

상용 인산칼슘계 분말로 제조된 생체세라믹스의 표면용해 특성

서동석 · 김 환 · 이종국^{†*}

서울대학교 재료공학부, * 조선대학교 신소재공학과

Dissolution on the Surface of Bioceramics Prepared by Commercial Calcium Phosphate Powders

D. S. Seo, H. Kim and J. K. Lee^{†*}

School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742

*Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759

(2003년 10월 18일 받음, 2003년 12월 8일 최종수정본 받음)

Abstract In this study, dissolution characteristics of four types of commercial calcium phosphate ceramics were investigated in distilled water with respect to chemical composition and microstructure. For all samples, no significant damage was observed after 3 days of immersion. Following the 7 days of immersion, surface dissolution of the ceramics containing a crystalline phase susceptible to water such as TCP, even pure hydroxyapatite, was initiated at grain boundaries and the dissolution was extended interior to the material along the grain boundaries. In the considerably dissolved area, there was grain separation followed by the formation of 20 μm of cavities. In at least one case, the residual pores on the surface appeared to initiate dissolution. In a dissolved area, a crack during the fracture propagates along the grain boundaries resulting in intergranular fracture, while transgranular fracture occurs in a dense area without significant dissolution.

Key words bioceramics, calcium phosphate, dissolution, grain boundary, porosity

1. 서 론

인조합성 수산화아파타이트 (Hydroxyapatite, 이하 HA라 칭함)계 소재의 경우 이미 오래 전부터 인간의 뼈나 치아 등 경조직 대체용 생체소재로 널리 연구되어 왔는데,¹⁻³⁾ 이는 인체 뼈의 69%를 구성하는 칼슘인 화합물이 HA로 구성되어 있어 자연 뼈와 가장 가까운 성질을 가지고 있기 때문이다. 그러나 HA 소재는 생체활성이 높고 화학적으로 안정하여 뼈와의 접합성이 크고 골형성 유도능력이 크다는 장점이 있는 반면에, 생체 내에서 파괴인성 등이 낮아 생체에 장기간 삽입할 경우 기계적 성질이 저하되는 단점이 있다. 이에 따라, HA계 생체소재를 장기간 인체에 삽입할 경우 생체용액에 의해 기계적 성질이 열화되고 이로 인한 마모 및 입자의 loosening 문제가 발생하여 주위 뼈나 조직을 손상시키게 되는데,⁴⁾ 이러한 문제점 때문에 HA계 소재의 경우 힘이 가해지는 부위에는 그 사용이 제한되고 있다.

HA가 장시간 생체용액에 노출될 경우 파괴인성 등 기계적 성질이 열화되어 입자 간에 분리 (particle loosening)가 생기는 이유는 비화학양론적 아파타이트의 표면 결함 (lacunae) 형성 등이 보고된 바 있으나,^{8,9)} 아직까지 용해

기구나 열화기구에 대한 해석이 불명확하였다. 그러나 Wang 등은¹⁰⁾ HA계 임플란트를 생체 내에 장시간 유지할 경우 수산화아파타이트 표면에서는 Ca/P 비의 변화가 미세구조적으로 재료의 열화를 초래할 수 있다고 보고한 바 있다. 또한, CaO가 존재하는 HA 임플란트의 경우 재료의 기계적 열화는 더 빨리 진행되는 것으로 보고하였다.

본 연구에서는 화학조성, 상 분포 또는 소결밀도 등과 같은 조성 및 미세구조 관련인자가 각각 다른 상용 수산화아파타이트 분말을 이용하여 제조된 HA 세라믹스의 표면에서 수용액에 의한 용해 거동에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 Fluka, Wako, Shinyo, Alfa Aesar사로부터 구입한 4가지 종류의 인산칼슘계 상용분말을 출발물질로 사용하였다. 각각의 분말을 사용하여 일축가압성형으로 시편을 제조한 다음, 220 MPa의 압력으로 정수압 성형을 행하여 최종 성형시편을 얻었다. 성형시편들의 소결은 1200°C에서 2시간 행하였는데, 고온에서 HA가 TCP(Tricalcium phosphate) 및 CaO로의 분해를 억제하기 위하여 수증기를 흘려주었다.¹¹⁾ 소결된 시편의 한 면을 1 μm 크기의 다이아몬드 paste에서 최종적으로 연마한 후 수용액에서 용해실험을 행하였는데, 수용액의 pH

