

달걀껍질의 재 사용에 의해 제조 된 생체용 Calcium Phosphate 분말의 상변화 거동 및 미세구조 변화에 관한 연구

이상진[†] · 김주원

국립목포대학교 신소재공학전공

Phase Developments and Microstructure Changes of Calcium Phosphate Powders Synthesized by Recycling Eggshell

Sang-Jin Lee[†] and Joo-Won Kim

Dept. of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

(Received 5 September 2004 ; Accepted form 8 October 2004)

Abstract Calcium phosphate powders were successfully synthesized by using re-cycled eggshell and phosphoric acid. The crystallization behavior and powder morphologies of the synthesized powders were dependent on the starting condition of the eggshell, the mixing ratio and method of the eggshell and phosphoric acid, and calcination temperature. In general, β -tricalcium phosphate was stably synthesized at about 900°C for 1h at each proper mixing ratio. And, the synthesized powders showed the similar microstructures to the morphology of original eggshell with uniform particle sizes. In this study, the calcium phosphate powders were synthesized with eggshell in various processing method. And their unique microstructures obtained from the eggshell were also observed. The crystalline developments and microstructures of the synthesized powders were examined by X-ray diffractometer and scanning electron microscopy.

Key words : Calcium phosphate, Eggshell, Synthesis, Phosphoric acid, Phase development, Microstructure

1. 서 론

세라믹스 생체재료는 그 물성이 인체를 구성하는 성분과 흡사하며 친화성이 뛰어나서 널리 사용되고 있으며, 최근에는 세라믹스를 이용한 많은 생체 재료들이 개발되어 그들의 응용도 보다 광범위하게 연구되고 있다. 이러한 생체 재료들은 강도와 탄성률이 생체 뼈와 유사하고 생체친화성이 우수하여, 생체 뼈와 직접 결합하는 재료로 연구, 개발 되어지고 있으며, 최근에는 그 미세구조를 제어하여 생체 내 암울 전달 용 구조재료로도 그 사용이 넓어지고 있다^[1-3]. 이러한 생체재료 중에 calcium phosphate는 생체친화성이 특히 뛰어나며 그 응용범위가 광범위하여 매우 각광 받는 세라믹스 생체 재료라 볼 수 있다^[4-6].

대표적인 calcium phosphate 생체재료로서 tricalcium phosphate (TCP)와 hydroxyapatite (HAp)를 들 수 있으며, TCP의 고온상인 α -TCP는 주로 bone cement용으로 사용되고, 저온상인 β -TCP는 화학적 안정성, 기계적강도 면에서 뛰어나고, bioresorbable ceramics로 효과적인 뼈의 구조 대체용으로 사용된다^[7]. 특히 인체 내 국부적이며, 일정한 농도의 지속적인 특수한 약의 전달을 위하여 다공성으로 제조된 β -TCP의 응용 등이 현재 연구되어지고 있다. HAp도 오래 전부터 사용되어 온 대표적인 생체재료로서 bio active 성질이 뛰어나 뼈의 대체용으로 널리 사용되고 있다. 이들 재료의 합성법에는 원료분말을 고온에서 고상반응 시키는 전식법과 실온에서 수용액반응에 의하는 습식법 등이 있다^[8-13]. 어느 방법에 있어서나

CaO 등과 같은 제2상이 나오지 않도록 하는 것이 중요하다. 이제까지 상업화 된 화학 약품인 calcium nitrate 혹은 CaCO₃, 등을 칼슘의 주 원료로 하여 합성되었던 calcium phosphate는, 일부 방법의 경우 공정이 복잡하고, 화학 양론적 조성에서 벗어나는 등의 문제가 발생하고 있으며, 소결 후의 강도향상 문제 등을 해결해야 하는 과제를 가지고 있다^[1-13]. 이러한 가운데 화학적인 원료를 사용하여 분말을 합성하는 방법에서 벗어나 자연적인 재료를 이용하여 생체재료를 합성하려는 시도가 있어왔다. 최근에 벼려지는 달걀껍질을 재 사용하여 이러한 calcium phosphate 재료를 합성하려는 연구가 진행되어지고 있다^[14-15]. 이러한 연구의 특성은 유기체에서 생성된 자연재료를 이용함으로써 생체 친화성을 보다 높이고, 합성분말의 원기를 낮추고, 순도 및 소결성을 향상시키며, 달걀껍질만의 특성에서 오는 미세구조의 특성을 살려 이를 응용하려는 데 있다고 보겠다. 이러한 관점하에서 달걀껍질과 인산의 혼합에 의하여 생체 친화적인 β -TCP와 HAप이 성공적으로 합성되었으며^[15], 특히 β -TCP의 경우, 비교적 낮은 온도인 1200°C에서 소결하여 순수한 β 상의 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다^[14].

