Journal of the Korean Ceramic Society
Vol.26, No.6, PP.811~819. 1989.

생체 유리의 구조 및 물성에 미치는 Al_2O_3의 영향

노종남·황진명·김철영
인하대학교 공과대학 무기재료공학과

(1989년 8월 26일 접수)

Effect of Al_2O_3 on the Structure and Properties of Bioglass

Jong-Nam No, Chin-Myung Whang and Cheol-Young Kim
Dept. of Ceramic Engineering, Inha University

(Received August 26, 1989)

요 약

생체 이식용 재료로 사용될 수 있는 Bioglass에 대한 생리학적 연구는 많이 이루어져 왔으나 이 유리의 조성변화에 대한 연구는 많이 이루어져 있지 않다. 본 연구에서는 Na_2O-CaO-P_2O_5-SiO_2계 Bioglass의 구조 및 물성에 미치는 Al_2O_3의 영향을 조사하기 위하여 적외선과 Raman 분광법을 이용한 유리의 물성측정 및 Tris-완충용액내에서의 반응성에 대한 실험을 행하였다.

이들 유리를 열처리 하였을 때 $Na_2Ca_2(SiO_3)_3$가 주결정상으로 나타나며 Al_2O_3의 치환첨가량이 증가함에 따라 상전이가 일어났다. 첨가된 Al_2O_3는 유리구조내에서 비기교산소를 줄여주고 열팽창계수를 감소시키는 반면, 밀도, 연화점, 미소경도를 증가시켰다. 이들 유리를 Tris-완충용액에 반응시켰을 경우 Al_2O_3의 증가에 따라 hydroxyapatite의 형성이 느려지고 6 wt.%이상 치환 첨가했을때는 600시간 반응시켜도 유리표면에 hydroxyapatite가 형성되지 않았다.

ABSTRACT

There have been many studies on the biological phenomena of Bioglasses, which may be used as implant materials in human body. However, not many works on the Bioglass compositions have been reported. In the present study, the effect of Al_2O_3 substitution for SiO_2 in Bioglass of Na_2O - CaO - P_2O_5 - SiO_2 system on its structure and properties was examined. Infrared and Raman spectroscopic studies for the glass structural analysis, differentical thermal analysis and X-ray diffraction analysis for crystallization of the glass were perfomed. Several physical properties, such as thermal expansion coefficient, softening point, microhardness and reaction phenomena, were also measured.

The major crystalline phase, after heat treatment of the glasses, was $Na_2Ca_2(SiO_3)_3$ and the crystal was transformed into other phase with increased substitution of Al_2O_3. The added Al_2O_3 reduced non-bridging oxygen in glass structure and thermal expansion coefficient, but increased glass density, sofening point and microhardness. When the glasses are reacted in Tris-buffer solution, the substituted Al_2O_3 inhibited the formation of hydroxyapatite on the Bioglass surface, and no hydroxyapatite was formed for the sample which

contained more than 6 wt.% of Al_2O_3 even if they were reacted for 600 hours.

1. 서 론

약 20년 전부터 생체 이식용 재료로 사용할 수 있는 알루미나, Hydroxyapatite, Bioglass등 Bioceramics에 대한 관심이 많아졌으며 이에 대한 연구도 많이 이루어져 왔다. 이중에서도 특히 Bioglass는 이식체 주위의 세포조직과 직접적인 결합을 형성하는 생체 친화성이 우수한 재료로 알려져 왔다[1].

Bioglass는 Na_2O, CaO, SiO_2, P_2O_5가 주성분으로 되어 있으며 이 유리의 조성에 대한 연구로는 SiO_2[2], P_2O_5[3]의 변화에 대한 연구가 이루어져 왔다. 그 이외에 K_2O, B_2O_3, Al_2O_3등을 첨가한 Bioglass를 동물에 이식하였을 때 Bioglass 표면에 생성되는 hydroxyapatite에 대한 연구가 일부 이루어졌으나 체계적이지 못하고, 특히 이들 성분이 Bioglass 구조에 미치는 영향에 대한 연구는 수행된 적이 없다.

최근, 이들 성분중 Al_2O_3의 영향에 대한 것이 관심의 대상이 되고 있는데 그 이유는, 일반적으로 규산염 유리에 알루미나를 첨가하였을때 화학적 내구성이 증가하므로 생체내에서 hydroxyapatite 형성이 둔화되리라 예측되며, 따라서 Al_2O_3의 함량과 생체활성도와의 관계에 대한 체계적인 연구가 필요한 것이다. 그리고 Bioglass의 약한 기계적 성질을 보완하기 위하여 Bioglass를 알루미나에 코팅하여 사용하려는 노력이 이루어지고 있는데 이때 상당량의 알루미나가 Bioglass 내로 확산되어 들어가는 것으로 알려져 있다[4]. 따라서 확산되어 들어간 알루미나가 생체유리의 활성도에 어떤 영향을 미칠것인가도 본 연구의 결과로 부터 추정할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 L.L. Hench[1]에 의하여 개발된 24.5% Na_2O-24.5% CaO-6% P_2O_5-45% SiO_2(wt.%) 조성에서 SiO_2 대신 Al_2O_3를 체계적으로 치환 첨가시키면서 FT-IR과 Raman분광법을 사용하여 유리조성에 따른 유리구조의 변화와 이들 구조 변화에 따른 제 물성변화, 그리고 시편을 Tris-완충용액에서 반응시킨 후, hydroxyapatite를 형성하는 지의 여부를 구명하는 데 연구의 목적이 있다.

