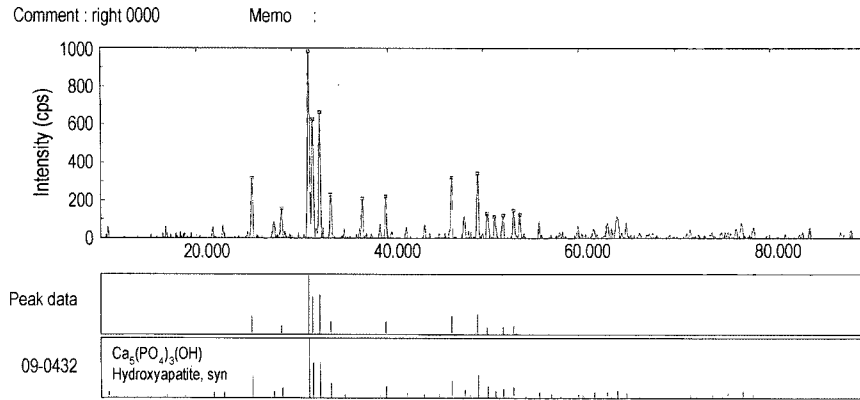


Fig. 1. XRD pattern of hydroxyapatite powder.

다. 이때, 수산화아파타이트로 치료 후 완전히 건조된 치아는 유아 치로서 치아가 영구치로 전환 할 때 발취하여 (치료 후 약 6개월경과 되었음) 미소 절단기로 치아를 수평으로 절단한 후, SEM(HITACH, S-2460)을 이용하여 미세구조를 관찰하였으며 절단된 치아를 EDX(HITACH, S-2460)를 이용하여 치아부, 경계부 및 수산화아파타이트의 각 부분의 Ca, P의 원자량 변화를 관찰하였다. 또한 micro Vickers hardness(Future-Tech Coporation)를 이용하여 시간 경과 후 치아에 삽입된 수산화아파타이트와 치아의 경도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료의 X선 회절 분석

본 실험에서 사용한 수산화아파타이트 분말을 XRD 이용하여 측정된 결과(Fig. 1) 주 피크는 2θ가 31.8에서 나타났으며 열처리 분말의 결정상의 특징인 피크의 폭이 날카롭고 좁게 형성되어 있으며 JCPD 자료와 비교 분석한 결과 거의 모든 피크가 수산화아파타이트 결정상임을 확인하였다.

3.2. 원료의 형상 및 순도와 건조 함량

본 실험에 사용된 수산화아파타이트의 형상은 옅은 옥색의 백색 분말로서 ICP를 이용하여 중금속을 측정하였고 100°C에 24시간 열처리 후 건조 함량을 측정하였다.

Table 1. The Result of Certificate Analysis of HAp Powders

Test	Specification	Results
Description	White with blue powder	Conforms
Purity test		
Heavy metals	Not more than 10 ppm	0.01 ppm
Related substances	Not more than 5%	1.1%
Loss on drying	Not more than 2%	0.5%
Assay	Not less than 95%	98.9%

이상과 같은 결과는 Table 1에 나타내었다. 측정 결과 치아에 삽입하기에는 적절한 원료로 사료되었다. 또한, 미국과 프랑스의 유명회사에서 제조된 수산화아파타이트와의 미세구조를 비교한 결과 미국의 소뼈를 이용하여 제조된 수산화아파타이트와 유사한 형상을 가지고 있었으나 다소 기공의 양과 크기가 큰 것으로 관찰되었다(Fig. 2).

3.3. 치아 수복

보호자의 동의 하에 여아의 어금니에 발생된 충치를 전문가의 도움 하에 치료한 후 충치 치료 시 발생된 치아의 구멍을 수산화아파타이트로 수복한 결과이다. 일반적으로는 금속질의 수복제를 사용하나 수산화아파타이트로 메움으로서 충치 치료의 흔적이 거의 남지 않아 아동의 심리적 안정에도 유익하며 유아치가 발취 될 때까지 손상 없이 치아를 사용할 수 있었다(Fig. 3). 이상과 같은 결과 금속 수복제로 인한 심미적 불안정성도 바이오세라믹 원료인 수산화아파타이트를 사용함으로써 이를 극복하는 것이 가능하리라 사료된다.