본 실험에서는 이전의 이러한 연구결과를 바탕으로 하여 calcium phosphate를 제조함에 있어, 출발 원료로서의 달걀껍질 상태를 달리하고, 인산과의 혼합상태를 달리하여 각각의 경우에 얻어지는 합성분말의 상변화 거동 및 합성된 분말의 미세구조, 그리고 출발물질인 달걀껍질에서 비롯되는 치밀화 된 calcium phosphate의 미세구조 변화에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 분말의 합성

달걀껍질의 출발상태 및 혼합방법을 각각 달리하여 다음과 같은 3가지 방법에 의하여 분말을 합성하였다.

1) 건조된 달걀껍질을 온도별로 하소하였다. 800°C에서 하소한 달걀껍질에 인산 (H_3PO_4 , reagent grade, Duksan Pure Chemical Co., Ltd. Ansan, Korea)을 첨가하였으며, 이때 β -TCP와 HAप에 대한

calcium과 phosphate의 몰 비를 계산하여 달걀껍질과 인산과의 대략적인 혼합비를 1:1.1~1:1.7의 무게비로 정한 후 이들을 혼합하였다. 이때 용매로 이소프로필 알코올을 사용하였으며, 12시간 동안 지르코니아 볼을 이용하여 볼 밀링 하였다. 혼합 시에는 하소한 달걀껍질과 인산의 부분적인 반응을 막기위해 먼저 이 소프로필 알코올과 하소한 달걀껍질을 우선 혼합한 후에 인산을 첨가하였다. 혼합된 슬러리는 90~100°C 사이에서 24시간 동안 완전 건조시키고, 건조된 분말은 공기 분위기하에서 4°C/min의 승온속도로 각 온도별로 열처리 하였으며, 각각의 온도에서 1시간을 유지시켰다.

2) 달걀껍질의 출발상태를 달리하여 또 다른 실험을 실시하였다. 이 경우, 하소를 거치지 않은 원재료 그대로의 건조된 달걀껍질을 유발을 사용하여 분쇄한 후, 인산과 혼합하여 실험을 실시하였다. 혼합비는 예비실험의 결과를 토대로 HAप와 β -TCP 합성이 가능한 범위인 1 : 0.63~1 : 0.93의 무게비에서 실험하였다. 혼합과정과 건조 및 열처리 조건 등은 하소한 달걀껍질을 사용한 경우와 동일하게 실시하였다.

3) 달걀껍질의 특이한 미세구조를 최대한으로 유지하며 calcium phosphate를 합성하기 위하여, 하소하지 않은 건조된 달걀껍질을 밀링 혼합공정 없이 농도를 달리한 인산에 약 5분간 담근 후 건져내어 표면에 과잉으로 묻은 인산을 마른 수건으로 닦은 후 24시간 동안 건조시키고, 달걀껍질 그대로의 모양을 유지한 채, 이전과 동일하게 열처리 하였다. 인산의 농도는 100% 인산, 70% 희석된 인산, 50% 희석된 인산, 그리고 30% 희석된 인산을 사용하였다. 희석을 위하여 인산에 이소프로필 알코올을 혼합하였다.

2.2. 특성분석

각 열처리 온도에 따른 결정상 분석을 위하여 X-ray diffractometer (Rigaku D/MAX 2200, Japan)를 사용하여 CuK_α 특성 X-선 파장을 이용하여 40kV, 30mA의 조건하에서 분석을 실시하였다. 하소된 달걀껍질과 출발상태를 달리하여 각각 제조 된 분말의 미세구조 분석은 주사 전자 현미경(S-3500N, Hitachi, Japan)을 사용하여 Au-Pd sputter로 코팅한 후 관찰하였다. 합성 후 분말의 각 무게 혼합비에 따른 Ca/P ratio는 합성된 분말을 ICP AES

(spectroflame EOF, spectro analysis Inc., USA)를 이용하여 화학분석에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 달걀껍질의 하소 및 미세구조 변화

