

휘스커상을 함유한 수산화아파타이트시멘트 경화체의 미구조-강도 특성

손영도 · 송태웅
경남대학교 신소재공학부
(1999년 9월 7일 접수)

Microstructure and Mechanical Strength of Hardened Paste of Hydroxyapatite Cement Containing Whisker Phase

Young-Do Son and Tae-Woong Song

Division of Advanced Materials, Kyungnam University Masan, 631-701 Korea
(Received September 7, 1999)

초 록

수산화아파타이트시멘트 경화체 내에 분말 또는 휘스커상의 수산화아파타이트가 복합화되도록 함으로서 성분의 변동이 없이 치밀도와 강도를 향상시키고자 하였다. 첨가한 수산화아파타이트 미립자는 경화체의 공공을 충전하기보다는 시멘트의 수화과정에서 수산화아파타이트 생성의 핵으로 작용하여 경화조직을 치밀화하였으며 휘스커상은 단지 경화체 내에 분산되어 강도 증진 효과를 나타내었다. 이 때 휘스커상의 첨가는 균일 분산성이 나빠 경화체의 강도를 크게 향상시키는 못하였다. 수산화아파타이트 미립자만을 첨가한 시멘트를 건식성형한 후 수열양생하여 경화체내에 휘스커상이 균일하게 혼합생성되도록 할 때 18.5 MPa의 가장 높은 직경인장강도를 나타내었다.

ABSTRACT

In order to improve the density and the mechanical strength without change in chemical composition, the hardened pastes of hydroxyapatite cement were reinforced with powders and/or whiskers of hydroxyapatite. The powders behaved as a seed of hydroxyapatite formation rather than a filler while the whiskers were merely dispersed in matrix and capillary pores of the hardened bodies, leading to increase in mechanical strength. But the increase in strength was not enough owing to the lack of homogeneous dispersion of the fibers. The highest diametral tensile strength of 18.5 MPa was measured at the hardened hydroxyapatite body in which well-dispersed whisker phases formed uniformly during hydrothermal curing of powder-added and dry-formed hydroxyapatite cement.

Key words : Biocement, Hydroxyapatite cement, Calcium phosphate cement, Hydroxyapatite whisker

1. 서 론

인체의 뼈의 무기질 부분과 화학성분 및 결정구조가 매우 유사한 수산화아파타이트(hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, HAp)는 지금까지 연구된 결정성 재료 중 생체친화성(biocompatibility)이 가장 우수한 재료로 판명되어 이를 대상하는 연구와 임상실험이 매우 활발하며 실용화도 급속히 진행되고 있다. 이러한 HAp는 덩어리 형태로는 직접 합성하기 어렵기 때문에 먼저 습식 침전법으로 분말을 합성하고 이를 성형, 소결함으로써 필요한 강도, 형태 및 크기를 갖는 덩어리를 얻는 것이 일반적이는데 이 때 광물학적 특성을 유지하면서 강도가 큰 치밀질 소결체를 얻기가 쉽지 않으며 소결 세라믹 자체가 가지는 저인성, 저성형성 등 때문에 소결 HAp의 실용 범위에 제약을

받고 있으므로 복합재료화나 타재료와의 코팅 등에 관한 연구도 많이 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾ 최근에는 hydroxyapatite cement(HAp 시멘트) 또는 self-hardening calcium phosphate cement라고도 불리우는 calcium phosphate cement계가 소결이 아닌 용액-분말계의 용해-석출반응으로 HAp를 생성하고 이 HAp 미소결정의 엉킴(interlocking 또는 entanglement)에 의하여 페이스트 상태로부터 스스로 응결, 경화하여 최종적으로 HAp 덩어리를 형성하는 것이 알려지게 되어 부정형 생체재료로서 관심을 끌게 되었다.^{5,6)} 그러나 이 HAp 시멘트는 성형성, 치수안정성 및 복합재료화의 용이성 등은 우수한데 비하여 아직까지는 일반 시멘트에서와 같이 경화체의 미구조에 공공이 많고 소결체보다 강도가 매우 약한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 HAp 시멘트 경화체에 미립자나 섬유상이 복합화

되도록 하여 강도를 증진시키는데 필요한 기초자료를 얻고자 하였는데 특히, 이 때의 보강용 첨가제는 치밀화와 강도증진의 역할에 앞서 우선적으로 생체친화성일 필요가 있으므로 HAp 미립자와 HAp 휘스커를 합성하여 첨가제로 이용함으로써 타성분이 혼입되지 않은 HAp 경화체가 되도록 하여 생체친화성을 유지하면서 치밀도와 기계적 성질을 향상시키고자 하였다. 응결 경화반응의 최종 산물이 HAp인 시멘트계 중에는 tetracalcium phosphate(TTCP)에 tricalcium phosphate(TCP), monocalcium phosphate monohydrate(MCPM), amorphous calcium phosphate (ACP) 및 octacalcium phosphate (OCP) 등을 혼합한 다양한 계가 연구⁸⁾되고 있으나 TTCP에 dicalcium phosphate dihydrate(DCPD) 또는 dicalcium phosphate anhydrate(DCPA)를 혼합한 계가 W.E.Brown과 L.C.Chow를 중심으로 하여 가장 많이 연구되어 있어^{10,15)} 본 연구에서도 이 계의 시멘트를 선택하였으며 HAp 미립자의 합성은 많은 연구결과가 나와 있는 습식법을 선택하되 일반적인 침전법이 아닌 페이스트법⁹⁾으로 합성하여 취급성 및 균일혼합성이 좋도록 하였다. HAP 휘스커의 합성은 저온 습식화합법, 고상반응법, 수열합성법 등의 방법으로 연구되고 있으나 이중에서 수열반응법^{16,17)}이 합성에 가장 용이한 것으로 평가¹⁸⁾되고 있으므로 본 연구에서는 합성한 TTCP-DCPD계 시멘트를 수열처리하여 휘스커상의 HAp를 얻는 방법을 사용하였다. 생체 내의 골 결손부위 등에서 직접 경화시키는 생체내 경화용(*in-vivo*)의 HAp 시멘트를 목적인 연구에서는 응결 경화반응의 분위기가 생체내의 조건과 같도록 매우 엄격하게 제한되어 있어 강도향상을 위한 시도에 제약을 받게 되지만 본 연구에서는 생체의 경화형(*in-vitro*) biocement를 목표로 하여 분위기, 성형방법 등을 다양하게 선택하였다.

