

## $\alpha$ -Tricalcium Phosphate의 Tris. Solution에서의 수화특성

인경필 · 최상훈

한양대학교 무기재료공학과  
(1993년 7월 1일 접수)

### Hydration Properties of $\alpha$ -Tricalcium Phosphate in Tris. Solution

Gyong-Phil Yin and Sang-Heul Choi

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Hanyang University  
(Received July 1, 1993)

#### 요 약

Tris. solution에서  $\alpha$ -tricalcium phosphate( $\alpha$ -TCP)의 수화 실험을 통해 그 수화특성을 분석하였다.  $\alpha$ -TCP는 2가지 방법, 즉  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{CaCO}_3$ , hydroxyapatite (HAp)와  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 를 사용하여 Ca/P 몰비를 1.5로 배합하고  $1500^\circ\text{C}$ 로 5시간 가열처리하여 합성한 후 분쇄하여  $\alpha$ -TCP 분말을 제조하였다.  $\alpha$ -TCP의 수화반응은 HAp와  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 로부터 합성한 경우가  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{CaCO}_3$ 로부터 합성한 경우보다 수화가 빠르게 일어나 12시간이후 신속한 반응을 보이며 응결하고 HAp로 전화하여 경화하였다. 반응은 용해 석출 기구로 진행되었으며, 수화반응을 통해 응결 고화하여 얻어진 상은  $\text{HPO}_4^{2-}$  관능기를 포함하고 있는 Ca 결함형 HAp이었다.

#### ABSTRACT

$\alpha$ -tricalcium phosphate( $\alpha$ -TCP) powders were synthesized and their hydration properties were investigated in Tris. solution. Two kinds of  $\alpha$ -TCP powder samples were prepared; the one is reaction product of  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCO}_3$ , and another is that of hydroxyapatite(HAp) and  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . They were satisfied with Ca/P mole ratio 1.5 and were heated at  $1500^\circ\text{C}$  for 5 hours. In the hydration of  $\alpha$ -TCP samples the powder which was synthesized from HAp and  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  was hydrated faster than that from  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCO}_3$ . The hydration reaction of  $\alpha$ -TCP powder transformed rapidly into HAp accompanying setting and hardening. It was realized that the hydration reaction of  $\alpha$ -TCP was due to the solution-precipitation mechanism and the hydrates from the reaction were Ca-deficient HAp having functional group  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

#### 1. 서 론

인체의 경조직인 뼈나 치아는 무기질 hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; 이하 HAp)와 유기질의 collagen 섬유로 구성이 되어있다. 이 인체의 경조직내에는 인체에 존재하는 전 칼슘의 99%와 85%의 인이 존재한다고 알려져 있는데, 칼슘과 인과의 화합물로서 생체 무기 성분과 동일한 조성의 HAp는 생체 이식재료로서 많은 연구가 행하여지고 있으며 임상응용 단계까지 이르고 있다<sup>1-3)</sup>.

또  $\alpha$ -tricalcium phosphate( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; 이하  $\alpha$ -TCP)는 수경성을 가지고 있으며 생체 이식후 최종적으로 완전히

재흡수 되어 HAp로 전화하는 특성으로 그 이용 범위의 확대와 활용이 기대되는 물질이다.  $\alpha$ -TCP에 관련된 연구로는 tetracalcium phosphate와의 혼합 분말 특성<sup>4)</sup>, additive의 영향<sup>5)</sup>,  $\alpha$ -TCP의 수화<sup>6)</sup> 및 온도가 수화에 미치는 영향<sup>7)</sup> 등이 있으나 인공체액에서의 수화와 관련된 연구는 없다.

본 연구에서는  $\alpha$ -TCP를 제조하고 Tris. 용액에서의 수화실험으로 수화시 생성상의 전화와 morphology 변화, 수화시의 발생열, 수화용액의 농도변화 등을 중심으로 수화특성을 분석 검토함으로써 bio-cement로서의 기초 자료를 얻고자 하였다.

