

습식법으로 제조한 수산화아파타이트 분말의 소결과 그 기계적 성질에 미치는 pH 변화의 영향

정형진 · 김병호* · 신용규

한국과학기술원 무기재료연구실

*고려대학교 재료공학과

(1989년 2월 28일 접수)

Effect of pH Variation on the Sintering of Hydroxyapatite Powders Prepared by the Wet Method and their Mechanical Properties

Hyung Jin Jung, Byong Ho Kim* and Yong Gyu Shin

Inorganic Material Lab., KAIST

*Dept. of Mater. Sci., Korea University

(Received February 28, 1989)

요 약

습식법으로 제조한 수산화아파타이트 분말의 소결과 그 기계적 성질에 미치는 출발용액의 pH 변화의 영향을 연구·조사하였다.

제조된 수산화아파타이트 분말의 소결성은 출발용액의 pH가 증가할수록 개선되고 있었다. pH가 높은 10.5, 11.0, 11.5에서 제조한 분말들은 1,000°C에서 1시간 소결하여 거의 이론밀도에 가까운 소결체를 얻을 수 있었으나 pH 10에서 제조한 분말은 더 높은 온도인 1,000°C에서 소결하여도 이론밀도의 90~95%가 되는 더 낮은 소결성을 나타내었다. 한편 가장 낮은 pH 9.5에서 얻은 분말은 1,300°C에서 1시간동안 소결하여도 이론밀도의 80% 이하로 치밀화가 떨어지고 있었다.

낮은 pH에서 얻은 소결체는 수산화아파타이트 상과 함께 각주형의 위트로카이트 결정이 존재하여 분말의 소결성을 저하시키고 있다고 판단된다. 그렇지만 높은 pH의 경우에는 오직 수산화아파타이트 상만이 존재하였으며 구형결정이 소결체의 치밀화에 효과적임을 알 수 있었다.

최적의 기계적 성질은 1,100°C에서 1시간동안 소결한 pH 11의 소결체에서 얻을 수 있었으며 이론밀도의 99.5%, 660 kg/mm²의 비이커스경도, 1,352 kg/cm²의 Diametral compression strength를 나타내고 있었다.

ABSTRACT

Effect of pH variation in starting solution for the making of hydroxyapatite powder was studied in relation to the sinterability of the powder and their mechanical properties of the sintered hydroxyapatite ceramics.

The sinterability of hydroxyapatite powder prepared at different pH was found to be improved with increase

in pH value of the starting solutions. Thus the powders prepared from the higher pH solutions including 10.5, 11.0 and 11.5 could be well densified almost upto theoretical density by firing for 1 hr at 1,000°C. But the powder based on pH 10 exhibited less sinterability even being fired at much higher temperature of 1,100°C, it gave only 90-95% of theoretical density. On the other hand the powder prepared on the lowest pH value 9.5 could not be well densified and it could obtain only 78% of theoretical density even by firing at 1,300°C for 1 hr.

It was found that prismatic crystals of whitlockite were always included in the sintered bodies based on the lower pH values as a minority crystalline phase together with the major crystalline phase of hydroxyapatite and its inclusion might impair the sinterability of powder. However in the case of the higher pH, the powder contained only hydroxyapatite as a crystalline phase on sintering without any minorities. The sphere shape of crystals might help effectively the densification of the bodies.

The best mechanical properties could be obtained from the body of pH 11 sintered at 1,100°C, which gave 99.5% of theoretical density, 662 Kg/mm² of vickers hardness and 1,352 Kg/cm² of diametral compression strength.

1. 서 론

수산화아파타이트는 생체친화성이 있어 생체조직과 강한 결합을 이루기 때문에 인공치근¹⁾이나 골보·충진제²⁾로서 많이 연구되고 있다. 이제까지 보고된 수산화아파타이트 요업체의 기계적 성질^{3,4)}은 생체대체재료로서 요구되는 수준을 이렇듯 만족하고 있으며 수산화아파타이트에 의한 인공치근도 이미 시판되고 있다.⁵⁾ 그렇지만 시판되고 있는 인공치근용 수산화아파타이트는 5mm 정도의 직경이기 때문에 어느 정도의 하중까지 견딜 수 있는냐는 것이 문제되고 있으며 이것이 인체내 다른 부위로의 응용에 제한되고 있다. 그래서 최근에는 금속-수산화아파타이트⁶⁾ 혹은 지르코니아-수산화아파타이트⁷⁾등의 복합화에 의한 고인성화를 도모하고 있어 더욱더 응용범위를 넓히는 것이 검토되고 있다. 그러나 이런 복합화도 수산화아파타이트의 생체친화성을 손상시키지 않는 범위에서 하여야 하며 수산화아파타이트로서 최적의 기계적 성질을 나타낼 수 있는 합성조건을 규명하여 그 분말 및 소결체의 특성을 고려하여야 할 것이라 판단된다. 이러한 최적 기계적 성질 및 분말특성등은 보고자들의 실험실 조건에 따라 차이가 나기 때문에 일반적으로 비교하기에는 곤란하다고 생각된다.

본 연구실에서는 수산화아파타이트 합성법인 전식, 습식 및 수열법중 생체재료 합성에 가장 많이 쓰이는 습식법을 사용하여 출발용액의 조성(Ca/p 몰비)에 대한 분말 및 소결특성^{8,9)} 그리고 pH 변화에 따른 분말특성을 연구·보고하여 왔다.¹⁰⁾

본 연구에서는 본 연구의 일환으로 이루어진 방법¹⁰⁾으로 합성된 분말로써 수산화아파타이트 분말합성의 출발용액의 pH 변화가 합성된 분말의 소결과 소결체의 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하여 최적의 기계적 성질을 나타낼 수 있는 분말합성 및 소결조건을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 분체의 합성¹⁰⁾

이미 보고된 내용¹⁰⁾에 따라 Ca(NO₃)₂·4H₂O와 (NH₄)₂HPO₄를 수용액 상태로 출발용액의 pH를 9.5에서 11.5까지 변경시키면서 수산화아파타이트 분말을 제조하였다.

