

인공 치아용 안정화 지르코니아의 물리적 특성 및 생체적합성(II) : Yttria 안정화 지르코니아

Physical Properties and Biocompatibility of Stabilized Zirconia Ceramics for Dental Artificial Tooth (II) : Yttria-stabilized Zirconia

김태윤¹ · 제진아² · 김광만^{2*} · 최세영^{1*}

Taeyoon Kim¹, Jina Je², Kwang Mahn Kim^{2*}, and Se-Young Choi^{1*}

¹연세대학교 공과대학 신소재공학과, ²연세대학교 치과대학 치과생체재료공학교실

¹School of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

²Department and Research Institute of Dental Biomaterials and Bioengineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received December 29, 2010/Accepted February 14, 2011)

Zirconia is a ceramic material with adequate mechanical properties for manufacturing of medical devices. In this study, mechanical properties of calcia stabilized zirconia (CSZ, 10 mol% CaO), prepared by pechini process, was compared with 3 mol% yttria stabilized zirconia (YSZ). The purpose of this study is to investigate the mechanical properties and biocompatibility of cold isostatic pressed (CIP) yttria stabilized zirconia composites. After sintering, we investigated 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 low temperature degradation (LTD). The decreasing particle size and homogeneous distribution were achieved by containing Al₂O₃ and milling process. The maximum Vickers hardness and bending strength of yttria stabilized zirconia were about 2120.7 H_v, 563 MPa. And surface image were analyzed by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, JEOL, JSM-6700F). In the Agar diffusion test, it is confirmed that all the materials which is used for the test are noncytotoxic.

Key words : Yttria-stabilized zirconia, Cold Isostatic Press, Low Temperature Degradation, Dental artificial tooth

서 론

부분안정화 지르코니아 (partially stabilized zirconia, PSZ)는 상온에서 안정한 상인 정방정계 결정구조 (tetragonal crystal system) 또는 입방정계 결정구조 (cubic crystal system)가 되어 냉각 도중에 전이 (inversion)가 일어나지 않아 균열을 예방하고,¹⁾ 외부에서 하중이 가해질 때 정방정계에서 단사정계 (monoclinic crystal system)로 상 전이하여 부피를 팽창시킴으로써 3~5%의 체적 변화로 외부의 충격을 흡수한다.²⁾ 부분안정화 지르코니아를 형성하여 치밀한 소결체를 얻기 위해서는 CaO, MgO, CeO₂, Y₂O₃ 다양한 산화물을 안정화제 (stabilizer)로 첨가한다. 부분안정화 지르코니아는 강도와 경도 등의 기계적 성질과 내열성이 우수하지만,³⁾ 100~300°C의 온도범위에서 장기간 노출되면 자발적으로 정방정계에서 단사정계로 상전이가 일어나면서 균열을 초래하여 강도가 급격히 저하되는 저온열화현상⁴⁾ (low temperature degradation, LTD)이 발생한다. 저온열화는 수분이 존재하거나 가압증기멸균과 같이 높은 수증기압하의 조건에서 촉진되고, 상변이는 200~300°C에서 가장

급속히 발생하며 시간 의존적(time-dependent)인 것으로 알려져 있다.^{3,4)} 따라서 인공치아에 적용하기 위하여 지르코니아 분체 및 블록의 저온열화를 방지할 수 있는 재료의 개발이 필요하다. 따라서 본 연구는 Yttria 안정화제를 첨가하여 정방정계 정상상을 갖는 안정화 지르코니아 분체를 제조하고, 제조한 분말을 성형하여 고강도, 고인성 지르코니아 블록을 제조하는 공정을 개발하고자 한다. 그리고 저온열화 현상을 방지할 수 있는 지르코니아 블록의 제작 조건을 확보하여 우수한 물성을 갖는 Y₂O₃ 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia, YSZ) 블록을 제작하여 이전 연구에서 확보한 CaO 안정화 지르코니아 블록과 비교, 분석하였다.⁵⁾ 이 결과를 바탕으로 알루미늄(Al₂O₃)를 소량 첨가하여 강도에 미치는 영향을 확인하였고, 인공치아에 적용하기 위해서 생체적합성시험 (급성 독성시험, 세포 독성시험)을 실시하였다.

