

참치 뼈를 이용한 Hydroxyapatite 세라믹 복합체의 합성 및 생체 친화성(제2보) - 습식법에 의한 Hydroxyapatite 소결체의 특성 -

김 세 권 · 최 진 삼 · 이 창 국 · 변 희 국 · 전 유 진 · 이 응 호*

부경대학교 화학과, *부경대학교 식품공학과
(1997년 8월 30일 접수, 1997년 10월 13일 채택)

Synthesis and Biocompatibility of the Hydroxyapatite Ceramic Composites from Tuna Bone(II)

- The Sintering Properties of Hydroxyapatite Treated with Wet Milling Process -

Se-Kwon Kim, Jin-Sam Choi, Chang-Kook Lee, Hee-Guk Byun, You-Jin Jeon, and Eung-Ho Lee*

Dept. of Chemistry, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

*Dept. of Food Science and Technology, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

(Received August 30, 1997, Accepted October 13, 1997)

요 약 : 참치 뼈로부터 추출한 hydroxyapatite[Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂]를 습식법으로 분쇄한 후 여러 온도로 고상반응시킨 세라믹 소결체의 특성을 고찰하였다. Hydroxyapatite소결체의 밀도는 1350°C에서 약 2.93 g/cm³으로서 이론치의 3.21 g/cm³과 유사하였다. 1300°C 이하의 소결온도에서는 hydroxyapatite가 결정상으로 나타났으며, 온도가 증가할 수록 hydroxyapatite의 분해에 따른 whitlockite[Ca₃(PO₄)₂]의 결정상이 관찰되었다. 소결체의 미세구조는 발달된 입계들 사이에 폐기공들이 분포하였다. 1350°C의 소결시편 평균강도는 58 MPa로 나타나 관절연골(articular cartilage)의 최대강도인 40 MPa보다 우수한 것으로 나타났다.

Abstract : The properties of ceramics by solid-state reaction with hydroxyapatite[Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂], which was isolated from tuna bone by wet milling process were investigated. The bulk density 2.93 g/cm³ at 1350°C was close to the calculated density 3.21 g/cm³. On X-ray measurements, the major phases were identified as hydroxyapatite at below 1300°C, but the whitlockite [Ca₃(PO₄)₂] phases were appeared due to a decomposition of hydroxyapatite with temperature. The microstructures of sintering specimens were shown as small closed pores between grain boundaries. The mean bending strength of the sintered hydroxyapatite by solid-state reaction is about 58 MPa and this value is higher than that of the articular cartilage maximum strength, 40 MPa.

1. 서 론

아파타이트(apatite)는 특정한 조성과 물질을 의미하는 것은 아니며, hexagonal lattice의 단위포(unit cell)와 A₁₀(MO₄)₆X₂의 화학식에서 A이온 자리는 2가 금속 양이온, MO₄와 X₂ 자리는 3가와 1가 음이온으로 점유가능한 것으로 알려진 물질인데, 손상된 신체의 일부 혹은 골조직의 기능을 대신하거나 수복하기 위한 생체재료(biomaterials) 중에서 Ca/P의 원자 비율에 의해서 상이 결정되는 아파타이트계 세라믹만이 유일하게 우수한 생체 친화성 및 이식재료의 주위 세포와 강한 화학적 결합특성을 가지는 것으로 알려져있다[1~3]. 이러한 아파타이트계의 물질들을 벌크재료(bulk materials)로서 사용하기 위하여 생물

학적인 친화성과 인체 뼈의 강도와 유사한 인조 대응물로서 활용이 가능한 세라믹에 대한 연구가 집중되고 있다[4].

제 1보의 경우[5] 참치뼈에서 추출한 hydroxyapatite를 이용한 세라믹 복합체의 소결특성에서 hydroxyapatite자체만의 소결성은 건식분쇄에 의한 입자 크기 분포의 제한성 때문에 소결온도에 관계없이 매우 취약한 소결성을 나타내었다. 따라서 제 2보에서는 습식법으로 출발물질의 미립자의 분포 유도와 이로 인한 소결 구동력(driving force)을 증가시켜 hydroxyapatite 소결성의 향상을 증진하고자 하였다.

