

참치 뼈에서 추출한 천연 Hydroxyapatite를 이용한 세라믹 복합체 및 Glass-Ceramics의 특성

최진삼·이창국·전유진·변희국·김세권[†]

부경대학교 화학과

(1998년 11월 16일 접수, 1999년 2월 3일 채택)

Properties of the Ceramic Composites and Glass-Ceramics Prepared by Using the Natural Hydroxyapatite Derived from Tuna bone

Jin-Sam Choi, Chang-Kook Lee, You-Jin Jeon, Hee-Guk Byun, and Se-Kwon Kim[†]

Department of Chemistry, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

(Received November 16, 1998; accepted February 3, 1999)

요약: 바이오 세라믹스와 같은 의용재료의 출발물질에 사용되는 화학시약을 대신하여 참치 뼈로부터 추출한 천연 hydroxyapatite를 이용하여 세라믹 복합체와 glass-ceramics 등을 제조하였다. 복합체의 경우 pseudowollastonite(α -CaSiO₃)와 β -tricalcium phosphate(β -TCP)가 주 결정상으로, 그리고 glass-ceramics는 pseudowollastonite, β -TCP 및 핵형성제로 포함시킨 CaF₂에 의한 fluoroapatite상이 각각 관찰되었다. 복합체의 미세구조 변화 양상은 열처리 온도의 함수로 결정상의 입자 크기가 증가하는 일반적인 미세조직 구조의 형태를 나타내었고, 900 °C로 4시간 동안 대기 상에서 제조한 glass-ceramics의 강도는 90 MPa로 나타났다.

Abstract: As the prosthetic application of natural mineral substituted for chemical reagent, composites and a glass-ceramics containing hydroxyapatite isolated from tuna bone were prepared by solid state reaction. On x-ray examinations, the major phases of composites were identified as pseudowollastonite(α -CaSiO₃) and β -tricalcium phosphate(β -TCP) and the phase of a glass-ceramics was observed as β -TCP and fluoroapatite caused by CaF₂, respectively. SEM images depict that the microstructures of grain at the composites were a function of temperature. The measured strength of a glass-ceramics prepared at 900 °C for 4 hr in air was 90 MPa as a 4-point bending method and this value was similar to the cortical bone, as 50~150 MPa but it was lower than its maximum strength.

Key words: Glass-ceramics, Pseudowollastonite, β -Tricalcium Phosphate, Fluoroapatite, Tuna Bone

1. 서 론

의용에서 주로 뼈를 대용하여 사용되는 물질들 중에서 바이오 세라믹스는 사용된 제조공정과 미세구조를 바탕으로 8가지로 분류되는데, 이들의 미세구조 차이는 주로 출발원료와 제조과정 중의 열처리 정도와 요구되는 물성이나 기능에 따라 결정되는 것으로 알려져 있다[1,2].

이들 재료 중에서 유리는 강도가 약하여 뼈를 직접 대체할 수는 없어 코팅용이나 시멘트용으로 사용되고 있으며, 보철에 직접적으로 적용할 수 있는 것은 glass-ceramics가 주종을 이룬다[2].

일반적으로 적절한 핵 형성제를 함유한 화학조성으로 먼저 유리를 제조한 후 핵 형성과 결정성장의 단계를 수반하는 열처리 과정으로 제조된 glass-ceramics 중에서 생체재료로서 시판되고 있는 Ceravital은 인체의 뼈에 비금가는 최대 150 MPa의 높은 기계적 강도를 나타내고 있으나 생체활성이 약하다는 단점[2]을 가지고 있으며, 이에 비해 apatite-wollastonite glass-ceramics (A-W glass-ceramics)는 Ceravital보다도 높은 기계적 강도와 양호한 생체활성을 보여 가장 바람직한 보철용 바이오 세라믹스로 알려져 있다[3].

이와 같이 바이오세라믹스 제조에 연관된 출발물질들은 일반적으로 화공시약을 이용하여 침전법, 가수분해법 또는 수열합성법으로 뼈의 생물학적 상인 apatite를 제조하는 것으로 알려져 있다[1].

