

CaO - P₂O₅계 결정화유리로 된 생체세라믹스의 합성에 관한 연구

김병호·박인용

고려대학교 재료공학과

(1986년 4월 15일 접수)

Synthesis of Bioceramics Based on Glass - Ceramics of CaO - P₂O₅ System

Byong-Ho Kim and In-Yong Park

Dept of Materials Science, Korea University

(Received April 15, 1986)

ABSTRACT

Various properties and manufacturing conditions were investigated in order to synthesize the glass - ceramics of CaO - P₂O₅ system for bioceramics.

Compositions of easy unidirectional crystallization were between 47.5 and 50.0mol % CaO. For the glass rods prepared by pulling them to about 3 times the original rod length, unidirectional crystallization was easier than original glass rods. These samples were crystallized in the axial direction at 15 μm/min in an electric furnace with a temperature gradient of about 30°C/cm at 570°C.

Bending strengths of surface and unidirectionally crystallized samples were investigated with various CaO/P₂O₅ molar ratios. The bending strengths of unidirectionally crystallized samples were larger than those of surface - crystallized samples and the value for 47.5CaO · 52.5 P₂O₅ was 1650 kg/cm².

XRD patterns showed that major phase is β - Ca(PO₃)₂ with minor phase 2CaO · P₂O₅. Relative crystallinity of surface - crystallized sample was inversely proportional to the bending strength.

SEM of fracture surface of unidirectionally crystallized samples revealed an unidirectionally aligned structures.

I. 서론

Bioceramics란 인공뼈로 대표되는 요업체이며 천연 뼈, 천연치아와 유사한 성질을 갖는 단결정 alumina, apatite, glass - ceramics 등의 ceramics가 선진제국에서는 활발히 연구개발되고 있으며 일부는 이미 임상 분야에 응용되고 있다.

생체재료로서 요구되는 특성은 독성, 조직자극성, 발암성 등 인체에 유해한 작용을 미치지 않고 생체조직과 친화성(biocompatibility)이 있어야 하며 주위의 뼈 기저 조직과 강하게 결합해야 하고 기계적 성질이 좋

아야 하며 경도와 탄성율이 천연뼈와 같은 정도이고 성형 및 가공성이 용이해야 한다.¹⁾

생체재료로서 금속 및 유기재료는 무기재료에 비해 생체조직과의 친화성이 극히 작다는 것이 큰 결점으로 지적되고 있다.^{2)~4)}

Hench 등⁵⁾은 생체친화성이 좋은 Bioglass를 개발 하였으나 꺾임강도가 작은 것이 결점이다. Bioceramics로는 단결정 alumina, hydroxyapatite, carbon ceramics 등이 주종을 이루고 있으나 이들도 대체로 꺾임강도가 작으며, Ca(PO₃)₂의 분말 또는 다공질 결정체는 생체친화성이 우수한 재료로 주목되고 있지만⁶⁾ 이 역시

강도에 문제점이 있다. 특히 치과재료로 사용시에는 bite force에 견딜 수 있도록 압축강도 뿐만 아니라 꺾임강도도 매우 중요하다.

본 연구에서는 Fukui 등⁷⁾에 의한 생체실험결과 생체친화성이 우수한 재료로 판단되는 CaO-P₂O₅계 조성의 유리를 선택한 후 TMA를 이용하여 유리전이 온도, 연화점 등을 측정하였고 등온과정에서의 결정성장속도를 광학현미경으로 측정하였다. 또 DTA결과로부터 결정화온도를 측정하고 가열속도를 변화시켜 “modified Ozawa plot”와 “Kissinger plot” 등으로 결정화에 대한 활성화에너지를 계산했다. 표면결정화와 일축방향성 결정화를 위한 열처리조건을 조사하여 꺾임강도가 큰 생체세라믹재료를 얻고자 하였다.

II. 이론적 고찰

유리의 결정화형태는 surface, random 및 unidirectional crystallization이 있으며, 표면결정화시킨 것은 꺾임강도가 모유리보다 크게 낮아지며, 적당한 핵생성제를 첨가하여 random 결정화시킨 것은 일반적으로 압축에는 강하지만 꺾임강도는 크지 않다.⁸⁾ 일축방향성 결정화유리는 꺾임강도가 클 것이 예상되어 본 연구에서는 일축방향성 결정화를 시도하였다.

인산염유리의 구조는 규산염유리와는 큰 차이점이 있다. 즉, 인산의 P를 중심으로 3차원적으로 결합된 망목구조를 구성하는 것은 규산염유리의 경우와 같지만, 가교산소와 비가교산소 외에 이중결합산소가 존재하기 때문에 -P-O-P-를 골격으로 세상구조가 존재한다.⁹⁻¹¹⁾ 이 세상골격구조의 길이, 결합양식은 함유된 양이온의 종류와 양에 따라 다르다. 이 골격구조 때문에 polymer적인 성질도 존재한다.

유리의 결정화는 유리전이온도 이상에서 일어나는 것이 보통이지만, CaO-P₂O₅계 유리의 경우에는 유리전이온도 이하에서도 결정화가 관찰된다.¹²⁻¹⁴⁾ 이것도 세상골격구조로 인한 polymer적 성질 때문이라고 설명되고 있다. 일반적으로 유리전이온도 이하에서 결정화하지 않는 것은 이온확산속도가 느리고 열적에너지가 너무 작아서 유리구조를 끊고 재배열될 수 없기 때문일 것이다.

그러나 CaO-P₂O₅계 유리의 유리전이온도 이하에서의 결정화는 Abe 등¹⁴⁾이 제안한 “tension-induced crystallization model”로써 설명할 수 있다. Fig. 1은 organic cham polymer와 유사한 결정-유리의 경계면을 나타낸 것이다.

어떤 분자사슬은 결정영역(A)으로부터 경계면(ab면)을 지나 전이영역(B)으로 들어간다. 또 어떤 분자

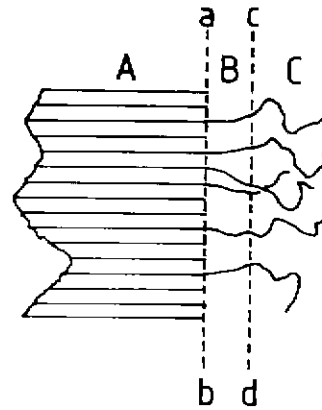


Fig. 1. Diagram of crystal-glass interface (— indicates molecular chain in specimen).

