



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2021년 2월

석사학위논문

상온분사코팅에 의한 임플란트용
지르코니아 기판의 표면 개질

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 정 준

상온분사코팅에 의한 임플란트용 지르코니아 기판의 표면 개질

Surface modification of zirconia substrate for dental implants by
room temperature spray coatings

2021년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 정 준

상온분사코팅에 의한 임플란트용 지르코니아 기판의 표면 개질

지도교수 이 중 국

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2020년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 정 준

김정준의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 신동찬



위원 조선대학교 교수 이종국



위원 조선대학교 교수 강현철



2020년 11월

조선대학교 대학원

목 차

List of Tables	III
List of Figures	IV
ABSTRACT	VII
제 1 장. 서론	1
제 2 장. 이론적 배경	4
제 1 절. 지르코니아	4
제 2 절. 하이드록시아파타이트	8
제 3 절. 치과용 지르코니아 임플란트	10
1. 지르코니아 임플란트의 제작방법	10
2. 지르코니아 임플란트의 표면 개질	12
제 4 절. 상온분사코팅	13
제 3 장. 지르코니아 코팅층의 표면조도에 미치는 상온분사코팅 공정인자의 영향	17
제 1 절. 서론	17
제 2 절. 실험방법	18
제 3 절. 결과 및 고찰	21
제 4 절. 결론	33

제 4 장. 지르코니아 코팅층의 표면조도에 미치는	
기관 표면 연마의 영향	34
제 1 절. 서론	34
제 2 절. 실험방법	35
제 3 절. 결과 및 고찰	37
제 4 절. 결론	45
제 5 장. 하이드록시아파타이트 코팅에 의한	
지르코니아 기관의 생체활성 개선	46
제 1 절. 서론	46
제 2 절. 실험방법	47
제 3 절. 결과 및 고찰	49
제 4 절. 결론	64
제 6 장. 종합 결론	65
참고문헌	67

List of Tables

Table 1. Processing parameter as reported for room temperature spray coating.	15
Table 2. Experimental parameter of room temperature spray coating.	20

List of Figures

Fig. 1. Crystal structure of zirconia.	5
Fig. 2. Inhibition of crack propagation by stress-induced phase transformation of tetragonal zirconia.	7
Fig. 3. Crystal structure of hydroxyapatite.	9
Fig. 4. Surface morphology of fabricated zirconia implant by CAD/CAM mechanical machining; (a) implant surface, and (b) micro-cracking on sintered specimen.	11
Fig. 5. Apparatus for room temperature spray coating.	14
Fig. 6. Room temperature impact consolidation (RTIC) mechanism.	16
Fig. 7. Experimental procedure for 3Y-TZP coating by room temperature spray coating. ...	19
Fig. 8. Particle morphology and agglomeration size distribution of (a) raw material, and (b) calcined 3Y-TZP powder.	23
Fig. 9. Phase composition of calcined 3Y-TZP powder.	24
Fig. 10. Color change in 3Y-TZP-coated film on zirconia substrate as a function of spraying distance and deposition cycle.	25
Fig. 11. Phase composition of 3Y-TZP coating layer on zirconia substrate as a function of spraying distance and deposition cycle.	26
Fig. 12. Surface microstructure and morphology of zirconia substrate.	27
Fig. 13. Surface microstructure and morphology of 3Y-TZP coating layer as a function of deposition cycle and fixed spraying distance of 5 mm; (a) 10 cycle, (b) 20 cycle, and (c) 40 cycle.	28
Fig. 14. Surface microstructure and morphology of 3Y-TZP coating layer as a function of deposition cycle and fixed spraying distance of 10 mm; (a) 10 cycle, (b) 20 cycle, and (c) 40 cycle.	29
Fig. 15. Surface microstructure and morphology of 3Y-TZP coating layer as a function of deposition cycle and fixed spraying distance of 15 mm; (a) 10 cycle, (b) 20 cycle, and (c) 40 cycle.	30
Fig. 16. Interface microstructure of 3Y-TZP coating layer as a function of spraying distance and deposition cycle; (a) 10 cycle, (b) 20 cycle, and (c) 40 cycle	31

Fig. 17. Variations of (a) surface roughness, and (b) coating thickness as a function of spraying distance and deposition cycle. 32

Fig. 18. Experimental procedure for 3Y-TZP coating by room temperature spray coating. 36

Fig. 19. Phase composition of 3Y-TZP layer on zirconia substrate as a function of surface-grinding. 38

Fig. 20. Surface microstructure and morphology of zirconia substrate as a function of surface-grinding; (a) as-received, and (b) #220. 39

Fig. 21. Surface microstructure and morphology of zirconia substrate as a function of surface-grinding; (a) #400, and (b) #800. 40

Fig. 22. Surface microstructure and morphology of 3Y-TZP coating layer as a function of surface-grinding; (a) as-received, and (b) #220. 41

Fig. 23. Surface microstructure and morphology of 3Y-TZP coating layer as a function of surface-grinding; (a) #400, and (b) #800. 42

Fig. 24. Interface microstructure of 3Y-TZP coating layer as a function of surface-grinding; (a) as-received, (b) #220, (c) #400, and (d) #800. 43

Fig. 25. Variations of (a) surface roughness, and (b) coating thickness as a function of surface-grinding. 44

Fig. 26. Experimental procedure for hydroxyapatite coating by room temperature spray coating. 48

Fig. 27. Particle morphology and agglomeration size distribution of (a) raw material, and (b) calcined hydroxyapatite powder. 51

Fig. 28. Phase composition of (a) raw material, and (b) calcined hydroxyapatite powder. · 52

Fig. 29. Color change in hydroxyapatite-coated film on zirconia substrate as a function of deposition cycle. 53

Fig. 30. XRD patterns and EDS spectrum of hydroxyapatite coating layer on zirconia substrate as a function of deposition cycle; (a) phase composition, and (b) elements composition. 54

Fig. 31. Surface microstructure and morphology of zirconia substrate. 55

Fig. 32. Surface microstructure and morphology of hydroxyapatite coating layer as a function of deposition cycle; (a) 5 cycle, and (b) 10 cycle. 56

Fig. 33. Surface microstructure and morphology of hydroxyapatite coating layer as a

function of deposition cycle; (a) 20 cycle, and (b) 40 cycle. 57

Fig. 34. Interface microstructure of hydroxyapatite coating layer as a function of deposition cycle; (a) 5 cycle, (b) 10 cycle, (c) 20 cycle, and (d) 40 cycle. 63

Fig. 35. Variations of (a) surface roughness, and (b) coating thickness as a function of deposition cycle. 58

Fig. 36. Microstructural change caused by reprecipitated hydroxyapatite particles on coating layer during *in vitro* test in SBF solution; (a) as-received, (b) 1 day, and (c) 3 days. 61

Fig. 37. Microstructural change caused by reprecipitated hydroxyapatite particles on coating layer during *in vitro* test in SBF solution; (a) 5 days, (b) 7 days, and (c) 14 days. 62

Fig. 38. XRD patterns and FTIR spectrum of hydroxyapatite coating layer as a function of soaking time in SBF solution; (a) phase composition, and (b) absorption peaks .. 63

ABSTRACT

Surface modification of zirconia substrate for dental implants by room temperature spray coatings

Jeong Jun Kim

Advisor : Prof. Jong Kook Lee, Rh.D.

Dep. of Advanced materials Engineering,

Graduate School of Chosun University

3 mol% yttria-stabilized zirconia (3Y-TZP) ceramics have received considerable attention as non-failure materials for dental implants due to superior mechanical properties (high bending strength, fracture toughness), biological properties (biocompatibility, biofunctionality) and optical properties (high transmittance, excellent esthetics). But, manufactured zirconia implants from the computer-aided design and computer-aided manufacturing (CAD/CAM) and post-sintering process have disadvantage to low surface roughness and many surface defects due to processing characteristics. By the previous reports, zirconia implants with low bioactivity could be detached from the gums during the maintaining for a long time because of low bone-bonding ability and less cell adhesion. In this study, we tried to improve the bioactivity of zirconia substrate by the powder coating of zirconia and hydroxyapatite. For this purpose, surface coating on zirconia substrate was performed by room temperature spray processing, which could enhance bioactivity and surface roughness. We also investigated the microstructural change and surface roughness of coated surface and analyzed the bioactivity by *in vitro* test in SBF solution.

Firstly, we controlled the processing factors for room temperature spray processing (particle size of raw material, spraying distance, and number of deposition cycle) to obtain the optimal condition for high surface roughness of coated layer.

Secondly, we prepared four types of zirconia substrate with different surface morphology by the grinding on silicon carbide (SiC) abrasive papers with the number of #220, #400, #800. After performing the zirconia powder coating on substrate, we investigated the effect of surface-grinding of substrate on the surface roughness and morphology of coated layer

and optimal coating condition for biological aspects.

Finally, we tried to fabricate the bioactive zirconia substrate by the surface coating of hydroxyapatite powder. Also, we investigated the improvement of bioactivity of zirconia substrate by the analysis of coating layer via microstructural observation and *in vitro* test in simulated body fluid (SBF) solution.

From the above experimental investigation, we could be obtained meaningful conclusion as follows;

Firstly, surface roughness of zirconia substrate could be enhanced by the deposition of zirconia particles using a room temperature spray processing. Coated layer have 2~3 times surface roughness, compared with an sintered zirconia substrate. Surface roughness and microstructural feature of coated layer were dependent on the processing parameters. Surface roughness of coated zirconia substrate gradually increased with the number of repeated deposition cycle and decreased with spraying distance. Coated zirconia layer had a homogeneous and dense microstructure with wave pattern, consisting of nanoscale tetragonal zirconia grains.

Secondly, surface grinding by SiC abrasive paper was created large and small scratches on zirconia substrate, it affected to the surface roughness and surface morphology of coating layer formed by room temperature spray processing. Surface grinding of zirconia substrate resulted to the reduction of surface roughness on coated layer. Surface morphology and coating thickness were dependent on the substrate roughness and surface texturing, relying on the type of surface grinding. Maximum surface roughness (R_a ; 0.42 μm) and film thickness (9.6 μm) of coated layer were obtained from the as-received substrate with maximum substrate roughness. In contrast, minimum surface roughness (R_a ; 0.32 μm) and film thickness (3.2 μm) of coated layer were obtained from the fine grinded substrate with minimum substrate roughness.

Finally, we confirmed that the bioactivity of zirconia substrate could be improved by the surface coating of hydroxyapatite powder. Hydroxyapatite coating on zirconia substrate by room temperature spray processing was induced high surface roughness by the formation of hydroxyapatite nanoparticles on coated layer and it accelerated the precipitation of nanoscale hydroxyapatite particles on the surface of coated layer during the *in vitro* test in SBF

solution under pH 7.4 for 1 to 14 days. The newly precipitated particles were evaluated to the spherical basal type with the size 4.0~7.0 μm .

제 1 장. 서론

MgO, CaO, Y₂O₃ 등과 같은 금속 산화물을 소량 첨가한 정방정상 지르코니아 다결정체(Tetragonal zirconia polycrystals)는 화학적으로 매우 안정하며, 고인성, 고강도, 내마모성 등의 기계적 특성이 우수하다. 또한 고온에서의 내화학성 및 내열성이 우수하여 절삭 및 내마모용 공구, 내화물 등의 소재로 널리 활용된다. 이 외에도 공공의 높은 이온 전도성을 나타내기 때문에 산소 센서, 고체 전해질, 고체 산화물 연료전지 등의 전자 세라믹스로 사용되며, 생체불활성(Bioinert) 및 내부식성 등의 특성이 우수하여 정형외과 및 치과 분야에서 임플란트 소재로 사용되고 있다.[1,2]

지르코니아계 세라믹 중에서도, 3 mol%의 Y₂O₃가 첨가된 안정화 정방정상 지르코니아(3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia, 3Y-TZP)는 기계적 특성(높은 굽힘강도, 파괴인성 및 내마모성), 생물학적 특성(생체적합성, 생체기능성) 및 광학적 특성(높은 굴절률, 투과율 및 심미성)이 우수하여 고관절 및 슬관절 대체재료, 치과용 임플란트, 고정용 브라켓, 브릿지 등과 같은 생체 재료로 각광을 받고 있다. 특히 치과분야에서 사용되는 임플란트 및 보철물 재료의 경우, 3~5 mol%의 Y₂O₃ 고용량에 따라 색상과 상조성을 제어할 수 있기 때문에 심미성이 요구되는 치아의 전치부 및 구치부에 두루 사용된다.[3,4]

일반적으로 치과에서 사용되는 티타늄계 임플란트는 치아모형의 인공치아(Crown), 인공치아와 인공치근을 서로 연결해주는 나사(Screw) 및 지대주(Abutment), 그리고 임플란트의 뿌리 역할을 하는 인공치근(Fixture)으로 구성되어 있다. 외관상 눈에 보이고 치아 본연의 기능을 담당하는 인공치아는 자연치아와 유사한 기계적 강도와 심미성이 요구되며, 지대주에 의해 인공치근과 물리적인 결합을 한다. 임플란트 시술 시, 가장 중요한 역할을 담당하는 인공치근은 잇몸에서 식립되었을 때, 흔들리거나 탈락되지 않도록 고정체 역할을 하는데, 잇몸 뼈와 골 유착이 잘 이루어지도록 하기 위하여 높은 표면조도를 가진 나사 모형으로 제작된다. 이와 같이 치과용 임플란트는 4 가지의 부품으로 결합되어 있기 때문에 잇몸 이식 후 장기간 사용할 경우, 지대주의 나사가 풀리거나 고정체가 잇몸에서 이탈하는 현상이 종종 발생한다.[5,6]

이와 같은 문제점을 개선하기 위하여 일체형 올 세라믹 지르코니아 임플란트가 개발되었는데, 이 경우 예비 소결된 지르코니아 블록을 CAD/CAM 선반기계로 가공한 다음, 후속 소결공정으로 완성하는 임플란트 제작 방법이 제시되고 있다. 올 세라믹 지르

코니아 임플란트는 티타늄 금속으로 제작된 임플란트에 비해 기계적 및 광학적 특성이 우수하지만, 공정 특성 상 인공치근에 보이지 않는 미세균열이 생성되고 낮은 표면조도를 형성한다. 이로 인해 인공치근과 잇몸 간의 골 결합력(Bone-bonding ability) 및 세포 부착력(Cell adhesion)이 저하되고, 임플란트의 생체활성(Bioactivity)이 감소하기 때문에 임플란트가 사용 중 흔들리거나 잇몸에서 탈락되는 문제점이 발생할 수 있다.[7,8] 이에 따라 골 전도성(Osteoconductivity) 및 골 유착성(Osteoinductivity) 개선을 위한 다양한 표면처리 방법들이 시제품에 적용되고 있는데, 플라즈마 용사코팅, 샌드블라스팅 및 산 에칭(Sand blasting large grit acid etching, SLA), Ultraviolet(UV) light treatment, 하이드록시아파타이트 코팅 등의 표면처리 방법들이 주로 사용되고 있다.[9,10]

세라믹스의 표면 개질에 많이 사용되는 플라즈마 용사코팅은 치과용 임플란트 같은 소형 의료 제품의 코팅에 적합하고, 넓은 표면적을 형성한다는 장점을 가지고 있다.[11] 그러나 1000 °C 이상의 고온에서 코팅공정이 수행되기 때문에 코팅층 내에 기공 및 균열이 발생하여 불균질한 코팅층이 형성될 뿐만 아니라 코팅물질의 화학조성 변화, 산화 및 분해 등이 발생하며, 급냉에 의한 비정질상이 형성될 수 있다.[12] 이와는 달리 최근에 연구되고 있는 상온분사코팅 공정은 모든 공정이 상온에서 이루어지기 때문에, 고분자, 금속 세라믹 등 다양한 기판을 사용할 수 있으며, 코팅물질의 화학조성 변화가 없으므로 코팅층의 조성 및 화학양론비 제어가 용이한 장점을 가지고 있다. 이 공정에서는 상온의 진공상태에서 Ar, He, N₂와 같은 운반가스와 코팅용 분말을 기판 위에 같이 분사하여 코팅 공정을 수행하며, 고속으로 가속된 입자들이 기판과의 충돌 및 입자 간의 결합에 의해 균질하고 치밀한 코팅층을 형성하게 된다.[13]

본 연구에서는 지르코니아 임플란트 소재의 표면조도 및 생체활성을 개선하고자 상온분사코팅법을 이용, 지르코니아 및 하이드록시아파타이트 분말을 지르코니아 기판 위에 코팅하는 표면개질 공정을 수행하였다. 상온분사코팅 공정을 수행함에 있어 최적화된 공정인자(출발원료의 입도, 분무거리, 증착횟수)를 알아내기 위한 예비실험을 수행하였으며, 이 과정에서 높은 표면조도의 시편을 제조하기 위한 최적의 코팅 조건을 확보하였다. 또한 SiC 연마지(as-received, #220, #400, #800)에 의한 표면 연마를 통하여 표면 조도 및 형상이 다른 4 가지의 지르코니아 기판을 제조한 후, 지르코니아 기판의 표면 조도 및 형상이 지르코니아 코팅층의 미세구조, 코팅층 두께 및 표면 조도에 미치는 영향을 고찰하였다. 마지막으로 지르코니아 기판 위에 상온분사공정을 이용, 생체활성이 우수한 하이드록시아파타이트(Hydroxyapatite, HA) 분말을 코팅하는 연구를 수행하였다. 상온분사공정으로 얻어진 하이드록시아파타이트 코팅 기판을 생체유사용액

(Simulated body fluid, SBF)에 침적하여 *in vitro* 시험을 수행하였으며, pH 7.4 이하에서 1~14일 동안 침적시켜 지르코니아 기판 위에 석출되는 하이드록시아파타이트 나노 입자의 크기 및 형상을 분석하였다.

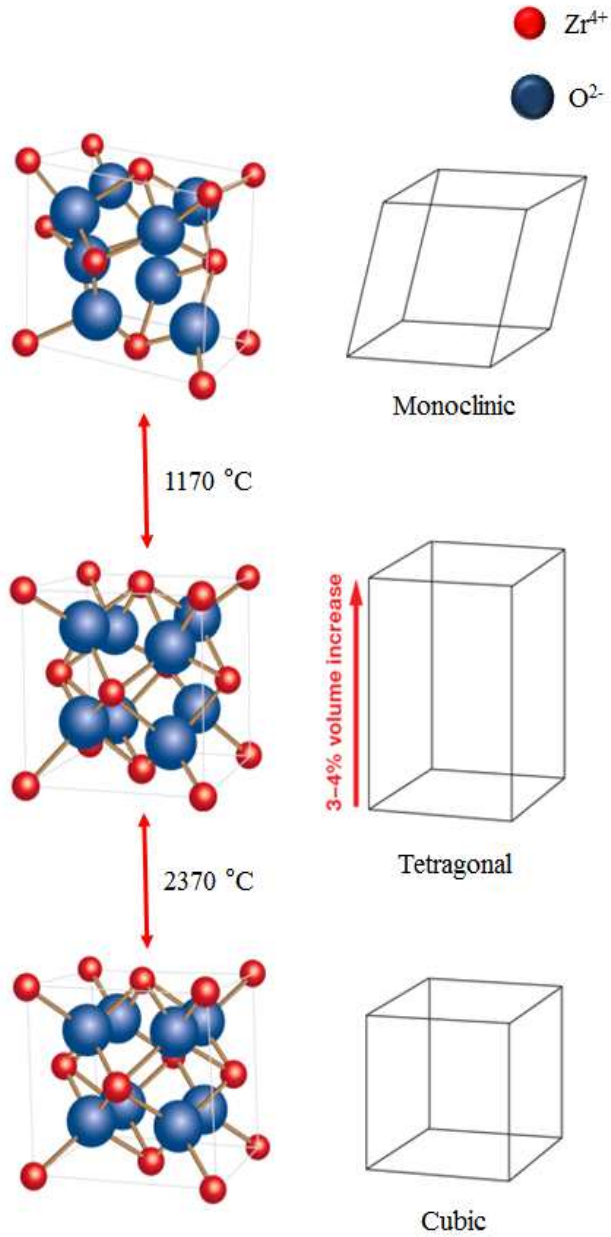
제 2 장. 이론적 배경

제 1 절. 지르코니아

지르코니아(Zirconia, ZrO_2)는 원자번호 40번인 지르코늄(Zirconium, Zr)의 산화물로 단사정 결정구조를 나타내고, 바델라이트(Baddeleyite) 또는 zircon($ZrSiO_4$) 원료로부터 제조된다. 용융온도가 약 2700 °C인 지르코니아는 온도에 따라 단사정(Monoclinic), 정방정(Tetragonal), 입방정(Cubic)의 3 가지 동질이상(Polymorphism)을 갖는데, Fig. 1에 온도 영역에 따른 결정구조 및 상전이 형태를 나타내었다. 순수한 지르코니아는 상온에서 1170 °C까지 Zr 이온 주위로 7개의 O 이온이 결합된 단사정상을 나타낸다. 1170~2370 °C의 온도영역에서는 정방정상으로 상전이가 일어나는데, 정방정상은 Zr 이온 주위로 8개의 O 이온이 결합되어 있으며, O 이온이 정 위치에서 벗어난 뒤틀린 구조를 가지고 있다. 2370~2700 °C의 온도영역에서는 정방정상과 동일하게 Zr 이온 주위로 8개의 O 이온이 결합되어 있는 입방정상이 안정하며, 각각의 O 이온은 4개의 Zr 이온과 등거리 결합을 갖는다.[14,15]

순수한 지르코니아의 성형체를 1500~1600 °C의 온도에서 소결할 경우, 냉각 시 단사정상으로서의 상변태가 일어나는데, 이러한 상전이는 무열, 무확산 변태 특성을 나타낸다. 보통 승온 시 단사정상에서 정방정상으로서의 상전이가 1170 °C 부근에서 일어나는데 비하여, 소결 후 냉각 시에는 950 °C 부근에서 단사정상으로서의 상전이가 일어난다. 상전이에 의해 결정상이 바뀌면 약 3~4 %의 급격한 부피팽창이 동반되는데, 이러한 부피팽창은 소결체 내부에 열응력과 균열을 발생시키고, 자기파괴를 유도하기 때문에 구조용 세라믹스로의 활용을 제한한다.[16] 이에 따라 산업적 부품 제작에 사용되는 지르코니아는 상전이가 일어나지 않는 정방정상과 입방정상이 주로 사용된다.

