

습식법에 의한 Hydroxyapatite 분말제조와 그 분체특성

김종문·김 경·이서우

부산대학교 무기 재료공학과

(1990년 8월 27일 접수)

Preparation and Characteristics of Hydroxyapatite Powder by Wet Method

Jong-Moon Kim, Kyum Kim and Seo-Woo Lee

Dept. of Inorg. Mat. Eng., Pusan Univ.

(Received August 27, 1990)

요 약

$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 H_3PO_4 를 수용액에서 반응시키는 습식법으로 Hydroxyapatite 분말을 제조하여 pH 및 Ca/P 몰비가 분체특성에 미치는 영향을 조사하였다.

hydroxyapatite의 합성조건은 H_3PO_4 가 PO_4^{3-} 이온으로 해리하기 위해서 pH 값이 10이상이어야 했다.

합성후 건조된 분말은 서로 응집되어 있었으며 이를 응집입자들의 크기는 pH11과 Ca/P=1.75에서 최소값을 나타내었고 이때의 비표면적 값은 $97\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 제조된 분말은 모두 소량의 CO_2 를 함유하고 있는 저결정질의 hydroxyapatite였으며 반응중과 숙성시 aspirator의 사용으로 CaCO_3 의 생성을 억제할 수 있었다.

대부분의 경우 800°C 이상에서는 β -TCP로, 1200°C 에서는 α -TCP로 분해하였으나 Ca/P=1.85에서는 미분해한 hydroxyapatite가 잔류하고 있었다.

ABSTRACT

The hydroxyapatite powders were prepared by the reaction of $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and H_3PO_4 in aqueous solution. Effect of Ca/P mole ratio and pH value on the powder characteristics were investigated.

For phosphoric acid was dissociated to PO_4^{3-} ion above pH 10, the preparation condition of hydroxyapatite by H_3PO_4 solution had this value.

Dried powders were agglomerated each other. The mean agglomerate particle diameter was minimum when the condition was pH 11, Ca/P=1.75 and its specific surface area was $97\text{m}^2/\text{g}$.

All powders had poor crystallinity and small CO_2 . It prevented CaCO_3 from using aspirator in preparation and maturing time.

In most cases, hydroxyapatite was decomposed into β -TCP at more than 800°C , into α -TCP at 1200°C . However non-decomposed hydroxyapatite was remained in Ca/P=1.85.

1. 서 론

질병이나 외상에 의해 손상 당한 생체조직은 조직의 재생 혹은 재구축을 행하여 스스로 치유능력을 발휘하지만 치아경조직은 일단 손상이 되고나면 수복이 거의 불가능한 특징이 있다.

이상적인 치과수복재료의 구비조건은¹⁾ (1) 자연치아의 물리적 성질과 비슷하며, (2) 교합력에 견뎌야 하고, (3) 구강내 조건에서 물성변화가 없을 것 등인데, 손상된 치아경조직을 침피직, 기능적으로 수복하려는 구강영역의 목표를 충족 시키기 위해서는 이러한 조건에 맞는 안전하고 효과적인 생체이식재료의 개발이 우선되어야 한다 따라서 자연치아와 성분이 유사하며 무독성(nontoxicity) 및 우수한 생체친화성(biocompatibility)을 가진 hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 가 치과수복재료로서 현재 많은 연구의 대상이 되고 있다²⁻⁴⁾.

hydroxyapatite의 제법은⁵⁾ 건식법, 습식법, 수열법 등으로 대별할 수 있으나 인체내의 Apatite 입자는 수백 Å 이하의 초미립자이므로 미립자를 얻기 쉬운 습식법이 주로 이용되고 있다.

습식법에 사용되는 원료로서 Akao⁶⁾ 등은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 H_3PO_4 를 Futagami⁷⁾ 등은 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 와 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 사용하여 hydroxyapatite를 합성하였으며 그의 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCO_3 및 Na_2HPO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 등이 사용된다.

hydroxyapatite를 수용액 중에서 합성할 때의 중요한 인자는 pH 값과 Ca/P 몰비의 변화이다. Monma⁸⁾ 등은 인산칼슘의 각종 pH 수용액에서의 조성과 구조변화에 대한 연구에서 반응생성물은 분산액 pH에 의해서 여러가지 형태로 나타난다고 하였으며 Matsuno⁹⁾ 등은 hydroxyapatite의 생성영역에 관한 연구에서 pH에 따라서 다양한 수화물의 형태로 생성된다고 보고하였다.