Table 1. Chemical Composition of Batch Glasses.

(wt.%)

Batch No	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	P_2O_5
Al-0	45	0	24.5	24.5	6
Al-2	43	2			
Al-4	41	4			
Al-6	39	6			
Al-8	37	8			
Al-10	35	10			

2. 실험방법

2.1. 유리시편의 제작

본 연구에서는 24.5 Na_2O-24.5 CaO-6 P_2O_5-45 SiO_2 (wt.%) Bioglass조성에서 SiO_2의 일부를 Al_2O_3로 치환할 때의 영향을 보기 위하여 Al_2O_3를 2 wt.% 간격으로 10wt.%까지 치환첨가하여 유리시편을 제조하였고, 이들의 조성은 Table 1에 나타내었다. 사용한 원료로는 1급시약인 SiO_2(Alfa), $CaCo_3$(Kanto), Na_2CO_3(Kanto), H_3PO_4(Chameleon, 85%), Al_2O_3(Fluka)을 사용하였다.

유리시편을 제조하기 위하여 Table 1의 조성을 칭량하여 잘 혼합한 후 Pt-10%Rh 도가니에 넣고, 조성에 따라 1250℃-1400℃로 2시간 용융한 후 스테인레스 강판위에 부어 냉각시켰다. 균질한 유리를 얻기 위하여 1차 용융으로 얻은 유리를 알루미나 유발로 잘게 분쇄하여 1차 용융시와 같은 조건으로 2차 용융하였다. Al_2O_3를 SiO_2 대신 12 wt.%이상 치환첨가한 경우 결정화가 쉽게 일어나 유리를 얻을 수 없었다.

2.2. 시차열분석 및 유리의 열처리

2차 용융으로 얻은 유리를 분쇄한 후 325 mesh와 400 mesh 사이의 시료 50 mg을 취하여 시차열분석을 하였다. 이때 사용한 기기는 Du Pont Series XR 99 시차열분석기였으며, 승온속도는 10℃/min으로 하였다.

유리의 결정화 현상을 알기위한 열처리는 이들 유리의 시차 열분석곡선에서 각 조성의 발열피이크에 해당되는 온도를 결정화 온도로 정하고 2차 용융으로 얻은 유리의 325 mesh 통과분을 백금판 위에 놓고 이 온도에서 10시간 유지 후 서냉시켰다.

2.3. X-선 회절분석

유리의 열처리로 얻은 결정상을 조사하기 위하여 결정화시킨 유리시편 325 mesh 통과분을 분쇄한 후 X-선 회

결분석을 하였다. 이때 사용한 기기는 Pillips사의 X-ray diffractometer PW 1710 (Cu Kα, Ni-filter, scanning speed ; 5 degree/min, full scale ; 1000 CPS, 2θ : 10° ~70°)이었다.

2.4. 적외선 분광분석

각 급냉된 유리시편의 분말(-325~+400 mesh) 2 mg과 KBr 200 mg을 마노유발에서 10분간 혼합·분쇄한 후 110℃로 유지된 건조기 내에서 12시간 건조시켰다. 이들을 20,000 kg/cm²의 성형압으로 성형하여 원형 박편을 제작한 후 KBr tablet법으로 적외선 분광분석을 행하였다. 이때 사용한 기기는 Nicolet Instrument사의 10 MX FT-IR이었으며, 파수는 1,400~400cm^{-1}영역에서 스펙트라를 얻었다.

2.5. Raman 분광분석

서냉된 유리시편을 다이아몬드절단기로 절단하여 1,200 mesh 연마지로 최종 연마하여 5×5×10 mm 크기의 시편을 제작하였다. 초음파 세척기를 사용하여 아세톤에서 10분간 세척한 후 데시케이터에서 건조, 그 즉시 스펙트라를 얻었다. 이때 사용한 기기는 Spex model 1403 double-grating spectrometer(slit 간격 : 5 cm^{-1})이며, Argon 이온 Laser(파장 : 514.5 nm, Power : 700 mw)를 여기광으로 사용하여 90° 산란법에 의하여 1,300~100cm^{-1}영역에서 스펙트라를 얻었다.

2.6. 밀도와 연화점

각 조성 유리의 밀도 측정은 서냉이 끝난 2-10 g의 유리시편을 5개씩 취한 후, Archimedes의 원리를 이용하여 0.001 g까지 측정하여 평균값을 취하였다. 한편 유리들의 연화점은 fiber elongation 방법을 변형시킨 침입법을 이용한 Harrop제 SP-3 A 기기를 사용하였다. 이때 시편의 크기는 5×5×5 mm였으며, 일정한 하중을 가하여 측정을 하였다.