실험 방법

지르코니아 블록 제조

Pechini법으로 제조된 지르코니아 블록의 제작 공정도는 Figure 1과 같다. 이 반응은 ethylene glycol과 금속 구연산염

*책임연락처: ¹sychoi@yonsei.ac.kr, ²kmkim@yuhs.ac

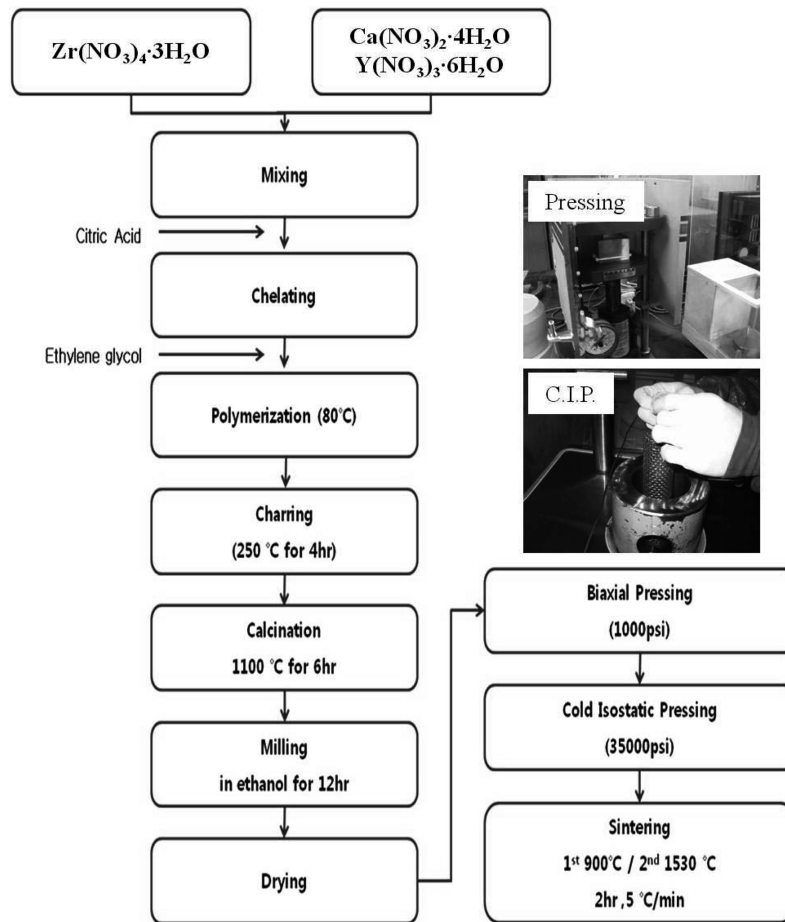


Figure 1. Schematic diagram of experimental procedures.

(metal-citrate) 복합체의 중합반응으로 진행되며, 출발 원료는 $Zr(NO_3)_4 \cdot 3H_2O$ (99.9%, Terio corp., China), $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.99%, Junsei chem., Japan), $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (97%, D.C. chem., Korea), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (99.9%, High purity chem., Korea)와 Citric acid (97%, Junsei chem., Japan), Ethylene glycol (99.9%, Aldrich, USA)을 사용하였다. $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 와 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 의 함량을 각각 3, 10 mol% 가 되도록 칭량한 후 증류수(D.I. water)에 넣고 교반기와 초음파 분산기로 수용액을 제조하였다. 그리고 증류수에 용해시킨 citric acid를 첨가시키면서 충분히 교반하여 metal-chelate complex를 형성하였다. 이 후에 ethylene glycol을 수용액에 첨가하여 교반하였다. 그리고 첨가된 증류수를 증발시켜 polymer화를 위하여 $80^\circ C$ 에서 가열하면서 6시간 이상 교반시켰다. 교반한 수용액을 $150^\circ C$ 에서 2시간 동안 건조하여 증류수를 증발시키고, 다시 $250^\circ C$ 에서 4시간 동안 탄화(charring) 시켜, 고체 중합체의 수지를 제조하였다. 이렇게 제작한 중합체의 수지를 승온속도 $5 K/min$ 으로 $1,100^\circ C$ 에서 6시간 동안 하소(calcination)시키고, 로(furnace) 안에서 quenching 시켰다. 하소 과정 중 생긴 응집체를 제거하기 위해 ethanol 안에서 zirconia beads를 사용하여 port mill로 12시간 동안 milling시켰다. Milling 후, 다시 $80^\circ C$ 에서 24

시간 건조시켜 정방정계 결정 구조를 지닌 안정화 지르코니아 분체를 제조하였다. Pechin법은 초기 용액과정에서부터 metal-chelate complex를 형성하기 때문에 중합반응을 통해 수지상이 형성되는 과정에서 조성상의 불균일성을 완전히 배제하였다는 점이 다른 방법과 차별되며, 최종 소결체에 있어서도 소결온도 저하와 더불어 조성의 균일성을 확보하기 때문에 다성분계 산화물 세라믹스 분말합성에 매우 적합한 공정이라 할 수 있다. 그리고 Al_2O_3 가 첨가된 정방정계 결정 구조의 지르코니아 분체를 제조하기 위해서 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 의 함량을 0.03 mol%로 소량 칭량한 후, 증류수에 넣고 수용액을 만들었다. 제조한 안정화 지르코니아 분체의 물성분석을 위하여 입도분석기(BI-DCP particle sizer, Brookhaven instruments Ltd.)를 사용하여 입자의 크기 및 분포를 확인하고, 주사 전자현미경(SEM, Hitachi S-3000M, Japan)으로 통해 표면을 관찰하였다.

시편 제조

안정화 지르코니아 제조

안정화 지르코니아 분체와 PVA 바인더 1 wt.%를 스테인리스 몰드를 사용하여 1,000 psi로 블록 성형 후, 냉간 등방압 가압(CIP) 공정을 위해 공업용 콘돔에 넣어 진공압착기로 블록 내부

의 공기를 제거하였다. 35,000 psi의 압력으로 1분 간 CIP 공정을 실시한 후, 압축된 성형체를 일반 소결로에서 승온속도 10 K/min, 소결 온도 900°C 에서 1 시간 동안 소결하여 블록을 제조하였다. 불완전 1차 소결된 블록을 MAD-MAM을 이용하여 치아모양으로 가공한 뒤 1,530°C 에서 최종소결을 하여 코어용 인공 치아를 제조하였다. 제조한 지르코니아 블록의 물성분석을 위하여 1차소결 상태, 최종 소결 상태에서의 물성은 아래와 같이 측정하였다.

경도(Hardness)는 Vickers Microhardness Tester (MXD-CX3E, Matsuzawa, Japan)를 이용하여 500 g의 하중으로 압입 후 10 초간 유지하였다. 경도는 아래의 식을 이용하여 총 10회 측정하였다.

$$H_V = 0.4636 \cdot \left(\frac{P}{a^2}\right) \tag{1}$$

P는 압입시의 하중, a는 압흔의 반경이다.

