

알루미나를 첨가한 Hydroxyapatite의 기계적 물성에 미치는 Ca/P 몰비의 영향

이동윤 · 이승규 · 박 훈 · 김창은

연세대학교 요업공학과
(1991년 4월 19일 접수)

Effect of Ca/P Mole Ratio on Mechanical Properties of Alumina added Hydroxyapatite

D.Y. Lee, S.K. Lee, H. Park and C.E. Kim

Dept. of Ceramic Eng Yonsei Univ.
(Received April 19, 1991)

요 약

5 wt%의 α - Al_2O_3 를 첨가하여 침전법으로 제조한 Hydroxyapatite에서 초기 용액의 Ca/P 몰비(Ca/P=1.60, 1.67, 1.75)에 따른 기계적 물성을 고찰하였다. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 출발물질로 하여 Hydroxyapatite를 합성하였으며, 숙성 중에 α - Al_2O_3 를 첨가하였다.

합성한 분말을 800°C에서 하소한 후 수증기 분위기 하에서 1150~1400°C로 소결하였다. 초기 용액의 Ca/P 몰비가 클수록 Hydroxyapatite는 열적으로 안정하여 Tricalcium phosphate로의 분해량이 적었으며, 소결성과 기계적 물성이 우수하였다. α - Al_2O_3 를 첨가하여 제조한 Hydroxyapatite는 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.75일 때, 1,300°C에서 2시간 소결한 후 거의 이론밀도에 도달하였으며 쉐이 강도 230 MPa, Vickers 경도 650 kg/mm²로 최고 값을 나타내었다.

α - Al_2O_3 의 첨가에 의한 새로운 상의 생성은 관찰되지 않았지만, Hydroxyapatite의 기계적 물성의 증진은 초기 용액의 Ca/P 몰비에 따른 분해 억제 뿐만 아니라 Hydroxyapatite 격자 내로의 Al 치환에 의한 소결조직의 강화에 의한 것이라고 판단된다.

ABSTRACT

The effect of Ca/P mole ratio (Ca/P=1.60, 1.67, 1.75) in the initial solution on the mechanical properties of alumina added hydroxyapatite was investigated. Hydroxyapatite was synthesized by precipitation method using $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ as starting materials and 5 wt% of α - Al_2O_3 was added to precipitation solution.

The powder was calcined at 800°C and sintered at 1,150~1,400°C under water vapor atmosphere. With the increasing of Ca/P mole ratio in the initial solution, the amount of tricalcium phosphate formed from the decomposition of hydroxyapatite reduced and the sinterability and mechanical properties were increased. The bending strength and Vickers hardness of the specimen sintered at 1,300°C with the Ca/P mole ratio of 1.75 in the initial solution were 230 MPa and 650 kg/mm², respectively. The improvement of mechanical properties was attributed to not only the effect of Ca/P mole ratio but also the strengthening of sintered body by Al substitution for P ions.

1. 서 론

생체 재료에 대한 관심이 높아지면서 인체의 뼈나 치아의 주성분과 조성 및 구조가 동일한 Hydroxyapatite [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 이하 HAP]에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다¹⁻⁹⁾.

HAP는 생체 친화성(biocompatibility)이 우수하여 인공 뼈나 인공 치근의 대체 재료로서 몇몇 임상분야에 응용되고 있지만¹⁰⁾ 기계적 물성이 아직 인체의 뼈나 치아에 미치지 못하여 널리 이용되지 못하고 있다.

HAP의 기계적 물성을 증진시키기 위하여 Abe¹¹⁾ 등은 HAP에 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ 계 frit를 첨가하였고, Kondo¹²⁾ 등은 hot pressing에 의해 고강도 생체 재료인 ZrO_2 와의 복합체를 제조하여 그 물성을 측정하였으며, Miyamoto¹³⁾ 등은 Ti와 Al_2O_3 에 HAP를 코팅하였다. 또한, Yamashita¹⁴⁾ 등과 Jenn-Ming Wu¹⁵⁾ 등은 HAP에 ZrO_2 를 첨가하여 기계적 물성을 증진시키려고 시도하였다.

이처럼 제 2상의 첨가에 의한 강도 증진에 관한 연구가 몇몇 연구진에 의해 진행되어 왔는데 제 2상의 첨가량이 증가할수록 생체 친화성이 감소하므로¹⁶⁾ 첨가에 따른 강도의 증진과 더불어 생체 친화성도 고려하지 않을 수 없다.

그러나 대표적인 bio-inert ceramics이며 기계적 물성이 뛰어난 Al_2O_3 를 HAP의 생체 친화성에 거의 영향을 미치지 않을 정도로 비교적 소량 HAP에 첨가한다면 생체 친화성이 우수하고 기계적 물성이 뛰어난 생체 재료를 얻을 수 있을지 않을까 생각된다.

본 연구에서는 침전법^{16,17)} 사용하여 HAP를 합성하였으며, 합성시 상용 Al_2O_3 분말을 첨가하여 HAP 소결체를 제조하고 출발 용액의 Ca/P 몰비에 따른 HAP의 기계적 물성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 분말 합성

HAP의 구성성분인 Ca^{2+} 의 공급원으로는 시약급 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PO_4^{3-} 의 공급원으로는 시약급 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 사용하였으며, 첨가한 Al_2O_3 는 0.7~0.8 μm 의 크기를 갖는 상용 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분말을 사용하였다.

