



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

지르코니아 세라믹 임플란트의 소결 물성 및 생체활성 향상

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 현 정

지르코니아 세라믹 임플란트의 소결 물성 및 생체활성 향상

Sintered properties and bioactivity improvement of
dental zirconia ceramic implant

2023년 02월 24일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 현 정

지르코니아 세라믹 임플란트의 소결 물성 및 생체활성 향상

지도교수 이 종 국

이 논문을 공학석사학위 신청 논문으로 제출함

2022년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 현 정

박현정의 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 Table	III
List of Figures	IV
ABSTRACT	VII
제 1 장. 서론	1
제 2 장. 이론적 배경	5
제 1 절. 지르코니아	5
제 2 절. 실리케이트계 생체 세라믹스	7
1. 울라스토나이트	7
2. 다이옵사이드	9
제 3 절. 치과용 지르코니아 임플란트	11
제 4 절. 솔젤법	13
제 5 절. 사출성형	15
제 3 장. 울라스토나이트 솔젤 코팅에 의한 지르코니아 기판의 생체활성 향상	18
제 1 절. 서론	18
제 2 절. 실험방법	19
제 3 절. 결과 및 고찰	21
제 4 절. 결론	32

제 4 장. 다이옥사이드 솔젤 코팅에 의한 지르코니아 기판의 생체활성 향상	33
제 1 절. 서론	33
제 2 절. 실험방법	34
제 3 절. 결과 및 고찰	36
제 4 절. 결론	46
제 5 장. 사출성형으로 제작된 지르코니아 임플란트의 소결 물성 분석	47
제 1 절. 서론	47
제 2 절. 연구재료 및 실험방법	49
제 3 절. 결과 및 고찰	52
제 4 절. 결론	60
제 6 장. 종합 결론	61
참고문헌	63

List of Table

Table 1. Sintered properties of zirconia implant with fixture diameter and implant type.....	53
---	----

List of Figures

Fig. 1. Crystal structure of zirconia.....	6
Fig. 2. Crystal structure of wollastonite.....	8
Fig. 3. Crystal structure of diopside.....	10
Fig. 4. Surface defects of dental zirconia implant fabricated by CAD/CAM process.....	12
Fig. 5. Schematic diagram of sol-gel coating method.....	14
Fig. 6. Schematic diagram for ceramic injection molding.....	16
Fig. 7. Apparatus for ceramic injection molding.....	17
Fig. 8. Experimental procedure of the wollastonite coating process by sol-gel/spin method.....	20
Fig. 9. Sintered characteristics of the 3Y-TZP substrate; (a) phase composition, (b) surface microstructure and (c) surface morphology.....	22
Fig. 10. Surface microstructure of wollastonite-coated layer with repeated coating cycle; (a) 1 cycle, (b) 2 cycles, (c) 3 cycles and (d) 4 cycles.....	23
Fig. 11. Perpendicular microstructure of wollastonite-coated layer with repeated coating cycle; (a) 1 cycle, (b) 2 cycles, (c) 3 cycles and (d) 4 cycles.....	24
Fig. 12. Surface morphology and roughness of wollastonite-coated layer with repeated coating cycle; (a) 1 cycle, (b) 2 cycles, (c) 3 cycles and (d) 4 cycles.....	26
Fig. 13. Increment of (a) coating thickness and (b) surface roughness with repeated coating cycle.....	27
Fig. 14. Phase composition of wollastonite-coated zirconia substrate with repeated coating cycle.....	28
Fig. 15. Microstructural change of wollastonite-coated layer by <i>in vitro</i> test during the immersion into SBF solution; (a) 1 day, (b) 3 days, (c) 7 days and (d) 14 days.....	29
Fig. 16. Phase change of wollastonite-coated layer during the immersion from 1 to 14 days in SBF solution.....	30
Fig. 17. Experimental procedure for the diopside coating on zirconia substrate	

by sol-gel method.....	35
Fig. 18. Sintered characteristics of the 3Y-TZP substrate; (a) surface microstructure and (c) phase composition.....	37
Fig. 19. Surface microstructure of diopside-coated layer on 3Y-substrate with repeated-coating cycle; (a) 1 cycle, (b) 2 cycles, (c) 3 cycles and (d) 4 cycles.....	38
Fig. 20. Perpendicular microstructure of diopside-coated layer with repeated-coating cycle; (a) 1 cycle, (b) 2 cycles, (c) 3 cycles and (d) 4 cycles.....	39
Fig. 21. Phase composition of diopside-coated layer on zirconia substrate with repeated-coating cycle.....	40
Fig. 22. Element composition of diopside-coated layer with repeated-coating cycle; (a) 1 cycle and (b) 4 cycles.....	42
Fig. 23. Microstructural change of diopside-coated layer after <i>in vitro</i> test in SBF solution in specimens fabricated by 1 and 4 repeated-coating cycle. Immersion period in SBF solution was (a) 1 day, (b) 3 days, (c) 7 days and (d) 14 days, respectively.....	43
Fig. 24. Element composition of diopside-coated layer after <i>in vitro</i> test in SBF solution in specimens fabricated by 1 and 4 repeated-coating cycle. Immersion period in SBF solution was (a) 1 day, (b) 3 days, (c) 7days and (d) 14 days, respectively.....	45
Fig. 25. Processing of ceramic injection molding(CIM), and zirconia implant samples manufactured by CIM method.....	50
Fig. 26. Analysis of sintered properties and microstructural investigation in zirconia implant fabricated by injection molding.....	51
Fig. 27. Vickers' hardness of 2-body type (Φ 7.5 mm) and 1-body type zirconia ceramic implant.....	54
Fig. 28. Phase composition of zirconia implants; (a) 2-body type and (b) 1-body type.....	55
Fig. 29. Microstructure and grain size of 2-body type and 1-body type zirconia implant as functions of fixture diameter.....	56

Fig. 30. Microstructure and cracks in 2-body ceramic implant as functions of
fixture diameter and location. 58

Fig. 31. Microstructure and microcracks of 1-body type ceramic implant. 59

ABSTRACT

Sintered properties and bioactivity improvement of dental zirconia ceramic implant

HyunJung Park

Advisor : Prof. Jong Kook Lee

Dep. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

In the past, titanium-based materials with excellent mechanical properties and easy processing have been widely used as implant materials. Recently, the improvement of mechanical and optical properties in the fields of ceramics-based materials have been successfully developed by an advanced processing technology. Zirconia ceramics are emerging as dental implant materials due to their superior optical and mechanical properties as well as excellent biophysical properties. Among them, 3Y-TZP(3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals) ceramics have excellent mechanical, biological and optical properties and are widely used as structural materials or biomaterials. In spite of high biocompatibility of zirconia implant, low bioactivity(bioinertness) is pointed out as a disadvantage for wide applications in dental and medical fields.

In this study, three kinds of experiment were performed to improve the bioactivity and sintered properties of the zirconia implant. To enhance the bioactivity of bioinert zirconia substrate, two bioactive ceramic materials were coated on zirconia substrate by sol-gel/spin method. By the surface coating of two silicate bioceramic materials(wollastonite, diopside), it is expected that the bioactivity of zirconia substrate will be effectively improved. Finally, sintered properties and microstructural characteristics of zirconia implants were analyzed for the optimization of processing parameters during ceramic injection molding and post-HIP(Hot isostatic pressing) processing.

From the first experiment, wollastonite layers were coated on zirconia substrates by sol-gel method to improve the bioactivity of 3Y-TZP, a bioinert material. Wollastonite-coated surface had a porous microstructure with high surface roughness. Deposition area and layer thickness were proportionally increased with the number of repeated coating cycles. Dense and thin coating layer was obtained on the zirconia substrate by one or two coating cycles. On the contrary, porous and thick coating layers were formed on zirconia substrates from 3-4 coating cycles. Thickness of wollastonite-coated layer was increased from 1.7 μm to 12.7 μm with increasing the coating cycle. Also, surface roughness of wollastonite-coated layer was increased from 0.14 μm to 0.59 μm with coating cycles. From an *in vitro* test by the immersion of wollastonite-coated specimen into SBF solution for 14 days, surface dissolution and precipitation of hydroxyapatite particles on wollastonite-coated layer were observed after 3 days immersion. After 7 days immersion, all surfaces were covered with precipitated hydroxyapatite particles, indicating that wollastonite-coated layer through the sol-gel coating was significantly improved the bioactivity of zirconia substrate.

From the second experiment, diopside ceramics, an excellent bioactive silicate ceramics, was coated on zirconia substrate by sol-gel/spin method. Also, bioactivity enhancement of zirconia substrate was evaluated through an *in vitro* test in SBF solution. With increasing the repeated coating cycle from 1 to 4 cycles, coating thickness of diopside layer on substrate was increased from 0.9 μm to 23.3 μm . From the results of *in vitro* test, diopside dissolution on coated surface was observed in the beginning of *in vitro* test, and thereafter, new hydroxyapatite particles were gradually precipitated on coated surface of zirconia substrate, indicating the improvement of the bioactivity of bioinert zirconia substrate, Diopside sol composition and coating thickness had great effects on the bioactivity of coating layer through the variation of microstructural parameter and chemical composition of coated layer.

In last experiment, sintered properties and structural defects of commercial zirconia implants fabricated by injection molding were analyzed and evaluated

to optimize the processing parameters. Sintered and microstructural parameters, for examples, sintered density, grain size and phase composition of zirconia implants fabricated by injection molding were dependent on the fixture size and implant type. With increasing the fixture diameter in 2-body zirconia ceramic implant, sintered density was increased, but grain size was decreased. Maximum sintered density of 99.2 % and minimum grain size of 0.3-0.4 μm were obtained from large-scaled 2-body sample (diameter 7.5 mm). In the case 1-body ceramic implant, high sintered density of 99.5 % was obtained, but it had a little monoclinic phase and wide grain size distribution of 0.3-0.7 μm , influencing a factor of poor quality of implant.

제 1 장. 서론

현재 치과용 임플란트 소재로는 기계적 물성이 우수하고 가공이 용이한 티타늄 계열의 소재가 많이 사용되고 있으나, 티타늄 소재는 생체적합성이 떨어질 뿐만 아니라 금속 알러지 유발 및 심미성이 나쁘기 때문에 지르코니아 세라믹계 임플란트 소재가 티타늄계 임플란트를 점차적으로 대체하는 추세에 있다. 생체용 세라믹스는 생체물성 면에서의 우수성 외에도 기계적 물성 향상과 가공기술의 발달에 힘입어 다양한 형태의 치과용 및 의과용 부품으로 활용되고 있으며, 그 중에서 지르코니아 세라믹스는 치과용 크라운 및 임플란트 소재로 널리 사용되고 있다.

지르코니아 세라믹스 중에서도 3 mol% 이트리아로 안정화된 정방정계 지르코니아 다결정체(3Y-TZP, 3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals) 세라믹은 기계적, 생물학적 및 광학적 특성이 우수하여 기계구조 재료나 생체소재로 널리 사용되고 있다. 또한 3Y-TZP 세라믹은 내식성, 심미성 및 생체적합성 등이 우수하여 치아용 임플란트 재료로서 많은 장점을 가지고 있어 치과용 지주대, 고정체 및 크라운 소재로 활용되고 있다 [1-5]. 그러나 우수한 생체적합성에도 불구하고 지르코니아 소재는 전반적으로 생체불활성 표면을 갖고 있어 직접적인 뼈 결합을 원하는 모든 치과용 임플란트 및 의료용 소재로 사용하는 데 한계가 있다 [6-8]. 따라서 임플란트 재료로 폭넓게 적용하기 위해서는 지르코니아 표면의 생체활성을 향상시킬 필요가 있는데, 세라믹의 생체활성은 표면 특성 및 미세구조 형태에 크게 의존하고 있다.

치과용 지르코니아 임플란트의 생체불활성을 개선하는 방법으로는 산 처리 및 샌드블라스팅에 의한 표면처리 방법과 생체활성 물질 코팅에 의한 표면 개질 방법이 주로 연구되고 있다 [7,9]. 그러나 기계, 화학적 가공에 표면처리 방법은 표면 가공 과정에서 발생하는 표면결합과 불안정성에 따른 파단으로 이어질 수 있기 때문에 수술 후, 지르코니아 임플란트의 파손과 탈락에 따른 수술 실패를 유발할 수 있다. 이에 비하여 생체활성 물질 코팅에 의한 표면 개질 방법은 표면균열이나 표면결합 생성 없이 지르코니아의 생체불활성을 개선시킬 수 있는 방법인데, 코팅 소재에 따른 코팅층의 결합도나 생체 반응성이 달라 각 소재에 대한 장단점 파악과 이에 따른 맞춤형 활용이 요구되고 있다.

지르코니아 세라믹 표면의 생체불활성을 개선시키는 대표적인 생체세라믹 표면

코팅재로는 인산칼슘계 세라믹스인 하이드록시아파타이트(Hydroxyapatite)와 삼인산칼슘(Tricalcium phosphate)이 주로 이용되어 왔지만, 최근에는 골 결합 속도를 높이거나 혈관생성 등 다기능성을 부여하는 실리케이트계 세라믹스가 많은 관심을 받고 있다 [10-12]. 일반적으로 인산칼슘계 세라믹스는 인체의 뼈와 성분이 유사하여 골 결합성은 우수하지만 생체 내에서 용해 등 반응성이 느리고, 골 형성 능력이 떨어져 빠른 수복이 요구되는 곳에는 활용에 한계점을 가지고 있다 [13-15].

반면에, 울라스토나이트 및 다이옵사이드 등 칼슘, 마그네슘 함유 실리케이트계 생체세라믹은 우수한 생체활성과 골 전도성이 높을 뿐만 아니라 소재 내 인공 혈관생성이나 항균 등의 다기능성을 동시에 부여할 수 있어 인공 뼈 제작을 위한 생체활성 재료로 최근들어 부상되고 있다 [16-18]. 이들 소재들은 뼈 수복 및 치료, 조직 공학 및 약물 전달과 같은 의료 응용 분야에서 많은 관심을 끌고 있으며, 다양한 형태로 연구되고 있다. 그러나 상대적으로 실리케이트계 생체소재는 대체로 높은 용출률로 인하여 인체에 이식된 후 뼈 결합 강도가 낮아지는 단점이 있으며, 이로 인하여 폭넓은 적용이 제한되고 있다. 따라서 골 수복재에 사용되는 생체불활성 세라믹의 특성을 생체활성으로 개선하는데 사용될 것으로 예상된다 [19-21].

생체불활성 지르코니아 임플란트의 경우에도 울라스토나이트를 표면에 상온분사 코팅하면 표면 생체활성과 뼈 결합 능력이 향상된 것으로 보고된 바 있다 [22,23]. 따라서 울라스토나이트 표면 코팅을 치과나 의과용 임플란트에 적용하면 다양한 임플란트의 생체활성 표면 개질에 적용될 수 있다 [24]. 이전 연구에서는 울라스토나이트 세라믹이 높은 생체활성과 생분해성을 나타낸다고 보고된 바 있는데, 이러한 결과는 뼈 치료 및 재생에 사용될 수 있다. 또한 이들 소재들은 생체 내 환경에서 뼈 생성에 중요한 하이드록시아파타이트 입자의 석출을 유도하고 경조직의 성장을 촉진하는 것으로 잘 알려져 있다 [25].

우수한 생체활성을 얻기 위해서는 코팅재료의 선택도 중요하지만 같은 소재라도 매우 거친 표면 형태를 얻는 것이 중요한데, 이를 위해서는 코팅 시 솔 조성 및 코팅 매개변수를 제어하는 기술이 요구된다. 따라서 울라스토나이트 코팅 표면의 하이드록시아파타이트 형성 메커니즘을 규명하고 제어하는 것이 중요하다 [26-28]. 울라스토나이트 세라믹스는 우수한 생체활성을 가지고 있지만, 분해속도가 너무 빨라 반응열이 발생할 수 있으며, 인체 내에서의 기계적 강도가 다소 낮은 것으로 알려져 있다 [29].

최근에 이에 대한 대체재로 휘석 광물 중 하나인 다이옵사이드 세라믹이 생체

활성 소재로 연구되고 있는데, 다이옥사이드는 CaO-SiO_2 기반광물에 Mg를 포함하는 광물로 울라스토나이트에서 나타나는 빠른 생체반응성을 다소 개선할 수 있는 것으로 보고되고 있다 [30,31]. 이들 보고서에 의하면 다이옥사이드의 소결체는 하이드록시아파타이트보다 빠르게 뼈 조직에 결합하면서도 분해속도는 상대적으로 느리고 [31,32], *in vitro* 조건 하에서 우수한 굽힘 강도 및 파괴 인성을 가지는 것이 확인되었다.

울라스토나이트 및 다이옥사이드 코팅을 위한 많은 증착공정이 보고되고 있는데 [33-36], 그 중에서도 솔젤 공정은 분자 스케일의 혼합으로 물리적 및 화학적 균질성이 매우 높고, 공정설비가 비교적 적게 필요하기 때문에 박막 연구에서 많은 각광을 받고 있다 [37]. 특히, 솔젤 공정에서 스핀 코팅은 치과용 임플란트의 표면 개질을 위한 간단하고 경제적인 방법으로 균질한 코팅층 및 복잡한 형상 부품의 표면 코팅에 용이하며, 낮은 온도에서 복합 산화물을 합성하여 코팅층을 제작하는 것이 가능하다 [38-41].

본 연구에서는 생체불활성 재료인 지르코니아 임플란트의 생체활성을 향상시키기 위하여 솔젤법으로 코팅을 수행하였다. 본 연구에서는 울라스토나이트 및 다이옥사이드 솔을 합성하고 스핀 코팅을 통하여 지르코니아 기판 위에 코팅층을 제작하고, 실험 조건에 따라 코팅층의 미세구조 및 생체활성을 각각 비교하였다. 마지막으로 사출성형으로 제작된 지르코니아 임플란트의 소결 물성을 분석하고 평가하여 치과용 지르코니아 임플란트 제조를 위한 최적 가공 조건을 제시하고자 하였다.

