

습식법으로 제조한 수산화아파타이트 분말의 소결과 그 미세구조에 미치는 Ca/P 몰비의 영향

신용규 · 정형진 · 김병호*

한국과학기술원 무기재료연구실

*고려대학교 재료공학과

(1988년 11월 24일 접수)

Effect of Ca/P Mole Ratio on the Sintering of Hydroxyapatite Powders Synthesized by the Wet Method and its Microstructure

Yong-Gyu Shin, Hyoung-Jin Jung and Byong-Ho Kim*

Inorganic Mater. Lab., KAIST

*Dept. of Mater. Sci., Korea University

(Received November 24, 1988)

요 약

질산칼슘[Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O]과 인산수소암모늄 [(NH₄)₂ HPO₄]을 수용액으로 반응시켜 제조한 수산화아파타이트 분말의 소결과 그 미세구조에 미치는 Ca/P 몰비의 영향을 조사·검토하였다.

초기수용액의 조성이 Ca/P 몰비 1.69일때 상대밀도 95% 이상으로 가장 우수한 소결성을 나타내었으며 Ca/P 몰비가 증가할수록(Ca/P 몰비 > 1.67) 소결성은 감소하였다. 가장 우수한 격임강도를 나타내는 수산화아파타이트 치밀소결체도 초기수용액의 조성이 Ca/P 몰비 1.69로 제조한 분말이었고 소결조건은 1100°C, 1시간이었으며 그 값은 1220 kg/cm²이었으며 이때의 평균입자크기는 0.277 μm 였다.

대부분의 소결체는 100% 수산화아파타이트 소결체였으나 Ca/P 몰비 1.64에서 합성된 것은 1200°C, 1300°C에서는 α-위트로카이트로 분해되었다.

ABSTRACT

Hydroxyapatite powders were synthesized by the reaction of Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O and (NH₄)₂HPO₄ in aqueous solution. The effect of the Ca/P mole ratio in the starting solution on the sintering of the powders and its microstructure was studied.

When the Ca/P mole ratio in the starting solution was 1.69, the relative density of the sintered bodies was more than 95%. The sinterability was decreased as the Ca/P mole ratio in the starting solution was increased (Ca/P mole ratio > 1.67).

Hydroxyapatite sintered bodies obtained from the Ca/P mole ratio = 1.69 had very excellent bending strength. The best bending strength was obtained at 1100°C and its value was 1220 kg/cm². The average grain

size was 0.277 μm . Most of sintered bodies were almost shown 100% hydroxyapatite phase. However, in case of the Ca/P mole ratio = 1.64 hydroxyapatite was decomposed to α -whitlockite above 1200°C.

1. 서 론

수산화아파타이트[Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂]는 위트록사이트 [whitlockite, Ca₉(PO₄)₂]등과 같이 bioactive 한 재료로서 ① 무독성, ② 신생골유도성, ③ 골조직과의 결합성, ④ 상피부착성 등의 우수한 생체친화성을 나타낸다고 알려져 있다.

수산화아파타이트나 위트록사이트는 그 생체친화성을 이용하여 인공치근이나 골결손부 보충제로서 이용되고 있으며 더구나 인공골, 인공혈관, 인공기관 등으로의 응용에 관심을 두고 연구가 행해지고 있다.¹⁾ 이들의 응용형태도 분말, 파립, 다공체, 치밀소결체, 유리, 복합재료 등이 연구되고 있다.^{2,3,4)}

수산화아파타이트의 치밀소결체는 인공골이나 인공치근등의 생체경조직 대체재료로 연구되고 있다. E.A. Monroe⁵⁾는 시판용 시약으로 경도가 생체아파타이트와 비슷한 수산화아파타이트 치밀소결체를 성형-소결법으로 제조하였으며 W.R.Rao⁶⁾는 수산화아파타이트 분말의 성형체를 1200°C에서 소결하여 약 95%의 상대밀도를 갖는 수산화아파타이트 치밀소결체를 제조하였고 H.M. Rootare 등⁷⁾은 시판용 수산화아파타이트 분말을 사용하여 성형 및 소결에 대해 연구하여 압축강도가 400 MN/m²으로, 에나멜과 비교할만한 기계적 성질을 갖는 수산화아파타이트 치밀소결체를 얻었다.

