<치아용 생체세라믹스>

세라믹 치과분말 국산화 시대 개막

생체조직은 근육 및 혈관과 같은 연조직과 뼈 · 관절 및 치아와 같은 경질조직으로 구분될 수 있다. 생체조직이 내부질환이나 외상에 의해 손상되었을 경우 이 조직을 복원시키는데 생체적합성 대체재료가 사용된다.
연조직은 주로 유기 및 생물고분자 재료가 활용대상으로 연구되고 있으나 경질조직의 경우에는 지금까지는 금속이 사용되었으나 부식문제 등 부작용 때문에 점차 무기질재료, 즉 세라믹스재료나 유기재료로 대체되고 있는 추세이다.
이 가운데 인공치관은 레진, 금속, 석영—장석계 도재 등이 제작재료로 주로 사용되어 왔다.

도재는 자연치아와 비슷한 강도와 투명성 보유

도재는 레진과 비교해 기계적 성질이 우수하고 변색이 되지 않으며, 금속과 비교해서는 유해한 금속이온의 용출이 없고 자연치아와 거의 비슷한 투명성을 갖는다는 장점을 지니고 있다.
또 자연치아와 비슷한 강도를 가지며 조제가 쉽고 변형이 용이하다.
치아용 도재분말의 원료는 Potash Feldspar, Soda Feldspar, Quartz로 구성되어 있으며 화학조성은 SiO_2가 50~60%, Al_2O_3가 15~20%, K_2O가 7~11%, Li_2O가 5~7%를 구성하고 있다.
평균 Particle Size는 10~20㎛인 것으로 알려졌다. 파우더는 Opaque 파우더와 Dentine(Body) Power, Enamel Powder로 분류된다.
Opaque 파우더는 금속 Color의 차폐를 목적으로 하며 금속 상층부와 강력한 접착을 시켜주는 불투명 소재이다.
Dentine(Body) Powder는 치아의 대부분을 차지하는 Body를 강화시켜주는 역할을 하며 자연치아와의 색상조화를 목적으로 하는 도재이다.
Enamel Powder는 치아의 끝 부분에 사용하는 도재로 투명성을 부여하여 인공치아의 자연감을 증진시켜 주는 역할을 하는 도재이다.
그러나 도재를 사용하여 제작하는 도재용착 주조관에 있어서는 금속에 도재를 용착시켜 제작하기 때문에 자연치와 똑같이 제작할 수 없다는 기술상의 문제점을 안고 있다.
또한 도재 자켓관에서도 금속 하부구조 없이 도재만으로 제작하기 때문에 심미성에 있어서는 자연치와 거의 같게 재현할 수 있다는 장점은 지니고 있으나 강도가 약한 것이 문제점으로 지적되고 있다.
이에따라 인공치관 재료로써 심미성에 있어서 자연치아와 같고 교합압에 견딜 수 있는 물리적 특성을 가지며 구강내 조건에서 물성변화가 없는 신소재의 개발이 요구되고 있으며 이와같은 요구에 의해 개발되어진 것이 인공치관용 결정화유리이다.

도재의 성분 (단위 : %)

제 품	구 분	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	B_2O	CaO	MgO	SnO_2	In_2O_3	ZrO_2	Fe_2O_3	TiO_2	V_2O_5
Vita	Opaque	52.62	17.05	8.75	7.35	1.30	1.25	0.00	0.21	0.74	1.03	0.034	7.95	0.31
	Dentine	60.47	15.10	9.24	5.93	3.58	1.37	0.43	0.04	0.07	0.78	0.033	0.45	0.03
	Incisal	62.64	15.60	9.57	6.21	3.67	1.38	0.43	0.02	1.10	0.51	0.035	0.46	0.03
Ceramco	Opaque	51.38	12.35	7.88	3.71	0.11	0.86	0.50	23.75	0.82	0.02	0.013	0.00	0.07
	Dentine	66.72	14.25	9.91	5.75	0.00	1.19	0.85	0.69	1.11	0.02	0.043	0.01	0.00
	Incisal	38.21	14.39	10.49	5.47	0.09	1.13	0.83	0.03	1.15	0.00	0.043	0.00	0.00

