

Effect of Fluoride Additives on Mechanical Properties in Hydroxyapatite/Alumina Composites

Sung-Hwan Kim,** Hee-Gon Bang,* and Sang-Yeup Park[†]***

*Department of Ceramics Engineering, Kangnung National University, Kangwondo 210-702, Korea

**Technology Innovation Center for Fine Ceramics at Kangnung National University, Kangwondo 210-702, Korea

(Received October 22, 2005; Accepted November 10, 2005)

수산화아파타이트/알루미나 복합체의 기계적 특성에 미치는 불화물 첨가제의 영향

김성환** · 방희곤* · 박상엽[†]***

*강릉대학교 세라믹공학과

**강릉대학교 파인세라믹기술혁신센터

(2005년 10월 22일 접수; 2005년 11월 10일 승인)

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)/alumina composites were fabricated with the addition of fluorides, such as MgF_2 and CaF_2 . In this study, the effect of fluorides on the inhibition of phase decomposition and the mechanical properties of HAp was investigated. Due to the higher solubility of F ion in HAp structure, MgF_2 additive was more effective compared to CaF_2 additive in the lowering decomposition temperature of HAp. Therefore, the dissociation tendency of HAp was fully inhibited below 1400°C . The mechanical properties of HAp composites with MgF_2 additive showed higher value (flexural strength: ~ 170 MPa, Vickers hardness: ~ 7 GPa, fracture toughness: ~ 1.5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) compared to MgF_2 -free composites. The linear thermal expansion coefficient of HAp composites with MgF_2 showed the value of $16.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ at $20\sim 400^\circ\text{C}$.

Key words : Hydroxyapatite, Alumina, Fluoride additives, Phase decomposition

1. 서 론

생체활성물질인 수산화아파타이트(HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)는 인체의 경조직과 비슷한 조성 및 결정구조를 가지고 있으며, 매우 뛰어난 골전도성(osteoconductivity)과 생체적 합성(biocompatibility)을 나타낸다. 그러나 비교적 낮은 기계적 물성으로 인해서 경조직에 대한 사용은 제한적이며,^{1,2)} 수산화아파타이트로 제조된 인공 뼈는 중이(中耳)에서의 소골(小骨)과 같이 주로 응력이 가해지지 않는 곳에서만 제한적으로 사용되고 있다. 따라서 이러한 수산화아파타이트의 기계적 특성을 증진시키기 위한 많은 시도가 이루어져 왔으며, Ca^{2+} 자리에 Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 등의 양이온을 치환시켜 수산화아파타이트 자체의 특성을 변화시키거나 기계적 특성이 높은 재료와 결합하는 방법 등이 주로 연구되어 왔다.^{1,3)} 특히 Mg^{2+} 의 경우 경조직에 있어 풍부한 이온 중의 하나로 뼈의 석회화 과정(calcification process) 초기에는 높으며 석회화가 진전됨에 따라서 감소

한다. 즉, Mg^{2+} 이온은 뼈의 형성과정에 중요한 역할을 하며 Mg의 결핍은 골 골격기능약화, 뼈성장 억제, 골아세포의 부착 감소를 일으키게 된다.^{2,4)} 또한 수산화아파타이트 결정구조 내의 OH^- 를 F^- 이온으로 부분 치환시킨 $\text{OH}/\text{FAp}(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}(\text{F})_{2x}, 0 < x < 1)$ 는 뛰어난 충격 억제효과를 나타내고 결정화가 증진되어 높은 기계적 특성과 화학적 안정성을 나타낼 뿐만 아니라, F^- 이온이 골 성장을 증진시킬 수 있기 때문에 뼈나 치아 등에 적용할 수 있는 장점을 지니고 있다.^{3,4)} 한편 기계적 특성이 높은 재료인 지르코니아나 알루미나 등을 첨가하여 복합화하면 HAp에서 $\text{TCP}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ 로의 급격한 상분해가 일어나게 되어 역으로 기계적 특성이 감소하는 결과를 초래하게 된다.³⁾ 그러나, 상분해의 억제를 위하여 불소화합물을 첨가하는 경우 OH^- 와 F^- 이온의 부분치환에 의하여 수산화아파타이트의 구조를 안정화시킬 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 수산화아파타이트의 기계적 특성을 증진시키기 위하여 수산화아파타이트에 20 vol%의 알루미나를 첨가하였으며, 불소함량이 각기 다른 불화칼슘(CaF_2)과 불화마그네슘(MgF_2)의 첨가를 통하여 수산화아파타이트의 상분해를 억제시키고자 하였다. 한편, 복합체의 치밀화 거동에 미치는 불화물 첨가제의 영향에 대

