

2022년 8월

석사학위 논문

생체활성 물질의 코팅에 의한 임플란트용  
지르코니아 기판의 표면 개질

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

윤 유 현

생체활성 물질의 코팅에 의한 임플란트용  
지르코니아 기판의 표면 개질

**Surface modification of zirconia substrate for implant by the  
coating of bioactive materials**

2022년 08월 26일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

윤 유 현

생체활성 물질의 코팅에 의한 임플란트용  
지르코니아 기판의 표면 개질

지도교수 이 종 국

이 논문을 공학석사학위 신청 논문으로 제출함

2022년 04월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

윤 유 현

## 윤유현의 석사학위논문을 인준함

위원장    조선대학교    교수              신동찬           (인)

위    원    조선대학교    교수              이종국           (인)

위    원    조선대학교    교수              장태식           (인)

2022년 05월

조선대학교 대학원

## 목 차

List of Tables .....	III
List of Figures .....	IV
ABSTRACT .....	VI
제 1 장. 서론 .....	1
제 2 장. 이론적 배경 .....	5
제 1 절. 지르코니아 물성 .....	5
1. 지르코니아 구조 및 특성 .....	5
2. 임플란트용 지르코니아의 요구물성 .....	7
제 2 절. 인산칼슘/실리케이트계 세라믹스 .....	8
제 3 절. 치과용 지르코니아 임플란트 .....	11
1. 지르코니아 임플란트 제조 방법 .....	11
2. 지르코니아 임플란트 표면 개질에 의한 생체활성 향상 .....	13
제 3 장. 하이드록시아파타이트 sol-gel 코팅에 의한 지르코니아 기판의 표면 개질 .....	14
제 1 절. 서론 .....	14
제 2 절. 실험방법 .....	15
제 3 절. 결과 및 고찰 .....	17
제 4 절. 결론 .....	25

제 4 장. 울라스토나이트 분말의 상온분사코팅에 의한 지르코니아 기판의 표면 개질 .....	26
제 1 절. 서론 .....	26
제 2 절. 실험방법 .....	28
제 3 절. 결과 및 고찰 .....	30
제 4 절. 결론 .....	40
 제 5 장. 하이드록시아파타이트/포스터라이트 복합체 코팅에 의한 지르코니아 기판의 표면 개질	41
제 1 절. 서론 .....	41
제 2 절. 실험방법 .....	43
제 3 절. 결과 및 고찰 .....	45
제 4 절. 결론 .....	60
 제 6 장. 종합 결론 .....	61
 참고문헌 .....	63

## List of Table

Table 1. Kinds of calcium phosphate ceramics, and their solubility ..... 10

## List of Figures

Fig. 1. Crystal structure of zirconia .....	6
Fig. 2. Solubility of calcium phosphate ceramics .....	9
Fig. 3. Dental zirconia implant fabricated by CAD/CAM process .....	12
Fig. 4. Experimental procedure of hydroxyapatite coating by sol-gel method .....	16
Fig. 5. Sintered characteristics of 3Y-TZP substrate; (a) surface microstructure and (b) surface morphology .....	19
Fig. 6. Phase composition of (a) 3Y-TZP substrate and (b) hydroxyapatite-coated substrate .....	20
Fig. 7. Microstructural change of coated surface with coating cycle .....	21
Fig. 8. Surface morphology of hydroxyapatite-coated layers as a function of coating cycle .....	22
Fig. 9. Microstructural change of hydroxyapatite-coated layer after the immersion in SBF solution for 7 days as a function of coating cycle .....	23
Fig. 10. Surface morphology of hydroxyapatite-coated layer after the immersion in SBF solution as a function of coating cycle .....	24
Fig. 11. Experimental procedure for wollastonite coating on zirconia substrate by room-temperature spray processing .....	29
Fig. 12. Characteristics of wollastonite powder with calcination temperature; (a) particle morphology, (b) average particle size, and (c) phase composition	33
Fig. 13. Characteristics of 3Y-TZP substrate sintered at 1450 °C for 2 h; (a) surface microstructure, (b) surface morphology, and (c) phase composition .....	34
Fig. 14. Phase change of wollastonite coatings with deposition cycle and calcination temperature .....	35
Fig. 15. Microstructural change of wollastonite coatings with deposition cycle and calcination temperature .....	36
Fig. 16. Thickness increasement of wollastonite coatings with deposition cycle and calcination temperature .....	37
Fig. 17. Surface roughness of wollastonite coatings with deposition cycle and	

calcination temperature..... 38

Fig. 18. Microstructural change of wollastonite coated layer during the immersion in SBF solution for 14 days ..... 39

Fig. 19. Experimental procedure for hydroxyapatite, hydroxyapatite/forsterite coating on zirconia substrate by room-temperature spray processing ..... 44

Fig. 20. Characteristics of hydroxyapatite powders before and after the calcination at 1100 °C ..... 47

Fig. 21. Particle agglomeration size distribution before and after the calcination at 1100 °C ..... 48

Fig. 22. Phase composition of hydroxyapatite powder before and after the calcination at 1100 °C ..... 49

Fig. 23. Characteristics of hydroxyapatite+forsterite powders before and after the calcination at 1100 °C ..... 50

Fig. 24. Particle agglomeration size distribution before and after the calcination at 1100 °C ..... 51

Fig. 25. Phase composition of hydroxyapatite+forsterite powder before and after the calcination at 1100 °C. .... 52

Fig. 26. Characteristics of 3Y-TZP substrate sintered at 1450 °C for 2 h; (a) surface microstructure, (b) surface morphology, and (c) phase composition ..... 53

Fig. 27. Phase change of hydroxyapatite coating with deposition cycle ..... 54

Fig. 28. Microstructural change of hydroxyapatite coating with deposition cycle .. 55

Fig. 29. Microstructural evolution of hydroxyapatite coating during the immersion in SBF solution for 7 days ..... 56

Fig. 30. Phase change of hydroxyapatite+forsterite coating with deposition cycles 57

Fig. 31. Microstructural change of hydroxyapatite+forsterite coating with deposition cycles ..... 58

Fig. 32. Microstructural evolution of hydroxyapatite+forsterite coating during the immersion in SBF solution for 7 days ..... 59

## ABSTRACT

### Surface modification of zirconia substrate for implant by the coating of bioactive materials

Yu Hyeon Yun

Advisor : Prof. Jong Kook Lee

Dep. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Zirconia ceramics have excellent mechanical properties such as corrosion resistance, abrasion resistance, and chemical stability, so they have used for hip implants, bearings, and grinding balls. In addition, it has excellent light transmittance, biocompatibility, and a similar color with a tooth, so it used as a dental implant. In the past, titanium-based materials were mainly used as medical implants because they had excellent mechanical properties and easy machining ability, despites of their low bioactivity.

Among zirconia-based ceramics, tetragonal stabilized zirconia containing 3 mol% of yttria (3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals, hereinafter referred to as 3Y-TZP) is used as the main material for dental ceramic implant. Due to its aesthetics, it is emerging as an alternative material for titanium implant. 3Y-TZP is an attractive biomaterial because of its high biocompatibility and relatively high fracture strength. In particular, after the introduction of the CAD/CAM in the manufacture of ceramic implant, it has been mainly used for prosthetic restorations where aesthetics and strength are required.

Also, 3Y-TZP has been studied as a ceramic restoration and osseointegration materials. In the case of simply machined 3Y-TZP implant product, its osseointegration reaction in body is similar to that of titanium, but when surface modification is performed, osseointegration performance of 3Y-TZP is superior to titanium implant. 3Y-TZP implants without metallic color are bioinert and biocompatible, and do not interfere with the growth of osteoblasts, indicating better

osseointegration relatively.

In this study, to improve the surface roughness of zirconia implants, we modified the 3Y-TZP surface with bioactive materials using sol-gel and room temperature spray coating methods, for examples, hydroxyapatite, wollastonite, and biocomposite of hydroxyapatite and forsterite.

Firstly, hydroxyapatite as a bioactive material was deposited on 3Y-TZP substrate by sol-gel method in order to improve the surface bioactivity and roughness of zirconia substrate. In this experiment, we investigated the effect of microstructural and biological changes on the coating condition through the enhancement of surface roughness and bioactivity of zirconia substrate.

Secondly, we studied the wollastonite surface modification on 3Y-TZP substrate by room temperature spraying process. After the pre-treatment of commercial wollastonite powder by calcination, we fabricated the coating surface on substrate with various thickness by the control of deposition cycle. We also finally investigated the biological properties of modified 3Y-TZP substrate through an *in vitro* experiment.

Finally, we modified 3Y-TZP surface using the biocomposite powder of wollastonite and forsterite by room temperature spray coating and investigated the mixed effect of two typed powders on the evolution of surface microstructure, i.e, coating thickness and roughness, and biological interaction during the *in vitro* test in SBF solution. comparing the bioactivity improvement through the observation of dissolution and re-precipitation on specimen surface.

From the above experimental study, we arrived at meaningful conclusions as follows;

In the first experiment, the surface microstructure and deposition thickness of coated HA layers are dependent on the coating cycles. With increasing the coating cycles, HA coating thickness also increased in proportion to coating cycle, but the surface roughness of coating layer gradually decreased due to the dense arrangement of HA particles. The maximum surface roughness ( $R_a$ ; 0.25  $\mu\text{m}$ ) of HA coating layer was obtained at minimum coating thickness among the samples. From *in vitro* test in SBF solution, slight dissolution of HA coatings was observed, reduced the surface

roughness of coating layer. In general, HA coatings contributed to roughness improvement of 3Y-TZP surface, and conclusively, the bioactivity of 3Y-TZP substrate.

Secondly, bioactive wollastonite coating layers were uniformly deposited on 3Y-TZP substrates with various surface microstructure and coating thickness, depending on the deposition cycle or the type of starting wollastonite powder. A net pattern on coating layer of 3Y-TZP substrate was evolved as the wollastonite coating layer thickened. Also, surface roughness of coated wollastonite layer was increased with coating thickness. Maximum surface roughness ( $R_a = 0.45 \mu\text{m}$ ) was obtained at the coating layer fabricated by 40 deposition cycles using wollastonite powder calcined at  $900^\circ\text{C}$ . From *in vitro* test in SBF solution at pH 7.4, we observed severe dissolution at initial stage of immersion on wollastonite coatings. In addition, new precipitated hydroxyapatite particles were covered on wollastonite coating surface after 5 days of immersion. Conclusively, the wollastonite coating on zirconia substrate by the room temperature spraying process could substantially improve the bioactivity of 3Y-TZP substrate.

Finally, we confirmed the bioactivity improvement of 3Y-TZP substrate by the surface modification with hydroxyapatite+forsterite composite powder using a room temperature spray coating. From the comparative investigation of surface microstructure with pure hydroxyapatite coating, thin coating layer was fabricated by a room temperature spray coating. Hydroxyapatite coating had maximum thickness of  $26 \mu\text{m}$  for 40 deposition cycles, but, thin coating of  $10.1 \mu\text{m}$  was obtained from composite powder at same processing condition. From the result of *in vitro* test, dissolution by SBF solution, and then new precipitation of hydroxyapatite were faster at hydroxyapatite coating layer than that of composite powder.

## 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 임플란트에 널리 사용된다. 이 외에도 지르코니아 세라믹은 산소 결함에 따른 높은 이온 전도도를 활용하여 산소 센서 및 고체연료전지 전해질 소재로 사용된다.[1-4]

기존에는 기계적 물성이 우수하고 가공이 용이한 티타늄 계열의 소재가 임플란트 소재로 많이 사용되었으나 생체 적합성은 떨어지는 문제로 인하여 최근에는 세라믹 계열의 소재가 티타늄 소재를 대체되고 있다. 우수한 생체 물성 외에도 세라믹스 계열 소재의 기계적 물성 향상과 가공기술 발달에 따라 지르코니아 세라믹스가 치과용 임플란트 소재로 부상하고 있다. 그 중에서도 3 mol%의 이트리아가 고용된 정방정상 안정화 지르코니아 (3 mol% yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystals, 이하 3Y-TZP 라 칭함)는 치과용 세라믹 임플란트의 소재로 특히 각광받고 있는데, 굴절률과 광 투과율이 높고 심미성이 뛰어나 소비자가 선호하기 때문이다.[5,6]

이 외에도, 3 또는 4가지 형상의 부품을 조립하여 사용하는 티타늄 임플란트에 비하여 올세라믹 지르코니아 임플란트는 몸체 및 상부 구조체를 하나로 묶는 단일형 임플란트 제작이 가능하며, 생체 적합성이나 심미성면에서도 티타늄 임플란트에 비하여 장점을 가지고 있다. 반면에 지르코니아 임플란트의 경우에는 기계적 물성을 높여 수술 실패율을 줄이는 것이 중요한 관건이며, 이를 위해서는 인체 삽입 후 파절없이 장기간 보존되도록 임플란트의 표면 특성을 제어하는 것이 매우 중요하다.[7]

3Y-TZP 지르코니아는 생체 친화성이 높을 뿐만 아니라 파절 강도가 비교적 높기 때문에 생체 재료로 많이 사용되고 있으며, 특히 CAD/CAM 선반 가공 시스템이 도입 이후, 심미성과 강도가 요구되는 부위의 보철용 수복물에 많이 사용되고 있다. 지르코니아는 수복용 도재뿐만 아니라 골 유착 재료로 많은 연구가 이루어지고 있는데, 단순 가공 제품의 경우 티타늄과 유사한 골 형성 및 골 유착 반응을 보이지만 표면 가공이나 생체활성으로 표면 개질을 하는 경우 티타늄보다 골 유착 성능이 우수한 것으로 보고된 바 있다.[8,9]

또한 지르코니아 임플란트는 티타늄과 달리 검은 색을 지니지 않고, 생체불활성이지만 생체친화적이며, 골모세포 성장을 방해하지 않아 골 유착이 비교적 잘 일어난

다.[10] 지르코니아 임플란트의 골 유착성을 더욱 높이기 위해서는 생체활성도를 높이는 표면 개질 공정이 필요한데, 현재까지는 표면 가공에 의한 거칠기를 높이는 방법이 주로 개발되어 제품에 적용되고 있다.

지르코니아 표면 거칠기를 높이는 방법으로는 표면에 알루미늄으로 샌드블라스트 처리하여 요철을 만들거나 표면을 아크릴 산으로 부식시켜 표면 조도를 증가시키는 방법이 사용되고 있다.[11] 그러나 이러한 방법은 재료 표면에 미세 균열을 발생시켜 파절 강도 등 기계적 물성을 약화시키거나 상 안정성 감소에 따른 저온 열화 현상을 촉진시켜 표면 파단에 의한 수술 실패율을 높이는 원인이 된다. 따라서 지르코니아 골 유착 성능을 개선시키기 위해서는 표면 거칠기를 높이거나 생체 활성이 우수한 물질로 표면을 개질하는 것이 가장 중요한데, 최근에는 매끄러운 지르코니아 표면에 소결 과정 중 다공성 조직을 만들거나 소결 후 거친 표면을 갖도록 코팅하는 방법이 연구되고 있다.[12,13] 신생골이 성장하는데 있어서 다공성 표면은 매우 중요한 요소가 되는데, 상호 연결된 기공 구조에서는 골모세포가 기공 사이에 자리 잡게 되고, 기공 간 통로를 통해 성장할 수 있기 때문에 일반적인 거친 표면보다 골의 성장 반응이 뛰어난 것으로 보고되고 있다.[14]

지르코니아 임플란트의 표면 거칠기를 향상시키기 위한 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.[15-19] 지르코니아 세라믹스의 생체활성을 증가시키는 방법으로 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.[20]

생체 불활성 소재의 표면 개질에 사용되는 대표적 생체활성 물질로는 인산칼슘(Calcium phosphate)계 세라믹을 들 수 있다. 인산칼슘계 세라믹은 결정구조에 따라 골모세포를 활성화시켜 골 유착이 빠르게 일어나도록 돕는 역할을 하지만 골모세포와 반응 후 흡수되기 때문에 임플란트 고정체의 주재료로 사용되기는 어려우며, 이에 따라 임플란트의 코팅 재료 및 골 이식재의 주요 성분으로 많이 사용되고 있다.[21-23] 이 경우, 생체 적합성과 생체활성이 향상되며, 표면 젖음각이 작아 세포 부착 및 분화

를 촉진시키는 것으로 알려져 있다. 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.[24-27]

본 연구에서는 생체불활성 재료인 지르코니아 임플란트 표면 거칠기를 향상시키기 위하여 졸-겔법을 사용한 하이드록시아파타이트 딥 코팅과 지르코니아 임플란트의 생체활성을 향상시키기 위한 상온분사코팅을 수행하였는데 이 공정에서는 울라스토나이트 분말, 하이드록시아파타이트 분말, 그리고 울라스토나이트/포스터라이트 복합체 분말 등 세 가지 분말로 실험을 진행하여, 그 결과를 비교하였다. 구체적인 실험방법과 목적은 다음과 같다.

첫 번째는 생체활성 재료인 하이드록시아파타이트를 졸-겔법을 이용해 졸을 제조한 후, 딥코팅을 통하여 표면 거칠기 향상을 위한 코팅을 진행하였다. 출발 기판은 강도와 파괴 인성이 높은 고밀도의 생체불활성 물질인 3Y-TZP 지르코니아 기판을 고온 소결로 제작하여 사용하였다. 졸-겔법에 의한 HA 코팅층 형성을 통하여 지르코니아 기판의 표면 거칠기를 높이고, 생체물성을 향상시키고자 하였다.

두 번째로는 상온분사공정으로 상용 울라스토나이트 분말을 지르코니아 기판에 코팅하는 실험으로, 균질한 조성의 코팅층 형성과 생체활성이 크게 개선된 표면개질로 생체불활성 지르코니아 기판 표면을 생체활성 표면으로 변화시키고자 하였다. 코팅 전 코팅에 적합한 입도제어를 위하여 하소를 시행한 후, 하소 온도에 따른 분말의 특성을 분석하고 그에 따른 코팅층의 변화를 고찰하였다. 상온분사코팅 조건은 사전 실험을 통하여 최적 코팅조건을 확보하였다. 코팅을 통하여 생체활성 및 표면거칠기를 향상시키고, 하소온도가 코팅층 표면에 미치는 영향을 분석하고자 하였다. 또한 코팅 공정 변수에 따른 코팅층의 표면 미세구조와 반복 코팅 횟수가 코팅층 미세구조에 미치는 영향을 관찰하고, 최종적으로 SBF 용액 내에서 *in vitro* 실험을 수행하여 울라스토나이트 코팅층의 생체활성 변화를 고찰하고자 하였다.

