

Bioglass내의 수식체가 유리의 물성 및 아파타이트 형성에 미치는 영향

김철영 · 이호필

인하대학교 무기재료공학과
(1992년 1월 16일 접수)

Effect of Modifiers in Bioglass on the Glass Properties and the Formation of Apatite

Cheol-Young Kim and Ho-Pil Lee

Department of Ceramic Engineering, Inha University

(Received January 16, 1992)

요 약

생체유리는 인체내에서 화학적으로 안정하고 생리학적 친화성이 우수한 생체이식 재료로 알려져 있다. 그러나 생체유리의 조성변화에 따른 구조 및 물성에 대한 연구는 충분히 이루어지고 있지 않다. 본 연구에서는 Bioglass 조성(46.1%SiO₂, 24.4%Na₂O, 26.9%CaO, 2.6%P₂O₅; 몰%)중 Na₂O의 양을 감소시키고 CaO의 양을 증가시킴에 따른 유리의 밀도 및 열팽창계수 등 물성변화를 실험하였으며, 뼈와의 결합에 중요한 역할을 하는 hydroxyapatite 결정의 형성에 대하여는 Tris 완충용액과의 반응실험을 통하여 연구하였다. Na₂O를 감소시키고 CaO의 양을 증가시키면 유리구조내 비가교 산소부분의 결합력을 증가시키면서 유리의 밀도가 증가하고 열팽창계수가 감소하였다. Hydroxyapatite 결정의 형성은 CaO의 증가에 상관없이 모든 조성에서 2시간 반응시켰을 때 이루어졌으며 CaO의 양이 많은 조성에서는 결정의 입자크기가 커졌다. CaO의 양이 증가함에 따라 SiO₂층의 두께는 크게 감소하는 반면 hydroxyapatite 결정층의 두께는 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

ABSTRACT

The possible use of bioglass as implant materials is due to its biocompatibility to human body. Even if many animal studies for the bioglasses have been performed, their compositional dependences of structures and physical properties are not fully understood. In the present work, physical property measurements such as density and thermal expansion coefficient were carried out for the bioglasses, with substitution of CaO for Na₂O in bioglass composition (46.1%SiO₂, 24.4%Na₂O, 26.9%CaO, 2.6%P₂O₅; mol%). Hydroxyapatite formation on the glass surface was also examined after reacted in Tris-buffer solution. As CaO was substituted for Na₂O, the bond strength between nonbridging oxygen and modifier became stronger to make glass structure rigid, and resulted in increase in density and decrease in thermal expansion coefficient. When the bioglasses were reacted in Tris-buffer solution, hydroxyapatite was formed on the bioglass surface for all prepared glasses in 2 hours, independently on CaO content, and the thickness of hydroxyapatite layer was decreased a little, while the thickness of SiO₂ rich layer was decreased sharply with CaO content.

1. 서 론

현재까지 알려진 표면활성 생체 이식용 세라믹스 중
에서 그 활성도가 가장 높은 재료는 Bioglass로 명명된
46.1%SiO₂, 24.4%Na₂O, 26.9%CaO, 2.6%P₂O₅(몰%) 조

성의 유리이다¹⁾. 이 생체유리를 몸에 이식하였을 때 이
식체 표면에 hydroxyapatite가 형성되고 이것이 뼈와
연결이 되면서 이식체와 뼈 사이에 결합이 일어나게
된다. 그러나 이 재료는 생체 활성도 면에서는 이렇게
우수하지만 기계적 성질에서는 많은 약점이 있다.

Bioglass의 조성을 보면 당목형성체로서 유리의 구조를 유지하는 SiO₂의 양이 46 mol% 밖에 안되고 수식체인 알칼리의 양이 상당히 많은 조성으로 일반유리에 비해 기계적 강도가 약하기 때문에 그 물성의 개선이 요구된다. 그래서 실제 외과 응용에서는 생체유리를 Co-Cr 합금같은 금속²⁾ 또는 기계적 강도가 우수한 알루미늄³⁾ 같은 세라믹스에 피복시켜 사용하려는 노력이 이루어지고 있지만 이때 생체유리와 금속이나 세라믹스와의 열팽창계수 차이 때문에 유리에 균열이 발생하는 단점이 있다. 따라서 금속이나 세라믹스와 좋은 접합성을 갖는 재료를 얻기 위해서는 생체유리의 조성변화를 통한 물성의 연구가 중요하다.

