Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 43, No. 8, pp. 504~508, 2006.

Fabrication of Functionally Gradient Porous Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp Composites and their *In-Vitro* Study

Ki-Ho Kim, Young-Hee Kim,* Ho-Yeon Song,* and Byong-Taek Lee†

School of Advanced Materials Engineering, Engineering College, Kongju National University, Chungnam 314-701, Korea
*Department of Microbiology, School of Medicine, Soonchunhyang University, Chungnam 330-090, Korea
(Received July 8, 2006; Accepted August 14, 2006)

조성 경사구조를 갖는 다공질 Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp 복합체의 제조 및 *In-Vitro* 실험

김기호 · 김영희* · 송호연* · 이병택†

공주대학교 신소재공학부
*순천향대학교 의과대학 미생물학교실
(2006년 7월 8일 접수; 2006년 8월 14일 승인)

ABSTRACT

Functionally gradient porous Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp composites consist of 3 layers were fabricated using the multi-pass extrusion process at the various temperatures. The continuous pores were homogeneously formed in the 2nd passed samples and their size was about 180 μm in diameter. In the porous composites sintered at 1200-1400°C, the relative density and bending strength increased with the sintering temperature. The maximum values of relative density and bending strength in the 2nd passed Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp composites were 62.2% and 107.8 MPa, respectively. In order to investigate the growth behavior of osteogenic cells on the functionally gradient porous Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp composites, an *in vitro* test was performed, using human osteoblast-like MG-63 cells. The cells were well attached and grown on the rough surface of the inside of the functionally gradient porous body.

Key words : Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp composites, Functionally gradient, Multi-pass extrusion, In-vitro

1. 서 론

Al_2O_3-ZrO_2 복합 세라믹은 기계적 성질 뿐만 아니라 생체적합성이 우수하기 때문에 인공고관절, 골 충진재 또는 치과용 임플란트 소재 등의 인공경조직 대체재료로 많은 응용이 기대되고 있다.[1,2] 그러나 이들 조성의 생체 세라믹이 인체에 삽입되기 위해서는 적용 부위에 따라서 생체 세라믹 소재의 미세구조가 천연 골조직과 유사하게 적절히 제어되어야 한다. 특히, 천연 뼈와의 상호 결속을 유도하고 뼈모세포의 성장을 촉진하기 위해서는 기공크기가 약 150-250 μm 범위의 다공질 구조를 갖는 것이 유리한 것으로 보고되고 있다.[3,4] Al_2O_3-ZrO_2 복합 세라믹은 세포 독성이 없는 생체재료로 알려져 있지만 주변 천연 생체조직과의 생화학적 반응이 없기 때문에 생체 친화성을 증가시키기 위해서 하이드록시아파타이트($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, HAp) 등과 같은 생체활성 세라믹의 코팅이 요구된다.[5,6] 특히 HAp는 조성이 천연뼈와 유사할 뿐만 아니라 생체 적합성이 우수하기 때문에 생체재료로 응용되고 있지만 기계적 특성이 낮아 고하중이 걸리는 부분에 단상 제품으로의 응용에는 한계가 있기 때문에 분말이나 과립형태의 골충진재로 이용되고 있다.[7-9] 따라서 ZrO_2 또는 Al_2O_3-ZrO_2 복합세라믹의 우수한 기계적 특성과 HAp의 우수한 생체친화성을 조합하기 위해 기존의 분말야금 공정을 이용한 복합화 연구가 보고되고 있다.[10-12] 또한 최근에는 다중압출 공정을 이용하여 다양한 기공크기를 갖는 ZrO_2 또는 Al_2O_3-ZrO_2 연속 다공질내에 HAp를 코팅하는 연구가 활발히 진행되고 있다.[13] 이와 같은 생체 세라믹 복합체를 제조하기 위해서는 우선적으로 이들 구성상의 열팽창 계수를 고려해야 한다. 이들의 연속 섬유상 조직 제어에 있어서 구성상인 HAp 및 Al_2O_3-25% (t)-ZrO_2 복합 세라믹의 열팽창 계수는 각각 13×10^{-6}/°C와 6.88×10^{-6}/°C로 큰 차이가 있기 때문에 소결이 진행되는 동안 미소균열뿐만 아니라 코팅 층이 박리되는 현상이 발생할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 연속 다공질 구조를 형성하는 Al_2O_3-ZrO_2 골격체에 HAp 상을 코팅할 때 이들 계면에