고온상인 정방정상과 입방정상을 상온에서 준안정화 시키기 위하여 첨가하는 물질을 안정화제라 부르는데, 현재 CaO, MgO, Y_2O_3 와 같은 산화물이 주로 사용된다. 이러한 안정화제는 고온에서 지르코니아와 고용체를 이루는데, 이때 격자상수의 변화 및 공공이 생성되어 정방정상 또는 입방정상이 상온에서 준안정상으로 존재하도록 한다.[1개] 지르코니아는 안정화제 종류 및 첨가량에 따라 안정화 지르코니아(Fully stabilized zirconia, FSZ), 부분 안정화 지르코니아(Partially stabilized zirconia, PSZ), 정방정상 지르코니아 다결정체(Tetragonal zirconia polycrystals, TZP) 등 다양한 형태로 제조된다.



Glidewell. (2016). *Chairside Magazine*. Retrieved and modified from <http://www.glidwell.com/education/chairside-dental-magazine/volume-11-issue-3/bruxzir-full-strength-vs-anterior>. Copyright © 2020. Glidewell. All rights reserved.

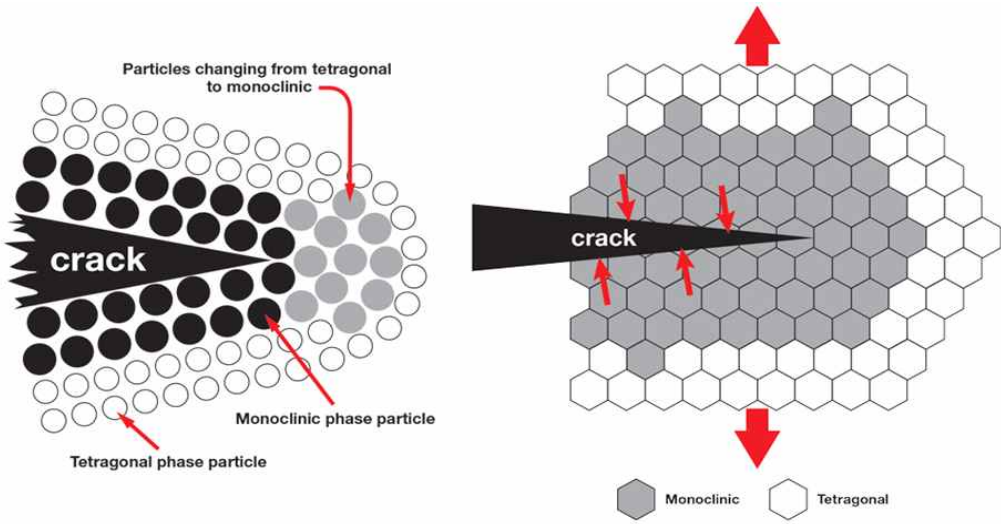
Fig. 1. Crystal structure of zirconia.

예를 들어 이트리아 안정화 입방정 지르코니아는 8~16 mol%의 Y_2O_3 를 첨가하여 제조하는데, 이 경우 지르코니아는 상온에서 모두 준안정 입방정상으로 존재한다. 반면에 이트리아 안정화 정방정 지르코니아는 2~3 mol%의 Y_2O_3 를 첨가하여 제조하며, 3~5 mol%의 Y_2O_3 를 첨가하는 경우에는 고용량에 따라 상온에서 정방정상과 입방정상의 비율이 변하게 된다.

3 mol%의 Y_2O_3 를 첨가한 지르코니아를 1400~1500 °C의 온도영역에서 소결하면 정방정상으로만 구성된 정방정상 지르코니아 다결정체가 형성되는데, 이를 3Y-TZP(3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals)라 부른다. 3Y-TZP는 지르코니아계 세라믹스 중에서 기계적 특성이 가장 우수한데, 이는 응력유기 상전이(Stress induced phase transformation)에 의한 인성 강화 효과가 가장 크기 때문인 것으로 알려져 있다. 응력유기 상전이란 Fig. 2에서 나타내었듯이, 외부응력에 의해 정방정상 지르코니아 다결정체 내 균열이 전파될 때 균열선단의 응력을 흡수하여 정방정상이 단사정상으로 전이하는 현상을 말하며, 이 때 균열선단의 파괴에너지가 상전이에 의하여 흡수되기 때문에 결과적으로 파괴인성은 크게 증가된다. 이러한 인성 강화 효과 때문에 3Y-TZP는 단일상 세라믹스 중에서 가장 높은 파괴인성을 나타내는데, 응력유기 상전이에 의한 파괴인성 증진 효과는 1975년 Garvie 등에 의해 발견된 바 있다.[17,18]

응력유기 상전이가 진행되면 결정 간 부피 차이로 부피팽창이 발생하여, 이로 인하여 국부적인 미세균열이 내부에 형성된다. 이러한 미세균열들은 Crack branching을 유도하여 결과적으로 큰 균열의 진행을 억제하는 효과를 나타내는데, 이러한 효과를 미세균열 발생에 의한 인성 강화 효과라 부른다.

안정화제가 소량 첨가된 정방정상 지르코니아는 높은 파괴인성 때문에 구조용 세라믹스로 널리 활용되지만 준안정상인 관계로 열역학적으로는 다소 불안정한 문제점을 가지고 있다. 준안정 정방정상 지르코니아가 100~500 °C의 온도에 장시간 놓이게 되면 단사정상으로의 자발적인 상전이가 일어난다. 이로 인하여 균열이 생성하고 전파되는데, 이와 관련하여 강도나 인성 등 기계적 물성도 크게 저하되며, 이러한 현상을 저온열화현상(Low temperature degradation)이라 한다.[19,20] 저온열화현상을 억제하기 위해서는 안정화제 함량을 높이거나 작은 입자 크기의 고밀도 소결체를 제조해야만 하는 것으로 알려져 있다. 3Y-TZP 소결체의 경우, 99.5 % 이상의 소결밀도를 가지면서 입자 크기를 300 nm 이하로 제어해야만 저온열화현상이 억제되는 것으로 보고된 바 있다.[21,22]

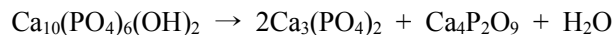


Glidewell. (2016). *Chairside Magazine*. Retrieved from <http://www.glidewell.com/education/chairside-dental-magazine/volume-11-issue-3/bruxzir-full-strength-vs-anterior>. Copyright © 2020, Glidewell. All rights reserved.

Fig. 2. Inhibition of crack propagation by stress-induced phase transformation of tetragonal zirconia.

제 2 절. 하이드록시아파타이트

하이드록시아파타이트(Hydroxyapatite, HA)는 $A_{10}(MO_4)_6X_2$ 의 육방정계 $P6_3/M$ 에 속하는 결정 화합물 군이며, 뼈의 구성 성분($A=Ca$, $M=P$, $X=OH$, F , Cl , CO_3)과 매우 유사하고 우수한 생체적합성을 나타내어 경조직(Hard tissue) 대체재료 및 표면 개질 물질로 널리 활용되고 있다.[23,24] 사람의 뼈는 약 65 %의 무기질과 35 %의 유기물로 구성되어 있는 경조직의 무기물은 대부분 하이드록시아파타이트 결정으로 이루어져 있으며, 하이드록시아파타이트의 결정구조는 Fig. 3과 같이 나타내었다.[25] $Ca(I)$ 이온은 z축에 위치하여 육각형을 이루고 있으며, 정삼각형으로 평행한 $Ca(II)$ 이온들로 구성되어 있다. 하이드록시아파타이트는 약 800 °C 부근에서 탈수 현상이 발생하며, 1000~1500 °C의 온도영역에서 소결할 경우, 소결 후 상조성은 온도, 수증기압, 초기 분말 내 Ca/P 몰비, 상분해 반응 등에 의해 결정된다. 소결 시 수증기압이 충분히 높은 경우 약 1350 °C 까지 안정하지만 반대로 수증기가 존재하지 않으며 다음과 같은 반응을 통해 TTCP (Tetracalcium phosphate, $Ca_4P_2O_9$)와 TCP(Tricalcium phosphate, $Ca_3(PO_4)_2$)로 분해된다.



하이드록시아파타이트로 표면 처리된 임플란트는 인체 내에서 화학반응에 의한 독성을 나타내지 않으며 생체조직과 잘 결합하여 치밀한 골을 생성하는 장점을 가지고 있다. 하지만 혈액에 장시간 노출될 경우, 하이드록시아파타이트의 기계적 열화 현상이 발생하여 입자간의 결합력이 저하되며 하이드록시아파타이트 코팅층의 일부가 분리된다. 임플란트 표면으로부터 이탈된 하이드록시아파타이트 입자 덩어리는 때때로 체내에의 정상적인 관절사이에 끼여 주위의 조직을 손상시키거나 염증을 유발한다. 기계적 열화가 발생하는 요인은 불균질한 조성에 의한 하이드록시아파타이트 표면 용해로 보고된 바 있는데, 코팅층은 대부분 순수한 하이드록시아파타이트 결정으로 구성되어 있으나 외부로부터 염이 유입되거나 열분해에 의해 비정질 인산칼슘(Amorphous calcium phosphate, ACP), CaO, TCP, TTCP 등이 형성되어 불균질한 조성을 나타내게 된다. 이러한 불순물이 생체 내에서 혈액과 반응하여 부분적으로 용해시켜 입자의 이탈을 촉진시키는 것으로 보고된 바 있으나 용해기구에 대한 해석이 명확하지 않다.[25-28]

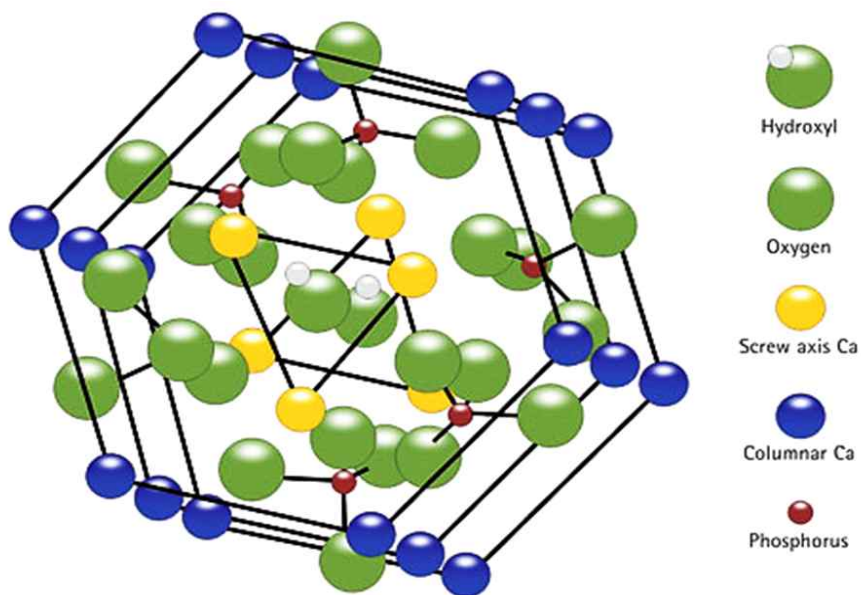


Fig. 3. Crystal structure of hydroxyapatite.[25]

제 3 절. 치과용 지르코니아 임플란트

1. 지르코니아 임플란트 제작방법

평균 수명의 증가 및 치주질환의 잦은 발생으로 인하여 자연치아를 상실하는 인구가 점차 늘어나고 있다. 이에 따라 임플란트 치료에 대한 수요가 급격히 높아지고 있는데, 최근에는 임플란트의 기능적 요소 외에도 자연치아와 유사한 심미성 부분에 많은 관심이 쏠리고 있다. 티타늄계 치과용 임플란트는 기계적 강도 및 인체 무해성 때문에 가장 널리 사용되지만, 임플란트 시술 시 심미성이 낮을 뿐 만 아니라 금속 알레르기 유발 및 림프절 내 티타늄 축적이 문제점으로 지적되고 있다.[29] 따라서 티타늄 임플란트를 대체할 수 있는 새로운 재료들이 다양하게 개발되고 있는데, 그 중에서도 우수한 기계물성 및 심미성을 지닌 지르코니아가 주목받고 있으며, 치과용 임플란트 소재로 활용하기 위한 연구도 다양하게 진행되고 있다. 지르코니아는 초기에 고밀도 블록을 제조한 후, 가공하는 공정 상의 문제점 때문에 치과용 소재로 사용하기 어려웠으나 CAD/CAM 가공 시스템이 도입된 이후, 심미성과 강도가 요구되는 치아 보철물에 사용이 확대되고 있다. 이 뿐 만 아니라 복잡한 형상의 일체형 지르코니아 임플란트 제작도 가능해져 임상학적 적용이 확대되고 있다.[30]

지르코니아 블록은 3 mol%의 Y_2O_3 가 첨가된 정방정상 지르코니아 분말을 가압성형하여 제작하며, 정수압 성형을 더하여 성형 및 소결밀도를 높이게 된다. 예전에는 블록 성형 후 고온 열처리 공정을 진행한 다음, CAD/CAM 기계 가공으로 복잡한 형상을 제작하였는데, 이 과정에서 표면 균열이 생겨 파손되거나 비용이 크게 증가하였다. 이러한 문제를 개선하기 위하여 예비 열처리한 블록을 가공하여 최종 열처리 하는 공정이 추후에 도입되었다. 즉, 가압성형 및 정수압 성형 처리한 지르코니아 블록을 850~950 °C의 온도영역에서 예비 열처리한 후, CAD/CAM 기계 가공으로 복잡한 형상의 임플란트를 제작한다. CAD/CAM 기계 가공에서는 보통 5축 가공기와 컴퓨터 프로그램을 통해 지르코니아 블록을 임플란트 형상으로 가공하게 된다. 이후, 1450~1500 °C의 온도영역에서 최종 소결하여 고밀도의 임플란트를 완성하게 된다. CAD/CAM 기계 가공 및 소결 공정으로 제작된 지르코니아 임플란트는 환자의 치아 형태에 따라 정확하게 구현할 수 있는 장점을 가지고 있으나 Fig. 4와 같이 낮은 표면조도를 형성하며 표면에 미세균열을 생성시킨다.[31]

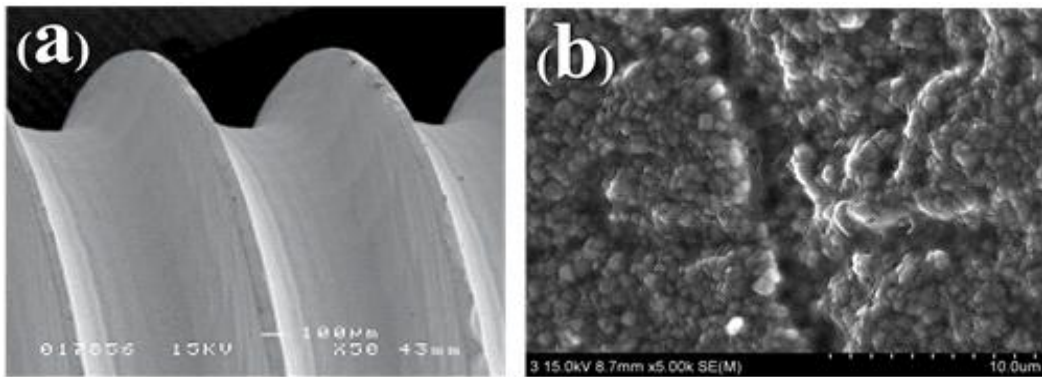


Fig. 4. Surface morphology of fabricated zirconia implant by CAD/CAM mechanical machining; (a) implant surface and, (b) micro-cracking on sintered specimen.[31]

2. 지르코니아 임플란트의 표면 개질

CAD/CAM 기계가공 및 소결 공정을 통해 제작된 지르코니아 임플란트는 공정 특성상, 인공치근에 낮은 조도의 표면이 형성되며, 이로 인하여 골 유착성 및 골 전도성이 저하되는 문제점이 있다. 이에 따라 임플란트 이식 후 장기간 사용하는 경우, 골 결합력이 낮아져 흔들리거나 탈락하는 현상이 발생할 수 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해서는 임플란트 표면을 다양한 형태로 개질시키고, 기계적 물성을 보완하여 임플란트의 신뢰성 및 장기 안정성을 확보해야만 한다. 표면개질의 가장 중요한 핵심은 임플란트의 초기 골 형성 과정에서 빠른 골 유착을 유도하여 치료기간을 단축시키는 것인데, 이러한 목적을 달성하기 위해서는 임플란트 표면에 골 형성을 촉진시킬 수 있는 높은 표면조도와 비표면적을 형성시켜야 한다.

임플란트의 물리화학적 특성과 생물학적 특성은 표면조도, 젖음성(Wettability), 결정성, 표면 에너지 및 화학적 반응과 같은 재료 표면의 성질에 의존한다. 매끄러운 표면보다 거친 표면에서 골 형성의 속도가 빠르고 생성양이 많으며, 젖음성이 높은 친수성의 표면에서 생체활성이 향상되는 것으로 알려져 있다.[32] 지르코니아 임플란트의 생물학적 특성을 향상시키기 위하여 수행되는 표면 개질 방법은 플라즈마 용사코팅, 샌드블라스팅 및 산 에칭, UV light treatment 등이 있다.

대표적으로 사용되는 방법들 중에서 플라즈마 용사코팅은 고온에서 티타늄 혹은 하이드록시아파타이트 입자를 녹인 후, 분사하여 임플란트 표면에 거친 표면을 형성시킨다. 이로 인해 응력지지 능력이 우수하고 비표면적이 넓은 임플란트 제조가 가능한 장점이 있는 반면에, 티타늄 입자가 일부 박리되어 인체 내부에 축적되거나 면역학적인 부작용이 발생할 수 있다. 샌드블라스팅에 의한 표면처리는 단단한 입자에 빠른 유속을 가하여 임플란트에 분사하는 방법인데, 강한 입자의 충격으로 임플란트 표면에는 요철이 생성된다. 산 처리 에칭방법은 강산에 담가 표면을 용해시키는 방법으로 표면조도를 향상시킨다. 이후 세척과정을 통해 잔류 입자를 제거하는데, 일부 입자가 강하게 박혀 제거되지 않고 표면에 잔류하여 임플란트 표면특성이 저하되는 문제가 있다.[33]

제 4 절. 상온분사코팅

상온분사코팅 공정은 1980년대 일본의 Akedo 등에 의해 새롭게 고안된 방법으로, 압전 세라믹 소자의 성능 개선을 위하여 도입되었다. 즉, 압전 세라믹 소자 제작 시, 코팅 분야에서 제조비용 및 시간을 줄이면서 기존 회로에 대한 손상을 방지하고, 더불어 고품질의 후막 세라믹 제조를 위하여 이 방법을 제안하였다.[34,35] 상온분사코팅은 상온에서 공정이 이루어지기 때문에 고분자, 금속, 세라믹 등의 기판 위에 고밀도 필름 코팅이 가능하고, 분말의 화학양론비 제어가 용이하다는 장점을 가지고 있다. 상온분사코팅 장비는 Fig. 5, Table 1과 같이 공정 매개변수를 제어하여 구동한다. 세라믹 분말을 에어로졸 챔버에 충전한 후, 진공 펌프를 가동하여 증착 챔버와 에어로졸 챔버 내부에 진공을 형성한다. 이후 에어로졸 챔버에 물리적인 진동을 가하여 고상의 에어로졸을 형성시키며, 운반가스를 주입하면 에어로졸 챔버와 증착 챔버 간의 압력 차가 발생하여 100~300 mm/s의 속도로 분사된다.

상온분사코팅은 submicron 크기의 나노 입자로 구성된 분말을 사용하여 에어로졸을 형성한 후, 저 진공의 분위기에서 운반가스와 혼합하여 아음속 또는 초음속으로 기판에 분사하여 필름을 형성한다. 코팅층 형성에 대한 기구는 아직 명확하게 밝혀지지 않았지만, Fig. 6과 같이 Room temperature impacy consolidation(RTIC) 메커니즘으로 일부 설명된다. 가속된 입자는 충분한 운동에너지가 형성되어 기판과 충돌 시, 충격에너지에 의한 소성변형을 일으키고, 초기 anchor 층을 형성한다. 이후 후속 입자에 의한 hammering 효과가 발생하여 필름의 치밀화가 이루어지고 후막이 성장하게 된다. Akedo 등의 연구에 의하면 필름의 치밀화가 일어나는 요인은 필름 형성 시 (1) 가속된 입자 중에서 20 nm 이하의 입자만이 코팅층 형성에 기여하며, (2) 부착하는 동안에 입자의 파괴 및 변형에 의해 증착된 입자들 사이의 빈 공간을 채우는 것으로 보고되고 있다.[36] 또한, 입자 크기 및 응집 상태에 따라서 필름의 부착 특성이 달라지는데, 운동 에너지가 매우 낮은 입자(<100 nm)는 기판 표면에 잔류하거나 튕겨져 나가게 된다. 충분한 운동에너지를 가진 입자(200 nm~5 μm)는 충격에 의해 입자 파괴 및 변형이 일어나며 RTIC 기구에 의해 필름이 형성된다. 10 μm 이상의 크기를 가진 입자는 매우 높은 운동에너지가 형성되어 기판 표면에 샌드블라스팅과 유사한 현상을 유발하며 필름이 증착되지 않는다. 코팅 형성 기구는 앞서 언급하였듯이, 입자의 운동에너지로만 설명되고 있으며, 명확한 기구가 밝혀지지 않은 실정이다.

