

알루미나에 코팅된 생체활성유리의 결정화에 따른 수산화 아파타이트 형성

이은성 · 지상수 · 김철영[†]

인하대학교 세라믹공학과

(2003년 2월 17일 접수; 2003년 3월 17일 승인)

Hydroxyapatite Formation on Crystallized Bioactive Glass Coat on Alumina

Eung-Sung Lee, Sang Soo Jee, and Cheol Young Kim[†]

Department of Ceramic Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received February 17, 2003; Accepted March 17, 2003)

초 록

생체활성 유리를 알루미나 기판에 코팅하고 이를 유사 생체 용액에 반응시켰을 때 코팅 유리층 표면에 생성된 수산화 아파타이트 형성 거동 변화에 대하여 연구하였다. 알루미나에 코팅된 생체 활성 유리를 여러 온도에서 열처리하였을 때 다양한 종류의 결정상이 나타났으며, 특히 1100°C에서 열처리하였을 때는 β -wollastonite와 apatite, 1200°C에서 열처리하였을 때는 α -wollastonite와 apatite가 생성되었다. 이들 시편을 tris-완충용액에 반응시켰을 때, α -wollastonite 결정의 부식 속도가 β -wollastonite의 부식 속도보다 빨랐다. 그리고 이들 시편을 유사 생체 용액과 반응시켰을 때는 두 코팅층 표면에서 수산화 아파타이트가 형성되었는데, 그 형성 속도는 α -wollastonite가 포함된 시편에서 더 빨랐다.

ABSTRACT

Alumina glazed with a bioactive glass reacted in Simulated Body Fluids(SBF) to investigate the behavior of hydroxyapatite formation on the glass coat layer. Various crystalline phases were found depending on the firing temperatures when the bioactive glass coat was heat-treated. The glass coat was crystallized into β -wollastonite and apatite when fired at 1100°C, and α -wollastonite and apatite when fired at 1200°C. Those samples reacted in SBF, and it is observed that hydroxyapatite developed on the surface of the crystallized glaze. Its formation was much easier in the sample with α -wollastonite than with β -wollastonite. This is because that the α -wollastonite dissolves more easily than β -wollastonite does in SBF.

Key words : Bioactive glass coat, Alumina, Hydroxyapatite, Simulated body fluids, Wollastonite

1. 서 론

과손된 골조직을 대체하기 위하여 많은 재료들이 사용되어 왔는데, 이들 중 대표적인 것으로 알루미나, 지르코니아, 티타늄과 같은 고강도 생체 불활성 재료를 들 수 있다.¹⁾ 또, 생체 불활성 재료 이외에도 소결 수산화 아파타이트나 생체 유리와 같은 생체 활성 재료들도 골조직 대체 재료로서 이용되고 있다.²⁾

생체 불활성 재료가 인체 내에 이식되는 경우에는 이식 재료와 골조직이 직접 결합하지 못하고 기계적으로 결합하기 때문에 이식 후 마모 등에 의하여 이식 재료가 손상을 받게 되고 이식 재료에서 떨어져 나온 조각들에 의하여 골 흡수 현상이 발생해 이식 재료가 이탈되는 부작용이 발생할 수 있다.³⁾ 또, 골조직과 직접 화학적 결합을

하는 것으로 알려진 수산화 아파타이트나 생체 유리의 경우에는 골흡수 현상과 같은 부작용은 나타나지 않으나 골조직에 비하여 기계적 특성이 매우 낮기 때문에 하중이 가해지는 부분에는 사용하지 못하는 단점이 있다.⁴⁾

이와 같은 이식 재료의 단점을 극복하기 위한 방안으로 생체 불활성 재료 표면에 생체 활성 재료를 코팅하는 방법이 연구되고 있다.^{5,6)} 이 방법 중 대표적인 것으로는 플라즈마를 이용한 열분사 방법이 있다.⁷⁾ 이는 고온의 플라즈마를 이용하여 수산화 아파타이트 분말을 용융시켜 이식 재료 표면에 분사, 코팅하는 방법이다. 하지만 고온의 플라즈마를 이용하기 때문에 생체 활성 재료의 구조나 화학적 특성이 변화하여 골조직과 결합하는 능력이 저하된다.⁸⁾

또 다른 코팅 방법으로는 생체 유리를 알루미나와 같은 고강도 생체 이식 재료 표면에 코팅하여 생체활성을 부여하는 방법이 있다.⁹⁾ 그러나 45S5로 알려진 생체유리의 열팽창계수는 $157 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ¹⁰⁾ 정도로 $80 - 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ¹¹⁾ 정도의 열팽창계수를 갖는 일반 세라믹 재료에 열처리하

[†]Corresponding author : Cheol Young Kim

E-mail : cheolkim@inha.ac.kr

Tel : +82-32-860-7525 Fax : +82-32-862-0129

여 코팅할 경우 냉각 과정에서 생기는 열응력 때문에 두 재료간 계면에서 파괴가 일어날 수 있다.¹²⁾

따라서, 본 연구에서는 45S5 생체 유리에서 SiO₂양을 55.1 mol% 까지 증가시키고 Na₂O의 양을 감소시켜 열팽창 계수를 알루미늄의 열팽창 계수에 근접하도록 하였다. 그리고 불소를 첨가하여 생체 활성 저하를 방지한 생체 활성 유리를 제조하였다.^{13,14)} 그리고 이 유리를 알루미늄에 코팅한 후 열처리하여 열처리 온도에 따른 코팅 유리층의 결정화 현상에 대하여 연구하고, 코팅층에 생성된 결정상에 따른 수산화 아파타이트 형성 속도 변화에 대하여 비교 관찰하려 한다.

