

플라즈마 용사법에 의한 Hydroxyapatite 코팅층의 제조와 미세구조

이치우 · 오익현 · 이형근* · 이병택†

공주대학교 신소재공학부

*한밭대학교 재료공학부

(2004년 2월 2일 접수; 2004년 3월 10일 승인)

Fabrication and Microstructure of Hydroxyapatite Coating Layer by Plasma Spraying

Chi-Woo Lee, Ik-Hyun Oh, Hyoung-Keun Lee,* and Byong-Taek Lee†

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

*Division of Advanced Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

(Received February 2, 2004; Accepted March 10, 2004)

초 록

플라즈마 용사법에 의해 나노크기의 하이드록시 아파타이트 분말을 지르코니아 소결체 기판에 용사한 후 코팅층의 미세조직에 대해 조사하였다. 나노크기의 하이드록시 아파타이트 분말은 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 과 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 용액을 이용한 침전법에 의해 성공적으로 합성되었다. 코팅 후 지르코니아 기판과 코팅층 계면에서 균열은 발생하지 않았으며 코팅층의 두께는 150~250 μm 였다. 나노크기의 하이드록시아파타이트 분말과 용사된 HAp 코팅층에서는 비이상적인 상들의 출현이 발견되지 않았다. 800°C에서 열처리된 코팅층의 경우 하이드록시 아파타이트 이외에 TTCP와 β -TCP같은 상이 관찰되었지만 열처리온도 900°C에서 TTCP와 β -TCP상은 소멸되었다. XRD 분석결과, 열처리온도 1100°C에서 HAp 코팅층은 높은 결정화도를 나타내었다.

ABSTRACT

The microstructure of nano-sized hydroxyapatite (HAp) powders coating layer on ZrO_2 substrate was investigated, which was formed by plasma spray process. The nano-sized HAp powders were successfully synthesized by precipitation of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ solution. The HAp coating layer with thickness of 150~250 μm was free from the cracks at interfaces between the coating and ZrO_2 substrate. In the plasma sprayed HAp coating layer, the undesirable phases were not found, while in the HAp coating layer heat-treated at 800°C, TTCP, and β -TCP phase were detected as well as HAp phase. However, at 900°C, they were completely disappeared. At 1100°C, XRD analysis revealed that the coating layer was composed of the highly crystallized HAp.

Key words : Plasma spray, Hydroxyapatite, Microstructures, Crystallization, Ca/P ratio

1. 서 론

생체 재료는 살아있는 생체조직에 직접 삽입하여 사용되는 재료로서 신체 각 부위가 질병이나 산업 재해로 인해 손상을 입을 경우 시술 대체용으로 이용된다. 생체 재료가 갖추어야 할 조건으로는 대체하는 생체 조직과의 역학적 성질 이외에 화학적, 생물학적 성질이 유사하여 우수한 생체 친화성을 지녀야 한다. 생체 관련 세라믹스는 생체 조직과 화학결합을 이루는 생체활성인 것과 결합을 이루지 않는 불활성인 것으로 대별되며, 이들의 대표적인 재

료는 하이드록시아파타이트 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp), glass-ceramics 등의 생체활성 세라믹과 Al_2O_3 및 ZrO_2 등의 불활성 세라믹으로 구분할 수 있다.^{1,4)}

이들 재료 중 HAp는 인체의 뼈나 치아의 주성분과 구조가 동일하여 의료분야에서 분말형태, 치밀체, 또는 금속속에 코팅하여 사용되고 있다.⁵⁾ 이는 생체친화성이 우수하여 뼈나 피부속의 임플란트가 주변의 생체조직과 쉽게 융화될 수 있는 장점을 지니고 있기 때문이다. 따라서 인공관절용 또는 치과용 임플란트 뿐만 아니라 중이(Middle-ear)이식용 미생물학적 실(seal), 인공안구 이식용 안와(眼窩), 경피식(percutaneous)약물투여기구, 상악골 또는 하악골수술용 임플란트로 응용되고 있다.⁶⁾

그러나 HAp는 취성 및 파괴강도가 낮아 소결에 의해 제조된 HAp 성형체 그대로를 인공관절과 같은 하중을

†Corresponding author : Byong-Taek Lee

E-mail : lbt@kongju.ac.kr

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

받는 의료기구에 적용할 경우 많은 문제점을 야기시킨다. 이를 해결하기 위해 기계적 특성과 성형성이 우수한 티타늄 합금과 ZrO_2 , Al_2O_3 와 같은 세라믹 소결체 표면에 HAp를 코팅하여 사용하는 방법이 많이 연구되고 있다.⁷⁾ 일반적으로 HAp 코팅은 dip-coating, HIP, ion-beam sputtering, 플라즈마 용사와 같은 다양한 방법에 의해 수행되어진다.⁸⁾ 이들 코팅방법 중에서 플라즈마 용사는 다른 코팅방법에 비해 용이한 화학 조성의 조절, 생체 부식저항성, 효율적인 공정 등의 많은 장점을 지니고 있다.

