

Multi-walled Carbon Nanotube-Reinforced Hydroxyapatite Coating on Ti Substrates by Aerosol Deposition

Byung-Dong Hahn, Dong-Soo Park[†], Jungho Ryu, Jong-Jin Choi,
Woon-Ha Yoon, Byung-Kuk Lee, and Hyoun-Ee Kim*

Functional Ceramics Research Group, Department of Powder Materials, Korea Institute of Materials Science, Changwon 641-010, Korea

*School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received September 26, 2008; Revised October 10, 2008; Accepted October 14, 2008)

에어로졸 증착법에 의해 티타늄 기관위에 제조된 다중벽 탄소나노튜브 강화 수산화아파타이트 코팅층

한병동 · 박동수[†] · 류정호 · 최종진 · 윤운하 · 이병국 · 김현이*

한국기계연구원 부설 재료연구소 분말재료연구부 기능세라믹연구그룹

*서울대학교 재료공학부

(2008년 9월 26일 접수 ; 2008년 10월 10일 수정 ; 2008년 10월 14일 승인)

ABSTRACT

Multi-walled carbon nanotube (CNT) reinforced hydroxyapatite composite coating with a thickness of 5 μm has been successfully deposited on Ti substrate using aerosol deposition (AD). The coating had a dense microstructure with no cracks or pores, showing good adhesion with the Ti substrate. Microstructural observation using field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and transmission electron microscopy (TEM) showed that CNTs with original tubular morphology were found in the hydroxyapatite-CNT (HA-CNT) composite coating. Measurements of hardness and elastic modulus for the coating were performed by nanoindentation tests, indicating that the mechanical properties of the coating were remarkably improved by the addition of CNT to HA coating. Therefore, HA-CNT composite coating produced by AD is expected to be potentially applied to the coating for high load bearing implants.

Key words : Multi-walled carbon nanotube (CNT), Aerosol deposition (AD), HA-CNT composite coating, Hardness, Elastic modulus, Nanoindentation

1. 서 론

대표적인 인산칼슘계 생체 세라믹스인 수산화아파타이트[hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: HA]는 인체의 뼈나 치아와 같은 경조직의 화학적 성분과 유사하고, 우수한 생체적합성과 생체활성을 가지고 있으며, 특히 골 형성세포의 작용을 증진시키는 골전도성(osteoconduction)과 골형성세포로의 분화를 유도하는 골유도성(osteoinduction) 등의 성질로 인해 치과와 정형외과 분야의 경조직용 임플란트에서 골대체재료로 널리 사용되고 있다.^{1,2)} 그러나, HA는 세라믹스 특유의 취성으로 인해 강도나 인성 등의 기계적 성질이 취약하여 큰 하중이 걸리는 부분에 단독으로 사용되기 어려우며, 티타늄 혹은 티타늄 합금과 같은

금속 표면에 코팅의 형태로 주로 사용되는데, 이 경우 금속의 우수한 기계적 특성과 HA 세라믹스의 우수한 생체 특성을 동시에 얻을 수 있다는 장점을 가진다.^{3,4)}

또한, 최근에는 HA 코팅층 자체의 기계적 물성을 향상시키기 위해 HA 코팅층에 고밀도 폴리에틸렌,⁵⁾ 부분인정화 지르코니아,⁶⁾ 알루미늄⁷⁾ 등의 다른 물질을 강화재(reinforcing agent)로서 첨가하여 복합화함으로써 파괴 인성과 경도가 향상된 HA 코팅층 제조에 관한 연구들이 다수 보고되고 있다. 그러나, 원하는 기계적 물성을 얻기 위해서는 상당량의 강화재 첨가가 필요하며, 기존에 보고된 상기 강화재들은 생체불활성이거나 HA보다 낮은 생체활성을 가지므로, 이러한 강화재를 다량 첨가한 HA 복합체는 순수한 HA에 비해 골 조직과의 접합 능력이 떨어지는 단점을 가진다. 따라서, 생체활성을 가지는 강화재를 첨가하거나 혹은 가능한 소량의 강화재를 첨가하여 HA 코팅층의 생체활성을 크게 저하시키지 않으면서 기계적

[†]Corresponding author : Dong-Soo Park

E-mail : pds1590@kims.re.kr

Tel : +82-55-280-3345 Fax : +82-55-280-3389

물성은 향상시킬 수 있는 시스템에 관한 연구가 요구된다.

탄소 나노튜브(carbon nanotube: CNT)는 1991년 Iijima에 의해 최초 발견된 이후,⁸⁾ 독특한 분자 구조에 기인한 우수한 열적, 전기적, 기계적 특성 등으로 인해 전 세계적으로 많은 연구가 이루어지고 있다.^{9,10)} CNT는 흑연판(graphite sheet) 한 층이 원통형으로 감겨 있는 형상을 하고 있으며, 단일벽(single-walled CNT: SWCNT), 다중벽(multi-walled CNT: MWCNT), 다발형 나노튜브(rope nanotube) 등 다양한 구조가 있다. SWCNT는 일반적으로 0.5~2 nm의 직경을, MWCNT는 2~100 nm의 직경을 가지며, 이들의 길이는 수 마이크로에서 수 밀리미터에 달해 1,000~10,000의 매우 큰 장경비(aspect ratio)를 가진다. 특히, 합성방법이나 크기에 따라 다르지만, CNT는 1 TPa 이상의 탄성계수와 30 GPa에 달하는 높은 인장 강도를 가진다고 보고되고 있으며,^{11,12)} 이러한 CNT의 우수한 기계적 물성은 고강도 복합재료 제조를 위한 강화재로서의 CNT 활용에 관한 활발한 연구들을 야기했다.^{9,13,14)}

