

침적법에 의한 수산화아파타이트 코팅 금속재의 기초적 연구

이준희·김석영*·김영곤**·이인섭***

= Abstract =

Hydroxyapatite Coating on Ti Plate by a Dipping Method

J. H. Lee, S.Y. Kim*, Y.K.Kim**, I. S. Lee***

Hydroxyapatite(HA)-coated metal composites were made by the dipping method. The specimen substrates were Ti plates with a thickness of 2 mm. The HA coating was carried out in HA-sol for 1 min by the dipping method. The concentration of HA-sol for the coating ranged from 3.28 to 9.99 wt%. Excellent coating was observed on Ti substrate dipped once in 9.99 wt% sol. Preparation of Ti plates by sandblasting provided the better environment for coating HA on Ti surface than non-treated surface. As the concentration of sol increased, the weight change and the coating thickness increased. Above 7 wt% sol, they increased sharply.

Key words : Hydroxyapatite, Dipping method, Thin coating

서 론

현재까지 의료분야에서 임플란트용 재료로 가장 많이 이용되고 있는 재료로는 금속재료이나 생체내 부식, 유해 금속이온의 용출, 마모 등의 결점이 있어 생체재료로서의 사용에 완전하지 못하다. 한편 세라믹스는 압축 강도가 크고, 생체 친화성이 뛰어난 특징을 가지고 있다[1-3]. 따라서 정밀가공이 용이하면서 기계적 강도가 우수한 금속재료와 생체친화성이 우수한 세라믹스의 복합화를 고안할 수 있다. 최근 바이오 세라믹스로 널리 이용되고 있는 수산화 아파타이트(HA)는 생물학적 활성을 나타내는 세라믹스로[4-8] 뼈 조직이나 연부조직과의 조직 친화성이 우수하다. 그러나 단단한 반면 취약한 성질이 있으며 파인 세라믹스 제조공정이 복잡하고 정밀가공이 어려운 단점이 있다.

본 연구에서는 인체의 뼈와 유사한 화학성분을 가진 수산화 아파타이트를 습식법으로 제조하고 아울러 여러 가지 조성의 미세한 HA졸을 제조하여, 코팅재료로 사용하였다. 코팅방법에 있어서 플라즈마 용사기술은 최근에 사용된 효과적인 코팅방법이나 HA에 고온으로 가열하게 되는 등 여러가지 문제점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 임플란트 삽입 수술시에도 간편하게 이용할 수 있도록 침적법을 사용하여 기관금속에 HA코팅한 금속복합재료를[9-12] 제조하였다.

기관 금속으로는 Ti를 사용하였으며, 기관의 상태에 따른 HA코팅 정도를 조사하기 위하여 다양한 표면 조건을 제공하였다. 제조된 HA코팅 금속복합체에 대한 HA코팅 효과와 코팅 두께, 기관 상태에 따른 차이, X-ray회절분석 및 미세조직 등에 관하여 고찰하였다.

동아대학교 금속공학과

Dong-A University (Dept. of Metal. Eng.)

* 영남대학교 금속재료공학과

* Yeungnam University (Dept. of Metal & Mat. Sci. Eng.)

** 인제대학교 의용공학과

** Inje University (Dept. of Biomedical Eng.)

*** 재활공학연구센터

본 연구는 1995년도 보건복지부 연구비 지원에 의하여 수행된 연구의 일부이며 이에 감사드립니다.