†Corresponding author : Byong-Taek Lee
E-mail : lbt@kongju.ac.kr
Tel : +82-41-850-8677 Fax : +82-41-858-2939

형성되는 결함 발생을 최소화시키기 위해 HAp와 HAp/Al_2O_3-ZrO_2 그리고 Al_2O_3-ZrO_2의 3층 구조를 갖는, 조성 경사구조의 복합체를 다중 압출 공정을 이용하여 제조하였다. 또한 소결 온도에 따른 이들 연속다공질 복합체의 미세구조 변화를 고찰하였으며 인간의 뼈모세포인 MG-63 세포의 다공질 복합체 내 성장 거동을 관찰하여 결과를 보고한다.

2. 실험 방법

출발원료로 Al_2O_3(약 0.3 μm의 직경, AKP-50, Sumitomo, Japan), 정방정(t) t-ZrO_2(약 70 nm의 직경, Tosoh Corporation, Nanyo Manufacturing Complex, Japan), 탄소(약 10~15 μm의 직경, SMC, Korea) 그리고 하이드록시아파타이트(HAp)(약 10~15 μm의 직경, Strem Chemicals, USA)를 사용하였다. 또한 바인더(binder)와 윤활제로는 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA (Elvax 210,250) Dupont, USA)와 스테아릭 산(stearic acid) ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$, Dae-Jung Chemicals & Metals Co., Korea)을 각각 첨가하였다. 전단 혼합기를 이용하여 Al_2O_3-25 vol%(t-ZrO_2)/EVA/윤활제와 (Al_2O_3-(t-ZrO_2))-50 vol% HAp/EVA/윤활제 그리고 HAp/EVA/윤활제를 각각 50/40/10의 부피비로 120°C에서 30분 동안 균일하게 혼합하였다. 균일하게 혼합된 각각의 혼합물들은 튜브형태로 성형하였으며, 로드형태의 성형체는 50/40/10의 부피비를 갖는 탄소/EVA/윤활제 혼합물을 압출하여 얻을 수 있었다. 이렇게 만들어진 튜브형태와 로드형태들을 결속한 후 120°C로 예열된 금형에 장입하여 3.4 mm의 직경을 갖는 필라멘트로 압출하였다. 얻어진 성형체를 모아 다시 장입하여 재 압출을 실시하여 코어/쉘 구조를 갖는 필라멘트 성형체를 얻을 수 있었다. 성형체 내의 고분자 바인더와 탄소와 같은 유기물을 제거하기 위해 700°C, 1000°C에서 각각 2시간 동안 탈지 공정을 실시한 후, 치밀화를 위하여 1200-1400°C에서 2시간 동안 소결을 실시하였다.

또한 조성 경사구조를 갖는 다공질 Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp 복합체의 미세구조와 결정구조 분석을 위해서 주사전자현미경(SEM, JEOL-JSM 5410, Japan)과 X-ray 회절 분석기(XRD, D/MAX-250, Rigaku, Japan)를 이용하였으며, 상대밀도에 따른 곡강도를 측정하기 위해 UTM(Unitech^{TM}, R&B, Korea)을 이용하여 5개의 시편을 가지고 4점 곡강도 시험을 하였다.

