

참치 뼈를 이용한 Hydroxyapatite 세라믹 복합체의 합성 및 생체 친화성(제 3보) - 인공체액에서의 Hydroxyapatite 세라믹 복합체간의 결합의 전자현미경 관찰 -

김 세 권 · 최 진 삼 · 이 창 국 · 변 희 국 · 전 유 진 · 이 응 호* · 박 인 용**

부경대학교 화학과, *부경대학교 식품공학과, **대전산업대학교 재료공학과
(1997년 8월 30일 접수, 1998년 3월 11일 채택)

Synthesis and Biocompatibility of the Hydroxyapatite Ceramic Composites from Tuna Bone(III) - SEM Photographs of Bonding Properties between Hydroxyapatite Ceramics Composites in the Simulated Body Fluid -

Se-Kwon Kim, Jin-Sam Choi, Chang-Kook Lee, Hee-Guk Byun, You-Jin Jeon, Eung-Ho Lee*, and In Yong Park**

Dept. of Chemistry, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

*Dept. of Food Science and Technology, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

**Dept. of Materials Engineering, Taejon National University of Technology, Taejon 300-717, Korea

(Received August 30, 1997, Accepted March 11, 1998)

요 약 : 참치 뼈에서 추출한 hydroxyapatite를 출발물질로 여러 가지 세라믹 복합체를 제조하여 인공체액에서의 hydroxyapatite 복합체간의 화학결합을 조사하였다. Hydroxyapatite복합체들은 인공체액에서 4주 후부터 화학 결합성질을 나타내었다. 결합강도는 bioglass가 가장 강하게 나타났으며, 조성에 따른 의존성은 관찰할 수 없었다. 인공체액에서 복합체들은 이들의 경계면에서 불균일 핵생성 및 성장에 의해 화학적 결합으로 이루어졌다.

Abstract : Chemical bonding was investigated in the simulated body fluid of several selected hydroxyapatite-containing composites. The hydroxyapatite-containing composites chemically bonded with each other in the simulated body fluid after 4 weeks. Bioglass was strongly bonded in the simulated body fluid, but bonding strength was not depended on composition. Their composite bodies were chemically bonded by heterogeneous nucleation and growth at the interfaces of the specimens in the simulated body fluid.

1. 서 론

1971년 Hench 등[1~3]이 개발하여 Bioglass[®]로 명명한 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 계 유리는 우수한 생체 친화성을 갖는 생체유리로서 주목을 끌고 있다. 이후 지금까지 몇 가지 개량형 bioglass 및 glass-ceramics, ceramics 등에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다 [4]. Hench 등[1~3]이 개발한 Bioglass[®]는 높은 생체활성을 보이나, 기계적 강도가 그다지 높지 않다는 것이 문제점으로 지적되고 있다.

따라서 생체친화성이 우수하며 강도를 증진시키기 위하여 glass-ceramics 또는 ceramics의 제조방법 혹은 복합화를 시도하고 있으며, 제조된 ceramics, glass-ceramics, glass 등의 인공체액(simulated body fluid) 중에서 소결체 상호간의 접합(bonding)실험에 관해서는 다수의 보고가 있다[5~7].

생체 이식재료(bio-implant materials)로 사용되기 위해서는 우수한 생체 친화성과 장기간의 기능성 유지와 같은 조건이 요구된다. 여기서 전자의 경우 독성이 없고, 생체세포와의 친화성이 좋은 것을 의미하며, 후자의 경우 체내에서 목적에 따라 기능을 장기간 유지하는 것으로 이식에 의해 생체 내에서 용해, 흡수 또는 혈액응고 등 기능을 저해시키는 현상을 일으키지 않아야 한다는 것을 의미한다[2, 4].

Bioceramics, bioglass 등은 이식재료로서의 응용범위가 매우 광범위하다고 볼 수 있으나 현재 일부 임상응용이 이루어지고 있고, 개발이 진행 중에 있다. 그러나 아직까지 이상적인 생체재료로서 모든 조건을 만족할 만한 것은 존재하지 않고 있다. 최근에는 가공성과 강도를 겸비한 금속의 표면에 생체활성이 있다고 알려진 hydroxyapatite나 glass-ceramics 등을 코팅하는 등 사용목적에 맞는 소재의 복합체화의 시도가 연구[8~12]되고 있으나, 생물체인 참치 뼈를 출발물질로 제조한 세라믹 복합체의 화학적 안정성과 같은 화학적 결합성 및 벌크(bulk) 재료로서의 생체 친화성에 관한 연구는 아직 알려진 바 없다.

따라서 이런 관점에서 참치 뼈로부터 추출한 hydroxyapatite를 출발물질로 제조한 세라믹 복합체를 인공체액 중에 침지시켜 소결체간의 결합을 확인하고, 이들의 계면에서 화학 결합(chemical bonding)의 형성 유무를 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 출발물질

생체 친화성에 관한 실험에 사용된 재료들은 참치 뼈를 850°C에서 3시간 하소(calcination)하여 추출한 hydroxyapatite를 3일 이상 습식 분쇄(wet milling)한 것을 출발물질로 하였다. Wollas-

Table 1. Batch Compositions of Bioglasses, Composites and Glass-Ceramics

Composition (Weight Ratio)	Heat Treatment Conditions	Sample Name
Hydroxyapatite : Wollastonite ** (5 : 1)	1,250°C, 3hr	HW5
Hydroxyapatite : Wollastonite ** (6 : 1)	1,250°C, 3hr	HW6
Hydroxyapatite : Wollastonite ** (7 : 1)	1,250°C, 3hr	HW7
* From Tuna Bone ** From Wollastonite		
Composition (Mole %)	Melting Conditions	Sample Name
7.14MgO-49.87CaO*-35.41SiO ₂ -7.14P ₂ O ₅ *-0.40CaF ₂	1,450°C in air	BG1
33.33CaO-66.67SiO ₂ **	1,600°C in air	BG2
* From Tuna Bone ** From Wollastonite		
Composition (Weight Ratio)	Heat Treatment Conditions	Sample Name
Hydroxyapatite : Wollastonite : BG1 (35 : 35 : 30)	1,200°C, 3hr	C1
Hydroxyapatite : Wollastonite : BG2 (35 : 35 : 30)	1,200°C, 3hr	C2
BG1	900°C, 4hr Heating Rate : 1°C/min	G-C

