

Citrate법을 이용한 수산화아파타이트 분말합성 및 소결 특성

임병일 · 최세영* · 정형진 · 오영재

한국과학기술연구원 세라믹스연구부

*연세대학교 세라믹공학과

(1995년 12월 30일 접수)

Powder Synthesis and Sintering Behavior of Hydroxyapatite by Citrate Method

Byong-II Lim, Se-Young Choi*, Hyung-Jin Jung and Young-Jei Oh

Div. of Ceramics, KIST

*Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

(Received December 30, 1995)

요 약

복합금속산화물의 합성법으로 사용되어온 citrate법을 이용하여 수산화아파타이트[Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂; HAp] 분말을 합성하였다. Ca(NO₃)₂·4H₂O, (NH₄)₂HPO₄, 및 citric acid monohydrate의 세 가지 물질의 혼합수용액은 가열에 의해 수분이 증발하고 resin 단계를 거쳐 인산8칼슘[Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄·5H₂O; OCP]과 CaCO₃로 구성된 char 형태의 전구물질을 형성하였다. 합성된 분말은 1200°C 이상의 온도에서는 탄산이온(CO₃²⁻)이 PO₄³⁻의 자리를 일부 치환하고 있는 수산화아파타이트로 전이하였다. 900°C에서 10시간 하소한 분말을 성형하여 1200~1350°C의 범위에서 소성한 소결체는 거의 대부분 수산화아파타이트의 단일상으로 이루어져 있었다. 소결밀도는 1300°C까지는 소성온도에 따라 증가하였으나, 최고 상대밀도는 이론밀도의 약 94% 정도로 폐쇄기공이 존재하였다. 소결체의 쥐임강도는 1200°C에서 소결한 경우 96 MPa로 가장 높았으며, 그 이상의 온도에서는 이보다 낮은 값을 나타내었다. 소결체를 7일간 의사체액에 침적하여 접합실험을 한 결과 수산화아파타이트 결정 생성에 의해 접합을 형성하였다.

ABSTRACT

Hydroxyapatite powder was synthesized by a citrate method. Char-like precursor composed of Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₄·5H₂O (OCP) and CaCO₃ was formed via viscous resin-like intermediate by heating the mixed aqueous solution of Ca(NO₃)₂·4H₂O, (NH₄)₂HPO₄ and citric acid. Resulted powder was transformed into hydroxyapatite phase by firing over 1200°C, where PO₄³⁻ ions were partially replaced by CO₃²⁻ ions. The specimens sintered at 1200~1350°C for 4 hr, using the powder calcined at 900°C for 10 hr, composed of mostly single hydroxyapatite phase. The sintered densities increased with firing temperature up to 1300°C, but the highest relative density was about 94% of theoretical value, indicating the presence of closed pores. The maximum 96 MPa of flexural strength was obtained at 1200°C firing, but the flexural strength showed lower values over the above sintering condition. Vitro test was performed by immersing of two jointed specimens in SBF for seven days, and adhesion was observed between two specimens.

Key words: Hydroxyapatite, Citrate method, OCP, Flexural strength, Adhesion test

1. 서 론

현재 수산화아파타이트의 합성법으로는 Ca²⁺ 이온이 녹아 있는 용액에 PO₄³⁻ 이온이 함유되어 있는 용액을

서서히 적하시키는 방법인 습식 침전법이 가장 널리 이용되고 있다. 침전법으로 합성된 수산화아파타이트 분말은 약 200~500 Å 정도의 미세한 입자가 얻어지는 장점이 있으나^{1,2)} 온도, pH, 출발원료의 조성 등 합성조

건에 따라 Ca/P 몰비가 달라져서 이론 조성(Ca/P 몰비 = 1.67)에 맞지 않는 수산화아파타이트가 합성되었을 경우 열처리 도중 β -TCP와 같은 이차상으로 분해되는 문제를 일으키는 단점이 있다.

본 실험에서는 습식 침전법이 갖는 위와 같은 단점을 보완하고자 지금까지 수산화아파타이트 합성에 적용된 예가 없는 액상 합성법의 하나인 citrate법으로 수산화아파타이트 분말을 합성하였다. Citrate법은 1960년대 Pechini에 의해 개발된 복합산화물 합성법으로 Pechini는 citric acid와 ethylene glycol을 금속염 또는 단일금속산화물과 혼합수용액으로 하여 BaTiO₃, PbTiO₃, CaZrO₃, MgNb₂O₆ 등의 복합산화물을 합성하였다³⁾. Pechini법으로도 알려진 이 복합산화물 합성법은 이후 널리 연구되어 3성분계 이상의 다양한 다성분계 금속산화물이 합성된 것이 보고되었다⁴⁻⁶⁾. 이 방법의 장점은 폴리머 resin에 의해 금속이온이 착화되어 있어 용액상태의 균질성이 고화 이후에도 유지된다는 점에 있으며 따라서 다중소량의 성분도 균질하게 혼합할 수 있다. 또한 일반적인 습식 분말합성법인 침전법에 비하여 금속성분의 조성을 정확하게 조절할 수 있다. 따라서 산화물 합성에만 이용되던 citrate법을 OH⁻기를 갖는 수산화아파타이트 합성에 적용하여 Ca/P 몰비가 1.67인 수산화아파타이트를 합성하고자 하였으며, 그 분말로 제조한 소결체의 기계적 특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말합성 및 소결체 제조

