

수산화아파타이트 합성시 pH의 영향

김수룡 · 이병민 · 박용갑

쌍용중앙연구소

(1991년 7월 8일 접수)

Effect of pH on the Synthesis of Hydroxyapatite

S.R. Kim, B.M. Lee and Y.K. Park

Ssangyong Research Center

(Received July 8, 1991)

요 약

0.05 M 수산화칼슘 현탁액에 0.3 M 인산 수용액을 직접 반응시켜 수산화아파타이트를 합성하였다. 반응 중에 0.01 M 수산화칼슘 수용액을 첨가하여 총 Ca/P 몰비 및 반응 pH를 상승시켰다. 총 Ca/P 몰비가 1.75 이상에서 화학양론 조성의 수산화아파타이트가 합성되었으며, 총 Ca/P 몰비가 1.725 이하에서는 칼슘 결손 수산화아파타이트가 생성되었다. 침전물의 비화학양론성에 대해서는 반응 중 pH 변화의 관점에서 고찰하였다.

ABSTRACT

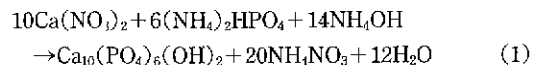
Calcium hydroxyapatite have been synthesized by a direct precipitation reaction between 0.05 M calcium hydroxide suspension and 0.3 M orthophosphoric acid solution. 0.01 M calcium hydroxide solution was added during the reaction in order to increase the total Ca/P mol ratio and reaction pH of the solution. The stoichiometric hydroxyapatite was synthesized over 1.75 as total Ca/P mol ratio, but the calcium-deficient hydroxyapatite was prepared under 1.725 as total Ca/P mol ratio. The nonstoichiometry of the precipitates were interpreted in terms of the pH change during the reaction.

1. 서 론

인체의 경조직(뼈나 치아)은 무기질 수산화아파타이트 [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; Hydroxyapatite]와 유기질인 collagen 섬유로 구성되어 있다. 특히 수산화아파타이트는 칼슘과 인의 화합물이며, 인체에 존재하는 소칼슘의 99%와 약 85%의 인이 경조직에 존재한다고 알려져 있다¹⁾. 따라서 생체 무기성분과 동일한 조성인 수산화아파타이트는 인공치근 또는 뼈 충전제 등 생체 경조직 대체재료로서 매우 깊은 관심을 불러 일으키고 있다. 또한 합성 수산화아파타이트 ceramics를 생체에 이식한 결과 뼈와 직접 결합한다는 보고도 많으며^{2,3)}, 현재 임상응용되고 있는 실정이다.

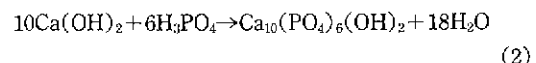
수산화아파타이트의 합성방법은 건식법⁴⁾, 습식법⁵⁻⁸⁾, 수열합성법^{9,10)} 등 다양하지만 이 중에서 습식법이 가장 폭넓게 연구되고 있다. 습식법의 대표적인 실예는 아래

식과 같이 암모니아성 수용액에서 질산칼슘과 인산염을 반응시키는 것이다.



이 합성법은 조작성이 간편하며 소결성이 우수한 수산화아파타이트가 얻어진다는 보고가 있으나³⁾, 합성시 pH 조절을 위해 과량의 암모니아수가 필요하며 합성부산물인 NH_4NO_3 와 잉여 암모니아를 제거하기 위해 다량의 물로 세척이 불가피하다는 단점이 있다.

한편, 수산화칼슘에 인산을 직접 반응시키는 방법은 아래 식과 같이 합성 부산물로서 물만 남는다. 따라서 부산물에 의한 오염의 염려가 전혀 없는 순수한 수산화아파타이트가 얻어진다는 장점을 지니고 있다.



그래서 이 방법은 생체재료용 수산화아파타이트 제조시 적절한 합성법으로 널리 이용되고 있다¹¹⁾. 그러나 이 합성법에서는 수산화칼슘의 용해도가 낮은 점, 반응용액의 pH 변화에 따라 용해하는 인산이온종이 변하는 점 등으로 인하여 화학양론 조성의 수산화아파타이트를 합성하기 어려운 것이 커다란 문제로 제기되나 여기에 대한 보고는 찾아보기 어렵다.

