

합성 수산화아파타이트의 미세구조 발달

김종희 · 박영민 · 양태영 · 윤석영 · 박홍채[†]

부산대학교 재료공학부

(2004년 1월 8일 접수; 2004년 3월 10일 승인)

Microstructural Development in Synthetic Hydroxyapatite

Jong Hee Kim, Young Min Park, Tae Young Yang, Seog Young Yoon, and Hong Chae Park[†]

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received January 8, 2004; Accepted March 10, 2004)

초 록

양론조성에 근접하는 (Ca/P=1.62-1.67, molar ratio) 휘스커 및 짧은 막대형상의 수산화아파타이트 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp)를 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\alpha\text{-TCP}$) 수용액 (pH 11)의 가수분해와 수열반응으로 각각 합성하였다. 생성된 HAp의 입자형상은 합성방법에, 미세구조의 발달은 반응조건에 주로 의존하였다. 가수분해의 경우 반응시간의 경과와 더불어 휘스커 입자들의 상호 교차와 장축방향에서의 응집이 일어났다. 반면에, 수열처리에 있어서는 반응과정 중 임계크기(길이 0.75 μm , 지름 0.3 μm) 이상으로의 입성장은 일어나지 않았으며 과도한 반응시간(200°C, ≥ 3 시간)은 입자들의 심한 응집을 유발하였다.

ABSTRACT

Whisker and short rod shaped hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp) with stoichiometric composition (Ca/P=1.62-1.67, molar ratio) has been synthesized by hydrolysis and hydrothermal reaction of aqueous $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\alpha\text{-TCP}$) solution (pH 11), respectively. The shape of resultant HAp was mainly dependent on synthetic route and the microstructural development was on processing condition. In hydrolysis processing, the degree of intersection of whiskerlike particles and agglomeration in the apsis line increased with increasing reaction time. In hydrothermal synthesis, the reaction product obtained under excessive reaction time (≥ 3 h at 200°C) was severely agglomerated without further grain growth above certain critical size (0.75 μm in length, 0.3 μm in diameter).

Key words : Whisker and short rod shaped hydroxyapatite, Hydrolysis, Hydrothermal reaction, $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

1. 서 론

수산화아파타이트 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp)는 칼슘인산염광물의 일종으로써 인체의 치아 및 뼈와의 우수한 친화력으로 인하여 생체의료용 재료로서 각광을 받고 있다. 따라서 HAp¹⁻³⁾ 뿐만 아니라 이를 함유하는 다성분계 인산칼슘,⁴⁾ 고분자 복합재료,⁵⁾ 생체활성 유리 및 금속표면의 코팅⁶⁾ 등에 대한 다양한 연구가 행하여지고 있다.

HAp의 합성법은 고온에서의 고상반응법, 비교적 저온에서의 습식화학법, 고온·고압의 수용액을 이용하는 수열법으로 대별된다.⁷⁾ 고상반응법으로 제조된 분말은 일반적으로 큰 입자의 불규칙한 형상을 가지며 고체 내에서 이온들의 작은 확산계수로 인하여 흔히 조성의 불균일성을 나타낸다. 습식화학법에서는 반응이 저온에서 비교적

쉽게 일어나기 때문에 HAp의 제조를 위해서 이 방법이 널리 이용된다. 그러나 이 방법으로 제조된 분말은 일반적으로 결정성이 낮고 조성이 불균질하며 입자형상이 불규칙하다. 수열법은 고온·고압의 수용액으로 인한 우수한 결정성, 균질한 조성, 균일한 입자형상을 갖는 소결성 분말의 생성을 가능하게 한다.

HAp 결정의 형상제어가 다양한 응용분야에 있어서 요구된다. 예를 들어, 휘스커 및 섬유상의 HAp 입자는 생체의료분야 및 강화재, 충전재, 이온교환재, 세라믹 필터와 같은 여러 산업분야에서의 응용을 위한 유용한 물질로 각광을 받고 있다.⁸⁾ 또한, 조성이 균질하고 좁은 입자 크기분포를 가지며 소결성이 양호한 미세한 결정의 HAp 분말은 기계적 성질이 우수한 치밀한 세라믹스의 제조와 구조-화학적 연구를 위한 물질로써 적당하다. 따라서 합성 HAp의 형상 및 입자제어를 위한 많은 노력이 행하여지고 있다.⁹⁻¹⁵⁾

합성 HAp의 특성은 제조방법 뿐만 아니라 공정조건(출발물질의 종류, 반응온도 및 시간, pH, 용매의 종류 등)에 크게 의존하므로 반응생성물의 성질 및 미세구조에 미치

[†]Corresponding author : Hong Chae Park

E-mail : hcpark1@pusan.ac.kr

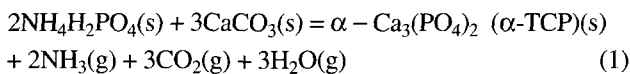
Tel : +82-51-510-2392 Fax : +82-51-512-0528

는 이들의 영향을 파악하는 것은 중요하다. 본 연구에서는 우선적으로 CaCO_3 와 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 이용하여 고상반응법으로 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\alpha\text{-TCP}$)를 제조하고 이어서 순수한 물을 용매로 하여 이를 가수분해 또는 수열반응시킴으로써 HAp의 합성을 시도하고 반응생성물의 미세구조의 발달에 미치는 합성방법 및 공정변수(반응온도 및 시간)의 영향을 중심으로 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 고상반응에 의한 $\alpha\text{-TCP}$ 의 합성

$\alpha\text{-TCP}$ 의 합성을 위한 출발원료로서 상용의 CaCO_3 (만도기업)와 시약급의 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Junsei Chemical Co.)를 사용하였다. 예비실험결과를 근거로 하여, 이들 물질을 Ca/P=1.35(몰비)가 되게끔 조합하고 에탄올을 분산매로 하여 지르코니아 용기 및 불을 사용하여 8시간동안 불밀링함으로써 균일하게 혼합하였다. 슬러리를 회전진공건조 시킨 후, 휘발성분(NH_3 , CO_2 및 H_2O)을 제거시키기 위하여 공기 중에서 300°C , 10시간 및 900°C , 2시간 각각 하소하고 최종적으로 1100°C 에서 4시간동안 고상반응시켰다. $\alpha\text{-TCP}$ 의 생성을 위한 이들 물질의 평형상태에서의 전체적인 양론반응은 식 (1)과 같으며 이론무게감량은 41.51%이다.



