

Preparation of Hydroxyapatite Powder Derived from Tuna Bone and Its Sintering Property

Dong Seok Seo*, Young Gook Kim***, Kyu Hong Hwang***, and Jong Kook Lee**,*†

*Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

**BK21 Education Center of Mould Technology for Advanced Materials and Parts, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

***School of Nano and Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received September 25, 2008; Revised October 10, 2008; Accepted October 14, 2008)

참치 뼈로부터 수산화아파타이트 분말의 제조 및 소결 특성

서동석* · 김용국*** · 황규홍*** · 이종국**,*†

*조선대학교 신소재공학과

**조선대학교 BK21 첨단부품소재 금형기술 인력양성 사업단

***경상대학교 나노·신소재공학부

(2008년 9월 25일 접수 ; 2008년 10월 10일 수정 ; 2008년 10월 14일 승인)

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HA) was prepared from waste tuna bone, and its sintering property and dissolution behavior were investigated. Tuna bone derived-HA powder consisted of mainly HA and small amount of MgO. Porous HA ceramics with sintered density of 79% was obtained by pressureless sintering at 1200°C. Meanwhile, HA ceramics prepared by hot pressing at 1000°C showed dense microstructure with sintered density of 95%. Immersion test revealed that both porous and dense HA ceramics were stable in liquid environment without distinct evidence of surface dissolution. It may be assumed that the presence of Mg in tuna bone-derived HA may improve dissolution resistance of HA.

Key words : Hydroxyapatite, Tuna bone, Sintering, Hot pressing, Dissolution

1. 서 론

인공 뼈 이식은 각종 사고나 질병에 의하여 뼈의 회복이 불가능한 상태에서 최종적으로 요구되는 의료기술로서 선진국을 중심으로 시술 사례가 점차적으로 증가하고 있다. 인공 뼈의 이식을 위해서는 재료나 장치가 기능을 하는 동안 생리학적으로 독성이 없도록 유지해야 하는데, 현재까지 개발된 재료 중 생체적합성이 가장 좋은 인공 뼈 대체용 재료는 인체 내 뼈 구성성분 중 약 70%를 차지하는 수산화아파타이트($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)로 알려져 있다.¹⁾

수산화아파타이트(hydroxyapatite, HA)는 인공으로 합성하는 방법과 동물의 뼈로부터 제조하는 방법이 알려져 있는데, 지금까지는 일반적인 화공약품을 출발원료로 이용하여 합성한 인공합성 HA가 주로 사용되어 왔다. 이러한 HA를 인공적으로 합성하는 방법에는 침전법, 가수분해법 또는 수열합성법이 있는데,²⁾ 이렇게 제조된 HA는 질병의 이차적 감염 우려가 없고, Ca/P 몰비 및 입자크기를 임의로 조절하는 것이 가능하여 특정한 형태로의 성형이 쉽

고, 값싸게 대량으로 제조할 수 있는 장점이 있다. 반면, 인공합성 HA를 생체 내에 매식할 경우 기계적 성질의 열화에 의해 입자가 표면으로부터 이탈되고, 강도가 약해져 몸속에서 종종 파괴되는 치명적 약점을 가지고 있어 하중이 걸리는 부위의 임플란트 소재로는 활용이 어려운 실정이다.³⁻⁹⁾

이에 비하여 동물 뼈로부터 얻는 생물학적 수산화아파타이트는 조성이 사람의 뼈와 거의 동일하기 때문에 생체적합성이 매우 뛰어나고, 제조하기가 비교적 쉬우며, 값싸게 대량으로 만들 수 있는 장점이 있다. 이러한 아파타이트 분말은 동물 뼈를 800°C 이상으로 열처리하여 제조되기 때문에 2차 감염에 대한 우려가 매우 적으나 현실적으로는 이식이 필요한 환자들이 2차 감염에 대한 선입견에 의해 동물 뼈로부터 추출한 수산화아파타이트 임플란트를 기피하는 경향이 있어 사용에 제한이 따르고 있다.

