

## MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 Bioglass-Ceramic의 결정화에 미치는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가의 영향 (I)

이 민 호 · 배 태 성\*

=Abstract=

### Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Crystallization of MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Bioglass-Ceramic System (I)

Min-Ho Lee, Tae-Sung Bae\*

Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ratio on the crystallization of a series of glasses with the nominal composition of 41.4wt% SiO<sub>2</sub>, 35.0wt% CaO, 20.6wt% (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and 3.0wt% MgO were investigated with DTA, XRD and SEM. The major crystalline phases are apatite and anorthite. The glass transition temperature (T<sub>g</sub>) and the softening point (T<sub>s</sub>) are shifted to the upper temperature by increasing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content. The temperature of apatite crystallization (T<sub>p1</sub>) is increased by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content, but the temperature of anorthite crystallization (T<sub>p2</sub>) is not affected significantly. With increased of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the apatite crystallization is decreased, but anorthite crystallization is increased.

**Key words :** Bioglass-ceramic, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ratio, DTA, XRD, SEM T<sub>g</sub>, T<sub>s</sub>, Apatite, Anorthite

### 1. 서 론

사고나 노후 등으로 손상된 생체기능을 인공적으로 회복시키기 위해 생체친화성과 기계적 특성이 우수한 생체 이식용 재료에 관한 많은 연구가 이루어져 왔으며, 현재 금속, 고분자, 세라믹스 및 금속과 세라믹스의 복합화에 의한 경사기능성 복합재료 등이 임상에서 널리 응용되고 있다<sup>1)</sup>. 금속재료는 강도나 파괴인성이 우수한 장점을 갖지만, 종종 유해한 금속이온의 용출이나 정전인력에 의한 단백질의 변질 등 생체적합성이 문제시 된다<sup>2-4)</sup>. 그러나 생체유리와 결정화유리, 소결성 세라믹스 등의 생체 재료용 요업체는 독성이 없고 생체와의 친화성이 우수하다<sup>3)</sup>. 1960

년 이후 널리 이용되는 zirconia, alumina 등의 fine ceramics는 기계적 강도가 우수하지만 생체골과 견고한 화학적 결합을 형성하지 못하는 단점을 갖고 있다<sup>5-6)</sup>. 반면, 표면활성 세라믹스와 결정화유리는 일반 유리처럼 용융 후 성형하기 때문에 다른 세라믹스에 비해 성형성이 좋고, 조성의 선택 폭이 넓으므로 생체재료에 요구되는 각종 성질을 실용성에 맞게 선택할 수 있으며, 뼈와의 결합이 어느 재료보다 빠르지만, 기계적 강도가 낮은 단점을 갖는다<sup>1, 7-9)</sup>. 생체이식용 표면활성 중에서 그 활성도가 가장 높은 재료는 bioglass로 명명된 SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 유리<sup>7)</sup>로서, 생체골에 이식되었을 때 이식체 표면에 hydroxyapatite가 형성되며 골과 화학적 결합이 일어난다. 이 재료는 생

전북대학교 공과대학 금속공학과  
Dept. of Metallurgical Engineering, Chonbuk Univ.

\*전북대학교 치과대학 재료학교실

\*Dept. of Dental Materials, Chonbuk Univ.

통신저자: 이민호, (560-756) 전북 전주시 덕진동 1가 664-14, Tel. (0652) 70-2291, Fax. (0652) 70-3573

체활성도 면에서는 우수하지만 기계적 성질이 낮은 단점을 보이므로, 보다 높은 기계적 강도를 갖는 재료의 개발을 위한 많은 연구가 이루어져 왔다<sup>3,7,9,10-11)</sup>. Kokubo 등<sup>12-13)</sup>, Shyu와 Wu<sup>14)</sup>는 MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 결정화유리를 제조하여 apatite 내에 wollastonite 결정을 석출시켜 기계적 성질을 보완하였고, Knickerbocker 등<sup>15)</sup>, Wu와 Hon<sup>16)</sup>은 이 계에 강도 증가를 목적으로 알루미늄을 첨가하여 anorthite를 생성시킴으로써 굽힘강도가 개선됨을 보고하였으며, Greenspan 등<sup>17)</sup>은 낮은 기계적 강도를 보완하기 위해 강도가 높은 알루미늄에 표면활성이 큰 생체유리의 코팅을 시도하였다.

