

치관보철용 Hydroxyapatite의 기계적 물성에 미치는 pH 및 반응온도의 영향

부산가톨릭대학교 보건의과학대학 치기공학과, 부산대학교 산업대학원 무기재료공학과*

정 인 성, 허 호 영*

【Abstract】

Effect of pH and Reaction Temperature on Mechanical Properties of Hydroxyapatite for Dental prosthesis

In-Sung Chung, Ho-Young Her*

*Dept. of Dental Laboratory Science, College of Health Sciences, Catholic University of Pusan
Dept. of inorganic materials Engineering, Graduate School of Industry, Pusan National University**

Hydroxyapatite powder were synthesized by precipitation method, varying pH, and reaction temperature. The powders were heated at 1,200°... and 1,300°... for fabrication of dental prosthesis.

The results are as follows:

Synthesized powder showed the smallest particle in size, under the conditions of pH 11 and reaction temperature 37°.... The hydroxyapatite was partially converted to α , β -TCP at 1,200°... and 1,300°....

Mechanical strength of sample was affected by such powder preparation conditions as pH and reaction temperature and sintering temperature.

The mechanical strength of sample prepared under the same conditions was increased with increasing pH, reaction temperature and sintering temperature.

- Key word : Hydroxyapatite, precipitation method, pH, sintering & reaction temperature.

교신 ■ 성명 : 정 인 성 ■ 전 화 : 051-510-0590 ■ E-mail : ischung@cup.ac.kr
저자 ■ 주 소 : 부산광역시 금정구 부곡동 9번지 부산가톨릭대학교 치기공학과

I. 서론

Hydroxyapatite(이하 HAp로 생략)는 골결손부위의 인공충전재, 이비인후과에서의 인공이소골(Auditory Ossicles), 정형외과에서의 인공골 등으로 가장 광범위하게 응용되고 있다. 그 이유는 인공적으로 제조할 경우에도 신생골과 견고하게 결합하는 골유착성을 가지며, 그 합성조건과 소결온도를 조절하면 여러 종류의 결정성을 부여할 수 있고, 골내흡수형에서 비흡수형까지 자유롭게 만들어 낼 수 있으며, 물리적 성질도 다른 의용 세라믹체보다 넓은 범위로 변화를 줄 수 있기 때문이다(加藤一男, 青木秀希, 1975).

HAp는 고상반응법, 가수분해법, 수열법 및 침전법 등에 의해 제조된다. 그 중 미세한 HAp 분말을 얻을 수 있어 침전법이 많이 사용되고 있다(加藤一男, 青木秀希, 1980).

HAp를 침전법에 의해 합성할 때 중요한 인자는 Ca/P 농도, 반응온도, pH 등이며, 이 인자들에 의해 HAp의 결정성이 달라진다(서활, 1993).

Bonfield(et al, 1994), 이석곤 외(1989), 하조웅 외(1983), Landuty 외(1995) 등은 HAp의 소결과 특성에 관한 연구에서 최고의 물성을 얻는 Ca/P ratio, 반응온도, 소결온도에 관해 보고하였다.

HAp 분말의 성질은 합성조건, 출발물질의 종류, 출발물질의 처리공정에 따라 그 특성을 달리하고 있다. 또한 이들 분말로부터 제조된 합성 apatite 치관용 소결체는 분말합성 조건에 따라 기계적 성질에 변화를 준다.

본 연구는 치과보철 제작을 위한 HAp를 개발

하기 위한 기초 자료를 얻기 위해 침전법으로 pH 농도, 반응온도를 바꾸어 가면서 HAp를 합성하였다. 이때 Ca/P ratio는 선행연구에서 최적의 mol비로 보고된 1.75로 고정하였다. 합성된 분말을 1,200°C와 1,300°C에서 2시간 소결하는 방법으로 소결체를 제조하여 그 물성변화를 조사하는 방법으로 기계적 특성이 우수한 HAp의 합성조건(pH 농도, 반응온도, 소결온도)을 규명하였다.

II. 연구방법

1. HAp 시료제조

HAp의 합성 조건은 <Table 1>과 같다.

900ml의 증류수에 1.00~1.05M의 calcium nitrate($(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$; S.P.C. GR Reagent, SHINYO PURE CHEMICALS CO., JAPAN)를 용해시키고 암모니아수를 사용해 원하는 pH(10, 11)로 조정된 다음 증류수를 사용하여 1,800ml로 희석하였다. 0.60M의 ammonium phosphate($(NH_4)_2HPO_4$; S.P.C. GR Reagent, SHINYO PURE CHEMICALS CO., JAPAN)를 1,500ml의 증류수에 용해시킨 다음 암모니아수로 pH를 조정하고 증류수를 사용하여 3,200ml로 희석하였다. 희석후 두 용액의 pH를 암모니아수를 사용하여 맞추었다.

