

## 달걀껍질을 이용한 생체용 $\beta$ -tricalcium Phosphate 분말의 합성

권명도 · 오선호\* · 이상진†

국립목포대학교 신소재공학전공

\*영남대학교 무기재료공학과

(2002년 10월 18일 접수; 2002년 10월 18일 승인)

### Synthesis of $\beta$ -tricalcium Phosphate by Using an Eggshell

Myoung-Do Kwon, Sun-Ho Oh\* and Sang-Jin Lee†

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

\*School of Materials Engineering, Yeungnam University, Kyungsan 712-749, Korea

(Received October 18, 2002; Accepted October 18, 2002)

#### 초 록

생체재료의 일환으로 사용되고 있는  $\beta$ -TCP( $\beta$ -Tricalcium Phosphate)를 합성하기 위하여 주원료인 칼슘을 화학약품이 아닌 천연재료인 달걀껍질을 이용하여 실험을 하였고, 이를 인산(phosphoric acid)과 혼합하여  $\beta$ -TCP를 합성하였다. 본 연구에서는 인산의 혼합량, 하소온도의 변화 그리고 달걀껍질의 출발물질 상태 등의 변수를 두고 실험을 실시하였다. 실험 변수에 따른 결과는 XRD 분석에 의해 결정상을 관찰하고, SEM에 의해 미세구조를 관찰하여 특성분석을 하였다.  $900^{\circ}\text{C}$ 에서 하소한 달걀껍질을 인산과 함께 습식으로 불 밀링 한 후, 이를 건조시켜  $900^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리하여 비교적 좋은 입도분포의  $\beta$ -TCP 분말을 얻을 수 있었다. 차후 합성된 분말의 소결체를 이용하여, 생체 친화성과 뼈 속으로 대체되는 속도 등을 실험할 예정이다.

#### ABSTRACT

Biocompatible  $\beta$ -Tricalcium Phosphate( $\beta$ -TCP) powder was successfully synthesized by using a re-cycled eggshell and phosphoric acid. The crystallization behavior of the synthesized powder was dependent on the mixing ratio between the eggshell and phosphoric acid, the starting condition of the eggshell and calcination temperature. The  $\beta$ -TCP was stably synthesized in the 1:1.3~1:1.5 (wt%) mixing ratios of calcined eggshell and phosphoric acid. The synthesis was achieved at about  $900^{\circ}\text{C}$  for 1 h in an air atmosphere. The crystalline development and microstructure of the synthesized powder were examined by X-ray diffractometer and scanning electron microscopy.

**Key words :**  $\beta$ -tricalcium phosphate, Eggshell, Synthesis, Phosphoric acid, Calcination

#### 1. 서 론

최근 세라믹스를 이용한 많은 생체 재료들이 개발되고 있으며, 이들의 응용도 보다 광범위하게 연구되고 있다. 이러한 생체 재료들은 강도와 탄성률이 생체 뼈와 같고 물성이 오랜 시간동안 변하지 않으며, 생체친화성이 좋고 생체 뼈와 직접 결합하는 재료로 연구, 개발 되어지고 있다.<sup>1,4)</sup> 이러한 생체재료 중에 Tricalcium Phosphate( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , 이하 TCP로 약함)는 물성이나 생체친화성에 있어서 HAp와 유사하여 생체 재료로 매우 유용하다.<sup>5-7)</sup>

TCP에는 고온형인  $\alpha$ -TCP와 저온형인  $\beta$ -TCP가 있으며,

두 상의 전이온도는  $1120\sim 1180^{\circ}\text{C}$ 이다.<sup>8)</sup>  $\alpha$ -TCP는 주로 bone cement용으로 사용되고,  $\beta$ -TCP는 화학적 안정성, 기계적 강도 면에서 뛰어나고, bioresorbable ceramics로 효과적인 뼈의 구조 대체용으로 사용된다.<sup>9)</sup> 특히 인체 내 국부적이며, 일정한 농도의 지속적인 특수한 약의 전달을 위하여 다공성으로 제조된  $\beta$ -TCP의 응용 등이 현재 연구 되어지고 있다.  $\beta$ -TCP의 합성법에는 원료분말을 고온에서 고상반응 시키는 건식법과 실온에서 수용액반응에 의한 습식법 등이 있으며, 어느 방법에 있어서나  $\alpha$ -TCP, HAp(Hydroxyapatite), CaO 등과 같은 제2상이 나오지 않도록 하는 것이 중요하다. 이제까지 상업화 된 화학 약품인 calcium nitrate 혹은  $\text{CaCO}_3$  등을 칼슘의 주 원료로 하여 합성되어진  $\beta$ -TCP는 일정한 크기의 연속적인 기공을 포함하는 다공성 성형체로 제조되어 그 응용이 연구 되고 있다.<sup>6,9-12)</sup>

