

Hydroxyapatite Zirconia계 복합 Bioceramics에 관한 연구

이종필 · 최현국* · 송종택* · 최상훈

한양대학교 무기재료공학과

*단국대학교 재료공학과

(1991년 2월 2일 접수)

A Study on the Hydroxyapatite-Zirconia Composite Bioceramics

J.P. Lee, H.K. Chol*, J.T. Song* and S.H. Choi

Dept. of Inorg. Mats. Eng., Hanyang Univ.

*Dept. of Mats. Sci and Eng., Dankook Univ.

(Received February 2, 1991)

요 약

생체 조직과 친화성을 가지며 기계적 물성이 뛰어난 bioceramics를 개발하기 위하여 Hydroxyapatite(HAp)-Zirconia계 복합 세라믹스를 합성하여 그 물성을 측정하고 생체 친화성 시험을 하였다.

침전법으로 Ca/P=1.67로 pH 11에서 합성한 HAp 미분말과 금속 알콕사이드로부터 구형의 탄분산 ZrO₂ 미립자를 합성하여 CaO로 안정화시킨 CaO partially stabilized zirconia(PSZ) 미분말로 HAp-Zirconia계 복합 세라믹스를 합성하였다.

HAp에 CaO를 10 mol% 첨가한 PSZ(10C)를 15 wt% 첨가하여 1250°C로 소결하였을 때, HAp의 TCP로의 분해가 억제되었으며 또 ZrO₂는 매트릭스인 HAp에 균일하게 분포하고 있었다 소결체의 강도는 PSZ(10C)를 15 wt% 첨가할 때까지는 증진하였으며, 15 wt% 첨가하여 1250°C로 소결하였을 때의 쥐임강도는 165 MPa를 나타내었다.

인공체액 중에서 HAp-PSZ 복합 bioceramics는 서로 결합하였으며 결합부는 HAp이었다. 또 이 HAp-PSZ 복합 bioceramics는 세포 증식을 저해하지 않았으며 세포 독성도 나타내지 않았다.

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HAp)-zirconia bioceramics, which have excellent biocompatibility with tissue of bone and tooth and good mechanical properties, were synthesized, and their properties and biocompatibility were investigated.

HAp powders were synthesized with Ca/P=1.67 and pH 11 by precipitation method. A fine spherical mono-dispersed ZrO₂ powders were prepared by metal alkoxide method, and then they were partially stabilized with 10 mol% CaO by solid state reaction at 1300°C.

HAp-zirconia composites were prepared by sintering of these HAp mixed with various amount CaO-partially stabilized zirconia (PSZ). When HAp containing 15 wt% PSZ with 10 mol% CaO (PSZ(10C)) were sintered at 1250°C, it was prevented to decompose into TCP and ZrO₂ was uniformly dispersed at HAp matrix.

Mechanical strength of these sintered bodies were increased by addition of 15 wt% PSZ(10C), the bending strength of compacts fired at 1250°C was 165 MPa.

HAp-PSZ composites chemically bonded each other in Ringer's solution and the component of bonded layer was HAp. These composites did not prevent cell-growing and exhibit any cytotoxic effects.

1. 서 론

세라믹스 재료는 금속재료나 고분자재료에 비하여 생체 재료로서의 기능이 뛰어나 implant 재료로서 각광을 받고 있다. 특히 hydroxyapatite(HAp) ceramics는 사람의 뼈나 치아의 생체조직을 구성하는 성분으로 생체 친화성 재료로서 많은 연구가 진행되고 있다¹⁻⁹⁾. 다만 원래의 치아나 뼈에 비하여 기계적 성질이 다르지 못하는 것이 결점이다. 한편 zirconia계 ceramics는 높은 강도와 인성을 보이는 세라믹스이나 생체 불활성 재료이므로 생체조직과의 친화성면에서는 인산 칼슘계 화합물에 비하여 떨어진다.

따라서 생체조직과 친화성이 우수함과 동시에 기계적 성질도 큰 implant 재료를 얻는 유효한 방법으로 복합체, 특히 HAP-zirconia계 복합체에 대한 연구가 진행되고 있다¹⁰⁻¹⁵⁾. Y_2O_3 첨가 ZrO_2 분체를 50 vol% 비율로 HAP 분체에 혼합하여 1400°C에서 20 MPa로 hot press하여 꺾임강도가 HAP 단미에 비하여 약 2배에 상당하는 복합 소결체를 얻음으로써 HAP에 ZrO_2 를 첨가해서 기계적 강도가 향상됨을 보였으며¹¹⁾ 소결시 CaF_2 를 소량 첨가함으로써 소결 성상은 더욱 향상되었다¹²⁾. 그러나 이 소결체 중의 HAP는 tricalcium phosphate(TCP)로 분해되고¹¹⁻¹⁴⁾, 소성 중에 일어나는 ZrO_2 와 HAP와의 반응으로 상압 소결에서는 HAP-zirconia계의 ceramics는 만들기 힘들다^{11,14)} 또 ZrO_2 입자의 첨가량이 많아 생체 친화성은 HAP만의 경우보다 떨어질 것이 예상된다. 한편 CaO-partially stabilized zirconia(PSZ)와 HAP의 소결시 수증기 분위기에서는 HAP의 TCP로의 분해가 억제되었¹⁵⁾.

