

## Fabrication of functionally graded materials of hydroxyapatite and titanium

Sungjin Kim<sup>†</sup>, Ji-Hwan Park, Kyeong-Sik Cho and No-Jin Park

Department of Materials Science and Engineering, Kumoh National University of Technology, Kumi 730-701, Korea

(Received April 8, 2002)

(Accepted May 17, 2002)

**Abstract** Hydroxyapatite/titanium composites were prepared as 4-layered functionally graded materials (FGM) using a spark plasma sintering (SPS) apparatus. The maximum density and the biaxial strength of hydroxyapatite/titanium composites were achieved by SPS with a holding time 8 minutes at 1200°C. However, the hydroxyapatite was decomposed tetracalcium phosphate (TetCP) at 1100°C, and calcium titanate compounds (CaTiO<sub>3</sub>) were formed. When titanium was added to hydroxyapatite, decomposition of hydroxyapatite was occurred easily at the low temperature.

**Key words** Hydroxyapatite, Functionally graded materials, Composites, Spark plasma sintering

## Hydroxyapatite와 titanium의 경사 기능 재료 제조

김성진<sup>†</sup>, 박지환, 조경식, 박노진

금오공과대학교 재료공학과, 구미, 730-701

(2002년 4월 8일 접수)

(2002년 5월 17일 심사완료)

**요약** 수산화아파타이트/티타늄 복합체를 스파크 플라즈마 소결(SPS) 장치를 이용하여 4층 경사 기능 재료(FGM)로 제조하였다. 수산화아파타이트/티타늄 복합체의 최대 밀도와 이축 강도는 1200°C에서 8분 동안의 SPS 조건에서 얻었다. 그러나, 수산화아파타이트는 1100°C에서 사칼슘인산염(TetCP)으로 분해되었고, 티탄산칼슘 화합물(CaTiO<sub>3</sub>)이 형성되었다. 수산화아파타이트에 티타늄을 첨가하면 수산화아파타이트가 저온에서 쉽게 분해되었다.

### 1. 서론

수산화아파타이트(hydroxyapatite: 이후 HAp로 표기)는 인체의 뼈나 치아의 주성분과 조성 및 구조가 동일하고, 생체 친화성이 있고, 생체 내에서는 뼈와 골을 형성하는 생체 활성이 있어 생체 조직과 강한 결합을 이루기 때문에 의료용으로 널리 활용 가능한 재료이다[1-3]. 그러나 HAp를 소결할 경우 대부분의 소결법으로는 HAp의 분해가 일어나 본래의 성질을 잃고 열화 되기 쉬워 소결체의 특성에 큰 문제가 있다. 이러한 분해 현상으로 인해 강도(~50 MPa)와 파괴인성(~1.0 MPa·m<sup>1/2</sup>)이 보통 세라믹스에 비해 낮아 큰 하중을 받는 부위에는 사용할 수 없다. 따라서 일반적으로 HAp를 바이오 세라믹스로 활용하기 위해서 하중을 받지 않는 부위에 적절한 형태의 임플란트(또는 prosthetic device)로 만들어 삽입하거나,

다공성 재료, 금속 코팅 재료, 또는 분말 형태로 제조하여 사용되고 있다[4-6]. 이러한 HAp의 단점을 보완하기 위하여 기존의 소결법과 다른 방법으로 소결체를 제조하여 다른 조성이나 상변화가 일어나지 않는 순수한 HAp 소결체를 제조하거나, 다른 소재와의 복합화를 통해 기계적 특성을 높이는 연구가 진행되고 있다[6, 8, 11].