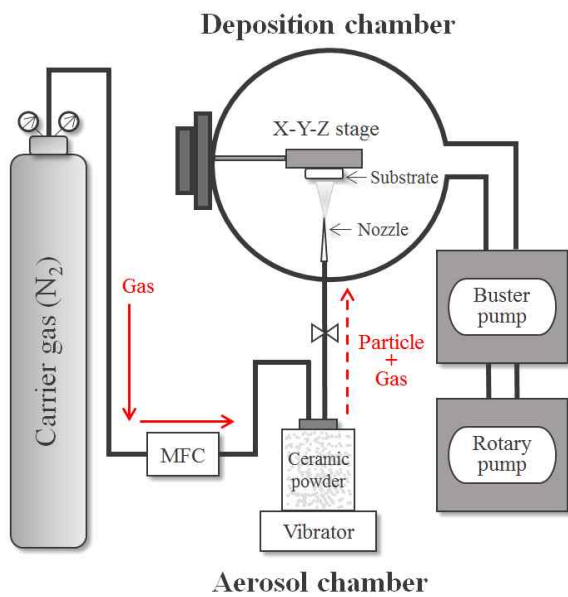


Fig. 5. Apparatus for room temperature spray coating.

Table 1. Processing parameter as reported for room temperature spray coating.[36]

Room temperature spray processing parameters	
Carrier gas	Air, N ₂ , Ar, He
Gas flow	1 – 30 L/min
Sweep speed	0.05 – 10 mm/s
Nozzle size	Slit nozzle 2.5 × 0.2 up to 25 × 0.8 mm ²
Spraying distance	0.05 – 50 mm
Pressure in deposition chamber	0.15 – 15 torr
Pressure in aerosol chamber	45 – 800 torr

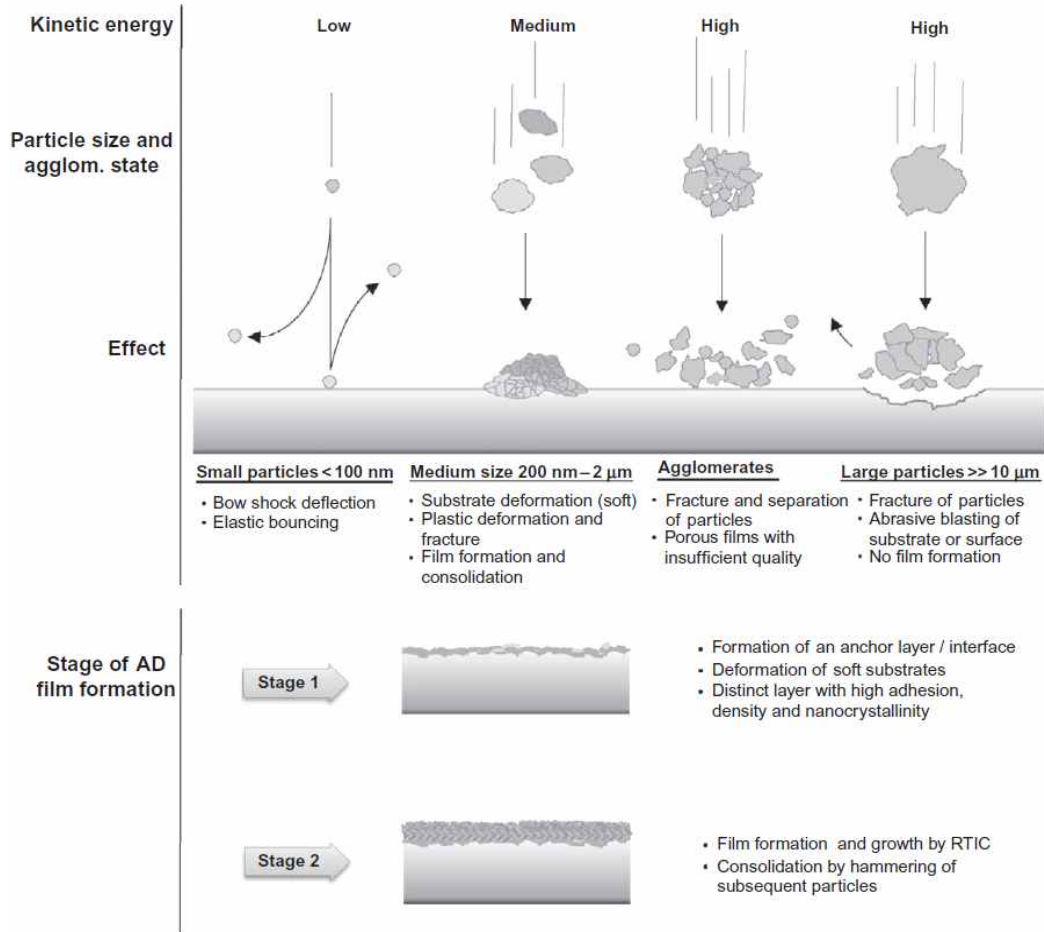


Fig. 6. Room temperature impact consolidation (RTIC) mechanism.[36]

제 3 장. 지르코니아 코팅층의 표면조도에 미치는 상온 분사코팅 공정인자의 영향

제 1 절. 서론

3 mol%의 Y_2O_3 가 첨가된 안정화 지르코니아 다결정체는 높은 파괴인성 및 굴곡강도, 내마모성 등의 기계적 특성이 우수한 것으로 알려져 있다. 뿐만 아니라 내부식성과 무독성 등으로 생체적합성이 우수하고, 높은 굴절률 및 광 투과성에 의한 심미성이 뛰어나 치과용 임플란트 소재로 널리 활용되고 있다. 최근에 사용되는 지르코니아 임플란트는 소결된 지르코니아 블록을 사용하여 CAD/CAM 기계 가공 및 소결 공정에 의해 제조된다. 그러나 공정 특성 상, 기계 가공에 의해 제작된 지르코니아 임플란트는 표면에 생성된 미세균열에 의하여 기계적 물성이 저하되고 고온 소결 공정 때문에 표면조도가 낮아 세포 부착력 및 골 결합력이 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 결과적으로 CAD/CAM 기계 가공 및 소결 공정에 의해 제작된 지르코니아 임플란트는 생체활성이 낮아 이식 후 장기간 사용할 경우, 잇몸에서 흔들리거나 탈락되는 문제점이 발생할 수 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위하여 지르코니아 임플란트 표면에 샌드블라스팅 및 산 에칭, 하이드록시아파타이트 코팅 등의 기술을 적용하여 임플란트의 골 유착성과 골 전도성을 개선하기 위한 다양한 방법들이 연구되고 있다.

본 연구에서는 지르코니아 임플란트 소재의 생체활성을 높이기 위하여 상온분사코팅을 이용, 표면조도를 향상시키는 연구를 수행하였다. 표면조도 향상에 대한 최적화된 조건을 얻기 위하여 상온분사코팅 시 공정인자(분무거리, 증착횟수)를 제어하여 지르코니아 기판 위에 지르코니아 분말을 코팅하였다. 코팅 공정에 적합한 분말의 입도로 제어하기 위하여 코팅용 분말의 입도 및 형상을 분석하였으며, 이후 제작된 지르코니아 코팅 시편의 미세구조 및 표면조도 변화를 분석하여 코팅층의 표면조도에 미치는 코팅 공정인자의 영향을 고찰하였다.

제 2 절. 실험방법

상용화된 3 mol%의 Y₂O₃ 안정화 지르코니아 분말을 사용하여 코팅용 분말 및 기판을 제조하였다. 코팅용 지르코니아 분말은 출발원료(Lumi-m, Seoul, Korea)를 1100 °C에서 2시간 하소하여 제조한 후, 막자사발로 분쇄하여 분말의 입도를 제어하였다. 그 다음, 수분 흡착에 의한 분말 응집을 최소화하기 위하여 항온기에 넣고 140 °C에서 6시간 건조하였다. 코팅용 지르코니아 기판은 약 1 g의 지르코니아 분말(Tosoh, Tokyo, Japan)을 금속 몰드에 충전하고 일축 가압 성형하여 디스크 형태로 제작하였다. 이 후, 20 MPa의 압력으로 10분 동안 정수압 성형(Cold isostatic pressing, CIP)을 진행하여 성형체를 치밀화시킨 후, 1450 °C에서 2시간 소결하여 고밀도 지르코니아 시편을 얻었다.

코팅 공정에 사용된 분말 및 기판 특성을 고찰하기 위하여 주사전자현미경(Field-emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 이용하여 분말의 형상 및 기판의 표면 미세구조를 관찰하였다. 또한 입도 분석기(Particle size analysis, PSA)를 이용하여 응집입자의 크기 및 함량을 측정하였으며, X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD)를 이용하여 분말 및 기판의 상조성을 분석하였다.

본 실험에서는 지르코니아 코팅의 최적화된 공정 조건을 확보하기 위하여 분무거리를 5 mm, 10 mm, 15 mm로 설정하였으며, 증착횟수를 10 회, 20 회, 40 회로 제어하였다. 코팅 공정을 수행하기에 앞서 건조된 분말을 에어로졸 챔버에 충전한 후, 진공 펌프를 가동하여 증착 챔버와 에어로졸 챔버 내부의 압력을 70 mTorr로 유지하였다. 이후 600 rpm의 회전 속도로 에어로졸 챔버에 진동을 가하여 고상의 에어로졸을 형성시킨 후, 운반가스인 질소가스를 주입하였다. 이 때 질소가스의 유량을 5 L/min으로 제어하였으며, 코팅 공정 압력은 2~3torr를 유지하였다. 15 × 1 mm²의 슬릿노즐을 사용하여 코팅 공정을 수행하였으며, 이를 통해 높은 표면조도의 지르코니아 코팅 시편을 제작하였다. 코팅층의 표면조도에 미치는 코팅 공정인자의 영향을 고찰하기 위하여 주사전자현미경을 통해 코팅층의 표면 및 수직 미세구조를 관찰하였으며, 원자현미경(Atomic force microscope, AFM)을 이용하여 중심선 평균 거칠기(Center-line average surface roughness, Ra)를 측정하였다. 전반적인 실험 공정도 및 코팅 공정에 적용된 공정 과정과 인자를 Fig. 7, Table 2에 나타내었다.

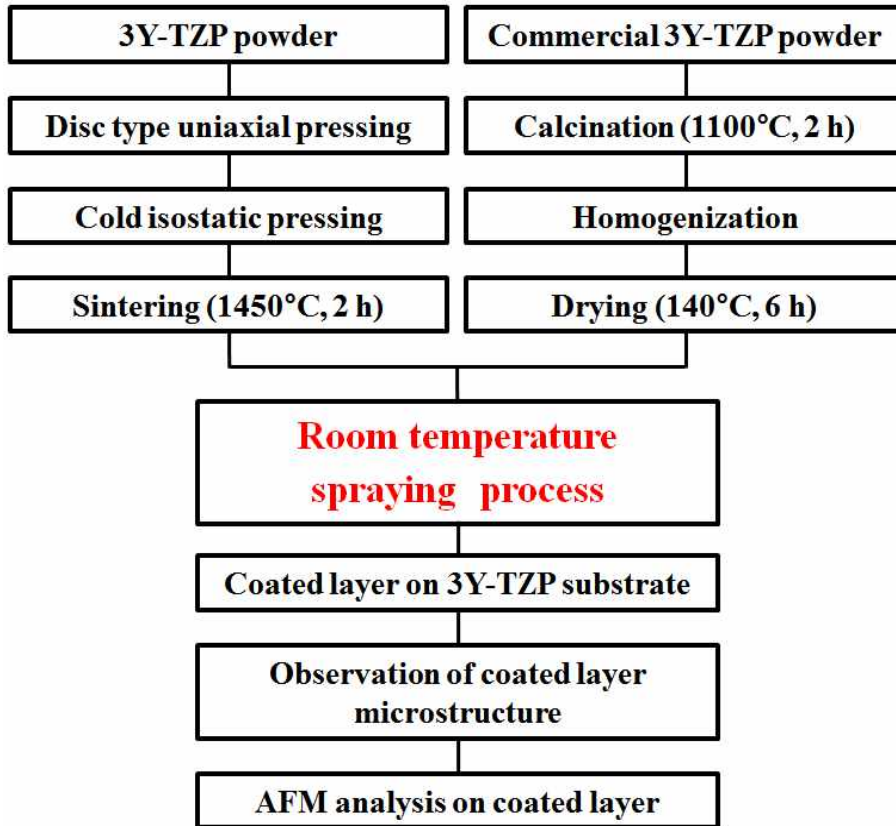


Fig. 7. Schematic diagrams of experimental procedure for 3Y-TZP coating.

Table 2. Experimental parameter of room temperature spray coating.

Room temperature spray processing parameters	
Carrier gas	N ₂
Gas flow	5 L/min
Sweep speed	2 mm/s
Vibrator speed	600 rpm
Nozzle size	Slit nozzle 15 × 1 mm ²
Spraying distance	5, 10, 15 mm
Number of deposition cycle	10, 20, 40
Pressure in deposition chamber	2 – 3 torr
Pressure in aerosol chamber	50 torr

제 3 절. 결과 및 고찰

하소 및 분쇄 공정을 통해 코팅용 지르코니아 분말을 제조한 후, 분말 형상과 응집 입자 크기 및 함량을 분석하였는데, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 출발원료와 하소된 분말의 형상을 비교한 결과, 입자의 응집도가 증가하였으며 1~3 μm 의 불균질한 형태를 가진 응집입자가 관찰되었다. 상온분사코팅에 적합한 분말을 제조하기 위해서는 하소 및 분쇄 공정이 필수적으로 수반되는데, 이는 입자의 형태 및 크기에 따라 가속 입자의 운동에너지가 달라지고, 이에 따라 기판 표면에 형성되는 코팅층의 물성이 달라지기 때문이었다.[37]

분말의 입도를 분석한 결과, 출발원료와 하소된 분말에서 2 가지 크기의 응집입자 (작은 응집입자, 큰 응집입자)가 존재하였다. 고온 하소 공정에 의해 출발원료 내 모든 응집입자 크기가 증가하였다. 출발원료 분말은 214 nm의 작은 응집입자(93 %)와 1.9 μm 의 큰 응집입자(7 %)로 구성된 반면에, 하소된 분말의 경우에는 227 nm의 작은 응집입자(88 %)와 3.6 μm 의 큰 응집입자(12 %)가 존재하였다.

일반적으로 응집입자는 분말 합성 시 나노크기 입자생성에 따라 발생하며, 고온 하소가 진행되면 입자 간 응집력이 강해지거나 응집입자 크기가 커지게 된다. 약한 응집입자의 경우, ball-milling 및 attritor milling에 대부분 분쇄되지만 강한 응집입자의 경우에는 분쇄 후에도 일부가 남아 분말 내에 그대로 존재한다.[38,39] 하소된 분말의 상조성을 분석한 결과를 Fig. 9에 나타내었는데, 대부분이 정방정상이며 소량의 단사정상이 일부 혼재하였다.

상온분사코팅 시, 분무거리 및 증착횟수에 따른 지르코니아 기판의 색상 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 소결된 지르코니아는 Y_2O_3 의 함량에 따라 흰색 또는 상아색을 나타내었는데, 분무거리가 짧고 증착횟수가 증가할수록 진한 회색 또는 검은색으로 변화하였다. 코팅 시편의 색상 변화는 캐리어 가스의 종류와 코팅 두께에 의존하여 달라지는데, 이는 표면결합 형성과 연관이 있기 때문이다.[40] 분무거리 및 증착횟수에 따른 지르코니아 코팅층의 상분석한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 코팅 시편의 색상 변화와 상관없이 지르코니아 기판과 동일한 정방정상으로 분석되었다.

지르코니아 기판의 표면 미세구조는 Fig. 12에 나타내었다. 평균 320 nm의 정방정상 입자로 구성되어 있으며 0.14 μm 의 표면조도(Ra)를 가지고 있었다. 분무거리 및 증착횟수에 따른 지르코니아 코팅층의 표면 및 수직 미세구조는 Fig. 13, Fig. 14, Fig. 15,

Fig. 16에 나타내었다. 상온분사코팅에 의해 제조된 지르코니아 코팅층은 균질하고 치밀하였으며, 물결 모양의 미세구조 패턴이 관찰되었다. 물결 모양의 패턴구조가 생성되는 원인으로는 불균질한 형태의 응집입자가 기관과 충돌하여 코팅층을 형성할 때, 기관 표면에 존재하는 요철에 의해 코팅층 형성 높이가 달라지고, 결과적으로 각 부분마다 코팅거리가 약간씩 변하기 때문인 것으로 판단되었다. 50~200 nm의 지르코니아 입자로 구성된 코팅층과 기관 사이의 계면에서는 큰 기공이나 미세균열이 관찰되지 않았다. 이것으로 미루어 지르코니아 기관과 코팅층은 우수한 접착성을 가진 것으로 판단되었다.

분무거리 및 증착횟수에 따른 지르코니아 코팅층의 표면조도 및 코팅층 두께 변화를 Fig. 17에 나타내었다. 분무거리가 짧고 증착횟수가 증가할수록 코팅층의 표면조도 및 코팅 두께가 증가하였으며 5 mm, 40 회 코팅 시편에서 최대 0.37 μm 의 표면조도와 10.4 μm 의 코팅 두께가 측정되었다. 이는 압력 차에 의해 가속된 입자가 노즐을 통해서 분사될 때, 분사거리에 따라서 기관 표면에 도달하는 입자의 운동에너지가 달라지고, 이에 따라 분말의 부착 특성이 달라지기 때문이었다. 따라서 분사거리가 짧을수록 균질하고 치밀한 높은 표면조도의 코팅층이 형성되었으며, 물결 모양의 미세구조가 표면조도에 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

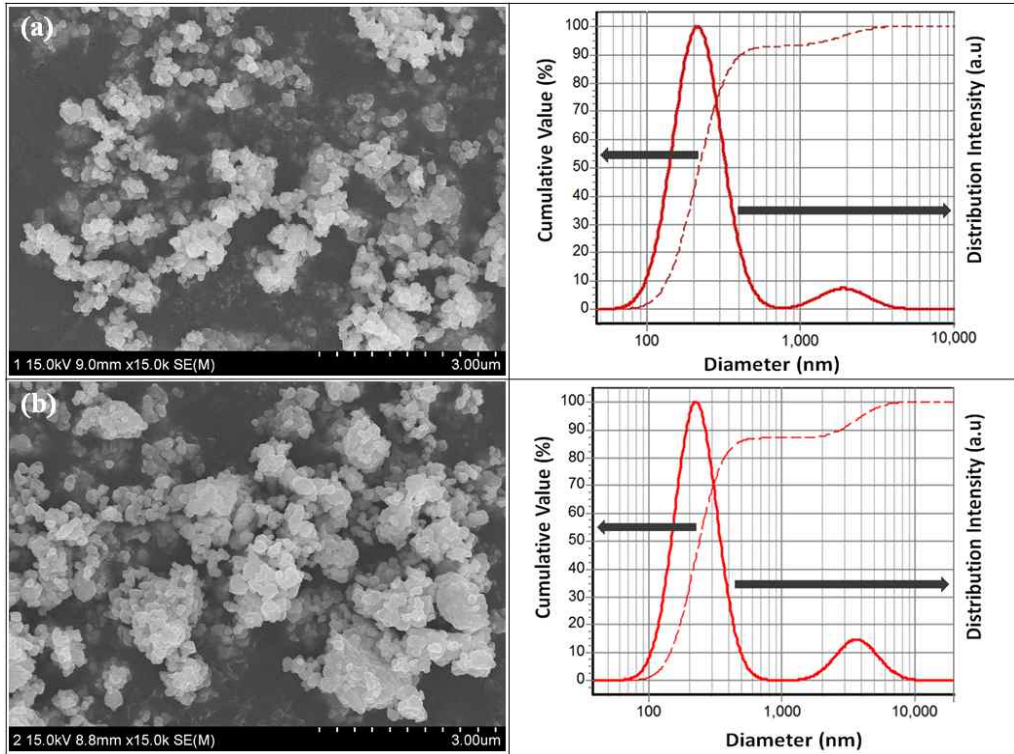


Fig. 8. Particle morphology and agglomeration size distribution of (a) raw material, and (b) calcined 3Y-TZP powder.

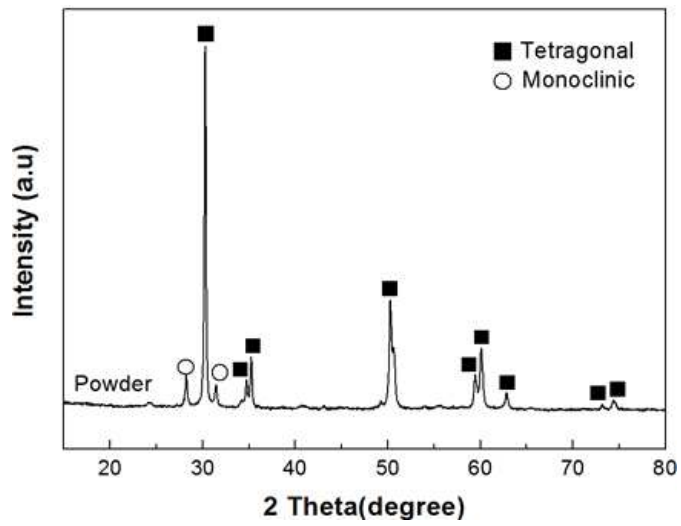


Fig. 9. Phase composition of calcined 3Y-TZP powder.










