



전기화학증착조건에 따른 임플란트 표면의 칼슘 포스페이트 코팅막의 특성

손성기, 최익택, 고영무*

조선대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실

<Abstract>

Evaluation of Calcium Phosphate Film Coated Dental Implant with Various Electrochemical Parameter

Seong-Ki Son, Ik-Taek Choi, Yeong-Mu Ko*

Department of Dental Materials, School of Dentistry, Chosun University, Gwangju 61452, Republic of Korea

A simple electrochemical deposition method has been progressed to form a nano-phase hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp) deposited on a BN 5010[®] dental implant. Pre-treatment of BN 5010[®] dental implant was carried out by galvanostatic treatment step which acted as anchorage for growth of the calcium phosphate (CaP) during subsequent pulsed electrochemical deposition process. Electrochemical deposition of CaP was conducted in various condition. The phase and morphology of deposits calcium phosphate were influenced by the applied voltage, electrolyte temperature, and electrolyte ratio (Ca/P). The nano needle-like precipitates formed under 1.67 Ca/P ratio in solution at 85 °C. The needle-like deposits transferred to the plate-like precipitates in the case of calcium (Ca) ion concentration and applied voltage. The results of in corrosion and dissolution test indicated that the HAp deposited implants acted as bio-active materials.

Key words : Dental implant, Hydroxyapatite, Electrochemical deposition, Corrosion test, Nano-phase

1. 서론

인간의 손상된 기관이나 조직을 이식하거나 인공적으로 대체하려는 시도는 역사적으로 아주 오래 전부터 있어왔지만, 이식의 경우 기증자의 수가 한정되어 있고, 타인의 조직을 체내로 이식했을 때 거부 반응이 일어날 수 있다는 문제점을 안고 있다. 인공조직으로 대체할 경우 마찬가지로 생체 거부

반응이나 삽입된 임플란트의 부식 및 마모, 발암가능성 등의 많은 문제점이 따른다. 생체 기관을 인공적으로 대체하기 위한 생체용 재료의 연구는 고분자, 세라믹, 금속재료 등의 거의 모든 재료 분야에서 다양하게 연구 개발되고 있으며, 특히 금속재료의 경우는 높은 하중이나 고강도가 요구되는 치아, 관절, 그리고 wire, plate, screw와 같은 골절된 뼈의 접합재료 등으로 널리 사용되고 있다 (Davies 등, 1990; Niomi, 1998).

금속재료는 1912년에 Sherman이 바나듐합금강 (vanadium steel)을 사용한 골고정판 (bone plate)과 골나사 (bone screw)를 소개하면서 활발하게 발전되었다 (Sherman, 1912). 그러나 이때에 제작된 바나듐 골절판과 골나사는 기계적인 취약성과 인체 내에서 빠르게 부식되는 단점이 있음도 발견되

* Correspondence: 고영무 (ORCID ID: 0000-0002-6733-6073)
 (61452) 광주광역시 동구 필문대로 309번지, 조선대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실
 Tel: +82-62-230-6876, Fax: +82-62-226-6876
 E-mail: ymgo@chosun.ac.kr

Received: Feb, 20, 2017; Revised: Mar, 8, 2017; Accepted: Mar, 8, 2017

* 본 논문은 2016년도 조선대학교 지원을 받았음.

었다. 이러한 원인들이 밝혀지면서 금속재료가 의료용으로 사용되려면 생체적합성이 필요하며 이러한 특성을 개선하려는 연구가 추진되기 시작하였다. 스테인리스강은 비교적 초기에 발견된 합금으로서 가공이 용이하고, 내식성이 우수하기 때문에 각종 임플란트 용도로 많이 사용하게 되었다. 이외에도 코발트-크롬합금과 타이타늄, 타이타늄 합금은 우수한 내식성과 탁월한 기계적 특성 때문에 의료용으로 많은 관심을 갖게 되었다 (Sotuw와 Pollack, 1981).

타이타늄(titanium, Ti)은 산소가 포함된 분위기에 노출되었을 때 Ti 산화물(주로 TiO₂)이 지속적으로 그 표면에 형성되어, 이 층에 의해 표면 부식반응이 억제되는 부동태피막을 표면에 형성하는 금속층 하나로 알려져 있다. 이때 생성된 자연산화막은 보통 2~5 nm의 두께를 가지며 금속의 부식저항능력을 향상시킨다. 이러한 금속 부식저항성은 생체내에서 금속의 용출을 억제하여 생체적합성을 증가시킨다 (Krupa, 2001). 하지만 자연적으로 생긴 Ti 산화막층은 임플란트 시술 후, 지속적으로 파괴되기 때문에 뼈와의 골융합(osseointegration)정도가 약하다. Ti으로 구성된 정형외과용 임플란트 수명은 10~15년으로 알려져 있다 (Liu 등, 2004; Moran과 Horton, 2000). 이러한 이유로 골 조직 내에 임플란트의 접합을 개선하고자 하는 연구, 즉 골과의 결합을 높이기 위하여 Ti 표면 개질을 통하여 생체활성도(bioactivity) 증진을 위해 많은 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근 들어서는, Ti 임플란트 표면조직의 개선을 통해 골조직이 생역학적인 방법으로 우수한 결합을 유도하기 위해 Ti 소결 코팅, Ti 플라즈마 스프레이 코팅법, 전기화학적 방법에 의한 양극산화처리, 칼슘-인산 코팅, 입자 분사 후 양극산화처리 공법, 물리기상증착법을 이용한 질화물 코팅과 칼슘-인산코팅법 등 다양한 기법으로 임플란트 표면의 개질향상을 위해 연구가 새롭게 이루어지고 있다. 이 중 전기화학증착공법은 다른 코팅공정에 비교하여 간단하며, 코팅 비용이 저렴하고, 공정변수인 인가전압, 전류, 시간, 다양한 임플란트 디자인 형상에 적용성 등을 고려하여 표면의 칼슘포스페이트 피막을 제어 가능하다. 또한 나노크기의 칼슘포스페이트 피막이 갖는 비표면적이 넓기 때문에 골과 임플란트의 접촉률이 증가하고 임플란트에서 골조직과의 결합성이 우수한 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 현재 시중에 판매되고 있는 치과용

