

알루미나에 코팅된 불화물 생체유리에의 수산화 아파타이트 형성

안현수 · 이은성 · 김철영
인하대학교 무기재료공학과
(1999년 7월 10일 접수)

Hydroxyapatite Formation on Fluoride Bioactive Glasses coated on Alumina

Hyun Su Ahn, Eun Sung Lee and Cheol Young Kim

Department of Ceramic Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received July 10, 1999)

초 록

표면활성 생체재료인 생체유리는 생체친화성은 좋으나 기계적 취약성의 문제가 있다. 따라서 본 연구에서는 생체유리의 기계적 취약성을 보완하기 위하여 불소가 포함된 bioglass의 조성 중 SiO_2 를 42몰%와 49몰% 포함한 두가지 생체활성유리를 알루미나 기판에 코팅하여 열처리하였다. 그리고 이들 코팅된 시편을 tris-완충용액에 반응시킨 후 생체활성유리 코팅층 표면에서의 수산화 아파타이트 결정의 형성에 대해 연구하였다. 열처리하였을 때 낮은 열처리온도에서는 $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ 결정이 높은 열처리온도에서는 wollastonite(CaSiO_3) 결정이 생성되었다. 한편, $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ 결정이 생성된 시편을 tris-완충용액에서 반응시켰을 때는 SiO_2 의 양이 많을 때는 수산화 아파타이트 결정 형성이 느리게 나타났으나, wollastonite 결정이 생성된 시편의 경우 SiO_2 의 양에 관계없이 모두 20분부터 수산화 아파타이트 결정이 형성되었다. 또한 반응용액 중으로 용출되어 나온 P^{5+} 이온의 양은 $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ 결정에서 보다 wollastonite 결정의 경우에서 더 많았고, Na^+ 와 Ca^{2+} 이온의 용출량은 그 반대로 $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ 결정이 생겼을 때 더 많이 용출되었다.

ABSTRACT

Bioglass, which is one of the surface active biomaterials, has a good biocompatibility but a poor mechanical strength. In the present work, therefore, two types of fluoride-containing bioglasses were coated on an alumina to improve mechanical strength. Crystallization of the coating layer and the hydroxyapatite formation on the bioactive glass coatings in tris-buffer solution were studied. When bioactive glass coated alumina was heat-treated, $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ crystal was formed on the layer at lower temperature, while wollastonite(CaSiO_3) was obtained at higher temperature. Hydroxyapatite forming rate on the coating layer with $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ crystal was delayed with SiO_2 contents in glass composition. However, the hydroxyapatite was developed in 20 minutes regardless SiO_2 contents when the coating layer crystallized into wollastonite. More amount of P^{5+} ions were leached out of the coating layer with wollastonite than that with $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ crystal, while Na^+ and Ca^{2+} ions were leached out more easily from the $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ crystal containing coating layer.

Key words : Hydroxyapatite, Bioactive glass, Alumina, Wollastonite, Tris-buffer solution, Leaching

1. 서 론

표면활성 생체재료인 생체유리는 유리의 조성을 변화시켜가며 물리적, 화학적, 생물학적 성질에 대한 연구를 통하여 생체에 이식한 후 생체조직과의 친화성이 매우 우수하다는 점은 밝혀졌으나,¹⁾ 기계적강도가 저하된다는 단점으로 인해 힘이 가해지는 부위에서의 실용 단계에는 미치지 못하고 있다. 따라서 이에 대한 단점의 보완 방법으로 Greenspan과 Hench²⁾는 아주 치밀한 고순도 알루미나 기판에 생체유리(45S5)를 코팅시켜 높은 강도를 주

었으며 생체실험에서 새로운 뼈가 생성됨을 보고하였다.

한편 생체유리의 조성중에 불소가 포함되면 용융점이 낮아지고 알루미나를 잘 분해시켜 알루미나와의 결합이 잘 이루어지며, 불화물 생체유리 표면에서 apatite 형성 속도가 빨리 진행된다고 보고되어 있다.³⁾ 그리고 Kim 등^{4,5)}의 연구에 의하면 불소가 포함되지 않은 생체유리보다는 불소를 포함한 생체활성유리를 코팅시킨 시편에서 수산화 아파타이트 형성속도가 더 빠르다고 보고되어 있다. 따라서 본 연구에서는 생체유리의 조성 중 불소를 포함한 생체활성유리를 택하였다.