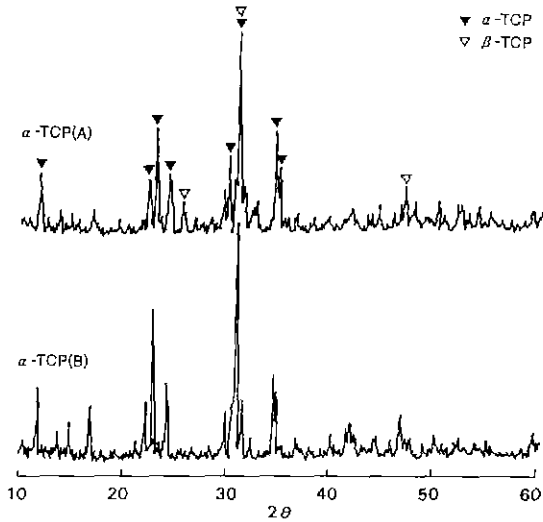


Fig. 1. XRD patterns of prepared  $\alpha$ -TCP powders.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발원료

CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 분말을 1100°C 에서 1시간동안 열처리, 탈수하여 얻은 β-Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>와 따로 준비된 CaCO<sub>3</sub> 분말을 Ca/P 몰비 1.5로 혼합하여 1500°C 에서 5시간 소성하고 급냉하여 얻은 α-TCP(시료 A)와, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O와 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>분말을 습식 침전법으로 HAp를 합성하고 이 HAp와 위 방법으로 합성한 β-Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>를 Ca/P 몰비 1.5로 혼합하여 1500°C 에서 5시간 소성하고 급냉하여 얻은 α-TCP(시료 B)를 사용하였다.

이 α-TCP시료들을 ethanol을 media로 이용하여 ball mill로서 24시간 분쇄하고 건조하여 분말을 얻었다. Fig. 1은 α-TCP의 X선 회절도이고, Fig. 2는 입도분포를 보이고 있다. 시료 A, B 모두 약간의 β형을 함유하고 있는 α-TCP로 이들 분말의 비표면적은 각각 9986 cm<sup>2</sup>/g, 8456 cm<sup>2</sup>/g이었다.

### 2.2. Tris. solution의 제조

수화용액으로는 tris[hydromethyl] aminomethane buffer powder((HOCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> : SIGMA Chemical사의 SIGMA 7-9)를 0.2 M 농도로 증류수에 용해시키고 0.2 M 농도의 HCl 용액을 첨가하여 pH를 인체와 같은 7.2로 맞추어진 Tris. solution을 사용하였다.

### 2.3. 수화

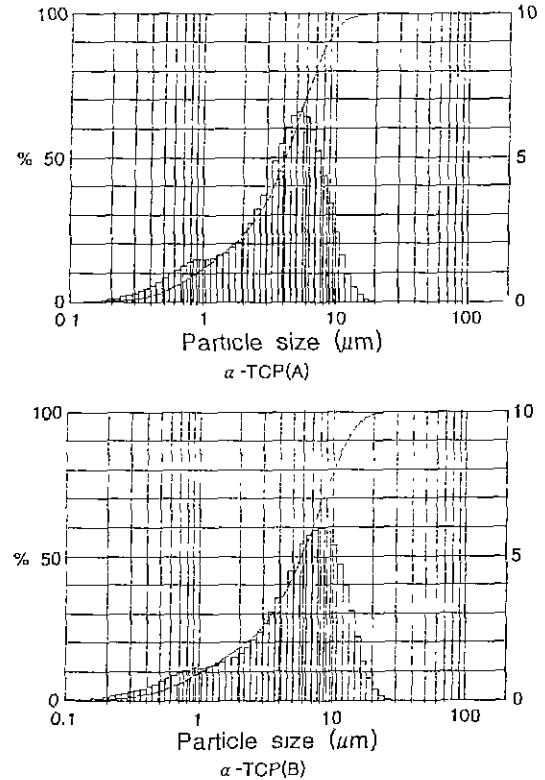


Fig. 2. Particle size distribution of  $\alpha$ -TCP powders.

합성된 α-TCP분말은 Tris. solution을 수화용액으로 사용하고 첨가제로서 유동화제 Na<sub>3</sub>Cit(Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O : 시약 1급)와 경화촉진제 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O를 각각 α-TCP분말 대비 0.025 wt.% 첨가하고 1분간 반죽하여 항온습습조를 이용하여 37°C, 100% 상대습도 환경하에서 습공양생하는 방법으로 수화시켰다

### 2.4. 수화생성물 분석

수화생성물에 생성된 상은 X-선 회절분석(Rigaku사의 X-선 회절분석 장치) 및 FT-IR spectrometer(Nicole사의 5DX형)로 분석하였고 미세구조 및 생성상의 morphology 등을 주사전자현미경(JEOL사의 JSM-35CF)으로 관찰하였다.

