

SPS에 의해 제조된 HAp-Ag, HAp-ZrO₂ 복합체의 미세조직 및 기계적 특성

신나영 · 오익현 · 이희정 · 신승용* · 이해형** · 이병택[†]

공주대학교 나노소재응용공학부

*한국생산기술연구원

**단국대학교 치과재료학

(2004년 2월 3일 접수; 2004년 4월 10일 승인)

Microstructures and Mechanical Properties of HAp-Ag and HAp-ZrO₂ Composites Prepared by SPS

Na-Young Shin, Ik-Hyun Oh, Hee-Jung Lee, Seung-Yong Shin,* Hae-Hyung Lee,** and Byong-Taek Lee[†]

School of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Chungnam 314-701, Korea

*Korea Institute of Industrial Technology, Chungnam 330-714, Korea

**School of Dentistry, Dankook University, Chungnam 330-714, Korea

(Received February 3, 2004; Accepted April 10, 2004)

초 록

SPS법에 의해 제조된 단상의 HAp, HAp-Ag 및 HAp-ZrO₂ 복합 소결체의 미세조직과 기계적 특성을 XRD, SEM, TEM에 의해 조사되었다. 나노크기의 HAp 분말은 Ca(NO₃)₂ · 4H₂O과 (NH₄)₂HPO₄ 용액을 이용하여 침전법에 의해 성공적으로 합성되었다. HAp-Ag 복합체에 존재하는 마이크론 크기의 Ag 입자와 HAp 계면에서는 두 상의 열팽창계수의 차이로 인하여 수축공의 결합이 관찰되었다. 그러나 나노크기의 Ag의 경우 계면에서의 결합은 관찰되지 않았다. HAp-ZrO₂ 복합체의 경우 나노크기의 ZrO₂ 입자들은 HAp 상의 결정립계에 대부분 분산되었다. HAp-Ag 및 HAp-ZrO₂ 복합체의 상대밀도와 파괴인성은 각각 HAp 기지에 분산된 미분의 Ag 및 ZrO₂ 상의 소성변형 및 상변태 인성기구에 의해 증가하였다.

ABSTRACT

Microstructures and mechanical properties of SPSed monolithic HAp, HAp-Ag, and HAp-ZrO₂ sintered bodies were investigated by the XRD, SEM, and TEM techniques. The nano-sized HAp powders were successfully synthesized by precipitation of Ca(NO₃)₂ · 4H₂O and (NH₄)₂HPO₄ solution. In the HAp-Ag composite, the shrinkage cavities were observed at the interfaces between HAp and large sized Ag particles due to the mismatch of their thermal expansion coefficients. However, no found the defect at the interfaces between HAp and fine-sized Ag particles. In the HAp-ZrO₂ composite, nano-sized ZrO₂ particles were almost dispersed at the grain boundaries of HAp phase. The fracture toughness of HAp-Ag and HAp-ZrO₂ composites were increased due to the plastic deformation and phase transformation mechanisms of the dispersed fine Ag and ZrO₂ phase in the HAp matrix, respectively.

Key words : Hydroxyapatite, Ag, ZrO₂, SPS, Material properties

1. 서 론

생체친화성 세라믹재료인 Hydroxyapatite(HAp)는 사람의 뼈나 치아의 생체조직을 구성하는 주 성분이다.¹⁻³⁾ 인체 경조직의 주 성분은 수산화 아파타이트 69%, 콜라겐 22% 및 물 9%로 구성되어 있으며, 이 중에서 뼈와 치아의 주성분인 HAp는 화학조성 및 결정구조가 인체의 뼈와 매우 유사하여 체내에 이식되었을 때 우수한 생체 활

성을 나타낼 뿐만 아니라 기존의 조직과도 계면에서 매우 빠른 생화학 반응이 발생하여 단단한 계면 결합을 쉽게 형성하는 등 골 전도성이 우수하여 바이오세라믹용 소재로서 연구가 많이 되어 왔으며, 최근에는 임상응용 단계에 이르고 있다.⁴⁾ 이러한 HAp는 벌크(bulk) 형태로는 직접 합성하기 어렵기 때문에 먼저 습식 침전법으로 분말을 합성하고 이를 성형, 소결 함으로서 필요한 강도, 형태 및 크기를 갖는 벌크재료를 얻는 것이 일반적이다. 이때 광물학적 특성을 유지하면서 강도가 큰 치밀한 소결체를 얻기가 쉽지 않으며 소결 세라믹 자체가 가지는 낮은 파괴인성, 강도, 소결성 등 때문에 소결 HAp의 실용 범위에 제약을 받고 있다.⁵⁾ 이는 HAp 단상의 소결체는

