

치과 임플란트용 합금의 Ti/TiN/HA피막 진공증착 효과

조선대학교 치과대학 치과재료학교실 및 생체재료나노계면활성화센터

최한철, 고영무

1. 임플란트 합금의 표면 진공증착의 필요성

생체매식재로 사용되는 Ti는 반응성이 높아 산소와 쉽게 결합하여 표면에 TiO, TiO₂, 및 Ti₂O₃와 같은 산화피막을 표면에 형성함으로써¹ 뛰어난 부식저항성과 생체적합성을 가지며 생체에 독성이 없고 탄성계수가 골과 비슷하여² 골과 임플란트 경계면에서 응력분산에 유리한 성질 등 물리적, 기계적 성질이 뛰어나 외과용 임플란트 재료로 가장 좋은 재료이다.

금속 임플란트의 생체적합도는 임플란트 재료 자체보다는 생체 내 산화막이 화학적으로 불안정할 때 부식이 발생하게 되고 그 결과 금속이온이 주위로 유리되어 조직반응을 일으키므로 금속의 표면을 덮고 있는 산화막에 의해 좌우된다. Ti는 생체불활성재료로서 매식재료로 사용할 경우 골유착은 나타내나 골과 화학적결합은 하지 않고 골형성을 적극적으로 유도하지 못함으로 치유기간이 길어지게 된다.²

이러한 이유로 골조직내 임플란트의 접합을 개선하기 위한 연구가 이루어져 골과의 결합을 높이기 위해 골유착을 일으키는 Ti에 골성장을 유도하는 HAP를 plasma coating법을^{3,4} 사용하던가 아니면 Hanks' solution내에서 침적 후 HA도금을 하는 방법 등으로 처리하고 있다. 그러나 plasma coating

법은 고온에서 처리를 행하고 Hanks' solution내에 침적할 경우 Ti표면에 밀착도가 저하되거나 합금의 상변화 등으로 인하여 표면처리 과정 중에서 내식성이 크게 감소될 수 있다. 치과용 임플란트 재료의 표면에 HA코팅을 행하여 우수한 내식성과 골결합 특성을 얻기 위해서는 내식성과 내마모성 및 생체적합성을 갖춘 소재를 개발해야함은 물론 그 재료 표면에 전자빔을 이용하여 표면처리를^{5,6,7} 행하였을 때 재료표면의 내마모성과 내식성 및 생체적합성에 대한 규명이 필요하다.

따라서 본 장에서는 치과용 Ti 및 Ti합금 임플란트 재료의 생체적합성과 내식성이 좋은 표면처리법을 개발할 목적으로 순 Ti와 Ti-6Al-4V합금을 제조하여 표면에 shot peening과 sand blasting방법으로 표면의 거칠기를 부여한 후 전자빔을 이용하여 도금막의 접착성이 강하고 내마모성 및 내식성이 강한 HAP코팅막의 형성조건은 어떤 것인가를 조사하고자 한다.

2. 임플란트 합금의 제조와 코팅처리

시료의 준비는 원재료로서 고 순도 Ti를 사용하고 Al은 wire상의 고 순도Al(99.97%Al), 고 순도 전해철분말 및 고 순도의 V 등을 목표로 하는 원자조성으로 칭량하여 진공 아아크 용해용 시료로

사용하였으며 용해는 진공 아아크 용해로를 사용하여 5×10^{-5} torr의 진공도로 진공처리 한 후 Ar분위기하에서 용해하여 균일하게 용해가 되도록 각각의 시료당 5회 이상의 용해를 실시하였다. 용해하여 제조한 시료는 SiC 발열체 관상로의 Inconel tube 내에 시편을 장입하고 1000°C 및 고 순도 아르곤가스분위기하에서 7시간 균질화열처리를 한 후 시편은 고속 미세절단기와 wire cutter를 사용하여 성분분석용, 미세조직검사용, 부식시험용 및 전자빔 증착용등으로 절단하였다.

상기 절단 시편은 베이클라이트로 mounting한 다음 SiC연마지로 1000번까지 습식연마하고 알루미나 분말로 마무리 연마한 후, 부식액으로 부식하여 광학현미경 및 전자현미경으로 성분변화에 따른 기지조직 및 파단면의 변화를 관찰하며 시료 미세부의 상변화는 XRD분석을 행하였다. 표면의 거칠기 부여는 sand blaster와 shot peening기를 사용하여 100 - 250 μ m diameter의 Al₂O₃입자와 0.5 mm ϕ 의 강구로 합금표면에 작업시간을 10분까지 증가시켜 가면서 거칠기(Ra=4 -5 μ m) 코팅 전에 부여하였다. 거칠기가 부여된 표면은 미세경도계를 사용하여 표면미세경도기(Vicker's hardness tester, Wilson, New York, U.S.A.)를 사용하여 하중 100g, 하중 시간 30초, 하중 속도 50 μ m/sec로 하여 비커스경도 값(V.H.N.)을 구하여 표면미세경도 차이를 비교하였으며 표면의 관찰을 주사전자현미경을 통하여 거칠기의 정도를 관찰 하였다.