[†]E-Mail : jklee@mail.chosun.ac.kr

는 생체용액과 유사한 7.4로 조절하였고, pH 조절 완충 용액으로는 0.05 M tri(hydroxymethyl)-aminomethane (Tris.)을 사용하였다. 40 ml의 수용액 내에 시편이 담겨진 용기를 밀봉한 후 항온조에 넣은 다음, 37°C로 온도를 일정하게 유지시켰으며, 항온조에서의 담지는 3일과 7일로 나누어 행하였다. 용해실험 후 모든 시편은 증류수와 아세톤으로 세척하였으며, 50°C에서 24시간 동안 건조한 다음 용해된 표면을 주사전자현미경(SEM, JSM-840A, Jeol)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 각 분말을 이용하여 1200°C에서 2시간 소결한 소결체의 상분석을 XRD로 행한 결과와 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. Fluka사의 분말로부터 제조한 시편의 경우 대부분 β -TCP(Tricalcium phosphate) 상을 나타내었고 약 1150°C에서 동소변태에 의한 α -TCP상과 소량의 β -Ca₂P₂O₇ 피크가 관찰되었다. Wako사의 분말로부터 제조한 시편은 HA와 함께 β -TCP 상이 공존하였다. Shinyo사의 분말로부터 제조한 시편은 순수한 HA로만 이루어져 있었고, Alfa Aesar의 경우 대부분 HA 피크만을 나타내었지만 소량의 CaO가 포함되어 있었다. 이상의 XRD 상분석 결과로부터 각각의 분말을 이용하여 제조한 소결체에 대해 Fluka는 TCP(Tricalcium phosphate), Wako는 BCP(Biphasic calcium phosphate), Shinyo는 HA(Hydroxyapatite), 그리고 Alfa Aesar는 ns-HA(Near stoichiometric hydroxyapatite)로 명명하였다.

각 시편의 FT-IR 분석 결과, 수산화아파타이트 결정구조에서 일반적으로 나타나는 PO₄³⁻ 이온의 진동에 의한 흡수 피크가 $\nu_1=965\text{ cm}^{-1}$, $\nu_3=1085, 1022, 1100\text{ cm}^{-1}$,

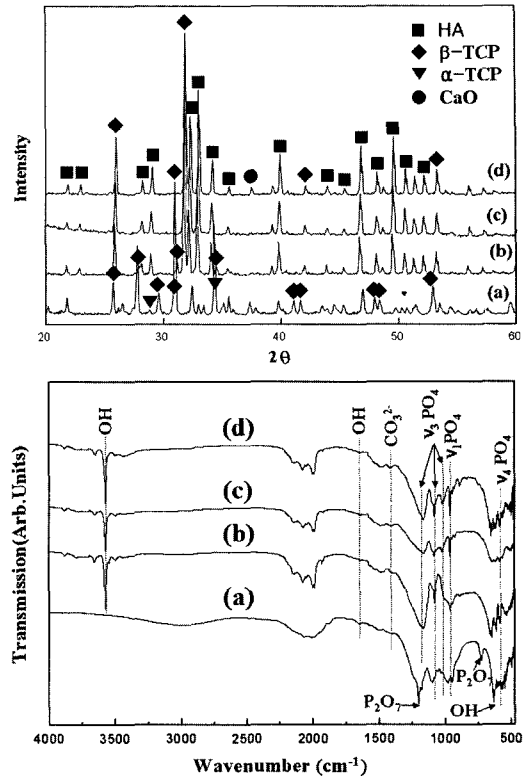


Fig. 1. XRD patterns and FT-IR spectra of (a) TCP, (b) BCP, (c) HA and (d) ns-HA powders heated at 1200°C for 2 h.

$\nu_4=600\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났으며, 631, 3565 cm^{-1} 에서 흡착수에 의한 흡수 피크가 관찰되었다.^{12,13} TCP 시편의 경우, 3565 cm^{-1} 에서 흡착수에 의한 흡수 피크는 나타나지 않았고, P₂O₇의 흡수 진동에 의한 피크가 725, 1200 cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 보아 소량의 β -Ca₂P₂O₇가 β -TCP 내에 존재함을 알 수 있었다.