한편, 최근 CNT가 생체활성을 가지고 있다는 일부 연구자들의 보고 이후,^{15,16)} 생의학분야에서의 CNT 응용 가능성이 높아지고 있으며, CNT의 생체 특성과 탁월한 기계적 물성에 기인하여 HA 코팅층에 강화재로서 CNT를 첨가하여 기계적 물성을 향상시키려는 연구들도 보고되고 있다.^{17,18)} Balani 등은 플라즈마 스프레이(plasma spray)법을 사용하여 CNT가 복합화된 HA 코팅층을 제조하여 파괴인성이 약 56% 증진되었음을 보고하였다.¹⁷⁾ 그러나, 플라즈마 스프레이법이 현재 가장 널리 사용되는 HA 코팅법이지만, 고온 공정이기 때문에 상분해가 일어나기 쉬우며, 생체내 용해도의 제어도 힘들고, 낮은 치밀도 등의 단점을 가져 장기간 생체내에서 안정성을 유지하기 어려운 문제점이 있다.¹⁹⁾ HA-CNT 복합코팅층 제조에 사용되는 또 다른 방법 중의 하나는 전기영동 증착법(electrophoretic deposition)이다. Kaya 등은 전기영동 증착법을 이용하여 HA-CNT가 혼합분산된 수용액으로부터 최대 2 wt% CNT가 첨가된 HA 코팅층을 Ti6Al4V 금속 와이어 표면에 증착하여 HA 코팅층 대비하여 밀착력이 약 4배 이상 증진되었음을 보고하였으나 그 절대값이 3 MPa 이하로 매우 낮은 수치를 나타냈다.¹⁸⁾

에어로졸 증착법(aerosol deposition: AD)은 근래 각광받고 있는 새로운 막 증착기술로서 박막뿐만 아니라 수십 마이크로 이상의 두께를 가지는 세라믹 후막을 상온에서 치밀하게 제조할 수 있어 다양한 분야에서 응용이 기대되고 있다.^{20,21)} 분말 입자를 노즐을 통해 빠른 속도로 기판에 분사하여 기판 표면에 충돌시킴으로써 치밀한 막이 형성되는데, 막 형성이 상온에서 이루어지기 때문에 증착 공정 중에 조성 변화가 거의 없고, 따라서 출발 분말의 조성 조절을 통해 최종 막의 조성을 정확하게 제어할 수 있다는 장점을 가진다. 이러한 이유로 복잡한 조성을 가

지는 화합물이나 복합물질로 이루어진 코팅층도 쉽게 제조할 수 있으며, 기판과 코팅층간의 결합력이 탁월하여 우수한 밀착력을 가지는 코팅층의 제조가 가능하다. 이와 같이 코팅층의 정확한 조성 제어 가능, 기판과 코팅층간의 높은 밀착력, 코팅층의 높은 치밀도 측면에서 에어로졸 증착법은 HA와 같은 인산칼슘계 세라믹스 코팅을 위한 새로운 증착기술로 대두되고 있으며, 치과 혹은 정형외과 분야의 각종 임플란트로의 광범위한 응용이 기대되고 있다.

본 연구에서는 HA 코팅층의 기계적 특성 향상을 위해 에어로졸 증착법을 사용하여 HA, CNT가 각각 지지(matrix)와 강화재로서 서로 혼합된 HA-CNT 복합 코팅층을 제조하였으며, CNT 첨가 유무에 따른 밀착력, 경도, 탄성계수 등을 비교, 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 코팅용 분말

에어로졸 증착법을 이용한 HA-CNT 복합 코팅층 제조를 위한 출발분말로서 나노 크기의 상용 HA 분말(d_{50} =15 nm, Samjo Industrial Co., Ltd., Cheongwon, Korea)과 상용 CNT(CM-95, diameter 10~15 nm, length 10~20 μ m, Hanwha Nanotech Co., Ltd., Seoul, Korea)를 사용하였다. HA의 경우, 코팅에 적합한 입자 크기를 가지도록 상용 HA 분말을 1100°C에서 2시간동안 공기중에서 열처리하여 평균 입경이 2.42 μ m인 분말을 제조하였다. CNT가 첨가되지 않은 HA 코팅층은 상기 열처리한 HA 분말을 사용하여 에어로졸 증착법을 이용, 제조하였으며, HA-CNT 복합 코팅층 제조를 위해서는 1100°C에서 2시간 열처리한 HA 분말에 CNT를 3 wt% 첨가하여 제조한 혼합분말을 사용하였다.

CNT는 튜브와 튜브 사이의 강한 반데르발스 상호작용으로 인해 다발이나 응집체 형태로 존재하기 쉽기 때문에, 복합체의 강화재로 사용되기 위해서는 전처리로서 응집된 CNT를 서로 잘 분리한 후 지지상에 고르게 분산시키는 공정이 반드시 필요하다. 본 연구에서는 강산을 사용하여 CNT 튜브부와 표면을 화학적으로 산화시킴으로써 COOH기를 CNT 표면에 생성시키는 방법을 사용하였으며,²²⁾ 이를 통해 수용액상에서도 응집되지 않고 안정하게 분산되어 있는 CNT를 얻었다. 질산과 황산이 부피비로 1:3 혼합된 용액 100 mL에 1g의 CNT를 첨가한 후 130°C에서 30분동안 가열하였고, 이후 pH가 7이 될 때까지 증류수를 사용하여 반복 세척하여 수용액상에서도 안정한 CNT를 얻었다. 상기 CNT 분산 수용액과 HA 분말이 분산되어 있는 수용액을 기계적인 교반을 통해 고르게 혼합한 후 rotary evaporator를 사용, 건조하여 CNT가 3 wt% 첨가된 HA-CNT 혼합 분말을 제조하였다. HA 및

HA-CNT 분말을 제조한 후, 투과전자현미경(TEM, JEM-2100F, Jeol Co., Tokyo, Japan)을 통해 입자의 형상 및 크기를 조사하였다.