### 2.5. 수화열 측정

수화시 발생하는 수화열은 conduction calorimetry로 37°C 에서 Tris. solution/Powder=0.5로 하여 측정하였다.

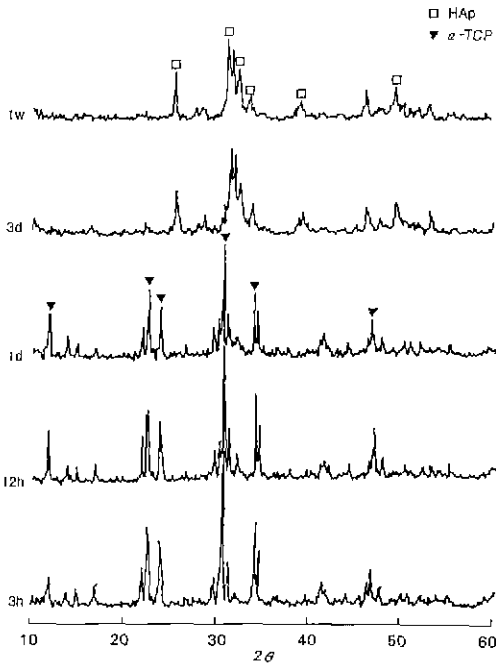


Fig. 3. XRD patterns of hydrated  $\alpha$ -TCP(A) powders.

2.6. Tris. solution의  $Ca^{2+}$ 이온 농도 및 pH 측정

Tris. solution 중에서 TCP 분말의 거동을 살펴보기 위해 이온의 용출 및 pH의 변화를 관찰하였다. 100 ml의 Tris. solution에 분말 5g을 침지시켜 놓은후 시간에 따라 용액 5 ml를 채취하고 다시 Tris. solution 5 ml를 보충하는 방법을 행하여 각 채취액의  $Ca^{2+}$  농도는 atomic absorption spectrophotometer를 이용하였고, pH는 pH meter를 이용하여 측정하였다. 측정된 농도에 대한 실제의 용액내의 농도는 다음의 식으로 보정하여 계산하였다.

$$C_n = C_n' + \frac{\Delta V}{V} \left( \sum_{N=1}^{n-1} C_N - (n-1)C_0 \right)$$

$C_n$  : n번째 채취한 용액의 실제농도

$C_n'$  : n번째 채취한 용액의 측정농도

$C_0$  : 초기 Tris. solution의 농도

$V$  : Tris. solution의 양(=100 ml)

$\Delta V$  : 1회 채취량 (=5 ml)

3. 결과 및 고찰

3.1. 수화 생성물

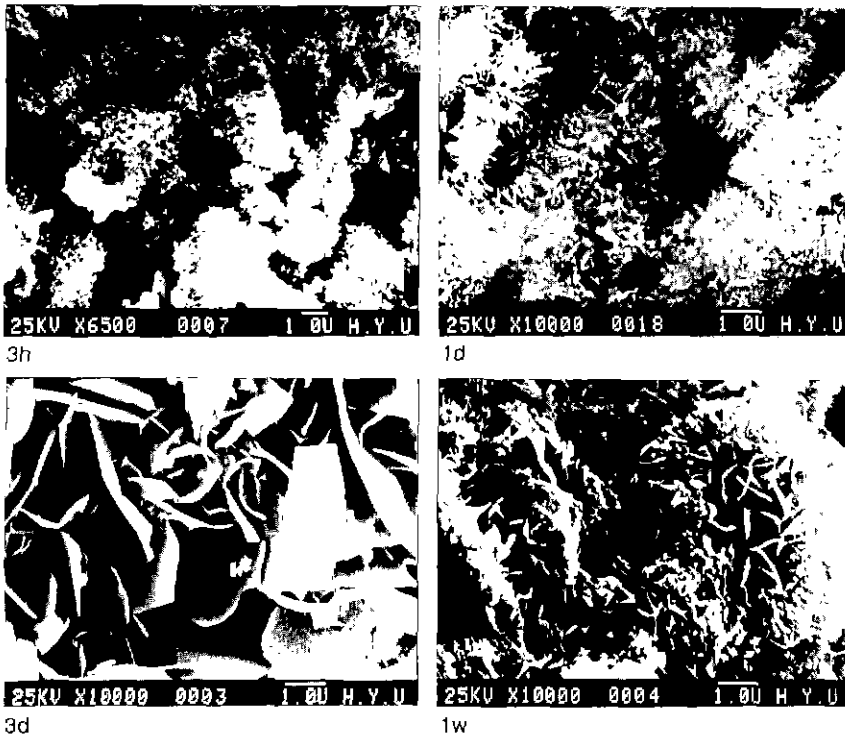


Fig. 4. SEM photographs of hydrated  $\alpha$ -TCP(A) powders.