†Corresponding author : Sang-Jin Lee

E-mail : lee@mokpo.ac.kr

Tel : +82-61-450-2493 Fax : +82-61-450-2490

본 실험에서는  $\beta$ -TCP의 주원료인 칼슘의 원료로서 화학약품이 아닌 재 활용된 달걀껍질을 이용하여, 생체 친화적인  $\beta$ -TCP 분말을 합성하고자 한다. 출발원료로서의 달걀껍질 상태와 인산과의 혼합량에 따른 합성거동 및 혼합, 건조 등 공정상 변수에 따른 합성에 미치는 영향을 고찰하였다. 본 연구에서는 주로 합성에 관련된 내용만을 다룰 것이며, 자연재료를 사용함으로써 기대되는 생체친화성과 다공성 성형체 제조에 의한 응용에 관한 연구가 계속 이어질 것이다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분말의 합성

건조된 달걀껍질을 온도별로 공기 중에서 하소하였다. 900°C에서 하소한 달걀껍질에 인산( $H_3PO_4$ , reagent grade, Duksan Pure Chemical Co., Ltd. Ansan, Korea)을 첨가하였으며, 이때  $Ca_3(PO_4)_2$ 에 대한 calcium과 phosphate의 몰 비를 계산하여 달걀껍질과 인산과의 대략적인 혼합 비를 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 막기 위해 먼저 이소프로필 알코올과 하소한 달걀껍질을 먼저 혼합한 후에 인산을 첨가 하였다. 혼합된 슬러리는 90~100°C 사이에서 24시간 동안 건조시키고, 건조된 분말은 공기 분위기하에서 4°C/min의 속도로 각 온도별로 열처리 하였으며, 각각의 온도에서 1시간을 유지시켰다.

비교실험을 위하여 달걀껍질의 출발물질 상태를 달리 하여 또 다른 실험을 하였다. 이 경우, 하소를 거치지 않은 원재료 그대로의 건조된 달걀껍질을 유발을 사용하여 분쇄한 후, 인산과 혼합하여 실험을 하였다. 혼합과정과 건조 및 열처리 조건 등은 이전과 동일하게 실시하였다.

### 2.2. 특성분석

하소된 달걀껍질 및 건조된 달걀껍질에 인산을 첨가한 혼합된 분말의 각 열처리 온도에 따른 결정상 분석을 위하여 X-ray diffractometer(Rigaku D/MAX 2200, Japan)를 사용하여  $MoK_{\alpha}$  특성 x선 파장을 이용하여 40 kV, 30 mA의 조건하에서 분석을 실시하였다. 하소분말과 합성 후 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.

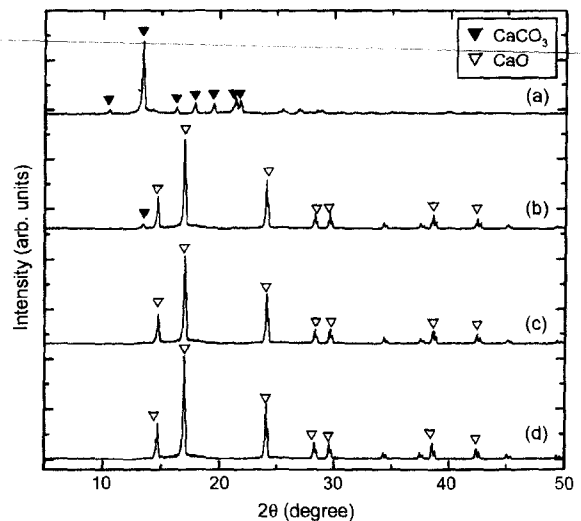


Fig. 1. XRD patterns of (a) raw eggshell (before calcination), calcined eggshell at (b) 700°C for 1 h, (c) 800°C for 1 h and (d) 900°C for 1 h.