임플란트 표면에 전기화학증착 조건에 따라 칼슘포스페이트 피막을 형성하고 공정조건에 따른 칼슘포스페이트의 형상 및 결정상을 분석하고, 생체유사환경에서의 화학적 특성을 관찰하기 위하여 용해특성을 조사하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에서는 상용 판매되고 있는 Ti-6Al-4V ELI 인 BN 5010[®](KJ Meditech Co., Gwangju, Korea) 대구치용 임플란트 (Figure 1)를 전기화학증착용 시료로 사용하였다. 표 1은 BN 5010[®] 임플란트의 화학적 조성을 나타낸 것이다. 시료로 사용한 BN 5010[®] 임플란트를 구리선에 접합한 후, 아세트과 에틸 알콜 및 증류수를 이용하여 초음파 세척을 실시하였다.

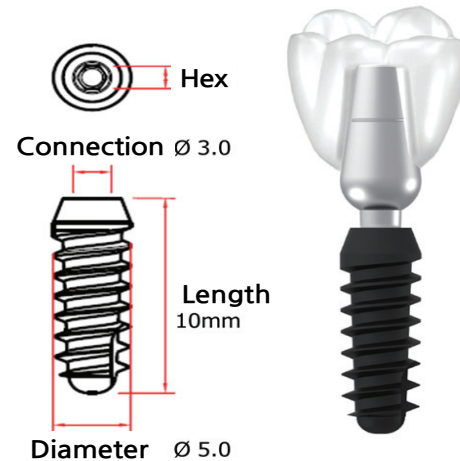


Figure 1. BN 5010[®] dental implant fixture (KJ Meditech, Korea).

Table 1. Chemical composition of BN 5010[®] implant

composition (wt%)	Ti	Al	V	C	Fe	O ₂	N ₂	H ₂
sample								
BN 5010 [®]	Balance	6.1	4.0	0.04	0.16	0.106	0.008	0.0022

2. 실험방법

1) 알칼리 용액을 이용한 BN 5010[®] 임플란트 전처리 세척이 끝난 BN 5010[®] 임플란트 표면에 전기화학증착법을 이용하여 칼슘포스페이트 피막을 형성하기 전, PARSTAT 2273 모델을 이용하여 galvanostatic 방법으로 60℃의 5 M NaOH 용액 내에서 전처리를 실시하였다. 이때 인가전류는 0.3 A를 10분 동안 인가하여 형성하였다. Galvanostatic 방법과 전기화학증착법의 장치모식도는 figure 2에 나타내었다.

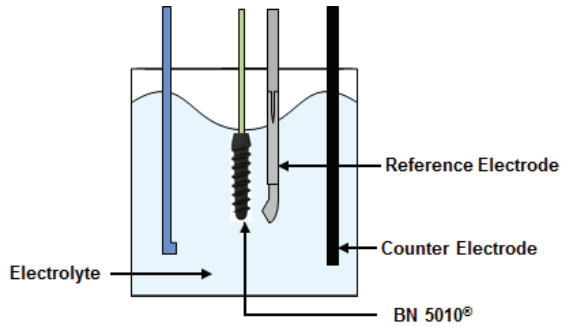


Figure 2. Schematic diagram of the apparatus for electrochemical deposition.

2) 전기화학증착조건에 따른 칼슘포스페이트 피막 형성 본 연구에서는 이러한 공정조건에 따른 피막의 차이점을 관찰하기 위하여 각각의 공정조건에 따라 칼슘포스페이트 피막을 형성하였다.

사용한 전해질 용액은 칼슘포스페이트 층을 형성 시 다른 원소의 영향을 배제하기 위하여 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 혼합 용액을 실험에 조건에 맞게 변형하여 사용하였다. 전기화학 증착법은 일반적인 3상의 전기화학셀을 이용하였으며, PARSTAT 2273 모델을 이용하여 cyclic voltammetry (CV) 방법으로 실시하였다. CV 방법은 인가전압을 0 V~-1.5 V으로 하여 정점인 0 V와 -1.5 V에서는 각각 2초간 유지한 후, 0.5 V/sec 스캔속도로 인가전압을 변화하면서 figure 3과 같이 사이클로 증착실험을 실시하였다.

CV 방법에서의 사이클 횟수를 정하기 위하여 다른 공정조건(전해질 용액의 온도, 농도 및 인가전압)을 고정변수로 하여 5, 10, 30, 50, 그리고 100회를 순환하여 칼슘포스페이트 피막을 형성하였다.

