

Ca(OH)₂ 현탁액과 각종 인산 수용액으로부터 인산칼슘 초미분말의 제조

민경소 · 최상훈

한양대학교 무기재료공학과

(1991년 10월 2일 접수)

Synthesis of Ultra-fine Calcium Phosphate Powders from Ca(OH)₂ Suspension and Various Phosphoric Aqueous Solutions

K. S. Min and S. H. Choi

Dept. of Inorg. Mats. Eng., HanYang Univ.

(Received October 2, 1991)

요 약

Ca(OH)₂ 현탁액과 (NH₄)₂HPO₄, H₄P₂O₇, H₃PO₄를 반응시켜 인산칼슘 초미립자를 합성하고, 각 조건에서 생성물과 입자의 형상을 검토하였다. (NH₄)₂HPO₄와 H₃PO₄를 사용한 경우에는 저결정성의 hydroxy apatite가 생성되었으며, H₄P₂O₇를 사용한 경우에는 Ca(OH)₂ 현탁액의 농도가 0.3 mol/l까지는 비정질 인산칼슘으로, 그 이상에서는 저결정성의 hydroxy apatite가 생성하였다. 이들 분말을 800°C로 열처리하면, (NH₄)₂HPO₄와 반응시킨 경우 hydroxy apatite로, H₄P₂O₇ 및 H₃PO₄를 반응시킨 경우에는 β-tricalcium phosphate로 되었다. 주사전자 현미경으로 관찰한 합성분말의 형상은 모두 100 nm 이하의 심하게 응집된 구형입자로 보였으나, 투과형 전자현미경으로 관찰된 1차입자는 (NH₄)₂HPO₄와 H₃PO₄를 사용한 경우는 rod형으로, H₄P₂O₇를 사용한 경우는 구형으로 나타났다. Ca(OH)₂ 현탁액의 농도에 대한 영향은 보이지 않았으나, 반응온도와 pH가 높을수록 hydroxy apatite화 되는 경향이 뚜렷했다. 또 첨가되어지는 인산용액의 초기 pH를 증가시키면 생성입자가 미세해졌다. 본 실험에서 합성되어진 비정질 인산칼슘은 약 20%의 수분을 함유하고 있었으며, 690°C에서 β-tricalcium phosphate로 결정화하였다.

ABSTRACT

Ultra-fine calcium phosphate powders were synthesized by the reaction of Ca(OH)₂ suspension with various phosphoric aqueous solutions such as (NH₄)₂HPO₄, H₄P₂O₇ and H₃PO₄, and the characterization of powders was examined for each synthetic condition. When (NH₄)₂HPO₄ and H₃PO₄ were used, hydroxyapatite powders with poor crystallinity were obtained. In the case of H₄P₂O₇, amorphous calcium phosphate was obtained up to 0.3 mol/l Ca(OH)₂ suspension, but above the concentration, poor crystalline hydroxyapatite was produced. Crystalline phases of powders heat-treated at 800°C were hydroxyapatite, β-tricalcium phosphate and β-tricalcium phosphate for the case of (NH₄)₂HPO₄, H₄P₂O₇ and H₃PO₄, respectively. SEM observation revealed that the shapes of synthesized powders were vigorously agglomerated spherical with the size below 100 nm, but TEM observation revealed that primary shapes of particles were rod for (NH₄)₂HPO₄ and H₃PO₄, and were sphere for H₄P₂O₇. There was no dependence of the concentration of Ca(OH)₂ suspension. In the case that reaction temperature and pH of the suspension were raised, the inclination to the hydroxyapatite were remarkable. The amorphous calcium phosphate synthesized in this experiment contained water about 20%, and was crystallized to β-tricalcium phosphate at 690°C.

1. 서 론

인산 칼슘계 ceramics 재료는 생체 경조직 성분으로,

생체 적합성이 우수한 재료로 큰 관심을 끌고 있으며, 특히 hydroxy apatite는 생체 이식재료 외에도 형광재료, 습도센서, 치아연마제 및 효소담체 등에 사용되고 있고¹⁾,

임상응용 단계에 까지 이르고 있다^{2,4)}. 또한 tricalcium phosphate는 수경성이 알려졌으나⁵⁾, 연구의 연륜이 짧아 수화 및 경화기구 등에 대해 아직 미지의 부분이 많은 물질이다.

이들의 합성법에는 습식법, 건식법, 수열합성법 등이 있으며⁶⁾, 합성되어진 인산칼슘의 분체특성, 즉 입자형상, 입도분포, 표면의 물리적 화학적 특성, 분산성 등은 그 합성법에 따라 달라진다. 일반적으로 건식법은 화학양론적 합성물을 얻을 수 있으나, 반응과정 중에 입성장, 소결 등이 일어나 입자가 커지며, 습식법은 표면적이 큰 입자를 얻을 수 있다는 장점이 있으며, 입자가 미세할 수록 고강도의 소결체를 얻을 수 있기 때문에 근래에는 습식법이 많이 사용된다.

수용액으로부터 생성하는 난용성 인산칼슘 화합물에는 Dicalcium phosphate dihydrate(CaHPO₄·2H₂O : DCPD), Octacalcium phosphate(C₈H₂(PO₄)₆·5H₂O : OCP), Hydroxy apatite(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ : HAp), Amorphous calcium phosphate(Ca₃(PO₄)₂·XH₂O : X=3~4.5 : ACP) 등이 있다⁹⁾. 인산 칼슘계 ceramics에서 지금까지의 연구는 주로 hydroxy apatite에 대한 것이며, 출발원료도 Ca(NO₃)₂, CaCl₂, (NH₄)₂HPO₄ 등과 같이 용해도가 큰 물질을 사용하여 수행되어진 연구가 대부분이다⁷⁾. 또, 최근 문제화되고 있는 공장 배수 중의 인산분을 apatite로 처리하고자 하는 시도도 있다⁸⁾.