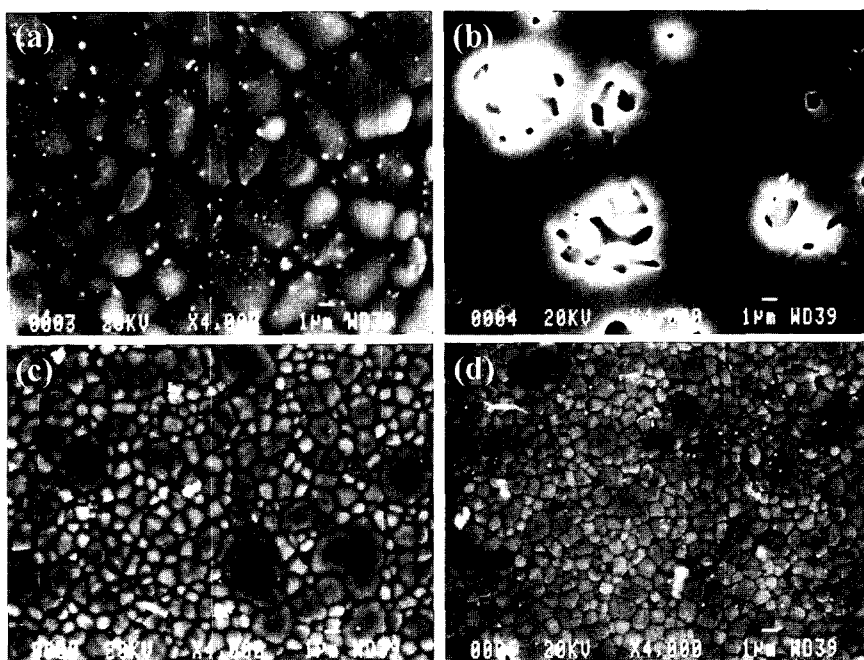


Fig. 2. SEM micrographs of the surfaces of the each ceramics thermally etched at 1150°C for 30 min; (a) TCP, (b) BCP, (c) HA, and (d) ns-HA.

Fig. 2는 1150°C에서 30분간 예칭한 소결 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 약 93%의 낮은 소결밀도를 갖는 BCP 시편의 경우 표면에 다량의 크고 작은 잔류 기공이 관찰되었다. 반면, 나머지 세 시편은 97% 이상의 높은 소결밀도를 갖는 치밀한 소결체였으며, ns-HA 시편의 경우 약 1 μm의 작은 입자들로 구성된 균일한 미세구조를 나타내었다.

각 시편의 수용액 내에서 반응 전후의 무게 변화를 측정한 결과 (Fig. 3), 3일간 반응 후에 모든 시편은 소량의 무게감소를 나타내었고, 반응 시간이 증가하면서 시편의 무게는 계속 감소하였다. 네 시편 중 ns-HA 시편의 무게감소가 가장 적었으며 수용액에 대해 가장 안정한 것으로 나타났다.

Fig. 4는 TCP 시편을 수용액에서 3일 또는 7일간 침

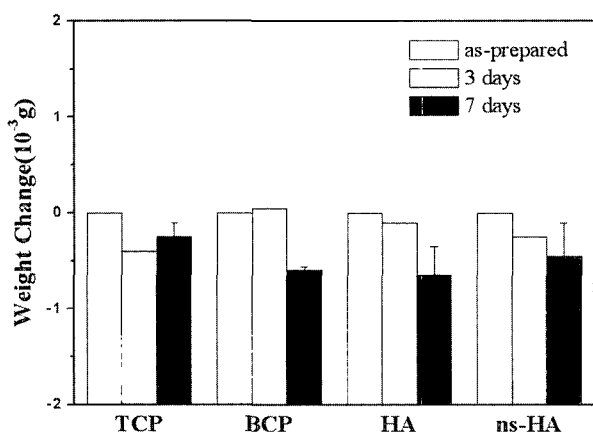


Fig. 3. Weight change of the disks with immersion period.