이들 분말의 특성을 Table 1에 요약·정리하였다.

2.2. 성형 및 소결

이미 보고된 분말특성을 갖는 수산화아파타이트 분말¹⁰⁾

Table 1. Powder Charater of Hydroxyapatite.

pH	S _{BET}	Powder Shape		Aspect Ratio
		TEM*	SEM**	
9.5	63	Rod	Shpere	2.25±0.093
10.0	58.5	Rod	Sphere	0.87±0.41
10.5	91.1	Rod	Shper	2.03±1.10
11.0	83.9	Rod	Rod	3.68±0.89
11.5	61.3	Rod	Rod	4.38±0.83

S_{BET}, BET Specific Surface Area(m²/g)

*, Shape observed by TEM.

** : Shape observed by SEM

을 내경 8 mm, 높이 50 mm, 두께 1.5 mm 고무몰드에 다져 넣은 후 수술훈 고무장갑을 이용하여 탈가스를 하였다. 이것을 Cold isostatic press(Autoclave 사, USA)에서 1,400 Kg/cm² 압력으로 정수가압하여 성형체를 제조하였다.

탈형된 수산화아파타이트 분말성형체를 실리코니트 전기로(Lindberg Hevi-Duty 사, Model No.51333, USA)에서 승온속도 2.6°C/min으로 900(1,000)-1,300°C까지 100°C간격으로 소결하였다. 각 온도에서 1시간씩 유지한 후 500°C까지 냉각속도 2.6°C/min으로 하고 그 이하에서는 노냉속도로 냉각하였다.

2.3. 소결체의 특성

2.3.1. 소결성

각 온도에서 얻은 소결체의 소결성은 아르키메데스의 원리를 이용한 흡수법으로 부피비중, 흡수율, 겔보기기공율과 소결전후의 선수축을 변화로 평가하였다.

2.3.2. 기계적 성질

소결체의 기계적 성질은 비이커스경도값과 Diametral compression strength 값으로 평가하였다.

비이커스경도는 시편을 Diamond wire saw(Southbay Tech Co., Model 850, USA)로 길이 4 mm 정도로 자른 후 호마이카로 Mounting 하여 200 번, 400 번, 600 번 SiC 연마지로 연마하고 다시 6 μm, 1 μm 다이아몬드 분말을 이용하여 미세연마한 다음 Vickers microhardness tester(Wilson 사, USA)로 하중 400 g을 20 초간 압흔하여 20 여회 측정하였다.

Diametral compression test는 시편의 두께를 1 mm 가 되게끔 Diamond wire saw로 자른 다음 시편 양쪽에 Padding 재료로 두께 1 mm 구리판을 댄 후 만능시험기(Instron 사, USA)에서 하중속도 1 mm/min로 하중을 가하였다.

2.3.3. 상분석

여러 소결체내에 존재하고 있는 상을 분석하기 위해 X-선 회절분석기(Rigaku 사, B/MAX-3 A, Japan)를 사용하여 CuKα로 30 kV, 15 mA, 주사속도 4°/min 조건으로 분석하였다.

2.3.4. 미세구조 관찰

소결체의 미세구조는 파단면을 0.15 M 젖산으로 부식시킨 후 혹은 파단면 자체를 금코팅하여 주사전자현미경(Akashi 사, ISI DS-130, Japan)으로 관찰하였고 최적의 조건으로 제조된 소결체를 선택하여 Ion thinner(Ion

Tech.사, E 6900, England)로 Thinning 한 후 탄소코팅을 하여 투과전자현미경(Jeol 사, Jem-200 CX, Japan)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결성

Fig.1은 소결온도에 따른 소결체의 선수축율 변화를 나타낸 것이다. 이들 변화는 pH가 낮은 9.5 및 10의 경우와 pH가 비교적 높은 10.5, 11 및 11.5의 경우로 비교될 수 있는데 전자는 후자보다 소성전후의 선수축율이 작게 나타났다. 그리고 pH 9.5 및 10은 1,100°C의 소결온도 이후에 선수축율이 감소하는 경향을 나타내고 있었다. 이것은 소결체 내부의 상변화로 인한 부피변화 때문이며 X-선 회절분석으로 확인할 수 있었다. pH가 10.5, 11 및 11.5에서는 1,000°C의 소결온도에서 거의 소결이 완료되는 단계라 판단된다.

Fig.2는 소결온도에 따른 부피비중의 변화를 나타내었다. pH 9.5 및 10인 경우 모든 소결온도에서 낮은 부피비중을 나타내었으며 특히 pH 9.5는 2.5 g/cm³ 이하의 낮은 값을 나타내었다. pH가 높은 10.5, 11 및 11.5는 1,000°C의 소결온도에서 이미 약 3.0 g/cm³ 이상의 부피비중(상대밀도 96% 이상)을 나타내었다.

Table 2는 소결체의 흡수율, 겔보기기공율, 부피비중, 상대밀도 등을 요약하여 정리한 것이다. Fig.1과 2에서 알 수 있듯이 pH 9.5의 경우는 소결온도가 증가하여도 그 소결성은 개선되지 않고 있음을 알 수 있다. pH 10의 경우는 1,000°C에서 흡수율 11%, 겔보기기공율 25.3%로

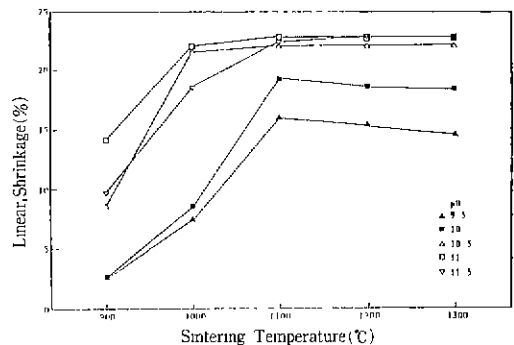


Fig.1. Linear shrinkage of the sintered bodies at various sintering temperatures.

