

## SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 Hydroxyapatite/ $\beta$ -TCP 복합체의 기계적 특성

류수작\* · 민상호 · 박영민<sup>†</sup>

\*부산대학교 나노정보소재공학과  
부산대학교 재료공학과, (주)디에스아이

### Mechanical Properties of Hydroxyapatite/ $\beta$ -TCP Composite with Changing SiO<sub>2</sub> Contents

Su Chak Ryu\*, Sang-Ho Min and Young-Min Park<sup>†</sup>

\*Department of Nano Information Materials Engineering, Pusan National University, Milyang, Kyeongnam, 607-706, Korea, School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, 30 Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea, D S I (Dong Seo Incorporated) 117, Kyo-dong, Yangsan-city, Kyoungnam-do, 626-210, Korea

(2007년 7월 25일 받음, 2007년 9월 3일 최종수정본 받음)

**Abstract** Hydroxyapatites were prepared by the different SiO<sub>2</sub> addition at 1450°C for 2h. With the increase of SiO<sub>2</sub> addition, microstructure, bulk density, porosity, mechanical strength of hydroxyapatite/ $\beta$ -TCP composite were investigated. When the sintered HAp contained 1 wt% SiO<sub>2</sub>, the each properties of the HAp were increased. But the excess addition of SiO<sub>2</sub> content above 1wt% the each property were decreased. This results were due to the  $\beta$ -TCP phase. The  $\beta$ -TCP phase appeared at 3 wt% SiO<sub>2</sub> addition and the  $\beta$ -TCP phase was enhanced by the SiO<sub>2</sub> increasing.

**Key words** Hydroxyapatite, Silica, Sintering, Mechanical property, Pore.

## 1. 서 론

생활수준 향상으로 야외활동 및 여가 선용이 늘어나면서 사고의 발생 빈도가 증가하고, 의학의 발달로 인해 노령인구가 급격히 증가함으로써 이들에 대한 다양한 형태의 골 이식이 필요한 경우가 점차 늘어나고 있다. 과거에는 보통 손상된 골 조직을 제거하였으나, 현재는 손상된 골 조직부위를 생체재료를 이용하여 대체하거나 조직을 재생하는 방법이 주로 쓰이고 있다. 이러한 생체재료의 특성으로는 화학적으로 안정하고 생체 친화력이 우수하며, 세포접착과 증식이 잘 되어서 체내에 이식 후에도 주위 조직과 융화가 잘 되어야 하고 염증 반응이 없어야 한다.<sup>1-3)</sup>

최근 뼈나 관절과 같은 신체 경조직을 대체할 수 있는 생체재료로서 인산칼슘(calcium phosphate)의 한 종류인 수산화아파타이트[Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, HAp]가 각광을 받고 있다.<sup>4,5)</sup> HAp는 골 조직에 함유된 무기질의 조성 및 구조와 매우 유사하여 생체친화성이 있으며 독성이 없기 때문에 생체이식용 재료로 많은 연구가 진행되고 있으나, 우수한 생체친화성에도 불구하고 약한 기계적 특성 때문

에 체내에 고하중이 발생하는 부분에는 그 응용이 제한적인 실정이다.<sup>6,7)</sup> 따라서 이러한 기계적 단점을 보완하기 위하여 첨가제를 이용하는데 그 한 종류로 사용되는 이산화규소(SiO<sub>2</sub>)는 소결 시 밀도를 높여 결정립 성장을 억제하므로 소결첨가제로서 널리 이용되고 있다. 또한, 생체 친화적 물질로서 인체 내에서 독성이 없어 제약분야에서도 응용되고 있다.<sup>8-10)</sup>

본 연구에서는 고상 반응법(1350°C)으로 제조된 HAp 소결체의 기계적 특성을 향상시키기 위해 SiO<sub>2</sub>를 고용체로 사용하였고, HAp의 고상반응 온도보다 높은 1450°C에서 SiO<sub>2</sub>(0~7 wt%)를 고용시켜 HAp 소결체를 제조하고 이들의 결정상, 미세구조 및 기계적 특성에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험 방법