3.4. 미세구조 및 EDX 관찰

6개월 후 발취되어진 치아를 미소 절단기를 이용하여 수평 절단한 면을 전자 현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 치아(a), 접합부(b) 및 수산화아파타이트(c)로 구분하여 측정 결과 치아와 수산화아파타이트의 접합 상태를 확인할 수 있었으며 수산화아파타이트 분말의 상호 응집과 경화로 인한 기공이 다소 존재하는 치밀한 구조를 나타내었다. 경계부의 전자 현미경 사진을 관찰한 결과 미소 절단기의 절단력을 견딜 만큼 치아와 수산화아파타이트와의 결합이 이루어진 것으로 사료된다. 이상과 같은 미세구조의 관찰 결과에서 수산화아파타이트는 치아에 삽입 후 시간이 경과함에 따라 초기입자의 파괴에 따른 미립 결정이 생성되고 이들 미소 결정의 영킴으로 수산화아파타이트의 응결구조가 형성되는 것으로 사료된다. 또한, 치아의 접합은 수산화아파타이트 분말의

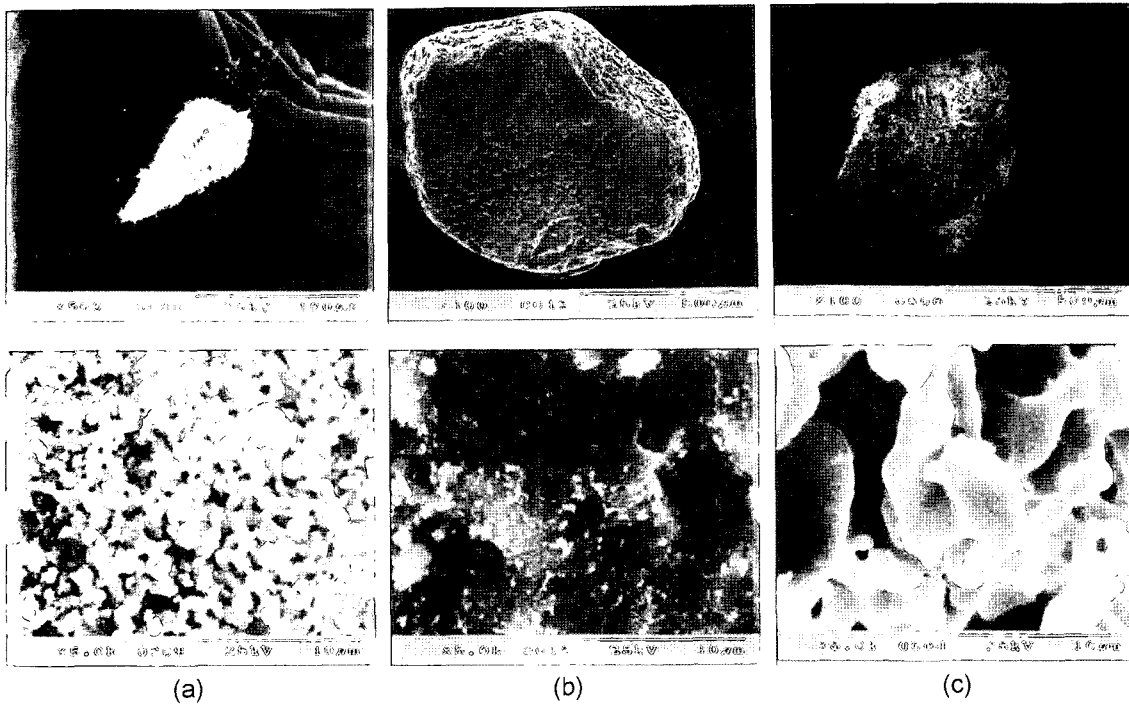


Fig. 2. SEM micrographs of the various hydroxyapatite powders; (a) France-biomatlante, (b) America-calcitek, and (c) Korea-HAP Tech.

