



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](#)

2023년 2월

석사학위 논문

# 생체활성 세라믹 코팅에 의한 치과용 임플란트의 표면개질

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

고재은

생체활성 세라믹 코팅에 의한 치과용  
임플란트의 표면개질

Surface modification of dental implants by  
bioactive ceramic coating

2023년 2월 24일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

고재은

생체활성 세라믹 코팅에 의한 치과용  
임플란트의 표면개질

지도교수 이 종 국

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2022년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

고 재 은

## 고재은의 석사학위논문을 인준함

위원장    조선대학교    교수              신동찬              (인)

위    원    조선대학교    교수              이종국              (인)

위    원    조선대학교    교수              장태식              (인)

2022년 12월

조선대학교 대학원

## 목 차

List of Tables .....	III
List of Figures .....	IV
ABSTRACT .....	VII
제 1 장. 서론 .....	1
제 2 장. 이론적 배경 .....	4
제 1 절. 지르코니아 .....	4
제 2 절. Ti-6Al-4V 합금 .....	7
제 3 절. 실리케이트계 세라믹 .....	9
1. 울라스토나이트 .....	9
2. 아커마나이트 .....	10
제 4 절. 임플란트 표면개질 방법 .....	13
제 3 장. 울라스토나이트 슬러리/스핀 코팅에 의한 지르코니아 기판의 생체활성 향상 .....	15
제 1 절. 서론 .....	15
제 2 절. 실험방법 .....	16
제 3 절. 결과 및 고찰 .....	18
제 4 절. 결론 .....	32
제 4 장. 울라스토나이트 상온분사공정에 의한 Ti-6Al-4V 합금의 생체활성 향상 .....	33

제 1 절. 서론 .....	33
제 2 절. 실험방법 .....	34
제 3 절. 결과 및 고찰 .....	37
제 4 절. 결론 .....	50
제 5 장. 고상반응법에 의한 아커마나이트 분말의 합성 및 생체활성 평가 .....	51
제 1 절. 서론 .....	51
제 2 절. 실험방법 .....	52
제 3 절. 결과 및 고찰 .....	54
제 4 절. 결론 .....	63
제 6 장. 종합 결론 .....	64
참고문헌 .....	65

## List of Tables

Table 1. Composition of CP titanium and alloys(weight percent).....	8
Table 2. Types and mechanical properties of calcium silicate ceramics .....	11
Table 3. Physical and chemical properties of wollastonite bioceramics.....	12
Table 4. Electrolyte composition and processing condition for PEO treatment of Ti-6Al-4V alloy substrate .....	35
Table 5. Wetting angles before and after wollastonite-coated on Ti-6Al-4V alloy substrate by room temperature spray processing; A simple polishing, B PEO treatment, C PEO(Ca+P) treatment .....	43



## List of Figures

Fig. 1. Crystal structure of zirconia .....	6
Fig. 2. Experimental procedure for slurry/spin coating of wollastonite on 3Y-TZP substrate .....	17
Fig. 3. Sintered characteristics of 3Y-TZP substrate for wollastonite coating; (a) surface microstructure, (b) surface morphology and roughness, (c) phase composition .....	19
Fig. 4. Phase composition of starting wollastonite powder .....	20
Fig. 5. Microstructure and particle size distribution of wollastonite powder; (a) commercial powder, (b) ball-milled powder for 24 h. ....	21
Fig. 6. Surface microstructure of wollastonite-coated layer on zirconia substrate with repeated coating cycle; (a) 1, (b) 2, (c) 4, (d) 6 cycles .....	22
Fig. 7. Perpendicular surface microstructure of wollastonite-coated layer on zirconia substrate with repeated coating cycle; (a) 1, (b) 2, (c) 4, (d) 6 cycles .....	23
Fig. 8. Surface morphology and roughness of wollastonite-coated layer with repeated coating cycle; (a) 1, (b) 2, (c) 4, (d) 6 cycles .....	25
Fig. 9. Phase composition of wollastonite-coated layer with repeated coating cycle .....	26
Fig. 10. Microstructural change of wollastonite-coated layer prepared by 4 coating cycles after <i>in vitro</i> test in SBF solution with immersion period; (a) 1, (b) 3, (c) 7, (d) 14 days .....	27
Fig. 11. Phase composition of wollastonite-coated layer prepared by 4 coating cycles after <i>in vitro</i> test in SBF solution with immersion period .....	29
Fig. 12. EDS analysis on wollastonite-coated layer by 4 coating cycles after <i>in vitro</i> test in SBF solution with immersion period; (a) 1, (b) 3, (c) 7, (d) 14 days .....	30
Fig. 13. Si and P atomic % from EDS analysis of wollastonite-coated layer prepared by 4 coating cycles after <i>in vitro</i> test in SBF solution with	

immersion period .....	31
Fig. 14. Experimental procedure for room temperature spray coating of wollastonite on Ti-6Al-4V alloy substrate .....	36
Fig. 15. Wollastonite powder of coating; (a) microstructure, (b) particle size distribution (c) phase composition .....	38
Fig. 16. Surface microstructure and morphology of Ti-6Al-4V alloy substrate after various surface treatment; A simple polishing, B PEO treatment, C PEO(Ca+P) treatment .....	39
Fig. 17. Surface microstructure and morphology of wollastonite-coated layer formed on Ti-6Al-4V alloy substrate by room temperature spray processing; A simple polishing, B PEO treatment, C PEO(Ca+P) treatment .....	40
Fig. 18. Corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy substrate after wollastonite coating by room temperature spray processing; A simple polishing, B PEO treatment, C PEO(Ca+P) treatment .....	41
Fig. 19. Wetting morphology (a) before and (b) after wollastonite-coated on Ti-6Al-4V alloy substrate by room temperature spray processing; A simple polishing, B PEO treatment, C PEO(Ca+P) treatment .....	42
Fig. 20. Surface microstructure(x5.0k) after 14 days immersion in SBF solution; (a) substrate before coating, (b) wollastonite-coated on Ti-6Al-4V alloy substrate by room temperature spray processing; A simple polishing, B PEO treatment, C PEO(Ca+P) treatment .....	45
Fig. 21. Surface microstructure(x30.0k) after 14 days immersion in SBF solution; (a) substrate before coating, (b) wollastonite-coated on Ti-6Al-4V alloy substrate by room temperature spray processing; A simple polishing, B PEO treatment, C PEO(Ca+P) treatment .....	46
Fig. 22. Surface morphology of wollastonite-coated layer after immersion of 14 days in SBF solution; A simple polishing, B PEO treatment, C PEO(Ca+P) treatment .....	47
Fig. 23. EDS analysis of wollastonite-coated layer after immersion of 14 days in SBF solution; A simple polishing, B PEO treatment, C PEO(Ca+P)	

treatment .....	49
Fig. 24. Experimental procedure for the preparation and bioactivity analysis of akermanite powders synthesized by solid-state reaction .....	53
Fig. 25. Phase composition with synthetic temperature of akermanite by solid-state reaction.....	55
Fig. 26. Microstructural variation with synthetic temperature of akermanite by solid-state reaction; (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C .....	56
Fig. 27. Microstructural evolution of akermanite powder with synthetic temperature and immersion period in SBF solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ ; (a) 100 0°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C .....	58
Fig. 28. Phase analysis of akermanite powder with synthetic temperature and immersion period in SBF solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ ; (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C .....	61
Fig. 29. FT-IR spectrum of akermanite powder with synthetic temperature (a) before and (b) after the immersion test in SBF solution for 14 days	62

# ABSTRACT

## Surface modification of dental implants by bioactive ceramic coating

Jaeun Go

Advisor : Prof. Jong Kook Lee

Dep. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Titanium alloys and zirconia ceramics are mainly used as dental materials due to their excellent biocompatibility, corrosion resistance, and chemical stability. However, both materials have bioinertness in body, so they could not directly bond with human bone. Therefore, their bone bonding and bone formation abilities should be improved. In this research, bioinert surfaces of titanium and zirconia substrates changed to bioactive characteristics by the surface modification. General methods to increase surface bioactivity include mechanical and chemical treatments such as sandblasting, surface corrosion by acid or alkali deposition, but it reported that mechanical and chemical damages were induced on implant surface by the formation of structural defects during treatment.

Another recommended methods are surface coatings with bioactive materials, using physical and chemical processes. When implanted in the human body, the mineral part of the bone tissue binds to the implant while the coated bioactive material dissolves to promote bone conduction. It is important for the bioactive material to quickly induce the precipitation of new hydroxyapatite particles, which are essential for proper dissolution and bone bonding within the body, and create them on the implant surface. Bioactive ceramics such as calcium phosphate and silicate have been studied to modify the implant surface with bioinertness. Especially, representative calcium phosphate-based ceramics including

hydroxyapatite and tricalcium phosphate have been used as artificial bone materials for a long time because they have similar composition and structure to bone. However, it is known that calcium phosphate-based ceramics have low bone-bonding ability due to low solubility in body.

In the case of silicate-based ceramics, it has been reported that they exhibit high solubility and good apatite-forming ability in body. Of the silicate ceramics, wollastonite has high dissolution rate and rapid apatite-forming ability in body. But the density of the precipitated hydroxyapatite particles is low, resulting in poor implant fixing force. On the contrary, akermanite, which is one of Ca-silicate ceramics containing Mg has lower solubility than that of wollastonite. It used as a control material to low the wollastonite solubility.

In this study, surface modifications of zirconia and titanium alloy were performed by wollastonite coating to improve their surface bioactivity. Also, akermanite bioceramics which is one of calcium magnesium silicate, was synthesized by solid-state reaction to apply a surface coating material with suitable bone-bonding ability.

Firstly, to improve the bioactivity and roughness of zirconia substrate, wollastonite was deposited on zirconia by slurry/spin coating. Secondly, to improve the bioactivity of Ti-6Al-4V alloy, wollastonite-coated layer was deposited by room temperature spray coating. Finally, akermanite was synthesized by solid-state reaction method, and investigated the dissolution and precipitation characteristics in SBF solution.

Through above three experimental studies, we reached the following conclusion.

Firstly, homogeneous wollastonite coating layer on zirconia substrate could be obtained through slurry/spin coating. When repeated more than 4 cycles, the surface roughness was improved more than 10 times, compared to initial 3Y-TZP substrate. Dissolution of wollastonite and precipitation of hydroxyapatite particles were observed during the immersion period in SBF solution, indicating that the wollastonite surface coating contribute to improve the surface bioactivity of 3Y-TZP substrate.

Secondly, wollastonite powder was successfully deposited on the Ti-6Al-4V

alloy by the room temperature spraying process. Corrosion resistance was also improved by PEO treatment, and its wettability and bioactivity were also greatly increased by wollastonite coating. Resultly, it indicates that both of PEO treatment and wollastonite coating by room temperature spray processing were induced superior improvement of surface bioactivity.

Finally, akermanite synthesized by the solid phase reaction has a good bioactivity with low solubility in SBF solution. With increasing the reaction temperature, secondary phase(Merwinite( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ), Wollastonite( $\text{CaSiO}_3$ ))was decreased, but its solubility in SBF solution also decreased. Bioactivity of akermanite was optimized at synthetic temperature of  $1100^\circ\text{C}$ .

## 제 1 장. 서론

신체 일부가 사고나 질병으로 인해 손상, 상실된 경우, 결손된 부위를 대체하여 기능 수복을 유도하거나 도와주는 재료를 생체재료라고 한다[1]. 뼈나 치아에 적용하는 경질 생체재료는 금속, 세라믹 및 복합재료가 주로 사용된다[2, 3]. 인체 내에 삽입하여 사용되는 경질 생체재료는 기계적 물성뿐만 아니라 화학적 및 생물학적 적합성이 우수해야 한다[4]. 그중에서도 치아 대체용으로 사용되는 치과용 임플란트는 생체적합성 외에도 기계적인 물성과 심미성이 요구되었는데, 초기에 개발된 치과용 생체소재는 인체 삽입 시 독성을 나타내지 않는 생체불활성 재료에 집중되었다[5]. 이러한 생체불활성 소재는 몸속에서 독성을 나타내지 않으면서도 실제 치아와 비교하여 강도 등 기계적 특성과 내산성 등 화학적 성질이 대체적으로 우수한 반면, 골생성 능력이나 주변 생체조직과 골결합 특성이 부족하여 장기간 고정 능력이 떨어지는 단점을 가지고 있다[6]. 이에 따라 치과용 임플란트 소재의 개발 시, 장기간 몸속에서 안정하게 고정되어 인공치아의 기능을 발휘하는 이식재료가 요구되고 있다. 이를 위해서는 골 결합력이 우수한 생체활성 재료의 개발이 필수적이다[5].

현재 치과용 임플란트 재료로 주로 사용되고 있는 티타늄 합금 및 지르코니아 세라믹은 우수한 생체적합성, 내식성, 화학적 안정성 등을 보유하고 있지만[5], 생체활성이 부족하기 때문에 골결합 특성을 높이기 위한 연구가 다양하게 진행되고 있다[4, 7]. 대표적인 방법으로는 임플란트 표면을 기계적, 화학적 처리하여 높은 표면조도(Surface Roughness)를 갖도록 하는 방법이 있다[8-10]. 이러한 방법은 생체활성을 향상시키는 면에서 우수한 방법이지만 표면처리 시 발생하는 결함은 인체 삽입 후 임플란트가 파손되는 주요 원인으로 작용하고 있다[11].

또 다른 방법으로는 생체활성 물질로 불활성 표면을 코팅하는 방법이 있는데, 주로 물리적, 화학적인 코팅법이 사용되고 있다[12, 13]. 이 방법 또한 임플란트 표면의 생체활성을 크게 향상시킬 수 있지만, 코팅층의 결합력이 낮을 경우, 인체 삽입 후 코팅층이 박리되거나 새로운 뼈가 형성되기 전 녹아 없어져 임플란트가 고정되지 않고 외부로 빠져나올 수 있다[14]. 가장 바람직한 경우는 표면에 코팅된 생체활성 물질이 용해되는 동안 뼈 조직의 미네랄 부분이 임플란트에 결합하여 단단한 골결합을 이루는 경우이다. 이러한 조건을 충족하려면 코팅된 생체활성 재료가 인

체 내에서 적절한 속도의 용해와 뼈 결합에 필수적인 새로운 하이드록시아파타이트 입자 석출을 빠른 속도로 유도하고 임플란트 표면에 생성시켜 주어야 한다[15].

현재 생체불활성 티타늄 합금 및 지르코니아 임플란트의 표면개질을 위한 생체활성 물질로는 인산칼슘계, 실리케이트계 등의 생체세라믹이 연구되고 있다. 인산칼슘계 세라믹은 치과 및 정형외과 분야에서 가장 널리 활용되고 있는데, 대표적인 인산칼슘계 세라믹으로는 하이드록시아파타이트( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HA), 삼인산칼슘( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , TCP)이 있다. 이러한 소재들은 뼈를 구성하는 원소인 칼슘과 인으로 구성된 화합물이며, 뼈와 가장 유사한 성질을 가지고 있어 오래전부터 인공뼈 소재로 사용되어왔다[16]. 그러나 체내 용해도 및 분해도가 낮아 뼈 형성에 오랜 시간이 걸리고, 기계적 물성이 충분하지 못하여 단독으로 사용하거나 짧은 시간에 높은 골 결합력을 나타내기는 쉽지 않은 것으로 알려져 있다[12, 17].

실리케이트계 세라믹의 경우, 높은 용해도 및 융점, 생분해성 등을 나타낼 뿐만 아니라 높은 아파타이트 형성 능력을 갖는 것으로 보고되고 있다. 대표적인 실리케이트계 세라믹으로는 울라스토나이트( $\text{CaSiO}_3$ )가 있는데[18, 19], 울라스토나이트 세라믹을 단독으로 사용할 경우 급격한 용해가 일어나면서 열이 발생하고, 석출된 하이드록시아파타이트 입자의 치밀도가 낮아 임플란트 고정력이 다소 떨어진다는 단점이 있다. 이에 따라 울라스토나이트의 높은 용해도를 낮추는 제어제로 Mg를 첨가하거나 Mg 함유 실리케이트를 고용시키는 방법이 연구되고 있다[20-22].

본 연구에서는 임플란트 표면개질을 위한 생체활성 물질의 코팅 및 물질 합성을 수행하였다. 첫 번째 실험으로는 울라스토나이트 분말로 슬러리를 제조한 후, 슬러리/스핀 코팅을 이용하여 지르코니아 기판의 표면을 생체활성으로 개질하였는데, 이 과정에서 슬러리 고체함량 및 코팅횟수를 조절하여 코팅층의 두께를 제어하였다. 또한 코팅층의 요철을 이용, 지르코니아의 기판의 표면거칠기를 높이고, *in vitro* 시험을 통하여 코팅층의 생체활성 향상을 고찰하고자 하였다. 아울러 실험 매개변수에 따른 미세구조, 상조성 변화가 생체활성에 미치는 영향을 분석하였다. 두 번째 실험에서는 상온분사공정을 이용, 울라스토나이트 분말을 Ti-6Al-4V 합금 표면에 증착시켜 생체활성으로 표면개질하는 연구를 수행하였다. 합금의 표면에 플라즈마 전해 산화(Plasma Electrolytic Oxidation, PEO) 처리시켜 다공성 구조 형성 및 Ca, P 등의 이온을 함침시켜 생체활성 표면을 만든 후, 울라스토나이트를 상온분사코팅하여 생체활성 향상을 유도하였다. 아울러 표면처리 및 코팅조건이 기판의 미세구조 및 생체활성에 미치는 영향을 분석하였다. 마지막 실험에서는 고상반응법



에 의한 실리케이트 생체세라믹인 아커마나이트 분말을 합성하고 및 합성조건에 따른 생체활성도를 평가하고자 하였다. 분말 상제어를 위한 고상반응 온도를 변화시켜 합성하였으며, SBF(Simulated Body Fluid) 용액 내 침지실험을 통하여 반응 온도에 따른 용해 특성 및 하이드록시아파타이트 입자석출을 분석하였고, 이를 통하여 생체활성도 및 생체재료로서의 적합성을 고찰하였다.