tonite의 처리방법은 제 1보[13]와 동일하다. 한편 복합체(composites)에 사용된 bioglass의 조성 중 BG1은 몰 비로 7.14MgO-49.86CaO-35.41SiO₂-7.14P₂O₅-0.4CaF₂ 조성을 1,450°C에서, BG2는 몰 비로 33.33CaO-66.67SiO₂ 조성을 갖는 배치(batch)를 1,600°C에서 각각 용융한 후 급냉하여 유리를 제조하고, 분쇄하여 복합체 또는 glass-ceramics의 출발물질로 사용하였다. 복합체 C1과 C2는 출발물질로 hydroxyapatite, wollastonite 및 이들 bioglass를 각각 Table 1의 조성비로 혼합하였으며, glass-ceramics G-C는 BG1 조성의 유리 분말을 사용하였으며 이들의 제조조건은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 소결 복합체의 제조

Table 1의 시료분말을 평량한 후, 시편의 초기 성형성을 부여하기 위해 결합제로써 3 wt% 농도의 polyvinyl alcohol(PVA) 수용액을 사용하여 분말시료에 대해 1 wt% PVA를 첨가하여 혼합하였다. 이것을 80°C에서 건조한 후, 분쇄하여 5 mm×25 mm의 사각 몰드에 시료 1g씩을 넣고 1.5 ton/cm²의 압력으로 가압 성형하였다. 가압하여 만든 성형체는 600°C의 전기로에서 1시간 동안 유지하여 결합제를 태운 후, G-C를 제외한 모든 시편은 1,000°C까지는 20°C/min, 이후 설정온도까지는 10°C/min로 승온하여 3시간 동안 소결하였다. 소결온도는 HW5, HW6 및 HW7 시편들은 1,250°C, C1과 C2 시편들은 1,200°C에서 소결하였다. G-C는 600°C에서 1시간 동안 결합제를 태우고 900°C까지 1°C/min의 승온속도로 가열한 후, 4시간 소결하여 결합 시험용 시편을 제조하였다.

2.3. 인공 체액의 제조

인공체액은 Kokubo 등[7]이 제시한 Table 2의 조성으로 제조하였다. 즉, 50 mM trishydroxaminomethane [(CH₂OH)₃CNH₂]와

Table 2. Ion Concentration (mM) of the Simulated Body Fluid and Human Blood Plasma[7]

Elements	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻
Simulated fluid	142.0	5.0	1.5	2.5	148.8	4.2	1.0
Human plasma	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	13.5	1.0

45 mM HCl을 이온교환수에 첨가하여 pH 7.25로 조정한 완충 용액에 NaCl, NaHCO₃, KCl, K₂HPO₄·3H₂O, MgCl₂·6H₂O 및 CaCl₂들의 시약을 녹여 제조하였다.

2.4. 인공체액 중에서의 Bonding Test

소결체의 한쪽 표면을 연마하여 초음파 세척기로 15분간 세척한 후, 120°C 건조기 내에서 12시간 건조하여 각 조성별로 두 개의 시편 연마 표면을 접촉시켜 나일론(nylon) 끈으로 양끝과 중앙을 단단히 묶은 다음, 180 ml의 인공체액이 채워진 폴리에틸렌 병(polyethylene bottle) 내에 매달아 침지시켜 밀봉하였다. 이것을 37°C의 항온조 내에서 4주와 6개월 동안 방치한 다음 꺼내어 손으로 분리하여 접합 여부를 확인한 후, 접합 표면의 미세조직을 SEM(JEOL JSM-6300)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

참치 뼈로부터 얻어진 hydroxyapatite를 wollastonite 또는 wollastonite-bioglass의 복합 소결체 및 bioglass 소결체 시편들을 37°C의 인공체액 중에서 4주와 6개월 동안 침지시켜 결합실험을 하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

Fig. 1은 HW5 시편 접합면의 SEM 조직사진이다. Fig. 1(a)~(c)는 인공체액 중에서 4주 동안 결합시험을 한 접합면의 조직으로 Fig. 1(a)는 저배율로 관찰한 상호 접합면의 조직사진으로써 시편의 가장자리 부분에 물려있는 갈라진 파편들(바깥부분의 흰 조각 모양)은 인공체액 내에서 두 시편들이 상호접합에 의해 형성된 ridge 부분을 분리하는 과정에서 발생한 균열로서 ridge 중앙부분과 외각부분과는 전혀 다른 미세조직을 보이고 있다. 또한 Fig. 1(a)에서 ridge 부분의 폭은 약 200µm 정도로 시편 접합 계면의 가장자리를 둘러싸고 있는 형태의 조직구조를 보이고 있다. Fig. 1(b)는 ridge 바로 안쪽의 폭이 약 200µm이며, Fig. 1(a)의 ridge와 시편 내부 사이의 경계면에 해당되는 다소 밝은 부분의 미세조직 사진으로 앞모양의 submicron 크기의 입자들이 모인 다공성의 구조를 이루어 HW5 소결체 중의 결정립 표면을 싸고 있다. Fig. 1(c)는 ridge 중앙으로 구형에 가까운 미세한 입자들이 모여 보다 치밀한 조직을 이루고 있었다. 이에 반해 ridge로부터 많이 떨어진 시편의 중앙 부분은 어떠한 새로운 입자들의 형성이 관찰되지 않았다. 즉 이 시편의 경우 ridge의 안쪽 끝에서 200µm 이상 떨어진 안쪽에는 새롭게 형성된 입자들은 거의 관찰되지 않았다. 이것은 Kokubo 등[7], 이 등[5]의 결합 실험에서 얻은 결과와 일치하는 것으로, 시편의 가장자리를 따라 ridge가 형성되어 결합되는 현상과 일치하였다.