적시킨 후 변화한 표면의 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과이다. 침적 전 연마한 시편은 표면결함이 낮으면서 매끄러운 표면을 나타내었는데, 3일간 반응한 시편의 경우 표면 전체에 걸쳐 약간의 용해가 진행되어 표면이 다소 거칠어 진 것을 관찰할 수 있었다. 7일 반응 후의 시편을 살펴보면 시편 전체적으로 입계를 따라 용해가 진행되어 염산 등 산성 용액에 의해 예칭된 표면과 유사한 미세구조를 나타내었다 (Fig. 4(c)). 국부적으로 용해가 많이 일어난 부분에서는 시편의 내부로 용해가 진행되어 마이크론 크기의 빈 공간(cavity)을 형성하였으며, 빈 공간 내부에서는 특정방향에 대한 입자 자체의 용해가 일어나 일정한 방향으로 배열된 결정립(crystallites)이 관찰되었다 (Fig. 4(d)). 이러한 용해의 방향성이나 진행 정도는 결정의 배향성과 밀접한 연관이 있는 것으로 판단되었다. 이와 같이 입계용해(grain boundary dissolution) 및 빈 공간과 같은 표면결함이 나타나는 것은 TCP 시편 내에 β-TCP 등 수용액에 민감하게 반응하는 성분들이 입계를 따라 용해가 일어나고, 용해가 더 심화된 부분에서는 입계용해에 의해 입자간 결합력이 약화되어 입자간 분리 및 입자 이탈이 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 5에는 BCP 시편을 수용액 내에 3일 또는 7일간 침적시킨 후 표면을 관찰한 결과를 나타내었다. 3일 반응 후에는 용해에 의한 표면 결함은 거의 관찰되지 않았고, 반응시간이 7일로 증가하면서 시편의 치밀한 부분에서는 거의 용해가 일어나지 않았지만, 표면에 존재하는 크고 작은 기공 주위의 입자들을 중심으로 용해가 진행되었다. 용해된 부분을 좀더 고배율로 확대해 보면 용

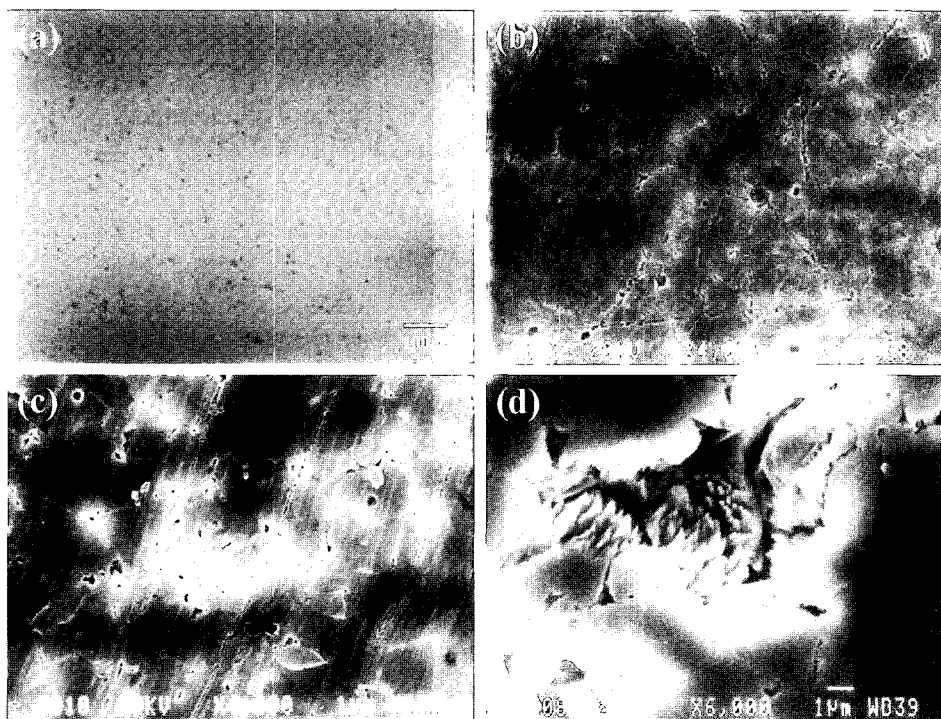


Fig. 4. SEM micrographs of the TCP specimen; (a) as-polished surface and surfaces immersed in water for (b) 3d, (c), and (d) 7d.

해가 입계 뿐만 아니라 입자 내부에서도 일어나는 것을 볼 수 있다 (Fig. 5(d)).

수용액내 HA 세라믹스의 기계적 성질이 점차 열화 (degradation)되는 원인으로서는 TCP 또는 calcium deficient HA와 같이 수용액에 잘 녹는 화학조성을 갖는 입계에서의 용해와¹⁴⁾ 재료 표면의 기공주위의 입자들이 용해되기 때문인 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ 본 실험의 BCP

시편의 경우, 물에 잘 녹는 β -TCP와 같은 제 2상이 존재함에도 불구하고 기공 입자를 중심으로 용해가 일어나는 것은, 시편 표면에 존재하는 잔류 기공이 용해에 대한 결합으로 작용할 뿐 아니라 기공 주위의 입자들의 입자간 결합력이 약하기 때문에 그곳에서 용해가 우선적으로 일어나는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 HA 시편을 수용액 내에 3일 또는 7일간 침

