

## 후처리공정에 따른 고상반응 $\beta$ -TCP/HAp 복합분체의 미세구조 변화

박영민 · 양태영 · 박상희\* · 윤석영 · 박홍채<sup>†</sup>

부산대학교 재료공학부

\*가야대학교 세라믹공학과

(2004년 4월 16일 접수; 2004년 6월 29일 승인)

### Microstructure Evolution of Solid State Reacted HAp/ $\beta$ -TCP Composite Powders by Post-Treatment Processing

Young Min Park, Tae Young Yang, Sang Hee Park,\* Seog Young Yoon, and Hong Chae Park<sup>†</sup>

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

\*Department of Ceramic Engineering, Kaya University, Korung 717-800, Korea

(Received April 16, 2004; Accepted June 29, 2004)

#### 초 록

수산화아파타이트(HAp) 및  $\beta$ -인산3칼슘( $\beta$ -TCP)으로 구성되는 2상 인산칼슘염(BCP)을 고상반응법으로 합성하고, 이를 상압 및 autoclave를 이용한 고압에서 수열반응시킴으로써 응집입자의 미세화를 시도하였다. 이 과정에서 일어나는 결정상 및 화학조성, 구성상의 상대적인 양, 비표면적, 미세구조의 변화에 미치는 공정조건의 영향을 XRD, FT-IR, 질소흡착에 의한 BET법, SEM을 이용하여 검토하였다.

#### ABSTRACT

Biphasic Calcium Phosphate (BCP) consisted of hydroxyapatite (HAp) and  $\beta$ -tricalcium phosphate ( $\beta$ -TCP) has been prepared by solid state reaction. The size reduction of the resultant BCP agglomerate was carried out by reaction with hot water under atmospheric condition and also under high pressure using an autoclave. The influence of processing conditions on the change of crystalline phase and composition, relative amount of constituent, specific surface area, and microstructure was investigated by means of XRD, FT-IR, BET method using a nitrogen adsorption and SEM.

**Key words :** Solid state reaction, BCP, HAp,  $\beta$ -TCP, Size reduction

#### 1. 서 론

인산칼슘계 세라믹스는 생체와의 우수한 친화력으로 인하여 뼈나 치아와 같은 신체 경조직 대체용 소재로서 각광을 받고 있다. 수산화아파타이트 ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAp)와  $\beta$ -인산3칼슘( $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\beta$ -TCP)은 이 화합물 족에 속하는 중요한 생체재료로서, 의료 및 치과분야에서의 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1-5)</sup> HAp는 생체 내에서 비분해성을 나타내는 반면에  $\beta$ -TCP는 분해성을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>3,6)</sup> HAp의 생체비분해성과  $\beta$ -TCP의 너무 빠른 생체분해는 치조제 융성 증대술(alveolar ridge augmentation)과 같은 임플란트 소재로 사용 시 단점으로 작용한다. 따라서 생체분해속도를 적당히 조절하기 위하여 HAp와  $\beta$ -TCP로 구성된 2상 칼슘인산염(Biphasic

Calcium Phosphate, BCP) 세라믹스의 개발에 관심을 갖게 되었다.<sup>6-8)</sup> 이 경우, BCP 재료의 생체비분해성과 생체활성은 HAp/ $\beta$ -TCP의 값에 크게 의존한다.

HAp 세라믹스의 경우와는 달리 BCP 분말의 합성에 관해서는 비교적 적게 보고되어 있다. 예를 들면, 순수한 HAp와 TCP 분말의 기계적 혼합이나 칼슘결손 HAp의 하소,<sup>9,10)</sup> 공침된 HAp/TCP 전구체의 하소,<sup>6)</sup>  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 의 혼합용액의 마이크로파가열<sup>7)</sup> 등이 알려져 있다. 고상반응법은 BCP 분말의 제조를 위한 간단한 공정이나, 이 경우 높은 하소온도( $\geq 1000^\circ\text{C}$ )는 비교적 큰 응집입자의 생성<sup>11)</sup>을 유발하므로 이를 소결용 분말로 사용하기는 부적당하다.

HAp 소결체를 수용액이나 생체모방용액에 장시간 침적시키면 HAp 표면에서 기공을 통한 용액의 침투에 따른 입자의 이완 및 입계의 점착적인 용해에 따른 입자간 결합력의 약화로 인하여 기계적 성질이 저하된다고 보고되어 있다.<sup>12,13)</sup> 본 연구에서는  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  혼합물을 고상반응시킴으로써 HAp/ $\beta$ -TCP 복합분말을 합성하

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

고, 이를 수용액 중에서 상압 및 고압에서 가열처리하였다. 이 과정에서 일어나는 합성분말의 미세구조, 화학조성, 결정상의 변화에 미치는 공정변수의 영향을 검토하였다.