시편의 제조는 Table. 1과 같은 합금이 되도록 하여 먼저 코팅에 앞서 임플란트 재료를 제조하였으며 균질한 합금이 제조되었다. 따라서 부식시험시 입계의 불균질상이 존재하지 않기 때문에 소양극(small anode)-대음극(large cathode)으로 작용⁸으로 인하여 부식이 가속화되는 양상은 나타나지 않았다.

Table 1. Chemical Composition of Ti-6Al-4V Alloy

elements	Al	C	Fe	V	H	N	O	Ti
wt%	6.38	0.02	0.01	4.20	0.003	0.03	0.13	bal.

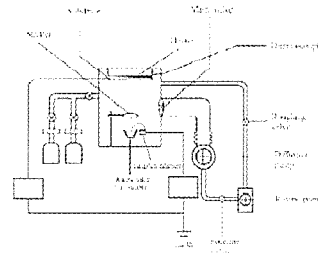


Fig 1. Schematic diagram of the electron-beam PVD apparatus.

Fig. 1의 장비를 사용하여 시편의 표면에 4KV의 에너지로, 전류세기를 80mA~100mA, 5×10^{-6} torr의 진공 하에서 10분 이상 증착시켰다. 본 연구에서 증착에 사용된 장비는 Fig. 1과 같이 미국 Telemark사의 TT-3 전자총이 장착된 진공 코팅기를 사용하였으며 기관과 증착 원과의 거리는 약 39cm이므로 직경 12cm이내의 범위에서 작업함으로써 기관의 위치에 따른 두께오차를 최소화하여 작업하였다. 코팅조건은 텅스텐 필라멘트에서 방출된 열전자를 4.0KV의 전압으로 가속하고 방사전류는 Ti의 경우 80 mA, TiN의 경우와 HAP의 경우는 100 mA로하여 수랭식 구리도가니에 장입된 증발원에 접촉하여 증발시켰다. 증착작업 전에 모재는 Ar gas를 45 sccm을 유입하여 3×10^{-4} torr의 분압에서 -600 V, 100 mA로 20분 동안 pre-sputtering을 하였다. 기관의 온도는 약 300°C가 유지되도록 하였으며 진공챔버 내의 최종 압력은 Ti 코팅 시 1×10^{-5} torr, TiN과 HAP 코팅 시에는 약 5×10^{-4} torr의 N₂분위기하에서 10분 동안 코팅을 각각 행하였다. 시편에 코팅된 표면과 층의 분석은 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였으며 각 표면에서의 성분은 EDX와 XRD를 사용하여 Ti, TiN 및 HAP증착표면과 층을 분석하였다. 시편은 상기 코팅된 임플란트 재료를 10 \times 10 mm² 크기로 시편을 준비하였다. 시편의 표면을 거칠기에 따른 양극 거동을 조사하기 위하여 시험을 행하기전에 Ar gas를 용액에 충분히 흘려보내 용존산소를 제거하

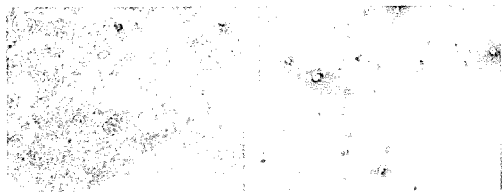


Fig 2. SEM micrographs showing surface of shot peened Ti-6Al-4V alloy. (a) 5 min shot-peened, (b) 10 min shot-peened

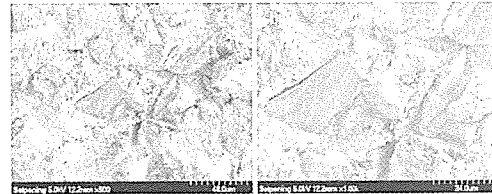


Fig 3. SEM micrographs showing surface of sand blasted Ti-6Al-4V alloy for 10 min. (a) X 500 (b) X 1000

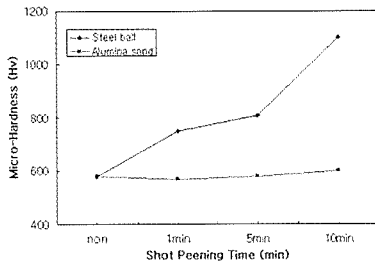


Fig 4. The variation of micro-vickers hardness of shot peened and sand blasted surface of Ti-6Al-4V alloy.

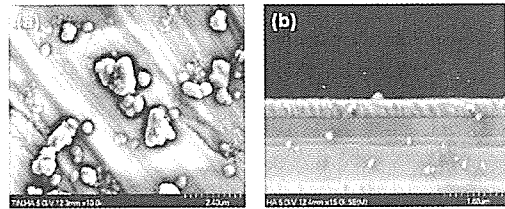


Fig 5. SEM micrographs showing surface (a) and layer(b) of TiN/HA coated Ti-6Al-4V alloy.