## 제 2장. 이론적 배경

### 제 1 절. 지르코니아

지르코니아는 동일한 화학조성을 가지고 있음에도 온도에 따라 세 가지 다른 결정상을 나타내며 물리적 특성이 바뀐다(Fig. 1). 상온에서 약 1170°C까지 지르코니아는 단사정계 구조로, 더 높은 온도에서는 정방정계 구조가 되며, 2370°C에서는 입방정계 구조가 되고 2680°C에서는 용융이 일어난다. 상온에서 가장 많이 활용되는 상은 정방정상인데, 순수한 정방정 지르코니아는 소결 후 균열로 인하여 사용이 어렵다. 즉, 1000°C 이상으로 지르코니아를 소결하게 되면 정방정으로 상전이 되면서 소결이 이루어지지만 냉각 시 950°C 이하로 도달되면 단사정상으로 다시 돌아오게 된다. 그러나 정방정상에서 단사정상으로 상전이할 때는 3-5%의 부피 변화가 수반되면서 치밀 소결체 내에 큰 응력이 발생하고, 이 응력의 크기는 지르코니아의 변형 저항력을 넘어서기 때문에 많은 양이 균열이 전체에 걸쳐 발생하게 된다[23].

지르코니아의 소결 후 냉각 시 균열이 발생하는 문제를 해결하기 위해서는 소량의 산화물을 안정화제로 첨가해야만 된다. 첨가 산화물로는  $Y_2O_3$ , CaO, MgO 등이 있으며, 안정화제의 종류 및 첨가량에 따라 정방정상에서 단사정상으로 전이하는 온도를 실온 이하로 낮출 수 있으며, 첨가량에 따라 상온에서 준 안정한 정방정상 또는 입방정상으로 유지할 수 있다. 따라서 안정화제를 적절히 첨가하면 단사정상으로 전이되지 않는 치밀한 정방정상 지르코니아 소결체를 제조할 수 있다[24, 25].

안정화제의 종류 및 첨가량에 따라 안정화 지르코니아(Fully Stabilized Zirconia, FSZ), 부분 안정화 지르코니아(Partially Stabilized Zirconia, PSZ), 정방정상 지르코니아 다결정체(Tetragonal Zirconia Polycrystals, TZP) 등으로 분류된다. 안정화 지르코니아의 경우 지르코니아에 16mol%의  $Y_2O_3$ 를 넣어 만들며, 모든 입자가 입방정상으로 준 안정화 되어 상온에서도 상전이가 일어나지 않는다. 부분 안정화 지르코니아는 8mol% MgO, 8mol% CaO, 3-4mol%  $Y_2O_3$  등을 첨가하여 제조하며, 상온에서 준안정한 입방정상과 정방정상이 혼재한 구조를 만든다. 고인성 이트리아 안정화 정방정상 지르코니아 다결정체는 보통 3mol%  $Y_2O_3$ 를 첨가하여 제조하는데, 이에 따라 3Y-TZP(3mol% Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals)라고 약칭하여 부르고 있다. 3Y-TZP는 소결체 내 모든 입자가 다결정 형태의 준

안정 정방정상으로 존재하기 때문에 가장 인성이 높으며, 보통 분말 성형체를 1400-1500℃의 온도에서 소결하여 제조하고 있으며[26], 높은 강도와 인성, 생체불활성 특징을 갖는다. 그러나 준안정 상태여서 소결체가 200-500℃에 장시간 놓이게 되면 단사정상으로 상전이가 일어나고, 이때에도 부피팽창으로 균열이 발생하여 강도 및 인성이 급격히 저하된다. 이를 저온열화현상이라 하며, 방지하기 위해서 99.5% 이상의 소결밀도 및 입자크기를 300nm 이하로 제어해야만 한다[27].

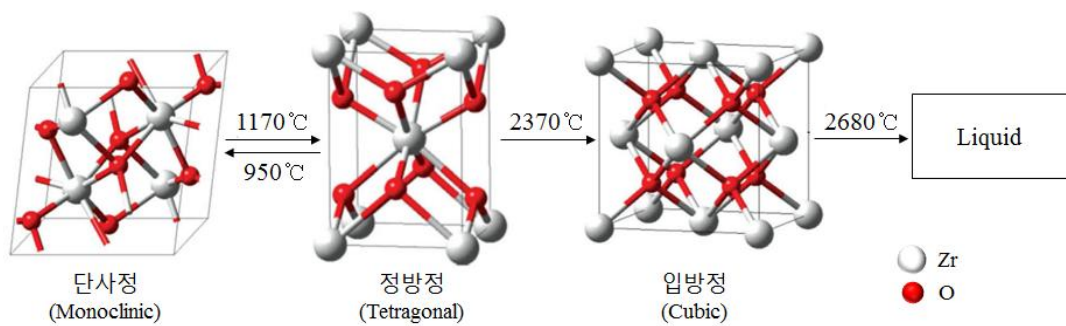


Fig. 1. Crystal structure of zirconia[28].

## 제 2 절. 티타늄 합금

티타늄은 지각을 구성하는 원소 중 9번째로 많은 원소이며, 원자번호 22번 47.8의 원자량을 갖는다. 밀도  $4.5\text{g/cm}^3$ , 용점  $1688^\circ\text{C}$ , 낮은 탄성계수, 열전도성 및 열팽창계수를 가진다. 티타늄은 순수상태로 존재하지 않고 95% 이상이 산화티타늄( $\text{TiO}_2$ ) 형태로 존재하는데, 표면에 산화막이 형성되어 금속 표면을 보호한다. 이러한 성질로 인해 기계적, 화학적으로 안정하며 부식으로부터 저항성이 높다[29]. ASTM 기준 등급에 의하면 상업용으로 사용되는 순수 티타늄(Commercially Pure, CP)은 기계적 성질을 조절한 것으로 99%의 순수 티타늄과 1%의 산소, 탄소, 수소, 철, 질소 등을 포함하며, 조성에 따라 4등급으로 나눈다. 티타늄 및 티타늄 합금의 조성 별 등급을 table 3에 나타내었다. 티타늄은 상온  $882^\circ\text{C}$  이하에서는 조밀육방정(HCP,  $\alpha$ 상), 이상에서는 체심입방정(BCC,  $\beta$ 상) 구조를 가지며 기계적, 화학적 성질을 다르게 나타낸다[30].

6wt.% Al과 4wt.% V가 첨가된 티타늄 합금은  $\alpha+\beta$ 상으로 구성되어 있으며, 낮은 밀도, 높은 강도, 높은 인성, 내식성, 성형성, 고온특성 등 두 상의 장점을 적절히 가지고 있어, 구조용 재료로 널리 활용되고 있다[31]. 응용개발을 통해 의료 분야에서도 적합성을 인정받아 사용되고 있으며, 티타늄 합금은 타 금속 대비 고강도 및 낮은 탄성계수로 의료용 소재로도 적합한 소재이다. 또한 산화막 형성으로 인해 인체 내 식립 시 독성이나 알레르기 반응이 거의 없어 생체재료로 사용되기에 적합하다.

Table 1. Composition of CP titanium and alloys(weight percent)[32].

Titanium	N	C	H	Fe	O	Al	V	Ti
cp grade I	0.03	0.10	0.015	0.02	0.18	-	-	balance
cp grade II	0.03	0.10	0.015	0.03	0.25	-	-	balance
cp grade III	0.03	0.10	0.015	0.03	0.35			balance
cp grade IV	0.03	0.10	0.015	0.05	0.40			balance
Ti-6Al-4V alloy	0.05	0.08	0.015	0.30	0.20	5.50-6.75	3.50-4.50	balance
Ti-6Al-4V ELI alloy	0.05	0.08	0.012	0.10	0.13	5.50-6.50	3.50-4.50	balance

## 제 3 절. 실리케이트계 세라믹

실리케이트계 세라믹의 경우, 인산칼슘계 세라믹에 비해 높은 용해도 및 용점, 생분해성, 높은 아파타이트 형성 능력을 갖는다. 또한 분해 시  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  등의 이온을 방출시키며, 이를 통해 조골세포의 증식 및 콜라겐 생성을 증가시키는 것으로 알려져 있다[23]. Table 2에 실리케이트 세라믹의 종류 및 기계적 특성 등을 나타내었다. 실리케이트계 세라믹에는 Wollastonite( $\text{CaSiO}_3$ ), Diopside( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), Akermanite( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ), Bredigite( $\text{Ca}_7\text{MgSi}_4\text{O}_{16}$ ), Merwinite( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ) 및 Monticellite( $\text{CaMgSiO}_4$ ) 등이 있다.

### 1. 울라스토나이트

울라스토나이트는 영국의 화학자이자 광물학자인 William Wollaston(1766-1828)의 이름을 따서 명명되었다. 원소 칼슘(Ca), 규소(Si), 산소(O)로 구성되어 있고, 화학식은  $\text{CaSiO}_3$ 이며 이론적으로 48.38% CaO와 51.78%  $\text{SiO}_2$ 로 구성된다. 천연 울라스토나이트는 흰색이나 다른 원소 또는 불순물이 있으면 다른 색을 나타낸다. Table 3에는 울라스토나이트의 물리적, 화학적 성질을 나타내었다. 울라스토나이트는 출발원료인 CaO와  $\text{SiO}_2$ 를 열처리 합성조건에 의해 1130°C 이상에서  $\alpha$ 상, 이하에서  $\beta$ 상으로 나뉘며, 1480-1500°C 온도에서 압력 없이 결정화된다[33].  $\beta$ 상 울라스토나이트는 변성 과정을 겪고 있는 칼슘이 풍부한 암석과 저압에서 국부 변성 작용을 하는 지역에서 널리 발견되며, 삼사정계 구조를 갖는다.  $\alpha$ 상 울라스토나이트는 천연으로는 화산 진흙 화석에서 발견되는 칼슘이 풍부한 암석 형성 광물에서 발견되며, 육방정계 구조를 갖는다.

또한 울라스토나이트는 생체활성 때문에 의학분야에서 사용되는 바이오세라믹 재료이다. Ca는 뼈 성분의 주요 요소이며, Ca 이온은 조골세포의 증식을 유도한다. Si는 골화 초기과정에 관여하며, Si 이온의 방출은 골형성과 혈관형성을 자극시킨다[34]. 그러나 Table 2에서 보는 것과 같이 울라스토나이트는 우수한 아파타이트 형성 능력을 갖지만, 용해도 또한 높은 것으로 알려져 있다[35]. 용해도가 매우 높으면 임플란트 식립 후 골형성 및 골결합이 이루어지기 전에 녹아 없어질 수 있기 때문에 이를 보완하기 위해 Mg를 첨가하는 방법이 알려져 있다[20-22].

## 2. 아커마나이트

아커마나이트는 스웨덴의 야금학자 Anders Richard Åkerman(1837 - 1922)의 이름을 따서 명명되었다. 원소 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 규소(Si), 산소(O)로 구성되어 있으며, 화학식은  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 이다. Mg는 세라믹의 용해 속도를 결정하는 데 중요한 역할을 하며, Mg 이온은 골 석회화 과정을 조절하는 데 필요하다. 따라서 Ca-실리케이트계 세라믹에 Mg를 첨가하게 되면 용해 속도를 늦출 수 있다. Mg 이온이 하이드록시아파타이트와 조골세포의 접착력을 향상시킨다는 연구가 보고된 바 있다[23]. 또한 체내 마그네슘의 결핍은 뼈 형성을 늦추고 잠재적으로 골다공증을 유발할 수 있다[34]. Mg 및 Ca를 동시에 함유하는 실리케이트계 복합세라믹에는 Diopside( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), Akermanite( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ), Bredigite( $\text{Ca}_7\text{MgSi}_4\text{O}_{16}$ ), Merwinite( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ) 및 Monticellite( $\text{CaMgSiO}_4$ ) 등 다양한 종류가 있는데, 이 중 아커마나이트는 다른 실리케이트계 세라믹에 비하여 적당한 용해속도를 가지면서도 아파타이트 형성 능력도 효과적인 것으로 알려져 있다[35].



Table 2. Types and mechanical properties of calcium silicate ceramics[35].

Compound	Mechanical properties			Apatite mineralization	Dissolution behavior
	Bending strength (MPa)	Fracture toughness (Mpa m <sup>1/2</sup> )	Young's modulus(GPa)		
Wollastonite (CaSiO <sub>3</sub> )	95.03 ± 7.1	<1.0	-	Excellent	Rapid
Diopside (CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	300	3.5	170	Slow	Slow
Akermanite (Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	176.2 ± 9.8	1.83 ± 0.1	42.0 ± 5.4	Good	Moderate
Bredigite (Ca <sub>7</sub> MgSi <sub>4</sub> O <sub>16</sub> )	156 ± 6	1.57 ± 0.12	43 ± 4.53	Excellent	Rapid
Merwinite (Ca <sub>3</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	151.2 ± 5.7	1.72 ± 0.11	31 ± 2	Good	Moderate
Monticellite (CaMgSiO <sub>4</sub> )	159.7	1.63	51	Moderate	Slow
Human cortical bone	50-150	2-12	7-30	N/A	N/A
Human cancellous bone	10-20	0.1-0.5	0.1-5	N/A	N/A

Table 3. Physical and chemical properties of wollastonite bioceramics[36].

<b>Description</b>	<b>Value</b>
Color	White
Luster	Vitreous, Pearly
Molecular weight, gmol <sup>-1</sup>	116
Specific gravity, gcm <sup>-3</sup>	2.86-3.09
Refractive index	1.63
Solubility in water (g/100cc)	0.0095
Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.0095
Hardness (Mohs)	4.5-5
Melting point (°C)	1540

## 제 4 절. 임플란트 표면개질 방법

임플란트 재료로 주로 사용되는 지르코니아 및 티타늄 합금의 경우에는 생체불활성 특징을 가진다. 이에 따라 골형성 및 골결합 시간을 단축시키기 위해 표면개질 연구가 다양하게 이루어지고 있다. 표면개질 방법에는 크게 표면조도를 높이는 방법과 생체활성 물질로 코팅하는 방법이 있다[8-10, 12, 13].

표면조도 높이는 방법에는 샌드블라스팅, 산에칭, 플라즈마 전해 산화(Plasma Electrolytic Oxidation, PEO) 등의 방법이 있다. 샌드블라스팅, 산에칭과 같은 기계적 또는 화학적 방법은 임플란트의 표면거칠기를 높여 골결합성을 개선하는 방법이다. 반면에 플라즈마 전해 산화는 전해 플라즈마 산화(Electrolytic Plasma Oxidation, EPO), 마이크로아크 산화(Microarc Oxidation, MAO)라고도 하는데, 양극 산화와 유사하지만 더 높은 전위를 사용하며, 높은 전위 발생에 따른 방전을 발생시켜 플라즈마 산화물 층의 구조를 생성한다. PEO를 이용하면 알루미늄, 마그네슘 및 티타늄과 같은 금속에 산화물 코팅 형성을 가능하게 하며, 전기절연, 마모, 부식 또는 열에 대한 보호 기능을 한다.

생체활성 물질로 코팅하는 방법으로는 슬러리 또는 졸-겔을 이용한 딥 코팅 또는 스핀 코팅이 있으며, 이외에도 플라즈마 용사코팅, 상온분사공정 등이 있다[37-39]. 스핀 코팅은 용액을 기판 위에서 고속으로 회전시켜 원심력을 이용해 균일한 코팅층을 형성시킨다. 코팅층의 두께는 회전속도, 회전시간, 용액의 농도에 의해 결정되며, 반복하여 두께조절이 가능하다. 공정이 간단하고 비용이 저렴하며, 코팅층의 두께 제어에 효율적이다. 딥 코팅은 점성의 코팅 용액에 기판을 침지시킨 후 꺼내는 방법으로 관성력, 점성항력, 중력 및 표면장력 등에 의해 코팅층을 형성시킨다. 딥 코팅을 이용하면 임플란트 fixture와 같은 복잡한 형상을 가진 재료에도 균일한 코팅이 가능하다[37, 40].

플라즈마 용사코팅은 고온에서 티타늄 또는 하이드록시아파타이트 등의 입자를 녹이고, 분사시켜 임플란트의 거칠기를 향상시킨다. 응력지지 능력이 우수하고 비표면적이 넓은 임플란트 제조가 가능하나 초고온에서의 공정 진행으로 원재료의 분해 및 증발이 일어나 필요한 상 만으로의 코팅이 어려운 단점이 있다. 상온분사공정은 상온에서 상의 변화 없이 진행되는데, 코팅용 분말을 진공에서 에어로졸 형태로 만든 다음, 압력차를 이용한 물질 이동과 충돌에 의한 에너지로 기판에 입자

를 부착시키는 방법이다. 입자가 기관에 강한 운동에너지로 충돌하면서 입자 파괴 및 변형이 일어나며 증착 시 입자 미세화도 동시에 진행된다. 생체활성 물질의 상온분사공정에서는 코팅 시 입자들의 극대화된 운동에너지를 필요로 하며, 기관과의 접착력 향상을 위해 1000℃ 부근에서의 열처리 공정이 필요하다. PEO 처리한 기관에 생체활성 물질 코팅 후, 열처리를 하게 되면 다공성 구조가 무너지게 되는데, 상온분사공정을 적용할 경우 이를 방지할 수 있다.

## 제 3 장. 울라스토나이트 슬러리/스핀 코팅에 의한 지르코니아 기판의 생체활성 향상

### 제 1 절. 서론

지르코니아는 우수한 생체적합성, 내식성, 기계적 특성 등으로 인하여 치과 및 정형외과용 임플란트 소재로의 적합한 특성을 가진다. 또한, 생체불활성 재료로 인체 내에서도 독성이 없다는 장점이 있으나, 뼈와 직접적인 결합이 없기 때문에 형태학적 고정만 가능하며, 골생성 및 골결합 특성이 떨어진다는 단점이 있다. 지르코니아 임플란트의 광범위한 적용을 가능하게 하기 위해서는 지르코니아의 표면을 생체활성 물질로 표면개질하는 방법이 제안되었는데[37-39], 지르코니아 표면에 코팅된 생체활성 물질들은 새로운 뼈 조직을 만들거나 유도하여 경조직과의 강한 결합을 형성시키기 때문이다.

울라스토나이트( $\text{CaSiO}_3$ )는 실리케이트계 세라믹으로 생체활성이 높고, 생분해성을 갖는 바이오세라믹이다. 아파타이트 형성능력이 탁월하며, 용해도가 높아 빠른 골생성 및 골결합을 유도시키고자 할 때 유용하고 적합하다. 현재 생체활성 재료로 주로 사용되고 있는 하이드록시아파타이트( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )는 기계적 성질이 떨어지고 용해도가 낮은 점이 광범위한 적용을 제한하고 있는데, 울라스토나이트를 활용함으로써 그 단점을 보완할 수 있다.