그러나 어류의 경우 동물보다는 이차 감염에 대한 환자의 우려가 적고, 참치의 가공 시 대량으로 뼈가 발생하여 폐기되기 때문에 참치 뼈로부터 수산화아파타이트 분말을 추출하여 임플란트 소재로 활용할 경우 부가가치가 매우 높을 것으로 보인다.

따라서 본 연구에서는 시중 음식점에서 폐기되는 참치

†Corresponding author : Jong Kook Lee

E-mail : jklee@chosun.ac.kr

Tel : +82-62-230-7202 Fax : +82-62-232-2474

뼈를 구입한 후 적당한 열처리를 통하여 수산화아파타이트 분말을 제조하고, 소결 및 용해 특성을 고찰함으로써 임플란트용 생체 소재로서의 활용 가능성을 검토하고자 하였다.

2. 실험 방법

출발 원료로는 시중 음식점에서 폐기되는 참치 뼈를 구입하여 사용하였다. 참치 뼈의 표면에는 골막 등 유기물이 부착되어 있기 때문에 이를 제거하기 위하여 일차적으로 물로 세척한 후, 80°C로 가열된 0.1%의 NaOH 수용액에 4시간 동안 담가 두어 참치 뼈에 포함되어 있는 유기물을 깨끗이 제거하였다. 유기물이 제거된 참치 뼈는 흐르는 물에 48시간 동안 수세하여 참치 뼈에 부착된 Na 이온 등을 제거하였으며, 80°C로 건조하여 수분을 제거하였다.

참치 뼈의 기본 물성을 분석하기 위하여 분쇄 후 x-선 상 분석을 행한 후, 주사전자현미경으로 참치 뼈의 형상 및 미세구조를 분석하였다. 참치 뼈의 하소온도는 잔류 유기물이 모두 제거되는 것으로 확인된 800°C에서 1시간 동안 행하였다. 하소 후 attritor 볼밀을 24시간 동안 행한 다음 80°C의 온도에서 건조하여 최종적인 수산화아파타이트 분말을 얻었다. 하소된 분말은 x-선 회절과 주사전자현미경을 이용하여 상 및 미세구조를 확인하였다.

참치 뼈로부터 최종적으로 얻어진 수산화아파타이트 분말을 사용하여 상압소결과 가압소결로 다공질과 치밀질 소결체를 각각 제조하였다. 상압소결의 경우, 제조된 수산화아파타이트 분말을 일축 가압성형한 후, 220 MPa의 압력으로 정수압 성형을 행하였으며, TCP로의 분해 억제를 위하여 수증기 분위기에서 1200°C의 온도로 1시간 동안 소결하였다. 가압소결 소결체의 경우 제조된 분말을 탄소몰드에 충전한 다음, 가압소결로 내에서 30 MPa의 압력과 1000°C의 온도로 Ar 가스 분위기에서 30분 동안 유지하여 제조하였다.

소결 후 밀도는 아르키메데스 방법을 이용하여 측정하였으며, x선 회절분석(XRD)을 통하여 소결과정 동안 일어나는 상 변화를 고찰하였다. 또한 소결체의 표면을 다이아몬드 정반으로 1 µm까지 연마한 다음, 열 에칭 후 전자현미경으로 입자크기, 기공구조 등 미세구조를 분석하였다.

용해 실험의 경우 연마한 시편을 pH 7.4의 증류수 40 ml에 침적한 후, 용기를 항온조에 넣고 37°C로 유지하면서 3, 7, 14일간 각각 행하였으며, 일정한 침적시간이 지나 꺼낸 시편은 증류수와 에탄올을 이용하여 표면을 세척한 후 80°C에서 건조시켰다. 침적기간 중 침적시간에 따른 칼슘이온의 용출 정도를 고찰하기 위하여 ICP(inductively coupled plasma)로 칼슘이온의 농도를 측정하였다. 또한 침적 후 건조된 시편의 표면을 주사전자현미경(SEM, H-