침전합성을 위한 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.60, 1.67, 1.75가 되도록 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 취한 다음, 각각에 증류수를 가하여 수용액을 만들고 암모니아수를 사용하여 pH를 11로 조절하였다. pH가 조절된 수용액에 증류수를 가하여 희석시킨 후, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

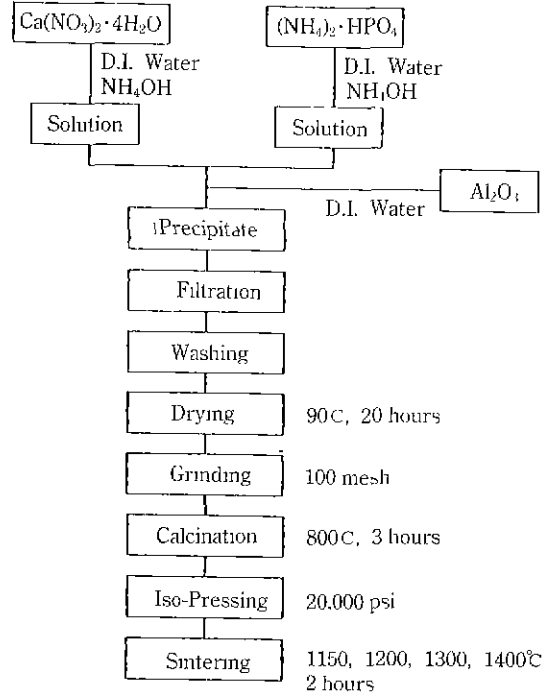


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

수용액을 magnetic stirrer로 빠르게 저어주면서 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 용액을 서서히 적하시켰다. 적하가 완료되었을 때 5 wt%의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 증류수에 분산시켜 침전용액에 첨가하였다. 이 때 혼합용액의 pH는 암모니아수를 사용하여 11을 유지하였다.

이 혼합용액을 대기 중의 CO_2 가 불순물로 첨가되는 것을 막기 위해 가급적 대기와의 접촉을 방지하면서 72 시간 이상 숙성하였다. 숙성된 침전물을 여과한 다음 증류수를 사용하여 3회 이상 세척하였으며, 90°C에서 15~20시간 건조시키고 이것을 800°C에서 3시간 하소하여 분말을 얻었다.

이상의 합성방법을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 시편 제조

제조한 분말을 7.28×40.38 mm 크기의 4각 몰드에 넣고 1.2 ton의 압력으로 1차 성형한 다음 20,000 psi의 압력으로 isostatic pressing하였다.

성형한 시편들은 4°C/min의 승온속도로 1,150, 1,200, 1,300, 1,400°C에서 2시간 소결한 후 노냉하였다. 소결은 HAP의 TCP로의 분해를 억제하기 위해¹⁸⁾ N_2 gas를 carrier로 하여 23 mmHg의 수증기 분위기하에서 행하였다.

2.3. 분석 및 측정

2.3.1. X-선 회절분석

출발 원료조성에 따른 결정상을 관찰하기 위해 건조 분말, 하소분말, 소결체를 325 mesh 이하로 분쇄한 다음 아래와 같은 조건으로 X-선 회절분석을 행하였다.

target : Cu K α . filter : Ni, power : 30 kV~10 mA
scanning speed : 8°(2 θ)/min, full scale : 2,000 cps

2.3.2. 비표면적 측정

합성한 분말의 비표면적을 측정하기 위하여 Surface Area Analyzer(Model 220, Micromeritics사, 미국)를 사용하여 BET법에 의해 측정하였다.

2.3.3. 전자현미경 관찰

생성된 침전물의 입자를 관찰하기 위하여 분말을 예탄올에 분산시킨 다음 탄소피막을 입힌 그리드(grid)로 시료를 채취하여 진공 건조시킨 후 투과 전자현미경(M-600, Hitachi사, 일본)으로 관찰하였다.

소결체의 미세구조는 파단면을 0.1 M 젖산(lactic acid)으로 1분간 etching한 후 ultrasonic cleaner로 세척하고 금코팅하여 주사전자현미경(M-600, Hitachi사, 일본)으로 관찰하였다.

2.3.4. IR 분석

출발 원료조성에 따른 변화를 관찰하기 위하여 파장 400~4000 cm⁻¹의 측정범위로 KBr 정제법을 사용하였다. KBr과 시료의 비는 100 : 1로 하였으며 FT-IR(Mattson-PolarisTM)을 사용하여 측정하였다.

2.3.5 밀도 및 결보기 기공율 측정

각 소결체의 밀도 및 결보기 기공율은 KSL-3114에 따라 측정하였으며, 측정값은 3회 반복 측정 후 평균값을 취하였다.

2.3.6 꺾임 강도의 측정

소결된 시편을 SiC 연마지를 사용하여 #800, #1000, #1200의 순서로 길이 방향으로 잘 연마한 다음 모서리를 둥글게 연마하였다. 연마한 시편은 Instron(Model 4204, Instron Japan Ind., 일본)을 사용하여, 100 kg load cell로 cross head speed 0.5 mm/min, span length 25 mm의 조건으로 파괴 하중을 구하여 아래의 식¹⁹⁾에 따라 3-point MOR을 측정하였다.

$$S = \frac{3PL}{2bd^2}$$

여기서, S : 꺾임 강도
P : 파괴시의 하중
L : span 길이
b : 시편의 너비

d : 시편의 두께

2.3.7 파괴 인성 및 경도의 측정

경도의 측정은 시편을 경화성 수지로 mounting한 후 SiC 연마지를 사용하여 #600, #800, #1200의 순서로 연마한 다음 다이아몬드 paste를 사용하여 미세 연마하였다. 미세 연마한 시편을 Vickers Hardness Tester (Model No. 1900~2000, Buehler Co., 미국)를 사용하여 1 kg의 하중으로 반복 측정하여 Lee와 Brun이 제시한 식²⁰⁾에 따라 계산하였으며, 파괴 인성 K_{IC}는 Charles와 Evans식²¹⁾으로 구하였다.

$$H = 0.4636 \times (P/a^2)$$

여기서, H : 경도
P : 압입시의 하중
a : 압입에 의해 생성된 압흔의 반경

$$K_{IC} \Phi / Ha^{1/2} = 0.15 K(c/a)^{-1/2}$$

여기서, K_{IC} : 파괴 인성
H : 경도
 Φ : 역제 상수(=3)
c : 압입 후의 균열의 길이
a : 압입 후의 대각선 길이의 1/2
K : 상수(=3.2)

2.3.8 EDAX 분석

소결한 시편에 존재하는 Al의 분포상태를 알아보기 위하여 소결시편의 EDAX[(AN 10/85S, Link Analytical, 영국), (EDAX 9900, ECOM TYPE IV, Philips)] 분석을 하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. 초기 용액의 Ca/P 몰비에 따른 분말 특성

Fig. 2는 출발 원료조성에 따른 침전물의 X-선 회절 분석 결과이다. 초기 용액의 Ca/P 몰비에 관계없이 모두 HAp의 주 peak가 나타나는 31~32°, 25~26° 부근에서 broad한 peak가 나타나는 것으로 보아 생성된 침전물이 모두 HAp의 precursor인 비정질 안산칼슘임을 알 수 있었다²²⁾. 세 경우 모두 α -Al₂O₃의 peak는 관찰되지 않았다

Fig 3은 이들 침전물의 TEM 사진인데 생성된 침전물이 무점형의 미세한 입자로서 초기 침전 용액에서의 Ca/P 몰비가 증가할수록 입자크기가 감소하는 경향을 나타내고 있다.