첫 번째 실험에서는 지르코니아 기판에 스핀 코터를 이용하여 울라스토나이트 솔젤 코팅을 적용하고, 이에 따른 지르코니아 기판의 표면 생체활성 개선을 조사하였다. 울라스토나이트 코팅층의 미세구조 변화와 화학조성을 관찰한 후, SBF 용액에서 솔 조성 및 코팅 횟수가 울라스토나이트 코팅의 표면 형태와 *in vitro* 내 생체활성에 미치는 영향을 분석하였으며, 마지막으로 울라스토나이트 솔젤 코팅을 통해 지르코니아의 표면 생체활성 향상을 평가하였다.

두 번째 실험에서는 지르코니아 세라믹스의 생체활성을 증진시키기 위하여 생체활성 다이옥사이드 솔을 제조한 후, 지르코니아 기판 위에 스핀 코팅으로 다이옥사이드 솔의 증착층을 형성하고, 젤화 과정 및 열처리를 거쳐 부착능이 우수한 코팅층을 형성시키고자 하였다. 또한 코팅층을 SBF 용액에 침적시켜 생체활성을 분석하는 *in vitro* 시험을 통하여 지르코니아 기판의 생체불활성을 증진시키고자 하였다. 마지막으로 다이옥사이드 코팅층의 생체활성에 대한 솔 조성 및 코팅층 두께에

대한 영향을 분석하여 최적의 미세구조, 조성 및 코팅공정을 확보하고자 하였다.

마지막 실험에서는 치과용 지르코니아 임플란트 제조를 위한 최적의 가공 조건을 분석하기 위하여 사출성형으로 제작된 지르코니아 소결 임플란트의 소결밀도와 입자크기, 상 조성의 분석을 통해 기계적 성질과 관련된 미세조직을 분석한 후 평가하였다. 또한 2-body 임플란트와 1-body 임플란트의 소결 물성을 비교하여 지르코니아 세라믹 임플란트의 형상 변형을 최소화하기 위한 최적 소결 공정 조건을 제시하고자 하였다.

제 2 장. 이론적 배경

제 1 절. 지르코니아

지르코니아(Zirconia, ZrO_2)는 지르코늄(Zirconium, Zr)의 산화물로 단사정 결정구조를 나타낸다. 일반적으로 단사정(Monoclinic), 정방정(Tetragonal), 입방정(Cubic)의 3 가지 동질이상(Polymorphism)을 가지는 것으로 알려져 있다. Fig. 1에 온도에 따른 결정구조 및 상전이 형태를 나타내었다. 순수한 지르코니아는 상온에서 1170 °C까지 단사정상으로 존재하며, 지르코늄 이온과 7개의 산소이온으로 결합되어 있다. 정방정상은 1170~2370 °C의 온도에서 안정하며, 지르코늄 이온 주위로 8개의 산소이온이 결합되어 있으며, 산소이온이 정 위치에서 벗어난 구조를 이루고 있다. 2370 °C 이상의 온도에서는 입방정상이 안정하며, 정방정상과 같은 이온이 결합되어 있다. 또한 산소이온들이 등간거리로 결합한 구조를 가지고 있다 [42,43].

승온 시 1170 °C 부근에서 단사정상으로부터 정방정상으로 상전이가 일어나는데, 고온에서 냉각하게 되면 950 °C 부근의 온도에서 정방정상으로부터 단사정상으로의 상전이가 일어난다. 이때, 약 3~4 %의 부피 팽창을 수반하는데, 이러한 부피 팽창은 소결체 내부에 균열을 발생시키고, 자기파괴를 유도하기 때문에 순수한 지르코니아로는 활용이 제한된다 [44].

고온상인 정방정상과 입방정상을 상온에서 안정화 시키기 위한 대표적인 산화물 첨가제로는 CaO, MgO, Y_2O_3 등이 사용되고 있다 [45]. 지르코니아는 안정화제 종류 및 첨가량에 따라 안정화 지르코니아(Fully stabilized zirconia, FSZ), 부분 안정화 지르코니아(Partially stabilized zirconia, PSZ), 정방정상 지르코니아 다결정체(Tetragonal zirconia polycrystals, TZP) 등 다양한 형태로 제조된다.

지르코니아는 낮은 온도에서 기계적 물성이 크게 저하되는 저온열화현상의 문제점을 가지고 있다. 저온열화현상은 작은 입자 크기의 고밀도 소결체를 제조하거나 안정화제의 첨가량을 높여야만 억제된다고 알려져 있다 [46,47]. 고밀도, 고인성을 나타내면서도 열적으로 안정한 정방정상 지르코니아 세라믹스로 3Y-TZP(3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals) 세라믹스가 가장 널리 사용되었다. 3Y-TZP 소결체의 경우, 99.5 % 이상의 고밀도를 가지면서 입자크기가 0.3 μm 이하로 제어해야만 저온열화현상이 억제되는 것으로 보고된 바 있다 [48,49].

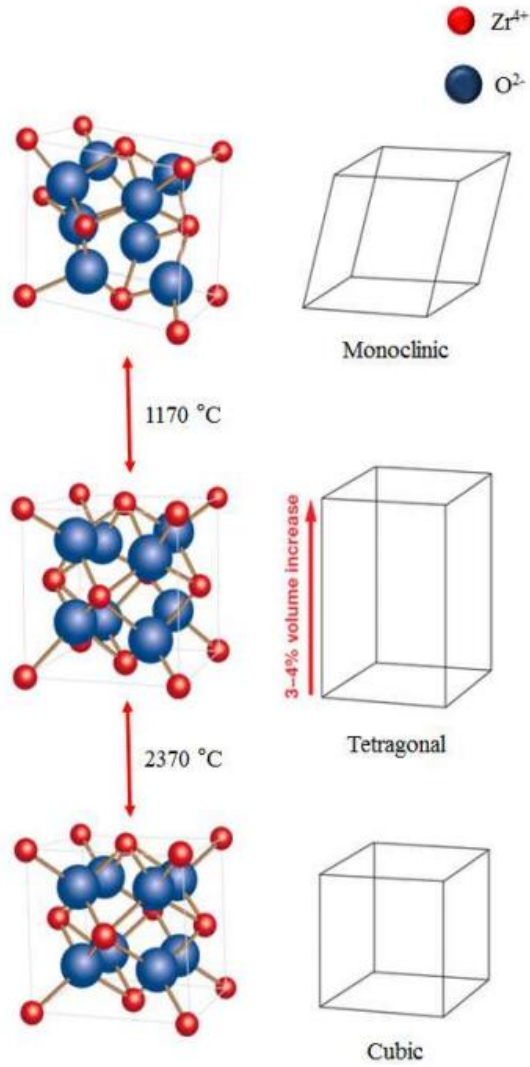


Fig. 1. Crystal structure of zirconia [50].

제 2 절. 실리케이트계 세라믹스

1. 울라스토나이트

인산칼슘계 세라믹스는 인체의 뼈와 성분이 유사하여 골 결합성은 우수하지만 생체 내에서 용해 등 반응성이 느리고, 골 형성 능력이 떨어져 빠른 수복이 요구되는 곳에는 활용에 한계점을 가지고 있다. 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 투입해 항균 특성을 부여할 수 있다는 장점이 있다.

여기서, 울라스토나이트(CaSiO_3)는 격자 상수 $a = 7.94 \text{ \AA}$, $b = 7.32 \text{ \AA}$, $c = 7.07 \text{ \AA}$ 인 공간군 P1에서 삼사정계로 결정화된다 [51]. 울라스토나이트는 Si:O = 1:3의 비율을 초래하며, 이는 또한 화학식에 반영되었다. Fig. 2에서 울라스토나이트의 결정구조를 나타내었다. 울라스토나이트는 출발원료인 CaO와 SiO_2 를 열처리 합성조건에 의해 α 상 울라스토나이트 및 β 상 울라스토나이트로 나뉘게 된다. α 상 울라스토나이트의 경우 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 합성되고 β 상 울라스토나이트는 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 합성된다 [52,53]. 고온형인 α 상 울라스토나이트는 고밀도를 갖는 소결체를 제작할 수 있지만, 높은 용해도에 의해 체내 삽입 시 기계적 물성이 취약하다. 이에 비하여, 저온형인 β 상 울라스토나이트는 고밀도 소결체 제작이 어려우나 낮은 생체활성을 가지고 있다. 따라서, 실리케이트계의 울라스토나이트 세라믹은 우수한 생체활성과 골 전도성으로 인해 인공 뼈 제작을 위한 유망한 생체활성 재료이다. 그러나 상대적으로 높은 용출률로 인해 인체에 이식된 후 뼈 결합 강도가 낮아 적용이 제한되고 있다. 또한, 울라스토나이트 세라믹스는 우수한 생체활성을 가지고 있지만, 분해 속도가 너무 빨라 반응열이 발생할 수 있으며, 인체 내에서의 기계적 강도가 다소 낮은 것으로 알려져 있다 [29].

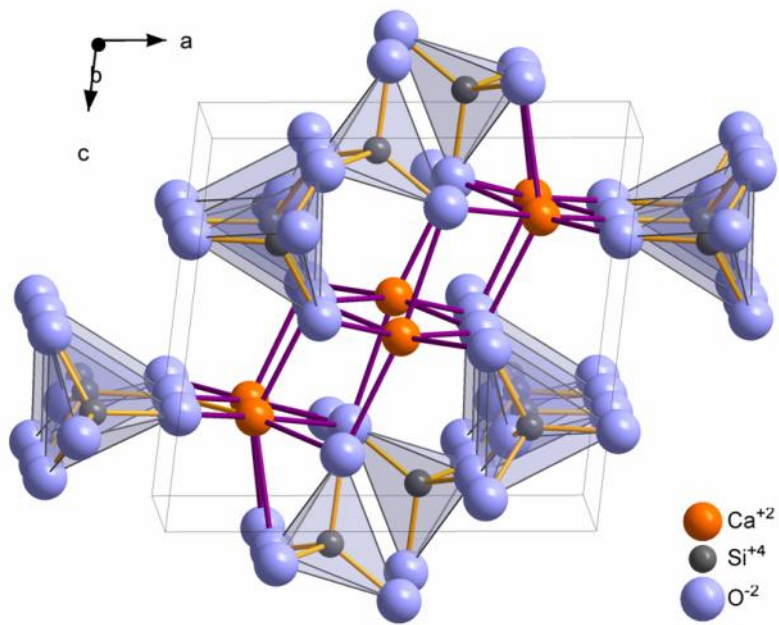


Fig. 2. Crystal structure of wollastonite [54].

2. 다이옵사이드

다이옵사이드는 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 조성의 단사정계 휘석 광물이다. 다이옵사이드의 결정들은 무색인 경우도 있지만 암녹색, 갈색을 띤 녹색 또는 밝은 녹색이 더 일반적이다. 다이옵사이드의 단사정 구조로 세포 매개변수는 $a = 9.76 \text{ \AA}$, $b = 8.899 \text{ \AA}$, $c = 5.251 \text{ \AA}$ 인 SiO_4 로 연결된 사면체의 단일 사슬을 가지고 있다. Fig. 3에서 다이옵사이드 구조를 보여주고 있다 [55].

최근에 울라스토나이트의 대체재로 다이옵사이드 세라믹이 생체활성 소재로 연구되고 있다. CaO-SiO_2 기반 광물에 Mg를 포함하는 광물로 울라스토나이트에서 나타나는 빠른 생체 반응성을 다소 개선할 수 있는 것으로 보고되고 있다 [30,31]. 다만 다이옵사이드의 결정들은 최근의 보고에 의하면 하이드록시아파타이트보다 빠르게 뼈 조직에 결합하면서도 분해속도는 상대적으로 느리며, 우수한 굽힘 강도 및 파괴 인성을 가지고 있는 것이 확인되었다 [31,32]. 또한, 다이옵사이드는 기계적 강도가 상당히 높고 생물학적 친화도가 우수하다. 따라서 다이옵사이드는 인공 뼈 및 치아의 생체 재료로 잠재력이 있는 것으로 알려져 있다 [56-58].

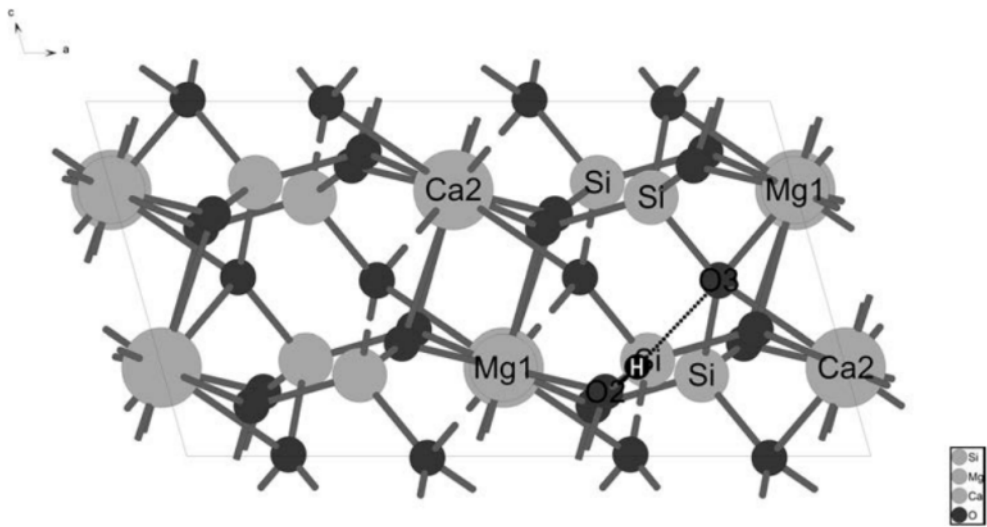


Fig. 3. Crystal structure of diopside [55].

제 3 절. 치과용 지르코니아 임플란트

현재 치과용 임플란트는 티타늄이 주로 사용되고 있으나 골 유착 성능이 떨어질 뿐만 아니라 금속 알러지 유발 및 심미성이 나빠 지르코니아 세라믹계 임플란트 소재로 대체되고 있다. 치과용 지르코니아 임플란트는 원 피스(one piece) 또는 두 피스(two piece) 형태로 제작이 가능하며 생체적합성 및 심미성 면에서도 티타늄 임플란트보다 우수한 제품을 만드는 것이 가능하다. 다만 인체 이식 후 임플란트 표면 및 내부 결합에 의한 파단이 부분적으로 발생하는 문제점을 가지고 있어 인체 삽입 후 파절 없이 장기간 보존 유지되도록 표면 및 내부 물성을 제어하는 것이 가장 중요하다.

올 세라믹 지르코니아 임플란트의 경우, CAD/CAM으로 가공 중 표면에 많은 미세균열이 형성된다. 표면 및 내부 결합을 줄이기 위하여 높은 온도로 장시간 소결할 경우에는 표면 거칠기가 크게 감소하여 골 유착성을 떨어뜨린다. 이로 인하여 골 결합력과 세포 부착력이 저하되고 생체활성이 감소한다. Fig. 4와 같이 낮은 표면 거칠기를 형성하며 표면에 미세균열이 형성되었다 [59].

세라믹스는 표면 가공이 클수록 균열 도입 가능성이 커지고, 이에 따라 강도 및 인성이 낮아진다. 따라서 지르코니아 임플란트는 표면 가공을 줄이는 net-shaping 제작방법 및 초기 골 결합 강도를 높이는 임플란트 표면 개질 방법의 개발이 요구된다. Net-shaping 제작방법으로는 주입성형과 세라믹 사출성형 방법이 개발되고 있는데, 이 중 주입성형은 제작 기간이 길고, 스마트 생산이 어려워 경제성이 다소 떨어지는 단점이 있다. 반면에 세라믹 사출성형 방법은 스마트 생산이 가능하나 고밀도 치밀화와 미세구조 균질성 확보가 어려워 높은 수준의 기술개발과 공정 확보가 필요하다. 표면 개질 방법은 표면 거칠기를 높이는 방법과 생체활성 및 생체적합성을 증진시키기 위한 코팅 방법이 주로 사용되고 있다.

지르코니아 임플란트의 표면 개질 방법으로는 샌드블라스팅 및 산 에칭의 표면 거칠기를 높이는 방법과 솔젤 코팅, 슬러리 코팅 및 상온분사 코팅이 주로 사용되고 있으며, 이를 통하여 표면 손상 없이 표면 거칠기 향상 및 생체활성 향상에 대한 연구가 많이 수행되고 있다 [60].

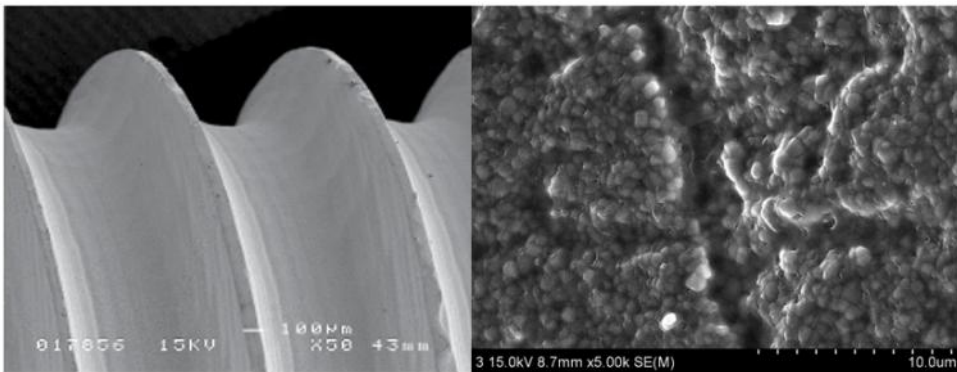


Fig. 4. Surface defects of dental zirconia implant fabricated by CAD/CAM process [59].