2. 실험방법

2.1. 모유리와 코팅 시편의 제조

본 연구에서는 55SF3.4P(55.1SiO₂-3.4P₂O₅-9.2Na₂O-27.8CaO-4.5CaF₂; mole%) 생체 활성 유리를 제조하여 알루미늄에 코팅하는 생체활성 유약으로 사용하였으며, 이 유리를 제조하기 위한 원료로는 일급 시약인 SiO₂, H₃PO₄, Na₂CO₃, CaCO₃, CaF₂를 사용하였다. 모유리 제조를 위하여 위의 조성을 각각 유리 100 g 기준으로 칭량하여 30분간 잘 혼합하고, 70 cc 백금 도가니를 이용하여 1500°C에서 4시간 동안 용융한 후 스테인리스 강판에 부어 유리를 얻었다.

그리고 위 유리를 마노 유발 분쇄기에서 2시간 동안 분쇄한 후 325 mesh 표준체를 통과시켜 입자크기가 44 μm 이하인 유리 분말을 얻었다. 적당량의 유리분말과 아세톤을 분사 용 유리용기에 넣고 혼합한 후 이들 유리 분말을 공기 분사기를 이용하여 순도 99%의 알루미늄 기판 위에 코팅하였다. 이렇게 생체 활성 유리가 코팅된 알루미늄을 튜브로에서 온도를 변화시키며 30분간 열처리한 후 공기 중에서 급냉하여 반응 시편을 얻었다. 이때 코팅된 유리층의 두께는 60 μm가 되도록 하였다.

2.2. 반응용액의 제조 및 용액반응실험

본 실험에 사용된 반응용액 조성을 Table 1에 나타내었다. 결정상의 부식 속도를 측정하기 위한 Tris-완충용액(TBS)¹⁵⁾은 0.2 M의 tris(hydroxymethyl)-aminomethane (C₄H₁₁NO₃) 용액을 제조한 후 0.2 M의 HCl를 첨가하여 완충용액의 pH가 7.3이 되도록 하였다. 수산화 아파타이트의 생성 유무를 알아보기 위한 유사 생체 용액(Simulated Body

Fluids : SBF)¹⁶⁾은 위에서 제조한 tris-완충용액에 채액에 녹아있는 무기물 이온을 공급하기 위하여 Table 1의 조성에 맞게 NaCl, KCl, NaHCO₃, K₂HPO₄ · 3H₂O, MgCl₂ · 6H₂O, CaCl₂, Na₂SO₄를 첨가한 후 완전히 용해시킨 다음, 0.2 M의 HCl로 pH가 7.3이 되도록 제조하였다.

이들 반응 용액을 50 cc 폴리에틸렌 용기에 채운 후 시편을 테프론 실에 매달아 37°C로 유지된 항온조 내에서 반응시켰다. 이때 시편의 표면적 대 용액의 부피비(S.A./V.)는 0.1 cm⁻¹이 되도록 하였다. 일정시간 용액과 반응한 시편은 반응 용기에서 꺼내어 증류수와 아세톤에 순차적으로 세척한 후 각종 분석을 실시하였다.

2.3. 박막 X-선 회절분석과 주사전자 현미경 관찰

열처리 과정에서 생성된 결정상과 용액반응 후 표면에 생성된 수산화 아파타이트 결정상을 조사하기 위하여 박막 X-선 회절 분석을 실시하였다. 박막 X-선 회절분석기는 Philips사의 PW3719를 사용하였고, 가속전압 40 kV, 입사각(incident beam angle) 1.5°, Cu target, scan speed : 0.08/sec, 2θ : 20~60°의 조건에서 측정하였다.

반응표면에 대한 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자 현미경으로 시편의 표면을 관찰하였다. 시편의 표면은 Au로 5분간 코팅하였으며, Hitachi사의 X-650주사전자 현미경을 사용하여 25 kV의 가속전압으로 관찰하였다.