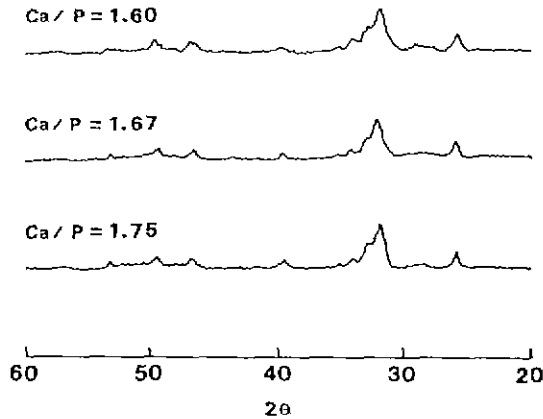


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of dried precipitates.

이처럼 α - Al_2O_3 분말을 첨가하여도 순수한 HAp만을 합성할 때와 같이 Ca의 양이 증가할수록 입자크기가 감소하였으며 숙성시 첨가된 α - Al_2O_3 는 합성된 침전물에 영향을 미치지 않았다.

합성한 침전물을 800°C에서 3시간 하소한 분말의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.60인 경우 하소 후 β -TCP가 생성되었으나 세 조성 모두 α - Al_2O_3 에 의한 peak나 새로운 상에 의한 peak는 관찰되지 않았다. 초기 용액의 Ca/P 몰비가 화학양론적인 값인 1.67보다 작은 경우 800°C 부근에서 β -TCP로 분해된다고 보고된²³⁾ 것을 고려해 볼 때 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.60인 경우의 β -TCP로의 분해는 첨가한 α - Al_2O_3 에 의해서 일어난 것이 아니라 비화학양론적인 HAp의 특성이라고 볼 수 있다.

Table 1에 침전물과 하소 분말의 비표면적 값을 나

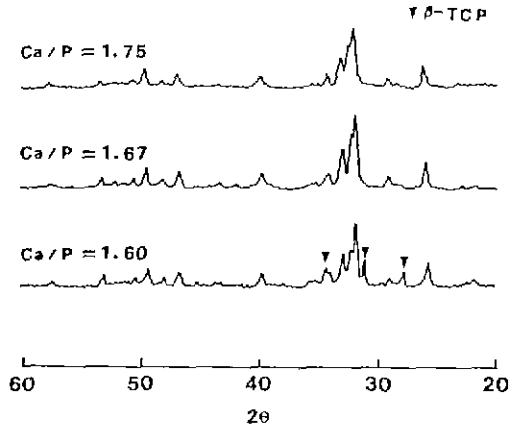


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of powders calcined at 800°C for 3 hours.

Table 1. Specific Surface Area of Precipitates and Powders Calcined at 800°C for 3 hours.

Ca/P	Precipitate (m^2/g)	Calcined powder (m^2/g)
1.60	87	18
1.67	92	17
1.75	126	46

타냈는데, 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.75인 경우 침전물은 126 m^2/g , 하소 분말은 46 m^2/g 으로 가장 큰 값을 보였다.

3.2. 소결체의 상분석

Fig. 5~7은 각 조성에 따른 소결체의 상분석 결과이며 Table 2에는 이를 종합해서 나타내었다.

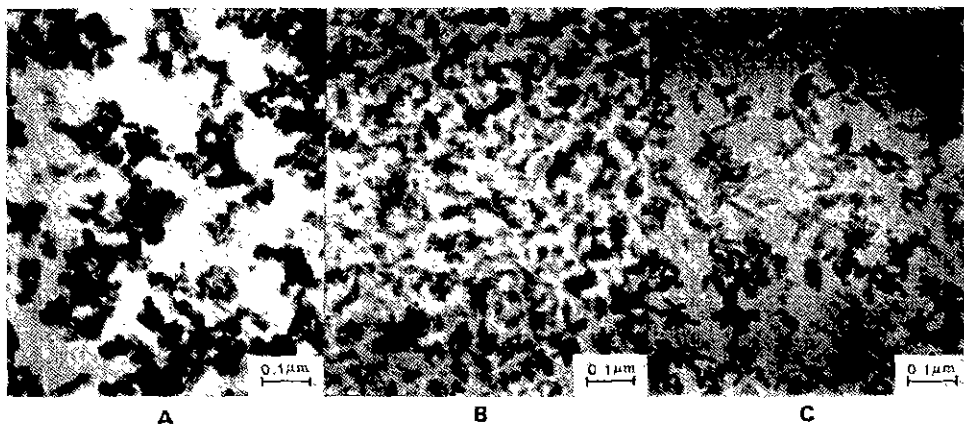


Fig. 3. Transmission electron micrographs of dried precipitates. (A) Ca/P=1.60, (B) Ca/P=1.67 and (C) Ca/P=1.75.