M. Jarcho 등⁸⁾은 습식법으로 새로운 공정을 개발하여 고강도 수산화아파타이트 치밀소결체를 제조하였으나 이 공정으로는 시편의 크기가 제한된다. H.W. Deniessen 등⁹⁾은 열간가압법으로 수산화아파타이트 치밀소결체를 제조하여 그 생체친화성 등을 비교·조사하였으며, 그 소결체의 기계적 성질은 종래의 것과 큰 차이는 없었다.

습식법으로 제조한 수산화아파타이트 치밀소결체는 반응조건 즉 초기수용액의 pH 및 초기수용액의 조성(Ca/P 몰비) 등에 의해 분말특성이 변화되어 그 소결성과 기계적성질이 달라지게 되며, 이들 조건을 규명하여 최적의 기계적 성질을 갖는 수산화아파타이트 치밀소결체를 제조하려는 연구가 계속되고 있다.

본 연구에서는 습식법으로 초기수용액의 조성(Ca/P 몰비)을 변화시켜가면서 제조한 수산화아파타이트 분말을

정수가압으로 성형하여 그 소결 및 미세구조에 미치는 Ca/P 몰비의 영향을 조사·검토하여 적임강도가 가장 큰 소결체를 얻기 위한 제조 조건을 규명하였다.

2. 실험방법

2-1. 성형 및 소결

성형에 사용된 수산화아파타이트 분말은 습식법으로 초기용액의 Ca/P 몰비를 1.64-1.79로 변경시켜 가면서 제조하였고, 그 분말의 특성은 저자에 의해 이미 보고되었다.¹⁰⁾

내경 10 mm, 두께 1 mm, 높이 50 mm의 고무몰드에 수산화아파타이트 분말을 다져넣은 후 고무장갑속에 넣고 아스피레이터로 탈가스를 하였다. 이것을 cold isostatic press (Autoclave사, USA)를 이용하여 20,000psi로 정수가압으로 성형을 하였다. 탈형된 성형체의 크기는 지름 7.5-8.5 mm, 길이 37-40 mm였다.

이들 성형체를 실리코니트 전기로(Lindberg Hevi-Duty 사, Model No.51333, USA)에서 승온속도 2.6°C/min로 1000-1300°C까지 각각 1시간씩 소결한 후, 2.6°C/min로 500°C까지 냉각시킨 후 그 이하 온도에서는 노냉속도로 냉각시켰다.

2-2. 소결체의 특성

2-2-1. 소결성

초기용액의 Ca/P 몰비 및 소결온도에 따른 소결성은 소결전후의 길이 변화인 선수축률과 아르키메데스 원리를 이용한 흡수법으로 부피밀도(수산화아파타이트의 이론밀도=3.156 g/cm³), 흡수율 및 겔보기기공율로 평가하였다.

2-2-2. 소결체의 강도

강도는 3점적임시험의 적임강도(Modulus of rupture)로 평가하였으며, 소결후 표면처리없이 원주상태(지름 약 5 mm, 길이 30-40 mm)로 지점거리 20 mm 하중속도 1 mm/min의 조건으로 만능시험기(Instron사, Model No. 1127, USA)에서 측정하였다.

2-2-3. 상분석 및 미세구조

1000-1300°C에서 소결한 소결체의 상분석은 X-선 회절분석기(Rigaku사, B/MAX-3 A, Japan)를 사용하여

CuK α 로 30 kV, 15 mA, 주사속도 4°/min 조건으로 분석하였다.

소결체의 미세구조는 파단면을 0.15 M 젖산으로 부식시킨 후 금코팅을 하여 주사전자현미경(Akashi사, ISI DS-130, Japan)으로 관찰하였다. 미세구조의 평균입자크기 및 최대입자크기는 image analysis system (Baush & Lomb사, Omnicon 3600, USA)으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 소결성

수산화아파타이트 분말성형체를 소결한 후 그 선수축율을 Fig.1에 나타내었다. 동일소결온도에서 Ca/P 몰비 1.69의 선수축율이 약 25% 전후로 가장 소결수축이 심하였고 Ca/P 몰비 1.75, 1.79로 증가할수록 감소하였다. Ca/P 몰비 1.64는 1000°C에서 1100°C로 소결온도가 증가하면 그 수축율이 급격히 증가하는 것은 1000°C에서 아직

소결이 진행되고 있음을 알 수 있다. 그러나 그 외의 조성에서는 그 증가폭이 매우 작았으며 Ca/P 몰비 1.69 경우는 거의 없었다. 이것은 이미 1000°C에서 소결진행이 거의 완료되었거나 바로 직전의 단계임을 의미하는 것이라 생각된다.