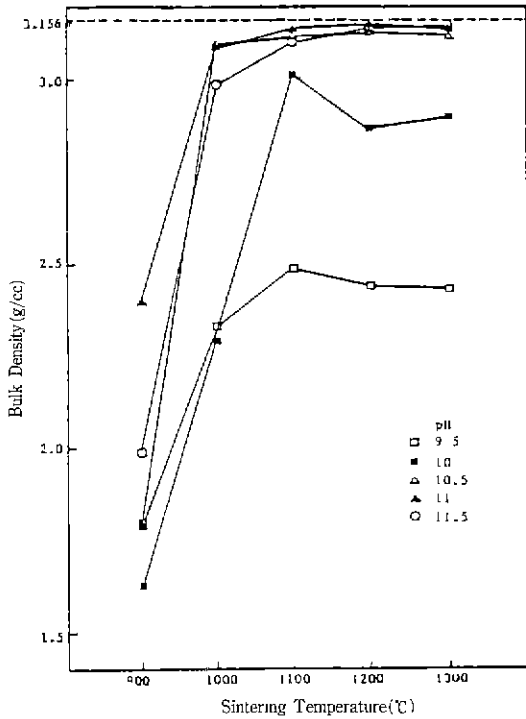


Fig. 2. Bulk density of the sintered bodies at various sintering temperatures.

소결이 아직 진행되고 있음을 알 수 있으며 1,100°C로 소결온도를 상승시키면 흡수율 및 결보기기공율이 0.1% 이하로 떨어져 소결이 급격히 진행되었음을 알 수 있으며 1,200°C, 1,300°C에서도 0.1% 이하의 흡수율과 결보기기공율을 나타내 1,100°C에서 소결이 완료되었다고 판단된다. pH 9.5와 10에서는 1,000(900)–1,300°C의 소결온도에서 낮은 부피비중과 선수축을 그리고 1,200°C에서의 부피비중과 선수축의 감소는 앞에서 언급하였듯이 제 2상(β -위트로카이트 혹은 α -위트로카이트)의 생성 및 전이에 의한 부피변화라는 것을 X-선 회절분석 결과로 확인할 수 있었다.

제 2상의 생성 및 전이로 인한 부피변화의 효과가 없고 X-선 회절분석 결과 수산화아파타이트 소결체의 소결성은 pH 10.5와 11은 1,200°C에서 각각 99.1%, 99.8%의 상대밀도를 pH 11.5는 1,300°C에서 99.7%의 상대밀도를 나타내었고 소결온도가 1,100°C로 동일하였을 때 pH 10.5, 11 및 11.5는 각각 98.7%, 99.5%, 98.1%의 상대밀도를 나타내었다.

Table 2. Water Absorption, Apparent Porosity and Bulk Density of the Sintered Bodies.

pH	Sintering Temp	W.A. (%)	A.P. (%)	B.D. (cc/g)	R.D. (%)
9.5	1,000°C	10.2	23.9	2.33	—
	1,100°C	7.6	18.9	2.49	—
	1,200°C	6.5	16.0	2.44	—
	1,300°C	7.0	17.0	2.43	—
10	1,000°C	11.0	25.3	2.29	—
	1,100°C	<0.1	<0.1	3.02	—
	1,200°C	<0.1	<0.1	2.87	—
	1,300°C	<0.1	<0.1	2.90	—
10.5	1,000°C	<0.1	<0.1	3.10	98.3
	1,100°C	<0.1	<0.1	3.11	98.7
	1,200°C	<0.1	<0.1	3.13	99.1
	1,300°C	<0.1	<0.1	3.12	98.8
11	1,000°C	0.1	0.3	3.09	97.8
	1,100°C	<0.1	<0.1	3.14	99.5
	1,200°C	<0.1	<0.1	3.15	99.8
	1,300°C	<0.1	<0.1	3.14	99.4
11.5	1,000°C	0.2	0.6	2.99	94.7
	1,100°C	<0.1	0.2	3.10	98.1
	1,200°C	<0.1	0.2	3.14	99.5
	1,300°C	<0.1	0.2	3.15	99.7

3.2. 기계적 성질

Fig.3은 소결온도에 따른 비커스경도값을 나타낸 것이다. pH에 관계없이 소결온도가 높아지면 비커스경도는 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었다. pH가 낮은 9.5 및 10의 경우는 pH가 높은 10.5, 11 및 11.5의 경우보다 모든 소결온도에서 낮은 비커스경도 값을 나타

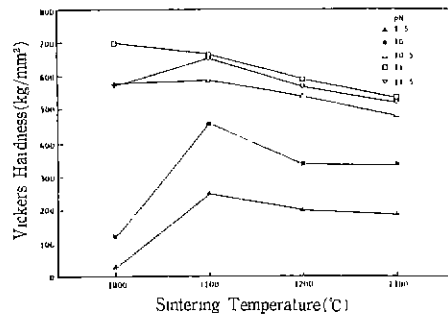


Fig. 3. Vickers hardness of the sintered bodies at various sintering temperatures.

내었으며 이것은 소결체 내에 제 2 상인 β 혹은 α -위트로카이트가 생성되기 때문이며, pH 9.5가 가장 낮은 것은 제 2 상의 생성에 소결성도 가장 떨어지기 때문이라 판단된다. pH 10.5, 11 및 11.5의 경우는 모든 소결온도에서 약 95% 이상의 상대밀도를 나타내는 수산화아파타이트 소결체로 높은 비이커스 경도값을 나타내고 있으며 동일소결온도에서 pH 11이 가장 높은 비이커스 경도값을 나타내고 있었다.

