

굴패각과 인산으로부터 수산화아파타이트 분말 합성에 관한 연구

류수착[†]·엄지영
밀양대학교 신소재공학과

A Study on The Synthesis of Hydroxyapatite Powders Using Oyster Shells and H₃PO₄

Su Chark Ryu[†] and Ji Young Eom

Department of Materials Engineering, Miryang National University, Miryang 627-130

(2002년 6월 1일 받음, 2002년 9월 16일 최종수정본 받음)

Abstract Hydroxyapatite powders were prepared after heating at 1250°C by the direct reaction using oyster shells and H₃PO₄. Properties of hydroxyapatite powders were investigated as XRF, XRD, DTA, FT-IR, SEM. Only hydroxyapatite was observed in XRD powders which was heated at 1250°C for 2 hours and there was no remained CaO in that sample. And the results of FT-IR of sample was confirmed hydroxyapatite. Sample was agglomerated together, but needle shape morphology was observed in powders heated at 1250°C.

Key words : Hydroxyapatite, oyster shell, H₃PO₄ solution

1. 서 론

지금까지 치과 및 외과용 생체재료로서 경제성과 물리적 강도가 비교적 양호한 티타늄 및 코발트 합금, 탄소복합체, 스테인레스 강등의 금속재료가 주로 사용되어 왔으나¹⁾, 이와 같은 금속재료들은 환경에 따라서 다양한 형태로 부식이 일어날 수 있고 독성을 발할 수 있는 문제점을 가지고 있기 때문에 이를 해결하기 위해서 고순도 알루미늄이나 지르코니아, 바이오 글라스, 수산화아파타이트, 인산칼슘 화합물등의 생체 친화성이 양호할 뿐만 아니라 가공성도 우수한 세라믹스 재료들의 사용이 증가되고 있다. 특히 이들 중 수산화아파타이트는 생체재료로서 인체내의 경조직에 속하는 뼈나 치아를 구성하는 무기질 성분을 주성분으로 하고 있으므로 이에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.^{2~5)} 따라서 수산화아파타이트 합성법에는 여러 방법이 있는데 일반적으로 알려진 방법으로는 건식법⁶⁾, 습식법^{7, 8)}, 가수분해법, 수열합성법, 침전법 등이 있으며 합성법에 따라서 제조되는 분말의 특성, 즉 입자크기 및 형태, 입도분포가 각각 달라진다. 또한, 많은 연구자들에 의하여 출발원료도 CaCl₂, Ca(NO₃)₂, (NH₄)₂HPO₄, Ca(OH)₂등 다양하게 사용되어 연구되어져 왔으며^{9, 10)} 공장배수중의 인산분을 사용하여 수산화아파타이트를 제조한 경우도 있다.

본 연구에서는 해안 양식업 중에서도 비중이 높은 굴양식업에서 발생하는 굴패각과 인산(H₃PO₄)을 출발원료로 사용하여 직접 반응시켜서 수산화아파타이트를 제조하고자 하였으며 수산 양식업에서 다량 배출되고 있는 굴패각으로 인한 연안 해안 지역의 오염 및 자연경관의 훼손 그리고 위

생상의 문제등으로 야기되는 환경문제를 줄이고자 시도하였다. 그리고, 수산화아파타이트 분말을 제조하는데 있어서 Ca와 P의 몰비, 반응시간, 과포화도, 열처리 온도 등의 제조조건 및 제조방법이 복잡하고 어려운 점을 감안하여 원료의 화학양론적인 방법에 의해 직접 합성시켜 제조과정을 보다 용이하게 하여 수산화아파타이트 분말을 제조하고자 하였다. 또한, 제조된 수산화아파타이트 분말의 열처리 온도에 따른 생성상 및 열적 특성에 관하여 검토하였다.

