

인공 치아용 안정화 지르코니아의 물리적 특성 및 생체적합성(I) : CaO, MgO 안정화 지르코니아 Mechanical Properties & Biocompatibility of Stabilized Zirconia Ceramics for Dental Artificial Tooth (I) : Stabilized Zirconia of CaO, MgO

김태윤¹ · 제진아² · 김광만^{2*} · 최세영^{1*}Taeyoon Kim¹, Jina Je², Kwang Mahn Kim^{2*}, and Se-Young Choi^{1*}¹연세대학교 공과대학 신소재공학과, ²연세대학교 치과대학 치과생체재료공학교실¹School of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea²Department and Research Institute of Dental Biomaterials and Bioengineering, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea

(Received September 24, 2010/Accepted November 5, 2010)

It was investigated the mechanical properties and biocompatibility of cold isostatic pressed stabilized zirconia composites. At the zirconia block, which contain CSZ (CaO 10 mol%), the value of Vickers hardness and bending strength were about 788.6 Hv and 627 MPa, respectively. After sintering, properties of the sample measured by X-ray diffraction (XRD, Rigaku, D/max III, Japan) patterns, 3-point bending strength (H-10K, Hounsfield, U.K), Vickers hardness (MXD-CX3E, Matsuzawa, Japan). And surface image were analyzed by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, JEOL, JSM-6700F). The binding force was enhanced by plasma process. Before plasma process the contact angle is 45° but the contact angle of after plasma process is 17°. The shear bond strength of before plasma process is 25.59 MPa and the value of after plasma process is 32.27 MPa, was enhanced. In the Agar diffusion test, it is confirmed that all the materials which is used for the test are noncytotoxic.

Key words : Partially stabilized zirconia, CSZ, MSZ, Dental artificial tooth

서 론

지르코니아(zirconia)는 온도에 따라 결정구조가 변하는데, 상온에서는 단사정계(monoclinic) 결정구조를 갖는다. 약 1,000°C에서 지르코니아는 정방형계(tetragonal) 결정구조로 전이한다. 이때 부피가 수축하며 냉각 시에는 다시 팽창하여 약 3~5%의 부피 변화가 발생한다. 이 부피변화로 인해서 균열이 발생하여 치밀한 소결체를 얻을 수 없게 된다¹⁾. 따라서 치밀한 소결체를 얻기 위해서 CaO, MgO, CeO₂, Y₂O₃ 등의 다양한 산화물을 안정화제로 첨가하게 된다. 이렇게 안정화제를 첨가하여 상온에서도 정방형계 결정을 나타내는 것을 부분안정화 지르코니아(partially stabilized zirconia, PSZ) 라고 하며, 부분안정화 지르코니아는 준 안정상인 정방형계 결정구조가 상온에서 유지되어 균열이 없으며, 외부에서 하중이 가해질 때 정방정계에서 단사정계로 상전이 하여 부피 팽창에 의해서 발생하는 외부충격을 효과적으로 흡수한다^{2,3)}. 따라서 부분안정화 지르코니아는 굴곡 강도(bending strength)가 우수하며, 경도(Vickers hardness)가 크고 내열성(thermal resistance)이 있다^{4,5)}. 또한 지르코니아는 열전도율이 매우 낮은 세라믹 재료로 산성에서

알칼리성 영역까지의 넓은 내화학 안정성을 가지며 낮은 열 팽창성, 고강도 및 고경도의 내마찰성 등 우수한 재료적 특성을 가진다⁶⁻⁸⁾.

본 연구는 Pechini process에 의해 개발된 안정화 지르코니아를 사용하여 제조한 지르코니아 블록에 대한 비니어 도재와의 열팽창계수 차이를 줄이고, 기존 제품보다 결합력을 향상시키기 위해서 플라즈마 처리를 실시 후 전단강도를 측정하여 효과를 확인하였다. 또한 지르코니아 블록의 급성 독성시험 및 세포 독성시험으로 생체내 흡수될 가능성과 잠재적 위해성에 대한 평가를 실시하였다.

실험 방법

지르코니아 분말 합성

높은 수준의 정방정계 결정구조를 지닌 지르코니아 분체를 제조하기 위해 페치니(Pechini)법을 이용하였으며, 모체의 몰비(mol%)와 하소(calcination) 온도를 변화시켜 최적의 상태가 되는 안정화 지르코니아 분체를 제조하였다. 안정화제의 종류, 몰비, 하소 온도에 따른 영향을 확인하기 위해서 안정화제로 CaO, MgO를 사용하였고, 함량을 각각 5~20 mol %로 변화시켜 900~1,200°C 온도 범위에서 하소하였다. 실험에 사용된 출