[†]Corresponding author : Byong-Taek Lee

E-mail : lbt@kongju.ac.kr

Tel : +82-41-850-8677 Fax : +82-41-850-2939

파괴인성을 향상시키는 인성기구가 없기 때문이다. 따라서 HAp의 기계적 특성을 향상시키기 위한 방법으로 지르코니아(ZrO₂),^{6,7} SiC 위스커,⁸ 금속입자⁹ 등을 모체에 첨가하는 방법이 연구되고 있다.¹⁰ 이들 첨가재료 중 ZrO₂는 우수한 기계적 특성을 지닌 생체불활성 재료이다. 따라서, 생체 조직과 친화성이 우수하며 동시에 기계적 성질이 우수한 임플란트(implant)재료를 제조하기 위한 방법으로 HAp-ZrO₂ 복합체에 대한 연구가 광범위하게 진행되고 있다.^{11,12} 그러나 일반적으로 상압소결로 얻어진 HAp-ZrO₂ 복합체의 경우 HAp가 Tri-Calcium Phosphate(TCP)와 CaO와 같은 비 이상적인 성분으로 분해되기 쉽기 때문에 치밀한 소결체를 제작하기 어렵다.¹³ 또한 여러 종류의 생체금속 중에서 은(Ag)은 파괴인성이 우수할 뿐만 아니라 은이 가지고 있는 항균성은 체내의 임플란트에 야기될 수 있는 유해한 오염물질의 제거 및 방지에 효과가 매우 크므로 최근 생체 재료에의 응용을 위한 많은 연구가 수행되어지고 있다.^{14,15}

따라서 본 연구에서는 상압소결이 아닌 방전 플라즈마 소결(SPS)방법을 이용하여 HAp-ZrO₂와 HAp-Ag 복합체를 제조한 후 이들의 미세조직과 기계적 특성에 대해 고찰하였다. 특히 HAp 기지(matrix)에 분산된 Ag와 ZrO₂가 복합체의 기계적 특성에 미치는 영향에 관하여 고찰하였으며 HAp 복합체는 단상의 HAp 소결체와 비교 평가되었다.

2. 실험방법

2.1. 침전법을 이용한 HAp 분말의 합성

Ca/P비를 1.67로 맞추기 위해 먼저 Ca(NO₃)₂ · 4H₂O을 증류수와 혼합하여 막대자석(magnetic bar)를 이용하여 5분동안 교반한 후 (NH₄)HPO₄를 증류수와 혼합하여 역시 10분동안 교반하였다. 다음 공정으로 Ca(NO₃)₂ · 4H₂O의 pH를 11로 조절하기 위하여 Ca(NO₃)₂ · 4H₂O 용액에 NH₄OH를 소량 첨가하면서 pH를 조절하였다. 이때 pH는 10.5~11의 범위를 일정하게 유지한 후 HAp 분말을 얻기 위하여 소량의 (NH₄)HPO₄를 첨가하였다. 상기한 출발물질을 반응용기에 혼합한 후 30분동안 교반하고 초음파로 80°C에서 2시간동안 HAp 분말의 합성을 유도하였다. 그 후 혼합용액을 원심분리기에 장입한 후 HAp 분말 이외의 잔류물질인 물과 암모니아를 제거하였다. 이 과정을 연속적으로 3회 반복한 후 HAp를 80°C에서 48시간 건조시켜 고상의 HAp 분말을 얻었다.

2.2. HAp-Ag와 HAp-ZrO₂의 복합체 제조

HAp 복합체를 제조하기 위하여 합성된 HAp 분말과 상용 Ag(Aldrich), 상용 ZrO₂(TOSOH TZ-3Y) 분말을 이용하여 복합 분말을 제조하였다. HAp-Ag 복합체를 제조하

기 위하여 Ag는 5, 10 vol%로, 또한 HAp-ZrO₂ 복합체를 제조하기 위하여 ZrO₂는 20 vol%의 조성비로 하여 230 RPM 조건으로 2시간동안 Al₂O₃ 볼(ball) 300 g과 알코올 400 ml와 함께 볼 밀링한 후 알코올을 제거하기 위하여 80°C의 오븐에서 30시간 건조시켰다. HAp-Ag, HAp-ZrO₂ 복합 소결체를 제조하기 위하여 직경 20 mm의 흑연몰드에 각각의 복합분말을 장입하여 40 MPa의 압력조건에서 SPS(Dr. Sinter 1050, Sumitomo Coal Mining Co., Japan) 방법에 의해 제조되었다. 소결은 5 × 10⁻⁵ torr의 진공분위기에서 수행되었으며 목적 온도인 1100°C까지 220°C/min의 승온속도로 하여 1100°C에서 2분 유지 후 로빙을 실시하였다.

