

Coating of two kinds of bioactive glass on Ti6Al4V alloy

Eun-Tae Kang[†], Nam-Young Lee and Hyun-Bin Choi*

School of Nano & Advanced Materials Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea
*Research & Development Team, Korea Alumina Co., Ltd., Samho-eup 58451, Korea

(Received August 13, 2018)
(Revised August 22, 2018)
(Accepted September 5, 2018)

Abstract Two kinds of bioactive glass were coated on the Ti6Al4V alloy by the enameling technique. In order to reduce the thermal stress due to the difference in expansion coefficient with the alloy with the secondary coating forming hydroxyapatite, the difference in expansion coefficient between the alloy and the two glasses was adjusted at $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ intervals. FE-SEM and EDS analysis showed that good adhesion was formed between the Ti6Al4V alloy and the primary coating by diffusion bonding. After immersion in SBF solution, it was confirmed from FT-IR that hydroxycarbonate apatite formed in the secondary coating was not different from bulk bioactive glass.

Key words Bioactive glass coating, Enamel technique, Ti6Al4V alloy, Hydroxyapatite

Ti6Al4V 합금에 두 종류의 생체활성화 유리 코팅

강은태[†], 이남영, 최현빈*

경상대학교 나노·신소재공학부, 진주, 52828
*한국알루미나(주) 연구개발팀, 삼포읍 58451

(2018년 8월 13일 접수)
(2018년 8월 22일 심사완료)
(2018년 9월 5일 게재확정)

요약 에나멜 기법을 활용하여 Ti6Al4V 합금에 두 종류의 생체활성화 유리를 코팅하였다. 재료간의 열팽창계수 차이에 의한 열응력을 줄이기 위해 재료간의 열팽창계수의 차가 $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 정도 되도록 생체활성화 유리 조성을 선정하였다. 열팽창계수의 차이에도 불구하고 Ti6Al4V 합금과 코팅 유리간에 확산결합에 의해 양호한 부착이 형성되었음을 FE-SEM과 EDS 분석으로 확인하였다. 의사체액에 담근 후 코팅 표면에 일반적인 생체활성화 유리와 같은 hydroxycarbonate apatite가 형성됨을 FT-IR로부터 확인하였다.

1. 서론

티타늄과 이의 합금은 기계적 강도, 화학적 안정성 및 생체친화성과 같은 바람직한 특성 때문에 치과용 이식재료의 표준 재료이다[1]. 티타늄 이식재료와 주위 뼈와의 일체화는 성공적인 뼈의 재생과 이식치료법에서 중요하다. 티타늄 금속과 뼈가 광학현미경의 수준에서 일체화된 상태를 의미하는 골유착(osseointegration)이 치과의 임상 이식치료에 막대한 영향을 미친다는 것이[2] 알려진 이후, 이식의 골유착을 개선하고 가속화시킬 수 있는 표면을 갖는 이식재료의 연구가 널리 행해졌다[3]. 개질

방법으로는 티타늄 금속 표면 그 자체의 거칠기 등을 개질하는 방법과 티타늄 표면을 인조 hydroxyapatite나 생체활성화 유리를 코팅하는 방법이 사용되었다.

이중 인조 hydroxyapatite(HA)의 코팅은 plasma-spray 법[4, 5]이 사용되었으며, 뼈와 이식재료간의 더 빠른 접촉을 유도하고 초기 단계에 계면강도의 상당한 개선을 보였으나, 보통 비정질과 결정질의 혼합물로 이루어져 있어 비정질 재료의 빠른 용해와 tricalcium phosphate와 같은 일부의 결정질은 코팅의 안정성을 떨어뜨린다. 또한 결정성을 개선하기 위한 열처리는 균열과 부착의 손실을 일으킨다고 알려져 있다[6].

이를 대체하는 코팅으로 뼈와 바람직한 계면형성을 제공할 수 있는 생체활성유리 에나멜 코팅법이 있다. 생체활성화 유리는 인간의 생리적인 환경조건에서 일련의 화

[†]Corresponding author
E-mail: etkang@gnu.ac.kr

학반응을 일으켜, 그 표면에 hydroxycarbonate apatite (HCA)를 형성하는 특수한 유리이다[7]. HCA는 신체의 apatite와 매우 유사하여 뼈처럼 인식하여 HCA가 형성된 생체 유리의 표면에 골조직이 침적될 수 있다. 뿐만 아니라 일부의 생체 유리는 콜라겐 토대의 연조직과도 결합을 이룰 수 있다[7].

