

## 생체시멘트 보강용 수산화아파타이트 휘스커의 수열합성

손영도 · 송태웅<sup>†</sup>

경남대학교 신소재공학부

(2001년 5월 30일 접수; 2001년 7월 9일 승인)

### Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Whiskers for Reinforcement of Biocements

Young Do Son and Tae Woong Song<sup>†</sup>

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Received May 30, 2001; Accepted July 9, 2001)

#### 초 록

구연산이 첨가된 0.01 M의  $\beta$ -인산삼칼슘 용액을 수열처리 하여 휘스커 상 수산화아파타이트를 합성할 때 수열처리 온도 및 시간이 휘스커의 생성에 미치는 영향을 관찰하였다. 용액을 300°C에서 5시간 수열처리 할 때 c축으로 약 60-80  $\mu\text{m}$ 까지 성장하고 비교적 순수한 휘스커를 얻을 수 있었으며 이렇게 합성된 수산화아파타이트 휘스커를 수산화아파타이트 시멘트에 1-2 wt% 첨가하였을 때 그 경화체의 직경인장강도는 약 4-6배까지 증가하였다.

#### ABSTRACT

The effects of temperature and time on the formation of hydroxyapatite whiskers were studied during hydrothermal treatment of 0.01 M  $\beta$ -tricalcium phosphate solution containing small amounts of citric acid. Relatively pure whiskers, grown up to 60-80  $\mu\text{m}$  along the c-axis, were obtained after 5 hours of hydrothermal treatment at 300°C. The diametral tensile strength of hardened hydroxyapatite cement paste was increased up to 4-6 times by addition of 1-2 wt% of thus synthesized hydroxyapatite whiskers.

**Key words :** Biocement, Hydroxyapatite whisker, Hydrothermal synthesis

#### 1. 서 론

지금까지의 결정성 생체재료 중 생체친화성이 가장 우수한 것으로 알려진 수산화아파타이트[hydroxyapatite,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , HAp]는 주로 습식 침전법에 의하여 분말 상태로 합성된다.<sup>1-4)</sup> 따라서 이를 생체재료로 사용하기 위해서는 분말의 성형체를 열처리하여 소결체화 하는 것이 일반적인데 이 때 물질의 변화를 초래하지 않고 기계적 강도가 충분한 소결체를 얻는 데에는 적지 않은 어려움이 따른다.

한편, hydroxyapatite cement(HAp 시멘트) 또는 self-hardening calcium phosphate cement라고도 불리는 calcium phosphates계 조합물의 분말-물 계 페이스트가 용해-석출반응으로 HAp를 생성하고 이 HAp 미소결정이 서로 엉켜 스스로 응결, 경화하여 최종적으로 HAp 덩어리를 형성하는 것이 알려지게 되어 소결과정을 거치지 않고 덩어리를 얻을 수 있는 부정형 생체재료로서 관심을 끌게되었다.<sup>5-11)</sup>

그러나 이 HAp 시멘트는 성형성, 치수안정성 및 복합재

료화의 용이성 등에서는 매우 유리하나 아직까지는 일반 시멘트에서와 같이 경화체의 인장강도가 소결체에 비하여 매우 약하여 생체재료로서의 응용 분야에 제약 받고 있는 상태이다. 이와 같이 인장강도가 약한 것은 강도발현 기구인 침상 HAp 결정 간의 엉킴(entanglement 또는 interlocking)이 근본적으로 소결체와 같은 강도를 내지 못하기 때문이다. 따라서, 인장강도의 향상을 위해서는 시멘트 조합물의 조성이나 입도 등의 개선보다는 섬유 또는 휘스커와 같은 구조적 보강재의 첨가가 보다 효과적일 것으로 생각된다. 이때 보강용 첨가제는 강도증진의 역할에 앞서 우선적으로 생체친화성 물질이어야 하며 이를 위해서는 기지재와 같은 물질인 HAp 휘스커가 가장 바람직한 보강재가 될 것으로 생각되어 본 연구는 이와 같은 용도로 사용하기에 가장 적합한 HAp 휘스커를 합성, 응용하기 위한 기초자료를 얻는 것을 목적으로 하게 되었다.