HAp 분말(HAp Tech., Chemical Pure)에 SiO<sub>2</sub> 분말(Junsei Chemical Co., Ltd., 98.0%)을 첨가하여 미분쇄 및 균질 혼합을 위하여 습식볼밀을 이용하여 12시간동안 진행하였다. 이때, SiO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 HAp 소결체 물성을 조사하기 위하여 SiO<sub>2</sub>의 첨가량은 1, 3, 5, 7 wt%로 변화시켜 혼합 원료를 제조하였다. 균일하게 혼합한

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-Mail : mullite999@pusan.ac.kr (Y. M. Park)

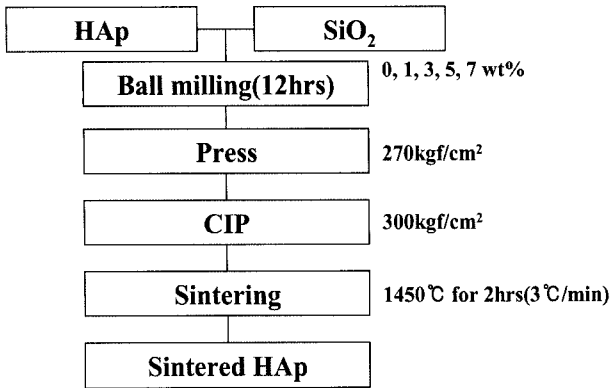


Fig. 1. The flow chart of experimental procedure.

분말은 10 mm×10 mm×50 mm의 몰드를 사용하여 270 kgf/cm<sup>2</sup>의 일축 가압 성형 방식으로 1차 성형하고 냉간정수압성형(cold isostatic pressing, CIP)를 사용하여 300kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 2차 성형을 하였다. 성형된 시편은 박스전기로에서 3°C/min으로 승온하여 1450°C에서 2 시간동안 소결하였다. HAp 소결체 제조의 계략적인 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

제조된 소결체의 결정상을 분석하기 위해 X-선 회절 분석장치(Miniflex, Rigaku, Japan)를 이용하였고, 소결체의 미세구조는 주사전자현미경(SEM, HITACHI S-4200, HITACHI, Japan)으로 관찰하였다. 소결체의 밀도와 기공율은 KSL3114에 따라 물속에서 3시간 끓인 후 계산하여 측정하였고, 압축강도는 시편을 10 mm×10 mm×50 mm 크기의 직육면체로 제작하여 10 kN 로드셀의 압축 시험기(Model 8516, Instron)를 이용하여 시험하였으며, 경도는 Micro Vicker's Hardness(FM-700, Future Tech, Japan)를 이용하여 SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따라 각각 10회 측정하여 최소, 최대값을 제외한 8개의 값을 평균하여 측정하였다.

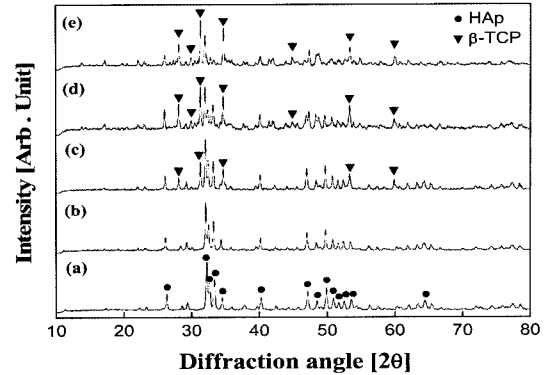


Fig. 2. XRD patterns of sintered HAp at 1450°C for 2h with different SiO<sub>2</sub> contents : (a)0, (b)1, (c)3, (d)5, and (e)7 wt%.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 HAp 소결체의 XRD 분석 결과이다. SiO<sub>2</sub>를 1 wt% 첨가 했을 때는 원료 분말과 동일한 HAp 결정상 피크만이 관찰되었고 다른 결정의 피크는 관찰되지 않았다. 그러나 SiO<sub>2</sub>가 3 wt%이상 첨가되면 β-TCP 결정의 피크가 나타나며 SiO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 β-TCP 결정피크는 더욱 성장함을 볼 수 있는데, 이는 첨가된 SiO<sub>2</sub>가 소결과정 중 HAp와의 한계 고용 이후에는 HAp에서 β-TCP로의 상전이속도를 증가시키는 것으로 사료된다.<sup>11,12)</sup>

SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 HAp 소결체의 SEM 관찰결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다. Fig. 3에서 보이는 것과 같이 SiO<sub>2</sub>를 첨가하지 않았을 때보다 SiO<sub>2</sub>의 첨가량이 1 wt%인 경우 결정립의 크기가 감소하는 경향을 나타내면서 치밀한 구조를 보이나 SiO<sub>2</sub> 첨가량이 3 wt% 이상으로 증가함에 따라 결정립의 크기는 증가하고 기공률이 증가하는 경향을 나타내는데 이는 HAp의 성장을 억제하고 있

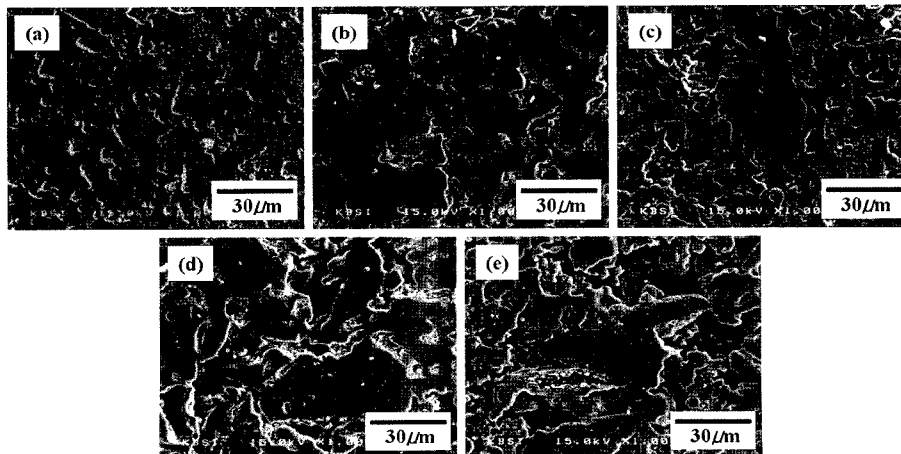


Fig. 3. SEM morphologies of HAp sintered at 1450°C for 2h with different SiO<sub>2</sub> contents : (a)0, (b)1, (c)3, (d)5, and (e)7 wt%.

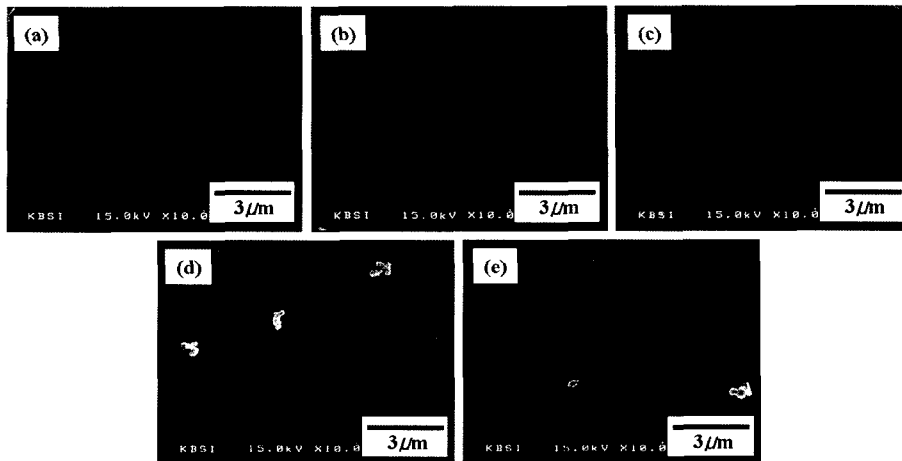


Fig. 4. Microstructures of HAp/ $\beta$ -TCP composite at 1450°C for 2h with different SiO<sub>2</sub> contents: (a)0, (b)1, (c)3, (d)5, and (e)7 wt%.

던 SiO<sub>2</sub> 한계 고용이후에는 SiO<sub>2</sub>가 증가함에 따라 HAp에서  $\beta$ -TCP로 상전이가 급속하게 일어나면서 HAp에서 분해되면서 용출된  $\beta$ -TCP의 양이 늘어났기 때문에 SiO<sub>2</sub>가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가한 것으로 판단되고,  $\beta$ -TCP로 분해된 부분은 기공을 형성하여 기공률이 증가한 것으로 사료된다.<sup>13)</sup>

