

상온 분사법에 의한 수산화아파타이트 코팅 지르코니아의 제조 및 미세구조에 미치는 열처리 효과

이종국 · 음상철 · 김재홍 · 장우양[†]
조선대학교 첨단소재공학과

Fabrication of Hydroxyapatite-coated Zirconia by Room Temperature Spray Process and Microstructural Change by Heat-treatment

Jong Kook Lee, Sangcheol Eum, Jaehong Kim, Woo Yang Jang[†]
Department of Advanced Materials Engineering

Abstract Hydroxyapatite coatings were fabricated by a room temperature spray method on zirconia substrates and the influence of heat-treatment on their microstructure was also investigated. Phase composition of coated hydroxyapatite films was similar to the starting powder, but the grain size of hydroxyapatite particles was reduced to the size of nano-scale about 100 nm. Grain size, particle compactness, and adhesiveness to zirconia of hydroxyapatite coatings were increased with heat-treatment temperature, but some of cracks by heat-treatment above 1100°C were initiated between hydroxyapatite coatings and zirconia substrate. Heat-treated hydroxyapatite layers show the dissolution in SBF solution for 5 days. Hydroxyapatite-coated specimen heat-treated at 1100°C for 1 h has a good biocompatibility, which specimen induced the nanocrystalline hydroxyapatite precipitates on the coating surface by the immersion in SBF solution for 5 days.

(Received December 26, 2014; Revised December 31, 2014; Accepted January 6, 2015)

Key words : Hydroxyapatite coating, Room temperature spray, Zirconia, Heat-treatment

1. 서 론

지르코니아 세라믹스는 파절 강도가 높고, 응력유기 상변태에 의하여 세라믹스 중에서 가장 높은 파괴인성을 나타내는 재료이다[1, 2]. 또한 체액에 의한 부식이 없고 뼈와 우수한 결합을 이루며, 조직에 염증이나 알러지를 일으키는 않는 우수한 생체적합성을 나타낸다. 지르코니아를 고온에서 치밀하게 소결체를 제조하면 높은 굴절율과 광투과성을 갖기 때문에 치아와 유사한 심미성도 갖추고 있다. 이에 따라 치과용 임플란트로서 세라믹을 기반으로 한 크라운이나 티타늄 소재를 바탕으로 한 임플란트 소재를 급격히 대체하고 있다[3, 4].

그러나 지르코니아 세라믹스의 경우 인산칼슘계 세라믹스에 비하여 생체 활성이 낮아 인간 뼈와 화학적인 결합을 완전히 이루지 못하고 단순히 기계적인

결합을 나타내며, 저온에서 응력유기 상변태에 의하여 강도 및 인성이 낮아지는 단점이 있다[5, 6]. 지르코니아 세라믹스의 생체 활성을 높이고, 저온열화를 방지하는 방법으로서 지르코니아 표면을 인산칼슘계 세라믹스로 코팅하는 방법이 다양하게 시도되어 왔다[7, 8]. 삼인삼칼슘(Tricalcium phosphate)과 수산화아파타이트(Hydroxyapatite)로 대표되는 인산칼슘계 생체 세라믹스는 생체 활성이 높아 뼈와의 화학적 결합이 우수하기 때문에 티타늄 및 지르코니아 표면에 플라즈마 코팅이 진행되어 임플란트에 적용되어 왔다. 이렇게 고온에서 표면 코팅된 인산칼슘계 세라믹스는 새로운 뼈 생성을 유도하거나 뼈 부착을 촉진시키는 장점이 있는 반면에 열적 손상에 의해 조직이 불균질하여 기관과의 부착성이 낮고, 열분해에 의하여 조성이 화학적으로 불균질하며, 밀도가 낮고 기공율이 높은 단점을 가지고 있다[9, 10].

[†]Corresponding author. E-mail : wyjang@chosun.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

인산칼슘계 세라믹스를 플라즈마 분사에 의하여 코팅한 티타늄계 및 지르코니아계 임플란트의 경우, 코팅층의 생체활성에 의해 초기 부착력 및 뼈 형성속도는 매우 빠른 것으로 알려져 있다[11]. 그러나 장시간 생체 내에 유지되는 경우 인산칼슘계 코팅층에서의 용해가 서서히 진행되면서 코팅 표면의 입자가 분리되거나 코팅층이 기관으로부터 박리되는 현상이 관찰되었으며, 분리된 입자가 관절 사이로 들어가 새로운 마모를 유발하는 부작용이 보고되기도 하였다[12, 13]. 이에 따라 코팅 시 열분해를 억제하여 조성이 균질하면서도 밀도가 높고, 기관과의 부착력이 우수한 코팅방법이 요구되고 있다.