비이커스 경도값이 600 kg/mm² 이상의 값을 나타내는 것은 pH 11의 경우, 1,000°C와 1,100°C의 소결온도에서 pH 11.5는 1,100°C에서 였으며 그 값은 각각 679 kg/mm², 662 kg/mm², 650 kg/mm²이었다.

이 값은 H.W. Denissen 등¹²⁾이 연속열간가압법을 이용하여 제조한 수산화아파타이트 치밀소결체의 500 kg/mm², K.Kato 등¹³⁾이 제조한 상대밀도 95%인 소결체의 350 kg/mm² 그리고 T.Kijima 등¹⁴⁾이 합성한 상대밀도 99.2% 소결체의 650 kg/mm²보다 상당히 개선된 값이라 판단된다.

Fig. 4는 pH 및 소결온도에 따른 Diametral compression strength 값을 나타낸 것이다.

Diametral compression strength는 원반형 시편을 양쪽에서 직경방향으로 압축하였을 때 형성되는 응력상태에 근거를 둔 것이며, 이상적인 Line-loading 경우에는 하중선을 포함하는 면을 가로질러 작용하는 최대인장응력은 다음과 같은 식으로 일정하다.¹⁵⁾

$$\sigma = 2P / \pi Dt$$

여기서 σ 는 최대인장응력, P는 파괴시 가해진 하중, D

는 시편의 직경, t는 시편의 두께이다.

하중점에 존재하는 높은 압축 및 전단응력을 감소시키기 위해 하중이 더 큰 표면적에 걸쳐 분포되게 해야한다. 적당한 하중분포를 얻기 위해서는 일반적으로 시편과 단단한 하중면 사이에 적절한 재료의 얇은 판을 끼워 주면된다.

Diametral compression test에서 고려되어야 할 문제 중의 하나는 인장파괴가 일어났느냐는 것을 확인하는 것이다. 그 파괴 모드(mode)(전단, 압축 혹은 인장)는 파괴된 원반형 시편을 조사함으로써 구분될 수 있다. A. Rundick 등¹⁶⁾은 파괴시 일어나는 모드를 1) 압축과 전단 파괴 2) 표준 인장파괴 3) "Triple-cleft" 파괴로 설명하였다. 원하는 모드인 표준인장파괴는 하중을 받은 직경을 따라 반으로 갈라지면서 생긴다. Triple-cleft 파괴는 표준 인장파괴의 변형이며 시편이 하중을 받은 직경 주위에서 체계적으로 4 조각으로 갈라진다. 이 Triple-cleft 파괴가 인장응력에 의해 일어났다는 것을 증명하여 인장강도를 계산하고 있다.^{16,17)}

본 연구에서는 적당한 하중분포를 위해 두께 1mm의 구리판을 Padding 재료¹⁸⁾를 사용하였으며 파괴시 일어나는 모드는 대부분 인장응력에 의한 전형적인 "Triple-cleft" 파괴 모드였다.

pH가 높은 11 및 11.5의 경우가 동일소결온도에서 높은 Diametral compression strength 값을 나타내었다. 1,000°C, 1,100°C의 소결온도에서는 pH 11이 각각 1,181 kg/cm², 1,352 kg/cm²으로 가장 우수하였고 1,200°C, 1,300°C의 소결온도에서는 pH 11.5가 각각 1,366 kg/cm², 1,232 kg/cm²으로 가장 우수하였다. pH 9.5는 1,000-1,300°C의 소결온도에서 소결성이 나쁘기 때문에 매우 낮은 강도값을 나타내며 pH 10의 경우는 1,100°C에서 우수한 소결성을 나타내어 β -위트로카이트 생성에도 불구하고 1,178 kg/cm²이라는 높은 값을 나타내었고 1,200°C, 1,300°C에서는 입자성장 및 β -위트로카이트가 α -위트로카이트로의 상전이로 강도가 감소된다고 생각된다. 이 값은 M.B. Thomas 등¹⁹⁾이 하중속도를 0.005에서 12.5 mm/min로 변경시키면서 구한 수산화아파타이트 소결체(상품명; Durapatite)의 Diametral compression strength 1,111-1,234 kg/cm²보다 큰 값이었다. R.H. Marion 등¹⁹⁾에 의하면 Diametral compression strength는 시편크기의 함수라 보고되고 있어 본 실험의 값과 절대비교는 곤란하나 시편크기등을 고려해

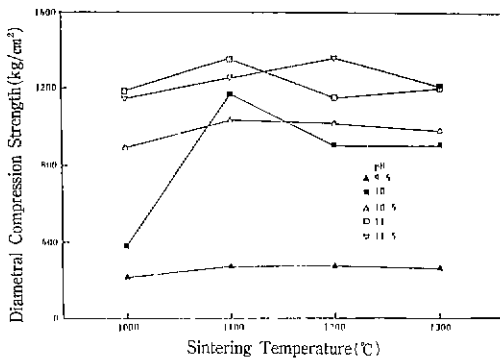


Fig. 4. Diametral compressive strength of the sintered bodies at various sintering temperatures.

볼때 대체로 비슷한 수준이라 생각된다.

