

## Hydroxyapatite-Zirconia 복합 Ceramics의 제조 및 특성

송종택 · 변승호 · 류동우 · 최상홀\*

단국대학교 재료공학과

\*한양대학교 무기재료공학과

(1993년 6월 29일 접수)

### Synthesis and Properties of Hydroxyapatite-Zirconia Composite Ceramics

J. T. Song, S. H. Byun, D. W. Ryou and S. H. Choi\*

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

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

(Received June 29, 1993)

#### 요 약

합성공정을 단순화하여 Hydroxyapatite(HAp)-zirconia계 복합 ceramics를 합성하여 그 물성을 측정하였다. 침전법으로 Ca/P=1.69, 1.71, 1.73 및 pH=11의 조건에서 HAp와 zirconia 복합미분말을 순차적으로 합성한 후, 소성하여 HAp-zirconia계 복합 ceramics를 제조하였다. HAp-ZrO<sub>2</sub>계 복합 소결체는 주로 HAp와 ZrO<sub>2</sub>(tetragonal)로 되어 있으나, zirconia의 함량이 많아질 수록 또한 소결온도가 높아질수록 HAp가 TCP로 약간 분해하였다. Zirconia가 10~15 wt.%까지 함유된 HAp를 1150~1300°C의 범위 소결했을 때, 기공률은 약 7~11% 정도를 나타내서 이 순차적 합성방법으로는 치밀화에 한계가 있었다.

#### ABSTRACT

Hydroxyapatite(HAp)-zirconia composite ceramics were prepared by simplified synthesis process and then their properties were investigated. Composite powders of HAp and zirconia were successively synthesized under Ca/P=1.69, 1.71, 1.73 and pH=11 by precipitation method. HAp-zirconia ceramics were obtained with sintering of these various HAp-zirconia composite powders. These sintered bodies were mainly composed of HAp and ZrO<sub>2</sub>(tetragonal), but it was found that a little of HAp was decomposed into TCP as the amount of zirconia and the sintering temperature were increased. When HAp having 10~15 wt.% ZrO<sub>2</sub> content were sintered in the range of 1150 to 1300°C, the apparent porosity was about 7~11%. This showed that the successive synthesis process employed here had a limit to obtain more densified composite ceramics.

#### 1. 서 론

Hydroxyapatite(HAp)는 척추동물의 뼈나 치아의 주요성분으로 생체 친화성이 우수하여, 치근 또는 뼈에 심으면 거부반응이 없이 뼈와의 사이에 치환반응이 일어나 원래의 뼈와 같게 되어 많은 연구가 진행되고 있다<sup>1-10)</sup>. 다만 원래의 치아나 뼈에 비하여 기계적 성질이 다르지 못하는 것이 결점이다. 한편 zirconia는 높은 강도와 인성을 갖는 생체 불활성 재료이다.

따라서, 생체 조직과 친화성이 우수함과 동시에 기계적 성질도 큰 implant 재료를 얻는 유효한 방법으로 HAp-

zirconia계 복합 ceramics에 대한 연구가 진행되고 있다<sup>11-16)</sup>. 일반적으로 상압소결로 얻어진 HAp-zirconia계의 ceramics에서는 HAp가 tricalcium phosphate(TCP)로 분해되기 때문에 치밀한 소결체를 만들기 어렵다<sup>12,15)</sup>. 그래서 고온가압소결<sup>12)</sup>을 하든가 수증기 분위기하에서 소결<sup>10)</sup>하여 HAp의 TCP로의 분해를 억제시키고 있다. HAp-zirconia 복합체에서 우수한 친화성과 높은 기계적 특성을 갖기 위해서는 ZrO<sub>2</sub>의 첨가량을 가능한 적게 하면서 균일 분산을 시키고, 소결온도를 낮추어 HAp의 분해를 억제시키면서 치밀한 복합 ceramics로 소결하는 것이 바람직하다.