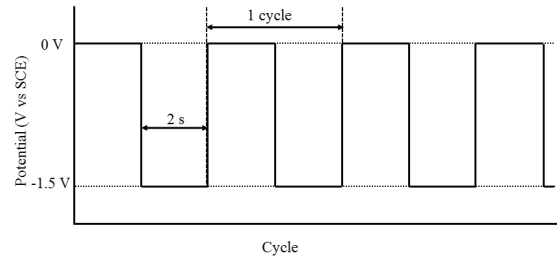


Figure 3. Process for monitoring cycle voltammetry versus cycle numbers during the formation of CaP coating.

위의 방법으로 사이클의 횟수를 정한 후에 고정변수로 하여, 다른 공정조건인 전해질 용액의 온도, 칼슘과 인의 비율, 그리고 인가전압을 표 3의 조건에 따라 BN 5010[®] 임플란트 표면에 칼슘포스페이트 피막을 형성하였다.

Table 2. The conditions of electrochemical deposition

Different applied voltage			
Label	Applied voltage	Electrolyte	Temperature
0,5	0~-0,5		
1,0	0~-1,0	2,5mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	40, 85 °C
1,5	0~-1,5	+ 1,5 mM $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	
2,0	0~-2,0		
		Ca/P= 1,67	
Different electrolyte condition			
Label	Applied voltage	Electrolyte	Temperature
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ Ca/P	
EL1		1,5 mM	1,00
EL2	0~-1,5	1,995 mM	1,33
EL3		2,25 mM 1,5 mM	1,50
EL4		2,5 mM	1,67
EL5		3,0 mM	2,00

Table 3. The conditions of electrochemical corrosion test

Potentiodynamic test	
Electrolyte	0,9% NaCl
Working electrode	Sample
Counter electrode	High dense carbon
Reference electrode	SCE
Temperature	(36,5±1)°C
Scan rate	1,667 mV/s

공정조건에 따른 칼슘포스페이트 피막의 형상, 표면구조의 변화를 관찰하기 위해 FE-SEM(field emission scanning electron microscope, Hitachi, S-4800, Japan)을 이용하였으며, 칼슘포스페이트 피막의 결정상을 관찰하기 위해 X-선회절 분석 장치(TF-XRD, X'pert Philips, Netherland)를 이용하여 관찰하였다.

3) 전기화학방법을 이용한 표면특성 평가

내부식성을 전기화학적으로 정량 평가하기 위하여 동전위 시험을 행하였다. 분극 거동을 확인하기 위하여 소프트웨어(Princeton Applied Research, U.S.A.)로 제어되는 potentiostat (EG&G, model 263A, U.S.A.)을 이용하여 $(36.5 \pm 1)^\circ\text{C}$ 의 0.9% NaCl 전해액에서 100 mV/min의 주사 속도로 동전위 분극 시험을 실시하였다.

시편을 아세톤, 에탄올 및 증류수 순으로 초음파 세척하여 건조한 후 사용하였고, 시편을 작업 전극으로 하고, 보조 전극으로는 고밀도 탄소 전극을 사용했으며, 기준 전극으로는 포화감홍전극(SCE; saturated calomel electrode)을 사용하였다. -1500 mV의 음극 전위 하에서 10분간 인위적으로 환원시키면서 동시에 Ar 가스를 주입하면서 교반하여 시편 표면의 불순물, 산화물과 용존 산소를 제거하였다. 동전위 시험은 -1500 mV에서 +2000 mV에서 행하였다.

칼슘포스페이트 피막의 이온용출을 관찰하기 위하여 37°C 가 유지되는 환경에서 PBS (phosphate buffer solution)내 침지하여 3, 7, 14일간 각각 행하였으며, 일정한 침적시간에 따른 칼슘이온의 용출 정도를 관찰하기 위하여 ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometer, Nexion 300X, PerkinElmer, USA)로 칼슘이온의 농도를 측정하였다.

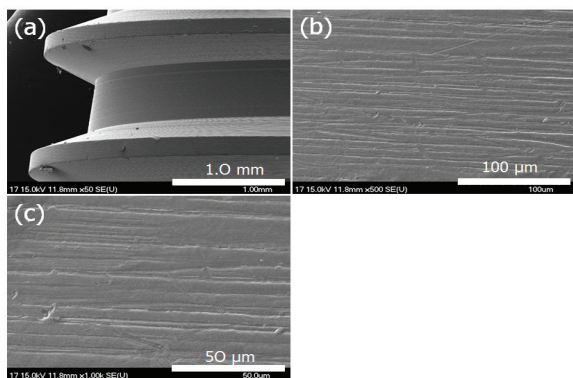


Figure 4. Microstructure of BN 5010[®] implant.

III. 결과 및 고찰

Figure 4는 본 연구에 사용된 BN 5010[®] 임플란트를 주사전자현미경으로 관찰한 결과로서 50배, 500배, 그리고 1,000배로 각각 관찰하였다. 기계가공의 표면은 매우 균질한 표면을 갖는 것으로 관찰되었고, 확대한 사진에서 보는 것처럼 가공선이 미세하게 존재하는 것을 관찰 할 수 있었다.