2. 실험 방법

출발원료로는 남해안 고성에서 폐기된 굴껍질과 98%의 인산(H₃PO₄, daejung사)을 사용하였다. 먼저 굴껍질을 세척하여 염분 및 표면 이물질들을 완전히 제거한 후 대기 중에서 건조하고 분쇄기를 이용하여 분말화하였다. 분말화 된 굴껍질 분말은 170mesh에서 체가름하여 중류수를 용매로 사용하여 분산시킨 후 H₃PO₄ 용액과 8시간동안 직접 반응시켰다. 이 때 H₃PO₄ 용액은 피펫을 이용하여 천천히 적하시켰고, 인산량은 화학양론적으로 굴껍질 분말의 성분인 CaCO₃ 1mole에 대하여 0.6M을 첨가하였다. 반응된 분말은 회전식 진공증발기로 건조한 후 전기로를 이용하여 여러 온도에서 2시간 열처리하였다. 열처리된 분말은 결정상을 확인하기 위하여 X선 회절 분석기(Dmax 2200, Rigaku co. Ltd, Japan)를 이용하여 측정하였으며, 제조된 분말의 열적 변화를 조사하기 위하여 시차 열분석기(TG-DTA 92 18, Setaram, France)를 이용하여 측정하였다. 구조적인 결합 메커니즘을 조사하기 위하여 적외선 분광분석기(FT-IR, Mattson, USA)를 이용하여 측정하였고 제조된

[†] E-mail: scryu@mnu.ac.kr

Table 1. XRF result of oyster shell.

Component wt(%)	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	SrO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅
	97.25	0.30	0.56	1.10	0.53	0.07	0.11	0.08

분말의 미세구조를 확인하기 위하여 주사전자현미경(S-2460N, Hitach, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 이상과 같은 실험공정을 진행하기 위하여 우선 XRF(1500, Shimadzu, Japan)를 이용하여 성분분석을 측정하였다. 측정결과 폐각의 97% 이상이 CaCO₃로 이루어져 있음을 확인하였으며 이 결과를 기준으로 인산 투여 양을 결정하였다. 이와 같은 XRF 측정 결과를 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X선 회절분석

화학양론적인 방법에 의해 굴집질 분말 1mole에 대하여 0.6M의 H₃PO₄를 천천히 적하시켜 반응시킨 후 회전식 진공증발기를 이용하여 건조하였다. 건조된 분말은 전기로를 이용하여 5°C/min로 승온시켜 500°C, 700°C, 900°C, 1100°C, 1250°C에서 2시간 열처리하고 로냉한 후 XRD측

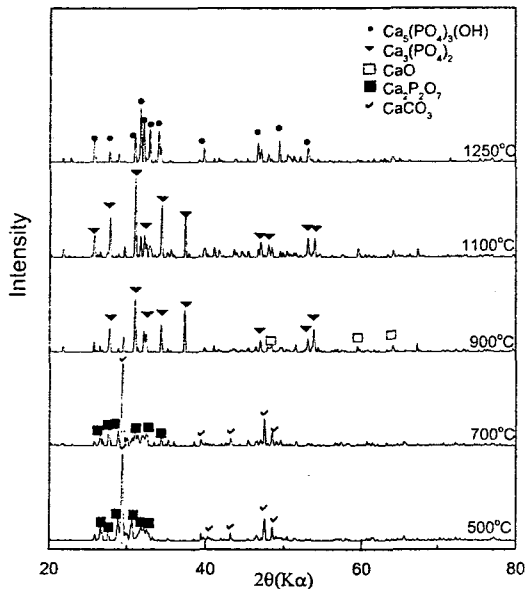


Fig. 1. XRD results of hydroxyapatite powders after heat treatment at 1250°C for 2hour.

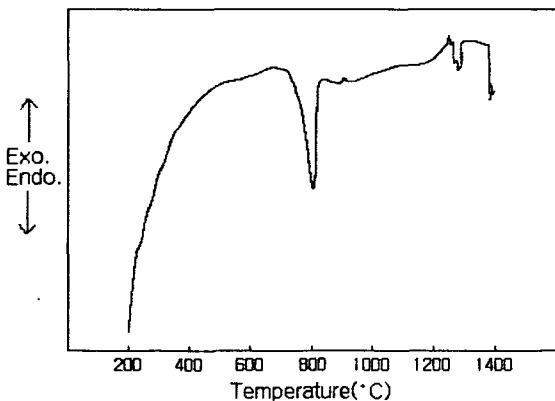


Fig. 2. DTA curve of prepared powders.