4800, HITACHI)으로 관찰하여 침적시간에 따른 미세구조 변화를 고찰하였고, 침적시간에 따른 결정상의 변화를 x-선 회절을 통하여 고찰하였다. 침적시간에 따른 기계적 안정성을 고찰하기 위하여 경도변화를 microvickers hardness를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말특성

800°C로 참치 뼈를 하소하여 제조한 수산화아파타이트 분말을 x-선 회절 분석 및 FE-SEM으로 관찰한 결과(Fig. 1), 2θ=42.5 부근의 MgO 피크를 제외하고 모두 HA 특성 피크를 나타내었다. TCP 상은 관찰되지 않았으며, 분말의 색상은 흰색으로 유기물이 모두 제거된 상태를 나타내었다. 하소된 참치 뼈를 24시간 동안 attritor 볼밀을 행하여 제조한 수산화아파타이트 분말은 입자크기가 1.0 µm 이하였으며, 대부분의 입자는 각진 형태를 나타내었고 비교적 응집이 없이 잘 분산된 형태를 나타내었다.

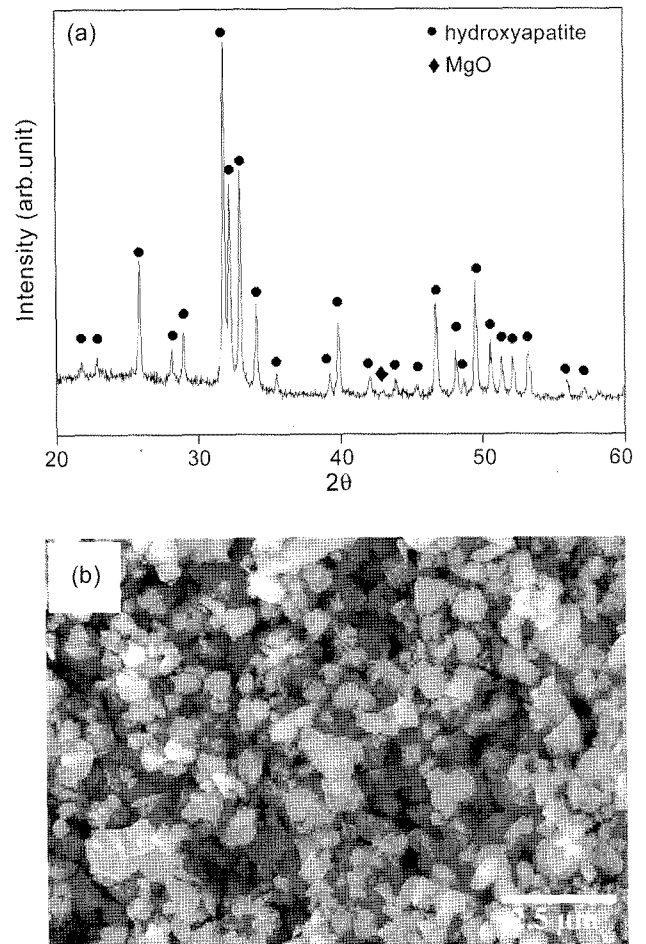


Fig. 1. Tuna bone derived-HA after calcination at 800°C for 1 h; (a) X-ray diffraction pattern and (b) SEM micrograph.