HAP-zirconia 복합체에서 우수한 친화성과 높은 기계적 특성을 갖기 위하여는 다음과 같은 것이 바람직스럽다. 즉 (1) ZrO_2 의 첨가량을 가능한 한 적게 하면서 균일 분산시키고, (2) 소결온도를 낮추어 HAP의 분해를 억제시키면서 치밀한 복합 ceramics로 소결시켜야 한다. 본 연구팀은 지난 연구¹⁻³⁾에서 $Ca/P=1.67$, $pH=11$ 에서 합성한 HAP는 소결시 β -TCP로의 분해를 억제함을 밝히고 인공치아용으로 사용할만한 강도를 갖는 HAP ceramics를 합성하였으며, 이 HAP bioceramics는 인공체의 중에서 서로 결합하였으며, 세포 독성도 나타나지 않았고, Sprague-Dawley계 흰쥐 복부 피하에 이 HAP ceramics를 매식하였을 때 거부반응이 없었다.

본 연구에서는 생체조직과 친화성을 가지며 기계적 물성이 뛰어난 HAP와 zirconia계의 복합 세라믹스를 합성하기 위하여 구형의 단분산 ZrO_2 미립자를 합성하고¹⁶⁾

이것을 10 mol% CaO로 안정화한 CaO-partially stabilized zirconia(PSZ(10C))를, 침전법으로 합성한 HAP에 혼합 소결함으로써 HAP-zirconia 복합 생체 재료를 합성하고 그 물성과 생체 친화성을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. Hydroxyapatite의 합성

Calcium nitrate와 diammonium hydrogenphosphate (Junsei Chemical, 1급시약)을 출발물질로 전보에서와 같이 습식 침전법으로 HAP 원료분말을 합성하였다¹⁻³⁾.

Calcium nitrate 용액에 diammonium hydrogenphosphate 용액을 적하 및 교반시키면서 침전물을 생성시켰으며 반응부내에 질소 가스를 환류시켜 CO_2 의 흡착을 방지하였다. 숙성시간은 2시간으로 하였다. 반응 용액의 Ca/P mole비는 HAP의 화학양론비인 1.67로 고정하였으며, 반응온도는 40°C로 하였고, pH는 11로 유지시켰다. 반응 용액을 숙성시킨 후 건조기에서 60°C로 24시간 건조시켜서 HAP 원료분말을 얻었다.

합성한 원료 분말은 FT-IR spectrometer를 사용하여 KBr 정제법으로 적외선 흡수분광분석과 분말 X-선 회절분석으로 생성물을 분석하였다.

2.2. 단분산 Zirconia 미립자의 합성 및 안정화

Metal alkoxide법으로 구형의 단분산 ZrO_2 미립자를 합성하였다¹⁶⁾. Absolute ethyl alcohol에 zirconium(IV) n-propoxide($Zr(n-OC_2H_5)_4$)를 녹여 0.1 M ethanol 용액으로 하고 이 용액에 0.2 M H_2O /ethanol 용액을 적하 후 교반시키면서 가수분해하였다. 이 조작은 상온에서 30분간 하였다 가수분해되어 생성된 침전물이 함유된 반응 용액을 24시간 동안 60°C의 항온수조 속에서 숙성시킨 후 원심분리기(3000 r.p.m.)를 이용하여 침전물을 분리시켰다. 분리된 침전물을 60°C의 건조기에서 24시간 건조시켰다.

합성된 zirconia 분말에 $CaCO_3$ 를 CaO로 10 mol%로 첨가한 후 absolute ethyl alcohol을 사용하여 습식 불탈로 혼합하고 건조시켜 1300°C에서 3시간 동안 소성하여 안정화시켰다. 이 때 승온속도는 300°C/hr로 하였다. 얻어진 부분 안정화 zirconia(PSZ(10C)) 미분말은 X-선 회절분석, SEM, TEM 등으로 검토하였다.

2.3. Hydroxyapatite-Zirconia 복합 Bioceramics의 합성

합성한 HAP와 PSZ(10C) 미분말을 사용하여 HAP-zi-

Table 1. Preparation Condition of Hydroxyapatite-Zirconia Composite Ceramics.

No.	HAp (wt%)	ZrO ₂ (wt%)	Calcination Temp. (°C)	Sintering Temp. (°C)
HA1	95	5	850	1200
HA2				1250
HA3				1300
HB1	90	10		1200
HB2				1250
HB3				1300
HC1	85	15		1200
HC2				1250
HC3				1300
HD1	80	20		1200
HD2				1250
HD3				1300

ronia 복합 bio-ceramics를 합성하였다. 조성비는 Table 1과 같다. 혼합은 ethyl alcohol을 사용하여 습식 볼밀로 24시간 동안 행하였다. 적외선 램프로 혼합시료를 건조한 후 300°C/hr의 승온속도로 온도를 올려서 850°C에서 1시간 동안 하소하였다. 혼합과 하소과정을 거친 혼합분말을 4×1 cm의 bar mold를 사용하여 200 Kg/cm²의 압력으로 1차 성형한 다음 직경이 3.2 cm인 cold isostatic mold를 이용하여 1370 Kg/cm²의 압력으로 정수 가압 성형을 하였다.

