

본차이나 소지용 인산칼슘 분말의 제조 및 적용에 관한 연구

김윤성 · 김준이 · 유중환[†] · 김형태

요업기술원 소재팀

(2004년 9월 17일 접수; 2004년 11월 3일 승인)

A Study on the Preparation and Application of Calcium Phosphate Powder to Bonechina Clay

Yun-Sung Kim, Juny Kim, Jung Whan Yoo,[†] and Hyung-Tae Kim

Materials Team, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received September 17, 2004; Accepted November 3, 2004)

초 록

수용액의 pH, 소성온도, 반응시간 등을 변화한 조건하에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 H_3PO_4 수용액을 이용하여 인산칼슘계 화합물을 제조하였다. 산성분위기(pH=5.21)에서는 β -TCP(β -tricalcium phosphate)가, pH > 7.62에서는 HAp(hydroxyapatite)가 주 결정상으로 관찰되었다. XRD 분석결과, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 H_3PO_4 는 빠르게 반응(5분 이내)하여 HAp를 생성하였고, 반응 16시간까지 안정적으로 구조를 유지하였다. 우수한 결정성을 나타내는 소성온도는 1200°C로 관찰되었다. 주사전자현미경(SEM)에 의한 미세구조 관찰 결과, pH가 5.21일 경우 침상 형태의 β -TCP 입자가, pH 7.62에서는 침상 형태의 HAp가 합성되었다. 그러나 pH 9.16에서는 매우 작고 균일한 구형의 HAp 입자들이 생성되었고, 다시 작은 입자들이 침상으로 재배열된 형상을 관찰할 수 있었다. 합성된 HAp(pH 9.16)를 본차이나 소지에 일정량 혼합하여 본차이나 물성, 즉 결정성, 흡수율, 색도, 파 단면의 형상을 측정·분석하였다.

ABSTRACT

Calcium phosphate powders have been prepared by using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and H_3PO_4 solution under various conditions such as pH, calcination temperature, and reaction time. β -TCP(β -tricalcium phosphate) and HAp(hydroxyapatite) were synthesized at pH=5.21 and pH > 7.62, respectively. From XRD results, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and H_3PO_4 solution reacted quickly to form HAp, which was structurally stable up to 16 h. Calcination temperature having good crystallinity is revealed to be at 1200°C. SEM analysis showed that β -TCP and HAp with needle type were synthesized at pH 5.21 and pH 7.62, respectively. However, at pH 9.16, tiny and homogeneous HAp having sphere was prepared and rearranged to show needle morphology. HAp synthesized at pH 9.16 was utilized as bonechina body and calcined. The sample was analyzed its crystallinity, water absorption, color, and shape to check physical properties.

Key words : Hydroxyapatite, Bonechina, β -TCP, Water absorption

1. 서 론

수산화아파타이트($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp)는 인산칼슘염계 화합물의 일종으로 생체친화성이 우수하기 때문에 인공치아, 인공뼈 등의 생체용 세라믹스 재료로 널리 이용되고 있으며, 최근에는 표면활성이나 조직 유연성을 이용하여 폐수중의 불소나 중금속 이온의 제거, 고체산 염기성을 이용한 알콜류의 탈수 또는 탈수소 촉매, 유기화합물과의 친화성을 이용한 핵산 등의 분리(chromatography), 습도센서 및 탄산가스 센서 등의 전자재료로 응용하기 위

한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾

고상반응법, 습식침전법, 수열합성법, 분무건조법, 졸-겔법 등으로 HAp의 합성이 가능하며, 특히 습식침전법에 의해 HAp를 합성할 경우 낮은 온도에서 수용액상에서 반응이 쉽게 진행되고 공정이 간단하여 대량생산에 적합하다. 습식침전법에 의해 제조된 HAp의 경우 입자의 크기가 상당히 작아 고강도의 소결체를 얻을 수 있는 장점이 있다. 또한 결정성이 낮을 뿐만 아니라 높은 활성도를 갖고 있어 생체재료용 외에 다양한 용도로 활용이 가능하다.^{1,5)} 이러한 합성 HAp 분말의 형상 및 크기는 출발물질, 반응온도, 반응시간, pH 등과 같은 반응조건에도 크게 영향을 받기 때문에^{6,7)} 적용할 응용분야에 따라 반응조건의 영향을 파악할 필요가 있다.^{8,9)}

인산칼슘을 주성분으로 하는 천연 골회는 일반 도자기

[†]Corresponding author : Jung Whan Yoo

E-mail : jwyoo@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2468 Fax : +82-2-867-6251

소지에 30%이상(국제 규격)첨가되어 투광성을 높인 고급 본차이나로서 널리 사용되고 있다. 일반적으로 본차이나의 조성은 하소한 동물뼈 30~50%, 고령토 20~25%, 풍화 화강암 25~30%로, 경질자기에 비해 질감이 부드럽고, 굽는 온도도 낮으며, 또한 가볍고 투광도가 좋은 장점을 가지고 있다. 지역적 조건과 천연골회의 공급문제로 일본에서는 합성 골회, 즉 합성 인산칼슘이 개발되어 천연 골회를 대신하여 본차이나 소지에 사용하기도 하였으나, 현재 세계적으로 사용되고 있는 본차이나의 대부분은 천연 골회를 정제한 후 소성·분쇄한 분말 원료를 도자기 소지에 첨가하여 제조하고 있다.^{10,11)}

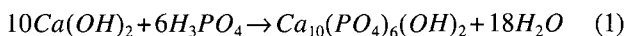
그러나 최근 소의 광우병으로 인하여 천연 골회의 사용이 꺼려지고 있고, 소뼈를 처리하는 과정에서 냄새 및 분진 등으로 환경에 악영향을 미쳐 대체 합성 인산칼슘의 개발이 많은 관심의 대상이 되고 있다.