따라서 본 연구에서는 플라즈마 용사법에 의해 생체불활성 재료로서 우수한 기계적 성질을 지닌 ZrO_2 소결체 기판 위에 생체친화성이 우수한 HAp를 코팅한 후 열처리 변화에 따른 코팅층의 미세조직과 결정화도, Ca/P 비 변화에 대해 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. HAp 분말 합성

Fig. 1은 HAp의 플라즈마 용사를 위해 침전법을 이용한 HAp 분말의 제조공정을 나타내었다. Ca/P비를 1.67로 맞추기 위해 먼저 413.4 g의 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 을 증류수와 혼합하여 막대자석(magnetic bar)을 이용하여 5분동안 교반한 후 139.0 g의 $(NH_4)HPO_4$ 을 증류수와 혼합하여 역시 5분동안 교반하였다. 다음 공정으로 증류수와 혼합된 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 의 pH를 11로 조절하기 위하여 NH_4OH 를 소량 첨가한 후 $(NH_4)HPO_4$ 를 첨가해 가면서 HAp의 합성을 유도하였다. 이때 반응 중 변화된 pH를 일정하게 유지하기 위하여 NH_4OH 를 첨가하여 전체 수용액의 pH를 10.5~11의 범위로 일정하게 유지하였다. 이들 수용액을 반응용기에 장입한 후 30분동안 교반한 후 80°C에서 2시간

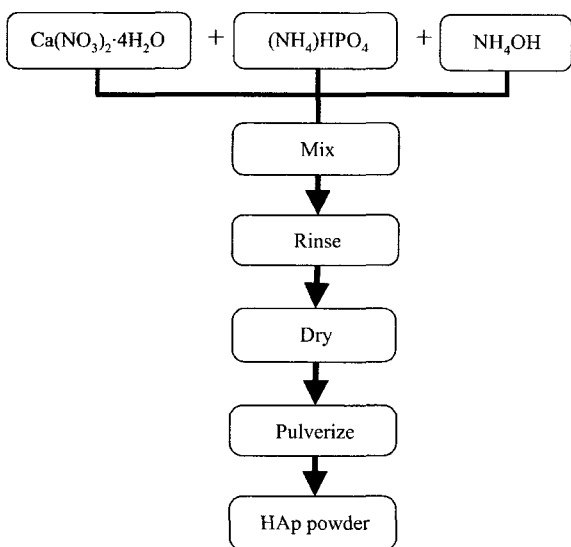


Fig. 1. Experimental procedure for HAp powder synthesis.

동안 초음파 진동을 이용해 합성을 가속화 시켰다. 그 후 혼합용액을 원심분리기에 장입한 후 HAp 분말 이외의 잔류물질인 물과 암모니아를 제거하였다. 이 과정을 연속적으로 3회 반복한 후 HAp를 건조시키기 위하여 건조기에 장입하여 장시간 보관하였다. 이와 같은 공정으로 제조된 흰색 고상의 HAp 분말을 이용하여 플라즈마 용사를 수행하였다.

2.2. 플라즈마 용사를 위한 ZrO_2 기판의 제조

일반적으로, 플라즈마 용사에 의해 금속기판에 코팅을 수행할 경우 금속기판과 코팅층간의 열팽창계수의 차이에 의한 계면에서의 박리를 방지하기 위하여 코팅 전 기판에 Al_2O_3 grit 등을 이용하여 표면 거칠기를 형성하게 된다. 그러나 본 연구에서 사용된 ZrO_2 기판의 경우 고유의 높은 강도와 경도 때문에 Al_2O_3 grit을 이용하여 블라스팅(blasting)처리 후 표면 거칠기의 형성이 불가능하였다. 이를 해결하기 위하여 일축응력 프레스를 이용하여 ZrO_2 분말(Tosoh-zirconia TZ-3YB)을 성형하는 과정에서 하부 지그에 SiC sand paper(#180)를 부착한 후 실린더형 몰드에 분말을 장입하여 10 kg/mm^2 조건에서 성형을 수행하였다. 그 결과 예비 성형체에는 하부지그에 부착된 sand paper의 거칠기 형상이 그대로 존재하였으며, 이 예비 성형체는 1450°C에서 2시간동안 무가압 소결에 의해 소결되었다. 소결 후 기판의 상대밀도는 약 97%였으며 기판 표면에서의 거칠기는 예비 성형체에서와 마찬가지로 거칠기는 그대로 유지되어 있음을 알 수 있었으며 기판의 크기는 직경 27 mm × 두께 6 mm였다.