마지막 실험에서는 하이드록시아파타이트/포스터라이트 복합체 상온분사코팅으로, 하소를 통하여 두 종류 분말의 입도를 제어한 후 코팅을 실시하였다. 상온분사코팅 공정을 통해 생체불활성 지르코니아 세라믹의 골 결합 능력을 향상시키기 위한 생체활성으로 변화시키는 것으로 주목으로 실험하였으며, 두 종류의 분말이 지르코니아 기판의 코팅층 표면 미세구조, 두께 및 거칠기에 미치는 영향을 비교하여 분석하였다. 최종적

으로, *in vitro* 실험을 통해 하이드록시아파타이트, 하이드록시아파타이트/포스터라이트 복합체 코팅층의 SBF 용액 내의 침적 기간에 따른 시편 표면의 용해 및 재석출의 조성 및 미세구조를 분석한 후, 생체활성 변화를 비교하여 치과용 지르코니아 기관의 생체활성 향상에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 제 2 장. 이론적 배경

### 제 1 절. 지르코니아 물성

#### 1. 지르코니아 구조 및 특성

지르코니아는 일반적으로 단사정, 정방정, 그리고 입방정의 세 가지 동질이상을 가지는 것으로 알려져 있다. Fig. 1 에서와 같이 단사정 지르코니아는 상온에서 약 1170 °C 까지의 온도 범위에서 안정하다가 그 이상의 온도에서는 정방정상으로 전이한 다음 2370 °C 까지 안정한 상으로 존재하며, 용융이 일어나는 2680 °C 까지는 입방정상으로 존재한다. 단사정은 결정을 이루는 a,b,c 3개의 결정축 길이가 각각 다르고 a축과 c축이 만드는 각 ( $\beta$ )이 직각이 아닌 구조를 가진다. 정방정은 3개의 결정축 중 a와 b축 격자길이가 같아 모두 a축으로 표시되고, c축 길이는 이들과 상이하하며 3축간의 각도는 모두 직각인 결정구조를 말한다.[28-30]

단사정 지르코니아는 1170 °C 에서는 정방정으로, 2370 °C 내외에서는 입방정으로 결정구조가 가역적으로 변하게 되는데, 산화물을 고용시키면 형석형의 입방정 결정구조가 실온에서도 안정하게 된다. 안정화제 산화물은 CaO, MgO 등 2가 산화물외에 3가 또는 4가의 금속산화물로서 이들은 금속이온의 원자가가 변하기 쉽다. 상조성 형태에 따라 부분 안정화 지르코니아 (PSZ :Partially Stabilized Zirconia), 안정화 지르코니아 (TZP : Partially Stabilized Zirconia) 로 나뉘는데 PSZ는 주로 MgO, CaO를 안정화제로 고용시켜 입방정 영역에서 소결하고 이를 다시 입방정과 정방정의 상 영역에서 열처리하여 입방정 입자내부에 정방정을 석출 형성시킨 것이며 TZP는  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ 를 고용시켜 PSZ와 다르게 일반적인 상압 소결한 정방정 결정상의 미립자이다.[31,32] 이들 안정화 첨가제는 정방정상에서 단사정상으로 전이온도를 낮추어 고온의 정방정상을 상온에서 안정화시키는데, 결정 내에 공공(Vacancy)을 생성시켜 격자상수를 변화시킴으로써 상전이에 관여하는 것으로 알려져 있다.[33] 이러한 안정화 지르코니아는 파괴인성 등 기계적 성질이 세라믹스 중에서 매우 우수하기 때문에 구조 기계용 부품이나 연마재와 같은 공업용 세라믹스로 많이 사용된다.

지르코니아 세라믹스는 용점이 높고 화학적으로 매우 안정하여 다양한 가공 및 제조

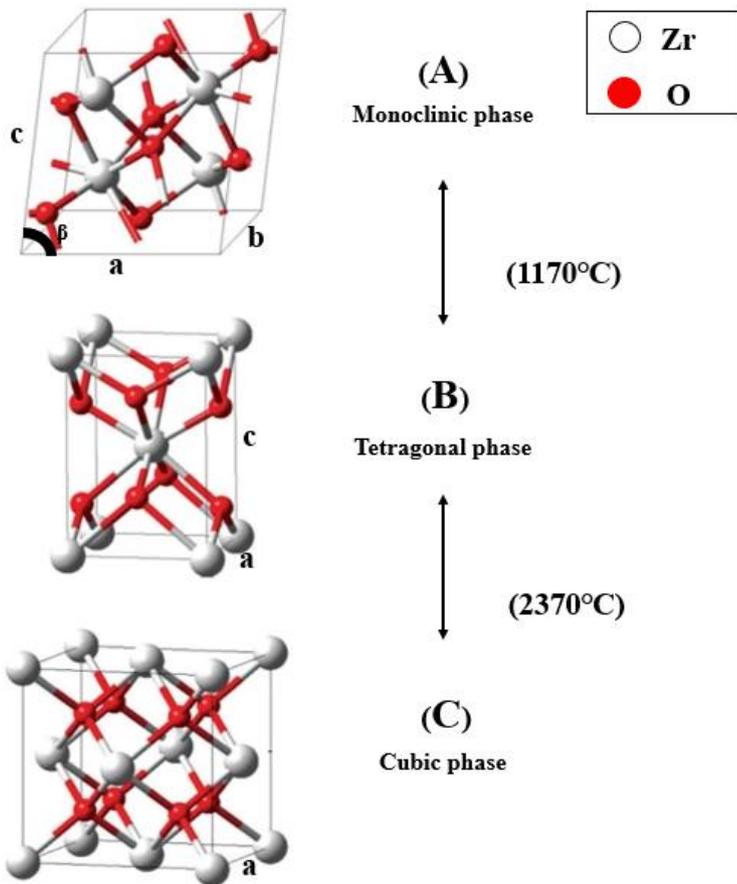


Fig. 1. Crystal structure of zirconia.

에 우수한 내화물로 사용될 수 있고, 높은 경도와 내마모성을 가지고 있다. 또한, 강도가 매우 높으며, 낮은 열전도도로 인해 구조적 세라믹 재료에 매우 탁월하다. 지르코니아가 MgO나  $Y_2O_3$ 로 안정화될 때, 강도 및 인성이 극대화 되는데  $Y_2O_3$  8%(무게비) 및 16%로 안정화될 때는 전기적인 특성을 갖게 되어 산소센서 및 고체 산화물 연료전지로 사용된다. 또한 지르코니아는 우수한 생체안정성 및 적합성으로 인하여 치과용 임플란트로 활용되고 있다.

## 2. 임플란트용 지르코니아의 요구물성

지르코니아는 기계적, 광학적 물성 및 생체 적합성 등이 우수하여 치주대, 크라운, 지지대 등 치과용 임플란트 및 정형외과용 임플란트 재료로 널리 사용되고 있다. 임플란트용 소재로는 지르코니아 중 3 mol%의  $Y_2O_3$ 가 첨가된 안정화 정방정상 지르코니아가 주로 사용되는데, 굽힘강도 및 파괴인성이 높고, 생물학적 특성이 우수하여 그간 많이 사용되어 온 티타늄계 소재를 대체하고 있다.

티타늄계 임플란트는 잇몸과 크라운에서 검게 비치고, 생체 활성이 낮다는 단점을 지니고 있다. 그러나 지르코니아 소재로 제작된 임플란트는 자연치에 가까운 백색을 띄는데  $Y_2O_3$  고용량에 따라 색상과 상 조성을 제어할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 일반적으로 높은 투광도 지르코니아는 전치부에 그리고 낮은 투광도 지르코니아는 후치부에 사용한다.[34,35]

안정화제가 소량 첨가된 정방정상 지르코니아는 높은 파괴인성을 지니고 있어 구조용 세라믹스로 활용되지만 준안정상이기 때문에 열역학적으로 다소 불안정하다는 문제점을 가지고 있다. 저온에서 장시간 놓이게 되면 단사정상으로 상전이가 일어나 균열이 생성되고, 이는 기계적 물성을 낮추게 되는데 이를 저온열화현상이라 한다.[36,37]

저온 열화 현상을 억제하려면 안정화제 함량을 높이거나 입자크기가 작으면서도 치밀한 소결체를 제조해야만 한다. 따라서 치과용 임플란트로 활용하기 위해서는 정방정 지르코니아의 입자크기를  $0.3 \mu m$  이하로 제어하여야 하며, 99.2 % 이상의 고밀도를 갖도록 임플란트 소결체를 만들어야만 한다.[38,39]

## 제 2 절. 인산칼슘/실리케이트계 세라믹스

생체활성 세라믹 소재로 최근까지 가장 널리 사용된 소재는 인산칼슘계 물질인데, 그 중에서도 인체 뼈의 구성물질과 유사한 하이드록시아파타이트(HA)는 생체 적합성이 우수하여 인공골 및 임플란트 코팅 소재로 꾸준히 사용되어 왔다[40,41]. 인산칼슘계 임플란트 소재는 인체 삽입 시 계면에 섬유층 형성 없이 뼈 조직과 직접적으로 결합할 수 있다는 장점이 있지만, 낮은 골 형성 활성화도 및 화학 안정성으로 인하여 골 결합 강도가 낮다.[42] 인산칼슘계 세라믹스는 화합물 형태나 입자크기, 결정상에 따라 용해도가 변화하는데, Fig. 2 와 Table 1에 인산칼슘계 세라믹스의 종류 및 용해도를 나타내었다.[43]

이에 비하여 Ca-Si 기판 실리케이트 세라믹스는  $Ca^{2+}$ 과  $Si^{2+}$  이온의 방출에 의하여 골아세포(osteoblast)의 부착과 증식, 그리고 분화를 도울 뿐만 아니라 약물을 취입해 향균 특성을 부여할 수 있다는 장점이 있다. 반면에 올라스토나이트와 같은 일부 실리케이트 세라믹스는 화학적으로 불안정하여 체내에서 기계적 물성이 취약하고, 열화 속도가 높은 단점이 있어 장기간 몸속에 유지되는 임플란트 코팅재로서는 한계점을 지닌다. 대부분의 실리케이트 세라믹스는 생체 내에서 용해가 일어나 표면에 실리카 층을 형성하게 되는데, 실리카 층이 표면에 형성되면 생체 용액 및 세포와의 반응에 의해 새로운 아파타이트 입자가 생성되어 뼈와의 결합이 촉진된다[44-47].

실리케이트계 임플란트는 인체에 삽입할 경우, 세포와의 반응(단백질 흡착, 세포 부착, 세포 분화)과 골 결합 성능 소재의 종류, 표면 거칠기, 용해도, 표면 에너지, 입자 크기 등 재료 내 다양한 표면 물성 인자가 골 결합 성능에 관여하므로 시너지 효과를 갖도록 물성 제어가 요구된다.

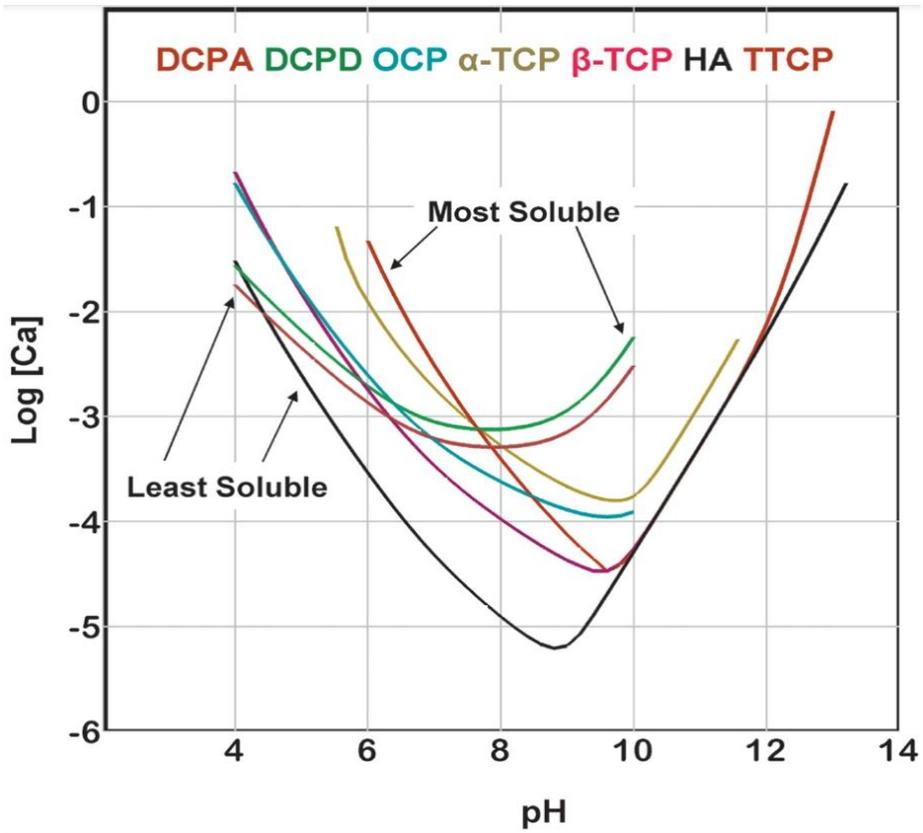


Fig. 2. Solubility of calcium phosphate ceramics.

Table 1. Kinds of calcium phosphate ceramics, and their solubility. [43]

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

## 제 3 절. 치과용 지르코니아 임플란트

### 1. 지르코니아 임플란트 제조방법

올 세라믹 지르코니아 임플란트의 경우, 골 유착 성능이 낮고 선반 가공에 따른 기계적 물성 저하로 인해 실패율이 티타늄 임플란트보다 높은 상태이다. 지르코니아를 임플란트 본체에 적용할 경우 몸체 및 상부 구조체를 하나로 묶는 단일형의 임플란트가 가능하며 생체 적합성이나 심미성 면에서도 티타늄 임플란트보다 우수한 제품을 만드는 것이 가능하다. 다만 지르코니아 임플란트의 기계적 성질을 높여 실패율을 줄이는 것이 관건인데, 인체 삽입 후 파절없이 장기간 보존, 유지되도록 임플란트의 표면 특성을 제어하는 것이 가장 중요하고, 지르코니아 올세라믹의 현장 적용을 확대하기 위해서는 골 유착 성능 및 파절 저항성 개선이 반드시 필요하다.

현재 사용되는 올세라믹 지르코니아 임플란트의 경우, 예비 소결된 블록을 CAD/CAM 선반으로 가공하여 원 피스 또는 투피스 형태로 제작되는데, 이 경우 표면에는 많은 미세균열이 형성되어 파괴강도를 낮추는 원인으로 작용하며, 이것이 임플란트 시술 후 실패율을 증가시키는 요인이 되기도 한다. 또한 가공 후 소결이 진행되면서 표면 조도가 크게 감소하여 골 유착 성능을 떨어뜨리는 원인이 된다. Fig. 3에 CAD/CAM 선반 가공에 의한 표면 결함 발생 및 열처리에 따른 낮은 표면 거칠기의 지르코니아 임플란트 미세균열 나타내었다.[48-50]

세라믹스 특성 상, 표면 가공이 클수록 표면 가공이 클수록 강도 및 인성이 낮아지기 때문에 지르코니아 임플란트의 경우 표면 가공을 줄이면서도 초기 골 결합 강도를 높이는 표면 개질 방법이 요구되는데, 임플란트 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.

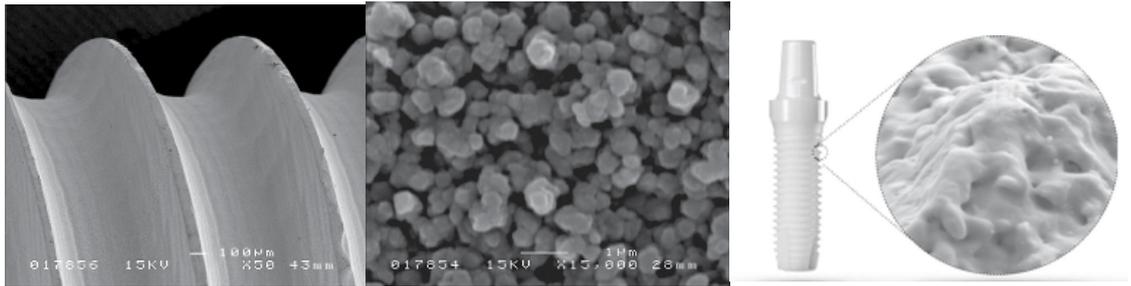


Fig. 3. Dental zirconia implant fabricated by CAD/CAM process

## 2. 지르코니아 임플란트 표면 개질에 의한 생체활성 향상

소실된 치아를 대체하기 위한 임플란트 보철 기술은 높은 강도와 낮은 부작용으로 인하여 지금까지 티타늄계 생체소재가 주로 쓰여 왔다. 그러나 인체 내에 식립하였을 때, 금속 부분이 겹게 비쳐 심미성이 낮아 자연치와 유사한 치아 색상이 발현 가능한 지르코니아 소재가 점차 사용되고 있다. 지르코니아 특성상 표면 가공이 커지면서 강도 및 인성이 낮아져 표면 가공을 줄이면서도 초기 골 결합 강도를 높이는 표면 개질이 요구되는데, 표면 개질 방법은 표면 거칠기를 높이는 방법과 생체활성 및 생체 적합성을 증진시키기 위한 코팅 방법이 주로 사용되고 있다.

표면 거칠기를 높이기 위하여 지르코니아 소결체 표면 입자를 분리하거나 녹여내는 표면 처리 방법은 표면에 미세균열과 기공을 유발시켜 정방정상 상안정성을 해치기 때문에 파괴 인성이 낮아지는 원인이 된다. 이에 따라 균열 생성에 의한 파절 강도 감소 및 저온 열화현상에 의하여 지르코니아 임플란트의 기계적 물성이 크게 약화된다. 따라서, 재료 표면의 손상 없이 표면 거칠기를 향상시켜 골 유착 성능을 향상시키리 위한 새로운 표면 개질 방법의 도입과 나사형 선반 가공에 따른 표면 균열 발생을 줄이기 위한 새로운 임플란트 제조 방법이 요구되고 있다.

