

## 침전법으로 제조한 Hydroxyapatite Ceramics의 기계적 성질

김창은 · 편영범\* · 김배연 · 박 훈

연세대학교 공과대학 요업공학과

\*삼성종합기술원

(1988년 8월 26일 접수)

---

### Mechanical Properties of Hydroxyapatite Ceramics Prepared by Precipitation Method

Chang Eun Kim, Young Bum Pyeon\*, Bae Yeon Kim and Hoon Park

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei Univ.

\*Sam Sung Advanced Institute of Technology

(Received August 26, 1988)

#### 요 약

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{HPO}_4$ 를 출발물질로 하여 침전법에 의해 Hydroxyapatite 분말을 합성한 후,  $1100^\circ - 1300^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소결하여 Hydroxyapatite ceramics를 제조하고, 기계적 물성에 미치는 출발원료 조성 및 소결온도, 밀도 등의 영향을 조사함으로써 우수한 기계적 물성을 갖는 Hydroxyapatite ceramics의 제조조건을 검토하였다. 침전법으로 얻어진 분말은 전부 Ca-deficient Hydroxyapatite였으며 출발원료 조성의 Ca/P 몰비가 커질수록 입자크기가 작은 침전물을 얻을 수 있었으며, 고온에서  $\beta$ -TCP로의 전이가 일어나지 않았다.

기계적인 성질은 출발원료 조성의 Ca/P 몰비와 소결온도에 의해 좌우되지만, 그로 인한 밀도에 더 많이 좌우됨을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

The Effects of starting composition, sintering temperature and porosity on the mechanical properties of hydroxyapatite ceramics were investigated. The hydroxyapatite powder were prepared by precipitation method using  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{HPO}_4$ .

The obtained powders were Ca-deficient hydroxyapatites and as the Ca/P mole ratio in the initial solution was increased, the particle size of the precipitates was decreased, and the decomposition of hydroxyapatite to  $\beta$ -TCP was controlled.

The Porosity, as well as Ca/P mole ratio in starting composition and sintering temperature, plays major role in the mechanical properties of dense hydroxyapatite ceramics

## 1. 서 론

Hydroxyapatite [ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ]는 충전제, 습도 센서 등 다양한 용도로 쓰이지만, 인체의 뼈나 치아와 그 성분이 거의 같고 뛰어난 생체친화성을 갖고 있음<sup>1-3)</sup>을 특징으로 하는 우수한 재료이다. 그러나 실제 인체에 이식 되었을 때 가장 문제가 되는 것은 그 기계적 강도이다. 이 식용 세라믹스에 대한 연구가<sup>4-9)</sup> 최근 많이 이루어지고, 종래의 급속동에서 볼 수 있는 부식에 의한 파괴는 세라믹스로 극복할 수 있지만<sup>10)</sup> brittle 한 세라믹스의 단점인 인장강도 등의 기계적 성질이 개선되어야지만 보다 많은 응용이 가능하게 된다.

이러한 압축강도, 인장강도 등의 문제를 해결하기 위하여서는 여러가지 시도가 있었다.<sup>11-13)</sup> Rao 등은<sup>13)</sup>  $CaCO_3$  와  $H_3PO_4$ 로부터 합성한 분말로 상대밀도가 이론밀도의 95% 이상인 소결체를 얻어 강도가 120-130 MN/m<sup>2</sup>인 Hydroxyapatite 소결체를 제조하였고, Jarcho 등은<sup>14)</sup>  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  와  $(NH_4)_2 \cdot HPO_4$ 를 이용하여 침전법으로 압축강도 917 MN/m<sup>2</sup>, 폭강도 195 MN/m<sup>2</sup>의 기계적 성질이 우수하고 생체화가 가능한 Hydroxyapatite 소결체를 얻었다.

반면에 파괴인성에 관한 보고는 매우 적어, De with 등<sup>15)</sup>과 Akao 등이<sup>16)</sup> 약 1 MPam<sup>1/2</sup>의 파괴인성을 갖는 소결체를 제조한 것으로 보고하였다 즉, 세라믹스를 생체 재료로 응용하고자 할 때는 기초적인 합성조건과 강도와 더불어 파괴인성등을 조사하는 것이 취성을 가진 세라믹스의 본성때문에 특히 필요하다고 강조된다.

본 연구에서는 합성한 Hydroxyapatite 분말로 부터 소결체를 제조하고 생체 이식용 재료로 사용하기에 충분한 기계적 물성을 갖는 Hydroxyapatite ceramics 를 얻기 위하여 Hydroxyapatite 합성법중 미세한 분말을 얻을 수 있는 침전법을 이용하여 분말을 합성하고, 소결온도 등에 따른 Hydroxyapatite 세라믹스의 기계적 물리적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 출발물질

실험에 사용된  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $(NH_4)_2 \cdot HPO_4$  및  $NH_4OH$ 는 진부 특급시약이었으며, 물은 2차 증류수를 사용하였다.

### 2-2. 분말의 제조

$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  와  $(NH_4)_2 \cdot HPO_4$ 의 수용액에 각각 암모니아수를 가하여 pH 11 로 조정 한 다음, 출발 수용액의 Ca/P 몰비를 1.55, 1.67, 1.75, 1.80 의 4 가지 조성으로 하여  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  용액을 magnetic stirrer 로 빠르게 교반하면서  $(NH_4)_2 \cdot HPO_4$  용액을 서서히 첨가하였다. 이 혼합용액을 24 시간 동안 교반시킨 뒤, 3,000 rpm 으로 원심분리하고, 여분의 암모니아수를 제거하기 위하여 증류수로 세척하였다.

