

## 용액 반응에 의한 패각 표면의 수산화아파타이트 층 생성 거동

김희래 · 송태웅<sup>†</sup>

경남대학교 신소재공학부

(2002년 11월 5일 접수; 2002년 12월 16일 승인)

### Formation of Solution-derived Hydroxyapatite Layer on the Surface of a Shell

Hui-Lae Kim and Tae-Woong Song<sup>†</sup>

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 630-701, Korea

(Received November 5, 2002; Accepted December 16, 2002)

#### 초 록

인산염 용액과의 반응으로 패각의 표면에 고 비표면적의 다공성 수산화아파타이트 층이 생성되는 거동을 정성적으로 관찰하였다. 수산화아파타이트의 생성기구는 패각 표면을 핵으로 하는 용해-석출 반응으로 보이며 층의 생성은 다음의 과정에 의하였다. 1. 고상 표면 상의 고밀도 핵생성 및 성장 2. 결정의 접촉과 엉킴에 의한 미세 다공성 층의 형성 3. 층을 통한 용액의 확산과 내측으로의 층 두께의 성장

#### ABSTRACT

Highly surfaced and porous hydroxyapatite body was artificially formed on the surface of a shell through a reaction with phosphatic solutions. As a result of qualitative observation, hydroxyapatite seemed to be crystallized by solution-precipitation process accelerated by the nucleation surface of a shell. The process of formation of hydroxyapatite layer was as follows. 1. Dense nucleation and growth on the surface of solid phase 2. Formation of microporous layer by contact and entanglement between crystallines 3. Diffusion of solution through the porous layer and thickness growth of layer towards inside

**Key words :** Porous hydroxyapatite body, Shell, Solution-precipitation process

#### 1. 서 론

대부분의 생체광물은 칼슘화합물을 주체로 한 탄산염 또는 인산염 형태이다. 현재 탄산염이나 인산염계 공업 원료로 사용되는 석회석, 인광석 등이 유한한 지하 자원인데 비하여 이들 생체광물은 자연의 생물계에서 순환 생성되므로 이를 자원화 활용하는 것은 매우 중요하다. 한 예로 수산 양식 산업을 통하여 매년 막대한 양으로 부산되는 패각은 암석에서 볼 수 없는 특유의 미구조를 가진 고순도의 칼슘 자원이므로 칼슘계나 인산칼슘계 소재로 적극 활용될 수 있음에도 불구하고 대부분이 매립되거나 해안에 불법으로 투기되고 있어서 극심한 환경 문제까지 유발하고 있다.

인산칼슘 계통의 물질은 성분의 유사성으로 인해 생체 광물로부터 쉽게 합성할 수 있다. 인산칼슘 광물의 하나인

수산화아파타이트[hydroxyapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAp]는 생체 친화성이 매우 우수하여 현재 여러 형태의 생체 재료로 사용되고 있으며 c축 방향으로 통로(channel)를 가지는 특유의 결정 구조로 인하여 특정 중금속 이온을 치환·흡착하는 능력도 가지고 있는 것으로 알려져 환경 기능 재료로서의 이용도 기대된다.<sup>1,2)</sup> 이러한 용도에서는 생체재료와는 달리 고순도화나 불순 성분의 엄격한 제어는 크게 요구되지 않으므로 각종 폐자원을 원료로 사용할 수 있다는 장점도 있지만 반응성을 위해 가능한 한 넓은 비표면적을 가지며, 대상 중금속의 종류와 양에 적합하도록 HAp의 결정성과 표면형상의 제어도 가능한 성형체가 요구될 것이다.

