

인산칼슘시멘트 보강용 hydroxyapatite 휘스커의 합성에 미치는 수열처리 온도 및 tricalcium phosphate 농도의 영향

박정희* · 이건호 · 손영도 · 송태응

<경남대학교>

1. 서 론

Hydroxyapatite[Ca₁₀(PO₄)₆ · (OH)₂, HAp]는 화학성분 및 결정구조가 인체의 경조직인 뼈나 치아의 무기질 부분과 유사하여 지금까지 알려진 재료중 생체친화성이 가장 우수한 것으로 밝혀져 있다.¹⁻⁴⁾ HAp는 건식법, 습식법, 수열법 등을 통하여 분체 상태로만 합성되어지기 때문에 이를 소결하여 사용하는데 소결시 수축현상으로 인하여 치수제어가 어렵고 OH기의 분해가 일어나 소결 온도를 충분히 올리지 못하므로 치밀한 소결체를 얻지 못하는 결점을 나타내고 있다.⁵⁾

한편 소결에 의하지 않고 인산칼슘 화합물들의 용해·침전 반응⁵⁾으로 HAp가 생성되면서 스스로 응결·경화하는 자경성 인산칼슘계 시멘트(Hydroxyapatite Cement 또는 Calcium Phosphate Cement)가 알려지게 되면서 소결법에서의 결점을 극복할 수 있는 가능성과 함께 새로운 응용분야가 관심을 모으게 되었다. 자경성 인산칼슘계 시멘트의 특징은 소결체에 비하여 성형이 용이하고 수축이나 OH기의 탈수 우려가 없으며 복합재료화 하기 쉽다는 등의 장점이 있으나 시멘트 단미의 경화체는 기계적 강도, 특히 인장강도가 낮다는 결점을 가지고 있으므로 이를 극복하기 위한 연구가 중요시되고 있다.

HAp 시멘트의 인장강도를 증진하는 방법의 하나로 우선 생각할 수 있는 것은 휘스커나 섬유상 물질의 복합화이나 이때 생체친화성이 없는 대부분의 기존 무기질섬유의 혼합은 인체에 해롭거나 HAp 경화체의 생체친화성을 떨어뜨릴

우려가 있다. 본 연구는 기질과 동일한 물질인 HAp 휘스커를 합성하여 생체재료용 또는 중금속 이온의 흡착·치환재, 고정화 효소 담체 등의 생화학 재료용⁴⁻⁵⁾으로 사용할 인산칼슘 시멘트의 보강제로 활용하기 위한 기초 자료를 얻고자 하는 연구의 일환으로서 tricalcium phosphate(TCP)를 출발원료로 하는 선행 실험⁶⁾에서 얻은 결과(최적 구연산 첨가량: α-TCP 1.4wt%, β-TCP 2wt%)에 수열처리온도, 시간 및 tricalcium phosphate(TCP)의 농도 범위의 변화가 HAp 휘스커의 생성에 미치는 영향을 구명하고자 하였다.

2. 실험 방법

α-TCP는 calcium carbonate(CaCO₃, Junsei)와 dicalcium phosphate anhydrous[Ca(HPO₄)H₂O, DCPA, Fluka]를 사용하여 합성⁶⁾하였고 β-TCP는 시판품(Fluka)을 사용하였으며 착이온 형성제로 citric acid를 사용하였다. 수열처리 온도는 200~300°C, 반응시간은 1~20시간 그리고 TCP의 농도는 0.01~0.03M 범위에서 변화시키면서 휘스커 합성 실험을 행하였다. 광물상의 확인은 X선회절분석기(Philips, PW 3710)로, 형상과 미구조를 관찰은 주자전자현미경(Topcon ABT32)으로 실시하였고 HAp 중의 CO₃²⁻기의 확인에는 FT-IR(Mastton)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수열처리온도 및 시간에 따른 영향

