



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

석사학위 논문

주입성형에 의한 지르코니아 세라믹
임플란트의 제조 및 슬러리 코팅에
의한 표면 개질

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 우 창

주입성형에 의한 지르코니아 세라믹
임플란트의 제조 및 슬러리 코팅에
의한 표면 개질

**Fabrication of zirconia ceramic implant by slip casting and its
surface modification by slurry coating**

2021년 02월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 우 창

주입성형에 의한 지르코니아 세라믹
임플란트의 제조 및 슬러리 코팅에
의한 표면 개질

지도교수 이 종 국

이 논문을 공학석사학위 신청 논문으로 제출함

2020년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 우 창

김우창의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 _____ 신동찬



위 원 조선대학교 교수 _____ 이종국



위 원 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	5
제 1 절. 지르코니아의 재료 물성	5
1. 지르코니아 구조 및 특성	5
2. 임플란트용 지르코니아의 물성 요건	8
제 2 절. 인산칼슘계 세라믹스	9
제 3 절. 치과용 지르코니아 임플란트 제조방법	13
제 4 절. 주입성형 및 활용	15
제 5 절. 표면 개질에 의한 생체활성 향상	18
제 3 장. 3Y-TZP 분말특성 및 고체함량이 주입성형 지 르코니아의 소결 물성에 미치는 영향	19
제 1 절. 서론	19
제 2 절. 실험방법	20
제 3 절. 결과 및 고찰	22
제 4 절. 결론	33

제 4 장. 지르코니아 슬러리/스핀 코팅에 의한 3Y-TZP 기판의 표면 거칠기 향상	34
제 1 절. 서론	34
제 2 절. 실험방법	36
제 3 절. 결과 및 고찰	38
제 4 절. 결론	53
제 5 장. 하이드록시아파타이트 슬러리/스핀 코팅에 의 한 지르코니아 기판의 생체활성 향상	54
제 1 절. 서론	54
제 2 절. 실험방법	55
제 3 절. 결과 및 고찰	57
제 4 절. 결론	75
제 6 장. 종합 결론	76
참고문헌	78

List of Tables

Table 1. Kinds of calcium phosphate ceramic and their Ca/P ratios and solubility.	10
Table 2. Powder characterization of three commercial 3Y-TZP powders.	24
Table 3. Sintered density of the 3Y-TZP compacts for powder type and solid loading.	29
Table 4. Mechanical hardness measured by Vickers indentation of the sintered specimens for powder type and solid loading.	30

List of Figures

Fig. 1. Crystal structure of zirconia.....	7
Fig. 2. Solubility of calcium phosphate ceramics.....	11
Fig. 3. Crystal structure of hydroxyapatite.....	12
Fig. 4. Dental zirconia implant fabricated by CAD/CAM process; (a) zirconia implant (b) micro-crack on sintered specimen.....	14
Fig. 5. Schematic diagrams for the fabrication of ceramic component by slip casting	16
Fig. 6. Zirconia implant fabricated from slip-casting and post-sintering at 1450 °C for 2 hours.....	17
Fig. 7. Flowchart of experimental procedure for zirconia slurry and slip casting.	21
Fig. 8. Phase composition of the three types of commercial 3Y-TZP powders by the XRD analysis; (a) before of sintering, (b) after of sintering.....	25
Fig. 9. Agglomeration characterization of three commercial 3Y-TZP powders.....	26
Fig. 10. Variation of slurry viscosity in commercial zirconia powders with powder type and solid loading.....	27
Fig. 11. Surface microstructure of polished surface for powder type and solid loading.	31
Fig. 12. Fracture surface of sintered zirconia for powder type and solid loading.	32
Fig. 13. Schematic flowchart for the experimental procedure.	37
Fig. 14. Particle morphology and particle size distribution of two commercial 3Y-TZP powder; (a),(c) L powder, and (b), (d) T powder.....	40
Fig. 15. Viscosity variation with solid loading of two 3Y-TZP powders.....	41
Fig. 16. Characteristics of surface morphology of 3Y-TZP substrate; (a) porous microstructure of 3Y-TZP substrate and (b) surface morphology by AFM observation.	42
Fig. 17. Phase composition of coated surfaces fabricated from L and T powders; (a)	

before of sintering (b) after of sintering. 43

Fig. 18. Surface microstructure of coated layer with coating time fabricated from L powder. 46

Fig. 19. Surface microstructure of coated layer with coating time fabricated from T powder. 47

Fig. 20. Interface microstructure of coated layer with coating time fabricated from L powder. 48

Fig. 21. Interface microstructure of coated layer with coating time fabricated from T powder. 49

Fig. 22. Surface morphology and roughness of coated layer with coating time fabricated from L powder. 50

Fig. 23. Surface morphology and roughness of coated layer with coating time fabricated from T powder. 51

Fig. 24. Variation of surface roughness (Ra) with powder type, solid loading and coating time. 52

Fig. 25. Schematic flowchart for hydroxyapatite slurry coating on zirconia substrate. 56

Fig. 26. Particle morphology, particle size distribution of two commercial hydroxyapatite powders; (a),(c) A powder, (b),(d) C powder. 59

Fig. 27. Phase composition of two commercial hydroxyapatite powders. 60

Fig. 28. XRD profiles of hydroxyapatite coatings fabricated from A or C powder after slurry coating on zirconia substrate. 61

Fig. 29. Surface microstructure of HA-coated layer with coating time fabricated from A powder. 62

Fig. 30. Surface microstructure of HA-coated layer with coating time fabricated from C powder. 63

Fig. 31. Interface microstructure of HA-coated layer with coating time fabricated from A powder. 64

Fig. 32. Interface microstructure of HA-coated layer with coating time fabricated from C powder. 65

Fig. 33. XRD profiles of hydroxyapatite coatings fabricated from A or C powder

after sintering on zirconia substrate. 67

Fig. 34. Surface morphology and roughness of HA-coated layer with coating time fabricated from A powder. 68

Fig. 35. Surface morphology and roughness of HA-coated layer with coating time fabricated from C powder. 69

Fig. 36. Variation of surface roughness (Ra) with powder type, solid loading and coating time. 70

Fig. 37. Microstructural change of HA-coated layer fabricated from A or C powder during the immersion in SBF solution after 7 and 14 days. 72

Fig. 38. Precipitated hydroxyapatite particles on HA-coated layer after 14 days immersion in SBF solution, and comparative element composition of coated and immersed surfaces. 73

Fig. 39. Phase composition of HA-coated layer after immersion in SBF solution with powder type. 74

ABSTRACT

Fabrication of zirconia ceramic implant by slip casting and its surface modification by slurry coating

Woo Chang Kim

Advisor : Prof. Jong Kook Lee

Dep. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

As the demands for long-term use increase in application of implants, the patients want new types of dental implants and artificial bones, which concurrently have high fracture toughness and surface roughness, superior aesthetics, excellent bioactivity and biocompatibility, and optimal bone bonding strength. Currently, most dental zirconia implants are fabricated by mechanical machining. However, mechanical machining produces many cracks on the surface of zirconia compacts, and it causes a decrease in mechanical properties and reliability of the sintered zirconia implants. In order to improve the mechanical and biological reliability of zirconia implant after implantation in body, it is necessary to enhance both of fracture toughness and bioactivity simultaneously.

Fracture toughness and long-term stability of zirconia-based implants in body can be improved by the removal of surface cracks using a non-machining process during the shaping of implants. Also, the bioactivity of zirconia implant can improve by the surface modification and it induces to bioactive layer from bio-inert surface of zirconia, driving high bone bonding ability and superior cell adhesion.

In this study, we firstly tried to fabricate a zirconia implant free of surface cracks by slip casting and post-sintering. Secondly, we made a purpose to improve the surface bioactivity of zirconia implant by surface modification via slurry coating of zirconia and hydroxyapatite powders, leading high surface roughness and outstanding bioactivity.

To achieve the zirconia implant without surface cracks, we prepared zirconia green body by slip casting and investigated the effects of powder characteristics on the slip properties, green compacts and final sintered body. From the experiment, we established a processing condition for the preparation of optimal zirconia slip, that is, pH 12, 1 wt% dispersant, and 65 wt% solid loading. As starting materials, we used three types of commercial powder with a particle size of 27~36 nm. After slip casting, specimens were sintered for 2 hours at 1450 °C. All samples showed high sintered density of 6.05~6.08 g/cm³ (maximum 99.5%) and grain size of 350~700 nm, depending on the powder properties. Two kinds of zirconia powder are suitable for producing dental implant by slip casting and post-sintering because final sintered implants have high density with small tetragonal grains and superior surface properties with high surface roughness and free of surface cracks. On the contrary, a remaining powder is inadequate for zirconia implant production by the formation of large cubic grains and low sintered density.

Secondary, we modified zirconia substrate to enhance the surface roughness using a slurry coating of zirconia powder. Two types of zirconia slurry for coating were prepared by mixing of zirconia powder (large or small particle size) and distilled water with processing condition of pH 12 and 1 wt% dispersant. Coating layer on porous zirconia substrate was obtained by spin coating using an optimal slurry. To control the coating thickness and surface roughness, coating process was repeated to 8 times. After drying the coating layer, specimens were finally sintered at 1500 °C for 2 hours. All coated specimens show high sintered density and homogeneous coating layer. As the coating process was repeated, coating thickness gradually increased from 0.7 to 1.7 μm for slurry coating with small particles. In the case of slurry coating with large particles, thick coating layer was obtained, indicating from 0.9 to 2.0 μm according to coating times. Maximum surface roughness was obtained from 4 times coating specimen and indicated to the value of Ra 0.36 μm for the slurry coating of large particles and Ra 0.27 μm for small particles.

Finally, the surface modification of zirconia substrate was performed by slurry coating using a hydroxyapatite powder, improving the surface bioactivity of zirconia substrate. Hydroxyapatite slurry for spin coating was prepared by mixing of

commercial hydroxyapatite powder and distilled water. In the preparation of hydroxyapatite slurry, processing parameters, for examples, solid loading, pH range and dispersant content were controlled for the obtainment of optimal slurry. Slurry coating was performed on porous zirconia substrate by the same processing of zirconia slurry coating. Final hydroxyapatite coating layers on zirconia substrate after sintering at 1500°C for 2 hours, shows homogeneous microstructure and uniform layer thickness, depending on starting hydroxyapatite particle size. Surface roughness of hydroxyapatite-coated zirconia substrate was higher than that of uncoated substrate. Also, hydroxyapatite coatings fabricated from the slurry with small particles were more effective to enhance the surface roughness than those of large particles. Of the hydroxyapatite-coated layers, 4 times coated layer shows the maximum surface roughness of Ra 0.49 μm for the slurry coating of small particles and Ra 0.35 μm for large particles. From *in vitro* test in SBF solution, we confirmed that the bioactivity of hydroxyapatite-coated layer was enhanced by the improvement of surface roughness, the formation of low wetting angle and superior bioactivity of hydroxyapatite, compared to pure zirconia substrate.

제 1 장. 서론

지르코니아 세라믹은 내식성, 내마모성, 화학적 안정성 등 기계적 물성이 우수하여 고관절 임플란트, 베어링, 분쇄용 볼로 활용된다. 또한 광 투과율 및 생체 적합성이 우수하고, 치아와 유사한 색상을 띠고 있어 치과용 임플란트로 사용된다. 이 외에도 지르코니아 세라믹은 산소 결합에 따른 높은 이온 전도도를 활용하여 산소 센서 및 고체연료전지 전해질소재로 사용된다.[1-4]

최근 지르코니아계 바이오 세라믹은 생체 적합성, 이온 방출 최소화, 박테리아에 대한 낮은 친화성 등의 생체 특성 때문에 임플란트 재료로 각광을 받고 있다. 그 중에서도 3 mol%의 이트리아가 고용된 정방정상 안정화 지르코니아 (3 mol% yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystals, 이하 3Y-TZP라 칭함)는 치과용 세라믹 임플란트의 주재료로 사용되는데, 굴절률과 광 투과율 높고, 우수한 심미성으로 인하여 티타늄 임플란트 대체 소재로 떠오르고 있다.

치과용 지르코니아 임플란트는 주로 CAD/CAM 선반가공을 통해 나사모양이나 치아 형태로 제작되는데, 자세한 공정은 다음과 같다. 우선, 나노크기 3Y-TZP 분말을 압축한 후 950 °C 부근에서 열처리하여 지르코니아 블록을 제조하고, 그 블록을 치과 또는 정형외과에 적합한 형태로 기계적 가공을 행한다.[5] 이 후, 1500 °C 근처의 고온에서 최종 소결하면 치밀하면서도 기계적, 광학적 물성이 우수한 지르코니아 임플란트가 완성된다. 하지만 CAD/CAM 선반가공 시 발생된 성형체 표면의 수많은 균열과 가공 결함은 최종 열처리 후에도 남아 있어 재료의 파괴인성을 저하시키고, 결과적으로 임플란트 시술에 대한 성공률을 떨어뜨리는 요인이 된다.[6,7] 또한 고온 소결이 진행되면서 임플란트 표면의 평탄화가 진행되고, 이로 인하여 표면 거칠기가 낮아지게 된다. 낮은 표면 거칠기의 임플란트의 경우, 세포 부착력이나 골 유착성이 떨어지게 되며, 이로 인해 임플란트와 잇몸 뼈 사이의 골 결합력이 약해지게 된다. 결과적으로 현재 사용하고 있는 방법으로 제작된 임플란트를 인체에 적용할 경우 기계적 신뢰성 및 장기적 안정성이 낮아지는 문제점을 가지고 있다.

이에 비하여 주입성형(Slip casting)이나 겔 캐스팅(Gel casting) 방법은 처음부터 net-shaping을 실현하는 방법으로 복잡한 형태를 제조할 때 주로 사용한다. 이 방법은 기계적 가공이 거의 필요 없는 반면에, 미세구조의 균질도나 표면 거칠기 향상에 효과가 있는 것으로 보고된 바 있다.[8-10] 주입성형으로 제작된 지르코니아 임플란트 시편

의 경우, CAD/CAM 선반가공으로 제조된 임플란트에 비하여 표면에 균열이 거의 생성되지 않는다. 또한 이 방법으로는 표면 거칠기가 높으면서 고밀도인 지르코니아 임플란트 제작이 가능하였는데, 지르코니아 임플란트에 적합한 주입성형 공정을 확보하기 위해서는 높은 고체함량, 우수한 유동성 및 콜로이드의 안정성을 갖는 최적의 슬러리 제조가 무엇보다도 중요하다.

지르코니아 임플란트의 또 다른 문제점으로는 생체 불활성 특징 때문에 인체의 뼈 내부에 매식할 경우, 골 결합력이 떨어진다는 점을 들 수 있다.[11-13] 일반적으로 골 결합력이 낮은 임플란트로 시술할 경우에는 물리적 또는 기계적 결합에 의존하여 임플란트가 고정되는데, 장시간 사용하거나 전단응력이 임플란트에 지속적으로 가해지면 임플란트의 고정성이 약해져 원 위치로부터 이탈하게 된다. 이러한 이탈이 발생하면 인공뼈를 공극에 보충한 후, 재수술을 해야 하는 번거로움이 뒤따르게 된다. 따라서 지르코니아 임플란트의 골 결합 성능과 생체활성을 높이기 위해서 우수한 표면 물성을 보유한 임플란트 제작이 필요한데, 표면개질 방법을 통하여 표면 거칠기 및 생체활성이 개선된 임플란트를 제작할 수 있다.[14-17]

지금까지 알려진 표면 개질 방법으로는 샌드블라스팅(Sand blasting), 산 처리에 의한 표면 에칭 및 생체활성 물질의 각종 코팅 방법이 있다. 샌드블라스팅에 의한 표면 개질 방법은 기판 표면에 알루미늄이나 또는 하이드록시아파타이트 입자로 충격을 가해 표면에 결합을 생성시키면서 표면 거칠기를 높이는 방법으로, 임플란트 표면에 기계적 손상에 의한 균열 및 결합이 발생하는 단점이 있다. 마찬가지로 산 처리에 의한 표면 개질 방법도 화학적 부식에 의하여 표면에 다양한 결합을 발생시켜 임플란트의 기계적 물성을 약화시키는 단점이 있다.

이와는 달리 표면 코팅 방법은 고도의 기술이 필요하고, 새로운 공정 도입에 의하여 공정시간이 길어진다는 단점이 있다. 표면 개질용 코팅 방법 중에서 졸-겔 및 슬러리 코팅 방법은 비교적 공정이 간단하며, 기계적 가공이 필요하지 않기 때문에 지르코니아 임플란트의 표면 결합생성을 최소화하면서 표면 생체활성을 크게 향상시킬 수 있다. 졸-겔 코팅법은 얇은 코팅층 형성에 효과적이거나 표면 거칠기 향상이 크지 않고, 이식 초기에만 골 결합 강도를 향상시키므로 장기간 사용하는 임플란트에는 제한적으로 사용된다. 반면에 슬러리/스핀 코팅법은 비교적 두꺼운 코팅층을 형성시키기 때문에 코팅 두께나 표면 거칠기의 제어가 용이하고, 매식 후 인체 내 용해 속도가 상대적으로 느리므로 장기간 사용하는 임플란트의 표면 개질에 매우 유용하다.[18-20]

슬러리 코팅법에서 가장 중요한 것은 최적의 슬러리를 제조하는 공정이다. 최적의

코팅용 슬러리를 제조하기 위해서는 분말에 따라 슬러리 내 pH, 분산제 함량 및 고체 함량을 제어하는 것이 매우 중요하다. 일반적으로 슬러리 코팅 방법으로는 침적코팅(Dip coating)이나, 스핀 코팅(Spin coating) 공정을 사용하는데, 침적코팅 방법은 코팅층의 균질성이 떨어지고 치밀도가 낮은 코팅층이 형성된다. 반면에, 스핀 코팅 공정은 기판을 고속 회전시키면서 코팅용 슬러리를 적하하기 때문에 슬러리가 원심력에 의하여 다공성 기판 위에 균질하게 도포되며, 결과적으로 고밀도의 균일한 코팅층을 두껍게 형성시킬 수 있다.[21-23]

지르코니아 세라믹스의 생체활성을 증가시키는 방법으로 표면 물성을 물리적으로 바꾸는 슬러리 코팅 외에도 새로운 생체활성 물질을 코팅하는 방법이 있다. 지르코니아 표면에 화학조성이 다른 새로운 물질을 코팅할 경우, 기판과 코팅층 사이에 화학적인 결합이 이루어지지 않기 때문에 인체 이식 후 박리가 일어날 수 있으며, 이 경우 작은 입자 조각들이 조직에 퍼지게 되어 염증이나 조직 간 마찰을 유발할 수 있다. 따라서 조성이 다른 생체활성 물질을 코팅할 경우, 기판과 코팅층 간의 강한 결합력이 형성되어야 하며, 일부 입자가 인체 조직 내부로 이탈되더라도 부작용이 없는 소재의 선택이 무엇보다도 중요하다. 또한 코팅된 임플란트가 인체 이식 후, 고정되는 동안 생리학적 부작용이나 독성이 없도록 생체 적합성이 우수해야 한다.

생체 불활성 소재의 표면 개질에 사용되는 대표적 생체활성 물질로는 인산칼슘(Calcium phosphate)계 세라믹을 들 수 있다. 인산칼슘계 세라믹스는 생체 적합성과 생체활성이 우수하며, 표면 젖음각이 작아 세포 부착 및 분화를 촉진시키는 것으로 알려져 있다.[24-26] 인산칼슘계(Calcium phosphate) 세라믹스 중 표면 개질에 가장 많이 사용되는 재료는 하이드록시아파타이트(Hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, 이하 HA로 표기함)와 삼인산칼슘(Tricalcium phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 이하 TCP로 표기함)인데, 높은 생체활성과 우수한 생체 적합성으로 인해서 임플란트 이식 초기 골 결합 및 골 전도성이 크게 향상되는 것으로 알려져 있다.[27]

본 연구는 크게 세 가지 부분으로 나누어 진행되었다. 주입성형에 의한 고밀도 지르코니아 임플란트 소재의 제작, 지르코니아 슬러리 코팅에 의한 지르코니아 임플란트의 표면 거칠기 향상, 그리고 하이드록시아파타이트 표면 코팅에 의한 지르코니아 임플란트의 생체활성 향상 부분으로 나누어 실험이 진행되었으며, 실험 방법과 목적은 다음과 같다.

첫 번째 실험에서는 나노크기의 상용 지르코니아 분말 중 세 가지 3Y-TZP 분말을 선택하고, 주입성형 및 후 열처리 공정을 통하여 지르코니아 임플란트를 제작한 다음,

분말 특성이 임플란트의 소결물성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. 분말 특성으로는 입자 간 응집도, 상 조성 및 이트리아의 고용량을 분석하였고, 이러한 요인들이 임플란트의 소결 및 생체물성에 미치는 영향을 살펴보았다. 이 외에도 슬러리 내 고체함량이 주입성형 및 소결 특성 (미세구조, 경도) 등에 미치는 영향을 분석하고 최적의 임플란트 제작 조건을 확립하고자 하였다.

두 번째 실험에서는 최적화된 코팅용 지르코니아 슬러리를 제작한 후, 스핀 코팅을 통하여 표면 거칠기가 높으면서 고밀도인 3Y-TZP 코팅층을 형성시키고자 하였다. 코팅용 슬러리 제조는 입자크기가 다른 두 종류의 3Y-TZP 분말을 사용하였으며, 스핀 코팅을 통하여 균질한 코팅층을 지르코니아 기판 위에 제작한 다음, 높은 표면 거칠기를 형성시켜 지르코니아 기판의 골 결합 성능을 향상시키고자 하였다. 또한 이 과정에서 슬러리 제조 및 코팅공정 변수(3Y-TZP 분말의 종류, 입자크기, 코팅 횟수)가 코팅층의 표면 미세구조 및 표면 거칠기에 미치는 영향을 분석하고자 하였다.

세 번째 실험에서는 생체활성이 높은 하이드록시아파타이트 분말을 슬러리로 제조한 후, 스핀 코팅을 이용하여 지르코니아 기판 위에 코팅한 다음, 코팅공정 변수가 생체활성에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 입자크기가 다른 두 종류의 하이드록시아파타이트 분말을 사용하여 코팅용 하이드록시아파타이트 슬러리를 제조하였으며, 슬러리 및 공정변수(입자크기, 코팅 횟수)가 코팅층 표면의 미세구조 및 거칠기에 미치는 영향을 분석하고자 하였다. 또한, SBF 용액 내 *in vitro* 실험을 수행하여 하이드록시아파타이트 코팅층의 생체활성 변화를 고찰하고자 하였으며, 코팅된 시편의 침적 기간에 따른 시편 표면의 용해, 재석출, 표면 조성 및 미세구조 변화 분석을 통하여 생체활성 향상 효과에 미치는 공정인자의 영향을 고찰하고자 하였다.