통신저자 : 이준희, (604-714) 부산시 사하구 하단동 840 동아대학교 금속공학과,

Tel. (051)200-7753, Fax. (051)200-7753

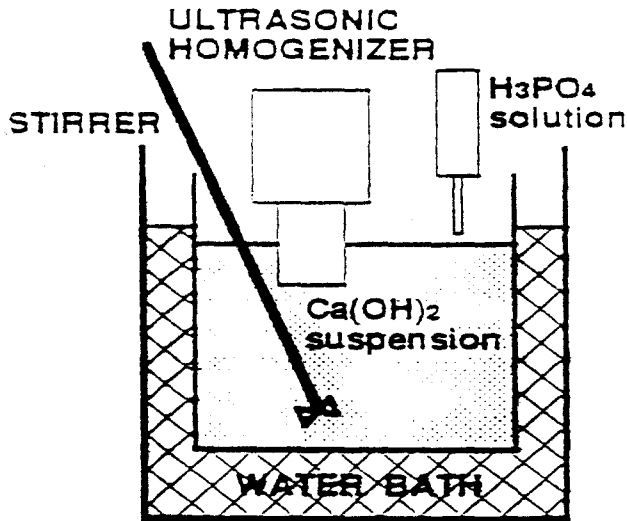


그림 1. HA 합성장치
Fig. 1. Schematic of synthetic apparatus

실험 방법

HA는 습식침전법에 의해 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 H_3PO_4 용액으로부터 합성하였다.

0.1M $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 용액을 상온에서 교반하고, 0.6M H_3PO_4 용액을 한방울씩 서서히 첨가하면서 초음파발진기로 균질화하였다. 그림 1은 합성장치를 나타낸다. 합성된 분말을 건조 시켜 X-선 회절분석을 통하여 HA분말이 합성되었음을 확인하였다. 기관고속은 2mm두께의 Ti판재를 사용하였으며, HA코팅전에 전처리로 금속기관 표면의 한 부분은 샌드블라스트 가공을 실시하였다[1]. HA코팅은 침적법에 의해 1분동안 각 졸에서 실행하였으며, HA졸은 3.28-9.99wt% 범위로 하였다.

코팅의 정도는 HA졸의 농도와 침적회수를 평가하였으며, HA코팅후 SEM(Jeol JSM 6400)관찰을 위해 탄소 코팅(Quick Carbon Coater)하였다. 그리고 코팅층과 하소된 HA의 성분을 X-ray회절법으로 조사하였다.

실험결과 및 고찰

1. HA의 합성 및 코팅

여러조성과 반응회수에 따라 완전히 합성된 졸을 X-ray회절기(XRD)로 분석하였다.

그림 2는 (a)완전히 합성되지 않은 분말과 (b)완전히 합성된 분말의 XRD분석을 나타낸다. 그림 2a는 아직 β -TCP(Tricalcium phosphate)가 나타나고 있다. 2θ 에서 peak가 28.0, 30.0, 31.4, 34.7, 40.7, 41.5, 47.4 및 48.9°로 이는 β -TCP[8]의 특징을 나타낸다. 그림 2b는 31°에

