

## $\alpha$ -TCP의 가수분해에 의한 수산화아파타이트 휘스커의 제조

백동주 · 양태영 · 이윤복 · 윤석영 · 박흥채<sup>†</sup>  
부산대학교 재료공학부  
(2003년 4월 18일 접수; 2003년 5월 26일 승인)

### Fabrication of Hydroxyapatite Whiskers by Hydrolysis of $\alpha$ -TCP

Dong Ju Baek, Tae Young Yang, Yoon Bok Lee, Seog Young Yoon, and Hong Chae Park<sup>†</sup>

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea  
(Received April 18, 2003; Accepted May 26, 2003)

#### 초 록

pH 9.1, 90°C, 6시간의 조건에서  $\alpha$ -tricalcium phosphate ( $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)의 가수분해반응에 의해서 잘 발달된 수산화아파타이트 휘스커상 (길이 5  $\mu$ m, 지름 0.5  $\mu$ m)이 합성되었다. 수산화아파타이트로  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 전환에 미치는 반응조건(온도, 시간, pH)의 영향이 조사되었다. 아울러 XRD, SEM, ICP, TGA와 같은 분석기기를 사용하여 수산화아파타이트의 미세구조, 조성, 열적 안정성을 검토하였다.

#### ABSTRACT

Well developed hydroxyapatite whiskers (length 5  $\mu$ m, diameter 0.5  $\mu$ m) have been synthesized by the hydrolysis reaction of  $\alpha$ -tricalcium phosphate ( $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) under pH 9.1 at 90°C for 6 h. The effect of reaction conditions (temperature, time, pH) on the conversion of  $\alpha$ -tricalcium phosphate to hydroxyapatite was examined. In addition, the hydroxyapatite was characterized in terms of microstructure, composition and thermal stability using XRD, SEM, ICP, and TGA instruments.

**Key words :** Hydroxyapatite whisker, Hydrolysis reaction,  $\alpha$ -tricalcium phosphate

#### 1. 서 론

수산화아파타이트 (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, HAp)는 뼈와 치아와 같은 인체 경조직의 주요 무기성분의 하나이며 생체 친화성이 우수한 것으로 알려져 있다. 따라서 HAp 뿐만 아니라 이를 함유하는 다성분계 인산칼슘<sup>1)</sup> 및 고분자 복합체,<sup>2)</sup> 생체활성 유리 및 금속표면에의 코팅<sup>3)</sup> 등 다양한 연구가 행하여지고 있다. HAp의 응용분야는 입자의 형상에 의존한다. 휘스커상 HAp는 생체의료분야뿐만 아니라 강화재, 충전재, 이온교환재, 세라믹 필터와 같은 여러 분야에서의 응용을 위한 유망한 재료로서 각광을 받고 있다.<sup>4)</sup>

휘스커상 HAp의 합성방법으로는 칼슘염과 인산염의 고온에서의 고상반응법,<sup>5)</sup> 요소를 이용한 균일침전법,<sup>6)</sup> 습식 화학으로 제조된 HAp의 수열법<sup>7)</sup> 등이 있으나, 수열법을 제외하고는 형상이 잘 제어된 HAp를 얻기가 어려운 것으로 알려져 있다. 그러나 수열처리법은 경제성과 대용량 생산의 관점에서 불리하다.

$\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $\alpha$ -TCP)는 HAp 휘스커상의 합성을 위한 출발원료로서 자주 이용되고 있다.<sup>8)</sup> Monma 등<sup>9)</sup>은 간단하고 유용한 방법인 80-100°C의 수계 현탁액에서  $\alpha$ -TCP를 수화함으로써 경화된 HAp를 얻었다. 이때  $\alpha$ -TCP의 수화속도는 온도의 증가 및 pH의 감소와 더불어 증가하며,<sup>10)</sup> 또한 초기 pH를 조절함으로써 생성된 HAp의 조성을 변화시킬 수 있었다.<sup>11,12)</sup>  $\alpha$ -TCP의 가수분해속도를 조절함으로써 HAp의 미세구조와 형상제어가 가능하다.<sup>13,14)</sup> 알코올을 첨가한 수계에서는  $\alpha$ -TCP로부터 휘스커상이나 섬유상의 HAp가 생성되지만 이를 첨가하지 않은 수계에서는 대부분의 경우 응집된 판상의 HAp가 생성되는 것으로 보고<sup>13-15)</sup>되어 있다. 이와 같이 가수분해법에 의한 HAp의 합성에 있어서 반응조건 즉, 출발원료의 종류, 반응온도와 시간, pH, 용매의 종류 등에 따라 반응생성물의 특성이 크게 변화함으로써 이러한 경우 반응생성물의 미세구조와 반응조건과의 관계를 명확히 하여 반응조건을 적절히 제어하는 것이 중요하다.