Glass-Ceramics는 기존의 유리나 세라믹에 비해 많은 장점을 지닌다

결정화유리는 비정질 유리 Matrix내에 열처리에 의해 적절한 결정을 석출시킨 다결정 고체이며, 고온내열 충격재료, 고강도 기계재료, 건축용 재료, 전기전자 재료, 항공우주 산업용 재료, 생의학적 재료 등으로 나누어진다.
생의학적 재료에 속하는 인공치관용 결정화유리는 불활성 Bio-glass에 속한다. 인공치관용 결정화유리는 lost-wax법에 따라 주조가 가능하고 절삭 가공성이 뛰어나며 형태부여가 용이하다.
또 심미성이 뛰어나며, 강도가 높고 적합성이 좋으며 생체 친화성이 높은 특징을 갖고 있어 심미성 회복이 요구되는 전치부 보철 제작재료로써 뛰어난 가능성을 가진 재료로 큰 기대를 모으고 있다.
현재 개발되고 있는 인공치관용 결정화유리는 조성에 따라 SiO_2 계와 $CaO-P_2O_5$계로 대별할 수 있으며 유리에서 석출된 결정의 종류에 따라 SiO_2계의 운모계, $CaO-P_2O_5$계의 인산 칼슘계, Apatit e계로 나눌 수 있으며 현재까지 연구 개발된 인공치관용으로 적합한 유리로는 금운모를 석출한 $K_2O-MgO-MgF_2-SiO_2$계 결정화유리, 금운모를 석출한 $K_2O-MgO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-F$계 결정화유리, 금운모와 β$Li_2O-Al_2O_3-4SiO_2$를 석출한 $Li_2O-Na_20-MgO-ZnO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-F$계 결정화유리, β$CaO-P_2O_5$를 석출한 $CaO-Al_2O_3-P_2O_5$계 결정화유리, Apatite를 석출한 $MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5$계 결정화유리 등이 제안되고 있다.

Leucite결정의 화학조성 및 원료비 현황 (단위 : %)

구분	화 학 조 성						원 료 비				
	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Li_2O	Na_2O	기타	장석	K_2CO_3	Na_2CO_3	Li_2CO_3	Al_2O_3
결정질	63.0	18.5	13.4	2.5	2.78	0.55	89.1	3.2	-	5.99	1.64
비정질	65.8	15.3	7.1	-	0.1	0.8		6.5	5.5	-	

그러나 인공치관 재료로써 모든 구비조건을 갖춘 결정화유리를 얻기란 쉬운 일이 아니다. 이상적인 결정화유리를 얻기 위해서는「결정화유리의 특성은 주요 석출결정상과 미세구조에 의해 결정된다」는 이론에 따라 유리의 화학조성과 핵생성제 그리고 열처리 조건 등에 따른 결정화 기전과 물성에 관한 연구가 필요한 것으로 알려졌다.
결정화유리의 결정화 기전과 물성을 연구하는 데는 DTA와 X-선 회절 분석을 주로 이용하며 최근까지 Glass-Ceramics의 결정화 속도 및 물성을 DTA와 X-선 회절 분석에 의존하고 있다.
결정화유리란 비정질의 유리 Matrix내에 열처리에 의해 적절한 결정을 석출시킨 다결정 고체를 말하며 유리와 소결체의 복합성을 띠고 있다.
따라서 물성도 유리와 소결체의 단점들을 보완하고 있다고 할 수 있다.
결정화유리 내의 결정상들은 균일한 Glass Matrix로부터 결정성장에 의해 제조되며, 이 과정은 대부분의 결정재료들이 원래 조성에서 준비되는 전통 Ceramics와는 구별된다.
또 결정화유리는 상당한 양의 주결정상을 갖고 있기 때문에 비결정질인 유리와도 엄연히 구별된다.
이러한 결정화유리를 Glass- Ceramics라 한다. 즉 Glass-Ceramics는 일단 유리상태로 존재하는 물체를 결정화 시킨 것이다.
대부분의 유리를 적절한 온도에서 충분한 시간동안 열처리를 하면 실투와 결정화가 일어난다는 사실은 이미 오래전에 알려졌지만 실제 Glass-Ceramics의 발달은 비교적 최근의 일이다.
1959년 영국의 McMillan, Partridge, Hodgson 등이 연구를 시작하여 61년에 미국의 Corning glass Co.에서 개발한 초내열 고강도유리인 Pyroceram은 핵생성제를 함유하는 $LiO_2-Al_2O_3-SiO_2$계 유리를 결정화시킨 것이다.
Pyroceram, Neo-ceram 등은 투명하고 Zero팽창성의 재료로 Stove의 전면유리와 직화용 유리식기, 각종 열기기 및 장치의 열선투과 재료, 반사망원경 기체, Lazer, Radome 등에 이용되고 있다.
이와같이 Glass-Ceramics는 저팽창성 판이나 초정밀기기 및 장치의 Zero팽창성 구성재료로 널리 사