그러나 이를 코팅한 경우 생체 친화성은 매우 훌륭하나 대부분의 코팅이 두 재료간의 팽창계수 차이에 의한 열응력에 기인된 균열로 손상되고 유리-금속 계면이 불균질하고 빈약하게 형성된다. 티타늄 합금의 열팽창계수는 $9-10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ [8]인 반면에 생체 활성화 유리는 $14-15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ [9]의 팽창계수를 가져 유리 코팅을 위한 가열/냉각 처리 동안 수반된 열응력 때문에 유리는 균열을 갖게 된다. 이는 생체활성화 유리는 대부분이 실리카의 함량이 60 wt% 미만인 소다석회계 유리이며 소량의 인산을 함유[10]하고 있어 피할 수 없는 본질적인 문제이다. 근본적으로 이를 해결하기 위해서는 열팽창계수를 티타늄 합금의 값으로 일치시킬 필요가 있다. Tomsia 등[11-13], Ylänen 등[14], Lottfibakhshaiesh 등[15]은 이를 해결하기 위해 Na-K-Ca-Mg-P-Si 산화물계 유리를 개발하여 양호한 기계적 계면형성을 달성할 수 있었다. 그러나 이 계의 생체활성화 유리는 의사체액과의 반응에 의한 hydroxycarbonate apatite 생성이 약 한 달 만에 이루어지는[13-15] 까닭에 일반적인 생체활성화 유리 보다 생체와의 반응이 느리다는 문제를 갖고 있다.

본 연구의 목적은 티타늄 합금과 Bioglass® 45S5 생체활성화 유리에 버금가는 생체 활성을 가지나 다소 낮은 열팽창계수를 갖는 정형외과용 뼈 이식 대체물로 유럽과 FDA 510k 승인을 받은 BonAlive®(BonAlive Biomaterials, Turku, Finland)으로 알려진 45S5의 변종 유리를 Ti6Al4V 합금 위에 에나멜 기법으로 코팅하는 것이다. 재료간의 열팽창 차이에 의한 코팅 표면의 인장 열응력을 감소시키기 위해 이 두 재료의 중간의 열팽창계수를 가지나 다소 생체와의 반응속도가 느린 유리를 중간 매개로 하는 2차 코팅법을 적용하여 양호한 금속-유리 계면을 얻고자 하였다.

2. 실험 방법

유리의 조성은 Table 1에 나타내었다. 1번 조성은 생

Table 1
Glass Compositions in weight% (mol%)

Glass	SiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO
1	53(54.6)	4(1.7)	6(6)	12(7.9)	20(22.1)	5(7.7)
2	53(53.8)	4(1.7)	23(22.7)	-	20(21.8)	-

체활성화 유리 중 티타늄 합금에 가장 근접한 열팽창계수를 갖는 생체활성화 유리라고 알려진 조성[16]을 선정하였으며, 2번은 45S5 생체유리의 변종인 BonAlive® S53P4 조성이다.

유리의 제조는 각각 Na₂CO₃(Aldrich, 99.0%), CaCO₃(Aldrich, 99.0%), SiO₂(Junsei), MgCO₃, NH₄H₂PO₄를 조성에 맞게 칭량하고 에탄올에 3시간 동안 자력식 교반 후 건조하여 뱃치를 완성하였다. 건조된 시료는 Pt-Rh 도가니에서 5°C/min의 가열속도로 1400°C까지 상승 후 4시간 동안 유지하여 용융 시켰다. 용융된 유리는 냉수에서 빠르게 냉각시키거나 동으로 제작된 성형 틀에서 성형하였으며 성형과 동시에 유리 전이온도 부근에서 2시간 서냉 후 상온으로 로냉하였다.