침전반응이 진행되는 동안 대기와의 접촉을 피하여 대기중의 원소가 불순물로 첨가되는 것을 방지하였다. 얻어진 침전물은 90°C에서 건조시킨 뒤 800°C에서 1시간동안 하소하여 분말을 얻었다.

### 2-3. 시편 제작

앞에서 얻은 분말을 7.08 mm × 39.86 mm 의 4 각 몰드에서 0.2 ton 의 압력으로 전식 성형한 뒤, 20,000 psi 의 압력으로 다시 isostatic pressing 하였다. 이것을 200°C/min 의 승온속도로 1,100°C, 1,150°C, 1,200°C 및 1,300°C에서 1시간 소결하여 시편을 얻었다. 이상과 같은 과정은 Fig.1 에 나타나있다.

### 2-4. X-선 회절분석

출발원료 조성에 따라 합성한 분말의 건조시료, 하소시료 및 각 온도에서 소결한 시편의 결정상을 분석하기 위하여 325 mesh 체를 통과시킨 뒤  $CuK\alpha$  선으로 5°-60°범위에 걸쳐 회절분석하였다.

### 2-5. 비표면적 측정

BET 비표면적 측정기(Micromeritics Co. Model 220)

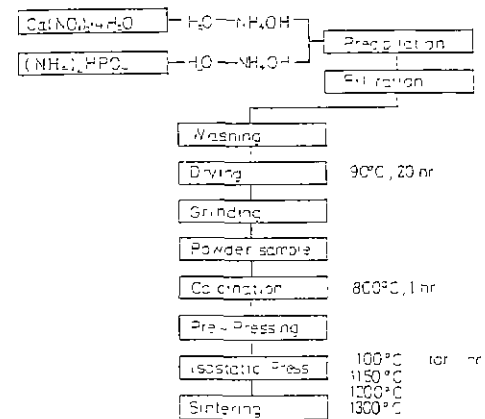


Fig.1. Schematic diagram of experimental procedure.

을 사용하여 150°C에서 1시간 탈가스 한 뒤 N<sub>2</sub>gas 흡착법으로 비표면적으로 구하였다.

2-6. IR 측정

생성된 침전물을 건조시킨 뒤, 400-4,000 cm<sup>-1</sup>의 파장 범위에서 KBr 정제법에서 측정하였다. 이때 KBr과 시료의 비는 100:1로 하여 Shimadzu infrared Spectrometer IR-435로 측정하였다.<sup>19)</sup>

2-7. 전자현미경 관찰

Hitachi사의 H-600을 사용하여 TEM 및 SEM 관찰을 하였다. SEM 시편은 0.1M acetic acid로 20분간 etching 한 다음 Au를 증착하여 표면을 관찰하였다.

2-8. 밀도 측정

KSL-3114에 따라 측정하였다. 상대밀도는 이론밀도(3.156 g/cm<sup>3</sup>)와 피부밀도와의 백분율로 정하였으며, 각 시편을 5회 반복 측정 후 평균값을 취하였다.

2-9. 꺾임강도의 측정

각 조성과 온도에서 얻어진 시편을 SiC 연마지로 잘 연마하고 모서리를 둥글게 하였다. 연마된 시편은 cross head speed 0.5 mm/min, span length 26.08 mm의 조건으로 3-point MOR로 측정하였다.

측정한 값은 3개의 시편으로부터 얻은 값으로 산술 평균하여 나타내었다.

2-10. K<sub>IC</sub>와 hardness

측정 시편을 SiC연마지 #1,000으로 연마한 뒤, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder(입경 0.025 μm)를 사용하여 연마했다. 연마가 끝난 시편은 초음파 세척기로 충분히 세척한 다음, Vickers hardness tester를 사용하여 1.5 kg의 하중으로 indentation하였고, constraint factor는 3, k는 3.2(at large c/a value)로 하여 K<sub>IC</sub>를 구하였다.<sup>20)</sup>

3. 결과 및 고찰

3-1. 침전물의 미세구조 관찰

Fig.2는 출발수용액의 Ca/P 몰비 변화에 따른 침전물의 X선 회절분석 결과이다. 출발수용액의 몰비 변화에 관계없이 각 침전물은 Hydroxyapatite의 주 peak가 나타나는 31°-32°, 25°-26°의 2θ 범위에서 broad한 peak를 나타내는데 조성에 따른 변화는 관찰되지 않았다. 이러한 line-broadening 현상을 일으키는 것은 침전물이 매우 작은 입자이거나, 결정성이 낮기 때문으로 생각된다.<sup>21)</sup> Fig.3은 침전물의 TEM 사진이다. 여기서 입자크기는

Ca/P가 1.55인 경우 약 430Å, Ca/P가 1.80인 경우 240Å정도이었는데, 출발조성의 Ca/P 몰비가 커질수록 입자 크기가 감소하는 경향을 알 수 있었다. 출발조성의 Ca/P 몰비에 의한 침전물입자의 평균 크기와 비표면적 측정결과를 Table 1에 나타내었는데, 출발조성의 Ca/P 몰비가 높아질수록 침전물의 입자크기가 작아지고 비표면적이 커짐을 알 수 있다. 이때 전자현미경으로 관찰한 침전물의 입자 크기와 비표면적 측정값을 비교해 본다면, 침전물이 구형으로 존재한다고 하더라도 입자의 크기에 비해서 훨씬 작은 비표면적을 갖고 있음을 알 수 있었다. 이것은 240-430Å 정도의 작은 침전물 입자간에 agglomeration이 생겼기 때문에 일어나는 것으로 생각된다. 실제로 침전 반응후 세척하여 건조시킨 침전물은 대부분 agglomeration이 일어났다. 한편, Hydroxyapatite의