Fig.2와 Fig.3은 각각 소결체의 흡수율과 겉보기기공율을 나타낸 것이다. 흡수율과 겉보기기공율은 소결온도에 따라 거의 비슷한 경향을 나타내었다. 1000°C, 1100°C의 소결온도에서는 Ca/P 몰비 1.69가 0.4% 이하의 흡수율과 2% 이하의 겉보기기공율로 가장 우수한 소결성을 유지하였다. 1200°C, 1300°C로 소결온도가 증가하면 Ca/P 몰비 1.79 외에는 모두가 흡수율 0.2% 이하, 겉보기기공율 1% 이하를 유지하였다. Ca/P 몰비 1.64에서는 소결온도가 증가하면 흡수율과 겉보기기공율이 급격히 감소하여 1200°C에서 거의 변화가 없어지는 것으로 보아 이 온도 전후에서 완전한 소결이 이루어지고 있음을 알 수 있다. Ca/P 몰비 1.64의 경우 1200°C에서 소결이 완전함에도 불구하고 그 선수축율이 다른 조성보다 낮은 것은 이

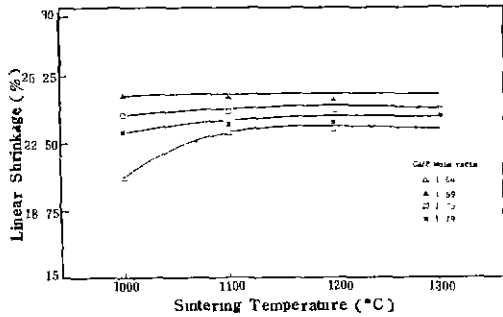


Fig.1. Linear shrinkage of the sintered bodies at the various sintering temperature.

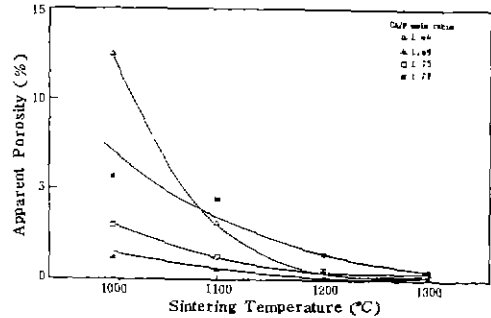


Fig.3. Apparent porosity of the sintered bodies at the various sintering temperature.

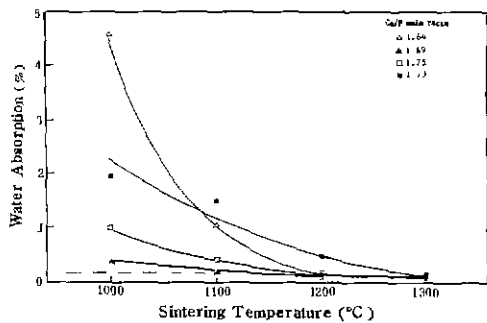


Fig.2. Water absorption of the sintered bodies at the various sintering temperature.

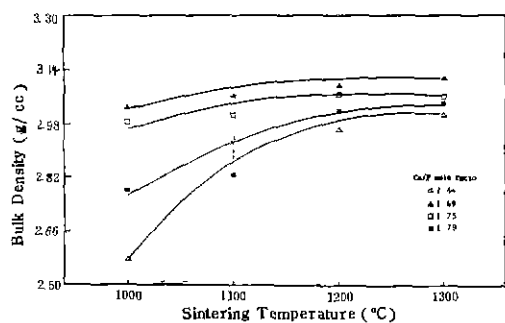


Fig.4. Bulk density of the sintered bodies at the various sintering temperature.

온도에서 수산화아파타이트의 일부가 α -위트록사이트로 상전이가 일어났기 때문에 생긴 부피변화의 차이로 생각되며 소결체의 X-선 회절분석결과로도 확인되었다.

