

수열반응으로 합성한 Hydroxyapatite 초미분말의 소결특성

최재웅 · 조성원 · 최상훈

한양대학교 무기재료공학과

(1994년 8월 24일 접수)

Sintering Behavior of Ultra-fine Hydroxyapatite Powders Synthesized by Hydrothermal Reaction

J. W. Choi, S. W. Cho and S. H. Choi

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

(Received August 24, 1994)

요 약

Ca(OH)₂ 현탁액에 (NH₄)₂HPO₄ 수용액을 가하여 10 atm에서 3시간 동안 수열반응시켜 hydroxyapatite 초미분말을 합성하고 합성한 hydroxyapatite의 소결체를 제조하여 물성을 검토하였다. 수열합성법으로 합성된 hydroxyapatite 분말로부터 제조된 소결체는 습식법으로 합성된 hydroxyapatite 소결체보다 가열에 따른 중량감소가 작았으며, 수축율도 작았고, 더 치밀하며, 기계적 성질도 좋았다. 소결체는 hydroxyapatite 단일상만을 나타내었다. 인공체 액속에 침지한 경우 합성분말은 2주후에도 hydroxyapatite를 유지하고 있었으며, 소결체는 시간의 경과에 따라 약간의 Ca²⁺ 이온을 흡착하였다.

ABSTRACT

Ultra-fine hydroxyapatite powder were synthesized by the hydrothermal reaction at 10 atm, 3 hrs of Ca(OH)₂ suspension with (NH₄)₂HPO₄ solution, and were characterized sintering behavior. Sintered bodies of hydroxyapatite powders which synthesized by hydrothermal reaction method has less weight loss, less sintering shrinkage and superior mechanical property, and was more dense than sintered bodies of hydroxyapatite powder which synthesized by wet method. Sintered bodies were hydroxyapatite single phase. When soak in Ringer's solution for 2 weeks, hydroxyapatite powders preserved hydroxyapatite and sintered body absorbed trace of Ca²⁺ ion with soaked time.

1. 서 론

Hydroxyapatite(HAp)의 합성법에는 흔히 고상 반응법, 습식법이 이용되고 있으나 최근에는 수열반응을 이용한 미분말합성법등이 개발되었는데^{1,2)}, 합성되어진 인산칼슘의 분체특성, 즉 입자형상, 입도분포, 표면의 물리적 화학적 특성, 분산성 등은 그 합성법에 따라 달라진다.

수열합성법으로는 화학양론적인 단결정을 얻을 수 있는데, autoclave중에서 교반하면서 수열처리함으로써 초미립결정을 얻을 수 있고 탈수반응을 일어나게 하므로 하소의 필요가 없고 milling의 필요도 없으며 분위기 조절이 용이하다는 장점을 지닌다. 최근 수열법으로 좁은 입도분포를 갖는 미세한 단결정질의 분말합성과 이들

분말에 관한 특성에 대하여 관심이 커지고 있다³⁻⁶⁾.

Ioku 등¹⁾은 침전법으로 합성한 HAp를 수열 처리하여 미분말(25 nm×90 nm)을 얻었고, Hattori⁷⁾ 등은 백금캡슐안에서 고상의 출발원료와 물을 넣고 수열반응시켜 반경이 0.2 μm 이하인 입자를 얻었으며, 최 등²⁾도 수열 반응으로 50 nm 이하의 HAp를 얻었다. 이와 같이 얻어진 결정질의 미분말에 대해서는 검토되고 있으나, 그 미분말을 이용한 소결에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 수열반응으로 합성된 분말의 특이한 성질을 고찰하기 위해서 뿐만 아니라 기계적인 성질 향상을 위하여 소결체에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 수열합성법으로 HAp 초미분말을 합성하고, 합성된 분말로부터 소결체를 제조하여 상변화 및

미세구조를 관찰하였으며, 기계적인 성질을 검토하고 생체용액내에서의 거동도 조사하였다. 한편 비교를 위하여 습식법으로 합성한 HAp분말로부터 얻은 HAp 소결체와 특성을 비교하였다.

