

## Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>계 결정화 유리의 제조 및 특성(I)

이용근 · 최세영 · 김경남\*

연세대학교 세라믹공학과

\*연세대학교 치과대학

(1994년 4월 1일 접수)

### Characterization and Preparation of Glass-Ceramics in the System Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> (I)

Yong-Keun Lee, Se-Young Choi and Kyoung-Nam Kim\*

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

\*Dental College, Yonsei Univ.

(Received April 1, 1994)

#### 요 약

온열요법재료로 사용될 수 있는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>계 페리자성 결정화유리에 관하여 연구하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 최대 40 wt%이고, CaO/SiO<sub>2</sub>의 중량비가 1 이하인 경우에 유리가 형성됨을 알 수 있었다. 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·20CaO·40SiO<sub>2</sub>의 조성을 갖는 유리는 950°C에서 8시간 열처리하였을 때 최대 포화자화 29.85 emu/g과 최대 보자력 340.1 Oe을 나타내었으며, 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·30CaO·30SiO<sub>2</sub>의 조성을 갖는 유리는 900°C에서 8시간 열처리하였을 때 최대 보자력 374.4 Oe을 나타내었고, 1,000°C에서 8시간 열처리하였을 때 최대 포화자화 18.47 emu/g를 나타내었다. 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·20CaO·40SiO<sub>2</sub>의 조성을 갖는 유리를 950°C에서 8시간 열처리하였을 때 최대 자기이력손실 1,726.3 cal/g을 나타내어 온열치료재료로 가장 효과적이었다. 생체친화성 및 생체독성 시험 결과 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>계 페리자성 결정화유리는 인체에 대한 세포독성이 그다지 크지 않음을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

The ferrimagnetic glass-ceramics in the system Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> for hyperthermia were investigated. Glasses could be prepared up to the content of 40 wt% of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and below the weight ratio of 1.0 of CaO/SiO<sub>2</sub>. The maximum saturation magnetization and the maximum coercive force were 29.85 emu/g and 340.1 Oe respectively, for a glass 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·20CaO·40SiO<sub>2</sub> composition heat-treated at 950°C for 8 hours. And for a glass 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·30CaO·30SiO<sub>2</sub> composition the maximum saturation magnetization and the maximum coercive force were 18.47 emu/g and 374.4 Oe heat-treated at 1,000°C and 900°C for 8 hours respectively. The maximum hysteresis loss was 1,726.3 cal/g for a glass 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·20CaO·40SiO<sub>2</sub> composition heat-treated at 950°C for 8 hours. It was found that the ferrimagnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics was little injurious to human body as results of biocompatibility test and biotoxicity test.

#### 1. 서 론

암의 치료방법으로는 수술, 방사선요법, 화학요법, 면역요법, 온열요법 등이 있으나, 치료부위의 기능회복이라는 점에서 수술보다는 그 외의 방법이 효율적이다. 종양부위는 산소의 공급이 결핍되면 젖산의 생산이 많아져 산성환경으로 되며, 그 결과 암세포는 열에 약하게

되어 42~45°C 범위로 온도를 올리면 소멸된다. 더구나 종양부위는 신경과 혈관의 발달이 원활하지 못하여, 혈액순환에 의한 냉각효과가 저하되어, 정상부위보다 가온되기 쉽다<sup>1-3)</sup>.

따라서 종양부위를 42~45°C로 가온하는 온열요법은 암의 부작용이 없는 유력한 치료방법으로 기대되고 있다. 이러한 온열요법은 온도, 유지시간, 가열의 균일성에 의

존하고<sup>4-6)</sup>, 종양 조직병리학<sup>5)</sup>, 암세포의 산화정도<sup>4,6)</sup>, 환자의 연령 및 상태<sup>7)</sup>, 암 면역원<sup>8)</sup> 등에 영향을 받으며, 효과적인 온열요법을 위해서는 정확한 위치화와 신체내 온도분포의 조절이 가능해야 한다.

현재 가온방법으로는 microwave, radiofrequency, ultrasound 등의 외부 에너지원이 사용되고 있으나, 전송되는 동안 인체에서의 흡수로 인한 에너지의 감소로 인하여 치료의 깊이와 설제에 제한을 받으며, 신체 깊숙한 종양부위 만을 유효하게 가온하는 것이 곤란하다.

따라서 신체 깊숙한 종양부위 또는 뼈의 종양부위를 부분적으로 유효하게 가온하기 위해서는, 종양부위에 이식되어 교류자기장과 상호작용하여 자기이력가열이 가능한 페리자성 결정화유리를 사용하는 것이 효과적이다<sup>9)</sup>.