반응생성물은 $\alpha\text{-TCP}$ 의 다공체로 구성되어 있었으며 (Fig. 1), 응집입자에 대한 EDS 분석결과 Ca/P의 몰비는 양론조성인 1.5를 나타내었다.

2.2. HAp의 합성

고상반응으로 생성된 $\alpha\text{-TCP}$ 로부터 HAp를 제조하기 위하여 본 연구에서는 가수분해법과 수열합성법을 선택하였다. 마노유발을 사용하여 $\alpha\text{-TCP}$ 를 분쇄하고 325 mesh 분급망을 통과시켰다. 분쇄된 5g의 $\alpha\text{-TCP}$ 분말을 700cc의 탈이온 증류수에 주입하고 1차 교반한 뒤 0.1 M NH_4OH 을 사용하여 현탁액의 초기 pH를 11로 조절하였다. 이 현탁액을 항온조 내에서 80° 및 90°C 에서 각각 4-24시간 동안 300 rpm의 속도로 2차 교반하면서 가수분해반응시켰다. 또한, 동일한 방법으로 제조된 현탁액을 autoclave (Model 4521, Parr Co.)내에 주입하고 100° (2-4 bar) 및 200°C (22-24 bar)의 수열분위기에서 각각 1-5시간동안 반응시켰다.

반응생성물을 여과시킨 후 탈이온 증류수를 사용하여 4회 반복적으로 수세한 다음 최종적으로 0.1 M HCl를 사용하여 1회 수세하였다. 이렇게 하여 얻은 wet 상태의 반응생성물을 액체질소를 사용하여 동결시킨 후 동결건

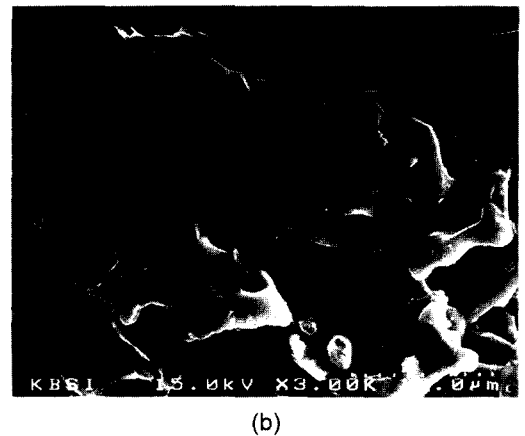
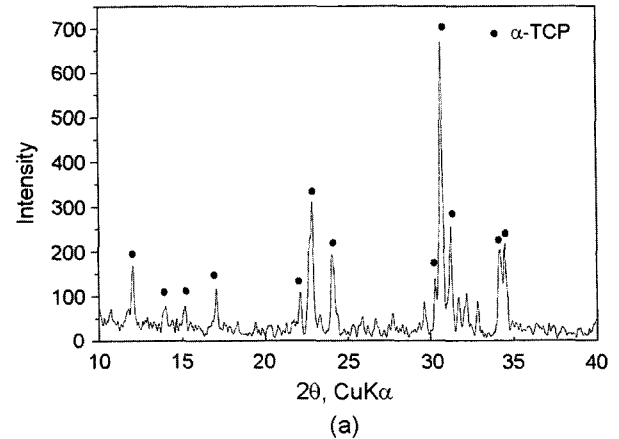


Fig. 1. (a) XRD patterns and (b) SEM photograph of the product obtained from solid-state reaction between CaCO_3 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

조기(Labcono 77540, Western Medics Co.)내에서 48시간동안 승화시켰다. 이어서 여분의 수분을 제거시키기 위하여 110°C 에서 충분히 건조시킨 후 데시케이트 내에 보관하였다.

2.3. 특성평가

반응생성물의 상분석을 위하여 FTIR (Bruker IFS 66, Bruker) 및 XRD (D/max-IIA, Rigaku)를 이용하였다. 생성입자에 대한 morphology의 관찰 및 Ca/P의 성분비를 측정하기 위하여 SEM 및 EDS (HITACHI S-4200, Hitachi)를 각각 이용하였다. 아울러 ICP-AES (MLAN 6200, Perkin Elmer)를 이용하여 반응생성물의 Ca 및 P의 함량을 결정하였다. 질소흡착에 의한 BET법으로 비표면적을 측정하였다. XRD 회절패턴을 이용하여 다음의 식 (2)에 의하여 $\alpha\text{-TCP}$ 의 HAp로의 전환율을 계산하였다.

$$\% \text{HAp} = (I_{\text{HAp}} / (I_{\text{HAp}} + I_{\alpha\text{-TCP}})) \times 100 \quad (2)$$

여기서, I_{HAp} 는 002피크($2\theta = 25.9^\circ$)의 회절강도, $I_{\alpha\text{-TCP}}$ 는 200피크($2\theta = 25.4^\circ$)의 회절강도이다.