사슬은 cd면을 지나 완전히 무질서한 유리질영역(C)에 걸쳐 있기도 한다. 유리전이온도 이하에서 유리의 결정화에 대한 가능한 메카니즘은 분자내의 어떤 결합도 끊지 않는 “extended cham crystallization”중의 하나다. 유리가 결정으로 전환될 때 발생하는 부피감소(약 3%)가 유리-결정 경계면에 있는 분자사슬에 커다란 인장력을 유발시킨 것이고 결과적으로 경계면에 있는 분자사슬이 결정쪽으로 규칙적으로 배열되려고 할 것이다.

유리표면에 평행한 방향으로 결정성장이 일어나면 일축방향성 결정화유리가 얻어질 수 있으나 보통 유리표면에서 결정핵이 발생하기 쉬워 꺾임강도가 떨어지게 되므로 가능하면 유리표면에서의 결정핵의 발생-성장을 억제할 수 있는 방법이 강구되어야 한다.

용체로부터 직접 일축방향성 응고를 시키는 연구는¹⁶⁻¹⁸⁾ 비교적 많지만, 일단 유리를 만든 다음 열처리를 하여 일축방향성 결정화를 시키는 연구는 극히 적다. Maries 등¹⁹⁾은 CaO·S₂O₅를 중심으로 한 조성의 유리에 대해 일축방향성 결정화를 시도했지만 유리표면에서도 결정화가 일어나 용액응고법으로 일축방향성 결정화를 시켰다. Carpay 등²⁰⁾은 Ca(NO₃)₂-PbNO₃계, ZnCl₂-KCl계, B₂O₃-GeO₂계, L₁₂O-B₂O₃계 유리봉을 온도구배하에서 제가열처리하여 일축방향성 결정화를 시켰으나 유리표면에서의 결정핵발생-성장이 어느 정도인지는 언급되지 않아 이 점은 불분명하다.

일축방향성 결정화를 시키기 위한 유리봉의 가열 방식은 고온부에서 저온부(a)로, 저온부에서 고온부(b)로 시편을 이동시키는 방법이 있으며, (a)방법에서는 유리가 고온부에서 열처리되므로 유리표면의 수직방향

으로 핵의 발생 - 성장을 수반하기 쉽고 결정성장의 조절이 어렵다. (b)의 방법에서는 일반적으로 결정성장 속도에 따라 인상속도를 조절하기 쉽고 방향성을 갖는 결정질 구조를 얻기 쉬워 본 실험에서는 이 방법을 사용하였다.

유리를 일정속도로 가열할 때 결정핵은 유리전이온도보다 다소 높은 온도에서 형성되며, 더 높은 온도에서 핵의 수가 증가되지 않고 성장하게 된다.²⁰⁻²²⁾

승온과정에서 결정체적분율의 증가속도에 대한 관계식은 다음과 같다.²³⁾ 승온속도 $\alpha (=dT/dt)$ 는 다음의 일반식으로 표시된다.

$$\ln \alpha = \frac{1.052 m}{n} \frac{E_G}{RT} - \frac{1}{n} \ln[-\ln(1-x)] + \text{const} \quad (1)$$

여기서 E_G는 결정성장에 대한 활성화에너지이고 x는 시료내부에 형성되는 결정입자가 3차원적으로 성장하여 결정화가 진행되는 경우 결정의 체적분율이다. n과 m은 결정화 메커니즘에 의해 결정되며 n = 1 ~ 4, m = 1 ~ 3의 이분값을 취할 수 있다.

식(1)로부터 각종 승온온도로 가열하여 결정체적분율이 x₀가 될 때의 온도를 T₀라 놓고 횡축을 1/T₀, 종축을 승온속도의 대수로 plot 하면 직선의 기울기로부터 1.052 (m/m)E_G가 구해진다.

시료를 가열하면 온도상승에 따라 결정체적의 증가속도(dx/dt)는 커지고 어떤 온도 T₀(DTA의 최대발열 peak 온도)에서 최대가 된다. 그 이상의 온도에서는 역으로 작게 되고 결정화는 완료되어 결정체적의 증가속도는 0이 되어 온도 T₀에서는 (d/dt)(dx/dt) = 0이 된다. 이 조건을 적용하면 다음과 같은 식이 된다.

$$\ln \left(\frac{\alpha^n}{T_0^2} \right) = - \frac{1.052 m E_G}{RT_0} + \text{const} \quad (2)$$

n 및 m 값을 알면 ln(αⁿ/T₀²)과 1/T₀을 plot 하여 결정성장에 대한 활성화에너지 E_G를 구할 수 있다. 식(1)에서 n 및 m이 1일때 계수 1.052를 제거하면 1차 화학반응에 대해 유도한 Kissinger 식, ln(α/T₀²)

= -E_G/RT + const 와 일치한다.²⁴⁾

III. 실험방법

본 연구의 실험과정을 Fig. 2에 나타냈다.

III - 1. 유리시편의 제조

CaO - P₂O₅ 계 상평형도²⁵⁾를 참고로 하여 Table 1과 같이 5가지 조성을 선택했다. 원료는 CaO로 CaCO₃(日本伸陽化學)와 P₂O₅로 H₃PO₄(日本純正化學)

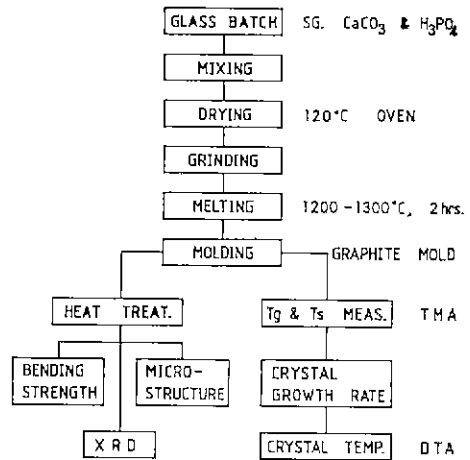


Fig. 2. Flow chart for the experimental procedure.

의 특급시약을 사용했다.