지르코니아 임플란트의 표면 개질 방법으로는 슬러리 코팅, 졸-겔 코팅 및 상온분사코팅이 주로 사용되는데, 슬러리 코팅 및 졸-겔 코팅은 조성 제어가 용이하며, 다공성 세라믹 기판 소재를 사용할 경우 기공 내부로의 용이한 슬러리 침투에 의해 결합력을 향상시킬 수 있다.[51]

생체활성 세라믹스를 통해 코팅을 진행하면 표면가공을 줄일 수 있어 생체 불활성인 지르코니아의 체내 파절 강도를 높이는 효과 있으며, 임플란트 표면의 골 유착 성능을 높여 임플란트 시술 후 깨지거나 빠져나오는 이탈 현상 발생을 억제할 수 있어 최근에는 지르코니아 임플란트 표면 균열을 제어나 표면 특성을 개질하는 연구가 많이 보고되고 있다.[11-14]

## 제 3 장. 하이드록시아파타이트 sol-gel 코팅에 의한 지르코니아 기판의 표면 개질

### 제 1 절. 서론

하이드록시아파타이트[HA,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ]는 생체활성과 생체적합성, 천연재료와 유사한 구조로 인해 뼈와 치아를 대체할 수 있는 인산칼슘계 세라믹이다. HA의 개발 및 적용은 병원의 요구와 첨단 기술의 영향을 크게 받아 뼈를 집착하는 재료 및 치과와 정형외과에서 세라믹 임플란트로 사용되고 있다.

HA 외에도 다른 인산칼슘계 세라믹 조성물이 뼈 대체물로 사용된다. 널리 알려진 인산칼슘계 세라믹스는 Ca/P 비율은 1.5에서 1.67 사이인 것들인데, 하이드록시아파타이트와 삼인산칼슘( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )이 대표적이다. 합성 HA는 습식 화학적인 방법을 이용하여 생산할 수 있으며 분말 형태로 제작된다. 본 연구에서는 Ca/P 비율을 용해도가 낮은 HA의 화학량론적비(1.67)로 제어되었다.

HA 코팅을 위한 졸을 제조하기 위해 질산칼슘 4수화물[ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]과 인산트리에틸[ $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$ ]을 에탄올에 용해시켰다. 두 전구체가 혼합되었을 때 가수분해와 축합 반응이 빠르게 일어나면서 노화 동안 중합 반응에 의해 겔이 형성되었다. 졸-겔 공정은 입자 크기, 코팅 두께 및 표면 거칠기와 같은 공정 매개변수를 제어하기 쉽다는 장점이 있다. 또한, 조밀하고 균일한 코팅층을 형성하는 장점이 있어 크고 복잡한 모양의 기판 표면에 적용할 수 있다.

본 연구에서는 조밀한 지르코니아 기판에 졸-겔 공정을 통하여 HA 입자를 표면 코팅한 후, 표면개질 효과를 고찰하였다. 출발 기판인 3Y-TZP 지르코니아 기판은 강도와 파괴 인성이 높은 생체 불활성 물질이며, HA 표면 코팅으로 기계적 가공을 줄여 표면결함 감소에 따른 파절강도 향상과 생체 활성을 높이는데 모두 기여할 수 있다. HA 졸 제조 후, 딥 코팅 방법으로 코팅층을 지르코니아 기판 위에 집적시켜 지르코니아 기판의 표면거칠기와 생체활성을 향상시키고자 하였으며, HA 코팅 조건이 지르코니아 기판의 미세 구조 변화와 표면 거칠기 개선에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. 마지막으로, 생체유사용액(SBF)에 침지시켜 용해 거동 및 시험관 내 실험 측면에서 코팅층의 생체물성을 조사하였다.

## 제 2 절. 실험방법

Calcium nitrate tetrahydrate( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, USA)와 Triethyl phosphate( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$ , Aldrich, USA)를 졸 전구체 물질로 사용하였다. 각각의 에탄올 비커에 두 개의 전구체를 용해하여 1.67M 및 1M의 두 가지 용액을 제조하였다. 이어서, Ca 함유 용액을 P 함유 용액에 천천히 첨가하고 용액을 실온에서 3시간 동안 교반시켰다. 출발 지르코니아 기판은 3 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 지르코니아로 제작하였다. 3Y-TZP (Tosoh, Japan) 분말을 일축가압하여 성형한 후, 1450 °C 에서 2시간 동안 소결하여 디스크 형태의 시편을 제작하였다. 3Y-TZP 기판의 HA 코팅층은 졸겔법으로 얻었는데, HA 졸에 30초 간 딥코팅한 후, 코팅된 기판을 상온에서 10 분간 건조시켰다. 두꺼운 HA 코팅층을 제조하기 위해 딥코팅과 상온 건조를 1~5 회 반복하였다. 마지막으로 모든 HA 코팅된 기판은 80 °C 에서 48시간 동안 건조되었다. 보다 높은 밀도의 HA 코팅층을 형성시키기 위해 전기로에서 1500 °C 에서 2 시간 동안 최종 소결을 수행하였다.

코팅 및 열처리 중 상 변화는 X-선 회절(XRD)로 분석하고, 반복 코팅 후 HA 코팅의 미세 구조 변화는 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM)으로 관찰하였다. 또한, 코팅된 HA 코팅층의 표면 형태를 AFM(Atomic Force Microscopy)으로 조사하였고, 코팅 횟수에 따른 표면 거칠기를 측정하였다. 마지막으로 HA가 코팅된 시편을 SBF 용액에 침지하여 용해 및 재침전으로 인한 표면 용해와 석출형태 및 표면 거칠기의 변화를 분석하였다. 전체적인 실험 공정도는 Fig.4에 나타내었다.

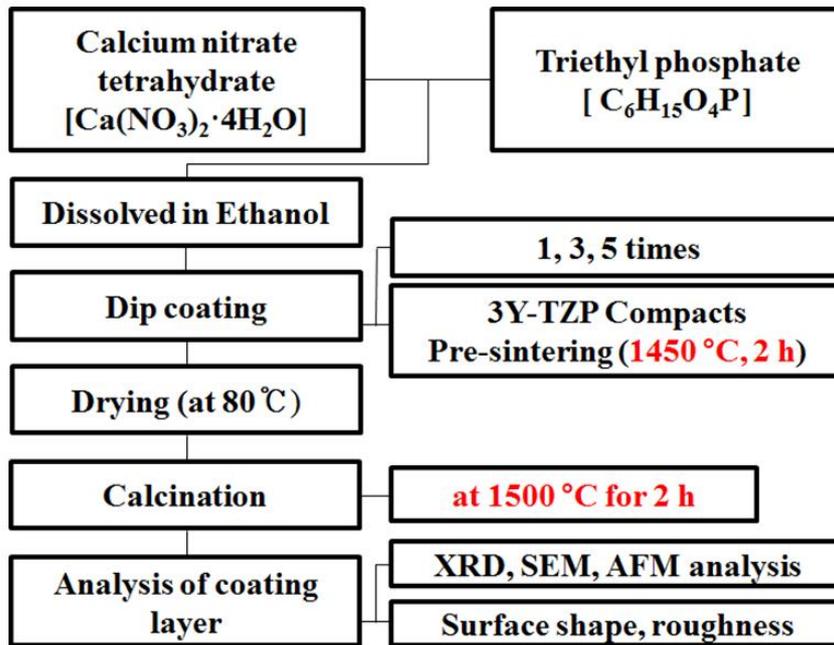


Fig. 4. Experimental procedure of the hydroxyapatite coating by sol-gel method.

### 제 3 절. 결과 및 고찰

1450 °C에서 2시간 동안 소결한 3Y-TZP 기판의 표면 미세 구조 및 형태는 Fig.5에 나타내었다. 기판은 0.5  $\mu\text{m}$  미만의 입자의 조밀한 미세 구조와 매끄러운 표면(표면 거칠기 Ra; 0.15 $\mu\text{m}$ )을 가지고 있었다. Fig.6에 코팅되지 않은 3Y-TZP 기판과 지르코니아 기판의 HA 코팅층의 XRD 이미지를 나타내었다. 코팅되지 않은 3Y-TZP 기판은 순수한 정방정계 상으로 구성되었지만 HA 코팅된 3Y-TZP 기질은 정방정계 지르코니아, 수산화인회석 및 인산칼슘의 혼합상을 보였다. 수산화인회석과 인산칼슘의 피크 강도는 HA 코팅이 반복될 때마다 증가하였다. 고온 소결 시 하이드록시아파타이트 분해에 의해 HA가 코팅된 기판에서 tricalcium phosphate의 작은 피크가 관찰되었으며 코팅 횟수에 따라 증가하였다.

지르코니아 기판에 코팅된 HA 코팅의 표면과 수직 미세구조를 Fig.7에 나타내었다. HA 코팅층은 3Y-TZP 기판과의 단단한 결합과 큰 HA 입자를 갖는 균질하고 조밀한 미세구조를 보였다. Fig.8에는 AFM을 이용하여 관찰한 표면 형태를 보여주고 있는데, 코팅 횟수가 증가함에 따라 코팅층의 표면 형태와 거칠기의 변화를 보여주고 있다. HA 코팅을 통해 3Y-TZP 기판에 거친 표면이 생성되어 졸-겔 코팅이 좋은 표면 개질 방법임을 나타낸다.

그러나 AFM 이미지에서 측정된 표면 거칠기 값은 HA 코팅 수에 따라 다르게 나타났다. 1회 코팅한 3Y-TZP 지르코니아 기판의 최대 표면 거칠기(Ra; 0.25  $\mu\text{m}$ )는 3회 코팅에서 0.22  $\mu\text{m}$ , 5회 코팅에서 0.18  $\mu\text{m}$ 로 감소하였는데, 이러한 결과는 HA 코팅 횟수에 따른 표면 거칠기의 감소가 큰 HA 입자의 충전 밀도와 관련되어 있기 때문이었다. 1회 코팅된 시편의 경우 지르코니아 기판에 코팅된 HA 입자의 분리 및 분리 분포가 표면 거칠기 증가에 기여하는 것으로 고찰되었다. 이에 비하여, 5회 동안 HA가 코팅된 시편은 조밀한 패키징과 코팅층 내 HA 입자의 전체 피복으로 인하여 표면거칠기가 감소되었으며, 이로 인하여 매끄러운 표면이 형성되었다.

SBF 용액에서의 HA 코팅 용해 특성은 SEM 관찰에 의해 분석하였는데, 그 이미지를 Fig.9에 나타내었다. 7일 동안 침지한 후 약간의 표면 미세 구조 변화가 관찰되었다. 변화된 표면 형태 및 거칠기 변화를 Fig.10에 나타낸 바와 같이 AFM으로 분석하였는데, SBF 용액에 7일 침지 후 코팅층에서 용해가 관찰되었으며, 표면 거칠기는 코팅시편에 비해 감소하였다. 이전의 연구에서, 3Y-TZP 기판의 HA 코팅은 표면 거칠기 향

상에 기여하여 뼈의 결합력과 뼈의 접착력을 향상시키는 것으로 보고된 바 있으며, 또 다른 연구에서는 HA 코팅 표면은 물의 젖음 각도를 감소와 기관 표면의 습윤성을 증가시켜 생체활성을 향상시키는 것으로 보고된 바 있다.[52]

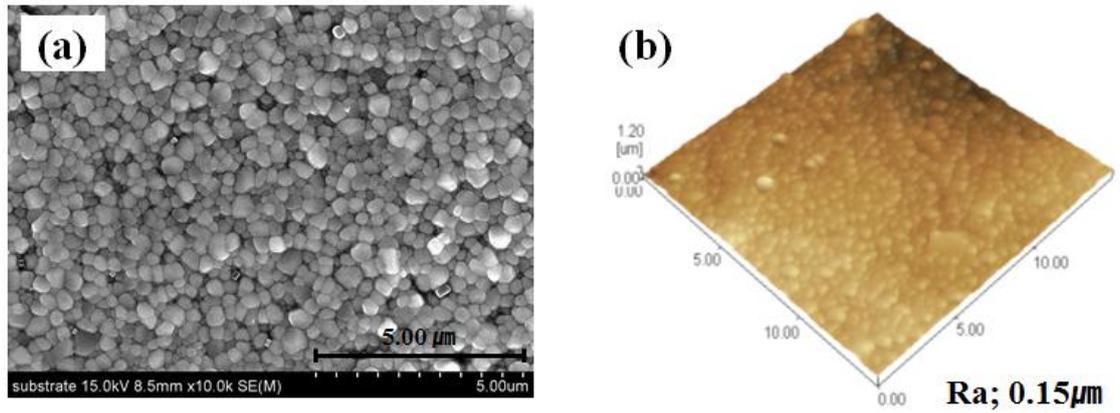


Fig. 5. Sintered characteristics of the 3Y-TZP substrate; (a) surface microstructure and (b) surface morphology.

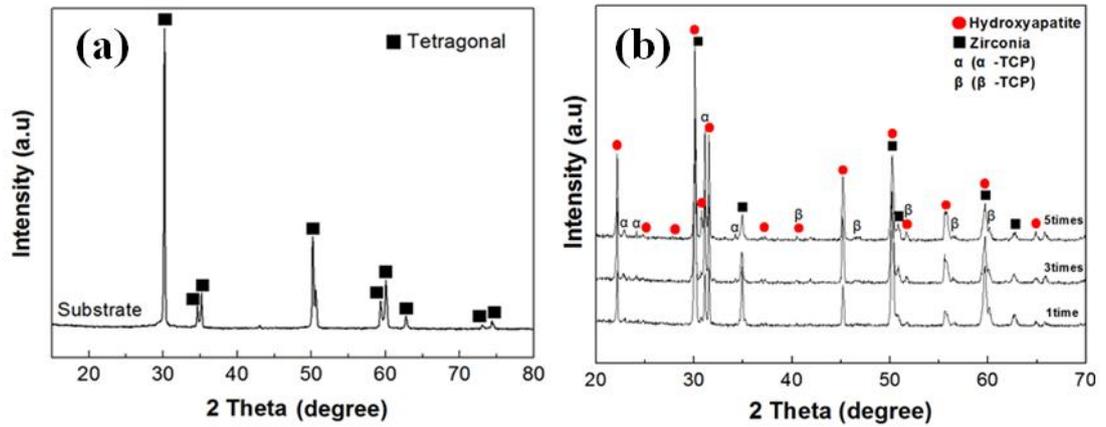


Fig. 6. Phase composition of (a) 3Y-TZP substrate and (b) hydroxyapatite-coated substrate.

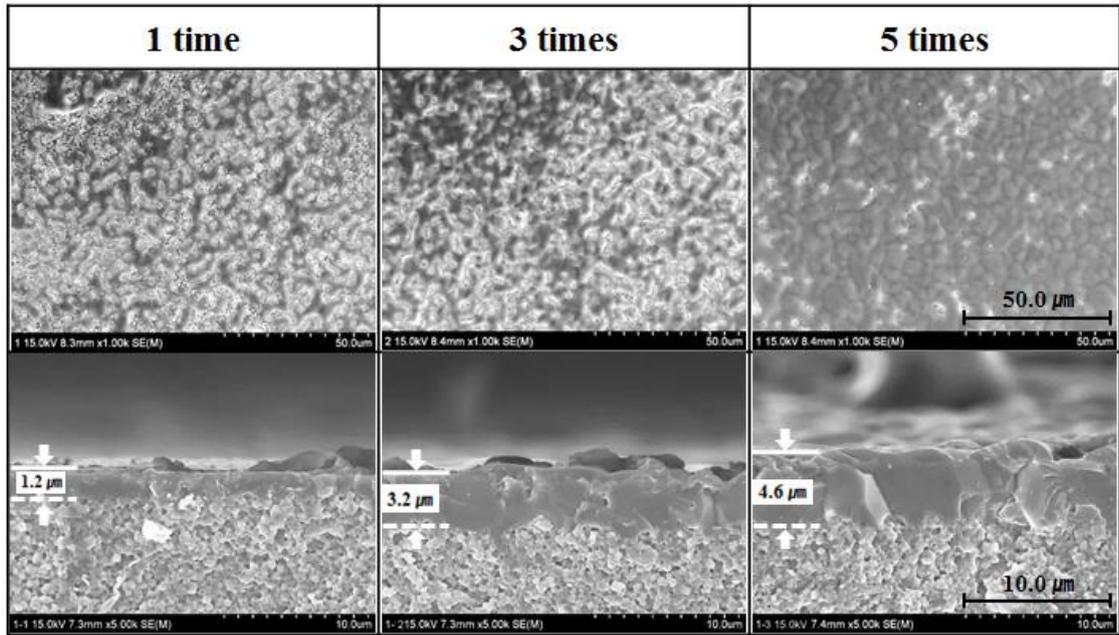


Fig. 7. Microstructural change of coated surface with coating cycle.

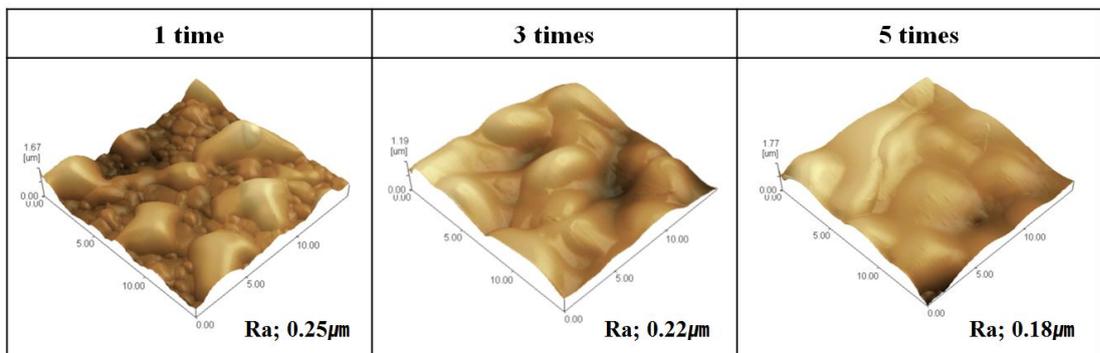


Fig. 8. Surface morphology of the hydroxyapatite-coated layers as a function of coating cycle.