2.4. 반응 후 이온 용출량 측정

용액 반응 실험 후 시편으로부터 반응용액으로 용출되어 나온 Ca²⁺ 이온의 용출량을 원자 흡수 분광분석기(Thermo Jarrell Ash, AA-Scan 1)로 측정하였다. 그리고 Si⁴⁺, P⁵⁺ 이온의 용출량은 ICP(Induced Coupled Plasma)로 측정하였으며 F⁻ 이온 농도는 pH-meter(Fisher사 AISA 750)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 생체 활성 유리 코팅층의 결정화 현상

55SF3.4P조성의 유리 분말을 알루미늄 기판에 코팅한 후, 열처리 온도를 950°C에서 1350°C까지 변화시키면서 30분 동안 열처리하여 급냉한 시편에 대한 박막 X-선 회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

950°C에서 열처리한 경우에는 Na₂Ca₃Si₆O₁₆ 결정과 β-wollastonite, apatite 결정이 생성되었으며, 이때 생성된 apatite는 유리 조성 중에 CaF₂가 첨가되어 있기 때문에 수산화 아파타이트 구조(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)에서 (OH)가 F로 치환된 fluorapatite(Ca₁₀(PO₄)₆F₂)인 것으로 생각된다. 열처리 온도가 1100°C일 때, Na₂Ca₃Si₆O₁₆ 결정 대신에 β-wollastonite와 fluorapatite가 주 결정상으로 나타났으며, 온도를 1200°C로 증가시키면 저온형인 β-wollastonite가 α-

Table 1. Solutions Used in This Study (mM)

Ion (mM)	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0
TBS	0.2 M tris(hydroxymethyl)aminomethane(C ₄ H ₁₁ NO ₃)						

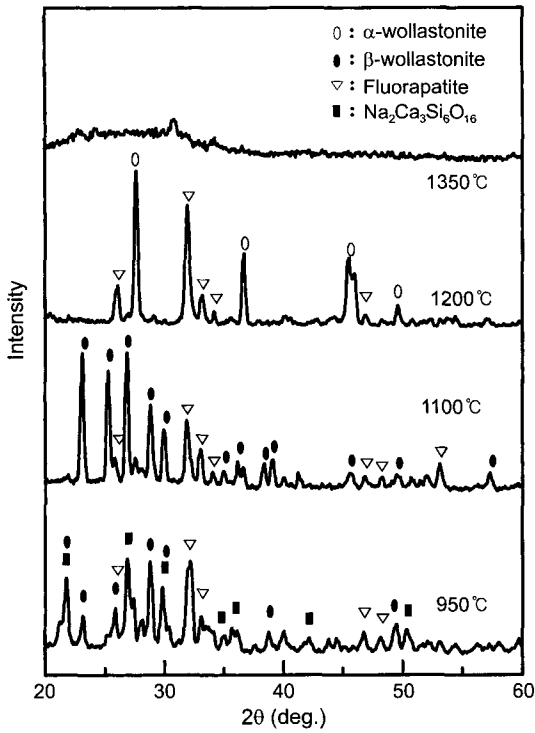


Fig. 1. XRD patterns of bioactive glaze fired at various temperatures for 30 min.

wollastonite로 바뀌면서 fluorapatite와 함께 주 결정상으로 나타났다. wollastonite(CaO · SiO₂)는 α상과 β상이 존재하는데, β-wollastonite결정의 구조는 단사(monoclinic) 구조이며, α-wollastonite결정의 구조는 삼사(triclinic) 구조이고,¹⁷⁾ 이 두 가지 동질이상(polymorphs)의 전이 온도는 1120°C ± 10°C로 알려져 있다.¹⁸⁾ 온도를 1350°C 이상 고온으로 증가시켜 열처리하면 1200°C에서 나타난 결정 피크가 모두 없어지고 유리상 만이 남아있는 것을 확인할 수 있었다.

일반적으로 생체 활성화 유리를 알루미나에 코팅하는 경우, 두 재료간의 열팽창 계수 차이에 의하여 두 재료 계면이나 생체 활성화 유리 표면에 균열이 발생하곤 한다.¹²⁾ 그러나 본 연구에서 사용한 생체 활성화 유리의 열팽창 계수는 108 × 10⁻⁷/°C로서 기존의 생체 유리의 열팽창 계수(약 150 × 10⁻⁷/°C) 보다 작아서 알루미나와의 열팽창 계수 차이가 많이 줄어들었기 때문에 균열이 발생하지 않았다고 생각한다.

이와 같이 생체 유리를 알루미나에 코팅할 경우 열처리 온도에 따라 다양한 종류의 결정상을 얻을 수 있었다.

3.2. 코팅층 결정의 부식 현상

위에서 얻은 모든 시편을 유사 생체 용액의 일종인 tris-완충용액에 반응시켜 코팅 층의 부식 현상을 관찰하였다. 먼저 950°C에서 열처리한 시편은 온도가 너무 낮아 알루미나 기판에 접착이 제대로 되지 않았다. 또한, 1350°C에

서 열처리한 시편은 예비 실험 결과 tris-완충 용액에서 100시간 이상 반응 시켜도 코팅층의 변화가 거의 없었다. 이는 1350°C에서 열처리한 시편에서는 많은 양의 Al³⁺ 이온이 코팅 생체 유리층 내로 확산하여 유리의 화학적 내구성을 증가시켜 양이온의 선택적 용출을 방해하였기 때문이다.¹⁹⁾ 따라서 각 온도에서 열처리된 시편 중 코팅성이 우수한 1100°C와 1200°C에서 열처리한 시편에 대하여 tris-완충 용액에서의 부식 현상과 유사 생체 용액에서의 수산화 아파타이트 형성 거동에 대하여 연구하였다.

