

Synthesis of akermanite bioceramics by solid-state reaction and evaluation of its bioactivity

Jaeeun Go and Jong Kook Lee[†]

Department of Advanced Materials and Engineering, Chosun University, Gwangju 61452, Korea

(Received September 27, 2022)

(Revised October 4, 2022)

(Accepted October 7, 2022)

Abstract Zirconia and titanium alloys, which are mainly used for dental implant materials, have poor osseointegration and osteogenesis abilities due to their bioinertness with low bioactivity on surface. In order to improve their surface bioinertness, surface modification with a bioactive material is an easy and simple method. In this study, akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), a silicate-based bioceramic material with excellent bone bonding ability, was synthesized by a solid-state reaction and investigated its bioactivity from the analysis of surface dissolution and precipitation of hydroxyapatite particles in SBF solution. Calcium carbonate (CaCO_3), magnesium carbonate (MgCO_3), and silicon dioxide (SiO_2) were used as starting materials. After homogeneous mixing of starting materials by ball milling and the drying of at oven, uniaxial pressing was performed to form a compacted disk, and then heat-treated at high temperature to induce the solid-state reaction to akermanite. Bioactivity of synthesized akermanite disk was evaluated with the reaction temperature from the immersion test in SBF solution. The higher the reaction temperature, the more pronounced the akermanite phase and the less the surface dissolution at particle surface. It resulted that synthesized akermanite particles had high bioactivity on particle surface, but it depended on reacted temperature and phase composition. Moderate dissolution occurred at particle surfaces and observed the new precipitated hydroxyapatite particles in synthetic akermanite with solid-state reaction at 1100°C .

Key words Akermanite, Bioactivity, Solid-state reaction, Bioceramics

고상반응법에 의한 아커마나이트 분말의 합성 및 생체활성도 평가

고재은, 이종국[†]

조선대학교 첨단소재공학과, 광주, 61452

(2022년 9월 27일 접수)

(2022년 10월 4일 심사완료)

(2022년 10월 7일 게재확정)

요약 치과용 임플란트 재료로 주로 사용되는 지르코니아 및 티타늄 합금은 생체불활성 특징으로 인하여 골유착 및 골형성 능력이 떨어진다. 이러한 문제를 쉽고 간단하게 해결하기 위한 방법으로는 생체활성 물질을 표면에 코팅하여 생체활성을 높이는 방법이 있다. 본 연구에서는 우수한 골결합 능력을 가진 실리케이트계 세라믹인 아커마나이트($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)를 고상반응법으로 합성하고, SBF 용액 내 침적실험을 통하여 합성 아커마나이트 분말의 생체활성을 분석하였다. 고상반응 출발원료로는 탄산칼슘(CaCO_3), 탄산마그네슘(MgCO_3), 이산화규소(SiO_2) 분말을 사용하였다. 분말을 혼합 및 건조한 후, 가압 성형하여 디스크 형태로 만든 후, 고상반응 온도를 변화시키며 아커마나이트 상의 합성을 유도하였다. 합성된 아커마나이트 펠렛의 용해 및 생체활성 분석을 위하여 SBF 용액 내 침적 시키고, 침적시간에 따라 아커마나이트의 표면 용해 및 하이드록시아파타이트 석출을 분석하였다. 합성반응 온도가 높아질수록 아커마나이트 상이 뚜렷하게 나타난 반면에, SBF 용액 내 용해는 천천히 진행되었다. 합성된 아커마나이트 분말의 생체활성도는 대체적으로 우수하였으나, 그 중에서도 1100°C 에서 고상반응 하여 합성한 분말에서 적절한 용해 및 하이드록시아파타이트 입자의 석출이 잘 일어나는 것으로 분석되었다.

[†]Corresponding author
E-mail: jklee@chosun.ac.kr

1. 서 론

신체의 일부가 사고나 질병으로 인해 손상, 상실된 경우, 결손 된 부위를 대체하여 기능 수복을 유도하거나 도와주는 재료를 생체재료라고 하는데[1], 뼈나 치아에 적용하는 경질 생체재료로는 금속, 세라믹 및 복합재료가 주로 사용된다[2,3]. 인체 내에 삽입하여 사용되는 경질 생체재료는 기계적 물성뿐만 아니라 화학적 및 생물학적 적합성이 우수해야만 한다[4]. 그 중에서도 치아 대체용으로 사용되는 치과용 임플란트는 생체적합성 외에도 기계적인 물성과 심미성이 요구되었는데, 초기에 개발된 티타늄, 포세린, 지르코니아 등 대부분의 치과용 생체소재는 인체 삽입 중 독성을 나타내지 않는 생체불활성 재료에 집중되었다[5]. 이러한 생체불활성 소재의 특징은 몸 속에서 독성을 나타내지 않으면서도 치아와 비교하여 강도 등 기계적 특성과 내산성 등 화학적 성질이 대체적으로 우수한 반면에, 골 생성능력이나 주변 생체조직과는 골결합 특성이 적어 장기간 고정 능력이 떨어지는 단점을 가지고 있다[6]. 이에 따라 치과용 임플란트 소재를 개발하는데 있어서, 인간의 수명이 점차적으로 길어지는 만큼 장기간 몸 속에서 안정적으로 고정되어 인공치아로서의 기능을 발휘하는 이식재료가 요구되고 있는데, 이를 위해서는 골 결합력이 우수한 생체활성 재료의 개발이 필수적이다[5].