본 연구에서는 수계만을 사용하여  $\alpha$ -TCP의 가수분해에 의한 휘스커상 HAp의 합성을 시도하고, 공정변수에 따른 반응생성물의 미세구조, 조성, 열적 안정성을 중심으로 검토하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Hong Chae Park  
E-mail : hcpark1@pusan.ac.kr  
Tel : +82-51-510-2392 Fax : +82-51-512-0528

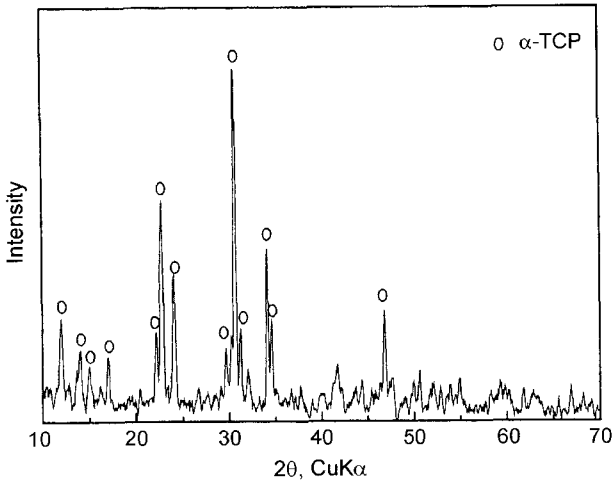


Fig. 1. XRD patterns of as-received material calcined at 1300°C for 4 h, showing α-TCP.



Fig. 2. SEM photograph of α-TCP powder.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

αβ-TCP로 구성된 상용의 제3인산칼슘 (SDBNI, Korea) 을 1300°C에서 4시간동안 하소함으로써 얻은 단상의 α-TCP(Fig. 1)를 마노유발을 이용하여 분쇄한 후, 325 mesh 분급망을 통과시킨 약 <10 μm의 불규칙한 판상입자(Fig. 2)로 구성된 분말을 가수분해를 위한 출발물질로 사용하였다. 이 출발물질은 레이저 산란에 의한 입자크기분석 및 질소흡착에 의한 BET, ICP에 의한 성분분석결과, 평균입경 9.3 μm과 비표면적 5.3 m<sup>2</sup>/g, 성분비 Ca/P=1.50(물비)을 각각 나타내었다.

2.2. 수산화아파타이트의 합성

α-TCP의 가수분해반응에 의한 휘스커상 HAp를 합성하기 위하여 본 실험에서는 2차 탈이온 증류수 100 cc에 3g의 α-TCP 분말을 주입하여 300 rpm의 속도로 기계적 교

반하였다. 이때 0.2 M NH<sub>4</sub>OH를 사용하여 현탁액을 pH 7 이상으로 조절하였으며 항온조 내에서 60-90°C의 온도 범위에서 2-20시간동안 반응시켰다. 가수분해반응물질을 Buchner filter를 사용하여 여과하였다. 여과물을 탈이온 증류수로 4차례 반복 수세, 100°C에서 12시간 건조시킨 후 데시케이트 내에 보관하였다.

2.3. 특성평가

반응생성물의 결정상을 X-선 회절분말법(XRD, D/max-IIA, Rigaku)을, 관능기의 변화를 FTIR 분광장치(Impact 400D, Nicolet)를, 미세구조를 주사전자현미경(SEM, JSM-840A, Jeol)을 이용하여 조사하였다. 가열에 따른 생성물의 중량변화를 시차열중량분석장치(TG/DTA, PTC-10A, Rigaku)를 이용하여 관찰하였다. 생성물의 Ca 및 P함량을 유도결합 플라즈마 분광장치(ICP-IRSI, Thermo Jarrel Ash Co.)를 이용하여 측정하였다. HAp로 α-TCP의 전환의 정도는 XRD 회절강도로부터 다음 식<sup>16)</sup>을 사용하여 계산하였다.

$$\% \text{ HAp} = (I_{\text{HAp}} / (I_{\text{HAp}} + I_{\alpha\text{-TCP}})) \times 100 \quad (1)$$

여기서, I<sub>HAp</sub>는 002피크(2θ=25.9°)의 회절강도, I<sub>α-TCP</sub>는 200피크(2θ=25.4°)의 회절강도이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응조건에 따른 HAp로의 전환정도

α-TCP의 가수분해조건에 따른 HAp로의 전환정도를 조사하기 위하여 각 반응조건에서 얻은 생성물에 대하여 XRD 분석을 행하고, 이로부터 식(1)을 이용하여 구한 HAp 전환율을 Figs. 3, 4에 나타내었다. 일정한 pH(10.7)에서 HAp의 생성속도는 반응온도에 의존하였으며 온도의 증