2.2. 코팅층 제조

에어로졸 증착법은 분말 입자를 기판에 빠른 속도로 분사함으로써 분말 입자가 기판과 충돌하면서 기판 위에 코팅층이 형성되는 증착공정이며, 에어로졸 증착장비와 자세한 증착 공정은 이전의 연구에서 보고된 바 있다.²⁰⁾ 본 연구에서는 기판으로 두께가 0.5 mm인 티타늄 기판을 사용하였고, 코팅에 앞서 티타늄 기판을 에탄올과 아세톤에 넣어 초음파세척기를 이용하여 10분동안 세척하였다. 에어로졸 증착공정에서 반송 가스로 사용된 건조 공기의 유량은 30 L/min이었으며, 노즐은 10 mm×0.5 mm 크기의 직사각형 형태를 사용하였다. 반송 가스 투입에 따른 증착 공정 도중에 코팅용 분말이 담겨 있는 aerosol chamber와 기판이 투입되는 deposition chamber의 진공도는 각각 600 Torr, 10 Torr 이하로 유지되었다. 노즐을 통한 분말의 분사시 XY stage에 부착된 기판을 이동함으로써 기판 전면에 대해 코팅이 이루어졌으며, 기판 이동 횟수를 조절하여 막 두께가 약 5 μm인 코팅층을 제조하였다.

2.3. 코팅층 평가

HA 및 HA-CNT 혼합분말과 이를 사용하여 제조한 각각의 코팅층간의 상변화를 조사하기 위해 X-ray diffractometer(D-MAX 2200, Rigaku Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 X-선 회절분석을 하였으며, 코팅층의 미세조직 관찰을 위해 전계 방사형 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6700F, Jeol Co., Tokyo, Japan)과 투과전자현미경 등을 사용하였다. 투과전자현미경 분석을 위한 시편은 FIB(Focused Ion Beam, NOVA 200, FEI Company, Hillsboro, USA)를 사용하여 준비하였다. 또한 코팅층의 조성 분석은 전계 방사형 주사전자현미경에 부착된 EDS(Energy Dispersive X-

ray Spectrometer)를 통해 이루어졌다.

코팅층의 표면거칠기 측정은 laser surface profilometer(Perthometer PGK 120, Mahr GmbH, Göttingen, Germany)를 통해 이루어졌으며, 가장 널리 사용되고 있는 R_a (arithmetic average roughness)값을 사용하여 코팅층간의 표면 거칠기를 비교하였다. 코팅층의 기판과 코팅층간의 밀착력 평가는 ISO 13779-4 규격에 따라 행해졌다. 코팅층은 직경 25 mm, 두께 0.5 mm인 티타늄 기판위에 증착되었으며, 코팅층 표면과 티타늄 기판 아래 부분을 각각 고강도 열경화 에폭시 접착제(3M Scotch-Weld Epoxy Adhesive 2214, 3M Corp., MN, USA)를 사용하여 밀착력 측정용 치구에 결합한 후, 만능재료시험기(Instron series IX automated materials testing system, Instron Corp., MA, USA)를 이용한 인장 실험을 통해 코팅층 부착강도를 측정하였다. 코팅층 종류당 5개의 시편을 준비하였고, 이들의 평균값으로부터 코팅층 부착강도를 결정하였다.

코팅 시편에 대한 nanoindentation 시험을 위해 미국 MTS사의 Nanoindenter XP(MTS Systems Corp., Nano Instruments Innovation Center, Oak Ridge, TN)를 사용하였다. 경도와 탄성계수는 CSM(continuous stiffness measurement)법을 사용하여 압입 깊이에 따라 측정하였다. 압자로는 Berkovich 다이아몬드 압자를 사용하였으며, 시험 결과의 신뢰성을 높이기 위해 시편당 12개의 압흔을 만들어 그 결과값 중 최대, 최소값을 제외한 평균값을 취했다.

3. 결과 및 고찰

수천 이상의 매우 큰 장경비를 가지는 CNT를 보강재로 첨가한 복합체를 만들기 위해서는 복합체내에 CNT들을 가능한 고르게 분산시키는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 이를 위해 CNT 자체를 산처리하여 서로 분리시킨 후, 이와 HA 분말을 혼합함으로써 HA와 CNT가 균일하게 혼합된 분말을 얻었다. Fig. 1은 CNT와 HA-CNT

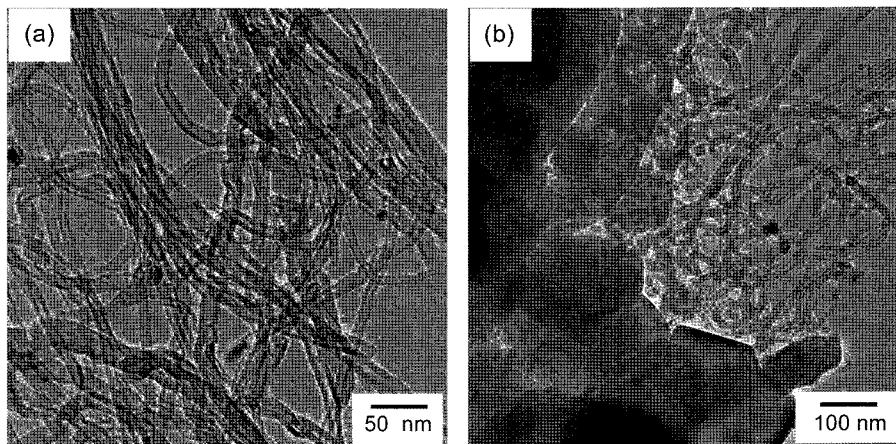


Fig. 1. TEM micrographs of (a) as-prepared CNT and (b) HA-CNT powder mixture.