결정화 개시온도는 TA instruments 사의 Q 600 모델의 열 분석기를 이용하여 5°C/min의 가열속도로 Air 분위기에서 측정하였다. 열팽창계수는 Netzsch사의 DIL 402C 모델의 열팽창계를 사용하여 유리 연화온도 바로 위의 온도까지 측정하여 유리전이온도와 연화점을 부수적으로 측정하였다. 열팽창계수는 100~400°C 범위에서 얻었으며, 측정시의 가열속도는 5°C/min이었다.

20 µm 이하로 불 밀링한 유리를 에탄올과 증류수의 혼합 용액에 유리막대로 20분 교반한 후 약 2 mm 두께의 Ti6Al4V 원판 위에 1차 유리를 침적시킨 후, 용액을 2차 유리 용액으로 교체하여 침적된 1차 유리 침적물 위에 2차 유리를 침적시킨 후, 70°C에서 12시간 건조하였다. 이를 400°C로 유지된 치과용 Whip Mix사의 Pro 200 진공로에 삽입하고 0.1 atm으로 진공도를 유지하면서 100°C/min의 속도로 승온하여 820°C에서 2분간 유지 후 공기 중으로 급냉시켜 에나멜화를 행하였다. 이렇게 제조된 코팅의 결정화 여부는 육안으로 확인하였다.

Panametrics사의 ultrasonic pulser/receiver Model 5800 장치를 사용하여 횡파와 종파의 왕복속도를 측정한 후 시편의 두께로부터 Poisson's ratio(ν)를 구하였으며, Poisson's ratio(ν)와 이 유리계의 밀도를 이용하여 Young's modulus(E)를 구하였다. 이 결과를 활용하여 에나멜화에 따른 열팽창 차이에 의한 열응력 정도를 추정하였다.

Ti합금과 유리와의 접착 상태와 성분 및 표면은 FE-SEM(JEOL JSM-7610F)과 SEM에 장착된 OXFORD instements사 X-Max 50 모델로 평가하였다. 이때 시편 횡단면을 가로 질러 성분 분포의 정량적인 정보를 얻기 위해 line profile 원소 분석을 행하였다.

에나멜화된 시편의 생체 반응성의 평가하기 위해 또한 Kokubo 등[17]이 제시한 방법을 따라 제조된 의사용액(SBF)과 37°C에서 1주일 동안 담근 후 에나멜 표면의 HCA의 형성 여부를 FTIR(Bruker, Vertex 80v)를 사용하여 KBr법으로 확인하였다.

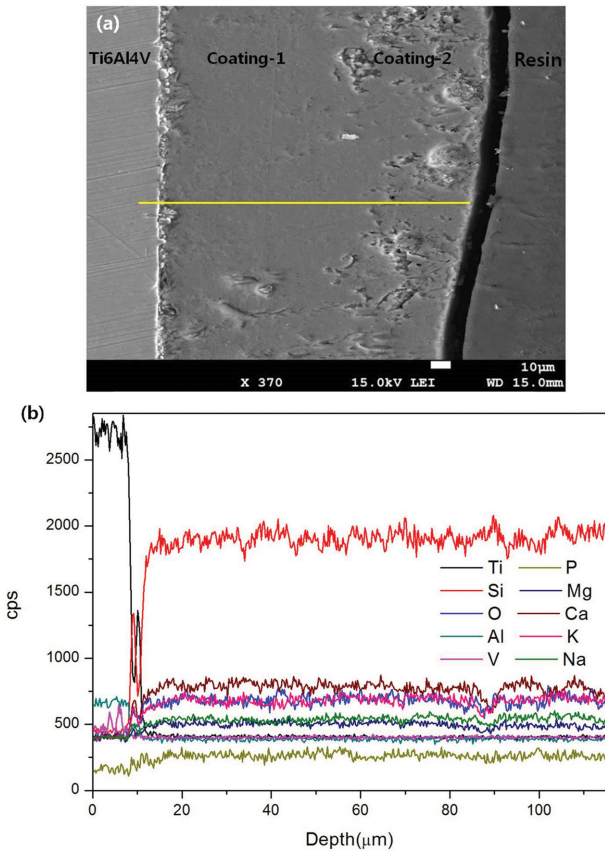


Fig. 1. (a) SEM image and (b) EDS line profile analysis of cross section.