Coating cycles \ Spraying distance (mm)	10	20	40
5			
10			
15			

Fig. 10. Color change in 3Y-TZP-coated film on zirconia substrate as a function of spraying distance and deposition cycle.

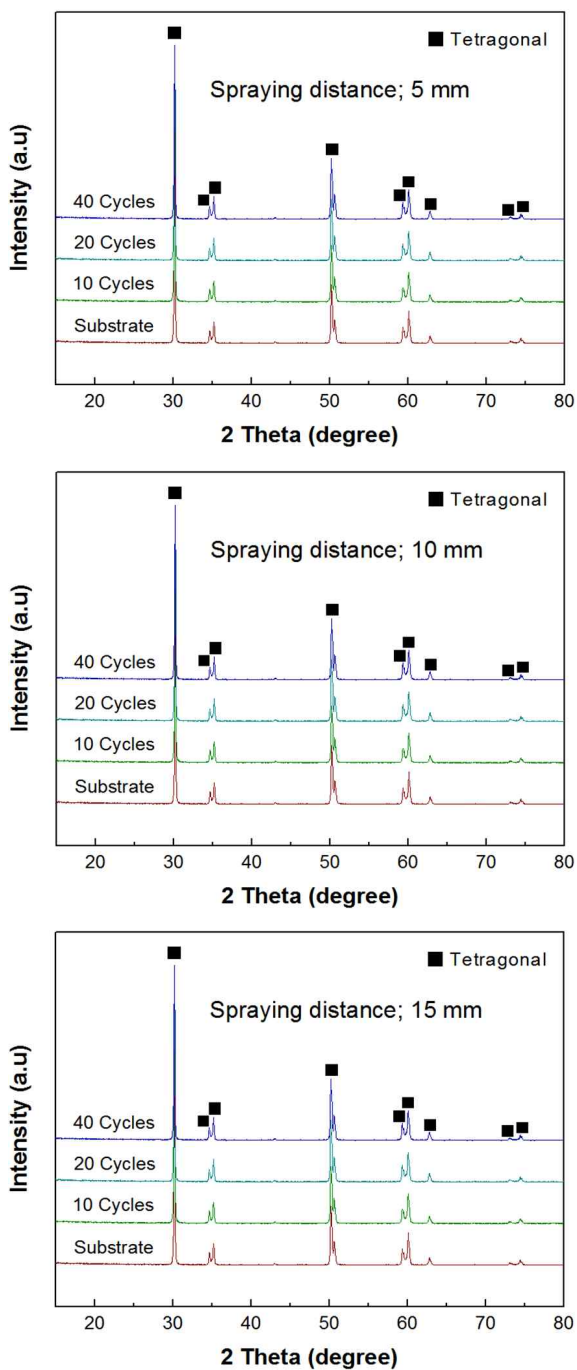


Fig. 11. Phase composition of 3Y-TZP coating layer on zirconia substrate as a function of spraying distance and deposition cycle.

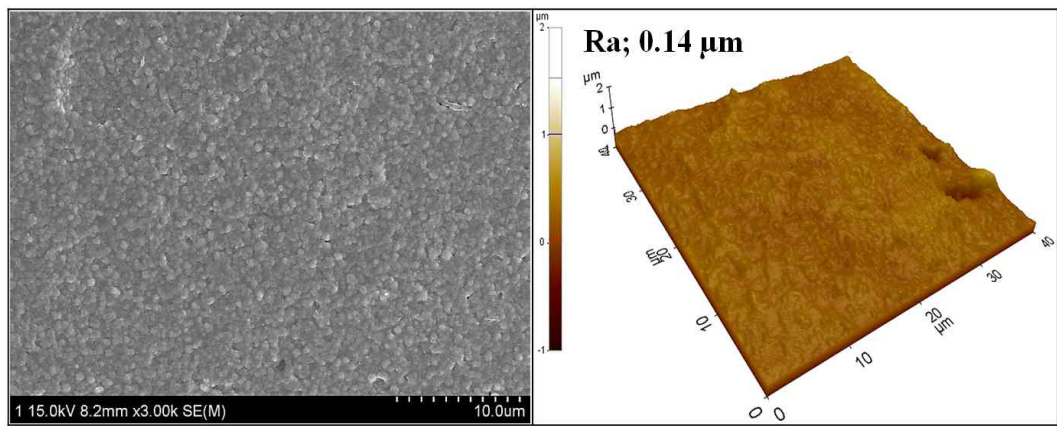


Fig. 12. Surface microstructure and morphology of zirconia substrate.

Spraying distance; 5 mm

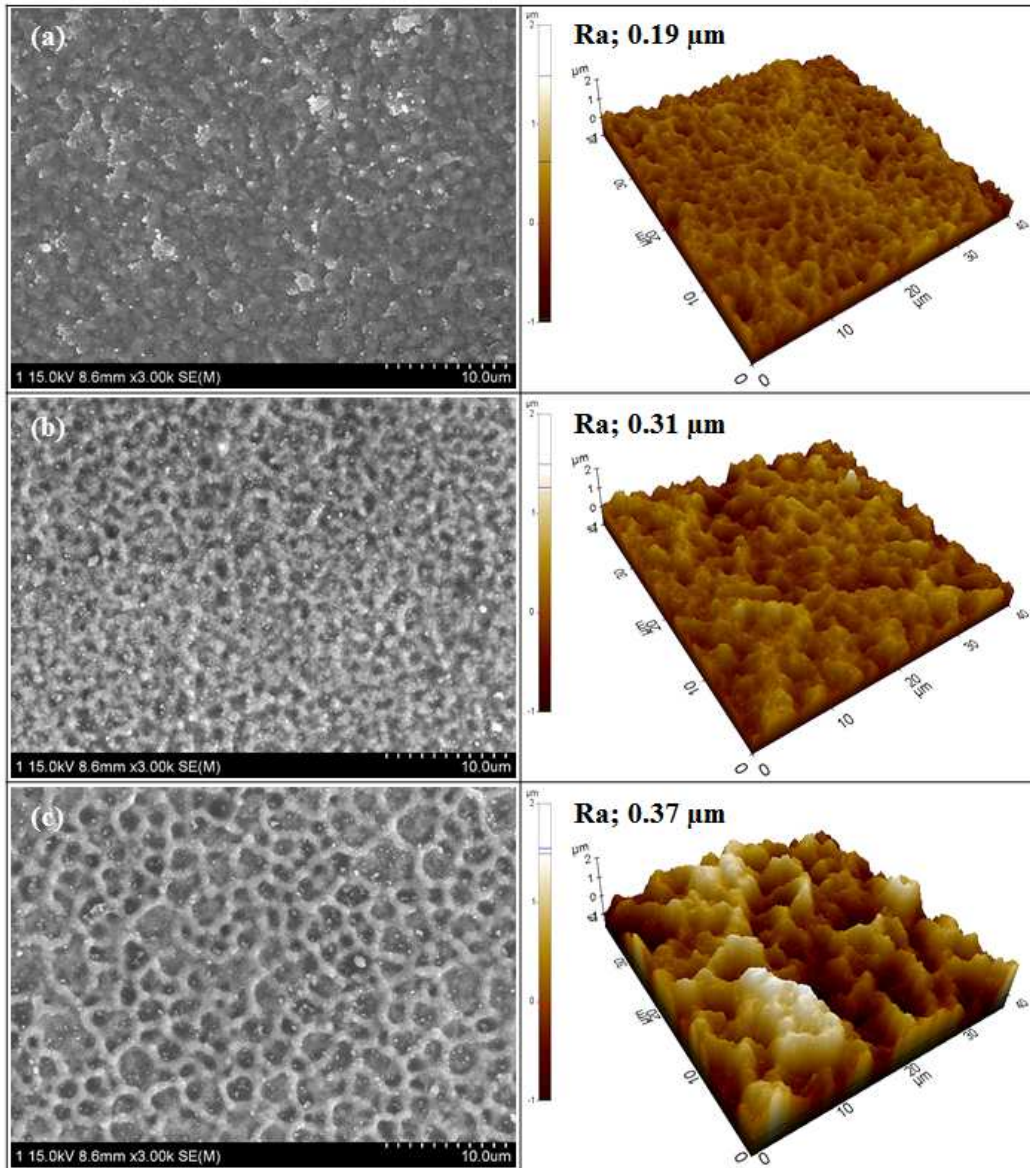


Fig. 13. Surface microstructure and morphology of 3Y-TZP coating layer as a function of deposition cycle and fixed spraying distance of 5 mm; (a) 10 cycle, (b) 20 cycle, and (c) 40 cycle.

Spraying distance; 10 mm

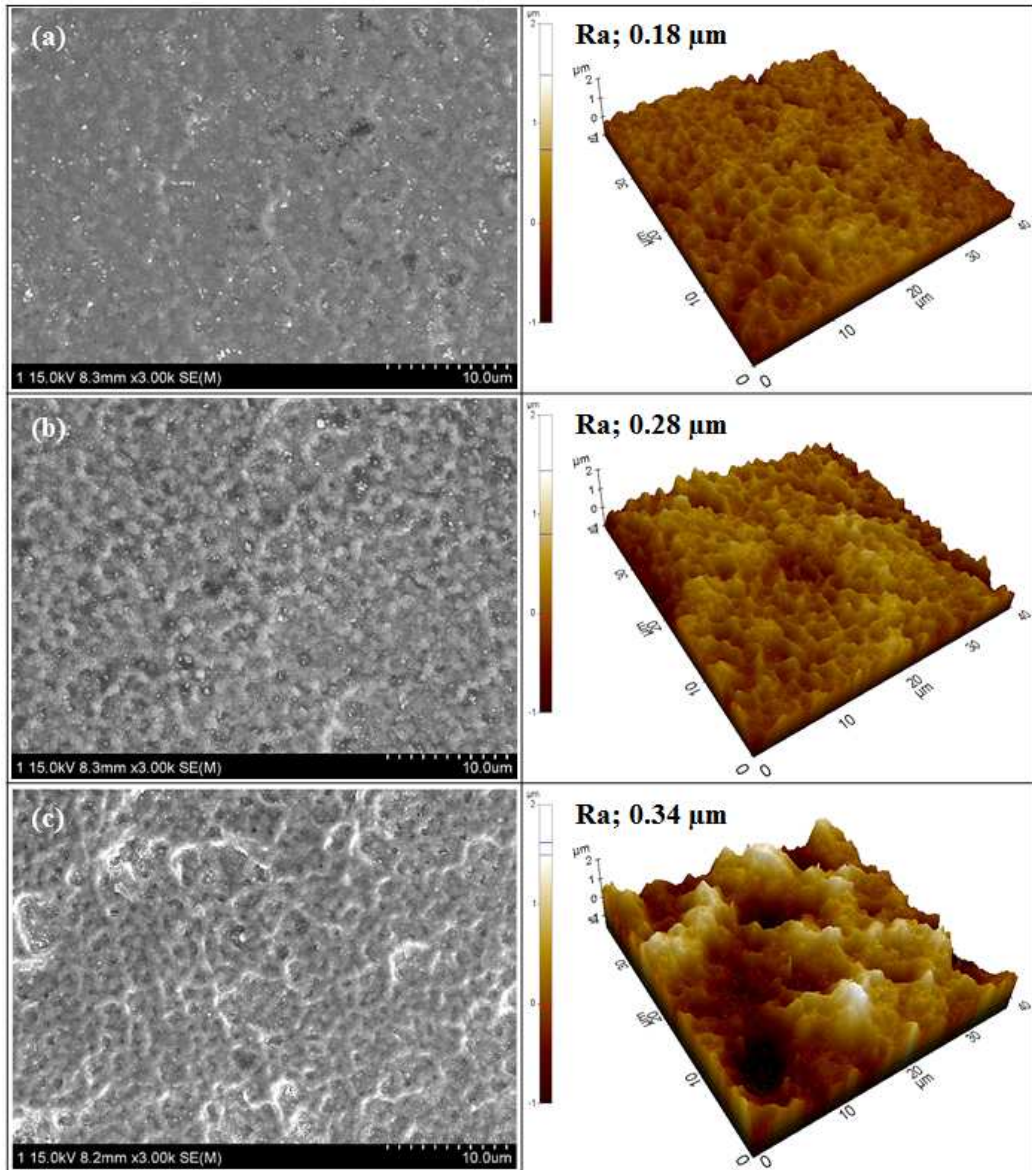


Fig. 14. Surface microstructure and morphology of 3Y-TZP coating layer as a function of deposition cycle and fixed spraying distance of 10 mm; (a) 10 cycle, (b) 20 cycle, and (c) 40 cycle.

Spraying distance; 15 mm

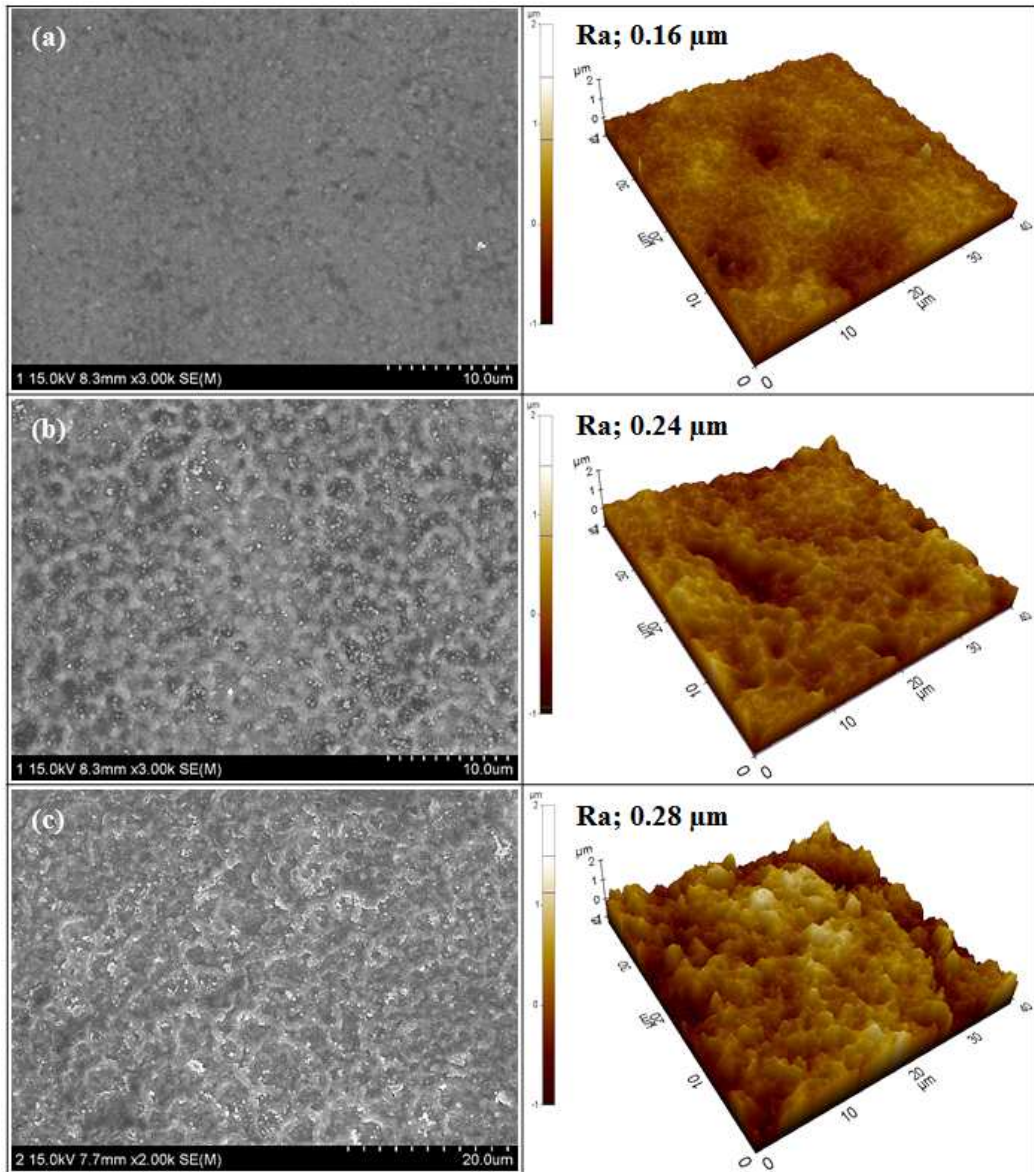


Fig. 15. Surface microstructure and morphology of 3Y-TZP coating layer as a function of deposition cycle and fixed spraying distance of 15 mm; (a) 10 cycle, (b) 20 cycle, and (c) 40 cycle.

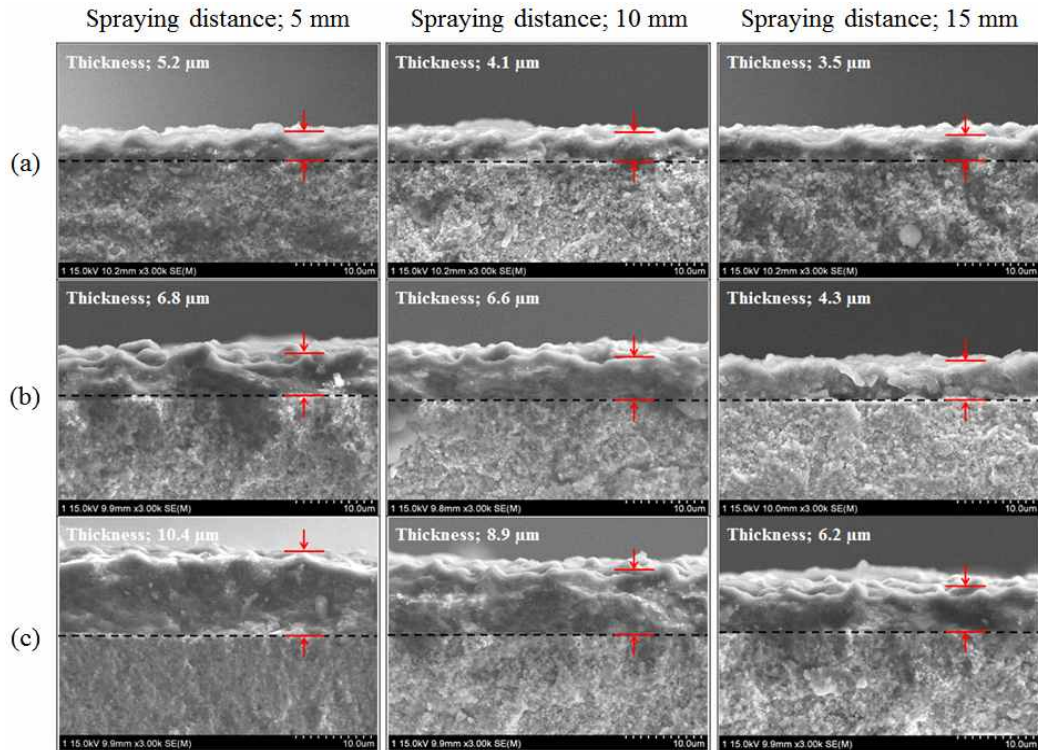


Fig. 16. Interface microstructure of 3Y-TZP coating layer as a function of spraying distance and deposition cycle; (a) 10 cycle, (b) 20 cycle, and (c) 40 cycle.

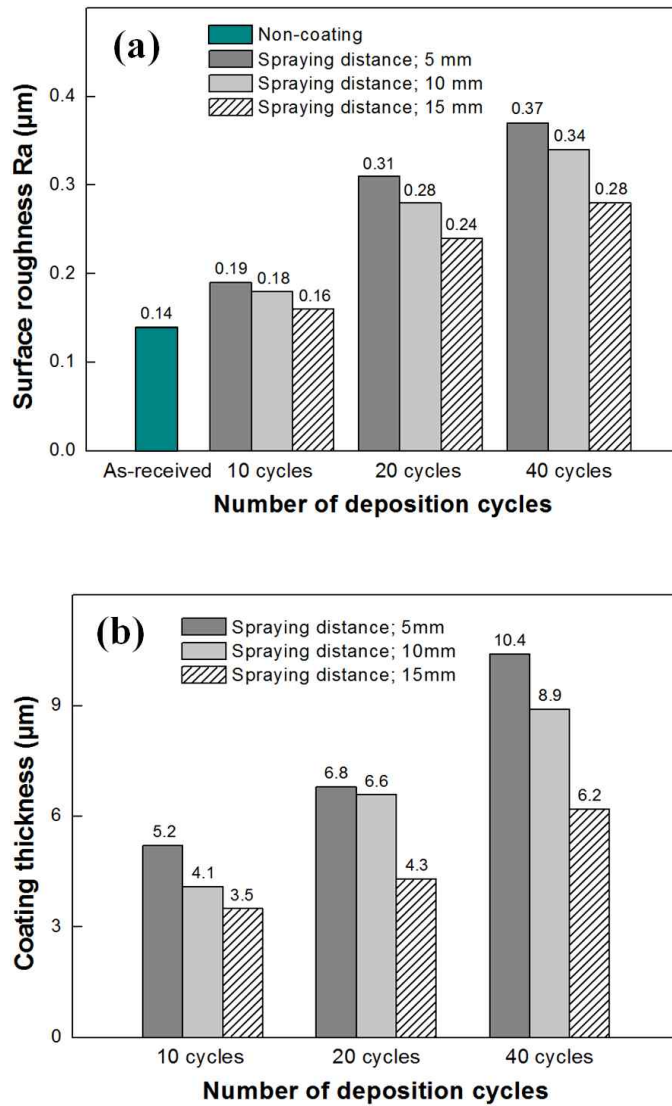


Fig. 17. Variations of (a) surface roughness, and (b) coating thickness as a function of spraying distance and deposition cycle.

