

## 습식법으로 제조한 수산화아프타이트의 침전과 그 분말에 대한 Ca/P 몰비의 영향

신용규 · 정형진 · 김병호\*

한국과학기술원 무기재료연구실

\*고려대학교 재료공학과

(1988년 9월 12일 접수)

### Effect of Ca/P Mole Ratio on the Precipitation and Powder of Hydroxyapatite Synthesized by the Wet Method

Yong - Gyu Shin, Hyoung - Jin Jung and Byong - Ho Kim\*

Inorganic Material Lab., KAIST

\*Dept. of Material Engineering, Korea University

(Received September 12, 1988)

#### 요 약

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  와  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  수용액으로부터 수산화아프타이트를 제조하여 그 침전입자 및 분말특성에 대해 출발용액의 조성(Ca/P 몰비)이 미치는 영향을 조사 검토하였다.

출발용액들의 pH는 11, 조성은 Ca/P 몰비로 1.64-1.79(혹은 1.85)까지 상온에서 반응시켜 수산화아프타이트 침전물 및 분말을 제조하였다.

수산화아프타이트 침전입자들은 rod 형으로 서로 응집되어 있었다. 이들 응집입자들의 평균크기는  $2\mu\text{m}-8\mu\text{m}$  에 걸쳐 있었으며 Ca/P 몰비 1.75에서 최소값을 나타내었다.  $90^\circ\text{C}$ 에서 15시간 이상 건조된 수산화아프타이트분말들은 모두 미량의  $\text{CO}_2$ 를 함유하고 있었으며, 미세하며 저결정성이었다. 이 분말들의 비표면적은  $104-137\text{m}^2/\text{g}$ , 총기공체적은  $0.396-0.467\text{cc/g}$  이었으며 Ca/P 몰비 1.75에서 모두 최대값을 나타내었다. 그리고,  $\text{H}_2\text{O}$  함유율은 Ca/P 몰비에 따라 증가하였다(Ca/P 몰비  $> 1.67$ ). 열처리온도에 따른 상변화는 대부분이 조성에서는  $1300^\circ\text{C}$ 까지 안정한 수산화이프타이트상이었으나 Ca/P 몰비 1.64의 경우는  $1200^\circ\text{C}$ 에서 수산화아프타이트상이  $\alpha$ -위트로카이트로 분해되었다.

#### ABSTRACT

Effect of Ca/P mole ratio on the precipitates and powder properties of hydroxyapatite was investigated.

Powder and precipitates of hydroxyapatite were synthesized by the reaction of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  solutions at room temperature. The pH value and compositions (Ca/P mole ratio) in starting solutions were 11 and 1.64-1.79(or 1.85), respectively.

Rodlike hydroxyapatite precipitates were agglomerated together. The average agglomerated particle size

was ranged from 2-8  $\mu\text{m}$ . Among compositions, the minimum agglomerated particle size was shown at the Ca/P mole ratio 1.75.  $\text{CO}_2$  was contained in hydroxyapatite powders and these ultrafine powders had poor crystallinity. The specific surface area and specific total pore volume of hydroxyapatite powders were 104-137  $\text{m}^2/\text{g}$  and 0.396-0.467  $\text{cc}/\text{g}$ , respectively. When the Ca/P mole ratio was 1.75, these values were the maximum. And water content increased with the Ca/P mole ratio (Ca/P mole ratio > 1.67). In most cases, hydroxyapatite was stable to 1300°C. However, in the case of Ca/P mole ratio 1.64, hydroxyapatite was changed to  $\alpha$ -whitlockite at 1200°C.

## 1. 서 론

수산화아파타이트,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 는 생체경조직의 무기질성분이며 우수한 생체친화성을 갖고 있기 때문에 생체이식재료, 특히 경조직대체재료로서의 이용이 활발히 연구되고 있다.

그러나 수산화아파타이트 소결체의 기계적강도, 상대밀도, 미세구조등은 보고자에 따라 큰 차이가 있다. 이것은 소결체의 성질이 합성법에 기인한 원료입자의 형태(크기, 형상), 성형법 혹은 소결조건에 따라 크게 변하기 때문이라 생각되며, 그것들의 보고 예를 일괄적으로 비교하는 것은 곤란하다고 생각된다.