2.7. 열팽창계수 및 미소경도

위에서 얻은 유리시편을 다이아몬드절단기로 잘라낸 후 5×5×50 mm의 크기로 연마하여 열팽창율을 측정하였다. 사용한 기기는 Naruse-Dilatometer KD-2를 사용하였으며, 승온속도는 6.6℃/min으로 하였다. 빅커스 미소경도는 서냉된 유리시편들의 표면을 1,200 mesh 연마지로 연마한 후 Zwick 3212 경도계로 500 g의 추를 사용하여 측정하였다. 미소경도값은 12회 측정하여 평균값을 취하였다.

2.8. 반응실험

Trishydroxymethyl aminomethane(Sigma, 99.0~99.5%)분말을 탈이온증류수에 용해시켜 0.2 M의 Tris-완충용액을 만든 후, 0.2 M HCl을 첨가하여 pH가 7.2인 반응용액을 만들었다. 서냉이 끝난 각 조성의 유리시편은 표면을 800 mesh까지 건조 연마한 후 acetone으로 10분간 세척한 후 Tris-완충용액이 담겨있는 polyethylene병에 매달아 20, 200, 600시간 반응시켰다. 이때 용액부피대 유리표면적의 비는 0.1 cm^{-1}로 하였으며 반응온도는 항상 37℃로 유지하였다.

반응이 끝난 시편에 대하여, FT-IR spectrometer (Nicolet Instrument, 10 MX)에 Diffused reflective accessory(Perkins Elmer)를 부착하여 1,200~400 cm^{-1} 영역에서 반사 스펙트라를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시차열분석 및 X-선 회절분석

SiO_2 대신 Al_2O_3를 치환첨가한 유리시편에 대하여 시차열분석한 결과와 결정화한 후의 X-선 회절분석 결과를 각각 Fig.1과 Fig.2에 나타내었다. 발열 피이크는 Al_2O_3의 증가에 따라 높은 온도 쪽으로 이동하다가 Al_2O_3를 6wt.% 이상 첨가하면서 다시 낮은 온도로 이동한다. 이는 Al_2O_3의 첨가가 유리의 안정성을 도와서 결정화가 힘들어지다가 6wt.%이상 첨가하면 X-선 회절분석에서 보듯이 새

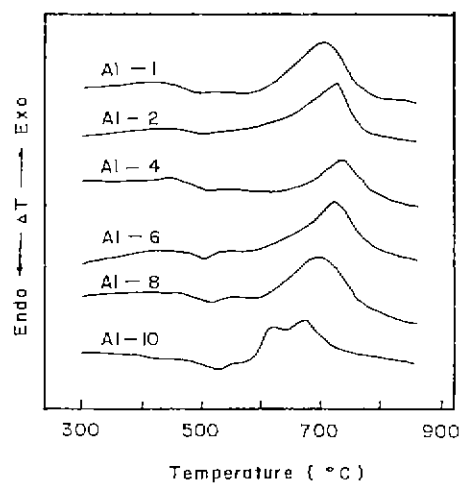

Fig.1. D.T.A. Curves of glasses in the system of 24.5 Na_2O-24.5 CaO-XAl_2O_3-6 P_2O_5-(45-X) SiO_2.

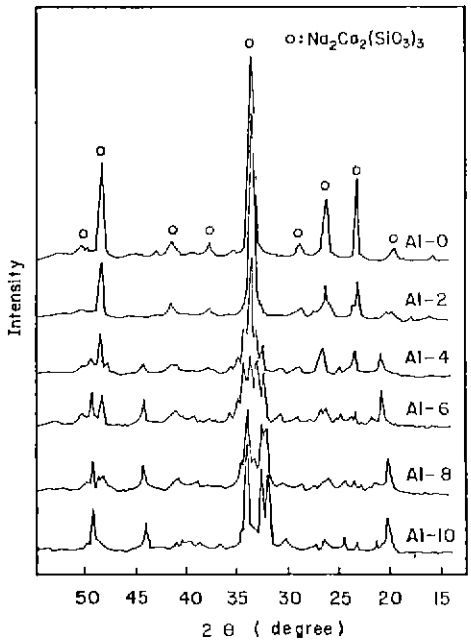

Fig.2. X-ray powder diffraction patterns of heat-treated glasses in the system of $24.5\,Na_2O$-$24.5\,CaO$-XAl_2O_3-$6\,P_2O_5$-$(45-X)\,SiO_2$.

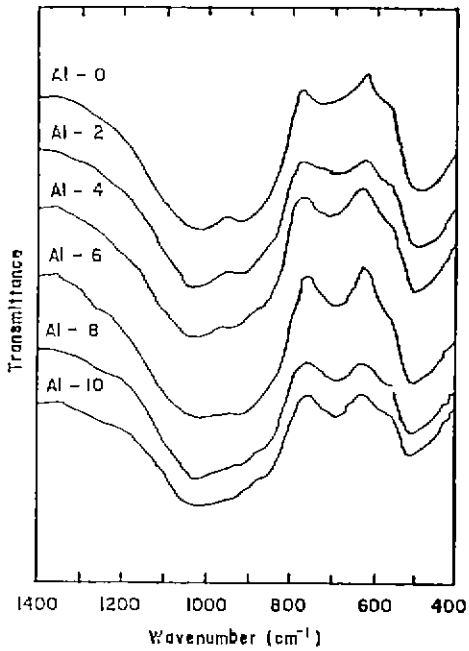

Fig.3. Infrared spectra of glasses in the system of $4.5\,Na_2O$-$24.5\,CaO$-XAl_2O_3-$6\,P_2O_5$-$(45-X)\,SiO_2$.