Table 1에 본 연구에서 수행된 플라즈마 용사 조건을 나타내었다. 용사는 대기 중에서 F4 gun(Sulzer, switzerland)을 이용하여 수행하였으며 용사시 가스는 Ar(1차 가스)과 H_2 (2차 가스)를 이용하였다. 전류와 전압은 각각 500 A와 60 V, 그리고 플라즈마 gun과 기저와의 거리는 75 mm로 하여 수행하였다.

2.3. HAp 코팅층의 분석

HAp 코팅층의 결정화도 및 상 변화를 측정하기 위하여 플라즈마 용사된 코팅층을 대기 중에서 800, 900, 1000, 1100°C로 열처리 한 후 XRD(DMAX 250, RIGAKU)를 이용하여 측정하였다. 코팅층의 결정화도는 XRD로 얻어

Table 1. Plasma Spray Conditions

Plasma gun	F4
Primary gas (Ar) flow rate (slm)	48
Secondary gas (H_2) flow rate (slm)	6
Current (A) / Voltage (V)	500/6
Spray distance (mm)	75
HAp powder feed rate (g/min)	7.3 g

진 피크를 이용하여 Benedett's⁹⁾ 방법에 의해 결정성과 비 결정성의 산란(scattering) 면적을 각각 구한 후 다음 식 (1)에 의해 산출하였다.

$$Crystallinity (\%) = \frac{Ac}{Ac + Aa} \times 100 \quad (1)$$

여기서, Ac : Area of crystalline scattering, Aa : Area of amorphous scattering

또한 코팅층의 조직 관찰을 위하여 FE-SEM(JSM-6335F,

JEOL)을 이용하였으며 코팅층의 성분분석 및 Ca/P비를 구하기 위하여 SEM-EDS의 mapping을 이용하였다. 원료 분말의 입도와 형상과 코팅층의 열처리 전·후의 미세조직 관찰은 TEM(JEM 2010, JEOL)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 침전법으로 합성한 HAp 전구체 분말의 형상을 나타내었다. 분말의 입도는 약 5~10 nm의 구상이 응

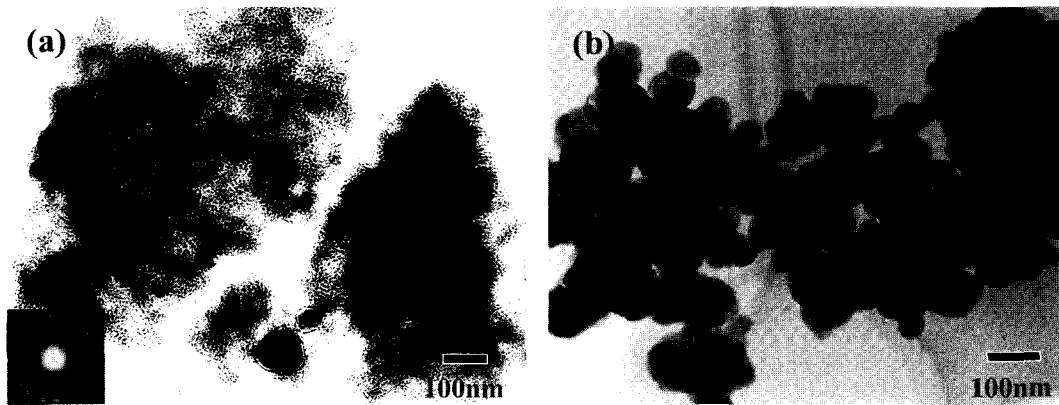


Fig. 2. TEM micrographs of (a) synthesized HAp powder and (b) commercial ZrO₂ powder.