제 4 절. 솔젤법

솔젤법(Sol-gel process)법은 작은 분자로부터 제어된 고체 물질을 형성하는 과정을 의미한다. 솔젤법은 높은 소결성을 갖는 미세 입자를 얻는 데 효과적이며, 밀도가 높거나 다공성인 벌크 고체, 섬유 및 필름과 같은 다양한 모양과 형태의 다성분 제품을 얻는 것도 가능하다 [31]. 또한 솔젤법은 분자 스케일의 혼합으로 인하여 물리적 및 화학적인 균질성이 매우 높고, 공정설비가 비교적 적게 필요하여 실험실 차원에서 많은 각광을 받고 있다. 또한 솔젤 공정을 통해 비교적 간단하며, 낮은 온도에서 매우 균질한 복합 비정질 및 결정질 제품을 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서, 솔젤 코팅법은 지르코니아 임플란트의 표면결함을 최소화 하면서 생체활성을 크게 향상시킬 수 있다. 그러나 이식 초기에만 골 결합 강도를 향상시키므로 장기간 임플란트 사용에는 제한적이다 [34,35]. Fig. 5에서 솔젤 공정을 나타내었다 [61].

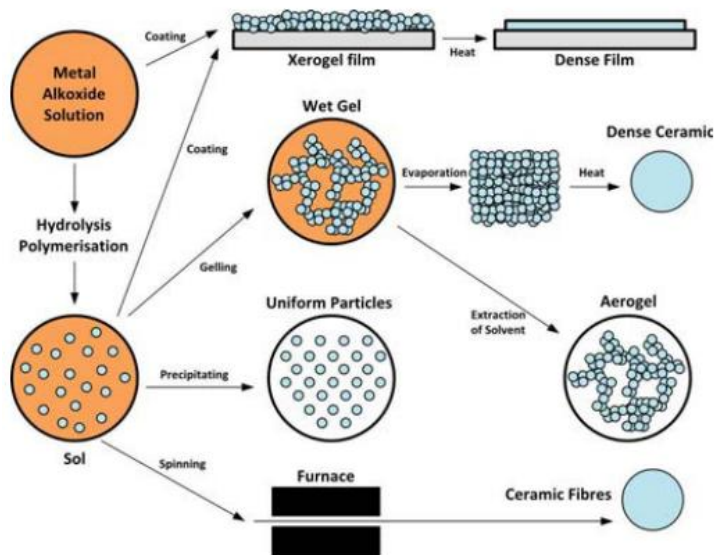


Fig. 5. Schematic diagram of sol-gel coating method [61].

제 5 절. 사출성형

사출성형(Injection molding)은 금형을 이용한 성형법 중 하나이다. 합성 수지(플라스틱) 등의 재료를 가열해서 녹이고 금형에 주입한 뒤 냉각시켜 플라스틱 제품을 가공하고 생산해내는 플라스틱 가공방식이다. 주사기로 액체를 주입하는 모습과 유사하다는 점에서 사출성형으로 불리게 되었다. 가공 과정은 재료를 녹이기-홀리기-굳히기-꺼내기-마무리 가공의 순서로 이루어진다. 사출성형의 기술로 임플란트 형상 디자인 구현을 위한 유연성이 우수하다.

분말사출성형(Powder injection molding: PIM)기술은 기존의 플라스틱 사출성형 기술과 분말공정을 결합하여 복잡한 형상의 금속 및 세라믹 부품을 대량 생산하기 위한 양산기술이다. 분말사출성형기술은 크게 금속 분말사출성형(Metal injection molding: MIM)기술과 세라믹 분말사출성형(Ceramic injection molding: CIM)기술로 나눌 수 있다 [62]. 세라믹 분말사출성형은 플라스틱 인서트 방식을 적용할 경우, 나사산의 분리선(Parting line)이 없이 간편하게 대량생산이 가능한 세라믹 임플란트를 제조하는 방법이다. 사출성형의 기술로 임플란트 형상 디자인 구현을 위한 유연성이 우수하다. 치과용 지르코니아 임플란트를 대량생산할 경우, 생산성과 단가 면에서 매우 유리하다는 장점이 있다. Figs. 6, 7에 사출성형에 대한 공정 모식도와 장치를 각각 나타내었다 [63,64].

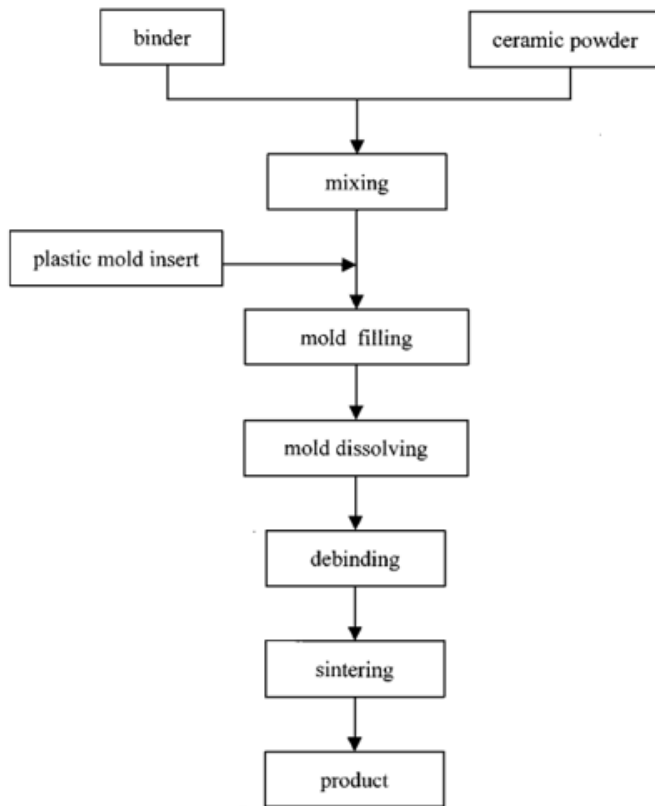


Fig. 6. Schematic diagram for ceramic injection molding [63].

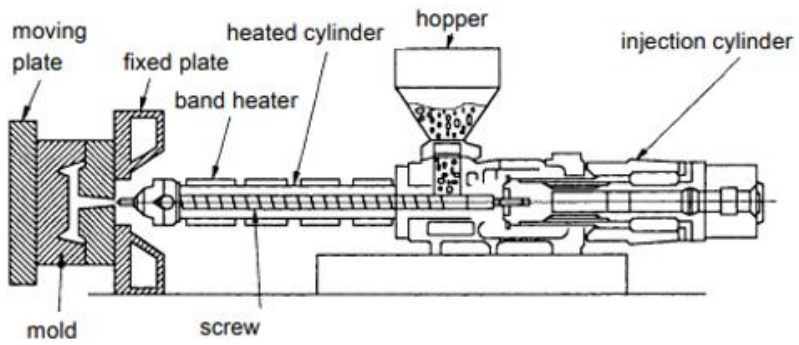


Fig. 7. Apparatus for ceramic injection molding [64].

제 3 장. 울라스토나이트 솔젤 코팅에 의한 지르코니아 기판의 생체활성 향상

제 1 절. 서론

Y-TZP(Yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals)는 높은 강도와 우수한 장기적 특성으로 인해 치과용 크라운 등 임플란트 소재로 개발되어 사용되고 있다. Y-TZP는 생체불활성 및 비흡수성 세라믹인데, 내식성 및 내마모성이 우수하고 굴곡 강도와 파절 저항성이 높으며 열전도율이 낮고 생체적합성 및 심미적 특성이 우수하다.

지르코니아 표면의 생체활성을 향상시키는 효과적인 방법은 생체활성 물질로 표면을 코팅하는 것으로, 대표적인 물질로는 하이드록시아파타이트(Hydroxyapatite), 삼인삼칼슘(Tricalcium phosphate), 울라스토나이트(Wollastonite) 세라믹이 있다. 그 중 울라스토나이트 세라믹은 우수한 생체활성과 골 전도성으로 인해 인공 뼈 제작에 널리 사용되고 있다. 또한 울라스토나이트 소재는 생체활성이 뛰어나 골 수복재에 사용되거나 생체불활성 세라믹의 생체활성 특성을 개선하는데 활용된다.

울라스토나이트 표면 코팅에는 다양한 합성방법이 사용되는데, 그 중 솔젤법은 생체활성이 높은 울라스토나이트를 복잡한 형상에 코팅하기 위한 방법으로 널리 사용되어 왔다 [38-41]. 특히, 솔젤 및 스핀 코팅을 동시에 사용하면 치과용 임플란트와 같은 복잡한 형상의 표면 개질에 용이하며, 낮은 단가로 균질한 코팅층 및 생체활성이 우수한 표면 코팅을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 지르코니아 기판에 스핀 코터를 이용하여 울라스토나이트 솔젤/스핀 코팅을 수행하고, 이에 따른 지르코니아 기판의 표면 특성 및 생체활성 개선을 분석하였다. 울라스토나이트 코팅층의 미세구조 변화와 화학조성을 관찰한 후, SBF 용액 내 솔 조성과의 코팅 횟수가 울라스토나이트 코팅의 표면 형태와 생체활성에 미치는 영향을 분석하였으며, 마지막으로 울라스토나이트 솔젤 코팅을 통해 지르코니아의 표면 생체활성 향상을 평가하였다.

제 2 절. 실험방법

디스크형 지르코니아 기판은 상용화된 3 mol% Y_2O_3 안정화 지르코니아(TZ-3Y, Tosoh co.) 분말을 사용하여 일축 가압 성형한 후, 200 MPa의 압력에서 10분 동안 정수압 성형(Cold isostatic pressing, CIP)을 통해 제작하였다. 균질한 3Y-TZP 기판은 1450 °C에서 2시간 소결하여 얻었다. Tetraethyl orthosilicate($C_8H_{20}O_4Si$, TEOS)와 Calcium nitrate tetrahydrate($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)를 올라스토나이트 솔의 제조를 위한 솔 전구체로 사용하였다. 올라스토나이트는 SiO_2 와 CaO 의 1:1 몰비로 구성되며, 11.92g의 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 를 25mL 에탄올에 용해시켜 농도를 2mol/L로 조절하고 11.36mL의 TEOS를 동일한 농도로 용해시켰다. 이후, 두 용액을 교반기를 사용하여 실온 24 °C에서 24시간 동안 혼합하였다.

3Y-TZP 기판에 올라스토나이트 코팅은 스핀 코터를 사용하여 솔젤법으로 60초 동안 회전시켜 진행하였다. 올라스토나이트가 코팅된 지르코니아 기판은 70 °C에서 10분 건조하였다. 건조 후 동일한 코팅 주기를 1~4회 반복하여 두꺼운 올라스토나이트 코팅층을 얻었다. 치밀하고 결정화된 올라스토나이트 코팅층은 전기로에서 1350 °C에서 2시간 동안 열처리하여 얻었는데, 전체적인 실험 공정도는 Fig. 8에 나타내었다.

소결된 3Y-TZP 기판의 표면 형태 및 미세구조는 원자현미경(AFM) 및 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM)을 사용하여 관찰하였다. 열처리 후 지르코니아 기판과 올라스토나이트 코팅층의 상 조성을 X-선 회절분석기(XRD)를 이용하여 분석하였다. FE-SEM, 에너지 분산형 분광기(EDS), XRD를 사용하여 반복적인 코팅 횟수에 따른 올라스토나이트 코팅 표면의 미세구조 및 화학조성의 변화를 분석하였다. 또한 AFM을 이용하여 올라스토나이트 코팅막의 표면 형태를 관찰하였고, AFM 사진에서 코팅 횟수를 반복하여 표면 거칠기를 평가하였다.

마지막으로 올라스토나이트 코팅된 시편을 36.5 °C의 항온조에 넣은 SBF 용액에 침적하여 *in vitro* 시험을 통해 올라스토나이트 코팅층의 생체활성을 분석하고 평가하였다. 최대 14일 동안 침적한 후 올라스토나이트의 용해와 새로운 하이드록시아파타이트 입자를 SEM 및 XRD 분석을 통하여 확인하였으며, 최종적으로는 올라스토나이트 솔젤/스핀 코팅을 통한 지르코니아 기판의 생체활성 개선을 평가하였다.

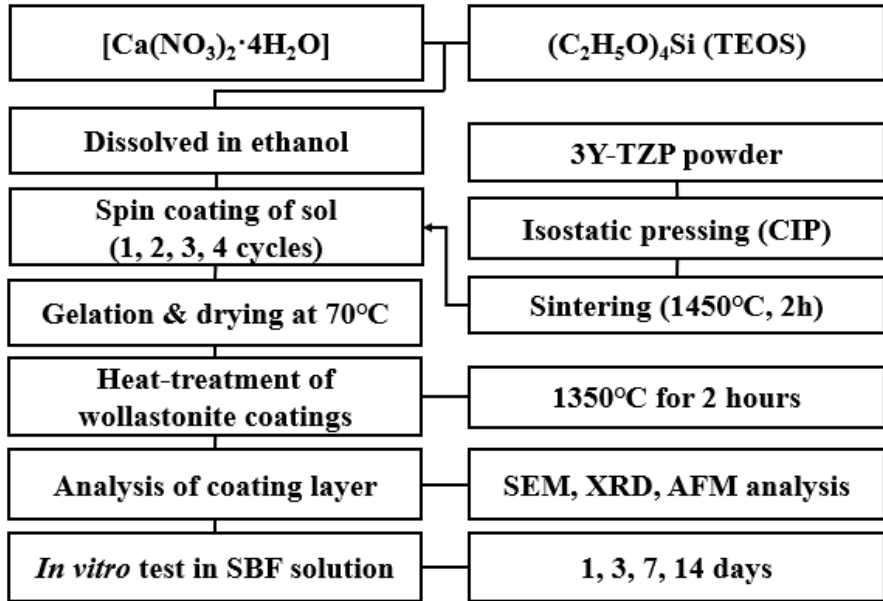


Fig. 8. Experimental procedure of the wollastonite coating process by sol-gel/spin method.

제 3 절. 결과 및 고찰

소결된 지르코니아 기판의 상 조성, 표면 미세구조 및 형태는 Fig. 9에 나타내었다. 3Y-TZP 기판은 모든 입자가 정방정상을 갖는 조밀하고 균질한 미세구조이며, 6.03 g/cm^3 의 높은 소결밀도 및 $0.3 \mu\text{m}$ 미만의 작은 입자크기를 가지고 있었다. AFM 분석으로 3Y-TZP 기판을 분석한 결과, 평균 표면 거칠기(Ra)는 $0.04 \mu\text{m}$ 를 나타내었다.

Fig. 10에 코팅 횟수에 따른 올라스토나이트 코팅층의 미세구조를 나타내었다. 지르코니아 기판과 달리 솔젤/스핀 코팅을 통해 제조된 모든 올라스토나이트 코팅 표면은 코팅 횟수에 관계없이 매우 거친 표면을 나타내었다. 그러나 코팅된 올라스토나이트 입자의 양, 입자의 연결성, 코팅의 표면 미세구조 및 거칠기는 코팅 횟수에 의존하였다. 1회 코팅으로 지르코니아 기판 위에 형성된 올라스토나이트 코팅층에서는 올라스토나이트 조성이 섬 형상으로 흩어져 코팅된 것이 관찰되었으며, 동시에 올라스토나이트가 없는 코팅 시편의 표면에서는 기판인 지르코니아 입자가 노출되었다. 코팅 횟수가 증가함에 따라 코팅된 표면에서 올라스토나이트 입자의 연결성이 증가하고 코팅층에 수많은 둥근 기공이 형성되었다.

Fig. 11에는 지르코니아 기판에 형성된 올라스토나이트 코팅층의 수직 미세구조를 나타내었다. 모든 올라스토나이트 코팅층은 균일한 두께로 지르코니아 기판 위에 형성되었으며, 코팅 횟수를 반복할수록 두께가 증가하였다. 반면에 1회 코팅한 시편에서는 작은 입자로 구성된 얇고 조밀한 올라스토나이트 코팅층이 형성되었다. 이와는 대조적으로, 4회 코팅한 시편에서는 두껍고 다공성인 올라스토나이트 코팅층이 Fig. 11(d)과 같이 형성되었다. 전체적으로 올라스토나이트의 코팅층의 두께와 입자크기는 코팅 횟수에 따라 점차 증가하였으나, 올라스토나이트 코팅층의 입자간 치밀도는 감소하였다. 반복된 코팅 횟수에 따른 미세구조의 형태 변화는 올라스토나이트 젤 전구체의 두께와 열분해와 관련이 있는 것으로 알려져 있다 [65]. 젤 전구체를 건조시킨 후 $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 최종 열처리하는 동안 젤 전구체가 열분해되어 올라스토나이트 입자로 전환되는데, 이때 열분해에 의해 코팅층 내부에 여러 종류의 기체상이 형성되고, 기공을 형성하면서 공기 중으로 증발하게 된다. 따라서 얇고 조밀한 올라스토나이트 코팅층은 열처리 동안 신속한 가스 증발을 통

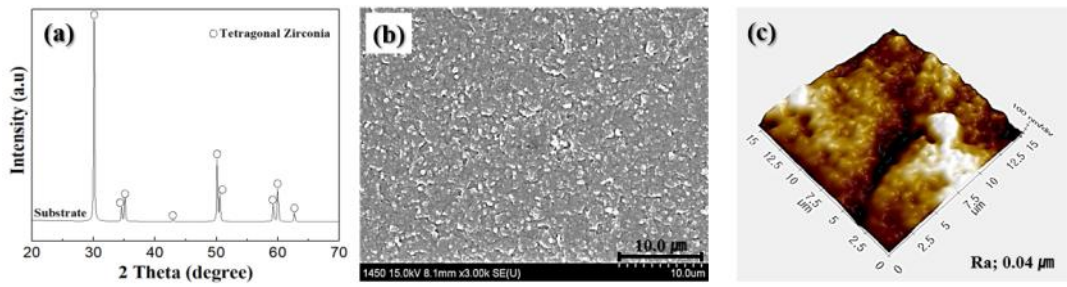


Fig. 9. Sintered characteristics of the 3Y-TZP substrate; (a) phase composition, (b) surface microstructure and (c) surface morphology.