조성 경사구조를 갖는 다공질 Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp 복합체의 세포 생착 및 성장 거동을 평가하기 위해서 뼈모세포인 MG-63 세포를 다공질체에 배양하였다. 이들 세포는 DMEM(Gibco) 배양 배지에 10%의 우혈청(FBS, Gibco), 2 mM의 L-glutamine, 100 U/ml의 penicillin, 100 μg/ml의 streptomycin, 0.25 μg/ml의 fungizone(Bio-Whittaker)를 첨가하여 배양된 후, 5% CO_2가 유지되는 배양기에서 증식시켰다. 시간이 지나 세포수가 증가하면 0.05%의 trypsin과 0.02%의 EDTA(Sigma)를 이용하여 세포를 떼어낸 후 100 μl의 세포배양액에 희석된 5×10^4개의 세포를 압출된 조성 경사구조와 마이크로 채널구조를 갖는 Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp 복합체(직경 2.7 mm, 높이 3 mm)의 표면 위에 배양시켜 5시간 동안 부착시킨 뒤, 다공질체를 새로운 24-well 배양용기에 옮겨 놓은 후 2주 동안 광학현미경을 이용하여 다공질체에 부착된 세포들의 증식을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp 조성 경사구조를 갖는 필라멘트 압출제(a), 이들 압출제를 2차 탈지처리 한 단면조직(b)과 이들 소결체의 단면조직(c) 및 압출 방향(d)에서 얻어진 SEM 조직이다. 열간 압출 공정에 의해 압출된 시편(a)에서 코어/쉘 구조를 갖고 있음을 확인 할 수 있다. 즉, 화살표로 표시한 비교적 어두운 콘트라스트를 보이는 영역은 HAp/EVA, Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp/EVA 및 Al_2O_3-(t-ZrO_2)/EVA의 3층으로 구성된 경사구조를 갖는다. 성형체내에 존재하는 고분자와 탄소를 제거하기 위해 탈지처리를 한 경우(b), 일부 잔류물들이 연속기공 내에 존재하고 있음을 알 수 있다. 그러나 1400°C에서 소결한 시편의 경우(c)에는 연속기공 내부에 잔류물들이 완전히 제거되어 평균 연속기공이 약 180 μm의 크기로 선명하게 관찰됨을 알 수 있다. 또한 탈지처리 및 소결 과정을 통

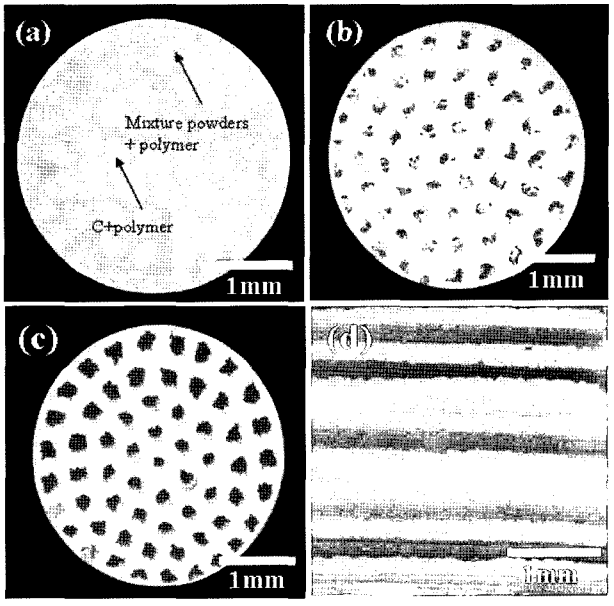

Fig. 1. SEM cross sectional micrographs of functionally gradient porous Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp composites: (a) before burning-out, (b) after burning-out, (c) after sintering, and (d) longitudinal sintered bodies.

