

Fabrication of functionally graded materials of hydroxyapatite and zirconia

Sungjin Kim[†], Kyeong-Sik Cho and No-Jin Park

Department of Materials Science and Engineering, Kumoh National University of Technology, Kumi 730-701, Korea
(Received April 16, 2001)

Abstract Hydroxyapatite-yttria stabilized zirconia bioceramics containing fine zirconia particles were prepared as 3-layered functionally graded materials (FGMs) using a spark plasma sintering (SPS) and hot pressing (HP) apparatuses. The pretreatment of the raw hydroxyapatite promoted the sinterability of hydroxyapatite. The maximum density of pretreated FGM composites could be obtained at lower temperature than that for the untreated FGM samples. No decomposition from hydroxyapatite to three calcium phosphate (TCP) was observed in FGMs of HAp-ZrO₂ sintered below 1200°C for 8 min under 10 MPa by SPS. However, the transformation of the tetragonal zirconia to the cubic modification had occurred in FGMs at this temperature. The presence of zirconia i.e. stress induced transformation of zirconia may be expected to enhance the mechanical properties of HAp-ZrO₂ FGM. The SPS is concluded as a better method to fabricate the FGM with dense and high strength compared with HP process.

수산화아파타이트와 지르코니아의 경사기능 재료의 제조

김성진[†], 조경식, 박노진

금오공과대학교 재료공학과, 구미, 730-701
(2001년 4월 16일 접수)

요 약 수산화아파타이트와 이트리아 부분 안정화된 지르코니아의 비율 달리하는 3층 구조를 갖는 생체 재료용 경사기능재료 (FGMs)를 spark plasma sintering (SPS)과 hot pressing (HP) 장비로 제조하였다. HAp 원료에 대한 전처리를 실시할 경우 HAp의 소결성이 개선되었다. 전처리하여 얻은 FGM 복합체의 최고밀도는 전처리하지 않은 FGM 보다 낮은 온도에서 얻을 수 있었다. SPS로 FGM 소결체를 제조할 경우 10 MPa의 기압조건에서 8분 동안 소결 할 경우, 1200°C의 온도에서도 HAp의 TCP로의 분해 반응은 일어나지 않았으나, 이 온도에서 FGM의 지르코니아는 정방정에서 입방정으로의 상변화가 일어났다. 지르코니아 첨가에 따라, 즉 지르코니아의 용력 유기 상전이에 의해, HAp-ZrO₂ FGM 소결체의 기계적 물성이 증진된 것으로 예상된다. 치밀하고 고강도의 FGM을 제조하는 방법으로서 SPS가 HP 공정에 비해 우수한 것으로 나타났다.

1. 서 론

수산화아파타이트 [HAp : Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂]는 인체의 뼈나 치아의 주성분과 조성 및 구조가 동일하여 의료분야에서 분말형태나, 치밀체, 또는 금속에 코팅하여 사용되고 있다[1, 2]. 그러나 치밀체의 경우 커다란 부하가 걸리지 않는 부분으로 국한되어 있으며, HAp 치밀체의 실험 데이터들을 보면 기계적 성질의 값이 넓은 범위에 걸쳐 형성되고 있음을 알 수 있다. 예를 들면, HAp 소결체의 압축강도를

조사해보면 15~196 MPa 정도로 다양하게 나타나고 있다 [3-5]. 이것은 HAp 소결체의 물성이 원료 분말, 소결 조건 등에 따라 현저하게 변화되고 있음을 뜻하며, 원료분말 전처리 과정과 소결 조건이 물성에 매우 민감하게 작용한다는 것을 나타내는 것이다.

한편 지르코니아는 높은 강도와 인성을 갖는 생체 불활성 재료이므로, 생체 조직과 친화성이 우수함과 동시에 기계적 성질도 크므로 바이오세라믹스를 얻는 유효한 방법으로 HAp와 지르코니아계 복합 세라믹스의 제조에 관한 연구가 많이 진행되고 있다[6-8].