제 2 장. 이론적 배경

제 1 절. 지르코니아 재료 물성

1. 지르코니아 구조 및 특성

지르코니아는 온도구간에 따라 단사정(Monoclinic, M), 정방정(Tetragonal, T), 그리고 입방정(Cubic, C)의 세 가지 동질이상을 가진다.[28] 단사정상 지르코니아는 약 1170 °C 이하에서 안정한데, Fig. 1 (a)에서 보는 바와 같이 a, b, c 3개의 결정축 길이가 각각 다르고 a축과 c축이 형성하는 각(β)이 직각이 아닌 결정구조를 나타낸다.

정방정상은 1170~2370 °C 온도구간에서 안정하며, Fig. 1 (b)와 같이 3개의 결정축에서 a와 b축의 격자 길이가 같지만 c축의 길이는 다르며, 3축의 각도는 모두 직각인 결정구조를 나타낸다. Zr 이온이 8개의 산소이온에 둘러싸여 결합되어 있으며, 산소이온들이 정위치에서 벗어나 뒤틀림(Distortion) 구조를 하고 있다. 뒤틀림 정도는 정방정상 지르코니아의 a와 c 격자길이의 비 (c/a)이며, 첨가되는 안정화제의 종류와 양에 따라 변하게 된다. 입방정상은 용융이 일어나기 전인 2370~2680 °C에서 존재하는데, Fig. 1 (c)와 같이 a, b, c 축간 거리가 같으며, 축간 각도 또한 모두 직각을 나타낸다. 또한 산소이온들이 모두 등거리로 결합한 구조를 가지고 있다.

순수 지르코니아는 상온에서 단사정상을 유지하지만, 1170 °C 이상에서 정방정상상태로의 전이가 일어난다. 정방정상은 CaO, MgO, 또는 Y_2O_3 와 같은 산화물을 첨가하여 상온에서도 준안정 상태를 유지할 수 있다. 안정화제 양에 따라 결정구조가 변하는데, 상조성 형태에 따라 부분 안정화 지르코니아 (Partially Stabilized Zirconia, PSZ), 안정화 지르코니아(Fully Stabilized Zirconia, FSZ), 정방정상 지르코니아 다결정체 (Tetragonal Zirconia Polycrystal, TZP)등으로 분류된다. 또한 정방정상 지르코니아에서 단사정상으로 상전이가 일어나면 부피가 약 4-7%가 팽창하여 국부적인 압축응력을 유발하고, 이 응력에 의하여 치밀한 소결체에서는 미세균열이 발생하여 사용이 불가능하게 된다. 이러한 미세균열 발생을 방지하기 위하여 지르코니아에 안정화제를 첨가하면 정방정상에서 단사정상으로 전이되는 온도를 낮추어 상온에서도 정방정상이 준안정상태로 존재하게 만들 수 있다. 이러한 방법으로 상온에서도 구조용 소재로 정방정상

지르코니아를 활용할 수 있다.

지르코니아 세라믹스는 고온에서 내화학적 및 내열성이 탁월하고, 전기 전도성, 강도와 인성, 그리고 내마모성 등 기계적 물성이 모두 우수한 소재이다. 그 중에서도 3 mol% 이트리아(Y_2O_3) 안정화제를 첨가한 정방정상 지르코니아 다결정체(3Y-TZP)는 높은 굴곡강도, 높은 파괴인성, 높은 굴절률 및 광 투과성을 나타내기 때문에 기계구조용 부품뿐만 아니라 광학적, 생물학적 물성이 우수하여 치과용 임플란트 소재로 활용하고 있다. 이러한 물성 때문에 고관절, 임플란트 상부 및 하부 구조물, 크라운 및 브릿지 등 정형외과와 치과분야에서도 광범위하게 사용되고 있으며, 기타 고온 소성용 기관이나 단열재, 내화물 부품에도 사용된다.

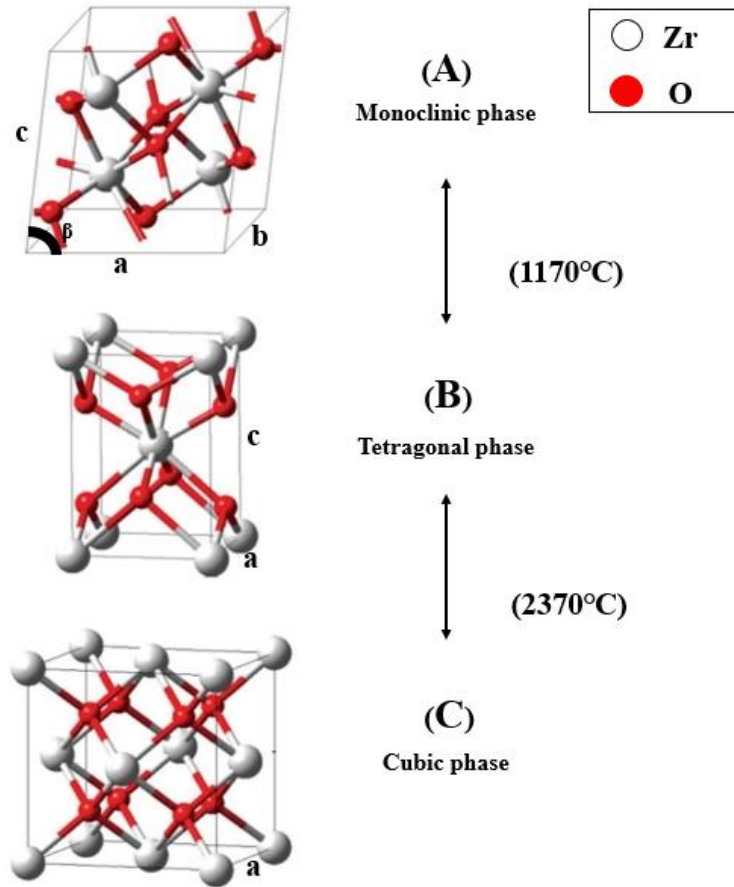


Fig. 1. Crystal structure of zirconia.[28]

2. 임플란트용 지르코니아의 물성 요건

지르코니아는 기계적 강도와 내마모성, 생체 적합성 등이 우수하여 치주대, 크라운, 지지대 등 치과용 임플란트 및 정형외과용 임플란트 재료로 널리 사용되고 있다. 임플란트용 소재로는 지르코니아 중 기계적 물성과 광학적 물성이 우수한 정방정상 구조의 3Y-TZP계 세라믹스가 주로 사용되며, 고밀도 소결체 형태로 제작하여 사용하고 있다. 최근에는 지르코니아의 심미성 때문에 그간 치과용 임플란트 소재로 가장 많이 사용되어 온 티타늄계 소재를 대체하고 있다.

대부분의 치과용 임플란트 재료에는 가공성이 우수한 티타늄계 소재가 주로 사용되어 왔는데, 티타늄계 임플란트는 잇몸과 크라운에서 검게 비치게 되는 단점이 나타나고, 플라크(plaque) 형성이 잘되는 문제점이 있었다. 반면에 지르코니아는 투광성을 보유한 백색을 띠어 크라운 등 치과 재료에 적용할 경우, 자연치에 가까운 색조 재현이 가능한 심미적 장점을 가지고 있다. 아울러 박테리아 플라크(plaque)에 대한 친화성이 낮고, Fe_2O_3 , Pr_6O_{11} , Er_2O_3 등과 같은 금속산화물을 첨가할 경우 다양한 색조를 만드는 것이 가능하다. 또한 Fe^{3+} , Er^{3+} , Mn^{2+} , $\text{Co}^{2,3+}$ 및 Tb^{3+} 등과 같은 금속이온을 초산 수용액과 혼합하여 착색용액을 제조한 후 침지시키는 방법을 사용하면 자연치와 유사한 색상을 재현할 수 있다. 일반적으로 높은 투광도 지르코니아는 전치부에 그리고 낮은 투광도 지르코니아는 후치부에 사용한다.[29,30]

200~300 °C의 저온에서 열처리한 정방정상 지르코니아에서는 단사정상으로의 상전이가 자발적으로 일어나고, 이로 인하여 미세균열이 발생하여 기계적 성질이 크게 저하되는데, 이를 저온열화현상(Low Temperature Degradation)이라 한다. 이러한 현상은 습도가 높은 분위기에서 잘 일어나며, 안정화제 함량이 적은 정방정상 소결체에서 급속하게 진행된다. 저온 열화 현상을 억제하려면 안정화제 함량을 높이거나 입자크기가 작으면서도 치밀한 소결체를 제조해야만 한다. 따라서 치과용 임플란트로 활용하기 위해서는 정방정 지르코니아의 입자크기를 0.3 μm 이하로 제어하여야 하며, 99.2 % 이상의 고밀도를 갖도록 소결체를 만들어야만 한다.

제 2 절. 인산칼슘계 세라믹스

인산칼슘계 화합물은 뼈의 무기성분과 유사하고 화학적 안정성이 우수하여 경조직 분야의 뼈 이식 대체 재료로 사용되고 있다. 임플란트 소재로 사용할 경우, 생체 적합성이 우수하고 세균에 대한 저항성이 높으며, pH 및 용매 조건 변화에도 내식성을 가지고 있다. 인산칼슘계 화합물은 온도, 물의 분압 및 불순물의 조건에 따라 결합 형태와 상이 다르게 존재한다. HA, β -TCP, α -TCP, TTCP 등 인산칼슘 화합물은 현재 의료 산업에서 인공 뼈, 두개골 등 다양한 형태로 상용화되고 있다.[31,32]

인산칼슘계 세라믹스는 복잡한 응력 상태에서 기계적 강도가 약하여 하중지지용으로는 사용은 제한된다. 이에 따라 골 결손 부위를 복원시켜 주는 골수복제와 생체 적합성을 높이기 위한 표면 개질용 코팅재료로 사용된다. 인산칼슘계 세라믹스는 Ca/P 비율, 결정상 및 함유된 이온의 종류에 따라 분류된다. Ca/P 비가 높을수록 용해도가 낮아지는데, Ca/P 비가 1.0인 DCPA, DCPD는 물에 잘 용해되는 특성을 갖고 있는 반면에, Ca/P가 1.33~2.00인 OCP, α -TCP, β -TCP, HA, TTCP는 부분적으로 물에 용해된다. 인산칼슘계 세라믹스는 화합물 형태나 입자크기, 결정상에 따라 용해도가 변화하는데, Fig. 2 와 Table 1에 인산칼슘계 세라믹스의 종류 및 용해도를 나타내었다.

인산칼슘계 세라믹스 중에서 높은 생체 적합성 및 생체활성을 나타내는 하이드록시아파타이트($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)는 인체 뼈를 구성하는 주성분이다. 기본구조는 육방정계 P6₃/m에 속하는 결정 화합물이고, 비교적 고온 상태에서도 OH기를 가지고 있는 대표적인 물질이며, 그 형태는 Fig. 3과 같다. 이에 따라 하이드록시아파타이트는 생체활성이 뛰어날 뿐만 아니라 무독성 및 비염증성을 나타내므로 생체 적합성이 요구되는 인공 치아, 인공 뼈, 인공 관절 등의 바이오세라믹스로 사용하고 있다. 또한 금속 임플란트 (티타늄, 티타늄 합금 및 스테인리스 강)의 표면 위에 HA를 코팅하여 기계적 강도가 높은 금속에 생체 적합성과 골 결합력을 향상시키기 위한 코팅재료로도 활용되고 있다.

Table 1. Kinds of calcium phosphate ceramic and their Ca/P ratios and solubility. [33]

Compound	Chemical formula	Ca/P ratio	Density (g/cm ³)	Solubility (Ksp)
Dicalcium phosphate anhydrous (DCPA)	CaHPO ₄	1.00	2.93	10 ^{-6.90}
Dicalcium phosphate dihydrate (DCPD)	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	1.00	2.31	10 ^{-6.59}
Octacalcium phosphate (OCP)	Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ ·5H ₂ O	1.33	2.61	10 ^{-96.6}
α-Tricalcium phosphate (α-TCP)	α-Ca ₃ (PO ₄) ₂	1.50	2.86	10 ^{-25.5}
β-Tricalcium phosphate (β-TCP)	β-Ca ₃ (PO ₄) ₂	1.50	3.07	10 ^{-28.9}
Tetracalcium phosphate (TTCP)	Ca ₄ (PO ₄) ₂ O	2.00	3.05	10 ⁻³⁸
Hydroxyapatite (HA)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	1.67	3.16	10 ^{-116.8}

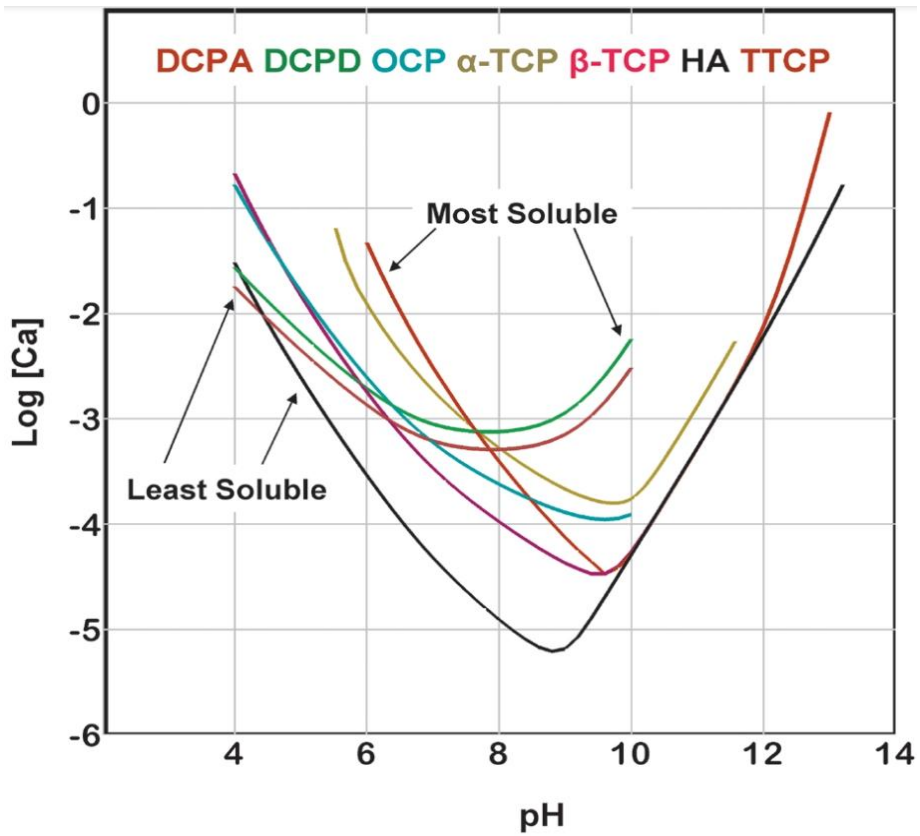


Fig. 2. Solubility of calcium phosphate ceramics.[33]

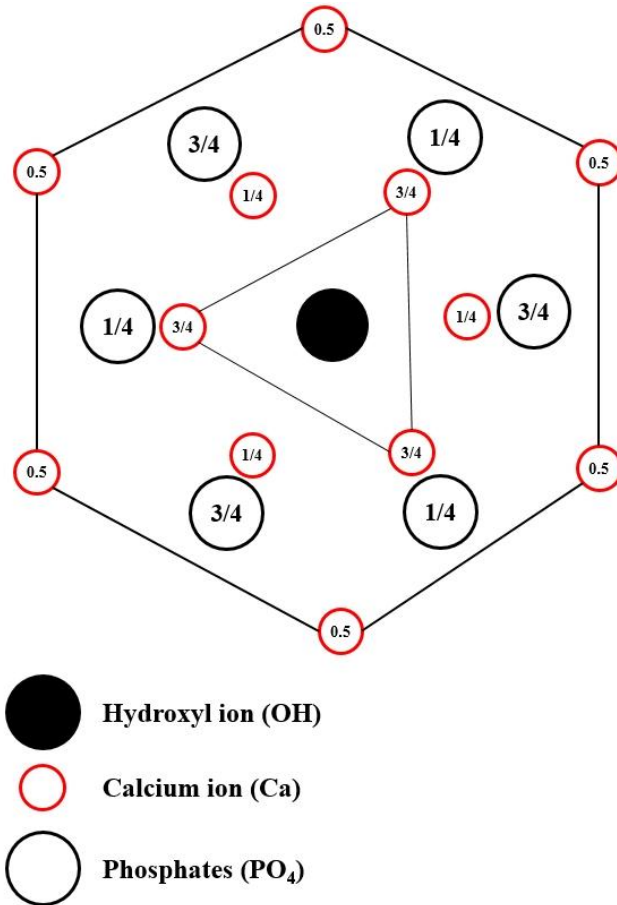


Fig. 3. Crystal structure of hydroxyapatite.[34]

제 3 절. 치과용 지르코니아 임플란트 제조방법

치과용 지르코니아 임플란트는 현재 원 피스(one piece) 또는 두 피스(two piece) 형태로 제작되는데, 대부분의 치과용 지르코니아 임플란트는 구강 내 스캐너의 재현성을 이용하여 CAD/CAM 선반가공으로 만들어진다. CAD/CAM 선반가공을 위해선 우선 다공성의 지르코니아 블록을 제작하여야 하는데, 지르코니아 분말을 가압성형한 후, 정수압 성형을 통하여 고밀도화 및 균질화 과정을 거쳐 지르코니아 블록 성형체를 제작한다. 블록 성형체는 강도가 약하기 때문에 가공 시 블록이 깨지는 것을 방지하기 위하여 약 950 ℃로 예비 열처리를 진행하여 강도 및 인성이 증가된 다공체 블록을 만든다. 컴퓨터 프로그램을 이용, 3차원으로 스캔하여 환자 맞춤형 임플란트를 디자인 한 후, 다공성 지르코니아 블록을 선반으로 정밀하게 절삭 및 연삭하여 원하는 형상으로 가공을 진행하게 된다. 최종적으로는 고온소결을 통하여 고밀도 치과용 지르코니아 임플란트로 완성하게 된다. CAD/CAM 가공을 이용한 임플란트 제조는 환자에 적합한 임플란트를 빠르게 제작하여 생산성 및 효율성을 증가시킬 뿐만 아니라 두께 및 외형을 원하는 형태로 제작할 수 있는 장점을 가지고 있다.

그러나 CAD/CAM 선반가공은 가공 시 과도한 재료의 소모량과 사용되는 장비가 고가이며, 임플란트 표면에 미세균열 및 결함이 발생하여 임플란트의 신뢰성이 낮아지는 단점이 있다. Fig. 4에 기계 가공으로 제조된 지르코니아 임플란트 표면의 미세균열을 나타내었다. CAD/CAM 선반가공 시 임플란트의 또 다른 문제점으로 낮은 표면 거칠기를 들 수 있는데, 가공 시 파단 방지를 위하여 고 정밀도로 가공한 후 고온 소결하기 때문에 표면이 매끄럽게 제작된다. 낮은 표면 거칠기의 임플란트는 인체 매식 후 골 유착성이 떨어지게 하여, 결과적으로 임플란트와 잇몸 간의 골 결합력 및 세포 부착력을 떨어뜨리는 원인을 제공하게 된다.

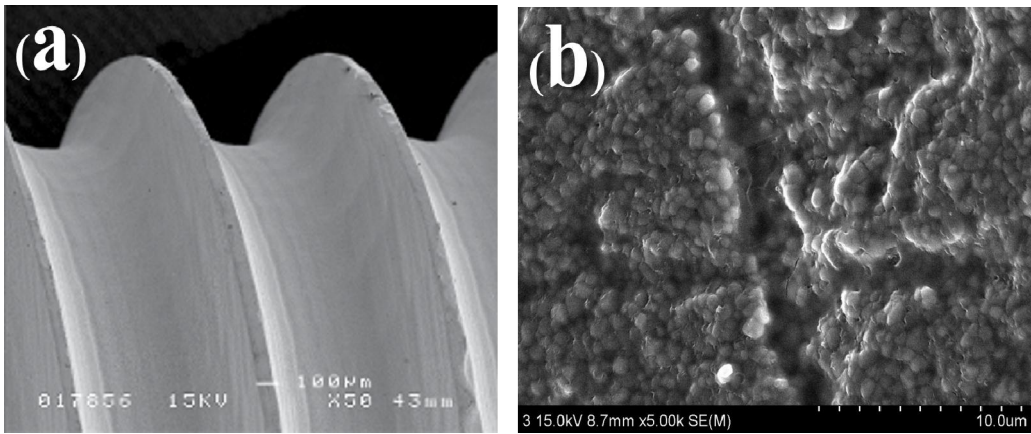


Fig. 4. Dental zirconia implant fabricated by CAD/CAM process; (a) zirconia implant (b) micro-crack on sintered specimen.[35]

제 4 절. 주입성형 및 활용

주입성형(Slip casting)은 유동성의 세라믹 슬러리를 석고 몰드에 주입하여 습식 성형방법이다. 석고 내 미세기공의 모세관력에 의해 슬러리를 빨아들일 때 수분은 석고 몰드 내로 흡수되고, 세라믹 입자는 몰드 벽에 집적되어 착육층을 형성한다. 석고 몰드 내 빈 공간이 모두 채워지거나 착육시간 제어에 의하여 착육층 두께를 조절하면서 성형체를 제작한다. 일정 시간 건조 후, 착육층을 석고 몰드로부터 분리하는데, 성형체의 밀도가 낮고 시간이 오래 걸리는 단점을 가지고 있다. Fig. 5에 일반적인 주입성형 공정도를 표시하였다. 성형 시 표면 결함을 최소한으로 줄이고, 복잡한 형태의 성형체를 제작하는데 유리하며, 비교적 간단하고 특별한 장비가 필요 없어 제조비용이 낮은 장점이 있다.