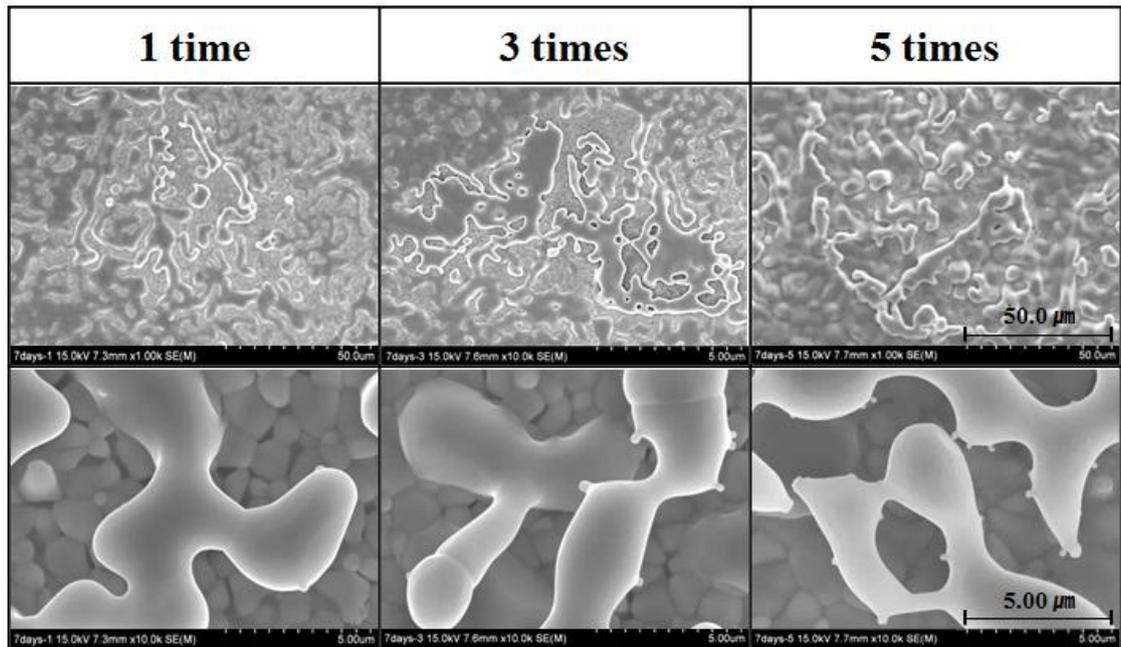


Fig. 9. Microstructural change of hydroxyapatite-coated layer after the immersion in SBF solution for 7 days as a function of coating cycle.

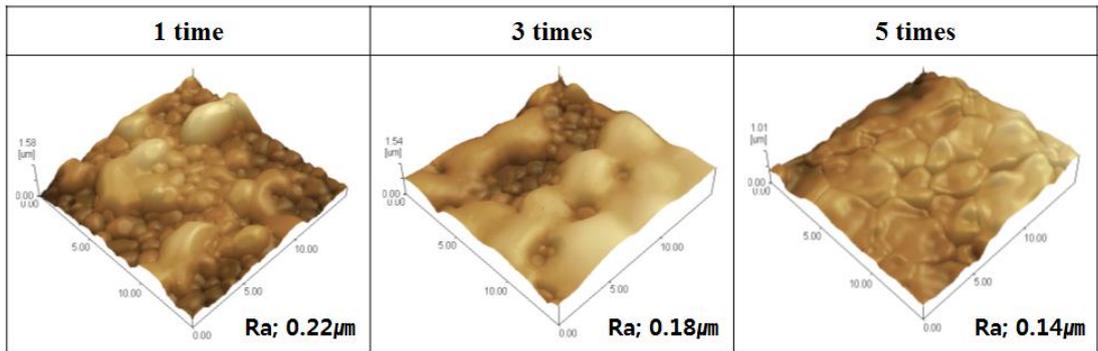


Fig. 10. Surface morphology of hydroxyapatite-coated layer after the immersion in SBF solution as a function of coating cycle.

## 제 4 절. 결론

졸-겔 방법 및 딥 코팅 공정을 통해 지르코니아 기판에 고밀도 HA 코팅층을 생성 시키 후, 기판의 표면개질 특성을 고찰하였다. 코팅된 HA 층의 표면 미세구조와 코팅 두께는 코팅 횟수에 크게 의존하였다. 코팅 횟수가 증가함에 따라 HA 코팅층의 두께도 증가하였으나, HA 입자의 조밀한 분포로 인해 HA 코팅층의 표면 거칠기는 점차 감소하였다. 최대 표면 거칠기( $R_a$ ;  $0.25\mu\text{m}$ )는 HA 입자에 의해 최소의 코팅에서 얻어졌다. SBF 용액에 담가 *in vitro* 시험에서, HA 코팅층 표면에서 약간의 용해가 관찰되었고 이로 인해 표면 거칠기 또한 감소하였다. 결론적으로 HA 코팅은 코팅 횟수에 따라 3Y-TZP 기판의 표면 거칠기 향상 및 생체활성 증가에 기여하였다.

## 제 4 장. 울라스토나이트 분말의 상온분사코팅에 의한 지르코니아 기판의 표면 개질

### 제 1 절. 서론

3 mol% 이트리아로 안정화된 정방정계 지르코니아 다결정(3Y-TZP) 세라믹은 우수한 기계적, 생물학적 및 광학적 특성으로 인하여 임플란트 소재로 두루 사용된다. 그러나 표면이 생체 불활성을 나타내어 낮은 골결합성이 나타나며, 이로 인하여 활용범위가 제한되므로 높은 생체활성 표면으로의 표면 개질이 요구되고 있다. 잘 알려져 있듯이, 전반적으로 3Y-TZP 세라믹은 높은 파괴인성 및 내식성, 심미성 및 생체적합성 등 치과용 임플란트 재료로서 많은 장점을 가지고 있다.

대부분의 3Y-TZP 을 세라믹 지르코니아 임플란트는 CAD/CAM 방법으로 제조되는데, 매끄러운 표면과 생체 불활성 소재로 인해 몸 속에 임플란트 식립 후 골 결합 능력이 낮아 탈착이 일어날 경우가 종종 보고되고 있다. 따라서 수술 후 안정적인 활착과 장기적인 높은 부착을 위해서는 임플란트 표면을 생체활성으로 개질하는 것이 중요하며, 이를 통하여 장기간의 안착을 유도하고 환자에게 신뢰도를 주어야만 한다.

지르코니아 및 알루미나와 같은 생체 불활성 물질의 표면 개질은 생체 활성 물질을 사용하며, 이러한 물질로의 표면 개질은 생체 활성 및 뼈 결합 능력을 향상시키므로 많은 연구가 수행되고 있다. 하이드록시아파타이트(Hydroxyapatite), 인산삼칼슘(Tricalcium phosphate), 울라스토나이트(Wollastonite)가 표면 코팅재로 많이 사용되는데, 그 중 울라스토나이트[CaSiO<sub>3</sub>] 세라믹은 높은 생체 활성과 우수한 골 재생 능력을 나타내어 지르코니아 임플란트의 표면에 코팅할 경우, 골 결합 능력 향상에 탁월한 특성을 보여줄 것으로 기대되었다. 그러나 일부 연구에서 보고되었듯이, 울라스토나이트는 체내 이식 후 표면에서 급격한 용해 및 과편 형성이 관찰된 바 있는데, 이러한 현상은 화학 조성을 변화시켜 어느 정도 제어가 가능하다. 예를 들어, 소량의 마그네슘 화합물(MgO 또는 MgSiO<sub>3</sub>)을 첨가하면 규회석 표면의 용해 속도를 줄이는 데 효과적인 것으로 보고된 바 있다.

지르코니아 표면 개질에는 다양한 코팅 방법이 사용되어 왔으며, 주로 표면의 생체 활성과 거칠기를 증가시켜 효과를 거두고 있다. 주로 사용하는 코팅 방법 중 하나가

상온분사공정인데, 진공 챔버와 분말 용기 사이의 압력 차이에 의해 분말 입자들의 빠른 이동이 유도된다. 빠르게 움직이는 분말 입자는 노즐 통하여 기관에 빠른 속도로 분사되며, 이 때의 표면 충돌과 에너지로 입자들이 파괴되면서 코팅층을 기관 위에 형성한다. 이 방법은 상온의 진공상태에서 분말 분무를 통해 기관 위에 코팅층을 형성시키는데, 나노크기의 입자를 포함하는 조밀한 코팅층이 이 방법으로 얻어지게 된다. 특히, 코팅 횟수를 반복하여 시행할 경우, 상온분사코팅을 통해 코팅 두께 및 표면 형태를 쉽게 제어할 수 있다. 또한, 상온분사공정은 코팅 동안 열분해나 상전이를 수반하지 않는다는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 상온분사공정을 사용하여 3Y-TZP 기관에 고밀도 울라스토나이트 코팅층을 형성시켜 치과 임플란트용 생체 불활성 지르코니아 세라믹의 골 결합 능력을 향상시키고자 하였다. 사전 실험을 통해 최적의 코팅조건을 결정하고, 반복적인 코팅 횟수를 통해 다양한 두께의 울라스토나이트 코팅층을 형성시키고자 하였다. 코팅 조건에 따른 코팅층의 표면 미세구조와 두께를 분석하였으며, 지르코니아 기관의 골결합 능력에 대한 표면 형태와 코팅 횟수 사이의 관계를 고찰하였다. 마지막으로, SBF 용액에서 *in vitro* 시험을 통해 코팅층의 생물학적 활성을 비교하여 분석하였다.

## 제 2 절. 실험방법

상온분사공정을 이용한 표면 코팅을 위해 상용 울라스토나이트 분말을 사용하였다. 상온분사 코팅에 적합한 울라스토나이트 분말의 크기를 제어하기 위해 분말을 900, 1000, 1100 °C 에서 2시간 동안 하소하였으며, 이를 통하여 코팅에 적당한 입자크기로 성장시켰다. 하소된 울라스토나이트 분말을 유발하고 균질화한 후, 최종 코팅용 울라스토나이트 분말로 사용하였다. 조밀한 코팅용 3Y-TZP 기판은 일축가압으로 디스크 형태로 성형한 후, 1450 °C 에서 2시간 동안 소결하여 제작하였다. 상온분사코팅을 위한 최적의 조건은 예비 실험을 통해 결정하였다. 5 L/min의 속도로 질소 가스를 유입하여 분말의 에어로졸 형태를 유도하였으며, 용기와 증착 챔버 사이의 압력차는 1 atm으로 유지하였고, 지르코니아 기판과 노즐 사이의 거리는 5 mm로 고정하였다.

울라스토나이트 입자 에어로졸은 질소 가스를 분말 용기에 주입한 후 600 rpm에서 심한 진동과 회전을 통해 형성시켰다. 유리 용기에 부유하는 울라스토나이트 입자를 질소 가스와 함께 증착 챔버에 위치한 노즐로 이동시킨 후, 이어서 노즐에서 분사된 울라스토나이트 입자가 운동에너지에 의해 지르코니아 기판에 충돌하여 코팅층을 형성하였다. 울라스토나이트 코팅층 두께를 증가시키기 위해 동일한 공정 조건에서 코팅 횟수를 반복하였다. 울라스토나이트 코팅을 위한 상온분사코팅의 상세한 실험 절차는 Fig.11에 나타내었다.

상용 및 하소한 울라스토나이트 분말은 X-선 회절(XRD) 및 주사전자현미경(SEM)으로 분석하여 상 조성 및 미세구조 변화를 관찰하였다. 지르코니아 기판에 각 하소 온도에서의 코팅 횟수에 따른 미세 구조 변화와 코팅 두께의 변화를 분석하였다. 울라스토나이트 코팅의 표면 형태와 거칠기는 AFM을 통해 분석하였다.

지르코니아 기판에 코팅된 울라스토나이트 코팅층의 생체활성을 살펴보기 위해 SBF 용액에서 *in vitro* 시험을 진행하였다. 900 °C 에서 40회 코팅한 시편을 1일에서 14일 동안 pH 7.4의 SBF 용액에 침지시켰다. *In vitro* 시험 후 용해된 울라스토나이트 코팅층 표면의 미세구조 및 상 조성을 SEM 및 XRD를 통해 분석하였다.

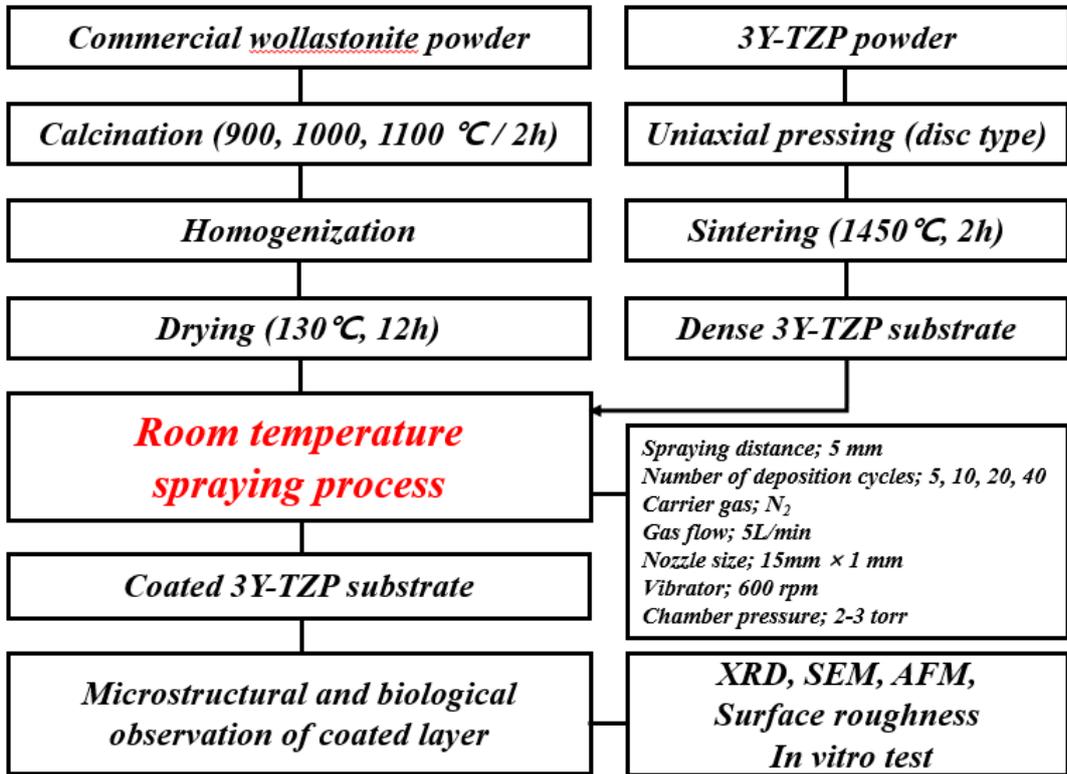


Fig. 11. Experimental procedure for wollastonite coating on zirconia substrate by room-temperature spray processing.

### 제 3 절. 결과 및 고찰

상용 울라스토나이트 분말의 미세구조를 전자현미경으로 관찰한 결과, Fig.12와 같이 대부분의 입자가 침상 모양을 나타내었다. 울라스토나이트는 칼슘 메타실리케이트 광물이며 미세 분말로 분쇄될 수 있다. 상용 울라스토나이트 분말은 평균 입경이 5.2  $\mu\text{m}$ 이고 입도 분포가 넓게 나타났는데, 입자의 경량화 및 작은 크기로 인해 상온분사 코팅에 적합하지 않다고 판단하였다.

상온분사코팅에 적합한 입자 성장을 위해 하소를 실시하였는데, 코팅층에 대한 하소 온도 영향을 고찰하고자 900, 1000, 1100  $^{\circ}\text{C}$  에서 각각 2시간 동안 하소하였다. 하소한 울라스토나이트 분말은 하소하지 않은 분말보다 입자 크기가 증가하는데, 1100  $^{\circ}\text{C}$  에서 2시간 동안 하소한 울라스토나이트 분말은 평균 입자 크기가 6.4  $\mu\text{m}$ 이고 나노 크기의 입자 분량이 크게 감소하였다. 상온분사코팅에서 분말 입자의 입경과 무게, 기계적 물성 등은 최종 코팅 층의 형성과 물성에 큰 영향을 미친다는 사실은 많은 문헌에서 보고된 바 있다.

상용 울라스토나이트 분말은 주로  $\beta$ -울라스토나이트 상으로 구성되었으며, 소량의 larnite( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) 상이 혼합되어 있었다. 그러나, 1100  $^{\circ}\text{C}$  에서 2시간 동안 하소된 분말은 열처리 동안 larnite상이 사라지고,  $\beta$ -울라스토나이트 상만으로 구성되었다.

Fig.13는 3Y-TZP 기판의 표면 미세 구조 및 상 구성을 보여주는데, 균질하고 조밀한 미세구조를 갖는 치과용 지르코니아의 전형적인 특징을 관찰할 수 있다. 지르코니아 기판은 표면 거칠기 값(Ra)이 0.15 $\mu\text{m}$ 이고 정방정상만 존재하는 매끄러운 표면을 나타내었다. 또한, 이전 연구에 따르면 치과용 3Y TZP 임플란트는 작은 입자 크기 (0.3 $\mu\text{m}$  미만), 99.9 % 이상의 소결 밀도를 가져야 하며 단사정상이 없어야 한다고 알려져 있다.

Fig.14에 나타난 것과 같이 코팅층의 미세구조 및 상 구성은 반복되는 코팅 횟수(또는 코팅 두께)와 울라스토나이트 분말의 하소 온도에 따라 크게 의존하였다. 코팅층 내 울라스토나이트 피크 강도는 20번 코팅 횟수 시편 까지는 매우 낮게 나타났는데, 울라스토나이트 코팅층이 매우 얇게 형성되었기 때문이었다. 그러나 40번 이상 반복 코팅된 시편들에는 뚜렷한 울라스토나이트 피크가 관찰되었다. 이러한 피크는 900  $^{\circ}\text{C}$  에서 하소한 울라스토나이트 분말로 형성된 코팅 시편에서 특히 강하게 관찰되었다. XRD를 통해 관찰된 울라스토나이트 피크는 코팅 두께 또는 코팅 횟수가 증가함에 따

라 점점 더 증가하였다.