2. 실험방법

HAp 시멘트의 합성, 첨가제용 HAp 분말과 휘스커의 합성 및 이들을 사용한 HAp 경화체의 제조과정은 Fig. 1과 같다. 출발 원료로는 Aldrich사의 시약 1급 dicalcium phosphate dihydrate(DCPD, CaHPO₄ · 2H₂O), calcium carbonate(CaCO₃), calcium hydroxide [Ca(OH)₂] 및 ammonium hydrogen phosphate [(NH₄)₂HPO₄] 등을 사용하였다. 시멘트 조합용의 tetracalcium phosphate [Ca₄(PO₄)₂O, TTCP]는 적당한 용해속도 및 입도를 갖춘 분말을 얻기 위해서 기초실험⁹⁾의 결과에 따라 시약 1급의 DCPD와 탄산칼슘을 1:1 몰비가 되도록 혼합, 습식법으로 불릴 분쇄한 후 건조하여 얻은 분말에 소량의 증류수를 가하여 펠렛을 만들고 이를 전기로(Lindberg, 59845-C1) 중에서 분당 8°C의 속도로 상온부터 1350°C까지 승

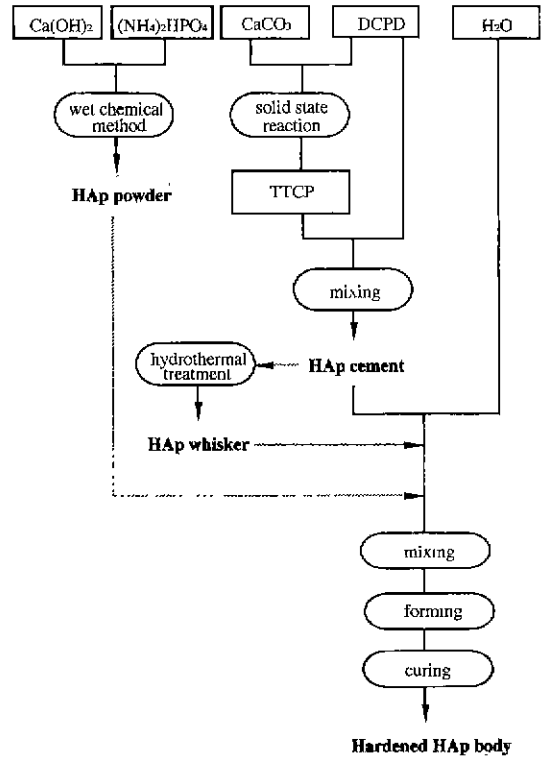


Fig. 1. Experimental procedure for preparing hydroxyapatite additives, hydroxyapatite cement and its hardened body.

온하여 6시간동안 유지한 후 급냉하는 방법으로 제조하였다. 이와 같이 합성한 TTCP 분말과 시약 1급의 DCPD 분말을 Ca/P 몰비가 1.67이 되도록 평량하여 아세톤 중에서 균일혼합한 후 진공건조하여 HAp 시멘트를 조합하였다

첨가제용의 HAp 분말은 수산화칼슘과 인산수소이암 모니터링을 Ca/P 몰비가 1.67이 되도록 혼합한 분말에 암모니아수로 pH 11이 되도록 조절한 증류수를 물/분말 중량비(이하 L/P비) 0.4가 되도록 가하여 페이스트를 만들고 이를 상온에서 24시간 숙성시켜 HAp 입자를 생성시키는 방법으로 제조하였다. 휘스커상 HAp는 앞에서 합성한 HAp 시멘트에 L/P비 15정도의 증류수를 혼합한 후 오토클레이브(Parr 4842)를 사용하여 200°C, 2 MPa의 조건으로 수열처리하여 합성하였다.

HAp 시멘트 조합물에 여러가지 비율로 HAp 분말, HAp 휘스커 또는 이 두가지를 함께 첨가하여 얻은 페이스트 성형체를 상압 및 수열분위기에서 양생하였으며 일부 시료에 대해서는 휘스커를 첨가하지 않고 경화중에 휘스커상이 생성되는 조건의 수열분위기에서 양생시키는 방법을 사용하였다. 이 때 미분말 및 휘스커의 혼합비, L/P비, 성형방법(주입 및 가압성형) 및 양생온도와 양생

시간 등의 변수를 달리하였는데 여기서 가압성형과 수열양생은 binder로서의 극소량의 수분을 시멘트 분말에 분사 혼합한 후 직경 13 mm, 높이 10 mm의 몰드에 넣고 10~80 kg/cm²의 서로 다른 압력으로 만든 성형체를 물에 잠기지 않도록 오토클레이브에 넣어 수열처리하는 방법으로 행하였다.