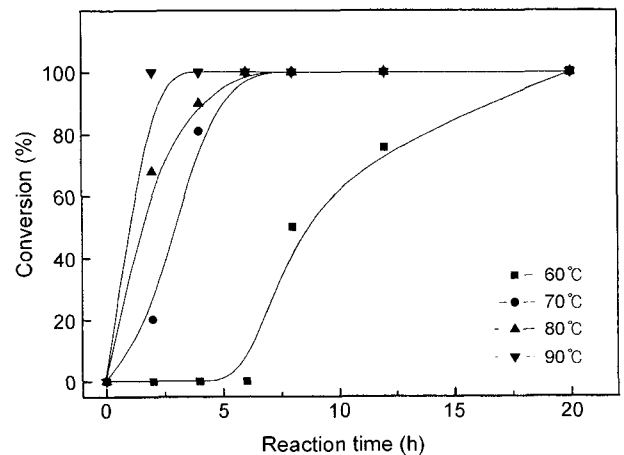


Fig. 3. Conversion of α-TCP to HAp as a function of reaction time under pH 10.7.

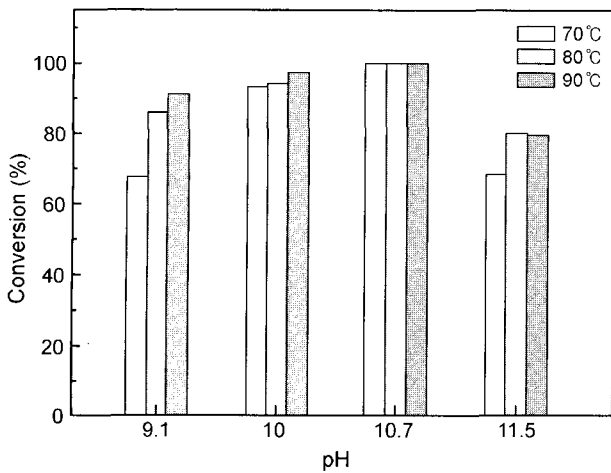


Fig. 4. Percent of HAp converted from  $\alpha$ -TCP for 6 h under different pH.

가는 HAp의 생성을 가속화시켰다(Fig. 3). 단일 상의 순수한 HAp를 생성하는데 소요되는 시간이 60°C의 경우는 20시간인데 반하여 90°C의 경우는 2시간이었다. 따라서 반응온도의 증가는 가수분해반응의 종료시간을 크게 단축시킴을 알 수 있다.

반응온도 70–90°C, 반응시간 6시간의 조건에서 HAp로의 전환에 미치는 pH의 영향으로부터(Fig. 4), 주어진 pH (9.1–11.5) 범위 내에서 반응온도에 관계없이 >60%의 전

환율을 나타내었다. pH 9.1, 11.5의 경우 반응개시 6시간 이내에서  $\alpha$ -TCP의 충분한 전환을 유도하기 위해서는 보다 높은 반응온도(>90°C)가 필요함을 알 수 있다. pH 11.5 일 때의 상대적으로 낮은 전환율은  $\alpha$ -TCP의 가수분해반응에 의해서 부산물로 생성되는 고농도의  $H_3PO_4$ 의 존재에 기인하는 것으로 생각된다. 이상으로부터  $\alpha$ -TCP의 가수분해반응만을 고려한 적합한 반응조건은 pH 10.7, 반응온도  $\geq 70^\circ C$ , 반응시간 6시간 정도임을 알 수 있다. 그러나 이러한 반응조건이 HAp 휘스커의 발달을 위한 최적의 조건이라고 단정지을 수는 없을 것 같다.

### 3.2. 반응생성물의 성상

$\alpha$ -TCP 현탁액의 pH를 9.1로 조절하고 60–90°C 범위내의 소정의 온도에서 6시간 반응시킨 생성물에 대한 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 반응온도는 HAp의 미세구조의 발달에 영향을 미쳤다. 60°C 및 70°C에서는 판상의  $\alpha$ -TCP 입자표면으로부터 결정성이 낮은 미세한 휘스커상이 부분적으로 석출하였다(Fig. 5(a, b)). 70°C 반응생성물에 대한 XRD 분석(Fig. 4)에서는 HAp로의 전환율이 68% 정도이었다. 반응온도가 80°C로 증가하면서 외관적으로는 거의 모든  $\alpha$ -TCP 입자가 휘스커상의 HAp로 전환한 것으로 보여졌으며 이들은 길이방향으로 성장하여 국화송이 형태의 집합체를 나타내었다(Fig. 5(c)). 특히 90°C 반응의 경우, 휘스커상(길이 :  $\sim 5 \mu m$ , 직경 :  $\sim 0.5 \mu m$ )의 발달