자기이력가열은 에너지가 자성재료 내에서만 소멸되기 때문에, 종양부위 만을 부분적으로 정확하게 가온할 수 있고, 자기장이 흡수로 인한 감소없이 신체 내로 전달될 뿐 아니라, 주사가 가능하고, 생체친화성이 있다는 등의 장점을 가지고 있다.

이러한 성질을 만족하는 재료에 관한 연구는 처음 Medal<sup>10)</sup>로부터 시작되어, Shingleton에 의해 여러 논문이 발표되었으며, 온도를 50°C 이상으로 한 외과수술에 의한 논문도 보고되었다<sup>11-15)</sup>. 그러나 이제까지는 임상을 위주인 실험일 뿐 결정화에 관한 체계적인 연구는 없는 실정이다.

본 연구에서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>계 결정화 유리를 제조하여 열처리조건에 따른 자기적 성질의 변화에 관하여 연구하였으며 생체친화성 및 생체독성실험을 병행하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 모유리 제조

본 실험의 전체적인 실험공정도는 Fig. 1과 같다.

출발물질로서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Yakuri, GR, Japan), CaCO<sub>3</sub>(Yakuri, GR, Japan), SiO<sub>2</sub>(Junsei, GR, Japan)를 사용하였으며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>계의 조성 18개를 선정할 후, 각 조성에 대하여 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 분말 40 g을 칭량하여, 맷치를 PtRh10% 도가니에 넣은 후, MoSi<sub>2</sub> 전기로를 사용하여 1,550°C에서 2시간 동안 용융하였다. 예열된 구리 몰드(45×70×5 mm<sup>3</sup>)에 용융액을 부어, 두께 1~2 mm의 성형체를 제조한 후, 상온까지 서냉하였다.

서냉 후 모유리를 일정한 크기(10×10×1 mm<sup>3</sup>)로 절단한 후, SiC 연마포(#1200) 및 diamond paste로 연마

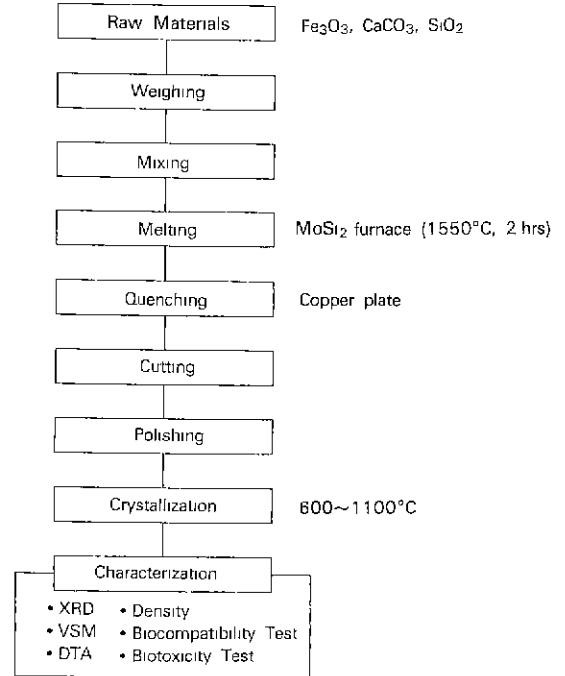


Fig. 1. Experimental procedure for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics.

하고, 증류수 및 아세톤으로 세척하여 건조하였다.

### 2.2. 결정화

위와 같은 방법으로 제조한 모유리를 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 DTA 분석하여, 700~1,100°C 범위에서 50 K 간격으로 시간을 변화시켜가며 열처리하였다. 열처리시 승온속도는 5 K/min로 하였으며, 열처리 후 2차 결정성장이 일어나지 않도록 상온까지 신속히 냉각하였다.

### 2.3. 분석 및 측정

#### 2.3.1. X선 회절분석

모유리의 유리화 여부를 확인하고, 열처리시편에 석출된 결정상을 확인하기 위하여 X-Ray Diffractometer (Rigaku, D-Max III, Japan)를 사용하여 Ni-filtered CuK $\alpha$ 로 X선 회절분석을 행하였다. 시편에 석출된 결정상은 Data of Joint Committee on Powder Diffraction Standards로 확인하였다.

#### 2.3.2. 열분석

모유리의 열처리온도범위를 설정하기 위하여 시차열 분석(TG/DTA, Netzsch STA 409 EP, Germany)을 실시하였다. 이때 승온속도는 5 K/min로 하였다.