*책임연락처: sychoi@yonsei.ac.kr
kmmkim@yuhs.ac

발원료는 $Zr(NO_3)_4 \cdot 3H_2O$ (99.9%, Terio Corporation, Qingdao, China), $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (97%, D.C. chemical, Korea), Ethylene glycol (99.9%, Aldrich, USA) 으로, ethylene glycol과 금속 구연산염(citrate) 복합체 사이의 중합(polymerization)반응을 이용 하였다. 안정화제의 함량을 물비에 맞게 측정한 후, 증류수에 넣고 초음파 분산기와 교반기를 이용하여 수용액을 제조하였다. 그 후 증류수에 용해시킨 구연산(citric acid)을 첨가하여 충분히 교반시켜 금속 킬레이트 화합물(metal-chelate complex)을 형성 하도록 하였다. 그리고 ethylene glycol을 첨가하여 교반 시키면서 증류수를 증발시켜 중합을 위해 80°C에서 가열하면서 6 시간 이상 교반 후 수용액을 150°C에서 2 시간 건조하여 증류수를 완전히 증발시키고, 250°C에서 4시간 동안 charring 하여 고체 중합체의 수지를 제조하였다. 제조한 수지는 승온속도 5 K/min 으로 1,100°C에서 6 시간 하소 후 천천히 냉각 시킨 후 pot mill을 이용하여 12 시간 동안 milling 시켜 정방정계 결정구조를 갖는 지르코니아 분체를 제조하였다. 그리고 정확한 입도분포를 확인하기 위하여 입도 분석기(Particle Size Analysis, PSA) 를 이용하여 milling 전·후의 지르코니아 분체를 관찰하였다.

지르코니아 블록 제조

제조한 안정화 지르코니아 분체를 스테인리스 몰드에 충전하여 블록 형상을 이루도록 성형한 후, 공업용 latex에 넣어 블록 내부의 공기를 진공압착공정을 통해 제거한다. 냉간 등방압 성형기(Cold Isostatic Pressing, CIP)를 사용하여 35,000 psi의 압력으로 1분 동안 압축 후, 소결로(Box furnace, Lindberg Blue M, U.S.A)에서 승온속도 10 K/min, 소결온도 900°C로 1 시간 소결하여 블록을 제조하였다. Fig. 1은 페치니(Pechini) 법에 의해서 제조된 분말을 이용하여 지르코니아 블록을 제조하는 개략적인 공정도를 나타내었다.

시편 제조

Bulk 시편 제조

위와 같이 제조된 지르코니아 블록을 다이아몬드 절단기를 사용하여 3점 굽힘강도, 비커스 경도, XRD, 열팽창률 측정을 위한 시편을 제작하기 위해 필요한 크기로 절단한 후, 각 면을 200, 600, 800 번의 SiC paper로 연마하여 시편을 준비하였다.