Fig. 1에 본 실험의 전체 공정을 나타내었다. Citrate법으로 분말을 합성하기 위해서 금속 염과 citric acid의 혼합 수용액을 사용하였다. 수산화아파타이트 분말을 합성하기 위하여 calcium nitrate[Ca(NO₃)₂·4H₂O, 시약급], ammonium phosphate[(NH₄)₂HPO₄, 시약급](이상 Shinyo Pure Chemicals Company, Japan) 및 citric acid monohydrate[시약급, Kanto Chemical Company, Japan]를 사용하여 혼합수용액을 제조하였다. Ca/P 몰비가 1.67인 수산화아파타이트의 화학양론에 맞게 calcium nitrate와 ammonium phosphate의 양을 조절하였다.

Stainless steel 용기 내에서 합성된 전구물질은 하소공정을 거치기 전에 남아 있는 resin 성분을 모두 제거하기 위해 300°C의 온도에서 2시간동안 열처리하고 알루미나 유발로 분쇄한 후 vertical furnace를 이용하여 400~1300°C 범위에서 100K 간격으로 열처리하여 수산화아파타이트가 형성되는 과정을 고찰하였다.

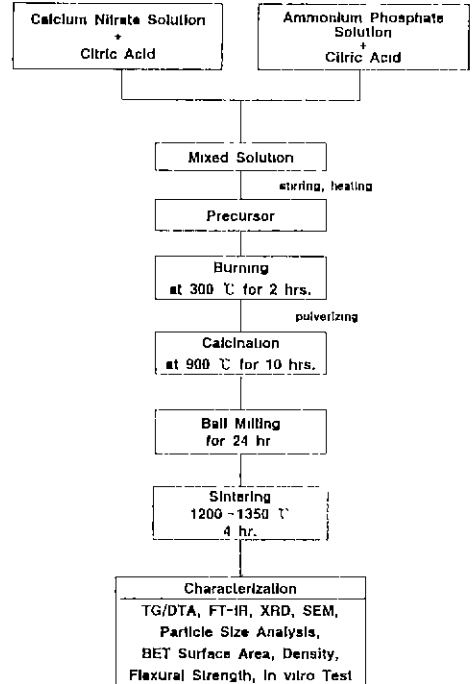


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

300°C에서 2시간동안 열처리한 전구물질은 900°C의 온도에서 10시간동안 하소한 후 zirconia ball로 zirconia jar에서 24시간동안 에탄올을 이용하여 습식 ball milling하여 소결에 사용할 분말을 얻었다. Ball milling한 분말을 체가름 한 후 7×35 mm² 크기의 4각 몰드에 넣고 50 kgf/cm²의 압력으로 1차 성형한 다음 20,000 psi의 정수압으로 가압하였다. 성형한 시편들을 3 K/min의 승온속도로 1200, 1250, 1300, 1350°C의 온도에서 각각 4 시간동안 소결한 후 로냉하였다.

2.2. 분석 및 측정

300°C의 온도에서 2시간동안 열처리한 전구물질에 대하여 열분석(TG·DTA 92, Setaram, France)을 행하였으며, 온도 증가에 따라 전구물질로부터 수산화아파타이트 상이 생성되는 과정과 수산화아파타이트 상 생성 이후 합성분말의 구조변화를 고찰하기 위해 300°C에서 열처리한 전구물질은 400~1300°C의 범위에서 100K 간격으로 열처리하여 급냉시킨 시료에 대하여 FT-IR 분석(FT/IR-300E, Jasco, Japan)과 X-선 회절분석(PW1820, Philips Co., Holland)을 실시하였다. 900°C에서 10시간 동안 하소한 분말과 이것을 24시간동안 ball milling한 분말의 입도를 측정하고, 각각의 BET 비표면적을 측정

Table 1. Ion Concentration of the Simulated Body Fluid (SBF) and Human Blood Plasma.

	Ion Concentration (mM)						
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻
Simulated body fluid	142.0	5.0	1.5	2.5	148.8	4.2	1.0
Human body plasma	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	13.5	1.0

하였다. 소결을 마친 시편은 Archimedes법으로 상대밀도와 겔보기기공률을 측정하였으며, 소결 전후의 시편의 길이를 측정하여 소결온도에 따른 선수축율을 구하였다. 소결체에 생성된 상을 분석하기 위해 X-선 회절분석을 행하였고, 소결체의 입성장 상태, 기공의 크기 및 분포 상태 등을 SEM(SX-40, Akashi, Japan)으로 관찰하였다. 소결체의 기계적 강도를 측정하기 위하여 소결한 막대형 시편의 표면을 연마한 후 3 point bending 방법(UTM, Instron, U.S.A.)으로 꺾임강도를 측정하였다.