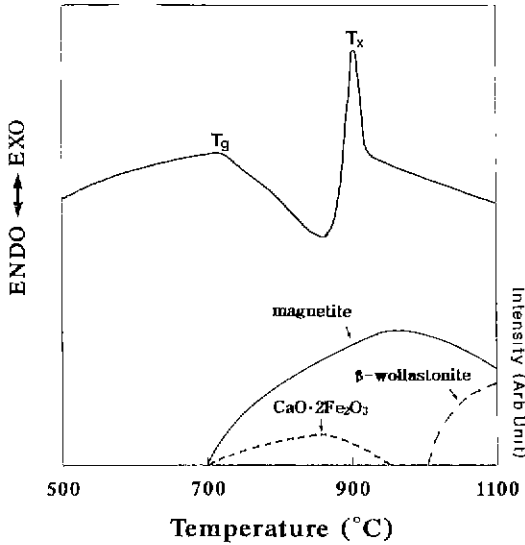


Fig. 2. DTA curve of the parent glass A. The figure also shows the occurring phases.

2.3.3. 밀도

Density determination kit를 부착한 저울(Sartorius 2434, Germany)을 사용하여, 아르키메데스 원리에 따라 3회 반복 측정하여 평균값을 취하였다.

2.3.4. 자기적 성질 측정

모유리 및 열처리시편의 발열특성을 알아보기 위하여 Vibrating Sample Magnetometer(VSM-P7, Toei Co., Japan)를 이용하여 포화자화 및 보자력을 측정하여 자기 이력곡선을 구하였다.

2.3.5. 생체친화성 시험

열처리시편을 325 mesh로 체가름하여, 의사체액 90 ml에 넣어 7일간 용출시험을 행한 후, ICP(Seiko, SPS 1200A, Japan) 분석하였다. 의사체액은 화학시약급 NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, KCl, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>를 증류수에 용해하여 제조한 후<sup>16)</sup>, 50 mM trishydroxymethyl aminomethane((CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>)와 45 mM 염산을 이용하여 pH 7.25로 완충하였으며, 의사체액의 온도는 36.5±0.5°C로 유지하였다. 의사체액과 인체혈장의 조성은 Table 1에 나타내었다.

2.3.6. 세포독성 시험<sup>17)</sup>

40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·20CaO·40SiO<sub>2</sub>의 조성을 갖는 열처리 전후의 시편 1g을 325 mesh로 체가름한 후, Eagle's minimum essential medium(MEM, Hazleton Biologic Inc., USA) 10 ml에 침적하여 24시간 후에 용출액을 원심분리하고, 0.22 μm filter로 여과한 후 다시 MEM 배지에 희석시켜

Table 1. Ion Concentrations of Simulated Body Fluid (SBF) Solution and Human Body Plasma (Unit: mM)

Ion	Human Body Plasma	SBF
Na <sup>+</sup>	142.0	142.0
K <sup>+</sup>	5.0	5.0
Mg <sup>2+</sup>	1.5	1.5
Ca <sup>2+</sup>	2.5	2.5
Cl <sup>-</sup>	103.0	148.8
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	13.5	4.2
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.0	1.0

5, 10, 25, 50% 농도의 배지를 제조하여 용출액을 추출하였다. 96 well에 쥐의 피하조직 내 섬유아세포에서 주화한 L929 세포 2.5×10<sup>4</sup>/ml를 5% 우태아혈청을 가진 MEM 배지에 0.2 ml씩 분주하여 37°C, 5% CO<sub>2</sub> 항온항습기(Model 3158, Forma Scientific Inc., USA)에서 배양하였다. 24시간 후에 배지를 제거하고 추출한 용출액을 농도별로 배지에 첨가하였으며, 이때의 우태아혈청의 농도는 5%로 하여 다시 37°C, 5% CO<sub>2</sub> 항온항습기에서 배양하였다. 배양 48, 72시간 후 MTT-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide) 5 mg/ml를 50 μm씩 넣고, 4시간 동안 37°C, 5% CO<sub>2</sub> 항온항습기에 유지하였다가 MTT 용액을 제거하고 DMSO(dimethylsulfoxide)를 50 μl 넣고 잘 흔든 후에 ELISA reader(Model EL 308, Bio-tek Instruments Inc., USA)로 570 nm 파장에서 측정하였다. 대조군은 용출액을 섞지 않은 MEM 배지만을 분주한 군으로 하여 다음 식으로 RGR (relative growth rate)를 계산하였다.

$$RGR = (\text{mean value in the experimental condition} / \text{mean value in control}) \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리형성범위

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>계의 유리형성범위를 Fig. 3에 나타내었다. 모유리의 유리화 여부를 확인하기 위하여 Fig. 4와 같이 X선 회절분석을 행한 결과 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 40 wt%까지 유리가 형성되었으며, 40 wt%가 넘는 경우에는 magnetite 결정이 석출되었다.