로운 결정상이 생기면서 결정화가 쉬워지기 때문이다.

Fig.2에서 2wt %의 Al_2O_3를 치환첨가 하였을 때까지는 $Na_2Ca_2(SiO_3)_3$ 결정상만이 생성되었으나 Al_2O_3의 치환량이 증가함에 따라 $Na_2Ca_2(SiO_3)_3$ 결정상의 피이크의 세기는 줄어들면서 새로운 결정상이 성장하는 것으로 생각된다[5]. 그러나 이 새로운 결정상이 어떤 결정상인지 확인할 수는 없었다.

3.2. 적외선 분광분석

실험한 모든 조성의 유리에 대한 적외선 분광분석 결과를 Fig.3에 나타내었다. 본 연구에서 얻은 적외선 스펙트라는 1,030cm^{-1}, 930cm^{-1}, 740cm^{-1}, 580cm^{-1}, 500cm^{-1}에서 흡수대가 나타났다.

1,030 cm^{-1}에 위치한 폭이 넓고, 비교적 강한 세기의 흡수대는 Al_2O_3함량이 증가함에 따라 낮은 파수쪽으로 이동하며, 점차 세기가 감소하고 유사한 거동을 보이는 930cm^{-1}의 흡수대와 폭넓게 중첩된다. Ferraro[6]등의 연구결과와 비교하면 Fig.3에 나타낸 1,030 cm^{-1}의 흡수대는 한 개의 비가교산소를 포함한 신축진동에 의한 흡수대이고, 930 cm^{-1}의 흡수대는 사면체중에 2개의 비가교산소를 포함한 Si-O 신축진동에 의한 흡수대로 해석된다. 그리고 Al_2O_3의 치환첨가량이 증가함에 따라 1,030 cm^{-1}의 흡수대가 낮은 파수쪽으로 이동하는 것은 Milkey[6]등의 보고처럼 Al의 질량이 Si의 질량보다 작으므로 높은 파수쪽으로의 이동이 예측되나 Al^{3+}의 전기음성도가 Si^{4+}의 전기음성도보다 작고 Al-O의 결합길이도 Si-O의 결합길이보다 길기때문에, Si대신 Al의 치환은 힘결합상수를 감소시키고 따라서 흡수대는 낮은쪽으로 이동한 것이라고 해석할 수 있다. 또한 930 cm^{-1}의 흡수대가 Al_2O_3의 치환첨가량이 증가함에 따라 세기가 감소하는 것은 Al^{3+}가 Si^{4+}자리로 치환되어 들어감에 따라 전기적 중성을 맞추어 주기 위하여 있는 비가교산소를 감소시키기 때문이라 해석된다.

Fig.3에서 740 cm^{-1}에 나타난 흡수대는 세기가 약하며, Al_2O_3가 치환첨가됨에 따라 낮은 파수쪽으로 이동하여 가면서 점차 세기가 증가하고 있다. 이 흡수대는 Si-O-Si 가교 신축진동에 의한 피이크로[6], Al_2O_3함량이 증가하면서 740 cm^{-1}의 흡수대가 낮은 파수쪽으로 이동하면서 점차 세기가 증가하는 것은 Al^{3+}의 치환으로 Si-O-Si 가교결합이 줄어들기 때문이라고 해석된다.

또하나의 매우 약한 흡수대가 580 cm^{-1}에서 나타나며 이는 Al_2O_3 함량의 증가에 따라 거의 영향을 받지 않았다.

Petrov 등[9]에 의하면 O-P-O 굽힘진동에 의한 흡수대는 580 cm^{-1}부근에서 나타난다고 보고하였다. 따라서 Fig.3에서 나타난 580 cm^{-1}의 흡수대는 O-P-O 굽힘진동에 기인되는 것이며, 이는 Al_2O_3의 함량이 증가하여도 P_2O_5의 양에는 변화가 없으므로 이 흡수대는 세기나 위치의 변화가 없다고 생각된다.

Fig.3에서 500 cm^{-1}의 흡수대는 O-Si-O굽힘진동과 Si-O-Si굽힘진동의 조합으로 해석되며, Al_2O_3함량이 증가함에 따라 뚜렷한 변화가 나타나지 않았는데, 이는 Kusabiraki 등[4]이 연구한 Na_2O-Al_2O_3-SiO_2계 유리에서도 Al_2O_3의 함량이 증가할 때 거의 파수의 변화가 없는 것과 잘 일치하고 있다.

3.3. Raman 분광분석

앞의 방법으로 얻은 유리시편의 Raman 분광분석 결과를 Fig.4에 나타내었다. 본 연구의 Raman 스펙트라에서는 1052 cm^{-1}, 948 cm^{-1}, 865 cm^{-1}, 637 cm^{-1}에서 피이크가 나타나고 있다.