한편 Bioglass는 다량의 알칼리가 포함되어있어서 화학적내구성도 매우 나쁘다. 그러나 Bioglass가 체액 내에서 뼈와 결합하는 데 필수적인 hydroxyapatite 결정의 형성이 유리의 부식과정을 통하여 이루어지므로 높은 생체 반응성을 유지하면서 물성을 개선해야 한다는 난점이 있다. 이러한 문제점의 해결도 생체유리의 조성변화를 통한 물성의 연구로부터 해결해야 한다.

현재까지 이루어진 Bioglass의 조성변화에 따른 구조 및 물성변화 실험으로서는 Al₂O₃의 치환첨가가 Bioglass의 열팽창 계수를 감소시키고 구조의 강화를 유도한다는 보고와⁴⁾, Bioglass내 P₂O₅의 증가가 상분리 현상을 촉진시킨다는 보고 등이 있다⁵⁾. 그리고 Bioglass 조성내에서 CaO 대신 MgO를 치환첨가시킬 경우 MgO가 10 mol% 이상 첨가될 때 hydroxyapatite 형성을 방해하는 것으로 알려졌다⁶⁾.

한편 일반 규산염유리에서 2가의 Ca 이온은 1가인 Na 이온보다 2배의 결합력을 가지고 있어서 일반적인 알칼리 규산염유리에 Ca를 첨가하는 경우 유리의 화학적내구성, 강도 등을 증진시키고 전기전도도나 열팽창 계수는 감소하는 것으로 알려져 있다.

본 실험에서는 Bioglass 조성(46.1%SiO₂, 24.4%Na₂O, 26.9%CaO, 2.6%P₂O₅; 몰%)내에서 수식체로 작용하는 Na₂O와 CaO 중 Na₂O의 양을 줄이고 CaO의 양을 증가시키면서 유리의 물성 변화를 체계적으로 연구하므로써 1) CaO 증가에 따른 유리의 열팽창계수의 변화를 관찰하고, 2) CaO의 증가에 따라 Bioglass 표면에 생성되는 hydroxyapatite의 생성변화를 관찰하는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 실험방법

2.1. 유리시편의 제조

Table 1. Batch Composition of Bioglasses (mole%)

Sample	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO
					CaO+Na ₂ O
0.4 CN	30.78	20.52	46.1	2.6	0.4
0.52 CN	24.40	26.90			0.52
0.6 CN	20.52	30.78			0.6
0.7 CN	15.39	35.91			0.7
0.8 CN	10.26	41.04			0.8

본 실험에서는 46.1%SiO₂, 24.4%Na₂O, 26.9%CaO, 2.6%P₂O₅(몰%)를 기본 조성¹⁾으로 하고 이 중에서 SiO₂, P₂O₅의 양을 고정하였다. 그리고 일반적 급냉 성형 방법으로 유리를 얻을 수 있을 때까지 Na₂O를 CaO로 치환하여 전체 수식체산화물(Na₂O+CaO)의 몰수에 대한 CaO의 몰비가 0.4에서 0.8까지 되도록 유리 조성을 택하였다(Table 1) 유리를 제조하기 위한 원료로는 SiO₂, H₃PO₄, Na₂CO₃, CaCO₃의 일급시약을 사용하였다.

유리는 Table 1에 해당하는 원료를 칭량하여 잘 혼합한 후 백금도가니에 넣고 SiC를 발열체로 하는 전기로에서 용융하였다. 용융온도는 조성에 따라 1200°C에서 1400°C로 변화시켰고 해당온도에서 2시간 용융 후 스텐레스 판 위에 부어 냉각시켰다. 균질한 유리를 얻기 위하여 이들 유리를 분쇄하여 위와같은 조건으로 다시 2차 용융하여 흑연몰드에 성형한 후 유리의 전이점에서 서냉하여 본 실험의 시편으로 준비하였다.

2.2. 유리의 물성측정

2.2.1. 밀도 및 몰 체적 측정

서냉이 끝난 각 조성의 유리시편 중 4~5g이 되는 유리시편을 각각 5개씩 취하여 Buoyancy법을 이용하여 소수점 3자리까지 5번씩 측정된 후 그 평균값을 구하여 밀도값으로 하였다. 몰 체적은 위에서 구한 밀도값으로부터 산소 1 몰당 유리의 체적을 구하였다.

2.2.2. 열팽창계수 측정

서냉이 끝난 시편을 5×5×25 mm³ 크기로 잘라서 600 mesh까지 연마하여 열팽창계수 측정시편을 준비하였다. 열팽창측정기로는 Naruse 402 ED를 사용하였으며 승온속도는 4°C/min으로 하여서 상온부터 유리의 연화점까지의 범위내에서 측정하였다. 이때 사용된 표준물질은 Al₂O₃로 하였다.