먼저 1100°C와 1200°C에서 열처리하여 각각 β-wollastonite와 α-wollastonite가 생성된 시편을 tris-완충 용액에서 100시간 동안 반응시킨 후 시료 표면을 박막 X-선 회절 분석기를 이용하여 관찰하고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 1100°C에서 열처리한 시편의 경우, 100시간 반응 후에도 2θ = 20 ~ 30° 사이에서 나타나는 β-wollastonite 특성 피크가 여전히 남아있으며, fluorapatite 특성 피크의 세기가 증가한 것으로 보아 β-wollastonite는 소량만이 부식되고 fluorapatite가 표면에 노출된 것을 알 수 있다. 하지만 1200°C에서 열처리한 시편에서는 반응 후 α-wollastonite 회절 피크가 모두 사라지고 표면에 fluorapatite 결정의 특성 피크만 남아 있는 것으로 보아 α-wollastonite의 부식은 매우 빠르게 진행되며 fluorapatite는 소량 부식

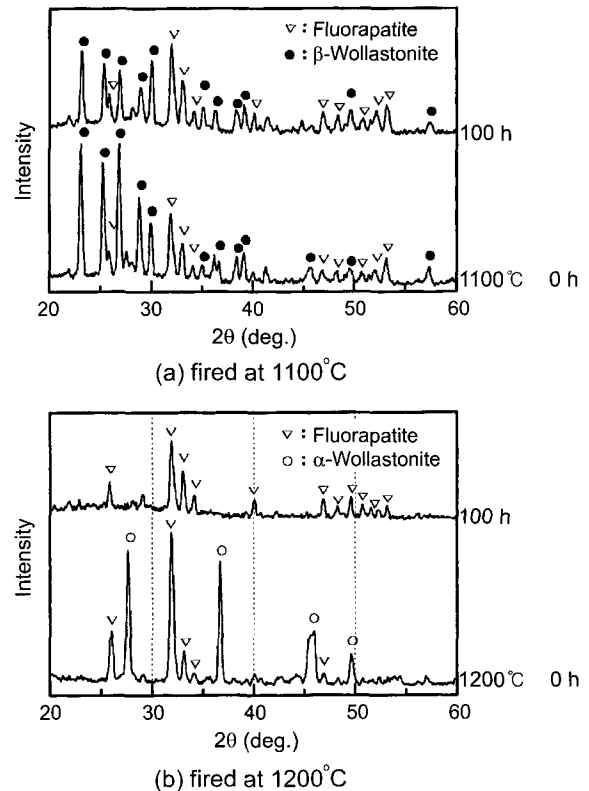


Fig. 2. Comparison of XRD patterns between bioactive glaze fired at 1100°C and 1200°C for 30 min. Each sample reacted in tris-buffer solution for 100 h.

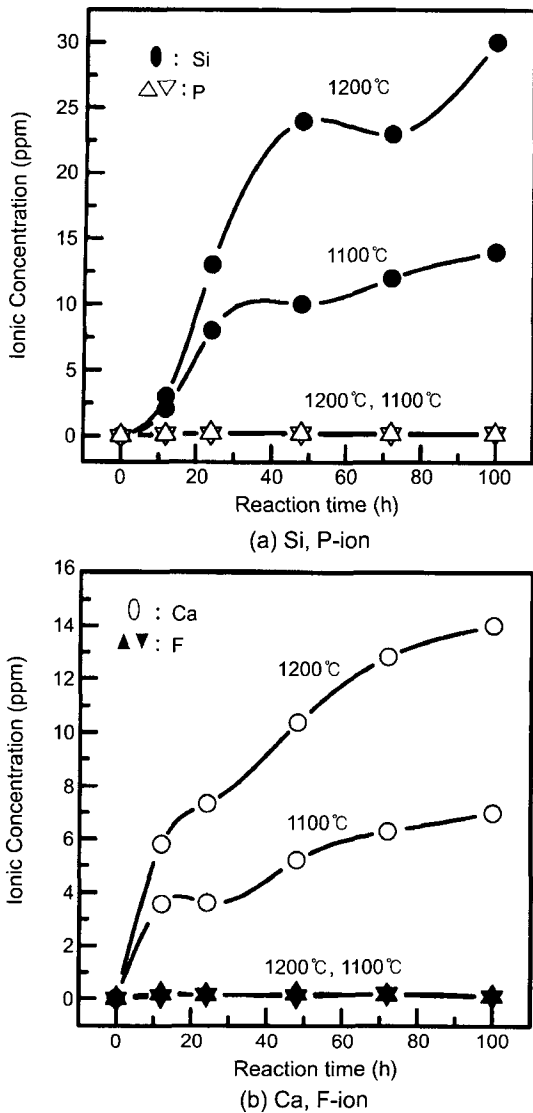


Fig. 3. Ion concentrations of tris-buffer solution reacting with bioactive glaze fired at 1100°C and 1200°C.