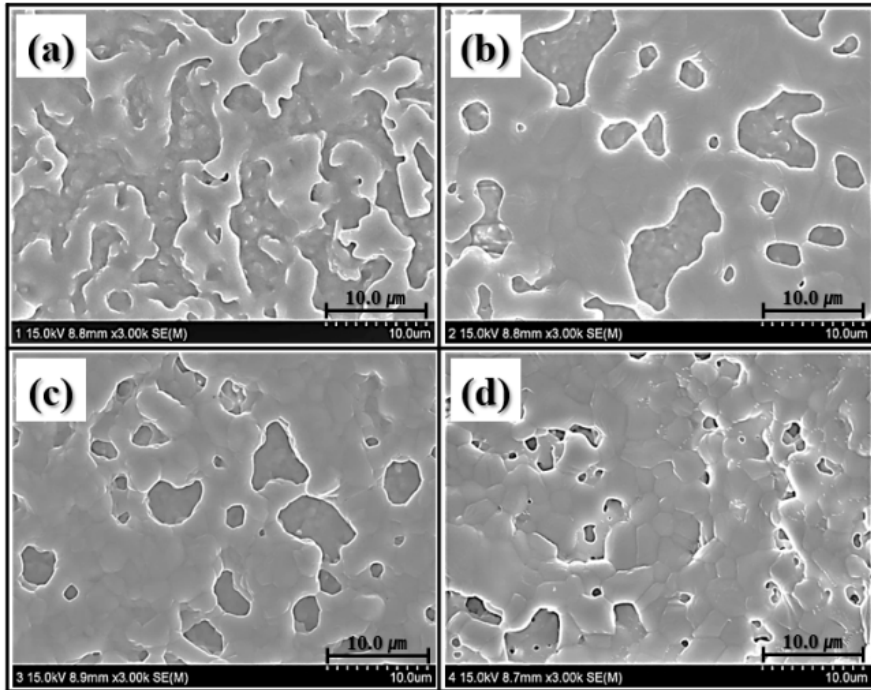


Fig. 10. Surface microstructure of wollastonite-coated layer with repeated coating cycle; (a) 1 cycle, (b) 2 cycles, (c) 3 cycles and (d) 4 cycles.

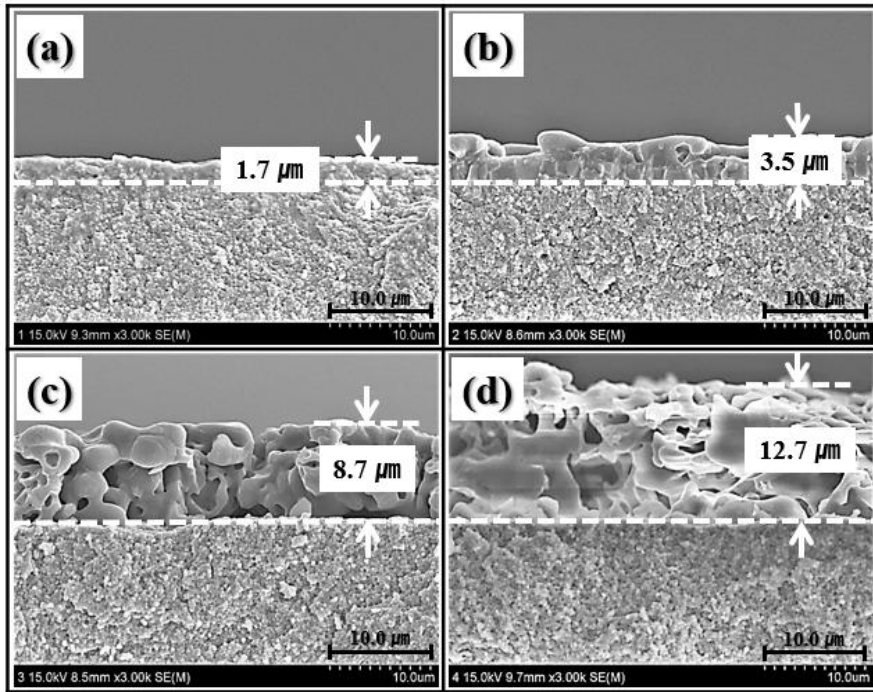


Fig. 11. Perpendicular microstructure of wollastonite-coated layer with repeated coating cycle; (a) 1 cycle, (b) 2 cycles, (c) 3 cycles and (d) 4 cycles.

하여 얇은 코팅층을 형성하게 된다. 반면에 두꺼운 전구체 코팅층에서는 1350 °C에서 2시간 동안 열분해가 일어나면서 많은 가스가 발생하고, 이들 가스들이 코팅층을 통과하여 밖으로 증발하는 과정에서 다공성 미세구조를 형성하는 것으로 판단된다.

Fig. 12에는 AFM을 통하여 관찰된 표면 형상을 및 표면 거칠기를 나타내었다. 거친 형태의 표면이 울라스토나이트 코팅층에 의하여 지르코니아 기판 위에 형성되었으며 코팅 횟수에 따라 표면 거칠기가 변화하였다. 다공성 미세구조를 갖는 4회 코팅층에서 높은 거칠기의 표면이 얻어졌는데, 코팅 횟수에 따른 코팅층 두께 및 표면 거칠기의 변화를 Fig. 13에 나타내었다. 울라스토나이트 코팅층 두께는 코팅 횟수가 증가함에 따라 1.7 μm 에서 12.7 μm 로 점차 증가하였고, 울라스토나이트 코팅층의 표면 거칠기도 코팅 횟수가 증가함에 따라 0.14 μm 에서 0.59 μm 로 점차 증가하였다. 일반적으로 높은 표면 거칠기는 임플란트 표면의 골 전도성과 세포 증식에 기여하기 때문에 생체활성 개선에 기여한다고 알려져 있다 [67].

울라스토나이트로 코팅된 3Y-TZP 기판의 상 조성을 Fig. 14에 나타내었다. 반복적인 코팅 횟수 증가에 의해 울라스토나이트 코팅층이 두꺼워지는데, 상 분석 결과 코팅층 증가에 따라 α -울라스토나이트 피크 강도는 증가하고, 반면에 정방정 지르코니아의 피크 강도는 감소하였다.

울라스토나이트 코팅층 형성에 따른 지르코니아 기판의 생체활성 개선을 알아보기 위해 *in vitro* 시험을 수행하였다. 4회 울라스토나이트 코팅한 시편을 SBF 용액에 14일 동안 침적하여 *in vitro* 시험을 수행하였는데, 침적 후 SEM 및 XRD로 분석한 미세구조 및 상 변화를 각각 Fig. 15 및 16에 나타내었다. 1일 침적 시편에서는 울라스토나이트 용해만 일어난 입자 표면이 관찰되었고 상 분석 결과 α -울라스토나이트 피크만 관찰되었다. 그러나 SBF 용액에 3일 침적한 후의 시편 표면에서는 울라스토나이트 입자 표면 여러 개의 새로운 입자가 석출된 것이 관찰되었는데, XRD 분석을 통해 하이드록시아파타이트 입자임을 확인하였다. 또한, 침적 기간이 7일로 증가함에 따라 모든 울라스토나이트 표면은 작은 크기의 하이드록시아파타이트 석출 입자로 덮였으며, 이는 XRD 분석에서 하이드록시아파타이트 피크의 증가를 통해 확인하였다.

SBF 용액에 14일 동안 침적 후, XRD 분석에서는 울라스토나이트의 모든 피크가 사라지고 하이드록시아파타이트 피크만 검출되었는데, 이는 울라스토나이트 코팅층의 지속적인 용해와 새로 석출된 하이드록시아파타이트 입자가 급격히 증가되

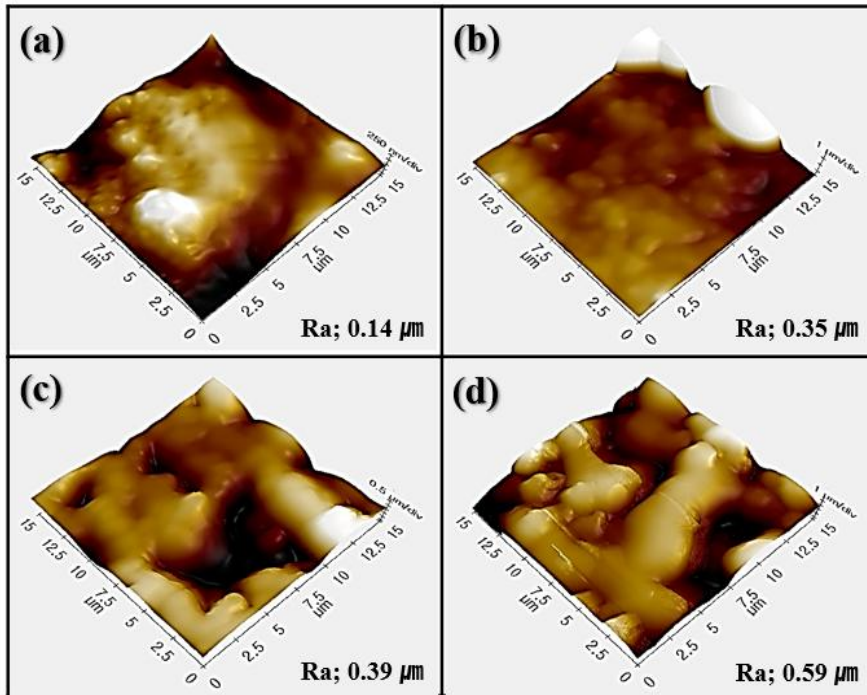


Fig. 12. Surface morphology and roughness of wollastonite-coated layer with repeated coating cycle; (a) 1 cycle, (b) 2 cycles, (c) 3 cycles and (d) 4 cycles.

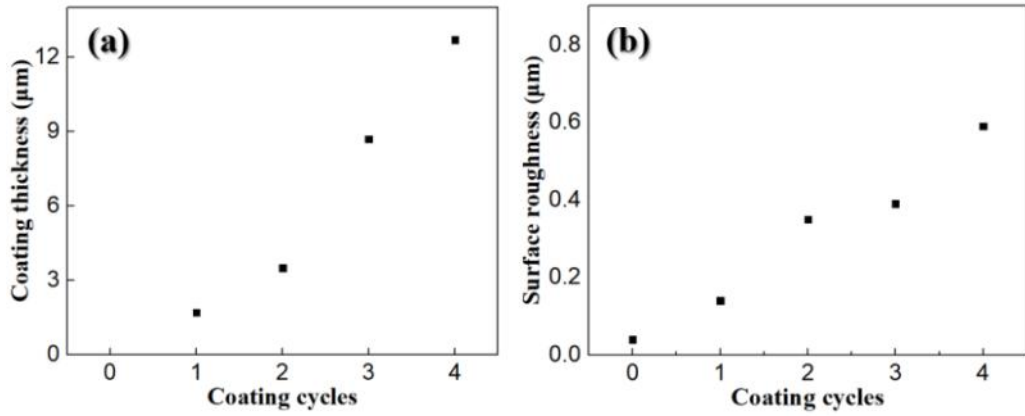


Fig. 13. Increment of (a) coating thickness and (b) surface roughness with repeated coating cycle.

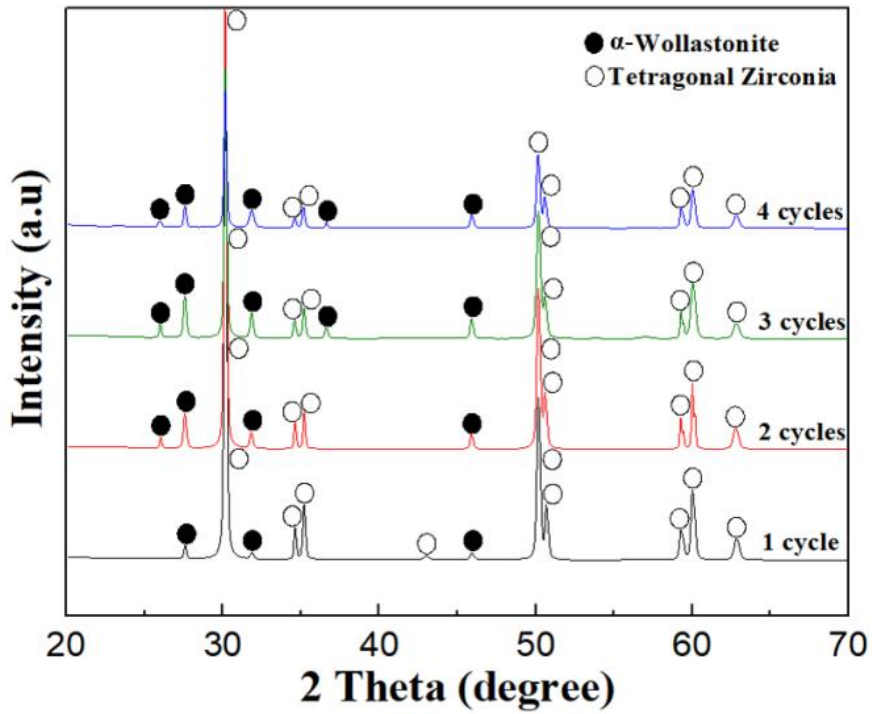


Fig. 14. Phase composition of wollastonite-coated zirconia substrate with repeated coating cycle.

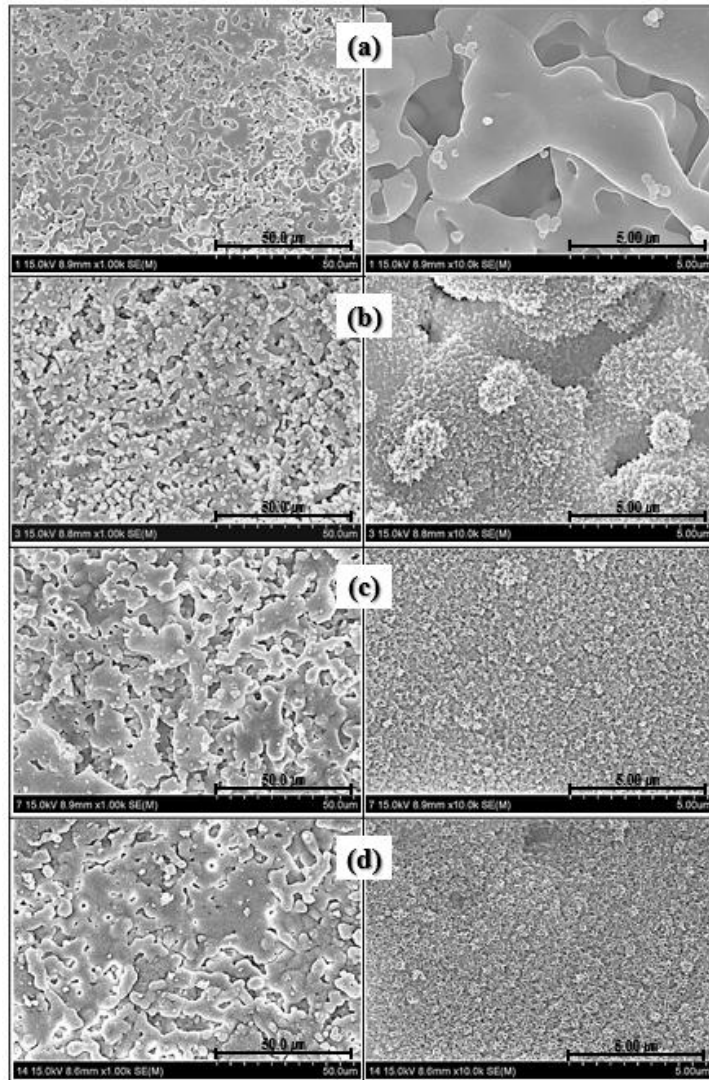


Fig. 15. Microstructural change of wollastonite-coated layer by *in vitro* test during the immersion into SBF solution; (a) 1 day, (b) 3 days, (c) 7 days and (d) 14 days.

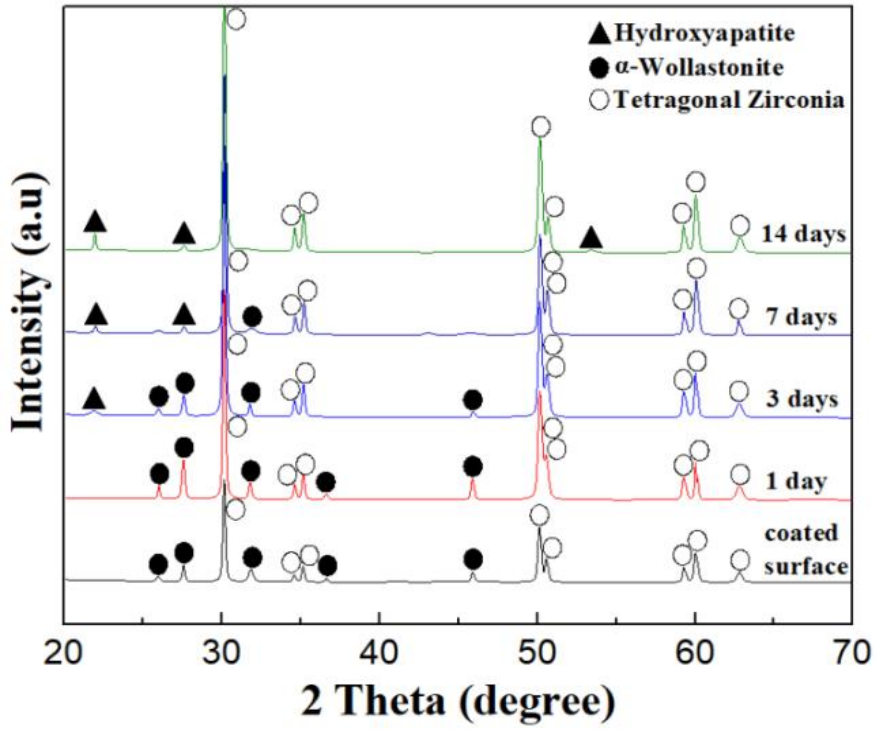


Fig. 16. Phase change of wollastonite-coated layer during the immersion from 1 to 14 days in SBF solution.