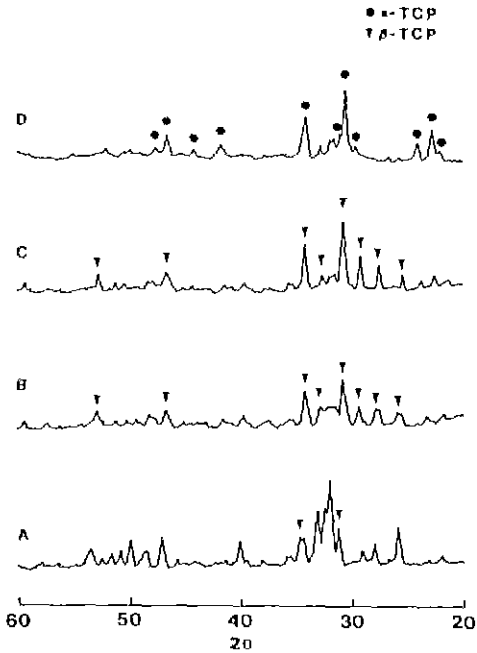


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of hydroxyapatite powders (Ca/P=1.60) sintered at (A) 1150°C, (B) 1200°C, (C) 1300°C, (D) 1400°C for 2 hours.

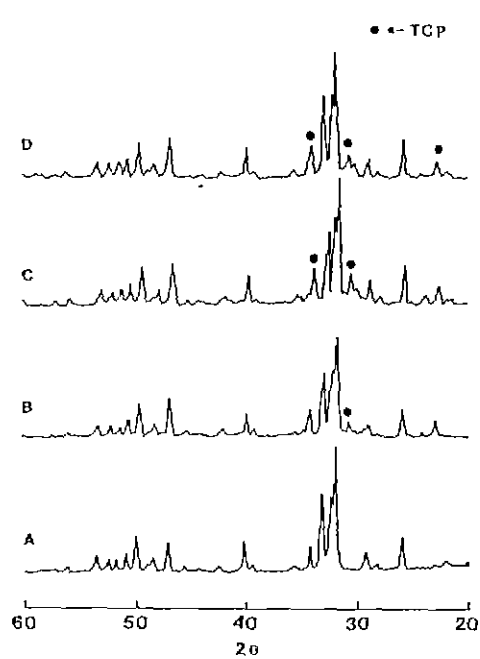


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of hydroxyapatite powders (Ca/P=1.75) sintered at (A) 1150°C, (B) 1200°C, (C) 1300°C, (D) 1400°C for 2 hours.

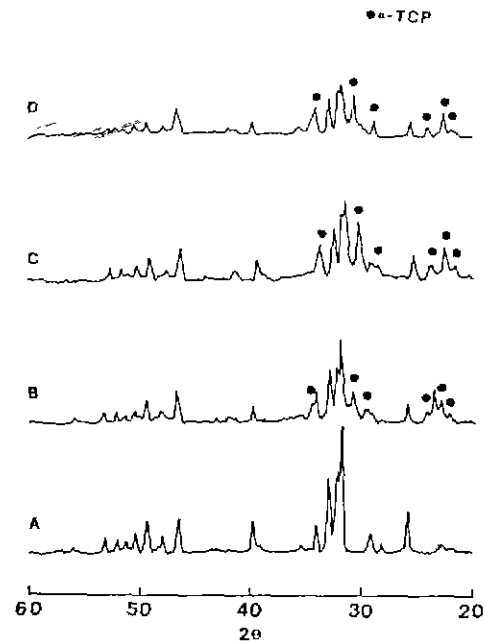


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of hydroxyapatite powders (Ca/P=1.67) sintered at (A) 1150°C, (B) 1200°C, (C) 1300°C, (D) 1400°C for 2 hours.

Table 2. Phase Analysis of Hydroxyapatite Powders with Sintering Temperature.

Sintering Temperature (°C)	Ca/P mole ratio		
	1.60	1.67	1.75
1150	HAp+β-TCP	HAp	HAp
1200	HAp+β-TCP	HAp+α-TCP	HAp+α-TCP
1300	HAp+β-TCP	HAp+α-TCP	HAp+α-TCP
1400	HAp+α-TCP	HAp+α-TCP	HAp+α-TCP

HAp: Hydroxyapatite, TCP: Tricalcium Phosphate

하소과정 중 이미 β-TCP로의 분해를 일으킨 침전 합성용액에서의 Ca/P 몰비가 1.60인 경우는 소결온도가 증가할수록 β-TCP로의 분해량이 증가하였고, 1400°C에서는 β-TCP로의 전이가 발생하였다. Ca/P 몰비가 1.67인 경우는 1,150°C까지 HAp가 안정한 상으로 존재하였지만 1,200°C부터는 α-TCP로 분해되었고 소결온도가 증가할수록 분해량이 증가하는 경향을 나타냈다. 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.75인 경우는 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.67인 경우처럼 1,150°C까지는 HAp가 안정하였으나, 1,200°C부터는 α-TCP로의 분해가 일어났다. 그러나, 그 분해량은 소량이었으며 소결온도가 증가하여도 분해량의

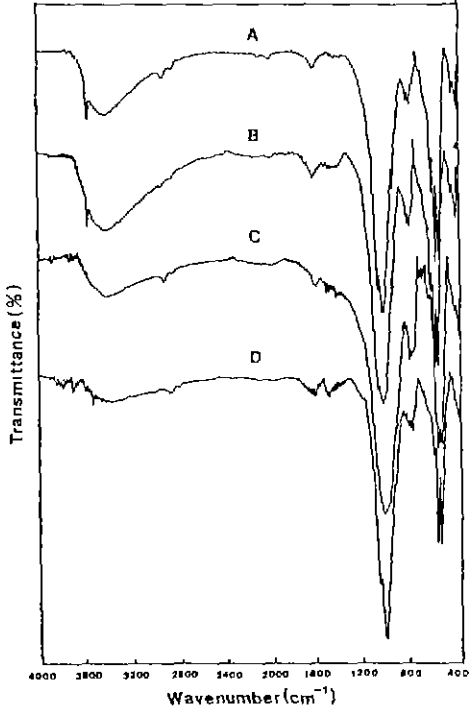


Fig. 8. Infrared spectra of hydroxyapatite powders (Ca/P=1.75) sintered at (A) 1150°C, (B) 1200°C, (C) 1300°C, (D) 1400°C for 2 hours.