되거나 부식되지 않은 것으로 생각된다.

1100°C와 1200°C에서 열처리한 시편을 tris-완충 용액에 100시간 반응시킨 후 반응 용액에 남아있는 Si⁴⁺, Ca²⁺, P⁵⁺, F⁻ 이온 농도를 측정하고 그 결과를 Fig. 3(a), (b)에 나타내었다. 먼저 wollastonite 주성분인 Ca²⁺와 Si⁴⁺ 이온의 경우에는 1100°C에서 열처리한 시편에서보다 1200°C에서 열처리한 시편에서 두 이온의 이온 농도가 높게 나타나는 것으로 보아 α-wollastonite의 용출 속도가 β-wollastonite의 용출 속도보다 빠른 것을 알 수 있다. 또한, fluorapatite의 주성분인 P⁵⁺와 F⁻ 이온이 두 시편을 반응시킨 용액 모두에서 검출되지 않는 것으로 보아 fluorapatite는 tris-완충 용액에서 부식되지 않는 것으로 생각된다. 이는 일반적으로 apatite가 tris-완충 용액에 대한 화학적 내구성이 매우 강하기 때문이다.²⁰⁾ 그리고, 결정상 이외에

잔존 유리상도 용액 내에서 부식될 수 있는데 반응 용액 중에 P⁵⁺와 F⁻ 이온들이 검출되지 않는 것은 모유리의 P⁵⁺와 F⁻ 이온 모두가 열처리 시 fluorapatite 결정 형성에 참여하였기 때문인 것으로 생각된다.

위 결과에서 보았듯이 1100°C와 1200°C에서 열처리하여 결정화된 시편을 P⁵⁺이 포함되지 않은 tris-완충 용액과 반응시켰을 경우 수산화 아파타이트를 형성할 수 있는 P⁵⁺ 이온의 공급원이 없기 때문에 100시간 반응 후에도 생체유리 코팅층에 수산화 아파타이트가 형성되지 않았다. 따라서 이들 시편을 Ca²⁺, P⁵⁺ 이온 등이 인체의 체액과 비슷한 농도로 존재하는 유사 생체 용액(simulated body fluid)과 반응시켜 이들 시편 표면에 형성되는 수산화 아파타이트를 관찰하였다.

3.3. 수산화 아파타이트 형성에 미치는 wollastonite 결정의 영향

생체활성 유리 55SF3.4P를 알루미늄에 코팅하여 1100°C 및 1200°C에서 열처리한 시편을 유사생체 용액에 반응시켜 두 시편 표면에 생성되는 수산화 아파타이트를 관찰하였다. 먼저 1100°C에서 30분간 열처리하여 주 결정상으로 β-wollastonite와 fluorapatite가 생성된 코팅시편을 유사생체 용액에 반응시킨 후 시편 표면의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 24시간 반응시킨 시편에서도

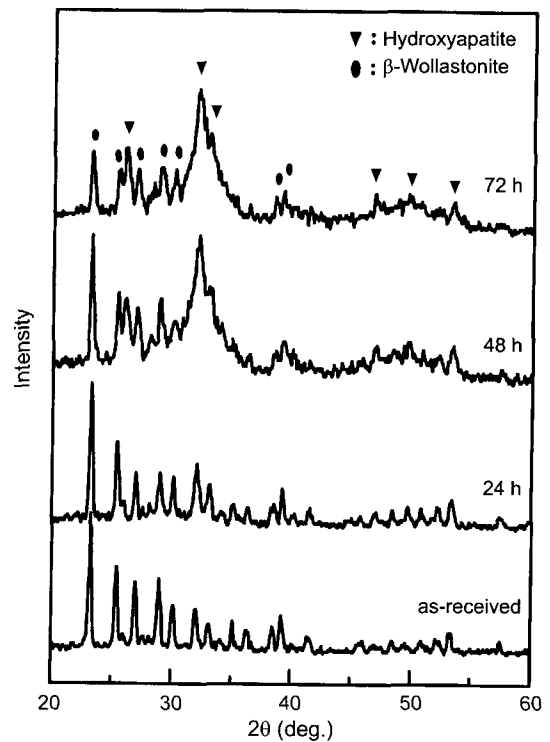


Fig. 4. XRD patterns of bioactive glaze fired at 1100°C for 30 min after reaction in simulated body fluid for various times.