또한 기존의 연구에서 Na이온이 함유된 아파타이트 세라믹 소결체는 생체조직내에서 Na이온의 석출로 인하여 수복기간이 지연되고 기계적인 강도가 저하되는 것으로 보았다[6]. 따라서

Na이온을 함유하지 않은 순수한 hydroxyapatite를 여러 온도로 고상반응(solid-state reaction)시킨 hydroxyapatite세라믹 소결체의 밀도, 기공율, 결정상, 미세구조와 인체골격의 강도와 비교 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 출발물질 및 소결체 제조

출발물질은 제 1보[5]와 마찬가지로 참치뼈를 850°C에서 3시간 하소(calcination)하여 추출한 hydroxyapatite를 체가름(200 mesh)하여 물과 알루미늄아 볼(alumina ball)을 투입하여 3일동안 습식밀링(wet milling)하였다.

2.2. 합성 및 분석방법

시편의 초기 성형성을 유지하기 위하여 3 wt% PVA 수용액을 결합제(binder)로서 출발물질에 1 wt% PVA를 첨가하였다. 이것을 80°C로 유지된 건조기에서 건조한 후 분쇄하여 25×30 mm의 사각 몰드에 시료 2.5g씩을 넣고 3 ton/cm²의 압력으로 가압성형하였다. 가압하여 만든 성형체는 전기로에서 600°C로 1시간 동안 유지하여 유기 결합제를 휘발시킨 후, 1,000°C까지는 20 °C/min, 이후 설정온도까지는 10 °C/min로 승온하여 3시간 동안 소결하였는데, 소결한 온도는 1200~1450°C까지 50°C의 간격으로 고상소결하였다. 이때 소결은 대기 하에서 이루어졌다.

소결시편의 밀도(bulk density)와 기공율(open porosity)은 식 (1)과 (2)로 구하였다[7].

$$\text{밀도} = \frac{\text{건조무게}}{\text{시편의 불함유무게} - \text{몰속에서의 시편무게}} \quad (1)$$

$$\text{기공율} = \frac{\text{시편무게}}{\text{전체 체적(기공포함)}} \quad (2)$$

소결된 시편들의 결정상은 X-ray diffractometer(Rigaku D/Max-2400)로 분석하였으며, 분석 조건은 Cuk α(60 kV, 80 mA), 2θ의 범위는 10~70°로 하였다. 여러 온도와 조성에 따라 소결된 시편의 미세조직은 주사전자현미경(scanning electron microscopy, Hitachi S-4200)으로 관찰하였다. 강도 측정은 예비실험에서 밀도와 기공율이 가장 낮은 1300°C, 1350°C의 시편을 선정하여 제 1보의 방법과 동일하게 연마지 #100, 200, 400으로 일차 연마한 후, SiC파우더 #1000으로 미세연마한 것을 강도 측정용 시편으로 하였다. Crosshead speed는 0.05 mm/min이었으며, 사용된 기기는 LLOYD instrument(England)이었으며, 식 (3)과 같이 적용되는 4-점법(4-point bending)으로 5개의 시편을 측정하여 평균치를 구하였다.

$$M = \frac{3F(l-l_0)}{3\omega T^2} \quad (3)$$

여기서 M은 bending strength(MPa), F는 applied load(N), l은 down span length, l₀은 upper span length, ω는 specimen width(mm), T는 specimen thickness(mm)의 항들을 각각 나타내며, 단위는 MPa = N/m² = force/area로 환산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결체의 밀도 및 기공율

성형체의 밀도를 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보이듯 밀도는 1200°C에서 2.49 g/cm³, 1350°C에서는 2.93 g/cm³로 소결온도의 증가에 따라 증가하다가 1400°C 부터는 2.85 g/cm³로 감소하는 경향을 보이고 있어, 1300°C부근에서 가장 치밀한 소결이 이루어졌음을 나타낸다고 볼 수 있다. 한편 1300°C부근의 밀도, 2.92 g/cm³와 1350°C의 밀도, 2.93 g/cm³는 Grenble 등[8]의 계산밀도, 3.21 g/cm³에 근접하는 것으로 나타났다.