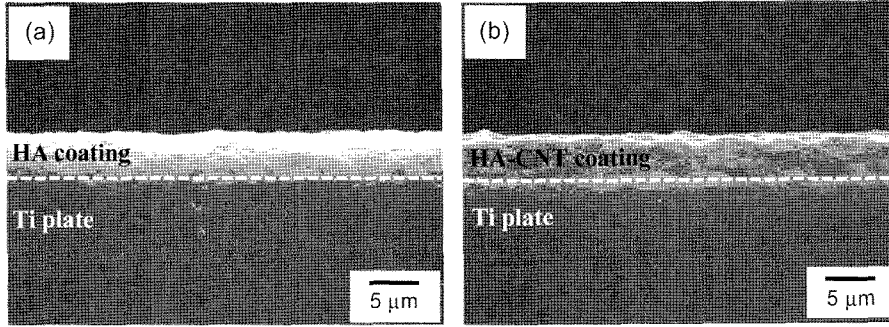


Fig. 2. Cross-section micrographs of the polished surfaces for (a) pure HA and (b) HA-CNT coatings on Ti plate.

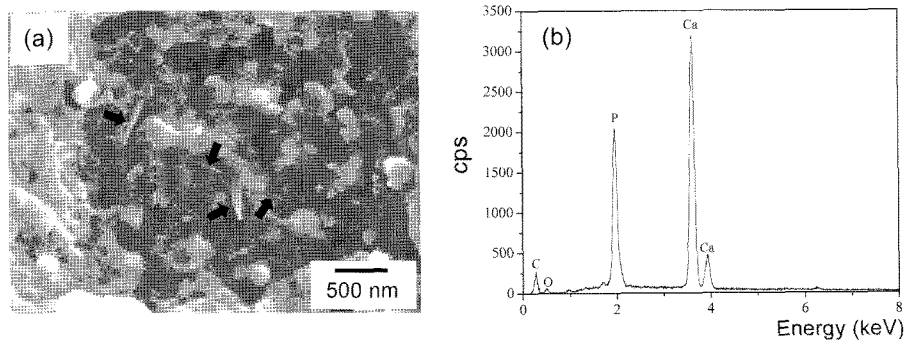


Fig. 3. (a) FE-SEM micrograph of the fracture surface of HA-CNT coating, and (b) corresponding EDS spectra.

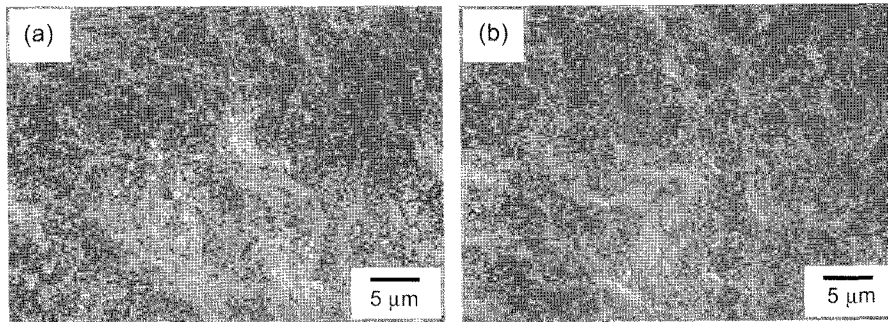


Fig. 4. Surface morphologies of the coatings: (a) pure HA and (b) HA-CNT coating.

혼합 분말의 크기와 형상을 보여주는 투과전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 질산-황산 혼합 강산 용액을 사용하여 산처리한 CNT를 증류수로 반복 세척한 후 CNT가 분산된 안정한 수용액을 얻었으며, 이 용액은 24시간이 지난 후에도 CNT가 가라앉지 않고 안정한 분산 상태를 유지하였다. 이로부터 추출한 CNT를 Fig. 1(a)에 나타냈으며, 약 15 nm의 직경을 가지는 전형적인 튜브 타입의 CNT들이 분산되어 있음을 확인하였다. Fig. 1(b)는 Fig. 1(a)의 CNT들이 분산되어 있는 수용액과 HA 분말이 분산된 수용액을 서로 혼합함으로써 얻어진 3 wt% CNT가 첨가된 HA-CNT 혼합 분말을 나타낸 것으로서, 구형의 HA 입자들과 CNT들이 균일하게 혼합되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 HA 분말과 Fig. 1(b)의 HA-CNT 혼합 분말을