용될 것으로 예상된다.
적당량의 첨가제와 일정한 열처리 과정을 거쳐 유리상태에서 변화되어진 Glass-Ceramics는 외형적으로도 변화하지 않을 뿐 아니라 열적 · 기계적성질 등 제반 특성이 향상된다.
유리 사용상의 약점인 외부충격에 의해 쉽게 깨지는 현상을 현저하게 감소 또는 제거할 수 있으며 이론치에 가까운 재료강도치를 지닌 물질을 제조할 수 있다.
Glass-Ceramics가 기존의 유리나 세라믹 제품들에 비해 많은 장점을 나타내고 있는 이유는 원료의 배합에서부터 열처리 과정을 거친 결정화 과정에 이르기까지 각기 다른 특성치를 나타내게 할 수 있는 여러가지 요인들을 인위적으로 조절할 수 있기 때문이다.
원료조정, 결정화율, 결정의 종류 및 크기 등을 선택적으로 변화시켜 최종적으로 사용시에 요구되어지는 전기 절연성, 유전율, 기계적 강도 등의 성질을 지닌 제품을 생산할 수 있다.

치아용 도재분말의 화학조성비 (단위 :%)

SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Li_2O
50~60	15~20	7~11	5~7

결정화유리의 화학조성 (단위 : %)

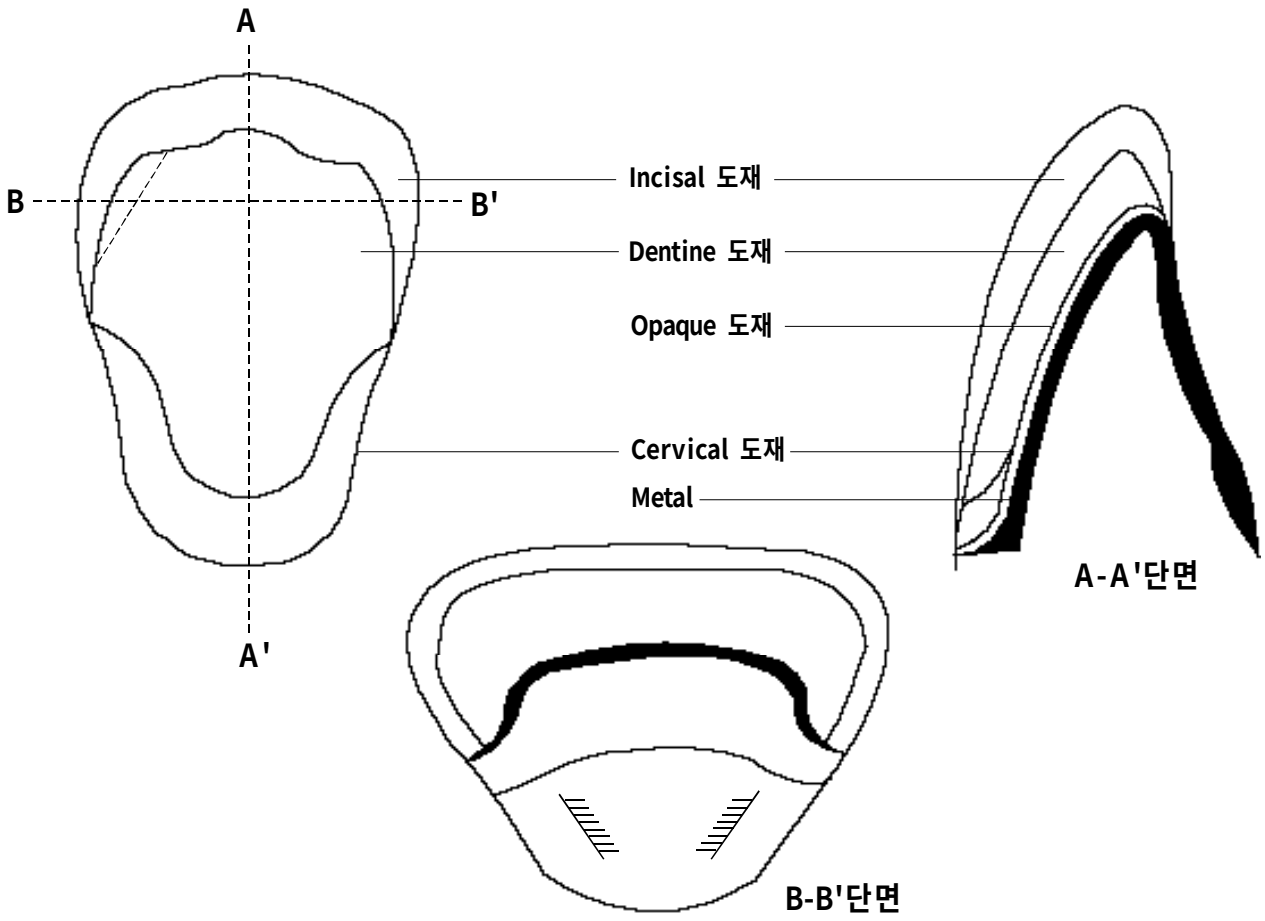
구 분	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Li_2O	Na_2O	Others
L - 0	62.0	18.5	16.5	0.0	2.5	0.5
L - 2	61.0	18.0	16.0	(2.0)	2.5	0.5
L - 4	60.0	17.5	15.5	(4.0)	2.5	0.5
N - 2	61.0	18.0	16.0	0.0	(4.5)	0.5
N - 4	60.0	17.5	15.5	0.0	(4.5)	0.5