2.3. Hydroxyapatite층 형성

2.3.1. Tris-완충용액 반응시험

유리 표면에 hydroxyapatite의 형성 여부를 알기위하

여 0.2N의 Tris-hydroxymethyl aminomethane 완충용액을 만든 후 0.2N HCl을 첨가하여 용액의 pH가 채액의 pH인 7.2가 되도록 반응용액을 만들었으며 이 용액을 Tris-완충용액이라 부른다. 반응 실험용 시편은 5×7×3 mm³로 하여서 600 mesh로 연마 후 초음파 세척기를 사용하여 아세톤에서 5분간 세척하였다.

시편의 표면적 대 반응용액의 양의 비율 0.1 cm⁻¹가 되도록 Tris-완충용액을 폴리에틸렌 용기에 넣고 시편을 테프론 선으로 이 용액 속에 매달아 반응시켰다. 시편이 담겨있는 Tris-완충용액 용기는 37°C로 유지된 수주내에서 시간을 변화시키며 반응시켰다. 이렇게 반응실험이 끝난 시편들을 적외선 분광분석, 주사 전자현미경 관찰 및 에너지 분산 분광분석 등으로 hydroxyapatite 형성 과정을 관찰하였다.

2.3.2. 적외선반사 분광분석

앞에서 용액 반응실험이 끝난 시편에 대하여 표면의 반응상태를 Diffuse reflectance unit가 부착된 적외선반사 분광분석기로 관찰하였으며 이때 사용한 기기는 10 MX FT-IR(Nicolet Instrument)이었고 400~1200 cm⁻¹의 파수 범위에서 스펙트라를 얻었으며 이때 분해능은 2 cm⁻¹이었다.

2.3.3. 주사 전자현미경

앞에서 용액 반응실험이 끝난 시편에 대하여 반응 표면에 대한 미세구조를 주사 전자현미경으로 관찰하였다. 시편의 표면은 Pd-Au 합금으로 sputtering 코팅하였으며 주사 전자현미경은 Hitachi제 X-650을 사용하였다. 시편의 표면에 생성된 반응층의 두께를 관찰하기 위하여 시편을 에폭시 수지에 함침시킨 후 다이아몬드 절단기로 절단하여 그 단면에서 Si, Ca, P 원소들에 대한 에너지 분산 분광분석을 하였다.

2.3.4. pH 측정

반응실험이 끝난 용액들에 대한 pH를 Jenway사의 3030 pH meter를 이용하여 측정하였다. 전극은 AgCl 전극을 사용하였고 pH 7과 9의 표준용액으로 기기를 보정하였다. pH값은 용액을 전극에 침적시킨 후 10분 가량 경과하였을 때의 측정값으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물성 변화

3.1.1. 밀도 및 몰 체적

각 조성의 유리들에 대한 밀도와 그에 따른 몰 체적의 변화를 Fig. 1에 나타내었다.

밀도는 CaO의 양이 증가함에 따라 2.68 g/cm³에서 2.81

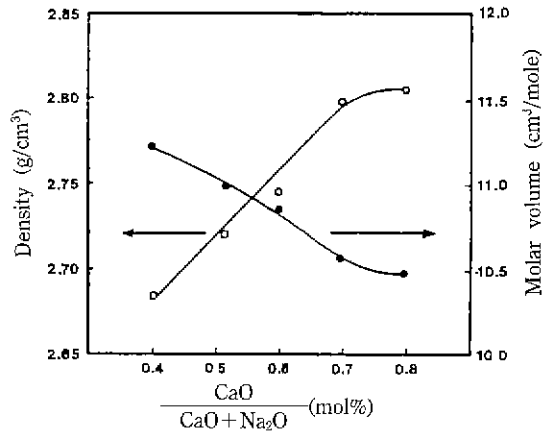


Fig. 1. Density and molar volume of the bioglasses with various CaO/(CaO+Na₂O) ratio.

g/cm³로 증가하였고 산소 1몰당 몰 체적은 11.2 cm³/mole에서 10.4 cm³/mole로 감소하였다.

Na⁺ 및 Ca²⁺의 원자량은 1몰당 각각 23g 및 40.1g 으로서 두개의 Na⁺가 한개의 Ca²⁺로 치환 될 경우 무게가 오히려 감소하는데도 밀도의 증가가 일어나고 있다. 이는 Na₂O 대신 CaO를 치환할 때 Na⁺ 두개가 빠지고 Ca²⁺ 한개가 들어가게 되므로 유리구조는 CaO의 치환 첨가에 의해 수축하게 됨을 의미한다. 그러나 일정량 [CaO/(CaO+Na₂O)=0.7] 이상의 CaO가 포함될 때에는 더 이상의 구조 수축이 없어서 밀도는 일정한 값을 나타내고 있다.