이상에서 살펴본 것처럼 생체유리는 생체조직과의 결합은 향상되지만 기계적 취약성이 문제가 되기 때문에 이에 대한 보완 방법으로, 기계적 성질이 우수한 알루미늄에 생체유리를 코팅시키는 방향으로 연구가 일부 진행되어 왔지만 현재까지는 45S5 생체유리(46.1% SiO₂, 26.9% CaO, 24.4% Na₂O, 2.6% P₂O₅; 몰비)를 알루미늄에 코팅하는 연구만이 보고 되고 있다. 그리고 이들 코팅된 생체활성유리 표면에서의 수산화 아파타이트 결정 형성에 대한 연구가 아직 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는, 생체유리 조성 중 SiO₂의 양을 42몰%와 49몰% 포함한 두가지 유리 조성을 택하여 이들 생체활성유리를 알루미늄에 코팅시킨 후 코팅층 결정화 현상을 관찰한다. 그리고 시편을 tris-완충용액에 반응시켰을 때 생체활성유리 코팅층에서의 수산화 아파타이트 결정 형성에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편의 제작

본 연구에서 택한 코팅용 생체유리로는 Table 1과 같이 2개의 유리 조성을 택 하였다. 즉 P₂O₅는 2.6몰%로 고정하고 SiO₂를 42몰%, 49몰%로 변화 시켰으며 예비 실험 결과 불소의 존재가 알루미늄과의 결합을 증진 시켰기 때문에 모든 조성의 유리에 CaF₂를 첨가시켰다. 유리를 제조하기 위한 원료로는 SiO₂, H₃PO₄, Na₂CO₃, CaCO₃, CaF₂의 일급시약을 사용하였다. 먼저 Table 1의 조성에 맞게 유리 배치를 각각 측량하여 30분간 잘 혼합한 후 백금 도가니에 넣고 조성에 따라 1050°C 및 1300°C 에서 각각 2시간 동안 용융한 후, 흑연 몰드에 부어 냉각시켜 유리를 얻었다. 이들 유리를 알루미늄 유막에서 분쇄하여 입자크기가 44 μm 이하가 되도록 체분리를 하였다. Table 1에는 이들 유리에 대한 열팽창계수도 함께 실었다.

이들 유리 분말을 아세톤에 분산시켜 지름이 20 mm, 두께가 1 mm인 알루미늄 기판위에 두께가 60 μm가 되도록 스프레이 코팅 한 후 건조시켰다. 이들 시편은 1000°C에서 1300°C 까지 50°C 간격으로 변화시키며 30분간 열처리한 후 급냉시켰다

Table 1. Batch Composition of Bioactive Glasses

sample	(mole %)					
	SiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	CaO	CaF ₂	TEC (°C ⁻¹)
42SF	42.1	2.6	26.4	17.3	11.6	173×10 ⁻⁷
49SF	49.1	2.6	22.9	15.2	10.2	150×10 ⁻⁷

2.2. X-선 회절분석

열처리하는 동안 코팅 유리층에서 일어나는 결정화현상을 알아보기 위하여, 각 열처리온도에서 60 μm 두께로 생체활성유리를 코팅한 알루미늄 기판의 코팅 유리층 표면에 대한 X-선 회절분석을 행하였다. 사용한 기기는 X-ray diffractometer(Philips., PW-1719)이고, 타겟트는 CuKα(Ni filter)를 사용하였다.

2.3. 용액 반응 실험

생체유리 코팅층에 뼈와의 결합에 필수적인 수산화 아파타이트 결정 형성 과정에 대하여 알아보려고 생체유리가 코팅된 알루미늄 기판을 유사 생체용액인 Trishydroxymethyl aminomethane 완충용액(Tris-완충용액)에 용액 반응 실험을 행하였다. Tris-완충용액 제조 방법은 다른곳에 설명하였다.⁶⁾ 이때 Tris-완충용액의 pH는 7.2로 고정하였으며, 시편의 표면적대 용액부피의 비를 0.1 cm²이 되도록 반응용액을 폴리에틸렌 용기에 넣고 37°C의 수조 내에서 반응시간을 변화시키며 용액 반응 실험을 수행하였다.