Bio-glass, 취약한 기계적 강도 보완연구 진행

Bio-glass는 불활성 Bio-glass와 표면활성 Bio-glass로 나누어 생각할 수 있다. 이중 불활성 Bio-glass는 치관재료나 골재료로 사용하는 것들이다.
치관재료로는 레진, 금속, 석영—장석계 도자기 재료 등이 주로 사용되어 왔다.
이 중에서도 도재는 레진에 비해 기계적 성질이 우수하고 변색이 되지 않으며, 금속에 비해 유해한 이온용출이 없어서 천연치와 비슷한 색조나 투명성을 갖는다.
그러나 이 도재는 소성이 큰 체적수축을 나타내기 때문에 정확한 치수의 제품을 얻기가 곤란하다.
이 문제점을 보완하기 위해 소개된 재료가 K_2O-MgF_2-MgO-SiO_2계 결정화유리이다.
K_2O-MgF_2-MgO-SiO_2계 유리용융물을 성형한 후 열처리를 하면 유리 중에 많은 운모 결정을 석출하게 되고 각종 물성은 천연치의 에나멜 성질과 매우 유사하다.
알루미나는 인공치근, 관절 등에 널리 사용되고 있다. 그러나 이것은 성형 및 소성과정이 용이하지 않다. 따라서 이 점을 보완하기 위한 대체재료로 중국에서 MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-CaF_2계 결정화유리가 개발되었다.
이 결정화유리도 알루미나와 비슷한 생체 친화성을 나타내고 높은 기계적 강도 그리고 마모성이 뛰어난 것으로 알려져 있다. 불활성 Bio-glass는 생체조직과 좋은 친화성을 나타내지만 주변의 뼈와 화학결합을 하지 않으므로 물리적 고정방법을 사용하는데 이 방법보다는 뼈와 직접 화학결합을 이루는 것이 바람직하다. 이것을 표면활성 Bio-glass라 한다.
Bio-glass는 미국의 Hench에 의해 연구가 시작된 후 10여년동안 세계 각국에서 연구되어졌다.
Bio-glass는 생체친화력은 대단히 우수하나 기계적 강도가 부족한 것으로 알려져 있으며 이를 보완하기 위해서는 강도는 높으나 생체친화력이 취약한 금속이나 산화물 세라믹스 재료의 표면에 Bio-

glass를 도포하여 기계적 강도와 생체친화력을 동시에 증진시키는 방향으로 연구개발이 진행되고 있는 것으로 알려졌다.
Bio-glass 재료의 취약한 기계적 강도를 보완하기 위한 다른 또 하나의 연구개발은 Bio-glass Ceramics 재료이다.
Glass Ceramics 재료는 유리속에 핵형성이나 유리의 분상을 촉진시킬 수 있도록 유리의 조성을 조정하고 이를 1012~1017 Poises의 점도를 발현시킬 수 있는 온도구간에서 열처리함으로써 결정입자의 크기가 0.1㎛~10㎛, 결정도가 50~95%정도로 미세하고 균일한 결정체로 결정화시킨 것으로 모유리보다 2~3배 강한 강도를 발현시키는 재료이다.
이와같은 Bio-glass Ceramics의 주결정상은 수산화Apatite의 OH기 대신에 불소를 대치시킨 $Ca10(PO_4)_6(O, F_2)$의 불소아파타이트이며 이를 위하여 모유리 성분중에 불소화합물을 첨가시켜 제조한다.
이들 결정화유리는 대개 Na_2O-K_2O-MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5- F로써 유리형성이 용이하고 Apatite 결정상 형성이 쉬우며 생체내에서 친화력이 우수하도록 화학조성을 조정한 것들이다.
대표적인 화학조성은 Na_2O 4.8 wt%, K_2O 0.4wt%, MgO 2.9 wt%, CaO 20.2 wt%, $Ca_3(PO_4)_2$ 25.5 wt%, SiO_2 46.2 wt%이다.