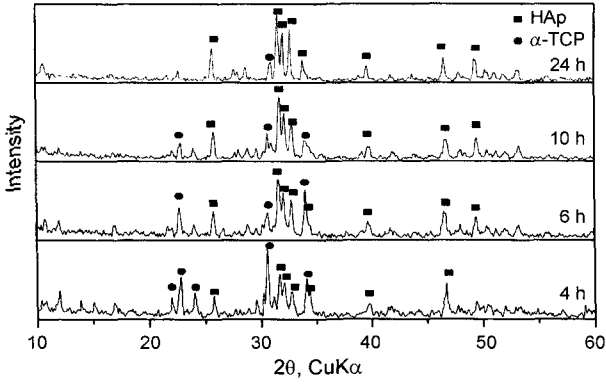


Fig. 2. XRD patterns of the products prepared by hydrolysis of α -TCP at 80°C.

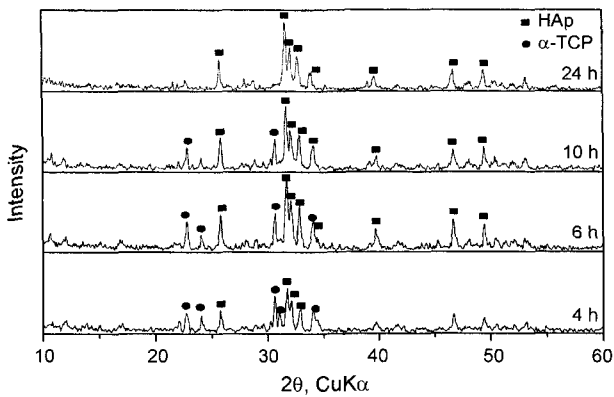


Fig. 3. XRD patterns of the products prepared by hydrolysis of α -TCP at 90°C.

3. 결 과

α -TCP의 가수분해에 미치는 반응온도와 반응시간의 영향을 알아보기 위하여 80° 및 90°C에서 각각 4, 6, 10, 24시간 반응시킨 생성물에 대하여 XRD 분석을 행하고, 그 회절패턴을 Figs. 2, 3에 나타내었다. 반응조건에 따라 다소간의 차이는 있으나 전반적으로 HAp에 미소량의 α -TCP가 혼재하였다(90°C, 24시간 제외). 80°C, 4시간반응에서는 α -TCP가 주된 상으로 존재하나 반응시간이 6시간이상으로 증가함에 따라서 주된 상이 HAp로 변화하였다. 90°C, 4시간 반응에서는 α -TCP와 HAp의 회절강도는 비슷하였으나 반응시간이 그 이상으로 증가함에 따라서 HAp의 회절강도는 증가한 반면에 α -TCP의 회절강도는 감소하여 24시간 반응에서는 소실하였다.

α -TCP의 현탁액을 100° 및 200°C에서 각각 1, 3, 5시간 수열처리한 반응생성물에 대한 XRD 회절패턴을 Figs. 4, 5에 나타내었다. 온도 100°C에서의 3시간 반응까지는 α -TCP를 주된 상으로 하고 HAp가 혼재되어 있었으나 반응시간이 5시간으로 증가하면서 HAp로의 반응이 거의 완료되면서 α -TCP의 회절강도는 현저히 감소하였다. 한편,

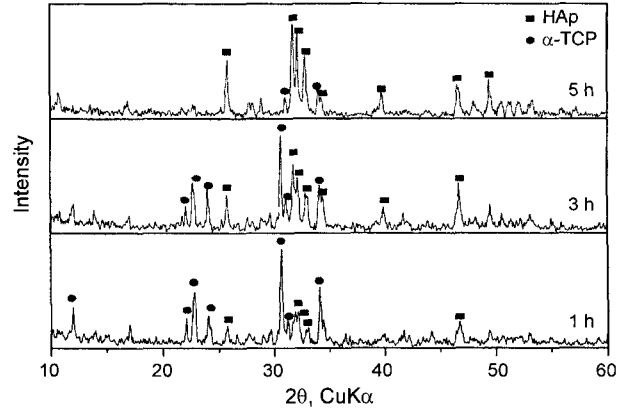


Fig. 4. XRD patterns of the products prepared by hydrothermal reaction of α -TCP at 100°C.

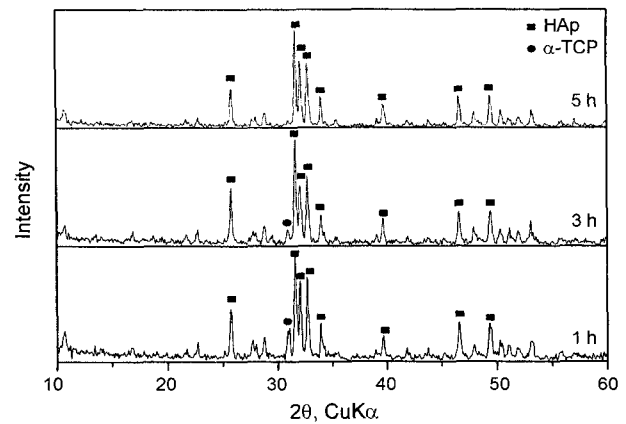


Fig. 5. XRD patterns of the products prepared by hydrothermal reaction of α -TCP at 200°C.

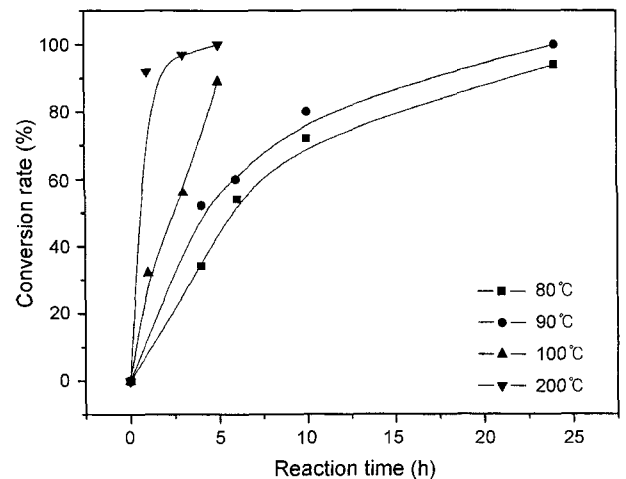


Fig. 6. Conversion degree of α -TCP to HAp as a function of reaction time : hydrolysis (80°C, 90°C) and hydrothermal reaction (100°C, 200°C).