본 연구에서는 지르코니아 기판의 생체활성 표면코팅을 위해 슬러리/스핀 코팅 방법을 채택하였다. 슬러리/스핀 코팅방법은 공정이 간단하여 가격이 저렴하고, 대량으로 코팅이 가능하다. 코팅층 두께는 코팅횟수, 회전속도, 회전시간, 용액의 농도에 의존한다. 슬러리 스핀 코팅은 후막에서의 두께 조절 및 큰 표면거칠기를 갖는 표면개질이 용이하기 때문에 지르코니아 기판의 생체활성 물질 코팅에 적합할 것으로 판단되었다. 이에 따라 본 연구에서는 슬러리/스핀 코팅 방법으로 울라스토나이트 생체활성 소재를 지르코니아 기판 위에 제작하였는데, 슬러리의 고체함량, 코팅횟수를 조절하여 다양한 두께의 코팅층으로 표면개질을 시도한 다음, SBF 용액 내 *in vitro* 시험을 통해 코팅에 의한 지르코니아 기판의 생체활성 향상을 확인하였다.

## 제 2 절. 실험방법

울라스토나이트 코팅을 위한 지르코니아 기판은 치과용 임플란트 재료로 사용되는 3Y-TZP 분말을 압축성형한 후 소결하여 제작하였다. 3Y-TZP 분말은 일본 Tosoh 사에서 제조한 상용 TZ-3Y 분말을 사용하였다. 세라믹 분말의 성형체는 지르코니아 분말 1g을 금속 몰드에 넣고 일축가압성형하여 제작하였으며, 200MPa의 압력에서 10분 동안 냉간정수압으로 성형하여 성형체 치밀화를 유도하였다. 최종 열처리 1450℃에서 2시간 동안 진행하여 치밀하게 소결된 3Y-TZP 기판을 얻었다.

스핀 코팅을 위한 울라스토나이트 슬러리는 상용 울라스토나이트 분말과 증류수로부터 제조하였다. 슬러리 준비를 위한 공정 매개변수는 예비실험을 통해 얻었는데, 울라스토나이트 슬러리의 유동성과 안정성을 제어하기 위해 슬러리의 pH를 12로 조정하고 분산제로 1wt.% Darvan C를 첨가하였다. 중요한 공정변수인 슬러리 내 고체함량은 예비실험에서 얻은 코팅층의 형성능력과 슬러리의 유동성을 고려하여 30wt.%로 고정하였다.

상용 울라스토나이트 분말을 균질화하기 위해 볼-밀링을 24시간 동안 수행하였다. 또한 균일한 울라스토나이트 코팅층을 제조하기 위해 스핀 코터를 이용하여 슬러리 코팅을 수행하였다. 먼저 지르코니아 기판을 스핀 코터의 중앙에 고정하고 울라스토나이트 슬러리를 피펫을 사용해 적하시키고, 60초 동안 3000rpm으로 회전시키면서 코팅층을 형성하였다. 두께 조절을 위해 건조 및 코팅을 1-6회 반복하였고, 최종 코팅 후 건조된 시편은 1350℃에서 2시간 동안 열처리하여 치밀화 및 기판과의 부착을 유도하였다.

울라스토나이트로 코팅된 지르코니아 기판의 미세구조 변화 및 상조성을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 및 X선 회절(X-Ray Diffraction, XRD) 분석을 수행하였다. 원자현미경(Atomic Force Microscopy, AFM)으로 코팅층의 표면형상을 분석하고, 표면거칠기를 측정하였다. 울라스토나이트로 코팅된 지르코니아 기판의 생체활성 향상을 평가하기 위해 *in vitro* 시험을 수행하였는데, *in vitro* 시험은 4회 울라스토나이트 코팅한 시편을 1일에서 14일까지 침지시켜 진행하였다. 이후, 코팅된 표면의 용해 및 석출 거동을 분석하였고, 추가적으로 에너지분산X선분광법(Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS)으로 상분석을 실시하였다. 전체적인 실험 공정도는 Fig. 2에 나타내었다.

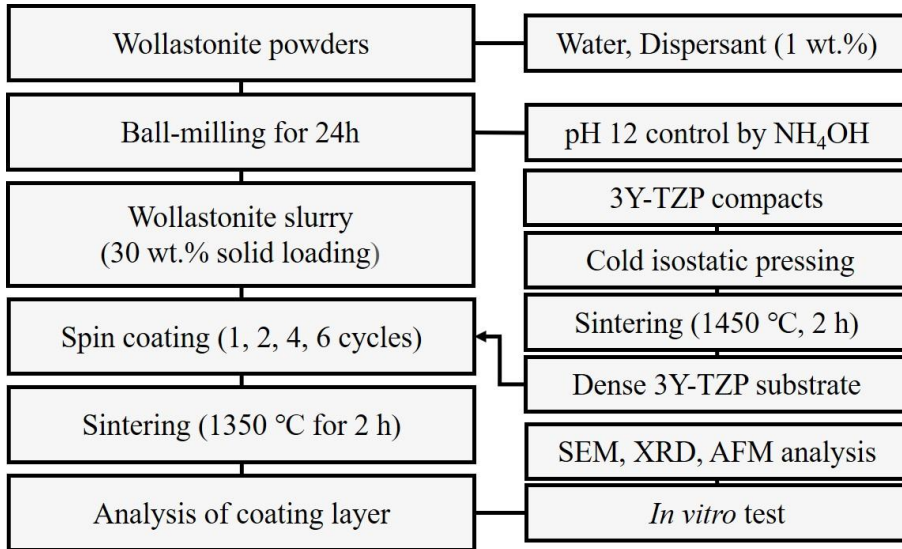


Fig. 2. Experimental procedure for slurry/spin coating of wollastonite on 3Y-TZP substrate.

### 제 3 절. 결과 및 고찰

코팅용 3Y-TZP 기판의 미세구조, 표면형태 및 상분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 치밀한 3Y-TZP 기판이 소결을 통하여 제작되었는데, 높은 소결밀도( $6.04\text{g/cm}^3$ )를 가지며, 모두 정방정상 입자로 구성되어 있었다. 미세구조를 관찰한 결과, 평균 360nm의 작은 입자크기로 구성되었고,  $0.04\mu\text{m}$ 의 낮은 표면거칠기를 갖는 것으로 분석되었다.

상용 올라스토나이트 분말의 XRD 분석 결과는 Fig. 4에 나타내었는데, 그림에서 보는 것처럼 단일  $\beta$ -올라스토나이트 상조성을 나타내었다. 일반적으로 천연 올라스토나이트는 Fig. 5(a)과 같이 낮은 중형비 분말과 높은 중형비 섬유의 혼합물로 이루어져 있는데, 실험에 사용된 상용 올라스토나이트 분말은  $3.1\mu\text{m}$ 의 평균 입자크기를 가지며, 넓은 입도 분포를 보였다. 상용 올라스토나이트 분말을 24시간 동안 볼-밀링 하여 올라스토나이트 입자크기를 감소시키면서 균질화를 유도하였는데, 볼-밀링 후 올라스토나이트 분말은 Fig. 5(b)와 같이 평균 입도가  $2.3\mu\text{m}$ 로 감소하였고, 입도 분포가 좁아져 균질화가 이루어짐을 알 수 있었다.

코팅층의 건조 후,  $1350^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 열처리한 올라스토나이트 코팅층의 표면 미세구조를 Fig. 6에 나타내었는데, 그림에서 보는 바와 같이 반복된 코팅횟수에 따라 미세구조 및 코팅층의 형태가 크게 변화하였다. 전체적으로 코팅층은 코팅횟수에 관계없이 3Y-TZP 기판 위에 각각 균일한 두께를 형성하였으며, 코팅 표면이나 내부가 시편별로 균질하게 관찰되었다. 1회 또는 2회 코팅한 시편 표면의 경우, 미세구조 관찰에서는 기판 위에 형성된 올라스토나이트 코팅층을 명확하게 식별할 수 없었다. 이는 3Y-TZP 기판 위 코팅층이 아주 얇게 형성되었거나, 아니면 건조나 열처리 시 기판에 존재하는 기공 내로 졸 또는 용융체 형태로 흡수되었기 때문인 것으로 판단되었다. 실제로 2회 코팅한 시편 상에서 작은 기공의 존재는 1회 코팅한 시편에 비하여 낮은 비율로 관찰되었다. 반면, 4회 또는 6회 코팅한 시편의 표면에서는 3Y-TZP 기판의 표면 전체를 그물 구조의 올라스토나이트 코팅층 입자가 모두 덮인 형태로 관찰되었다.

올라스토나이트 코팅층과 3Y-TZP 기판 사이의 계면을 관찰하고 코팅층의 두께를 평가하기 위해 코팅층의 수직 단면 미세구조를 SEM으로 관찰하였는데, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)와 (b)에서 보듯이 1회 또는 2회 코팅한 시편에



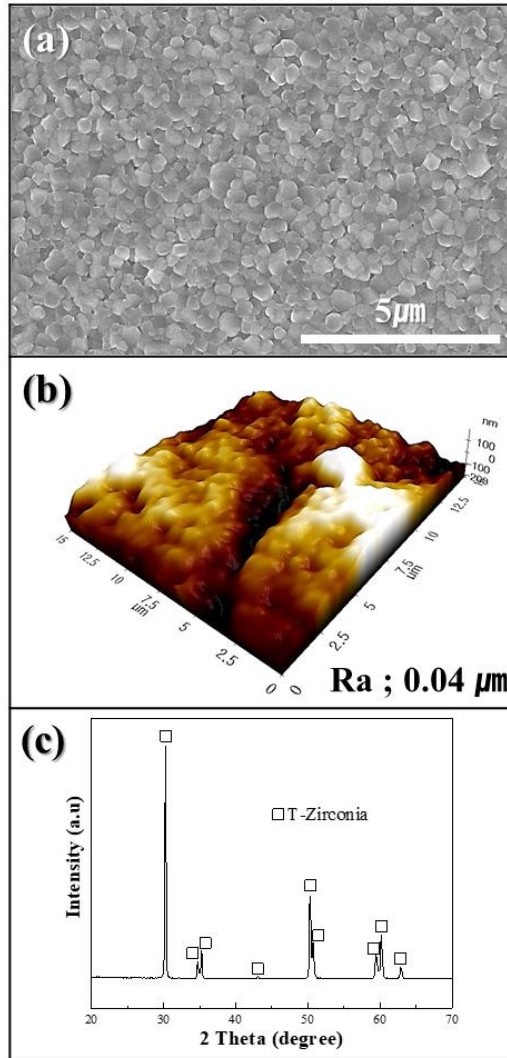


Fig. 3. Sintered characteristics of 3Y-TZP substrate for wollastonite coating; (a) surface microstructure, (b) surface morphology and roughness, (c) phase composition.

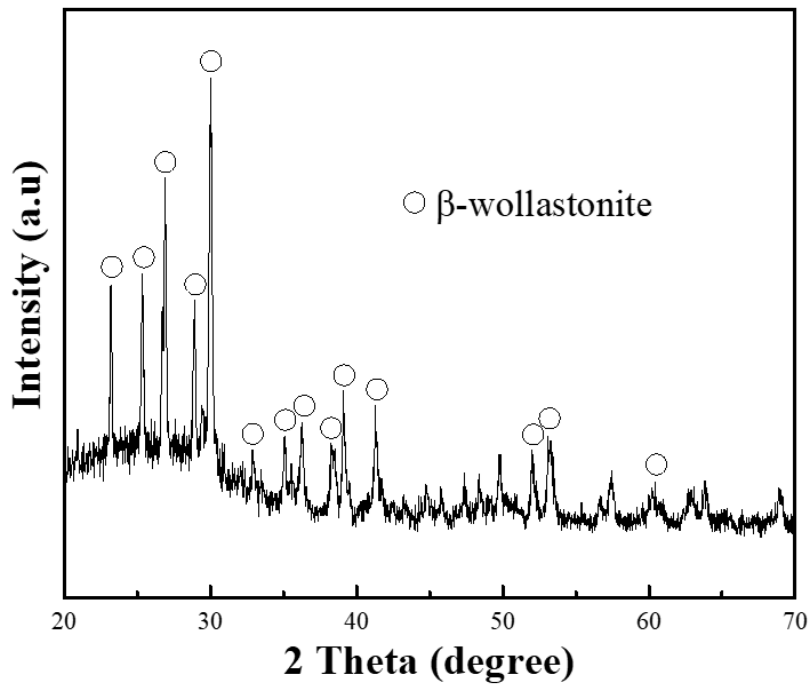


Fig. 4. Phase composition of starting wollastonite powder.

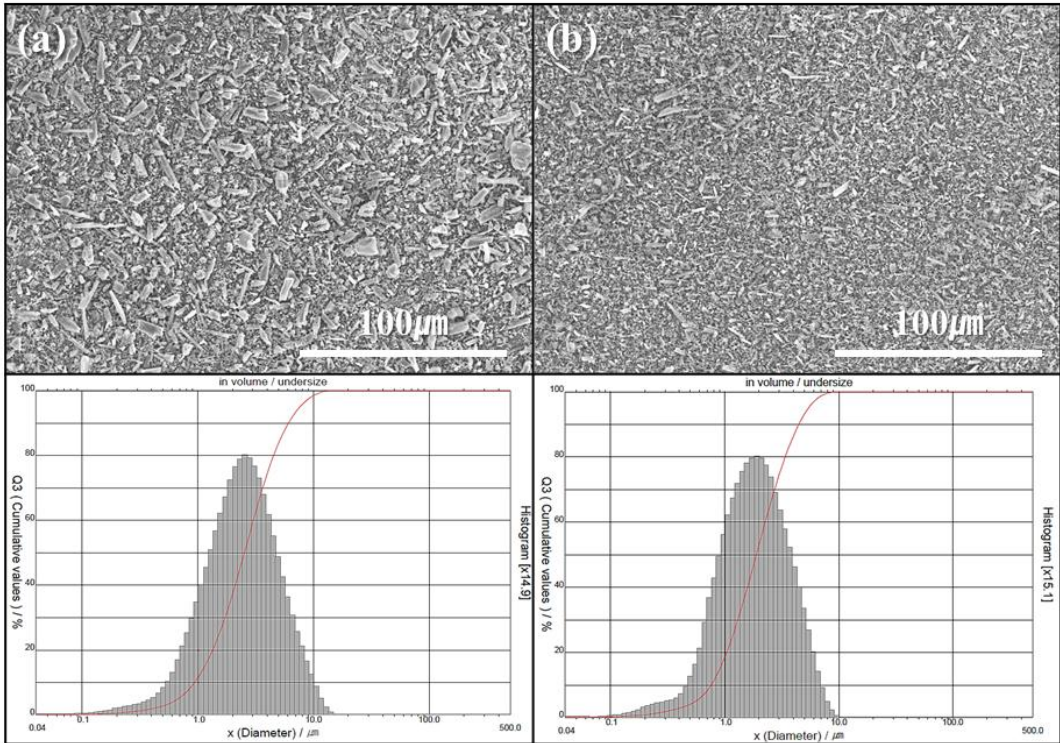


Fig. 5. Microstructure and particle size distribution of wollastonite powder; (a) commercial powder, (b) ball-milled powder for 24 h.

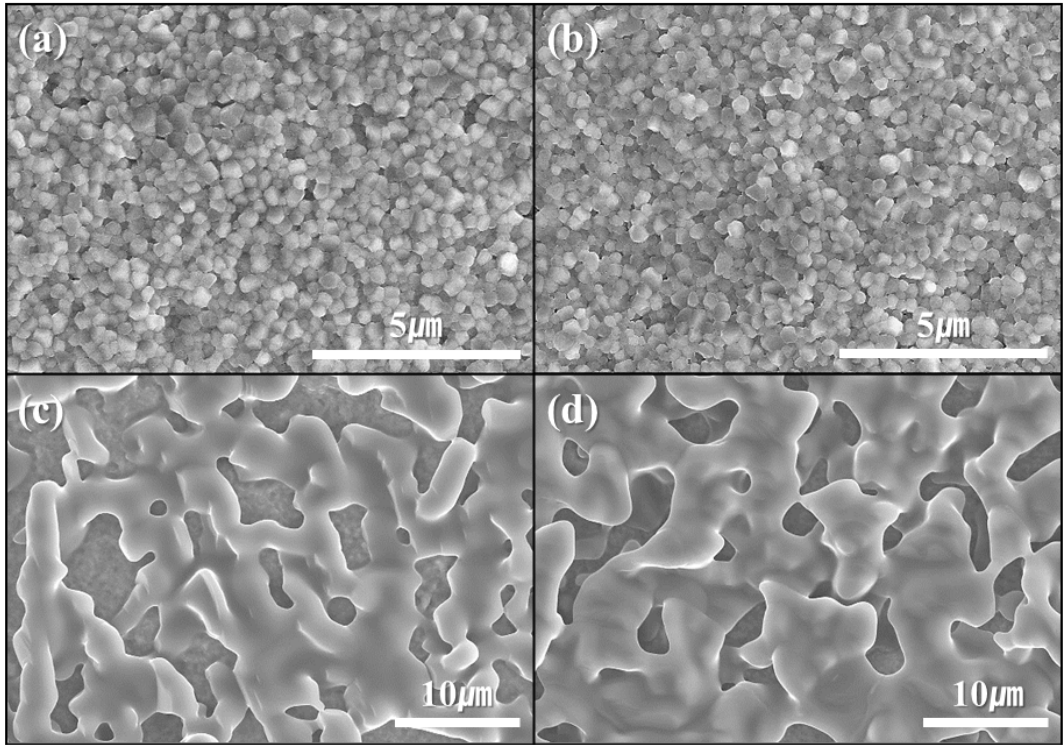


Fig. 6. Surface microstructure of wollastonite-coated layer on zirconia substrate with repeated coating cycle; (a) 1, (b) 2, (c) 4, (d) 6 cycles.