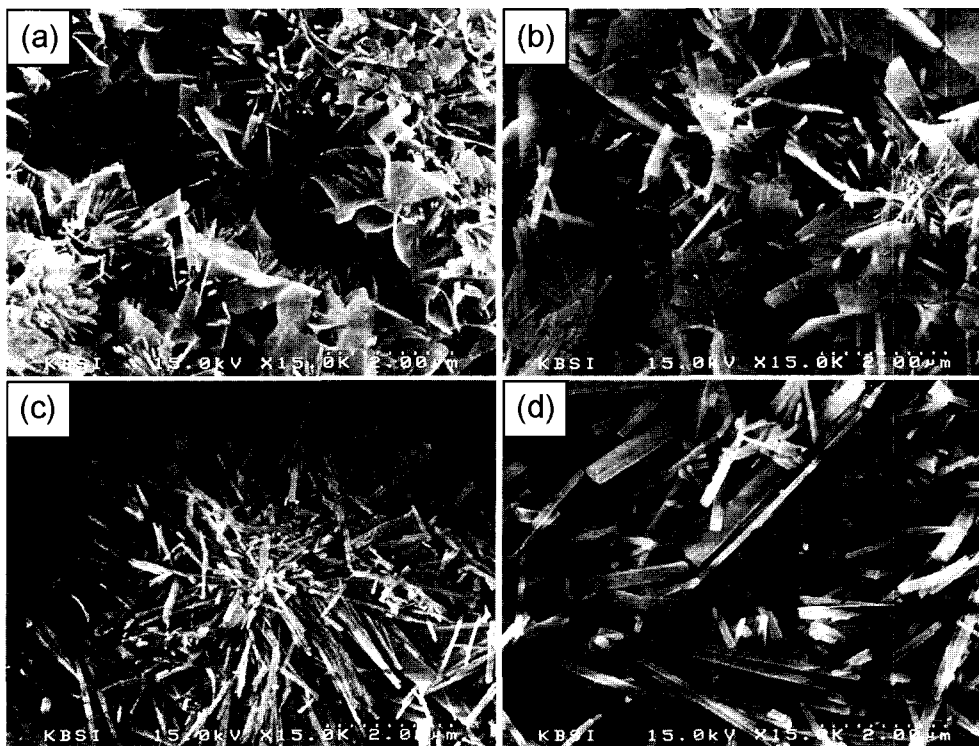


Fig. 5. SEM photographs showing the morphology of HAp precipitates: reaction temperature (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C, and (d) 90°C; time 6 h; pH 9.1.

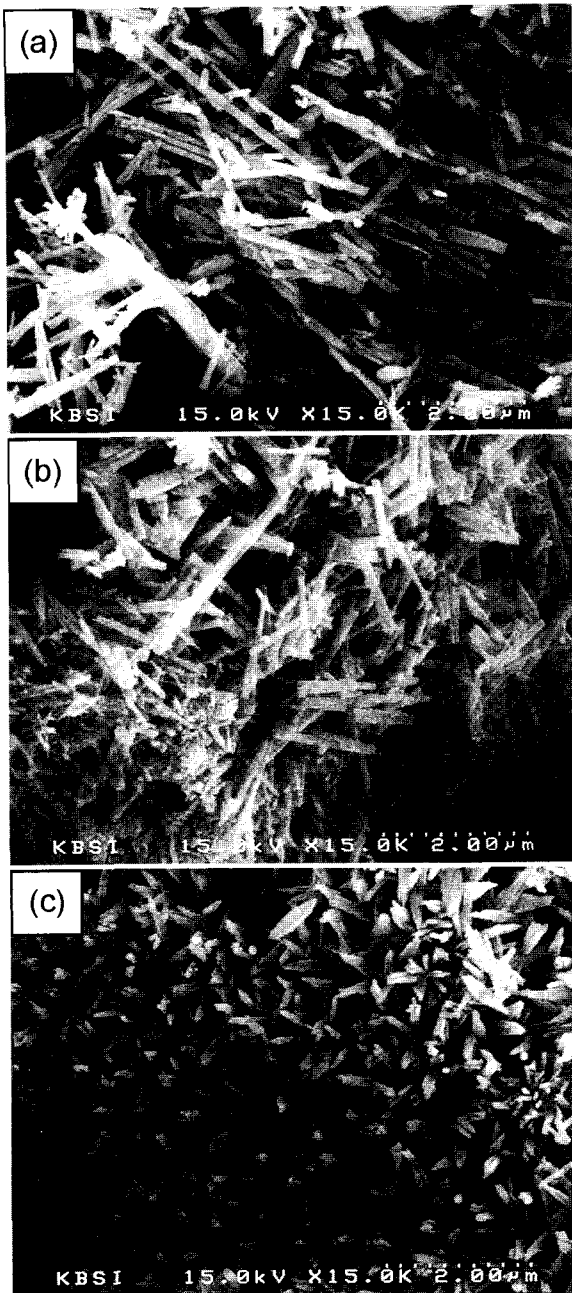


Fig. 6. SEM photographs of the HAp precipitates obtained under (a) pH 10, (b) pH 10.7, and (c) pH 11.5 at 90°C for 6h.