2.4. 반응후 반응 표면 관찰 및 이온 용출량 측정

용액 반응 실험 후 시편의 반응 표면에 대한 미세 구조를 알아보기 위하여 주사 전자 현미경 관찰을 행하였다. 이때 사용한 주사 전자 현미경은 Hitachi X-650 이었고 25 kV의 가속 전압으로 관찰하였다

그리고 용액 반응 실험 후 코팅 유리층에서 반응 용액으로 용출되어 나온 Na⁺ 및 Ca²⁺ 이온들의 이온 용출량을 원자 흡수 분광기(Shimadzu, AA-670/G V-5)로 측정하였다 또한 P³⁺이온의 용출량 측정에는 자외선-가시선 분광분석기 (Shimadzu, UV-260)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코팅층의 표면분석

49SF 생체유리가 코팅된 시편을 열처리 온도를 1000°C에서 1300°C 사이에서 변화시키며 30분동안 열처리한 후 코팅층에 대한 X-선 회절분석결과를 Fig. 1에 나타내었다.

그 결과 1050°C 까지의 열처리 온도에서는 생체유리 코팅층에 Na₂CaSi₃O₈ 결정상이 생성되었고, 1100°C 이상에서는 Na₂CaSi₃O₈ 결정이 소멸되고 새로운 결정상인 wollastonite(CaSiO₃)가 형성되었다. 42SF 생체유리의 경우에도 비슷한 현상이 일어났다.

이처럼 알루미늄 기판에 생체유리를 코팅하게 되면 일정 온도 이상에서 wollastonite결정이 생성되는데, 42SF 유리는 1050°C 이상에서, 49SF 유리에서는 1100°C 이상

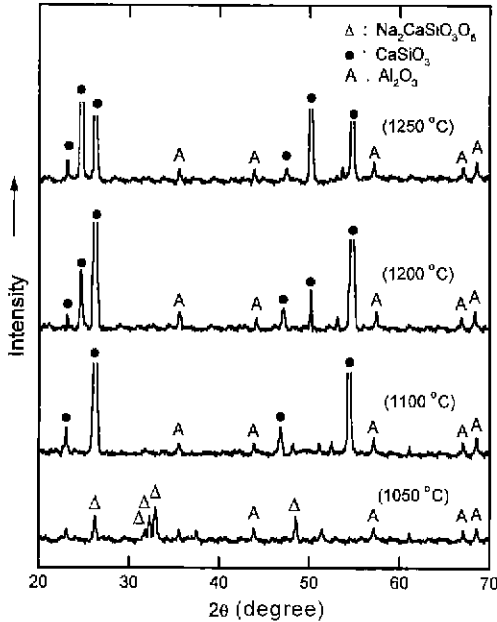


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of 49SF bioactive glass coatings, heat-treated at various temperatures for 30 min

에서 wollastonite 결정이 형성되었다. 즉, 생체유리 조성 중의 SiO_2 의 양이 많았을 때 wollastonite 결정상은 높은 열처리 온도에서 생성되었다. 생체유리를 코팅한 후 열처리하면 상당량의 알루미늄이 코팅유리층으로 침투하게 되는데 알루미늄의 확산량은 온도가 증가할수록 증가한다 wollastonite 결정이 형성되기 시작되는 온도에서의 알루미늄 확산량이 $1\sim 2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ 정도로서 유리층으로 확산되어 들어간 알루미늄이 wollastonite 결정 형성에 도움을 준 것으로 생각된다. 전체 열처리 온도 구간에서 Al_2O_3 결정상이 약하게 나타남을 볼수 있는데 이것은 유리층으로 확산된 알루미늄 때문이 아니고, 코팅두께가 $60 \mu\text{m}$ 로 얇기 때문에 알루미늄 기관에 대한 X-선회절 피크가 나타난 것이다.

3.2. 용액반응후 반응표면관찰

42SF 또는 49SF 유리를 알루미늄에 코팅하고 1000°C 및 1200°C에서 30분간 열처리하면 1000°C에서는 코팅층 표면에 각각 $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ 결정이, 1200°C에서는 wollastonite 결정이 생성된다. 이들 시편들을 Tris-원충용액에 시간을 변화시키며 반응시킨 후 유리 코팅층 표면에 생성된 수산화 아파타이트 결정을 알아보기 위하여 주사전자 현미경 관찰을 하였다. 그리고 그 결과를 Fig. 2 및 Fig. 3에 실었다.