현재 치과용 임플란트 재료로 주로 사용되고 있는 티타늄 합금 및 포세린, 지르코니아 세라믹은 우수한 생체적합성, 내식성, 화학적 안정성 등을 가진 반면에[5], 생체활성이 부족하여 골결합 특성을 높이기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다[4,7]. 대표적인 방법으로는 임플란트의 표면을 기계적, 화학적 처리하여 높은 표면조도(Surface Roughness)를 갖도록 하는 방법이 있는데[8-10], 임플란트 표면의 생체활성을 높이는 데에는 우수한 효과를 보이지만 기계적 가공이나 산처리 시 표면결함이 발생하여 인체 삽입 후 임플란트가 파손되는 사례가 보고되고 있다[11]. 또 다른 방법으로는 생체불활성인 티타늄이나 지르코니아 재료에 생체활성 물질로 표면개질하는 방법이 있는데, 표면개질은 주로 물리적, 화학적 코팅법이 사용되고 있다[12,13]. 이 방법 또한 임플란트 표면의 생체활성을 크게 향상시킬 수 있지만 코팅층의 결합력이 낮은 경우, 인체 삽입 후 사용 중에 코팅층이 박리되거나 새로운 뼈가 표면에 형성되기 전 녹아 없어져 임플란트의 되어 임플란트가 밖으로 빠져나올 수도 있다[14]. 가장 바람직한 경우는 표면에 코팅된 생체활성 물질이 용해되는 동안 용해된 물질과 골생성 세포가 빈 공간을 새로운 뼈가 채우면서 단단한 골결합을 이루는 경우인데, 이러한 조건을 충족하려면 코팅된 생체활성 재료가 인체 내에서 적절한 속도의 용해와 뼈 결합에 필수적인 새로

운 하이드록시아파타이트 입자 석출을 빠른 속도로 유도하고 임플란트 표면에 생성시켜야만 한다[15].

현재 생체불활성 티타늄 및 지르코니아 임플란트의 표면개질을 위한 생체활성 물질로는 인산칼슘계, 실리케이트계 등의 생체 세라믹이 연구되고 있다. 대표적인 인산칼슘계 세라믹으로는 하이드록시아파타이트($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA), 삼인산칼슘($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, TCP)이 있으며, 뼈를 구성하는 원소인 칼슘과 인으로 구성된 화합물이어서 뼈와 가장 가까운 성질을 가지고 있으며, 오래 전부터 인공뼈 소재로 사용되어 왔다[16]. 그러나 인산칼슘계 세라믹은 체내 용해도 및 분해도가 낮아 뼈 형성에 시간이 오래 걸리고, 기계적 특성이 충분하지 못하여 단독으로 사용하거나, 짧은 시간에 높은 골 결합력을 나타내기는 쉽지 않은 것으로 알려져 있다[12,17].

최근에 많이 연구되고 있는 실리케이트계 세라믹의 경우, 높은 용해도 및 용점, 그리고 생분해성 등을 나타낸다. 높은 아파타이트 형성 능력을 갖는 것으로 보고된 바 있는데, 대표적인 실리케이트계 세라믹으로는 울라스토나이트(CaSiO_3)가 있다[18,19]. 그러나 일부에서 보고된 바와 같이 울라스토나이트 세라믹을 단독으로 사용할 경우 급격한 용해가 일어나면서 열이 발생하고, 새롭게 석출된 하이드록시아파타이트 입자의 치밀도가 낮아 임플란트 고정력이 다소 떨어진다는 단점이 있다. 이에 따라 울라스토나이트의 높은 용해도를 낮추는 제어제로 Mg-실리케이트를 첨가하는 방법이 연구되고 있다[20-22].

Mg-실리케이트 함유 Ca-실리케이트계 세라믹 중 하나인 아커마나이트($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)는 하이드록시아파타이트에 비해 기계적 물성이 우수하며, 분해 시 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^+ 이온을 방출시키며, 이를 통하여 조골세포(Osteoblast)의 증식 및 콜라겐 생성을 증가시키는 것으로 알려져 있다[23]. 또한 다른 실리케이트계 세라믹에 비하여 적당한 용해속도를 가지면서도 골형성 촉진에는 더 효과적인 것으로 알려져 있다[24]. 아커마나이트를 합성하는 방법으로는 Sol-gel 법, 고상반응법, 연소합성법 등 다양한 방법이 있는데, 고상반응법과 Sol-gel 법이 가장 많이 사용된다[25,26]. Sol-gel 법에 의한 합성방법은 아커마나이트 합성 시 화학양론을 맞추는 데에는 효과적이지만, 초기 원료비용이 많이 들고, 공정이 까다롭다는 단점이 있다[25]. 반면에 고상반응법은 값싼 원료를 사용하면서도 간단하고 쉽게 합성할 수 있지만 화학양론이나 상조성 제어가 어렵다는 단점이 있다[23].