3. 결과 및 고찰

코팅된 1차와 2차 유리 모두 시도된 열처리 조건에서 결정화가 일어나지 않음을 코팅 외관의 육안 관찰로부터 확인할 수 있었다.

Fig. 1은 코팅된 티타늄 합금의 표면과 단면의 주사현미경과 EDS 분석을 보인다. 그림에서 보여지듯 티타늄 합금과 유리간 정합 계면이 형성되었음을 알 수 있다. 이는 티타늄 합금과 유리간의 열팽창계수의 차이에 의한 열응력에 의해 일어날 수 있는 티타늄 합금과 유리간의 빈약한 부착을 중간 팽창계수를 갖는 응력 해소층이 존재한 때문이라 생각된다. 단순하게 열팽창 차이에 의한 평균 열응력은 다음 관계식[18]으로부터 계산될 수 있다.

$$\sigma_A = \frac{(\alpha_B - \alpha_A)\Delta T}{\frac{1 - \nu_A}{E_A} + \frac{1 - \nu_B t_A}{E_B t_B}}$$

여기서 σ 는 표면의 열응력, α 는 코팅유리의 열팽창계수, ΔT 는 온도차, ν 는 포아송 비, E 는 탄성율, t 는 코팅 층의 두께이다.

이들 유리의 유리전이온도(T_g), 연화점(T_s), 결정화 개시온도(T_{onset}) 및 계산에 필요한 특성을 Table 2에 나타내었다.

1차 코팅 유리의 팽창계수는 Ti6Al4V의 $9-10 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 보다 다소 크나, 위의 식으로부터 두께 $30 \mu m$ 의 1차 코팅만을 행하는 경우 대략 68 MPa 그리고 유리 2만을 코팅을 행하는 경우는 144 MPa로 계산된다. 45S5 생체활성화 유리의 경우 파괴강도는 44 MPa로 알려져 있다 [19]. 1차 유리와 2차 유리의 파괴강도도 이와 거의 같다고 가정하면 이들 단순한 계산에는 유리의 유리전이온도 이상의 온도에서의 점탄성에 의한 응력완화가 고려되지 않았음을 고려하더라도 Ti6Al4V 합금에 생체활성화 유리의 코팅은 불가능할 것이다. 그러나 Ti6Al4V 위에 1차 코팅은 Fig. 1(a)에서 보이듯 계면에 어떤 균열도 보이지 않고 양호하게 부착되어 있음을 알 수 있다. 이는 Fig. 1(b)의 EDS line profile 분석으로부터 계면에서 화학확산이 일어나 Ti6Al4V와 1차 코팅 계면에 $2 \mu m$ 두께의 titanium silicide 층이 형성되었기 때문으로 생각된다. Ti 합금과 생체유리의 계면에 Ti_5Si_3 같은 silicide가 형성되면 부착에 도움을 준다고 알려져 있다[20]. 따라서 Ti6Al4V와 1차 유리간에는 열팽창 차이에 의한 열응력이 잔류하여도 확산결합으로 인하여 양호한 부착이 형성되었다고 판단할 수 있다. 한편 1차와 2차 코팅 유리간에도 확산이 일어남을 Fig. 1(b)는 보여주고 있다. 2차 유리에는 존재하지 않은 성분인 K와 Mg가 코팅 표면까지 보여질 정도로 확산이 활발하여 1차와 2차의 경계가 분명하지 않을 정도이다. 따라서 1차 코팅과 2차 코팅간의 열팽창 차이에 의한 열응력은 확산에 의해 상당히 완화되므로 균열이 발생하지 않은 것으로 여겨진다.

Fig. 2는 의사체액에 일주일 간 담근 후의 표면의 주사현미경 사진이다. 전형적인 hydroxyapatite의 조직형상을 보여준다. Ca/P의 비는 화학양론 hydroxyapatite의 비 (1.67[21])보다 다소 작은 1.54였다. 그러나 CaP 층은 Fig.