Fig. 4. 는 소결온도에 따른 부피비중의 변화를 나타낸

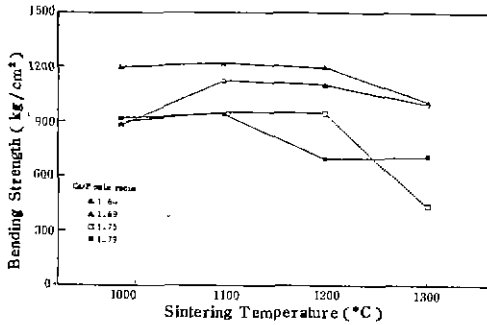


Fig. 5. Bending strength of the sintered bodies at the various sintering temperature.

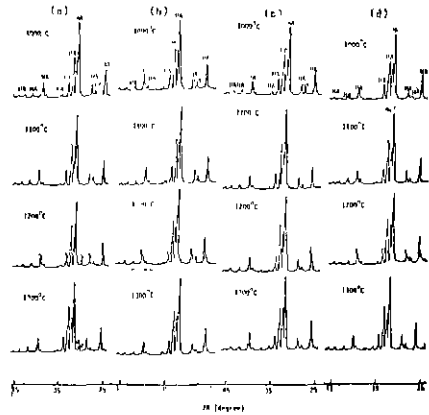
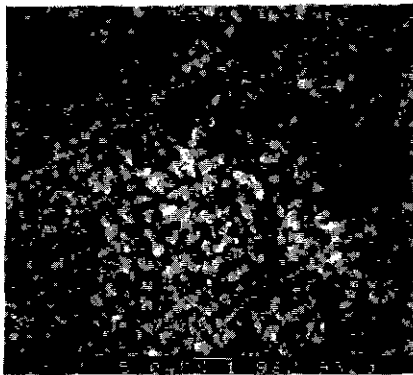


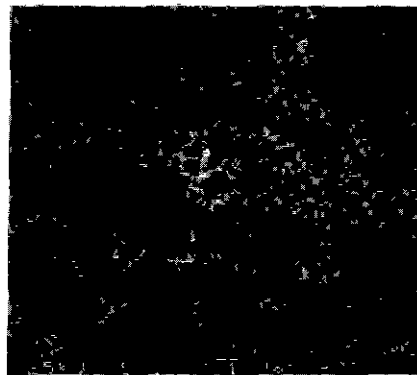
Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the sintered bodies.

(HA : Hydroxyapatite, W : α -whitlockite)

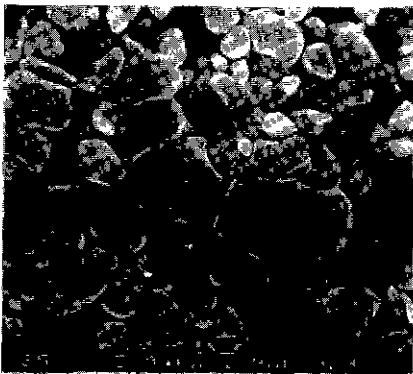
- (a) Ca/P mole ratio 1.64 (b) Ca/P mole ratio 1.69
- (c) Ca/P mole ratio 1.75 (d) Ca/P mole ratio 1.79



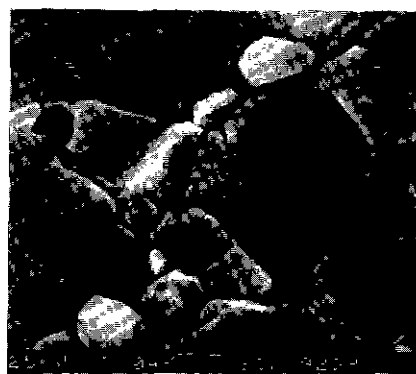
(a) 1000°C



(b) 1100°C



(c) 1200°C



(d) 1300°C

Fig. 7. Scanning electron micrographs of the fracture surfaces. (Etched, the sintered bodies of Ca/P mole ratio 1.64)

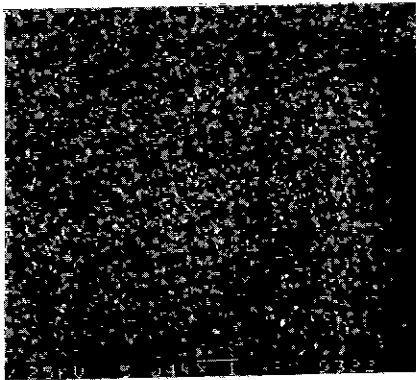
것이다. 부피비중은 모든 소결온도에서 Ca/P 몰비 1.69가 95% (부피비중 ; 3.00 g/cm^3) 이상의 상대밀도 값을 나타내었다. Ca/P 몰비 1.64의 경우 1200°C , 1300°C 에서 낮은 부피비중을 나타내는 것은 선수축율에서와 마찬가지로 수산화아파타이트의 상전이로 인한 것이라 생각된다.

