

침전의 열분해에 의한 인산칼슘시멘트의 제조에 관한 연구

박정희* · 기대경 · 송태웅

<경남대학교>

1. 서 론

수산화아파타이트($[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$, Hydroxyapatite, 이하 HAp)는 인체 경조직의 무기질 부분의 주성분으로서 현재까지 알려진 재료 중 생체친화성(biocompatibility)이 가장 우수하여 바이오세라믹스로서 각광을 받고 있으며 c축 방향으로 channel을 가지는 결정구조 특성을 응용한 중금속 흡착·치환재 등 환경기능성 재료로서의 응용도 제시되고 있다. HAp는 Ca-P계 용액으로부터 침전 형태로는 용이하게 얻어지지만 성형체를 만들고자 할 때에는 수산기의 분해 문제로 고온소결이 어려운 한편 세라믹 재료의 단점인 성형성이나 인성(toughness)이 미흡하여 이의 개선이나 타 재료와의 복합화를 위한 연구가 계속되고 있다.

소결에 의하지 않고 수산화아파타이트 성형체를 얻는 다른 방법으로 인산칼슘 시멘트(HAp 시멘트)의 수화로 경화체를 얻는 방법이 알려지게 되었다. 이는 용해도가 큰 물질로 Ca/P 비가 HAp 조성과 같도록 조합한 분말을 물과 혼합하면 분말이 용해되고 난용성인 HAp가 정출, 성장하면서 결정의 엉킴(entanglement)에 의해 스스로 응결, 경화하는 점을 이용한 것으로서 소석고 페이스트가 이수석고의 경화체로 굳는 것과 같은 용해-석출 메커니즘을 응용한 것이다. 수산화아파타이트 시멘트는 페이스트 상태로 골 결손부나 임플란트 사이에 주입하면 체내에서 경화하고 수화열도 거의 발생하지 않으므로 반응열이 높고 생체친화성도 없는 기존의 PMMA(polymethylmethacrylate) bone cement를 대체할 수 있는 주사형 골시멘트(injectable bone cement)로서 크게 각광을 받고 있다.

그러나 경화체의 기계적 강도가 아직은 미흡하여 지속적인 강도의 향상이 요구되고 있으며 페이스트 유동성 향상, 응결·경화시간의 조절 등 시멘트 재료 화학적 연구도 계속적으로 수행되어야 할 것으로 보인다.

현재의 인산칼슘 시멘트는 각각 열처리하여 합성한 몇 가지 인산칼슘계 광물의 클링커를 Ca/P 몰비가 HAp의 조성이 되도록 혼합·분쇄하는 방법으로 제조되고 있는데 이와 같이 클링커 분쇄법으로 시멘트 분말을 얻는 방법에서는 근본적으로 성분의 미시적 균질화, 초미분쇄 및 입형의 제어나 이를 통한 물성의 개선에 어려움이 따르므로 클링커 과정을 거치지 않는 인산칼슘시멘트 제조 방법의 모색은 중요한 의미를 가진다.

본 연구에서는 칼슘-인 계의 습식반응으로 얻은 화학양론적 또는 비화학양론적 HAp 침전분말을 열분해하여 불안정 상의 인산칼슘계 혼합물이 되도록 한 후 이의 수화반응 여부를 확인함으로써 인산칼슘 시멘트의 제조방법으로 침전-열분해법의 활용가능성을 판단하기 위한 기초 자료를 얻고자 하였다. $CaO:Al_2O_3$ 의 몰비가 1:2인 수화물을 열처리하여 활성화 $CaO \cdot 2Al_2O_3$ 클링커를 합성하거나, 수열법으로 얻은 $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (hillebrandite)를 열분해하여 비교적 저온에서 고풍성 C_2S 를 합성할 때와 마찬가지로 함수 광물의 열분해 산물은 비정질이거나 결정화도가 낮은 불안정 상의 균질 조합물로서 비표면적도 급증하여 화학적 활성과 용해도가 클 것이 예상된다. 이러한 상태로 이루어진 HAp 조성비의 조합물은 용이하게 수화하여 전량이 수산화아파타이트로 전환된 경화체를 형성할 수

