

가압소결에 의한 β -TCP/TiO₂ 복합체의 제조

정항철 · 이종국[†]

조선대학교 신소재공학과
(2003년 11월 1일 접수; 2004년 1월 6일 승인)

Preparation of β -TCP/TiO₂ Composite by Hot-Pressing

Hang-Chul Jung and Jong-Kook Lee[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea
(Received November 1, 2003; Accepted January 6, 2004)

초 록

침전법 및 솔젤법에 의하여 10-15 nm 및 500 nm 크기의 구형 TiO₂ 분말을 제조하고 수열합성법으로 50-70 nm 및 120-250 nm 크기의 침상 hydroxyapatite(이하 HA라 표기) 입자를 각각 제조한 다음, 두 분말의 조성비를 달리한 세 종류(HA/TiO₂비; 75/25, 50/50, 25/75 wt%)의 HA/TiO₂ 복합분말을 planetary 볼밀로 혼합하여 각각 제조하였다. 복합분말을 탄소몰드에 넣고 hot-press를 사용하여 가압소결로 치밀체를 제조하였는데, 가압도중 대부분의 HA가 tricalcium phosphate(이하 TCP라 표기)로 분해되면서 β -TCP/TiO₂ 복합체가 제조되었다. 제조된 복합체의 미세구조와 소결밀도는 복합분말의 형태와 조성에 따라 변화하였는데, 입자가 균질하게 분산되어 있는 미세구조를 갖는 복합분말을 소결한 경우, 치밀한 소결체를 얻을 수 있었으며, 소결온도가 증가할수록 균질한 미세구조를 나타내었다. 또한 복합분말 내 HA 함량이 증가하면서 소결체의 입자크기가 증가한 반면, 소결밀도가 감소하고, 미세구조는 불균질하였다. 반대로 HA 분말에 비하여 TiO₂ 분말의 함량이 큰 시편은 전체적으로 작은 입자크기와 균질한 미세구조를 나타냈으며, 소결밀도 또한 증가하였다.

ABSTRACT

Hydroxyapatite(HA)/TiO₂ composite powders were prepared by mixing of spherical TiO₂ (10-15 nm, 500 nm) and needle-shaped HA (50-70 nm, 120-250 nm) powders which had been synthesized through precipitation, sol-gel and hydrothermal methods. From the three types of starting composite powders (HA/TiO₂ wt% of 75/25, 50/50, and 25/75), dense β -TCP/TiO₂ composites were prepared by hot-pressing at 800-1000°C for 30 min under the pressure of 30 MPa in Ar atmosphere. The β -TCP/TiO₂ composites showed different microstructures and sintering densities depending on their powder morphology, composition and sintering temperature. With increasing the sintering temperature and the content of TiO₂, sintered density was increased and microstructure became more homogeneous.

Key words : β -TCP, TiO₂, Hydroxyapatite, Composite, Hot-pressing

1. 서 론

생체소재 중 하이드록시아파타이트, 삼인산칼슘 등 인산칼슘계 소재는 경조직(hard tissue)용 인공 생체재료 중 생체활성이 매우 우수한 소재로 현재 인공골, 인공관절, 치조골 충전재 등 의학 및 치의학 분야에서 일부 임상적으로 사용되고 있다. 이 중 하이드록시아파타이트는 인체 뼈의 69%를 구성하는 칼슘인 화합물로서 자연 뼈와 가장 가까운 성질을 가지고 있는데, 생체활성이 높고 화학적으로 안정하여 임플란트용 소재로 적합하나 파괴인성

등이 낮아 하중이 걸리는 부위에는 그 활용이 제한되고 있다.¹⁻³⁾ 또한 상용분말을 사용하여 제조되는 하이드록시아파타이트 소결체의 경우 분말 조성이 불균질할 뿐만 아니라(Ca/P 비; 1.62-1.70),^{4,5)} 소결 시 하이드록시아파타이트가 TCP 및 CaO로 일부 분해되기 때문에 장기간 인체에 삽입할 경우 생체용액에 의한 부분적인 용해가 진행되어 기계적 성질이 열화되고 이로 인한 마모 및 입자의 loosening 문제가 발생하는 단점이 있다.^{6,7)}

이에 비하여 알루미늄, 지르코니아, 티타니아 등의 산화물세라믹스는 인산칼슘계 생체재료보다 뼈와의 직접적인 결합을 유도하는 생체활성이 다소 떨어지지만 장기간 인체에 삽입하여도 기계적 성질의 저하나 독성 없이 유지될 수 있는 장점을 가지고 있다.

따라서 고기능성의 인산칼슘계 경조직용 임플란트를 제

[†]Corresponding author : Jong-Kook Lee
E-mail : jklee@mail.chosun.ac.kr
Tel : +82-62-230-7202 Fax : +82-62-232-2474

조하기 위해서는 생체적합성의 저하 없이 기계적 성질(인성, 와이블계수)을 향상시키는 방법이 강구되어야만 하는데,^{1,2)} 그러한 연구 중의 하나가 복합체를 제조하는 방법이다.^{10,11)} 그러므로 복합체 제조를 통하여 HA, TCP의 문제점으로 알려진 낮은 파괴인성 등 기계적 성질이 향상된다면, 기존의 활용분야 외에도 인공치근, 이소골, 인조의안 등 임플란트용 소재와 골조직 재생용 멤브레인, 약물전달물질 등 정형외과, 안과, 치과, 약학 분야 등에 두루 사용될 수 있을 것으로 전망된다.^{12,14)}

본 연구에서는 생체활성이 큰 인산칼슘계 세라믹스와 생체활성이 다소 낮은 산화물세라믹스를 복합화시켜 생체적합성이 있으면서도 장기간 인체 내에서 원래의 기계적 기능을 유지할 수 있는 우수한 복합체를 제조하고자 하였다. 생체 복합체에 대한 연구는 이전에도 진행된 바 있는데,^{10,11)} 대부분의 연구자들이 마이크론 단위에서 복합체를 제조하였기 때문에 복합체의 소결밀도가 크게 낮아져 기계적인 물성을 향상시킬 수 없었다. 이러한 소결의 문제점을 해결하기 위하여 우선 복합체 제조를 위한 출발원료로 나노크기 분체를 이용하고자 하였으며, 소결 방법으로는 비교적 낮은 소결온도에서 단시간 소결하여 고밀도를 얻을 수 있는 가압소결을 사용하여 소결밀도가 우수한 복합체를 얻고자 하였다.