합성분말의 특성은 성형 및 소결과정에 직접적인 영향을 미치기 때문에 소결체의 물성을 개선하기 위해서는 그 분말에 대한 특성연구가 우선되어야 한다.

본 실험에서는 현재까지 보고된 바 없는 출발원료로서 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 H_3PO_4 를 사용하고 보다 저렴한 단가로 치아경조직재료로서 사용될 수 있는 hydroxyapatite 분말의 기초자료를 얻는 것을 목표로 하여 pH와 조성비를 바꾸어 가면서 최적의 합성조건 및 얻어진 분체의 제특성을 조사하는 데 주력하였으며 열처리

에 따른 분말의 거동을 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1. hydroxyapatite 분말제조

$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 H_3PO_4 를 증류수에 분산시켜 수용액을 만든 후 각 수용액을 28% 암모니아수로 pH 값을 조절하였으며 칼슘 수용액을 인산수용액에 적하, 교반시키며 예비실험결과 더 이상 입자성장이 없는 것으로 생각되는 시간인 약 3시간 동안 숙성하였다. 이때 외부에서 가해준 온도는 40°C였으며 공기중과 물속에 녹아있는 다량의 CO_2 가 합성시 분말에 미치는 영향을 배제하기 위하여 반응중과 숙성시 Aspirator로 강제 탈기 시켰다. 이후 여과과정을 거쳐서 잔류 CH_3COO^- 기의 열분해를 방지하기 위하여 비교적 낮은 온도인 60°C로 고진된 건조기에서 24시간 건조하였다.

pH 값과 Ca/P 몰비의 영향을 조사하기 위하여 pH 8~11까지 Ca/P 몰비는 1.50~1.85까지 변화시켰으며 비교분석을 위하여 pH를 조절하지 않은 영역에서도 실험을 행하였다. 한편 본 실험에서는 정량적인 조성비에서 Ca^{2+} 이온이 1.3447mol, PO_4^{3-} 이온이 0.8048mol의 농도를 나타내었으며 합성조건은 Table 1에 요약하였다.

2.2. 분말특성 조사

제조된 분말의 평균입경을 알아보기 위하여 light scattering 방식의 입도분석기(coulter N4S)를 사용하였으며, BET(carlo erba, sorptory 1750)법으로 비표면적을 측정하였다. 상분석 및 결정도는 X-선 회절기(Rigaku, D/max)로 $\text{CuK}\alpha$, 40KV, 20mA, scanning speed 9°/min의 조건하에 분석하였으며 분말의 구조와 합성시 점

Table 1. The Preparation Condition of Hydroxyapatite.

| Starting Materials | $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in distilled water |
|---|---|
| | H_3PO_4 in distilled water |
| Titration time of Ca ($\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 1 hour |
| Maturing time | 3 hour |
| Reaction temp. | 40°C |
| pH value | 8~11 |
| Ca/P mole ratio | 1.50~1.85 |

두 가능한 CO₂의 존재여부는 KBr 정제법에 의한 적외선 흡수스펙트라(IR, perkin elmer 1330)를 사용하여 파수 범위 400~4000cm⁻¹에서 측정하였다.

분말의 구조수와 흡착수의 저등과 중량감소 및 상전이 온도 등을 조사하기 위해 열분석기(Rigaku, PTC-10A)로 표준물질 α-Al₂O₃, 승온속도 10°C/min의 조건으로 실온에서 1200°C까지 가열하며 측정하였다. 열처리에 따른 상변화는 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C의 온도로 공기중에서 각각 1시간씩 열처리 한 후 XRD 분석을 하였다. 한편, 분말의 응집상태와 형태는 Au coating 시킨 시편을 사용하여 전자현미경(Zeol, ZSN-T300)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말 특성

Fig.1은 정량적인 조성비에서 pH 변화에 따른 분말의 평균응집입경을 나타낸 것이다. 평균응집입경은 pH 값이 증가함에 따라 약 7μm에서 2μm로 감소하고 있다.