Fig.15에는 코팅 횟수와 하소 온도의 증가에 따른 울라스토나이트 코팅층 표면의 미세구조 변화를 나타내었다. 상온분사코팅을 통해 3Y-TZP 기판에 조밀하고 균일한 울라스토나이트 코팅층이 형성되었다. 코팅 횟수가 적을 경우에는 평탄한 코팅면이 관찰되었으나 코팅 횟수가 증가함에 따라 요철을 갖는 불규칙한 표면이 형성되었다. 코팅 횟수가 40회로 증가할 경우, 울라스토나이트 코팅층 표면은 골이 있는 전형적인 그물형 패턴의 미세구조를 나타내었다. 그물 모양 패턴의 형태는 분말 하소온도에 따라 달라졌으며, 높은 하소 온도에서 그물 모양의 형태가 뚜렷하였다. 이러한 구조는 거친 기판 표면 위에서 분말입자와 기판과의 강한 충돌로 일어나는 과정에서 특정 조건에서는 입자 부착이 일어나고 또 다른 조건에서는 기존 일부 입자의 탈락이 진행되기 때문에 형성되는 것으로 보인다.

900-1100 °C 에서 하소한 울라스토나이트 분말은 상온분사공정으로 지르코니아 기판에 조밀한 울라스토나이트 코팅층이 형성되었는데, Fig.16은 코팅층의 미세 구조와 두께를 동시에 보여주고 있다. 하소하지 않은 상용 분말의 경우에는 상온분사코팅으로 코팅층의 형성이 이루어지지 않았지만 하소된 울라스토나이트 분말 입자는 지르코니아 기판에 균질하면서도 밀접한 코팅층을 형성하였다.

상온분사공정에서는 분말 용기와 증착 챔버 간 압력 차에 의해 수많은 입자들이 운동에너지를 갖고 증착 챔버로 이송된다. 이러한 입자는 노즐을 통해 기판에 분사되는데, 증착에 필요한 운동 에너지로 입자를 분사하면 강한 충돌과 함께 파손이 발생하면서 울라스토나이트 입자가 기판에 부착된다.

Fig.16에 나타낸 바와 같이, 울라스토나이트 코팅층의 두께는 반복된 코팅 횟수에 따라 점차적으로 증가하였다. 울라스토나이트 분말의 하소온도에 따라 두께와 형태가 변화하는 것으로 볼 때, 하소에 따른 입자 크기 분포와 운동 에너지의 변화로 인하여 코팅층의 성장 속도와 미세구조 형태에 큰 영향을 미친 것으로 판단된다.

울라스토나이트 코팅층의 표면 거칠기를 원자현미경으로 분석하여 Fig.17에 나타내었다. 전반적으로 울라스토나이트 코팅 지르코니아 기판의 표면 거칠기는 코팅 전 기판에 비하여 크게 증가하였는데, 코팅 두께(또는 코팅 횟수) 및 분말 특성에 의존하여 증가하였다. 두꺼운 코팅층을 갖는 기판에서 높은 표면 거칠기가 관찰되었는데, 900 °C 에서 하소된 분말을 사용하여 40회의 코팅 한 시편에서 최대 표면 거칠기 값( $R_a = 0.45\mu\text{m}$ )을 갖는 지르코니아 기판을 얻을 수 있었다. 반면에 1100 °C 에서 하소된 분말로 5회 코팅된 지르코니아 기판에서 가장 낮은 표면 거칠기( $R_a = 0.17 \mu\text{m}$ )를 나

타내었다. 일반적으로 표면 거칠기가 높을수록 세포의 부착과 증식을 증가시켜 치과용 임플란트의 골결합능을 향상시키는 것으로 알려져 있다.

생물학적 물성을 분석하기 위해 최대 표면 거칠기를 갖는 울라스토나이트 코팅 시편을 pH 7.4 SBF 용액에 침적하여 *in vitro* 시험을 수행하였다. Fig.18에 1-14일의 침적 기간 동안 코팅층 표면의 미세 구조 변화를 나타내었다. 침적 초기 3일 이내에서는 SBF 용액에 의한 울라스토나이트 코팅층의 심한 용해와 함께 표면 크랙 발생하였다. 침적 5일 후에는 새로운 하이드록시아파타이트 입자가 석출하여 코팅 표면을 덮었는데, 석출된 입자들은 나노크기 입자였고 XRD 상 분석으로 하이드록시아파타이트임을 확인하였다. 상분석 결과, 울라스토나이트 피크는 침적 시간이 증가함에 따라 표면 용해로 인해 점차 사라지고, 5일 이상 침지된 시편 표면에서 새로운 하이드록시아파타이트 피크가 관찰되었다. 침적 기간이 증가함에 따라 석출 입자의 크기가 커졌으며, 이에 따라 하이드록시아파타이트에 해당하는 피크 강도도 점차 증가하였다. 결과적으로 울라스토나이트 표면 코팅이 지르코니아 기판의 생체활성을 크게 증가시키는 것으로 확인되었다.

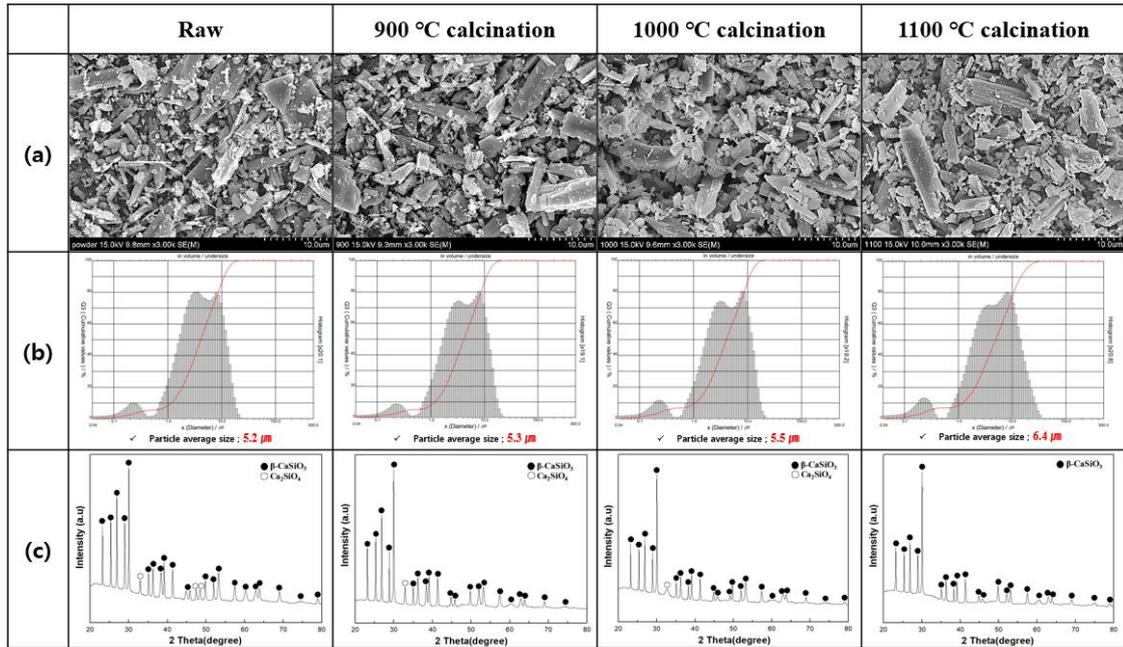


Fig. 12. Characteristics of wollastonite powders calcined at various temperature; (a) particle morphology, (b) average particle size, and (c) phase composition.

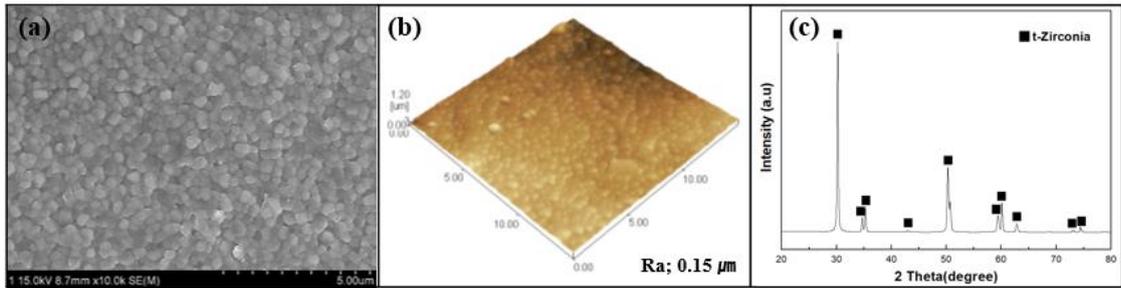


Fig. 13. Characteristics of 3Y-TZP substrate sintered at 1450 °C for 2 h; (a) surface microstructure, (b) surface morphology, and (c) phase composition.

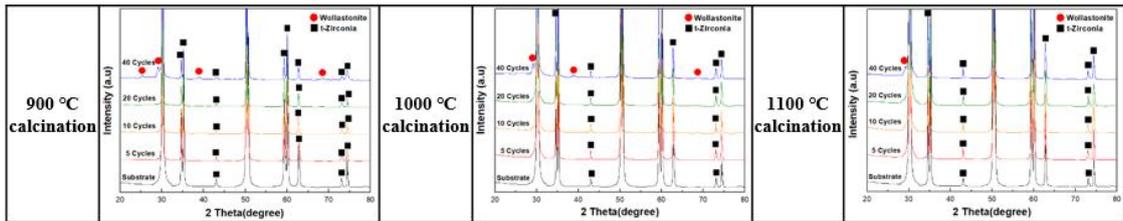


Fig. 14. Phase change of wollastonite coatings with deposition cycle and calcination temperature.

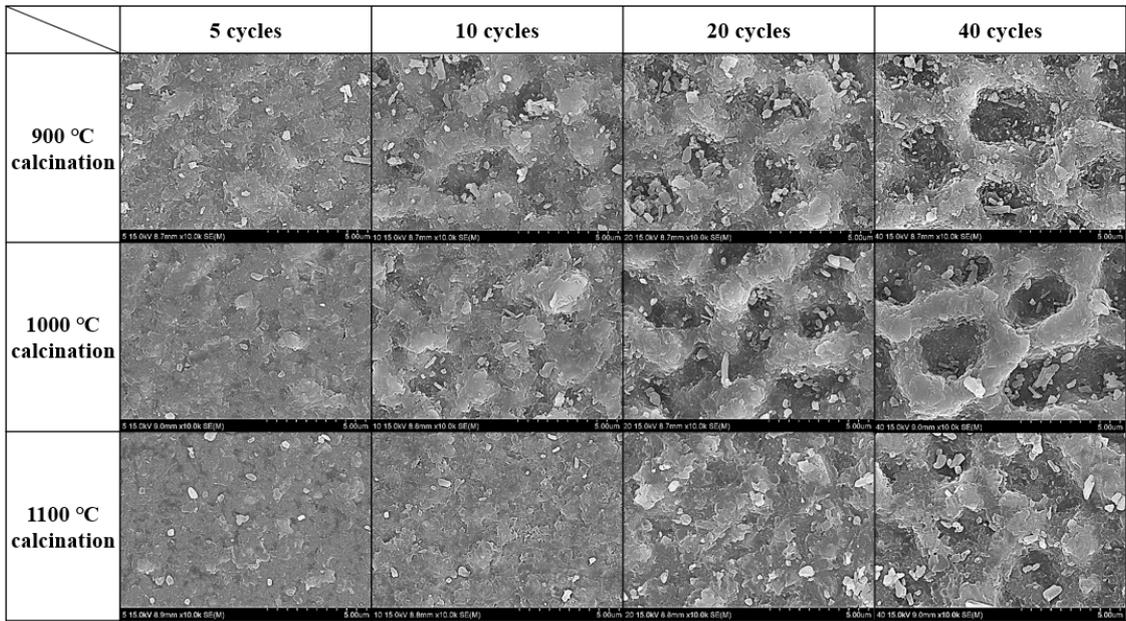


Fig. 15. Microstructural change of wollastonite coating with deposition cycle and calcination temperature.

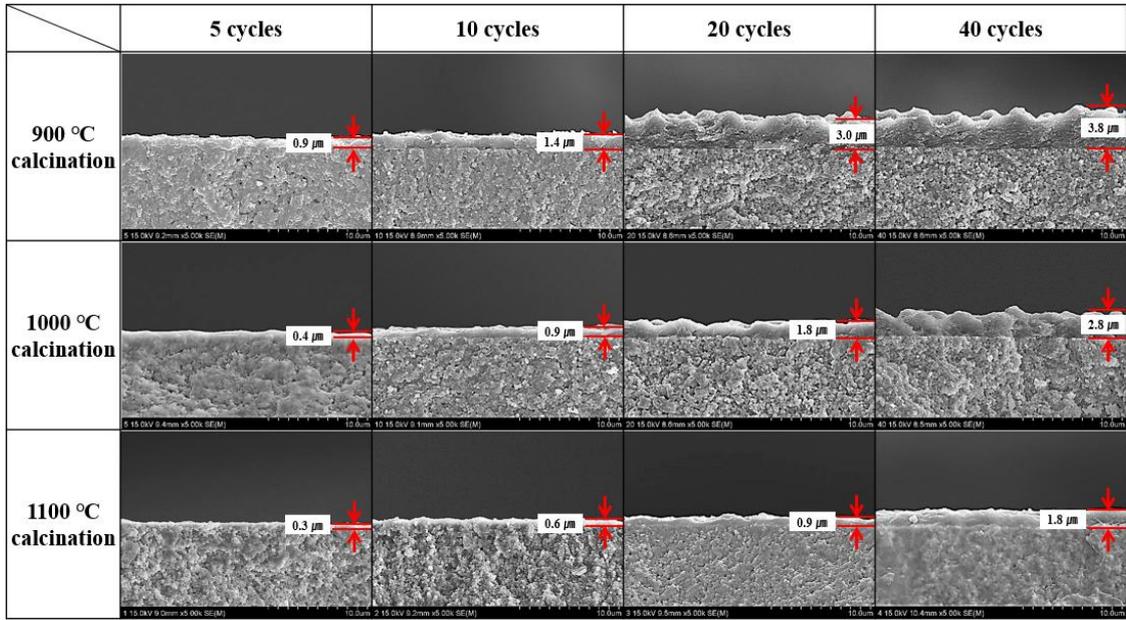


Fig. 16. Thickness variation of wollastonite coatings with deposition cycle and calcination temperature.

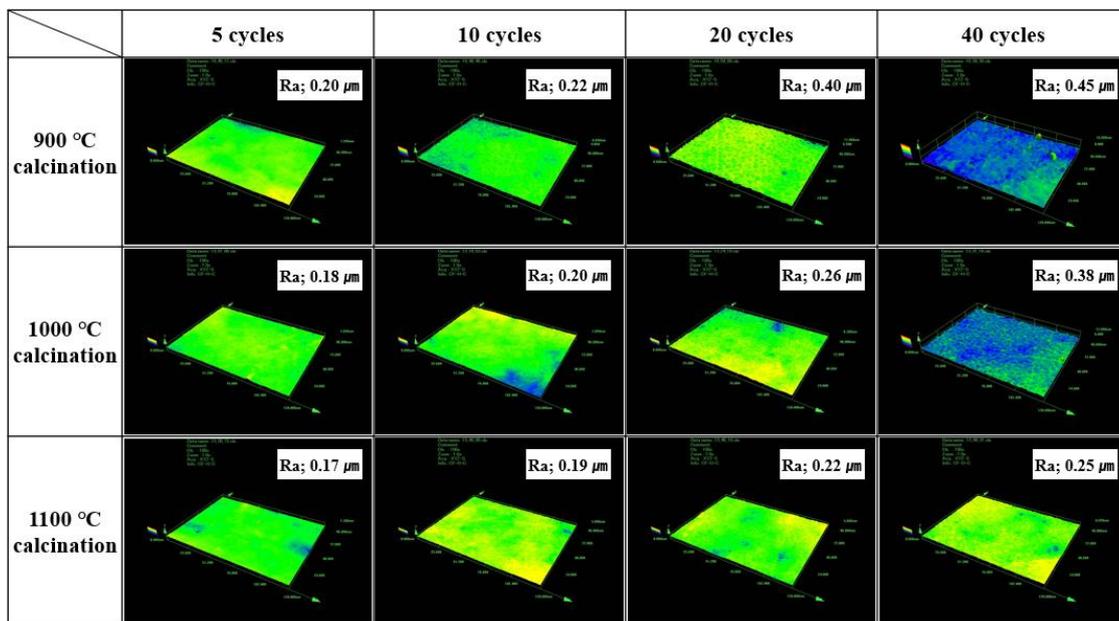


Fig. 17. Surface roughness of wollastomite coatings with deposition cycle and calcination temperature.

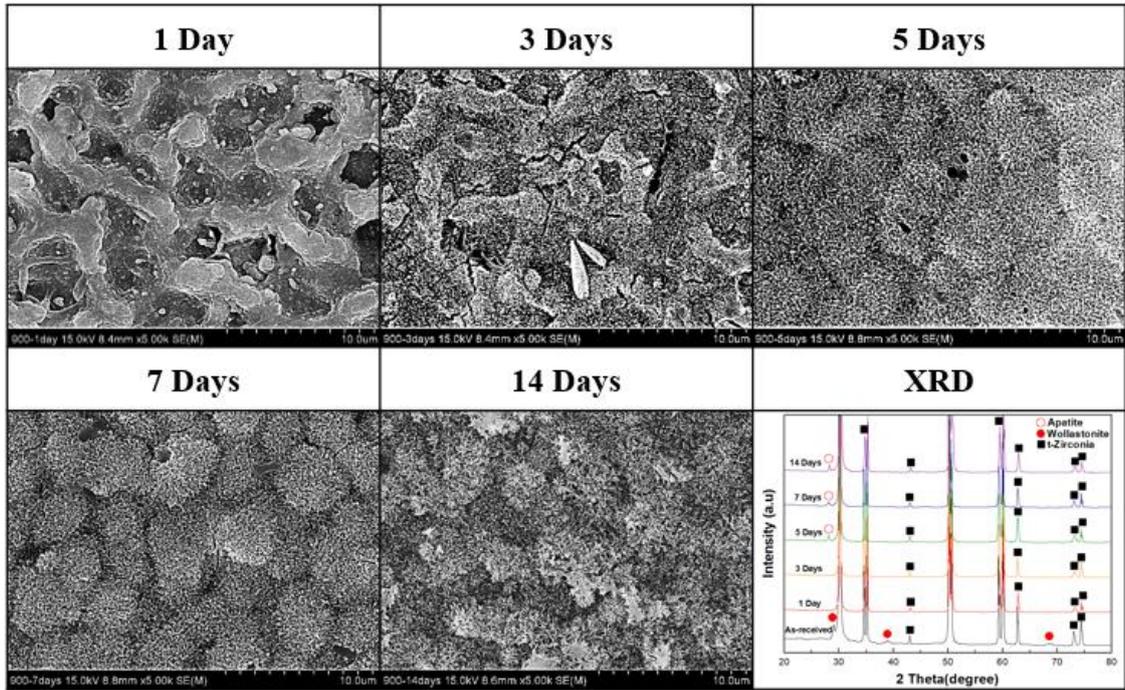


Fig. 18. Microstructural change of wollastonite coated layer during the immersion in SBF solution for 14 days.

