

알루미나에 생체유리의 코팅시 결합의 특성

김정구·김철영

인하대학교 공과대학 무기재료공학과

(1990년 6월 27일 접수)

Bonding Behavior of Bioglass Coated Alumina

Jung Ku Kim and Cheol Young Kim

Dept. of Ceramic Engineering, Inha University

(Received June 27, 1990)

요약

표면활성 생체재료인 생체유리는 생체내에서 생체조직과의 결합이 쉽게 일어나도록 이식재로로서의 응용이 큰 관심이 되고 있으나 기계적 취약성이 문제가 되고 있다.

그래서 본 연구에서는, 생체유리(45S5)와 불소가 첨가된 생체유리(45S5·4F)를 기계적 강도가 우수한 알루미나 기판에 코팅하여 열처리하였을 때 나타나는 생체유리와 알루미나 사이의 결합관계와 코팅된 유리의 특성을 조사하였다.

생체유리와 알루미나 기판이 결합할 때 45S5유리는 1150°C에서 120분 또는 1250°C에서 30분 열처리했을 때, 그리고 45S5·4F 유리는 1150°C에서 30분 열처리했을 때 안정한 결합을 보였다. 그리고 결합이 일어날 때 다량의 Al이 알루미나 세라믹스로부터 생체유리 내로 확산되었으며 불소가 포함된 45S5·4F 유리가 45S5 유리보다 더 많은 양의 Al 확산이 있었다. 열처리 초기 단계에서는 확산된 알루미나의 농도는 시간의 제곱근에 비례하고, 코팅층의 두께와 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하였으나 열처리시간이 증가하면 알루미나의 농도는 포화상태가 되어 일정해졌다.

열처리 후 코팅된 유리의 표면에 결정이 생성되었으며 낮은 온도에서는 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 상이 높은 온도에서는 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 결정상이 형성되었다.

ABSTRACT

The possible use of bioglass, which is one of the surface active biomaterials, as implants materials has drawn great attention due to their ability to bond to human living tissue.

In the present work, the investigation was carried out to find the bonding phenomena between alumina substrate and bioglass(45S5) or fluorine-containing bioglass(45S5·4F), and the properties of coated bioglass.

The stable bonding between alumina and bioglass was formed when heat-treated at 1150°C for 120 minutes or at 1250°C for 30 minutes for the 45S5, and at 1150°C for 30 minutes for the 45S5·4F. When bioglass coated alumina was heat-treated, great amount of Al was diffused into bioglass from alumina substrate. More Al was diffused into fluorine-containing bioglass than into bioglass without fluorine. At early stage of heat-treatment, the diffused alumina content was increased with the square root of time and it was also increased with the

thickness of coating layer and heat-treatment temperatures. The alumina content became constant after its saturation for longer heat-treatment time.

Coated bioglasses were crystallized to $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ when heat-treated at lower temperature, and to $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ at higher temperature.

1. 서 론

1960년대 말부터 세라믹스를 생체이식재료로 이용하려는 연구가 활발히 진행되어 왔다. 이중에서도 표면활성 생체이식재료인 생체유리(Bioglass)는 신체에 이식하였을 경우 세포조직과 화학결합을 형성하는 성질이 있어서 더욱 관심이 높다. 그러나 생체유리는 기계적 강도가 매우 약한 단점을 가지고 있다^{1,2)}.

이 문제를 해결하기 위하여 기계적 강도가 우수한 금속이나 알루미나 등에 생체유리를 코팅시켜서 사용하려는 노력이 경주되고 있으며 그 중에서도 특히 알루미나는 인체에 무해한 재료로 인정을 받고 있어서 더욱 용용 가능성이 높다. Greenspan³⁾ 등은 치밀한 고순도 알루미나에 생체유리를 코팅하여 생체실험을 한 결과 이중코팅의 경우 뼈와 결합이 일어났으나 1회 코팅의 경우 뼈와 결합하지 않았다고 보고하였다.

특히 Greenspan³⁾은 알루미나에 생체유리를 코팅하여 열처리하는 과정에서 알루미나로 부터 생체유리의 코팅층으로 Al이 확산되어 생체유리와 알루미나 사이에 확신결합이 일어나며 이 확산 결합은 열처리온도와 시간의 합수라고 하였다. 그리고 유리 내로 확산된 Al이온이 생체유리의 표면활성을 저하시켜서 생체에 이식하였을 때 뼈와의 결합을 방해하는 것으로 해석했다.