기존의 합성 인산칼슘은 불산을 이용하여 천연 인광석을 정제한 후 인산 존재 하에서 수열합성법을 이용하여 제조하였다.⁸⁾ 그러나 이 방법은 천연에 존재하는 인광석의 공급 부족 및 칼슘과 인산의 정제 기술의 어려움으로 인하여 새롭고 간단한 인산칼슘의 합성제조기술의 필요성이 불가피하다.

따라서 본 연구에서는 출발물질로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 H_3PO_4 를 이용하여 다양한 조건(반응용액의 pH, 소성온도, 반응시간 등)에서 HAp분말을 합성하고, 합성된 인산칼슘을 본차이나 소지에 적용하여 본차이나 제품이 갖추어야 할 특성을 측정하여 합성인산칼슘의 천연골회 대체가능성을 연구하였다.

2. 실험 방법

HAp를 합성하기 위하여 반응식(1)과 같이 10 wt%의 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 용액에 인산 수용액(H_3PO_4 , 25 wt%)을 일정한 pH가 유지될 때까지 서서히 첨가하면서 상온에서 격렬히 교반하였다.



반응조건에 따라 생성되는 인산칼슘의 영향을 조사하기 위하여 pH를 5 - 10범위에서 조절하였고, 반응시간을 5분 - 16시간까지 변화하였다. 일정시간 반응 후 생성된 입자는 미반응물을 제거하기 위하여 증류수로 충분히 여과하고 100°C에서 건조하였다. 건조된 인산칼슘 분말을 XRD(MAC Science M03XHF22)를 이용하여 분석하였으며, FE-SEM(JEOL JSM-6700F)을 이용하여 입자의 형상 및 크기를 분석하였다.

본 연구에서 직접 합성한 인산칼슘과 기존 본차이나 제품생산에 사용 중인 천연 골회를 ICP-OES(Perkin-Elmer

Table 1. Bonechina Clay Compositions

Raw materials (wt%)	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
Kaolin	25	30	25	20
Feldspar	15	18	15	12
Silica	10	12	10	8
HAp	-	40	50	60
Boneash	50	-	-	-

Optima 3300DV)를 이용하여 성분분석 하였다.

위의 조건에서 합성한 인산칼슘과 천연 골회를 첨가하여 본차이나 소지를 제조하고 소성하였다. Table 1은 Kaoline, Feldspar, Silica 및 첨가된 인산칼슘계 화합물의 배합비를 나타내었다. 각각의 조성에 따라 증류수를 첨가하여 1시간 동안 180 rpm으로 ball-milling하여 혼합하였으며, 제조된 슬러리를 90°C에서 약 5시간 동안 건조시켰다. 건조된 케이크를 막자사발을 이용하여 분말화 한 후 성형 압력 80 kgf/cm²로 디스크형 시편을 제작하였다. 3.5°C/min.의 승온속도로 1200°C에서 1시간 동안 소성한 후 KS L 4008에 따라 소성시편의 흡수율을 측정하였다.

제조한 본차이나 시편과 상용제품의 백색도 비교를 위하여 색도계(GretagMacbeth Color Eye 3100, C.I.E. Source D65)를 사용하여 백색도를 측정하였으며, 국제 조명 협회 표준표색계를 이용하여 색도 좌표를 측정하여 다른 시편들의 색차를 계산하여 비교할 수 있다.

색도계에 사용되는 Hunter의 색차 공식은 다음의 식(2)와 같다.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (2)$$

여기서 $\Delta L = L_2 - L_1$ (명도차), $\Delta a = a_2 - a_1$ (색도차), $\Delta b = b_2 - b_1$ (채도차)를 의미한다.

식(2)으로부터 계산된 ΔE 값에 따라 색차는 다음과 같이 분류된다.

- 0.0 < ΔE < 0.5 : 극히 근소한 차이
- 0.5 < ΔE < 1.5 : 근소한 차이
- 1.5 < ΔE < 3.0 : 감지할 수 있는 차이
- 3.0 < ΔE < 6.0 : 분명한 차이
- 6.0 < ΔE < 12.0 : 많은 차이

3. 결과 및 고찰

10 wt%의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 현탁액에 25 wt% H_3PO_4 를 일정량 첨가하여 pH에 따라 인산칼슘을 합성하고 1200°C에서 소성한 후 결정상을 분석하였다(Fig. 1). 반응용액이 산성(pH 5.21)인 경우에 생성된 인산칼슘은 β -TCP 결정성을 나타내었고, pH 7.62 - 10.14 범위에서는 HAp 결정성이 관찰

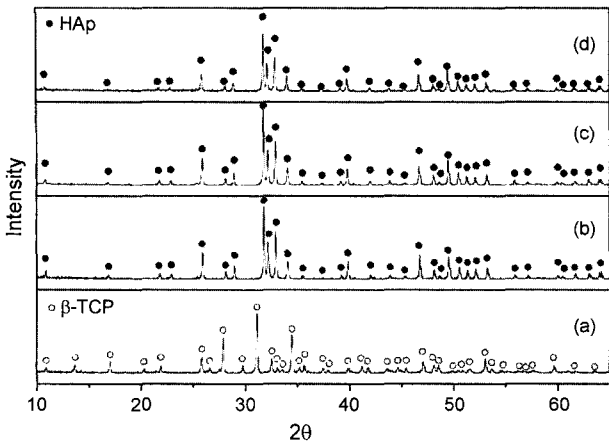


Fig. 1. XRD patterns of calcium phosphate powder synthesized at various pH, which were calcined at 1200°C : (a) pH 5.21, (b) pH 7.62, (c) pH 9.16, and (d) pH 10.14.