### 2. 실험방법

상용의  $\text{CaCO}_3$  (Mando Co. Korea)와 시약급의  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Junsei Chemicals)를 출발물질로 사용하여 고상반응 BCP의 제조하였다. 고상반응조건의 설정은 예비실험 결과를 근거하였다. Ca/P=1.5 (몰비)가 되게끔 출발물질을 조합하고 에탄올을 분산매로 8시간동안 ball mill한 뒤, 회전건조기 건조 시켰다.  $\text{NH}_3$  및  $\text{CO}_2$ 의 제거를 위하여 건조분말을  $300^\circ\text{C}$ , 10시간 이어서  $900^\circ\text{C}$ , 2시간 하소한 후, 최종적으로 BCP의 생성을 위하여  $1000^\circ\text{C}$ 에서 4시간 가열하였다.

5g의 합성분말을 700cc의 탈이온 증류수에 주입하고 기계적으로 교반한 뒤, 0.1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 첨가하여 현탁액의 pH를 11로 조절하였다. 현탁액의 일부를 항온조를 이용하여  $80^\circ$  및  $90^\circ\text{C}$ 에서 각각 4-24시간 반응시켰다 (공정 I). 나머지 현탁액을 autoclave (Model 4521, Parr Co.)을 이용하여  $100^\circ(1-2 \text{ bar})$  및  $200^\circ\text{C}(22-24 \text{ bar})$ 에서 각각 1-5시간 반응시켰다(공정 II). 반응과정 중에 기계적 교반을 지속적으로 행하였다. 반응생성물을 여과, 증류수로 최소한 5회 이상 반복적으로 수세한 후 액체질소를 사용하여 동결, 동결건조기(Labcono 77540, Western Medics) 내에서 승화시켰다. 여분의 수분을 제거하기 위하여  $110^\circ\text{C}$ 로 고정된 건조기를 이용하여 충분히 건조한 후 데시케이트 중에 보관하였다.

FT-IR(IFS 66, Bruker) 및 XRD(D/max-IIA, Rigaku)를 이용하여 생성물의 상 분석을 행하고, SEM(S-4200, Hitachi)으로 입자성상을 관찰하였다. 질소흡착에 의한 BET법으로 비표면적을, ICP-AES장치(MLAN 6200, Perkin Elmer)을 이용하여 생성물의 Ca/P비를 측정하였다. 레이저산란법(Mastersizer, Malvern)으로 입자크기분포를 측정하였다. XRD 회절피크의 면적적분강도로부터 식,  $I_{\text{TCP}}/(I_{\text{TCP}} + I_{\text{HAp}})$ 을 이용하여  $\beta$ -TCP의 부피분율(%)을 계산하였다.<sup>14,15)</sup> 여기서,  $I_{\text{TCP}}$  및  $I_{\text{HAp}}$ 는 각각  $\beta$ -TCP의 (0210) 및 HAp의 (211) 회절면의 면적적분강도이다. 측정조건은 30 kV, 25 mA의 Ni 필터로 단색화한  $\text{CuK}\alpha$ 선이고 Sc.계수관을 이용하여  $0.5^\circ/\text{min}$ 의 주사속도로 회절강도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 고상반응으로 주로  $\beta$ -TCP/HAp로 구성된 다공성의 응집구조를 갖는 BCP 물질이 얻어졌다. 응집구조는  $\sim 0.6 \mu\text{m}$ 의 비교적 큰 입내기 공을 함유하는 강한 응집입자와 입계의 구분이 가능한 조대한 약한 응집입자로 이루어져 있었다.  $\beta$ -TCP의 부피분

