

CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리의 생체활성

조정식 · 김철영

인하대학교 무기재료공학과
(1993년 3월 30일 접수)

Bioactivity of CaO-P₂O₅-SiO₂ Glasses

Jeong-Sik Cho and Cheol-Young Kim

Department of Ceramic Engineering, Inha University
(Received March 30, 1993)

요 약

본 연구에서는 CaO-SiO₂계 및 CaO-P₂O₅-SiO₂계 중 안정한 유리형성영역에 속하는 9종 유리에 대해 생체활성을 조사하였다. 유사생체용액(SBF)에 대한 반응실험(*in vitro*)을 실시한 후 X-선 광전자분광분석(XPS), 후리에변환 적외선반사분광분석(FT-IRRS), 에너지분산 X선 분광분석(EDS), 주사전자현미경관찰(SEM) 등을 통하여 Ca·P film과 수산화아파타이트 형성기구를 조사하였다. CaO-SiO₂계 유리와 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에 대한 용액반응 초기의 XPS 분석결과, Ca·P film 형성은 유리의 구조인자(Y)에 좌우되며, 크게 두 그룹으로 나누어진다. 첫째, Y값이 2 이하인 유리는 Ca·P film과 SiO₂-rich층의 형성이 동시에 발생하며, Ca·P film의 형성속도 차이는 없다. 둘째, Y값이 2 이상인 유리는 SiO₂-rich층이 먼저 형성되고, SiO₂-rich층의 silica gel 구조안에서 Ca·P·Si 혼합층이 형성된 다음 SiO₂-rich층 위에 Ca·P film이 형성되고, Ca·P film의 형성속도는 Y값에 반비례하였다. 수산화아파타이트의 형성속도(Ca·P film이 수산화아파타이트로 전이되는 속도)는 Ca·P film처럼 Y값에 정확하게 비례하지는 않지만 경향성은 유사하였다. 둘째 그룹에 속해있는 유리들의 수산화아파타이트 형성속도는 Y값이 증가함에 따라 지연되고, 형성된 수산화아파타이트는 반응시간에 따라 구형에서 누에형(선형)으로 결정성장되었다.

ABSTRACT

The bioactivity of glasses in the CaO-SiO₂ system and CaO-P₂O₅-SiO₂ system with less than 10 mol% of P₂O₅ was investigated by *in vitro* test in simulated body flood (SBF). The formation of Ca·P film and hydroxyapatite on the surface of glasses after *in vitro* test was analysed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), fourier transform infrared reflection spectroscopy (FT-IRRS), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and scanning electron microscopy (SEM) observation. In the early stage of Ca·P film formation after *in vitro* test for CaO-SiO₂ and CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses, the rate of Ca·P film formation on the surface of the glasses was dependent of structural parameter (Y) evaluated from the glass composition. First, in the case of the glasses having Y value below 2, Ca·P film and SiO₂-rich layer were formed simultaneously, and there were no differences of the rate of Ca·P film formation in terms of the Y values. Second, in the case of the glasses having Y value above 2, the SiO₂-rich layer was formed, and then Ca·P·Si mixed layer was formed in the silica gel structure of the SiO₂-rich layer, and finally the Ca·P film on the surface of SiO₂-rich layer. The rate of Ca·P film formation delayed as the Y values increased. The rate of hydroxyapatite formation of glasses (the rate of transformation from Ca·P film to hydroxyapatite) seems to be propotional to the rate of Ca·P film formation and Y value. The rate of hydroxyapatite formation of glasses belonging to the second group was delayed as structural parameter increased, and the hydroxyapatite crystal showed spherical growth in the early reaction stage, and then showed silkworm-like linear growth as the reaction time increased.

1. 서 론

Hech가 1971년에 개발한 Bioglass® (45 wt% SiO₂·24.5 wt% CaO·24.5 wt% Na₂O·6 wt% P₂O₅)를 시작으로 몸안에 이식시 생체친화성이 우수할 뿐만 아니라 뼈와 화학적으로 결합하는 생체활성유리(bioactive glass) 또는 표면활성생체유리(surface active bioglass)에 대해 많은 연구¹⁾가 진행되었다. 생체활성 즉, 재료표면에 뼈와 성분이 동일한 수산화아파타이트가 형성되어 뼈와 화학적으로 결합하는 능력을 판단하는 방법으로는 동물실험(*in vivo*)과 용액실험(*in vitro*)이 있으나, 표면활성생체재료로서 이미 실용화된 Bioglass®와 AW 결정화유리에서 보고된 바와 같이 용액실험과 동물실험의 결과가 잘 일치하므로^{2,3)}, 용액실험을 통한 연구가 많이 실시되고 있다.