우수한 성형체를 제작하기 위해서는 분말과 용매를 혼합한 착육층의 밀도가 높은 최적의 슬러리를 만들고, 이를 석고 몰드에 골고루 주입해야만 한다. 또한 주입성형에 사용되는 슬러리 조성, 점도, 온도, 성형 시간에 따라 성형체 물성이 변하기 때문에 이러한 공정요소의 엄격한 제어가 요구된다. 주입성형에 필요한 최적의 슬러리는 고체함량이 높으면서도 점도를 낮게 제어하여 적절한 유동성을 갖춘 슬러리이며, 이 외에도 분산성이 좋아 장시간 균질성이 유지하여야만 한다. 슬러리의 유동성이 떨어지게 되면 석고 몰드 내의 세밀한 부분까지 유입이 어려우며, 건조과정에서 균열이 발생하게 된다. 반대로 슬러리 유동성이 과하게 높으면 착육공정에서 슬러리 내의 조대입자가 침강해서 불균일하게 제조되거나 건조 시간이 오래 걸리는 문제점이 발생하게 된다. 주입성형 방법은 예전부터 도자기 제조 등에 많이 사용되었는데, Fig. 6에 나타낸 바와 같이 복잡한 형태의 생체세라믹스 제조에도 활용하고 있다. CAD/CAM 공정에 비해 결함이 적은 올세라믹 임플란트 제조나 고관절 골두 제작 분야에서도 활용되고 있다.[35]

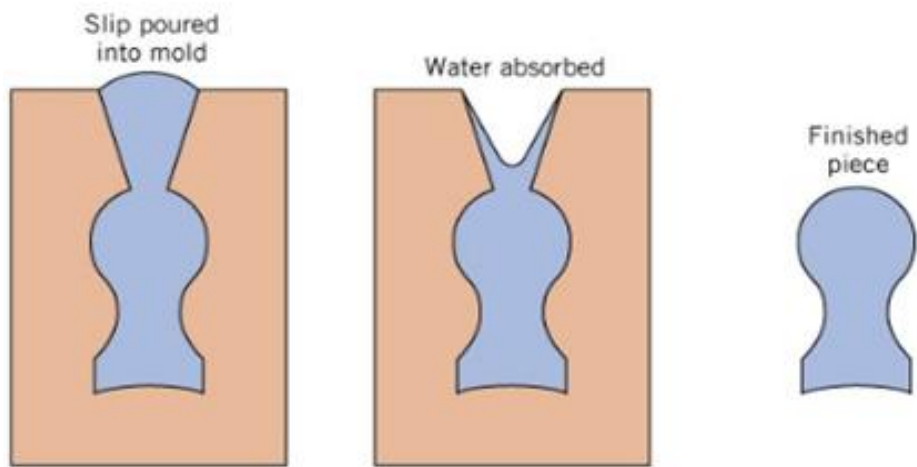


Fig. 5. Schematic diagrams for the fabrication of ceramic component by slip casting.[36]

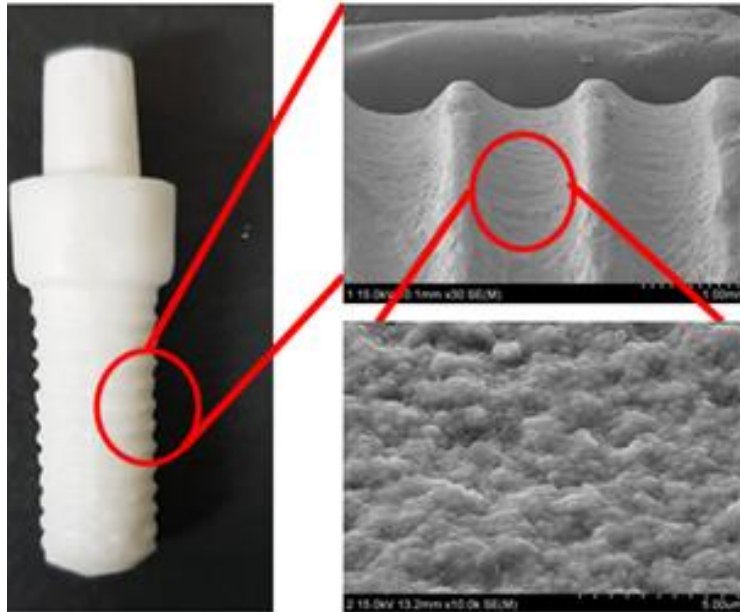


Fig. 6. Zirconia implant fabricated from slip-casting and post-sintering at 1450 °C for 2 hours.[35]

제 5 절. 표면 개질에 의한 생체활성 향상

소실된 치아를 대체하기 위한 임플란트 보철 기술은 높은 강도와 낮은 부작용으로 인하여 지금까지 티타늄계 생체소재가 주로 쓰여 왔다. 그러나 심미성이 낮아 내부의 금속 부분이 검게 비쳐 자연치와 유사한 치아 색상을 발현할 수 없기 때문에 이것이 가능한 지르코니아 소재로 점차 대체되고 있다. 임플란트용 지르코니아 소재는 부식이 없으며, 염증 및 알러지 반응이 억제되어 생체 적합성이 우수하다. 그러나 기계적 강도와 인성은 크지만 뼈조직과 직접적인 결합을 하지 않는 생체 불활성 소재여서 인체 내 장기간 사용 안정성에 대한 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점들을 보완하기 위해 지르코니아 표면에 대한 생체활성 코팅 연구가 많이 진행되고 있는데, 지르코니아의 표면 거칠기를 향상시키는 표면 개질 방법과 하이드록시아파타이트 같은 생체활성 물질을 표면 코팅하는 방법이 널리 사용되고 있다. 물리화학적 성질과 소결 특성이 다른 지르코니아와 하이드록시아파타이트를 계면 결합 없이 코팅시키려면 고도의 코팅기술을 필요로 한다.

지르코니아 임플란트의 표면 개질 방법으로는 슬러리 코팅, 졸-겔 코팅, 용사코팅 및 상온분사코팅이 주로 사용되는데, 고온 용사코팅의 경우 융점이 높은 세라믹 기관에는 유리하지만 상분해가 일어나 조성 제어가 어렵고 코팅의 균일성과 재현성이 크게 저하하는 단점이 있다. 반면에 슬러리 코팅 및 졸-겔 코팅은 조성 제어가 용이하며, 다공성 세라믹 기관 소재를 사용할 경우 기공 내부로의 용이한 슬러리 침투에 의해 결합력을 향상시킬 수 있다. 코팅 공정 후, 최종 소결하여 특성이 다른 지르코니아와 하이드록시아파타이트를 접합시켜 우수한 코팅층을 얻는 장점이 있다.[37] 표면 거칠기 향상 및 생체활성 향상에 유용한 표면 개질 방법으로는 복잡 형상 제품에 대한 균질한 코팅과 두꺼운 코팅층 형성에 유리한 슬러리 코팅법이 사용되고 있다.

제 3 장. 3Y-TZP 분말특성 및 고체함량이 주입성형 지르코니아의 소결물성에 미치는 영향

제 1 절. 서론

지르코니아 기반 세라믹스는 우수한 기계적 특성 및 생체 적합성에 의해 임플란트 재료로 널리 사용되고 있다. 현재 지르코니아계 임플란트는 CAD/CAM 가공을 통한 성형방법으로 제작되고 있는데, CAD/CAM 가공 시 임플란트 표면에 미세균열 및 가공 결함이 발생한다. 이러한 결함들은 임플란트 강도나 인성을 떨어뜨리며, 체내 이식 후에는 장기적인 안정성 및 신뢰성을 저하시키게 된다. 따라서 임플란트 제작 시 미세균열이나 표면 결함을 최소화시키는 다른 성형공정이 요구되고 있다.

지르코니아 세라믹스 성형 공정 중에서 주입성형은 복잡한 모양의 성형에 적합하면서도 단순한 공정 과정을 거치기 때문에 가격이 저렴한 장점을 가지고 있다. 또한 성형이 기계적인 응력으로 진행되기 보다는 모세관력에 의한 분말들의 집적으로 이루어지기 때문에 표면에 균열이 발생할 확률이 작다. 주입성형 공정을 최적화하기 위해서는 우수한 슬러리 제조가 매우 중요하다. 일반적으로 주입성형은 제조된 슬러리를 석고 몰드 내에 주입하며 진행되는데, 석고 몰드 내 모세관에 의해 수분이 흡수되고, 동시에 석고 표면에 기공보다 큰 세라믹 입자가 점차 적층되면서 성형체를 만들게 된다. 최적의 슬러리 조건으로는 높은 고체함량이며서도 낮은 점도를 갖게 하는 것인데, 이러한 슬러리는 유동성이 우수하여 균질한 성형체 제작을 가능하게 한다. 슬러리 제조 시 점도를 낮추기 위해서는 보통 해고제 또는 분산제를 첨가하는데, 제타 전위 최대화 범위에서 수계 또는 비 수계 분산제를 다양한 방법으로 첨가하면서 점도를 적절히 맞추게 된다.

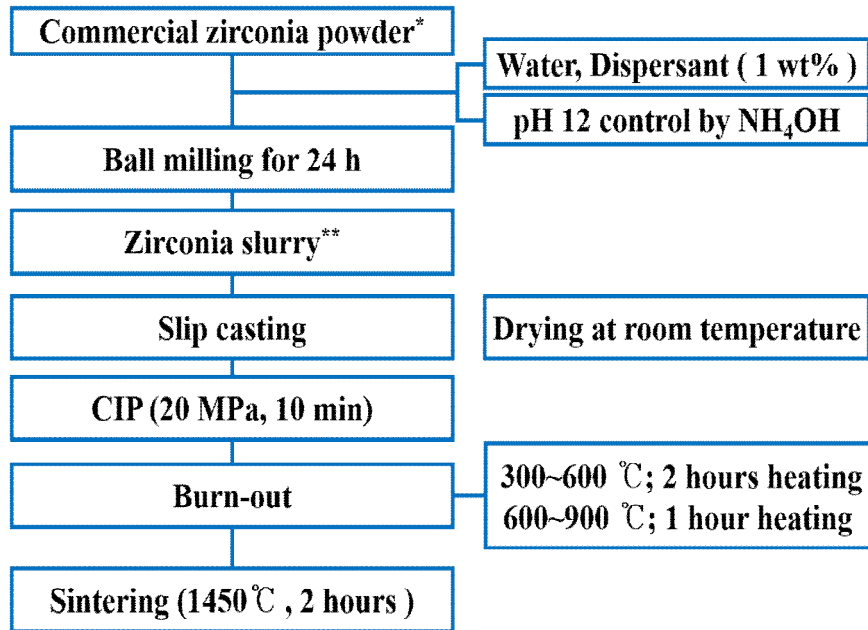
본 실험에서는 나노크기의 입자크기를 가진 세 가지 종류의 상업용 3Y-TZP 분말을 출발원료로 사용하였으며, 예비실험을 통해 얻은 결과를 토대로 3Y-TZP 슬러리를 제조하였다. 성형 및 소결 특성에 대한 미세구조 변화 및 기계적 강도를 분석하고, 분말 특성 및 고체함량이 소결 물성에 미치는 영향을 고찰하였다. 이를 토대로 주입성형을 이용, 임플란트용 고밀도 지르코니아 시편을 제작하고자 하였다.

제 2 절. 실험방법

분말 특성 (입자크기, 비표면적, 상 조성 및 응집 크기)이 다른 세 가지 종류의 상업용 3Y-TZP (Tosoh, Japan) 분말을 사용하여 슬러리를 제조한 후, 주입성형을 이용하여 고밀도 지르코니아 시편을 제작하였다. 예비 실험을 통하여 얻은 슬러리 제조 조건(분산제(Darvan C), 1 wt%, pH 12)으로 유동성과 분산성이 우수한 지르코니아 슬러리를 제조하였다. 또한 슬러리 점도 및 시편의 밀도에 가장 큰 영향을 줄 것으로 판단되는 고체함량을 60, 65, 70 wt%로 변화시켜, 고체함량이 최종 시편의 미세구조에 미치는 영향을 고찰하였다.

주입성형용 슬러리는 나노크기 3Y-TZP 분말, 증류수 및 분산제를 지르코니아 분 300g 과 혼합한 후 약 24시간 동안 밀링하여 제조하였다. 고체함량을 달리한 슬러리를 석고몰드에 부어 각각 주입성형한 후, 24시간 동안 상온에서 건조하여 단단한 성형체를 제작하였다. 지르코니아 성형시편의 고밀도화를 위하여 정수압 성형기(Cold Isostatic Pressing, CIP)를 이용, 20 MPa에서 10분 동안 치밀화를 진행하였으며, 이 후 1450 °C에서 2 시간 동안 소결하여 임플란트 고밀도 시편을 최종적으로 완성하였다.

지르코니아 시편의 성형체 및 소결체의 상분석은 X-선 회절분석기(X-ray Diffraction Spectroscopy, XRD)를 이용하였으며, 분말 특성, 연마 표면과 단면의 미세구조 분석은 주사 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 사용하였다. 주입성형으로 제조된 소결체의 겉보기 밀도, 기계적 강도를 아르키메데스법과 Vickers 경도계를 이용하여 측정하였으며, 고체함량에 따라 임플란트 물성을 비교하여 분석하였다. 전체적인 실험 공정도는 Fig. 7에 나타내었다.



•Three types of commercial 3Y-TZP powders calcined at 600 °C; A, B, C

** Three contents of solid loading; 60, 65, 70 wt%

Fig. 7. Flowchart of experimental procedure for zirconia slurry and slip casting.

제 3 절. 결과 및 고찰

상용화된 파인 세라믹은 보통 분말을 성형한 후, 소결과정을 거쳐 제작된다. 고온 소결에 의한 치밀화 과정을 거치는 세라믹스는 분말합성 과정에서 큰 응집입자 형성과 같은 공정 결함이 발생하거나 성형체 밀도가 불균질할 경우, 소결 특성이 크게 악화될 수 있다. 성형 공정 중 생성된 결함은 소결 중 치밀화 과정에서 소결체 내에 큰 기공 및 균열로 발전할 수 있으며, 결과적으로 최종제품의 기계적, 열적, 광학적 특성을 떨어뜨릴 수 있다. 따라서 등방성 응력에 의한 성형체를 제조하여 균질한 성형밀도를 형성하는 것이 소결체 결함 생성 억제를 위하여 무엇보다도 중요하다.[38-40]

본 실험에서는 세 가지 형태의 상업용 3Y-TZP 분말(A, B, C 분말)을 출발원료로 사용하였는데, 그 물성을 Table 2에 나타내었다. 나노크기의 상업용 3Y-TZP 분말은 제조방법에 따라 다양한 결정 크기(27~36 nm)와 비표면적(10~15.7 m²/g)을 나타내었다. 입성장 억제제로 첨가한 알루미늄의 함량은 분말에 따라 약간의 차이가 보인 반면, 안정화제로 사용된 이트리아 함량은 5.12 wt%에서 9.35 wt%로 큰 차이를 나타내었다.

XRD 분석을 통하여 분석한 세 가지 3Y-TZP 분말에 대한 상 조성을 Fig. 8에 각각 나타내었다. Fig. 8 (a)는 코팅 후 건조된 시편의 상 분석 결과인데, 5 wt% 정도의 이트리아를 포함한 A 및 B 분말에서는 미량의 단사정상이 정방정상 안에 포함되어 있었다. 반면에 이트리아 함량이 많은 C 분말은 정방정상 및 입방정상이 혼재하는 것으로 분석되었다. Fig. 8 (b)는 최종 소결된 시편을 상분석한 결과인데, A, B 분말로 제작된 소결시편의 경우, 분말과 달리 모두 정방정상을 나타내었다. 그러나 C 분말의 경우, 이트리아를 함유량이 많고 분석된 피크 형태로 미루어 정방정상 외에도 입방정상이 다량 함유된 것으로 판단되었다.

상용 3Y-TZP 분말에 대한 응집 입자크기 분포를 분석한 후, 그 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 분말의 종류에 따라 응집 입자크기와 양이 달리 나타났는데, 1차 응집 입자크기는 162~347 nm로 그 양은 80~96 %를 차지하였으며, 반면에 2차 응집 입자크기는 1.6~5.9 μm를 가지면서 그 양은 4~20 %로 나타났다. 입자크기가 가장 큰 C 분말에서 응집이 비교적 많이 이루어지고, 응집 입자크기도 가장 큰 것으로 관찰되었다.

주입성형으로 제조된 성형체의 물성은 고체함량, 슬러리 특성 및 주입성형 공정에 따라 다르게 나타났다. 고체함량, 분산제 함량 및 pH 제어와 같은 원료 및 공정 요인이 슬러리 점도 및 이에 따른 슬러리 유동성에 영향을 미치게 되는데, 보통 슬러리 점

도는 고체 함량, 분산제 양 및 pH를 변화시켜 최적 조건으로 제어할 수 있다. 본 연구에서는 예비 실험을 통하여 pH 12 및 1 wt% 분산제를 지르코니아 슬러리 제조에 대한 최적 조건으로 판단하였고, 고체 함량은 60~70 wt%로 변화시키면서 실험을 진행하였다. 슬러리 제조 후 고체함량에 따른 점도 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 3Y-TZP 분말로 제조된 슬러리 점도는 고체함량이 높을수록 증가하지만, 입자크기, 비표면적 및 분말 유형에 따라 점도가 다르게 증가하였다. 분말 A로 제조된 슬러리의 경우, 높은 비표면적을 가진 작은 결정으로 인하여 모든 고체함량에서 높은 점도(90~750 cP)를 나타내었다. 반면에 B 분말과 C 분말로 제조된 슬러리에서는 A 분말에 비하여 낮은 점도 (40~100 cP)를 나타내었다. A 분말 슬러리의 경우 70 wt%의 고체함량에서는 750 cP로 급격히 증가하였는데, 이 이상의 고체함량에서는 유동성이 크게 저하되어 주입성형 자체가 불가능하였다. 이에 비하여 60 wt% 및 65 wt% 고체함량으로 제조된 슬러리는 주입성형 시 우수한 유동성을 나타내었다.

Table 2. Powder characterization of three commercial 3Y-TZP powders.[41]

Powder	Specific area (m ² /g)	Crystallite size (nm)	Y ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Phase
A	15.7	27	5.12	0.005	T & M
B	12.5	30	5.35	0.048	T & M
C	10	36	9.35	0.048	T & C

T; Tetragonal, M; Monoclinic, C; Cubic

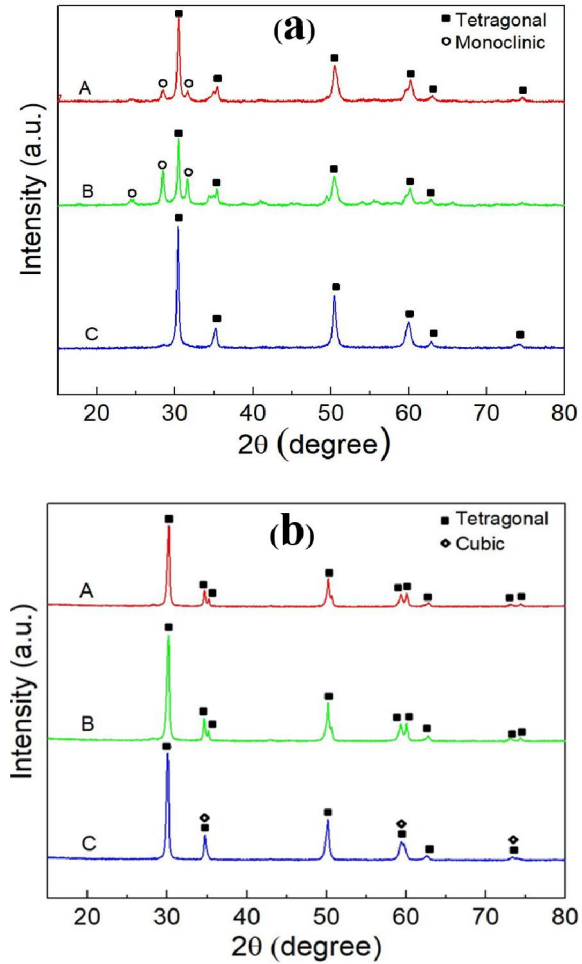


Fig. 8. Phase composition of the three types of commercial 3Y-TZP powders by the XRD analysis; (a) before of sintering, (b) after of sintering.

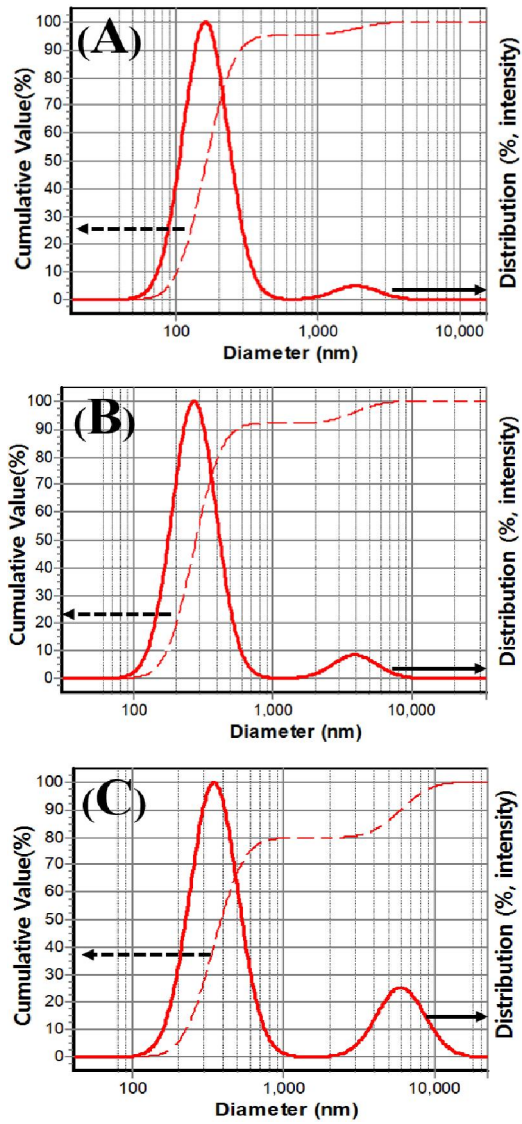


Fig. 9. Agglomeration characterization of three commercial 3Y-TZP powders.

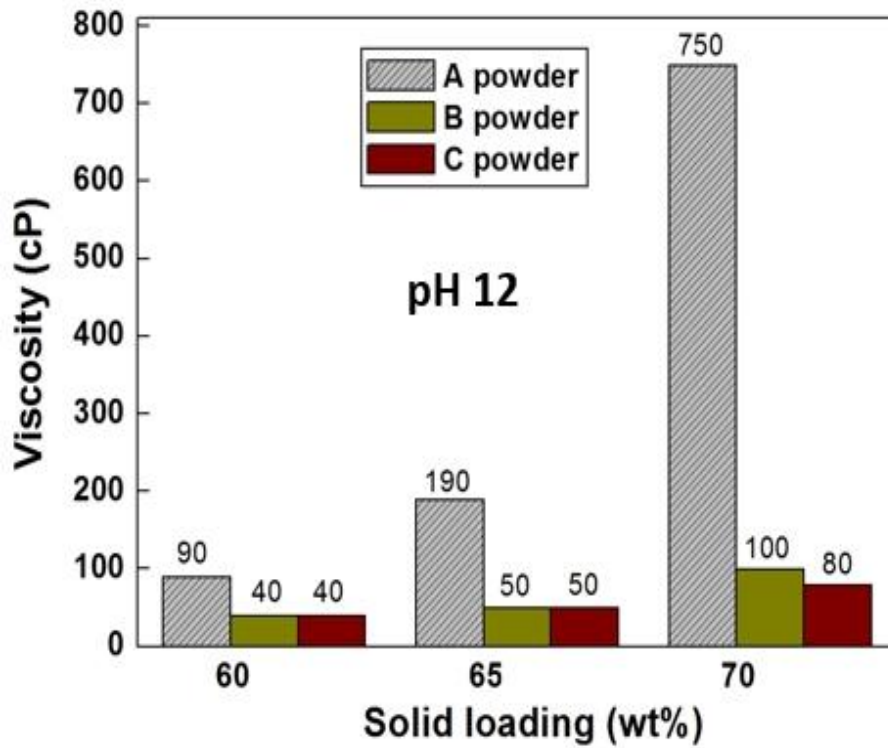


Fig. 10. Variation of slurry viscosity in commercial zirconia powders with powder type and solid loading.