Table 2 Measured characteristic temperatures, thermal and mechanical properties of glasses

Glass	T_g ($^{\circ}C$)	T_s ($^{\circ}C$)	T_{onset} ($^{\circ}C$)	Poisson's ratio	Young's modulus (GPa)	α ($\times 10^{-6}/^{\circ}C$)
1	579	625	812	0.27	76.7	11.3
2	539	566	632	0.26	75.6	13.4
Ti ₆ Al ₄ V ⁽⁸⁾				0.31~0.34	110~120	9~10

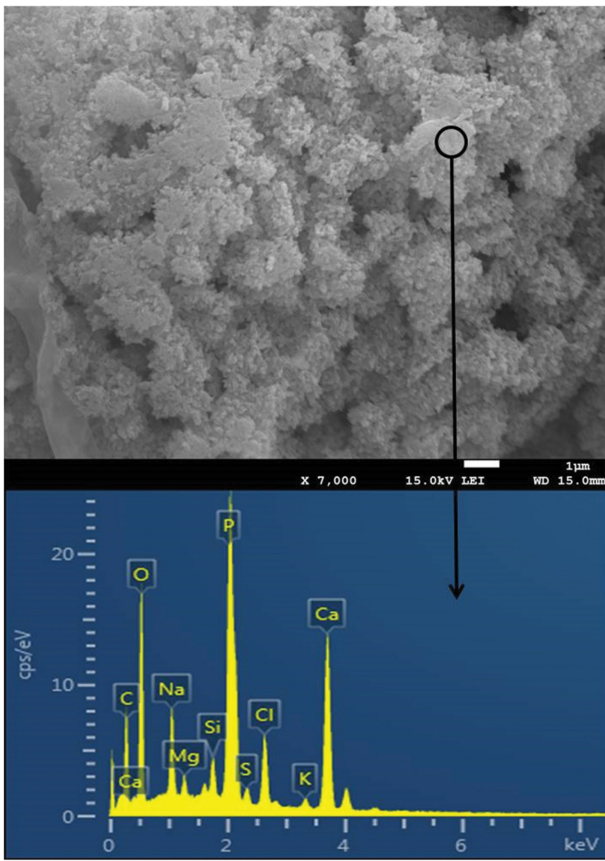


Fig. 2. SEM image and EDS analysis of the surface of bioactive glass coated on Ti6Al4V alloy after immersion in SBF for 7 days. Surface presents the typical morphology of hydroxyapatite.

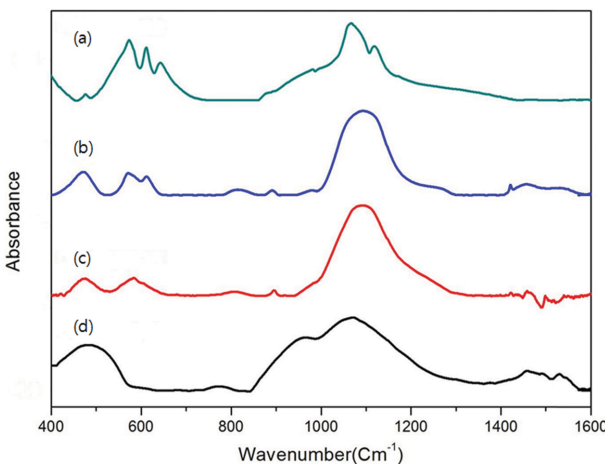


Fig. 3. FTIR spectra of (a) hydroxyapatite, (b) 45S5 after immersion in SBF for 7 days, (c) the coat before immersion in SBF for 7 days, and (d) the coat before immersion in SBF.

3의 FTIR 스펙트럼에서 보이듯 천연 뼈와 같은 탄산염을 포함하는 비화합양론 hydroxyapatite에 상응한다.

Fig. 3은 SBF 용액에 일주일 간 담그기 전 후의 FTIR 스펙트럼이다. 비교를 위해 상업용 hydroxyapatite(Aldrich)와 SBF 용액에 일주일 담근 후의 45S5 생체유리의 스펙트럼도 나타내었다.

