

CaO-SiO₂-B₂O₃계 결정화 유리의 제조와 *in-vitro*법을 이용한 생체활성 평가

류현승 · 서준혁 · 김 환 · 홍국선[†] · 김득중* · 이재협** · 이동호** · 장봉순** · 이춘기**

서울대학교 재료공학부

*성균관대학교 재료공학과

**서울대학교 의과대학 정형외과

(2002년 4월 19일 접수; 2002년 4월 24일 승인)

Preparation of CaO-SiO₂-B₂O₃ Glass-ceramics and Evaluation of Bioactivity Using *in-vitro* Test

Hyun-Seung Ryu, Jun-Hyuk Seo, Hwan Kim, Kug Sun Hong[†], Deug Joong Kim*,
Jae Hyup Lee, Dong-Ho Lee**, Bong-Soon Chang** and Choon-Ki Lee**

School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Department of Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

**Department of Orthopedic surgery, Seoul National University, Seoul 110-744, Korea

(Received April 19, 2002; Accepted April 24, 2002)

초 록

CaO-SiO₂-B₂O₃계의 결정화유리의 소결특성 및 기계적 특성, 생체활성을 알아보았다. 이 조성의 결정화유리는 750-830°C 사이에서 소결되었으며 치밀한 미세구조를 보였다. 이 결정화 유리는 단사정계 윌라스토나이트(monoclinic wollastonite), 칼슘보레이트(Calcium borate, CaB₂O₄) 결정상과 보로실리케이트(borosilicate) 유리 기지상(matrix)의 3상으로 구성되었다. 기계적 강도는 지금까지 알려진 다른 생체활성 세라믹스보다 우수하였으며 특히 압축강도(2813 MPa), 파괴인성(3.12 MPa·m^{1/2}) 이 높았다. 생체활성은 결정화유리 중 calcium borate와 보로실리케이트 유리의 양에 의존하였는데, 용해도가 높은 calcium borate는 의사체액(SBF)의 칼슘이온의 과포화도를 상승시키고 borosilicate 유리는 탄산아파타이트 핵생성에 필요한 Si-OH 기를 형성시켜 탄산아파타이트 층이 빨리 생성되기 때문에 판단된다. 따라서 CaB₂O₄와 borosilicate 유리가 많을수록 결정화유리의 생체활성이 뛰어난 것으로 생각된다.

ABSTRACT

Sintering property, mechanical property and bioactivity of CaO-SiO₂-B₂O₃ glass-ceramics were investigated. This glass-ceramics was sintered at 750-830°C and showed nearly pore-free microstructure. The glass-ceramics consisted of three phases, i.e. monoclinic-wollastonite, calcium borate and borosilicate glass matrix. The mechanical strength was higher than that of other bioactive ceramics, especially compressive strength(2813 MPa) and fracture toughness(3.12 MPa·m^{1/2}). Bioactivity of the glass-ceramics depends on amount of CaB₂O₄ and borosilicate glass matrix. It might be likely that more soluble CaB₂O₄ raises supersaturation of Ca ion in SBF solution and borosilicate glass forms Si-OH group that presents nucleation site of hydroxycarbonate apatite(HCA) layer. So, glass-ceramics of more CaB₂O₄ and borosilicate glass showed better bioactivity.

Key words : Sintering, CaO-SiO₂-B₂O₃ glass-ceramics, Wollastonite, Bioactivity, Mechanical strength

1. 서 론

1969년 Hench등에 의해 NaO-CaO-SiO₂계 유리(Bioglass[®])가 인체의 골과 직접 결합한다는 사실이 밝혀지면서 골과 직접 결합하는 세라믹스, 즉 생체활성 세라믹스(bioactive ceramics)는 인공골 재료로서 본격적으로 연구되기 시작하였다.¹⁻³⁾ 생체활성 세라믹스는 골계면에서 탄산아파타

이트(Hydroxycarbonate Apatite, HCA) 층을 매개로 하여 골과 화학적으로 결합하는데, 이 때문에 세라믹스가 생체활성을 갖기 위해서는 생체에 이식되거나 의사체액(Simulated Body Fluid, SBF)에 침적했을 경우 표면에 반드시 HCA 층이 생성되어야 한다.^{4,5)} 또한 같은 생체활성 세라믹스라 할 지라도 HCA 층이 빨리 생성될수록 우수한 생체활성을 갖는 것으로 판단하고 있다. 따라서 HCA 층이 생성되는 데 유리한 조성을 갖는 생체활성 세라믹스의 개발을 위해 많은 연구가 있어 왔는데^{6,7)} 그 중에서도 CaO-SiO₂계 유리는 높은 생체활성, 즉 HCA 층 생

[†]Corresponding author : kshongss@plaza.snu.ac.kr
Tel : 82-2-880-8316 Fax : 82-2-886-4156

성이 빠른 것으로 알려져 있다.⁸⁻¹²⁾ CaO-SiO₂계 유리의 HCA 층 생성 메커니즘은 다음과 같다.¹³⁾ 유리 성분 중 칼슘 성분이 용해되어 체액 내로 용출되어 체액의 칼슘의 과포화도를 높인다. 또한 유리 표면의 실리카(SiO₂)는 수화되어 Si-OH기를 형성한다. 이 Si-OH기는 탄산아파타이트 핵생성 자리의 역할을 하게 되는데, 과포화된 칼슘이온이 체액 내 탄산이온, 인산이온과 결합하여 이 Si-OH 기에 HCA 형태로 석출되어 표면에 HCA 층을 형성한다. 따라서 빠르게 HCA 층을 형성시키기 위한 생체활성 세라믹스의 필수성분은 CaO와 SiO₂이다. 그러나 CaO-SiO₂ 유리는 열린 구조를 갖고 있으며 장거리 규칙이 없기 때문에 기계적 강도가 떨어지고 체액 내에서 용해도가 크다.⁹⁾ 이로 인해 높은 활성을 갖지만 체내 안정성이 크게 떨어진다. 따라서 다양한 응력을 견뎌야 하는 인공골로 쓰기에는 부적합하며 용도가 제한적이다. 생체활성 유리의 단점을 극복하기 위해 유리를 결정화시켜 생체활성은 조금 떨어지더라도 기계적 강도, 체내 안정성을 크게 향상시키려는 노력이 계속되었다. 1982년 Kokubo에 의해 개발된 A-W 결정화유리(Cerabone[®]-AW)는 현재까지 개발된 생체활성 세라믹스 중에서 기계적 강도가 가장 우수한 재료이다.¹⁴⁾ 이 A-W 결정화유리는 주 조성이 CaO-SiO₂-P₂O₅이고 윌라스토나이트(CaSiO₃), 아파타이트, 유리의 3상으로 되어 있으며 굽힘강도가 215 MPa, 파괴인성이 2.0 MPa·m^{1/2}로 인공척추체, 인공장골과 같이 어느 정도 기계적 강도가 요구되는 인공골로 적용되고 있다.^{15,16)}