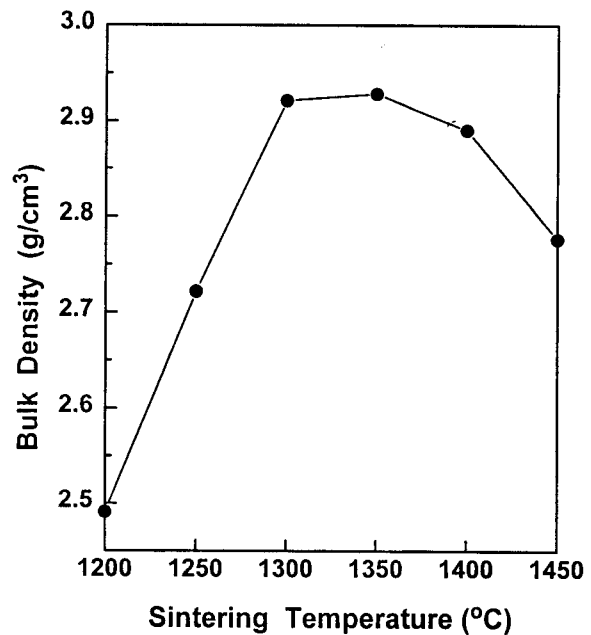


Fig. 1. The bulk density variation of hydroxyapatite sintered as function of temperatures.

기공율(open porosity)을 측정한 Fig. 2의 경우, 1350°C까지는 기공율이 감소하다가 고온 영역으로 갈수록 기공율은 다시 증가하는 경향을 보여 밀도와 반대되는 경향을 나타내고 있다. 소결온도에 따른 소결체의 밀도와 기공율의 변화는 소결체의 체적과 미세구조의 변화와 연관이 있다. 실제로 hydroxyapatite와 wollastonite가 1:1인 성형체의 미세구조를 관찰한 제 1보[5]의 경우, 1300°C의 소결체 보다 1350°C에서 큰 기공이 형성되었고, 소결상 또한 hydroxyapatite의 재분해에 의한 whitlockite상의 피크가 X-ray관측에서 나타났다. 또한 소결온도에 따른 소결체의 밀도와 기공율 변화는 hydroxyapatite의 일부가 whitlockite로 분해됨으로서 발생하는 H₂O gas가 소결체의 기공율을 변화시키는 모델로 설명이 가능함을 의미한다[5].

한편 건식법으로 출발물질을 처리한 경우, hydroxyapatite 자체는 분쇄효율의 한계성 때문에 소결온도에 관계없이 치밀화 과정이 진행되지 못하였으나, 습식법으로 처리한 경우에는 치밀한 소결체가 얻어졌다. Fig. 3은 습식법으로 24시간 분쇄한 입자의 미세구조를 나타내었는데, 입자의 크기는 최대 2μm

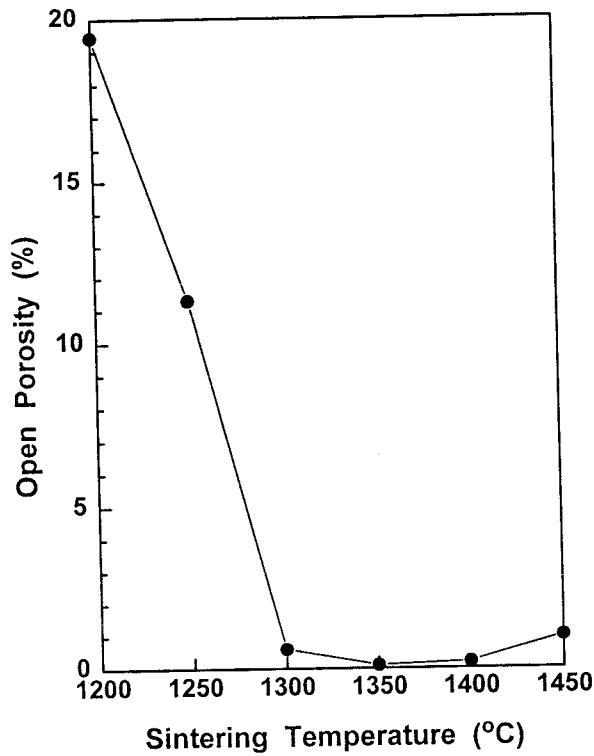


Fig. 2. The open porosity variation of hydroxyapatite sintered as functions of temperatures.