이러한 경향을 확인하기 위하여 HAp 소결체의 결정립 미세구조를 Fig. 4에서와 같이 확인한 결과 SiO<sub>2</sub>가 1 wt% 첨가되면 결정립의 크기가 감소하는데, 이는 소결과정 중 SiO<sub>2</sub>가 HAp 결정립의 성장을 억제하였기 때문으로 사료된다. 그러나 SiO<sub>2</sub>의 첨가량이 3 wt% 이상으로 증가함에 따라 HAp의 결정립 크기는 증가하는 경향을 나타내며, 이는 첨가된 SiO<sub>2</sub>가 HAp와 반응하여  $\beta$ -TCP로의 상전이가 일어나면서 HAp 결정립이 커지는 것으로 사료된다.<sup>11,12)</sup>

Fig. 5는 SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 HAp 소결체의 밀도 및 기공률 측정 결과이다. SiO<sub>2</sub>가 0% 첨가 되었을때의 HAp 소결체의 밀도(2.25 g/cm<sup>3</sup>)가 이론밀도(3.16 g/cm<sup>3</sup>)에 비해

여 현저히 낮았다. 이는 소결온도가 높아짐에 따른 기공률의 증가 때문에 나타나는 결과라고 사료된다. SiO<sub>2</sub> 첨가량이 1 wt%일 때 가장 높은 밀도를 나타내며 SiO<sub>2</sub>가 3 wt% 이상으로 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타낸다. 또한 기공률도 SiO<sub>2</sub> 첨가량이 1 wt%일 때 가장 낮게 나타나며 SiO<sub>2</sub>가 3 wt% 이상으로 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타낸다. 이는 Fig. 3의 SEM 관찰 결과와 같이 SiO<sub>2</sub> 첨가량이 1 wt%일 때는 SiO<sub>2</sub>가 HAp의 결정성장을 억제시켜 HAp의 치밀화가 일어나 밀도는 증가하고 기공률은 감소하였으나 SiO<sub>2</sub>가 3 wt% 이상으로 증가함에 따라 SiO<sub>2</sub> 첨가로 생성된  $\beta$ -TCP로의 상전이가 일어나면서 밀도는 감소하고 기공률은 증가하는 것으로 판단된다.

SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 HAp 소결체의 압축강도 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었다. SiO<sub>2</sub>가 1 wt% 첨가되면 압축강도는 증가하나 SiO<sub>2</sub>가 3 wt% 이상으로 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내는데, 이와 같은 결과는 Fig. 5에서 관찰된 밀도 변화에 기인함을 알 수 있으며, SiO<sub>2</sub>

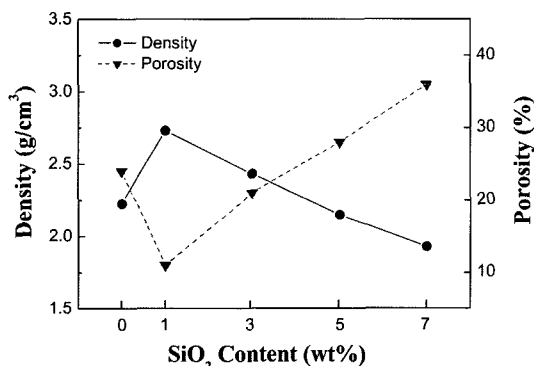


Fig. 5. Density and porosity of sintered HAp at 1450°C for 2h with different SiO<sub>2</sub> contents.

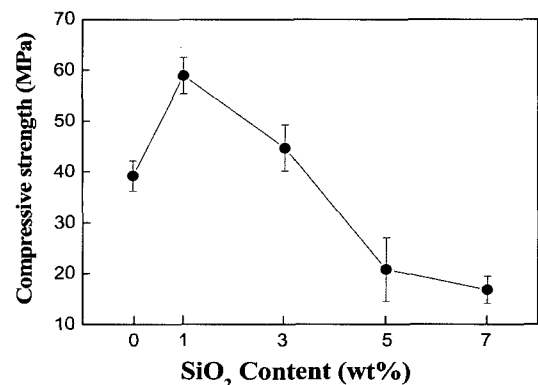


Fig. 6. Compressive strength of sintered HAp at 1450°C for 2h with different SiO<sub>2</sub> contents.