1052 cm^{-1}에서 shoulder로 나타나고 있는 피이크는 SiO_2대신에 Al_2O_3가 치환됨에 따라 세기가 감소되며 6wt.%의 Al_2O_3를 치환시켰을 경우 피이크가 완전히 소멸되었다. 메타 실리케이트에 관하여 연구한 Nelson[10]등의 연구와 비교하면 이 피이크는 비가교산소를 한개 포함한 Si-O 대칭 신축진동에 의한 피이크라 해석되며, Al_2O_3가 치환첨가됨에 따라 낮은 파수쪽으로 이동하여 가면서 없어지는 것은 Al^{3+}이 Si^{4+} 대신 4배위로 들어감에 따라 비가교산소를 줄여주기 때문으로 해석된다.

Nelson 등[10]에 의하면 메타실리케이트 유리의 스펙트라에서 950 cm^{-1}에서 나타난 피이크는 비가교산소를 2개 포함한 사슬구조의 Si-O 대칭 신축진동에 의한 피이크라 해석하였다. 따라서 Fig.4의 948 cm^{-1} 피이크는 Si-O 신축진동으로 해석되며 Al_2O_3함량이 증가됨에 따라 피이크폭이 줄어들고 있다. 948 cm^{-1}이 피이크의 반가폭을 조성에 따라 도시하면 Fig.5와 같다. Al_2O_3의 치환첨가량이 증가됨에 따라 반가폭이 점차 감소하는 이유는 유리구조중에 비가교산소가 4개인 단량체(monomer)가 줄어들면서 비가교산소가 2개인 사슬구조단위가 증가되기 때문이라 생각된다. 이와 유사한 현상으로 Brawer 등[1]이 연구한 Na_2O-CaO-SiO_2 유리에서 Na_2O 대신에 CaO의 양을 증가시키면 사슬구조에 의한 980 cm^{-1}의 피이크폭이 넓어지고 있고 그 이유로써 결합각도의 변화등으로 사슬구조가

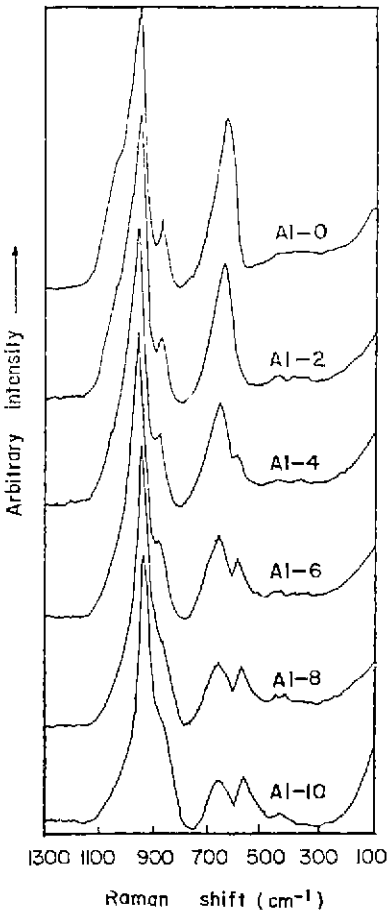

Fig.4. Raman spectra of glasses in the system of 24.5 Na_2O-24.5 CaO-XAl_2O_3-6 P_2O_5-(45-X) SiO_2.

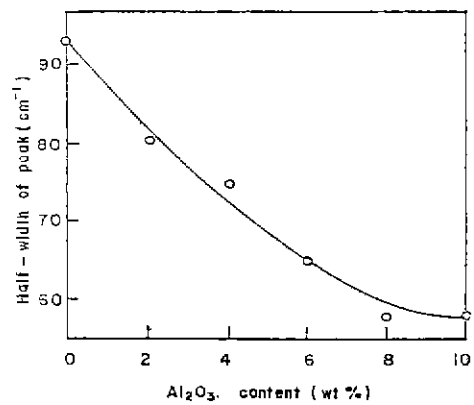

Fig.5. The half-width of the 948 cm^{-1} peak of glasses in the system of 24.5 Na_2O-24.5 CaO-XAl_2O_3 -6 P_2O_5-(45-X) SiO_2.

더 무질서해지기 때문이라고 해석한 경우와 비교하여 생각할 수 있다.

Fig.4 에서 세기가 작은 862 cm^{-1} 피이크는 사면체중에 비가교산소를 4 개 포함하고 있는(단량체) Si-O 대칭 신축진동에 의한 피이크이다[10]. Al_2O_3의 양을 증가하면 높은 파수쪽으로 이동하면서 감소되는데, 이는 유리구조중에 존재하는 비가교산소가 Al_2O_3의 치환량이 증가함에 따라 줄어들기 때문이라 해석된다.

Fig.4 의 Al 이 전혀 첨가되지 않은 유리의 Raman 스펙트라에서 보이는 강한 세기의 632 cm^{-1} 피이크는 Al 의 첨가량이 증가함에 따라 점차 감소되며 약간 높은 파수쪽으로 이동하고 580 cm^{-1}에서는 새로운 피이크가 나타나 그 세기가 점차 증가한다. 632 cm^{-1}의 피이크는 메타실리케이트 유리의 Si-O-Si 결합의 굽힘진동과 신축진동에 기인하는 피이크로 해석되며 580 cm^{-1}의 피이크는 치환된 Al^{3+}에 의한 피이크로서 4 배위하고 있는 Al^{3+}에 의한 피이크라고 해석된다[10].