2.3. HAp-Ag, HAp-ZrO₂ 복합체의 특성 평가 및 물성 측정

제조된 복합 소결체 시편의 밀도는 아르키메데스 방법으로 측정하였으며 소결체의 강도를 측정하기 위하여 pallet 형태의 시편을 #800, #1000, #1200의 SiC paper로 연마 후 9, 6, 1 μm의 다이아몬드 페이스트(diamond paste)를 이용하여 경면 연마 처리하였다. 소결체의 파괴강도는 pin-on-three-ball test 방법을 이용하였으며 0.5 mm/min의 cross-head speed 조건으로 하여 biaxial 강도를 구하였다. 파괴인성(KIC)을 측정하기 위해 마이크로 비커스 경도기(MVK-HO, Mitutoyo)를 이용하여 100 g의 하중으로 측정된 후 균열의 길이를 고려하여 다음 식 (1)에 의해 산출하였다.

$$K_{IC} = 0.16Hv^{1/2}(c/a)^{-3/2} \quad (1)$$

Hv : vickers hardness, a : 압흔 길이, b : 크랙 길이

복합소결체의 상 분석과 미세조직 관찰을 위하여 XRD(DMAX 250, RIGAKU), SEM(JSM-6335F, JEOL), 그리고 TEM(JEM-2010, JEOL)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 원료 분말의 형상을 나타내었다. 침전법으로 합성한 HAp 분말(a)의 크기는 약 20~50 nm 범위이며 분말들끼리 응집된 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다. Ag 분말(b)은 서브마이크론(sub-micron)크기로 40 nm~2 μm이며 ZrO₂ 분말(c) 크기는 30~50 nm 범위로 이들 3종류의 분말은 구형을 알 수 있다.

Fig. 2는 HAp 분말(a), HAp-5 vol% Ag (b), HAp-10 vol%Ag (c)와 HAp-20 vol% ZrO₂ 복합분말의 XRD 분석결과를 각각 나타내었다. HAp 분말의 경우, 부분적으로 결정질상과 비정질상이 혼재되어 있을 것으로 추측되지만 전 범위에 걸쳐 비정질상이 지배적임을 알 수 있다. 기 보고된 문헌에 의하면 침전법으로 HAp 분말을 합성할

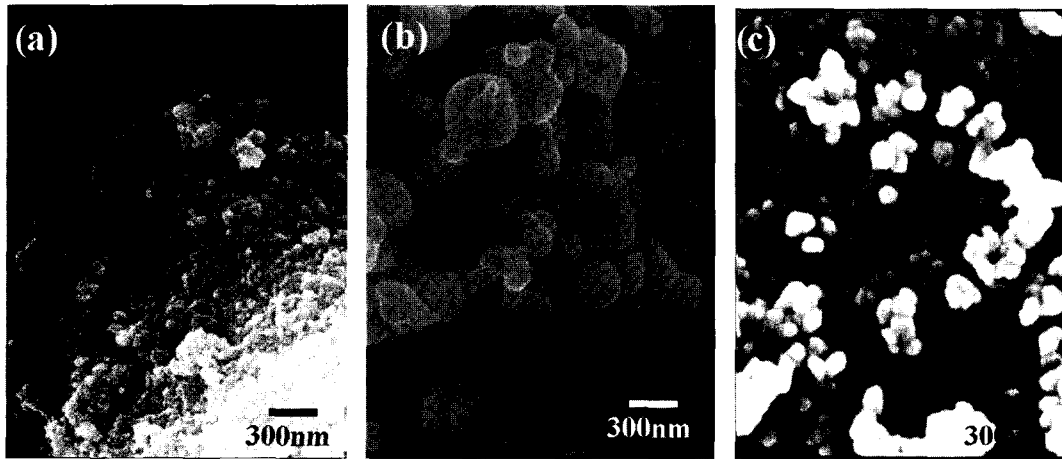


Fig. 1. SEM images of (a) nano-sized HAp, (b) fine Ag, and (c) nano-sized ZrO₂ powders.