## 3. 결과 및 고찰

달걀껍질의 하소에 의한 결정상의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 건조된 달걀껍질의 경우  $CaCO_3$ 의 피크가 관찰되었다.  $CaCO_3$  결정상은 하소 시, 700°C까지 관찰되었으며, 800°C 이후로는  $CaO$  피크만이 관찰되었고, 그 이상의 온도에서도  $CaO$  피크만이 관찰됨을 확인하였다. 건조된 달걀껍질의 하소 시, 일반적인 하소공정에 의한  $CaCO_3$  분해온도보다 매우 낮은 온도에서 분해가 이루어졌으며, 이로서 칼슘의 원료인  $CaO$ 를 800°C 이상의 하소에 의해 달걀껍질로부터 얻을 수 있었다. 건조된 달걀껍질의 표면과 하소에 의한  $CaCO_3$ 의 분해 전과 후의 달걀껍질의 미세구조를 Fig. 2에 나타내었다. 700°C에서 하소된 달걀껍질의 경우, 아직 완전한  $CaCO_3$ 의 분해가 일어나지 않아서 액상이 존재하는 것과 같은 불규칙한 미세구조를 보였으나, 분해 후에는 비교적 입자의 크기가 균일하고 다공성을 보이는 미세구조를 나타내었다. 하소가 진행될수록 건조된 달걀껍질의 미세구조에 비하여 과립상의 입자가 구체화 되었으며, 이 같은 균일한 미세구조는 인산과의 혼합에 의한  $\beta$ -TCP의 합성에 있어서, 혼합의 균질성에 의한 합성효과를 더욱 높일 수 있으리라 보며, 합성된 분말의 균질한 입자크기에도 영향을 미칠 것으로 생각된다.

### 3.1. 하소한 달걀껍질에 의한 합성

$\beta$ -TCP의 합성을 위해, 하소한 달걀껍질에 대한 인산의 몰 비를 계산한 결과 10 g의  $\beta$ -TCP 분말합성을 위하여 각각 5.42 g의 달걀껍질과 6.15 g의 인산이 필요한 것으로 계산되었다. 이것을 바탕으로 이소프로필 알코올을 이용하

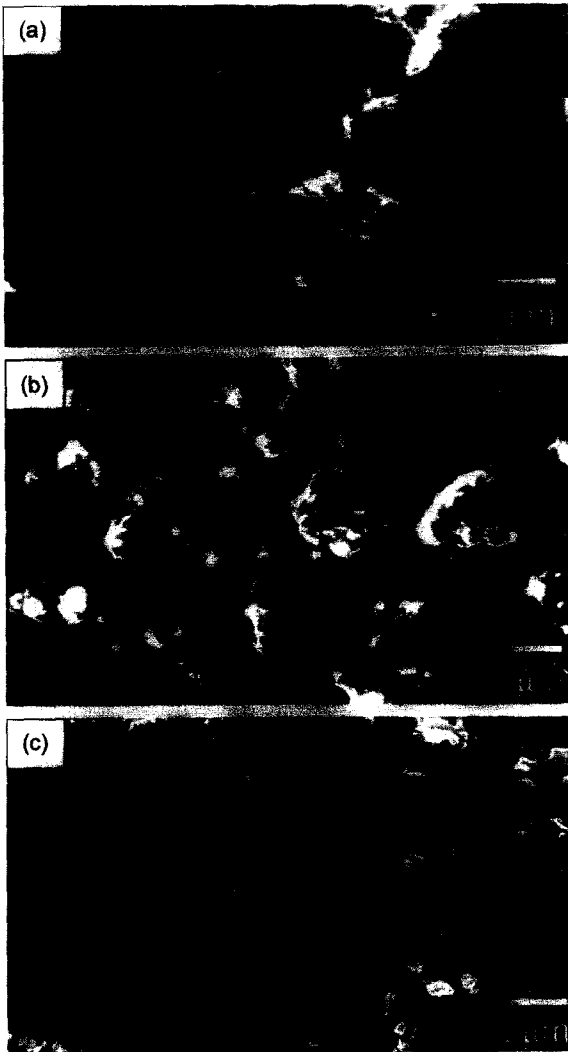


Fig. 2. SEM micrographs of (a) surface of dried eggshell and calcined eggshell at (b) 700°C for 1 h and (c) 900°C for 1 h.

여 혼합한 후 실험한 결과  $\beta$ -TCP의 결정상을 관찰할 수 없었다. 이는 실험 중 건조과정에서 일어난 인산의 증발로 추정되며, 따라서 인산의 양을 조금씩 더 첨가하며 실험을 실시하였다.