상온에서 분말용기와 코팅 용기 간의 압력 차를 유발시킨 다음, 이 압력 차를 이용, 분말을 기관에 고속으로 분사시켜 박막을 제조하는 상온분사코팅법은 상온에서 공정을 수행하기 때문에 인산칼슘계 세라믹스의 열분해를 억제할 수 있을 뿐만 아니라 기관과 코팅층 간의 열적 손상이 적은 새로운 코팅 방법이다[14]. 이 방법은 고속으로 유동한 분말이 기관에 충돌하면서 충격에너지에 의하여 기관에 부착되는데, 대면적의 코팅층이 얻어질 뿐만 아니라 치밀하면서도 표면조도가 매우 높아 세포의 부착성이 크게 향상되는 것으로 알려져 있다[15]. 그러나 상온에서의 충격력에 의한 코팅층의 형성은 기관과의 결합력이 화학적인 결합 보다는 물리적인 결합이 주로 형성되므로 코팅된 임플란트 소재의 장시간 생체 안정성 확보를 위해서는 화학적인 결합을 유도하여 기관과의 결합력을 좀더 향상시킬 필요가 있다.

본 연구에서는 현재 치과용 소재로 각광 받는 지르코니아 기관 위에 상온분사법으로 인산칼슘계 세라믹스 코팅층을 우선적으로 형성시키고, 열처리 공정을 통하여 화학적인 결합 유도를 통한 기관과의 부착력을 향상시키고자 하였다. 또한 이 과정에서 열처리 공정이 코팅층 및 계면에서의 미세구조 변화에 미치는 영향도 고찰하였다.

2. 실험방법

상온 분사코팅에 사용된 지르코니아 기관은 상용 지르코니아 분말(Tosoh Co., Japan)인 TZ-3YE를 일축 가압 성형한 후 1350°C에서 1시간 소결하여

제작하였다. 또한 코팅에 사용된 하이드록시아파타이트 분말은 상용 분말(Samjo Co, Korea)을 출발 원료로 사용하였으며, 이 분말을 1100°C로 2시간 열처리하여 입자크기를 성장시킨 후 상온 분사코팅 용기에 넣어 사용하였다. 1100°C로 2시간 열처리된 수산화아파타이트 분말은 균질한 구형의 형상을 가지고 있으며, 입자들은 약 1.0~2.0 μm 크기로 구성되어 있었다. 상온분사 코팅은 우선 용기 내에 질소 가스를 분당 5리터의 유량속도로 주입한 후, 600 rpm으로 진동시켜 분말을 부양하였으며, 부양된 수산화아파타이트 입자를 분말 용기와 코팅용기 간의 압력차에 의하여 가속시켰다. 상온분사는 코팅 용기 내 압력을 8-9 torr로 감압한 후 용기 내 분말을 노즐로 분사하여 실시하였는데, 이 때 사용된 노즐의 크기는 0.5 × 10 mm였으며, 기관과 노즐과의 간격은 10 mm로 유지하였다. 기관 위 노즐의 스캔 속도는 1.0 mm/s로 제어하였으며, 코팅 횟수에 의하여 코팅층의 두께를 조절하였다.

코팅이 완료된 후 코팅층의 미세조직 변화와 기관과의 부착력 향상을 위하여 공기 중에서 열처리를 행하였는데, 열처리 온도와 시간은 각각 800~1100°C 및 1-4시간 구간에서 차례로 행하였다. 코팅 및 열처리에 따른 코팅층의 상변화를 알아 보고자 코팅 및 열처리에 따른 조성의 변화를 XRD 및 EDS로 분석하였고, 미세구조적 변화는 SEM으로 고찰하였다. 열처리에 따른 코팅층의 *in-vitro* 특성은 SBF(Simulated body fluid) 용액에 침적시켜 고찰



Fig. 1. Experimental procedure of specimen preparation and analysis.

