



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월08일

(11) 등록번호 10-2107725

(24) 등록일자 2020년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61C 13/00 (2017.01) *A61C 8/00* (2006.01)
A61K 6/84 (2020.01)

(52) CPC특허분류
A61C 13/0012 (2013.01)
A61C 13/0007 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0153503

(22) 출원일자 2018년12월03일

심사청구일자 2018년12월03일

(56) 선행기술조사문헌

KR101835684 B1*

KR101835623 B1

KR101835694 B1

KR1020150111814 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)

(72) 발명자

최한철

광주광역시 동구 의제로 149-7, 203동 1401호(운림동, 라인2차아파트)

유지민

광주광역시 북구 송해로39번길

(74) 대리인

특허법인아이엠

전체 청구항 수 : 총 15 항

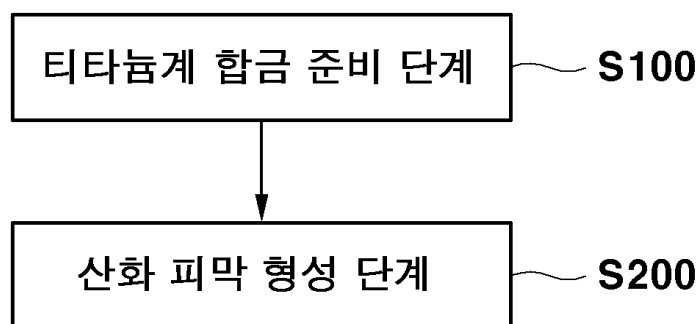
심사관 : 양성연

(54) 발명의 명칭 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 Ti-Ta-Zr 합금을 제조한 다음, 플라즈마 전해 산화법을 이용하여 티타늄계 합금을 표면처리함으로써, 내식성을 증대시키고, 탄성계수를 낮춰 골과의 응력차폐 효과를 감소시킬 수 있고, 티타늄계 합금의 표면에 칼슘, 인, 아연 및 마그네슘을 포함하는 산화피막이 형성되게 함으로써, 생체적합성을 향상시킬 수 있는 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

A61C 8/0015 (2013.01)

A61K 6/84 (2020.01)

C22C 14/00 (2013.01)

C22F 1/183 (2013.01)

C25D 11/026 (2013.01)

C25D 11/26 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345278898

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기본연구(6년~8년)

연구과제명 Ti-Nb 및 Ta 합금의 생체적합성에 미치는 Ag 및 Pt 첨가효과

기 여 율 1/1

주관기관 조선대학교

연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

티타늄계 합금을 준비하는 티타늄계 합금 준비 단계; 및

준비된 티타늄계 합금을 전해용액에 침지시키고, 플라즈마 전해 산화장치에 펄스 전류를 인가하여, 상기 티타늄계 합금의 표면에 산화피막을 형성하는 산화피막 형성 단계;를 포함하고,

상기 티타늄계 합금은 Ti-Ta-Zr인 것을 특징으로 하는 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 티타늄계 합금은

Ti-40Ta-xZr이고, 여기서, x는 3 내지 15인 것을 특징으로 하는 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 전해용액은

칼슘 이온, 인 이온, 아연 이온 및 마그네슘 이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 전해용액은

아세트산칼슘(Calcium acetate monohydrate), 글리세로인산 칼슘(Calcium glycerophosphate), 아세트산 아연(zinc acetate dehydrate) 및 아세트산 마그네슘(magnesium acetate tetrahydrate)을 포함하는 것을 특징으로 하는 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 전해용액은

상기 칼슘이온을 기준으로, 상기 아연이온과 상기 마그네슘이온이 각각 5 mol%로 함유되는 것을 특징으로 하는 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법.

청구항 6

제 2항에 있어서,

상기 티타늄계 합금 준비 단계는

상기 Ti-Ta-Zr 합금을 제작하는 합금 제작 단계;

제작된 Ti-Ta-Zr 합금을 연마하는 연마 단계;

연마된 Ti-Ta-Zr 합금을 미세 연마하는 미세 연마 단계; 및

미세 연마된 Ti-Ta-Zr 합금을 초음파 세척하는 초음파 세척 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 합금 제작 단계는

Ti 금속, Ta 금속 및 Zr 금속을 진공 아크 용해로에 투입하여, 아르곤(Ar) 기체 분위기 하에서 1000℃ 내지 1100℃의 온도 조건으로 1시간 열처리한 다음, 0℃에서 수냉시키는 것을 특징으로 하는 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 연마 단계는

실리콘 카바이드 연마지로 실시하되 100, 600, 800, 1200, 2000 grit로 이루어진 연마지로 단계적으로 연마되는 것을 특징으로 하는 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 미세 연마 단계는 0.3 μ m 알루미나 분말을 이용하여 미세연마 처리되고,

상기 초음파 세척 단계는 상기 미세 연마 단계에서 사용된 알루미나 분말을 제거하는 것을 특징으로 하는 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법.

청구항 10

제 2항에 있어서,

상기 산화피막 형성 단계에서,

상기 플라즈마 전해 산화장치에 인가는 되는 전압은 250~280V이고, 전류밀도는 50~100 mA/cm⁻²이며, 가용시간은 3분인 것을 특징으로 하는 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법.

청구항 11

제 2항에 있어서,

상기 산화피막 형성 단계 이후에,

산화피막이 형성된 티타늄계 합금을 에탄올 및 증류수 세척한 다음 건조시키는 건조단계;를 더 포함하는 것을

특징으로 하는 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법.

청구항 12

제 1항 내지 제 11항 중 어느 한 항의 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 치과용 임플란트.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 임플란트의 표면에는

ZrO_2 , Ta_2O_5 , TiO_2 를 포함하는 다공성 산화피막이 형성된 것을 특징으로 하는 치과용 임플란트.

청구항 14

제 12항에 있어서,

상기 임플란트의 표면에는

칼슘, 인, 아연 및 마그네슘을 포함하는 다공성 산화피막이 형성된 것을 특징으로 하는 치과용 임플란트.

청구항 15

제 12항에 있어서,

상기 임플란트의 표면에는

수산화 아파타이트(HA)를 포함하는 다공성 산화피막이 형성된 것을 특징으로 하는 치과용 임플란트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 Ti-Ta-Zr 합금을 제조한 다음, 플라즈마 전해 산화법을 이용하여 티타늄계 합금을 표면처리함으로써, 내식성을 증대시키고, 탄성계수를 낮춰 골과의 응력차폐 효과를 감소시킬 수 있으며, 생체적합성을 향상시킬 수 있는 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 일반적으로 치과용 임플란트는 티타늄 또는 티타늄 합금을 기계적으로 가공한 후, 임플란트의 골내 적합성을 향상시키기 위한 다양한 표면처리 공정을 수행한다.

[0004] 종래의 치과용 임플란트의 표면처리 방법에는 산을 이용한 에칭 방법, 플라즈마 스프레이법, 이온주입법, 가열 산화법, 졸-겔(sol-gel) 코팅법, 물리적 증착법(PVD) 및 전기 화학적 증착법등이 이용되고 있다.

[0005] 하지만, 산을 이용한 에칭 방법으로 표면처리된 임플란트의 경우, 표면에 잔류하는 산에 의하여 염증반응이 발생되게 되거나, 임플란트의 표면에 부식을 일으켜 임상적인 문제점이 발생하였다.

[0006] 또한, 플라즈마 스프레이법은 현재 상업적으로 바이오 세라믹을 임플란트에 코팅할 때 주로 이용되는 방법이나, 마이크로 크랙, 코팅층과 임플란트 표면의 낮은 결합력, 높은 온도에서의 노출에 의한 상변화, 불균질한 코팅 밀도, 불규칙적인 미세 구조 제어등의 단점을 지니고 있다.

[0007] 또한, 전기화학 증착법은 티타늄 또는 티타늄 합금에 칼슘-포스페이트, 하이드록시 아파타이트 등을 코팅한 코팅

층과 임플란트(티타늄 또는 티타늄 합금)와의 결합력이 약하여, 임플란트로부터 박리되거나, 임플란트와 코팅층과의 계면 또는 코팅층 내부에서 생물학적 작용에 의한 생분해, 흡수 등에 의하여 임플란트 주변 골조직에 만성 염증이 발생하는 문제점이 있었다.