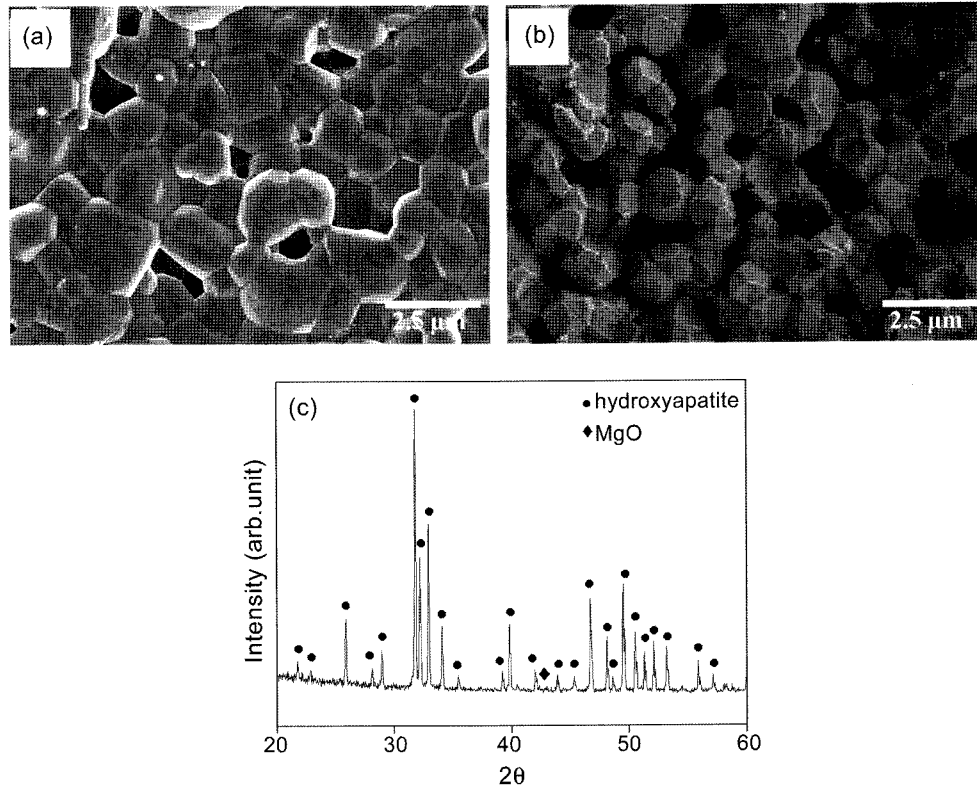


Fig. 2. Tuna bone derived-HA pressureless-sintered at 1200°C for 1 h; SEM micrographs of (a) surface and (b) fracture surface, and (c) X-ray diffraction pattern.

