

생체 유리와 소다 유리침투에 따른 알루미나 세라믹의 굴곡 강도 및 PBS에서의 표면 생성물 연구

유 재 양
사랑치과기공소

Bending strength of alumina coated with bioglass and soda lime glass and the precipitation on the surface of coated alumina in PBS

Jae-Yang Yuu
Sarang dental laboratory

[Abstract]

Titanium and its alloys are widely used as dental implants materials because of their excellent mechanical properties. However, the alumina and zirconia ceramics are preferred to use as the substitute of Ti implants because there is a problems in esthetics and biocompatibility in Ti implant. The the glass infiltrated alumina ceramics are studied to increase the toughness and biocompatibility.

The 45S5 and soda-lime glass powder was mixed with ethanol at ratio of 1:1 and brushed on the surface of alumina. Then it was heat treated in the electric furnace at 1400°C from 30 min. to 5 hours. The glass powder was controlled from 200 to 350 μ m using ball milling. After heat treatment, the glass infiltrated specimen was tested in universal testing machine to measure the bending strength. The surface microstructure of each specimen was observed with SEM. The biocompatibility of 45S5 and soda-lime glass coated alumina was investigated using PBS at 36.5°C incubator. The specimen was immersed in PBS for 3, 5, 7, 10 days. After that, the surface morphology was investigated with SEM.

As the results of experiment, the 45S5 bioglass infiltrated alumina show the increase of bending strength according to the increasing of heat treatment time from 30 min. to 5 hours at 1400°C Finally the 1370N bending strength of alumina increased to 1958N at 5 hours heat treatment, which shows 1.4 times higher.

In contrast to this, the soda lime glass infiltrated alumina ceramics shows the convex curve according to heat treatment time. Thus it shows maximum bending strength of 1820N at 1 hour heat treatment of 1400°C It gives 1.3 times higher. However, the bending strength of soda lime glass infiltrated alumina is decreasing with increasing heat treatment time after 1 hour.

The precipitation on the surface of 45S5 glass infiltrated alumina was revealed as a sodium phosphate ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{24}\text{H}_2\text{O}$) and the amount of precipitation is increasing with increasing of immersion time in PBS. In contrast to this, there is no precipitation are observed on the surface of soda lime glass infiltrated alumina. This implies that 45S5 glass infiltrated alumina brings more biocompatible when it is implanted in human body.

○Key word : alumina, biocompatible, bioglass, PBS, phosphate, soda

교신저자	성명	유 재 양	전화	011-683-2804	E-mail	yjy2002kr@hanmail.net
	주소	전라북도 남원시 쌍교동 143번지, 사랑치과기공소				

I. 서론

치과용 임플란트 재료로 Ti 또는 Ti 합금이 사용되고 있다(Feng et al. 1999). 그러나 Ti 금속의 생체 친화성 문제 때문에 Ti 금속표면에 세포 부착 능력 또는 hydroxyapatite(HA) 생성 능력을 향상시키기 위하여 표면에 요철을 만든다거나, 아니면 세포 친화성이 뛰어난 HA를 여러 방법으로 코팅하는 기술을 발전 시켜왔다(Kim et al., 1998, Manley et al. 1993).

그러나 금속과 HA 간의 접합력의 약화 또는 코팅 HA 재료의 생체 내 용해 문제 등이 해결하여야 할 문제로 남게 되었다. 이러한 근본적인 문제점을 해결하기 위하여 Ti 금속 대신에 최근에는 지르코니아 세라믹을 사용하게 되었고, 지르코니아 이외에 알루미늄, 지르코니아 강화 알루미늄 등이 새로운 치과용 임플란트 재료로 연구되고 있다.