본 연구에서는 HAp의 전처리 과정으로 하소와 불밀링이 기계적 성질에 미치는 영향을 관찰하였으며, spark plasma sintering (SPS)에 의해 빠른 시간 내에 소결을 완료하여

[†]Corresponding author
Tel: 82-54-467-4332
Fax: 82-54-467-4478
E-mail: sjghim@kumoh.ac.kr

[9, 10] HAp의 분해를 줄이며, 인체의 뼈나 치아에 상응하는 기계적 물성을 실현하는데, 제 2상으로 지르코니아 입자를 첨가한 미세구조 복합체로는 한계가 있으므로, HAp와 지르코니아의 혼합을 순차적으로 하는 경사 미세구조에 의한 기계적 물성 증진 효과를 이용 생체 대체재료로서의 적합한 기계적 물성을 갖도록 제조하였다. 이들 데이터를 비교하기 위하여 hot pressing(HP)법으로도 FGM을 제조하여 XRD, 밀도 및 굽힘강도 등을 측정하여 상호 비교하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 원료 분말은 HAp(Alfa Aesar, USA)와 지르코니아(Ssangyong Materials, Korea, 정방정 지르코니아 주상)이며, HAp 원료 분말의 크기는 1~10 μm 이고 칼슘 함유량은 34~40 % 범위이고, 지르코니아는 3 mol% 이트리아로 부분 안정화한 지르코니아로서 분말 크기는 0.3~0.8 μm 이다. HAp 분말의 전처리 과정은 900°C에서 3시간 하소 후, 5시간 또는 24시간 에탄올을 media로 습식 불밀링을 행하였고, HAp와 지르코니아의 혼합은 에탄올 중에서 습식으로 1시간 동안 불 밀링하였다.

상기 방법에 의해 얻어진 3 종류의 혼합 슬러리를 건조한 후, FGM 제조를 위해 적층을 30 wt%HAp+70 wt%ZrO₂ (3H-7Z), 50 wt%HAp+50 wt%ZrO₂ (5H-5Z) 및 70 wt%HAp+30 wt% ZrO₂ (7H-3Z)의 순서로 흑연 몰드 내에 3층으로 충전 후 소결하였다. 이때 각층의 두께는 소결하여 약 1000 μm 로 하여, FGM 두께를 3000 μm 가 되도록 하였다. 소결 장치는 SPS와 HP를 이용하였으며, 각각의 소결 조건은 Table 1과 같다.

시편의 물성 비교를 위해서, 밀도는 Archimedes 법으로 측정하였고, 이론밀도는 rule of mixtures에 따라 계산하였으며, 소결 시편의 결정상의 분석은 시편을 미분쇄하여 CoK α 선을 이용한 X-ray diffractometer(XRD)를 사용하였다. 미세구조는 SEM으로 관찰하였으며, FGM 소결체의 성분의 조성에 대한 profile은 EDX를 이용하였다. 굽힘강도는 Instron을 이용하여 3점 굽힘시험법으로 측정하

여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 SPS장비에 의한 FGM 소결체의 제조 시에 나타난 가열공정을 나타내고 있으며 측정온도는 optical pyrometer에 의해 얻어진 값으로 동일한 승온 속도에 의해 가열되었으므로 유지온도까지 걸리는 시간은 온도가 높을수록 오래 걸리는 것을 알 수 있으며, 고온부위로 갈수록 초기 유지온도는 약간 더 높게 나타남을 알 수 있다. Fig. 2는 소결 온도에 따른 순수한 HAp의 상대 밀도의 변화에 미치는 전처리공정의 영향을 나타낸 것으로 특히 1000°C, 1100°C 등의 저온측에서의 소결 밀도에 미치는 영향이 더 큰 것을 알 수 있다. 그러나 as-received 원료의 경우 소결 온도가 1300°C까지 증가되어도 약 95% 이상의 상대밀도 값을 얻기는 곤란하였으며, 24시간 불 밀링하여 전처리를 실시한 경우 1100°C 부근에서 98.5% 정도로 가장 큰 상대밀도를 나타냈으며, 이후 소결 온도가 증가함에 따라 밀도 값은 감소하는 경향을 보이고 있으며 이것은 전처리한 HAp 분말의 경우 불밀링 시에 도입된 높은 에너지에 의해 분말입자들이 활성화되어 소결 온도가 1100°C 이상으로 높아질수록 HAp의 분해가 촉진되기 때

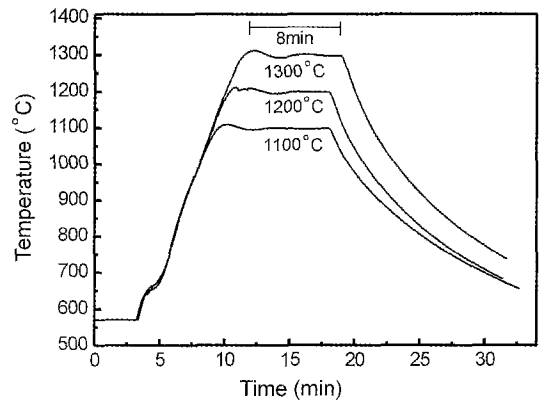


Fig. 1. Heating schedule of spark plasma sintering.