증가는 관찰되지 않았다. 순수한 HAp는 수증기 분위기 하에서 1,400°C까지 안정하므로^{11,24)} Ca/P 몰비가 1.75인 경우 α -TCP로의 분해는 Al_2O_3 의 첨가에 의한 것이 아닌가 생각된다. 이러한 HAp의 TCP로의 분해는 초기 용액의 Ca/P 몰비가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 8은 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.75일 때 소결온도에 따른 IR 흡수대의 변화를 나타낸 것으로서 631, 3573 cm^{-1} 부근의 흡수대는 OH^- 기에 의한 것이고, PO_4^{3-} 기에 의한 흡수대가 470, 502, 603, 963, 1047, 1092 cm^{-1} 부근에 나타나고 있다. 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.75인 경우 온도가 증가할수록 OH^- 의 흡수대는 감소하고 있다.

Fig. 8의 IR 분석 결과에서 800~850 cm^{-1} 부근에 순수한 HAp에서는 관찰되지 않는 흡수대가 관찰된다. 이것은 PO_4 의 P site에 Al이 치환되어 나타나는 신축진동에 의한 흡수대로²⁵⁾ 판단된다. 따라서 소결과정 중에 Al이 HAp의 P site에 치환되었음을 알 수 있다. 630, 3570 cm^{-1} 부근의 OH^- 기에 의한 흡수대의 감소는 HAp에서 TCP로의 분해와 합성시 대기 중에서 침투한 CO_2 가

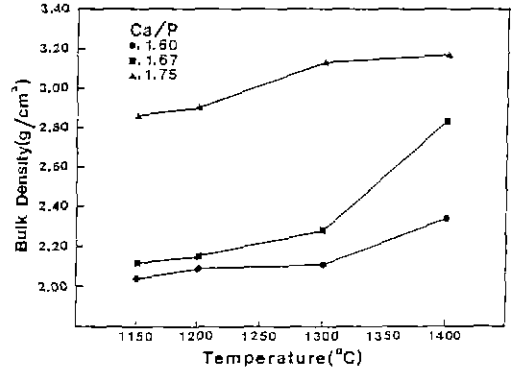


Fig. 9. Bulk density of hydroxyapatite with sintering temperature.

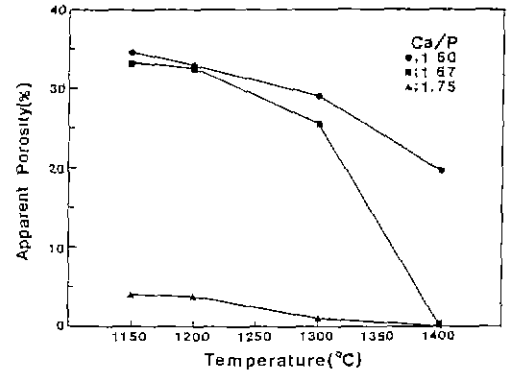


Fig. 10. Apparent porosity of hydroxyapatite with sintering temperature.

OH^- 기와 치환되어 일어난 것으로 생각된다.

3.3. 밀도 및 겔보기 기공을 관찰

각 조성의 소결온도에 따른 밀도 및 겔보기 기공율을 Fig. 9, 10에 나타내었다. 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.60, 1.67인 경우 두 조성 모두 1,400°C에서 급격한 치밀화가 이루어졌으며 이 때의 밀도는 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.60인 경우는 2.33 g/cm^3 , 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.67인 경우에는 2.83 g/cm^3 으로 낮은 값을 나타냈다. 반면, 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.75인 경우는 1,300°C에서 거의 이론밀도에 도달하였으며 1,400°C에서도 비슷한 값을 보였다.

한편, 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.60인 것은 1,400°C에서 소결한 후에도 약 20% 정도의 겔보기 기공율을 갖고 있었고, 침전 합성용액에서의 Ca/P 몰비가 1.67인 것은 소결온도가 1,300°C에서 1,400°C로 증가함에 따라 겔보기 기공율이 1% 미만으로 감소하였다. 따라서, 초기

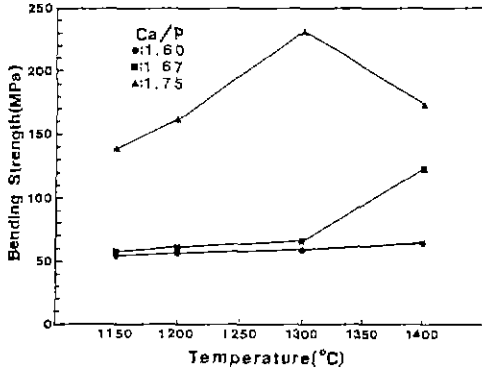


Fig. 11. Bending strength of sintered hydroxyapatite with sintering temperature.

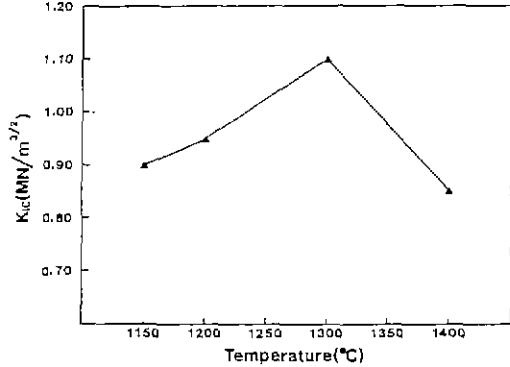


Fig. 13. Fracture toughness of sintered hydroxyapatite with Ca/P mole ratio 1.75.

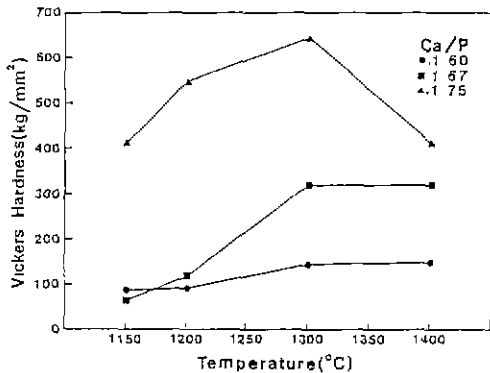


Fig. 12. Vickers hardness of sintered hydroxyapatite with sintering temperature.

용액의 Ca/P 몰비가 1.67인 경우 이 온도에서 치밀화가 이루어짐을 알 수 있었다.