## 제 4 절. 결론

3Y-TZP 기판에 접착력이 우수한 울라스토나이트 코팅층을 상온분사코팅으로 형성시켰다. 조밀하고 균질한 코팅층을 얻기 위해 증착 횟수와 울라스토나이트 하소 온도를 제어하였다. 지르코니아 기판에 형성된 울라스토나이트 코팅층의 표면 미세구조 및 코팅 두께는 코팅 횟수와 출발 울라스토나이트 분말의 입자크기 및 분포에 따라 변화하였다. 울라스토나이트 분말의 반복 코팅 횟수가 증가할수록 그물 모양의 패턴이 관찰되었으며, 이러한 코팅층 표면에서 높은 거칠기 값을 나타내었다. 최대 표면 거칠기 ( $R_a = 0.45 \mu\text{m}$ )는  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  에서 하소된 울라스토나이트 분말을 사용하여 40회 코팅하였을 때 얻어졌다. pH 7.4의 SBF 용액을 기반으로 한 *in vitro* 시험을 진행하였을 때, 침지 초기 단계에서 울라스토나이트 코팅층 표면의 심각한 용해가 관찰되었다. 그러나 5일의 침지 후 새로운 하이드록시아파타이트 입자가 코팅된 표면을 덮었다. 결론적으로, 상온분사코팅에 의한 지르코니아 기판의 울라스토나이트 코팅은 생체 불활성 지르코니아 세라믹의 생체 활성을 향상시킬 수 있었다.

## 제 5 장. 하이드록시아파타이트/포스터라이트 복합체 코팅에 의한 지르코니아 기판의 표면 개질

### 제 1 절. 서론

지르코니아 세라믹은 굽힘강도, 파괴인성 등 기계적 물성이 우수하고 높은 굴절률 및 광 투과성에 의해 우수한 심미성을 나타내며, 3 mol% 이트리아로 안정화된 정방정계 지르코니아 다결정(3Y-TZP) 세라믹은 치과용 임플란트에서 요구되는 기계적 성질 및 심미성을 충족하는 물성을 지니고 있다. 또한 생체 불활성(Bioinert) 재료로서 인체의 생체조직과 화학적 반응이 없어 염증 및 종양을 유발하지 않고 생체 적합성(Biocompatibility) 및 생체 기능성(Biofunctionality)이 우수하여 생물학적 물성이 우수한 장점을 가지고 있다.

일반적으로 3Y-TZP 을 세라믹 지르코니아 임플란트는 CAD/CAM 선반 가공 방법으로 제작되는데, 가공 중 표면에 많은 미세균열이 발생하고 낮은 표면 거칠기로 인하여 임플란트의 골 유착성이 낮은 것으로 알려져 있다. 이로 인해 골 결합력과 세포 부착력이 저하되고 생체활성이 감소하며, 인체 식립 후, 임플란트가 흔들리거나 탈락되는 문제가 나타날 수 있다. 따라서 임플란트 표면에 결합 생성이 없으면서 표면 거칠기 및 생체활성을 높이는 표면 개질 공정이 요구되고 있다.

생체 불활성 재료인 지르코니아 세라믹의 생체활성을 높이기 위해서는 생체 활성 소재 표면코팅을 활용할 수 있으며, 생체 활성 재료 중에서도 생체활성이 큰 인산칼슘계와 골 전도성이 큰 마그네슘계실리케이트가 최근 주목을 받고 있다. 이러한 소재를 가지고 지르코니아 표면에 코팅을 할 경우 임플란트의 생체활성 및 골 결합성을 개선할 수 있는데, 특히 생체활성재료 코팅에 의해 표면거칠기가 큰 표면이 형성될 경우 인체 이식 후 골 결합력 등이 크게 개선 될 수 있다. 인산칼슘계와 마그네슘실리케이트계 생체소재의 대표적인 예로는 하이드록시아파타이트와 포스터라이트가 있는데, 인체 이식 후 석출되는 하이드록시아파타이트의 형상과 미세구조는 생체활성 재료의 종류에 따라 변화하게 된다.

본 연구에서는 낮은 생체활성을 나타내는 치과용 지르코니아 임플란트에 하이드록시아파타이트, 하이드록시아파타이트+포스터라이트 복합체 코팅을 수행하여 표면개질을

유도하고, 이러한 표면개질 공정이 골 형성 및 생체 활성 향상에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 코팅공정으로는 코팅 동안 코팅 물질의 상이나 조성변화가 발생하지 않는 상온분사공정을 이용하였다. 코팅 공정에 적합한 입도 제어를 위해 분말의 형상 및 상 조성을 조절하였으며, 상온분사공정을 통해 형성된 코팅층의 표면 미세구조 및 상 변화를 분석하였다. 또한, SBF 용액 내 *in vitro* 시험을 통해서 코팅층의 용해 및 하이드록시아파타이트 석출을 분석하여 표면 개질된 지르코니아 기판의 생물학적 활성을 비교하였다.

## 제 2 절. 실험방법

코팅층의 생체 활성도를 비교하기 위해 서로 다른 조성의 2가지 코팅층을 형성시켜 분석을 진행하였다. 첫 번째로는 하이드록시아파타이트 단독 분말을 사용하여 지르코니아 기판에 코팅하였으며, 다른 하나는 하이드록시아파타이트/포스터라이트 1:1 혼합체 분말을 사용하여 지르코니아 기판에 코팅한 다음 각각의 물성을 비교하였다. 상온 분사코팅에 적합한 분말의 입도를 제어하기 위해 출발 분말을 1100 °C 에서 각각 2시간 하소하여 입자크기 증가 및 응집을 유도하였으며, 하소 분말의 균질화를 위해 막자사발로 분쇄하였다.

코팅용 3Y-TZP 지르코니아 기판은 앞 실험과 동일하게 고온 소결하여 제작하였다. 코팅 공정에 사용된 두 종류의 출발 분말 및 코팅용 지르코니아 기판을 주사전자현미경을 사용하여 분석하였다. 입자 형상, 크기 및 표면 미세구조 등을 관찰하였고, 보다 정밀한 분석을 위해 입도 분석을 진행하여 응집입자 크기를 측정하였다. 또한 X-선 회절 분석기를 이용하여 분말 및 기판의 상 조성을 분석하였다.

표면개질 공정은 상온분사공정을 통한 코팅으로 진행하였는데, 15 × 1 mm<sup>2</sup>의 슬릿 노즐을 사용하였고, 분무거리는 5 mm로 설정하였다. 코팅층의 두께를 제어하기 위해 코팅 횟수를 5, 10, 20, 40회 진행하였고, 코팅 횟수가 코팅층의 두께 및 형상에 미치는 영향을 분석하였다. 코팅 조건은 이전 실험과 동일하게 진행하였다. 코팅이 끝난 후, 하이드록시아파타이트, 하이드록시아파타이트/포스터라이트 복합체 코팅층의 상조성을 XRD로 분석하였으며, 코팅층의 표면, 수직단면 미세구조 변화를 SEM을 이용해 관찰하였다.

두 가지의 코팅 공정에 대한 지르코니아 기판의 생체활성을 분석하기 위하여 pH 7.4의 생체유사용액(SBF)에 1-7일 동안 침지시켜 *in vitro* 시험을 수행하였다. 시편으로는 코팅층의 두께가 가장 두꺼운 900 °C, 2시간 하소한 분말로 40회 코팅한 시편을 사용하였는데, 침적된 시편을 일정 기간 이후 꺼내 증류수로 세척 한 후, 건조시켜 사용하였다. SEM을 통하여 하이드록시아파타이트, 하이드록시아파타이트/포스터라이트 복합체 코팅층의 용해 및 석출 현상을 관찰하였으며, XRD로 상분석을 수행하였다. 전반적인 실험 공정도를 Fig.19에 나타내었다.

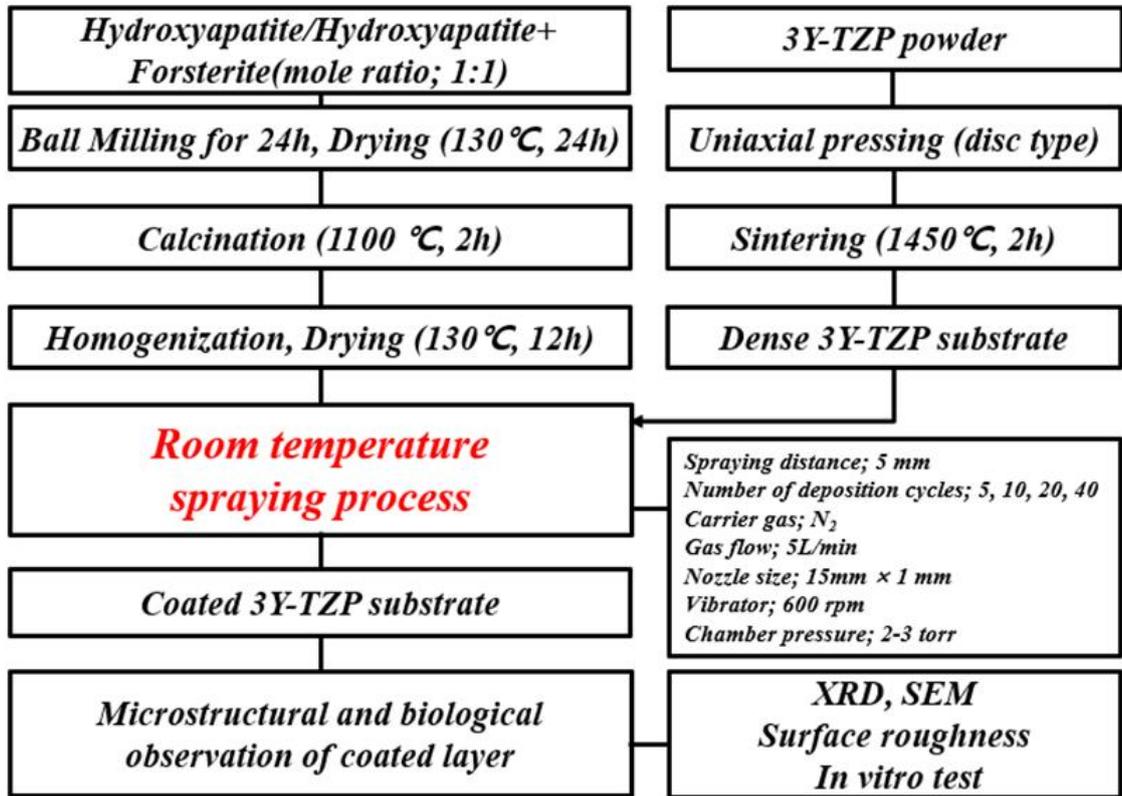


Fig. 19. Experimental procedure for hydroxyapatite, hydroxyapatite+forsterite coating on zirconia substrate by room-temperature spray processing.

### 제 3 절. 결과 및 고찰

상온분사공정에 적합한 입도로 제어하기 위한 하소 및 분쇄 공정을 통하여 코팅용 분말을 제조하였다. 제조된 코팅용 하이드록시아파타이트 분말과 하이드록시아파타이트+포스터라이트 복합체 분말의 입자 형상을 Fig.20 및 Fig.23에 나타내었다. 출발 원료와 하소된 분말의 형상을 비교했을 때, 하소된 분말의 입자크기가 증가하였으며, 분쇄 과정을 통해 균질화가 진행되었다. 보다 정확한 분석을 위해 입도 분석을 진행한 결과를 Fig.21 및 Fig.24에 나타내었는데, 하이드록시아파타이트 단독 분말은 2.9  $\mu\text{m}$ 에서 4.9  $\mu\text{m}$ 로 증가하였으며, 복합체 분말의 경우 2.5  $\mu\text{m}$ 에서 5.3  $\mu\text{m}$ 로 각각 증가하였다. 출발원료와 하소된 분말의 상 조성을 분석한 결과를 Fig.22 및 Fig.25에 나타내었다. 하소 열처리 시 두 분말 모두에서 입성장이 일어났지만 상변화는 없었고, 복합체 분말의 경우 초기 분말과 동일하게 화학 반응 없이 두 상이 혼합된 상태로 존재하였다.

코팅용 기관인 3Y-TZP 지르코니아 기관의 표면 미세구조 및 상 분석 결과를 Fig.26에 나타내었는데, 320 nm의 작은 입자 크기로, 평균 밀도는 6.04  $\text{g}/\text{cm}^3$ 로 조밀한 미세구조를 보이고 있다. 표면 거칠기 값(Ra)는 0.15  $\mu\text{m}$ 이었으며, 상분석 결과 정방정상만을 포함하여 치과용 임플란트 요구물성을 만족하였다.

코팅 횟수에 따른 하이드록시아파타이트 코팅층의 상 조성 분석 결과를 Fig.27에 나타내었다. 코팅 횟수와 상관없이 초기 분말과 일치하는 순수한 하이드록시아파타이트 코팅층을 나타내었다. Fig.28에 코팅 횟수에 따른 하이드록시아파타이트 코팅층의 표면 및 수직 단면 미세구조를 나타내었다. 상온분사공정으로 코팅된 하이드록시아파타이트 코팅층은 지르코니아 기관 위에 균질하고 치밀하게 형성되었으며, 코팅층 표면에서 코팅 횟수가 증가할수록 그물 모양의 미세구조 패턴이 관찰되었다. 또한, 지르코니아 기관과 하이드록시아파타이트 코팅층은 매우 우수한 부착력을 나타내었다. 하이드록시아파타이트 코팅층 두께는 코팅 횟수 증가에 따라 5회 코팅 시, 3.6  $\mu\text{m}$ 에서 40회 코팅 시, 26  $\mu\text{m}$ 로 가장 두꺼운 코팅층을 형성하였다. 가장 두꺼운 코팅층이 형성된 40회 코팅 시편을 가지고 pH 7.4의 SBF 용액에서 1-7일 동안 침지시켜 *in vitro* 시험한 결과, Fig.29에 나타낸 것처럼 표면 미세구조가 침적시간 변화하였다. 침적 기간이 증가할수록 코팅층 표면이 용해되고, 새로운 하이드록시아파타이트 입자가 석출한 후 성장하여 코팅층 표면 전체를 뒤덮힌 형태로 관찰되었다. 침적 1일 차에는 코

팅층 표면의 일부분이 용해되었으며, 3일 침적 이후부터 하이드록시아파타이트 석출 입자가 관찰되었다. 전체적으로 하이드록시아파타이트 표면 코팅이 지르코니아 기판의 생체활성 개선에 크게 기여하는 것으로 판단되었다.

하이드록시아파타이트 코팅층과 비교하기 위해 코팅한 하이드록시아파타이트/포스터라이트 복합체 코팅층의 물성을 코팅 횟수에 따라 분석하였다. 복합체 분말의 코팅층의 상 조성 분석 결과는 Fig.30에 나타내었는데, 코팅층 두께가 얇아 하이드록시아파타이트와 포스터라이트 상의 강도는 약하여 미미하였지만 5회 이상 코팅한 시편에서는 포스터라이트 피크가 확인되었고, 하이드록시아파타이트 피크는 20회 이상 코팅한 시편에서 모두 관찰되었다.

복합체 분말의 코팅 반복 횟수에 따라 코팅층의 표면 및 수직 단면 미세구조를 Fig.31에 나타내었다. 지르코니아 기판과 코팅층 사이의 계면에서는 큰 기공이나 미세 균열이 관찰되지 않았으며, 우수한 접착성을 나타내었다. 코팅 횟수가 증가하면서 하이드록시아파타이트 코팅층과 동일하게 그물 모양의 미세구조 패턴이 형성되었고, 코팅층의 두께는 5회 코팅 시, 1.7  $\mu\text{m}$ 에서 40회 코팅 시 10.1  $\mu\text{m}$ 로 증가하였다. 그러나 복합 분말의 코팅층은 하이드록시아파타이트 분말의 코팅층에 비해서 두께가 크게 감소하였다.

하이드록시아파타이트+포스터라이트 복합 분말 코팅층으로 *in vitro* 시험을 수행한 후, 표면 미세구조 변화를 Fig.32에 나타내었다. 40회 코팅한 시편을 1-7일 동안 SBF 용액 내에 침적시킨 결과, 3일 침적시킨 시편에서 코팅층 표면이 용해되면서 균열이 발생하였고, 7일 동안 침적시킨 시편에서는 새로운 하이드록시아파타이트 입자가 다량 석출되었다. 결과적으로, 하이드록시아파타이트와 하이드록시아파타이트+포스터라이트 복합체 분말로 지르코니아 기판에 코팅할 경우, *in vitro* 시험 결과 새로운 하이드록시아파타이트 입자가 석출하였고, 이후 점차 성장하여 코팅층 표면 전체를 뒤덮는 시험 결과를 나타내었다. 따라서 상온분사공정으로 표면개질한 하이드록시아파타이트 및 하이드록시아파타이트+포스터라이트 복합체 코팅층은 지르코니아 기판에 비하여 높은 생체활성을 가지는 것으로 분석되었으며, 지르코니아 기판의 생체활성도를 크게 향상시킨 것으로 고찰되었다.