공기분위기 하에서 하소한 달걀껍질의 변화를 Table 1에 나타내었다. 하소 전 달걀껍질의 경우 CaCO_3 의 피크가 관찰되었으며, 이러한 결정상은 600°C 까지 관찰되었으며, 700°C 에서는 CaO 피크가 관찰되기 시작하였고, 그 이상의 온도에서도 CaO 피크만이 관찰되었다. 광물상태의 일반적인 석회석 (CaCO_3)의 분해온도보다 매우 낮은 온도에서 분해가 이루어졌음을 알 수 있다. 이러한 현상은 달걀껍질만이 갖는 결합구조의 특이성에서 오는 결과라 생각되며, 이러한 분해거동은 낮은 온도에서의 calcium phosphate 합성에 매우 유용하게 작용할 것이다. 하소 전 달걀껍질의 표면과 하소에 의한 CaCO_3 의 분해 전과 후의 달걀껍질의 미세구조를 Fig. 1에 나타내었다. 하소 전 달걀껍질의 바깥쪽과 안쪽의 미세구조는 서로 다른 미세구조를 보였으며, 안쪽의 경우 달걀의 얇은 막을 이루는 섬유모양의 유기체가 보여지고 있다. 600°C 에서 하소된 달걀껍질의 경우, 아직 완전한 CaCO_3 의 분해가 일어나지 않아서 달걀껍질의 바깥쪽의 미세구조와 비슷한 불규칙한 미세구조를 보였으나, 분해 후 800°C 에서는 비교적 입자의 크기가 균일하고 다공성을 보이는 미세구조를 나타내었다. 이러한 미세구조는 껌질의 안쪽이나 바깥쪽

에서 같은 형태를 보였으며, 하소가 진행될수록 CaCO_3 형태의 달걀껍질의 미세구조에 비하여 과립상의 입자가 구체화 되었으며, 이 같은 균일한 미세구조는 인산과의 혼합에 의한 calcium phosphate의 합성이 있어서, 혼합의 균질성에 의한 합성효과를 더욱 높일 수 있으리라 보며, 합성된 분말의 균질한 입자 크기에도 영향을 미칠 것으로 생각된다.

3.2. 혼합방법에 따른 상변화 거동

첫번째 방법에 의한 하소 된 달걀껍질과 인산의 혼합량에 따른 상변화 거동을 Table 2에 나타내었다. 인산의 첨가량이 상대적으로 적은 1:1.1의 혼합비에서는 미량의 CaO 가 불순물로 존재하는 HAp가 합성되었다. β -TCP 상은 1:1.3과 1:1.5의 혼합비에서 관찰됨을 확인할 수 있었고, 특히 1:1.5의 혼합비에서는 800°C 에서 CaO 가 존재하지 않는 거의 순수한 β -TCP가 합성되었다. 그 이상의 인산 첨가에서는 β -TCP 피크들의 감소와 P의 복잡한 화합물이라 사료되는 미지의 상이 관찰되었다.

두번째 방법에 의한 하소하지 않은 달걀껍질 분말로 제조된 상변화 거동을 Table 3에 나타내었다. 1:0.63의 혼합비에서는 전 온도범위에 걸쳐 CaO 가 β -TCP와 공존하였으며, HAp는 관찰되지 않았다. 1:0.72의 혼합비에서는 800°C 에서 소량의 비정질상이 관찰되었고, 900°C 에서 이후에는 안정한 β -TCP가 합성되었으며, 이것은 하소된 달걀껍질을 사용했을 때 보다 인산의 양을 적게 첨가시켰을 때 β -TCP가 합성되는 것을 보이고 있다. 이것은 달걀껍질의 출발상태가 CaCO_3 형태에서 오는 상대적인 CaO 양의 감소에 의한 것이라 생각된다. 반면에 과량의 인산첨가에 의해서는 전 온도범위에서 미약한 β -TCP 상 혹은 미지의 결정 피크가 관찰되었다.

세번째 방법에 의한 합성방법에서의 상변화 거동 결과를 Table 4에 나타내었다. 이 경우는 밀링에 의

Table 1. Phase change of raw eggshell on calcination process.