[†]Corresponding author : Sang-Yeup Park
E-mail : syupark@kangnung.ac.kr
Tel : +82-33-640-2363 Fax : +82-33-640-2770

해 고찰하였으며, F⁻ 이온이 부분 치환을 통해 수산화아파타이트(OH/FAp, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)_{2-2x}(F)_{2x})의 기계적 특성을 향상시키고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 비화학양론적(Ca/P ≃ 1.53)인 수산화아파타이트(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, Samjo Co., Korea)와 알루미나(AKP50, Sumitomo, Japan)를 사용하였으며, 첨가제로 사용된 불화마그네슘(MgF₂)과 불화칼슘(CaF₂)은 Mg(NO₃)₂·6H₂O(99%, Aldrich Chemical, USA)와 Ca(NO₃)₂·4H₂O(99.99%, Aldrich Chemical, USA)를 이용하여 각각 정량적으로 계산된 불산과 반응시켜 150°C의 오븐에서 6시간 동안 열처리 및 건조하여 합성하였다. 각각의 합성유무는 X-선 회절분석기(MO3XHF, MAC Science, Japan)와 에너지 분산 스펙트럼(7200-H, HORIBA, England)을 사용하여 확인하였다. 성형에 필요한 분말은 ZrO₂ 불과 함께 HAp에 20 vol%의 알루미나와 0, 2.5, 5 vol%의 불화마그네슘 및 불화칼슘을 각각 첨가하여 24시간 동안 불 밀링을 하였으며, 60°C의 오븐에서 24시간 건조한 후 200 mesh로 체거름 하였다. 각 첨가제의 양에 따른 조성은 Table 1에 나타내었다.

건조된 시료는 30000 psi의 비교적 높은 압력으로 정수압 성형(CIP: Cold Isostatic Pressing)하였으며, 성형체의 치밀화 정도를 관찰하기 위해 선수축률 측정기(Dilatometer, DIL 402 C, Netzsch, Germany)로 1500°C까지 10°C/min로 승온하면서 선수축률 및 열팽창계수 변화를 측정하였다. 또한 각 순수한 HAp와 HAp 복합체는 1200°C부터 1450°C까지 소결온도를 변화시키면서 2시간 동안 상압소결하였다. 소결된 시편의 미세구조는 전자주사현미경(S-4700, HITACHI, Japan)을 사용하여 관찰하였으며, 각 소결조건에서 얻어진 시편들은 X-선 회절분석기를 사용하여 10~80° 상변화를 관찰하였다. HAp 구조내에서 OH⁻ 기에 대한 F⁻ 이온의 치환을 확인하기 위하여 퓨리에 변환 적외선 분광기(EQUINOX55, Bruker, Germany)를 사용하여 화학적 결합상태를 측정하였으며, 시료와 KBr의 무게 비율은 1:20으로 하였다.

시편의 기계적 성질은 만능시험기(5882, Instron, USA)

Table 1. Composition Notation of HAp Composites

Notation	Composition
P-HAp	Pure HAp
HA	HAp + 20 vol% Al ₂ O ₃
HA-2.5C	HAp + 20 vol% Al ₂ O ₃ + 2.5 vol% CaF ₂
HA-5C	HAp + 20 vol% Al ₂ O ₃ + 5 vol% CaF ₂
HA-2.5M	HAp + 20 vol% Al ₂ O ₃ + 2.5 vol% MgF ₂
HA-5M	HAp + 20 vol% Al ₂ O ₃ + 5 vol% MgF ₂

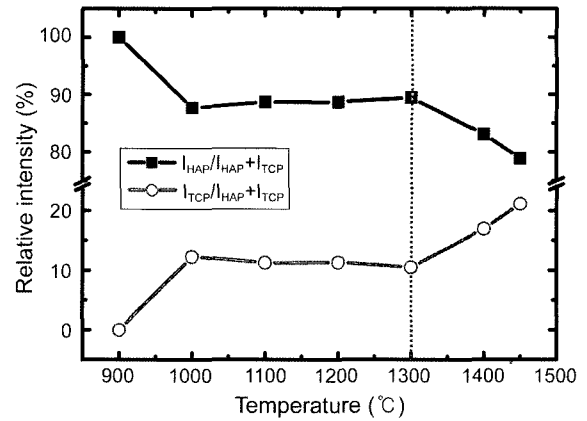


Fig. 1. Phase decomposition analysis of P-HAp specimens with increasing the sintering temperature (from XRD analysis).