Table 1
Sintering conditions of two different sintering method

Sintering apparatus	SPS(Dr Sinter 1030, Japan)	HP(HP-20-3560-FP20, USA)
Sintering temperature	1000~1300°C	1000~1300°C
Soaking time	8 min	60 min
Heating rate	200°C/min	20°C/min
Atmosphere	Vacuum (0.7×10^{-2} Pa)	Ar
Applied pressure	5 MPa, 10 MPa	10 MPa

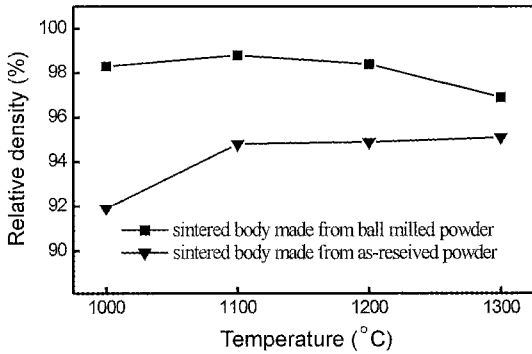


Fig. 2. Density variation with sintering temperature of hydroxyapatite by spark plasma sintering.

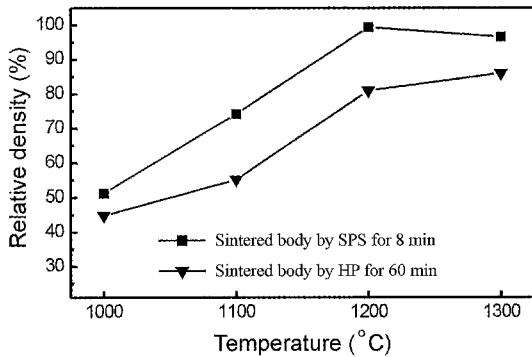


Fig. 3. Density variation with sintering temperature of FGM of hydroxyapatite-zirconia ceramics by spark plasma sintering and hot pressing.

문이라고 예측된다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 상대밀도 100%의 HAp-ZrO₂ FGM은 SPS로 1200°C에서 8분 동안 소결한 시편에 나타났으며, HP법으로 소결하여 얻어진 최고밀도는 1300°C에서 60분간 소결한 경우로 상대밀도는 85% 정도이었으며, 어느 소결 온도에서도 SPS에 의한 소결체가 HP에 의해 제조된 소결체보다 항상 높은 밀도 값을 갖는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 인가압력에 따른 동일 소결 온도에서의 HAp-ZrO₂ 상대밀도의 변화를 보여주고 있는데, 인가압력이 10 MPa인 경우에 1200°C에서 100%의 최대밀도를 나타내고 있으며 인가압력이 5 MPa인 경우에는 최대밀도가 98% 정도로써 1300°C에서 얻을 수 있었다. 특히, 10 MPa의 인가압력을 부하한 경우 최고밀도는 1200°C에서 얻어진 후 1300°C에서는 오히려 밀도가 약간 감소하는 것으로 나타나고 있는데, 이는 이론밀도가 3.05 g/cm³인 HAp(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)가 일부의 OH기 등을 내포고 이론밀도가 2.81 g/cm³인 TCP(Ca₃(PO₄)₂)로 분해 전이하는 것과 관련되어, 1300°C

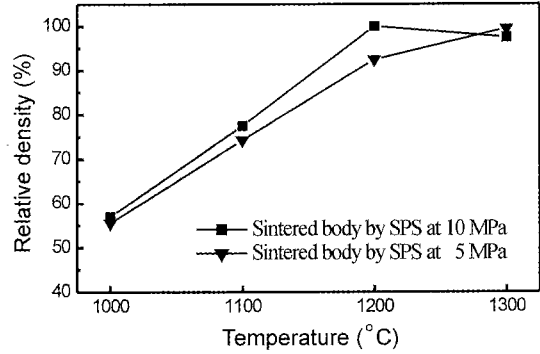


Fig. 4. The effect of applied pressure on the density of FGM of hydroxyapatite-zirconia ceramics with spark plasma sintering temperature.