- [0008] 즉, 종래의 임플란트의 표면 처리방법들은 코팅층의 결합력이 약하여 쉽게 임플란트로부터 박리되고 생체적합성이 떨어지는 문제점들로 인해, 이식실패의 결과로 도출되게 되는 심각한 문제점을 지닌다.
- [0009] 이에 본 발명자들은 스스로 플라즈마 전해 산화법을 이용한 치과용 임플란트의 표면처리 방법을 개발하였으며, 한국 등록특허 10-1737358호를 통해 개시되었다.
- [0010] 종래의 플라즈마 전해 산화법을 이용한 치과용 임플란트의 표면 처리방법은, 주 재료로 Ti-6Al-4V인 티타늄계 합금을 이용하여, 플라즈마 전해 산화법에 의해 치과용 임플란트를 표면처리함으로써, 내식성 및 내마모성을 증가시키고, 생체적합성을 향상시킬 수 있는 장점을 지닌다.
- [0011] 하지만, 종래의 플라즈마 전해 산화법을 이용한 치과용 임플란트의 표면 처리방법은 티타늄계 합금으로 Ti-6Al-4V합금이 이용되는데, 이 Ti-6Al-4V합금은 10~30 GPa의 탄성계수를 갖는 피질골과 비교하며, 약 110GPa의 탄성계수를 가지고 있어, 피질골과 비교하여 여전히 높은 탄성계수를 가지고 있으므로, 낮은 탄성계수의 골에 의하여 응력차폐(stress shielding)효과가 발생하게 되며, 이러한 응력차폐는 생체용 제품의 수명을 단축시키는 문제점이 있었다.
- [0012] 또한, 종래의 Ti-6Al-4V합금은 바나듐 및 알루미늄 원소를 함유하고 있으므로, 이 바나듐 및 알루미늄 원소는 유해한 독성 원소의 우려의 대상이 되는 문제점이 있었다.
- [0013] 또한, 종래의 플라즈마 전해 산화법을 이용한 치과용 임플란트의 표면 처리방법은, 마그네슘 이온 및 칼슘 이온을 포함하는 전해용액을 이용하여 표면처리함으로써, 생체적합성을 향상시키긴 하였으나, 보다 생체 적합성을 증대시킬 수 있는 치과용 임플란트의 제조방법의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명은 이러한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 Ti-Ta-Zr 합금을 제조한 다음, 플라즈마 전해 산화법을 이용하여 티타늄계 합금을 표면처리함으로써, 내식성을 증대시키고, 골과 유사한 탄성계수를 지녀 골과의 응력차폐 효과를 감소시킬 수 있는 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 다른 목적은, 플라즈마 전해 산화 처리 시, 칼슘, 인, 아연 및 마그네슘을 포함하는 전해용액을 이용하여, 티타늄계 합금의 표면에 칼슘, 인, 아연 및 마그네슘을 포함하는 산화피막이 형성되게 함으로써, 생체적합성을 향상시킬 수 있는 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0017] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 티타늄계 합금을 준비하는 티타늄계 합금 준비 단계; 및 준비된 티타늄계 합금을 전해용액에 침지시키고, 플라즈마 전해 산화장치에 펄스 전류를 인가하여, 상기 티타늄계 합금의 표면에 산화피막을 형성하는 산화피막 형성 단계;를 포함하고, 상기 티타늄계 합금은 Ti-Ta-Zr인 것을 특징으로 하는 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 티타늄계 합금은 Ti-40Ta-xZr이고, 여기서, x는 3 내지 15이다.
- [0021] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 전해용액은 칼슘 이온, 인 이온, 아연 이온 및 마그네슘 이온을 포함한다.
- [0022] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 전해용액은 아세트산칼슘(Calcium acetate monohydrate), 글리세로인산 칼슘(Calcium glycerophosphate), 아세트산 아연 (zinc acetate dehydrate) 및 아세트산 마그네슘 (magnesium acetate tetrahydrate)을 포함한다.
- [0023] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 전해용액은 상기 칼슘이온을 기준으로, 상기 아연이온과 상기 마그네슘이온이

각각 5 mol%로 함유된다.

- [0024] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 티타늄계 합금 준비 단계는 상기 Ti-Ta-Zr 합금을 제작하는 합금 제작 단계; 제작된 Ti-Ta-Zr 합금을 연마하는 연마 단계; 연마된 Ti-Ta-Zr 합금을 미세 연마하는 미세 연마 단계; 및 미세 연마된 Ti-Ta-Zr 합금을 초음파 세척하는 초음파 세척 단계;를 포함하여 이루어진다.
- [0025] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 합금 제작 단계는 Ti 금속, Ta 금속 및 Zr 금속을 진공 아크 용해로에 투입하여, 아르곤(Ar) 기체 분위기 하에서 1000℃ 내지 1100℃의 온도 조건으로 1시간 열처리한 다음, 0℃에서 수냉시킨다.
- [0026] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 연마 단계는 실리콘 카바이드 연마지로 실시하되 100, 600, 800, 1200, 2000 grit로 이루어진 연마지로 단계적으로 연마된다.
- [0027] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 미세 연마 단계는 0.3 μ m 알루미나 분말을 이용하여 미세연마 처리되고, 상기 초음파 세척 단계는 상기 미세 연마 단계에서 사용된 알루미나 분말을 제거한다.
- [0028] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 산화피막 형성 단계에서, 상기 플라즈마 전해 산화장치에 인가는 되는 전압은 250~280V이고, 전류밀도는 50~100 mA/cm⁻²이며, 가용시간은 3분이다.
- [0029] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 산화피막 형성 단계 이후에, 산화피막이 형성된 티타늄계 합금을 에탄올 및 증류수 세척한 다음 건조시키는 건조단계;를 더 포함한다.
- [0030] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 치과용 임플란트를 더 제공한다.
- [0031] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 임플란트의 표면에는 ZrO₂, Ta₂O₅, TiO₂를 포함하는 다공성 산화피막이 형성된다.
- [0032] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 임플란트의 표면에는 칼슘, 인, 아연 및 마그네슘을 포함하는 다공성 산화피막이 형성된다.
- [0033] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 임플란트의 표면에는 수산화 아파타이트(HA)를 포함하는 다공성 산화피막이 형성된다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명은 다음과 같은 우수한 효과를 가진다.
- [0036] 먼저, 본 발명의 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법에 의하면, Ti-Ta-Zr 합금을 제조한 다음, 플라즈마 전해 산화법을 이용하여 티타늄계 합금을 표면처리함으로써, 내식성을 증대시키고, 골과 유사한 탄성 계수를 지녀 골과의 응력차폐 효과를 감소시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0037] 또한, 본 발명의 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법에 의하면, 플라즈마 전해 산화 처리 시, 칼슘, 인, 아연 및 마그네슘을 포함하는 전해용액을 이용하여, 티타늄계 합금의 표면에 칼슘, 인, 아연 및 마그네슘을 포함하는 산화피막이 형성되게 함으로써, 골과 결합을 유도하고, 골 세포 부착 및 골 결합 성장을 촉진시켜 생체적합성을 향상시킬 수 있는 장점을 지닌다.
- [0038] 또한, 본 발명의 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법에 의하면, ZrO₂를 포함하는 산화피막이 형성됨으로써, 막의 습윤성을 향상시킬 수 있는 장점을 지닌다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법을 설명하기 위한 단계도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 합금 제작단계를 설명하기 위한 단계도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법에 적용되는 플라즈마 전해 산화 처리의 기본 반응도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄계 합금의 FE-SEM 이미지이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄계 합금의 XRD 결과 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄계 합금의 탄성계수와 비커스 경도를 확인한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄계 합금의 나노인덴테이션 결과를 보여주는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법에 의해 제조된 치과용 임플란트의 FE-SEM 이미지이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법에 의해 제조된 치과용 임플란트의 EDS-mapping 이미지이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법에 의해 제조된 치과용 임플란트의 line-scanning 이미지이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법에 의해 제조된 치과용 임플란트의 EDS 결과로, 도 11a는 Ca/P 비율, 도 11b는 (Ca+Mg+Zn)/P의 비율을 보여주는 그래프이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법에 의해 제조된 치과용 임플란트의 XRD 결과 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법에 의해 제조된 치과용 임플란트의 접촉각측정 이미지이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법에 의해 제조된 치과용 임플란트에서 배양된 HEK 293 세포의 FE-SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 본 발명에서 사용되는 용어는 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어를 선택하였으나, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있는데 이 경우에는 단순한 용어의 명칭이 아닌 발명의 상세한 설명 부분에 기재되거나 사용된 의미를 고려하여 그 의미가 파악되어야 할 것이다.

[0042] 이하, 첨부한 도면에 도시된 바람직한 실시예들을 참조하여 본 발명의 기술적 구성을 상세하게 설명한다.

[0043] 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐 동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.

[0045] 도 1은 본 발명에 따른 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법을 설명하기 위한 단계도이다.