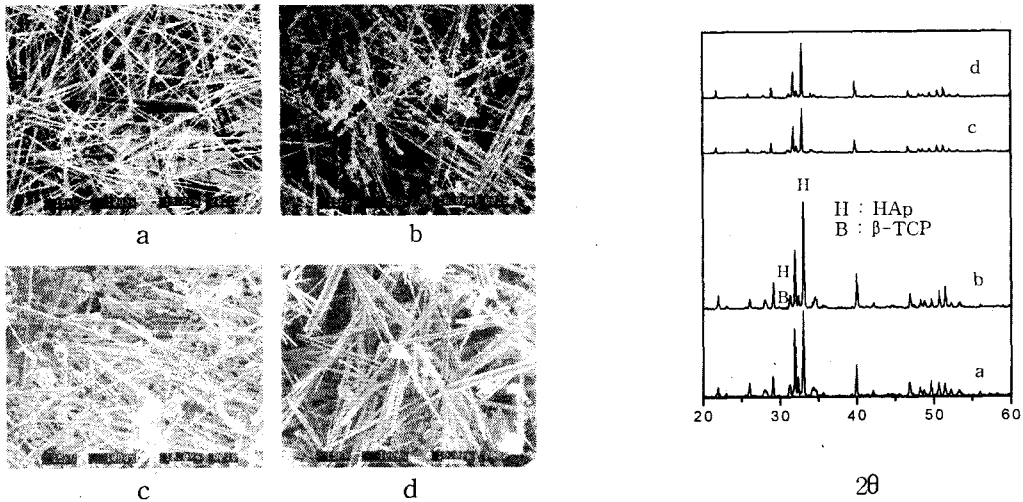


Fig. 1 SEM photographs and XRD patterns of HAp whiskers prepared from α -TCP(a, c) and β -TCP(b, d) at 250°C(a, b) and 300°C(c, d) by hydrothermal treatment for 10 hours.

Fig. 1은 250°C 및 300°C에서 10시간 동안 수열처리 한 시료의 전자현미경 사진과 X선 회절분석 곡선을 나타낸 것으로서 수열처리온도 250°C에서는 40~60 μ m, 300°C에서는 80~100 μ m까지 성장한 휘스커를 볼 수 있다. X선 회절분석 결과 모든 온도에서 HAp가 생성되며 온도가 높아

짐에 따라 휘스커의 길이도 성장하는 경향을 보이지만 모든 시료에서 미량의 β -TCP가 혼합되어 있어 바람직하지 못하다. 이 β -TCP는 α -TCP를 출발물질로 한 시료 중에도 존재하므로 수열처리 중에 생성된 것임을 알 수 있으며 따라서 수열처리 시간과 온도의 조절로 생성을 억

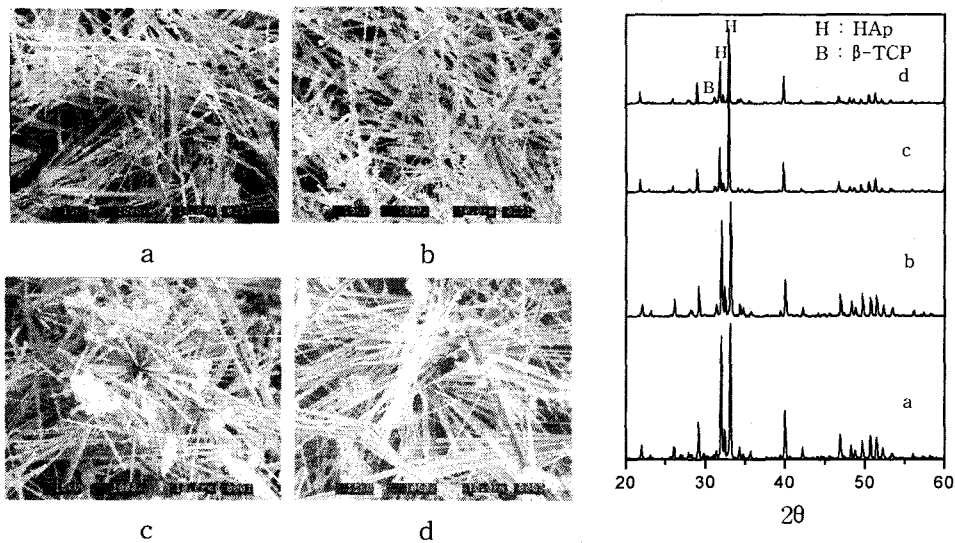


Fig. 2 SEM photographs and XRD patterns of HAp whiskers prepared from α -TCP at 250°C(a, b) and 300°C(c, d) by hydrothermal treatment for 1 hour(a, c) and 5 hours(b, d).