성형된 시편은 전기로를 이용하여 1200°C, 1250°C, 1300°C로 3시간 상압 소결한 후 로냉하였다. 이 때 전기로의 승온속도는 300°C/hr로 하였다.

3.4. Hydroxyapatite-Zirconia 복합 소결체의 물성시험

합성한 hydroxyapatite-zirconia 복합 소결체 시편을 미분쇄하여 X-선 회절분석과 적외선 흡수분광분석을 하였으며 시편의 미세구조를 관찰하기 위해 SEM 관찰 및 EDAX를 통한 면분석을 하였다. 이 때 시편은 #800, #1200의 연마지와 #2000~#8000의 SiC 분말로 연마한 후 H₃PO₄: 물을 100:1(m)로 희석한 용액에 45초간 담구어 etching시킨 다음 주사전자현미경으로 관찰하였다.

시편의 꺾임강도는 instron을 사용하여 crosshead speed를 0.05 mm/min으로 하여 3점 지지법으로 측정하였다. 또 겉보기 기공율은 KS L 3114에 의하여 측정하였다.

2.5. 인공 체액 중에서의 Hydroxyapatite-Zirconia Bioceramics의 결합시험

HAp-zirconia 복합 bioceramics의 인공 체액 중에서의 chemical bond 형성을 보기 위해서 인공 체액 중에 시편을 일정기간 침지시켰다³⁾.

실험에는 zirconia가 10 wt% 함유된 HB 계열로 1200°C, 1250°C, 1300°C에서 소결한 시편을 사용하였다. 이 시편을 slow speed diamond wheel을 사용하여 잘라내고 SiC 분말 #2000으로 표면을 연마한 후 absolute ethyl alcohol이 들어있는 ultrasonic cleaner에서 3분간 세척하여 준비하였다. 준비한 두개의 시편을 nylon 줄로 묶어 약 150 ml의 Ringer's solution²⁾이 들어있는 투명한 poly-ethylen 병에 침지시킨 후, 37°C로 항온 수조내에서 일정기간 유지시킨 다음 시편을 꺼내어 nylon 줄을 풀어서 결합상태를 확인한 후 결합한 시편을 분리하여 접합면의 표면상태를 X-선 회절분석과 주사전자현미경 및 EDAX 분석을 하였다.

2.6. 세포독성시험

세포의 증식에 미치는 HAp-zirconia 복합 소결체의 영향을 검토하기 위하여 HAp-zirconia 복합 소결체가 존재하는 배양액내에서 세포의 배양상태를 관찰하였다²⁾.

Cell line은 Vero-E₈ cell(Africa Green Monkey Kidney 유래세포)를 사용하였으며, 배양액으로는 5% FBS (Fetal Bovine Serum)가 첨가된 EMEM(Eagle's Minimal Essential Medium)을 사용하였고, 단층세포를 유지시킬 때는 2% FBS를 첨가하였다.

세포는 정상적으로 세포 단층(monolayer)을 형성하는지를 확인한 후 Dubecco-PBS에 Trypsine(0.25%)과 EDTA(0.02%)가 함유된 용액으로 처리하여 단일세포로 분리한 후 배양액을 넣어 m²당 5×10⁴ cell로 조절하였다. 배양은 5% CO₂와 수분이 공급된 37°C의 CO₂ incubator에서 배양시켰다.

시험에 사용한 HAp-zirconia 복합 소결체의 시편은 slow speed diamond wheel을 사용하여 10×4×0.3 (mm)의 크기로 준비하고, SiC 분말 #2000으로 표면을 연마하고 alcohol이 들어있는 ultrasonic cleaner에서 3분간 세척하여 준비한 후 autoclave에서 121°C, 15 lb 압력하에서 15분간 유지시켜 멸균 처리하여 실험에 사용하였다.

세포의 증식실험은 세포가 함유된 배양액 1 ml를 배양하여 1, 2, 3, 4일간 hemacytometer를 사용하여 계수하고, 같은 조건에서 배양한 HAp-zirconia 복합 소결체를 넣지 않은 대조군과 비교, 검토하고 48시간이 지난 후에 세포의 성장상태를 도립현미경으로 관찰하였다. 또한 세포 배양상태는 세포단층이 형성되어 있는 Leighton

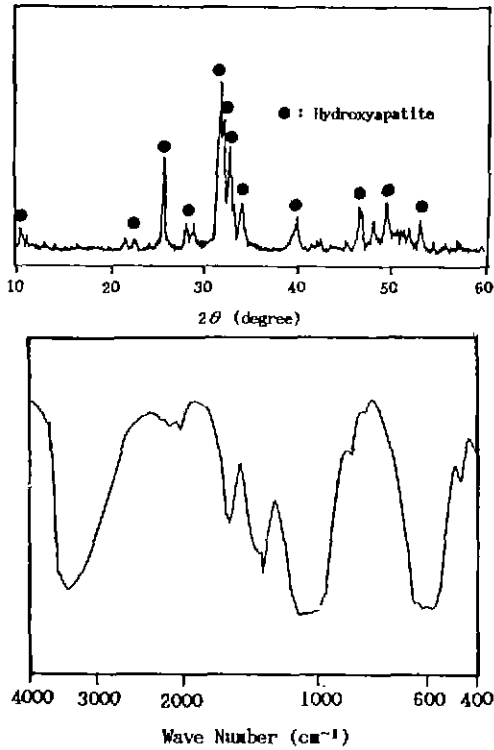


Fig. 1. XRD pattern and Infra-red spectra of HAp powders.