tris buffered solution(이하 TBS 용액)을 이용한 용액실험에서 Bioglass®의 수산화아파타이트 형성기구를 Clark 등⁴⁾은 유리표면에 SiO₂-rich층이 형성되는 단계와 SiO₂-rich층 위에 무정형의 Ca·P film으로 석출되는 단계 및 형성된 Ca·P film이 수산화아파타이트로 전이되는 3단계로 설명하였다. Li 등⁵⁾은 재료표면에서의 수산화아파타이트의 석출은 유리조성과 반응진행에 따른 용액의 pH와 용액종의 이온종류 및 표면조건에 영향을 받는다고 보고하였다. 반응용액에 존재하는 Ca²⁺이온과 P⁵⁺이온의 아파타이트에 대한 과포화도 증가는 수산화아파타이트 형성을 촉진하며, Si⁴⁺이온은 재료표면에 수산화아파타이트 핵생성에 필요한 자리(site)를 제공하는 역할을 하는 것으로 알려졌다. 그러나 용액중에 HPO₄²⁻가 과량 존재하면 용액의 pH가 저하되어 재료표면에서의 수산화아파타이트 형성이 억제된다고 Kokubo 등⁶⁾은 보고하였다.

이와같이 용액실험시 재료표면에서의 수산화아파타이트 형성은 반응용액중에 존재하는 Ca²⁺ 이온과 P⁵⁺이온이 주변여건에 따라 석출되는 현상이므로 용액과의 반응을 좌우하는 유리조성이 가장 중요한 변수이다⁷⁻⁹⁾.

따라서 본 연구에서는 CaO-SiO₂계 및 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에 대해 유사생체용액(simulated body fluid : 이하 SBF 용액)에서의 반응실험을 실시한 후, X-선 광전자분광분석(XPS), 적외선 반사분광분석(FT-IRRS), 에너지분산 X선 분광분석(EDS), 주사전자현미경관찰(SEM) 등을 통하여 수산화아파타이트 형성기구의 조성의존성을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

Table 1. Compositions and Structure Parameters of CaO-SiO₂ Glasses and CaO-P₂O₅-SiO₂ Glasses

Sample	Component [mole%]			Structure Parameter	
	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	Strnad(Y)	Stevens(Y ₁)
58P0	58.3	41.7	—	2.57	2.57
53P0	53.3	46.7	—	2.25	2.25
50P2	49.8	48.1	2.1	2.14	1.98
46P4	46.2	49.5	4.3	2.04	1.67
48P0	48.3	51.7	—	1.86	1.86
45P2	44.7	53.2	2.1	1.74	1.53
41P4	40.9	54.8	4.3	1.61	1.11
37P7	36.9	56.4	6.7	1.49	0.58
33P9	32.6	58.2	9.2	1.36	0.13

2.1. 시편제조

CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리화용액인 40~55 wt% CaO, 30~60 wt% SiO₂, 0~20 wt% P₂O₅인 범위에서 bulk 유리 획득이 가능한 9개의 조성점을 5 wt% 간격으로 Table 1과 같이 선택하였다. 각 조성에 맞게 일급시약인 SiO₂, CaCO₃, CaHPO₄·2H₂O를 원료로 사용하여 유리 100 g 기준 배치를 조합하였다. 직경 10 mm 알루미늄 구석과 함께 폴리에틸렌통에 넣어 gyroblander로 2시간 동안 혼합한 맷치를 150 cc 백금(ZGS)도가니에 넣고 1000°C에서 1시간 하소시킨 다음, 1500~1600°C에서 2시간 이상 용융 및 청징하였다. 용융물을 graphite mould에 성형한 다음 성형시편의 stress 제거를 위해 전이점 부근의 온도(750±50°C)로 유지된 로 속에 넣어 2°C/min 속도로 서냉하였다. 서냉된 유리시료를 10×10×3 mm의 크기로 절단하여 1µm CeO₂ slurry로 연마한 후 아세톤 속에 보관하였으며, 실험시 꺼내어 사용하였다.

2.2. 용액반응실험(*in vitro* test)

본 실험에서는 Table 2와 같이 실제 사람체액과 거의 동일한 이온농도를 갖는 SBF 용액을 반응용액으로 사용하였으며, 다음과 같이 제조하였다. 0.2몰의 trishydroxymethyl aminomethane 용액(NH₂C(CH₂OH)₃)을 제조한 후 0.1 N HCl 용액으로 pH를 7.3으로 맞추어 TBS 용액을 1차적으로 제조한다. 이 TBS 용액에 체액의 각종 이온농도와 유사하도록 NaCl, KCl, NaHCO₃, K₂HPO₄·3H₂O, MgCl₂·6H₂O, CaCl₂, Na₂SO₄ 등을 첨가하여 완전히 용해시킨 다음 1:1 HCl로 pH를 7.3으로 맞춰 SBF 용액을 제조하였다. 100 cc 폴리에틸렌용기에 시편표면적

Table 2. Ionic Concentration of Human Blood Plasma and Simulated Body Fluid

Ionic Species	Concentration [mM]	
	Human Blood Plasma ⁶⁾	Simulated Body Fluid
Na ⁺	142.0	142.0
K ⁺	5.0	5.0
Ca ²⁺	2.5	2.5
Mg ²⁺	1.5	1.5
HPO ₄ ²⁻	1.0	1.0
SO ₄ ²⁻	0.5	0.5
HCO ₃ ⁻	27.0	4.2
Cl ⁻	103.0	147.8

대 용액의 비가 0.1 cm⁻¹이 되도록 SBF 용액을 채운 후 시편을 실에 매달아 용액의 중심에 수평하게 위치하도록 하였다. 37±1°C로 유지된 항온조내에 시편과 반응용액이 들어있는 용기를 담구어 일정시간 반응시킨 다음, 시편을 꺼내어 증류수와 아세톤에 순차적으로 수초간 세척한 후 각종 분석을 실시하였다.