본 연구팀은 지난 연구<sup>17)</sup>에서 Ca/P=1.67로 pH=11에서 합성한 HAp 미분말과 금속알루미늄산화물로부터 구형의 탄분산 ZrO<sub>2</sub> 미립자를 합성하여 CaO로 안정화시킨 CaO-PSZ(partially stabilized zirconia) 미분말로 치밀한 HAp-ZrO<sub>2</sub>계 복합세라믹스를 제조하였는데, 이 소결체는 세포증식을 억제하지 않았으며 세포독성도 나타내지 않았다.

본 연구에서는 상기 실험결과를 토대로 하여 zirconia의 별도합성 및 혼합과정을 생략하기 위해서 HAp 합성시 먼저 zirconia를 생성시켜 HAp-zirconia 복합 미분말을 합성하고, 그 소결체의 물성을 HAp ceramics와 비교 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. Hydroxyapatite 미분말의 합성

Calcium nitrate{Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O}와 diammonium hydrogenphosphate{(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Junsei Chemical, 1급 시약}을 출발물질로 전보<sup>7-9)</sup>에서와 같이 습식 침전법으로 HAp 원료분말을 합성하였다.

합성된 원료분말로부터 HAp ceramics를 제조하여, HAp-ZrO<sub>2</sub>계의 복합 ceramics와 비교 검토했다.

2.2. Hydroxyapatite-Zirconia 복합 미분말의 합성

Calcium nitrate와 diammonium hydrogenphosphate 및 zirconium oxychloride(ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, Junsei Chemical, 1급 시약)을 출발물질로 하여 습식 침전법으로 HAp-ZrO<sub>2</sub> 원료분말을 합성하였다.

합성장치는 전보<sup>17)</sup>와 동일하며, calcium nitrate 및 zirconium oxychloride 용액을 pH 11로 유지하여 HAp 생성

전에 zirconia를 생성시키고, diammonium hydrogenphosphate 용액을 적하시키면서 교반하여 침전물을 생성시켰으며, 질소환류 및 숙성시간은 HAp 합성시와 같게 하였다.

반응용액의 Ca/P mole비는 HAp의 화학양론비인 1.67보다 많은 1.69, 1.71, 1.73로 하였으며, 각각의 Ca/P mole비는 부분 안정화 지르코니아를 생성하기 위한 CaO 첨가량을 더한 것으로 zirconia량을 5, 10, 15 wt.%로 고정하였다. 각 조건은 HAp 합성시와 동일하게 하여 HAp-ZrO<sub>2</sub> 복합 원료분말을 얻었다.

2.3 Hydroxyapatite-Zirconia 복합 Ceramics의 제조 및 소결특성

2.3.1 Hydroxyapatite-Zirconia 복합 Ceramics의 제조  
합성한 HAp-ZrO<sub>2</sub> 분말을 사용하여 HAp-ZrO<sub>2</sub> 복합 bioceramics를 제조하였다. 조성비는 Table 1과 같다. 혼합은 각 조성을 습식 볼밀로 ethyl alcohol을 media로 하여 2시간 동안 하였으며 적외선 랩프로 혼합시료를 건조한후, 승온속도 300°C/hr로 900°C에서 1시간 동안 하소하였다.

하소과정을 거친 혼합분말을 4×1 cm의 bar mold를 사용하여 200 Kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 1차 성형한 후, 일축 가압 성형으로 인한 압력구배를 최소화하기 위하여 직경 3.2 cm인 cold isostatic mold를 이용하여 1370 Kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 정수기압 성형을 하였다.

성형된 시편은 전기로를 이용하여 1150°C, 1200°C, 1300°C로 3시간 동안 상압소결한 후 로냉하였다. 이때 전기로의 승온속도는 300°C/hr로 하였다.