본 연구에서는 공정이 비교적 간단하고 비용이 적게 들면서도 대량으로 분말 합성이 가능한 고상반응법을 사용하여 아커마나이트 분말을 합성하였는데, 상 제어를 위하여 반응온도를 1000~1200°C로 변화시켰으며, 합성된 아커마나이트 원료를 이용, SBF(Simulated Body Fluid) 용액 내 침전실험을 통하여 반응온도에 따른 용해 특성,

하이드록시아파타이트 입자석출 특성을 분석하였고, 최종적으로는 생체활성 재료로서 적합성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

고상반응법으로 칼슘 마그네슘 실리케이트 화합물인 아커마나이트($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) 합성을 위하여 CaCO_3 , MgCO_3 , SiO_2 분말을 각각 출발원료로 사용하였다. 각 분말을 2:1:2의 몰 비로 계량한 다음, 지르코니아 용기에 넣어 Attritor mill로 분쇄 및 혼합을 행하였다. 혼합 및 분쇄에 사용된 볼은 직경이 3.3 및 5.3 mm 크기의 지르코니아 볼이었으며, 볼과 분말의 비는 10:1 중량 비율로 제어하였다. Attritor milling은 볼, 분말, 3차 증류수를 넣은 다음, 250 rpm의 회전속도로 5시간 동안 실시하였고, 혼합 및 분쇄가 끝난 후, 분말 현탁액 만 분리하여 120°C 전기로 내에서 24시간 건조시켰다. 건조 후, 혼합 분말을 유발 내에서 분쇄한 후, 분말 간 고상반응을 촉진시키기 위하여 디스크 형태의 치밀한 시편을 일축가압성형으로 제작하였다. 가압성형은 0.5 g씩 분취한 분말을 금속 몰드에 넣은 후 행하였으며, 지름 15 mm, 두께 2.35 mm의 디스크 형태 시편이 제작되었다. 아커마나이트 합성을 위한 고상반응은 전기로 내에서 행하였는데, 전기로의 승온속도는 3°C/min으로 고정하였으며, 반응은 각각 1000, 1100, 1200°C에서 2시간 유지시켜 진행하였고, 고상반응이 끝난 후에는 전기로 안에서 상온까지 냉각하였다.

반응이 끝난 아커마나이트 시편의 미세구조 및 상분석으로 아커마나이트 합성도 및 분말특성을 분석하였으며, 반응온도에 따른 각 분말의 특성을 비교하였다. 합성된 각 분말의 생체활성을 확인하기 위하여 SBF 용액에 침

전시켜 *in vitro* 시험을 수행하였는데, 실험에 사용된 SBF 용액은 Oyane[27]의 c-SBF 방법을 사용하여 직접 제조하였다. SBF 용액 내 아커마나이트 펠릿을 침지시킨 후, 36.5°C로 유지시키면서 1, 3, 7, 14일 후 시료를 분리하여 미세구조 및 상의 변화를 각각 관찰하였다.

In vitro 침지 후 용해 및 석출에 따른 미세구조 변화는 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였으며, X-선 회절 분석을 이용한 상분석 및 FT-IR 스펙트럼 분석을 통하여 SBF 용액 내에서 석출된 입자의 상을 확인하였다. 본 실험에 대한 전체적인 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

각각의 반응온도에서 고상반응법으로 합성된 아커마나이트 분말을 X-선 회절방법 분석한 상조성을 Fig. 2에 나타내었다. 세가지 원료분말을 혼합하여 1000~1200°C 온도 구간에서 고상반응으로 합성된 물질은 반응온도에 상관없이 대체적으로 주상인 아커마나이트 상을 나타내고 있지만, 2차상이 일부 나타났고, 상의 종류는 반응온도에 따라 차이를 나타내었다. 우선 1000°C로 합성된 시편에서는 아커마나이트 상 외에도 많은 양의 메르위나이트($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$), 울라스토나이트 피크가 관찰되었다. 반면에 온도를 1100°C로 올려 고상반응 시킨 시편에서는 아커마나이트 피크가 상대적으로 크게 나타났으며, 반대로 메르위나이트 상과 울라스토나이트 상의 피크는 크게 감소하였다. 이러한 경향은 1200°C에서 고상반응 시킨 시편에서 더욱 강하게 나타났는데, 대부분의 피크가 아커마나이트 상이었고, 2차상으로는 메르위나이트 상의 피크만 관찰되었으며, 울라스토나이트 피크는 관찰

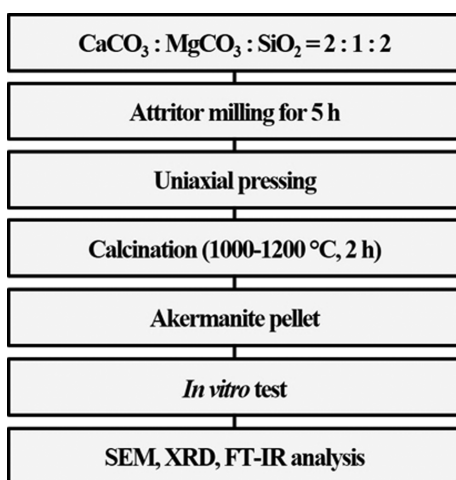


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation and bioactivity analysis of akermanite powders synthesized by solid-state reaction.

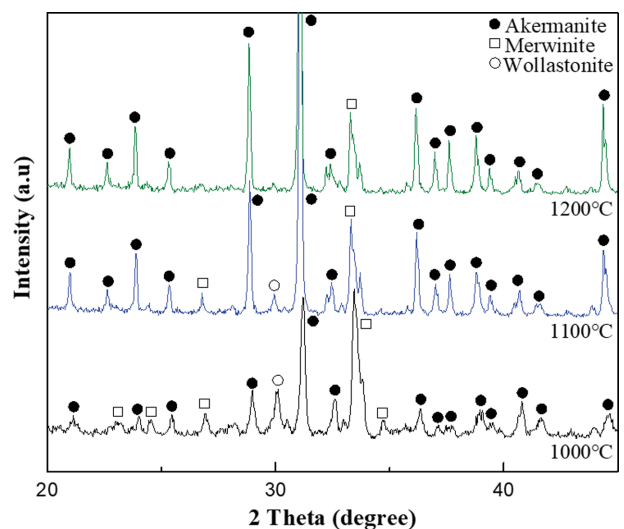


Fig. 2. Phase composition with synthetic temperature of akermanite by solid-state reaction.