한편 티타늄 또는 티타늄 합금이 임플란트용으로 사용되기 시작한 것은 1930년대 후반인데, 밀도가 4.51 g/cm<sup>3</sup>로 다른 임플란트 금속(스테인레스 강 316 L은 7.9 g/cm<sup>3</sup>, 코발트계 F75와 F365는 각각 8.3, 9.2 g/cm<sup>3</sup>)에 비해 상당히 낮고, 기계적인 특성도 우수할 뿐만 아니라 표면에 경질의 산화막이 형성되어 생체 내에서 높은 내식성을 가지면서도 뼈에 매립될 경우 다른 금속에 비해 뼈 성장의 기초가 되는 인산 칼슘의 석출이 아주 높은 장점을 가지고 있다[7-9].

따라서 본 실험에서는 빠른 시간에 온도를 높일 수 있고, 직류의 고주파를 중첩 복합화 한 펄스 전류를 재료에 통전시켜 내부에 가압 접촉된 원료 압분체의 개별 분말 사이사이에서 방전에 기인한 플라즈마가 형성되어 압

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-54-467-4332

Fax: +82-54-467-4478

E-mail: sjghim@kumch.ac.kr

분체를 매우 빠른 시간에 소결시키는 원리를 이용한 스파크 플라즈마 소결(spark plasma sintering : SPS)[10-12]을 이용하여, 두 소재가 갖는 장점을 모두 살릴 수 있도록 경사조성을 갖는 경사기능재료(functionally graded materials : FGM)를 제조하고, FGM의 특성을 분석 비교하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 원료로 HAp(calcium phosphate tribasic, Alfa Aesar, USA)는 칼슘함량이 34~40 % 범위의 분말, 타타늄(High Purity Chemicals, Japan)은 순도 99.9 %의 분말을 사용하였다. 그리고 각 batch는 HAp와 티타늄의 비율을 달리한 다음의 4가지 조성 분말[70 wt% HAp + 30 wt% Ti(7H-3T), 50 wt% HAp + 50 wt% Ti(5H-5T), 30 wt% HAp + 70 wt% Ti(3H-7T), 0 wt% HAp + 100 wt% Ti(OH-10T)] 각각을 PE병에서 에탄올과 알루미늄 구석으로 습식 볼 밀링을 행하여 혼합하고, 80°C에서 건조하여 준비하였다.

각 조성의 혼합 분말을 직경이 20 mm인 흑연 볼드에 Fig. 1에 나타난 것과 같이 각층의 두께를 800  $\mu\text{m}$ 로 하여, 총 두께를 3200  $\mu\text{m}$ 가 되도록 4층으로 적층하고, 5 MPa의 하중으로 예비 압축한 다음 SPS 장비(Dr Sinter 1050 Sumitomo Coal Mining Co. Ltd., Japan)를 사용하여 FGM을 제조하였다. 스파크 플라즈마 소결은 Table 1에 나타난 바와 같이 5 MPa의 가압하에서 진공분위기( $0.7 \times 10^{-2}$  Pa)에서 200°C/min의 승온속도로 900~1200°C의 최고온도에서 2 min 혹은 8 min 동안 소결하고 자연 냉각시키는 조건으로 행하였다.

제조한 FGM 시편은 부피밀도를 측정하여 상대밀도를 산출하는데 상전이에 따른 부피분률의 정확한 산출이 곤

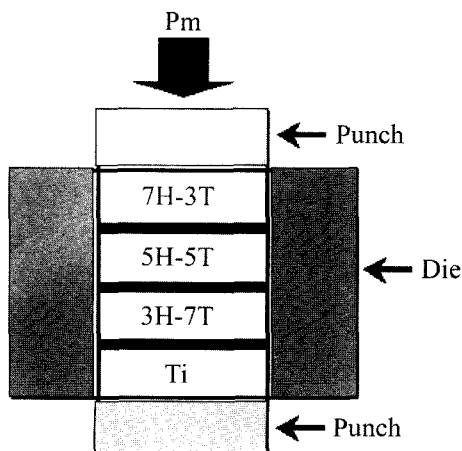


Fig. 1. Schematic diagram of die, punch and layers of powder (Pm : mechanical pressure).