CaCO₃ 분말을 건조, 평량한 다음 증류수에 넣어 현탁액을 만든 후 H₃PO₄를 평량하여 서서히 첨가하면서 교반했다. 혼합된 시료를 120°C oven에서 12시간 건조시키고 분쇄 후 분말을 백금도가마에 넣고 Siliconit 전기가마에서 1200 ~ 1300°C, 2시간 용융시킨 후 350 ~ 400°C로 예열된 graphite mold에 부어 직경 5mm, 길이 40 ~ 50mm의 유리봉을 만들었다. 유리봉은 500°C에서 15분간 서냉하여 시편제작시 생긴 strain을 제거시켰다.

Table 1. Composition of CaO - P₂O₅ Glasses.

Comp. No.	CaO (mol %)	P ₂ O ₅ (mol %)
1	42.5	57.5
2	45.0	55.0
3	47.5	52.5
4	50.0	50.0
5	52.5	47.5

III - 2. 유리전이온도와 연화점의 측정

유리봉을 20mm로 만든 다음 Rigaku의 TMA Model No. 811 H를 이용하여 유리전이온도와 연화점을 측정했다. 이때 기준 시편인 20mm의 석영봉 2개를 사용하여 blank test를 하여 기기 자체의 오차를 확인하였으나 오차가 인정되지 않았다.

III - 3. 결정성장온도의 측정

이 측정은 Matusita 등²⁶⁾이 행한 방법을 따랐다. 즉, 백금도가니에서 유리를 녹이고 여기에 백금선의 끝부분을 담겨서 유리 gob(직경 약 1 mm)을 만들고 이것을 600°C의 전기로에서 결정화시킨 후 녹은 유리의 용체를 높은 점도가 될 때까지 냉각시켜 백금선 끝의 결정화된 gob를 밀어 넣고 상온까지 냉각시켰다. 다음에 각 온도로 유지된 전기로에서 열처리하여 결정성장시켰다. 이때 백금선 끝의 결정화된 gob를 seed로 spherulite 결정성장이 일어났다. 일정한 시간 간격을 두고 전기로에서 백금도가니를 꺼내 광학 현미경으로 성장된 결정의 만경을 측정하였다. 각 온도에서 결정의 만경을 시간에 대해 plot하여 결정성장 속도를 측정했다.

결정성장속도는 식(3)과 같다.

$$U = U_0 \exp\left(-\frac{E_G}{RT}\right) \dots\dots\dots (3)$$

여기서 U는 결정성장속도 ($\mu\text{m}/\text{min}$), U_0 는 상수, E_G 는 결정성장에 대한 활성화에너지 (cal/mol)이다.

윗 식의 양변에 대수를 취해 $\log U$ 와 $1/T$ 에 대해 Arrhenius plot를 하여 기울기로부터 결정성장에 대한 활성화에너지를 구했다.

III-4. 결정화온도와 결정성장에 대한 활성화에너지
Rigaku의 DTA Model No. 881H를 이용하여 150 mesh 이하의 유리분말과 block 시료에 대한 초기와 최대 peak의 결정화온도를 승온속도 5°C/min로 측정했다.

III-5. 결정화를 위한 열처리
47.5 CaO - 52.5 P₂O₅ 조성의 분말과 block 시료에 대해 승온속도를 1.25, 2.5, 5, 10, 20°C/min로 변화시켜 DTA의 발열곡선으로부터 각각의 결정화 최대 peak의 온도를 측정 후 modified Ozawa 및 Kissinger plot로 결정화에 대한 활성화에너지를 구했다.

III-5-1. 표면결정화를 위한 열처리
각 조성의 유리봉을 muffle furnace를 사용 550°C에서 90분간 핵생성시킨 후 다시 가열하여 580°C에서 8시간 열처리하여 결정화시켰다.

III-5-2. 일축방향성 결정화를 위한 열처리
유리봉의 윗 부분에 미리 준비된 같은 조성의 결정질 분말을 용착시킨 후 Fig. 3과 같은 온도구배가마를 사용하여 일축방향성 결정화를 시켰다. 온도구배를 크게 하기 위해 가마의 하부에 cooling jacket를 통해 냉각수를 순환시켰다. 이때 온도구배는 20~30°C/cm였고 최대온도는 유리시편의 유리전이온도와 연화점사이의 560~570°C로 하였다.

III-6. 꺾임강도의 측정

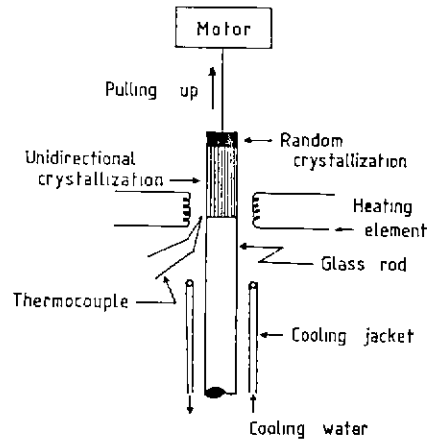


Fig. 3. Diagram showing temperature gradient furnace for preparation of unidirectionally crystallized CaO-P₂O₅ glass-ceramics.

꺾임강도는 Instron의 Universal Test Instrument Model No. 1146 (U. S. A)을 사용하여 span길이 20 mm인 jig에 놓고 cross-head speed 1mm/min로 3-point 꺾임강도를 측정했다. 이 꺾임강도실험에서 시편이 붕일 경우의 파괴강도(MOR)는 다음 식으로 계산하였다.

$$MOR = \frac{8PL}{\pi D^3} \dots\dots\dots (4)$$

여기서 MOR은 modulus of rupture (kg/cm^2), P는 붕을 파괴시킬 때 필요한 하중 (kg), L은 span 길이(cm) D는 붕의 직경 (cm)이다.

III-7. X-선 회절분석
X-선 회절분석은 Rigaku의 X-Ray Diffractometer Model No. D/MAX-2A를 사용하여 결정상과 결정화도를 구했다. 실험조건은 MoK α , 30KV-15mA 였다. 측정각은 5°~30° 였다.