있을 것으로 기대된다. 이를 확인하기 위하여 용질의 종류, 용액 농도, 온도, pH 등의 변수를 조절하여 만든 HAp를 위주로 하는 칼슘-인계 침전분말을 여러 가지 온도와 방법으로 열처리하여 삼인산칼슘(tricalcium phosphate, 이하 TCP) 또는 사인산칼슘(tetracalcium phosphate, 이하 TTCP) 및 산화칼슘(CaO) 등의 혼합분말로 이루어진 열분해산물을 만든 후 간단한 방법으로 이의 수경성(hydraulicity)을 확인하였다.

2. 실험 방법

침전반응을 위한 Ca-용액과 P-용액은 기초실험을 거쳐 시약 1급(JUNSEI)의 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 선택하여 각각 1.67M과 1.0M이 되도록 제조하였으며 같은 부피의 두 용액을 한꺼번에 섞어 자석 교반하거나 한 용액을 자석 교반하는 중에 다른 용액을 적하하여 침전이 생성되도록 하였다. 이 때 침전의 석출로 인한 용액의 pH 저하는 0.1M- NH_4OH 용액을 적하하여 pH가 7~8을 유지하도록 하는 방법으로 방지하였다. 50°C에서 6시간, 24시간 및 48시간동안 교반한 후 침전을 세척, 여과 및 건조하여 광물상과 입자특성 및 열적 특성을 관찰하였다.

침전 분말로 만든 직경 1cm 정도의 pellet을 알루미늄 도가니에 담아 전기로에서 800~1400°C의 여러 가지 온도로 열처리 한 후 서냉 또는 급냉하여 여러 가지 열분해 시료를 얻고 이들의 광물상과 미세구조를 관찰하였다. 열분해산물의 수화반응성은 막자사발로 미분쇄한 시료에 증류수를 가하여 W/C(물/시멘트 중량비) 0.5가 되도록 만든 페이스트를 직경 1cm의 원형 몰드에 공간이 없도록 충전, 밀봉하여 37°C에서 12시간동안 양생한 후 경화체의 상분석, 결합수량 측정 및 파단면 미세구조의 관찰로 판단하였다.

이러한 실험 과정에서 각 단계 시료의 광물상은 XRD(PW 3710, Philips, Holland)로 동정하였고 열분해 특성의 관찰 및 경화체 중의 결합수량 측정에는 DTA/TG(SDT2960, TA Instruments, USA)을 사용하였으며 입도특성과 미세구조 특성은 particle size analyzer(LS230, Coulter Corporation, USA) 및 주사현미경(ABT-32, Topcon, Japan 및 S-4200, HITACHI, Japan)을 각각 사용하여 측정 또는 관찰

하였다. 실험의 변수와 전체적인 공정도는 그림 1과 같다.

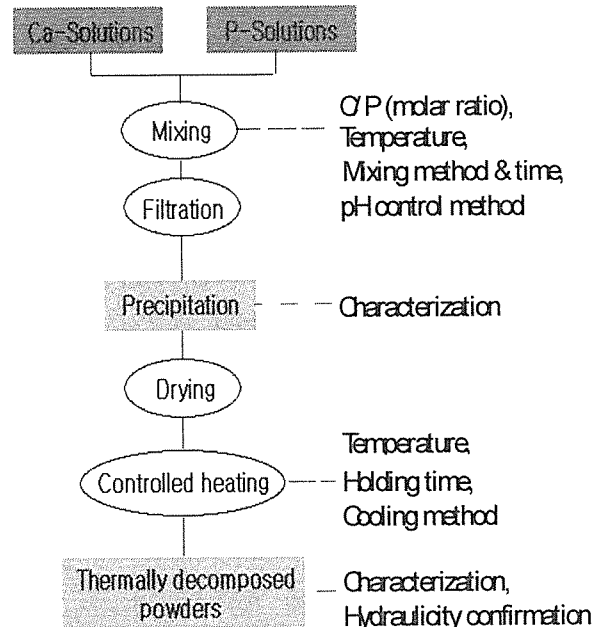


Fig. 1. Schematic diagram of experimental process.