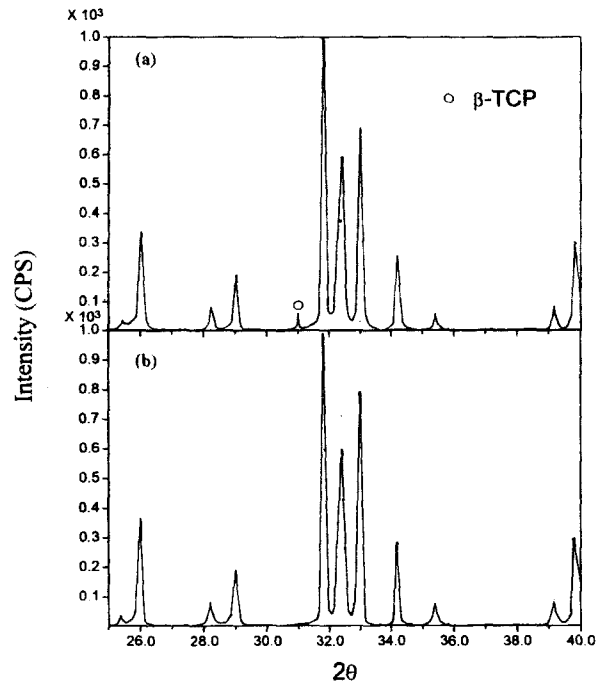


그림 2. (a) 완전히 합성되지 않은 분말과 (b) 완전히 합성된 부분의 XRD분석

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of calcined HA powders

서 β -TCP peak[13]가 나타나지 않고, 충분히 HA로 합성되었음을 알 수 있다. 이와 같이 완전히 HA로 합성된 분말을 코팅재료로 사용하였다. 그림 3은 농도 3.28wt%에서 9.99wt%까지의 HA졸에서 1분동안 한 번 침적한 코팅층의 XRD분석을 보여준다. 그림 3a와 3b에서는 HA-Peak가 보이지 않고, 주로 Ti-peak만 나타난다. 이는 3.28과 5.34wt% 졸에 한 번 침적한 것은 아주 얇게 코팅되었음을 알 수 있다. 그림 3c의 7.38wt%졸에서는 HA코팅이 일어나고 있으며 그림 3d의 9.99wt%졸에서는 한 번 침적만으로 충분한 HA 코팅이 얻어지고 있다. 그림 4a는 농도 7.38wt% HA졸에서 1분동안씩 5번 침적한 코팅층의 XRD pattern을 나타낸다. 이는 그림 3d의 9.99wt% HA졸에서 한 번 침적한 경우와 거의 일치한다. 그림 4b는 농도 5.34wt% HA졸에서 10번 침적한 코팅층의 XRD pattern을 나타낸 것으로 아직 코팅이 다소 부족함을 알 수 있다. 그림 5는 한 번 침적에 의한 코팅량과 졸의 농도 관계를 나타낸다. 졸의 농도가 증가함에 따라 코팅량도 증가하며, 졸의 농도가 7.38wt% 이상되면 그 양이 급격히 증가한다. 그림 6은 코팅량과 침적회수간의 연관성을 나타내며, 이들의 결과로부터 식을 구하면 다음과 같다.