X-선 회절 peak에 의한 결정화도는 다음 식으로 주어진다.

$$C_1 = \frac{\sum_{2\theta}^{2\theta_0} (I_s - I_g)}{\sum_{2\theta}^{2\theta_0} (I_c - I_g)} \dots\dots\dots (5)$$

여기서 C_1 는 결정화도, I_s 는 결정화 열처리를 시킨 시료의 intensity, I_g 는 모유리의 intensity, I_c 는 시료와 같은 결정상을 갖는 100% 결정질의 intensity이다.

100% 결정질을 실제로 얻기는 극히 곤란하기 때문에 본 실험에서는 DTA에서 얻어진 최대 peak 결정화 온도에서 8시간 열처리하여 유리봉을 결정화시키고 표면의 유리층을 제거한 후 분쇄한 시료를 100% 결정질로 간주하고 결정화도의 상대값을 구했다.

결정화도를 구하기 위해 각 시료를 step scan 으로 intensity를 측정하여 100% 결정질의 최대 peak의 intensity를 I로 하여 (I_c - I_g)를 횡축으로 (I_s - I_g)를 종축으로 2θ 값을 0.2° 간격으로 plot 하였다. i.e. - least-square method를 사용하여 직선으로 회귀시킨 후 그 기울기를 구하여 결정화도로 하였다.

III - 8. 미세조직의 관찰

시료를 2% HF 용액에서 2분간 etching시킨 후 증류수로 세척하였다. 전자 beam이 시료의 표면에서 반사될 때 전자가 시료의 표면에 charge up되어 있다가 순간적으로 튀어 나옴으로 인해 상이 일그러지는 것을 방지하기 위해 gold coating 하였다.

Jeol의 Scanning Microscope Model No. JSM-T 200, accelerating voltage 10KV로 하여 준비된 시편의 fracture surface를 관찰하였다.

IV. 실험결과 및 고찰

IV-1. 유리전이온도와 연화점

CaO 55.0 mol% 이상의 유리는 시편을 만드는 과정에서 쉽게 갈투가 일어났기 때문에 CaO·P₂O₅ 조성을 중심으로 42.5~52.5 mol% CaO 조성을 선택했다.

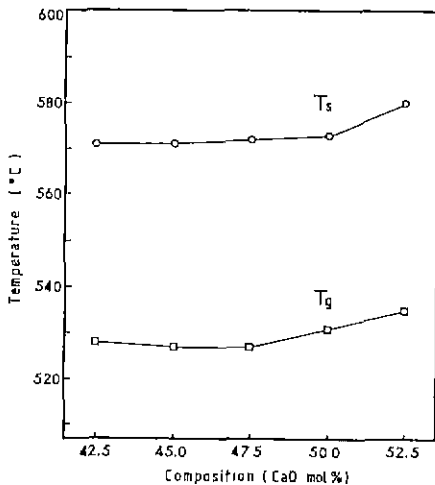


Fig. 4. Glass transition temperature and softening point as a function of composition at heating rate of 5°C/min.

Fig. 4는 TMA를 이용한 결과로, 유리전이온도는 약 530°C 전후로 CaO양이 증가할수록 약간 높아지며, 연화온도는 결정화를 위한 열처리를 하는 동안 시편이 변형되지 않고 결정화될 수 있는 온도를 찾기 위한 것이다.

열처리온도는 유리전이온도와 연화온도 사이를 선택했다.

IV-2. 결정성장속도의 측정

Fig. 5는 등온과정에서의 표면결정성장 속도를 47.5 CaO·52.5 P₂O₅ 유리에 대해 측정한 결과 등온에서의 결정성장속도는 시간에 무관하며 일정했다.

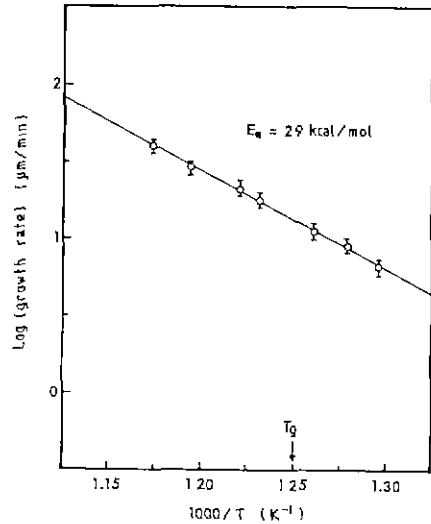


Fig. 5. Arrhenius plot of the rates of hemispherulitic crystal growth for 47.5 CaO · 52.5 P₂O₅ block glass.

식(2)에 의해 구한 등온과정에서의 표면결정성장예 대한 활성화에너지는 29Kcal/mol이었으며 Abe 등¹³⁾의 결과와 비슷하였다. Abe 등이 구한 표면결정 성장에 대한 활성화에너지는 30Kcal/mol이었다.

유리와 성장된 결정의 화학조성이 같을 경우 식(6)은 거의 모든 유리에 적용된다.³¹⁾

$$U\eta/\Delta T \approx 0.1 \quad \dots \dots \dots (6)$$

여기서 U는 결정성장속도 (cm/sec), η는 점도 (poise), ΔT는 과냉각도이다. 유리전이온도에서의 Uη/ΔT 값의 예를 들면, SiO₂ 유리는 0.14, GeO₂ 유리는 0.21, P₂O₅ 유리는 0.035, Na₂O·2SiO₂ 유리는 0.05³¹⁾이다. 그러나 본 실험에서는 47.5 CaO·52.5 P₂O₅ block 유리의 유리전이온도 (η = 10¹³ poise)에서 Uη/

ΔT 값은 약 5×10^5 이었다. 이 값은 식 (6)에서 크게 벗어나며 이것은 유리전이온도 이하에서도 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 계 유리의 결정성장속도가 매우 크다는 것을 의미한다.

IV-3. 결정화온도와 결정화에 대한 활성화에너지

Fig. 6은 각 조성 유리의 분말과 block 시료들의 결정화온도를 DTA로 측정한 결과로 분말 시료가 block 시료보다 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 정도 낮게 나타났다. 이것은 분말의 경우 표면적이 커서 핵생성자리가 많기 때문에 에너지 상태가 높은 표면에서 보다 많은 핵이 생성되기 때문이라고 생각된다. 분말의 경우 결정화의 초기온도와 최대 peak 온도의 차이는 $14 \sim 16^\circ\text{C}$ 로 조성에 따른 의존성이 거의 없지만 block의 경우 $9 \sim 25^\circ\text{C}$ 로 조성에 따라 컸다. $47.5 \text{ mol } \%$ CaO 조성의 block 시료는 이 차이가 9°C 로 가장 작았고 DTA의 발열곡선은 보다 급격하게 나타나 결정화속도가 크다는 것을 알았다.