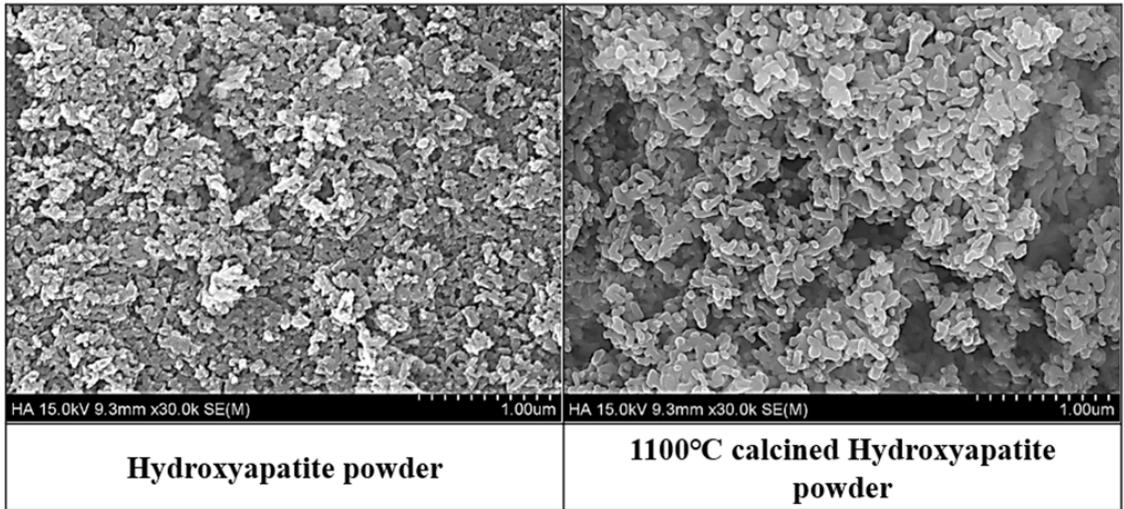


Fig. 20. Characteristics of hydroxyapatite powders before and after the calcination at 1100 °C.

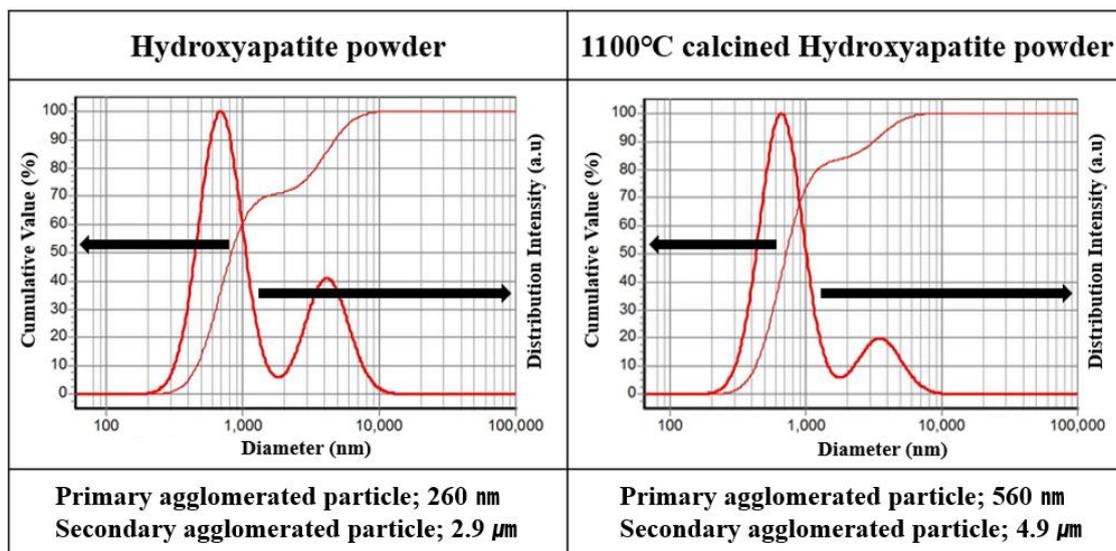


Fig. 21. Particle agglomeration size distribution before and after the calcination at 1100 °C.

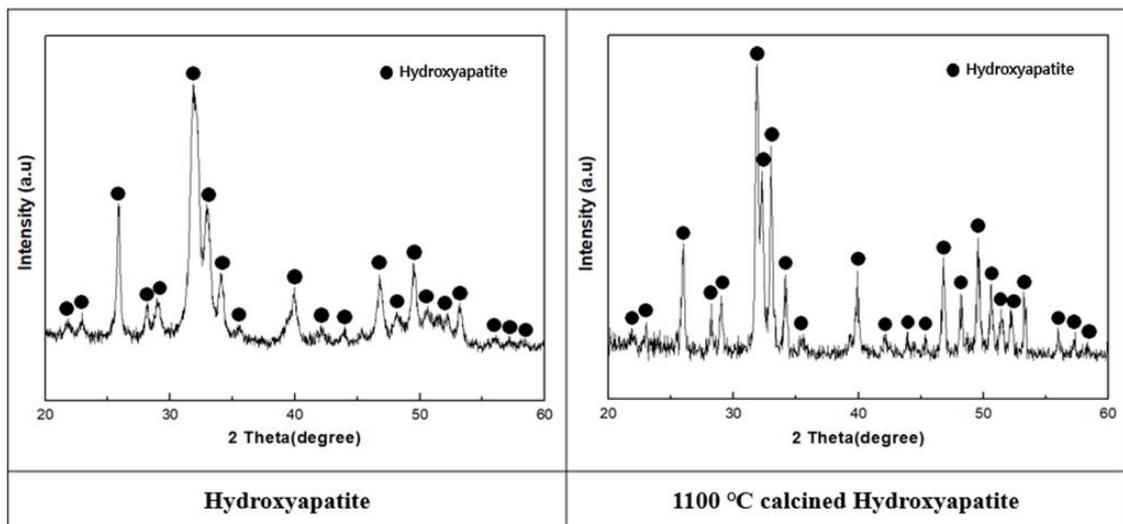


Fig. 22. Phase composition of hydroxyapatite powder before and after the calcination at 1100 °C.

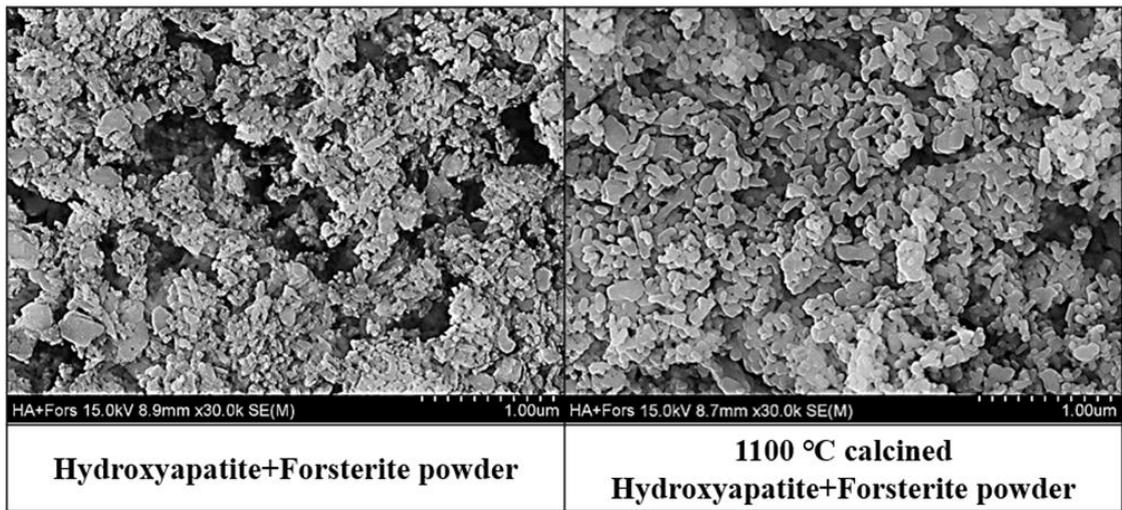


Fig. 23. Characteristics of hydroxyapatite+forsterite powders before and after the calcination at 1100 °C.

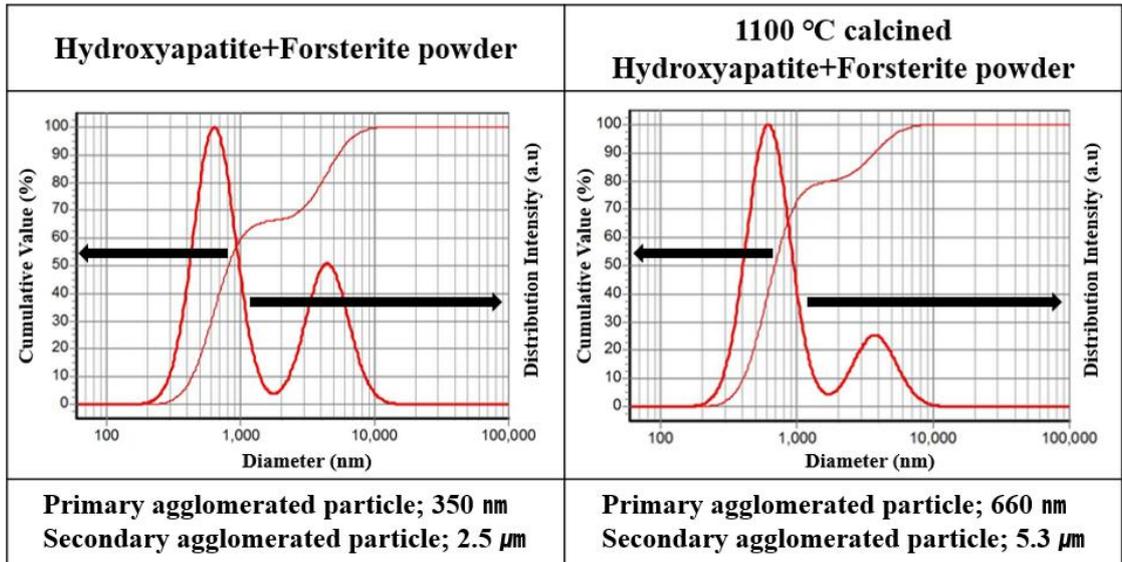


Fig. 24. Particle agglomeration size distribution before and after the calcination at 1100 °C.

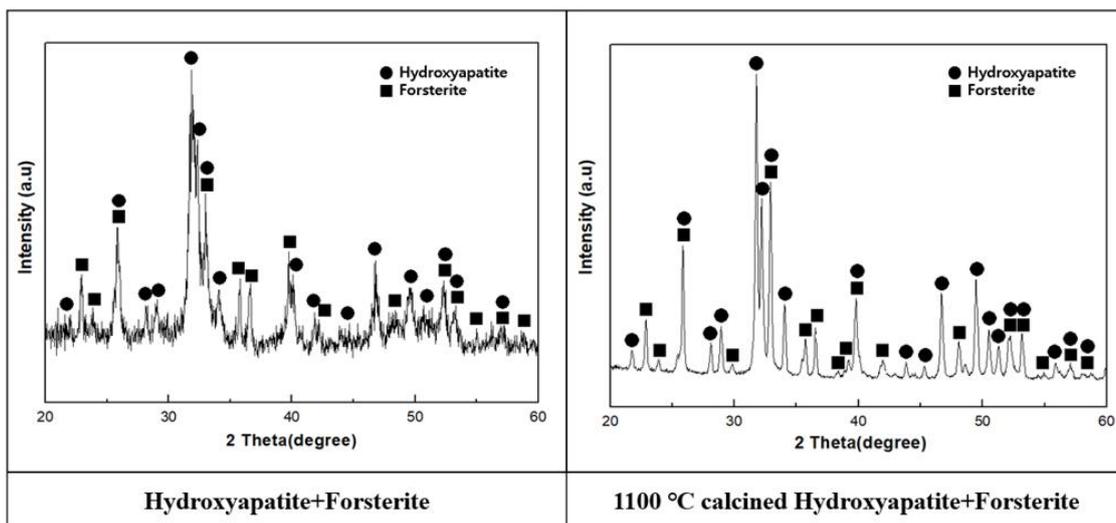


Fig. 25. Phase composition of hydroxyapatite+forsterite powder before and after the calcination at 1100 °C.

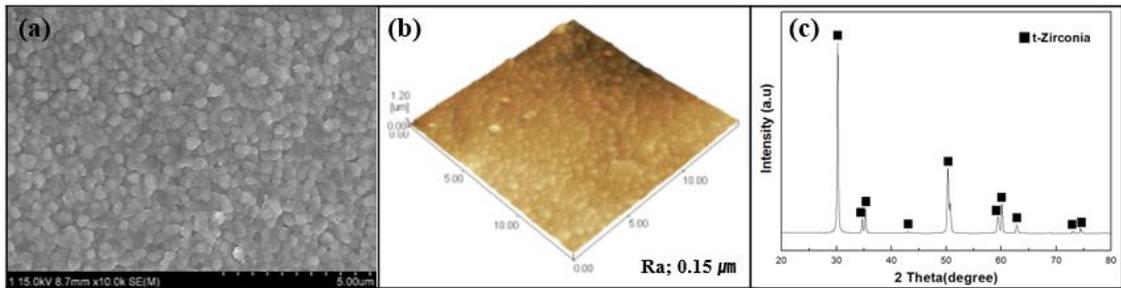


Fig. 26. Characteristics of 3Y-TZP substrate sintered at 1450 °C for 2 h; (a) surface microstructure, (b) surface morphology, and (c) phase composition.

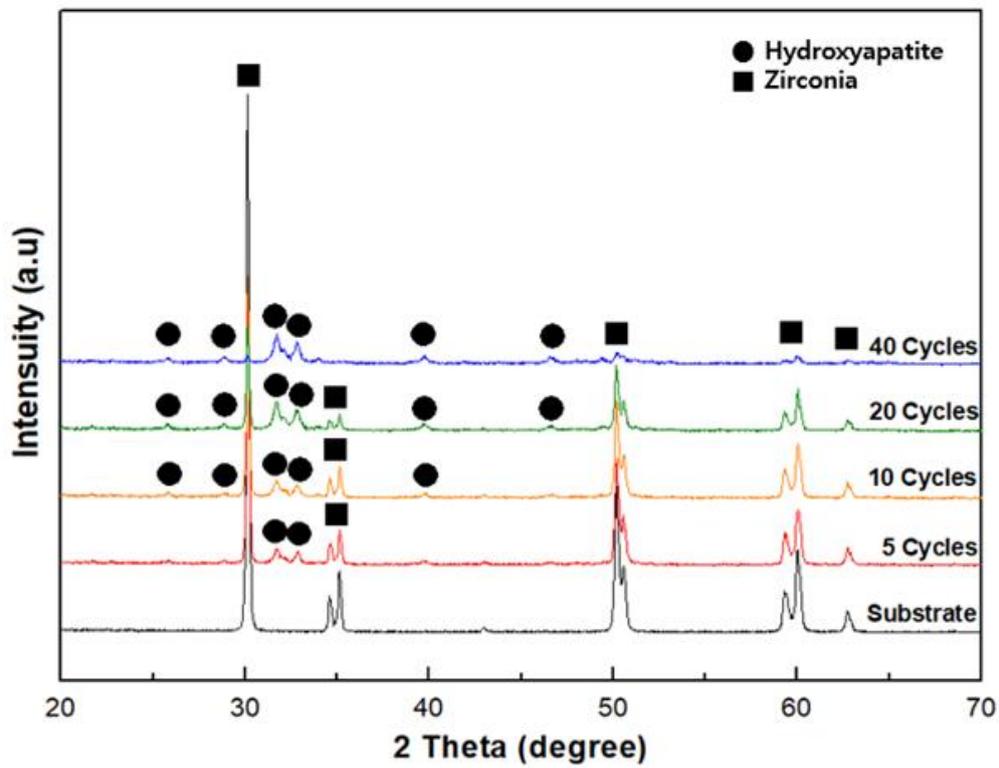


Fig. 27. Phase change of hydroxyapatite coating with deposition cycles.

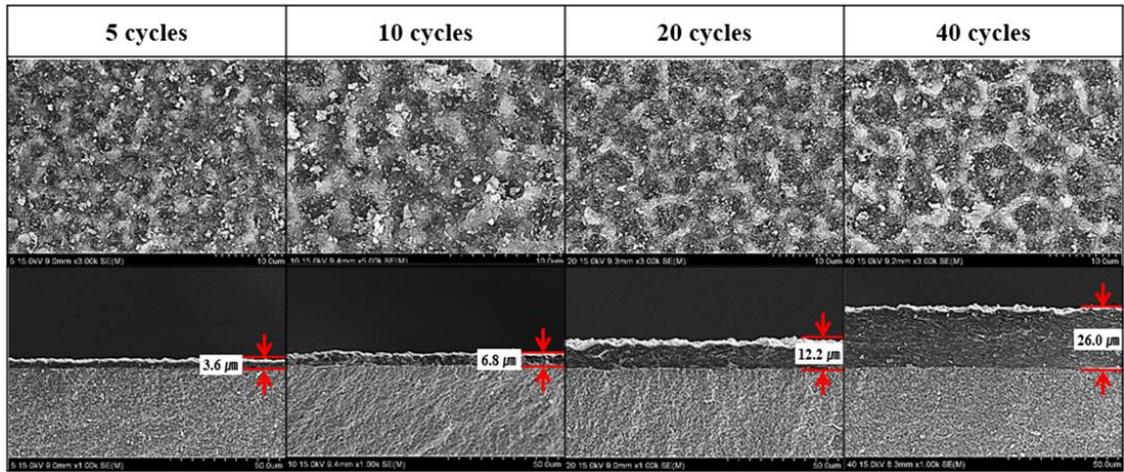


Fig. 28. Microstructural change of hydroxyapatite coating with deposition cycles.

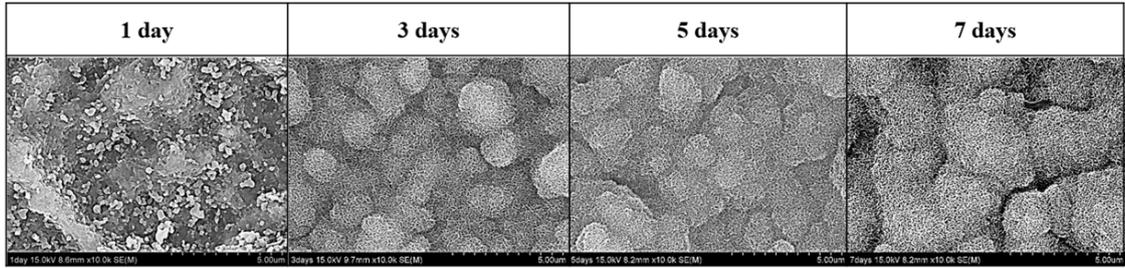


Fig. 29. Microstructural evolution of hydroxyapatite coating during the immersion in SBF solution for 7 days.