2. 실험방법

2.1. Hydroxyapatite 미분말의 합성

Ca원으로는 calcium hydroxide(Ca(OH)₂, Shinyo Pure Chemical Co., 93%)를, P원으로는 diammonium hydrogenphosphate((NH₄)₂HPO₄; Junsei Chemical Co., 98.5%)를 사용하였다. 일정농도의 Ca(OH)₂ 현탁액에 (NH₄)₂HPO₄ 수용액을 교반하면서 적하하였는데 이때 합성조건은 앞의 연구²⁾에서 HAp분말제조에 가장 적합하다고 판단된 Ca/P mol비를 HAp의 화학양론비인 1.67로 조절하였고 (NH₄)₂HPO₄ 수용액을 Ca(OH)₂ 현탁액에 2 ml/min의 속도로 적하하여 HAp를 합성하고, 적하가 끝나자마자 수열합성 장치에서 일정압력(10 atm)하에서, 일정시간(3 hrs) 동안 교반하면서 수열반응시켜 분말을 합성하였다. 수열합성 장치는 teflon 비이커를 내장한 autoclave로 시료를 비이커속에 넣고 반응시 teflon stirrer로 교반할 수 있도록 하였다. 반응후 생성물은 흡인여과에 의해 고액분리를 행한 후, 80°C의 진공건조기중에서 24시간 건조하여 분말을 얻고 진공데시케이터에 보관하였다. 한편 비교용 HAp미분말은 (NH₄)₂HPO₄ 수용액을 Ca(OH)₂ 현탁액에 적하하여 합성한 HAp를 수열장치에 넣지않고 3시간 aging하여 사용하였는데 이때 탄산화를 방지하기 위하여 N₂가스를 환류시켰다.

2.2. 합성분말의 특성평가

합성분말은 Rigaku사의 X선 회절분석장치 및 Nicolet사의 FT-IR Spectrometer를 사용하여 KBr법으로 생성상을 분석하였으며 입자의 크기, 형상, 입도분포, 응집상태 등은 Jeol사의 투과형 전자현미경으로(200 KV)로 관찰하였다. 또 Mac Science사의 시차열분석 및 열중량 분석기로 승온속도 10°C/min으로 열적 특성도 조사하였다. Fig. 1은 사용한 수열합성 HAp 미분말의 X선 회절도이다.

2.3. 소결체의 제조

수열합성된 분말과 습식합성된 분말을 4 cm×1 cm의 bar mold를 사용해서 1.4×10⁴ Pa의 압력으로 1차 성형한 후, 150 MPa의 압력으로 정수가압성형을 하고 전기로에서 1050~1200°C 사이의 온도로 2시간 동안 소결한

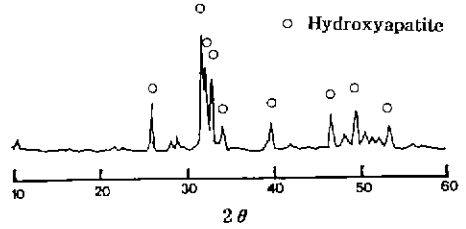


Fig. 1. XRD pattern of HAp powder synthesized.

후 로냉하였다.

2.4. 소결체의 특성조사

소결체는 분쇄한 후 분말 X선 회절 분석장치로 분석하였으며, 소결체의 미세구조는 시편을 1%의 인산으로 45초 동안 처리하여 주사전자현미경으로 관찰하였다. 밀도는 KS L 3114에 따라 시편을 200°C의 oven에서 1시간 건조시킨 후에 건조무게를 측정하고 물속에 3시간 동안 끓인 후에 포수무게와 수중무게를 측정하여 밀도를 계산하였다. 시편의 크기는 vernier calipers를 사용해서 측정하였다. 중량감소율과 선수축율은 CIP후에 값과 소결후의 값을 비교하여 계산하였다. 강도는 Instron(Model 4202, U.S.A., span길이 2 cm, cross head speed 0.5 mm/min)을 사용하여 3점곡강도법으로 측정하였다. 계산식은 다음과 같다.