그 동안 HAp 휘스커의 합성은 저온 습식법, 고상반응법, 수열합성법 등으로 연구되고 있으나<sup>12-16)</sup> 이들 휘스커는 길이가 짧아 침상 결정의 엉킴으로 강도를 발현하는 HAp 시멘트 경화체의 보강용으로는 효과를 기대하기 어려운 것들

<sup>†</sup>Corresponding author : twsong@kyungnam.ac.kr

이었다.

그러나 tricalcium phosphate(TCP,  $\alpha$  또는  $\beta$ 형)에 착이온 형성제로 citric acid를 첨가한 일정 농도의 용액을 200°C에서 수열처리 하는 연구에서는 비교적 양호한 크기의 HAp 휘스커를 합성할 수 있었다.<sup>15)</sup>

본 연구에서는 합성이 어렵고 고가인  $\alpha$ -TCP 보다는 일반적인 시약인  $\beta$ -TCP를 출발원료로 하고 보다 높은 온도 범위를 택하여 수열처리 할 때 온도와 시간의 변화가 휘스커의 생성에 미치는 영향을 검토하는 한편, 적합하게 합성된 휘스커를  $\alpha$ -TCP형의 HAp 시멘트에 보강재로 혼합하여 그 경화체에서 나타나는 강도 향상 효과를 확인하고자 하였다.

### 2. 실험방법

휘스커 합성을 위한 출발 용액은 시판의 분말상  $\beta$ -tricalcium phosphate[Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]를 0.01 M이 되도록 증류수에 가한 후 여기에 Ca 착이온 형성제로 용액의 2 wt%에 해당하는 citric acid(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>)를 첨가하여 만들었다. HAp 휘스커는 50 ml의 출발 용액을 250°C 및 300°C의 온도에서 5~24시간동안 수열처리한 후 여과 세척하여 얻었다.

위에서 얻은 휘스커를 복합화하여 강도 증진 효과를 확인하기 위한 기지재용 HAp 시멘트는 calcium carbonate(CaCO<sub>3</sub>)와 dicalcium phosphate anhydrous[Ca(HPO<sub>4</sub>), DCPA]를 몰비 2:1이 되도록 혼합한 pellet를 1350°C에서 6시간 동안 열처리, 급냉하여 합성한  $\alpha$ -TCP 단일 계 시멘트를 사용하였다.

HAp 시멘트에 0.5~10 wt% 범위의 휘스커를 혼합하여 물/분체 비 0.7로 만든 페이스트를 수열양생하여 경화체를 만들고 이의 미세구조와 강도를 평가하여 휘스커의 첨가에 의한 보강효과를 확인하였다.

보강용 HAp 휘스커, HAp 시멘트 및 이를 사용한 HAp 경화체의 제조경로는 Fig. 1과 같다.

이상의 실험에서 시료의 광물상과 형태는 XRD, FT-IR, TEM 및 SEM을 사용하여 평가하였고 강도는 직경인장장도<sup>17)</sup>(Instron)로 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

앞의 연구<sup>15)</sup>에서 200°C의 수열처리에 의한 HAp 생성 반응의 출발물질로 0.01 M의  $\beta$ -TCP 용액이 유용함을 알 수 있었는데 상온에서 용해도가 낮은  $\beta$ -TCP가 용해하여 HAp를 생성시킬 수 있는 것은 Ca 착이온 형성제(Ca-chelating agent)의 첨가와 수열처리의 효과 때문이며 착이온 형성제로는 2 wt%의 citric acid가 매우 적합하였다. 이때, 착이온 형태로 용해된 Ca 이온이 수열처리 중 안정도의 변화로 다시 분해되면서 이 계의 물질 중 용해도적이 가장 작은 HAp를 생성하게 되는데 이때 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>가 제거되지 않은 수열분위