이것은 유리 제조시 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 출발물질의 하나로 사용하면, 다음과 같이 용융과정 중 Fe<sup>3+</sup>이온에서 Fe<sup>2+</sup>이온으로의 전이가 일어나, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 O<sub>2</sub> 가스로

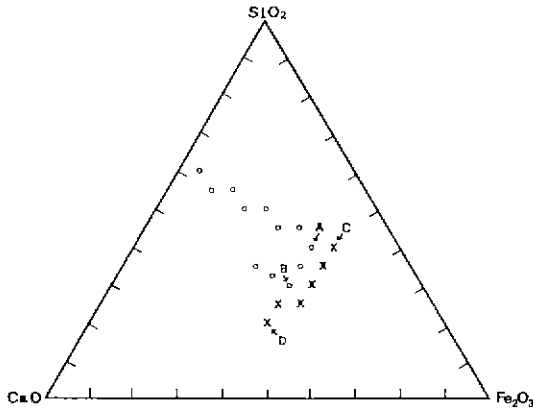


Fig. 3. Glass forming region in the system of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> (O: glassy, X: crystalline).

A: 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·20CaO·40SiO<sub>2</sub>, B: 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·30CaO·30SiO<sub>2</sub>, C: 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·40CaO·20SiO<sub>2</sub>, D: 45Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·15CaO·40SiO<sub>2</sub>

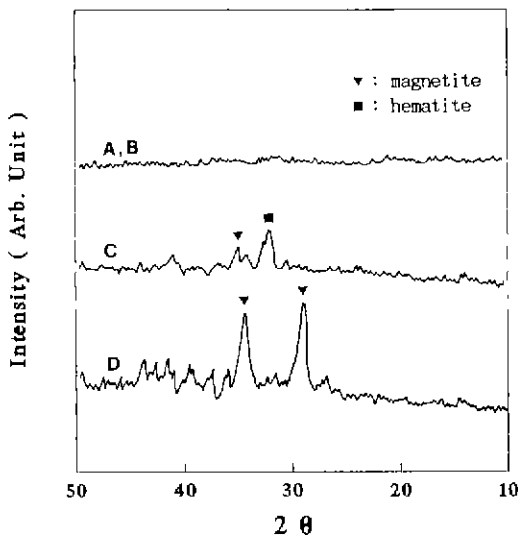
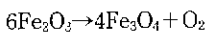


Fig. 4. XRD patterns of the parent glasses.

A: 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·20CaO·40SiO<sub>2</sub>, B: 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·30CaO·30SiO<sub>2</sub>, C: 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·40CaO·20SiO<sub>2</sub>, D: 45Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·15CaO·40SiO<sub>2</sub>

분해된다. 이러한 반응은 공기 중 1,315°C에서 평형을 이루며, 온도가 증가함에 따라 평형상태는 오른쪽으로 이동한다<sup>10)</sup>.



또한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 40%인 경우에도 CaO/SiO<sub>2</sub>의

Table 2. Compositions and Some Properties of Studied Glasses

Specimen		A	B
Composition (wt%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	40
	CaO	20	30
	SiO <sub>2</sub>	40	30
T <sub>g</sub> (°C)		710	710
T <sub>x</sub> (°C)		890	860
T <sub>x</sub> -T <sub>g</sub> (K)		180	150
Density (g/cm <sup>3</sup> )		3.38 ± 0.04	3.48 ± 0.04

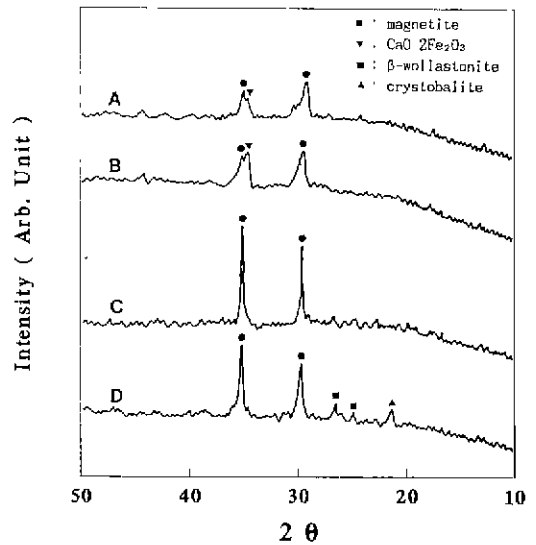


Fig. 5. XRD patterns of a specimen A heat-treated at (A) 750°C, (B) 850°C, (C) 950°C and (D) 1050°C for 8 hrs.

중량비가 1 이상인 경우에는 실패되었다. 예비실험 결과 유리가 형성된 조성 중 모유리의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 클수록 발열특성이 증가하는 것을 알 수 있었기 때문에, 본 실험에서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 40%로 최대이고 CaO/SiO<sub>2</sub>의 중량비가 1 이하인 조성 중 SiO<sub>2</sub>량이 최대인 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·20CaO·40SiO<sub>2</sub>(이하 A라 칭함)와 SiO<sub>2</sub>량이 최소인 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·30CaO·30SiO<sub>2</sub>(이하 B라 칭함)를 대상으로 열처리 실험하였다. 조성 A와 B의 물성을 Table 2에 나타내었다.