1450 °C에서 2시간 동안 열처리하여 제작된 소결체의 밀도를 고체함량에 따라 Table 3에 나타내었다. 전체적으로 99.2 % 이상의 높은 상대밀도를 나타내었지만 고체함량 및 분말 종류에 따라 조금씩 변화하였다. A 분말로 제조된 소결체의 겉보기 밀도는 고체함량에 따라 6.06~6.08 g/cm³을 나타내었고, B 분말 소결체는 6.05~6.07 g/cm³의 밀도 값을 각각 나타내었다. 그러나 C 분말로 제조된 소결체의 경우, 겉보기 밀도는 저소결성 및 입방정상 혼재 때문에 가장 낮은 값을 나타내었다. 3Y-TZP 분말을 사용하여 치과용 지르코니아 임플란트를 제작할 경우, 6.05 g/cm³ 이상의 소결밀도를 가져야만 임플란트로서의 기계적 물성을 충족하는 것으로 알려져 있다.

소결된 시편의 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰하여 Fig. 11에 나타내었다. A와 B 분말로 제조된 소결체는 균일하면서도 고밀도의 미세구조를 나타냈으며, 고체함량과 관계없이 300~350 nm의 작은 입자로 구성되어 있었다. 이러한 입자크기는 3Y-TZP 세라믹스의 저온 열화 현상을 방지할 수 입자크기로, 임플란트에 적합한 입자크기를 가지고 있다. 그러나 C 분말로 제조된 소결체를 분석한 결과, 600~700 nm의 큰 입자와 이보다 작은 입자의 두 종류가 혼재된 것으로 관찰되었는데, 큰 입자는 입방정상 그리고 작은 입자는 정방정상인 것으로 판단되었다. A 및 B 분말로 제조된 소결시편에서는 표면에 큰 기공이나 균열이 관찰되지 않았다.

기계적 물성을 비교하기 위하여 Vickers 경도기로 경도를 측정하여 Table 4에 나타내었다. 주입성형 후 소결한 모든 시편에서 1300 Hv 이상의 높은 Vickers 경도 값을 나타내었다. 겉보기 밀도의 증가에 따라 경도 값도 증가하는 경향을 나타냈으며, 큰 입방정상 입자가 존재하는 C 분말 소결체가 A, B 분말 소결체보다 높은 경도 값을 나타내었다.[42,43]

Table 3. Sintered density of the 3Y-TZP compacts for powder type and solid loading.

Solid loading (w t %)	6 0 w t %	6 5 w t %	7 0 w t %
A powder	6.05 g/cm ³ (99.2%)	6.06 g/cm ³ (99.3%)	6.07 g/cm ³ (99.5%)
B powder	6.06 g/cm ³ (99.3%)	6.07 g/cm ³ (99.5%)	6.08 g/cm ³ (99.7%)
C powder	6.01 g/cm ³	6.02 g/cm ³	6.03 g/cm ³

Table 4. Mechanical hardness measured by Vickers indentation of the sintered specimens for powder type and solid loading.

Solid loading (w t %)	6 0 w t %	6 5 w t %	7 0 w t %
A powder	1294(±34) Hv	1321(±18) Hv	1353(±35) Hv
B powder	1318(±13) Hv	1339(±23) Hv	1367(±19) Hv
C powder	1411(±15) Hv	1439(±34) Hv	1469(±26) Hv

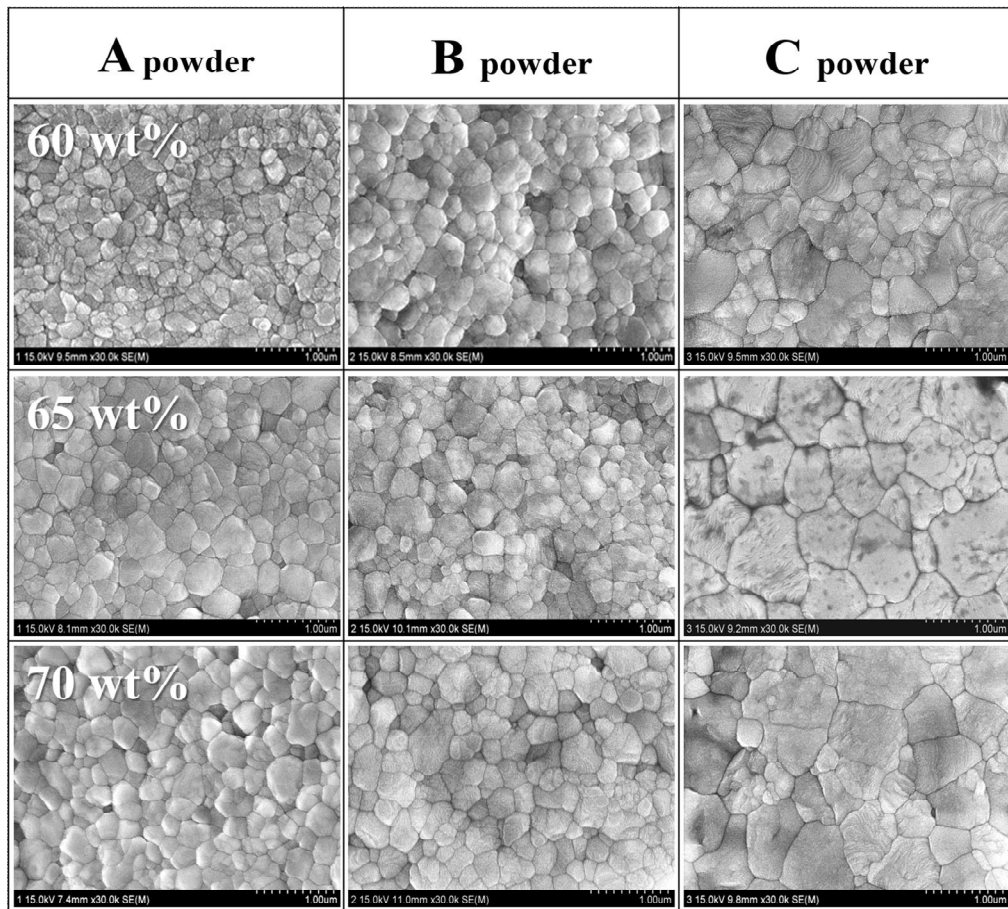


Fig. 11. Surface microstructure of polished surface for powder type and solid loading.

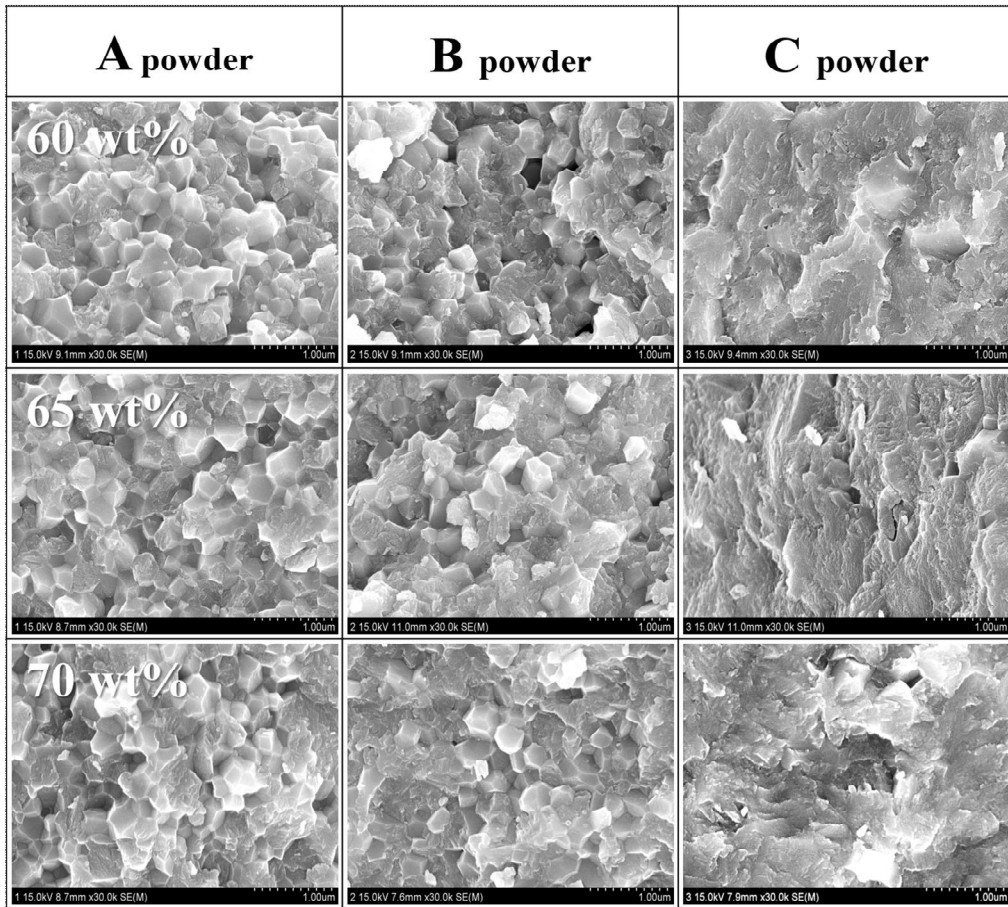


Fig. 12. Fracture surface of sintered zirconia for powder type and solid loading.

제 4 절. 결론

치과용 지르코니아 임플란트 제조를 위하여 주입성형 및 소결 공정을 사용, 지르코니아 시편을 제작한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

임플란트용 지르코니아 세라믹스 시편의 최종 소결 물성은 상용 3Y-TZP 분말 특성에 의존하여 크게 변화하였다. 임플란트의 주요 성질은 소결 밀도, 미세구조 변화, 파괴 형태 및 경도 등에 좌우되는데, 이러한 물성들은 출발 분말의 결정크기, 상조성, 입자형태, 안정화제 함량 및 슬러리 내의 고체함량에 의존하여 변화하였다. 주입성형, CIP 압축 및 고온 소결공정을 통하여 정방정상의 고밀도 지르코니아 시편을 제작하였으며, 이러한 시편은 저온열화 억제가 가능한 작은 정방정상 입자크기로 구성되어 있었다. 결과적으로 주입성형 및 후 소결 공정을 통하여 300 nm 내외의 정방정상 입자크기, 상대밀도는 99.5% 이상, 그리고 1300 Hv 이상의 Vickers 경도를 갖는 지르코니아 소결 시편을 제작하였으며, 이러한 시편은 우수한 미세구조 및 기계적 성질을 갖기 때문에 치과용 임플란트로서의 적용이 가능할 것으로 기대되었다.

제 4 장. 지르코니아 슬러리/스핀 코팅에 의한 3Y-TZP 기판의 표면 거칠기 향상

제 1 절. 서론

생체 불활성 소재로 제작된 정형외과 및 치과용 임플란트는 사람 뼈와의 골 결합 성능이 낮아 이식 후 장시간 사용하는 경우, 이탈하거나 염증을 일으키면서 실패하는 사례가 종종 발생한다. 이에 따라 생체 불활성 임플란트의 경우 표면 개질에 의하여 골 결합성을 높이거나 생체활성 표면으로 변화시켜 뼈와의 화학적 결합을 유도해야만 임플란트 기술에 대한 실패율을 줄일 수 있다. 지르코니아 기반 임플란트의 경우에도 생체 불활성인 표면을 생체활성 표면으로 전환시키는 표면개질 공정이 요구되며, 이를 통한 골 결합 성능을 향상과 실패율 감소를 위한 다양한 연구가 이루어지고 있다.

세라믹 소재의 표면개질은 주로 용사코팅, 졸-겔 코팅 및 슬러리 침적법 등 다양한 방법으로 진행되고 있다. 이 중에서도 슬러리 스핀 코팅은 가격이 저렴하고 공정이 간단하여 다양한 분야에 적용되고 있다. 졸-겔법은 코팅층이 얇아 용해속도가 빠르기 때문에 단기간 사용하는 시편에 적용되며, 반면에 슬러리 코팅은 두꺼우면서 요철이 있는 표면 미세구조를 나타내기 때문에 장기간 효과가 필요한 시편에 주로 사용된다. 이 경우 임플란트 표면에 형성되는 코팅층 두께와 표면 거칠기를 제어하면 생체활성 증진에 따른 골 결합 성능 향상을 기대할 수 있다.

세라믹 용사코팅은 3000 ℃이상의 고온에서 진행되는데, 모든 물질에서 코팅이 용이하고 후막을 얻을 수 있는 장점이 있으나 고온 공정 중 상분해를 수반하는 경우가 많아 조성 제어가 어려운 단점이 있다. 예를 들어 인산칼슘계 세라믹스를 티타늄 임플란트에 플라즈마 코팅할 경우, 코팅층에는 다양한 인산칼슘계 조성이 분포하며, 공정 중 사용한 수용성 염이 혼재하기 때문에 인체 매식 후 부분적인 용해가 급격히 진행되고, 이에 따라 코팅층의 박리가 일어나는 부작용이 초래될 수 있다.

본 연구에서는 코팅에 적합한 지르코니아 슬러리를 제조한 후, 스핀 코터를 이용하여 지르코니아 기판 위에 표면 거칠기가 높은 지르코니아 코팅층 형성하고자 하였다. 비표면적 향상에 대한 입자크기 영향을 고찰하기 위하여 입자크기가 서로 다른 상업용 3Y-TZP 분말을 사용하였으며, 코팅 횟수를 변화시켜 코팅층 두께 제어와 이에 따른

표면 거칠기 향상 효과를 고찰하였다. 이러한 실험을 통하여 표면 거칠기가 높으면서도 치밀한 코팅층을 지르코니아 기판 위에 형성시켜 임플란트용 지르코니아 세라믹의 생체활성과 골 결합 성능을 향상시키고자 하였다. 최종적으로는 실험 과정에서 슬러리 공정 변수(입자 유형, 코팅 횟수)들이 표면 미세구조 및 거칠기에 미치는 영향을 분석하여 최적의 지르코니아 임플란트 제작에 활용하고자 하였다.

제 2 절. 실험방법

두 가지 입자크기의 상용 3Y-TZP 분말을 사용하여 지르코니아 기판의 표면개질에 사용될 코팅용 슬러리를 제조하였다. 분말 특성이 슬러리 및 코팅층에 미치는 영향을 살펴보고자 본 실험 전에 분말의 특성인 입자 형태, 상 조성, 입자 크기 분포를 먼저 분석하였다. 코팅용 지르코니아 슬러리는 앞 3장에서와 같은 방법으로 제조하였다. pH를 12로 제어하였으며, 분산제(Darvan C)는 1 wt%를 첨가하였는데, Fig. 13에 슬러리 제조과정 및 코팅공정을 나타내었다. 공정 순서대로 볼 밀링을 통해 지르코니아 슬러리를 제조하였는데, 슬러리 유동성 및 코팅층 두께를 고려한 예비실험 결과를 적용하여 고체함량은 40 wt%로 고정하였다. 슬러리 코팅에 필요한 다공성 3Y-TZP 기판은 분말 1g을 일축가압 성형한 후, 1100 °C에서 2시간 열처리하여 디스크 형태로 제작하였다.

슬러리 스핀 코팅은 3000 rpm으로 회전하는 다공성 기판 위에 마이크로 피펫으로 슬러리 한 방울을 적하시킨 후 60초 동안 회전시키며 진행하였다. 후막 코팅층을 형성하기 위하여 이미 형성된 코팅층 위에 코팅공정을 반복하였는데, 반복된 코팅 횟수에 따른 코팅층의 두께 및 표면 특성 변화를 관찰하고자 2, 4, 6, 8회로 각각 반복 코팅하면서 코팅층의 두께를 변화시켰다. 코팅이 끝난 모든 시편은 24시간 동안 건조를 행하였으며, 코팅 후 최종 소결은 1500 °C에서 2시간 동안 진행하였다. 코팅층 미세구조 및 표면 거칠기를 포함한 3D 표면형상은 주사 전자 현미경(SEM)과 원자현미경(Atomic Force Microscope, AFM)으로 관찰한 후 분석하였으며, 이를 통하여 분말 유형 및 코팅 횟수가 코팅층 물성에 미치는 영향을 고찰하였다. 3D 이미지의 표면 매개 변수 중 중앙선 평균 표면 거칠기(Roughness average, Ra) 값을 측정하여 표면 거칠기를 계산하였으며, 순수 지르코니아 기판과 표면개질 기판의 특성을 비교하여 평가하였다.

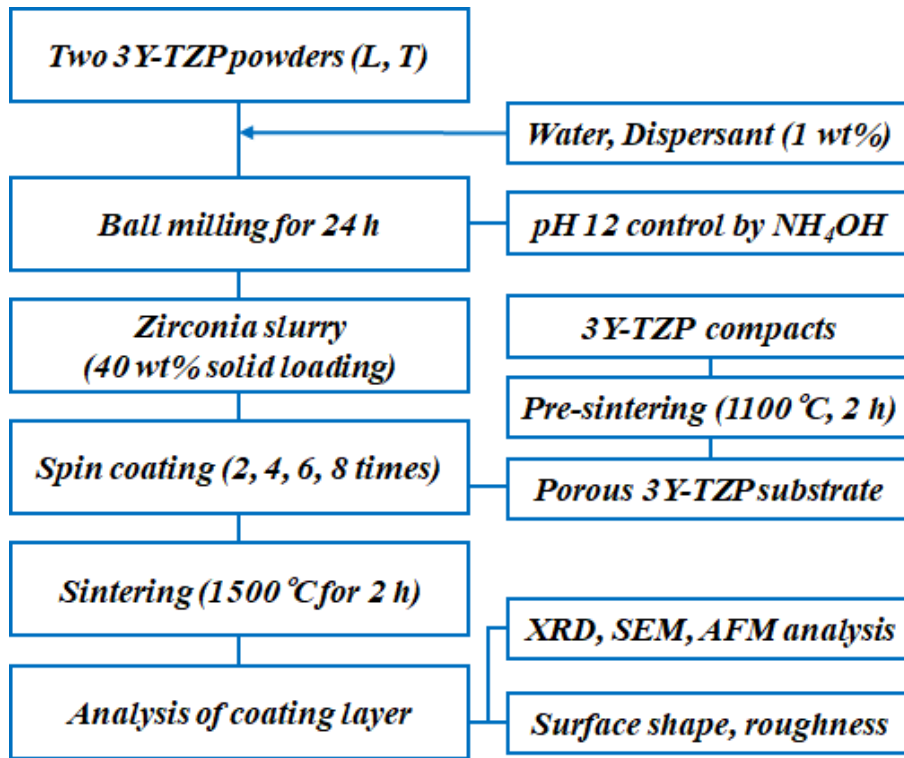


Fig. 13. Schematic flowchart for the experimental procedure.

제 3 절. 결과 및 고찰

두 입자크기의 상용 3Y-TZP 분말을 출발 원료로 슬러리를 제조하였는데, 사용된 분말의 입자크기 분포를 분석하여 Fig. 14에 나타내었다. 입도분석을 통하여 입자들의 미세구조 및 응집 특성을 고찰한 결과, L 분말은 입자크기가 약 100 nm로 크며 응집 입자크기도 큰 것으로 나타났다. 반면에 T 분말은 입자크기가 40 nm으로 작고 응집 입자크기 및 응집력도 작은 것으로 나타났다. 응집 입자크기를 분석한 결과를 Fig. 14 (c)와 (d)에 나타내었는데, L 분말의 경우 1차 응집 입자가 232 nm 크기로 83 %를 차지하였고, 2차 응집 입자는 2.5 μm 크기로 약 17 %를 차지하였다. 반면에 상대적으로 작은 입자크기 분말인 T 분말은 197 nm크기의 1차 응집 입자가 94 %를 구성하였고, 2차 응집 입자는 1.62 μm 크기로 6 %만 차지하였다. 전체적으로 L 분말은 입자크기도 크고 응집이 심한 분말인 반면에, T 분말은 입자크기가 작고 응집이 덜 일어난 분말이었다.

코팅용 슬러리는 3Y-TZP 분말, 증류수 및 분산제를 혼합한 후, 볼 밀 분쇄 공정으로 제조하였는데, 고체함량에 따른 슬러리의 점도를 Fig. 15에 나타내었다. 슬러리 내 고체함량 증가에 따라 분말 종류에 상관없이 슬러리 점도는 점차 증가하였다. 그러나 50 wt% 고체함량 슬러리의 경우, 60 cP의 점도를 가지면서 슬러리 유동성이 급격히 떨어졌으며, 이에 따라 스핀 코팅용 슬러리로는 부적합하였다. 따라서 본 실험에서는 스핀 코팅이 가능한 최대 고체함량을 40 wt%로 설정하였고, 이 후 실험에서는 슬러리 고체함량을 40 wt%로 고정하였다. 고체함량 40 wt%로 제어하여 제조한 L 분말과 T 분말 슬러리는 스핀 코팅이 적합한 점도 범위(약 L; 36 cP, T; 27 cP)를 나타내었다. L 분말 슬러리 점도가 T 분말 점도보다 약간 높은 것으로 나타났는데, 입자크기가 크고 응집이 더 심하여 점도가 높아진 것으로 보인다.

Fig. 16에는 SEM과 AFM으로 관찰한 지르코니아 기판의 미세구조와 표면 입자구조를 각각 나타내었다. 1100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 열처리된 3Y-TZP 기판은 입자크기가 175 nm이며, 겉보기 밀도가 57 %인 다공성 미세구조를 나타내었다. 기판 표면에서의 다공성 구조는 모세관력에 의한 슬러리 흡입 특성을 부여하기 때문에 슬러리 코팅에 적합하였다. AFM으로 관찰한 기판의 3D 이미지를 분석한 결과, 다공성 3Y-TZP 기판은 표면 거칠기인 Ra 값이 0.16 μm 를 나타내었다.

두 종류의 3Y-TZP 분말로 제조된 슬러리로 코팅한 시편의 상조성을 소결 전후로

하여 XRD로 상분석을 한 다음, 그 결과를 Fig. 17에 나타내었다. 소결 전 두 분말의 코팅층에서는 정방정상과 미량의 단사정상이 관찰되었지만 소결 후에는 모든 상조성이 대부분 정방정상으로 분석되었다. L 분말로 제작된 코팅층에서 소량의 단사정상이 나타난 것은 큰 크기의 응집입자가 정방정상 유지를 위한 임계크기 이상으로 성장하여 단사정상으로 상전이를 일으켰기 때문인 것으로 보인다.