정을 행하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 900°C미만에서 열처리한 분말에서는 Ca₂P₂O₇ 및 CaCO₃의 결정상이 확인되었다. 900°C~1100°C에서 열처리한 분말은 CaO 및 TCP (tri calcium phosphate) 결정상이 확인되었으나 1250°C에서 열처리된 분말의 XRD 측정결과를 보면 주요피크는 31.8°, 32.9°, 49.5°, 46.7°, 25.9°, 34.1°, 39.8°에서 나타났고 이는 수산화 아파타이트[Ca₅(PO₄)₃(OH)] 결정상으로 확인되었다. 이상과 같은 결과에서 열처리 온도가 증가함에 따라 Ca₂P₂O₇ 및 TCP (tri calcium phosphate) 결정상이 HAp(수산화 아파타이트)로 전이됨을 확인할 수 있었다. 또한 시차 열분석 결과에서처럼 1250°C부근에서 HAp가 생성됨을 확인하였다.(Fig. 2)

3.2. 시차 열분석

굴집질 분말과 증류수를 혼합하여 hot plate를 이용하여 교반시키면서 0.6mol의 H₃PO₄를 천천히 적하시켜 반응시켰다. 이 때 hot plate는 피펫을 이용하여 H₃PO₄를 적하시키는 동시에 교반시키기 위해서 사용하였을 뿐 반응온도를 고려하여 열을 가하지는 않았다. 그런 다음, 회전식 진공증발기로 건조한 분말의 시차 열분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 시차 열분석 결과에서 보여지듯이 802°C 부근에서 관찰되는 흡열피크는 굴폐각의 성분인 CaCO₃가 CaO와 CO₂로의 열분해에 기인한 것이며 이는 일반적인 CaCO₃의 열분해 온도인 900°C에 비하여 훨씬 낮은 온도에서 열분해가 일어났음을 알 수가 있다. 그리고 1275°C부근의 흡열피크는 수산화 아파타이트로의 상전이에 기인된 것으로 사료된다. 이와 같은 열분석 결과는 XRD의 결정상을 관찰하여 일치하였다.(Fig. 1)

3.3. 적외선 분광분석

굴집질 분말 1mole에 대하여 0.6M의 H₃PO₄를 적하시켜 반응시킨 분말을 건조한 후 전기로를 이용하여 1250°C에서 2시간 열처리하였다. 이 분말과 KBr을 1:100으로 혼합하여 pellet을 성형한 후 적외선 분광분석기(Mattson, USA)를 이용하여 적외선 스펙트럼을 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. PO₄³⁻에 기인된 특성 피크는 567cm⁻¹,

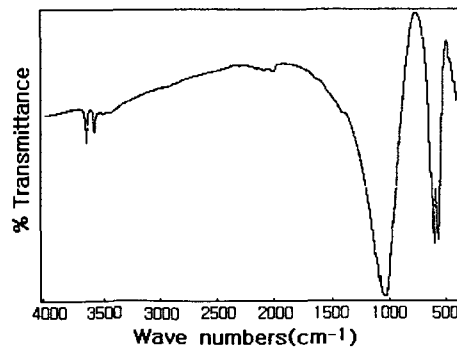
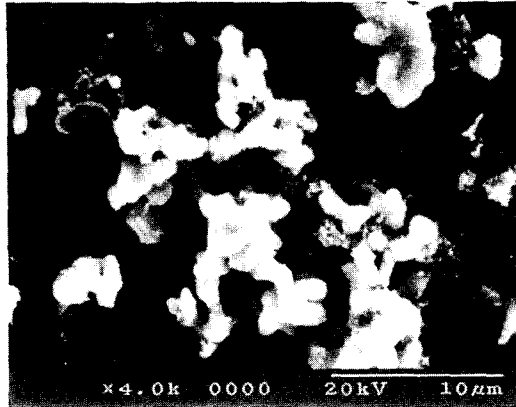
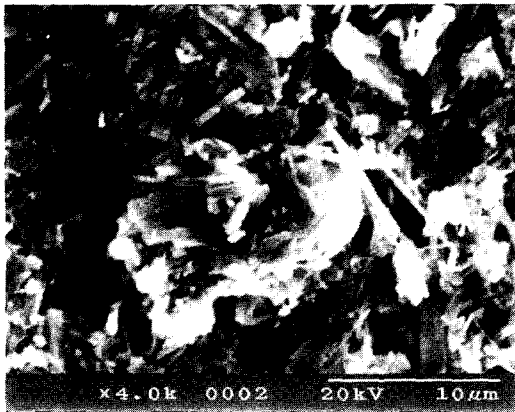


Fig. 3. FT-IR of hydroxyapatite powders after heat treatment at 1250°C.