반응온도 200°C에서는 1시간 반응으로 우수한 결정성을 갖는 HAp가 주된 상으로 존재하였으며 반응시간의 증가

와 더불어 α -TCP의 회절강도는 감소하여 5시간 반응 생성물에서는 단상의 HAp가 존재하였다.

α -TCP 현탁액의 가수분해와 수열처리에 따른 HAp로의 전환율에 미치는 반응온도와 반응시간의 영향을 조사하여 Fig. 6에 나타내었다. 다소간의 차이는 있으나 합성방법에 관계없이 반응온도와 반응시간의 증가는 HAp로의 전환율을 향상시켰다. 거의 100% 겔보기전환을 나타내는데 요구되는 시간이 수열처리의 경우가 5시간정도인데 반하여 가수분해반응(90°C)의 경우는 25시간으로 현저히 길었다. 100°C 수열처리의 경우는 5시간까지 반응시간의 증가와 더불어 HAp로의 전환율은 직선적으로 증가하여 최종적으로 ~90%를 나타낸 반면에 200°C의 경우는 1시간 반응으로 동일한 전환율을 나타내었다.

80° 및 90°C에서의 가수분해생성물의 SEM 사진을 Figs. 7, 8에 각각 나타내었다. 생성물의 미세구조 발달은 반응조건(온도, 시간)에 의존하였다. 가수분해의 초기단계로 생각되는 80°C, 4시간 반응에서는 주로 α -TCP의 입자표면으로부터 미세한 (길이 <0.7 μm , 지름 <0.2 μm) 휘스커형상의 HAp 입자가 서로 교차하면서 무질서하게 생성되었으며, 반응시간이 6시간으로 증가하면서 상대적으로 높은 전환율(Fig. 6)에 따른 보다 넓은 영역에서 HAp 입자의 생성과 더불어 입성장이 뚜렷하였다. 반응시간이 10시간으로 증가하면서(Fig. 7(c)) 다수의 입자들이 길이방향으로 현저히 성장(길이 >1.5 μm , 지름 ~0.2 μm)함과 동시

에 장축으로의 응집도 일어나는 것 같다. 그러나 개개의 입자들이 입계를 형성하면서 약한 응집구조를 형성하고 있는지 아니면 완전히 합체하여 하나의 입자를 형성하고 있는지는 SEM 사진만으로는 불분명하지만 이 두 가지 경우가 다 존재할 수 있을 것으로 생각된다. 80°C, 24시간 가수분해생성물에서는 대부분의 입자들이 aspect ratio (>10)가 큰 휘스커상 (길이 >1 μm) (Ca/P=1.63, molar ratio, Fig. 7(d)에서 'X')으로 발달하였으며 7.45 m^2/g 의 비표면적을 나타내었다. 90°C, 4시간 반응(Fig. 8(a))에서는 80°C, 4시간 반응에 비하여 결정성이 낮은 더욱 미세한 HAp 입자가 석출되었다. 90°C, 6시간 반응의 경우는 80°C, 6시간 및 90°C, 4시간반응에 비하여 휘스커상 (길이 ~0.6 μm , 지름 ~0.2 μm)으로의 성장이 현저하였으나 24시간까지 반응시간의 연장에 따른 미세구조의 변화가 거의 일어나지 않았다. 전반적으로 비표면적 5.21 m^2/g 을 갖는 aspect ratio (<6)가 작은 HAp 입자(Ca/P=1.67, molar ratio, Fig. 8(d)에서 'X')가 생성되었다.

α -TCP 현탁액을 수열처리한 반응생성물의 SEM 사진을 Figs. 9, 10에 나타내었다. 100°C, 1시간 수열처리 후 aspect ratio가 ~3정도인 HAp 입자(길이 <0.7 μm)가 생성되었으며 부분적으로 미반응의 α -TCP 응집체가 존재하였다(Fig. 9(a)). 반응시간이 3시간으로 증가할 때 미세한 (<0.15 μm) 구형에 가까운 α -TCP와 더불어 다소간 입성장한 보다 많은 HAp 입자가 확인되었으며 5시간 반응에