화학적 용해도 시험

화학적 용해도 시험은 ISO 6872:1997(E) 8.4 chemical

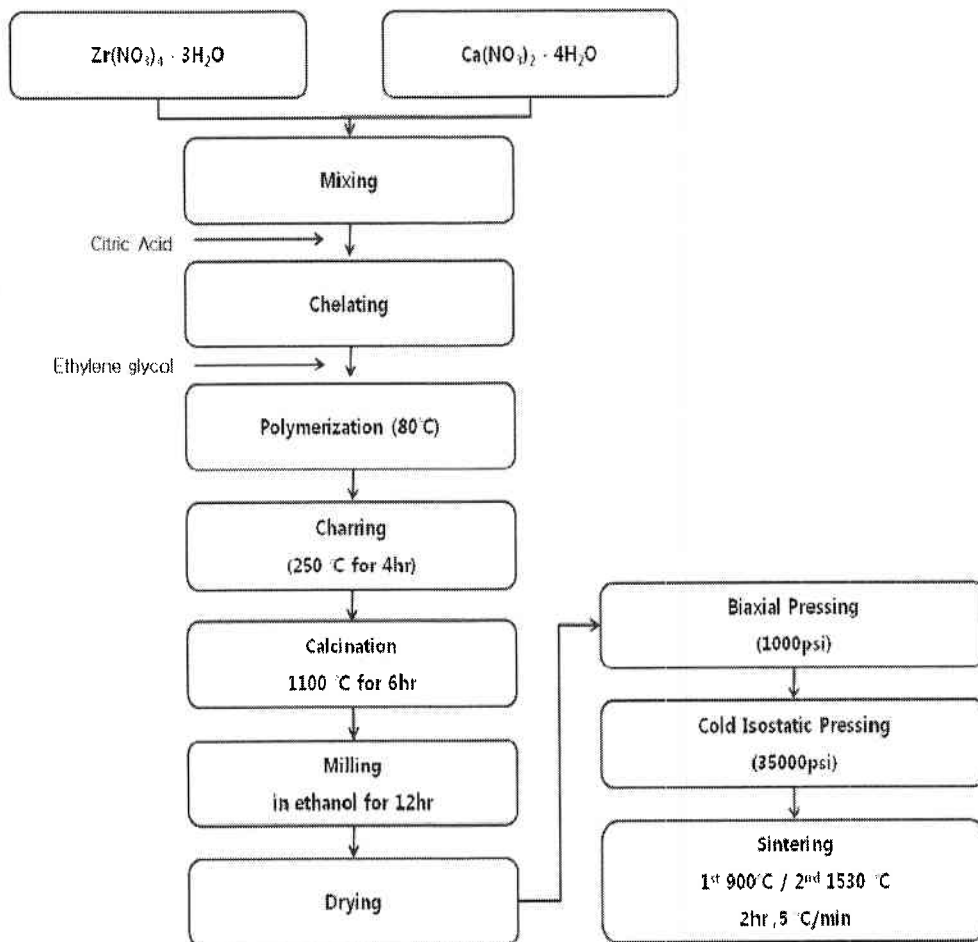


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedures.

solubility에 따라 시행하였다. 시편을 직육면체 형태로 제작하였고 연마하여 전체 표면적을 30 cm^2 로 준비하고, 증류수로 세척하였다. 시험 시작 전 시편의 초기 무게를 측정 후, 250 ml 유리병에 4% 아세트산(CAS. 64-19-7) 용액 100 ml를 넣고, 80°C 로 예열 후 유리병에 시편을 넣었다. 유리병 마개를 닫고 80°C 오븐에 넣어 16 시간 보관하였다. 시편을 꺼내 증류수로 세척하고 건조한 후 무게를 측정하였다. 그리고 시편의 표면적당 질량 손실을 계산($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) 하였다.

방사선 방출량 시험

ISO 6872:1997(E) 8.2 Radioactivity of dental ceramic 에 따라, 한국 기초과학 연구소에 의뢰하여 실험을 진행하였다.

플라즈마 표면처리 및 상아질 세라믹과의 결합강도

코어와 도재 사이의 결합강도를 높이기 위한 연구의 일환으로 플라즈마를 이용하여 계면을 표면 개질하여 코어와 도재의 접착력을 향상시키려는 목적으로 플라즈마 표면처리를 실시하였다. 지르코니아 표면의 거칠기를 일정하게 만들기 위하여 $50 \mu\text{m}$ 크기의 알루미나 입자를 이용하여 45° 로 10초간 air abrasion하고 알코올 용매에서 초음파 세정하였다. 이렇게 전 처리한 지르코니아 코어를 상압 플라즈마를 이용하여 대기압, 질소 분위기에서 약 1분간 처리하였다. 상아질 도재는 제품의 소성 스케줄에 따라 $5 \times 10 \text{ mm}$ 적층법으로 제조하였다. 지르코니아 코어와 비니어도재의 접착 강도를 측정하기 위해 만능시험기를 이용하여 $0.5 \text{ mm}/\text{min}$ 의 crosshead speed로 파절이 일어날 때까지 전단력을 가하여 최대 힘(N)을 측정하고 아래 식 (1) 과 같이 전단결합강도(MPa) 를 계산하였다.

$$\text{Shear bond strength(MPa)} = \frac{\text{Maximum applied force(N)}}{\text{bonded cross-sectional area(mm}^2\text{)}} \quad (1)$$

또한 파절의 양상을 알아보기 위하여 비니어도재의 파절 단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

생체적합성 실험

급성독성시험

급성 독성시험은 ISO 10993-11 5. Acute systemic toxicity에 따라 시행하였다. 시험재료는 $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$ 10 mol %, dentine, enamel을 사용하였다. 용출물은 시료 4 g당 생리식염수 20 ml 의 비율로 용출하였다. 용출조건은 121°C 에서 1시간 용출하였고 실험동물로는 25~28 g의 건강하고 이전에 사용되지 않은 동성의 albino mice를 사용하였다 (연세대학교 임상 의학센터 동물시험허가 No. 09-174). 시험 방법으로는 시험군 5마리, 대조군 5마리로 나누고, 5일 동안 적응기간을 거친 후 26 gauge needle syringe를 이용하여, 꼬리 정맥을 통하여 시험군에는 용출물을, 대조군에는 공시험액을 0.5 ml 씩 주입하였다. 정맥주입 직후 4, 24, 48, 72 시간 후에 시험동물의 체중을 기록하고 생물학적 이상 징후를 육안으로 관찰하였다.