이 현상은 몰 체적 결과를 보아도 알 수 있다. 즉 Na⁺와 Ca²⁺ 이온의 크기가 각각 0.95Å 및 0.99Å 으로서 유사한데도 CaO의 양이 많은 조성에서 체적이 감소하는 경향을 나타내는 것은 구조내 두개의 Na⁺로 점유되었던 자리가 Ca²⁺ 한개로 치환됨에 의한다. 이때 유리 구조 내에는 한개의 Na⁺ 자리가 완전히 줄어들지는 않고 자유공간(free space)이 발생되리라 생각된다.

3.1.2. 열팽창계수

각 조성의 유리들에 대한 열팽창계수 측정결과를 Fig. 2에 나타내었다.

CaO의 양이 많은 조성으로 갈수록 열팽창계수는 감소하였는데 0.4 CN에서 0.6 CN까지는 162×10⁻⁷/°C 에서 157×10⁻⁷/°C 로 완만한 감소를 나타내다가 0.8 CN에서는 113×10⁻⁷/°C 으로 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 초기 열팽창계수의 완만한 감소는 CaO의 증가에 따라 유리구조내에 비가교 산소간의 결합력이 강화됨으로 인한 비조화 열진동의 감소로 인한 것이라 생각되며 후기

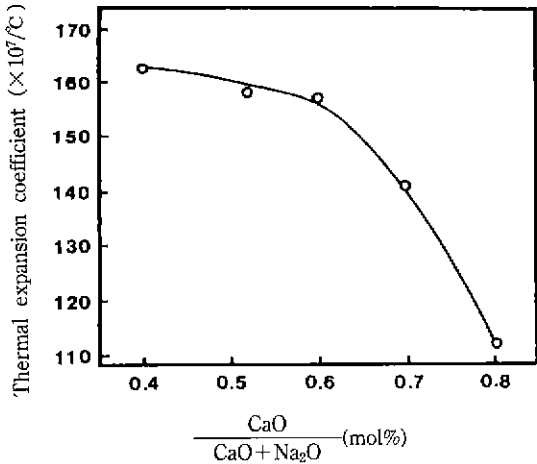


Fig. 2. Thermal expansion coefficient of bioglasses with various CaO/(CaO+Na₂O) ratio.

열팽창계수의 급격한 감소는 비가교 산소 부분이 CaO에 의해 강화되는 것과 함께 Na⁺ 두개가 Ca²⁺ 한개로 치환됨에 따라 발생하는 자유공간의 증가가 비조화 열진동을 더 많이 흡수하게 되기 때문이라 생각된다.

0.8 CN 조성의 경우 열팽창계수는 113×10⁻⁷/°C으로 알루미나(88×10⁻⁷/°C)와의 열팽창계수 차가 25×10⁻⁷/°C 정도로 작아진다. 만일 생체유리의 기계적 약점을 보완하기 위하여 이들 생체유리를 알루미나에 코팅하여 이용하는 경우 계면간의 응력을 대폭 줄여주어 코팅유리로 적합한 유리가 될 수 있을 것이다.

3.2. Hydroxyapatite 형성

3.2.1. 적외선 반사 분광 분석

Tris-hydroxymethyl aminomethane 완충용액(Tris 완충용액)에 준비된 유리시편을 반응시켰을 경우 hydroxyapatite 결정 형성의 과정은 다음과 같다.

Bioglass를 Tris-완충용액에 넣으면 먼저 유리 조성중에 있는 이온들 중 Na⁺, Ca²⁺, Si⁴⁺, P⁵⁺의 순으로 결합력이 약한 이온들부터 용출이 된다. 이 중 Na⁺와 Ca²⁺ 이온 등은 유리 수식체로 산소와의 결합력이 약하기 때문에 다른 이온에 비해 쉽게 용출이 될 것이고 이로써 유리표면에는 SiO₂의 층이 남게 된다. 용액내로 용출되었던 이온들 중 Ca²⁺와 P⁵⁺ 이온이 다시 유리 표면의 SiO₂층 위에 석출되어 Ca²⁺, P⁵⁺ 이온의 층이 형성되며 시간이 지남에 따라 Ca²⁺, P⁵⁺ 이온의 층이 결정화되어 hydroxyapatite 결정으로 성장하게 된다⁷⁾.