본 연구에서는 기계적 성질이 우수한 생체 이식용 재료를 개발할 목적으로 MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계에서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>대신 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 소량 첨가한 결정화 유리를 제조하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 따른 결정화유리 조성을 찾아내고, 열처리 조건에 따른 결정화도 및 생성된 결정의 종류 등을 DTA, XRD, SEM을 이용해 관찰함으로써, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 영향을 평가하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2-1 유리시편의 제조

본 연구에서 사용된 재료는 특급 시약 SiO<sub>2</sub>, CaHPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등을 사용해서, 41.4wt % SiO<sub>2</sub>-35.0wt % CaO-3.0wt % MgO-20.6wt % (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 조성에서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 일부를 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 치환할 때의 영향을 알아보기 위해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 2wt % 간격으로 첨가하여 유리시편을 제조하였다.

유리시편의 제조를 위해 표 1의 조성으로 시약을 계량하여 ball mill에 의해 5시간 충분히 혼합하였으며, 고순도 알루미늄 도가니에 50-60g씩 장입하여 SiC 전기로(CARBOLITE, RHF 15/9, Max. Temp. 1500 °C, ±5 °C)에서

1450 °C의 온도로 2시간 용융시킨 다음, 증류수 중에 급냉시켜 비정질 유리를 얻었다. 급냉된 유리를 ball mill과 유발 분쇄시킨 다음 325 mesh(44 μm) 통과분 분말을 시료로 사용하였다.

### 2-2 시차열 분석

유리의 열적 변화와 결정화 시 나타나는 발열 peak의 온도를 찾기 위해 325 mesh를 통과한 분말을 TG-DTA 열분석기(MAC SCIENCE 사)로 분석하였다. 유리시료 분말을 직경 5mm의 백금 cell에 약 10~20 mg 담아서 승온속도 10 °C/min, 전압 25 μV의 조건으로 상온에서 1300 °C까지 가열하여 시차열분석(Differential Thermal Analysis, DTA)<sup>18)</sup>을 시행하였다. 이때 사용한 표준시료는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이다.

### 2-3 결정화 열처리

결정화 열처리 온도는 DTA 열분석 곡선에 나타난 각 조성의 발열 peak점(T<sub>p</sub>)을 중심으로 각각 연화점(T<sub>s</sub>), 결정화 개시온도(T<sub>c</sub>), 1차 발열 peak(T<sub>p1</sub>) 및 2차 발열 peak(T<sub>p2</sub>)의 온도로 설정하였다. 조성 A-1에서 A-4까지의 각 유리시료 분말을 30MPa의 압력으로 두께 1mm, 지름 12mm가 되도록 압축 성형한 다음, 전기로에서 10 °C/min의 승온속도로 가열하여 표 2에 표시한 결정화 열처리 온도에서 2시간 유지하여 결정을 성장시켰으며, 노내에서 상온까지 냉각시켰다.

Table 2. Heat-treated condition of samples.

(표 2) 각 시편의 열처리 조건

Sample	Crystallization range (°C)	Heat treated temp. (°C)
A-1	848~909	830, 880, 910, 1005(2H)
A-2	869~918	830, 880, 920, 1005(2H)
A-3	893~929	830, 880, 930, 1005(2H)
A-4	891~940	830, 880, 940, 1005(2H)

Table 1. Chemical composition of bioglass.

(표 1) 시편의 화학조성

Sample	Composition (wt% / mol %)				
	SiO <sub>2</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
A-1	41.4/43.8	35.0/40.9	16.0/7.4	4.6/3.0	3.0/4.9
A-2	41.4/43.7	35.0/40.8	14.0/6.4	6.6/4.2	3.0/4.9
A-3	41.4/43.6	35.0/40.6	12.0/5.5	8.6/5.5	3.0/4.8
A-4	41.4/43.4	35.0/40.5	10.0/4.6	10.6/6.7	3.0/4.8

### 2-4 X-선회절 분석

증류수에 급냉한 유리의 비정질과 결정화 열처리 시편의 결정상을 파악하기 위해, X-선 회절기(RIGAKU D/max-III A type)를 이용하여 표 2의 열처리 조건에 따라 제조한 시편의 X-선회절 분석을 하였다. 회절 조건은 CuKα의 광구를 사용하여 35 kV, 30 mA로 scan speed 4°/min,

step size 0.05, slit은 DS 1°, SS 1°, RS 0.3 mm로 하고 회절 범위를 20-70°(2θ)로 하였다.