〈Table 1〉 Preparation Condition of HAp Powder

Sample	Ca/P ratio	pH concentration	reaction temperature
S175P10T23	1.75	10	23°C
S175P10T37			37°C
S175P11T23		11	23°C
S175P11T37			37°C

제조한 calcium nitrate solution(1,800ml)을 각각 900ml 씩 비이커에 담아 하나는 실온에서 그리고 하나는 37°C에서 calcium nitrate solution을 강하게 저어 주면서 제조한 ammonium phosphate solution(3,200ml)을 각각 1,600ml 씩 삼각 플라스크에 담아 ammonium phosphate solution을 40분에 걸쳐 첨가되도록 장치하여 반응시켰다. 반응이 종료된 시점에서 24시간을 저어 준 다음 세척하고 filtration시켜 침전물과 세척액을 분리하였다. Gel 상의 침전물을 dry oven에서 90°C의 온도로 30시간 이상 건조하였다.

2. HAp 소결체 제조

건조된 원료분말을 zirconia ballmill을 사용하여 24시간 미분쇄한 다음 결정화를 촉진시키기 위해 900°C에서 2시간 하소(calcination)시킨 시료를 hydrocarbon(low molecular weight)윤활제를 첨가하여 균일하게 혼합한 다음 5×5×25mm의 mold를 사용하여 약 250kg/cm²의 압력으로 압축 가압하여 성형을 하였다.

성형된 시편을 전기로에 위치시켜 400°C에서 4시간 계류시켜 유기불순물을 제거하고 1,200°C, 1,300°C에서 2시간 소결처리 후 로내 냉각시켜 소결체를 얻었다. 승온속도는 200°C/hr로 하였다.

3. 분석 및 측정

1) 입도분석

건조시료의 입자크기를 알아보기 위해 입도분석기(Mastersizer Microplus Malveran Instruments Ltd., UK)를 사용하여 입도 분석하였다.

2) 적외선 흡수분광분석

건조시료와 소결시료의 소결온도에 따른 구조적 변화를 관찰하고 유리의 구조를 관찰하기 위하여 건조시료와 소결시료의 분말을 KBr과 혼합하여 KBr pellet을 제조한 다음 분광계(spectrometer)로 middle-ir spectra(400-4000cm⁻¹)를 측정하였다.

3) X-선 회절 분석

건조시료와 소결시료를 200mesh 이하로 분쇄하여 결정상의 동정을 관찰하기 위해 X선 회절분석기(RINT2000, Rigaku Co., Japan)를 사용하여 XRD 분석을 행하였다. 측정조건은 CuK (Ni-filter), 40Kv 30mA scanning speed 4~6°/min로 0.6 slit계이었으며, 측정범위는 10~80°(2θ)로 하였다.

4) 경도 및 밀도측정

소결 처리한 pellet의 표면을 경면연마하고 가장 자리의 경도를 Vickers hardness tester(Digital Micro Hardness, Matsuzawa MMT-7)를 사용하여 1kg의 하중으로 반복 측정

하여 구하였다. 그리고 밀도는 KS규정에 따라 부피비중으로 측정하였다.

5) 곡강도의 측정

소결처리한 $4 \times 4 \times 25$ mm 크기의 직방체 시편의 표면을 경면연마하고 그 곡강도를 3점 하중법에 의해 Instron형 강도 시험기(Micro 500, United Calibration Co., U.S.A.)를 사용하여 3중 하중법으로 하였다. span 폭을 16mm, cross head speed는 0.5mm/min로 했다. 측정은 시료를 바꾸어서 4회 행하고 평균치를 시료의 곡강도로 하였다.

6) 전자현미경 관찰

소결 처리된 시료의 입자크기와 형상은 시편의 파단면을 5%의 HF 수용액으로 etching한 다음 진공 sputtering 법(JEOL(JFC-1100E))으로 Au ion coating을 하여 주사형 전자현미경(JSM 5400, Jeol Co., Japan)을 이용하여 관찰하였다.