Table 1  
Sintering conditions of spark plasma sintering

Sintering apparatus	SPS (Dr Sinter 1050, Japan)
Sintering temperature	900~1200°C
Soaking time	2 min, 8 min
Heating rate	200°C/min
Atmosphere	Vacuum ( $0.7 \times 10^{-2}$ Pa)
Applied pressure	5 MPa

란함으로 겉보기 밀도를 측정하여 소결성을 비교하였다. 결정상 분석은 X-선 회절분석(Model D5005, Bruker, Karlsruhe, Germany)을 통하여 소결시편의 7H : 3T 면을 측정하였다. 측정은  $\text{CoK}\alpha$  선을 이용한 Schultz 반사법을 이용하였고, 가속전압은 40 KV, 전류는 30 mA이었으며  $2\theta = 25\text{--}75^\circ$  범위에서 0.02°마다 0.8초간 유지하는 조건으로 행하였다.

FGM의 각 층별 미세구조는 SEM(Model S-2400, Hitachi, Ltd., Tokyo, Japan)을 이용하여 관찰하였으며 FGM 성분의 Ti 조성에 대한 line profile은 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용하여 측정하였다.

FGM의 강도는 Instron(Model 4468, Instron Corporation, U.S.A.)을 이용하여 0.5 mm/min의 응력속도로 이축 강도 시험법(biaxial-strength test-fixture)으로 측정하였다[13, 14]. 이때 복합체 시편은 측정시 인장면이 7H-3T 조성으로 쪽으로 하였고 1  $\mu\text{m}$ 의 다이아몬드 페이스트까지 최종 연마하여 결함크기를 최소화하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 SPS법 의하여 제조된 HAp-Ti FGM의 밀도를 소결 온도와 유지시간에 따라 비교한 것이다. 소결은

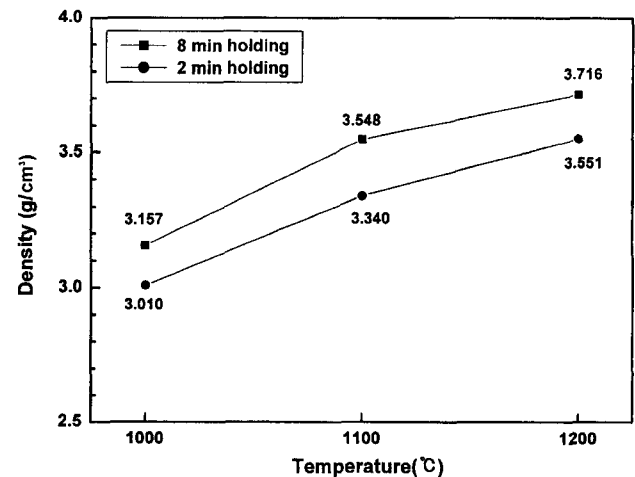


Fig. 2. Density variation with sintering temperature and soaking time of hydroxyapatite-titanium FGM by spark plasma sintering.

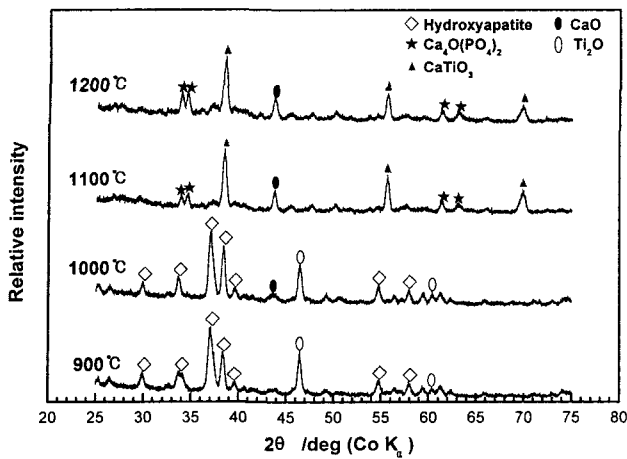


Fig. 3. XRD patterns of hydroxyapatite-titanium FGM at various sintering temperatures.