제 4 절. 결론

상온분사코팅의 공정인자(분무거리, 증착횟수)를 제어하여 지르코니아 분말 코팅을 수행하였으며, 코팅층의 미세구조 및 표면조도 변화를 고찰하여 코팅 공정인자가 코팅층의 표면조도에 미치는 영향을 분석하였다. 지르코니아 기판 위에 형성된 코팅층의 표면조도는 소결된 기판보다 약 2~3배 높은 값을 나타내었으며, 기판의 낮은 표면조도를 효과적으로 개선할 수 있었다. 코팅층의 미세구조 및 표면조도는 분무거리 및 반복되는 증착횟수에 의존하였는데, 분무거리가 짧고 증착횟수가 증가할수록 코팅층 표면에 형성된 물결 모양의 미세구조가 성장하였다. 본 실험에서는 5 mm의 분사거리에서 40회 증착 시, 최대 0.37 μm 의 표면조도와 10.4 μm 의 코팅 두께를 가진 코팅층이 증착되었다.

제 4 장. 지르코니아 코팅층의 표면조도에 미치는 기관 표면 연마의 영향

제 1 절. 서론

지르코니아 임플란트는 예비 열처리한 블록을 CAD/CAM 기계 가공으로 형상을 제작한 후, 소결 공정을 거쳐 완성된다. 연삭 가공으로 제작된 임플란트의 표면에는 보이지 않는 미세균열이 생성되어 있는데, 이러한 균열들은 소결 후 기계적 물성을 크게 저하시킬 수 있다. 또한 정밀 선반 가공 후 소결된 지르코니아 시편은 상대적으로 낮은 표면조도를 갖기 때문에 생체활성이 낮아지게 된다. 이러한 문제점은 잇몸에서 임플란트 이식 후, 장기간 사용 시 골 형성이 제대로 이루어지지 않아 물리적인 결합력이 저하시키게 된다. 이에 따라 식립된 임플란트가 흔들리거나 탈락되는 문제점이 발생할 수 있기 때문에 임플란트의 표면조도를 증가시켜 세포 부착력 및 뼈 결합력을 개선해야만 한다. 임플란트 표면과 골 계면 사이에서 나타나는 세포 부착 및 증식에 대한 연구 결과에 의하면, 표면조도와 그 형태에 따라 세포 부착 능력에 차이가 발생하는데, 연삭 가공에 의해 생성된 매끈한 표면보다 거친 표면에서 골 반응이 우수한 것으로 보고되었다.[41] 이에 따라 지르코니아 임플란트 표면에 빠른 골 유착을 유도하기 위하여 플라즈마 용사코팅, 샌드블라스팅 및 산 에칭, UV light treatment, 하이드록시아파타이트 코팅 등과 같은 다양한 표면처리 방법들이 적용되고 있다.

본 연구에서는 지르코니아 분말의 상온분사코팅 시 지르코니아 기관의 표면 상태가 코팅층의 표면 물성에 미치는 영향을 고찰하였으며, 이를 통하여 상온분사코팅 시 높은 표면조도의 코팅층 제작을 위한 기관 표면 특성을 살펴보고자 하였다. 초기 출발 지르코니아 기관의 형태를 4 가지로 제작하였는데, 소결된 기관 및 3 가지 SiC 연마지 (#220, #400, #800)에 의한 표면가공을 통하여 지르코니아 기관의 표면상태를 변화시켰다. 코팅 후 기관 형태에 따른 코팅층 미세구조 및 표면조도 변화를 분석하여 코팅층의 표면조도 및 물성에 미치는 기관 표면 연마의 영향을 분석하였다. 금번 실험에서는 앞장의 실험에서 도출된 최적의 공정 조건을 기반으로 상온분사코팅을 수행하였으며, 높은 표면조도와 치밀한 코팅층을 형성시키는 연구의 일환으로 진행하였다.

제 2 절. 실험방법

코팅용 지르코니아 분말 및 기관은 3장의 실험방법과 동일한 방법으로 3 mol% Y_2O_3 안정화 지르코니아 분말을 사용하여 제조하였다. 에어로졸 챔버 내부의 분말 막힘 현상을 개선하기 위하여 건조된 분말을 진동 분체기(Sieve shaker)에 넣어 사용하였으며, 이로 인해 분말의 유동성이 개선되었다. 코팅용 지르코니아 기관은 소결된 시편 및 표면가공 시편 등 4 가지 종류를 사용하였다. 기관의 표면가공은 SiC 표면 연마지(#220, #400, #800)를 이용, 순차적으로 표면 가공을 진행하여 표면형상 및 조도가 다른 3 가지 기관을 제작하였다. 코팅 공정에 사용된 기관의 특성을 고찰하기 위하여 주사전자현미경 및 원자현미경으로 기관의 표면 미세구조 및 형상을 관찰하였으며, X-선 회전 분석기를 이용하여 기관의 상조성을 분석하였다.

본 실험에서는 이전의 실험에서 도출된 최적의 공정 조건을 이용하여 코팅 공정을 진행하였다. $15 \times 1 \text{ mm}^2$ 의 슬릿노즐을 사용하여 분무거리를 5 mm로 설정한 후, 증착 횟수를 5 회, 10 회, 20 회, 40 회로 제어하여 지르코니아 분말 코팅 시편을 제작하였다. 코팅 실험은 3장 실험방법과 동일하게 진행하였다. 지르코니아 코팅층의 표면조도에 미치는 표면 연마의 영향을 고찰하기 위하여 주사전자현미경을 통해 코팅층의 표면 및 수직 미세구조를 관찰하였으며, 원자현미경을 이용하여 중심선 평균 거칠기를 측정하였다. 전반적인 실험 공정도는 Fig. 18에 나타내었다.

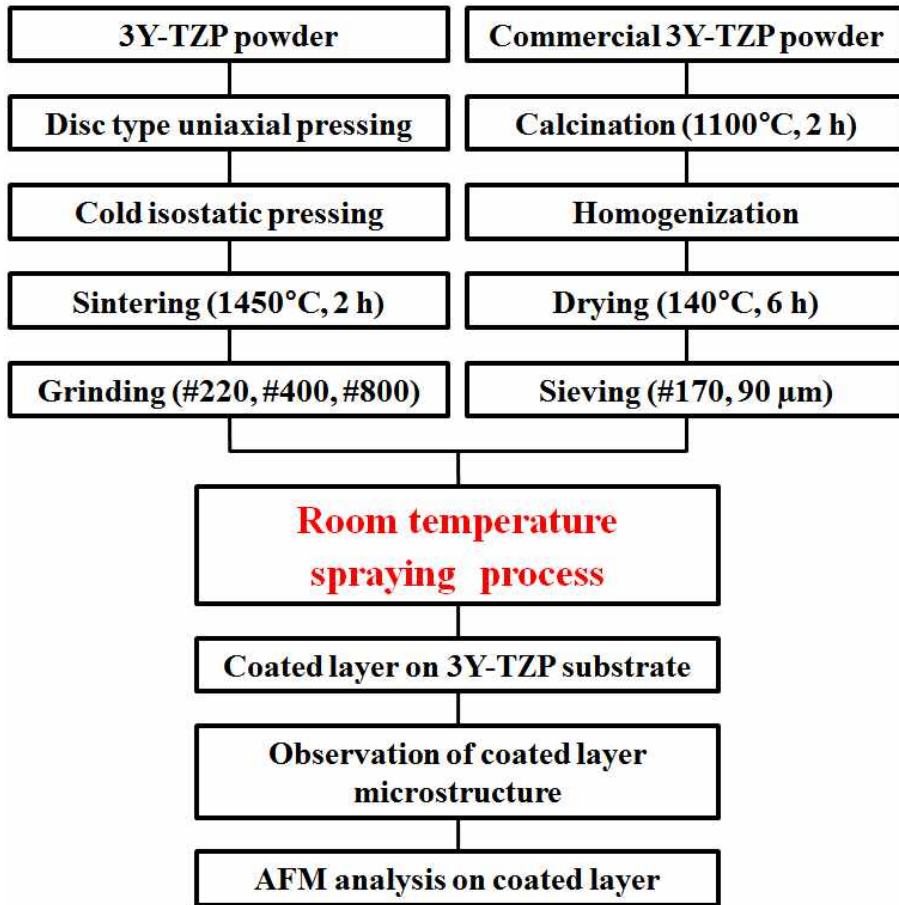


Fig. 18. Experimental procedure for 3Y-TZP coating by room temperature spray coating.

제 3 절. 결과 및 고찰

상온분사코팅 시, 표면형상이 다른 지르코니아 코팅층의 상조성 분석 결과를 Fig. 19에 나타내었다. 표면 가공 연마와 상관없이 지르코니아 기판과 동일한 높은 균질도의 정방정상으로 분석되었다. 소결 및 SiC 표면 연마에 의해 제조된 4 가지의 지르코니아 기판의 표면 미세구조는 Fig. 20과 Fig. 21에 나타내었다. 연마하지 않은 지르코니아 기판의 경우, 320 nm의 정방정상 입자로 구성되어 있으며 0.28 μm 의 표면조도(Ra)를 가지고 있었다. 연마된 지르코니아 기판에서는 다양한 크기를 가진 수직 방향의 스크래치가 관찰되었으며, 스크래치의 크기 및 분포는 SiC 표면 연마지에 따라 다르게 관찰되었다. #220 SiC 연마지로 연마한 지르코니아 기판에서는 상대적으로 낮은 빈도로 큰 스크래치가 형성되었지만 소결 기판의 표면조도 보다 낮은 표면조도(Ra; 0.24 μm)를 나타내었다. 반면에 #800 SiC 연마지로 연마한 지르코니아 기판에서는 스크래치가 거의 관찰되지 않았고, 이에 따라 가장 낮은 표면조도(Ra; 0.18 μm)를 나타내었다.

기판의 종류에 따른 지르코니아 코팅층의 표면 및 수직 미세구조를 Fig. 22, Fig. 23, Fig. 24에 각각 나타내었다. 모든 지르코니아 기판에는 균질하고 치밀한 지르코니아 코팅층이 형성되었고 코팅층의 표면 미세구조와 코팅 두께는 SiC 표면 연마 정도에 따라 변화하였다. 연마하지 않은 기판과 #800 SiC 연마지로 가공한 기판 위에 각각 형성된 코팅층을 비교해 보았는데, 연마하지 않은 기판의 경우에는 비교적 선명한 물결 모양의 미세구조가 관찰된 반면에, 정밀하게 표면 연마가 진행된 시편에서는 물결 모양의 미세구조가 약간 희미하고 코팅 두께도 감소하였다. 이러한 현상은 상온분사코팅 시 기판 상에서 표면조도나 표면형상에 따라 부착된 분말의 양이나 형태가 달라지기 때문이었다. #220, #400 SiC 연마지로 연마한 기판에서는 수직 상의 스크래치가 관찰되었으며, 이는 표면 연마에 의해 생성된 스크래치와 형태가 유사하였다. 표면연마 종류에 따른 지르코니아 코팅층의 표면조도 및 코팅 두께 변화를 Fig. 25에 나타내었다. 코팅층의 표면조도 및 코팅 두께는 표면 연마 정도에 따라 달라졌으며, 기판의 표면조도가 감소할수록 코팅층의 표면조도도 감소하였다. 연마하지 않은 기판에서 최대 0.42 μm 의 표면조도와 9.6 μm 의 코팅 두께가 측정되었으며, #800 SiC 연마지로 연마한 기판에서는 최소 0.32 μm 의 표면조도와 3.2 μm 의 코팅 두께가 측정되었다. 기판의 표면조도가 높을수록 높은 표면조도의 코팅층이 형성되었으며, 물결 모양의 미세구조가 표면조도에 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

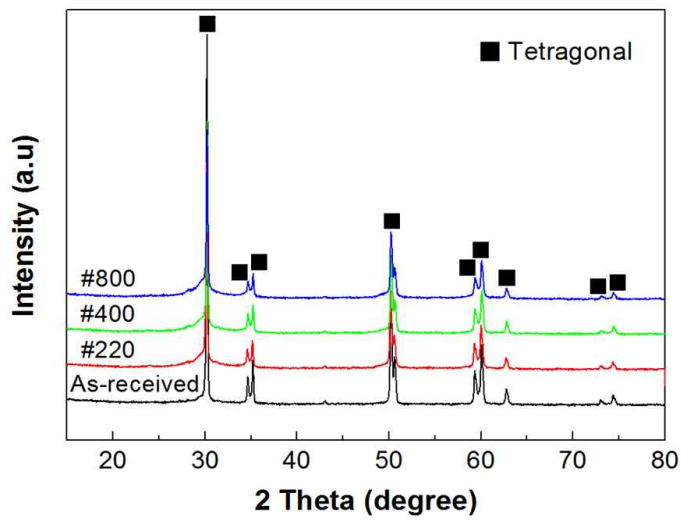


Fig. 19. Phase composition in 3Y-TZP layer on zirconia substrate as a function of surface-grinding.

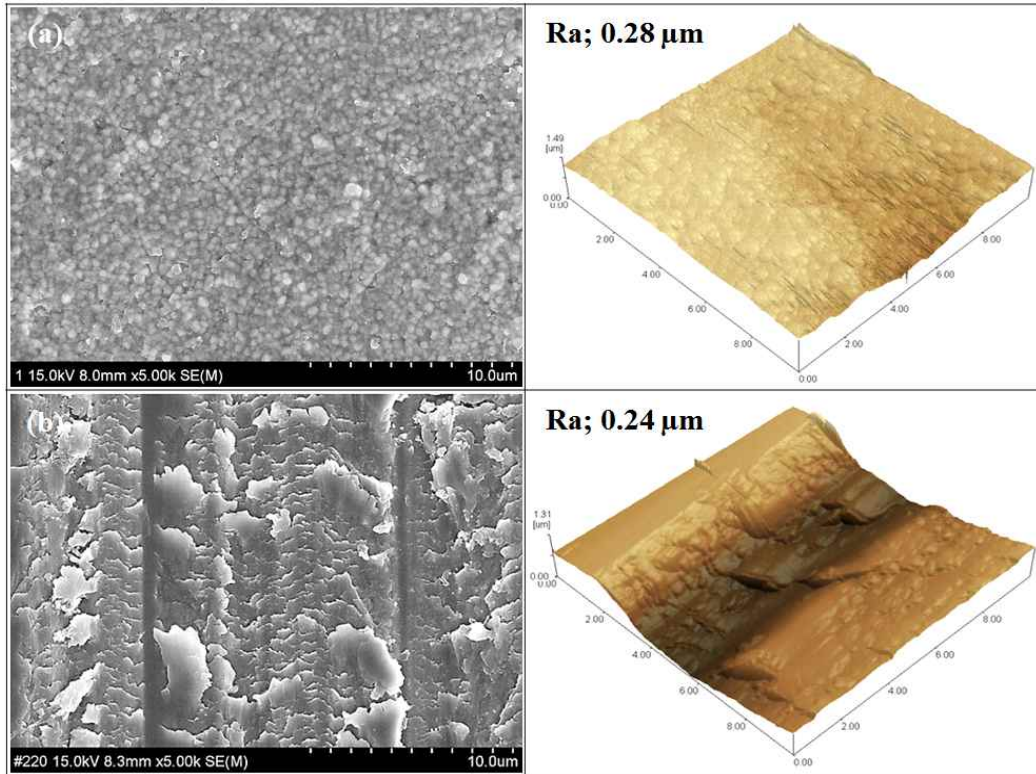


Fig. 20. Surface microstructure and morphology of zirconia substrate as a function of surface-grinding; (a) as-received, and (b) #220.

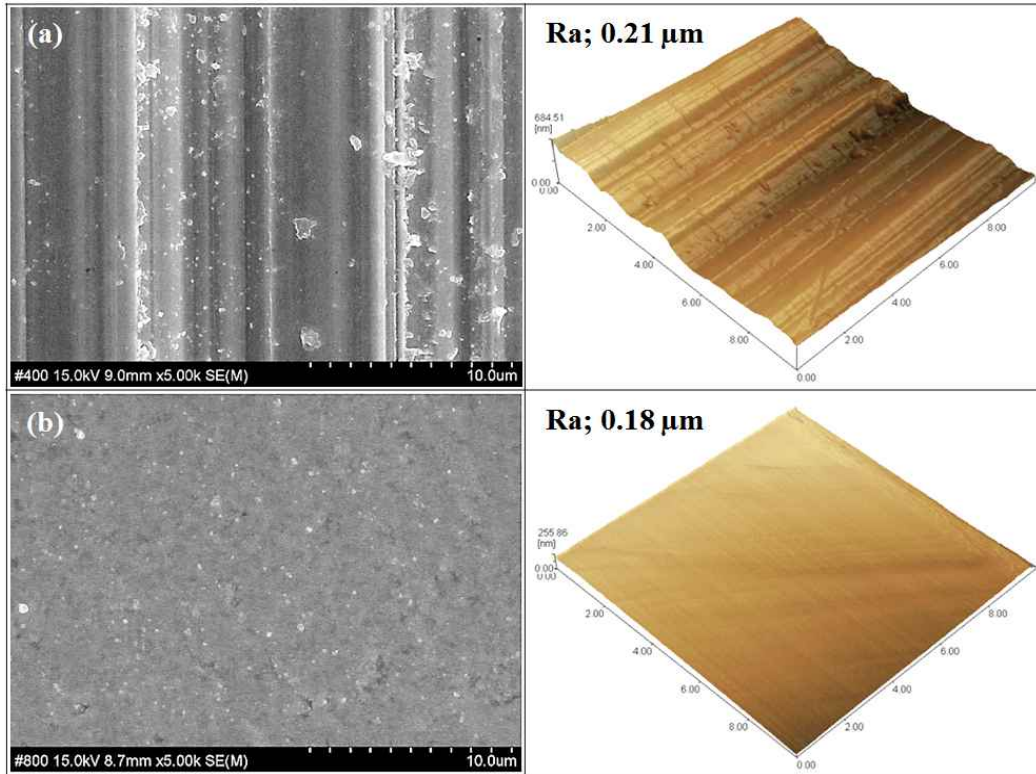


Fig. 21. Surface microstructure and morphology of zirconia substrate as a function of surface grinding; (a) #400, and (b) #800.

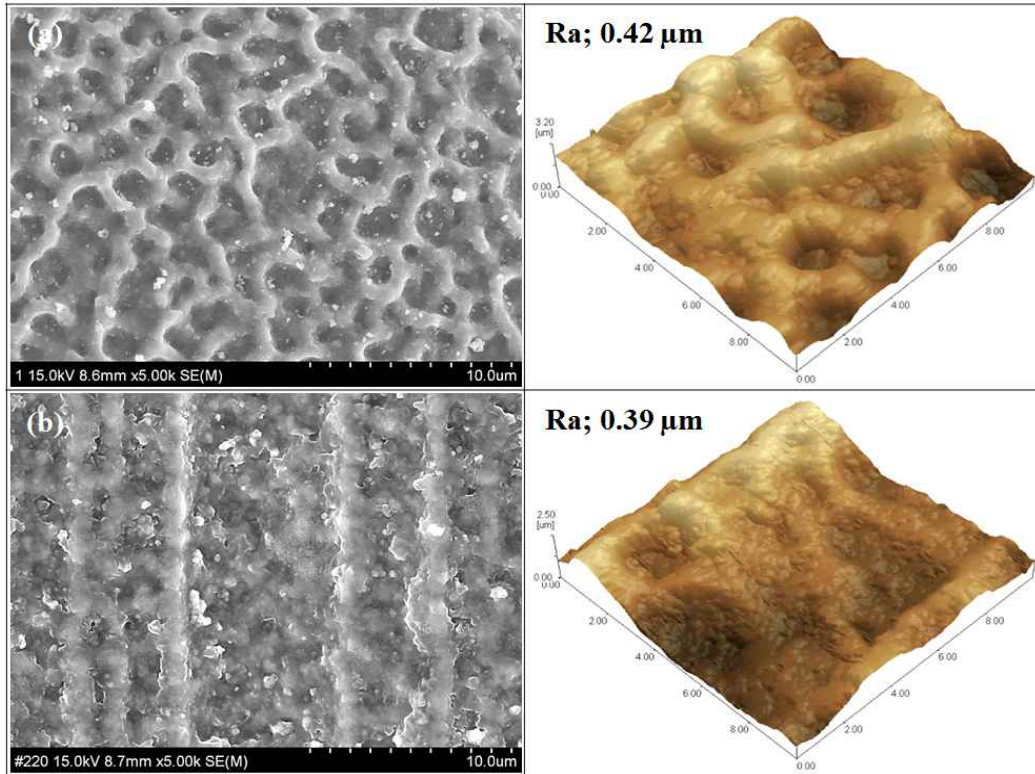


Fig. 22. Surface microstructure and morphology of 3Y-TZP coating layer as a function of surface-grinding; (a) as-received, and (b) #220.