Bioglass 조성에서 Na₂O를 감소시키고 CaO를 증가시킨 유리들을 Tris 완충용액에 각각 2시간씩 반응시킨 후

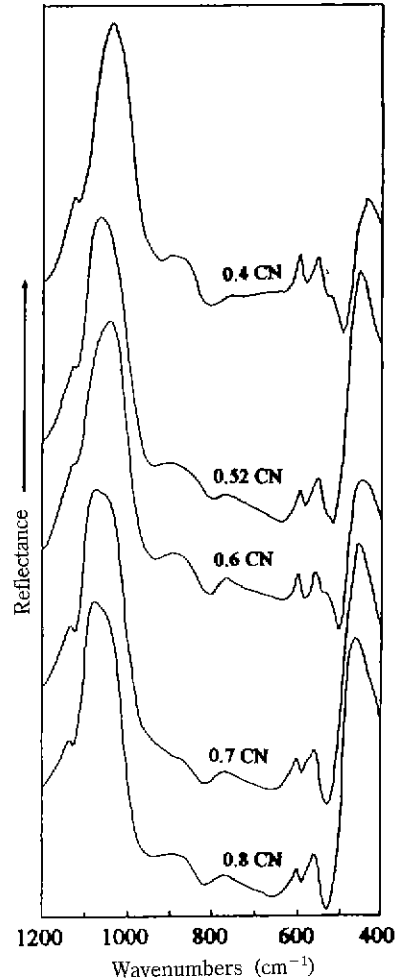


Fig. 3. FT-IRRS spectra of bioglasses with various CaO/(CaO+Na₂O) ratio after 2 hours of reaction in Tris-buffer solution.

그 표면에 대하여 적외선 반사 분광분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 각각 1040, 600, 560, 470 cm⁻¹에서 피크를 나타내었는데 이 중 1040 cm⁻¹의 피크는 P-O 결합의 신축진동에 의한 피크이며 600과 560 cm⁻¹의 피크는 P-O 결합의 굽힘진동에 의한 피크로 모두 hydroxyapatite 결정에 의한 특성 피크들이고 470 cm⁻¹의 피크는 Si-O-Si 결합의 굽힘 진동에 의한 피크이다⁸⁾. 따라서 이들 유리들을 두 시간 Tris-완충용액에 반응시켰을 경우에 모든 조성에서 hydroxyapatite를 형성함을 알 수 있다. 이때 유리의 피크인 470 cm⁻¹의 피크가 보이는 것은 형성된 hydroxyapatite의 두께가 얇기 때문에 hydroxyapatite층 밑에 형성된 SiO₂-rich층