되지 않았다. 고상반응 공정에서 온도 증가에 따른 상의 형성과정을 살펴보면 저온에서는 우선 CaCO_3 와 SiO_2 의 고상반응으로 울라스토나이트 상이 형성된 다음, 여기에 MgCO_3 가 반응에 참여하여 1차적으로 메르위나이트 상이 생성되고, 반응온도가 증가하면서 MgCO_3 와의 화학반응이 증가하여 점차적으로 울라스토나이트 상과 메르위나이트 상은 감소하고, 아커마나이트 상은 증가하는 것으로 사료된다[23,28].

단일상을 갖는 아커마나이트 세라믹의 제조를 위하여 보다 높은 온도인 1300°C 에서 고상반응으로 합성하였으나, 앞의 시편과 마찬가지로 이 시편에서도 33.2° 에서 2차상인 메르위나이트의 피크가 관찰되었다. 이전의 보고에 의하면 고상반응 합성과정에서 보다 미세한 분말을 사용하거나 균질도를 높이는 경우 좀더 높은 순도의 아커마나이트 상이 합성되는 것으로 알려져 있다[23,29].

각 반응온도에서 고상반응법으로 합성된 아커마나이트 분말의 미세구조를 관찰하고자 펠릿 표면을 주사전자현미경으로 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. 반응온도에 상관없이 전체적으로 균질한 입자크기와 미세구조를 나타내고 있지만 입자크기 분포 및 미세구조의 형태는 반응

온도에 따라 조금씩 변화하였다. 고상반응 온도가 높아질수록 화학반응과 입성장에 의해 전체적인 입자크기가 증가하였으며, 입자형상도 둥근 형태로 변화하였다.

가장 낮은 반응온도인 1000°C 열처리 시편에서는 두 가지 형태의 입자가 관찰되었는데, 약 $400\sim 500\text{ nm}$ 크기의 작은 입자들이 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 크기의 큰 입자 사이에 분포하였다. 이 시편에서 관찰된 작은 입자들은 고상반응 온도가 1100°C 및 1200°C 로 증가할 경우 사라졌는데, 온도 증가 시 입성장, 반응속도 증가 및 상변화에 의하여 소멸된 것으로 판단되는데, 이것으로 미루어 이러한 작은 입자들은 울라스토나이트 상 및 미반응 MgCO_3 입자와 연관된 것으로 추측된다. 반면에 1200°C 에서 고상반응 시킨 시편에서는 대부분의 작은 입자들이 사라지고 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 크기의 입자들로만 이루어져 있으며, 1100°C 시편에 비하여 입자크기가 약간 증가하였다.

합성된 분말들의 생체활성도를 평가하기 위하여 *in vitro* 시험을 수행하였는데, 실험실에서 제조된 SBF 용액 내에 침적시킨 후, 36.5°C 로 유지하면서 침적기간 별로 SBF 용액으로부터 추출하여 미세구조와 상변화를 확인하였다. Figure 4에 1일부터 14일까지 SBF 용액에서

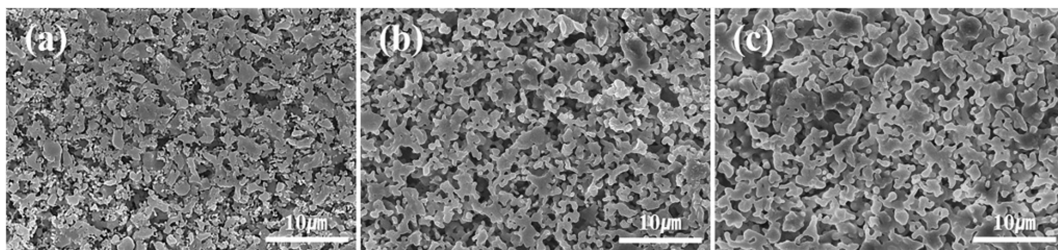


Fig. 3. Microstructural variation with synthetic temperature of akermanite by solid-state reaction; (a) 1000°C , (b) 1100°C and (c) 1200°C .

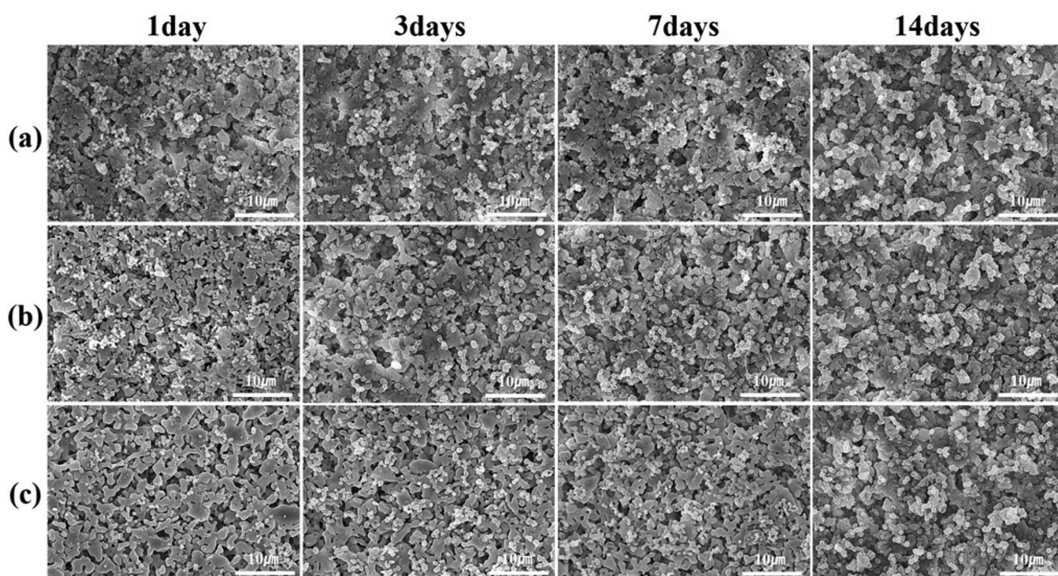


Fig. 4. Microstructural evolution of akermanite powder with synthetic temperature and immersion period in SBF solution at 36.5°C ; (a) 1000°C , (b) 1100°C and (c) 1200°C .