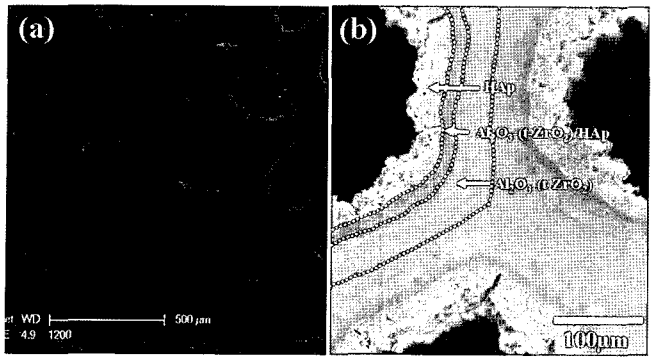

Fig. 2. SEM micrographs of (a) functionally gradient porous Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp composite having 3 layers and (b) enlarged image.

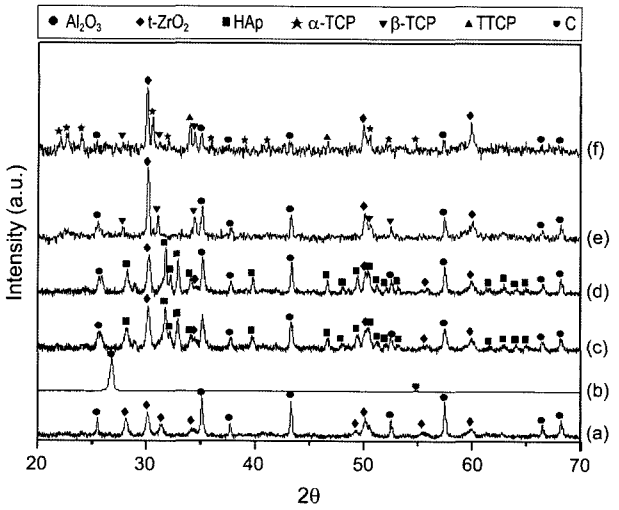

Fig. 3. XRD profiles of (a) Al_2O_3-ZrO_2 powder, (b) raw carbon powder, (c) after 2nd burn-out, (d) sintered at 1200°C, (e) sintered at 1300°C, and (f) sintered at 1400°C of extruded Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp bodies.

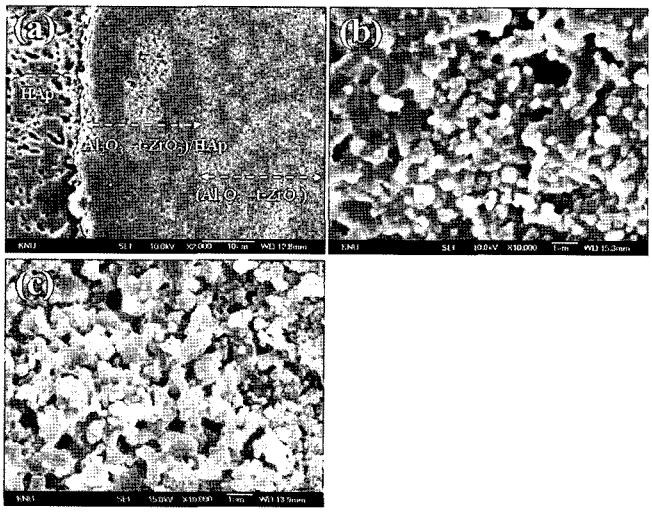

Fig. 4. SEM micrographs of functionally gradient 3 layers Al_2O_3-ZrO_2/HAp composite: (a) low magnification image, (b) enlarged Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp, and (c) enlarged Al_2O_3-(t-ZrO_2).

해 약 17%의 수축이 일어나지만 부풀 현상이나 뒤틀림 또는 균열등과 같은 부피결함은 관찰되지 않았다. 소결체 내에 형성된 연속기공의 단면형상은 필라멘트 소결체의 중심부에서는 비교적 원형에 가까운 형상을 보이지만, 외각으로 갈수록 형태가 각형으로 변형됨을 알 수 있는데 이는 압출 시에 장입되는 필라멘트의 적층배열 및 소성변형에 기인한 것이다. 한편, 압출방향에서 관찰한 Fig. 1(d)의 SEM 조직에서 연속기공이 직선으로 균일하게 제어되어 있음을 확인 할 수 있다.