본 연구에서는 생체활성의 필수성분인 CaO와 SiO₂를 기본 조성으로 하고 약간의 B₂O₃를 포함하는 CaO-SiO₂-B₂O₃계 결정화유리를 제조하고 B₂O₃의 조성비에 따른 소결 특성, 기계적 강도, 생체활성의 변화를 확인하였다.

2. 실험방법

유리를 형성하기 위한 원료는 불순물의 영향을 최소화하기 위해 고순도의 CaCO₃(high purity chemical, 99.99%), SiO₂(high purity chemical, 99.9%), B₂O₃(high purity chemical, 99.9%)를 사용하였으며, Table 1에 제시한 조성비로 정량한 다음 지르코니아 불을 이용한 건식법으로 24 시간동안 혼합하였다. 혼합한 원료를 백금도가니에 넣고 전기로에서 1450-1550°C의 온도까지 5°C/min의 속도로 승

Table 1. Chemical Composition of the Studied CaO-SiO₂-B₂O₃ Glass-ceramics

Notation	CaO (mol%)	SiO ₂ (mol%)	B ₂ O ₃ (mol%)
CS5B	47.9	47.9	4.2
CS10B	45.8	45.8	8.4
CS20B	41.4	41.4	17.2

온시킨 다음 용융액이 충분히 균일해지도록 2시간 유지한 다음 미리 준비한 스테인리스 몰드에 급랭시키는 방법으로 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 먼저 알루미늄 유발로 250 μm의 체에 완전히 통과하도록 일차 분쇄한 다음 지르코니아 불과 함께 지르코니아 도가니에 넣고 아세톤을 용매로 하여 5시간동안 planetary milling하는 방법으로 3-4 μm의 평균 입경을 갖는 유리분말을 얻었다. 유리 분말을 증류수와 10:1의 혼합비로 섞어 과립을 형성시킨 다음 1000 kg/cm²의 정수압을 가해 성형하였고 이를 600-900°C의 온도에서 2시간씩 소결하였다. 각 조성에 해당하는 유리 성형체의 치밀화 경향을 알아보기 위해 열팽창계(dilatometer, DIL 402C, Netsch, German)를 이용하여 온도별 수축율을 측정하였으며,¹⁷⁾ 소결체의 소결밀도와 개기공율은 Archimedes' method를 이용하여 계산하였다. 또한 각 유리의 결정화 양상을 확인하기 위해 DTA (SDT 2960, TA inst., USA)를 사용하였으며 결정상은 X선 회절기(XRD, M18XHF-SRA, Mac Sci., Japan)를 이용하여 관찰하였다.

결정화 유리의 기계적 특성을 알아보기 위해 시편의 압축강도, 경도, 3점 굽힘강도, 파괴인성을 측정하였으며, 각 종류 당 3개씩 사용하였다. 압축강도, 경도를 측정하기 위한 시편은 지름 8 mm, 두께 10 mm의 원통형 시편을 사용하였고 이송속도는 0.05 mm/min이었다. 3점 굽힘강도와 파괴인성을 측정하기 위한 시편은 3×4×25 mm의 바(bar) 형태의 시편을 사용하였으며 각 종류당 3개의 시편을 준비하여 측정하였다. 파괴인성은 SEPB(Single Edge Precracked

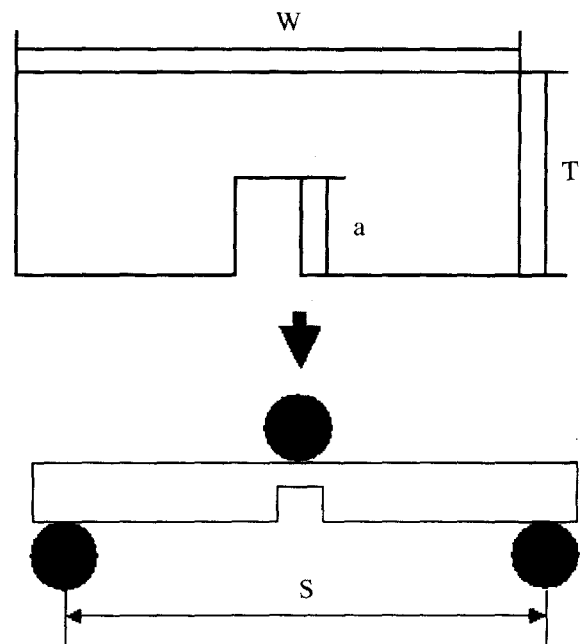


Fig. 1. Fracture toughness measurement (Single Edge Precracked Beam Method).