3.3. 상분석

소결체의 상분석 결과를 Table 3에 요약하였다. 이것은 이미 보고한 것¹⁰⁾으로 예측한 상변화와 일치하고 있었다. pH가 낮은 9.5 및 10의 경우는 1,000°C, 1,100°C에서 β-위트로카이트와 수산화아파타이트가 1,200°C, 1,300°C에서는 α-위트로카이트와 수산화아파

Table 3. Phase Analysis of the Sintered Bodies at Various Sintering Temperatures.

pH	Sintering Temperature			
	1,000°C	1,100°C	1,200°C	1,300°C
9.5	HA+β-W	HA+β-W	HA+α-W	HA+α-W
10	HA+β-W	HA+β-W	HA+α-W	HA+α-W
10.5	HA	HA	HA	HA
11	HA	HA	HA	HA
11.5	HA	HA	HA	HA

HA : Hydroxyapatite
 α-W : α-Whitlockite
 β-W : β-Whitlockite

타이트가 공존하였고 pH가 높은 10.5, 11 및 11.5에서는 제 2상이 존재하지 않고 수산화아파타이트 상만이 관찰되었다. 수산화아파타이트 상 이외의 β나 α-위트로카이트 상이 관찰되는 pH 9.5와 10의 X-선 회절곡선을 Fig.5와 6에 각각 나타내었다. 이들 X-선 회절곡선으로부터 β나 α-위트로카이트의 양은 상당히 존재하고 있으며 1,100°C에서 존재하였던 β-위트로카이트가 1,200°C에서 존재하였던 β-위트로카이트가 1,200°C에서 모두 α-위트로카이트로 진이되고 있었고 그 전이온도는 잘 일치되고 있었다. pH에 따른 소결체의 생성상의 차이는 이미 보고⁹⁾한 것과 같이 출발용액의 pH가 수산화아파타이트 입자 및 건조분말의 최종 조성의 차이로 판단되며 좀 더 연구되어야 한다고 생각되어진다.

3.4. 미세구조의 관찰

소결성, 기계적 성질 및 상분석 결과로부터 그 변화가 뚜렷한 소결온도인 1,100°C와 1,200°C에서의 주사전자현미경 사진을 Fig.7, 8 그리고 9에 제시하였다. 특히, Fig.9의 경우는 X-선 회절분석 결과로부터 1,000-1,300°C의 소결온도에서 수산화아파타이트 상만

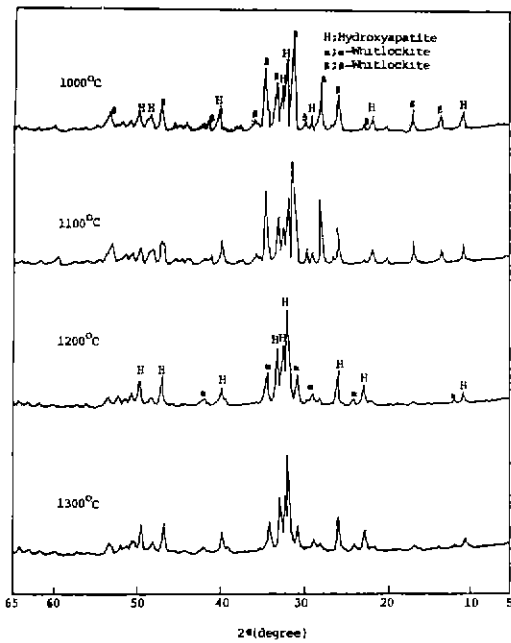


Fig.5. X-ray diffraction patterns of the sintered bodies at various temperatures (powder prepared from pH 9.5 solution).

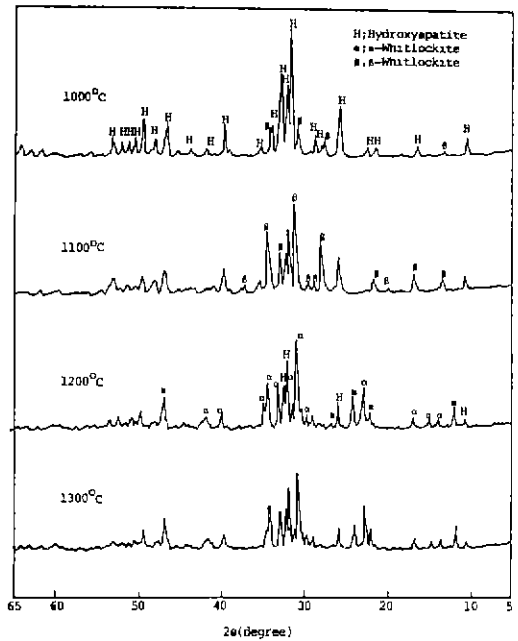
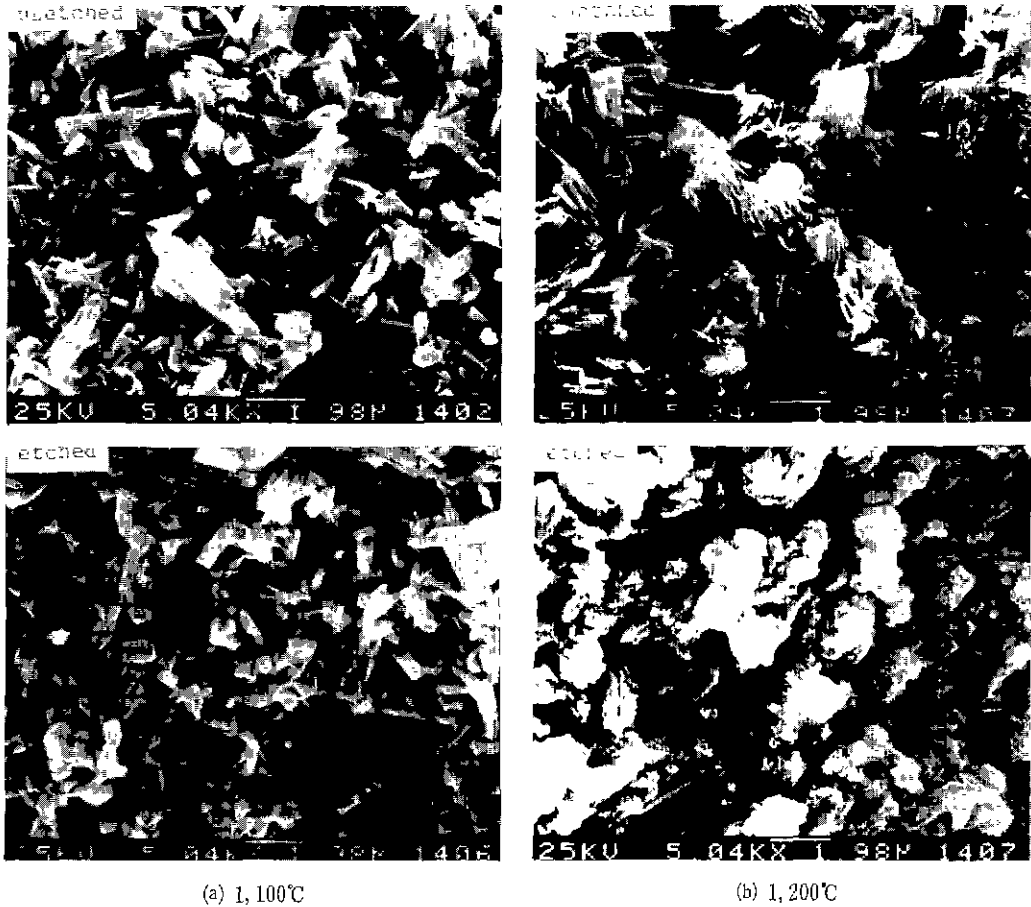