이에 반해 천연소재로부터 바이오 세라믹스의 출발물질을 획득하려는 연구 중에서 Sivakumar 등[4]에 따르면 Indian coral에서 추출한 물질은 hydroxyapatite(HAp)가 주 결정상을 이루며, 여러 가지의 완충용액을 이용한 *in vitro* 시험에서도 성분의 변화가 미미해 뼈 충전용 혹은 외과용 코팅재료로서의 활용성을 보고한 바 있다. 安江 等[5]은 생체광물의 자원 재활용 일환으로 1000 °C로 하소한 소뼈 역시 HAp로 나타나 생체재료의 출발물질로서의 활용성을 또한 高野[6]는 대구 혹은 명태 뼈에서 추출한 HAp를 이용한 임상실험에서 독성이 없고 안전한 물질로 보고하였다. 그러나 이러한 연구들에서 천연 HAp를 출발 물질로 제조한 세라믹 소결체의 특성에 대한 보고는 알려진 바 없다.

그러나 최근 화학시약을 대신하여 참치 뼈로부터 추출한 HAp의 고유물성과 이를 출발물질로 고상 반응시킨 소결체의 물성을 고찰한 이 등[7]과 김 등[8-10]에 따르면 소결체의 주상은 HAp였으며, 이들의 소결강도는 약 60 MPa정도로 나타나 해면골의 최대강도인 20 MPa과 관결연골의 최대강도인 40 MPa보다 우수한 것으로 나타났다. 그러나 골격구조 대체물의 강도는 미약한 것으로 파악되었다.

따라서 본 연구에서는 참치 뼈로부터 추출한 천연 HAp를 이용

[†] 주 저자 (e-mail: sknkim@dolphin.pknu.ac.kr)

Table 1. Batch Compositions of Bioglass Made of Tuna Bone

Composition (Formula)	mol %	Chemical (Formula-Loss+Gain)	Amount	Sample Name
MgO	7.144	MgO	4.60	BG1
CaO*	49.8698	10CaO · 3P ₂ O ₅ · H ₂ O-H ₂ O*	38.16	
SiO ₂	35.4141	SiO ₂	34.00	
P ₂ O ₅ *	7.14	CaF ₂	4.60	
CaF ₂	0.40013	CaCO ₃ -CO ₂	41.74	
Total	100	Total	119	

* From Tuna Bone

Table 2. Heat Treatment Conditions of Bioglasses, Composites and Glass-ceramics

Treatment Conditions	Composition(Formula)	Sample Name
Melting, 1450 °C in air	MgO-CaO-SiO ₂ -P ₂ O ₅ -CaF ₂	BG1
Melting, 1600 °C in air	CaO · 2SiO ₂ *	BG2
600 MPa at 900, 1200, 1300 °C for 3hr in air heating rate 217 °C/hr	Hydroxyapatite : Wollastonite : BG1 (35 : 35 : 30)	C1
300 MPa at 1300 °C for 3 hr in air heating rate 217 °C/hr	Hydroxyapatite : Wollastonite : BG2 (35 : 35 : 30)	C2
100 MPa at 900 °C for 4 hr in air heating rate 60 °C/hr	49.9CaO-7.14P ₂ O ₅ -0.4CaF ₂ -35.42SiO ₂ -7.14MgO(mol %, BG1)	G-C

* From Wollastonite

하여 CaO-P₂O₅-CaF₂-SiO₂-MgO계의 바이오 글래스를, 그리고 wollastonite를 이용하여 CaO-SiO₂계의 바이오 글래스를 각각 제조한 후, 이들 바이오 글래스에 HAp와 wollastonite를 각각 무게비로 첨가한 복합체 및 glass-ceramics를 제조하여 이들의 결정상, 미세구조 및 강도 등과 같은 특성을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

바이오 글래스의 제조에 적용된 배치조성과 온도처리조건은 Table 1, 2와 같다. BG1으로 명명된 CaO-P₂O₅-CaF₂-SiO₂-MgO계 바이오 글래스의 조성은 49.9CaO, 7.14P₂O₅, 0.4CaF₂, 35.42SiO₂, 7.14MgO mol %이며, CaO와 P₂O₅의 공급원으로는 참치뼈에서 추출한 천연 HAp이며, 핵 형성제인 CaF₂와 MgO 등은 화학시약 (Junsei Chem., Co)을 출발물질로 이용하였다. 또한 CaO-SiO₂계 유리인 BG2의 경우 33.33CaO-66.67SiO₂ mol %의 조성을 가지며, 이것의 공급원으로는 wollastonite광물 (덕유통상세라믹스 주식회사, 품명 0711)을 이용하였다.

3. 실험방법

3.1. 바이오 글래스(BG1과 BG2)의 제조

복합체 및 glass-ceramics를 제조하기 위한 바이오 글래스의

제조 방법은 다음과 같다. 바이오 글래스, BG1의 조성들을 무게비로 칭량하여 마노 유발에서 장시간 혼합하였다. 혼합된 배치를 백금 도가니에 담아서 1450 °C에서 3시간 용융한 후 물속에서 급냉(quenching)시켜 BG1을 제조하였다.