이와 같이 생체유리기 지니는 기계적 취약성을 보완하기 위하여, 고강도를 지닌 알루미나에 생체유리를 코팅하는 연구에 많은 관심이 집중되고 있으나 아직까지 생체유리와 알루미나와의 결합현상에 대해서는 체계적 연구가 수행되고 있지 않다. 그리고 불소가 포함된 생체유리를 알루미나에 코팅하였을 때 생체유리-알루미나 결합에 관한 연구도 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 24.4% Na_2O , 26.9% CaO , 46.1% SiO_2 , 2.6% P_2O_5 (mole %)의 생체유리와 이 생체유리의 조성 중 CaO 의 일부를 CaF_2 로 치환첨가시킨 유리를 택하여 인체에 비활성이며 고강도를 지닌 알루미나에 코팅하였을 때 생체유리와 알루미나의 결합관계를 연구하고 열처리하는 동안에 확산된 Al이온이 생체유리의 성질

에 미치는 영향을 구명하는 데 그 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1. 시편의 제작

본 실험에서 택한 생체유리의 조성을 Table 1에 나타내었다. 코팅용 유리로는 45S5 조성과 45S5의 CaO 중 40wt%를 CaF_2 로 치환첨가시킨 45S5·4F 조성을 택했다.

유리를 제조하기 위한 원료로는 Na_2CO_3 , CaCO_3 , SiO_2 , H_3PO_4 , CaF_2 의 일급시약을 사용하였으며, 두 유리의 조성을 청량하여 30분간 혼합한 후 백금도가니에 넣고, 45S5 조성은 1250°C, 그리고 45S5·4F 조성은 1080°C에서 각각 4시간 용융하였다. 용융된 유리는 측연 몰드에 붓고 균질한 유리를 얻기 위하여 이 유리들을 알루미나 유발에서 분쇄한 후, 다시 각각의 용융 온도에서 2시간씩 2차 용융한 후 흐연 몰드에 부이 시료유리를 얻었다. 2차 용융에서 얻은 두 조성의 유리를 알루미나 유발에서 분쇄하여 325mesh의 채를 통과한 분체를 채취하고 이를 알루미나 기판 위에 코팅할 유리분체로 준비하였다.

사용한 알루미나(제일세라믹스, 밀도 : 3.8g/cm³)기판은 지름 2.5cm, 두께 1.2cm인 디스크 모양이었다. 코팅을 하기 위하여 위에서 얻은 유리분체 100mg을 4ml의 무수 ethyl alcohol(동양화학, 일급시약)과 혼합하여 10ml 유리용기에 넣은 후, 이를 초음파 세척기에서 3분간 처리하여 유리분말을 충분히 분산시켰다. 이를 Fig.1과 같이 원통형 polyvinyl chloride 판에 쏟아 넣어 유리분체들이 바닥의 알루미나 기판위에 균일하게 침전되게 하는 방식으로 코팅하였다. 이렇게 유리가 코팅된 알루미나 기판을 110°C 건조기에서 10시간 이상 건조 후, 이들을 열처리로

Table 1. Batch Composition of Bioglasses (mole%).

Sample	Na_2O	CaO	CaF_2	SiO_2	P_2O_5
45S5 Glass	24.4	26.9	—	46.1	2.6
45S5·4F Glass	24.4	16.1	10.8	46.1	2.6

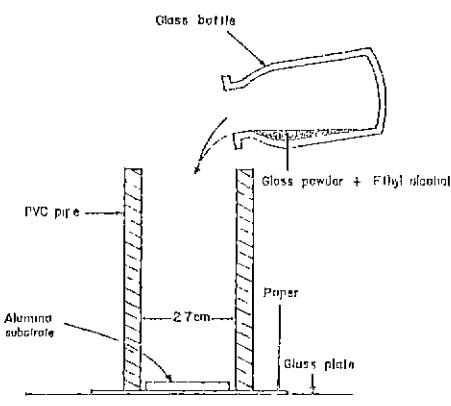


Fig.1. Method of casting glass powder onto alumina substrate.

에서 열처리 온도를 1000°C에서 1250°C까지 50°C 단계으로 변화시키면서 소성하였다. 한편 열처리 온도를 일정하게 하고 열처리 시간을 8분에서 120분으로 변화시켰으며, 열처리 후 대기 중에서 굽는 시켰다. 이렇게 코팅할 경우 생체유리가 약 60μm 두께로 코팅된 알루미나 기판을 얻을 수 있었다.

2.2. 주사전자현미경 관찰

생체유리와 알루미나 사이의 계면을 관찰하기 위하여 생체유리가 코팅된 알루미나 기판을 에폭시 수지에 험침 시킨 후, 수직으로 절단하였다. 절단된 면을 1500mesh 와 2000mesh 의 알루미나 분말로 순서대로 연마하여 시편을 준비하고 생체유리-알루미나 계면을 Hitachi 제 X-650 주사전자현미경으로 관찰하였다.

2.3. 알루미나의 확산량

열처리하는 과정에서 알루미나 기판으로부터 생체유리 코팅층으로 확산된 알루미나의 양을 알아보기 위하여 생체유리가 코팅된 알루미나 기판을 40%HF 용액 20ml에 3시간 동안 부식시켜서 코팅유리층을 녹여냈다. 부식전후의 알루미나 기판의 무게를 측정함으로서 그 감량으로부터 코팅유리층으로 확산된 알루미나의 무게를 계산하였다.