초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.75인 경우는 1,150°C에서도 5% 이하의 낮은 기공율을 나타냈고 1,300°C 이상에서는 1% 미만의 기공율을 나타내었다. 즉, 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.75인 경우 1,300°C에서 치밀화가 이루어졌다.

3.4. 기계적 물성 및 미세구조 관찰

각 조성에 따른 소결체의 쥐임 강도, Vickers 경도를 Fig. 11, 12에 나타내었다.

초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.75인 조성을 1,300°C에서 2시간 소결하였을 때 쥐임 강도는 230 MPa, Vickers 경도는 650 kg/mm²이 얻어졌으며, 소결온도가 1,400°C로 증가하면 그 값은 각각 170 MPa, 400 kg/mm²으로 감소하였다. 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.67인 경우에는 1,400°C에서 2시간 소결하였을 때 물성이 가장 우수하였지만,

이 때의 쥐임 강도는 122 MPa, Vickers 경도는 320 kg/mm²으로 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.75인 경우보다는 매우 낮은 값이었다.

Fig. 13은 Ca/P 몰비가 1.75인 경우에 있어서의 소결 온도에 따른 파괴인성을 나타낸 것이다. 이 경우 역시 1,300°C에서 소결하였을 때 파괴인성이 가장 우수하였고 그 값은 1.1 MN/m^{3/2}이었다.

본 실험에서 제조한 시편의 쥐임 강도는 Kato²⁶⁾ 등이 제조한 소결체의 100~130 MPa이나 Monma²⁷⁾ 등이 제조한 소결체의 100~150 MPa보다 월등히 큰 값이었으며, Jarcho²⁸⁾ 등이 순수한 HAp만으로 제조한 소결체의 196 MPa 보다도 큰 값이었다.

또한 Vickers 경도도 Kato²⁶⁾ 등이 제조한 상대밀도 95%인 소결체의 350 kg/mm² 보다는 월등히 큰 값이었으며 Kijima²⁹⁾ 등이 합성한 소결체의 650 kg/mm²과 비슷한 값을 나타내고 있다.

반면에 파괴인성은 With³⁰⁾ 등이 보고한 1.0 MN/m^{3/2}과 거의 같은 값이었다.

소결체의 기계적 물성과 미세구조의 관계를 고찰하기 위하여 소결체의 파단면을 SEM으로 분석하여 관찰하였으며 그 결과를 Fig.14~16에 나타내었다. 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.60, 1.67인 경우 많은 기공이 관찰되고 있는데 이것은 이들 조성에서 얻어진 소결체에 포함되어 있는 많은 양의 α,β-TCP가 부식액으로 인해 β-TCP의 경우 2배, α-TCP의 경우 10배 더 빠르게 용해되어³¹⁾ 내부에 존재하던 기공들이 표면에 표출되기 때문이라 여겨진다.

초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.75인 경우에는 Fig. 16에서 볼 수 있듯이 1,300°C에서 급격한 치밀화가 진행되었으며, 1,400°C에서 관찰되는 입자의 성장은 이 온도에서 강도와 경도가 크게 감소될 원인으로³²⁾ 여겨진다.

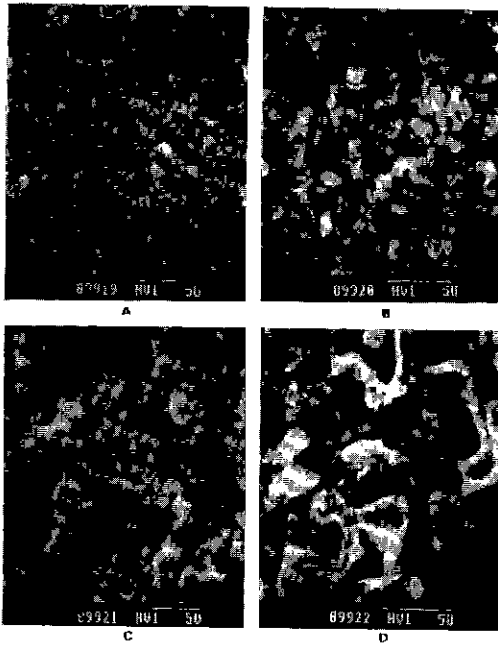


Fig. 14. Scanning electron micrographs of the fracture surfaces with sintering temperature (Ca/P=1.60); (A) 1150°C, (B) 1200°C, (C) 1300°C, (D) 1400°C

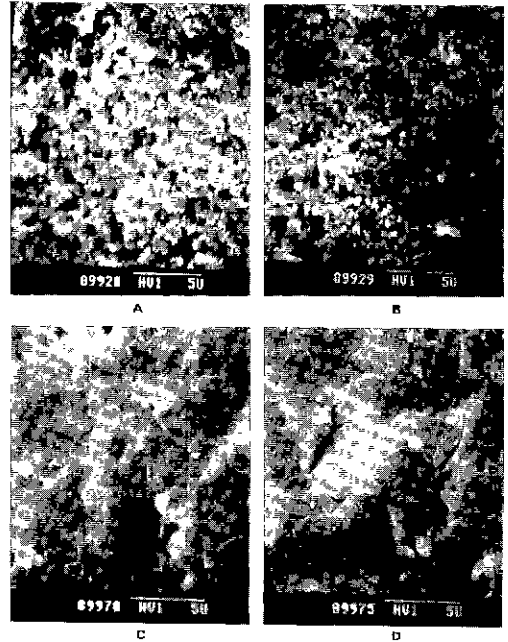


Fig. 16. Scanning electron micrographs of the fracture surfaces with sintering temperature (Ca/P=1.75); (A) 1150°C, (B) 1200°C, (C) 1300°C, (D) 1400°C

