



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

수용액을 사용한 습식화학 침전법에 의한
Calcium Phosphates의 합성 및 물성

Synthesis and Characterization of Calcium Phosphates by a Wet
Chemical Precipitation of Aqueous Solutions

지도교수 이 병 우

2019년 8월

한국해양대학교 대학원
재료공학과
홍 일 곡

본 논문을 홍일곡의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장	문	경	만
위원	이	병	우
위원	이	은	경



2019년 6월 21일

한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	iv
List of Figures	v
Abstract	vii
초록	ix
1. 서 론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 Calcium phosphate	3
2.1.1 Hydroxyapatite(HA)	3
2.1.2 β -Tricalcium Phosphate(β -TCP)	7
2.1.3 Biphasic Hydroxyapatite/ β -Tricalcium Phosphate (HA/ β -TCP)	7
2.1.4 Dicalcium phosphate dihydrate(DCPD)	8
2.2 분말 합성 기술	11
2.2.1 건식법(Dry method)	11
2.2.2 습식법(Wet method)	12
2.2.2.1 수열합성법(Hydrothermal method)	12

2.2.2.2 침전법(Precipitation method)	14
2.2.2.3 졸-겔법(Sol-Gel method)	15
2.2.3 볼밀공정(Ball milling process)	15
2.2.3.1 Type of mills	17
2.2.3.2 Milling time	17
2.2.3.3 Milling speed	17
2.2.3.4 Ball filling ratio	17
2.2.3.5 Ball powder ratio	18
3. 실험 방법	20
3.1 인산칼슘분말 제조	20
3.2 열처리	25
4. 결과 및 고찰	27
4.1 인산칼슘 분말의 pH특성	27
4.2 인산칼슘 분말의 볼 밀링 및 열처리 특성	29
4.3 인산칼슘 분말의 소결 특성	41
5. 결 론	45
감사의 글	47
참고문헌	48

List of Tables

Table 1 Calcium phosphate ceramics and their Ca/P ratios	5
Table 2 Hydrothermal methods	13
Table 3 Influence factors to Ball-milling process	16
Table 4 Scherrer' s equation value	26
Table 5 pH values with ball milling time of precipitated calcium phosphates powders of different precursor Ca/P ratios: Ca/P = 1.30, 1.50 and 1.67 ..	28
Table 6 Change of pellet diameter after sintered at 1100°C	42

List of Figures

Fig. 1 Structure of Hydroxyapatite.	6
Fig. 2 Structure of Tricalcium phosphate.	9
Fig. 3 Structure of Dicalcium phosphate dihydrate.	10
Fig. 4 Type of ball mill and its mechanism.	19
Fig. 5 Mechanism of conventional wet chemical precipitation.	21
Fig. 6 Mechanism of modified wet chemical precipitation combined with ball milling process.	22
Fig. 7 Procedure of modified wet chemical precipitation combined with ball milling process.	23
Fig. 8 Calcium phosphate synthesis process : (a) adding H_3PO_4 into $Ca(OH)_2$ aqueous suspension solutions, (b) resultant precipitates under ball milling process, (c) drying process, (d) synthesized calcium phosphate powder.	24
Fig. 9 XRD patterns of prepared HA powders from precursor Ca/P = 1.67 prepared by thermally at different temperatures.	30
Fig. 10 XRD patterns of prepared HA powders from precursor Ca/P = 1.67 prepared by ball milling process with various milling time.	31
Fig. 11 XRD patterns of precipitated calcium phosphates powders from ratio of precursor Ca/P=1.30.	33
Fig. 12 XRD patterns of precipitated calcium phosphates powders from ratio of precursor Ca/P=1.50.	34
Fig. 13 XRD patterns of precipitated calcium phosphates powders from precursor ratio of Ca/P=1.67.	35

Fig. 14	XRD patterns of prepared calcium phosphates powders from precursor ratio of Ca/P=1.30 calcined at different temperatures.	37
Fig. 15	XRD patterns of prepared calcium phosphates powders from precursor ratio of Ca/P=1.50 calcined at different temperatures.	38
Fig. 16	XRD patterns of prepared calcium phosphates powders from precursor ratio of Ca/P=1.67 calcined at different temperatures.	40
Fig. 17	Translucency example for the sintered specimens at 1100°C for 2h using the prepared calcium phosphates powders (TCP from Ca/P = 1.30, TCP/HA from Ca/P = 1.50 and HA from Ca/P = 1.67).	43
Fig. 18	SEM micrographs of the β -TCP/HA and HA ceramics sintered at 1100°C for 2h using the prepared powders of different precursor Ca/P ratios: (a) Ca/P = 1.30, (b) Ca/P = 1.50 and (c) Ca/P = 1.67.	45

Synthesis and Characterization of Calcium Phosphates by a Wet Chemical Precipitation of Aqueous Solutions

Il Gok Hong

Department of Materials Engineering
Graduate School of
Korea Maritime and Ocean University

Abstract

This paper aimed to synthesize the calcium phosphates, HA(hydroxyapatite), β -TCP(tricalcium phosphate) and biphasic HA/ β -TCP by a modified wet chemical precipitation method combined with ball milling process. Ca/P ratio, heat-treatment temperature and ball milling time which have an effect on synthesize the calcium phosphates had set for processing parameters.

The Calcium phosphates obtained in this study were analyzed by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmittance test. Nanosize powders of the calcium phosphates were synthesized using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and H_3PO_4 with the initial precursor Ca/P ratios, 1.30, 1.50 and 1.67.

The phase of resulting powder was controllable by adjusting the initial Ca/P ratio. The single HA phase without any noticeable second phase was obtained for the initial Ca/P ratio of 1.67. Pure β -TCP and biphasic calcium phosphate (HA/ β -TCP) were synthesized from precursor solutions having Ca/P molar ratios of 1.30 and 1.50, respectively, after heat-treated above 700°C . The β -TCP phase has appeared on the pre-existing DCPD (dicalcium phosphate dihydrate) and HA phase.

Dense ceramics having a degree of translucency were obtained at considerably low sintering temperature. The modified process offered a fast, convenient and economical route for the synthesis of calcium phosphates nanoparticles.

수용액을 사용한 습식화학 침전법에 의한 Calcium Phosphates의 합성 및 물성

홍 일 곡

한국해양대학교 조선기자재공학과
재료공학 전공

초록

본 연구에서는 수용액을 사용한 습식화학 침전법에 불밀링 공정을 적용하여 인산칼슘, HA(hydroxyapatite), β -TCP(β -tricalcium phosphate), biphasic HA/ β -TCP를 합성하는 것을 목표로 하였다. 인산칼슘의 합성에 영향을 미치는 Ca / P 비 및 불밀링 시간, 열처리 온도를 변수로 설정하였다. 본 연구에서 얻어진 인산칼슘은 X선 회절(XRD), 전계방사형주사전자현미경(FE-SEM) 및 투광도 시험으로 분석되었다. 나노크기 인산칼슘 분말은 Ca(OH)와 HPO를 초기 전구체로 설정하였으며 Ca / P 비율을 1.30, 1.50 그리고 1.67으로 조절하여 합성하였다. 생성된 분말의 상은 초기 Ca / P 비율을 설정함으로써 조절할 수 있었다. Ca / P 비 1.67일 경우 두드러진 다른 상이 없는 단일 HA 상이 얻어졌다. 700°C 이상에서 열처리 함으로써 Ca / P 몰 비가 각각 1.30과 1.50인 전구체 용액으로부터 얻어진 분말의 경우 순수한 β -TCP와 biphasic HA/ β -TCP상을 얻을 수 있었다. β -TCP 상은 이전에 존재하던 DCPD(dicalcium phosphate dihydrate)상과 HA상이 열처리 과정동안 β -TCP상으로 상변화를 일으킴으로써 얻어지는 것으로 나타났다. 상당히 낮은 소결온도 1100°C에서 어느 정도의 투명도를 갖는 조밀한 소결체가 얻어졌다. 본 연구에서 제시한 불밀링 공정을 결합한 습식 화학 침전법은 나노크기 인산칼슘을 합성하는데 빠르고, 편리하며 경제적인 경로를 제공하였다.

제 1 장 서 론

나노 기술은 물질의 분자 및 원자 수준까지 제어 및 조작이 가능한 기술로서 나노 기술을 이용한 나노 소재는 전자, 전기, 환경, 화학, 바이오등 여러 분야에 걸쳐 응용이 가능하다. 나노 소재는 과학 기술에 혁신적인 변화를 가져올 수 있는 발전 가능성이 큰 소재이다. 이러한 나노 소재 중 손상된 신체의 일부 혹은 골조직의 기능을 대신하거나 수복하기 위한 생체재료로서 유기, 금속, 세라믹 등을 이용한 연구가 전 세계적으로 활발하게 진행되고 있다.^{1,2)} 특히 Bioceramics는 치주재료, 인공뼈, 인공 안구 등의 체내에서 지지체로 쓰이는 인공골재를 지칭하며 종류로는 생체 불활성 세라믹스와 생체 활성 세라믹스로 나뉜다. 생체 불활성 세라믹스란 고분자나 금속에 비해 내마모성, 내열성, 내약품성 등의 기계적 특성과 화학적 안정성, 생체 안정성에서 뛰어나지만 생체 내에서 뼈와 직접 화학결합을 형성하지는 못하고 매우 얇은 섬유성 피막을 경계로 결합한다. 반면에 생체 활성 세라믹스란 생체 내에 매립되어 주위의 뼈와 직접 접촉하여 강한 화학결합을 이루어 생체 친화성을 나타내는 물질을 지칭한다.^{3,4)}

이러한 생체 활성 세라믹스 중 본 연구에서 선택한 Hydroxyapatite($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA), β -Tricalcium phosphate($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, β -TCP)와 같은 아파타이트계의 물질들은 인체의 에나멜이나 골의 무기질 주성분으로서 손상된 인체 뼈를 수복 시킬 수 있고 인체의 골과 가장 유사한 구조를 가지고 있기 때문에 현재까지 거의 완벽한 생체 친화적인 재료로서 취급된다. 또한 독성이 없으며 중금속 이온 제거 효과를 가지고 있어 Bioceramics로서 높은 관심을 받고 있다.

지금까지 아파타이트계 인산칼슘을 합성하기 위하여 고체-고체반응, 초음파분무 동결 건조, Sol-Gel법, 극초단파 합성, 수열합성 등 여러 가지의 방법으로

수많은 연구가 진행되었다.⁵⁻⁷⁾ 그 중 습식법은 용매에 용질을 용해시켜 용액 속에서 화학반응을 조절하는 방법으로 나노물질을 제조하는 가장 일반적인 방법 중 하나이다. 또한 Ball-milling공정은 기계화학적 처리로서 물질에 물리화학적 에너지를 가해 높은 에너지 전달을 통해서 반응성을 높이는 공정이다.⁸⁾ 본 연구에서는 습식법 중에서도 용액으로부터 반응물을 침전시켜 고품질 성분을 분리해 내는 방법으로서 공정이 간단하고, 비용이 저렴하며 비교적 반응온도가 낮아 저온에서 합성이 가능하다는 장점을 가지고 있는 습식 화학 침전법에 Ball-milling 공정을 적용하여 기존의 습식화학침전법보다 빠르게 나노크기 인산칼슘을 제조하였다.

출발 원료로서 Calcium hydroxide($\text{Ca}(\text{OH})_2$)와 Phosphoric acid(H_3PO_4)를 사용하였으며 용매로는 증류수만을 사용하고 Ca/P몰 비 조절을 통해 나노크기 HA, β -TCP, biphasic HA/ β -TCP분말을 합성하였다. X선 회절 분석기(X-ray diffraction spectroscopy, XRD), 전계방출형 주사 전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM), pH측정기(pH Meter)를 이용하여 물성을 분석하였으며 소결 후 투광도를 분석하였다.