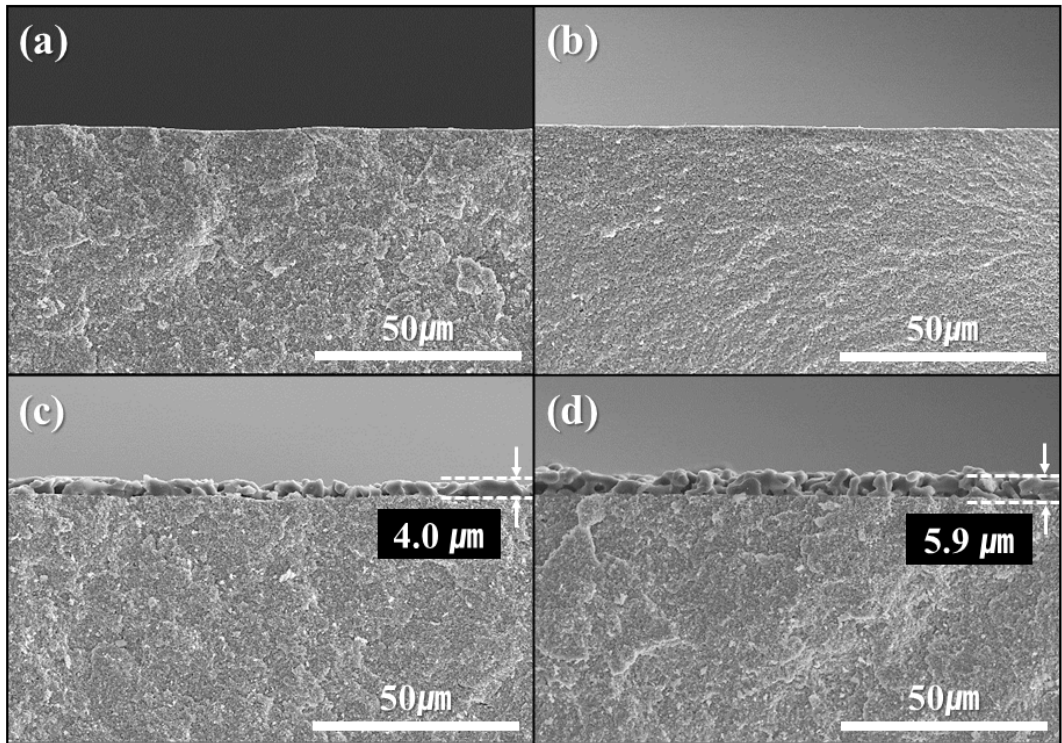


Fig. 7. Perpendicular surface microstructure of wollastonite-coated layer on zirconia substrate with repeated coating cycle; (a) 1, (b) 2, (c) 4, (d) 6 cycles.

서는 올라스토나이트 코팅층이 관찰되지 않은 반면에, Fig. 7(c)와 (d)와 같이 4회 또는 6회 코팅한 시편의 경우에는 3Y-TZP 기판 위에 두꺼운 올라스토나이트 코팅층(4.0 및 5.9 $\mu\text{m}$ )이 형성되었다. 또한 올라스토나이트 입자가 3Y-TZP 기판에 균일하게 부착되어 있었고, 다공성을 이룬 올라스토나이트 구조가 1층 또는 2층으로 증착되어 있었다. 올라스토나이트 코팅층 두께와 코팅층 내 올라스토나이트 입자크기는 반복된 코팅주기 증가에 따라 약간씩 증가하였다.

AFM 고찰 및 표면형상을 분석한 결과도 미세구조 관찰과 유사한 특성을 보여 주었는데, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 1회 또는 2회 코팅된 시편의 경우 작은 지르코니아 입자를 포함하는 표면형상이 관찰되었고, 이에 따라 코팅층의 표면거칠기 향상은 3Y-TZP 기판과 비교했을 때 미미하였다. 반면, 4회 또는 6회 코팅된 시편의 경우 큰 올라스토나이트 입자가 코팅층 표면에서 관찰되었고, 이에 따라 3Y-TZP 기판의 표면거칠기에 비하여 코팅층은 10배 이상이 증가되었다.

XRD 분석을 통해 코팅횟수 별 올라스토나이트 코팅층 표면의 상조성을 분석하였는데, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 코팅된 표면의 상분석 결과는 미세구조 관찰에서의 예상과 대부분 일치하였다. 1회 또는 2회 코팅한 시편에서는 올라스토나이트 피크가 미미하거나 거의 관찰되지 않은 반면에, 4회 또는 6회 코팅한 시편에서는  $\alpha$ -올라스토나이트 피크가 다량 관찰되었다. 출발 분말 조성인  $\beta$ -올라스토나이트와는 달리  $\alpha$ -올라스토나이트가 코팅층에서 관찰된 이유는 코팅층을 1350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 열처리하는 동안  $\beta$ -올라스토나이트에서  $\alpha$ -올라스토나이트로의 상전이가 일어나기 때문이었다. 일반적으로 올라스토나이트는  $\alpha$ - 또는  $\beta$ -올라스토나이트로 분류할 수 있으며, 여기서  $\alpha$ -올라스토나이트 결정은 육방정계 구조를 갖고  $\beta$ -올라스토나이트 결정은 삼사정계 구조를 갖는다.  $\beta$ -올라스토나이트는 800-1130 $^{\circ}\text{C}$  사이에서의 열처리로 생성된 반면에,  $\alpha$ -올라스토나이트는 1130 $^{\circ}\text{C}$  이상에서 열처리하면 상전어로 생성된다[22, 41].

3Y-TZP 기판에 대한 올라스토나이트 코팅의 생체활성 향상을 확인하기 위해 4회 코팅 시편을 SBF 용액에 침지하여 *in vitro* 시험을 수행하였다. 1-14일의 침지기간 동안 올라스토나이트 코팅 표면의 미세구조 변화를 Fig. 10에 나타내었는데, SBF 용액에 1일 침지시킨 결과 올라스토나이트 코팅 표면의 미미한 표면용해가 관찰되었고, 3일 침지시킨 후 코팅 표면에서는 하이드록시아파타이트 입자로 추정되는 작은 입자가 석출되었다. SBF 용액 내 침지기간이 증가함에 따라 미세한 석출 입자가 점차 성장하여 코팅층의 모든 표면을 덮었는데, 침지기간에 따른 올라스

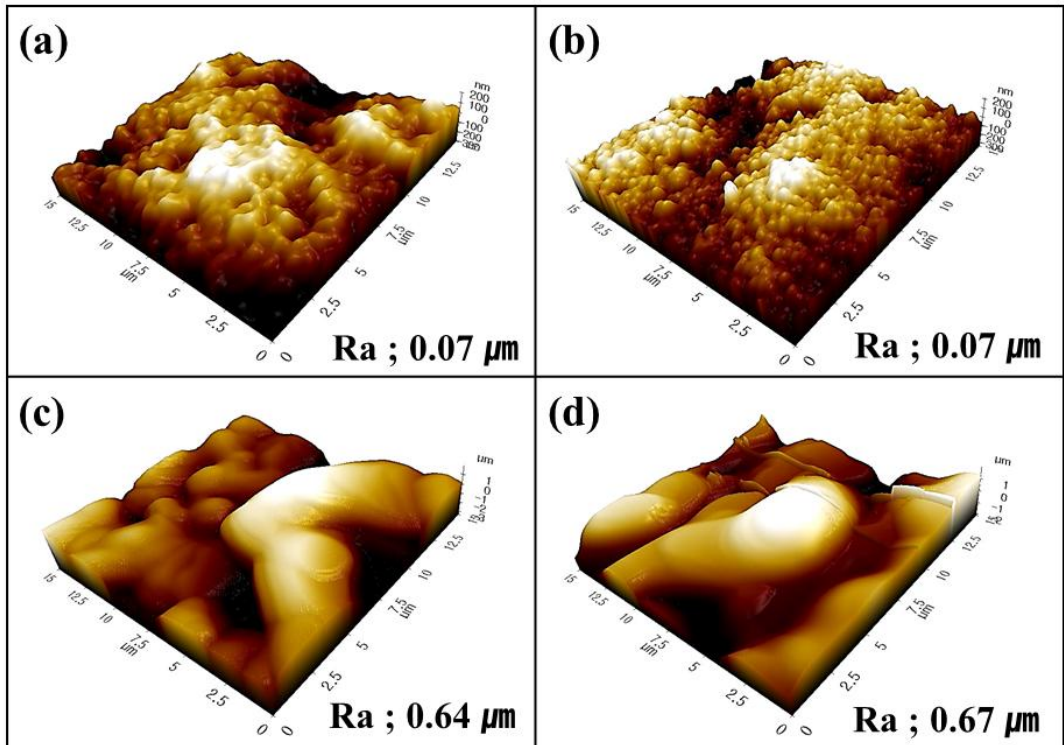


Fig. 8. Surface morphology and roughness of wollastonite-coated layer with repeated coating cycle; (a) 1, (b) 2, (c) 4, (d) 6 cycles.

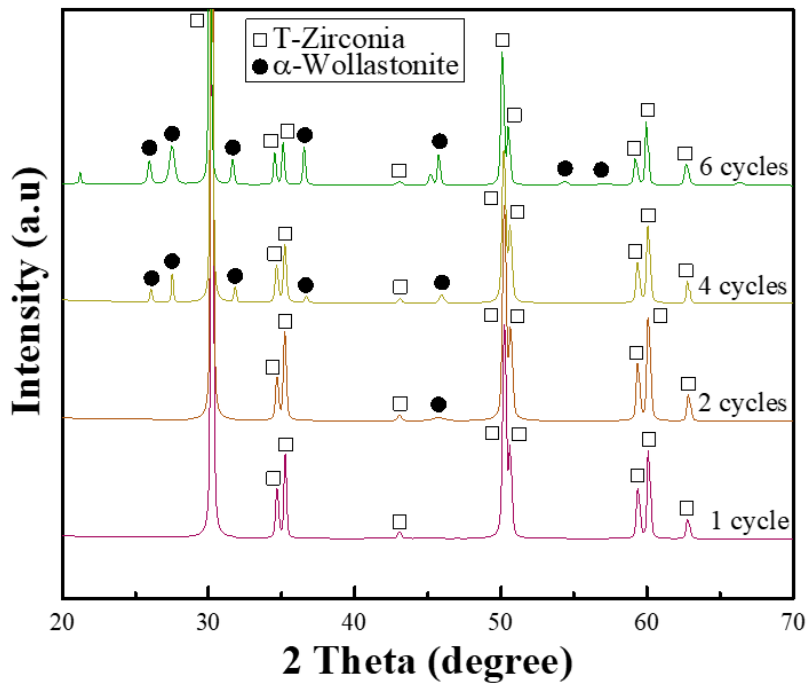


Fig. 9. Phase composition of wollastonite-coated layer with repeated coating cycle.



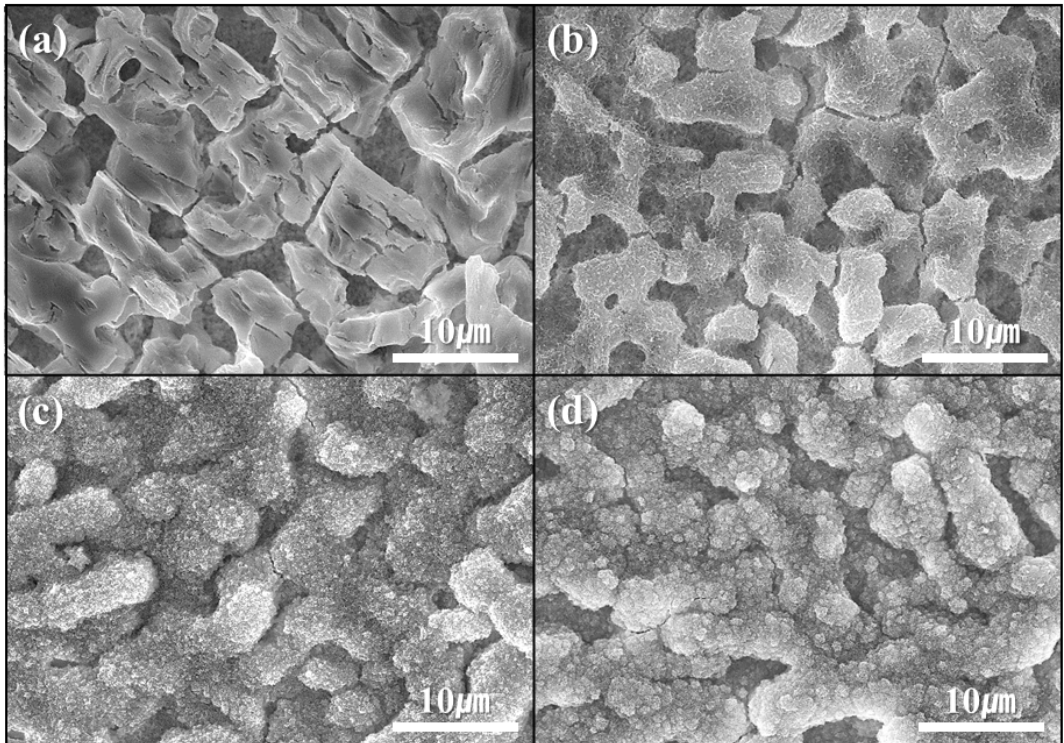


Fig. 10. Microstructural change of wollastonite-coated layer prepared by 4 coating cycles after *in vitro* test in SBF solution with immersion period; (a) 1, (b) 3, (c) 7, (d) 14 days.

토나이트 코팅 표면의 상변화를 XRD 분석을 통하여 Fig. 11에 나타내었다. 울라스토나이트의 피크 강도는 침지기간이 증가함에 따라 점차 감소하였으며, 14일 동안 침지시킨 시편 표면에서 울라스토나이트 피크가 모두 사라졌다. 그러나 침지기간에 관계없이 하이드록시아파타이트 입자 석출에 의한 새로운 피크는 관찰되지 않았다. 아마도 석출입자의 양이 작거나 비정질 상으로 석출되어 XRD 분석에서는 관찰되지 않은 것으로 판단된다.

SBF 용액 내에서 석출된 미량의 입자를 분석하기 위해 EDS를 이용해 분석하였는데, 침지기간에 따른 표면조성의 변화를 조사하여 Fig. 12에 나타내었다. 침지기간에 따른 Si 및 P의 원자량(%) 변화를 그래프로 나타낸 결과(Fig. 13)를 살펴보면, 침지기간이 증가함에 따라, SBF 용액 내에서 울라스토나이트 코팅층의 용해로 인해 Si 피크는 점차 감소하였다. 반면에 하이드록시아파타이트 입자의 석출에 의한 것으로 판단되는 P 피크는 3일 침지 이후부터 나타나기 시작하였으며, 침지기간이 길수록 그 크기는 상대적으로 점차 증가하였다. 결과적으로 침지기간이 증가할수록 하이드록시아파타이트 입자의 석출량도 점차 증가한 것으로 판단된다.

따라서 지르코니아 기판 위에 울라스토나이트 코팅층 형성이 인체 내에서 아파타이트 형성능력을 증가시키는데 크게 기여하고, 지르코니아의 생체불활성 표면을 생체활성 표면으로 개선하는 데에도 매우 유효한 방법임을 알 수 있었다. 이전 연구에서 보고한 것처럼 울라스토나이트의 하이드록시아파타이트 형성 능력은 생체 유리의 하이드록시아파타이트 형성 능력보다 빠른 것으로 알려져 있다 [42]. 종합적으로 울라스토나이트 생체소재는 생체불활성 임플란트의 표면개질 물질로 사용하기에 적합하며, 울라스토나이트 표면코팅이 탁월한 생체활성의 3Y-TZP 임플란트를 제작하는데 있어서 매우 유효하고 적절한 방법이 될 것으로 사료되었다.

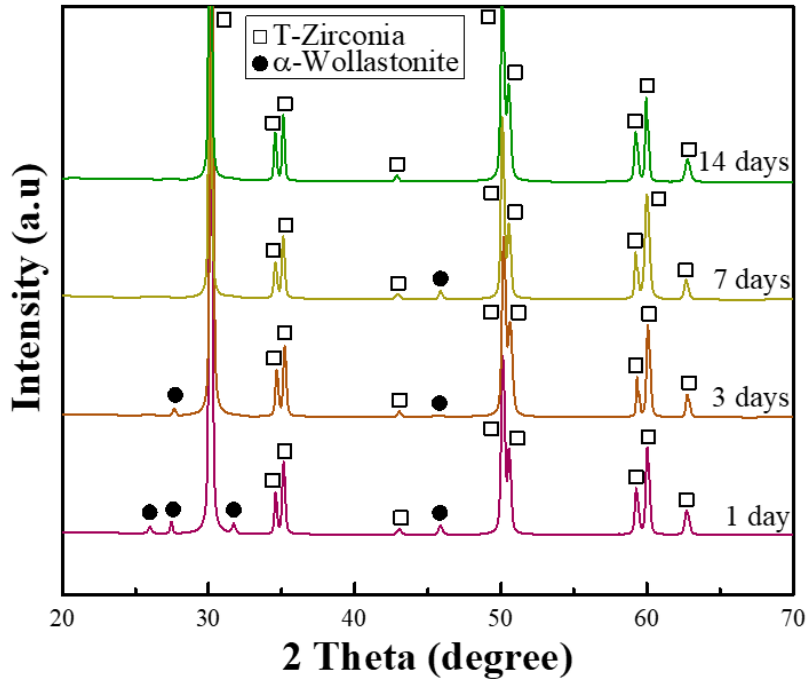


Fig. 11. Phase composition of wollastonite-coated layer prepared by 4 coating cycles after *in vitro* test in SBF solution with immersion period.

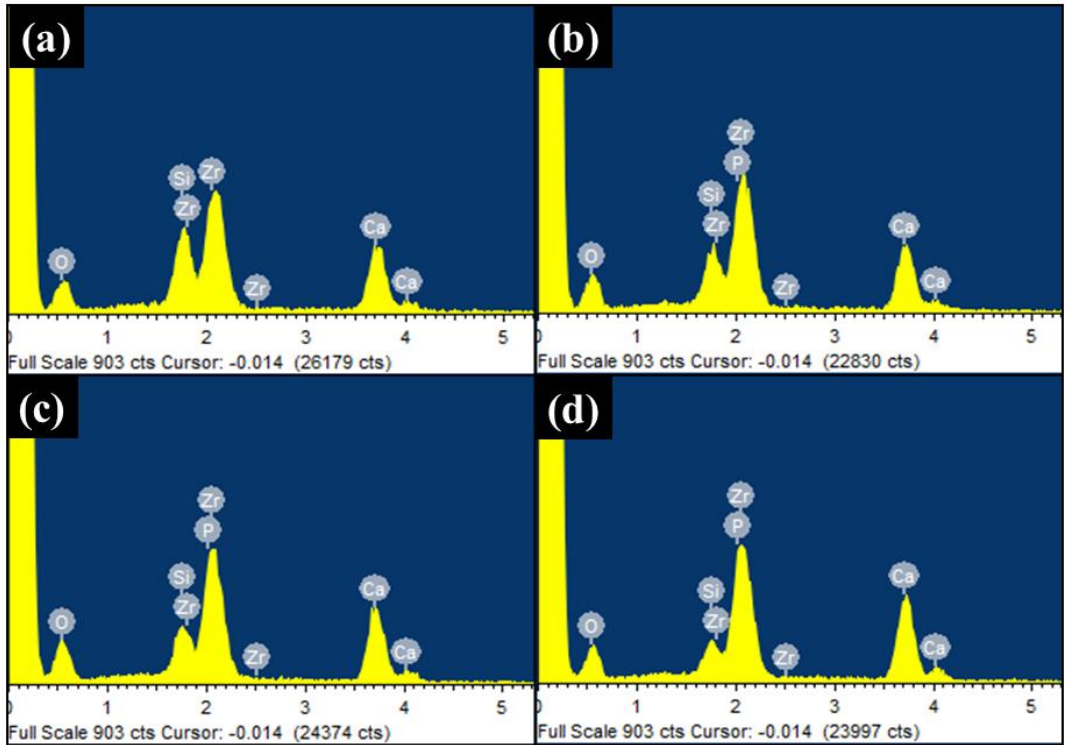


Fig. 12. EDS analysis on wollastonite-coated layer by 4 coating cycles after *in vitro* test in SBF solution with immersion period; (a) 1, (b) 3, (c) 7, (d) 14 days.