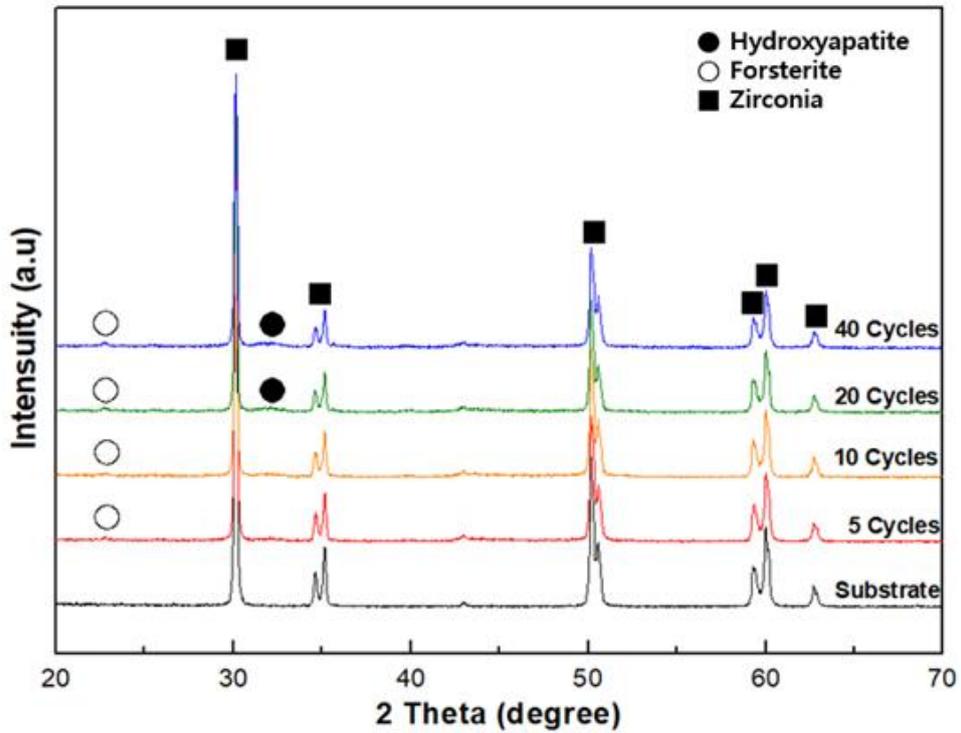


Fig. 30. Phase change of hydroxyapatite+forsterite coating with deposition cycles.

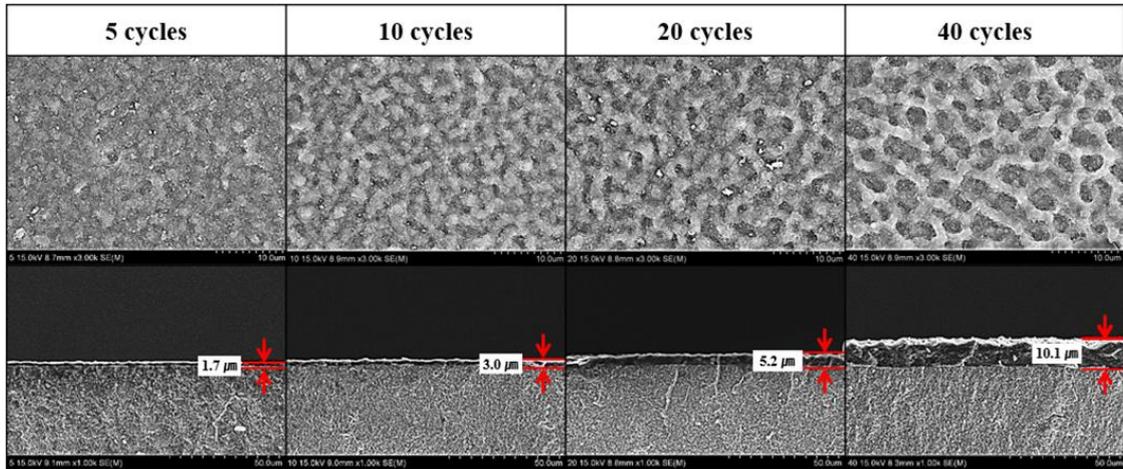


Fig. 31. Microstructural change of hydroxyapatite+forsterite coating with deposition cycles.

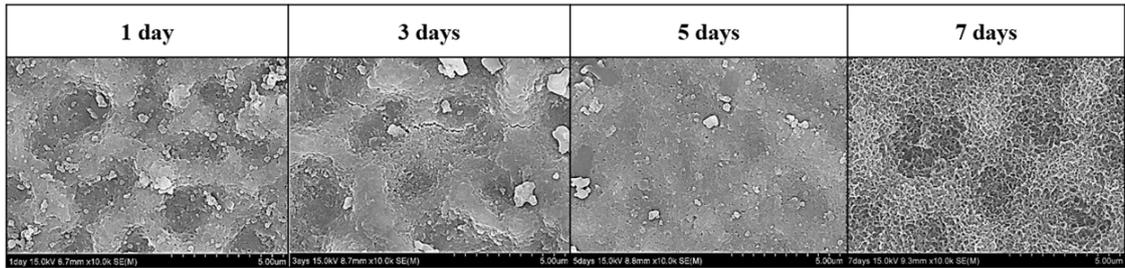


Fig. 32. Microstructural evolution of hydroxyapatite+forsterite coating during the immersion in SBF solution for 7 days.

## 제 4 절. 결론

하소 및 분쇄 공정을 통하여 코팅용 하이드록시아파타이트 및 하이드록시아파타이트+포스터라이트 복합체 코팅 분말을 각각 제조하였으며, 이러한 분말을 출발원료로 하여 상온분사공정에 의하여 지르코니아 기판을 표면개질한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

상온분사공정으로 3Y-TZP 기판에 접착력이 우수한 하이드록시아파타이트, 하이드록시아파타이트+포스터라이트 복합체 코팅층을 형성시켰는데, 분석결과 조밀하고 균질한 코팅층이 형성되었고, 코팅층의 미세구보 및 물성은 분말 조성, 증착 횟수와 하소 온도에 의존하였다.

지르코니아 기판 위에 형성된 하이드록시아파타이트 및 하이드록시아파타이트+포스터라이트 코팅층은 미세구조, 상 변화 및 *in vitro* 시험 결과를 통하여 분석한 결과, 지르코니아 기판의 생체활성을 크게 향상시키는 것으로 확인되었다. 코팅 횟수가 증가할수록 표면에 부착력이 우수한 코팅층이 형성되었고, 표면에는 그물 모양의 미세구조 패턴이 형성되었다.

본 실험에서는 두 분말 모두에서 40회 반복 코팅 시 가장 두꺼운 코팅층이 형성되었는데, 하이드록시아파타이트 코팅층에서는 26  $\mu\text{m}$ , 하이드록시아파타이트+포스터라이트 복합체 코팅층에서는 두께가 10.1  $\mu\text{m}$ 를 나타내었다. 복합 분말의 코팅층이 하이드록시아파타이트 분말의 코팅층에 비해서 코팅 두께가 낮게 형성되었다.

40회 코팅 시편을 가지고 7일 동안 pH 7.4의 SBF 용액으로 *in vitro* 시험한 결과, 하이드록시아파타이트 코팅층은 3일 침적 후부터 하이드록시아파타이트 석출입자가 관찰되었고, 반면에 하이드록시아파타이트+포스터라이트 복합체 코팅층에서는 7일 이후에 새로운 하이드록시아파타이트 입자 석출이 관찰되었다.

종합적으로 급격한 용해가 이루어지는 생체활성 물질에 포스터라이트 첨가량을 제어하면 SBF 용액 내 생체활성 물질의 용해와 새로운 아파타이트 석출속도가 제어될 수 있다는 결과를 도출하였다.

## 제 6 장. 종합 결론

본 연구에서는 생체 불활성 소재인 지르코니아의 생체활성 및 골 결합 성능을 개선하기 위하여 졸겔, 상온 분사 코팅에 의한 표면 개질을 시도하였고, 이 과정에서 하이드록시아파타이트, 울라스토나이트, 하이드록시아파타이트+포스터라이트 복합체 코팅층을 형성하여 코팅층 표면 미세구조 및 상 변화가 생체물성에 미치는 영향을 고찰하였다. 실험결과로 도출된 결론은 다음과 같다.

1. 졸겔 공정을 통해 지르코니아 기판에 고밀도 HA 코팅층을 얇 코팅으로 기판에 증착하였다. HA 코팅층의 표면 미세구조와 코팅 두께는 코팅 횟수에 의존하였는데, 코팅 횟수가 증가함에 따라 HA 코팅층의 두께는 1.2  $\mu\text{m}$ 에서 4.6  $\mu\text{m}$ 로 증가하였으나, HA 입자의 조밀한 분포로 인해 코팅층의 표면 거칠기는 0.25  $\mu\text{m}$ 에서 0.18  $\mu\text{m}$ 로 점차 감소하였다. 최대 표면 거칠기( $R_a$ ; 0.25 $\mu\text{m}$ )는 HA 입자에 의해 최소의 코팅에서 얻어졌다. *in vitro* 시험 결과, HA 코팅층 표면에서 약간의 용해가 관찰되었고, 이로 인해 표면 거칠기 또한 시험 전보다 약 0.04  $\mu\text{m}$ 씩 감소하였다. 결론적으로, HA 코팅은 코팅 횟수에 따라 3Y-TZP 기판의 표면 거칠기에 기여하였다.

2. 지르코니아 표면의 생체활성을 개선하는 방법으로 울라스토나이트 분말의 상온 분사 코팅에 의하여 지르코니아 기판 표면에 코팅층을 형성하였다. 울라스토나이트 코팅층의 표면 미세구조 및 코팅 두께는 코팅 횟수와 출발 울라스토나이트 분말의 특성에 따라 변화하였다. 코팅 횟수가 증가할수록 코팅된 기판에서 골이 있는 그물 모양의 패턴이 관찰되었으며, 이러한 코팅 표면은 높은 거칠기를 나타냈다. 최대 표면 거칠기 ( $R_a = 0.45 \mu\text{m}$ )는 900 °C 에서 하소된 울라스토나이트 분말을 사용하여 40번의 코팅을 통해 형성된 코팅층에서 얻어졌다. pH 7.4의 SBF 용액 내 *in vitro* 시험 결과, 5일 침적 이후 새로운 하이드록시아파타이트 입자가 석출되어 코팅된 표면 전체를 덮었다. 따라서 상온분사공정에 의한 지르코니아 기판 위 울라스토나이트 코팅은 생체 불활성 지르코니아 세라믹의 생체 활성을 개선하는 것으로 판단되었다.

3. 하이드록시아파타이트, 하이드록시아파타이트+포스터라이트 복합체 분말을 지르코니아 기판에 코팅하여 생체활성 개선도를 분석하였다. 코팅 시편 중 40 회 코팅 시편에서 하이드록시아파타이트 코팅층의 두께는 최대 26  $\mu\text{m}$ 를 나타내었고, 복합체 분

말로 코팅한 지르코니아 기판에서는  $10.1 \mu\text{m}$  의 코팅 두께가 얻어졌다. 40회 코팅으로 제작된 코팅층을 7일 동안 SBF 용액에 침적시켜 *in vitro* 시험을 수행한 결과, 하이드록시아파타이트 코팅층의 표면 용해 및 새로운 하이드록시아파타이트 입자의 석출이 3일 침적 후 확인되었다. 순수한 하이드록시아파타이트 분말에서 용해와 하이드록시아파타이트 석출이 복합체 분말의 코팅층에 비하여 빠르게 진행되었는데, 복합체 혼합 분말의 경우에는 *in vitro* 시험에서 침적 7일 이후에 새로운 하이드록시아파타이트 입자의 석출이 관찰되었다. 급격한 용해가 이루어지는 생체활성 물질에 포스터라이트 첨가량을 제어하면 SBF 용액 내 생체활성 물질의 용해와 새로운 아파타이트 석출속도가 제어될 수 있었다.

## 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. J. Chevalier, and L. Gremillard, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29 (2009), pp. 1245-1255
6. M. Andreiotelli, H. J. Wenz, and R. J. Kohal, *Clin. Oral. Impl., Res.* 20 (2009), pp. 32-47
7. A. B. Carr, P. E. Larsen, E. Papazoglou, and E. McGlumphy, *Int. J. Oral & Maxilofax. Inplants.*, 10 (1995), pp. 60-75
8. M. Payer, A. Heschl, M. Koller, and G. Arnetzl, *Clin. Oral. Implants. Res.*, 26 (2015), pp. 371-376
9. P. C. Guess, W. Att, and J. R. Strub, *Clin. Implant. Dent. Relat. Res.*, 14 (2012), pp. 633-645
10. D. Donatella, M. Federico, and G. F. Maria, *J. Mater. Sci.*, 50 (2015), pp. 4779-4812
11. F. H. Schünemann, M. E. Galárraga-Vinueza, R. Magini, M. Fredel, F. Silva, J. C. M. Souza, Y. Zhang, and B. Menriques, *Mater. Sci. C.*, 98 (2019), pp. 1294-1305
12. S. Ginny, P. M. Belinda, W. L. Khin, and A. A. Sheikh, *Ceram. Int.*, 42 (2016), pp. 12543-12555
13. D. Faria, B. Henriques, A. C. Souza, F. S. Silva, and O. Carvalho. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 112 (2020), pp. 104049
14. J. M. Sobral, S. G. Caridade, R. A. Sousa, J. F. Mano, and R. L. Reis, *Acta Biomater.*, 7 (2011), pp. 1009-1018
15. Z. Yongqing, Y. Zihua, D. Shiwen, Q. Mande, and Z. Jian, *Mater. Lett.*, 57

(2003), pp. 2901-2906

16. X. Wang, M. Wang, H. Song, and B. Ding, *Mater. Lett.*, 60 (2006), pp. 2261-2265

17. M. H. Fathi, and A. Hanifi, *Mater. Lett.*, 61 (2007), pp. 3978-3983

18. S. Hofacker, M. Mechtel, M. Mager, and H. Kraus, *Prog. Org. Coat.*, 45 (2002), pp. 159-164

19. H. W. Kim, H. E. Kim, V. Salih, and J. C. Knowles, *J. Biomed. Mater. Res.*, 74A (2005), pp. 294-305

20. M. Gahlert, T. Gudehus, S. Eichhorn, E. Steinhauser, H. Kniha, and W. Erhardt, *Clin. Oral. Implants. Res.*, 18 (2007), pp. 662-668

21. J. K. Lee, Y. H. Ko, and N. H. Lee, *J. Kor. Cryst. Growth and Cryst. Tec.*, 22 (2012), pp. 139-146

22. L. L. Hench, and J. Wilson, *Science.*, 226 (1984), pp. 630-641

23. L. Hong, H. C. Xu, and K. De Groot, *J. Biomed. Mater. Res.*, 26 (1992), pp. 7-11

24. Z. Özkurt, E. Kazazoğlu, *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. Pingguan-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. V. Lughy, and V. Sergio, *J. Dental. Mater.*, 26 (2010), pp. 807-820

30. P. Bowen, and C. Carry, *J. Elsevier. Sci.*, 128 (2002), pp. 248-255

31. J. H. Lee, and J. S. Ahn., *J. Kor. Acad. Dent. Technol.*, 33 (2011), pp. 15-23

32. S. J. Lukasiewicz., *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989), pp. 617-624

33. R. Garvie, and P. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 (1972), pp. 303-305

34. S. Ban, T. Suzuki, K. Yoshihara, K. Sasaki, T. Kawai, and H. Kono, *J. Med. Biol. Eng.*, 34 (2014), pp. 24-29

35. 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
36. K. Kobayashi, H. Kuwajima, and T. Massaki, *Solid State Ion.*, 3-4 (1981), pp. 489-495
37. H. Y. Lu, and S. Y. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986), pp. 237-240
38. C. Sanon, J. Chevalier, T. Douillard, M. Cattani-Lorente, S. S. Scherrer, and L. Gremillard, *Den. Mater.*, 31 (2015), pp. 15-25
39. M. Dechamps, and S. Pickering, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995), pp. 2873-2880
40. P. Ducheyne, and Q. Qiu, *Biomaterials.*, 19 (1998), pp. 2287
41. E. Milella, F. Cosentino, A. Licciulli, and C. Massaro, *Biomaterials.*, 22 (2001), pp. 1425
42. Y. Li, X. Zhang, and K. D. Groot, *Biomaterials.*, 18 (1997), pp. 737
43. L. C. Chow, *Dent Mater. J.*, 28 (2009), pp. 1-10
44. X. Liu, M. Morra, A. Carpi, and B. Li, *Biomed. Pharmacother.*, 62 (2008), pp. 526-529
45. P. Srinath, P. A. Azeem, and K. V. Reddy, *Appl. Ceram. Tech.* 17 (2020), pp. 2450-2464
46. A. Doostmohammadi, Z. K. Esfahani, A. Ardeshirylajimi, and Z. R. Dehkordi, *Appl. Ceram. Tech.*, 16 (2019), pp. 431-437
47. M. I. Alemany, P. Velasquez, M. A. Casa-Lillo, and P. N. De Aza, *J. Non-Crystal. Solid.*, 351 (2005), pp. 1716-1726
48. Y. Zhang, and Lawn, B, *J. Biomed. Mater. Res. Appl. Biomater.*, 72B (2005), pp. 388 - 392
49. R. Mai, C. Kunert-Keil, A. Grafe, T. Gedrange, G. Lauer, M. Dominiak, and T. Gredes, *Ann. Anat.*, 194 (2012), pp. 561-566
50. P. Gehrke, D. Johannson, C. Fischer, B. Stawarczyk, and F. Beuer, *Int. J. Oral. Maxillofac. Implants.*, 30 (2015), pp. 546-554
51. 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
52. F. Rupp, L. Liang, J. Geis-Gerstorfer, L. Scheideler, and F. Hüttig, *Dent. Mater.*, 34 (2018), pp. 40-57