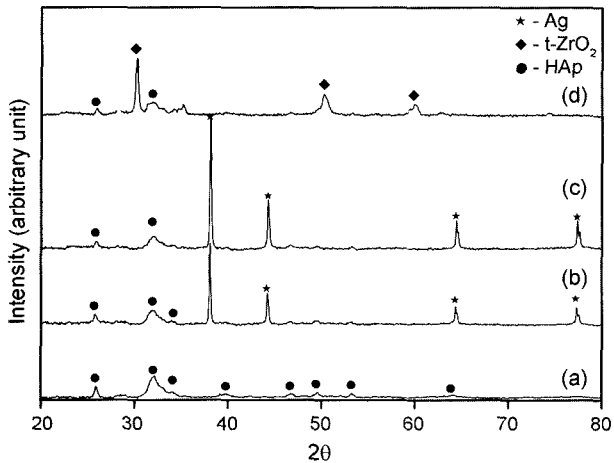


Fig. 2. XRD profiles of (a) HAp, (b) HAp-5 vol% Ag, (c) HAp-10 vol% Ag, and (d) HAp-20 vol% ZrO₂ powder.

경우 비정질상의 지배적인 출현은 잘 알려져 있으며,¹⁶⁾ 본 연구에서 얻어진 결과와 잘 일치한다. HAp-Ag와 HAp-ZrO₂ 복합분말의 경우 잘 결정화된 Ag와 ZrO₂ 상이 관찰되어지며 Ag의 vol% 증가에 따라 Ag의 강도는 증가되는 경향을 보이고 있다. 또한 복합분말에서도 HAp 피크는 역시 거의 비정질상태로 약한 회절피크를 보이고 있다.

Fig. 3은 SPS 소결 후 단상 HAp와 HAp-Ag, HAp-ZrO₂ 복합체의 표면을 SEM으로 관찰한 결과이다. HAp 소결체 (a)의 표면은 매우 치밀하며 거의 기공이 관찰되지 않는다. 또한 HAp-Ag 소결체의 경우 전체적으로 HAp 기지에 Ag가 균일하게 잘 분산되어 있음을 관찰 할 수 있으며 HAp-10 vol% Ag 복합체의 경우 5 vol% Ag 복합체보다 Ag 입자의 응집현상이 관찰되어진다. HAp-ZrO₂ 복합체 또한 HAp 기지에 ZrO₂ 입자가 잘 분산되어 있음을 관찰된다.

Fig. 4는 TEM으로 관찰한 단상 HAp 및 HAp 복합체의 명시야상을 각각 나타내고 있다. 단상 HAp 소결체 (a)의 경우 전형적인 등축정 형태의 구조를 지니고 있으며 약 400~800 nm 정도의 결정립 크기를 지니고 있음이 관찰되었다. 또한 HAp-Ag 복합체(b)의 경우 Ag 입자 내부에서 소결과정 중 생성된 쌍정(twin)이 관찰되었는데 이는 HAp와 Ag의 열팽창계수(HAp : $1.1\sim 1.4 \times 10^{-5}/K$, Ag : $1.9 \times 10^{-5}/K$) 및 융점(HAp : 1650°C, Ag : 960.5°C)의 차이로 인하여 HAp와 Ag는 서로 다른 열 응력을 받게 된다. 즉, 소결온도까지 승온하는 과정에서 Ag는 HAp 보다 상대적으로 더 팽창하게 되어 상대적으로 Ag에는 큰 압축응력이 작용하게 되며, 소결 후 냉각시에는 Ag의 큰 수축량으로 HAp와 Ag 계면에 인장응력이 작용하게 된다. 이와 같은 복합응력으로 인하여 Ag 입자내부에는 쌍정이 형성되게 되며 구형이었던 원료 Ag 분말(Fig. 1(b))의 형상은 발생한 쌍정에 의해 소성변형되어 다소 변형되었음을 알 수 있다. 또한 소결과정에서 연성재료인 Ag 분말에 인가된 압력은 소성변형을 가속시켰을 것으로 사료된다. HAp-ZrO₂ 복합체의 경우 ZrO₂ 입자는 HAp의 결정립계에 대부분 응집되어 있음을 관찰할 수 있으며 ZrO₂ 입자의 경우 낮은 소결온도의 영향으로 원료분말(Fig. 3(c))의 크기와 비교하여 입성장이 발생하지 않음을 알 수 있다.