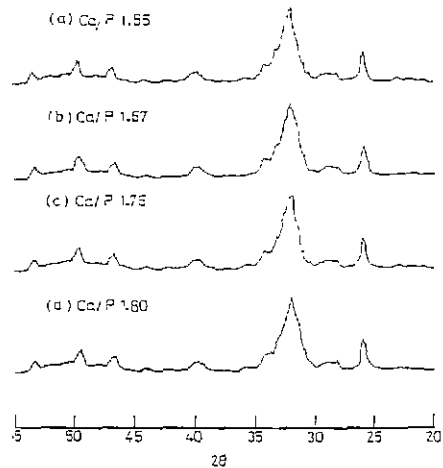


Fig.2. X-ray diffraction patterns of dried precipitates.

Table 1. Effect of Ca/P on the Precipitate Particle Size and Specific Surface Area.

Ca/P	Precipitate Particle Size(Å)	Specific Surface Area(m <sup>2</sup> /g)
1.55	430±70	68.7
1.67	340±90	90.4
1.75	260±70	106.3
1.80	240±80	112.7

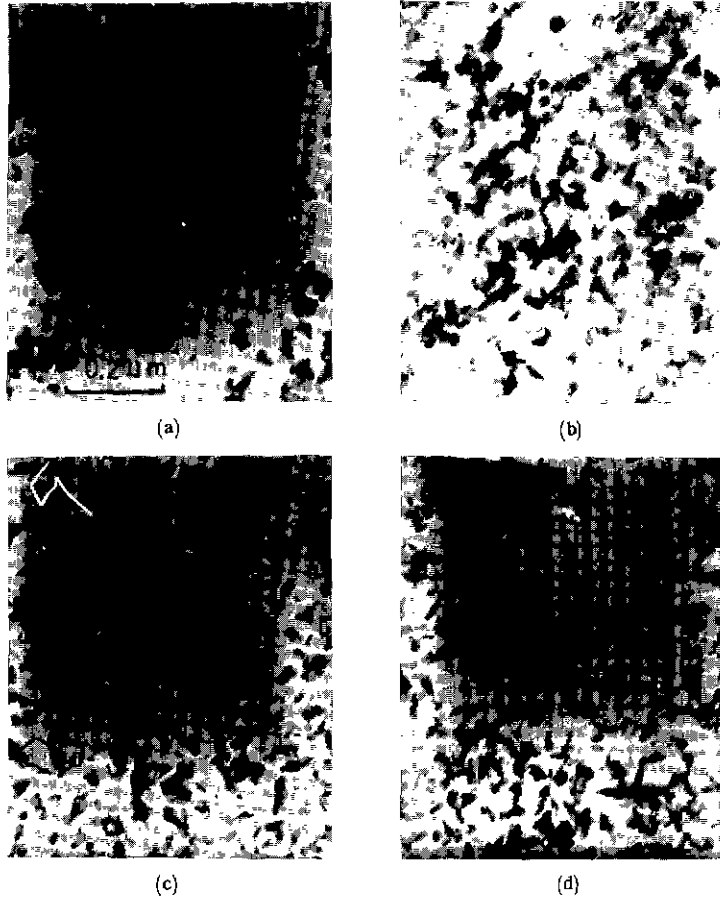


Fig.3 TEM photos of precipitates( $\times 100,000$ )  
 (a) Ca/P 1.55 (b) Ca/P 1.67  
 (c) Ca/P 1.75 (d) Ca/P 1.80

정량성을 조사하기 위하여 IR 분석을 한 결과를 Fig.4에 나타내었다. 각 조성의  $575-601\text{ cm}^{-1}$ 와  $960-1,090\text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수대는  $\text{PO}_4^{3-}$ 에 의한 것이며,  $631\text{ cm}^{-1}$  및  $3,550\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수대는  $\text{OH}^-$  group에 의한 흡수대이다. 그런데 문헌에 보고된<sup>22,23)</sup> 화학양론적 Hydroxyapatite의 IR 흡수대와 비교해 보면, 생성된 침전물에서  $870\text{ cm}^{-1}$ 에서의 흡수대가 매우 약하게 나타나고 있으며,  $1,030\text{ cm}^{-1}$ 의  $\text{PO}_4^{3-}$ 에 의한 흡수대의 세기가 상대적으로 크고  $631\text{ cm}^{-1}$ 와  $3,550\text{ cm}^{-1}$ 의  $\text{OH}^-$  group에 의한 흡수대의 크기가 감소되어 있다. 실제로 침전법에 의해 제조된 Hydroxyapatite는 Ca/P의 몰비가 화학양론적인 1.67에서 벗어나 이보다 낮은 Ca/P 몰비를 갖는다고 보고되고 있으며,<sup>24,25)</sup> 이런 현상은  $\text{Ca}^{2+}$  site에 vacancy가 생기기 때문으로 알

려져 있다. 이런 vacancy의 charge balance를 맞추기 위하여 안정한  $\text{PO}_4^{3-}$ 이온에 proton이 결합하고  $\text{OH}^-$  site에 결합이 발생하므로,<sup>24-26)</sup> IR spectrum의  $\text{OH}^-$  흡수대가 감소하고  $870\text{ cm}^{-1}$ 에서  $\text{HPO}_4^{2-}$ 의 P-OH 신축운동에 의한 약한 흡수대가 존재하는 것으로 생각된다. 따라서 본 실험에서 얻은 침전물은 출발원료의 조성에 관계없이 모두 비정량적인 Ca-deficient Hydroxyapatite로 보여진다. 한편  $1,380\text{ cm}^{-1}$ 의 날카로운 흡수대는 Hydroxyapatite의 침전반응 중 pH 조절을 위해 첨가된  $\text{NH}_4^+$ 이온에 의한 것이고  $1,610\text{ cm}^{-1}$ 와  $3,420\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수대는 흡착수에 의한 흡수대이다.