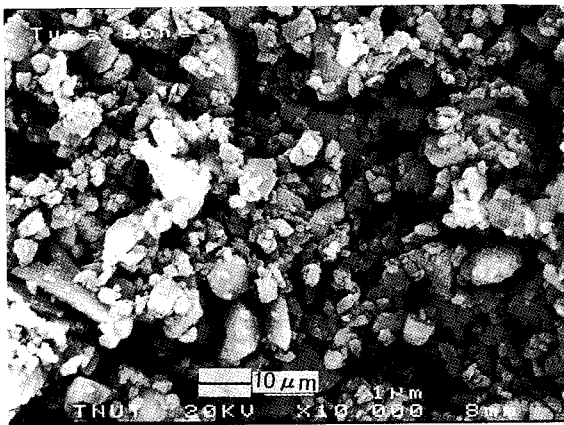


Fig. 3. SEM image of the hydroxyapatite power crushed during 24hrs with wet milling process.

이내로서 표면적에 의한 소결구동력이 건식법으로 출발물질을 처리한 경우보다 상대적으로 높아 소결 진행도가 높은 것으로 판단되었다.

3.2. XRD 회절분석

소결온도에 따른 시편상의 변화를 X-ray로 관찰하여 Fig. 4 (a), (b)에 나타내었다. 소결온도에 따른 상의 변화는 Fig. 4(a)와 같이 1300°C까지의 결정상은 hydroxyapatite였다. 그러나 1350°C 이상의 소결상을 분석한 Fig. 4(b)에서는 hydroxyapatite

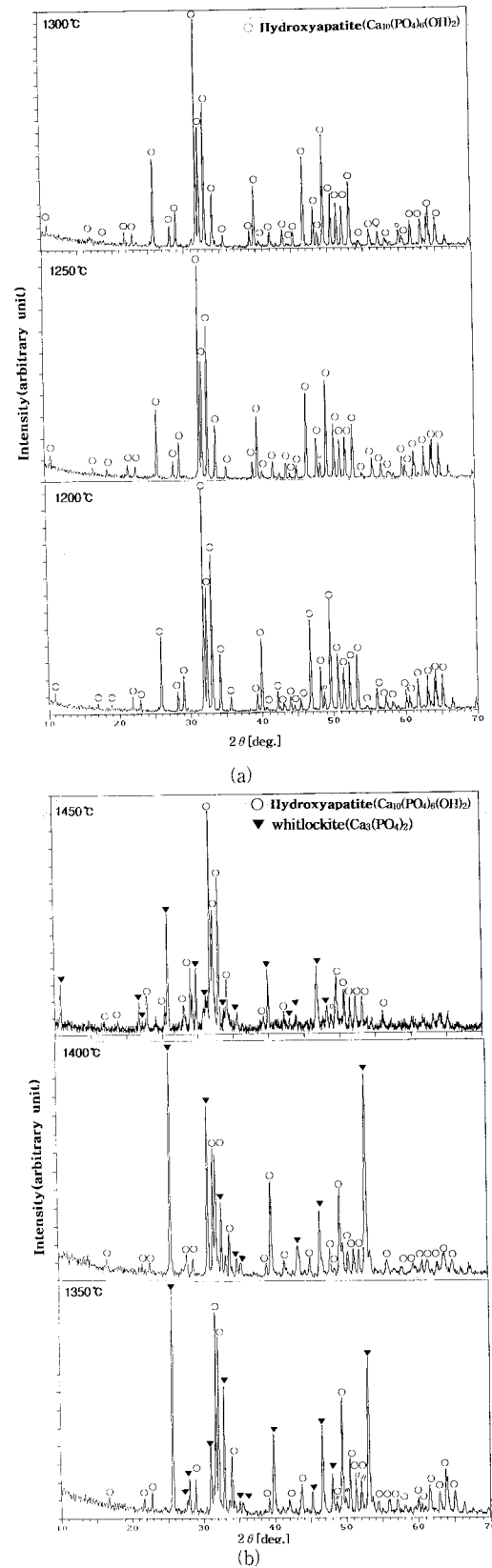


Fig. 4. (a) X-ray diffraction patterns of hydroxyapatite sintered at 1200, 1250 and 1300°C in air, (b) X-ray diffraction patterns of hydroxyapatite sintered at 1350, 1400 and 1450°C in air.