와 미세경도측정기(HM-124, Akashi, Japan)를 이용하여 각각 소결된 시편들의 4점 굽힘강도 및 비커스 경도를 측정하였다. 굽힘강도시편은 표준규격(3 × 4 × 40 mm)으로 제조하여 크로스헤드 속도는 0.5 mm/min 조건에서 4점 굽힘강도법으로 측정하였다. 비커스 경도는 1.96 N의 중량으로 10초간 하중을 가하여 측정하였으며, 파괴인성은 SEVNB (Single Edge V-Notched Beam)법으로 측정하였다.⁵⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 상분해 억제 거동

Fig. 1은 소결온도 증가에 따른 수산화아파타이트(P-HAp) 시편의 상분해 정도를 나타낸 것으로서, 온도가 증가함에 따라 HAp의 (2 1 1)면의 상대강도는 감소하는 반면 (0 2 10)면의 β-TCP와 (1 7 0)면의 α-TCP의 상대강도는 점차로 증가하였다. 900°C에서 미분해되었던 HAp가 1000°C에서는 β-TCP로 상분해 되었으며, 1300°C 이상의 온도에서는 α-TCP로의 상전이와 함께 분해가 활발히 진행되었다. 이는 비화학양론성 분말의 소결온도에 따른 분해특성을 그대로 반영하는 것으로,⁶⁾ 1300°C 이하에서는 TCP의 상대강도가 10% 내외로 유지되었지만, 1450°C에 도달시 β-TCP와 α-TCP로의 분해는 거의 2배로 증가되었다.

Fig. 2(a)는 1400°C에서 소결한 HAp 복합체의 X-선 회절분석 결과를 나타내는 것으로, 소결된 순수한 HA 복합체에서는 모재 HAp로부터 β-TCP 및 α-TCP로의 심한 상전이와 함께 모재에서 분해된 Ca²⁺ 이온과 알루미나가 반응하여 CaAl₂O₄ 및 CaAl₄O₇가 형성되는 것을 관찰할 수 있다. 반면에 5 vol%의 MgF₂가 첨가된 HA-5M 시편에서는 모재로부터의 상분해가 완전히 억제되었으며, 첨가된 Mg²⁺ 이온이 알루미나와 반응하여 MgAl₂O₄를 형성하고 미반응된 알루미나가 존재하였다. 같은 함량의 CaF₂가 첨

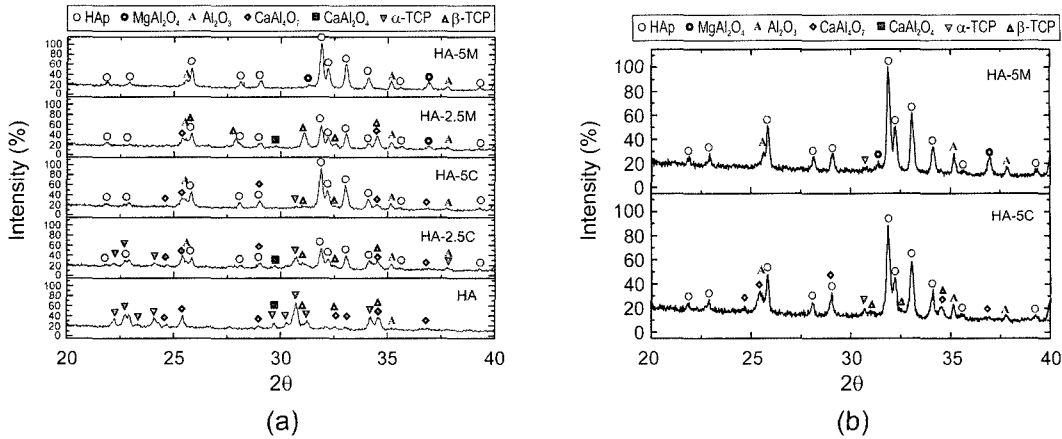


Fig. 2. X-ray diffraction analysis of composites sintered at (a) 1400 and (b) 1450°C.

가된 HA-5C 복합체에서는 약간의 β-TCP 및 α-TCP로의 상전이가 일어났으며, HA-2.5M 시편에서는 CaAl₂O₄ 혹은 CaAl₄O₇ 같은 칼슘화합물들과 MgAl₂O₄ 상이 동시에 형성되었다.

Fig. 2(b)는 1450°C에서 소결된 HAp 복합체의 X-선 회절분석 결과를 나타내며, HA-5M 시편에서도 약간의 α-TCP로 상전이 된 것을 알 수 있다. HA-5M과 HA-5C의 상분석 결과를 비교해 보면 CaF₂(F함량 48.66 wt%)보다 MgF₂(F함량 57.30 wt%)를 첨가하는 것이 HAp의 상분해를 억제 효과가 더욱 큰 것으로 나타났으며, 이는 OH⁻ 자리를 대체하는 MgF₂에서의 F⁻ 함량이 CaF₂ 보다 더욱 높은 것에 기인한다.⁷⁾ 본 연구에서는 Ca/P 비가 약 1.53 정도인 비화학양론적인 HAp를 사용함에 따라서 화학양론적인 HAp보다 분해되는 Ca 농도가 작아져서 전체적인 화학적 평형 측면에서 CaAl₄O₇을 형성하게 되는 것으로 판단된다. 다만 HA 복합체에서의 CaAl₄O₇ 상은 모재에서 분해된 Ca²⁺ 이온과 Al₂O₃가 반응하여 형성되었으나, HA-5C 복합체에서는 첨가된 CaF₂에 의해서 형성되는 점이 서로 다르다.