본 연구에서는 수산화칼슘 현탁액에 인산을 직접 반응시킬 경우 화학양론 조성의 수산화아파타이트로 합성되는 조건을 찾아보았다. 이때 반응용액의 pH 조절 수단으로 과량의 수산화칼슘 용액을 첨가하였는데 이의 영향을 살펴보고, 생성된 수산화아파타이트 분말의 성상에 대하여 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말 합성

시약 1급의 탄산칼슘을 하소하여 소석회로 만들고 이것을 초순수에 소화(slaking)시켜 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 현탁액을 제조하였다. 0.05 M $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 현탁액 1l를 강력히 교반하면서 이론조성비(Ca/P=1.67)가 되도록 0.3 M H_3PO_4 수용액 100 ml를 적하 반응시켰다. 일부 시료에 대해서는 인산 수용액 80 ml 적하 후 반응을 잠시 멈추고 수산화칼슘 수용액을 첨가하여 반응 pH를 상향 조정한 후 나머지 인산 수용액을 적하시켰다. 이때 첨가된 수산화칼슘 용액의 양은 반응용액 전체의 Ca/P 몰비가 1.70, 1.725, 1.75, 1.775 및 1.80이 되도록 하였다. 반응온도는 25°C였고 적하속도는 5 ml/min로 하였다. 반응 중에는 탄산기가 수산화아파타이트에 혼입되지 않도록 반응용액에 N_2 가스를 흘려보았다. 생성된 침전물을 1시간 교반시키고 나서 열판 위에서 가열하여 100°C 도달 후 1시간 숙성시켜 반응을 종료하였다. 제조된 침전물을 분무건조하여 측정용 시료로 사용하였다. 분무건조는 NIRO centrifugal atomizer, type M-02/B를 사용하였는데 automizer 회전수는 약 22,000 r.p.m, inlet 온도 200°C, outlet 온도 100°C로 하였다. 또한 분무건조시 수산화아파타이트의 slurry 농도 즉, powder/water比는 1 : 40으로 하였다. 본 실험에 이용된 분말 합성 장치는 Fig. 1에 나타냈다.

2.2. 분말 특성 평가

2.2.1. 분말 X-선 회절분석

합성분말의 결정상 및 평균입경은 분말 X-선 회절법(XRD)으로 분석하였다. Philips PW 1710를 사용하였

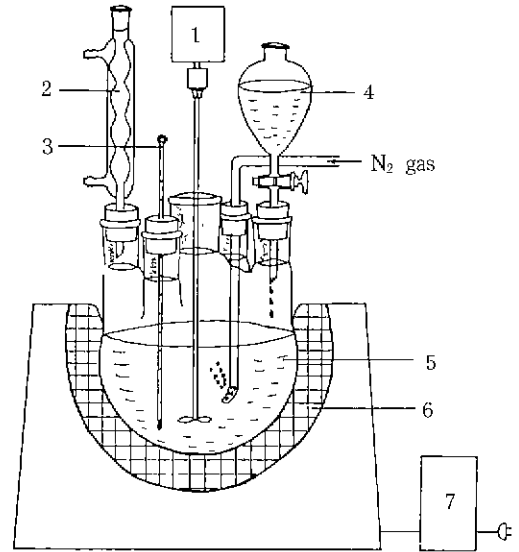


Fig. 1. A schematic diagram of the apparatus for hydroxyapatite synthesis. 1: stirrer, 2: condenser. 3: thermometer, 4: H_3PO_4 soln., 5: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspension, 6: heating mantle, 7: transformer

으며, 측정조건은 인가전압 40 KV, 인가전류 20 mA, $\text{CuK}\alpha(\lambda=0.1542 \text{ nm})$ 였다. 결정상은 합성분말을 900°C, 3시간 하소 후 미분쇄하여 확인하였다. 입자크기는 건조 분말을 XRD법으로 step scan하여 다음과 같은 Sherer의 방정식¹²⁾을 이용하여 산출하였다. 회절각은 JCPDS 9-432 수산화아파타이트 회절 peak 중에서 다른 peak와 중첩되지 않은 $2\theta=25.8^\circ$ (002)면의 회절선을 선택하였다. Step scan 조건으로 step size는 $2\theta=0.01^\circ$ 였으며, counting time은 10 sec/step였다. 결정계수는 Grynaps 등¹³⁾의 실험에서와 같이 0.9로 하였다.

$$D_{(hkl)} = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (3)$$

여기서 $D_{(hkl)}$ 은 (hkl)면에 수직방향의 입자크기(Å), K는 결정계수, λ 는 X-선의 파장, θ 는 회절각(degree) 그리고 β 는 회절 peak의 반가폭(radian)을 의미한다.