Fig. 1(d)~(f)는 HW5 시편을 6개월 동안 인공체액내에서 침지시킨 접합면의 SEM 미세조직 사진이다. Fig. 1(d)는 ridge 부근의 조직사진으로 왼쪽은 시편 바깥쪽, 오른쪽은 시편 안쪽으로 ridge는 보다 치밀한 파단면을 나타내고 있다. 접합면의 바깥쪽(outside)은 구형의 미세한 입자들이 구형에 가까운 형태로 뭉쳐서 집합체를 이루고 있다. Fig. 1(e)는 ridge 바로 안쪽의 접합면의 미세조직 사진으로 submicron 크기의 타원형 입자들로 구성되어 있다. Fig.

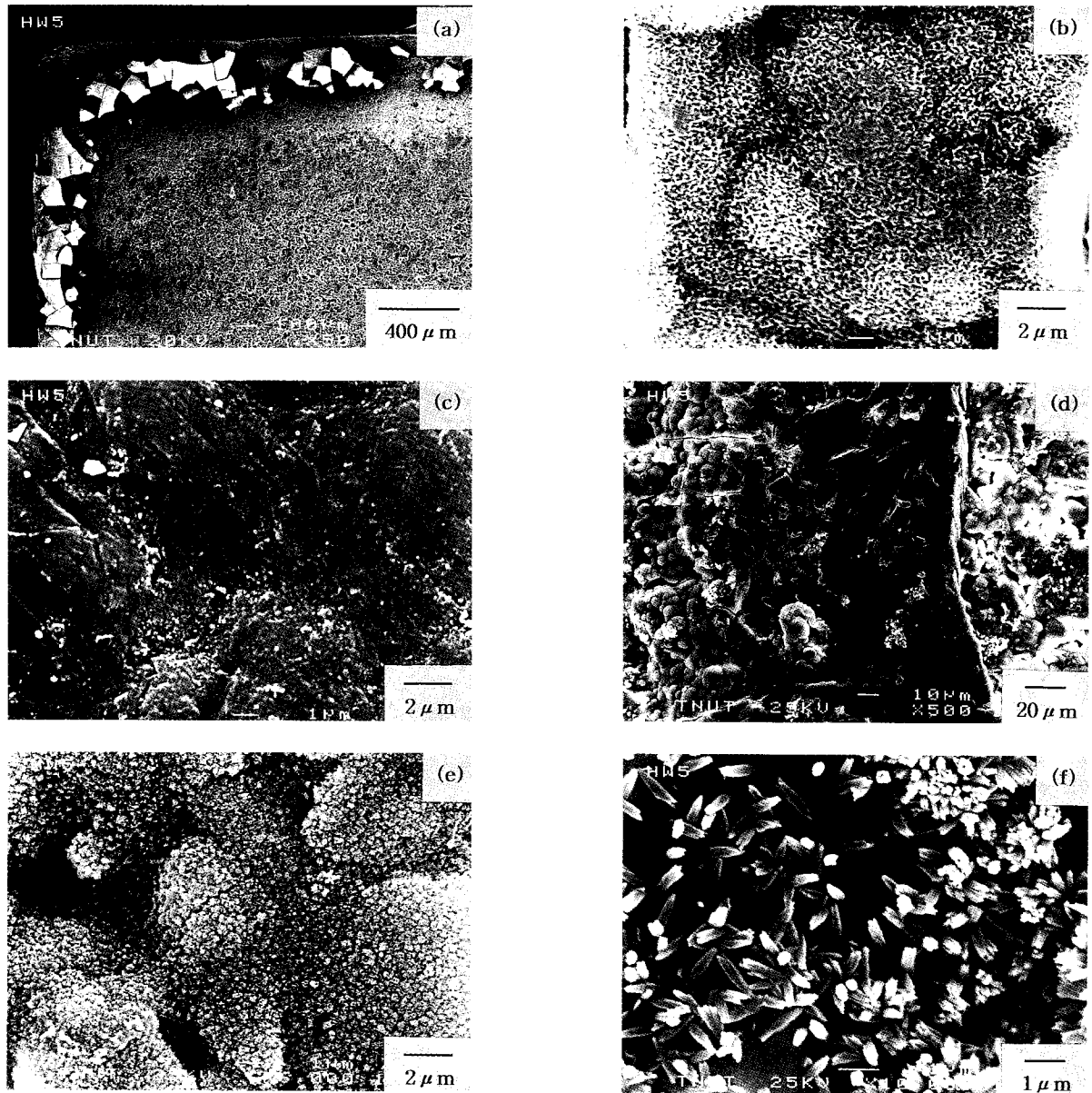


Fig. 1. SEM photographs of an interface of mutually bonded HW5 specimen : (a) interface (4 weeks), (b) inside (4 weeks), (c) just on (4 weeks), (d) around (6 months), (e) inside (6 months) the ridge, and (f) a central portion of the interface (6 months).

1(f)는 접합면 중심 부근으로 약 $1\mu\text{m}$ 크기의 방추형 입자들과 submicron 크기의 타원형 입자들이 골고루 분포되어 있었다. 이와 같은 시편 중앙부위에서의 입자들이 4주 동안에서는 관찰되지 않았으나, 6개월 시편에서는 관찰되었으며, ridge 부근보다 입자의 수가 상당히 적고 큰 입자들로 구성되어 있는데, 이 현상은 이미 형성된 ridge에 의해 중앙부위의 인공체액의 공급이 원활하게 일어나지 않아 형성되는 입자수가 적고 입자의 성장이 많이 일어난 때문이라 사료된다.