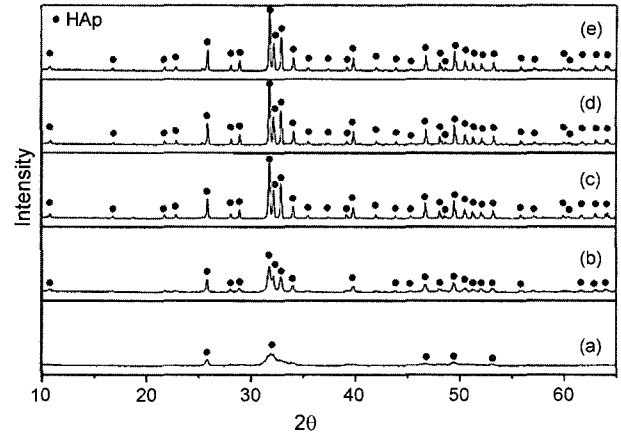


Fig. 2. XRD patterns of HAp synthesized at pH=9.16 with various calcined temperature : (a) as-synthesized, (b) 800°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C, and (e) 1250°C.

되었다. 상대적으로 강염기인 pH 10.14에서는 HAp의 특징적인 피크가 모두 관찰되지만 pH 9.16에서 제조된 HAp에 비해 결정성이 낮게 나타나 HAp 생성이 pH에 민감함을 나타냈다. 민경소 그룹은 수산화칼슘과 다양한 전구체의 인산 수용액을 반응시켜 인산칼슘 초미분말을 제조하였다.⁸⁾ pH 1.6에서 β-TCP의 결정을 얻었고, pH 5.6에서는 β-TCP와 HAp가 혼합된 결정성을, pH 8.3에서 HAp 생성됨을 확인하여 본 연구결과와 유사한 경향성을 나타내었다.

다양한 pH하에서 Ca(OH)₂와 H₃PO₄가 수용액상에서 반응하면 주로 β-TCP와 HAp가 생성된다. 용액의 pH가 증가할수록 수용액 중에 염기성이 증가되어 HAp 결정핵 생성을 증진시켜서 HAp가 생성되는 (5)의 반응이 우세하고, 반응용액의 pH가 낮아질수록 인산칼슘 화합물 중의 Ca/P 비가 낮은 β-TCP 구조를 선호하게 된다(3,4).²⁾

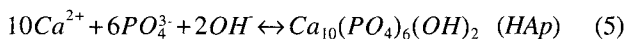
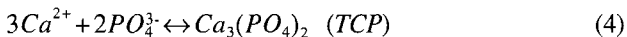


Fig. 2는 pH 9.16에서 합성한 HAp를 800-1250°C 범위에서 각각 소성하였다. As-synthesized HAp는 HAp의 특징적인 피크를 약하게 나타낼 뿐 결정성이 매우 미약했고, 800°C에서 소성시 결정이 성장하는 모습을, 1100°C 이후에는 결정성이 잘 발달한 HAp를 얻을 수 있었다. 본 결과로 미루어 최적의 소성온도는 1200°C로 관찰되었다. M. R. Saeri 그룹¹²⁾은 수용액상에서 수산화칼슘과 orthophosphoric 산을 반응시켜 HAp를 합성하였고, 소성온도가 결정성에 미치는 영향을 XRD와 Raman 스펙트럼을 활용하여 설명하였다. 합성된 HAp를 850°C와 1200°C에서 각각

소성하였을 때 1200°C에서 높은 결정성(XRD)이 관찰되었다. 이러한 현상은 Raman 스펙트럼 결과와도 잘 일치하고 있다. 이는 특정 소성온도에서 하이드록실기가 분해되지 않고 잘 배열하고 있기 때문이라 설명하고 있다.

다양한 pH하에서 합성한 인산칼슘계 화합물의 미세구조를 주사 전자 현미경(SEM)으로 촬영한 결과이다(Fig. 3). pH가 5.21일 경우 침상 형태의 β-TCP 입자가 생성되었고, pH 7.62에서는 침상 형태의 HAp가 합성되었다. 유사하게 두 경우 모두 20-50 nm의 폭과 100-200 nm 길이의 입자가 관찰되었다. 그러나 pH 9.16에서는 매우 작고 균일한 구형의 HAp 입자들이 생성되었고, 다시 작은 입자들이 침상으로 재배열되고 있음을 명백히 보이고 있다. 즉, 용액의 pH가 염기성으로 전환되면서 입자의 크기 및 형상이 달라지고 있음을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 M. R. Saeri 그룹¹²⁾도 보고하고 있다. 입자 덩어리를 자세히 살펴보면 매우 작은 입자로 구성되어 있고, 입자 사이는 빈공간으로 연결되어 있다고 기술하고 있다. pH가 10.14일 때는 HAp 입자들이 불균일하게 성장하여 응집됨에 따라 Fig. 1(d)에서 보이는 것처럼 결정성이 떨어지는 현상을 보이고 있다.