$$S = \frac{3PL}{2bd^2}$$

- S : 곡강도(MPa)
- P : 하중(kg/cm²)
- b : 시편의 너비(mm)
- d : 시편의 높이(mm)

파괴인성을 측정할 시편은 1 μm, 1/4 μm diamond paste로 끝마무리 연마를 하였다. 파괴인성은 Indenter (Buehler, U.S.A.)로 하중을 1 kg로 하여 Lawn과 Fuller⁸⁾의 방법으로 다음과 같이 구하였다.

$$K_{IC} = \frac{1}{\pi^{3/2} \tan(\phi)} \times \frac{L}{c^{3/2}}$$

- φ : Angle of indenter
- c : Length of crack(mm)
- L : Load(kg/cm²)

2.5. 인공체액 중에서의 거동

Table 1. Ion Concentration (mM) of Human Plasma and Ringer's Solution

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻
Human Plasma	142.0	5.0	1.5	2.5	130.0	13.5	1.0
Ringer's Sol.	142.0	5.0	1.5	2.5	148.8	4.2	1.0

합성분말을 직경 1/2 inch의 원형 mold를 사용하여 3×10^4 Pa의 압력으로 1차 성형한 후, 150 MPa의 압력으로 정수가압 성형을 하고, 전기로에서 1200°C, 1시간 소결한 후 로냉하여 얻어진 소결체를 연마를 한 후 ultrasonic cleaner에서 세척하여 용출실험용으로 사용하였다. 한편, 인공체액에서 합성분말의 침지실험도 병행하였다. 용출실험은 100 ml의 인공체액이 들어있는 polyethylen 병에 소결체를 3개씩 넣고, 물중탕에서 37°C로 유지하여 농도는 다음 식으로 보정 계산하였다. 일정기간 경과후 5 ml의 용액을 채취하고 같은 양의 인공체액을 보충하였다.

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

C_n : n번째 추출한 용액의 실제농도(Determined concentration)

C_n' : n번째 추출한 용액의 측정농도(Experimentally measured concentration)

C_0 : 초기 인공체액의 농도

V : 인공체액의 양(=100 ml)

ΔV : 1회 채취량(=5 ml)

채취한 용액에 함유되어 있는 Ca^{2+} 이온은 EDTA에 의한 chelate 적정법으로 정량하였다. 분말의 침지실험은 합성분말 1g을 100 ml의 인공체액이 들어있는 polyethylene 병에 넣고 37°C의 물중탕에서 일정기간 유지시킨 후 고액분리를 하여 고상분을 관찰하였다. 사용된 인공체액⁹⁾은 증류수에 NaCl, CaCl₂, KCl, MgCl₂, NaHCO₃, NaH₂PO₄, 포도당을 녹인 후 Tris(hydromethyl)-aminoethane과 염산으로 pH를 7.5로 완충조절하였다. Table 1에 본 실험에서 제조한 인공체액과 생체액의 이온농도를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결체의 상변화

Fig. 2는 각 온도에서 소결한 소결체의 X선 회절도이다. 습식법으로 제조한 HAp출발물질(WS)은 비정질상태이나 1050°C에서는 상당한 정도 HAp의 결정화가 진행