III. 연구결과 및 고찰

1. 합성 분말의 특성

합성 분말의 입도분석결과 Ca이온의 양이 증가하고, pH가 높아지고, 반응온도가 높을수록 입자의 크기가 감소하는 것(Max.; $17.8 \mu\text{m}$, Min.; $8.6 \mu\text{m}$)으로 나타났으며, Ca/P 1.75, pH 11, 반응온도 37°C 에서 합성한 분말이 입자크기가 가장 작은 것($8.6 \mu\text{m}$)으로 나타났다. 이 결과는 하조웅(하조웅, 정형진, 1983) 등이 보고한 수용액중의 pH를 높여주어 H_3O^+ 이온의 농도가 감소하게 되면 평형상태를 유지하기 위해 HPO_4^{2-} 이

온의 농도가 감소하고 PO_4^{3-} 이온의 농도가 증가하게 된다 결국 Ca^{2+} 이온과 PO_4^{3-} 이온이 반응할 확률이 커지게 되어 Ca^{2+} 이온과 PO_4^{3-} 이온의 침전반응속도가 증가하게 되어 핵을 형성하는 반응이 입자성장반응보다 빨라짐으로써 작은 크기의 침전을 얻게 된다. 그리고 일정한 pH에서 Ca^{2+} 이온의 농도를 증가시켜도 결과가 같다는 내용과 일치 한다(Puajindanet, Best, and Bonfield, 1994).

합성분말을 900°C 에서 2시간 하소한 분말의 적외선흡수분광 분석결과는 문헌상에 보고(Jarcho, Salsbury, Thomas, Doremus, 1979)된 것과 같이 631cm^{-1} 에서 OH⁻의 흡수 peak를 볼 수 있으며, 1030cm^{-1} 에서 PO_4^{3-} 의 흡수 peak를 보이고 있는데 이 결과는 PO_4^{3-} 이온의 흡수띠를 나타내는 $1000\text{--}1100\text{cm}^{-1}$ 사이의 peak의 세기가 증가하고 631 과 3573cm^{-1} 의 CH⁻이온의 흡수띠의 세기가 감소하는 전형적인 Ca-deficient HAp로 판명되었다. 또한 X-선 분석결과에서도 Ca/P mol 비, pH, 반응온도에 관계없이 모두 HAp의 주 peak가 나타나는 $31\text{--}32^\circ$, $25\text{--}26^\circ$ 부근에서 peak가 나타난 것으로 보아 HAp가 생성되었음을 확인할 수 있다. 그리고 다른 calcium phosphate 화합물도 생성되지 않았다. 이는 pH 7이상에서는 HAp 외에 다른 것이 생성되지 않는다는 보고(Jarcho, Bolen, Thomas, Bobick, Kay and Doremus, 1976)와 일치하고 있다.

2. 소결체의 특성

$1,200^\circ\text{C}$ 에서 소결처리한 소결체의 X-선 회절 분석 결과 소결체 모두에서 HAp가 α -TCP로 분

해된 것으로 나타났다. 그리고 적외선 스펙트럼의 결과에서도 1000-1100cm⁻¹ 부근의 PO₄³⁻이온의 흡수띠가 넓어지는 것이 뚜렷하게 나타나 X-선 회절분석으로도 확인할 수 있을 정도로 HAp가 α-TCP로 분해된 것으로 나타났다(하조웅, 정형진, 1983).

1,300℃에서 소결 처리한 소결체의 X-선 회절분석 결과 소결체 모두에서 HAp가 α-TCP로 분해된 것으로 나타났다. 그리고 적외선 스펙트럼의 결과에서도 1,200℃에서 소결처리한 소결체보다 1000-1100cm⁻¹ 부근의 PO₄³⁻이온의 흡수띠가 넓어지는 것이 뚜렷하게 나타나 X-선 회절

분석으로도 확인할 수 있을 정도로 HAp가 α-TCP로 분해된 것으로 나타났다(하조웅, 정형진, 1983; J. C. Knowles, 1994).

3. 기계적 물성과 미세구조

시료별 소결온도와 소결체의 Vickers 경도와 곡강도와의 관계를 <Table 2>에 나타내었다.

Vickers 경도와 곡강도 분석결과를 살펴보면 pH 11이며 반응온도 37℃일 때가 가장 큰 기계적 물성을 보였으며, pH 10, 반응온도 37℃, pH 10, 반응온도 23℃, pH 11, 반응온도 23℃ 순으로 나타났다.