특히, 알루미늄은 상용화가 많이 되어 있고, 투명도나 이론밀도까지 소결이 가능한 재료로서 각광 받고 있다. 또한 알루미늄에 HA를 코팅하는 연구가 있었다(Kim et al. 1995). 이러한 세라믹 재료의 심미성, 생체 친화성, 높은 탄성률 등의 강점에도 불구하고 파괴인성이 낮고, 금속과 비슷하게 표면 세포 부착 능력이 떨어지는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 세라믹 표면에 유

리를 침투시켜서 인성을 증가 시키는 연구가 여러 연구자에 의해 진행되어 왔다(Balakrishnan et al., 2007., Chu et al., 2007).

따라서 본 연구에서는 알루미늄 세라믹의 표면에 유리 성분을 침적시켜 굴곡강도와 PBS에서의 표면 생체친화성 정도를 조사하였다.

II. 실험방법

1. 시편 제작

봉상 알루미늄 (직경 6mm)를 40mm로 절단한 다음, 800번, 2000번의 연마지를 사용하여 절단 표면을 연마한 후, 폴리에틸렌 병에 에탄올 (Merk, 99.8%)을 30ml 넣고 초음파 세척하였고, 50℃ 건조기에서 1일 동안 건조하였다. 이렇게 건조한 시편을 생체 활성유리 분말(45S5)와 소다 유리 분말을 에탄올과 1:1의 비율로 혼합한 후, 붓을 사용하여 알루미늄 표면위에 골고루 분산되도록 바른 다음, 1400℃에서 30분, 1시간, 2시간, 5시간 열처리하였다. 열처리한 시편의 표면 균질성을 유지하기 위하여 표면을 2000번 연마지로 최종 연마하였다.

이때 사용된 45S5 생체 활성 유리 와 소다 유리의 화학 조성은 다음 Table 1과 같다.

Table 1. The chemical compositions of 45S5 bio glass and soda-lime glass(SL)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	remarks
45S5	46.1		24.5	26.9		2.6	mol %
SL	73	2	14	7	4		wt %

굴곡 강도는 각각 5개의 시편에서 만능 인장 시험기를 사용하여 10,000N의 load cell 하에서 측정하였으며, 시험속도는 0.5mm/min로 하였다. 한편 주사전자현미경을 이용하여 15KV의 가속전압에서 알루미늄 와 유리 코팅한 알루미늄의 표면을 관찰하였으며, SEM 조직 사진으로부터 알루미늄 입자의 크기를 측정하였다.

또한 PBS(Phosphate buffer saline solution)용액에

서 각각의 시편 표면에서 생성되는 침적물을 관찰하기 위하여, 각각의 시편을 폴리 스티렌 병속에 넣은 후, 30ml의 PBS를 부어 넣었다. 그런 다음 증발을 방지하기 위하여 밀봉을 하고, 36.5℃의 온도로 맞춘 인큐베이터 안에 넣고 3일, 5일, 7일, 10일간 후에 각각의 인큐베이터 안에서 시편을 꺼낸 후, 증류수를 잘 씻고 건조 시켰다. 각 시편 표면을 SEM과 XRD로 분석하여 생성물을 확인하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

이용하여 ASTM standard E112의 방법에 따라서 입자의 크기를 결정 하였다.

1. 알루미나 세라믹의 입자크기

그 결과는 Table 2와 Fig. 1과 같다.

알루미나의 표면을 SEM으로 조사하고 그 조직 사진을

Table 2. The grain sizes of as received alumina

specimen	1	2	3	4	5	ave.
1	8.22	10.09	7.60	7.60	8.22	8.34
2	6.65	7.15	7.15	6.25	7.15	6.87
3	7.15	8.35	8.35	8.35	8.35	8.11
Total ave.						7.8