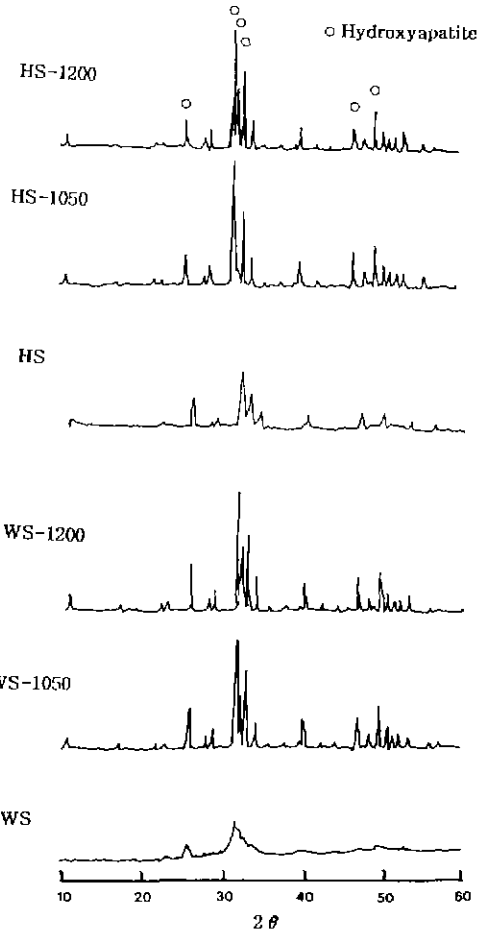


Fig. 2. XRD patterns of hydroxyapatite bodies sintered at various temperatures.

HS: synthesized by hydrothermal method

WS: synthesized by wet method

되었다는 것을 알 수 있으며, HAp이외의 다른 물질은 확인되지 않았다. 수열법으로 합성한 HAp 출발분말(HS)은 수열반응을 통해서 이미 상당한 결정화가 이루어진 것을 알 수 있으며 온도상승에 따른 변화는 없고 HAp 단일 소결체를 나타내었다.

3.2. 소결체의 물리적 특성

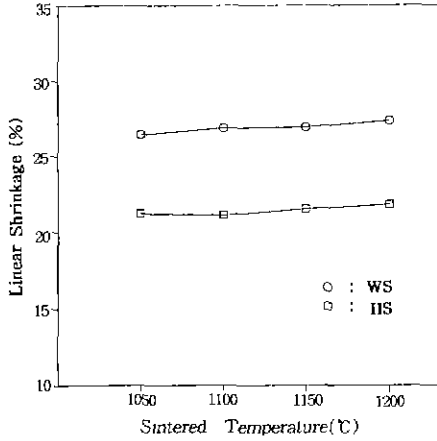


Fig. 3. Linear shrinkage of hydroxyapatite bodies sintered at various temperatures.

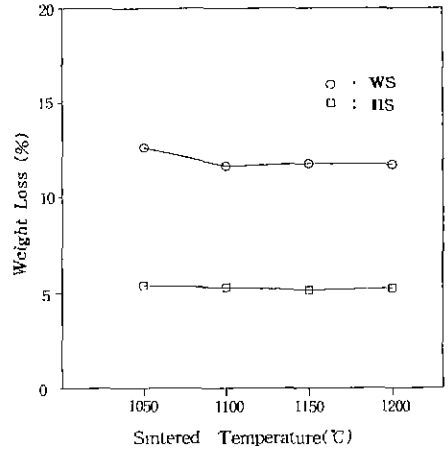


Fig. 4. Weight loss of hydroxyapatite bodies sintered at various temperatures.

수열반응으로 합성한 HAp소결체의 밀도는 HAp의 이론밀도를 3.16 g/cm^3 이라고 하면, 1050°C에서 소결온도에서 이론밀도의 95.6%를 나타내었으며, 1100°C에서 96.5%를 나타내고 있다. 습식법으로 얻은 HAp소결체는 1050~1100°C 소결에서 이론밀도의 95%, 1200°C 소결에서 97%를 나타냈다. Fig. 3은 HAp 소결체의 온도에 따른

선수축율의 변화이다. 수열반응 HAp를 이용한 경우 모두 온도증가에 따라 약간의 증가를 보였다. Fig. 4는 HAp 소결체의 온도변화에 따른 중량감소율의 변화를 나타낸 것이다. 수열반응을 이용한 경우가 중량감소율이 적었다. 이것은 수열합성시에 탈수반응이 일어나기 때문으로 TGA분석 결과와도 일치하고 있다²⁾.

