

# 생체활성 결정화유리에 대한 $ZrO_2$ 와 $Al_2O_3$ 의 분산강화 효과

(Effects of dispersion toughening of  $ZrO_2$  and  $Al_2O_3$  for bioactive glass-ceramics)

나한균, 이민호, 배태성\*, 전영철

전북대학교 공과대학 금속공학과

\*전북대학교 치과대학 재료학교실

## 1. 서론

생체내 경조직의 회복 및 대체물로는 주로 금속과 고분자 재료가 이용되고 있으나 이들 재료는 생체친화성이 좋지 않고, 장기간 사용할 경우 금속에서는 이온이, 고분자 재료에서는 미반응 단분자(monomer)와 중합촉진제가 용출해 인체의 조직을 해칠 우려가 크다. 반면 유리 및 세라믹스는 생체 내에서 유해한 성분이 용출되는 경우가 극히 적고, 생체 친화성이 우수하며, 어떤 것은 뼈와 강한 화학적 결합을 하는 것도 있다.

이런 생체재료용 bioceramics는 생체 내에서의 반응에 따라 생체불활성 세라믹스, 흡수성 세라믹스, 생체활성 세라믹스로 분류할 수 있다.

이중 생체활성 세라믹스는 생체 내에서 분해, 흡수, 반응, 석출 등을 일으켜 표면부에 hydroxyapatite를 형성하여 생체조직과 강한 화학 결합을 이루며 Hench 등에 의해 개발된  $NaO-CaO-SiO_2-P_2O_5$ 계의 Bioglass가 기계적·화학적으로 뼈와 결합하는 것이 확인된 최초의 재료이다. 또한 hydroxyapatite 세라믹스와  $Na_2O-K_2O-MgO-CaO-P_2O_5-SiO_2$ 계의 Ceravital도 뼈와 화학적으로 결합한다. 그러나 이들은 기계적 성질이 좋지 못하기 때문에 임상응용에 제약을 받는다.

한편 apatite와 wollastonite를 결정화시킨  $MgO-CaO-P_2O_5-SiO_2$ 계 bioceramics는 뼈와 화학적 결합이 형성되며 높은 기계적 강도를 나타내지만, 고 하중이 걸리는 부분에 사용하기에는 아직도 낮은 기계적 성질이 문제가 된다.

본 연구에서는 생체친화성과 함께 기계적 성질이 우수한 생체재료용 결정화 유리를 개발하기 위해  $MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5$ 계에 고강도 세라믹스인 알루미나를 소량첨가하여 anorthite 결정을 갖는 결정화 유리와 고강도·고인성 세라믹스인 부분안정화 지르코니아(PSZ) 입자를 분산시킨 결정화 유리를 제조한 후 기계적 성질 및 생체활성을 평가하고자 한다.

## 2 실험 방법

원료로는 특급시약  $CaCO_3$ ,  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $MgCO_3$ ,  $CaF_2$  등을 사용하여 표 1과 같은 조성으로 칭량하여 ball mill로 혼합한 후  $10^\circ C/min$ 로 전기로에서 용융한 다음, 증류수 중에 급냉시켜 비정질 유리를 얻었다. 이 유리를 -325mesh 분말로 만든 후 지름이 15mm인 원형 몰드에 넣어  $200kg/cm^2$ 로 성형후  $1000kg/cm^2$ 로 CIP 하였다.

결정화열처리 온도는 시차열분석 곡선에 나타난 발열 peak온도로부터 결정하였다. 결정화 열처리후 결정상을 알아보기 위해 X-선 회절 분석과 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하였다.

굽힘 강도는 ball-on-three-ball법으로 측정하였고, 압자압입 방법에 의해 탄성계수와 파괴인성을 측정하였다. 또한 35% HCl에 침지시킨 후 내산성을 평가하였고, 이온 용출량을 분석하였

생체활성 결정화 유리에 대한  $ZrO_2$ 와  $Al_2O_3$ 의 분산강화 효과  
다.

Table 1. Chemical composition of samples (wt%)

No. \	CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	CaF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PSZ*
A-W	44.7	34.0	16.2	4.6	0.5	0	0
A-2	44.7	34.0	16.2	4.6	0.5	2	0
A-4	44.7	34.0	16.2	4.6	0.5	4	0
A-6	44.7	34.0	16.2	4.6	0.5	6	0
A-8	44.7	34.0	16.2	4.6	0.5	8	0
A-10	44.7	34.0	16.2	4.6	0.5	10	0
Z-2	44.7	34.0	16.2	4.6	0.5	0	2
Z-4	44.7	34.0	16.2	4.6	0.5	0	4
Z-6	44.7	34.0	16.2	4.6	0.5	0	6
Z-8	44.7	34.0	16.2	4.6	0.5	0	8
Z-10	44.7	34.0	16.2	4.6	0.5	0	10

PSZ\* : 3 mol%  $Y_2O_3$  +  $ZrO_2$

### 3. 결 과

DTA분석 결과 알루미나와 부분안정화 지르코니아가 첨가되면 apatite와 wollastonite결정화 온도는 높은쪽으로 이동하였다. 경도값과 굽힘강도는  $Al_2O_3$  6wt%와 PSZ 4wt%일 때 가장 큰 값을 나타냈다. 한편 중류수속에 시편을 5일 침지한 후 측정한 굽힘강도는 A-W의 경우 170MPa에서 137MPa로 약 33MPa정도 감소하였다. 내산성 실험에선 16시간 이후 A-시리즈와 Z-시리즈 모두 거의 변화가 없었으며 용출실험에서는 Ca의 용출량이 가장 많은데 비해 Al과 Zr은 거의 용출되지 않았다.

### [참고문헌]

- Blumenthal,N.C., and Cosma,V. "Inhibition of apatite formation by titanium and vanadium ions" J.Biomed.Mater.Res., 23(AI) (1989) 13~22,
- Smith,D.C., and Williams,D.F. "Biocompatibility of dental materials", CRC Press, Inc., Boca Ration, (1982)
- ニューガラスハンドブック編輯委員會. ニューガラスハンドブック, 丸善株式會社 ,(1991) 552-561
- L.L. Hench, Proceedings of the 10th International Congress on Glass, kyoto, Japan, July 1974 (Ceramic Society of Japan, Tokyo, 1974) No.9, 30
- M.Akao, M.Aoki and K.Kato, J.Mater.Sci, 16 (1981) 809
- H.Brömer, K.Deutsher, B.Blenkr, E.Pfeil and V.strunz, sci.ceram. 9 (1977) 219

7. T.Kokubo, S.Ito, S.Sakka and T.Yamamuro, "Formation of a high-strength bioactive glass-ceramic in the system MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>" J.Mater.Sci., 21 (1986) 536~540
8. S.Ban, J.Hasegawa and K.J.Anusavice, "Effect of loading conditions on bi-axial flexure strength of dental cements" Dent.Mater., 8(1992) 100~104
9. D.B.Marshall, T.Noma and A.G.Evans, "A Simple Method for Determining Elastic-Modulus-to-Hardness Ratios using Knoop Indentation Measurements" J.Am.Ceram.Soc., (1982) C-175~C-176
10. G.R.Antis, 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