1000°C에서 열처리한 시편들($\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ 결정이 생

성된 경우)의 경우 42SF 유리는 30분부터, 49SF 유리는 3시간부터 주상의 수산화아파타이트 결정이 형성되었고, 1200°C에서 열처리 한 시편들(wollastonite 결정이 생성된 경우)에서는 SiO_2 의 양에 상관 없이 모두 20분부터 잎사귀 모양의 수산화 아파타이트가 형성되었다. 1200°C 열처리 시편에서의 수산화 아파타이트 형성 속도는 생체 반응성이 가장 빠르다는 45S5 생체유리보다도 빠르게 나타났다.⁴⁾

Kim⁴⁾등에 의하면 불소가 치환 첨가된 생체유리를 반응 용액에 반응시키면 주상의 수산화 아파타이트 결정이, 그리고 불소가 없는 생체유리에서는 잎사귀 모양의 수산화 아파타이트 결정이 형성된다고 보고하였다. 이 결과를 본 실험 결과와 연관 시켜 보면 1000°C에서 열처리한 시편의 경우 유리상으로부터 불소 이온이 Tris-원충 용액중으로 많이 용출되어 나와 아파타이트를 형성할 때 참여하여 주상의 수산화 아파타이트를 형성하고, 반면 1200°C로 열처리한 시편의 경우 코팅 유리층으로부터 불소 이온의 용출이 심하지않기 때문에 잎사귀모양의 수산화 아파타이트가 형성된 것으로 생각된다. 용액중의 불소이온을 측정할 수 없었다.

그리고 wollastonite 결정이 형성된 표면에서 수산화 아파타이트가 빨리 형성되는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, 코팅층에서 wollastonite 결정을 형성하게 되면 유리로부터 결정 생성을 위하여 CaO, SiO_2 만을 소모하게 되고 매트릭스상에는 주로 $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 농도가 높은 상이 남게 된다. 따라서 이 매트릭스상의 화학적 내구성이 낮아지면서 P-이온의 용출이 쉽기 때문에 생체유리 조성중의 SiO_2 양에 상관없이 수산화 아파타이트 형성이 빠르게 이루어진다고 생각된다.

Greenspan²⁾은 알루미늄에 생체유리를 코팅한 후에 열처리하는 동안 유리층으로 확산되어 들어간 Al-이온이 표면 활성을 저하시켜 모유리에 비하여 수산화 아파타이트 결정의 형성을 지연시킨다고 보고하였으나, 본 실험의 결과에서는 1200°C로 열처리 한 시편에서 오히려 수산화 아파타이트형성이 빠른 것으로 미루어 보아 확산되어 들어간 Al-이온은 wollastonite 결정성장에는 영향을 미치지만 수산화 아파타이트 결정 석출에는 영향을 미치고 있지 않다. X-선 회절 분석 등에서 확인되고 있지는 않지만 확산된 Al-이온은 wollastonite 결정에 포함되었거나 단독 Al_2O_3 결정으로 존재할 가능성이 있다고 생각된다.

3.3. 용액반응후 이온 용출량 측정

1000°C 및 1200°C에서 열처리한 시편들을 tris-원충용액에 반응시간을 8분에서 40시간까지 변화시키며 반응시킨 후, 생체유리 코팅층에서 반응용액 중으로 용출되어 나온 P^{5+} , Na^+ , Ca^{2+} 이온들의 용출량을 측정하여 그 결