은 현저하였다(Fig. 5(d)).

가수분해생성물의 미세구조에 미치는 pH의 영향을 알아보기 위하여 pH 10, 10.7, 11.5의 각각에서 90°C, 6시간 반응시킨 후 얻은 물질에 대한 SEM 사진을 Fig. 6에 나타내었다. pH 10의 생성물에서는 휘스커의 성장 및 응집의 정도를 제외하고는 pH 9.1(Fig. 5(d))에서와 유사한 미세구조를 나타내었으나 그 이상으로 pH의 증가시 휘스커 상으로의 결정성장이 억제되었다. 특히, pH 11.5(Fig. 6(c))

의 경우는 그 이하의 pH에서 얻은 석출물의 입자형상 (whisker-like)과는 확연히 다른 균일한 ellipsoidal 입자형태(rice-like grain)를 나타내었다. 이것은 높은 pH에서 용액의 과포화도가 크게되어 보다 많은 핵이 생성되면서 휘스커상으로의 발달을 억제한 것으로 생각되나, 이를 보다 명확히 하기 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것 같다.

일반적으로  $\alpha$ -TCP의 가수분해에 의한 HAp로의 전환은 높은 pH범위 (>8)에서  $\alpha$ -TCP의 표면으로부터  $Ca^{2+}$  이온이 용출하고 다시  $HPO_4^{2-}$  이온과 반응하여 HAp를 생성하는 용해-석출기구<sup>10)</sup>이다. 이러한 경우 반응생성물의 성상은 출발원료의 조성, 반응온도와 시간, pH 등과 같은 반응조건에 따라 크게 영향을 받는다. 특히, 반응시의 거시적인 pH 변화는  $HPO_4^{2-}$  이온의 농도변화를 유발함으로써 반응생성물의 조성에 영향을 줄 수 있다. 따라서 본 실험에서는 90°C, 6시간 반응생성물의 Ca/P 몰비에 미치는 pH의 영향을 조사하였다. pH 9.1, 10, 10.7, 11.5(시료 A-1, A-2, A-3, A-4로 각각 표기함)에서 얻어진 생성물에 대한 ICP분석결과, 이들의 Ca/P 몰비는 1.53-1.61 범위로 양론조성 HAp의 Ca/P 몰비(1.67)에 비하여 칼슘이 부족하였다. 따라서 칼슘이온 결손으로 인한 전하보상을 위하여  $HPO_4^{2-}$  이온의  $PO_4^{3-}$  자리의 치환과 더불어 일부 수산기가 소실되며 물분자가 결정수 또는 흡착수로 존재하는<sup>10,11)</sup> 칼슘 부족 HAp("calcium deficient hydroxyapatite")가 생성된 것으로 생각된다. 또한, 이 경우 pH가 낮을수록 생성물중의 Ca/P 몰비는 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 칼슘 부족형 비양론 화학식  $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ )에서 pH가 낮을수록 생성물중의  $HPO_4^{2-}$  이온의 양은 증가하게 되고, 따라서  $Ca^{2+}$  이온의 농도는 상대적으로 감소한다는 것을 의미한다. 이들 생성물에 대한 FTIR 분석에서  $\alpha$ -TCP의 수화반응( $PO_3^{3-} + H_2O = HPO_4^{2-} + OH^-$ )에 따른 칼슘 부족 HAp로의 전환을 의미하는  $HPO_4^{2-}$  (827, 1208  $cm^{-1}$ )와  $OH^-$  (634  $cm^{-1}$ )의 존재가 관찰되었으며(Fig. 7),  $HPO_4^{2-}$ 의 흡수강도는 pH의 감소와 더불어 다소간 증가하였다.