2.3.2 Hydroxyapatite-Zirconia 복합 Ceramics의 소결 특성

Table 1. Preparation Condition of Hydroxyapatite-Zirconia Composite Ceramics

No.	HAp (wt.%)	ZrO <sub>2</sub> (wt.%)			Calcination Temp.(°C)	Sintering Temp.(°C)
		Z(10C)	PSZ(10C)	PSZ(3Y)		
HAZ1	95	5			900	1150
HAZ2						1200
HAZ3						1300
HBZ1	90	10				1150
HBZ2						1200
HBZ3						1300
HCZ1	85	15			1150	
HCZ2					1200	
HCZ3					1300	

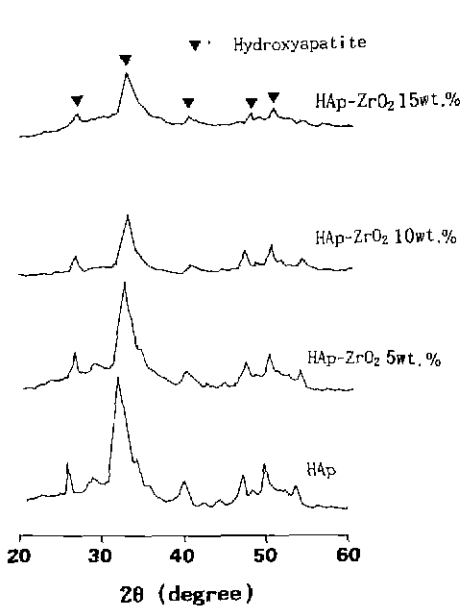


Fig. 1. XRD patterns of HAp and HAp-ZrO<sub>2</sub> powders.

합성한 HAp-Zirconia 복합 Ceramics 시편을 미분쇄하여 X선 회절분석과 적외선 흡수분광분석을 하였으며, 시편의 미세구조를 보기위하여 SEM으로 관찰하였다. 각 시편의 소결밀도와 절보기 기공률은 KSL 3114에 의하여 측정하였다

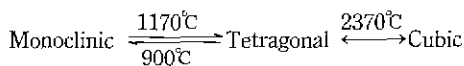
### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. Hydroxyapatite-Zirconia 복합분말

HAp의 화학양론적인 조성은 Ca/P mol비가 1.67이지만, 실제의 조성은 합성법에 따라 크게 영향을 받아 비화학양론적인 조성의 HAp가 되기 쉽다.

일반적으로 습식침전법에 의한 HAp 합성에서의 조성은  $1.50 \leq Ca/P \leq 1.67$ 로 X선 회절 분석양상이 화학양론적 HAp와 매우 유사한 것으로부터, 이는 기본적인 HAp구조를 가지고 있음을 알 수 있다<sup>9)</sup>.

Zirconia는 다음과 같이 온도 변화에 따른 동질 다상을 갖고 있다.



이들의 전이는 가역적이며, 1000°C 부근의 상변태에 있어서 약 4.6%의 체적변화를 일으킨다. 따라서 ZrO<sub>2</sub>를 순수한 상태로 사용하면 소성시 또는 냉각시의 체적변화로 치밀화에 장애를 주는 결점을 가지고 있기 때문에

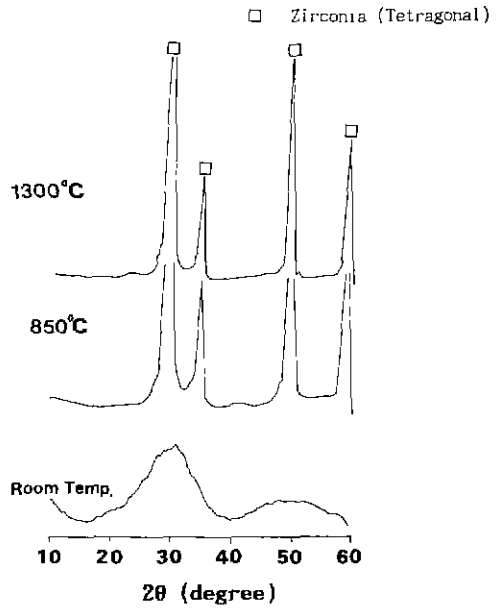


Fig. 2. XRD patterns of CaO partially stabilized ZrO<sub>2</sub>.

대개의 경우 CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등 안정화제를 고용시켜 “안정화 지르코니아”, 또는 부분적으로 안정화한 “부분 안정화 지르코니아”로 하고 있다.