제 2 장 이론적 배경

2.1. Calcium phosphates

인산칼슘계 화합물은 모두 3성분계, $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 의 성분들로 이루어져 있으며 거의 모든 상의 분해, 석출, 상변태에 미치는 화학반응이 용해도에 의해서 결정된다. Table 1에 바이오세라믹스로서 사용되고 있는 각종 인산칼슘계 화합물의 종류 및 용해도 특성을 나타내었다.⁹⁾

2.1.1. Hydroxyapatite(HA)

Hydroxyapatite(HA)의 화학식은 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 이다. 아파타이트의 Ca, P, O, OH의 구성을 가진 물질을 HA라고 하며 인체의 경골(cortical bone)조직에서 주요 무기질 성분으로 질량비 70% 정도를 차지하고 있다. 밀도는 3.16g/cm^3 으로 비교적 커서 이온이 조밀하게 충전되어 있음을 나타내고 있다. 육방결정계(hexagonal crystal system)로 결정화 하며 그 구조는 Fig. 1에 나타내었다. 굴절률은 1.64~1.65로 밀도가 높은 것에 비해 상대적으로 높은 값이다. pH특성은 약 알칼리성(pH 7~9)를 나타낸다. 산에는 잘 녹으며 알칼리에는 녹기가 어렵다.¹⁰⁾ 우수한 이온교환을 가지고 금속에 의한 치환이 용이하다. 표면활성이나 비화학양론에 의한 조직의 유연성을 이용하여 폐수중의 불소나 중금속 이온의 제거, 산·염기성을 이용한 알콜류의 탈수 또는 탈수소 촉매, 유기화합물과의 친화성을 이용한 핵산 등의 분리 그리고 바이오세라믹스로서 생체 친화성을 이용한 인공뼈나 인공치아의 재료 등으로 사용이 된다.¹¹⁾ 바이오세라믹스로서는 분체나 소결체 상태로 사용되며 인공 합성된 HA도 독성반응이 없고 염증반응이 없는 생체적합성이 뛰어난 재료이다. 이식될 경우 주위의 뼈에 골 전도를 일으키

고 HA의 표면에 비정질 상태의 아파타이트가 생성된다. 수개월 후에는 뼈와 유사한 아파타이트 층으로 생성된다. 6개월 이상이 지나면 뼈와 HA사이에 직접적인 결합이 생기고 콜라겐 섬유질이 HA내부로 성장하는데 이러한 생체활성 특성 때문에 HA는 인공골 대체재로 가장 많이 쓰이고 있다.

하지만 단독으로 사용 시 용해도가 매우 낮아 거의 흡수가 되지 않는다는 특징을 가지고 있어 그 역할에 한계가 있다고 보고되고 있다. 또한 HA의 Ca/P 몰 비가 1.67 이하일 때 생성되는 2차상의 일부가 다른 원소로 치환된 이차상의 비화학양론이 생길 경우 열적으로 불안정하여 800℃에서 TCP로 분해되어 기계적 성질이 약해진다는 단점을 가지고 있다.¹²⁾

Table 1. Calcium phosphate ceramics and their Ca/P ratios

	Composition	Ca/P ratio	Solubility
Dicalcium phosphate dihydrate(DCPD)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.5	2.34×10^{-6}
Hydroxyapatite(HA)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{OH}$	1.67	2.13×10^{-59}
β -Tricalcium phosphate(β -TCP)	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.50	2.09×10^{-30}
α -Tricalcium phosphate(α -TCP)	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.50	3.16×10^{-26}

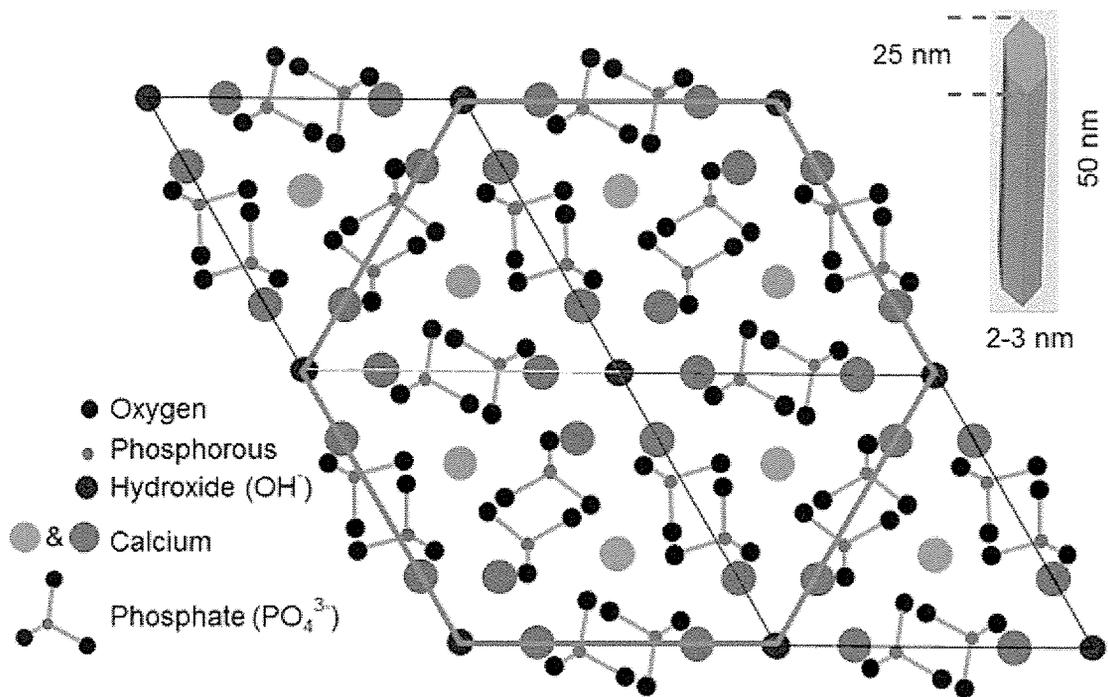


Fig. 1. Structure of hydroxyapatite.

2.1.2. β -Tricalcium phosphate(β -TCP)

β -Tricalcium phosphate의 화학식은 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 이며 우수한 골전도능과 임상적 효과에 있어 잘 알려진 우수한 생분해성 재료이다. Ca/P몰 비가 1.50이며 HA와 비교해 P함유량이 많고 OH기가 존재하지 않는다. 자연골을 태웠을 때 얻는 성분과 같다고 해서 bone ash라고도 불린다. 골 결손부에 이식하게 되면 6-12개월 안에 서서히 분해되면서 최종적으로 신생골로 대체되며^{13,14)}, 자연골의 치유 기간인 3-6개월과 거의 유사하기 때문에 이식재료로서 합성골 재료로 사용되고 있다.

그러나 경골의 대체제로서 β -TCP 단독으로 이용할 경우 HA에 비해 생체 내에서의 분해속도가 빨라 재생 골이 생성되어 자라 들어가는 데는 유리하나 용해도가 너무 빨라 재생 골이 자라 들어가기 전에 용해되어 내구성을 잃기 때문에 단독으로 사용하는 데는 문제점이 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 또한 소결 시 1200°C 정도에서 β 상에서 α 상으로 변화가 일어난다. α 상은 분해속도가 느리고 소결할 경우 강도가 낮으며 수분과 쉽게 반응하기 때문에 단독으로는 생체재료로서 사용이 불가능하다는 단점이 있어 생체재료로서의 사용에 한계를 나타내고 있다.¹⁸⁾ 또한 이러한 상변이 때문에 1200°C 이하의 낮은 온도에서의 소결을 필요로 한다. TCP의 구조를 Fig. 2에 나타내었다.

2.1.3. Biphasic hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate(HA/ β -TCP)

Hydroxyapatite(HA)와 β -Tricalcium phosphate(β -TCP)가 2상으로 존재하는 물질이다. HA의 낮은 생분해성을 보완하기 위해 기계적 강도가 상대적으로 낮지만 빠른 생분해성을 지니고 있는 β -TCP를 2상으로 존재시켜 골과 유사한 강도를 유지하면서 생분해성을 높인 물질 으로서 합성골 성분으로 많이 이용되고 있다.¹⁹⁾

2.1.4. Dicalcium phosphate dihydrate(DCPD)

Dicalcium phosphate dihydrate(DCPD)는 수화된 인산칼슘으로서 광물명은 brushite이며, 조성은 $\text{CaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 이다. 체내에서는 결석의 성분으로 관찰되며 주변이 산성 상태일 때 안정하고 성장 속도가 빠르다는 특성 때문에 수용액 상태에서 쉽게 얻을 수 있다. 용해도가 매우 높아 생체 내에서 흡수가 빠르고 뼈 형성에 도움을 주어 생체 흡수용 골 시멘트(bone cement)로 사용이 되고 있으며 칼슘성분을 필요로 하는 식품공업에서도 널리 사용되고 있다.^{20,21)} DCPD의 결정구조를 Fig. 3.에 나타내었다.

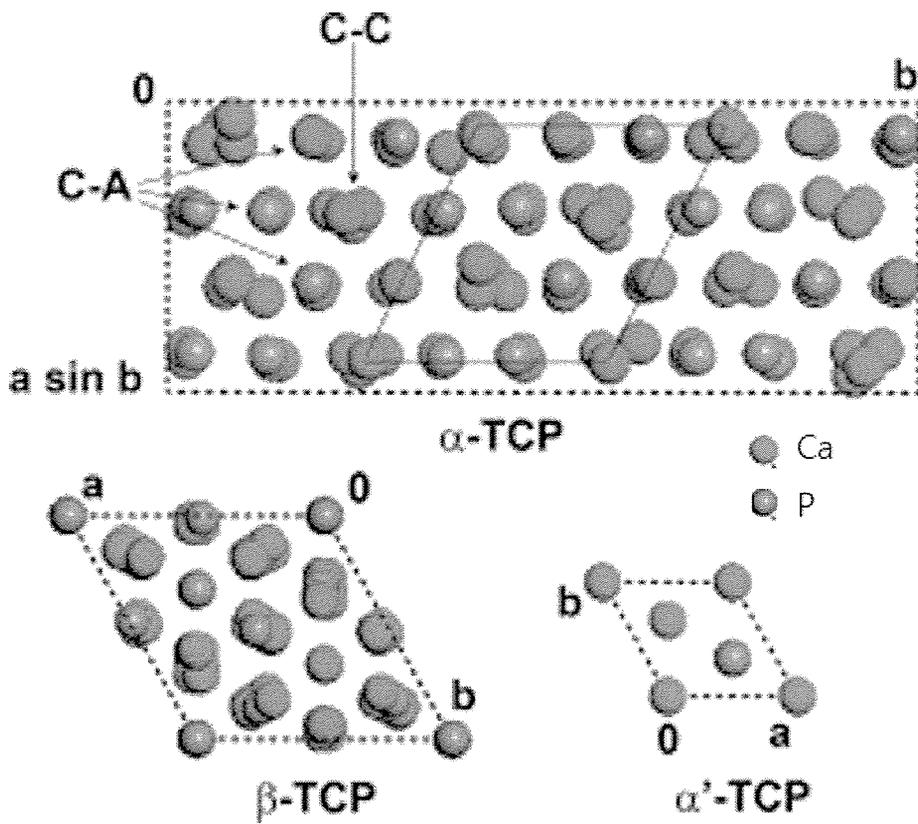


Fig. 2. Structure of tricalcium phosphate.