2.4. X-선 회절분석

열처리를 하는 동안에 코팅유리층의 표면에서 일어나는 결정화 현상을 알아보기 위하여 온도와 시간을 변화시키면서 열처리한 각 생체유리를 코팅한 알루미나 기판의 코팅유리층 표면에 대한 X-선 회절분석을 행하였다. 또한

각 조성의 유리를 알루미나 기판과 백금판 위에서 1250°C에서 30분 동안 열처리(두께=90μm)한 후, 각 시편들의 코팅유리층 표면에 대한 X-선 회절분석을 행하였고, 다시 그 코팅층의 두께를 40μm 정도 연마한 후, 새로이나 타난 표면에 대하여도 X-선 회절분석을 행하였다.

X-선 회절분석기는 Philips 사의 X-ray diffractometer PW 1710(CuK α , Ni-filter, scanning speed: 5 degree/min., full scale : 20,000cps)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 알루미나와 생체유리의 계면간극

열처리 시간을 30분으로 고정하고 열처리 온도를 1100°C에서 1250°C까지 변화시킴에 따른 알루미나와 생체유리 코팅층 사이의 계면간극에 대한 주사전자현미경 관찰 결과를 Fig.2에 나타냈으며, 열처리온도 변화에 따른 계면간극의 변화를 Fig.4에 나타내었다. 45S5 유리의 경우 1100°C에서 30분간 열처리하였을 때 18μm의 계면간극을 나타내었고 열처리 온도가 증가함에 따라 점차 감소하여 1250°C에서 30분간 열처리하면 계면간극이 전혀 없는 완전한 결합을 하였다. 이에 비하여 45S5·4F 유리의 경우에는 1100°C에서 30분간 열처리하였을 때 1.2μm의 계면간극을 나타내었고, 1150°C 이상의 열처리에서는 계면간극이 없는 완전히 결합된 상태를 나타내었다.

한편 열처리 온도를 1150°C로 고정하고, 열처리 시간을 8분에서 120분까지 변화시킴에 따라 계면간극에 대한 주사전자현미경 관찰 결과를 Fig.3에 나타내었고, 소성시간변화에 따른 계면간극 변화를 Fig.5에 나타냈다. 45S5 유리의 경우는 8분 열처리에서는 40μm 이상의 계면간극을 보이다가 열처리 시간을 증가시킴에 따라 점차 감소하였으며, 120분 열처리 후에는 계면간극이 없어 점을 볼 수 있다. 이에 비하여 45S5·4F 유리의 경우는 8분 열처리에서 1.2μm의 작은 계면간극을 나타내었고, 30분 이상 열처리하면 계면간극이 전혀 없는 완전한 결합상태를 나타내었다.

이러한 계면간극은 열처리 후 냉각되는 과정에서 두 재질의 열팽창계수 차이에 의한 열충격 때문에 발생하며, 계면간극이 줍을수록 더 안정하게 코팅되었다고 할 수 있다.