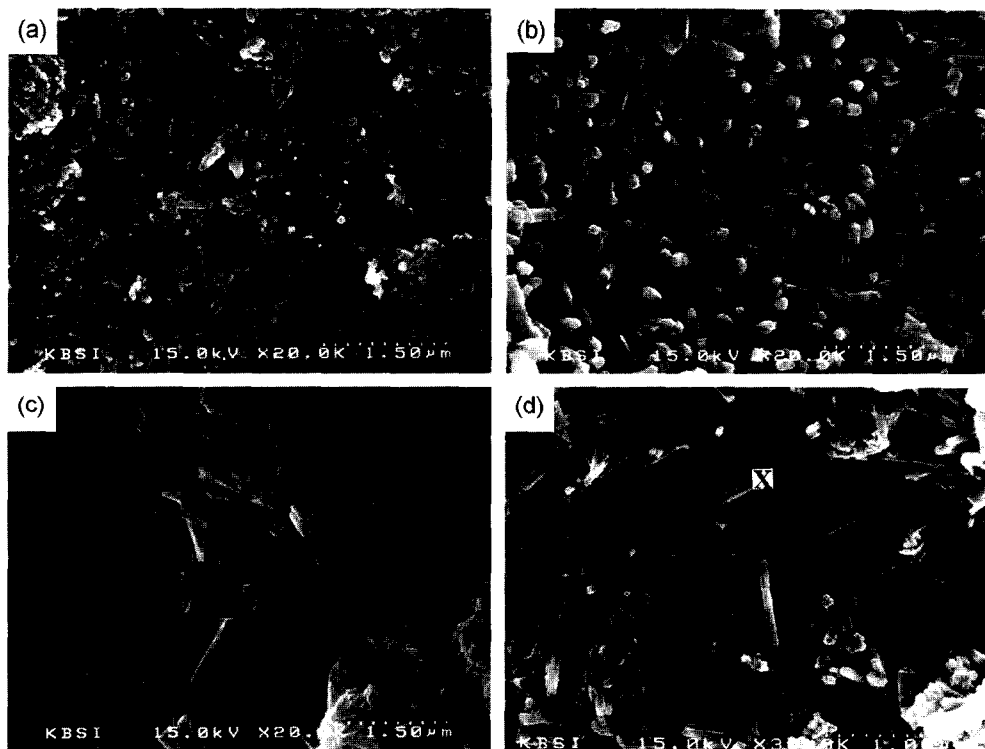


Fig. 7. SEM photographs of the products prepared by hydrolysis of α -TCP at 80°C for (a) 4, (b) 6, (c) 10, and (d) 24 h.

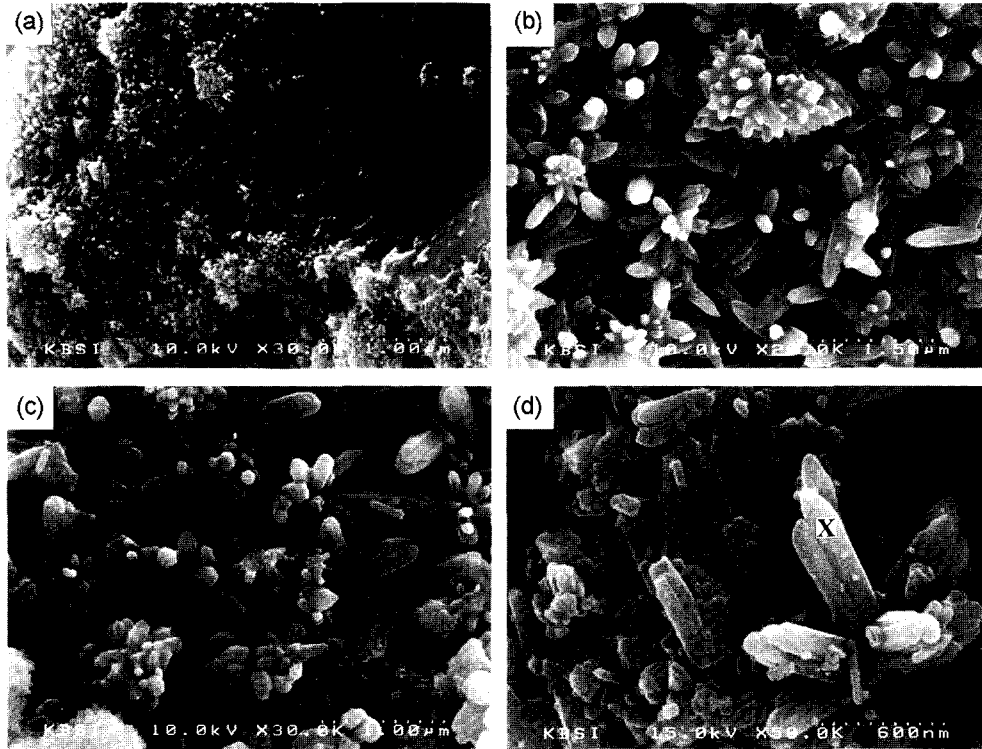


Fig. 8. SEM photographs of the products prepared by hydrolysis of α -TCP at 90°C for (a) 4, (b) 6, (c) 10, and (d) 24 h.



Fig. 9. SEM photographs of the products prepared by hydrothermal reaction of α -TCP at 100°C for (a) 1, (b) 3, and (c) 5 h.

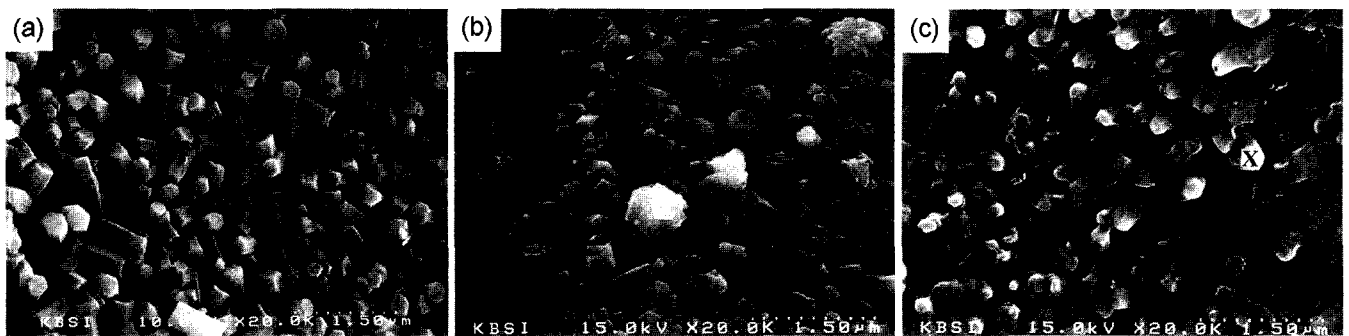
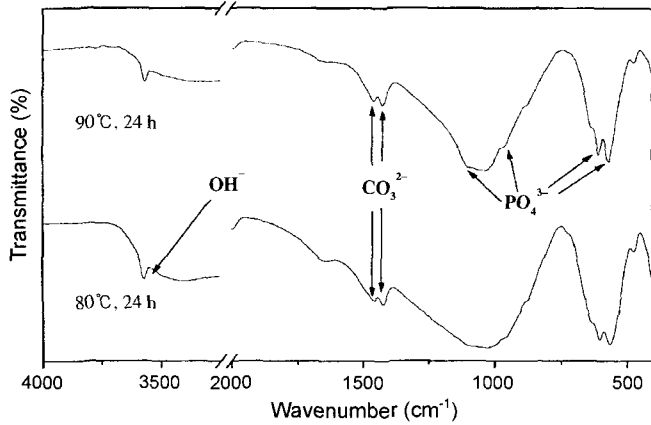