침전법에 있어서 입자의 크기는 생성지의 농도 증가에 따른 핵이 많이 발생할수록 작아진다고 보고되어 있다⁽⁹⁾. 본 실험의 경우, 인산의 적정곡선에 의하면 인산이 PO₄³⁻로 완전히 해리하기 위한 pH 값은 12.3이므로⁽¹¹⁾ pH 값이 증가할수록 다양성자산인 H₃PO₄가 PO₄³⁻이온으로 해리하는 정도가 높아져서 그 만큼 더 많은 핵이 생성될 것

로 생각되며 응집입자의 경우 hydroxyapatite의 분체 특성상 반응이 끝나면 pH 값을 중성으로 유지하려 하기 때문에 어떠한 pH 값이든지 응집입자의 표면전하는 일정하다고 판단된다.

Fig.2는 pH 11의 조건에서 Ca/P 몰비 변화에 따라 평균응집입경이 달라지는 것을 도표로써 나타낸 것이다. Ca/P 몰비가 증가함에 따라 평균응집입경은 감소하다가 Ca/P=1.85에서 다시 증가하는 경향을 나타내고 있다. 응집입자의 크기는 입자의 표면전하가 변화되면 응집력이 변화되어 응집입자의 크기에 영향을 주게 되는데 Ca/P=1.85에서는 이러한 표면전하가 변화하여 입자간의 반발력이 약해지고 그 결과 응집입자의 크기가 증가된다고 생각된다⁽¹²⁾.

Table 2는 pH 및 Ca/P 몰비 변화에 대해서 입자가 대체로 작은 시료에 대해서 다짐법으로 측정된 비표면적값을 나타낸 것으로 pH 11과 Ca/P=1.75에서 가장 높은 비

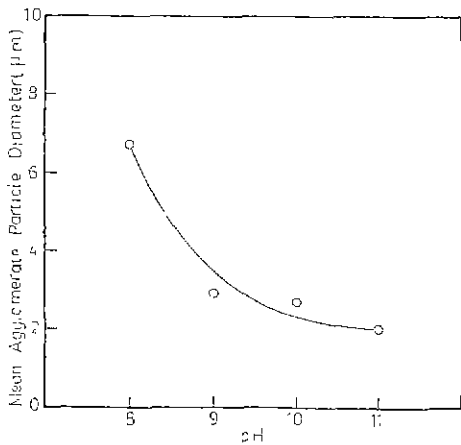


Fig.1. The variation of mean agglomerate particle diameter as pH value (Ca/P mole ratio=1.67)

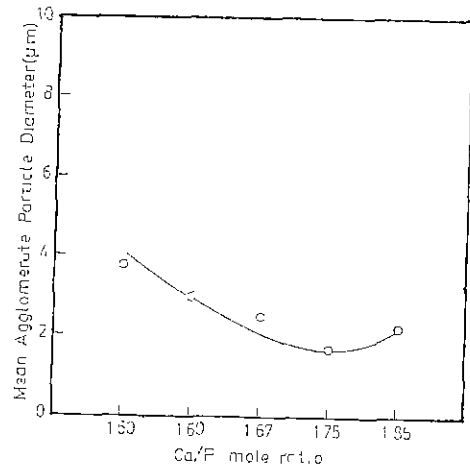


Fig.2. The variation of mean agglomerate particle diameter as Ca/P mole ratio at pH=11.

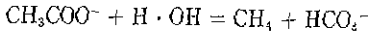
Table 2. The Specific Surface Area of Hydroxyapatite. (m²/g)

| Condition | | Adsorption | Desorption |
|-------------|-----------|------------|------------|
| Ca/P = 1.67 | pH=10 | 62 | 74 |
| | pH=11 | 85 | 101 |
| pH=11 | Ca/P=1.75 | 97 | 118 |
| | Ca/P=1.85 | 88 | 105 |

표면적을 보이고 있다.