합성법으로서는 습식, 건식, 수열법등이 있지만 습식법은 미립자를 얻을 수 있어 강도가 우수한 생체이식재료를 얻을 수 있다는 이유로 많이 이용하고 있다.

습식법(침전법)의 원료로서 Ca 원은  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 가 가장 많이 쓰이나  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  등이 사용되고 pH 조절용으로는  $\text{NH}_3$  가스,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  등이 사용된다.

Hayek 등<sup>1)</sup>은  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 수용액으로 반응시켜 수산화아파타이트를 합성하였으며 Jarcho 등<sup>2)</sup>은 이 방법을 발전시켜 새로운 공정으로 고강도 수산화아파타이트 소결체를 제조하였다. Aoki 등<sup>3)</sup>은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 를 수용액으로 반응시켜 수산화아파타이트 분말과 그 소결체를 제조하였다.

요업체 제조에 있어서 출발원료의 분말특성은 성형이나 소결의 과정에 직접적 영향을 주며 제품의 특성이나 품질에 커다란 영향을 미친다. 고순도 미분의 합성법에 대한 연구개발이 점차 성행되고 있는 것은 요업체 제조에 있어서 원료분말에 대한 역할의 중요성이 실증되고 있기 때문이다.<sup>4)</sup>

이러한 원료 분말합성의 요업체 제조공정에 있는 품질 관리에 있어서도 필요되는 것이 원료 분말의 특성조사이

다.

수산화아파타이트의 경우 정량적인 조성(Ca/P 몰비=1.666...)으로 합성하여 고강도 소결체제조에 따른 부수적인 입자크기, 상분석 정도의 특성만을 연구<sup>1)</sup>하였고, 최근에는 수산화아파타이트 분말의 특성에 대한 연구가 점차 확대되고 있으며 이 분말의 특성은 보고자<sup>17,18)</sup>의 실험실 조건에 따라 다소 차이가 있기 때문에 서로 비교하기란 곤란하다고 생각된다.

본 연구에서는 습식법으로 초기용액의 조성은 Ca/P 몰비로 1.64에서 1.79(1.85)까지 하여 수산화아파타이트 분말을 제조하였으며 그 특성에 미치는 조성의 효과를 조사·검토 하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 수산화아파타이트 침전물 및 그 분말제조

이제 보고된 방법<sup>12)</sup>에 준하여  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  472g을 1800 ml 증류수에 용해시켜 칼슘수용액을,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 각각 3000 ml 증류수에 용해시켜 인산수용액을 제조하였다. 그리고나서 각 수용액을 28% 암모니아수로 pH 11이 되게 조절하였다. pH 11로 조절된 칼슘수용액을 고속교반하면서 pH 11로 조절된 인산 수용액을 4-5 시간 동안 적하시킨 후 48 시간 숙성하였다. 숙성된 침전물을 원심분리하여 부유물의 pH가 중성부근에 도달할 때까지 수세하였다. 수세된 침전물을 Büncher funnel을 사용하여 여과한 후 90°C에서 15시간 이상 건조하였다. 이 건조 케이크를 -100 mesh로 분쇄하였다. 요약된 수산화아파타이트 제조조건을 Table 1에 나타내었다.

### 2-2. 침전입자 및 분말 특성 조사

수세된 침전물의 입자형태는 수분간 고성능 초음파처리 후 투과전자현미경(Jeol사, Jem-200cx)으로 관찰하였고 침전입자의 분포 및 평균크기(중심경)는 원심식광투과원리를 이용한 Micron Particle Sizer(Shesin사, SKA-