BG2의 조성을 마노 유발에서 장시간 혼합된 배치를 백금도가니에 담아서 1600 °C에서 3시간 용융한 후 급냉시켜 BG2 glass를 만들었다.

제조된 BG1과 BG2를 각각 분쇄하여 200 mesh 이하로 체가름한 후 복합체 제조시에 첨가하였다.

3.2. 복합체(C1과 C2)의 제조

HAp : wollastonite : BG1을 35 : 35 : 30의 무게비 (weight ratio)로 혼합한 후 바 (bar)형의 성형 몰드를 이용하여 600 MPa의 압력으로 성형하였다. 이들 시편을 대기 중에서 1300 °C로 3시간 열처리하여 복합체 C1을 제조하였다. 이때 전기로의 승온 속도는 217 °C/hr이었다.

복합체 C2의 경우 HAp : wollastonite : BG2를 35 : 35 : 30의 무게비로 혼합하여 바형 몰드를 이용하여 300 MPa으로 성형한 후 복합체 C1과 동일한 방법으로 열처리하여 복합체 C2를 제조하였다. 여기서 첨가된 BG1과 BG2 유리의 첨가비는 A-W glass-ceramics에서 존재하는 상들의 무게비에 근접되게 선정된 것이다[11].

3.3. Glass-Ceramics(G-C)의 제조

분쇄된 BG1 분말 자체를 바형 몰드를 이용하여 100 MPa의 압력으로 성형한 후 대기압 하에서 900 °C로 4시간 열처리하여 glass-ceramics인 G-C를 제조하였다. 이때의 승온 속도는 60 °C/hr이었다.

3.4. X-ray 회절분석

제조된 각각의 바이오 세라믹스들은 X-ray (Rigaku D/Max-2400)를 이용하여 배치조성에 따른 소결 시편의 상과 구조변화를 분석하였는데, 이때의 조건은 CuKα (60 kV, 80 mA)이며, 2θ의 범위는 10~80°이었다.

3.5. 강도측정과 미세구조 관찰

제조된 바이오 세라믹스에 대한 강도는 C1, C2, G-C의 소결 시편들을 #100, 200, 400으로 1차 연마한 후 #1000의 SiC 파우더로 미세 연마하여 제 2보와 동일한 방법으로 측정하였다[9]. 또한 강도가 가장 우수하게 나타난 바이오 세라믹스에 대해서는 파단면의 미세조직을 주사전자현미경 (scanning electron microscopy, Hitachi S-4200)으로 고찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. C1과 C2 복합체의 X-ray 분석

HAp와 wollastonite에 A-W glass-ceramics의 기본 유리조성에 해당하는 BG1과 BG2 유리를 각각 첨가하여 제조한 복합체, C1과 C2의 X-ray 관찰 결과를 Figure 1(a) 및 (b)에 각각 나타내었다.

Figure 1(a)의 경우, C1 복합체의 주 결정상은 pseudowollastonite(α-CaSiO₃)와 tricalcium phosphate(β-TCP)이며, HAp에 귀속되는 피크는 관찰되지 않았다. 이는 HAp가 고온에서 분해되어 TCP를 생성했기[9] 때문이라 판단되는데 이러한 경향은 C2 복합체의 경우에서도 C1복합체와 비슷한 경향을 Figure 1(b)에서 나타냈다.