2-5 미세조직 관찰

결정화된 시편의 미세구조를 시차 열분석, X-선 회절과 비교 분석하기 위해 각 시편을 경면 연마한 다음 5% HF 용액에서 30초간 산부식하여 증류수 하에서 세척 건조시켰으며, Au coating 후 주사전자현미경(HITACHI X-650)으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 시차열 분석

분말 유리시료의 열적 변화와 결정화 온도를 얻기 위한 DTA 분석 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 모든 시료들은 2개의 발열 peak가 나타나고 있다. 표 3은 각 시료의 시차열 분석 곡선으로부터 외삽한 측정치로, T<sub>g</sub>가 775-795 °C, T<sub>s</sub>가 829-847 °C, 그리고 T<sub>p1</sub>은 909-940 °C, T<sub>p2</sub>는

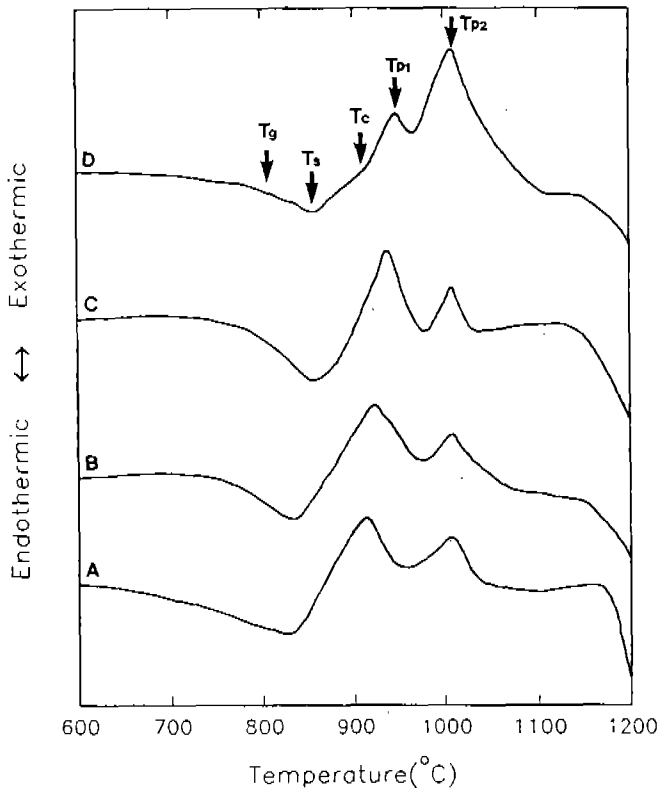


그림 1. 각 시편의 시차열분석 곡선.  
Fig. 1. DTA curves of various samples (A) A-1, (B) A-2, (C) A-3, (D) A-4.

Table 3. DTA temperature of samples.

〈표 3〉 각 시편의 시차열분석 온도

Properties Sample	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>s</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>p1</sub> (°C)	T <sub>p2</sub> (°C)
A-1	775	829	848	909	1005
A-2	782	834	869	918	1003
A-3	789	847	893	929	1004
A-4	795	841	891	940	1005

T<sub>g</sub> = Glass Transition Temp., T<sub>s</sub> = Softening Point, T<sub>c</sub> = Primary Crystallization Temp., T<sub>p1</sub> = First Crystallization Temp., T<sub>p2</sub> = Second Crystallization Temp.

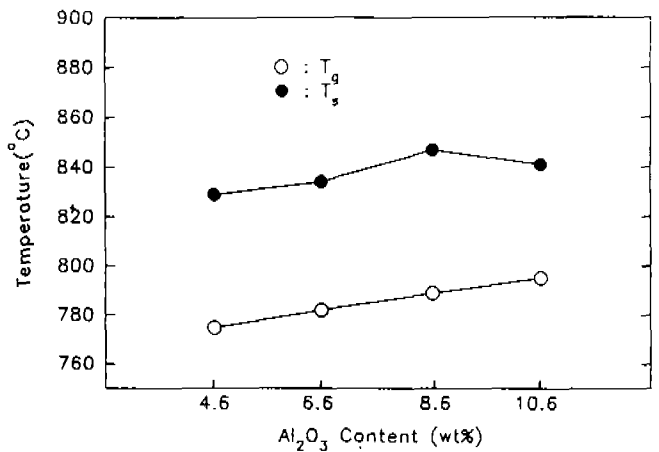


그림 2. 성분에 따른 유리전이온도(T<sub>g</sub>)와 연화점(T<sub>s</sub>)의 변화  
Fig. 2. Variations of glass transition temperature(T<sub>g</sub>) and softening point(T<sub>s</sub>) with glass compositions.