β -wollastonite와 fluorapatite 특성 피이크의 세기에 큰 변화가 없는 것으로 보아 유사 생체 용액에서도 앞의 tris-완충용액의 경우와 마찬가지로 β -wollastonite가 잘 부식되지 않는 것으로 생각된다. Fig. 3의 이온 농도 측정 결과에서는 tris-완충 용액에서 반응 초기에 약간의 β -wollastonite가 용출되는 것으로 나타나는데 비하여 유사 생체 용액과 반응한 시편의 X-선 회절 분석에서는 β -wollastonite의 피이크 세기가 거의 변화하지 않았다. 이는 유사 생체 용액에 wollastonite의 주성분인 Ca^{2+} 이온이 100 ppm 정도 함유되어 있기 때문에 wollastonite의 용출 속도가 tris-완충 용액에 비하여 약간 늦어지기 때문인 것으로 생각된다.

48시간 반응 시편에서는 $2\theta=32^\circ, 33^\circ, 34^\circ$ 에서 나타나는 apatite 특성 피이크의 세기가 크게 증가하면서 뚜렷이 구분되던 세 개의 피이크가 하나의 피이크로 합쳐져 나타났다. 일반적으로 생체 유리를 유사 생체용액에 반응시켜서 얻은 수산화 아파타이트는 합성 아파타이트와 달리 구조 내 결함이 많이 존재하는 것으로 알려져 있다.²¹⁾ 즉, 용액 중에서 석출된 수산화 아파타이트의 구조를 보면 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 구조 내에 Ca^{2+} 빈자리 및 CO_3^{2-} 등의 결함이 존재하는 $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x}$ 구조를 갖는다.²²⁾ 따라서 용액 중에서 석출된 수산화 아파타이트는 합성된 수산화 아파타이트처럼 피이크가 명확하게 구분되지 않고 $2\theta=30^\circ\sim 35^\circ$ 에서 나타나는 세 개의 주 피이크가 하나의 피이크로 나타난다. 한편 72시간 반응 시편에서도 $2\theta=30^\circ\sim 35^\circ$ 사이의 수산화 아파타이트 특성 피이크와 함께 $2\theta=23^\circ\sim 30^\circ$ 사이의 β -wollastonite의 특성 피이크도 보이고 있는데, 이는 표면에 생성된 수산화 아파타이트 층이 매우 얇아서 X-선이 수산화 아파타이트층의 밑에 존재하는 결정화 코팅층을 검출하였기 때문이다.

다음으로 생체 활성 유리를 코팅한 후 1200°C 에서 열처리하여 α -wollastonite결정이 생성된 시편을 유사 생체 용액에 반응시킨 후, 시편 표면의 박막 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

24시간 반응했을 때, $2\theta=27^\circ, 37^\circ, 46^\circ$ 에서 나타나는 α -wollastonite의 특성 피이크의 세기가 크게 감소하는 것으로 보아 반응 초기에 α -wollastonite가 빠르게 용출되는 것으로 생각된다. 또 24시간 반응 시편부터 $2\theta=32^\circ, 33^\circ, 34^\circ$ 에서 나타나는 수산화 아파타이트 특성 피이크가 서로 합쳐지면서 넓은 하나의 피이크가 생기는 것으로 보아 코팅 층의 표면 위에 수산화 아파타이트가 새롭게 생성되는 것을 알 수 있다. 이를 1100°C 에서 열처리한 시편과 비교하면 1200°C 로 열처리한 시편에서 수산화 아파타이트가 훨씬 빠르게 형성됨을 알 수 있다. 즉, 용액 중에서 쉽게 용출되는 α -wollastonite가 존재하는 경우 수산화 아파타이트 형성이 쉬웠다.

Kokubo 등에 의하면 apatite와 β -wollastonite를 포함한

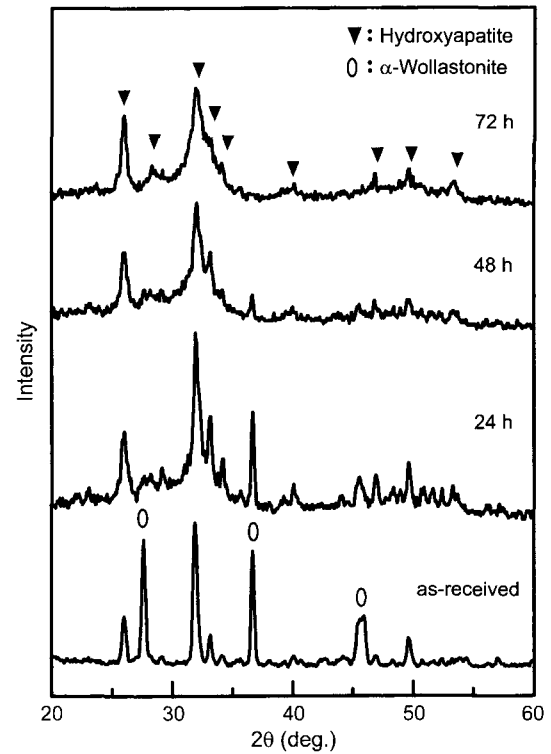


Fig. 5. XRD patterns of bioactive glaze fired at 1200°C for 30 min after reaction in simulated body fluid for various times.