합성한 시료류와 경화체의 미세구조를 주사전자현미경(Topcon, ABT 32)으로 관찰하였으며 광물상의 확인에는 X선 회절분석기(Philips, PW 3710)를 사용하였다. 시멘트 광물의 HAp 전환율(%)은 시멘트 조합에 사용한 TTCP의 X선 회절강도와 일정시간 양생한 경화체 중에 잔존하는 TTCP의 회절강도의 비를 계산의 기초로 하는 C. Chow 등¹⁴의 방법에 따라 계산하였고 각종 경화체의 강도는 재료강도시험기(Instron. Series IX)를 사용하여 O.Bermudez 등¹⁵의 방법에 따라 직경인장강도(diametral tensile strength)로서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성광물, 첨가제 및 시멘트의 특성

Fig 2와 Fig. 3은 DCPD와 탄산칼슘을 원료로 하여 시멘트조합용으로 합성한 TTCP 클린커 분쇄물의 X선 회절분석 결과와 SEM사진을 각각 나타낸 것으로서 TTCP 이외의 광물이 혼입되어 있지 않았으며 분말의 입도는 평균입경 4~5 μm로서 직경 1 μm부터 최대 10 μm까지의 입자가 고루 혼합된 상태임을 알 수 있다. 별도의 실험 결과 이 TTCP 클린커 분쇄물은 수용액 중에서의 용해속도가 시약급 TTCP보다 매우 빠른 것으로 나타났다는데 이는 열처리 중 결정수와 CO₂가 열분해된 후

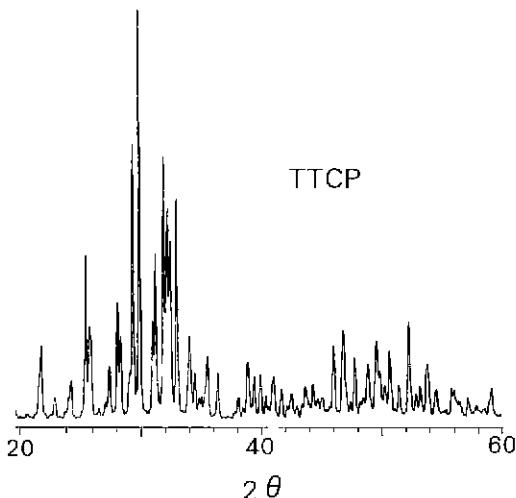


Fig. 2. XRD pattern of synthesized tetracalcium phosphate clinker for a component of hydroxyapatite cement.

의 반응성이 큰 혼합물로부터 비교적 저온에서 합성되어 곧바로 급냉된 결과 환성이 큰 결정상태로 얻어졌기 때문일 것으로 보인다. Fig. 4는 합성한 HAp 입자의 SEM사진을 나타낸 것인데 직경 약 3 μm이하의 작은 일차입자들이 약하게 응집되어 있어 쉽게 분리되었으며 용액침전법으로 합성한 HAp보다 입자가 커 취급이 용이할 뿐만 아니라 HAp 시멘트 수화의 최종산물로 얻어지는 HAp 경화체의 미구조와 유사한 morphology를 가짐으로서 본 실험의 첨가제로서 적당한 상태라고 판단된다. 이 HAp 입자는 Fig 5의 X선 회절분석 결과와 같이 HAp 이외의 다른 상이 혼합되어 있지 않았다. Fig. 6은 앞에서 합성한 TTCP와 시약 DCPD를 조합하여 만든 HAp 시멘트를 사용하여 200°C에서 수열법으로 얻은 HAp 휘스커의 형태를 나타낸 사진이다. M.Kinoshita의 일련의 연구자들^{16,17}은 CaCl₂, (NH₄)₂HPO₄, 습식 침전법으로 합성한 HAp, β-TCP 등에 NH₄OH, urea, lactic

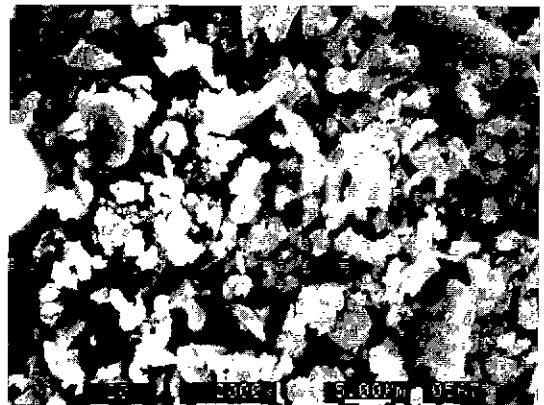


Fig. 3. SEM micrograph of synthesized tetracalcium phosphate clinker for preparation of hydroxyapatite cement.