3점 굽힘 강도(3-Point Bending Strength)는 지르코니아 블록을 3 × 4 × 36 mm³ 크기로 절단하여, 시편을 Bending Strength Tester (H-10K, Hounsfield, U.K)를 이용하여 10회 측정 후, 아래의 식으로 계산하였다.

$$\sigma = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot w \cdot l^2} \tag{2}$$

P는 시험편의 최대 하중(N), L은 외부 간격(40 mm), w는 시험편의 폭(3 mm), t는 시험편의 두께이다. 또한 X-Ray Diffractometer (Rigaku, D/max III, Japan)을 이용하여 Ni-filtered Cu-Kα로 X선 회절분석을 실시하였다. Scan range는 10°~90°, Scan speed는 2° /min 이다. 제작된 YSZ 분체는 제조된 대조군 블록과 열팽창계수, 입도분석을 통해서 물성을 비교하여 성능을 확인하였다.

저온열화 실험

저온열화 실험은 다음과 같이 진행하였다. 직경 12~16 mm, 두께 1.2 ± 0.2 mm의 디스크 형태의 시편을 제작하여 시편을 연마한 후, Calcia-stabilized zirconia (CSZ)와 Yttria-stabilized zirconia (YSZ) 샘플을 각각 두 그룹씩, 총 4개 그룹으로 나누어 열처리가 필요한 시편을 저온열화 조건(130°C 에서 5시간 증기 노출)에 따라 처리한 후, XRD 를 이용하여 26° < 2θ < 34° 의 범위를 분석하여 단사정의 함량을 식(3)에 따라 계산하였다. M(I)는 monoclinic phase (2θ = 28.2°)의 peak intensity, M(III)는 monoclinic phase (2θ = 31.3°)의 peak intensity, T(III)는 tetragonal phase (2θ = 30.2 °)의 peak intensity 이다.

$$\text{Monoclinic phase (\%)} = \{M(\text{I}) + M(\text{III})\} / \{M(\text{I}) + T(\text{III}) + M(\text{III})\} \times 100 \tag{3}$$

화학적 용해도 시험

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

ubility에 따라 시행하였고, 요구 조건은 평균값이 100 µg/cm² 이하이다.

생체적합성 실험

급성독성시험

급성 독성시험은 ISO 10993-11 5. Acute systemic toxicity 에 따라 시행하였다. 시료 4 g당 생리식염수 20 ml의 비율로 용출하였고, 121°C에서 1시간 동안 용출하였고, 실험 동물 (연세대학교 임상의학 센터 동물시험허가 No. 09-174)은 25~28 g 의 건강하고 이전에 사용되지 않은 동성의 albino mice 를 사용하였다. 독성시험은 시험군 5마리와 대조군 5마리로 나누고 적응기간 (5일) 을 거친 후 26 gauge needle syringe를 이용하여 꼬리 정맥을 통해 시험군에는 용출물, 대조군에는 공시험액을 0.5 ml 씩 주입하였다. 정맥주입 직후, 4시간, 24시간, 48 시간, 72시간 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, neutral red 를 사용하였다. 두 시험의 대조군으로 음성대조군은 slide glass와 양성대조군은 천연고

Table 1. Zone-index, Lysis-index and Response-index Criteria

Zone-index	Description
0	변색된 부분이 없음
1	시험 물질 하방에서만 변색
2	시험 물질로부터 5 mm이내의 zone
3	시험 물질로부터 10 mm이내의 zone
4	시험 물질로부터 10 mm이상의 zone
5	전체 배양이 탈색

Lysis index	Description
0	세포 사멸이 관찰되지 않음
1	세포 사멸이 20% 이하
2	세포 사멸이 20% - 40%
3	세포 사멸이 40% - 60%
4	세포 사멸이 60% - 80%
5	세포 사멸이 80% 이상

Scale	Response index	Interpretation
0	0/0	Nonecytotoxic
1	1/1	Midly cytotoxic
2	2/2 - 3/3	Moderately cytotoxic
3	4/4 - 5/5	Severely cytotoxic

무 리택스를 사용하여 실험하였다. 본 시험은 L-929 세포 부유액을 petri-dish에 10 ml (1.0×10^6 cells/ml)씩 분주하여 24시간 동안 37°C, 5% CO₂ 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 μ l : 10 ml)을 filtering하여 약 10 ml씩 주입하고, 은박지로 밀폐 후 15~20분 동안 CO₂ incubator에서 보관하였다. 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 Lysis index로 구하고 Response index를 기록하였다(Response index = Zone index / Lysis index). 다음의 Table 1에 따라 세포독성을 평가하였다.

결과 및 고찰

정방정계 지르코니아 분체 합성

Figure 2는 Al₂O₃ 함유에 따른 10 mol% CSZ의 XRD peak이다. 제조된 CaO 10 mol% 안정화 지르코니아로 만든 지르코니아 블록의 XRD pattern을 확인 한 결과, tetragonal phase가 나타남을 확인할 수 있다. 또한 Al₂O₃의 첨가량은 0.003

mol%로 Al₂O₃를 첨가하지 않은 지르코니아보다 Al₂O₃를 소량 첨가한 지르코니아의 peak intensity가 더 높게 나타났으며, 이는 Al₂O₃를 첨가함으로써 부분안정화 지르코니아의 효과를 얻을 수 있음을 확인하였다. Figure 3 부분 안정화 지르코니아의 milling 전·후와 Al₂O₃ 함유 여부에 따른 SEM image이다. Port mill을 사용하여 milling 전·후의 부분안정화 지르코니아를