Beam) 법을 사용하였는데 계산식은 식(1), (2), (3), Fig. 1과 같다.

$$K_{IC} = \frac{F_{max}}{W\sqrt{T}} \times Y \tag{1}$$

$$Y = \frac{S}{T} \times \frac{3\sqrt{\alpha}}{2(1-\alpha)^{3/2}} \left[1.9887 - 1.1326 - \frac{(3.49 - 0.68\alpha - 1.35\alpha^2)\alpha(1-\alpha)}{(1+\alpha)^2} \right] \tag{2}$$

$$\alpha = \frac{a}{W} \tag{3}$$

노치(notch) 깊이(a)는 0.7~1.1 mm 사이였으며, 노치 깊이(a)와 시편의 높이(W)의 비(α)는 0.25~0.403의 범위를 가졌고 이 후 3점 굽힘력을 적용하여 파괴하중을 측정한다 다음 K_{IC}를 계산하였다. 이 때 3점 굽힘강도 측정 시 이송속도는 0.8 mm/min였으며 지지점 간의 거리는 약 16 mm였다. 결정화 유리의 생체활성을 관찰하기 위해 *in-vitro* 시험을 하였는데, 인간의 체액과 유사한 의사체액(SBF, simulated body fluid)에 경면 연마한 시편을 일정기간 침적시켜 표면의 변화를 주사전자현미경, X-선 회절기(박막모드, 입사각 1°)를 이용하여 확인하였다.¹⁸⁾ 의사체액의 칼슘이온과 인산이온의 농도는 ICP(Induced Coupled Plasma) 질량분석기에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정화 경향과 소결 특성

Fig. 2은 CS5B, CS10B, CS20B의 DTA 곡선이다. CS5B, CS10B의 DTA 곡선은 750-850°C 사이에서 치밀화에 의한 흡열 peak와 결정화에 따른 발열 peak이 뚜렷이 보이거나 CS20B는 이 온도에서 뚜렷한 peak이 발견되지 않고

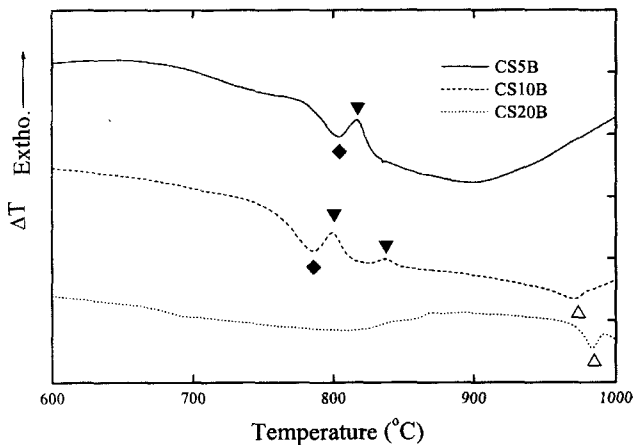


Fig. 2. DTA patterns of CS5B, CS10B, CS20B glass powder.

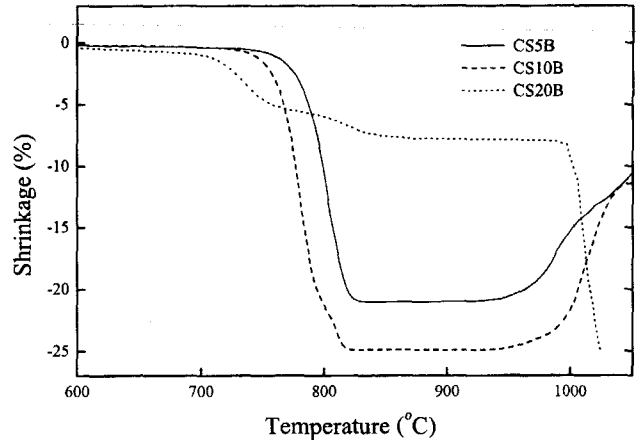


Fig. 3. Shrinkage curve of the CS5B, CS10B and CS20B green-compact.

980°C 부근에서 용융에 의한 흡열 peak이 보인다. 특히 CS10B 조성에서 두 개의 발열 peak(▼)이 확실하게 구별되는데 800°C의 큰 발열 peak와 830°C의 작은 발열 peak이 보여 이 조성의 유리가 두 개의 결정상으로 이루어져 있으며, 800°C 부근에서 다수 상이 결정화되고 830°C 부근에서 소수 상이 결정화되는 것을 알 수 있다. 또한 결정화 발열 peak 이전에 치밀화 흡열 peak(◆)이 있어 먼저 소결이 이루어지고 나중에 결정화됨을 알 수 있다. 그리고 970°C의 흡열 peak(△)이 있는 것은 이 온도부근에서 용융이 일어남을 보여준다.

Fig. 3은 dilatometer로 측정한 유리 성형체의 수축을 곡선이다. B₂O₃가 많이 첨가된 조성일수록 낮은 온도에서 수축이 시작됨을 볼 수 있는데 이후 CS20B는 수축이 더 이상 진행되지 않는 반면 CS10B, CS5B는 수축이 20% 이상 진행되어 소결특성이 뛰어나고 특히 830°C 이하의 약 50°C 이내의 좁은 온도구간에서 거의 모든 수축이 일어나는 액상에 의한 viscous sintering임을 확인할 수 있다. 특히 CS10B는 수축이 25% 정도로 CS5B 보다 더 수축되어 소결특성이 세 조성 중 제일 우수함을 볼 수 있다. 이러한 수축 구간은 앞의 Fig. 2의 치밀화에 의한 흡열 peak이 나타나는 온도 구간과 일치한다.