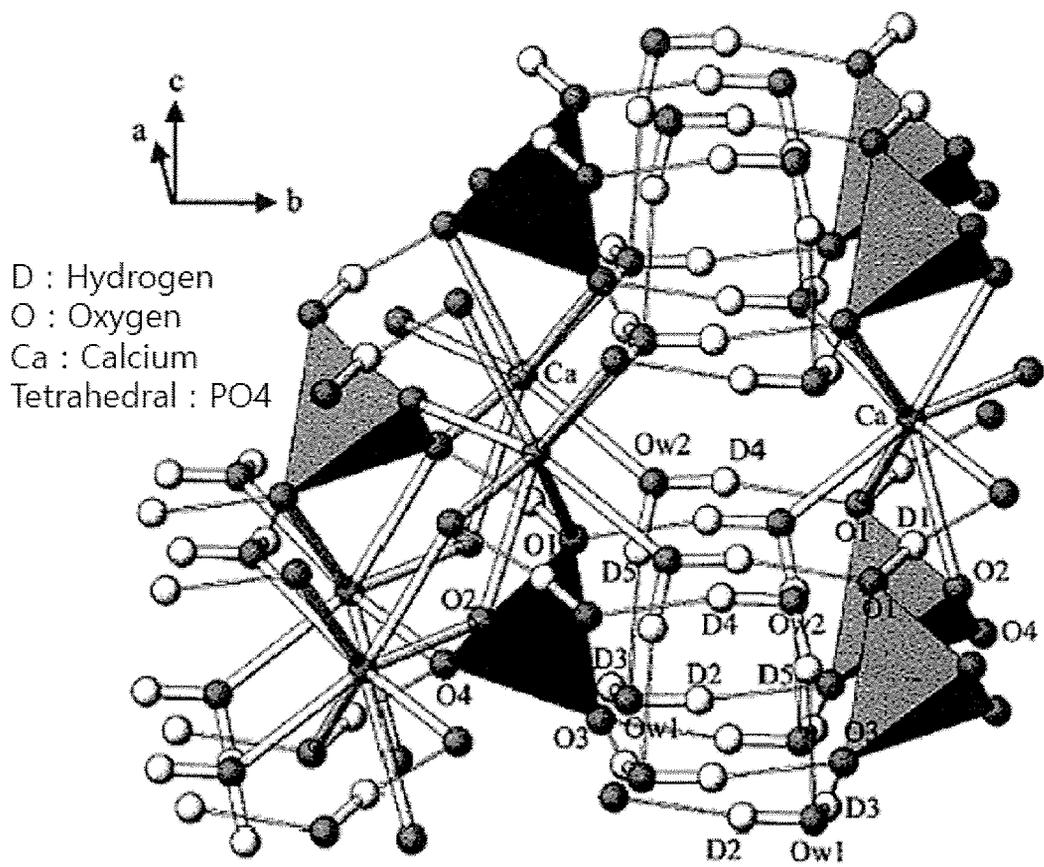


Fig. 3. Structure of dicalcium phosphate dihydrate.

2.2. 분말 합성 기술

인산칼슘의 합성법에는 여러 가지가 있는데 대표적으로 분말의 원료를 고온에서의 고상반응에 의해 합성하는 건식합성법, 용액에서의 화학반응을 이용하는 습식법, 고온·고압의 조건하에서 합성하는 수열합성법, 고온으로 가열하여 완전 용해시킨 뒤 냉각하여 용해도를 저하시켜 석출을 통해 성장을 시키는 용제법²²⁾ 및 Sol-gel법 등이 있다. 생체용 재료로 사용하는 경우에는 용액반응을 이용하고 다시 고온처리를 하는 경우가 대부분이다.²³⁾

2.2.1. 건식법(Dry method)

건식법(dry method)은 고상법(solid state reaction method)이라고도 하며, 고온에서 고체와 고체를 반응시켜 합성하는 방법이다. HA합성시 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 , $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 등의 인산칼슘계 원료를 사용하여 고온의 수증기 분위기 등에서 합성한다. 이 방법으로 합성된 HA는 원료분체 혼합물을 고온으로 가열하는 것에 의해 직접 고상반응 시키는 것이기 때문에 Ca/P의 몰 비를 화학양론 조성인 1.67으로 조절하는 것이 용이하지만, 균일성이나 분체특성 면에서는 결점이 많고, 고온에서 수행하며, 열처리 과정에 HA의 OH^- 기의 분해를 억제하기 위하여 계속적으로 수증기를 공급하여야 하는 단점이 존재한다. 그리고 고상반응을 거치기 때문에 생성물이 부정형의 응집체로 얻어지는 경우가 많다.

2.2.2. 습식법(Wet method)

습식법(Wet method)는 용액법(Solution reaction method)이라고도 하며, 수산화 아파타이트의 합성법으로 가장 폭넓게 이용되고 있는 습식 합성법이다. 습식법에는 침전법, 수열합성법 및 Sol-gel법 등이 있다.

2.2.2.1. 수열합성법(Hydrothermal method)

수열합성법(hydrothermal method)은 열수반응법이라고도 하며 물 또는 수용액을 승온, 승압하여 처리하는 방법이다. 수열합성에서 Hydrothermal Solution의 역할은 수열합성 시 열과 압력의 전달 매체로서 반응제, 용매, 표면흡착제, 촉매 등의 역할을 하며 화학반응과 결정화 촉진, 이온교환이나 추출 시 반응 용매 역할과 침식 및 고화 작용제의 역할을 한다. Autoclave를 이용하여 고온 고압의 분위기를 형성해 주며, 종류로는 100ml의 소형에서부터 길이가 15m에 이르는 대형의 것도 있다.²⁴⁾ 수열합성법의 장점으로는 저렴한 비용과 함께 별도의 열처리과정이 필요 없다는 것이다. 또한 압력, 온도, 용액 및 첨가제 등 반응 조건을 조절하면 형상, 조성, 입도분포, 입경 및 순도의 제어도 가능하다.²⁵⁾ 수열합성법은 결정을 얻는 방법에 따라 5가지로 분류할 수 있는데 이를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Hydrothermal methods

Type	Feature
Hydrothermal crystallization	Crystallize amorphous precipitates under hydrothermal conditions
Hydrothermal precipitation	Hydrolyze or neutralize alcohol, salt under hydrothermal conditions to obtain precipitates with good crystalline
Hydrothermal reaction	Reacting solid and solution component together with a solvent under hydrothermal conditions to obtain precipitates of new compound
Hydrothermal decomposition	Decomposing a compound under hydrothermal conditions to obtain effective compound
Hydrothermal oxidation	Oxidizing metals directly by high temperature and high pressure water

2.2.2.2. 침전법 (Precipitation methods)

침전은 핵생성과 성장에 의해 일어난다. 또한 입자의 특정한 표면에 흡착된 용액 내의 불순물 이온들과 성장에 의해서도 일어난다. 특정한 결정학적 방향을 따라 비교적 느린 성장 속도는 침전 입자들이 비등축성 형태를 갖게 하며, 높은 과포화도는 핵생성 속도를 증가시키고 작은 입자크기를 만드나, 침전이 매우 빠르다면 외부 이온들이 입자 안에 흡수되는 경향이 있다. 또한 높은 과포화도는 모든 이온들의 빠른 침전을 야기하기 때문에 용액의 농도, pH, 혼합 및 교반 속도 온도 등의 변수를 잘 제어하여야 한다. HA 합성 시 Ca^{2+} 이온이 녹아 있는 용액에 PO_4^{3-} 이온이 함유되어 있는 용액을 서서히 적하시키는 방법을 사용한다. Ca의 원료로는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 와 CaCO_3 등이 있다. 200-500 Å 정도의 미세한 입자가 얻어지는 장점이 있으나 Ca/P몰 비가 1.67을 하회하는 비 화학양론 조성으로 되기 쉬우며, 결정도가 비교적 낮고 또한 침전 생성 시 혼합된 부분에서 바로 침전생성이 시작되고 혼합점 에서 국부적인 고농도가 발생하기 때문에 침전의 순도가 저하되고 1차 입자들의 응집으로 인해 소결에 영향을 미치는 단점을 가진다. 따라서 보다 나은 침전방법으로서 침전용액을 소량씩 혼합하는 방법이 많이 사용되고 있다. 침전법 에서의 이론적인 HA, β -TCP반응식은 아래 식 (1), (2)에 나타내었다.



시작물질로는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 H_3PO_4 가 사용되었으며 HA와 β -TCP이외에는 H_2O 만이 생성 되고 반응식에서 다른 외부원소는 첨가되지 않는다.

2.2.2.3. 졸-겔법(Sol-Gel synthesis method)

졸(sol은 수백 개 정도의 분자들이 결합되어 있으나 전체적인 네트워크가 형성되지 않아 유동성이 큰 상태를 말하며, 겔(Gel)은 모든 분자들이 결합되어 네트워크를 이루고 있고 용기의 벽과도 결합되어 유동성이 거의 없는 상태를 말한다. 졸-겔법(sol-gel synthesis method)은 졸의 제조가 간편하고 gel화 과정을 거쳐 분말을 합성하는 경우에는 화학적 조성이 균일한 고 순도의 분말을 얻을 수 있는 장점이 있다. 졸-겔법에는 출발물질을 모두 alkoxide를 사용하는 all alkoxide법과 콜로이드를 사용하는 콜로이드법이 있다. All alkoxide법은 출발물질을 alkoxide와 같은 금속 유기화합물을 사용하여 졸을 만들고 가수분해 및 고분자 농축 반응을 거쳐 겔을 만든다. 콜로이드법은 용액내의 콜로이드 입자의 분산에 의해 졸을 형성하고 이 역시 가수분해 및 고분자 농축 반응을 거쳐 겔을 만든다. 반응 결과 생성된 겔을 건조한 후 하소 혹은 소결하면 최종물질로 변환된다. 이 방법으로 제조된 분말은 작은 입경과 큰 비표면적이 특징이지만 값이 비싸다는 단점이 있다.²⁶⁾

2.2.3. 볼밀공정 (Ball milling process)

볼밀공정(ball milling process)은 Ball을 시료에 넣고 회전시킴으로서 다양한 물리, 기계, 화학적 특성을 가진 분말의 크기를 줄이기 위해 사용한다. 볼밀의 응용 분야는 야금, 시멘트, 약학, 세라믹스 등 다양한 분야에 적용가능하며 재료의 입자크기 감소 외에도 재료의 혼합 및 분산, 비정질화 및 합금제작에도 사용되고 있다. 또한 다양한 종류의 고체 상태 반응을 촉진하고 물질표면의 반응성을 증가시켜 물질합성을 돕는다. 볼밀공정에 영향을 미치는 요소를 Table 3에 표시하였다.²⁷⁾

Table 3. Influence factors to Ball-milling process

Factor	Caution value
Type of mills	purpose
Milling time	pollution
Milling speed	heating
Ball-filling-ratio	space
Ball-powder-ratio	volume

2.2.3.1. Type of mills

볼 밀링 공정은 일반적으로 각자의 목적에 맞게 설계된 종류의 밀링을 선택하여 사용한다. 시료와 합성의 종류에 따라서 응력 메커니즘 또는 피드의 크기와 제품크기 분포가 중요하기도 하다. 가장 일반적으로 사용되는 볼 밀링 공정의 종류와 메커니즘을 Fig. 4 에 나타내었다.

2.2.3.2. Milling time

밀링시간은 가장 중요한 밀링변수 이다. 사용되는 밀링의 종류, 설정, 강도, 볼의 충전률 및 밀링온도에 따라 시간이 다르게 설정되어야 하며, 앞서 서술한 매개변수들의 조합 및 분말의 조성에 따라서 시간이 설정되어야 한다. 만약 밀링 시간이 너무 짧아지면 합성이 제대로 일어나지 않거나 분말의 크기가 고르게 작아지지 못하며, 시간이 너무 길어지면 밀링에 따른 오염수준이 높아져 원하지 않는 상이 얻어질 수 있기 때문에 적절한 시간을 설정해야 한다.