Fig. 3은 HAp 구조 내에서 OH⁻ 기에 대한 F⁻ 이온의 치환을 확인하기 위하여 측정된 FT-IR 결과를 나타내며, 1300°C(Fig. 3(a))와 1400°C(Fig. 3(b))에서 소결된 HA-5M과 HA-5C의 분석결과를 나타내었다. HA-5M의 시편에서는 600~900 cm⁻¹ 사이의 넓은 영역 안에서 Mg-O-Al peak를 확인할 수 있었으며, HA-5C복합체는 437 및 930 cm⁻¹에서 Ca-O-Al bending vibration peak가 관찰되었다.⁸⁾ Fig. 3(a)에서는 HA-5M과 HA-5C 복합체 모두 OH⁻ 기와 F⁻ 이온의 치환과정을 나타내는 F-OH 결합(3535 cm⁻¹)이 형성되었으며, 온도가 1400°C로 증가함에 따라서 HA-5M에서의 F-OH 결합은 사라졌다(X, Fig. 3(b)).

이는 HA-5M 복합체에서 치환되는 F⁻ 함량이 HA-5C 보다 더 높고 CaF₂ 보다 MgF₂의 분해온도가 200°C 가량 낮

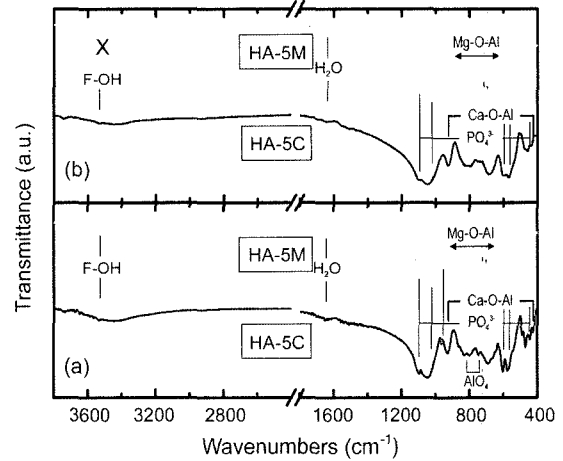
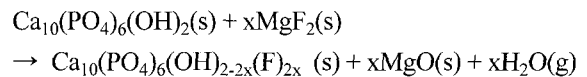


Fig. 3. FTIR analysis of HA-5C and HA-5M composites sintered at (a) 1300 and (b) 1400°C.

기 때문에 먼저 분해되어 같은 온도 상에서 HAp 구조 내로 치환되는 정도가 더 큰 것으로 판단된다. 또한 1300°C에서 1400°C로 온도가 증가함에 따라 1047, 1096(ν₃PO₄³⁻)과 566, 601 cm⁻¹(ν₄PO₄³⁻) 부근의 흡수피크들이 합쳐져 피크 너비가 증가되는 양상을 나타내었다. F⁻ 이온의 부분적인 치환으로 인해 HAp는 OH/FAp(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)_{2-2x}(F)_{2x})로서 나타낼 수 있으며, HA-5C와 HA-5M의 치환정도는 F⁻ 이온의 휘발 등으로 인해 계산치 x=0.464, 0.48보다는 약간 낮을 것으로 판단된다. MgF₂ 첨가에 의한 FAp (fluorapatite) 고용체의 형성은 다음 식으로 표시할 수 있다.



한편, 강화제로 첨가된 Al₂O₃는 MgF₂와 반응하여 MgAl₂O₄ 상이 형성되며, 반면에 CaF₂를 첨가할 시에는 CaAl₂O₄ 혹은 CaAl₄O₇ 상이 형성된다.

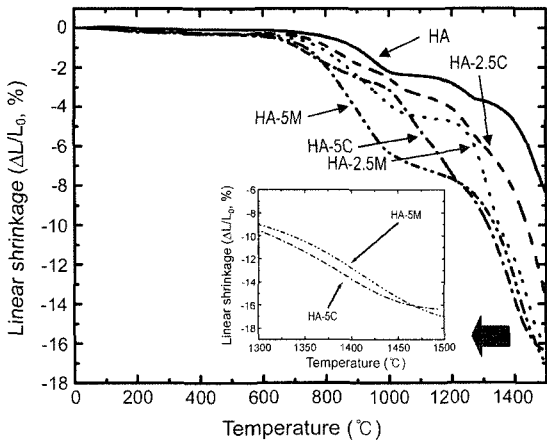


Fig. 4. Variation of linear shrinkage as a function of sintering temperature.