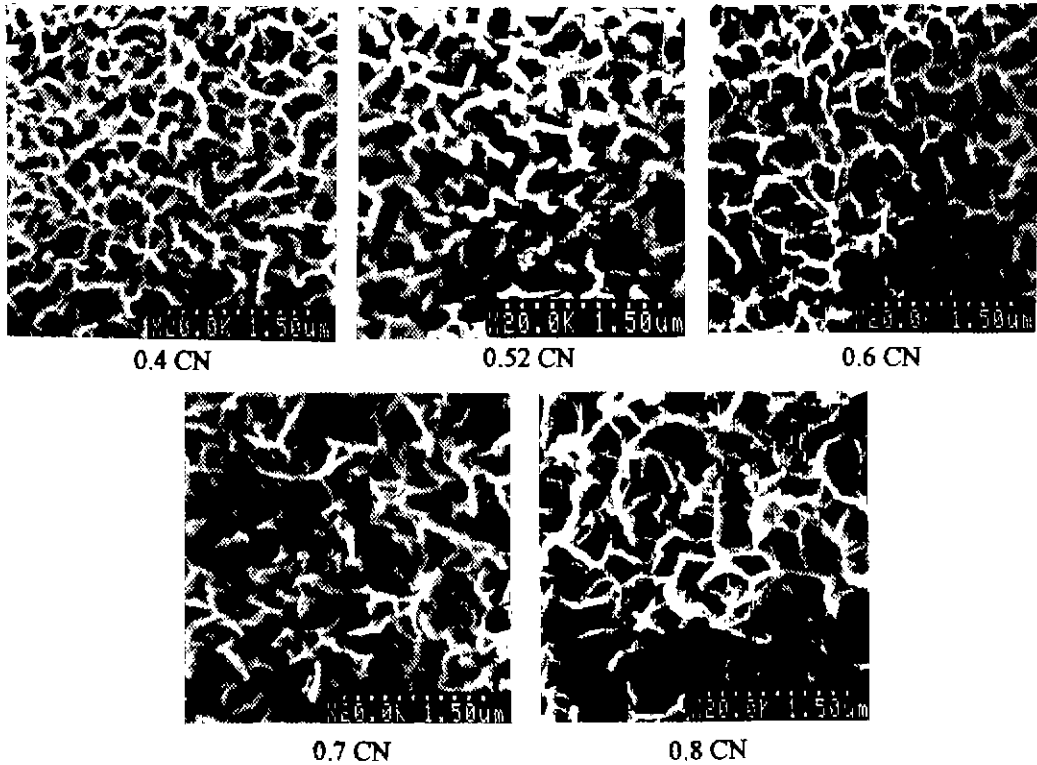


Fig. 4. Scanning electron micrographs of the bioglass surfaces with various CaO/(CaO+Na₂O) ratio after 2 hours of reaction in Tris-buffer solution.

까지 적외선 광이 투과되어 검출되기 때문이라고 생각된다.

이로서 Bioglass에서 Na₂O 대신 CaO의 양을 증가시켜도 뼈와의 결합에 필수적 역할을 하는 hydroxyapatite 생성에 별로 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

3.2.2. 반응표면 관찰

위와같이 2시간 반응 실험에서 얻은 시편들의 표면에 대한 주사 전자현미경 관찰 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 모든 시편에서 hydroxyapatite 결정의 독특한 모양들이 관찰되었다. 이때 CaO의 양이 많은 조성일수록 결정의 크기가 약간 커짐을 볼 수 있었다. 위와같이 형성된 hydroxyapatite의 모양이 유리의 조성에 따라 변한다는 보고가 다른 연구에도 있었으나⁹⁾ 그 이유에 대하여는 아직 밝혀지지 않고 있다. 본래 hydroxyapatite 결정은 Ca : P의 비가 다양한 결합결정을 만들 수 있으므로 이 결합결정의 종류에 따라 결정 모양이 다양하게 변할 수 있으리라 예측되지만 이를 입증하기 위하여는 앞으로 보다 체계적인 연구가 필요하다.

그러나 Fig. 4의 결과로부터 Bioglass 조성에서 Na₂O는

hydroxyapatite 결정의 형성여부에 그리 중요한 역할을 하는 성분이 아니라는 것을 알 수 있다.

3.2.3. 반응층의 측정

Tris 완충용액과의 반응실험 후 표면에 생성된 hydroxyapatite의 생성 두께를 알아보기 위하여, 반응용액에 100 시간 반응시킨 시편을 에폭시수지에 함침시켜 절단하여, 그 단면에 대하여 에너지분산 분광분석을 행하였다. 에너지 분산 분광분석(EDS) 결과, Si, Ca, P 원소에 의한 피이크를 얻었고, 시편의 표면에 우선 분석할 선을 지정한 후 Si, Ca, P 원소에 대한 선분석을 하여 Fig. 5와 같은 스펙트라를 얻었다.

Si의 양은 전체적으로 일정한 분포를 나타내었고(Bioglass와 실리카층 사이의 급격한 감소는 유리의 균열 때문임) Ca와 P의 양은 감소한 부분을 나타내다가 다시 증가하여 Bioglass 표면쪽에 Ca와 P 이온이 많이 분포하고 있음을 알 수 있다. 여기서 Ca와 P가 감소한 부분은 Si의 존재만을 나타내므로 SiO₂의 층을 나타내고, Ca, P의 양이 많은 부분은 hydroxyapatite층을 나타낸다.