tube 바닥 중앙에 시편을 놓은 후, 48시간 배양하여 독립현미경으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Hydroxyapatite 합성 분말

HAp는 전보²⁾와 같이 합성한 것을 사용하였다. Fig. 1은 합성한 HAp의 X-선 회절분석과 적외선 흡수분광분석 결과이다.

HAp의 화학양론 조성은 Ca/P 몰비가 1.67이지만, 실제의 조성은 합성법에 따라 영향을 받아 비화학양론 조성의 HAp가 생성되기 쉽다.

일반적으로 습식 침전법에 의한 인산 칼슘은 조성이 $1.50 \leq Ca/P \leq 1.67$ 이지만, X-선 회절분석 양상이 화학양론 HAp와 매우 유사한 것으로부터 기본적으로 HAp 구조를 가지고 있음을 알 수 있다⁹⁾.

3.2. 단분산 Zirconia 미분말 및 CaO-PSZ

Zirconia는 구형 단분산 zirconia 미분을 합성하여 사용하였다¹⁶⁾. 평균 입경이 0.3-0.4 μm 로 amorphous상이다.

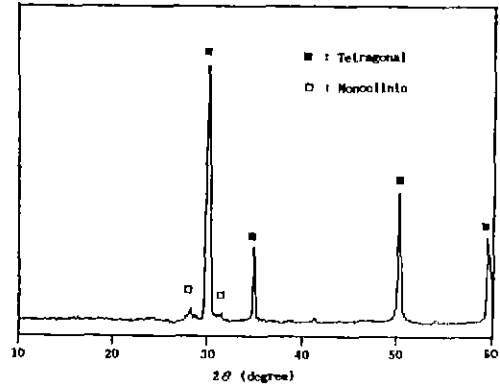


Fig. 2. XRD pattern of PSZ(10C).

이 합성한 단분산 ZrO_2 미분말에 CaO를 10 mol% 첨가하여 1300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 반응시켜 안정화시켰다. Fig. 2는 이 CaO 부분 안정화 지르코니아(PSZ(10C))의 X-회절분석으로 일부 작은 단사정의 피크가 보이지만 전반적으로 정방정임을 알 수 있다. 이 분말의 TEM 관찰 결과 평균 입경은 0.65 μm 이다.

3.3 Hydroxyapatite-Zirconia 복합 Ceramics

3.3.1. HAp-zirconia 복합 ceramics의 소결시 상변화 및 미세구조

HAp-zirconia 복합 ceramics의 소결시 거동을 검토하기 위하여 가열에 따른 결정상의 변화 및 미세구조 변화를 분석하였다.

HAp-PSZ(10C) 복합 소결체의 1200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1300 $^{\circ}\text{C}$ 까지의 온도변화에 따른 X-선 회절분석(Fig. 3)에서, PSZ(10C)를 5 wt% 첨가하는 HAp와 zirconia(정방정)만이 관찰되었고 10 wt% 첨가하는 온도가 높아짐에 따라 α -TCP의 흔적을 보이나 아주 미약하였으며 PSZ(10C)의 첨가량이 많아져 15 wt% 첨가하는 TCP의 피크가 미약하나 나타났으며 zirconia는 정방정으로 상대적으로 크게 나타났다. 적외선 흡수분광분석에서도(Fig. 4) PSZ(10C)를 5 wt%에서 15 wt%까지 첨가했을 경우는 1200 $^{\circ}\text{C}$, 1250 $^{\circ}\text{C}$, 1300 $^{\circ}\text{C}$ 소결시 모두 631 cm^{-1} , 3573 cm^{-1} 에서 OH^{-} 에 의한 흡수와, 565 cm^{-1} , 601 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} 등에서 PO_4^{3-} 에 의한 흡수를 보이고 있다.

일반적으로 ZrO_2 는 HAp의 분해를 촉진한다고 알려져 있다^{11,12)}. 즉, HAp가 TCP로 분해하고 여기서 생성된 Ca가 ZrO_2 와 반응한다고 하고 있으나, 분해생성물인 Ca가 소성 중 확인되지 않으므로 HAp에서 CaO 성분이 ZrO_2 로 확산하여 HAp가 TCP로 된다고 보는 견해도 있다¹⁷⁾.