HAp는 인산칼슘계에서 용해도적이 가장 작기 때문에  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{PO}_4^{3-}$  성분을 함유하는 용액으로부터 매우 용이하게 합성되지만, 미소한 침전 분말로만 얻어지므로 요구되는 형상의 덩어리를 얻기 위해 대개 소결 과정을 거치고 있다. 그러나 이러한 HAp 세라믹스<sup>3,4)</sup>는 OH기가 분해되지 않는 온도 조건에서 소결되어야 하며, 비교적 최근에 개발된 HAp 시멘트류<sup>5-7)</sup>는 소결 과정 없이 성형

<sup>†</sup>Corresponding author : Tae-Woong Song  
E-mail : twsong@kyungnam.ac.kr  
Tel : +82-55-249-2695 Fax : +82-55-248-5033

체를 만들 수 있는 장점은 있으나 경화 과정에서 생성되는 HAp 미소 결정의 엉킴에 의해 강도가 발현되므로 아직까지의 기술로는 소결체와 같은 강도와 조직을 가지는 경화체를 얻지 못하고 있다. D. M. Roy 등<sup>8)</sup>은 탄산칼슘 생체 광물인 산호초를 수열분위기에서 인산염 용액과 반응시켜 직접 HAp로 전환함으로써 산호초의 구조를 응용한 다공성 HAp를 얻는 연구를 발표한 바 있다. 이는 소결이나 경화 과정 없이 고상-액상간 반응으로 HAp 덩어리를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 나아가 생체 광물이 가진 미세구조를 활용하거나 결정 생성 조건을 제어함으로써 고 비표면적의 HAp 성형체를 얻을 수 있음을 보여주었다.

본 연구는 이와 같은 배경들을 토대로, 양식 산업에서 생성되는 굴 폐각에 고 비표면적의 미세 다공성 HAp 표면 층을 생성시켜 각종 환경 기능성 재료로 사용하기 위한 기초 연구의 한 부분이다. 폐각과 인산질 용액의 반응에서는 용액의 종류와 농도, 온도 및 pH 등에 따라 생성상의 종류가 HAp 외에도 Dicalcium Phosphates(DCPD)나  $\beta$ -Tricalcium Phosphate(TCP) 등이 있고 결정화도나 표면형상 및 층의 부착 강도도 달라지므로 이에 대해서는 별도의 구체적인 연구가 진행 중이다. 본 연구에서는 용액의 종류와 농도를 고정하여 주로 층의 생성 기구와 미구조 특성을 정성적으로 구명하고자 하였다.

2. 실험방법

칼슘질 출발 물질인 굴 폐각(이하 폐각)은 매립지에서 무작위 표본채취하여 충분한 침수와 초음파 세척 및 건조 과정을 거친 후 파쇄 또는 분쇄한 것을 사용하였다. 인산질 원료 용액으로는  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 계 상태도에서 HAp 생성 범위를 고려하여 인산암모늄[ammonium phosphate, 98.5%  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ]을 가지고 농도 1 M 및 0.1 M의 용액을 만들어 사용하였다.

HAp 생성 반응은 폐각 시료를 인산암모늄 용액에 넣어 정치시키는 동안에 일어나도록 하였는데, 이 때 반응의 완결을 확인하기 위한 일부의 시험에서는 100  $\mu\text{m}$  이하로 미분쇄한 시료를 사용하여 오토클레이브(Parr, 4842) 내에서 처리하는 방법을 사용하였다. 소정의 반응 시간이 경과된 후 고상 시료를 여과하여 수세, 건조하고 그 표면의 HAp 생성 여부와 생성 층의 미구조 특성을 관찰하였다.

이와 같은 실험에서 시료의 화학 분석은 XRF(Phillips, PW 2400)로 행하였고 미구조의 관찰과 비표면적 측정에는 SEM(Topcon, ABT 32) 및 표면특성분석기(Micro Meritics, ASAP 2020)를 사용하였으며 광물상이나 이온기는 XRD(Philips, PW 3710) 및 FT-IR(Mattson, Research I Series)을 사용하여 동정하였다.

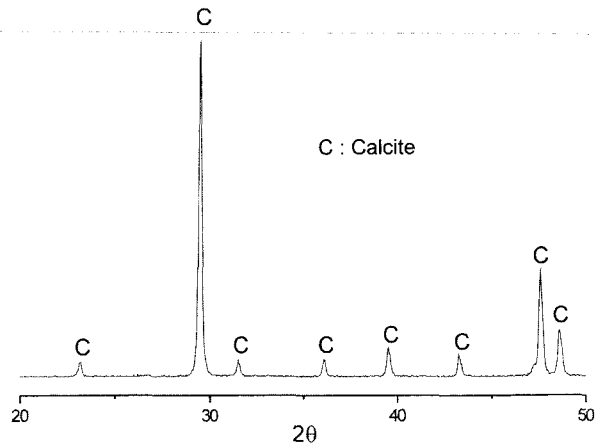


Fig. 1. XRD pattern of ground oyster shell.

