

저농도 알칼리 생체유리의 물성 및 Hydroxyapatite 형성

김용수 · 김철영

인하대학교 공과대학 무기재료공학과

(1994년 11월 2일 접수)

Physical Properties and Hydroxyapatite Formation of Low Alkali Containing Bioglass

Yong-Soo Kim and Cheol-Young Kim

Dept. of Ceramic Engineering, Inha University

(Received November 2, 1994)

요 약

생체유리의 기계적 강도를 향상시키기 위하여, 생체유리를 알루미늄에 코팅하여 사용하는 것이 고려되고 있으나 두 재료의 열팽창계수 차이가 커서 접합이 곤란하다. 따라서 본 연구에서는 유리의 조성을 바꾸어서 생체 친화성도 잃지 않으면서 두 재료의 열팽창계수 차이를 줄일수 있는 유리를 얻는것을 목적으로 하고 있다. 즉, 본 실험에서는 55.1%SiO₂-2.6%P₂O₅-20.1%Na₂O-13.3%CaO-8.9%CaF₂(in mole%)의 생체활성유리 조성에서 Na₂O를 B₂O₃ 및 CaO로 치환첨가 시켜가며 열팽창계수 및 tris-완충용액과의 반응특성에 대한 연구를 하였다. Na₂O를 B₂O₃로 치환첨가시킨 결과 열팽창계수는 감소하였으며 다시 CaO를 Na₂O 대신 8 mole%까지 치환첨가시킨 결과 열팽창계수값은 알루미늄과 근접하게 나타났다. 한편 B₂O₃의 양이 증가함에 따라 tris-완충용액과 반응시 표면에 hydroxyapatite가 더욱 잘 생성되었으며, SiO₂-rich층은 감소하였다. 또한 CaO를 Na₂O 대신 치환첨가시킨 경우에도 hydroxyapatite결정은 잘 발달하였다.

ABSTRACT

To improve mechanical strength of bioglass, it is considered to use the glass as a coating material to alumina, but the difference in thermal expansion coefficient between two materials is too high to make a good coating. The aim of the present study, therefore, is to find out proper glass composition matching its thermal expansion coefficient to that of alumina without losing biocompatibility. In the present work, various glasses were prepared by substituting B₂O₃ and CaO for Na₂O in the glass system of 55.1%SiO₂-2.6%P₂O₅-20.1%Na₂O-13.3%CaO-8.9%CaF₂ (in mole%), and the thermal expansion property and reaction property in tris-buffer solution for the resulting glasses were measured. The thermal expansion coefficient of the glass was decreased with the substitution of B₂O₃ for Na₂O, and it became close to that of alumina in the glass in which 8 mole% of CaO was substituted for Na₂O. Hydroxyapatite formation was enhanced and silica rich layer thickness was decreased with B₂O₃ substitution for Na₂O. CaO substitution for Na₂O didn't deteriorated the hydroxyapatite development.

I. 서 론

손상받은 생체의 일부를 대체할수있는 인공재료로는 금속재료, 고분자재료, 세라믹스재료가 있는데 그중 세라믹스재료는 타재료에 비하여 생체와의 친화성이 우수하여 많은 사람의 관심의 대상이 되고있으며 이미 부분적으로 이들 재료의 실용화가 이루어지고 있다¹⁾.

이들 바이오 세라믹스의 하나로서 Hench에 의해 46.1

SiO₂-26.9CaO-24.4Na₂O-2.6P₂O₅(mole%) 조성(이를 45S5라 명명)의 생체유리(Bioglass라 명명)가 소개되었다²⁾. 그러나 이 생체유리는 일반적인 유리에 비해 화학적 내구성이 낮고 기계적 강도가 약하다는 단점이 있어 힘이 가해지는 부위 등에서의 적용에는 한계가 있다. 따라서 높은 생체 친화성을 유지하며 화학적 내구성 및 기계적 강도등이 우수한 생체유리를 제조하기 위하여 조성에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다³⁻⁵⁾. 또한 이 생체유

리를 알루미늄이나 등 고강도재료에 코팅을 하여 사용하려는 노력도 이루어지고 있는데 코팅성 향상을 위하여 열팽창계수등 물성을 조절하기 위한 유리조성 실험이 필요하다.

본 실험에서는 45S5 조성에서 P₂O₅의 양을 2.6 mole%로 고정시키고 SiO₂의 양을 55 mole%로 증가시켰다. 그러나 이 경우 SiO₂의 증가에 따라 생체 친화성이 떨어지게 된다. 즉, 표면에 Ca-P rich층이 잘 형성되지 않으므로, apatite[Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] 형성을 증진시켜 준다고 보고된 불소⁶⁾를 넣기 위해 22.2 mole% CaO 중 8.9 mole%를 CaF₂로 치환첨가시킨 55.1SiO₂-2.6P₂O₅-20.1Na₂O-13.3CaO-8.9CaF₂(이하 55SF)를 본 실험의 기본조성으로 하였다. 그리고 이 기본조성에서 Na₂O를 B₂O₃, CaO 등으로 치환첨가시켜 열팽창계수를 줄이고 반응성을 향상시키면서 유리의 표면에 발생하는 SiO₂-rich층이 작게 되는 생체유리 조성의 개발을 본 실험의 목적으로 하였다.