Fig. 2는 조성 경사다공질 소결체의 미세조직을 보다 자세히 고찰하기 위하여 고배율에서 관찰한 소결체 필라멘트의 SEM 단면조직이다. Fig. 1에서 언급한 바와 같이 (a)에서 연속기공 내벽을 중심으로 조성 경사에 의한 콘트라스트 차를 관찰할 수 있으며 비교적 균일한 크기의 기공분포를 보인다. 한편, Fig. 2(b)는 연속기공의 프레임부를 확대한 SEM 조직으로 점선으로 나타낸 바와 같이 HAp, Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp 및 Al_2O_3-(t-ZrO_2)의 3층 구조를 갖는 조성 경사 조직이 각각 35 μm, 20 μm 및 45 μm의 두께로 형성되어 있음을 알 수 있다. 뿐만 아니라 이들 구성 층간의 계면에서 균열 또는 박리현상이 관찰되지 않는 것으로부터 조성 경사 조직제어가 열팽창계수 차를 조절하는데 매우 효과적임을 확인 할 수 있다. 한편, 연속기공 내벽의 HAp 영역은 거친 표면조직을 보여주고 있는데 이는 골세포의 부착 및 성장에 긍정적인 효과를 줄 것으로 기대된다.

Fig. 3은 출발 원료분말에서(a), (b)부터 탈지공정(c)과 1200°C(d), 1300°C(e) 및 1400°C(f)의 소결온도 변화에 따른 소결체의 상변화를 고찰하기 위해 얻어진 XRD 패턴이다. 비교를 위해 삽입된 (a)와 (b)는 출발원료인 Al_2O_3-(t-ZrO_2)와 기공형성제인 탄소의 회절패턴이다. 탈지공정 후에는(c) 탄소의 피크가 검출되지 않는 것으로부터, 기공형성제로 사용된 탄소분말들은 대부분 분해됨을 알 수 있다. 한편, 이들 탈지된 성형체의 XRD 결과는 1200°C에서 소결된 소결체의 회절패턴과 유사한 형태를 보여주며 주상으로 HAp, Al_2O_3 및 t-ZrO_2 상이 검출되었다. 그러나 1300°C에서 소결한 경우(e), HAp상과 β-TCP(tricalcium phosphate)로 상분해됨을 알 수 있으며, 또한 1400°C(f) 소결체의 경우, α-TCP상과 TTCP(Tetracalcium Phosphate) 상으로 분해됨을 확인 할 수 있다.

Fig. 4는 1200°C에서 소결한 조성 경사구조를 갖는 연속다공질 Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp 복합체의 SEM 조직이다. 저배율 조직(a)에서 화살표로 표시한 바와 같이 3층으로 구성되어 있음을 확인 할 수 있다. 특히 단상의 HAp층에서

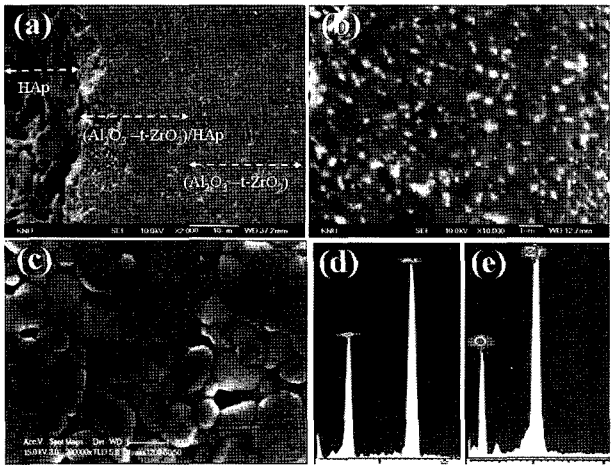

Fig. 5. SEM micrographs of functionally gradient 3 layers Al_2O_3-ZrO_2/HAp composite: (a) low magnification image, (b) enlarged Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp, (c) enlarged Al_2O_3-(t-ZrO_2), and (d), (e) EDS profiles.