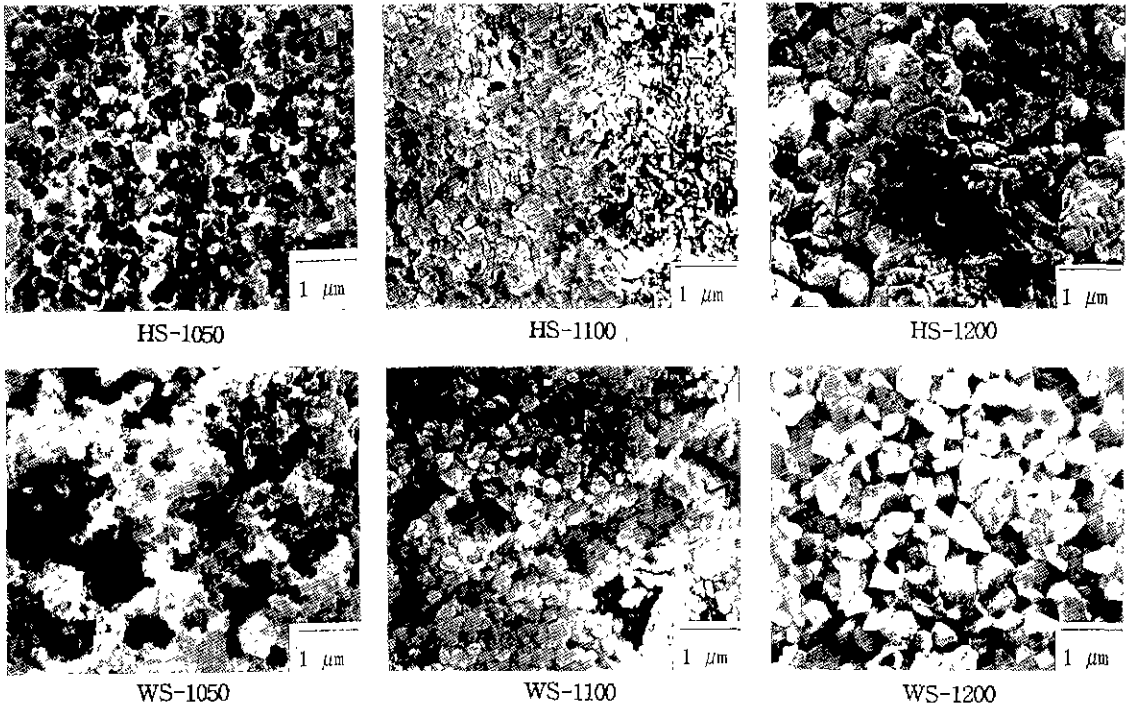


Fig. 5. SEM micrographs of hydroxyapatite bodies sintered at various temperatures.

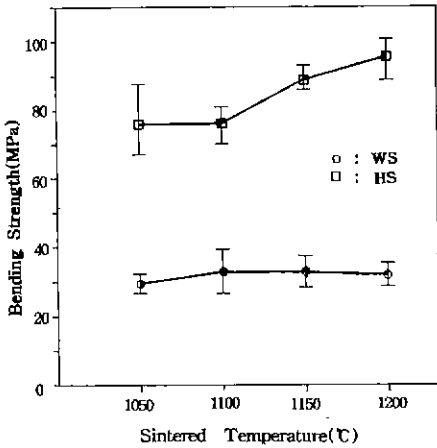


Fig. 6. Bending strength of hydroxyapatite bodies sintered at various temperatures.