Room temp.	600°C	700°C	800°C	1000°C
CaCO_3	CaCO_3	$\text{CaO}+(\text{CaCO}_3)$	CaO	CaO
() : minor phase				

Table 2. Observed phases in first method at each wt% mixing ratio and heating temperature.

wt% mixing ratio*	Observed phases at 800°C	Observed phases at 900°C	Observed phases at 1000°C
1:1.1	HAp+CaO	HAp+(CaO)	HAp+(CaO)
1:1.3	β -TCP+(amorphous)	β -TCP	β -TCP
1:1.5	β -TCP	β -TCP	β -TCP
1:1.7	β -TCP+unknown	β -TCP+unknown	β -TCP+unknown

*eggshell : phosphoric acid, () : minor phase

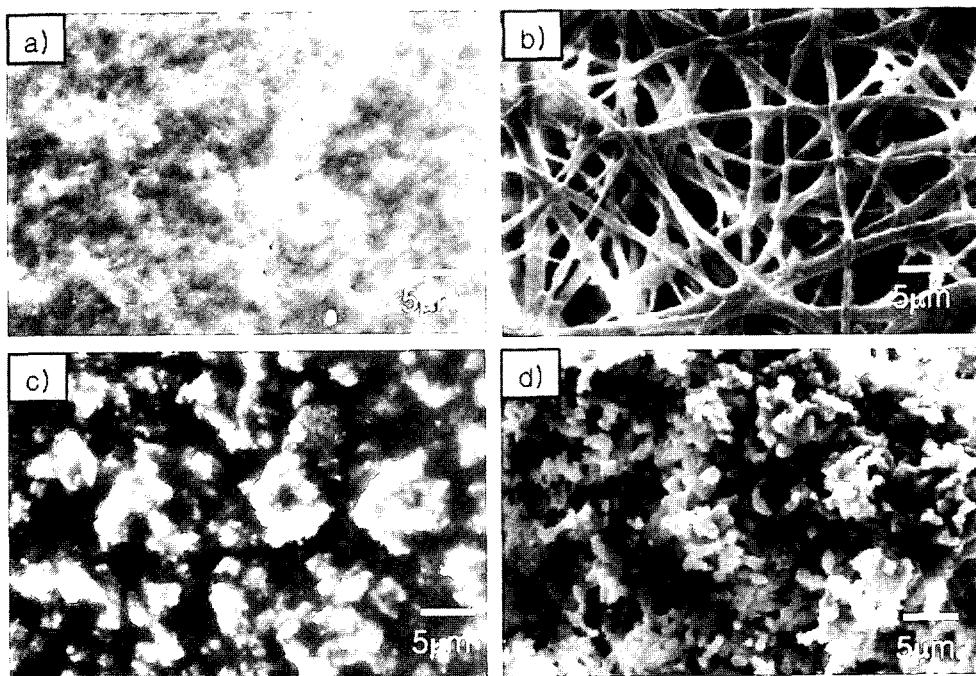


Fig. 1. SEM micrographs of a) outside surface of dried eggshell, b) inside surface of dried eggshell, c) calcined eggshell at 600°C for 1h and d) calcined eggshell at 800°C for 1h.

한 혼합을 한 앞의 두 경우에 비하여 여러 상이 혼재하는 경향을 보였다. 특히 두드러지는 점은 전 범위에 걸쳐서 β -TCP와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 관찰되어졌다. CaO 상은 1000°C를 기점으로 모두 사라졌으나,

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 온도가 올라갈수록 그 피크의 강도는 줄어 들었으나, 계속 존재하였다. 70%와 50% 인산의 경우에 1000°C에서 관찰된 주 피크는 β -TCP 였으며, 이전의 실험결과와 마찬가지로 인산의 농도가 높을

Table 3. Observed phases in second method at each wt% mixing ratio and heating temperature.

wt% mixing ratio*	Observed phases at 800°C	Observed phases at 900°C	Observed phases at 1000°C
1:0.63	β -TCP+CaO	β -TCP+CaO	β -TCP+(CaO)
1:0.72	β -TCP+(amorphous)	β -TCP	β -TCP
1:0.83	unknown	β -TCP+unknown	β -TCP+unknown
1:0.93	(β -TCP)+unknown	β -TCP+unknown	β -TCP+unknown

*eggshell : phosphoric acid, () : minor phase

Table 4. Observed phases in third method at each dipping condition and heating temperature.