A/W 생체 결정화 유리에 대한 연구에서 apatite 결정상은 표면 수산화 아파타이트 형성에 기여를 못하며, β -wollastonite와 잔존유리에서 용출된 Ca^{2+} , Si^{4+} 이온이 결정화 유리 표면의 수산화 아파타이트 형성에 중요한 역할을 한다고 보고하였다.²³⁾ 이 연구에서는 wollastonite 결정이 β -형으로만 존재하였다. 그러나 이번 연구에서는 열처리 온도에 따라 α -, β - 두 가지의 wollastonite가 얻어졌고, 이들 결정중 α -wollastonite의 용출 속도가 더 빠르게 나타났다. 따라서 α -wollastonite가 포함된 시편이 유사 생체 용액중의 Ca^{2+} , P^{5+} 이온을 더 빨리 흡착하여 수산화 아파타이트가 β -wollastonite가 포함된 시편에서 보다 더 빨리 형성된 것으로 생각된다.

1100°C 와 1200°C 에서 열처리한 시편을 유사생체 용액에서 반응시킨 후 반응 시간 변화에 따라 표면에 생성된 수산화 아파타이트의 형상을 주사전자 현미경으로 관찰하고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 1100°C 에서 열처리한 시편의 경우(Fig. 6(a)), 24시간 반응했을 때, 유리상이 부식되고 표면에 구 형태의 Ca-P 응집체가 관찰되었으며, 48시간 반응 후부터 아직 완전히 결정화하지 못한 나뭇잎 모양의 수산화 아파타이트 결정상을 관찰할 수 있었다. 반면, 1200°C 에서 열처리한 시편의 경우에는 24시간 반응 후부터 아직 완전히 결정화 하지 못한 수산화 아파

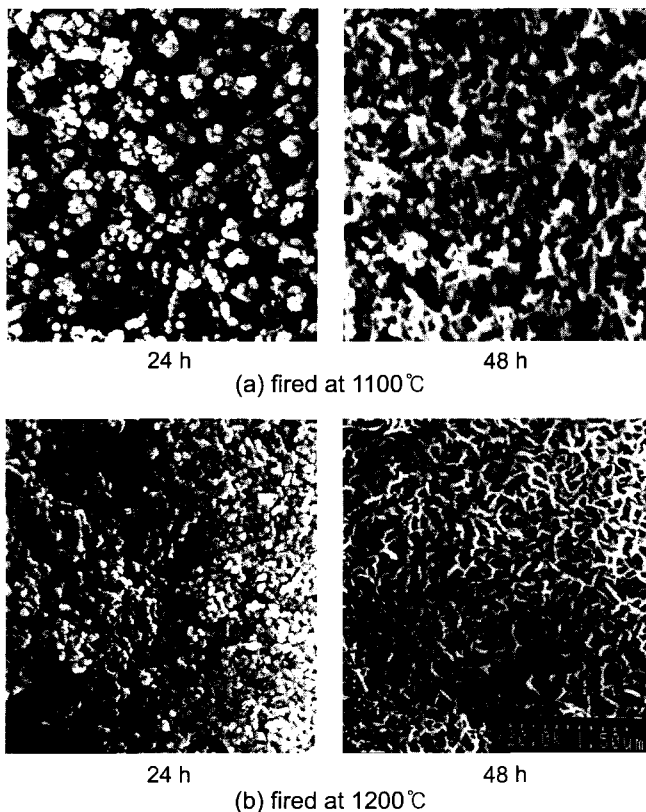


Fig. 6. SEM images of bioactive glaze fired at 1100°C and 1200°C for 30 min after reaction in simulated body fluid for various times.

타이트를 관찰할 수 있었으며, 48시간 반응 시편부터는 잘 발달된 나뭇잎(leaf-like) 모양의 수산화 아파타이트를 관찰할 수 있었다(Fig. 6(b)). 이들 결과로부터 앞의 연구 결과와 마찬가지로 1200°C에서 열처리하여 α -wollastonite가 얻어진 시편에서 수산화 아파타이트의 형성이 잘 됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

소결체 알루미늄에 55SF3.4P(55.1%SiO₂-3.4%P₂O₅-9.2%Na₂O-27.8%CaO-4.5%CaF₂; mole%) 생체 활성 유리를 코팅한 시편을 생체유사용액에 반응시킨 후 코팅층에 형성된 수산화 아파타이트 결정형성에 대하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이들 생체유리 코팅층을 950°C부터 1350°C까지의 온도에서 열처리하였을 때 열처리 온도에 따라 다양한 결정상을 얻을 수 있었다 특히 1100°C에서는 β -wollastonite와 fluorapatite, 1200°C에서는 α -wollastonite와 fluorapatite가 생성되었다.

2. 이들 시편을 tris-완충용액에 100시간 반응시켰을 때 표면에 새로운 수산화 아파타이트의 생성 없이 표면 부

식만 일어났으며, α -wollastonite 결정이 β -wollastonite 보다 빨리 용출되었다.