본 연구에서는 복합체의 조성으로 생체활성이 우수한 하이드록시아파타이트와 생체 내에서 비교적 역학물성이 안정성하면서도 생체 내에서 아파타이트(biological apatite)의 석출을 유도하는 것으로 알려진 티타니아를 선택하여 초미립 분말을 습식법으로 각각 제조한 다음, 조성별로 혼합하여 HA/TiO₂ 복합분말을 제조하고, 이 분말들을 가압소결하여 생체활성이 크고 소결밀도가 높은 β -TCP/TiO₂ 복합체를 제조하고자 하였다. 이러한 복합체에서는 β -TCP에 의한 생화학적 표면반응에 의해 생체활성이 높아지고, 생체 내에서 비교적 안정한 TiO₂를 통하여 장기간 인체 내에서 역학물성이 저하 없이 유지되는 복합체의 제조가 가능할 것으로 사료되었다.

2. 실험방법

복합분말을 위한 HA 분말의 경우 수열합성법에 의해 크기 및 형태가 다른 두 가지 분말로 제조하였다. 우선 Ca(OH)₂와 H₃PO₄ 수용액을 Ca/P의 비가 1.67이 되도록 혼합한 다음, autoclave의 반응용기에 넣고 100°C에서 2시간 동안 수열합성하여 50-70 nm 크기의 침상 HA를 첫 번째로 제조하였으며, 두 번째로는 동일한 온도에서 4시간 동안 수열합성하여 120-250 nm 크기의 침상과 판상이 혼재된 HA 분말을 제조하였다. TiO₂ 분말은 솔젤법과 침전법에 의해 각각 제조하였으며, 솔젤법의 경우, Bowen¹⁸⁾ 등이 제시한 방법에 따라 titanium ethoxide로부터 수화 TiO₂ 입자를 제조한 후, 항온조에서 85°C로 1시간동안 숙성시켜 아나타제의 결정상을 갖는 500 nm 크기의 구형 TiO₂ 분말을 제조하였다. 침전법의 경우, Seo¹⁹⁾ 등이 제시한 방법에 따라 TiOCl₂와 암모니아 수용액의 가수분해로부터 얻은 침전입자를 500°C에서 하소하여 아나타제형의 10-15 nm 크기의 구형 TiO₂를 제조하였다. 우선 생체 복합분말의 종류 및 혼합 상태에 따른 복합체의 미세구조를 고찰하기 위하여 각 방법으로 제조된 HA 및 TiO₂ 분말을 1:1의 무게분율로 planetary 볼밀에서 4시간 혼합한 후, 오븐에서 80°C로 24시간 건조하여 미세구조가 다른 세 종류의 생체복합 분말을 제조하였는데, 분말제조방법에 따른 조성의 종류는 Table 1과 같다.

이렇게 얻어진 복합분말을 사용하여 가압소결하여 β -TCP/TiO₂ 복합체를 제조한 다음, 상압소결한 소결체와 비교하여 보았다. 상압소결의 경우, 복합분말을 일축 가압 성형하여 성형체를 제조하고, 220 MPa의 압력으로 정수압성형을 행한 후 공기 중에서 1200°C의 온도로 2시간동안 소결하여 복합체를 제조하였다. 가압소결을 이용한 경우, 복합분말을 가압소결로(Press Master 383G, Tech Eng.)의 탄소몰드에 충전한 다음, 30 MPa의 압력과 1000°C의 온도로 Ar 가스 분위기에서 30분동안 유지하여 복합체를 제조하였다.

Table 1. Composition of Starting Powders

Sample	HA/TiO ₂ (wt%)	Sintering Method	Powder Synthesis Condition	
			HA powder	TiO ₂ powder
S1-50	50/50	Pressureless	Hydrothermal *, 2 h	Sol-gel
S2-50	50/50	Pressureless	Hydrothermal, 2 h	Precipitation
S3-50	50/50	Pressureless	Hydrothermal, 4 h	Precipitation
P1-50	50/50	Hot-pressing	Hydrothermal, 2 h	Sol-gel
P2-75	75/25	Hot-pressing	Hydrothermal, 2 h	Precipitation
P2-50	50/50	Hot-pressing	Hydrothermal, 2 h	Precipitation
P2-25	25/75	Hot-pressing	Hydrothermal, 2 h	Precipitation
P3-50	50/50	Hot-pressing	Hydrothermal, 4 h	Precipitation

*Hydrothermal; hydrothermal processing at 100°C

또한 비교적 균질한 분체특성을 갖는 복합분말의 조성을 택하여 TiO_2 의 첨가량 및 가압 시 온도에 따른 미세구조를 관찰하고자 HA에 대한 TiO_2 의 양을 25, 50, 75 wt%로 첨가한 후, 800–1000°C의 온도구간에서 동일한 조건으로 가압소결하여 복합체를 제조하였다. 소결 후 복합체 밀도는 아르키메데스 방법을 이용하여 측정하였으며, X-선 회절분석(XRD)을 통하여 결정상을 분석하였다. 또한 소결한 복합체의 표면을 다이아몬드 정반에 연마한 다음, 아세트산을 이용하여 에칭한 후 주사전자현미경(SEM, JSM-840A, JEOL)으로 복합체의 미세구조를 관찰하였다.