는 다수의 기공이 관찰된다. (b)와 (c)의 SEM 조직은 각각 Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp 층과 Al_2O_3-ZrO_2 층의 확대 조직이다. 소결온도가 낮기 때문에 다수의 잔류기공이 이들 각층에서 다수 관찰되며 Al_2O_3-ZrO_2 층에서 보다 많은 기공이 관찰된다.

Fig. 5는 1400°C에서 소결한 조성 경사구조를 갖는 연속다공질 복합체의 SEM 조직이다. Fig. 4(a) 조직에 비해 Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp 층과 Al_2O_3-(t-ZrO_2) 층은 치밀한 조직을 보이지만, 연속기공과 접촉되는 최외각 층은 Fig. 3(f)에서 지적한 바와 같이 HAp의 상분해에 의한 α-TCP 및 TTCP 상의 형성으로 인해 결정립의 조대화 뿐만 아니라 다수의 기공이 포함된 조직을 보인다. 한편, 확대된 Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp 영역의 조직(b)에서 흰 콘트라스트로 보이는 미세한 입자들은 t-ZrO_2이며 이들은 비교적 균일하게 분포하고 있음을 확인 할 수 있다. 또한 Fig. 5(c)는 Al_2O_3-ZrO_2 층의 확대조직으로 비교적 입자가 큰 결정립과 미세한 결정립으로 구별되는데 (d) 및 (e)의 EDS 분석결과로부터 이들 입자들은 각각 Al_2O_3와 t-ZrO_2임을 확인 할 수 있다. 특히, 흥미로운 SEM 관찰 결과는 고배율에서 관찰한 경우 대부분의 Al_2O_3 결정립내에 다수의 선형태로된 결함들이 관찰되는데 이는 Al_2O_3와 t-ZrO_2 결정립의 열팽창계수 차에 의해 강한 응력장이 형성되어 이로 인해 발생된 전위 부분이 우선적으로 열적부식이 일어나 형성된 조직으로 판단된다.

Fig. 6은 1400°C에서 소결한 조성 경사구조를 갖는 Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp 소결체의 생체 친화성을 평가하기 위해 뼈모세포인 MG-63 세포를 이용하여 이들 다공질 생체 세라믹 내에 5일(a) 및 10일(b) 동안 배양한 후 관찰한 광학 현미경 소견이다. 초기 단계인 5일 동안 배양된 세