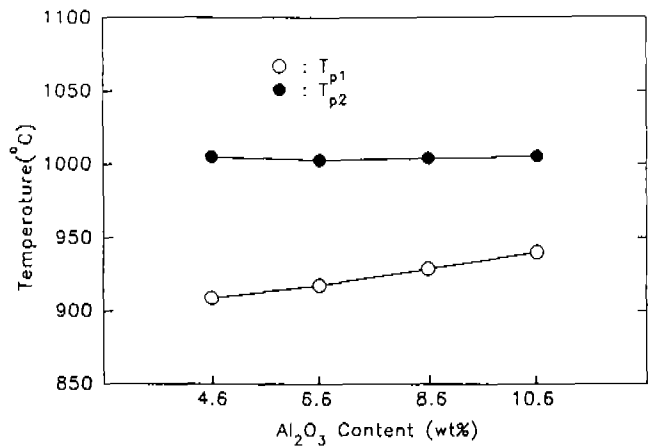


그림 3. 성분에 따른 최대 발열 피이크의 온도 변화  
Fig. 3. Variations of first crystallization temp.(T<sub>p1</sub>) and second crystallization temp.(T<sub>p2</sub>) with glass compositions.

1003-1005 °C를 나타내었다.

각 시료의 DTA에 의해 얻어진 유리 전이온도( $T_g$ )와 연화점( $T_s$ )을  $Al_2O_3$  함량에 따라 그림 2에 나타내었다. 점성과 관계가 있는<sup>19)</sup>  $T_g$ 와  $T_s$ 는 그림 2에서 볼 수 있는 것과 같이  $Al_2O_3$  함량이 감소됨에 따라 낮은 온도 쪽으로 이동되는 양상을 보였다. 또한, X-선 회절 결과  $T_{p1}$ 은 apatite 결정상의 peak,  $T_{p2}$ 는 anorthite 결정상의 peak로 판명 되었으며,  $Al_2O_3$  wt%와  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$ 의 관계를 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서  $T_{p1}$ 은  $Al_2O_3$  함량이 감소함에 따라 감소되는 양상을 보였으나,  $T_{p2}$ 는 성분에 따라 거의 변화를 보이지 않았다.

Bronswijk 등<sup>20)</sup>은 Raman 분광 분석에서  $P_2O_5$ 가  $SiO_2$ 에 비해 망목 수식 양이온과의 친화력이 매우 커,  $[SiO_4]$  사면체 구조의 연결을 절단했던 망목 수식 양이온이  $[SiO_4]$  사면체와 결합하지 않고  $[PO_4]$  사면체와 결합하게 되면서 중합화를 이룬다고 하였는데, 본 실험에서  $P_2O_5$ 의 영향을 평가해보기 위해 표 1의 wt%를 mol%로 전환해 보면, A-4를 제외한 나머지 실험군에서  $P_2O_5$ 가  $Al_2O_3$ 보다 높은 비율을 나타내므로, 여분의  $P_2O_5$ 가 핵 생성제로 작용하여 결정화가 쉽게 일어날 수 있으며, 핵의 밀도도 높게 된다<sup>1)</sup>. 즉, DTA 곡선으로부터 알 수 있듯이  $Al_2O_3$  함량의 증가에 따라 apatite의 발열 peak가 높은 온도 쪽으로 이동되어 유리의 안정화를 이루었으므로, A-4는 핵 생성과 결정 성장이 어렵게 된다.

