

## 치아 내 수산화아파타이트(HAp) 삽입 후 미세구조에 관한 연구

류 수 착<sup>†</sup>

밀양대학교 신소재공학부

### Study on the Microstructure of the Hydroxyapatite Injected into the Hole of Teeth.

Su Chak Ryu<sup>†</sup>

Department of Materials Engineering, Miryang National University, Kyongnam 627-702, Korea

(2004년 8월 9일 받음, 2004년 10월 25일 최종수정본 받음)

**Abstract** Hydroxyapatite powder was injected into the hole of teeth. The microstructure of teeth and HAp were observed after immersed in 9% saline solution at 37°C from 1 month to 6 months. The junction morphology of hydroxyapatite and tooth was enhanced and particle size of hydroxyapatite was decreased with increasing time. The firm waxy body was found due to the hardening of hydroxyapatite fine powder resulting from the destruction of initial powder with swelling. It is suggested that the junction morphology of hydroxyapatite and tooth was observed due to the Ca<sup>2+</sup> ion shift of hydroxyapatite.

**Key words** hydroxyapatite, tooth, junction, microstructure

## 1. 서 론

수산화아파타이트(HAp)는 임상실험을 통하여 인체에 활용될 만큼 생체 친화력이 우수하고 인간의 골조직과 유사한 조성을 가지고 있다.<sup>1)</sup> 특히, 치근이나 뼈에 이식하였을 때 부작용이 거의 일어나지 않는 장점으로 인하여 인공 골조직과 인공 치아 등에 응용되어 왔고 연구가 진행되고 있다.<sup>2,3)</sup> 이러한 응용분야 중 치과계에서 충치 발생 시 치료 후 치아 수복제로서 금 등과 같은 귀금속의 사용은 지속되어 왔고 그 중 금을 이용한 직접 수복법을 이용한 치료가 성행되어 왔다. 그러나 금은 비싼 귀금속으로서 범용성에 한계가 있으며 고유의 색으로 인한 심미성에 문제가 있다. 따라서 대체 물질로 니켈 합금이 개발되었으나 발암성 물질<sup>4)</sup>로 알려져 있으나 대체 물질의 부재와 가격적 이유로 널리 사용되어져 왔다. 또한, 가장 널리 사용되고 있는 재료로서 아말감 역시 심각한 수은 중독과 같은 부작용과 부적절한 생체 적합성<sup>5-7)</sup>에도 불구하고 가격적 이유로 널리 사용되고 있는 실정이다. 특히, 가장 흔히 발생하는 충치의 치료 과정 중 치아의 수복재료로서 그 위험성에도 불구하고 이들 합금재료가 널리 사용되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 이들 합금재료의 대체재료로서 HAp를 활용할 수 있는 가능성을 찾고자 한다. 특히, 치아와

HAp의 미세구조를 통하여 상호 연결 메커니즘 중 결합성을 관찰하고 상호 결합성을 연구함으로써 직접적으로 치아 수복제로서 사용 가능성을 파악하고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 연구를 위한 출발물질은 국산 HAp(HAP.Tech Co. Korea, 순도 98% 이상, 입자크기 150~200 μm)를 먼저 XRD 및 XRF를 이용하여 분석한 후, 이를 삽입할 치아는 성인의 구강에서 발취된 치아로서 식염수(Ansung Co. Korea, NaCl 900 mg/100 mL H<sub>2</sub>O)에 보관한 후 치아 표면의 이물질을 완전히 제거한 후 초경드릴(직경 : 1 mm)을 이용하여 Fig. 1(A)와 같이 구멍을 뚫어 초음파에 세척한 후 구멍 속에 치과에서 충전물을 삽입하는 방법과 동일한 방법으로 HAp를 식염수와 같은 동량으로 혼합하여 충전하고 삽입상부에 충전물의 이탈을 방지하기 위하여 치과에서 결합제로 사용되는 유진놀과 HAp의 혼합체를 도포하여 건조하였다(Fig. 1(B)). 완전히 건조된 치아는 식염수에 넣고 완전 밀봉한 후, 인체의 체온과 유사한 37°C의 온도에서 항온 보관하였다. 각각의 치아는 개별적으로 밀봉된 용기 속에 보관되어진 후 1개월, 3개월, 5개월, 6개월 단위로 각각 개봉 후 미소 절단기로 치아의 중간부분을 수평 절단한 후, SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였으며 6개월 후 개봉된 시편의 성분분석을 위하여 EDX를 이용하여 치아부, 경계부 및