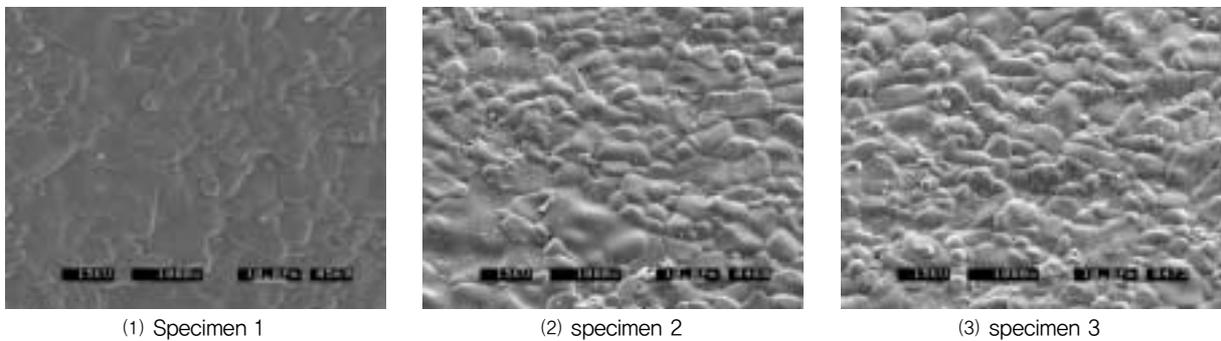


Fig. 1. SEM microstructure of the surface of alumina

Table 2와 Fig. 1에서 알 수 있듯이 평균 입자의 크기가 7.8 μ m로 입자가 여러 형태로 존재함을 알 수 있다. 한편 시편의 조직사진을 자세하게 관찰하여 보면, 표면에 일정한 등고선상이 존재하는데, 이는 알루미나 입자의 생성과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다. 다시 말하면 화학적 방법으로 입자들이 한층 한층 생성되고, 이 입자들의 크기를 조절하기 위하여 불 밀링하는 경우, 입자 표면에서 등고선 식으로 나타나게 될 것으로 판단된다.

2. 생체 활성유리와 소다 유리 코팅에 따른 알루미나 의 굴곡 강도 변화

생체 활성 유리인 45S5와 소다유리를 알루미나 시편위에 1400 $^{\circ}$ C에서 30분, 1시간, 2시간, 5시간 코팅한 후, 각각 5개의 시편을 굴곡 강도 시험한 결과는 다음 Table 3과 Fig. 2와 같다.

Table 3. Bending strength of 45S5 glass and SL glass coated alumina(N)

specimen	30min.	1 hour	2 hours	5 hours
45S5 coating	1276	1080	1935	1959
SL coating	1021	1820	1619	1435

*Bending strength of pure alumina is 1370N

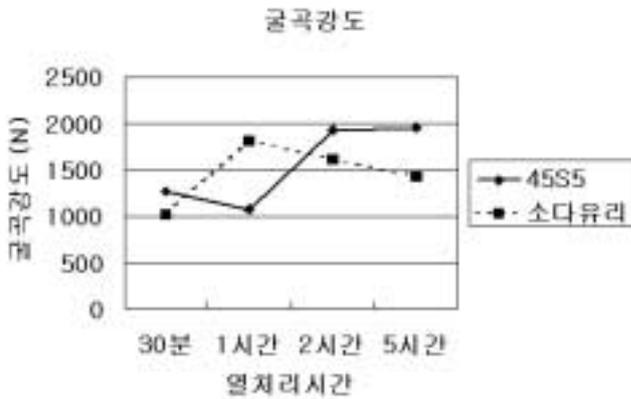


Fig. 2. Bending strength changes with different heat treatment time at 1400°C

Fig. 2에서 알 수 있듯이 45S5 생체 유리로 알루미늄을 코팅한 경우 30분, 1시간 열처리 까지는 본래의 강도 (1370N) 보다 떨어지는 경향을 보이다가 2시간, 5시간에서는 급격한 굴곡 강도의 향상을 가져왔다. 이는 초기에 알루미늄과 45S5 유리와의 열팽창계수 차이에 의한 차이로 생각되고 있고, 2시간, 5시간에서의 굴곡 강도 증가는 유리가 표면의 알루미늄 입자 사이에 침투하여 입자사이의 생겨난 기공들을 없애주어서 강도가 증가한 것으로 생각된다. 이러한 현상은 45S5를 알루미늄 표면에 5시간 침투시킨 시편의 표면 SEM 사진을 보면 잘 나타나 있다 (Fig. 3).