본 연구에서는 Ca(OH)₂ 현탁액과 인산분을 직접 반응시켜 인산칼슘 분말을 합성하고, 각각의 조건에서 합성분말의 특성을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

Ca 원으로는 Ca(OH)₂ (Synyo Pure Chemical Co., 93%)를, P 원으로는 Diammonium hydrogen phosphate ((NH₄)₂HPO₄), Pyrophosphoric acid(H₄P₂O₇) 및 Phosphoric acid(H₃PO₄)를 사용하였다.

2.2. 분말의 제조

일정농도 (0.1~1.0 mol/l)의 Ca(OH)₂ 현탁액에 Ca/P mole 비를 1.0~2.0으로 변화시킨 (NH₄)₂HPO₄, H₄P₂O₇, H₃PO₄ 용액을 교반하면서 적하하여 분말을 합성하였으며, 반응시 공기중의 탄산가스에 의한 탄산화를 방지하기 위하여 반응용기를 밀봉하였다. 반응 후 생성물은 숙성 (0~24시간)을 거쳐 흡인여과에 의해 고액분리를 행한 후, 80℃의 진공건조기 중에서 24시간 건조하고 건조가

끝난 즉시 진공 데시케이터에 넣어 보존하였다.

2.3. 특성평가

합성분말의 결정상은 분말 X선 회절분석과 FT-IR로, 입자의 크기, 형상, 입도분포, 응집상태 등은 투과형 전자현미경과 주사형 전자현미경으로 관찰하였다. 시차 열분석 및 열중량분석(DT-TGA)으로 열적특성을 조사하였으며, 이때 승온속도는 10℃/min이었다. 칼슘과 인의 정량은 각각 chelate 적정법과 magnesium molybdate 중량법으로 구했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응시간의 경과에 따른 반응생성물의 검토

Ca(OH)₂ 현탁액의 농도를 0.3 mol/l로 하고, Ca/P가 1.50이 되도록 조절한 (NH₄)₂HPO₄, H₄P₂O₇, H₃PO₄ 수용액을 적하하였을 때 반응시간에 따른 pH의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 이하 (NH₄)₂HPO₄를 사용한 경우를 (A) series, H₄P₂O₇를 사용한 경우를 (B) series, H₃PO₄를 사용한 경우를 (C) series라 하였다.

용액의 적하와 동시에 pH의 감소가 보이며, 적하가 끝날 때까지 감소는 계속되었고, (B)와 (C) series의 경우 pH의 감소가 심했는데, 이것은 (NH₄)₂HPO₄에 비하여 H₄P₂O₇과 H₃PO₄가 산성이기 때문이다. 용액의 적하가 끝나면서 pH의 회복이 일어났는데, 이것은 첨가된 PO₄³⁻ 이온과 용해되어 있던 Ca²⁺ 이온과의 반응에 의해 인산 칼슘 침전물을 석출함에 따른 것으로 생각되며, XRD 분석결과 회복이 끝나는 정점부근에서 반응이 완

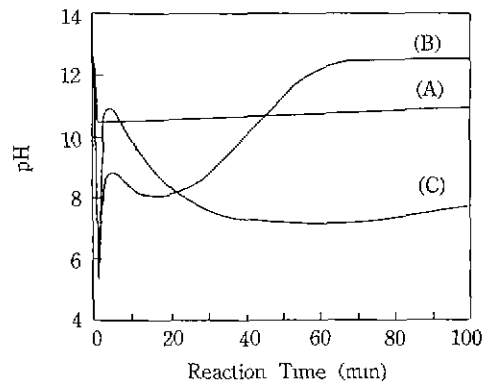


Fig. 1. Changes of pH value in reaction liquid with Ca(OH)₂ suspension and various kinds of phosphoric solutions.

(Ca(OH)₂ conc.: 0.3 mol/l, Ca/P ratio=1.50, (A): (NH₄)₂HPO₄, (B): H₄P₂O₇, (C): H₃PO₄)

Table 1. Phase analysis of powders synthesized from $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspension and various phosphoric solutions with reaction time by XRD patterns

Series	P Sources	Reaction Time			
		10 min	30 min	1 hr	24 hr
(A)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	p-HAp, C	p-HAp, C	p-HAp, C	p-HAp, C
(B)	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	ACP	ACP	ACP	p-HAp
(C)	H_3PO_4	p-HAp	p-HAp	p-HAp	p-HAp

p-HAp: hydroxyapatite with poor crystallinity
 ACP: amorphous calcium phosphate
 C: unreacted calcium hydroxide

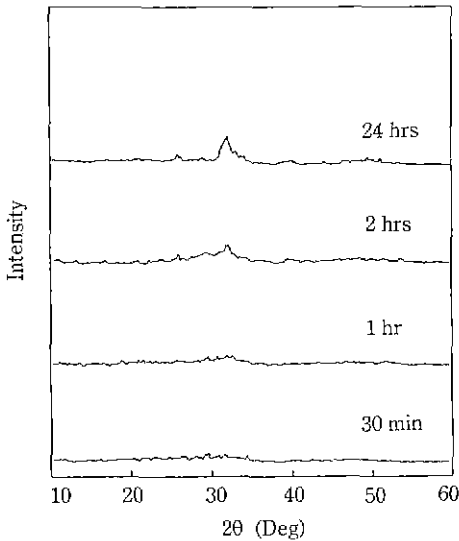


Fig. 2. XRD patterns of synthesized powders with various reaction time in (B) series. ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ conc.: 0.3 mol/l, Ca/P ratio=1.50)

료되는 것으로 생각된다.