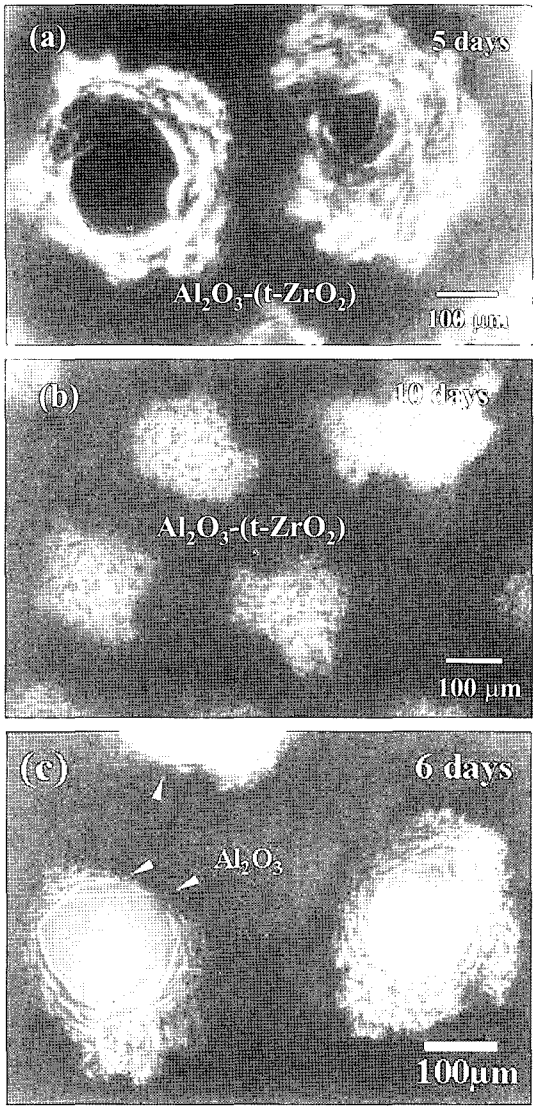

Fig. 6. Inverted light microscopy images of MG 63 osteoblast cells growing on the porous Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp and Al_2O_3 sintered bodies: (a), (b), and (c) 5, 10, and 6 days after cell loading, respectively.

포 소견의 경우 연속기공의 가장자리부터 치밀하게 원상형태로 기공의 중심부 방향으로 세포가 성장되고 있음을 알 수 있다. 따라서 5일 배양 후 대부분의 연속기공들은 소결체 내에 정구에 가까운 기공만 남기고 있음을 볼 수 있다. 10일간 배양된 조직의 경우(b), 연속기공의 중심부까지 완벽히 차 들어가 치밀하게 성장되고 있음을 알 수 있다. 한편, 조성 경사구조를 갖는 Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp 소결체의 생체 친화성을 정성적으로 비교 평가하기 위해 단상의 Al_2O_3 연속기공 내에 6일간 배양한 광학 현미경 조직을 Fig. 6(c)에 나타내었다. Al_2O_3 단상 기공체의 경우에도 MG-63 세포의 성장거동은 조성 경사구조를 갖는 Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp 소결체에서와 유사한 형상으로 성장

Table 1. Bending Strength and Relative Density of Functionally Gradient Porous Al_2O_3-ZrO_2/HAp Bodies Depending on the Sintering Temperature

Sintering temperature	Relative density (%)	Bending strength (MPa)
1200°C	41.3	64.9
1300°C	55.9	74.2
1400°C	62.2	107.8

되지만 화살표로 나타낸 바와 같이 일부 영역에서 세포의 성장이 지연됨을 확인 할 수 있었다. 이와 같이 세포 배양에 따른 성장거동 관찰 결과로부터 HAp가 코팅된 조성 경사 다공질 Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp 복합 소결체는 뼈모세포 뿐만 아니라 파골세포에서도 비슷한 거동을 나타내었기 때문에 생체 친화성이 우수한 소재라고 판단된다.

Table 1은 소결 온도에 따른 조성 경사구조를 갖는 Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp 소결체의 상대밀도와 곡강도 값을 나타낸다. 1200°C에서 소결한 소결체의 경우 낮은 소결 온도로 인해 41.3%의 상대밀도와 65.3 MPa의 낮은 곡강도 값을 나타내었다. 반면 소결 온도가 1400°C로 증가함에 따라 치밀화에 의해 상대밀도와 곡강도 값이 증가하여 이들의 최대값은 각각 62.2%와 107.8 MPa를 나타내었다. 이들 곡강도 값은 동일한 방법에 의해 제조된 연속기공을 갖는 단상의 Al_2O_3 소결체의 값보다(90 MPa) 향상된 값이다.[14]

4. 결 론

본 연구에서는 다중 압출 공정을 이용하여 HAp, Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp 및 Al_2O_3-(t-ZrO_2) 3층 구조로 구성된 조성 경사구조를 갖는 Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp 소결체를 제조하였다. 제조된 다공질체는 균일한 기공의 크기와 배열을 가졌으며 2회 압출된 소결체에서 기공 크기는 180 μm의 직경을 가졌다. 1400°C의 소결온도에서 HAp 코팅층은 α-TCP, β-TCP 및 TTCP상으로 분해되었고 균열 또는 코팅층의 박리현상과 같은 부피결함은 발견되지 않았다. 또한 소결 온도가 증가함에 따라서 상대밀도와 곡강도 값이 증가하였으며 1400°C에서 이들의 최대 값은 각각 62.2%와 107.8 MPa을 나타내었다. 뼈모세포인 MG-63 세포 성장거동 실험 결과, 세포 배양 10일 후 조성 경사구조를 갖는 Al_2O_3-(t-ZrO_2)/HAp 소결체에 세포들이 잘 부착되었고 이들의 기공은 세포로 완전히 채워졌음을 확인 할 수 있었다. 따라서 생체 친화성이 우수한 소재로 사료된다.