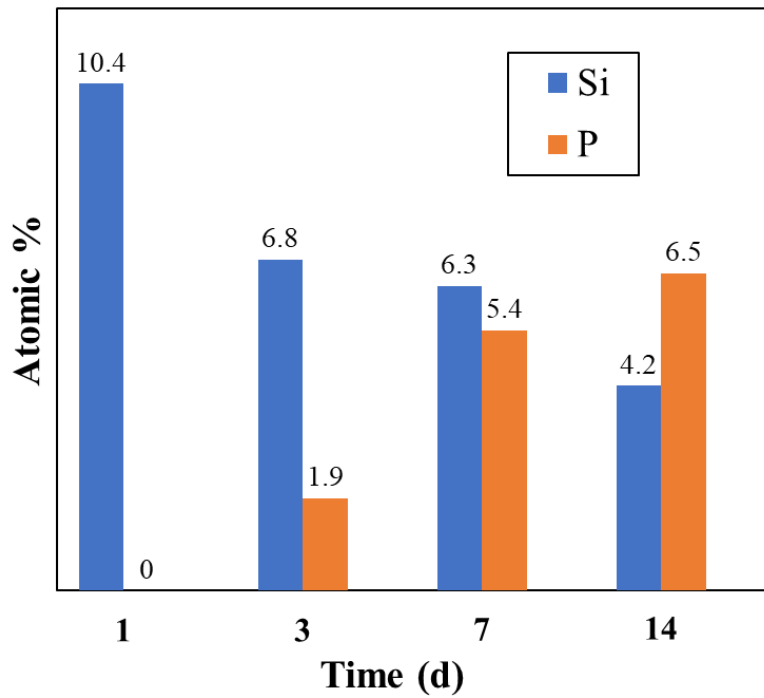


Fig. 13. Si and P atomic % from EDS analysis of wollastonite-coated layer prepared by 4 coating cycles after *in vitro* test in SBF solution.

## 제 4 절. 결론

지르코니아 기판의 생체활성을 향상시키기 위해 지르코니아 기판에 울라스토나이트을 슬러리/스핀 코팅법으로 코팅하였다. 울라스토나이트 코팅층의 두께를 조절하기 위해 슬러리의 고체함량과 코팅횟수 조절하였다. 균일하고 균질한 울라스토나이트 코팅층은 슬러리 및 스핀 코팅공정으로 제작되었고, 3Y-TZP 기판 위 울라스토나이트 코팅층은 코팅 사이클을 4회 이상 반복하여 제작하였다. 울라스토나이트 코팅층은 최종 열처리 과정에서  $\beta$ -울라스토나이트이 상전어로 인한  $\alpha$ -울라스토나이트으로 구성되어 있으며, 표면거칠기는 원래의 3Y-TZP 기판보다 10배 이상 향상되었다. 울라스토나이트 코팅에 의한 3Y-TZP 기판의 생체활성 개선은 *in vitro* 시험을 통해 확인하였다. SBF 용액에 침지시키는 동안 코팅된 표면에서 울라스토나이트 용해 및 하이드록시아파타이트 입자의 석출이 관찰되었으며, 결과적으로 울라스토나이트 표면코팅이 3Y-TZP의 생체활성 개선에 기여하였다.

## 제 4 장. 울라스토나이트 상온분사공정에 의한 Ti-6Al-4V 합금의 생체활성 향상

### 제 1 절. 서론

Ti-6Al-4V 합금은 고강도, 낮은 탄성계수, 내식성, 생체적합성 등이 우수하며, 우수한 가공성으로 가격이 저렴하여 현재 치과용 임플란트 재료로 주로 사용되고 있다. 식립 후 골형성 및 골결합이 이루어지는 데에는 오랜 시간이 걸릴 뿐만 아니라 치아는 매일 자주 사용하기 때문에 치료 시간을 단축시키기 위해서는 빠른 골형성과 골결합을 이루는 임플란트 개발이 무엇보다도 중요하다. 이와 더불어 임플란트 생산에서는 빠른 공정과 경제성 생산성 등이 요구된다.

최근 빠른 골형성과 골결합을 형성하는 임플란트를 제작하기 위하여 불활성 표면의 임플란트가 생체활성 표면을 갖도록 유도하는 표면개질 연구가 활발히 진행되고 있다. 생체불활성 임플란트의 표면개질 방법으로는 표면조도를 향상시키는 방법과 생체활성 물질로 코팅하는 방법이 있다[8-10, 12, 13]. 생체활성 세라믹에 의한 코팅은 보통 기존 재료와의 결합력을 높이기 위해 코팅 후 열처리를 추가로 필요로 한다. 반면에 PEO 처리한 Ti-6Al-4V 기판의 경우 고온으로 열처리를 하게 되면 PEO 처리로 형성된 높은 조도의 다공성 구조가 사라지게 된다.

따라서 본 연구에서는 PEO 처리에 의하여 Ti-6Al-4V 합금 표면에 높은 조도의 다공성 구조를 형성시킨 다음, 생체활성 코팅을 추가로 수행하였는데, 다공성 구조의 유지와 생체활성 물질의 코팅을 동시에 실현하도록 상온에서 코팅공정을 수행하는 상온분사공정을 채택하였다. 이와 더불어 다공성 구조의 Ti-6Al-4V 합금 표면에 Ca, P 등의 기능성 이온을 함침시키고, 생체활성 울라스토나이트 코팅을 상온분사공정으로 동시에 진행하여 각 시편 간 생체활성도 차이를 비교하였다. 기판은 표면처리 및 함침 이온의 종류를 달리하여 세 가지 종류를 사용하였는데, 코팅 전/후 시편의 물리·화학적 특성, *in vitro* 시험을 통한 생체활성 향상을 평가하였다.

## 제 2 절. 실험방법

본 연구에 사용된 시편은 직경 10mm, 두께 2mm의 디스크 형태였으며. 상용 Ti-6Al-4V 합금을 사용하여 제작되었다. 표면 균질화를 위해 모든 시편의 표면에 SiC 연마지를 사용하여 #220-#2000으로 순차적으로 연마시켰다. 티타늄 합금의 표면처리에 따른 생체활성도 및 물성을 비교하기 위하여 세 종류의 각기 다른 합금 표면을 생성시켜 기판으로 사용하였다. 우선 Ti-6Al-4V 합금 표면에 PEO 처리를 수행하여 다공성 구조의 산화피막층을 형성하였다. 전해질은 3차 증류수에 Table. 4에 나타낸 조성을 용해하여 제조한 다음 사용하였다. 이전 연구를 통하여 얻은 조건으로 PEO 처리를 수행하였는데, 표면처리 전압 280V, 시간은 3분으로 각각 제어하였다. 기판의 종류는 Table 4에 표기한 것처럼 세 가지로 각각 구분하였고, 표면 처리 유무 및 함침이온의 종류에 따라 분류하여 제작하였다.

코팅용으로 사용된 생체활성 세라믹 분말은 상용 울라스토나이트 분말인데, 입자 크기가 상온분사공정에 적합하도록 열처리를 수행하였다. 열처리는 소결로에서 900°C에서 2시간 실시하였는데, 승온속도는 3°C/min로 하였고, 노냉 후 유발하여 분말로 사용하였다. 상온 분사공정은 우선 분말을 에어로졸 챔버에 충전시킨 다음, 600rpm의 진동 및 5L/min 속도의 질소가스 주입으로 분말 에어로졸 형성을 유도하였다. 에어로졸 상태의 울라스토나이트 입자들은 챔버 간 압력 차의 유지에 의하여 빠른 속도로 코팅챔버 내 기판 위로의 이동이 일어나게 된다. 코팅하는 동안 코팅챔버 내 압력은 2-3torr로 유지하였으며, 분무거리 5mm, 코팅횟수 5회로 설정하여 코팅 시편을 제작하였다. 전반적인 실험 공정도 및 상온분사코팅 중 공정변수를 Fig. 14에 각각 나타내었다.

울라스토나이트 코팅층이 형성된 Ti-6Al-4V 합금의 내식성 확인을 위해 부식실험을 진행하였고, 울라스토나이트 코팅층의 젖음성을 확인하고자, 코팅 전/후 접촉각 측정을 진행하였다. 생체활성 향상 확인을 위해 SBF 용액 내 코팅 시편을 침지시킨 후, 36.5 ± 1°C의 항온기 내에서 1-14일간 *in vitro* 시험을 진행하였는데, 시험 전/후 미세구조 관찰 및 상조성 분석을 통해 용해 및 석출에 의한 변화를 고찰하였다.



Table 4. Electrolyte composition and processing condition for PEO treatment of Ti-6Al-4V alloy substrate.

Sample Name	Surface Treatment	Composition of electrolyte			Applied voltage (V)	Duration (min)
		Calcium Acetate (g/L)	Calcium Glycerophosphate (g/L)	Phosphoric Acid 85.0% (mL/L)		
<b>A</b>	Polished-sample	-	-	-	-	-
<b>B</b>	1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-	-	7.52	280	3
<b>C</b>	Ca/P	26.69	4.29	-	280	3

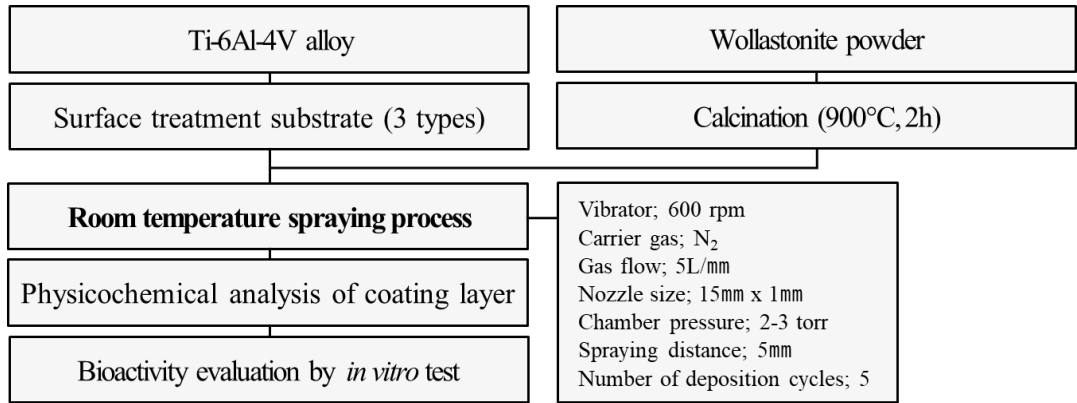


Fig. 14. Experimental procedure for room temperature spray coating of wollastonite on Ti-6Al-4V substrate.

### 제 3 절. 결과 및 고찰

900℃에서 2시간 동안 열처리시킨 코팅용 울라스토나이트 분말의 미세구조, 입도 및 상분석 결과를 Fig. 15에 나타내었다. 열처리 동안 입성장이 진행되어 5.3 $\mu\text{m}$ 의 평균 입자크기와 큰 입도분포를 가졌으며,  $\beta$ 상을 나타내었는데, 평균 입자크기는 상온분사공정에 비교적 적합한 범위를 유지하였다.

코팅에 사용된 Ti-6Al-4V 합금의 표면처리 별 미세구조 및 표면형상을 Fig. 16에 나타내었다. 표면처리 방법에 따라 각기 다른 미세구조 및 표면형상을 나타내었는데, A 시편 기관의 경우에는 연마에 의한 스크래치가 다수 관찰되었으나 비교적 표면조도가 낮은 평탄면을 보유하고 있었다. B 시편은 인산 전해질 내에서 PEO 처리한 시편으로 기관 표면 위에 다공성 구조가 형성되었고, 형성된 구멍의 크기는 약 0.5-1 $\mu\text{m}$  크기를 나타내었다. C 시편의 경우, 아세트산칼슘 및 글리세로칼슘 혼합 전해질 내에서의 PEO 처리한 시편으로 B와 마찬가지로 다공성 구조가 형성되었으며, 형성된 구멍의 크기는 약 0.5-1.2 $\mu\text{m}$  크기를 가지고 있었다. A, B, C의 표면거칠기(Ra) 값은 각각 0.07 $\mu\text{m}$ , 0.32 $\mu\text{m}$ , 0.24 $\mu\text{m}$ 로 분석되었는데, PEO 처리 전(A)과 비교하였을 때, PEO 처리한 시편에서는 표면거칠기가 약 3-5배 증가하였다.

상온분사공정으로 울라스토나이트 코팅을 수행한 후, 기관의 표면 미세구조 및 형상을 Fig. 17에 나타내었다. 세 시편 모두 울라스토나이트 코팅층이 균질하게 잘 형성되었고, 대부분 그물 형태의 구조를 이루면서 증착되었다. 각 코팅층의 표면거칠기 값을 측정한 결과 코팅 전(Fig. 16)과 비교하여 A 시편에서는 증가하였고, 반면에 B와 C 시편에서는 각각 크게 감소하였다. 아마도 B, C 시편에서는 PEO 처리로 형성된 높은 조도의 기공 구조 위에 코팅 중 울라스토나이트가 적층되기 때문에 표면조도가 크게 감소한 것으로 판단된다.

코팅 후 시편의 내식성을 측정하기 위해서 부식실험을 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 18에 나타내었다. PEO 처리에 의하여 산화물 층이 형성되면서 전체적으로 부식전위가 높아지며, 부식속도는 느려지는 것을 확인하였다. 또한 부동태화 영역을 분석한 결과, 전위가 증가함에 따라 전류밀도가 일정하게 유지되었는데, 이는 티타늄 표면의 산화막이 안정하게 유지되기 때문이다. 전체 분석 결과를 고찰하여 볼 때 내식성은 B 시편이 가장 우수한 것으로 판단되었다.

Fig. 19에는 울라스토나이트 코팅층을 형성하기 전과 형성한 후의 접촉각을 각각

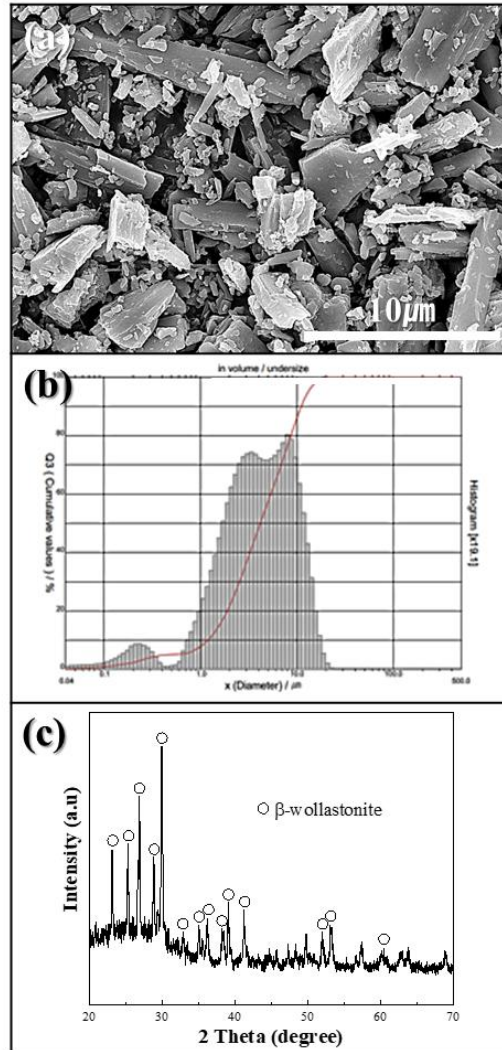


Fig. 15. Wollastonite powder for coating;  
 (a) microstructure, (b) particle size distribution, (c) phase composition.

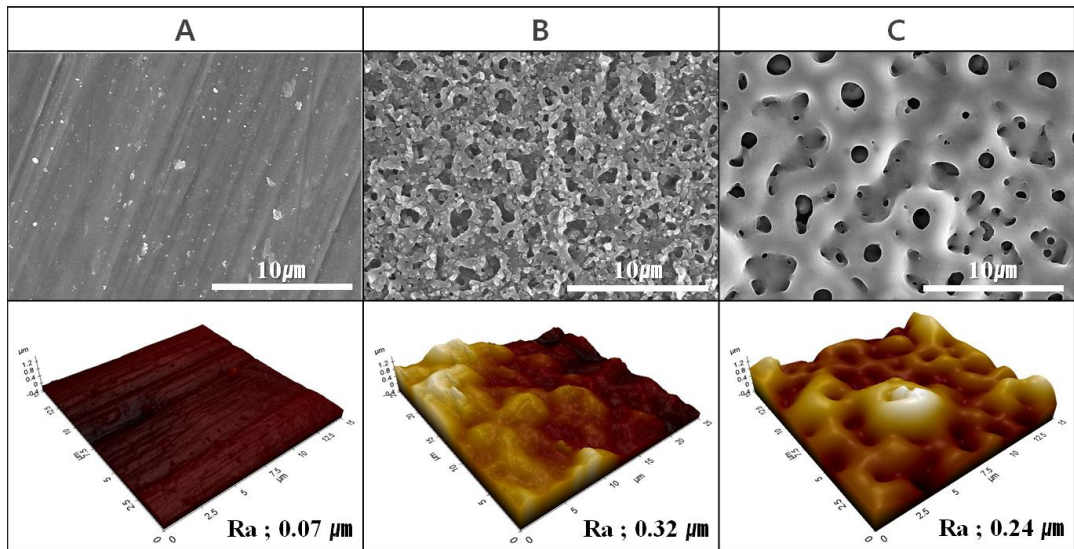


Fig. 16. Surface microstructure and morphology of Ti-6Al-4V alloy substrate after various surface treatment.;

A simple polishing, B PEO treatment, C PEO(Ca+P) treatment.