Concentration of phosphoric acid (%)	Observed phases at 800°C	Observed phases at 900°C	Observed phases at 1000°C
100	β -TCP+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +unknown	β -TCP+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +unknown	β -TCP+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +unknown
70	β -TCP+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +CaO	β -TCP+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +(HAp)+(CaO)	β -TCP+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +(HAp)
50	β -TCP+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +CaO	β -TCP+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +(HAp)+(CaO)	β -TCP+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +(HAp)
30	β -TCP+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +CaO	β -TCP+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +HAp+CaO	β -TCP+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ +HAp

() : minor phase

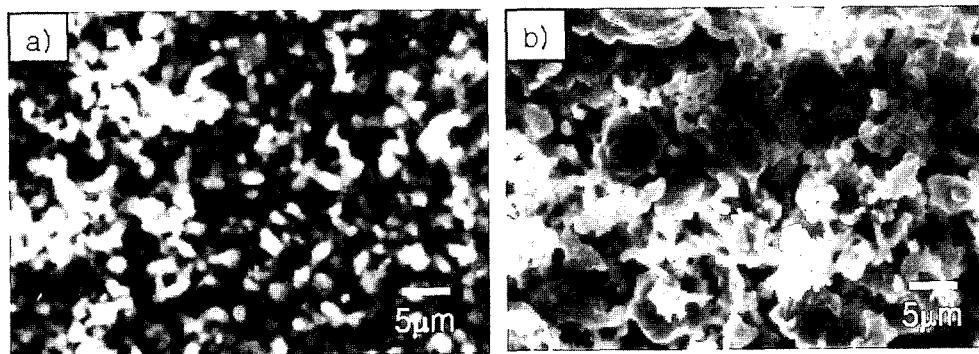


Fig. 2. SEM micrographs of synthesized β -TCP powders prepared by using a) calcined eggshell and b) raw eggshell with ball milling mixing.

때는 미지의 피크가 관찰되었다. 본 실험의 경우, 이 같은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 상이 관찰되는 이유는, 밀링에 의한 완전한 혼합을 하지 않고, 단지 dipping에 의한 혼합에 의하여 달걀껍질과 인산과의 완전한 혼합이 이루어지지 않은 이유에 기인한다고 생각된다. Dipping시 달걀껍질 표면으로부터 기포가 발생하며, 인산이 껍질안으로 침투하는 경향을 보였으나, 완전한 혼합이 발생하지는 않았으리라 판단되며 부분적으로 침투의 차이가 발생하여 불균일한 혼합이 이루어졌으리라 생각된다. 첫번째와 두번째 방법에 의한 밀링 공정을 거친 혼합의 경우에도 습식밀링을 위하여 이소프로필 알코올을 사용하였으나, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 존재하지 않았다. 따라서 이소프로필 알코올의 (OH) 기와 CaO 의 반응이 활발히 진행되었다고는 볼 수 없으며, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성은 HAp의 결정화 거동이 원활하지 않아 발생된 현상이라 판단된다. 이것은 하소하지 않은 달걀껍질을 사용한 경우에 주로 나타나는 현상이라 생각되며, 실제로 두번째 방법의 경우에서도 1:0.63의 혼합비에서 HAp가 생성되지 않고 CaO 가 남는 것으로 보아 이를 예측할 수 있다. 즉 CaCO_3 의 분해반응이 HAp의 합성에 큰 영향을 미치고 있음을 예측할 수 있다. 최종적으로 볼 때, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성은 하소하지 않은 달걀껍질을 사용하고, 인산과의 혼합이 균질하지 않아 나타난 불완전합 합성에 의하여 나타난 현상이라 판단된다. 이 같은 이유에서의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 존재는, dipping 시 압력을 가하여 균질한 혼합을 유도하거나 CaCO_3 의 분해온도에서 장시간 유지시키는 등의 공정조절을 통하여 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3. 혼합방법에 따른 미세구조 변화

Fig. 2(a)에는 첫번째 방법에 의한, 하소 된 달걀껍질로 합성된 분말의 미세구조를 보여 주고 있다. 900°C , 1:1.5 조성에서 합성 된 β -TCP 분말의 미세구조 사진으로서, 약 $2 \mu\text{m}$ 입자크기를 보이며 비교적 규칙한 입도분포를 보이고 있다. 이러한 미세구조는 조성의 변화 및 합성온도에 따라 미소한 차이를 보였으나, 그다지 큰 차이를 보이지는 않았다. Fig. 2(b)는 두 번째 방법인 하소하지 않은 달걀껍질을 사용한 경우로서, 900°C , 1:0.72 조성에서 합성 된 β -TCP 분말의 미세구조 사진을 보여주고 있다. 하소 된 분말을 사용한 경우 (Fig. 2(a))에 비하여 입자의 크기가 크며, 불규칙한 형태를 보이고 있다. 이것은 하소하지 않은 달걀껍질의 경우, 볼 밀링에 의한 혼합공정 시, 그 분쇄가 원활하지 않았고, 또한 열처리에 의한 결정화 과정에서 CaCO_3 의 분해가 동시에 일어나기 때문에 나타나는 현상이라 생각된다. 세번째 방법에 의하여 제조 된 합성분말의 미세구조 사진은 Fig. 3에 나타내었다. β -TCP가 주 상을 보이는 1000°C 에서 열처리 한 합성분말의 인산농도에 따른 미세구조 변화를 보여주고 있다. 대체로 하소 된 달걀껍질의 미세구조와 비슷한 분말형태를 보이고 있으며, 비교적 규칙한 입자크기를 보이고 있다. 이것은 혼합과정 시 밀링 공정이 가해지지 않아 나타나는 현상이라 생각되며, 이 때문에 다공성의 달걀껍질 자체의 미세구조를 이용하여 균질한 미세구조를 얻는데 유리한 방법이라 생각된다. 이러한 방법에 의하여 1000°C 에서 열처리 된 달걀껍질은 그 원형 모양을 유지하며 쉽게 부서지는 경향을 보였다. 이러한