2.2.2. 분말 성상

침전물에 존재하는 관능기는 Nicolet사 FT-IR 5DXB를 이용하여 KBr법으로 확인하였다. 시료 : KBr의 비율은 1 : 200(중량비)으로 하였다. 분무 건조된 2차 입자에 대해서는 주사전자현미경(AKASHI ISI-DS130)으로 입자형태를 관찰하였으며, Laser beam 입도분석기(CILAS Granulometre 715)를 이용하여 평균입경을 살펴보았다. 2차 입자의 평균기공경 및 총 기공면적은 Micromeri-

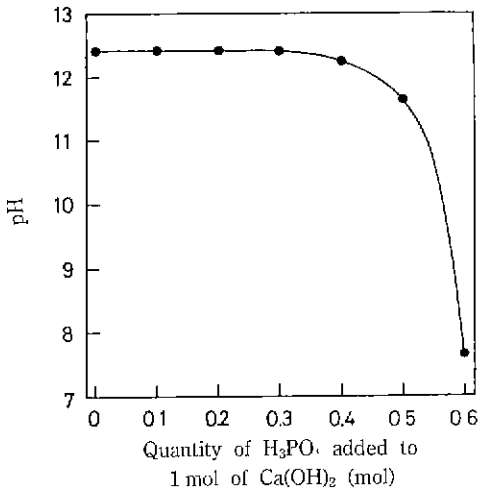


Fig. 2. Relation between pH value and quantity of H₃PO₄ solution.

tics사 Autopore II 9220으로, 전조분말의 비표면적은 Accusorb 2100E를 이용하여 BET법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응 pH 변화

출발 조성을 수산화아파타이트의 화학양론비(Ca/P=1.67)로 하였을 때 첨가되는 인산의 양에 따른 반응용액의 pH 변화를 Fig. 2에 나타냈다. 반응초기에는 강알칼리성 Ca(OH)₂ 용액의 영향으로 pH가 12.4 정도로 유지되고 있으나, 반응후기로 갈수록 pH가 급격히 떨어져 pH 7.6 근처에서 반응이 종료되는 것으로 나타났다. Tagai 등¹¹⁾은 수산화칼슘 현탁액에 인산 수용액을 반응시킬 때의 pH 변화를 측정하고 반응 종료시의 pH를 8.7로 보고하였다. 이 보고의 실험결과와 본 실험의 결과 사이에는 약간의 차이가 있으나 실험방법을 자세히 기술하지 않아 원인을 찾을 수 없다.

반응계에 녹아있는 인산은 Fig. 3에도 나와있듯이 계의 pH에 따라 H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻ ion 등이 단독 또는 두가지가 공존하는 상태가 된다. 수산화칼슘 현탁액에 인산을 직접 반응시킬 경우 Fig. 2에서 확인되었듯이 반응후기에 급격한 pH 하강이 일어나며 이 pH 범위에서는 용액 중에 PO₄³⁻ ion과 HPO₄²⁻ ion이 공존할 것이다. Osaka 등¹³⁾은 수산화칼슘 현탁액에 인산을 적하시켜 수산화아파타이트를 합성할 경우 인산 용액의 적하속도에 따른 침전물의 비화학양론성에 대하여 검토하였다. 그들은 인산용액의 적하속도가 매우 빠른 경우 Fig. 3과

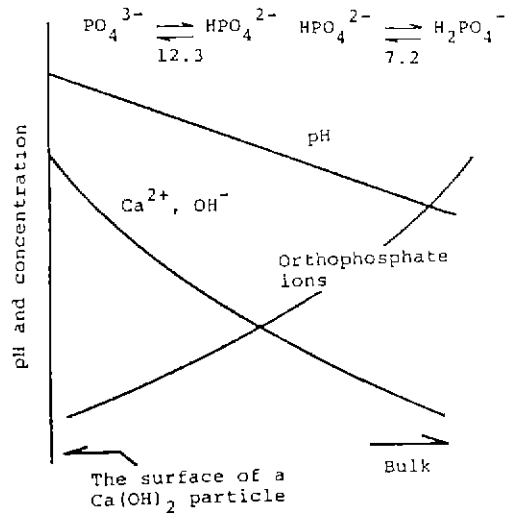


Fig. 3. A schematic representation of the pH profile and concentration profiles of the ionic species. The lines only show variation trends and have no theoretical significance. Pairs of orthophosphate ions in equilibrium are indicated together with pKa value¹⁴⁾.

같이 극소적인 pH 차이가 발생한다고 생각하고 있다. 즉, Ca(OH)₂ 입자 표면에서는 pH가 충분히 높아 화학양론 조성의 수산화아파타이트가 합성되지만 미처 용해되지 못한 수산화칼슘 입자로부터 멀리 떨어진 곳(bulk)에서는 반응 pH가 낮기 때문에 비화학양론 조성이 된다고 고찰하였다. 그러나 본 실험에서는 인산의 적하속도에 관계없이 반응 후반의 pH는 급격히 떨어져 Fig. 2와 같은 곡선이 얻어졌다. 이것으로부터 Osaka 등¹⁵⁾이 주장한 합성시 극소적인 pH의 영향보다는 반응 후반에 이루어지는 낮은 pH 영역에서의 반응이 침전물의 조성에 커다란 영향을 미칠 것으로 판단된다. 즉, 낮은 pH 영역에서 일어난 침전에는 용존하는 HPO₄²⁻ ion이 수산화아파타이트내의 PO₄ site에 일부 치환되어 들어가게 되며, 이로 인하여 수산화아파타이트내에 칼슘 결손이 일어나 전체적인 Ca/P 물비는 낮아지게 될 것이다.