<Table 2> Mechanical properties of sintered HAp

No.	Sample	Vickers Hardness(kgmm ⁻²)		Bending Strength(kgmm ⁻²)		Density(g/cc)
		1,200℃	1,300℃	1,200℃	1,300℃	1,300℃
1	S1.75P10T23	193.78	225.14	62	68	2.93
2	S1.75P10T37	281.26	306.18	76	84	2.81
3	S1.75P11T23	172.33	198.44	56	64	2.85
4	S1.75P11T37	359.51	383.04	104	109	2.82

pH 농도와 반응온도 그리고 소결온도에 따른 비교분석 결과는 pH 농도에서는 pH 11일 때가 pH 10일 때보다 큰 기계적 물성을 보였으며, 반응온도에서는 23℃보다 37℃일 때 큰 기계적 물성을 보였다. 그리고 소결온도에서는 1,200℃보다 1,300℃에서 소결한 소결체가 큰 기계적 물성을 보였다.

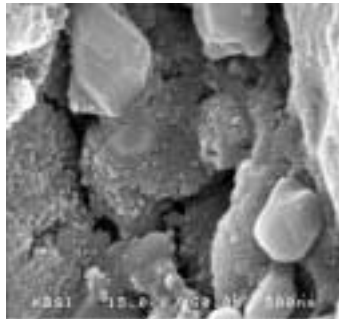
본 실험에서 제조한 소결체의 곡강도는 赤尾勝(赤尾勝, 1985)이 제조한 1,250℃(115MPa)와 1,300℃(113MPa)에서 소결처리한 소결체의 곡강도와 青木秀希(青木秀希, 赤尾勝, 印南義之, 1984), Jarcho (Jarcho, Bolen, Thomas,

Bobick, Kay, and Doremus, 1976.), Ako(Akao, et al, 1982). 등이 보고한 1,100℃(154MPa), 1,150℃(138MPa)에서 소결처리한 TCP 소결체의 곡강도 그리고 Jarcho(Jarcho, Bolen, Thomas, Bobick, Kay and Doremus, 1976) 등이 순수 HAp만으로 제조한 소결체의 196MPa보다도 적은 값이었다. 그러나 Akao(Akao, Aoki, and Kato, 1981)의 소결온도가 1,150-1,300℃로 높아짐에 따라 곡강도가 증가하며, 1,300℃의 곡강도가 113MPa이었다는 연구결과와는 일치한다.

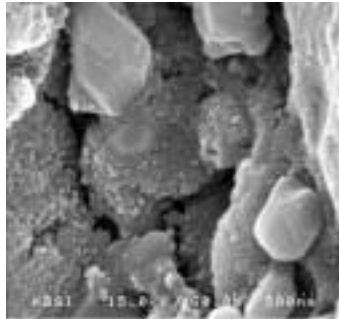
소결체의 기계적 물성과 미세구조의 관계를

고찰하기 위하여 소결체의 파단면을 SEM으로 분석 관찰하였으며, 그 결과를 <Fig. 1, 2, 3>에 나타내었다.

<Fig. 1>은 S1.75P11T37 시료를 1,200°C과 1,300°C에서 소결처리한 소결체의 미세구조로 1,300°C의 소결체에서 입자성장에 의해 결정구조가 치밀해 진 것을 확인할 수 있으며, 이 결과 강도와 경도가 크게 증가한 것으로 생각된다.



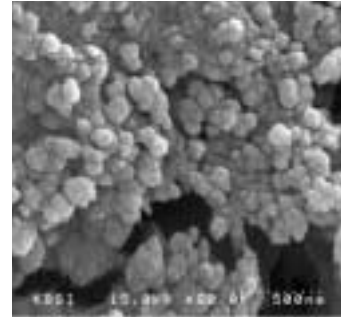
(a)



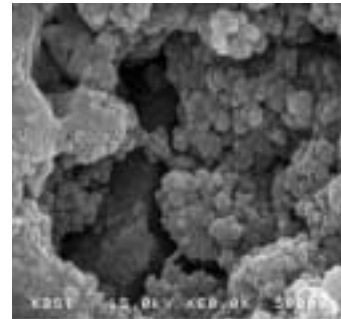
(b)

<Fig. 1> SEM photographs of S1.75P11T37 sintered at (a) 1,200°C (b) 1,300°C

<Fig. 2>는 S1.75P11T37 시료와 S1.75P10T37 시료를 1,300°C에서 소결처리한 소결체의 미세구조로 pH 농도가 10일 때보다는 11에서 합성한 시료의 결정구조가 치밀해 진 것을 확인할 수 있으며, 이 결과 강도와 경도가 크게 증가한 것으로 생각된다.