[0046] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법은 티타늄계 합금을 제조한 다음, 플라즈마 전해 산화법을 이용하여 티타늄계 합금을 표면처리하여, 수산화아파타이트(HA)를 포함하는 산화피막을 형성하는 임플란트의 제조방법으로, 먼저 티타늄계 합금을 준비한다(S100).

[0047] 도 2는 본 발명에 따른 티타늄계 합금의 준비단계를 설명하기 위한 단계도이며, 도 2를 참조하면, 상기 티타늄계 합금의 준비단계(S100)는 합금 제작단계(S110), 연마단계(S120), 미세 연마 단계(S130) 및 초음파 세척 단계(S140)가 순차적으로 수행된다.

[0048] 상기 합금 제작 단계(S110)는 Ti 금속, Ta 금속 및 Zr 금속을 진공 아크 용해로에 투입하여, 아르곤(Ar) 기체 분위기 하에서 1000℃ 내지 1100℃의 온도 조건으로 1시간 열처리한 다음, 0℃에서 수냉시켜 Ti-Ta-Zr합금을 제작한다.

[0049] 이때, 상기 Ti-Ta-Zr합금은 Ti-40Ta-xZr로 표현될 수 있으며, 여기서, x는 3 내지 15인 것이 바람직하다.

[0050] 상기 연마단계(S120)는 실리콘 카바이드 연마지로 실시하되 100, 600, 800, 1200, 2000 grit로 이루어진 연마지로 단계적으로 연마된다.

[0051] 상기 미세 연마 단계(S130)는 0.3μm 알루미나 분말을 이용하여 미세연마 처리되고, 상기 초음파 세척 단계(S140)는 상기 미세 연마 단계에서 사용된 알루미나 분말을 제거한다.

[0052] 다음, 제작된 상기 Ti-Ta-Zr합금을 도3 에 도시한 바와 같은 플라즈마 전해 산화 표면처리의 반응을 적용하여

산화피막을 형성한다(s200).

- [0053] 즉, 제작된 상기 Ti-Ta-Zr 합금을 전해용액에 침지시키고, 플라즈마 전해 산화장치에 펄스 전류를 인가하여, 상기 티타늄계 합금의 표면에 산화피막을 형성하는 산화피막 형성 단계(S200)가 수행된다.
- [0054] 여기서, 상기 전해용액은 칼슘 이온, 인 이온, 아연 이온 및 마그네슘 이온을 포함하는 용액인 것이 바람직하다.
- [0055] 이는 상기 임플란트의 표면에 형성되는 산화피막에 골과 결합을 유도하는 칼슘과 인 이온이 포함되게 하고, 골 세포 부착과 골 결합 성장을 유도하는 마그네슘과 아연 이온이 포함되게 함으로써, 수산화 아파타이트(HA)가 형성되어 생체적합성을 증가시키기 위함이다.
- [0056] 보다 구체적으로, 상기 전해용액은 아세트산칼슘(Calcium acetate monohydrate), 글리세로인산 칼슘(Calcium glycerophosphate), 아세트산 아연 (zinc acetate dehydrate) 및 아세트산 마그네슘 (magnesium acetate tetrahydrate)을 포함한 용액일 수 있다.
- [0057] 또한, 상기 전해용액은 상기 칼슘이온을 기준으로, 상기 아연이온과 상기 마그네슘이온이 각각 5 mol%로 함유된다.
- [0058] 즉, 상기 전해용액은 상기 아세트산칼슘을 0.135mol L^{-1} , 상기 글리세로인산칼슘은 0.02mol L^{-1} , 상기 아세트산 아연 및 상기 아세트산 마그네슘이 각각 0.0075mol L^{-1} 로 이루어진다.
- [0059] 또한, 상기 산화피막 형성 단계(S200)에서, 상기 플라즈마 전해 산화장치에 인가는 되는 전압은 250~280V이고, 전류밀도는 $50\sim 100\text{ mA/cm}^{-2}$ 이며, 가용시간은 3분인것이 바람직하다.
- [0060] 또한, 상기 산화피막 형성 단계(S200) 이후에, 산화피막이 형성된 티타늄계 합금을 에탄올 및 증류수 세척한 다음 건조시키는 건조단계(S300)가 더 수행될 수 있다.
- [0061] 즉, 본 발명에 따른 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법은 Ti-Ta-Zr 합금을 제조한 다음, 플라즈마 전해 산화법을 이용하여 Ti-Ta-Zr 합금을 표면처리하여, Ti-Ta-Zr 합금의 표면에 칼슘, 인, 아연 및 마그네슘을 포함하는 다공성의 산화피막이 형성되게 하는 기술이다.
- [0062] 이는 최적의 중량비로 마련되는 Ti-Ta-Zr 합금을 이용함으로써, 종래의 Ti-6Al-4V 합금과 비교하여, 탄성계수가 낮아져 골과 유사한 탄성계수를 지니므로, 골과의 응력차폐 효과를 감소시킬 수 있으며, 내 부식성, 생체 적합성 혈액 적합성을 향상시킬 수 있게 한다.
- [0063] 또한, Ti-Ta-Zr 합금에 골과 결합을 유도하는 칼슘과 인 이온과, 골세포 부착과 골 결합 성장을 유도하는 마그네슘과 아연 이온이 포함되는 다공성의 산화피막이 형성되게 함으로써, 생체적합성을 보다 향상시킬 수 있게 한다.
- [0064] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법으로 제조된 치과용 임플란트를 더 제공한다.
- [0065] 상기 치과용 임플란트의 표면에는 칼슘, 인, 아연 및 마그네슘을 포함하는 다공성 산화피막이 형성되며, 구체적으로 수산화 아파타이트(HA), ZrO_2 , Ta_2O_5 , TiO_2 를 포함하는 다공성 산화피막이 형성된다.
- [0066] 여기서, 상기 ZrO_2 산화물은 막의 습윤성을 증대시키는 역할을 한다.
- [0068] 비교예 1
- [0069] 1: 40의 중량비로 Ti 금속 및 Ta 금속을 진공 아크 용해로에 투입하여, 아르곤(Ar) 기체 분위기 하에서 1050°C 의 온도 조건으로 1시간 열처리한 다음, 균질화를 보장하기 위하여 0°C 에서 수냉시킨 후, 2000rpm의 고속 다이아몬드 커팅 머신을 사용하여 5mm두께의 Ti-40Ta합금을 수득하였다.
- [0071] 실시예 1
- [0072] 1:40:3의 중량비로 Ti 금속, Ta 금속 및 Zr 금속을 진공 아크 용해로에 투입하여, 아르곤(Ar) 기체 분위기 하에서 1050°C 의 온도 조건으로 1시간 열처리한 다음, 균질화를 보장하기 위하여 0°C 에서 수냉시킨 후, 2000rpm의 고속 다이아몬드 커팅 머신을 사용하여 5mm두께의 Ti-40Ta-3Zr합금을 수득하였다.

- [0074] 실시예 2
- [0075] 1:40:7의 중량비로 Ti 금속, Ta 금속 및 Zr 금속을 진공 아크 용해로에 투입하여, 아르곤(Ar) 기체 분위기 하에서 1050℃의 온도 조건으로 1시간 열처리한 다음, 균질화를 보장하기 위하여 0℃에서 수냉시킨 후, 2000rpm의 고속 다이아몬드 커팅 머신을 사용하여 5mm두께의 Ti-40Ta-7Zr 합금을 수득하였다.
- [0077] 실시예 3
- [0078] 1:40:15의 중량비로 Ti 금속, Ta 금속 및 Zr 금속을 진공 아크 용해로에 투입하여, 아르곤(Ar) 기체 분위기 하에서 1050℃의 온도 조건으로 1시간 열처리한 다음, 균질화를 보장하기 위하여 0℃에서 수냉시킨 후, 2000rpm의 고속 다이아몬드 커팅 머신을 사용하여 5mm두께의 Ti-40Ta-15Zr 합금을 수득하였다.
- [0080] 비교예 2
- [0081] 비교예 1을 이용하여, 실리콘 카바이드 연마지로 실시하되 100, 600, 800, 1200, 2000 grit로 이루어진 연마지로 단계적으로 연마한 후, 0.3 μ m 알루미나 분말을 이용하여 미세연마 처리하였으며, 초음파 세척하여 알루미나 분말을 제거하였다.
- [0082] 다음, 초음파 세척된 Ti-40Ta합금을 전해용액에 침지되게 하고, 양극에 설치하였으며, 음극은 백금에 설치한 후, 전압은 280V이고, 전류밀도는 70mA/cm⁻²이며, 3분간 플라즈마 전해 산화장치를 통해 펄스 전류를 인가하여, 상기 티타늄계 합금의 표면에 산화피막을 형성하였다.
- [0083] 이때, 상기 전해용액은 아연 이온 및 마그네슘 이온이 칼슘 이온 대비 5mol%가 되도록, 아세트산칼슘(Calcium acetate monohydrate), 글리세로인산 칼슘(Calcium glycerophosphate), 아세트산 아연 (zinc acetate dehydrate) 및 아세트산 마그네슘 (magnesium acetate tetrahydrate)을 3차 증류수에 넣은 후, 충분히 교반하여 균질한 용액이 되도록 제조하였으며, 상기 전해용액의 조성은 아래 표1에 나타내었다.