Table 1에 각 series에서 반응시간에 따른 XRD 회절에 의한 결정상의 분석결과를 나타내었다. (A)와 (C)에서는 hydroxy apatite(이하 HAp로 표기)의 주 peak 부분인 $31\sim 33^\circ$ 사이에서 broad한 peak를 나타내고 있는데, 이것은 반응 생성물이 매우 작고, 결정성이 나쁘기 때문이다⁹⁾. (이하 본 실험에서는 이러한 peak를 나타내는 HAp를 저결정성 HAp라 부르기로 한다). 또, (A)에서는 반응초기부터 미반응의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ peak가 보이며, 24시간 숙성을 해도 그대로 남아있었다. (B)에서는 1시간까지는 비정질로 나타났으나, 2시간에서부터 HAp의 주 peak 부근에서 peak가 보이기 시작하여 24시간 숙성시킨 경우 (A)와 (C)에서와 같이 broad한 peak가 보인다(Fig. 2).

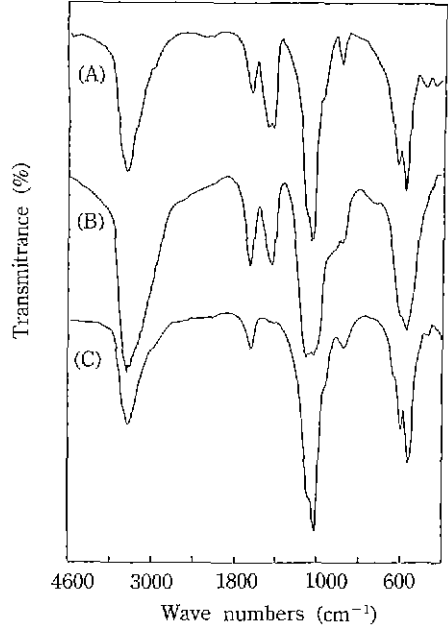


Fig. 3. FT-IR spectra of powders synthesized from $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspension and various kinds of phosphoric solutions. ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ conc.: 0.3 mol/l, Ca/P ratio: 1.50, Reaction time: 1 hr.) (A): $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, (B): $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, (C): H_3PO_4

(B)에서 비정질상이 나타난 것은 pyro인산이 HAp의 결정성장을 억제하기 때문이다¹⁰⁾.

이 비정질 인산칼슘은 HAp의 전구물질(precursor)로, 숙성에 의해 HAp로 전화하며, 이때 소요되는 숙성시간은 30분부터 24시간까지 조건에 따라 다양하지만^{11,12)}, 본 실험에서는 Fig. 2의 XRD 결과로부터 약 2시간 후부터 HAp로 전화하고 있음을 볼 수 있다.

Fig. 3은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 농도를 0.3 mol/l, Ca/P비를 1.50으로 하여 1시간 반응시킨 반응 생성물의 FT-IR spectra이다. 유리 PO_4^{3-} 는 정사면체 구조를 가지며, 그 기준진동은 $\nu_1=980\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2=363\text{ cm}^{-1}$, $\nu_3=1082\text{ cm}^{-1}$, $\nu_4=515\text{ cm}^{-1}$ 이지만 PO_4^{3-} 가 apatite 격자내에 존재하는 경우에 그 대칭성은 저하하고, 단위 구조간의 작용 등을 고려하면, 다수의 흡수대가 기대된다¹³⁾.

본 실험에서 합성된 저결정성 HAp는 그 양상이 거의 같았다. 즉, 425, 475, 568, 605, 1035, 1055 cm^{-1} 에서의 흡수는 PO_4^{3-} 이온에 의한 것이며, 1640, 3440 cm^{-1} 에서의 흡수는 흡착수에 의한 것이다. 그러나 (A)에서는 870, 1420 cm^{-1} 에서 미반응 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 의한 흡수를 보이고 있다.

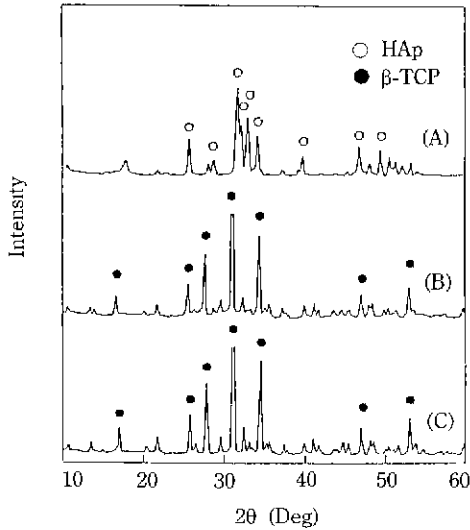


Fig. 4. XRD patterns after powders in Fig. 3 were heat-treatment at 800°C.

이렇듯, (A)와 (C)의 XRD, FT-IR spectra가 비슷하지만, Fig. 4에서 보이는 바와 같이 800°C로 열처리하여 나타난 결정상은 (A)가 HAp 단일상을 나타내는데 반해, (B)와 (C)는 β -tricalcium phosphate(이하 β -TCP로 표기) 단일상으로 되었다.

Fig. 5에 Ca(OH)₂의 농도를 0.3 mol/l, Ca/P비를 1.50으로 하여 1시간 반응시켜 합성되어진 분말의 주사형 전자현미경 사진과 투과형 전자현미경 사진을 나타내었다. 주사전자현미경 사진에서는 100 nm 이하의 매우 미세한 구형입자들이 응집해 있는 것으로 보이는데, 투과형 전자현미경으로부터 이들 구형입자는 더욱 작은 1차 입자의 응집체임을 알 수 있었다. 이들 1차 입자의 형상은 (B)의 경우 구형이나, (A)와 (C)의 경우 rod형이었다.