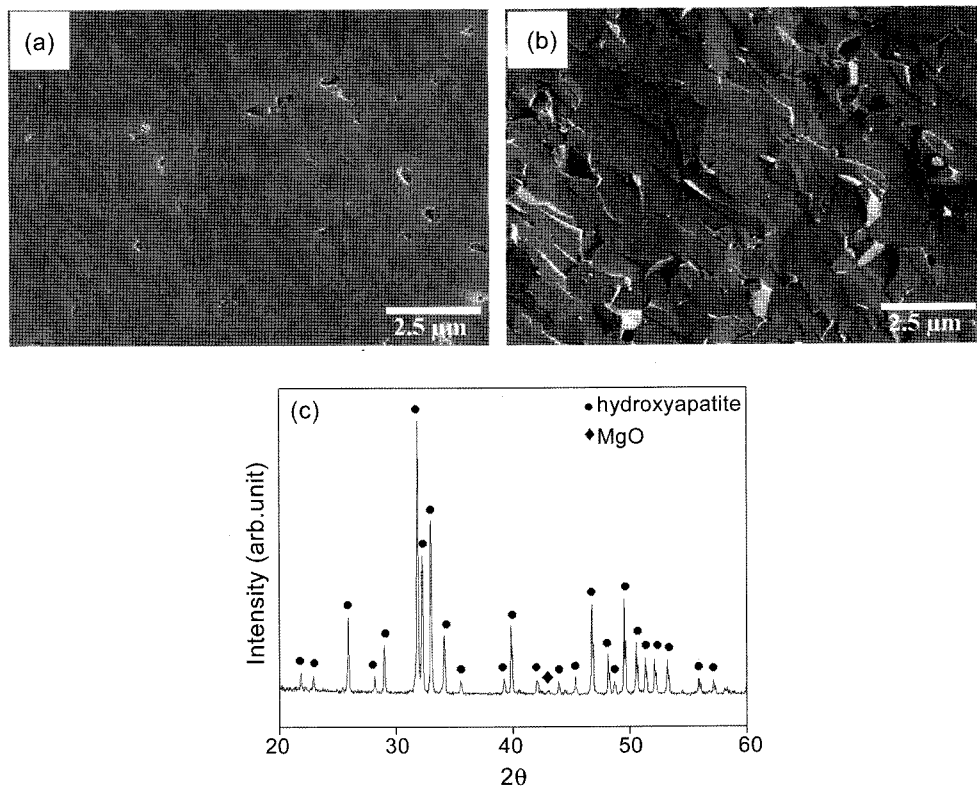


Fig. 3. Tuna bone derived-HA hot-pressed at 1000°C for 0.5 h under the pressure of 30 MPa; SEM micrographs of (a) surface and (b) fracture surface, and (c) X-ray diffraction pattern.

3.2. 소결특성

참치 뼈 추출 HA 분말을 이용하여 1200°C 온도에서 1시간 동안 상압 소결한 시편은 약 79%의 소결밀도를 갖는 다공질의 수산화아파타이트 소결체였으며, 입자크기는 1.5~2.0 μm였다. FE-SEM으로 미세구조를 관찰한 결과 (Fig. 2(a)), 참치 뼈 추출 HA 소결체는 비교적 고른 크기의 등면체 입자로 구성되어 있으며, 입자 사이에 입자크기 보다 약간 작은 1.0 μm 내외의 기공들이 존재하였다. 파단면의 미세구조를 관찰한 결과(Fig. 2(b)), 입계파괴 형태로 균열이 진행되었다. 소결체의 x-선 회절 분석 결과 (Fig. 2(c)), 대부분 분말과 같은 상을 나타냈으며, HA 상 이외에 미량의 MgO 상이 관찰되었다.

참치 뼈 추출 HA 분말을 사용하여 고압 소결한 경우 비교적 고밀도의 치밀질 소결체가 제조되었다. FE-SEM으로 소결체 표면을 관찰한 결과(Fig. 3(a)), 1000°C 온도로 30분 간 가압소결한 시편의 소결밀도는 약 95%였으며, 평균 입자크기가 1.2 μm였다. 입자 간에는 0.5 μm 이하의 미세한 기공들이 소량 관찰되었으며, 대부분의 입자에서 직선적인 입계를 나타내었다. 소결체 파단면을 관찰한 결과 (Fig. 3(b)), 표면에서와 같이 기공이 거의 관찰되지 않았으며, 입내파괴 형태로 균열이 존재하였다. 가압소결 시편을 x-선 분석한 결과 (Fig. 3(c)), 가압소결 시편은 분말 및 상압소결과 마찬가지로 HA가 주상이었으며, 하소 분말에서 보이던 작은 크기의 MgO 피크는 거의 관찰되지 않았는데, 소결 과정 중 Mg가 HA 상에 부분적으로

로 고용된 것으로 보인다.

3.3. 용해특성

참치 뼈 추출 HA 소결체의 용해 특성을 관찰한 결과, 상압소결 시편과 가압소결 시편 모두에서 침적시간에 따라 표면에서 용해가 거의 일어나지 않는 것으로 관찰되었다. 침적 시간에 따른 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰한 결과(Fig. 4), 침적시간에 따라 표면에서의 미세구조 변화는 거의 관찰되지 않았다.

참치 뼈 추출 HA 상압소결체를 14일 동안 침적시켜 결정상의 변화를 관찰한 결과(Fig. 5)에서도 침적 전 시편에 비하여 상변화가 거의 관찰되지 않았으며, 피크강도만 약간 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같이 참치 뼈 추출 HA 소결체의 경우, 표면 용해가 일어나지 않는 이유는 소결체 내에 삼인산칼슘(tricalcium phosphate)과 같이 용해도가 높은 제 2상이 거의 존재하지 않을 뿐만 아니라 상안정성을 높이는 고용 Mg 이온 및 MgO가 존재하기 때문으로 판단된다. 또한 마그네슘 이온이 고용된 수산화아파타이트의 경우 용해가 억제되는 것으로 알려져 있기 때문에 참치 뼈 추출 HA 소결체의 표면에서 용해가 거의 일어나지 않는 것으로 사료된다.¹⁰⁾