각 조성별 소결체의 소결온도에 대한 소결밀도와 개기공율을 Fig. 4에 제시하였다. 수축을 곡선에서 수축이 더 이상 진행되지 않았던 CS20B는 개기공율이 30% 이상으로 거의 소결되지 않았으며 1000°C 이상의 소결온도에서는 용융되었다. CS5B와 CS10B는 최고 밀도에 이르는 소결온도가 각각 800°C, 700°C로 CS10B가 더 저온에서 소결되었으며 이는 Fig. 3의 수축을 결과에서 CS10B가 더 낮은 온도에서 수축이 되었던 결과와 일치한다. 최고 소결밀도는 2.70-2.75 g/cm³이고 이 값은 단사정계의 윌라스토나이트의 밀도 2.91 g/cm³ 보다 낮았으며 CS10B가 CS5B

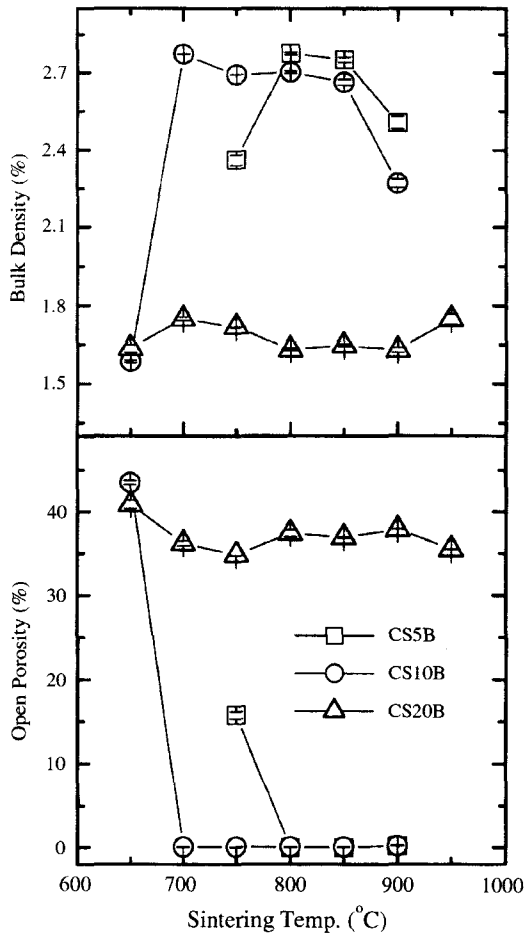


Fig. 4. Bulk density and open porosity of the CS5B, CS10B and CS20B sintered at 650-900°C for 2 h.

보다 약간 낮았다. 개기공율은 CS5B, CS10B 모두 0%의 값을 보였으며 이는 두 조성 모두 매우 치밀하게 소결되었음을 보여 준다.

소결체의 결정상을 확인하기 위해 XRD 상분석을 하고 그 결과를 Fig. 5에 제시하였다. CS5B, CS10B, CS20B 모두 비정질상으로부터 단사정계의 율라스토나이트가 주상으로 결정화되었으며 B₂O₃가 많은 조성일수록 calcium borate(CaB₂O₄)의 peak의 강도가 커졌고 이와 동시에 비정질 상에 의해 회절 선의 백그라운드가 증가하였다. 이로서 CS5B, CS10B, CS20B의 결정화유리에는 단사정계의 율라스토나이트와 CaB₂O₄의 결정상과 borosilicate 유리의 3상으로 구성되어 있음을 알 수 있으며 이는 식(4)에 의해 표현할 수 있고 이 식에 의해 계산한 시편 종류에 따른 각 상의 중량비를 Table 3에 제시하였다.

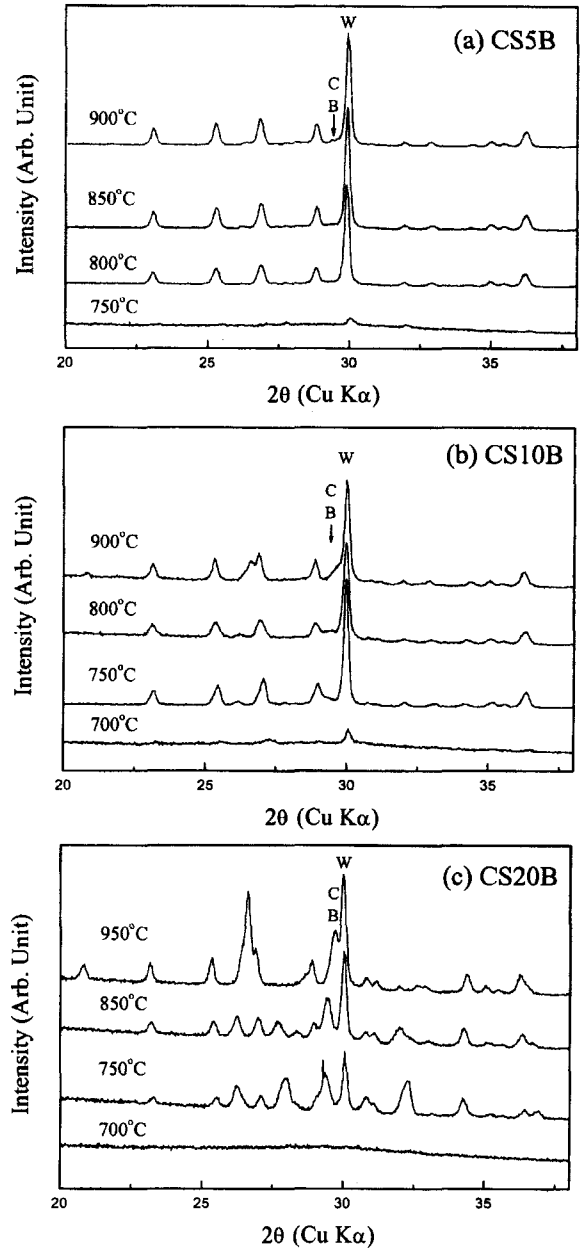
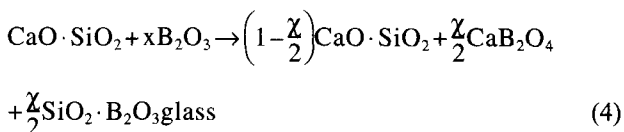


Fig. 5. XRD patterns of the CS5B, CS10B and CS20B sintered at 700-950°C for 2 h.