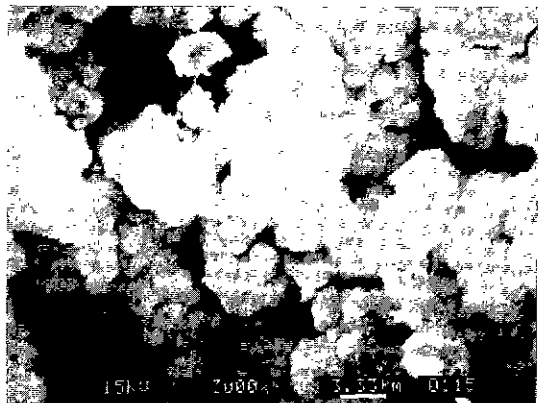


Fig. 4. SEM micrograph of hydroxyapatite powder synthesized from the mixture of calcium hydroxide and ammonium hydrogen phosphate

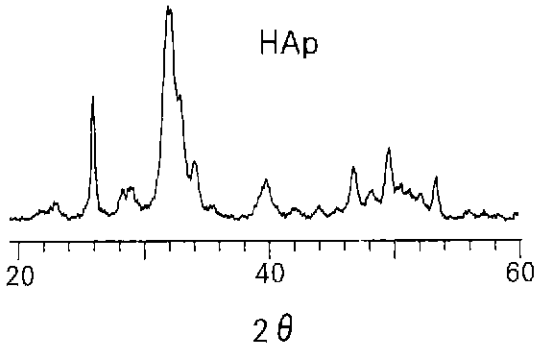


Fig. 5. XRD pattern of hydroxyapatite powder synthesized from the mixture of calcium hydroxide and ammonium hydrogen phosphate.

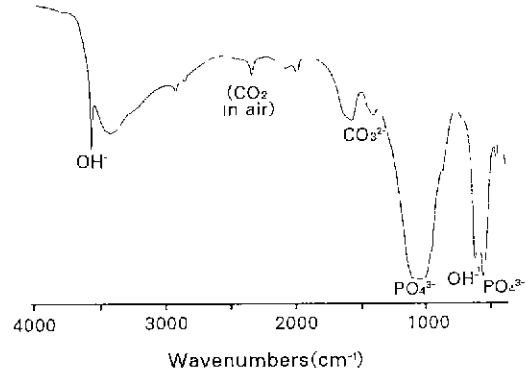


Fig. 7. Infrared spectrum of HAp whisker prepared from HAp cement under hydrothermal condition at 200°C for 12 h.

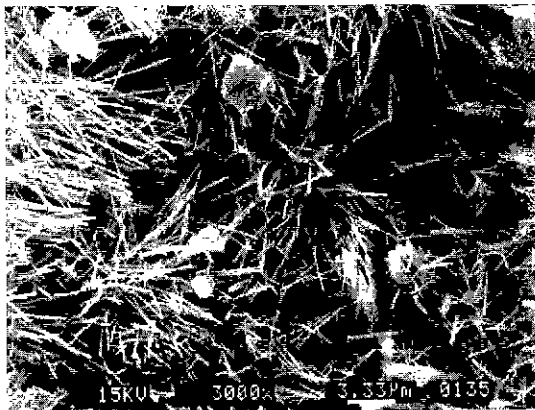


Fig. 6. SEM photograph of hydroxyapatite whisker prepared from HAp cement under hydrothermal condition at 200°C for 12 h.

acid 및 citric acid. EDTA 등의 착이온 형성제를 첨가하여 만든 용액을 120~200°C의 수열분위기에서 1~30시간 처리할 때 여러가지 형태의 휘스커상 HAp가 생성됨을 보고한 바 있다 그러나 본 실험에서는 앞에서 합성한 TTCP-DCPD계 HAp 시멘트의 현탁액을 수열처리하는 것만으로 휘스커상의 HAp가 생성되었고 휘스커의 형상에도 변화가 적었다. 이때 휘스커상 HAp의 생성은 200°C에서 12시간 유지할 경우 충분히 완료되었으며 휘스커의 평균 크기는 대략 0.3-0.5 μm×10 μm 정도이고 이들의 X선 회절분석 결과는 모두 HAp상만을 나타내었다. HAp가 휘스커상으로 성장한 이유로는 Fig. 7에 나타난 IR 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 PO₄³⁻ 및 OH 그룹에 기인되는 HAp의 특성 피크 외에 CO₃²⁻의 피크가 나타남으로서 수열분위기 중에서 시멘트 분말의 용해와 HAp의 생성과정에서 결정중에 탄산이온이 취입되어 c축으로 이상성장한 때문¹⁸⁾이라고 추측된다. 한편 합성한 TTCP 클린커 분말과 DCPD 시약 분말을 조합하여 만든

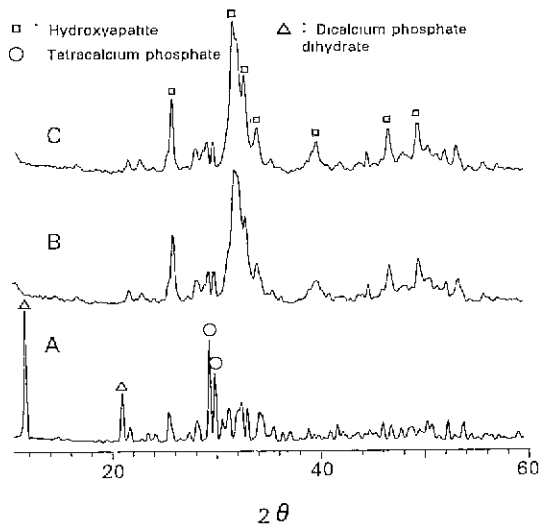


Fig. 8. XRD patterns of hardened paste prepared from hydroxyapatite cement at (A)25°C, (B)50°C and (C)70°C for 24 h.