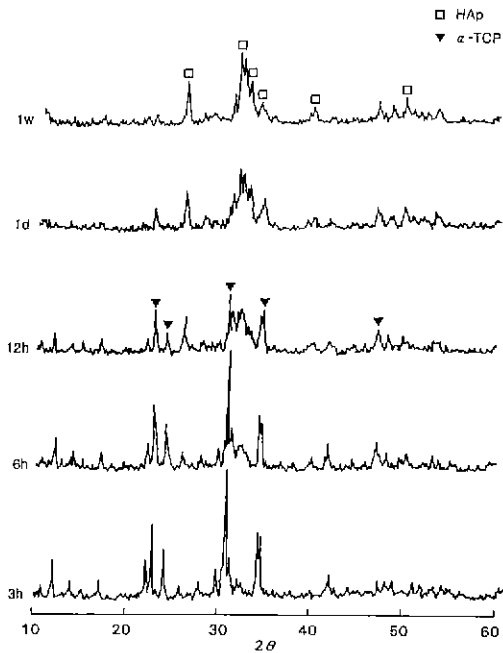


Fig. 5. XRD patterns of hydrated  $\alpha$ -TCP(B) powders.

Fig. 3은  $\alpha$ -TCP(A)의 수화기간별 생성된 상들을 XRD로 분석한 결과이다. 시간이 지남에 따라 TCP상이 HAp상으로 전화하는 것을 알수 있으며 특히 24시간 이후 3일 사이에 신속한 반응을 하며 전화가 일어나고 있다. Fig. 4는 미세구조 사진이다. 시간이 지남에 따라 수화상은 침상이 성장하는 것을 볼수 있으며 24시간 이후에는 상의 형태가 침상에서 엽상으로 변화하며 계속적으로 엽상들이 서로 엉켜 성장하여 벌집과 같은 형태의 모양이 되는 것을 볼 수 있다. XRD 분석과 비교할 때 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig. 5는  $\alpha$ -TCP(B) 수화물의 XRD pattern으로 초기에 약한 HAp가 나타나다가 12시간 이후부터  $\alpha$ -TCP의 감소 및 HAp상의 빠른 증가가 보이고 있다. Fig. 6은 미세구조 사진이다. 역시 초기에 침상이 표면에서부터 서서히 생성되다가 12시간 이후에는 기존의 입자의 모양에서 벗어나 엽상들로 전화하며 생성된 상들이 서로 엉켜지기 시작하고 7일후에는 엽상의 모양이 주위의 상들과 결합하고 벌집모양으로 서로 엉켜 있다.

Fig. 7 및 8은 두가지 시료의 IR 분석결과이다. 608 및 1066  $\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수는  $\text{PO}_4^{3-}$ 기에 의한 것이며