4.2. Glass-Ceramics, G-C의 X-ray 분석

참치뼈에 CaF₂ 및 MgO 등과 같은 핵형성제를 포함하는 화학

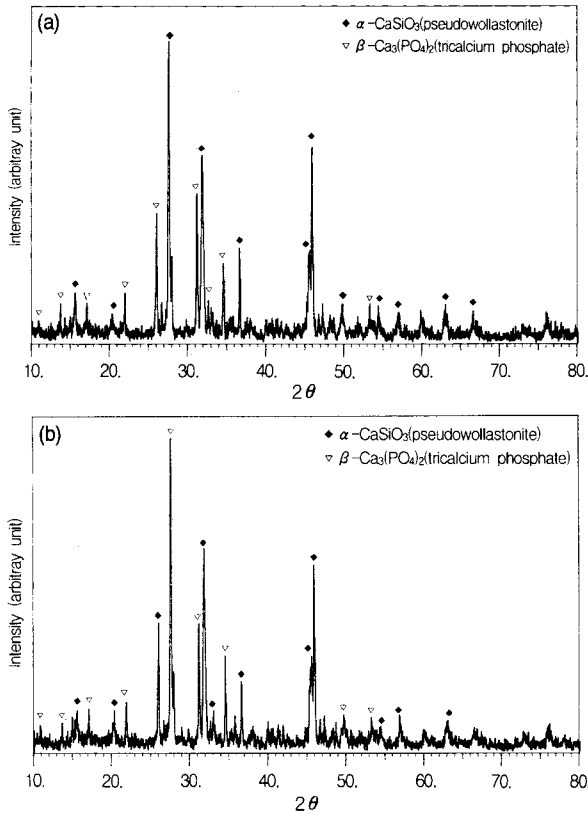


Figure 1. X-ray diffraction pattern of composites sintered at 1300 °C for 3 hr in air; (a) C1(35HAp : 35wollastonite : 30BG1 wt. ratio), (b) C2(35HAp : 35wollastonite : 30BG2).

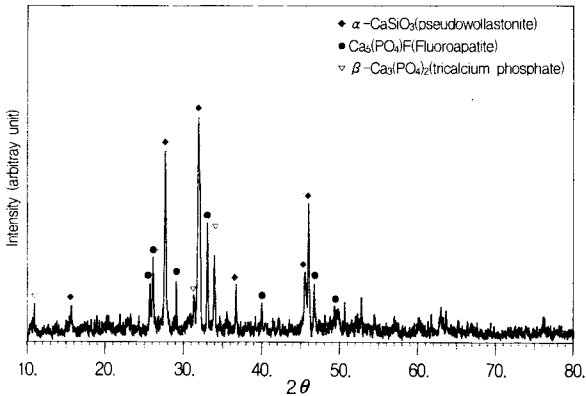


Figure 2. X-ray diffraction pattern of glass-ceramics, G-C (CaO-P₂O₅-CaF₂-SiO₂-MgO system) sintered at 900 °C for 3 hr in air.

시약을 첨가하여 제조한 CaO-P₂O₅-CaF₂-SiO₂-MgO계의 유리로부터 제조된 glass-ceramics인 G-C를 X-ray로 동정한 결과를 Figure 2에 나타내었다.

Glass-ceramics의 X-ray 분석 결과에서는 Figure 1(a) 및 (b)의 결과와는 다른 다소 상이한 양상을 보이고 있다. 즉, pseudowollastonite(α -CaSiO₃)와 β -TCP 외에 fluoroapatite가 생성되었다. 이는 출발 조성에서 CaF₂가 상당량 첨가되었고, hydroxyapatite를 생성할 수 있는 OH 원[9,12,13]이 없기 때문에 fluoroapatite 결정상이

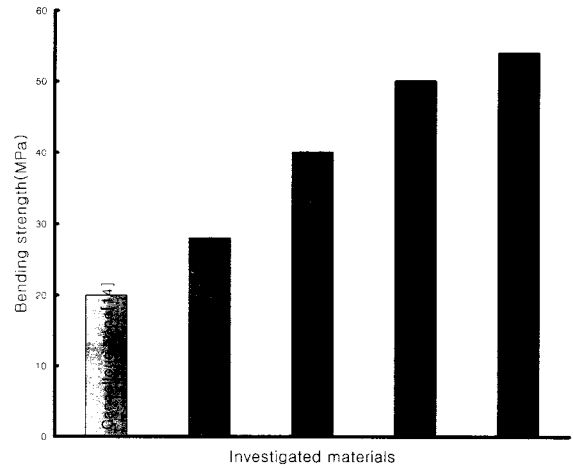


Figure 3. Comparison of bending strength between human bones and composites, C1 and C2.

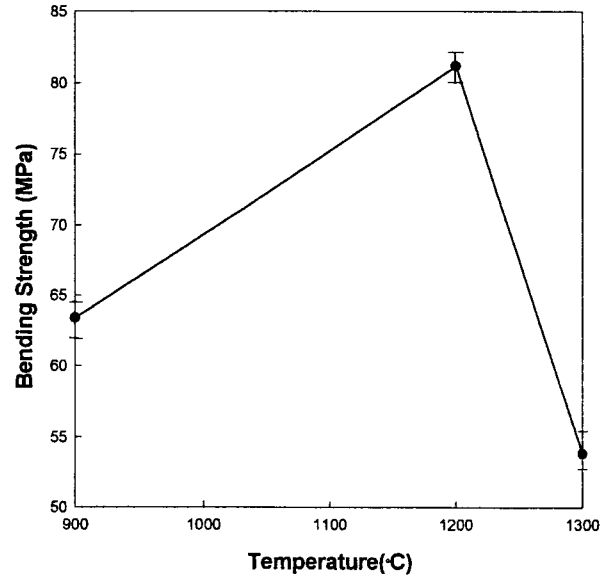


Figure 4. Bending strength as a function of sintering temperature of composite, C1.