3.2. 반응용액의 농도 및 Ca/P mole비에 따른 영향

Table 2. Phase analysis of powders synthesized at various Ca(OH)₂ concentration by XRD patterns

Series	P Sources	Ca(OH) ₂ Concentration (mol/l)			
		0.1	0.3	0.5	1.0
(A)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	p-HAp, C	p-HAp, C	p-HAp, C	p-HAp, C
(B)	H ₄ P ₂ O ₇	ACP	ACP	p-HAp	p-HAp
(C)	H ₃ PO ₄	p-HAp	p-HAp	p-HAp	p-HAp

p-HAp, hydroxyapatite with poor crystallinity
 ACP, amorphous calcium phosphate
 C: unreacted calcium hydroxide

Table 2는 Ca/P비를 1.50, 반응시간을 1시간으로 고정하고, Ca(OH)₂ 현탁액의 농도를 0.1~1.0 mol/l로 변화시켰을 때 합성되어진 분말의 결정상을 분석한 결과이다 (A)와 (C)에서는 모두 저결정성 HAp로 되었으며, (B)에서는 0.3 mol/l까지는 비정질 인산칼슘으로, 0.5 mol/l 이상에서는 (A), (C)와 같이 저결정성 HAp로 되었다.

Table 3은 Ca/P mole비를 달리한 경우로, P원의 농도를 0.2 mol/l로 고정하고 Ca(OH)₂ 현탁액의 농도를 각각의 Ca/P mole비에 맞춰 변화시켜 합성한 분말의 결정상 분석으로 (A)의 경우 Ca/P mole비에 관계없이 모두 저결정성의 HAp와 미반응 Ca(OH)₂로 되었다. (B)의 경우는 Ca/P비가 1.50보다 아래에서는 Dicalcium phosphate dihydrate(이하 DCPD로 표기)가 생성되었고, 1.50에서는 비정질상으로, 1.50보다 클 때에는 저결정성의 HAp로 되었다. (C)에서는 Ca/P비가 1.50 이상일 때 저결정성의 HAp가 생성되었다.

Ca²⁺, PO₄³⁻의 각 수용액의 혼합에 의해, 인산칼슘의 침전이 생성하는 경우, Ca²⁺ 이온의 농도와 PO₄³⁻ 이온의 농도와의 적 [Ca²⁺][PO₄³⁻]가 0.25~1.67 [mM]²일 때는 HAp가 직접 석출하고, 이보다도 농후한 용액으로부터는

Table 3. Phase analysis of powders synthesized at various Ca/P mole ratio by XRD patterns

Series	P Sources	Ca/P Mole Ratio				
		1.0	1.25	1.5	1.75	2.0
(A)	(NH ₄) ₂ HPO ₄	p-HAp, C	p-HAp, C	p-HAp, C	p-HAp, C	p-HAp, C
(B)	H ₄ P ₂ O ₇	DCPD	DCPD	ACP	p-HAp	p-HAp
(C)	H ₃ PO ₄	U	U	p-HAp	p-HAp	p-HAp

p-HAp: hydroxyapatite with poor crystallinity
 ACP: amorphous calcium phosphate
 DCPD: dicalcium phosphate dihydrate
 C: unreacted calcium hydroxide
 U: unidentified materials