고 potentiostat을 이용하여 0.9% NaCl용액 (pH:5.34)에서 100 mV/min의 주사속도로 분극시험을 하였다. 각각의 시편을 전해액에서 부식을 시킨 후에 부식으로 인한 금속조직의 변화를 조사하기 위하여 주사전자현미경과 금속현미경 (metallurgical microscope, Olympus, Tokyo, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

3. 임플란트 합금의 전자빔진공증착 도금층과 표면거칠기

Fig. 2는 0.5 mmφ의 강구로 합금표면에 작업시간을 10분까지 증가하여 shot peening(SP)처리한 시편의 양상을 SEM으로 촬영한 것으로 (a)는 5분 및 (b)는 10분 동안 처리한 시편의 표면형상이다. 여기서 (a)는 Ti-6Al-4V합금을 5분 동안 SP 처리한 경우로서 표면에 결함과 같은 양상은 나타나

나지 않고 표면이 다듬어지고 있는 과정이므로 표면이 균일한 모습을 보이며 균일한 조각이 여러 개가 겹쳐 있는 모습을 한다. (b)는 10분간 SP처리한 경우로서 5분 동안 처리한 경우보다는 약간 거친 상태를 보이는 것으로 생각되며 10분간 처리한 경우는 표면에 crack과 같은 결함을 나타내고 있다. Fig. 3은 Ti-6Al-4V합금의 표면에 거칠기를 부여할 목적으로 100 - 250μm diameter의 Al₂O₃입자를 사용하여 10분동안 blasting한 시편의 표면사진이다. 여기에서 보면 표면에 압축응력의 부여보다는 표면에 거칠기를 부여함으로써 생체적합성은 크게 향상될 것으로 기대되나 임플란트 재료로 사용 시 큰 하중과 반복하중이 작용 시 거친 부위에서 쉽게 균열이 전파하여 재료의 파단이 발생되기 때문에 강도측면에서 이를 고려해야한다. Fig. 4는 Ti-6Al-4V합금의 표면에 압축강도를 조사하기 위하여 100 - 250μm diameter의 Al₂O₃입자를 사용

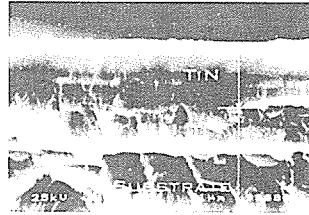


Fig 6. SEM micrographs showing layer of Ti/TiN coated Ti-6Al-4V alloy.

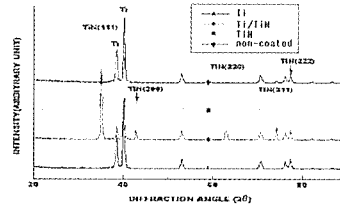


Fig 7. XRD patterns of Ti/TiN coated Ti-6Al-4V alloy.

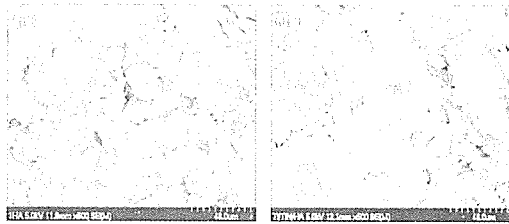


Fig 8. SEM micrographs showing surface of HA(a) and TiN/HA(b) coated Ti-6Al-4V alloy after sand blasting.

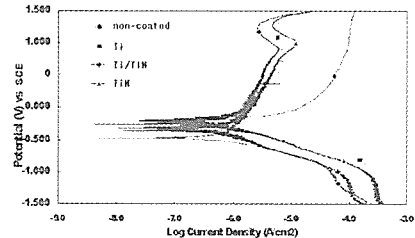


Fig 9. Anodic polarization curves for Ti, TiN and Ti/TiN coated Ti-6Al-4V and uncoated Ti-6Al-4V in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.

하여 10분까지 blasting한 시편과 0.5mmφ의 강구로 합금표면에 작업시간을 10분까지 증가한 경우의 경도변화를 나타낸 것이다. 여기에서 보면 경도변화가 blasting한 경우는 시간이 경과하여도 표면의 경도가 증가하지 않음을 알 수 있으며 SP처리한 경우는 5분 이상부터는 경도 값이 크게 향상되는 경향을 보임으로써 표면에 압축강도가 크게 증가함을 예측할 수 있다. Fig. 5는 TiN/HA를 코팅한 표면(a) 및 단면(b)을 나타내고 있다. TiN을 코팅후 HA를 코팅한 경우는 입자가 묻쳐있기는 하지만 코팅이 비교적 균일하게 되어있음을 확인할 수 있다. TiN을 코팅 후 HA를 코팅한 경우는 표면에 치밀한 도금층을 형성하고 표면에 중간층으로 사용된 TiN등이 균일하게 코팅되었기 때문으로 생각된다. (b)는 코팅단면을 관찰하기 위하여 Si waver를 준비하여 Ti-6Al-4V합금과 같은 코팅조건에서 표면코팅을 하여 파단시킨 후 단면을 SEM