### 3.2. X선 회절분석

조성 A를 각 온도별로 8시간 열처리한 시편의 X선 회절분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 750°C와 850°C로 열처리한 경우 magnetite 결정과 더불어 CaO·2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정이 석출되었으며, 950°C로 열처리한 경우에는 CaO·

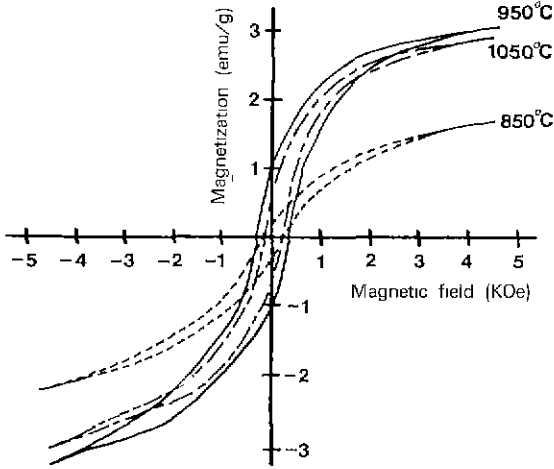


Fig. 6. Hysteresis loops under magnetic field up to 10 KOe for a specimen A heat-treated 850°C, 950°C and 1050°C for 1 hr.

2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정이 소멸하고 magnetite 결정의 피크세기가 매우 증가하였다. 1,050°C로 열처리한 경우에는 β-wollastonite(CaO·SiO<sub>2</sub>) 결정과 crystobalite(SiO<sub>2</sub>) 결정이 새로이 석출하고, magnetite 결정의 피크세기는 950°C에 비해 다시 감소하였다. 따라서 950°C로 열처리한 시편의 magnetite 결정 석출량이 가장 큼을 알 수 있었다. 조성 B의 경우에는 900°C에서부터 β-wollastonite 결정이 석출하기 시작하여, 조성 A에 비해 magnetite의 결정 석출량이 적음을 알 수 있었다.

또한 열처리시편에 석출된 magnetite의 격자상수 a는 열처리온도에 무관하게 8.39~8.40을 나타내어, magnetite의 격자상수 8.397과 잘 일치하였다.

### 3.3. 자기적 성질

Fig. 6은 850, 950, 1,050°C로 열처리한 시편에 대해 자기장을 10 KOe까지 변화시키며 측정된 자화곡선을 나타낸 것으로, 5 KOe 이상에서는 이미 포화자화가 됨을 알 수 있었다.

이론적으로 자성체를 포화시키기 위한 자기장의 세기는 다음과 같다<sup>10)</sup>.

$$H = 2K_1/M_s$$

Magnetite의 경우  $K_1 = 11 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ 이며, 이 값을 대입하여 계산하여 보면 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

자기장을 10 KOe까지 변화시키며 열처리시편의 포화

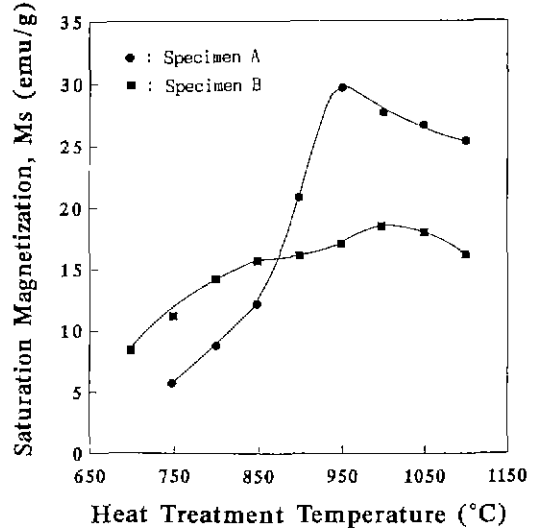


Fig. 7. Saturation magnetization under magnetic field up to 10 KOe as a function of temperature for specimen A and B heat treated for 8 hrs at each temperature.