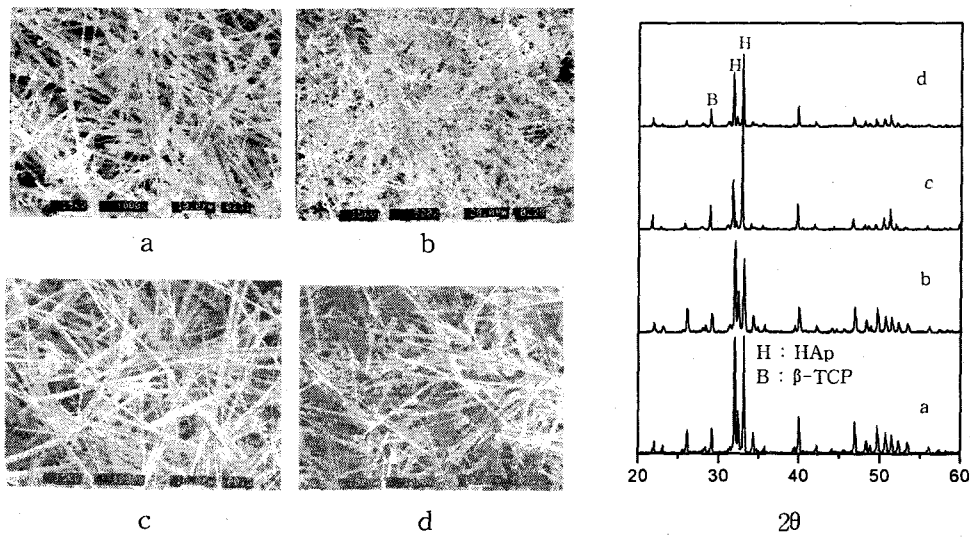


Fig. 3 SEM photographs and XRD patterns of HAp whiskers prepared from β -TCP at 250°C(a, b) and 300°C(c, d) by hydrothermal treatment for 1 hour(a, c) and 5 hours(b, d)

제할 수 있을 것이다. 수열처리 시간을 줄여 실험한 결과는 Fig. 2 및 3과 같다. 이들 모든 시료에서 휘스커상 수산화아파타이트가 합성되었으며 수열처리 시간에 상관없이 휘스커의 크기가 거의 일정함을 알 수 있다. 한편 α 및 β -TCP의 각각의 출발용액을 250°C 및 300°C에서 수열처리한 결과로부터 250°C에서는 β -TCP가 생성되지 않았으나 300°C에서는 β -TCP가 수열

처리시간에 상관없이 생성되어 있음을 확인된다. 따라서 처리 시간의 조절함으로써 휘스커의 길이에는 영향을 주지 않고 β -TCP의 생성을 억제할 수 있음을 알 수 있다. 결과에 의하면 0.01M의 α 및 β -TCP 출발용액을 250°C에서 1-5 시간 수열처리 함으로서 약 40~60 μ m까지 성장한 거의 순수한 휘스커상 HAp가 합성되었다. 휘스커는 HAp 결정구조의 PO_4^{3-} 자리에 탄산기

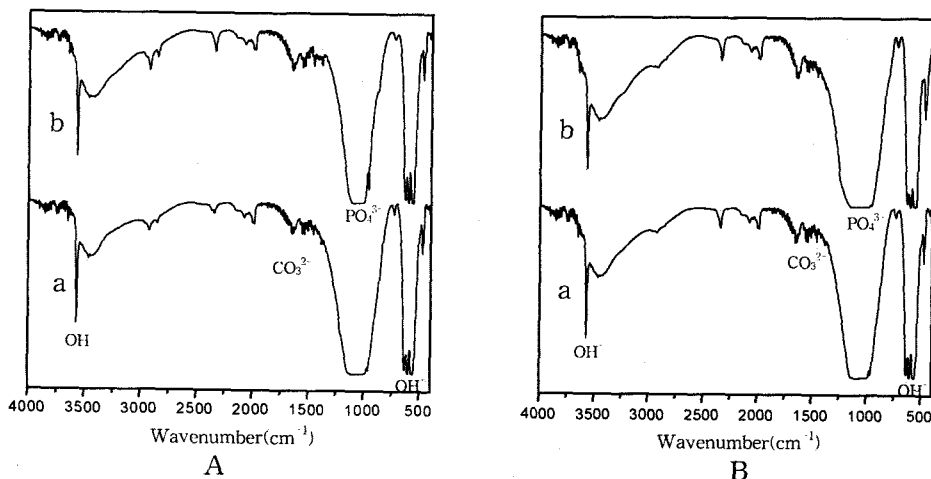


Fig. 4 FT-IR patterns of HAp whiskers prepared from α -TCP(a) and β -TCP(b) by hydrothermal treatment at (A)250°C and (B)300°C for 5 hours.