3.2. 치밀화 거동

Fig. 4은 HAp 복합체에 대해 1500°C까지 측정된 선수축율의 변화 결과로서, 치밀화는 동일 함량의 CaF₂에 비

해 MgF₂를 첨가한 경우에 있어서 증가하였다. HA-5C와 HA-5M 복합체 모두 800°C 부근에서 HAp의 결정화로 인한 입자의 재배열로 첫 번째 수축거동을 나타내고 있으며,⁹⁾ HA-5C는 완만한 수축거동을 보이는 반면 HA-5M은 MgF₂의 분해로 인해 급격한 수축률을 나타내고 있다. 이후의 HA-5C 복합체는 약 1000°C 부근에서 CaF₂의 분해가 시작되어 HA-5M의 첫 번째 수축 거동과 유사한 기울기를 나타내었다. HA-5M 복합체의 경우에는 1000°C 이상에서는 Mg²⁺ 이온과 알루미나가 반응하여 MgAl₂O₄를 형성함에 따라 잠시 수축률이 감소하는 구간이 나타났다.⁸⁾ 따라서 HA-5M 복합체의 경우에는 HA-5C 복합체의 곡선보다 오른쪽으로 이동되었지만 HA-5M의 계속적인 수축으로 인해 1475°C 부근에서는 HA-5C의 곡선과 반전되었다. 이는 HA-5C 복합체에서 α-TCP로의 분해도 증가로 발생하는 부피팽창에 의한 것으로 판단된다.¹⁰⁾

Fig. 5는 1200°C와 1400°C의 온도에서 첨가제 없이 소결된 HA복합체의 미세구조 사진으로서, 입계부근에서 둥근 입자들과 각진 입자들이 관찰되었으며 급격한 입자성

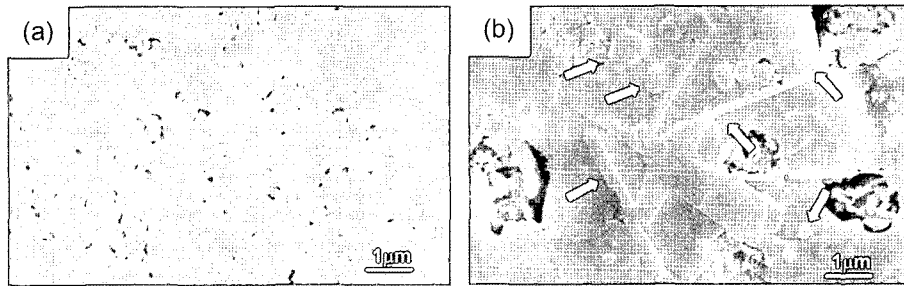


Fig. 5. SEM micrographs of HA composites sintered at (a) 1200°C and (b) 1400°C.

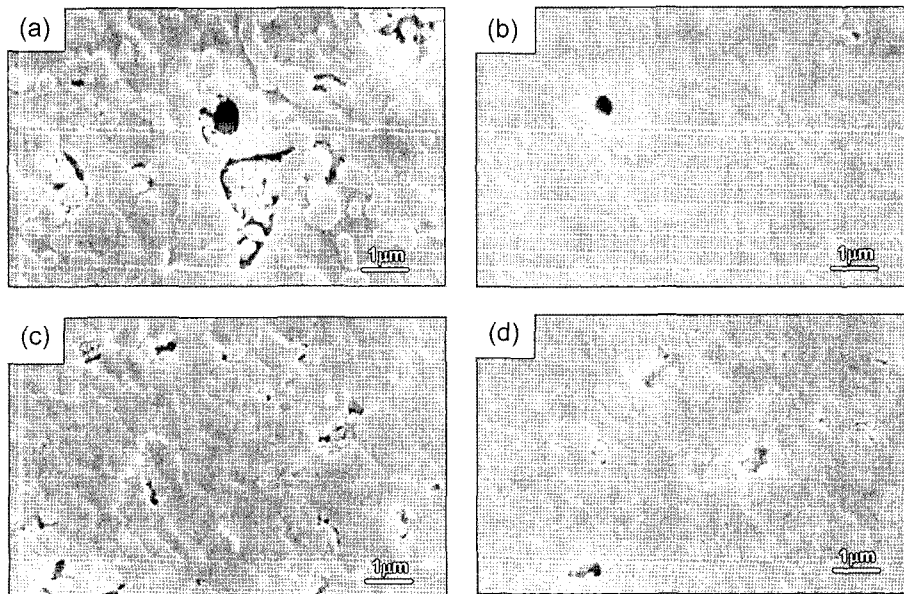


Fig. 6. SEM micrographs of composites sintered at 1400°C with additives; (a) HA-2.5C, (b) HA-5C, (c) HA-2.5M, and (d) HA-5M.