3.4. 밀도 및 연화점

Al_2O_3의 치환첨가량에 따른 유리의 밀도 변화를 Fig.6 에 연화점 변화를 Fig.7 에 나타내었다.

밀도와 연화점은 Al_2O_3의 함량이 4 wt.%까지는 큰 변화가 없었으나 그 이상 치환첨가될 경우에서는 Al_2O_3 함량에 따라 증가하였다. 적외선과 Raman 분광분석 결과에서 Al_2O_3의 함량이 4 wt.% 이상일때 부터 구조가 현저히 변하였다. 따라서 Al_2O_3 함량이 4 wt.% 이하에서는 유리의 구조가 크게 변하지 않았으므로 밀도와 연화점도 큰 변화가 나타나지 않았고, 4 wt.% 이상에서는 비가교산소가 현저히 줄어들면서 유리의 구조가 치밀해지기 때문에 밀도와 연화점이 증가하였다고 생각된다.

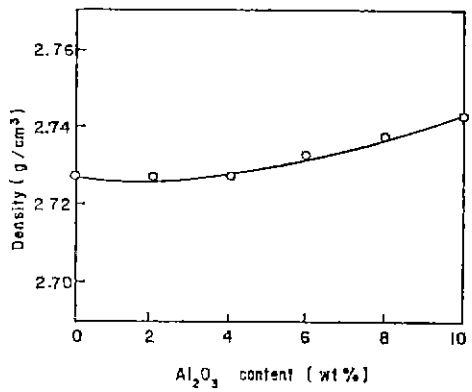

Fig.6. Density of glasses in the system of 24.5 Na_2O -24.5 CaO-XAl_2O_3-6 P_2O_5-(45-X) SiO_2.

3.5. 열팽창율

Al_2O_3의 치환첨가량에 따른 유리의 열팽창율의 변화를 Fig.8 에 나타내었다. 0 wt.% Al_2O_3의 경우에 열팽창계수는 152×10^{-7}cm/cm/℃이던 것이 10 wt.% Al_2O_3에서 144×10^{-7}cm/cm/℃로 약간 감소하였다. 이같은 현상은 Al_2O_3가 치환첨가되면서 유리구조중에 존재하고 있던 비

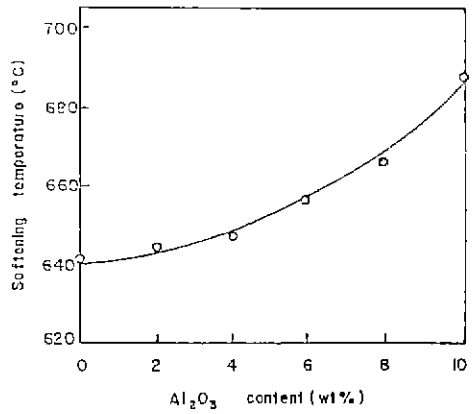

Fig.7. Littleton softening points of glasses in the system of 24.5 Na_2O-24.5 CaO-XAl_2O_3-6 P_2O_5 -(45-X) SiO_2.

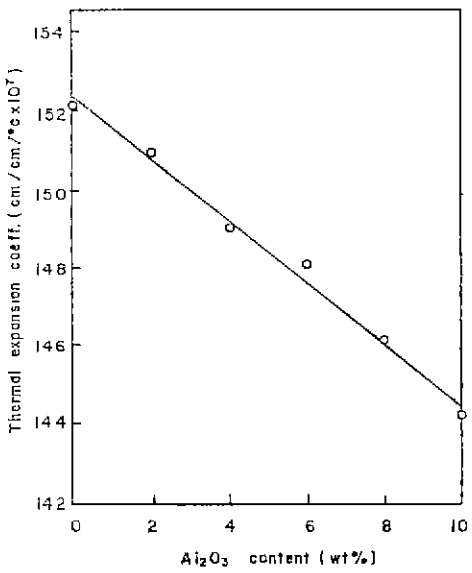

Fig.8. Thermal expansion coefficients of glasses in the system of 24.5 Na_2O-24.5 CaO-XAl_2O_3-6 P_2O_5-(45-X) SiO_2.

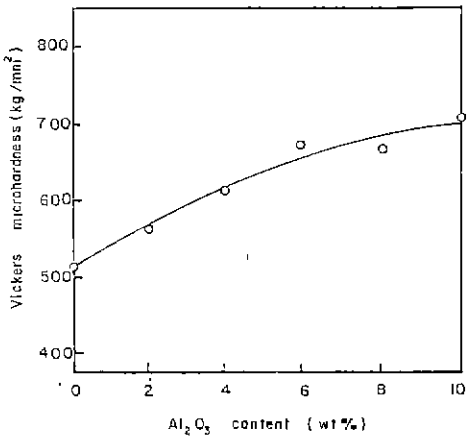

Fig.9. Microhardness of glasses in the system of 24.5 Na_2O-24.5 CaO-XAl_2O_3-6 P_2O_5-(45-X) SiO_2.

