

## 습식 합성 Hydroxyapatite 의 가열 분해성

김창은·박 훈·김배연\*·이동윤

연세대학교 으업공학과

\*인천대학교 재료공학과

(1990년 5월 9일 접수)

---

### The Thermal Changes of Precipitated Hydroxyapatite

Chang Eun Kim, Hoon Park, Bae Yeon Kim\* and Dong Yoon Lee

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

\*Dept. of Material Sci and Eng., Incheon Univ.

(Received May 9, 1990)

#### 요 약

습식 침전법으로 hydroxyapatite 를 합성한 후 800-1300°C에서 열처리하여 비화학양론적인 hydroxyapatite 의 분해 과정 및 열분해 생성물을 조사함으로써 hydroxyapatite 의 열분해 특성을 고찰하였다.

출발 용액의 Ca/P mole 비에 관계없이 모두 비화학양론적인 Ca-deficient hydroxyapatite 가 생성되었고, 이때의 비화학양론성으로 합성한 hydroxyapatite 는 800°C 이상의 열처리에 의해서 tricalcium phosphate [ $Ca_3(PO_4)_2$ , TCP] 로의 열분해가 일어났으며, 열분해 과정으로 생성된 hydroxyapatite 와 tricalcium phosphate 는  $\theta$  1200°C까지 안정상으로 존재하였다

합성한 hydroxyapatite 는 비화학양론성이 작을수록 즉, Ca/P 비가 화학양론성에 가까울수록 열적으로 안정하여 분해 생성량이 적고 상대적으로 높은 온도에서 분해가 시작됨을 관찰할 수 있다.

#### ABSTRACT

The hydroxyapatite powder was prepared by the precipitation method. The obtained powder was heat-treated and its products were investigated in order to characterize its decomposition process.

The powder was Ca-deficient hydroxyapatite with no relation to the Ca/P mole ratio in the initial solution. The obtained hydroxyapatite was thermally decomposed into tricalcium phosphate [ $Ca_3(PO_4)_2$ , TCP] after heat-treatment above 800°C and the extent of the decomposition was dependent on the nonstoichiometry of obtained hydroxyapatite, and the resultant hydroxyapatite and tricalcium phosphate maintained stable forms up to 1200°C.

The hydroxyapatite powder had the better stability with the smaller the nonstoichiometry of hydroxyapatite. And the quantities of tricalcium phosphate obtained after decomposition were decreased, and also the corresponding decomposition temperatures were increased with decreasing extent of nonstoichiometry in precipitated hydroxyapatite.

## 1. 서 론

Hydroxyapatite [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAp]는 인체의 뼈나 치아 등의 생체 조직을 구성하는 주성분으로 우수한 생체 친화성을 갖고있기<sup>1-4)</sup> 때문에 인체에 이식할 수 있는 implant 용 재료로 각광을 받고 있다

HAp의 제조 방법으로는 건식법<sup>5)</sup>, 습식법<sup>6-8)</sup>, 가수분해법<sup>9,10)</sup> 등이 알려져 있는데 습식 침전법은 합성한 입자의 크기가 매우 작아서 implant 용 재료를 제조하는 데 큰 장점을 가지고 있으나 이 경우 실제로 제조된 HAp는 화학양론적인 조성보다 낮은 Ca/P mole 비를 가지고<sup>11,12)</sup>, 열처리할 때 열분해가 일어나는 것으로 보고되고<sup>6,13,14)</sup> 있다.

이와 같은 열분해에 의한 분해 생성물의 영향에 관한 보고로서 Jarcho 등<sup>15)</sup>은  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와  $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{HPO}_4$ 를 이용하여 침전법으로 제조한 HAp가 침전 생성물의 조성에 따라 소결온도에서  $\alpha$ ,  $\beta$ -TCP[Tricalcium Phosphate,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ]로 분해를 일으키며 이 분해 생성물은 HAp의 물성을 저하시킨다고 하였다.

한편 Toriyama 등은<sup>16)</sup> HAp의 합성조건을 조절하여 여러가지 비율의 HAp와 TCP가 혼합된 분말이 합성되는 것을 발견하였으며, TCP의 함유량이 소결체의 물성에 미치는 영향을 조사하고  $\alpha$ -TCP와의 복합화에 의해서 HAp 소결체의 강도는 증가하나 화학적 내식성은 떨어진다는 견해를 제시하고 있다

그러나 이렇게 HAp의 물성에 영향을 미치는 TCP로의 가열 분해성에 관한 보고로는 Kanazwa 등<sup>14)</sup>이 습식 침전법으로 합성한 HAp에서 열처리에 의한 TCP로의 분해를 확인하고 있을 뿐 분해생성요인 및 분해량에 관한 보고는 거의 없다.