HW6 시편의 상호 접합면의 SEM 사진은 Fig. 2에 나타내었다. HW6 시편의 경우는 HW5 시편의 미세구조와 유사한 결과가 얻어졌다. Fig. 2(a)와 (b)는 4주 동안 침지시킨 결과로서 Fig. 2(a)는 시편들의 상호 접합 부위 근처의 조직 사진으로 사진의 왼쪽 부분이 ridge이고, 오른쪽은 ridge 바깥부분으로 Fig. 1(a)의 HW5 시편 처럼 인공체액 내에서 두 시편들이 상호접합에 의해 형성된 ridge

부분을 분리하는 과정에서 균열이 발생하였으며, 다른 부분에 비해 두꺼운 층을 이루고 있었다. 시편의 바깥쪽과 ridge의 경계부분은 submicron 크기의 미세한 입자들의 집합체로 구성된 수 μm 의 구형 입자들이 형성되어 있는데, 이들 구형 입자들이 성장하여 ridge를 형성하였으리라 생각된다. Fig. 2(b)는 ridge의 바로 안쪽 부분으로서 일모양의 submicron 크기 입자들이 모인 다공성의 구조를 이루며 기지 소결체의 결정립 표면을 싸고 성장하고 있었다. 그러나 ridge에서 멀리 떨어진 바깥부분은 어떠한 새로운 입자들도 관찰되지 않았고, 또한 ridge에서 멀리 떨어진 시편 내부도 아무런 변화가 없었다.

Fig. 2(c)와 (d)는 HW6 시편을 인공체액에서 6개월 동안 결합실험을 행한 결과이다. Fig. 2(c)는 ridge 부분으로써 submicron 크기의 방추형 및 일모양의 입자들이 혼재하고 있으며, ridge 바로 안쪽 부분(Fig. 2(d))은 미세한 일차입자들이 응집되어 submicron의

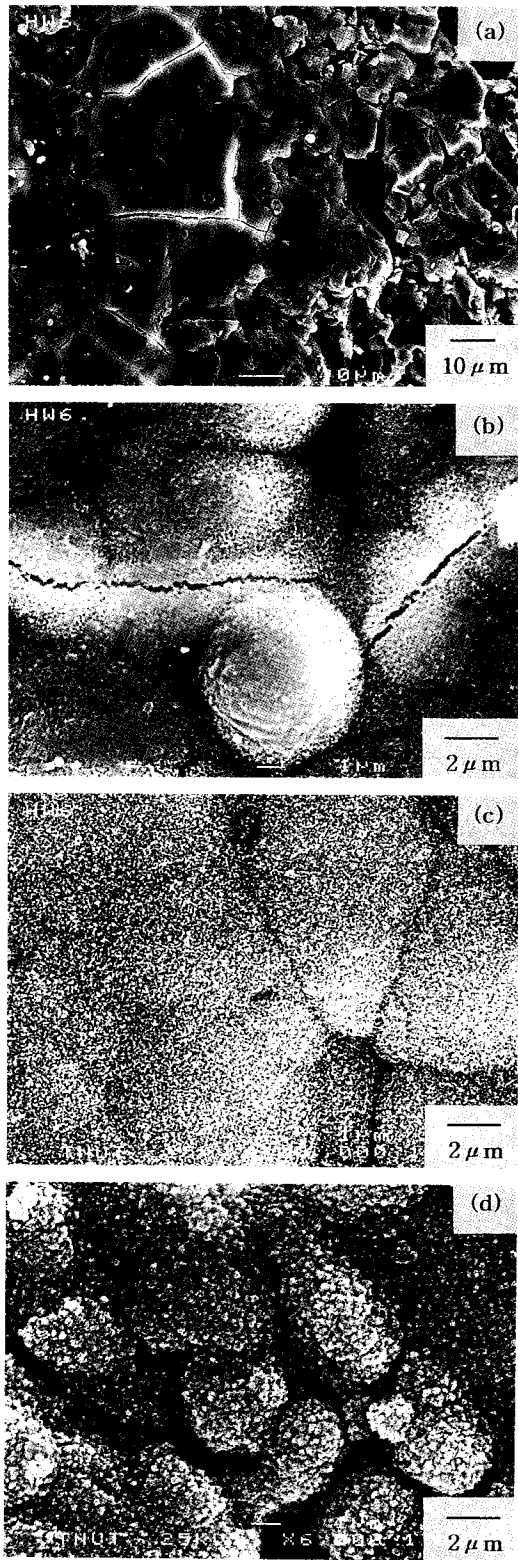


Fig. 2. SEM photographs of an interface of mutually bonded HW6 specimen : (a) around (4 weeks), (b) inside (4 weeks), (c) on (6 months), and (d) inside (6 months) the ridge.

이차입자를 형성하고 있었다. Ridge의 inside(Fig. 2(d))에서 떨어진 중심부 쪽에도 미소한 입자가 다소 존재하고 있으며, 시편 집합