따라서 앞의 Fig. 2의 DTA 곡선에서 첫번째 큰 발열 peak은 단사정계의 율라스토나이트의 결정화 peak이며 두번째 작은 발열 peak은 calcium borate의 결정화 peak임을 확인할 수 있다. 또한 950-1000°C 사이의 용융 peak은 calcium borate가 그 온도에서 용융하는 것으로 해석할 수 있다. 따라서 본 연구의 결정화 유리는 다수의 단사정계 율라스토나이트와 calcium borate 결정상과 나머지 borosilicate 유리로 이루어졌으며 850°C 이하의 온도에서 치밀하게 소결되고 결정화도 일어났다.

Fig. 6에 CS5B와 CS10B 소결체의 미세구조 사진을 제

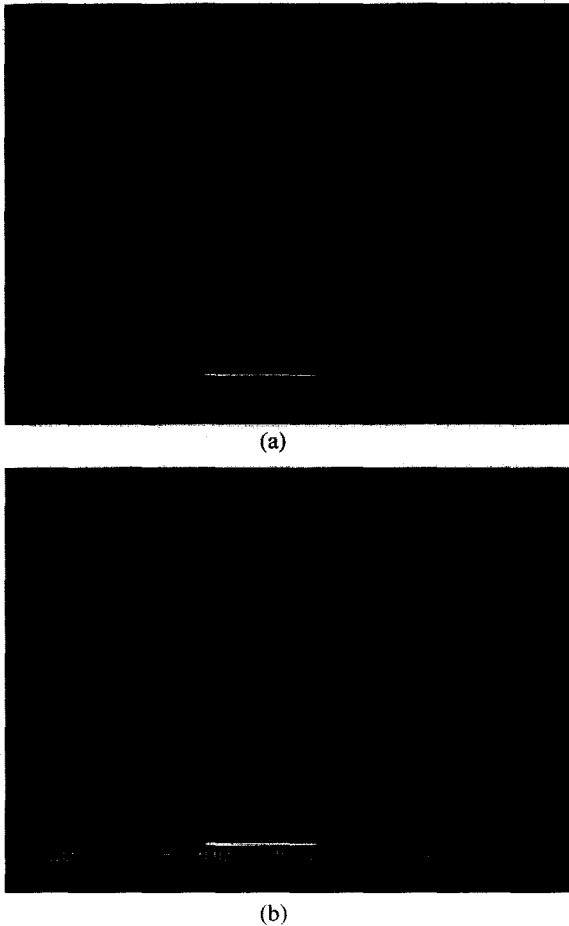


Fig. 6. SEM micrographs of the polished surface of (a) CS5B sintered at 850°C for 2 h and (b) CS10B sintered at 800°C for 2 h (unetched).

시하였다. 여기서 CS5B, CS10B 모두 기공이 적은 치밀한 미세구조를 보여주고 있다. CS5B는 약간의 미세기공을 포함하는 반면 CS10B는 미세기공이 거의 없는 완전한 소결체의 미세구조를 보여주었다. 따라서 CS5B, CS10B의 정확한 이론밀도를 알 수 없어 상대밀도를 계산할 수는 없지만 미세구조로 볼 때 거의 100%에 가까운 상대밀도를 갖는 결정화유리로 판단된다.

3.2. 기계적 특성

Table 2에 CS5B와 CS10B의 기계적 강도를 제시하였다. 전반적으로 CS5B 보다 CS10B의 기계적 강도가 높았다. 그리고 생체활성 세라믹스 중에서 가장 기계적 강도가 높을 것으로 알려진 Cerabone® A-W의 기계적 강도와도 비교해 보면¹⁴⁾ CS5B, CS10B의 굽힘강도는 비슷하고 압축강도, 경도, 파괴인성은 CS5B, CS10B가 높았다. 이는 Cerabone® A-W가 강도가 월라스토나이트 34 wt%, 아파타이트 38 wt%, 유리 기지상 28 wt%로 구성되어 있는데 반하여,¹⁹⁾ CS5B, CS10B는 대부분 아파타이트보다 기계

Table 2. Mechanical Strength of the Studied CaO-SiO₂-B₂O₃ Glass-ceramics and A-W Glass-ceramics

	Compressive strength (MPa)	Hardness (Hv)	Bending strength (MPa)	Fracture toughness (K _{IC} , MPa·m ^{1/2})
CS5B	1662±105.5	675±9.97	212±15.7	2.88±0.07
Cs10B	2813±206.3	687±10.5	204±4.04	3.12±0.22
Cerabone® A-W ¹⁴⁾	1080	680	215	2.0

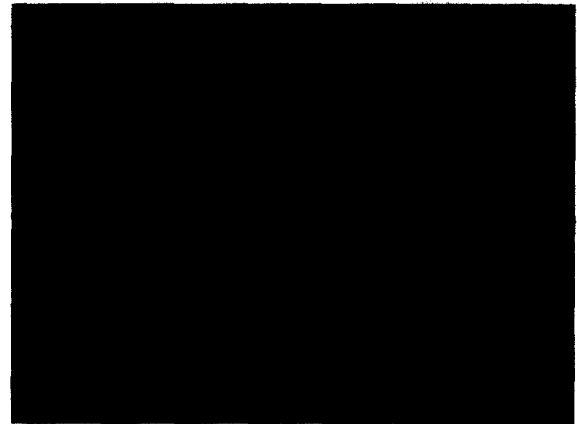


Fig. 7. SEM micrographs of the plasma-etched CS10B glass-ceramics sintered at 800°C for 2 h.