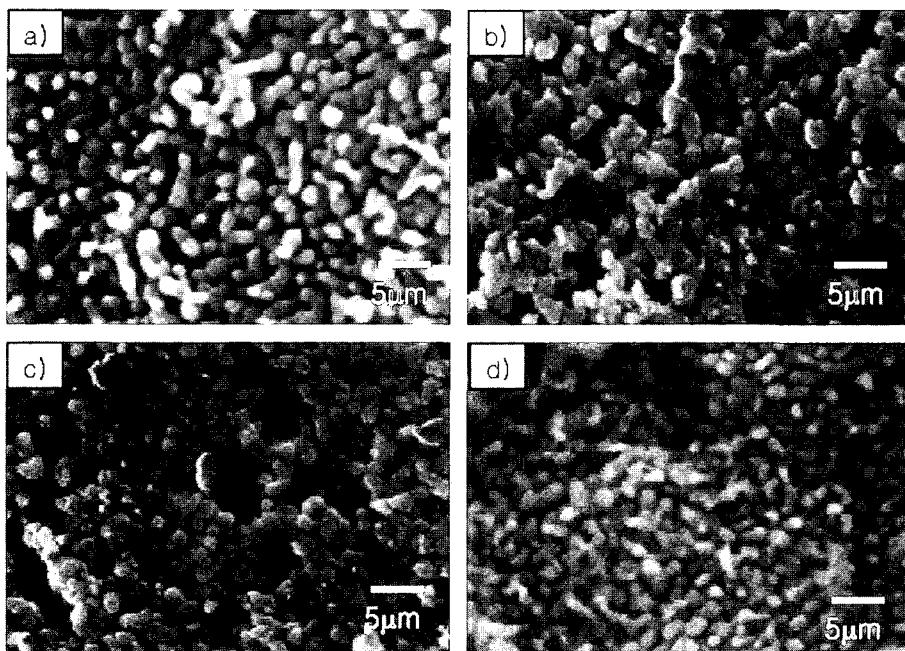


Fig. 3. SEM micrographs of synthesized calcium phosphate powders heated at 1000°C for 1h, prepared by dipping method in phosphoric acid of (a) 100%, (b) 70%, (c) 50% and (d) 30% concentration.