자화를 측정한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 포화자화는 열처리온도가 증가함에 따라 증가하여, 조성 A는 950°C에서 29.85 emu/g, 조성 B는 1,000°C에서 18.47 emu/g으로 최대값을 나타내고, 그 이상의 온도에서는 다시 감소하였다. 또, 850°C 이하에서는 조성 B가 더 큰 값을 나타내다가 900°C 이상에서는 A가 더 큰 값을 나타내고 있는데, 이것은 A의 경우에는 1,050°C로 열처리한 경우에 β-wollastonite 결정이 석출하는 반면, B의 경우에는 900°C 이상에서 β-wollastonite 결정이 석출하여 상대적으로 magnetite의 석출량이 적기 때문이다. 조성 A와 B를 8시간 열처리한 시편을 대상으로 하여 10 KOe의 자기장을 걸어 측정한 보자력을 열처리온도에 따라 Fig. 8에 나타내었다. 조성 A는 950°C에서 340.1 Oe, 조성 B는 900°C에서 374.4 Oe로 최대값을 나타내었으며, 이 값은 magnetite 결정의 보자력인 200 Oe보다 훨씬 큰 값으로, 이렇게 결정화 유리의 보자력이 magnetite 결정보다 높은 것은 magnetite 입자간의 상호작용 때문이다. 일반적으로 자성재료는 입자간의 상호작용 때문에 아래 식과 같이 충전율(p)이 증가함에 따라 보자력은 감소한다<sup>10)</sup>.

$$H_s = H_s(0)(1 - p)$$

여기서  $H_s(0)$ 는 단독입자(p=0)의 보자력으로, 충전율이 증가함에 따라 입자들이 더욱 가깝게 되면 상호작용이 점점 커져 보자력은 계속적으로 감소하게 된다. 모든

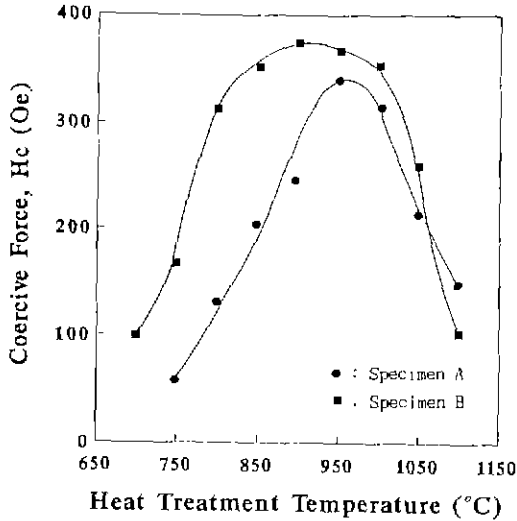


Fig. 8. Coercive force under magnetic field up to 10 KOe as a function of temperature for specimen A and B heat treated for 8 hrs at each temperature.

입자들이 완전히 접촉하게 되면( $p=1$ ) 보자력이 0이 된다. 단, 이것은 다른 자기이방성이 존재하지 않을 때이다. 즉, 결정화 유리에서 각각의 magnetite 입자는 자성을 띠지 않는 matrix에 의해 고립되어, 보자력을 감소시키는 magnetite 입자 간의 상호작용이 magnetite 결정에 비해 작기 때문이며, 또한 결정화유리를 상온까지 냉각하면 magnetite와 matrix 사이에 열팽창계수의 차이로 인한 응력이 발생하여 자화 모멘트의 회전을 방해하여 보자력이 증가하기 때문이다<sup>20,21</sup>.

3.4. 자기이력손실

페리자성체는 자장을 걸어주었다가 다시 제거해도 자성이 잔류하여 자기이력을 나타내게 된다. 자기이력은 한 주기를 거치는 동안 곡선을 그리면서 일을 하게 되고, 이 일은 열로 소비된다. 이러한 일을 자기이력손실이라 하며, Warburg's law에 따라 자기이력손실은 자기이력 곡선의 면적과 같다<sup>22,23</sup>.

$$W = \int H dM$$

여기서  $W(\text{erg}/\text{cm}^3)$ 는 자기이력손실,  $H(\text{Oe})$ 는 자기장의 강도,  $M(\text{emu}/\text{cm}^3)$ 은 자화강도이다.

한편 교류자기장을 걸어주었을 경우에는 다음 식에 나타낸 바와 같이 자기이력곡선의 면적과 교류자기장의 주파수에 비례하는 에너지  $P$ 를 열로 방출하게 된다<sup>22,23</sup>.

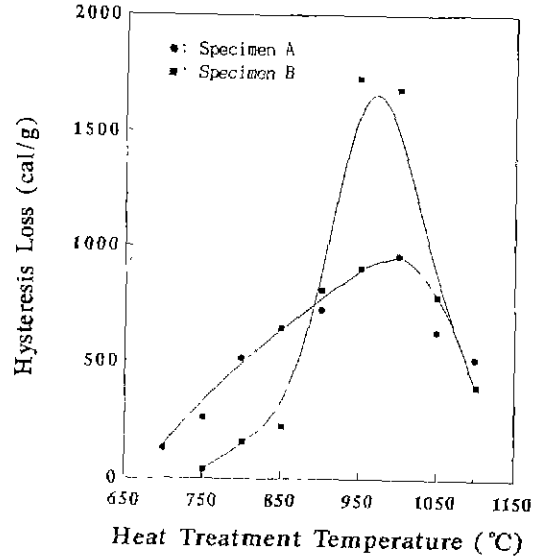


Fig. 9. Hysteresis loss per unit weight under magnetic field up to 10 KOe as a function of temperature for specimen A and B heat treated for 8 hrs at each temperature.