Fig. 5는 소결 후 HAp-Ag 복합체 계면에서의 TEM 미세조직을 나타내었다. HAp-5, 10 vol% Ag 복합체에서 모두 Ag 입자가 (a)와 같이 조대 할 경우 HAp와 Ag 사이의 계면에서 수축공(shrinkage cavity)이 관찰되지만 (b)와 같이 크기가 약 100~200 nm로 작은 경우 (a)와 같은 수축공은 관찰되지 않았다. 이는 상기한 두 상 간의 열팽창계수 차이에 의한 결과로서 입자크기가 조대 할수록 소결과정 중 수반되는 팽창, 수축의 정도가 크다는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 세라믹 기지에 제 2상인 금속입

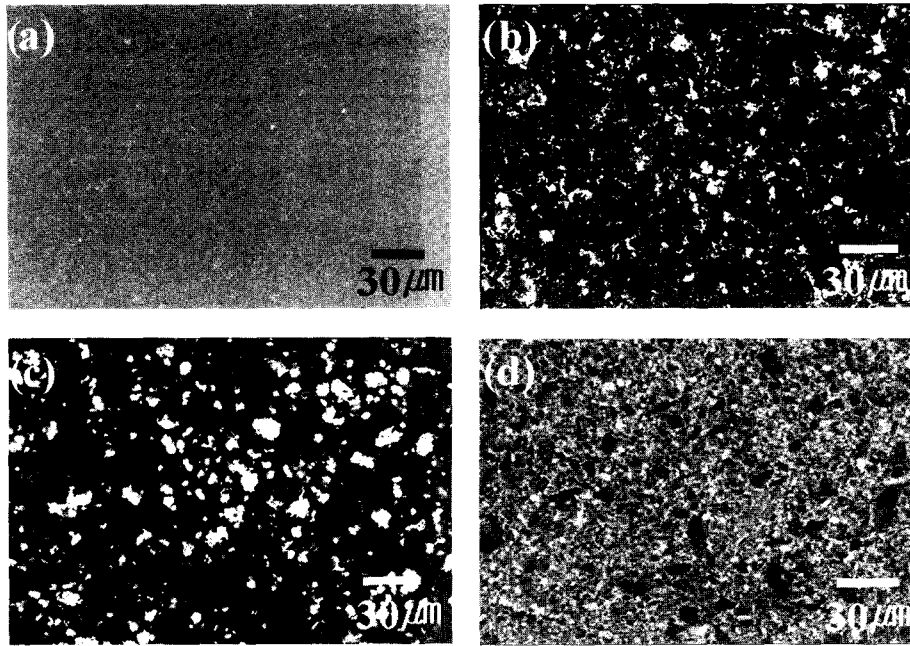


Fig. 3. SEM surface images of (a) HAp sintered body, (b) HAp-5 vol% Ag composite (c) HAp-10 vol% Ag composite, and (d) HAp-20 vol% ZrO₂ composite sintered at 1100°C.

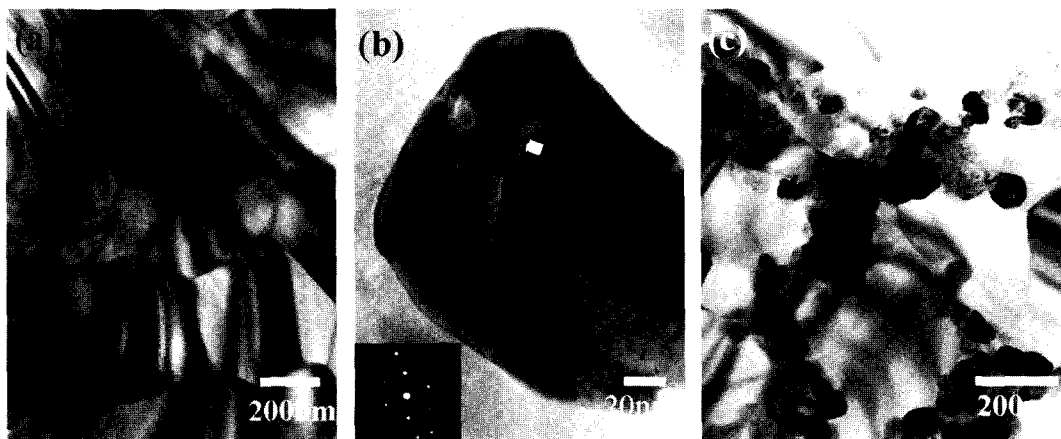


Fig. 4. TEM images showing internal microstructure of (a) HAp sintered body, (b) HAp-Ag composite, and (c) HAp-ZrO₂ composite sintered at 1100°C.