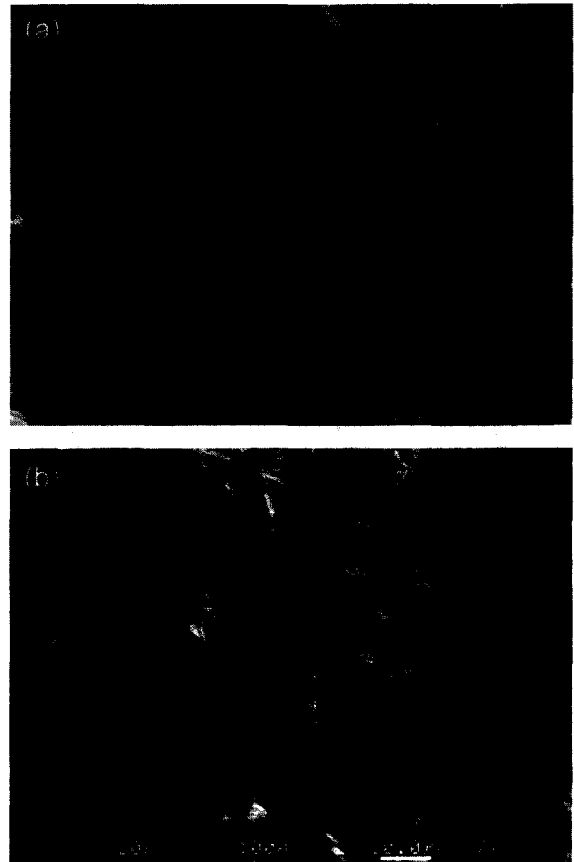


Fig. 2. SEM micrographs of two distinguished parts of an oyster shell.

Table 1. Chemical Composition of an Oyster Shell (wt%)

CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SrO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
96.72	0.45	0.42	0.59	0.34	0.18	0.88	0.05

**Table 2.** BET Surface Area of Pulverized Oyster Shell (m<sup>2</sup>/g)

Grain Size	500 μm-1.18 mm	100-500 μm	< 100 μm
Surface Area	0.584	2.51	6.013

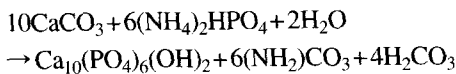
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 출발물질의 특성

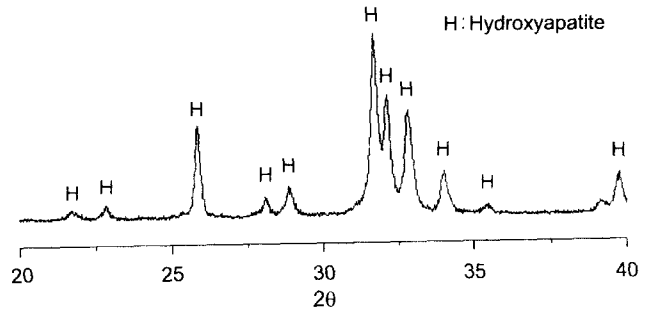
본 연구의 고상 원료인 패각은 Figs. 1, 2 및 Table 1과 같이 방해석 형의 CaCO<sub>3</sub>를 96-97% 정도의 주성분으로 하며 그 미세 조직은 치밀한 판상(그림의 a)이 층을 이루고 그 층 사이에 다공질 부분(그림의 b)이 혼재되어 있는 구조를 나타내었다. 분쇄 시료는 입도별로 다른 비표면적을 보이니, Table 2와 같이 전체적으로 비표면적이 매우 큰 상태임을 알 수 있다. 한편 주성분 이외의 성분들은 모두 소량이어서 본 실험에는 거의 영향을 주지 않을 것으로 보인다. 이러한 결과는 패각이 성분이나 미구조 면에서 고상 출발 물질로 적합함을 보여주고 있다.