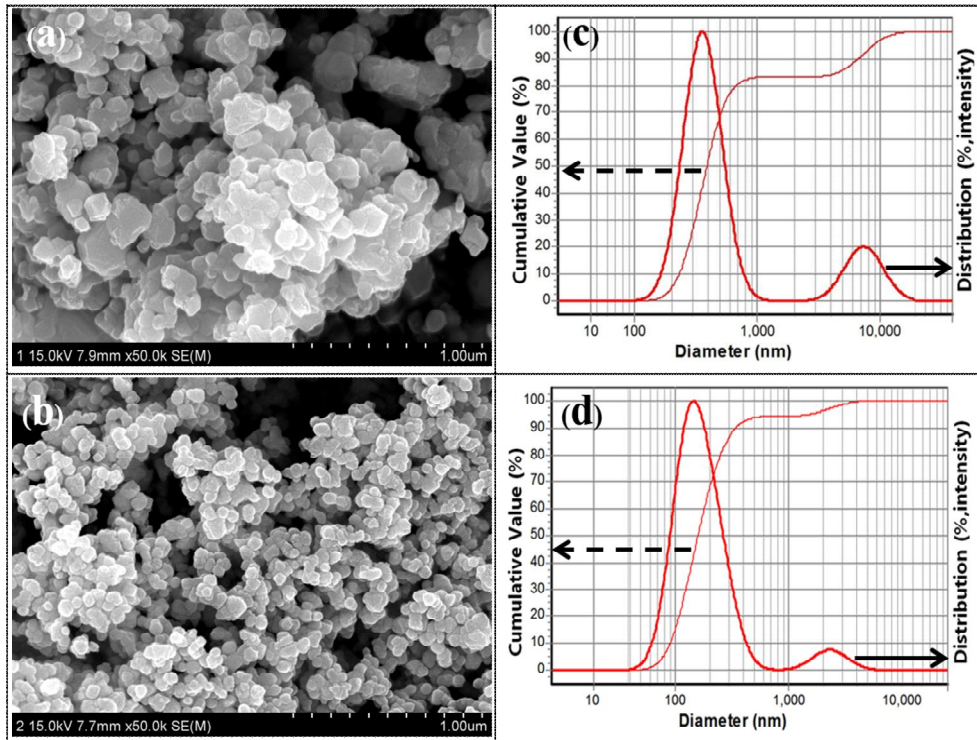


Fig. 14. Particle morphology and particle size distribution of two commercial 3Y-TZP powder; (a),(c) L powder, and (b), (d) T powder.

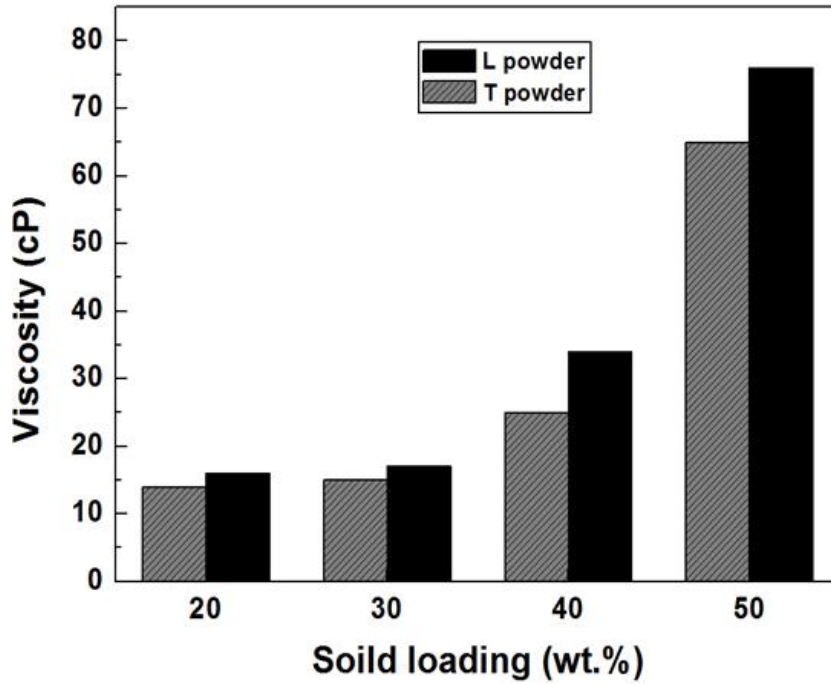


Fig. 15. Viscosity variation with solid loading of two 3Y-TZP powders.

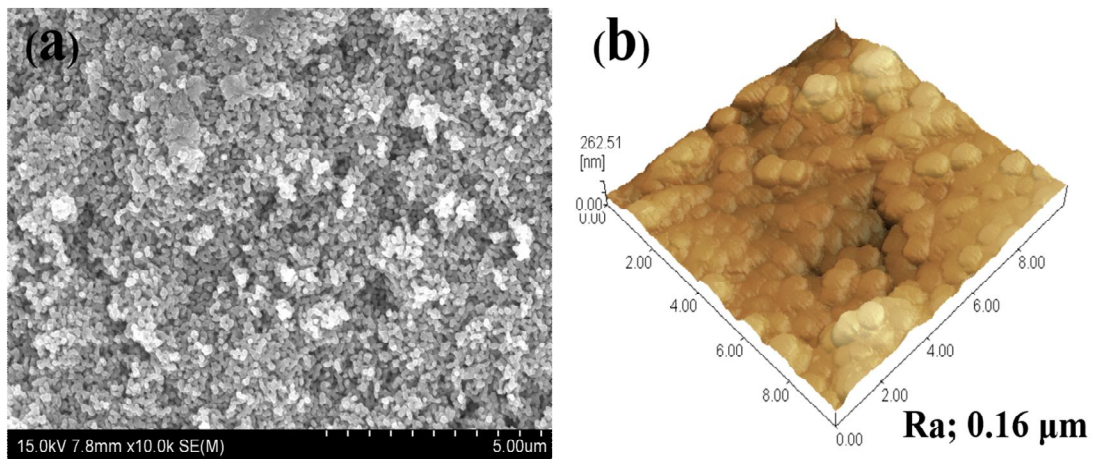


Fig. 16. Characteristics of surface morphology of 3Y-TZP substrate; (a) porous microstructure of 3Y-TZP substrate and (b) surface morphology by AFM observation

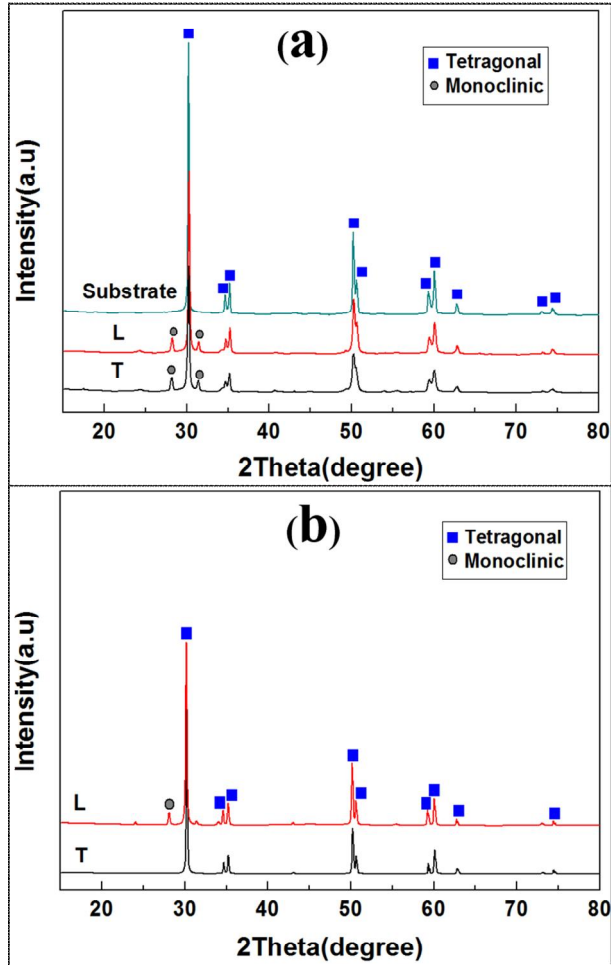


Fig. 17. Phase composition of coated surfaces fabricated from L and T powders; (a) before of sintering (b) after of sintering.

Fig. 18과 19에는 1500 °C에서 2시간 소결한 코팅층의 표면 미세구조를 분말 유형별로 나누어 각각 나타내었다. 3Y-TZP 코팅층 표면은 지르코니아 입자들이 균질하게 분포된 미세구조를 나타내었지만, 분말 종류 및 코팅 횟수에 따라 미세구조적 인자가 변화하였다. L 분말로 코팅된 3Y-TZP 기판의 코팅층에서는 큰 입자의 성장이 뚜렷하고, 코팅 횟수에 관계없이 650 nm의 평균 입자크기를 나타내었다. 반면에 T 분말로 코팅된 제작된 코팅층은 약 300 nm 크기의 작은 입자들이 관찰되었는데, 이는 응집 입자크기가 작으면서 응집이 약하여 소결 시 입성장이 적게 일어났기 때문이었다.

Fig. 20과 21에는 기판 위에 형성된 코팅층의 두께 및 기판과 계면 사이의 미세구조를 분말 종류별로 관찰하여 각각 나타내었다. 코팅층은 분말 종류에 상관없이 치밀하면서도 균질하게 형성되었고 두께도 비교적 일정하였다. 코팅 횟수가 증가하면서 두 분말로 형성된 코팅층의 두께도 증가하였다. L 분말 코팅층의 경우 두께가 코팅횟수에 따라 0.9 μm 에서 2.0 μm 까지 증가하였고, T 분말 코팅층의 경우 0.7 μm 에서 1.7 μm 까지 증가하였다. 코팅층과 계면 간에는 단단한 결합력이 형성되어 기공 같은 결합이나 균열이 관찰되지 않았는데, 다공성 기판을 사용하여 기판과 코팅층 간에 큰 결합력이 형성된 결과로 보인다.

AFM 관찰을 통하여 3D 이미지로 표면 입자형상을 관찰한 결과 (Figs. 22, 23), 표면 형상과 표면 거칠기는 분말 종류 및 코팅 횟수에 크게 의존하였다. 일부 시편에서 기판모양과 비교하여 돌출된 입자들이 관찰되었는데, 이는 기판 표면에 큰 입자가 부착되거나 코팅 초기 대형 응집 입자들이 부분적으로 부착되었기 때문인 것으로 판단되었다. 그러나 코팅 횟수가 증가하면 돌출 입자 주위로 다른 입자들이 모여면서 쌓이게 되므로 큰 입자에 의한 돌출 효과는 사라지는 것으로 관찰되었다. L 분말로 코팅된 시편에서 돌출 입자가 크고 많아 보이는 것은 T 분말보다 입자가 크고 응집이 심하기 때문이며, 돌출 입자의 분포 빈도는 코팅 횟수에 크게 의존하였다. 코팅층 위 표면 돌출 입자는 4회 코팅 기판에서 가장 많은 빈도로 관찰되었고, 2회 또는 8회 코팅 기판에서 적은 빈도로 관찰되었다. 2회 코팅시편의 경우 기판 표면에 부착된 큰 입자들이 상대적으로 적었기 때문이며, 8회 코팅의 경우 코팅 공정이 반복되면서 코팅층 평활도가 증가하였기 때문에 상대적으로 돌출 입자가 부각되지 않은 것으로 보인다. 이에 따라 코팅층의 표면 거칠기는 돌출입자의 빈도수가 가장 많은 4회 코팅 시편에서 가장 큰 것으로 나타났다.

코팅층에서 코팅 횟수와 표면 거칠기와의 상관성을 분석하였는데, 그 결과를 Fig. 24에 나타내었다. 40 wt% 고체함량으로 4회 코팅한 시편에서 분말의 종류와 관계없

이 최대 표면 거칠기를 나타내었다. 또한 L 분말 코팅층의 표면 거칠기가 큰 돌출 입자에 의한 거친 표면 형성으로 인하여 T 분말의 표면 거칠기보다 높게 분석되었다.

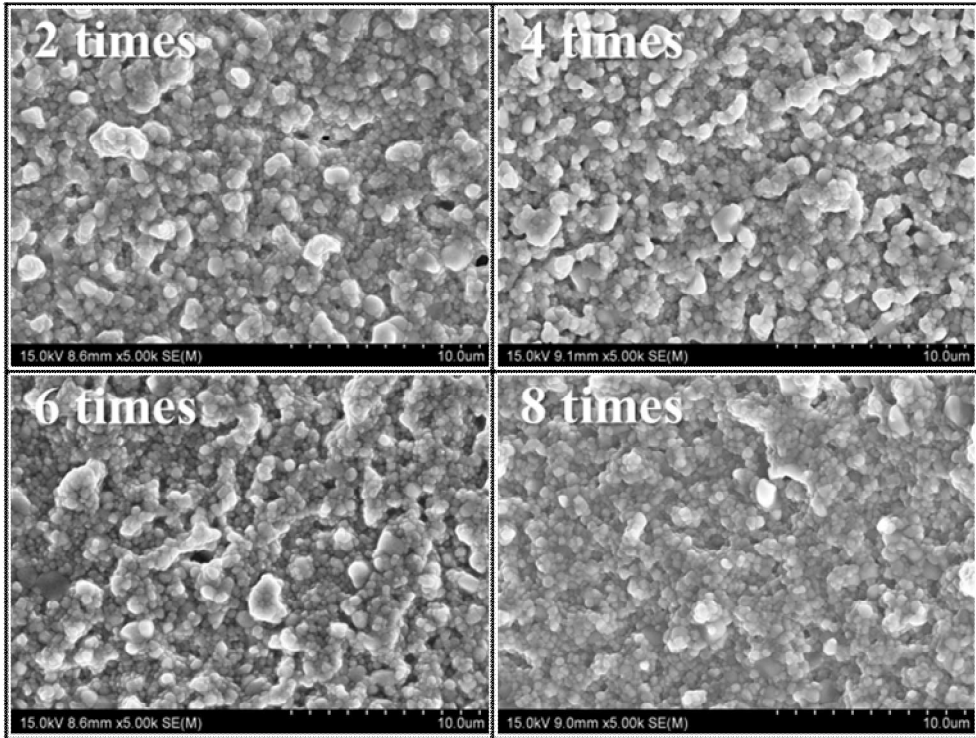


Fig. 18. Surface microstructure of coated layer with coating time fabricated from L powder.

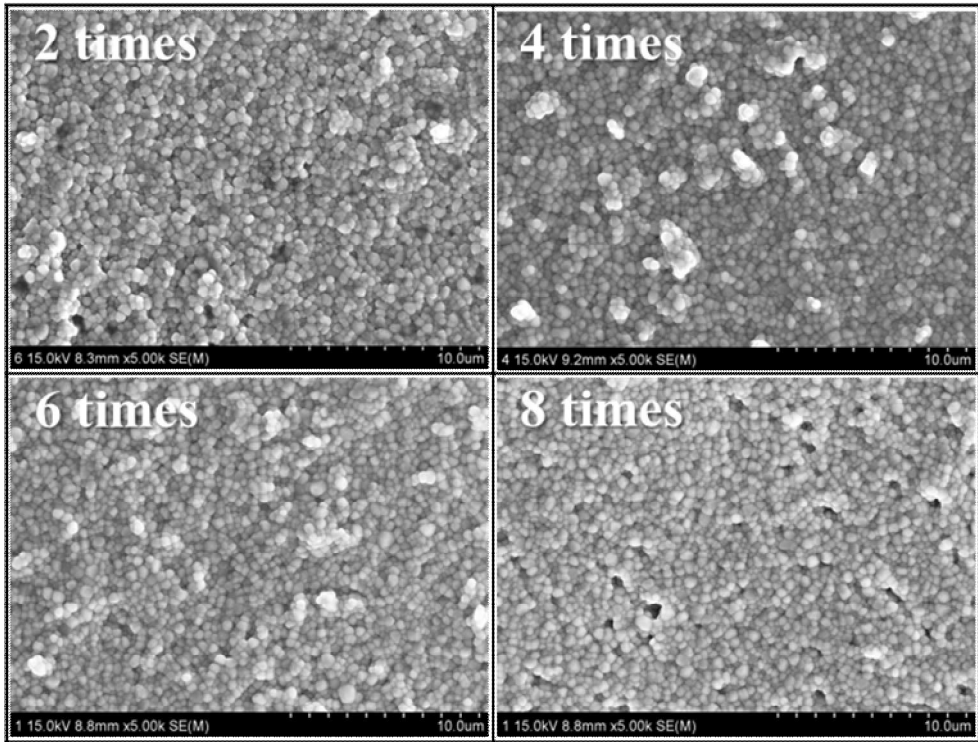


Fig. 19. Surface microstructure of coated layer with coating time fabricated from T powder.

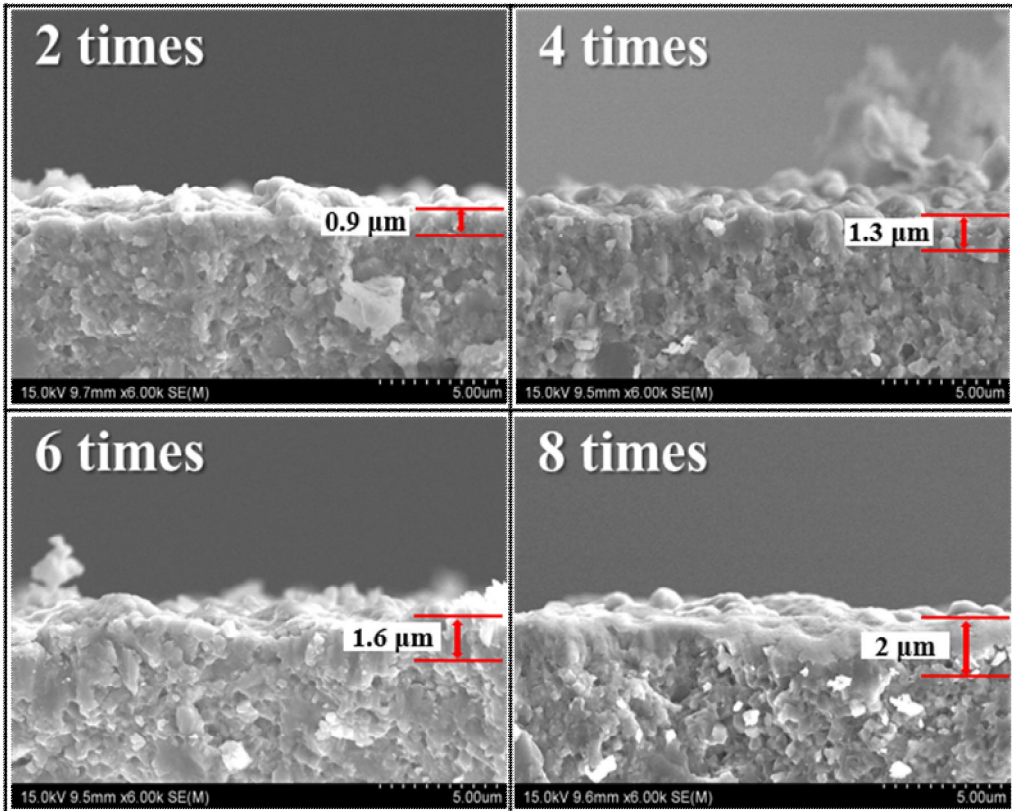


Fig. 20. Interface microstructure of coated layer with coating time fabricated from L powder.

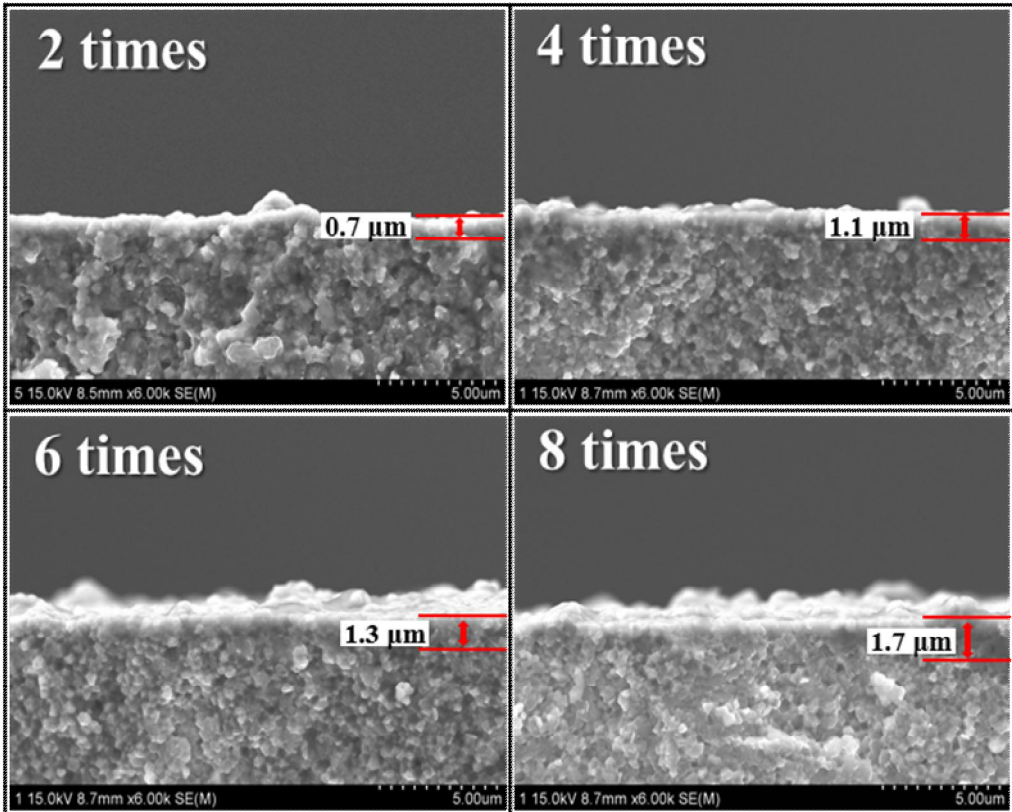


Fig. 21. Interface microstructure of coated layer with coating time fabricated from T powder.