기 때문인 것으로 보인다. 생체활성 울라스토나이트 코팅층 형성은 SBF 용액에서 지르코니아 기판에 두꺼운 하이드록시아파타이트 막을 형성하는 데 매우 중요한 역할을 수행하게 된다. SBF 용액에 생체활성 세라믹을 침적하면 세라믹과 SBF 용액 사이에 이온 교환이 일어나 최종적으로 세라믹 표면에 하이드록시아파타이트층을 생성하게 된다. 바이오 세라믹의 하이드록시아파타이트 형성 능력은 화학조성 및 용해에 직접적으로 의존하며, 울라스토나이트 기반 세라믹은 SBF 용액에서 우수한 하이드록시아파타이트 형성 능력을 갖는 것으로 평가된다. 4회 반복으로 제작된 지르코니아 기판의 두꺼운 울라스토나이트 코팅층은 용해에 의하여 SBF 용액으로 방출되어 풍부한 Ca^{2+} 이온을 공급할 수 있으며, 이 결과 기판에 비정질 Ca-P 증착을 형성시켜 결정화된 하이드록시아파타이트 형성을 유도한다. 결과적으로 솔젤/스핀 공정을 통한 두꺼운 울라스토나이트 코팅층 형성이 생체불활성 지르코니아 기판의 생체활성 개선에 효과적인 것을 확인하였다.

제 4 절. 결론

균질한 울라스토나이트 코팅층을 솔젤/스핀 코팅을 통하여 지르코니아 기판 위에 형성하였다. 울라스토나이트 코팅층의 미세구조, 밀도, 다공성 정도는 코팅 횟수와 코팅층의 두께에 의존하였다. 기판 위에 형성된 울라스토나이트 코팅층의 면적과 두께는 코팅 횟수가 증가함에 따라 점차 증가하였고, 표면 거칠기도 코팅 횟수 및 코팅 두께에 따라 점차 증가하였다. 울라스토나이트가 코팅된 시편을 SBF 용액에 침적시켜 *in vitro* 실험을 수행한 결과, 일정 기간 침적 후에는 울라스토나이트 입자의 표면에 새로운 하이드록시아파타이트 입자가 석출하였고, 그 양 및 두께가 침적 기간에 따라 증가되었다. 솔젤/스핀 코팅을 통해 형성된 울라스토나이트 코팅층이 지르코니아 기판의 생체불활성 표면을 생체활성 표면으로 개질시켰는데, 그 정도는 코팅층의 두께, 미세구조, 형태 및 화학조성에 의존하였다.

제 4 장. 다이옵사이드 sol-gel 코팅에 의한 지르코니아 기관의 생체활성 향상

제 1 절. 서론

3 mol% 이트리아로 안정화된 정방정계 지르코니아 다결정체(3Y-TZP, 3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals) 세라믹은 기계적, 생물학적 및 광학적 특성이 우수하여 기계구조 재료나 생체소재로 널리 사용되고 있다. 지르코니아 세라믹의 생체불활성을 개선시키는 생체활성 코팅재료는 하이드록시아파타이트(Hydroxyapatite) 및 삼인산칼슘(Tricalcium phosphate)과 같은 인산칼슘계 세라믹스와 울라스토나이트(Wollastonite) 및 다이옵사이드(Diopside)와 같은 실리케이트계 세라믹스가 있다.

울라스토나이트 등 실리케이트계 세라믹스는 우수한 생체활성을 가지고 있지만, 분해속도가 너무 빨라 반응열이 발생할 수 있으며, 인체 내에서의 기계적 강도가 다소 낮은 것으로 알려져 있다. 최근에 이에 대한 대체재로 휘석 광물 중 하나인 다이옵사이드 세라믹이 생체활성 소재로 연구되고 있다.

인공 뼈 및 치아용 임플란트의 코팅재료로 다이옵사이드 생체 세라믹스의 장점이 높은 것으로 인식되고 있는 가운데, 다이옵사이드 코팅을 위한 많은 증착 공정이 보고되고 있다. 그 중에서도 솔젤 공정에 스핀 코팅을 활용하는 방법은 복잡한 형상 부품의 표면 코팅 및 균일한 코팅층을 형성하는 데 매우 용이하며, 낮은 온도에서도 합성하여 코팅층을 제작하는 것이 가능하다.

본 연구에서는 지르코니아 세라믹스의 생체활성을 증진시키기 위하여 생체활성 다이옵사이드 솔을 제조한 후, 지르코니아 기관 위에 스핀 코팅으로 다이옵사이드 솔의 증착층을 형성하고, 젤화 과정 및 열처리를 거쳐 부착능이 우수한 코팅층을 형성시키고자 하였다. 또한 코팅층을 SBF 용액에 침적시켜 생체활성을 분석하는 *in vitro* 시험을 통하여 지르코니아 기관의 생체불활성을 증진시키고자 하였다. 마지막으로 다이옵사이드 코팅층의 생체활성에 대한 솔 조성 및 코팅층 두께에 대한 영향을 분석하여 최적의 미세구조, 조성 및 코팅공정을 확보하고자 하였다.

제 2 절. 실험방법

디스크 형태의 코팅용 지르코니아 기판의 출발원료로는 3 mol% Y_2O_3 안정화 지르코니아(TZ-3Y, Tosoh co.) 분말을 사용하였다. 이 분말을 몰드에 넣고, 일축 가압하여 성형체 디스크를 만든 후, 200 MPa의 압력으로 10분간 정수압 성형하여 치밀한 성형체를 제작하였다. 최종적인 기판은 성형체를 1450 °C에서 2시간 동안 소결하여 얻었는데, 밀도가 매우 높고 미세구조적으로 균질하였다.

코팅용 다이옥사이드 슬은 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 및 $C_8H_{20}O_4Si$ (TEOS, Tetraethyl orthosilicate)를 출발원료로 사용하여 제작하였다. 먼저 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 를 주어진 몰비로 용매인 에탄올 150 mL에 각각 녹여 농도를 0.25 mol/L로 조절한 다음, 혼합과 함께 격렬하게 교반하였다. 균질하게 혼합된 용액에 0.5 mol/L 농도인 TEOS를 주어진 몰비로 첨가한 후, 상온에서 24시간 동안 교반하여 최종 코팅용 다이옥사이드 슬을 제조하였다.

지르코니아 기판 위 다이옥사이드 표면코팅은 스핀 코터를 사용하여 제작하였는데, 슬로 코팅한 후 젤화시켜 고상의 코팅층을 형성시켰다. 코팅된 다이옥사이드 슬은 지르코니아 기판과 함께 70 °C에서 10분 동안 건조하였는데, 코팅층의 두께를 제어하기 위해 건조 후 코팅 횟수를 2, 3, 4회 각각 반복하여 수행하였다. 지르코니아 기판에 대한 코팅층의 치밀한 부착과 조밀한 코팅층 형성을 위하여 전기로 내에서 900 °C에서 2시간 동안 열처리를 진행하였다. 다이옥사이드 코팅층 제작을 위한 상세한 실험 공정도는 Fig. 17에 나타내었다.

열처리가 끝난 후, 지르코니아 기판 위에 형성된 다이옥사이드 코팅층은 고분해능 X-선 회절분석기(XRD) 및 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM) 분석을 통하여 상 조성 및 미세구조 변화를 관찰하였다. 또한 반복적인 코팅 횟수에 따른 다양한 두께의 다이옥사이드 코팅층의 표면 미세구조, 코팅층 두께, 화학적 조성변화를 에너지 분산형 분광기(EDS) 및 XRD를 사용하여 분석하였다. 생체활성을 분석하기 위한 코팅층의 *in vitro* 시험은 pH 7.4의 SBF 용액 내에 침적하여 진행하였는데, 코팅 시편을 SBF 용액에 침적시킨 후 36.5 °C의 항온기에 넣고, 침적 시간에 따른 상 분석 및 미세구조 분석을 통하여 다이옥사이드 코팅층의 생체활성을 조사하였다. 침적 기간은 최대 14일 동안으로 하였으며, 침적한 후 다이옥사이드 코팅층의 표면용해와 새로운 하이드록시아파타이트 입자의 석출로 생체활성을 분석하였다.

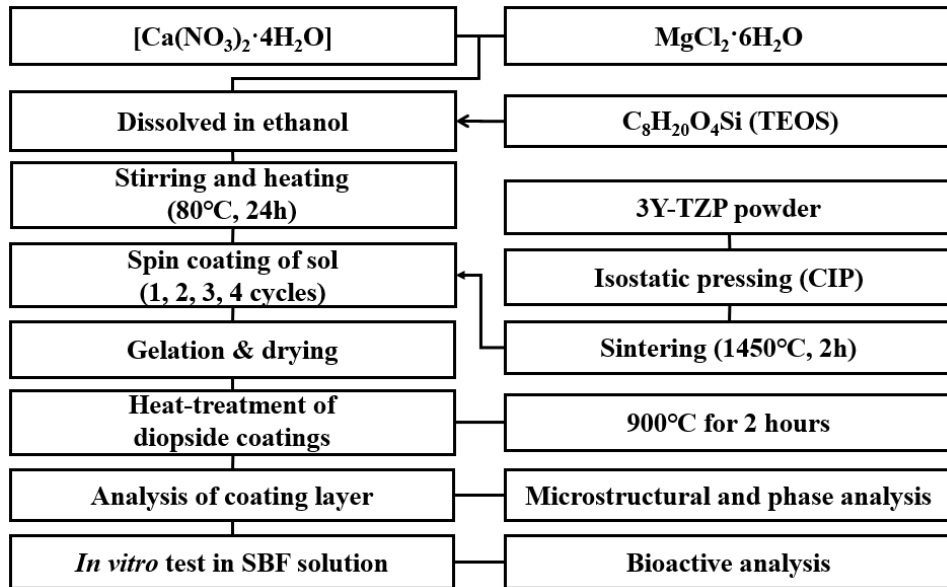


Fig. 17. Experimental procedure for the diopside coating on zirconia substrate by sol-gel method.

제 3 절. 결과 및 고찰

소결된 지르코니아 기판의 표면 미세구조 및 상 조성을 Fig. 18에 나타내었다. 1450 °C로 2시간 소결된 3Y-TZP 지르코니아 기판은 치밀하고 균질한 구형의 입자로 구성되어 있는데, 분석 결과 99%의 소결밀도와 0.3 μm 크기의 입자크기를 가지고 있다. 상 분석 결과 지르코니아 기판은 모든 입자가 정방정상으로 구성되어 있으며, 단사정상이나 입방정상은 관찰되지 않았다.

솔젤/스핀 코팅으로 지르코니아 기판 위에 형성시킨 후, 열처리한 다이옥사이드 코팅층의 미세구조를 코팅 횟수에 따라 Fig. 19에 나타내었다. 1회 코팅한 시편의 경우, 지르코니아 기판의 전체 면적 중 일부분만 다이옥사이드 코팅층으로 덮여 있으며, 코팅층 형성이 안된 오목한 부분에서는 지르코니아 입자들이 일부 관찰되었다. 코팅 횟수가 증가할수록 지르코니아의 기판에 형성된 다이옥사이드 코팅층의 피복 면적은 점차적으로 증가하였는데, 코팅 횟수가 많은 4회 코팅 시편에서는 다이옥사이드 코팅층이 지르코니아 기판의 모든 면적을 덮고 있었다. 따라서, 코팅 횟수가 반복하여 증가할수록 지르코니아 기판 상에 코팅된 다이옥사이드의 적층 면적이 증가하고, 코팅층의 피복도도 증가하는 것으로 분석되었다.

코팅 횟수에 따른 다이옥사이드 코팅층의 미세구조 및 두께를 Fig. 20에 나타내었다. 기판 위에 적층된 다이옥사이드의 코팅층은 비교적 균질한 두께와 미세조직을 나타내었지만, 높은 횟수의 반복 코팅으로 형성된 두꺼운 코팅층에서는 코팅층 내부와 기판과의 경계면에서 일부 큰 기공이 관찰되었으며, 이에 따라 1, 2회 코팅한 시편의 코팅 단면층은 비교적 치밀한 구조를 나타낸 반면에 4회 코팅한 시편의 코팅 단면층을 살펴보면 적층에 대한 부착성이 떨어지면서 전체적인 치밀도나 균질성이 낮은 미세구조를 형성하였다. 반복적 코팅 횟수에 따른 코팅층의 두께를 측정한 결과 코팅 횟수 증가에 따라 급격히 증가하였는데, 1회 코팅에서의 0.9 μm 두께가 4회 코팅에서는 23.3 μm 의 두께로 크게 증가하였다. 아마도 평활한 지르코니아 기판이 코팅에 의하여 표면 거칠기가 점차 증가하고, 이로 인하여 스핀 코팅 시 다이옥사이드 솔의 유동성 감소가 나타나기 때문에 상대적으로 코팅층 두께가 크게 증가하는 것으로 보인다.

3Y-TZP 기판 위에 형성된 다이옥사이드 코팅층의 상 조성을 XRD로 분석하였는데, 코팅 횟수에 따른 상 분석 결과를 Fig. 21에 나타내었다. 1회 코팅한 시편의

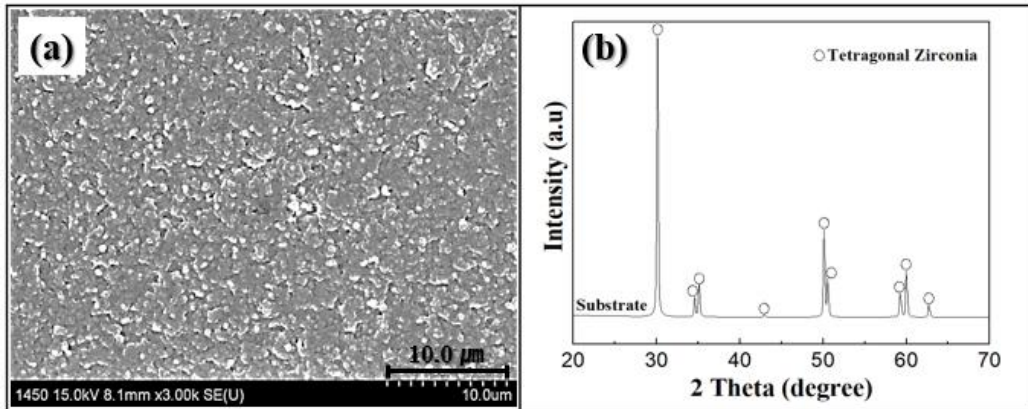


Fig. 18. Sintered characteristics of the 3Y-TZP substrate; (a) surface microstructure and (c) phase composition.

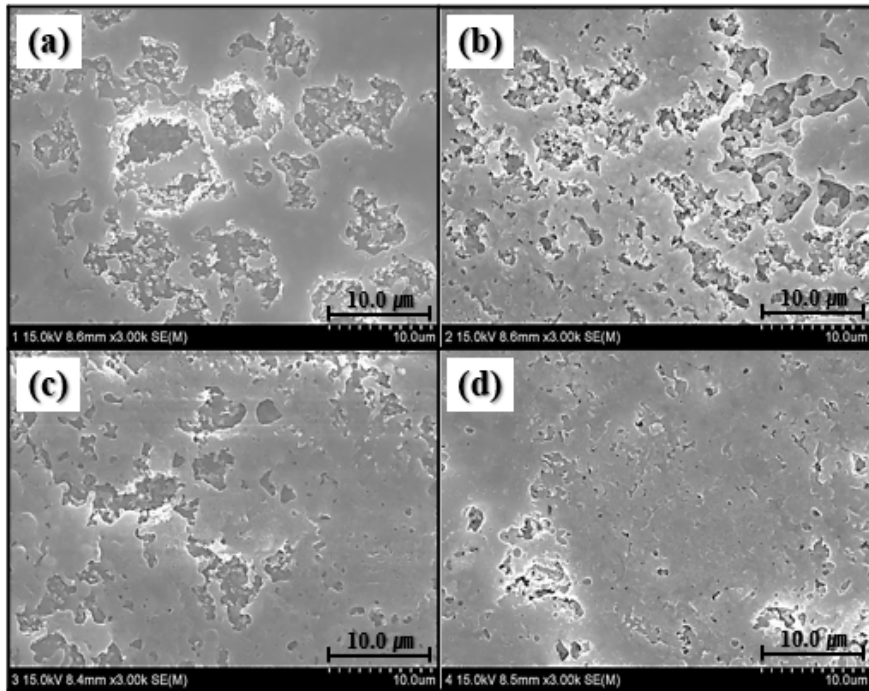


Fig. 19. Surface microstructure of diopside-coated layer on 3Y-substrate with repeated-coating cycle; (a) 1 cycle, (b) 2 cycles, (c) 3 cycles and (d) 4 cycles.

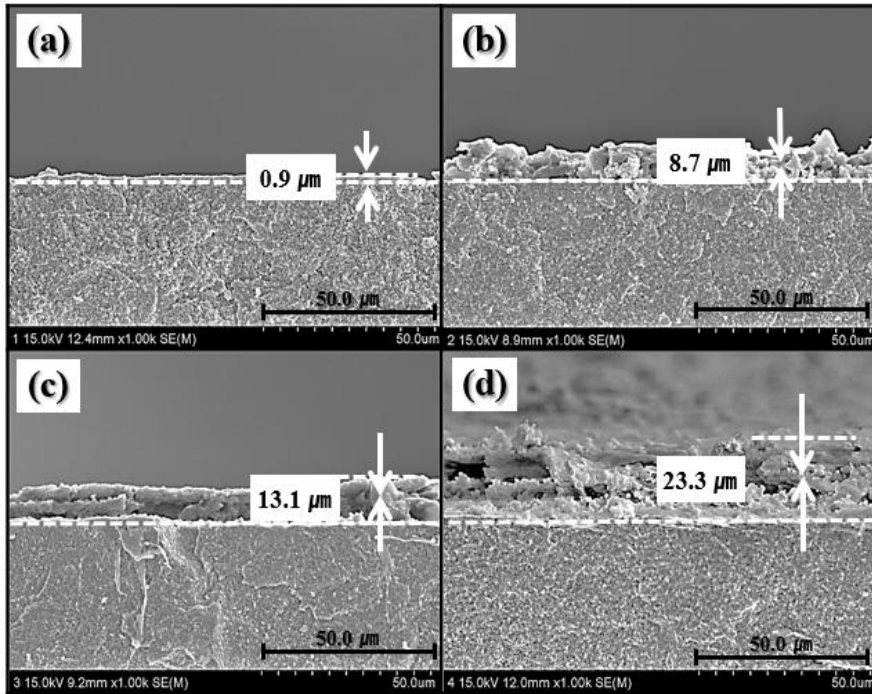


Fig. 20. Perpendicular microstructure of diopside-coated layer with repeated-coating cycle; (a) 1 cycle, (b) 2 cycles, (c) 3 cycles and (d) 4 cycles.