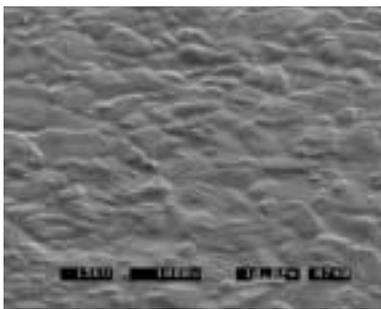
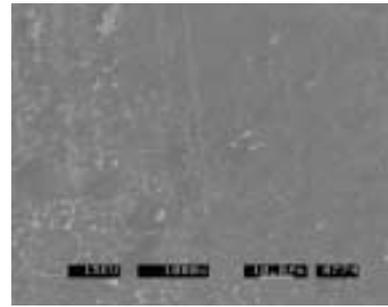
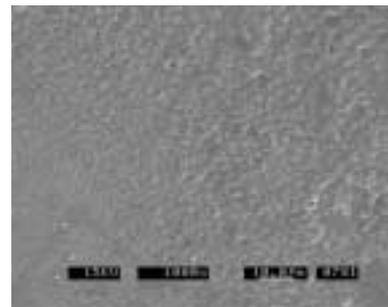


Fig. 3. SEM microstructure of 45S5 glass coated alumina after 5 hours heat treatment at 1400°C

Fig. 3에서와 같이 5시간 열처리 후에는 거의 모든 유리 성분이 알루미늄 입자사이를 침투하여 표면의 결함을 최소화시킴으로써 굴곡 강도를 증가 시키는 것으로 생각할 수 있다. 반면 30분과 1시간에서의 열처리한 알루미늄의 표면 사진을 보면 Fig. 4와 같다.



(a) 45S5 glass coating(30 min.)



(b) 45S5 glass coating(1 hour)

Fig. 4. SEM microstructures of 45S5 glass coated alumina after heat treatment

Fig. 4에서 알 수 있듯이, 30분에서 1시간 열처리 때까지는 45S5유리가 아직 녹아 들어가지 않고 표면에 달라 붙어 있는 형태를 보여 주고 있다. 따라서 알루미늄 입자 사이의 결합과 기공에 아직 충분하게 침투하지 않았다고 판단되며, 굴곡강도에 크게 영향을 미치지 못한 것으로 생각된다. 한편 소다 유리로 코팅한 시편의 경우 Fig. 2에서와 같이 30분 열처리 시에는 강도가 하락하였으나, 1시간 열처리 때는 크게 증가한 결과를 볼 수 있다. 이는 30분 열처리 알루미늄 표면의 소다 유리가 충분하게 녹아들지 않고, 기지 조직인 알루미늄과 소다 유리사이의 열팽창 계수 차이의 효과에 의하여 강도가 저하한 것으로 판단된다.

한편 30분 소다유리로 코팅하고 열처리한 알루미늄 시편의 표면은 Fig. 5와 같다.

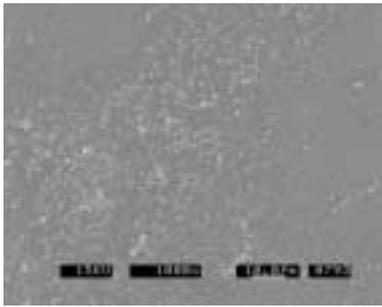


Fig. 5. SEM microstructure of SL glass coated alumina after 30min, heat treatment at 1400°C

Fig. 5에서와 같이 소다 유리가 녹기 시작하면서 표면을 덮는 현상을 보이고 있다. 이는 45S5 유리 코팅에서 설명한 것과 같이 표면 결함과 기공에 까지 충분히 침투하지 못하고 표면만 덮고 있으며, 이로 인하여 지지 조직인 알루미나와 소다유리 사이의 열팽창계수의 차이에 의하여 강도가 떨어지는 결과를 낳았다고 판단된다. 한편 굴곡강도가 매우 증가한 1시간 열처리 때의 알루미나 표면 SEM 사진을 보면 Fig. 6과 같다.