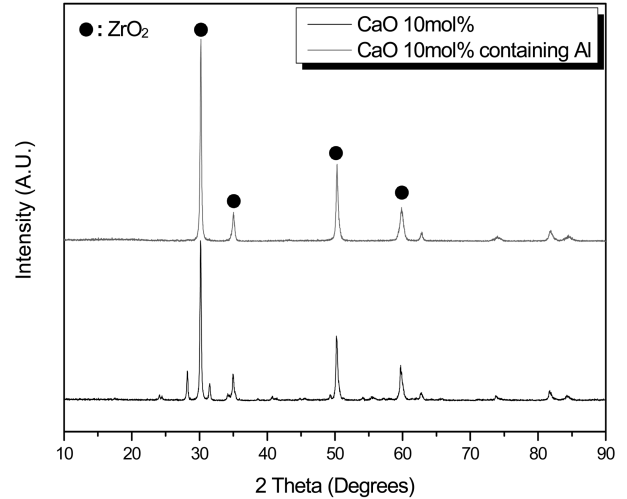


Figure 2. XRD patterns of (a) CSZ, (b) CSZ + 0.003 mol% Al₂O₃ block.

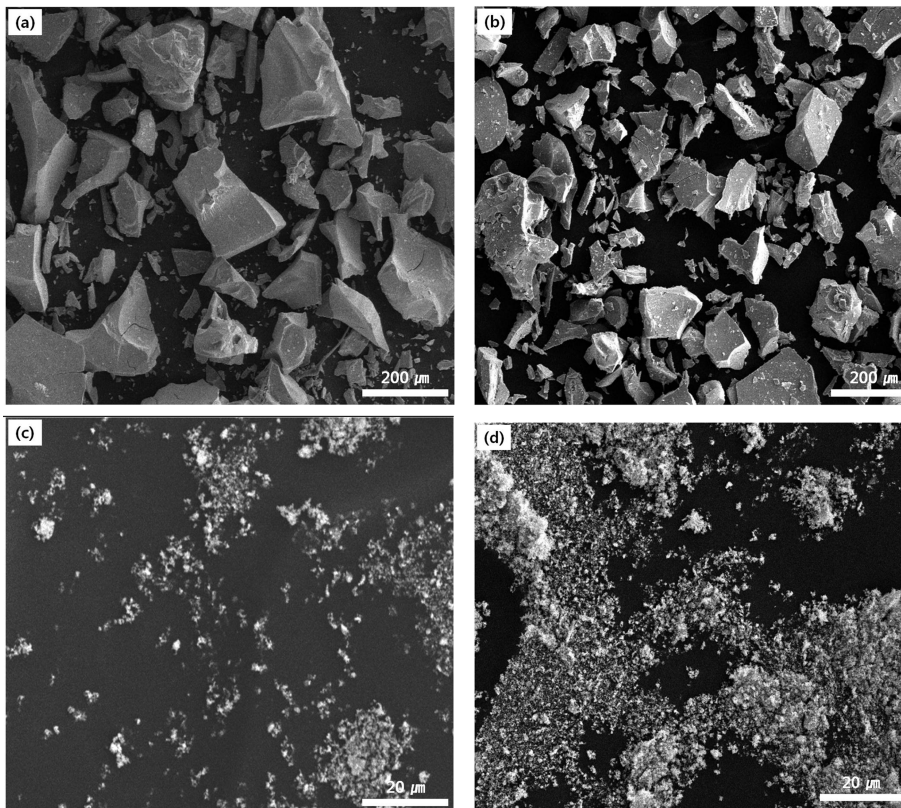


Figure 3. FE-SEM image of CSZ (CaO 10 mol% : a, c) and CSZ (CaO 10 mol% + Al₂O₃ 0.003 mol% : b, d) block. (a), (b) Before milling, (c), (d) After milling.

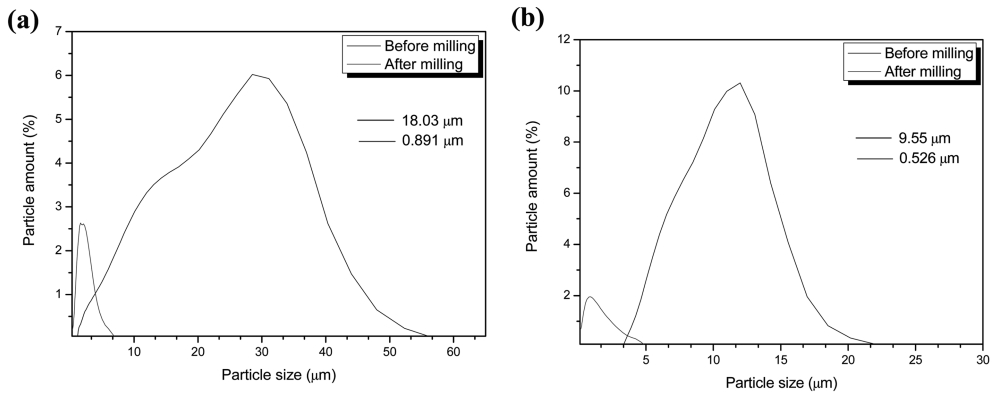


Figure 4. The size distribution caused by milling of partially stabilized zirconia. (a) CSZ (CaO 10 mol%), (b) CSZ (CaO 10 mol% + Al₂O₃ 0.003 mol%).