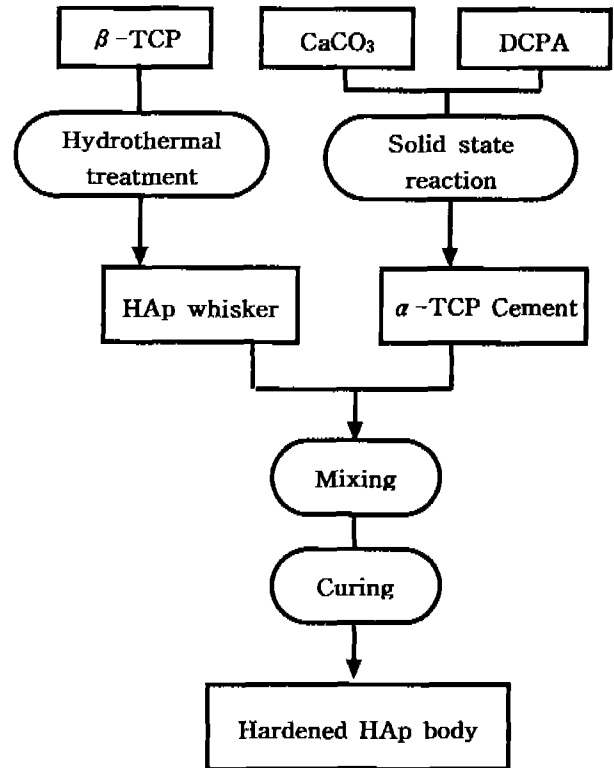
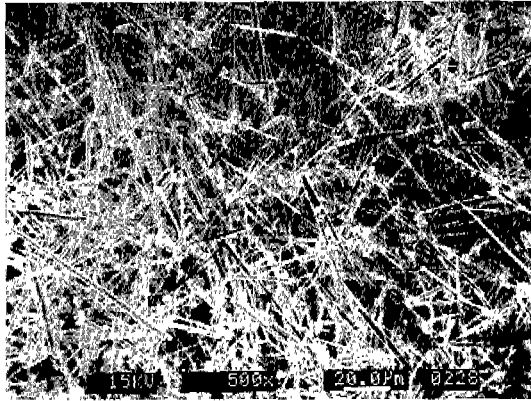


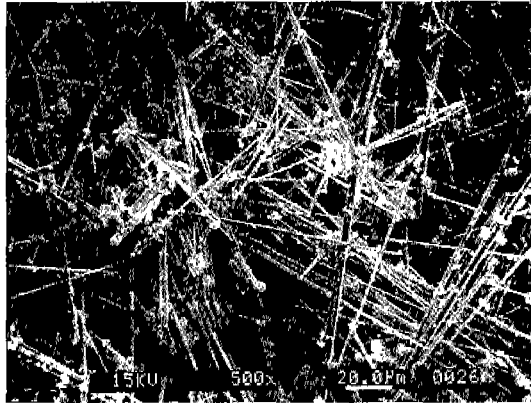
Fig. 1. Preparing procedure for HAp whiskers, HAp cement and hardened body of whisker-reinforced HAp cement.

기 중이므로 구조 중의 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>나 OH<sup>-</sup>의 일부가 탄산이온으로 치환됨으로서 HAp는 c축으로 성장하여 휘스커 상이 되는 것으로 생각된다.<sup>1,13)</sup> 이와 같은 휘스커 상 HAp의 생성 과정에서 HAp 이외의 물질, 또는 휘스커 상 이외의 상의 혼재 상태와 휘스커의 형태는 수열처리의 온도 및 시간에 따라 영향을 받을 것으로 보인다.

Fig. 2는 250°C에서 수열처리시간을 달리하여 얻은 침전물의 사진이다. 여기서 사진 (b)에 많이 혼재되어 있는 부스러기 형태의 상은 X선 회절분석 결과 Fig. 3과 같이  $\beta$ -TCP인 것으로 나타났으며 이는 생분해성 물질이므로 생성을 억제할 필요가 있음을 알 수 있다.  $\beta$ -TCP는 인산칼슘계 광물 중에서 용해도로 볼 때 HAp 다음으로 생성되기 쉬운 물질이므로 이의 생성은 용액 중의 Ca 농도가 너무 높은 것이 하나의 원인이 될 수 있다. 그러나 용액 중의 Ca 농도를 줄이기 위하여 착이온 형성제의 첨가량을 줄여 본 결과는 HAp 자체의 생성량과 휘스커의 성장이 모두 빈약하여 바람직하지 못하였다.  $\beta$ -TCP가 생성될 정도의 Ca 이온 농도의 증가는 다음과 같은 과정으로 형성될 것으로 보인다. 즉 착이온의 분해로 인한 Ca 이온의 생성량과 HAp의 생성에 따른 Ca 이온의 소모량 사이의 불균형으로 인해 초기에는 용액의 농도가 HAp 휘스커의 생성에 적합한 상태이나 어느 시점 이후에는  $\beta$ -TCP의 침전까지도 가능할 정도로 농도가 증가되는 과정이다. 이는 어느 적정 시점에서 수