2.3. 분석

2.3.1. X-선 광전자분광분석

용액반응실험 초기에 재료표면에서 발생하는 미세한 성분변화를 조사하기 위하여 분석깊이가 20~50 Å로 얇은 X-선 광전자분광분석(X-ray photoelectron spectroscopy=ESCA; 이하 XPS)을 실시하였다. V.G. Scientific사의 ESCALAB MK-II를 이용하여 15 KV로 가속시킨 Mg Kα(1253 eV) X-선을 반응시편 표면에 조사시킨 후 시편에서 발생된 X-선 광전자를 100 eV로 조정된 spherical sector analyser로 정량분석하였다. 또한 Duoplastron 51 Gun을 사용하여 45° 각도에서 7 KeV 에너지로 oxygen ion milling을 진행하며 일정시간별로 정량분석하여 각 원소별 depth profile을 구하였다.

2.3.2. 적외선 반사분광분석

용액반응실험 후의 시료표면의 구조적인 변화를 조사하기 위해 적외선 반사분광분석(FT-IRRS)을 실시하였다. Perkin Elmer사 모델 5000 FT-IR(fourier transform infrared spectroscopy)에 diffuse reflectance accessory를 부착하여 400~1200 cm⁻¹ 범위에서 주사횟수 30회, 분해능 2 cm⁻¹의 조건으로 적외선 반사스펙트라를 얻었다.

2.3.3. 주사전자현미경 관찰 및 EDS 분석

용액반응실험 후의 시료표면의 미세구조변화는 주사전자현미경(JEOL JSM-35CF)으로 관찰하였으며, 표면반

응층의 성분변화는 에너지분산 X선 분광분석(Energy Dispersive X-ray Spectrometer; 이하 EDS)로 정량분석하였다. 이때 가속전압은 15 KV이며, 미세구조 관찰용 시료는 금으로, 성분분석용 시료는 탄소로 코팅하여 사용하였다.

2.3.4. 용액분석

용액반응실험 후의 용액에 존재하는 Si, Ca, P의 농도는 ICP(inductive coupled plasma) 질량분광분석기(Perkin Elmer 2000)로 측정하였다. 유리와 용액과의 반응에 의한 이온의 용출 및 수산화아파타이트 형성 등에 따른 반응용액의 pH 변화를 pH meter(Fisher사 AISA 750)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리의 구조인자(structural parameter)

Stevens 등¹⁰⁾은 규산염유리에서 [SiO₄] 사면체당 평균가교산소수를 유리의 구조인자로 정의하였으며, 구조인자값 2를 경계로 일반유리(conventional glass)와 invert 유리로 구별되어 유리의 물성이 급변한다고 하였다. Stevens가 제안한 구조인자(이하 Y_s값)는 아래의 식 (1)과 같이 SiO₂만의 변수로 표현되나, Strnad¹¹⁾는 유리구성성분중에 존재하는 모든 망목구조 단위당 평균가교산소수를 구조인자(이하 Y값)로 하는 식 (2)를 제안하였다. 이때 P는 SiO₂의 mole%이며, R은 망목형성원자의 배위수(4), Z는 망목형성원자 1개당 산소원자수를 의미한다.

$$Y_s = 6 - 200/P \quad (1)$$

$$Y = 2R - 2Z \quad (2)$$

CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에 존재하는 망목형성산화물은 SiO₂와 P₂O₅가 있으며, 이들은 유리구조중 [SiO₄]사면체와 [PO₄]사면체를 형성하므로 구조인자 계산에 P₂O₅의 포함 유무에 따라 차이가 발생되게 된다. 구조인자 계산에 P₂O₅가 포함되지 않으면 CaO-SiO₂계 유리의 구조인자는 변하지 않으나, CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리의 구조인자는 P₂O₅ 함량에 따라 Table 1과 같이 감소한다. P₂O₅ 함량이 비교적 높은 37P7 유리와 33P9 유리의 Y_s값은 0.58과 0.13으로 매우 작은 값을 나타내나, Y값은 1.49와 1.36을 나타내었다. 평균가교산소수가 1.0 이하이면 유리형성이 불가능하여야 하나 실제로는 유리제조가 가능하였으므로, 본 실험체인 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서는 P₂O₅를 고려한 구조인자 계산식 (2)가 더 타당성이 있음을 알 수 있다.