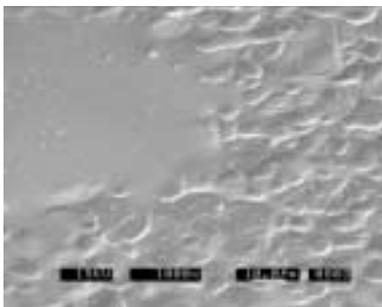


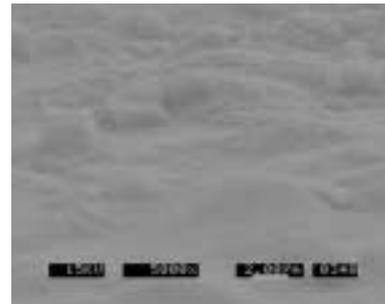
Fig. 6. SEM microstructure of SL glass coated alumina after 1 hour heat treatment at 1400°C

Fig. 6에서 알 수 있듯이 소다 유리가 충분히 녹아 침투한 것을 알 수 있고, 표면에 소다 유리로 충분히 침투된 입자를 발견할 수 있다. 따라서 45S5에서와 같이 충분히 녹은 유리의 침투는 입자사이의 결함과 기공을 소거해주고, 그로 인하여 강도가 증가한다고 생각할 수 있다. 그러나 소다 유리에서는 2시간, 5시간 열처리 시 굴곡강도가 저하하는 현상을 Fig. 2에서 보여주고 있다. 이는 표면에 침투한 소다유리의 침투 깊이가 늘어나게 되고, 그에 따라서 알루미나 지지 조직과 침투 소다 유리사이의 열팽창계수 차이에 의한 내부 인장 응력 때문에 일어나는 현상으로 생각되고 있다. 이에 대한 연구는 추후로 더욱

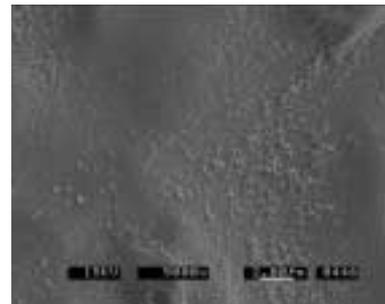
진행 되어야 할 것이다.

3. PBS 용액에서의 표면 생성물

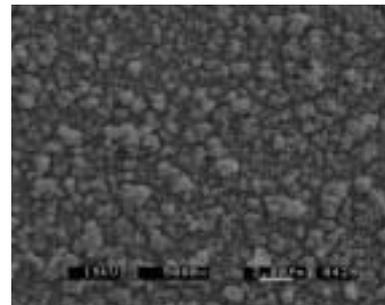
45S5유리 코팅 알루미나와 소다유리 코팅 알루미나의 phosphate buffer saline solution(PBS)에서 생성된 표면의 생성물을 알아보기 위하여 각각의 시편을 30ml의



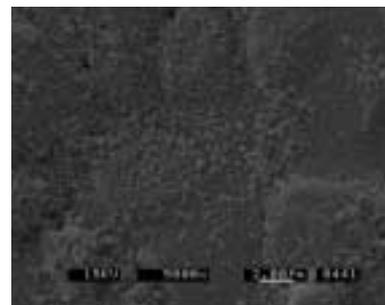
(a) 45S5 coated alumina(3 days PBS)



(b) 45S5 coated alumina(5 days PBS)



(c) 45S5 coated alumina(7 days PBS)