Figure 5는 칼슘포스페이트 코팅 전처리인 알칼리 처리 후의 표면을 비교 관찰 한 결과이다. Figure 5 (a)는 5 M NaOH 용액에 60°C 온도에서 24시간 동안 침지한 결과이고, (b)는 5 M NaOH 용액에서 PARSTAT 2273 모델을 이용하여 10분간 0.3 A를 인가하여 얻은 표면이다. 24시간의 침지와 10분간의 전기화학적 처리는 나노크기의 네트워크 표면을 형성하였고 $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ 혹은 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 등으로 알려져 있다 (Lee 등, 2002). 기존의 생체유사코팅 연구의 경우 침지 처리한 표면을 생체유

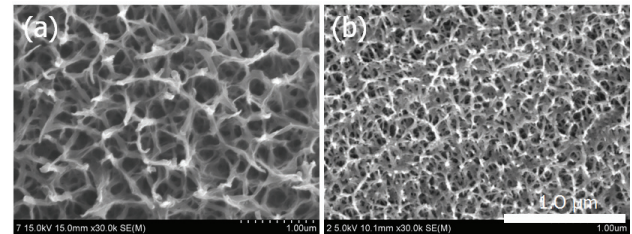


Figure 5. Microstructure of pre-treated BN 5010[®] implant. (a) immersed in 5 M NaOH at 24hr, (b) galvanostatic treated in 5 M NaOH at 10min.

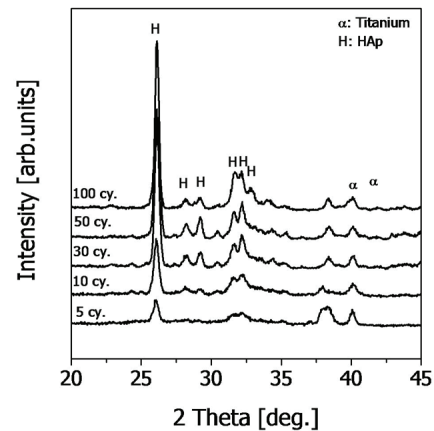


Figure 6. XRD patterns of CaP deposited on the pre-treated BN 5010[®] implants at modified SBF.

사용액에 수일동안 담지하여 칼슘포스페이트 막을 형성하였다 (Lee 등, 2002). 그러나 침지처리를 한 시편의 경우, 시험편에 따라 불규칙한 표면이 형성되며 (Jung 등, 2013), 전기화학적 처리의 경우에는 나노사이즈 네트워크 표면이 형성되어 처리하지 않은 표면보다 우수한 칼슘포스페이트 형성 특성을 보였다 (Lee 등 2012). 본 연구에서는 코팅시간을 줄이고, 일정한 형상을 유지하기 위하여 전기화학적 처리를 이용하였다.

전기화학증착법을 이용한 칼슘포스페이트 피막의 형성조건을 확립하기 위하여 먼저 85°C의 전해질에서 0 V에서부터 -1.5 V 사이를 인가하여 사이클의 횟수에 따른 칼슘포스페이트 결정상을 관찰한 결과이다 (Figure 6). International center for diffraction data (ICDD) # 44-1294 (Ti)와 #09-0432 (HAp) 데이터를 이용하여 비교 관찰한 결과, 사이클의 5회부터 HAp 결정상이 발견되며 횟수가 증가할수록 그 결정상이 증가함을 볼 수 있으며 사이클의 증가에 따른 Ti의 결정상이 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 조건을 통하여 50 사이클 이상에서는 안정한 결정상을 얻을 수 있으므로 이하의 실험들은 50 사이클의 횟수로 고정변수하여 피막을 형성하였다.

인가전압에 따른 칼슘포스페이트 피막의 미세구조를 관찰하기 위하여 생체유사온도(40°C)와 85°C에서 혈액내의 칼슘과 인의 농도와 유사한 전해질 용액내에서 전기화학증착을 실시하여 BN 5010[®] 표면에 칼슘포스페이트의 피막을 형성하였다.

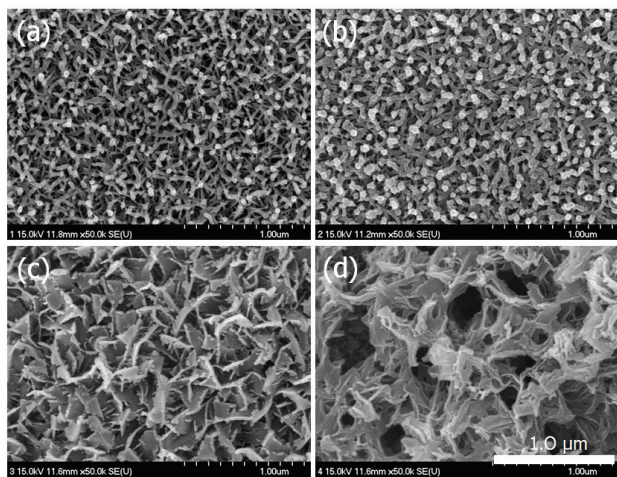


Figure 7. Microstructure of deposits formed for 50 cycles under different applied voltages at 40°C. (a) 0.5 V, (b) 1.0 V, (c) 1.5 V and (d) 2.0 V.

Figure 7은 생체온도와 유사한 전해용액의 온도 40°C에서 인가전압에 따른 칼슘포스페이트 피막을 전기화학증착법으로 실시한 후 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 인가전압이 각각 0~-0.5 V, -1.0을 인가한 경우 (Figure 7 a, b), nano-network 표면만 형성된 것을 관찰할 수 있으며 0~-1.5 V를 인가한 경우 판막 형상을 갖는 피막이 형성된 것을 관찰할 수 있었으며 (Figure 7 c), 0~-2.0 V를 인가한 경우는 Figure 7 (c)가 성장한 형상으로 관찰되었다 (Figure 7 d). 이는 생체유사용액을 이용한 침지법에서 형성된 초기의 HAp 유사하며 (Zhang과 Carvell, 2011), 전처리에 의해 형성된 나노크기의 형상을 따라 C축 성장을 하는 것으로 사료된다.