의 고온상인 whitlockite가 결정상으로 나타나기 시작하였고, 1400°C에서는 whitlockite의 결정상의 피크가 상대적으로 증가하는 것으로 나타났다.

LeGeros 등[9]에 따르면 생물체로부터 추출한 아파타이트의 고유특성으로서는 수분이 존재하는 950°C 이상의 온도에서는 hydroxyapatite와 hydroxyapatite+CaO가 잔존한다고 하였다. 그러나 본 연구에서와 같이 1% NaOH 수용액을 이용하여 생물체에서 hydroxyapatite를 추출한 경우는 소결온도에 관계없

이 hydroxyapatite와 hydroxyapatite+CaO가 잔존하는 특성을 보이고 있지는 않는데, 이는 hydroxyapatite의 추출방법 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 이와 같은 경향은 대구뼈와 소뼈 등에서 hydroxyapatite를 추출한 경우에서도 1300°C 부근의 온도에서 hydroxyapatite의 결정상이 관찰되는 동일한 양상의 결과를 나타내었다[10, 11].

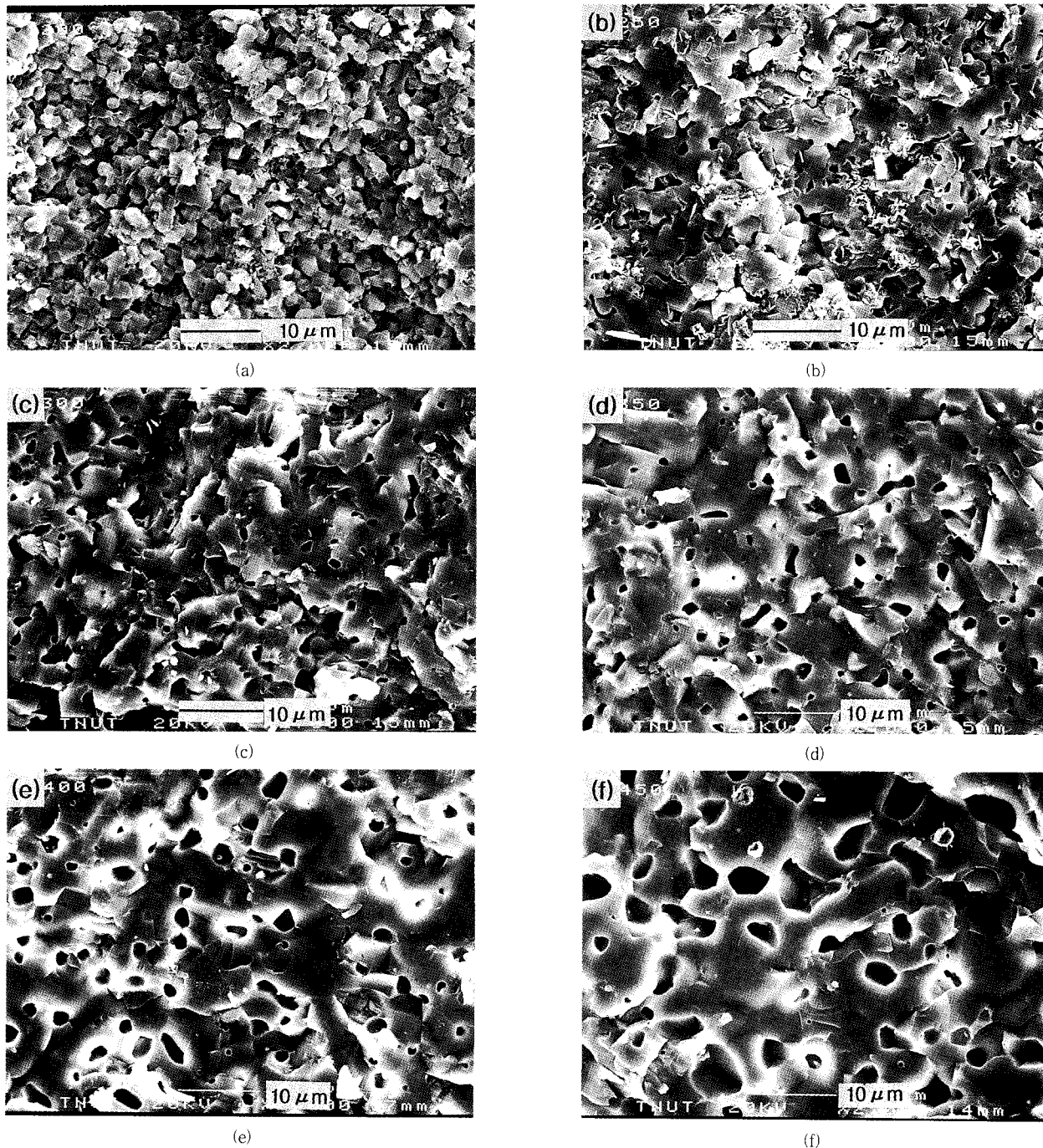


Fig. 5. SEM images of the specimen surfaces sintered by various temperature.

(a) 1200°C, (b) 1250°C, (c) 1300°C, (d) 1350°C, (e) 1400°C, (f) 1450.

3.3. 미세구조관찰

Fig. 5(a)는 1200°C, (b)는 1250°C, (c)는 1300°C, (d)는 1350°C, (e)는 1400°C, (f)는 1450°C의 온도로 각각 소결한 시편의 파단면 미세구조를 관찰하여 나타낸 것이다. Fig. 5(a), (b)에 보듯이 고체입자는 입자들간의 접촉면적을 증가하는 방향으로 neck가 형성되기 시작하여 소결의 초기단계와 같은 형태를 보이고 있다. 이후 Fig. 5(c)와 5(d)에서와 같이 재료내의 기공 감소와 입체들이 서로 강하게 결합되며, 기공율의 감소가 일어나는 형태의 일반적인 소결체의 미세구조를 나타내고 있다. 이는 밀도와 기공율을 측정된 Fig. 1과 Fig. 2에서와 같이 1350°C 부근에서 가장 높은 밀도와 가장 낮은 기공율을 나타낸 경향과 일치하였다.