2. 실험방법

2.1. 유리의 용융 및 시편의 제작

본 실험에서는 55.1%SiO₂ 2.6%P₂O₅ 20.1%Na₂O 13.3%CaO 8.9%CaF₂(mole% : 55SF)를 기본조성으로 하고 저알칼리 유리를 얻기 위하여 급냉성형방법으로 유리가 얻어질 수 있는 범위까지 Na₂O를 B₂O₃로 치환시키며 유리를 얻었다(Table 1(A)). 그리고 이들 조성중에서 Na₂O가 가장 적은 55SF-4B조성에서 Na₂O의 양을 더욱 줄이기 위하여 CaO로 치환첨가시켜 유리를 얻었다(Table 1(B)).

유리시편은 Table 1의 각 조성을 알루미늄이나 유발에서 잘 혼합한 후 조성에 따라 1,200°C 내지 1,350°C에서 용융한 후 스텐레스 강판 위에 부어 냉각시켰다. 그리고 균질한 유리를 얻기 위하여 이들 유리를 분쇄한후 위와 같은 방법으로 2차 용융하고 성형하였다. 이들 유리시편을 전이점에 해당하는 온도(450~600°C)에서 서냉한 다음 다이아몬드 절단기로 잘라 시편을 준비하였다.

2.2. 열팽창계수 측정

열팽창계수 측정은 Bahr Gerate Bau Type 804 열팽창 측정기를 사용하였으며, 승온속도는 4°C/min.으로 하였다.

2.3. 용액반응실험

본 실험의 반응용액은 tris-완충용액을 사용 하였으며, 다음과 같이 준비하였다. 먼저 0.2 mole의 tris[hydroxy-

Table 1. Bioactive Glass Batch Composition

(A) 55.1SiO₂-2.6P₂O₅(20.1-X)Na₂O-XB₂O₃-13.3CaO-8.9CaF₂ (55SF-B₂O₃) (mole%)

Name	SiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	B ₂ O ₃	CaO	CaF ₂
0B	55.1	2.6	20.1	0.0	13.3	8.9
1B			19.1	1.0		
2B			18.1	2.0		
3B			17.1	3.0		
4B			16.1	4.0		

(B) 55.1SiO₂-2.6P₂O₅-4.0B₂O₃-(16.1-X)Na₂O-(13.3+X)CaO-8.9CaF₂ (55SF4B-CaO) (mole%)

Name	SiO ₂	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	CaF ₂
13.3C	55.1	2.6	4.0	16.1	13.3	8.9
14.9C				14.5	14.9	
16.5C				12.9	16.5	
18.1C				11.3	18.1	
19.8C				9.6	19.8	
21.4C				8.0	21.4	

methyl]aminomethane 완충용액(tris-완충용액)을 만들어 취하고 0.2 mole의 HCl 용액과 증류수를 각각 첨가하여 용액을 채액의 pH와 같은 7.2로 맞추어 반응용액을 준비하였다. 반응실험의 시편은 5×7×3 mm³로 하였고 600번 SiC 연마포로 유리표면을 균일하게 연마한후 사용하였다.

각 시편에 대한 tris-완충용액의 양은 시편의 표면적 대 부피의 비(SA/V)가 0.1 cm⁻¹이 되게 하였으며, 시편을 테프론 선으로 묶어서 tris-완충용액을 넣은 폴리에틸렌 용기 내에 침적시켜 37°C 수조 내에서 일정시간 반응하였다.

2.4. 적외선 반사 분광분석

알의 반응실험이 끝난 시편의 표면에 대한 적외선 반사 분광분석은 10MX FT-IR(Nicolet Instrument)적외선 반사 분광 분석기로 하였고, 이 기기의 분해능은 2 cm⁻¹이었으며 400~1200 cm⁻¹의 영역에서 스펙트라를 얻었다.

2.5. 주사전자현미경 관찰 및 에너지 분산 분광분석

반응표면에 대한 미세구조를 Hitachi제 X-650 주사전자현미경을 사용하여, 25 KV의 가속전압으로 관찰 하였다. 또 시편을 에폭시 수지에 함침하고 다이아몬드 절

Table 2. Several Bioactive Glass Composition (mole%)

Name	SiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	CaO	CaF ₂
45S5	46.1	2.6	24.4	26.9	—
52S	52.1		21.4	23.9	—
55S	55.1		21.4	22.4	—
55SF	55.1		19.9	13.4	9.0
60S	60.1		17.4	19.9	—
60SF	60.1		17.4	11.9	8.0