따라서 본 연구에서는 침전법을 사용하여 HAp를 합성하고 열처리하여 분해과정 및 열분해 생성물의 특성을 조사함으로써 일정한 조성을 갖는 HAp를 제조하고 또한 출발 용액의 조성으로서 Ca/P mole 비의 변화가 침전 생성물의 조성에 미치는 영향과 침전 생성물의 가열온도 변화에 따른 결정상의 변화를 비교 검토함으로써 그에 따른 HAp의 열분해 특성을 고찰 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. Hydroxyapatite의 합성

#### 2.1.1. 합성 방법

시약급  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와  $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{HPO}_4$ 에 증류수를 가하여 수용액을 만들고 각각의 수용액에  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 사용하여 pH를 11로 조절한 다음 다시 증류수로 희석하였다. 두 용액의 pH가 원하는 상태로 되었는지를 점검한 후  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  용액을 magnetic stirrer로 빠르게 저어 주면서 40-60분에 걸쳐  $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{HPO}_4$  용액을 천천히 첨가하였다. 이때 침전이 생성되기 시작하였는데, 이 침전과 용액을 상온에서 혼합액 그대로 60시간 이상 교반한 다음 Buchner 깔데기와 여과지를 사용하여 침전물을 분리한 후 증류수로 5회 이상 세척하였다. 이렇게 얻은 침전물을 90°C에서 20시간 이상 건조하고 분쇄하여 분말을 제조하였다. 침전반응이 진행되는 동안 가급적 대기와의 접촉을 피하여,  $\text{CO}_2$ 가 침전물의 불순물로 첨가되어  $\text{CaCO}_3$ 로 침전하는 것을 방지하였다.

Fig.1에 위의 과정을 정리하였으며 합성조건은 Table에 나타내었다.

#### 2.1.2. 열처리

합성한 시료를 대기중에서 100°C 간격으로 800°C에서 1300°C까지 각각 1시간 동안 열처리 하였다.

## 2.2. 분석 및 관찰

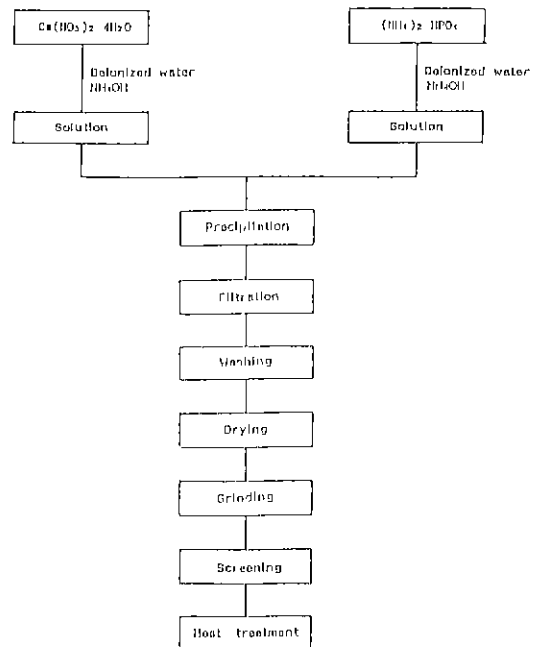


Fig.1. Schematic diagram of experimental procedure.

Table 1. Synthetic Conditions of Precipitated HAp.

Sample	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O soln. (ml)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> soln (ml)	Ca/P in mixed soln. (mole ratio)	Aging Time (hr)
A	900 <sup>a)</sup>	1720 <sup>b)</sup>	1.46	60
B	900 <sup>a)</sup>	1560 <sup>d)</sup>	1.57	64
C	900 <sup>a)</sup>	1524 <sup>c)</sup>	1.65	67
D	900 <sup>b)</sup>	1600 <sup>b)</sup>	1.76	62

a) 0.52 mol/l, b) 0.56 mol/l, c) 0.1875 mol/l, d) 0.1923 mol/l, e) 0.1786 mol/l

2.2.1. X-선 회절 분석

건조분말과 열처리 한 시료를 X-선 회절장치 (Ni filtered CuK $\alpha$  radiation, power : 30KV-10mA, scanning speed 8°(2 $\theta$ )/min, full scale : 2000cps)를 사용하여 분석 하였다. 열처리에 의한 가열 분해성은 X-선 회절도상에서 HAp 와 분해 생성물인  $\beta$ -TCP 회절선의 최고높이 (I<sub>HAP</sub>, I <sub>$\beta$ -TCP</sub>)로 부터 다음 공식<sup>6)</sup> 이용하여 구 하였다.

$$Ir = \frac{I_{\beta-TCP}(0210)}{I_{HAP}(211) + I_{\beta-TCP}(0210)}$$

2.2.2. 화학 분석

출발 용액의 Ca/P mole 비에 따른 침전 생성물의 조성 변화를 확인하기 위하여 합성 반응 중 혼합 수용액으로부터 침전을 여과한 후 그 여액과 세척액을 분리하여 각각을 Ca 는 EDTA 적정법으로, P 는 인 몰리브덴산법<sup>17)</sup>을 사용하여 정량분석하였다.