Fig.3은 Fig.1의 시료에 대한 X-선 회절분석 결과이다. pH 조절을 하지 않은 것에서는 monetite(CaHPO_4)가, 또 pH 9 이하에서는 brushite($\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)의 존재가 보여지는데 이러한 pH 영역에서는 인산이 완전히 해리하지 못하고 H_2PO_4^- 및 HPO_4^{2-} 의 형태로 존재하기 때문이라고 생각되며 보고와도 대체로 일치하고 있다⁸⁻⁹⁾. (f)는 pH 11의 조건에서 Aspirator를 사용하여 강제탈기 조작을 행하지 않은 경우인데 (e)와 비교하여 보면 다수의 CaCO_3 생성이 관찰되며 이것은 공기중 및 물속과 합성시 발생하는 다량의 CO_2 가스가 원료중의 Ca^{2+} 이온과 반응한 결과로 보여진다.

$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 수용액 중에서 해리되면서 아세트기를 생성시키고 다음과 같이 열분해 한다¹²⁾.



따라서 pH 값이 9 이하의 영역에서는 이러한 HCO_3^- 이

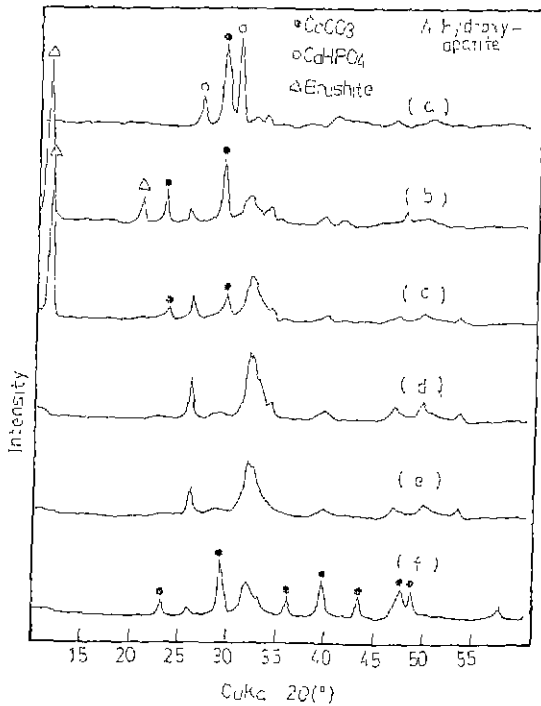


Fig.3. The effects of pH and Aspirator on the XRD of powders(Ca/P mole ratio=1.67). (a) NoNH_4OH , (b) pH 8, (c) pH 9, (d) pH 10, (e) pH 11, (f) No Aspirator at pH 11.

온이 역시 Ca^{2+} 이온과 결합하여 CaCO_3 를 생성할 수 있고 pH 9 이하에서 나타나는 CaCO_3 피크는 이와 같은 이유 때문이라고 생각된다.

Fig.4는 합성분말의 적외선 흡수 스펙트럼이다. hydroxyapatite가 나타낼 수 있는 흡수띠와 진동수의 값은 보고자에 따라 조금씩 다르게 나타나고 있으나^{14,15)} $3100 \sim 3300\text{cm}^{-1}$ 사이에서 나타나는 흡수띠는 구조수 및 흡착수에 의한 것이며 PO_4^{3-} 이온의 흡수띠는 565, 601, 962, 1020, 1090 cm^{-1} 부근에서 각각 나타나고 있다. 874, 1450, 1560 cm^{-1} 부근의 흡수띠는 합성시 공기중과 물속 및 아세트기의 열분해에 의해서 생긴 CO_2 의 침투에 의한 것이라 생각되며 Fig.3의 결과와 일치하고 있다. $\text{OH}^{17)}$ 등은 이러한 침투 CO_2 가 hydroxyapatite의 OH^- 이온과 치환되어 631과 3570 cm^{-1} 에 나타나는 OH의 흡수띠는 약해지고 또 PO_4^{3-} 이온과도 치환되어 PO_4^{3-} 이온의 흡수띠도 약해진다고 보고하고 있다.