단기로 절단하여 그 절단면에 대해 에너지 분산 분광분석(EDS)으로 Si, Ca, P 이온들에 대해 선분석을 하여, 형성된 hydroxyapatite 결정층 및 SiO₂-rich 층의 두께측정을 하였다⁷⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리조성의 선택

예비실험에서 Table 2에 나타난 것처럼 45S5 생체유리 조성 중 SiO₂의 양을 46 mole%에서 52, 55, 60 mole%로 늘려서 유리시편을 만들고 이들 시편들을 tris-완충용액에서 50시간 반응시킨 후 SiO₂양 증가에 따른 hydroxyapatite 형성에 대하여 관찰하였다. 그 결과 Fig. 1과 같이 CaF₂가 포함되지 않았을 때는 52S조성에서 만 PO₄³⁻의 ν⁴ band에 의한 565 cm⁻¹, 601 cm⁻¹에서의 hydroxyapatite 특성 피이크가 관찰되었다⁸⁾.

그러나 55S, 60S 조성에 CaO를 CaF₂로 치환첨가 시켰을 경우 55SF에서만 hydroxyapatite 특성 피이크가 관찰되었다. 또한 같은 시편들을 100시간 반응시켰을 경우에도 60S, 60SF 조성에서는 여전히 hydroxyapatite 특성 피이크를 관찰할 수 없었다.

따라서 본 실험에서는 hydroxyapatite 형성을 방해하지 않으면서, 조성중에 망목구조 형성체인 SiO₂의 양을 가장 많이 포함하여 유리의 구조를 강하게 하며, 열팽창계수가 비교적 낮은 55SF를 기본 조성으로 택하였다.

3.2. 열팽창계수

생체활성유리 자체를 생체이식재료로 사용하려면 약한 기계적 성질이 문제가 되므로 이들 유리를 알루미늄에 코팅하여 사용하려는 노력이 이루어 지고 있다. 일반적으로 두 물질을 접합시키려면 열팽창계수가 비슷해야 하는데 알루미늄(열팽창계수=88×10⁻⁷/°C)에 비하여 생체활성유리의 열팽창계수가 너무 커서 유리조성을 변화시킴으로써 유리의 열팽창계수를 낮추어야 한다.

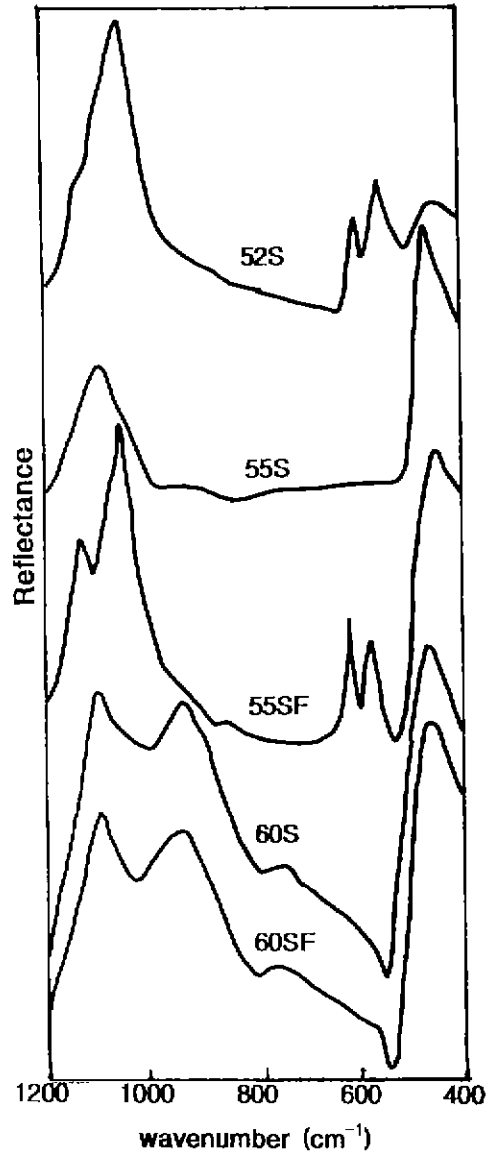


Fig. 1. FT-IRRS spectra of the bioactive glasses after 50 hours of reaction in tris-buffer solution.

따라서 본 연구에서는 얻어진 모든 유리에 대한 열팽창계수를 측정하였다. 즉, 기본 조성에서 Na₂O를 B₂O₃ 및 CaO로 치환첨가한 유리들에 대한 열팽창계수 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. B₂O₃ 치환첨가에 따라 열팽창계수는 136×10⁻⁷/°C에서 116×10⁻⁷/°C로 감소하는 경향을 나타내었고, B₂O₃가 4 mole%인 조성을 기준으로 나머지 Na₂O를 CaO로 치환첨가하였을 경우 CaO 치환첨가에 따라 열팽창계수가 116×10⁻⁷/°C에서 100×