각 조성의 유리에 대하여 얻어진 에너지분광분석 스

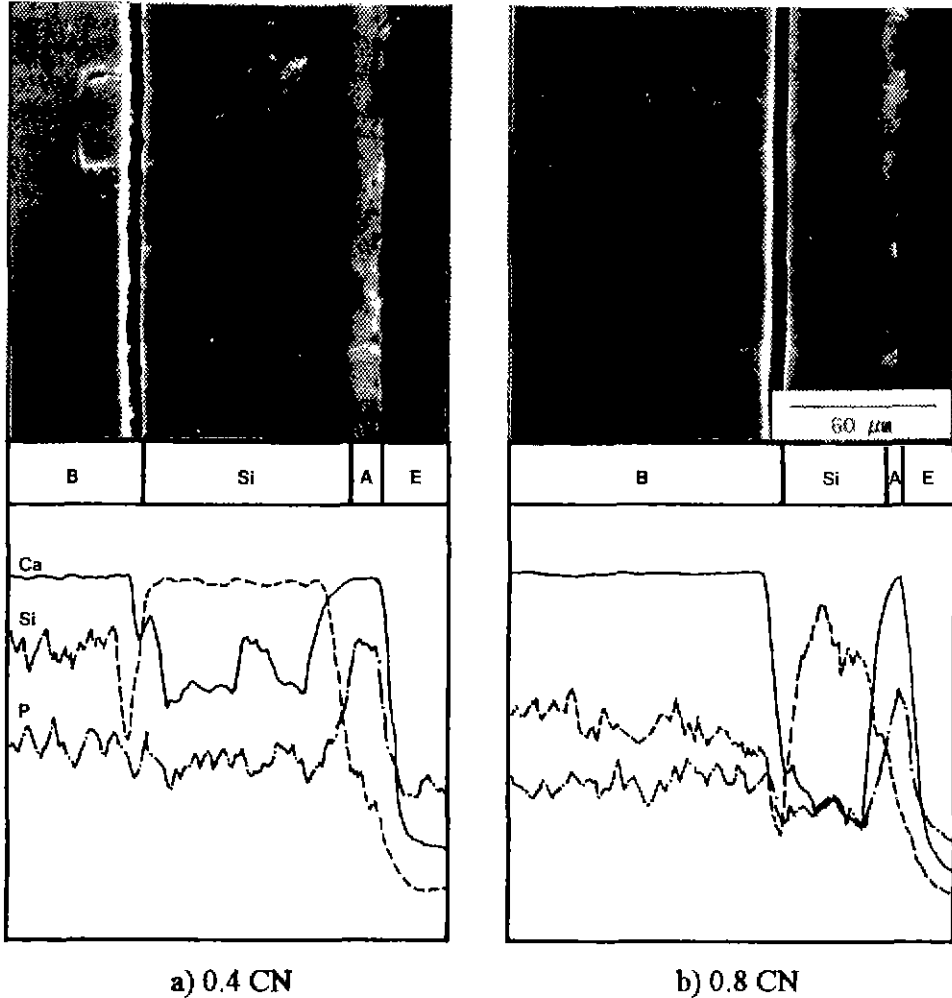


Fig. 5. Line profiles of EDS and micrographs of cross sections of 0.4 CN and 0.8 CN bioglasses after 100 hours of reaction in Tris-buffer solution (B: bioglass, Si: silica layer, A: apatite layer, E: mounting epoxy).

펙트라로부터 SiO_2 층과 hydroxyapatite층의 두께를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 모든 조성에서 hydroxyapatite와 SiO_2 의 층이 형성됨을 확인하였으며 SiO_2 층의 두께는 0.4 CN에서 86 μm 정도의 두께를 갖다가 CaO의 양이 증가할수록 직선적으로 감소하여 0.8 CN에서는 42 μm 정도로 감소하였다. Hydroxyapatite층은 CaO의 증가에 따라 13 μm 에서 7 μm 로 감소하였다.

Na_2O 대신 들어간 CaO가 유리의 구조를 강하게 만들어 주면서 화학적 내구성이 증가하여 형성된 SiO_2 층 두께는 감소하게 된다. CaO의 증가에 따라 hydroxyapatite층의 두께는 약간 감소하지만 Fig. 3에 나타난 것처럼 hydroxyapatite의 형성 속도에는 별로 영향을 미치지 않았음을 알 수 있다. 앞으로 Na_2O 양을 더 줄일 수 있는

조성을 개발하면 생체 활성유리에서 문제가 되는 실리카 겔층을 더욱 감소 또는 완전히 없앨 수 있으리라 기대된다.

3.2.4. 반응 용액의 pH

각 조성의 유리들을 반응 시간을 변화시키면서 Tris 완충용액과 반응시킨 후 반응 용액의 pH를 측정할 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

용액의 pH는 모든 조성에서 1시간 반응까지는 급격한 pH의 증가를 나타내었고 그 이후에는 pH의 증가가 둔화되었다. 이로서 Ca-P층의 형성이 1시간부터 이루어짐을 예측할 수 있다. 이렇게 반응시간의 증가에 따라 pH 증가가 둔화되는 것은 hydroxyapatite 결정이 형성되어 이 결정층이 유리의 계속적인 부식을 방해하기 때문이라

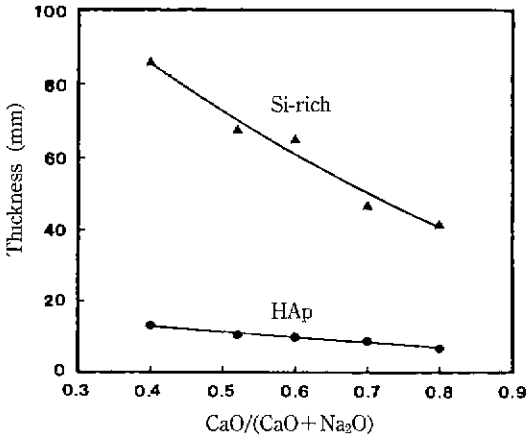


Fig. 6. Thickness of hydroxyapatite and silica rich layers of bioglasses with various CaO/(CaO+Na₂O) ratio after 100 hours of reaction in Tris-buffer solution.