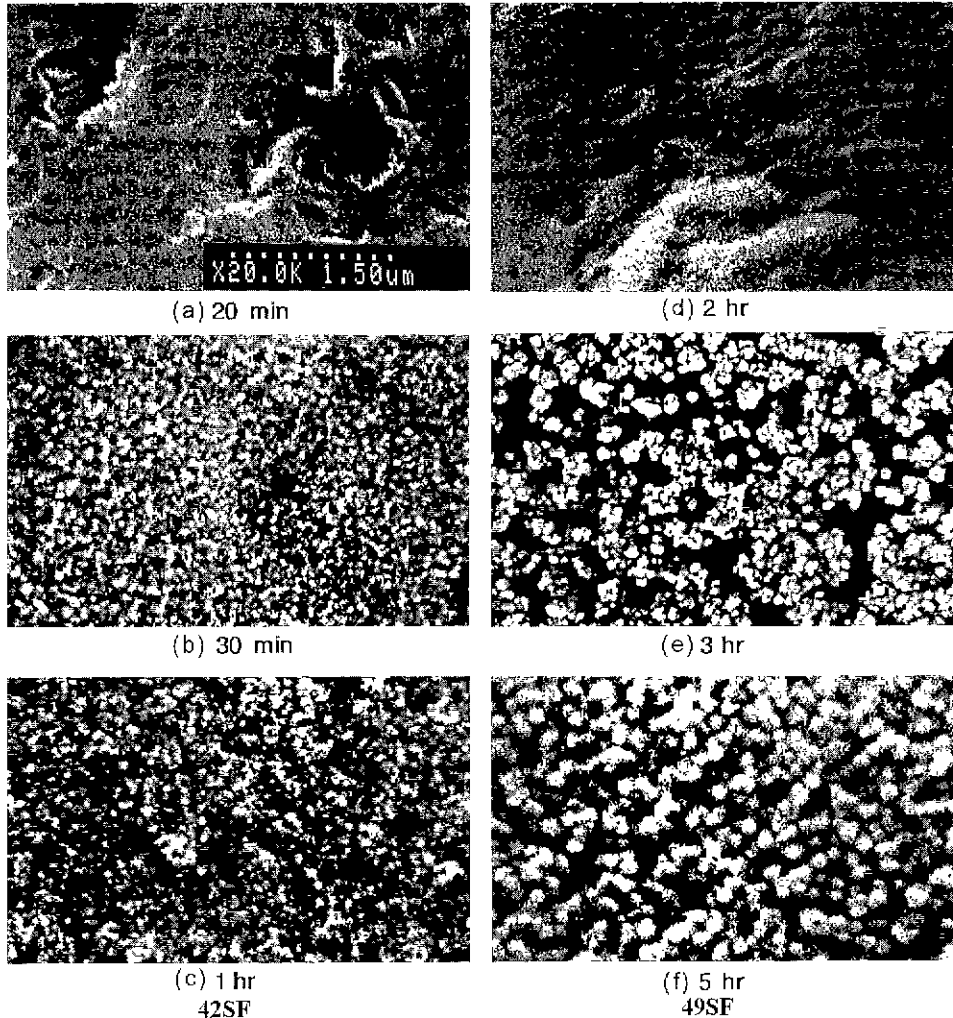


Fig. 2. SEM of reacted surface in tris-buffer solution for the 42SF and 49SF bioactive glass coatings, heat-treated at 1000°C for 30 min.

과를 Fig. 4, 5, 6에 나타내었다. 이때 반응전 tris-원충용액에는 이들 이온이 들어있지 않다.

Fig. 4에서처럼 P^{5+} 이온은 반응시간이 증가함에 따라 용출량이 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 이는 반응 초기에는 P^{5+} 이온이 유리층으로부터 용출되어 나오다가 시간이 지나면서 유리층 표면에 수산화 아파타이트 결정이 형성하게 되고 이때 P^{5+} 이온은 수산화 아파타이트 결정에 참여하면서 용액내 P^{5+} 이온 농도는 감소하게 된다. 즉, 코팅 유리층으로부터의 P^{5+} 이온 용출속도 보다 수산화 아파타이트로의 P^{5+} 이온 침적속도가 크면 반응용액 중 P^{5+} 이온 농도는 감소하게 된다. 두 조성의 유리 모두에서 이와 같은 경향을 보였으며 SiO_2 의 양이 많은 생체유리를 코팅하였을 때 최고의 P^{5+} 농도를 나타내는 시간은 길게 나타났다. 1200°C의 열처리 온도에서 코팅시킨

시편에서는 SiO_2 의 양이 42몰%일 경우 2시간에서 최대점이 나타났으나 49몰%의 경우에는 40시간의 반응 시간에서도 최대점은 나타나지 않았다.

그리고 코팅층이 $Na_2CaSi_3O_8$ 결정으로 되어있을 때 (1000°C 열처리) 보다 wollastonite 결정으로 되어있을 때 (1200°C 열처리) P^{5+} 이온의 용출량이 더 많았다. 이것은 1200°C의 열처리 온도에서 $CaSiO_3$ 의 wollastonite 결정이 생기면 이 결정의 주위에 있는 매트릭스에는 화학적 내구성이 약한 $Na_2O-P_2O_5$ 의 상대적인 양이 많게 되나, $Na_2CaSi_3O_8$ 결정에서는 $Na_2O-P_2O_5$ 의 매트릭스가 적다. 따라서 wollastonite 결정이 생긴 1200°C 열처리 시편에서 P^{5+} 이온의 용출이 쉽게 나타나고 있다.