### 3-2. 온도 변화에 따른 상의 변화

생성된 침전물을  $800^\circ\text{C}$ 에서 1시간 하소시킨 분말과 1,

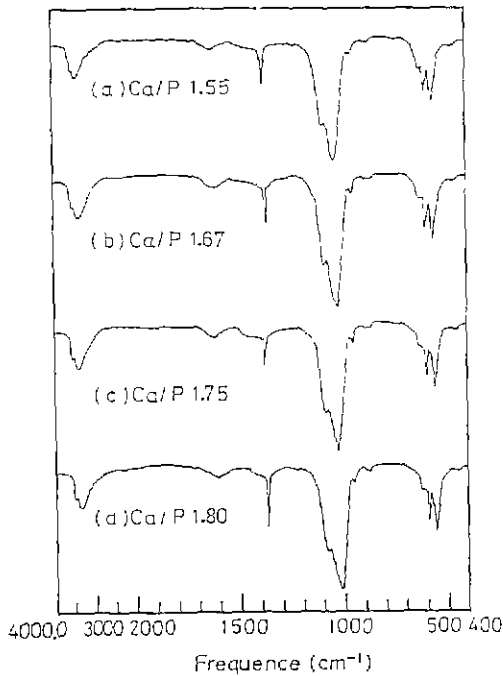


Fig. 4 IR-spectra of dried precipitates.

100°C, 1, 150°C, 1, 200°C, 1, 300°C에서 1 시간 동안 소결 시킨 후의 각 조성에 있어서의 X선 분석결과가 Fig.5 와 Fig.6에 나타나있다. 출발원료의 Ca/P 몰비가 1.55 인 경우 800°C에서  $\beta$ -tricalcium phosphate [ $Ca_3(PO_4)_2$ , whitlockite]가 나타났으며, 1, 300°C에서는  $\alpha$ -tricalcium phosphate가 미량 존재함을 관찰할 수 있었다. 출발원료 조성의 Ca/P 몰비가 1.67 인 것에서는 1, 200°C 소결 후에  $\beta$ -tricalcium phosphate가 나타났고 1.75 이상의 Ca/P 몰을 갖는 출발원료 조성으로부터 합성된 침전 생성물을 1, 300°C로 열처리한 뒤에도 Hydroxyapatite의 분해가 일어나지 않았음을 알 수 있었다. 이상의 결과는 출발용액의  $Ca^{+2}$  농도가 높아질수록 tricalcium phosphate로 분해가 일어나기 힘들다는 것을 말해주는 것이라고 생각된다. 즉, 출발용액의  $Ca^{+2}$  농도가 높아지면 생성되는 침전물에서의 Ca-deficiency가 낮아지게 되어 상대적으로 높은 온도가 되지 않으면 아래와 같은 반응이 일어나지 않기 때문인 것으로 생각된다.

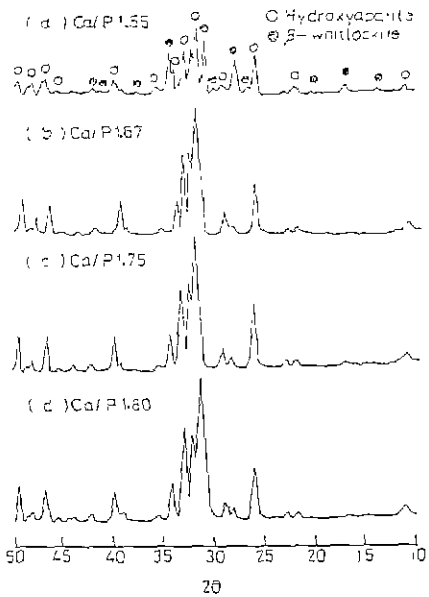
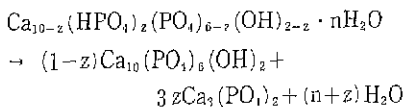


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of powder calcined at 800°C for 1 hr.

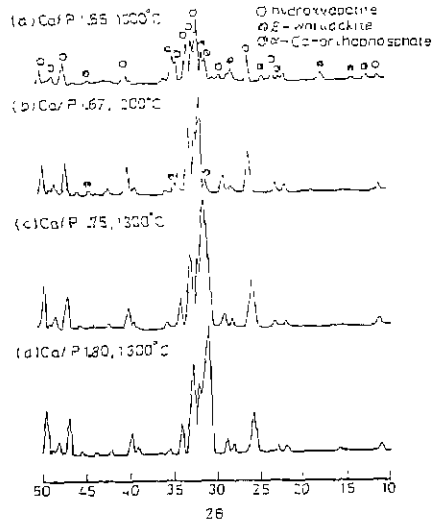


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of the specimens sintered for 1 hr.