으로 관찰 한 것이다. 여기에서 보면 TiN/HA를 코팅한 경우 도금막의 결정성장이 균일하게 이루어졌음을 보인다. 특히 Fig. 6의 Ti/TiN을 코팅한 경우는 결정방향이 도금 축에 수직방향으로 불규칙하게 성장된 코팅층을 보이고 있다. 전자 빔을 이용하여 Ti와 TiN을 도금시킨 후 도금층의 단면부를 전자현미경으로 조사한 결과 표면에 수직방향을 주상정의 조직이 성장하였음을 보이는데 이는 특정방향으로의 결정이 성장하면서 코팅이 이루어진 것으로 생각된다. 이는 Fig. 7의 XRD분석 결과에서 확인할 수 있으며 표면에너지가 가장 낮은 방향으로 결정성장이 이루어져서 TiN(111) 우선방향을 성장하고 TiN(200)과 TiN(220)의 방향에서도 성장한 양상을 보인다. Fig. 8은 표면에 alumina로 blasting하여 표면거칠기를 부여한 후 HA 및 TiN/HA를 코팅한 표면의 양상을 SEM으로 촬영한 사진으로 (a)는 HA (b)는 TiN/HA를 코팅하

Table 2. Mean average surface roughness of surface treated Ti-6Al-4V alloy.

Samples	Ra	Rz	Rmax
HA	1.378	9.237	19.84
Ti	0.2445	1.573	1.695
TiN	0.9545	6.525	15.13
Ti/TiN	0.9978	6.6	7.615
Ti/HA	0.5648	4.428	8.070
TiN/HA	0.5325	3.478	6.645
Ti/TiN/HA	0.4850	3.073	4.730
Sand	5.934	37.05	75.15

여 관찰한 것이며 흑백사진으로 촬영하였기 때문에 이를 확실히 구별할 수 없는 것으로 보이나 광학현미경으로 보면 옅은 연두색을 나타낸다. 또한 Fig. 3에서는 표면이 예리하게 가공된 모습을 보이지만 HA의 코팅으로 다소 예리한 가공성이 감소되어 내식성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다. Table 2는 코팅된 표면의 거칠기를 표면조도측정기(Surfcorder SE 1700, Kosaka lab. Ltd., Tokyo, Japan)를 사용하여 코팅된 표면과 blastering된 시편의 표면조도를 측정하였다.

Table 2에서 보면 표면조도의 평균값(Ra), 곡선의 정상에서 밑 부분까지의 평균 높이(average peak-to valley height, Rz) 및 곡선의 정상에서 밑 부분까지의 최대 높이(maximum peak-to valley height, Rmax)값이 blastering을 한 경우가

5.93의 Ra를 나타내어 가장 높은 표면조도를 나타내어 거칠기가 심함을 알 수 있으며 HA를 코팅한 경우는 1.378으로 높은 편이며 Ti/TiN/HA가 0.48, Ti가 0.24로 가장 낮은 수치를 보인다. 이와 같이 앞의 표면 관찰한 사진에서와 잘 일치함을 보이며 HA코팅으로 표면 거칠기가 높아짐을 알 수 있다.

4. 임플란트 합금의 전자빔진공증착 표면의 부식특성

Fig. 9는 코팅막이 양극분극곡선에 미치는 영향을 조사하기 위하여 0.9%NaCl용액에서 부식시험한 결과이다. 여기에서 보면 같은 용액에서 코팅막의 내식성은 Ti-6Al-4V, Ti, TiN, Ti/TiN순으로 증가함을 알 수 있다. 이는 앞의 도금피막의 치밀한 코팅표면에 대하여 고찰한 내용과 잘 일치함을 보인다. Fig. 10은 표면에 shot peening에 의하여 거칠기를 부여한 후 Ti 및 TiN코팅막이 양극분극곡선에 미치는 영향을 조사하기 위하여 0.9% NaCl용액에서 부식시험한 결과이다.

여기에서 보면 같은 용액에서 코팅막의 내식성은 Ti보다 TiN을 코팅한 경우가 내식성이 감소한 경향이다. Fig. 11은 표면에 blastering에 의하여 거칠기를 부여한 후 Ti 및 TiN코팅막이 양극분극곡선에 미치는 영향을 조사하기 위하여 0.9%NaCl용액

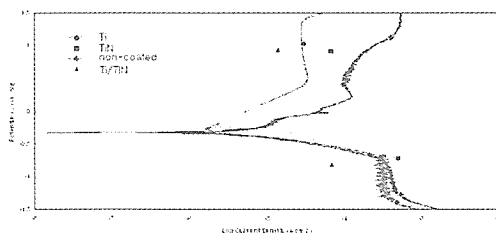


Fig 10. Anodic polarization curves for Ti, TiN, Ti/TiN coated shot peened Ti-6Al-4V for 10min and uncoated Ti-6Al-4V in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.