본 연구에서는 물성및 합성공정을 개선하기 위해 HAp 합성시 zirconia를 먼저 생성시켰다. 이때 부분 안정화된 zirconia가 합성되도록 하기 위하여, Ca/P mol비 1.67보다 더 많은 10 mol%에 상당하는 CaO 성분을 미리 넣어 조절하였다. Fig. 1은 순차적으로 합성한 HAp-ZrO<sub>2</sub> 복합 분말에 대한 X선 회절도로서 저결정질 HAp와 비정질상의 ZrO<sub>2</sub>로 되었다. 동일한 조건으로 합성한 ZrO<sub>2</sub>(CaO-PSZ)분말을 X선 회절 분석한 결과, 열처리하지 않았을 때는 비정질상이었으나, 850°C 이상에서는 tetragonal형임을 알 수 있었다(Fig. 2).

#### 3.2. Hydroxyapatite-Zirconia 복합 Ceramics

3.2.1. Hydroxyapatite-Zirconia 복합 Ceramics의 소결시 상변화 및 미세구조

HAp-zirconia 복합 ceramics의 소결시 거동을 검토하기 위하여 가열에 따른 결정상 및 미세구조 변화를 분석하였다. Fig. 3는 HAp와 zirconia를 순차적으로 합성한 분말로부터 제조한 복합소결체의 X선 회절도를 나타냈다. 이 소결체는 주로 HAp와 ZrO<sub>2</sub>(tetragonal)로 되어 있으며, zirconia 첨가량이 많아질 수록, 또한 소결온도가 높아질수록 HAp의 TCP로의 분해로 인하여 HAp로부터 방출되는 CaO와 ZrO<sub>2</sub>가 반응하여 CaZrO<sub>3</sub>가 약간 생성

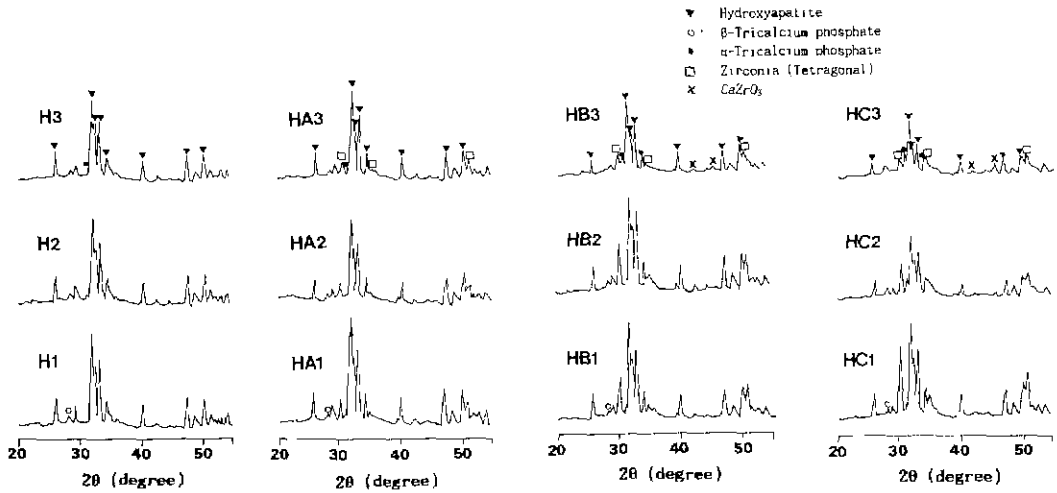


Fig. 3. XRD patterns of HAp and HAp-ZrO<sub>2</sub> composites.