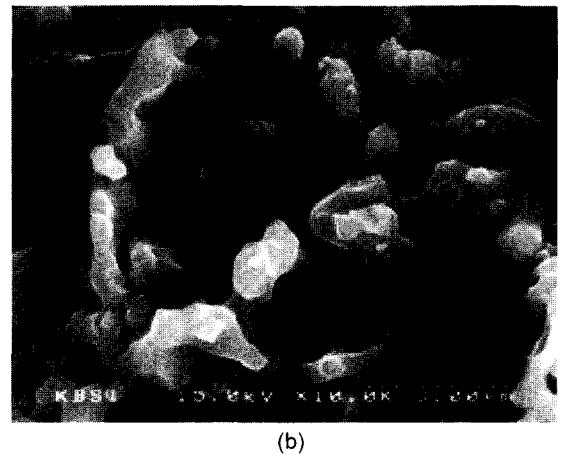
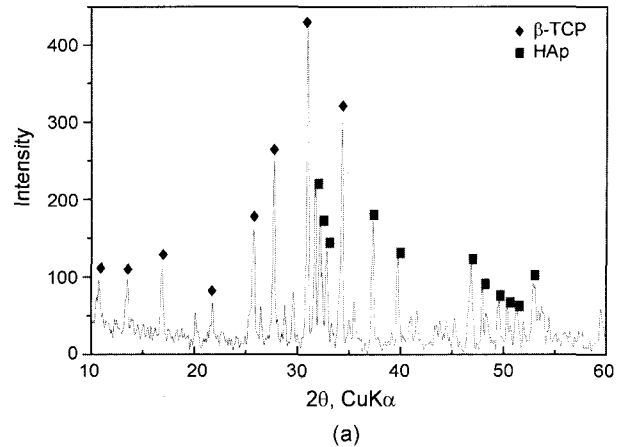
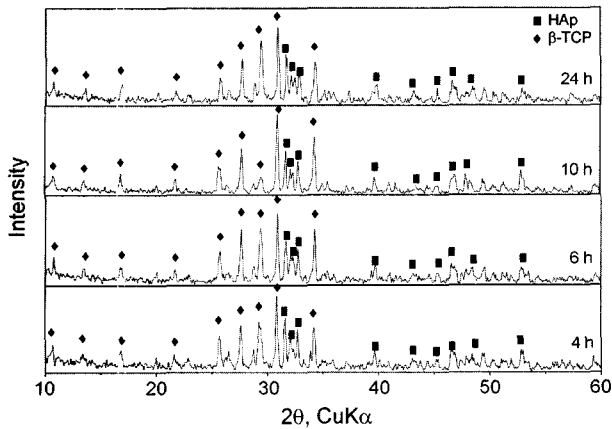


Fig. 1. (a) XRD patterns and (b) SEM photograph of BCP powders prepared by the solid state reaction of the mixture of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

율(%)은 약 66%이었으며, 이로부터 혼합법칙을 적용하여 계산한 Ca/P비는 1.56이었다.

공정 I의 반응조건(현탁액의 초기 pH=11)에서 고상반응 생성물, BCP의 결정상변화에 미치는 반응온도 및 반응시간의 영향을 알아보기 위하여 X-선 회절분석을 행하고,  $80^\circ\text{C}$ , 4-24시간 반응생성물에 대한 회절패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 고상반응생성물과 유사한 회절패턴(Fig. 1(a))을 나타내었으며, 반응시간의 경과에 따른  $\beta$ -TCP 및 HAp의 회절강도 또한 거의 변화가 없었다.  $90^\circ\text{C}$ 에서의 반응시간에 따른 생성물의 XRD 회절패턴도  $80^\circ\text{C}$ 의 경우와 유사하였다.

공정 I에서  $80^\circ\text{C}$ 의 반응조건으로 처리한 BCP의 미세구조를 Fig. 3에 나타내었다. 반응의 초기단계인 4시간에서는 반응전과 유사한 미세구조(Fig. 1(b))를 나타내었다. 그러나 6시간 반응에서는 하나의 큰 응집입자를 구성하는 개개의 미세한( $<0.2 \mu\text{m}$ ) 입자들의 입계가 확연히 구분되었다. 반응시간이 그 이상으로 증가함에 따라서 입계의 지속적인 용해와 더불어 큰 응집체는 다수의 보다 작은