HAp 시멘트는 실내온도보다 다소 높은 상압 및 여러가지 온도의 수열분위기에서 잘 응결·경화하여 수경성을 나타내었고 경화반응의 중간과정에서는 잔존 클린커 성분(TTCP 및 DCPD)과 생성된 DCPD상이 혼합되어 있으나 경화체의 최종산물은 거의 모두 HAp상만 이루어져 있었다. 페이스트의 응결 및 경화현상은 양생조건에 따라 조금씩 다른 형태로 성장하는 HAp 결정의 interlocking에 의하여 발현되었는데 상압에서는 주로 짧은 lath상, petal상 또는 plate상이, 수열분위기 중에서는 여기에 침상이나 휘스커상이 혼합 생성되었다. Fig. 8은 여러가지 온도의 상압조건에서 24시간동안 양생시킨 경화체의 X선 회절분석 결과를, Fig. 9는 25°C에서 48시간동안 양생시켜 얻은 경화체의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 이들의 결과는 본 실험에서 조합한 HAp 시멘트가

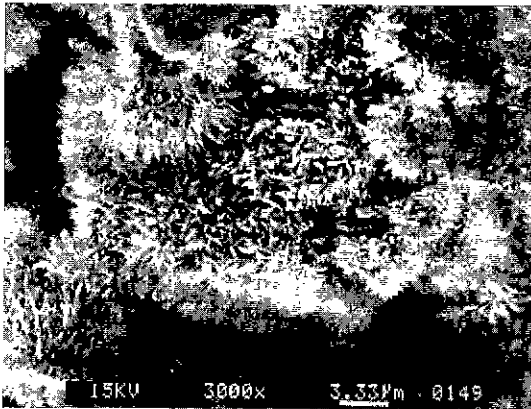


Fig. 9. SEM micrograph of hardened paste prepared from hydroxyapatite cement at 25°C for 48 h.

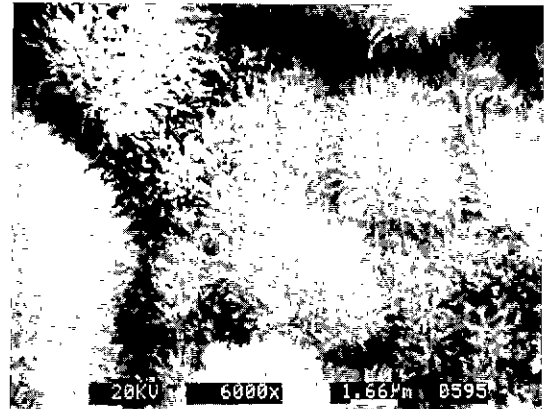


Fig. 11. SEM micrograph of hardened paste prepared from hydroxyapatite cement with addition of hydroxyapatite powder at 25°C for 24 h

단미의 페이스트만으로는 실온 부근에서의 HAp 생성반응이 매우 미약하게 진행되어(뒤의 Fig. 12 참조) 실제로 48시간이 지나서야 작은 petal상의 HAp가 큰 미수화 클린커 입자의 표면을 조밀하게 둘러싼 것으로 보이는 약한 강도의 다공성 경화체가 형성됨을 보여주고 있다. 이와 같이 시멘트의 수화반응은 25°C 부근의 실온에서는 극히 느리지만 온도가 50°C 이상이 되면 매우 빠른 속도로 반응하여 계령 24시간이 경과된 시료의 HAp 전환율이 거의 80%까지 진행되었으며 이는 적절한 첨가제를 사용한 실온에서의 반응 촉진 가능성을 뜻한다고 볼 수 있을 것이다.

3.2. 미립자 및 휘스커 첨가 효과

Fig. 10은 HAp 시멘트 분말에 앞에서와 같이 합성한 HAp 입자를 중량비로 5% 첨가하여 L/P비 0.5의 페이스트를 만든 후 25°C에서 24시간 양생시켜 얻은 경화체의 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 여기에서 알 수 있는 것은 HAp 입자의 첨가로 인하여 시멘트 광물의

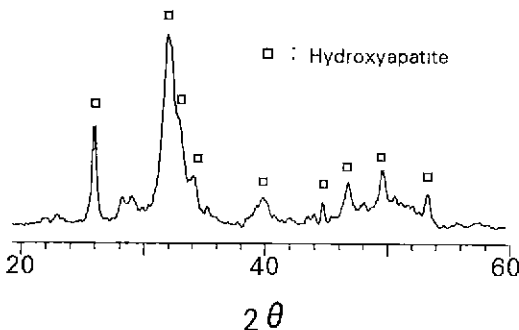


Fig. 10. XRD pattern of hardened paste prepared from hydroxyapatite cement with addition of hydroxyapatite powder at 25°C for 24 h

HAp로의 전환이 현저하게 촉진되었다는 점이다. 즉 단미 시멘트의 경우에는 Fig. 8의 A에서 볼 수 있었던 바와 같이 같은 재령의 시료에서 TTCP와 DCPD가 주광물상을 이룰 뿐 HAp는 거의 생성되어 있지 않은데 반하여 본 결과에서는 TTCP와 DCPD의 peak가 사라지고 거의 모두 HAp로 전환되어 있음을 알 수 있다. 한편 이 경화체의 미구조는 Fig. 11의 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 48시간 양생한 시멘트 단미의 경화체(Fig. 9)와는 다른 형태를 보여주고 있다. 즉 단미 시멘트의 경화체는 재령이 더 많음에도 불구하고 HAp상의 생성량이 불충분하여 경화체 전체에 걸쳐 큰 공극이 많이 존재함과 동시에 생성된 상이 큰 미수화 cement grain을 둘러싸고 성장하는 모습을 보이는데 반하여 HAp 미립자를 첨가한 시료에서는 크기가 훨씬 작은 많은 수의 HAp 응집체가 치밀하게 interlocking된 모습을 보이고 있으며 경화체의 강도(뒤의 Fig. 14 참조)도 훨씬 높았다.