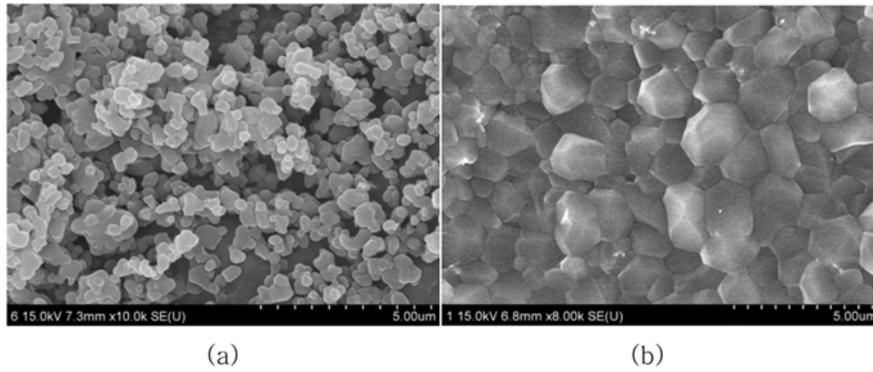


Fig. 2. Microstructure of (a) heat-treated HA powder and (b) dense zirconia substrate.

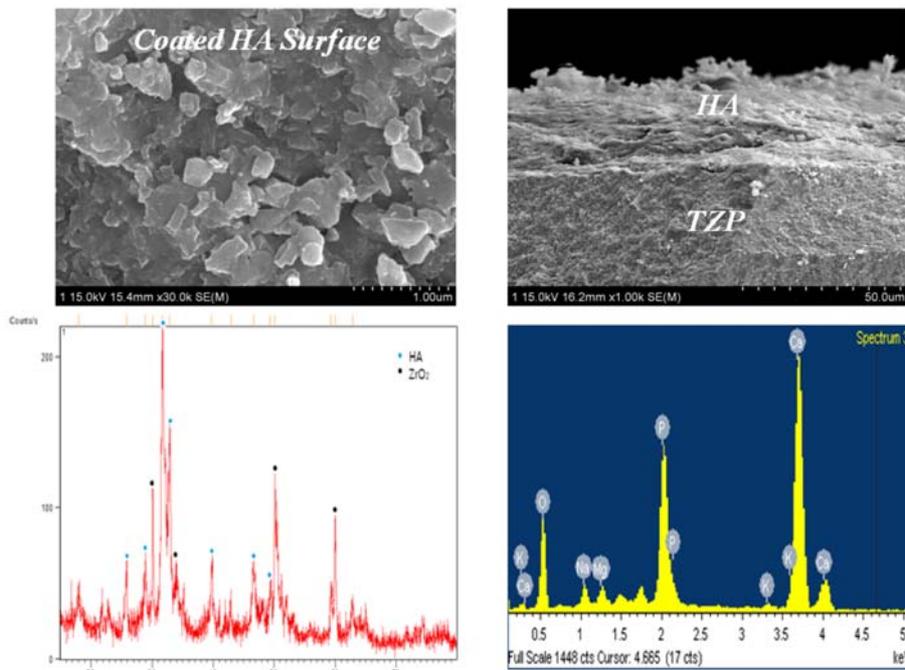


Fig. 3. Microstructure (surface and cross section) and phase of as-received coatings.

하였는데, 열처리 조건 및 침적시간에 따른 코팅층의 미세구조적 변화와 조성의 변화를 XRD, SEM, EDS로 각각 분석하였다. Fig. 1에 전체적인 실험과정을 도표로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

상온 분사코팅에 원료 및 기판으로 사용된 수산화아파타이트 분말 및 지르코니아 소결체의 미세구조를

Fig. 2에 나타내었다. 1100°C로 2시간 열처리된 수산화아파타이트 분말은 균질한 구형의 형상을 가지고 있으며, 입자들은 약 1.0~2.0 μm 크기로 구성되어 있었다. 분말의 열처리에 의하여 상변화를 보이지 않았으며, 삼인산칼슘 등 다른 상들은 관찰되지 않았다. 소결에 의하여 제작된 지르코니아 기판은 밀도가 완전 소결체에 근접한 99% 이상을 나타냈으며, 표면에서의 입자크기는 약 0.5~1.0 μm 크기를 나타내었다.