<sup>†</sup>E-Mail : scryu@mnu.ac.kr

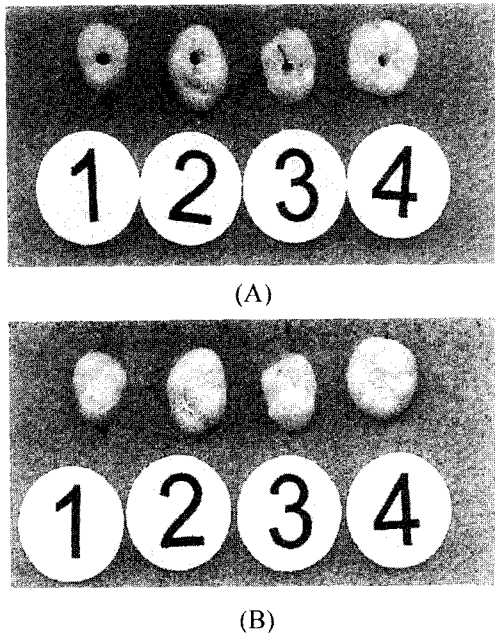


Fig. 1. The photographs of human teeth; (A) after drilling (B) injecting with HAp.

HAp의 각 부분의 성분 변화를 관찰하였다. 또한 micro Vickers hardness를 이용하여 경도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 원료의 X선 회절 분석 및 XRF 분석

본 실험에서 사용한 HAp 분말의 결정상을 확인하기 위하여 XRD(D-Max3, Rigaku사, Cu target) 이용하여 측정된 결과(Fig. 2), HAp 분말의 주 피크인 2θ가 31.8에서 나타났으며, 피크의 폭이 날카롭고 좁게 형성되어 있으며 모든 피크가 HAp 결정상임을 확인하였다. 또한,

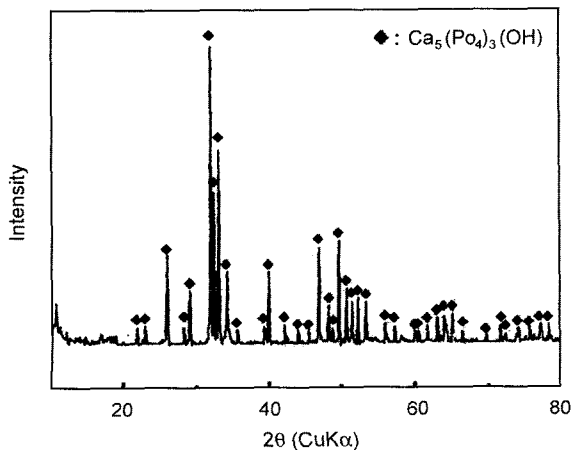


Fig. 2. XRD pattern of HAp powder (HAp Tech.).