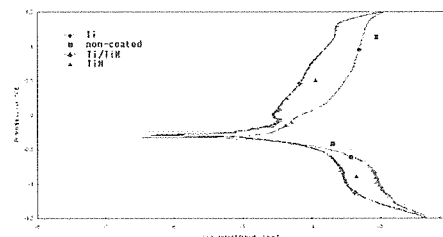


Fig 11. Anodic polarization curves for Ti, TiN and Ti/TiN coated-sand blasted Ti-6Al-4V for 10min and uncoated-sand blasted Ti-6Al-4V in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.

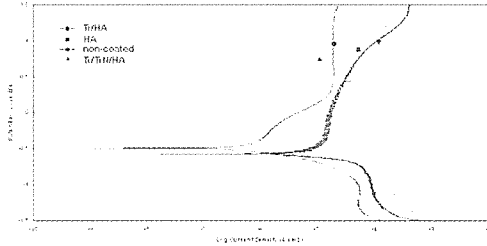


Fig 12. Anodic polarization curves for HA, Ti/HA, and Ti/TiN/HA coated-shot peened Ti-6Al-4V for 10 min and uncoated-shot peened Ti-6Al-4V in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.

에서 부식시험한 결과이다. 여기에서 보면 같은 용액에서 코팅막의 내식성은 Ti/TiN에 의하여 코팅한 경우가 내식성이 가장 우수하게 나타난다.

Fig. 12는 표면에 shot peening에 의하여 거칠기를 부여한 후 Ti와 HA를 혼합하여 코팅한 경우의 양극분극곡선에 미치는 영향을 조사하기 위하여 0.9%NaCl용액에서 부식시험한 결과이다. 여기에서 보면 같은 용액에서 HA만을 코팅한 경우가 내식성이 가장 낮게 나타나 있다.

Fig. 13은 blastering 한 것과 하지 않는 것의 표면에 Ti/TiN을 코팅한 후 부식시험 후 사진으로 (a)는 blastering하지 않은 것이고 (b)는 blastering 한 것이다. NaCl용액에서 표면에 많은 부식생성물을 형성하였는데 결정체를 갖는 NaCl이 표면에 형성되었음을 나타낸다. 이는 표면에서 치밀한 표면을 형성함으로써 Cl⁻이온의 침투하지 못하고 37°C 온도에서 표면에 NaCl의 결정상으로 석출된 것으로 생각된다. (b)는 표면에 거칠기를 부여한 경우에 코팅하지 않은 시편의 부식 후 표면사진으로 부식되기 전의 사진인 Fig.3과는 침식된 양상이 크게 다르게 나타나고 있는데 흰 부분으로 나타난 가장 자리는 모두 침식성 용액에서 부식이 일어난 형상을 나타낸 것이다.

따라서 분극곡선에서 전류밀도가 크게 증가한 이유는 이와 같이 반응 표면적이 크게 증가하고 침식 자리의 수가 크게 증가하였기 때문이다. Table 3은

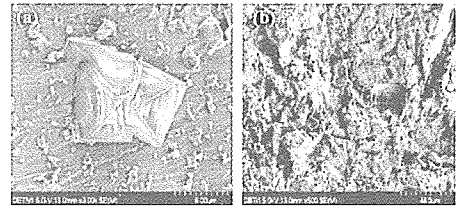


Fig13. SEM micrographs showing corrosion behavior of Ti/TiN coated(a) and 10 min - alumina sand blasted(b) Ti-6Al-4V alloy in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.

부식시험 후 전해액을 채취하여 시편표면으로부터 용출된 원소량을 ICP분석기를 통하여 조사한 결과이다. Ti-6Al-4V에서 주로 용출은 바나듐이었고 HA가 코팅된 경우에는 Ca와 P의 원소가 검출되었는데 이는 분극곡선이나 SEM사진과 잘 일치하는 내용이다.

Table 3. Amount of elements released after electrochemical corrosion test

Samples	solution	Released Element(ppm)				
		Ti	Al	V	Ca	P
Ti-6Al-4V	0.9%NaCl	-	-	0.0161	-	-
Blastered	0.9%NaCl	-	-	0.0501	-	-
Ti coated	0.9%NaCl	-	-	0.0484	-	-
TiN coated	0.9%NaCl	-	-	0.0381	-	-
Ti/TiN	0.9%NaCl	-	-	0.0379	-	-
Ti/HA	0.9%NaCl	-	-	0.0330	1.552	1.286
TiN/HA	0.9%NaCl	-	-	0.0344	1.586	1.252

5. 치과 임플란트용 합금의 Ti/TiN/HA피막 진공증착 효과

산업사회가 점점 고도화됨에 따라서 특정산업이나 정밀산업에서 필요로 하는 기능성구조 및 성능향상을 위한 정밀 표면처리 공정개발이 활발히 진행되고 있으며 이러한 표면처리 기술이 치과용 재료를 포함한 생체재료의 표면처리에 응용되고 있다. 현재까지

개발 사용되고 있는 주요 표면처리기술은 PVD(physical vapor deposition), CVD(chemical vapor deposition), IBED(ion beam enhanced deposition) 및 Ion Implantation법 등^{10,11}으로 각종 치과용소재의 내마모성, 내식성 및 내산화성 향상과 생체적합성개선에 널리 쓰이고 있다.