수산화아파타이트의 비화학양론성에 대해서는 여러 설이 알려져 있으나¹⁶⁾ 현재에는 칼슘이온 결손설이 폭넓게 받아들여지고 있다¹⁷⁾. 본 실험의 경우에서도 Monma 등¹⁸⁾이 주장한 바와 같이 칼슘이온의 결손으로 인한 전하보상을 위해 HPO₄²⁻ ion의 PO₄ site 치환과 더불어 일부 수산기가 소실되며 물분자가 결정수 및 흡착수로 존재하는 칼슘 결손 수산화아파타이트[calcium-deficient

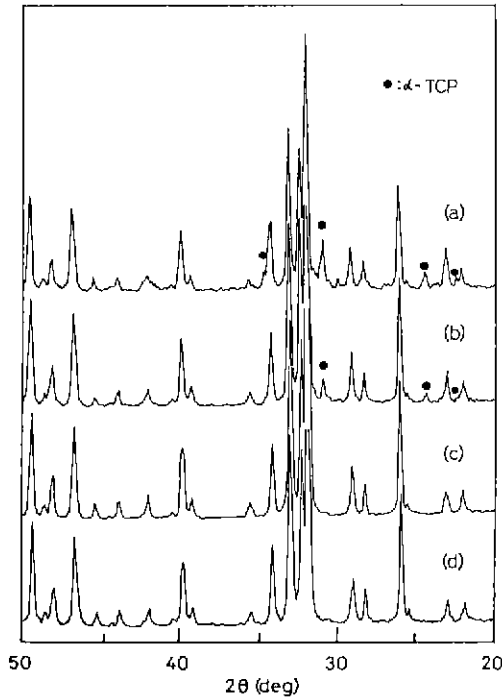


Fig. 4. XRD patterns of hydroxyapatite with different Ca/P mol ratio (calcined at 900°C for 3 h). Ca/P mol ratio is (a) 1.70, (b) 1.725, (c) 1.75, (d) 1.775

hydroxyapatite ; $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x} \cdot nH_2O$]로 되었다고 사료된다.

한편, 반응후기의 pH 하강을 방지하기 위하여 반응 중에 수산화칼슘 수용액을 과잉 첨가하였는데 첨가량이 증가할수록 반응 종료시의 pH도 상승하는 것으로 나타났다. 즉, 0.01 M 수산화칼슘 수용액의 첨가로 반응계에 투입된 총 Ca/P 몰비가 1.70, 1.725, 1.75, 1.775 및 1.80 으로 증가함에 따라 반응 종료 후 측정된 pH도 8.6, 9.5, 10.2, 10.7 및 10.9로 각각 상승되었다. 수산화칼슘 수용액을 반응 중에 첨가함으로써 반응 pH의 상승효과가 있음을 알 수 있었다. 비교적 높은 pH 영역에서 반응이 일어난 침전물(총 Ca/P ≥ 1.75)은 XRD 분석결과(Fig. 4) 및 적외선흡광분석 결과(Fig. 5)로부터 모두 화학양론 조성의 수산화아파타이트인 것으로 확인되었다. 이 결과로부터 수산화칼슘 현탁액에 인산 수용액을 직접 반응시킬 경우 화학양론 조성의 수산화아파타이트로 합성되려면 pH 10 이상에서 반응이 이루어져야함을 알 수 있다.

이러한 결과로부터 수산화아파타이트의 화학양론성은

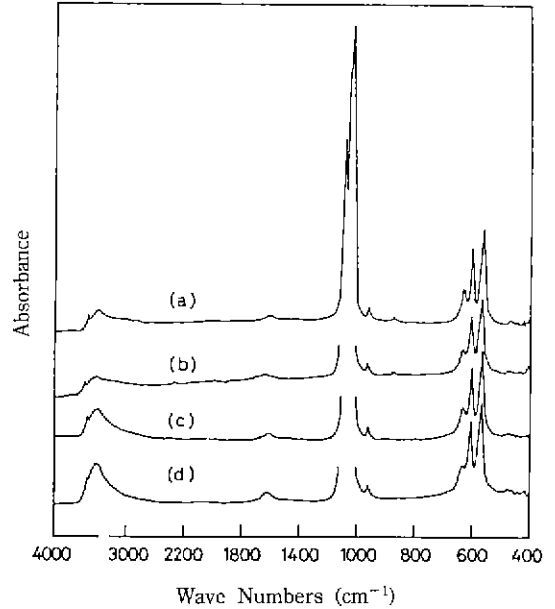


Fig. 5. Infrared absorbance spectra of hydroxyapatite with different Ca/P mol ratio. The sample concentration was 1 mg/200 mg KBr. (a) Ca/P=1.70, (b) Ca/P=1.725, (c) Ca/P=1.75, (d) Ca/P=1.775

반응 pH 변화에 따른 인산이온중에 직접적인 영향을 받는다고 판단된다. 그리고 극소적(미시적)인 pH의 영향보다는 반응 전체의 거시적인 pH 변화로서 수산화아파타이트의 조성변화를 해석하여야 할 것으로 사료된다.