다음은 생체활성유리를 알루미늄 기판에 열처리 온도를 변화시키며 30분간 열처리하여 코팅시킨 후, 이들 시

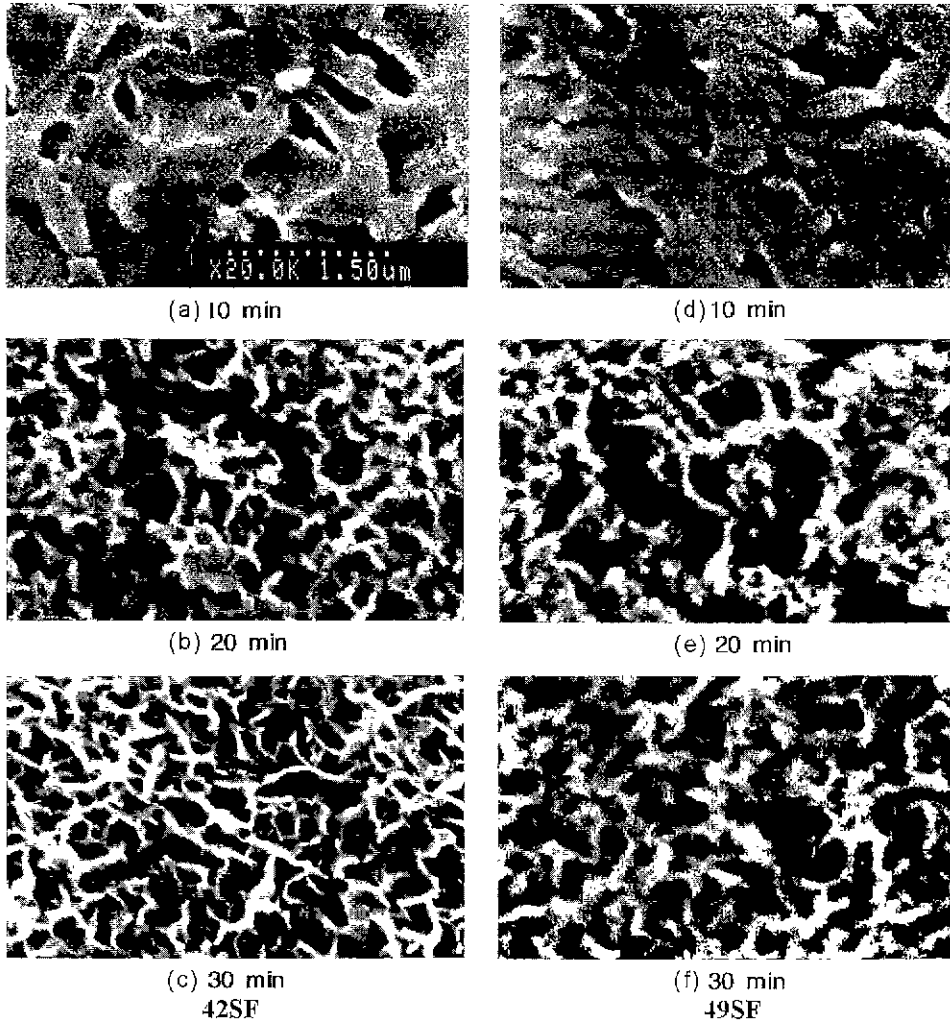


Fig. 3. SEM of reacted surface in tris-buffer solution for the 42SF and 49SF bioactive glass coatings, heat-treated at 1200°C for 30 min.

편을 tris-완충용액에 1시간 동안 반응시켜 반응용액 중으로 용출되어 나온 P^{5+} 이온의 용출량을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다.

그 결과 열처리온도가 증가함에 따라 P^{5+} 이온의 용출량이 증가하다 감소하였다 즉, SiO_2 의 양이 42몰% 조성에서는 1150°C에서, 49몰% 조성에서는 1200°C에서 P^{5+} 이온의 용출량이 가장 많았다. 이 현상은 코팅층의 결정상 종류와 연관시켜 해석할 수 있는데 42SF의 경우 1150°C에서 그리고 49SF 코팅층은 1200°C에서 wollastonite 결정이 많이 생긴다. 그리고 1250°C 이상의 높은 열처리 온도에서는 이 wollastonite 결정이 다시 녹기 때문에 생체활성유리 코팅층에 존재하는 wollastonite 결정상이 줄어들어, 상대적인 $Na_2O-P_2O_5$ 의 양이 줄게되므로 반응용액 중으로 용출되어 나온 P^{5+} 이온의 용출량은

다시 감소하는 것이라 생각된다.