### 3-2 X-선 회절 분석

결정화 열처리 후 각 시편에 형성된 결정 양상을 평가하기 위해 X-선 회절 분석을 실시하였다. 그림 4는 A-2에 대한 X-선 회절 pattern이다. 종류수에 급냉한 시편은 전형적인 비정질 형태를 보이고 있으며, 830 °C에서 2시간 열처리한 시편(A)도 결정상의 peak를 보이지 않으나, 결정화 개시점 직후 온도인 880 °C에서 2시간 열처리한 시편(B)에서는 결정상이 석출되기 시작하였다. 910 °C에서 2시간 열처리한 시편(C)은 apatite 결정상이 석출되고 또한, anorthite상의 peak도 나타나고 있으나, 1005 °C에서 2시간 열처리한 시편(D)에서는 apatite상과 상대 강도가 증가한 anorthite 결정상이 석출되었다. 또한, 그림 5는 A-4에 대한 X-선 회절 pattern으로 그림 4와 유사한 양상을 보이고 있지만, 880 °C에서 2시간 열처리한 시편(B)에서는 apatite 결정 peak의 상대 강도가 감소되는 양상을 보였는데, 이는  $Al_2O_3$ 의 mol%가  $P_2O_5$ 에 비해 증가됨에 따라 핵 생성과 결정 성장이 저해되었기 때문이며, DTA 결과와도 일치해 보였다.

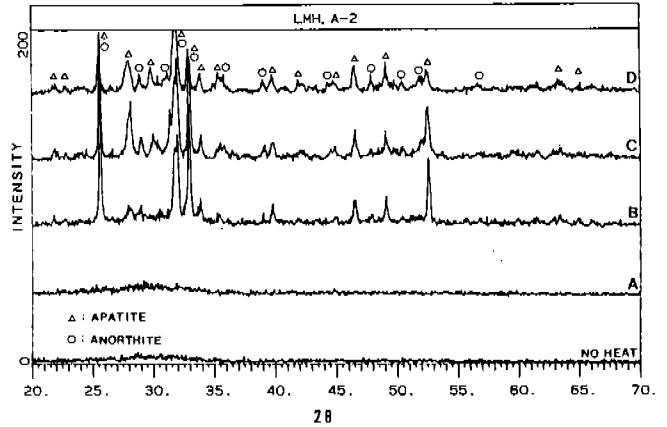


그림 4. 각 온도에서 2시간 열처리한 A-2의 X-선 회절 패턴  
 Fig. 4. X-ray diffraction patterns of A-2 after ceraming treatment at 4 different temperatures for 2 hours.  
 (A) 830 °C, (B) 880 °C, (C) 920 °C, (D) 1005 °C

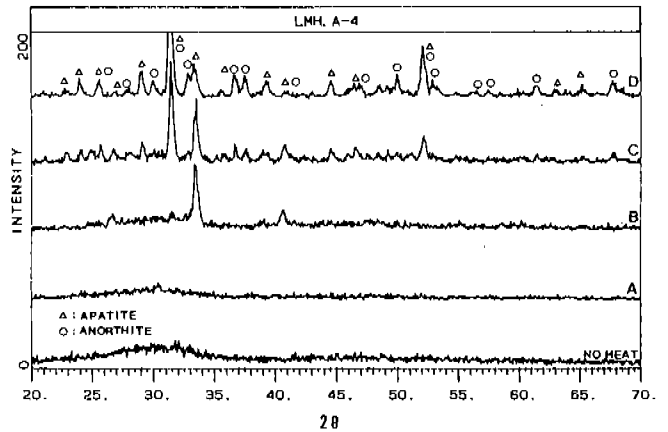


그림 5. 각 온도에서 2시간 열처리한 A-4의 X-선 회절 패턴  
 Fig. 5. X-ray diffraction patterns of A-4 after ceraming treatment at 4 different temperatures for 2 hours.  
 (A) 830 °C, (B) 880 °C, (C) 940 °C, (D) 1005 °C

### 3-3 미세구조 관찰

사진 1은 A-3 시료의 열처리 조건에 따른 주사전자현미경 사진이다. 사진(A)는 830 °C에서 2시간 열처리한 시편의 조직으로 유리 형태의 비정질상을 보이고 있으나, 880 °C에서 2시간 열처리한 시편(B)는 유리 입자상 내에서 미세 결정이 석출되기 시작하고 있다. 사진(C)는 930 °C에서 2시간 열처리한 조직으로 쌀알 형상의 apatite 결정이 비정질 사이에서 방사선 상으로 퍼져있는 양상을 보였으며, 사