3. 결과 및 고찰

3.1 침전의 특성

그림 2는 몇 가지 침전의 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. A는 동량의 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 용액과 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 용액을 일거에 혼합한 후 교반하여, 그리고 B는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 용액을 교반하면서 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 용액을 서서히 적하하여 얻은 침전으로서 모두 DCPD(Dicalcium phosphate dihydrate, Brushite) 나 DCPA(Dicalcium phosphate anhydrate, Monetite)로 이루어졌음을 알 수 있다. 이는 용액의 pH가 침전반응에 의해 6 정도까지 내려감에 따라 이 계의 산성 측에서 안정상인 DCPD나 DCPA가 주 상을 이루고 HAp는 생성되지 못했기 때문인 것으로 해석된다. 약 60~70°C를 경계로 저온에서는 DCPD가, 고온에서는 DCPA가 생성되는 것으로 알려져 있으나 용액 온도를 50°C로 한 본 실험에서는 용액을 한꺼번에 혼합한 경우에는 이 두 상이 혼합 생성되고 한 용액의 교반 중에 다른 용액을 적하한

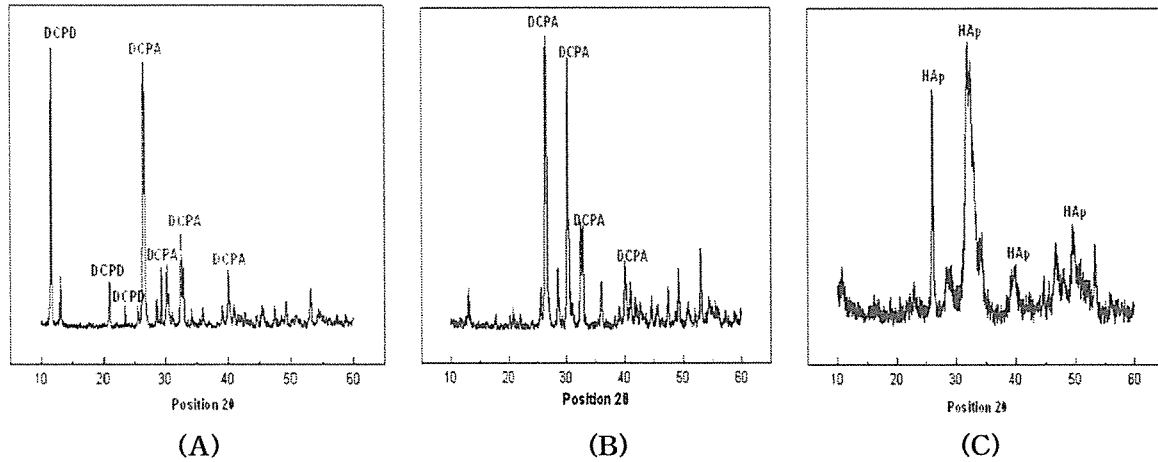


Fig. 2. XRD patterns of precipitation prepared from calcium phosphate solution with different mixing and pH control methods.

경우에는 DCPA만 생성되었다. 이는 전자의 혼합방법으로는 순간적이고 국소적인 농도의 불균질이 야기되는 반면 후자의 경우에는 용액 전체의 농도가 균일하게 상승하여 이 온도의 안정상이 균일침전 되었기 때문인 것으로 보인다. 이들 침전은 이미 Ca/P 몰비가 1로서 1.67인 HAp의 조성 범위를 크게 벗어나므로 본 연구에서 목적하는 HAp 시멘트의 전구체 조합물로는 사용할 수 없지만 이 계의 침전반응에서 혼합방법과 pH의 중요성을 보여주고 있다. 이러한 결과를 참조하여 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 용액을 교반하면서 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 용액을 서서히 가한 후 NH_4OH 용액을 적하하여 pH가 7~8을 계속 유지하도록 하여 얻은 침전은 그림의 C와 같이 비정질 상을 함유한 HAp인 것으로 확인되었다. HAp 침전은 용액의 온도에 비례하여 결정성이 커지는데 본 실험에서 용액 온도로 선택한 50°C에서는 HAp가 상의 동정에 충분할 정도의 결정성을 가지며 Ca/P 몰비가 약 1.67인 열분해 조합물을 만들기 위한 전구물질로 사용할 수 있음을 알 수 있다.