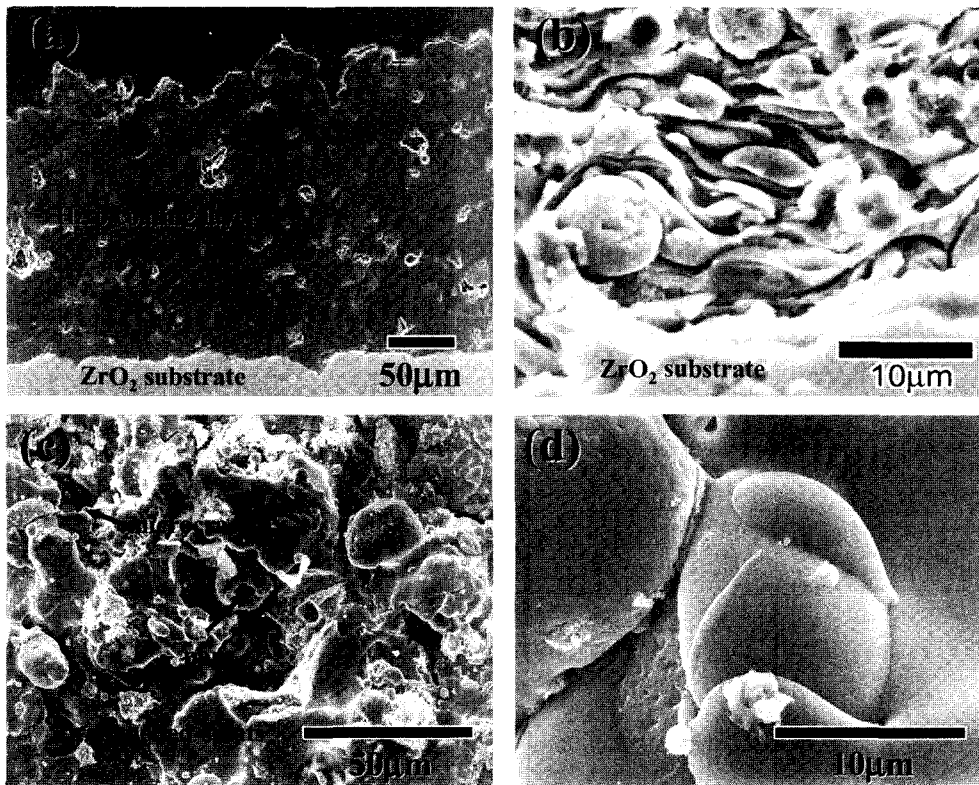


Fig. 3. SEM micrographs of the plasma sprayed HAp coating layers : (a) cross-section, (b) enlarged cross-section, (c) surface, and (d) enlarged surface.

집된 형태로 있음을 알 수 있다. 또한 전자선 회절 패턴 분석 결과 합성된 분말의 경우 대부분 비정질 상으로 나타났다며 부분적으로 결정화되어 있음을 알 수 있었다. Fig. 2(b)는 상용 ZrO₂ 분말로 약 60~80 nm의 입도를 지니고 있으며 형상은 구형임을 알 수 있다.

Fig. 3에 플라즈마 용사된 HAp 코팅층의 단면(a,b)과 표면(c,d)의 조직을 각각 나타내었다. HAp 코팅층의 두께는 약 150~200 μm였으며, Fig. 3(a) 기관과 HAp 코팅층사이의 계면에서 균열은 관찰되지 않음을 알 수 있다. 이 결과로부터, 본 연구에서 설정한 용사조건이 매우 양호함을 알 수 있고 또한 용사 전 표면 거칠기의 형성이 양호한 코팅층을 얻는데 크게 기여하였음을 알 수 있다. 실제로 블라스팅 처리를 한 후 거칠기가 형성되지 않았던 기관도 동시에 용사를 수행하였지만 거칠기가 형성되지 않았던 기관의 경우 용사 후 용융된 HAp 입자들이 거의 부착되지 않았으며, 일부 부착되었던 입자들도 쉽게 표면으로 박리되는 현상을 나타내었다.

Fig. 3(b)는 코팅층 단면을 확대한 조직으로, 플라즈마 용사시 나타나는 전형적인 lamellar 구조가 관찰되며 또한 매우 치밀한 코팅층을 형성하고 있음을 확인할 수 있다. 또한 코팅층 표면(Fig. 3(c))으로부터 용융된 입자가 비산되어 기관에 부착될 때 잘 퍼진 입자들과 용융되지 않은 HAp 분말 그리고 소량의 미세균열과 기공이 동시에 존재함을 알 수 있다. 이것은 용융된 분말이 기지에 코팅되면서 급속응고과정과 수축에 기인한 것으로 판단된다.