규산염유리에 불소가 첨가되면 Ryshkewitch⁴⁾가 보고하였듯이 유리의 용융점이 저하되고 젖음성(wettability)이

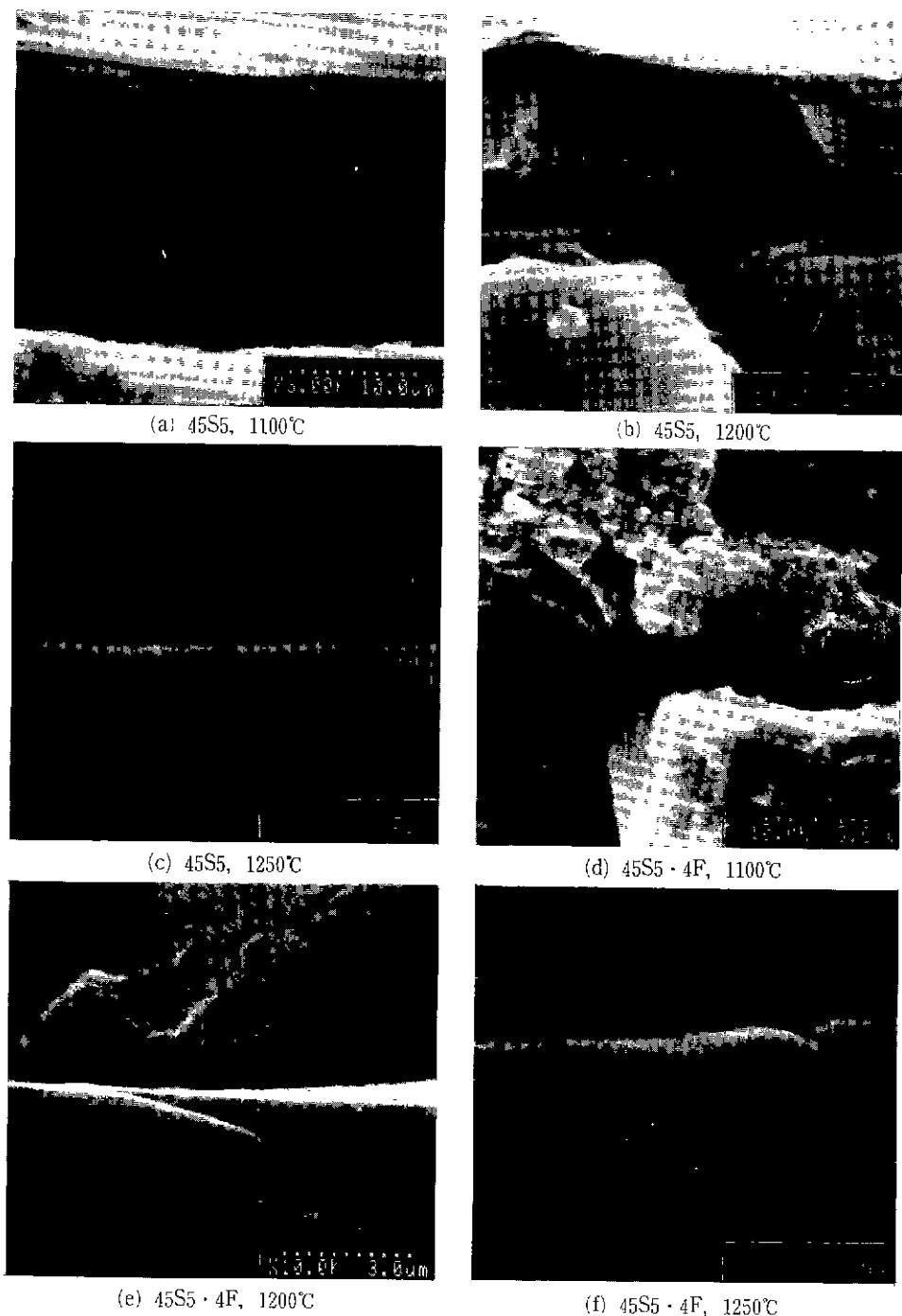


Fig. 2. SEM of interface between bioglass and alumina substrate heat-treated at various temperatures for 30 minutes

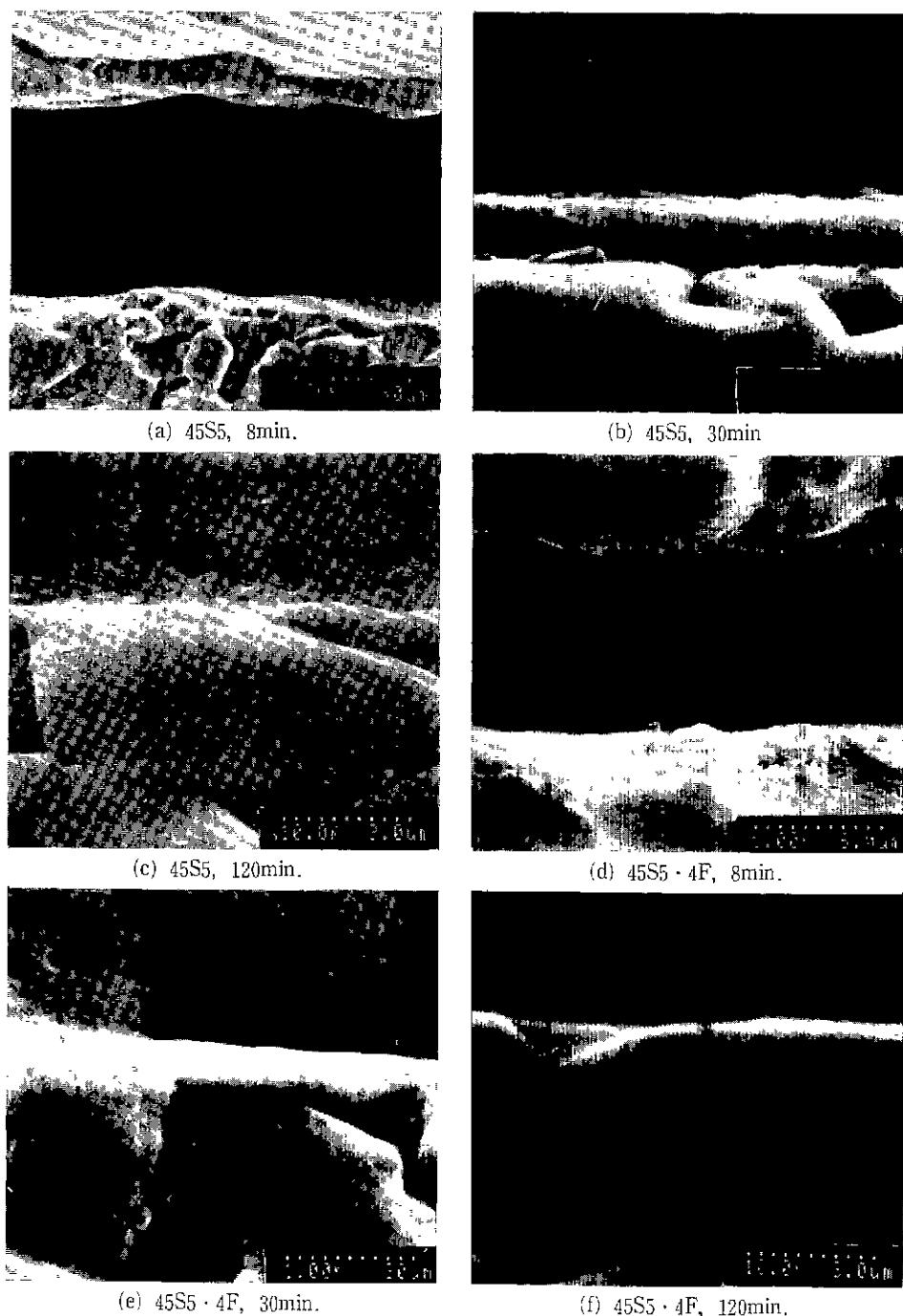


Fig.3. SEM of interface between bioglass and alumina substrate heat-treated at 1150°C for various time