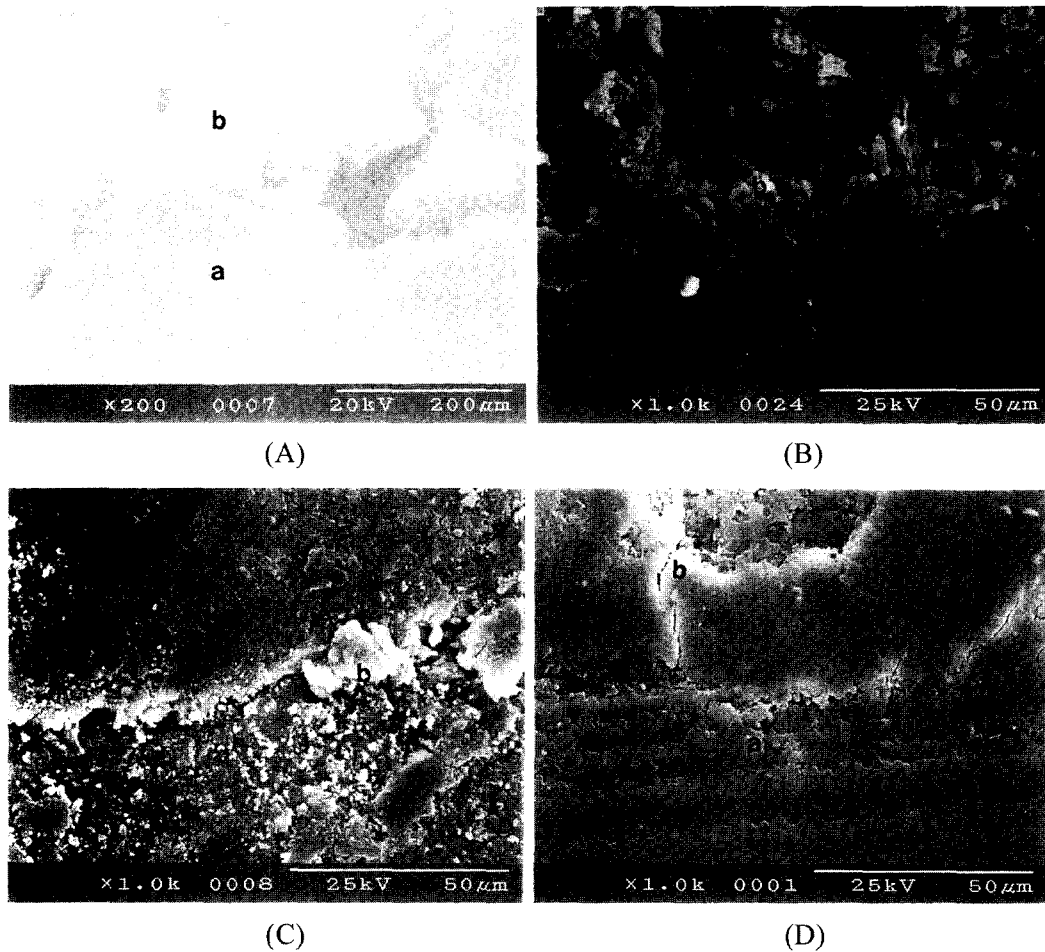
Table 1. The result of XRF analysis of HAp powders

Component	HAp Tech. (wt%)
SiO <sub>2</sub>	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05
MgO	0.42
K <sub>2</sub> O	0.01
Na <sub>2</sub> O	-
TiO <sub>2</sub>	0.01
SrO	0.28
CaO	63.23
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	35.68

HAp 분말을 정량 분석하기 위하여 XRF(Shimadzu, XRF-1500, Japan)를 측정하였다. 충분히 건조된 분말을 펠렛화하여 연소방법에 의하여 측정된 결과 HAp를 구성하고 있는 산화물의 형태인 CaO와 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 wt%가 각각 63.23 및 35.68%가 검출되었다. 또한, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Na<sub>2</sub>O는 검출되지 않았으나 MgO, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 및 SrO가 소량 검출되는 것으로 나타났다(Table 1).

#### 3.2 미세구조 관찰

상기 실험방법으로 보관되어진 치아를 미소 절단기를 이용하여 수평 절단한 면을 전자 현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. A는 보관 후 1개월이 경과된 시편을 200배로 촬영한 SEM 측정 결과로서 치아와 HAp 충전물과의 접합 상태를 확인할 수 있었으며 입자의 크기도 초기 크기를 유지하며 입자사이의 기공도 다소 큰 것으로 확인되었다. B는 보관 후 3개월이 경과된 시편을 1000배로 촬영한 SEM 결과로서 치아와 HAp 충전물과의 접합을 확인할 수 있었으며 초기 입자의 크기가 현저하게 감소하고 기공의 크기 역시 현저한 감소 경향을 나타내었다. C는 보관 후 5개월이 경과된 시편을 1000배로 촬영한 SEM 결과로서 치아와 HAp 충전물과의 접합을 확인할 수 있었으며 입자의 크기는 더욱 감소하여 치밀한 구조를 나타내었으며 D는 보관 후 6개월이 경과된 시편을 1000배로 촬영한 SEM 결과로서 5개월이 경과한 시편과 거의 유사한 치밀한 구조와 접합을 확인할 수 있었다. 이상과 같은 미세구조의 관찰 결과에서 보관시간이 증가할수록 HAp 분말입자의 크기가 매우 작아지며 치아와 접합이 이루어진 것으로 관찰된다. 이러한 구조적 변화에 대한 결과로 미루어 볼 때, Na 성분이 존재하지 않았던 HAp 분말이 장기간 식염수와 반응하여 Na<sup>+</sup> 2개와 Ca<sup>2+</sup> 1개가 치환됨으로서 무게는 비슷하나 밀도는 감소됨에 따라 HAp 입자에서 부피팽창에 따른 초기입자의 파괴에 따른 미립 결정이 생성되고 이들 미소 결정의 영킴에 의하여 페이스트 상태에서부터 스



**Fig. 3.** SEM micrographs of the teeth-hydroxyapatite matrix (a : Teeth, b : HAp). (A) after 1 month, (B) after 3 months, (C) after 5 months, (D) after 6 months.