Fig.6. X-ray diffraction patterns of the sintered bodies at various temperatures (powder prepared from pH 10 solution).



(a) 1, 100°C

(b) 1, 200°C

Fig. 7. Scanning electron micrographs of the sintered bodies at various temperatures (powder prepared from pH 9.5 solution).

을 유지하는 pH 10.5, 11 및 11.5의 미세구조를 대표하는 결과이다.

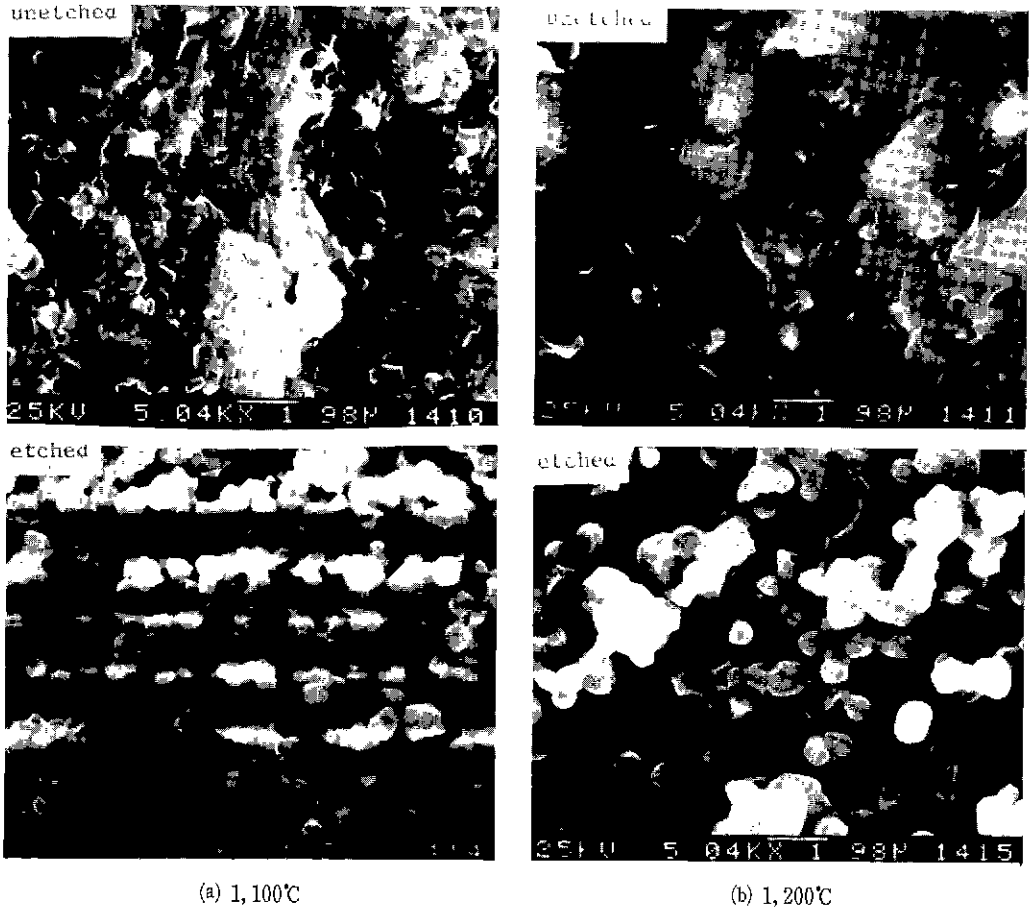
Fig. 7, 8 그리고 9의 상단부는 부식되지 않은 파단면을, 하단부는 젖산으로 부식된 파단면을 관찰한 것이다. Fig. 7과 8(pH 9.5와 10)은 X-선 회절분석 결과로부터, 1, 100°C에서는 β -위트로카이트와 수산화아파타이트, 1, 200°C에서는 α -위트로카이트와 수산화아파타이트가 존재하는 미세구조임을 알 수 있다. 그러나 이들 구조는 pH에 따라 현저한 차이가 나고 있었다.

pH 9.5의 경우 각주형 혹은 판상형의 위트로카이트상이 서로 얽혀 있으며 특히 1, 200°C의 α -위트로카이트상이 존재하는 미세구조는 젖산에 부식되어 그 상단부와 다르게 관찰되었다. pH 10의 경우는 같은 β 나 α -위트로

카이트상이 존재하고 있어도 우수한 소결성을 유지하는 미세구조가 관찰되며, 하단부에 표출된 기공들은 위트로카이트상이 존재하는 곳에서 젖산에 의해 용출되어 형성된 것이라 판단된다. Fig. 7(a)의 부식면과 부식되지 않은 면과는 거의 차이가 없는 것에 대해서는 좀더 깊이 연구되어야만 한다.