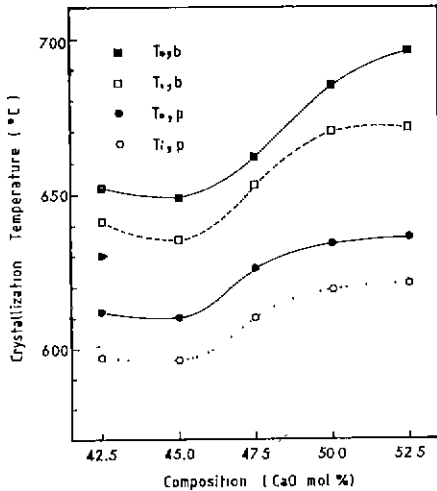


Fig. 6. Initial (T_1) and maximum peak (T_0) crystallization temperatures of block (b) and powder (p) samples as a function of heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Fig. 7 및 8은 $47.5 \text{ CaO} \cdot 52.5 \text{ P}_2\text{O}_5$ 유리의 가열속도를 변화시켜 결정화의 최대 peak 온도를 DTA곡선에서 구하여 각각 “modified Ozawa plot”와 “Kissinger plot”로 나타낸 것이다. 이들 plot의 직선의 기울기로부터 식 (1)과 (2)를 이용하여 결정성장률에 대한 활성화에너지를 구했다. 그러나 이들 값과 IV-2절에서 구한 표면결정성장률에 대한 활성화에너지와는 큰 차이가 있다. 이런 차이는 II절에서 식을 유도하는 과정에서 결정성장률이 일어나는 온도에서는 핵의 수가 증가하지 않는다

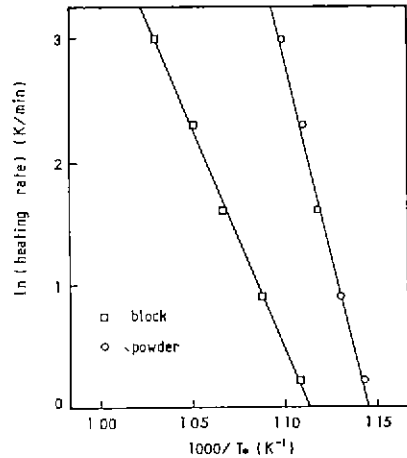


Fig. 7. Relation between $\ln(\text{heating rate})$ and reciprocal of maximum peak temperature of $47.5 \text{ CaO} \cdot 52.5 \text{ P}_2\text{O}_5$ glass obtained from DTA curves.

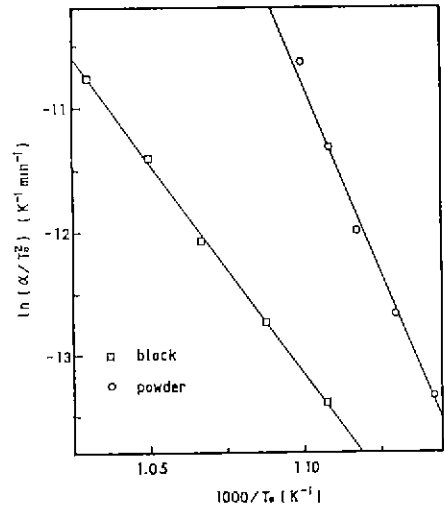


Fig. 8. Kissinger plot of data obtained from DTA curves of $47.5 \text{ CaO} \cdot 52.5 \text{ P}_2\text{O}_5$ glass ($n=m=1$).

고 가정하여 핵생성에 대한 활성화에너지를 고려하지 않았기 때문이다. 따라서 II절에서 유도된 식들에서 결정성장률에 대한 활성화에너지는 핵생성과 결정성장률 포함한 결정화에 대한 활성화에너지가 되어야 할 것이다. 이런 이유 때문에 이하에서는 결정화에 대한 활성화에너지로 정정하기로 한다.

Fig. 7과 8에서 구한 결정화에 대한 활성화에너지를 Table 2에 실었다.

Table 2. Apparent Activation Energies for Crystallization Obtained from Modified Ozawa Plot and Kissinger Plot.

Activation energy sample	Modified Ozawa Plot (m/n) E _a (kcal/mol)	Kissinger Plot (n = m = 1) E _a (kcal/mol)
powder	117	114
block	68	65

분말시료는 표면적이 커서 표면결정화가 bulk 결정화보다 지배적이기 때문에 $n = m = 1$ 을 대입한 “modified Ozawa plot”와 “Kissinger plot”에 의해 구한 결정화에 대한 활성화에너지가 신뢰성이 있다. 그러나 block 시료의 경우는 가열속도에 따라 다르지만 표면과 bulk에서 동시에 결정화가 일어날 수 있기 때문에 어떤 결정화 메카니즘인지를 규명하여 n 및 m 값을 대입하여 구한 결정화에 대한 활성화에너지가 실제의 값이 될 것이다.

Block 시료의 경우 두 방법에서 얻은 값이 같은 값을 나타내지만 “modified Ozawa plot”에서 구한 값은 n 및 m 값을 대입하기 때문에 “Kissinger plot”에 의한 값과는 실제로 다른 값이다. 즉 “modified Ozawa plot”에서는 Table 2에 나타난 값보다는 실제 값이 더 크게 된다. 이와 같이 결정화에 대한 활성화에너지가 큰 차이를 나타내는데 이것은 block 시료의 경우 결정화 메카니즘을 고려하지 않고는 Kissinger식을 사용할 수 없다는 것을 의미한다.

이때까지 유리나 비정질 합금의 결정화에 대해 Kissinger식을 사용하여 결정화에 대한 활성화에너지를 구한 경우가 많지만 결정화 메카니즘을 고려하지 않고 구한 값은 무의미하다는 것을 뜻한다. 따라서 Kissinger식에 의한 결정화에 대한 활성화에너지는 활성화 메카니즘에 따른 n 및 m 값을 대입하여 구하는 식 (2)의 “modified Ozawa plot”를 이용하여야 된다.