이러한 경향은 가압 소결한 참치 뼈 추출 수산화아파타이트 소결체의 용해 실험에서도 마찬가지로였는데, 침적 시간에 따른 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰한 결과(Fig. 6), 표면에서 용해가 일어난 흔적을 찾아볼 수 없

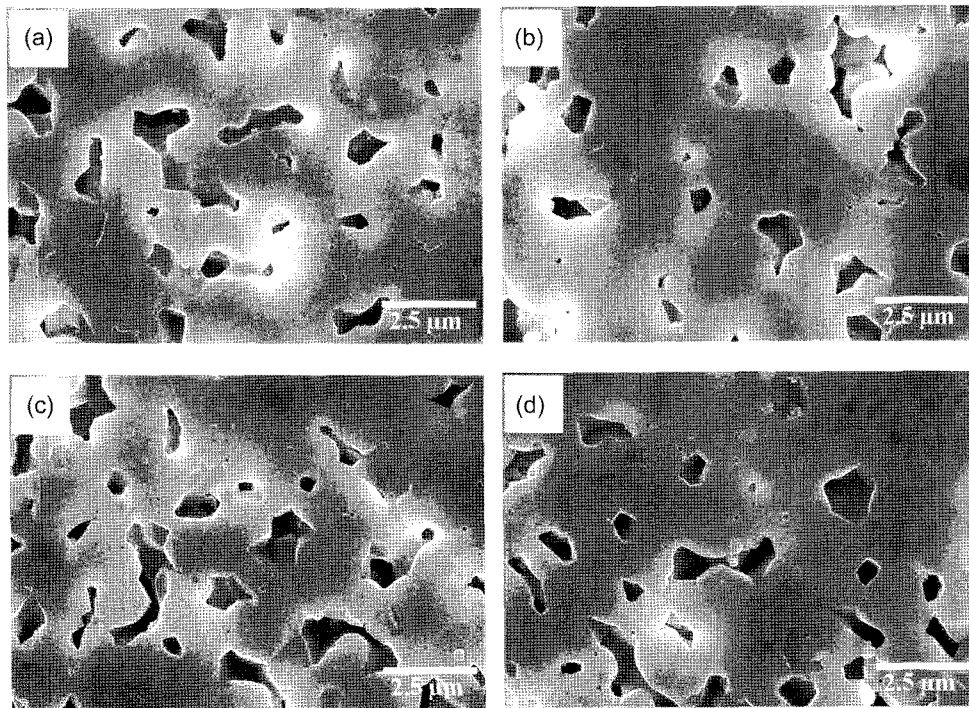


Fig. 4. Surface dissolution of pressureless-sintered tuna bone derived-HA; (a) as-sintered, and immersed for (b) 3 days, (c) 7 days, and (d) 14 days.

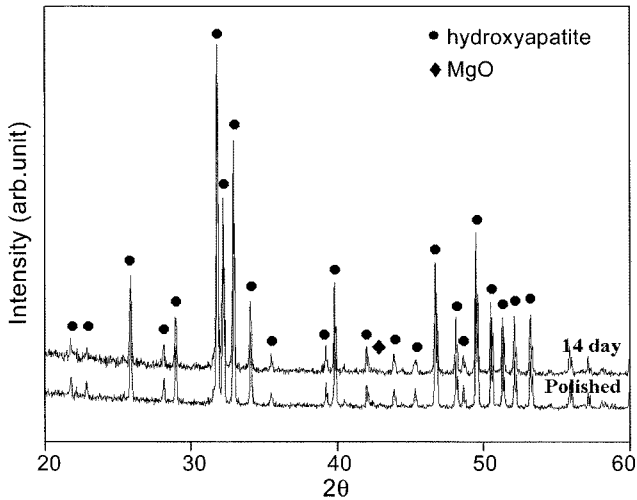


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of pressureless-sintered tuna bone derived-HA; (a) as-sintered and (b) immersed for 14 days.