세포독성시험

세포독성시험은 ISO 7405:2008(E) 6.2 Agar diffusion test에 따라 시행하였다. 세포는 L-929(한국세포주은행)를 사용하였고, 배지 및 시약으로는 RPMI 1640 (10% FBS + 1% Penicillin-streptomycin)과 3% agar 그리고 neutral red 를 사용하였다. 두 시편의 대조군으로 음성대조군은 slide glass와 양성대조군은 천연고무 라텍스를 사용하여 실험하였다. 본 시험은 L-929 세포 부유액을 petri-dish에 10 ml (1.0×10^6 cells/ml)씩 분주하여 24 시간 동안 37°C , 5% CO_2 incubator에서 배양하고, 배양액의 단층 배양 상태(배양 용기 면적의 80% 이상)와 세포의 형태를 현미경으로 확인하였다. 배양액을 제거하고 혈청이 포함된 RPMI agar medium을 10 ml씩 첨가하였다(약 30분). Agar가 굳으면 염색용액(Neutral red : PBS = $300 \mu\text{l}$: 10 ml)을 filtering하여 약 10 ml씩 주입하고, 은박지로 밀폐 후 15~20분 동안 CO_2 incubator에서 보관하였다. 현미경으로 염색 여부를 확인한 후 염색약 제거한 후, agar 위에 시험군, 대조군을 올려놓고, 24 시간 동안 CO_2 incubator에서 배양하였다. 평가는 petri dish를 백지위에 놓고 탈색된 범위의 크기를 관찰하고 inverted phase contrast microscope으로 탈색된 부위 내에서 세포가 lysis된 비율을 구하였다. 이것을 각각 zone index 및

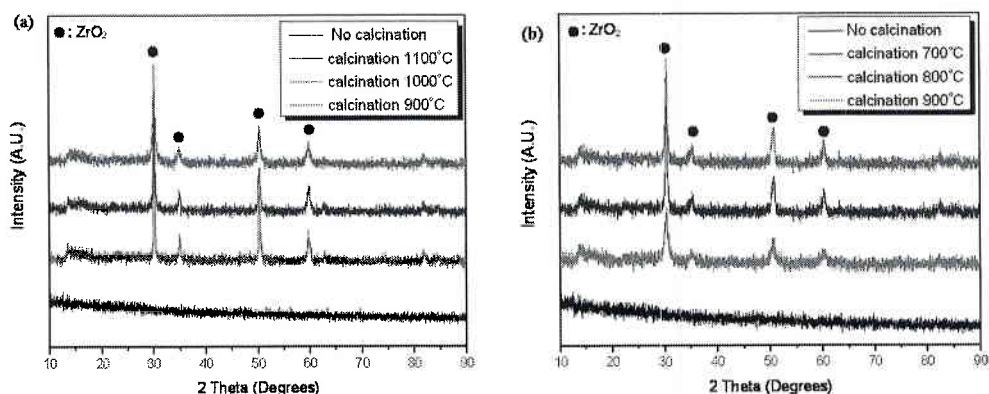


Fig. 2. XRD patterns of (a) CSZ, (b) MSZ block.

Lysis index로 구하고 Response index를 기록하였다(Response index = Zone index/ Lysis index).

결과 및 고찰

정방정계 지르코니아 분체 합성

Fig. 2는 CaO와 MgO를 안정화제로 사용한 안정화 지르코니아의 소결온도에 따른 XRD 그래프이다. 지르코니아 안정화제(stabilizer)로 CaO와 MgO를 첨가하여 블록을 제조할 때, 비

정질(amorphous)상에서 하소 온도에 따라 정방정상이 나타나는 것을 확인할 수 있고, CaO를 안정화제로 사용하고 1,100°C에서 하소하였을 때 정방정계 지르코니아 peak의 intensity가 가장 높았다. 또한 MgO를 안정화제로 사용하여 합성한 경우에는 800°C의 하소 온도에서 가장 높게 나타났다. CaO를 안정화제로 첨가한 지르코니아 블록이 MgO 보다 더 높은 하소온도에서 안정한 정방정계 상이 나타난 것은 Fig. 2에서 XRD peak의 intensity를 비교해보면 확인할 수 있다. 하소 온도에 따라서 intensity 및 결정성이 변화하는데, 결정성이 가장 큰 하소 온도는 CaO가 1,100°C 이고, 이는 MgO의 하소 온도 800°C 보다 높다. 이것은 해당 온도에서 부분안정화 지르코니아의 합성이 잘 되는 것을 나타내며, CaO (m.p : 2,572°C) 가 MgO (m.p : 2,852°C)보다 용융점은 낮지만, 단일한 정방정상으로 상전이가 완전히 일어나는 온도 구간이 CSZ가 MSZ 보다 높고, CSZ의 반응속도가 MSZ보다 느려서 보다 높은 온도에서 하소할 경우 안정한 정방정상이 나타난다⁹⁾. 제조된 파우더의 입도분포를 확인하기 위해 milling 전·후 지르코니아 분체의 입도분포를 확인하였다(Fig. 3). 지르코니아 분체의 평균 입도크기는 milling 전 18.30 μm에서 12시간 동안 pot mill을 이용하여 milling 한 결과 0.89 μm로 줄어들었다.