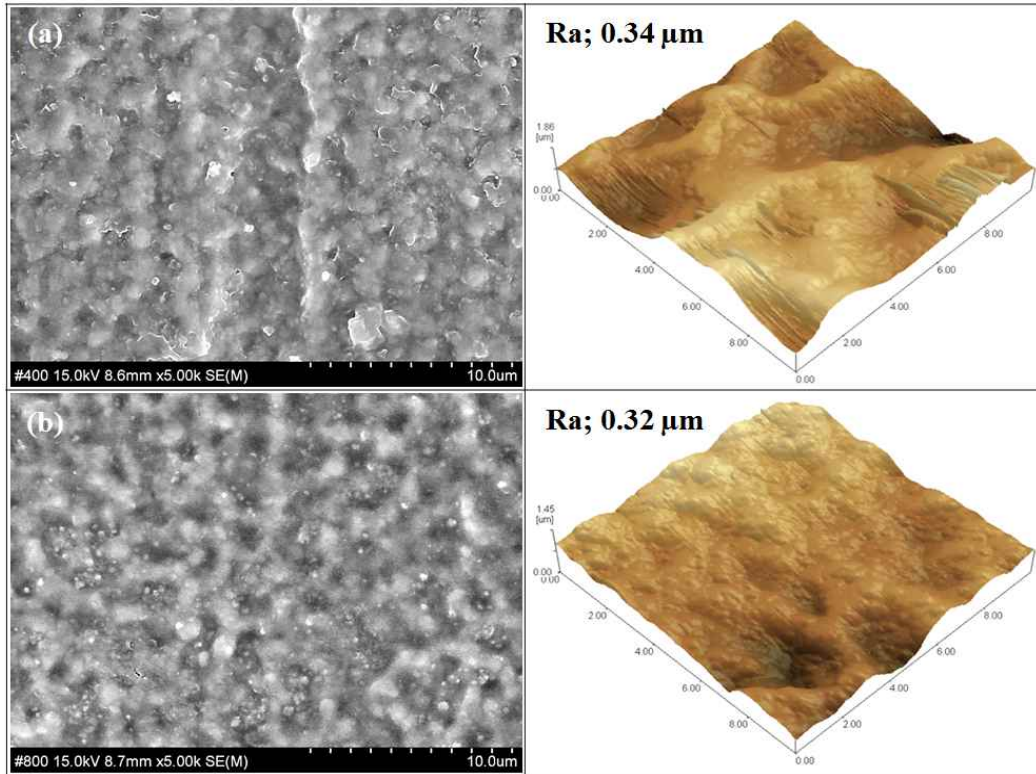


Fig. 23. Surface microstructure and morphology of 3Y-TZP coating layer as a function of surface-grinding; (a) #400, and (b) #800.

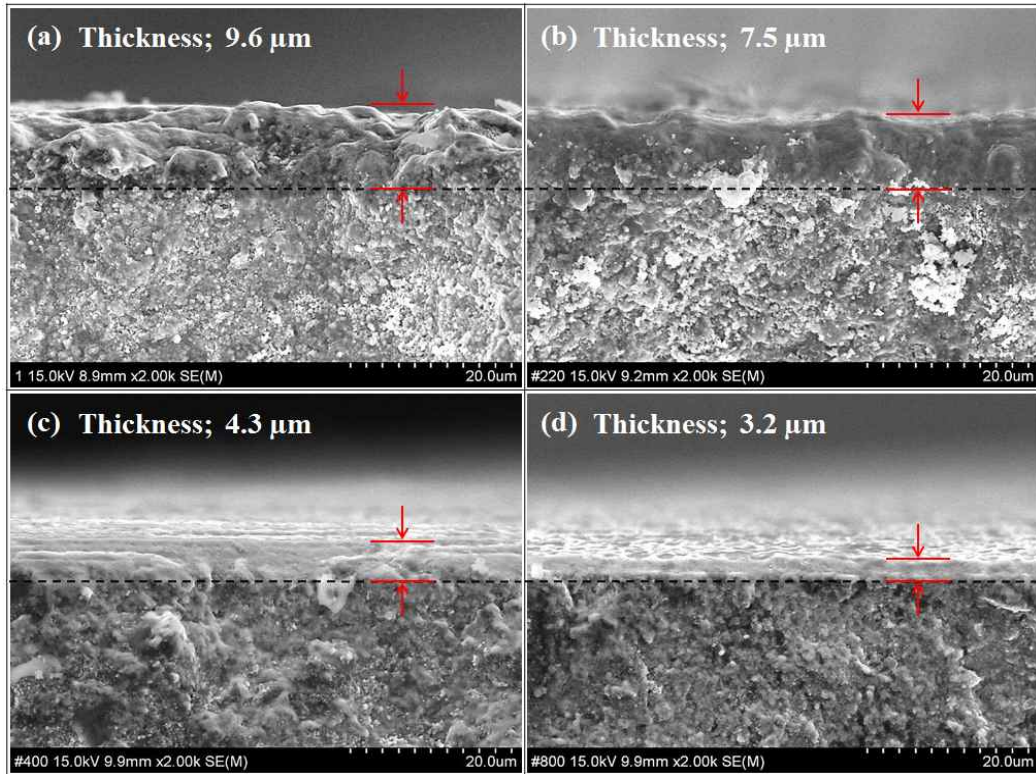


Fig. 24. Interface microstructure of 3Y-TZP coating layer as a function of surface-grinding; (a) as-received (b) #220, (c) #400, and (d) #800.

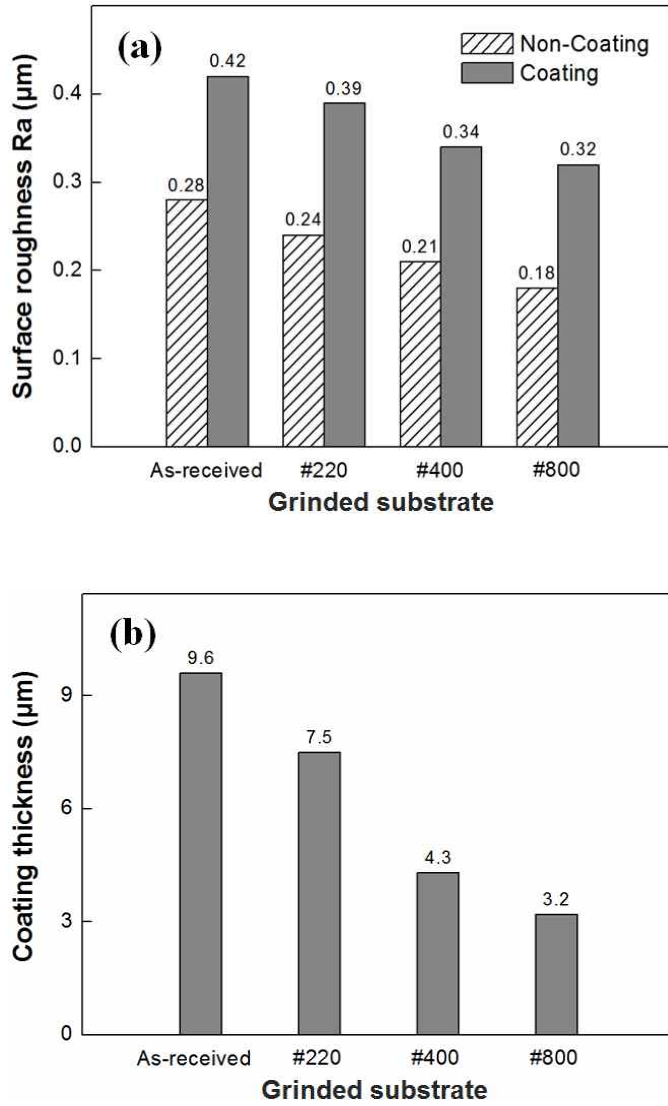


Fig. 25. Variations of (a) surface roughness, and (b) coating thickness as a function of surface-grinding.

제 4 절. 결론

치과용 지르코니아 임플란트 소재의 생체활성을 향상시키기 위하여 상온분사코팅을 이용한 지르코니아 분말 코팅을 수행하였으며, 지르코니아 코팅을 통해 기관의 표면조도를 향상시키고자 하였다. 본 실험에서는 지르코니아 코팅 시 지르코니아 기관의 표면 상태가 코팅층의 표면 물성 변화에 미치는 영향을 고찰하였으며, 이를 통하여 상온분사코팅 시 높은 표면조도의 코팅층 제작을 위한 기관의 표면 조건을 알아보하고자 하였다.

SiC 표면 연마를 통해 다양한 표면 상태의 기관을 제작한 후, 지르코니아 분말 코팅 공정을 통하여 4 가지의 표면 코팅층을 제작하였다. 코팅층의 표면조도에 대한 기관 표면 연마의 영향을 분석한 결과, SiC 연마지로 가공한 지르코니아 기관의 코팅층 표면에는 크고 작은 스크래치가 형성되었으나 전체적으로는 코팅층의 표면조도는 감소하였다. 기관 상태와 상관없이 균질하고 치밀한 지르코니아 코팅층이 상온분사공정에 의해 형성되었으나 코팅층의 표면조도 및 코팅 두께는 기관의 표면형상 및 표면조도에 의존하였다. 연마하지 않은 기관을 사용하여 코팅한 경우에 최대 0.42 μm 의 표면조도와 9.6 μm 의 코팅 두께를 가진 코팅층이 형성되었다. 반면에 #800 SiC 연마지로 연마한 기관에서는 최소 0.32 μm 의 표면조도와 3.2 μm 의 코팅 두께를 가진 코팅층이 형성되었다.

제 5 장. 하이드록시아파타이트 코팅에 의한 지르코니아 기판의 생체활성 개선

제 1 절. 서론

하이드록시아파타이트는 인체의 뼈, 치아와 유사한 미네랄 성분으로 구성되어 있으며, 이에 따라 생체적합성이 우수하여 생체활성 재료로 큰 관심을 받고 있다.[42,43] 최근에는 생체활성이 낮은 티타늄, 알루미늄, 지르코니아 등과 같은 생체불활성 소재에 생체활성을 부여하기 위하여 표면에 하이드록시아파타이트를 코팅하기도 한다. 낮은 생체활성을 나타내는 치과용 지르코니아 임플란트에 하이드록시아파타이트 코팅을 수행함으로써 골 형성 및 조직 성장을 유도하고, 이를 통하여 임플란트와 뼈 사이에 물리화학적 결합력을 향상시키면 치료기간을 단축할 수 있다. 현재, 하이드록시아파타이트 소재를 활용한 치과용 지르코니아 임플란트 표면처리 방법은 플라즈마 용사코팅, 스퍼터링, 졸-겔 코팅 등이 있다.

그 중에서도, 플라즈마 용사코팅은 임플란트와 같은 소형 의료제품의 표면개질에 적합한 것으로 보고된 바 있다. 하지만 고온에서 코팅 공정을 수행되기 때문에 불균질한 코팅층이 형성되며, 코팅 물질의 조성 변화가 발생하는 문제점이 나타나는 것으로 알려져 있다. 반면에 최근에 연구되고 있는 상온분사코팅은 상온에서 공정이 이루어지며, 공정 중 코팅 물질의 조성 변화가 없고 고분자, 금속, 세라믹 등의 다양한 기판에 적용할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 지르코니아 기판에 상온분사공정을 이용, 하이드록시아파타이트 코팅을 실시하였으며, 이를 통하여 생체불활성 지르코니아 임플란트의 생체활성을 개선하고자 하였다. 코팅 공정에 적합한 분말의 입도로 제어하기 위하여 하이드록시아파타이트 분말의 형상 및 상조성을 조절하였으며, 제작된 하이드록시아파타이트 코팅 시편의 미세구조 및 표면조도 변화를 분석하여 생체활성 개선을 분석하였다. 또한, SBF 용액 내 *in vitro* 시험을 통해서 코팅층의 용해 및 표면 석출 현상을 분석하여 표면 개질 지르코니아 기판의 생체물성 향상에 대하여도 살펴보았다.

제 2 절. 실험방법

지르코니아 기판의 코팅을 위한 하이드록시아파타이트 출발원료 분말은 상용 분말 (Samjo Industrial, Cheongwon, Korea)을 사용하였다. 출발 분말을 1100 °C에서 2시간 하소하여 입자크기 증가 및 응집을 유도하였으며, 분말 입도 제어 및 균질화를 위하여 막자사발로 분쇄하였다. 상온분사공정을 수행하기 전, 수분 흡착에 의한 분말 응집을 최소화하기 위하여 항온기에 넣고 140 °C에서 6시간 건조하였다. 코팅용 지르코니아 기판은 앞에서 서술한 방법과 동일하게 제조하였는데, 3 mol%의 Y₂O₃ 안정화 지르코니아 분말을 성형 및 소결하여 코팅용 기판을 제작하였다. 코팅 공정에 사용된 분말 및 기판의 특성은 주사전자현미경을 사용하여 입자형상 및 크기, 표면 미세구조 등을 관찰하였다. 또한, 입도분석기를 이용하여 응집입자의 크기 및 함량을 측정하였으며, X-선 회절분석기를 이용하여 분말 및 기판의 상조성을 분석하였다.

본 실험에서는 상온분사공정을 사용하여 코팅을 수행하였다. 15 × 1 mm²의 슬릿노즐을 사용하였으며, 분무거리는 5 mm로 설정하였다. 코팅층의 두께를 제어하기 위하여 증착횟수를 5 회, 10 회, 20 회, 40 회로 증가시키면서 하이드록시아파타이트 코팅 시편을 제작하였고, 증착횟수가 코팅층의 두께 및 형상에 미치는 영향을 분석하였다. 코팅 실험은 앞 장의 실험방법과 동일하게 진행하였다. 코팅 공정이 끝난 후, 하이드록시아파타이트 코팅층의 상조성은 X-선 회절분석기 및 에너지 분산형 X-선 분광기 (Energy-dispersive X-ray spectrometer, EDS)를 사용하여 분석하였다. 또한, 코팅층의 미세구조 및 표면조도 변화는 주사전자현미경 및 전자 후방 산란 회절기(Electron backscatter diffraction, EBSD)법으로 분석하였는데, 코팅층의 표면 및 수직 방향의 미세구조를 관찰하였으며, 원자현미경을 이용하여 중심선 평균 거칠기를 측정하였다.

하이드록시아파타이트 코팅에 대한 지르코니아 기판의 생체활성을 분석하기 위하여 pH 7.4의 생체유사용액(Simulated body fluid, SBF)을 제조한 다음, *in vitro* 시험을 수행하였다. SBF 용액이 담긴 바이알(Vial)에 코팅 시편을 침적 시킨 후, 36.5 °C의 항온기에 넣고 1~14일 동안 진행하였다. 이후 침적된 시편을 꺼내 증류수로 세척하고 상온에서 하루 동안 건조하였다. *in vitro* 시험이 끝난 후, 주사전자현미경 관찰을 통하여 하이드록시아파타이트 코팅층의 용해 및 석출현상을 고찰하였으며, X-선 회절분석기 및 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier-transform infrared spectrometer, FT-IR)를 이용하여 코팅층의 상 조성 변화를 분석하였다. 전반적인 실험 공정도를 Fig. 26에 나타내었다.

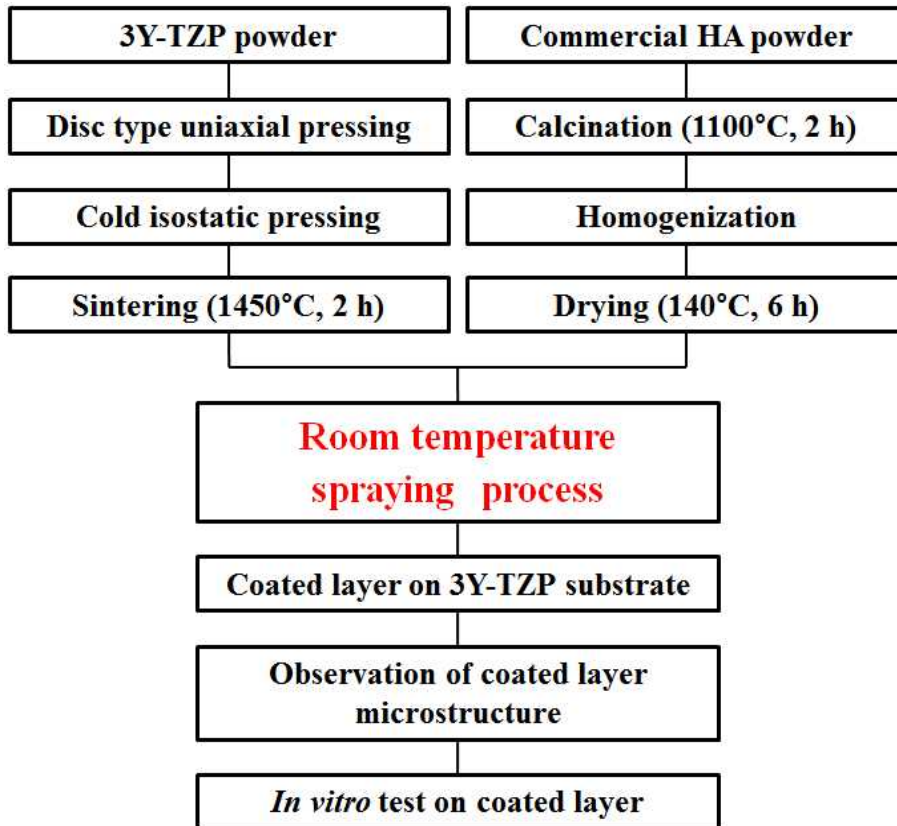


Fig. 26. Experimental procedure for hydroxyapatite coating by room temperature spray coating.

제 3 절. 결과 및 고찰

하소 및 분쇄 공정을 통하여 제조된 코팅용 하이드록시아파타이트 분말의 입자형상, 응집입자 크기 및 함량을 Fig. 27에 나타내었다. 출발원료와 하소된 분말의 형상을 비교하면, 하소된 분말에서 입자의 응집도가 크게 증가하였으며, 2~5 μm 의 불균질한 형태의 응집입자가 관찰되었다. 분말 입도 분석 결과를 종합하면, 출발원료와 하소된 분말에서 2 가지 크기의 응집입자(작은 응집입자, 큰 응집입자)가 존재하였고, 하소 공정에 의해 응집입자 크기가 전체적으로 증가하였다.

출발원료 분말의 경우, 132 nm의 작은 응집입자(95 %)와 2.5 μm 의 큰 응집입자(5 %)인데 비하여, 하소된 분말에서는 292 nm의 작은 응집입자(63 %)와 4.5 μm 의 큰 응집입자(37 %)로 이루어져 있었다. 출발원료와 하소된 분말의 상조성을 분석한 결과를 Fig. 28에 나타내었다. 하소 열처리 시 하이드록시아파타이트의 입성장이 일어났고, 이에 따라 결정성이 향상되었다. 상분석 결과, 두 분말 모두 순수한 하이드록시아파타이트 상으로 분석되었다.

하이드록시아파타이트 상온분사코팅 시, 증착횟수에 따른 지르코니아 기판의 색상 변화를 Fig. 29에 나타내었다. 일반적으로 소결 지르코니아는 Y_2O_3 의 함량에 따라 흰색 또는 상아색을 띠는데, 하이드록시아파타이트 코팅 증착횟수가 증가할수록 회색 또는 검은색으로 점차 변화하였다. 증착횟수에 따른 하이드록시아파타이트 코팅층의 상조성 분석 결과를 Fig. 30에 나타내었는데, 코팅 시편의 색상 변화와 상관없이 분말과 동일한 하이드록시아파타이트 코팅층을 나타내었다. 일반적으로 고온 코팅공정에서 생성되는 제 2상(α -TCP, β -TCP)은 모든 시편에서 관찰되지 않았는데, 이는 코팅 중 상분해 또는 화합물의 생성이 일어나지 않았기 때문이었다.

증착횟수에 따른 하이드록시아파타이트 코팅층의 표면 및 수직 미세구조를 코팅 전 기판과 비교하여 Fig. 31, Fig. 32, Fig. 33, Fig. 34에 각각 나타내었다. 지르코니아 기판의 경우, 320 nm의 정방정상 입자로 구성되어 있으며 표면조도(Ra)는 0.15 μm 로 측정되었다. 상온분사공정으로 제작된 하이드록시아파타이트 코팅층은 지르코니아 기판 위에 균질하고 치밀하게 형성되었으며, 표면에서는 물결 모양의 미세구조 패턴이 관찰되었다. 증착횟수와 관계없이 모든 코팅층은 50~200 nm의 하이드록시아파타이트 입자로 구성되어 있었다. 또한, 기판과 코팅층 사이의 계면에서는 큰 기공이나 미세균열이 관찰되지 않았으며, 지르코니아 기판과 코팅층은 우수한 접착성을 나타내었다. 증착횟수

에 따른 하이드록시아파타이트 코팅층의 표면조도 및 코팅층 두께 변화를 Fig. 35에 나타내었다. 증착횟수가 증가할수록 코팅층의 표면조도 및 두께가 점차 증가하였는데, 40 회 코팅 시편에서 최대 0.48 μm 의 표면조도와 15.5 μm 의 코팅 두께가 관찰되었다. 모든 코팅층 표면에는 물결 모양의 미세구조 패턴이 형성되었는데, 코팅 횟수에 따라 모양이 다소 변화하였으며, 표면조도에는 미치는 영향은 크지 않은 것으로 판단되었다.