3.2. 결정상

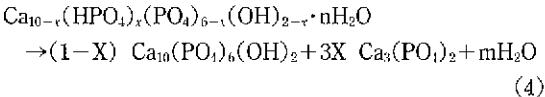
3.2.1. 조성변화에 따른 영향

합성 중에 수산화칼슘 수용액을 첨가하여 pH 및 총 Ca/P 몰비를 변화시켰다. 합성된 수산화아파타이트는 총 Ca/P 몰비에 관계없이 Eanes 등¹⁹⁾의 보고처럼 결정 발달이 미흡하였다. 수산화칼슘 현탁액에 인산을 직접 반응시켜 합성할 경우도 출발원료가 다른 통상의 습식침전법에서와 같이 결정성이 낮은 미세한 분말이 생성됨을 알 수 있었다.

Fig. 4에는 이들 분말을 900°C, 3시간 하소 후 분석한 X-선 회절도형을 나타냈다. 총 Ca/P 몰비가 1.725 이하인 경우 α-Tricalcium phosphate($Ca_3(PO_4)_2$; α-TCP)와 수산화아파타이트로 상분리되었다. 칼슘 결손 수산화아파타이트를 열처리하면 일부가 상분리되어 저온형인 β-TCP를 거쳐 고온형인 α-TCP로 전이한다. TCP의 β ↔ α 상전이 온도는 연구자^{20,21)}에 따라 1120~1180°C

범위로 보고되어 있다. 본 실험에서는 전이온도보다 훨씬 낮은 900°C, 3시간 하소한 결과 α-TCP만 나타났다. 이와같이 β형을 거치지 않고 바로 α형이 나타난 유사한 실험결과는 습식법으로 합성된 수산화아파타이트(Ca/P < 1.67)²²⁾, 비정질 인산칼슘염(Ca₃(PO₄)₂·xH₂O)²³⁾ 등에서도 이미 보고된 바 있다. 본 실험결과 전이온도 이하의 온도에서 열처리하였음에도 α-TCP만이 나타난 이유를 명확히 알 수는 없지만 Monma²¹⁾ 등의 주장대로 비정질 상태의 침전물 일부가 공존하였다가 β형을 거치지 않고 직접 α형으로 상전이하였기 때문이라 추정된다.

칼슘 결손 수산화아파타이트는 아래 식과 같이 고온에서 수산화아파타이트와 β형 또는 α형 인산3칼슘으로 상분리되며 그 온도는 시료의 성상(Ca/P 몰비, 입자형태, 합성방법 등)에 따라 다소의 차이가 있는 것으로 알려져 있다^{25,26)}.



합성분말에 존재하는 관능기를 파악하기 위해 FT-IR 분석한 결과를 Fig.5에 나타냈다. 573, 608, 973, 1066 cm⁻¹ 등의 흡수 peak는 PO₄³⁻에 의한 것이고, OH⁻의 librational 및 stretching mode에 의한 흡수 peak는 630 및 3576 cm⁻¹에서 각각 확인되며, 물분자에 의한 peak는 1630 및 3430 cm⁻¹ 부근에서 broad하게 나타났고, 또한 875 cm⁻¹에서 확인되는 약한 peak는 HPO₄²⁻에 의한 것이다²⁷⁾.

총 Ca/P 몰비가 1.725 이하인 경우 XRD 분석결과 α-TCP peak가 확인되었으며, 적외선흡수분석 결과 칼슘 결손 수산화아파타이트에서 나타나는 HPO₄²⁻에 의한 peak가 검출된 것으로부터 생성된 침전물은 Ca/P < 1.67인 칼슘 결손 수산화아파타이트인 것을 알 수 있었다. 이것은 앞 절에서 밝혔듯이 반응 종반의 pH가 충분히 높지 못하여 반응용액내에 존재하던 HPO₄²⁻ ion이 수산화아파타이트의 PO₄ site에 일부 치환되어 들어갔기 때문이라 생각된다. 이와는 반대로 총 Ca/P 몰비가 1.75 이상인 경우는 열처리하여도 X-선 회절도형에서는 수산화아파타이트 이외의 peak가 확인되지 않았으며, 적외선흡광분석 결과에서도 HPO₄²⁻에 의한 흡수 peak는 확인되지 않았다. 이것은 반응 후기에도 pH가 높게 유지되어 고온에서도 안정한 화학양론 조성의 수산화아파타이트가 합성된 결과라고 생각된다.