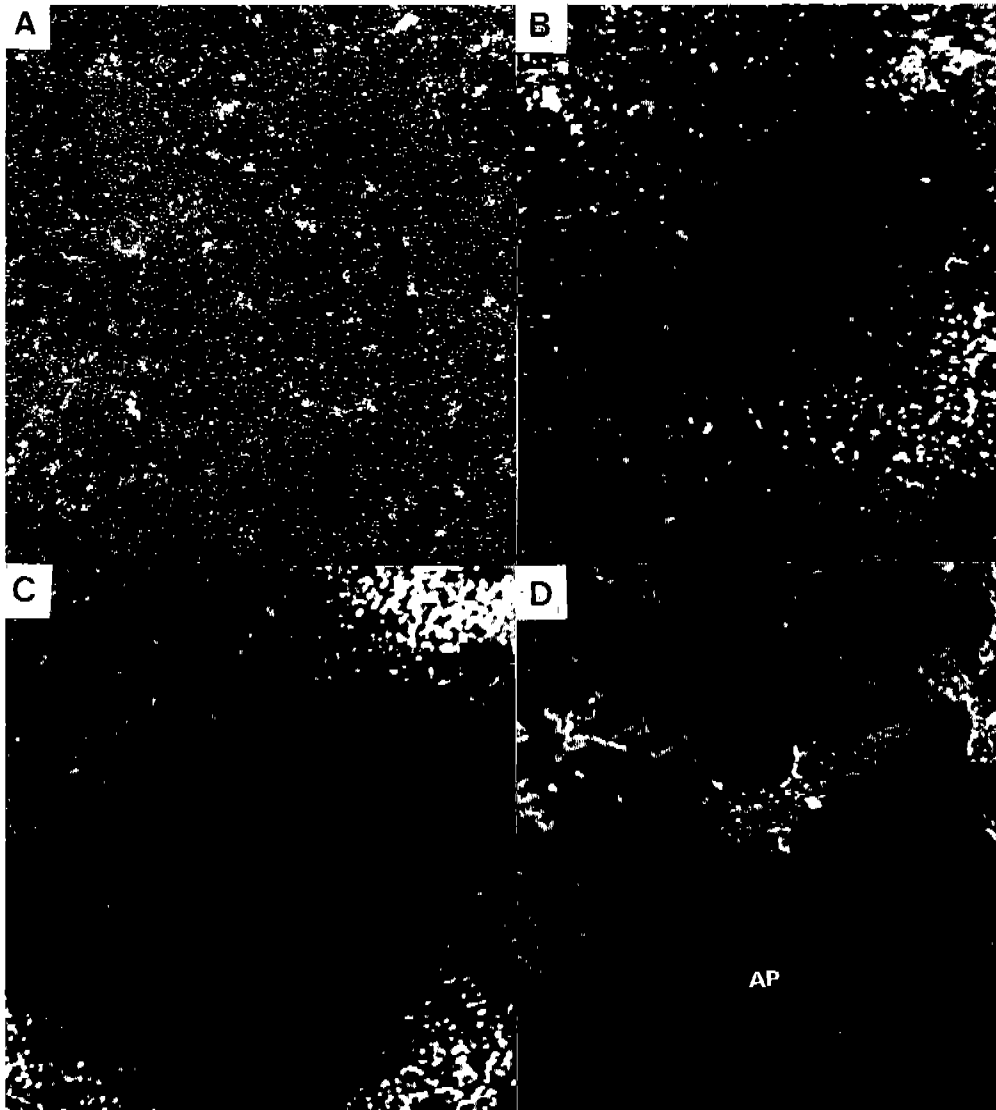


사진 1. 각 온도에서 2시간 열처리한 A-3의 주사전자현미경 사진

Photo 1. SEM micrographs of A-3 surface after ceraming treatment at 4 different temperatures for 2 hours.