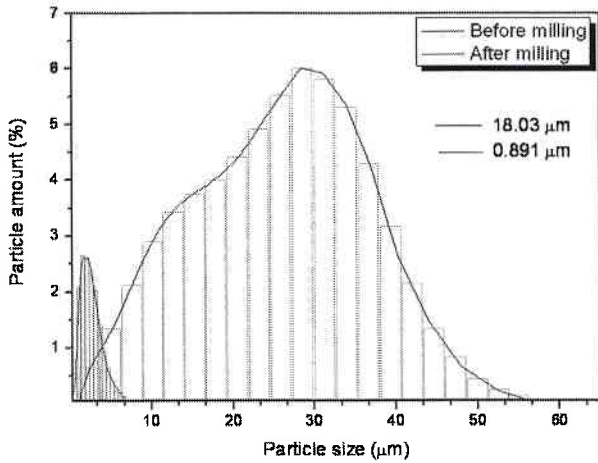


Fig. 3. The size distribution of partially stabilized zirconia.

지르코니아 블록

Fig. 4는 CaO 10 mol % 안정화 지르코니아 블록의 2차 소결 전, 후 SEM image 이다. 900°C에서 불완전 소결한 블록

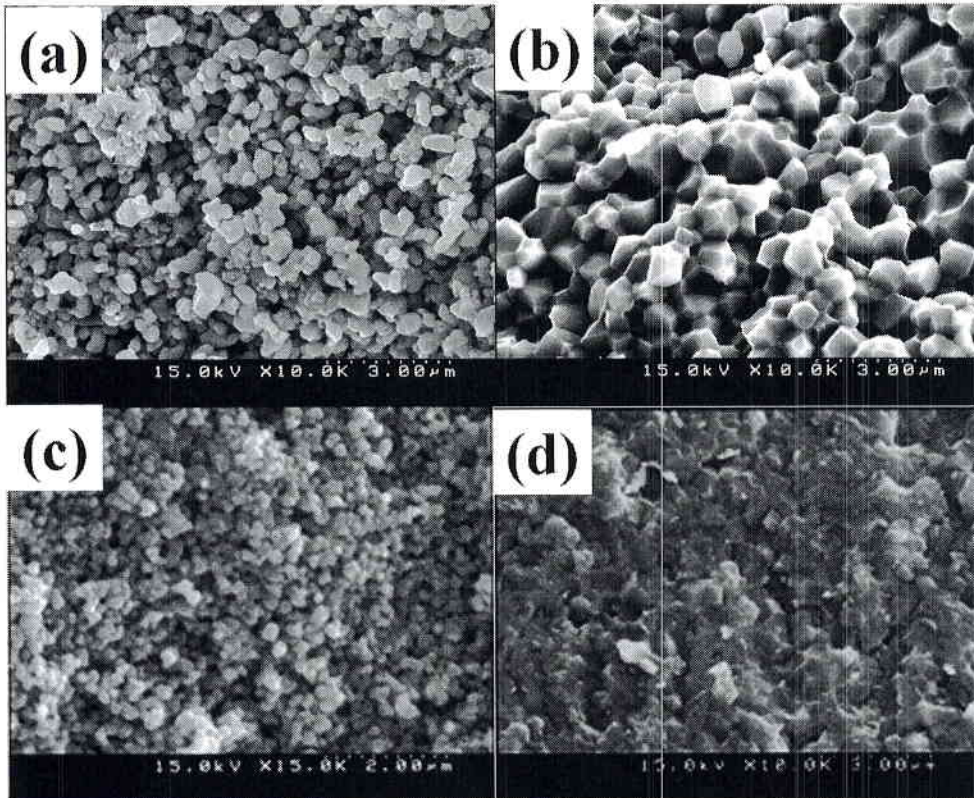


Fig. 4. FE-SEM image of CSZ (CaO 10 mol % : a, b) and MSZ (MgO 10 mol % : c, d) block. (a), (c) Before 2nd sintering, (b), (d) After 2nd sintering.