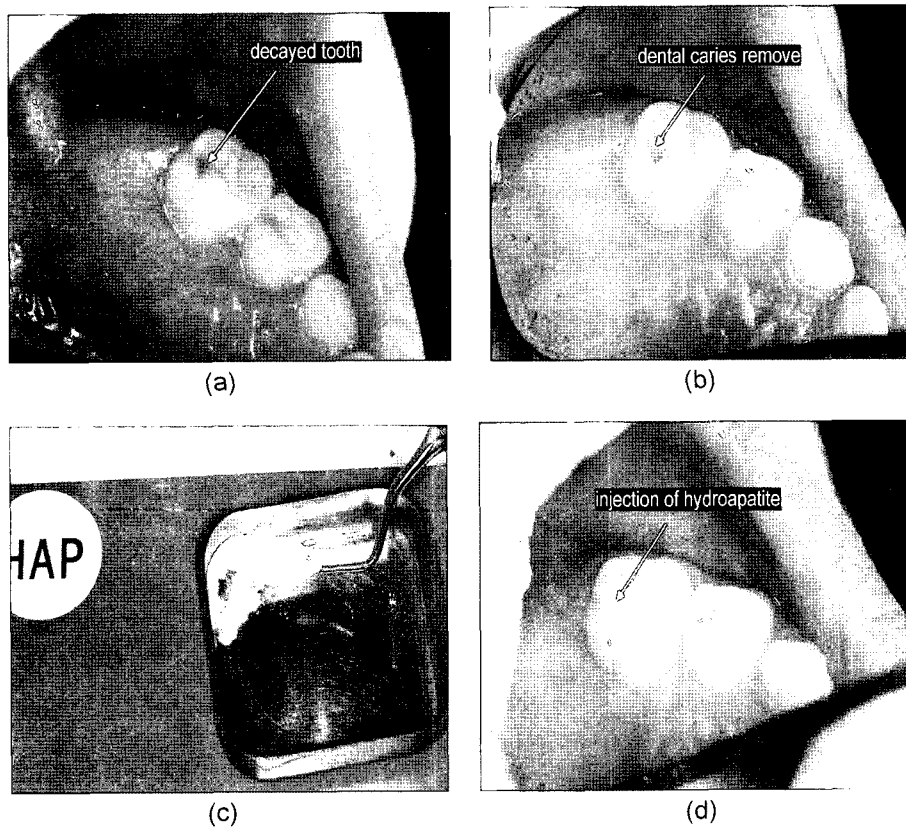


Fig. 3. Photographs of hydroxyapatite application for the teeth recovery; (a) decayed tooth, (b) dental caries remove, (c) preparation of hydroxyapatite sol, and (d) injection of hydroapatite.

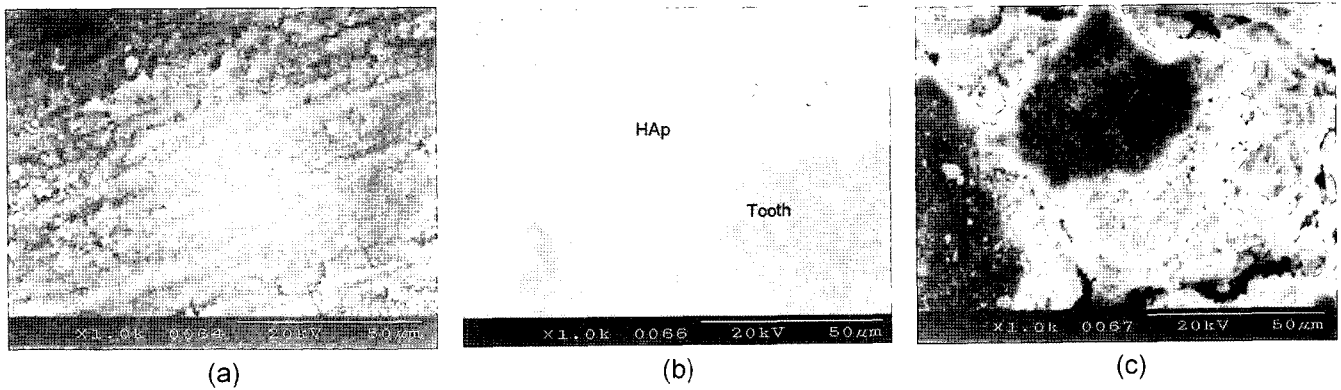


Fig. 4. SEM micrographs of the teeth-hydroxyapatite matrix after 6 months; (a) teeth part, (b) junction part, and (c) hydroxyapatite part.