Fig. 3에는 상온 분사코팅으로 지르코니아 기판 위

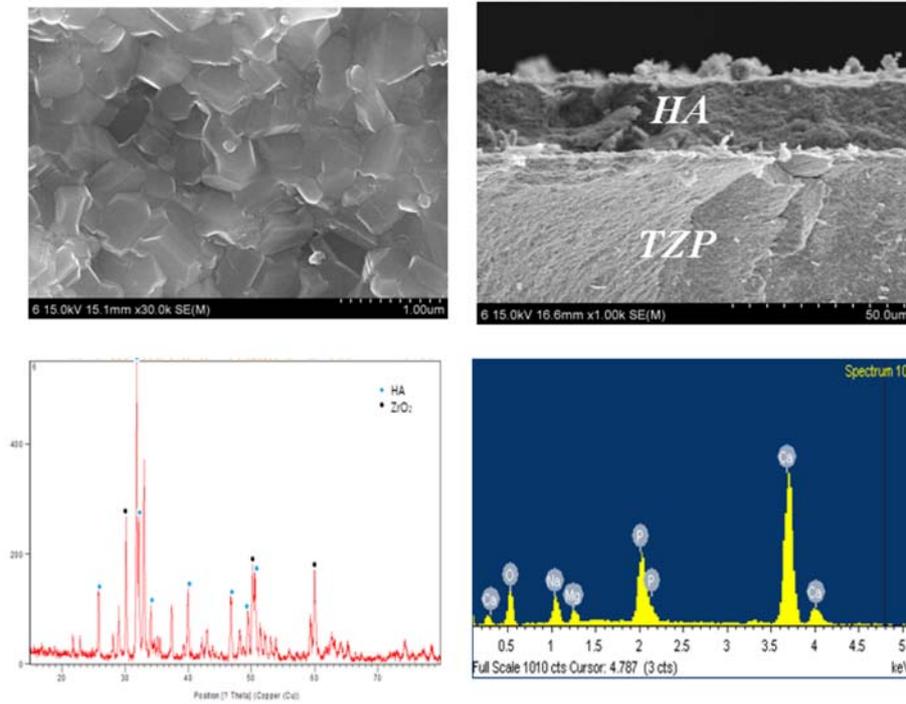


Fig. 4. Microstructure and phase of coatings after heat-treatment at 800°C for 1 hr.

에 형성시킨 수산화아파타이트 코팅층의 미세구조, 조성 및 상을 각각 나타내었다. 상온 분사코팅에 의해 제조된 수산화아파타이트 코팅 층은 회색을 나타내었으며, 코팅층 두께는 10~20 µm을 나타내었다. 코팅층 단면을 전자현미경으로 관찰한 결과, 수산화아파타이트 코팅층은 비교적 균질하면서도 치밀한 조직을 보였으며, 코팅층의 표면은 100-150 nm 크기의 입자들로 구성되어 있었다. 출발 원료 내 수산화아파타이트 입자크기가 1.0~2.0 µm 크기인 점을 감안하면 약 1/10 크기로 감소하였는데, 이는 코팅 시 입자들의 기관에 충돌하면서 작은 입자크기로 파쇄되면서 부착되기 때문인 것으로 알려져 있다[14]. 코팅 전 분말과 코팅 후 박막층의 XRD 및 EDS 분석 결과를 살펴보면 코팅 시 커다란 기계적 충격에도 불구하고, 코팅 과정 중 수산화아파타이트 입자의 상 및 조성 변화는 관찰되지 않았다. 이는 상온 분사코팅 중 수산화아파타이트 분말이 나노크기 입자로 파쇄되지만 분말의 열적 손상이나 조성변화가 없음을 의미하며, 나노크기로 분쇄되면서 코팅이 이루어지기 때문에 코팅공정에 의하여 오히려 수산화아파타이트

의 우수한 생체적 특성이 강화됨을 의미한다. 일반적으로 나노입자를 갖는 코팅층은 큰 입자크기의 코팅층보다 비표면적이 커 세포의 부착력이나 분화가 우수한 것으로 알려져 있다[15].