#### 3.2. HAp 층의 생성

인산칼슘계의 용해-석출 반응에 관해서는 많은 연구가 이루어져 있다.<sup>9,10)</sup> 이에 따르면 인산질 용액에 고상의 패각 시료를 혼합한 경우에는 우선 패각의 주성분인 CaCO<sub>3</sub>가 용해하고, 용액 중의 칼슘이온의 양이 증가하여 칼슘이온과 인산이온의 이온적이 HAp의 용해도적(pKsp<sub>HAp</sub>=57.4)을 넘으면 다음의 반응식에 따른 HAp의 침전반응이 일어나는 것으로 사료된다.



그러나 생성된 고상의 HAp가 어떠한 형태를 취할 것인가에 대해서는 실험을 통하여 확인되어야 할 것이다. 즉 HAp의 생성 반응이 용해-석출 반응이라 하더라도 용액 중에는 생체 기원의 칼슘원인 패각이 고상 물질로 존재하므로 HAp 결정이 자발핵생성(동질핵생성)되어 성장하는지 패각을 핵표면으로 한 이질핵으로부터 성장하는지, 또는 이러한 용해-석출 반응이 아니고 이온 성분간의 치환에 의해 패각의 표면부가 직접 HAp로 전환하는지도 모르기 때문이다. 본 연구에서는 이를 확인하기 위하여 우선 고상-액상 간의 반응이 단시간에 끝까지 진행되도록 촉진 분위기 하에서 반응을 시켰는데, 그 방법으로서 패각 시료의 분말도와 용액의 농도를 높이고 반응도 수열 분위기에서 일어나도록 하는 방법을 택하였다. 이에 따라 100 μm 이하로 미분쇄한 패각을 1M의 인산암모늄 용액에 혼합하여 200°C의 수열분위기에서 10시간 동안 처리한 후 고형 물질을 여과하여 관찰하였다. 그 결과 고형 물질은 Fig. 3의 XRD pattern에서 볼 수 있는 바



**Fig. 3.** XRD pattern of HAp obtained from oyster shell by hydrothermal reaction with 1 M-ammonium phosphate solution at 200°C for 10 h.



**Fig. 4.** SEM micrograph of HAp obtained from oyster shell by hydrothermal reaction with 1 M-ammonium phosphate solution at 200°C for 10 h.

와 같이 순수한 HAp임이 확인되어 패각 분말은 모두 HAp로 바뀌었음을 알 수 있다. 이 때 생성된 HAp입자의 형태는 Fig. 4의 SEM 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 미세한 결정들이 함께 뭉친 상태로 보통 습식법에서 생성되는 HAp 단일 침전입자(1차 입자)는 아님을 알 수 있다. 한편 입자를 구성하는 작은 결정들은 서로 접촉된 상태에서 상호의 형태에 영향을 주며 성장한 모습을 하고 있는 점이나 입자의 전체적인 형태와 크기가 원료 패각립의 모습을 나타내는 점을 고려하면, 이 HAp는 1차 입자가 단순히 응집하여 2차 입자를 형성한 것도 아니라는 것을 알 수 있다. 마지막으로 이 입자가 단순한 이온기의 치환에 의해 패각으로부터 직접 전환된 HAp일 가능성은 더욱 없다고 판단할 수 있는데, 그 이유는 표면형상이 패각과는 매우 다르고 BET 비표면적을 측정된 결과도 패각보다 훨씬 높은 27 m<sup>2</sup>/g 정도로 측정되었기 때문이다. 따라서 이상과 같은 입자의 모습은 패각의 표면이 HAp의 생성에 핵표면으로 작용했을 가능성을 시사하는 것이라고 고찰되지만 패각은 소량의 유기질 조직이 복합된 생

체 광물이므로 이를 이론적으로 추정할 수는 없다고 보인다.