표 1

	아세트산칼슘(Calcium acetate monohydrate)	글리세로인산 칼슘 (Calcium glycerophosphate)	아세트산 아연 (zinc acetate dehydrate)	아세트산 마그네슘 (magnesium acetate tetrahydrate)
전해용액의 조성	0.135M	0.02M	0.0075M	0.0075M

- [0086] 이후, 산화피막이 형성된 Ti-40Ta합금을 에탄올 및 증류수 세척한 다음 건조하여 비교예 2를 수득하였다.
- [0088] 실시예 4
- [0089] 실시예 1을 이용하여, 비교예 1과 동일한 조건에서 플라즈마 전해 산화 처리를 수행하였으며, 산화피막이 형성된 Ti-40Ta-3Zr 합금을 수득하였다.
- [0091] 실시예 5
- [0092] 실시예 2를 이용하여, 비교예 1과 동일한 조건에서 플라즈마 전해 산화 처리를 수행하였으며, 산화피막이 형성된 Ti-40Ta-7Zr 합금을 수득하였다.
- [0094] 실시예 6
- [0095] 실시예 3을 이용하여, 비교예 1과 동일한 조건에서 플라즈마 전해 산화 처리를 수행하였으며, 산화피막이 형성된 Ti-40Ta-15Zr 합금을 수득하였다.
- [0097] 실험예 1(비교예 1, 실시예 1 내지 실시예 3의 미세구조 관찰)
- [0098] 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 3을 FE-SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었으며, (a)는 비교예 1, (b)는 실시예 1, (c)는 실시예 2, (d)는 실시예 3을 관찰한 이미지이다.
- [0099] 도 4를 통해, 비교예 1, 실시예 1, 실시예 2의 경우, 마르텐 사이트의 격자 및 바늘 형 구조가 형성된 것을 확인할 수 있으며, 실시예 3의 경우, 바늘 형 구조가 거의 형성되지 않고 주로 등축 구조로 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

- [0101] 실험예 2(비교예 1, 실시예 1 내지 실시예 3의 XRD 분석)
- [0102] 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 3을 이용하여 X선 회절(XRD) 분석을 하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0103] 도 5에 도시된 바와 같이, 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 3에서, 알파 상 피크와 페타 상 피크가 모두 관찰되었으며, Zr 함량이 증가함에 따라, 베타 상 피크가 증가하였고, 알파 상 피크는 감소하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0105] 실험예 3(비교예 1, 실시예 1 내지 실시예 3의 비커스 경도 및 탄성계수 분석)
- [0106] 비교예 1 및 실시예 1 내지 실시예 3을 이용하여, 비커스 경도를 확인하였으며, 탄성 계수 측정을 위한 나노 압입 시험을 수행하였다.
- [0107] 도 6에는 비커스 경도와 탄성 계수 측정을 결과를 그래프로 나타내었고, 도 7에는 탄성 계수 측정을 위한 나노 인텐테이션 시험의 결과 그래프를 나타내었다.
- [0108] 도 6 및 도 7을 참조하면, 비커스 경도 값은 비교예 1은 314Hv, 실시예 1은 311Hv, 실시예 2는 294Hv, 실시예 3은 292Hv로 나타나, 비교예 1이 가장 높은 비커스 경도를 지니고 있는 것으로 확인되었다.
- [0109] 이는 Zr 함량이 증가함에 따라, α -hexagonal 구조에서 β -body centered cubic으로 상 변환이 일어나고 압입에 민감하게되어 경도가 낮아진 것으로 확인된다.
- [0110] 한편, 비교예 1은 실시예 1 내지 실시예 3과 비교하여 가장 높은 비커스 경도 값을 가지고 있으나, 실시예 1 내지 실시예 3은 비커스 경도 값이 290Hv 이상인 것으로 조사되어, 임플란트에 필요로 하는 비커스 경도 값을 초과하여 지니고 있는 것으로 확인되었다.
- [0111] 또한, 탄성 계수는 비교예 1은 104.4GPa, 실시예 1은 103.9GPa, 실시예 2는 99.9GPa, 실시예 3은 88GPa인 것으로 확인되었다.
- [0112] 즉, Zr 함량이 증가할수록 탄성률은 점차 감소하는 경향을 보였으며, 실시예 3에서 가장 낮은 탄성 계수를 지니고 있는 것으로 확인되었다.
- [0113] 이에 따라, 본 발명에 따른 Ti-Ta-Zr 합금은 종래의 Ti-6Al-4V합금과 비교하여, 낮은 탄성 계수를 지니고 있어, 골에 의한 응력차폐(stress shielding)효과가 발생하는 것을 방지할 수 있는 이점을 지닌다.
- [0115] 실험예 4(비교예 2, 실시예 4 내지 실시예 6의 표면 형태 관찰)
- [0116] 비교예 2 및 실시예 4 내지 실시예 6을 FE-SEM을 이용하여 PEO 코팅의 표면 형태를 관찰하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었으며, (a), (a-1)는 비교예 2, (b), (b-1)는 실시예 4, (c), (c-1)는 실시예 5, (d), (d-1)은 실시예 6을 관찰한 이미지이다.
- [0117] 도 8에 도시된 바와 같이, 양극 산화 공정 동안, TiO_2 분자가 형성되어 연결 산화물 층을 형성하고, 필름의 내부 및 외부 경계면 사이의 높은 전계가 TiO_2 층의 국부적인 파괴를 유도하여, 특징적인 표면 형태와 함께 기공 형성을 유도하였다.
- [0118] PEO 처리 표면의 기공은 마이크로 방전 채널이라고 불리는 전형적인 플라즈마 코팅 구조이며, 미세 배출 채널 내의 고온 및 고압은 다공성의 거친 코팅 표면을 생성하였다.
- [0119] 또한, 화학 결합은 이러한 미세 배출 채널에서 일어나 TiO_2 , Ta_2O_5 및 ZrO_2 을 포함하는 산화물이 형성되었다.
- [0121] 실험예 5(실시예 6의 EDS 분석)
- [0122] 실시예 6을 이용하여, EDS-맵핑 분석 및 EDS-라인 프로파일 분석을 수행하여, 각각 도 9 및 도 10에 도시하였다.
- [0123] 도 9에 도시된 바와 같이, PEO 처리된 Ti-40Ta-15Zr 합금의 표면에 Ca, Mg, Zn, O, P 이온이 균일하게 분포한 것을 확인할 수 있었다.
- [0124] 또한, 도 10을 참조하면, HA, TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 및 ZnO_2 와 같은 다양한 산화물이 형성된 것으로 확인될 수 있으며, 산화물을 구성하는 원소의 원자 반경은 Zn의 경우 142pm, Zr의 경우 155pm, Ti의 경우 176pm, Ta의 경우

200pm으로 확인되었다.

[0126] 실험예 6(비교예 2, 실시예 4 내지 실시예 6의 Ca/P의 비율과 (Ca+Mg+Zn)/P의 비율 분석)

[0127] 비교예 2 및 실시예 4 내지 실시예 6을 이용하여, EDS 표면 분석을 수행하였으며, 하이드록시아파타이트(HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)가 형성된 합금의 표면에서 Ca/P 비율과 (Ca+Mg+Zn)/P의 비율을 측정하였으며, 그 결과를 각각 도 11a, 도 11b에 나타내었고, 자세한 수치는 아래 표 2에 나타내었다.

표 2

[0128]

	Ca/P의 비율	(Ca+Mg+Zn)/P의 비율
비교예 2	1.522	1.334
실시예 4	1.603	1.400
실시예 5	1.678	1.535
실시예 6	2.269	2.301

[0129] Ca/P 비율을 살펴보면, 비교예 2는 1.522, 실시예 4는 1.603, 실시예 5는 1.678, 실시예 6은 2.269로 조사되었으며, 실시예 5의 Ca/P 비율은 1.678로, 이는 이상적인 Ca/P 비율인 1.667과 가장 대응되는 것으로 조사되었다. 또한, 첨가된 Zr의 함량이 증가할수록, Ca/P의 비율은 증가하는 경향이 나타났다.