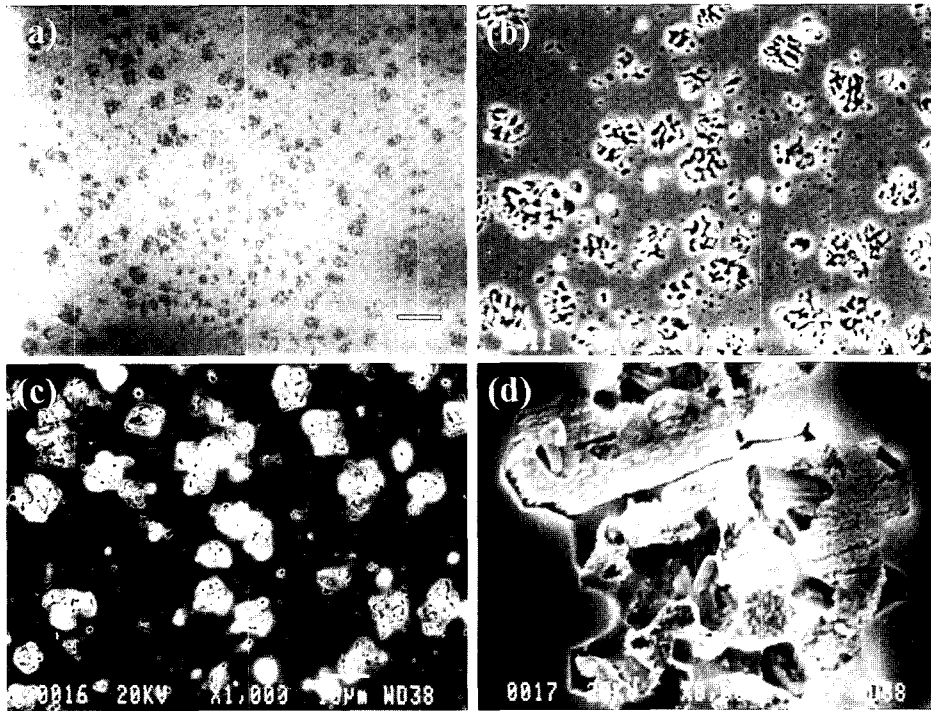


Fig. 5. SEM micrographs of the BCP specimen; (a) as-polished surface and surfaces immersed in water for (b) 3d, (c), and (d) 7d.

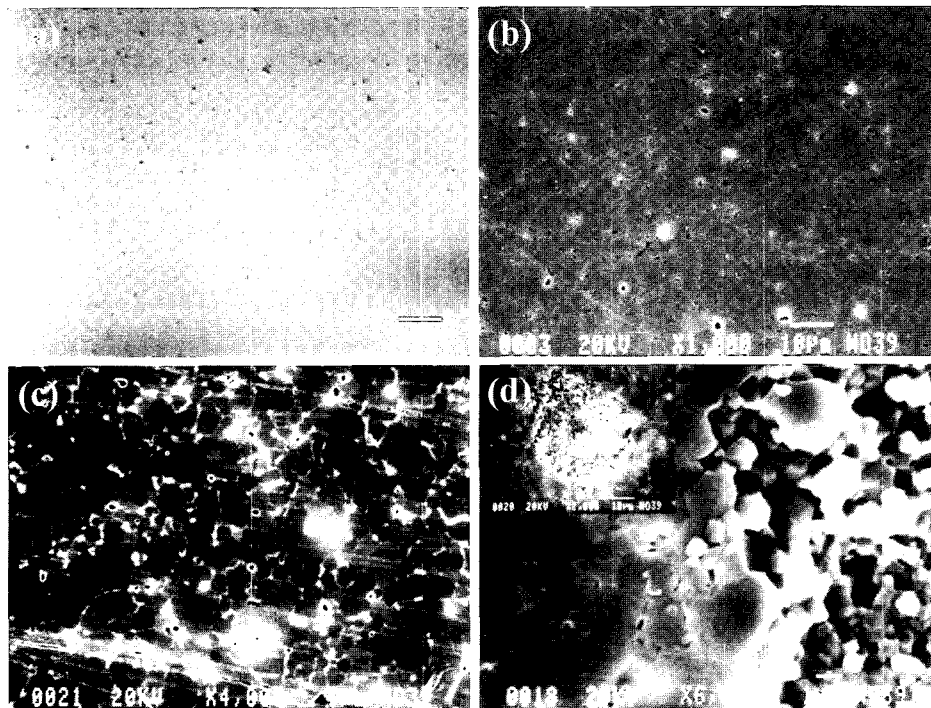


Fig. 6. SEM micrographs of the HA specimen; (a) as-polished surface and surfaces immersed in water for (b) 3d, (c), and (d) 7d.