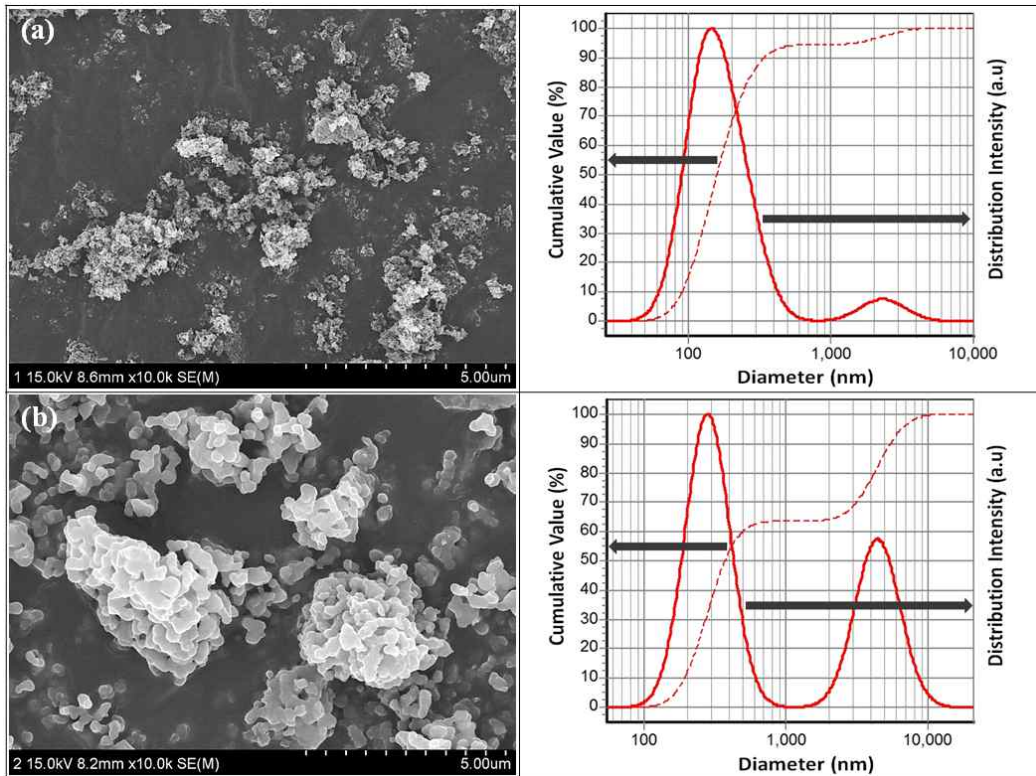


Fig. 27. Particle morphology and agglomeration size distribution of (a) raw material, and (b) calcined hydroxyapatite powder.

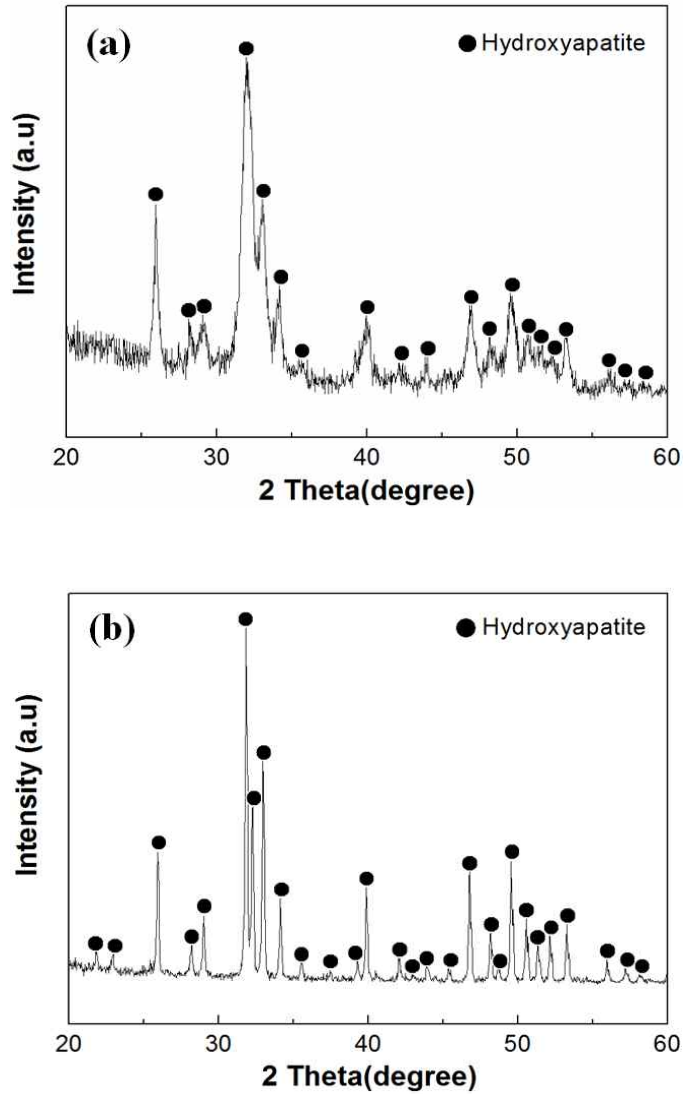


Fig. 28. Phase composition of (a) raw material, and (b) calcined hydroxyapatite powder.

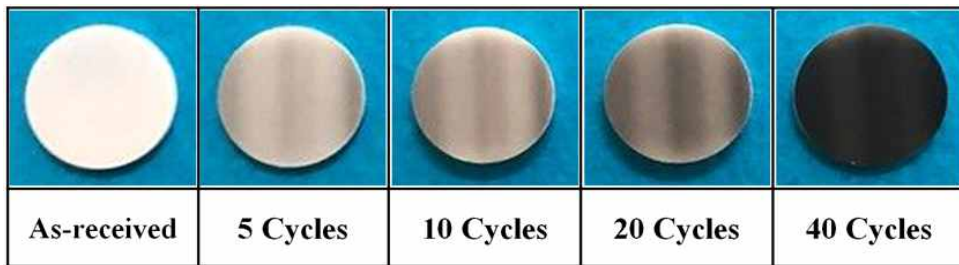


Fig. 29. Color change in hydroxyapatite-coated film on zirconia substrate as a function of deposition cycle.

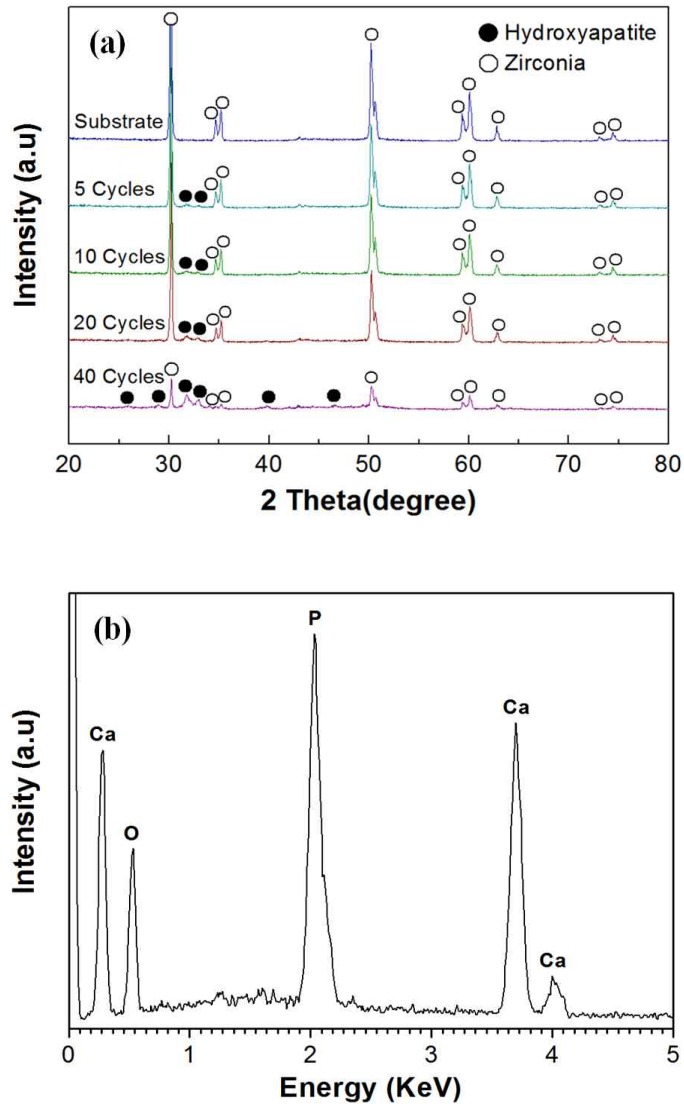


Fig. 30. XRD patterns and EDS spectrum of hydroxyapatite coating layer on zirconia substrate as a function of deposition cycle; (a) phase composition, and (b) elements composition.

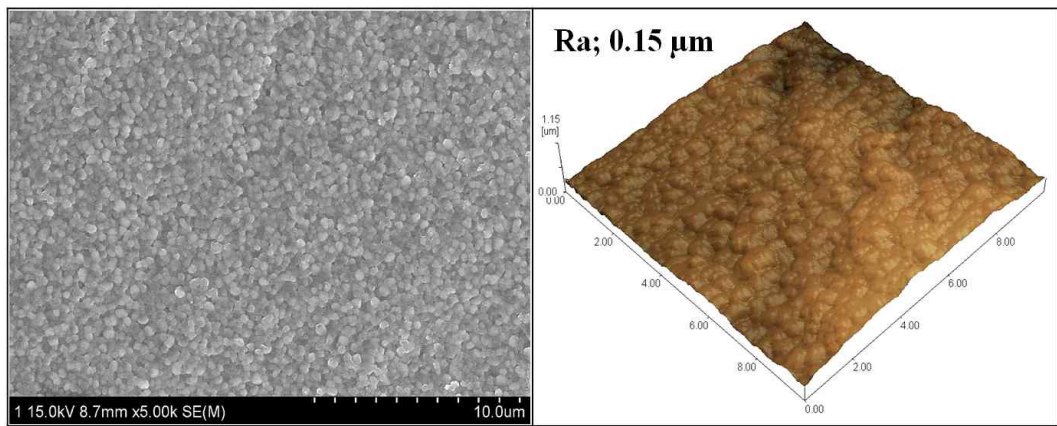


Fig. 31. Surface microstructure and morphology of zirconia substrate.

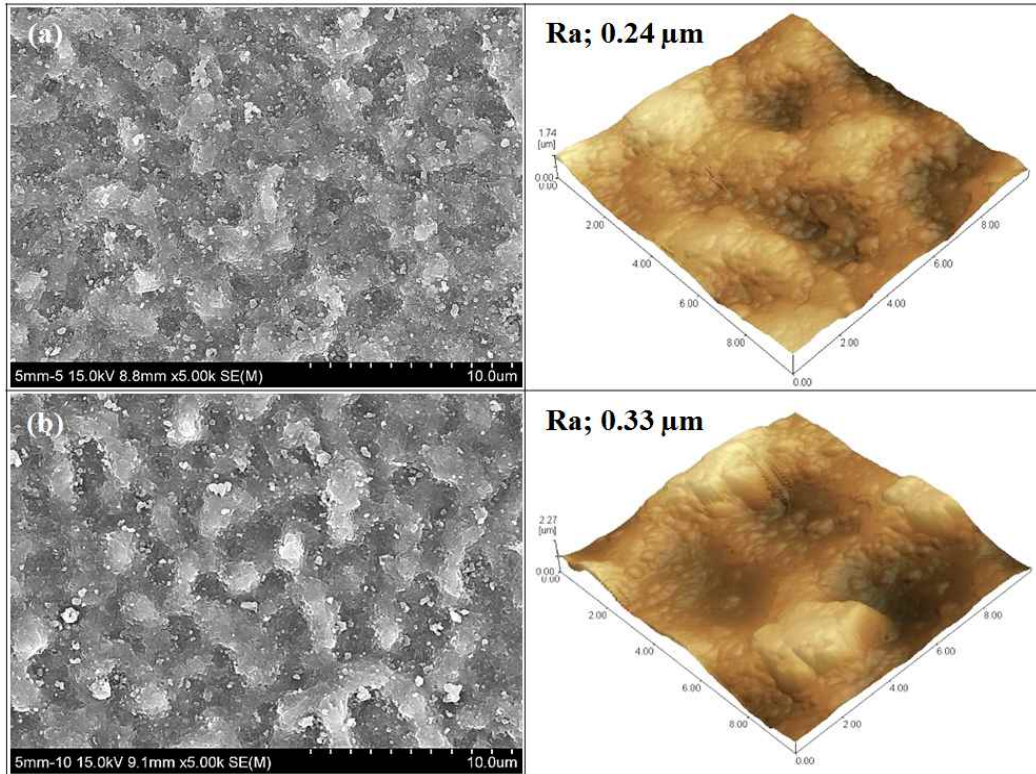


Fig. 32. Surface microstructure and morphology of hydroxyapatite coating layer as a function of deposition cycle; (a) 5 cycle, and (b) 10 cycle.

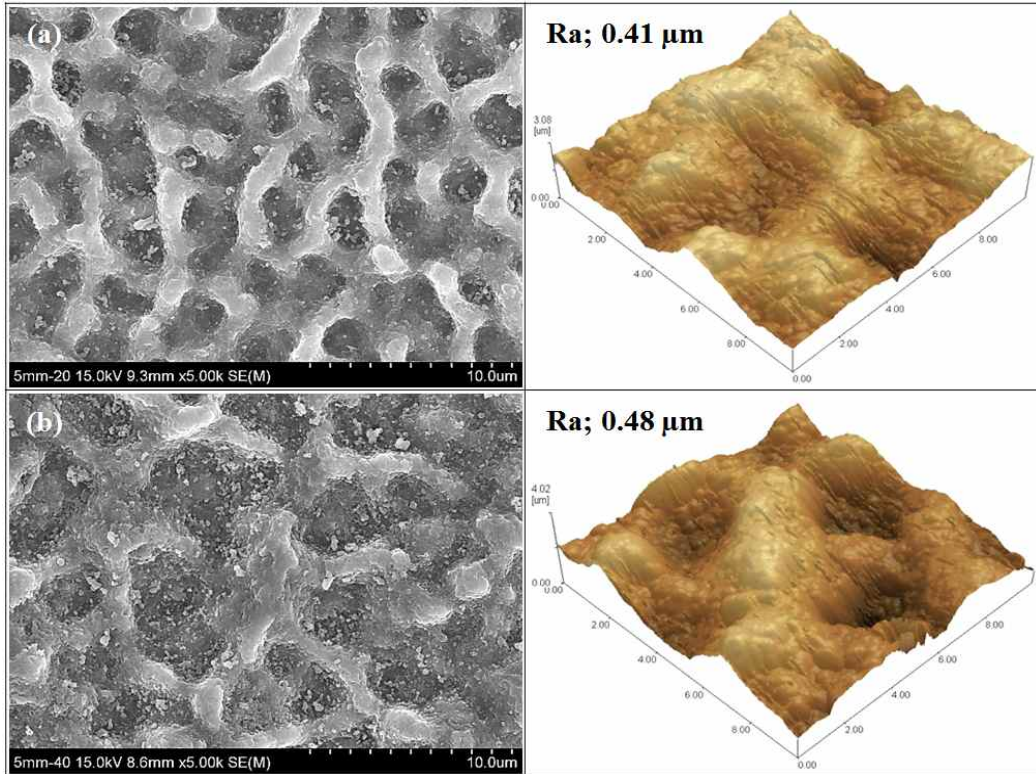


Fig. 33. Surface microstructure and morphology of hydroxyapatite coating layer as a function of deposition cycle; (a) 20 cycle, and (b) 40 cycle.

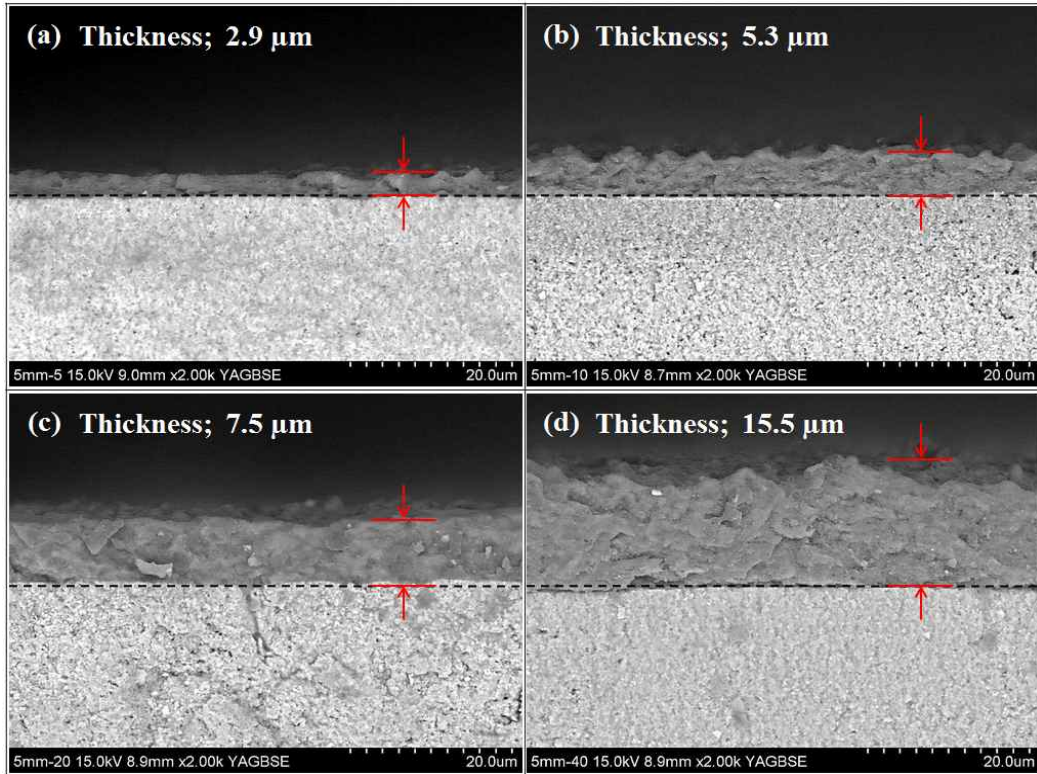


Fig. 34. Interface microstructure of hydroxyapatite coating layer as a function of deposition cycle; (a) 5 cycle, (b) 10 cycle, (c) 20 cycle, and (d) 40 cycle.

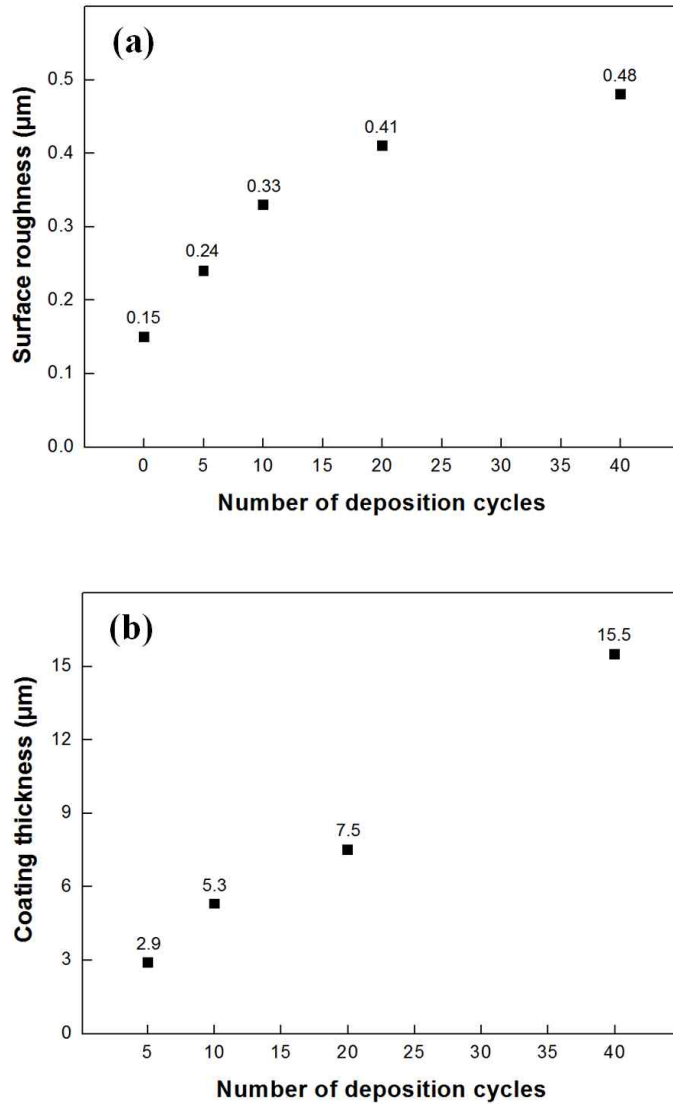


Fig. 35. Variations of (a) surface roughness, and (b) coating thickness as a function of deposition cycle.

In vitro 시험 시, 침적시간에 따른 하이드록시아파타이트 코팅층의 미세구조 변화를 Fig. 36, Fig. 37에 각각 나타내었다. pH 7.4의 SBF 용액에 하이드록시아파타이트 코팅 시편을 1~14일 동안 침적시킨 후 표면 미세구조 변화를 관찰한 결과, 코팅층 표면에는 다량의 나노크기의 하이드록시아파타이트 입자가 석출되었다. 전체적으로 석출된 입자의 양과 크기는 석출시간이 증가하면서 크게 증가하였다. 침적 1일 차에는 코팅층 표면의 일부분이 용해되었으며, 이 과정에서 하이드록시아파타이트 석출입자가 일부 관찰되었다. 침적 후 3일이 경과한 시편에서는 석출 하이드록시아파타이트 입자가 코팅층 표면 전체에서 석출하고 성장하였으며, 5~14일 차에는 약 4~7 μm 의 구형 하이드록시아파타이트 석출입자가 전체 표면에서 관찰되었다.

일반적으로 나노크기 하이드록시아파타이트 입자가 석출하고 성장하여 코팅층 표면 전체를 뒤덮는 *in vitro* 시험 결과는 소재표면의 생체활성이 높다는 사실을 의미한다.[44,45] 따라서 상온분사공정으로 제작된 하이드록시아파타이트 코팅층은 지르코니아 기판에 비하여 높은 생체활성을 가지며, 결과적으로 하이드록시아파타이트 코팅이 지르코니아 기판의 생체활성 개선에 크게 기여하는 것으로 판단되었다.