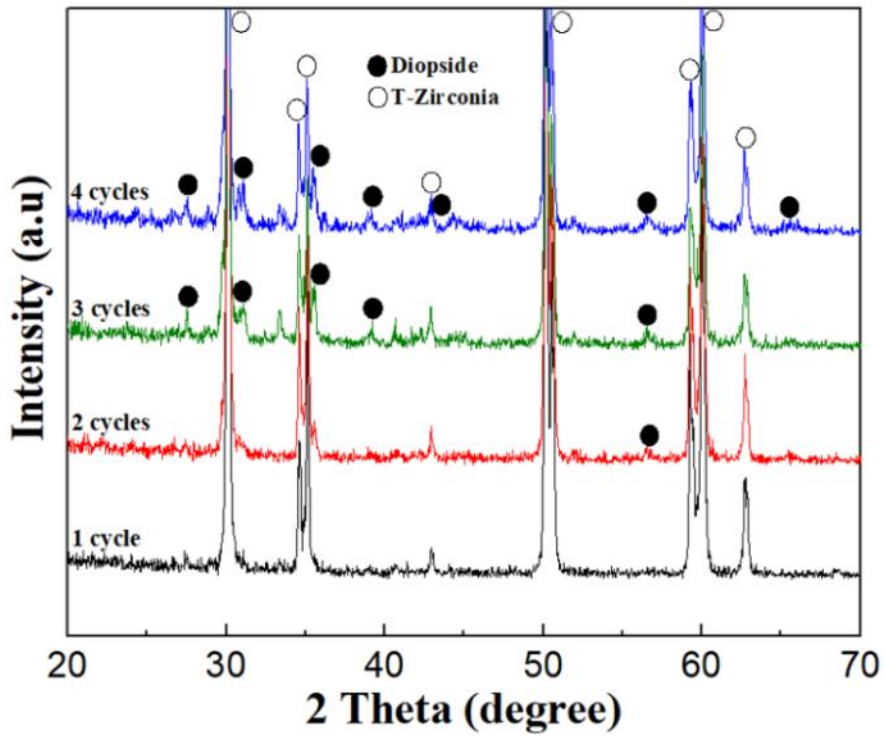


Fig. 21. Phase composition of diopside-coated layer on zirconia substrate with repeated-coating cycle.

경우, 코팅된 다이옥사이드의 층이 얇아 대부분의 피크가 지르코니아 상 만을 나타내고 있으며, 미세조직 사진과는 달리 XRD 분석에서는 다이옥사이드 상이 관찰되지 않았다. 코팅 횟수가 2회 이상으로 증가하면서 다이옥사이드의 피크가 점차 관찰되었는데, 코팅 횟수가 증가할수록 다이옥사이드의 피크도 점차적으로 증가하였다. 그림에서 보듯이, 4회 코팅한 시편에서는 뚜렷한 다이옥사이드 피크가 가장 크게 관찰되었고, 대부분의 다이옥사이드 피크가 확인되었다. 1회와 4회 코팅된 지르코니아 기관의 표면을 EDS로 상 분석한 결과를 Fig. 22에 나타내었는데, 코팅층의 두께 차이에 따라 1회 코팅 시편에서는 대부분의 Zr 피크와 함께 미세한 Ca, Mg, Si 피크가 관찰된 반면에 4회 코팅 시편에서는 Zr 피크는 사라지고 Ca, Mg, Si 피크만 관찰되었다.

Fig. 23에는 1회 및 4회씩 다이옥사이드로 코팅된 지르코니아 기관을 사용, SBF 용액에서 14일 동안 침적시킨 후, 전자현미경으로 시편의 표면 미세구조를 관찰한 결과를 나타내었다. 생체소재 연구에서 SBF 용액 내에 시료를 침적하여 수행하는 *in vitro* 시험은 생체소재의 생체활성 및 생체적합성 평가에서 매우 중요하며, 시험결과는 생체소재의 적합성을 판단하는 근거나 지표가 되기도 한다.

사진에서 보듯이, *in vitro* 시험 후 미세구조 변화는 코팅층의 두께 및 침적 시간의 증가에 따라 크게 변화하였다. 1회 코팅한 시편의 경우 *in vitro* 시험 1-3일간 SBF 용액에 침적한 초기에서는 주로 코팅층 입자들의 표면용해만 관찰된 반면에, 침적을 7, 14일 처리한 시편에서는 다이옥사이드 코팅층 표면에 새로운 입자들이 석출하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 입자들은 EDS 분석 결과, SBF 용액에서 형성되어 석출된 하이드록시아파타이트 입자인 것을 확인하였다. 침적 후 14일이 지난 시편의 코팅층 표면에는 수 nm 크기의 막대상 입자들이 스폰지 형상으로 시편 면적 전체를 균질하게 덮고 있었다. 반면에 4회 코팅으로 두꺼우면서도 다공성 구조를 형성한 다이옥사이드 코팅 시편에서는 1회 코팅 시편에 비하여 하이드록시아파타이트 입자 석출에 필요한 침적 시간이 더 긴 것으로 관찰되었다. 4회 코팅한 시편의 경우 사진에서 보듯이 열처리 시 빠른 입성장으로 입자크기가 대체적으로 크고, 코팅 형성층의 비표면적도 낮아져 SBF 용액 내 용해속도가 낮아지고 이로 인하여 하이드록시아파타이트 입자의 재석출에 더 많은 시간이 필요한 것으로 판단되었다. 결과적으로 1회 다이옥사이드 층을 코팅한 지르코니아 시편의 표면에서 *in vitro* 시험 시 짧은 시간 내 하이드록시아파타이트 입자의 석출이 가장 많이 관찰되었다.

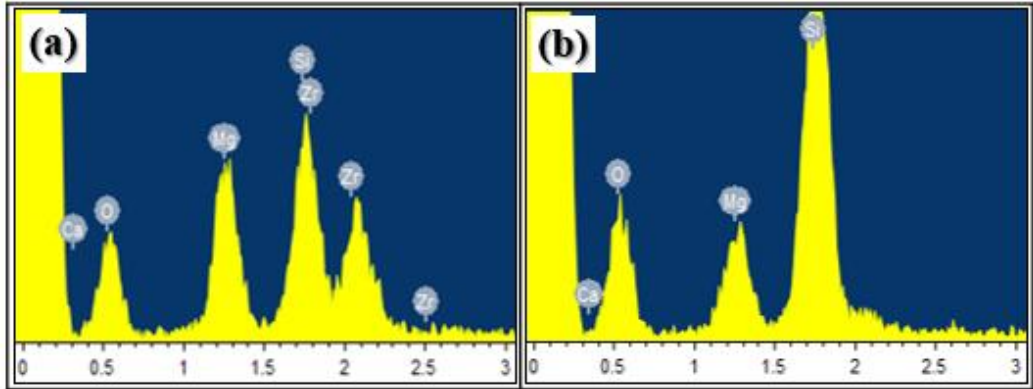


Fig. 22. Element composition of diopside-coated layer with repeated-coating cycle; (a) 1 cycle and (b) 4 cycles.

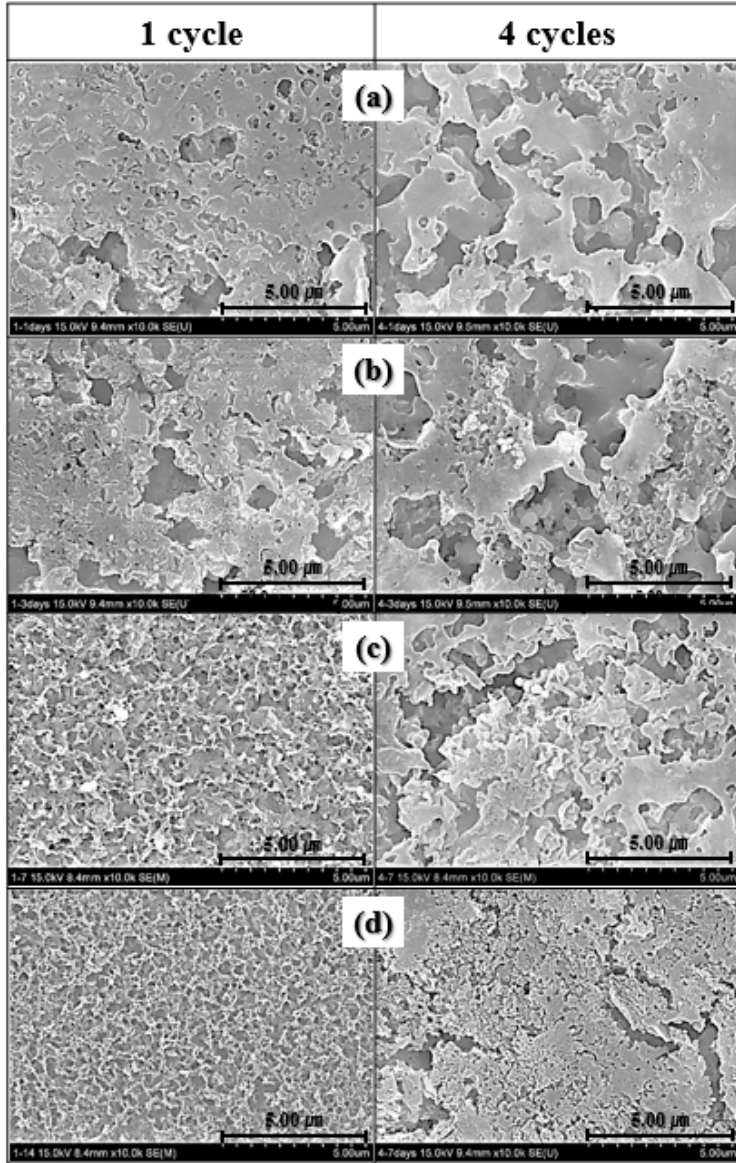


Fig. 23. Microstructural change of diopside-coated layer after *in vitro* test in SBF solution in specimens fabricated by 1 and 4 repeated-coating cycle. Immersion period in SBF solution was (a) 1 day, (b) 3 days, (c) 7 days and (d) 14 days, respectively.

SBF 용액 내 *in vitro* 시험 후 침적 시간에 따른 XRD 상 분석 결과, 전자현미경 사진에서는 다량의 하이드록시아파타이트가 관찰되었지만 XRD 분석에서는 새로운 상의 피크가 관찰되지 않아 EDS 분석을 통해 새로운 상의 존재를 확인하였다. 지르코니아 기판 위에 다이옥사이드 솔을 1회 및 4회 코팅한 시편으로 *in vitro* 시험을 진행하면서 침적 시간별로 상 조성 변화를 EDS 분석으로 관찰하였는데, 그 결과를 Fig. 24에 나타내었다. 1회 코팅한 시편의 경우 1, 3일 침적 후에는 다이옥사이드와 지르코니아 성분만 분석된 반면에 7, 14일 침적에서는 P 성분 피크가 확인되었다. 따라서 전자현미경 사진에서 보았듯이 *in vitro* 시험 초기에서는 지르코니아 기판에 코팅된 다이옥사이드 코팅층의 용해가 주로 일어나고, 이후에는 새로운 하이드록시아파타이트 입자가 점차적으로 석출되어 코팅층 표면에 부착된 것으로 분석되었다. 반면에, 4회 다이옥사이드 솔을 코팅한 시편에서는 14일 침적한 경우에만 미량의 P 성분 피크가 관찰되었는데, 전자현미경으로 분석한 결과와 유사하였다.

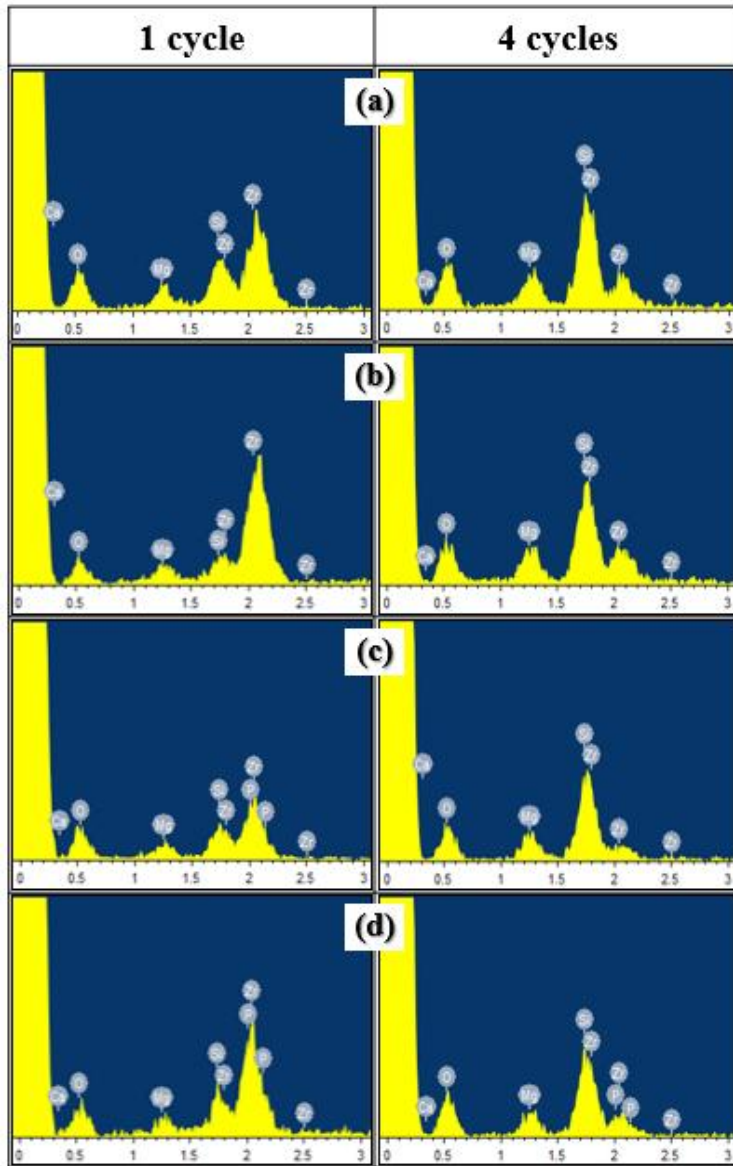


Fig. 24. Element composition of diopside-coated layer after *in vitro* test in SBF solution in specimens fabricated by 1 and 4 repeated-coating cycle. Immersion period in SBF solution was (a) 1 day, (b) 3 days, (c) 7 days and (d) 14 days, respectively.

제 4 절. 결론

생체불활성인 지르코니아 기관의 생체활성을 증진시키고자 생체활성이 우수하여 인공 뼈 소재로 개발 중인 실리케이트계 다이옥사이드 세라믹을 솔젤법으로 표면 코팅한 후, *in vitro* 실험을 통하여 생체활성도 증진을 확인하였다. 코팅용 다이옥사이드 솔을 제작한 후 솔젤/스핀 코팅으로 지르코니아 기관 위에 증착한 결과, 기관 위에 형성된 다이옥사이드 코팅층의 미세구조, 적층 면적, 치밀도 및 두께는 코팅 횟수에 크게 의존하였다. 코팅 두께는 1회 코팅 0.9 μm 에서 4회 코팅 시 최대 23.3 μm 까지 증가하였는데, 상 조성, 미세구조 및 *in vitro* 시험에서의 생체활성도 평가에 가장 큰 의존도를 나타내었다. 반복되는 코팅 횟수가 증가할수록 코팅층의 피복도, 두께, 입자크기는 점차 증가한 반면에, 코팅층 치밀도는 다소 감소하였다. SBF 용액 내 *in vitro* 시험 결과 다이옥사이드가 코팅된 모든 지르코니아 시편에서 표면용해와 하이드록시아파타이트의 석출을 관찰하였는데, 석출 시기 및 양은 코팅 횟수에 따라 변화하였다. 전반적으로 다이옥사이드를 두껍게 코팅한 시편보다는 얇고 치밀하게 1회 코팅한 시편에서 하이드록시아파타이트 입자의 표면 석출이 활발하게 진행되었다. 본 연구에서는 다이옥사이드의 표면 코팅을 통하여 생체불활성 지르코니아 기관의 생체활성도가 증진하는 결과를 확인하였으며, 이러한 결과는 지르코니아 소재를 이용한 치아용 임플란트 및 인공 뼈의 성능을 향상시키고 그 활용성을 크게 넓힐 것으로 사료되었다.

제 5 장. 사출성형으로 제작된 지르코니아 임플란트 의 소결 물성 분석

제 1 절. 서론

최근 치과용 임플란트 소재인 금속 티타늄을 대체할 수 있는 재료로서 세라믹인 지르코니아가 많이 연구되고 있다. 지르코니아는 인체에 삽입되었을 때 독성 반응을 일으키지 않고 부식과 마모에 대한 저항이 뛰어나며, 심미적으로 우수하고 생체 적합성이 우수하다. 현재 연구되고 있는 지르코니아 임플란트의 경우, 전체적으로 연삭 가공 방식으로 제조되어 있어 대량생산이 어렵고 제조 단가가 매우 높다. 또한 가공에 의한 표면 미세균열 등 많은 결함을 가지고 있어 임플란트가 장기간 인체 내에서 유지되는 경우 임플란트가 파단되거나 탈락하는 문제가 종종 발생하고 있다. 이러한 문제점을 개선하고 경제적인 단가에 대량으로 세라믹 임플란트 제품을 생산하고자 사출성형공정이 제품 생산에 도입하려는 연구가 시도되고 있는데, 나사형 치과용 지르코니아 임플란트의 경우 소형이고 모양이 복잡하기 때문에 사출성형공정으로 생산하기 좋은 조건을 가지고 있다.