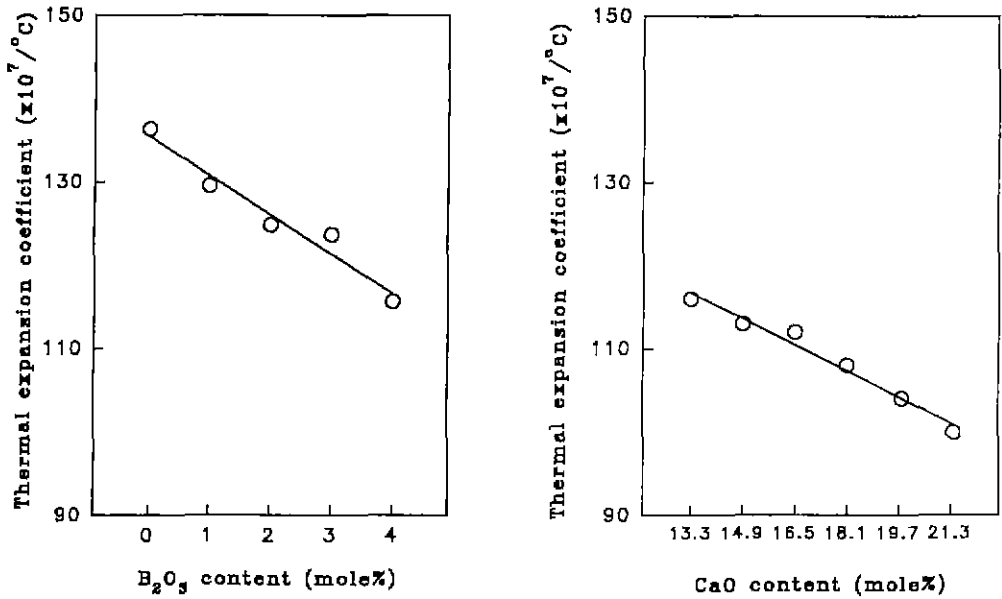


Fig. 2. Thermal expansion coefficient of the bioglass with various B₂O₃ and CaO substitution for Na₂O.

10⁻⁷/°C 로 감소하는 경향을 나타내었다.

유리의 열팽창계수에 영향을 미치는 요인에는 몇가지가 있는데 먼저 조성변화, 특히 알칼리 함량에 매우 민감하다. B₂O₃의 경우 10~15 weight%까지에서는 열팽창계수를 감소시킨다. 결정질 Na₃BO₃는 [BO₃]군으로 구성되어 있으며 그 용융액도 [BO₃]군으로 이루어졌음을 가정할 수 있는데, 그 이유는 고알칼리의 경우 비가교 산소가 충분히 존재하기 때문에 B³⁺이온은 배위를 구성하는데 있어 3개의 산소로도 만족한다. 그러나 Na₂O 함량이 감소됨에 따라 분극률이 큰 산소이온(즉 비가교 산소)의 숫자가 감소되기 때문에 B³⁺이온은 [BO₄]로 존재하게 되며 각 [BO₄]군은 전자가 보충을 위하여 한 개의 Na⁺이온을 필요로 한다⁹⁾. 또한 Na⁺에 의한 비가교부가 B³⁺로 치환체가 됨에 따라 비가교부의 재 연결로 망목구조가 수축하여 유리 내에서 원자들의 비조화성은 감소하여 유리의 열팽창계수는 감소하는 것으로 생각된다.

Na₂O를 CaO로 치환체가 했을 경우 Na-O의 결합력(256.1 KJ/mole)에 비해 Ca-O의 결합력(402.1 KJ/mole)이 상대적으로 크므로 유리구조 내에서 비가교 산소간의 결합력이 강화됨으로 인한 원자들의 비조화성 감소와 Na⁺ 두개가 Ca²⁺ 한개로 치환됨에 따라 발생하는 자유공간의 증가가 비조화 열진동을 흡수하게 되므로 열팽창계수는 점차 감소하는 것으로 생각된다.

3.3. Hydroxyapatite의 형성

생체유리 조성에서 Na₂O를 B₂O₃로 치환첨가한 유리들을 tris-완충용액에 각각 20시간 반응시킨 후 그 표면에 대하여 적외선 반사 분광분석 측정을 한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

이 결과에서 B₂O₃ 치환첨가량이 증가할수록 PO₄³⁻에 의한 565 cm⁻¹, 601 cm⁻¹에서의 hydroxyapatite 특성 피이크가 잘 발달함을 알 수 있다. 여기서 565 cm⁻¹, 601 cm⁻¹ 피이크는 P-O 굽힘진동 때문에 생기는 것이고 이 피이크들은 hydroxyapatite의 특성 피이크로 알려져 있다⁹⁾. 또한 B₂O₃가 증가할수록 470 cm⁻¹^{8,10)}에서 나타나는 Si-O-Si 결합의 굽힘진동에 의한 피이크가 약해지는 것을 볼 수 있다. 그리고 Na₂O를 CaO로 치환첨가 한 시편들을 tris-완충용액에 반응시킨 후 이들 시편들의 표면에 대한 적외선 반사 분광분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. CaO 치환첨가에 따라 565 cm⁻¹, 601 cm⁻¹에서의 hydroxyapatite 특성 피이크는 변화가 없었다.