PVD법 중에서 전자빔증착은 PVD공정에 속하는 공정으로 재료의 코팅에 매우 중요한 공정이다.¹² 전자빔 진공증착은 전자빔을 이용해서 증발한 물질을 기판위에 퇴적시키는 것^{13,14}이며 전자빔 증착은 고 순도의 막을 얻을 수 있고 매우 높은 출력의 밀도와 증착속도조절(100~250,000 Å/min)이 매우 낮은 곳부터 높은 곳까지 조절이 가능하고 반응가스로부터 오염이 없어 최근 널리 사용되고 있다.¹⁰ 전자빔을 이용하는 증착의 가장 큰 특징은 인가전력만 크게 하면 다른 방법으로 할 수 없는 높은 용점의 금속이나 세라믹 또는 화합물이라도 증착시킬 수 있는 장점 등이 대표적이며 증발체의 뛰어난 휘발성, 즉 모든 금속, 화합물, 내화물재료, 금속간화합물, 세라믹 등 거의 모든 재료를 증착시킬 수 있고 amorphous와 같은 특별한 조직, 새로운 결정질을 만들 수 있으며 기판의 온도를 영하에서 높은 온도까지 넓은 범위에 걸쳐 조절이 가능하다. 또 증착물이 매우 높은 순도를 가지고 있고 기판과 뛰어난 결합력을 가지고 있으며 기판의 끝과 증착된 표면의 끝이 거의 비슷하다. 복잡한 형상의 물체의 표면에 증착시킬 수 있고 실험 중 공해물질의 배출이 작다는 장점이 있다.

이상의 우수한 장점을 이용해 치과용 임플란트 재료의 표면에 HA코팅을 행하여 우수한 내식성과 골결합 특성을 얻는데 사용될 수 있으며 치과용 임플란트의 재료로 쓰이는 Ti합금은 구강내의 환경에서 생체적합성의 저하와 부식 등의 문제가 발생되어 재료의 특성을 상실함으로써 그 수명을 크게 단축하기 때문에 이를 위한 연구가 진행되고 있다. 따라서 본 연구에서도 Ti와 Ti-6Al-4V를 제조하고 표면에 Ti, TiN 및 HA를 코팅하여 생체적합성과 내구성을 동시에 개선코자 연구를 진행하였다.

합금표면에 코팅은 HA만을 코팅한 경우는 표면에서 코팅이 균일하게 형성되지 않고 수지상모양의 형태로 불규칙한 결정성장양상을 보이나 Ti를 기저위에 중간 코팅층으로 한 경우는 결정의 성장은 불규칙형태이지만 전체 면에서 접착력의 향상으로 결정이 성장된 모습을 보여 Ti를 중간층으로 사용한 경우가 HA의 코팅이 잘 이루어짐을 알 수 있다.

특히 TiN/HA를 코팅한 경우는 HA의 입자가 묻쳐있기는 하지만 코팅이 비교적 균일하게 되어있음을 확인 할 수 있다. Ti와 TiN을 이중 중간층으로 코팅한 경우는 모든 면에서 균일한 도금양상을 나타내는데 이는 표면에 치밀한 도금층을 형성하고 표면에 중간층으로 사용된 TiN등이 균일하게 코팅되었기 때문으로 생각된다.⁵

도금막의 결정성장은 Ti를 코팅한 경우 도금막의 결정성장이 균일하게 이루어지나 HA를 코팅한 경우 결정의 성장이 불규칙하게 성장된 코팅층을 나타내는데 이는 Ti 금속의 코팅과 HA의 코팅 양상이 다르기 때문이다. 전자 빔을 이용하여 Ti와 TiN을 도금시킨 후 도금층의 단면부위를 전자현미경으로 보면 표면에 수직방향으로 주상정의 조직이 성장하는데 이는 특정방향으로의 결정이 성장하면서 코팅이 이루어진 것이고 표면에너지가 가장 낮은 방향으로 결정성장이 이루어져서 TiN(111) 우선방향을 성장하고 TiN(200)과 TiN(220)의 방향에서도 성장한 형태를 보인다. 이러한 방향으로의 성장은 Ti와 TiN을 다층으로 코팅한 박막에서 특히 뚜렷하며 이러한 성장방향은 증착공정(기판온도, 증착속도, 모재)의 인자를 변화시켜서 치밀한 성장이 이루어지도록 코팅을 할 수 있다.⁶

따라서 이러한 방향으로의 성장은 표면의 코팅층의 내식성과 내마모성을 크게 증가시킬 수 있으며 특히 기판위에 일차로 Ti를 코팅하면 더 큰 효과를 얻을 수 있는데 그 기구는 일차 코팅된 Ti가 TiN 박막의 결정구조를 치밀한 방향으로 개선하여 코팅층의 경도와 내마모성을 크게 향상시키고 TiN으로부터 N의 확산과 Ti가 산소나 탄소 같은 계면에서