일반적으로 사출성형공정은 일정한 품질의 제품을 얻을 수 있고 대량생산이 가능하며, CAD/CAM 가공 공정으로 구현하기 어려운 세라믹 임플란트의 다양한 형상 구현이 가능하다. 반면에 사출성형 과정 중 결함제어에 대한 높은 기술 능력이 요구되고 공정이 긴 단점이 있다. 최근에는 사출성형법으로 제작한 지르코니아 세라믹 임플란트를 좀 더 고밀도로 치밀화시키고, 입자크기를 줄여 저온열화를 최소화시키기 위한 방법으로 후 열처리 공정에 HIP 공정을 도입하고 있다 [65]. 그러나 사출성형공정에 필요한 분말의 물성, 첨가제 및 탈지공정 개발, HIP 열처리 조건 등 공정 인자가 아직 최적화에 이르지 못하고, 특히 상용 지르코니아 임플란트의 경우 제작 조건에 따른 기계적 물성이나 결함 분석 등이 다소 미진한 실정이다.

본 연구에서는 형상 디자인적으로는 큰 문제점이 없으나 식립 과정 및 수술 후 파절되어 부러짐으로 인하여 활용이 제한되고 있는 사출성형 제작 치과용 지르코니아 임플란트 시제품의 물성을 분석하여 평가하고자 하였으며, 이를 통하여 최적의 성형 및 열처리, 가공 조건을 확보하고자 하였다. 물성 분석 인자로는 기계 및

광학 물성에 가장 큰 영향을 끼치는 소결밀도, 경도, 입자크기, 상 조성을 선정하였는데, 분석 결과를 바탕으로 이들 인자가 임플란트의 기계적 성질, 미세조직, 결합 구조 형성에 미치는 영향을 살펴보았다. 마지막으로 2-body 세라믹 임플란트와 1-body 세라믹 임플란트의 소결 물성을 분석하여 비교하였는데, 이를 통하여 지르코니아 세라믹 임플란트의 형상을 최적화하기 위한 공정조건을 제시하고자 하였다.

제 2 절. 재료 및 실험방법

실험에 사용된 지르코니아 임플란트는 TZ-3YE 분말을 사용, 플라스틱 인서트 방식을 적용하여 사출성형공정으로 제작된 시제품이었다. 이 시제품은 사출성형 후 1450 °C에서 2시간 열처리하여 선 치밀화를 이룬 후, 최종 고밀도화를 위해서 1400 °C에서 1200 bar의 압력으로 2시간 동안 HIP 처리를 진행하여 제작되었는데, 이 공정은 개발사인 (주) 메세텍에서 진행하였고, 본 연구에서는 개발사에서 제공한 시제품을 받아 연구를 수행하였다. 사출성형공정 및 실험에 사용된 지르코니아 임플란트의 형태를 Fig. 25에 비교하여 나타내었다.

본 연구에서 사용된 지르코니아 임플란트는 1-body 세라믹 임플란트와 2-body 세라믹 임플란트 두 가지이며, 2-body 세라믹 임플란트의 경우 치아 위치에 대응한 4가지 크기의 시편을 이용하여 소결 물성과 특성을 각각 분석하였다. 먼저 소결 밀도는 아르키메데스법으로 측정하였는데, 정밀 저울을 이용하여 1-body, 2-body 세라믹 임플란트의 중량과 현수무게, 함수무게를 각각 측정하여 소결밀도 및 흡수율을 계산하였다. 이후 각각의 시편들을 적당한 크기로 다이아몬드 톱에 의하여 절단하고 #220, #400, #800번의 다이아몬드 연마판과 #1200의 탄화규소 사포를 사용하여 차례로 연마하였다. 지르코니아 임플란트로서 적합한 시편은 우선 소결밀도 6.05 g/cm³ 이상 시편인데, 소결밀도 분석 결과로부터 2-body 세라믹 임플란트 중 직경 7.5 mm인 시제품과 1-body 세라믹 임플란트 등 두 가지를 선택하였고, 적절한 연마 후 비커스 경도 시험을 수행하였다. 경도 시험은 300kgf의 하중으로 5개의 압흔 자국을 측정 후 최소, 최대를 제외한 3개의 압흔 자국 평균을 통해 비커스 경도 값을 구할 수 있었다. 마지막으로 SEM을 이용한 미세구조 및 XRD를 통한 상 분석으로 입자크기 및 미세구조, 상 조성을 분석할 수 있었다. 수행된 실험방법은 Fig. 26에 정리하여 나타내었다.

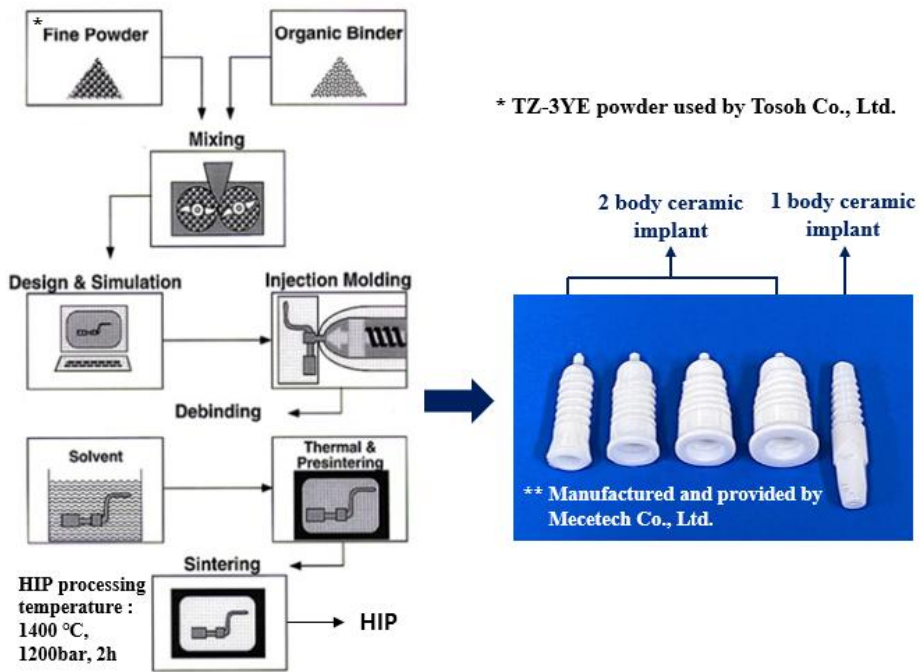


Fig. 25. Processing of ceramic injection molding(CIM), and zirconia implant samples manufactured by CIM method.

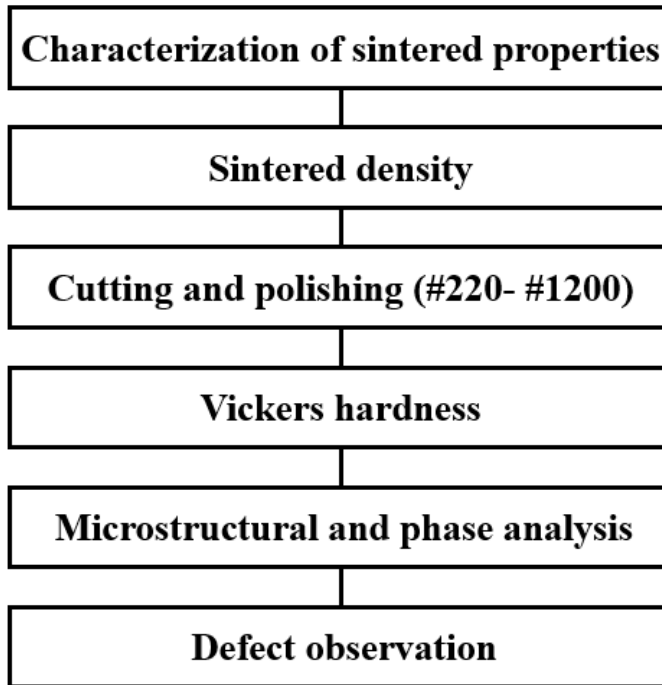


Fig. 26. Analysis of sintered properties and microstructural investigation in zirconia implant fabricated by injection molding.

제 3 절. 결과 및 고찰

Table 1에는 사출성형으로 제작된 1-body 세라믹 임플란트와 2-body 세라믹 임플란트의 소결 물성을 분석한 후, 비교하여 나타내었다. 인공치근(Fixture)의 길이는 10 mm로 모두 동일하며, 치아 위치 및 크기에 대응하여 크기가 다른 직경 4.5-7.5 mm의 2-body 세라믹 임플란트를 적용할 수 있다. 사출성형으로 제작한 치과용 임플란트 인공치근은 직경이 증가함에 따라 소결밀도가 5.89 g/cm³ (직경 4.5 mm)에서 6.05 g/cm³ (직경 7.5 mm)까지 증가하였으며, 반대로 소결 후 입자크기는 0.5-0.7 μm에서 0.3-0.4 μm로 감소하였다.

2-body 세라믹 임플란트와는 달리 1-body 세라믹 임플란트의 경우 최상단에 지대주(Abutment)가 붙어 있는데, 이 시편의 경우 6.07 g/cm³ (99.5 %)의 높은 소결밀도를 나타내었다. 따라서 소결밀도만으로 임플란트 적합성을 평가하였을때 지르코니아 임플란트 요구 특성 6.05 g/cm³ 이상 소결밀도는 2-body 세라믹 임플란트 중 직경 7.5 mm 시편과 1-body 세라믹 임플란트만이 적합한 것을 확인하였다.

사출성형으로 제작한 지르코니아 세라믹 임플란트 중 직경 7.5 mm와 1-body 세라믹 임플란트의 비커스 경도를 측정된 결과, 두 시편 모두 세라믹 임플란트 요구 값인 평균 1200 Hv 이상의 비커스 경도 값을 나타내었다. 경도 측정 후 압입자 흔적을 전자현미경으로 관찰하였는데, 그림 Fig. 27에 그 결과를 나타내었다. 그림에서 보듯이 일정한 대각선의 길이와 뚜렷한 다이아몬드 압흔자국을 확인할 수 있는데, 압흔 주위에 균열이나 파단된 흔적은 나타나지 않았다.

1-body 세라믹 임플란트와 2-body 세라믹 임플란트의 상 조성을 XRD 분석으로 확인하였는데, 그 결과를 Fig. 28에 나타내었다. 2-body 세라믹 임플란트는 모든 상이 정방정상으로만 구성되어 있는 반면에, 1-body 세라믹 임플란트의 경우 주상은 정방정상이지만 2차상으로 약간의 단사정상이 혼재하는 것으로 나타났다.

지르코니아 세라믹 임플란트의 미세구조 관찰과 분석을 통하여 입자크기를 측정하였는데, 그 크기를 비교하여 Fig. 29에 나타내었다. 1-body 시편과 2-body의 시편에서 입자크기, 입도 분포가 다르게 나타나는데, 2-body 세라믹 임플란트의 경우, 직경이 커질수록 입자크기가 감소하였으며, 1-body 세라믹 임플란트의 경우 입도 분포는 더 넓은 것을 확인하였다.

2-body 세라믹 임플란트의 미세구조 및 결함의 형태를 임플란트 크기와 위치에

Fixture standard (10 mm)	Apparent density (g/cm³)	Relative density (%)	Absorption ratio (%)	Grain size (μm)
Ø 4.5	5.89	96.6	3.05	0.5-0.7
Ø 5.5	5.94	97.4	3.98	0.5-0.7
Ø 6.5	6.00	98.4	3.11	0.3-0.5
Ø 7.5	6.05	99.2	2.54	0.3-0.4
1-body type	6.07	99.5	0.03	0.3-0.7

Table 1. Sintered properties of zirconia implant with fixture diameter and implant type.

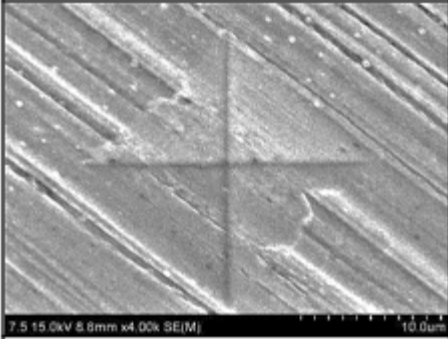
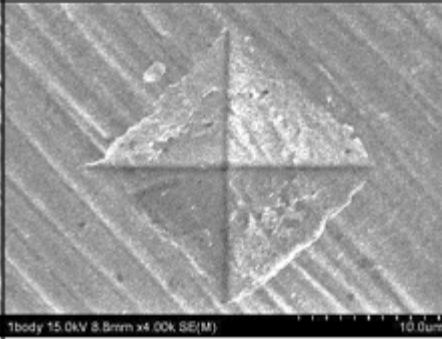
∅ 7.5	1-body type
	
1224 Hv (Average)	1210 Hv (Average)

Fig. 27. Vickers' hardness of 2-body type (Φ 7.5 mm) and 1-body type zirconia ceramic implant.

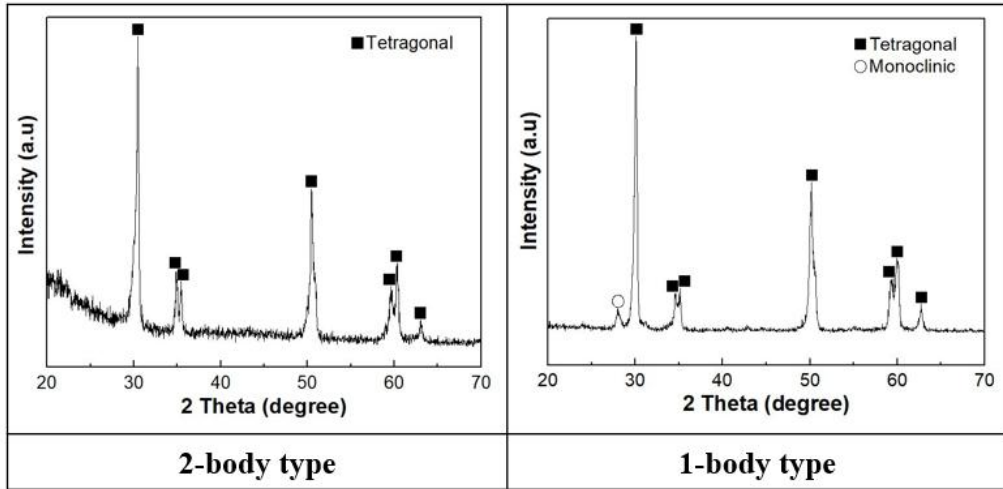


Fig. 28. Phase composition of zirconia implants; (a) 2-body type and (b) 1-body type.

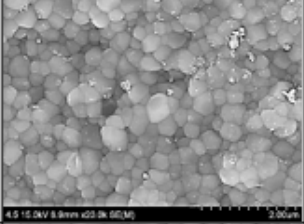
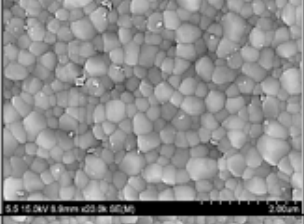
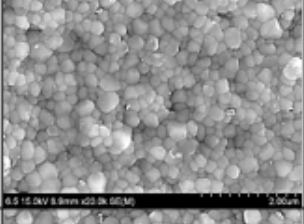
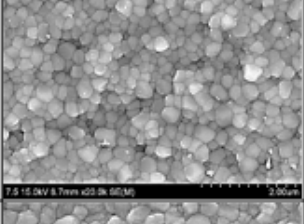
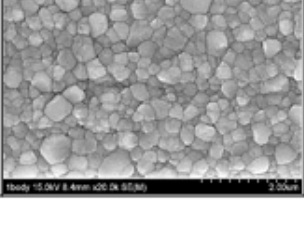
Fixture standard	Microstructure	Grain size (μm)
$\varnothing 4.5$		0.5-0.7 μm
$\varnothing 5.5$		0.5-0.7 μm
$\varnothing 6.5$		0.3-0.5 μm
$\varnothing 7.5$		0.3-0.4 μm
1-body type		0.3-0.7 μm

Fig. 29. Microstructure and grain size of 2-body type and 1-body type zirconia implant as functions of fixture diameter.

따라 Fig. 30에 나타내었다. 동일한 임플란트에서 위치에 따른 미세구조적 차이는 크게 나타나지 않았다. 소결밀도가 낮은 직경 4.5 mm 시편에서는 크고 불규칙한 내부기공과 균열이 관찰되었는데, 이러한 결함들은 기계적 성질 및 광학적 물성을 크게 떨어뜨리게 된다. 이러한 기공과 결함들은 사출성형 후 burn-out 공정 중 고분자의 분해로 생긴 가스 발생으로 형성되거나 고분자의 불균질한 분산으로 생기는 것으로 보이는데, 대부분 긴 형태이거나 불규칙한 모양으로 존재하였다. 반면에 소결밀도가 높은 직경 7.5 mm 시편의 경우, 큰 기공이나 균열은 거의 보이지 않았으며, 낮은 결함 농도로 인하여 경도 등 기계적 물성이 우수하였다. 1-body 세라믹 임플란트의 미세구조 및 결함의 변화는 Fig. 31에 나타내었는데, 미세구조가 전체적으로 균질하였지만 지대주 부분의 표면에 일부 미세균열이 관찰되었다. 1-body 형태의 세라믹 임플란트는 사출성형과 HIP 처리로 미세구조가 대체로 우수한 시제품이 제작되었지만 상용 임플란트로의 적용을 위해서는 개선할 부분이 다수 발견되었다. 소결 및 기계적 물성의 최적화를 위해서는 작은 입자크기와 입도의 균질성을 확보할 필요가 있으며, 단사정상 형성의 억제, 표면 미세결함 제어 등이 요구되며, 결과적으로 제작과정에서의 엄밀한 공정제어가 필요한 것으로 판단되었다.