Figure 8은 생체온도와 유사한 전해용액의 온도 40°C에서 인가전압에 따라 전기화학증착법으로 형성된 칼슘포스페이트 피막의 X선 회절 분석 결과이다. 주사전자현미경의 관찰에서와 같이 인가전압이 낮은 figure 9 (a), (b)와 (c)에서는 HAp의 결정상이 발견되지 않았고, (d)에서만 25.8°와 31~32°에서 HAp의 결정상이 관찰되었다.

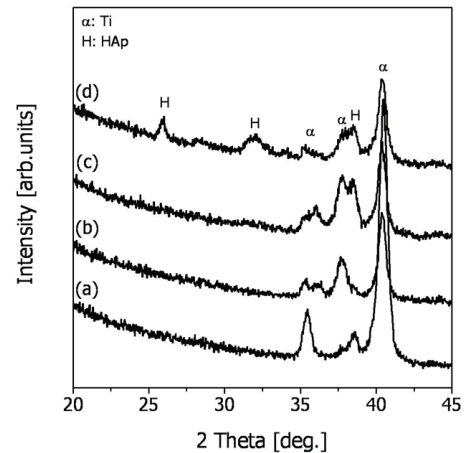


Figure 8. XRD patterns of deposits formed for 50 cycles under different applied voltages at 40°C. (a) 0.5 V, (b) 1.0 V, (c) 1.5 V and (d) 2.0 V.

Figure 9와 10은 전해용액의 온도 85 °C에서 인가전압에 따라 칼슘포스페이트 피막을 형성한 후 관찰한 결과이다. 인가전압이 0~-0.5 V, -1.0 V를 인가한 경우 (Figure 9 a, b), 40°C 에서와 마찬가지로 nano-network 표면만 형성된 것을

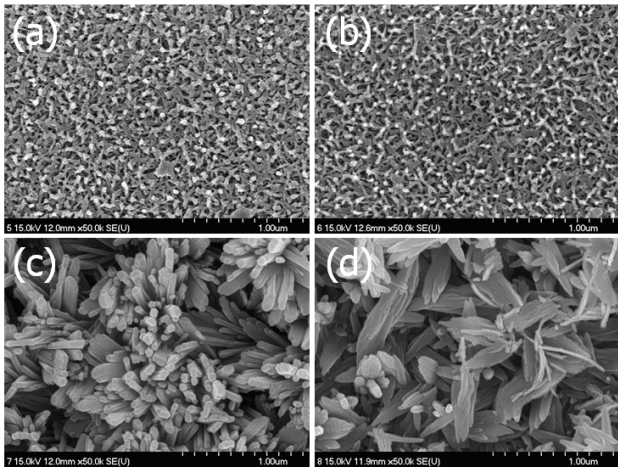


Figure 9. Microstructure of deposits formed for 50 cycles under different applied voltages at 85°C. (a) 0.5 V, (b) 1.0 V, (c) 1.5 V and (d) 2.0 V.

관찰 할 수 있으며 0~1.5 V를 인가한 경우에는 나노 크기의 침상이 형성되었고 (Figure 9 c), 0~2.0 V를 인가한 경우는 Figure 9 (c)가 성장한 형상으로 관찰되었다 (Figure 9 d). 이는 HAp가 형성될 때, 전해질 온도가 증가하게 되면 판막의 형상에서 침상의 형상변화가 이루어지며, 침전법을 이용한 HAp 제조된 분말에서와 유사한 경향으로 사료된다 (Zhang과 Darvell 2011). 전해질 용액의 온도상승에 의한 pH의 변화가 칼슘포스페이트의 형상에 영향을 주며 특히 전처리시 제거되지 않고 net-work구조 내에 잔존해 있는 NaOH의 영향도 있을 것으로 사료된다. X-선회절을 통한 결정상의 경우 낮은

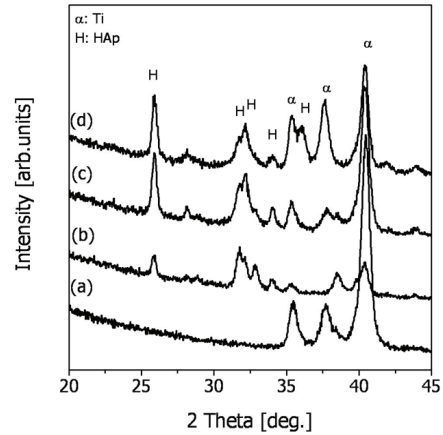


Figure 10. XRD patterns of deposits formed for 50 cycles under different applied voltages at 85°C. (a) 0.5 V, (b) 1.0 V, (c) 1.5 V and (d) 2.0 V.

온도에 비하여 HAp의 결정상이 보다 뚜렷하게 나타났으며, 또한 25.8° 보다는 31~32°영역의 증가가 뚜렷하게 관찰되었다. 0~1.0 V를 인가한 경우에도 HAp의 결정상이 관찰되었다. 인가전압이 증가할수록 결정상도 증가하는 것이 관찰되었는데 이는 Figure 10 (c)와 (d)처럼 성장에 따른 결정상의 증가로 사료된다.