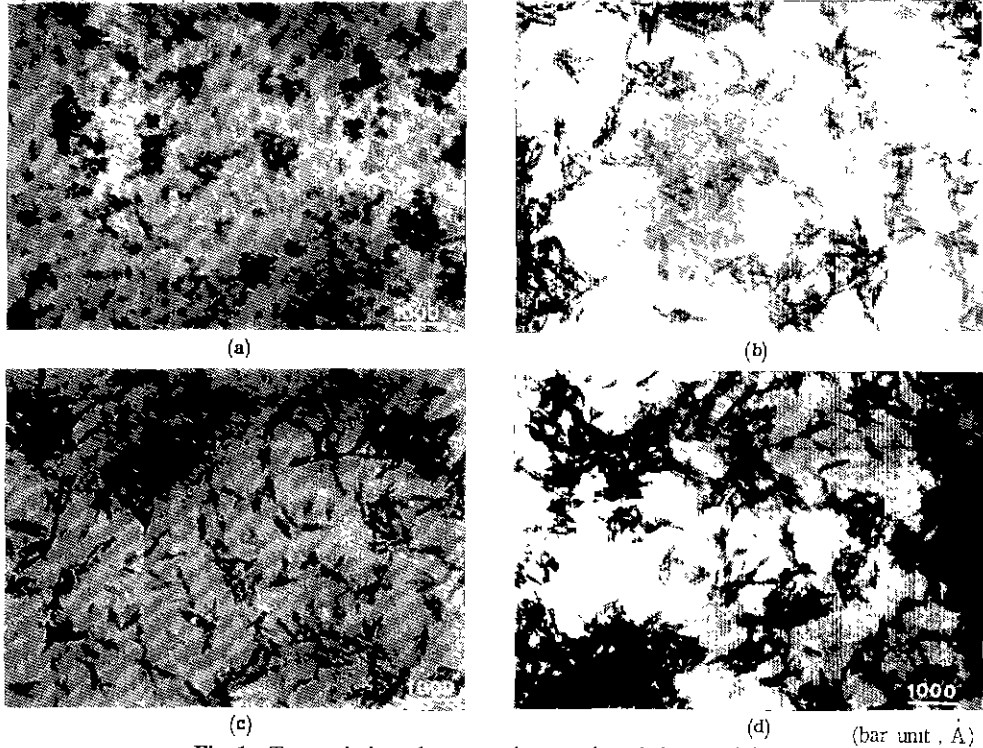


Fig. 1. Transmission electron micrographs of the precipitates.

(a) Ca/P mole ratio 1.64 (b) Ca/P mole ratio 1.69  
 (c) Ca/P mole ratio 1.75 (d) Ca/P mole ratio 1.79

5000)로 측정하였다. 건조분말의 비표면적(BET 면적)과 총기공체적은 질소흡착법에 의한 밀점법으로 측정하였다(Micromeritics 사, Flowsorb II 2300). 건조분말의 상분석 및 결정도는 X-회절기(Rigaku 사, B/MAX-3A)를 사용하여  $\text{CuK}\alpha$ 로 30 kV, 15 mA, 주사속도  $4^\circ/\text{min}$ 로 분석하였다. 분말의  $\text{H}_2\text{O}$  함유율은 승온속도  $5^\circ/\text{min}$ 로 하여  $1200^\circ\text{C}$ 까지 TG 분석하여 구하였으며 또  $1000^\circ\text{C}$  1

시간 열처리후 최종 무게감량으로도 구하였다. 분말의 구조 및 함성시 침투된  $\text{CO}_2$ 를 조사하기 위해 KBr 정제법에 의한 적외선흡수스펙트라(FT-IR, Analect 사, fx-6160)를 측정하였다. 분말의 열처리온도에 따른 상변화는 건조분말을  $1000^\circ\text{C} - 1300^\circ\text{C}$ 까지  $100^\circ\text{C}$ 간격으로 1 시간동안 열처리한 후 앞서의와 같은 조건으로 X-선 회절분석을 하였다.

Table 1. The Preparative Condition of Hydroxyapatite.

Starting materials	
Ca $(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	472 g in 1800 ml distilled water
$(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$	161 - 184 g in 3000 ml distilled water
Total volume of one charge	about 8 liter
Temperature of reaction	room temperature
Titration time of $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$	4 - 5 hours
Maturing time	48 hours
Theoretical Ca/ P mole ratio	1.64 - 1.79 ( 1.85 )
The pH value	11

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 초기 침전물의 형태 및 분포

Fig.1은 침전입자의 투과전자현미경사진이며 이것으로 수산화아파타이트 침전입자의 형태 및 크기를 알 수 있었다. 모든 침전입자는 길이가 약 200-700 Å 정도이고 지름은 약 50-150 Å으로 Hayek 등<sup>1)</sup>이 제조한 수십 μm보다 더 미세한 rod 형이었다. 그러나 Ca/P 몰비 1.64의 경우 rod 형을 나타내면서 다소 구형으로 관찰되고 있으며 나머지는 구형보다는 침형으로 관찰되고 있었다. 이것은 rod