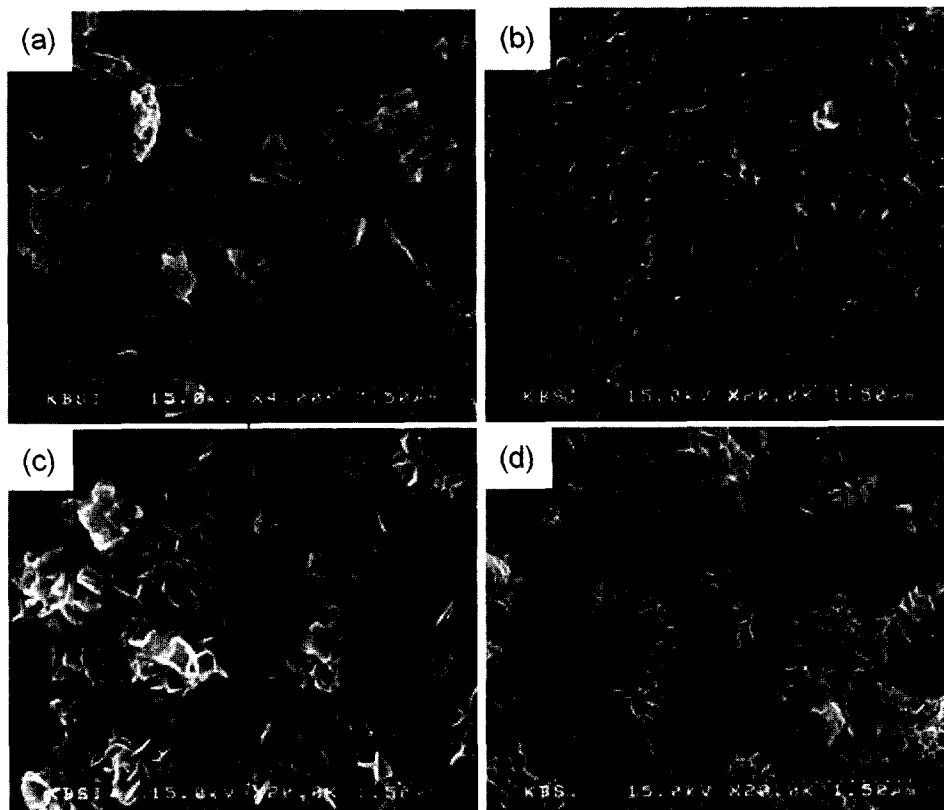


**Fig. 2.** XRD patterns of BCP after reaction in a water heated at 80°C under atmospheric condition.

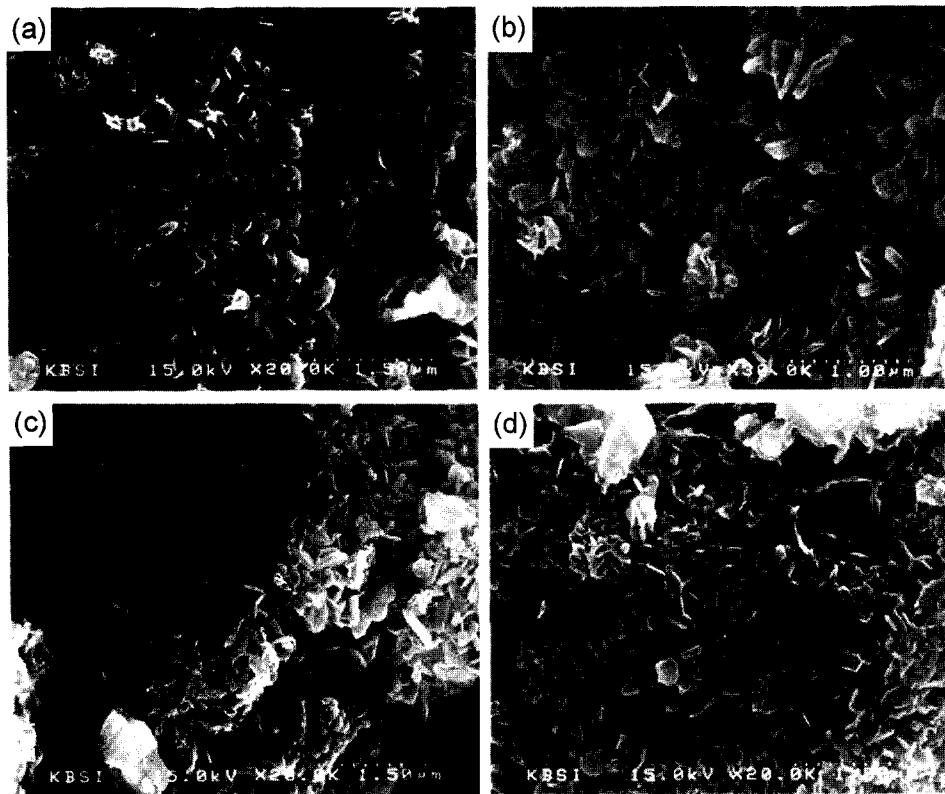
(<1.5 μm) 응집입자의 분리가 일어났다(Fig. 3(c)). 24시간 반응물에서는 적은 수의 미세입자로 구성된 다수의 보다 작은 망상구조응집입자(sieve-like structured agglomerate)로의 이완현상이 지속적으로 진행됨을 확인할 수 있었다. 전반적으로 용해반응에 따른 응집체를 구성하는 미세입자(1차입자)의 구조변화는 일어나지 않았다. 아울러 입계용해가 일어나지 않은 ~0.5 μm 크기의 소수의 강한 응집