생성되었을 것으로 판단된다.

4.3. 복합체 및 Glass-ceramics의 강도측정

C1과 C2 복합체의 강도 측정결과를 Figure 3에 각각 나타내었다. 1300 °C에서 제조한 복합체 C1의 강도는 53.82±96 MPa이었으며, C2의 경우 29.96±1.49 MPa로 나타나, 이는 바이오 세라믹의 결정상 중에서 wollastonite의 함량이 증가할수록 강도의 증가가 유도된다고 보고한 경향과 상호 잘 일치하는 것으로 보인다[9,13]. 강도 증진 면에서 볼 때 C2는 해면골의 최대 강도 20 MPa[14]를 초과하였고 C1은 관절연골의 최대 강도인 40 MPa[15]보다 우수한 강도를 발현하는 것으로 나타났다.

또한 C1은 C2보다 높은 강도를 나타내 C1복합체의 소결 온도에 따른 강도 변화를 고찰하여 Figure 4에 나타내었다. 900 °C에서는 63.39±5.56 MPa, 1200 °C인 경우 81.21±2.20 MPa, 그리고 1300 °C에서는 53.82±6.40 MPa로 나타나 소결 온도의 함수로서 강도가

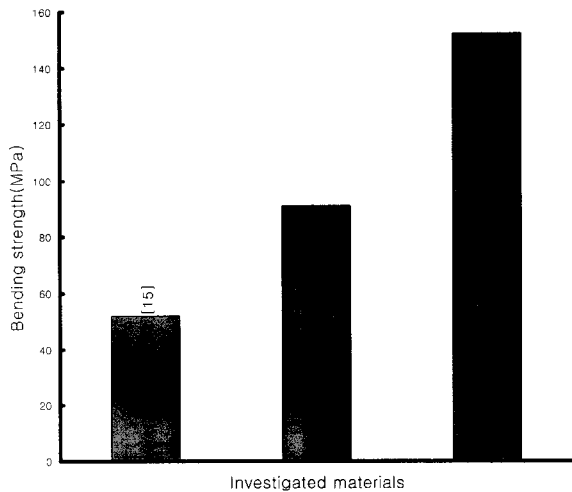


Figure 5. Comparison of bending strength between glass-ceramics, G-C and cortical bone.

변화함을 나타내었다.

A-W glass-ceramics 조성에 근접하도록 설정한 배치조성[11]에 화학시약의 일부를 참치 뼈로 대체하여 제조한 glass-ceramics, G-C의 강도 측정결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 알 수 있듯이 G-C의 강도는 90 ± 0.5 MPa로 나타나, 1200 °C의 소결체인 C1의 강도보다 10 MPa 정도 증가한 것으로 나타나 강도면에서 볼 때 골격 생체대용 재료로서 가장 가능성이 높았다. 따라서 강도 증진 면에서는 glass-ceramics가 가장 효과적인 것으로 나타났다. 이는 glass-ceramics의 제조시에 영향을 미치는 모 유리의 입자제어, 성형방법, 핵형성제의 종류와 양, 그리고 결정화 온도 및 분위기 등에 따라 강도의 개선이 가능함을 의미[17]하는 것으로서, 물성 변화의 고찰에 관한 향후의 연구과제로 남아 있다.

4.4. 미세구조 관찰

복합체 C1은 소결 온도에 따른 강도변화가 관찰되었기 때문에 이는 동일한 조성에서도 소결 온도에 따른 미세 조직의 변화에 따라 강도가 변화함을 의미하는 것으로 볼 수 있어 이를 미세구조를 통해 고찰하고자 하였다. 이는 소결 온도에 따른 강도의 변화는 미세구조의 조직 의존성이 있는 것으로 판단되었기 때문에 복합체 C1의 강도 측정 후 시편 파단면의 미세구조를 관찰한 것을 Figure 6(a), (b), (c)에 나타내었다.