[0130] 이는 코팅 재료의 외부와 내부 사이의 Zr, Ca, O 복합체로 구성된 전이 구역의 존재로 사료된다.

[0131] 또한, (Ca+Mg+Zn)/P의 비율을 살펴보면, 비교예 2는 1.334, 실시예 4는 1.400, 실시예 5는 1.535, 실시예 6은 2.301로 조사되었다.

[0133] 실험예 7(비교예 2, 실시예 4 내지 실시예 6의 XRD 분석 결과)

[0134] 비교예 2 및 실시예 4 내지 실시예 6을 XRD 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 12에 나타내었다.

[0135] 도 12에 도시된 바와 같이, 비교예 2의 경우, TiO_2 및 Ta_2O_5 를 포함하는 산화물이 검출되었고, 실시예 4 내지 실시예 6의 경우, TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 및 포함하는 다양한 산화물이 검출되었다.

[0136] 또한, Zr 성분의 함량이 증가할수록 TiO_2 의 Anatase상은 감소하고 ZrO_2 와 Ta_2O_5 는 점진적으로 증가하는 것으로 확인되었다.

[0138] 실험예 8(비교예 2, 실시예 4 내지 실시예 6의 XRD 분석 결과)

[0139] 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1 내지 실시예 6을 이용하여, 접촉각 값을 측정하였으며 그 결과를 도 13에 도시하였다.

[0140] 도 13에서, (a)는 비교예 1, (a-1)는 실시예 1, (a-2)는 실시예 2, (a-3)은 실시예 3, (b)는 에칭 처리된 비교예 1, (b-1)은 에칭 처리된 실시예 1, (b-2)은 에칭 처리된 실시예 2, (b-3)은 에칭 처리된 실시예 3, (c)는 0.15 M calcium acetate monohydrate + 0.02 M calcium glycerophosphate의 전해용액에서 PEO 처리된 비교예 1, (c-1)은 0.15 M calcium acetate monohydrate + 0.02 M calcium glycerophosphate의 전해용액에서 PEO 처리된 실시예 1, (c-2)는 0.15 M calcium acetate monohydrate + 0.02 M calcium glycerophosphate의 전해용액에서 PEO 처리된 실시예 2, (c-3)은 0.15 M calcium acetate monohydrate + 0.02 M calcium glycerophosphate의 전해용액에서 PEO 처리된 실시예 3, (d)는 비교예 2, (d-1)은 실시예 4, (d-2)는 실시예 5, (d-3)은 실시예 6이다.

[0141] 도 13을 참조하면, 접촉각 시험 결과, 접촉각은 표면 개질 처리하지 않는 표면에서 가장 높았으며, 가장 낮은 접촉각은 합금이 에칭처리된 표면에 나타났다.

[0142] 이는 식각 공정으로 인해 부식된 표면에 바늘 모양 및 등축 구조로 인해 가장 낮은 접촉각이 나타난 것으로 사료된다.

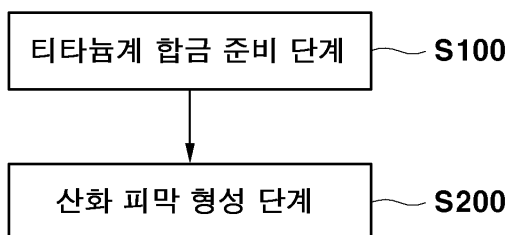
[0143] 또한, 마르텐 사이트 조직의 형성으로 Zr 함량이 감소함에 따라 표면 거칠기가 증가하는 것을 확인되었다.

[0144] 또한, PEO 처리된 표면은 상대적으로 낮은 접촉각을 나타냈으며, 이는 접촉각은 비 PEO 처리된 시료와 비교하여 표면에 기공의 형성으로 감소한 것으로 사료된다.

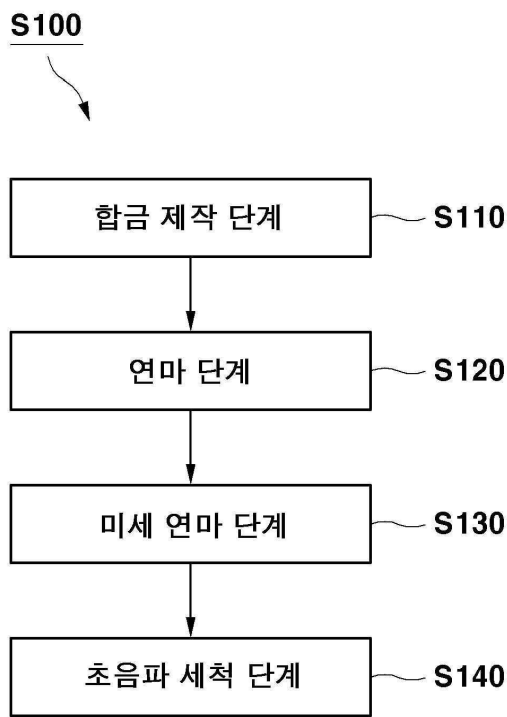
- [0145] 또한, 실시예 3 내지 실시예 6은, calcium acetate monohydrate 및 calcium glycerophosphate를 포함하는 전해 용액을 이용하여 PEO 처리된 실시예 1 내지 실시예 3과 비교하여, 접착각이 낮게 형성되는 것으로 확인되었다.
- [0146] 또한, 접착각의 변화는 Zr 함량이 증가함에 따라 미세하게 증가하는 것으로 확인되었다.
- [0147] PEO 처리 Ti-40Ta-xZr 합금에 대한 낮은 접착각과 높은 표면 에너지는 표면에 HA의 형성으로 인한 것으로, HA는 액체와 합금 표면 사이의 표면 에너지와 비교하여 높은 표면 거칠기와, 합금과 공기 사이의 높은 표면 에너지 때문에 우수한 습윤성을 갖는 것으로 보고된 바 있다.
- [0148]
- [0149] 실험예 9(실시예 5 및 실시예 6에서 배양된 HEK 293 세포의 FE-SEM 이미지)
- [0150] 실시예 5 및 실시예 6을 이용하여, 인간 배안 신장 세포(HEK 293, kidney cells 293)를 37℃에서 24시간동안 배양한 다음, FE-SEM 이미지로 확인하였으며, 그 결과를 도 14에 도시하였다.
- [0151] 도 14에서, (a) ~ (a7)은 실시예 5의 표면에 HEK 293를 배양한 도면이고, (b) ~ (b7)은 실시예 6의 표면에 HEK 293를 배양한 도면이다.
- [0152] 도 14를 참조하면, 실시예 5 및 실시예 6 에서, 세포 증식 및 분화가 양호하게 이루어진 것으로 확인되었으며, 기공과 표면은 라멜리토티움(lamellipodia)과 사상위족(filopodia)으로 덮여져 형성된 것을 확인할 수 있었다.
- [0153] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 티타늄계 합금을 이용한 치과용 임플란트의 제조방법 및 치과용 임플란트에 의하면, Ti-Ta-Zr 합금을 이용하므로, 종래의 Ti-6Al-4V합금 이용하는 것과 비교하여, 탄성계수를 낮춰 골과의 응력차폐 효과를 감소시킬 수 있는 효과를 일차적으로 지닌다.
- [0154] 또한, 플라즈마 전해 산화 처리 시, 칼슘, 인, 아연 및 마그네슘을 포함하는 전해용액을 이용하여, 티타늄계 합금의 표면에 칼슘, 인, 아연 및 마그네슘을 포함하는 산화피막이 형성되게 함으로써, 골과 결합을 유도하고, 골 세포 부착 및 골 결합 성장을 촉진시켜 생체적합성을 향상시킬 수 있는 장점을 지닌다.
- [0155] 더욱이, Ti-Ta-Zr 합금을 제조한 다음, 플라즈마 전해 산화법을 이용하여 티타늄계 합금을 표면처리함으로써, ZrO₂를 포함하는 산화피막이 형성되게 하여, 막의 습윤성을 향상시킬 수 있는 장점을 지닌다.
- [0157] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명은 바람직한 실시예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