Fig. 4에 HAp 분말과 용사 후 코팅층 그리고 열처리 변화에 따른 코팅층의 XRD 분석결과를 나타내었다. HAp 분말 (a)의 경우, 부분적으로 결정질상과 비정질상이 혼재되어 있을 것으로 생각되지만 전 범위에 걸쳐 비정질상이 지배적임을 알 수 있었으며, 이 결과는 Fig. 2(a)의 TEM 조직과 잘 일치함을 알 수 있다. 기 보고된 문헌에 의하면, 침전법으로 HAp 분말을 합성을 할 경우 비정질상의 지배적인 출현은 잘 알려져 있으며, 본 연구에 얻어

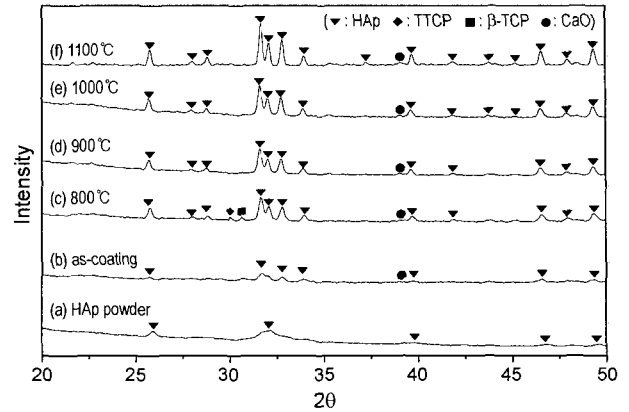


Fig. 4. XRD profiles of HAp powder and HAp coating layers heat-treated at various temperatures.

진 결과와 잘 일치한다.¹⁰⁾ 플라즈마 용사된 코팅층 (b)의 경우 HAp 분말과 마찬가지로 비정질상이 지배적임을 알 수 있다. 이는 플라즈마 용사과정에서 급속가열에 의해 용융된 입자가 급냉 과정을 거치면서 발생하는 현상으로 해석할 수 있다. 800°C (c)에서 열처리한 코팅층의 경우 HAp상 이외에 30.1와 30.3도에서 TTCP(Ca₄PO₄)₂O와 β-TCP(Ca₃(PO₄)₂)의 비 이상적인 2종류의 상이 각각 관찰되었다. 일반적으로 침전법에 의해 제조된 HAp 분말의 경우 약 700°C에서 HAp의 상 분해가 발생하는 것으로 알려져 있으며,^{11,12)} 본 연구에서는 열처리 온도 800°C까지는 아직 2종류의 상이 잔존함을 알 수 있다. 그러나 열처리 온도 900°C (d)부터는 800°C에서 관찰되었던 2종류의 상이 관찰되지 않고 있으며 이는 상 분해되었던 HAp가 높은 열 에너지를 받음으로써 화학적으로 안정화되어 가는 과정으로 해석할 수 있다. 또한 as-coating 상태에서 HAp 분말에서는 관찰되지 않았던 CaO상이 관찰되었으며 1100°C 까지 소멸되지 않고 잔존함을 알 수 있다. 기 보고된 문헌에 의하면 용사 후 형성된 준안정상인 CaO는 플라즈마 용사시 급속가열에 의해 용융된 분말이 급냉과정을 거

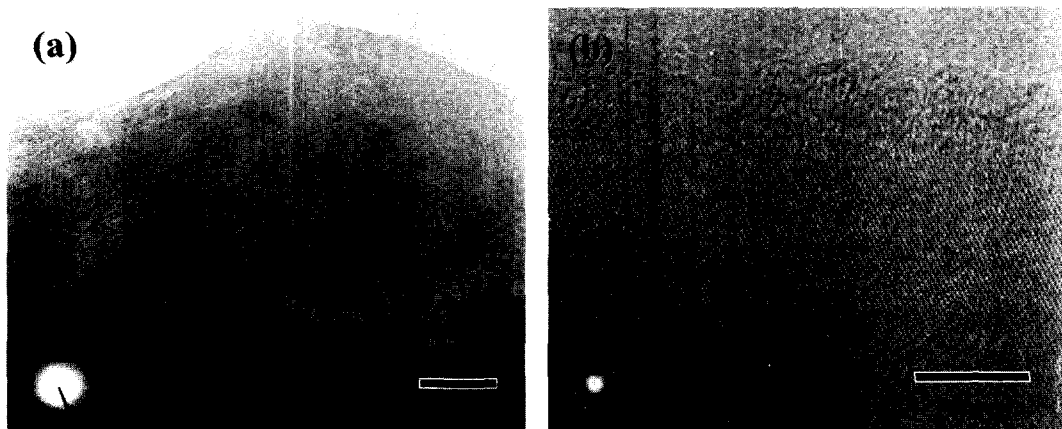
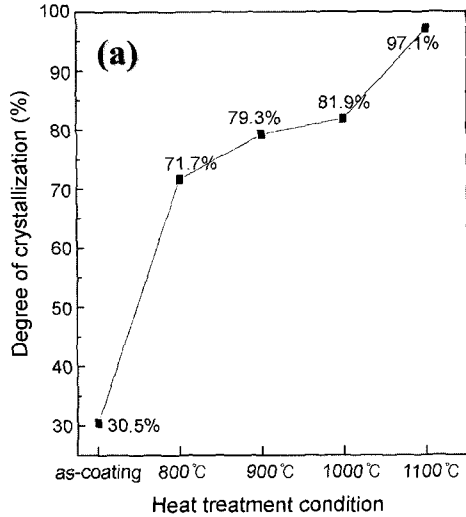