이러한 Fig. 10 및 Fig. 11의 두가지 결과로부터, 첨가한 HAp 입자는 단지 혼합되어 경화체내의 공극을 충전한다기 보다는 HAp 생성에 매우 효과적인 seed로서의 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 이를 뒷받침하는 것으로서는 양생 24시간에 이미 HAp로의 전환이 완료된 점 외에도 첨가한 HAp 입자의 노출된 형태를 경화체내에서 찾을 수 없는 점, 미수화 cement grain을 둘러싼 큰 미수화상이 없는 대신 밤송이 형태를 가진 작은 HAp 결정의 수화상이 다발적으로 생성되어 밀착되어 있는 점 등을 들 수 있을 것이다. 이때 HAp 분말의 첨가 여부와 관계 없이 두 시료의 수화생성물에서 볼 수 있는 유사한 morphology는 이 온도에서 생성되는 HAp 결정의 특징이라고 보이며 HAp 미립자의 첨가가 수화의 seed로 작용하는 경향은 50°C 및 70°C에서 양생한 시료에서도

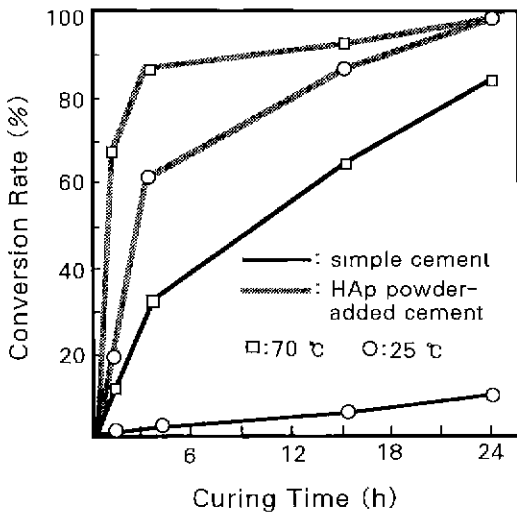


Fig. 12. Conversion rate of hydroxyapatite cement pastes into hydroxyapatite with curing time.

나타났다. Fig. 12는 이러한 seeding 효과를 확인하기 위하여 수화시간 경과에 따른 HAp 전환을 측정 결과를 나타낸 그림이다. 여기에서 보면 HAp 미립자의 첨가로 인하여 25°C에서도 24시간 이내에 HAp 전환율이 80% 정도에 이를 뿐만 아니라 두가지 온도 모두에서 수화 초기의 HAp 생성율이 급격히 상승함으로서 초기반응이 매우 촉진되어 있음을 알 수 있는데 이는 첨가된 HAp 분말이 HAp 생성의 핵표면을 제공함으로써 시멘트광물의 용해와 HAp의 석출이 가속되었기 때문이라고 해석된다.

한편 휘스커의 첨가는 미립자의 경우와 달리 균일 분산 및 휘스커의 형태 유지 면에서 취급상 어려움이 있었으며 휘스커만을 첨가할 때나 HAp 분말과 함께 첨가할 때 모두 미구조의 치밀성에 나쁜 영향을 미쳤다. 또한 휘스커상의 HAp만을 첨가할 때에는 초기반응의 촉진과 HAp 전환율의 증진효과가 적었고 SEM 관찰 결과에서도 seed로서의 효과는 거의 나타나지 않았는데 이는 첨가제인 휘스커가 수열분위기에서 생성된 결정인데 반하여 이를 혼합한 시멘트 페이스트는 상압에서 HAp 결정을 생성하게 되므로 이 두가지 결정의 morphology가 서로 다르기 때문에 나타날 수 있는 현상이라고 해석된다. 따라서 휘스커와 소량의 HAp 미립자를 함께 혼합해준 결과 이와 같은 점이 매우 개선될 수 있었는데 Fig. 13은 HAp 시멘트에 중량비로 2%의 HAp 미립자와 5%의 휘스커상 HAp를 혼합하여 25°C에서 얻은 경화체의 파단면을 나타낸 것이며 Fig. 14는 이 경화체의 직경인장강도를 시멘트 단미의 경화체(48시간 양생) 및 HAp 미립자 혼합 경화체의 직경인장강도와 함께 나타낸 것이다. 앞의 Fig. 11에서 볼 수 있었듯이 HAp 미립자만을

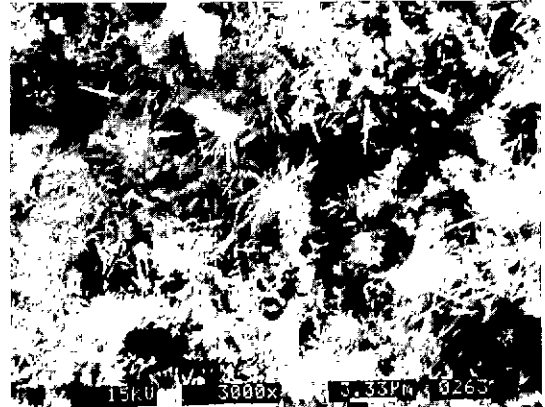


Fig. 13. SEM micrograph of hardened body prepared from hydroxyapatite cement with addition of hydroxyapatite whisker and powder at 25°C for 24 h.