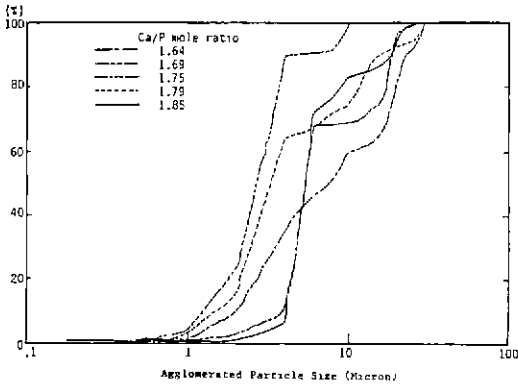


Fig.2. Agglomerated particle size distribution curves of the precipitates.

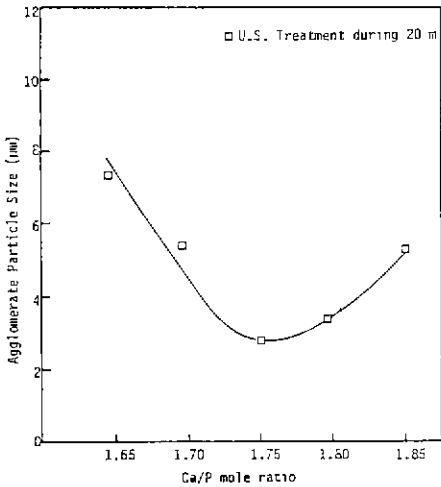


Fig.3. Variation of average agglomerated particle size as a function of Ca/P mole ratio(m : minutue).

형 입자의 종횡비 (aspect ratio) 차이라 사료된다.

원심식광투과법에 의한 침전입자의 분포를 Fig.2에 나타내었다. 대부분 10 μm 이하의 분포를 나타내고 있었으며 Ca/P 몰비 1.64에서 가장 넓은 입도분포를 나타내고 있었다.

Fig.2의 분포곡선에 의한 평균입자크기(중심경)의 변화를 Fig.3에 나타내었다. 평균입자크기는 약 2 μm에서 약 8 μm의 범위에 걸쳐있으며, 이것을 Fig.1의 투과전자현미경사진에 의한 침전입자의 크기와 비교해보면 수백배의 차이가 나고 있음을 알 수 있다. 이것으로 미루어 보아 수산화아파타이트 침전입자는 응집되어 있음을 알 수 있으며 분포곡선이나 평균입자크기의 변화는 응집인자들의 분포곡선과 평균입자크기의 변화임을 알 수 있다. 이 평균응집입자크기(중심경)의 변화는 Ca/P 몰비 1.75에서 최소값을 나타내고 있었다.

입자의 표면전하가 변화하면 응집력이 변화되어 그 결과 응집입자의 크기에 영향을 주게 되는데, 여기서는 초기용액의 조성 변화에 의해서 그 값이 변화됨을 알 수 있으며 Ca/P 몰비 1.75에서 가장 작은 응집력을 나타내어 표면전하 값이 가장 큼을 알 수 있고 그 외의 조성에서는 표면전하가 0에 가까워져 응집력이 증가되고 있다고 사료된다.

#### 3-2. 건조분말의 특성

3-1과 같은 성질을 갖는 침전물을 여과한 후 100 mesh

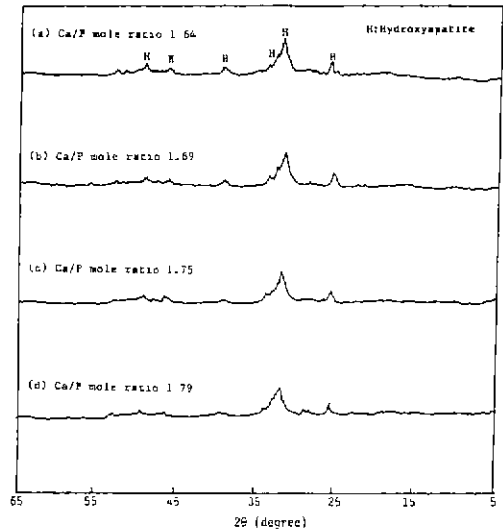


Fig.4. X-ray diffraction patterns of hydroxyapatite powders.