Table 3. Concentrations of Ca, Si, and Fe after Leaching Test in the Simulated Body Fluid for 7 Days at 36.5°C for a Specimen A (Unit: ppm)

Specimen	Ca	Si	Fe
Heat-treated at 850°C for 8 hrs	6.06	7.51	0
Heat-treated at 950°C for 8 hrs.	7.74	9.19	0
Heat-treated at 1050°C for 8 hrs.	9.97	11.71	0

$$P = [f \times \int H dM] \times 10^{-7}$$

여기서  $P(\text{W}/\text{cm}^3)$ 는 발열에너지,  $f(\text{Hz})$ 는 교류자기장의 주파수이다.

조성 A와 B를 8시간 열처리한 시편에 10 KOe의 자장을 걸어 측정된 자기이력손실을 열처리온도에 따라 Fig. 9에 나타내었다

조성 A는 950°C에서 1,726.3 cal/g, 조성 B는 1000°C에서 957.0 cal/g으로 최대값을 나타내어, 본 실험범위 내에서 조성 A를 950°C에서 8시간 열처리한 시편이 온열치료제로 가장 효과적임을 알 수 있었다.

**Table 4.** Relative Growth Rates (RGR) by MTT Test for 2 and 3 Days of Parent Glass and Glass-Ceramics Heat-Treated at 950°C for 8 hrs for a Specimen A

Specimen	Time	Concentration of leaching solution			
		5%	10%	25%	50%
Parent glass	2 Days	90.5	87.8	67.9	69.4
	3 Days	90.7	92.5	93.0	98.1
Glass-Ceramics	2 Days	93.1	92.5	88.9	101.8
	3 Days	88.6	71.9	74.9	85.8

**3.5. 생체친화성 및 생체독성 시험**

의사체액에 7일간 유지하여 용출시험한 결과를 Table 3에 나타내었다. Fe는 전혀 용출되지 않았으며, Si와 Ca도 대부분 10 ppm 이하의 매우 미량이 용출되어 인체에 무해함을 예상할 수 있다.

모유리 및 열처리 시편을 MTT 검정법<sup>17)</sup>에 의해 세포독성을 시험한 결과를 Table 4에 나타내었다. 유리 용출액의 농도가 증가할수록 모유리의 경우에는 2일 후에 RGR이 감소하였으나, 3일 후에는 세포독성이 거의 없는 것으로 나타났다. 열처리 시편의 경우에는 2일 후에는 용출액의 농도가 증가하여도 큰 영향을 받지 않았으며, 3일 후에도 세포독성이 그다지 크지 않았다.

**4. 결 론**

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>계 결정화유리의 제조 및 특성에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 유리형성은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 최대 40 wt%이고, CaO/SiO<sub>2</sub>의 중량비가 1 이하인 경우에 가능하였다.
- 2) 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·20CaO·40SiO<sub>2</sub>의 조성을 갖는 유리는 950°C에서 8시간 열처리하였을 때 최대 포화자화 29.85 emu/g과 최대 보자력 340.1 Oe를 나타내었다.
- 3) 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·30CaO·30SiO<sub>2</sub>의 조성을 갖는 유리는 900°C에서 8시간 열처리하였을 때 최대 보자력 374.4 Oe를 나타내었고, 1,000°C에서 8시간 열처리하였을 때 최대 포화자화 18.47 emu/g를 나타내었다.
- 4) 40Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·20CaO·40SiO<sub>2</sub>의 조성을 갖는 유리를 950°C에서 8시간 열처리하였을 때 최대 자기이력손실 1,726.3 cal/g를 나타내어 온열치료재료로 가장 효과적이었다.
- 5) 의사체액 내에서의 생체친화성 시험 및 MTT 검정법에 의한 생체독성 시험 결과 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>계 케리자성 결정화유리는 인체에 독성이 그다지 크지 않았으나, 이에 대한 것은 보다 장기적인 시험이 필요하다고

생각된다.

**감사의 글**

이 연구는 93년도 한국과학재단 연구비지원에 의한 결과입니다.