이러한 방법으로 얻어진 HAp 침전은 1차입자가 응집한 2차입자이므로 반응시간 또는 교반시간에 따라 입자특성이 달라질 것이며, 본 연구에서의 HAp 침전은 수산화아파타이트 소결체를 만들기 위한 원료 분말과는 달리 열분해에 의해 수화반응성이 큰 조합물을 만들기 위한 것이므로 침전의 열분해 거동은 입자의 응집 상태 여하에

영향을 받을 것으로 판단된다. 그림 3은 HAp 침전 분말의 주사전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 침전은 sub-micrometer 크기의 미소한 1차 입자들의 치밀한 응집으로 이루어 졌음을 알 수 있으며 이러한 침전의 morphology는 입자 내·외부의 균일한 열분해를 위해서는 조대 결정립으로 된 HAp보다 바람직하다고 볼 수 있을 것이다. 그림 4는 교반시간이 다른 침전의 입도분포를 측정된 결과로서 A는 침전의 생성반응에 필요·충분하다고 판단되는 6시간까지, B는 추가적으로 12시간 및 24시간까지 교반한 후에 여과한 침전에 대한 결과이다. 이 결과에 따르면 6시간 교반한 침전의 크기는 약 30~50 μm 의 크기를 가지며 이들은 계속적인 교반에 의해 약 70 μm 와 90 μm 의 입자로 응집하여 교반 시간이 길수록 작은 입자의 양은 감소하고 90 μm 크기의 입자가 증가함을 알 수 있다. 그러나 교반 시간에 상관없이 최대 입자 크기는 거의 일정하게 90 μm 정도로 되는데, 별도의 실험 결과 이는 본 실험에서 사용한 반응 용기와 magnetic bar의 크기 및 회전 속도에 의해 결정되는 응집 크기의 상한인 것으로 판단된다. 따라서 2차 입자의 크기는 침전 생성시의 교반 조건의 조절로 어느 정도 조절 가능한 변수임을 알 수 있고 이의 조절은 적정 열처리 온도에서의 holding time 등의 결정에 에 참고해야 할 중요 사항이라고 사료된다.

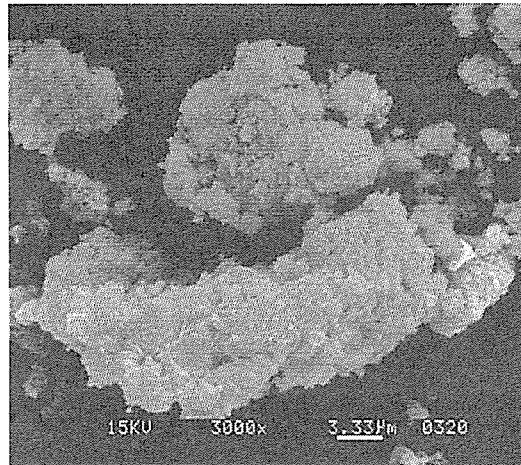


Fig. 3. SEM microphotograph of agglomerated HAp precipitation obtained from calcium phosphate solution.

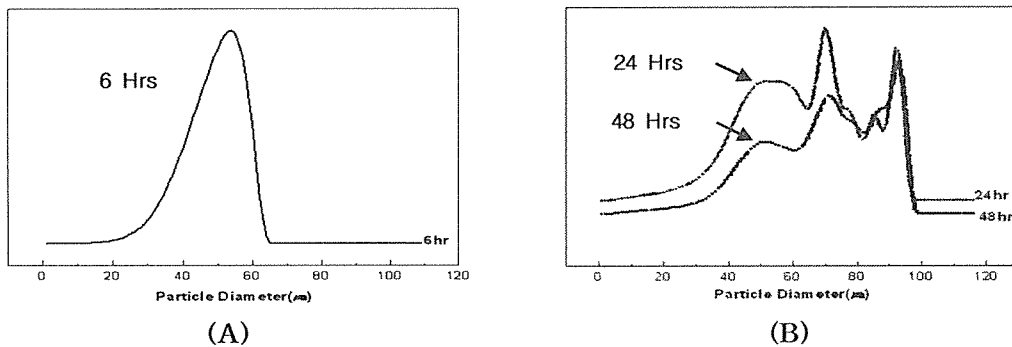


Fig. 4. Particle size distribution of HAp precipitation obtained from calcium phosphate solution after (A)standard and (B)prolonged mixing time.