2.2.3.3. Milling speed

밀링 속도는 밀 유형에 따라 중요한 영향을 미칠 수 있다. 특정 임계속도 이상에서는 볼이 원심력에 의해 밀링용기의 벽에 고정되어 분말에 기계적 응력을 가해주지 못하는 상황이 발생한다. 하지만 임계속도 미만에서는 일반적으로 밀링 속도가 높을수록 밀링 강도가 높아진다. 또한 밀링 속도가 빠를수록 마찰에 의한 열이 발생하기 때문에 변수들을 고려하여 속도를 설정하여야 한다.

2.2.3.4. Ball filling ratio

볼 및 분말입자가 밀링용기에서 자유롭게 움직일 수 있도록 충분한 공간을 확보해 주어야 한다. 만약 공간이 작다면 볼이 내부에서 움직이지 못해 응력을 충분히 파우더에 가해주지 못하게 된다.

2.2.3.5. Ball powder ratio

볼 대 분말 비 또는 충전률은 파우더와 밀링 볼 사이의 충전 중량 비를 나타내는 값이다. 1:1의 낮은 비율에서부터 1000:1의 높은 값의 비율까지 다양하다. 일반적으로 소용량 고에너지 밀링에서는 10:1의 비율을 가장 많이 사용한다.²⁸⁾

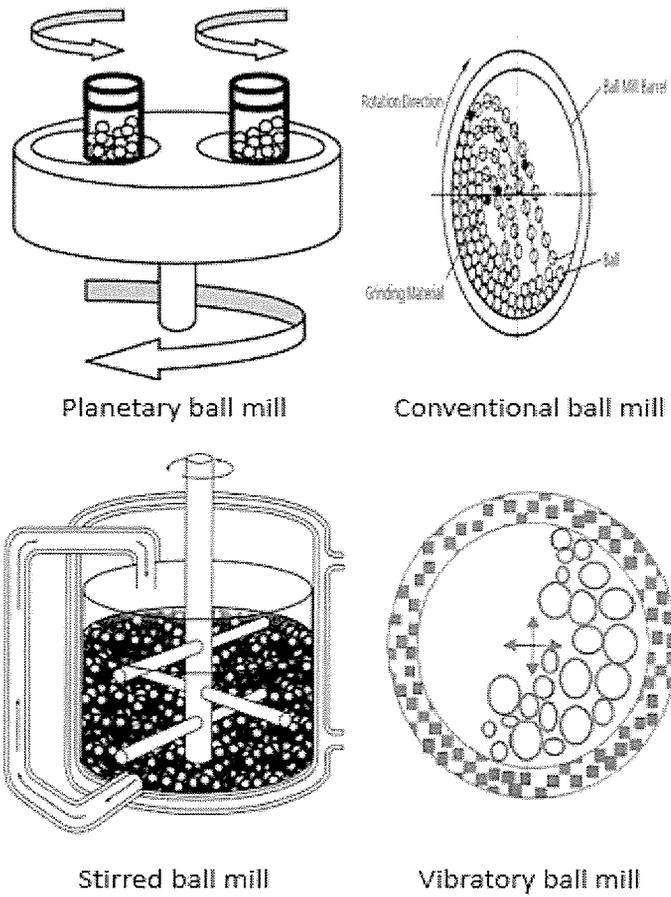


Fig. 4. Type of ball mill and its mechanism.

제 3 장 실험 방법

3.1. 인산칼슘분말 제조

전구물질로서 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)과 인산(H_3PO_4)을 사용하여 볼 밀링공정을 통한 습식 침전법 으로 나노크기 인산칼슘염을 제조하였다.

85%농도의 H_3PO_4 용액을 275ml의 고농도(1M) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에 20분 내에 스포이드를 이용해 한 방울씩 첨가 해주었다. 세 가지 상이한 인산칼슘(HA, biphasic HA/ β -TCP, β -TCP)의 제조를 위해서 화학양론에 따른 Ca/P몰비를 상온에서 교반중인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에 H_3PO_4 용액을 첨가함으로써 각각 1.30, 1.50, 1.67 으로 맞추어 주었다. 생성된 침전물은 즉시 conventional ball milling장비를 이용하여 볼 밀링 하였다. 볼 밀링 시간에 따른 합성 여부 조사를 위해 1h, 6h, 12h마다 pH값을 조사하였다.

12시간 볼 밀링 공정 후에 합성된 분말은 60°C에서 12시간 동안 건조시켰다. 기존의 인산칼슘 제조공정^{29,30)}과는 달리, Aging, filtering 과정이 수반되지 않았으며 기존의 인산칼슘 제조공정을 Fig.5에 나타내었다. 분말의 합성에 사용된 볼 밀링공정을 통한 습식 침전법의 메커니즘은 Fig. 6,7에 나타내었으며 본 연구에서의 분말 합성 과정을 Fig. 8에 나타내었다.

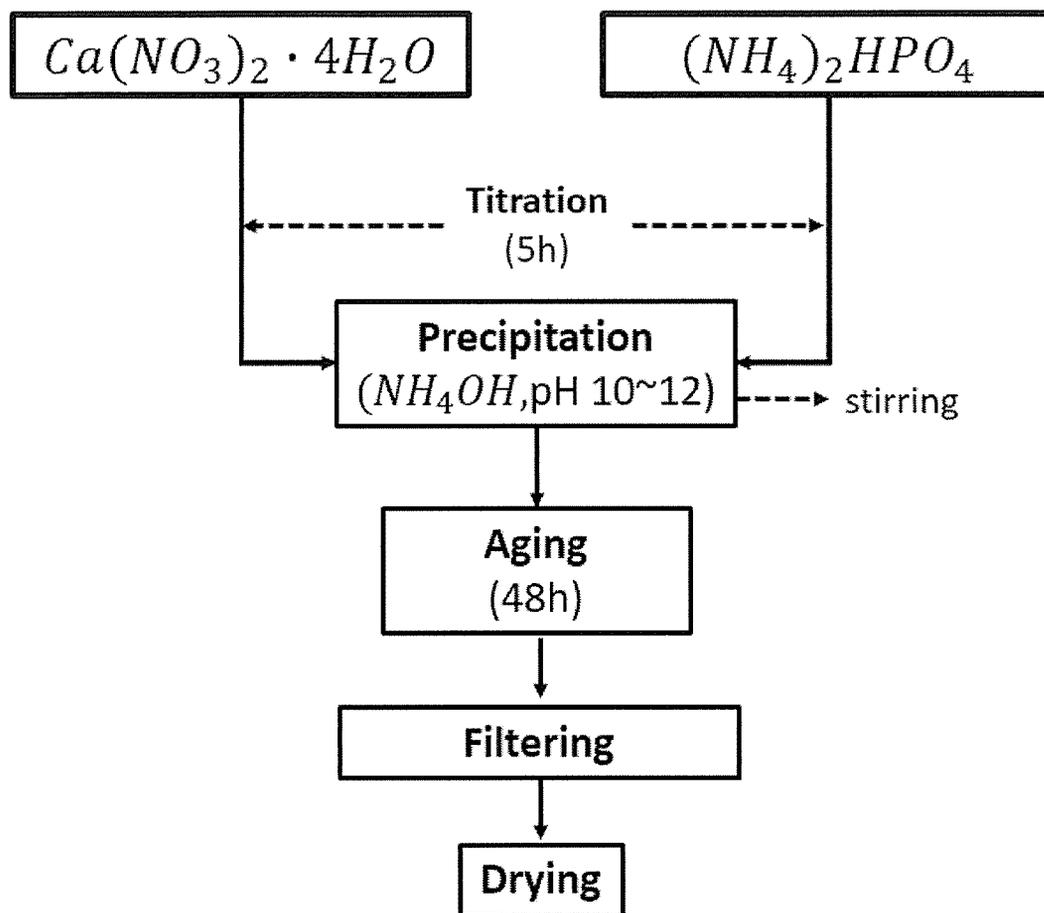


Fig. 5. Mechanism of conventional wet chemical precipitation.

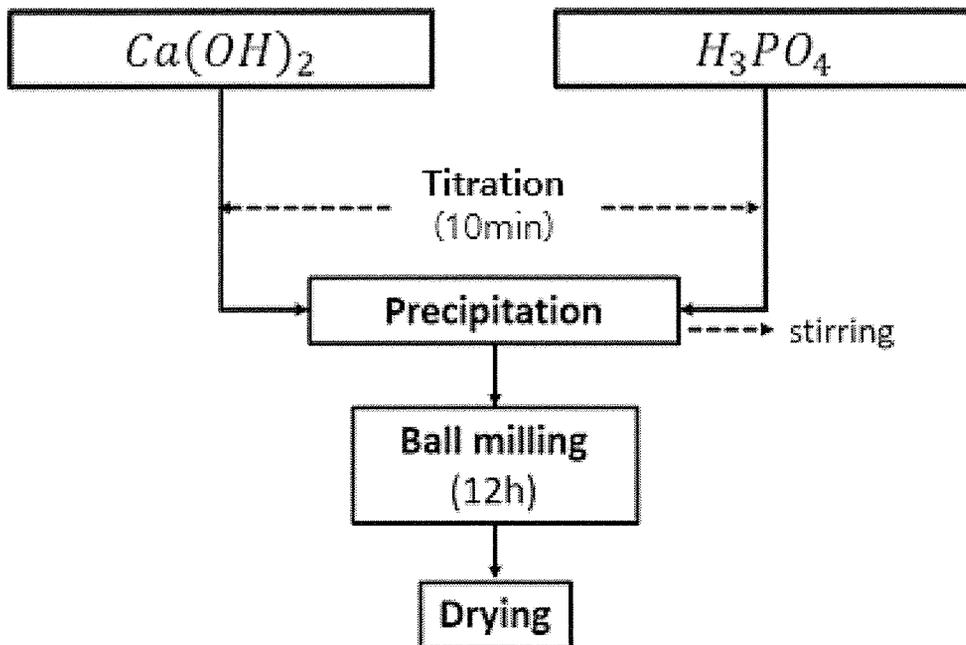


Fig. 6. Mechanism of modified wet chemical precipitation combined with ball milling process.

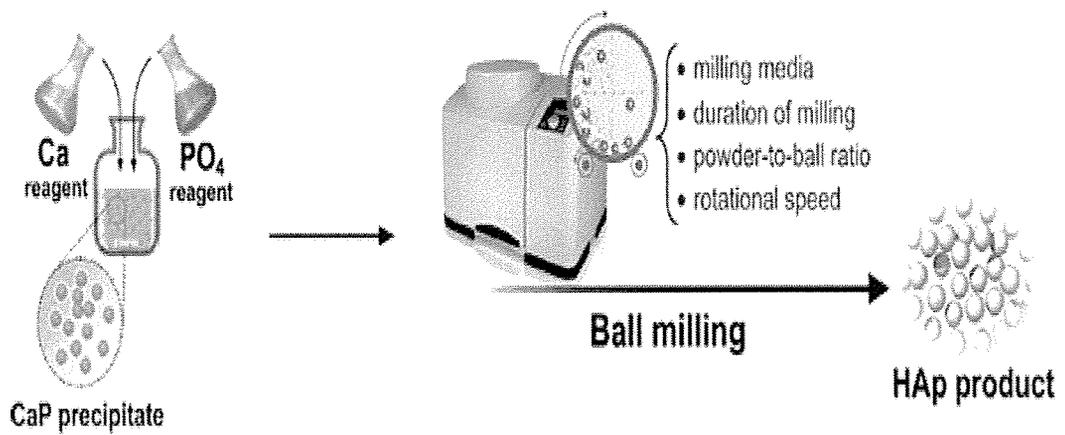


Fig. 7. Procedure of modified wet chemical precipitation combined with ball milling process.