반응시간이 HAp 분말의 결정성에 끼치는 영향을 조사하기 위하여 반응시간, 5분, 1시간, 5시간, 16시간동안 반응하여 HAp분말을 XRD분석을 하였다. 분말은 pH 9.16에서 합성하였고 1200°C에서 소성하였다. Fig. 4(a)는 Ca(OH)₂ 현탁액에 H₃PO₄를 이용하여 pH를 9.16으로 조절한 후 5분후에 거름, 세척, 소성한 분말의 XRD 피크이다. 비록 짧은 시간이지만 소성 후 HAp의 대표적인 피크가 잘 나타나 있고 결정성이 발달된 것을 알 수가 있었다. 반응시간을 1-16시간까지 변경하였을 때의 결과와 비교하여도 유사한 결과를 보였다. 이는 pH 9.16의 조건하에서 Ca(OH)₂와 H₃PO₄의 반응성이 높아 반응이 빠르게 진행되고, 소

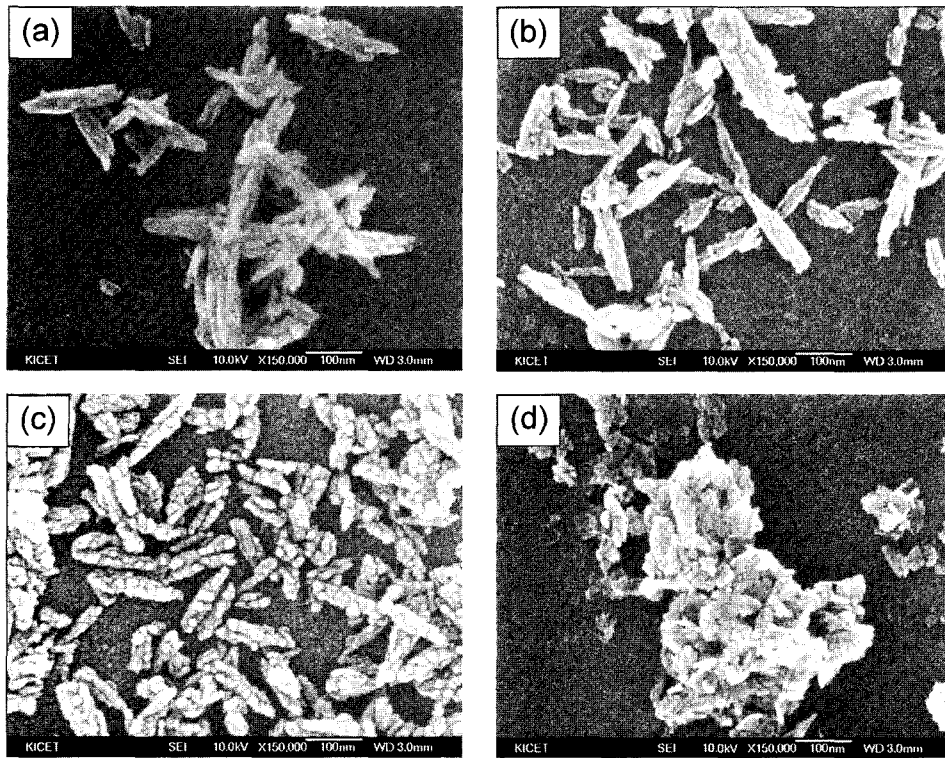


Fig. 3. SEM images of calcium phosphate powder synthesized at (a) pH 5.21, (b) pH 7.62, (c) pH 9.16, and (d) 10.14.

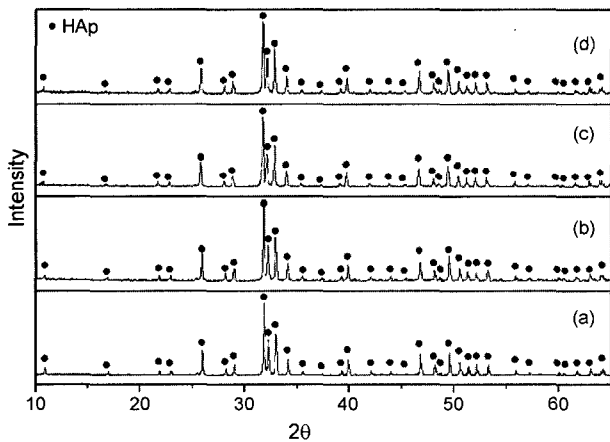


Fig. 4. XRD patterns of HAp (synthesized at pH=9.16) calcined at 1200°C with various reaction time : (a) 5 min., (b) 1 h, (c) 5 h, and (d) 16 h.