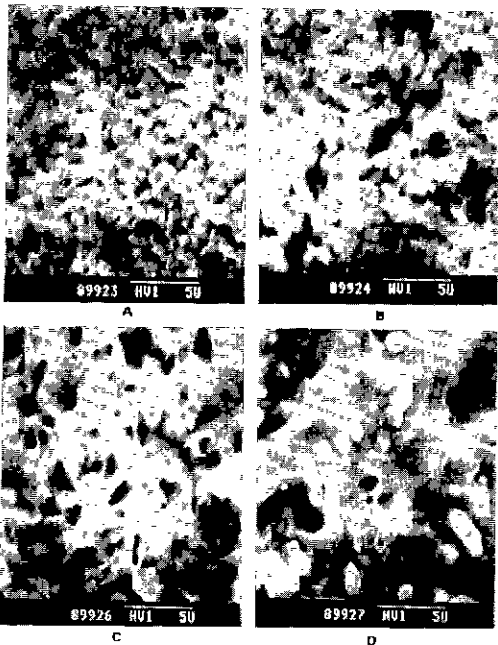


Fig. 15. Scanning electron micrographs of the fracture surfaces with sintering temperature (Ca/P=1.67); (A) 1150°C, (B) 1200°C, (C) 1300°C, (D) 1400°C

3.5. EDAX 분석

Fig. 17, 18은 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.75인 조성을 1,300°C에서 2시간 소결한 시편의 파단면을 EDAX 분석한 결과이다. 파단면의 임의의 세 곳을 선택하여 분석한 결과 모두 Al이 검출되었으며 이는 IR 분석에서 나타났듯이 P site에 Al이 치환된 결과라고 생각된다.

한편 시편 전체에 걸친 Al의 분포상태를 알아보기 위하여 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.60과 1.75인 경우의 소결체의 표면 EDAX 분석 결과를 Fig. 18에 나타내었다. 두 경우 모두 Ca, P가 시편 전체에 고르게 분포하고 있는 것을 알 수 있으며, Al 또한 시편 전체에 고르게 분포하고 있다. 따라서 Al이 HAP 구조내에 비교적 고르게 치환되어 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

5 wt%의 α -Al₂O₃를 첨가하여 초기 용액의 Ca/P 몰비를 1.60, 1.67, 1.75로 변화시켜 침전법으로 제조한 Hydroxyapatite의 기계적 물성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ca/P 몰비를 변화시켜 Hydroxyapatite를 합성하는 경우 초기 숙성과정 중에 α -Al₂O₃를 첨가하여도 Ca/P

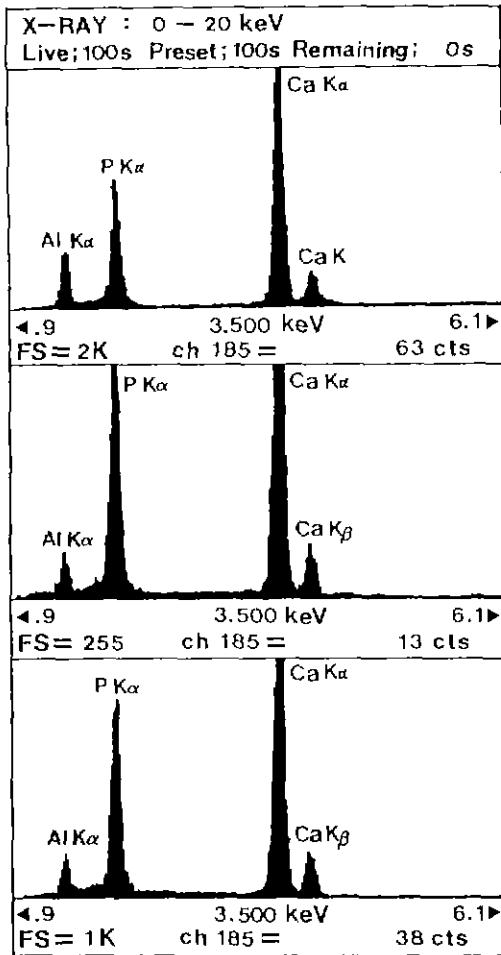


Fig. 17. EDAX analysis of hydroxyapatite with Ca/P mole ratio 1.75 sintered at 1300°C for 2 hours.

몰비에 관계없이 모두 Hydroxyapatite의 precursor를 얻을 수 있었으며, Ca/P 몰비가 작을수록 TCP로의 분해를 촉진하였다.

2. α - Al_2O_3 를 첨가한 Hydroxyapatite는 소결시 Al이 Hydroxyapatite 격자내의 P site로 치환됨을 알 수 있었다.

3. 초기 용액의 Ca/P 몰비가 1.75인 경우에 소결성과 기계적 물성이 가장 우수하였으며, 1,300°C에서 2시간 소결하므로써 꺾임 강도 230 MPa, Vickers 경도 650 kg/mm²의 소결체를 얻을 수 있었다.

REFERENCES

1. M. Akao, H. Aoki and K. Kato, "Mechanical Properties of Sintered Hydroxyapatite for Prosthetic Applications," *J. Mater. Sci.*, **16**, 809-812 (1981).

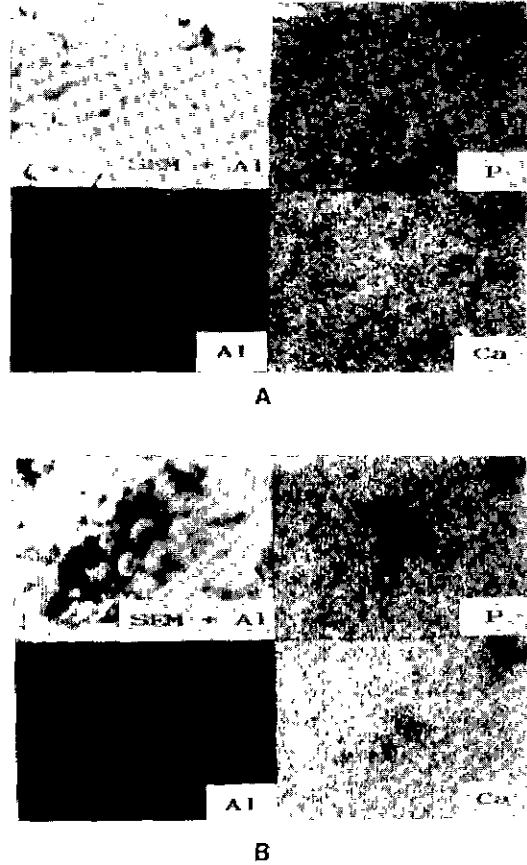


Fig. 18. Ca, P, Al EDAX mapping of hydroxyapatite sintered at 1300°C for 2 hours. (A) Ca/P=1.60, (B) Ca/P=1.75.