Clark¹¹⁾ 등도 비슷한 연구를 수행하였는데 이들은 45S5 생체유리에서 45 wt% SiO₂ 대신 5 wt%의 B₂O₃를 치환첨가하여 실험을 하여 B₂O₃의 영향을 관찰하였다. 하지만 반응성 향상은 SiO₂의 감소에도 나타나므로 이 경우의 반응성 향상이 B₂O₃의 첨가에 의한 것인지 SiO₂의 감소에 의한 것인지 구별하기가 힘들다.

그러나 본 실험에서는 이러한 B₂O₃의 반응특성을 좀

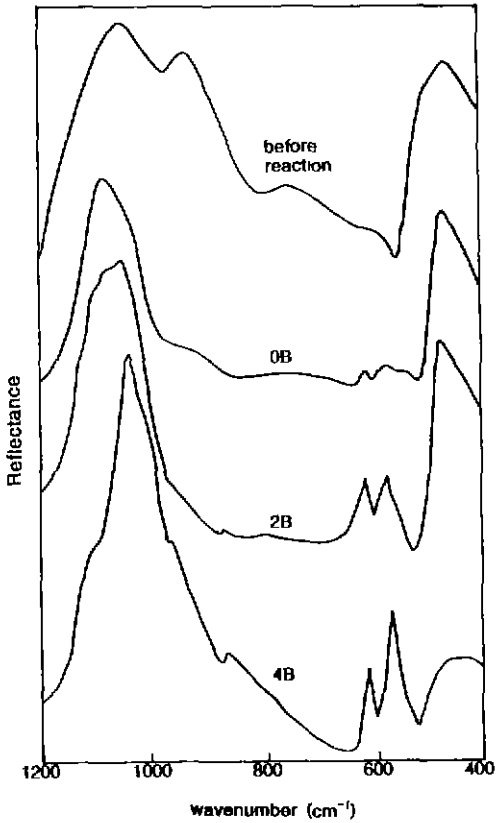


Fig. 3. FT-IRRS spectra of the bioglasses with various B_2O_3 substitutions for Na_2O after 20 hours of reaction in tris-buffer solution.

더 명확하게 알아보기 위하여 SiO_2 의 양을 고정시키고 Na_2O 를 B_2O_3 로 치환첨가 시켜 실험을 한 결과, 앞서의 결과와 같이 B_2O_3 치환량이 증가함에 따라 hydroxyapatite가 잘 생성됨을 알 수 있었다. 그리고 B_2O_3 치환첨가에 따라 470 cm^{-1} 의 피크가 감소하는 것으로 보아 표면에 형성된 hydroxyapatite 층이 두꺼워지는 것을 알 수 있으며 이로써 B_2O_3 가 생체유리의 반응성 향상에 기여한다고 생각할 수 있다. 붕소를 함유하고 있는 생체유리에서 붕소의 주영향은 유리 망목구조의 초기 수화를 촉진하는데 있다고 생각하며, 그것은 붕소의 존재로 인한 3차원 실리카 망목구조의 약화 때문이라고 생각한다. 고온에서 B_2O_3 는 $[BO_3]$ 로 존재하며 온도저하에 따라 $[BO_4]$ 로 바뀌게 되는데 냉각시 구조의 재배열 시간이 짧아 저온에서도 $[BO_3]$ 가 존재하게 되며 따라서 유리 구조에서 약한 영역이 생기기며 수용액과 접촉할 때 많은 붕소와 나트륨이 감소하여 tris-완충용액에서 유리표면의 활성을 증진시킨다고 생각한다.

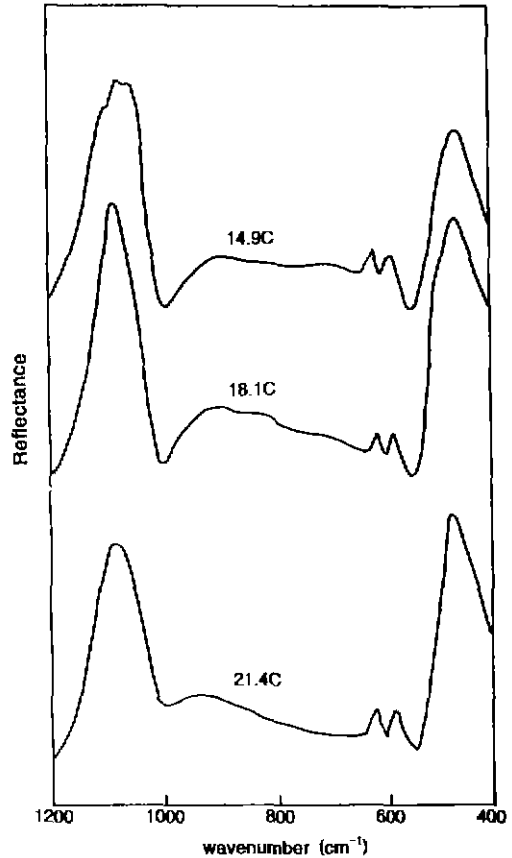


Fig. 4. FT-IRRS spectra of the bioglasses with various CaO substitutions for Na_2O after 20 hours of reaction in tris-buffer solution.