복합체 C1의 소결 온도에 따른 미세구조의 변화 양상을 살펴보면 900 °C의 미세구조를 관찰한 Figure 6(a)에서는 치밀화의 초기 단계가 진행되는 것과 같은 형상과 다소의 기공은 있으나 매우 치밀하며, 작은 결정상이 조대한 입자들 사이에 존재하는 형태의 미세구조 조직을 보이고 있다[9].

1200 °C의 미세구조를 관찰한 Figure 6(b)의 경우 입자의 크기가 약 1 μm인 작은 결정들이 발달해 있으며, 이들 결정들이 상호 연결됨으로서 강도를 증가시키는 것으로 파악되었다. 따라서 이 석출 결정 상이 가장 많이 존재하는 온도[16]에서 우수한 강도를 보일 것으로 생각되는데, 강도의 측정결과 역시 1200 °C의 경우가 가장 높은 강도를 나타내어 이와 잘 일치함을 보였다.

한편 1300 °C로 소결한 경우의 Figure 6(c)에서 볼 수 있듯이 유리질과 같은 모재 (matrix) 속에 작은 석출 상들이 혼재하는 형태의 미세조직 구조를 나타내고 있다. 일반적으로 과도한 입계 성장이 일어난 경우 일반적으로 강도는 감소한다고 알려져 있는데, 1300

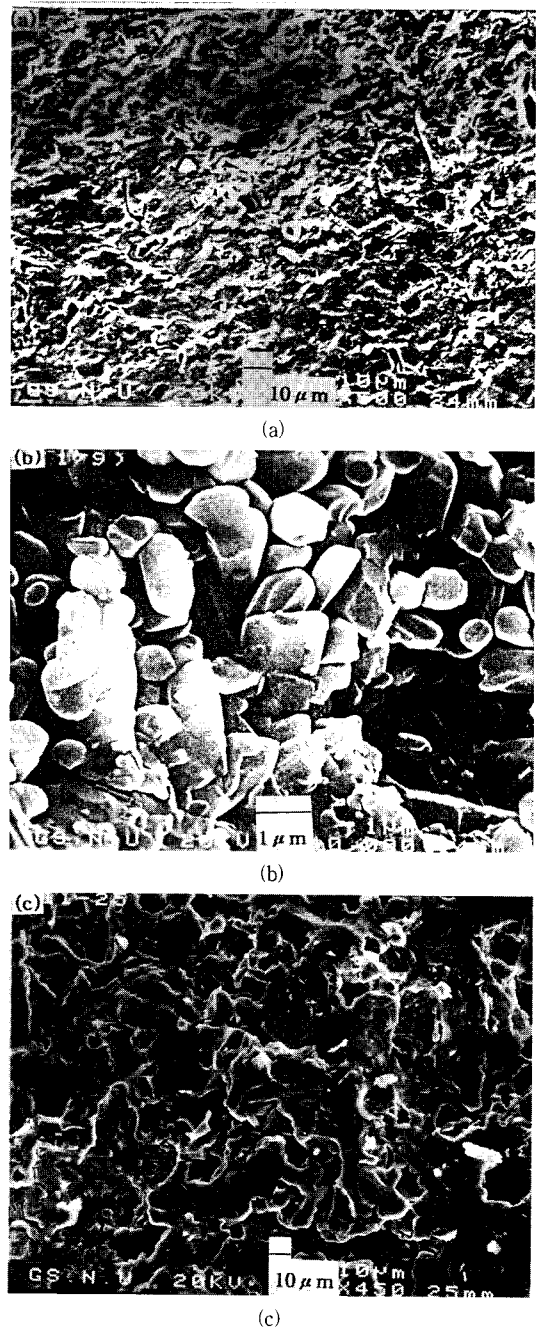


Figure 6. SEM image of the fractured surface of composites (hydroxyapatite : wollastonite : MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅-CaF₂ glass system, 35:35:30), C1 samples: (a) 900 °C, (b) 1200 °C and (c) 1300 °C.

°C에서 소결한 복합체의 경우 900 °C와 1200 °C의 강도보다 감소함을 보였다. 따라서 복합체 C1의 강도증진 원료로서는 wollastonite 상의 생성과 1200 °C에서의 석출물들이 입자상호간을 연결시키는 원인[9,17]에 의해서 강도가 증가됨을 미세구조 관찰을 통해서 확인할 수 있었다.