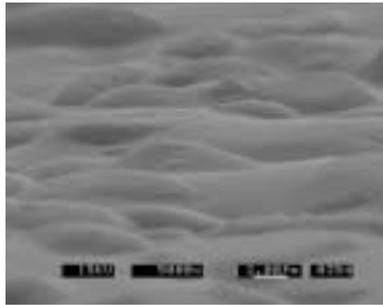


(d) 45S5 coated alumina(10 days PBS)

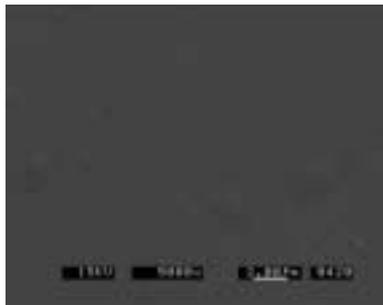
Fig. 7. Precipitation on the surface of 45S5 glass coated alumina, which was immersed in PBS for 3, 5, 7, 10 days

PBS에 넣고 36.5°C의 인큐베이터에서 3일, 5일 7일 10일간 유지한 후, 꺼내어 표면 생성물을 SEM, XRD로 조사하였다.

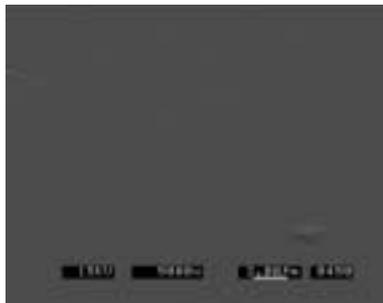
각각의 시편 표면의 SEM 사진을 Fig. 7과 8을 나타내었다.



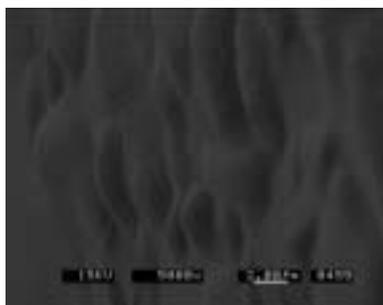
(a) Soda lime glass coating(3 days PBS)



(b) Soda lime glass coating(5 days PBS)



(c) Soda lime glass coating(7 days PBS)



(d) Soda lime glass coating(10 days PBS)

Fig. 8. Surface morphology of soda-lime glass coated alumina, which was immersed in PBS for 3, 5, 7, 10 days

Fig. 7에서 알 수 있듯이, 45S5 생체 유리로 코팅한 알루미늄 시편을 PBS 36.5°C의 용액에 침적 시킨 후, 3일부터 표면에 작은 입자들이 생성된 것이 발견되고 있으며, 5일 침적 후에는 뚜렷하게 생성물들을 관찰 할 수 있다. 한편 7일 침적 시에는 표면에 매우 뚜렷한 입자 생성물들을 발견할 수 있으며, 10일에서도 비슷한 양상을 보이고 있다.

이러한 현상은 이승우 등이 발표한 Ti 합금 표면에 생성된 Apatite의 모양과 비슷함을 알 수 있다(이승우 등, 2005). 이 표면 생성물은 Sodium phosphate로 XRD 분석으로 확인되었고(Fig. 9 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) PBS의 화학 성분으로 이루어 본 생성물은 유효한 것으로 판단된다.

한편 PBS는 1 Mol $\text{Na}_2(\text{OH})_4$ 80.2ml에 1Mol KH_2PO_4 19.8ml를 첨가하여 만든 것으로 주로 Na 이온과 PO_4 이온이 존재한다. 이와 같이 45S5 생체 유리로 코팅한 알루미늄 시편에서는 PBS 용액에서 표면 생성물 쉽게 생성되는 것이 발견되는 것으로 보아, 본 시편을 인체 삽입할 시 생체 활성이 떨어날 것으로 판단된다.