$$Y = (5.092X - 0.704) \times 10^{-3} \text{ in } 7.38\text{wt}\% \text{ sol}$$

$$Y = (2.873X - 0.656) \times 10^{-3} \text{ in } 5.34\text{wt}\% \text{ sol}$$

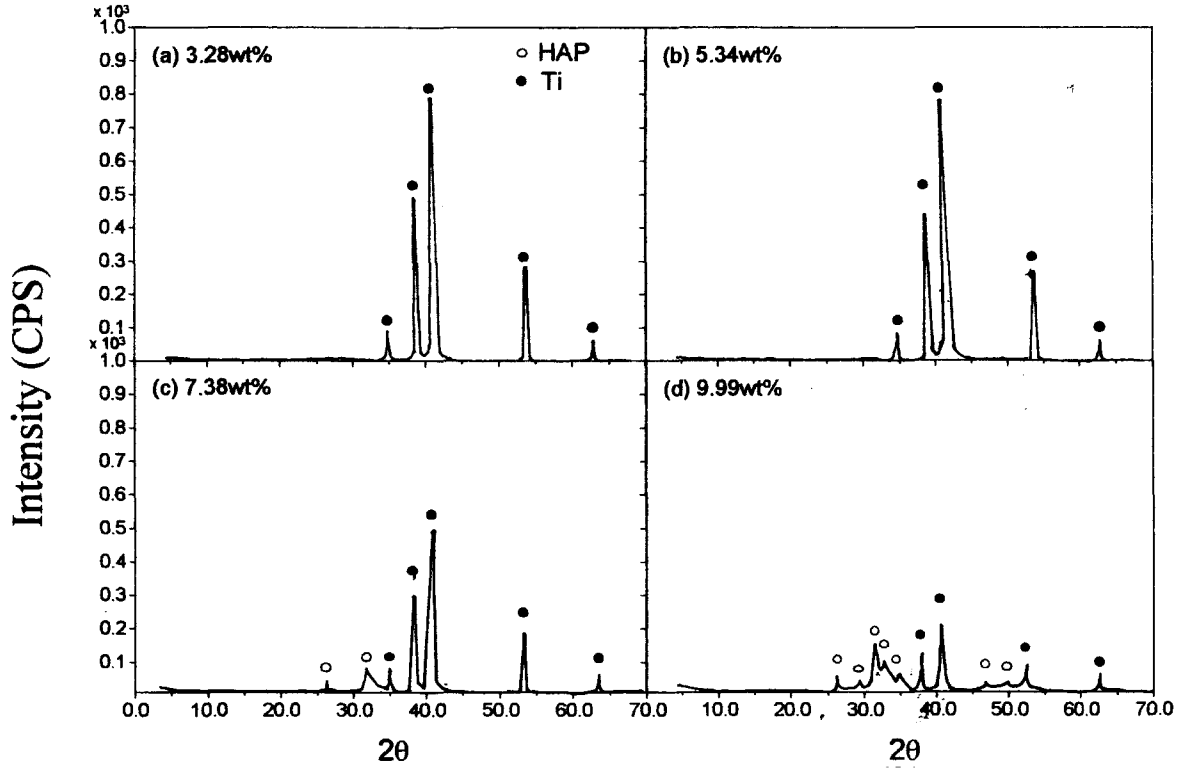


그림 3. 농도 3.28 wt%에서 9.99 wt%까지의 HA졸에서 1분동안 침적한 코팅층의 XRD분석
 Fig. 3. XRD patterns of coating layer dipped once for 1 minute in HAP-sol with concentrations from 3.28 to 9.99 wt%

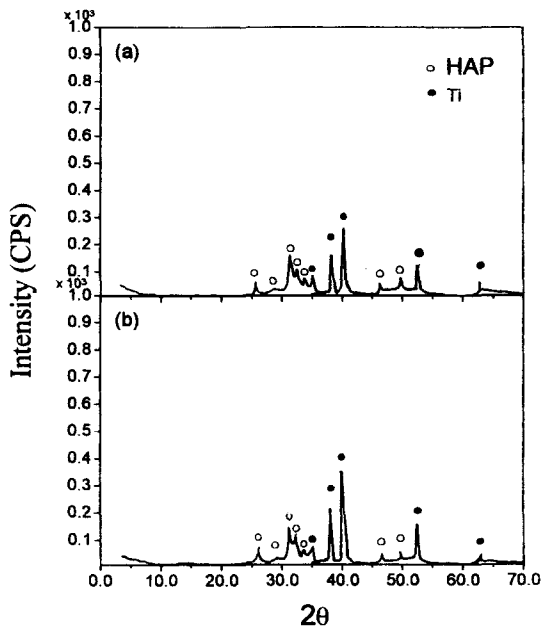


그림 4. HA코팅층의 XRD분석 (a) 농도 7.38 wt% HA졸에서 5번 침적
 (b) 농도 5.34 wt% HA졸에서 10번 침적
 Fig. 4. XRD patterns of HA-coated layers. (a) Dipped 5 times in 7.38wt% HA-sol. (b) Dipped 10 times in 5.34 wt% HA-sol

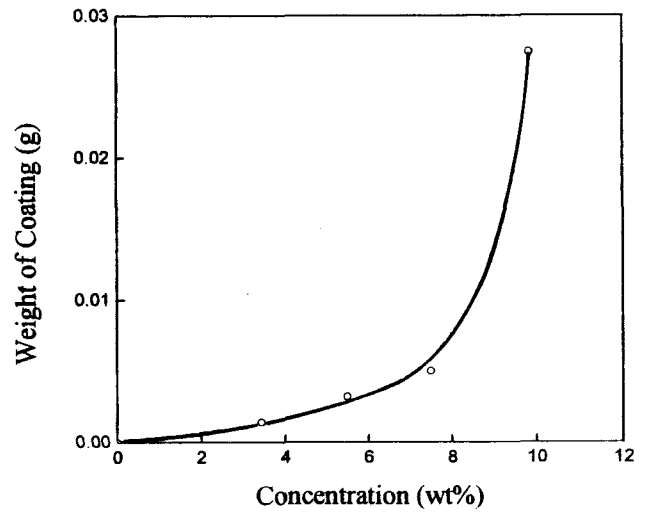


그림 5. 한번 침적에 의한 코팅량과 졸의 농도 관계
 Fig. 5. Relationship between weight gain by coating and concentration of sol