Fig. 9는 소결성이 우수한 수산화아파타이트 소결체의 미세구조이며 그 입자가 소결온도의 증가에 따라 급격히 성장됨을 관찰할 수 있었다.

각주형 혹은 판상형의 위트로카이트 존재가 소결체의 치밀화를 방해하나(pH 9.5의 경우), 위트로카이트상이 구형으로 성장하면 수산화아파타이트와의 치밀화에 효과적이라 판단된다.



(a) 1, 100°C

(b) 1, 200°C

Fig.8. Scanning electron micrographs of the sintered bodies at various temperatures (powder prepared from pH 10 solution).

최적의 기계적 성질을 나타낸다고 평가되는 출발용액의 pH를 11로 하여 제조한 분말의 성형체를 1, 100°C에서 소결한 소결체의 투과전자현미경 사진을 Fig.10에 나타내었다. 입자대부나 입계에는 앞에서 예상되었던 것과 같이 제 2상 내지 기공이 거의 나타나지 않는 치밀소결체였으며 그 입자의 평균크기는 0.3 μm 이하로 미세하였다.

4. 결 론

습식법으로 제조한 수산화아파타이트 분말의 소결과 그 기계적 성질에 미치는 pH의 영향에 관한 연구의 결론은 다음과 같이 내릴 수 있다

1. 출발용액의 pH가 너무 낮으면 작주형 혹은 판상형

위트로카이트상의 존재로 치밀소결체로 얻을 수 없으며 치밀소결체를 얻었다 할지라도 수산화아파타이트 치밀소결체를 얻을 수 없었다.

2. 출발용액의 pH가 낮은 9.5 및 10의 경우 1, 100°C까지는 β-위트로카이트와 수산화아파타이트가 1, 200°C 및 1, 300°C에서는 β-위트로카이트가 α-위트로카이트로 전이하여 수산화아파타이트와 공존하는 복합소결체이었다.

3. 1, 300°C까지 수산화아파타이트 소결체를 형성하는 것은 pH 10.5, 11 및 11.5였으며 1, 000°C 이상에서 95% 이상의 상대밀도를 나타내었다.

4. 최적의 기계적 성질은 출발용액의 pH를 11로 하여 제조한 분말의 성형체를 1, 100°C에서 열처리한 소결체였

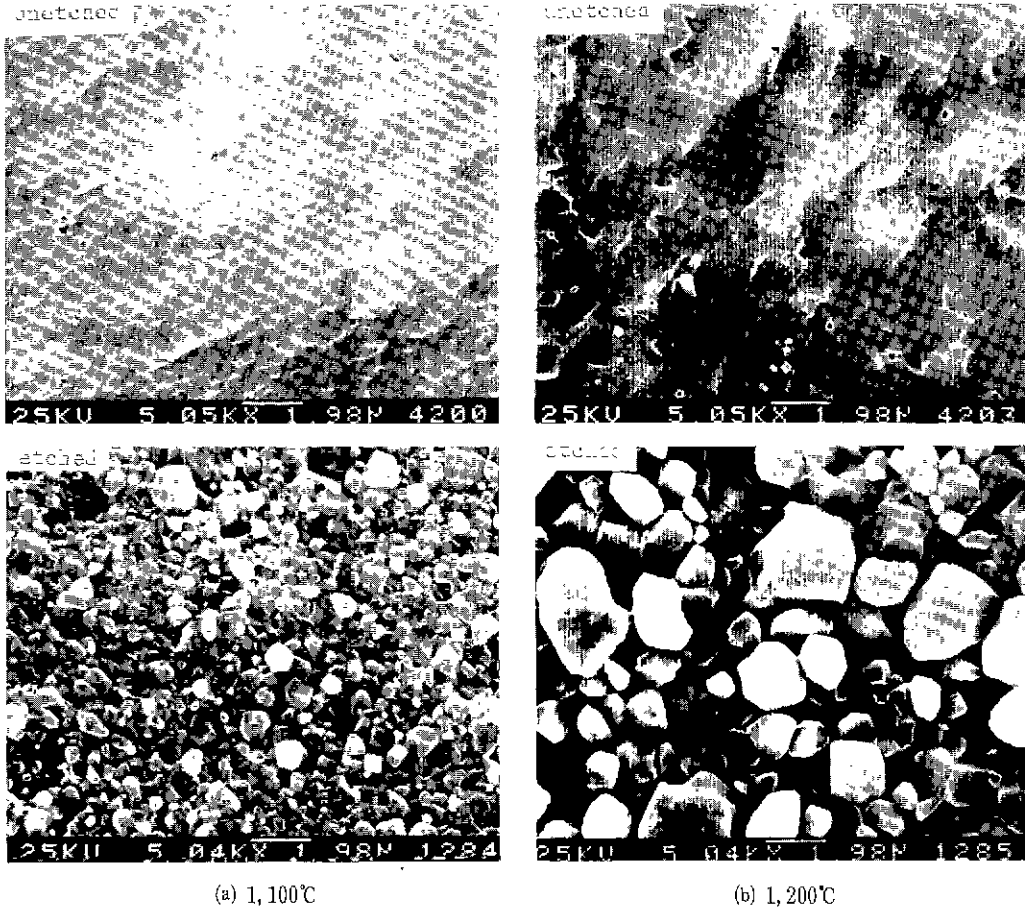


Fig.9. Scanning electron micrographs of the sintered bodies at various temperatures (powder prepared from pH 11 solution).