반면 Fig. 8에서는 소다 유리로 코팅한 알루미늄 시편의 PBS 침적 시 표면에 나타나는 생성물을 관찰 하였으나, 10일까지도 표면에는 어떤 생성물도 검출되지 않았다. 따라서 소다유리로 표면 처리한 알루미늄 시편은 생체 활성이 떨어 질것으로 생각된다.

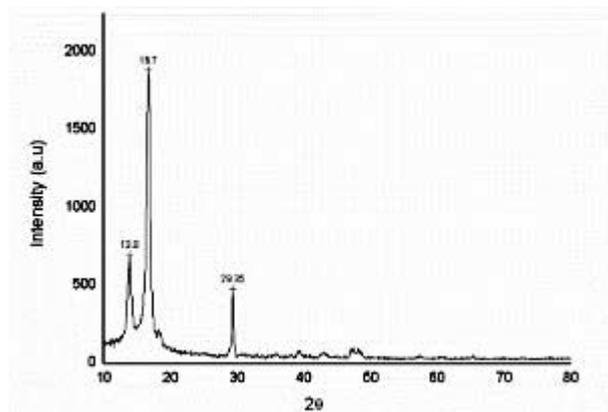


Fig. 9. XRD pattern of 45S5 coated alumina(10 days PBS)

IV. 결 론

1. 45S5 생체 유리로 코팅한 알루미나는 1400℃에서 2 시간 이상 열처리한 경우, 굴곡강도가 코팅처리하지 않은 알루미나에 비하여 1.4배 증가함을 알 수 있다. 또한 PBS 용액에서 매우 많은 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 생성물을 표면에 만들었으며, 따라서 생체 친화성이 좋을 것을 판단된다.
2. 소다유리로 코팅한 알루미나를 1400℃에서 열처리한 경우는 1시간 열처리 시 최대 강도를 보이고 있으며, 약 1.3배의 강도증가를 가져왔다. 그러나 1시간 이상 열처리한 경우는 강도저하를 초래하였다. 한편 PBS 용액에 침적한 경우 표면에 어떤 생성물도 만들지 않았으며, 따라서 생체 친화성이 좋지 않다고 생각할 수 있다.

참 고 문 헌

- 이승우, 김윤중, 최재우, 박중근, 김원수, 김택남. Ti과 Ti 합금의 SBF에서 Apatite 형성 관찰과 부식 거동 테스트. 한국재료학회지, 15, 10, 671-677, 2005.
- Balakrishnan A, Chu MC, Panigrahi BB, Yoon KJ, Kim JC, Lee BC, Kim TN, Cho SJ. "Surface strengthening of Zirconia toughened alumina (ZTA) using glass infiltration technique. Solid State Phenomena, 124-126, 695-698, 2007.
- Chu MC, Panigrahi BB, Balakrishnan A, Cho S.J, Yoon KJ, Kim TN, Lee KH. "Strengthening of alumina by a low thermal expansion glass at surface. Materials Science and Engineering A, 452-453, 110-115, 2007.
- Manley MT, Geesink RGT, Manley MT. Hydroxyapatite coating in orthopaedic surgery. Raven press, New York, 1, 1993.
- Feng QL, Wang H, Cui FZ. Controlled crystal growth of calcium phosphate on titanium surface by NaOH-treatment. J Crystal Growth, 200, 550-557, 1999.
- Kim TN, Feng QL, Luo ZS, Cui FZ, Kim JO. Highly adhesive hydroxyapatite coating on alumina substrates prepared by ion-beam assisted deposition. Surface and Coating Technology, 99, 20-23, 1998.
- Kim TN, Kim JO, Cho SJ. The intermediate glass study in hydroxyapatite and alumina bonding. J Nat Sci, in Paichai Univ, 8, 47, 1995.
- Yasuda K, Udoh K, Hisatsune K, Ohta M. Structural changes induced by ageing in commercial dental gold alloys containing palladium. Dental Materials Journal, 2: 48, 1983.
- Wataha JC. Biocompatibility of dental casting alloys. J Prosthet Dent, 83: 223, 2000.