침적한 시편의 미세구조 사진을 침적기간에 따라 나타내었다. 모든 시편 표면에서 침적 초기에는 표면용해가 관찰되었으며, 침적시간이 증가하면서 새로운 입자들이 시편 표면에 석출되었는데, 반응온도 차이에 따라 미세구조 변화에 대한 차이를 나타내었다.

SBF 용액에 분말 펠릿을 침적한 후, 추출한 1일차 시편에서는 침적 전에 일부 관찰되었던 나노크기 미립자들이 대부분 용해되어 관찰되지 않았고, 반면에 새롭게 석출된 약 600 nm 크기의 둥근 입자들이 모든 시편에서 두루 관찰되었다. 이러한 석출 입자들은 침적시간이 증가하면서 표면에 더 많이 관찰되었는데, 석출물의 입자크기와 생성량은 아커마나이트의 고상반응 및 합성온도에 의존하였다. 예를 들어, 1000°C에서 합성한 시편의 경우, 침적 1일차부터 석출입자가 관찰된 반면에 1100°C 및 1200°C 합성 시편에서는 침적 3일차부터 일부 석출입자가 관찰되었다.

일반적으로 인산칼슘계 및 실리케이트계 생체 세라믹 소재의 경우, SBF 용액 내에서 *in vitro* 시험을 하게 되면, 침적 초기에는 입자표면에서 용해가 우선적으로 진행되어 칼슘, 인산기, 실리카기 이온들이 SBF 용액 속으로 방출되고, 이후에는 SBF 용액 내 비평형 상태에서 이온들이 결합하여 안정상인 하이드록시아파타이트 입자의 석출을 유도하는 것으로 알려져 있다[30]. 본 실험에서도, 용해도가 높은 2차상인 울라스토나이트를 비롯하여 작은 입자크기의 아커마나이트와 메르위나이트 입자들이 우선적으로 용해되고, 이후 침적시간이 증가하면서 하이드록시아파타이트 입자의 석출이 증가하는 것으로 관찰되었다. 이에 따라 반응온도가 높아 입자크기가 큰 시편에서는 용해 및 석출이 더디게 일어나고, 반면에 입자크기가 작은 1000°C 합성시편에서는 입자 석출이 빨리 진행된 것으로 보인다. 석출물의 크기와 양은 모든 시편에서 침적시간이 증가하면서 점차적으로 증가하였으며, 14일 침적시편의 경우 석출된 입자들이 띠를 이루거나 군집된 형태를 보여주었다.

SBF 용액 내 침적기간 중 조성의 변화 및 생성되어 석출된 입자의 상을 확인하기 위하여 XRD 상분석을 실시하였는데, 침적기간에 따른 상조성 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 예상과는 달리 합성된 모든 시편의 *in vitro* 시험에서 침적 1일 후부터 탄산칼슘의 피크가 29.3°에서 관찰되었는데, 침적시간이 길어질수록 탄산칼슘의 피크가 증가하였고, 고상반응 합성온도가 높은 시편일수록 탄산칼슘의 피크가 감소하였다. SBF 용액 내 탄산칼슘의 생성은 분말 펠릿 내 합성 혼합물(아커마나이트, 메르위나이트, 울라스토나이트)의 용해에 따른 Ca²⁺ 이온의 용출과 SBF 용액 내의 HCO₃⁻ 이온이 결합하여 나타난 것으로 판단되었다[31,32].