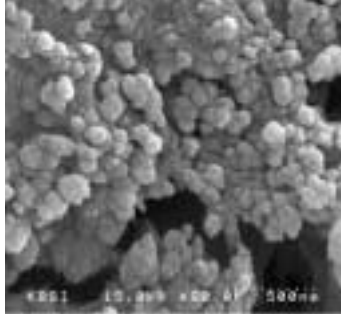
(a)



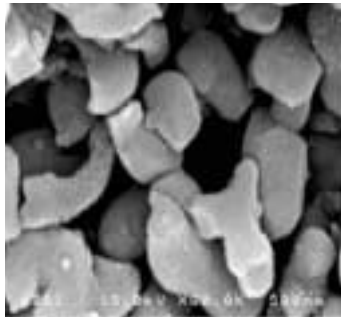
(b)

<Fig. 2> SEM photographs of (a) S1.75P11T37 (b) S1.75P10T37 sintered at 1,300°C

<Fig. 3>은 S1.75P11T23 시료와 S1.75P11T37 시료를 1,300°C에서 소결처리한 소결체의 미세구조로 반응온도가 23°C일 때보다는 37°C에서 합성한 시료의 결정구조가 치밀해 진 것을 확인할 수 있으며, 이 결과 강도와 경도가 크게 증가한 것으로 생각된다.



(a)



(b)

(Fig. 3) SEM photographs of (a) S1.75P11T37 (b) S1.75P11T23 sintered at 1,300°C

IV. 결 론

치과보철 제작을 위한 HAp를 개발하기 위한 기초 자료를 얻기 위해 침전법으로 pH 농도, 반응온도를 바꾸어 가면서 HAp를 합성하고 이 분말을 이용하여 1,200°C와 1,300°C에서 2시간 소결하는 방법으로 소결체를 제조하여 그 물성 변화를 조사하였고, 이에 대한 결론은 다음과 같다.

1. pH 11, 반응온도 37°C에서 합성한 분말이 입자크기가 가장 작은 것(8.6 μ m)으로 나타났다.
2. 1,200°C와 1,300°C에서 소결처리한 소결체

모두에서 HAp가 α , β -TCP로 분해된 것으로 나타났다.

3. pH 농도에서는 pH 11일 때가 pH 10일 때보다 큰 기계적 물성을 보였다.

4. 반응온도에서는 23°C보다 37°C일때 큰 기계적 물성을 보였다.

5. Ca/P 1.75, pH 11, 반응온도 37°C 조건으로 합성한 다음 1,300°C에서 소결처리한 소결체가 가장 큰 기계적 물성(비커스 경도: 383.04kgmm⁻², 곡강도: 109MPa)을 보였다.

참 고 문 헌

서 활. 생체재료학 입문. 지성출판사, 1993.

이석곤, 고희열, 이구종, 최상훈. Hydroxyapatite Bioceramics의 합성과 물성에 관한 연구, Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 26(2), 171-178, 1989.

하조웅, 정형진. 인공치아용 수산화 인산칼슘 요업체의 제조, Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 20(1), 55-61, 1983.

加藤一男, 青木秀希, 生體材料としてのアパタイト, セラミクス, 10(7), 469, 1975.

加藤一男, 青木秀希, 生體とセラミクス' セラミクス, 15(6), 418, 1980.

赤尾勝, セラミクス, 20(12), 1096, 1985.

青木秀希, 赤尾勝, 印南義之, 齒科材料, 器材, 3B, 67, 1984

Akao M, Aoki H, Kato K. Mechanical properties of sintered hydroxyapatite

- for prosthetic applications J. mater. Sci, 16, 809-812, 1981.
- Akao M, et al J. mater. Sci, 17, 343, 1982.
- Jarcho M, Bolen CH, Thomas MB, Bobick J, Kay JF. and Doremus RH. Hydroxyapatite Synthesis and Characterization in Dense Polycrystalline Form, J. Mater. Sci. 11(11), 2027, 1976.
- Jarcho M, Salsbury RL, Thomas MB, Doremus RH. Synthesis and Fabrication of β -Tricalcium Phosphate (Whitlockite) Ceramics for Potential Prosthetic Applications J. Mat. Sci. 14, 142, 1979.
- Knowles JC. Development of hydroxyapatite with enhanced mechanical properties: Effect of high glass additions on mechanical properties and phase stability of sintered hydroxyapatite, British Ceramic Transactions 93(3), 100-103, 1994.
- Landuty PV, Li F, Keustermans JP, Streydio JM. and Delannay F. The influence of high sintering temperatures on the mechanical properties of hydroxyapatite J. Materials Science, Materials in Medicine 8-13, 1995.
- Puajindanet S, Best SM. and Bonfield W. Characterization and sintering of precipitated hydroxyapatite, British Ceramic Transactions Vol. 93(3), 96-99, 1994.