### 3.3. 반응생성물의 가열변화

일반적으로 HAp는 분위기중에서 수증기와 평형관계에 있기 때문에 대기 중에서는 1300°C까지 안정하지만 질소 분위기에서는 1200°C 이상에서 분해한다. 특히 칼슘부족 HAp를 가열하면 약 800°C에서 탈수가 수반되어  $\beta$ -TCP가 생성된다. 반응생성물의 열적 안정성에 미치는 pH의 영향을 파악하기 위하여 앞에서 얻은 시료 A-1, A-2, A-3, A-4를 공기분위기 중 600, 800, 1200°C에서 각각 2시간 열처리한 후 XRD 분석을 행하고, 그 일부를 Figs. 8, 9에 나타내었다. pH가 증가할수록 (Ca/P 몰비가 증가할수록) 열적 안정성이 우수한 것으로 나타났다. 800°C 가열 후 시료 A-1, A-2의 주된 상은  $\beta$ -TCP로 동정되었으나 시

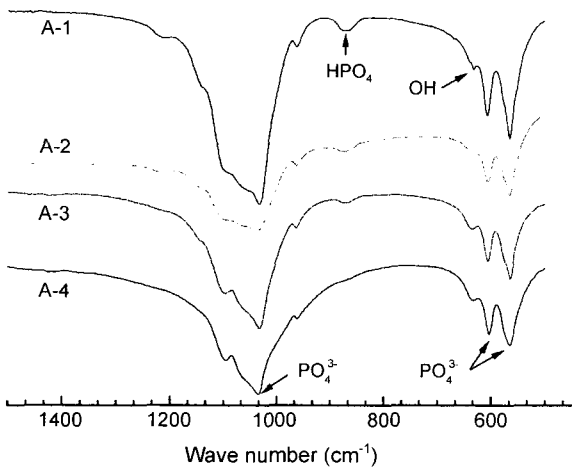


Fig. 7. FTIR spectra of the HAp products, A-1 (pH 9.1), A-2 (10), A-3 (10.7), and A-4 (11.5) obtained under different pH at 90°C for 6 h.

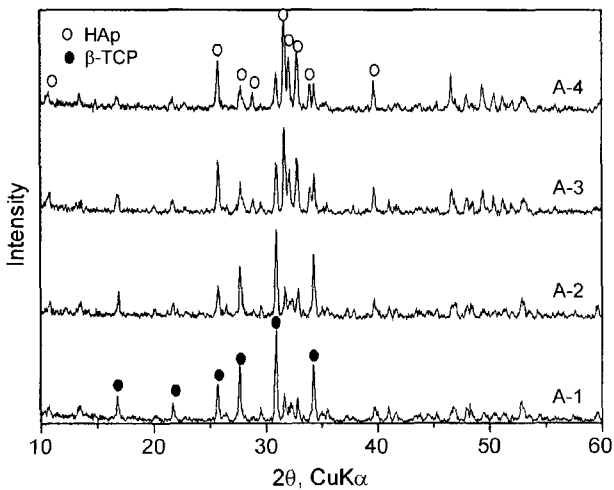


Fig. 8. XRD patterns of the HAp products, A-1, A-2, A-3, and A-4 after calcination at 800°C for 2 h.

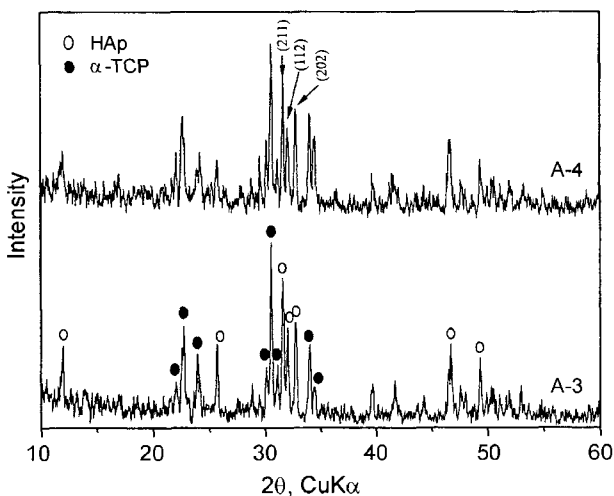


Fig. 9. XRD patterns of the HAp products, A-3 and A-4 after calcination at 1200°C for 2 h.

료 A-3, A-4의 경우는 HAp이었다(Fig. 8). 600°C에서 열처리한 시료 역시 이와 유사한 회절패턴을 나타내었다. 가열온도가 1200°C(Fig. 9)로 증가하면서 시료 A-1, A-2에서는 그 이하의 온도에서 잔존하던 HAp의 (211) (112) (202) 회절피크가 거의 소실된 반면에 시료 A-3, A-4에서는 여전히 상당량의 HAp가 존재하는 것이 확인되었다. 이로부터 양론조성에 근접하는 HAp의 열적 안정성이 상대적으로 우수하다는 것을 알 수 있다.

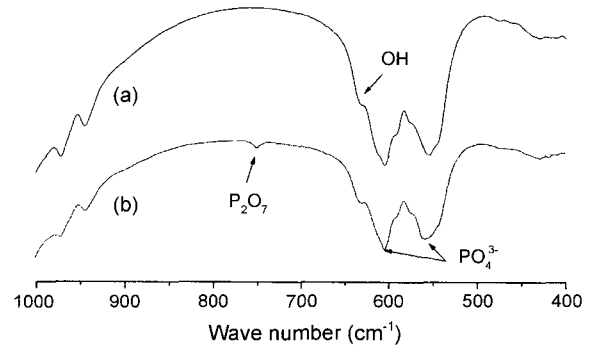


Fig. 10. FTIR spectra of the HAp products, A-1 after calcination at (a) 300°C and (b) 600°C.