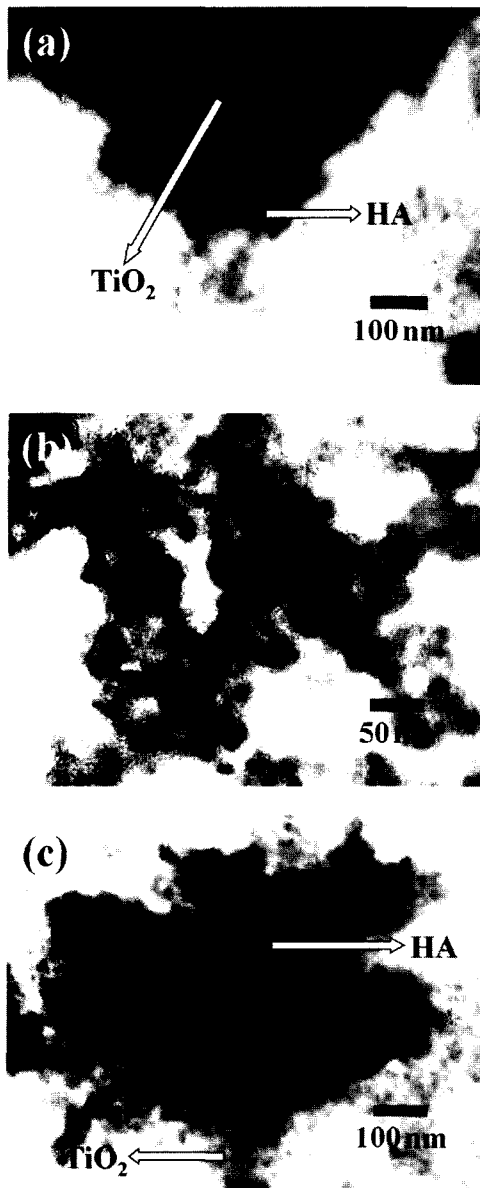


Fig. 1. TEM micrographs of the (a) S1, (b) S2, and (c) S3 prepared HA/ TiO_2 composite powders.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말 제조방법에 따른 β -TCP/ TiO_2 복합체의 특성

Fig. 1에는 HA와 TiO_2 를 각각 50 wt%씩 혼합하여 제조한 HA/ TiO_2 복합분말의 형상을 나타내었다. S1 복합분말(Fig. 1(a))에서 보듯이, 수열법으로 2시간 합성하여 제조한 HA 입자는 약 50–70 nm의 크기를 갖는 구형입자 형상을 나타냈으며, 솔젤법으로 제조한 TiO_2 분말은 약 500 nm 정도 크기를 갖는 아나타제상의 구형입자를 나타내었다. 불밀에 의해 서로 혼합된 복합분말의 형상은 사진에서 보듯이 커다란 TiO_2 입자의 표면을 미립의 HA 입자가 둘러싼 형상을 가지고 있었다. 이에 비하여 침전법으로 제조된 TiO_2 분말의 경우 S2 복합분말(Fig. 1(b))에서 보듯이, 다소 응집이 형성되었지만 10–15 nm 크기의 아나타제상 구형 TiO_2 입자가 합성되었고, 두 분말을 혼합한 복합분말의 경우 두 종류의 분말이 비교적 균질하게 분산되어 있었다.

4시간 수열합성하여 제조된 HA 분말의 경우 S3 복합분말(Fig. 1(c))에서 보듯이 120–250 nm 크기의 HA 입자가 합성되었으며, 이러한 분말로 혼합된 복합분말의 경우 S1 복합분말과는 반대로 상대적으로 작은 10–15 nm 크기의 구형 TiO_2 입자가 크기가 큰 HA 입자 표면을 둘러싼 미세구조를 나타내었다. 전체적으로 서로 다른 크기의 입자를 갖는 두 분말을 혼합할 경우 작은 크기를 갖는 입자들이 큰 입자를 둘러싼 형상을 나타내었으며, 비슷한 크기의 입자를 갖는 분말을 혼합할 경우에는 상호 간에 잘 분산된 복합분말을 나타내었다.

Table 2에는 HA 분말과 TiO_2 분말을 1:1로 혼합하여 상압소결 및 가압소결한 시편의 소결밀도를 나타내었다. 상압에서 소결한 복합체의 경우 전체적으로 상대적으로 90% 이하의 낮은 소결밀도를 나타냈으나, 가압소결의 경우 분말의 제조 과정에 따라 소결밀도가 88%에서부터 최고 95%까지 크게 변화하였다. 상압소결이나 가압소결 모두 출발 혼합분말의 입자크기가 크거나 두 입자간의 상대크기가 비교적 큰 S1-50, P1-50, S3-50, P3-50 등의 소결 복합체는 밀도가 낮았으며, 반면에 혼합 분

Table 2. Sintered Density of Pressureless and Hot-Pressed Composites

Sample	Sintering Method	Sintered Density (%)
S1-50	Pressureless*	86%
S2-50	Pressureless	89%
S3-50	Pressureless	88%
P1-50	Hot-pressing**	88%
P2-50	Hot-pressing	95%
P3-50	Hot-pressing	91%