Table 2. EDX Profiles of the Teeth-Hydroxyapatite Matrix after 6 Months

Part	Teeth part (A)	Junction part (B)	Hydroxyapatite part (C)
Element	Atomic%	Atomic%	Atomic%
O	66.21	32.08	65.67
P	12.99	15.57	13.52
Ca	20.81	42.35	20.81
Total	100.00	100.00	100.00
Ca/P	1.60	2.72	1.54

Ca²⁺ 이동에 의한 것으로 사료된다.⁸⁻¹¹⁾

EDX를 이용하여 Ca, P 성분의 원자량 분석을 한 결과를 Table 2에 나타내었다. 여기서 A는 치아 B는 접합부 C는 수산화아파타이트의 측정 결과이다. 6개월이 경과한 수산화아파타이트의 EDX 결과 초기 수산화아파타이트 분말의 Ca/P의 비 보다 Ca/P의 비는 1.54로 감소된 경향을 나타냈고 경계부는 2.72로 매우 높았으며 치아부는

1.60을 유지하고 있었다. 이러한 결과 수산화아파타이트의 Ca 성분이 감소하는 결과를 나타내었으며 이는 이온교환능^{12,13)}을 가진 수산화아파타이트의 Ca²⁺ 이온의 이동으로 인하여 치아와 수산화아파타이트의 접합이 이루어지는 것으로 사료된다.¹⁴⁾

3.5. 경도 측정

Fig. 5는 6개월 후 발취된 치아를 미소 절단기를 이용하여 수평 절단한 면에서 치아와 수산화아파타이트를 200 gf의 무게로 10초 유지하며 micro vickers hardness를 이용하여 10포인트 경도를 측정된 결과를 나타내었다. 치아부는 평균 73.1 Hv, 수산화아파타이트부는 평균 92.4 Hv의 값을 나타내었다. 치아부가 수산화아파타이트부 보다 하중에 대한 크랙의 진행이 컸기 때문에 다소 낮은 값을 나타내었으며 이러한 결과는 분말 상태로 삽입된 수산화아파타이트 분말의 경화가 이루어 졌음을 나타내며 시간이 경과할수록 치밀한 구조체로 생성되는 것으로 사료된다.

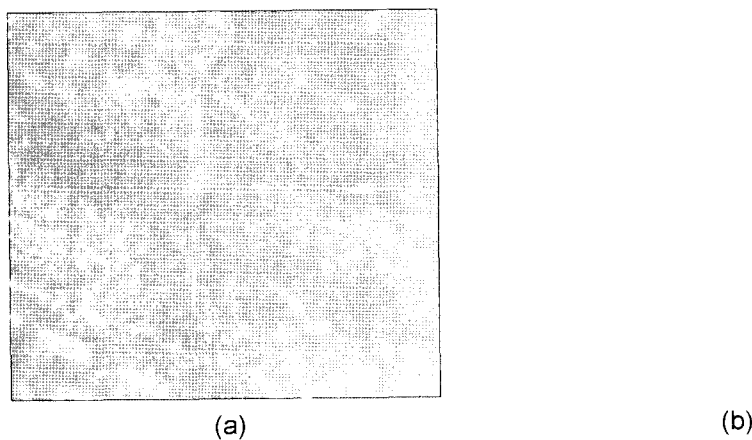


Fig. 5. SEM micrographs of the Vickers hardness cone; (a) hydroxyapatite matrix and (b) tooth.