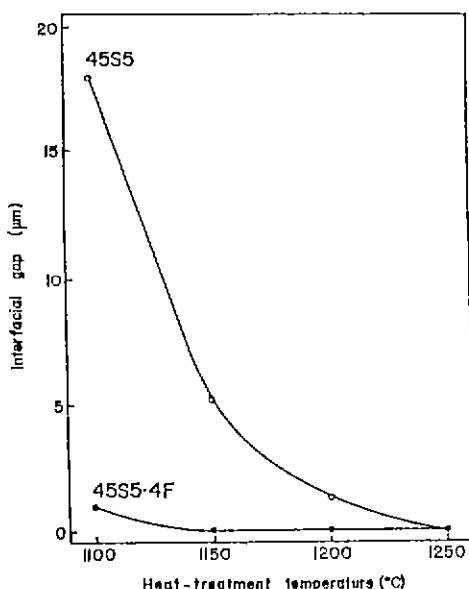


Fig.4. Interfacial gap between bioglass and alumina substrate heat-treated at various temperatures for 30minutes.

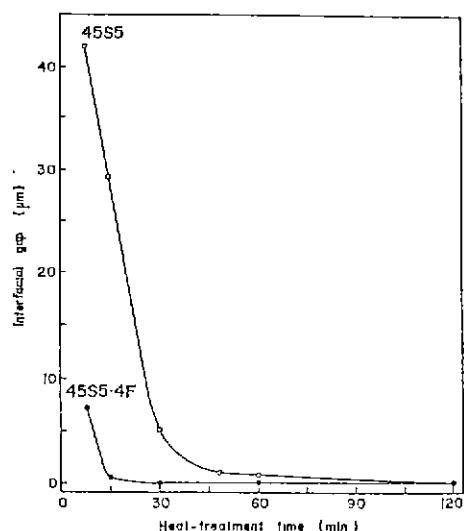


Fig.5. Interfacial gap between bioglass and alumina substrate heat-treated at 1150°C for various time.

증가되며, 특히 불소는 알루미나를 분해시키는 성질이 강하므로 산화물유리 내에서 산소와 잘 교체된다고 하였다.

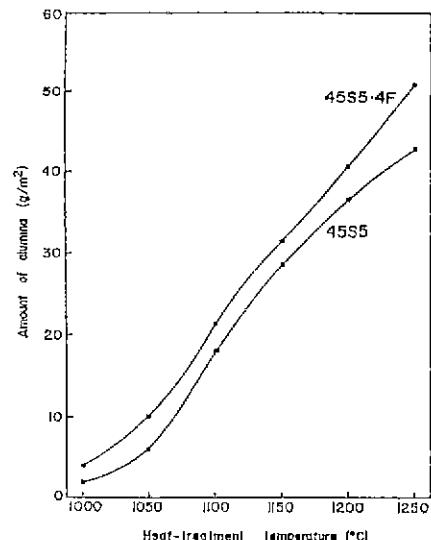


Fig.6. Amounts of alumina diffused into bioglass from alumina when heat-treated at various temperatures for 30minutes.

또한 알루미나 규신염유리에 불소가 첨가되면 불소는 Si-F 결합보다 Al-F 결합을 더 잘 이루는 것으로 알려져 있다⁵⁾. 따라서 45S5의 경우 보다 불소가 치환첨가된 45S5·4F 유리의 경우가 더 낮은 온도에서, 그리고 더 짧은 시간 내에 알루미나의 안정한 결합을 형성했다고 생각된다.

이로써 본 연구에서는 알루미나에 생체유리를 코팅할 경우 45S5 유리는 1150°C에서 120분 이상 또는 1250°C에서 30분 이상 열처리하였을 경우에 알루미나와 생체유리 사이에 가장 안정한 결합이 이루어짐을 알 수 있었고, 45S5·4F 유리에서는 1150°C에서 30분 이상만 열처리하면 알루미나와 생체유리 코팅층 사이에 안정한 결합이 형성됨을 알 수 있다.

3.2. 알루미나의 확산량

열처리하는 과정에서 알루미나 기판으로부터 생체유리의 코팅층으로 확산된 알루미나의 양을 알아보기 위하여 생체유리가 코팅된 알루미나 기판을 40%HF 용액에 부식시켜 코팅 유리층을 녹여낸 후, 부식 전후의 알루미나 기판의 감량을 측정하여 코팅층으로 확산된 알루미나의 무게를 계산하였다. Fig.6에는 열처리 온도를 변화시키면서 각각 30분씩 열처리한 경우 알루미나 기판으로부터 코팅 유리층으로 확산되는 알루미나의 양을 나타내었다.