*Sintered at 1200°C, **Hot-Pressed at 1000°C

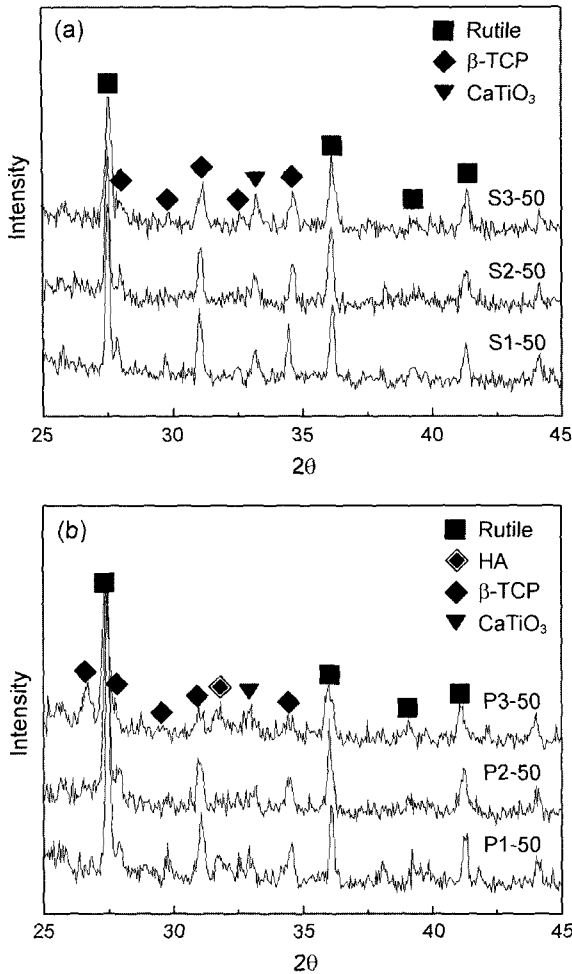
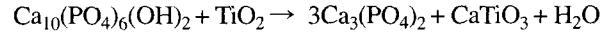


Fig. 2. XRD patterns of (a) pressureless sintered and (b) hot pressed β-TCP/TiO₂ composites.

말 내에 두 출발입자의 크기가 비교적 비슷하면서 미립인 S2-50, P2-50 복합체에서는 소결밀도가 비교적 높게 나타났다. 특히, P2-50 분말의 경우 95%의 소결밀도를 얻을 수 있었는데, 이는 입자크기가 작은 균질한 분말을 사용하고, 가압 시 입자사이에 형성된 미세 기공들이 소성변형 등에 의해 치밀화되기 때문인 것으로 판단되었다.

Fig. 2에는 상압 및 가압으로 소결한 복합체의 X-선 회절 분석결과를 나타내었다. 1200°C에서 2시간 동안 상압 소결한 복합체에서는 Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이, 상전이에 의하여 복합분말에서는 볼 수 없었던 루틸상, β-TCP, calcium titanate(CaTiO₃)상이 형성되었고, 출발분말 상으로 존재하였던 HA 상이나 아나타제상 TiO₂는 관찰되지 않았다. 이러한 상변화는 HA 상의 열분해 및 HA와 TiO₂ 간의 화학반응에 의해 일어나게 되는데, 일반적으로 아나타제형 구조를 갖는 TiO₂와 HA를 혼합하여 복합체를 제조할 경우, 소결과정에서 두 물질 사이에는 다음과 같은 반응이 일어나는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾



본 연구에서도 이와 마찬가지로 소결과정에서 아나타제상의 TiO₂는 고온 안정상인 루틸 상으로 결정구조가 전이하고, 일부의 HA는 TiO₂와 반응하여 β-TCP와 CaTiO₃ 상으로 전이되는 것으로 판단된다.

가압소결로 제조한 복합체의 경우에도 상압소결된 시편과 거의 동일한 결정상으로 이루어져 있었으나, 소량의 HA상이 일부 시편에서 관찰되었다(Fig. 2(b)). 이는 가압소결의 경우 소결온도가 낮고, 소결시간이 짧아 HA의 분해가 적게 일어났기 때문인 것으로 판단되었다.

상압소결하여 제조한 β-TCP/TiO₂ 복합체의 미세구조를 복합분말의 종류에 따라 Fig. 3에 나타내었다. EDS 분석

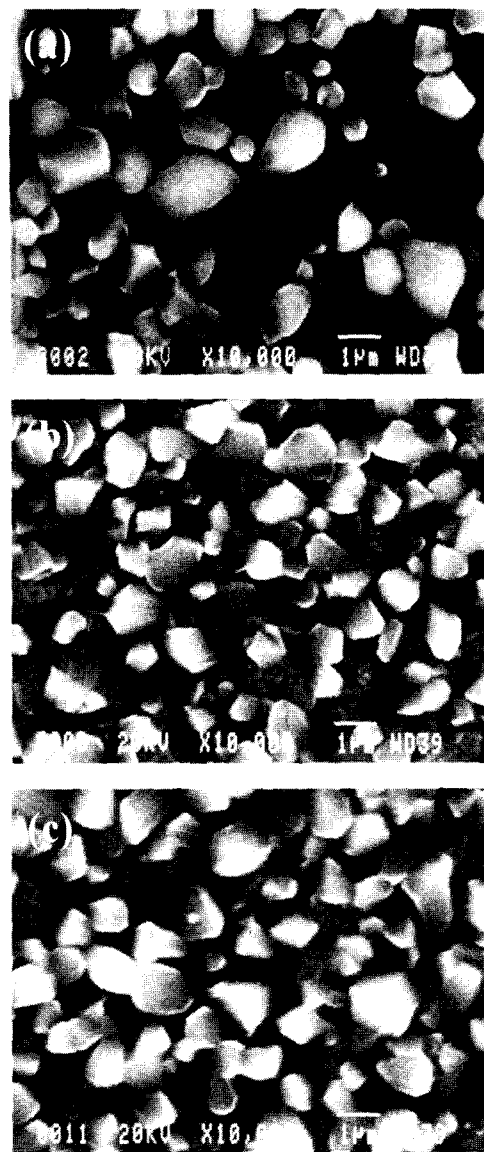


Fig. 3. SEM micrographs of pressureless sintered (a) S1-50, (b) S2-50, and (c) S3-50 β-TCP/TiO₂ composites.