(a)



(b)

Fig. 2. SEM photographs of HAp whiskers prepared from  $\beta$ -TCP by hydrothermal treatment at 250°C for 5 h(a) and 10 h(b).

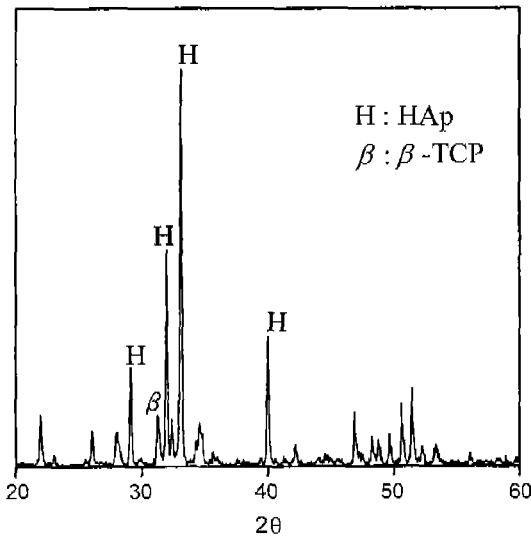


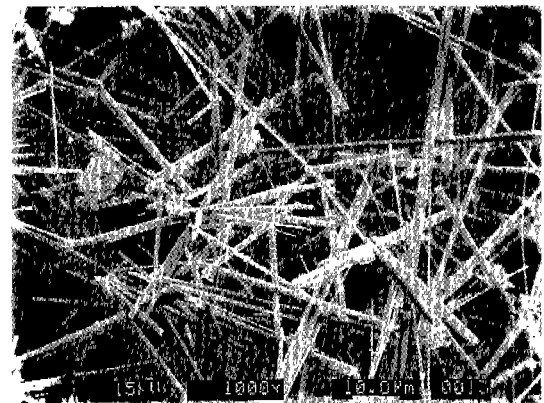
Fig. 3. XRD pattern of HAp whiskers prepared from  $\beta$ -TCP by hydrothermal treatment at 250°C for 10 h.

열처리를 종료함으로써 HAp 휘스커 만을 얻을 수 있는 가능성을 뜻하지만 수열처리 중인 용액의 농도변화를 시간 경

과와 함께 측정하는 것은 실험상 불가능하므로 본 연구에서는 처리시간을 여러 가지로 달리하여 얻은 휘스커를 직접 관찰해 보았다.

이에 따라 1시간부터 24시간까지 수열처리 시간을 달리하여 실험 한 결과 반응 초기(1~2시간)에는 HAp 휘스커는 생성되나 미용해 출발물질( $\beta$ -TCP)이 잔존하였다. 이는 시간이 더 경과함에 따라 곧 소멸하였지만 시간이 6시간 이상 경과하면 앞에서 언급한  $\beta$ -TCP 침전이 점차 증가하여 10 시간에서는 Fig. 2(b)와 같은 상태가 되며 그 생성량은 24 시간까지도 조금씩 증가함을 알 수 있었다. 이 과정을 요약하면 수열처리 중에는 시간이 경과함에 따라 출발원료의 용해, HAp 휘스커의 생성,  $\beta$ -TCP의 생성 및 일부 휘스커의 과대성장이라는 과정이 순차적으로 진행되는 것으로 해석되며 본 실험에서 가장 적합한 처리시간은 5시간 정도인 것으로 나타났다. Fig. 2(a)는 5시간 처리한 시료의 SEM 사진을 나타낸 것이다.