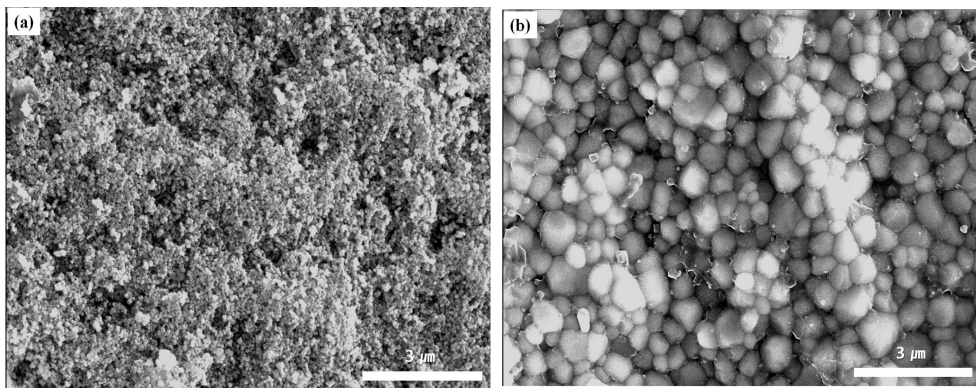


Figure 5. FE-SEM image of YSZ (Y₂O₃ 3 mol%). (a) Before 2nd sintering, (b) After 2nd sintering.

주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 결과, Figure 3(c, d)에서 보는 바와 같이 분체의 크기는 milling 후에 확연하게 줄어들었고, 이는 milling 공정으로 지르코니아 분체가 균일한 크기로 분쇄되었음을 확인할 수 있다. 정확한 입도분포 확인을 위해서 입도 분석기(Particle Size Analysis, PSA)를 사용하여 milling 전·후의 지르코니아 분체의 입도를 관찰하였다. 입도분포 비교는 Figure 4에 나타내었다. 그 결과 Al₂O₃ 미함유 지르코니아 분체에서는 평균 입도 크기가 milling 전 18.30 μm에서 milling 후 0.891 μm로 약 20배 정도 작아진 것을 알 수 있다. 또한 Al₂O₃ 함유된 지르코니아 분체는 milling 후 9.55 μm에서 0.526 μm로 감소하였다. 따라서 Al₂O₃를 함유한 지르코니아 분체는 milling 후 입도 크기가 Al₂O₃를 함유하지 않은 지르코니아 분체의 입도보다 0.365 μm 감소하여 분쇄 및 입도분포에 효율적임을 확인하였다. Figure 5은 YSZ로 제작된 블록의 2차 소결 전·후 SEM 사진이다. 두 블록을 비교하였을 때, YSZ 블록의 입자가 최종 소결 후 입자의 agglomeration이 일어나지 않고, 입자가 0.526 μm에서 소결 후 5.321 μm으로 성장한 것을 확인하였다. 소결에 따른 YSZ 블록의 물성을 확인하기 위해서 기계적 성질과 열팽창률을 CSZ (10 mol% CaO) 블록 비교하였다. Table 2는 열팽창계수와 열팽창률에 대한 실험결과이며, CSZ 10 mol% 과 비교하여

Table 2. Thermal expansion and thermal expansion coefficient of CSZ, YSZ block

Sample	Thermal expansion (%)		Thermal expansion coefficient (1/K)	
	Ave.	Std. Error	Ave.	Std. Error
CSZ	0.81	0.04	9.04×10^{-6}	0.32×10^{-6}
YSZ	1.09	0.06	1.21×10^{-5}	0.04×10^{-6}

50~950°C의 온도구간에서 TMA로 측정하였다. CSZ 블록의 열팽창률과 열팽창계수는 각각 0.81%, $9.04 \times 10^{-6}/K$ 로 나타났으며, YSZ 블록은 1.09%, $1.21 \times 10^{-5}/K$ 를 나타냈다.

저온열화시험

Table 3은 저온열화 조건을 적용하기 전·후의 CSZ, YSZ 시편이 포함하고 있는 단사정계 결정상의 함량(%)이다. CSZ 시편의 경우, 단사정계 결정상이 4.91%에서 10.24%로 증가하였고, YSZ 시편의 경우 3.78%에서 65.40%로 크게 증가하였다. 특히 YSZ 시편은 저온열화 실험 후 단사정계 결정 peak 이 관찰되어 Y₂O₃ 3 mol% 첨가된 지르코니아로 안정한 단사정상을 제조할 수 있음을 확인하였다. 저온열화에 대한 영향을 확인하기 위해서 굽힘강도와 XRD를 측정하였다. Table 4에서와 같이 저온 열화 조건을 적용하지 않은 시편 group A (CSZ) 와 C (YSZ)

Table 3. Monoclinic phase(%) of CSZ, YSZ block by low temperature degradation. (a) CSZ block without LTD, (b) CSZ block with LTD, (c) YSZ block without LTD, (d) YSZ block with LTD

(a) Group A	M($\bar{1}11$)	M(111)	T(111)	monoclinic phase(%)		(b) Group B	M($\bar{1}11$)	M(111)	T(111)	monoclinic phase(%)	
				Ave.	Std. Error					Ave.	Std. Error
1	6	19	584	4.11	0.12	1	60	21	1486	5.17	0.20
2	55	34	1603	5.26	0.18	2	81	87	972	14.74	0.58
3	53	30	1046	7.35	0.27	3	154	25	1062	14.42	0.67
4	4	11	367	2.91	0.08	4	71	12	1003	6.61	0.13
Ave.	30	24	900	4.91	0.13	Ave.	92	36	1131	10.23	0.54