결과 흰색의 구형입자는 TiO_2 이고 검은 부분은 HA 및 β -TCP 입자이며, 복합체 내에 소량으로 존재하는 CaTiO_3 입자는 하얀색의 각형을 지니고 있었다. S1-50 분말을 상압소결하여 제조된 복합체(Fig. 3(a))는 0.7–1.5 μm 크기의 β -TCP와 1–2.5 μm 의 TiO_2 로 구성되어 있는데, 입자들의 크기가 불균일하고, 두 입자간의 열팽창계수의 차이로 인하여 소결체 내부에 미세한 균열이 존재하였다.

HA 및 TiO_2 입자가 비교적 미립이면서 크기가 상대적으로 비슷한 혼합분말을 사용하여 제조한 S2-50 복합체의 경우(Fig. 3(b)), β -TCP와 TiO_2 입자가 약 1–1.3 μm 크기를 가지면서 두 입자간의 분산이 비교적 균일하였고, 입도가 비교적 적은 범위로 분포되어 있었고, TiO_2 와 β -TCP 사이에 미립자의 CaTiO_3 가 분포되어 있었다. HA 입

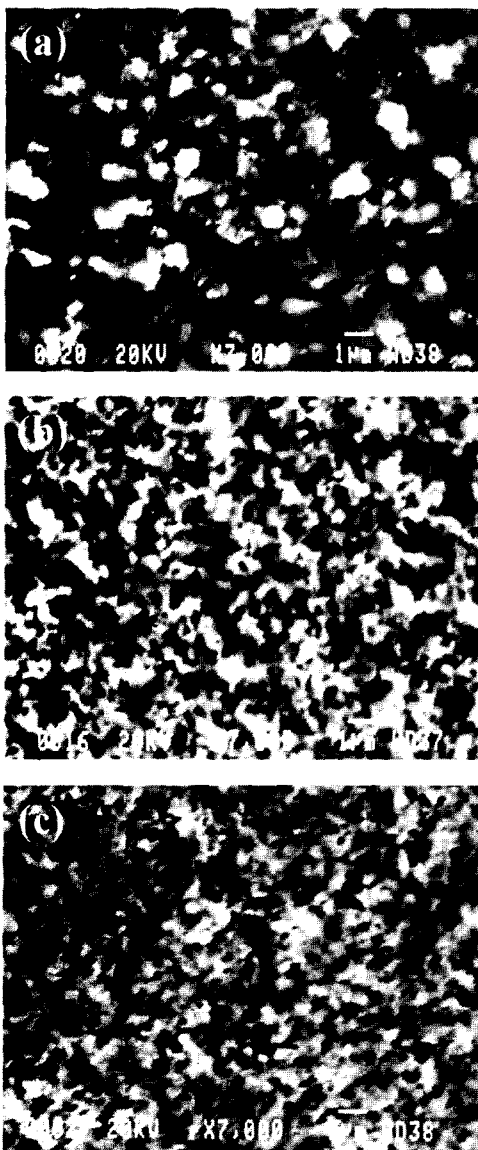


Fig. 4. SEM micrographs of (a) P1-50, (b) P2-50, and (c) P3-50 β -TCP/ TiO_2 composites.

자크기가 다소 큰 분말을 사용한 S3-50 복합체의 경우(Fig. 3(c)), S2-50 복합체와 비슷한 미세구조를 가지고 있었으나, 전체적으로 입자크기가 크고, 내부에 일부 큰 기공이 존재하였다.

Fig. 4에는 복합 분말의 종류에 따른 가압 소결한 복합체의 미세구조를 나타내었다. 세 가지 복합체 모두 흰색 입자와 검은색 입자가 비교적 균질하게 분포된 미세구조를 나타내었는데, 상압 소결체와 마찬가지로 EDS 분석 결과 흰색의 입자는 TiO_2 였으며, 검은색 입자는 β -TCP 및 HA 입자였다. 소결체 내에 존재하는 입자크기 및 치밀도는 복합체의 종류에 따라 다르게 나타났는데, P1-50 생체 복합체의 경우(Fig. 4(a)), 1–1.3 μm 크기의 구형 TiO_2 와 1 μm 크기의 HA 및 β -TCP 입자가 다소 응집되어 있었으며, 다수의 기공이 관찰되었는데, 이는 출발 TiO_2 분말의 입자크기가 크면서 입자 간 응집이 형성되어 나타난 것으로 판단된다.

이에 비하여 P2-50 복합체의 경우(Fig. 4(b)) TiO_2 와 β -TCP 입자크기는 모두 약 0.5 μm 정도로 미립이었으며, 입자 간에 균질한 분산과 치밀한 미세구조를 나타내었다. P3-50 복합체의 경우(Fig. 4(c)), P2-50 복합체의 경우와 비슷하였으나, P2-50 복합체에 비하여 전체적으로 입자크기가 크고, 낮은 밀도로 인하여 많은 기공이 내부에 존재하였다.

3.2. 조성 및 소결온도에 따른 β -TCP/ TiO_2 복합체의 특성

HA와 TiO_2 가 균질하게 분산된 P2 복합분말을 75/25, 50/50, 25/75 (HA/ TiO_2 , wt%)의 무게분율로 혼합한 후, 800–1000°C의 온도범위에서 가압소결하여 β -TCP/ TiO_2 복합체를 제조하였다. 각 조성별 복합체의 소결온도에 따른 상분석 결과를 Fig. 5에 나타냈으며, 그에 따른 소결 밀도를 Table 3에 나타내었다. P2-75 복합체(Fig. 5(a))의 경우, 800°C에서 아나타제, HA와 소량의 β -TCP상이 나타났다. 소결온도가 900°C로 증가함에 따라 아나타제상은 고온안정상인 루틸상으로 결정구조가 변화하였고 HA의 분해에 따라 β -TCP의 양이 상대적으로 증가하였다. 아울러 HA와 TiO_2 의 반응으로 인하여 CaTiO_3 상이 생성되었으며 소결온도가 증가할수록 β -TCP, CaTiO_3 및 루틸상의 피크 크기가 증가하였다. P2-50 생체복합체의 경우(Fig. 5(b)), P2-75 시편과 비슷한 경향을 나타냈으나, 900°C 이상에서는 모든 HA상이 β -TCP로 완전히 분해 되면서 피크가 사라지는 것을 알 수 있었다. P2-25 생체복합체의 경우(Fig. 5(c)), 800°C의 온도에서부터 아나타제상이 루틸상으로 전이되었으며, 소결온도가 증가하면서 루틸상 TiO_2 및 β -TCP, CaTiO_3 의 피크는 커진 반면에 HA 피크는 점차 감소하였다.