2.2.3. FT-IT 측정

합성한 HAp 의 화학양론성과 구조 변화를 조사하기 위해서 400-4000cm<sup>-1</sup>인 파장을 측정범위로 KBr 정제법을 이용하여 FT-IR 분석(Perkin Elmer, Ltd., U.S.A.)을 하였다.

2.2.4. DTA/TG 분석

합성한 시료의 열분해 과정을 알아보기 위하여 열분석기(Dupont Instrument, U.S.A.)을 사용하여 15°C/min 의 승온 속도로 1200°C까지 DTA 분석을 실시하였으며, 이때의 중량감소는 15°C/min 으로 1000°C까지 측정된 TG 분석(Dupont Instrument, U.S.A.)을 통하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성 hydroxyapatite 의 특성

Fig 2는 합성한 HAp 의 침전 생성물을 출발 용액의 Ca/P mole 비의 변화에 따라 나타낸 X-선 회절 분석 결과이다

각 침전 생성물은 HAp 의 주 peak 가 나타나는 2 $\theta$  값이 31-32°, 25-26° 부근에서 broad 한 peak 를 나타내고 있는데 이것은 습식 합성한 HAp 의 precursor 로 알려져 있는 비정질 인산칼슘(amorphous calcium phosphate)의 X-선 회절 pattern<sup>18)</sup>과 일치하며 따라서 생성된 침전물

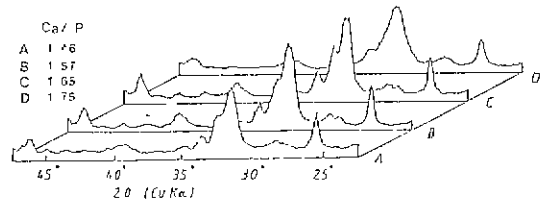


Fig 2 X-ray diffraction patterns of precipitated HAp.

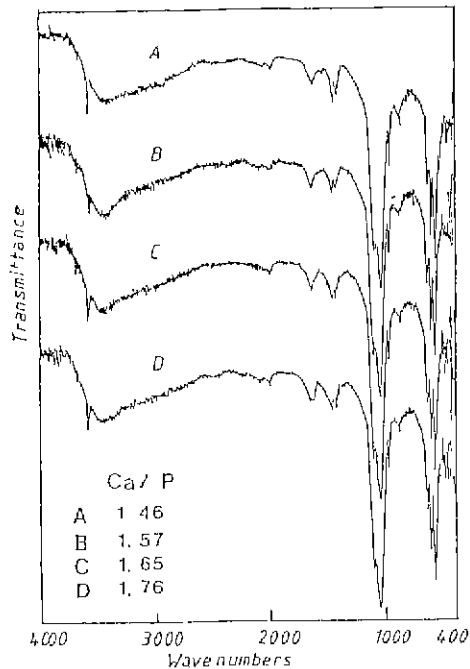


Fig 3 Infrared spectra of precipitated HAp.

이 모두 HAp 임을 알 수 있었다. 또, 합성시 출발 용액 조성의 변화에 따른 침전 생성물의 회절 pattern의 변화는 관찰되지 않았고 X-선 회절 pattern에서의 line-broadening 현상은 침전물이 매우 작은 입자로 이루어졌기 때문<sup>19)</sup>이라고 생각된다.

한편, X-선 회절 분석으로는 합성한 HAp 조성의 미세한 변화를 알 수 없기 때문에 HAp의 화학양론성을 알아보기 위하여 FT-IR 분석을 행한 결과를 Fig 3에 나타내었다. 570-600cm<sup>-1</sup>의 960-1060cm<sup>-1</sup>에 나타나는 흡수대는 PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>기의 흡수대이고 630cm<sup>-1</sup>, 3550cm<sup>-1</sup>의 흡수대는 OH 기에 의한 흡수대로써 모두 HAp의 특성 흡수대이다. 그러나 문헌에 보고된<sup>20)</sup> 화학양론적인 HAp와 본 실험에서 제조한 HAp의 IR pattern을 비교해 볼때 전체적으로 PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>기의 흡수대를 나타내는 1000-1100cm<sup>-1</sup> 사이의 진동수의 intensity는 증가하고 OH-기의 흡수대를 나타내는 3550cm<sup>-1</sup>와 630cm<sup>-1</sup>에서의 진동수는 감소하고 있으며 비화학양론적인 HAp의 특성 이온기로 생각되는 HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup>의 P-OH 신축운동에 의한 흡수대가 870cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 것으로 보아 전형적인 Ca-deficient HAp임을 알 수 있었다.