인공치아 모형도 및 용도



일반적으로 이와같은 결정화유리는 생체친화력이 우수하며 기계적 강도도 Bi0-glass보다 개선되었지만 아직도 인공뼈 · 관절 및 치근으로 사용하기에는 기계적 특성이 더욱 개선되어야 한다.

최근 일본에서는 Bio-glass Ceramics가 치아의 치관 재료로 사용되고 있다.
이 재료를 모유리의 용융점 이상에서 주형속에 Spin casting을 한 후 이를 서서히 냉각시킴으로써 결정상 함유량은 비교적 적고 유리질함량은 많이 형성되도록 조절하여 거의 천연치아의 에나멜과 흡사한 재질감, 색감 및 기계적 특성을 발현시킬 수 있으므로 가장 이상적인 인공치관 제작재료로 각광받고 있다.
또 일본에서 개발된 MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5계 결정화유리는 모유리를 미세한 분말로 분쇄한 다음 이를 가압성형한 후 1050~ 1200°C 의 온도구간에서 소결함으로써 치밀한 소결체 내부에 미세한 Apatite 결정입자가 침출되고 또한 섬유상의 βwollastonite 결정이 무질서하게 형성됨으로써 잔류 유리상과 함께 일종의 복합재료를 형성시킨 것이다.
이 재료는 기계적 강도가 매우 높아 전단강도가 2000Kg/cm2, 압축강도가 1만Kg/㎠에 달하며 생체 친화력도 대단히 우수한 것으로 알려졌다.

94년 세라믹 치과분말시장 7억원 규모

국내에서 사용되고 있는 치아용 분말은 전량 수입에 의존하고 있는 것으로 나타났다.
현재 국내에서 사용되고 있는 세라믹 소재 치아용 분말은 미국의 Ceramco, 일본의 송풍, 독일의 Vita 등 3개사가 국내시장의 95% 정도를 점유하고 있다.
이 가운데 미국의 Ceramco가 국내시장의 45%정도를 점유하고 있으며, 일본의 송풍과 독일의 Vita가 각각 25%를 차지하고 있다. 나머지 5%는 미국의 Excelco와 독일의 Duceram 등이 차지하고 있는 것으로 나타났다.
국내에서는 쌍용양회가 지난 90년 개발, 94년 하반기부터 양산에 들어갈 예정으로 있는 것으로 알려졌다. 이에따라 전량 수입에 의존해오던 세라믹 치과분말의 국산대체가 이루어질 것으로 기대되고 있다.
국내 세라믹 치과분말 시장은 87년 이전에는 미국의 Johnson & Johnson이 90% 이상의 시장점유율을 보였으나 수입자유화 이후 급격히 감소하여 현재는 약 45%만을 공급하고 있는 것으로 나타났다.
일본의 송풍은 Opaque의 작업성은 나쁘지만 가격이 저렴하며 동양인의 Shade특성에 적합한 것으로 나타났다.
또 독일의 Vita사 제품은 가격은 비싸지만 Shade특성이 우수한 것으로 나타나, 생활수준 향상에 따라 사용량이 증가할 것으로 전망된다.
국내 세라믹 치과분말시장 규모는 94년 기준 약 7억원 정도인 것으로 추정된다. 국내시장은 90년 5억8000만원 정도였으나 93년 7억원으로 약 20.6% 증가했으며 94년에는 93년대비 약 42.8%증가한 10억원 정도가 될 것으로 예상되고 있다.
한편, 국내 최초로 개발된 쌍용양회의 분말은 장석, 규석, 돌로마이트, 알루미나를 정제 합성하여 만들어진 것으로 알려졌다.
세라믹소재 치과분말로 만든 인공치아는 자연치아보다 강도가 20% 이상 높고 원하는 치아 색상을 임의로 조절할 수 있는 특징을 지니고 있다.
특히 쌍용양회가 개발한 치과분말은 미국의 Ceramco 제품에 비해 강도 · 열팽창 등에서 우수한 것으로 나타났다.
쌍용양회의 생산규모는 연산 2톤인 것으로 나타났으며 국내 수요의 전량을 수입대체할 수 있을 것으로 예상된다.
따라서 치아용 세라믹 분말의 국산화는 비록 국내시장은 협소하지만 전량 수입에 의존하고 있는 첨단분양의 국산화란 점에서 의의가 크다 하겠다.

<화학저널 1994/12/26>