CaO-P₂O₅-SiO₂계 상평형도(mole%)에 Fig. 1과 같이

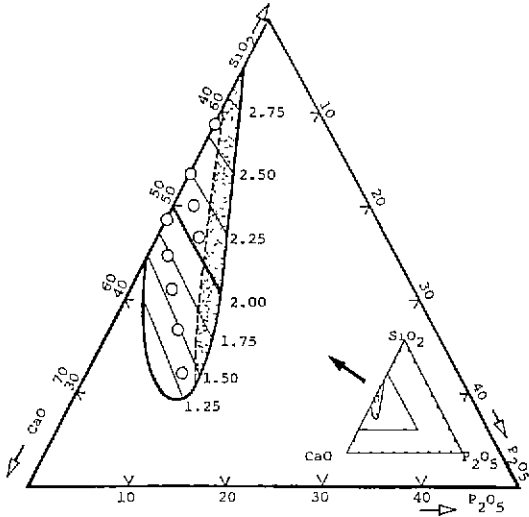


Fig. 1. Tie lines of structural parameters and glass compositions in glass formation area below 12 mole% of P₂O₅ in CaO-P₂O₅-SiO₂ mole% phase diagram (⊙; phase separation area).

실험조성들이 속해있는 유리화영역^{6,12)}과 각 조성점 및 식 (2)로 구한 Y값의 등가선(tie line)을 나타내었다. Y_s 값은 SiO₂의 함량(mole%)에만 영향을 받으므로 밀면에 평행한 방향으로 등가선이 형성되며, Y값은 CaO가 일정하고 SiO₂가 P₂O₅로 치환될 경우 P₂O₅의 산소수가 SiO₂의 산소수보다 많기 때문에 Y_s값보다 증가하는 경향을 나타내었다.

3.2. Ca·P film 형성

SBF 용액에서 200초, 30분, 100분 반응시킨 시료 표면의 XPS 분석 결과를 조성에 따른 유리의 구조인자에 대해 Fig. 2~Fig. 4에 나타내었다. 200초 반응시킨 시료에 대한 XPS 분석 결과 Fig. 2와 같이 Y값 2를 경계로 하여 2 이하의 유리조성에서는 Ca·P film이 형성되고, 2 이상의 유리조성에서는 SiO₂-rich층이 형성되었다. 10분 반응시킨 시료에 대한 XPS 분석 결과 200초 반응 시료와 동일한 결과를 나타내었으나, 30분 반응시킨 경우 Fig. 3과 같이 Y값 2.04인 46P4 조성에서 변화가 발생하였다. 10분에서 30분 사이의 반응에서 용액중의 Ca²⁺와 P⁵⁺가 SiO₂-rich층에 침투된 것으로 생각되는 Ca·P·Si 혼합층이 최외각에 형성되어, Ca·P film과 SiO₂-rich층의 중간적인 형태를 나타내었다. 100분 반응시킨 경우 Fig. 4와 같이 Y값 2.04인 46P4 조성의 최외각층이 Ca·P film으로 완전히 변화하였으며, Y값이 2.04보다 큰 조성

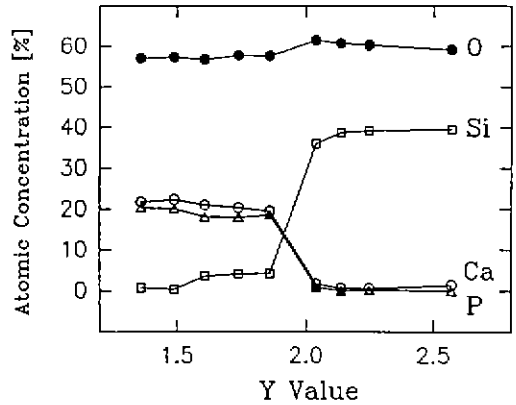


Fig. 2. Changes in surface composition measured by XPS after 200 sec *in vitro* test in SBF solution with the variation of structural parameters (Y), which were calculated from compositions of CaO-SiO₂ glasses and CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses.

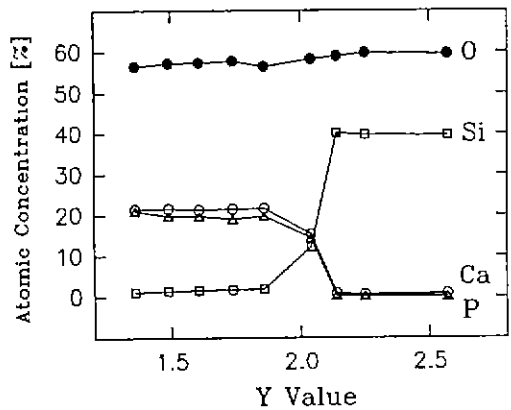


Fig. 3. Changes in surface composition measured by XPS after 30 min *in vitro* test in SBF solution with the variation of structural parameters (Y), which were calculated from compositions of CaO-SiO₂ glasses and CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses.