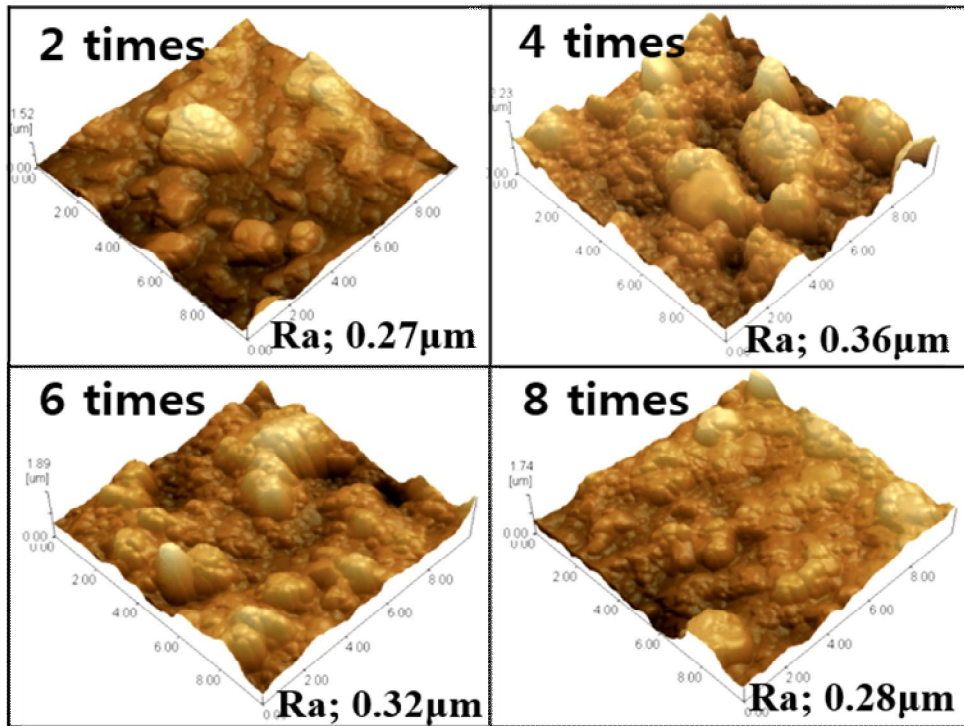


Fig. 22. Surface morphology and roughness of coated layer with coating time fabricated from L powder.

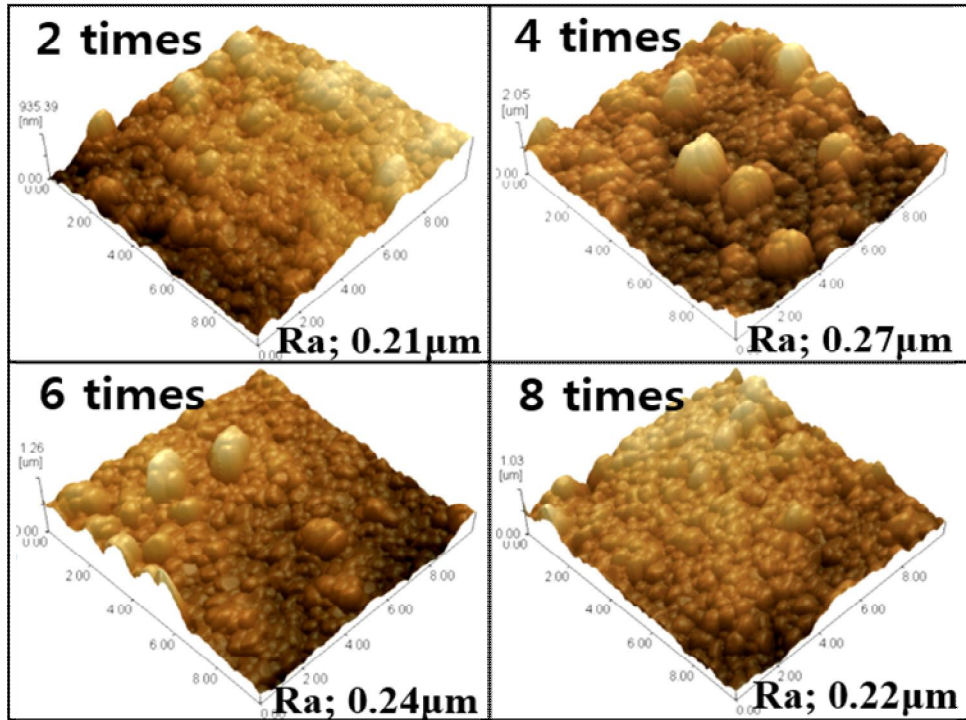


Fig. 23. Surface morphology and roughness of coated layer with coating time fabricated from T powder.

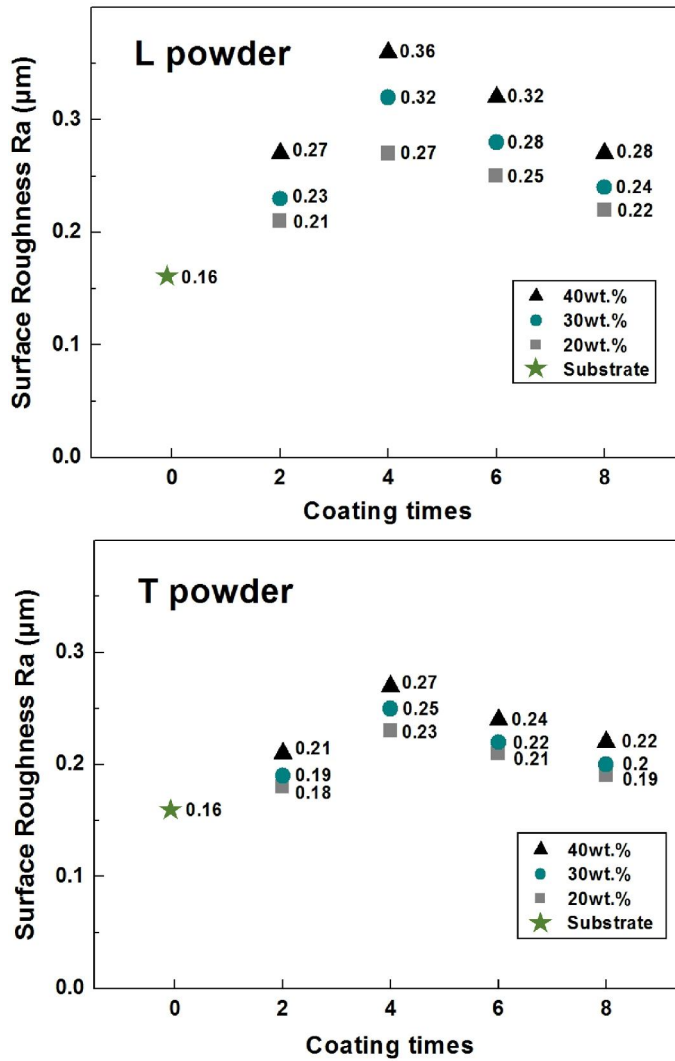


Fig. 24. Variation of surface roughness (Ra) with powder type, solid loading and coating time.

제 4 절. 결론

3Y-TZP 기판의 표면 거칠기를 향상시키기 위하여 크기가 다른 두 분말을 사용하여 스펀 코터로 슬러리 코팅을 행한 다음, 분말의 특성 및 코팅조건이 코팅층 물성에 미치는 영향을 고찰하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

3Y-TZP 분말로 슬러리를 제작한 후, 스펀 코팅으로 코팅층을 지르코니아 기판 위에 제작한 결과, 균질한 미세구조 및 균일한 두께 그리고 높은 치밀도를 갖는 코팅층을 제작할 수 있었다. 코팅층의 물리적 특성은 출발원료 분말의 입자크기 및 코팅 횟수에 크게 의존하였다. 코팅 횟수 증가에 따라 코팅층 두께는 점차 증가하였지만 코팅층 표면 거칠기는 분말 종류 및 코팅 횟수에 따라 달리 변화하였다. 큰 입자크기의 분말을 사용하여 슬러리 코팅을 행할 경우 작은 입자크기 분말을 사용한 경우보다 기판의 표면 거칠기 개선 효과가 우수하였다. 또한 슬러리 코팅을 반복하는 경우 코팅층 두께는 코팅 횟수에 비례하여 증가하였지만, 코팅층의 표면 거칠기는 분말 종류와 상관없이 4회 반복 코팅한 시편에서 최댓값을 나타내었다. 본 실험에서 4회 코팅하여 얻은 최대 표면 거칠기 값은 L 분말 코팅층에서 $Ra\ 0.36\ \mu m$, T 분말 코팅층에서 $Ra\ 0.27\ \mu m$ 로 나타났는데, 코팅하지 않은 지르코니아 임플란트 표면에 비하여 표면 거칠기 값이 크게 향상되었다.

제 5 장. 하이드록시아파타이트 슬러리/스핀 코팅에 의한 지르코니아 기판의 생체활성 향상

제 1 절. 서론

생체 불활성 지르코니아계 임플란트에서 높은 생체활성에 따른 우수한 골 결합 성능을 얻기 위하여 하이드록시아파타이트와 같은 생체활성 물질을 표면에 개질하는 방법이 널리 연구되고 있다. 하이드록시아파타이트는 사람의 뼈와 성분 및 특성이 유사하기 때문에 임플란트용 세라믹 재료로 자주 사용된다.[45] 이에 따라 하이드록시아파타이트는 뼈 결합 및 골질을 복구하는데 널리 사용되고 있다. 그러나 강도와 인성이 약하여 하중을 요하는 임플란트에서는 하이드록시아파타이트 적용이 제한된다.

생체 불활성 임플란트 표면에 하이드록시아파타이트 같은 생체활성 물질을 개질하면 비활성 표면에 생체활성을 부여하기 때문에 임플란트의 골 결합 성능이 향상되고, 아울러 골 형성 능력을 개선시키는데 도움이 된다. 따라서 인체 매식 후 장시간 임플란트를 사용하기 위해 생체 불활성 지르코니아 기판에 하이드록시아파타이트를 코팅시키는 방법이 오래 전부터 제안되어 왔다.[46-50]

본 연구에서는 하이드록시아파타이트 분말로 스핀 코팅에 적합한 슬러리를 제조한 후, 지르코니아 기판 위에 코팅층을 형성시킴으로써 생체 적합성이 우수한 임플란트용 지르코니아 소재를 제작하고자 하였다. 입자크기가 다른 두 종류의 하이드록시아파타이트 분말을 사용하여 최종 얻어진 코팅층의 표면 미세구조와 표면 거칠기에 미치는 분말의 영향을 살펴보고자 하였으며, 예비실험으로 얻은 슬러리 제조조건을 활용, 코팅에 적합한 하이드록시아파타이트 슬러리를 제조하였다.

또한 분말 입자크기, 슬러리 점도, 슬러리 내 고체함량 및 코팅 횟수가 코팅층의 미세구조 및 표면 거칠기 변화에 미치는 영향을 살펴보았다. 마지막으로 *in vitro* 시험을 통하여 SBF(Simulated Body Fluid) 용액 내 침적기간에 따른 물성 변화를 고찰하여 코팅층의 생체활성 개선에 대하여도 평가하였다.

제 2 절. 실험방법

예비실험을 통하여 얻은 최적 슬러리 제조 조건을 적용하여 스핀 코팅에 적합한 슬러리를 제조하였다. 입자크기가 다른 두 종류의 하이드록시아파타이트 분말을 사용하여 스핀 코팅용 슬러리를 제조하였는데, pH는 12로, 분산제는 Darvan C 1 wt%, 고체 함량은 2 wt%로 고정하여 유동성이 우수한 슬러리를 제조하였다. 슬러리 제조에 사용된 하이드록시아파타이트 분말은 입자크기가 각각 70 nm 및 230 nm인 분말을 사용하였는데, 수행된 실험 공정도를 Fig. 25에 나타내었다. 또한 슬러리 코팅을 위한 지르코니아 기관 준비 및 스핀 코팅공정은 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 4장과 동일한 방법으로 진행하였다.

예비실험에서 1~10 wt%의 고체 함량을 함유한 하이드록시아파타이트 슬러리를 제작하여 코팅 실험을 수행한 결과, 2 wt% 고체함량의 슬러리가 가장 우수한 물성을 나타내었기 때문에 본 실험에서는 고체함량을 2 wt%로 고정하였다. 슬러리를 이용한 스핀 코팅은 예비실험을 토대로 코팅층이 제대로 얻어지는 1, 2, 4, 6회로 진행하였다. 형성된 코팅층은 하루 동안 상온건조를 실시하였고, 수분을 제거한 코팅시편을 1500 °C에서 2시간 동안 최종 소결하여 표면 개질을 완성하였다. 하이드록시아파타이트 코팅층의 물성은 주사전자현미경 및 원자현미경을 통하여 관찰한 다음 분석하였고, 출발원료 입자크기와 코팅 횟수가 코팅층 미세구조에 미치는 영향을 분석하였다. 또한 3D 이미지를 통하여 코팅층의 표면 거칠기를 분석하였고 분말 종류 및 코팅 횟수의 영향에 대하여도 살펴보았다. 마지막으로 하이드록시아파타이트 코팅층을 SBF 용액 내에 침적시켜 *in vitro* 실험을 진행하였는데, 침적기간에 따른 표면 미세구조 및 물성을 분석한 후, 코팅 표면의 생체활성 개선에 대하여도 평가하였다.

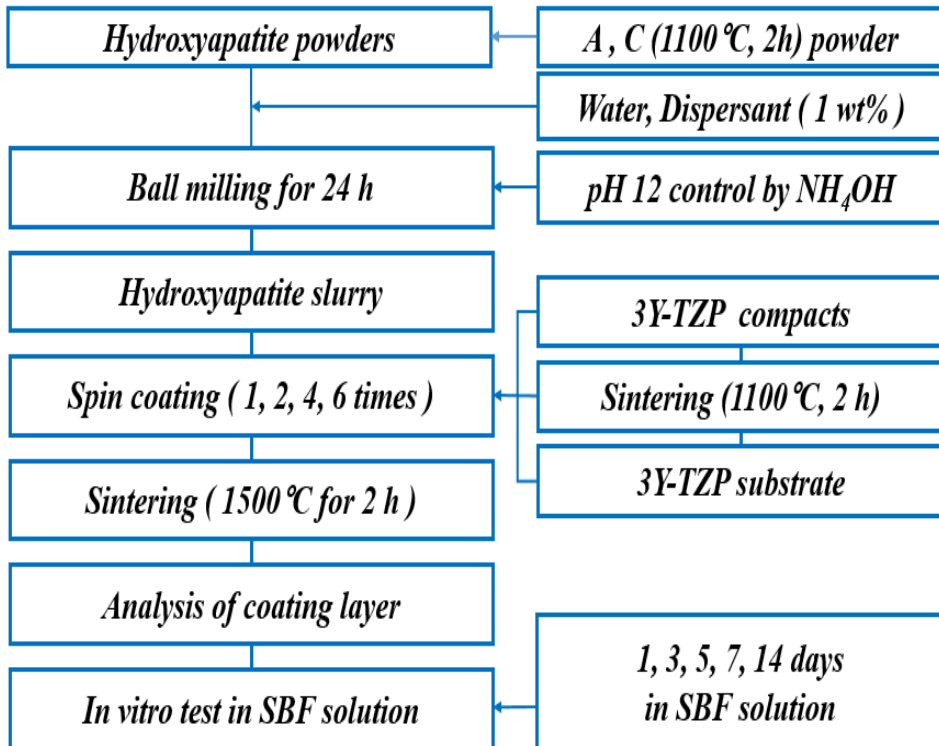


Fig. 25. Schematic flowchart for hydroxyapatite slurry coating on zirconia substrate.

제 3 절. 결과 및 고찰

하이드록시아파타이트 슬러리 제조에 사용된 두 종류의 상용 하이드록시아파타이트 분말의 입자크기 분포를 분석한 다음, 그 결과를 Fig. 26에 나타내었다. 작은 입자로 구성된 하이드록시아파타이트 분말(A 분말로 표기함)은 평균 입자크기가 70 nm로 작고, 낮은 응집 경향을 나타내었다. 반면에 입자크기가 큰 하이드록시아파타이트 분말(C 분말로 표기함)은 230 nm크기로 1차 입자가 크고, 심한 응집 경향을 나타내었다. 응집 입자크기 분포를 살펴보면, A 분말은 1차 응집 입자가 210 nm크기로 80 %를 차지하였고, 2차 응집 입자는 1.9 μm 크기로 20 %를 차지하고 있었다. 반면에 C 분말의 경우, 1차 응집 입자는 480 nm크기와 75 % 부피 분율을 가지고 있으며, 2차 응집 입자는 3.3 μm 의 크기로 25 % 차지하고 있었다.

Fig. 27에는 두 하이드록시아파타이트 분말의 XRD 분석 결과를 나타내었는데, 두 분말 모두 주된 상은 하이드록시아파타이트로 분석되었다. 그러나 1100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 하소된 C 분말의 경우, 소량의 TCP 상을 함유하고 있었으며, 열처리 후에는 큰 입자크기에 따른 높은 결정성에 의하여 피크 강도가 증가하였다. 스핀 코팅 후, 건조된 하이드록시아파타이트 코팅층을 상분석한 결과, 출발 원료분말과 상이 동일하였다.

하이드록시아파타이트 슬러리를 다공성 기관 위에 스핀 코팅한 후, 1500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결하여 얻은 코팅층의 미세구조를 분말 종류에 따라 Fig. 28 및 29에 각각 나타내었다. 두 종류의 하이드록시아파타이트 분말로 형성된 코팅층의 표면 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 분말 종류와 관계없이 균질하고 조밀한 미세구조를 나타내었으며, 코팅 횟수가 증가함에 따라 두께가 증가하고 표면 미세구조도 변화하였다. 또한 다공성 지르코니아 기관을 사용한 결과, 표면 위에 적하된 슬러리가 내부로 확산된 것을 확인할 수 있으며, 침투 정도에 따라 다양한 형태의 코팅층 표면 미세구조가 형성되었다.

하이드록시아파타이트 코팅층의 표면 구조 및 형상은 코팅 횟수에 따라 평활한 형태, 2차원적인 네트워크 형태, 그리고 완전히 코팅층으로 뒤덮인 형태로 나타났다. 하이드록시아파타이트 분말의 입자크기에 관계없이 6회 이상 슬러리로 스핀 코팅할 경우, 코팅층 표면에는 많은 균열과 기공이 발생하였다. 이러한 결과는 슬러리 코팅으로 형성된 하이드록시아파타이트 층과 다공성 지르코니아 기관 사이에서 소결 시 수축률 차이가 발생하고, 이로 인하여 열응력이 발생하기 때문에 일어난 것으로 판단되었다.

두 종류의 하이드록시아파타이트 분말로부터 형성된 코팅층 두께는 코팅 횟수가 증가함에 따라 점차 증가하였는데, 분석한 결과를 Fig. 30과 31에 각각 나타내었다. C 분말로 형성된 코팅층의 두께는 A 분말로부터 형성된 코팅층보다 두꺼운 코팅층을 형성하였고, 후막 코팅에 대하여 유용한 원료 분말임을 알 수 있었다. A 분말로 제작된 하이드록시아파타이트 코팅층 두께는 코팅 횟수에 따라 1.7 μm 에서 7.9 μm 까지 증가하였으며, C 분말의 경우에는 2.1 μm 에서 8.6 μm 까지 증가하였다.

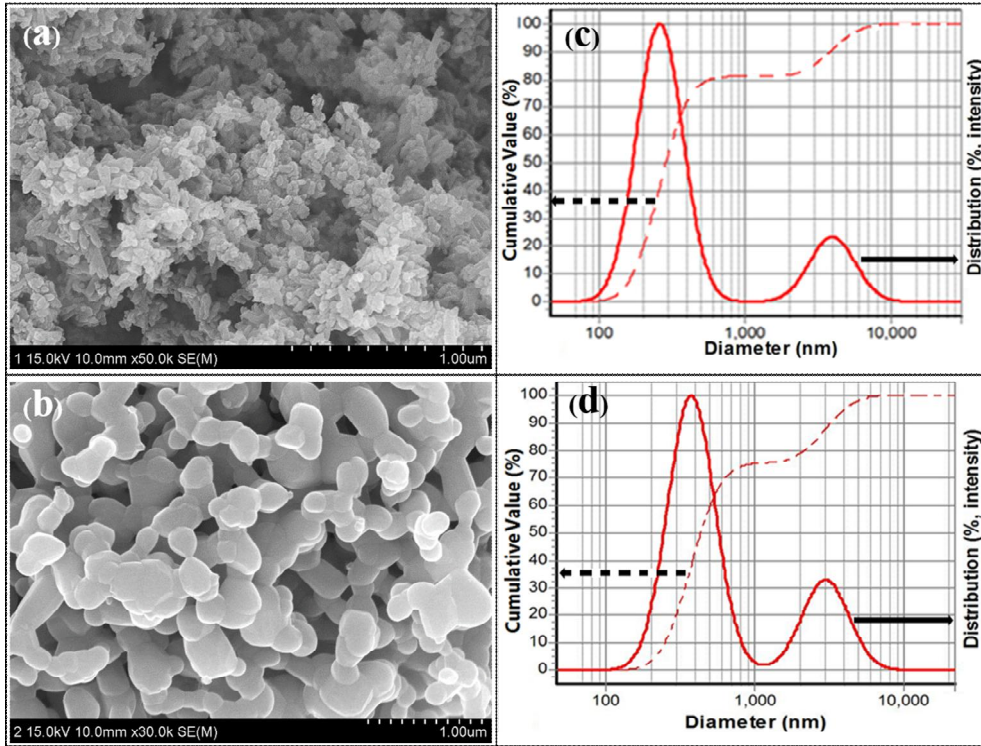


Fig. 26. Particle morphology, particle size distribution of two commercial hydroxyapatite powders; (a),(c) A powder, (b),(d) C powder.

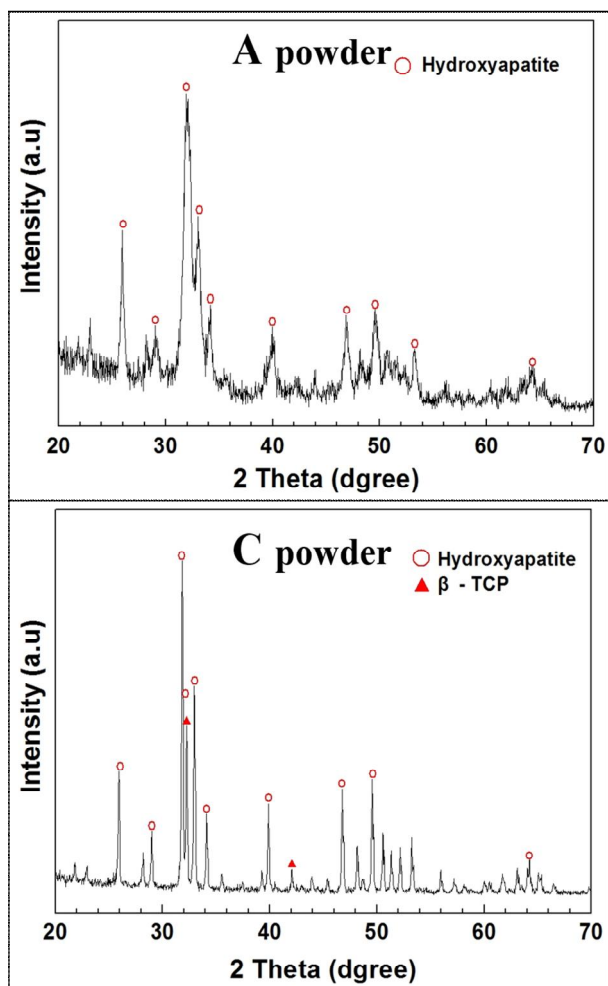


Fig. 27. Phase composition of two commercial hydroxyapatite powders.