었다. 그러나 소결체를 침적시켜 용액 내 칼슘농도를 침적시간에 따라 측정하여 결과(Fig. 7), 칼슘이온 농도는 침적 전 0 ppm에서 침적 14일 후에는 약 3 ppm으로 증가하였다. 침적시간에 따라 가압 소결한 참치 뼈 추출 수산화아파타이트 소결체의 비커스 경도 변화를 측정한 결과(Fig. 7), 침적 시간의 증가에도 600 Hv로 거의 일정하였다. 용해가 표면에서 거의 진행되지 않았기 때문에 경도 감소도 거의 없는 것으로 사료되었다.

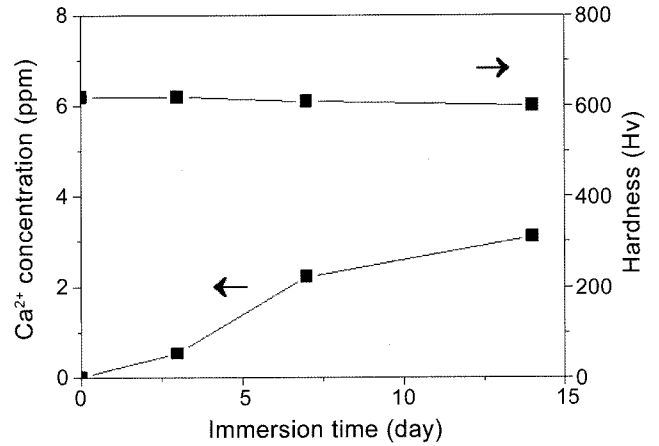


Fig. 7. Change of Ca ion concentration in solution and change of vickers hardness with hot-pressed tuna bone derived-HA during immersion.

4. 결 론

시중에서 폐기되는 참치 뼈를 출발원료로 수산화아파타이트 분말을 제조하고, 상압소결 및 가압소결로 제조한 소결체의 용해 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

800°C 열처리 후 분쇄된 분말은 대부분 수산화아파타이트 결정상으로 이루어져 있었고, MgO가 미량으로 존재하였다. 열처리 후 분쇄된 분말은 약 1.0 μm의 크기를 갖는

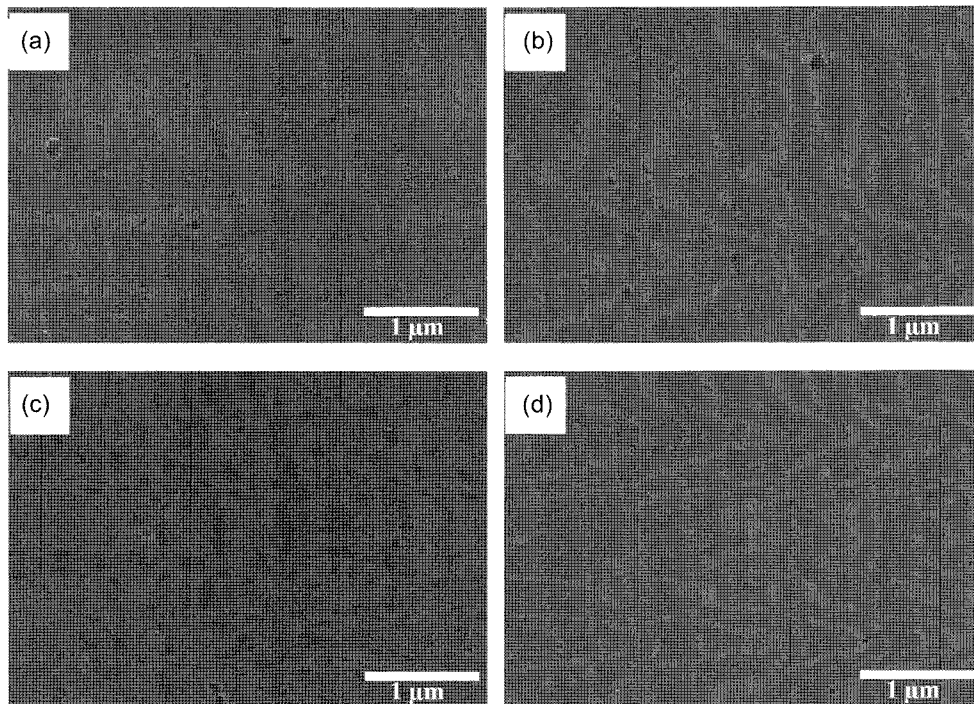


Fig. 6. Surface dissolution of hot-pressed tuna bone derived-HA; (a) as-sintered, and immersed for (b) 3 days, (c) 7 days, and (d) 14 days.