(a)



(b)

Fig. 4. SEM photographs of prepared powders(A) and powders after heat treatment at 1250°C(B).

603 cm^{-1} , 96 cm^{-1} , 1000~1100 cm^{-1} 에서 나타났으며 3571 cm^{-1} 에는 OH^- 에 기인된 특성 피크를 나타내었으며 이들 모두 HAp의 전형적인 특성 피크를 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 문헌에 보고된¹¹⁾ 정상적인 수산화 아파타이트의 적외선 스펙트럼의 결과와도 일치하고 있다.

3. 4. 미세구조 관찰

Fig. 4는 제조된 건조분말과 1250°C에서 열처리한 분말을 초음파 세척기를 이용하여 에탄올에 분산시킨 후 slide glass에 한 방울씩 떨어뜨린 후 건조하여 주사전자현미경(Hitach, Japan)으로 관찰한 사진이다. SEM 측정 결과에서 보여지듯이 굴껍질 분말과 0.6M H_3PO_4 를 사용하여 제조한 건조분말은 구형에 가까운 형태를 띠고 있으며 서로 응집되어 있는 상태로 관찰되었고 1250°C에서 열처리한 분말은 수산화 아파타이트의 전형적인 형태인 침상¹²⁾이 관찰되었다. 이와 같은 결과는 수산화 아파타이트의 형태가 침상 또는 whisker상으로 관찰되어지며 이는 점차 엽상으로 전환된다고 보고된다.¹²⁾

4. 결 론

중류수를 용매로 하여 굴패각 분말을 분산시킨 후 굴패각 분말 1mole에 대하여 0.6mole의 H_3PO_4 를 천천히 적하시켜 제조한 분말을 1250°C에서 열처리한 후 그 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 97%이상의 CaCO_3 성분을 가진 굴패각을 원료로 하여 인산(H_3PO_4)과 직접 합성한 후 1250°C에서 열처리하여 HAp(hydroxyapatite)분말을 제조할 수 있었다.

2) 제조된 분말의 중간생성물로 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 및 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 결정상이 확인되었고 열처리 온도가 증가함에 따라서 HAp(hydroxyapatite) 결정으로 전이하였다.

3) 적외선 분광분석결과에서 나타난 PO_4^{3-} 와 OH^- 에 관련된 피크는 hydroxyapatite의 스펙트럼 결과와 일치하였다.

4) 1250°C에서 열처리한 분말의 미세구조는 수산화아파타이트의 전형적인 모양인 침상 및 엽상으로 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 밀양대학교 학술연구비의 지원을 받아 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Larry L. Hench, J. Am. Ceram. Soc., 74 (7), 1487-1510 (1991).
2. M. AKaO, Ceramics Japan, 20 (12), 1096 (1985).
3. S.G. Lee, H.Y. Ko, J. Korea. Ceram. Soc., 26 (2), 171 (1989).
4. M. Jarcho, C.H. Bolen, M.B Thomas, J. Mater, Sci., 11, 2027-2031 (1976).
5. M. Aoki, K. Kato, Ceramics Japan, 107, 469 (1975).
6. B.O. Fowler, Inorg Chem., 13 (1), 207 (1974).
7. Y.G. Shin, H.J. Jung and B.H. Kim, J. Korea. Ceram. Soc., 26 (2), 157-166 (1989).
8. C.E. Kim, H. Park, B.Y. Kim, D.Y. Lee, J. Korea, Ceram., Soc., 27 (7), 907-915 (1990).
9. E. Hayek and E. Newesely, Inorganic syntheses VII, p63-65, McGraw-Hill (1963).
10. H. Tagai and H. Aoki, G.W. Hastings and D. F. Williams, John Wiley & sons 477-488 (1980).
11. K.C. Blakeslee and R.A. Condrate, Sr., J. Am. Ceram. Soc., 54 (11), 559 (1970)
12. J.H. Lee, H. Park and C.E. Kim, J. Korea. Ceram. Soc., 33 (1), 10-13 (1996).