Fig. 4는 온도를 300°C로 높여 5시간 및 10시간 수열처리한 시료의 SEM사진을 나타낸 것이다. 온도를 300°C로 한 시료들도 5시간 정도에서 가장 나은 휘스커 상을 보이



(a)



(b)

Fig. 4. SEM photographs of HAp whiskers prepared from  $\beta$ -TCP by hydrothermal treatment at 300°C for 5 h(a) and 10 h(b).

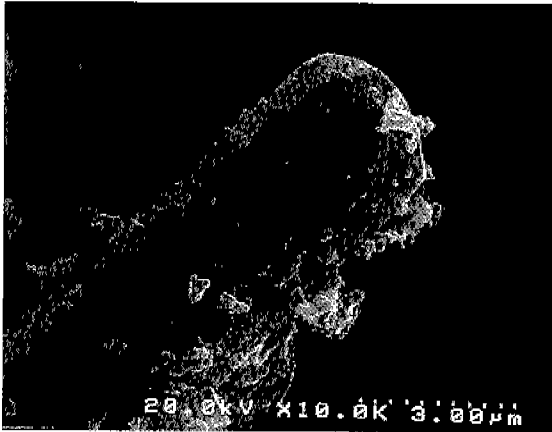


Fig. 5. FE-SEM photograph of HAp whisker prepared from  $\beta$ -TCP by hydrothermal treatment at 300°C for 5 h.

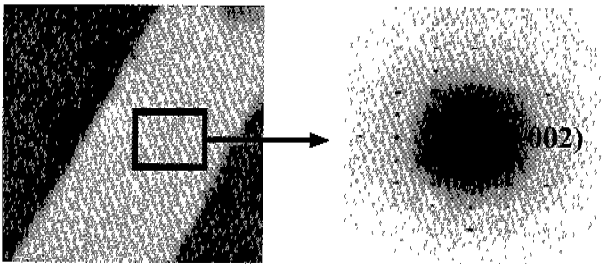


Fig. 6. TEM photograph and selected electron diffraction pattern of HAp whisker, showing that the whisker is a single crystal elongated along the c-axis.

는 것은 250°C와 거의 비슷하였다. 그러나 Fig. 2에서는 볼 수 없었던 직경의 과대성장이 보이는 등 HAp의 성장자체가 250°C보다 유리함을 보여주었다. 300°C에서 5시간 수열 처리한 시료(Fig. 4(a))는  $\beta$ -TCP 침전의 혼재량이 적고 과대 성장한 상도 없이 비교적 균일한 휘스커 상을 나타내어 이 온도, 시간조건이 본 실험에서 가장 좋은 조건임을 알 수 있었다.

이 휘스커는 Fig. 5의 FE-SEM 사진, Fig. 6의 전자선 회절도형 및 Fig. 7의 적외선 분광분석 결과와 같이  $\text{CO}_3^{2-}$  이온을 함유하여 c축으로 성장한<sup>1,13)</sup> HAp 단결정임을 확인할 수 있으며 그 길이는 약 60-80  $\mu\text{m}$ , 직경은 약 2-4  $\mu\text{m}$ 에 달함으로써 HAp 시멘트 경화조직에의 보강재로서 충분할 것으로 짐작된다.

Fig. 8은 단미의 HAp 시멘트와 시멘트의 일부를 여러 가지 중량비율의 HAp 휘스커로 치환한 HAp 시멘트를 사용하여 얻은 경화체의 직경인장강도를 나타낸 것이고 Figs. 9와 10은 이 중 몇 가지 시료의 파단면의 사진을 나타낸 것이다.

이들 시료는 휘스커의 균일 혼합을 돕고 시료간의 휘스커 보강효과도 잘 드러나도록 하기 위하여 페이스트의 물/시멘트 비를 비교적 높은 0.7로 하고 seed 등의 아무런 첨가제도 사용하지 않았기 때문에 모든 시료의 강도가 전반적으로

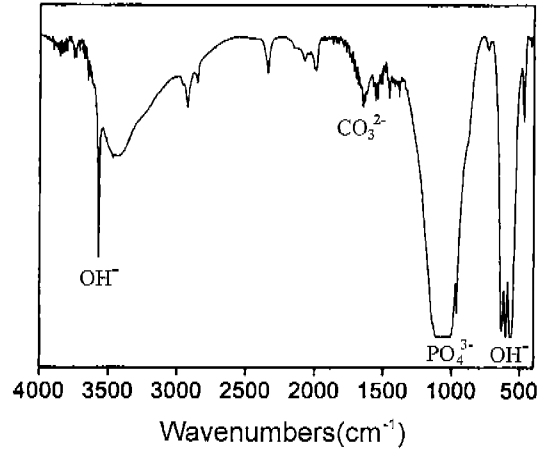


Fig. 7. FT-IR pattern of HAp whisker prepared from  $\beta$ -TCP by hydrothermal treatment at 300°C for 5 h.