에서 HAp-지르코니아 FGM 내의 고상 반응에 따른 HAp의 TCP 등으로의 분해가 일어나기 때문이라고 예상된다 [11-13].

Fig. 5의(a)는 SPS에 의한 HAp-ZrO₂ 층상시편의 XRD 패턴을 보여주는데, 1300°C 이상에서 소결된 FGM 시편에서 α-TCP상이 나타남을 알 수 있으며, 이는 1300°C 이상에서 HAp의 분해에 따른 상대밀도의 저하가 일어났음을 알 수 있다. 또한 1000°C 정도로 소결 온도가 그다지 높지 않았음에도 불구하고 정방정에서 입방정 ZrO₂로의 전이가 발생했으며, 이는 소결하는 동안 지르코니아 입자가 스파크 플라즈마 현상에 의해 활성화되어 상전이가 쉽게 일어났을 것으로 예상된다[14]. Fig. 5(b)에 보여지는 것은 HP에 의한 HAp-ZrO₂의 FGM의 XRD 패턴으로 입방정 ZrO₂상이 나타나지 않았으며, α-TCP의 출현은 SPS보다 오히려 100°C가 더 낮은 1200°C에서 나타나고 있음을 알 수

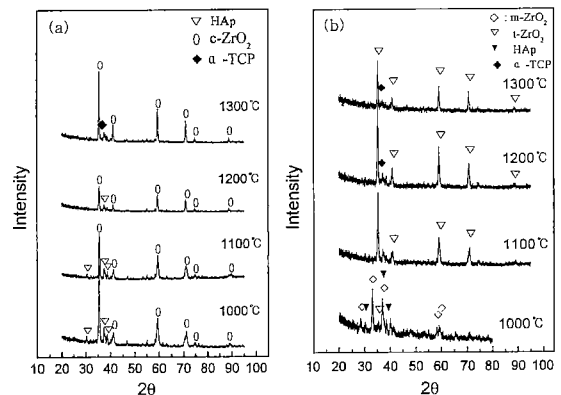


Fig. 5. XRD patterns of FGM of hydroxyapatite-zirconia ceramics with spark plasma sintering temperature by (a) spark plasma sintering and (b) hot pressing.