Table 3. Phase Contents of the Studied CaO-SiO₂-B₂O₃ Glass-ceramics

	CaSiO ₃ (wt%)	CaB ₂ O ₄ (wt%)	Borosilicate glass (wt%)
CS5B	90.8	4.5	4.7
CS10B	81.1	9.3	9.6
CS20B	65.1	17.2	17.7

적 강도가 우수한 월라스토나이트로 구성되어 있기 때문에¹⁴⁾ 강도가 높은 것으로 생각된다. 그리고 CS5B와 CS10B는 Cerabone® A-W 보다 더 낮은 온도인 800-850°C에서 소결과 결정화가 완료되기 때문에 보다 미세한 결정립으로 구성되어 있을 것으로 사료되며, 실제 Fig. 7에 제시한 플라즈마 에칭한 CS10B의 미세구조 사진에서 볼 수 있는 것처럼 수십 나노 크기의 미세 결정립이 부정형의 수백 나노의 결정립과 함께 치밀한 유리 기지상 위에 고르게 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 한편 CS5B 보다 CS10B가 기계적 강도가 높은 것은 앞의 Fig. 6에서 볼 수 있는 것처럼 CS5B에 존재하는 미세 기공 때문에 강도가 저하된 것으로 판단되며 CS10B는 그러한 미세 기공이 거의 없어 CS5B 보다 유리상이 많음에도 불구하고 강도가 높은 것으로 생각된다. 따라서 CS5B, CS10B의 기계적 강

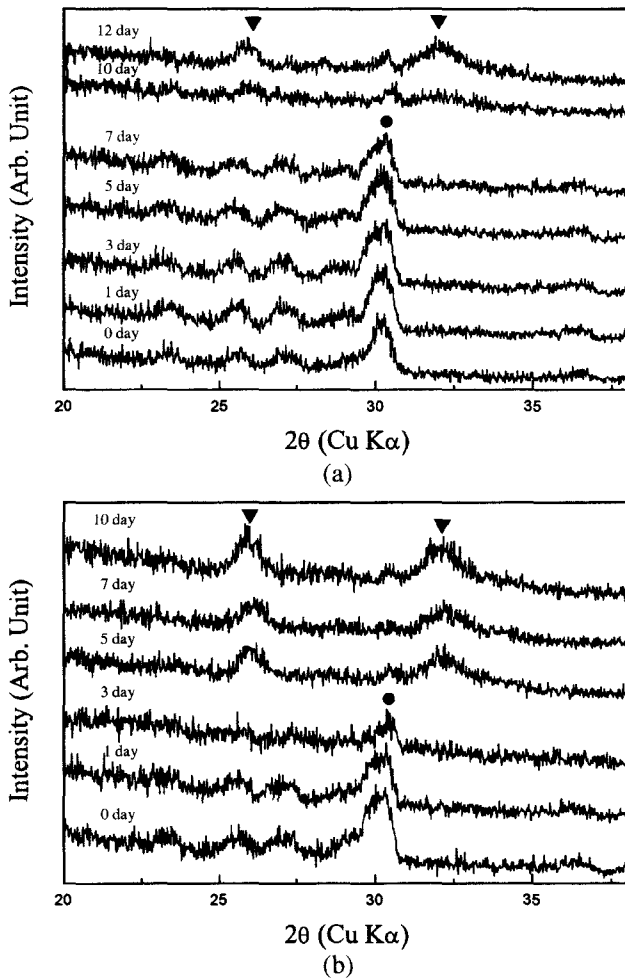


Fig. 8. Thin-film XRD patterns of the surfaces of (a) CS5B and (b) CS10B glass-ceramics soaked in SBF solution for various periods (● : monoclinic wollastonite, ▼ : Hydroxycarbonate apatite).

도를 고려해 볼 때 생체친화성만 비슷하다면 인공 추간판, 스페이서(spacer), 인공 장골(腸骨)과 같은 적당한 기계적 하중을 견딜 수 있는 인공골로 충분히 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

3.3. 생체활성

위에서 열거한 것처럼 본 연구의 CS5B와 CS10B는 소결특성과 기계적 강도가 우수한 결정화유리인 것이 확인되었다. 이 두 조성의 결정화유리의 생체활성을 확인하기 위해 의사체액(SBF) 침적 실험을 행하였다. Fig. 8은 박막 X선 모드로 측정된 시편 표면 시편의 XRD 회절 패턴이다. 같은 조성의 유리가 1일만에 HCA 층이 생성된 것에 반해 결정화 유리는 조성에 따라 생체활성이 크게 달라졌다. CS10B는 5일 침적한 시편에서 뚜렷한 아파타이트 peak이 나타난 반면 CS10B는 10일 이상 침적한 시편에서 아파타이트의 peak가 나타났다. 이를 더 자세히

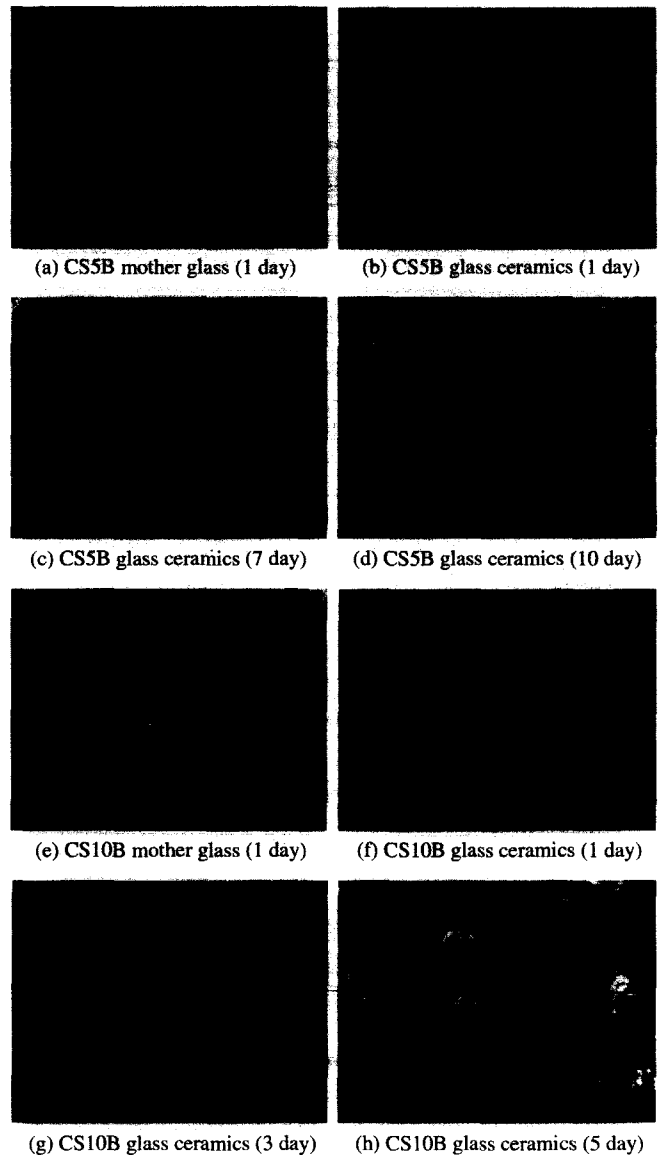


Fig. 9. SEM microphotographs of the surfaces of CS5B, CS10B mother glass and glass-ceramics soaked in SBF solution for various periods.