입자도 확인되었다. Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 90°C 반응 후의 BCP의 미세구조발달은 80°C의 경우와는 다른 양상을 나타내었다. 전반적으로는 강한 응집체를 구성하는 1차 입자의 입계용해에 따른 미세한 (<0.3 μm) 입자들이 약한 응집체를 형성하고 있는 듯한 양상을 나타내었다. 반응시간의 경과와 더불어 큰 응집입자로부터 보다 작은 응집입자 및 미세입자로의 이완현상은 지속적으로 일어났으며 10시간 반응물(Fig. 4(c))에서는, (i) <0.1 μm 크기의 미립자로 구성된 구형에 가까운 응집체, (ii) <0.5 μm 크기의 구성입자로 이루어진 비교적 큰 강한 응집체, (iii) ~0.3 μm 크기의 다층의 판상입자로 이루어진 보다 느슨하게 결합된 다공성 응집체 등 보다 다양한 응집구조가 관찰되었다. 24시간 반응에서는 구성입자로의 분리보다는 오히려 재응집에 기인한 것으로 여겨지는, 4시간반응(Fig. 4(a))에서의 유사한 다공성의 큰 응집체를 형성하였다.

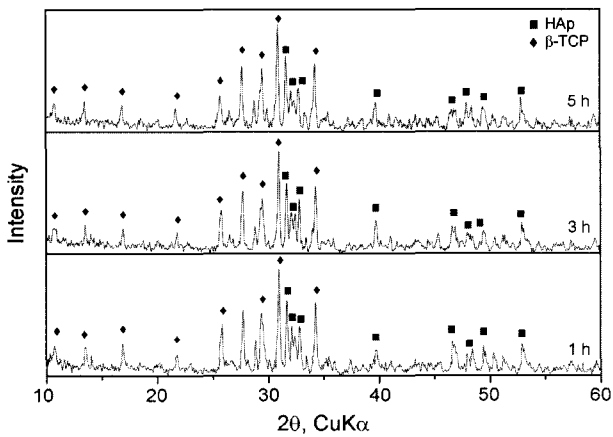
공정 II의 autoclave 반응조건에서 처리한 고상반응 BCP에 대하여 X-선 회절분석을 행하고, 100°C, 1-5시간 반응물에 대한 회절패턴을 Fig. 5에 나타내었다. β-TCP를 주상으로 하고 HAp가 혼재되어 있는, 공정 I에서와 유사한 XRD 회절패턴을 얻었다. 구성상의 회절강도에 미치는 반응시간의 영향은 미미하였다. 200°C 반응의 경우도 이와 유사하였다.



**Fig. 3.** SEM photographs of BCP after reaction in a water heated at 80°C for (a) 4, (b) 6, (c) 10, and (d) 24 h under atmospheric condition.



**Fig. 4.** SEM photographs of BCP after reaction in a water heated at 90°C for (a) 4, (b) 6, (c) 10, and (d) 24 h under atmospheric condition.



**Fig. 5.** XRD patterns of BCP after hydrothermal reaction at 100°C using an autoclave.

공정 II의 반응조건에서 처리한 고상반응 BCP는 공정 I에서 얻은 것과는 다른 성상의 미세구조를 나타내었다 (Fig. 6). 100°C, 1시간 수열처리에 의하여 미세한 1차 입자 (<0.2 μm)로 이루어진 보다 작은 크기 (<0.8 μm)의 응집체가 생성되었으며 다수의 응집체간 기공도 확인되었다. 반응시간이 3시간까지 증가할 때 여전히 상대적으로 큰 강한 응집체가 존재하였으며, 또한 미세입자로의 해리가 지속적으로 일어나는 것 같았다. 그러나 5시간 반응물에

서는 작은 응집체의 재결합에 따른 보다 큰 약한 응집구조가 생성되었다. 200°C 반응물에서는 100°C의 경우와는 달리 ~0.5 μm 크기의 다각형으로의 뚜렷한 개개의 입성장이 일어났으며 이들 입자가 응집구조를 형성하면서 응집체의 분리 및 응집체간 결합이 일어났다. 5시간 반응에서는 0.3 μm 정도 크기의 개개의 입자로 구성된 기공물 거의 함유하지 않는 치밀한 응집체의 존재가 확인되었다 (Fig. 6(f)). 이상의 미세구조관찰로부터, 고상반응 BCP 응집입자의 미세화는 공정 I의 경우 및 공정 II의 100°C 반응에 있어서는 주로 응집입자 및 1차 입자의 입계용해에 기인한 반면에 공정 II의 200°C 반응에 있어서는 용해-석출(재결정) 과정에 기인하는 것 같았다.