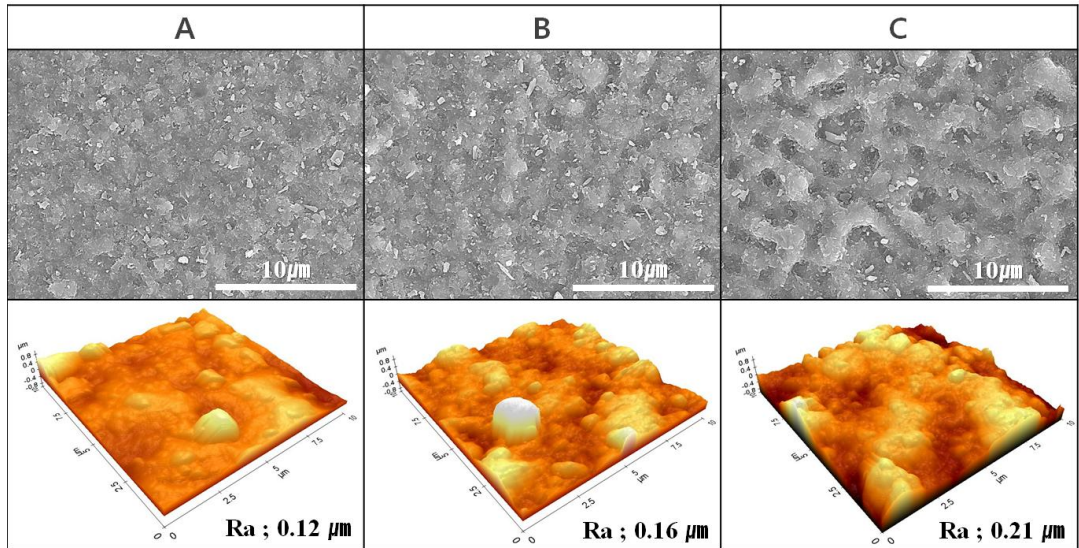


Fig. 17. Surface microstructure and morphology of wollastonite-coated layer formed on Ti-6Al-4V alloy substrate by room temperature spray processing; A simple polishing, B PEO treatment, C PEO(Ca+P) treatment.

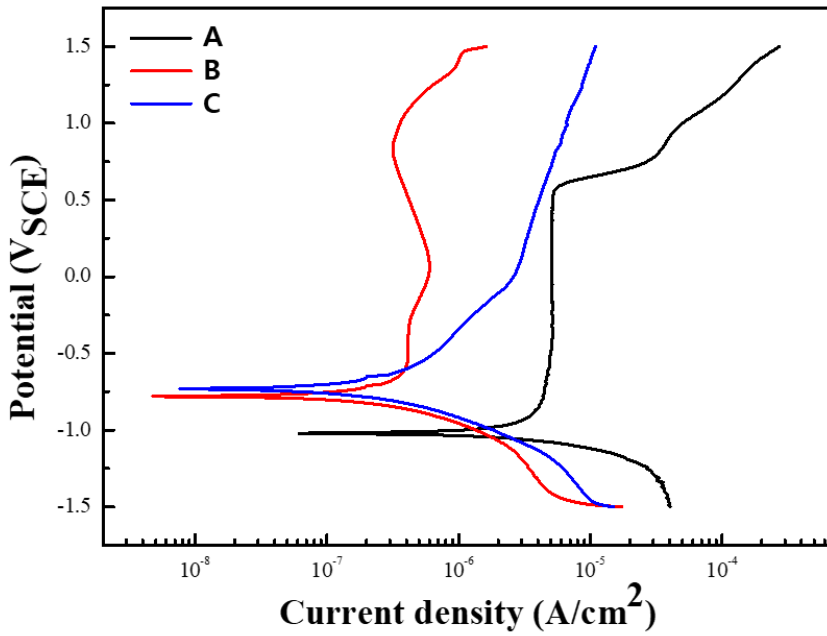


Fig. 18. Corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy substrate after wollastonite coating by room temperature spray processing;  
 A simple polishing, B PEO treatment, C PEO(Ca+P) treatment.

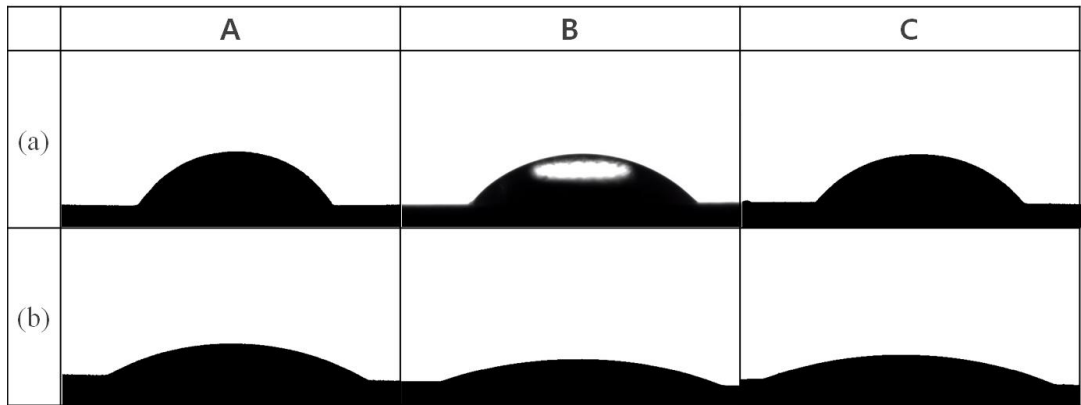


Fig. 19. Wetting morphology (a) before and (b) after wollastonite-coated on Ti-6Al-4V alloy substrate by room temperature spray processing; A simple polishing, B PEO treatment, C PEO(Ca+P) treatment.



Table 5. Wetting angles before and after wollastonite-coated on Ti-6Al-4V alloy substrate by room temperature spray processing;  
A simple polishing, B PEO treatment, C PEO(Ca+P) treatment.

		Sample name		
		A	B	C
Contact angle (°)	Before coating	58.48 ± 1.90	52.41 ± 3.63	44.91 ± 2.84
	After coating	30.04 ± 2.59	28.22 ± 1.07	24.04 ± 1.16

측정하여 나타내었다. 코팅 전 기관의 접촉각은 A 시편은  $58.48 \pm 1.90^\circ$ , B 시편은  $52.41 \pm 3.63^\circ$ , C 시편은  $44.91 \pm 2.84^\circ$ 을 나타내었는데, 울라스토나이트 코팅 후에는 시편의 접촉각이 A는  $30.04 \pm 2.59^\circ$ , B는  $29.22 \pm 1.07^\circ$ , C는  $24.04 \pm 1.16^\circ$ 로 나타났다. 전체적으로 코팅 전과 후의 접촉각 변화를 살펴보았을 때, 접촉각은 코팅층 형성에 의하여 크게 감소하였다. 일반적으로 표면거칠기가 증가하면 젖음성이 증가하는 경향이 있는데, A 시편의 경우에는 울라스토나이트 코팅에 의해 거칠기가 증가하면서 젖음성이 증가하였지만, B, C 시편의 경우에는 울라스토나이트 코팅에 의하여 거칠기가 감소한 반면에 젖음성이 증가하였다. 이러한 결과는 울라스토나이트 코팅층의 높은 친수성 및 젖음성, 그리고 높은 용해도 특성을 갖기 때문으로 판단된다.

SBF 용액 내에서의 *in vitro* 시험을 14일간 진행하였는데, 울라스토나이트 코팅층 형성 전과 후의 기관 표면 미세구조 변화를 각각 Fig. 20과 Fig. 21에 나타내었다. 울라스토나이트 코팅층 형성 전 시편을 가지고 SBF 용액 내 14일 침지 후 미세구조 변화를 관찰한 결과, A 시편에서는 새로운 입자의 석출이 나타나지 않은 반면에 B와 C 시편에서는 부분적으로 미립자가 소량 석출하였다(Fig. 20의 둥근 원 안 부분 표시 및 Fig. 21). 석출된 입자들은 수 나노크기의 아주 작은 입자들로 구성되어 있었으며, 그 양도 극히 미미하였다. 울라스토나이트를 코팅한 시편으로 14일 동안 SBF 용액 내 침지 후 미세구조 변화를 관찰한 결과, A, B 시편의 모든 표면 위에 새로운 입자의 석출이 다량 관찰되었지만, C 시편에서는 미미한 용해 및 석출만이 관찰되었다. 전체적으로 *in vitro* 시험 동안 새로운 입자의 석출물을 비교하였을 때, 울라스토나이트 코팅 시편에서 석출물의 입자크기와 양이 크게 증가하였다.

코팅층의 표면형상 변화를 관찰하기 위해 *in vitro* 시험 후 침지기간 별로 AFM 분석 후 고찰하였는데, 그 결과를 Fig. 22에 나타내었다. Fig. 17에서 보이는 코팅층 내 큰 입자들이 침지동안 용해로 크게 감소하면서 표면 평탄화가 진행되었으며, 새로운 입자들의 석출에 의한 작은 크기의 입자 형상이 모든 표면에 걸쳐 관찰되었다. C 시편의 경우에는 침지 후 기관의 미세구조와 동일한 다공성 구조가 표면에 다시 나타남을 확인하였다. 이는 용해로 인해 코팅 전 기관의 형태가 드러난 것으로 판단된다. 각 시편에서 표면거칠기 변화를 측정한 결과, 입자들의 표면용해에 의해 A 시편에서는 감소한 반면에, B와 C 시편에서는 용해로 인해 거칠기가 증가하는 경향을 나타내었다.

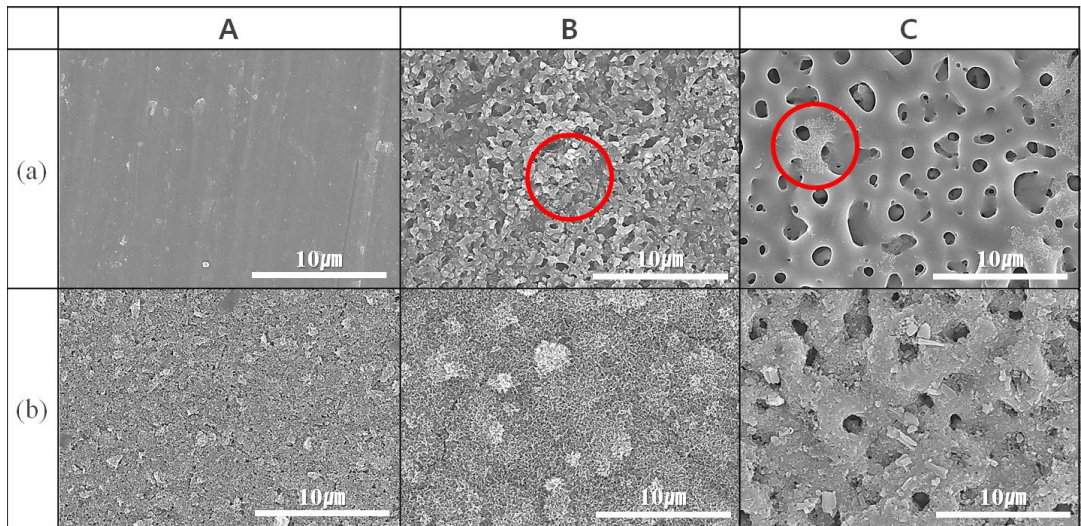


Fig. 20. Surface microstructure(x5.0k) after 14 days immersion in SBF solution; (a) substrate before coating, (b) wollastonite-coated on Ti-6Al-4V alloy substrate by room temperature spray processing; A simple polishing, B PEO treatment, C PEO(Ca+P) treatment.

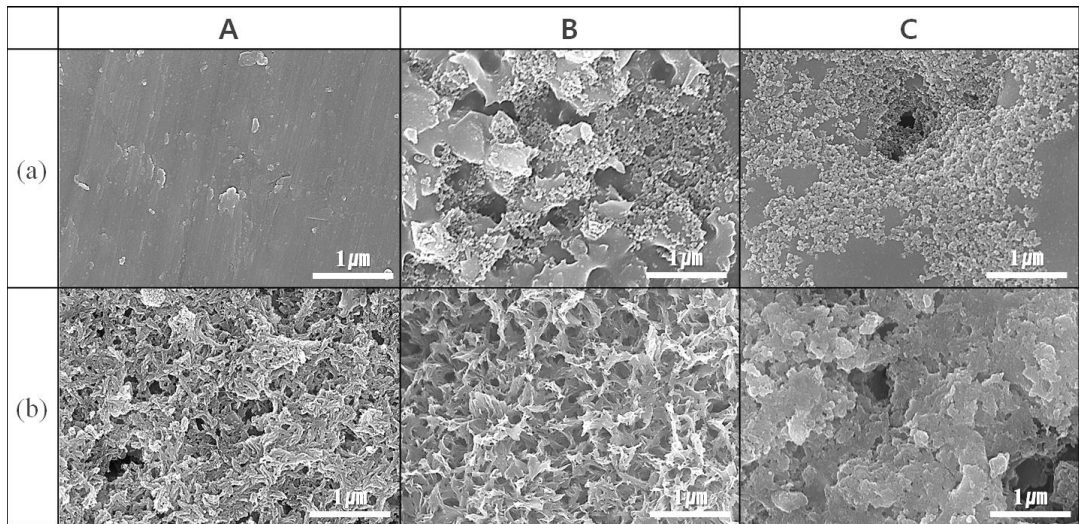


Fig. 21. Surface microstructure(x30.0k) after 14 days immersion in SBF solution; (a) substrate before coating, (b) wollastonite-coated on Ti-6Al-4V alloy substrate by room temperature spray processing; A simple polishing, B PEO treatment, C PEO(Ca+P) treatment.

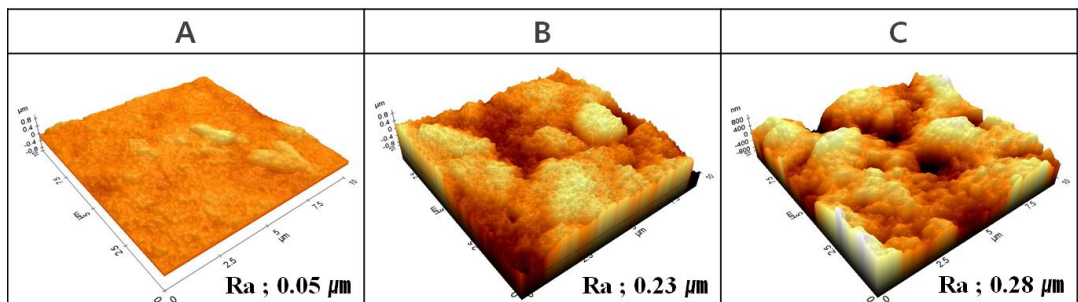


Fig. 22. Surface morphology of wollastonite-coated layer after immersion of 14 days in SBF solution;

A simple polishing, B PEO treatment, C PEO(Ca+P) treatment.

침지 후 코팅층 위에 나타난 상조성 변화를 고찰하기 위하여 EDS 상분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 23에 나타내었다. 모든 코팅층 표면에서 침지 후 기관 및 코팅층 조성에 없는 P의 피크가 관찰되었는데, 이는 *in vitro* 시험 동안 표면에 새로운 하이드록시아파타이트 입자가 다량 석출되기 때문이었다. 석출물 입자의 성장이 가장 컸던 B 시편에서 P의 피크가 가장 크게 증가하였는데, 결과적으로 올라스토나이트 코팅에 의해 기관의 생체활성이 크게 향상됨을 확인하였다.

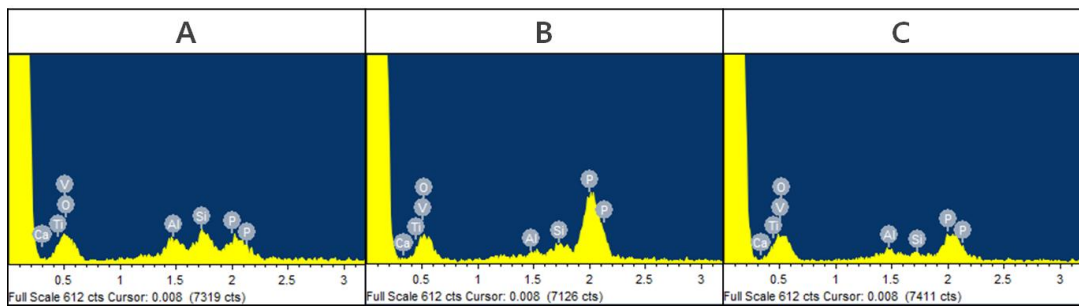


Fig. 23. EDS analysis of wollastonite-coated layer after immersion of 14 days in SBF solution; A simple polishing, B PEO treatment, C PEO(Ca+P) treatment.

## 제 4 절. 결론

Ti-6Al-4V 합금 표면의 생체활성을 향상시키기 위해 상온분사공정을 이용하여 울라스토나이트 코팅층을 형성시켰다. PEO 표면처리 및 Ca, P 등의 기능성 이온 종류의 함침을 달리하여 세 가지 기판을 각각 제작하였고, 예비실험을 통한 공정 매개변수를 고정한 후, 같은 조건으로 세 가지 기판에 울라스토나이트 코팅 공정을 실시하였다. 그 결과, 상온분사공정에 의해 모든 기판 위에는 그물구조를 갖는 울라스토나이트 코팅층이 형성되었으나 기판 형태에 따라 미세구조가 변화하였다. PEO 처리에 의하여 기판인 Ti-6Al-4V 합금의 내식성이 증가하였으며, 울라스토나이트 코팅에 의해 젖음성이 크게 증가하였다. 생체활성은 *in vitro* 시험을 진행하여 확인하였는데, 울라스토나이트 코팅에 의해 기판 표면의 생체활성이 대부분 크게 증가하였다. 코팅 전 시편과 코팅 후 시편의 생체활성을 비교한 결과, 울라스토나이트 코팅 시편에서는 14일간 침지기간 동안 하이드록시아파타이트 입자의 석출이 표면에서 활발히 일어나는 것이 확인되었다. PEO 처리 후 기능성 이온을 함침 시킨 시편보다 PEO 처리만 진행한 시편에서 생체활성이 더 우수하였는데, 이는 기판의 표면조도가 상온분사공정 후의 코팅층 표면조도에 영향을 미치기 때문이었다. 결과적으로, PEO 처리 및 생체활성 울라스토나이트 코팅을 동시에 수행한 시편에서 내식성, 젖음성, 생체활성 향상이 가장 우수한 것으로 나타났다.