스로 응결 경화함으로서 HAp 치밀 구조가 형성되는 것으로 사료되며 또한, 치아와의 결합은 단순한 HAp 분말의 응결 경화에 의한 가시적 현상의 결과이거나 이온교환 능력이 있는 HAp 분말의  $\text{Ca}^{2+}$  이동에 의한 것으로 사료된다.<sup>8-11)</sup>

### 3.3 EDX 측정

상기 실험방법으로 6개월 보관된 치아를 미소 절단기를 이용하여 수평 절단한 면을 HAp(A), 접합부(B) 및 치아(C)로 구분하여 EDX를 이용하여 성분 분석을 한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 A는 HAp B는 결합부 C는 치아의 측정 결과이다. 3부분이 유사한 성분비를 나타내었으나 치아와 접합부와 HAp에서 Na 성분비가 HAp 및 치아부 보다 접합부가 낮은 경향을 보이며 Ca 및 P성분비도 거의 유사한 경향을 나타냈다. 이상과 같은 결과, 6개월이 경과한 HAp의 EDX 결과 원료 분말에 존재하지 않은 Na가 확인되었고 XRF 측정 결과 초기 HAp 분말의 Wt%로 계산된 Ca/P의 비는 2.9였으

나 EDX 결과 6개월이 경과한 HAp의 Ca/P의 비는 1.88로 나타났으며 결합부는 1.80 그리고 치아는 1.79로 나타났다. 따라서, 식염수에 존재하는 Na와 Ca의 치환 반응으로 인한 HAp의 초기 분말이 파괴되어 미세 결정이 생성되고 자발적 경화가 일어난 것으로 사료되며, 이상과 같은 결과에서 치아와 HAp의 결합이 단순한 HAp 분말의 응결 경화에 의한 가시적 현상이기보다는 이온교환능<sup>12,13)</sup>을 가진 HAp의  $\text{Ca}^{2+}$  이온의 이동으로 인하여 치아와 HAp의 결합이 이루어지는 것으로 사료된다.<sup>14)</sup>

### 3.4 경도 측정

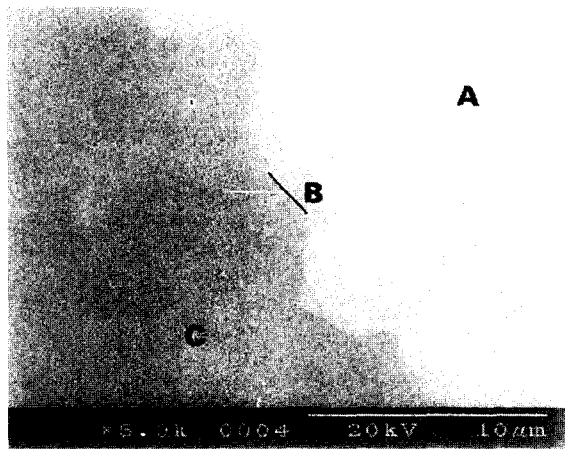
식염수에 밀봉된 상태로 6개월 보관된 치아를 미소 절단기를 이용하여 수평 절단한 면을 이용하여 200 gf의 무게로 10초 유지하며 micro vickers hardness를 10포인트 측정된 결과 평균 136.1 Hv의 값을 나타내었다. 이러한 결과는 분말 상태로 삼입된 HAp 분말의 경화가 이루어졌음을 나타내며 시간이 경과할수록 치밀한 구조체로 생성되는 것으로 사료된다(Fig. 5).