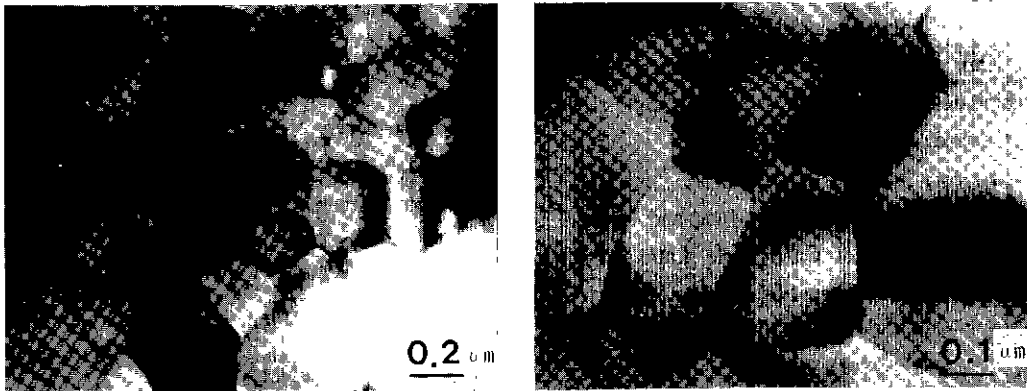


Fig.10. Direct transmission electron micrographs of ionthinned hydroxyapatite sintered at 1,100°C for 1 h (powder prepared from pH 11 solution).

으며 그 물리적 성질은 다음과 같다.

비이커스 경도 ; 662 kg/mm²

Diametral compression strength ; 1,352 kg/cm²

상대밀도 ; 99.5%

REFERENCES

1. H.Aoki and K.Kato, "Apatite for Biomaterials", *Ceramics*, **10**, 469-78 (1975).
2. 柳澤定勝, 日本齒科評論, No.528, 49-61 (1986) ; No.529, 53-70 (1986) ; No.530, 81-91 (1986) ; No.531, 56-65 (1987).
3. M.Jarcho, C.H.Bolen, M.B.Thomas, J.Bobick, J.F.Kay and R.H.Doremus, "Hydroxylapatite Synthesis and Characterization in Dense Polycrystalline Form", *J. Mater. Sci.*, **11**, 2027-35 (1976).
4. M.Akao, H.Aoki and K.Kato, "Mechanical Properties of Sintered Hydroxyapatite for Prosthetic Applications", *J. Mater. Sci.*, **16**, 809-12 (1981).
5. 田端恒雄, 小林曾誠, 齒科ジャーナル, **18**, 337-48 (1983).
6. 東方正章, 請川洋, 堤義親, 青木秀希, 赤尾勝, 第2回 아파타이트 研究會豫稿集, 30-33 (1986).
7. 永井教之, 竹下信義, 小野俊朗, 木庭茂治, *ibid*, **92** (1986).
8. Yong-Gyu Shin, Hyung-Jin Jung and Byong-Ho Kim, "Effect of Ca/P Mole Ration on the Precipitates and Powder of Hydroxyapatite Synthesized by the Wet Method", *J. Korea Ceram. Soci.*, **25**(6), 631-38 (1988).
9. Yong-Gyu Shin, Hyung-Jin Jung and Byong-Ho Kim, "Effect of Ca/P Mole Ratio on the Sintering of Hydroxyapatite Powders Syntesized by the Wet Method and its Microstructure", *ibid*, **26**(1), 123-31 (1989).
10. Yong-Gyu Shin, Hyung-Jin Jung and Byong-Ho Kim, "Effect of pH Variation on the Properties of the Hydroxyapatite Precipitates and Powder Prepared by the Wet Method", *ibid*, **26**(2), 157-66 (1989).
11. H.W.Denissen, H.J.A.Van Dijk, K.de Groot, P.J.Klooper, J.P.W.Vermeiden and A.P.Gehring, "Biological and Mechanical Evaluation of Dense Calcium Hydroxyapatite Made by Continuous Hot Pressing", *Mechanical Properties of Biomaterials*, Edited by G.W.Hastings and D.F.Williams, John Willey & Sons, p.489 (1980).
12. K.Kato, H.Aoki, T.Tabata and M.Ogiso "Bio-Compatibility of Apatite Ceramics in Mandibles", *Biomat., Med. Dev., Art. Org.*, **7**(2), 291 (1979).
13. T.Kijima and M.Tsutsumi, "Preparation and Thermal Properties of Dense Polycrystalline Oxyhydroxyapatite", *J. Am. Ceram. Soi.*, **62** (9-10) 455-460 (1979).
14. P.J.F.Wright, "Comments on an Indirect Tensile Test on Cencrete Cylinders", *Mag. Concr. Res.*, **7**(20), 87-96 (1955).
15. A.Rundick, A.K.Hunter and F.C.Holcten, "An Analysis of the Diametral Compression Test", *Mater. Res. Stand.*, **3**(4) 283-89 (1963).
16. H.L.Price and K.H.Murray, "Finite Element Analysis of the Diametral Compression Test of Polymer Moldings", *J. Eng. Mater. Technol.*, **95H**(3) 186-91 (1973).
17. M.B.Thomas, R.H.Doremus, M.Jarcho and R.L.Salsbury, "Dense Hydroxylapatite ; Fatigue and Fracture Strength after Various Treatments from Diametral Tests", *J. Mater. Sci.*, **15**, 891-94 (1980).
18. R.H.Marion and J.K.Johnstone, "A Parametric Study of the Diametral Compression Test for Ceramics", *Ceramic Bulletin.*, **56**(11) 998-1002 (1977).