적시킨 후 변화한 표면의 미세구조를 나타낸 것이다. 3일간 반응시킨 경우 (Fig. 6(b)), 용해에 의해 마이크론 크기의 패인 자국(pitting)이 형성되었고, 이로 인해 반응 전의 매끄러운 표면이 다소 거칠게 변화하였다. 7일간 반응 후 시편의 표면에서는 TCP 시편과 유사하게 입계를 따라 용해가 일어났으며 (Fig. 6(c)), 용해가 좀더 심화된 부분에서는 입계용해 및 입자간 분리로 인해 링 모양의 원주형태가 표면에 형성되었고, 원주의 안쪽과 내부로 용해가 진행되어 20 μm 이상의 원형모양의 빈 공간(cavity)이 형성되었다. 이러한 원형의 빈 공간은 골식세포(osteoclast) 또는 식세포의 세라믹스 표면 흡수 과정에서 형성되는 표면결함(lacunae)과 그 모양이 매우 유사하였다 (Fig. 6(d)).

Yamada 등은⁷⁾ 세라믹스 표면에 부착된 골식세포 주위에 국부적으로 이루어진 산성분위기에 의해 표면이 용해되어 표면결함(lacunae)이 형성되는 것으로 보고한 바 있다. 그러나, 본 실험에서는 모든 반응이 pH 7.4인 수용액 내에서 이루어졌으며 반응 후 수용액의 pH 역시 6.8-8.0 범위를 나타내었다. 이는 HA 시편 표면이 산성 수용액과의 반응에 의해 용해된 것이 아니라, Ca/P 비와 같이 조성 관련 인자에 의해 원형의 빈 공간 (cavity)이 형성된 것으로 판단된다. 즉, HA 시편의 경우 수용액에 대해 용해도가 낮은 수산화아파타이트만으로 이루어져 있지만 (Fig. 1), X-선 회절 분석으로는 검출되지 않은 소량의 비화학양론적인 성분(tricalcium phosphate, CaO 등) 이 입계에 존재하여 입계용해 및 입자분리 현상을 일으키고, 이로 인해 재료 표면에 수십 마이크론 크기의 패인 자국이 형성되는 것으로 판단된다. 이와 같이, 소량의 tricalcium phosphate 또는 CaO가 수산화아파타이트 내에 존재하여 생체용액에 노출될 경우 열화에 의한 재료의 기계적 성질에 영향을 미칠 수 있기 때문에 순수한 수산화아파타이트 원료 분말 및 소결체를 제조하는 것이 매우 중요할 것으로 여겨진다.

Fig. 7은 ns-HA 시편의 반응 후 표면 사진을 관찰한 결과인데, 소량으로 존재하는 CaO의 영향으로 용해가 일어날 것으로 예상하였지만, 다른 시편과는 달리 7일 반응 후에도 용해가 거의 진행되지 않았으며 반응 전과 비슷하게 매끄러운 표면을 나타내었다. 이는 사용한 원료 분말의 Ca/P 비가 1.68로써 화학양론적 Ca/P 비인 1.667에 거의 근접할 뿐만 아니라, 이론밀도의 98%에 달하는 치밀한 미세구조를 가지고 있기 때문인 것으로 판단된다.

각 시편을 수용액 내에 7일 동안 반응시킨 후 그 파 단면 관찰 결과를 Fig. 8에 나타내었다. TCP와 HA 시편의 경우(Fig. 8(a)) 입계파괴 형태로 균열이 진행되었는데, 이러한 입계파괴는 수용액내에서 입계용해에 의해 입자간 결합력이 약화되어 균열이 입계를 따라 진행하기 때문인 것으로 판단된다. BCP 시편의 경우 용해가 진행된 기공 주위에서는 입계파괴가 일어나고 (Fig. 8(b)), 용해가 일어나지 않은 치밀한 기지(matrix) 부분이나 시편 내부에서는 입내파괴가 일어나는 것을 볼 수 있다