가 치환되어 a축이 수축하고 c축이 성장하여 생성되는 것으로 알려져 있다^{3,5)}. 본 연구의 HAp 휘스커를 FT-IR로 확인한 결과 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 HAp의 고유 피크 외에 미량의 CO_3^{2-} 기가 검출되는 것을 알 수 있으며 이는 출발물질의 종류(α 및 β -TCP)에 상관없이 모두 동일하였다.

3.2 TCP의 농도에 따른 영향

Fig. 5 및 Fig. 6은 출발원료의 농도를 0.02M 및 0.03M로 정하고, 수열처리온도를 200, 250, 300°C로 달리하면서 10 시간 동안 수열처리 한 시료의 주사전자현미경 사진과 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. α -TCP의 경우에는 농도에 상관없이 온도변화에 따라서 HAp의 형태에 변화가 있음을 관찰 할 수 있다. 즉 200°C 및 300°C에서는 구형 형태를 나타내고 250°C에서만 휘스커 형태를 보이고 있다. 그러나 β -TCP를 출발물질로 한 경우에는 농도가 0.02M일 때에는 온도 및 농도에 상관없이 모두 휘스커 형태를 나타내고 있으나 0.03M일 때에는 약간의 구상이 혼합되어 있음을 볼 수 있다. 이러한 결과는

X선 회절곡선에서 볼 수 있는 β -TCP의 존재가 관련이 있는 것으로 보이며 출발용액의 농도가 높아지면 수열처리 온도 및 시간에 상관없이 β -TCP가 생성되어 휘스커상의 생성에는 바람직하지 못하였다. 이는 본 실험의 수열분위기 중의 CO_3^{2-} 기가 PO_4^{3-} 기에 치환되어 c축으로 성장, 휘스커 형태를 취하는 것은 hydroxyapatite 결정에만 적용되기 때문이라고 고찰된다.

3. 결 론

구연산을 첨가한 α 및 β -TCP 용액을 출발물질로 하여 수열분위기에서 인산칼슘 시멘트의 강도 보강용 휘스커상 HAp를 합성함에 있어 수열처리온도 및 시간 그리고 TCP의 농도 변화가 휘스커의 합성에 미치는 영향을 조사하였다.

본 실험의 대부분의 조건에서 약 50-100 μm 까지 성장한 휘스커상 HAp를 얻었을 수 있으나 수열처리 온도가 비교적 높은 경우(300°C) β -TCP가 혼합 생성되어 바람직하지 못하며 이는 수열처리 온도를 낮추고 수열처리 시간을 줄임으로써(250°C, 5시간 이하) 억제할 수 있었다. 출발용액의 농도가 높으면 출발물질의 종류, 수