가교산소가 줄어들면서 Al_2O_3의 견고한 구조를 이루어주어 비조화 열진동이 작아지기 때문이다.

3.6. 미소경도

Al_2O_3 치환첨가에 따른 미소경도값을 Fig.9에 나타내었다.

미소경도값은 Al_2O_3의 치환량이 증가함에 따라 점차 증가하였다. Ashizuka[12]등의 보고에 의하면 인산염 유리에 Al_2O_3를 첨가하면 Al_2O_3/P_2O_5의 몰비가 1인 부근에서 안정한 $AlPO_4$ 구조가 형성하여 유리구조를 강화하는 작용을 한다고 하였다. 그러나 분광분석 결과에서 보는 바와 같이 $AlPO_4$ 구조로 인하여 생기는 피이크는 확인할 수는 없었고, 치환첨가된 Al_2O_3는 AlO_4 사면체를 이루면서 유리구조중에 존재하는 비가교산소를 감소시켜 주는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서의 미소경도의 증가는 Al_2O_3가 증가함에 따라 $AlPO_4$의 구조 형성이라기 보다는 AlO_4 구조가 형성되면서 비가교산소를 줄여주고 이에 따라 유리구조가 강화되기 때문이라 생각된다.

3.7. 용액과의 반응

Al_2O_3가 치환첨가된 유리를 Tris-완충용액(pH=7.2, 온도=37℃)에서 20시간, 200시간, 그리고 600시간 반응시킨 후 그 표면에 대한 적외선 반사 분광분석 결과를 Fig.10에 나타내었다.

Al_2O_3가 함유되지 않은 유리를 20시간동안 반응시킨 시편의 적외선 반사 스펙트라에서는 1,060~1,030 cm^{-1}, 600 cm^{-1}와 560 cm^{-1} 부근에서 hydroxyapatite의 P-O 결합에 의한 피이크가 나타났다[13]. 이중에서도 560 cm^{-1}와

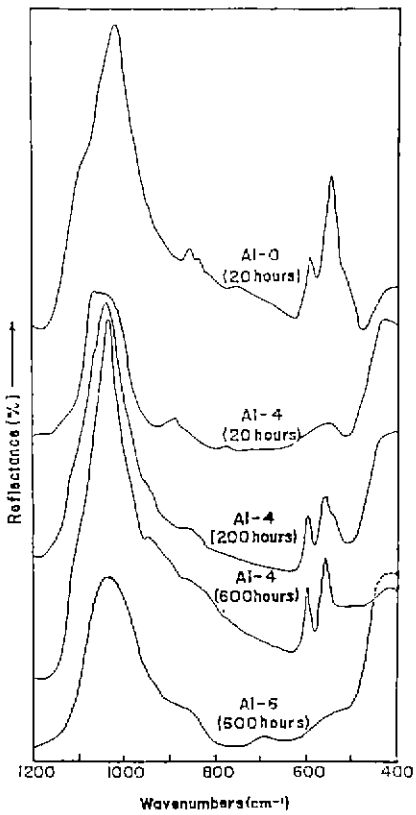

Fig.10. FT-IRRS spectra of various glass surfaces after reaction in tris-buffer solution.

600 cm^{-1}의 피이크들은 Si-O 피이크와는 중복됨이 없는 순수한 P-O 결합의 굽힘진동에 기인된 것으로 hydroxyapatite의 형성 여부를 판별하는 피이크로 사용될 수 있다[13]. 그리고 450 cm^{-1} 부근에서 Si-O-Si 결합과 O-Si-O 결합의 굽힘진동에 의한 피이크가 다소 약한 세기로 나타났다[6]. 이로서 Al_2O_3가 함유되지 않은 유리를 Tris-완충용액에서 20시간 동안 반응시킨 결과, 유리 표면에 hydroxyapatite가 형성되었음을 알 수 있었다.

4 wt.%의 Al_2O_3가 치환첨가된 유리를 20시간 반응시킨 시편의표면에서는 아직 hydroxyapatite가 형성되지 않았으나, 200시간 후에는 hydroxyapatite가 형성되었으며 또한, Si-O-Si 결합에 의한 피이크(450 cm^{-1})도 강하게 존재함을 알 수 있다. 이 시편을 600시간 반응시켰을 경우에는 450 cm^{-1} 부근의 피이크 세기가 감소하면서 hydroxyapatite 피이크가 성장한 것을 볼 수 있다. 생체유리에 Al_2O_3가 첨가되면 표면활성이 저하되어 유리표면에

서의 hydroxyapatite 형성이 저하된다고 보고되어있다[4]. 따라서 4 wt.% Al_2O_3가 함유된 유리가 Al_2O_3를 전혀 함유하지 않은 유리에 비하여 표면에 hydroxyapatite가 형성되는 시간이 길게 나타나는 것은 유리에 치환첨가된 Al_2O_3에 의하여 표면활성이 저하되었기 때문이라 생각된다.