3.2.2. 가열속성 효과

가열속성 처리 전후의 침전물을 하소하여 분석한 X-

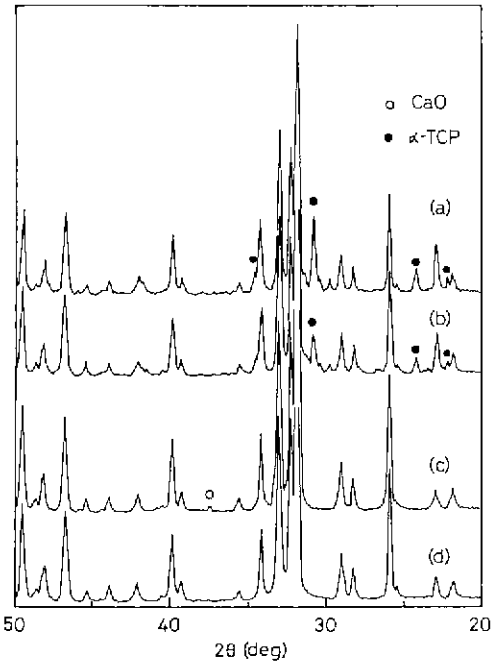
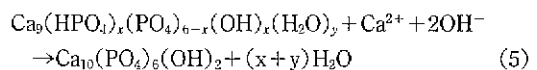


Fig. 6. XRD patterns of hydroxyapatite with or without ripening treatment (calcined at 900°C for 3 h). (a) Ca/P=1.70 untreated, (b) Ca/P=1.70 treated, (c) Ca/P=1.80 untreated, (d) Ca/P=1.80 treated

선 회절도형을 Fig.6에 나타냈다. 총 Ca/P 몰비 1.70인 경우 가열속성 처리한 시료의 α-TCP peak 회절강도가 처리전 시료보다 전반적으로 약하게 나타났다. 즉, 가열속성 처리시간이 길어질수록 α-TCP peak는 감소하는 경향을 나타냈다. 이것으로부터 가열속성 처리로 인하여 Ca/P 몰비가 증가하는 것을 알 수 있다. Jarcho 등⁵⁾은 가열속성 처리가 수산화아파타이트의 Ca/P 몰비에 대한 주요 영향인자라고 보고하였으며, Asada²⁸⁾ 등은 가열속성 처리로 Ca/P비가 올라간 것을 확인하고 있다. 또한, Monma 등²⁹⁾도 칼슘 결손 수산화아파타이트를 Ca²⁺ ion이 함유된 용액에서 가열속성시킴으로써 아래 식과 같이 이론 조성에 가까운 수산화아파타이트로 변환한다고 보고하였다.



본 실험결과 Ca/P 몰비가 올라간 것도 가열속성 처리로 인하여 칼슘 결손 수산화아파타이트가 용액내 미반응 상태의 Ca²⁺ ion 일부를 흡수하였기 때문이라 판단된다.

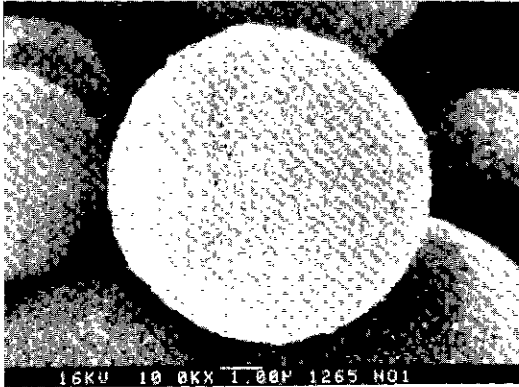


Fig. 7. SEM photograph of the spray dried hydroxyapatite particle (Ca/P=1.75).

따라서 반응생성물의 Ca/P 몰비가 양론조성에 못미칠 경우 Ca^{2+} ion이 존재하는 수용액에서 장시간 가열속성 처리를 하면 양론조성에 가까운 수산화아파타이트가 얻어질 것으로 사료된다.

한편, 총 Ca/P 몰비=1.80인 경우 가열속성 처리않은 시료에서는 약한 CaO peak가 나타났으나 가열속성 처리된 시료에서는 찾아 볼 수 없었다. 두 시료에 대하여 한국공업규격 KS L 5120 포틀랜드 시멘트의 화학분석 방법으로 유리 CaO양을 정량하였다. 가열속성 처리않은 시료에서는 0.4 wt%, 처리한 시료에서는 0.2 wt%인 것으로 나타났다. 가열속성 처리 전후의 비표면적은 각각 $106.1 m^2/g$ 과 $91.1 m^2/g$ 이었다. 가열속성으로 약 16%의 비표면적 감소가 일어난 것을 알 수 있다. 또한 가열속성 전후의 시료에 대하여 (3)식을 이용하여 입자크기를 산출한 결과 각각 529\AA 과 618\AA 으로 나타났다. 가열속성의 영향으로 약 17%의 입자성장인 일어난 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과로부터 가열속성 처리전의 시료에서 많은 양의 유리 CaO가 검출된 것은 비표면적 차이가 원인이라고 생각된다. 즉, 수산화칼슘 수용액이 과잉 첨가되어 그 일부가 비표면적이 큰 수산화아파타이트 침전물 표면에 흡착 또는 부착되었다가 하소시 수산화칼슘으로 변한 것이라 사료되며, 가열속성 처리한 시료에서 잔류 CaO양이 적게 나타난 것은 비표면적의 감소로 인하여 흡착점이 줄었기 때문이라고 추정된다.