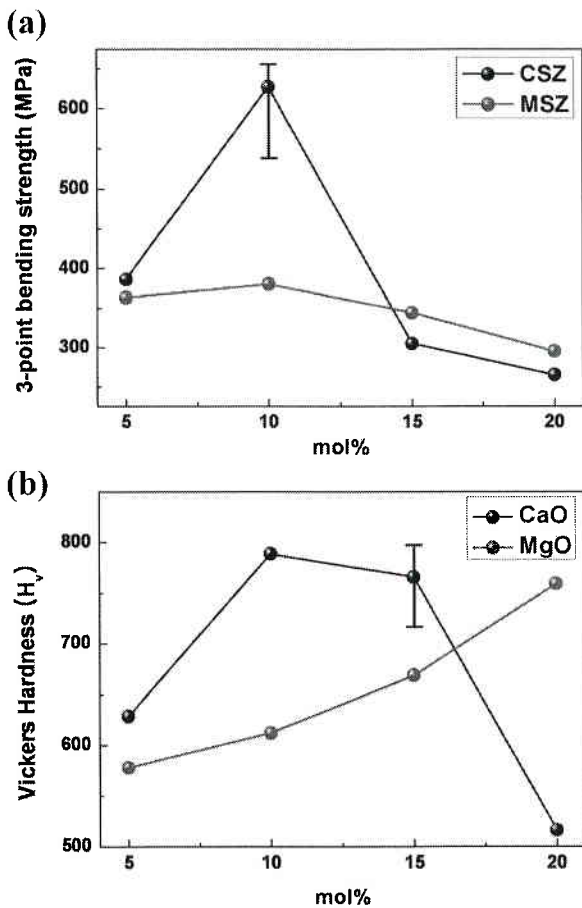


Fig. 5. (a) 3-point bending strength, (b) Vickers hardness to change mol ratio of stabilizer.

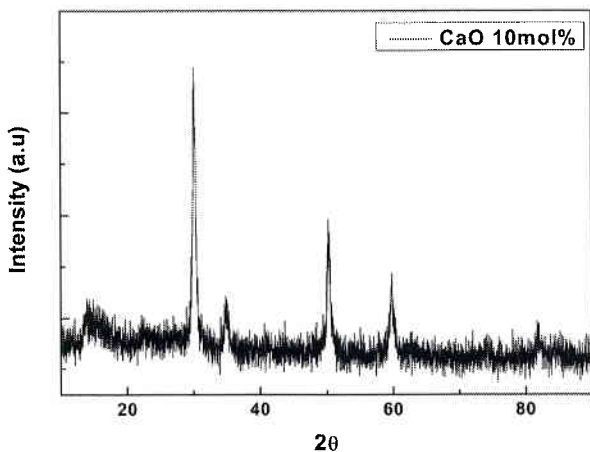


Fig. 6. XRD pattern of CSZ (CaO 10 mol %) block.

의 입자 크기는 약 200~300 nm인데 반해, 2차 소결 후 입자의 성장 및 응집(agglomeration) 현상이 일어났음을 확인하였다. CSZ와 MSZ의 안정화제 첨가량을 5~20 mol %로 변화시켜 3점 굽힘강도, 비커스경도를 측정할 결과, 3점 굽힘 강도는

Table 1. Thermal expansion, Thermal expansion coefficient of CSZ, MSZ

Sample	Thermal expansion (%)	Thermal expansion coefficient (1/K)
CSZ 10 mol %	0.81	9.04×10^{-6}
MSZ 10 mol %	0.71	7.91×10^{-6}

Table 2. Solubility of zirconia block

Composition	Average
ZrO ₂ + CaO 10 mol %	91.40 μg/cm ²

Table 3. Results of emitted radiation

Composition	Uranium-238	Emitted radiation
ZrO ₂ + CaO 10 mol %	0.019 mg/kg	0.0005 Bq/g

CSZ 10 mol %에서 627 MPa로 가장 높게 나타났고, 비커스 경도는 CSZ 10 mol % 블록에서 788.6 H_v로 높게 나타났다 (Fig. 5). 1,100°C 에서 소결된 CaO 10 mol % 안정화 지르코니아 블록의 XRD pattern 을 확인한 결과, Fig. 6과 같이 정방정(tetragonal) 지르코니아 상을 확인하였다. Fig. 4 의 2차 소결 전, 후 SEM image와 같이 소결 후, 입자 size는 증가하였지만, 소결에 따른 응집 현상과 함께 기공도의 감소로 밀도가 증가하여 치밀한 조직을 나타내어 1,100°C에서 기계적 성질이 가장 높았다.

Table 1은 열팽창계수, 열팽창율에 대한 실험결과이며, 3점 굽힘 강도가 가장 컸던 CSZ, MSZ 10 mol %의 조성으로 50~950°C의 온도구간에서 시행하였다. CSZ 블록은 0.81%의 열팽창률, $9.04 \times 10^{-6}/K$ 의 열팽창계수를 나타내었으며, MSZ 블록은 0.71%의 열팽창률, $7.91 \times 10^{-6}/K$ 의 열팽창계수를 나타냈다.

Table 2는 화학적 용해도 시험 결과이다. ISO 6872:1997(E) 8.4항의 요구조건은 평균 100 μg/cm² 이하로 본 실험에 사용된 CSZ 블록(CaO 10 mol %)은 91.40 μg/cm²으로 화학적 용해도 수치를 만족하였다.