Fig. 4에서 Ca^{2+} 의 첨가로 유리구조의 결함이 강화됐는데도 hydroxyapatite 특성 피크의 변화가 나타나지 않는 것은 Na^+ 가 hydroxyapatite 결정 형성에 참여하지 않고, 또한 hydroxyapatite 결정 조성 중의 하나인 Ca^{2+} 의 양이 유리 조성중에서 증가하므로 용액과 유리의 반응은 덜 되지만 용출되는 Ca^{2+} 양이 차이가 나지 않기 때문에 반응 생성물로서 hydroxyapatite의 양은 차이가 나지 않는 것으로 생각된다.

이렇게 얻어진 hydroxyapatite의 결정상을 관찰하기 위하여 tris-완충용액에 반응시킨 유리들의 표면에 대한 주사전자현미경 관찰 결과를 Fig. 5, 6에 나타내었다. Fig. 5에서 보듯이 tris-완충용액에서 20시간 반응시켰을 경우, Na_2O 를 B_2O_3 로 치환첨가시킨 모든 시편에 대하여 hydroxyapatite가 생겼다. 이는 앞의 적외선 반사 분광 분석 결과에서 PO_4^{3-} 피크의 존재로서 확인한 바와 같다. 그리고 붕소를 치환첨가 하므로서 결정 형태는

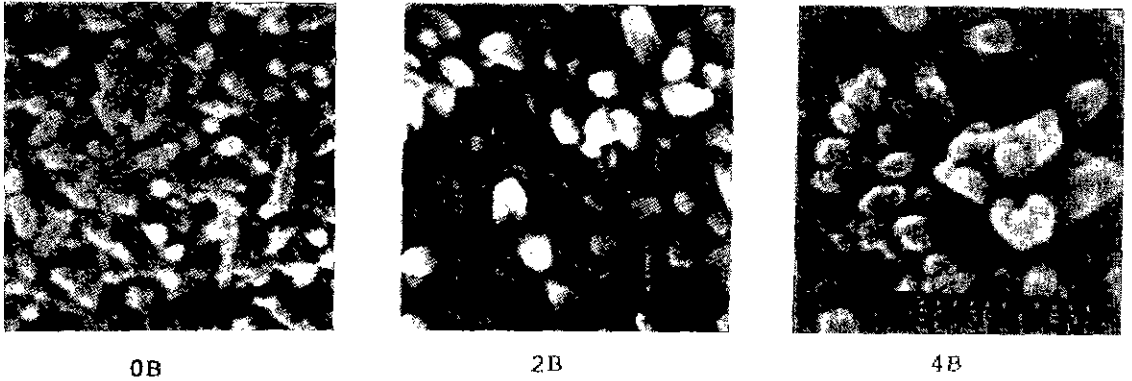


Fig. 5. Scanning electron micrographs of the bioglass surfaces with various B_2O_3 substitutions for Na_2O after 20 hours of reaction in tris-buffer solution.

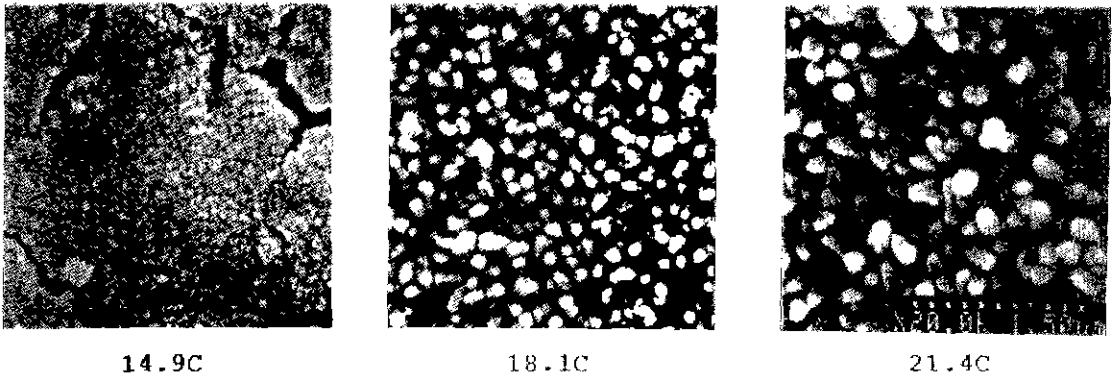


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the bioglass surfaces with various CaO substitutions for Na_2O after 15 hours of reaction in tris-buffer solution.