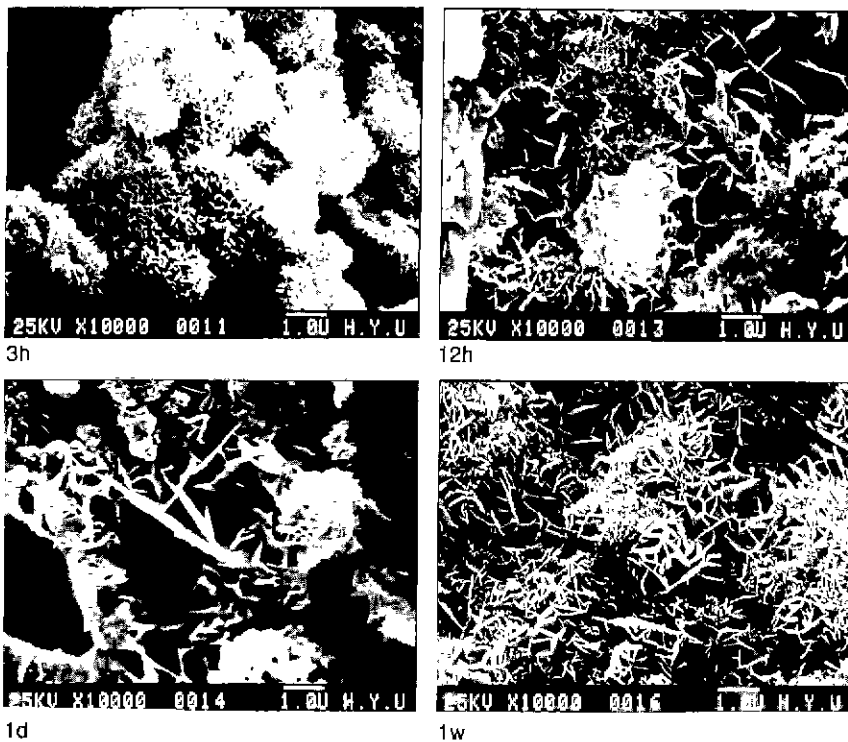


Fig. 6. SEM photographs of hydrated  $\alpha$ -TCP(B) powders.

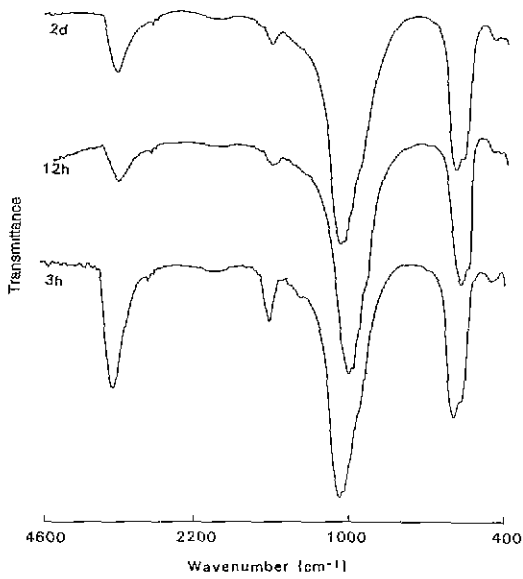


Fig. 7. Infrared spectra of hydrated  $\alpha$ -TCP(A) powders.

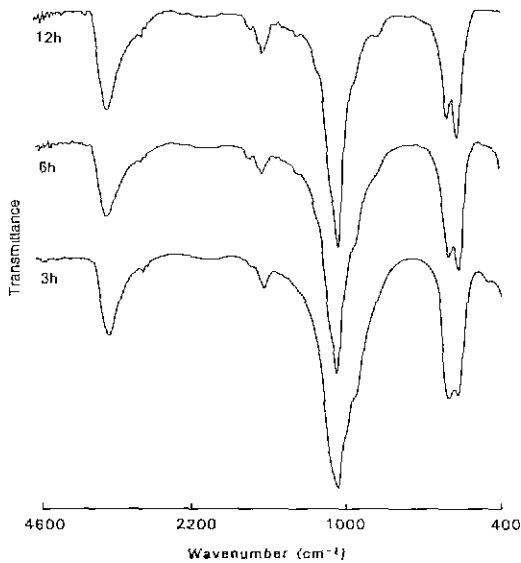


Fig. 8. Infrared spectra of hydrated  $\alpha$ -TCP(B) powders.

3600  $\text{cm}^{-1}$  부근은 OH기, 1670  $\text{cm}^{-1}$  부근은  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 것이다. 다른 피크들은 수화 과정에서 얻어진  $\text{H}_2\text{O}$  등의 영향으로 비교될수 없으나 875  $\text{cm}^{-1}$  부근의  $\text{HPO}_4^{2-}$  관능기의 피크가 점차로 커지는 것을 볼 수 있다. 이것은 HAP의 Ca가 부족할시 전하보상을 위해  $\text{PO}_4$  site로 작은  $\text{H}^+$ 이온이 이동하여  $\text{HPO}_4^{2-}$ 가 생성됨으로 인해 나타나

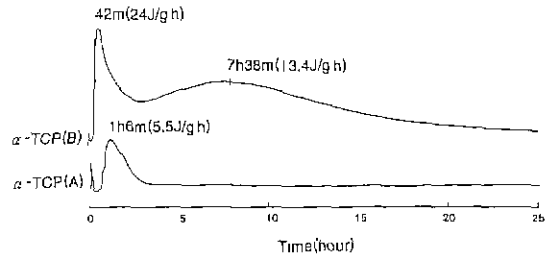


Fig. 9. Calorimetric curves of  $\alpha$ -TCP powders.