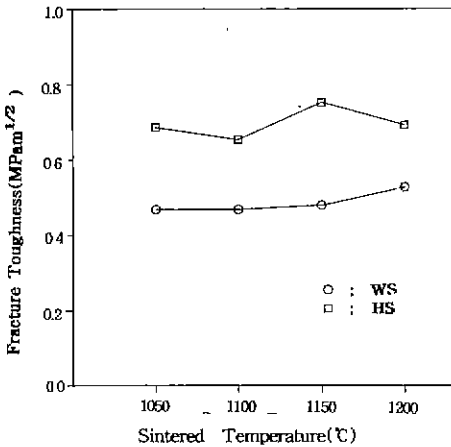


Fig. 7. Fracture toughness of hydroxyapatite bodies sintered at various temperatures.

3.3. 소결체의 미세구조

Fig. 5은 HAp소결체의 주사전자 현미경 사진이다. 습식합성 HAp시료의 경우 1050°C에서 소결체는 큰 기공이 무질서하게 분포되어 있어서 소결이 제대로 진행되지 않았다는 것을 알 수 있으며 온도가 1100°C로 높아짐에 따라 입경분포가 비교적 균일하게 소결이 진행하기는 하나 큰 기공이 잔존하고 온도가 1200°C로 높아짐에 따라 비교적 균질하나 입자의 크기가 0.5 μm 정도까지 커지고 있다. 한편, 수열합성한 HAp 시료의 경우 1050°C에서 이미 상당한 정도의 소결이 진행되어 기공이 미세하고 입경분포가 균일해졌으며, 1100°C에서도 상당한 치밀화가 진행되었다. 그러나 더 이상의 온도상승에

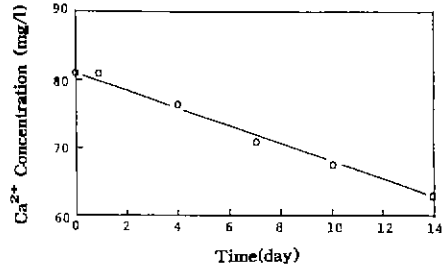


Fig. 8. Changes of Ca²⁺ ion concentration in Ringer's solution contained hydroxyapatite sintered body.

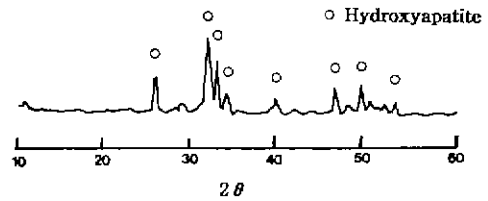


Fig. 9. XRD pattern of hydroxyapatite powder soaked during 14 days in Ringer's solution.

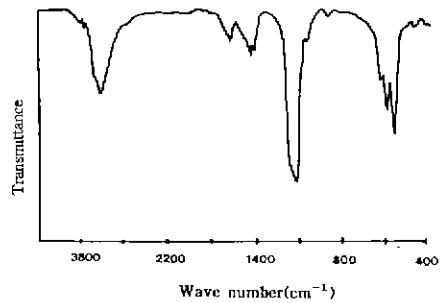


Fig. 10. FT-IR spectra of hydroxyapatite powder soaked during 14 days in Ringer's solution.

서는 거대 입자성장이 일어나 치밀화를 방해한다는 것을 알 수 있다. 즉, 밀도 측정치 및 미세구조관찰로부터 수열반응으로 합성한 분말이 훨씬 더 저온에서 소결이 진행된다는 것을 알 수 있었으며, 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

3.4. 소결체의 기계적 성질

Fig. 6은 소결체의 곡강도 값을 나타낸 것이며 Fig. 7은 파괴인성을 나타낸 것이다(5개 시험의 평균값). 수열합성 HAp를 사용한 경우가 훨씬 큰 강도를 나타내며 온도 상승에 따라 강도가 증가하고 있으며 파괴인성 역시

수열합성 HAp를 사용한 경우가 큰 값을 나타내고 있어, 수열반응을 이용한 경우가 기계적 성질도 우수함을 알 수 있다.