Fig.5는 제조된 분말의 전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 입자들은 서로 응집되어 있고 대체로 구형에 가까운 형태였으며 pH 8과 pH 9에서 보여지는 판상의 물질은 XRD 분석에 비추어 brushite로 추정된다.

Fig.6는 정상적인 조성비에서 pH 11의 조건으로 합성한 분말의 열분석 결과를 나타낸 것이다. 약 70°C에서 흡착수의 증발에 기인한 흡열 피크가 보여지며 시료의 보관 상태에 따라 일정하지는 않지만 중량감소는 약 14.5%였다. 780°C의 흡열피크는 OH 기에 의해 수소 결합을 하고 있는 구조수의 증발에 따른 것이며 XRD 분석결과 β -TCP(tricalcium phosphate : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)로의 분해가 수반되고 있었다. 또한 1150°C에서의 흡열피크는 α -TCP

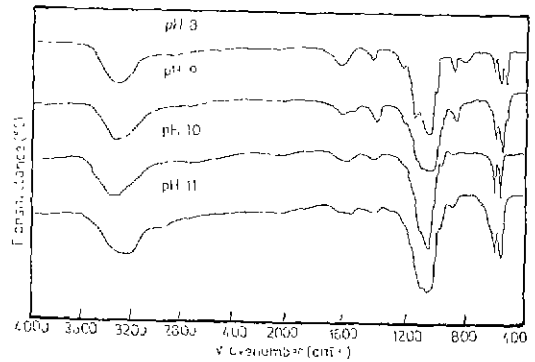


Fig.4. IR Absorption spectra of hydroxyapatite powders(Ca/P mole ratio=1.67).

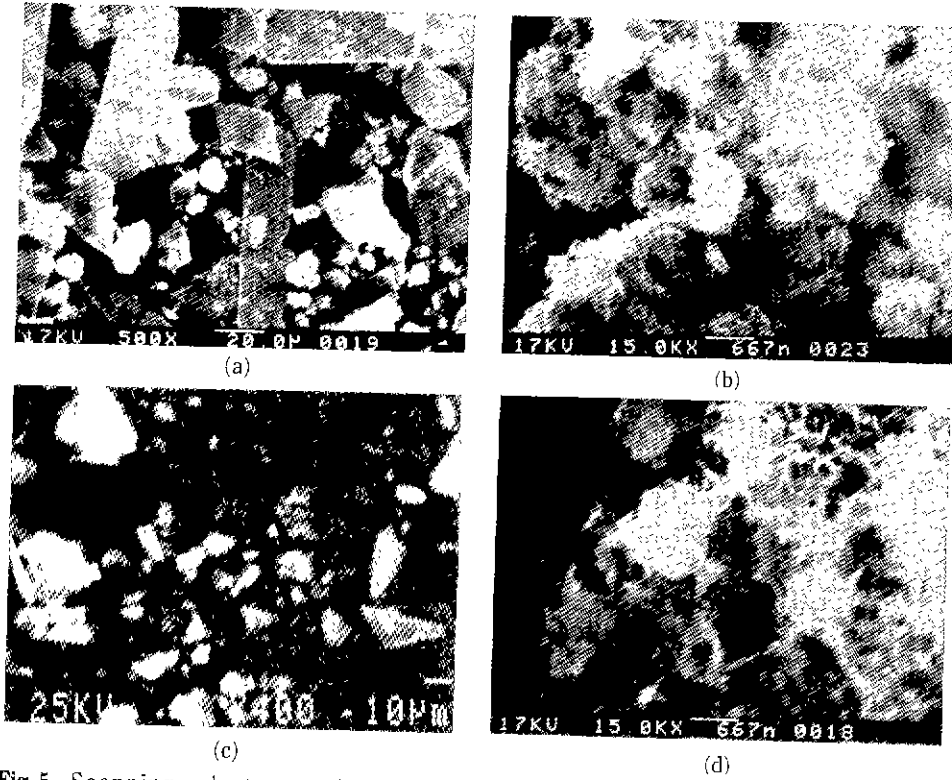


Fig.5. Scanning electron micrographs for hydroxyapatite(Ca/P mole ratio=1.67).
 (a) pH 8, (b) pH 9, (c) pH 10. (d) pH 11.