2.3. 의사체액내 침적실험

소결체의 생체친화성을 조사하기 위해 각 온도에서 소결한 막대형 소결체 2개씩을 SiC paper(# 1200)로 표면연마하고 아세톤으로 초음파 세척하여 침적실험을 위한 시편으로 준비하였다. 2개 시편의 연마면을 서로 맞대고 실로 묶어서 접합성을 측정하였다. 준비된 시편은 65 ml의 의사체액(simulated body fluid ; SBF)이 들어 있는 polypropylene 병에 침적시키고, 36.5±0.1℃로 유지되는 항온 수조 내에서 7일동안 유지하였다.

SBF는 NaCl, NaHCO₃, K₂HPO₄, KCl, MgCl₂·6H₂O, CaCl₂와 같은 시약급 화학 약품을 증류수에 용해시켜 사람의 혈장의 이온농도와 유사하게 제조하였고, pH를 일정하게 유지하기 위하여 50 mM의 trishydroxy-amino-methane[(CH₂OH)₃CNHz]과 45 mM HCl을 사용하여 (Tris-완충용액) pH 7.25로 완충하였다⁷⁾. 각각의 조성은 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말의 특성

3.1.1. 열분석

Fig. 2는 분말의 열분석 결과로 350~800℃에서 중량

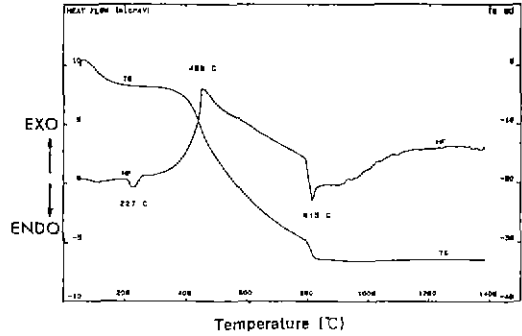


Fig. 2. TG/DTA curves of synthesized powder.

감소와 함께 폭 넓은 발열 peak가 나타나는데 이것은 유기물이 연소되는 발열반응을 나타낸다. 발열 peak의 폭이 넓은 것은 유기물의 연소가 매우 넓은 범위에서 일어나는 것을 의미하며 이것은 carbon이 carbonate (CO₃²⁻) 형태로 Ca와 결합을 하고 있다가 이 결합이 끊어지면서 CO₂ gas로 날아가기 때문인 것이라 생각된다. 800℃ 부근에서는 예리한 흡열 peak를 관찰할 수 있는데 이것은 β-TCP 상이 생성되며 에너지를 흡수하는 전형적인 peak이다⁸⁾. 800℃까지 나타나는 중량감소 곡선은 800℃부터는 완만한 감소를 나타내었으며 1000℃ 이후부터는 더 이상의 중량감소를 관찰할 수 없었다. 열분석 곡선 상에는 수산화아파타이트 결정이 생성되는 특정 반응이 나타나 있지 않다. 이것은 합성된 분말로 부터 수산화아파타이트 상이 생성되는 반응이 한 온도에 국한되어 있지 않고 넓은 온도 범위에서 합성되기 때문인 것으로 생각된다. 실제로 X-선 회절분석 결과에 의하면 600℃부터 수산화아파타이트의 약한 peak를 관찰할 수 있었다.

3.1.2. X-선 회절분석

Fig. 3은 100K 간격으로 열처리한 합성분말의 X-선 회절분석 결과이다. 300℃의 회절선이 OCP와 CaCO₃의 peak를 나타내는 것으로 보아 본 실험에서 합성된 수산화아파타이트의 전구물질은 OCP와 CaCO₃로 형성되었음을 알 수 있다. 600℃부터 수산화아파타이트 및 β-TCP의 peak가 관찰되고, OCP의 peak는 700℃부터, CaCO₃의 peak는 800℃부터 점차 작아지고 수산화아파타이트와 β-TCP로 점차 전환되는 것을 볼 수 있다. 800~1000℃에서는 이 온도 영역에서 안정한 β-TCP 상이 크게 성장해 있는 것을 관찰할 수 있는데 이것은 위의 열분석 결과와도 일치한다. β-TCP 상은 수산화아파타이트와 혼재하다가 열처리 온도가 증가할수록 감소하며 1300℃에서는 거의 대부분의 결정이 수산화아파타이트