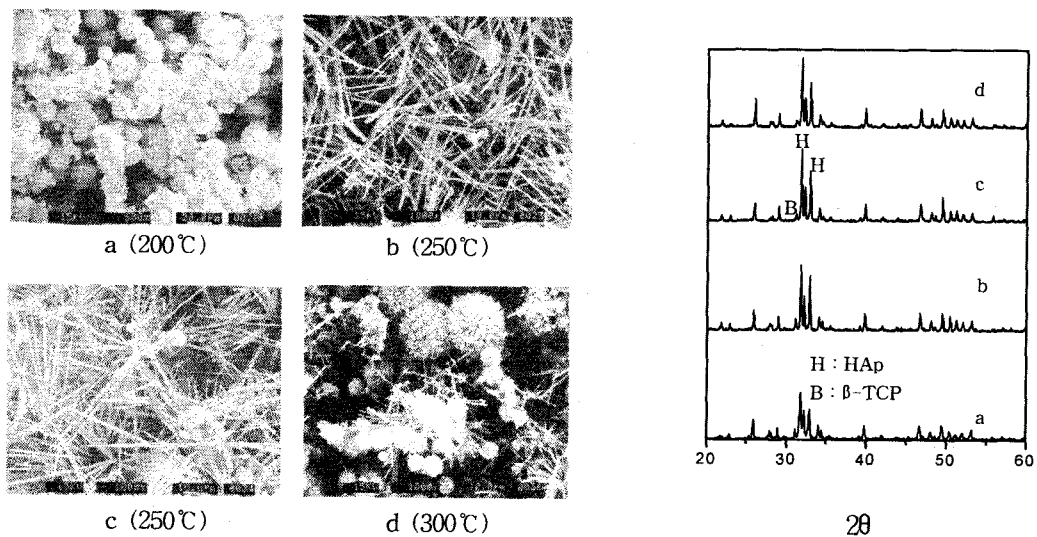


Fig. 5 SEM photographs and XRD patterns of HAp whiskers prepared from 0.02M(a, b) and 0.03M(c, d) α -TCP at different temperature by hydrothermal treatment for 10 hours.

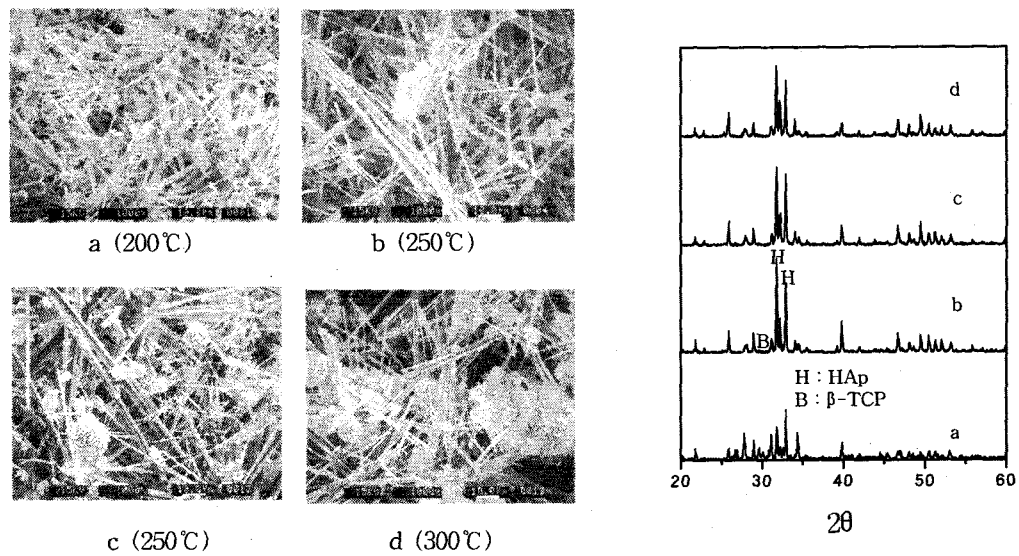


Fig. 6 SEM photographs and XRD patterns of HAp whiskers prepared from 0.02M(a, b) and 0.03M(c, d) β -TCP at different temperature by hydrothermal treatment for 10 hours.

열처리 온도 및 시간에 상관없이 β -TCP가 생성되는 경향을 나타낸다. 본 실험의 범위에서 휘스커상 hydroxyapatite는 0.01M의 α 및 β -TCP 용액을 250°C에서 5시간 수열처리하는 조건에서 가장 잘 합성되었다.

< 참고 문헌 >

1. P.Decheyne and K. De Groot, "In Vivo Surface Activity of a Hydroxyapatite Alveolar Bone Substitute," J. Biomed. Mater. Res., 15, 441 (1981)
2. W.E Brown and L.C.Chow, "A New Calcium phosphate, Water-setting cement," Cement Research Progress, (1986)
3. M.Yoshmura, H.Suda, K.okamoto, and K.Ioku, "Hydrothermal Synthesis of Needle-like Apatite Crystals," Nippon-Kagaku-kaishi(in Japan), 10, 3101-3106 (1991)
4. M.Yoshmura, H.Suda, K.okamoto, and K.Ioku, "Hydrothermal Synthesis of Bio-compatible Whisker," J.Mater.Sci., 29, 3399-422 (1994)
5. J.Iiwuka, A.Nosuma "Effects of the Buffer Solutions on the Growth of Hydroxyapatite Whisker." 107[5] 442-448 6. (1999)
6. 손영도, 송태웅 "TCP를 이용한 휘스커상 수산화아파타이트의 수열합성 I.- 휘스커의 생성에 미치는 구연산의 첨가의 영향" Theses Collection of the Institute of Advanced Materials Vol.11, 277-289 (1999)