다음은 42SF 및 49SF 유리를 알루미늄 기판에 코팅 후 1000°C 및 1200°C로 30분간 열처리하고 tris-완충용액에 반응시켰다. 그리고, 반응시간 변화에 따른 반응용액으로 용출되어 나온 Na^+ 와 Ca^{2+} 이온의 용출량을 Fig. 6에 나타내었다.

그 결과 두 이온의 용출량 모두 반응시간이 증가함에 따라 증가하였고, 1000°C에서 열처리시킨 시편에 비해서 1200°C에서 열처리시킨 시편에서 Na^+ 와 Ca^{2+} 이온의 용출량이 현저히 적었다 이는 1000°C에서 보다는 1200°C에서 열처리시켰을 때 온도가 높아 알루미늄 기판으로부터 생체활성유리 코팅층으로 확산되어 들어간 알루미늄의 양이 더욱 많았기 때문이다. 유리층으로 확산되어 들어간 알루미늄의 Al- 이온이 코팅유리층의 형성체로 작

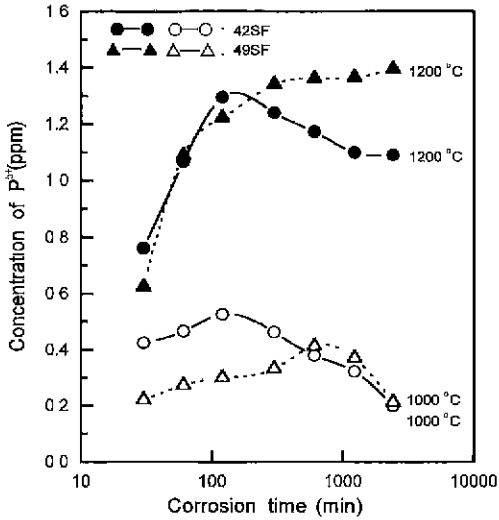


Fig. 4. Phosphorus ion concentration in reacted solution with corrosion time for the 42SF and bioactive glass coatings, heat-treated at 1000°C and 1200°C for 30 min.

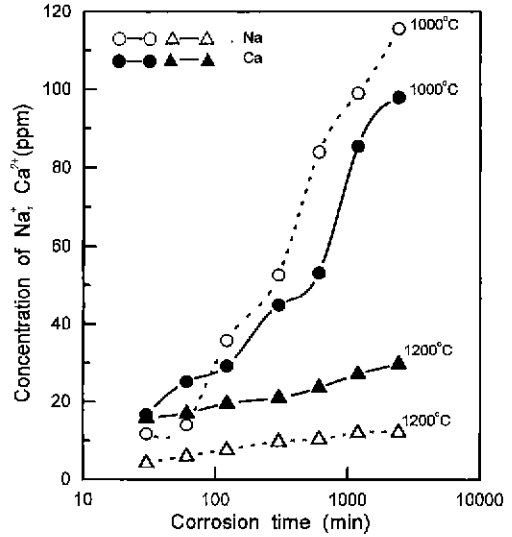


Fig. 6. Sodium and calcium ions concentration in reacted solution with corrosion time for 42SF bioactive glass coatings, heat-treated at 1000°C and 1200°C for 30 min.

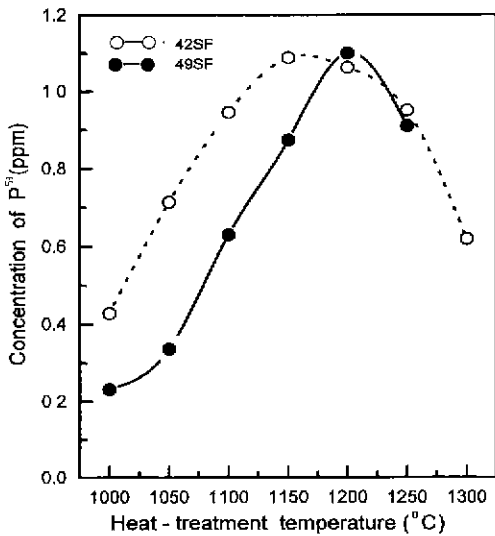


Fig. 5. Phosphorus ion concentration in one hour reacted solution with heat-treated for the 42SF and 49SF bioactive glass coatings, heat-treated at various temperature for 30 min.