도가 1000°C에서 1200°C로 증가함에 따라 약 18%의 밀도 증가를 보이고, 유지시간 2 min에 비해 8 min은 동일한 소결온도에서 약 5% 높은 밀도를 나타냈다. 겉보기 밀도는 1200°C에서 5 MPa의 압력을 가하여 8 min 소결한 시편에서 3.716 g/cm<sup>3</sup>으로 가장 높게 나타났다.

Fig. 3은 HAp-Ti FGM 복합체 7H-3T 면의 X선 회절 패턴을 보여 주고 있다. 900°C 소결시편의 경우 HAp가 주상이고 미량의 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 보이며, 1000°C에서는 이들 상 이외에 미량의 CaO가 함께 존재한다. 1100°C 및 1200°C에서는 HAp는 보이지 않고 TetCP(Ca<sub>4</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, tetracalcium phosphate), CaO 및 CaTiO<sub>3</sub>가 혼재되어 있다. 일반적으로 화학양론 조성의 수산화아파타이트는 900°C 이상에서 OH기의 이탈에 의한 탈수반응이 일어나고 1150°C

이상에서는 3칼슘인산염인 TCP(tri-calcium phosphate), CaO 및 H<sub>2</sub>O로 변하며, 1300°C 이상에서는 탈수 반응이 일어나지 않고 TCP와 CaO가 반응하여 TetCP가 나타나는 것으로 알려져 있고[15-16], 비화학양론 조성의 수산화아파타이트의 열적 변화는 탈수, 축합 및 분해가 좀 더 복잡한 양상으로 진행된다[17]. 본 실험에서 HAp는 분해에 의해 TCP가 결정상으로 나타나지 않고 있으나, CaO가 1000°C에서부터 존재함으로써 HAp의 일부 분해가 시작되었고 TCP 조성물이 비정질로 존재하고 있음이 예상되며, 1100°C 이상에서는 TCP 조성물과 CaO의 축합에 의해 TetCP가 형성되었음을 알 수 있다. 또한 Ti는 1000°C 이하에서 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 산화되고 1100°C 이상에서는 HAp의 분해에 의해 생성된 CaO와의 반응에 의해 CaTiO<sub>3</sub>가 형성되었음을 알 수 있다. 따라서 SPS 소결에 의한 HAp-Ti 복합체의 제조에 있어서 Ti의 존재가 HAp의 분해를 촉진함을 알 수 있다.

Fig. 4는 5 MPa의 압력으로 1100°C와 1200°C에서 8 min 동안 스파크 플라즈마 소결한 HAp-Ti FGM의 미세구조를 조성 변화 층에 따라 각각 관찰한 것이다. HAp/Ti FGM의 미세 조직은 조성의 변화와 함께 단계적으로 특징적인 변태를 보인다. 즉, FGM에서 Ti의 함량이 많은 3H-7T 층[Fig. 4(a)와 (d)]은 굵은 Ti상 기지에 미세하게 작은 HAp 입자가 분산되어 있는 조직이 되고, HAp의 함량이 많은 7H-3T 층[Fig. 4(c)와 (f)]은 HAp 입자와 Ti 입자가 구분이 쉽지 않은 분산조직을 하고 있으며, HAp와 Ti가 동일한 무게비로 구성된 5H-5T 층[Fig. 4(b)와 (e)] 중간적인 특성을 나타낸다. 여기서 HAp의 성분이 적은 3H-7T 층은 주요상인 Ti끼리 서로