알아보기 위해 시편의 표면을 주사전자현미경으로 관찰하였는데 Fig. 9에 이 결과를 제시하였다. CS10B의 경우 1일 시편에서 부분 용출이 발생하였으나 3일 시편은 이 용출된 부분이 미세한 막으로 메꾸어졌고 5일 침적한 시편에서 상당히 두껍게 형성된 HCA가 시편 전체 표면에 형성되어 있음을 보여준다. 그러나 CS5B는 부분 용출 현상은 CS10B와 비슷하나 7일 침적 시편에서 HCA 층이 보이지 않았고 10일 침적 시편의 표면에서 부분적으로 형성된 HCA 덩어리만을 확인되었다. 여기에 제시하지 않았지만 20일이 지난 시편에서도 시편 표면을 완전히 덮는 HCA 층은 형성되지 않았고 단지 덩어리의 크기만 커졌다. Fig. 10에 의사체액의 칼슘과 인의 농도변화를 제

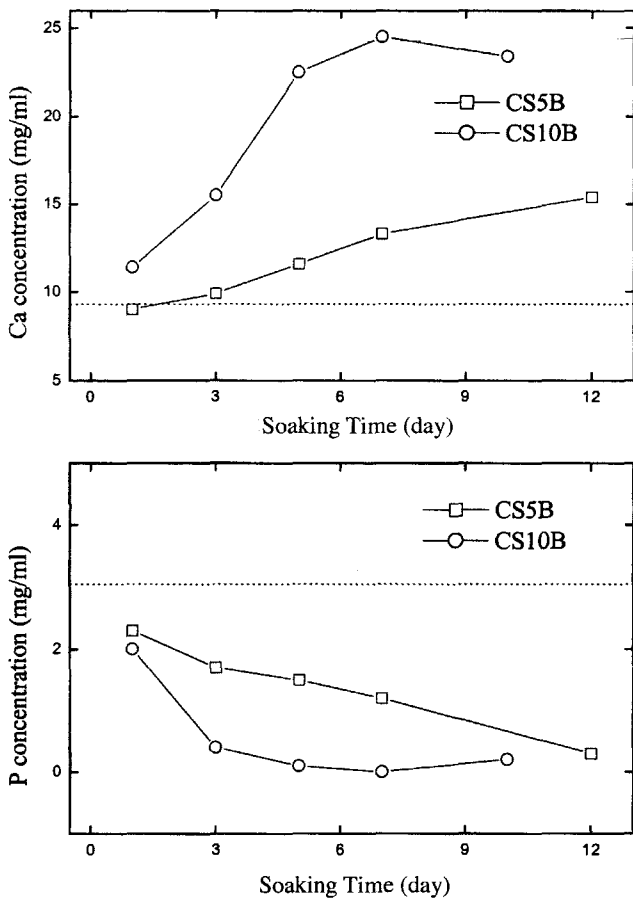


Fig. 10. Changes of Ca, P concentrations of the SBF solution measured by ICP after soaking the CS5B, CS10B glass-ceramics for various periods.

시하였다. CS10B와 CS5B 모두 칼슘 농도가 아무 시편을 넣지 않은 대조군에 비해 과포화된 상태였으며 특히 CS10B는 CS5B에 비해 칼슘 농도가 2배임을 볼 수 있다. 인 농도를 보면 CS10B, CS5B 모두 시간에 따라 농도가 감소하였으며 특히 CS10B는 3일째 농도가 크게 감소하였고 5일부터는 의사체액 속에 인이 검출되지 않았다. 그러나 CS5B의 인 농도는 CS10B 보다 높았으며 비교적 완만히 감소하였다. 이러한 HCA 층 생성의 차이는 Fig. 9에서 볼 수 있는 것처럼 같은 조성의 모유리에서는 차이가 없었던 점으로 미루어 볼 때, 결정화된 이후 결정상의 양 차이에서 비롯된 것으로 판단된다. 특히 CS5B와 CS10B는 주 결정상이 단사정계의 윌라스토나이트인데 이 결정상의 생체활성이 우수하다면 두 결정화유리의 생체활성에 대한 차이가 없었을 것이다. 그러나 단사정계의 윌라스토나이트가 더 많은 CS5B가 CS10B 보다 생체활성이 떨어지는 사실로 볼 때 CaO-SiO₂-B₂O₃계 결정화유리의 생체활성은 윌라스토나이트 보다는 나머지 이차상들에 의해 좌우된다고 생각된다. CS10B의 칼슘 농도가 CS5B의 칼