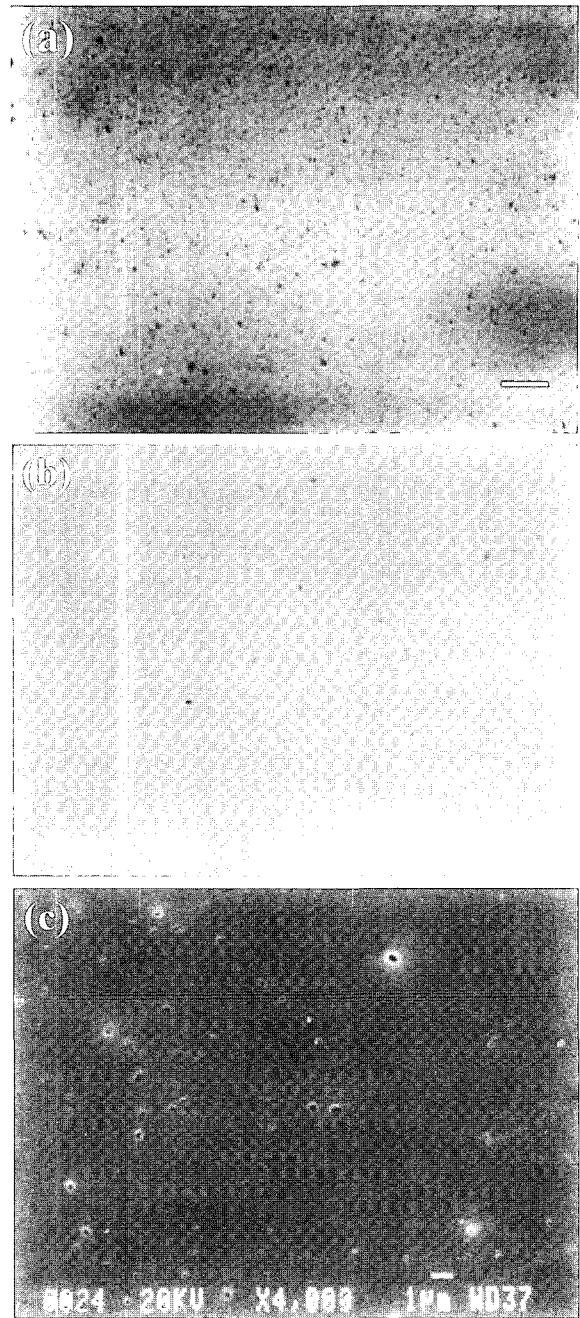


Fig. 7. SEM micrographs of the ns-HA specimen; (a) as-polished surface and surfaces immersed in water for (b) 3d, and (d) 7d.

(Fig. 8(c)). 즉, 용해가 시편의 치밀한 부분보다 기공 주위의 입자를 중심으로 시작하여 입계를 따라 시편의 내부로 진행하였음을 예상할 수 있다. ns-HA 시편에서는 입내파괴 형태만 관찰되었는데 (Fig. 8(d)), 이는 수용액과 반응 후에도 용해가 거의 일어나지 않아 소결 시 형성된 입자간 결합력이 그대로 유지되었기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 원료분말의 화학 조성, 제 2상 및 소