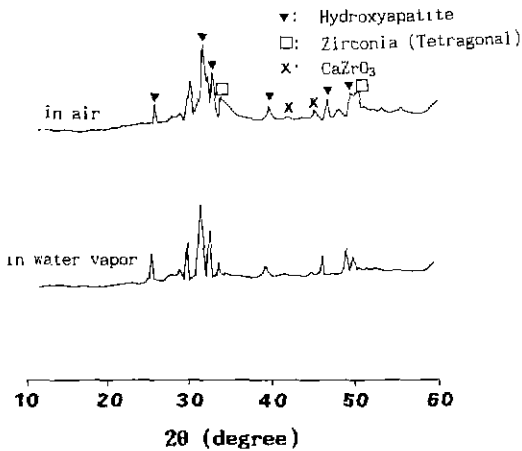


Fig. 4. XRD patterns of HAp-15 wt.% ZrO<sub>2</sub> composites sintered at 1200°C.

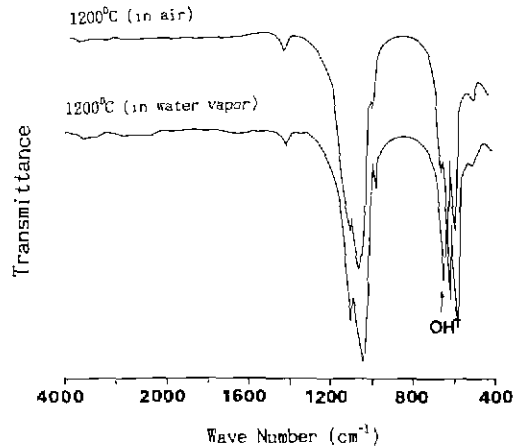


Fig. 5. Infra-red spectra of HAp-15 wt.% ZrO<sub>2</sub> composites.

하였다. 또한 TCP는 온도가 높아짐에 따라 β상에서 α상으로 전이했다. 그러나, 15 wt.% 함유의 1300°C에서도 HAp 피크는 거의 그대로 남아 있었다.

일반적으로 ZrO<sub>2</sub>는 HAp의 분해를 촉진한다고 알려져 있다<sup>12,15)</sup>. 즉, HAp가 TCP로 분해하고 여기에서 생성된 CaO가 ZrO<sub>2</sub>와 반응한다고 하고 있으나, 분해 생성물인 CaO가 소성중 확인되지 않으므로 HAp에서 CaO 성분이 ZrO<sub>2</sub>로 확산하여 HAp가 TCP로 된다고 보는 견해도 있다<sup>18)</sup>.

본 실험에서는 HAp를 합성하기 전에 먼저 ZrO<sub>2</sub>를 CaO 성분이 충분한 용액내에서 침전생성시켰기 때문에

CaO의 고용으로 부분 안정화(Fig. 2)되었으며, TCP로의 분해를 억제하는 효과가 상당히 있었으나 충분하지는 못했다. 이에 수증기 분위기하에서 소결하여 본 결과(Fig. 4), 공기중에서 보다는 더 분해가 억제되었으며, 적외선 흡수 분광분석(Fig. 5)에서도 OH<sup>-</sup>에 기인한 635 cm<sup>-1</sup> 부근에 나타나는 흡수 밴드도 거의 변화가 없었다. 이것은 앞에서 X선 회절분석(Fig. 4)으로부터, TCP의 생성이 억제되었기 때문에 OH<sup>-</sup>의 탈리가 일어나지 않은 것으로 생각된다.