용하여 생체활성유리 코팅층에서 비가교산소가 줄어들면서 화학적 내구성인 높은 견고한 구조로 되어 수식체로 있는 Na⁺, Ca²⁺ 이온의 용출을 힘들게 하고 있다.

또한 1000°C에서 열처리시킨 시편에서는 Na⁺ 이온의 용출량이 Ca²⁺ 이온의 용출량보다 약간 많은 반면, 1200°C의 경우에는 Na⁺ 이온보다 Ca²⁺ 이온의 용출량이

더욱 많았다. 이는 1000°C에서 열처리시키면 코팅유리층 전체가 Na₂CaSi₃O₈ 결정으로 되어있으며 이때의 Na₂O와 CaO의 몰비가 1:1로 되어있기 때문에, 이 결정 주위의 매트릭스에 남아있는 Na₂O와 CaO의 양이 비슷하여 용출되기 쉬운 수식체인 Na⁺ 이온의 용출량이 약간 크게 나타났다. 반면 1200°C로 열처리하면 코팅유리층에는 CaO와 SiO₂의 몰비가 1:1로 된 wollastonite 결정이 형성되고, 용액반응에서의 반응시 이 결정이 부식되기 때문에 Na⁺ 이온보다는 Ca²⁺ 이온의 용출량이 더욱 많았던 것이라 생각된다.

이상에서 살펴본 바에 의하면 수산화 아파타이트 결정 형성에 중요한 역할을 하는 Ca²⁺와 P⁵⁺ 이온의 용출량 중 Ca²⁺ 이온은 수산화 아파타이트 결정을 형성시키는데 충분한 양이 용출되었고, P⁵⁺ 이온의 용출량은 Ca²⁺ 이온의 용출량에 비해서 매우 적었다. 따라서 반응용액 증으로 용출되어 나온 P⁵⁺ 이온의 양이 많을수록 생체활성유리 코팅층으로의 침적량도 많게되어 수산화 아파타이트 결정형성을 용이하게 할 수 있을 것임을 예상할 수 있다.

4. 결 론

SiO₂를 42몰%, 49몰%를 포함하는 두가지의 조성의 불화물 생체유리를 알루미늄에 코팅하였다. 이들 시편을 tris-원충용액에 반응시킨 후 코팅층에서의 수산화 아파타이트 결정형성에 대한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 코팅층 유리는 열처리 후 결정화 하였으며 낮은 온도에서는 $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ 결정이 높은 온도에서는 wollastonite(CaSiO_3)결정이 얻어졌다.

2. Tris-완충용액에 반응시켰을 때 $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ 결정이 생성된 시편에서는(1000°C 열처리) SiO_2 의 양이 증가할수록 수산화 아파타이트 결정형성이 지연되었으나, wollastonite 결정이 생성된 시편에서는(1200°C 열처리) SiO_2 의 양에 관계없이 모두 20분부터 수산화 아파타이트 결정이 형성되었다.

3. 반응용액 중으로 용출되어 나온 P^{3-} 이온의 양은 $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ 결정에서보다 wollastonite 결정의 경우에 더 많았고, Na^+ 와 Ca^{2+} 이온의 용출량은 그 반대로 $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ 결정이 생겼을 때 더 많았다. 그리고 SiO_2 의 양이 많은 경우 반응이 지연되어 이들 이온의 용출량이 더 적었다.

감사의 글

이 연구는 1995년도 교육부 첨단공학(신소재 분야) 학술 연구 조성비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. L. L. Hench, "Biomaterials," Science, **208**(23), 826-831 (1980).
2. D. C. Greenspan and L. L. Hench, "Chemical and Mechanical Behavior of Bioglass-Coated Alumina." *J. Biomed. Mater. Res. Symp.*, **7**, 503-509 (1976).
3. L. L. Hench, D. B. Spilman, and D. R. Nollelli, *Biological and Biomechanical Performance of Biomaterials, "Fluoride Bioglasses."* Elsevier, Amsterdam, 1986.
4. 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)
5. C. Y. Kim, A. E. Clark and L. L. Hench. "Compositional Dependence of Calcium Phosphate Layer in Fluoride Bioglasses." *J. Biomed. Mater. Res.*, **26**, 1147-1161 (1992).
6. 이은성, "알루미늄에 코팅된 생체활성유약의 결정화에 따른 수산화 아파타이트의 형성," 석사학위논문, 인하대학교 (1995)