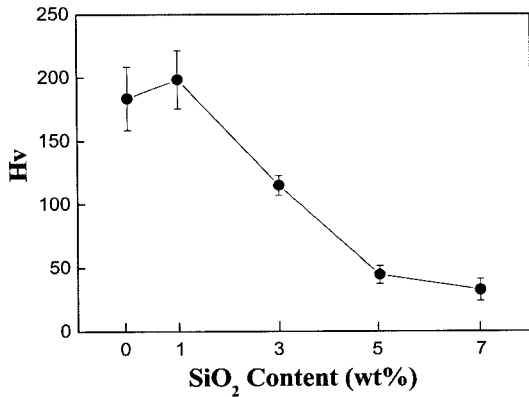


Fig. 7. Micro Vicker's Hardness of sintered HAp at 1450°C for 2h with different SiO<sub>2</sub> contents.

가 5 wt% 이상 첨가되면 압축강도가 현저히 감소함을 볼 수 있는데, Fig. 3에서 볼 수 있듯이 기공율 및 기공크기 증가로 인해 압축강도를 저해시킨 것으로 사료된다.

Fig. 7은 SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 HAp 소결체의 경도를 나타내었다. SiO<sub>2</sub> 첨가량이 1 wt%일 때 가장 높은 경도를 나타내며 SiO<sub>2</sub>가 3 wt% 이상으로 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이며, Fig. 4의 SEM 미세구조 관찰결과와 같이 HAp 소결체의 결정립의 크기, 기공 및 기공크기에 따른 미세구조의 치밀성에 기인하는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

HAp 소결체 제조 시 SiO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 영향을 알아보기 위하여 SiO<sub>2</sub>의 첨가량을 1, 3, 5, 7 wt%로 변화시켜 HAp 소결체를 제조하였다. SiO<sub>2</sub>의 첨가량이 0~1 wt%까지는 HAp 결정상만 존재하였으나, 3 wt% 이상 첨

가되면 HAp와  $\beta$ -TCP 결정상이 공존하였다. HAp에 SiO<sub>2</sub>를 1 wt% 첨가하였을 때는 SiO<sub>2</sub>가 HAp 결정립 성장을 억제하여 밀도, 압축강도 및 경도는 높아지고 기공률은 낮아지나 3 wt% 이상 첨가되면 HAp 소결과정 중  $\beta$ -TCP로의 상전이가 일어나면서 밀도, 압축강도 및 경도는 낮아지고 기공율은 높아진다. 따라서 HAp에 대한 SiO<sub>2</sub>의 첨가량은 1 wt%가 임계 허용치로 사료된다.

#### 참 고 문 헌

1. P. Langer and J. P. Vacanti, *Science*, **260**, 920 (1993).
2. J. A. Hubbell, *Bio-technol.*, **13**, 565 (1997).
3. W. W. Minuth, M. Sittinger and S. Kloth, *Cell Tissue Res.*, **291**, 1 (1998).
4. R. B. Martin, *Mater. Sci. Forum.*, **293**, 5 (1999).
5. C. R. Nunes, S. J. Simske, R. Sachdeva and L. M. Wolford, *J. Biomed. Mater. Res.*, **36**, 560 (1997).
6. G. de With, H. J. A. van Dijk, N. Hattu, and K. Prijs, *J. Mater. Sci.*, **16**, 1592 (1981).
7. W. Suchanec, and M. Yoshimura, *J. Mater. Res.*, **13**, 94 (1998).
8. L. Borum, and O. C. Wilson Jr., *Biomaterials*, **24**, 3681 (2003).
9. S. R. Kim, J. H. Lee, Y. T. Kim, D. H. Riu, S. J. Jung, Y. J. Lee, S. C. Chung and Y. H. Kim, *Biomaterials*, **24**, 1389 (2003).
10. H. H. K. Xu, D. T. Smith, and C. G. Simon, *Biomaterials*, **25**, 4615 (2004).
11. M. Sayer, A.D. Stratilatov, J. Reid, L. Calderin, M.J. Stott, X. Yin, M. MacKenzie, T.J.N. Smith, J.A. Hendry and S.D. Langstaff, *Biomaterials*, **24**, 369 (2003).
12. S. Padilla, J. Roman, S. Sanchez-Salcedo and M. Vallet-Regi, *Acta Biomater.*, **2**, 331 (2006).
13. A. Martinez, I. Izquierdo-Barda and M. Vallet-Regi, *Chem. Mater.*, **12**, 3080 (2000).