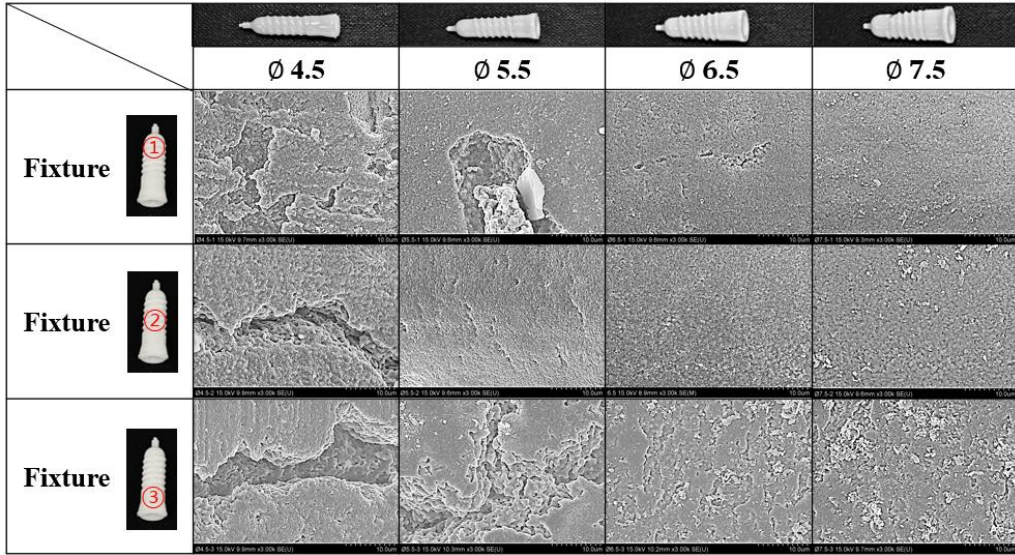


Fig. 30. Microstructure and cracks in 2-body ceramic implant as functions of fixture diameter and location.

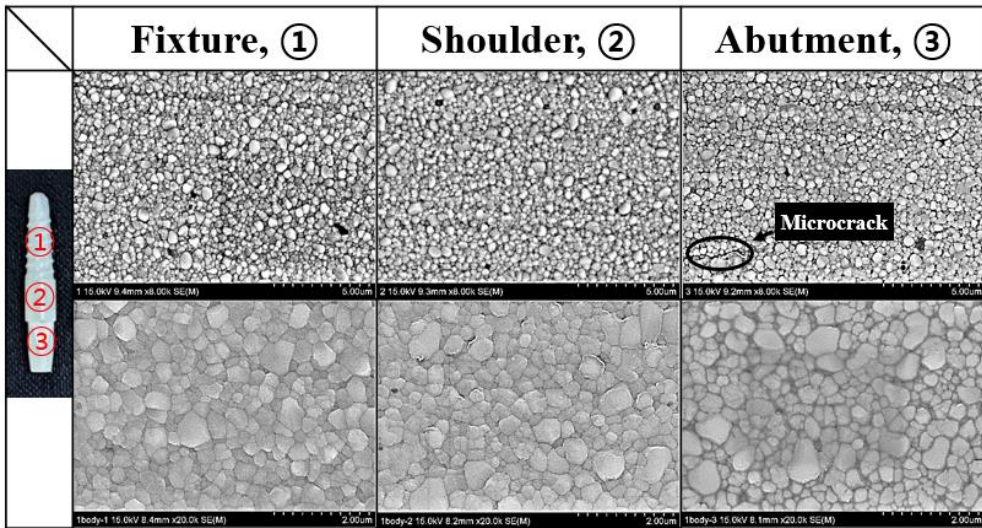


Fig. 31. Microstructure and microcracks of 1-body type ceramic implant.

제 4 절. 결론

사출성형으로 제작된 1-body 세라믹 임플란트와 2-body 세라믹 임플란트의 소결밀도, 경도, 미세구조, 상 조성 및 결합 구조를 분석하여 치과용 지르코니아 임플란트 제조를 위한 최적화 공정과 물성 조건을 분석하였다. 임플란트 크기와 형태에 따른 소결밀도, 미세구조, 상 조성 및 비커스 경도를 측정된 결과, 직경이 커질수록 소결밀도가 6.05 g/cm^3 이상으로 증가하지만 입도크기는 감소하였으며, 평균 1200 Hv 이상의 비커스 경도 값을 확인하였다. 이에 따라 2-body 세라믹 임플란트 중 직경 7.5 mm 시편과 1-body 세라믹 임플란트는 높은 소결밀도 및 경도를 가지며, 낮은 결합 농도로 우수한 기계적 물성을 나타내는 것으로 평가되었다. 반면에 1-body 세라믹 임플란트의 경우, 99.5 %의 높은 소결밀도 및 높은 경도를 갖지만 입도 분포가 넓고 단사정상이 존재하며, 작은 표면결함이 내부에 존재하기 때문에 임플란트의 물성 개선이 필요한 것으로 나타났다. 결론적으로 사출성형 시 분말의 물성, 성형방법, burn-out 및 HIP 후 가공 등을 최적화 조건으로 제어해야만 치과용 임플란트 요구 특성을 충족할 것으로 사료되었다.

제 6 장. 종합 결론

본 연구에서는 생체불활성 소재인 지르코니아의 생체활성 및 골 결합 성능을 개선하기 위하여 솔젤 코팅에 의한 표면 개질을 시도하였고, 이 과정에서 올라스토나이트, 다이옥사이드 코팅층을 형성하여 코팅층 표면 미세구조 및 상 변화가 생체물성에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 지르코니아 임플란트의 요구 물성을 충족하기 위한 소결물성과 미세구조를 분석하였으며, 실험결과로 도출된 결론은 다음과 같다.

1. 균질한 올라스토나이트 층은 솔젤/스핀 코팅을 통해 지르코니아 기판에 증착되었다. 올라스토나이트 코팅층의 표면 미세구조와 코팅 두께는 코팅 횟수에 의존하였는데, 코팅 횟수가 증가함에 따라 올라스토나이트 코팅층의 두께는 1.7 μm 에서 12.7 μm 로, 코팅층의 표면 거칠기는 0.14 μm 에서 0.59 μm 로 점차 증가하였다. 시편을 SBF 용액에 침적하는 동안 올라스토나이트 입자의 지속적인 용해와 하이드록시아파타이트 입자의 석출이 관찰되었으며, 침적 14일 후 최종적으로 지르코니아 기판에 두꺼운 하이드록시아파타이트 코팅층이 형성되었다. 이는 솔젤/스핀 코팅을 통해 형성된 올라스토나이트 피막이 미세구조, 형태 및 화학적 조성의 변화를 통해 지르코니아 기판의 생체활성을 효과적으로 향상시킴을 확인하였다.

2. 생체불활성인 지르코니아 기판의 생체활성을 증진시키고자 다이옥사이드 세라믹을 솔젤법으로 표면 코팅한 후, *in vitro* 실험을 통하여 생체활성도 증진을 확인하였다. 다이옥사이드 코팅층의 미세구조, 적층 면적, 치밀도 및 두께는 코팅 횟수에 크게 의존하였다. 코팅 두께는 1회 코팅 0.9 μm 에서 4회 코팅 시 최대 23.3 μm 까지 증가하였다. 반복되는 코팅 횟수가 증가할수록 코팅층의 피복도, 두께, 입자크기는 점차 증가한 반면에, 코팅층의 치밀도는 다소 감소하였다. 전반적으로 다이옥사이드를 두껍게 코팅한 시편보다는 얇고 치밀하게 1회 코팅한 시편에서 하이드록시아파타이트 입자의 표면 석출이 활발하게 진행되는 것으로 분석되었다. 따라서 다이옥사이드 표면 코팅을 통하여 생체불활성 지르코니아 기판의 생체활성도가 증진하는 결과를 확인하였다.

3. 사출성형으로 제작된 1-body 세라믹 임플란트와 2-body 세라믹 임플란트의 소결밀도, 경도, 미세구조, 상 조성 및 결합 구조를 확인하여 치과용 지르코니아 임플란트 제조를 위한 최적의 가공 조건을 분석하였다. 각각의 종류에 따라 소결 물성을 분석한 결과, 2-body 세라믹 임플란트의 직경 7.5 mm와 1-body 세라믹 임플란트는 높은 소결밀도 및 경도를 가지고 있어 우수한 기계적 물성을 나타내었다. 하지만 1-body 세라믹 임플란트는 99.5 %의 높은 소결밀도 및 경도를 가져 기계적 물성은 우수하나 입자크기, 상 조성의 표면균열 등으로 보아 임플란트 물성 최적화를 위해서 제작공정의 엄밀한 제어가 요구되었다. 본 연구에서는 1-body 세라믹 임플란트와 2-body 세라믹 임플란트의 소결밀도, 경도, 미세구조, 상 조성 및 결합 구조를 확인하였으며, 시편의 크기 및 제작 조건에 의존하였다. 결론적으로 사출성형 시 분말의 물성, 성형방법, burn-out 및 HIP 후 가공 등을 최적화로 제어해야만 임플란트 요구 특성을 충족할 것으로 사료되었다.

참고문헌

1. I. Denry, and J. R. Kelly, *Dent. Mater.*, 24 (2008), pp. 299-307
2. R. B. Osman, and M. V. Swain, *Materials (Basel)*., 8 (2015), pp. 932-958
3. Z. Özkurt, and E. Kazazoğlu, *J. Oral. Implantol.*, 37 (2011), pp. 367-376
4. R. B. Osman, M. V. Swain, M. Atieh, S. Ma, and W. Duncanl, *Clin. Oral. Implant. Res.*., 25 (2014), pp. 1366-1377
5. M. Hisbergues, S. Vendeville, and P. Vendeville, *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.*., 88 (2009), pp. 519-529
6. M. Dehestani, L. Ilver, and E. Adolfsson, *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.*., 100B (2012), pp. 832-840
7. F. H. Schünemann, M. E. Galárraga-Vinueza, R. Magini, M. Fredel, F. Silva, J. C. M. Souza, Y. Zhang, and B. Henriques, *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*., 98 (2019), pp. 1294-1305
8. D. W. Suh, Y. K. Kim, and Y. J. Yi, *J. Korean. Acad. prosthodont.*., 57 (2019), pp. 88-94
9. G. Soon, B. Pingguan-Murphy, K. W. Lai, and S. A. Akbar, *Ceram. Int.*., 42 (2016), pp. 12543-12555
10. M. Guazzato, M. Albakry, L. Quach, and M. V. Swain, *Biomater.*., 25 (2004), pp. 2153-2213
11. D. Arcos, and M. Vallet-Regi, *J. Mater. Chem. B.*, 8 (2020), pp. 1781-1800
12. Z. Chen, J. Zhai, D. Wang, and C. Chen, *Ceram. Inter.*., 44 (2018), pp. 10204-10209
13. M. Jarcho, *Clin. Orthop. Relat. Res.*., 157 (1981), pp. 259-337
14. P. Ducheyne, and Q. Qiu, *Biomater.*., 20 (1999), pp. 2287-2303
15. L. Yubao, Z. Xingdong, and K. d. Groot, *Biomater.*., 18 (1997), pp. 737-741
16. R. Morsy, R. Abuelkhair, and T. Elnimr, *Silicon.*., 9 (2014), pp. 489-493
17. F. Baines, G. Novajra, and C. Vitale-Brovarene, *Front. Bioeng. Biotechnol.*., 3 (2015), pp. 202-219
18. B. Dhandayuthapani, Y. Yoshida, T. Maekawa, and D. Sakthi Kumar, *Int. J.*

- Polym. Sci., 2011 (2011), pp. 1-19
19. G. Brunello, H. Elsayed, and L. Biassetto, *Materials.*, 12 (2019), pp. 2929-2976
 20. G. Kaur, V. Kumar, F. Baino, J. C. Mauro, G. Pickrell, I. Evans, and O. Bretcanu, *Mater. Sci. Eng. C.*, 104 (2019), pp. 109895-109909
 21. S. H. Ahn, D. S. SeO, and J. K. Lee, *J. Ceram. Process. Res.*, 16 (2015), pp. 548-554
 22. M. Demirel, and B. Aksakal, *J. Ceram. Process. Res.*, 19 (2018), pp. 5-10
 23. S. Sultana, M. M. Rahman, Z. Yeasmin, S. Ahmed, and F. K. Rony, *J. Ceram. Process. Res.*, 21 (2020), pp. 285-295
 24. B. Priyadarshini, M. Rama, S. Chetan, and U. Vijayalakshmi, *J. Asian Ceram. Soc.*, 7 (2019), pp. 397-406
 25. M. Canillas, P. Pena, A. H. de Aza, and M. A. Rodriguez, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio.*, 56 (2017), pp. 91-112
 26. A. Milev, G. S. K. Kannangara, and B. Ben-Nissan, *Mater. Lett.*, 57 (2003), 1960-1965
 27. N. Zhang, J. A. Molenda, S. Mankoci, X. Zhou, W. L. Murphy, and N. Sahai, *Biomater. Sci.*, 1 (2013), pp. 1101-1110
 28. C. Tatar, D. Bagci, and O. Kaygili, *J. Ceram. Process. Res.*, 17 (2016), 426-429
 29. K. Lin, W. Zhai, S. Ni, J. Chang, Y. Zeng, and W. Qian, *Ceram. Int.*, 31 (2005), pp. 323-326
 30. C. Wu, and J. Chang, *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.*, 83 (2007), pp. 153-213
 31. N. Y. Iwata, G. H. Lee, S. Tsunakawa, Y. Tokuoka, and N. Kawashima, *Coll. Surf. B. Biointerfaces.*, 33 (2004), pp. 1-6
 32. H. Ghomi, R. Emadi, and S. H. Javanmard, *Mater. Des.*, 91 (2016), pp. 193-200
 33. J. S. Kim, *J. Korean. Soc. Precis. Eng.*, 18 (2001), pp. 11-17
 34. X. Wang, M. Wang, H. Song, and B. Ding, *Mater. Lett.*, 60 (2006), pp. 2261-2265
 35. M. H. Fathi, and A. Hanifi, *Mater. Lett.*, 61 (2007), pp. 3978-3983

36. A. E. Alecu, C. C. Costea, V. A. Surdu, G. Voicu, S. I. Jinga, and C. Busuioc, *Gels.*, 8 (2022), pp. 574-590
37. P. Choudhury, and D. C. Agrawal, *Surf. Coat. Technol.*, 206 (2011), pp. 360-365
38. E. Salahinejad, M.J. Hadianfard, D.D. Macdonald, M. Mozafari, D. Vashae, and L. Tayebi, *Mater. Lett.*, 97 (2013), pp. 162-165
39. J. Ballarre, R. Seltzer, E. Mendoza, J. C. Orellano, Y. W. Mai, C. Garcia, and S. M. Cere, *Mater. Sci. Eng. C.*, 31 (2011), pp. 545-552
40. A. Barfeie, J. Wilson, and J. Rees, *Br. Dent J.*, 218 (2015), pp. E9-E18
41. S. Vercaigne, J. G. C. Wolke, I. Naert, and J. A. Jansen, *Clin. Oral. Impl. Res.*, 11 (2000), pp. 314-324
42. V. Lughi, and V. Sergio, *J. Dental. Mater.*, 26 (2010), pp. 807-820
43. P. Bowen, and C. Carry, *J. Elsevier. Sci.*, 128 (2002), pp. 248-255
44. R. Garvie, and P. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 (1972), pp. 303-305
45. S. Xiwen, X. Min, Z. Fen, J. Guixiao, H. Xihong, and A. Shengli, *J. Rare. Earths.*, 29 (2011), pp. 155-159
46. K. Kobayashi, H. Kuwajima, and T. Massaki, *Solid State Ion.*, 3-4 (1981), pp. 489-493
47. H. Y. Lu, and S. Y. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986), pp. 237-240
48. C. Sanon, J. Chevalier, T. Douillard, M. Cattani-Lorente, S. S. Scherrer, and L. Gremillard, *Den, Mater.*, 31 (2015), pp. 15-25
49. M. Dechamps, and S. Pickering, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995), pp. 2873-2880
50. J. J. Kim, and J. K. Lee, Graduate school of Chosun University., paper of masters degree., (2020), pp. 4-69
51. M. J. Buerger, and C. T. Prewitt, *Proc. Nati. Acad. Sci.*, 47 (1961), pp. 1884-1888
52. H. S. Lee, and K. S. Chung, *Printed in Republic of Korea.*, 11 (1974), pp. 62-68
53. H. S. Lee, C. E. Kim, K. S. Chung and Y. J. Chung, *Printed in Republic of Korea.*, 10 (1973), pp. 32-41

54. File:Wollastonite-cell.png - Wikimedia Commons.
55. Y. Yang, Q. Xia, and P. Zhang, *Eur. J. Mineral.*, 27 (2015), pp. 185-192
56. M. Ashizuka, Y. Aimoto, and T. Okuno, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 97 (1989), pp. 544 - 548
57. K. Hayashi, Y. Nishioka, and Y. Okamoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 98 (1990), pp. 801 - 805
58. T. Nonami, S. Tsutsumi, M. Fukuma, and T. Urabe, *J. Jpn. Soc. Biomater.*, 12 (1994), pp. 274 - 278
59. D. S. Kim, and J. K. Lee, Graduate school of Chosun University., paper of masters degree., (2018), pp. x-67
60. H. L. Kim, E. J. Lee, and B. D. Han, *Ceramist.*, 12 (2009), pp. 13-20
61. C. J. Brinker, and G. W. Scherer, Academic press, (1990)
62. J. C. Park, *Tech. Inn.*, 383 (2015), pp. 72-75
63. R H. Chen, and C. L. Lan, *J. Microelectromech. Syst*, 10 (2001), pp. 62-68
64. https://www.m-ep.co.jp/en/pdf/product/iupi_nova/molding.pdf
65. J. Y. Kim, S. Okomoto, N. Uchida, and K. Uematsu, *J. Mat. Sci.*, 25 (1990), pp. 4634-4638
66. D. Bellucci, A. Sola, R. Salvatori, A. Anesi, L. Chiarini, and V. Cannillo, *Mater. Sci. Eng., C* 43 (2014), pp. 573-586
67. S. Kligman, Z. Ren, C. H. Chung, M. A. Perillo, Y. C. Chang, H. Koo, Z. Zheng, and C. Li, *J. Clin. Med.* 10 (2021), pp. 1641-1677