고상반응물질 및 이를 공정 I, II에서 처리한 후의 FT-IR 흡수스펙트럼을 Fig. 7에 나타내었다. 인산칼슘화합물의 존재를 의미하는 수산기와 인산기에 해당하는 흡수밴드가 확인되었다. 수용액에서의 가열반응에 따른 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 및 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 흡수밴드가 출현하였다. CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>의 피크강도는 온도가 증가할 때 감소하였으며, 특히 공정 II의 경우에 있어서 현저히 감소하였다. 아울러 공정 II의 반응에서는 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 흡수피크가 거의 확인되지 않았다. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와(또는) CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>에 의한 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>와(또는) OH의 치환은 칼슘결손 HAp의 생성을 의미한다.<sup>16)</sup> 따라서 공정 I에서 고상반응 BCP는 물과의 반응에 의하여 부분적으로 일반식 Ca<sub>10-x</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>

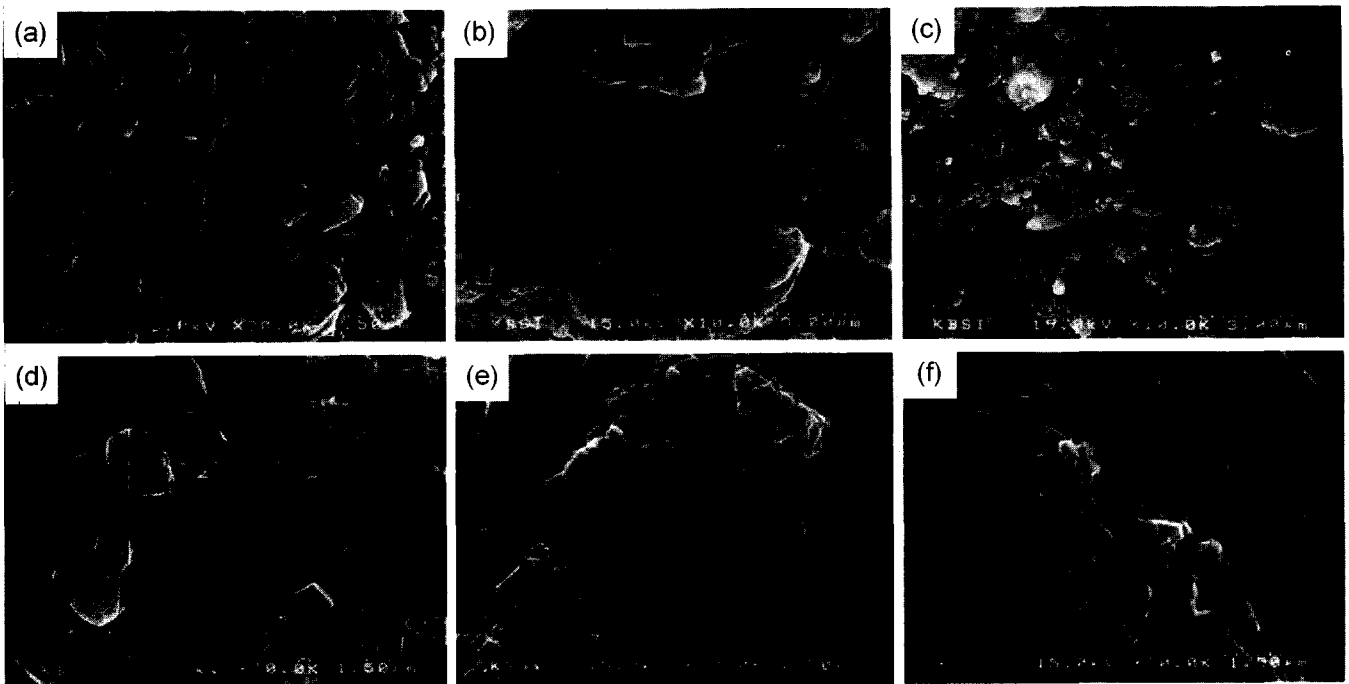


Fig. 6. SEM photographs of BCP after hydrothermal reaction at 100°C for (a) 1, (b) 3, (c) 5 h, and at 200°C for (d) 1, (e) 3, (f) 5 h using an autoclave.