이상에서와 같이 출발 용액의 Ca/P mole 비와는 다른 비화학양론적인 조성을 갖는 HAp의 Ca/P 비의 변화를 확인하기 위하여 합성민용시 침전물과 분리하여 얻은 이액과 세척액을 화학 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다.

출발 용액의 Ca/P mole 비가 1.65, 1.76인 경우 여액과 세척액을 분석한 결과 Ca가 검출되었고, P는 Ca/P mole 비가 1.46인 경우에만 검출된 것으로 보아 출발 용

액의 Ca/P mole 비와는 다른 조성을 갖는 HAp가 합성되는 것을 확인 하였다.

### 3.2. 가열 온도에 따른 특성 변화

#### 3.2.1. 생성 결정상

출발 용액의 Ca/P mole 비를 달리하여 합성한 HAp를 800℃에서 1300℃까지 100℃ 간격으로 1시간 동안 대기중에서 열처리하여 얻은 X-선 회절 분석 결과를 Fig.4-7에 나타내었다.

출발 용액의 Ca/P mole 비가 1.46인 경우 800℃에서 HAp의 결정화가 일어남과 동시에 β-TCP[Tricalcium phosphate, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]로의 분해가 일어났으며 1300℃에서는 α-TCP가 미량 생성되었고, Ca/P mole 비가 1.57, 1.65인 경우에는 800℃에는 HAp가 α, β-TCP와 함께 존재하다가 900℃에서는 β-TCP만이 분해 생성물로 나타나고 있으며 1300℃에서 극히 미량의 α-TCP가 생성됨을 알 수 있었다. 또, Ca/P mole 비가 1.76인 경우 800℃까지는 HAp상만이 존재하다가 900℃에서야 β-TCP로의

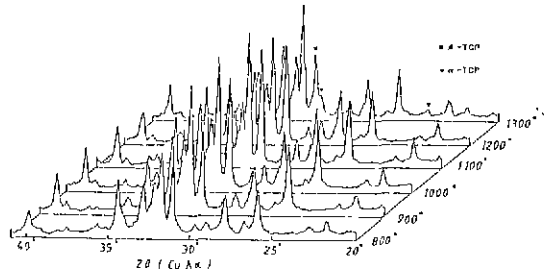


Fig.4. X-ray diffraction patterns of HAp with various heat treatments for 1hr. (Sample A, 1.46)

Table 2. Chemical Analysis for Supernatant and Washing Solution of Precipitated HAp.

Ca/P in mixed soln (mole ratio)	Quantities of Ca		Quantities of P	
	Supernatant	Washing Soln.	Supernatant	Washing Soln.
1.46	No trace	No trace	0.1717352 mg/cc	trace
1.57	No trace	No trace	No trace	No trace
1.65	0.004008 mg/cc	trace	No trace	No trace
1.76	0.160320 mg/cc	trace	No trace	No trace

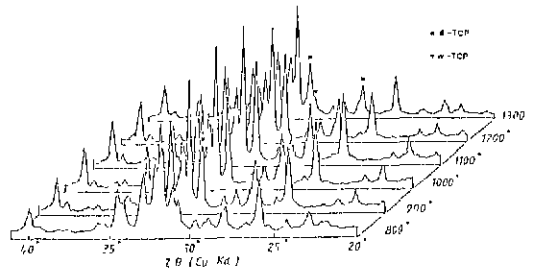


Fig.5. X-ray diffraction patterns of HAp with various heat treatments for 1hr. (sample B, 1.57)

Table 3. Calcium Phosphates Appearing after Heat-Treatment of HAp for 1hr.

Sample	Ca/P in HAp * (mole ratio)	Calcium phosphates					
		800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C
A	1.59	HAp β-TCP	HAp β-TCP α-TCP	HAp β-TCP	HAp β-TCP	HAp β-TCP	HAp β-TCP α-TCP
B	1.60	HAp β-TCP α-TCP	HAp β-TCP	HAp β-TCP	HAp β-TCP	HAp β-TCP	HAp β-TCP α-TCP
C	1.64	HAp β-TCP α-TCP	HAp β-TCP	HAp β-TCP	HAp β-TCP	HAp β-TCP	HAp β-TCP α-TCP
D	1.65	HAp	HAp β-TCP	HAp β-TCP	HAp β-TCP	HAp β-TCP	HAp β-TCP