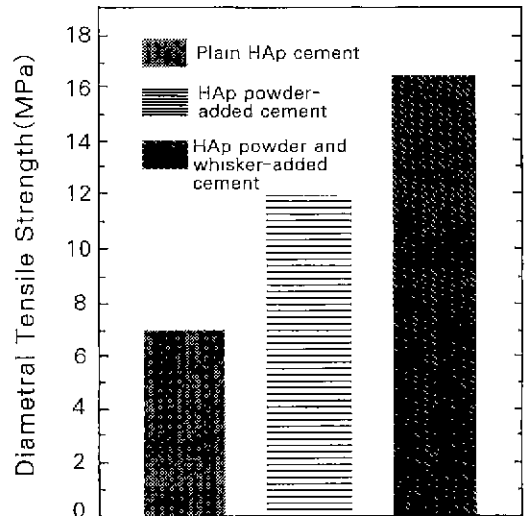


Fig. 14. Diametral tensile strength of hardened pastes prepared from hydroxyapatite cement with and without HAp additives at 25°C.

첨가한 경화체는 빗송이 형태를 이룬 HAp가 짧은 침상에 의해 interlocking되어 있는 데 비하여 Fig. 13의 휘스커 첨가 경화체는 수화상의 발달과 조직의 치밀도는 낮으나 보다 긴 휘스커가 matrix중에 3차원적으로 엉켜 있는 모습을 볼 수 있다. 이 시료의 직경인장강도가 Fig. 14와 같이 미립자만을 첨가한 시료보다 높은 값을 나타내는 것은 이 혼재된 휘스커의 보강효과 때문이라고 판단된다.

3.3. 건식성형-수열처리의 효과

앞에서 고찰한 바와 같이 HAp 미립자는 HAp 시멘트

의 수화과정에서 핵으로 작용하여 초기반응성과 HAp 전환율을 증진시키고 경화체의 조직을 치밀하게 하는 효과도 있는 것으로 보이나 강도증진 효과는 휘스커의 첨가에 비하여 상대적으로 미흡하며, 휘스커의 혼합은 공정상 균일 분산과 형태의 유지에 어려움이 있고 경화체의 치밀도에 나쁜 영향을 미치나 matrix의 강도증진에는 매우 효과적임을 알 수 있었다. 따라서 다량의 휘스커가 균일하게 분산된 치밀한 경화체를 얻기 위한 방법으로서 시멘트를 건식으로 가압성형한 후 수열분위기에서 양생하는 실험을 하게 되었는데 이는 건식 가압성형으로 혼합수를 배제하여 처음부터 치밀한 성형체를 얻을 수 있다는 점과, TTCP-DCPD계의 시멘트가 수열분위기 중에서 용이하게 휘스커상의 HAp를 생성시킨 점, 그리고 고압의 열수(hydrothermal fluid)가 수화에 꼭 필요한 만큼의 물을 성형체의 내부까지 지속적으로 공급하게 되므로 충분한 수화가 이루어지고 경화조직도 균질일 것이 예측된다는 점을 고려한 때문이다. Fig. 15는 이와 같은 방법으로 TTCP-DCPD계 시멘트에 3 w%의 HAp 분말과 성형에 필요한 바인더로서의 최소량의 물을 혼합한 후 80 kg/cm²의 압력으로 가압하여 건식 성형체를 만들고 이를 200°C에서 12시간 양생하여 얻은 경화체의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 여기에서 볼 수 있는 바와 같이 이 경화체에는 휘스커를 미리 혼합한 시료(Fig. 13)와는 다른 형태로서 길이는 다소 짧으나 다량의 휘스커상이 치밀하게 생성되어 있고 경화체의 각 부분이 균일한 미구조를 보이고 있으며 이러한 결과 이 경화체의 직경인장강도는 약 18.5 MPa로서 본 실험의 시료 중에서 가장 높은 값으로 측정되었다. 한편 어느 시료에서나 3시간 정도의 양생후에는 100%의 HAp 전환율을 나타내었는데 이는 용해-석출 메커니즘에 의한 HAp의 생성반응이 수열분위기 중에서 더욱 가속될 수

있었기 때문일 것이다. 따라서 성형압이 전환율에 미치는 영향은 나타나지 않았으나 본 실험의 범위내에서는 성형압이 클수록 생성결정간의 접촉이 좋아져 경화체의 기계적 강도는 증가하는 것으로 나타났다. 12시간 이상의 장시간 양생시에는 결정의 변형과 과대성장으로 인하여 강도가 다시 하락하였다.