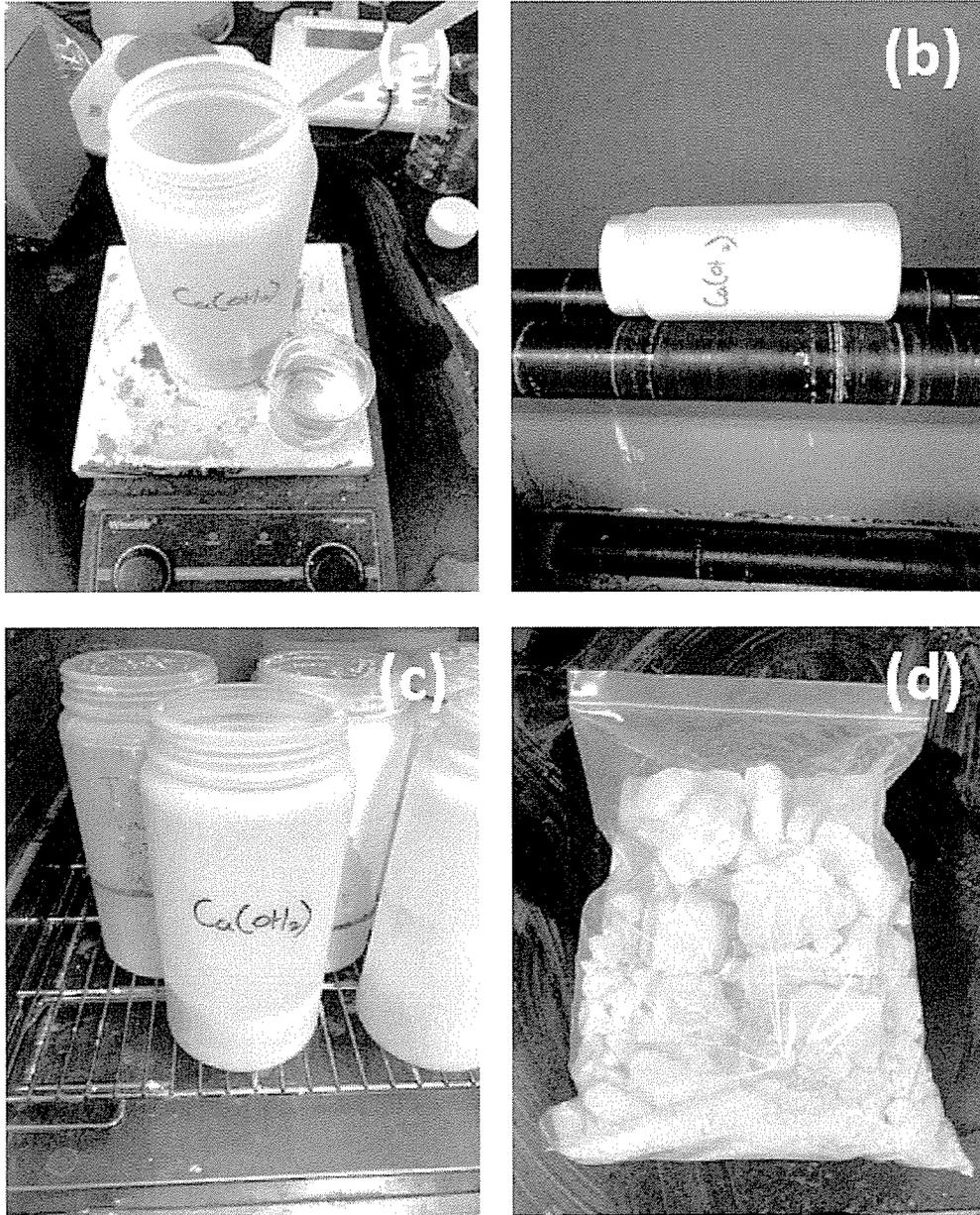


Fig. 8. Calcium phosphate synthesis process : (a) adding H_3PO_4 into $Ca(OH)_2$ aqueous suspension solutions, (b) resultant precipitates under ball milling process, (c) drying process, (d) synthesized calcium phosphate powder.

3.2. 열처리

위의 과정을 통해 합성된 분말은 500°C에서 900°C의 다양한 온도에서 1시간 하소시켜 상변화를 관찰하였다. 또한 건조된 분말을 pellet으로 성형하여 1100°C에서 2시간 동안 소결 시켰다. 파우더 및 소결 세라믹의 특성은 Cu K α 방사선($\lambda = 1.5418\text{\AA}$)을 사용하는 X선회절분석기(XRD)와 전계방사형주사전자현미경(FE-SEM)을 사용하여 분석하였다. 합성된 분말의 입자크기는 Scherrer's equation에 따라 XRD피크의 broadening을 통해 계산되었다. Scherrer's equation의 변수들은 Table. 4에 나타내었다.

Table 4. scherrer' s equation value

Value	Feature
Scherrer' s equation	$D_{cal} = 0.89 \lambda / (B \cos \theta)$
D_{cal}	particle size
λ	wavelength
B	full width at half maximum(FWHM) in radians
θ	diffraction angle

제 4 장 결과 및 고찰

4.1. 인산칼슘 분말의 pH특성

본 연구에서 기계적 불 밀링 공정을 통한 습식 침전 반응을 이용해 합성한 β -TCP, biphasic HA/ β -TCP, HA 의 Ca/P 비는 각각 1.30, 1.50, 1.67 이었다. 침전 반응 후 초기 pH는 용액에서 염기/산 비가 낮아져 Ca/P 비가 1.67에서 1.30로 감소함에 따라 11.3에서 4.9로 감소했다. 침전 후 용액 초기 pH 및 불 밀링 공정 후의 pH 값을 Table 5 에 나타내었다. Ca/P몰비 1.67의 용액의 침전 반응 후 초기 pH 값은 11.3으로 측정되었고 불 밀링 공정 후에 7.4로 감소되었다. Ca/P 몰비 1.5에서 초기 pH값은 10.0에서 불 밀링 공정 후에 7.8로 감소하였다. 이러한 pH 값의 감소는 아래 식 (1),(2)에 따라 반응물 용액 중의 자유 수산화물 (OH^-)의 소비로 HA를 형성하는 불 밀링 공정을 통해 미 반응 전구체의 화학반응이 완료 되었기 때문이다. 반대로 Ca/P 몰 비가 1.30 인 β -TCP의 경우, 침전 반응이 진행된 후에 4.9의 낮은 pH 값을 갖지만 불 밀링 과정 동안 pH 값이 7인 H_2O 가 생성되기 때문에 불 밀링 시간동안 pH 값이 4.9에서 6.5로 증가하였다.



Table 5. pH values with ball milling time of precipitated calcium phosphates powders of different precursor Ca/P ratios: Ca/P = 1.30, 1.50 and 1.67

Samples	pH with ball milling time			
	As-prepared	1 h	6 h	12 h
Ca/P=1.67	11.3	10.9	7.7	7.4
Ca/P=1.50	10.0	8.9	7.9	7.8
Ca/P=1.30	4.9	5.8	6.5	6.5

4.2. 인산칼슘 분말의 불 밀링 및 열처리 특성

Ca / P = 1.67의 비율 으로 10분 이내에 전구체 용액을 혼합하여 분말을 제조할 때 석출물의 주된 상은 DCPD ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)로서 목표하는 순수한 HA상이 얻어지지 않았다. DCPD상이 나타나면 상은 상당히 안정적이었으며, DCPD상을 HA상으로 바꾸기 위해서 Fig. 9에 나타난 바와 같이 최대 1100°C의 열처리가 필요하다. 하지만 고온 열처리 후에도 순수한 HA상을 얻는 것은 어려웠다. 하지만 순수한 HA상은 간단한 기계적 불 밀링 공정을 통해 합성 될 수 있었다. 불 밀링 공정이 단일 HA상 합성에 미치는 영향을 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 알 수 있듯이, 불 밀링 공정에 의한 DCPD에서 HA로의 급격한 상 변화가 있었으며 단일 HA상 합성을 위해 6시간 이상의 불 밀링이 필요하였다.

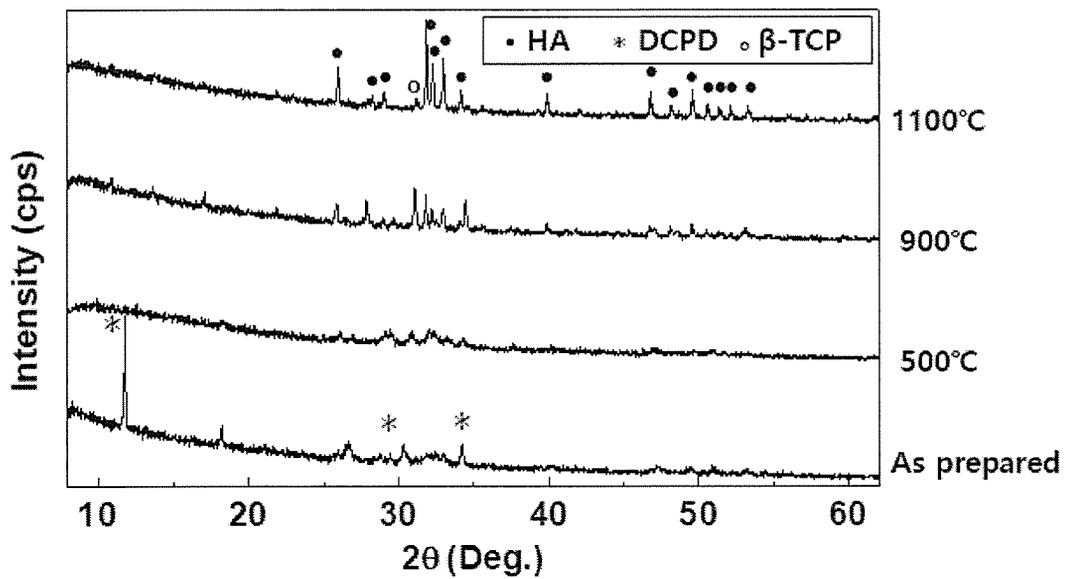


Fig. 9. XRD patterns of prepared HA powders from precursor Ca/P = 1.67 prepared by thermally at different temperatures.

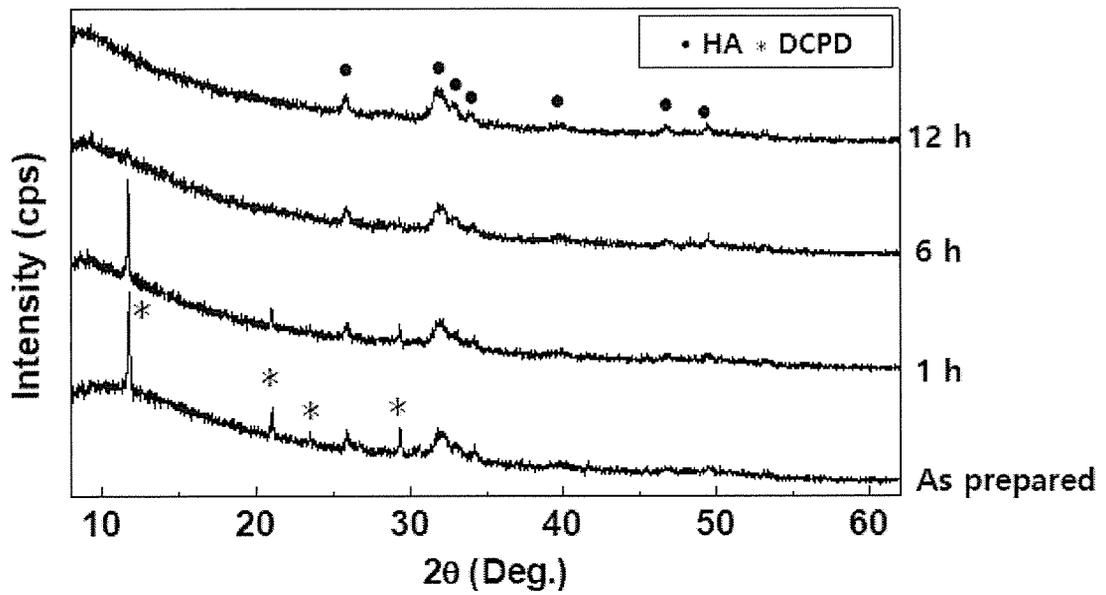


Fig. 10. XRD patterns of prepared HA powders from precursor $\text{Ca/P} = 1.67$ prepared by ball milling process with various milling time.