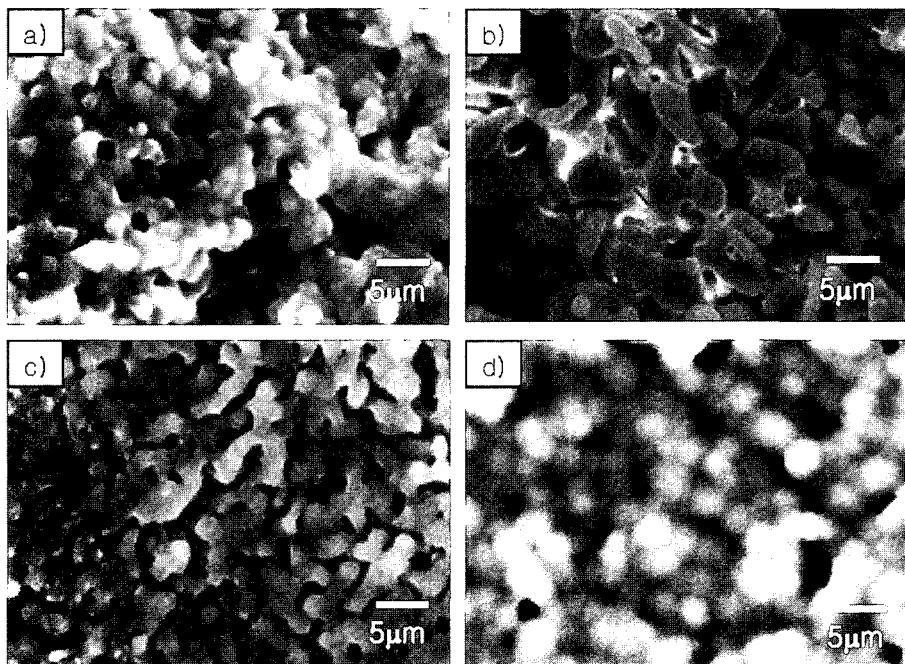


Fig. 4. SEM micrographs of calcium phosphate surfaces heated at 1200°C for 1h, prepared by dipping method in phosphoric acid of (a) 100%, (b) 70%, (c) 50% and (d) 30% concentration.

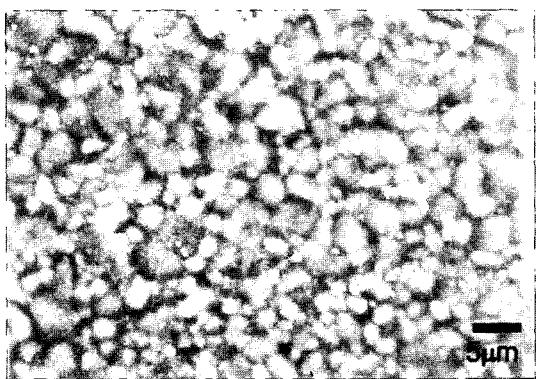


Fig. 5. SEM micrograph of densified calcium phosphate, prepared by calcined eggshell, sintered at 1200°C for 2h with uniaxial pressed powder compact.

시편의 치밀화 후 미세구조 변화를 알아보기 위하여 1000°C에서 열처리 된 시편을 그대로 1200°C까지 열처리 하여 그 미세구조를 관찰하였다. Fig. 4에 그 미세구조를 나타내었다. 1200°C 열처리 이후에는 인산의 농도에 따라 각기 다른 미세구조를 나타내었다. 100% 인산에 처리 한 경우는 액상의 존재와 더불어 국부적으로 가장 치밀한 미세구조를 보이고 있으며, 불균일 한 고립 기공들이 존재함을 볼 수 있다. 얇은 달걀껍질 임에도 불구하고 시편은 어느 정도의 강도를 나타내었다. 액상의 존재는 과량의 인산에 의하여 나타나는 현상이라 생각된다. 70% 인산의 경우는 입성장이 비교적 많이 일어났고, 기공의 분포도 균일하지 않았다. 50% 인산의 경우는 비교적 균일한 미세구조를 보이며, 기공의 분포도 일정한 크기를 보이며 서로 채널형태로 연결되어 있는 것을 볼 수 있었다. 30% 인산의 경우는 비교적 원형의 결정상을 보이며, 기공의 분포는 불균일하게 분포되어 있었다. 이러한 미세구조는 압축성형 후 치밀화 시킨 calcium phosphate 미세구조와 비교해 볼 수 있으며, Fig. 5에는 하소된 달걀껍질로 합성된 β -TCP 분말을 이용하여 일축가압 성형 한 후 1200°C에서 2시간 동안 치밀화 시킨 소결체의 미세구조를 보이고 있다¹⁴⁾. 가압 성형 후 소결한 미세구조는 매우 치밀한 구조를 보이고 있음을 알 수 있다. 이에 비하여 Fig. 4의 미세구조는 압축성형을 거치지 않아 치밀한 미세구조를 보이고 있지는 않으나, 인산의 함량에 따라 약간씩 상이한 미세구조를 보이고 있어 차후에 calcium

phosphate의 미세구조의 제어에 그 응용이 가능하리라 생각된다.