성 후 인산칼슘 분말이 안정적으로 HAp의 구조로 전환되고 있음을 예측할 수 있다. 반응시간을 최대 16시간까지 연장하더라도 구조는 안정적으로 유지되었다.

pH를 9.16에서 1시간과 16시간동안 반응 후 생성된 HAp의 미세구조이다(Fig. 5). 앞에서 설명한 바와 같이 반응 1시간인 경우, 매우 작은 구형의 입자가 서로 연결되어 20-50 nm의 폭과 100-200 nm 길이의 모양을 유지하고 있다. 반면에 16시간동안 반응한 HAp 분말의 경우 전반

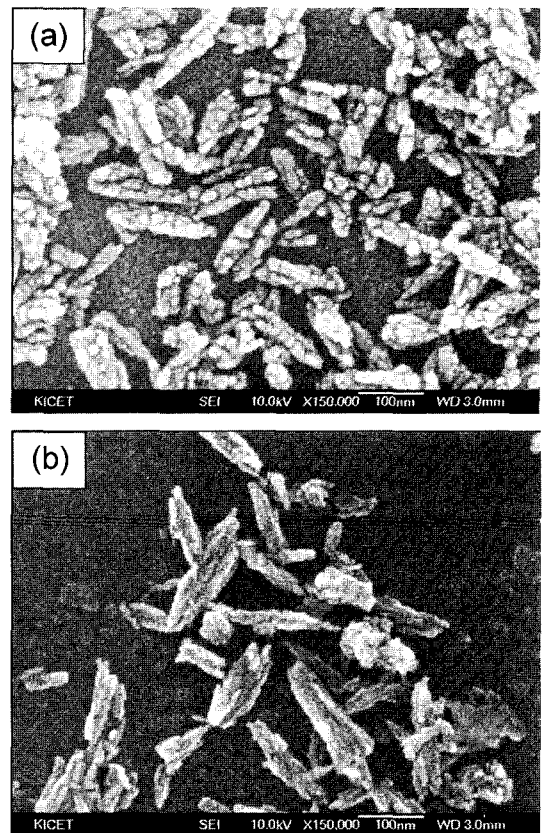


Fig. 5. SEM images of HAp synthesized with pH=9.16 at reaction time of (a) 1 h and (b) 16 h.

Table 2. Chemical Composition of HAp (Synthesized at pH=9.16) and Bone Ash

	CaO	P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	LOI
HAp (wt%)	54.6	41.0	0.18	0.05	0.12	3.36
Boneash (wt%)	54.6	39.7	1.19	0.07	1.72	1.68

적인 입자의 모양은 반응 1시간 후의 입자와 유사하나 매우 작은 구형의 입자는 발견되지 않았다. 그러나 입자의 결정성(Fig. 4)은 매우 유사하였다.

본 연구에서는 본차이나 첨가용 천연골회를 대체할 수 있는 합성골회를 합성하고, 이를 활용하여 본차이나 적용에 관한 연구를 목적으로 하고 있다. 천연골회의 대체가능성을 확인하기 위하여 제조한 HAp(pH 9.16)와 천연골회의 성분분석, 구조 및 결정성을 비교하였다. 화학분석결과 두 화합물의 성분은 대부분 일치했으며, 다만 MgO의 성분에서 HAp는 0.18 wt%, 천연골회는 1.19 wt%로 측정되었다(Table 2). XRD 분석에서도 제조한 HAp(pH 9.16)와 천연골회의 XRD 피크가 거의 완벽하게 일치하였다(Fig. 6). 위 분석으로부터 합성된 HAp는 성분 및 결정성에서 천연골회와 거의 일치하는 것으로 관찰되어, pH 9.16에서 제조한 HAp를 본차이나 소지에 일정량 혼합하여 본차이나 물성, 즉 결정성, 흡수율, 색도, 파단면의 형상을 관찰하였다.

Fig. 7은 pH = 9.16에서 합성한 HAp를 Table 1의 조성에 따라 혼합한 후 1200°C에서 소성한 샘플의 XRD 피크를 비교한 것이다. 참고로 현재 상용화된 본차이나 제품을 비교하였다(Fig. 7(d)). HAp를 40-60 wt% 범위에서 적용한 본차이나 소지는 거의 같은 XRD 피크를 보였고, 다만 피크의 강도(Intensity)에서만 차이를 나타냈다. 상용화된 본차이나 제품도 같은 위치에서 XRD 피크를 나타

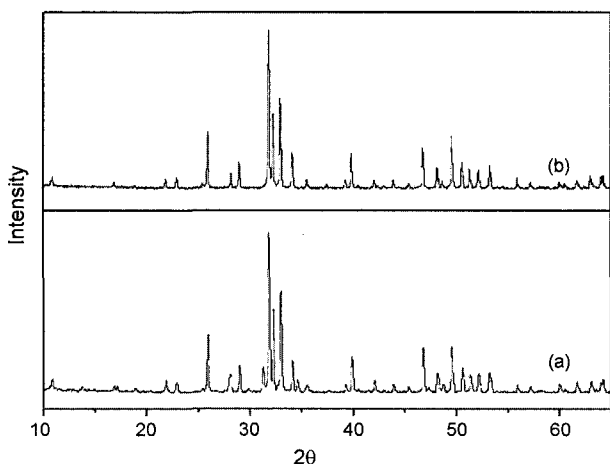


Fig. 6. XRD patterns of (a) boneash and HAp synthesized at pH=9.16.