IV-4. 일축방향성 결정화

온도구배가마에서 각 조성의 유리에 대해 일축방향성 결정화를 위한 열처리를 하였으나 47.5 mol % CaO 조성 이외에는 일축방향성 결정화가 일어나기 어려웠다.

온도변화에 따른 일축방향성 결정화는 최대온도를 560 ~ 570 °C에서 행하였다. 560 °C에서 인상속도를 10 μm/mm로 성장시켰으나 시편의 표면에서만 결정화가 일어났다. 570 °C에서는 47.5 mol % CaO 시편에서 일축방향으로 결정성장이 일어났지만 성장한 길이가 1 ~ 1.5 cm로 짧았고 시편의 파괴현상이 일어나 쪼

임강도시험을 하지 못했다. 이와 같이 성장길이가 짧은 것은 가마의 온도구배가 20 ~ 30 °C/cm로 작았기 때문이라 생각된다.

일축방향성 결정화를 쉽게 하기 위해 47.5 mol % CaO 조성의 시편을 600 °C에서 그 길이가 약 3배 되도록 tension을 가한 후 위에서와 같은 조건으로 일축방향성 결정화를 시켰다.

IV-5. 꺾임강도

Fig. 9는 각 조성의 모유리와 표면결정화시킨 결정화 유리의 꺾임강도 측정결과로 모유리는 1200 ~ 1500 kg/cm²의 값을 나타냈고 50.0 mol % CaO 조성에서 최대값을 나타냈다. 표면결정화시킨 시편은 47.5 mol % CaO 조성에서 최소값을 나타냈고 52.5 mol % CaO 조성은 모유리 강도의 2/3 정도를 나타냈다. 45.0 및 47.5 mol % CaO 조성은 동일한 조건하에서 결정화를 위한 열처리를 했을 때 다른 조성보다 시편의 변형이 커서 꺾임강도가 낮게 나타났다.

표면결정화시킨 시편들이 모유리보다 낮은 꺾임강도를 나타내는 이유는 표면에서 결정핵이 생성되어 내부로 성장하는 경우 결정화에 따른 부피의 감소 때문에 결정핵이 생성된 부분에서 표면층의 유리질과 결정의 경계면에서 stress가 존재하여 강도가 저하된 것으로 생각된다.

47.5 CaO - 52.5 P₂O₅ 조성의 모유리, 표면결정화 및 일축방향성 결정화시킨 시편들의 꺾임강도를 비교한 결과를 Table 3에 실었다.

일축방향성 결정화시킨 시편의 꺾임강도가 다른 시

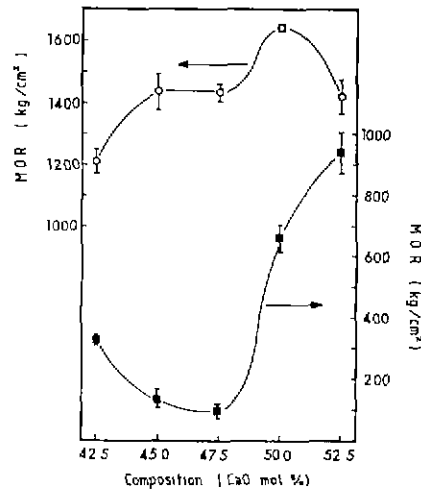


Fig. 9. MOR as a function of composition. Data for mother glass (○) and surface-crystallized glass (■).

Table 3. Bending Strength of 47.5 CaO·52.5 P₂O₅ Glasses.

Sample	MOR(kg/cm ²)
Mother glass	1430
surface - crystallized glass	94
unidirectional crystallized glass (tensioned)	1630

편보다 훨씬 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 600 °C에서 시편에 tension을 가하면 Fig. 1에서와 같이 유리-결정의 경계면에 있는 CaO-P₂O₅계 유리의 분자사슬이 결정쪽으로 쉽게 규칙적으로 배열되어 일축방향성 결정화가 쉽게 일어나고 그 결과 꺾임강도가 크게 증가된 것으로 생각된다.

이들 실험결과, CaO-P₂O₅계 유리시편으로부터 꺾임강도가 큰 결정화유리를 얻기 위해서는 결정화를 위한 열처리의 온도구배를 더욱 크게 하든가,³²⁾ 결정화 열처리전에 연화온도와 결정화온도사이에서 시편에 미리 장력을 가해 CaO-P₂O₅계 유리의 분자사슬이 결정쪽으로 쉽게 배열되도록 하면 일축방향성 결정화가 쉽게 일어날 수 있다고 생각된다.

IV- 6. X-선 회절분석 및 결정화도

Fig. 10은 550 °C에서 90분간 핵생성시키고 580 °C에서 8시간동안 열처리시킨 시료들의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다.

주결정상은 β-Ca(PO₃)₂였으며 42.5 ~ 47.5 mol % CaO 조성에서는 주결정상 이외에는 확인되지 않았고 50.0 및 52.5 mol % CaO 조성에서는 2CaO P₂O₅가 부결정상으로 존재하는 것이 확인되었다.

각 조성의 결정화도의 상대값을 Fig. 11에 나타냈다. 47.5 mol % CaO 조성의 결정화도는 78%로 최대값을 나타냈고 50.0 mol % CaO 이상에서는 크게 떨어졌다. 결정화도가 낮아수록 잔류유리질의 양이 많고 결정화속도가 낮았으리라 생각된다.

Fig. 9와 11의 결과를 비교하면 동일한 열처리조건하에서 표면결정화시킨 시료의 경우 꺾임강도와 결정화도는 반비례 관계를 나타냄을 알 수 있었다.