(A) 830 °C, (B) 880 °C, (C) 930 °C, (D) 1005 °C (AP; Apatite, An; Anorthite)

진(D)는 1005 °C에서 2시간 열처리한 시편의 조직으로 apatite 결정상 사이에서 anorthite 결정이 석출되고 있다. Kingery 등<sup>19)</sup>은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 유리구조 내 비가교 산소를 줄여 주므로 유리의 안정성을 돕는다고 하였고, 또한 Wu와 Hon<sup>16)</sup>은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가시 표면에 압축층을 야기하는 2차상인 anorthite 결정이 생성되므로 굽힘강도가 개선됨을 보고하였는데, 본 연구에서도 조직사진(D)에서 볼 수 있듯이 apatite 결정상의 사이에 형성된 anorthite 결정 양상으로 보아 굽힘강도와 파괴 저항성이 개선<sup>21)</sup>되리라고 생각되

며, 이같은 이유로 재료의 굽힘강도와 파괴특성에 관한 연구를 계속 수행하고 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 기계적 성질이 우수한 생체이식용 결정화 유리를 개발할 목적으로 MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 따른 결정화 양상을 조사한 결과, 주결정상은 apatite와 anorthite로 나타났으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이

증가할수록 유리의 전이온도( $T_i$ )와 연화점( $T_s$ )이 증가하였다. apatite의 결정화 온도( $T_p$ )는  $Al_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 증가하였으며, anorthite의 결정화 온도( $T_p$ )는 조성에 크게 영향을 받지 않았다. 또한,  $Al_2O_3$ 의 양이 증가할수록 apatite의 결정화는 억제되고, anorthite의 결정화는 촉진되었다.

### 참 고 문 헌

1. R. H. Doremus, "Review Bioceramics" J. Mater. Sci., 27 (1992) 285-297
2. 이민호, 추용호, 배태성, 진영철, "양극산화 티타늄의 생체적합성에 관한 연구" 의공학회지, 14(1993) 333-339
3. 김철영, "바이오 세라믹스의 생체 친화성" 월간 세라믹스, 2 (1992) 74-77
4. 川原春幸, "インプラント用 金属材料の 細胞毒性" 日本金属学会會報, 31(12) (1992) 1033-1039
5. 송중택, "생체 재료로서의 세라믹스" 월간 세라믹스, 2(1992) 64-67
6. S. Sakka, "Glass Science and Technology in Japan" J. Am. Ceram. Soc., 63 (9) (1989) 1136-1137
7. 作花濟夫, "ニュー-ガラス" 日刊工業新聞社, (1988) 179-192
8. 山根正之, "はじめてがラスを作る人のために" 内田老鶴圃, (1991) 99-111
9. ニュー-ガラスハンドブック編集委員会, "ニュー-ガラスハンドブック" 丸善株式会社, (1991) 552-561
10. 小久保正, "醫用生體 材料としての ガラス 関連 材料の 最近の 進歩" 日本セラミックス 協會 學術論文誌, 99(10) (1991) 965-973
11. T. Kokubo, S. Sakka, M. Sako and S. Lkejiri, "Preparation of Glass-Ceramic Containing Crystalline Apatite and Magnesium Titanate for Dental Crowns" J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed., 97(1089) 263-240
12. T. Kokubo, S. Ito, S. Sakka and T. Yamamuro, "Formation of a high-strength bioactive glass-ceramic in the system  $MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5$ " J. Mater. Sci., 21 (1986) 536-540
13. 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(1985) 2001-2004
14. J. J. Shyu and J. M. Wu, "Crystallization of  $MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5$  Glass" J. Am. Ceram. Soc., 73(4) (1990) 1062-1068
15. S. H. Knickerbocker, A. H. Kumar and L. W. Herron, "Cordierite Glass-Ceramics of Multilayer Ceramic Packaging" Am. Ceram. Soc. Bul., 72(1) (1993) 90-95
16. S. S. Wu and M. H. Hon, "Effects of Al/P Composition Ratio on the Crystallization of  $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$  Bioglass-Ceramic System" J. ceram. Soc. Jpn., 101(6) (1993) 626-629
17. D. C. Greenspan and L. L. Hench, "Chemical and Mechanical Behavior of Bioglass-Coated Alumina" J. Biomed. Mater. Res., 7(1976) 503-509
18. 小川雅彌, "機器 分析の てびき" 化学同人, 2(1988) 3-6
19. 朴正鉉 外, "세라믹 工學" 半島 出版社, (1991)
20. J. P. Bronswijk and E. Strijks, "The Raman Spectrum of Vitreous and Crystalline  $P_2O_5$ " J. Non-Cryst. Solids., 24(1977) 145-147
21. G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements" J. Am. Ceram. Soc., 64(9) (1981) 533-538