생성된 HAp의 형태를 더 넓은 시료 표면에서 직접 관찰하기 위하여 패각 시료의 크기를 미세한 분말이 아닌 직경 3~4 cm 크기로 하고 용액의 농도도 0.1 M로 낮추는 한편 수열처리 시간을 5시간으로 줄인 결과, 외관상으로는 앞에서와 마찬가지로 용액 중에 흩어져 생성된 침전의 존재나 용액의 백탁 현상은 보이지 않았고 시료는 패각립과 동일한 형태의 단단한 표면을 유지하였으며 단지

패각 고유의 광택이 사라진 정도의 변화만을 나타내었다. 이 시료의 분쇄물을 X선 회절분석한 결과는 Fig. 5와 같이 패각의 주광물인 calcite와 새로 생성된 HAp가 혼합된 것으로 확인되었고, 별도의 실험 결과에 의하면 HAp의 생성량은 반응 시간이 경과함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 한편 이 시료의 표면은 Fig. 6의 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 앞의 Fig. 4에 나타낸 HAp 입자와 유사한 표면형상을 나타냄으로서 패각의 표면에 미세 다공성 HAp가 피복되어 있음을 알 수 있다.

이러한 결과를 종합하면 본 실험에서의 HAp층의 생성 과정은 다음과 같다고 고찰된다. 즉, 패각으로부터  $Ca^{2+}$ 와  $CO_3^{2-}$ 기가 용출되어 패각 표면 부근의 용액의 농도가 HAp의 과포화 상태에 달하면, 용해반응으로 인해 활성화된 패각 표면을 핵으로 하여 고밀도의 HAp 결정이 다발적으로 생성, 성장하면서 이것들이 상호 접촉되어 층을 형성하는 과정이라고 판단된다. 이러한 과정은, 상온에서 0.1 M의 용액에 1시간 동안 처리한 시료에서는 Fig. 7의 SEM 사진과 같이 층의 형성이 아직은 미흡한 초기 상태

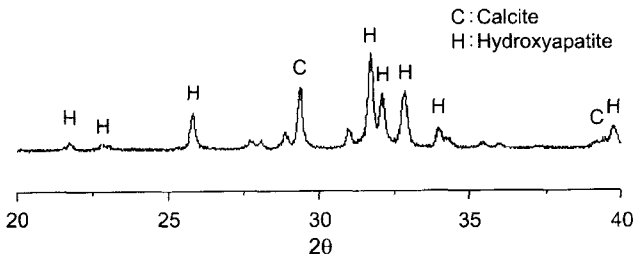


Fig. 5. XRD pattern of oyster shell hydrothermally reacted with 0.1 M-ammonium phosphate solution at 200°C for 5 h.

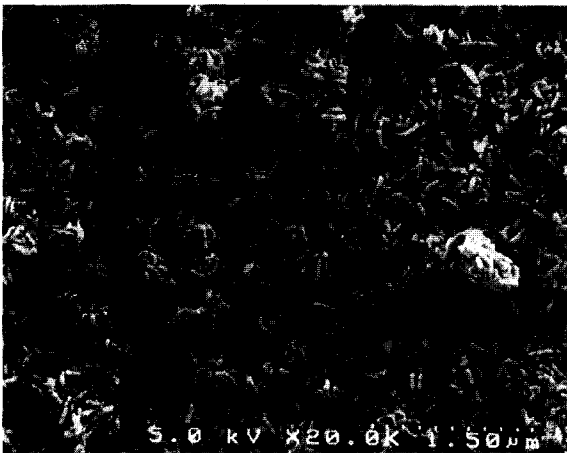
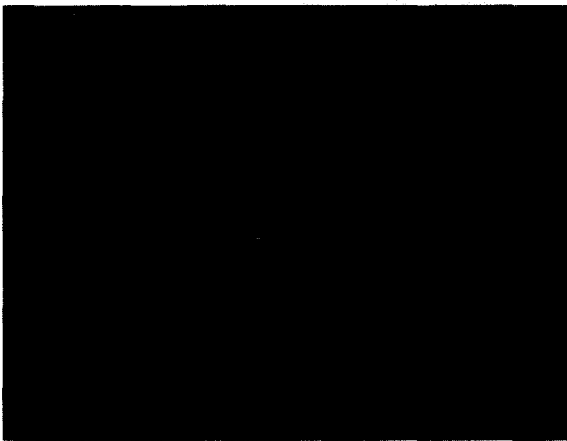


Fig. 6. SEM micrographs of shell surface hydrothermally reacted with 0.1 M-ammonium phosphate solution at 200°C for 5 h.