장을 나타내었다(화살표 표시, Fig. 5(b)). Fig. 5(b)에서 화살표로 나타낸 둥근 입자와 각진 입자의 EDS를 사용한 Ca-mapping 결과 HA복합체 내의 둥근입자는 $\text{Ca}_{1.07}\text{P}_{0.7}\text{Al}_{0.44}\text{O}_{2.35}$ 의 조성으로 $\text{CaAl}_4\text{O}_{7-x}$ 상과 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_{4-x})_2$ ($x \approx 1$)을 나타낸 반면에 비정상 입자성장을 나타낸 각진 입자는 $\text{Ca}_{0.75}\text{P}_{0.52}\text{Al}_{1.03}\text{O}_{2.5}$ 의 조성으로 $2\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ 와 $\text{Ca}_3(\text{PO}_{4-x})_2$ ($x \approx 1$)로 분석되었다.

Fig. 6은 2.5, 5 vol%의 CaF_2 와 MgF_2 를 첨가하여 1400°C 에서 소결한 시편의 미세구조사진을 나타내며, 5 vol%를 첨가하였을 시에 매우 치밀한 복합체를 얻었다(Fig. 6(b), (d)). 입자크기가 가장 작은 HA-5M의 입계는 구별이 힘들 정도로 매우 거친 미세구조를 보였으나 각 시편은 불소함량($\text{HA-5M} > \text{HA-5C} > \text{HA-2.5M} > \text{HA-2.5C}$)이 증가함에 따라 불화아파타이트의 생성률이 높아져서 치밀화가 증진되는 양상을 보였다.

3.3. 기계적 물성 평가

Table 2는 1400°C 에서 소결된 복합체의 열팽창계수를 나타내며, CaF_2 에 비해 MgF_2 가 첨가된 경우에 보다 큰 값을 나타내었다. 이는 Ca^{2+} 이온의 크기보다 치환된 Mg^{2+}

Table 2. Linear Thermal Expansion Coefficient of Composites Sintered at 1400°C . P-HAp Specimen was Sintered at 900°C

Group	Linear thermal expansion coefficient ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	
	20~300 $^\circ\text{C}$	20~400 $^\circ\text{C}$
P-HAp	13.4	19.8
HA	10.1	14.8
HA-2.5C	9.9	14.9
HA-5C	9.9	15.1
HA-2.5M	10.5	16.1
HA-5M	10.6	16.4
Fluorapatite ¹²⁾	7.4-11.9	-
tooth enamel ¹²⁾	-	11.4
Bioglass ^{®13)}	-	15.1

이온의 크기가 작기 때문에 판단되며, 첨가제의 양이 증가할수록 Ca^{2+} 에 비해 Mg^{2+} 이온이 치환되는 경우 열팽창계수의 증가폭이 더욱 크게 나타났다. 열팽창계수들 중에서 P-HAp가 가장 높게 나왔으며, 300°C 이내의 온도에서는 각 복합체의 열팽창계수가 불화아파타이트(Fluora-