선수축율, 흡수율, 겔보기기공율, 부피비중의 결과로부터 평가한 초기용액의 Ca/P 몰비에 따른 소결성은 Ca/P 몰비가 증가할수록 (Ca/P 몰비 1.67 이상) 감소하는 경향을 나타내고 있었으며 Ca/P 몰비 1.69가 가장 우수하였다. 분말제조시 초기용액의 각 조성에 따른 분체특성¹⁰⁾과 소결성을 비교해볼때 일반적으로 소결성은 비표면적 (입자크기)에 의존한다는 설명과 다소 차이가 나고 있다. 이것은 분체내에 존재하고 있는 흡착수 내지 적자수의 함량 그리고 분체의 응집상태¹¹⁾를 고려해야한다고 생각된

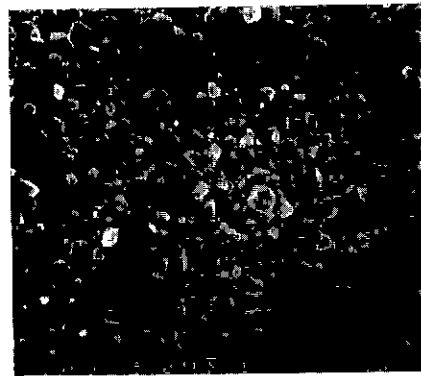
다.

3-2. 소결체의 꺾임강도

수산화아파타이트 소결체의 기계적 성질을 꺾임강도로 평가하였다. 소결온도에 따른 강도값의 변화는 Fig.5.에 나타내었다. 전체적으로 소결온도가 증가함에 따라 꺾임강도는 증가하다가 1200°C , 1300°C 에서 감소하는 경향을 나타내었다. Ca/P 몰비 1.69인 경우가 1100°C 의 소결온도에서 1220 kg/cm^2 의 값을 나타내었다. 이러한 꺾임강도는 사람뼈 700 kg/cm^2 보다 월등히 큰 값이며 K.Kato 등¹²⁾의 $1150 \pm 120 \text{ kg/cm}^2$, G.de With 등¹³⁾이 제조한 소결체의 꺾임강도 $1010 \pm 120 \text{ kg/cm}^2$ 보다 큰 값을 나타내었다. 그러나 M.Jarcho 등¹⁴⁾이 제조한 소결체의 꺾임강도는 시편의 표면을 미세연마하였을 경우 1920 kg/cm^2 , 미세연마를 하지 않았을 경우 $946-1154 \text{ kg/cm}^2$ 으로 보고되고 있



(a) 1000°C



(b) 1100°C



(c) 1200°C



(d) 1300°C

Fig.8. Scanning electron micrographs of the fracture surfaces. (Etched, the sintered bodies of Ca/P mole ratio 1.69)

다. 본 실험의 경우는 소결한 시편을 표면가공 내지 연마단계없이 격임강도를 측정할 결과이므로 표면상태를 고려해 볼때 비슷한 최고 격임강도를 갖는 소결체가 제조되었다고 판단된다. 분말제조시 초기용액의 조성이 Ca/P 몰비로 1.69 로 하였을 경우 최적의 기계적 성질을 갖는 수산화아파타이트 소결체를 얻을 수 있었다.

3-3. 소결체의 X-선 회절분석

Fig.6 에 소결체의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 1000-1300°C의 소결온도에서 대부분의 소결체는 결정성이 높은 수산화아파타이트의 상이 관찰되었으나, Ca/P 몰비 1.64의 경우만 1200°C, 1300°C에서 α-위트로카이트의 상이 확인되었다. 이것은 수산화아파타이트의 상이 1200°C 전후에서 분해되어 α-위트로카이트로 상전이 되고 있음을 알 수 있으며, 이런 상전이는 소결체의 부

피변화로 선수축율과 부피비중을 저하시키고 있음을 알 수 있었다. 또한 수산화아파타이트 상의 분해온도는 조성 변화에 의존하고 있음을 알 수 있다.