시편을 800°C 이상에서 열처리할 경우 회색을 띠던 코팅층은 원래 분말 색상인 노란 색으로 변화하였다. 코팅 층의 색상은 사용하는 가스에 따라 달라지는데, 이는 코팅 시 가스의 방전(discharging)과 연관이 있으며, 방전이 클수록 결합농도가 증가하여 색상이 검게 되는 것으로 알려져 있다[16]. 따라서 본 실험의 경우 상온 코팅 시에는 결합이 생성되어 코팅층이 회색을 나타내다가 열처리에 의해서 다시 원래 색상으로 돌아오기 때문인 보인다. Fig. 4에 800°C에서 1시간 열처리한 코팅 시편의 표면 및 단면, 그리고 XRD 및 EDS로 표면을 상분석한 결과를 나타내었다. 사진에서 보듯이 입자크기가 열처리에 의하여 증가하였고, 입자 간에도 결합이 생성되어 치밀화가 이루어져 있음을 알 수 있었다. 열처리 온도가 800°C에서 1100°C로 증가할수록 코팅층 내 HA의 입자크기와 입자 간 치밀도는 점차 증가하였다.

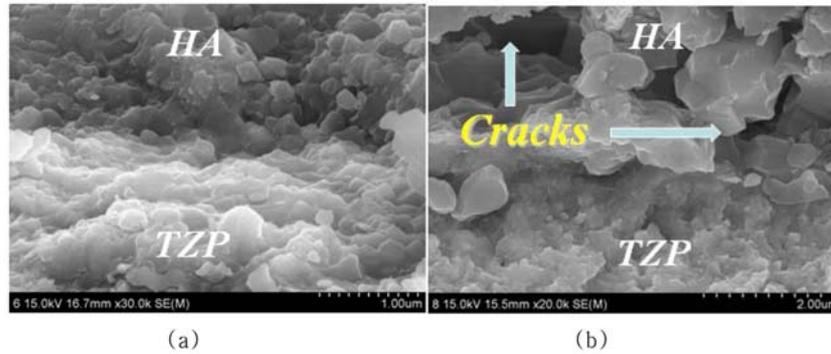


Fig. 5. Microstructure of interlayer between HA coatings and zirconia substrate after heat-treatment at (a) 800°C and (b) 1100°C for 1 hr.

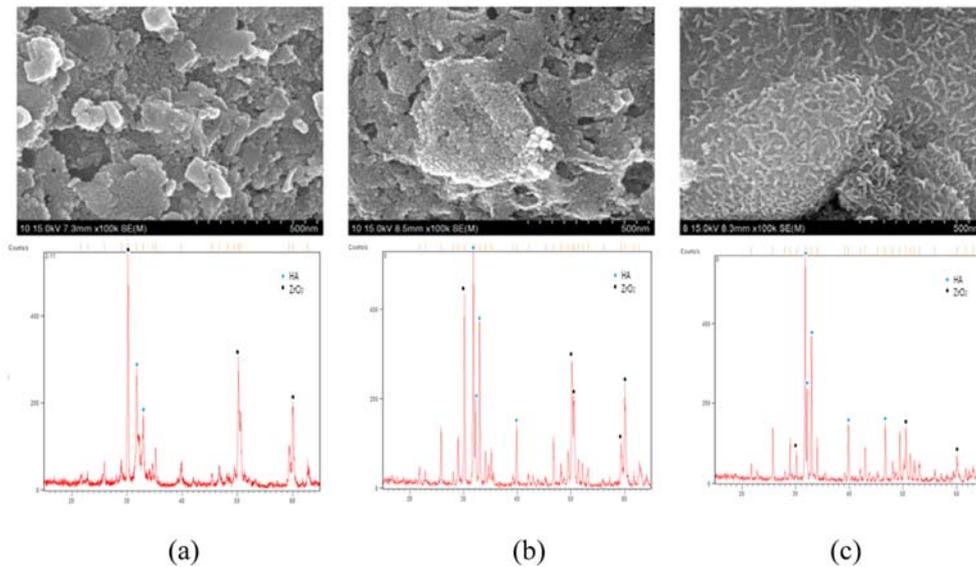


Fig. 6. Microstructure and phase change of HA coatings after immersion into SBF solution at 37.5°C for 5 days: (a) as-received, (b) and (c) heat-treated at 900°C, and 1100°C for 1 hr, respectively.