3.2 가열에 따른 HAp 침전의 변화

수산화아파타이트 침전의 열분해 거동은 주로 수산화아파타이트 세라믹스 제조 분야에서 많이 연구되어 왔고 그 주된 연구목적은 수산기를 분해하지 않고 치밀한 소결체를 얻어 생체 내에서 용해에 안전하고 강도가 큰 세라믹 재료를 만드는 것이었다. 그러나 본 연구에서는 효과적인 열분해를 통하여 화학적 활성이 큰 상태, 특히 수경성(hydraulicity)을 가지는 상태를 얻는 것이 목적이므로 그 동안의 연구와는 매우 다른 입장에서 침전의 열분해 특성을 관찰해야만 할 것이다. 그림 5의 A는 본 실험에서 얻은 HAp 침전의 열분석 곡선을, B는 HAp 침전을 1100°C까지

가열한 후의 X선 회절분석 결과를 각각 나타낸 것이다. TG 곡선은 200°C 이하에서의 비정질 인산칼슘의 탈수에 이어 200~800°C 사이에서 일어나는 저 결정성 HAp 침전의 완전한 탈수에 의한 약 5% 정도의 감량을 나타냄으로서 침전에는 수산화아파타이트의 화학식에 비해 매우 많은 양의 물이 함유되어 있음을 알 수 있다. 이 이상의 고온 측에서는 중량 변화가 거의 없고 1100°C 가열 후의 XRD pattern이 침전의 그것보다 매우 예리함을 알 수 있으며 이러한 경향은 저온부의 탈수과정에서부터 시작되는 것이 확인되었다. 이와 같이 가열 온도가 높을수록 HAp의 결정성이 커지므로 HAp 침전을 가열, 탈수분해 하여 비교적 저온에서 비정질 상을 얻는

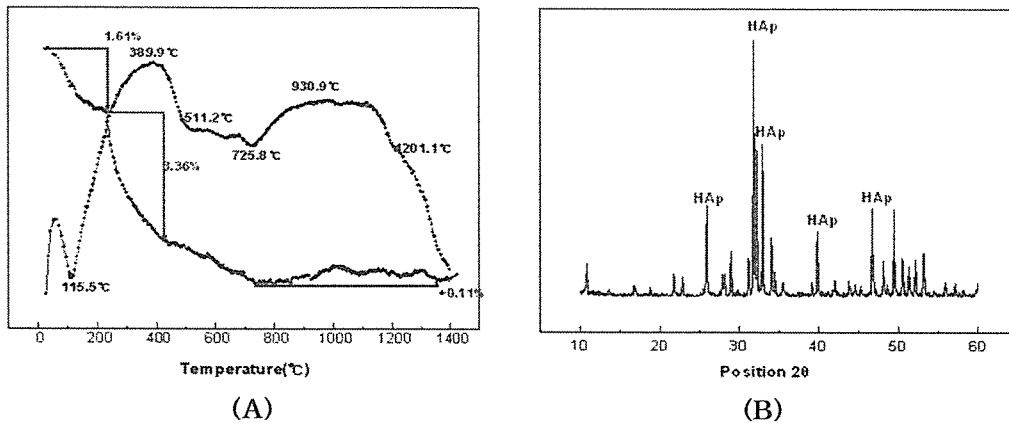


Fig. 5. (A) DTA/TG curve of HAp precipitation and (B) XRD pattern of heated HAp precipitation up to 1100°C.