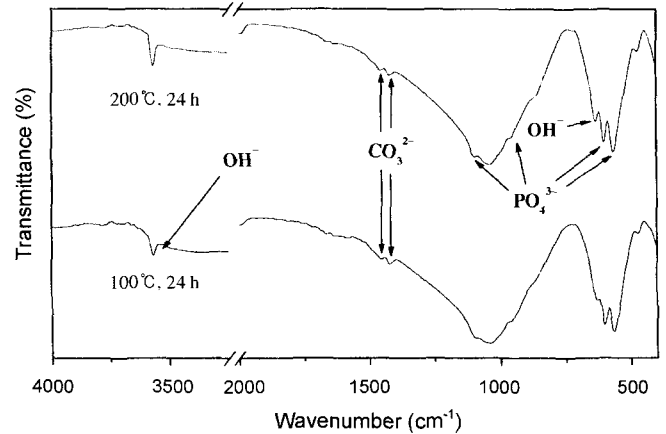
Fig. 10. SEM photographs of the products prepared by hydrothermal reaction of α -TCP at 200°C for (a) 1, (b) 3, and (c) 5 h.

서는 HAp의 응집화현상이 뚜렷하였다. 아울러 5시간 반응에서도 Fig. 4의 XRD 분석결과에서 알 수 있는 바와 같

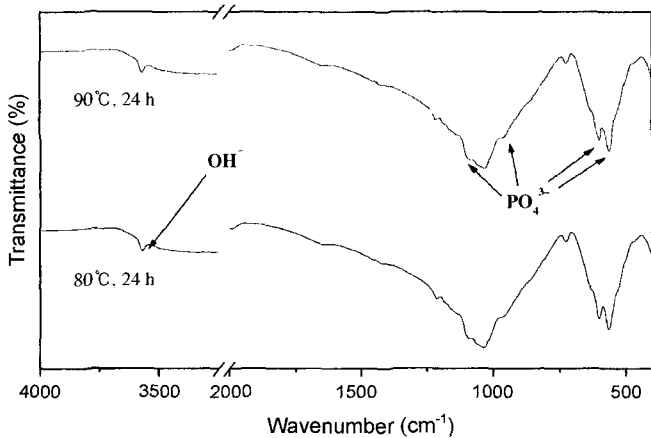
이 여전히 미반응의 α -TCP가 잔존하였다(Fig. 9(c)). 한편, 200°C에서 1시간 수열처리 후 얻은 반응생성물(Fig. 10(a))



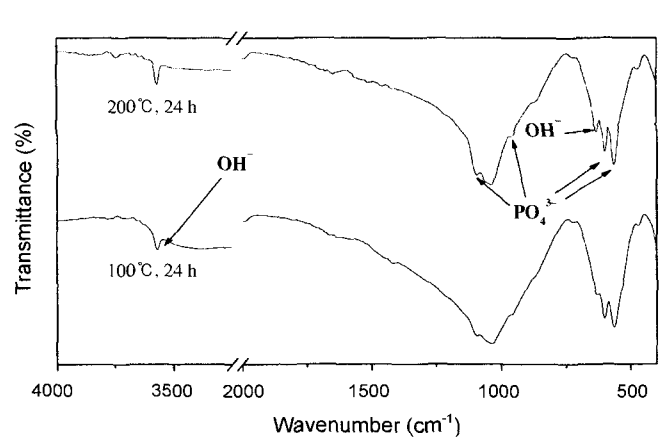
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 11. FTIR spectra of the product prepared by hydrolysis of α -TCP (a) before and (b) after washing with 0.1 M HCl.

Fig. 12. FTIR spectra of the product prepared by hydrothermal reaction of α -TCP (a) before and (b) after washing with 0.1 M HCl.

은 입자의 크기 및 형상이 균일하고 응집이 거의 없는 미세한 (지름 $\sim 0.25 \mu\text{m}$, 길이 $< 0.8 \mu\text{m}$) 전형적인 수열합성 HAp의 미세구조¹⁶⁾를 나타내었다. 그러나 반응시간을 3시간, 5시간으로 연장할 때 낮은 비표면적($\sim 1.57 \text{ m}^2/\text{g}$)을 갖는 심한 응집구조를 나타내었다. 100°C 및 200°C에서 5시간 수열반응으로 생성된 입자에 대한 EDS 분석에 의한 Ca/P의 몰비는 각각 1.62(Fig. 9(c)에서 'X')와 1.66(Fig. 10(c)에서 'X')이었다.