3. 이들 시편을 유사 생체 용액에서 반응시키면 코팅층 표면에 수산화 아파타이트가 생성되는데 β -wollastonite를 포함한 시편에서보다 α -wollastonite를 포함한 시편에서 더 빨리 수산화 아파타이트가 생성되었다.

REFERENCES

1. J. W. Boretos, "Advances in Bioceramics," *Advan. Ceram. Mater.*, **2** [1] 15-30 (1987).
2. L. L. Hench, "Ceramic Implants for Humans," *Advan. Ceram. Mater.*, **1** [4] 306-24 (1986).
3. H. G. Willert, G. H. Buchhorn, and Th. Hess, "The Significance of Wear and Material Fatigue in Loosening of Hip Prostheses, edited by H. Wagner and N. Gschwend," pp. 11-30, Springer-Verlag, 1992.
4. J.-H. Lee, J. W. Lee, and C. Y. Kim, "Apatite Formation Behavior on Bioactive Glasses with Glass Composition and Reaction Solution," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [11] 1105-13 (2000).
5. J. A. Helsen, J. Proot, J. Schrooten, G. Timmermou, E. Brauns, and J. Vandersstraeten, "Glasses and Bioglasses : Synthesis and Coatings," *J. Euro. Soc.*, **17** 147-52 (1997).
6. 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** 1147-61 (1992).
7. C. Zang, Y. Leng, and X. Zang, "In vitro Stability of Plasma-sprayed Hydroxyapatite Coatings on Ti-6Al-4V Implant under Cyclic Loading," *J. Biomed. Mater. Res.*, **50** 267-75 (2000).
8. J. H. Chern Lin, H. J. Lin, S. J. Ding, and C. P. Ju, "Characterization of Immersed Hydroxyapatite-bioactive Glass Coating in Hanks Solution," *Mater. Chem. Phys.*, **64** 229-40 (2000).
9. P. Griss, D. C. Greenspan, G. Heimke, B. Krempien, and L. L. Hench, "Evaluation of a Bioglass-coated Al₂O₃ Total Hip Prosthesis in Sheep," *J. Biomed. Mater. Res. Symp.*, **7** 511-18 (1976).
10. Y. N. Jeon, "Hydroxyapatite Formation on Bioactive Glass Coated Alumina by Graded Coating Method(in Kor.)," pp. 5, in MS. Thesis, Inha University, Incheon, 1998.
11. W. D. Kingery, H. K. Brown, and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," pp. 594-595, John Wiley Sons, 1976.
12. J. K. Kim and C. Y. Kim, "Bonding Behaviour of Bioglass Coated Alumin," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [7] 925-33 (1990).
13. C. Y. Kim, A. E. Clark and L. L. Hench, "Early Stages of Calcium-phosphate Layer Formation in Bioglasses," *J. Non-Cryst. Solid*, **113** 195-202 (1989).
14. Y.-S. Kim and C.-Y. Kim, "Physical Properties and Hydroxyapatite Formation of Low Alkali Containing Bioglass," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [12] 1521-28 (1994).
15. H.-P. Lee and C.-Y. Kim, "Effect of Substitution of MgO for CaO on the Bioglass Structure, Properties and Hydroxya-

- patite Formation," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [8] 979-90 (1990).
16. A. Oyane, K. Nakanishi, H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, N. Soga, and T. Nakamura, "Sol-gel Modification of Silicon to Induce Apatite-forming Ability," *Biomaterials*, **20** 79-84 (1999).
 17. C. Y. Kim and C. S. Cho, "Hydroxyapatite Formation on Bioactive Glass-ceramics of CaO-SiO₂-P₂O₅ System," *Biomaterials Research*, **2** [1] 15-20 (1998).
 18. R. S. Roth, J. R. Dennis, and H. F. Mcmurdie, "Phase Diagrams for Ceramists, Vol. 1, Fig. No. 237, Edited by the American Ceramic Society, INC., 1964.
 19. J.-N. Noh, C.-M. Whang, and C.-Y. Kim, "Effect of Al₂O₃ on the Structure and Properties of Bioglass," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** [6] 811-19 (1989).
 20. C. Y. Kim and S. S. Jee, "Behavior of Hydroxyapatite Formation on Bioactive-glazed Alumina," *J. Euro. Ceram. Soc.* (accepted on Nov. 2002, in print).
 21. S. M. Kwon, S. S. Jee, and C. Y. Kim, "Bioactive Modification on Titanium by Coating Bioactive Glasses," *METALS AND MATERIALS International*, **8** [6] 555-61 (2002).
 22. K. de Groot, "Bioceramics of Calcium Phosphate," pp. 2-16, CRC Press., Florida, 1983.
 23. T. Kokubo, "Surface Chemistry of Bioactive Glass-ceramics," *J. Non-Cryst. Solid*, **120** 138-51 (1990).