한편 β -TCP상은 볼 밀링 공정만으로 쉽게 합성되지 못하였고, β -TCP상, biphasic HA/ β -TCP상을 얻기 위해 열처리가 필요하였다. Fig. 11, 12, 13 은 각각 Ca / P 비율 1.30, 1.50, 1.67으로부터 12시간 동안 볼 밀링 하여 제조된 인산 칼슘 분말의 XRD 패턴을 나타내고 있다. 전구체의 Ca / P비율 1.30에서는 HA상과 DCPD상의 혼합 상을 얻었다. 전구체 Ca / P 비가 1.50과 1.67 인 경우, XRD패턴은 다른 상 없이 HA상만을 나타내고 있다. 또한 HA피크의 넓고 약한 강도는 제조된 인산칼슘 분말의 나쁜 결정성이나 나노미터 크기의 결정영역을 나타낸다. 전구체 비 Ca / P = 1.50, 1.67에서 제조된 침전물에 대한 피크 사이에는 현저한 차이가 없으며, Scherrer' s equation에 의해 계산된 분말의 크기는 약 26nm로서 나노미터 크기로 나타난다.

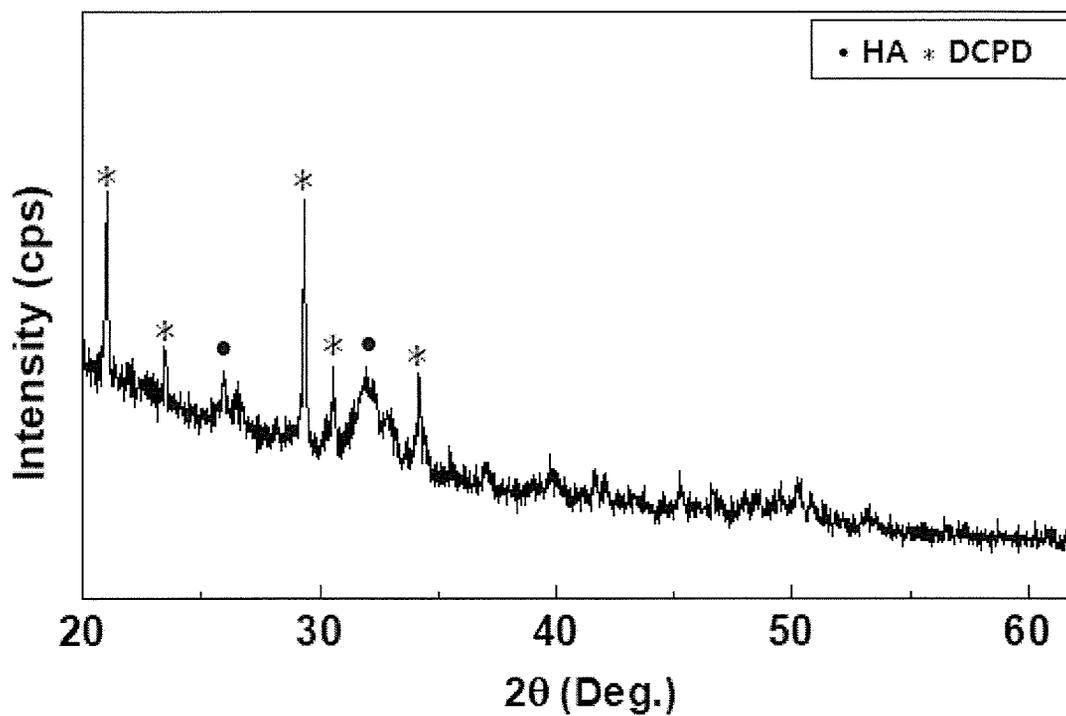


Fig. 11. XRD patterns of precipitated calcium phosphates powders from ratio of precursor Ca/P=1.30.

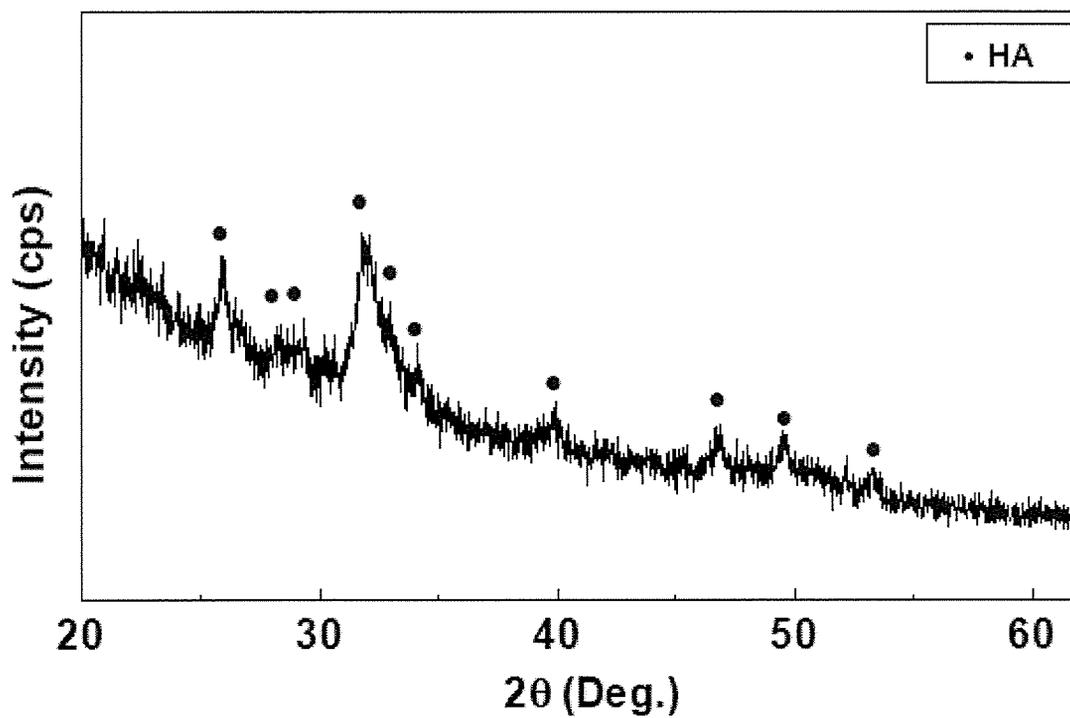


Fig. 12. XRD patterns of precipitated calcium phosphates powders from ratio of precursor Ca/P=1.50.

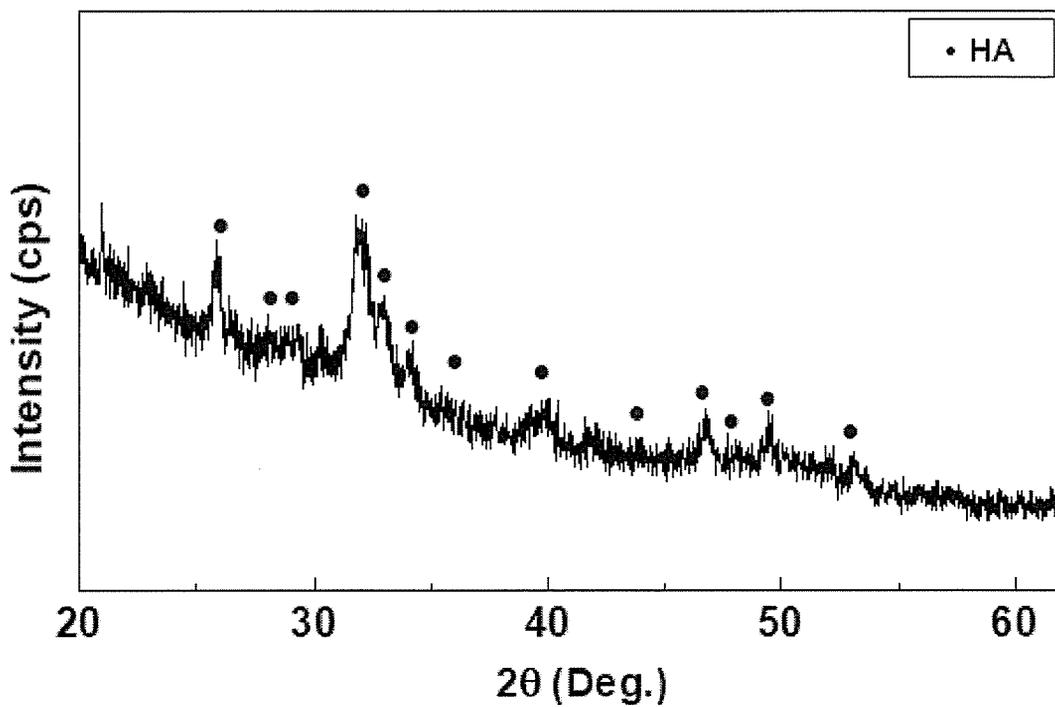


Fig. 13. XRD patterns of precipitated calcium phosphates powders from precursor ratio of Ca/P=1.67.

Fig. 14에 나타낸 XRD패턴을 보면, Ca / P = 1.30 인 분말의 경우, 하소 온도가 500°C 에서 900°C 로 증가함에 따라, 기존의 DCPD상과 HA상을 소비함으로써 순수 β -TCP 상이 얻어졌음을 알 수 있다. Ca / P = 1.50 인 분말의 경우 biphasic (HA/ β -TCP)이 얻어졌으며 Fig. 15에 나타난 열처리 XRD패턴에서는 900°C 에서의 하소 후에 기존의 HA상에 β -TCP상이 나타나는 것을 보여준다. 이는 비정질에서 결정질 으로 상전이가 일어난다는 것을 알 수 있다. β -TCP와 HA의 용적 비율은 상대 강도 비(relative intensity ratio)를 이용하여 계산하였으며 HA / β -TCP 비는 900°C 에서 35/65 였다.

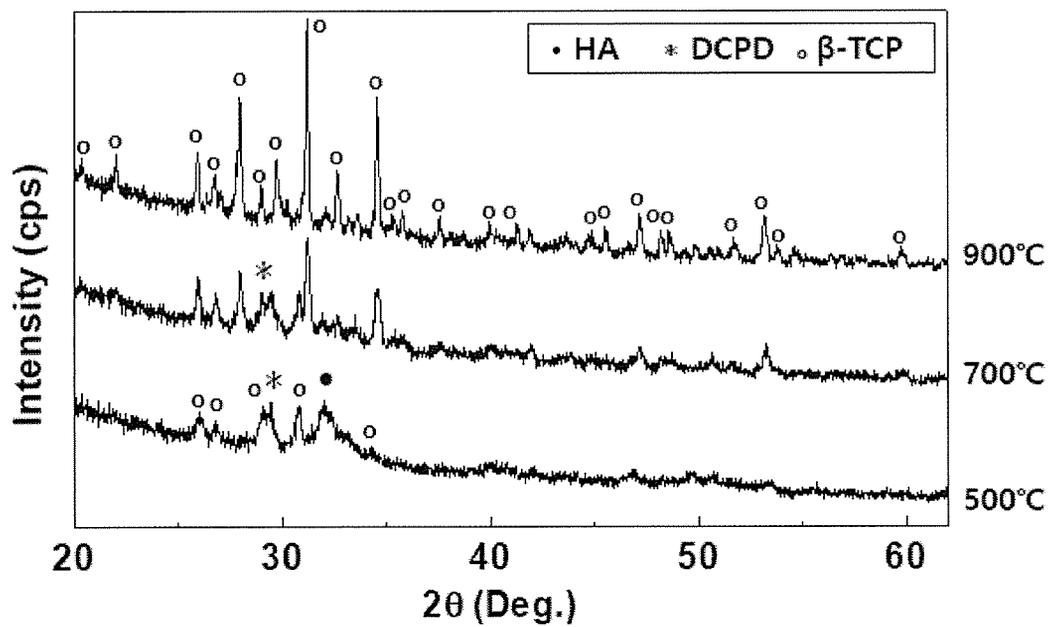


Fig. 14. XRD patterns of prepared calcium phosphates powders from precursor ratio of Ca/P=1.30 calcined at different temperatures.