즉, 침전법으로 Hydroxyapatite를 합성할 경우, 출발용액의  $Ca^{+2}$  농도를 정량적인 Ca/P 몰비 이상으로 높여주는 것이 2차상인 tricalcium phosphate의 생성을 억제시킬 수 있음을 알 수 있다. 왜냐하면 Fig.4의 IR 분석에서 알

수 있듯이 출발원료 조성의 Ca/P 몰비가 정량적인 1.67 보다 크더라도 생성된 침전물의 Ca/P 몰비는 화학양론적인 값보다 작은 Ca-deficient Hydroxyapatite로 되었으며, Hydroxyapatite는 고온에서 tricalcium phosphate로 열분해되는데 Hydroxyapatite의 Ca/P 몰비가 정량적인 1.67에 가까울수록 열분해가 일어나지 않고 고온까지 안정한 phase를 유지하기<sup>16)</sup> 때문이다.

3-3. 밀도 변화

소결온도의 출발원료 조성에 따른 밀도의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 출발용액의 Ca/P 몰비가 1.67인 경우 1, 150°C에서 치밀화가 이루어져 98% 이상의 높은 상대밀도가 얻어졌다. Ca/P 몰비가 1.55로 낮아지게 되면 1, 200°C에서 최고 95%정도의 상대밀도를 갖게되어 1.67의 경우보다 더 고온에서도 치밀화가 덜 일어났다. 또한 치밀화 온도 이상에서 소결할 경우 상대밀도가 감소하였다. 이것은 열분해에 의한 영향으로 보여진다.

한편, 출발 용액의 Ca/P 몰비가 1.75 이상에서는 1, 300°C까지 소결한 후에도 90% 이하의 상대밀도가 얻어졌으므로 완전한 치밀화가 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 침전물의 입자크기가 가장 작았음에도 불구하고 입자크기가 큰 침전물보다 치밀화가 이루어지지 않은 이유는 침전물의 agglomeration에 기인한다고 할 수 있겠다. 일반적으로 미세한 입자일수록 소결성이 향상되지만, 그에 반하여 비표면적의 증가에 의한 응집현상이 소결에 나쁜 영향을 미치게 된다. 즉 100 m<sup>2</sup>/g 이상의 비표면적을 갖는

Table 2. Specific Surface Area of Powder Calcined at 800°C

Ca/P	Specific Surface Area(m <sup>2</sup> /g)
1.55	9.14
1.67	15.3
1.75	9.72
1.80	6.13

Hydroxyapatite 침전 생성물은 하소과정에서 부분적인 응집현상이 일어나고 응집체의 형성이 큰 기공을 형성함으로써<sup>27,28)</sup> 기공의 불균일한 분포가 이루어져 치밀화가 억제된<sup>29)</sup> 것으로 생각된다. 그런데 하소과정을 거치지 않고 moulding 하여 바로 소결시킨 시편들은 전부 깨졌거나 crack이 생기기 때문에 하소과정을 생략할 수가 없었다.

이러한 현상은 용액의 pH 조절을 위해 첨가된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>나 수분 등이 폐기공 속에 잔류하다가 고온에서 팽창되면서 시편에 stress가 가해졌기 때문이 아닌가 추측된다. 하소 후의 비표면적 감소는 Table 2에 나와 있는데, 침전 생성물의 비표면적이 가장 컸던, 출발용액의 Ca/P 몰비가 1, 80의 경우 하소 후의 비표면적이 6 m<sup>2</sup>/g 정도로 급격히 감소되었음을 알 수 있다. 이러한 비표면적의 감소도 하소과정에서 미세한 크기의 침전물이 많은 응집체를 형성한 것에 기인하는 것으로 생각된다.

3-4. 꺾임강도와 미세구조

Fig. 8은 각각의 출발용액 조성에서의 소결시편의 꺾임

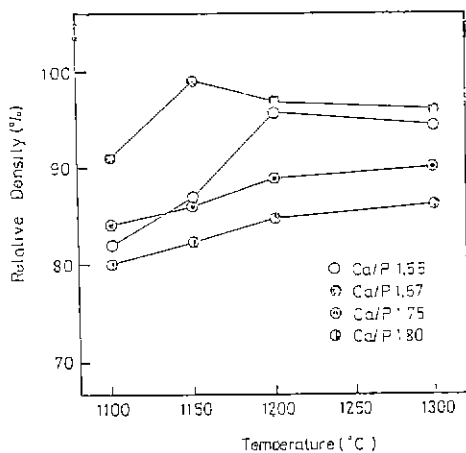


Fig. 7 Variations of the relative densities after sintering for 1 hr as a function of sintering temperature.

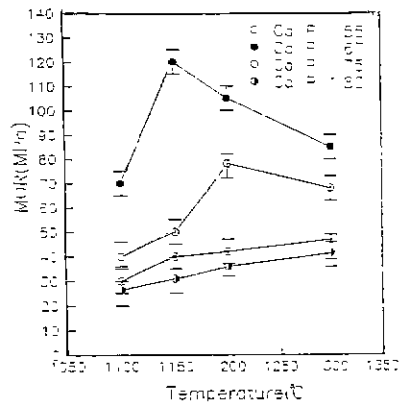


Fig. 8. Three-point MOR of each composition after sintering for 1 hr.