수산화아파타이트 코팅 층과 지르코니아 기판은 800, 900°C로 열처리한 경우, 부착이 잘 유지되는 것으로 확인되었으나 열처리 온도를 더 높일 경우 부착력이 떨어지고 균열이 발생하는 것으로 관찰되었다. Fig. 5에 800°C 및 1100°C로 열처리한 코팅층의 경계면을 나타내었는데, 800°C 열처리 시편의 경우 경계면이 비교적 치밀한 구조로 잘 부착되어 있는 반면에, 1100°C로 열처리한 시편의 경우 경계면 입자들 사이에서 비교적 크고 많은 균열이 발생하였다. 이러한 균열은 기판과 코팅층 간의 열팽창 계수 차이에 의한 열응력과 코팅층의 치밀화에 의한 기계

적 응력으로 인하여 발생한 것으로 보인다. 수산화아파타이트와 지르코니아 복합체에서도 계면에 유사한 형태의 미세균열이 관찰되었는데[17], 보고된 문헌에 의하면 수산화아파타이트 개별 입자의 이방성 열팽창 계수와 두 상간의 열팽창 계수 차이(수산화아파타이트; $16.9 \times 10^{-6}/\text{C}$, 지르코니아 기판; $10.0 \times 10^{-6}/\text{C}$)에 의하여 수산화아파타이트 층 내에 미세균열이 발생하는 것으로 고찰되었다.

지르코니아 기판의 경우 1350°C 소성공정에 의해 이미 치밀화를 거친 상태이기 때문에 1100°C의 후 열처리 공정에 의해서는 거의 치밀화가 일어나지 않

지만, 하이드록시아파타이트 상온분사 코팅층의 경우, 후 열처리 공정에 의해 치밀화가 일어나며, 치밀화 정도는 열처리 온도가 증가할수록 급격히 증가하게 된다. 이에 따라 코팅층의 수축이 급격히 진행되고, 이때 발생한 응력의 크기가 기관과의 부착력 또는 코팅층의 강도를 초과하게 되어 코팅층 내에 균열이 생성된 것으로 보인다.

Fig. 6에 상온 분사코팅 시편 및 열처리 시편을 가지고 *in vitro* 실험한 결과를 나타내었다. *in vitro* 실험은 유사생체용액(SBF solution)에 시편들을 침적시키고 37.5°C에서 5일간 지난 후 건조시켜 미세구조 및 상변화를 분석하는 것으로 수행하였는데, 실험 결과 열처리 조건에 관계없이 모든 시편에서 심한 용해가 일어났다. 일반적으로 수산화아파타이트는 용해도가 낮기 때문에 용해 속도가 느리지만 소결체 내에 조성의 불균질이 있으면 국부적인 용해가 쉽게 진행되는 것으로 알려져 있다[18].

본 실험에서 사용된 상온 분사 코팅 시편 및 열처리 시편의 경우 경우 XRD 분석 데이터를 보면 수산화아파타이트 외에 삼인산 칼슘 등 인산칼슘계 화합물이 일정 부분 함유된 것으로 보인다. 수산화아파타이트 외 인산칼슘계 화합물은 용해도가 수산화아파타이트에 비하여 크며, pH나 용매에 민감하게 반응한다[19]. 따라서 *in vitro* 실험 시 수산화아파타이트 외에도 미량의 인산칼슘계 화합물이 부분적으로 용해되었을 것으로 보이며, 이는 XRD 피크의 변화에서도 확인된다. *in vitro* 실험에서 나타난 또 다른 특징으로는 시편 표면에 석출하는 수산화아파타이트 미립자이다. 본 실험의 경우 1100°C에서 1시간 열처리한 시편에서만 수산화아파타이트 결정질 입자가 표면에서 석출하였는데, 약 25 nm의 입자들이 100-150 nm 길이의 막대상으로 연결된 형상을 나타내었다. *in vitro* 실험 결과 석출되는 수산화아파타이트 입자의 형상은 실험 조건에 따라 다양한 형태로 나타나는데, 코팅층의 용해도가 클수록 석출된 입자의 양은 증가하게 된다[20]. 본 실험에서 사용된 1100°C 열처리 시편의 경우 다른 열처리 조건의 시편에 비하여 열처리 온도가 높는데, XRD 분석에서 보듯이 이로 인하여 수산화아파타이트의 열분해 및 이로 인한 미량의 인산칼슘계 화합물이 형성되었을 것으로 판단된다. 그리고 이러한 화합물이 *in vitro* 실험에

서 용해되어 나노크기의 수산화아파타이트 미립자 형성에 기여한 것으로 판단된다.

