2007년도 한국표면공학회 추계학술대회 초록집

생체용 Ti-30Ta-xNb 합금의 HA/Ti 복합코팅의 영향
Effect of multi-layered HA/Ti coating on biological Ti-30Ta-xNb alloys

정용훈*, 최한철, 고영무
조선대학교 치과대학 치과재료학교실, BK21

초 록 : 기존에 있는 Ti 합금의 여러 가지 단점을 보완하기 위해 골과의 탄성계수 차이를 줄이고 독성이 없는 Ta, Nb와 같은 β형 안정화 원소를 Ti 와 합금하여 Ti-30Ta-(3~15wt%)Nb 합금을 제조하여 RF-magnetron sputter를 이용하여 Ti/HA 복합코팅을 하여 코팅된 합금의 전기화학적 특성을 조사하였다.

1. 서 론

Ti 합금은 생체 적합성이 뛰어나고 우수한 내식성, 피로특성 및 비강도를 가 고 있어 치과용 임플란트를 비롯하여 각종 생체재료로 널리 이용되어 왔다. 현재 생체용 금속재료로 많이 쓰이는 재료로는 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금 등이 있 만, Cp-Ti는 기계적 성질이 부족하고 Ti-Al-4V 합금은 Al이 알쯔하이머를 유발하고 V이 세포독성이 유발될 수 있다고 보고되었다. 또한 이러한 합금은 골과의 탄성계수 차이에 의해 응력차폐현상(stress shielding)을 일으킨다는 문제점이 있다. 이러한 이유로 골과의 탄성계수 차이를 줄일 수 있는 Mo, Ta, Nb 같은 β형 안정화 원소를 첨가한 β형 Ti 합금 개발에 연구가 집중되고 있다. 일반적으로 Ti 합금이 대기 중에 노출되면 TiO_2 산화막을 형성하여 내식성을 향상시키나, 표면에 생성된 TiO_2 산화막은 두께가 얇고 파괴되는 경향이 있어 결국 생체재료로서의 기능을 상실하는 경우가 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 합금의 표면 개질처리를 함으로써 이온의 용출을 억제하고 생체적합성을 개선하는 효과가 있다. HA(hydroxyapatite)는 뼈와 mineral 구조가 비슷하여 치과나 외과적 응용에 있어 골융합이 잘되어 금속표면에 증착하였을 때 우수한 효과를 발휘한다. 하 만 HA를 금속표면에 증착하여 생체재료로 이용하였을 때 뼈와 HA 코팅막 사이의 접착력은 우수하 만, 금속기질과 HA 사이에는 선팽창율과 탄성율의 차이로 접착력이 떨어져서, 시간이 날수록 HA 코팅막이 벗겨 거나 HA를 뼈가 흡수하여 코팅의 효과를 발휘하 못하는 경우가 있다

본 실험에서는 이런 단점을 보완하기 위해 HA/Ti 복합층을 코팅하는 방법으로써, 제조된 Ti-30Ta-(3~15wt%)Nb 합금에 magentron sputter를 이용하여 Ti 합금 기질에 Ti를 증착한 후, 차츰 Ti의 sputtering 강도를 줄이면서 HA의 sputtering 강도를 늘려가는 방법으로 기질, Ti 코팅층, Ti/HA 복합 코팅층, HA 코팅층 순서로 다중코팅층을 형성하였다.

2. 본 론

본 연구에서는 β 형 Ti 합금을 갖도록 Ti에 Ta 및 Nb 원소를 첨가하여 강도가 높고 탄성계수가 낮은 합금을 제조하고 Ti 및 HA를 코팅하여, 뼈와 가장 가까운 물성을 가 는 합금을 제조한 뒤 골과의 친화성을 높이기 위함에 목적이 있다. 먼저 Ti-30Ta-xNb 삼원계 합금을 제조하기 위해 Ta의 조성을 30 wt%, Nb 원소를 3, 7, 10 및 15 wt%로 칭량하여 수냉동(Cu) 하스(Hearth)에 장입하고, 10^{-3} torr의 진공분위기에서 정제된 Ar 가스를 챔버에 충전하여 챔버내의 분위기를 조정하였다. 그 후 합금의 균일한 용해를 위하여 텅스텐 전극봉을 이용하여 6회 이상 반복 용해 하였다. 제조된 시편은 1000℃ 온도 Ar 분위기에서 24시간 동안 유 하여 합금의 균질화 처리를 하였다. 열처리된 시편은 Keller's solustion에서 에칭하여 SEM을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 시편의 결정구조는 XRD를 사용하였으며 스캔범위는 20 ~ 90도의 2□ 구간을 분석하였다. Ti 및 HA 코팅은 RF, DC-Magnetron sputtering system을 사용하였다. 코팅막을 형성하기 위해 초고순도 Ar 이 사용되었다. Ti/HA 복합층을 형성하기 위해 먼저, 합금 기질에 Ti를 DC-magnetron sputter를 이용하여 100W의 파워로 Ar의 혼합가스의 양을 40sccm으로 유 한 후 40분 동안 증착하였다. 그 후 Ti와 HA의 혼합층을 형성하기 위해, Ti의 파워를 50W로 줄이고, RF-Magnetron sputter를 이용하여 HA를 40W의 파워로 30분 동안 동시에 sputtering 하였다. 마 막으로 Ti의 파워를 완전히 없앤 후 HA를 40W의 파워로 1시간 동안 증착하였다. 증착 시 온도는 150℃로 하였다. 모든 증착을 마친 후 HA 코팅층의 결정화를 위해 전기로를 이용하여 550℃의 온도에서 1시간 동안 열처리 하였다. 박막의 코팅층을 평가하기 위해 Ti 증착한 샘플, Ti/HA 복합증착한 샘플로 나누어 XRD로 형성된 박막의 상을 확인하였고 EDX로 성분을 분석하였다. SEM으로 박막의 표면 형상과 절단면을 관찰하였다. 합금의 부식특성을 알아보기 위하여 전기화학적인 방법(PARSTAT 2273, EG&G, USA)을 이용하였으며 -1500㎷ ~ 2000㎷ 까 동전위 분극시험(potentiodynamic test)을 행하였고, 10 mHz ~ 100 kHz 까 의 주파수 범위로 하여 A.C. 임피던스 측정(A. C. Impedance test)을 행하였다. 실험에 사용된 전해질 용액은 36.5±1℃로 일정하게 유 된 생리식염수(0.9% NaCl)를 사용하였으며 용존산소를 제거하기 위해 실험 시작 30분 전부터 Ar 가스를 유입하여 실험이 끝날 때까 유 시켜 주었다. 각 시편은 FE-SEM을 사용하여 표면을 관찰하였다.

3. 결 론

생체용 Ti-30Ta-xNb 합금에 HA/Ti 복합코팅을 한 결과, 코팅하지 않거나 HA만 코팅한 샘플에 비해 더 좋은 부식안정성을 나타냄으로 생체재료의 우수한 코팅방법임을 알 수 있었다.

감 사 의 글

본 연구는 조선대학교 치과대학 BK21 지원으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

[1] Niinomi M. "Mechanical properties of biomedical titanium alloys", *Materials Sci Eng A 243:231-236.* 1998.

[2] Minfang Chen, "Interfacial characteristics of graded hydroxyapatite and titanium thin film by magnetron sputtering", Surface & Coatings Tech 201, 5688-5691, 2007