들은 최외각에 SiO₂-rich층을 그대로 유지하고 있었다. Ogino 등¹³⁾은 Na₂O-CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 SiO₂ 함량이 46 mole% 미만이면 Ca·P film과 SiO₂-rich층이 동시에 발생하고, SiO₂ 함량이 46~55 mole% 범위에서는 반응시간에 따라 SiO₂-rich층이 1차적으로 먼저 발생하고 Ca·P film이 2차적으로 발생하며, SiO₂ 함량이 60 mole% 이상에서는 Ca·P film이 발생되지 않는다고 보고하였다. 그러나 본 실험의 경우 200초와 10분 반응시 SiO₂ 함량이

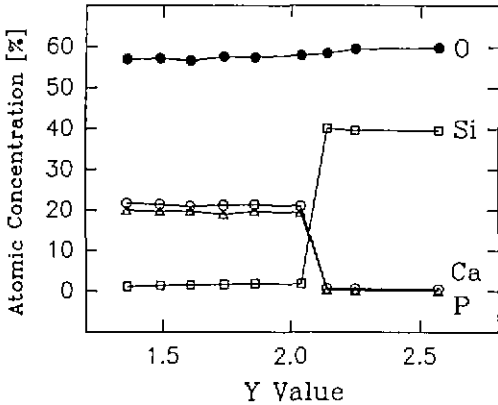


Fig. 4. Changes in surface composition measured by XPS after 100 min *in vitro* test in SBF solution with the variation of structural parameters (Y), which were calculated from compositions of CaO-SiO₂ glasses and CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses.

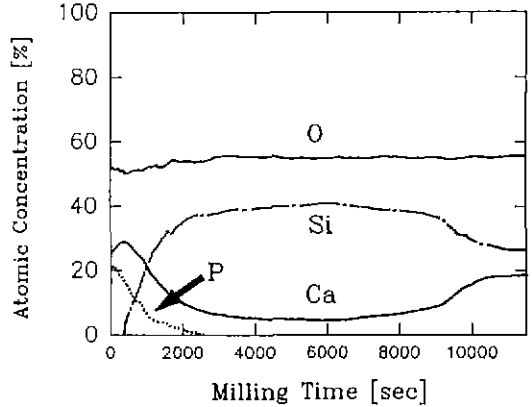


Fig. 5. Depth profile of 48P0 glass reacted in SBF solution during 200 sec.

48.3 mole%(Y값; 1.86)인 48P0 조성에서 Ca·P film이 형성되고, SiO₂ 함량이 46.2 mole%(Y값; 2.04)인 46P4 조성은 SiO₂-rich층이 형성되었으므로 Ogino 등의 주장과는 달리 용액반응시 표면반응층의 형성기구에 SiO₂ 함량 이외에 다른 요인이 작용함을 알 수 있다. 즉, 일반유리와 invert 유리(망목형성산화물이 50 mole% 이하인 유리)의 경계인 Y값 2를 전후하여 2 이하에서는 Ca·P film으로, 2 이상에서는 SiO₂-rich층으로 용액반응층의 표면반응층이 확연히 구별되므로, SiO₂ 뿐만 아니라 망목형성산화물인 P₂O₅도 표면반응층의 형성기구에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

CaO-SiO₂계 및 CaO-P₂O₅-SiO₂계에서 Y값이 2 이하인 유리에서는 용액과의 반응속도가 매우 빨라 SiO₂-rich층과 Ca·P film이 동시에 형성되었다. Y값이 2 이상인 유리에서는 46P4 조성의 결과와 같이 반응초기에는 Ca²⁺ 이온과 P⁵⁺ 이온이 선택적으로 용출되어 SiO₂-rich층이 형성되고, 반응시간에 따라 유리로부터 용출된 이온과 SBF 용액에 원래 포함되어 있던 이온들이 침적되어 Ca·P·Si 혼합층이 형성되고, 최종적으로는 SiO₂-rich층 위에 Ca·P film이 형성된다. 용액반응중 유리표면이 부식되어 음전하를 띠면 Coulomb force에 의해 Ca²⁺ 이온이 재료 표면과 용액의 계면에 축적되고, SBF 용액(유리로부터 용출된 성분 포함) 중의 HPO₄²⁻가 계면의 이중층(double layer)⁹⁾에 존재하면, 국부적인 이온농도가 수산화이파타이트 조성에 대해 과포화상태로 변화되어 재료표면에 Ca·P film 형태로 침적된 것으로 생각된다. 이때 Si⁴⁺

이온은 재료의 표면위에 수산화이파타이트 핵생성에 필요한 자리(site)를 제공하고, silica gel 안에 Ca·P film의 형성을 촉진한다¹⁰⁾ 하였다.

이와같은 현상을 자세히 살펴보고자 P₂O₅가 포함되어지 않은 48P0 조성을 200초 반응시킨 후 XPS depth profile을 실시하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 반응층별로 살펴보면 최외각에 Ca·P film이 있고, 두번째 층에 Ca·P·Si 혼합층이 존재하고, 세번째 층에 SiO₂-rich층이 존재하고, 가장 안쪽 내부에 원래조성의 유리가 존재하였다.