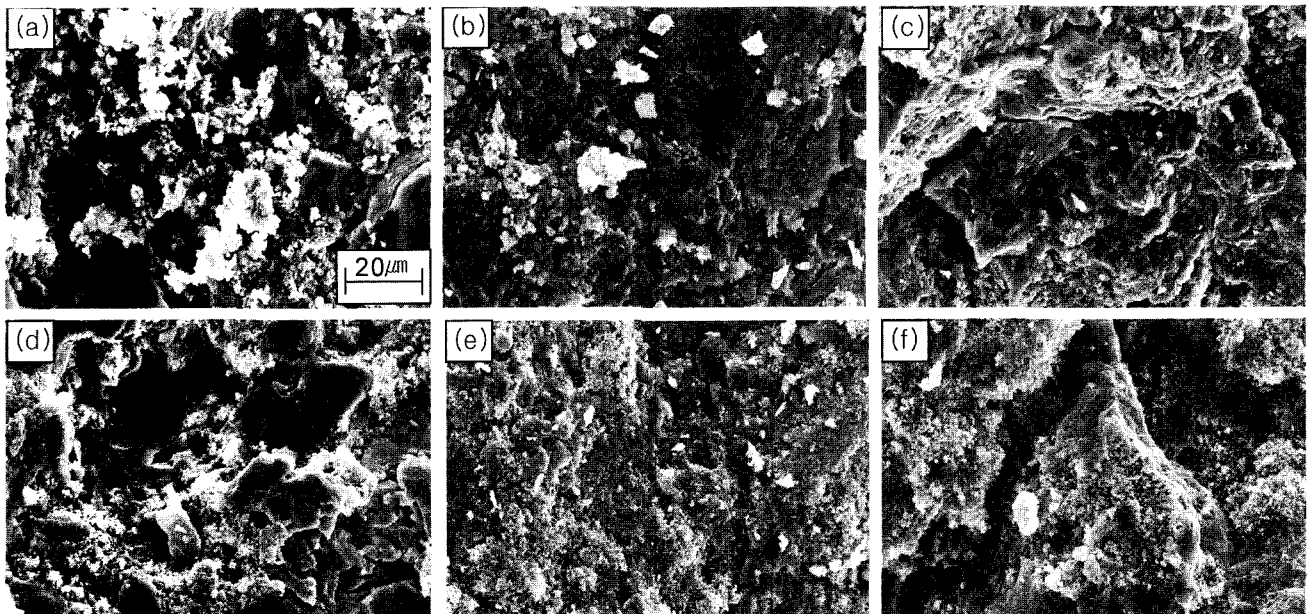


Fig. 4. SEM microstructures of each layer of hydroxyapatite-titanium FGM by spark plasma sintered with composition of (a) 3H-7T, (b) 5H-5T, (c) 7H-3T at 1100°C, (d) 3H-7T, (e) 5H-5T, (f) 7H-3T at 1200°C.

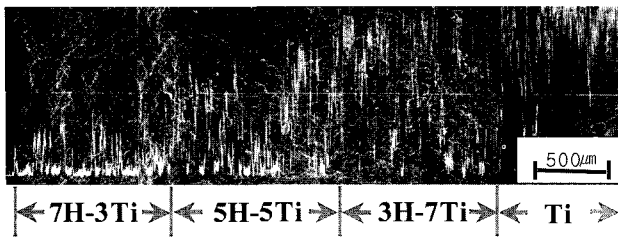


Fig. 5. SEM micrographs and Ti compositional profile by EDS analysis for the hydroxyapatite-titanium FGM.