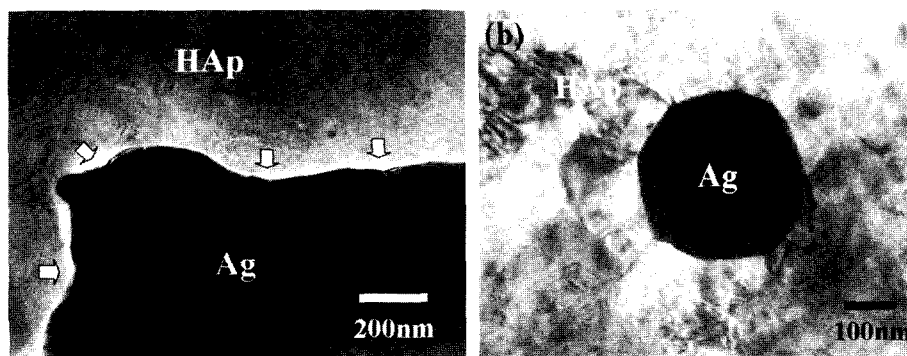


Fig. 5. TEM images showing internal microstructure of (a) large size of Ag in HAp matrix and (b) small size of Ag in HAp matrix.

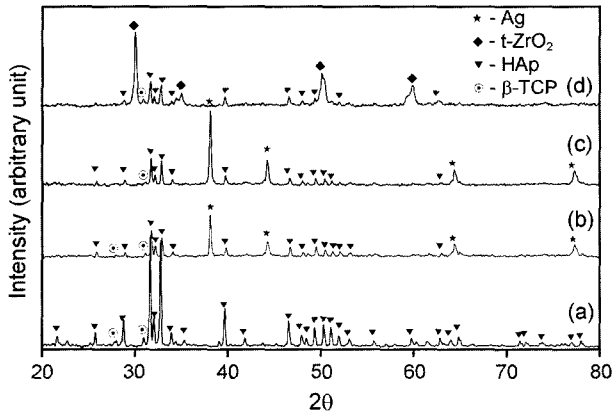


Fig. 6. XRD profiles of monolithic HAp sintered body and HAp composites sintered at 1100°C. (a) HAp, (b) HAp-5 vol% Ag, (c) HAp-10 vol% Ag, and (d) HAp-20 vol% ZrO₂.

자를 분산시켜 소결공정에 의해 복합체를 제조할 경우 제 2상의 크기를 가능한 한 작게 함으로써 계면에서 결합을 최소화 할 수 있음을 알 수 있다.

단상의 HAp 소결체와 HAp-Ag, HAp-ZrO₂ 복합 소결체의 XRD 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 2에 나타난 XRD 결과와 비교해 보면 HAp 소결체(a) 뿐 아니라 복합체의 기지인 HAp(b-d)의 경우 1100°C의 소결에 의해 HAp의 결정화가 거의 이루어졌음을 알 수 있다. 자연뼈의 HAp의 경우 결정질¹⁷⁾이기 때문에 가급적이면 결정화가 잘 이루어진 HAp를 인체에 응용하는 것이 유리하다고 할 수 있다. 한편 HAp 소결체의 경우 2θ=31.08°와 27.76°에서 미량의 β-TCP 상이 관찰되었으며 특히 31.08°에서 β-TCP 상의 출현은 모든 복합 소결체에서 관찰되었다. 기 보고된 문헌에 의하면 HAp의 소결과정동안 HAp가 TCP 등의 준안정한 상으로의 분해를 방지하기 위하여 1200°C 이하의 온도에서 수행하고 있으며 실제적으로 HAp의 상 분해는 세포실험시 HAp의 용해 비율을 증가시키기 때문에 피해야 한다고 보고하고 있다.¹⁸⁾ 따라서 향후 SPS 방법을 이용하여 소결을 수행할 경우 좀 더 빠른 승온속도와 짧은 유지시간으로 HAp의 상 분해를 방지할 필요가 있다고 사료된다.