\* 과제번호 : 931-0800-013-1

**REFERENCES**

1. R. Cavaliere, E.C. Ciocatto, B.C. Giovanella, C. Heidelberg, R.O. Johnson, M. Margottini, B. Mondovi, B.G. Moricca, and A. Rossi-Fanelli, "Selective Heat Sensitivity of Cancer Cells: Biochemical and Clinical Studies." *Cancer*, **20**, 1351-1381 (1967).
2. K. Overgaard and J. Overgaard, "Investigation on the Possibility of a Thermic Tumor Therapy. I. Short-Wave Treatment of a Transplanted Isologous Mouse Mammary Carcinoma," *Eur. J. Cancer*, **8**, 64-78 (1972).
3. J. Overgaard, "Effect of Hyperthermia on Malignant Cells *in vivo*," *Cancer*, **39**, 2637-2646 (1977).
4. G. Crile, Jr., "The Effects of Heat and Radiation on Cancers Implanted on the Feet of Mice," *Cancer Res.*, **23**, 372-380 (1963).
5. J. Overgaard, "Biological Effect of 27.12-MHz Short-Wave Diathermic Heating in Experimental Tumors," *IEEE Trans. MTT*, **26**, 523-529 (1978).
6. K. Overgaard and J. Overgaard, "Hyperthermic Tumor-Cell Devitalization *in vivo*," *Acta Radiol. Ther. Phys. Biol.*, **16**, 1-16 (1977).
7. E.W. Hahn, A.A. Alfieri, and J.H. Kim, "The Significance of Local Tumor Hyperthermia/Radiation on the Production of Disseminated Disease," *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.*, **5**, 819-823 (1979).
8. A.A. Alfieri, E.W. Hahn, and J.H. Kim, "Role of Cell-Mediated Immunity in Tumor Eradication by Hyperthermia," *Cancer Res.*, **41**, 1301-1305 (1981).
9. N.F. Borrelli, A.A. Luderer, and J.N. Panzarino, "Radiofrequency Induced Hyperthermia for Tumor Therapy," USP 4,323,056 (1980).
10. R. Medal, W.G. Shorey, R.R. Gilchrist, W. Barker, and R. Hanselman, "Controlled Radiofrequency Generator for Production of Localized Heat in Intact Animal," *Arch. Surg.*, **79**, 427-431 (1959).
11. W.W. Shingleton, F.A. Bryan, W.L. O'Quinn, and L.C. Krueger, "Selective Heating and Cooling of Tissue in Cancer Chemotherapy," *Ann. Surg.*, **156**, 408-416 (1962).
12. R.K. Gilchrist, W.D. Shorey, R.C. Hanselman, F.A. DePeyster, Y. Yang, and R. Medal, "Effects of Electro-

- magnetic Heating on Internal Viscera," *Ann. Surg.*, **161**, 890-896 (1965).
13. R.D. Turner, R.W. Rand, J.R. Bentson, and A.J. Mosso, "Ferromagnetic Silicone Necrosis of Hypernephromas by Selective Vascular Occlusion to the Tumor: A New Technique," *J Urol*, **113**, 455-459 (1975).
  14. J.A. Mosso and R.W. Rand, "Ferromagnetic Silicone Vascular Occlusion: A Technique for Selective Infarction of Tumors and Organs," *Ann. Surg.*, **178**, 663-338 (1973).
  15. R.W. Rand, H.D. Snow, D.G. Elliot, and M. Snyder, "Thermomagnetic Surgery for Cancer," *Appl Biochem. Biotechnol.*, **6**, 265-272 (1981).
  16. T. Kokubo, S. Ito, Z.T. Huang, T. Hayashi, S. Sakka, T. Kitsugi, and T. Yamamuro, "Ca,P-Rich Layer Formed on High-Strength Bioactive Glass-Ceramic A-W," *J. Biomed. Mat. Res.*, **24**, 331-343 (1990).
  17. 배현경, 세포독성 시험방법에 따른 근관충전용 sealer의 세포감응도, 연세대학교 박사학위 논문, 1992.
  18. M.B. Volf, *Chemical Approach to Glass*, p. 350, Elsevier, Amsterdam, 1984.
  19. B.D. Cullity, 김광운 외 공역, *자성재료학*, p. 513, 박도출판사, 1992.
  20. Y. Ebisawa, Y. Sugimoto, T. Hayashi, T. Kokubo, K. Ohura, and T. Yamamuro, "Crystallization of (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-CaO-SiO<sub>2</sub> Glasses and Magnetic Properties of Their Crystallized Products," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**(1), 7-13 (1991).
  21. J.E. Knowles, "Coercivity and Packing Density in Acicular Particles," *J. Mag Mag. Mat.*, **25**, 105-112 (1981).
  22. A.E. Berkowitz and E. Kneller, *Magnetism and Metallurgy*, p. 692, Academic Press, New York & London, 1969.
  23. S. Chikazumi and S.H. Charap, *Physics and Magnetism*, p. 17, Robert E. Krieger Publishing Co., Florida, 1964.