달걀껍질과 인산의 혼합량에 따른 합성결과를 Fig. 3에 나타내었다.  $\beta$ -TCP 상은 1:1.3과 1:1.5의 혼합비에서 관찰됨을 확인할 수 있었고, 그 이상의 인산 첨가에서는  $\beta$ -TCP 피크들의 감소와 미지의 상을 확인할 수 있었다. 반면에 인산의 첨가량이 상대적으로 적은 1:1.1의 혼합비에서는 미량의 CaO가 불순물로 존재하는 HAp가 합성되었다.

$\beta$ -TCP의 합성이 성공적으로 이루어진 1:1.5의 혼합비에서 온도에 따른  $\beta$ -TCP의 결정화 거동을 Fig. 4에 나타내었다. 800°C까지는  $\beta$ -TCP의 결정상이 완전치 못하였으나, 900°C 이상에서부터는 완전한  $\beta$ -TCP의 피크가 나타

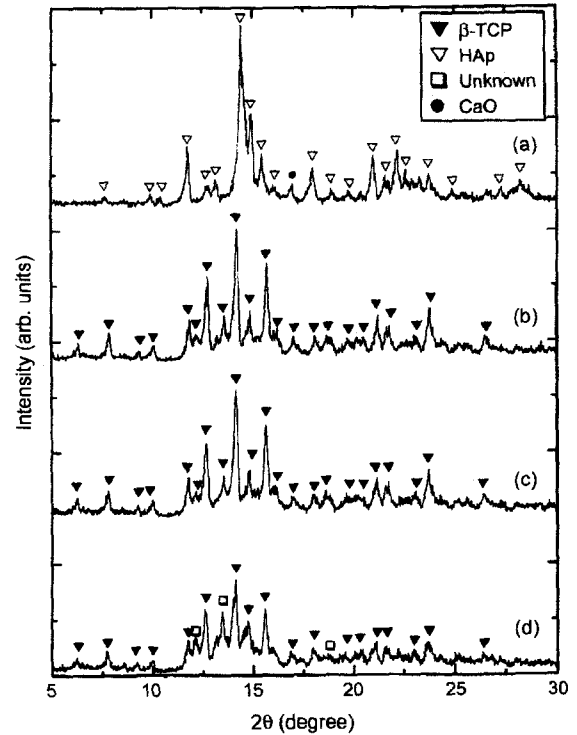


Fig. 3. XRD patterns of synthesized powder with calcined eggshell, fired at 900°C for 1 h, derived from (a) 1 : 1.1 ratio, (b) 1 : 1.3 ratio, (c) 1 : 1.5 ratio and (d) 1 : 1.7 ratio (wt% of eggshell to phosphoric acid).

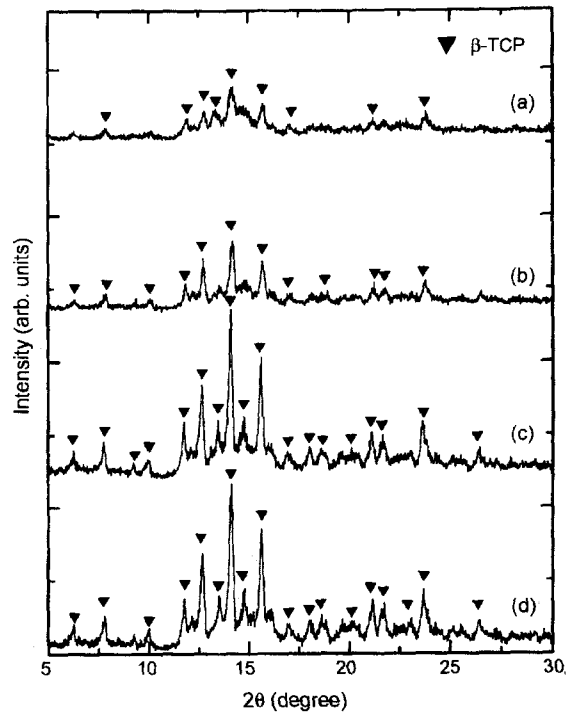


Fig. 4. XRD patterns of synthesized  $\beta$ -TCP powder, derived from 1 : 1.5 ratio, fired at (a) 700°C for 1 h, (b) 800°C for 1 h, (c) 900°C for 1 h and (d) 1000°C for 1 h.