여기서 X는 침적회수이고 Y는 코팅량이다.
 그림에서와 같이 침적회수의 증가에 따라 코팅량의 변

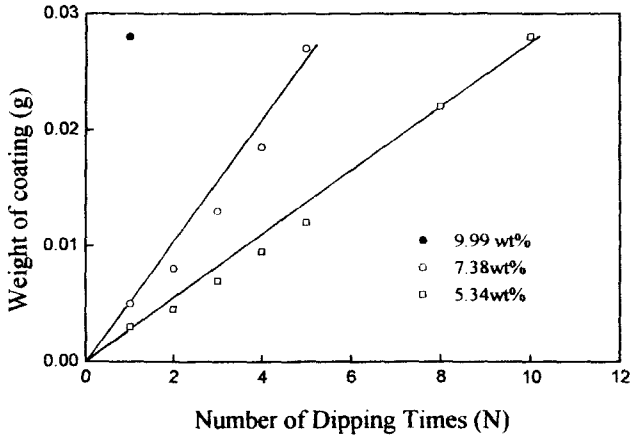


그림 6. 코팅량과 침적 회수간의 연관성
 Fig. 6. Relationship between weight gain, HA-sol concentration, and number of dippings

화는 직선적으로 증가한다. 7.34wt%졸에서 5번 침적한 경우의 코팅량은 9.99wt%졸에서 한 번 침적한 경우와 같았다. 이와 같은 결과는 그림 4a에서의 X-ray분석과 잘 일치하고 있다. 비록 5.34wt%졸에서 10번 침적한 시편에서 같은 코팅량을 얻었을지라도 Ti peak가 나타나며 코팅은 충분하지 못하다는 것을 알 수 있다. 이 원인은 한 번 침적했을 때 Ti기판에 균일하게 코팅이 되지 않으면 수십번 혹은 그 이상 침적하더라도 코팅된 부분에만 계속적으로 코팅되고 그 외 부분의 기판에는 균일하게 코팅되지 않는 것으로 판단된다. 즉 여러번 침적하더라도 HA졸이 Ti기판에 코팅되지 않고 반복적으로 흘러내리는 현상을 나타낸다. 이는 코팅회수보다도 코팅졸의 농도에 더 크게 좌우됨을 알 수 있다.