3-4. 소결체의 미세구조

소결체의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig.7 -Fig.10 에 나타내었다. 모든 조성에서의 미세구조는 소결온도가 높아지면 입자성장이 급격히 진행됨을 알 수 있으며 그 최대입자의 크기 변화를 Fig.11 에 나타내었다. Fig.7 의 1000°C (a)에서는 미세한 입자들이 응집되어 많은 기공들이 존재하고 있으며 소결이 아직 진행되고 있음을 알 수 있다. 1100°C (b)로 소결온도가 높아지면 입자들간에 치밀화가 일어나면서 고립기공들이 생겨나고 있다. 1200°C (c) 및 1300°C (d)로 높아지면 입자성장이 급격히 진행되어 과도성장된 입자를 볼 수 있었고 그 미세

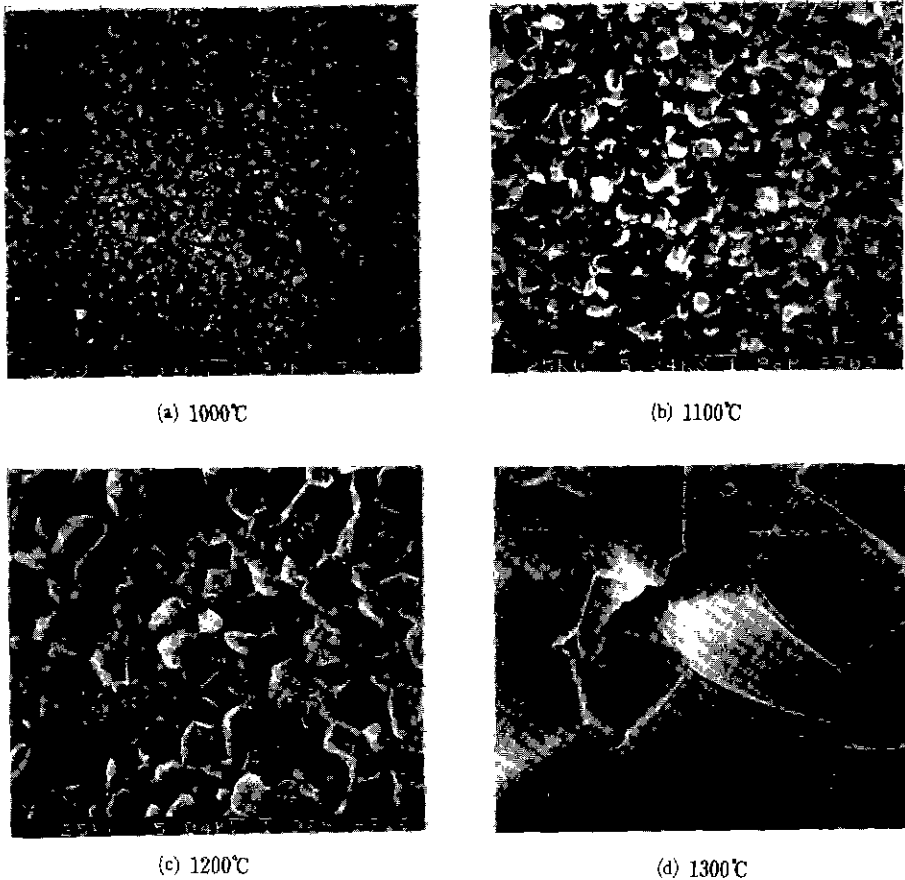


Fig.9. Scanning electron micrographs of the fracture surfaces. (Etched, the sintered bodies of Ca/P mole ratio 1.75)

구조는 다른 조성과 차이가 남을 알 수 있다. 이것은 위트로카이트 요업체가 수산화아파타이트 요업체보다 0.4 M 젓산에 12.3 배 더 빨리 용해된다¹⁹⁾는 보고가 있으며 이들 결과로부터 이 소결온도에서 생성된 α -위트로카이트가 젓산에 과부식되었기 때문이라 생각된다. Fig.8 - Fig.10 의 Ca/P 몰비 1.69, 1.75, 1.79 소결체의 미세구조는 1300°C까지 100% 수산화아파타이트였으며 소결온도가 높아짐에 따라 입자성장과 함께 치밀화가 진행되고 있음을 알 수 있다. 이들 입자의 급격한 증가는 소결체의 기계적 성질(적임강도)을 저하시킨다고 생각된다. 최적의 기계적 성질 및 소결성을 나타내는 수산화아파타이트 소결체의 평균입경은 0.277 μm 였으며, 이 값은 M.Jarcho 등이 개발한 새로운 성형공정에 의한 수산화아파타이트 소결체의 평균입경 0.284 μm 보다 작은 값이었지만 실험

실 조건의 차이를 고려해 볼때 거의 유사한 값이라 생각된다.