가수분해 및 수열처리한 합성물의 FTIR 스펙트럼을 0.1 M HCl로 수세한 후와 비교하여 각각 Figs. 11, 12에 나타내었다. 피크강도의 미소한 차이를 제외하고는 합성방법 및 반응온도에 관계없이 거의 유사한 흡수밴드를 나타내었으며, 이는 1467–1412 cm⁻¹에서의 CO₃²⁻ 이온의 피크를 제외하고는 다른 문헌¹⁷⁾에서의 HAp 스펙트럼과도 잘 일치하였다. CO₃²⁻ 이온의 약한 흡수피크의 존재는 α -TCP에 잔류하는 미소량의 미반응 탄산염이온이 HAp의 생성과정에서 인산염이온의 자리에 치환된 것으로 생

각되며, 이는 산 처리에 따른 용해로 제거되었다(Figs. 11(b), 12(b)).

반응생성물에 대한 ICP 분석결과는 생성입자에 대한 EDS 분석치와 거의 일치하는 Ca/P (몰비)인 1.63 및 1.67 (각각 80° 및 90°C, 24시간 가수분해), 1.62 및 1.66 (각각 100° 및 200°C, 5시간 수열반응)으로 높은 반응온도에서 HAp의 양론조성에 근접하였다.

4. 고 찰

합성방법에 관계없이 반응이 거의 90% 이상 진행된 상태(Fig. 6)에서는 Ca/P (몰비)가 1.62–1.67(EDS 및 ICP 분석결과)인 양론조성에 근접하는 HAp가 얻어졌으며 소위 비양론조성 또는 칼슘결핍아파타이트 ($\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($0 < x < 2$))에서 나타나는 HPO₄²⁻ 그룹의 뚜렷한 존재를 FTIR 스펙트럼(Figs. 11(a), 12(a))에서 확인할 수 없었다.

합성 HAp의 형상 및 미세구조발달은 근본적으로 합성 방법 및 공정조건에 의존하였다. α -TCP의 가수분해 및 수열처리에 의해서 각각 휘스커상 및 짧은 막대상의 HAp 입자가 얻어졌다. 가수분해과정의 초기단계(80° 및 90°C, 4시간)에서는 α -TCP 입자의 표면에서 HAp의 다핵이 생성되어 미세한 휘스커상으로 성장하였으나(Figs. 7(a), 8(a)), 생성입자의 미세구조에 미치는 반응시간의 영향은 반응 온도에 따라서 달랐다. 80°C에서는 반응시간의 경과와 더불어 높은 결정성(Fig. 2)을 갖는 aspect ratio (>10)가 비교적 큰 휘스커상(길이 >1 μm)으로 서로 교차하면서 입 성장(Fig. 7(d))이 일어나는 반면에 반응이 종료되는 90°C, 24시간(Fig. 3, Fig. 8(d))에서는 aspect ratio (<6)가 작고 길이(~0.6 μm) 방향으로의 입자의 응집구조(Fig. 8(d))를 나타내었다. α -TCP의 가수분해에 의한 HAp의 생성과정이 높은 초기 pH범위 (>8)의 수용액 중에서 α -TCP의 표면으로부터 Ca^{2+} 이온이 용출하고 다시 HPO_4^{2-} 이온 ($\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$)과 반응하여 HAp를 생성하는 용해-석출기구^{18,19)}라면, HAp 휘스커의 성장기구는 다음과 같이 설명될 수 있을 것 같다. α -TCP의 입자표면에 있는 HPO_4^{2-} 이온이 모세관력이나 삼투압에 의해서 반응초기에 생성된 미세한 HAp 휘스커 내부의 작은 기공을 통하여 끝부분으로 지속적으로 공급되어 용액중의 Ca^{2+} 이온과 반응함으로써 HAp는 휘스커 형상으로 성장하게 된다. 80°C에서의 HAp의 이러한 생성반응 및 미세구조의 발달은 90°C에 비하여 서서히 일어나고 따라서 반응시간의 증가와 더불어 상대적으로 길이가 긴(aspect ratio가 작은) 휘스커가 생성되는 것으로 생각된다. 또한, HAp의 미세구조발달에 미치는 반응시간의 영향은 반응속도(온도)에 의존하였는데 반응이 느리게 일어나는 80°C에서는 반응시간의 증가와 더불어 휘스커상으로의 지속적인 성장이 일어나는데 반하여 상대적으로 반응이 빨리 일어나는 90°C에서의 >6시간은 HAp의 성장에는 큰 영향을 미치지 않았다.

가수분해 초기단계의 SEM사진(Figs. 7(a, b), 8(a, b))에서 볼 수 있는 바와 같이 하나의 α -TCP 입자에서 다핵의 HAp가 생성되어 개개의 휘스커상으로 성장하는 것을 알 수 있는데, 이 과정에서 반응이 느린(휘스커상이 잘 발달되는) 80°C의 반응생성물(Fig. 7(c, d))에서는 인접한 서로 다른 α -TCP 입자로부터 생성된 휘스커상들이 성장하면서 서로 교차하고 있으나, 반응이 빠른 90°C(Fig. 8(c, d))에서는 주로 하나의 α -TCP 입자로부터 생성된 것으로 생각되는 다수의 HAp 입자들이 지름방향으로 성장하면서 서로 접근하여 길이방향으로 약한 응집구조를 형성하는 것 같다.

100°C (Fig. 9(a)) 1시간 수열처리로 길이 ~0.65, 지름 ~0.15 μm 크기를 갖는 균일한 입자형상의 응집이 거의 없는 미세한 HAp 입자가 얻어졌으며 3시간(길이 0.5 - 0.75

μm , aspect ratio 2.5 - 5) 이후 5시간까지의 반응에서는 입자의 형상 및 크기에 큰 변화가 없었다. 보다 높은 반응 온도(200°C)는 Ca^{2+} 이온의 농도를 증가시키고 따라서 1 시간 반응에서 전반적으로 보다 큰(길이 0.50 - 0.75, 지름 0.25 - 0.30 μm) HAp 입자가 생성되었다. 아울러 반응시간(~5시간)이 증가함에 따라서 평형조건에 보다 근접하게 되고, 이 결과 양론조성과 거의 동일한 Ca/P(1.66, molar ratio)가 얻어졌다. 그러나 이 경우 더 이상의 뚜렷한 입 성장은 없었으나 과도한 응집(Fig. 10(c))으로 인하여 소결용 분말을 얻기 위한 적합한 조건은 아니었다.