Fig. 6은 HAp-zirconia 복합 소결체의 파단면의 SEM 사진이다. HAp는 1150°C 부터 맥상이 많은 소결을 나타

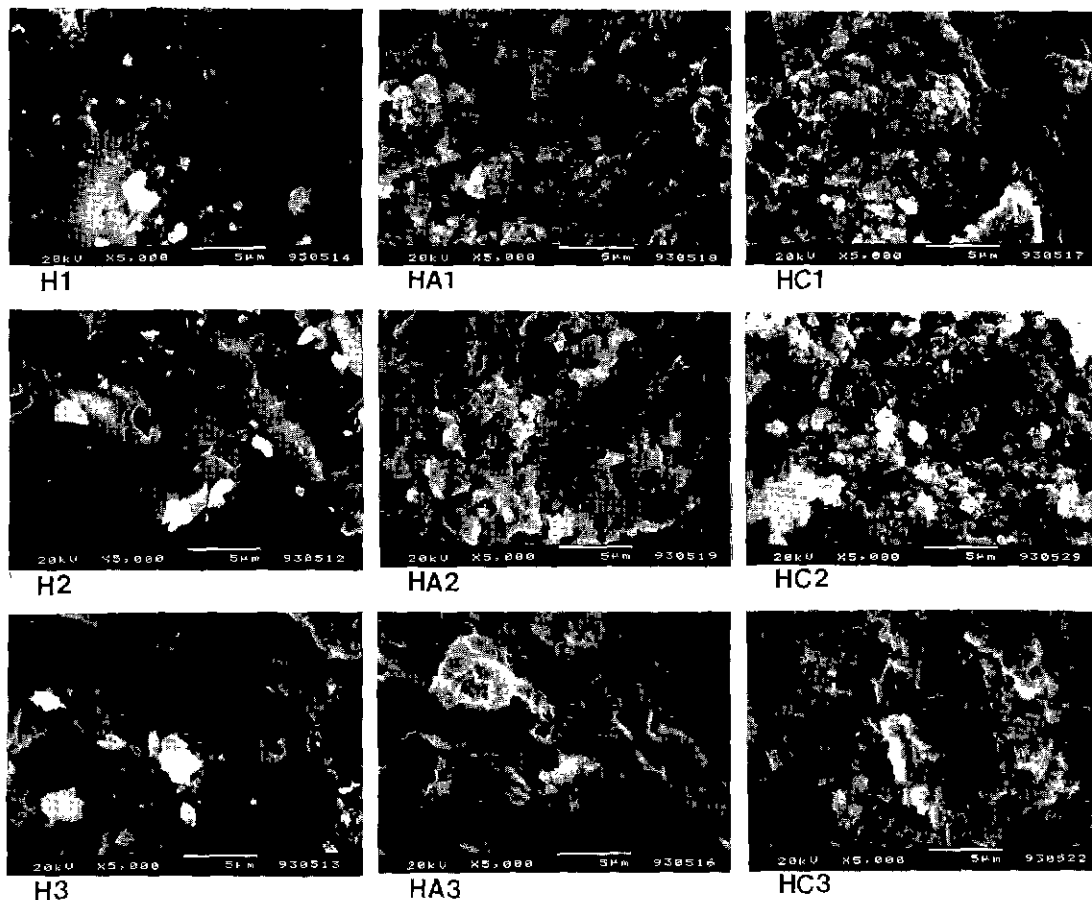


Fig. 6. SEM photographs of HAp and HAp-ZrO<sub>2</sub> Compsites.

내면서 치밀화가 된 것으로 보였으나, zirconia 함유에서는 함량이 많을 수록 액상출현 온도가 높아졌으며, 액상이 나타나면서 기공도 보였다. 이것은 앞의 X선 회절분석결과(Fig. 3)에서와 같이 소결온도가 낮을 때는 치밀화가 충분하지 않고 액상이 수반하면서부터는 부분 안정화된 ZrO<sub>2</sub>가 HAp의 분해를 충분히 억제하지는 못한 것으로 생각된다.

### 3.2.2 Hydroxyapatite-Zirconia 복합 Ceramics의 물성

Fig. 7은 복합 소결체의 겉보기 기공률을 나타내었다. 소결온도 상승과 zirconia 함량 증가에 따라 겉보기 기공률의 증가 경향이 약하게 나타났다. 이것은 SEM 관찰에서와 같이, 소성온도가 낮을 때는 치밀화가 충분하지 않고, 액상이 나타나면은 HAp가 어느정도 TCP로의 분해로 인하여 기공이 생성되기 때문이라고 생각된다. Zirconia 함량 10~15 wt.%에서 겉보기 기공률은 약 7~11%를 나타냈다. 그러나 5wt.% 함량의 1300°C에서 얻은