4. 결 론

습식법으로 제조한 수산화아파타이트 분말의 소결 및 미세구조에 미치는 Ca/P 몰비의 영향에 관한 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

1. 수산화아파타이트의 소결성은 Ca/P 몰비가 증가할수록 (Ca/p 몰비 1.67 이상에서) 감소하였으며 Ca/P 몰비 1.69의 경우 1000-1300°C의 소결체는 95% 이상의 상대 밀도를 나타내었다.
2. Ca/P 몰비 1.64에서 합성된 수산화아파타이트는 1200°C, 1300°C에서 α -위트로카이트를 함유하고 있는

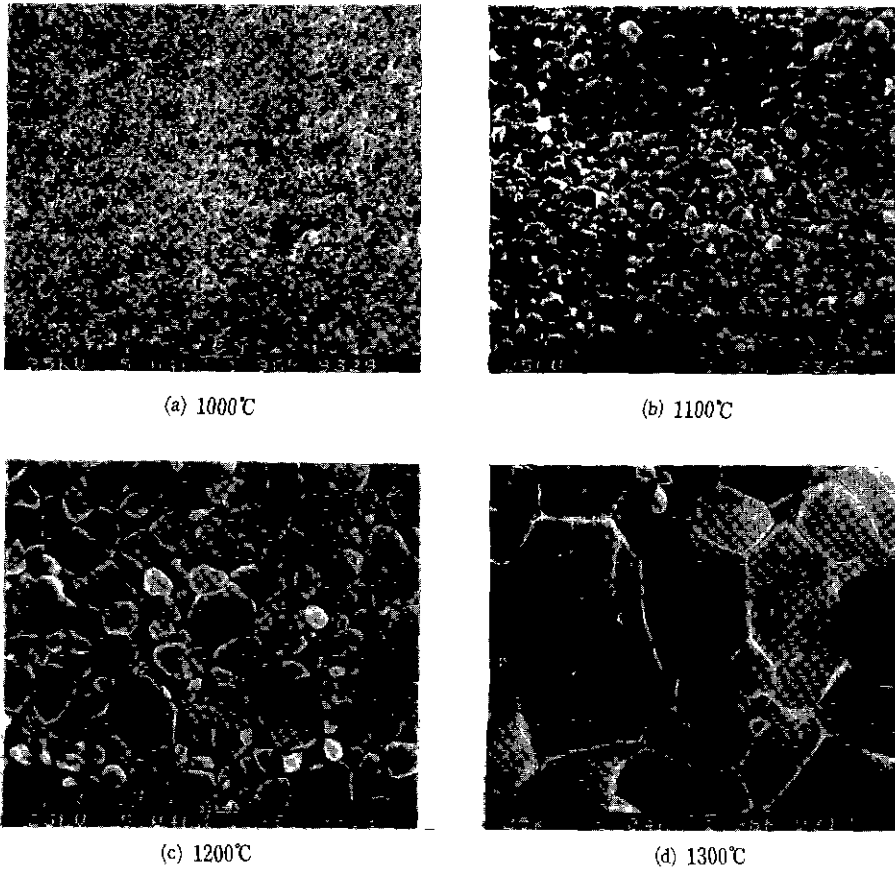


Fig.10. Scanning electron micrographs of the fracture surfaces. (Etched, the sintered bodies of Ca/P mole ratio 1.79)