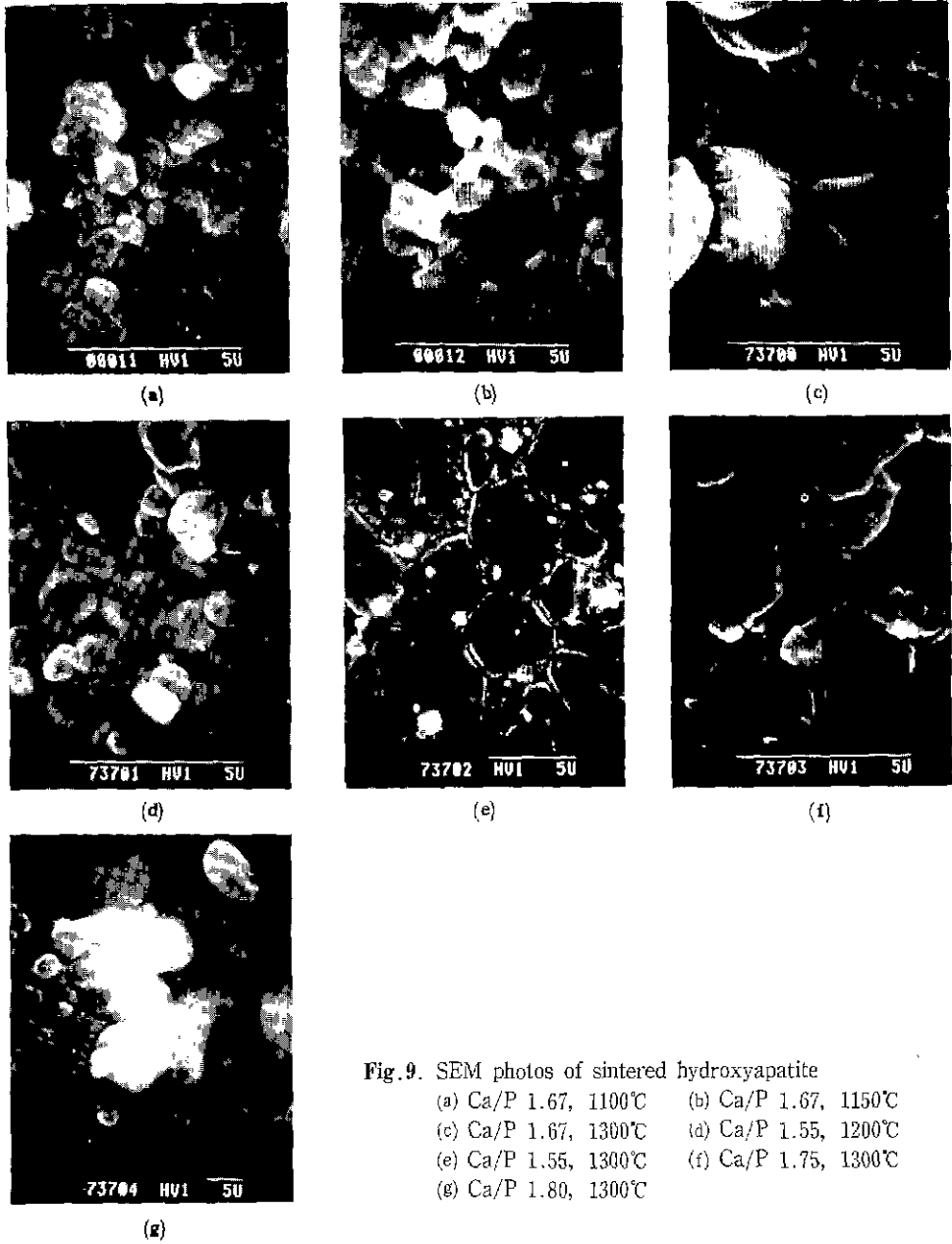


Fig. 9. SEM photos of sintered hydroxyapatite

- (a) Ca/P 1.67, 1100°C
- (b) Ca/P 1.67, 1150°C
- (c) Ca/P 1.67, 1300°C
- (d) Ca/P 1.55, 1200°C
- (e) Ca/P 1.55, 1300°C
- (f) Ca/P 1.75, 1300°C
- (g) Ca/P 1.80, 1300°C

강도를 나타낸 것이다. 출발용액의 Ca/P 몰비가 1.67 인 경우 1,150°C에서 소결했을 때 약 120 MPa 정도의 최고 강도값을 갖고 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 또 출발용액의 Ca/P 몰비가 1.75 이상인 경우 전반적으로 낮은 강도값을 갖고 있으며 1.55 인 경우 1,200°C 소결 후 72 MPa의 강도값을 갖고 있었다. 이러한 취임강도는 앞의 밀도측정 결과와 더불어 생각해 볼 때 취성을 갖는 요인

재료의 강도는 소결체의 밀도와 입자크기에 의해 좌우되는 현상과<sup>30)</sup> 잘 일치한다

Fig. 7에서 보는바와 같이 출발용액 조성의 Ca/P 몰비가 1.67, 1,150°C에서 소결했을 때 상대밀도가 98% 이상으로 치밀화가 이루어짐으로써 가장 큰 강도값을 갖고 있으며 그 밖의 조성과 소결온도에서도 밀도값의 변화와 더불어 취임강도도 변함을 알 수 있다. Fig. 9는 이러한 소

결체의 SEM 결과이다. (a)는 출발용액의 Ca/P 몰비가 1.67 인 것을 1,100°C에서 소결한 것으로 결정립이 아직 충분히 성장하지 못하여 치밀화가 완전히 이루어지지 않았으며, 1,150°C에서 소결한 (b)의 경우 균일한 입자의 성장과 치밀화가 이루어진 것을 관찰할 수 있다. (c)는 1,300°C소결 후의 미세구조로 결정립이 크게 성장한 것을 볼 수 있다. 따라서 출발용액의 Ca/P 몰비가 1.67 인 경우 밀도가 높고 강도가 증진된 것은 미세구조상으로 균일한 결정립 분포를 갖고 있으며 그때의 온도까지 tricalcium phosphate 로의 열분해가 억제됨으로써 이루어진 것으로 해석된다. 또, 1,200°C 이상에서 강도저하가 일어난 것은  $\beta$ -tricalcium phosphate 로의 분해에 의한 영향과 상대 밀도의 감소뿐만 아니라 SEM 결과에서 알 수 있듯이 결정립이 과대성장에도 기인한 것으로 생각된다.