(c) Group C	M($\bar{1}11$)	M(111)	T(111)	monoclinic phase(%)		(d) Group D	M($\bar{1}11$)	M(111)	T(111)	monoclinic phase(%)	
				Ave.	Std. Error					Ave.	Std. Error
1	62	60	2138	5.40	0.16	1	605	304	523	63.48	2.45
2	16	7	1671	1.36	0.03	2	621	300	402	69.61	3.08
3	13	26	1941	1.97	0.10	3	656	311	440	68.73	6.16
4	17	13	456	6.17	0.14	4	349	186	360	59.78	2.38
Ave.	27	27	1552	3.73	0.09	Ave.	558	275	431	65.40	3.52

Table 4. Bending strength of CSZ, YSZ block

	Zirconia block without LTD	Zirconia block with LTD
Group A [CSZ]	218.8 ± 14.2 MPa	Group B [CSZ] 22.8 ± 5.8 MPa
Group C [YSZ]	726.8 ± 103.8 MPa	Group D [YSZ] 702.6 ± 119.1 MPa

에서의 이축 굽힘강도 시험 결과, group A 의 강도는 평균 218.8 MPa, group C 의 강도는 평균 726.8 MPa 으로 측정되

었고, 이는 3점 굽힘강도 때 보다 약 65%, 25% 낮은 값이다. 저온열화 조건을 적용한 시편 group B (CSZ) 와 D (YSZ) 에서의 이축 굽힘강도는 22.8 MPa, 720.6 MPa 으로 YSZ의 경우는 강도 저하가 나타나지 않은데 반해서 CSZ으로 제조한 블록의 경우는 강도저하가 심하게 나타났다. 이상의 결과로 CSZ 으로 제조된 시편의 경우 monoclinic phase가 평균 4.91%에서 저온열화 후 10.24%로 증가하였고, YSZ 파우더로 만든 시편은 3.78%에서 65.40%로 크게 증가하였지만 강도는

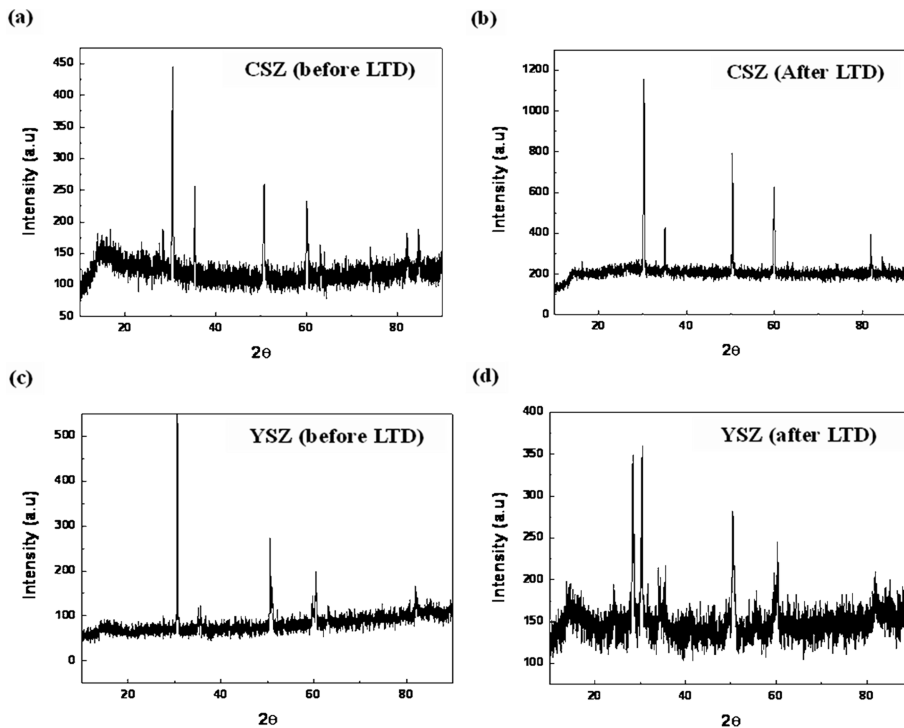


Figure 6. XRD pattern of before LTD : (a), (c), after LTD : (b), (d). CSZ block (CaO 10 mol% : a, b), YSZ block (Y₂O₃ 3 mol% : c, d).

감소하지 않았다. 이러한 결과는 CSZ의 입자크기가 YSZ 보다 더 크고, 안정화제가 많이 함유되어 monoclinic phase로의 변화가 상대적으로 적게 발생하여 강도의 감소가 크게 나타난 것으로 판단된다. Figure 6은 저온열화 전-후의 XRD 분석결과이며, tetragonal 상의 YSZ블럭임을 확인할 수 있고, monoclinic phase에서 볼 수 있는 28.4° peak이 관찰되었지만, tetragonal pick과 비교했을 때, intensity가 작다.

인공치아의 물성분석

인공치아 제조에 일반적으로 사용하는 YSZ에 알루미늄(Al_2O_3)을 10~40 wt.% 첨가하여 물리, 화학적 분석을 통하여 물성에 미치는 영향을 조사하였다. Figure 7은 Al_2O_3 첨가량(10~40 wt.%)에 따른 YSZ 표면의 SEM image 이다. YSZ에 Al_2O_3 를 첨가하였을 경우, 1,530°C 에서 소결하면 일반 YSZ와 같은 형태를 보였다. Table 5와 같이 열팽창률과 열팽창계수는 Al_2O_3 가 첨가되지 않은 YSZ 블록과 비슷한 값을 나타냈지만, Al_2O_3 의 함량이 증가하면 열팽창률과 열팽창계수가 증가하다가 40 wt.%부터 감소하였다. 또한 Al_2O_3 가 첨가된 YSZ의 기계적 성질은