Figure 7은 복합체 C2의 미세구조를 관찰한 것으로서, 이들의 미세구조 역시 기공을 내포하고 있는데 1300 °C로 소결한 경우의 C1의 미세구조를 나타낸 Figure 6(c)의 유리질과 같은 모재

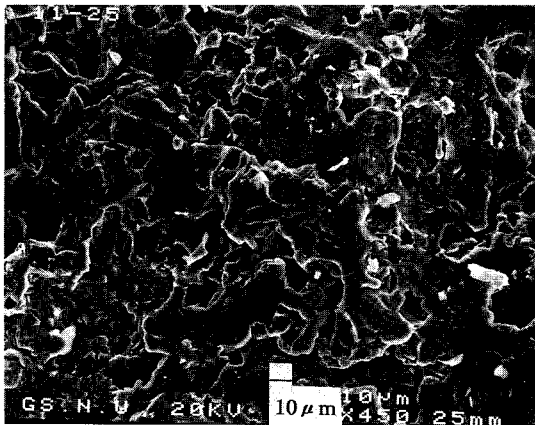


Figure 7. SEM image of the fractured surface of composites (hydroxyapatite:wollastonite:CaO-SiO₂ glass system, 35:35:30), C2 sample at 1300 °C for 3 hr in air.

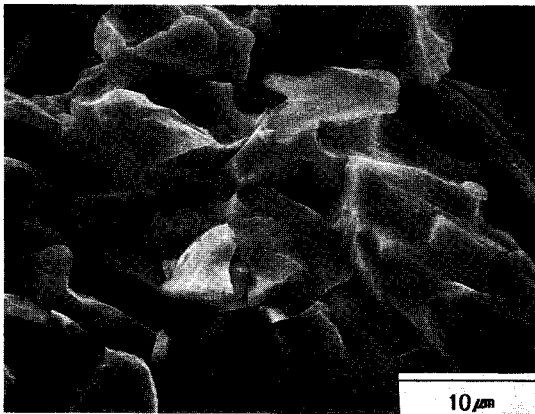


Figure 8. SEM image of the hydroxyapatite-containing wollastonite(HW1) sintered by solid-state reaction at 1350 °C for 3 hr in air.

(matrix) 속에 작은 석출상들이 혼재하는 형태의 미세조직 구조와 유사한 것으로 나타났다.

따라서 C1과 C2 복합체간에는 결정입자들의 유리화와 조대화 정도에 의하여 강도 차이를 보이는 것으로 판단되어 졌다. 이런 현상은 HAp와 wollastonite를 1:1로 섞어 고상 소결반응시켜 미세구조를 관찰한 Figure 8의 경우에서도 입계간에 유리상의 젖음도가 낮아 입계간에 상당히 큰 균열이 발생한 현상과 무관하지 않을 것으로 판단된다[9,16].

Figure 9에서 glass-ceramics, G-C의 미세구조는 전체적으로 균일한 기공과 치밀한 조직을 가지는 것으로 나타나 다공성의 복합체 미세구조를 가지는 Figure 7 및 8과는 상이한 미세조직의 분포를 나타내고 있다. 모 유리, BG1의 출발입자 크기가 75 μm임을 고려할 때, 입자들이 열처리 온도에 의존하여 변화했음을 의미한다. 일반적으로 이 결정화 온도는 모 유리에 존재하는 핵 형성제의 종류 및 양, 열처리 온도에 따라 결정[17]되는 것으로 알려져 있어, 이는 향후의 연구에서 고찰되어 질 것이다.

5. 결 론

참치 뼈로부터 추출한 천연 hydroxyapatite에 CaO-P₂O₅-CaF₂-

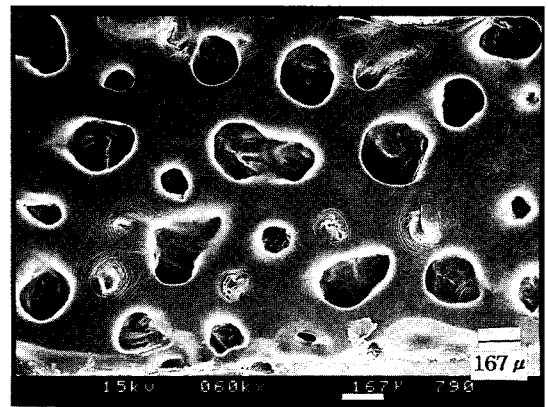


Figure 9. SEM image of the surface of glass-ceramics, G-C sample prepared at 900 °C for 4 hr in air.