것은 불가능하였다. 그러나 DTA 곡선을 자세히 보면 약 1200°C 부근에서 미약한 변곡점이 나타나는데 이는 반복적인 확인 실험에서도 동일하였으므로 보다 높은 온도에서 가열한 시료의 상을 관찰해 보았다. 그림 6은 1200°C, 1300°C 및 1400°C로 각각 가열하여 로내 서냉한 한 시료의 XRD pattern이다. 이에 따르면 그림 5의 1100°C로 열처리한 시료와 같이 1300°C 및 1400°C로 열처리한 시료는 모두 예리한 HAp의 피크만을 보이고 온도가 높을수록 결정성도 증대하는 경향을 보인다. 그러나 DTA 곡선 상에 변곡점을 보인 온도인 1200°C(그림 5의 DTA에서는 정확히 1201.1°C로 나타남)로 가열한 시료에서만은 α-TCP와 비정질 상이 생성되어 HAp와 공존하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 HAp의 일부가 이 온도

에서 일시적으로 분해했다가 온도가 상승하면 활성이 큰 분해산물들은 곧바로 HAp로 재합성됨을 뜻하며 이 특이점(온도)의 구간이 매우 좁아서 연속된 가열 중에는 잘 감지되지 않을 것으로 생각된다. 이러한 일시 분해의 온도구간이 좁으므로 로내 서냉 시간에 일어날 수 있는 변화를 배제하고자 1200°C까지 가열한 후 전기로에서 펠렛을 꺼내어 실온까지 급냉하는 실험을 하였으며 이러한 시료의 X선 회절분석 결과는 그림 7과 같고, SEM 관찰 결과는 1400°C 가열 시료의 결과와 함께 그림 8에 나타낸 바와 같다. 급냉한 결과 시료의 광물상은 HAp가 현저히 감소하고 α-TCP는 증가하였으며 특히 CaO가 새로운 상으로 나타나 혼재하는 상태임을 알 수 있다.

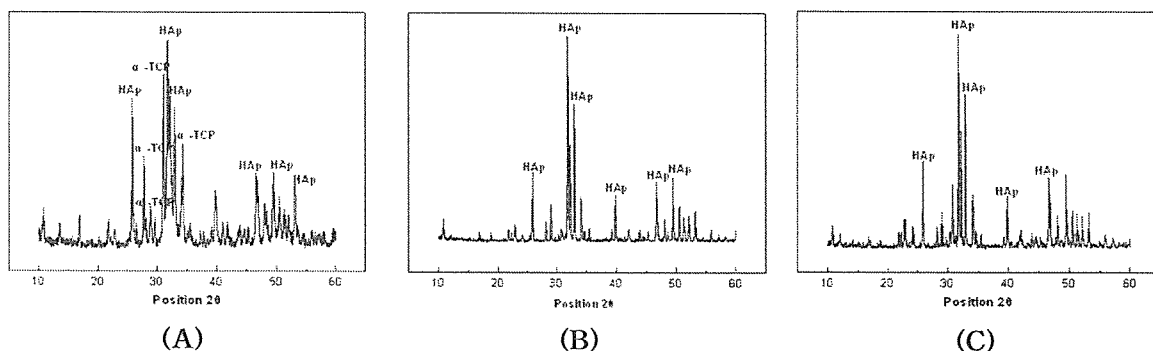


Fig. 6. XRD pattern of heated and slowly cooled HAp precipitation at the temperature of (A)1200°C, (B)1300°C and (C)1400°C.

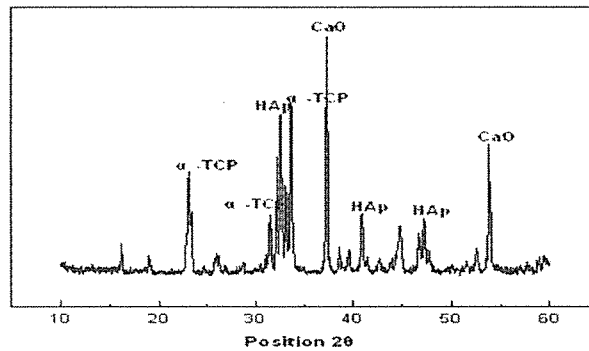


Fig. 7. XRD pattern of heated and quenched HAp precipitation at the temperature of 1200°C.