각각 사용하여 에어로졸 증착법을 통해 티타늄 기판 위에 약 5 μm의 두께로 증착한 코팅층의 단면을 연마한 후, 이를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. CNT 첨가 유무에 관계없이 두 코팅층 모두 균일한 두께를 가지고 있었으며, 미세 균열이 없는 치밀한 미세구조를 보였고, 증착 속도 또한 증착면적 10 mm×10 mm 기준으로 분당 5 μm으로 서로 유사하였다. 또한 코팅층과 기판간의 어떠한 불연속성도 발견할 수 없었으며, 코팅층이 기판으로부터 분리되는 현상이나 코팅층과 기판 사이의 계면에서 기공이나 균열 등이 관찰되지 않는 것으로 보아 상기 코팅층들이 매우 우수한 밀착력으로 기판에 부착되어 있을 것으로 예상된다. Fig. 3은 CNT가 3 wt% 첨가된 HA-CNT 복합 코팅층의 파단면을 나타내는 주사전자현미경 사진

과 이에 대한 EDS 분석 결과이다. HA 입자들과 화살표로 표시한 CNT들이 혼재하고 있음을 확인할 수 있으며, Fig. 3(b)의 EDS 분석 결과로부터 CNT에 의한 C 원소와 HA에 의한 Ca, P 원소가 검출되어 코팅층내에 HA와 CNT가 동시에 존재하고 있음을 재확인하였다.

Fig. 4는 HA와 HA-CNT 복합 코팅층의 표면 형상을 나타내는 전계 방사형 주사전자현미경 사진이다. 두 코팅층 모두 유사한 표면 미세구조를 나타냈으며, 특히 표면이 매끄럽지 않고 다소 거친 형상을 나타내어 임플란트 표면에 본 코팅층이 적용될 경우, 임플란트 표면과 이와 접촉하는 기존 생체 골조직과의 강한 기계적 결합이 이루어질 것으로 예상된다.²³⁾ 또한 거친 표면 형상은 매끈한 표면에 비해 큰 표면적을 야기하므로 세포의 부착, 증식 및 분화에 도움을 주어 생체 골조직과의 빠르고 강한 결합을 촉진시킨다고 알려져 있다.²⁴⁾ Laser surface profilometer를 이용하여 측정된 HA, HA-CNT 복합 코팅층의 표면 거칠기 R_a 값은 각각 $0.57 \pm 0.02 \mu\text{m}$, $0.55 \pm 0.04 \mu\text{m}$ 을 나타내어 CNT 첨가에 따른 코팅층간의 표면 거칠기 차이는 거의 없었다.

Fig. 5(a)는 HA-CNT 복합 코팅층의 미세구조를 나타내는 투과전자현미경 사진으로서 코팅층 내에 관찰된 CNT들은 코팅에 사용된 초기 CNT들에 비해 길이가 매우 짧아졌지만, CNT 고유의 튜브 형상을 그대로 유지하고 있어 기계적 물성 향상을 위한 보강재로서의 역할을 충분히 수행할 것으로 예상된다. 또한 Fig. 5(b)는 HA-CNT 복합코팅층내의 HA 기지(matrix)를 고분해능 투과전자현미경으로 관찰한 사진과 이에 대한 SAED(Selected Area Electron Diffraction) 패턴을 나타낸 것이다. 코팅층 내의 HA 결정립 크기는 5~20 nm의 범위를 가져 Fig. 1(b)의 코팅 전 분말의 HA 결정립에 비해 약 1/10의 크기로 작아졌으며, SAED 패턴으로부터 코팅층내에 결정입자와 비정질상이 동시에 존재함을 확인할 수 있었다. 이는 에어

로졸 증착공정에 의해 제조되는 코팅층의 전형적인 특징으로서 증착공정 도중에 높은 운동에너지를 가진 초기 분말 입자가 매우 빠른 속도로 기판에 충돌함에 따라 강한 충격에너지가 분말 입자에 부과되어 작은 크기의 입자들로 분쇄되며, 최종적으로 나노 크기의 미세한 입자들로 이루어진 치밀한 코팅층이 형성된다. 또한 분말 입자와 기판간의 충돌 그리고 코팅층과 입자간의 연속적인 충돌은 입자의 크기를 감소시킬 뿐만 아니라 입자의 결정성을 저하시켜 결정입자가 비정질화되기도 하는데, 이는 기존의 에어로졸 증착법에 의해 제조된 다양한 코팅층에서도 유사하게 보고된 바 있다.^{20,21,25)}

HA 및 HA-CNT 혼합분말과 이들을 각각 사용하여 티타늄 기판위에 증착한 코팅층들에 대한 X선 회절분석 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 전술한 바와 같이 코팅을 위한 HA 분말은 나노 크기의 상용 HA 분말을 1100°C에서 2 시간동안 공기중에서 열처리하여 준비하였으며, 이 분말에 대한 X선 회절분석 결과, 순수한 HA로 이루어져 있음을 확인하였다(JCPDS Card No. 9-432). 또한 열처리한 HA 분말과 3 wt%의 CNT를 혼합하여 제조한 HA-CNT 혼합분말에는 HA 외에 CNT에 기인한 carbon (002) 피크(JCPDS Card No. 41-1487)가 검출되었다. 상기 분말들을 각각 사용하여 티타늄 기판위에 증착한 코팅층의 경우, 분말에 비해 X선 회절 피크의 강도가 낮고, 폭도 다소 넓었는데, 이는 결정입자의 크기가 작고, 결정성이 낮은 시편에서 주로 관찰되는 것이며, 따라서 코팅층에 대한 XRD 결과는 Fig. 5의 투과전자현미경을 통한 코팅층 분석 결과와 잘 일치한다. 또한 본 연구에서 제조된 HA와 HA-CNT 복합 코팅층은 상온에서 증착이 이루어졌기 때문에 플라즈마 스프레이와 같은 고온 공정에서 생성될 수 있는 CaO, TCP(Tricalcium phosphate), TTCP(Tetracalcium phosphate)와 같은 제 2상들이 검출되지 않고, 순수한 HA만이 존재하여 HA의 조성 유지 및 제어 측면에서 에어로