5. 결 론

양론조성에 근접하는 소결용의 미세한 막대상 및 강화용의 휘스커상 HAp 입자가 각각 수용액 내에서 α -TCP의 수열처리 및 가수분해에 의해서 합성되었다. 생성입자의 미세구조발달은 반응온도 및 반응시간에 의존하였다. 가수분해반응(HAp로의 전환)이 서서히 일어날수록 (낮은 반응온도에서 반응시간이 증가할수록) 휘스커상으로의 성장은 잘 이루어졌으며 이 과정에서 생성입자의 상호교차 및 특히 장축방향으로의 응집이 부분적으로 일어났다. 반응조건이 가혹한 수열처리에 있어서는 가수분해에 비하여 단시간(1시간) 내에 분산성이 양호하고 비교적 균일한 크기(길이 0.50 - 0.75, 지름 0.15 - 0.30 μm)의 미세한 HAp를 얻을 수 있었으나 200°C에서 3시간 이상의 반응에서는 입자들의 과도한 응집을 유발하였다.

감사의 글

본 연구는 산학연 공동기술개발 컨소시엄사업 2003년도 지원과제(과제번호 : S0305110-B0240136-11005011)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. D. J. Baek, T. Y. Yang, Y. B. Lee, S. Y. Yoon, and H. C. Park, "Fabrication of Hydroxyapatite Whiskers by Hydrolysis of α -TCP," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [6] 608-14 (2003).
2. T. Hattori and Y. Iwadate, "Hydrothermal Preparation of calcium Hydroxyapatite Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [6] 1803-05 (1990).
3. C. Liu, Y. Huang, W. Shen, and J. Cui, "Kinetics of Hydroxyapatite Precipitation at pH 10 to 11," *Biomaterials*, **22** 301-06 (2001).
4. H. J. Kim, S. C. Choi, J. W. Seok, and R. Relle, "Bone Cements in TTCP, DCPA, β -TCP, and PHA System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [1] 57-67 (2002).
5. S. K. Lee, H. D. Lee, H. S. Shin, and B. K. Lee, "Preparation and Characterization of Synthetic Hydroxyapatite/

- Polyacrylic Acid Homogeneous Composite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [11] 1097-102 (2002).
6. E. S. Lee, S. S. Jee, and C. Y. Kim, "Hydroxyapatite Formation on Crystallized Bioactive Glass Coat on Alumina," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [3] 255-61 (2003).
 7. M. Yoshimura and H. Suda, "Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future," pp. 45-72 in *Hydroxyapatite and Related Materials*, Edited by P. Brown and B. R. Constantz, CRC Press, Boca Raton, 1994.
 8. J. Czernuszka, "Hydroxyapatite," pp. 1074-76 in the *Encyclopedia of Advanced Materials*, Vol. 2. Edited by D. Bloor, R. Brook, M. C. Flemings, and S. Mahajan, MIT Press, Cambridge, 1991.
 9. A. Nakahira, K. Sakamoto, S. Yamaguchi, M. Kaneno, S. Takeda, and M. Okazaki, "Novel Synthesis Method of Hydroxyapatite Whiskers by Hydrolysis of α -Tricalcium Phosphate in Mixtures of Water and Organic Solvent," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [8] 2029-32 (1999).
 10. Y. Ota, T. Iwashita, T. Kasuga, and Y. Abe, "Novel Preparation Method Hydroxyapatite Fibers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [6] 1665-68 (1998).
 11. H. Monma, M. Goto, and T. Kohmura, "Effect of additives on Hydration and Hardening of Tricalcium Phosphate," *Gypsum & Lime*, **188** 11-16 (1984).
 12. K. Sakamoto, M. Okazaki, A. Nakahira, and S. Yamaguchi, "Transformation of α -TCP to HAP in Organic Media," *Bio-ceramics*, **10** 241-44 (1997).
 13. M. Andres-Verges, C. Fernandez-Gonzales, and M. Martinez-Gallego, "Hydrothermal Synthesis of Calcium Deficient Hydroxyapatite with Controlled Size and Homogeneous Morphology," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** 1245-50 (1998).
 14. K. Itatani, K. Iwafune, F. S. Howell, and M. Aizawa, "Preparation of various Calcium-Phosphate Powders by Ultrasonic Spray Freeze-Drying Technique," *Mater. Res. Bull.*, **35** 575-85 (2000).
 15. D. M. Roy, "Crystal Growth of Hydroxyapatite," *Mater. Res. Bull.*, **6** 1337-40 (1973).
 16. Y. Fang, D. K. Agrawal, and D. M. Roy, "Thermal Stability of Synthetic Hydroxyapatite," pp. 269-83 in *Hydroxyapatite and Related Materials*, Edited by P. Brown and B. R. Constantz, CRC Press, Boca Raton, 1994.
 17. M. A. Walters, Y. C. Leung, N. C. Blumenthal, R. Z. LeGeros, and K. A. Konsker, "Raman and Infrared Spectroscopic Investigation of Biological Hydroxyapatite," *J. Inorg. Biochem.*, **39** 193-200 (1990).
 18. H. Monma and T. Kanazawa, "The Hydration of α -Tricalcium Phosphate," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84** 209-13 (1976).
 19. H. Monma, S. Ueno, M. Tsutsumi, and T. Kanazawa, "Changes in Composition and Structure of Tricalcium Phosphate under Different pH Conditions," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86** 590-97 (1978).