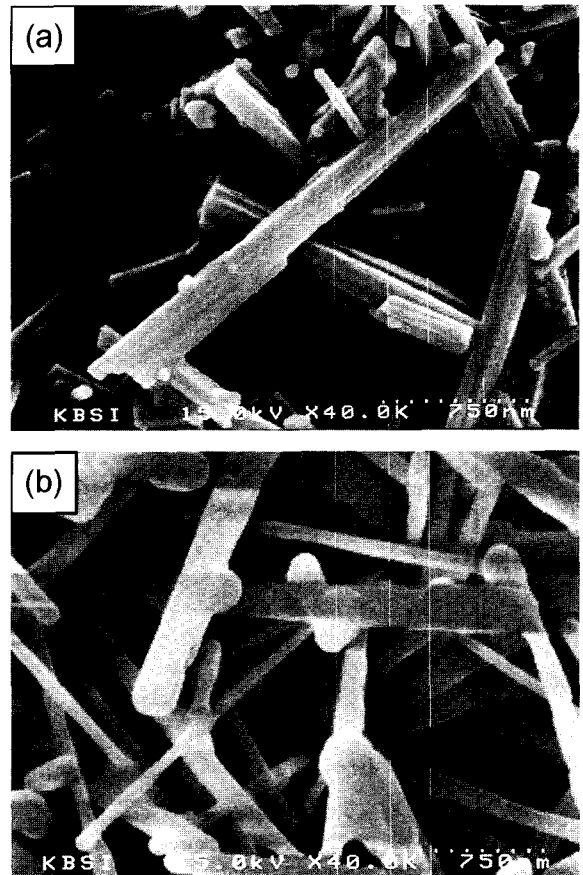


Fig. 11. SEM photographs of the HAp products, A-1 after calcination at (a) 300°C and (b) 600°C.

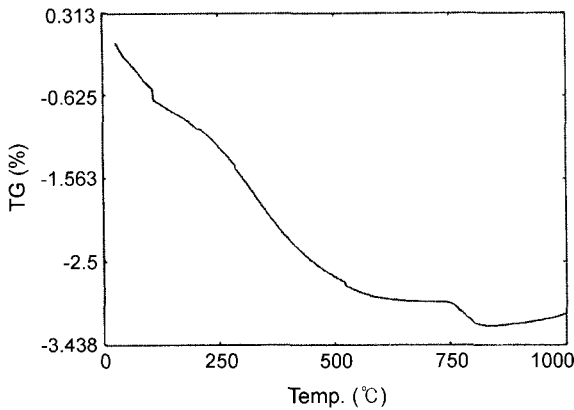


Fig. 12. TGA curve of the HAp product, A-1 on heating in air.

Fig. 10은 300°C 및 600°C에서 가열한 시료 A-1에 대한 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다. HAp의 열분해가 일어나지 않는 300°C 가열의 경우와는 달리 600°C에서 가열한 물질에서는 750 cm<sup>-1</sup> 부근에서 약한 강도의 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> 흡수 피크가 관찰되었다. 이는 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 가열분해에 의해서 생성된 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>가 OH<sup>-</sup>와 결합하여 β-TCP를 형성한다는 기존의 보고<sup>17)</sup>와 유사하였다. Fig. 11의 미세구조에서 볼 수 있는 바와 같이 300°C에서와는 달리 600°C 가열 경우는 휘스커의 부분적인 분해로 인하여 입자표면에서 수축이 관찰되었다.

열적 안정성이 상대적으로 미흡한 것으로 나타난 시료 A-1에 대하여 열중량분석(TGA)을 행하고, 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 실온에서 250°C까지 휘스커의 표면에서 흡착수의 탈수반응으로 생각되는 약 0.2% 정도의 적은 양의 중량감소와 250-600°C의 온도범위에서 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 분해반응에 의한 비교적 큰 6% 정도의 중량감소가 일어났다. 아울러 그 이상의 온도에서 0.8% 정도의 추가적인 중량감소가 확인되었다.

#### 4. 결 론

유기용매를 함유하지 않는 수계(0.2 M NH<sub>4</sub>OH)에서 α-TCP의 가수분해에 의한 수산화아파타이트 휘스커상의 합성을 시도하고 반응조건에 따른 생성물의 미세구조, 조성, 열적 안정성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 초기 pH가 10.7일 때 반응온도 70°C 이상에서 가수분해속도는 크게 증가하였고 6시간 반응시 겔보기 전환율은 100%이었다. pH 9.1에서 6시간 반응시 반응온도가 60°C에서 90°C로 증가함에 따라 판상의 α-TCP 입자표면에서 생성된 미세한 휘스커는 성장하여 길이 ~5 μm, 직경 0.5 μm에 달하였다.