Table 5. Thermal expansion, thermal expansion coefficient of YSZ + Al_2O_3 block with various Al_2O_3 wt.%

sample	YSZ + Al_2O_3 10 wt%	YSZ + Al_2O_3 20 wt%	YSZ + Al_2O_3 30 wt%	YSZ + Al_2O_3 40 wt%
Thermal expansion (%)	0.35	0.38	0.39	0.31
Thermal expansion coefficient (1/K)	1.167×10^{-5}	1.272×10^{-5}	1.310×10^{-5}	1.047×10^{-5}

Table 6과 같다. 강도값은 Al_2O_3 20 wt.% 563 MPa까지 증가하다가 30 wt.%부터 감소하였다. 이는 Al_2O_3 의 첨가량이 30 wt.% 이상 되면 첨가량이 늘어남에 따라 소결 후 입자의 agglomeration 이 발생하고 입자 size가 증가하여 강도가 감소한 것으로 판단된다. 그리고 1,530°C 소결 이후 비커스 경도는 Al_2O_3 의 함량이 증가할수록 agglomeration으로 표면의 밀도가 증가하여 40 wt.%까지 함량에 비례하여 최대 2,120.7 H_v 까지 증가하였다.

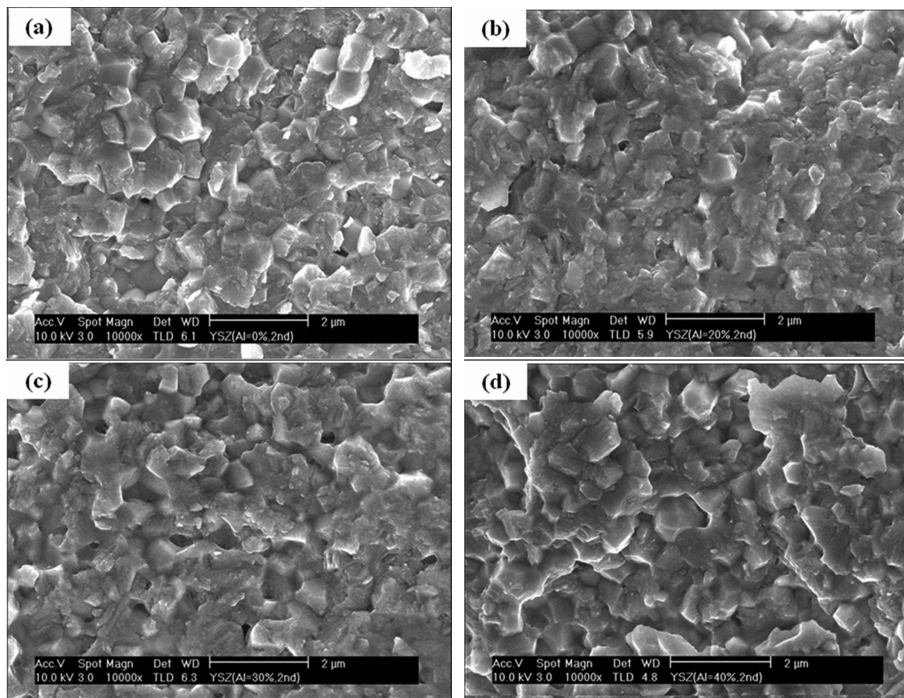


Figure 7. FE-SEM image of YSZ block (After sintering). (a) YSZ + Al_2O_3 10 wt.%, (b) YSZ + Al_2O_3 20 wt.%, (c) YSZ + Al_2O_3 30 wt.%, (d) YSZ + Al_2O_3 40 wt.%.

Table 6. 3-point Bending strength, Vickers hardness of YSZ + Al_2O_3 block with various Al_2O_3 wt.%

sample		YSZ + Al_2O_3 10 wt.%	YSZ + Al_2O_3 20 wt.%	YSZ + Al_2O_3 30 wt.%	YSZ + Al_2O_3 40 wt.%
3-point bending strength [MPa]	Before sintering	28.0 ± 3.3	37.5 ± 3.2	34.4 ± 2.9	35.0 ± 5.3
	After sintering	546.1 ± 154.1	562.6 ± 38.3	501.8 ± 67.8	143.1 ± 7.6
Vickers hardness [H _v]	Before sintering	79.9 ± 8.4	82.3 ± 3.9	104.4 ± 13.8	105.5 ± 21.2
	After sintering	1356.8 ± 41.7	1531.3 ± 13.2	1820.1 ± 127.6	2120.7 ± 100.6

Table 7. Chemical solubility of CSZ, YSZ (under 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

Sample	Solubility ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	
	Ave.	Std. Error
CSZ (CaO 10 mol%)	91.40	7.17
YSZ (Y ₂ O ₃ 3 mol%)	39.16	2.52

Table 8. Acute systemic toxicity test of CSZ, YSZ block

Sample	생사 / 이상 징후 / 체중변화(g)							
	생존	사망	직후	4시간	24시간	48시간	72시간	
시험군(1) CSZ	1	○		27.5	27.5	28.2	28.4	29.2
	2	○		28.3	28.3	29.8	30.2	31.2
	3	○		26.8	26.9	28.3	29.1	29.9
	4	○		27.5	27.5	28.8	29.6	29.8
	5	○		26.9	27.0	27.3	27.6	29.5
시험군(2) YSZ	1	○		28.0	28.1	29.7	29.7	30.9
	2	○		27.5	27.5	29.2	29.7	30.2
	3		○	25.7	-	-	-	-
	4	○		27.2	27.3	28.7	29.3	30.4
	5	○		26.8	26.9	27.8	28.5	29.7
대조군 D.W	1	○		25.8	25.9	26.4	26.8	27.0
	2	○		27.6	27.6	28.6	30.1	30.7
	3	○		27.7	27.7	28.8	29.2	30.3
	4	○		26.8	26.8	27.5	27.7	28.2
	5	○		27.8	27.9	29.2	29.9	31.3

화학적 용해도 시험

화학적 용해도 시험은 ISO 6872:1997(E) 8.4으로 측정하였고, 요구 조건은 평균값이 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이하로 CSZ 는 평균 91.40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이고, YSZ는 평균 39.16 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 으로 나타났다. 따라서 본 연구에서 제조한 지르코니아 블록의 화학적 용해도 시험 수치는 요구 조건에 만족하였다.