열처리 온도가 증가함에 따라 알루미나의 확산량을 증가하였으며, 45S5 유리에서보다 45S5·4F 유리의 경우에 더 많은 알루미나가 코팅유리층으로 확산되었다.

앞에서 언급한 대로 온도가 증가하면 활동에너지는 증가하고 불소는 알루미나를 잘 분해시켜서 Al-F 결합을 쉽게 만든다고 보고되어 있다⁵⁻⁶⁾. 따라서 본 실험에서 열처리 온도가 증가할 수록 유리내로 확산되는 알루미나의 확산량이 증가하게 되며 45S5 유리에 비하여 45S5·4F 유리에서 더 많은 알루미나가 확산되는 것은 불소가 알루미나를 잘 분해시키기 때문이라고 생각한다.

한편 열처리 온도를 1150°C로 고정하고 열처리 시간변화에 따른 알루미나의 확산량 변화를 Fig.7에 나타내았다. 코팅유리층의 두께를 30μm, 60μm, 90μm로 했을 때 각각 20분, 60분까지는 Al_2O_3 의 침투량이 시간의 제곱근에 비례하고 이 시간들 이후에는 확산량의 증가가 거의 없음을 나타내고 있다. 또한 코팅유리층의 두께가 두꺼울수록 시간에 대한 확산량을 나타내는 기울기가 크게 나타났고 후기의 최종 확산량도 증가하였다.

일반적으로 초기의 직선적인 확산량의 증가 영역은 semi-infinite diffusion system 이기 때문에 확산량은 시간의 제곱근에 비례하여 증가하고, 그 기울기가 증가하는

것은 코팅유리층의 두께가 증가하기 때문이라 생각된다⁸⁾. 초기의 직선적 증가에 비해서 후기에는 확산량의 큰 증가가 거의 없는데 이것은 이미 생체유리의 코팅층 내로 확산된 알루미나의 양이 포화상태가 되었기 때문이라고 생각된다. 그리고 코팅유리층의 두께가 증가함에 따라 최대 확산량이 증가하는 것은 확산이 가능한 영역이 넓어졌기 때문이다.

포화상태 (30μm의 경우 20분, 60μm의 경우 30분, 90μm의 경우 60분)에서 유리내부로 확산된 알루미나의 농도는 45S5 유리의 경우보다 45S5·4F 유리의 경우가 더 크게 나타났다. 그러나 이때 코팅유리층의 두께와는 상관없이 열처리 온도가 일정하면 확산된 알루미나의 포화농도는 45S5유리의 경우 15.7wt%로, 45S5·4F 유리의 경우는 17.2wt%로 일정하였다. 이로써 45S5 유리에 비하여 45S5·4F 유리의 경우에서는 퀼트오르의 영향으로 인하여 받아들일 수 있는 알루미나량이 더 높아지는 것이라고 생각된다.

3.3. 코팅층 표면에 대한 X-선 회절분석

알루미나 기판위에 유리를 코팅한 시편들을 1250°C에서 30동안 열처리 한 후 코팅유리층 표면과 이 시편을 약간 연마하여 코팅유리의 내부에 대한 X-선 회절분석 결과를 Fig.8에 나타내었다. 그리고 백금판 위에 위와 같은 방법

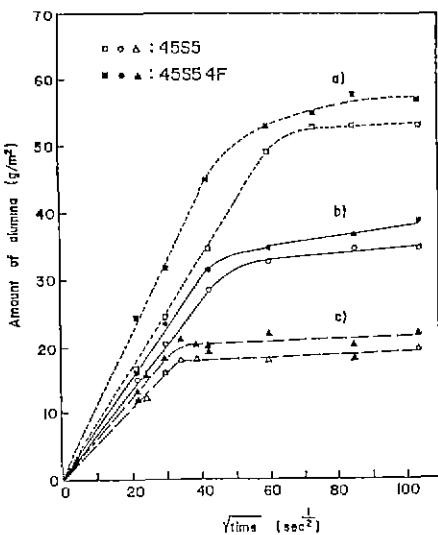


Fig. 7 Amounts of alumina diffused into bioglass from alumina when heat-treated at 1150°C for various time.

Coating layer thickness: a) 90μm, b) 60μm, c) 30μm.

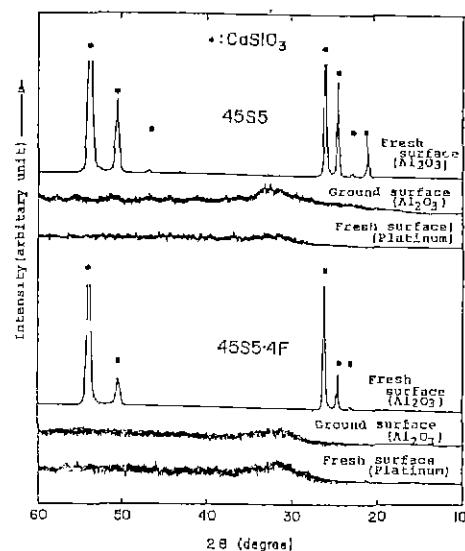


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of 45S5 and 45S5·4F glass surfaces heat-treated at 1250°C for 30 minutes.