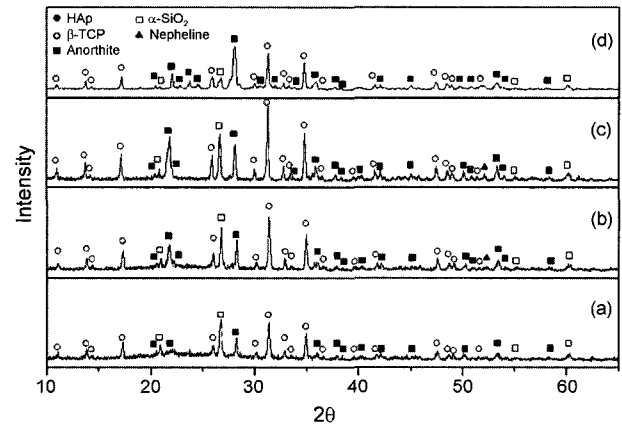
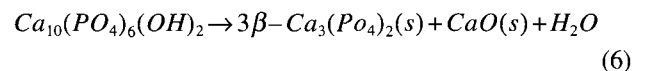
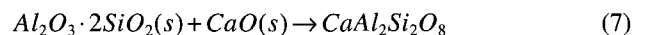


Fig. 7. XRD patterns of bonechina containing HAp synthesized and commercial bonechina calcined at 1200°C : (a) bonchina clay containing 40% HAp, (b) bonchina clay containing 50% HAp, (c) bonchina clay containing 60% HAp, and (d) commercial product.

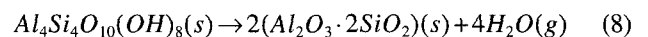
냈으나, 상대적으로 피크의 강도 차이가 많이 나타났다. 그 이유는 사용된 소지조성의 차이에서 기인된 것으로 여겨진다. XRD 피크의 결정상 분석결과 소성한 모든 시편에서 β-TCP, anorthite, SiO₂ 피크가 주로 관찰되었고, HAp 피크는 나타나지 않았다. 일반적으로 천연골회의 주성분은 HAp 결정상이고 1000°C 이상에서 단독으로 소성할 경우에도 HAp 결정상을 확인할 수 있지만, 본차이나 제품용 소지와 혼합하여 소성할 경우 775°C 이상에서 식(6)과 같은 반응에 의해 β-tricalcium phosphate(β-TCP), CaO, 그리고 수증기로 분해된다고 보고하고 있다.^{15,16)}



또한 식(6)에서 생성된 석회(CaO)는 점토에 잔존하는 metakaolin (Al₂O₃ · 2SiO₂) 성분과 반응하여 식(7)과 같이 회장석(anorthite, CaAl₂Si₂O₈)으로 전환된다고 설명하고 있다.



조성에 사용된 kaolinite (Al₂Si₂O₅(OH)₄)는 본차이나 소지에 가소성을 부여하기 위하여 사용된 것이다. 본차이나 소지 소성시 500-600°C에서 kaolinite는 식(8)과 같이 분해된다.



따라서 액상에서 합성한 HAp를 첨가하여 1200°C에서 소성한 본차이나 소지 시편의 XRD 분석 결과 식(6), (7), (8)의 반응에 따라 주 결정상이 β-TCP, anorthite로 전환됨을 알 수 있었다. 실제로 HAp의 농도가 증가할수록 β-TCP의 특징적인 피크의 강도가 비례해서 증가하였다.

Table 1의 조성에 근거하여 제조, 소성한 본차이나 시

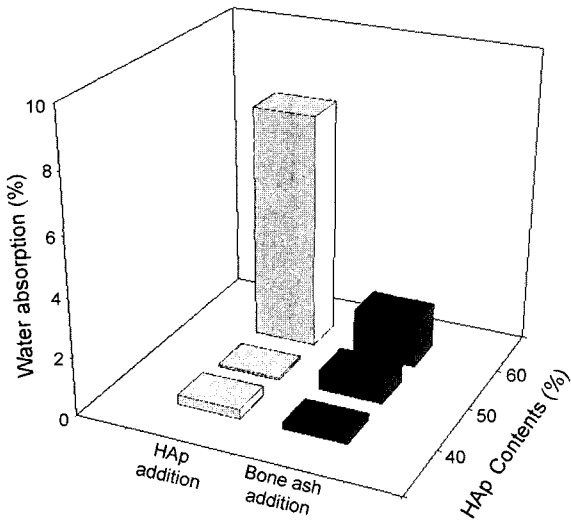


Fig. 8. Effect of HAp and boneash contents on water absorption of bonechina body.

편을 KS L 4008에 따라 흡수율을 측정하였다(Fig. 8). 유약부분을 제거한 본차이나 상용제품의 흡수율이 0.09로 측정되었고, 첨가한 HAp와 천연골회의 함량이 증가할수록 본차이나 소지의 흡수율은 점진적으로 증가하였다. 그러나 합성 HAp 분말을 60% 첨가하였을 때 흡수율이 급격히 증가하는 현상을 보였다. 이유는 뒤의 파단면 형상 분석을 통해 구체적으로 논의 할 것이다. 본차이나 상용

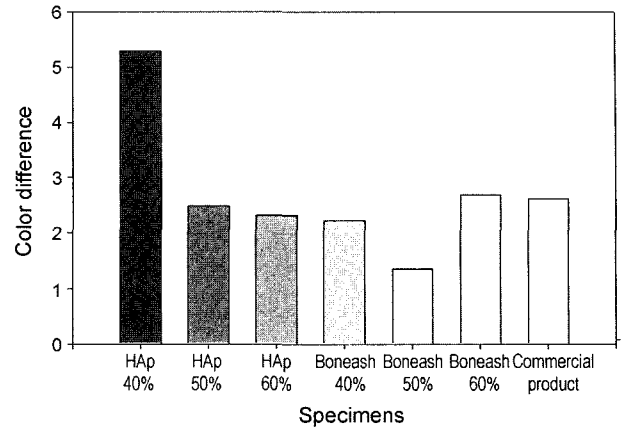


Fig. 9. Color differences of various bonechina bodies including HAp and natural boneash.