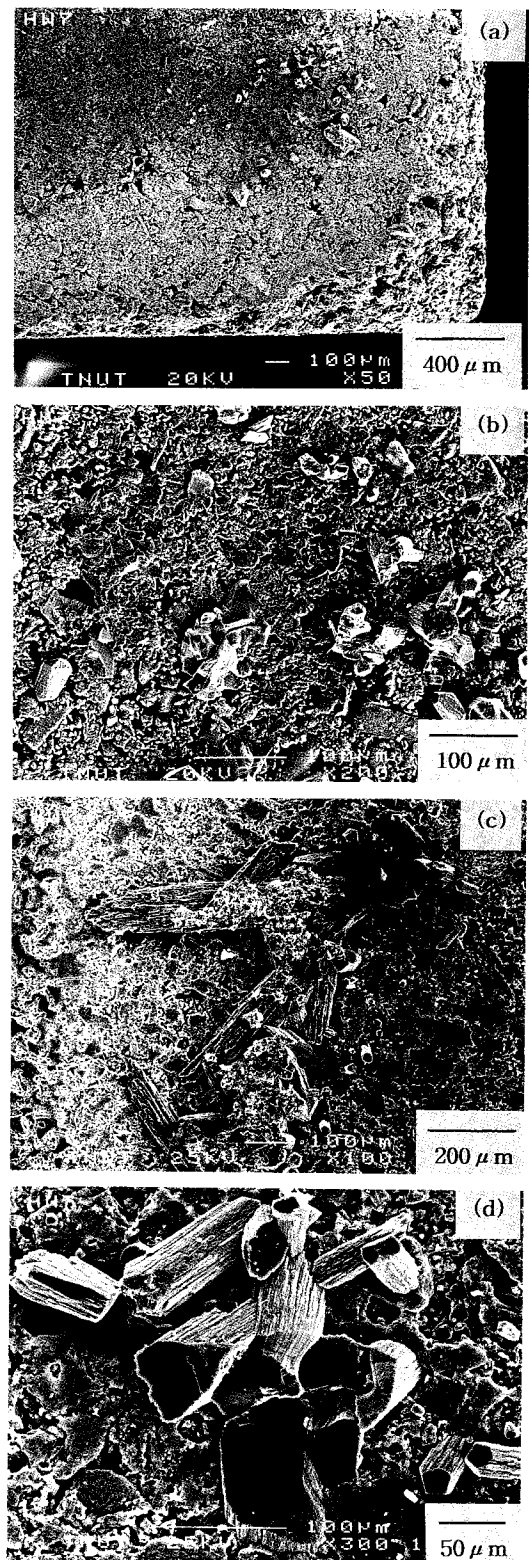


Fig. 3. SEM photographs of an interface of mutually bonded HW7 specimen : (a) interface (4 weeks), (b) around (4 weeks), (c) interface (6 months), and (d) around (6 months) the ridge.

면의 중심 쪽으로 향할수록 입자수는 줄어들었다.

HW5와 HW6 시편의 결합강도를 비교해볼 때, HW5시편의 경우가 보다 강하게 나타났다. 이는 미세조직 사진에서도 알 수 있듯이 HW6 시편의 경우, 결합실험을 한 시편을 분리했을 때 나타나는 ridge 부분에서의 강한 결합을 나타내는 파단면이 명확하게 나타나지 않는 것으로 볼 때, 6개월 정도의 시간으로는 HW6 시편의 결합강도를 높일 수 있는 ridge 부분의 성장이 불충분했던 것으로 생각된다.

HW7 시편들을 4주 및 6개월 동안 인공체액 내에 침지시켜 접합면을 관찰한 결과들을 Fig. 3에 나타내었다. 이 시편의 경우는 HW5와 HW6과는 달리 접합면 가장자리에 ridge라고 여겨지는 부분이 명확하게 구분되지 않고 기저면의 조직들과는 다른 원기둥 또는 육각기둥 모양의 새로운 물질이 시편을 연결하고 있었다. Fig. 3(a)와 (b)는 4주 동안의 결합실험에서의 접합면의 조직사진으로 시편 가장자리에 부분적으로 새로운 상들이 형성되어 있었다. 6개월 후의 미세조직 사진(Fig. 3(c)와 (d))에서는 보다 명확하게 관찰되고 있는데, 수십 μm 의 기둥모양의 새로운 물질들이 시편 접합면에 평행 또는 어떤 각을 이루며 생성되어 ridge를 형성하여 두 접합면을 결합하고 있다고 생각된다. 이 시편은 HW5와 HW6에 비해 접합면의 결합이 상당히 강하게 나타났는데, 이는 다른 시편들과는 달리 기둥모양의 새로이 형성된 상들의 일부분이 두 접합면을 강하게 연결시킨 결과라고 생각된다.

복합체 C1의 결합 계면의 미세조직 사진을 Fig. 4에 나타내었다. C1의 경우는 인공체액 내에서 4주 동안 형성된 결합이 상당히 약하고, 미세구조에서도 경계가 불분명하여 확인하게 구분할 수 있는 ridge 부분을 찾을 수 없었다. Fig. 4(a)는 결합 부분이라 생각되는 곳으로 방추형의 미세한 입자들로 덮여 있었으며, 이 시편의 경우는 HW5와 HW6 시편들에 비해 접합 계면에서의 새로운 상 입자들의 핵생성 속도와 성장속도가 상대적으로 낮아 4주 동안에는 치밀한 ridge가 형성되지 않았고, 이로 인해 접합강도가 약하게 나타났다. Fig. 4(b)는 ridge(사진의 위쪽)와 바깥부분(사진의 아래쪽)의 경계부분으로 ridge에서 바깥쪽으로 갈수록 소결체 표면에 형성된 새로운 입자 상들의 양이 줄어들고 있으며, 입자의 형상도 구형에 가깝게 변해간다. 한편 시편 결합부분에서 안쪽으로 들어갈수록 방추형의 입자로 변해 간다. 즉, 두 시편의 접합 면의 안쪽에서 바깥쪽으로 향할수록 새롭게 형성된 입자들의 축비(aspect ratio) = L/D , L: length; D: diameter가 작아지고 있음을 나타내고 있다. 이 시편의 경우는 인공체액 내에서 6개월간의 침지 시편에서도 Fig. 4(c)에서 나타났듯이 Fig. 4(a)와 같이 명확한 ridge 부분이 관찰되지 않았다. 그러나 인공체액 내에서의 침지 기간이 4주에서는 시편 중심부에서 새롭게 생성된 물질이 거의 관찰되지 않았지만, 침지기간 이 6개월에서는 Fig. 4(d)와 같이 시편의 가장자리에서 약 $1000\mu\text{m}$ 안쪽에서 미세한 구형의 입자 외에 수 μm 크기의 기둥모양의 새로운 상들이 다수 존재하였다.

Fig. 5는 C2복합체 결합부위 근처의 미세조직 사진을 나타낸 것으로서 C2의 경우는 C1 보다 경계가 더욱 불확실하였으며, 시편의 결합력도 C1 시편과 같이 약하게 나타났다. Fig. 5(a)와 (b)는 4주 동안의 결과로서 Fig. 5(a)는 ridge 부분으로서 미세한 방추형의 입자들의 집합체가 부분적으로 형성되어 있으나, 기저의 조직이 노출되어 있는 부분이 많았다. Fig. 5(b)는 결합 부분의 바로 안쪽으로서 축비가 보다 큰 방추형의 입자들로 형성되어 있었다. 이 시편의 경우, ridge 부분이 인공체액으로부터 새로운 입자들의 형성이 충분치 않아 결합력이 약해졌을 것이라 생각되며, ridge의 바깥(outside) 부분에서는 새롭게 형성된 입자들을 거의 관찰할 수 없었다. 이 시편의 경우도 C1과 마찬가지로 바깥쪽으로 향할수록 새로운 입자들의 축비가 작아지고 있음을 알 수 있었다. 인공체액에서 6개월 동안의 결합시험 결과는 Fig. 5(c)와 (d)에 나타내었으며,