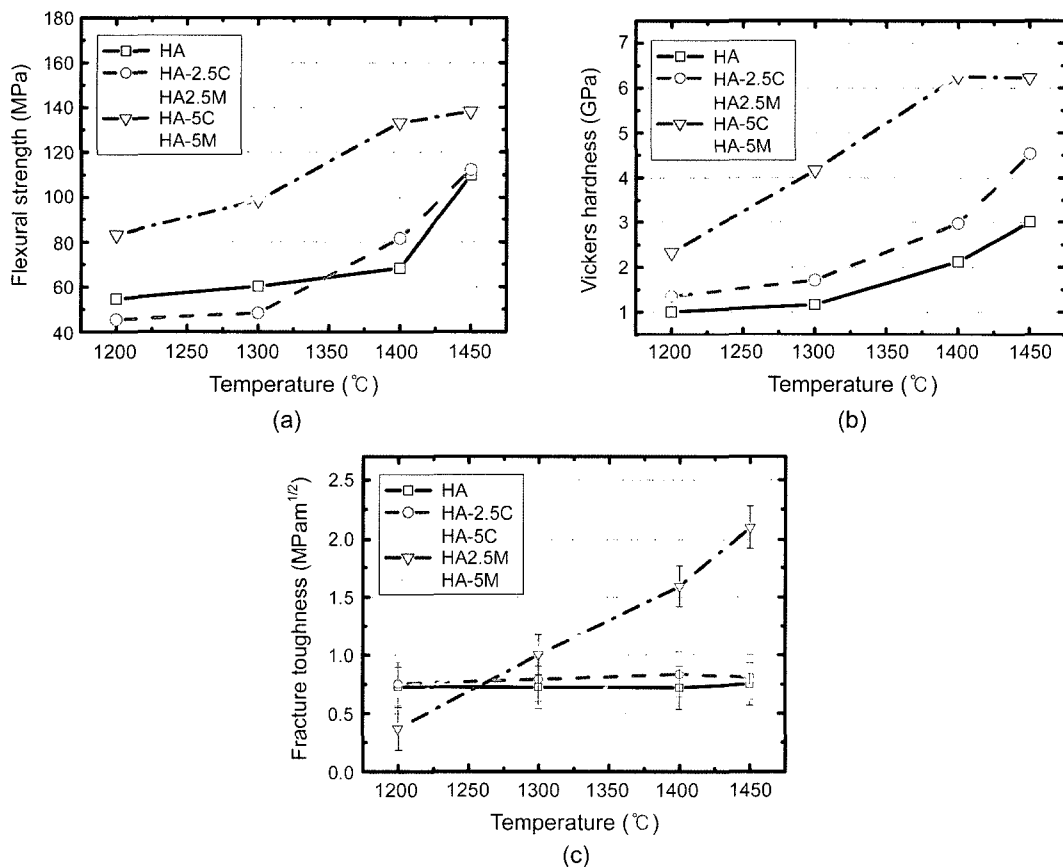


Fig. 7. Variation of mechanical properties of specimens with respect to sintering temperatures; (a) flexural strength and (b) vickers hardness, and (c) fracture toughness. Error bars indicate \pm standard deviation.

patite)에 비해 보다 작은 것을 알 수 있었다. 20~400°C에서는 상용의 Bioglass®와 비슷한 물성을 나타내었으며, 실제 치아에서의 에나멜층보다는 큰 값을 갖지만 10^{-6} 대의 유사한 열팽창계수를 나타내었다.

Fig. 7은 소결온도에 따른 각 복합체의 기계적 성질을 나타낸 것으로 1400°C에서 소결된 HA복합체의 기계적 특성 값은(굽힘강도 : ~70 MPa, 비커스 경도 : ~2 GPa, 파괴인성 : ~0.75 MPam^{1/2})로 매우 낮은 물성을 보인 반면에 HA-5M 복합체는 첨가제 없이 소결한 HA 복합체보다 약 2~3배에 해당하는(굽힘강도 : ~170 MPa, 비커스 경도 : ~7 GPa, 파괴인성 : ~1.5 MPam^{1/2})을 나타내었다. 한편 굽힘강도와 비커스 경도값은 소결온도의 증가와 함께 증가하는 경향을 나타내었으나 파괴인성은 HA와 HA-2.5C 복합체를 제외한 나머지 복합체에서 증가되는 거동을 보였다(Fig. 7(c)).

파괴인성 결과를 보면 HA와 HA-2.5C 복합체가 가장 낮은 수치를 나타내고 있으며, HA-5C 복합체도 1450°C에서는 매우 낮은 물성을 보임을 알 수 있다. 이는 소결 중 β -TCP에서 α -TCP로의 상전이에 의한 부피팽창에 관련되어 있으며, 파괴인성의 증진을 위해서는 α -TCP로의 상전이를 억제하는 것이 매우 중요할 것으로 보인다.¹¹⁾ 따라서 CaF₂ 보다는 MgF₂가 첨가되었을 때 Al₂O₃와의 반응에 의한 고용체가 적게 생성되기 때문에 Al₂O₃ 강화효과에 의해서 더 높은 물성을 나타내는 것으로 보인다. 위 결과 값은 실제 tooth enamel의 기계적 특성(굽힘강도 : 160~180 MPa, 비커스 경도 : 4-5 GPa, 파괴인성 : 0.8 MPam^{1/2}, 선열팽창계수: $11.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)과 비슷한 물성을 보이는 것이며,¹²⁾ 복합체 내 치환된 F이온은 충치억제 물질이기 때문에 실제 치아 임플란트 재료로서 응용될 경우 매우 기대가 큰 물질로 사료된다.