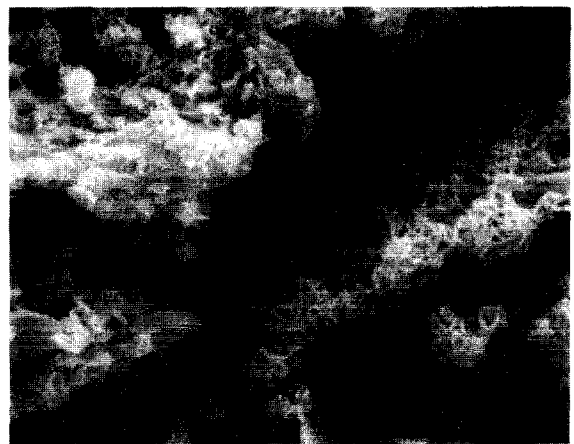
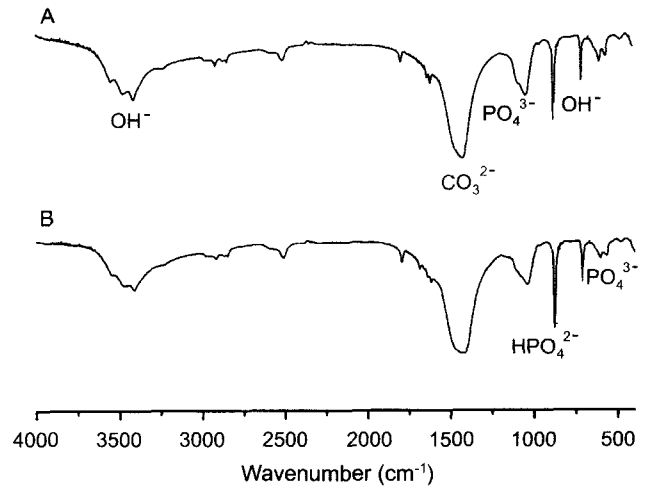


Fig. 7. SEM micrographs of shell surface reacted with 0.1 M-ammonium phosphate solution at room temperature for 1 h - the beginning state of HAp layer formation.



**Fig. 8.** SEM micrographs of shell surface reacted with 0.1 M-ammonium phosphate solution at room temperature for 5 h - the surface morphology of fully formed HAp layer.

임을 확인할 수 있고, 같은 조건에서 5시간 동안 반응시킨 시료는 Fig. 8에서와 같이 HAp 층이 패각 시료를 완전히 피복한 모습을 보이는 점으로부터 확인된다. 이 때 패각 표면을 완전히 피복한 HAp 층은 수세과정이나 막자사발을 이용한 조분쇄 과정에서도 탈락되지 않을 정도의 부착 강도를 보였는데, 이는 층의 표면형상이 HAp 시멘트 경화체와 매우 유사함을 감안할 때 미소 결정의 상호 접촉과 성장 중의 엉킴(entanglement 또는 interlocking) 때문인 것으로 생각된다.<sup>5-7,11)</sup> 한편 HAp 결정의 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 나 OH<sup>-</sup> 자리의 일부가 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>로 치환되면 C축 방향으로 신장되거나 형상비(aspect ratio)가 큰 형태로 성장<sup>12-14)</sup>하여 결정의 엉킴이 용이해진다는 점을 감안하면, 패각에서 용해된 탄산이온의 존재가 단단한 층의 형성에 유리하게 작용한 것으로 고찰된다. 이러한 고찰은 Fig. 9의 IR 결과와 같이 패각의 방해석에 기인하는 1420 cm<sup>-1</sup>의 흡수 외에도 1650 cm<sup>-1</sup>에 HAp 결정에 투입된 것으로 생각되는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>기의 흡수 스펙트럼이 확인되고 있는 점이 뒷받침하고 있다.