\* obtained by X-ray diffraction method

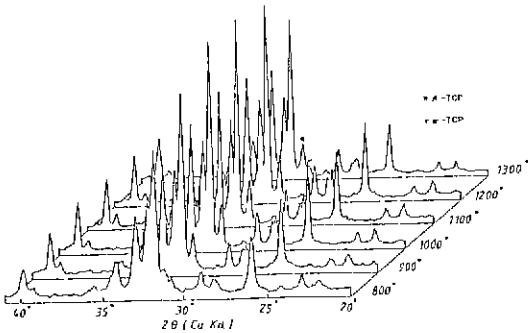


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of HAp with various heat treatments for 1hr. (Sample C, 1.65)

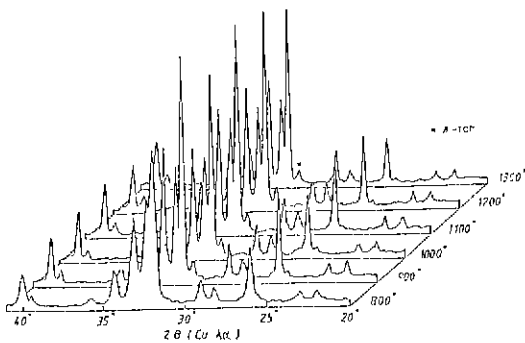
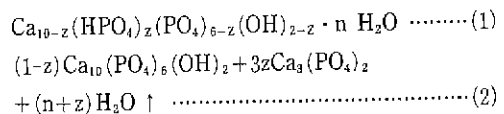


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of HAp with various heat treatments for 1hr. (Sample D, 1.76)

분해가 일어나는 것을 관찰할 수 있었으며 이것이 1300°C 까지 유지됨을 알 수 있었다.

이와 같이 800°C 이상에서 TCP로의 분해가 일어나는 것은 Ca site에 vacancy가 생기기 때문에<sup>(11,12)</sup>, 이 vacancy의 charge balance를 맞추기 위해 안정한 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>이온에 proton이 결합하고 OH<sup>-</sup> site에 결합이 발생함으로써<sup>(21)</sup>, HAp의 nonstoichiometry 현상이 일어난다는 Ca-deficient HAp에서 아래와 같은 반응이 일어나기 때문으로 생각된다.



이상의 결과를 종합하여 Table 3을 나타내었는데 Ca/P mole 비가 1.46, 1.57, 1.65인 경우 800°C, 900°C에서 고온 안정상인 α-TCP가 생성되는<sup>(14,22)</sup> 것은 비화학양론적인 HAp의 열분해과정이 부분적인 비정질상태를 포함하고 있기 때문인 것<sup>(23)</sup>으로 생각된다.

Fig. 8은 각각의 조성을 갖는 HAp에서 β-TCP로의 가열 분해 생성량을 상대적으로 구한 것이다. 출발 용액의 Ca/P mole 비를 1.46으로 하여 합성한 경우 900°C에서 β-TCP로의 분해량이 800°C에서 보다 작아진 것은 이 온도에서 α-TCP상이 생겼기 때문이며 역시 1300°C에서도 출발 용액의 조성이 1.46, 1.57인 경우 α-TCP의 분해 생성으로 인한 β-TCP로의 분해량의 감소를 관찰할

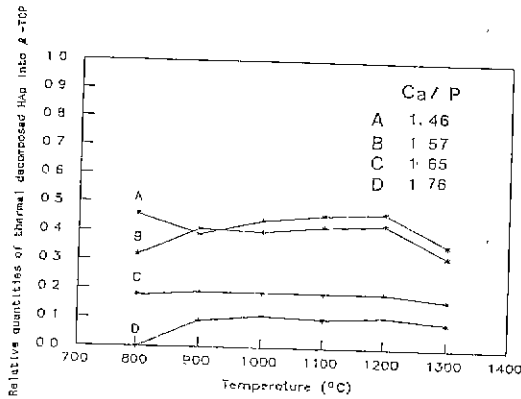


Fig.8. Relative thermal decomposed quantities of HAp into  $\beta$ -TCP with various heat treatments for 1hr.

수 있었다

한편, 출발 용액의 Ca/P mole 비가 높을수록 분해 생성량이 작고 보다 높은 온도에서 분해가 시작됨을 알 수 있었는데 이것은 Ca/P 비가 높아지면 생성되는 침전물에서 Ca-deficient 가 낮아지기 때문에 Ca/P 비의 증가와 함께 구조적으로 안정하게 되고 따라서 TCP로의 분해가 일어나기 어렵게 되기 때문에 일어나는 것으로 생각된다

이렇게 침전법으로 HAp를 합성한 경우 출발 용액의 Ca/P mole 비를 어느정도 화학양론적인 1.67에 가깝게 되어 고온까지 안정한 phase를 유지하고 2차상인 TCP로의 분해를 억제시킬 수 있을 것으로 생각된다.