제품의 소지 조성조건, 성형조건 및 소성조건에 대한 정확한 정보가 없어 동일 조건에서 테스트하지 못했기 때문에 합성 HAp와 상용화된 제품의 흡수율과 직접 비교할 수는 없지만, 본 연구의 실험조건에서는 합성 HAp를 50% 첨가한 본차이나 소지의 경우 상용제품과 유사한 흡수율인 0.08을 나타내고 있어 합성된 HAp가 상용화될 가능성이 있음을 시사하고 있다.

본차이나 소지를 소성한 시편의 색은 본차이나 제품이 갖추어야 할 중요한 물성중 하나이다. Table 1의 조성에 따라 혼합한 시편의 색도를 측정하였다(Fig. 9). 전반적으

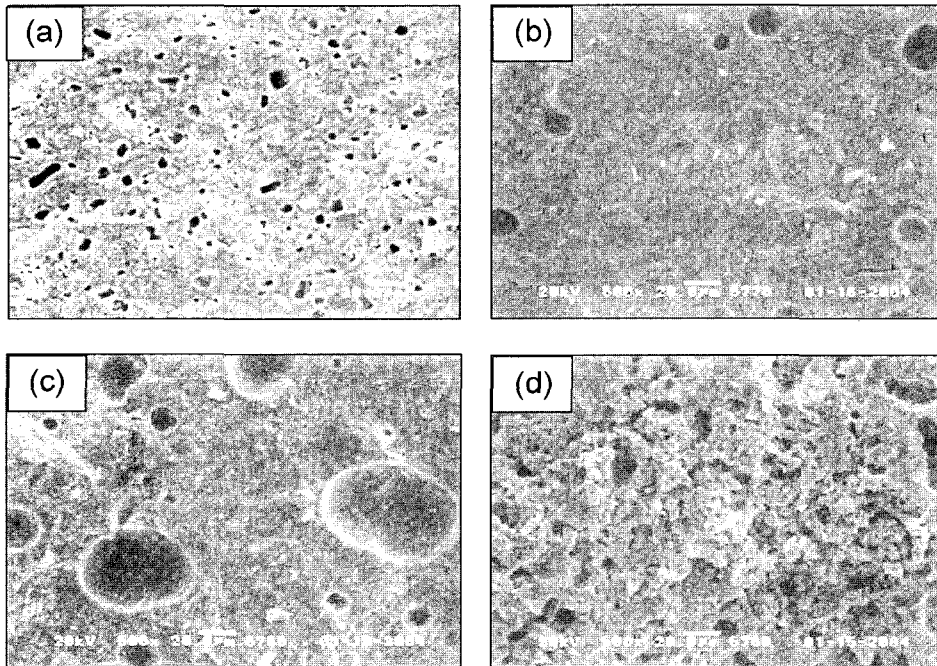


Fig. 10. SEM images of fracture surfaces of bonechina specimens containing various HAp contents and commercial bonechina : (a) commercial product, (b) bonechina containing 40% HAp, (c) bonechina containing 50% HAp, and (d) bonechina containing 60% HAp.

로 HAp와 천연골회를 각각 첨가하여 제조한 시편의 색도는 상용화된 제품과 비교하여 의미있는 차이($1.5 < \Delta E < 3.0$)를 나타내지 않았다. 예외적으로 40% HAp를 첨가한 시편의 색이 감지할 수 있을 정도의 색차($1.5 < \Delta E < 3.0$)를 나타냈고, 나머지 시편은 상용화된 제품의 색과 일치하였다. 흡수율과 색도 측정 결과로부터 합성 HAp를 50% 첨가한 시편이 천연골회 함유 본차이나 상용제품과 유사한 결과를 나타내므로 기존에 사용되는 천연골회를 대체할 수 있는 가능성이 높다고 판단된다.

Fig. 10은 1200°C에서 소성한 본차이나 시편 파단면의 미세구조를 관찰한 결과이다. 본차이나 상용제품의 경우 소지성분 중 저온 용융이 되는 장석이 소결을 촉진하여 작은 폐기공(closed pores)들이 많이 생성된 것으로 추측되지만, 40-50% HAp가 적용된 시편은 조성의 차이 및 HAp 분해에 의한 기체의 trapping과 관련있는 것으로 여겨진다. HAp 60%를 적용한 시편은 SEM 사진에서와 같이 소결이 거의 진행되지 않았고, 이로 인해 높은 값의 흡수율이 측정되었다.

본 연구로부터 비록 본차이나 상용제품의 조성, 성형, 소성조건은 다르지만 기본적인 물성 테스트로부터 HAp를 50% 첨가한 경우 본차이나 첨가용 천연골회를 대체할 가능성이 있음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 천연골회를 대체할 수 있는 합성골회를 다양한 조건에서 합성하였고, 이를 이용하여 본차이나 소지에 적용하는 연구를 실시하였다.