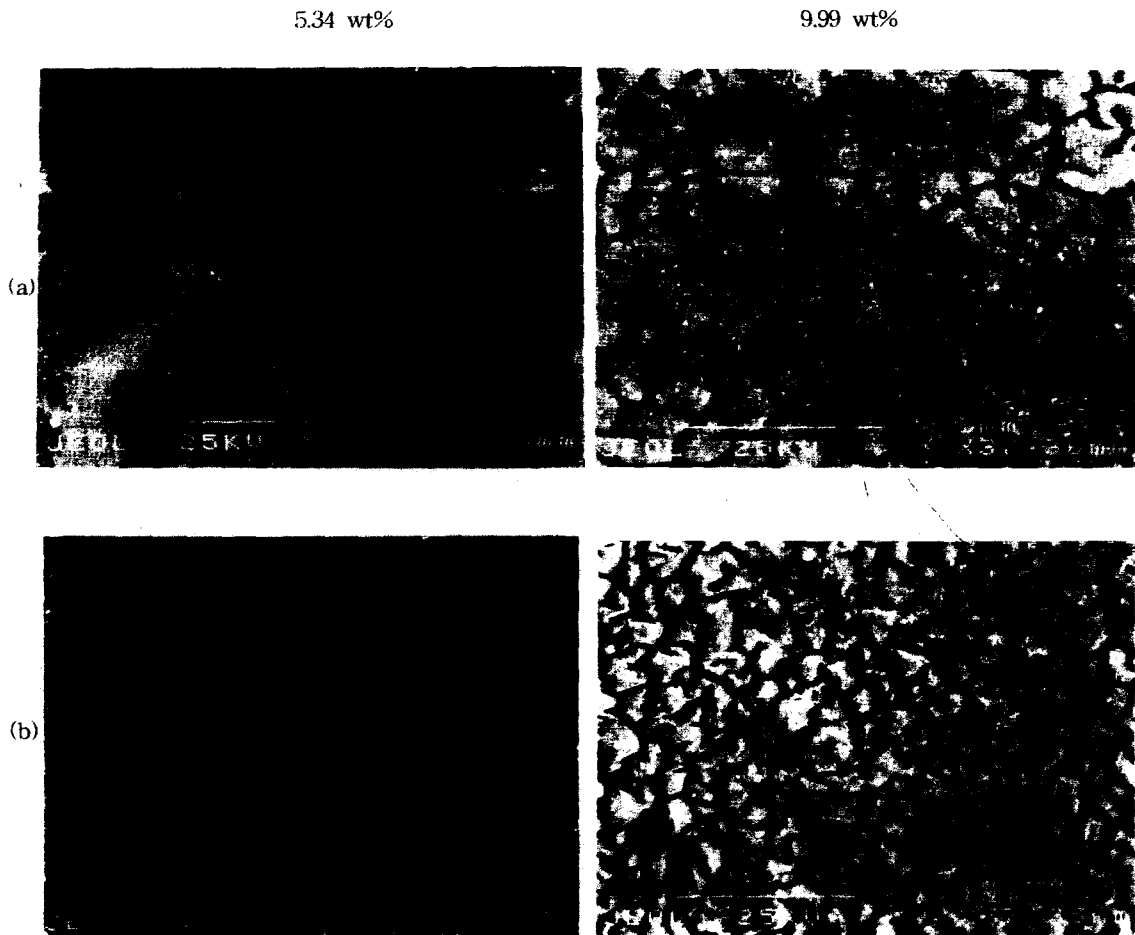
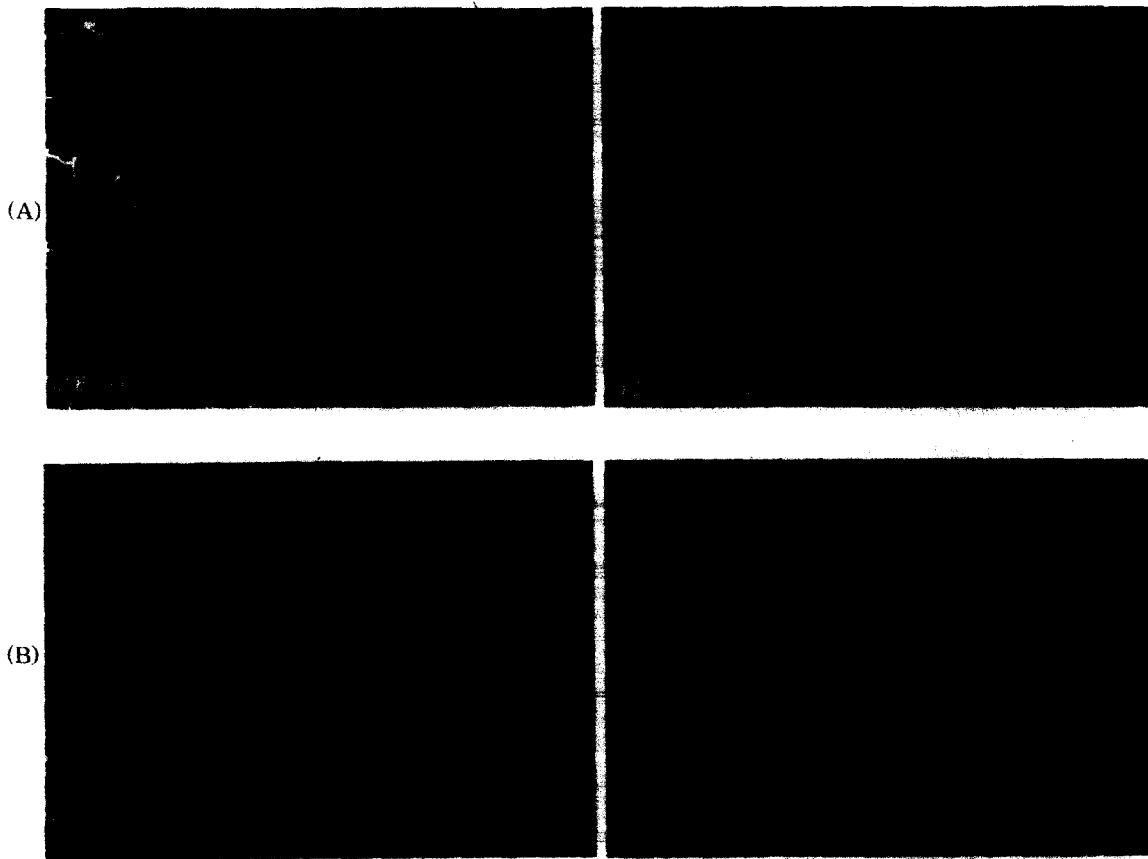