### 3.2.2. 결정구조의 안정성

Fig.9와 Fig.10은 출발 용액의 Ca/P mole 비를 1.46과 1.76으로 하여 합성한 HAp를 각각의 온도에서 열처리한 것으로 부터 측정된 IR 흡수대이다.

Ca/P mole 비가 1.46인 경우 열처리 온도가 높을수록 570-600 $\text{cm}^{-1}$ 에서의 흡수대의 intensity가 커지는 것을 볼 수 있으며, 1000-1400 $\text{cm}^{-1}$ 에서는 전체적으로 intensity가 증가하면서 흡수대의 폭이 넓어지는 현상을 나타내고 있다. 또, 3550 $\text{cm}^{-1}$ 에서는 OH $^{-}$ 기의 특성 흡수대의 intensity가 증가하며 1000 $^{\circ}\text{C}$  이상에서는 2000 $\text{cm}^{-1}$ 에서의 흡수대가 나타나고 있다.

IR 흡수대의 이와 같은 특성은 이 조성에서의 X-선 회절 분석과 비교해 볼때 800 $^{\circ}\text{C}$  이상에서  $\beta$ -TCP와 함께 존재하는 HAp의 결정성이 증가하는 것으로 해석될 수 있고, 1300 $^{\circ}\text{C}$ 에서는  $\alpha$ -TCP로의 분해가 일어나기 때문에

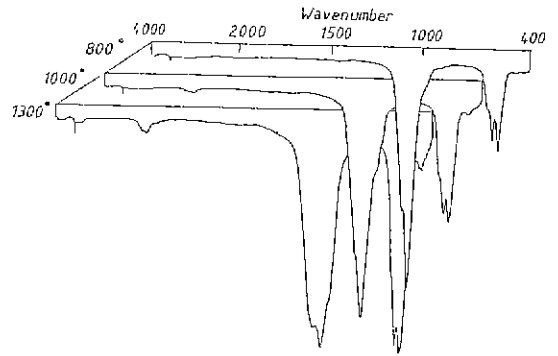


Fig.9. Infrared spectra of heat-treated HAp at temperature indicated for 1hr (Sample A,1.46)

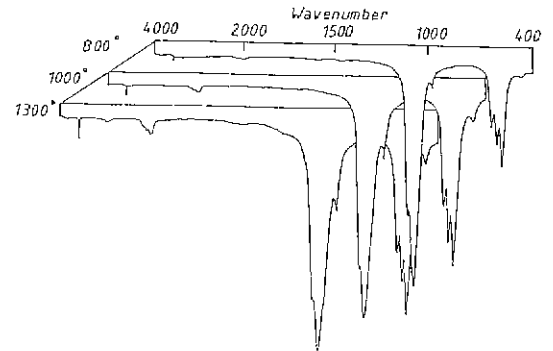


Fig.10. Infrared spectra of heat-treated HAp at temperature indicated for 1hr. (Sample D,1.76)

PO $_4^{3-}$ 기의 흡수대가 넓어지는 것으로 생각된다. 그러나 출발 용액의 Ca/P mole 비가 1.76인 경우 Ca/P mole 비가 1.46인 것에 비해 상대적으로 PO $_4^{3-}$ 기의 흡수대의 intensity가 작음을 일 수 있으며 960 $\text{cm}^{-1}$ 에서 PO $_4^{3-}$ 기의 특성 흡수대가 보이고 OH $^{-}$ 기의 흡수대가 특히 발달하고 있는 것은 비화학양론성이 작을수록 결정성이 좋고 열적으로 안정함을 나타내는 것으로 여겨진다.

### 3.2.3. 가열처리에 의한 변화

출발 용액의 조성을 달리하여 합성한 HAp의 DTA 결과를 Fig.11에 나타내었다. 200-300 $^{\circ}\text{C}$  사이에 보이는 발열 peak는 (1)식과 같은 조성을 갖는 비화학양론적인 HAp에 존재하는 HPO $_2$ 기의 탈수축합반응<sup>24)</sup>에 의한 발열 peak로 생각되며 800 $^{\circ}\text{C}$  부근에서 보이는 흡열 peak는 TGA 곡선에서도 확인할 수 있듯이 합성한 HAp가 TCP

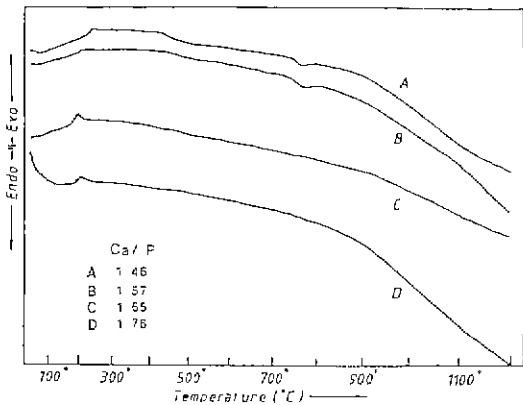


Fig. 11. Differential thermal analysis curves of precipitated HAp.