## 제 5 장. 고상반응법에 의한 아커마나이트 분말의 합성 및 생체활성 평가

### 제 1 절. 서론

아커마나이트는 Mg를 함유하는 Ca-실리케이트계 세라믹으로 하이드록시아파타이트에 비해 기계적 물성이 우수하다. 또한 생체 내 분해 시  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Si^{+}$  이온을 방출시키며, 이를 통하여 조골세포의 증식 및 콜라겐 생성을 증가시키는 것으로 알려져 있다.[23] 또한 다른 실리케이트계 세라믹에 비하여 적당한 용해속도를 가지면서도 골형성 촉진에는 더 효과적인 것으로 알려져 있다[35]. 아커마나이트를 합성하는 방법으로는 연소합성법, 졸-겔법, 고상반응법 등 다양한 방법이 있는데 [43-45], 주로 졸-겔 및 고상반응법을 사용한다. 졸-겔법에 의한 합성방법은 아커마나이트 합성 시 화학양론을 맞추는 데에는 효과적이지만, 초기 원료비용이 많이 들고, 공정이 까다롭다는 단점이 있다. 반면에 고상반응법은 값싼 원료를 사용하면 서도 간단하고 쉽게 합성할 수 있다. 단, 화학양론이나 상조성 제어가 어렵다는 단점이 있다.

본 연구에서는 공정이 비교적 간단하고 비용이 적게 들면서도 대량으로 분말 합성이 가능한 고상반응법을 사용하여 아커마나이트 분말을 합성하였다. 상제어를 위하여 반응온도를 1000-1200℃로 변화시켰으며, 합성된 아커마나이트 원료를 이용, SBF 용액 내 *in vitro* 시험을 통하여 반응온도에 따른 용해 특성, 하이드록시아파타이트 입자 석출 특성을 분석하였고, 최종적으로는 생체활성 재료로서의 적합성을 고찰하였다.

## 제 2 절. 실험방법

고상반응법으로 칼슘 마그네슘 실리케이트 화합물인 아커마나이트( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) 합성을 위하여  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  분말을 각각 출발원료로 사용하였다. 각 분말을 2:1:2의 몰 비로 계량한 다음, 지르코니아 용기에 넣어 Attritor mill로 분쇄 및 혼합을 행하였다. 혼합 및 분쇄에 사용된 볼은 직경이 3.3 및 5.3mm 크기의 지르코니아 볼이었으며, 볼과 분말의 비는 10:1 중량 비율로 제어하였다. Attritor milling은 볼, 분말, 3차 증류수를 넣은 다음, 250rpm의 회전속도로 5시간 동안 실시하였고, 혼합 및 분쇄가 끝난 후, 분말 현탁액 만 분리하여 120°C 전기로 내에서 24시간 건조시켰다. 건조 후, 혼합 분말을 유발 내에서 분쇄한 후, 분말 간 고상반응을 촉진시키기 위하여 디스크 형태의 치밀한 시편을 일축가압성형으로 제작하였다. 가압성형은 0.5g씩 분취한 분말을 금속 몰드에 넣은 후 행하였으며, 지름 15mm, 두께 2.35mm의 디스크 형태 시편이 제작되었다. 아커마나이트 합성을 위한 고상반응은 전기로 내에서 행하였는데, 전기로의 승온속도를 3°C/min으로 고정하였으며, 반응은 각각 1000, 1100, 1200°C에서 2시간 유지시켜 진행하였고, 고상반응이 끝난 후에는 전기로 안에서 상온까지 냉각하였다.

반응이 끝난 아커마나이트 시편의 미세구조 및 상분석으로 아커마나이트 합성도 및 분말특성을 분석하였으며, 반응온도에 따른 각 분말의 특성을 비교하였다. 합성된 각 분말의 생체활성을 확인하기 위하여 SBF 용액에 침지시켜 *in vitro* 시험을 수행하였고, 실험에 사용된 SBF 용액은 Oyane[46]의 c-SBF 제조방법을 사용하여 직접 제조하였다. SBF 용액 내 아커마나이트 펠릿을 침지시킨 후,  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지시키면서 1, 3, 7, 14일 후 시료를 분리하여 미세구조 및 상의 변화를 각각 관찰하였다.

SBF 용액 내 침지 후 용해 및 석출에 따른 미세구조 변화는 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였으며, XRD 분석을 이용한 상분석 및 FT-IR 스펙트럼 분석을 통하여 SBF 용액 내에서 석출된 입자의 상을 확인하였다. 본 실험에 대한 전체적인 공정도를 Fig. 24에 나타내었다.

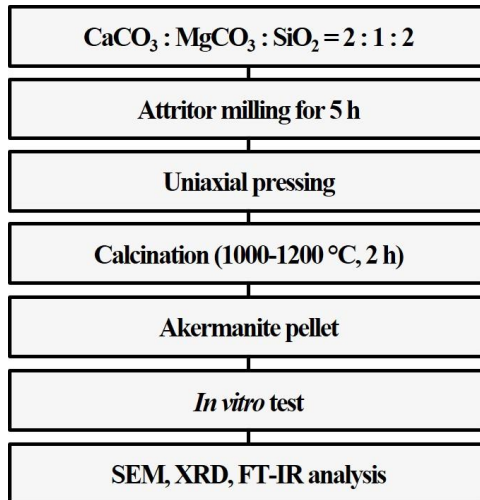


Fig. 24. Experimental procedure for the preparation and bioactivity analysis of akermanite powders synthesized by solid state reaction.

### 제 3 절. 결과 및 고찰

각각의 반응온도에서 고상반응법으로 합성된 아커마나이트 분말을 XRD 분석한 상조성을 Fig. 25에 나타내었다. 세 가지 원료분말을 혼합하여 1000℃-1200℃ 온도 구간에서 고상반응으로 합성된 물질은 반응온도에 상관없이 대체적으로 주상인 아커마나이트 상을 나타내고 있지만, 2차상이 일부 나타났고, 상의 종류는 반응온도에 따라 차이를 나타내었다. 우선 1000℃로 합성한 시편에서는 아커마나이트 상 외에도 많은 양의 메르위나이트( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ), 울라스토나이트 피크가 관찰되었다. 반면에 온도를 1100℃로 올려 고상반응 시킨 시편에서는 아커마나이트 피크가 상대적으로 크게 나타났으며, 반대로 메르위나이트 상과 울라스토나이트 상의 피크는 크게 감소하였다. 이러한 경향은 1200℃에서 고상반응 시킨 시편에서 더욱 강하게 나타났는데, 대부분의 피크가 아커마나이트 상이었고, 2차상으로는 메르위나이트 상의 피크만 관찰되었으며, 울라스토나이트 피크는 관찰되지 않았다. 고상반응 공정에서 온도 증가에 따른 상의 형성과정을 살펴보면 저온에서는 우선  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{SiO}_2$ 의 고상반응으로 울라스토나이트 상이 형성된 다음, 여기에  $\text{MgCO}_3$ 가 반응에 참여하여 1차적으로 메르위나이트 상이 생성되었다. 반응온도가 증가하면서  $\text{MgCO}_3$ 와의 화학반응이 증가하여 점차적으로 울라스토나이트 상과 메르위나이트 상은 감소하고, 아커마나이트 상은 증가하는 것으로 사료된다[47].

단일상을 갖는 아커마나이트 세라믹의 제조를 위하여 보다 높은 온도인 1300℃에서 고상반응으로 합성하였으나, 앞의 시편과 마찬가지로 이 시편에서도 33.2°에서 2차상인 메르위나이트의 피크가 관찰되었다. 이전의 보고에 의하면 고상반응 합성과정에서보다 미세한 분말을 사용하거나 균질도를 높이는 경우 좀 더 높은 순도의 아커마나이트 상이 합성되는 것으로 알려져 있다[48].

각 반응온도에서 고상반응법으로 합성된 아커마나이트 분말의 미세구조를 관찰하고자 펠릿 표면을 주사전자현미경으로 관찰하여 Fig. 26에 나타내었다. 반응온도에 상관없이 전체적으로 균질한 입자크기와 미세구조를 나타내고 있지만 입도 분포 및 미세구조의 형태는 반응온도에 따라 조금씩 변화하였다. 고상반응 온도가 높아질수록 화학반응과 입성장에 의해 전체적인 입자크기가 증가하였으며, 입자형상도 둥근 형태로 변화하였다.

가장 낮은 반응온도인 1000℃ 열처리 시편에서는 두 가지 형태의 입자가 관찰되

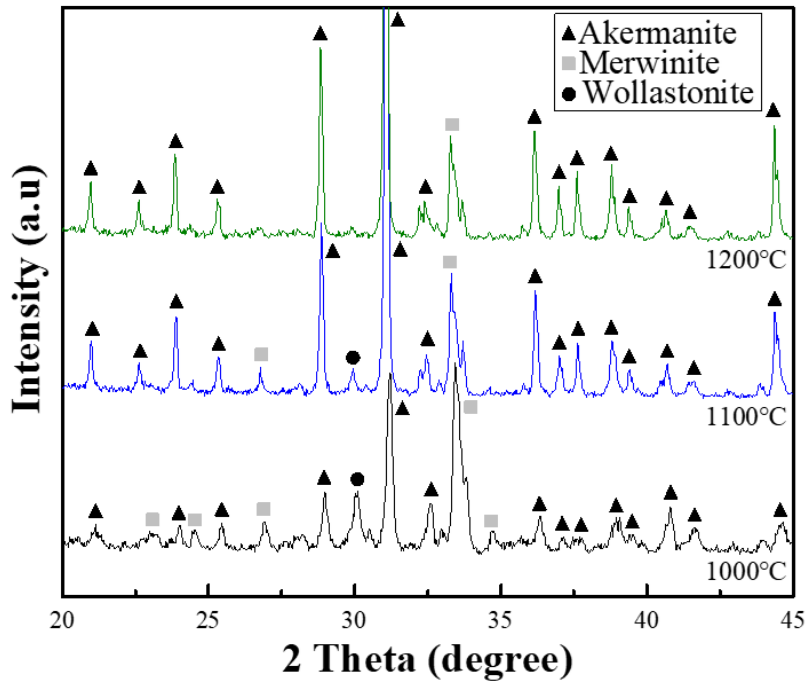


Fig. 25. Phase composition with synthetic temperature of akermanite by solid-state reaction.

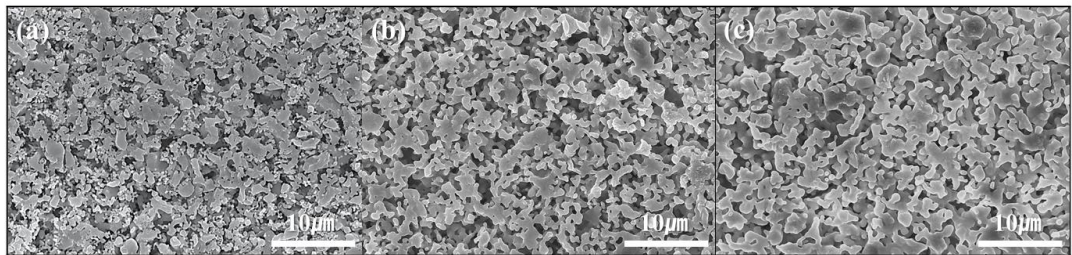


Fig. 26. Microstructural variation with synthetic temperature of akermanite by solid-state reaction; (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C.

었는데, 약 400-500nm 크기의 작은 입자들이 2-3 $\mu$ m 크기의 큰 입자 사이에 분포하였다. 이 시편에서 관찰된 작은 입자들은 고상반응 온도가 1100 $^{\circ}$ C 및 1200 $^{\circ}$ C로 증가할 경우 사라졌는데, 온도 증가 시 입성장, 반응속도 증가 및 상변화에 의하여 소멸된 것으로 판단되는데, 이것으로 미루어 이러한 작은 입자들은 울라스토나이트 상 및 미반응 MgCO<sub>3</sub> 입자와 연관된 것으로 추측된다. 반면에 1200 $^{\circ}$ C에서 고상반응 시킨 시편에서는 대부분의 작은 입자들이 사라지고 1-3 $\mu$ m 크기의 입자들로만 이루어져 있으며, 1100 $^{\circ}$ C 시편에 비하여 입자크기가 약간 증가하였다.

합성된 분말들의 생체활성도를 평가하기 위하여 *in vitro* 시험을 수행하였는데, 실험실에서 제조된 SBF 용액 내에 침지시킨 후, 36.5  $\pm$  1 $^{\circ}$ C로 유지하면서 침지기간 별로 SBF 용액으로부터 추출하여 미세구조와 상변화를 확인하였다. Fig. 27에 1일부터 14일까지 SBF 용액에서 침지한 시편의 미세구조 사진을 침지기간에 따라 나타내었다. 모든 시편 표면에서 침지초기에는 표면용해가 관찰되었으며, 침지기간이 증가하면서 새로운 입자들이 시편 표면에 석출되었는데, 반응온도 차이에 따라 미세구조 변화에 대한 차이를 나타내었다.

SBF 용액에 분말 펠릿을 침지한 후, 추출한 1일차 시편에서는 침지 전에 일부 관찰되었던 나노크기 미립자들이 대부분 용해되어 관찰되지 않았고, 반면에 새롭게 석출된 약 600nm 크기의 둥근 입자들이 모든 시편에서 두루 관찰되었다. 이러한 석출 입자들은 침지기간이 증가하면서 표면에 더 많이 관찰되었는데, 석출물의 입자크기와 생성량은 아커마나이트의 고상반응 및 합성온도에 의존하였다. 예를 들어, 1000 $^{\circ}$ C 에서 합성한 시편의 경우, 침지 1일차부터 석출 입자가 관찰된 반면에 1100 $^{\circ}$ C 및 1200 $^{\circ}$ C 합성 시편에서는 침지 3일차부터 일부 석출 입자가 관찰되었다.

일반적으로 인산칼슘계 및 실리케이트계 생체세라믹 소재의 경우, SBF 용액 내에서 *in vitro* 시험을 하게 되면, 침지 초기에는 입자 표면에서 용해가 우선적으로 진행되어 칼슘, 인산기, 실리카기 이온들이 SBF 용액 속으로 방출되고, 이후에는 SBF 용액 내 비평형 상태에서 이온들이 결합하여 안정상인 하이드록시아파타이트 입자의 석출을 유도하는 것으로 알려져 있다[49]. 본 실험에서도, 용해도가 높은 2차상인 울라스토나이트를 비롯하여 작은 입자크기의 아커마나이트와 메르위나이트 입자들이 우선적으로 용해되고, 이후 침지기간이 증가하면서 하이드록시아파타이트 입자의 석출이 증가하는 것으로 관찰되었다. 이에 따라 반응온도가 높아 입자크기가 큰 시편에서는 용해 및 석출이 느리게 일어나고, 반면에 입자크기가 작은

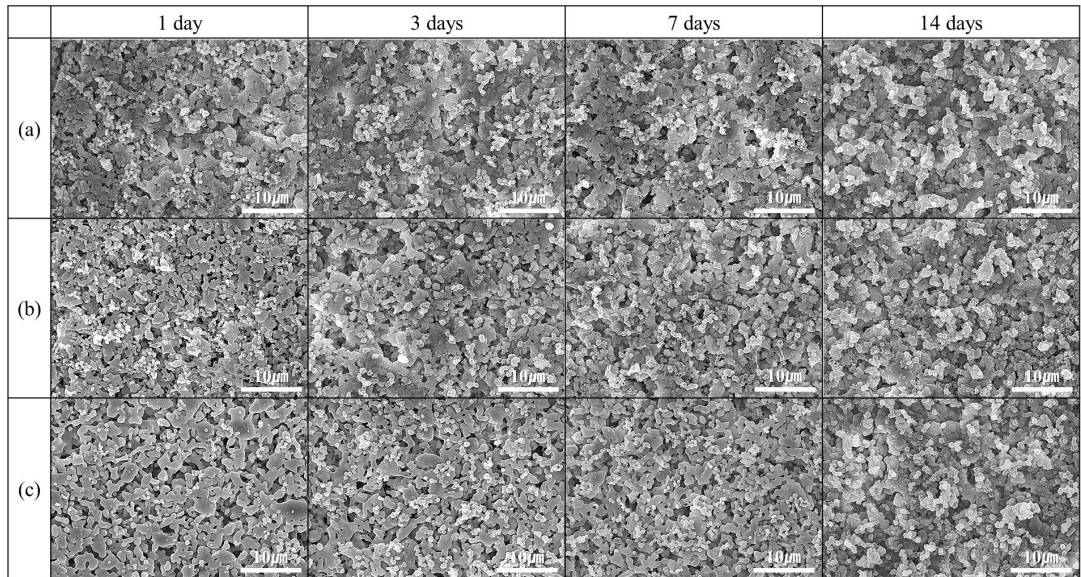


Fig. 27. Microstructural evolution of akermanite powder with synthetic temperature and immersion period in SBF solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  
 (a)  $1000^\circ\text{C}$ , (b)  $1100^\circ\text{C}$ , (c)  $1200^\circ\text{C}$ .



1000℃ 합성시편에서는 입자 석출이 빨리 진행된 것으로 보인다. 석출물의 크기와 양은 모든 시편에서 침지기간이 증가하면서 점차적으로 증가하였으며, 14일 침지 시편의 경우 석출 입자들이 띠를 이루거나 균집된 형태를 보여주었다.

SBF 용액 내 침지기간 중 조성의 변화 및 생성되어 석출된 입자의 상을 확인하기 위하여 XRD 분석을 실시하였고, 침지기간에 따른 상조성 변화를 Fig. 28에 나타내었다. 예상과는 달리 합성된 모든 시편의 *in vitro* 시험에서 침지 1일 후부터 탄산칼슘의 피크가 29.3°에서 관찰되었는데, 침지기간이 길어질수록 탄산칼슘의 피크가 증가하였고, 고상반응 합성온도가 높은 시편일수록 탄산칼슘의 피크가 감소하였다. SBF 용액 내 탄산칼슘의 생성은 분말 펠릿 내 합성 혼합물(아커마나이트, 메르위나이트, 울라스토나이트)의 용해에 따른  $Ca^{2+}$  이온의 용출과 SBF 용액 내의  $HCO_3^-$  이온이 결합하여 나타난 것으로 판단되었다[50, 51].

1000℃, 1100℃에서 합성한 시편의 경우 SBF 용액 내 침지기간이 길어지면서 메르위나이트 상의 피크는 점차 감소한 반면에, 1200℃ 시편의 경우에는 메르위나이트 피크가 그대로 유지되었다. 또한 1000℃, 1100℃ 시편에서 관찰된 울라스토나이트 상의 경우, 침지기간에 따른 피크의 변화가 관찰되지 않았다.