으로 유리를 코팅하여 이에 대한 X-선 회절분석을 한 결과도 함께 나타내었다. 백금판 위에 코팅한 경우, 45S5 유리와 45S5·4F 유리는 모두 비정질의 형태가 나타났으나 알루미나 기판 위의 코팅유리층 표면에서는 결정상의 피크가 나타났다. 또한 알루미나 기판 위의 코팅유리층의 표면을 약 $40\mu\text{m}$ 씩 연마했을 경우 세로이 나타난 코팅유리층 내부의 표면에 대한 X-선 회절분석결과 비정질상으로 나타났다. 알루미나 기판 위의 코팅층 표면에서 생성된 결정상은 CaSiO_3 (Wollastonite) 단일상으로 판명되었다^[8].

Al_2O_3 가 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 계 유리에 첨가되면 결정형성을 촉진시키며, 특히 CaO 의 함량이 14% 이상일 때는

$\text{Pseudowollastonite}(\alpha-\text{CaSiO}_3)$ 결정상을 생성시키고 Na_2O 가 16~17%일 때에 Al_2O_3 함량이 계속 증가하면 β -wollastonite($\beta-\text{CaSiO}_3$) 결정상이 생성된다고 알려져 있다^[9]. 또한 Uhlman^[9] 등의 보고에 의하면 용융 entropy 가 큰 물질들을 용융점 부근에서 2차원적으로 결정이 성장하는 표면 혼성장이 나타난다고 하였다.

이러한 점들로 미루어 보아 Fig. 8에서 보듯이 백금판 위에 코팅한 유리표면에서는 일어나지 않는 결정화현상이 알루미나 기판 위에 코팅한 유리표면에서 일어나는 것은 코팅유리층으로 확산된 Al_2O_3 가 결정화를 촉진시켰기 때문이다 생각된다. 또한 알루미나 시편을 연마하였을 경우에는 다시 무정형 상태를 보이는데 이는 β -wollastonite 결정이 표면에 2차원적으로만 성장함을 나타내고 있다.

열처리 온도와 시간에 따른 시편들의 코팅유리층 표면에 대한 X-선 회절분석 결과를 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 9에서 45S5 유리는 1000°C에서 1050°C까지는 $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ 의 단일상만이 존재하고, 1100°C에서부터 $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ 결정상과 CaSiO_3 결정상이 함께 나타나기 시

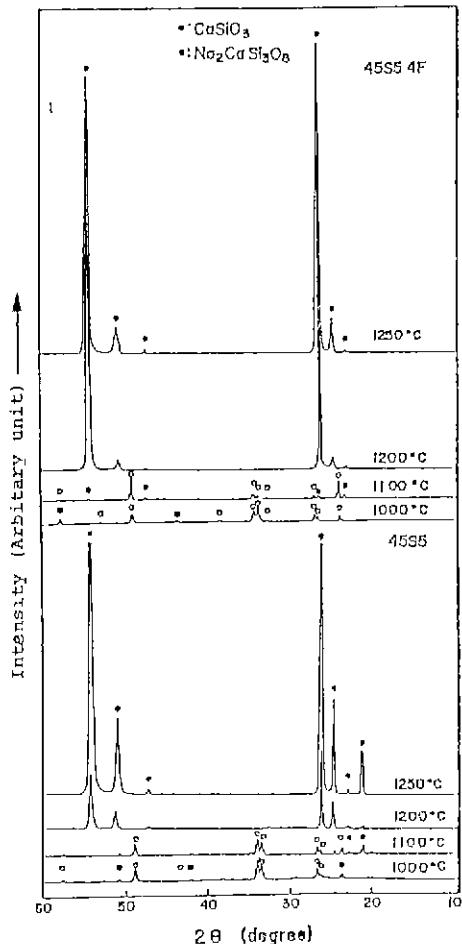


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of bioglass surface heat-treated at various temperatures for 30 minutes.

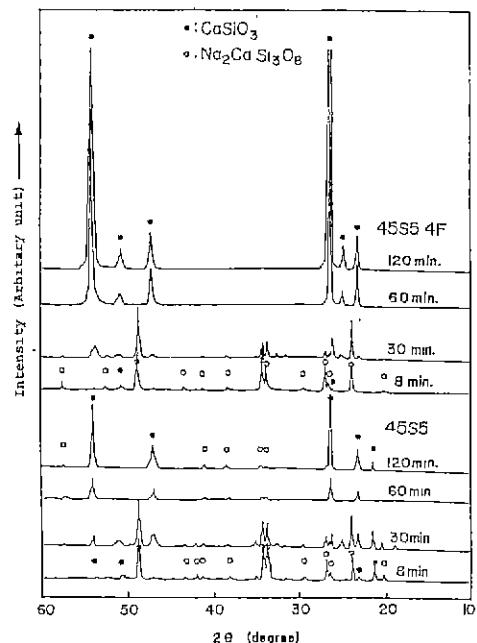


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of bioglass surfaces heat-treated at 1150°C for various time