전해용액의 조성비와 전해용액의 온도의 영향을 알아보기 위하여 표 2와 같이 전해용액을 준비한 후 0~1.5 V를 순환적으로 인가하여 칼슘포스페이트막을 형성하였다. 각각의 온도는 생체온도와 유사한 40°C와 그보다 높은 온도인 85°C에

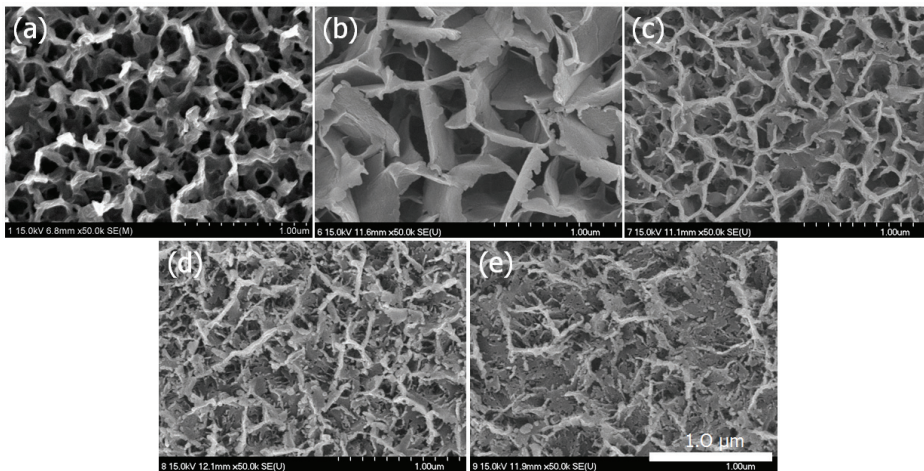


Figure 11. Microstructure of deposits formed for 50 cycles under different electrolytes at 40°C. (a) EL1, (b) EL2, (c) EL3, (d) EL4 and (e) EL5.

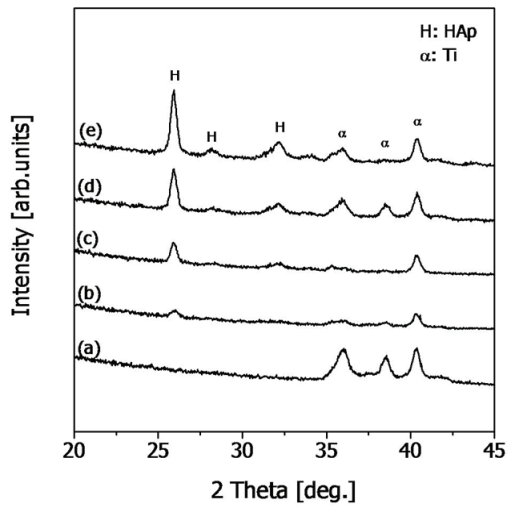


Figure 12. XRD patterns of deposits formed for 50 cycles under different electrolytes at 40°C. (a) EL1, (b) EL2, (c) EL3, (d) EL4 and (e) EL5.

서 실시하였으며, 전해용액은 Ca/P의 비율을 1, 1.33, 1.5, 1.67 그리고 2로 하였고, 생체유사용액의 농도에 맞게 제조하여 실시하였다.

Figure 11과 12는 생체유사온도에서 전해용액의 조성비에 따른 칼슘포스페이트 피막을 형성한 후 관찰한 결과이다. Ca/P의 비율과 관계없이 모든 표면에서 다양한 형태의 칼슘포스페이트 피막이 형성되는 것으로 관찰되었다. 1.5 미반에서는 침상형태에서 마이크로 크기의 판상으로 크기가 증가하

다가 1.5 비율에서는 감소되었고, 1.67에서는 더욱 촘촘한 형상으로 변화되었으며, 2 비율에서는 판상형상으로 관찰되었다. 결정상을 X-선회절로 관찰한 결과, 칼슘의 비율이 증가할수록 HAp의 결정상인 25.8°와 31~32°의 피크가 성장하는 것을 관찰할 수 있다.

Figure 13은 전해용액의 온도 85 °C에서 Ca/P 조성비에 따른 칼슘포스페이트 피막을 형성한 후 관찰한 결과이다. Ca/P의 비율이 1과 1.33인 전해용액으로 피막을 형성할 경우에는 Ca/P의 비율이 증가할수록 나노크기의 봉형상으로 성장하였고(Figure 13 a, b), 1.5에서는 나노크기의 봉형상과 판상의 혼합형상이 나타났다(Figure 13 c). Ca/P의 비율이 HAp와 같은 용액에서는 나노침상의 형상이 성장하는 것을 관찰할 수 있다 (Figure 13 d). Ca/P의 비율이 2에서는 마이크로 크기가 판상이 관찰되었다 (Figure 13 e). X-선회절패턴에서는 낮은 온도에 비해 Ca/P가 1인 M-CP에서 부터 25.8°와 31~32°의 피크가 관찰되었고, Ca/P의 비율이 증가할수록 증가하는 것을 관찰할 수 있다 (Figure 14).