Fig. 5. TEM images of HAp coating layer with heat treatment temperatures : (a) as-coating and (b) heat treatment at 1100°C.

치는 과정에서 형성된 것으로 보고되고 있다.¹³⁾ 그러나 1100°C까지 열처리를 수행하였음에 불구하고 잔존하는 원인에 대해서는 향후 구체적인 고찰이 요구되어진다. 또한 분말상태 (a)와 코팅된 상태 (b)에서의 비정질 피크들은 800°C에서 sharp한 피크로 전환되었으며 열처리 온도가 증가할수록 이들 피크들의 강도는 더욱 증가함을 알 수 있다.

Fig. 5는 as-coating (a) 상태와 1100°C (b)에서 열처리



후 코팅층 표면의 TEM 및 HRTEM 미세조직 관찰결과를 나타내었다. As-coating 상태에서는 XRD 결과에서와 마찬가지로 비정질상이 지배적으로 관찰되었지만 1100°C (c)의 경우 대부분의 상이 결정화가 진행되어 규칙적인 격자상이 관찰되었다.

Fig. 6(a)와 (b)는 각각 열처리 온도변화에 따른 HAp 코팅층의 결정화도와 1100°C에서 열처리된 HAp 코팅층의 표면 SEM 조직이다. As-coating 상태에서는 약 30.5%의

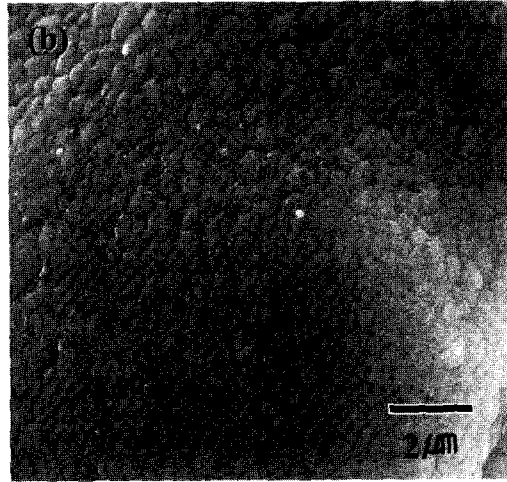


Fig. 6. (a) Degree of crystallization of HAp coating layer with heat treatment and (b) SEM image of HAp coating surface after heat treatment at 1100°C.