그러나 이 이상의 온도에서는 입체의 성장과 hydroxyapatite의 일부가 whitlockite로 분해됨으로써 발생하는 H₂O gas로 인한 폐기공의 증가가 일어나기 때문에 Fig. 4(e), (f)와 같은 미세구조를 가지는 것으로 판단된다[5].

3.4. 강도(bending strength) 측정

소결시편 중에서 계산밀도에 근접하고 0%의 기공율을 가지는 1300°C와 1350°C의 소결시편을 선정하여 4-점법으로 강도를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 이들의 평균강도는 소결온도가 1300°C인 경우 35 MPa이었으며, 1350°C인 경우 58 MPa로 각각 나타났다.

습식법으로 출발물질을 처리한 제 1보의 경우[6], 강도가 가장 우수한 소결시편의 강도는 18 MPa로서 나타났으나, 습식법으로 출발물질을 처리한 1350°C의 강도는 58 MPa로 나타나 이들의 3배 이상의 강도를 발현하였다. 이의 인자들로서는 출발물질의 입자크기가 소결성, 밀도, 기공율 및 강도 등과 같은 물성에 강한 영향을 미치는 일반적인 경향과 일치하였다.

이 강도들을 인체의 뼈와 비교해 보면 1300°C소결시편의 강도, 35 Mpa은 관절연골의 최대강도인 40 MPa[12]에 근접하였으며, 1350°C 소결시편의 강도, 58 Mpa은 골격골(cortical bone)의 강도, 40~90 Mpa[13]범위에 드는 것으로 나타났다.

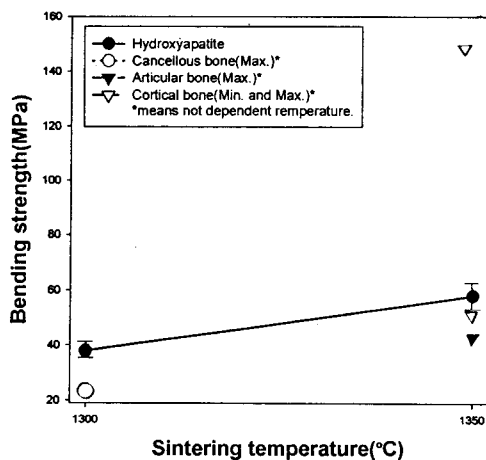


Fig. 6. Comparison of bending strength between hydroxyapatite and human bone[12, 13].