이하로 분쇄하여 얻은 분말의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Ca/P 몰비에 관계없이 모두 수산화 아파타이트 주피이크 위치 ( $2\theta = 25.8^\circ, 31-33^\circ$ )에서 넓은 피이크를 나타내고 있다. 이것은 제조된 분말이 결정도가 낮고 입자가 미세함을 단적으로 나타내고 있는 결과라고 사료된다.

Fig. 5는 수산화아파타이트 건조분말의 FT-IR 스펙트럼이다. 수산화아파타이트는 육방정계 구조를 이루고 있고 단위격자당 10 개의  $\text{Ca}^{2+}$  이온과 6 개의  $\text{PO}_4^{3-}$  이온 그리고 2 개의  $\text{OH}_2$  이온으로 되어 있다.<sup>19)</sup> 이러한 수산화아파타이트가 나타낼 수 있는 흡수띠의 갯수와 흡수띠가 나타내는 진동수의 값은  $\text{PO}_4^{3-}$  이온의 적외선에 의한 반응에 따라 조금씩 다르게 보고되고 있다.<sup>4-9)</sup>

Fig. 5에서는  $633, 3570 \text{ cm}^{-1}$ 의  $\text{OH}^-$  이온의 흡수띠가 거의 나타나지 않고 있으며 나타났더라도 흔적만이 존재하고 있으며  $\text{PO}_4^{3-}$  이온의 흡수띠는  $470, 567, 603, 963, 1034, 1092 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타나고 있다. 그외에  $874$  와  $1450, 1640 \text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수띠는 각각 합성시 침투된  $\text{CO}_2$ 와 측정시 습기에 의한 것이라 사료되며, 이  $\text{CO}_2$  침투에 의해서 수산화아파타이트의  $\text{OH}^-$  흡수띠는 약해지고 또

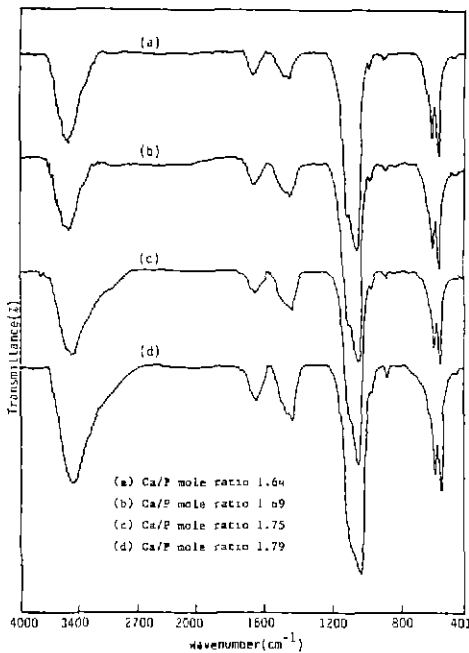


Fig. 5. FT-IR spectra of hydroxyapatite powders.

$\text{PO}_4^{3-}$  이온과도 치환되어  $\text{PO}_4^{2-}$  이온의 흡수띠도 약해진다 고 보고되고 있다.<sup>10,11)</sup>

Fig. 5에서  $633, 3570 \text{ cm}^{-1}$  부근의  $\text{OH}^-$  흡수띠가 약해져 거의 나타나지 않고  $1090 \text{ cm}^{-1}$  부근의  $\text{PO}_4^{3-}$  이온의 흡수띠도 마찬가지로 약해지는 것은  $1450 \text{ cm}^{-1}$  부근의 합성시 침투된  $\text{CO}_2$  흡수띠 때문이라 사료된다. 이것으로 제조분말은  $\text{CO}_2$ 가 미량 침투된 수산화아파타이트 분말임을 알 수 있다.