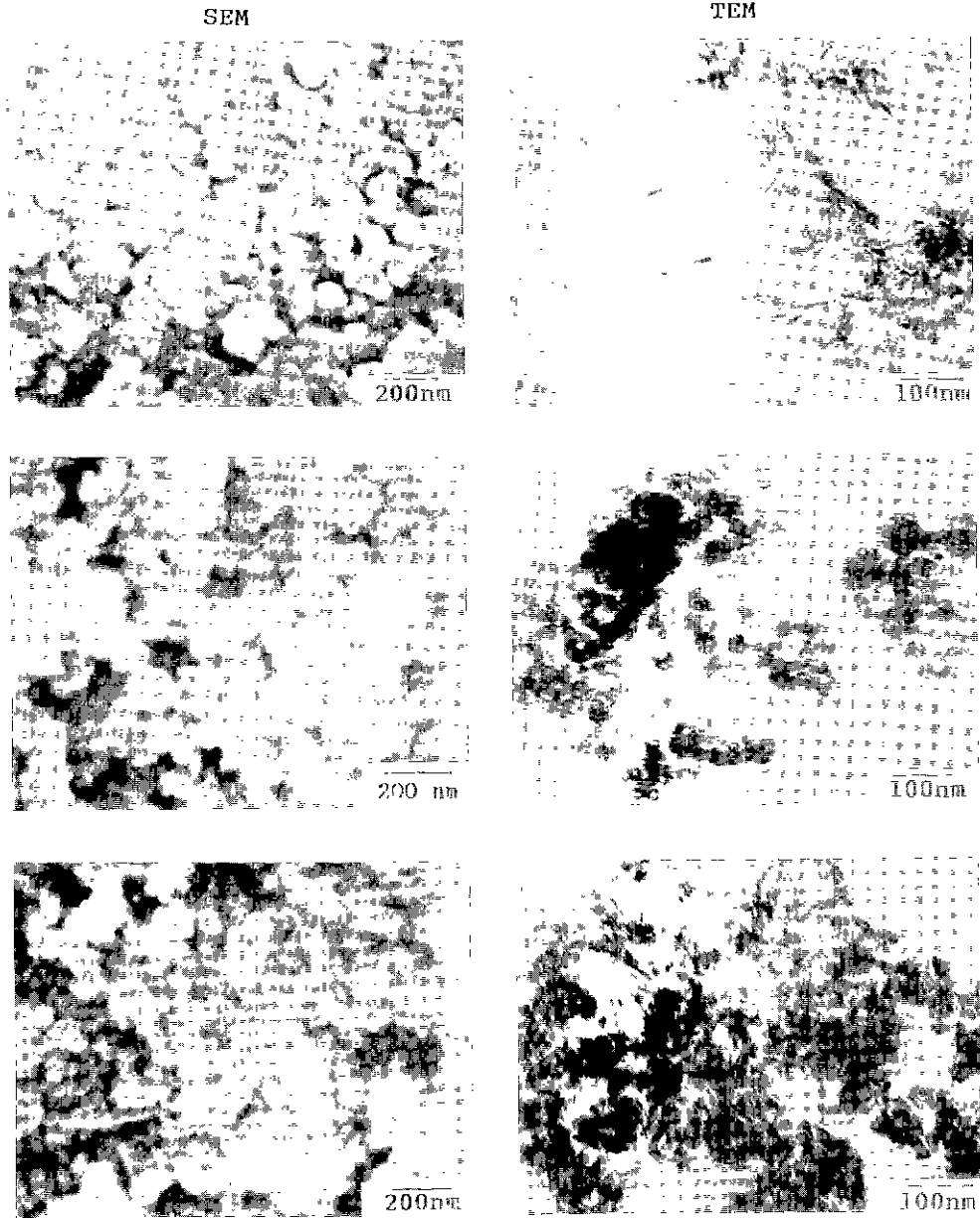


Fig. 5. SEM and TEM micrographs of powders synthesized from Ca(OH)_2 suspension and various kinds of phosphoric solutions (Symbol represent sample in Fig. 3).

비정질 인산칼슘이 생성한 후, 서서히 HAp로 변화한다¹⁾. 그러나 Ca(OH)_2 를 사용한 경우 현탁액의 농도에 따라 합성물의 결정상이나 입자의 형상이 크게 영향을 받지 않는 것은, Ca(OH)_2 의 용해도(0.165g/100 ml H_2O , 20°C)는 일정하므로, Ca(OH)_2 현탁액의 농도가 농후해져도 용해되는 Ca^{2+} 이온의 농도는 일정하기 때문이라 생각

된다.

DCPD의 생성은 pyro 인산이 DCPD의 결정표면에 흡착 또는 공침해서 결정표면을 안정화시키기 때문으로 보인다¹¹⁾.

(B) 합성물들을 800°C로 열처리한 경우, Ca/P비가 1.5보다 적은 경우 DCPD의 탈수 및 축합반응에 의해 생

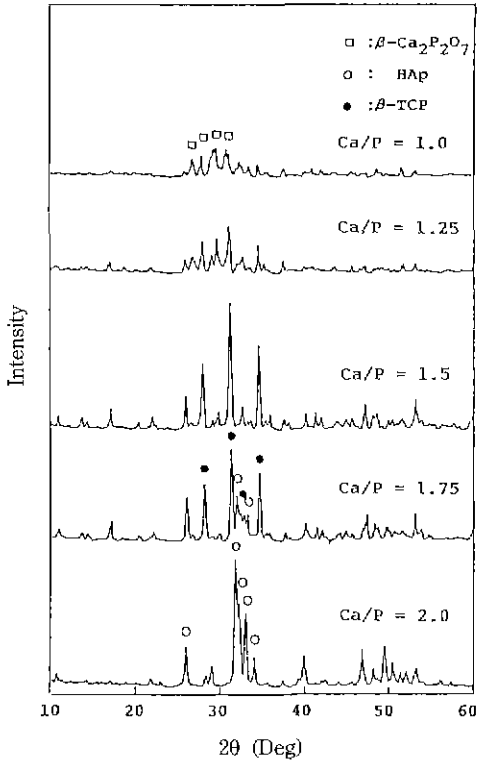


Fig. 6. XRD patterns of powders synthesized at various Ca/P mole ratio in (B) series after heat-treatment at 800°C.

성한 Ca₂P₂O₇으로 1.5에서는 β-TCP 단일상으로 되었으며, 1.75에서는 β-TCP와 HAp가 혼재하였고, 2.0에서는 HAp 단일상으로 되었다(Fig. 6). 따라서 β-TCP의 화학양론적인 값인 Ca/P비 1.50에서는 β-TCP 단일상이, 그보다 작아질수록 DCPD로부터 생성된 Ca₂P₂O₇으로, 커질수록 HAp되려는 경향이 뚜렷했다.

3.3. 반응온도에 따른 영향

Ca(OH)₂의 농도를 0.3 mol/l, Ca/P비를 1.50, 반응시간 1시간으로 고정시키고, 반응온도에 따른 생성물을 검토하였다. Fig. 7은 반응온도를 25~85°C로 변화시켰을 때 합성되어진 분말과 그것을 800°C로 열처리한 분말의 XRD 회절도이다. 반응온도가 25°C 일 때는 비정질로 나타났으나, 45°C 이상에서부터 저결정성의 HAp로 되었으며, 반응온도가 높아질수록 peak는 sharp 해진다. 이들을 열처리했을 경우 분말의 결정상은 반응온도가 65°C일 때까지는 β-TCP이며, 85°C에서 합성한 분말은 HAp와 β-TCP가 혼재하고 있다.