2. H. Monma and T. Kanazawa, "Wet-Process Formation of Nonstoichiometric Hydroxyapatite from Tricalcium Phosphate," *J. of the Ceram. Soc. of Japan*, **86**(2), 72 (1978).

3. E.A. Monroe, W. Votava and D.B. Bass, "New Calcium Phosphate Ceramic Material for Bone and Tooth Implants," *J. Dent. Res.*, **50**, 860 (1971).

4. P. Decheyne and K. De Groot, "In Vivo Surface Activity of a Hydroxyapatite Alveolar Bone Substitute," *J. Biomed. Mater. Res.*, **15**, 441 (1985).

5. J.D. Dana and E.S. Dana, "The System of Mineralogy," 7th ed., John Wiley and Sons, (1966).

6. 大井淑雄, "整形外科領域における生体材料としてのアルミナセラミックス," *セラミックス*, **17**(5), 329-333

- (1982).
7. 須賀哲夫, "セラミックス インプラント의 整形外科的 應用," *ibid.*, 354-358.
 8. K. De Groot, "Sintering of Calciumphosphate Ceramics for Biomedical Purposes," Material Science Monographs, **14**, 483-486 (1981).
 9. G. De With, H.J.A. Van Dijk and N. Hattu, "Mechanical Behavior of Biocompatite Ceramics," Proceedings of the British Ceramic Society Edited by D. Tayler and P. Popper, **31**(6), 181 (1981).
 10. 青木, "生體材料としての アパタイト," *セラミックス*, **10**(7), 469-478 (1975).
 11. K. Kondo, M. Okuyama, H. Ogawa and Y. Abe, "Preparation of High-strength Apatite Ceramics," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **223**, (1984).
 12. N. Tamari, M. Mouri and I. Kondo, "Mechanical Properties and Existing Phases of Composite Ceramics Obtained by Sintering of a Mixture of Hydroxyapatite and Zirconia," *J. of the Ceram. Soc of Japan*, **95**(8), 52-55 (1987).
 13. S. Miyamoto Ph. D. and H. Oonishi, "Hydroxyapatite Coating on Ti and Al₂O₃-Studies on the Biological Fixation," *Biomaterials and Clinical Application*, 69 (1987).
 14. K. Yamashita and T. Umegaki, "Solid State Reaction and Sintering of ZrO₂-Added Hydroxyapatite Ceramics," *Sintering '87*, **2**, 1320-1325 (1987).
 15. Jenn-Ming Wu and Tung Sheng Yeh, "Sintering of Hydroxyapatite-Zirconia Composite Materials," *J. Mater. Sci.*, **23**, 3771-3777 (1988).
 16. P. Barone and G.H. Nancollas, "The Growth of Calcium Phosphate on Hydroxyapatite Crystals. The effect of Fluoride and Phosphate," *J. Dent. Res.*, **57**(5-6), 735 (1978).
 17. D.H. Roy and S.K. Linnehan, "Hydroxyapatite Formed from Coral Skeletal Carbonate by Hydrothermal Exchange," *Nature*, **247**, 220 (1974).
 18. K. Yamashita and T. Kobayashi, "Effect of Water Vapor on the Solid State Reaction between Hydroxyapatite and Zirconia or CaO-PSZ," *J of the Ceram. Soc. of Japan*, **96**(5), 616-619 (1988).
 19. D.W. Richerson, "Modern Ceramic Engineering," Marcel Dekker, Inc., 87 (1982).
 20. Lee and Brun, "The High Temperature Fracture Toughness of SiAlON," *Ceram. Sci. Eng. Proc.*, 863 (1983).
 21. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determination by Indentation," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **59**(7-8), 371-372 (1976).
 22. E.D. Eanes, I.H. Gillissen and A.S. Posner, "Intermediate States in the Preparation of Hydroxyapatite," *Nature*, **208**, 365 (1965).
 23. 김창은, 편영범, 김배연, 박 훈, "침전법으로 제조한 Hydroxyapatite Ceramics의 기계적 성질," *요업학회지*, **26**, 2(91), 147-157 (1989).
 24. 門間英毅, "生體材料アパタイト," *セラミックス*, **17** (8), 176-203 (1982).
 25. D.J. Fisher and D. McConnell, "Alumina-Rich Apatite," *Science*, **164**, 551-553 (1969).
 26. K. Kato, H. Aoki, T. Tabata and M. Ogiso, "Biocompatibility of Apatite Ceramics in Mandibles," *Biomat Med Dev Art. Org.*, **7**(2), 291 (1979).
 27. H. Monma, T. Kamiya and Y.T. Hasegawa, "Comparative Study on Compaction and Sintering Properties of Hydroxyapatite Powders," *Gypsum and Lime*, **208**, 127-134 (1987).
 28. M. Jarcho, C.H. Bolen, M.B. Thomas, J. Bobick, J.F. Kay and R.H. Doremus, "Hydroxyapatite Synthesis and Characterization in Dense Polycrystalline Form," *J. Mater. Sci.*, **11**(11), 2027 (1976).
 29. T. Kijima and M. Tsutsumi, "Preparation and Thermal Properties of Dense Polycrystalline Oxyhydroxyapatite," *J Amer. Ceram. Soc.*, **62**(9-10), 455 (1979).
 30. G. De With, H.J. Van Dijk, N. Hattu and K. Prijs, "Preparation, Microstructure and Mechanical Properties of Dense Polycrystalline Hydroxyapatite," *J Mater. Sci.*, **16**, 1592-1598 (1981).
 31. M. Jarcho, "Calcium Phosphate Ceramic as Hard Tissue," *Clinical Orthopaedics*, **157**(6), 259 (1981).
 32. E. Orowan, "Fracture and Strength of Solids[Metals]," *Repts. Progr. in Phys.*, **12**, 185-232 (1949).