가열속성의 영향에 대해서는 현재까지 자세히 검토되지 않았기 때문에 향후 연구되어야 할 과제라고 생각된다.

3.3. 분말 성상

합성된 수산화아파타이트(총 Ca/P 몰비 1.75)를 분무건조하여 얻어진 입자의 주사전자현미경(SEM) 사진

을 Fig 7에 나타냈다. 분무건조시 bin size를 전혀 첨가하지 않았지만 양질의 구상 입자가 형성된 것을 알 수 있다. 2차 입자들의 평균입경은 시료의 Ca/P 몰비에 상관없이 약 10~14 μm 범위였다. 총 Ca/P=1.75인 경우 수은압입법으로 측정한 2차 입자들의 평균기공경 및 총기공면적은 각각 432\AA , $98.9 m^2/g$ 였다. 수산화아파타이트는 흡착능력이 우수하여 고속액체크로마토그래피용 column 충전재로의 응용이 검토되고 있다. Nakamura³⁰⁾는 평균기공경 및 표면적이 각각 750\AA , $30 m^2/g$ 인 수산화아파타이트 구상입자로 단백질, 핵산 및 배당체 등을 분리하여 보고하였다. 본 실험에서 얻어진 결과를 적절히 응용하면 이 목적으로의 사용에도 적용 가능할 것으로 사료된다.

4. 결 론

수산화칼슘 현탁액에 인산 수용액을 반응시켜 수산화아파타이트를 합성할 때 반응도중 수산화칼슘 수용액을 첨가하여 반응 pH를 변화시켜 보았다. 반응 pH의 상승이 수산화아파타이트 조성에 미치는 영향을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 화학양론비로 조정하여 수산화칼슘 현탁액에 인산 수용액을 반응시킬 경우 화학양론 조성의 수산화아파타이트를 합성할 수 없었다. 이것은 반응 종반부의 pH 하강으로 인하여 반응용액에 용존하는 HPO_4^{2-} ion이 수산화아파타이트의 PO_4 site에 일부 치환되어 들어갔기 때문이라고 사료된다.

2. pH 하강은 반응 중에 수산화칼슘 수용액 첨가로 방지할 수 있었으며, 총 Ca/P 몰비가 1.80인 경우 반응 종료 후 pH가 10.9까지 상승하였다. 총 Ca/P 몰비가 1.75 이상에서는 화학양론 조성의 수산화아파타이트가 합성되었으나 Ca/P=1.80에서는 미반응 CaO가 미량 잔존하였다.

3. 침전물을 가열속성시킴으로써 Ca/P 몰비가 약간 증가하였다. Ca/P=1.70인 경우 가열속성 후 α -Tricalcium phosphate의 XRD peak가 감소한 이유는 가열속성시 칼슘 결손 수산화아파타이트가 반응용액에 용존하는 칼슘 이온을 일부 흡수하였기 때문이라고 사료된다. Ca/P=1.80인 경우는 가열속성으로 침전물에 존재하는 유리 석회양이 감소하였다. 이것은 가열속성으로 인한 비표면적의 감소가 원인이라고 판단된다.