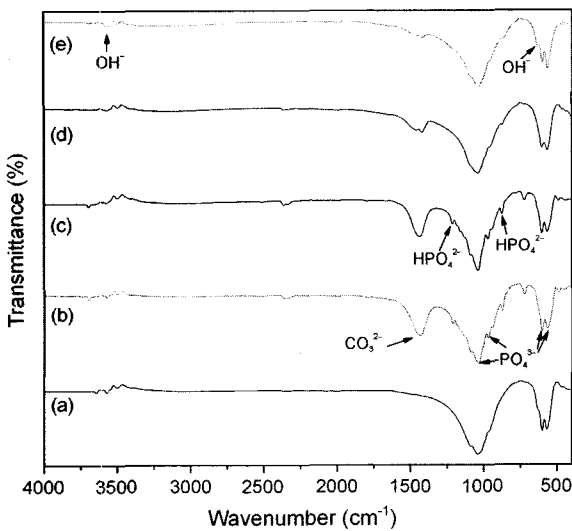


Fig. 7. FT-IR spectra of (a) solid state reacted BCP and then treated at (b) 80°C, (c) 90°C for 24 h in a water under atmospheric condition, and hydrothermally treated at (d) 100°C, and (e) 200°C using an autoclave.

$(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2x}$  ( $0 < x < 2$ )을 갖는 HAp 결정으로 전환함을 알 수 있다. 반면에 공정 II에서는  $2\text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$ 의 반응과정을 거쳐서 최종적으로  $\beta$ -TCP나 양론조성에 보다 근접하는 HAp로 재결정화하는 것 같다.<sup>17)</sup>

공정 I 및 공정 II로 처리한 후의 고상반응 BCP 분말의 특성을 Table 1에 나타내었다. 공정 I로 후처리한 경우,  $\beta$ -TCP의 함유량 및 Ca/P비는 반응온도에 관계없이 각각

Table 1. Characteristics of Solid State Reacted BCP Powder after Post-Treatment Processing

	Ca/P ratio	$\beta$ -TCP <sup>†</sup> (vol%)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Agglomerate size distribution ( $\mu\text{m}$ )		
				<10%	<50%	<90%
Process I						
80°C, 24 h	1.57	62	3.62	0.30	8.46	41.51
90°C, 24 h	1.52	62	3.76	0.35	7.02	29.36
Process II						
100°C, 5 h	1.58	56	2.05	0.30	9.18	55.57
200°C, 5 h	1.57	61	2.62	0.32	14.11	76.47

<sup>†</sup>Calculated from X-ray diffraction analysis

62% 및 1.52 – 1.57 정도로 거의 일정하였으나 80°C의 경우가 상대적으로 큰 응집입자를 함유하였다. 한편, 공정 II로 처리한 경우에 있어서는 반응온도의 증가와 더불어 보다 넓은 입자크기분포를 나타내었다. 200°C 반응생성물의 Ca/P비는 1.57정도이었다. 양론조성을 갖는 HAp 및 TCP의 Ca/P비는 각각 1.67, 1.5이다. 따라서  $\beta$ -TCP와 HAp로 구성된 BCP의 Ca/P비 ( $y$ )는  $1.5 < y < 1.67$ 에 해당하는 값을 갖게 되며, 이는 이들 구성물질의 상대적인 양, 양론조성으로부터의 편차의 정도 등에 의존할 것이다.

#### 4. 결 론

CaCO<sub>3</sub>와 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>의 혼합물(Ca/P=1.5, molar ratio)의