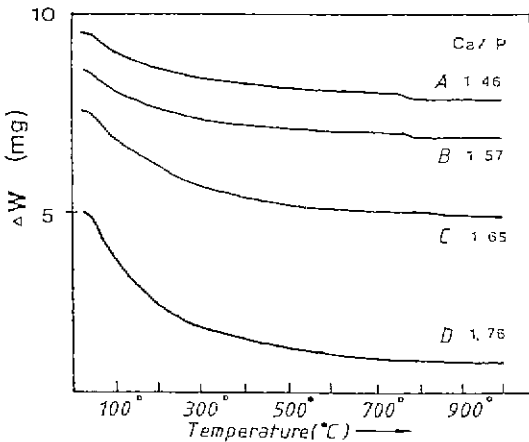


Fig. 12. Thermogravimetric analysis curves of precipitated HAp.

로 분해를 일으키면서 흡수한 열량을 나타내는 것이다.

Fig. 12에 나타낸 TGA 에서는 전 온도 범위에 걸쳐서 수분의 탈수에 의한 것으로 생각되는 중량 감소가 생김을 알 수 있고 출발 용액의 Ca/P mole 비가 1.76인 경우를 제외하고 750-850°C에서 비화학양론적인 HAp가 HAp와 TCP로 분해되는 과정에 기인하는 것으로 볼 수 있는 중량감소가 관찰되고 있다.

문헌에 보고된<sup>24)</sup> 비에 의하면 비화학양론적인 HAp의 가열중량변화는 전부 HAp의 구조내에 존재하는 H<sub>2</sub>O의 휘발에 의한 것으로 실온 이상에서 탈수 감람을 시작하여

700°C까지는 apatite의 구조를 유지한 채로 HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup>기가 P<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-4</sup>기로 변환되는 과정을 거치면서 탈수가 진행되며 700°C-800°C에서는 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-4</sup>기의 OH<sup>-</sup>기와의 반응 탈수와 함께 HAp가 β-TCP로 분해한다고 하였다. 따라서 Fig 13의 TGA 곡선에 보이는 중량감소는 전형적인 비화학양론적인 HAp의 가열 중량변화를 나타내는 것임을 알 수 있다.

한편, 출발 용액의 Ca/P mole 비가 클수록 750°C-850°C사이에서 중량감소가 적으며 분해온도가 높아지는 것은 (1)식에 나타낸 비화학양론적인 HAp의 조성식에서 z값이 작아 열적으로 안정하고 분해량이 적은 것을 나타내는 것이라 생각되며 출발용액의 Ca/P mole 비가 1.76인 경우 위의 특징을 보이지 않고 연속적인 감람을 나타내고 있는 것은 이 조성에서 HAp가 거의 화학양론적인 조성에 가깝기 때문인 것<sup>25)</sup>으로 생각된다.

여기에서 TGA 곡선으로 부터 (1)식에 나타낸 HAp의 비화학양론성을 구해보면 출발 용액의 조성이 각각 1.46, 1.57, 1.62인 경우 0.29, 0.22, 0.09의 z 값을 갖고 또, 이것으로 부터 구한 HAp의 조성이 각각 1.62, 1.63, 1.65임을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

습식 침전법으로 hydroxyapatite를 합성하고, 각 온도에서 열처리하여 얻은 분해 생성물의 특징을 조사한 본 연구에서는 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 합성한 hydroxyapatite는 출발 용액의 Ca/P mole 비의 변화에 관계없이 모두 비화학양론적인 hydroxyapatite가 생성되었다
- 2) 합성한 hydroxyapatite를 열처리하면 800°C이상에서 tricalcium phosphate를 생성하였으며 특히 β형의 안정 온도영역으로 생각되는 800-1000°C에서는 β-tricalcium phosphate와 함께 일부 고온 안정상인 α-tricalcium phosphate가 생성되었다.
- 3) 합성한 hydroxyapatite는 비화학양론성이 작을수록 즉, Ca/P mole 비가 화학양론적인 값에 가까울수록 열적으로 안정하였다.
- 4) 비화학양론적인 hydroxyapatite의 열분해 생성물인 tricalcium phosphate는 hydroxyapatite의 함께 1200°C까지 안정상으로 존재하였다.