Acknowledgment

본 연구는 과학기술부의 NRL사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. B. T. Lee, K. H. Kim, and J. K. Han, "Microstructures and Material Properties of Fibrous Al_2O_3-(m-ZrO_2)/t-ZrO_2 Composites Fabricated by a Fibrous Monolithic Process," *J. Mater. Res.*, **19** 3234-41 (2004).
2. B. T. Lee, D. H. Jang, I. C. Kang, and C. W. Lee, "Relationship between Microstructures and Material Properties of Novel Fibrous Al_2O_3-(m-ZrO_2)/t-ZrO_2 Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** 2874-78 (2005).
3. K. A. Hing, S. M. Best, and W. Bonfield, "Characteristic of Porous Hydroxyapatite," *J. Mater. Sci.: Mater. in Med.*, **10** 135-45 (1999).
4. M. Fabbri, G. C. Celotti, and A. Ravaglioli, "Hydroxyapatite-Based Porous Aggregates: Physico-Chemical Nature, Structure, Texture, and Architecture," *Biomaterials*, **16** 225-28 (1995).
5. W. Xue, S. Tao, X. Liu, X. Zheng, and C. Ding, "In Vivo Evaluation of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coating having Different Crystallinity," *Biomaterials*, **25** 415-21 (2004).
6. Y. K. Jun, W. H. Kim, O. K. Kweon, and S. H. Hong, "The Fabrication and Biochemical Evaluation of Alumina Reinforced Calcium Phosphate Porous Implants," *Biomaterials*, **24** 3731-39 (2003).
7. V. S. Komlev, S. M. Barinov, and E. V. Koplik, "A Method to Fabricate Porous Spherical Hydroxyapatite Granules Intended for Time-Controlled Drug Release," *Biomaterials*, **23** 3449-54 (2002).
8. M. H. Youn, R. K. Paul, H. Y. Song, and B. T. Lee, "Fabrication of Porous Structure of BCP Sintered Bodies Using Microwave Assisted Synthesized HAp Nano Powder," *Key Engineering*, In press.
9. F. Chen, Z. C. Wang, and C. J. Lin, "Preparation and Characterization of Nano-Sized Hydroxyapatite Particles and Hydroxyapatite/Chitosan Nano-Composite for Use in Biomedical Materials," *Mater. Lett.*, **57** 858-61 (2002).
10. A. R. Kmita, A. Slosarczhk, Z. Paszkiewicz, and C. Paluszkiewicz, "Phase Stability of Hydrxyapatite-ZrO_2 (HAp-ZrO_2) Composites for the Bone Replacement," *J. Mole. Struct.*, **704** 333-40 (2004).
11. A. R. Kmita, A. Slosarczhk, and Z. Paszkiewicz, "Mechanical Properties of HAp-ZrO_2 Composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26** 1481-88 (2006).
12. Y. M. Sung and D. H. Kim, "Crystallization Characteristics of Yttria-Stabilizedzirconia/Hydroxyapatite Composite Nanopowder," *J. Crystal. Growth*, **254** 411-17 (2003).
13. A. K. Gain and B. T. Lee, "Fabrication of HAp-Coated Micro-Channelled t-ZrO_2 Bodies by the Multi-Pass Extrusion Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [6] 2051-56 (2006).
14. B. T. Lee, I. C. Kang, S. H. Cho, and H. Y. Song, "Fabrication of Continuously Oriented Porous Al_2O_3 Body and Its *In-Vitro* Study," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [8] 2262-66 (2005).