고상반응(1000°C, 4h)에 의해서  $\beta$ -TCP와 HAp로 구성된 BCP 분말을 합성하고, 이를 상압 및 고압 하에서 수열처리함으로써 응집입자의 미세화를 시도하였다. 고상반응 BCP(Ca/P=1.63, molar ratio)는  $\beta$ -TCP/HAp(66/34, vol%)의 혼합상으로 구성된 비교적 큰 입내기공을 함유하는 강한 응집구조를 나타내었다. 상압에서 가열된 수용액 중에서 반응 (80°, 90°C; 4-24시간) (공정 I)할 동안 구성상의 양적 변화( $\beta$ -TCP의 부피분율 62% 정도)에 미치는 반응 온도 및 시간의 영향은 미미하였으며 수용액과의 반응에 의하여 칼슘 결손 HAp가 형성되었다. 이 경우 고상반응 BCP 입자의 미세화는 주로 수용액에 의한 응집체를 구성하는 미세입자의 입계용해의 정도에 의존하였다. 한편, 고압(2-24 bar)에서 수열반응(100°, 200°C; 1-5 h) (공정 II)의 경우, 공정 I에 비하여 100°C 반응에 있어서  $\beta$ -TCP의 함량(56 vol%)이 다소 감소하였으며 HAp는 양론조성에 보다 근접하였다. 공정 II에 있어서는 BCP 응집입자의 용해과정은 관찰되지 않았으며 특히 200°C 반응에서의 입자의 미세화는 수용액 중에서 BCP 입자의 재결정화 기구에 기인하는 것 같았다.

## REFERENCES

1. R. W. Bucholz, A. Carlton, and R. E. Holmes, "Hydroxyapatite and Tricalcium Phosphate Bone Graft Substitutes," *Orthop. Clin. North Am.*, **18** 323-34 (1987).
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. Y. Ota, T. Iwashita, T. Kasuga, Y. Abe, and A. Seki, "Bone Formation Following Implantation of Fibrous Compounds ( $\beta$ -Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> (Aragonite)) into Bone Marrow," *J. Mater. Sci.: Mater. in Med.*, **13** 895-900 (2002).
4. J. H. Kim, Y. M. Park, Y. Y. Yang, S. Y. Yoon, and H. C. Park, "Microstructural Development in Synthetic Hydroxyapatite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [1] 289-96 (2004).
5. D. J. Baek, T. Y. Yang, Y. B. Lee, S. Y. Yoon, and H. C. Park, "Fabrication of Hydroxyapatite Whiskers by Hydrolysis of  $\alpha$ -TCP," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [6] 608-14 (2003).
6. S. H. Kwon, Y. K. Jun, S. H. Hong, and H. E. Kim, "Synthesis and Dissolution Behavior of  $\beta$ -TCP and HA/ $\beta$ -TCP Composite Powders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** 1039-45 (2003).
7. I. Manjubala and M. Sivakumar, "In-Situ Synthesis of Biphasic Calcium Phosphate Ceramics Using Microwave Irradiation," *Mater. Chem. & Phys.*, **71** 272-78 (2001).
8. C. K. Hsu, "The Preparation of Biphasic Porous Calcium Phosphate by the Mixture of Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O and CaCO<sub>3</sub>," *Mater. Chem. & Phys.*, **9470** 1-12 (2002).
9. N. Kivrak and A. C. Tas, "Synthesis of Calcium Hydroxyapatite-Tricalcium Phosphate (HA-TCP) Composite Bioceramic Powders and their Sintering Behavior," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [9] 2245-52 (1998).
10. S. V. Dorozhkin, "Solid-State Transformation of a Non-Stoichiometric Calcium Deficient Apatite into the Biphasic Calcium Phosphate," *Key Eng.*, **192-195** 155-58 (2001).
11. Y. Pan, J. A. Huang, and C. Y. Shao, "Preparation of  $\beta$ -TCP with High Thermal Stability by Solid Reaction Route," *J. Mater. Sci.*, **38** 1049-56 (2003).
12. R. Z. Legeros, "Biodegradation and Bioresorption of Calcium Phosphate Ceramics," *Clin. Mater.*, **14** 65-88 (1993).
13. D. S. Seo, H. Kim, and J. K. Lee, "Surface Dissolution of Hydroxyapatite Biomaterials with Ca/P Ratio," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [1] 45-50 (2004).
14. Joint Committee on Powder Diffraction Standard, JCPDS File No. 9-432 (HA), Swathmore, PA, 1988.
15. Joint Committee on Powder Diffraction Standard, JCPDS File No. 9-169 (TCP), Swathmore, PA, 1988.
16. L. G. Ellies, D. G. A. Nelson, and J. D. B. Featherstone, "Crystallographic Structure and Surface Morphology of Sintering Carbonated Apatites," *J. Biomed. Mater. Res.*, **22** 541-53 (1988).
17. W. Van Raemdonck, P. Ducheyne, and P. De Meedter, "Metal and Ceramic Biomaterials," p. 144, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1984.