REFERENCES

1. T. Suda, H. Osawa and H. Takahashi, "骨の科學," pp.

1. 醫齒藥出版社, 東京 (1990).
2. M. Ogiso, "Histological Changes in the Mandibular Tissue by Implantation of Apatite Ceramics," *口病誌*, **45**, 170-221 (1978).
3. K. Ishita, "Histological Investigation on the Osseous Retention of Apatite Ceramics Implant," *口病誌*, **51**(2), 333-371 (1984).
4. T. Kanazawa, T. Umegaki and H. Monma, "新材料としてのアパタイト科学," *セラミックス*, **10**(7), 461-468 (1975).
5. 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**, 2027-2035 (1976).
6. T. Futagami and T. Okamoto, "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder from Calcium Acetate," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(8), 775-780 (1987).
7. K. Ioku, M. Yoshimura and S. Somiya, "Hydrothermal Synthesis of Ultrafine Hydroxyapatite Single Crystals," *Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, 1565-1570 (1988).
8. H. Monma and T. Kamiya, "Preparation of Hydroxyapatite by the Hydrolysis of Brushite," *J. Mater. Sci.*, **22**, 4247-4250 (1987).
9. M. Menegeot, M.L. Harvill and O.R. Gilliam, "Hydrothermal Growth of Calcium Hydroxyapatite Single Crystals," *J. Crystal Growth*, **19**, 199-203 (1973).
10. J. Arends, J. Schuthof, W.H. Van der Linden and P. Bonnema, "Preparation of Pure Hydroxyapatite Single Crystal by Hydrothermal Recrystallization," *J. Crystal Growth*, **46**, 213-220 (1979).
11. 中島 亨, "バイオセラミックスへの進出と医用材料市場の展開," *工業材料*, **34**(6), 1-16 (1982).
12. H.P. Clug and L.E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials," 2nd ed. pp. 677-690, John Wiley, New York (1974).
13. M.D. Grynblas, L.C. Bonar, Melvin J. Glimcher, "X-ray Diffraction Radial Distribution Function Studies on Bone Mineral and Synthetic Calcium Phosphate," *J. Mater. Sci.*, **19**(3), 723-736 (1984).
14. H. Tagai and H. Aoki, "Preparation of Synthetic Hydroxyapatite and Sintering of Apatite Ceramics," pp. 477-488 in *Mechanical Properties of Biomaterials* Ed. by G.W. Hastings and D.F. Williams, John Wiley, New York (1980).
15. A. Osaka, Y. Miura, K. Takeuchi, M. Asada and K. Takahashi, "Calcium Apatite Prepared from Calcium Hydroxide and Orthophosphoric Acid," *J. Mater. Sci. Materials in Medicine*, **2**(1), 51-55 (1991).
16. T. Kanazawa, T. Umegaki, M. Chikazawa, M. Nagai and H. Monma, "Some Topics in Chemistry of Calcium and Magnesium Salts," *Gypsum & Lime*, **167**, 158-164 (1980).
17. 김수룡, "수산화아파타이트 분말합성 및 치밀화에 관한 연구," Ph.D. Thesis, 서울대학교 (1990).
18. H. Monma, S. Ueno, M. Tsutsumi and T. Kanazawa, "Changes in Composition and Structure of Tricalcium Phosphate Under Different pH Condition," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**(12), 590-597 (1978).
19. E.D. Eanes, I.H. Gillessen and A.S. Posner, "Intermediate States in the Preparation of Hydroxyapatite," *Nature*, **208**, 365-367 (1965).
20. W. Fix, H. Heymann and R. Heinke, "Subsolidus Relations in the System $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$," *J. Am. Cer. Soc.*, **52**(6), 346-347 (1969).
21. H. Monma and M. Goto, "Behavior of the $\alpha \leftrightarrow \beta$ Phase Transformation in Tricalcium Phosphate," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91**(10), 473-475 (1983).
22. T. Kanazawa, T. Umegaki, Y. Tokunaga and Y. Kimura, "The Dissolution Rates of Precipitated Hydroxyapatite in acid Solvents," *Gypsum & Lime*, **153**, 53-60 (1978).
23. T. Umegaki, S. Shiba and T. Kanazawa, "Thermal Change of Amorphous Calcium Phosphate," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**(11), 612-616 (1984).
24. H. Monma and T. Kamiya, "Preparation of Hydroxyapatite by the Hydrolysis of Brushite," *J. Mater. Sci.*, **22**, 4247-4250 (1987).
25. H. Monma and T. Kanazawa, "Reaction Mechanism of Hydroxyapatite Formation in a Thermal Process," *Chem. Soc. Jpn.*, **1972**, 339-343 (1972).
26. A. Mortier, J. Lemaitre, L. Rodrigue and P.G. Rouxhet, "Synthesis and Thermal Behavior of Well Crystallized Calcium-deficient Phosphate Apatite," *J. Solid State Chem.*, **78**, 215-219 (1989).
27. J. Arends, J. Christoffersen, M.R. Christoffersen, H. Eckert, B.O. Fowler, J.C. Heughebaert, G.H. Nancollas, J.P. Yesinowski and S.J. Zawacki, "A Calcium Hydroxyapatite Precipitated from an Aqueous Solution," *J. Crystal Growth*, **84**, 515-532 (1987).
28. M. Asada, K. Oukami, S. Nakamura and K. Takahashi, "Centrifugal Settling Method for Shaping of Calcium Hydroxyapatite," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(8), 781-784 (1987).
29. H. Monma and T. Kanazawa, "Wet-process Formation of Nonstoichiometric Hydroxyapatite for Tricalcium Phosphate," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**(2), 72-76 (1978).
30. K. Nakamura, "Separation of Proteins, Nucleic Acids and Glycosides on Hydroxyapatite," *セラミックス*, **23**(11), 1065-1068 (1988).