4. 결 론

칼슘계 및 인산칼슘계 시약류를 가지고 합성한 tetracalcium phosphate-dicalcium phosphate dihydrate계 수산화아파타이트 시멘트 및 첨가제용 수산화아파타이트를 사용하여 여러가지 조건에서 성형, 양생하여 얻은 수산화아파타이트 경화체의 미세조직과 강도를 평가한 결과 동일 성분의 첨가제로 경화체의 강도를 향상시킬 수 있다는 결론을 얻었다. 이 때 수산화아파타이트 미립자는 경화체의 공극을 충전하기 보다는 수화의 핵으로 작용하여 경화조직을 치밀화하는 효과를 나타내나 생성된 수산화아파타이트의 침상 결정이 작아 인장강도 증진 효과는 미흡하였고 수산화아파타이트 휘스커의 첨가는 인장강도 증진에는 효과를 보이나 균일분산성과 경화체의 치밀도가 나빠 그 효과가 감소되었다. 소량의 수산화아파타이트 미립자만을 첨가하여 만든 건식 가압성형체의 수열양생은 비교적 치밀하고 휘스커가 균일하게 분산된 높은 강도의 수산화아파타이트 경화체를 얻는데 효과적이었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구 조성비(과제번호 997-017-E0001)에 의하여 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. L. L. Hench and J. Wilson "An Introduction to Bioceramics," Edited by L. L. Hench, World Scientific, Singapore, New Jersey, London, HongKong, Ch.1 (1988).
2. D. K. Smith. "Calcium Phosphate Apatites in nature," Hydroxyapatite and Related Materials, Edited by P. W. Brown, CRC Press, London & Tokyo, pp.29-44 (1994).
3. R. Z. LeGeros. "Biological and Synthetic Apatites." Hydroxyapatite and Related Materials. Edited by P.W. Brown, CRC Press. London & Tokyo, pp.3-28 (1994).
4. Y. Fang, D. K. Agrawal and D. W. Roy. "Thermal Stability of Synthetic Hydroxyapatite," Hydroxyapatite and Related Materials, Edited by P. W. Brown, CRC Press, London & Tokyo. pp.269-282 (1994)
5. K. Ishikawa, S. Takagi, L. C. Chow and Y. Ishikawa, "Pro-

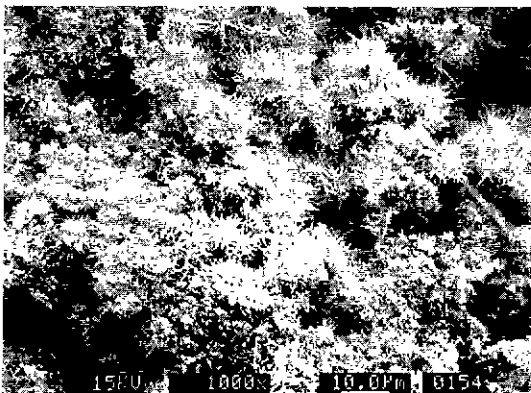


Fig. 15. SEM micrograph of hardened body prepared from hydroxyapatite cement by dry forming and hydrothermal treatment at 200°C for 12 h.

- erties and Mechanisms of Fast-Setting Calcium Phosphate Cements." *J. Mater. Sci. : Materials in Medicine*, 6, 528-533 (1995).
- 6 K. Kurashina, H. Kurita, M. Hirano, J. M. A. de Blieck, C. P. A. T. Klein and K. de Groot. "Calcium Phosphate Cement: Invitro and Invivo Studies of the α -Tricalcium Phosphate-Dicalcium Phosphate Dibasic Tetracalcium Phosphate Monoxide System," *J. Mater. Sci. : Materials in Medicine*, 6, 340-347 (1995).
 7. O Bermudez, M. G. Boltong, F C M. Driessens and J. A. Planell. "Compressive Strength and Diametral Strength Tensile Strength of Some Calcium Orthophosphate Cements: a Pilot Study," *J. Mater. Sci. : Materials in Medicine*, 4, 389-393 (1993).
 8. C. Chow, S. Takagi and K. Ishikawa, "Formation of Hydroxyapatite in Cement System." Hydroxyapatite and Related Materials, Edited by P. W Brown, CRC Press, London & Tokyo, pp.127-137 (1994).
 9. T. W. Song and H. Y. Kim, "Synthesis and Properties of Self-hardening Calcium Phosphate Cements for Biological Application," *Kor. J. Ceram.*, 3 (2) 129-133 (1997).
 - 10 Y Fukase, E. D. Eanes, S. Tagagi, L. C. Chow and W. E. Brown. "Setting Reactions and Compressive Strength of Calcium Phosphate Cements," *J. Dent. Res*, 69(12) 1852 (1990).
 11. L. C. Chow, S. Tagagi, P. D. Costantino and C. D. Friedman, "Self-setting Calcium Phosphate Cements," *Mater Res. Symp. Proc.*, 179, 3. 1991.
 12. L. C. Chow, "Development of Self-setting Calcium Phosphate Cements," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(8) 1848 (1991).
 13. P. W. Brown and M. T. Fulmer, "Kinetics of Hydroxyapatite Formation at Low Temperature." *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(5) 934 (1991)
 14. P. W. Brown, N. Hocker and S. Hoyle, "Variation in Solution Chemistry During the Low-Temperature Formation of Hydroxyapatite." *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(8) 1848 (1991)
 15. P. W. Brown, "Phase Relationship in the Ternary System CaO- P₂O₅-H₂O at 25°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(1) 17 (1992).
 - 16 M Yoshimura, H. Suda, K. Okamoto and K. Ioku, "Hydrothermal Synthesis of Needle-like Apatite Crystals" *Nippon-Kagaku- Kaish*, 10, 3101-3106 (1991).
 17. H. Suda, N. Asaoka and M. Yoshimura, "Preparation and Characterization of Hydroxyapatite Whiskers by Hydrothermal Method"; pp.31-34 in *Bioceramics. Vol 5, Proceedings of the 5th Int. Symp. Ceram. Medicine*, T.Yamamuro, T.Kokubo and T.Nakamura. Kobunshi Kan-kokai, Inc.,1992.
 18. M. Yoshimura and H. Suda, "Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future"; pp.45-72 in *Hydroxyapatite and Related Materials* Edited by P. W. Brown and B. Constantz. CRC Press, Inc. 1994.