IV- 7. 미세조직의 관찰

Fig. 12는 표면결정화시킨 시편과 일축방향성 결정화시킨 시편들의 파단면 SEM사진이다. (a)는 표면결정화시킨 시편봉의 길이방향에 수직인 면을 관찰한 것으로 유리봉의 표면으로부터 중심부로 향해 결정이 성장된 방사성 조직을 보여준다. (b)는 (a)와 같은 시편을 봉의 길이방향으로 절단한 면의 조직이다. 중

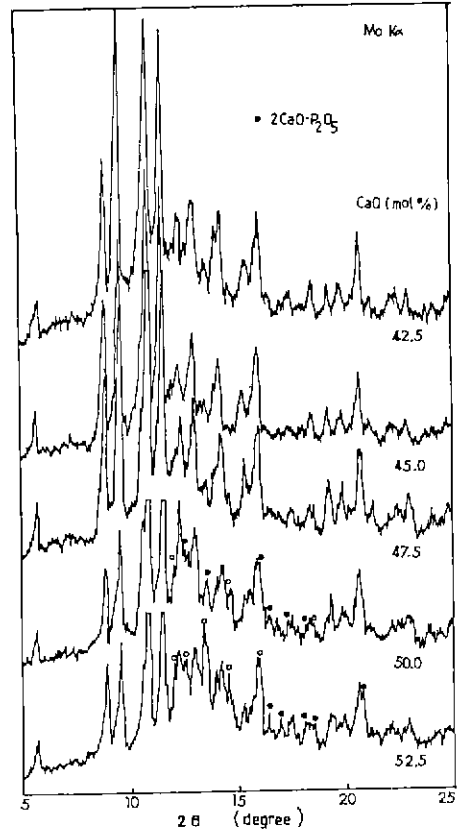


Fig. 10. XRD patterns of heat-treated samples.

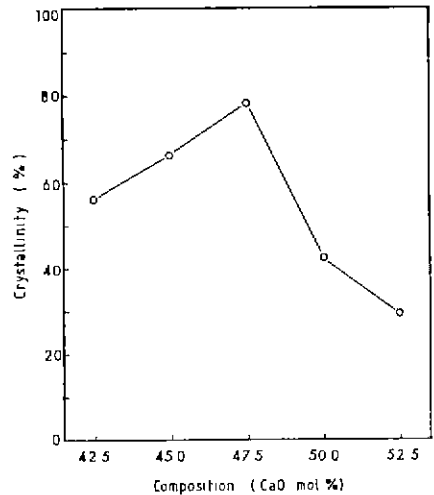


Fig. 11. Relation between crystallinity and composition of heat-treated samples at 580 °C for 8 hours.

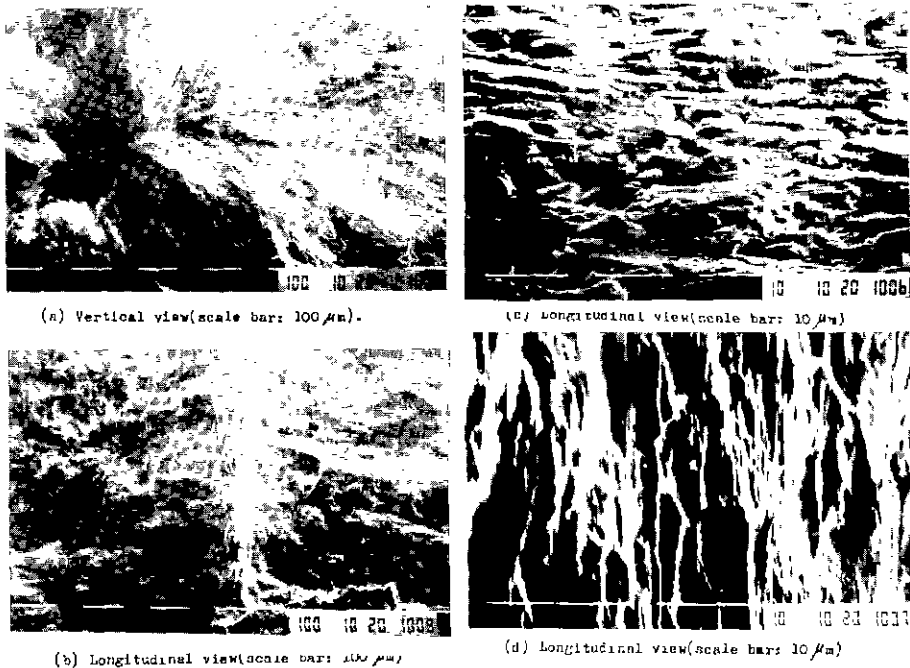


Fig. 12. Scanning electron micrographs of fracture surface of CaO-P₂O₅ glass - ceramic rod.

(a) and (b) ; Surface - crystallized structure.
 (c) and (d) : Unidirectionally crystallized structure.

양부의 흰 부분이 유리봉의 중심선으로 결정성장기 중심선에서 멈춰진 것을 관찰할 수 있다.

(c)와 (d)는 일축방향성 결정화를 시킨 시편의 파단면 조직으로서 길이방향에 평행하게 배열된 구조를 보여준다. 즉 이 조직은 섬유로 강화된 전형적인 복합재료와 같은 조직을 보여주며 이런 조직 구조로 볼 때 매우 큰 꺾임강도를 나타내는 것이 이해될 수 있다.

V. 결 론

생체친화성이 우수한 CaO - P₂O₅ 계 유리를 결정화시켜 꺾임강도가 큰 일축방향성 결정화유리의 제조조건을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

47.5 CaO · 52.5 P₂O₅ block 유리의 $U\eta/dT$ 값은 5×10^4 으로 유리전이온도 이하에서도 결정성장속도가 매우 컸다. 이 조성의 block 및 분말시료의 DTA에 의한 "modified Ozawa plot"의 결정화에 대한 결보기 활성화에너지 (m/n) E_c 는 각각 68 및 117 Kcal/mol 이었다. "Kissinger plot"에 의한 결정화에 대한 활성화에너지 E_c 는 각각 65 및 114 Kcal/mol 이었다. block 시료의 경우 "modified Ozawa plot"에 의한 결정화에 대한 활성화에너지는 결정화 메커니즘에 따른

n 및 m 값을 대입하여 구한 값이 실제 값이기 때문에 "Kissinger plot"에 의한 값과는 다르다.

X-선회분분석결과 주결정상은 β -Ca(PO₃)₂ 였으며 42.5 ~ 47.5 mol % CaO 조성은 주결정상 이외에는 나타나지 않았고 50.0 및 52.5 mol % CaO 조성에서는 부결정상으로 2 CaO · P₂O₅ 의 존재가 확인됐다

표면결정화시킨 시료의 꺾임강도와 결정화도는 반비례 관계를 나타냈다.