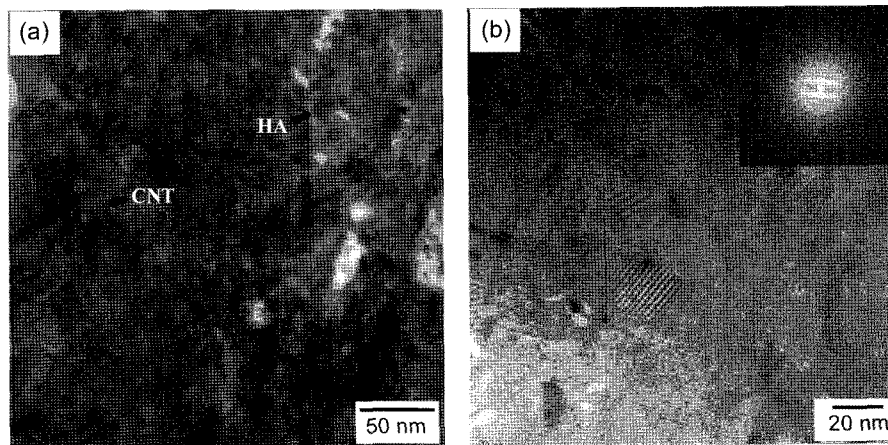


Fig. 5. (a) TEM bright-field image of the HA-CNT coating and (b) HR-TEM image of the HA matrix in the HA-CNT coatings and the corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern.

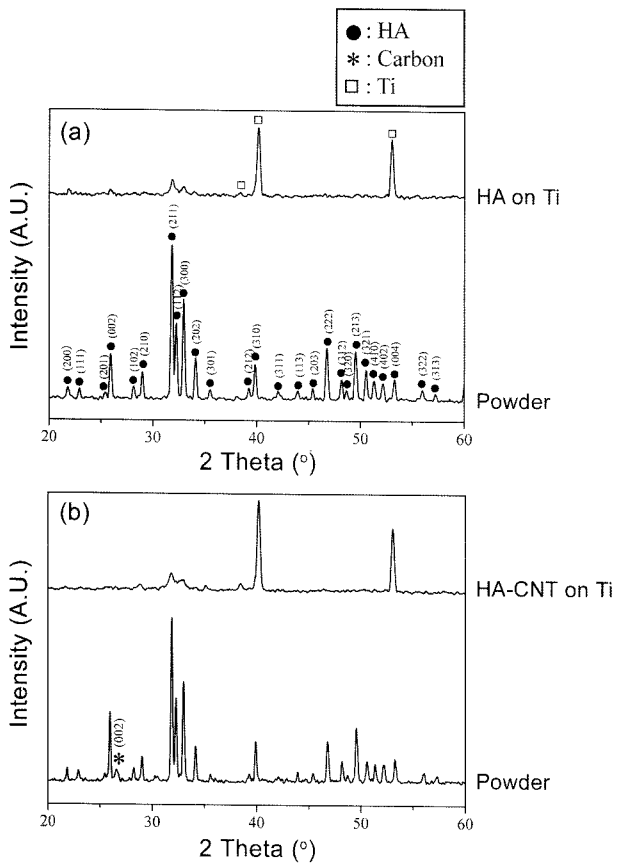


Fig. 6. XRD patterns of the powders and the coatings on Ti plate: (a) HA and (b) HA-CNT.

졸 증착법이 효과적인 HA 코팅방법임을 확인하였다. 한편, Fig. 6(b)의 HA-CNT 복합 코팅층에 대한 XRD 결과로부터는 CNT에 해당되는 피크를 검출할 수 없었는데, 이는 복합 코팅층의 XRD 피크들의 강도가 전반적으로 약해서 소량 첨가된 CNT의 피크를 정확하게 구분할 수 없었기 때문으로 생각된다.

금속 임플란트 표면에 HA 및 HA-CNT를 코팅했을 경우, 임플란트와 코팅층간의 밀착력은 임플란트의 수명 측면에서 매우 중요하며, 따라서 인장 실험을 통해 평가한 코팅층의 부착강도를 Table 1에 나타냈다. 순수한 HA 코팅층과 HA-CNT 복합 코팅층의 부착강도는 각각 28.5 ± 1.7 MPa, 27.3 ± 1.0 MPa로서 기존의 플라즈마 스프레이법에 의해 제조된 코팅층에 필적하는 우수한 부착강도를 나타냈다.²⁶⁾ 또한 CNT 첨가 유무에 관계없이 두 코팅층은 유사한 부착강도를 가져 CNT 첨가가 코팅층과 기판간의 밀착력에는 큰 영향을 미치지 않았다. 코팅층에 첨가된 CNT가 기계적 물성에 미치는 영향을 조사하기 위해 코팅층에 대한 nanoindentation 시험을 실시하였다. Fig. 7은 HA, HA-CNT 복합코팅층에 대한 압입 시험 결과로부터 얻은 하중-압입 깊이 곡선을 나타낸 것이다. HA 코팅층

Table 1. Adhesion Strength of the Coatings Deposited on Ti Plate

Coating	Adhesion strength (MPa)
HA	28.5 ± 1.7
HA-3 wt%CNT	27.3 ± 1.0

Table 2. Values of Hardness and Elastic Modulus of the Coatings

	HA	HA-CNT
Hardness (GPa)	6.81 ± 0.20	8.46 ± 0.31
Elastic modulus (GPa)	121.72 ± 4.13	136.17 ± 3.75