침적시간에 따른 하이드록시아파타이트 코팅층의 상조성 분석 결과를 Fig. 38에 나타내었다. 침적시간이 증가할수록 석출된 하이드록시아파타이트 입자의 양이 점차 증가함에 따라 XRD pattern에서도 하이드록시아파타이트 회절 피크가 점차 증가하였다. 또한, 침적 3일 차부터 약 31.8°(211), 32.9°(112) 및 42.9°(311) 회절 피크가 관찰되었으며, 침적시간이 증가할수록 피크의 강도도 같이 증가하였다. FT-IR 분석결과에서도 이러한 결과를 확인할 수 있었는데, 침적시간이 길어질수록 하이드록시아파타이트 석출물과 연관된 1006~1087 cm^{-1} 부근의 PO_4^{3-} 흡광도가 증가하였다.

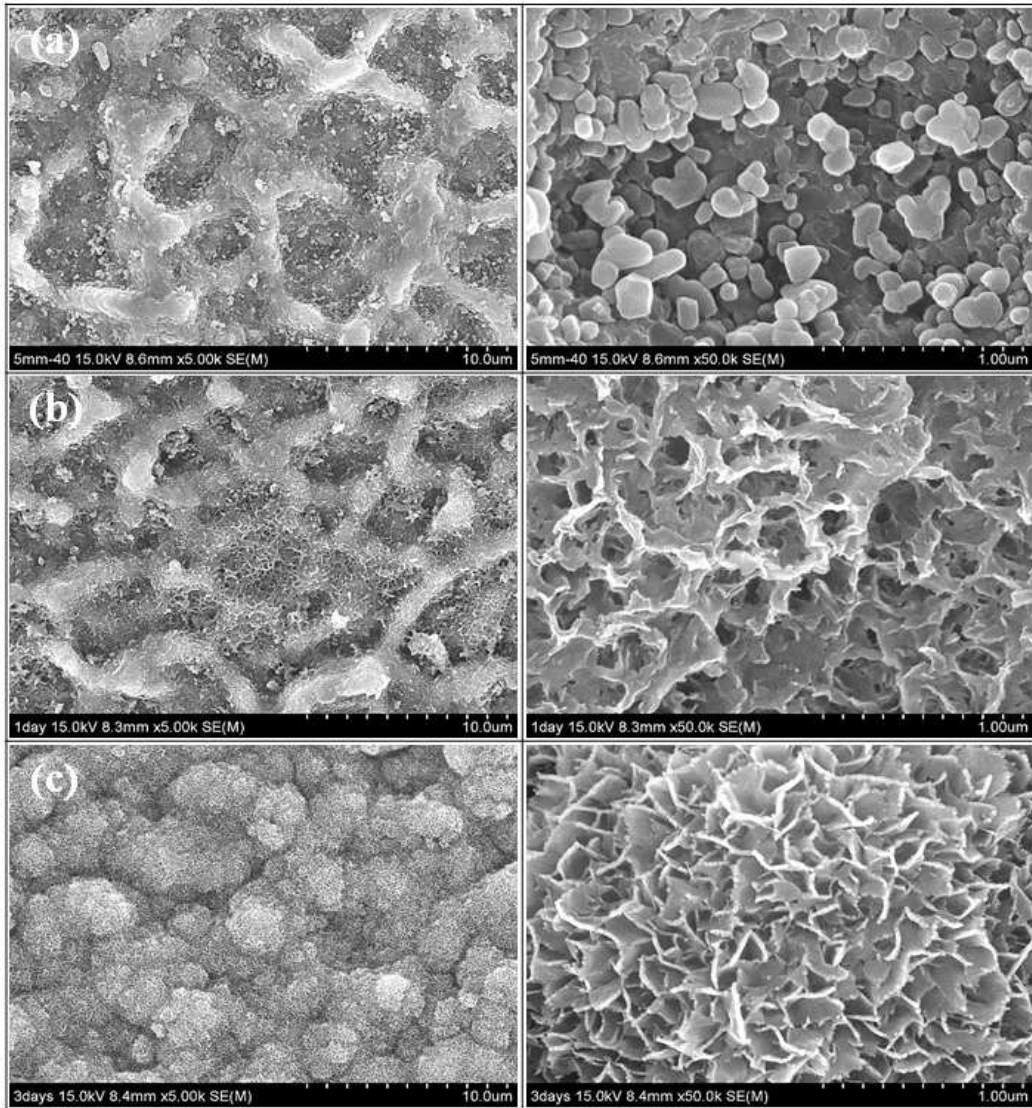


Fig. 36. Microstructural change caused by reprecipitated hydroxyapatite particles on coating layer during *in vitro* test in SBF solution; (a) as-received, (b) 1 day, and (c) 3 days.

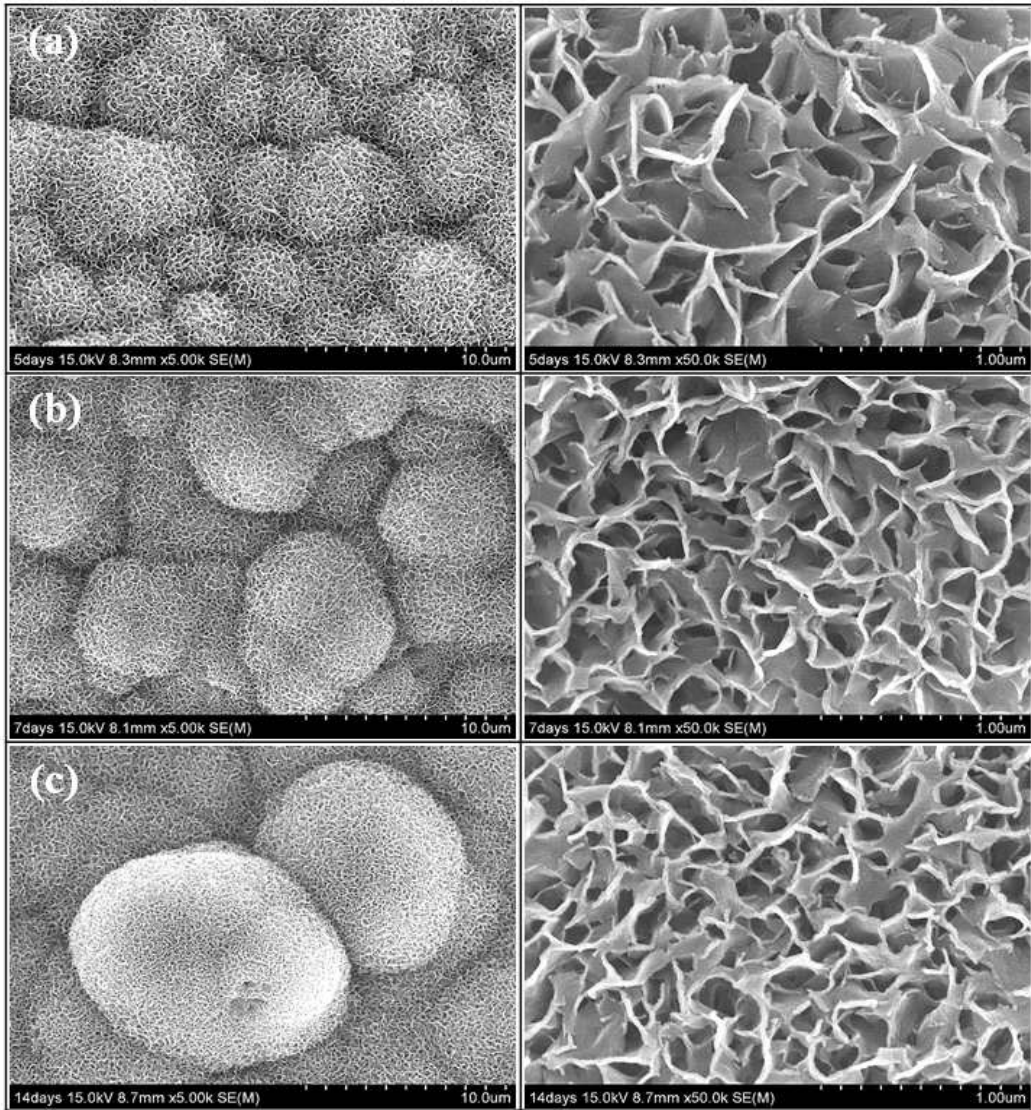


Fig. 37. Microstructural change caused by reprecipitated hydroxyapatite particles on coating layer during *in vitro* test in SBF solution; (a) 5 days, (b) 7 days, and (c) 14 days.

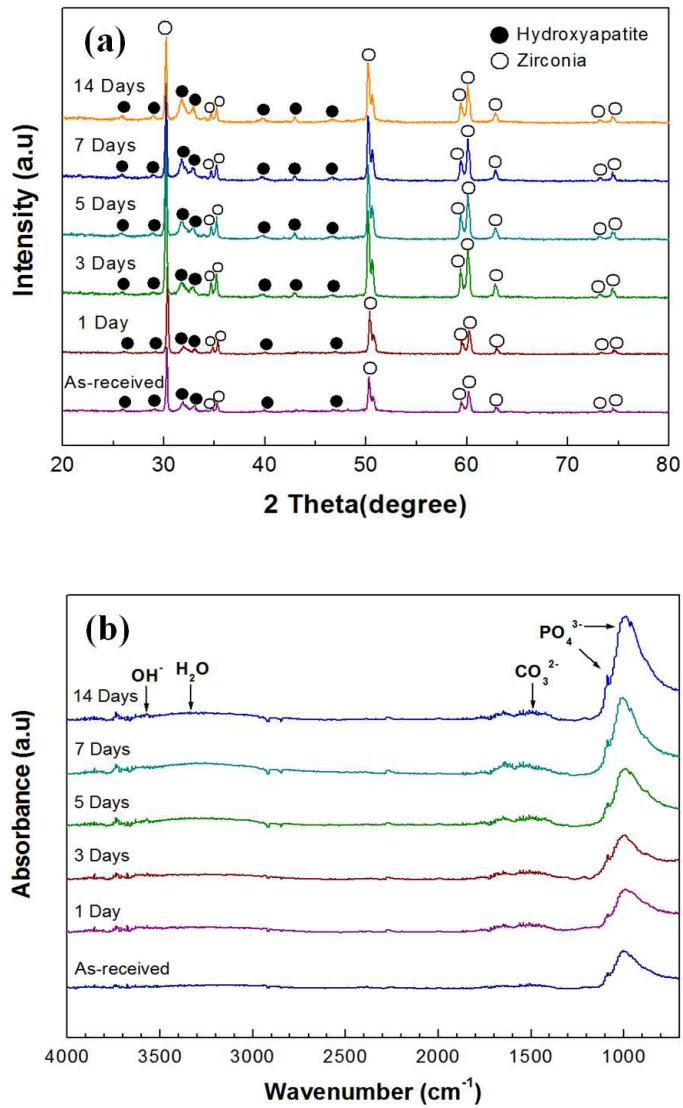


Fig. 38. XRD patterns and FTIR spectrum of hydroxyapatite coating layer as a function of soaking time in SBF solution; (a) phase composition, and (b) absorption peaks.

제 4 절. 결론

하소 및 분쇄 공정을 통하여 코팅용 하이드록시아파타이트 분말을 제조한 후, 상온 분사코팅을 이용하여 하이드록시아파타이트 분말 코팅을 수행하였다. 하이드록시아파타이트 코팅층의 미세구조 변화, 표면조도 변화 및 *in vitro* 시험 결과를 통하여 상온분사에 의한 하이드록시아파타이트 코팅이 지르코니아 기판의 표면조도 및 생체활성을 크게 향상시키는 것으로 확인되었다. 지르코니아 기판 표면에 균질하고 치밀한 하이드록시아파타이트 코팅층이 형성되었고, 표면에는 물결 모양의 미세구조 패턴이 형성되어 표면조도 향상에 기여하였다. 본 실험에서는 40 회 코팅 시편에서 최대 표면조도 (R_a ; $0.48 \mu\text{m}$) 및 코팅 두께($15.5 \mu\text{m}$)를 나타내었고, 14일 동안 pH 7.4의 SBF 용액으로 *in vitro* 시험 결과, 하이드록시아파타이트 코팅층 표면에서 4~7 μm 의 구형 하이드록시아파타이트 석출입자가 형성되었다.

제 6 장. 종합결론

본 연구에서는 지르코니아 임플란트 소재의 표면조도 및 생체활성을 개선하고자 상온분사코팅을 이용, 지르코니아 기판 위에 지르코니아 및 하이드록시아파타이트 분말 코팅을 수행하였다. 지르코니아 기판 위에 형성되는 코팅층 표면조도에 미치는 코팅 공정인자 및 기판 표면형상의 영향을 고찰하였으며, 생체활성인 하이드록시아파타이트를 기판 위에 코팅시켜 그 효과를 살펴보았다. 지르코니아 기판의 생체활성 개선에 대한 코팅 연구를 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 생체불활성 지르코니아 기판의 생체활성 개선을 위하여 코팅에 의한 표면 개질을 수행한 결과, 높은 표면조도 및 생체활성 코팅층을 형성하였다. 이러한 결과는 임플란트용 지르코니아 소재의 골 전도성 및 골 유착성을 크게 개선시킬 것으로 보인다.

2. 상온분사코팅의 공정인자(분무거리, 증착횟수)를 제어하여 기판 위에 분말 코팅을 수행한 결과, 지르코니아 기판의 표면조도가 효과적으로 개선되었다. 코팅층의 미세구조 및 표면조도는 분무거리 및 증착횟수에 의존하였는데, 5 mm의 분무거리에서 40 회 증착 시 최대 0.37 μm 의 표면조도와 10.4 μm 의 코팅 두께를 가진 코팅층이 형성되었다. 또한, 지르코니아 분말의 상온분사코팅에 대한 최적의 공정 조건을 도출하였다.

3. SiC 표면 연마(as-received, #200, #400, #800)를 통해 기판의 표면형상을 제어하여 상온분사코팅을 수행한 결과, 지르코니아 코팅층의 미세구조 및 표면조도는 기판의 표면형상에 크게 의존하였다. 연마하지 않은 기판에서 최대 0.42 μm 의 표면조도와 9.6 μm 의 코팅 두께를 가진 코팅층이 형성되었으며, 기판의 표면조도가 높을수록 코팅층의 표면조도가 높고 표면개질 효과가 우수한 것을 알 수 있었다.

4. 하이드록시아파타이트 분말로 코팅된 지르코니아 기판은 표면조도 및 생체활성이 크게 개선되었다. 코팅 조건 중 40 회 증착 시, 최대 0.48 μm 의 표면조도와 15.5 μm 의 코팅 두께를 나타내어 가장 우수한 생체 물성을 나타내었다. 제작된 코팅층을 14일 동안 pH 7.4의 SBF 용액에 침적시켜 *in vitro* 시험을 수행한 결과, 하이드록시아파타이트 코팅층 표면에서 나노크기의 하이드록시아파타이트 입자가 석출하였고, 침적시간이 증

가하면서 석출량이 증가하고 입성장도 진행되었다. 그 결과, 장시간 침적시험에서는 4~7 μm 크기의 구형 하이드록시아파타이트 입자가 다량 석출되었다.

참고문헌

1. S. Asharaf, A. Suma, K. M. Deivanai, and R. Mani, *Pakistan Oral & Dent. J.*, 34 (2014), pp. 178-183
2. I. Nettleship, and R. Stevens, *Int. J. High Technol. Ceram.*, 3 (1987), pp. 1-32
3. Z. Özkurt, and E. Kazazoğlu, *J. Oral. Implantol.*, 37 (2011), pp. 367-376
4. M. Andreiotelli, H. J. Wenz, and R. J. Kohal, *Clin. Oral. Impl., Res.* 20 (2009), pp. 32-47
5. M. G. Manda, P. P. Psyllaki, D. N. Tsipas, and P. T. Koidlis, *J. Biomed. Mater. Res. Part B.*, 89B (2008), pp. 264-273
6. A. B. Carr, P. E. Larsen, E. Papazoglou, and E. McGlumphy, *Int. J. Oral & Maxilofac. Implants.*, 10 (1995), pp. 60-75
7. M. Payer, A. Heschl, M. Koller, and G. Arnetzl, *Clin. Oral. Implants. Res.*, 26 (2015), pp. 371-376
8. P. C. Guess, W. Att, and J. R. Strub, *Clin. Implant. Dent. Relat. Res.*, 14 (2012), pp. 633-645
9. F. H. Schünemann, M. E. Galárraga-Vinueza, R. Magini, M. Fredel, F. Silva, J. C. M. Souza, Y. Zhang, and B. Henriques, *Mater. Sci. Eng. C.*, 98 (2019), pp. 1294-1305
10. G. Soon, B. Pingguan-Murphy, K. W. Lai, and S. A. Akbar, *Ceram. Int.*, 42 (2016), pp. 12543-12555
11. D. Ke, A. A. Vu, A. Bandyopadhyay, and S. Bose, *Acta Biomater.*, 84 (2019), pp. 414-423
12. H. Singh, B. S. Sidhu, D. Puri, and S. Prakash, *Mater. Corros.*, 58 (2007), pp. 92-102
13. D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stöcker, P. Fuierer, and R. Moos, *J. Ceram. Sci. Tech.*, 6 (2015), pp. 147-182
14. V. Lughì, and V. Sergo, *J. Dental. Mater.*, 26 (2010), pp. 807-820
15. P. Bowen, and C. Carry, *J. Elsevier. Sci.*, 128 (2002), pp. 248-255
16. R. Garvie, and P. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 (1972), pp. 303-305
17. R. Garvie, R. H. Hannink, and R. T. Pascoe, *Nat.*, 258 (1975), pp. 703-704
18. T. K. Gupta, F. F. Lange, and J. H. Bechtold, *J. Mater. Sci.*, 13 (1978), pp. 1464-1470

19. K. Kobayashi, H. Kuwajima, and T. Massaki, *Solid State Ion.*, 3-4 (1981), pp. 489-495
20. H. Y. Lu, and S. Y. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986), pp. 237-240
21. C. Sanon, J. Chevalier, T. Douillard, M. Cattani-Lorente, S. S. Scherrer, and L. Gremillard, *Den, Mater.*, 31 (2015), pp. 15-25
22. M. Dechamps, and S. Pickering, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995), pp. 2873-2880
23. H. Dadarathy, C. Riley, H. D. Coble, W. R. Laceyfield, and G. Maybee, *J. Biomed. Mater. Res.*, 31 (1996), PP. 81-89
24. C. Y. Kim, and S. J. park, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 1 (1995), pp. 131-136
25. P. A. Brunton, R. P. W. Davies, J. L. Burke, A. Smith, A. Aggeli, S. J. Brookes, and J. Kirkham, *Br. Dent. J.*, 215 (2013), pp. 1-6
26. S. Yamada, D. Heymann, J. M. Bouler, and G. Daculsi, *J. Biomed. Mater.* 37 (1997), pp. 346-352
27. A. Royer, J. C. Viguie, M. Heughebaert, and J. C. Heughebaert, *J. Mater. Sci. Mat. Med.*, 4 (1993), pp. 76-82
28. G. Daculsi, R. Z. Legeros, and D. Mitre, *Tissue. Int.*, 45 (1989), pp. 95-103
29. A. Sicilia, S. Cuesta, G. Coma, I. Arregui, C. Guisasola, E. Ruiz, and A. Maestro, *Clin. Oral Implants Res.*, 19 (2008), pp. 823-835
30. M. Payer, A. Heschl, M. Koller, G. Arnetzl, M. Lorenzoni, and N. Jakse, *Clin. Oral Implants Res.*, 26 (2014), pp. 371-376
31. D. S. Kim, and J. K. Lee, Graduate school of Chosun University., paper of masters degree., (2018), pp. x-67
32. F. Rupp, L. Liang, J. Geis-Gerstorfer, L. Scheideler, and F. Hüttig, *Dent. Mater.*, 34 (2018), pp. 40-57
33. J. J. Roeters, *J. Adhes. Dent.*, 2 (2000), pp. 235-238
34. J. Akedo, *J. Therm. Spray Technol.*, 17 (2008), pp. 181-198
35. J. Akedo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006), pp. 1834-1839
36. J. Akedo, and J. Ryu, *Adv. Piezoelectric Mater.*, (2017), pp. 575-614
37. J. Akedo, *J. Ceram. Soc. JAPAN.*, 128 (2020), pp. 101-116
38. J. H. Kim, J. K. Lee, and H. K. Hwang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 17 (2017) pp. 4368-4371
39. J. H. Kim, J. K. Lee, and H. K. Hwang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 16 (2016) pp.

11457-11459

40. J. Akedo, and M. Lebedev, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40 (2001), pp. 5528-5532
41. D. Dymock, C. Younes, and D. O'Sullivan, *J. Dent.*, 40 (2012), pp. 146-153
42. M. Prakasam, J. Locs, K. Salma-Ancane, D. Loca, A. Largeteau, and L.berzina-Cimdina, *J. Funct. Biomater.*, 6 (2015), pp. 1099-1140
43. A. Shavandi, A. E-D. Bekhit, Z. F. Sun, and A. Ali, *J. Miomimetics. Biomater. Biomed. Eng.*, 25 (2015), pp. 98-117
44. H. M. Kim, T. Himeno, T. Kokubo, and T. Nakamura, *Biomater.*, 26 (2005), pp. 4366-4373
45. M. Uchida, H. M. Kim, and T. Kokubo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001), pp. 2041-2044