용액에 담기 전 코팅의 스펙트럼은 Si-O-Si 굽힘 진동에 해당하는 500 cm^{-1} , ring 구조에 상응하는 775 cm^{-1} , Si-O-Si 비대칭 신축 진동에 해당하는 940 과 $1034\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 에서 피크를 갖는 실리카 망목의 특징을 보여주고 있다[22]. SBF 용액에 일주일 담근 후의 코팅은 45S5 생체활성화 유리와 매우 유사한 스펙트럼을 보인다. 이들 스펙트럼은 PO_4^{3-} 이온에 해당하는 1050 cm^{-1} , 604 cm^{-1} 그리고 562 cm^{-1} 에서 [23, 24] 밴드를 갖는 hydroxyapatite의 특징을 거의 포함하나 다음과 같은 차이점을 보인다: CO_3^{2-} 에 해당하는 $1421\sim 1473\text{ cm}^{-1}$ 에서의와 872 cm^{-1} 에서의 밴드[23-26]가 관찰된다. SBF에 담근 결과 탄산염 밴드의 출현은 hydroxylcarbonate apatite가 형성됨을 보이는 명확한 증거이다. 이들 밴드 이외에 의약품과 반응 후 45S5 생체유리를 포함하는 대부분의 생체유리에서 존재하는 800 cm^{-1} 에서 피크가 보여진다. 이 밴드는 의약품과의 반응으로 형성된 실리카 젤의 응축을 가리킨다[27-29]. 그러나 45S5에 비해 결정상 apatite의 특징인 602 와 560 cm^{-1} 로 분리가 덜 되어 있어 결정화가 덜 되어 있음을 보인다.

4. 결 론

Ti6Al4V 합금과 열팽창계수가 약 $2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 간격으로 차이가 나는 두 종류의 생체활성화유리를 에나멜 기법으로 코팅하였다. 첫 번째 코팅과 Ti6Al4V 합금의 계면에서 확산결합이 생겨 열응력을 극복할 정도의 양호한 부착이 형성됨을 확인할 수 있었다. 또한 SBF 용액과의 반응으로 표면에 hydroxylcarbonate apatite가 형성됨을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 2014년도 경상대학교 연구년제 연구교수 연구지원비에 의하여 수행되었음.

References

- [1] B.D. Ratner, "A perspective on Titanium biocompatibility and Titanium for medical applications", in Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications, D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor and P. Thomsen, Ed., (Springer, Berlin, Germany, 2001) p. 1.
- [2] R. Branemark, L.O. Ohnells, P. Nilsson and P. Thomson, "Biomechanical characterization of osseointegration during healing: an experimental in vivo study in the