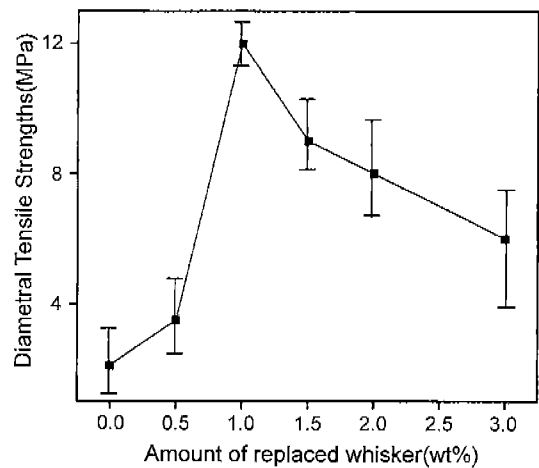


Fig. 8. Diametral tensile strength of hardened bodies prepared from plain or HAp whisker-reinforced  $\alpha$ -TCP cements by hydrothermal curing at 200°C for 1 day.

낮기는 하지만 휘스커의 혼합으로 인한 직경인장장도의 변화를 매우 분명하게 보여주고 있다. 즉 치환량 1-1.5%의 매우 적은 양의 혼합에 의해 경화체의 강도는 약 4-6배로 향상되나 치환량이 2%를 넘으면 강도가 약 반 정도로 급감하는 결과를 나타내고 있다. 이들 경화체의 파단면의 미세구조를 관찰한 결과 Fig. 9(b)와 같이 소량의 휘스커는 3-5  $\mu\text{m}$  길이의 침상 HAp의 영킴으로 이루어진 정상적인 경화조직 속에서 보강재로서의 역할을 함을 알 수 있다. 그러나 다량의 휘스커는 균일분산이 어려워 국소적으로 과다하게 몰려 있는 부분이 생기며 휘스커의 방해로 매트릭스인 경화조직 자체의 치밀화가 불가능해진 이런 부분이 오히려 파괴원인을 제공하여 강도가 다시 하락하는 것으로 보인다. Fig. 10은 시멘트의 5 wt%를 휘스커로 치환한 시료에서 보이는 이러한 부분을 나타낸 것이다. 이와 같이, 휘스커의 혼합량이 많을수록 시멘트 중의 균일 분산이 어려워지는 점

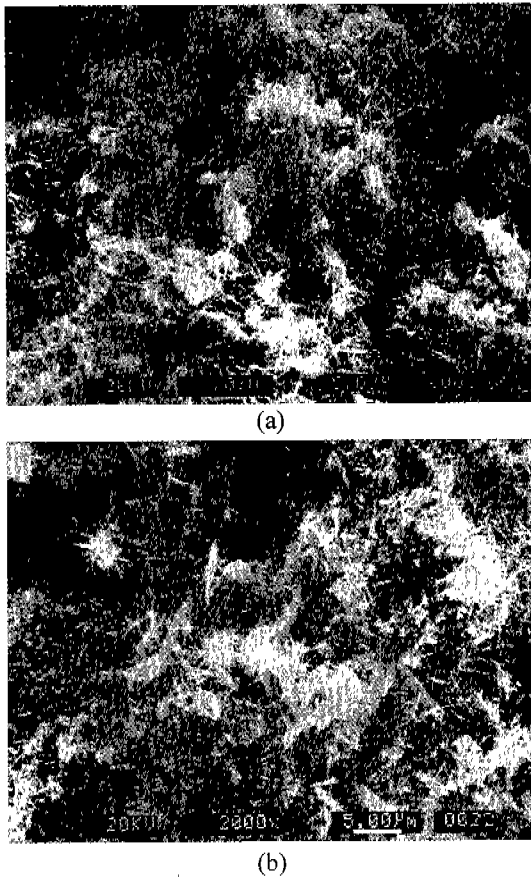


Fig. 9. SEM photographs of fractured surface of hardened bodies prepared from HAp cement without (a) and with 1 wt% of HAp whisker (b) by hydrothermal curing at 200°C for 1 day.