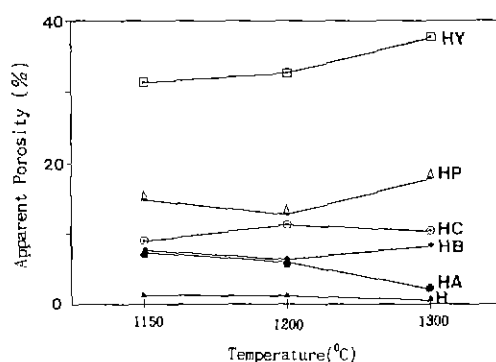


Fig. 7. Apparent porosity of HAp and HAp-ZrO<sub>2</sub> composites. HY; HAp-15 wt.% PSZ (3Y), HP; HAp-15 wt.% PSZ (10C)

ceramics의 겉보기 기공률은 약 2%로 상당한 치밀화를 보였다. 또한 비교를 위해서 별도로 10 mol% CaO와 3

mol%  $Y_2O_3$ 로 부분 안정화시킨 zirconia를 합성하여 15 wt%를 각각 HAp 분말에다 혼합해서 소결체를 제조했다. 각 소결체의 겉보기 기공률은 약 15%와 30% 이상으로 나타났다. 이것은 순차적 합성조건한 복합 소결체가 별도로 혼합 합성한 소결체 보다 HAp가 TCP로의 분해는 상당히 억제된 것으로 생각된다. 그리고 복합소결체의 상대밀도는 겉보기 기공률과 비슷한 경향을 나타났다.

이상의 결과로부터 동시 합성한 HAp-zirconia 소결체는 별도로 합성한 것보다 HAp가 TCP로의 분해는 상당히 억제되지만, 충분하지 못한 것으로 나타났다. 여기에서 치밀한 소결체를 얻는데는 소성수축률이 검토되어야 할 줄 믿는다. 그래서 2.1에서 합성한 HAp 분말은 900°C로 하소시키고, 별도로 합성한 10 mol% CaO로 부분 안정화시킨 zirconia(CaO-PSZ)는 1300°C로 하소시켰다. 왜냐하면 HAp와 zirconia의 분말을 이룬 밀도에 가깝게 소결했을 때 평균 선수축률은 zirconia : 33%, HAp : 20.6%이라는 보고<sup>15)</sup>가 있기 때문이다.

하소한 HAp에다 CaO-PSZ 15 wt% 분말을 혼합해서 2.3.1과 같은 조건으로 1300°C에서 소결하여 겉보기 기공률 2.9%의 복합소결체를 얻었다. 또한 3 mol%  $Y_2O_3$ 로 부분 안정화시킨 15 wt.%  $ZrO_2$ 에서도 하소온도를 동일하게 했을 경우, 30% 이상의 기공률이 6.0%까지 감소했다. 이것들로부터 치밀한 소결체를 얻는데는 HAp의 TCP로의 분해 억제도 중요하지만 소성수축률이 고려되어야 하는 점을 확인했다. 즉, 본실험에서는 HAp-zirconia 복합 미분말을 순차적으로 합성하여 일부 공정은 생략할 수 있으나, HAp와 zirconia의 각 분말은 소성 선수축률의 차이가 있기 때문에, 이것으로 인하여 순차적으로 합성해서 동일온도로 하소한 복합미분말로부터 제조한 소결체의 치밀화에는 한계가 있는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

합성공정이 단순화된 치밀한 복합 bioceramics를 개발하기 위하여 침전법으로 Ca/P=1.67, 1.71, 1.73 및 pH=11의 조건에서 HAp와 zirconia 복합 미분말을 순차적으로 합성한 후, 소성하여 HAp-ZrO<sub>2</sub>계 복합 세라믹스를 제조하여 그 물성을 측정해서 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. HAp-ZrO<sub>2</sub>계 복합 소결체는 주로 HAp와 ZrO<sub>2</sub>(tetragonal)로 되어 있으나, zirconia의 함량이 많아질수록 또한 소결온도가 높아질수록 HAp가 TCP로 약간 분해하였다.
2. 복합소결체에서는 zirconia함량이 많이질 수록 역상

출현 온도가 높아졌으며, 액상이 나타나면서 HAp의 TCP로의 분해로 인하여 기공이 보였다.