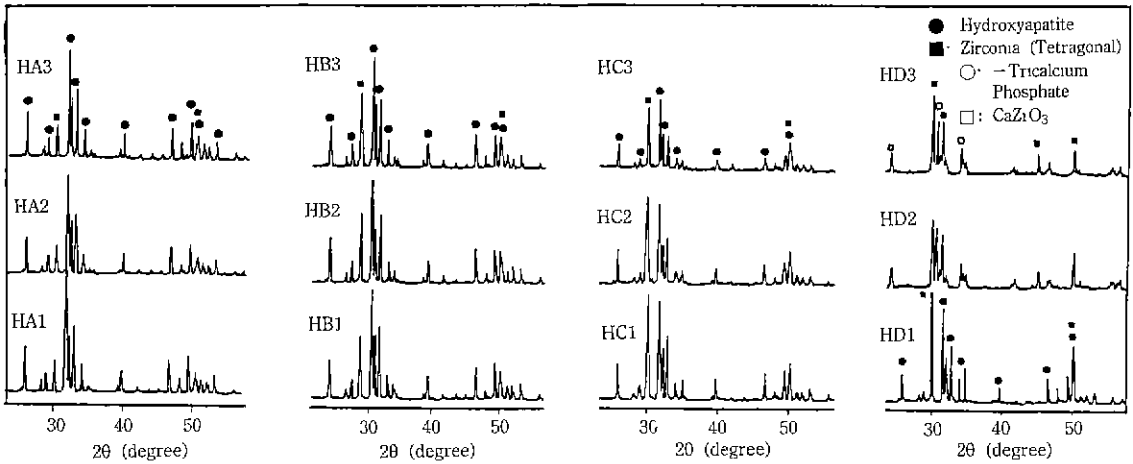


Fig. 3. XRD patterns of HAp-PSZ(10C) composites.

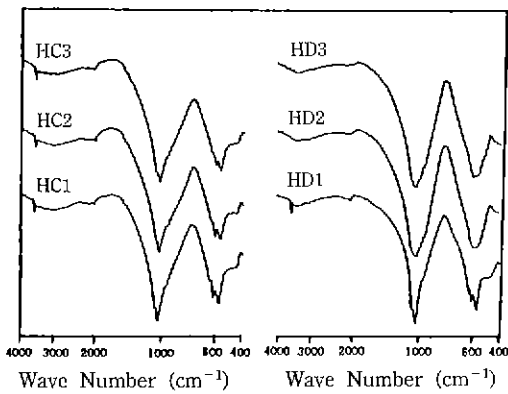


Fig. 4. Infra-red spectra of HAp-PSZ(10C) composites.

본 연구에서는 CaO로 안정화한 PSZ(10C)를 15 wt% 까지 첨가하였을 때 TCP로의 분해를 억제하는 효과가 있었다. 이는 이미 CaO의 고용으로 안정화되어 있는 것도 하나의 인자로 생각된다.

그러나, 20 wt% 첨가시는 1250°C에서부터 HAp는 TCP로 분해하였으며 분해로 생성된 CaO와 ZrO₂가 반응하여 생성한 CaZrO₃도 관찰되었으며, 적외선 분석에서도 1250°C, 1300°C 소결시 OH⁻에 의한 흡수를 보이고 있지않는 등 TCP로의 분해를 보이고 있다.

Fig. 5는 HAp-PSZ(10C) 복합 소결체의 미세구조를 관찰한 SEM 사진으로 HAp의 입자는 소결온도가 높아 질수록 성장함을 볼 수 있다. 한편 zirconia의 양이 증

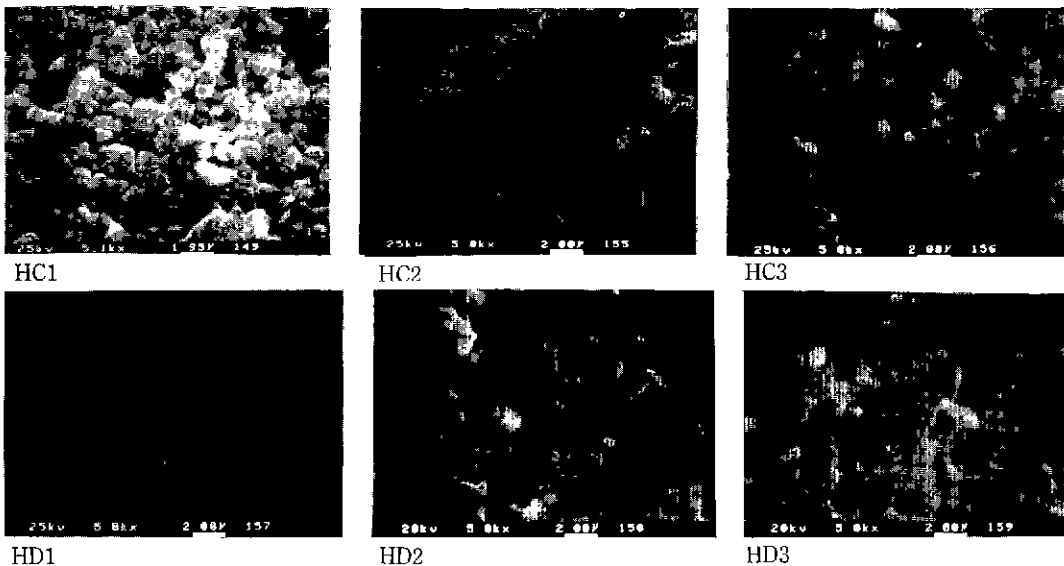


Fig. 5. SEM photographs of HAp-PSZ(10C) composite.