3.5. 인공체액에서의 거동

인공체액 중에서의 HAp소결체의 Ca²⁺이온의 용출실험 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 1일 이후부터 시간이 경과할수록 인공체액중의 Ca²⁺이온의 농도가 거의 직선적으로 감소하고 있다. 이러한 현상은 HAp의 incongruent solubility의 용해특성¹⁰⁾, HAp표면에 착화합물 [Ca(HPO₄)(OH)₂]의 수화층 생성이나, 인공체액에 공급하는 다른 이온의 역할에 의해 용해도 저하가 일어나는 등, 여러가지 인자에 의한 것으로 설명되고 있다^{11,12)}.

합성된 HAp 미분말의 인공체액중에서의 거동을 검토하기 위해 인공체액에 합성분말을 2주간 침지시킨 후, 고액 분리를 하여 고상분에 대한 X선 회절분석, 적외선 흡광 분석을 하였다. Fig. 9는 X선 회절분석, Fig. 10은 적외선 흡수 분광 분석 결과로 모든 경우에 인공체액에 침지시에도 HAp를 그대로 유지하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

Ca원으로 Ca(OH)₂현탁액과 P원으로 (NH₄)₂HPO₄수용액을 사용하여 10 atm에서 3 hrs 동안 수열합성법으로 HAp 초미분말을 합성하고 합성한 HAp 분말의 소결체를 제조하여 소결온도에 따른 상변화, 미세구조의 변화, 기계적 특성등을 검토하였다.

습식법으로 합성된 HAp보다 수열합성법으로 합성한 HAp 분말이 소결했을 때 소결체의 중량감소 및 수축율이 작았고, 낮은 온도에서 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. 또, 기계적 성질도 좋았다. 소결체는 HAp 단일상이었으며 인공체액에 2주간 침지한 경우 HAp 분말은 그대로 HAp를 유지하고 있었으며, 소결체는 시간의 경과에 따라 약간의 Ca²⁺이온을 흡착하였다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 한국과학재단 특정기초연구비

지원에 의하여 수행된 것의 일부로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. Ioku, M. Yoshimura and S. Somiya, "Hydrothermal Synthesis of Ultrafine hydroxyapatite Single Crystal," *J. Chem Soc. Japan*, No. 9, 1565(1988).
2. 민정소, 최재웅, 최상훈, "수열반응에 의한 hydroxyapatite 초미분말의 제조," 한국요업학회지, **29**(12), 997 (1992).
3. S.I. Hirano, "Hydrothermal Processing of Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(9), 1342 (1987).
4. W.J. Dawson, "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramics Powders," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(10), 1673 (1988).
5. T. Adshiri, K. Kanazawa and K. Arae, "Rapid and Continuous Hydrothermal Crystallization of Metal Oxide Particles in Supercritical Water," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(4), 1019 (1992).
6. L.M. Shepparo, "International Trends in Powder Technology," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(5), 979 (1989).
7. T. Hattori and Y. Iwadata, "Hydrothermal Preparation of Calcium hydroxyapatite Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(6), 1803 (1990).
8. B.R. Lawn and E.R. Kuller, "Equilibrium Penny-like Cracks in Indentation Fracture," *J. Mat. Sci.*, **10**, 2016 (1975).
9. T. Kokubo, T. Hayashi and S. Sakka, T. Kitsugi, and T. Yamamuro, "Bonding between bioactive Glasses, Glasses-Ceramics or Ceramics in a Simulated Body Fluid," *J. Cer. Soc. Japan*, **95**(8), 785 (1987).
10. H. Monma, "Bioceramics-Apatite Bioceramics," *Proceeding of the First Korea-Japan Seminar on New Ceramics*, p. 176 (1984).
11. T. Kanazawa and H. Monma, "Recent Progress the Chemistry of Calcium Phosphates, Especially Apatite-Their Composition, Structure and Properties, part 2," *Kagakuno Ryoiki*, **27**(9), 752 (1973).
12. S. Chacer and D.W. Feurstenau, "Adsorption and Surface Chemistry of hydroxyapatite," D. N. Misraed., Plenum Press, p. 29-49 (1984).