4. 결 론

본 연구에서는 수산화아파타이트 분말을 치아 충치 치료 시 발생하는 공극에 삽입한 후, 절단하여 관찰한 미세 구조를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

미세구조의 관찰 결과 치아에 삽입된 수산화아파타이트 분말은 시간이 경과함에 따라서 치밀한 구조를 형성하고 치아와의 결합이 이루어진 것으로 나타났다. 이러한 결과는 수산화아파타이트 분말의 이틀 미소 결정의 영김에 의하여 응결 경화함으로서 HAp 경도측정이 가능한 치밀 구조가 형성되는 것으로 사료되며 수산화아파타이트의 Ca^{2+} 이온의 이동으로 인한 치아와의 상호 경계면에 접합이 이루어지는 것으로 사료된다.

이상과 같은 결과, 수산화아파타이트를 충치 치료 후 치아 수복제로서 사용하는 것이 가능할 것으로 사료된다.

REFERENCES

1. W. Suchanek and M. Yoshimura, "Processing and Properties of Hydroxyapatite Based Biomaterials for Use as Hard Tissue Replacement Implant," *J. Mater. Res.*, **13** 94-117 (1998).
2. M. Jarco, "Calcium Phosphate Ceramics as Hard Tissue Prosthetics," *Clin Orthop Relat Res.*, **157** 259-78 (1981).
3. M. Ogiso, "Reassessment of Long-Term Use of Dense HA as Dental Implant; Case Report," *J. Biomed. Mater. Res. Appl. Biomater.*, **43** 318-20 (1998).
4. T. K. Grimsrud, S. R. Berge, and T. Haldor-sen, "Exposure to Different forms of Nickel and Risk Lung Cancer," *Am. J. Epidemiol.*, 1123-32 (2002).
5. J. I. Soler, J. Ellacuria, and R. Triana, "A History of Dental Amalgam," *J. Hist Dent.*, **50** 109-16 (2002).
6. A. H. Schuur, "Reproductive Toxicity of Occupational Mercury a Review of the Literature," *J. Dent.*, **27** 249-56 (1999).
7. I. Casetta, M. Invenizzi, and E. Granieri, "Multiple Sclerosis and Dental Amalgam," *Neuroepidemiology.*, **20** 134-37 (2001).
8. I. K. Ishikawa, S. Takagi, L. C. Chow, and Y. Ishikawa, "Properties and Mechanisms of Fast-Setting Calcium Phosphate Cements," *J. Mater. Sci. Materials in Medicine.*, **6** 528-33 (1995).
9. K. Kurashina, H. Kurita, M. Hirano, J. M. A. de Blicck, C. P. A. T. Klein, and K. de Groot, "Calcium Phosphate Cement : *In vitro* and *In vivo* Studies of α -Tricalcium Phosphate-Dicalcium Phosphate, Dibasic Tetracalcium Phosphate-Dicalcium Phosphate, Dibasic Tetracalcium Phosphate Monoxide System," *J. Mater. Sci. Materials in Medicine.*, **6** 340-47 (1995).
10. T. W. Song and H. Y. Kim, "Synthesis and Properties of Self-Hardening Calcium Phosphate Cements for Biological Application(*in Korean*)," *Kor. J. Ceram.*, **3** [2] 129-33 (1997).
11. C. Y. Kim and H. P. Lee, "Effect of Modifiers in Bioglass on the Glass Properties and the Formation of Apatite(*in Korean*)," *Kor. J. Ceram.*, **28** [8] 623-29 (1992).
12. Y. H. Ahn, B. H. Kim, J. H. Hwang, and K. C. Shin, "A Study on Heavy Metal Adsorption of Submicron HAp(*in Korean*)," *Kor. J. Ceram.*, **27** [1] 1-6 (1990).
13. I. L. Shashkova, A. I. Ratko, N. V. Kitikova, "Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Alkaline-Earth Metal Phosphate," *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **160** 207-15 (1999).
14. H. Y. Ko, Y. S. Kim, J. T. Song, and S. H. Choi, "Study on the Biocompatibility of Hydroxyapatite Bioceramics(*in Korean*)," *Kor. J. Ceram.*, **27** [3] 311-20 (1990).