4. 결 론

본 연구에서는 HAp 분말을 치아에 삽입한 후, 절단하여 관찰한 미세구조를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 미세구조의 관찰 결과 치아에 삽입된 HAp 분말의 입자 크기 시간이 경과함에 따라서 감소하고 치밀한 구조를 형성하고 치아와의 결합이 이루어진 것으로 나타났다. 이러한 결과는 식염수와 반응하여  $Na^+$  2개와  $Ca^{2+}$  1개가 치환됨으로서 무게는 비슷하나 밀도는 감소함에 따라 HAp 입자에서 부피팽창에 따른 초기입자의 파괴에 따른 미립 결정의 생성된다. 따라서 이들 미소 결정의 영킴에 의하여 페이스트 상태에서부터 스스로 용결 경화함으로서 HAp 경도측정이 가능한 치밀 구조가 형성되는 것으로 사료되며 HAp의  $Ca^{2+}$  이온의 이동으로 인한 치아와의 상호 경계면에 결합이 이루어지는 것으로 사료된다. 이상과 같은 결과, 향후, 임상실험을 거쳐 생체 내에서 같은 결과가 확인된다면, HAp를 치아 내 삽입형 수복체로서 사용하는 것이 가능할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. S. Niwa, Gypsum & Lime, **211**, 27 (1987).
2. M. Akao, Ceramics Japan, **20**(12), 1096 (1985).
3. A. N Crain, E. Ronen, R. Shpuntoff, G. Tobin and J. B Dibling, J. Biomed. Mater. Res., **22**, 1165 (1988).
4. T. K. Grimsrud, S. R. Berge, T. Haldor-sen, Am. J. Epidemiol., 1123 (2002).
5. J. I. Soler, J. Ellacuria, R. Triana, J. Hist. Dent., **50**, 109 (2002).
6. A. H. Schuurs, J. Dent., **27**, 249 (1999).
7. I. Casetta, M. Invenizzi and E. Granieri, Neuroepidemiology, **20**, 134 (2001).
8. I. K. Ishikawa, S. Takagi, L. C. Chow and Y. Ishikawa, J. Mater. Sci., Materials in Medicine, **6**, 528 (1995).
9. K. Kurashina, H. Kurita, M. Hirano, J. M. A. de Blicck, C. P. A. T. Klein and K. de Groot, J. Mater. Sci., Materials in Medicine, **6**, 340 (1995)
10. T. W. Song and H. Y Kim, Kor. J. Ceram., **3**(2), 129 (1997).
11. C. Y. Kim and H. P. Lee, Kor. J. Ceram., **28**(8), 623 (1992).
12. Y. H. Ahn, B. H. Kim, J. H. Hwang and K. C. Shin, Kor. J. Ceram., **27**(1), 1 (1990).
13. I. L. Shashkova, A. I. Ratko and N. V. Kitikova, Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects, **160**, 207 (1999).
14. H. Y. Ko, Y. S. Kim, J. T. Song and S. H. Choi, Kor. J. Ceram., **27**(3), 311 (1990).



Part	A	B	C
Element	weight%	weight%	weight%
O	40.96	38.60	35.96
Na	2.50	1.94	2.43
Mg	1.04	1.44	1.59
Si		1.66	3.27
P	18.93	19.79	19.73
Cl	0.92	0.85	1.69
Ca	35.66	35.72	35.34
Total	100.00	100.00	100.00

Fig. 4. SEM image and EDX profiles of the teeth-hydroxyapatite matrix after 6 months. (A) Hydroxyapatite part, (B) Junction part, (C) Teeth part.

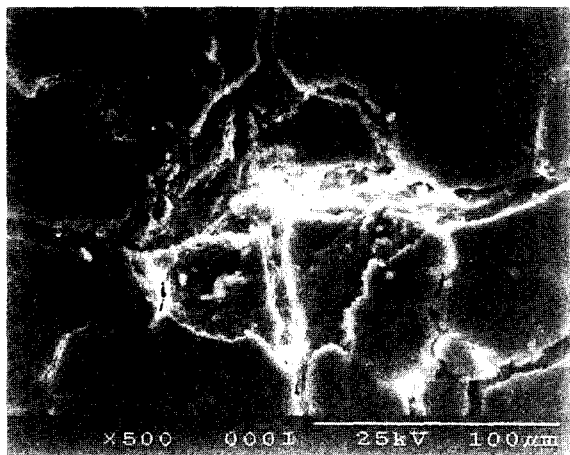


Fig. 5. SEM image of the vickers hardness cone in the hydroxyapatite matrix.