2. pH 9.1-11.5, 반응온도 90°C, 반응시간 6시간의 조건에서 칼슘 부족 수산화아파타이트가 합성되었으며, Ca/P 몰비는 1.53-1.61의 범위에서 pH의 증가와 더불어 증가

하였다. 수산화아파타이트의 열적 안정성은 Ca/P 몰비에 의존하였으며, 양론조성에 근접할수록 증가하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지역협력연구센터 부산시/산업체 2002년도 공동지원과제(과제번호 : R12-1996-015-00047-0)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### REFERENCES

1. H. J. Kim, S. C. Choi, J. W. Seok, and R. Relle, "Bone Cements in TTCP, DCPA, β-TCP and PHA System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [1] 57-67 (2002).
2. S. K. Lee, H. D. Lee, H. S. Shin, and B. K. Lee, "Preparation and Characterization of Synthetic Hydroxyapatite/Polyacrylic Acid Homogeneous Composite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [11] 1097-102 (2002).
3. E. S. Lee, S. S. Jee, and C. Y. Kim, "Hydroxyapatite Formation on Crystallized Bioactive Glass Coat on Alumina," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [3] 255-61 (2003).
4. J. Czernuszka, "Hydroxyapatite"; pp. 1074-76 in *The Encyclopedia of Advanced Materials*, Vol. 2. Edited by D. Bloor, R. Brook, M. C. Flemings, and S. Mahajan, MIT Press, Cambridge, 1991.
5. U. Partenfelder, A. Engel, and C. Russel, "A Pyrolytic Route for the Formation of Hydroxyapatite/Fluoroapatite Solid Solutions," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **4** [3] 292-95 (1993).
6. M. Kinoshita, A. Kishioka, H. Hayashi, and S. Itatani, "Preparation of Fibrous Calcium Phosphates by Homogeneous Precipitation Method and their Thermal Changes(in Jpn.)," *Gypsum & Lime*, **219** 23-31 (1989).
7. M. Yoshimura, H. Suda, K. Okamoto, and K. Ioku, "Hydrothermal Synthesis of Needle-like Apatite Crystals(in Jpn.)," *Nippon-Kagaku-Kaishi*, **10** 3101-06 (1996).
8. Y. Fang, D. K. Agrawal, and D. M. Roy, "Thermal Stability of Synthetic Hydroxyapatite"; pp. 269-83 in *Hydroxyapatite and Related Materials*. Edited by P. Brown and B. R. Constanztz, CRC Press, Boca Raton, 1994.
9. H. Monma, M. Goto, and T. Kohmura, "Effect of Additives on Hydration and Hardening of Tricalcium Phosphate," *Gypsum & Lime*, **188** 11-6 (1984).
10. H. Monma and T. Kanazawa, "The Hydration of α-Tricalcium Phosphate," *Yogyo-Kyokai-shi*, **84** 209-13 (1876).
11. H. Monma, S. Ueno, M. Tsutsumi, and T. Kanazawa, "Changes in Composition and Structure of Tricalcium Phosphate under Different pH Conditions," *Yogyo-Kyokai-shi*, **86** 590-97 (1878).
12. H. Monma and T. Kanazawa, "Wet-process Formation of Nonstoichiometric Hydroxyapatite form Tricalcium Phosphate," *Yogyo-Kyokai-shi*, **86** 73-6 (1878).
13. K. Sakamoto, M. Okazaki, A. Nakahira, and S. Yamaguchi, "Transformation of Alpha-TCP to HAP in Organic Media," *Bioceramics*, **10** 241-44 (1997).
14. A. Nakahira, K. Sakamoto, S. Yamaguchi, K. Kijima, and

- M. Okazaki, "Synthesis of Hydroxyapatite by Hydrolysis of  $\alpha$ -TCP," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **107** [1] 89-91 (1999).
15. A. Nakahira, K. Sakamoto, S. Yamaguchi, M. Kaneno, S. Takeda, and M. Okazaki, "Novel Synthesis Method of Hydroxyapatite Whiskers by Hydrolysis of  $\alpha$ -Tricalcium Phosphate in Mixtures of Water and Organic Solvent," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [8] 2029-32 (1999).
16. Y. E. Greish and P. W. Brown, "Formation and Properties of Hydroxyapatite-calcium Poly(vinyl Phosphonate) Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [7] 1738-44 (2002).
17. E. E. Berry, "The Structure and Composition of Some Calcium Deficient Apatite," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29** 317-27 (1967).