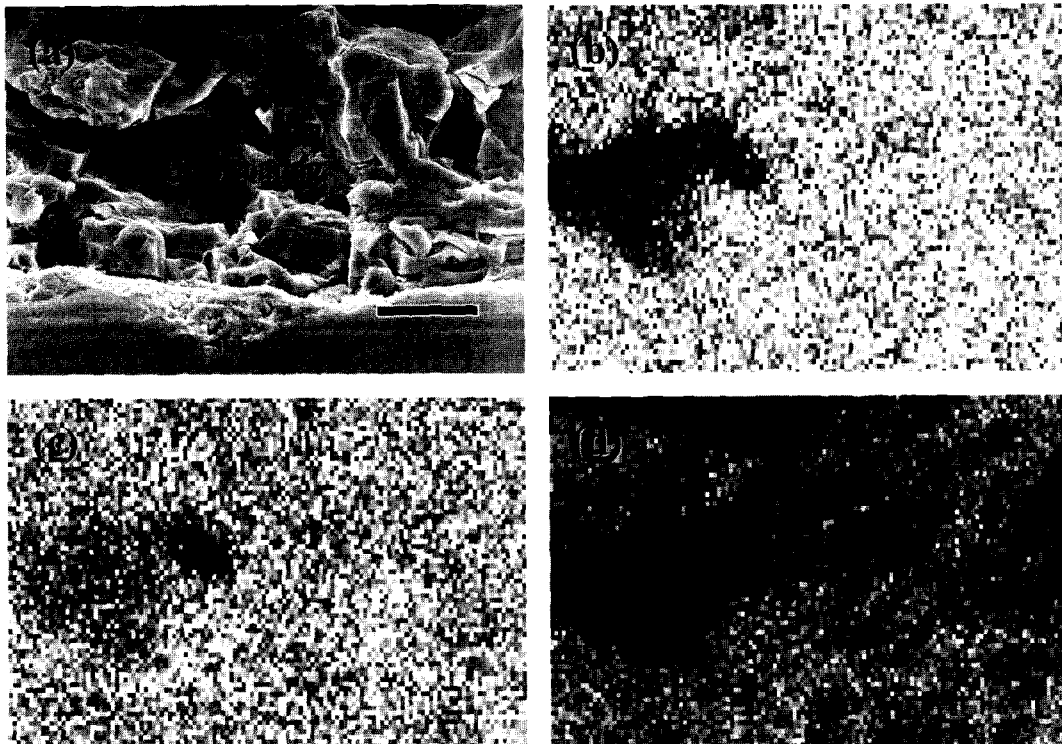


Fig. 7. SEM and EDS mapping images of HAp coating layer : (a) SE image, (b) P-Kα, (c) Ca-Kα, and (d) O-Kα.

낮은 결정화도를 나타내었고, 열처리 온도가 증가할수록 결정화도는 증가하여 1100°C에서 97.1%의 매우 높은 결정화도를 나타내었다. 한편 Fig. 6(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 1100°C에서 결정의 크기는 약 400~700 nm의 구형으로 형성되어 있음을 알 수 있다. 인간 뼈의 경우 화학 조성적으로 HAp상으로 구성되어 있으며 또한 결정학적으로도 완전한 결정상이기 때문에 플라즈마 용사에 의해 급냉과정을 거친 HAp 코팅층의 경우 용사 후 후처리가 필수불가결하다. 이 결과로부터 플라즈마 용사된 HAp 코팅층의 결정화도는 열처리 온도를 증가시킴에 따라 크게 개선됨을 알 수 있었다.

Fig. 7은 EDS를 이용한 HAp 단면 코팅층의 정성 분석 결과를 나타내었다. HAp의 주 성분인 O, P, Ca이 코팅 층에 매우 균일하게 분포 되어있는 것을 알 수 있으며, 이 3가지 원소 이외의 다른 원소는 관찰되지 않았다.

Fig. 8은 열처리 변화에 따른 HAp 분말과 HAp 코팅층의 여러 부분의 면 분석을 통하여 측정한 Ca/P 비의 결과를 나타내었다. HAp의 화학식으로부터 알 수 있듯이 Ca/P비가 1.67 일 때 가장 이상적임을 알 수 있다. 본 연구에서 침전법에 의해 합성된 HAp 분말의 평균 비는 1.6으로 1.67에 근접한 것을 알 수 있다. 그러나 용사 후와 열처리 후 코팅층의 Ca/P비는 분말상태보다 매우 증가된 결과를 보였으며 이들의 평균 비는 약 1.97로 나타났다.

이와 같이 분말상태보다 상대적으로 비가 증가한 원인은 Ca와 P의 원자질량의 차에 기인한 것으로, 즉 Ca의 원자질량은 40.07이며 P의 경우 30.9로서 용사시 용융된 입자가 기지에 코팅되는 과정에서 상대적으로 가벼운 P가 Ca보다 대기중으로 다량 증발해 버린 결과로 사료된다. 또한 XRD 결과(Fig. 4)에서 나타낸 것처럼 코팅 후 형성된 준안정상인 CaO의 출현은 코팅층의 Ca/P비의 변화에

영향을 미쳤을 것으로 사료된다. 그러나 기 보고된 문헌에 의하면 HAp를 생체재료로서 응용할 경우 Ca/P비가 1.5~2.0의 범위일 경우 인체에 무해하다고 보고되고 있지만¹⁴⁾ 향후 플라즈마 용사된 코팅층의 Ca/P비를 1.67에 근접하게 맞추기 위한 용사조건 설정이 필요하다고 사료된다.