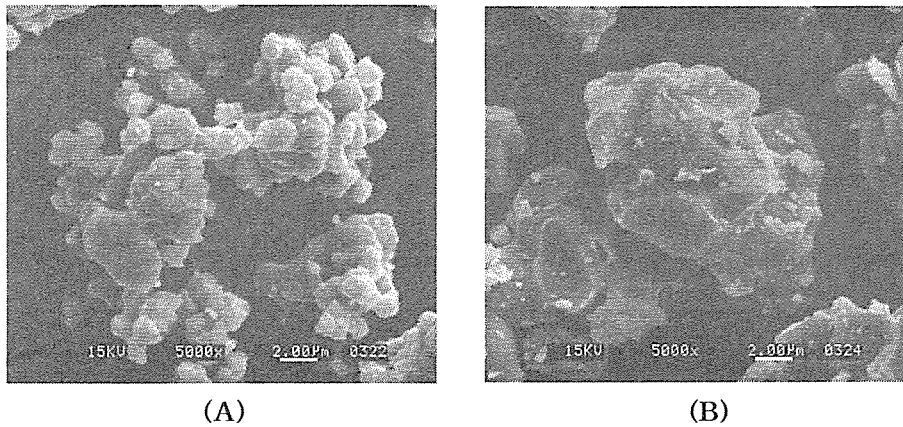


Fig. 8. SEM microphotograph of heated and quenched HAp precipitation at the temperature of (A)1200°C and (B)1400°C.

이 시료는 분쇄가 매우 용이하였으며 분말은 사진 A에서 볼 수 있는 바와 같이 직경 1~3 μm 정도의 구상 입자들이 약하게 서로 붙어 있는 모습을 함으로서, 치밀하게 소결된 1400°C 시료(사진 B)와는 대조적인 모습을 보인다. 이 열분해산물은 조성 상으로는 [α -TCP + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + HAp (seed로서 10~30%까지 첨가)]계 HAp 시멘트와 유사할 것으로 생각되지만 각각 제조한 클링커 성분을 분쇄, 혼합한 기존 시멘트와는 결정자의 크기나, 입도, 균질도 및 형태 면에서 다르므로 수화반응성에도 큰 차이가 있을 것으로 생각된다.

3-3. 열분해산물의 수화특성

위에서 설명한 바와 같은 방법으로 HAp 침전을 1200°C에 열처리, 급냉한 후 이의 분쇄물의

수경성을 확인한 결과는 그림 9와 그림 10에 나타내었다. 그림 9는 W/P=0.5로 만든 페이스트를 몰드 내에 밀봉하여 생체 온도인 37°C에서 12시간 양생한 후 얻은 경화체의 열분석 결과와 X선 회절분석 결과를 나타 낸 것으로서, 경화에는 대략 6~7%의 결합수가 사용되었고 경화체의 광물상은 HAp 단일상인 것으로 나타남으로서 분말시료 중의 α -TCP와 CaO는 전량이 반응하여 HAp로 전환되었음을 알 수 있다. 이 때 분말시료 중의 미분해 HAp는 수화의 seed로서 매우 적절하였을 것으로 보인다. 그림 9에 나타낸 경화체의 전자현미경 사진은 수화반응 산물인 HAp 결정이 생성, 성장하는 과정에서 결정간의 엉킴(entanglement)으로 응결·경화하는 전형적인 HAp 시멘트의 용해-석출(dissolution-precipitation) 메커니즘으로 강도가 발현되고 있음을 잘 보여주고 있다.