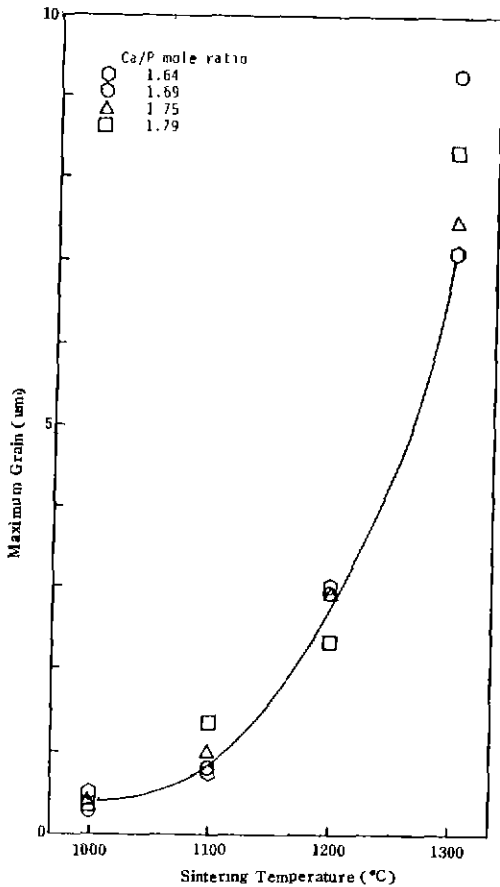


Fig.11. Maximum grain size of the sintered bodies at the various sintering temperature.

복합소결체였으며 그의 조성의 소결체는 1300°C까지 100% 수산화아파타이트 소결체였다.

3. Ca/P 몰비 1.69에서 합성된 수산화아파타이트가 최고의 적임강도 값을 나타내었으며 1100°C에서 1220 Kg/cm²을 나타내었다.

4. 소결체의 최대입자크기는 소결온도에 따라 Ca/P 몰비에 관계없이 2 차원적으로 급격히 증가하였으며 최적의 소결성 및 적임강도 값을 갖는 수산화아파타이트 소결체의 평균입자크기는 0.277 µm 였다.

REFERENCES

1. T. Tsuji, H. Aoki, K. Muneoka, Y. Shin and T. Togawa, "Development of a Vascular Access

Tube Made of Sintered Hydroxyapatite Tubing", 窯業協會誌, 95(8) 792 (1987).

2. 新時代をめざすバイオメカニクス技術(生體機能代替機器編), (財) 日本産業技術振興協會, p.188 (1984).

3. 河村, 岩田, 佐藤, 三浦, 尾野, "骨形成因子結合ハイドロキシア파타이트의骨形成", 日本バイオマテリアル學會, 第7回大會予旨集, p.145-146 (1985).

4. M. Aoko, H. Aoki and K. Kato, "Mechanical Properties of Sintered Hydroxyapatite for Prosthetic Application", *J. Mater. Sci.*, 16, 809 (1981).

5. E. A. Monroe, D. B. Votara Ward Bass and J. McMullen, "New Calcium Phosphate Ceramic Material for Bone and Tooth Implants", *J. Dent. Res.*, 50(4), 860 (1971).

6. W. R. Rao and R. F. Boehm, "A Study of Sintered Apatites", *ibid*, 53(6), 1351 (1974).

7. H. M. Rootare, J. M. Powers and R. G. Craig, "Sintered Hydroxyapatite Ceramic for Wear Studies", *ibid*, 57(7-8), 777 (1978).

8. M. Jarcho, C. H. Bolen, M. B. Thomas, J. Bobick, J. F. Kay and R. H. Doremus, "Hydroxylapatite Synthesis and Characterization in Dense Polycrystalline form", *J. Mater. Sci.*, 11, 2027 (1976).

9. H. W. Deniessen, P. J. Klopper, H. J. A. Van Dijk, J. P. W. Vermeiden, A. P. Gehring and K. De Groot, "Biological and Mechanical Evaluation of Dense Calcium Hydroxyapatite Made by Continuous Hot Pressing", Abstracts of the Bioceramic Symposium.

10. Y. G. Shin, H. J. Jung and B. H. Kim, "Effect of Ca/P Mole Ratio on the Precipitation and Powder of Hydroxyapatite Synthesized by the Wet Method", *J. Kor. Ceram. Soc.*, 25(6), 631 (1988).

11. F. W. Dyns and J. W. Halloran, "Influence of Aggregate on Sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(9), 596 (1984).

12. K. Kato, H. Aoki, T. Tabata and M. Ogiso, "Biocompatibility of Apatite Ceramics in Mandibles", *Biomat., Med. Dev. Art. Org.*, 7

- (2), 291 (1979).
13. G.de With, H.J.A.van Dijk and N.Hattu, "Mechanical behaviour of Biocompatible Hydroxyapatite Ceramics", Proceedings of the British Ceramic Society Edited by D.Taylor and P. Popper, **31**(6), 181 (1981).
14. M.Jarcho, "Calcium Phosphate Ceramics as Hard Tissue", *Clinical Orthopaedics*, **157**(6), 259 (1981).