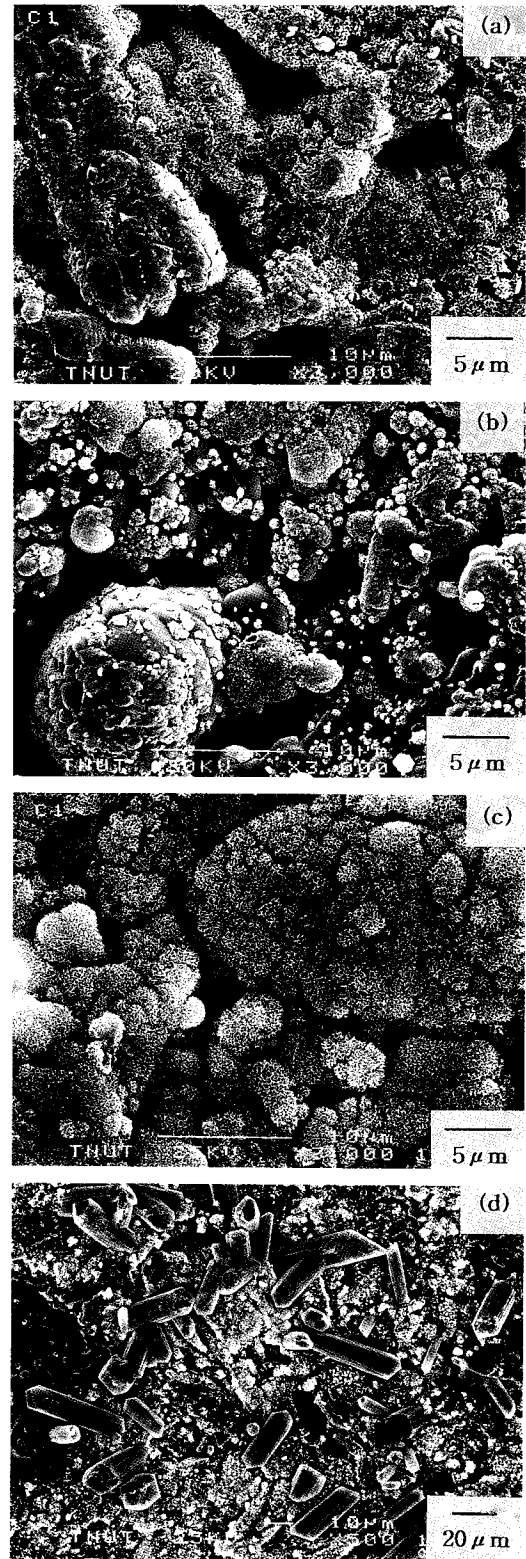


Fig. 4. SEM photographs of an interface of mutually bonded C1 specimen : (a) around (4 weeks), (b) outside (4 weeks), (c) around (6 months) the ridge, and (d) a central portion of the interface (6 months).

4주 동안 침지한 ridge 결합면의 미세조직인 Fig. 5(a)에 비해 결

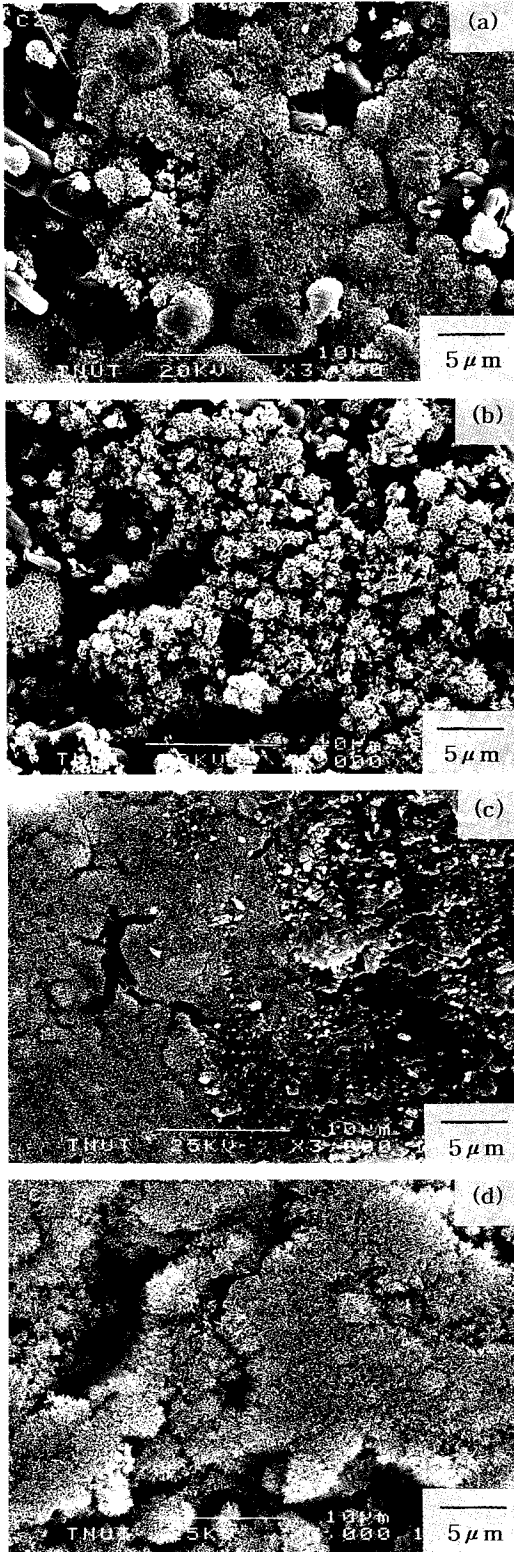


Fig. 5. SEM photographs of an interface of mutually bonded C2 specimen: (a) around (4 weeks), (b) inside (4 weeks), (c) around (6 months), and (d) inside (6 months) the ridge.