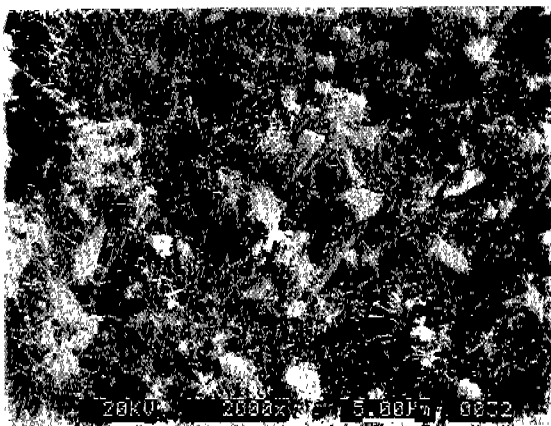


Fig. 10. SEM photograph of hardened body prepared from HAp cement with 5 wt% of HAp whisker, showing the undesirable gathering of whiskers.

은 보강효과를 저하시키는 중요한 원인으로 보이므로 분말-whisker 혼합기술을 위주로 하는 추가적인 연구를 계획하고 있다.

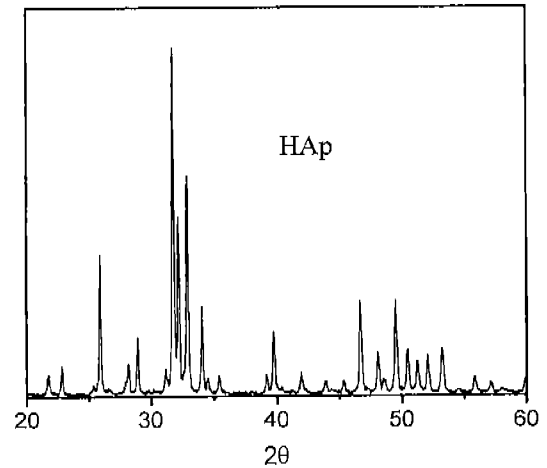


Fig. 11. XRD pattern of hardened body prepared from  $\alpha$ -TCP cement reinforced with 1 wt% of HAp whisker by hydrothermal curing at 200°C for 1 day.

Fig. 11은 whisker 치환량 1 wt%인 HAp 시멘트 경화체의 X선 회절분석 결과인데 여기에서 볼 수 있는 바와 같이 HAp 이외의 물질은 전혀 혼합되어 있지 않으며 whisker의 함량과 무관하게 동일한 결과를 보여 기지재와 보강재가 모두 HAp로 된 whisker 복합 생체 시멘트의 가능성을 보여주고 있다.

#### 4. 결 론

인산삼칼슘을 출발물질로 하여 수열법으로 whisker 상 수산화아파타이트를 합성할 때 수열처리 온도 및 시간이 whisker의 생성에 미치는 영향과 이 whisker를 수산화아파타이트 시멘트에 혼합할 때의 강도 보강효과를 확인한 결과, 적절한 온도와 시간의 선택으로 매우 양호한 상태의 whisker가 얻어질 수 있으며 이 whisker는 생체재료용 수산화아파타이트 시멘트의 성분을 변동시키지 않고 강도를 증진시킬 수 있는 보강재로 사용될 수 있음을 확인하였다.

수열처리 시간은  $\beta$ -인산삼칼슘 침전의 생성을 방지하기 위해 적당히 짧게 하여야 하고 온도는 250°C 보다는 300°C가 whisker의 성장에 다소 유리하며 300°C에서 5시간 수열처리할 때 직경 2-4  $\mu\text{m}$ , 길이 60-80  $\mu\text{m}$  정도로서 비교적 균일하고 순수한 수산화아파타이트 whisker를 얻을 수 있었다.