이것은 pyro 인산염으로부터 ortho 인산염으로의 가

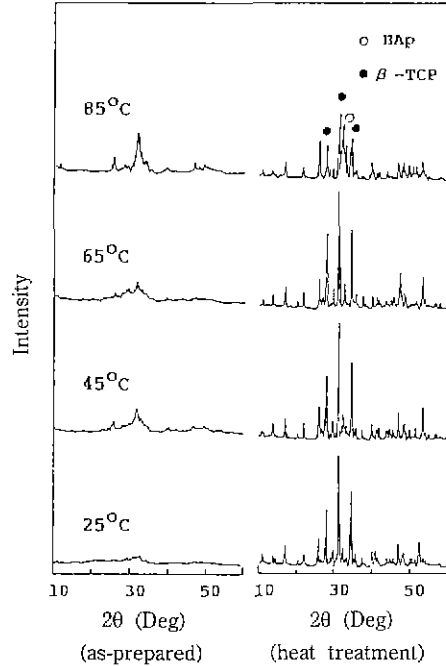


Fig. 7. XRD patterns of powders synthesized at various reaction temperature in (B) series. (Heat-treatment: 800°C, 1 hr)

수분해 속도 또는 반응계에 있어서 Ca²⁺와 PO₄³⁻이온의 농도와 이온의 공급속도 등의 영향으로 보인다¹⁰⁾.

3.4. 반응용액의 pH 변화에 따른 영향

수용액으로부터 인삼칼슘계 화합물의 제조시 pH의 영향은 매우 크다. pH에 따른 난용성 인산칼슘 화합물의 생성영역은 pH=4~6에서 CaHPO₄·2H₂O 또는 CaHPO₄ (≥40°C), pH=6~7에서 OCP, pH≥7에서 비화학양론적 HAp 또는 비정질 인산칼슘으로 되며, 또한 pH≤4에서는 수용성 Ca(H₂PO₄)·H₂O가 생성한다¹⁵⁾. 또 Asada 등¹⁶⁾은 pH의 변화가 작아지면 입자의 균일성이 증가한다고 보고했다.

본 실험에서는 Fig. 1에서 보듯 반응용액의 pH가 급격히 변화했는데, 이것은 Ca(OH)₂ 현탁액은 pH 12 이상의 alkali 성인데 반해 첨가된 PO₄³⁻ 용액이 산성이기 때문이다. 따라서 본 실험에서는 첨가되는 H₂P₂O₇ 수용액의 초기 pH를 NaOH 용액으로 5.6과 8.3이 되도록 조절하여, 반응하는 동안 반응용액의 pH 변화를 작게 하였다(Fig. 8, 각각 Pi 8.3, Pi 5.6으로 표기, Pi 1.6은 NaOH를 첨가하지 않은 H₂P₂O₇ 수용액의 pH이다).

Fig. 9는 이와 같이 합성된 분말의 비표면적과 이 값

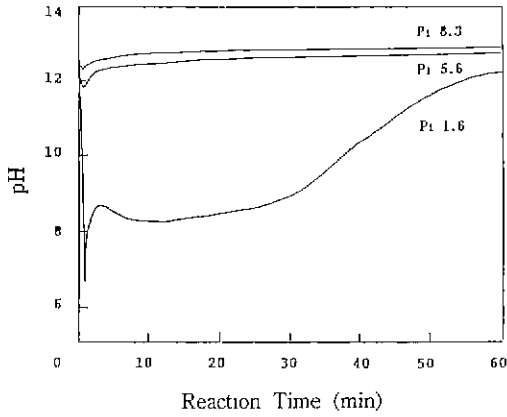


Fig. 8. Changes of pH value in reaction liquid with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspension and $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ solution controlled initial pH value.

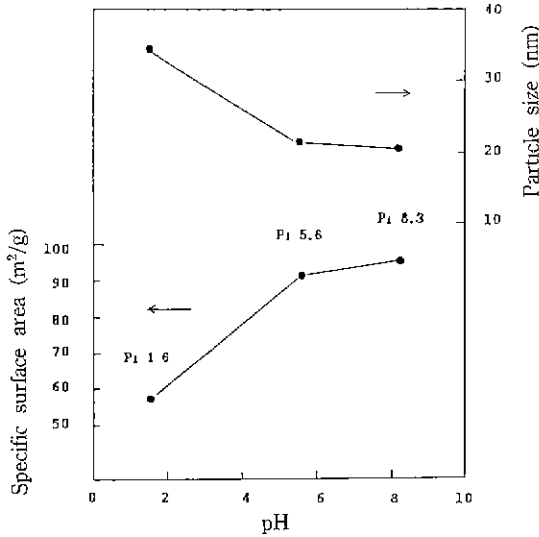
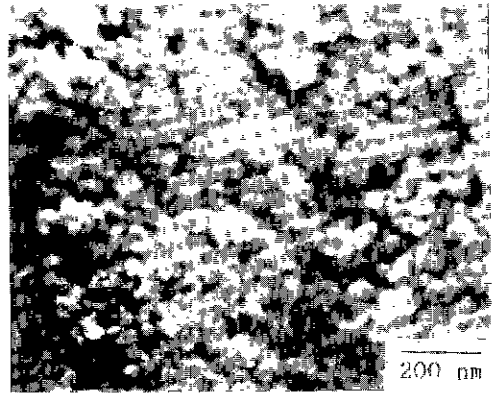
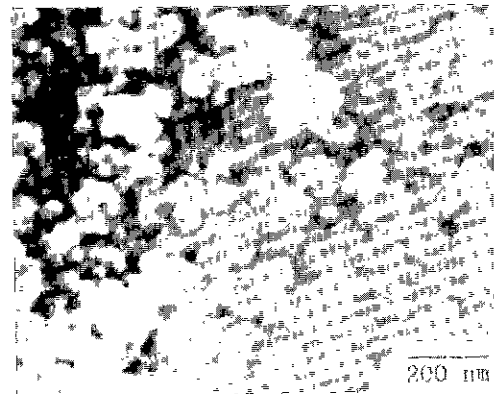


Fig. 9. Specific surface area and particle size of powders synthesized from $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspension and $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ solution controlled initial pH value.