Table 3은 방출되는 방사선량 시험결과이다. 본 결과는 우라늄의 동위원소 조성이 자연상 존재 비로 구성되었다고 가정할 때의 방사능량이다. ISO 6872:1997(E) 8.2항의 요구 조건은 uranium-238의 방사능량이 1.0 Bq/g 이하이므로 본 연구에서 제조한 CSZ 블록(CaO 10 mol %)의 방출되는 방사선량은 0.0005 Bq/g으로 요구조건에 만족하였다.

지르코니아 코어와 비니어 도재 사이의 접착강도

접촉각 측정

플라즈마 처리 전, 후의 접촉각 데이터를 Fig. 7에 나타내었다. 기공소에서 비니어 도재 축성시 물과 도재를 일정비율 섞어 붓을 이용하여 지르코니아 표면에 바른 후 소성하게 된다. 따라서 지르코니아 표면과 물과의 표면장력이 작아지면 퍼짐성이 증가하게 되어 두 계면간의 친화력이 커지게 된다. 이와 같은 원

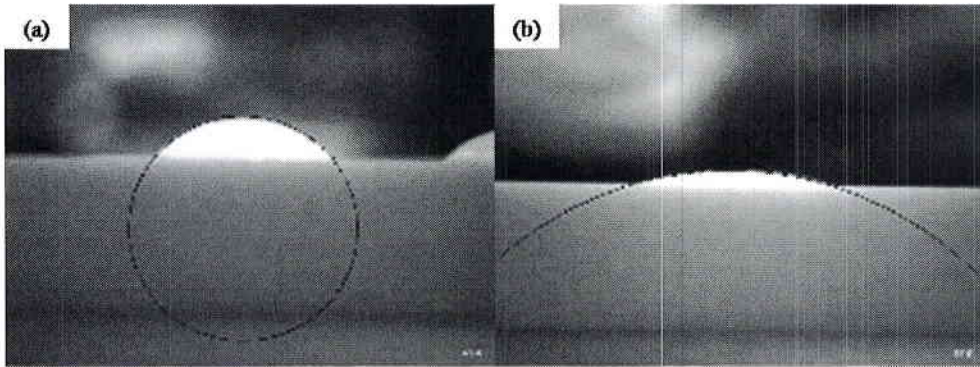


Fig. 7. The contact angle image of (a) Before plasma treatment, (b) After plasma treatment.

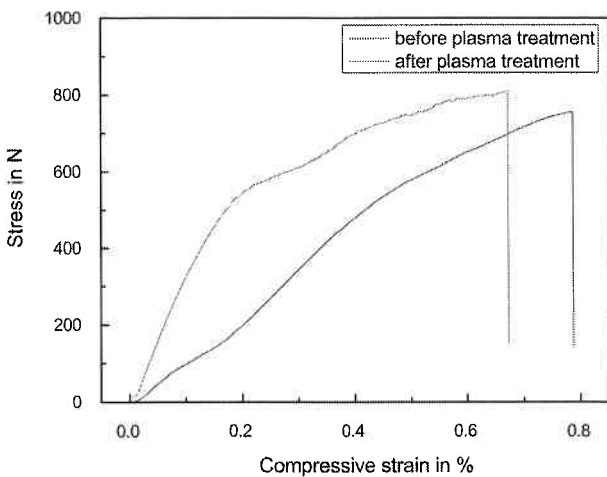


Fig. 8. Strain-stress curves according to the plasma treatment.

리에 착안하여 지르코니아 표면을 대기압 상태에서 플라즈마 친수 처리한 뒤 비니어 도재를 축성하였다. 플라즈마 처리 전의 접촉각은 45° 인데 반하여 처리 후는 17° 를 나타내었다. 이와 같은 결과는 실제 기공소에서 코어에 비니어 도재 축성시 코어와 비니어 도재와의 표면장력을 저하시켜 두 계면의 결합력이 강하게 된다는 것을 의미한다. 따라서 전단강도 시험을 통해서 결합력의 증가를 확인하였다.

전단강도 측정

지르코니아 코어와 비니어 도재 사이의 결합 정도를 확인하기 위한 strain-stress curve를 Fig. 8에 나타내었다. 코어 표면에 플라즈마 처리를 한 시편과 처리하지 않은 시편의 stress 차이가 관찰되었다. 이 값을 MPa 단위로 환산한 결과 플라즈마 처리를 하지 않은 시편은 23.59 MPa, 플라즈마 처리를 한 시편은 32.27 MPa으로 약 25% 이상 전단강도가 증가하였다. 금속코어와 도재 계면 간의 전단강도 값은 약 25~30 MPa으로, 금속 도재 간의 파절 강도가 25 MPa 이상이면 적용 가능한 수치이다. Fig. 9는 비니어 도재의 SEM 분석결과이며, 평균 입자의 크기는 17~22 um으로 나타났다.