슘 농도보다 2배 많은 것으로 볼 때 칼슘의 과포화도를 높이는 것은 CaB₂O₄이며, HCA 핵생성을 돕는 Si-OH기는 윌라스토나이트보다는 borosilicate 유리 기지상에서 많이 생성되는 것으로 해석할 수 있다. 따라서 CaO-SiO₂-B₂O₃계 결정화유리의 생체활성을 지배하는 인자는 CaB₂O₄와 borosilicate 유리 기지상이며 CaB₂O₄는 의사체액의 칼슘 이온의 과포화도를 상승시키는 역할을 하고 borosilicate 유리 기지상은 Si-OH기로 이루어진 Si-rich layer를 형성시키므로써 HCA를 핵 생성시키는데 도움이 되는 것으로 생각된다. 그리고 CS10B의 경우 5일만에 의사체액의 인산이온을 완전히 소비하여 HCA 층을 생성시키는 것으로 볼 때 생체활성이 매우 뛰어난 조성으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 CaO-SiO₂-B₂O₃계의 결정화유리의 소결특성 및 기계적 특성, 생체활성을 알아 보았다. CaO(SiO₂에 B₂O₃가 많이 첨가된 조성일수록 소결온도가 낮아지고 급격히 소결되는 반면, B₂O₃가 20 wt% 이상 포함된 시편에서는 오히려 소결이 이루어지지 않았다. 결정화 유리는 단사정계 윌라스토나이트(monoclinic wollastonite), 칼슘보레이트(Calcium borate, CaB₂O₄) 결정상과 보로실리케이트(borosilicate) 유리 기지상의 3상으로 구성되었으며 800-850°C 온도 범위에서 치밀한 미세구조를 보였다. 기계적 강도는 지금까지 알려진 생체활성 세라믹스보다 우수하였으며 특히 압축강도, 파괴인성이 높았다. 생체활성은 유리 상태에서는 B₂O₃의 양에 상관없이 1일만에 탄산아파타이트 상이 생겼으나 같은 조성의 결정화유리는 B₂O₃의 양에 민감하여 5일과 10일 이후에 생성되었고 생성 양도 차이가 있었는데 이는 용해도가 높은 CaB₂O₄가 의사체액의 Ca²⁺의 과포화도를 높이고 borosilicate 유리 기지상이 탄산아파타이트 핵생성 자리를 제공하는 Si-OH기를 형성하기 때문으로 생각된다. 모든 특성을 고려해 볼 때 CaO-SiO₂-B₂O₃계 결정화유리도 기존의 CaO-SiO₂-P₂O₅계 결정화유리에 못지 않은 골을 대체할 세라믹 재료로서 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 차세대 신기술개발사업(과제번호: N11-A08-1402-08-1-3)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. L. L. Hench and J. W. Wilson, "Surface-active Biomaterials," *Science*, **226** 630 (1984).
2. L. L. Hench and H. A. Paschall, "Histo-chemical responses

- at a biomaterials interface," *J. Biomed. Mater. Res.*, **5** [1] 49-64 (1974).
3. L. L. Hench, "Bioceramics: From Concept to Clinic," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [7] 1497-510 (1991).
 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. L. L. Hench, "Bioceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [7] 1705-28 (1998).
 6. W. Cao and L. L. Hench, "Bioactive materials," *Ceram. Int.*, **22** 493-507 (1996).
 7. C. Ohtsuki, H. Kushitani, T. Kokubo, S. Kotani and T. Yamamuro, "Apatite Formation on the Surface of Ceravital-type Glass-ceramic in the Body," *J. Biomed. Mater. Res.*, **25** 1363-70 (1991).
 8. K. Ohura, T. Nakamura, T. Yamamuro, T. Kokubo, Y. Ebisawa, Y. Kotoura and M. Oka, "Bone-bonding Ability of P₂O₅-free CaO-SiO₂ Glasses," *J. Biomed. Mater. Res.*, **25** 357-65 (1991).
 9. C. Ohtsuki, Y. Kobayashi, K. Tsuru and A. Osaka, "Compositional Dependence of Bioactivity of Glasses in the System CaO-B₂O₃-SiO₂: Its *in vitro* Evaluation," *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **44** [501] 693-99 (1995).
 10. J. S. Cho and C. Y. Kim, "Formation and Structure of CaO-SiO₂-P₂O₅ Glasses(*in Kor.*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29** [9] 729-38 (1992).
 11. J. S. Cho and C. Y. Kim, "Bioactivity of CaO-SiO₂-P₂O₅ Glasses(*in Kor.*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29** [9] 729-38 (1992).
 12. J. H. Lee, J. W. Lee and C. Y. Kim, "Apatite Formation Behavior on Bioactive Glasses with Glass Composition and Reaction Solution(*in Kor.*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [11] 1105-13 (2000).
 13. C. Ohtsuki, T. Kokubo and T. Yamamuro, "Mechanism of Apatite Formation on CaO-SiO₂-P₂O₅ Glasses in a Simulated Body Fluid," *J. Non-Crystal. Solids*, **143** 84-92 (1992).
 14. T. Kokubo, S. Ito, S. Sakka and T. Yamamuro, "Formation of a High-strength Bioactive Glass-ceramic in the System MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅," *J. Mater. Sci.*, **21** 536-40 (1986).
 15. T. Kokubo, S. Ito, M. Shigematsu, S. Sakka and T. Yamamuro, "Mechanical Properties of a New Type of Apatite-containing Glass-ceramic for Prosthetic Application," *J. Mater. Sci.*, **20** 2001-04 (1985).
 16. T. Yamamuro, "Reconstruction of the Iliac Crest With Bioactive Glass-ceramic Prostheses" in *Handbook of Bioactive Ceramics*, Vol 1, Edited by T. Yamamuro, L. L. Hench, J. Wilson, CRC Press, Boca Raton, 335-42 (1990).
 17. H. S. Ryu, H. J. Youn, K. S. Hong, B. S. Chang, C. K. Lee and S. S. Chung, "An Improvement in Sintering Property of β -tricalcium Phosphate by Addition of Calcium Phosphate," *Biomaterials*, **23** [3] 909-14 (2002).
 18. S. B. Cho, K. Nakanishi, T. Kokubo, N. Soga, C. Ohtsuki and T. Nakamura, "Dependence of Apatite Formation on Silica Gel on its Structure: Effect of Heat Treatment," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [7] 1769-74 (1995).
 19. T. Kokubo, H. Kushitani, C. Ohtsuki, S. Sakka and T. Yamamuro, "Chemical Reaction of Bioactive Glass and Glass-ceramics with a Simulated Body Fluid," *Materials in Medicine*, **3** 79-83 (1992).