칼슘포스페이트 피막이 형성된 BN 5010[®] 임플란트의 생체 적합성을 평가하기 위하여 생체유사환경내에서의 이온용출특성을 평가하기 위한 방법인 동전위 분극시험은 임플란트 표면이 용액과 접촉하면 이온화 경향에 따라 이온이 부식되는 전위를 측정하는 것으로 미세한 전위에 의해 임플란트 표면에 부식이 생기면서 생성되는 부식 생성물에 의해 나타나는 전류 차단을 인지하여 금속이온이 용액으로 용출되어 전해액과 어떤 반

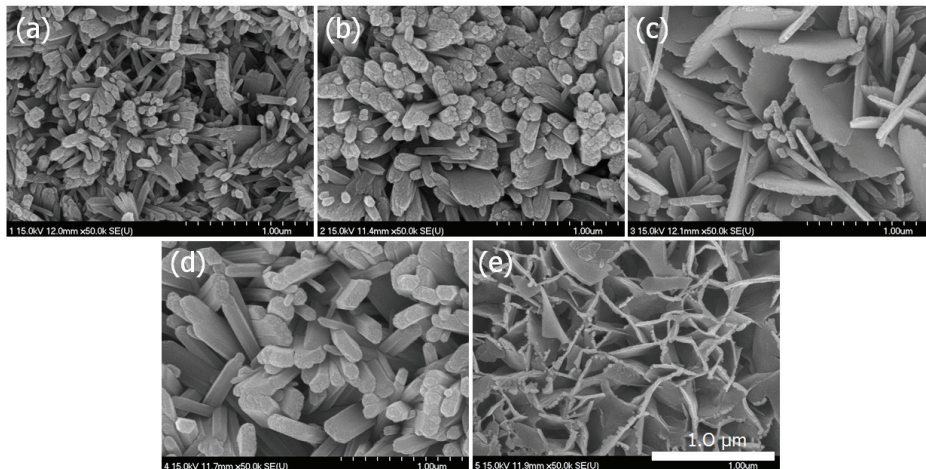


Figure 13. Microstructure of deposits formed for 50 cycles under different electrolytes at 85°C. (a) EL1, (b) EL2, (c) EL3, (d) EL4 and (e) EL5.

응이 일어나는지를 단시간 내에 정량적으로 나타낼 수 있다.

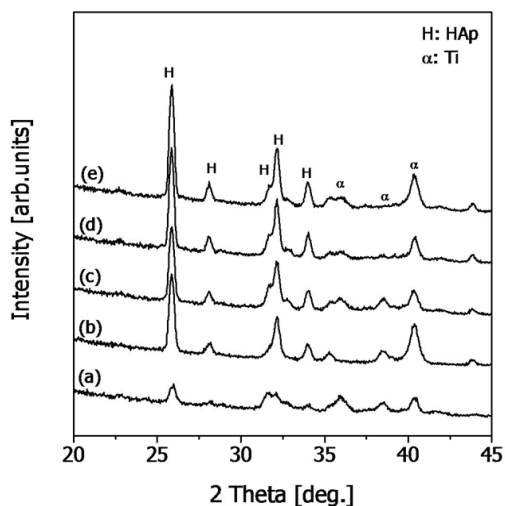


Figure 14. XRD patterns of deposits formed for 50 cycles under different electrolytes at 85°C. (a) EL1, (b) EL2, (c) EL3, (d) EL4 and (e) EL5.

Figure 15는 40°C와 85°C에서 EL4 용액으로 형성된 HAp 임플란트 표면의 전기화학적 특성을 관찰하기 위해 36.5±1°C의 0.9% NaCl 용액에서 동전위 분극 곡선을 나타낸 것이다. BN 5010[®] 임플란트는 -400 mV에서 부식 전위가 발생하고, +300~2000 mV에서는 급격한 부동태 파괴가 일어나지 않았

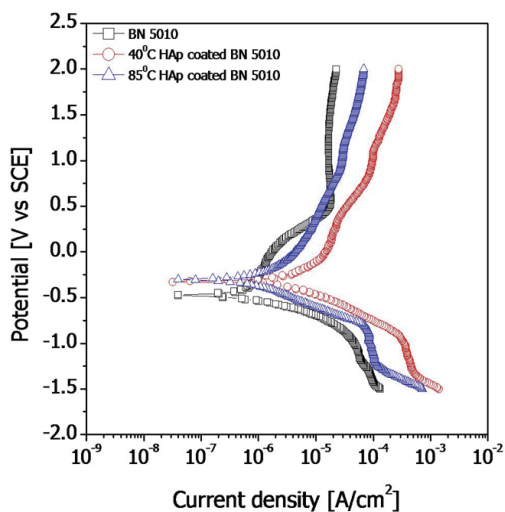


Figure 15. Polarization curve of HAp coated BN 5010[®] implants after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1°C.

다. 그러나 온도에 관계없이 HAp가 형성된 임플란트의 부식 전위는 -330~-300 mV에서 부식 전위가 발생하였고, 생체온도인 40°C에서 형성된 HAp의 경우에는 내식성이 다른 시편에 비하여 낮아지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 표면에 형성된 낮은 결정특성을 갖는 HAp에서 이온용출이 이루어지면서 내식성이 감소하는 것으로 사료된다. 동전위 분극시험에서 얻어진 부식전위와 부식전류 밀도를 표 4에 정리하였다.

Figure 16은 40°C와 85°C에서 EL4 용액으로 형성된 HAp 임플란트의 용해도를 관찰하기 위하여 PBS용액에 14일간 침지하여 Ca 이온의 용출농도를 ICP-MS를 이용하여 그래프화한 것이다. 40°C에서 형성된 HAp에서의 칼슘 이온의 농도가 85°C에서 형성된 HAp에 비하여 4배 이상 높게 용출되는 것이 3일에서 관찰되었고, 시간이 증가할수록 용출량은 감소하지만, 14일째에도 2배 이상 차이나는 것을 관찰할 수 있다. 이는 X-선회절에서 관찰한 것과 같이 결정화도의 차이에 의해서 용해도차이가 나는 것으로 사료된다.