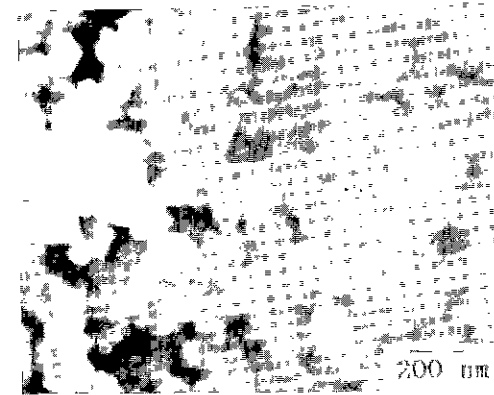
으로부터 계산되어진 입자의 크기이며, 이때 얻어진 분말의 주사전자현미경 사진을 Fig. 10에 나타냈다. 또한, Fig. 11은 이들 분말을 800°C로 열처리한 결과로 Pi 8.3의 경우 HAp 단일상으로 나타나는데 반해, Pi 5.6의 경우 HAp와 β -TCP가 혼재하였으며, Pi 1.6의 경우 β -TCP 단일상으로 되었다. 위의 결과로부터 첨가되는 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 초기 pH를 높여 반응하는 동안 pH의 변화를 줄임으로서 미세하고 입도분포가 균일한 입자를 얻을 수 있었고, pH가 높아질수록 apatite로 되려는 경향이 있음을 볼 수



Pi 8.3



Pi 5.6



Pi 1.6

Fig. 10. SEM micrographs of powders synthesized from $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspension and $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ solution controlled initial pH value.

있다.

3.5. 비정질 인산칼슘의 열처리

Fig. 12에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 현탁액의 농도를 0.3 mol/l, Ca/P

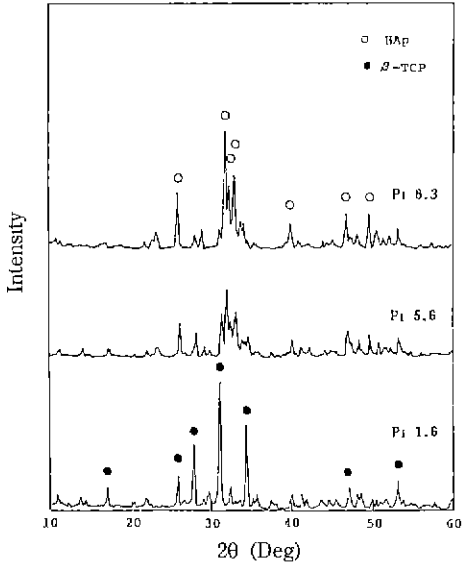


Fig. 11. XRD patterns of powders synthesized from Ca(OH)₂ suspension and H₃P₂O₇ solution controlled initial pH value. (after heat-treatment at 800°C, 1 hr)

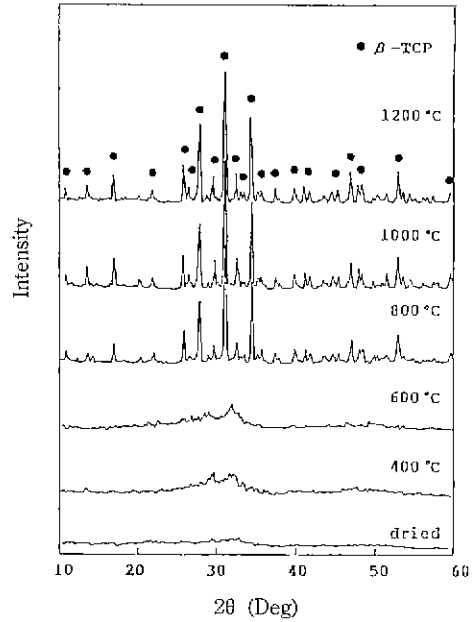


Fig. 13. XRD patterns of amorphous calcium phosphate synthesized in (B) series with heat treatment.

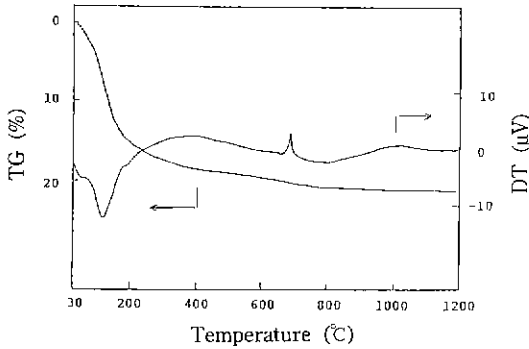


Fig. 12. DT-TGA curve of amorphous calcium phosphate synthesized in (B) series.

비율 1.50, 반응시간을 1시간으로 하여 얻어진 비정질 인산칼슘에 대한 시차 열분석 및 열중량분석 곡선을 나타내었다. 약 300°C까지 수분의 탈수에 의한 흡열 peak를 볼 수 있다. 690°C에서의 발열 peak는 β-TCP로의 결정화에 의한 것이다(Fig. 13에서의 XRD pattern으로부터 확인할 수 있다). 또 300°C까지 대부분의 중량감소가 일어났지만, 결정화 온도전까지 계속적인 중량감소를 보이는데, 이는 수분에 의한 것이다. Kanazawa 등¹⁷⁾에 의하면 200°C까지 대부분의 수분이 탈수된 후, ACP 탈수물의 비표면적이나 용해열은 Ca₃(PO₄)₂의 결정화

온도부근까지 거의 변하지 않고, 결정화후 급속히 감소했으며, 따라서 인산칼슘 미립자 사이에 존재한 수분이 결정화를 저해하고, 이 잔존수분이 이탈한 후 급속히 Ca (PO₄)₂의 결정화가 진행된다고 하였다.