분말의 1차입자크기는 질소흡착법에 의한 비표면적값 (BET 면적)을 측정함으로써 알 수 있다.<sup>12)</sup> Ca/P 몰비에 따른 비표면적값의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 비표면적값은  $104-137 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 사이에 걸쳐 있으며 Ca/P 몰비 1.75가  $96 \text{ \AA}$ 으로 최소값을 나타내었다. 1차입자크기의 변화는 적하시킨 인산이온 ( $\text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$ )과  $\text{Ca}^{2+}$  이온이 반응하여 생성된 인산칼륨 결정핵 위로  $\text{Ca}^{2+}$  이온 및 인산 이온의 확산, 침착 혹은 새로 생성된 인산칼륨 입자의 기존 결정핵으로의 흡수 등 각 과정이 불명한 상태여서 그 이유를 명확히 설명하기 위해서는 좀더 연구가 진행되어야만 한다고 사료된다.

기공크기와 분포는 질소흡-탈착등온선에서 탈착곡선을 이용하여 계산하는 것이 보통이다. Fig. 7은 수산화아파타이트 분말의 질소탈착등온선을 나타낸 것이며 이것으로  $200 \text{ \AA}$  이하의 기공직경에 대해 Roberts법으로 계산한

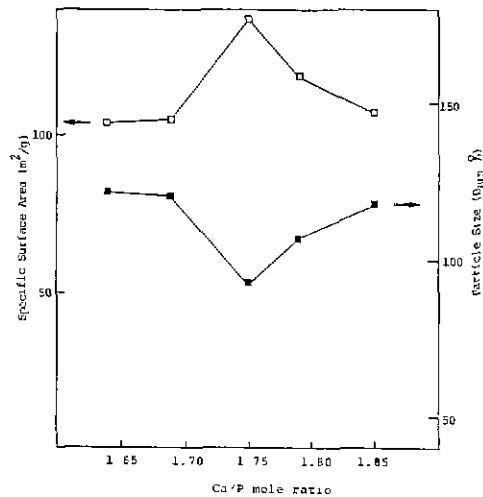


Fig. 6. Variation of specific surface area and average particle size ( $D_{BET}$ ) as a function of Ca/P mole ratio.

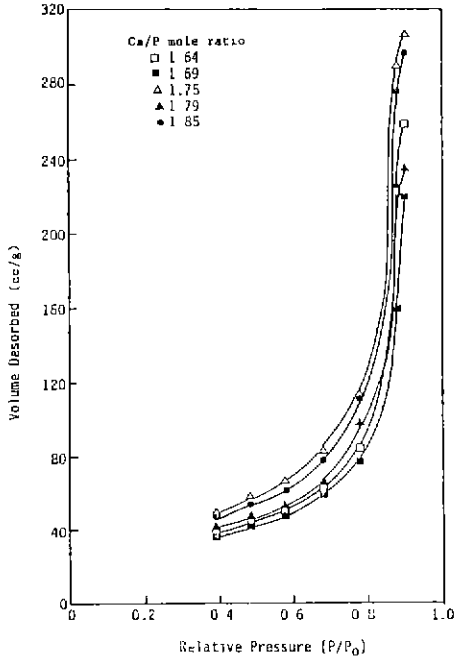


Fig. 7. N<sub>2</sub> desorption isotherms at 77°K for hydroxyapatite powders.

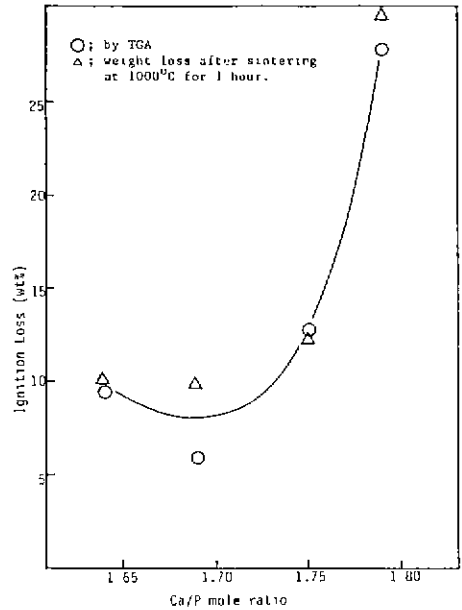


Fig. 8. Water content of hydroxyapatite powder as a function of Ca/P mole ratio.

Table 2. N<sub>2</sub> Adsorption-Desorption Data of Hydroxyapatite Powders.