Table 1에 단상 HAp 소결체와 HAp 복합소결체의 상대 밀도, 강도 및 파괴인성의 측정결과를 나타내었다. HAp

소결체는 비교적 낮은 소결 온도와 짧은 소결 시간임에도 불구하고 96%의 높은 상대밀도를 나타내었다. HAp-Ag 복합체들의 경우 HAp 소결체보다 높은 상대밀도인 99%를 나타내었으며 Ag 입자의 증가에 따라 상대밀도는 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 이 결과로부터 HAp 기지에 연성기구인 미분의 Ag 입자를 분산시킴으로서 HAp 소결체의 소결특성을 크게 향상시킬 수 있다. 또한 HAp-20 vol% ZrO₂ 복합체의 경우 이론밀도에 가까운 99.8%의 값을 나타내었으며 이는 ZrO₂ 자체의 높은 밀도에 기인한 것이다. Biaxial 강도의 경우 Ag 입자를 분산시킴에 따라 단상의 HAp 소결체보다 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 소결체의 강도를 얻기 위해 pin-on-three-ball test시 핀(pin)의 응력이 HAp 입자보다 경도가 낮은 분산된 Ag 입자에 인가 될 경우 HAp 입자보다 쉽게 변형되어 파괴가 발생한 결과이다. 그러나 HAp-20 vol% ZrO₂ 복합체의 경우 강도는 어느 소결체보다 높은 약 240 MPa의 값을 나타내었다. 이는 소결시 ZrO₂ 분말이 HAp 결정립의 성장을 방해하여 결정립의 크기가 단상의 HAp 소결체보다 작아 강도가 증가한 것으로 사료되며, 또한 세라믹 ZrO₂ 자체의 높은 강도에 기인한 것이다. 파괴인성은 HAp 소결체보다 HAp-5 vol% Ag 복합체의 경우 약 1.4배 상승한 1.8 MPa·m^{1/2}을 나타내었다. 이는 연성기구로 도입된 Ag 입자가 크랙전파를 위한 에너지를 흡수해 버린 결과로 해석할 수 있다. 그러나 HAp-10 vol% Ag의 경우 인성값이 현저히 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 Fig. 3(c)에 나타난 것처럼 Ag 입자의 양이 과도하게 많을 경우 현저하게 응집현상이 발생하며 이는 소결시에도 큰 입자로의 전환을 가능하게 만든다. 이럴 경우 Fig. 5(a)에 나타난 것처럼 커다란 입자의 경우 기지와 Ag 입자의 계면에서 거대한 수축공을 형성하게 되며 크랙은 형성된 수축공을 따라 쉽게 전파되어 결국은 파괴인성이 감소하게 된다. 그러나 HAp-20 vol% ZrO₂의 경우 파괴인성 측정값이 HAp 소결체보다 상승하여 약 2.3 MPa·m^{1/2}을 나타내었는데 이는 유기응력 상변태 인성기구에 기인한 것으로 판단된다. 이와 같은 결과로부터 제 2상의 연성기구 및 상변태 인성기구를 세라믹 기지에 분산시켜 기계적 특성을 향상시키기 위해서는 제 2상의 적절한 함량을 고려하여 최적조건을 선정하는 것이 필요하다고 사료된다.

Table 1. Material Properties of Monolithic HAp Sintered Body and HAp Composites Sintered 1100°C

Sample	Relative density (%)	Biaxial strength (MPa)	Fracture toughness (MPa·m ^{1/2})
HAp	96.4	162.0	1.4
HAp-5 vol% Ag	99.1	152.4	1.8
HAp-10 vol% Ag	98.3	134.7	0.5
HAp-20 vol% ZrO ₂	99.8	238.6	2.3

4. 결 론

SPS법에 의해 단상의 HAp와 HAp-Ag, HAp-ZrO₂ 복합 소결체를 제조 후 미세조직과 기계적특성에 관하여 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 침전법에 의해 제조된 HAp 분말의 크기는 20~50 nm 범위이며 구상의 응집된 형태로 존재하였다.

2. HAp 소결체는 1100°C의 비교적 낮은 온도와 매우 짧은 소결시간임에도 불구하고 96%의 높은 상대밀도를 나타내었다. 또한 HAp기지에 Ag 입자를 분산시킴으로 밀도는 더욱 증가하여 99%의 높은 밀도를 나타내었으며 나노크기의 ZrO₂ 입자를 분산시켰을 경우 밀도는 더욱 증가하여 99.8%의 밀도를 나타내었다.