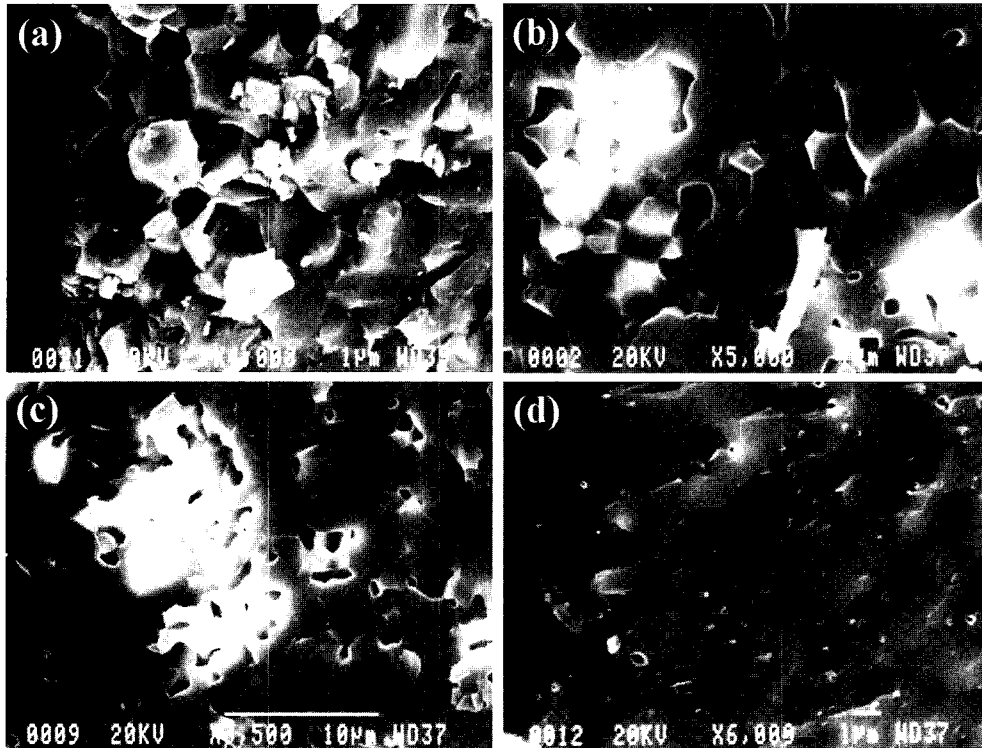


Fig. 8. Fracture surfaces of (a) TCP, (b) BCP (surface region), (c) BCP (interior region), and (d) ns-HA after 7 days of immersion.

결체의 미세구조가 인산칼슘계 생체세라믹스의 수용액내 용해에 미치는 영향을 고찰하였다. 비화학양론적인 조성을 가지면서 수용액에 대해 용해도가 높은 성분들이 존재할 경우 시편의 표면 용해는 빠르게 진행되었다. 이러한 표면 용해는 용해 초기에 입계를 따라 일어났으며, 입자간 결합력을 크게 약화시켜 골식세포의 작용에 의해 형성된 표면결함(lacunae)과 그 모양이 유사한 원형의 빈공간을 형성하면서 시편 내부로 진행되었다. 시편 표면에 잔류 기공이 많을 경우에는 기공 주위 입자들의 입자간 결합력이 약하여 그곳에서 용해가 우선적으로 진행되었다. 이러한 입계용해 및 입자간 분리 현상은 수산화아파타이트계 생체소재의 생체 내 기계적 열화의 원인이 될 수 있으므로 정확한 화학양론적 조성을 갖는 치밀한 소결체를 제조하는 것이 중요한 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2002-041-D00277).

참고 문헌

1. M. Jarcho, Clin. Orthop., **157**, 259 (1981).
2. S. F. Hulbert, J. C. Bokros, L. L. Hench, J. Wilson and G. Heimke, in "High Tech Ceramics" edited by P. Vincenzini

(Elsevier, Amsterdam, 1987). pp. 189-213.

3. L. L. Hench, J. Am. Ceram. Soc., **81**(7), 1705 (1998).
4. H. Wang, J. K. Lee, A. Moursi, D. Anderson, P. Winnard, H. Powell and J. Lannutti, J. Biomed. Mater. Res., **68A**, 61 (2004).
5. R. Z. Legeros, Clin. Mater., **14**, 65 (1993).
6. A. Royer, J. C. Viguie, M. Heughebaert and J. C. Heughebaert, J. Mat. Sci.: Mat. in Med., **4**(1), 76 (1993).
7. G. Daculsi, R. Z. Legeros and D. Mitre, Calcif. Tissue Int., **45**, 95 (1989).
8. S. Yamada, D. Heymann, J. M. Bouler and G. Daculsi, J. Biomed. Mater. Res., **37**, 346 (1997).
9. J. Lu, M. Descamps, J. Dejou, G. Koubi, P. Hardouin, J. Lemaître and J. P. Proust, J. Biomed. Mater. Res., **63**(4), 408 (2002).
10. H. Wang, J. K. Lee, A. Moursi and J. J. Lannutti, J. Biomed. Mater. Res., **67A**, 599 (2003).
11. M. A. Fanovich and J. M. Portolopez, J. Mater. Sci.: Mater. Med., **9**, 53 (1998).
12. J. L. Arias, F. J. Garcia-Sanz, M. B. Mayor, S. Chiussi, J. Pou, B. Leon and M. Perez-Amor, Biomaterials, **19**(10), 883 (1998).
13. C. V. M. Rodrigues, P. Serricella, A. B. R. Linhares, R. M. Guerdes, R. Borojevic, M. A. Rossi, M. E. L. Duarte and M. Farina, Biomaterials, **24**(27), 4987 (2003).
14. T. Nonami and F. Wakai, J. Ceram. Soc. Jpn., **103**(6), 648 (1995).
15. S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assolant and D. Tetard, J. Mater. Sci.: Mater. Med., **9**, 221 (1998).