1000°C, 1100°C에서 합성한 시편의 경우 SBF 용액

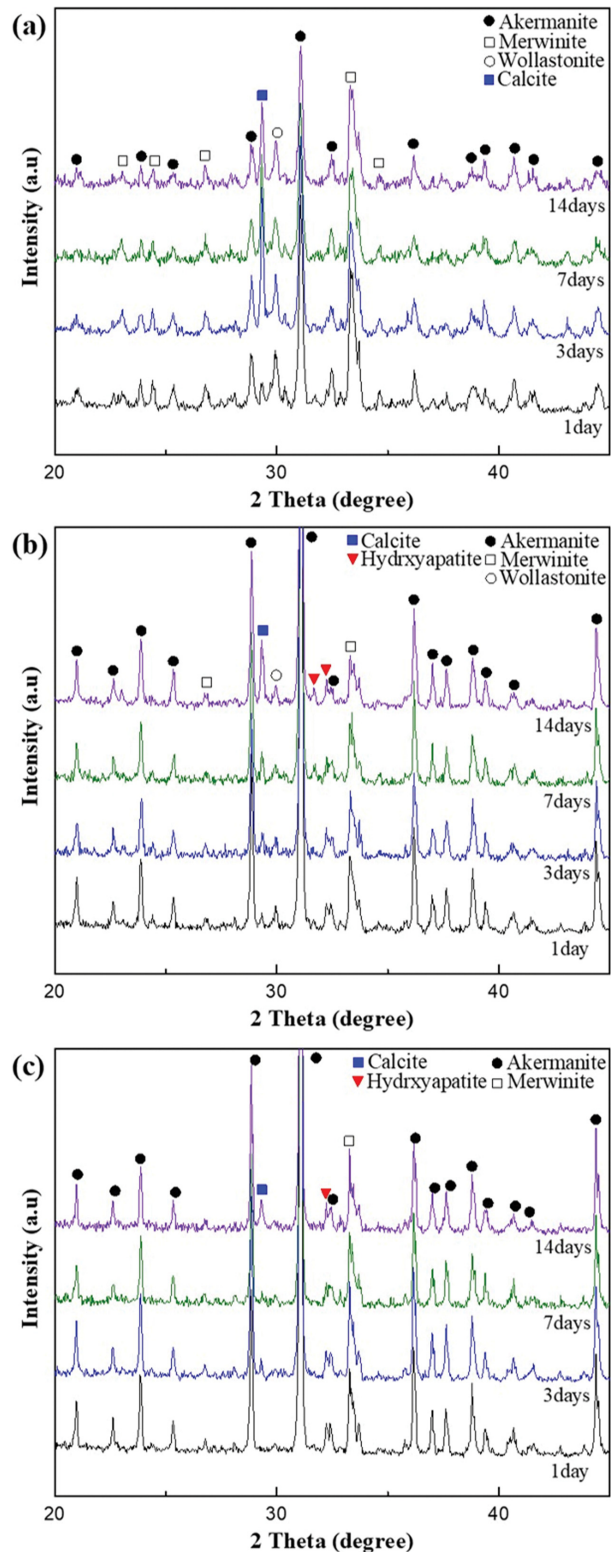


Fig. 5. Phase analysis of akermanite powder with synthetic temperature and immersion period in SBF solution at 36.5°C; (a) 1000°C, (b) 1100°C and (c) 1200°C.

내 침적기간이 길어지면서 메르위나이트 상의 피크는 점차 감소한 반면에, 1200°C 시편의 경우에는 메르위나이트 피크가 그대로 유지되었다. 또한 1000°C, 1100°C 시

편에서 관찰된 올라스토나이트 상의 경우, 침적시간에 따른 피크의 변화가 관찰되지 않았다.

1000°C에서 합성한 시편에서는 침적시간이 14일 경과한 후에도 X-선 회절분석에 의해서는 하이드록시아파타이트 석출상의 피크가 확인되지 않았다. 반면에, 1100°C 및 1200°C에서 합성한 아커마나이트 시편에서는 침적시간에 따른 상분석 결과, 각각 3일 및 14일 침적 후에 하이드록시아파타이트 입자의 석출이 XRD 상분석에서 확인되었다. 1100°C에서 합성한 시편의 경우 침적 3일 후부터 31.6°, 32.2°에서 하이드록시아파타이트 피크가 각각 관찰되었으며, 1200°C에서 합성한 시편의 경우 침적 14일이 지난 시편의 32.2°에서 미세하지만 하이드록시아파타이트 피크가 관찰되었다.

In vitro 시험 동안 아커마나이트 입자표면에 석출된 하이드록시아파타이트 입자의 존재를 정밀하게 확인하기 위하여 *in vitro* 시험 전 시편과 SBF 용액 내 침전 후

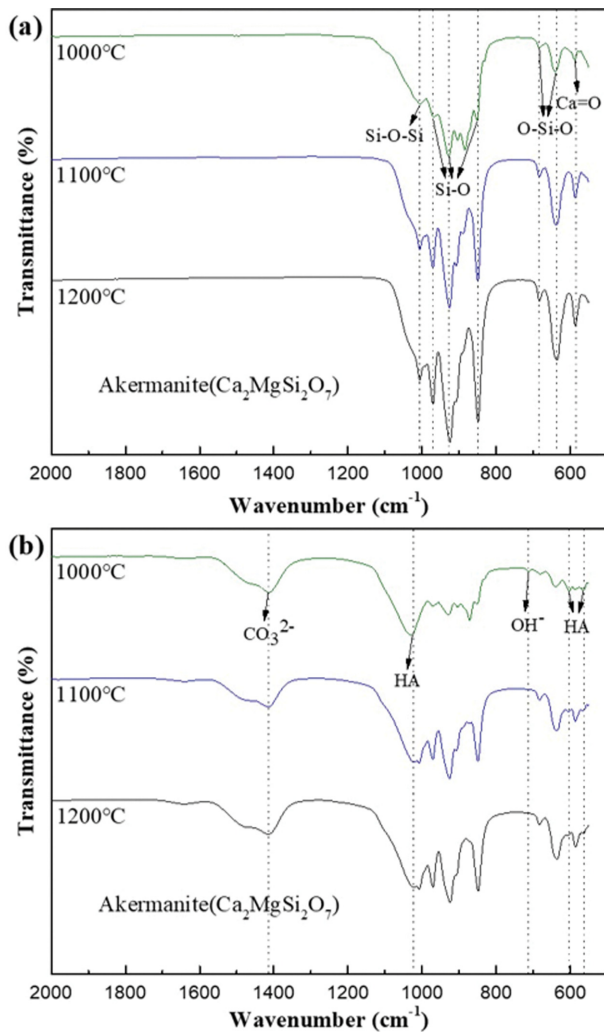


Fig. 6. FT-IR spectrum of akermanite powder with synthetic temperature (a) before and (b) after the immersion test in SBF solution for 14 days.