합부분(Fig. 5(c)의 사진 좌측부분)이 확실하게 관찰되었으며, 결합력에 있어서도 결합면의 경계가 불분명한 C1 시편에 비해 다소 강

하게 나타났으나 충분한 강도는 보여주지 못했다. Fig. 5(d)는 ridge 안쪽으로서 Fig. 5(b)에 비해 더욱 미세한 방추형의 입자들로 이루어져 있었다.

Table 1에 나타낸 bioglass 조성인 7.14MgO-49.87CaO-35.41SiO₂-7.14P₂O₅-0.40CaF₂ 유리 분말을 소결하여 얻은 glass-ceramics, G-C 시편의 접합실험 결과 얻어진 SEM 사진은 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)~(c)는 인공체액 내에서 4주간의 접합실험 결과 얻어진 결합면의 미세조직 관찰결과로서, Fig. 6(a)는 접합표면을 저 배율로 관찰한 것으로 ridge부분과 ridge의 내부 및 외부의 경계가 분명하게 나타났다. 약 150μm의 폭을 갖는 ridge부분(파편과 많은 균열이 보이는 곳)은 Fig. 1(c)와 유사한 결과를 관찰할 수 있었다. Fig. 6(b)는 ridge의 안쪽 부분으로 HW5(Fig. 1(b))와 HW6(Fig. 2(b)) 같은 잎모양과는 다르며, 축비가 큰 입자들이 모여 다공성 집합체를 형성하고 있었다. 즉 시편의 조성에 따라 다소 다른 결정 성장 양상을 보였다. Fig. 6(c)는 Fig. 6(a)에서 균열이 있는 ridge와 ridge의 바깥의 경계부분으로 구형의 submicron 크기의 입자들이 집합체를 이루고 있으며, 이들이 성장하여 ridge가 형성되어 두 시편을 접합시킬 것이라 생각된다. 6개월 동안의 결합실험 결과 얻어진 결합계면에서의 미세조직은 Fig. 6(d)~(f)에 나타내었다. Fig. 6(d)는 ridge 근처로 구형의 입자와 다공성의 입자 집합체들이 혼재하고 있으며, ridge에서 안쪽으로 갈수록 Fig. 6(d)와 같이 축비가 큰 입자들이 다공성 집합체로 변화되어 갔다. Fig. 6(e)는 시편의 중심 부근으로 형성된 입자들은 축비가 다시 줄어들어 타원형에 가까운 모양으로 변해갔다.

인공체액에서의 결합실험 결과로 얻어진 결합력을 비교해 볼 때, 본 연구에서 행한 여러 가지 시편들 중에서 glass-ceramic인 G-C 시편이 가장 우수한 결합력을 나타내었으며, 그 다음으로 HW7 시편으로 hydroxyapatite-wollastonite계 복합체의 경우에 있어서 조성에 따른 의존성은 관찰할 수 없었다. 또 다른 계로서 hydroxyapatite-wollastonite-bioglass 복합체의 경우, 결합실험 시편들이 아주 쉽게 분리됨으로써 결합면의 결합강도가 가장 열악하였다.

이상의 결과들로부터 인공체액 중에서의 소결체의 결합반응은 두 소결체 계면의 가장자리 근처에서 결정립 표면에 새로운 상이 불균일 핵생성(heterogeneous nucleation)에 의해 형성되고, 인공체액 중의 Ca²⁺와 PO₄³⁻ 이온들이 형성된 핵들의 표면으로 이동·석출하여 입자들이 성장하고, 이들의 계속적인 성장에 따라 치밀한 ridge가 형성된다[5]. 여기서 ridge가 형성됨으로써 ridge 안쪽은 상대적으로 인공체액 성분으로부터 Ca²⁺와 PO₄³⁻ 이온들의 이동이 불충분하다고 볼 수 있다. 이 때문에 ridge의 안쪽부분은 ridge 부분보다 핵생성수가 적어 ridge 부분보다는 다소 큰 입자들을 형성했을 것으로 생각된다.

한편 대부분의 시편에서 ridge의 형성 모양은 submicron 크기의 미세한 구형 또는 방추형의 두 가지 형상을 갖는 입자들의 집합체가 치밀하게 성장하여 형성되어 있었다. 접합계면에 형성된 ridge 주위는 구형 입자들 혹은 다공성의 집합체들이 형성되었다. HW7 시편의 경우는 다른 시편들과는 달리 기둥모양의 새로운 물질이 형성되고 성장하여 두 시편의 계면을 연결하여 결합됨으로서 상당히 강한 결합력을 보여 주었다.

4. 결 론

Hydroxyapatite에 wollastonite와 생체유리 조성에 해당하는 MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅-CaF₂계와 CaO·2SiO₂계 유리를 첨가하여 제조한 복합체와 glass-ceramic을 인공체액 중에서의 서로간의 결합 실험을 통해 시편 계면에서의 미세조직을 관찰한 결과는 다음