일축방향성 결정화가 일어날 수 있는 조성은 47.5 ~ 50.0 mol % CaO 이었으며 47.5 CaO · 52.5 P₂O₅ 유리봉 시편을 600 °C에서 tension 을 가해 미리 인산염 유리의 분자사슬을 한 방향으로 배열시킨 후 일축방향성 결정화시킨 결정화유리의 꺾임강도는 모유리 및 표면결정화시킨 유리보다 훨씬 큰 1650 kg/cm² 을 나타냈다.

후 기

이 연구는 1984년도 아산사회복지사업재단연구비의 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드린다.

REFERENCE

- 1) 作花濟夫, “ガラス非晶質の科學”, pp. 121 - 125, Uchida Rokakuho, Tokyo (1983)
- 2) 川原春幸, “インプラント材料とセラミックス”, *Ceramics*, **10** (7), 442 - 460 (1975)
- 3) 加藤一男, 青木秀希, “生體セラミックス”, *ibid.*, **15** (6), 418 - 426 (1980)
- 4) H. Monma, S. Ueno and T. Kanzawa, “Properties of Hydroxyapatite Prepared by the Hydrolysis of Tricalcium Phosphate”, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 15 - 24 (1981)
- 5) L. L. Hench et al., “Bonding Mechanisms of the Interface of Ceramic Prosthetic Materials”, *J. Biomed. Mater. Res. Symp.* 2, part 1, 117 - 141 (1971)
- 6) E. A. Monroe, et al., “New Calcium Phosphate Ceramic Material for Bone and Tooth Implants”, *J. Dent. Res.*, **50** (4), 860 - 861 (1971)
- 7) H. Fukui, Y. Taki and Y. Abe, “Implantation of New Calcium Phosphate Glass - Ceramics”, *J. Dent. Res.*, **56** (10), 1260 (1977)
- 8) 金炳憲, “結晶化유리”, pp. 162 - 164, 민음사 (1984)
- 9) R. Gresch, W. Müller - Warmuth and H. Dutz, “X - Ray Photoelectron spectroscopy of sodium - Phosphate Glasses”, *J. Non - Cryst. Solids*, **34**, 127 - 136 (1979)
- 10) R. Brückner, H. U. Chun, H. Goretzki and M. Sammet, “XPS Measurements and Structural Aspects of Silicate and Phosphate Glasses”, *J. Non - Cryst. Solids*, **42**, 49 - 60 (1980).
- 11) Y. Kaneko, “Photoelectron Spectra of Alkali Phosphate Glasses”, *Yogyo - Kyokai - Shi*, **88**, 497 - 499 (1980)
- 12) Y. Abe, “Kinetic Studies on Crystallization of Calcium Metaphosphate Glass”, *ibid.*, **81** (11), 471 - 476 (1973)
- 13) Y. Abe, A. Naruse and T. Arahori, “Crystallization of a Calcium Metaphosphate Glass below its Transformation Temperature”, *ibid.*, **82** (9), 509 - 510 (1974)
- 14) Y. Abe, T. Arahori and A. Naruse, “Crystallization of $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ Glass below the Glass Transition Temperature”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** (11 - 12), 487 - 490 (1976)
- 15) L. Mandelkern, “Crystallization of Polymers” p. 301, McGraw-Hill, New York (1964)
- 16) D. I. H. Atkinson and P. W. McMillan, “Glass - ceramics with Random and Oriented Microstructures, Part 3”, *J. Mater. Sci.*, **12**, 443 - 450 (1977)
- 17) P. J. Mellng and J. F. Duncan, “Directly Crystallized Sodium Lead Silicate Glass - Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** (5 - 6), 264 - 267 (1980)
- 18) T. Kokubo, Y. Nagashima, S. Ito and M. Tashiro, “Unidirectional Solidification of the $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ Eutectic”, *Yogyo - Kyokai - Shi*, **90** (6), 295 - 304 (1982)
- 19) A. Maries and P. S. Rogers, “Continuous Unidirectional Crystallization of Fibrous Metasilicates from Melts”, *J. Mater. Sci.* **13**, 2119 - 2130 (1978)
- 20) F. M. A. Carpay and W. A. Cence, “In situ Growth of Composites from the Vitreous State”, *J. Cryst. Growth*, **24/25**, 551 - 554 (1974)
- 21) M. Tomazawa, “Liquid Phase Separation and Crystal Nucleation in $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ Glasses”, *Phys. Chem. Glasses*, **13**, 161 - 166 (1972)
- 22) K. Matusita and M. Tashiro, “Effect of Added Oxides on the Crystallization of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses”, *Phys. Chem. Glasses*, **14**, 77 - 80 (1973)
- 23) K. Matusita, “無機アモルファス材料”, No. 41, pp. 93 - 97, 日本化学會編, 學會出版センタ(1983)
- 24) H. E. Kissinger, “Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis”, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 - 1706 (1975)
- 25) The American Ceramic Society Inc., “Phase Diagrams for Ceramists”, Fig. 246 (1964)
- 26) K. Matusita and M. Tashiro, “Rate of Crystal Growth in $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ Glass”, *Yogyo - Kyokai - Shi*, **81** (11), 500 - 505 (1973)
- 27) A. Maries and P. S. Rogers, “Controlled Growth of Crystalline Silicate Fibres”, *Nature*, **256**, 401 - 402 (1975)
- 28) Y. Abe, T. Kasuga and H. Hosono, “Preparation of High - Strength Calcium Phosphate Glass -

- Ceramics by Unidirectional Crystallization", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (6), C-142-C-144 (1984)
- 29) W. O. Statton, "An X-Ray Crystallinity Index Method with Application to Poly(Ethylene Terephthalate)", *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 803 - 815 (1963)
- 30) L. E. Alexander, "X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science", p. 176, John Wiley & Sons, Inc., New York (1969)
- 31) R. H. Doremus, "Glass Science", p. 92, Wiley-Interscience, New York (1973)
- 32) K. Matusita and S. Sakka, "Kinetic study on Crystallization of Glass by Differential Thermal Analysis - Criterion on Application of Kissinger plot", *J. Non-Cryst. Solids*, **38/39**, 741-746 (1980)
- 33) 阿部良弘, "リン酸鹽ガラス及び結晶化ガラス材料", *Ceramics*, **20** (12), 1104 - 1109 (1985)