전체적으로 HA/ TiO_2 복합체 내의 HA는 조성과 상관없이 800°C에서부터 β -TCP로의 분해가 일어났으며, 900°C

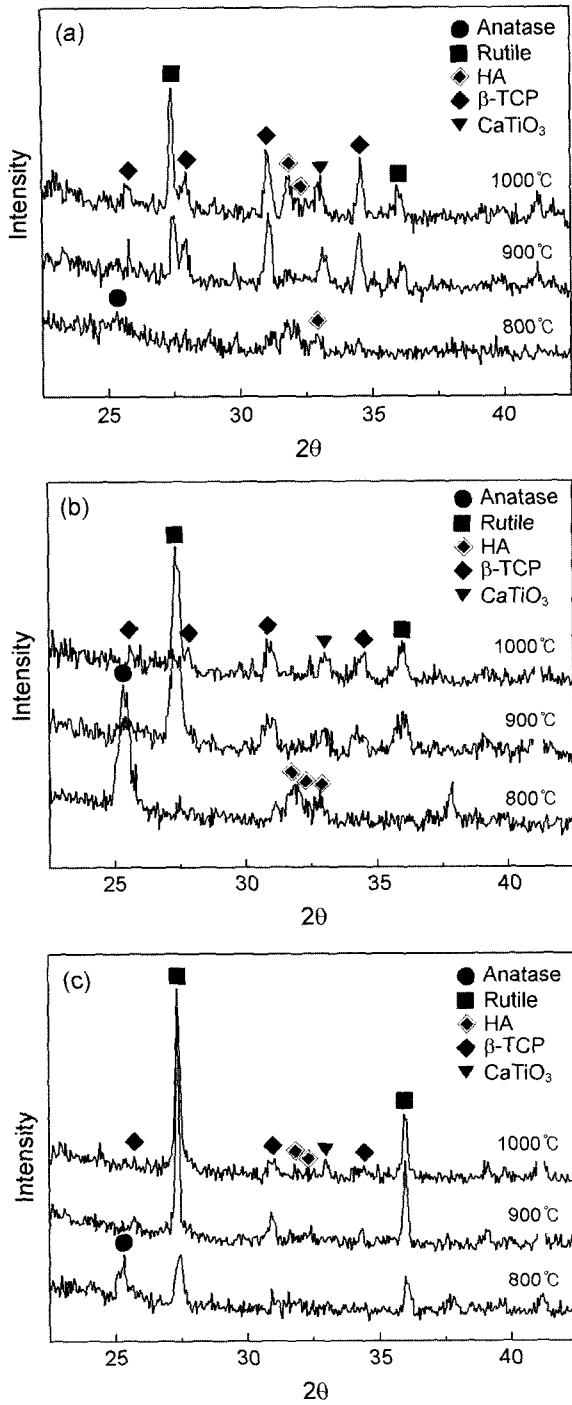


Fig. 5. XRD patterns of (a) P2-25, (b) P2-50, and (c) P2-75 composites hot pressed at temperatures of 800 – 1000°C.

이상에서는 TiO_2 와 반응하여 CaTiO_3 가 생성되었다. 일반적으로 ZrO_2 , TiO_2 등 산화물과 HA가 복합체를 이루고 있는 경우, 산화물과 HA 내 Ca 이온과의 반응에 의하여 CaTiO_3 가 형성되면서 HA의 분해온도가 크게 감소하는 것으로 알려져 있는데,^{14,16)} 본 연구에서도 TiO_2 와의 반응에 의해 복합체 내 HA의 분해온도가 900°C 이하로 낮아지

Table 3. Sintered Density with various Hot-Pressed Temperature and Composition

Sample	Sintering Temperature (°C)	Sintered Density (%)
P2-75	800	82
P2-75	900	85
P2-75	1000	93
P2-50	800	82
P2-50	900	83
P2-50	1000	95
P2-25	800	93
P2-25	900	96
P2-25	1000	98



Fig. 6. SEM micrographs of P2-75 composites hot pressed at temperatures of (a) 800°C, (b) 900°C, and (c) 1000°C.

는 것으로 관찰되었다.

Fig. 6에는 800, 900, 1000°C의 온도로 가압 소결한 P2-75 복합체의 미세구조를 나타냈다. 800°C의 온도에서 가압 소결한 경우(Fig. 6(a)), 1-1.5 μm 크기의 구형 TiO₂ 입자와 1 μm 크기의 구형 및 막대상 입자를 관찰할 수 있었는데 소결체는 낮은 소결밀도(81%)로 인하여 커다란 기공이 잔류하였고, 전체적으로 미세구조가 불균질하였다. 소결온도가 증가할수록 치밀화된 미세구조를 나타내었는데, 1000°C의 온도로 가압소결한 경우(Fig. 5(c)), 밀도가 93%로 증가하였으나 표면에 다수의 렌즈형상의 기공이 존재하였다. 그러나 TiO₂ 입자와 β-TCP 입자 간에는 비교적 균질한 분산을 이루었는데, 이 시편에서 TiO₂의 입자크기는 약 0.5-1.0 μm, β-TCP 입자크기는 약 0.5 μm

이었다.