5. 결 론

본 실험에서는 상온 분사코팅에 의하여 지르코니아 기관 위에 수산화아파타이트 코팅층을 형성시킨 다음, 여러 온도에서 열처리를 행하여 열처리에 따른 미세구조 및 상변화, *in vitro* 물성 변화를 고찰하였다. 그 결과 상온 분사코팅에 의해 나노크기 입자가 치밀하게 부착된 수산화아파타이트 코팅 지르코니아 기관의 제작이 가능하였으며, 열적 손상이 없이 분말 조성과 동일한 코팅층을 형성할 수 있었다. 코팅층의 입자크기와 치밀도, 기관과의 부착력은 열처리 온도가 증가함에 따라 점차 증가하였다. 그러나 1100°C로 열처리한 시편의 경우 열기계적 응력이 크게 발생함에 따라 기관과 코팅층의 경계면에 다량의 균열이 발생하여 기관과 코팅층의 부착력이 크게 감소하였다. SBF용액에서 실시한 *in vitro* 실험 결과, 대부분의 시편에서는 조성의 불균질성에 기인한 미량의 용해가 관찰되었고, 나노크기 수산화아파타이트 미립자의 표면 석출은 1100°C로 열처리한 시편에서만 관찰되었다.

감사의 글

이 논문은 2012학년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe : *Nature*, **258** (1975) 703.
2. J. R. Kelly and I. Denry : *Dental Materials*, **24** (2008) 289.
3. P. F. Manicone, P. R. Iommetti and L. Raffaelli : *J. Dentistry*, **35** (2007) 819.
4. M. Guazzato, M. Albakry, S. P. Ringer and M. V. Swain : *Dental Materials*, **20** (2004) 449.
5. S. Zinelis, A. Thomas, K. Syres, N. Silikas and G. Eliades: *Dental Materials*, **26** (2010) 295.
6. X. Guo : *Chemical Materials*, **16** (2004) 3988.
7. H. Li, K. A. Khor, R. Kumar and P. Cheang : *Surface and Coatings Technology*, **182** (2004) 227.

8. R. A. Surmenev, M. A. Surmeneva and A. A. Ivanova : *Acta Biomaterialia*, **10** (2014) 557.
9. M. J. Filiaggi, N. A. Coombs and R. M. Pilliar : *J. Biomedical Materials Research*, **25** (1991) 1211.
10. P. Frayssinet, F. Tourenne, N. Rouquet, P. Conte, C. Delga and G. Bonel : *J. Materials Science: Materials in Medicine*, **5** (1994) 11.
11. D. Buser, R. K. Schenk, S. Steinemann, J. P. Fiorellini, C. H. Fox and H. Stich : *J. Biomedical Materials Research*, **25** (1991) 889.
12. K. De Groot, R. Geesink, C. P. A. T. Klein and P. Serekian : *J. Biomedical Materials Research*, **21** (1987) 1375.
13. L. Sun, C. C. Berndt, K. A. Gross and A. Kucuk : *J. Biomedical Materials Research (Appl. Biomater.)*, **58** (2001) 570.
14. B. D. Hahn, D. S. Park, J. J. Choi, J. Ryu, W. H. Yoon, K. H. Kim, C. Park and H. E. Kim : *J. American Ceramic Society*, **92** (2009) 683.
15. B. D. Hahn, D. S. Park, J. J. Choi, J. Ryu, W. H. Yoon, J. H. Choi, J. W. Kim, Y. L. Cho, C. Park, H. E. Kim and S. G. Kim : *Applied Surface Science*, **257** (2011) 7792.
16. J. Akedo : *J. Thermal Spray Technology*, **17** (2008) 181.
17. H. Guoa, K. A. Khorb, Y. C. Boeya and X. Miaoa : *Biomaterials*, **24** (2003) 667.
18. D. S. Seo, K. H. Hwang and J. K. Lee : *Key Engineering Materials*, **488-489** (2011) 428.
19. A. Dey and A. K. Mukhopadhyay : *International J. Applied Ceramic Technology*, **11** (2014) 65.
20. E. R. U. Edreira, J. G. C. Wolke, A. A. Aldosari, S. S. Aljohany, S. Anil, J. A. Jansen and J. J. J. P. van den Beucken : *J. Biomedical Materials Research* **103A** (2015) 300.