Fig. 9. FE-SEM image of veneer porcelain sample.

생체적합성 시험

급성독성 시험

시험군과 대조군의 시험 동물의 체중에는 변이가 없었고, 생물학적 이상 징후가 없었음을 확인할 수 있었다.

세포독성 시험

양성 대조군이 severely cytotoxic(심한세포독성), 음성 대조군이 noncytotoxic(세포독성 없음) 일 때, 시험된 모든 재료는 noncytotoxic(세포독성 없음)을 보였다.

결 론

페치니법으로 제조한 안정화 지르코니아 분체를 냉간압연법에 의해 지르코니아 블록을 만들어 기계적 성질 및 생체 적합성 평가를 실시한 결과는 다음과 같다.

1. 지르코니아를 안정화시키는 CaO, MgO 안정화제의 함량을 변화하여 강도 및 경도를 측정한 결과 CaO 10 mol %를 안정화제로 사용하였을 때 627 MPa, 788.6 Hv 으로 최대값을 나타냈으며, XRD 분석을 통하여 정방정계 peak을 확인하였다.
2. 페치니법으로 합성한 지르코니아 분체에 대한 화학적 용해도 및 방사선량 시험을 실시하였다. 화학적 용해도 시험 결과 ISO 6872:1997(E) 8.4항의 요구조건은 평균 100 µg/cm² 이하

로 본 연구에 사용된 CSZ 블록(CaO 10 mol %)은 91.40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 으로 화학적 용해도 수치를 만족하였다. 또한 방사선량 시험결과 ISO 6872:1997(E) 8.2항의 요구 조건은 uranium-238의 방사능량이 1.0 Bq/g 이하로, 본 연구에서 제조한 CSZ 블록(CaO 10 mol %)의 방출되는 방사선량은 0.0005 Bq/g으로 요구조건에 만족하였다.

3. 지르코니아 블록 표면을 플라즈마 처리를 통해 친수 처리 후 접촉각을 측정한 결과 플라즈마 처리 전 45°에서, 처리 후 17°로 낮아져서 두 계면간의 퍼짐성이 증가하여 친화력이 향상되었다. 또한 블록과 비니어 도재의 결합력을 확인하기 위해서 전단강도 측정 결과 플라즈마 처리 전 23.59 MPa에서, 처리 후 32.27 MPa으로 강도가 증가하였다.

4. 생체재료의 생체에 대한 위해성 여부를 확인하기 위해서 생체 적합성(biocompatibility) 시험을 실시한 결과 급성독성시험 및 세포독성시험에서 냉간 압축성형법을 이용하여 만든 두 블록 모두 독성을 나타내지 않았다(noncytotoxic).

감사의 글

본 연구는 지식경제부 중소기업 선도형 기술혁신 전략 (과제 번호 2008-8-1830)에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. L.L. Hench and D.R. Ulrich (Editors), "Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites.," Wiley-Interscience, New York, 1984.
2. Udawatte CP, Kakihana M, and Yoshimura M, "Preparation of pure perovskite-type BaSnO₃ powders by the polymerized complex method at reduced temperature.," *Solid State Ionics*, **108**(1-4), 23-30 (1998).
3. Chung-Sun Ahn, Youngjae shim, Sung gurl Cho, and Byung-Doo cho, "Characteristics of ZnO Varistors Prepared by Organic Process.," *J. Korean Ceramic Society*, **29**(4), 253-258 (1992).
4. R.W. Phillips and B.K. Moore, "Elements of dental materials for dental hygienists and assistants," *W. B. Saunders Company* (5th ed), Philadelphia, **1994**, pp. 40-56.
5. Isabelle Denry and J. Robert Kelly, "State of the art of zirconia for dental applications," *Dental materials*, **24**, 299-307 (2008)
6. D. Y. Lee, D. J. Kim, M. H. Lee, and H. J. H, "Mechanical Properties of Hot Isostatic Pressed (Y,NB)-TZP/Al₂O₃ composites," *Journal of the Korean Ceramic Society*, **36**(12), 1381-1389 (1999).
7. Lawson Simon, "Environmental Degradation of Zirconia Ceramics," *Journal of the European Ceramic society*, **15**(6), 485-502 (1995).
8. G. Y. Akimov, V. M. Timchenko, A. D. Vasil'ev, E. V. Chaika, and A. V. Samelyuk, "Effect of CIP on the strength of ceramics produced from ZrO₂ + 3 mol % Y₂O₃ powder," *Refractories and Industrial Ceramics*, **40**, 9-10 (1999).
9. Venu Gopal Devulapelli and Hung-Shan Weng, "Esterification of 4-methoxyphenylacetic acid with dimethyl carbonate over mesoporous sulfated zirconia," *Catalysis Communications*, **10**, 1711-1717 (2009).