Ca/P mole ratio	Surface Areas*		pore Volumes**	
	S <sub>BET</sub>	S <sub>CUM</sub> <sup>des</sup>	V <sub>m,p</sub>	V <sub>CUM</sub> <sup>des</sup>
1.64	104	71	0.396	0.412
1.69	105	58	0.447	0.348
1.75	137	90	0.467	0.488
1.79	119	73	0.405	0.376
1.85	107	87	0.422	0.475

\* S; Specific Surface Area (m<sup>2</sup>/g)

S<sub>BET</sub>; N<sub>2</sub> Adsorption Method, Single Point

S<sub>CUM</sub><sup>des</sup>; Cumulative surface area calculated from the desorption branch of the isotherm at 77K by Roberts' method.

\*\* V; Specific (Total) Pore Volume (cm<sup>3</sup>/g)

V<sub>m,p</sub>; Meso-pore Volume obtained at a relative pressure, P/P<sub>0</sub> = 0.93

V<sub>CUM</sub><sup>des</sup>; Cumulative pore volume calculated from the desorption branch of the isotherm at 77K by Roberts' method.

값을 Table 2에 나타내었다.

S<sub>BET</sub>값보다 S<sub>CUM</sub><sup>des</sup>값이 대체로 작은 경향을 나타내고 있는데 이것은 입자내 micropore들이 존재하기 때문이라고 하지만 S<sub>CUM</sub>값이 다소 비현실적인 기공모델에 의존한 점에서 microporosity의 존재에 대한 증명은 좀 더 현실적인 다른 방법으로 이루어야만 한다고 보고되고 있다.<sup>12)</sup> 그러나 여기서는 기공직경이 200 Å 이하의 lower mesopore 범위<sup>13)</sup>에서 계산되었기 때문에 upper mesopore 범위의 기공은 계산에 포함되지 않았음을 고려해야 한다고 생각된다. Table 2에 있는 V<sub>m,p</sub>는 상대압(P/P<sub>0</sub>) 0.93에서 측정된 총기공체적 값으로 Ca/P 몰비가 증가할수록 증가하다가 Ca/P 몰비 1.79, 1.85가 되면 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

수산화아파타이트의 최대 특징은 비화학적 양론성(Ca/P 몰비가 화학양론적값 1.67이 되지 않는것)이다. 화학양론적 조성은 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>(Ca/P 몰비=1.67, H<sub>2</sub>O=1.79%)이지만 Ca/P 몰비 < 1.67의 수산화아파타이트는 흡착수, 격자수 및 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>기를 함유하며, H<sub>2</sub>O > 1.79%가 된다. H<sub>2</sub>O 함유율은 Ca/P 몰비에 의해서도 건조온도에 의해서도 차이가 나며 건조온도에 관계없이 Ca/P 몰비

가 증가할수록(Ca/P 몰비 < 1.67) 감소한다고 보고되고 있다.<sup>14)</sup>

Fig. 8은 수산화아파타이트 분말의 작열감탕으로 H<sub>2</sub>O 함유율의 변화를 나타낸 것이다. Ca/P 몰비가 증가할수록 (Ca/P 몰비 > 1.67) H<sub>2</sub>O 함유율이 증가되고 있고 1.64에서 1.69로 증가되면 다소 감소하는 것으로 보아 Ca/P 몰비 < 1.67 경우는 보고<sup>14)</sup>와 잘 일치하고 있다고 사료된다.

이러한 수산화아파타이트 분말에 대하여 1000°C에서 1300°C까지의 열적안정성을 Table 3에 나타내었다. Ca/P 몰비 1.64의 경우 1000°C, 1100°C에서는 100% 수산화아파타이트 외에 소량의 α-위트로카이트(whitlockite)가 생성되고 있었다. 그러나 Ca/P 몰비 1.69, 1.75, 1.79에서는 1000°C-1300°C까지 모두 100% 수산화아파타이트상만이 존재하였다. 이것으로부터 Ca/P 몰비에 따라 수산화아파타이트 분해온도가 영향을 받는다고 사료된다.

Table 3. Phase Analysis of Hydroxyapatite Powders with Heat-Treatment.