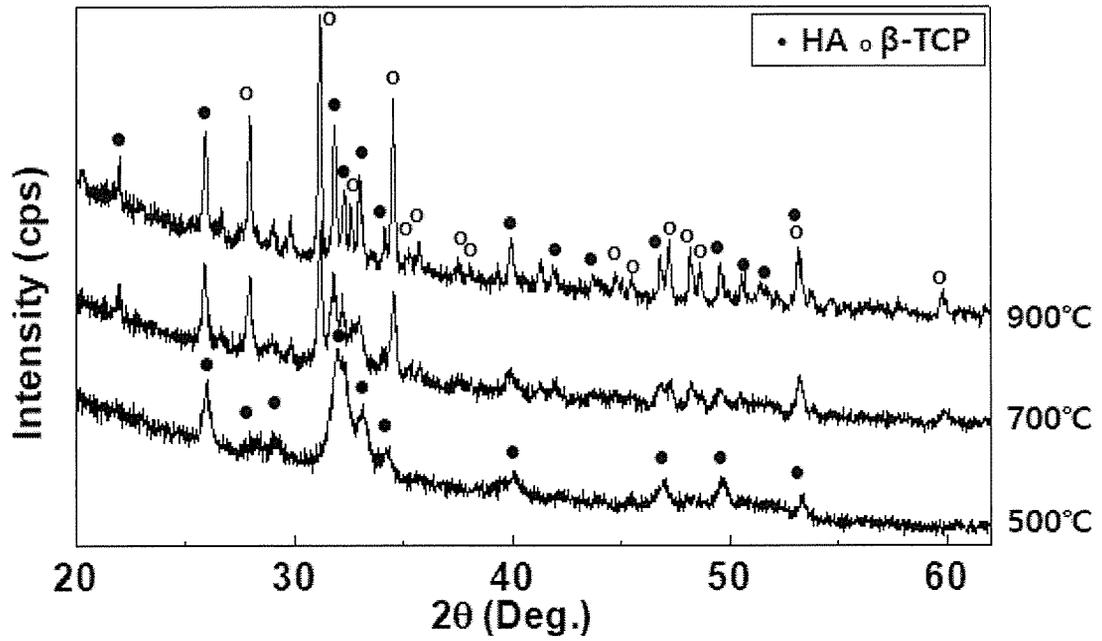


Fig. 15. XRD patterns of prepared calcium phosphates powders from precursor ratio of Ca/P=1.50 calcined at different temperatures.

Ca / P = 1.67인 분말에서는 단상HA가 얻어졌으며 Fig. 16에 나타난 전반적인 피크는 소성온도가 증가함에 따라 더 명확하게 나타나고 좁은 피크 폭은 결정도 및 미립자 크기의 증가를 의미한다는 것을 알 수 있다. 또한 소성온도가 500℃에서 900℃로 증가하면 미립자 크기는 30nm에서 50nm로 증가한다는 것을 알 수 있으며 불순물이나 2차상이 나타나지 않았다.

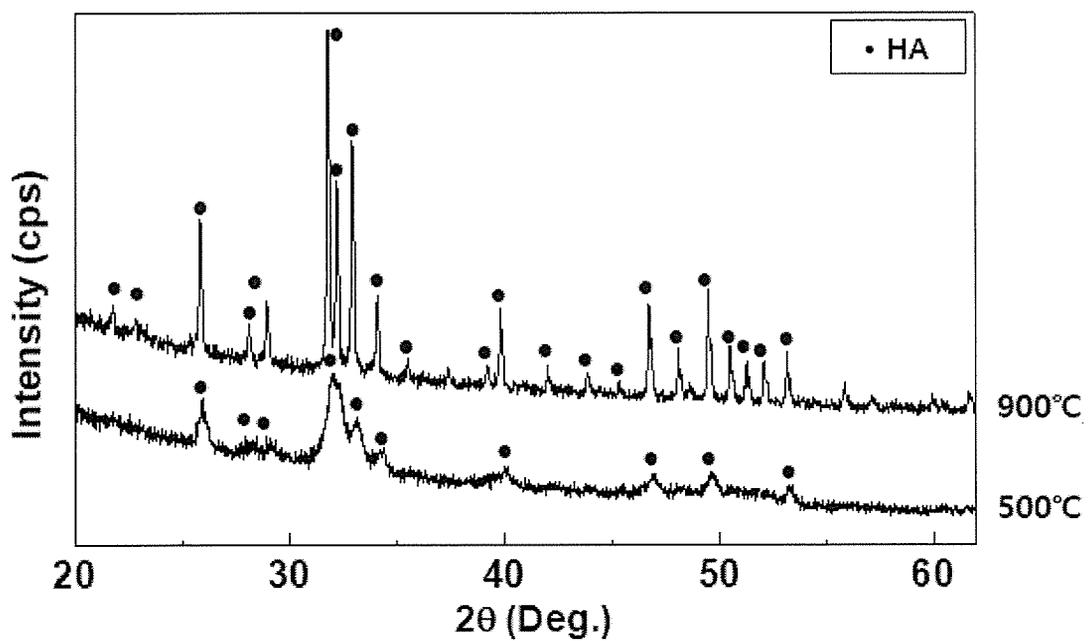


Fig. 16. XRD patterns of prepared calcium phosphates powders from precursor ratio of Ca/P=1.67 calcined at different temperatures.

4.3. 인산칼슘 분말의 소결 특성

본 연구에서 소결 전 pellet의 직경은 12.71mm였다. 1100°C에서 2시간 소결한 후, Ca / P = 1.67의 HA 분말의 경우 직경이 9.85mm로 22.5% 직경 감소가 일어났으며 Ca / P = 1.50의 biphasic HA/ β -TCP 분말의 경우 9.5mm로 25.3%의 직경감소가 일어났고 Ca / P = 1.30의 β -TCP 분말의 경우 10.95mm로 18.5%의 직경감소가 일어났다. Table 6에 소결 후 pellet 직경 변화를 나타내었다. 또한 Fig. 17 에는 소결체의 투명도를 나타내었다. 어느 정도의 투명도를 가지는 것으로 보아 양호한 소결 특성을 보이며 분말의 소결성은 입자 크기가 작을수록 좋아지므로 분말의 입자 크기 또한 매우 미세하다고 생각된다.

Table 6. Change of pellet diameter after sintered at 1100°C

Samples	Pellet diameter(mm)		
	As-prepared	After sintered	Reduction ratio
Ca/P=1.67	12.71	9.85	22.5%
Ca/P=1.50	12.71	9.5	25.3%
Ca/P=1.30	12.71	10.95	18.5%

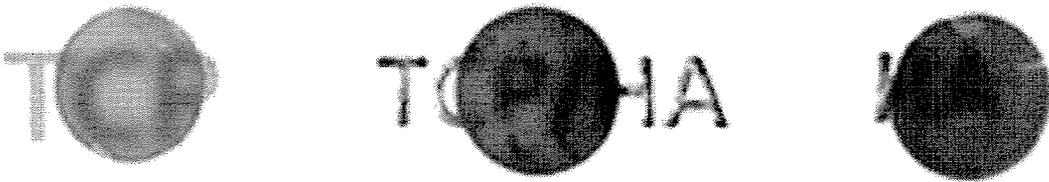


Fig. 17. Translucency example for the sintered specimens at 1100°C for 2h using the prepared calcium phosphates powders (TCP from Ca/P = 1.30, TCP/HA from Ca/P = 1.50 and HA from Ca/P = 1.67).

Fig. 18은 Ca / P 비율이 각 1.30, 1.50, 1.67인 시편이 1100℃에서 2시간 동안 소결되었을 때의 미세 구조를 보여준다. 크기가 약 0.5~1.8 μm 인 입자가 관찰된다.

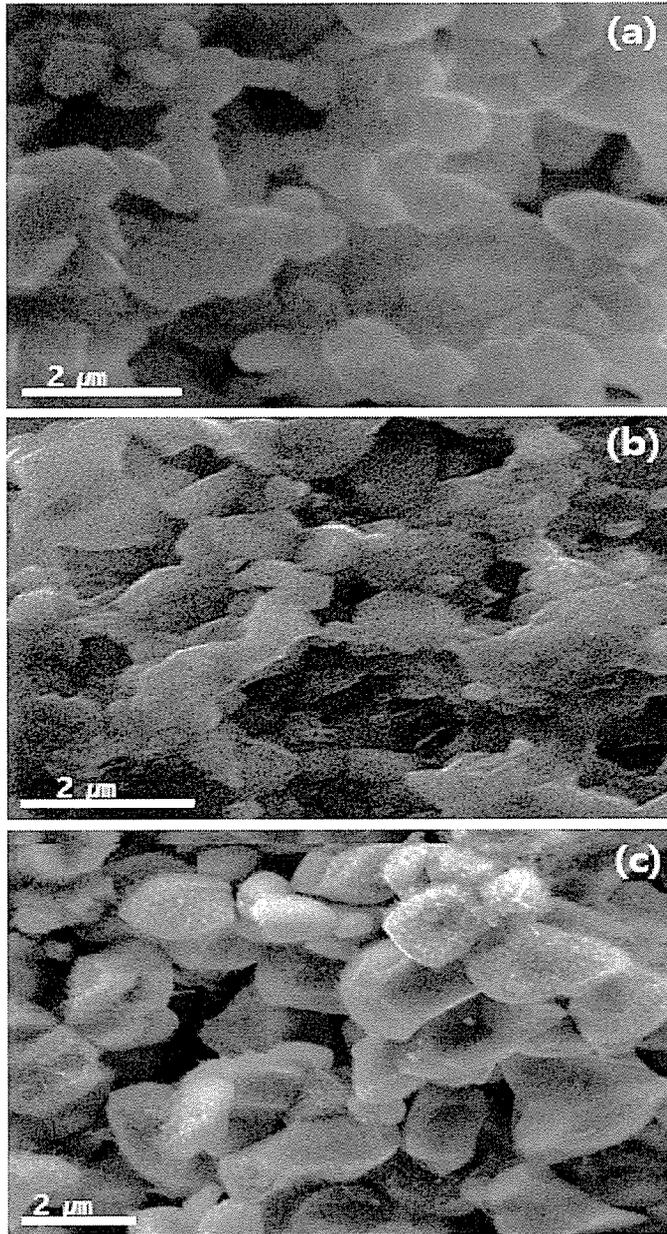


Fig. 18. SEM micrographs of the β -TCP/HA and HA ceramics sintered at 1100°C for 2h using the prepared powders of different precursor Ca/P ratios: (a) Ca/P = 1.30, (b) Ca/P = 1.50 and (c) Ca/P = 1.67.