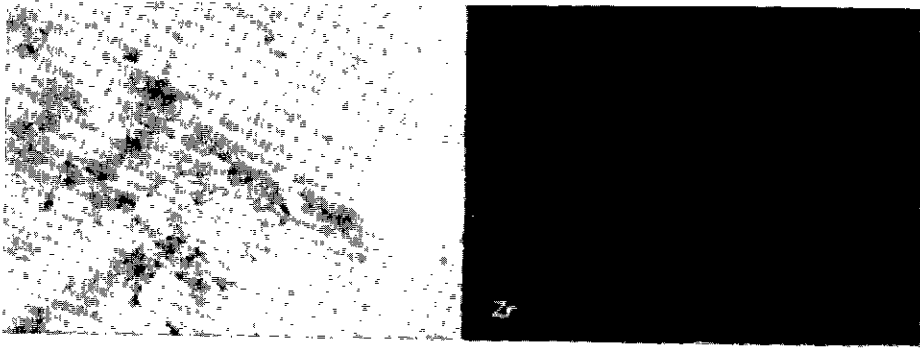


Fig. 6. SEM and image analysis (Zr) of HAp-15 wt% PSZ(10C) composites sintered at 1250°C.

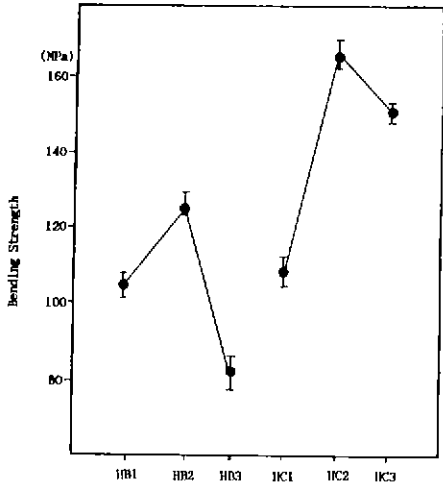


Fig. 7. Bending strength of HAp-PSZ(10C) composite.

Fig. 6은 PSZ(10C) 15 wt% 첨가한 시편의 EDAX 면 분석으로 zirconia는 매트릭스인 HAp에 균일하게 분포하고 있음을 관찰할 수 있다.

3.3.2. HAp-Zirconia 복합 Ceramics의 물성

Bioceramics의 강도는 장기간에 걸쳐 인체내에서의 체액과의 반응, 체내의 하중 등 조건하에서 사용하므로 사람의 뼈의 2-3배 정도는 되어야 하며 또 기계적 수명 및 신뢰성 평가도 뒤따라야 할 것이다.

Fig. 7은 HAp-PSZ(10C) 복합 소결체에서 ZrO₂를 첨가한 시편의 꺾임강도 결과를 보인 것으로 15 wt% 첨가하여 1250°C로 소결했을 때 165.6 MPa로 최고의 강도를 보였다. 이 때 결보기 기공율은 1% 이하였다. PSZ(10C)를 20 wt% 첨가시 구조가 porous해서 강도가 아주 작았다.

가함에 따라 입자 크기가 감소하였다. 즉, zirconia는 HAp가 소결시 입성장하는 것을 억제시키는 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 또 20 wt% 첨가한 경우에 있어서는 HAp가 α-TCP로 되면서 porous한 구조를 보여준다.

3.4. 인공 체액 중에서의 Hydroxyapatite-Zirconia 복합 소결체의 결합

HAp는 생체 친화성이 매우 우수한 재료로 알려져 있다. 본 연구에서는 전보²⁾의 HAp 단미에 대한 Ringer's solution내에서의 chemical bond 형성을 관찰한 것과

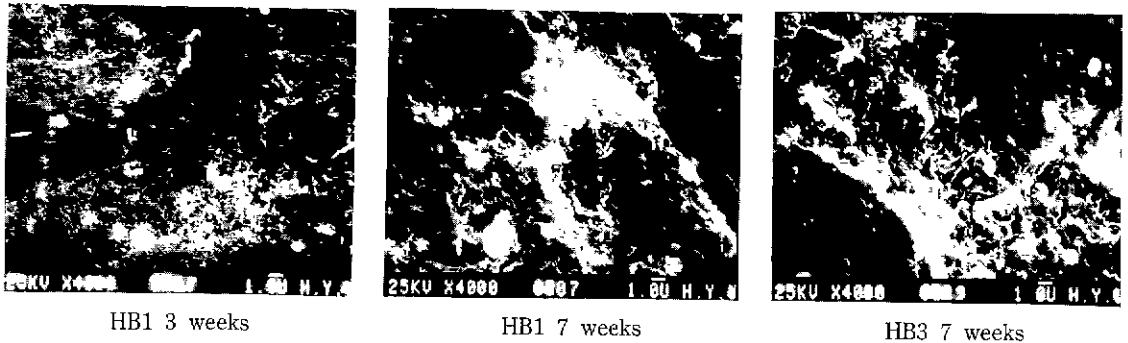


Fig. 8. SEM photographs of an interface of HAp-10 wt% PSZ(10C) composite compact mutually bonded by 3 weeks and 7 weeks soaking.