14일이 경과한 시편으로 FT-IR 분광분석을 행한 후, 흡수피크의 위치 및 상대적 크기를 서로 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. *In vitro* 시험 전 시편의 경우, 합성온도와 상관없이 Fig. 6(a)의 FT-IR 분석도에서는 모든 시편에서 아커마나이트 특성을 확인할 수 있는 피크(586 cm^{-1} 에서의 Ca=O, 635 cm^{-1} 및 683 cm^{-1} 에서의 O-Si-O, 848 cm^{-1} , 925 cm^{-1} 및 970 cm^{-1} 에서의 Si-O, 1006 cm^{-1} 에서의 Si-O-Si 결합 등)들이 관찰되었다. 1000°C에서 합성한 시편에서는 다른 시편의 스펙트럼과는 달리 메르위나이트 또는 올라스토나이트에 의한 피크도 관찰되었는데, 반응온도가 증가함에 따라 이러한 피크들은 소멸되었다. SBF 용액 내에서 14일의 침적기간이 경과한 시편에서의 FT-IR 분석도를 Fig. 6(b)에 나타냈다. 그림에서 알 수 있듯이 SBF 용액 내에 침전된 후에는 Si-O-Si, Si-O, O-Si-O, Ca=O 결합의 피크강도가 감소한 것으로 나타났으며, 반면에 이전에 관찰할 수 없었던 하이드록시아파타이트 관련 피크(565 cm^{-1} , 604 cm^{-1} 에서 O-P-O, 1033 cm^{-1} 에서 P-O 결합)가 새롭게 나타난 것을 확인할 수 있었다. XRD 상분석에서는 확인되지 않았던 하이드록시아파타이트 결합이 합성된 세 시편 모두에서 관찰되는 것으로 미루어 본 실험에서 합성된 아커마나이트 분말은 모두 생체활성도 있는 것으로 판단되었으며, 합성온도의 크기에 따라 생체활성이 변하는 것으로 분석되었다. *In vitro* 시험에서의 미세구조 변화, XRD 상분석 및 FT-IR 분석 결과를 종합적으로 검토해 볼 때 하이드록시아파타이트의 석출이 가장 많이 나타나는 1100°C 합성 아커마나이트 시편의 생체활성도가 세가지 분말 중에 가장 높은 것으로 판단되었다.

4. 결 론

고상반응법에 의하여 생체활성을 갖는 아커마나이트 분말을 합성하였고, 다공성 구조의 펠릿을 제작하여 *in vitro* 시험으로 합성분말의 생체활성을 분석하였다. 고상 반응 온도가 높을수록 입도분포는 좁고 입자크기와 아커마나이트의 순도는 증가하였다. 1000°C에서 합성한 분말의 경우 메르위나이트 등 다른 상들이 혼재하였으며, *in vitro* 시험에서 하이드록시아파타이트의 석출도 미미하였다. 반면에 1100°C에서 합성한 분말은 아커마나이트의 피크가 뚜렷하였고, *in vitro* 시험 시 3일 침전 후부터 하이드록시아파타이트의 석출이 관찰되었다. 합성온도가 높은 시편에서는 아커마나이트의 단일상 합성은 유리하였으나 입성장으로 인하여 SBF 용액 내 용해도가 감소하였으며, 이로 인하여 하이드록시아파타이트 석출은 더디게 진행되었다. FT-IR 분석결과, 모든 아커마나이트 시편에서 SBF 용액 내 침전 시 하이드록시아파타

이트 입자의 석출을 확인할 수 있었으며, 합성온도에 의해 아커마나이트의 생체활성도가 변화하는 것을 알 수 있었다. SBF 용액 내에서의 미세구조 변화와 용해, 석출거동으로 고찰해 보았을 때, 1100°C에서 합성된 아커마나이트의 생체활성도가 가장 좋은 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 2021년도 조선대학교 연구비 지원에 이루어졌음.