하였으며, 1250°C가 되면 CaSiO_3 의 단일상만이 존재하게 된다. 한편, 45S5·4F 유리의 경우에서는 1000°C와 1050°C에서는 역시 $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ 결정상이 단일상으로 존재하며 1100°C부터 CaSiO_3 의 결정상과 공존하게 되지만 1200°C에서는 CaSiO_3 결정상만이 단일상으로 존재하게 된다. 그리고 1250°C에서는 CaSiO_3 에 의한 피크의 세기가 더 강하게 나타났다.

Fig.10에 나타난 열처리 시간변화에 대한 X-선 회절분석 결과에 의하면 45S5 유리는 8분에서 120분까지 모두 $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ 결정상과 CaSiO_3 결정상이 공존하며, 30분 이내의 열처리 조건에서는 $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ 결정상의 피크가 강하게 나타나고 60분 이후에서는 CaSiO_3 결정상의 피크가 강하게 나타났다. 45S5·4F 유리의 경우는 8분에서 30분까지는 두 결정상이 공존하고 있으나 60분 이후의 열처리 조건에서는 CaSiO_3 결정의 단일상만이 공존하고 있음을 알 수 있다.

따라서 본 연구에서는 불소가 함유된 45S5·4F 유리의 경우에는 알루미나의 Al-O 간의 결합이 쉬게 끊이지므로 더 많은 Al_2O_3 가 코팅유리층으로 확산되어 결정화를 돋고⁴⁾, 또한 불소도 결정의 생성에 도움을 준다고 생각한다⁵⁾. 따라서 45S5보다 불소가 첨가된 45S5·4F의 경우가 더 낮은 열처리온도에서 더 빠른 열처리 시간 내에 $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ 의 결정상과 CaSiO_3 의 결정상이 생성된다고 생각된다.

4. 결 론

45S5 생체유리와 플로우로가 치환첨가된 45S5·4F 생체유리를 알루미나기판에 코팅할 때 나타나는 특성들에 관한 연구로 부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1) 45S5 생체유리를 1250°C에서 30분 이상 또는 1150°C에서 120분 이상 열처리하고, 45S5·4F 생체유리를 1150°C에서 30분 이상 열처리할 때, 생체유리는 알루미나와 안정하게 결합한다.

2) 45S5 생체유리에 비해서 45S5·4F 생체유리는 플로우로를 함유하고 있기 때문에 더 많은 양의 알루미나가 생체유리 내로 확산되었으며 알루미나의 확산량은 열처리온도와 코팅유리층의 두께가 증가함에 따라 증가하였다. 또한 열처리 온도를 증가시킴에 따라 알루미나 확산량은 시간의 제곱근에 비례하며 증가하다가 코팅유리층의 알루미나 온도가 포화상태가 된 후에는 일정해지는 경향을 나

타내았다

3) 45S5 생체유리와 45S5·4F 생체유리 모두 1050°C 이하로 열처리하면 $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ 으로 결정화되고, 이를 온도이상에서 열처리하면 $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ 결정은 녹기 시작하면서 wollastonite(CaSiO_3) 결정이 코팅유리층의 표면에 생성되어 두 결정이 공존하며, 45S5 생체유리를 1250°C로 45S5·4F 유리를 1200°C로 열처리하게 되면 wollastonite 결정만이 코팅유리층의 표면에 생성되었다

REFERENCES

- 1 L.L Hench, "Ceramic Implants for Humans," *Advanced Ceramic Mater.*, 1 (4) 306-324 (1986).
- 2 J.W Boretos, "Advances in Bioceramics," *Advan Ceram. Mater.*, 2 (1) 15-30 (1987)
- 3 D.C. Greenspan, "Chemical, Mechanical, and Implant Properties of Bioglass-Coated Al_2O_3 ," Ph.D. Dissertation, Univ. of Florida (1977).
- 4 E. Ryshkewitch, Oxide Ceramic-Physical Chemistry and Technology, Academic Press, London and New York, pp.177-265 (1960).
- 5 J.R Manning, "Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals," D. Van Nostrand Company, Princeton and New Jersey, pp 29-35 (1986).
- 6 M.B Volf, Chemical Approach to Glass, Glass Science and Technology, Vol.7, Elsevier, Amsterdam, Oxford and New York, pp.208-302 and 562-567 (1984).
- 7 S. Mrowec, Defects and Diffusion in Solids-An Introduction. Material Science Monographs, Vol. 5. Elsevier and PWN, Amsterdam and Waszawa, pp.335-352 (1980).
- 8 Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Card No.22-1455 and 27-1064 Penn. (1974).
- 9 D.R. Uhlman, "Crystal Growth in Glass Forming System-A Review," in Advances in Nucleation and Crystallization in Glass Ed. by L.L. Hench and S.W. Freiman, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, pp.91-115 (1971).