1. Ca(OH)₂ 현탁액에 H₃PO₄를 일정량 첨가하여 HAp 생성에 미치는 pH의 영향을 조사하였다. 반응용액이 산성(pH 5.21)인 경우에 β-TCP 결정성을 나타내었고, pH 7.62-10.14 범위에서는 HAp 분말이 합성되었다. 합성된 HAp 분말은 pH 9.16, 1200°C에서 가장 높은 결정성을 갖는 최적의 조건으로 관찰되었다.

2. 합성한 인산칼슘계 화합물의 미세구조는 pH가 5.21일 경우 침상 형태의 β-TCP 입자가, pH 7.62에서는 침상 형태의 HAp가 생성되었다. 모두 20-50 nm의 폭과 100-200 nm 길이를 나타내었다. 그러나 pH 9.16에서는 매우 작고 균일한 구형의 HAp 입자들이 생성되었고, 다시 작은 입자들이 침상으로 재배열되는 현상이 관찰되었다.

3. Ca(OH)₂와 H₃PO₄는 매우 빠르게 반응(5분 이내)하였고, 소성 후 인산칼슘 분말이 안정적으로 HAp의 구조로 전환되었다.

4. 합성된 HAp(pH 9.16)는 성분 및 결정성에서 천연골회와 거의 일치하는 것으로 관찰되어, 이를 본차이나 소지에 일정량 혼합하여 본차이나 물성, 즉 결정성, 흡수율, 색도, 파단면의 형상을 관찰하였다. 비록 본차이나 상용

제품의 조성, 성형, 소성조건은 다르지만 기본적인 물성 테스트로부터 HAp를 50% 첨가한 경우 본차이나 첨가용 천연골회를 대체할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 시행한 2003년 산·학·연 공동기술개발 컨소시엄사업과 본 사업에 참여한 삼조실업(주)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. C. Elliott, "Structure and Chemistry of the Apatites and other Calcium Orthophosphate," pp.111-89, Elsevier, New York, 1994.
2. P. Zhu, Y. Masuda, and K. Koumoto, "The Effect of Surface Charge on Hydroxyapatite Nucleation," *Biomaterials*, **25** 3915-21 (2004).
3. Y. G. Seo and D. K. Lee, "Removal of Heavy-Metal Ions from Aqueous Solution by Hydroxyapatite," *Hwahak Gonghak*, **33** [3] 360-66 (1995).
4. S. Mandjiny, K. A. Matis, A. I. Zouboulis, M. Fedoroff, J. Jeanjean, J. C. Rouchaud, N. Toulhoat, V. Potocek, C. Loos-Neskovic, P. Maireles-Torres, and D. Jones, "Calcium Hydroxyapatite : Evolution of Sorption Properties for Cadmium Ions in Aqueous Solution," *J. Mat. Sci.*, **33** 5433-39 (1998).
5. C. Liu, Y. Huang, W. Shen, and J. Cui, "Kinetics of Hydroxyapatite Precipitation at pH 10 to 11," *Biomaterials*, **22** 301-06 (2001).
6. Y. G. Shin, H. J. Jung, and B. H. Kim, "The Characterization of Hydroxyapatite Powder Prepared by the Wet Method," *Analytical Science & Technology*, **2** [2] 255-61 (1989).
7. M. Pretto, A. L. Costa, E. Landi, A. Tampieri, and C. Galassi, "Dispersing Behavior of Hydroxyapatite Powders Produced by Wet-Chemical Synthesis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [9] 1534-39 (2003).
8. K. S. Min and S. H. Choi, "Synthesis of Ultra-Fine Calcium Phosphate Powders from Ca(OH)₂ Suspension and various Phosphoric Aqueous Solutions," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29** [1] 74-82 (1992).
9. A. Afshar, M. Ghorbani, N. Ehsani, M. R. Saeri, and C. C. Sorrell, "Some Important Factors in the Wet Precipitation Process of Hydroxyapatite," **24** 197-202 (2003).
10. E. S. Lee and S. H. Lee, "A Study on Binary System of Calcium Phosphate-Kaolin, -Quartz, -Feldspar, and Limestone," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25** [5] 437-42 (1988).
11. E. S. Lee and S. H. Lee, "A Study on Compositions and Firing Temperature of Bone China Body," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** [1] 67-72 (1989).
12. M. R. Saeri, A. Afshar, M. Ghorbani, N. Ehsani, and C. C. Sorrell, "The Wet Precipitation Process of Hydroxyapatite," *Mater. Lett.*, **57**, 4064-69 (2003).

13. Y. G. Hwang, Y. S. Kim, and J. I. Kim, "Synthesis of Hydroxycalciumphosphate," *J. of Kor. Inst. of Resources Recycling*, **5** [3] 50-5 (1996).
14. Y. J. Oh, "Determination of Hydroxyapatite Precipitation Condition from the CA-PO₄-H₂O System," *Analytical Science & Technology*, **13** [2] 208-14 (2000).
15. Y. Iqbal, P. F. Messer, and W. E. Lee, "Microstructural Evolution in Bone China," *British Ceramic Transactions*, **99** [5] 193-99 (2000).
16. Y. Iqbal, P. F. Messer, and W. E. Lee, "Non-Equilibrium Microstructure of Bone China," *British Ceramic Transactions*, **99** [3] 110-16 (2000).