등면체 분말로 입자간 응집이 적으면서 균질하였다. 이러한 분말로 1200°C에서 상압 소결한 결과 약 79%의 밀도를 갖는 다공성 소결체가 제조되었으며, 약 1.5~2.0 μm 의 입자크기와 1.0 μm 의 기공크기를 나타내었다. 반면에 30 MPa로 가압 소결한 경우 약 95%의 소결밀도를 갖는 치밀질 소결체가 제조되었으며, 약 1.2 μm 의 입자크기를 나타내었다. 입자 간에는 0.5 μm 크기를 갖는 다수의 기공들이 존재하였으며, 두 소결체 모두 분말에서 보이던 MgO 피크는 관찰할 수 없었다. 다공질 및 치밀질 소결체를 연마한 후, 증류수에서 14일간 침적하여 용해 거동을 고찰한 결과, 모든 시편에서 표면 용해가 일어나지 않는 것으로 관찰되었으나, 침적 시 미량의 칼슘이온이 용출되는 것으로 측정되었다. 표면 용해가 거의 일어나지 않아 침적 시간에 따른 표면의 경도도 600 Hv로 거의 일정하였으며, 이로 미루어 장시간 생체 안정성을 갖는 소결체가 제조된 것으로 판단되었다.

Acknowledgment

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. L. L. Hench and J. Wilson, "An Introduction to Bioceramics," pp. 139-180, World Scientific, Singapore, 1993.
2. W. Suchanek and M. Yoshimura, "Processing and Properties of Hydroxyapatite-based Biomaterials for Use as Hard Tissue Replacement Implants," *J. Mater. Res.*, **13** [1] 94-117 (1998).
3. G. Daculsi, R. Z. LeGeros, and D. Mitre, "Crystal Dissolution of Biological and Ceramic Apatites," *Calcif. Tissue Int.*, **45** 95-103 (1989).
4. T. Nonami and F. Wakai, "Evaluation of Crack Propagation in Hydroxyapatite by Double-torsion Method in Air, Water and Toluene," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103** 648-52 (1995).
5. J. T. Edwards, J. B. Brunski, and H. W. Higuchi, "Mechanical and Morphologic Investigation of the Tensile Strength of a Bone-hydroxyapatite Interface," *J. Biomed. Mater. Res.*, **36** 454-68 (1997).
6. J. E. Davies and N. Baldan, "Scanning Electron Microscopy of the Bone-bioactive Implant Surface," *J. Biomed. Mater. Res.*, **36** 429-40 (1997).
7. H. K. Koerten and J. van der Meulen, "Degradation of Calcium Phosphate Ceramics," *J. Biomed. Mater. Res.*, **44** 78-86 (1999).
8. H. Wang H, J. K. Lee, A. M. Moursi, D. Anderson, P. Winward, H. Powell, and J. J. Lannutti, "Microstructural Disassembly of Calcium Phosphates," *J. Biomed. Mater. Res.*, **68** 61-70 (2004).
9. D. S. Seo and J. K. Lee, "Microstructural Disintegration in Dense Hydroxyapatite and Hydroxyapatite-coated Metal Implants," *Metals and Materials Intl.*, **13** [4] 311-16 (2007).
10. W. L. Suchanek, K. Byrappa, P. Shuk, R. E. Riman, V. F. Janas, and K. S. TenHuisen, "Preparation of Magnesium-substituted Hydroxyapatite Powders by the Mechanochemical-hydrothermal Method," *Biomaterials* **25** 4647-57 (2004).