3. HAp-Ag 복합소결체의 경우 Ag의 양이 증가함에 따라 강도는 감소하였다. 파괴인성의 경우 적정량의 5 vol%의 Ag를 HAp 기지에 분산 시킴으로서 단상의 HAp 소결체 보다 약 1.4배 향상된 결과를 나타내었으며, 20 vol% ZrO₂ 입자를 분산시켰을 경우 값은 더욱 증가하여 단상의 HAp 소결체보다 1.8배 향상된 결과를 나타내었다.

4. HAp 기지에 제 2상인 금속을 분산시켜 소결공정에 의해 복합재료를 제조할 경우 가능한 한 작은 제 2상의 입자를 균일하게 분산 시킴으로서 계면에서 결합을 최소화 시킬 수 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실(NRL)사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. L. L. Hench, "Bioceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [7] 1705-28 (1998).
2. W. Suchanek and M. Yoshimura, "Processing and Properties of Hydroxyapatite-Based Biomaterials for Use as Hard-Tissue Replacement Implants," *J. Mater. Res.*, **13** [1] 94-117 (1998).
3. P. Shuk, W. L. Suchanek, T. Hao, and E. Gulliver, "Mechanochemical-Hydrothermal Preparation of Crystalline Hydroxyapatite Powders at Room-Temperature," *J. Mater. Res.*, **16** [5] 1231-34 (2001).
4. S. R. Kim, B. M. Lee, and Y. K. Park, "Effect of pH on the Synthesis of Hydroxyapatite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28** [11] 885-91 (1991).
5. Y. D. Son and T. W. Song, "Microstructure and Mechanical Strength of Hardened Paste of Hydroxyapatite Cement Containing Whisker Phaste," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [12] 1342-49 (1999).
6. Y.-M. Sung and D.-H. Kim, "Crystallization Characteristics of Yttria-Stabilized Zirconia/Hydroxyapatite Composite Nanopowder," *J. Cryst. Growth*, **254** [3,4] 411-17 (2003).
7. B. T. Lee and K. Hiraga, "Crack Propagation and Deformation behavior of Al₂O₃-24 vol%ZrO₂ Composite Studied by Transmission Electron Microscopy," *J. Mater. Res.*, **9** [5] 1199-207 (1994).
8. P. F. Becher, "Microstructural Design of Toughened Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [2] 255-69 (1991).
9. W. B. Chou and W. H. Tuan, "Toughening and Strengthening of Alumina with Silver Inclusions," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15** [4] 291-95 (1995).
10. R. Z. Chen and W. H. Tuan, "Toughening Alumina with Silver and Zirconia Inclusions," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** [16] 2887-93 (2001).
11. W. Li and L. GaO, "Fabrication of HApZrO₂ (3Y) Nanocomposite by SPS," *Biomaterials*, **24** [6] 937-40 (2003).
12. T. Murakami, H. Higaki, and S. Doi, "Proceedings of the 9th International Symposium on Ceramics in Medicine," *Otsu, Japan* **499** (1996).
13. J. P. Lee, H. K. Choi, J. T. Song, and S. H. Choi, "A Study on the Hydroxyapatite-Zirconia Composite Bioceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30** [9] 754-60 (1993).
14. M. Manso, C. Jimenez, C. Morant, P. Herrero, and J. M. Martinez-Duart, "Electrodeposition of Hydroxyapatite Coatings in Basic Conditions," *Biomaterials*, **21** 1755-61 (2000).
15. I. S. Lee, C. N. Whang, H. E. Kim, J. C. Park, J. H. Song, and S. R. Kim, "Various Ca/P Ratio of Thin Calcium Phosphate Films," *Mater. Sci. and Eng. C*, **22** 15-20 (2002).
16. Y. C. Tsui, C. Doyle, and T. W. Clyne, "Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings on Titanium Substrates. Part 1: Mechanical Properties and Residual Stress Levels," *Biomaterials*, **19** [22] 2015-29 (1998).
17. P. Cheang and K. A. Khor, "Addressing Processing Problems Associated with Plasma Spraying of Hydroxyapatite Coatings," *Biomaterials*, **17** [5] 537-44 (1996).
18. A. J. Ruys, M. Wei, C. C. Sorrell, M. R. Dickson, A. Brandwood, and B. K. Milthorpe, "Sintering Effects on the Strength of Hydroxyapatite," *Biomaterials*, **16** [5] 409-15 (1995).