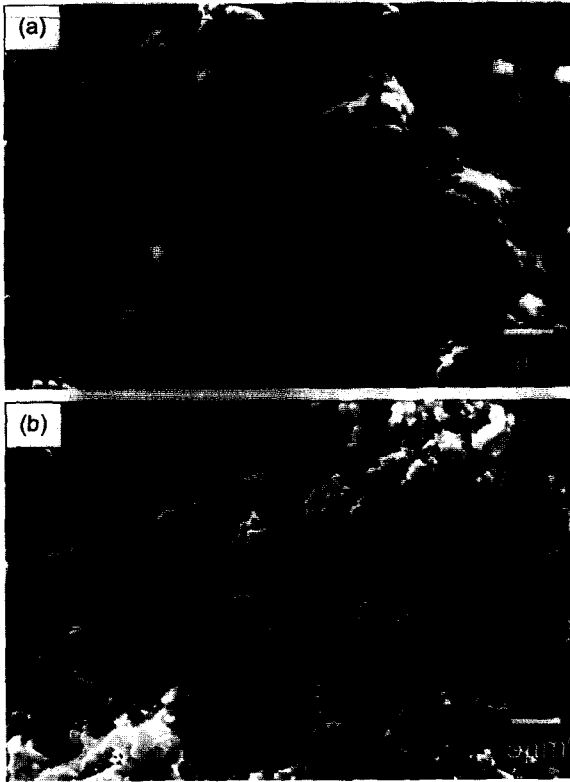


Fig. 5. SEM micrographs of (a) as milled and dried powder and (b) synthesized  $\beta$ -TCP with calcined eggshell, derived from 1 : 1.5 ratio and fired at 900°C for 1 h.

남을 확인할 수 있었다. 또한  $\alpha$ -TCP, HAp, CaO 등과 같은 제2상 피크는 검출되지 않았다.

Fig. 5는 1 : 1.5 조성에서의 합성전과 후의  $\beta$ -TCP 분말의 미세구조 사진을 보여주고 있다. 밀링에 의한 혼합 후 건조된 분말의 경우 인산의 작용에 의하여 액상이 전면에서 분포되어 서로 응집되어 있는 것과 같은 분말형태를 보이고 있다. 900°C에서 합성된  $\beta$ -TCP 분말의 경우는 비교적 고른 입도분포를 보이며 약 2  $\mu$ m 정도의 입자크기를 보이고 있다.

### 3.2. 하소하지 않은 달걀껍질에 의한 합성

합성공정을 단순화시키기 위하여 달걀껍질을 하소하지 않고 분쇄만을 통해 얻은 달걀껍질 분말로 제조된  $\beta$ -TCP 분말의 특성을 알아보았다. Fig. 6은 900°C에서 이러한 방법에 의하여 합성된  $\beta$ -TCP 분말의 인산 혼합량에 따른 결정화기동을 나타내었다. 약 1 : 0.72의 혼합비에서 안정한  $\beta$ -TCP가 합성되었으며, 이것은 하소된 달걀껍질을 사용했을 때 보다 인산의 양을 적게 첨가시켰을 때  $\beta$ -TCP가 합성되는 것을 보이고 있다. 인산의 양을 0.63 wt% 첨가했을 때는 제2상으로 CaO가 관찰되었다. 반면에 과량의 인산첨가에 의해서는 미약한  $\beta$ -TCP 상 혹은 미지의 결정 피크가 관찰되었다. Fig. 7은 하소하지 않은 달걀껍