4. 결 론

수산화아파타이트/알루미나 복합체의 상분해 억제에 미치는 불소화합물의 영향과 상압소결한 복합체의 소결거동에 따른 기계적 물성의 변화를 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 5 vol%의 MgF₂가 첨가되었을 때 1400°C 이하의 온도에서 수산화아파타이트/알루미나 복합체의 분해를 완전히 억제하였으며, CaF₂보다 MgF₂를 첨가하였을 때 모재의 상분해 억제에 있어서 보다 효과적이었다. 이는 MgF₂의 분해온도가 수산화아파타이트의 상분해 온도보다 낮기 때문에 TCP로 분해되기 전에 HAp 모재의 구조를 안정화시킬 수 있는 것으로 판단된다.

2. 불소함량(HA-5M>HA-5C>HA-2.5M>HA-2.5C)이 증가할수록 소결 후 각각의 복합체는 HAp의 OH⁻ 자리에 F⁻ 이온의 치환량이 높아지게 되면서 고용체가 적게 생

성되었고 불화아파타이트의 생성율도 증가되어 치밀화가 증진되었다. 따라서 불소화합물이 첨가되지 않을 때보다 2~3배정도 더 높은 기계적 물성을 보였다. 상압소결된 HA-5M 복합체의 굽힘강도와 비커스경도 및 파괴인성은 각각 ~170 MPa과 ~7 GPa, ~1.5 MPam^{1/2}를 나타내었으며, 20~400°C에서의 열팽창계수는 $16.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 를 나타내었다.

Acknowledgment

본 논문은 2005년도 한국과학재단 특정기초연구 사업의 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. L. M. Rodriguez-Lorenzo, J. N. Hart, and K. A. Gross, "Influence of Fluorine in the Synthesis of Apatites. Synthesis of Solid Solutions of Hydroxy-Fluorapatite," *Biomaterials*, **24** 3777-85 (2003).
2. W. L. Suchanek, K. Byrappa, P. Shuk, and R. E. Riman, "Preparation of Magnesium-Substituted Hydroxyapatite Powders by the mechanochemical-Hydrothermal Method," *Biomaterials*, **25** 4647-57 (2004).
3. H. W. Kim, Y. H. Koh, S. B. Seo, and H. E. Kim, "Properties of Fluorinated Hydroxyapatite-Alumina Biological Composites Densified with Addition of CaF₂," *Mater. Sci. Eng.*, **C23** 515-21 (2003).
4. E. Bertoni, A. Bigi, G. Cozzani, M. Gandolfi, S. Panzavolta, and N. Roveri, "Nanocrystals of Magnesium and Fluoride Substituted Hydroxyapatite," *J. Inorg. Biochem.*, **72** 29-35 (1998).
5. Endurance Group, "Method of Material Test (I)," Korea Research Institute of Standards and Science (2000).
6. M. Okazaki, H. Tohda, T. Yanagisawa, M. Taira, and J. Takahashi, "Differences in Solubility of Two Types of Heterogeneous Fluorinated Hydroxyapatite," *Biomaterials*, **19** 611-16 (1998).
7. L. M. Rodriguez-Lorenzo, J. N. Hart, and K. A. Gross, "Influence of Fluorine in the Synthesis of Apatites. Synthesis of Solid Solutions of Hydroxy-Fluorapatite," *Biomaterials*, **24** 3777-85 (2003).
8. N. Thanabodeekij, M. Sathupunya, A. M. Jamieson, and S. Wongkasemjit, "Correlation of Sol-Gel Processing Parameters with Microstructure and Properties of a Ceramic Product," *Mater. Characterization*, **50** 325-37 (2003).
9. M. Hidouri, K. Bouzouita, F. Kooli, and I. Khattech, "Thermal Behaviour of Magnesium-Containing Fluorapatite," *Mater. Chem. Phys.*, **80** 496-505 (2003).
10. H. S. Ryu, K. S. Hong, J. K. Lee, and D. J. Kim, "Magnesia-Doped HA/ β -TCP Ceramics and Evaluation of their Biocompatibility," *Biomaterials*, **25** 393-401 (2004).
11. S. Raynaud, E. Champion, J. P. Lafon, and D. Bernache-Assollant, "Calcium Phosphate Apatites with Variable Ca/P Atomic Ratio III. Mechanical Properties and Degradation in

- Solution of Hot Pressed Ceramics,” *Biomaterials*, **23** 1081-89 (2002).
12. S. N. Salama, E. A. Saad, H. Darwish, and H. A. Abo-Mosallam, “Formation of Glass-Ceramic Materials Based on Pyroxene Solid Solution-Fluorapatite Phases and their Thermal Expansion Properties,” *Ceramics International* (2004)
13. J. M. Gomez-Vega, E. Saiz, A. P. Tomsia, G. W. Marshall and S. J. Marshall, “Bioactive Glass Coatings with Hydroxypapatite and Bioglass Particles on Ti-Based Implants. I. Processing,” *Biomaterials*, **21** 105-11 (2000).