- rat", *Biomaterials* 18 (1997) 969.
- [3] A.M. Baool, O. Omar, W. Xia and A. Palmquist, "Dental implant surfaces - physicochemical properties, biological performance, and Trends", in *Implant dentistry - a rapidly evolving practice*, I. Turkyilmaz Ed., (InTech, London, 2011) p. 19.
- [4] W. Suchanek and M. Yoshimura, "Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants", *J. Mater. Res.* 13 (1998) 94.
- [5] S.W. Ha, R. Reber, K.L. Ecjert, M. Petitmermet, J. Mayer, E. Wintermanterl, C. Baerlacher and H. Gruner, "Chemical and morphological changes of vacuum-plasma-sprayed hydroxyapatite coatings during immersion in simulated physiological solutions", *J. Am. Ceram. Soc.* 81[1] (1998) 81.
- [6] K.A. Gross, V. Gross and C.C. Berdin, "Thermal analysis of amorphous phases in hydroxyapatite coatings", *J. Am. Ceram. Soc.* 81[1] (1998) 106.
- [7] L.L. Hench, "Bioceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* 81[7] (1998) 1705.
- [8] R. Boyer, G. Welsch and E.W. Collings, "Materials Properties Handbook: Titanium Alloys" (ASM International, Materials Park, OH, 1994) p. 493.
- [9] D. Bellucci, V. Cannillo and A. Sola, "Coefficient of thermal expansion of bioactive glasses: available literature data and analytical equation estimates", *Ceram. Int.* 37 (2011) 2963.
- [10] R.G. Hill and D.S. Brauer, "Predicting the bioactivity of glasses using the network connectivity or split network models", *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 3884.
- [11] D.R. Bloyer, J.M. Comez-Vega, E. saiz, J.M. Mcnane, R.M. Cannon and A.P. Tomsia, "Fabrication and characterization of a bioactive glass coating on titanium implant alloys", *Acta. Meter.* 47[15] (1999) 4221.
- [12] J.M. Gomez-Vega, E. Saiz, A.P. Tomsia, G.W. Marshall and S.J. Marshall, "Bioactive glass coating with hydroxyapatite and Bioglass® particles on Ti-based implants. 1. Processing", *Biomaterials* 21 (2000) 105.
- [13] S. Lopez-Esteban, E. Saiz, S. Fujino, T. Oku, K. Sukanuma and A.P. Tomsia, "Bioactive glass coatings for orthopedic metallic implants", *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 2921.
- [14] H. Ylänen, K.H. Karlsson, A. Itälä and H.T. Aro, "Effect of immersion in SBF on porous bioactive bodies made by sintering bioactive glass microspheres", *J. Non-Cryst. Solids* 275 (2000) 107.
- [15] N. Lotfihakshai, D.S. Brauer and R.G. Hill, "Bioactive glass engineered coatings for Ti6Al4V alloys: influence of strontium substitution for calcium on sintering behavior", *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 2583.
- [16] M. Brink, "The influence of alkali and alkaline earths on the working range for bioactive glasses", *J. Biomed. Mater. Res.* 36[1] (1997) 109.
- [17] T. Kokubo and H. Takadama, "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity", *Biomaterials* 27 (2006) 2907.
- [18] W.D. Kingery, "Factors Affecting Thermal Stress Resistance of Ceramic Materials", *J. Am. Ceram. Soc.* 38[1] (1955) 3.
- [19] A.K. Srivastava, R. Pyare and S.P. Singh, "In vitro bioactivity and physical - mechanical properties of Fe₂O₃ substituted 45S5 bioactive glasses and glass-ceramics", *Inter. J. Sci. & Eng. Res.* 3[2] (2012) 1.
- [20] S. Lopez-Esteban, E. Saiz, S. Fujino, T. Oku, K. Sukanuma and A.P. Tomsia, "Bioactive glass coatings for orthopedic metallic implants", *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 2921.
- [21] H. Liu, H. Yazici, C. Ergun, T.J. Webster and H. Bermek, "An in vitro evaluation of the Ca/P ratio for the cytocompatibility of nano-to-micron particulate calcium phosphates for bone regeneration", *Acta. Biomater.* 4 (2008) 1472.
- [22] S.A. MacDonald, C.R. Schardt and D. Masiello, "Dispersion analysis of FTIR reflection measurements in silicate glasses", *J. Non-Cryst. Solids* 275 (2000) 72.
- [23] R.V. Santos and R.N. Clayton, "The carbonate content in high-temperature apatite: An analytical method applied to apatite from the Jacupiranga alkaline complex", *Am. Mineral.* 80 (1995) 336.
- [24] I. Rehman and W. Bonfield, "Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy", *J. Mat. Sci.: Mater. Med.* 8 (1997) 1.
- [25] R.M. Wilson, S.E.P. Dowker and J.C. Elliott, "Rietveld refinements and spectroscopic structural studies of a Na-free carbonate apatite made by hydrolysis of monetite", *Biomaterials* 27 (2006) 4682.
- [26] C. Rey, B. Collins, T. Goehl, I. Dickson and M. Glimcher, "The carbonate environment in bone mineral: a resolution-enhanced Fourier transform infrared spectroscopy", *Calcif. Tissue Int.* 45 (1989) 157.
- [27] I. Lebecq, F. Désanglois, A. Leriche and C. Follet-Houttemane, "Compositional dependence on the in vitro bioactivity of invert or conventional bioglasses in the Si-Ca-Na-P system", *J. Biomed. Mater. Res. A* 83 (2007) 156.
- [28] M.D. O'Donnell, S.J. Watts, R.G. Hill and R.V. Law, "The effect of phosphate content on the bioactivity of soda-lime-phosphosilicate glasses", *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 20 (2009) 1611.
- [29] J. Serra, P. Gonzalez, S. Liste, C. Serra, S. Chiussi, B. Leon, M. Pérez-Amor, H.O. Ylänen and M. Hupa, "FTIR and XPS studies of bioactive silica based glasses", *J. Non-Cryst. Solids* 332 (2003) 20.