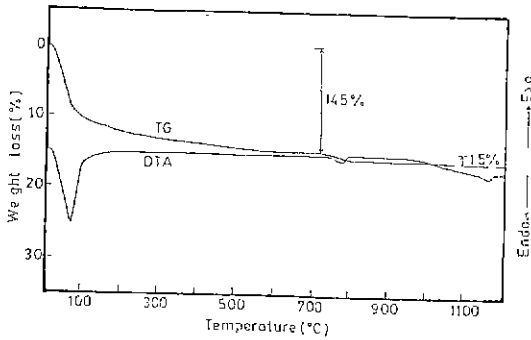


Fig.6. TG-DTA curve for a hydroxyapatite powder
 (pH=11, Ca/P mole ratio=1.67).

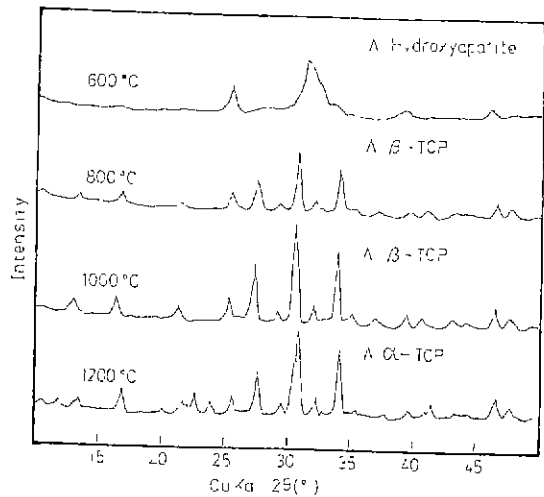


Fig.7. XRD patterns of hydroxyapatite powders with
 heat-treatment(Ca/P mole ratio=1.67).

로의 상전이에 의한 것이며 여기까지 다시 1.5% 정도의
 증량 감소가 보여진다.

3.2. 열처리에 따른 분체특성

Fig.7과 Fig.8은 제조된 분말을 공기중에서 각각의 온

도로 열처리 하였을 때의 X-선 회절분석 결과이다.

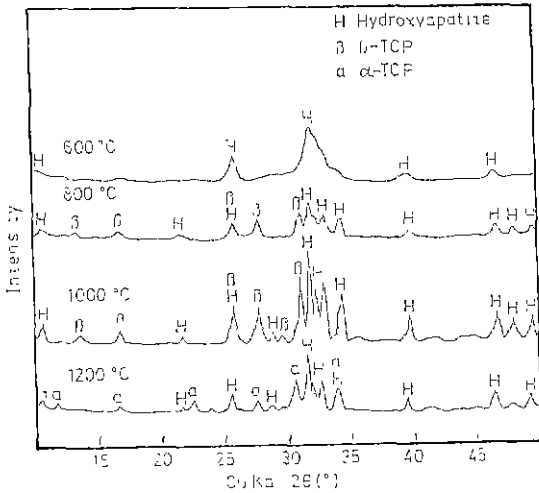


Fig. 8. XRD patterns of hydroxyapatite powders with heat-treatment(Ca/P mole ratio=1.85).

hydroxyapatite를 습식으로 제조할 때의 가장 큰 특징은 정량적인 조성으로 생성되기 힘들다는 점이다. 이러한 비양론조성의 apatite를 Ca 결손 apatite라고 하는데 Kanazawa¹⁰⁾ 등은 Ca 결손 Apatite를 가열하면 약 800에서 탈수를 동반하고 TCP(β 형)를 생성하며 Ca/P 몰비가 증가할수록 미세한 hydroxyapatite의 잔류가 많아진다고 하였다.

Fig. 7에서 보던 600°C까지는 주피크인 2θ 가 25.8°와 31~33°에서 broad하게 나타나는 저결정질의 hydroxyapatite로 존재하고 있으나 800°C 이상에서는 β -TCP로 분해되고 1200°C에서는 α -TCP로의 상전이가 일어나고 있다. 그러나 Fig. 8에서와 같이 Ca/P=1.85 일때는 미분해한 hydroxyapatite의 잔류가 보여지고 있다.