1000℃에서 합성한 시편에서는 침지기간이 14일 경과한 후에도 XRD 분석에 의해서는 하이드록시아파타이트 석출상의 피크가 확인되지 않았다. 반면에, 1100℃ 및 1200℃에서 합성한 아커마나이트 시편에서는 침지기간에 따른 상분석 결과, 각각 3일 및 14일 침지 후에 하이드록시아파타이트 입자의 석출이 XRD 분석에서 확인되었다. 1100℃에서 합성한 시편의 경우 침지 3일 후부터 31.6°, 32.2°에서 하이드록시아파타이트 피크가 각각 관찰되었으며, 1200℃에서 합성한 시편의 경우 침지 14일이 지난 시편의 32.2°에서 미세하지만 하이드록시아파타이트 피크가 관찰되었다.

SBF 용액 내 *in vitro* 시험 동안 아커마나이트 입자 표면에 석출된 하이드록시아파타이트 입자의 존재를 정밀하게 확인하기 위하여 *in vitro* 시험 전 시편과 SBF 용액 내 침지 후 14일이 경과한 시편으로 FT-IR 스펙트럼 분석을 행한 후, 흡수피크의 위치 및 상대적 크기를 서로 비교하여 Fig. 29에 나타내었다. 시험 전 시편의 경우, 합성온도와 상관없이 Fig. 29(a)의 FT-IR 분석도에서 모든 시편에서 아커마나이트 특성을 확인할 수 있는 피크( $586cm^{-1}$ 에서의 Ca=O,  $635cm^{-1}$  및  $683cm^{-1}$ 에서 O-Si-O,  $848cm^{-1}$ ,  $925cm^{-1}$  및  $970cm^{-1}$ 에서의 Si-O,  $1006cm^{-1}$ 에서의 Si-O-Si 결합 등)들이 관찰되었다. 1000℃에서 합성한 시편에서는 다른 시편의 스펙트럼과

는 달리 메르위나이트 또는 울라스토나이트에 의한 피크도 관찰되었는데, 반응온도가 증가함에 따라 이러한 피크들은 소멸되었다. SBF 용액 내에서 14일의 침지기간이 경과한 시편에서의 FT-IR 분석도를 Fig. 29(b)에 나타냈다. 그림에서 알 수 있듯이 SBF 용액 내에 침지된 후에는 Si-O-Si, Si-O, O-Si-O, Ca=O 결합의 피크강도가 감소한 것으로 나타났으며, 반면에 이전에 관찰할 수 없었던 하이드록시아파타이트 관련 피크( $565\text{cm}^{-1}$ ,  $604\text{cm}^{-1}$ 에서 O-P-O,  $1033\text{cm}^{-1}$ 에서 P-O 결합)가 새롭게 나타난 것을 확인할 수 있었다. XRD 분석에서는 확인되지 않았던 하이드록시아파타이트 결합이 합성된 세 시편 모두에서 관찰되는 것으로 미루어 본 실험에서 합성된 아커마나이트 분말은 모두 생체활성도 있는 것으로 판단되었으며, 합성온도의 크기에 따라 생체활성이 변하는 것으로 분석되었다. SBF 용액 내 *in vitro* 시험에서의 미세구조 변화, XRD 분석 및 FT-IR 스펙트럼 분석 결과를 종합적으로 검토해 볼 때 하이드록시아파타이트의 석출이 가장 많이 나타난  $1100^\circ\text{C}$  합성 아커마나이트 시편의 생체활성도가 세 가지 분말 중에 가장 높은 것으로 판단되었다.

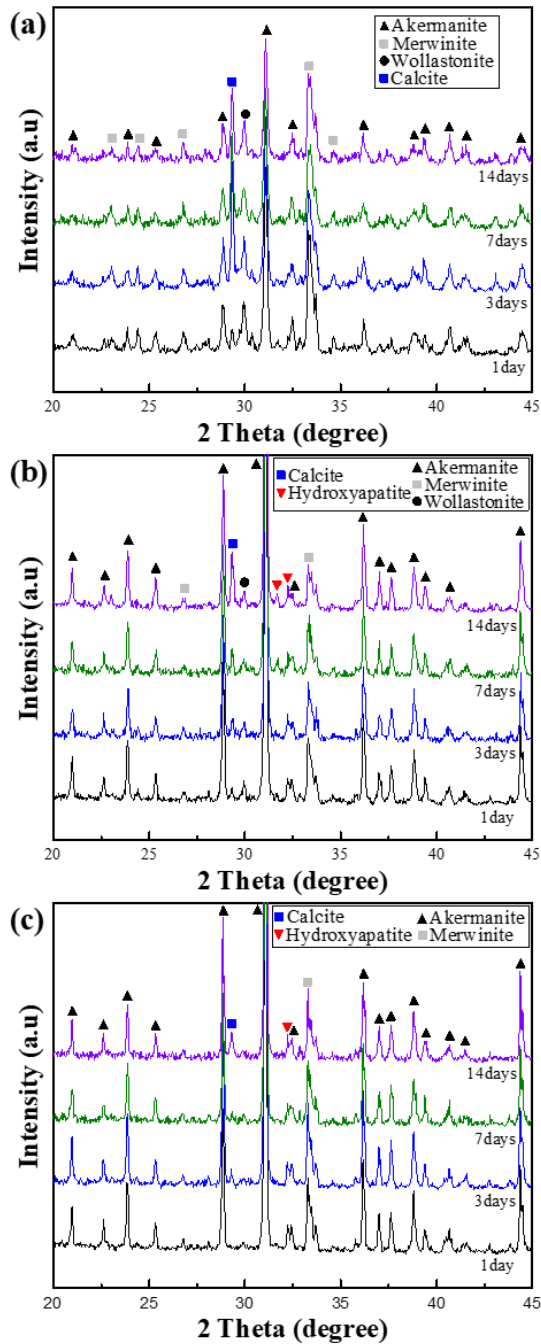


Fig. 28. Phase analysis of akermanite powder with synthetic temperature and immersion period in SBF solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  
 (a)  $1000^\circ\text{C}$ , (b)  $1100^\circ\text{C}$ , (c)  $1200^\circ\text{C}$ .

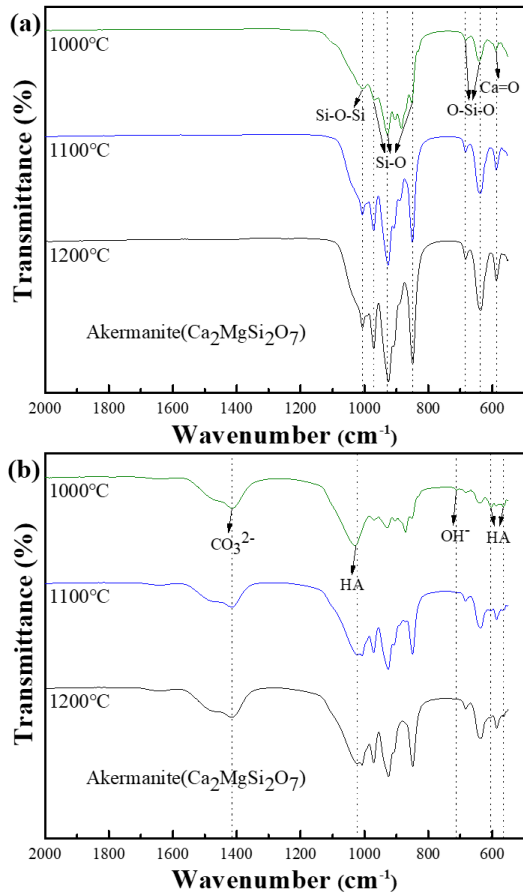


Fig. 29. FT-IR spectrum of akermanite powder with synthetic temperature (a) before and (b) after the immersion test in SBF solution for 14 days.

## 제 4 절. 결론

고상반응법에 의하여 생체활성을 갖는 아커마나이트 분말을 합성하였고, 다공성 구조의 펠릿을 제작하여 *in vitro* 시험으로 합성분말의 생체활성을 분석하였다. 고상반응 온도가 높을수록 입도 분포는 좁고 입자크기와 아커마나이트의 순도는 증가하였다. 1000℃에서 합성한 분말의 경우 메르위나이트 등 다른 상들이 혼재하였으며, *in vitro* 시험에서 하이드록시아파타이트의 석출도 미미하였다. 반면에 1100℃에서 합성한 분말은 아커마나이트의 피크가 뚜렷하였고, *in vitro* 시험 시 3일 침지 후부터 하이드록시아파타이트의 석출이 관찰되었다. 합성온도가 높은 시편에서는 아커마나이트의 단일상 합성은 유리하였으나 입성장으로 인하여 SBF 용액 내 용해도가 감소하였으며, 이로 인하여 하이드록시아파타이트 석출은 더디게 진행되었다. FT-IR 분석 결과, 모든 아커마나이트 시편에서 SBF 용액 내 침지 시 하이드록시아파타이트 입자의 석출을 확인할 수 있었으며, 합성온도에 의해 아커마나이트의 생체활성도가 변화하는 것을 알 수 있었다. SBF 용액 내에서의 미세구조 변화와 용해, 석출거동으로 고찰해 보았을 때, 1100℃에서 합성된 아커마나이트의 생체활성도가 가장 좋은 것으로 판단되었다.

## 제 6 장. 종합 결론

본 연구에서는 생체불활성인 임플란트의 표면개질을 위하여 생체활성 물질을 제조하고, 다양한 방법으로 코팅을 수행하였다. 생체활성 울라스토나이트 코팅층을 지르코니아 및 Ti-6Al-4V 합금 기판 위 형성하여 표면개질을 유도하였고, 다기능 생체특성을 갖는 아커마나이트 생체재료를 고상반응법으로 합성하여 생체활성을 분석하였다. 실험결과로 도출된 결론은 다음과 같다.

1. 울라스토나이트 슬러리/스핀 코팅을 통해 균일한 울라스토나이트 코팅층을 지르코니아 기판에 형성하였다. 4회 이상 반복 코팅 시 3Y-TZP 기판에 비하여 표면 거칠기가 10배 이상 개선되었으며, 생체활성이 증가하였다. *in vitro* 시험 결과 SBF 용액에서 울라스토나이트 코팅층의 용해 및 하이드록시아파타이트 입자의 석출이 관찰되었으며, 울라스토나이트 코팅에 의한 3Y-TZP의 생체활성 개선을 확인하였다.

2. Ti-6Al-4V 합금 표면에 상온분사코팅을 통해 울라스토나이트 코팅층을 증착시킨 후 생체물성을 분석한 결과, PEO 처리에 의해 내식성이 우수해졌으며, 코팅층 형성에 의하여 기판의 젖음성 및 생체활성이 크게 증가하였다. PEO 처리 및 기능성 이온의 함침에 의한 기여도 확인되었으며, 기판의 표면조도 또한 상온분사 코팅층의 형성과 미세구조, 그리고 전체적인 생체활성 개선에 큰 영향을 미치는 것으로 분석되었다. 실험 결과, 연구에 사용한 시편 중 PEO 처리 후 울라스토나이트 생체소재를 상온분사코팅으로 표면개질한 시편의 생체활성도가 가장 우수한 것으로 사료되었다.

3. 고상반응법으로 다기능성 아커마나이트 생체활성 소재를 합성한 결과, 고상반응온도가 증가함에 따라 2차상은 감소하였으나 반면에 생체활성도에 대한 1차 지표인 SBF 용액 내 용해도는 감소하는 것으로 확인되었다. 미세구조 및 상분석 결과, SBF 용액 내에서 하이드록시아파타이트의 석출거동을 종합한 결과, 1100°C에서 합성된 아커마나이트의 생체활성이 가장 우수하였다.

## 참고문헌

1. A. L. R. Pires, A. C. K. Bierhalz and Â. M. Moraes, *Quím Nova*. 38 (2015) 957-971.
2. S. Yadav and S. Gangwar, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 404 (2018) 012013.
3. S. Kargozar, S. Ramakrishna and M. Mozafari, *Curr Opin Biomed Eng*. 10 (2019) 181-190.
4. S. Prasad, M. Ehrensberger, M. P. Gibson, H. Kim and E. A. Monaco, *J Oral Biosci*. 57 (2015) 192-199.
5. Q. Fu, Y. Hong, X. Liu, H. Fan and X. Zhang, *Biomaterials*. 32 (2011) 7333-7346.
6. K. Hayashi, T. Inadome, H. Tsumura, T. Mashima and Y. Sugioka, *Biomaterials*. 14 (1993) 1173-1179.
7. D. Chopra, A. Jayasree, T. Guo, K. Gulati and S. Ivanovski, *Bioact Mater*. 13 (2022) 161-178.
8. H. Sato, K. Yamada, G. Pezzotti, M. Nawa and S. Ban, *Dent Mater J*. 27 (2008) 408-414.
9. R. Gruber, E. Hedbom, D. D. Bosshardt, R. Heuberger and D. Buser, *Dent Mater J*, 31 (2012) 1097-1102.
10. H. C. Lai, L. F. Zhuang, Z. Y. Zhang and X. Liu, *Clin Oral Implants Res*, 20 (2009) 247-253.
11. M. Khodaei, M. Meratian, O. Savabi, M. Fathi and H. Ghomi, *Mater Lett*. 178 (2016) 201-204.
12. G. P. Jayaswal, S. P. Dange and A. N. Khalikar, *J Indian Prosthodont Soc*. 10 (2010) 8-12.
13. E. Pecheva, L. Pramatarova, D. Fingarova, T. Hikov, I. Dineva, Z. Karagyozova and S. Stavrev, *J Optoelectron Adv M*. 11 (2009) 1323-1326.
14. S. Overgaard, *Acta Orthop Scand (Suppl 297)*. 71 (2000) 1-74.
15. M. S. Zafar, I. Farooq, M. Awais, S. Najeeb, Z. Khurshid and S. Zohaib, G. Kaur, Ed., (Woodhead Publishing, United Kingdom, 2019) p.313.

16. R. Z. LeGeros and J. P. LeGeros, *Key Eng.* 240-242 (2003) 3-10.
17. A. Carradò and N. Viart, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1047-1050.
18. J. Go and J. K. Lee, *J Ceram Process Res.* 23 (2022) 292-297.
19. D. M. Miu, S. I. Jinga, G. Voicu and F. Iordache, *J Inorg Organomet P.* 31 (2020) 1601-1607.
20. J. Xie, X. Yang, H. Shao, J. Ye, Y. He, J. Fu, C. Gao and Z. Gou, *Materials.* 54 (2016) 60-71.
21. H. C. Li, D. G. Wang and C. Z. Chen, *Mater Lett.* 135 (2014) 237-240.
22. S. H. Ahn, D. S. Seo and J. K. Lee, *J Ceram Process Res.* 16 (2015) 548-554.
23. R. Garvie and P. Nicholson, *J Am Ceram Soc.* 55 (1972) 303-305
24. M. Andreiotelli, H. J. Wenz, and R. J. Kohal, *Clin Oral Impl, Res.* 20 (2009) 32-47.
25. Z. Özkur, and E. Kazazoğlu, *J Oral Implantol.* 37 (2011) 367-676.
26. L. Holz, J. Macias, N. Vitorino, A. J. S. Fernandes, F. M. Costa and M. M. Almeida, *Ceram Int.* 44 (2018) 17962-17971.
27. P. Khajavi, H. L. Frandsen, L. Gremillard, J. Chevalier and P. V. Hendriksen, *J Eur Ceram Soc.* 41 (2021) 4206-4216.
28. C. Gautam, J. Joyner, A. Gautam, J. Rao, and R. Vajtai, *Dalton Trans.* 48 (2016) 19194-19215.
29. L. O. Berbel, E. do P. Banczek, I. K. Karousis, G. A. Kotsakis and I. Costa, *PLoS One.* 14 (2019) e0210530.
30. T. W. Kim, Y. H. Yoon, H. R. Oh, J. B. Park, J. Lee and J. H. Ryu, *J Korean Cryst Growth Cryst Technol.* 26 (2016) 126-130.
31. M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani and A. K. Gogia, *Prog Mater Sci.* 54 (2009) 397-425.
32. M. McCracken, *J Prosthodont.* 8 (1999) 40-43.
33. H. Ismail, and H. Mohamad, *Materials.* 14 (2021) 5193.
34. F. Tavangarian, C. A. Zolko, S. Sadeghzade, M. Fayed and K. Davami, *Materials.* 13 (2020) 4887.
35. P. Srinath, P. A. Azeem and K. V. Reddy, *Int J Appl Ceram Technol.* 17



- (2020) 2450-2464.
36. H. Ismail and H. Mohamad, *Materials*, 14 (2021) 5193.
  37. J. Wang., Z. Lu., K. Chen, X. Huang, N. Ai, J. Hu, Y. Zhang, and W. Su, *J Power Sources*, 164 (2007) 17-23.
  38. G. Wang, X. Liu, J. Gao, and C. Ding, *Acta Biomater*, 5 (2009) 2270-2278.
  39. N. M. Hwang, I. D. Jeon, L. Gueroudji, and D. Y. Kim, *J Kor Ceram Soc*, 38 (2001) 218-224.
  40. W. C. Kim, and J. K. Lee, *J Ceram Proc Res*, 21 (2020) s41-s46.
  41. M. Y. Zakaria, A. B. Sulong, N. Muhamad, M. R. Raza, and M. I. Ramli, *Mater Sci Eng C*, 97 (2019) 884-895.
  42. S. Chehlatt, A. Harabi, H. Oudadesse, and E. Harabi, *Acta Physica. Polonica A*, 127 (2015) 925-927.
  43. V. B. Bhatkar and N. V. Bhatkar, *Bull Mater Sci*, 34 (2011) 1281-1284.
  44. J. M. G. Ventura, D. U. Tulyaganov, S. Agathopoulos and J. M. F. Ferreira, *Mater Lett*, 60 (2006) 1488-1491.
  45. C. Wu and J. Chang, *Mater Lett*, 50 (2004) 2415-2417.
  46. .A. Oyane, H. M. Kim, T. Furuya, T. Kokubo, T. Miyazake and T. Nakamura, *J Biomed Mater Res*, 65A (2003) 188-195.
  47. J. H. Park, *Metall Mater Trans B*, 44 (2013) 938-947.
  48. K. Marzban, *Nanomed Res*, 1 (2016) 79-83.
  49. F. Baino and S. Yamaguchi, *Biomimetics*, 5 (2020) 57.
  50. M. Mozafari, S. Banijamali, F. Baino, S. Kargoizr and R. G. Hill, *Acta Biomater*, 91 (2019) 35-47.
  51. X. Wan, C. Chang, D. Mao, L. Jiang and M. Li, *Mater Sci Eng C*, 25 (2005) 455.