이에 비하여 6 wt.% 이상 Al_2O_3를 함유한 유리의 경우에서는 600시간 반응시킨 후에도 hydroxyapatite의 특성피이크는 나타나지 않았다. 분광분석 결과에서 보듯이 4wt.% 이상 첨가되면 유리의 구조가 크게 변하여 비가교산소수가 감소되고, 밀도, 연화점, 미소경도등의 결과에서도 6 wt.%이상의 Al_2O_3를 함유한 유리들에서는 구조가 단단해짐을 알 수 있었다. 따라서 Al_2O_3를 6 wt.%이상 함유한 유리들은 이와같이 구조가 치밀해짐에 따라 부식성이 감소되기 때문에 표면에서의 hydroxyapatite 형성이 이루어지지 않는다고 생각된다.

4. 결 론

45 SiO_2-24.5 Na_2O-24.5 CaO-6 P_2O_5(wt.%) 조성의 유리에서 SiO_2의 일부를 Al_2O_3로 치환첨가한 유리에 대한 구조분석과 물성에 대한 연구로 부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Al_2O_3가 치환되지 않은 유리를 결정화 시켰을때 $Na_2Ca_2(SiO_3)_3$주결정상으로 존재하였으며, Al_2O_3의 치환첨가량이 증가할 수록 $Na_2Ca_2(SiO_3)_3$의 결정상은 감소하면서 새로운 결정이 성장하였다.

2) 분광분석결과 치환첨가된 Al_2O_3는 유리구조내에서 AlO_4로 존재하며 유리의 비가교산소수를 감소시켰다.

3) Al_2O_3의 치환첨가량이 증가할 수록 열팽창계수는 감소하였으며, 밀도, 연화점, 미소경도 등은 증가하였다. 이는 Al_2O_3가 유리구조를 치밀화 시킴을 의미한다.

4) Al_2O_3가 포함되지 않은 유리는 Tris-완충용액에서 20시간 반응 후 표면에 hydroxyapatite가 생겼으며, 4wt.% Al_2O_3가 치환된 유리의 경우에는 200시간 이상 반응 후에 hydroxyapatite결정이 형성되기 시작하였다. 그러나 Al_2O_3가 6 wt.%이상 치환된 유리들에서는 600시간 반응 후에도 hydroxyapatite결정은 형성되지 않았다.

「감사의 글」

본 연구는 문교부 학술 연구 조성비로 이루어진 것으로 문교부에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. L.L. Hench, R J. Splinter, W.C. Allen and T. K. Greenlee, "Bonding Mechanism at the Interface of Ceramic Prosthetic Materials", *Biomed. Mater. Symp.*, **2**, 117-141 (1972).
2. M. Ogino, F. Ohuchi and L L. Hench, "Compositional Dependence of the Formation of Calcium Phosphate Films on Bioglass", *J. Biomed. Mater. Res.* **14**, 55-64 (1980).
3. 임기홍, 황진명, 김철영, "P_2O_5 함량에 따른 Bioglass의 구조 분석 및 물성측정", 한국요업학회지 **26** (4) 559-567 (1976).
4. D.C. Greenspan and L.L. Hench, "Chemical and Mechanical Behavior of Bioglass-Coated Alumina", *J. Biomed. Mater. Res.*, **7**, 503-509 (1976).
5. Joint Committe on Powder Diffraction Standards-; Card No. 1-1078 Penn. (1974).
6. J.R. Ferraro and M.H. Manghnani, "Infrared Absorption Spectra of Sodium Silicate Glasses at High Pressures", *J. Appl. Phys.*, **43** (11) 4595-4599 (1972).
7. R.G. Milkey, "Infrared Spectra of Some Tectosilicates", *Am. Mineralogist*, **45** 990-1007 (1960).
8. I. Petrov, B. Soptrajanov, N. Fuson and J.R. Lawson, "Infrared Investigation of Dicalcium Phosphates", *Spectrochimica Acta.*, **23** A 2637-2647 (1967).
9. K. Kusabiraki and Y. Shiraishi, "On the Infrared Emission Spectra of the Molten Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 System", *J. Japan Inst. Metal*, **45** (9) 888-895 (1981).
10. C. Nelson and D.R Tallant, "Raman Studies of Sodium Silicate Glasses with Low Phosphate Contents", *Phys. Chem. Glasses*, **25** (2), 31-38 (1984).
11. S.A. Brawer and W.B. White, "Raman Spectroscopic Investigation of the Structure of Silicate Glasses (II), Soda-Alkaline Earth -Alumina Ternary and Quaternary Glasses",

J. Non-Cryst. Solids., **23**, 261-278 (1977).

12. M. Ashizuka, M. Mizusawa, T. Yamazaki and H. Koguchi et al., "Influence of SiO_2 or Al_2O_3 Addition on Elastic Moduli and Hardness of CaO $-P_2O_5$ and MgO-P_2O_5 Glasses", *Yogyo-Kyokai -Shi*, **92** (8), 431-438 (1984).
13. C.Y. Kim, A.E. Clark and L.L. Hench, "Early Stages of Calcium Phosphate Layer Formation in Bioglasses", *J. Non-Cryst. Solids*, in Print.