그림 7. 5.34와 9.99 wt%졸에 한번 침적했을때 주사전자현미경 조직 (a) Ti기판의 평 활한 표면 (b)샌드브라스 트로 예비처리된 표면
 Fig. 7. SEM micrographs of coating dipped once in 5.34 and 9.99 wt%sol. respectively. (a) Smooth surface of Ti substrate. (b) Pretreated surface with and blast



(a)

그림 8. 5.34 wt% 졸에 한번 침적한 코팅층의 주사현미경조직. (a) 평활한 표면 (b) 예비처리한 표면
Fig. 8. SEM micrographs of coating layer dipped once in 5.34 wt% sol. (a) Smooth surface.
(b) Pretreated surface



(a)

(b)

그림 9. 코팅층의 미세조직 (a) 평활한 표면 (b) 예비처리된 표면
A: 5.34 wt% 졸에 26번 침적 B: 3.28 wt% 졸에 26번 침적
Fig. 9. Microstructures of sol-dipped coating. (a) Smooth surface. (b) Pretreated surface.
A: Dipped 26 times in 5.34 wt% sol. B: Dipped 26 times in 3.28 wt% sol

2. 미세 조직

그림 7은 농도 5.34와 9.99wt%졸에 한 번 침적했을 때의 미세조직을 나타낸다. 그림 7a는 Ti기판의 평활한 표면부분, 그림 7b는 샌드브라스트로 예비처리된 기판부분의 미세조직을 나타낸다. 5.34wt%졸의 평활표면에서는 HA졸이 흘러내리는 경향을 나타내며, 이는 농도가 낮은 결과에 의한 것으로 사료된다. 그러나 이같은 흐름은 같은 조건에서 예비처리된 표면에서는 나타나지 않는다. 백색부분은 HA를 나타내고, 흑색부분은 Ti-rich영역이다. 9.99wt%졸에서는 5.34wt%졸에서와 같이 흘러내리는 현상은 볼 수 없으며 거의 전 표면이 HA로 코팅되었음을 알 수 있다. 특히 예비처리된 표면이 평활표면보다 입자가 더 미세하게 코팅된 것을 볼 수 있다. 그림 8은 5.34wt%에 한 번 침적한 코팅층의 주사전자현미경($\times 3700$)조직을 나타낸다. 그림 8a의 평활표면에서는 많은 기포들을 볼 수 있으며 이는 코팅이 불충분함을 나타낸다. 그림 8b의 예비처리된 표면에서도 기포들이 전 표면에 나타나고 있지만 평활표면에서보다도 다소 미세하고 적음을 알 수 있다. 그림 9는 각 졸에서 26번씩 침적한 (a)평활표면과 (b)예비처리된 표면에 대한 코팅층의 미세조직을 나타낸다. 농도 5.34wt%졸 (a)의 경우에는 있어서는 26번이나 침적하여도 현저한 코팅은 일어나지 않았다. 흐름현상은 크게 일어나지 않았으며, 비교적 균질한 코팅이 되었지만 결정립계가 발생하였다. 그림의 흰 부분은 HA-rich구역을 나타낸다. 예비처리된 표면(b)에서는 Ti-rich영역인 작은 기포들이 많이 관찰되었다. 농도 3.28wt% 졸 (B)의 경우에서도 26번 침적하였지만 코팅이 완전하지 못하였다. 특히 평활면 (a)에서 졸은 반복침적에 따라 흘러내림이 계속되었으며 전 표면에 걸쳐서 불균질코팅이 형성되었다. 즉 코팅이 일어난 부분에만 계속적으로 코팅이 되어, 전 표면이 거의 Ti-rich구역으로 형성되었다. 예비처리된 표면(b)에서는 비록 흐름이 (a)처럼 나타나지 않았지만 기대한 정도의 코팅은 이룰 수 없었다. 역시 평활면보다는 전체적으로 다소 고루 코팅이 일어났으나 농도 5.34wt%졸의 경우보다 다소 큰 Ti-rich구역들이 여러군데 나타나고 있다.