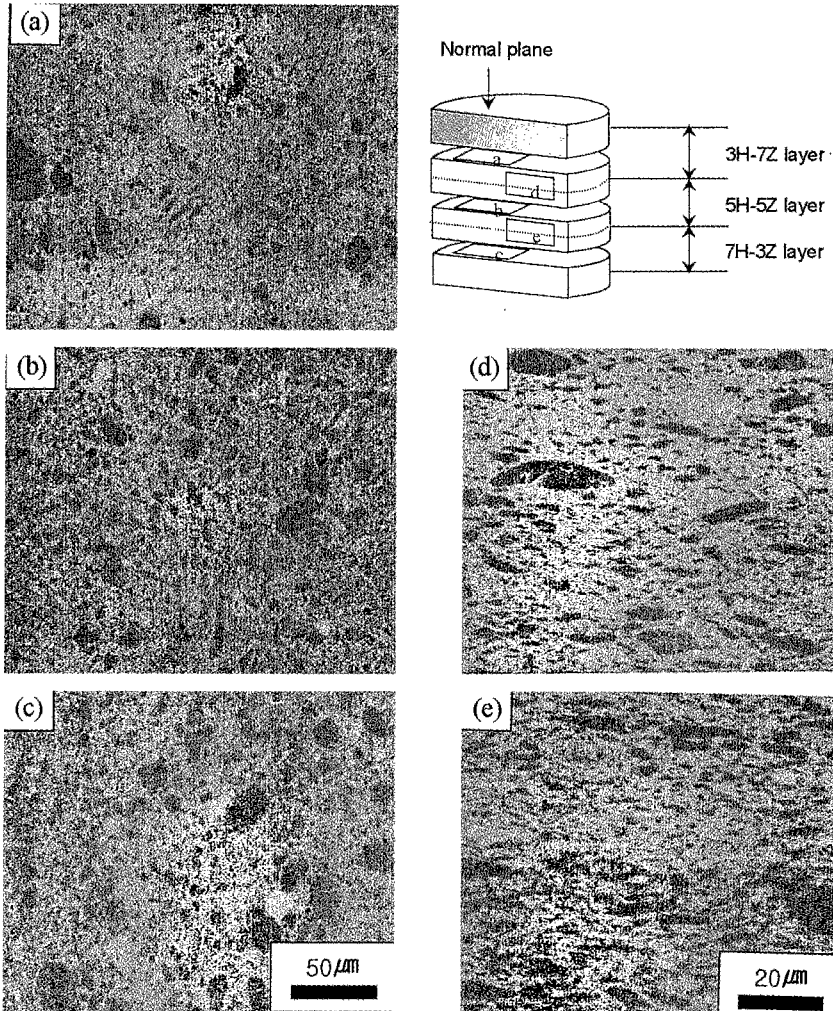


Fig. 6. SEM micrographs of FGM of hydroxyapatite-zirconia ceramics by spark plasma sintering at 1200°C for 8 min with 10 MPa pressure: normal planes of (a) 3H-7Z, (b) 5H-5Z, (c) 7H-3Z and boundary layer for radial planes of (d) 3H-7Z and 5H-5Z, (e) 5H-5Z and 7H-3Z.

있다. 이것은 HP에 의한 소결은 플라즈마 등의 입자 활성화에 필요한 국부적인 고에너지 발생이 없으므로 입방정 ZrO_2 로의 상전이는 일어나지 않았기 때문이라고 생각되며, 더 낮은 온도에서 α -TCP로의 분해가 일어난 것은 소결 온도는 100°C가 더 낮았지만 소결 시간이 60분으로 훨씬 더 길었기 때문에 분해 반응이 충분히 일어났을 것으로 예상된다. 상기 결과로부터 SPS에 의해 비교적 고온인 1200°C에서 짧은 시간인 8분 내에 우수한 HAp-지르코니아계 FGM을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 FGM 소결체의 미세 조직으로 서로 유사하며 검은 부분이 HAp 입자이며 흰부분은 ZrO_2 입자이다. 층 조직에 HAp가 많은 7H-3Z층으로 갈수록 HAp 입자 비

율이 커짐을 보여 주고 있다. 또한 HAp는 결정 성장되고 있는데 성장 방향이 기압 방향에 수직인 방사 방향으로 길게 발달된 형태의 결정립임을 알 수 있으며, 순 HAp만을 SPS로 소결할 때에는 전혀 다른 현상으로 결정 성장된 HAp에 비해 지르코니아가 많이 혼재되어 기지가 더 높은 강성을 갖고 있기 때문이라고 추정되며, 다른 요인으로는 플라즈마 전류의 이동방향과 부하하중의 유동방향과도 영향이 있을 것으로 추정된다.

본 연구에서는 EDX에 의한 Zr과 P원소의 조성 분포에 대한 데이터를 얻고자 했으나 Zr의 $L\alpha$ 와 P의 $K\alpha$ 파장의 일치로 분석이 어려웠기 때문에 Ca으로 line mapping을 하였다. 그 결과는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 3층간의

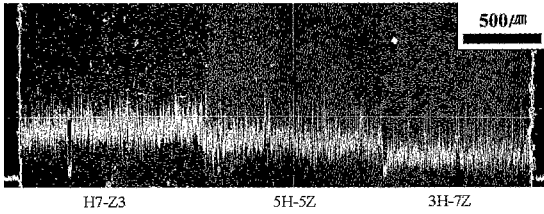


Fig. 7. SEM micrographs and Ca content profile by EDX.

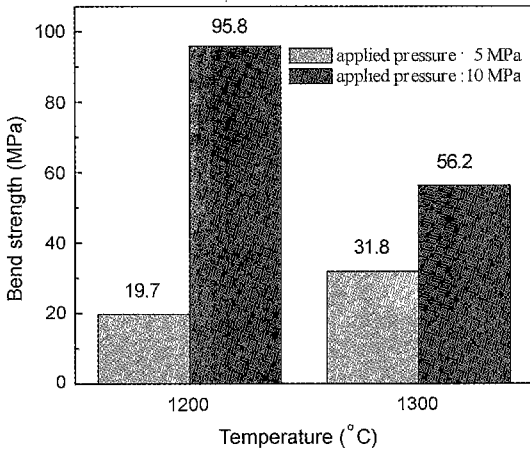


Fig. 8. Three point bending strengths of FGM of hydroxyapatite-zirconia ceramics by spark plasma sintering with various temperature and at pressure.