생체적합성 시험

급성독성 시험

Table 8과 같이 YSZ시험군의 3번 동물은 시험 중 보정이 오 래되어 보정쇼크로 인해 희생되었다. 희생된 시험군 1마리를 제외하고는 모든 시험군과 대조군의 시험 동물의 체중에는 변이 가 없었고, 생물학적 이상 징후가 없었음을 확인할 수 있었다.

세포독성 시험

세포독성 시험의 결과는 Table 9와 같다. 양성 대조군이 severely cytotoxic(심한세포독성), 음성 대조군이 noncytotoxic(세포독성 없음) 일 때, 시험된 모든 재료는 noncytotoxic(세포독성 없음)을 보였다.

결 론

인공치아용 YSZ 블록을 페치니법으로 제작하여 기본 물성 및

Table 9. Agar diffusion test of CSZ, YSZ block

(a) Agar diffusion test of positive					
sample	양성 1	양성 2	중앙값	반응지수	세포독성
탈색지수	4	4	4	5	3
사멸지수	5	5	5		
(b) Agar diffusion test of negative					
sample	음성 1	음성 2	중앙값	반응지수	세포독성
탈색지수	0	0	0	0	0
사멸지수	0	0	0		
(c) Agar diffusion test of CSZ, YSZ block					
sample	CSZ	YSZ	중앙값	반응지수	세포독성
탈색지수	0	0	0	0	0
사멸지수	0	0	0		

생체적합성 평가를 실시한 결과는 아래와 같다.

1. Al₂O₃ 첨가 및 milling 효과를 확인한 결과 Al₂O₃ 미함유 지르코니아 분체는 평균 입도 크기가 milling 전 18.30 μm 에서 milling 후 0.891 μm 로 20배 정도 감소하였다. 또한 Al₂O₃ 함유된 지르코니아 분체는 milling 실시 후 9.55 μm 에서 0.526 μm 로 감소하였다. 따라서 Al₂O₃를 함유한 지르코니아 분체는 milling 후 입도 크기가 Al₂O₃를 함유하지 않은 지르코니아 분체의 입도보다 0.365 μm 감소하여 부분안정화 지르코니아 제조시 Al₂O₃ 첨가 및 milling이 분쇄 및 균일한 입도분포 형성에 효율적임을 확인하였다.

2. 저온열화(low temperature degradation, LTD) 시험결과 CSZ의 monoclinic phase는 평균 4.91% 에서 저온열화 후 10.24%로 증가하였고, YSZ 시편은 3.78% 에서 65.40%로 크게 증가하였지만 강도는 감소하지 않았다. 이러한 결과는 CSZ의 입자크기가 YSZ 보다 더 크고, 안정화제가 많이 함유되어 monoclinic phase으로 변화가 상대적으로 적게 발생하여 강도가 감소한 것으로 판단된다.

3. 화학적 용해도 시험은 ISO 6872:1997(E) 8.4으로 실시하였다. 실험결과 CSZ의 용해도는 91.40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, YSZ는 39.16 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 으로 본 연구에서 제조한 지르코니아 블록의 화학적 용해도 시험 수치는 요구 조건(100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이하)을 만족하였다.

4. Al₂O₃ 가 첨가된 YSZ의 강도는 Al₂O₃ 20 wt.% 에서 최대 563 MPa까지 증가하다가 30 wt.% 이상부터 감소하였다. 이는 Al₂O₃의 첨가량이 30 wt.% 이상되면 소결 후 입자의 agglomeration 이 발생하고, 입자 size가 증가하여 강도가 감소한 것으로 판단된다. 또한 1,530°C 소결 이후 비커스 경도는 Al₂O₃의 함량이 증가할수록 표면의 밀도가 증가하여 40 wt.% 까지 함량에 비례하여 증가하였다.

5. 생체 적합성 시험결과 급성독성시험과 세포독성시험에서 제작한 모든 블록은 독성을 나타내지 않아서 인공치아용 지르코니아 블록으로 사용할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

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

참고문헌

1. G. W. Scherer and J. C. Loung, "GLASSES FROM COLLOIDS," *J. Non-Cryst. Solids.*, **63**, 163-172 (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**, 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**, 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. Taeyoon Kim, Jina Je, Kwang Mahn Kim, and Se-Young Choi, "Mechanical Properties & Biocompatibility of Stablized Zirconia Ceramics for Dental Artificial Tooth (I) : Stablized Zirconia of CaO, MgO," *Biomaterials Research.*, **14(4)**, 166-172 (2010).
6. Isabelle Denry and J. Robert Kelly, "State of the art of zirconia for dental applications," *Dental materials*, **24**, 299-307 (2008).
7. 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).
8. Lawson Simon, "Environmental Degradation of Zirconia Ceramics," *Journal of the European Ceramic society.*, **15(6)**, 485-502 (1995).
9. 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).
10. 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).