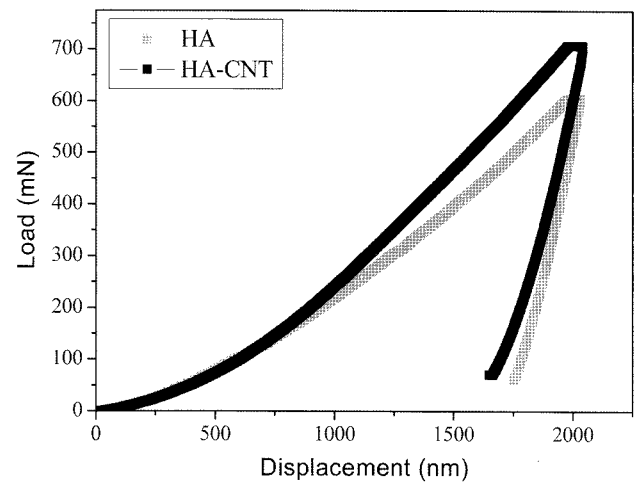


Fig. 7. Typical load-displacement curves in nanoindentation tests of the HA and HA-CNT coating.

보다 CNT가 첨가된 복합 코팅층의 경우, 동일한 압입 깊에서 더 큰 하중이 필요하였는데, 이는 CNT가 HA에 복합화됨에 따라 경도와 탄성계수가 향상되었음을 의미한다. 상기 곡선으로부터 얻은 코팅층의 경도와 탄성계수 값을 Table 2에 나타냈다. CNT가 3 wt% 첨가됨에 따라 경도는 6.81 GPa에서 8.46 GPa로 약 25% 향상되었으며, 탄성계수는 121.72 GPa에서 136.17 GPa로 약 12% 향상되었다. CNT는 가장 강성(stiffness)이 높은 물질 중의 하나로 알려져 있으며,¹¹⁾ HA 기지에 균일하게 분산된 CNT가 코팅층을 효과적으로 강화시킨 것으로 추정된다. 또한 본 연구에서 제조된 HA 및 HA-CNT 복합코팅층의 경도와 탄성계수는 기존에 보고된 스퍼터링에 의해 제조된 HA 코팅층(경도: 5.1 GPa, 탄성계수: 95.9 GPa),²⁷⁾ 플라즈마 스프레이에 의한 HA 코팅층(탄성계수: 24.1 GPa),²⁸⁾ 벌크 HA(경도: 6.19 GPa, 탄성계수: 125 GPa)²⁹⁾ 보다 우수한 수치를 나타냈으며, 재료내의 기공이나 치밀도가 기계적 물성에 가장 큰 영향을 미치는 인자들임을 고려할 때, 에어로졸 증착법이 치밀하고 견직한 HA-CNT 복합 코팅층 제조에 성공적으로 사용되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

에어로졸 증착법을 사용하여 티타늄 기관 위에 CNT가 강화재로서 3 wt% 첨가된 HA-CNT 복합 코팅층을 성공적으로 제조하였다. 응집되기 쉬운 CNT들을 고르게 분산시키기 위해 강산을 이용하여 CNT 표면을 처리한 후 HA 분말과 혼합함으로써 HA-CNT 혼합 분말을 준비하였고, 이를 사용하여 기관과의 분리 없이 건전하면서도 치밀한 HA-CNT 복합 코팅층을 제조하였다. SEM, EDS, TEM 분석을 통해 복합 코팅층내의 CNT가 존재함을 확인하였으며, 티타늄 기관과의 부착강도 측정 결과, 약 27 MPa의 우수한 수치를 보였다. Nanoindentation 시험으로부터 측정된 HA-CNT 복합 코팅층의 경도와 탄성계수는 각각 8.46 GPa, 136.17 GPa으로서 CNT가 첨가되지 않은 HA 코팅층과 비교할 때, 각각 25%, 12% 높은 수치를 나타내어 CNT 첨가가 HA 코팅층의 기계적 물성을 두드러지게 향상시켰음을 확인하였으며, 따라서 큰 하중아 걸리는 다양한 임플란트 표면 코팅을 위한 소재로서 본 연구에서 개발한 HA-CNT 복합 코팅층이 성공적으로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgment

본 연구는 지식경제부의 21세기 프론티어기술개발사업의 일환인 '차세대소재성형기술개발사업단'의 연구비 지원으로 수행되었습니다

REFERENCES

1. M. Jarcho, "Calcium Phosphate Ceramics as Hard Tissue Prosthetics," *Clin. Orthop. Rel. Res.*, **157** 259-78 (1981).
2. L. L. Hench, "Bioceramics: From Concept to Clinic," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [7] 1487-510 (1991).
3. Y. C. Tsui, C. Doyle, and T. W. Clyne, "Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings on Titanium Substrates. Part I: Mechanical Properties and Residual Stress Levels," *Biomaterials*, **19** 2015-29 (1998).
4. H. Liang, B. Shi, A. Fairchild, and T. Cale, "Applications of Plasma Coatings in Artificial Joints: an Overview," *Vacuum*, **73** 317-26 (2004).
5. W. Bonfield, "Composites for Bone Replacement," *J. Biomed. Eng.*, **10** 522-26 (1988).
6. L. Fu, K. A. Khor, and J. P. Lim, "Effects of Ytria-Stabilized Zirconia on Plasma-Sprayed Hydroxyapatite/Ytria-Stabilized Zirconia Composite Coatings," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [4] 800-06 (2002).
7. Z. Evis and R. H. Doremus, "Coatings of Hydroxyapatite-Nanosize Alpha Alumina Composites on Ti-6Al-4V," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **59** [29-30] 3824-27 (2005).
8. S. Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, **354** 56-8 (1991).
9. A. Peigney, "Composite Materials: Tougher Ceramics with Nanotubes," *Nat. Mater.*, **2** 15-6 (2003).
10. M. S. Dresselhaus and H. Dai, "Carbon Nanotubes: Continued Innovations and Challenges," *MRS Bull.*, **29** [4] 237-39 (2004).
11. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, "Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotube," *Nature*, **381** 678-80 (1996).
12. J. P. Salvetat, J. M. Bonard, and N. H. Thomson, "Mechanical Properties of Carbon Nanotubes," *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Proc.*, **63** [3] 255-60 (1999).
13. W. A. Curtin and B. W. Sheldon, "CNT-Reinforced Ceramics and Metals," *Mater. Today*, **7** [11] 44-49 (2004).
14. G. D. Zhan, J. D. Kuntz, J. Wan, and A. K. Mukherjee, "Single-Wall Carbon Nanotubes as Attractive Toughening Agents in Alumina-Based Nanocomposites," *Nat. Mater.*, **2** [1] 38-42 (2003).
15. J. Chlopek, B. Czajkowska, B. Szaraniec, E. Frackowiak, K. Szostak, and F. Beguin, "In Vitro Studies of Carbon Nanotubes Biocompatibility," *Carbon*, **44** [6] 1106-11 (2006).
16. L. P. Zanello, B. Zhao, H. Hu, and R. C. Haddon, "Bone Cell Proliferation on Carbon Nanotubes," *Nano Lett.*, **6** [3] 562-67 (2006).
17. K. Balani, R. Anderson, T. Laha, M. Andara, J. Tercero, E. Crumpler, and A. Agarwal, "Plasma-Sprayed Carbon Nanotube Reinforced Hydroxyapatite Coatings and Their Interaction with Human Osteoblasts In Vitro," *Biomaterials*, **28** [4] 618-624 (2007).
18. C. Kaya, I. Singh, and A. R. Boccaccini, "Multi-walled Carbon Nanotube-Reinforced Hydroxyapatite Layers of Ti6Al4V Medical Implants by Electrophoretic Deposition (EPD)," *Adv. Eng. Mater.*, **10** [1-2] 131-38 (2008).
19. L. Sun, C. C. Berndt, K. A. Gross, and A. Kucuk, "Material Fundamentals and Clinical Performance of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings: A Review," *J. Biomed. Mater. Res.*, **B58** 570-92 (2001).
20. B. D. Hahn, D. S. Park, J. J. Choi, W. H. Yoon, J. Ryu, and D. Y. Kim, "Effects of Zr/Ti Ratio and Post-Annealing Temperature on the Electrical Properties of PZT Thick Films Fabricated by Aerosol Deposition," *J. Mater. Res.*, **23** 226-35 (2008).
21. J. Ryu, D. S. Park, B. D. Hahn, J. J. Choi, W. H. Yoon, K. Y. Kim, and H. S. Yun, "Photocatalytic TiO₂ Thin Films by Aerosol-Deposition: From Micron-sized Particles to Nano-grained Thin Film at Room Temperature," *Appl. Catal.*, **B** **83** 1-7 (2008).
22. M. S. P. Shaffer, X. Fan, and A. H. Windle, "Dispersion and Packing of Carbon Nanotubes," *Carbon*, **36** [11] 1603-12 (1998).
23. A. Wernnerberg, "The Importance of Surface Roughness for Implant Incorporation," *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, **38** 657-62 (1998).
24. D. Buser, R. K. Schenk, S. Steinemann, J. P. Fiorellini, C. H. Fox, H. Stich, "Influence of Surface Characteristics on Bone Integration of Titanium Implants: A Histomorphometric Study in Miniature Pigs," *J. Biomed. Mater. Res.*, **25** 889-902 (1991).

25. B. D. Hahn, K. H. Ko, D. S. Park, J. J. Choi, W. H. Yoon, C. Park, and D. Y. Kim, "Effect of Post-Annealing on the Microstructure and Electrical Properties of PMN-PZT Films Prepared by Aerosol Deposition Process(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** 106-13 (2006).
26. Y. Yang and J. L. Ong, "Bond Strength, Compositional, and Structural Properties of Hydroxyapatite Coating on Ti, ZrO₂-coated Ti, and TPS-coated Ti substrate," *J. Biomed. Mater. Res.*, **64A** 509-16 (2003).
27. A. Rabiei, B. Thomas, C. Jin, R. Narayan, J. Cuomo, Y. Yang, and J. L. Ong, "A Study on Functionally Graded HA Coatings Processed Using Ion Beam Assisted Deposition with In Situ Heat Treatment," *Surf. Coat. Tech.*, **200** 6111-116 (2006).
28. Y. C. Yang, E. Chang, and S. Y. Lee, "Mechanical Properties and Young's Modulus of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coating on Ti Substrate in Simulated Body Fluid," *J. Biomed. Mater. Res.*, **67A** 886-99 (2003).
29. R. R. Kumar and M. Wang, "Modulus and Hardness Evaluations of Sintered Bioceramic Powders and Functionally Graded Bioactive Composites by Nano-indentation Technique," *Mater. Sci. Eng.*, **A338** 230-36 (2002).