SiO₂-MgO계 및 CaO-SiO₂계의 바이오 글래스, 그리고 wollastonite를 무게비로 첨가하여 제조한 복합체들과 glass-ceramics의 X-ray 회절분석, 강도측정과 미세구조 관찰을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

X-ray 분석 결과 복합체의 종류에 관계없이 pseudowollastonite가 주 결정상으로 나타났다. 그러나 glass-ceramics의 경우 pseudowollastonite(α-CaSiO₃)와 β-TCP외에 출발물질에 포함된 CaF₂에 의한 fluoroapatite상이 관찰되었다.

Hydroxyapatite에 CaO-P₂O₅-CaF₂-SiO₂-MgO계 유리 및 wollastonite가 첨가된 복합체의 미세구조 변화 양상은 900 °C에서 매우 치밀하며, 유리질과 같은 모재 (matrix)에 석출된 결정상이 혼재하는 형태로 나타났다. 반면에 1200 °C에서는 바 형태의 결정상들이 발달된 형태를 보였다. 그러나 소결온도가 1300 °C로 증가하면 모재의 입자크기가 증가하고 미세조직 구조로 전이되는 형태의 조직을 보였다.

한편 CaO-SiO₂계 유리가 첨가된 복합체의 미세구조는 유리질과 같은 모재 (matrix)에 석출된 결정상이 혼재하는 형태를 나타내었다. 이는 미세한 결정 입자가 석출할 수 있는 소결 조건을 조절함으로써 강도 발현이 가능함을 알 수 있었다.

복합체의 강도 증진 면에서는 CaO-P₂O₅-CaF₂-SiO₂-MgO계의 유리첨가가 CaO-SiO₂계 유리 첨가가 보다 훨씬 효과적임을 알 수 있었다. 그러나 참치뼈에서 추출한 hydroxyapatite를 출발물질로 적용하여 제조한 CaO-P₂O₅-CaF₂-SiO₂-MgO계의 glass-ceramics 강도는 90.05 MPa로 나타나 골격대용 생체재료로서 가장 가능성을 보임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구비는 1995년도 농림수산부 기술개발사업 중 현장애로 기술사업비의 지원에 의하여 수행된 연구결과이며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. L. L. Hench and J. Wilson, "An Introduction to Bioceramics", in Advanced Series in Ceramics, ed L. L. Hench and J. Wilson, p. 15 World Scientific(1993).
2. F. Pernot, J. Zarzycki, F. Bonnel, P. Rabischong and P. Baldet, *J. Mater. Sci.* 14. 1694(1979).

3. H. Br mer, K. Deutscher, B. Blencke, E. Pfeil and V. Strung, *Science of Ceramics*, **9**, 219(1977).
4. M. Sivakumar, T. S. Sampath Kumar, K. L. Shantha and K. Panduranga Rao, *Biomaterials*, **17**, 1709(1996).
5. 安江 任, 遠山 岳史, 井 康夫, *Inor. Mater.* **3**, 475(1996).
6. 高野 直久, "天然 アパタイト(HAB-B) : 魚骨からのバイオセラミックスについて," "マリンバイオ海洋バイオ 新素材・新物質", 監修 松永 是. ツ-エムツ- p. 214(1989)
7. 이창국 · 최진삼 · 전유진 · 변희국 · 김세권, 한국수산학회지, **30**, 652(1997).
8. 김세권 · 이창국 · 전유진 · 변희국 · 이응호 · 최진삼, 한국공업화학학회지, **8**, 994(1997).
9. 김세권 · 최진삼 · 이창국 · 변희국 · 전유진 · 이응호, 한국공업화학학회지, **8**, 1000(1997).
10. 김세권 · 최진삼 · 이창국 · 변희국 · 전유진 · 이응호 · 박인용, 한국공업화학학회지, **8**, 322(1998).
11. T. Kokubo, S. Ito, M. Shigenmatsu, M. and T. Yamamura, *J. Mat. Sci.* **20**, 2001(1985).
12. S. Ito and S., Sakka, *J. Mater, Sci.* **21**, 536(1986).
13. T. Kokubo, *J. Ceram. Soc. Japan.* **95**, 786(1987).
14. R. V. Audekercke, and M. Martens, "Mechanical Properties of Cancellous Bone, in Natural and Living Biomaterials", Eds., G. W. Hastings and P. Ducheyne, CRC Press, Boca Raton, FL., 89(1984).
15. E. Kempson, *Annals of the Rheumatic Diseases*, **41**, 508 (1982).
16. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlman, "Intoduction to Ceramics", John Wiley & Sons, Inc., 481(1960).
17. A. Clifford and R. Hill, *J. Non-Cryst. Sol.* **196**, 346(1996).