4. 결 론

Ca(CH₃COO)₂ · H₂O와 H₂PO₄를 수용액에서 반응시키는 습식법으로 hydroxyapatite를 제조하고 그 합성조건과 분체특성에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 습식법에 의한 hydroxyapatite의 합성조건은 H₂PO₄가 PO₄³⁻이온으로 해리하기 위해서 pH 값이 최소한 10이상이어야 했다.
- 2) 제조된 분말은 합성시 침투된 소량의 CO₂를 함유하

고 있는 저결정질의 hydroxyapatite였다.

- 3) 합성분말은 서로 응집되어 있었으며 평균응집입자는 pH 11과 Ca/P=1.75에서 약 2 μ m로 최소값을 나타내었으며 이때의 비표면적 값은 97m²/g이었다.
- 4) aspirator를 이용한 것은 CaCO₃ 생성을 억제하였다.
- 5) 합성분말은 600°C까지 저결정질의 hydroxyapatite로 존재하고 있었으며 800°C 이상에서는 β -TCP로 분해되고 1200°C에서는 α -TCP로 전이되었다. 그러나 Ca/P=1.85에서는 미분해한 hydroxyapatite가 잔류하고 있었다.

REFERENCES

1. 金環南: "치과용 도재의 최근경향." 대한치과의사협회지, **24** (8) 692-695, (1986).
2. A. Hideki, "Bio-Ceramics, Implant-Ceramics," 工業材料, **33** (9) 14-18, (1985).
3. K. Kato, H. Aoki, K. Furuya, "The Outlook of Artificial Bones and Tooth Root Materials," 化工, **11** 1262-1268, (1974).
4. M. Jarcho et al., "Hydroxyapatite Synthesis and Characterization in Dense Polycrystalline Form," J. Mat. Sci., **11** 2027-2035 (1976).
5. T. Kanazawa, H. Monma, "Recent Progress in the Chemistry of Calcium Phosphates," Kagaku-no-Ryoki, **27** (8) 662-761, (1973).
6. M. Akao, H. Aoki, K. Kato, "Mechanical Properties of Sintered Hydroxyapatite for Prosthetic Applications," J. Mat. Sci., **16** 809-812, (1981).
7. T. Futagami, T. Okamoto. "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder from Calcium Acetate," Yogyo-Kyokai-Shi, **95** (8) 775-580, (1987).
8. H. Momma et al., "Changes in Composition and Structure of Tricalcium Phosphate under Different pH Condition," ibid., **86** (12) 590-595, (1978).
9. S. Matsuno, M. Takahashi, J. Ando, "Formation and Change of Hydroxyapatite in Aqueous Solution," Gypsum & Lime., No. 187

- (1983).
10. G.M. Barrow 原著, 金洋外 4人共譯, “생명과학을 위한 物理化學,” 營雪출판사, p.172-182, (1989).
 11. 日窯協 “セラミシワスの 製造プロセス,” 技報堂, (1984).
 12. 신용규 등 “습식법으로 제조한 수산화아파타이트의 침전과 그 분말에 대한 Ca/P 몰비의 영향,” 요업학회지, **25** (6) 631-638, (1988).
 13. 全學濟 등, “理化學大辭典,” 創元社, 670-673 (1976).
 14. K.C. Blakeslee, R.A. Condrate, S.R., “Vibrational Spectra of Hydrothermally Prepared Hydroxyapatite,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (11) 559-563, (1971).
 15. B.O. Fowler, “Infrared Studies of Apatites,” *Inorg. Chem.*, **13** (1) 194-214, (1974).
 16. S.R. Levitt et al., “Infrared and Laser Raman Spectra of Several Apatites,” *Mem. Soc. Roy. Sci. Liege.*, 121-142, (1970).
 17. Y. Doi et al., “ESR of $^{13}\text{CO}_2$ -Containing Apatite,” Proceedings of the 19th ESR Symposium (Japan), 1980.
 18. T. Kanazawa, T. Umegaki, H. Momma, “Apatites. New Inorganic Materials,” *Ceramics Japan*, **10** (7) 461-468, (1975).