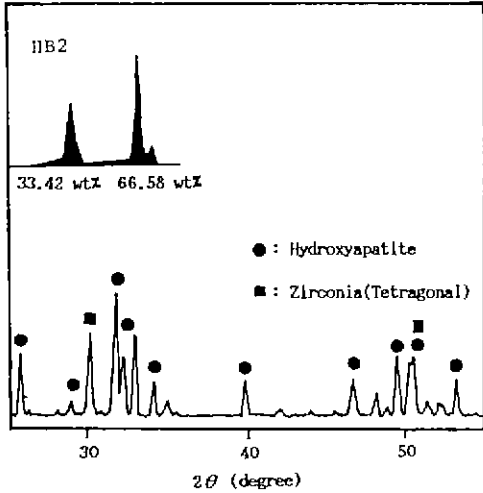


Fig. 9. EDAX and XRD pattern of HAp-10 wt% PSZ(10C) composite compacts mutually bonded by 3 weeks soaking.

같은 방법으로 zirconia로 toughening된 HAp-PSZ(10C) 복합 bioceramics의 Ringer's solution내에서의 chemical bond 형성을 검토하였다.

시편을 Ringer's solution에 침지시키고 37°C로 하였다. 침지 3주 후 1200°C 소결 시편은 결합하고 있었으나, 1250°C 및 1300°C 소결 시편은 아직 결합하지 않은 상태였다. 침지 7주 후에는 1250°C 및 1300°C 소결 시편도 결합하였으며, 1200°C 소결 시편의 경우 3주 침지시보다 더 강하게 형성되었다. Fig. 8은 반응 부분의 SEM 사진으로 반응부분은 Ridge가 형성되었다가 떨어져 나간 현상을 보인다. Fig. 9는 반응부에 대한 X-선 회절분석 및 EDAX 분석결과이다. 결합 부위는 HAp이며 그 Ca/P 몰비는 1.67 이하로 비화학양론적 HAp이다.

Ringer's solution에서 HAp ceramics간의 결합은 Ringer's solution을 통한 HAp 구성 성분간의 용출 및 결합으로 이루어지며 결합부위는 HAp으로 이루어져 있다.

3.5. 세포독성 시험

HAp-zirconia 복합 소결체가 존재하는 배양액내에서 세포의 배양상태를 관찰하였다.

Fig. 10은 세포 단층이 형성된 후 Leighton tube내에 HAp-zirconia 복합 소결체의 시편을 넣어서 48시간 후의 세포형태변화를 관찰한 것이다. HAp-zirconia 복합 소결체의 시편 주위에는 정상세포만이 관찰되었으며, 세포의 부스러기, 세포막의 파괴는 찾아 볼 수 없었다.

Fig. 11은 HAp-zirconia 복합 소결체를 넣어 배양시켰

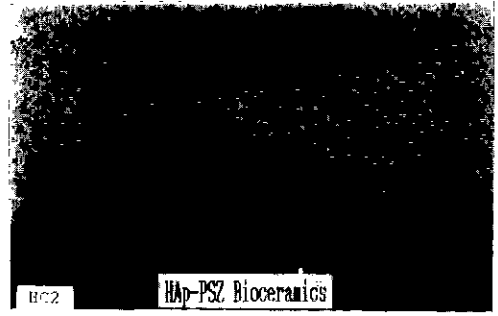


Fig. 10. Phase-contrast micrographs of monolayer cultured Vero-E₆ cells around a plate of HAp-PSZ (10C) composite bioceramics.

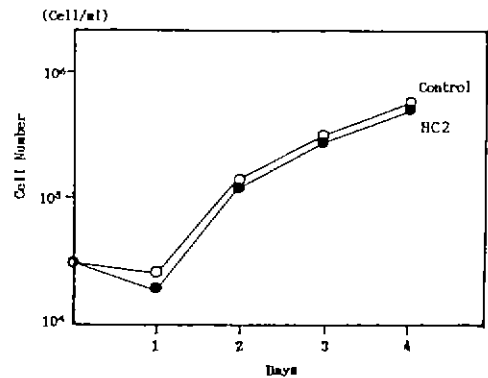


Fig. 11. Growth of Vero-E₆ cells around a plate of HAp-PSZ(10C) composite bioceramics.

을 때 세포수를 계수하여 나타낸 세포의 증식곡선이다. HAp-zirconia 복합 소결체를 넣은 경우의 증식곡선은 무첨가의 대조군의 증식곡선과 거의 겹치며, HAp-zirconia 복합 소결체는 세포의 증식을 저해하지 않음을 알 수 있다.

이와 같이 HAp-zirconia 복합 소결체는 전혀 세포독성을 나타내지 않았다.