접촉하여 입자들이 서로 소결된 미세구조를 갖으며 작은 HAp 입자들이 빈 공간을 메꾸는 양상을 보이고 있다. 그리고 HAp의 성분이 많은 7H-3T 층은 HAp와 Ti로부터 상전이 및 재반응한 TetCp, CaO 및  $\text{CaTiO}_3$ 가 작은 크기의 입자로 서로 혼재되어 구분할 수 없지만 치밀한 조직을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고  $1100^\circ\text{C}$ 에서 소결한 FGM 소결체보다  $1200^\circ\text{C}$ 에서 소결한 FGM 소결체가 더 치밀한 조직을 갖고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 HAp-Ti FGM의 4층간 Ti 조성에 대한 line profile은 EDS를 이용하여 측정된 것이다. 층의 구성 성분 중 Ti 함량이 많을수록 피크 강도가 상승하는데, 조성의 경계 부분에서 피크 강도 상승이 일어나지만 급격한 차이를 나타내고 있음이 관찰된다.

Fig. 6은 SPS법에 의하여 제조된 HAp-Ti FGM 소결체의 이축 강도 시험에 의한 강도값을 나타낸 것이다.  $1000^\circ\text{C}$ 에서 유지시간 2 min과 8 min 유지한 시편에서는 차이를 거의 나타내지 않고 약 60 MPa의 값을 나타내나 소결 온도가 상승함에 따라 유지시간별 편차가 더욱 벌어져  $1200^\circ\text{C}$ 에서 2 min과 8 min 유지한 시편에서는 124.1 MPa과 148.2 MPa로 약 20%의 차이를 나타내고 있다. HAp의 상을 유지하는  $1000^\circ\text{C}$  시편과 TetCP상으로 전이한  $1100^\circ\text{C}$  및  $1200^\circ\text{C}$  시편이 강도가 높게 나타나는 것은 밀도가 증가하기 때문으로 생각된다.

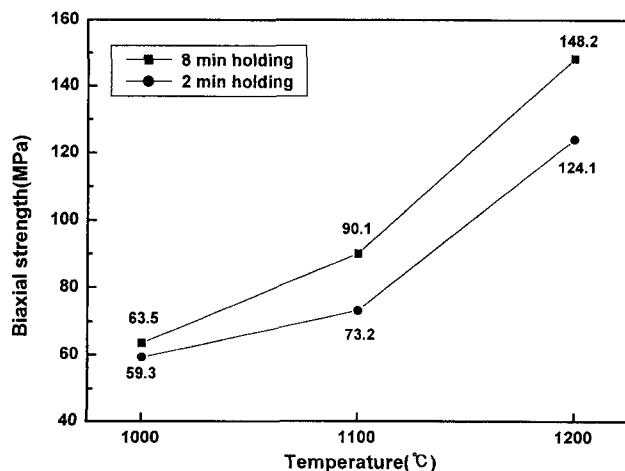


Fig. 6. Biaxial strengths variation with various sintering temperatures and soaking time of hydroxyapatite-titanium FGM.

#### 4. 결 론

수산화아파타이트와 티타늄의 조성비가 다른 4층 구조의 경사 기능 재료(FGM)를 스파크 플라즈마 소결(SPS)로 제조하여 소결성, 결정상, 미세구조 및 이축강도의 특성분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) SPS법을 이용하여 10여분만의 짧은 공정시간으로 수산화아파타이트-티타늄(HAp-Ti) FGM을 제조할 수 있었고,  $1200^\circ\text{C}$ 에서 8 min 동안 소결한 HAp-Ti FGM 시편에서 밀도( $3.716 \text{ g/cm}^3$ )가 가장 높게 나타났다.

2) HAp는  $1100^\circ\text{C}$ 에서 사칼슘인산염(TetCP)으로 분해하였고, Ti의 경우  $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 에서  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 상으로 존재하였으며,  $1100^\circ\text{C}$  이상에서는 두가지 원료물질로부터의 중간 생성물이 반응하여 티탄산칼슘계 화합물인  $\text{CaTiO}_3$ 상도 생성되었다. Ti 첨가로 인하여 HAp의 분해가 낮은 온도에서 이행됨을 알 수 있었다.

3) HAp-Ti FGM의 미세구조는 금속/세라믹 FGM의 미세조직 특성인 Ti 함량이 많은 층은 금속상의 기지에 세라믹 입자가 분산되어 있는 조직을 이루고, HAp 함량이 많은 층은 미세한 입자들이 분산조직을 이루고 있다.