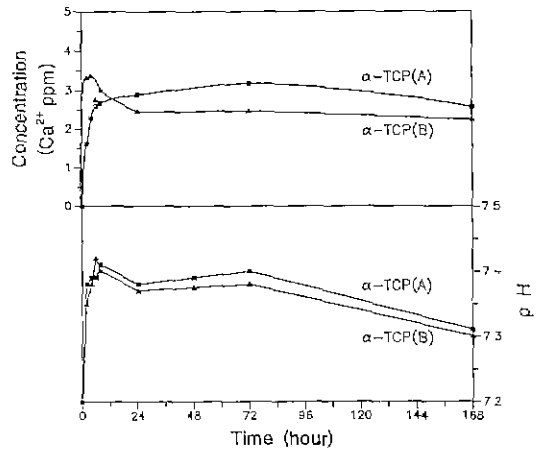


Fig. 10. Changes of  $\text{Ca}^{2+}$  ion concentration and pH of Tris. solution contained  $\alpha$ -TCP powders.

는 결과로서,  $\text{Ca}^{2+}$ 이온 결손설<sup>8,9)</sup>의 Ca결합형 HAP ( $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )<sup>10)</sup>인 것을 확인할 수 있다.

### 3.2. 수화열

$\alpha$ -TCP는 Tris. solution과 접하면 곧 수화열을 발생 하면서 수화하여 수화물을 생성한다.

Fig. 9는  $\alpha$ -TCP 분말의 수화발열 속도 곡선이다. 물과 접촉하면서 초기 발열을 보이고, 이어 용해열로 보이는 큰 발열피크를 보이고 다시  $\text{Ca}^{2+}$ 이온과 인산이온이 용출되어지며 나타나는 발열을 보이는데 시료  $\alpha$ -TCP(B)의 7~8시간에서의 발열이 이에 해당되는데 이후 발열피크가 떨어지며 급속한 HAP가 생성되는 것으로 여겨진다. X선 회절분석, FT-IR 분석 및 SEM 관찰결과 등과 비교하여 그러한 사실을 알 수 있으며 또한 일치하고 있음도 알 수 있다. 시료  $\alpha$ -TCP(A)의 경우는 시료 (B)에 비하여 반응이 늦은 것으로 보인다. 이 수화발열 속도 곡선의 발열이 끝나는 시점, 즉 시료 (B)의 경우 20~25

시간 정도에서  $\alpha$ -TCP의 대부분이 HAp로의 전화가 일어나고 그 이후로는 장기적인 미반응물의 반응이 계속되다가 점차로 평형에 이르게 된다.

**3.3. 용액내 Ca 이온 및 pH변화**

Fig. 10은 Tris. solution에  $\alpha$ -TCP를 침적하였을 때 용액의 Ca이온 농도 및 pH 변화를 나타낸 것이다. 물과 접촉한 초기 2~4시간 동안 급격하게 Ca농도가 늘어나고 그 후 완만한 증가를 보이는데 이는 TCP에서  $Ca^{2+}$  이온이 용출되는 것을 말하며 이때부터 입자의 표면이 HAp로의 전화 반응이 일어나고 그 후 점차로  $Ca^{2+}$  농도가 줄어든다. 수화초에 시료  $\alpha$ -TCP(B)가 시료 (A)에 비하여  $Ca^{2+}$  이온 농도가 낮은 것은 용출  $Ca^{2+}$  이온 일부가 즉시 인산이온과 반응하여 상대적으로 낮게 나타난 것이 아닌가 생각된다.

한편 pH의 변화를 보면  $Ca^{2+}$  이온이 증가하는 기간동안 같이 증가하다가 Ca이온이 줄어들면서 7.3~7.4를 유지한다.