비정질 calcium-phosphate층이 결정화할 때 결정구조의 비틀림으로 인하여 나뭇잎 형태를 나타내는 대신 주상으로 성장이 잘 이루어 짐을 확인하였다¹²⁾. Na_2O 를 CaO 로 치환첨가시킨 시편들을 tris-완충용액에서 15시간 반응시켰을 경우(Fig. 6)에는 앞의 B_2O_3 치환첨가의 결과와 마찬가지로 전 시편에서 hydroxyapatite가 생성되었으며 CaO 가 증가함에 따라 결정형태가 뚜렷해 짐을 보였다.

3.4. 반응층의 두께변화

Tris-완충용액과의 반응실험후 표면에 생성된 hydroxyapatite의 생성두께를 알아보기 위하여, 반응시편을 에폭시수지에 함침시켜 절단하고, 그 단면에 대하여 에너지 분산 분광분석을 행하였다. 이때 측정에 사용한 시편은 tris-완충용액에서 500시간 반응시킨 시편을 사용하였다. 측정결과 Fig. 7에서와 같이 B_2O_3 치환첨가에 따라 용액

과 반응할 때 유리의 표면에 생성되는 SiO_2 -rich층이 약 $17\ \mu m$ 로부터 $5\ \mu m$ 로 감소하였고, 생체와 결합하는 것으로 알려진 hydroxyapatite층은 약 $6\ \mu m$ 에서 $10\ \mu m$ 로 증가하였다.

Zhu¹³⁾에 의하면 유리가 용액과 반응할때 모든 알칼리 이온들이 이온교환반응에 의하여만 분해되는 것은 아니라고 하였다. 열역학적으로 $Si-O-Na^+$ 에서는 형성하는 OH 결합때문에 이온교환 반응을 하지만, 유리 내에서 $[B(Na)O_4]^-$ 자리에서의 Na^+ 는 B^{3+} 의 전자가 보충을 위하여 비가교산소 보다는 차라리 $[BO_4]$ 와 연결되기 때문에 이온교환과정에 참여하지 않으며 H^+ 같은 비극성 양이온은 Na^+ 가 하는 것과 같이 효과적으로 상쇄될 수 없다. 열역학적으로 이들 자리에서 H^+-Na^+ 교환은 되지 않는다.

따라서 $[B(Na)O_4]^-$ 자리로부터 Na^+ 의 용출은 $[BO_3]^{3-}$ 나 $[BO_4]^{5-}$ 단위의 3 또는 4개 가교산소 결합의 파괴에

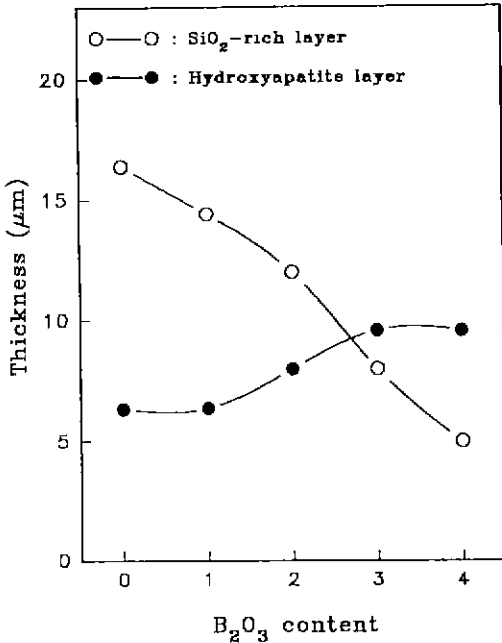
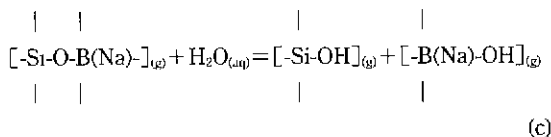
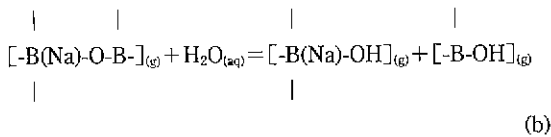
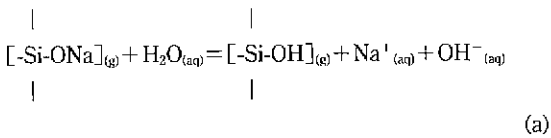


Fig. 7. Thickness of hydroxyapatite and silica rich layer of bioglasses with various B₂O₃ substitution for Na₂O after 500 hours of reaction in tris-buffer solution.

의해 전체단위의 분해, 즉 [B(Na)O₄]⁴⁻의 분해로서 발생할 수 있다. 다음 화학반응식은 Na⁺가 [SiO₄] 또는 [BO₃], [BO₄]와 결합되어 있을 때 이들이 용액과 어떠한 반응거동을 하는가에 대해 나타낸 것이다.