REFERENCES

1. 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).
2. P. Decheyne and K.De Groot, "In Vivo Surface Activity of a Hydroxyapatite Alveolar Bone Substitute," *J. Biomed. Mater. Res.*, **15**, 441 (1981).
3. L.L. Hench and R.K. Splinter, "Bonding Mechanism at the Interface of Ceramic Prosthetic Materials," *J. Biomed. Mater. Symp.*, **2** 117 (1971).
4. H. Aoki and K. Kato, "Application of Apatite to Biomaterials," *Ceramic Japan*, **10** (7), 469 (1975).
5. B.O. Fowler, "Infrared Studies of Apatite," *Inorg Chem.*, **13** (1), 207 (1974).
6. H. Monma and T. Kanazawa, "Wet-Process Formation of Nonstoichiometric Hydroxyapatite from Tricalcium Phosphate," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86** (2), 72 (1987).
7. D.H. Roy and S.K. Linnehan, "Hydroxyapatite Formed from Coral Skeletal Carbonate by Hydrothermal Exchange," *Nature*, **247**, 200 (1974).
8. P. Barone and G.H. Nancollas, "The Growth of Calcium Phosphates on Hydroxyapatite Crystals. The Effect of Fluoride and Phosphate," *J. Dent. Res.*, **57** (5-6), 735 (1978).
9. A. Atkinson, P.A. Bradford and I.P. Selmes, "The Large Scale Preparation of Chromatographic Grade Hydroxyapatite and Its Application in Protein Separation Procedures," *J. Appl Chem. Biotechnol.*, **23** (7), 517 (1973).
10. H. Monma, T. Kamiya, M. Tsutsumi and Y.T. Hasigawa, "Comparative Study on Compaction and Sintering Properties of Hydroxyapatite Powders," *Gypsum & Lime*, **208**, 127 (1987).
11. N.C. Blumenthal, F. Betts and A.S. Posner, "Formation and Structure of Ca-Deficient Hydroxyapatite," *Calcif. Tissue Res.*, **33**, 11 (1981).
12. S.J. Joris and C.H. Amberg, "The Nature of Deficiency in Nonstoichiometry Hydroxyapatites," *J. Phys. Chem.*, **75** (20), 3172 (1971).
13. I. Mayer, J.D.B. Featherstone, R. Nagler, M. Noejovich, D. Dentsch and I. Gedalia, "The Thermal Decomposition of Mg-Containing Carbonate Apatites," *J. Solid State Chem.*, **56**, 230 (1985).
14. T. Kanazawa, T. Umegaki, Y. Tokunaga and Y. Kimura, "The Dissolution Rates of Precipitated Hydroxyapatites in Acid Solvents," *Gypsum & Lime*, **153**, 53, (1978).
15. M. Jarcho, C.H. Bolen, M.B. Thomas, J. Bobick, J.F. Kay and R.H. Doremus, "Hydroxyapatite Synthesis and Characterization in Dense Polycrystalline Form," *J. Mater. Sci.*, **11** (11), 2027 (1976).
16. M. Toriyama, S. Kawamura and S. Shiba, "Bending Strength of Hydroxyapatite Ceramics Containing  $\alpha$ -Tricalcium Phosphate," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95** (4), 456 (1987).
17. 이길상, "무기정량분석화학의 이론과 응용," 동명사, 126 (1982).
18. E.D. Eanes, I.H. Gillessen and A.S. Posner, "Intermediate states in the Preparation of Hydroxyapatite," *Nature*, **208**, 365 (1965).
19. B.D. Cullity, "Element of X-ray Diffraction," Addison-Wesley, 2nd Ed., 284 (1978).
20. K.C. Blakeslee and R.A. Condrate, "Vibrational Spectra of Hydrothermally Prepared Hydroxyapatites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (11), 559 (1971).
21. Y. Dio, Y. Moriwaki and T. Aoba, "ESR and IR Studies of Carbonate-Containing Hydroxyapatite," *Calcif. Tissue Res.*, **34**, 178 (1982).
22. H. Monma and T. Kamiya, "Preparation of Hydroxyapatite by the Hydrolysis of Brushite," *J. Mater. Sci.*, **22**, 4247 (1987).
23. T. Umegaki, S. Shiba and T. Kanazawa, "Thermal Change of Amorphous Calcium



- Phosphate-Effect of Preparative Conditions," *Yogyo-Kyokai-Shi.*, **92** (11), 612 (1984).
24. H. Monma, J. Tanaka and S. Ueno, "Thermal Behavior of "H<sub>2</sub>O" in Nonstoichiometric Hydroxy and Fluor-Apatites," *Gypsum & Lime*, 165, 60 (1980).
25. T. Kijima and M. Tsutsumi, "Preparation and Thermal Properties of Dense Polycrystalline Oxyhydroxyapatite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (9-10), 455 (1979).