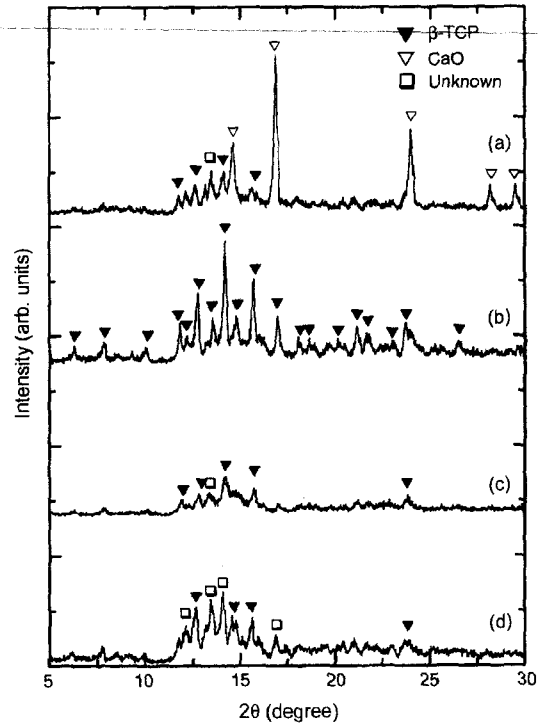


Fig. 6. XRD patterns of synthesized powder with raw eggshell fired at 900°C for 1 h, derived from (a) 1 : 0.63 ratio, (b) 1 : 0.72 ratio, (c) 1 : 0.83 ratio and (d) 1 : 0.93 ratio (wt% of eggshell to phosphoric acid).

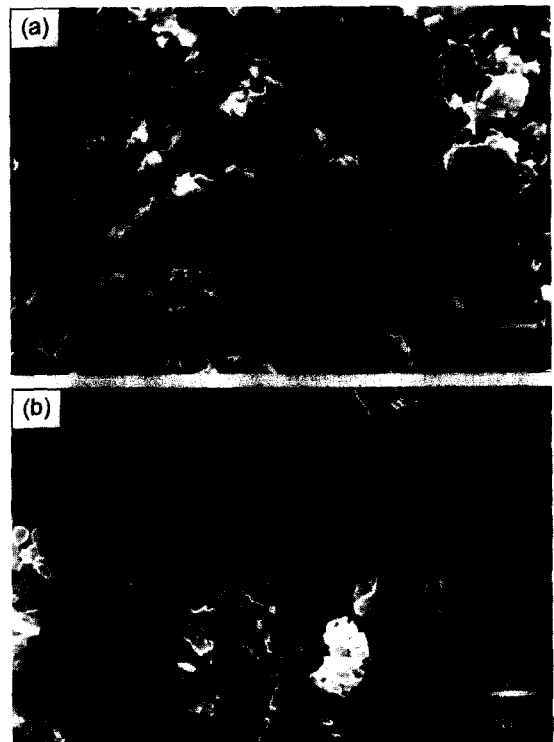


Fig. 7. SEM micrographs of (a) as milled and dried powder (b) synthesized  $\beta$ -TCP with raw eggshell, derived from 1 : 0.72 ratio and fired at 900°C for 1 h.

질을 사용한 경우, 1:0.72 조성에서의 합성전과 후의  $\beta$ -TCP 분말의 미세구조 사진을 보여주고 있다. 밀링에 의한 혼합 후 건조된 분말의 경우 하소된 분말을 사용한 경우(Fig. 5(a))에 비하여 상대적으로 액상의 분포가 줄어들어 보이는데, 이것은 첨가한 인산의 양이 상대적으로 감소되었기 때문이라 생각된다.  $900^{\circ}\text{C}$ 에서 합성된  $\beta$ -TCP 분말의 경우는 하소된 분말을 사용한 경우(Fig. 5(b))에 비하여 입자의 크기가 크며, 불규칙한 형태를 보이고 있다. 이것은 하소하지 않은 달걀껍질의 경우, 불 밀링에 의한 혼합과정 시, 그 분쇄가 원활하지 않았고, 또한 열처리에 의한 결정화 과정에서  $\text{CaCO}_3$ 의 분해가 동시에 일어나기 때문에 나타나는 현상이라 생각된다.

본 실험에서는 열처리 전 출발물질의 Ca/P ratio와 합성 후의 Ca/P ratio 사이에 밀링과 건조공정에 의한 인산의 변화량에 의하여 차이가 발생하게 된다. 따라서 합성 후의 Ca/P ratio를 화학분석을 통해 측정하여, 각 무게비에 서 열처리 후 최종적으로 얻어지는 Ca/P ratio를 측정함으로써 화학양론 조성에 맞는  $\beta$ -TCP 분말의 합성여부를 고찰하였다. 하소한 달걀껍질에 의한 합성의 경우, 1:1.1, 1:1.3 및 1:1.5의 무게 혼합비에서 각각의 Ca/P ratio는 1.94, 1.60 및 1.41로 측정되었다.  $\beta$ -TCP의 Ca/P ratio는 1.5이므로 정확한 화학양론 조성에 맞는 무게 혼합비는 1:1.4 근처가 될 것으로 생각된다. 따라서 1:1.3과 1:1.5에서의 XRD에 의한 결과(Fig. 3(b), (c))는  $\beta$ -TCP 피크 외에는 별다른 불순물을 보이지 않고 있으나, 미량의 불순물이 존재하리라고 생각된다. 또한 1:1.1 무게 혼합비에서 합성된 HAp는 1.94의 Ca/P ratio를 보이며 이로 인하여 과량의 CaO 첨가에 의한 CaO 불순물이 관찰됨을 볼 수 있다(Fig. 3(a)). 이 같은 결과에서 볼 때, HAp의 합성도 달걀껍질과 인산을 이용한 본 방법에 의하여 가능할 것으로 생각되며 HAp의 Ca/P ratio인 1.66에 접근하는 1:1.1과 1:1.3의 중간의 무게 혼합비에서 불순물을 최소화 할 수 있는 HAp가 합성될 수 있으리라 생각된다.