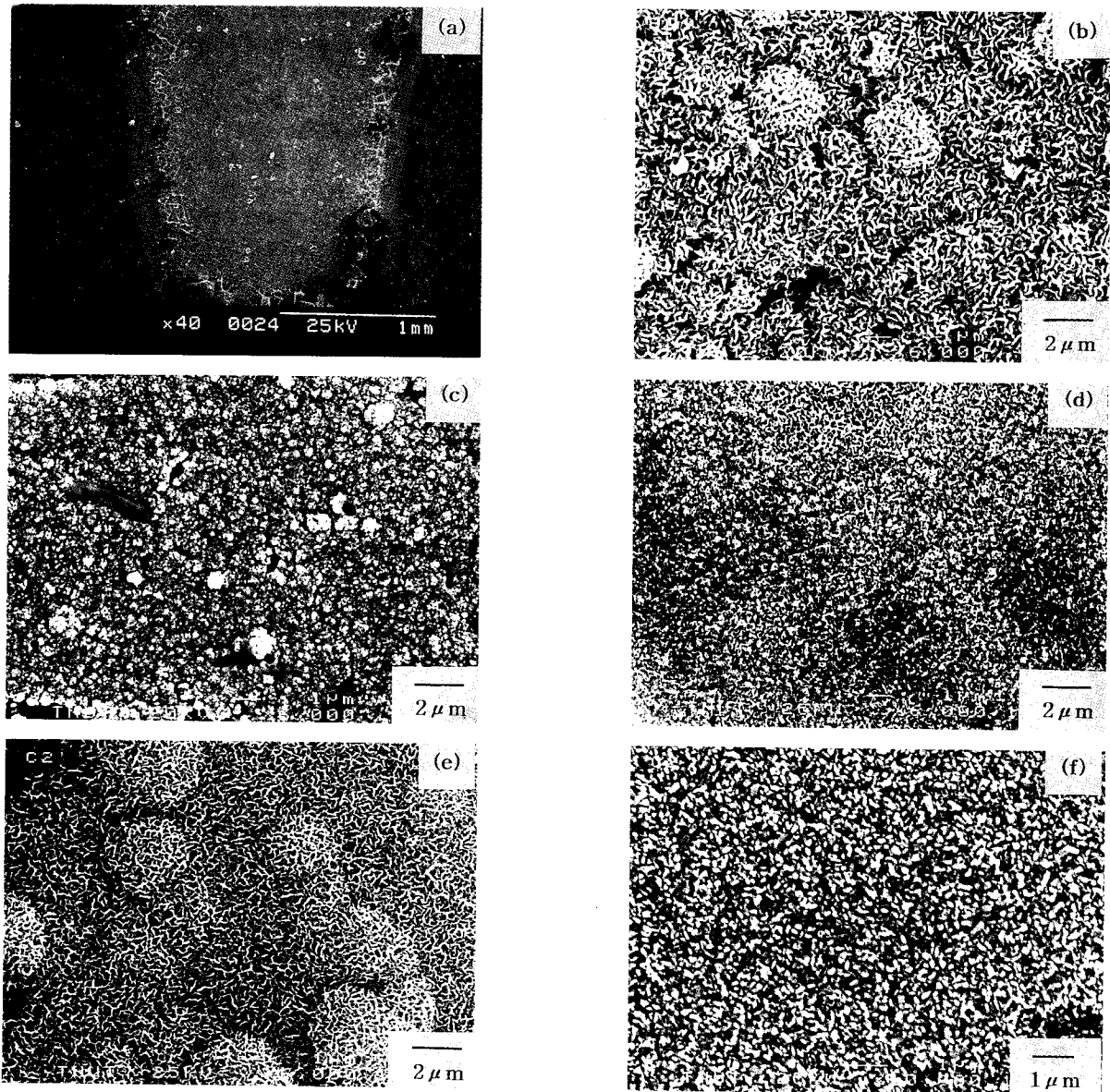


Fig. 6. SEM photographs of an interface of mutually bonded G-C specimen : (a) interface (4 weeks), (b) inside (4 weeks), (c) around (4 weeks), (d) around (6 months), (e) inside (6 months) the ridge, and (f) a central portion of the interface (6 months).

과 같다.

인공체액 중에서 결합형성은 접합 계면 내의 소결체 결정립 표면에서 새로운 상의 불균일 핵생성이 일어나고 이들이 성장하여 치밀한 ridge가 형성되며, ridge 안쪽은 상대적으로 치밀한 ridge에 의해 인공체액에서 이온들의 확산이 불충분하여 입자들의 수가 적어 소수의 입자들이 ridge 부분보다는 더 성장하여 보다 큰 입자들이 형성되었다.

시편의 기본 조성에 따라 다소 차이가 있으나, ridge 부분의 새로운 입자들의 양상이 구형 혹은 방추형의 두 가지 형상을 나타내었으며, ridge 주위는 구형 혹은 다공성 집합체들이 형성되었다.

접합면에서의 결합강도는 bioglass 조성인 G-C 시편이 가장 강하게 나타났으며, 다음으로 HW7 복합소결체가 강한 강도를 갖고 있었다. 그 외의 시편들은 결합강도가 약하게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 농림수산부 기술개발사업 중 현장애로 기술사업비의 지원에 의하여 수행된 연구결과이며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. L. L. Hench, R. K. Splinter and W.C. Allen, *J. Biomed. Mater. Symp.* 2, 117(1971).
2. L. L. Hench, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 74, 1487(1991).
3. L. L. Hench and J. Wilson, "An Introduction to Bioceramics", in *Advanced Series in Ceramics*, ed. L. L. Hench and J. Wilson, p.7 World Scientific(1993).

4. T. Kokubo, *Inorg. Mater.*, **3**, 365(1996).
5. 고희열, 김양수, 송중택, 최상훈, 한국요업학회지, **27**, 311(1990).
6. 이종필, 최현국, 송중택, 최상훈, 한국요업학회지, **28**, 289(1991).
7. T. Kokubo, T. Hayashi, S. Sakka, T. Kitsugi and T. Yamamuro, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **95**, 785(1987).
8. T. Inadome, K. Hayashi, Y. Nakashima, H. Tsumura and Y. Sugioka, *J. Biomed. Mater. Res.*, **29**, 19(1995).
9. R. Berger, G. Sauer, F. G. Steinborn, V. T. Whismann, H. Kohler and H. Dressel, "Proceedings of XV International Congress on Glass", Vol. 3a, ed. O. V. Mazurin, p.120, Leningrad(1989).
10. R. W. Cahn, P. Haasen and E. L. Kramer, "A Comprehensive Treatment : Medical and Dental Materials"; in *Materials Science and Technology*, Vol. 14, ed. D. F. Williams, p.66(1992).
11. J. C. Hulbert, L. L. Hench, J. Wilson and G. Heimke, "Ceramics in Clinical Applications, Past, Present and Future", in *High Tech Ceramics*, ed. P. Vincenzini, p.189, Proceedings of the World Congress on High Tech Ceramics, 6th CIMTEC, Milan: Italy(1986).
12. T. Kokubo, S. Ito, M. Shigematsu and T. Yamamuro, *J. Mater. Sci.*, **20**, 2001(1985).
13. 김세권, 최진삼, 이창국, 변희국, 전유진, 이응호, 한국공업화학회지, **8**, 994(1997).