의 오염물질을 용해시켜 TiC나 TiO₂를 형성하여 접착성을 크게 향상시키기 때문이다. TiN코팅층의 두께는 약 10분 동안 도금처리하여 약 1μm에서 5μm 정도의 두께를 얻을 수 있는데 두께의 조절은 시간과 도금온도 등에 따라 가능하며 표면의 거칠기에도 큰 영향을 미친다. 도금과정 중에 가장 문제되는 결함은 미세기포와 균열이 발생될 수 있으며 구강내의 부식 환경에 노출되면 이러한 자리에서 부식이 발생되고 코팅층의 단면 방향으로 전파되어 재료의 수명을 상실하기 때문에 도금의 조건이나 두께 등의 조절이 중요한 변수이다.*

코팅된 표면의 거칠기는 표면조도의 평균값(Ra)이 blasting을 한 경우가 5.93의 Ra를 나타내어 가장 높은 표면조도를 나타내어 거칠기가 심하고 HA를 코팅한 경우는 1.378로 높은 편이며 Ti/TiN/HA가 0.48, Ti가 0.24로 가장 낮은 수치를 보였는데 생체적합성을 고려한다면 표면의 거칠기가 심할수록 좋은 효과로 예상된다. 그러나 이는 구강 내에서 사용되기 때문에 너무 높은 표면 거칠기는 부식에 대하여 좋지 않은 결과를 초래할 수 있다.

코팅처리된 경우의 부식특성을 보면 코팅막의 내식성은 Ti-6Al-4V, Ti, TiN, Ti/TiN순으로 증가하는데 즉, 분극곡선이 점차 왼쪽에 위치해 있음을 알 수 있는데 이는 균일한 도금막의 형성과 도금막의 접착성이 우수하기 때문으로 생각된다. 또한 도금하지 않는 것도 부동태피막의 형성영역이 나타나는데 이는 표면에 TiO, TiO₂ 및 부식생성물을 표면에 형성하기 때문이다.⁷ 따라서 분극곡선 상에서 부동태피막영역이 넓게 형성되어 있으며 피막의 파괴전위는 나타나지 않는다. pH가 5.34인 0.9% NaCl 용액에서의 Ti와 TiN이 도금되지 않는 경우 거의 부식이 되지만 TiN의 경우는 기지표면에 1차로 도금된 Ti와 함께 티타늄의 pH-전위도표¹와 같이 pH 5.34정도에서는 TiO나 Ti₂O₃를 형성하여 내식성이 우수함을 보이며 Cl⁻이온이 존재하면 도금된 티타늄이 $Ti + 2NaCl + 2H_2O \rightarrow TiCl_2 + 2NaOH + 2H$ 반응으로 TiCl₂를 표면에

형성할 수 있다.

그러나 그의 피막이 미세기공이나 균열과 같은 결함이 존재하면 도금피막이 염소이온에 파괴되면서부터 기지의 부식이 이루어질 뿐만 아니라 기포 내에서 심한 용출을 보일 수 있다. 또 이러한 결함 부위에서 TiN이 귀한(noble)표면을 제공하고 기공 내에서는 천한(base) 경향이 크게 되어 염소에 의한 자기촉매반응¹⁵을 촉진함으로써 부식이 더 심하게 된다.

표면에 shot peening과 blasting에 의하여 거칠기를 부여한 후 HA, Ti 및 TiN코팅막이 양극분극 곡선에 미치는 영향을 조사하기 위하여 0.9% NaCl 용액에서 부식 시험하여 보면 코팅막의 내식성은 Ti/TiN/HA 순으로 증가하며 blasting한 경우가 현저하게 내식성이 증가함을 알 수 있다.

Ti-6Al-4V합금을 표면 거칠기를 부여하기 위하여 blasting한 후 표면에 Ti, TiN, Ti/TiN을 코팅한 시편을 0.1M NaCl용액에서 부식실험하면 전체적으로 표면이 거칠고 반응면적의 증가로 blasting하지 않고 코팅한 경우 것에 비하여 전반적으로 우측으로 이동하여 내식성이 감소되는 경향을 나타낸다. 그러나 Ti/TiN이 코팅된 경우는 가장 왼쪽에 위치하여 내식성이 우수한 양상을 보여 blasting으로 인한 생체적합성을 개선하고 내식성도 동시에 개선할 수 있는 효과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

또 HA층을 더 코팅한 경우 부동태영역에서의 전류밀도 값은 거의 비슷한 경향을 나타내나 Ti/TiN/HA 코팅막의 경우가 가장 안정한 부동태피막을 형성함을 알 수 있어 왼쪽에 위치하여 내식성이 약간은 증가한 것으로 판단된다.