유리의 용액반응실험시 Ca²⁺ 이온과 P⁵⁺ 이온이 선택적으로 용출되어 표면에 Si-OH_{gel} 구조인 SiO₂-rich층이 형성되며, Si-OH_{gel}은 용액중의 HPO₄²⁻와 Si-O-PO₃²⁻를 형성하고, 형성된 2개의 Si_{gel}-O-P-O⁻ 사이에 Ca²⁺가 연결되어 silica 구조안에 Ca²⁺와 P⁶⁺가 침적(deposit)된다¹¹⁾. 용액중의 Ca²⁺와 HPO₄²⁻가 silica gel 구조와 복합화(complexation)되는 과정을 본 실험에서 두번째 층인 Ca·P·Si 혼합층의 존재로 확인할 수 있었다. 결국 SiO₂-rich층과 Ca·P·Si 혼합층의 과정을 거쳐 용액과 재료의 계면에서 침적되어 최외각에 Ca·P film이 형성된다.

24시간 용액반응시킨 시료들의 반응표면에 대한 EDS 분석 결과 Fig. 6과 같이 Y값이 증가함에 따라 표면성분이 CaO·P₂O₅-rich 조성, CaO·P₂O₅·SiO₂ 혼합조성, SiO₂-rich 조성, 원래 유리조성 순으로 변화되었다. Y값이 2.0 이하인 조성들에서는 CaO·P₂O₅-rich층(HAP의 유사한 조성)이 존재하고, Y값이 2.04인 46P4 유리는 중간적인 형태인 CaO·P₂O₅·SiO₂ 혼합조성, Y값이 2.14인 50P2 유리는 SiO₂-rich(95 wt% SiO₂)층, Y값이 2.25인 53P0

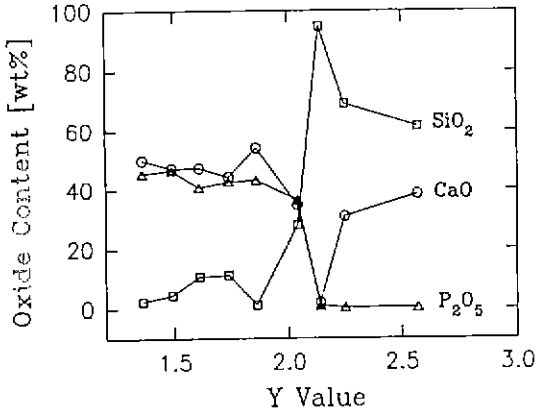


Fig. 6. Changes in surface composition measured by EDS after 24 hr *in vitro* in SBF solution with the variation of structural parameters (Y), which were calculated from CaO-SiO₂ glasses and CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses.

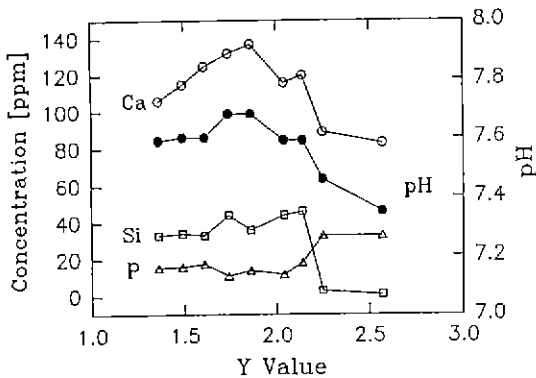


Fig. 7. Changes in concentration of reacted solution after 24 hr *in vitro* test with the variation of structural parameters (Y), which were calculated from CaO-SiO₂ glasses and CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses.

유리는 SiO₂-rich(70 wt% SiO₂)층, Y값이 2.57인 58P0 유리는 원래의 조성을 나타내었다.

24시간 반응시킨 용액분석 결과 Fig. 7과 같이 Y값 2를 경계로 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. Y값 2 이하에서의 Ca²⁺이온 및 Si⁴⁺이온과 pH는 Y값에 비례해서 증가하며, Y값 2 이상에서는 Ca²⁺이온 및 Si⁴⁺이온과 pH는 Y값에 비례해서 감소하였다.

결과적으로 반응초기의 Ca·P film 형성속도와 24시간 반응시킨 시료의 EDS 분석 결과 및 용액분석 결과 등도 Y값 2를 경계로 양분되는 공통적인 현상을 나타내었다.