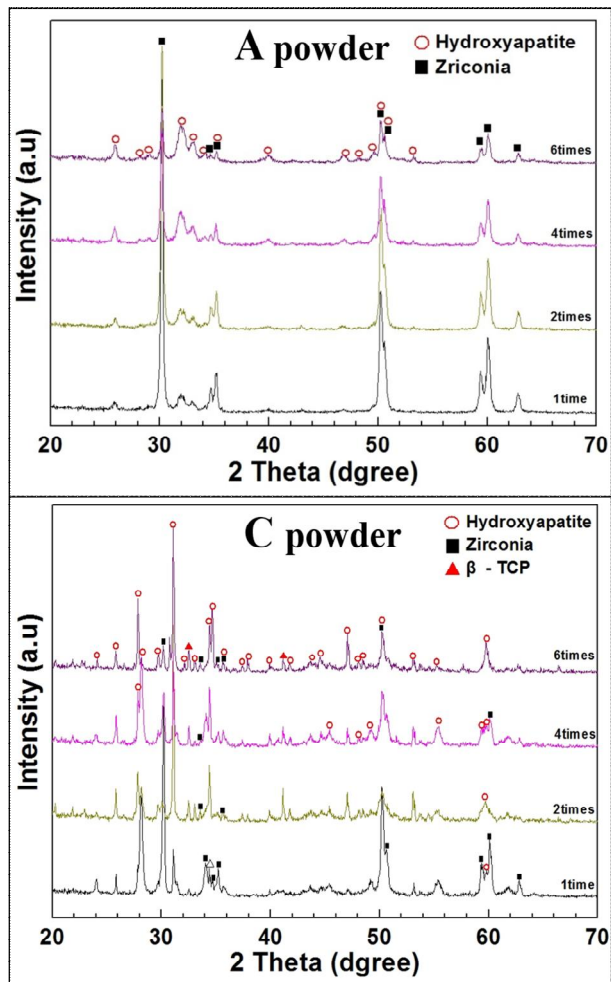


Fig. 28. XRD profiles of hydroxyapatite coatings fabricated from A or C powder after slurry coating on zirconia substrate.

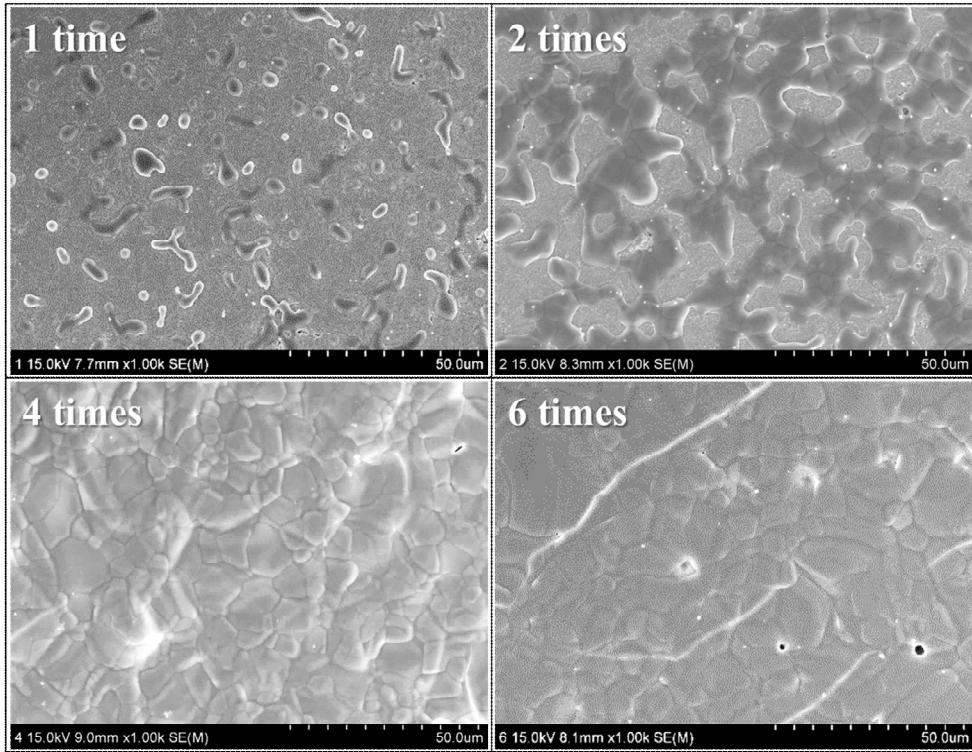


Fig. 29. Surface microstructure of HA-coated layer with coating time fabricated from A powder.

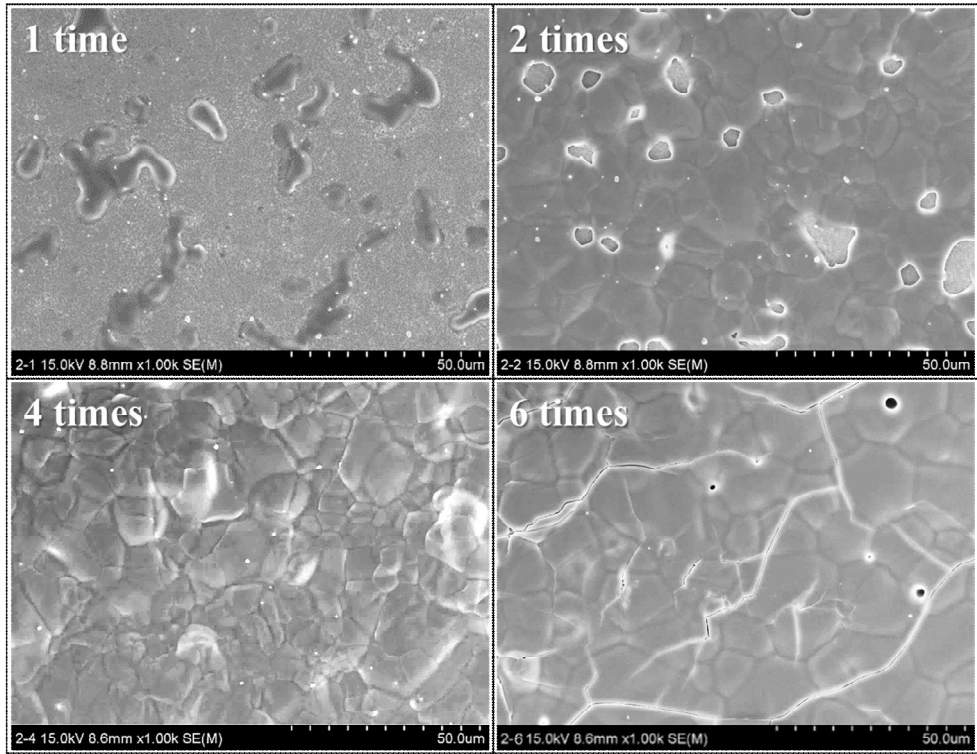


Fig. 30. Surface microstructure of HA-coated layer with coating time fabricated from C powder.

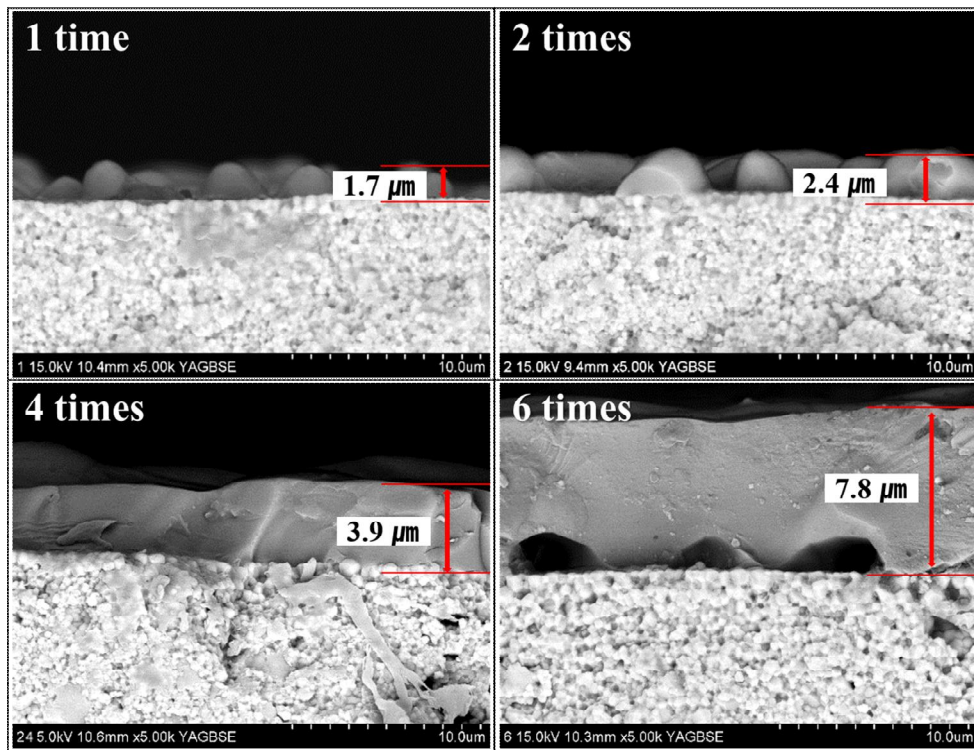


Fig. 31. Interface microstructure of HA-coated layer with coating time fabricated from A powder.

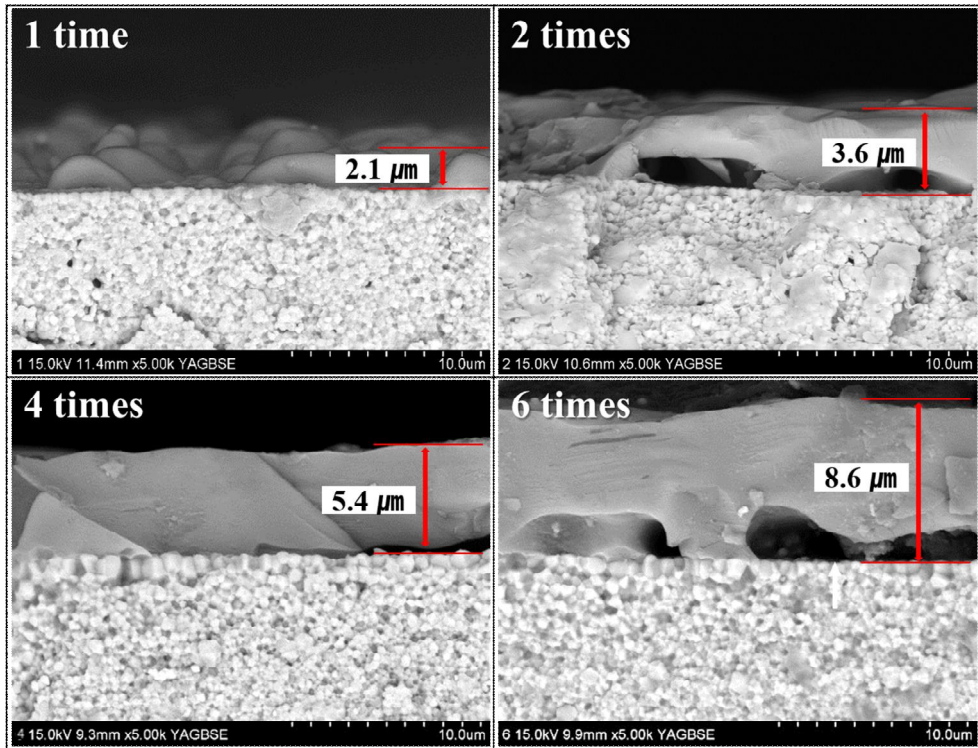


Fig. 32. Interface microstructure of HA-coated layer with coating time fabricated from C powder.

최종 소결된 하이드록시아파타이트 코팅층에 대한 상 분석 결과를 Fig. 33에 나타내었다. 하이드록시아파타이트 코팅층 두께가 증가할수록 지르코니아 피크는 감소하고 하이드록시아파타이트 피크는 점차 증가하였다. 소결된 하이드록시아파타이트 코팅층의 표면에서는 분말 종류와 관계없이 고온 소결에 의한 열분해가 진행되어 TCP 상이 형성됨을 알 수 있었다.

AFM 분석을 이용하여 3D 이미지를 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 34와 35에 각각 나타내었다. 코팅층 표면 위의 입자배열 및 형태가 분말 종류 및 코팅 횟수에 따라 변화하였으며, 관련되어 표면 거칠기 또한 분말 종류와 코팅 횟수에 따라 변화하였다. 표면 거칠기를 AFM 분석을 기반으로 측정된 결과, 2차원 네트워크 형태의 하이드록시아파타이트 코팅층에서 가장 높은 값을 나타내었다. 코팅 횟수가 4회 이상으로 진행되는 경우, 3Y-TZP 기판 위에 하이드록시아파타이트가 완전히 덮인 형태로 코팅층을 형성하기 때문에 전체적으로 평활한 표면을 형성하였고, 이에 따라 4회 이상 코팅된 하이드록시아파타이트 코팅층의 표면 거칠기는 오히려 감소하였다. 하이드록시아파타이트 분말로 코팅된 기판의 표면에는 거친 하이드록시아파타이트 입자가 돌출된 형태로 존재하였고, 이러한 입자에 의하여 표면 거칠기가 높아지는 경향을 보였다.

슬러리의 고체함량 및 코팅 횟수에 따른 표면 거칠기를 측정하여 비교한 결과, 최대 표면 거칠기는 2 wt% 고체함량으로 2회 코팅한 시편에서 관찰되었다. 고체함량 및 코팅 횟수에 따른 표면 거칠기 변화를 Fig. 36에 나타내었다. 전체적으로 A 분말로 형성된 하이드록시아파타이트 코팅층은 거친 돌출 입자 및 2차원 네트워크 형성으로 인하여 C 분말의 코팅층보다 표면 거칠기가 더 높게 형성된 것으로 분석되었다.

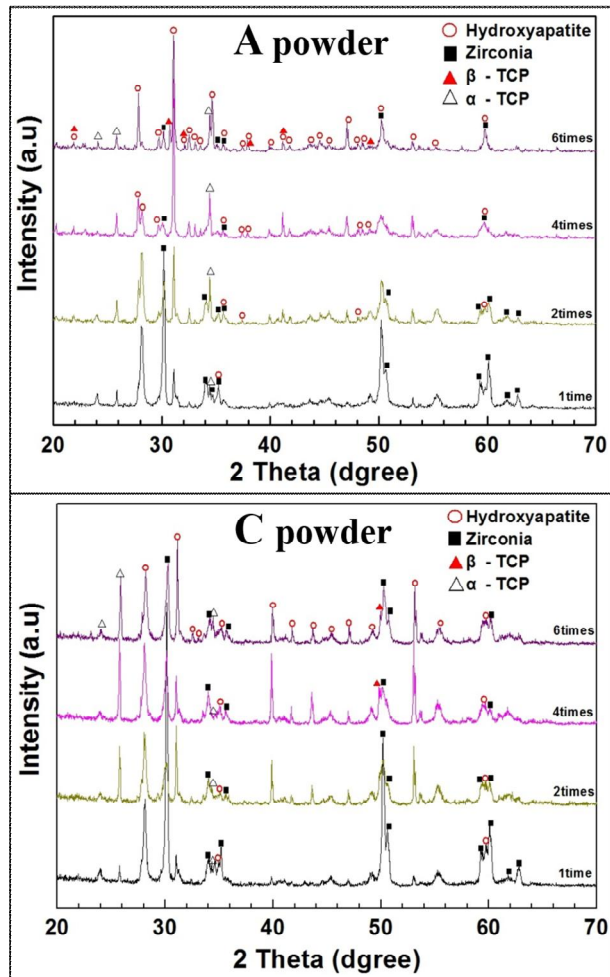


Fig. 33. XRD profiles of hydroxyapatite coatings fabricated from A or C powder after sintering on zirconia substrate.

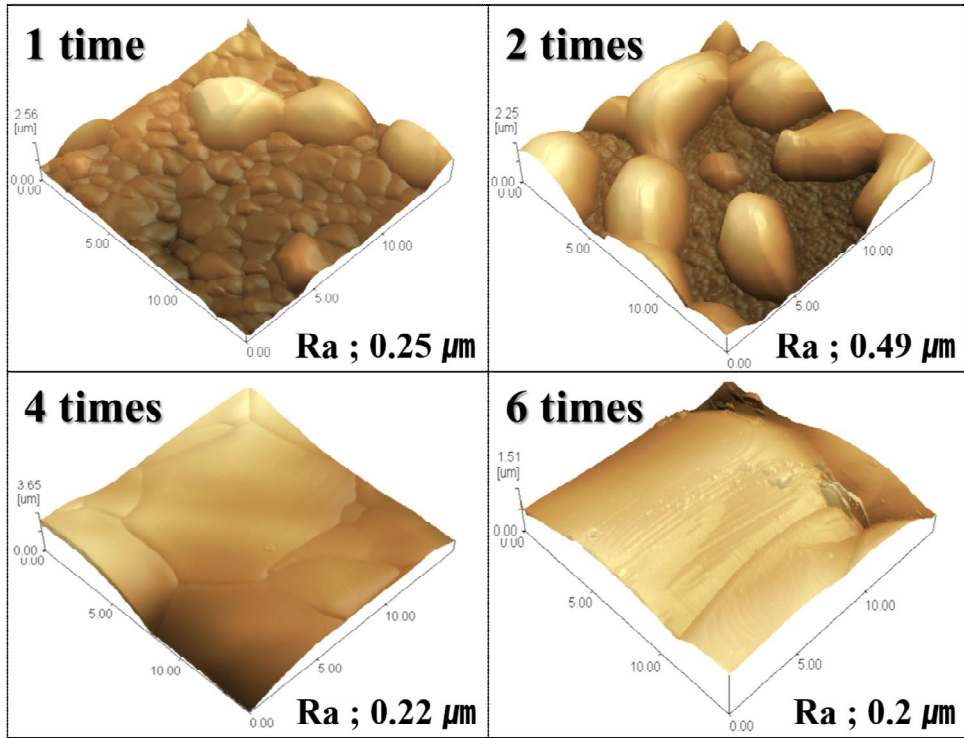


Fig. 34. Surface morphology and roughness of HA-coated layer with coating time fabricated from A powder.

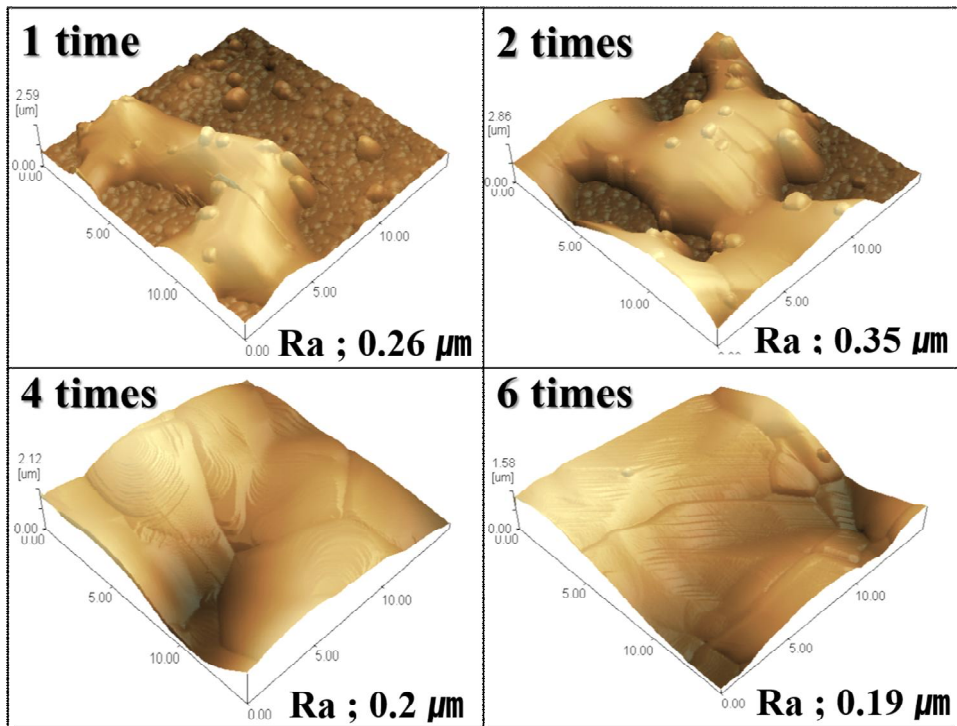


Fig. 35. Surface morphology and roughness of HA-coated layer with coating time fabricated from C powder.

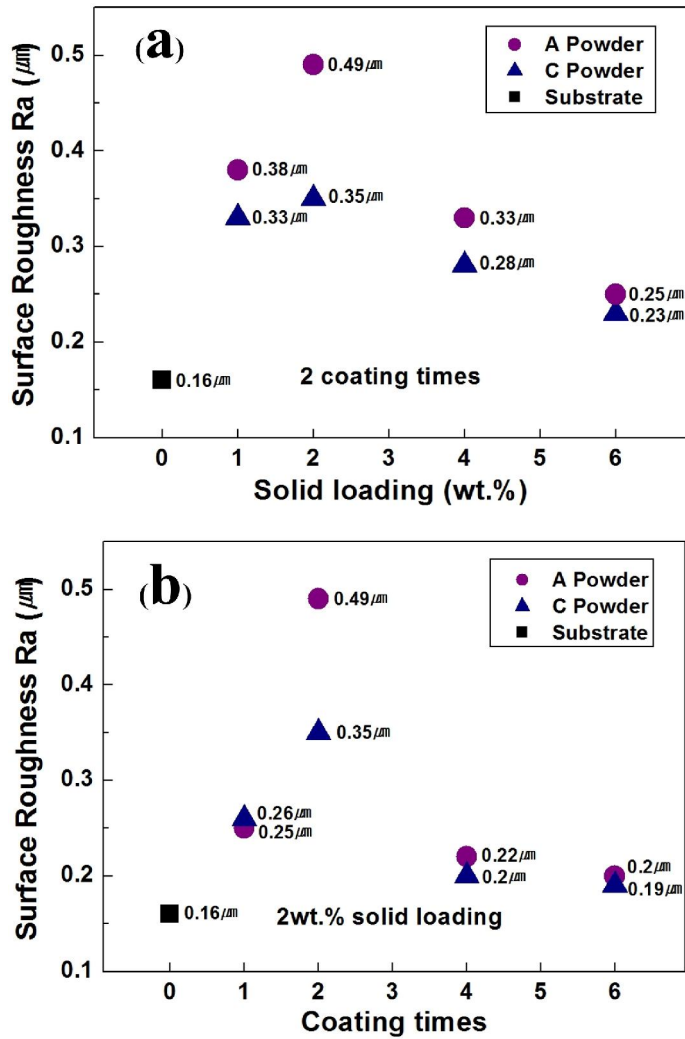


Fig. 36. Variation of surface roughness (Ra) with powder type, solid loading and coating time.