제 5 장 결 론

수용액을 사용한 습식화학 침전법에 불밀링 공정을 적용하여 3가지 Ca / P 비율(1.30, 1.50, 1.67)을 가진 인산칼슘 분말을 합성하였고 열처리를 통해 각 β -TCP, biphasic HA/ β -TCP, HA상을 합성 하였다. 전구물질로서 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)과 인산(H_3PO_4)을 사용하였고 용매로는 H_2O 만을 사용 하였다. 불 밀링에 따른 인산칼슘분말 상변화를 조사하기 위해 지정된 시간마다 pH와 XRD peak를 분석 하였으며, 하소 및 소결 열처리 특성을 조사하기 위해 온도별 XRD peak와 투광도를 조사하였다. 본 연구를 통해 얻은 결과를 아래에 구체적으로 나타내었다.

1. 불 밀링 공정동안 3가지 각기 다른 Ca / P 비율을 가진 용액의 pH가 7에 가까워 지는 것을 알 수 있었다. 이는 반응물 용액중의 자유 수산화물의 소비로 미 반응 전구체의 화학 반응이 일어나기 때문이며, pH가 낮은 값에서 7로 가까워지는 것 또한 불 밀링 과정 동안 전구체 내에서의 합성 반응을 통해 pH 값이 7인 H_2O 가 생성되기 때문이다. 따라서 불 밀링 공정이 전구체 내의 미반응 물질들을 반응 시킨다는 것을 알 수 있다.

2. 불 밀링 공정 이전에 습식 화학 침전법 으로 얻어진 상은 DCPD상이었으며 이를 1100°C 열처리 하였을 때에도 순수한 HA상은 얻어지지 않았다. 하지만 습식화학침전을 통해 얻은 DCPD분말을 열처리 없이 불 밀링 하였을 때 DCPD 상에서 HA상으로의 급격한 상변화를 관찰 할 수 있었으며 12시간의 불밀링 공정 후에 순수 HA상을 얻을 수 있었다. 이는 HA상 합성에 불 밀링 공정이 효과적이라는 것을 보여준다.

3. β -TCP상과 biphasic HA/ β -TCP상은 불 밀링 공정 이후에 추가적인 열처리가 필요 하였으며 900°C 에서 1시간 열처리를 해 주었을 때 기존의 DCPD상과 HA상을 소비하여 순수 β -TCP상과 biphasic HA/ β -TCP상을 얻을 수 있었다. 이는 β -TCP상과 biphasic HA/ β -TCP상을 얻기 위해서는 불 밀링 공정이후에 열처리가 수반되어야 한다는 것을 알 수 있다.

4. 투과도 조사를 통해 β -TCP, biphasic HA/ β -TCP, HA이 1100°C 의 비교적 낮은 온도에서 성공적으로 조밀하게 소결 되었다는 것을 알 수 있었다. HA의 경우 조밀한 세라믹을 얻기 위한 소결온도는 1250°C 이상인 것으로 알려져 있으며 β -TCP는 1200°C 에서 β -TCP상이 α -TCP상으로 바뀌기 때문에 낮은 온도에서의 소결이 필수적이다. 따라서 본 연구에서의 불 밀링 공정을 결합한 습식 화학 침전법을 통해 합성된 인산칼슘 분말은 비교적 낮은 온도에서도 조밀한 소결체가 얻어 진다는 것을 알 수 있다.

수용액을 사용한 습식 화학 침전법에 불밀링 공정을 적용하여 제조된 β -TCP, biphasic HA/ β -TCP, HA의 세 가지 인산칼슘분말은 기존의 대부분의 습식 화학 침전법에 필요하던 pH조절 및 Aging, Filtering시간을 필요로 하지 않고 간단한 불 밀링 공정을 추가함으로써 간단하고 편리하며 경제적인 경로를 제공했다. 본 연구에서의 제조 방법은 미세 나노 입자의 높은 반응성으로 인하여 상대적으로 낮은 소결온도를 가지며 소결 온도에서 특정 투명도를 갖는 고밀도 세라믹이 형성되어 생체세라믹스로서의 사용이 기대된다. 또한 본 연구를 통하여 제조된 인산칼슘이 가진 금속이온과의 높은 치환성과 높은 용융온도 특성을 이용하여 콘크리트와 혼합해서 사용 시 원자로 중대사고시 코어캐처용 희생내화물로서의 사용 가능성 또한 기대할 수 있을 것으로 보인다.

감사의 글

먼저 6년간의 연구실 생활동안 전공에 관한 가르침과 연구 활동에 몰심양면으로 지원해 주신 이병우 교수님께 깊이 감사드립니다. 그리고 전공에 대해 많은 가르침을 주신 문경만 교수님, 이성열 교수님, 최일동 교수님, 김윤해 교수님, 김준영 교수님, 이은경 교수님, 심도식 교수님께 감사드립니다.

그리고 연구실생활에 있어서 많은 도움을 주신 박유경 조교누나, 많은 조언을 주신 앞선 연구실 선배님들, 전공에 대한 어려움이나 연구실 생활에서의 문제들에 있어 직접적 도움을 주신 양준석형, 그리고 학부 생활동안 연구실 생활에 적응할 수 있게 도와주신 이진희형, 김동진형, 조수진누나 에게도 감사하다는 말을 전하고 싶습니다. 실험실 생활을 같이한 한준형, 문성욱, 장미림, 김선영, 박기현, 강민주 등에게도 고마움을 전하고 싶습니다. 저와 함께 석사생활동안 고생하며 많은 도움을 주었던 김세윤형, 권성민에게도 감사하다는 말을 전하고 싶습니다.

마지막으로 긴 학교생활동안 아들을 믿고 기다려 주신 부모님께 깊은 감사를 전하고 싶습니다. 이 연구를 읽으신 모든 분들께 도움이 되었으면 좋겠습니다.

감사합니다.

참 고 문 헌

1. 이상훈, 「졸·겔법에 의한 세라믹 나노분체의 합성 및 응용 어디까지 왔나?」, 한국세라믹학회, Vol. 5, No. 4, 16-21, 2008.
2. 김세권, 이창국, 이응호, 「참치 뼈를 이용한 Hydroxyapatite 세라믹 복합체의 합성 및 생체 친화성(제1보)건식법으로 분쇄한 Hydroxyapatite 및 Wollastonite가 첨가된 소결체의 특성」, 한국공업화학회Vol. 8, No. 6, 994-999, 1997.
3. 이윤주, 「Si, Mg 치환 hydroxyapatite 합성 및 소결 특성에 관한 연구」, 석사학위논문, 연세대학교대학원, 2003.
4. 문찬용, 「HA/ β -TCP를 전달체로 누드마우스에 이식된 사람 치수줄기세포와 조상아세포의 경조직 형성능에 대한 연구」, 석사학위논문, 단국대학교대학원, 2017.
5. S. H. Rhee, 「Synthesis of hydroxyapatite via mechanochemical treatment, Biomaterials」, Vol. 23, 1147-1152, 2002.
6. M. Sadat-Shojai, M. T .Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi and A. Jamshidi, 「Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures」, Acta Biomaterialia, Vol. 9, 7591-7621, 2013.
7. M. Markovic, B. O. Fowler and M. S. Tung, 「Preparation and comprehensive characterization of calcium hydroxyapatite reference material」, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, Vol. 109, 553-568, 2004.
8. 권동욱, 박광희, 이상무, 장두훈, 홍성창, 「V₂O₅/TiO₂ 촉매의 Ball Milling에

- 따른 산소 거동 특성 연구」, 대한공업화학회, Vol. 22, No. 6, 605-609, 2011.
9. Y. G. Kim, D. S. Seo and J. K. Lee, 「Dissolution of hydroxyapatite derived from natural bones」, 2nd International Conference on Recent Advances in Composite Materials, Vol. 68, 20-23, 2007.
 10. 송용근, 「골수복재용 생체활성 BCP분말의 합성 및 지지체의 제조」, 석사학위논문, 부산대학교대학원, 2011.
 11. 송창원, 「실리콘 이온의 치환에 따른 BCP분말의 결정학적 특성 분석 및 생체활성 평가」, 석사학위논문, 부산대학교대학원, 2011.
 12. 김주성, 「DCPD를 이용한 골 대체물용 OCP의 합성 메커니즘 및 특성평가에 관한 연구」, 석사학위논문, 영남대학교대학원, 2018.
 13. Boo JS, Yamada Y, Okazaki Y, Hibino Y, Okada K, Hata K, Yoshikawa Y, Sugiura Y and Ueda M, 「Tissue-Engineered Bone Using Mesenchymal Stem Cells and a Biodegradable Scaffold」, J Craniofac Surg. Vol. 13, No. 2, 231-239, 2002.
 14. Kuo TF, Lee SY, Wu HD, Poma M, Wu YW and Yang JC, 「An in Vivo Swine Study for Xeno-Grafts of calcium Sulfate-Based Bone Grafts with Human Dental Pulp Stem Cells (Hdpscs)」, Mater. Sci. Eng. C, Vol. 50, 19-23, 2015.
 15. 이택, 우기도, 강동수, 이해철, 장준호, 「SPS로 제조된 HA/ β -TCP 복합재의 기공의 크기와 분포에 미치는 지지체 량의 영향」, 한국재료학회, Vol. 25, No. 4, 165-170, 2015.
 16. 김용국, 「동물 뼈로부터 수산화 아파타이트 분말의 제조 및 소결특성」, 석사학위논문, 조선대학교대학원, 2008.
 17. 정희철, 「TCP/ Al_2O_3 복합재료의 제조 및 특성」, 석사학위논문, 안동대학교, 2017.

18. 임종호, 「상호 연결성 구상 기공 구조 다공성 HA/TCP 지지체의 조직공학 적 골성 회복능 평가」, 박사학위논문, 경북대학교대학원, 2008.
19. Schmidt-Rohr. K, J. Clauss and H.W. Spiess, 「Correlation of structure, mobility, and morphological information in heterogeneous polymer materials by two-dimensional wideline-separation NMR spectroscopy」, *Macromolecules*, 25(12) 3273-3277, 1992.
20. 이종근, 한상목, 「용제법에 의한 규회석 단결정 성장에 관한 연구」, 한국 화학공학회 Vol. 13, No. 1, 1975.
21. 김주성, 「DCPD를 이용한 골 대체물용 OCP의 합성 메커니즘 및 특성평가에 관한 연구」, 석사학위논문, 영남대학교대학원, 2018.
22. 문병배. 「생체 기능성 무기소재의 합성과 응용」, 박사학위논문, 한양대학교대학원. 2008.
23. 구진희, 「수열합성법으로 제조한 나노크기의 산화아연 형상제어 및 산화아연 나노로드 성장」, 석사학위논문, 한국해양대학교대학원, 2012.
24. E. Matijevic, R. Salmon, 「Preparation of colloidal magnesium-aluminum-silicates by hydrolysis of a mixed alkoxide」, *Ceramics international*, Vol. 16, No. 3, 157-163, 1990.
25. 주용탁, 「전기화학적 침전법을 이용한 금속산화물 합성 및 전기화학 커패시터의 전극활물질 특성연구」, 석사학위논문, 인하대학교대학원, 2013.
26. 나노세라믹분말, 한국과학기술정보연구원, 7-13, 2008.
27. C. Suryanarayana, 「Mechanical alloying and milling」, *Prog. Mater. Sci.*46, p1-184, 2001.
28. A. Bor, B. Ichinkhorloo, B. Uyanga, J. Lee and H. Choi, 「Cu/CNT nanocomposite fabrication with different raw material properties using a planetary ball milling process」, *Appl. Sci. Lett.* 1, 2-7, 2015.

29. 이석기, 이형동, 신호순, 이병교, 「합성 Hydroxyapatite/Polyacrylic Acid 균질복합체의 제조 및 특성」, 한국세라믹학회, Vol. 39, No. 11, 1097-1102, 2002.
30. 신용규, 정형진, 김병호, 「습식법으로 제조한 수산화아프타이트의 침전과 그 분말에 대한 Ca/P 몰비의 영향」, 한국세라믹학회, Vol. 25, No. 6, 631-638, 1988.