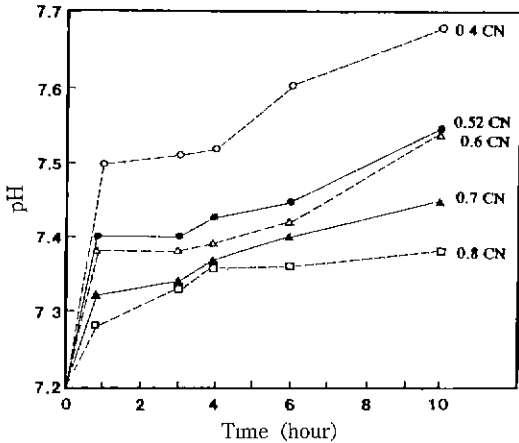


Fig. 7. pH variation of reacted solutions for various reaction time.

생각된다. 유리 조성별 비교에서는 CaO의 양이 증가함에 따라 유리의 화학적 내구성이 증가하여 반응용액의 pH 증가가 그리 심하지 않았다.

4. 결 론

Bioglass 조성(46.1%SiO₂, 24.4%Na₂O, 26.9%CaO, 2.6%P₂O₅; 몰%)에서 Na₂O의 양을 감소시키고 CaO의 양을 증가시킴에 따른 유리 물성의 변화와 hydroxyapatite 결정 형성을 연구한 결과는 다음과 같다.

1. CaO의 양이 증가할수록 밀도는 증가하였고 열팽창계수는 크게 감소하였다.
2. Tris 완충용액에 이들 유리를 반응시킨 결과 hydroxyapatite 결정은 2시간 반응시 모든 조성에서 형성되었다.
3. CaO의 양이 많은 조성일수록 hydroxyapatite 결정의 크기가 커졌으며 SiO₂-rich층의 두께는 크게 감소하는 반면 hydroxyapatite 결정층의 두께는 약간 감소하는 경향을 나타내었다.
4. 반응시간에 따른 반응용액의 pH 증가는 Bioglass 표면에 hydroxyapatite가 생성된 후 둔화되었다.

감사의 글

본 연구는 1989년도 문교부 첨단공학(신소재분야) 학술연구 조성비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. L.L. Hench, T.K. Green, H.A. Pashall, W.C. Allen and G. Piotrowsk, "An Investigation of Bonding Mechanism at the Interface of Prosthetic Materials," U.S. Army Report, No. 1, Contract, No. 1, DADA-17-70, C-001 (1970).
2. W.R. Laceyfield and L.L. Hench, "The Bonding of Bioglass to a Cobalt-Chromium Surgical Implant Alloy," *Biomaterials*, 7(3), 104-108 (1986).
3. D.C. Greenspan, "Chemical, Mechanical and Implant Properties of Glass-Coated Al₂O₃," Ph.D. dissertation, Univ. of Florida (1977).
4. 노종남, 황진명, 김철영, "생체 유리의 구조 및 물성에 미치는 Al₂O₃의 영향," *요업학회지*, 26(6), 811-819 (1989).
5. 임기홍, 황진명, 김철영, "P₂O₅ 함량에 따른 Bioglass의 구조 분석 및 물성 측정," *요업학회지*, 26(4), 559-567 (1989).
6. 이호필, 김철영, "Bioglass에서 CaO 대신 MgO의 치환 첨가에 따른 유리구조, 물성 및 Hydroxyapatite 형성," *요업학회지*, 27(8), 979-990 (1990).
7. L.L. Hench, "Ceramic Implants for Humans," *Advanced Ceramic Mater*, 1(4), 306-310 and 325 (1986).
8. C.Y. Kim, A.E. Clark and L.L. Hench, "Early Stages of Calcium Phosphate Layer Formation in Bioglass," *J Non-Cryst Solids*, 113, 195-202 (1989).
9. C. Ohtsuki, K. Takatsuka and T. Kokubo, "Compositional Bioactivity of Glasses in the System CaO-SiO₂-P₂O₅: Its in Vitro Evaluation," *일본 세라믹스협회 학술논문집*, 99(1), 1-6 (1991).