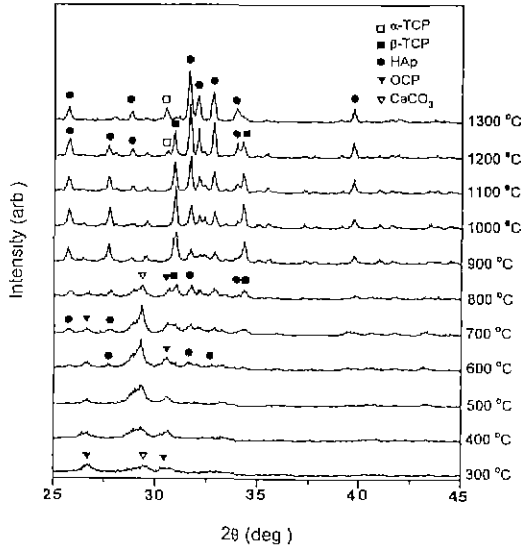
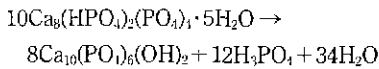


Fig. 3. XRD patterns of synthesized powder with increasing heat treatment temperature.

상으로 존재한다. OCP는 다음과 같은 식에 의하여 수산화아파타이트로 전환된다⁹⁾.



전구물질로 OCP가 생성되는 것은 출발물질에 다량 함유되어 있는 탄소 성분이 Ca와 결합하여 CaCO_3 를 형성함에 따라 부분적으로 Ca/P 몰비의 불균형을 일으키기 때문이라 생각된다. 열처리에 의해 OCP의 인산기 (HPO_4^{2-})는 분해되어 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 를 생성하며, CaCO_3 의 분해에 의해 생성된 Ca^{2+} 는 OCP의 분해생성물과 결합되어 수산화아파타이트와 β -TCP를 생성한다.

3.1.3. FT-IR 분석

Fig. 4는 열처리 온도에 따른 합성 분말의 FT-IR 분석 결과이다. $470, 565, 604, 1030, 1063 \text{ cm}^{-1}$ 에 의한 흡수 peak가 존재한다¹⁰⁾. 결정성 수산화아파타이트의 특성 peak인 $630 \text{ cm}^{-1}, 3570 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 OH^- 기에 의한 흡수대가 저온영역에서는 존재하지 않고 800°C 이상의 온도에서 존재하는 것으로 보아 600°C 부터 생성되는 수산화아파타이트는 저결정성의 것에서 부터 온도증가에 따라 결정성이 증가하는 것이라 생각된다. 1300°C 에서는 3570 cm^{-1} 에서의 OH^- 기의 신축진동 peak가 다시 감소하는데 이것은 고온에서 OH^- 기가 수산화아파타이트 결정으로부터 탈리됨을 의미한다. $300 \sim 900^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서는 $910, 1200 \text{ cm}^{-1}$ 부근에 OCP

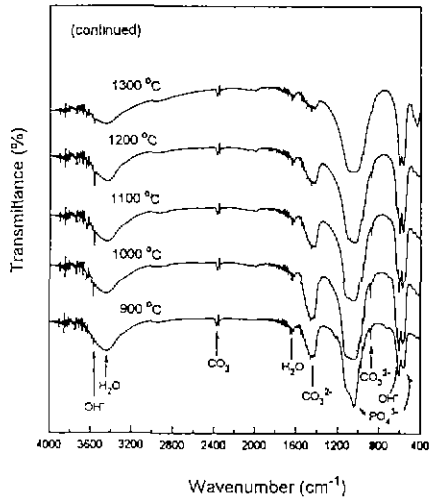
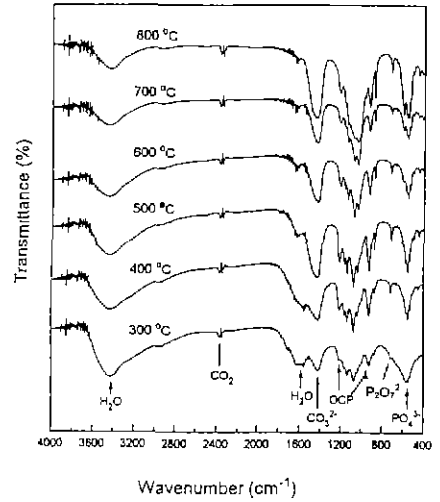


Fig. 4. Infrared spectra of synthesized powder with heat treatment temperature from 300°C to 1300°C .

peak가 존재하는데 이것은 위의 X-선 회절분석 결과와 잘 일치한다. CO_3^{2-} 기에 의한 $876, 1420 \text{ cm}^{-1}$ 부근의 흡수 peak는 CO_3^{2-} 기가 수산화아파타이트의 PO_4^{3-} 에 치환되어 있음을 나타낸다¹¹⁾. 860 cm^{-1} 부근에 존재하는 인산기(HPO_4^{2-})의 특성 peak는 CO_3^{2-} 의 흡수 peak와 중복되어 구분하기 힘들다. 그러나 900°C 까지 $720 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ 에서 존재하는 흡수 peak는 인산기가 분해되어 생성된 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 가 존재하였음을 나타내며 900°C 까지 비화학양론적인 수산화아파타이트가 존재하였음을 나타낸다. 온도가 상승하여 β -TCP와 같은 수산화아파타이트 이외의 상들이 수산화아파타이트 상으로 전이하면 $720 \sim$