4)  $1200^\circ\text{C}$ 에서 8 min 동안 소결한 HAp-Ti FGM 시편에서 강도(148.2 MPa)가 가장 높게 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 2001년도 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구된 논문으로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] M. Jarcho, C.H. Bolen, M.B. Tromas, J. Boblck, J.E. Kay and R.H. Doremu, "Hydroxyapatite Synthesis and Characterization in Dense Polycrystalline Form", J. Mater. Sci. 11 (1976) 2027.
- [2] J.S. Hanker and B.L. Giammara, "Biomaterials and Biomedical Devices", Science 242 (1988) 885.
- [3] P. Van Landuyt, F. Li, J.P. Keustermans, J.M. Streydio, F. Delannay and E. Munting, "The Influence of High Sintering Temperatures on the Mechanical Properties of Hydroxyapatite", J. Mater. Sci.: Mater. Med. 6 (1995) 8.
- [4] L.L. Hench and J. Wilson, "Bioceramics", MRS Bull., September (1991) 62.
- [5] H. Aoki, "Medical Applications of Hydroxyapatite", A. Ishiyaku, Ed. (EuroAmerican, Inc., 1994) p. 31.
- [6] S. Kim, K.-S. Cho and N.-J. Park, "Fabrication of Functionally Graded Materials of Hydroxyapatite and Zirconia", J. Kor. Assoc. Cryst. Growth 11 (2001) 115.
- [7] J.H. Shin and K.H. Lee, "Metals as Biomaterials", Biomaterials Research 3 (1999) 28.

- [ 8 ] M.J. Shin, D.G. Kim and K.H. Kim, "A Study of Surface Treatments of Titanium in Aqueous Solutions Containing Phosphate and Calcium Ions", *Kor. J. Mater. Res.* 8 (1998) 352.
- [ 9 ] J.D. Park, Y.-J. Oh and T.S. Oh, "Crystalline Phases and Mechanical Properties of Hydroxyapatite/Ti Fabricated by Mechanical Milling and Mechanical Alloying Processes", *J. Kor. Inst. of Met. & Mater.* 34 (1996) 236.
- [10] M. Tokita, "Trend in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology", *J. Powder Tech. Jpn.* 30 (1993) 790.
- [11] G.C. Wei and J. Walsh, "Rapid Sintering Method for Producing Alumina- Titanium Carbide Composite", U.S. Pat. 5,342,564 (1992).
- [12] K.-S. Cho, S. Kim, S.-H. Beak, H.-J. Choi and J.-G. Lee, "The Effects of La-Silicon Oxynitride on the Densification of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Ceramics by Spark Plasma Sintering", *J. Kor. Ceram. Soc.* 38 (2001) 689.
- [13] S.E. Park, J.H. Lee and H.L. Lee, "Determination of the Biaxial Strength by Ball-on-3-Ball Test", *J. Kor. Ceram. Soc.* 36 (1999) 225.
- [14] J.E.O. Ovri, "A Parametric Study of the Biaxial Strength Test for Brittle Materials", *Mater. Chem. & Phys.* 66 (2000) 1.
- [15] J. Cihlar, A. Bachal and M. Trunec, "Kinetics of Thermal Decomposition of Hydroapatite Bioceramics", *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 6121.
- [16] T. Kijima and M. Tsutsumi, "Preparation and Thermal Properties of Dense Polycrystalline Oxyhydroxyapatite", *J. Am. Ceram. Soc.* 62 (1979) 455.
- [17] H. Monma, J. Tanaka and S. Ueno, "Thermal Behavior of " $\text{H}_2\text{O}$ " in Nonstoichiometric Hydroxy- and Fluor-apatite", *Gypsum & Lime* 165 (1980) 60.