도면

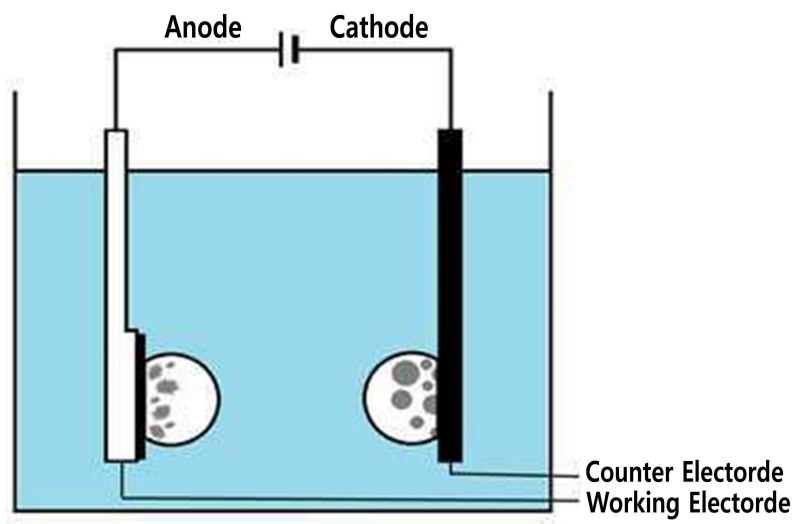
도면1



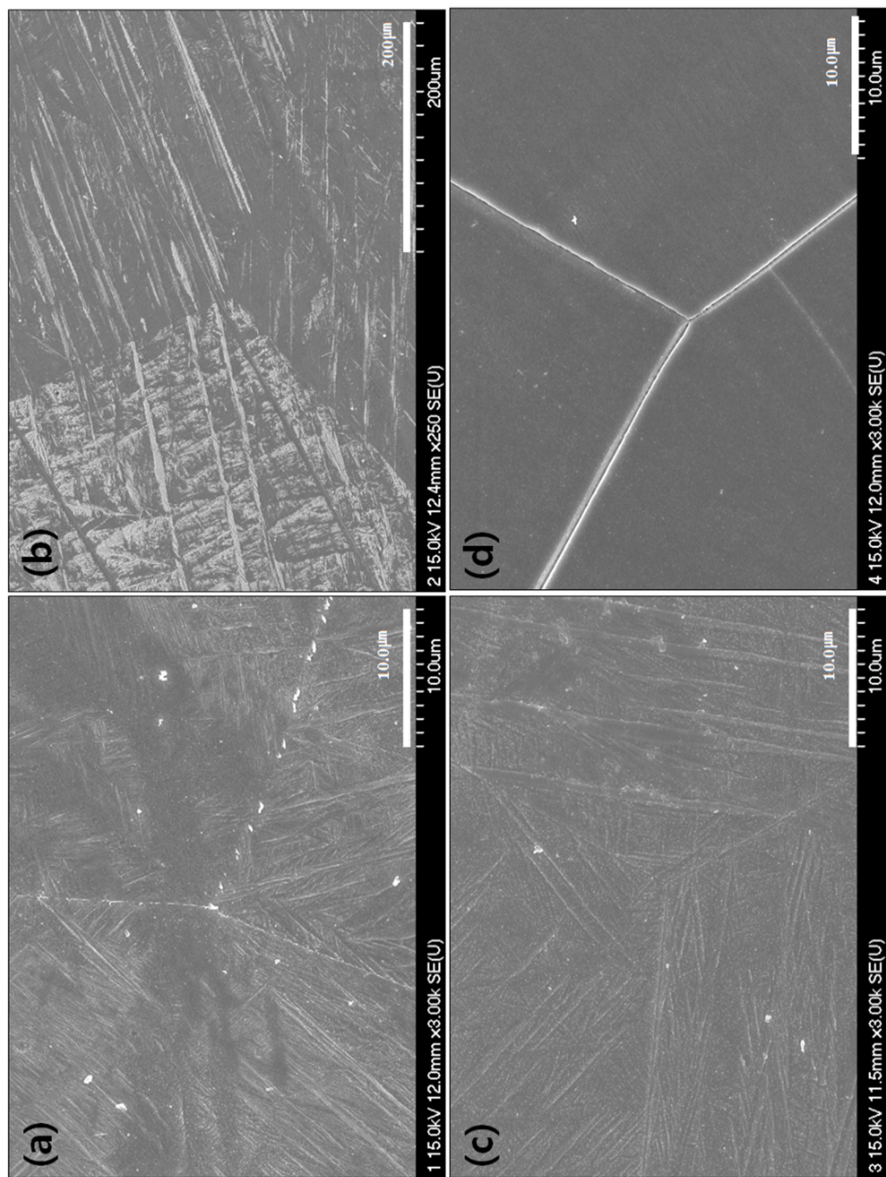
도면2



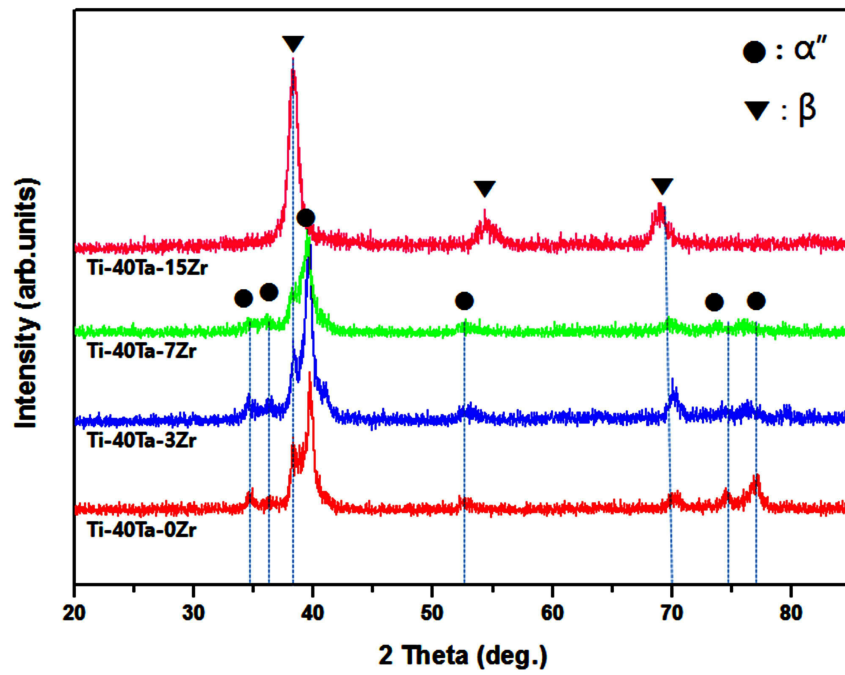
도면3



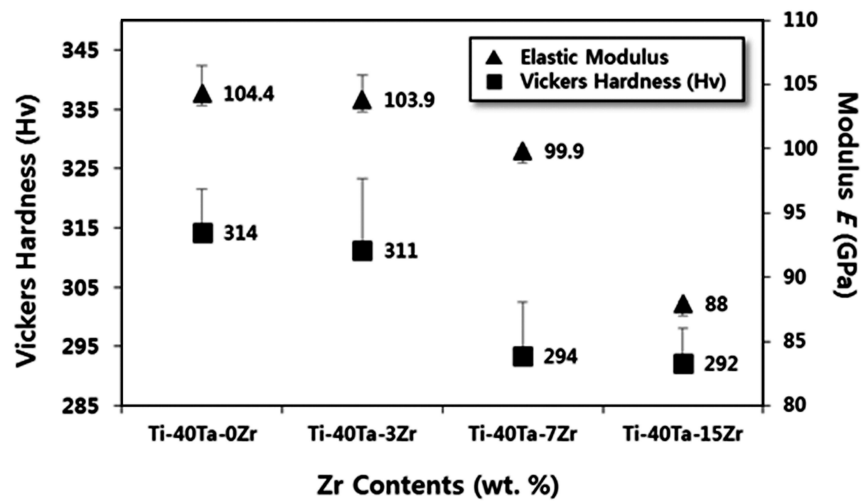