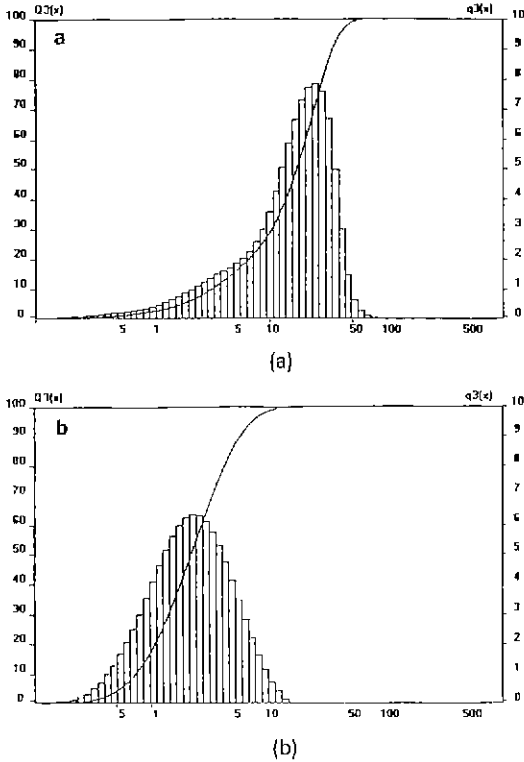


Fig. 5. Particle size distributions of calcined powders at 900°C for 10 hr.
(a) before ball milling
(b) after 24 hr. ball milling

750 cm^{-1} 의 흡수대는 사라진다. 3400 cm^{-1} 부근의 넓은 흡수대와 1600 cm^{-1} 부근의 peak는 흡착수에 의한 것이다. 온도에 관계없이 2360 cm^{-1} 부근에서 나타나는 흡수대는 시료에 흡착되어 있는 CO_2 gas에 의한 것이다.

3.1.4. 입도 및 비표면적

Fig. 5(a)는 합성한 수산화아파타이트 분말을 900°C에서 10시간동안 하소한 후 입도 분석을 행한 결과이다. 평균 입경이 약 20 μm 로 매우 큰 값을 나타내며 입도분포도 1 μm 이하의 입자에서부터 90 μm 정도의 입자까지 존재할 정도로 매우 넓다. 하소분말의 입도분포가 이와같이 넓은 것으로 보아 미세한 1차입자들이 하소과정에서 불균일한 agglomeration을 형성하였다고 생각된다. Fig. 5 (b)는 하소한 분말을 24시간동안 ball milling한 다음 행한 입도분석의 결과로서 평균 입경 약 2 μm 로 ball milling 후 입자가 1/10 정도로 크게 작아졌다. 분말의 BET 비표면적은 하소분말이 5.60 m^2/g , 24시간 ball milling 후

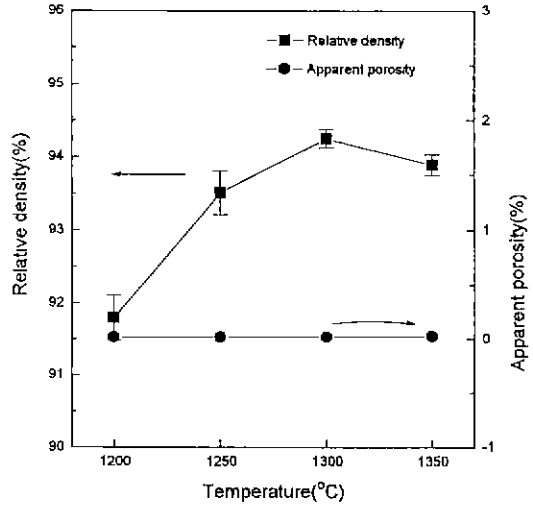


Fig. 6. Relative density and apparent porosity change of sintered HAP samples with sintering temperature.

에는 6.49 m^2/g 로 증가하였다. Ball milling 과정에서의 입자 크기 감소 폭이 매우 크고, 이에 비하여 비표면적의 증가 폭이 훨씬 작은 것은 하소한 분말의 agglomeration이 그리 강하지 않다는 사실을 나타낸다.