4. 결 론

플라즈마 용사법에 의해 세라믹 ZrO₂ 기판에 HAp를 코팅한 후 코팅층의 미세조직 특성에 관하여 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 침전법에 의해 제조된 HAp 분말의 크기는 5~10 nm의 범위의 구형 형상이 응집된 형태로 존재하였다.
2. HAp 코팅층의 두께는 150~200 μm의 범위였으며 코팅층과 기판의 계면에서 균열이 관찰되지 않고 양호한 계면구조를 보였다.
3. 코팅층의 단면은 플라즈마 용사시 나타나는 라멜라 구조가 지배적으로 관찰되었으며 치밀한 코팅층을 지니고 있었다. 국부적으로는 잘 용융된 splat와 용융되지 않은 HAp 분말 그리고 소량의 미세균열과 기공이 존재함을 알 수 있었다.
4. HAp 분말과 as-coating 상태에서의 결정화도는 매우 낮았지만 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화도는 증가하였으며, 특히 1100°C의 경우 약 97.1%의 높은 결정화도를 나타내었으며 결정의 크기는 약 400~700 nm였다. 또한 900°C에서 열처리된 HAp 코팅층의 경우 800°C에서 관찰된 TTCP와 β-TCP 성분이 소멸됨을 알 수 있었다.
5. HAp 분말의 평균 Ca/P비는 1.6을 나타내었지만 용사 후와 열처리 후 코팅층의 Ca/P비는 분말상태보다 증가하여 평균 1.97을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 NRL 사업에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. T. N. Kim, "Ceramics Bio-Material," *Ceramist*, **5** 11 Hanrimwon, Seoul (2002).
2. J. H. Lee, H. Park, and C. E. Kim, "Synthesis of Hydroxyapatite Powder by Homogeneous Precipitation Method and their Thermal Changes," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [1] 7-16 (1996).
3. W. Li and L. Gao, "Fabrication of HAp-ZrO₂(3Y) Naon-Composite by SPS," *Biomaterials*, **24** [6] 937-40 (2003).

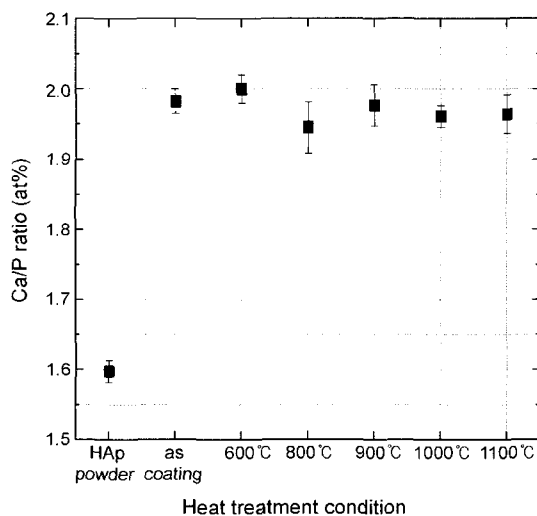


Fig. 8. Ca/P ratio of HAp coating layer with heat treatment.

4. A. McNab, "Hydroxyapatite Orbital Implants," *Aust. NZJ. Ophthalmol.*, **23** 117-23 (1995).
5. S. J. Kim, K. S. Cho, and N. J. Park, "Fabrication of Functionally Graded Materials of Hydroxyapatite and Zirconia," *J. Kor. Assoc. Cry. Grow.*, **11** [3] 111-19 (2001).
6. 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).
7. I. W. Lyo and H. Y. Ahn, "Study on the Sparying Parameters of a Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coating," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [4] 445-50 (1999).
8. D. Y. Lee, "Zirconia," *Ceramist*, **5** 33, Hanrimwon, Seoul (2002).
9. A. Benedetti, G. Cocco, and G. Fagherazzi, "X-Ray Diffraction Methods to Determine Crystallinity and Preferred Orientation of Lithium Disilicate in Li-Zn-Silicate Glass-Ceramic Fiber," *J. Mat. Sci.* **18** [4] 1039-48 (1983).
10. 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).
11. S. J. Ding, Y. M. Su, C. P. Ju, and J. H. Chern Lin, "Structure and Immersion behavior of Plasma-Sprayed Apatite-Matrix Coatings," *Biomaterials*, **22** [8] 833-45 (2001).
12. W. L. Suchanek, P. Shuk, K. Byrappa, R. E. Riman, K. S. TenHuisen, and V. F. Janas, "Mechanochemicallyhydrothermal Synthesis of Carbonated Apatite Powders at Room temperature," *Biomaterials*, **23** [3] 699-710 (2002).
13. S. W. K. Kweh, K. A. Khor, and P. Cheang, "Plasma-sprayed Hydroxyapatite (HA) Coatings with Flame-Spheridized Feedstock: Microstructure and Mechanical Properties," *Biomaterials*, **21** 1223-34 (2000).
14. A. J. Ruys, M. Wei, C. C. Sorrell, M. R. Dickson, A. Brandwood, and B. K. Mithorpe, "Sintering Effects on the Strength of Hydroxyapatite," *Biomaterials*, **16** [5] 409-15 (1995).