Fig. 7에는 800-1000°C로 가압소결한 P2-50 복합체의 미세구조를 나타내었다. 800°C에서 가압소결한 경우 치밀화 및 상전이 경향은 P2-75 소결체와 비슷한 경향을 나타냈으나 1000°C에서 소결한 시편의 경우 미세한 β-TCP 및 TiO₂ 입자가 균질하게 분산된 미세구조를 갖으면서 고밀도(95%)를 나타내었다. P2-75 복합체의 경우(Fig. 8), 전체적으로 β-TCP 함유량이 높은 시편에 비하여 가압소결에 의한 치밀화가 증가하였다. 이 시편을 1000°C로 가압소결한 경우 가장 높은 소결밀도(98%)를 나타내었고, 0.5 μm 이하의 β-TCP 입자가 TiO₂ 기지상에 골고루 분산된 미세구조를 나타내었다. 이와 같이 P2-75 복합체에서 소결밀도가 가장 높은 것은 HA의 분해반응에 의한 H₂O의 생성

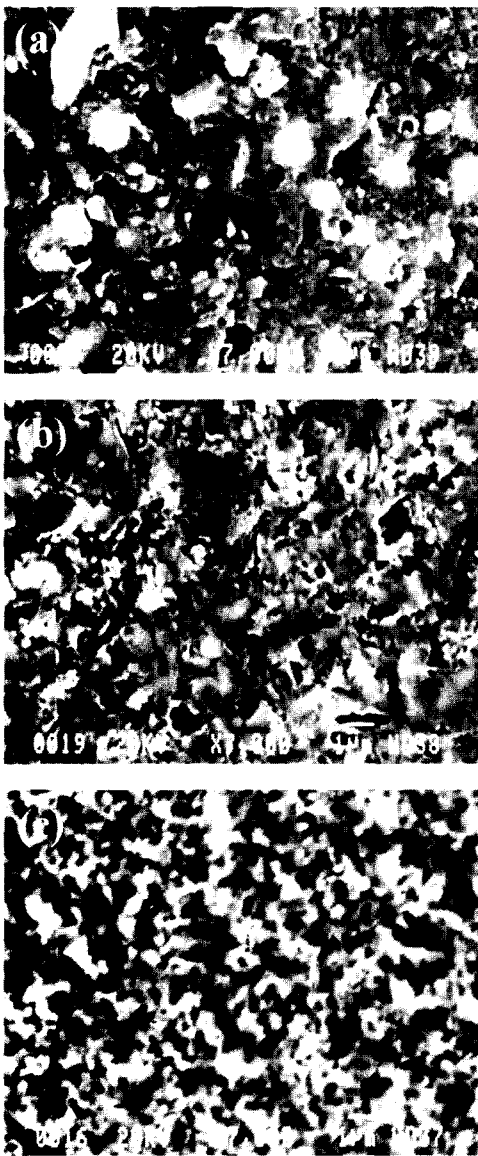


Fig. 7. SEM micrographs of P2-50 composites hot pressed at temperatures of (a) 800°C, (b) 900°C, and (c) 1000°C.

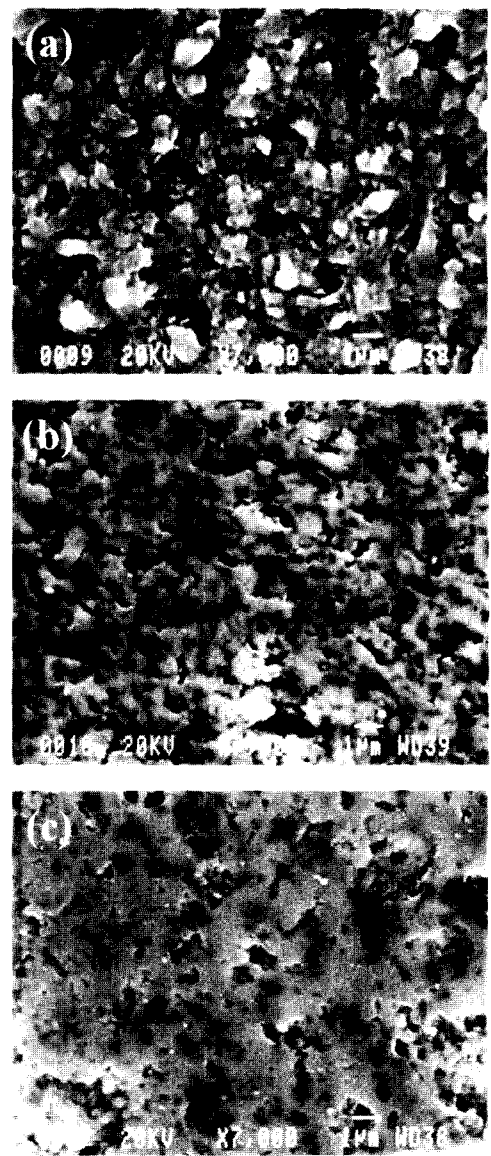


Fig. 8. SEM micrograph of P2-25 composites hot pressed at temperatures of (a) 800°C, (b) 900°C, and (c) 1000°C.

량이 작아 치밀화에 대한 방해가 작기 때문인 것으로 판단되었다.

이전의 보고에 의하면,¹⁷⁾ PSZ(Partially Stabilized Zirconia)/HA 복합체의 경우, PSZ의 함량이 증가할수록 균질한 미세구조를 갖는 복합체가 제조되었으며, 소결밀도가 증가할수록, 파괴인성 및 피로강도가 증가하였다. 본 연구에서도 HA에 비하여 TiO₂의 함량이 증가할수록, 치밀한 복합체가 제조되었는데, 이러한 시편의 경우 높은 강도 등 우수한 기계적 성질을 나타낼 것으로 예상되었다.