3.2. 소결체의 특성

일반적으로 수산화아파타이트의 소결온도는 1200°C를 넘지 않게 하고 있다¹²⁾. 이것은 소결에 사용되는 수산화아파타이트 분말의 Ca/P 몰비가 화학양론 값인 1.67과 대부분의 경우 다르기 때문에 고온에서 수산화아파타이트의 일부가 분해되어 TCP로 전이하기 때문이다. 일반적으로 TCP는 800°C 정도에서 저온상인 상으로 생성되며 1100°C 이상에서는 고온상인 상으로 전이한다. 소결중 TCP의 생성량과 생성온도는 소결에 사용한 수산화아파타이트 분말의 비화학양론 정도와 미세구조에 따라 다르다. 그러나 화학양론에 맞는 조성을 갖고 있는 수산화아파타이트는 1300°C 이상의 고온에서도 화학적으로 안정한 것으로 알려져 있다. 일부 문헌에 의하면 1450°C에서 3시간동안 소결한 수산화아파타이트 소결체가 전혀 분해되지 않은 것이 보고되어 있다¹²⁾. 본 실험에서 사용한 수산화아파타이트 분말은 citrate법을 이용하여 합성되었기 때문에 Ca/P 몰비를 화학양론 조성인 1.67로 유지하고 있다. 따라서 본 실험의 최고 소결온도인 1350°C에서도 거의 분해되지 않고 수산화아파타이트 구조를 유지하였다.

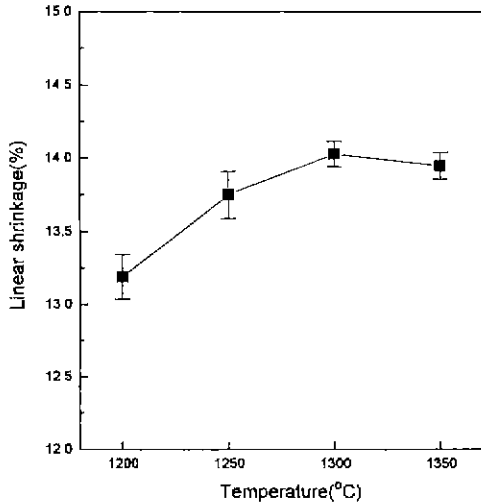


Fig. 7. Linear shrinkage change of sintered HAp samples with sintering temperature.

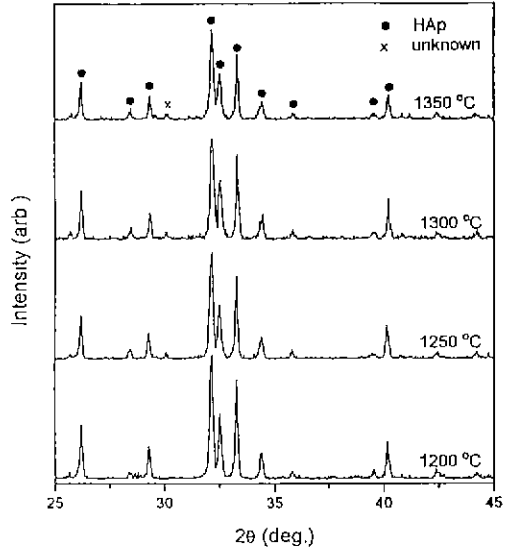


Fig. 9. XRD patterns of HAp samples sintered for 4 hr. at various temperature.

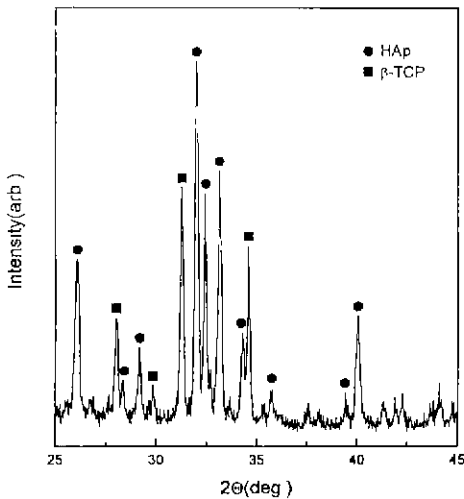


Fig. 8. XRD patterns of synthesized powders calcined at 900°C for 10 hr.

3.2.1. 소결성 및 생성상

900°C에서 10시간동안 하소한 분말을 1200~1350°C의 온도에서 각각 4시간동안 소결한 시편의 상대밀도, 선 수축률, 겔보기기공률을 Fig. 6, 7에 나타내었다. 소결체는 1200°C에서 약 92%의 밀도를 나타냈고 소결온도 증가에 따라 증가하여 1300°C에서 94%로 최대값이 되었다가 1350°C에서 약간의 감소를 나타내었다. 이것은 높은 소결온도로 인해 수산화아파타이트의 OH⁻기가 구조로부터 탈리되어 날아가기 때문인 것으로 생각된다. 선수축

률은 밀도의 변화와 동일한 경향을 나타내어 온도의 상승에 따라 증가하였다. 소결체의 밀도가 이론밀도보다 작음에도 불구하고 겔보기기공률은 0에 가까운 값을 나타내고 있다. 이것은 소결체의 내부에 폐쇄기공이 존재하는 것을 의미한다. 폐쇄기공은 내부의 기공이 소결중에 표면으로 이동하지 못하고 입계, 혹은 입내에 고립되어 생기며 소결이 완결된 소결체의 밀도를 이론값에 미치지 못하게 한다. 이것은 합성된 분말이 하소과정에서 불균일한 agglomeration을 형성하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 8은 소결에 사용한 하소분말의 X-선 회절분석 결과이다. 900°C에서 하소한 분말에는 수산화아파타이트 상과 β-TCP 상이 공존하고 있다. β-TCP 상들은 소결 과정을 통하여 거의 대부분 수산화아파타이트 단일상으로 전환되었으며 그 결과를 Fig. 9의 X-선 회절분석 결과에 나타내었다.