**Fig. 9.** FT-IR pattern of oyster shell reacted with 0.1 M-ammonium phosphate solution for 5 h under (A) normal condition of room temperature and (B) hydrothermal condition of 200°C.

본 실험에서의 X선 회절분석이나 SEM 관찰 결과는 반응 시간이 길면 HAp의 생성량이 많아지고 최종적으로는 패각 전체가 HAp로 전환된 결과도 보여주고 있지만 반응 전후의 시료의 외형에는 별 변화가 일어나지 않는다는 것을 보여주고 있다. 이러한 점으로부터 패각 표면에 생성되는 HAp 층은 시간이 경과할수록 시료의 내측을 향해 두꺼워진다고 생각되며 이러한 반응의 진행이 가능한 것은 SEM 사진에서 확인 되었듯이 층의 미세구조가 용액이 통과할 수 있는 다공성 구조로 되어 있고, 앞에서 고찰한 대로 HAp의 생성이 용해-석출 반응에 의하기 때문인 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

인산염 용액과의 반응으로 패각의 표면에 고 비표면적의 수산화아파타이트 층을 형성시킬 수 있었으며 그 생성 거동을 정성적으로 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수산화아파타이트는 패각의 표면을 핵으로하는 용해-석출 반응에 의해 생성된다.
2. 수산화아파타이트가 층을 형성하는 과정은 다음과 같다.
  - 1) 패각 표면 상의 고밀도 핵 생성 및 성장
  - 2) 결정의 접촉과 엉킴에 의한 미세 다공성 층의 형성
  - 3) 층을 통한 용액의 확산과 내측으로의 층 두께의 성장

#### 감사의 글

본 연구는 2002년도 경남대학교 학술연구조성비에 의하여 연구된 것임을 밝히며 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. 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).
2. R. Z. LeGeros, "Biological and Synthetic Apatites," pp. 3-28 in *Hydroxyapatite and Related Materials*, Ed. P. W. Brown. CRC Press, London & Tokyo (1994).
3. Y. Fang, D. K. Agrawal and D. W. Roy, "Thermal Stability of Synthetic Hydroxyapatite," pp. 269-82 in *Hydroxyapatite and Related Materials*, Ed. P. W. Brown. CRC Press, London & Tokyo (1994).
4. E. A. Monroe, W. Votya and D. B. Bass, "New Calcium Phosphate Ceramic Material for Bone and Tooth Implants," *J. Dent Res.*, **50** 860 (1971).
5. 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. Scie.: Materials in Medicine*, **4** 389-93 (1993).
6. L. C. Chow, S. Takagi, P. D. Costantino and C. D. Friedman, "Self-setting Calcium Phosphate Cements," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **179** (1991).
7. K. Ishikawa, S. Takagi, L. C. Chow and Y. Ishikawa, "Properties and Mechanisms of Fast-setting Calcium Phosphate Cements," *J. Mater. Scie.: Mater. in Med.*, **6** 528-33 (1995).
8. D. M. Roy and S. K. Linnehan, "Hydroxyapatite Formed from Coral Skeletal Carbonate by Hydrothermal Exchange," *Nature*, **247** 220-22 (1974).
9. G. H. Nancollas and J. Zhang, "Formation and Disolution Mechanism of Calcium Phosphates in Aqueous Systems," *Hydroxyapatite and Related Materials*, Ed. P. W. Brown, CRC Press, London & Tokyo, p73 (1994).
10. 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 (1992).
11. Y. D. Son and T. W. Song, "Microstructure and Mechanical Strength of Hardened Paste of Hydroxyapatite Cement Containing Whisker Phase," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [12] 1342-49 (1999).
12. M. Yoshmura, H. Suda, K. Okamoto and K. Ioku, "Hydrothermal Synthesis of Needle-like Apatite Crystals," *Nippon-Kagaku-Kaishi*, **10** 3101-06 (1991).
13. M. Yoshmura, H. Suda, K. Okamoto and K. Ioku, "Hydrothermal Synthesis of Biocompatible Whisker," *J. Mater. Scie.*, **29** 399-422 (1994).
14. Y. D. Son and T. W. Song, "Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Whiskers for Reinforcement of Biocements," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [7] 648-53 (2001).