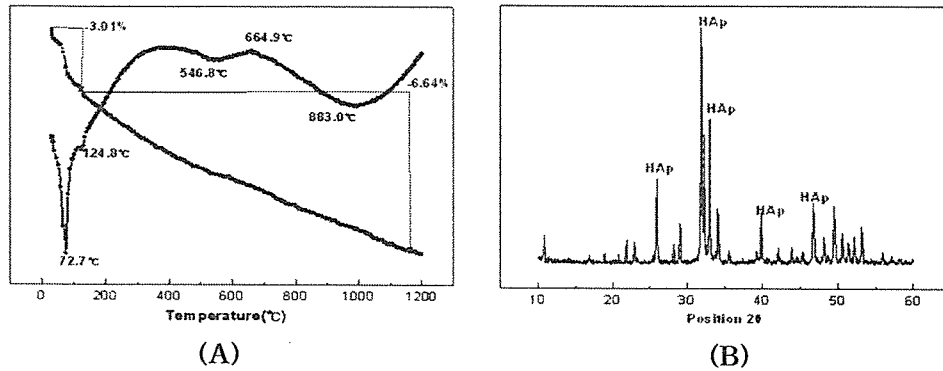


Fig. 9. (A)DTA/TG curve and (B)XRD pattern of hardened paste prepared from thermally decomposed HAp precipitation with water/powder ratio of 0.5 at 37°C for 12 hours.

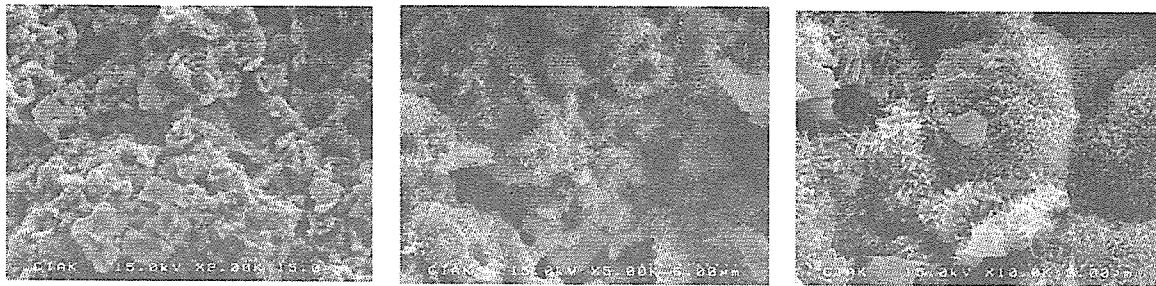


Fig. 10. SEM microphotographs of hardened paste prepared from thermally decomposed HAp precipitation with water/powder ratio of 0.5 at 37°C for 12 hours.

4. 결론

습식법으로 수산화아파타이트 침전을 만들어 이를 여과, 건조한 후 특정한 온도에서 열분해시켜 칼슘/인 몰비가 1.67인 고효성의 인산칼슘 조합물을 얻을 수 있었으며 이의 분쇄물은 기본적으로 전형적인 인산칼슘 시멘트의 수화 거동을 하는 것이 확인되었다. 이 방법은 주사형 뼈 시멘트로 사용되는 기존의 클링커 혼합형 인산칼슘 시멘트류가 가진 단점을 개선하기 위한 새로운 제조방법으로의 활용 가능성이 크다고 보이며 이를 위한 보다 구체적인 연구가 필요한 것으로 사료된다.

< 참고 문헌 >

1. "Hydroxyapatite and Related Materials", CRC Press, Inc., (1994)
2. "Thermal Processing of Bio-materials", OPA Amsterdam B.V., (1998)
3. "Bioceramics : Materials and Applications",

- The American Ceramic Society, (1995)
4. "Biotechnology and Materials Science", American Chemical Society, (1998)
5. "Biocompatibility of Implant Materials", SECTOR Publishing Limited, (1976)
6. "Bioceramics of Calcium Phosphate", CRC Press, Inc., (1983)
7. "Handbook of Biomaterials Evaluation", Macmillan Publishing Company, (1986)
8. "Implant Materials in Biofunction", Elsevier Science Publishers B.V., (1988)
9. "Biodegradable Polymers and Recycling", MARCEL DEKKER, Inc., (1995)
10. "An Introduction to Bioceramics", World Scientific, (1993)
11. "Analysis of Biological Material for Trace Elements Using X-RAY Spectroscopy", CRC Press, Inc., (1980)
12. "Biochemical Engineering VI", The New York Academy of Sciences, (1990)