한편, 출발용액의 Ca/P 몰비가 1.55 인 조건에서 최대 밀도가 얻어진 (d)의 경우 결정립이 부분적으로 성장하여 대체로 큰 결정립 크기를 보여주고 있으며, 1,300°C소결 후의 (e)의 미세구조에서는 매우 크게 성장한 결정립을 볼 수 있다. 또 (f)와 (g)는 출발용액의 Ca/P 몰비가 1.75 와 1.80 의 경우로 1,300°C로 소결한 시편의 SEM 결과인데 일부 결정립이 비정상성장을 하여 매우 큰 입자를 갖고 불균일한 결정립 분포를 갖고 있다. 따라서 출발용액의 Ca/P 몰비 1.55 의 조건은 1.67 경우보다 생성 침전물의 입자가 커 소결성이 떨어지며, 또한  $\beta$ -tricalcium phosphate 로의 분해가 낮은 온도에서 일어남으로써 상대밀도의 감소가 발생하고 결정립의 부분성장으로 인해 결정립이 커짐으로써 강도가 낮아지는 것이다. 또한 출발용액의 Ca/P 몰비가 1.75 이상의 조건에서는 생성된 침전물의 입자크기가 작았음에도 불구하고 낮은 강도를 갖는 것은 응집체가 형성되어 결정립이 커지고 결정립의 분포도 매우 불균일해졌기 때문이다.

이러한 결과로부터 침전법으로 합성된 Hydroxyapatite 는 결정의 크기가 밀도에 영향을 미치게 되고 또한 강도에도 커다란 영향을 미치게 됨을 알 수 있다. 따라서 출발원료 조성의 Ca/P 몰비는 생성된 침전물의 입자들이 과다한 응집현상을 일으키지 않고 열분해에 의한 2차상의 생성이 억제되는 범위에서 선택하는 것이 효과적인 것으로 생각된다.

3-5.  $K_{IC}$  및 경도의 변화

Fig.10 과 Fig 11 는 각 조성에 따라  $K_{IC}$ 와 경도의 변화를 나타낸 것으로 강도측정과 마찬가지로 출발용액의 Ca/

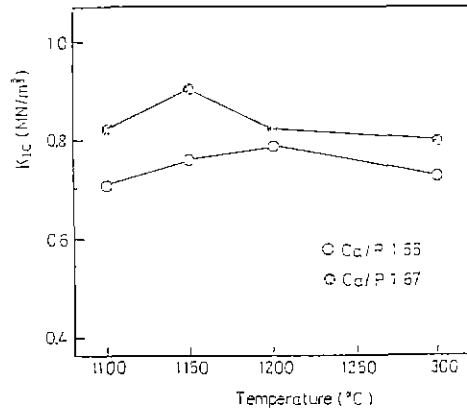


Fig. 10. Fracture toughness ( $K_{IC}$ ) of sintered hydroxyapatites.

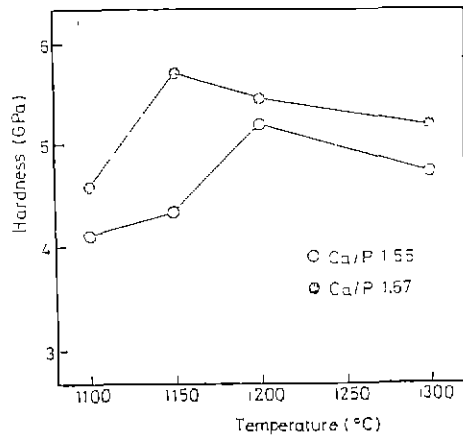


Fig. 11. Hardness of sintered hydroxyapatites.

P 몰비가 1.67, 소결온도 1,150°C에서 경도 및 파괴인성이 가장 큰 것을 알 수 있다. 또한 이런 경도와 파괴인성이 상대밀도와 강도의 경향과 동일하다는 것을 알 수 있다.

따라서 소결성이 좋을수록 강도, 파괴인성 및 경도가 증가되며 이러한 것은 밀도, 결정립의 분포 등 Hydroxyapatite 의 미세구조에 영향을 받는다고 할 수 있겠다. 한편 본 실험에서 가장 높은 Hydroxyapatite 의 파괴인성은 0.9 MN/m<sup>3/2</sup> 정도로 SiO<sub>2</sub> glass 의 값보다 약간 높지만 alumina 소결체의 1/3-1/5, titanium alloy 의 1/40-1/50, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>소결체의 1/4-1/6 정도로서 기계적 성질, 특히 인성면에서 소결 Hydroxyapatite 는 실제 높은 하중을 받



는 인체 내 골격의 대체용으로 사용되기에는 어려움이 있다. 그러나 인장응력을 받지 않는 인공치근 등으로 사용되기에는 충분한 기계적 성질을 갖는 것으로 판정된다.<sup>15)</sup>

#### 4. 결 론

침전법으로 Hydroxyapatite 를 제조하여 그 기계적 성질을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 침전법으로 합성한 Hydroxyapatite 는 출발용액의 Ca/P 몰비에 관계없이 모두 비정량적인 Hydroxyapatite 가 합성되었다.
2. 출발용액의 Ca/P 몰비가 작아지면 침전생성물의 입자가 커지고, 낮은 온도에서 tricalcium phosphate 로의 열분해가 일어났다.
3. Hydroxyapatite 소결체의 강도 증진을 위해서는 침전생성물의 응집체 형성을 억제하고, 또한 2 차상으로의 열분해를 억제하여 밀도를 크게하는 출발용액 조성인 Ca/P 몰비와 소결온도 조건이 선택되어야 한다.
4. 출발원료의 Ca/P 몰비가 1.67 이고 1,150°C에서 1 시간 소결한 Hydroxyapatite 의 경우, 극강도 121 MPa, 파괴인성( $K_{Ic}$ ) 0.9 MN/m<sup>3/2</sup>, 경도 5.87 GPa 의 물성을 얻을 수 있었다.