3 HAp에 ZrO<sub>2</sub>의 함량이 10~15 wt.%까지 되게 하여 1150~1300°C로 소결했을 때, 기공률은 약 7~11% 정도를 나타내 이 순차적 합성방법으로는 치밀화에 한계가 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1991년도 한국과학재단 목적기초 연구비 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. K. de Groot, "Medical Applications of Calciumphosphate Bioceramics," *J Ceram. Soc Japan*, **99**(10), 943 (1991).
2. 홍순호, 이호용, "Pt-Co 자석이 매몰된 Hydroxyapatite Ceramics 이식체에 의한 생진 치조골 조직 반응에 관한 연구," 대한치과의사협회지, **26**(9), 847 (1988).
3. 이석곤, 고형열, 이구중, 최상훈, "Hydroxyapatite Bioceramics 힘성 및 물성에 관한 연구," 요업학회지, **26**(2), 171 (1989).
4. 고형열, 김양수, 송종택, 최상훈, "Hydroxyapatite Bioceramics의 생체 친화성에 관한 연구(I) 인공 체액에서의 Hydroxyapatite Bioceramics간의 결합," 요업학회지, **27**(3), 311 (1990).
5. 김양수, 고형열, 송종택, 최상훈, "Hydroxyapatite Bioceramics의 생체 친화성에 관한 연구(II) 인공 체액에서의 거동 및 생체친화성," 요업학회지, **27**(6), 72 (1990).
6. 김창은, 편영범, 김배연, 박 훈, "침전법으로 제조한 Hydroxyapatite ceramics의 기계적 성질," 요업학회지, **26**(2), 147 (1989).
7. 신용규, 정형진, 김병호, "습식법으로 제조된 수산화 아파타이트 침전 입자의 분말의 특성에 미치는 pH 변화의 영향," 요업학회지, **26**(2), 157 (1989).
8. 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)
9. S.R Kim, K.Hirota, F. Okamura, Y. Hasegawa, S J Park, "Densification of Calcium-Deficient Hydroxyapatite by Hot Isostatic Pressing," *J. Ceram Soc Japan*, **98**(3), 257 (1990).
10. M. Kinoshita, K Itatani, S. Nakamura and A Kishuoka, "Preparation and Morphology of Carbonated-Containing Hydroxyapatite by Homogeneous Precipitation and Hydrothermal Method," *Gypsum and Lime*, No. 227, 207 (1990).
11. M Akao, H. Aoki, K. Tachimoto, T. Yamamoto, "Tri-

- calcium Phosphate-Zirconia Composite Ceramics," *J. Ceram. Soc. Japan*, **95**(8), 819 (1987).
12. N. Tamari, M. Mouri, I. Kondo, "Mechanical Properties and Existing-phase of Composite Ceramics, Obtained by Sintering of a Mixture of Hydroxyapatite and Zirconia," *J. Ceram. Soc. Japan*, **95**(8), 806 (1987)
  13. N. Tamari, I. Kondo, M. Mouri, "Mechanical Properties of Tricalcium Phosphate-Zirconia Composite Ceramics," *J. Ceram. Soc. Japan*, **96**(1), 106 (1988)
  14. N. Tamari, I. Kondo, M. Meri, M. Kinoshita, "Effect of Calcium Fluoride Addition Densification and Mechanical Properties of Hydroxyapatite-Zirconia Composite Ceramics," *J. Ceram. Soc. Japan*, **96**(12), 1200 (1988).
  15. Jenn-Ming Wu, Tung-Sheng Yeh, "Sintering of Hydroxyapatite-Zirconia Composite Materials." *J. Mater. Sci.*, **23**, 3771 (1988)
  16. 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).
  17. 이종필, 최현국, 송종택, 최상훈, "Hydroxyapatite-Zirconia계 복합 Bioceramics에 관한 연구," *요업학회지*, **28**(4), 289 (1991).
  18. K. Ioku, "Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Powder with Zirconia Dispersion," *Biomedical Materials and Devices (MRS Symp. Proc.)* 445 (1989).