4. 결 론

참치 뼈로부터 추출한 hydroxyapatite[Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂]를 습식법으로 분쇄하여 고상반응시킨 세라믹 소결체의 밀도, 결정상, 미세구조 및 강도를 고찰한 결과는 다음과 같다.

소결체의 밀도는 1350°C에서 2.93 g/cm³로 나타나 이론밀도, 3.21 g/cm³과 기공율은 0%에 근접하는 것으로 나타났다.

소결온도에 따른 상의 변화에서 1300°C까지는 hydroxyapatite였으나, 고온으로 갈수록 hydroxyapatite의 분해에 따른 whitlockite가 결정상으로 나타나기 시작하였다.

소결온도에 따른 미세구조 역시 1200°C까지는 입자들간의 접촉면적을 증가하는 방향으로 neck가 형성되는 소결의 초기 단계의 형태를 보였고, 1300°C 부근에서는 재료내의 기공 감소와 입체들이 상호 강하게 결합되며, 기공율의 감소가 일어나는 형태의 미세구조를 나타내었다. 그러나 고온으로 갈수록 입체의 성장과 hydroxyapatite의 일부가 whitlockite로 분해되므로서 발생하는 H₂O gas로 인한 폐기공의 증가가 나타나는 미세구조를 보였다.

소결온도가 1300°C인 경우 소결강도는 35 MPa 및 1350°C에서는 58 MPa로 각각 나타나 소결강도는 소결온도에 의존함을 보였다. 이는 소결온도에 따른 시편의 강도차이는 밀도와 기공율 측정에서 가장 우수한 소결밀도와 낮은 기공율이 나타나는 1350°C의 소결시편이 1300°C의 시편보다 우수한 강도를 발현하는 것과 일치하였다. 1300°C시편의 강도, 35 MPa는 관절연골의 최대강도, 40 MPa에 근접하며, 1350°C시편의 강도, 50 MPa은 골격골의 강도, 40~90 MPa 범위에 드는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1995년 농림수산부 기술개발사업 중 현장애로 기술사업비의 지원에 의하여 수행된 연구결과이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. H. Paschalis, "Physicochemical Studies of Biologically Important Calcium Phosphate", Ph. D. State University of New York at Buffalo(1993).
2. F. H. Albee, Ann., Surg., 71, 32(1920).
3. L. L. Hench, "Bioactive Ceramics, Bioceramics", In Materials Characteristics versus *in vivo* Behavior, eds., P. Ducheyne and J. Lemons, Annals of NY Academy of Science. 523, 54(1984).
4. L. L. Hench and J. Wilson, "An Introduction to Bioceramics", In Advanced Series in Ceramics. Vol. 1. ed. L. L. Hench & J. Wilson, World Scientific, pp. 7~8(1993).
5. 이창국, 최진삼, 전유진, 변희국, 김세권, 한국수산학회지, 30, 652(1977).
6. T. Kokubo, S. Ito, M. Shigenmatsu and T. Yamamura, J. Mat. Sci., 20, 2001(1985).

7. A. I. Andrews, "Ceramic Glazes, Bodies, and Enamels, Chapter VI. and The Compounding of Raw Glaszes and the Calculation of Formula to Recipe and Recipe to Formula, Chapter VII", In Ceramic Test and Calculations. John Wiley & Sons. Inc. NY. pp. 51~71(1957).
8. D. E. Grenble, J. L. Katz, K. L. Dunn, R. S. Gilmore and K. L. Murty, *J. Biomed. Mater. Res.*, **6**, 221(1972).
9. R. Z. LeGeros, "Materials for Bone Repair, Augmentation and Implant Coatings", In Proceeding of the International Seminar of Orthopedic Res., Nagoya, ed. S. Niwa, (Spring-Verlag), (1990).
10. E. Kempson, *Annals of the Rheumatic Diseases*, **41**, 508 (1982).
11. R. V. Audekercke and M. Martens, "Mechanical Properties of Cancellous Bone, in Natural and Living Biomaterials", ed. G. W. Hastings and P. Ducheyne(CRC Press, Boca Raton, FL.), pp. 89~98(1984).