슬러리 코팅으로 제작된 하이드록시아파타이트 코팅층의 생체활성 개선효과를 알아 보고자, SBF 용액에 14일 동안 코팅시편을 침적시키면서 *in vitro* 실험을 진행하였다. SBF 용액 내 침적시간을 증가시키면서 변화되는 표면 미세구조를 Fig. 37에 나타내었다. SBF 용액 내 침적기간 동안 하이드록시아파타이트 코팅층의 부분적인 용해가 진행되었는데, 그 중에서도 일부 혼재되었던 TCP 상의 용해가 더 많이 진행된 것으로 분석되었다. 코팅층 용해에 따른 표면 미세구조가 변하면서 *in vitro* 시험 후에는 코팅된 원래 시편에 비하여 불규칙적인 모양의 입자 배열 형태가 관찰되었다.

코팅된 시편 표면의 조성 변화를 분석하고자, EDX (Energy Dispersive X-ray)를 사용하여 Ca/P 비를 분석한 다음, Fig 38에 나타내었다. *in vitro* 시험 후 코팅층 표면에 새롭게 석출된 하이드록시아파타이트 입자가 관찰되었으며, Ca/P 비도 1.5에서 1.65로 증가하였다. 이와 같이 침적시험에 의하여 Ca/P가 증가한 것은 용해도가 높은 TCP 상이 SBF 용액 내로 먼저 용해되었고, 아울러 나노크기의 새로운 하이드록시아파타이트 입자가 표면으로 석출되기 때문인 것으로 추측되었다.

A 분말과 C 분말로부터 형성된 하이드록시아파타이트 코팅층의 상조성을 분석한 다음, 그 결과를 Fig. 39에서 나타내었다. 분말 종류에 상관없이 SBF 용액 내에 코팅층을 침적할 경우 코팅층의 TCP 피크가 점차 감소하였다. 반면에, 하이드록시아파타이트 피크는 점차 증가하였는데, 이는 시편 표면에 새로운 하이드록시아파타이트 석출이 일어나기 때문인 것으로 판단되었다.

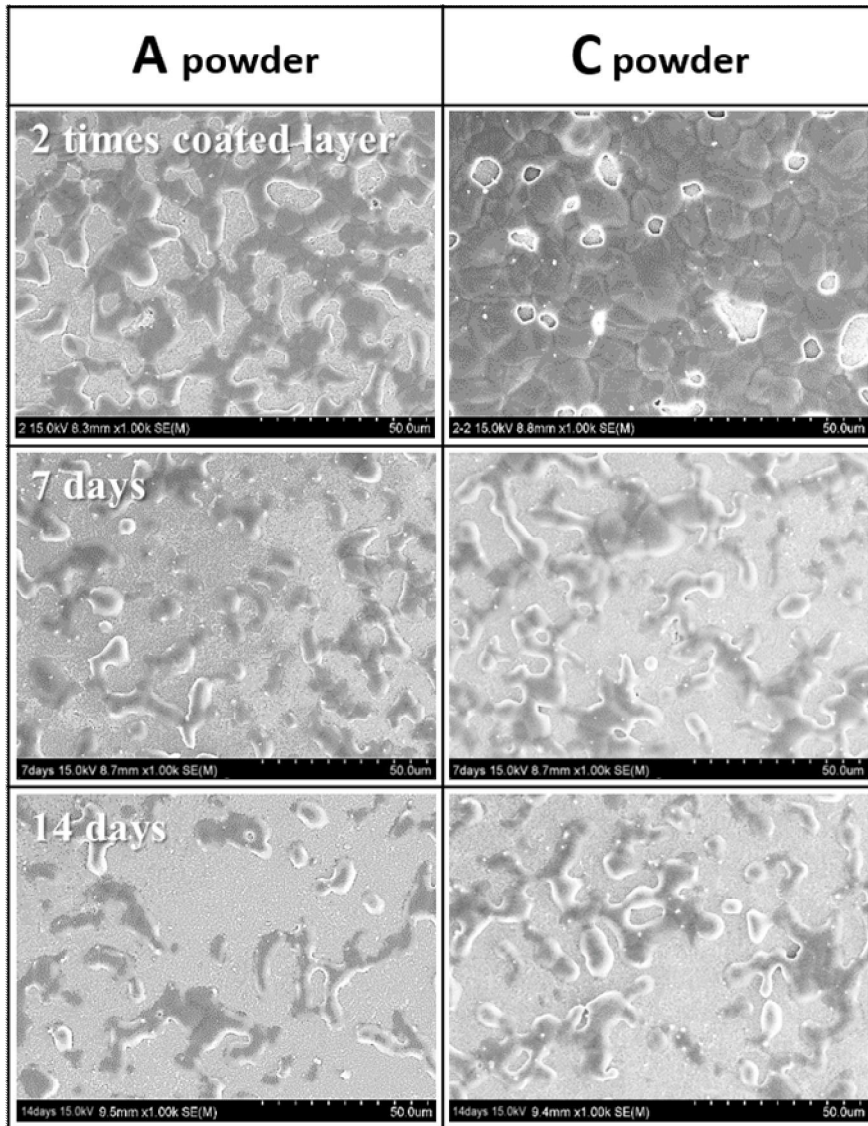


Fig. 37. Microstructural change of HA-coated layer fabricated from A or C powder during the immersion in SBF solution after 7 and 14 days.

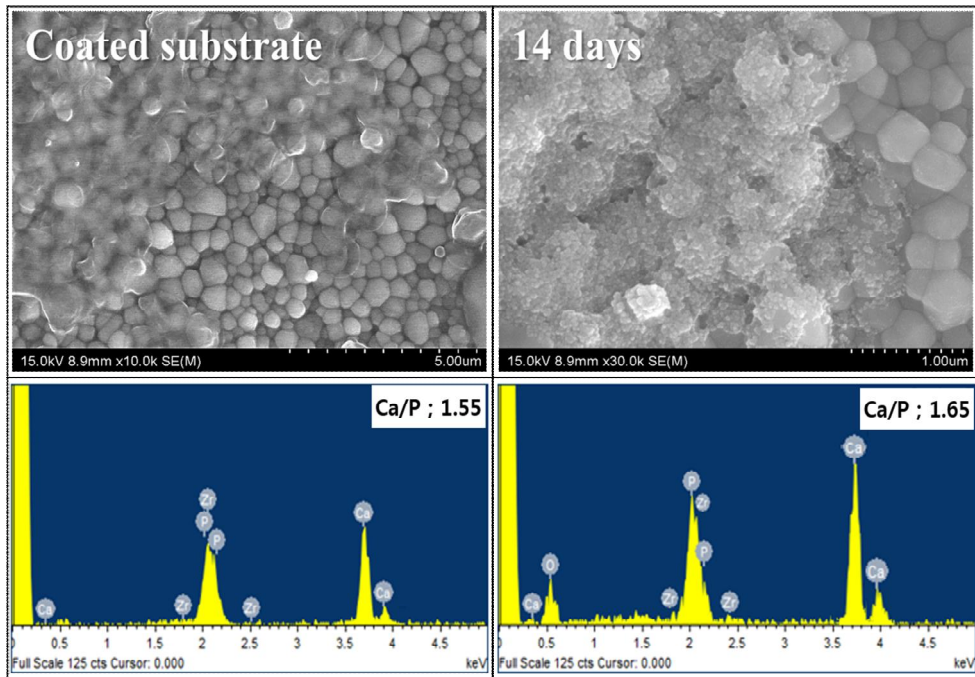


Fig. 38. Precipitated hydroxyapatite particles on HA-coated layer after 14 days immersion in SBF solution, and comparative element composition of coated and immersed surfaces.

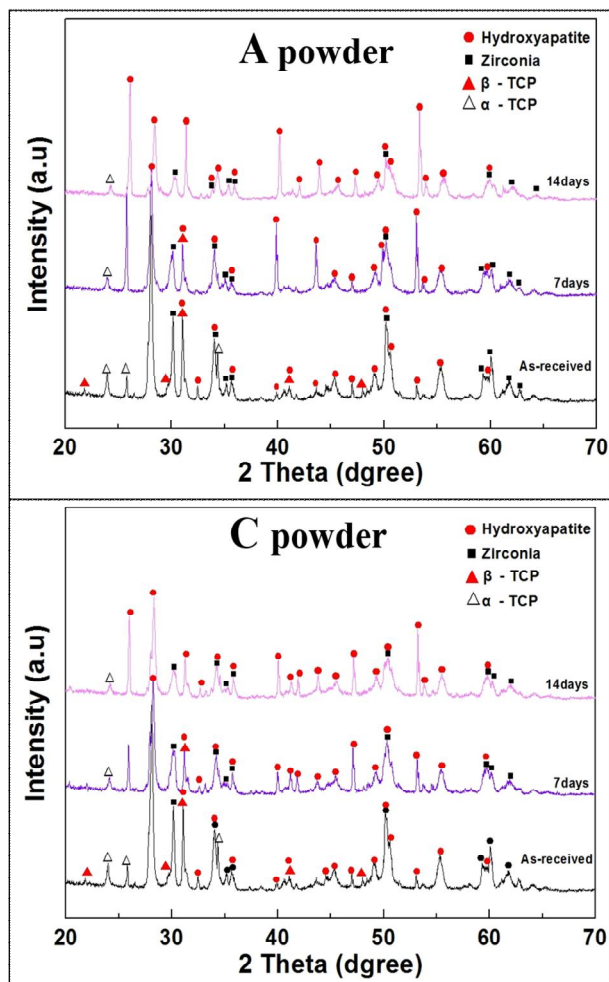


Fig. 39. Phase composition of HA-coated layer after immersion in SBF solution with powder type.

제 4 절. 결론

지르코니아 기판의 생체활성을 개선하기 위하여 슬러리 코팅을 이용, 하이드록시아파타이트로 지르코니아 기판을 표면 개질한 다음, 분말 특성과 코팅 공정 요소가 코팅층의 미세구조, 두께 및 표면 거칠기에 미치는 영향을 고찰하였다.

입자크기를 달리한 두 종류의 상용 하이드록시아파타이트 분말을 사용하여 슬러리를 제조하고, 스펀 코팅으로 다공성 3Y-TZP 기판에 균일하고 조밀한 하이드록시아파타이트 코팅층을 제작하였다. 최종 소결된 하이드록시아파타이트 코팅층은 표면 거칠기가 증가하였는데, 그 정도는 분말의 종류, 코팅 횟수에 의존하였다. 작은 입자크기의 하이드록시아파타이트 분말로 형성된 코팅층은 큰 입자크기의 하이드록시아파타이트 분말로 형성된 코팅층보다 높은 표면 거칠기를 나타내었다. 최대 표면 거칠기는 2 wt%의 고체함량으로 슬러리를 제작하고 2회 코팅된 시편에서 얻어졌으며, 코팅하지 않은 시편에 비하여 생체활성 및 골 결합력을 크게 향상시킬 것으로 기대되었다. 고온 소결 과정 중 하이드록시아파타이트의 상분해에 의하여 코팅층 내에 TCP상이 생성되었고, *in vitro* 시험 시 SBF 용액에 부분적으로 용해되었으며, 14일 동안 침적시킨 시편에서는 미립의 하이드록시아파타이트 입자가 코팅층 표면에 석출되었다.

제 6 장. 종합 결론

본 연구에서는 지르코니아 임플란트의 실패율을 감소시키기 위하여 기계적 가공결합이 없는 지르코니아 시편을 제작하고, 불활성 생체소재인 지르코니아의 생체활성 및 골 결합 성능을 개선하기 위하여 슬러리 코팅에 의한 표면 개질을 시도하였다. 가공결합이 없는 지르코니아 시편을 제작하는 방법으로는 주입성형 방법을 선택하였고, 이 과정에서 지르코니아 분말 및 슬러리 특성이 성형체와 소결체의 물성 및 미세구조에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. 지르코니아 임플란트의 생체활성 개선을 위한 방법으로 지르코니아 슬러리 코팅에 의한 표면 거칠기 향상과 하이드록시아파타이트 슬러리 코팅에 의한 표면 개질 방법을 사용하였다. 연구결과로 도출된 결론은 다음과 같다.

1. 주입성형에 적합한 지르코니아 슬러리 제조 조건을 확보한 후, 고밀도 지르코니아 시편을 주입성형 및 후 소결 공정으로 제작하였다. pH 및 분산제 제어로 유동성 좋은 슬러리를 제조한 후, 주입성형으로 성형체를 제작하였고, 정수압 성형으로 성형체 고밀도화를 유도하였다. 1450 °C에서 2시간 소결한 지르코니아 시편 중 일부 조건에서 지르코니아 임플란트에 적합한 조건의 시편이 제작되었다. 이러한 시편에서는 소결체 밀도가 6.05~6.08 g/cm³을 나타내었고, 입자는 300 nm이하의 정방정상으로 이루어져 있었으며, Vickers 경도가 1300 Hv 이상을 나타내었다.

2. 상용 지르코니아 분말을 사용하여 코팅용 슬러리를 제조한 후, 다공성 지르코니아 기판 위에 스핀 코팅으로 지르코니아 슬러리를 다시 코팅하였다. 40 wt% 고체함량의 슬러리를 사용하여 스핀 코팅한 조건에서 높은 균질도와 조밀한 미세구조의 코팅층이 형성되었다. 코팅 횟수를 반복할수록 코팅층 두께가 증가하였고, 작은 크기 분말보다는 큰 입자크기의 분말을 사용할 때 표면 거칠기가 더 높게 개선되었다. 코팅 횟수가 증가함에 따라 처음에는 표면 거칠기가 증가하였지만 4회를 초과하는 경우, 표면 거칠기가 오히려 감소하였다.

3. 지르코니아 표면의 생체활성을 개선하는 방법으로 하이드록시아파타이트 슬러리 코팅에 의하여 표면 개질하는 방법을 사용하였다. 입자크기가 다른 두 가지 종류의 분말로 슬러리 코팅한 결과, 작은 분말을 사용하였을 때 더 효과적인 생체활성 개선을

이룰 수 있었다. 슬러리 코팅 후 고온 소결을 하는 과정에서 상분해로 코팅층 내에 TCP 상이 형성되었고, *in vitro* 시험 과정에서 용해가 진행되어 하이드록시아파타이트 입자의 표면 석출을 유도하였다. 코팅 횟수가 증가하면서 코팅층 두께도 증가하였으나, 코팅층은 2회 코팅한 시편에서 최대 표면 거칠기를 나타내었다. 코팅층의 표면 거칠기는 기관 표면에 형성되는 하이드록시아파타이트의 미세구조 및 배열 형태에 따라 변화하였는데, 코팅층이 기관 전체를 뒤덮어 평활한 면을 나타내게 되면 표면 거칠기도 감소하였다. 이에 따라 고체함량 2 wt%인 슬러리를 사용하여 2회 코팅할 때, 가장 높은 표면 거칠기의 시편이 제작되었다.

참고문헌

1. I. Denry, and J. R. Kelly, *Dent. Mater.* 24 (2008), pp. 299-307
2. S. Zinelis, A. Thomas, K. Syres, N. Silikasand, and G. Eliades, *Dent. Mater.*, 26 (2010), pp. 295-305
3. L. Rimondini, L. Cerroni, A. Carrassi, and P. Torricelli, *Int. J. Oral. Maxillofac.*, 17 (2002), pp. 793-798
4. L. D. Liu, Y.H. Cheng, and W.C.J. Wei c, *J. Ceram. Process. Res.*, 20 (2019), pp. 347-356
5. Y. Zhang, *Dent. Mater.*, 30 (2014), pp. 1195-1203
6. Y. Zhang, and Lawn, B, *J. Biomed. Mater. Res. Appl. Biomater.*, 72B (2005), pp. 388 - 392
7. R. Mai, C. Kunert-Keil, A. Grafe, T. Gedrange, G. Lauer, M. Dominiak, and T. Gredes, *Ann. Anat.*, 194 (2012), pp. 561-566
8. M. L. Rami, M. Meireles, B. Cabane, and C. Guizard, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 (2009), pp. 50-56
9. N. F. Amat, A. Muchtar, M. J. Ghazali, and N. Yahaya, *Ceram. Int.*, 40 (2014), pp. 5413-5419
10. C. H. Chin, A. Muchtar, C. H. Azhari, M. Razali, and M. Aboras, *Ceram. Int.*, 41 (2015), pp. 9939-9946
11. J. Chevalier, *Biomater.* 27 (2006), pp. 535-543
12. H. J. Wenz, J. Bartsch, S. Wolfart, and M. Kem., *Int. J. Prosthodont.*, 23 (2008), pp. 27-36
13. A. Afzal., *Mater. Express.* 4 (2014), pp. 1-12
14. M. Gahlert, T. Gudehus, S. Eichhorn, E. Steinhauser, H. Kniha, and W. Erhardt, *Clin. Oral. Implants. Res.*, 18 (2007), pp. 662-668
15. Y. I. Kim, S. H. Sung, S. M. Lee, S. H. Lee, B. S. Lim, J. S. Byun, C. Y. Hyun, Y. Hwang, and J. W. B. Byeon. *J. Ceram. Process. Res.*, 13 (2012), pp. s31-s36
16. M. Gahlert, T. Gudehus, S. Eichhorn, E. Steinhauser, H. Kniha, and W. Erhardt, *Clin. Oral. Implants. Res.*, 18 (2007), pp. 662-668
17. S. Roedel, J. C. M. Souza, F. S. Silva, J. Mesquita-Guimarães, M. C. Fredel, and B. Henriques, *Ceram. Int.*, 44 (2018), pp. 12496-12503
18. D. Yamashita, M. Machigashira, M. Miyamoto, H. Takeuchi, K. Noguchi, Y.

- Izumi, and S. Ban, *Dent. Mater. J.*, 28 (2009), pp. 461-470
19. R. Mai, C. Kunert-Keil, A. Grafe, T. Gedrange, G. Lauer, M. Dominiak, and T. Gredes, *Ann. Anat.*, 196 (2012), pp. 561-566
 20. H. W. Kim, H. E. Kim, and J. C. Knowles, *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.*, 70 (2004), pp. 270-277
 21. C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, and I. Leon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000), pp. 1033-1038
 22. J. C. Kim, D. Y. Lee, H. R. Kim, H. W. Lee, J. H. Lee, and J. W. Son, *Thin. Solid. Films.*, 519 (2011), pp. 2534-2539
 23. M. Norouzi, and A. A. Garekani, *Ceram. Int.*, 40 (2014), pp. 2857-2861
 24. Z. O' zkurt, E. Kazazog'lu, *J. Oral Implantol.*, 37 (2011), pp. 367-376
 25. K. Pardun, L. Treccani, E. Volkmann, P. Streckbein, C. Heiss, G. Li Destri, G. Marletta, and K. Rezwan, *Mater. Sci. Eng. C.*, 48 (2015), pp. 337-346
 26. O. E. Ogle, *Dent. Clin. N. Am.*, 59 (2015), pp. 505-520
 27. G. Soon, B. Pinguang-Murphy, K. W. Lai, and S. A. Akbar, *Ceram. Int.*, 42 (2016), pp. 12543-12555
 28. C. Gautam, J. Joyner, A. Gautam, J. Rao, and R. Vajtai, *Dalton Trans.*, 48 (2016), pp. 19194-19215
 29. S. Ban, T. Suzuki, K. Yoshihara, K. Sasaki, T. Kawai, and H. Kono, *J. Med. Biol. Eng.*, 34 (2014), pp. 24-29
 30. S. H. Seok, Y. M. Lee, S. H. Lee, H. R. Moon, H. C. Yang, and B. S. Lim, *Kor. J. Dent. Mater.*, 41 (2014), pp. 185-195
 31. N. Eliaz, and N. Metoki, *Mater.*, 10 (2017), pp. 1-13
 32. G. Muralithran, S. Ramesh, *Ceram. Int.* 26 (2000), pp. 221-230
 33. L. C. Chow, *Dent Mater. J.*, 28 (2009), pp. 1-10
 34. J. L. Ong, and D. C. N. Chan, *Crit Rev. Biomed. Eng.*, 28 (1999), pp. 1-41
 35. D. S. Kim, and J. K. Lee, Graduate school of Chosun University., paper of masters degree., (2018), pp. x-67
 36. Suzan, C. (2015), *Ceramic Glass and Carbon*. [Web log post].
"https://slideplayer.com/slide/8674965/" title="Ceramics, Glass and Carbon."
 37. K. Pardun, L. Treccani, E. Volkmann, P. Streckbein, C. Heiss, G. LiDestri, G. Marletta, and K. Rezwan *Mater. Sci. Eng. C.*, 48 (2015), pp. 337-346
 38. D. S. Kim, and J. K. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 19 (2019), pp. 1118 - 1121
 39. B. Taskonak, J. J. Mecholsky, and K. J. Anusavice., *J. Dent. Res.*, 85 (2006),

pp. 277 - 281

40. I. C. Clarke, M. Manaka, D. D. Green, P. Williams, G. Pezzotti, and Y. H. Kim, *J. Bone Joint Surg.*, 85 (2003), pp. 73 - 84
41. #specifications provided by Tosoh company;
www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zirconia-powders
42. F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (1986), pp. 240-242
43. K. Matsui, H. Horikoshi, N. Ohmichi, M. Ohgai, H. Yoshida, and Y. Ikuhara, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003), pp.1401-1408
44. G. E. Poinern, R. K. Brundavanam, N. Mondinos, and Z. T. Jiang, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009), pp. 469-474
45. A. Carradò, and M. Viart, *Solid State Sci.* 12 (2010), pp. 1047-1050
46. M. Sadat-Shojai, M. T. Khorasani, D. Dinpanah-Khoshdarigi, and A. Jamshidi, *Acta Biomater.*, 9 (2013), pp. 7591-7621
47. N. A. S. Mohd Pu'ad, P. Koshy, H. Z. Abdullah, M. I. Idris, and T. C. Lee, *Heliyon.*, 5 (2019), pp. e01588
48. M. Hirano, Y. Yokoiwa, S. Komia, and N. Ohtsu, *Appl. Surf. Sci.*, 478 (2019), pp. 567-573
49. T. Ito, N. Ohtsu, M. Tomozawa, M. Hirano, H. Takita, T. Iizuka, and A. Yokoyama, *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, 106 (2018), pp. 1-9
50. T. Kokubo, and H. Takadama, *Biomater.*, 27 (2006), pp. 2907-2915