(a)의 경우 Na⁺는 이온교환 반응에 의하여 유리구조로부터 용액으로 빠져나온 것이며 (b), (c)의 경우에는 Na⁺가 이온교환 반응에 의해서가 아니라 앞의 설명에

서와 같이 단위전체의 분해로서 용액으로 빠져나오는 것을 의미 하는 것이다.

이상과 같이 유리구조내에 B³⁺이온이 들어가면 [SiO₄] 구조단위들 사이에서 망목구조를 이루게 되는데 tris-완충용액과 반응시 이들은 이온교환 반응에 의해서가 아니라 [B(Na)O₄]⁴⁻의 수화물, 즉 [-B(Na)-OH]로서 Na⁺이온과 함께 용출이 된다. 따라서 망목구조가 서로 떨어져 되어 [SiO₄] 구조단위도 함께 용출이되는 것으로 생각된다. 그래서 SiO₂-rich층이 B₂O₃ 치환첨가에 따라 감소되며, Ca, P 등도 표면에서의 망목구조 붕괴로 보다 쉽게 용출이 된다. 그러므로 유리 표면에서 수용액으로 빠져나온 이온들이 용해도 한계에 이르게 되고, 낮은 용해도를 가진 성분들이 유리의 교환층(즉, 수용액과의 반응층)에 흡착되게 되며, B₂O₃ 증가에 따라 유리표면으로부터 빠져나올 수 있는 각 이온들의 양 증가로 인해 hydroxyapatite층이 증가하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

55SF 생체유리(55.1SiO₂-2.6P₂O₅-20.1Na₂O-13.3CaO-8.9CaF₂) 조성 중 Na₂O를 B₂O₃로 치환첨가시키고 B₂O₃가 4 mole%인 조성에서 다시 Na₂O를 CaO로 치환첨가한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Na₂O를 B₂O₃로 4 mole%까지 치환첨가하였을 경우 비가교부의 재 연결로 인한 비조화성의 감소로 열팽창계수는 감소하였고 Na₂O를 CaO로 치환첨가 시켰을 경우 비가교부의 산소와의 결합력 강화로 인하여 열팽창계수는 감소하였다.

2. B₂O₃가 증가할수록 hydroxyapatite가 잘 생성되고 CaO의 양이 증가할수록 hydroxyapatite결정상이 명확하게 되었다.

3. B₂O₃가 증가할수록 SiO₂-rich층이 감소하고 hydroxyapatite층이 증가하였다. 그러나 CaO가 증가하여도 hydroxyapatite의 생성에는 변화가 없었다.

감사의 글

본 연구는 1991년 과학재단 특정기초 연구과제(과제번호 : 91-0400-08) 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 作花 濟夫, "バイオセラミックスの展望," セラミックス,

- 24(7), 601-607 (1989).
2. L.L. Hench, "Ceramic Implants for Humans," *Advanced Ceramic Mater.*, **1**(4), 306-310 and 325 (1986).
 3. O.H. Andersson, K.H. Karlsson, "Models for Physical Properties and Bioactivity of Phosphate Opal Glasses," *Glastech. Ber.*, **61**(10), 300-305 (1988).
 4. F.H. Lin, M.H. Hon, "A Study on Bioglass Ceramics in the $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ System," *J. Mater. Sci.*, **23**, 4295-4299 (1988).
 5. 현영창, 신소재핸드북, 신소재핸드북 편집위원회, 403, 세화 (1990).
 6. L.L. Hench and E.C. Ethridge, "Biomaterials-An Interfacial Approach," 62-164, Academic Press, New York & London (1982).
 7. 이호필, 김철영, "Bioglass에서 CaO 대신 MgO의 치환 첨가에 따른 유리구조, 물성 및 Hydroxyapatite 형성," *한국요업학회지*, **27**(8), 979-990 (1990).
 8. K.C. Blakeslee and R.A. Condrate, SR., "Vibrational Spectra of Hydrothermally Prepared Hydroxyapatites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(11), 559-563 (1971).
 9. H. Scholze, 유리공학, 이정훈 역, 반도출판사, 서울 (1989).
 10. G. Fuxi, H. Guosong and C. Shizheng, "Vibrational Spectra of Multicomponent Inorganic Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **52**, 203-210 (1982).
 11. A.E. Clark and L.L. Hench, "The Influence of P^{5+} , B^{3+} and F^{-1} on the Corrosion Behavior of an Invert Soda-Lime-Silica Glass," An Investigation of Bonding Mechanisms at the Interface of a Prosthetic Material Report 5, Univ. Florida (1974).
 12. C.Y. Kim, A.E. Clark and L.L. Hench, "Early Stages of Calcium Phosphate Layer Formation in Bioglasses," *J. Non. Cryst Solids*, **113**, 195-202 (1989).
 13. B. Zhu, "Nuclear Waste Glass Leaching in a Simulated Granite Repository," 168-179, Univ. Florida (1987).