#### 참고문헌

1. P.Decheyne and K. De Groot, "In vivo surface activity of a hydroxyapatite alveolar bone substitute", *J. Biomed. Mater. Res.*, **15**, 441-445, 1981.
2. L.L.Hench and R.K.Splinter, "Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials", *J. Biomed. Mater. Symp.*, **2**, 117-141, 1971.
3. 青本秀希, 加藤一男, "生體材料としての アパタイト", *セラミックス*, 10(7), 469. 1975.
4. H.Kawahara and T.Shikita, "Single crystal alumina for dental implants and bone screws", *J. Biomed Mater Res.*, **14**, 597-606, 1980.
5. J.E.Ritter and L.L.Hench, "Use of fracture of an alumina and bioglass-coated alumina", *ibid.*, **13**, 251-263, 1979.

6. A.S.Posner and A.D.Diorio, "Refinement of the hydroxyapatite struture", *Acta Crystallogr.*, **11**, 308-309, 1958.
7. J.T.Posner and A.D.Brown, "Delayed failure and aging of porous alumina in water and physiological medium", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **53**, 193-197, 1974.
8. W.H.Gitzen, "Alumina as a Ceramic Material", American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 199, 1979.
9. M.Spraggs and T.Vasilos, "Effect of grain size on transverse benz strength of alumina and magnesia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 224-228, 1963.
10. Joon Bu Park, "Biomaterials Science and Engineering", Plenum Press, New York and London, 235-263, 1984.
11. E.A.Monroe, W.Votaya and D.B.Bass, "New calcium phosphate ceramics material for bone and tooth implants", *J Dent. Res.*, **50**, 860-861, 1971.
12. M.B.Thomas, R.H.Doremus, J.Jarcho and R. L.Salsbury, "Dense hydroxyapatite fatigue and fracture after varous treatments, from diametral tests", *J. Mater. Sci.*, **15**, 91, 1980.
13. H.Rao, W.A.Thompson and J.L.Karz, "Elastic constants of compsite system hydroxyapatite-dicalcium phosphate dihydrate", *J. Dent. Res.*, **55**, 708, 1976.
14. A.M.Trogalkar, "A resonance frequency technique to determine elastic modulus of hydroxyapatite", *J. Biomed. Mater. Res.*, **13**, 907-920, 1979.
15. M.Akao, H.Aoki and K.Kato, "Mechanical properties of sintered hydroxyaptite for prosthetic applications", *J. Mater. Sci.*, **16**, 809-812, 1981.
16. M.Jarcho, H.Bolen and J.F.Kay, "Hydroxyapatite synthesis and characteriazation in dense polycrystalline form", *ibid.*, **11**, 2027-2035, 1976.
17. G.De with, H.J.A.Vandijk and N.Hattu,

- "Preparation, microstructure and mechanical properties of dense polycrystalline hydroxyapatite", *ibid.*, **16**, 1592-1598, 1981.
18. W.R.Rao and R.F.Boehm, "A study of sintered apatite", *J. Dent. Res.*, **53**, 1351, 1974.
  19. M. Akao, N.Miura and H.Aoki, "Fracture toughness of sintered hydroxyapatite and  $\beta$ -tricalcium phosphale", *J. Jap. Ceram. Soc.*, **92** (11), 672-674, 1984.
  20. A.G.Evans and E.A.Charless, "Fracture toughness determination by indentation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7-8), 371-372, 1976.
  21. B.D.Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Addison Wesley, 284-285, 1978.
  22. H.J.Jung and J.W.Ha, "Preparation of dense polycrystalline hydroxyapatite ceramics for the application of tooth Implants", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **20**(1), 55-62, 1983
  23. K.C.Blakeslee and R.A.Cendrate, "Vibrational spectra of hydrothemally prepared hydroxyapatites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(11), 559-563, 1971.
  24. N.C.Blumenthal, F.Betts and A.S.Posner, "Formation and structure of Ca-deficient hydroxyapatite", *Calcif. Tissue Res.*, **33**, 111-117, 1981
  25. S.J.Joris and C.H.Amberg, "The nature of deficiency in nonstoichiometric hydroxyapatites", *J. Phys Chem.*, **75**(20), 3172-3178, 1971.
  26. Y.Do, Y.Moriwaki and T.Aoba, "ESR and IR studies of carbonate-contatining hydroxyapatites", *Calcif. Tissue Res.*, **34**, 178-181, 1982
  27. G.Y.Chin, "Advances in Powder Technology", American Society for Metals, 100-105, 1981.
  28. G.Y.Onoda and L.L.Hench, "Ceramic Processing before Firing", John Willey, 67-73, 1978.
  29. W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R.Uhlmann, "Introduction to Ceramics", Second Ed., 448-490, 1976.
  30. F.P.Knudsen, "Dependence of mechanical strength of brittle polycrystalline specimens on porosity and grain size", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **42**, 376, 1959.