도면4



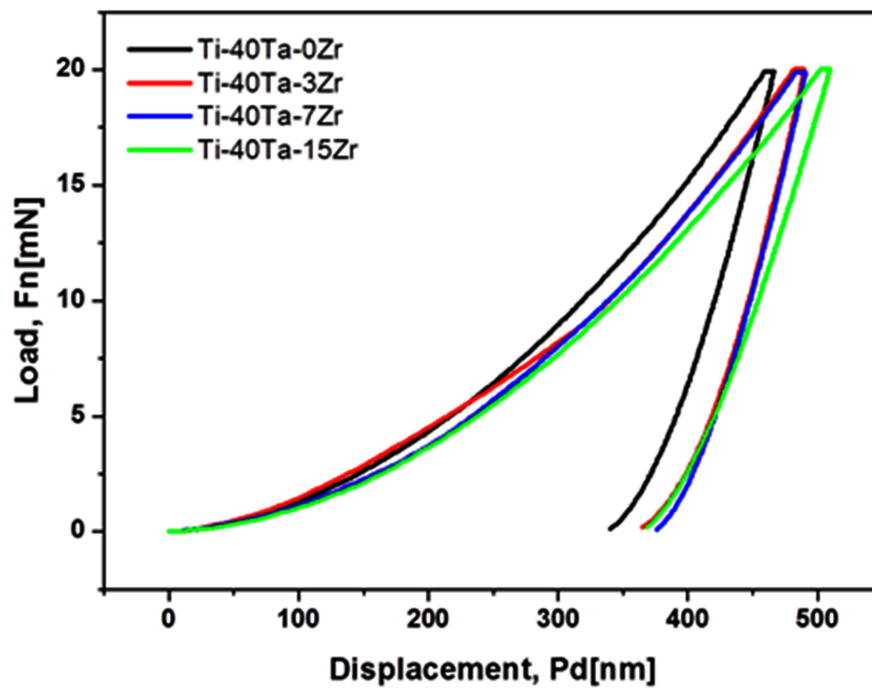
도면5



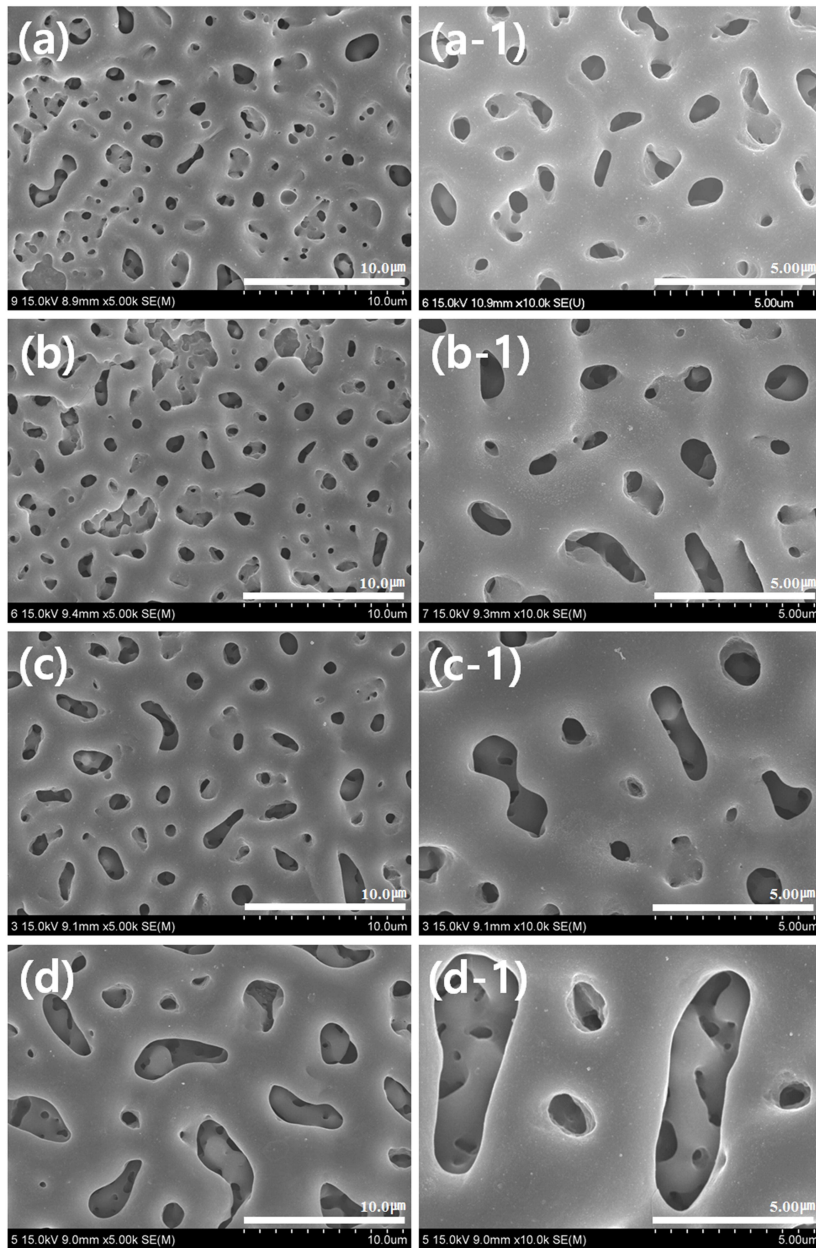
도면6



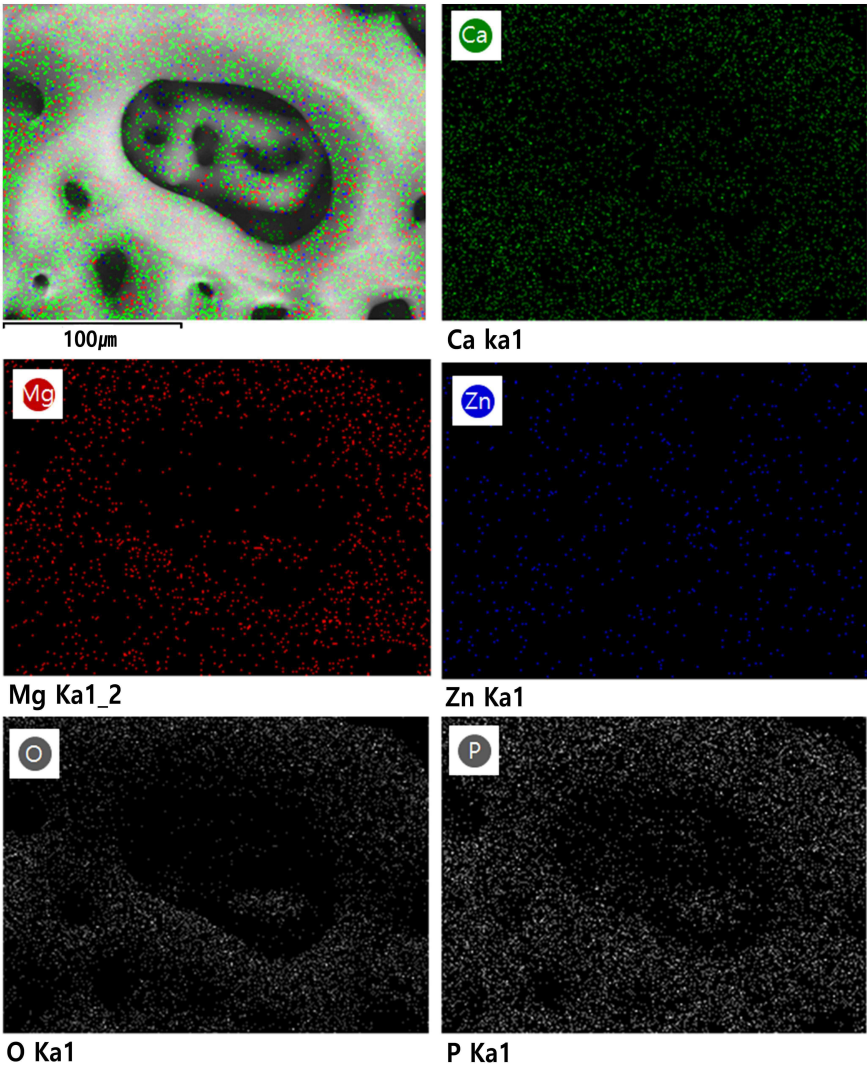
도면7



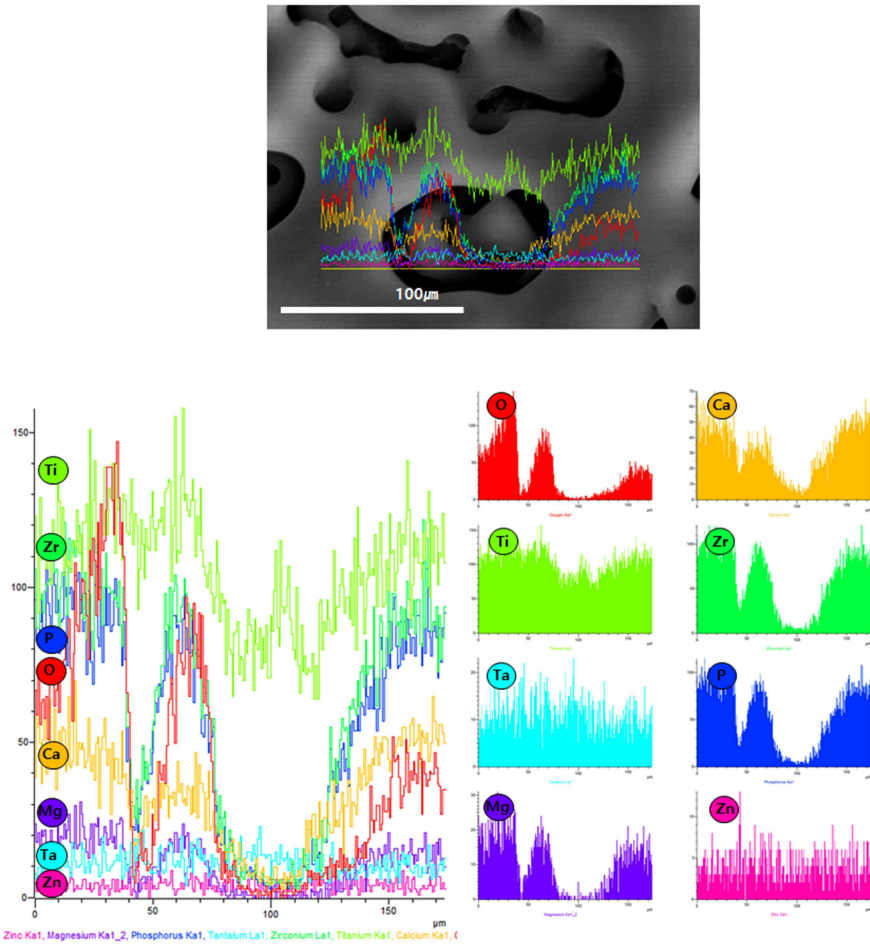