**3.4. 수화반응 기구**

이상의 결과로부터  $\alpha$ -TCP의 수화반응을 다음과 같이 추정할 수 있다.  $\alpha$ -TCP의 수화반응은 발열반응으로 HAp를 생성한다.  $\alpha$ -TCP는 Tris. 용액과 접하면  $\alpha$ -TCP 구조중의  $Ca^{2+}$  이온이 용출하며 액상의 Ca 농도가 높아지면 고상표면에서 인산이온과 결합하여 비정질의 HAp상을 형성하는 용해-석출 기구로 점차 HAp를 생성한다. HAp상 형성 단계에서  $Ca^{2+}$  이온의 감소와 함께 용액의 pH도 내려가며  $Ca^{2+}$  이온 농도가 적어지면 다시 Ca이온이 용출하여 평형을 이루며 pH도 7.3~7.4에서 평형을 이룬다. 수화생성물은 Ca 결함형 HAp로 염상의 영커진 조직으로 고상 표면에 생성하여 점차 반응속도는 늦어지면서 전부 HAp로 되고 반응은 끝난다.

수화반응은 HAp와  $\beta$ - $Ca_2P_2O_7$ 를 사용하여 합성한  $\alpha$ -TCP(B)가  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 와  $CaCO_3$ 를 사용하여 합성한  $\alpha$ -TCP(A)보다 빠름을 알 수 있다 이것은 출발원료인 합성  $\alpha$ -TCP(B) 중에 합성시 혼합된 HAp가 핵으로 남아 반응을 촉진한 것으로 생각된다.

**4. 결 론**

$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 와  $CaCO_3$ , HAp와  $\beta$ - $Ca_2P_2O_7$ 로부터  $\alpha$ -TCP를 합성하여 Tris. 용액으로 반죽하고 37°C, 100% 상대습도하에서 습공양생하는 방법으로 수화시켜 그 특성을 분석, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 와  $CaCO_3$  및 HAp와  $\beta$ - $Ca_2P_2O_7$ 를 사용하여 합성한  $\alpha$ -TCP 분말은 Tris. 용액에서 수화하여 Ca 결함형 HAp의 경화체가 되었다.
2. HAp와  $\beta$ - $Ca_2P_2O_7$ 로부터 합성한  $\alpha$ -TCP가  $\beta$ - $Ca_2P_2O_7$ 과  $CaCO_3$ 로부터 합성한  $\alpha$ -TCP보다 수화가 빨라 12시간 이후 신속한 전화반응을 하여 HAp로 전화하였다.
3.  $\alpha$ -TCP는 Tris. solution과 접하면 곧  $Ca^{2+}$  이온이 용출되고 인산성분과 반응하여 용해-석출 기구로 HAp를 생성 전화한다.

**감사의 글**

본 연구는 1991년도 한국과학재단 특정 기초연구비 지원에 의하여 수행된 것의 일부로 이에 감사드립니다.

**REFERENCES**

1. H. Monma, "Bioceramics -Apatite Bioceramics-," Proceeding of the First Korea-Japan Seminar of New Ceramics, Seoul, p.176 (1984).
2. S. Niwa, "Hydroxy Apatite in Orthopedic Surgery," *Gypsum & Lime*, **211**, 27 (1987).
3. H.W. Denissen, K. de Groot, P.ch. Makkes, A. van den Hooff and P.J. Klopper, "Tissue Response to Dense Apatite Implants in Rat," *J. Biomedical Material Research*, **14**, 713 (1980).
4. T. Iijima, Y. Oomori and T. Oku, "Properties of Apatite Cement Composed of  $\alpha$ - Tricalcium Phosphate and Tetra-calcium Phosphate," *Gypsum & Lime*, **238**, 159 (1992).
5. H. Monma, M. Goto and T. Gohmura, "Effect of Additives of Hydration and Hardening of Tricalcium Phosphate," *Gypsum & Lime*, **188**, 11 (1984).
6. H. Monma, T. Kanazawa, "The Hydration of  $\alpha$ -Tricalcium Phosphate," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84**(4), 209 (1976).
7. H. Monma, "Hydration and Hardening of Brushite and Monetite," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(2), 284 (1987).
8. T. Kanazawa, T. Umegaki, M. Chikazawa, M. Nagai and H. Monma. "Some Topics in Chemistry of Calcium and Magnesium Salts," *Gypsum & Lime*, **167**, 158 (1980).
9. S.R. Kim, K. Hirota, F.P. Okamura, Y. Hasegawa and S.J. Park, "Densification of Calcium Deficient Hydroxyapatite by Hot Isostatic Pressing," *J. Ceram. Soc. Japan*, **98**(3), 257 (1990)
10. H. Monma, S. Ueno, M. Tsutsumi and T. Kanazawa, "Change in Composition and Structure of Tricalcium Phosphate under Different pH Condition." *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**(12), 590 (1978)