Ca/P mole ratio	Temperature			
	1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C
1.64	HA	HA	HA + α-W	HA + α-W
1.69	HA	HA	HA	HA
1.75	HA	HA	HA	HA
1.79	HA	HA	HA	HA

HA : Hydroxyapatite

α-W : α-whitlockite

#### 4. 결 론

습식법으로 수산화아파타이트를 제조하고 침전입자 및 그 분말에 미치는 Ca/P 몰비의 영향을 연구하여 다음과 같이 결론을 내릴 수 있었다

1. 수산화아파타이트 침전입자는 Ca/P 몰비에 따라 종횡비가 다른 rod 형으로, 응집되어 있었으며 그 평균응집입자의 크기는 Ca/P 몰비 1.75에서 약 2 μm로 최소값을 나타내었다.

2. 수산화아파타이트 분말은 미세한 저결정성이었고, 그 비표면적은 104-137 m<sup>2</sup>/g의 값이었으며 Ca/P 몰비 1.75에서 137 m<sup>2</sup>/g으로 최대값을 나타내었다.

3. 수산화아파타이트 분말은 H<sub>2</sub>O와 미량의 CO<sub>2</sub>를 함

유하고 있었으며 H<sub>2</sub>O 함유율은 Ca/P 몰비가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다(Ca/P 몰비 > 1.67).

4. 수산화아파타이트는 Ca/P 몰비 1.64의 경우는 1200°C에서 α-위트로카이트로 분해되었으나 Ca/P 몰비 1.69 이상에서는 1300°C까지 안정하였다.

#### REFERENCES

1. E. Hayek and E. Newesely, Inorganic Syntheses VII, pp. 63-65, McGraw-Hill (1963).
2. 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).
3. H. Tagai and H. Aoki, Mechanical Properties of Biomaterials, pp. 477-488, G. W. Hastings and D. F. Williams, John Wiley & Sons (1980).
4. J. C. Elliott "The Crystallographic Structure of Dental Enamel and Related Apatites (Thesis)", London Hospital Medical College, London (1964).
5. J. M. Stutman, J. D. Termine and A. S. Posner, "Vibrational Spectra and Structure of the Phosphate ion in some Calcium Phosphate", *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, **27**, 669-675 (1965).
6. B. O. Fowler, E. C. Moreno and W. E. Brown, "Infra-red Spectra of Hydroxyapatite, Octacalcium Phosphate and Phosphate", *Arch. Oral. Biol.* **11**(5), 477-492 (1966).
7. C. B. Baddiel and E. E. Berry, "Spectra-Structure Correlation in Hydroxyapatite and Fluorapatite", *Spectrochim. Acta.* **22**(8), 1407-16 (1966).
8. S. R. Levitt, K. C. Blakeslee and R. A. Condrate, Sr, "Infrared and laser Raman Spectra of Several Apatites", *Mem. Soc. Roy. Sci. Liege.* (1970).
9. K. C. Blakeslee and R. A. Condrate, Sr., "Vibrational Spectra of Hydrothermally Prepared Hydroxyapatites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(11) 559-563 (1971).
10. G. Bonel and G. Montel, "Sun une Nouvelle

- Apatite Carbonatée Synthétique”, CR held Séanc Acad. Sci. Paris, **258**, 923(1964).
11. Y. Doi, T. Aoba and M. Moriwaki, “ESR of <sup>13</sup>CO<sub>3</sub>-containing Apatite ; Comparison with Human Tooth Enamel”, Proceedings of the 19th ESR Symposium(Japan) pp.25(1980).
  12. S.J. Gregg and K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Acad. Press, London, New York(1982).
  13. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt, 1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.*, **31**, 578 (1972).
  14. 門間, 金澤, 窯業協會誌, **86**(2), 73(1978).
  15. M.I.Kay, R.A.Young and A.S.Posner, “Crystal Structure of Hydroxyapatite”, **204**, 1050 (1964).
  16. Y.Suyama, “Characterization of Ceramic Powders”, *セラミクス*, **22**(1), 8(1987).
  17. T.Futagami and T.Okamoto “Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder from Calcium Acetate”, *窯業協會誌* **95**(8) 775(1987).
  18. M.Asada, K.Oukami, S.Nakamura and K. Takahashi “Centrifugal Settling Method for Shaping of Calcium Hydroxyapatite”, *ibid* **95**(8) 781(1987).