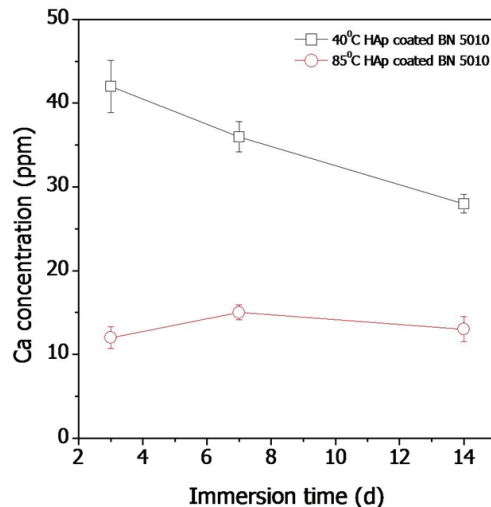


Figure 16. Release of Ca ion from various HAp coated BN 5010[®] implants up to 14 days, 37°C in PBS.

동전위분극과 칼슘이온의 용해도 결과를 통하여 전해질의 온도에 따른 결정화도의 차이의 의하여 HAp 피막의 용해도 차이가 생겨나며 이는 임플란트 식립 후에 골과의 형성능 및 환자의 상태에 따른 HAp 피막을 형성할 수 있을 것으로 사료된다. 그리고 전해질용액이 혈액의 농도와 비슷하므로 환자

의 혈액을 채취하여 병원내에서도 짧은 시간동안에 HAp피막을 형성할 수 있어 향후에 기대가 되는 코팅법으로 사료된다.

Table 4. Electrochemical parameters of the samples obtained from the polarization curves.

Sample	Corrosion potential E_{corr} (mV)	Corrosion current density i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
BN 5010 [®]	-470	35.31
40°C HAp	-300	53.24
85°C HAp	-330	231.04

IV. 결론

치과용 임플란트 표면에 다양한 공정조건으로 칼슘포스페이트 피막을 형성한 후 표면을 관찰하고, 전기화학적 평가와 칼슘이온용해도를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전해용액의 농도가 증가할수록 나노크기의 침상에서 마이크로 크기의 판막형상으로 성장하는 것을 관찰할 수 있다.
2. 인가전압의 영향은 0에서 -1.5 V미만에서 칼슘포스페이트 피막이 형성되지 않았고, 특히 85 °C의 전해용액에서는 -1.5 V를 인가 시 나노크기의 침상형상이, -2.0V를 인가 시 마이크로 침상형상으로 성장하는 것을 관찰할 수 있다.
3. 전해액의 조성의 영향은 Ca/P가 1.5미만에서 칼슘포스페이트 피막이 형성되지 않았고, Ca 비율이 증가할수록 높은 결정성이 성장하는 것을 관찰할 수 있다.
4. 전기화학분석 및 용출실험 결과, 낮은 온도에서 형성된 하이드록시아파타이트가 높은 용해도를 나타내었다.

본 결과를 토대로 얻은 공정조건을 활용하여 골형성능에 유리한 나노 및 마이크로 구조의 하이드록시아파타이트 피막을 형성시킬 수 있으며, 임플란트 식립시 환자의 구강내 환경에 따라 맞춤형의 피막 형성 가능할 것으로 사료된다.

V. 참고문헌

- Davies JE, Lowenberg B, Shinga A. The bone-titanium interface in vitro. *J Biomed Mat Res* 1990;24:1289-1306.
- Jung SC, Lee K, Seo KW, Lee WG, Kim BH. Effect of Mg ion bioactivity on the TiO₂ nano-network surface. *J Nanosci Nanotech* 2013;13:617-620.
- Krupa D, Baszkiewicz J, Kozibowski JA, Barcz A, Sobzak JW, Bilinski A, Lewandowska-Szumiel MD, Rajchel B. Effect of calcium-ion implantation on the corrosion resistance and biocompatibility of titanium. *Biomaterials* 2001;22:2139-2151.
- Lee BH, Kim YD, Shin JH, Lee KH. Surface modification by alkali and heat treatments in titanium alloys. *J Biomed Mater Res* 2002;61:466-473.
- Lee K, Ko YM, Choe HC, Kim BH. Formation of nano-phase Hydroxyapatite film on TiO₂ nano-network. *J Nanosci Nanotech* 2012;12:822-827.
- Liu XY, Paul KC, Ding CX. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Mater Sci Eng R* 2004;47:49-121.
- Moran CG, Horton TC. Total knee replacement: the Joint of the decade. *BMJ* 2000;320:820.
- Niiomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Mater Sci Eng A* 1998;243:231-236.
- Sherman WD. Vanadium steel plates and screw. *Surg Gynecol Obster* 1912;14:629-634.
- Sotuw EJ, Pollack SR. The biocompatibility of certain stainless steels. *Biocompatibility of Clinical Implant Materials*. I. CRC Press p 46, 1981.
- Zhang H, Darvell BW. Morphology and structural characteristics of hydroxyapatite whiskers: Effect of the initial Ca concentration, Ca/P ratio and pH. *Acta Biomater* 2011;7:2960-2968.