4. 결 론

나노크기의 HA/TiO₂ 복합분말을 이용하여 상압 및 가압소결법으로 β -TCP/TiO₂ 복합체를 제조하고, 소결 물성을 비교한 결과, 복합분말의 제조방법 및 소결방법에 따라 복합체의 미세구조와 상, 소결밀도 등이 변화하였다.

나노크기의 HA와 TiO₂ 입자가 균질하게 분산된 복합분말을 출발원료로 하여 소결한 경우, 입자크기가 다른 분말을 사용한 경우보다 균질하게 복합화된 고밀도의 β -TCP/TiO₂ 소결체를 제조할 수 있었다. 복합체의 출발원료로 사용된 대부분의 HA는 800°C 이상에서 대부분 열분해되어 β -TCP로 전이되었고, 이 과정에서 CaTiO₃가 새로운 상으로 생성되었다.

β -TCP/TiO₂ 소결체의 밀도는 가압소결에 의하여 치밀화를 높일 수 있었으며, 가압소결의 경우 HA의 열분해가 다소 억제되어 복합체 내부에 일부 HA 상이 잔존하였다. 또한 출발원료 복합체내 TiO₂ 함량이 증가할수록, 소결온도가 높을수록 치밀화가 증가하였는데, 이는 HA의 상분해에 따른 H₂O의 발생량이 상대적으로 적기 때문이었으며, 이에 따라 P2-25(HA/TiO₂=25/75) 시편을 1000°C로 소결한 시편에서 가장 높은 소결밀도(98%)를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 보건복지부 보건의료기술진흥사업의 지원에 의하여 이루어진 것임(02-PJ3-PG3-31402-0011).

REFERENCES

1. L. L. Hench, "Bioceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** 1705-28 (1998).
2. M. Jarcho, "Calcium Phosphate Ceramic as Hard Tissue Prosthetics," *Clin. Orthop. Relat. Res.*, **157** 259-78 (1981).
3. L. L. Hench and J. Wilson, "Surface Active Biomaterials," *Sci.*, **226** 630-36 (1984).
4. K. A. Hing, I. R. Gibson, P. A. Revell, S. M. Best, and W. Bonfield, "Influence of Phase Purity on the in Vivo Response to Hydroxyapatite," *Key Eng. Mater.*, **192-195** 373-76 (2001).
5. D. S. Seo, H. Kim, and J. K. Lee, "Dissolution on the Surface of Bioceramics Prepared by Commercial Calcium Phosphate Powders," *Kor. J. Mater. Res.*, **14** [1] 35-40 (2004).
6. J. Lannutti, J. K. Lee, H. Wang, A. Moursi, D. Anderson, P. Winnard, and H. Powell, "Microstructural Disassembly of Calcium Phosphates," *J. Biomed. Mater. Res.*, **68** [1] 61-70 (2004).
7. J. Lannutti, J. K. Lee, H. Wang, and A. Moursi, "Ca/P Ratio Effects on the Degradation of Hydroxyapatite *In vitro*," *J. Biomed. Mater. Res.*, **67** [2] 599-608 (2003).
8. A. J. Ruys, A. Brandwood, B. K. Milthorpe, M. R. Dickson, K. A. Zeigler, and C. C. Sorrell, "The Effect of Sintering Atmosphere on the Chemical Compatibility of Hydroxyapatite and Particle Additives at 1200°C," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **6** 297-301 (1995).
9. L. Hong, H. C. Xu, and K. D. Groot, "Tensile Strength of the Interface between Hydroxyapatite and Bone," *J. Biomed. Mater. Res.*, **26** 7-18 (1992).
10. E. Milella, F. Cosentino, A. Licciulli, and C. Massaro, "Preparation and Characterisation of Titania/Hydroxyapatite Composite Coatings Obtained by Sol-Gel Process," *Biomaterials*, **22** 1425-31 (2001).
11. J. M. Wu and T. S. Yeh, "Sintering of Hydroxyapatite-Zirconia Composite Materials," *J. Mater. Sci.*, **23** [10] 3771-77 (1988).
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. Ceram. Soc. Jpn.*, **95** [8] 806-12 (1987).
13. K. Ioku, S. Somiya, and M. Yoshimura, "Hydroxyapatite Ceramics with Tetragonal Zirconia Particles Dispersion Prepared by Hip Post-Sintering," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99** [11] 196-203 (1991).
14. J. Weng, X. Liu, X. Zhang, and X. Ji, "Thermal Deposition of Hydroxyapatite Structure Induced by Titanium and its Dioxide," *J. Mater. Sci. Lett.*, **13** 159-61 (1994).
15. S. Raynaud, E. Champion, J. P. Lafon, and D. Bernache-Assollant, "Calcium Phosphate Apatite with Variable Ca/P Atomic Ratio. Mechanical Properties and Degradation in Solution of Hot Pressed Ceramic," *Biomaterials*, **23** 1081-89 (2002).
16. A. V. Tuan and R. B. Heimann, "Influence of the CaO/TiO₂ Ratio on Thermal Stability of Hydroxyapatite in the System Ca₅(PO₄)OH-CaO-TiO₂," *J. Mater. Sci. Lett.*, **16** 1680-82 (1997).
17. T. Matsuno, K. Watanabe, K. Ono, and M. Koishi, "Sintering of Zirconia Coated Hydroxyapatite Particles," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104** 945-48 (1996).
18. E. A. Barringer and H. K. Bowen, "Formation, Packing and Sintering of Monodisperse TiO₂ Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **C** 199-201 (1982).
19. D. S. Seo, H. C. Jung, J. K. Lee, and H. Kim, "Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanocrystalline Powder Prepared by Homogeneous Precipitation Using Urea," *J. Mater. Res.*, **18** [3] 571-77 (2003).