방법을 심하게 하여 shot peening을 10분간 처리한 후 Ti, TiN 및 Ti/TiN을 코팅한 시편표면의 내식성을 조사하여 보면 blasting에 비하여 전류밀도가 크게 감소하는데 이는 반응표면의 감소와 표면에 발생되어 있는 기공과 같은 결함이 제거되었기 때문으로 생각 된다.⁹ 또 HA를 코팅한 경우로 훨씬 부동태영역이 안정하고 Ti/TiN/HA를 코팅

한 경우가 내식성이 우수한 경향을 보인다. 부식시험 후 전해액을 채취하여 시편표면으로부터 용출된 원소는 Ti-6Al-4V에서 주로 용출은 바나듐이었고 HA가 코팅된 경우에는 Ca와 P의 원소가 검출되었으며 이는 분극곡선이나 SEM사진과 잘 일치하는 내용이다.

6. 맺음말

치과용 임플란트는 치과에서 널리 이용되고 있으나 아직 구강 내에서 내부식성이 약하고 반복하중이 가해지면 쉽게 파단 되는 단점과 낮은 생체적합성의 문제점을 갖고 있다.

그러나 아직 이를 해결할 수 있는 완전한 방법이 없는 실정이어서 본 연구에서는 치과용 임플란트재의 내부식성을 증가시키기 위하여 치과에서 주로 사용하는 Ti-6Al-4V합금을 제조하고 그 표면에

Ti, TiN, Ti/TiN 및 HA를 코팅하여 0.9% NaCl의 전해액에서 전기화학적 부식을 시킨 후 이들의 부식 양상, 용출 원소의 양, 표면조도, 표면미세경도 및 금속표면을 관찰 비교해서 다음과 같은 결과를 얻었다. 코팅층의 분석결과, TiN/HA 및 Ti/TiN/HA를 코팅한 경우 TiN을 중간층으로 사용하면 HA의 균일하게 코팅된다. shot peening 한 시편의 경도는 처리시간에 따라 증가하였다. 전기화학적 측정으로부터 공식저항은 shot peening 한 경우가 불순물, 스크래치, 기공과 같은 결함의 제거로 증가하였으며 반면에 부동태와 활성태 전류밀도는 증가하였다.

코팅된 합금표면의 내식성은 Ti, TiN, Ti/TiN, Ti/TiN/HA의 순으로 증가하였다. 이상의 결과로 Ti-6Al-4V합금의 표면을 여러 가지 방법으로 처리하여 치과용 임플란트의 부식과 생체적합성문제를 해결할 수 있을 것으로 사료되었다.

참 고 문 헌

1. Pourbaix, M. : "Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous solutions", Pergamon Press, New York, 1966;193.
2. 서활, 민병구 : 생체재료학 입문, 지성출판사, 1992;11.
3. Choe H.C, Ko Y.M, and Kim B.O : The Surface Characteristics of Ti/TiN Film Coated Sintered Stainless Steels for Dental Materials Use, J. of Dental Research, Conference, 2002;81:261.
4. Choe H.C, Ko Y.M, Kim B.O, and Park J.C : The Biocompatibility and Electrochemical Characteristics of HA, Ti, Ti/TiN and Ti/TiN/HA Film Coated Sintered Stainless Steels for Dental Implant Materials Use, J. of Dental Research, Conference, 2003;82:61.
5. Choe H.C, Ko Y.M, Back D.H, Park Y.R and Park J.Y : Ti/TiN Multilayer Film Deposition on Stainless Steel Surface for Application as Dental Implants, J. of the Korea Research Society for Dental Materials 1999;26:65-73.
6. Choe H.C, Ko Y.M, Chung C.H, Shin J.Y, Kim E.S, Choi S.W, Jung H.S : A Study on the Development of Safety for Dental Magnetic Attachment Materials; II. Effect of TiN Coating on Corrosion Resistance of Dental Magnetic Materials, J. of the Korea Research Society for Dental Materials, 1999;26:359-373.
7. Park J.Y, Choe H.C, Kim K.H : Pitting Behavior of Ti/TiN Film Coated onto AISI 304 Stainless Steel, J. of the Korean Institute of Surface Engineering, 2000;33:93-100.
8. Park J.Y, Choe H.C, and Kim K.H : Microstructure and Mechanical Properties of Ti/TiN film Coated on AISI 304 Stainless Steel, J. of the Korean Institute of Metals and Materials, 1999;37:1087-1092.
9. Choe H.C, and Kim K.H : Effects of Shot Peening on the Intergranular and Pitting Corrosion Behavior of AISI 316 Stainless Steel, J. of the Korean Institute of Metals and Materials, 1997;35:338-345.
10. Bunshah R.F : Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Noyes Publication, 1993;1-65.
11. Bunshah R.F : Deposition Technologies for Films and Coatings(Development and Applications), Noyes Publication, 1993;10-25
12. Schiller S, Heisig U and Panzer S : Electron Beam Technology, Jhon Wiley & Sons, Inc., 1982;55-116
13. Dushman S : Scientific Foundations of Vac. Tech., 2nd ed, Wiley, New York, 1962;25-36
14. Hocking M.G, Vasantasree V : Metallic and Ceramic Coatings, Longman Scientific & Technical, 1989;45-53
15. 이학렬 : 금속부식공학, 연경문화사, 1996;105-115