Ca 함량이 단계적인 변화가 나타나는 것을 알 수 있다.

Fig. 8에 보여진 것은 SPS 장치로 제조된 FGM 소결체에 대한 3점 굽힘시험의 결과로서 상대밀도가 90%가 넘는 소결온도인 1200과 1300°C에 대해 비교한 결과이다. 1300°C의 FGM 소결체의 경우에는 1200°C 소결체에 비해 훨씬 낮은 굽힘강도를 나타내고 있으며, 두 소결체간의 상대밀도의 차이에 비해 훨씬 더 큰 차이를 보여 주고 있음을 알 수 있다. 이것은 Fig. 4의 (a)에서 보여준 SPS에 의해 제조된 FGM 소결체의 XRD분석에서 α-TCP의 출현에 따른 소결체의 밀도 저하와 이에 따른 응력집중이 더욱 클 것으로 예상되는 균열의 증대 등에 기인한 취성의 증대에 의한 것으로 생각된다.

4. 결 론

수산화아파타이트와 이트리아 부분 안정화된 지르코니아의 비를 달리하는 3층 구조를 갖는 생체 재료용 경사기능 재료를 SPS(spark plasma sintering)와 HP(hot pressing) 방법으로 제조하여 밀도, XRD분석, 3점 굽힘시험 등을 실시하여 상호 비교하였으며, 그 결과는 아래와 같다.

1) 수산화아파타이트 원료 분말에 대한 전처리를 실시할 경우 수산화아파타이트의 소결 특성이 개선되었으며, 전처리 하여 얻은 FGM 소결체의 최고밀도는 전처리하지 않은 수산화아파타이트 분말로 성형한 FGM 소결체의 최고 밀도가 얻어지는 온도 보다 낮은 온도에서 얻을 수 있었다.

2) SPS로 FGM 소결체를 제조할 경우 10 MPa의 가압 조건에서 8분 동안 소결할 경우, 1200°C의 온도에서도 수산화아파타이트의 TCP로의 분해 반응은 일어나지 않았으나, 지르코니아는 정방정에서 입방정의 상변화가 일어남을 확인 할 수 있었다.

3) 치밀화 및 냉각 속도가 빠른 SPS 방법으로 소결한 경사기능재료의 밀도와 굽힘강도가 HP 방법에 의한 소결체보다 훨씬 우수한 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 연구된 논문으로, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] V.J.P. Lim, K.A. Khor, L. Fu and P. Cheang, J. Mater. Proc. Tech. 19 (2000) 491.
- [2] I. Manjubala and T.S.S. Kumar, Biomaterials 21 (2000) 1995.
- [3] P. Van Landuyt, F. Li, J.P. Keustermans, J.M. Streydio, F. Delannay and E. Munting, J. Mater. Sci. Mater. Med. 6 (1995) 8.
- [4] M. Jarcho, C.H. Bolen, M.B. Tromaš, J. Boblick, J.E. Kay and R.H. Doremus, J. Mater. Sci. 11 (1976) 2027.
- [5] P.E. Wang and T.K. Chaki, J. Mater. Sci. 4 (1993) 150.
- [6] J.M. Wu and T.S. Yeh, J. Mater. Sci. 23 (1998) 3771.
- [7] K. Ioku, S. Somiya and M. Yoshimura, J. Ceram. Soc. Jpn. 99 (1991) 196.
- [8] J. Li, L. Hermansson and R. Soremark, J. Mater. Sci. Mater. Med. 4 (1993) 50.
- [9] M. Tokita, J. Powder Tech. Japan 30 (1993) 790.
- [10] G.C. Wei and J. Walsh, U.S. Patent 5,342,564 (1992).
- [11] K. Yamashita, T. Kobayashi, M. Kitamura, T. Umegaki and T. Kanazawa, Seramikkusu Ronbushu 96 (1988) 616.
- [12] K. Yamashita, T. Kobayashi, T. Umegaki and T. Kanazawa, Sintering 87', Ed. by S. Somiya, M. Shimada and R. Wadanabe, Elsevier Applied Sci, London (1987) 1310.
- [13] R.B. Heimann and T.A. Vu, J. Mater. Sci. Lett. 15 (1997) 437.
- [14] T. Kasuga, M. Yoshida, A.J. Ikushima and H. Kusakari, J. Mater. Sci. Mater. Med. 4 (1993) 36.