#### 4. 결 론

재 활용된 달걀껍질과 인산을 이용하여  $\beta$ -TCP 분말을 합성하였다.  $\text{CaCO}_3$ 로 이루어진 달걀껍질은  $800^{\circ}\text{C}$  이상의 하소온도에서 CaO로 분해되었다. 달걀껍질과 인산의 무게 혼합비가 1:1.3 이상에서  $\beta$ -TCP가  $900^{\circ}\text{C}$ 에서 합성되었고, 이보다 적은 양의 인산첨가 시, HAp가 합성되었다.

하소한 달걀껍질 뿐만 아니라 하소하지 않은 건조된 달걀껍질을 출발물질로 실험하였을 때도 인산의 양에 따라  $\beta$ -TCP가 합성되었다. 이 같은 자연재료를 이용한  $\beta$ -TCP의 합성은 생체친화성이 뛰어나는 것으로 예상되며, 그 합성 공정이 단순하고 재 활용된 재료를 사용함으로써 대량생산에 따른 이점을 충분히 부각시킬 수 있을 것으로 판단된다. 합성된  $\beta$ -TCP의 TEM 연구 등을 통한 비정질 혹은 제2상의 존재여부를 확인할 예정이며, Ca/P ratio가 1.5에 일치하는 무게 혼합비에서의 합성실험 및 소결성 실험도 병행되어질 것이다.

#### REFERENCES

1. J. B. Park and R. S. Lakes, *Biomaterials An Introduction*; pp. 117-40, Plenum Press, New York, 1996.
2. L. L. Hench, "Bioceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [7] 1705-28 (1998).
3. S. R. Kim, Y. H. Kim, S. J. Jung and D. H. Riu, "Synthesis and Characterization of Silicon Substituted Hydroxyapatite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [12] 1132-36 (2001).
4. H. J. Kim, S. C. Choi, J. W. Seok and R. Telle, "Bone Cements in TTCP, DCPA,  $\beta$ -TCP and PHA System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [1] 57-67 (2002).
5. A. M. Gatti, D. Zaffe and G. P. Poli, "Behavior of Tricalcium Phosphate and Hydroxyapatite Granules in Sheep Bone Defects," *Biomaterials*, **11** 513-60 (1990).
6. N. O. Engin and A. C. Tas, "Preparation of Porous  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  and  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  Bioceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [7] 1581-84 (2000).
7. H. S. Ryu, H. J. Youn, K. S. Hong, B. S. Chang, C. K. Lee and S. S. Chung, "An Improvement in Sintering Property of  $\beta$ -tricalcium Phosphate by Addition of Calcium Pyrophosphate," *Biomaterials*, **23** 99-14 (2002).
8. R. Famery, N. Richard and P. Boch, "Preparation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -tricalcium Phosphate Ceramics, With and Without Magnesium Addition," *Ceram. Int.*, **20** 327-36 (1994).
9. S. C. Liou and S. Y. Chen, "Transformation Mechanism of Different Chemically Precipitated Apatitic Precursors into  $\beta$ -tricalcium Phosphate upon Calcinations," *Biomaterials*, **23** 4541-47 (2002).
10. S. Jinawath and P. Sujaridworakun, "Fabrication of Porous Calcium Phosphates," *Mater. Sci. and Eng.*, **C22** 41-6 (2002).
11. D. M. Liu, "Fabrication and Characterization of Porous Hydroxyapatite Granules," *Biomaterials*, **17** 1955-57 (1996).
12. S. K. Kim, *The Monthly Magazine for Ceramics*; Vol. 2, pp. 68-73, Monthly Ceramic Co., Seoul, 1992.