4. 결 론

생체 친화성을 가지며 기계적 물성이 뛰어난 bioceramics를 개발하기 위하여 침전법으로 Ca/P=1.67로 pH=11에서 합성한 HAp 미분말과 금속 알루미늄으로부터 구형의 단분산 ZrO₂ 미립자를 합성하여 CaO로 안정화시킨 CaO-PSZ(partially stabilized zirconia) 미분말로 HAp-ZrO₂계 복합 세라믹스를 합성하여 그 물성을 측정하고 생체 친화성 시험을 하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. HAp에 CaO를 10 mol% 첨가하여 얻은 PSZ(10C)를 첨가하여 소성할 때, 15 wt%를 첨가할 때까지는 HAp의 TCP로의 분해를 억제하였다. 그러나 20 wt% 첨가하는 1250°C에서부터 TCP로 분해하였고 CaO와 ZrO₂가 반응하여 CaZrO₃를 생성하였다.

2. HAp-zirconia 복합 소결체의 강도는 15 wt%까지 첨가할 때는 증진하였으며, 15 wt% 첨가하여 1250°C로 소결하였을 때의 꺾임강도는 165 MPa를 나타내었다.

3. 인공 체액 중에서 HAp-zirconia 복합 세라믹스는 HAp 성분의 용출 및 결합으로 서로 결합하였으며 결합부는 HAp(비화학적)로 되어 있다.

4. HAp-zirconia 복합 세라믹스는 세포 증식을 억제하지 않았으며 세포독성도 나타내지 않았다.

감사의 글

본 연구는 89년도 문교부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Found for Advanced Materials)에 의하여 이루어진 것으로서, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 이석곤, 고희열, 이구종, 최상훈, "Hydroxyapatite Bioceramics 합성 및 물성에 관한 연구," *요업학회지*, **26**(2), 171 (1989).
2. 고희열, 김양수, 송종택, 최상훈, "Hydroxyapatite Bioceramics의 생체 친화성에 관한 연구(I) 인공 체액에서의 Hydroxyapatite Bioceramics간의 결합," *요업학회지*, **27**(3), 311 (1990).
3. 김양수, 고희열, 송종택, 최상훈, "Hydroxyapatite Bioceramics의 생체 친화성에 관한 연구(II) 인공 체액에서의 거동 및 생체친화성," *요업학회지*, **27**(6), 72 (1990).
4. H. Monma, T. Takahashi, H. Ushio, "Preparation and Properties of Porous Apatite by the Hydration and Hardening Method," *Gypsum and Lime*, No. 212, 25 (1988).
5. H. Monma, K. Oukami, S. Nakamura, K. Takahashi, "Microstructure and Mechanical Properties of Non-Stoichiometric Apatite Ceramics and Sinterability of Raw Powders," *J. Ceram. Soc. Japan*, **96**(5), 595 (1988).
6. 홍순호, 이호용, "Pt-Co 자석이 매몰된 Hydroxyapa-

- tite Ceramics 이식체에 의한 성전 치조골 조직 반응에 관한 연구," *대한치과의사협회지*, **26**(9), 847 (1988).
7. 김창은, 편영범, 김배연, 박 훈, "침전법으로 제조한 Hydroxyapatite Ceramics의 기계적 성질," *요업학회지*, **26**(2), 147 (1989).
8. 신용규, 정형진, 김명호, "습식법으로 제조한 수산화 아파타이트 침전 입자와 분말의 특성에 미치는 pH 변화의 영향," *요업학회지*, **26**(2), 157 (1989).
9. S.R. Kim, K. Hirota, F. Okamura, Y. Hasegawa, S.J. Park, "Desification of Calcium-Deficient Hydroxyapatite by Hot Isostatic Pressing," *J. Ceram. Soc. Japan*, **98**(3), 257 (1990).
10. M. Akao, H. Aoki, K. Tachimoto, T. Yamamoto, "Tricalcium Phosphate-Zirconia Composite Ceramics," *J. Ceram. Soc. Japan*, **95**(8), 819 (1987).
11. N. Tamari, M. Mouri, I. Kondo, "Mechanical Properties and Existing-phases of Composite Ceramics Obtained by Sintering of a Mixture of Hydroxyapatite and Zirconia," *J. Ceram. Soc. Japan*, **95**(8), 806 (1987).
12. N. Tamari, I. Kondo, M. Mouri, "Mechanical Properties of Tricalcium Phosphate-Zirconia Composite Ceramics," *J. Ceram. Soc. Japan*, **96**(1), 106 (1988).
13. N. Tamari, I. Kondo, M. Mouri, M. Kinoshita, "Effect of Calcium Fluoride Addition Densification and Mechanical Properties of Hydroxyapatite-Zirconia Composite Ceramics," *J. Ceram. Soc. Japan*, **96**(12), 1200 (1988).
14. J. Wu, T. Yeh, "Sintering of Hydroxyapatite-Zirconia Composite Materials," *J. Mater. Sci.*, **23**, 3771 (1988).
15. K. Yamashita, T. Kobayashi, M. Kitamura, "Effect of Water Vapor on the Solid-State Reaction between Hydroxyapatite and Zirconia or CaO-PSZ," *J. Ceram. Soc. Japan*, **96**(5), 616 (1988).
16. 김병익, 민경소, 최상훈, "Metal Alkoxide법에 의한 구형의 단분산 ZrO₂ 머릿자 제조," *요업학회지*, **27**(8), 1064(1990).
17. K. Ioku, "Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Powder with Zirconia Dispersion," *Biomedical Materials and Devices (MRS Symp. Proc.)* 445 (1989).