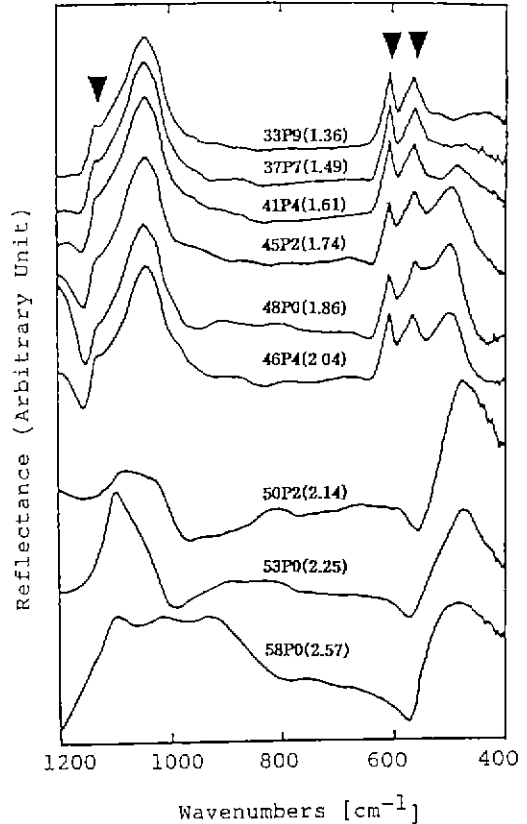


Fig. 8. Changes in FT-IRRS spectra after *in vitro* test in SBF solution for 24 hrs with the variation of structural parameters (Y), which were calculated from glass compositions (▼; characteristic peaks of hydroxyapatite).

3.3. 수산화아파타이트 형성

24시간 용액반응시킨 시료표면에 대한 FT-IRRS 분석 결과 Fig. 8과 같이 Y값이 2.04 이하인 유리에서는 수산화아파타이트(hydroxyapatite, 이하 HAP)가 형성되었으나, Y값이 그보다 큰 50P2, 53P0, 58P0 유리 등은 HAP가 형성되지 않았다. Y값이 2.04 이하인 경우 Y값의 크기에 관계없이 7시간 반응시 HAP가 형성되었으며, Y값이 그 이상인 50P2 유리는 60시간, 53P0 유리는 480시간, 58P0 유리는 720시간 반응에서 HAP가 형성되었다. 즉, HAP 형성속도는 invert glass와 일반유리의 분기점인 Y값 2보다 약간 큰 2.04와 2.14 사이에서 크게 변하며, Y값이 2.14 이상인 경우 HAP 형성시간이 Y값에 비례하여 급격히 지연되었다.

용액반응시 재료표면에 형성된 Ca·P film은 유리중의

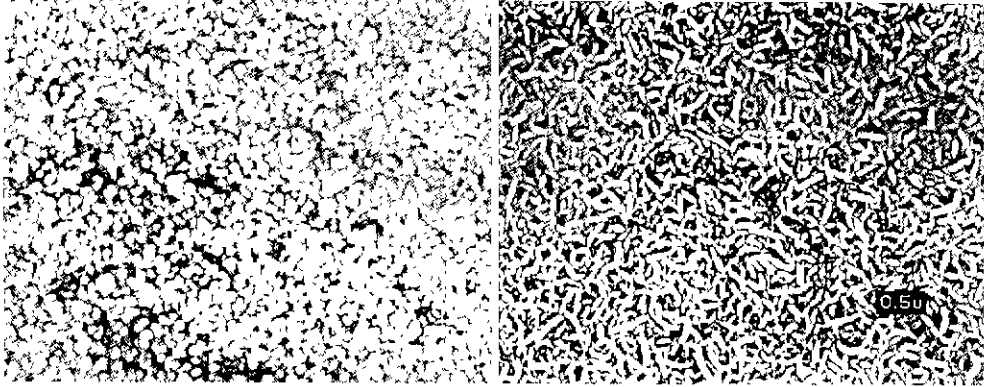


Fig. 9. Change in surface microstructure of 46P4 glass with *in vitro* test time (left; 7 hr reacted, right; 48 hr reacted).

이온용출을 지연시킬 뿐만 아니라 용액의 극부적인 농도와 pH를 변화시켜 결정질에서 결정질 수산화아파타이트로 전이하게 된다¹³⁾. 이미 형성된 Ca·P film이 결정질 HAP로 전이하는 속도(HAP 형성속도)는 용액의 pH와 이온농도 및 재료의 표면조건 등의 영향을 복합적으로 받으므로 현재까지 정확하게 규명되지 않았으며, 이미 기술한 Ca·P film 형성속도처럼 Y값에 정확하게 비례하지는 않지만 대체적인 경향성은 일치하였다. 7시간과 48시간 반응시킨 46P4 조성표면에 형성된 HAP가 반응시간에 따라 구형입자에서 누에형태의 선형입자로 성장하는 것을 Fig. 9에 나타내었다.

Y값이 2.04인 46P4 유리는 200초 반응시 SiO₂-rich층이 발생하고, 30분 반응시 Ca·P·Si 혼합층이 형성되고, 1시간 반응시 Ca·P film이 형성되고, 7시간 반응시 HAP가 형성되고, 그 이상의 반응에서 HAP가 성장함을 알 수 있다. 이러한 결과를 Y값에 대하여 종합적으로 정리하면 다음과 같다.

Y값이 2.0 이하인 유리들은 반응시간에 따라, 1) SiO₂-rich층과 Ca·P film이 동시에 형성되고, 2) 형성된 Ca·P film이 결정질 HAP로 전이하며, 3) 최종적으로 HAP가 결정성장하는 세단계의 HAP 형성기구를 나타내었다.