3.2.2. 미세구조 및 강도

주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰한 수산화아파타이트 소결체의 미세구조를 Fig. 10에 나타내었다. 수산화아파타이트의 소결은 입계 확산에 의한 고상소결인 것으로 알려져 있으며¹³⁾ 소결온도가 증가할수록 결정립의 크기가 커진다고 보고되어 있는데¹⁴⁾ 본 실험에서도 온도증가에 의해 결정립의 크기가 2 μm에서 10 μm로 증가하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 11은 3 point bending 방법으로 수산화아파타이트 소결체의 꺾임강도를 측정된 결과이다. 소결체는 1200°C



Fig. 10. SEM photographs of etched surface of HAP samples sintered at various temperature for 4 hr. (Etching condition: 0.5N HCl, 15 sec.)
(a) 1200°C (b) 1250°C (c) 1300°C (d) 1350°C

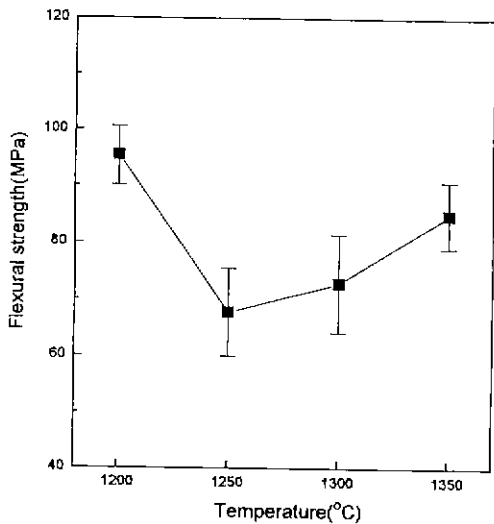


Fig. 11. Flexural strength change of sintered HAP samples with sintering temperature.

의 소결온도에서 96 MPa로 최대의 꺾임강도를 나타내며 1250°C에서 감소하였다가 그 이상의 온도에서 다시 완만하게 증가하였으나 1200°C의 값보다는 작았다. 본 실험에서

소결체의 꺾임강도에 영향을 주는 요인은 두 가지가 있다고 생각된다. 첫째는 미세균열 효과이고 두 번째는 grain size 효과이다. Halouani 등¹⁴⁾에 의하면 치밀한 수산화아파타이트 소결체는 파괴기구가 입내파괴의 형태로 이루어지며 grain size가 증가할수록 열팽창의 이방성도 증가하여 소결온도로부터 시편이 냉각될 때 입체에 미세균열이 발생하여 꺾임강도가 감소한다고 하였다. 본 실험에서도 1200°C에서 1250°C로 소결온도가 증가하였을 때 소결체의 꺾임강도가 감소한 것이 입체에 발생한 미세균열 때문인 것으로 생각된다. 그러나 본 실험에서는 꺾임강도가 감소하였다가 다시 완만하게 증가하였는데 이것은 1250°C 이상의 온도에서 과도한 입성장이 일어나 grain size 증가에 의한 입내로의 파괴 에너지 증가 효과가 미세균열에 의한 강도 감소 효과보다 우세하게 되었기 때문인 것으로 생각된다.

3.3. 생체친화성

생체활성 재료의 생체와의 반응성을 조사하는 방법에는 일반적으로 두 가지 방법이 사용된다. 첫째는 직접 생체 내에 재료를 이식하고 일정 시간이 지난 후 생체와의 접합성이나 기타의 반응성을 조사하는 방법(in vivo

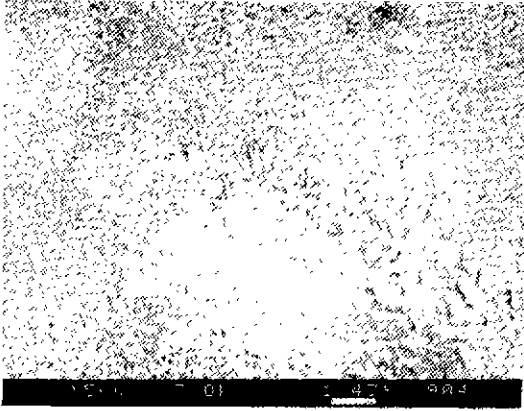


Fig. 12. SEM photograph of HAp crystals grown on the contacted surface of HAp samples at 1300°C immersed in SBF for 7 days.

test)이고 둘째는 생체와 유사한 환경을 만들고 그 가운데에서 재료의 반응성을 관찰하는 방법(in vitro test)이다.