도면8



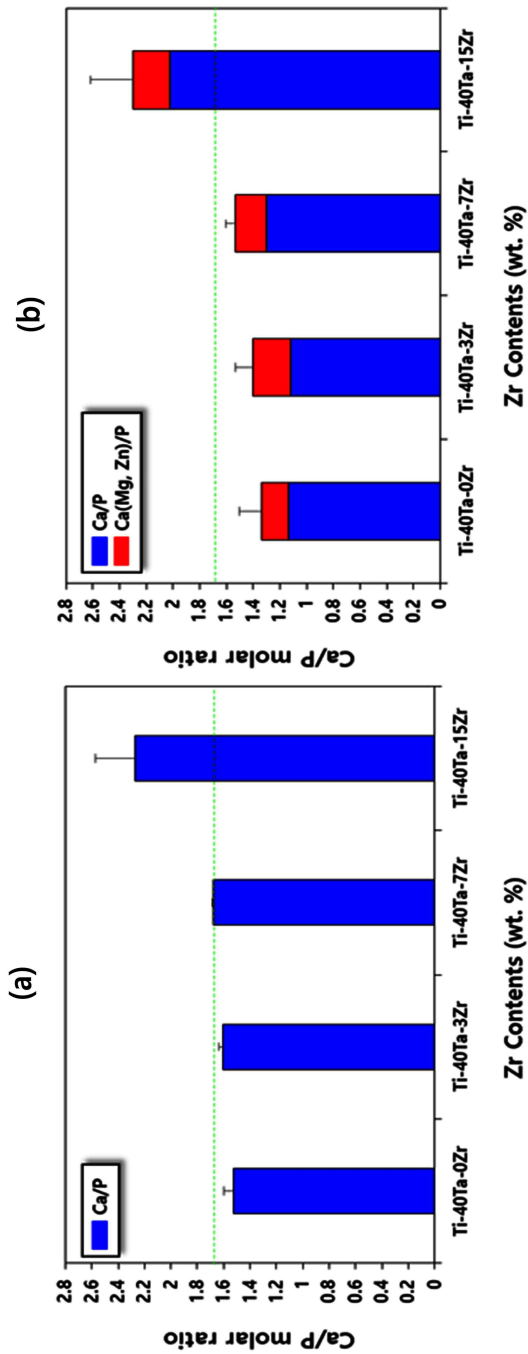
도면9



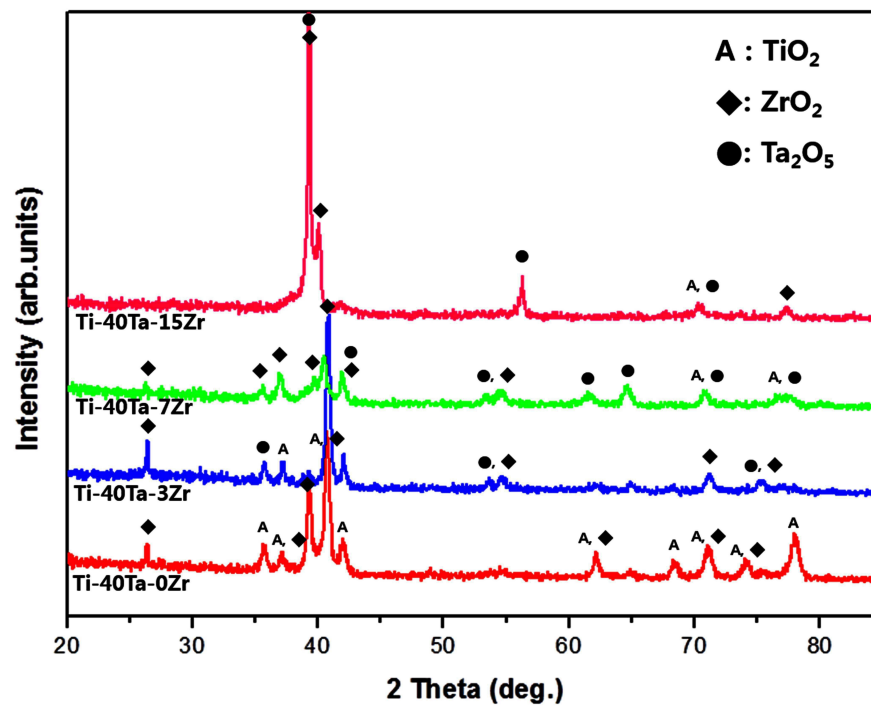
도면10



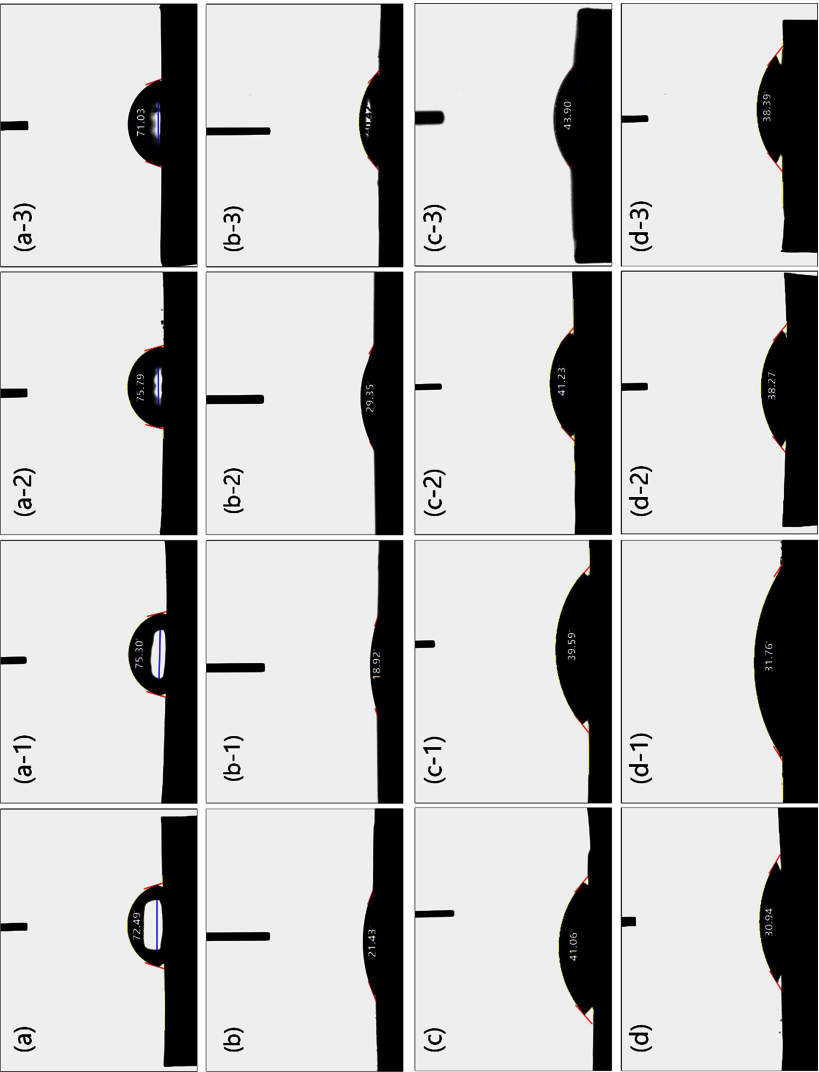
도면11



도면12



도면13



도면14