References

- [1] A.L.R. Pires, A.C. K. Bierhalz and Â.M. Moraes, "Bio-materials: Types, applications, and market", *Quím Nova*. 38 (2015) 957.
- [2] S. Yadav and S. Gangwar, "An overview on recent progresses and future perspective of biomaterials", *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 404 (2018) 012013.
- [3] S. Kargozar, S. Ramakrichna and M. Mozafari, "Chemistry of biomaterials: Future prospects", *Curr. Opin. Biomed. Eng.* 10 (2019) 181.
- [4] S. Prasad, M. Ehrensberger, M.P. Gibson, H. Kim and E.A. Monaco, "Biomaterial properties of titanium in dentistry", *J. Oral Biosci.* 57 (2015) 192.
- [5] Q. Fu, Y. Hong, X. Liu, H. Fan and X. Zhang, "A hierarchically graded bioactive scaffold bonded to titanium substrates for attachment to bone", *Biomaterials* 32 (2011) 7333.
- [6] K. Hayashi, T. Inadome, H. Tsumura, T. Mashima and Y. Sugioka, "Bone-implant interface mechanics of in vivo bio-inert ceramics", *Biomaterials* 14 (1993) 1173.
- [7] D. Chopra, A. Jayasree, T. Guo, K. Gulati and S. Ivanovski, "Advancing dental implants: Bioactive and therapeutic modifications of zirconia", *Bioact. Mater.* 13 (2022) 161.
- [8] H. Sato, K. Yamada, G. Pezzotti, M. Nawa and S. Ban, "Mechanical properties of dental zirconia ceramics changed with sandblasting and heat treatment", *Dent. Mater. J.* 27 (2008) 408.
- [9] R. Gruber, E. Hedbom, D.D. Bosshardt, R. Heuberger and D. Buser, "Acid and alkali etching of grit blasted zirconia: Impact on adhesion and osteogenic differentiation of MG63 cells in vitro", *Dent. Mater. J.* 31 (2012) 1097.
- [10] H.C. Lai, L.F. Zhuang, Z.Y. Zhang and X. Liu, "Bone apposition around two different sandblasted, large-grit and acid-etched implant surfaces at sites with coronal circumferential defects: An experimental study in dogs", *Clin. Oral Implants Res.* 20 (2009) 247.
- [11] M. Khodaei, M. Meratian, O. Savabi, M. Fathi and H. Ghomi, "The side effects of surface modification of porous titanium implant using hydrogen peroxide: Mechanical properties aspects", *Mater. Lett.* 178 (2016) 201.
- [12] G.P. Jayaswal, S.P. Dange and A.N. Khalikar, "Bio-ceramic in dental implants: A review", *J. Indian Prosthodont. Soc.* 10 (2010) 8.
- [13] E. Pecheva, L. Pramatarova, D. Fingarova, T. Hikov, I. Dineva, Z. Karagyozova and S. Stavrev, "Advanced materials for metal implant coating", *J. Optoelectron Adv. M.* 11 (2009) 1323.
- [14] S. Overgaard, "Calcium phosphate coatings for fixation of bone implants", *Acta Orthop Scand (Suppl 297)*. 71 (2000) 1.
- [15] M.S. Zafar, I. Farooq, M. Awais, S. Najeeb, Z. Khurshid and S. Zohaib, "Biomedical, therapeutic and clinical applications of bioactive glasses". G. Kaur, Ed., (Woodhead Publishing, United Kingdom, 2019) p. 313.
- [16] R.Z. LeGeros and J.P. LeGeros, "Calcium phosphate bioceramics: Past, present and future", *Key Eng.* 240-242 (2003) 3.
- [17] A. Carradò and M. Viart, "Nanocrystalline spin coated sol-gel hydroxyapatite thin films on Ti substrate: Towards potential applications for implants", *Solid State Sci.* 12 (2010) 1047.
- [18] J. Go and J.K. Lee, "Improvement of bioactivity on zirconia substrate by wollastonite slurry/spin coating", *J. Ceram. Process Res.* 23 (2022) 292.
- [19] D.M. Miu, S.I. Jinga, G. Voicu and F. Iordache, "Characteristics of wollastonite ceramic coatings obtained by pulsed laser deposition", *J. Inorg. Organomet P.* 31 (2020) 1601.
- [20] J. Xie, X. Yang, H. Shao, J. Ye, Y. He, J. Fu, C. Gao and Z. Gou, "Simultaneous mechanical property and biodegradation improvement of wollastonite bioceramic through magnesium dilute doping", *Materials* 54 (2016) 60.
- [21] H.C. Li, D.G. Wang and C.Z. Chen, "Effect of sodium oxide and magnesia on structure, in vitro bioactivity and degradability of wollastonite", *Mater. Lett.* 135 (2014) 237.
- [22] S.H. Ahn, D.S. SeO and J.K. Lee, "Fabrication of dense β -wollastonite bioceramics by $MgSiO_3$ addition", *J. Ceram. Process Res.* 16 (2015) 548.
- [23] F. Tavangarian, C.A. Zolko, A. Fahami, A. Forghani and D. Hayes, "Facile synthesis and structural insight of nanostructure akermanite powder", *Ceram. Int.* 45 (2019) 7871.
- [24] W. Zhai, H. Lu, C. Wu, L. Chen, X. Lin, K. Naoki, G. Chen and J. Chang, "Stimulatory effects of the ionic products from Ca-Mg-Si bioceramics on both osteogenesis and angiogenesis in vitro", *Acta Biomater.* 9 (2013) 8004.
- [25] C. Wu and J. Chang, "Synthesis and apatite-formation ability of akermanite", *Mater. Lett.* 58 (2004) 2415.
- [26] V.B. Bhatkar and N.V. Bhatkar, "Combustion synthesis and photoluminescence study of silicate biomaterials", *B. Mater. Sci.* 34 (2011) 1281.
- [27] A. Oyane, H.M. Kim, T. Furuya, T. Kokubo, T. Miyazaki and T. Nakamura, "Preparation and assessment of revised simulated body fluids", *J. Biomed. Mater. Res.* 65A (2003) 188.
- [28] J.H. Park, "Structure-property relationship of CaO-MgO-SiO₂ slag: Quantitative analysis of raman spectra", *Metall. Mater. Trans. B.* 44 (2013) 938.

- [29] K. Marzban, "Preparation and characterization of nano-structure akermanite powder by mechanical activation method", *Nanomed. Res.* 1 (2016) 79.
- [30] F. Baino and S. Yamaguchi, "The use of simulated body fluid (SBF) for assessing materials bioactivity in the context of tissue engineering: Review and challenges", *Biomimetics* 5 (2020) 57.
- [31] M. Mozafari, S. Banijamali, F. Baino, S. Kargozar and R.G. Hill, "Calcium carbonate: Adored and ignored in bioactivity assessment", *Acta Biomater.* 91 (2019) 35.
- [32] X. Wan, C. Chang, D. Mao, L. Jiang and M. Li, "Preparation and in vitro bioactivities of calcium silicate nanophase materials", *Mater. Sci. Eng. C.* 25 (2005) 455.