일반적으로 비정질 인산칼슘은 [Ca₃(PO₄)₂·xH₂O, x=3~4.5]로 쓰여지며, Fig. 12의 TG 곡선으로부터 전체 중량감소는 약 20%이고, 이로부터 수분의 함량을 계산하면, 본 실험에서 얻어진 비정질 인산칼슘은 Ca₃(PO₄)₂·4.2H₂O로 쓸 수 있다.

이 비정질 인산칼슘을 온도별로 열처리한 후의 XRD 회절도를 Fig. 13에 나타냈다. 800°C에서부터 β-TCP 결정의 peak가 보이는 것으로 보아, DT-TG곡선에서 690°C의 발열 peak는 amorphous→β-TCP의 결정화가 확실하며 1200°C까지도 β-TCP 단일상으로 남아있었다.

4. 결 론

Ca(OH)₂ 현탁액과 (NH₄)₂HPO₄, H₃P₂O₇, H₃PO₄를 반응시켜 인산칼슘 초미립자를 합성하고, 각 조건에서 반응생성물과 입자의 형상을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. (NH₄)₂HPO₄와 H₃PO₄를 사용하여 반응시킨 경우에는 저결정성의 hydroxy apatite가 생성하였으며, H₃P₂O₇

를 사용한 경우에는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 현탁액의 농도가 0.3 mol/l까지는 비정질 인산칼슘으로, 그 이상에서는 저결정성의 hydroxy apatite가 생성하였다.

이들 분말을 800°C로 열처리하여 얻어진 결정상은 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 의 경우 hydroxy apatite로, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 와 H_3PO_4 의 경우 β -tricalcium phosphate로 되었다.

2. 주사전자 현미경으로 관찰한 합성분말의 형상은 모두 100 nm 이하의 심하게 응집된 구형입자로 보였으나, 투과형 전자현미경으로 관찰된 1차 입자는 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 와 H_3PO_4 를 사용한 경우가 rod형으로, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 를 사용한 경우가 구형으로 나타났다.

3. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 현탁액의 농도에 대한 영향은 보이지 않았으나, 반응온도와 pH가 높을수록 hydroxy apatite화 되는 경향은 뚜렷했다. 또 첨가되는 인산 수용액의 초기 pH를 높여줌으로써 반응시 pH의 급격한 변화를 방지할 수 있었으며, 미세하고 균일한 입도분포를 가지는 분말을 얻을 수 있었다.

4. 본 실험에서 합성되어진 비정질 인산칼슘은 약 20%의 수분을 함유하고 있었으며, 690°C에서 β -tricalcium phosphate로 결정화 하였다.

감사의 글

본 연구는 91년도 문교부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Found for Advanced Materials)에 의하여 이루어진 것의 일부로서 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Hideki Monma, "Bioceramics-apatite bioceramics," Proceeding of the First Korea-Japan Seminar on New Ceramics, p. 176 (1984)
- S. Niwa, "Hydroxy apatite in orthopedic surgery," *Gypsum & Lime*, No. 211, 27 (1987).
- H. W. Denissen, K. de Groot, P. ch. Makkes, A. van den Hooff, P. J. Klopper, "Tissue response to dense apatite implants in rat," *J. Biomedical Materials Research*, **14**, 713 (1980).
- H. Monma, T. Kanazawa. "The hydration of α -tricalcium phosphate," *J. Ceram Soc Jpn.*, **84**(4), 209 (1976).
- T. Kanazawa, T. Umegaki, H. Monma, K. Yamashita, "Materials chemistry of apatite," *Gypsum & Lime*, No. 210, 261 (1989).
- S. Matsuno, T. Tsukakoshi, "Region of Formation of Hydroxy Apatite," *Gypsum & Lime*, No. 165, 53 (1980).
- S. Matsuno, S. Yamada, Y. Nakada, N. Sakamodo, "Removal of Phosphorus from Waste-Water (I)-Fundamental Tests with Chemical Reagents," *Gypsum & Lime*, No. 171, 54 (1981).
- 이석곤, 고희렬, 이구중, 최상훈, "Hydroxy apatite의 합성 및 물성에 관한 연구," *요업학회지*, **26**(2), 171 (1989).
- 加藤誠軌, "X線 回折 分析," 内田老鶴園, p. 200 (1989).
- H. Sugihara, A. Sato, F. Todaka, Y. Ikebe, K. Sugahara, "The calcium phosphate products from various condensed phosphoric compound," *Gypsum & Lime*, No. 210, 292 (1987).
- S. Matsuno, M. Takahashi, J. Ando. "Formation and change of hydroxy apatite in aqueous solutions," *Gypsum & Lime*, No. 187, (1983).
- T. Umegaki, S. Shiba, T. Kanazawa, "The conversion of amorphous calcium phosphate into apatite in aqueous solution," *Gypsum & Lime*, No. 210, 282 (1987).
- T. Kanazawa, H. Monma, "Recent progress the chemistry of calcium phosphates, especially apatite-their composition, structure and properties, part 2," *化學の領域*, Vol. 27, No 9, 752 (1973).
- T. Ozawa, T. Naganuma, A. Iboue, K. Tamura, "Effect of pyrophosphoric acid on the formation of calcium monohydrogen orthophosphate anhydrate," *Nippon-Kagaku-Kaishi*, 1729 (1986).
- 金澤孝文, "無機リン化學," 講談社 サイエнтиフィック, p. 81 (1985).
- M. Asada, K. Oukami, S. Nakamura, K. Takahashi, "Centrifugal settling Method for shaping of calcium hydroxy apatite," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(8), 781 (1987).
- T. Kanazawa, T. Umegaki, N. Uchiyama, "Thermal crystallization of amorphous calcium phosphate to α -tricalcium phosphate," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **32**, 399 (1982).