본 실험에서는 in vitro test를 이용하여 생체친화성을 조사하였다. 실험에 사용한 유사환경은 의사체액(SBF)이었다. 소결한 수산화아파타이트 시편 두 개를 접합하여 36.5°C로 유지되는 의사체액 내에서 7일간 침적실험을 한 다음 시료를 건조시킨 후, 접합 여부를 확인하였는데 두 시편 사이에는 수산화아파타이트 결정의 생성에 의해 접합이 형성되어 있었다. 접합은 접합부의 가장자리로부터 중심부를 향하여 점차적으로 진행하고 있었다. Fig. 12는 1300°C에서 소결한 수산화아파타이트 시편의 접합면의 SEM 사진이다. 표면에 생성된 수산화아파타이트 결정을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

Citrate법에 의한 수산화아파타이트 분말합성 및 소결 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성된 char 형태의 전구물질은 인산8칼슘(Octacalciumphosphate ; OCP)과 CaCO₃였다.
2. 전구물질은 열처리에 의해 1200°C 이상의 온도에서 거의 대부분 수산화아파타이트로 전이하였으며, 이 때 생성된 수산화아파타이트는 탄산(CO₃²⁻)함유 수산화아파타이트였다.
3. 900°C에서 하소한 분말을 1200~1350°C의 범위에서 소결했을 때 소결온도 증가에 따라 소결체의 밀도도 증가하였으며 최종밀도는 이론밀도의 94%로 소결체 내

부에 폐쇄공이 존재하였다.

4. 소결체의 grain size는 소결온도가 증가함에 따라 2 μm에서 10 μm로 증가하여 과도한 입성장을 나타내었으며 grain size가 가장 작은 1200°C에서 소결한 소결체의 꺾임강도가 96 MPa로 가장 큰 값을 나타내었다.

5. Citrate법은 1200°C 이상의 고온에서도 거의 분해되지 않고 안정한 수산화아파타이트 소결체를 얻을 수 있는 분말합성법을 확인할 수 있었다.

6. 소결체 두 조각을 맞대어 의사체액(SBF) 내에 7일간 침적하였을 때 수산화아파타이트 결정성장에 의해 접합이 형성되었다.

REFERENCES

1. T. Futagami and T. Okamoto, "Synthesis and characterization of hydroxyapatite powder from calcium acetate," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(8), 775-780 (1987).
2. M. Jarcho. C.H. Bollen, 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).
3. M.P. Pechim, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor," U.S. Pat., No. 3,330,697 (1967).
4. P.A. Lessing, "Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors," *Ceram Bull.*, **68**(5), 1002-1007 (1989).
5. N.G. Eror and H.U. Anderson, "Polymeric precursor synthesis of ceramic materials," *Mat Res. Soc. Symp Proc.*, **73**, 571-577 (1986).
6. M.S.G. Baythoun and F.R. Sale, "Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process," *J. Mat. Sci.*, **17**, 2757-2769 (1982).
7. T. Kokubo, T. Hayashi, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro, M. Takagi and T. Shibuya, "Bonding between bioactive glasses, glass-ceramics or ceramics in a simulated body fluid," *Yogyo-Kyokai-shi*, **95**, 785-791 (1987).
8. H. Monma, J. Tanaka and S. Ueno, "Thermal behavior of 'H₂O' in nonstoichiometric hydroxy- and fluorapatites," *Gypsum & Lime*, **165**, 60 (1980).
9. W.E. Brown, J.R. Lehr, J.P. Smith, and A.W. Frazier, *J. Am Chem Soc.*, **79**, 5318-5319 (1957).
10. K.C. Blakeslee and R.A. Condrate, "Vibrational spectra of hydrothermally prepared hydroxyapatites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(11), 559 (1971).
11. M. Kinoshita, A. Kishioka, H. Hayashi and K. Itatani,

- "Preparation of fibrous calcium phosphates by homogeneous precipitation method and their thermal changes," *Gypsum & Lime*, **219**, 79 (1989).
12. P. van Landuyt, F. Li, J.P. Keustermans, J.M. Streydio, F. Delannay and E. Munting, "The influence of high sintering temperatures on the mechanical properties of hydroxylapatite," *J. Mat. Sci. Med.*, **6**, 8-13 (1995).
 13. K. Yamashita, T Kobayashi, T. Umegaki and T. Kanazawa, "Solid-state reactions and sintering of ZrO_2 -added hydroxyapatite ceramics," *Sintering 87*, edited by S. Somiya, M. Shimasa, M. Yoshimura and M. Watanabe, Elsevier, 1320 (1987).
 14. R. Halouani, D. Bernache-Assolant, E. Champion and A. Ababou, "Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxylapatite ceramics," *J. Mat. Sci. Med.*, **5**, 563-568 (1994).