3.4. 혼합방법에 따른 Ca/P ratio

하소한 달걀껍질에 의한 합성의 경우, 1:1.1, 1:1.3 및 1:1.5의 무게 혼합비에서 각각의 Ca/P ratio는 화학분석 결과, 1.94, 1.60 및 1.41로 측정되었다. β -TCP 결정상만을 보이는 1:1.3 및 1:1.5의 경우, β -TCP의 화학 양론적 Ca/P ratio인 1.5에 접근하는 분석결과를 나타내었다. HAp가 합성된 1:1.1의 경우는 HAp의 화학 양론적 Ca/P ratio인 1.66보다 높은 값을 보였으며, 이로 인하여 미량의 CaO가 검출되었다. 이 같이 처음 혼합량에 대하여 합성 공정 후 Ca/P ratio가 불규칙하게 변하는 것은 실험 중 전조과정에서 일어난 인산의 증발 및 하소 증에 발생하는 증발에 의한 것으로 사료되며, 이 같은 현상은 3가지 다른 모든 실험결과에서도 동일하게 발생할 것이라 생각된다. 두 번째 실험방법에서는 1:0.63, 1:0.72 및 1:0.83의 혼합비에서 Ca/P ratio가 각각 1.63, 1.40 및 1.31으로 관찰되었다. 세 번째 실험방법에서는 인산의 농도에 따라 Ca/P ratio가 1.36에서 1.88까지 변하는 결과를 나타내었다. 특히 하소하지 않은 달걀껍질을 사용한 두 번째와 세 번째 실험에서는 열처리 시 CaCO_3 로부터 CO_2 의 분해가 일어남으로 처음의 무게 혼합비와는 Ca/P ratio에서 그 차이가 클 것으로 생각된다.

이 같은 결과에서 볼 때, 비록 실험공정 시 발생하는 변수들에 의하여 Ca/P ratio가 불규칙하게 변하지만, 좀 더 신뢰성 있는 공정제어와 미세한 혼합량의 조절에 의하여 보다 화학 양론적인 calcium phosphate의 합성이 가능할 것으로 생각된다.

4. 결 론

달걀껍질의 재사용에 의하여 calcium phosphate 분말을 합성하였다. 달걀껍질의 출발상태와 인산과의 혼합방법에 따라 각기 다른 상변화 거동을 보였으며, 최종 합성된 분말의 미세구조에도 차이를 나타내었다. 대체적으로 약 900°C에서 1시간 동안 열처리함으로써 β -TCP 분말을 얻을 수 있었으며, 인산의 양에 따라 HAp도 합성되어졌다. 합성 된 분말의 입자는 달걀껍질의 미세구조에서 크게 벗어나지 않는 비

교적 균일한 형상과 크기를 보였으며, 일부 치밀화 실험결과, 소결성은 우수할 것으로 예측되어졌다. 합성방법의 조절에 의하여 원하는 상을 얻을 수 있었으며, 합성분말 및 치밀화 후 미세구조의 조절도 가능하리라 판단되어 그 응용이 기대된다고 보겠다. 이 같은 자연재료를 이용한 calcium phosphate의 합성은 그 합성 공정이 단순하고 재 활용된 재료를 사용함으로써 대량생산에 따른 이점을 충분히 부각시킬 수 있을 것으로도 판단된다.

후 기

본 논문은 목포대학교 학술연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. S. R. Kim, Y. H. Kim, S. J. Jung and D. H. Riu: *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** (2001) 1132.
2. L. L. Hench: *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (1998) 1705.
3. J. B. Park and R. S. Lakes, *Biomaterials An Introduction*, Plenum press, New York (1996) 117.
4. H. J. Kim, S. C. Choi, J. W. Seok and R. Telle: *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** (2002) 57.
5. N. O. Engin and A. C. Tas: *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** (2000) 1581.
6. A. M. Gatti, D. Zaffa and G. P. Poli: *Biomaterials*, **11** (1990) 513.
7. S. C. Liou and S. Y. Chen: *Biomaterials*, **23** (2002) 4541.
8. A. C. Tas, F. Korkusus, M. Timucin and N. Akkas: *J. Mater. Sci: Mater. Med.*, **8** (1997) 91.
9. N. Kivrak and A. C. Tas: *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (1998) 2245.
10. A. C. Tas: *J. Europ. Ceram. Soc.*, **20** (2000) 2389.
11. M. Jarcho, R. L. Salsbury, M. B. Thomas and R. H. Doremus: *J. Mater. Sci.*, **14** (1979) 142.
12. M. Akao, H. Aoki, K. Kato and A. Sato: *J. Mater. Sci.*, **17** (1982) 343.
13. A. Słosarczyk, E. Stobierska, Z. Paszkiewicz and M. Gawlicki: *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (1996) 2539.
14. S. J. Lee and S. H. Oh: *Mater. Lett.*, **57** (2003) 4570.
15. M. D. Kwon, S. H. Oh and S. J. Lee: *J. Kor. Ceram. Soc.*, **9** (2002) 1103.