Y값이 2.0 이상인 유리들은 반응시간에 따라, 1) Ca²⁺이온과 P⁵⁺이온의 선택적 용출에 의해 SiO₂-rich층이 발생하고, 2) 재료표면과 용액의 계면에서 과포화상태인 Ca²⁺이온과 P⁵⁺이온이 silica gel 구조안에서 석출되어 Ca·P·Si의 혼합층이 형성되고, 3) silica gel과의 복합화 과정을 통하여 Ca·P film으로 석출되고, 4) 형성된 Ca·P film이 결정질 HAP로 전이하며, 5) 최종적으로 HAP가 결정성장하는 다섯단계의 HAP 형성기구를 나타내었다.

4. 결 론

CaO-SiO₂계 및 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리의 조성이 수산화아파타이트 형성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 유사생체용액(simulated body fluid)으로 반응실험한 시료표면의 XPS 분석, FT-IRRS 분석, EDS 분석, SEM 관찰 등을 실시한 결과는 다음과 같다.

1. CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리의 사면체당 평균가교산소수인 구조인자(Y값) 계산에 망부형성산화물인 SiO₂와 P₂O₅가 모두 포함되어야 한다.

2. Ca·P film 형성속도는 invert glass에서는 구조인자인 Y값에 관계없이 매우 빠르며, 일반유리에서는 Y값에 비례하며 급격히 지연된다. Ca·P film 형성기구는 Y값이 2 이하인 유리에서는 Y값에 관계없이 SiO₂-rich층과 Ca·P film이 동시에 형성되며, Y값 2 이상인 유리에서는 SiO₂-rich층이 형성된 다음 silica gel 구조안에서 Ca·P·Si 혼합층이 형성된 후 Ca·P film으로 성장한다.

3. 수산화아파타이트의 형성속도(Ca·P film이 수산화아파타이트로 전이되는 속도)는 Ca·P film처럼 Y값에 정확하게 비례하지는 않지만 경향성은 유사하였으며, 석출되는 수산화아파타이트는 구형에서 누에형태의 선형입자로 결정성장한다.

4. 수산화아파타이트 형성기구는 Y값이 2.0 이하인 유리들은 세단계를, Y값이 2.0 이상인 유리들은 반응시간에 따라 다섯단계를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 과학재단 연구비 지원(과제번호

91-04-00-08)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. L.L. Hench, "Bioceramics: From Concept to Clinic," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(7), 1487-1510 (1991).
2. T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, and T. Yamamuro, "Solution Able to Reproduce *in vivo* Surface-Structure Changes in Bioactive Glass-Ceramic A-W³," *J. Biomed. Mater. Res.*, **24**, 721-734 (1990).
3. T. Fujiu and M. Ogino, "Difference of Bond Bonding Behavior among Surface Active Glasses and Sintered Apatite," *J. Biomed Mater. Res.*, **18**, 845-859 (1984).
4. A.E. Clark, JR, C.G. Pantano, JR and L.L. Hench, "Auger Spectroscopic Analysis of Bioglass Corrosion Film," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(1-2), 37-39 (1976).
5. P. Li and F. Zhang, "The Electrochemistry of a Glass Surface and its Application to Bioactive Glass in a Solution," *J. Non-Cryst. Solid*, **119**, 112-118 (1990).
6. C. Ohtsuki, T. Kokubo, K. Takatsuka and T. Yamamuro, "Compositional Dependence of Bioactivity of Glasses in the System CaO-SiO₂-P₂O₅: Its *in vitro* Evaluation," *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**(1), 1-6 (1991).
7. Y. Ebisawa, T. Kokubo, K. Ohura and T. Yamamuro, "Bioactivity of CaO-SiO₂-Based Glasses; *in vitro* Evaluation," *J. Mater. Sci Mater. in Medicine*, **1**, 239-244 (1990).
8. O.H. Andersson and I. Kangasniemi, "Calcium Phosphate Formation at the Surface of Bioactive Glass *in vitro*," *J. Biomed Mater. Res.*, **25**, 1019-1030 (1991).
9. C.Y. Kim, A.E. Clark and L.L. Hench, "Compositional Dependence of Calcium Phosphate Layer Formation in Fluoride Bioglasses[®]," *J. Biomed Mater. Res.*, **26**, 1147-1161 (1992).
10. H.J.L. Trap and J.M. Stevels, "Conventional and Invert Glasses Containing Titania. Part 1," *Phys. Chem of Glasses*, **1**(4), 107-118 (1960).
11. Z. Strnad, "Role of the Glass Phase in Bioactive Glass-Ceramics," *Biomater.*, **13**(5), 317-321 (1992).
12. J.S. Cho and C.Y. Kim, "Formation and Structure of CaO-P₂O₅-SiO₂ Glasses," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(9), 729-738 (1992).
13. 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).
14. O.H. Andersson and K.H. Karlsson, "On the Bioactivity of Silicate Glass," *J. Non-Cryst. Solid*, **129**, 145-151 (1991).
15. C.Y. Kim, A.E. Clark and L.L. Hench, "Early Stage of Calcium-Phosphate Layer Formation in Bioglasses," *J. Non-Cryst. Solid*, **113**, 195-202 (1989).