시멘트 중량의 1-2%를 whisker로 치환할 때 경화체의 직경인장강도는 약 4-6배까지 증가함으로써 기지재와 보강재가 모두 수산화아파타이트로 된 복합재료형 생체시멘트의 가능성을 확인하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 1998년도 경남대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 쓰여진 것임.

## REFERENCES

1. L. L. Hench and J. Wilson, Chapter 1, 9 "An Introduction to Bioceramics," Ed. L. L. Hench, World Scientific, Singapore, New Jersey, London, HongKong (1988).
2. D. K. Smith, "Calcium Phosphate Apatites in Nature," pp. 29-44 in Hydroxyapatite and Related Materials, Ed. P. W. Brown. CRC Press, London & Tokyo (1994).
3. R. Z. LeGeros, "Biological and Synthetic Apatites," pp. 3-28 in Hydroxyapatite and Related Materials, Ed. P. W. Brown. CRC Press, London & Tokyo (1994).
4. Y. Fang, D. K. Agrawal and D. W. Roy, "Thermal Stability of Synthetic Hydroxyapatite," pp. 269-282 in Hydroxyapatite and Related Materials, Ed. P. W. Brown. CRC Press, London & Tokyo (1994).
5. L. C. Chow "Development of Self-setting Calcium Phosphate Cement," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **90**(10), 954-964 (1991).
6. P. W. Brown, "Phase Relationships in the Ternary System CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1), 17-22 (1992).
7. L. C. Chow, S. Takagi and K. Ishikawa, pp.127 in Hydroxyapatite and Related Materials, Ed. P. W. Brown. CRC Press, London & Tokyo (1994).
8. M. P. Ginebra, E. Fernandez, J. Font and J. A. Planell, "The Effects of Temperature on the Behaviour of An Apatitic Calcium Phosphate Cement," *J. Mater. Sci. : Materials in Medicine*, **6**, 857-860 (1991).
9. K. Kurashina, H. Kurita, M. Hirano, J. M. A. de Blicck, C. P. A. T. Klein and K. de Groot, "Calcium Phosphate Cement : *In Vitro* and *In Vivo* Studies of the  $\alpha$ -Tricalcium Phosphate Dicalcium Phosphate Dibasic-tetracalciumphosphate Mono-oxide System," *J. Mater. Sci. : Materials in Medicine*, **6**, 340-347 (1995).
10. K. Ishikawa, S. Takagi, L. C. Chow and Y. Ishikawa, "Properties and Mechanisms of Fast-setting Calcium Phosphate Cements," *J. Mater. Sci. : Materials in Medicine*, **6**, 528-533 (1995).
11. C. Chow, S. Takagi and K. Ishikawa, "Formation of Hydroxyapatite in Cement Systems," pp. 127-137 in Hydroxyapatite and Related Materials, Ed. P. W. Brown, CRC Press, London & Tokyo (1994).
12. M. Yoshimura, H. Suda, K. Okamoto and K. Ioku, "Hydrothermal Synthesis of Needle-like Apatite Crystals," *Nippon-Kagaku-Kaishi*, **10**, 3101-3106 (1991).
13. M. Yoshimura, H. Suda, K. Okamoto and K. Ioku, "Hydrothermal Synthesis of Biocompatible Whisker," *J. Mater. Sci.*, **29**, 3399-3402 (1994).
14. J. Iiwuka and A. Nosuma, "Effects of the Buffer Solutions on the Growth of Hydroxyapatite Whisker," **107**(5), 442-448 (1999).
15. Y. D. Son and T. W. Song, "Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Whiskers from Tricalciumphosphate I-Effect of Addition of Citric Acid on Whisker Formation," *Theses Collection of the Institute of Advanced Materials*, **11**, 277-289 (1999).
16. Y. D. Son and T. W. Song, "Microstructure and Mechanical Strength of Hardened Paste of Hydroxyapatite Cement Containing Whisker Phase," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **36**(12), 1342-1349 (1999).
17. O. Bermudez, M. G. Boltong, F. C. M. Driessens and J. A. Planell, "Compressive Strength and Diametral Tensile Strength of Some Calcium Orthophosphate Cements : A Pilot Study," *J. Mater. Sci. : Materials in Medicine*, **4**, 389-393 (1993).