결 론

침적법에 의한 Ti금속에 HA코팅을 HA졸의 농도와 침적회수에 따라 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 농도 3.28 - 9.99wt%에서 한 번 침적으로 Ti기판에 코팅이 이루어졌으며, 평활 표면보다는 샌드브라스트로 예비처리된 표면이 더 양호하게 코팅되었다.
2. 3.28wt%농도의 묽은 졸에서는 여러번 침적 하여도

0.05mm정도로 얇은 코팅이 얻어졌으며 졸의 흘러내리는 현상이 계속 발생되었다. 이는 코팅되지 않은 면에는 불완전한 코팅, 이미 코팅된 표면에는 불필요한 반복코팅이 일어난 결과라 사료된다.

3. 졸의 농도가 증가함에 따라 코팅량과 코팅두께는 증가하였으며, 농도 7wt%졸 이상에서 급격하게 증가하였다.

4. 침적코팅에 있어서는 침적회수보다는 졸의 농도가 더 크게 좌우된다.

5. 코팅량과 침적회수사이의 관계는 다음과 같다.

$$Y = (5.092X - 0.704) \times 10^{-3} \text{ in } 7.38\text{wt}\% \text{ sol}$$

$$Y = (2.873X - 0.656) \times 10^{-3} \text{ in } 5.34\text{wt}\% \text{ sol}$$

여기서, Y=코팅량

X=침적회수

참 고 문 헌

1. H. Aoki, "Science and Medical Applications of Hydroxyapatite", JAAS, 1991.
2. J. L. Lacout, "Calcium phosphate as bioceramics", Biomaterials, 81, 1992.
3. P. Ducheyne, "Proc. of 3rd International Symposium on Ceramics in Medicine", Bioceramics, 55, 1992.
4. H. Aoki, M. J. Akao, Stomatological Soc. Jpn, 57 (3), 363, 1990.
5. T. Futagami, T. Okamoto, Yogyo-Kyokai-Shi, 95 (8), 775, 1987.
6. D. Anderson, G. W. Hastings, S. Morrey, C. Rich, "Proc. of 2nd International Symposium on Ceramics in Medicine", Bioceramics, 251, 1990.
7. H. Oonishi, H. Aoki, K. Sawai, "Proc. of 1st International Symposium on Ceramics in Medicine", Bioceramics, 57, 1989.
8. G. Heimke, "Proc. of 2nd International Symposium on Ceramics in Medicine", Bioceramics, 3, 1990.
9. Y. J. Ukegawa, Jpn. Orthop. Assoc., 66, 688, 1992.
10. R. M. Pilliar, M. J. Filiaggi, "Proc. of 4th International Symposium on Ceramics in Medicine", Bioceramics, 343, 1993.
11. P. Ducheyne, K. E. Healy, J. of Biomed. Mater. Res., 22, 1137, 1988.
12. P. Ducheyne, S. Radin, Biomaterials, 11, 244, 1990.
13. S. Nakamura, R. Otsuka, M. Akao, N. Miura, T. Yamamoto, Thermochimica Acta, 165, 57, 1990.