

# 금속염화물 착색제 침투가 정방정 지르코니아 다결정체의 색조와 강도 변화에 미치는 영향

오종진 · 노형록<sup>1†</sup>

전북대학교 치과대학 치과생체재료학교실, <sup>1</sup>광주보건대학교 치기공과

## Effect of Metal Chloride Coloring Liquids on Color and Strength Changes of Tetragonal Zirconia Polycrystals

Jong-Jin Oh and Hyeong-Rok Noh<sup>1†</sup>

Department of Dental Biomaterials, School of Dentistry, Chonbuk National University, Jeonju 54896,

<sup>1</sup>Department of Dental Laboratory Technology, Gwangju Health University, Gwangju 62287, Korea

The purpose of this study was to evaluate the effect of metal chloride infiltration treatment on color and strength changes of the yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP). Fifty disc specimens were prepared with a Y-TZP powder (ZPEX; Tosoh, Japan). Thirty different metal chloride solutions containing 0.03~0.08 wt% chromium and 0.03~0.07 wt% terbium ions were prepared. Presintered Y-TZP specimens were soaked in metal chloride coloring liquids for 3 minutes and sintered in air at 1,450°C for 2 hours. The color of the specimens was measured with spectrophotometer and color difference ( $\Delta E^*$ ) was obtained based on the CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  color coordinate values. To evaluate the effect of metal chloride infiltration strength changes, the biaxial flexural test was performed at crosshead speed 0.5 mm/min. Colors of the sintered Y-TZP showed the colors of Vita shade guide A1, A2 and A3 with the infiltration of chromium and terbium chloride solutions. Density of the sintered Y-TZP increased by the infiltration of chromium and terbium chloride solutions. Bi-axial flexural strength of the sintered Y-TZP did not show statistically significant differences by the infiltration of chromium and terbium chloride solutions ( $p > 0.05$ ). Chromium and terbium chloride did not affect the crystal phase of zirconia, and all specimens showed tetragonal phase. Accordingly, this study suggests that chromium and terbium chlorides can make colored zirconia while adding in a liquid form. The color of colored zirconia differ from that of vita shade guide but it can use all ceramic restoration as substructure in dental clinic.

**Key Words:** Biaxial flexural strength, Chromium, Coloring agents, Terbium, Zirconium dioxide

### 서론

최근의 보철치료에서는 환자들의 심미적 수요가 증가하면서 자연치아와 유사한 투과성을 갖는 보철물의 제작을 위해 금속을 사용하지 않고 완전 도재관용 재료를 사용한 수복물의 제작이 증가하고 있다. 1980년대에 새로운 종류의 고강도 세라믹 재료가 개발되면서 세라믹 자체의 물성을 높여서 고강도 세라믹 치관을 제작하는 방법과 금속하부구조

를 대신하는 강한 세라믹 코어에 도재를 축성하는 방법도 도입되었다. 전자의 경우 광투과성은 높지만 코어가 없기 때문에 사용 범위는 제한적이다. 그러나 후자의 경우는 강한 코어로 인하여 심미성은 다소 감소하지만 높은 강도를 가지고 있어 임상에서 많이 사용되고 있다.<sup>1,2)</sup>

지르코니아 완전도재관은 대부분의 완전도재관과 마찬가지로 지르코니아 프레임과 포세린으로 이루어진 이층구조를 이루고 있다. 이층구조의 완전도재관은 심미적이지만

Received: August 25, 2015, Revised: September 13, 2015, Accepted: September 15, 2015

ISSN 1598-4478 (Print) / ISSN 2233-7679 (Online)

†Correspondence to: Hyeong-Rok Noh

Department of Dental Laboratory Technology, Gwangju Health University, 73 Bungmun-daero 419beon-gil, Gwangsan-gu, Gwangju 62287, Korea  
Tel: +82-62-958-7693, Fax: +82-62-958-7862, E-mail: dentalmania@hanmail.net

Copyright © 2015 by the Korean Society of Dental Hygiene Science

© This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

전장용 세라믹과 하부 프레임과의 결합계면에서 파절이 일어날 가능성이 높다<sup>3,4</sup>). 이러한 이유로 높은 강도가 요구되는 구치부 수복의 경우에는 치아의 색상과 유사한 색상을 갖는 착색 지르코니아를 사용하여 지르코니아로만 이루어진 완전도재관이 시도되고 있다<sup>5,6</sup>). 현재 착색 지르코니아를 제작하는 방법은 크게 두 가지가 검토되고 있다. 하나는 지르코니아 분말의 제조과정에서 조성에 미리 색소체를 혼합하여 처음부터 색조를 부여한 지르코니아 블록을 제작하는 방법이고, 둘째는 예비소결된 백색의 지르코니아를 색소체 용액에 침지하여 원하는 색조를 얻는 방법이다<sup>7</sup>).

지르코니아 분말에 금속염의 색소체를 섞어서 블록을 제작하는 혼합법은 처음부터 색조를 부여할 수는 있지만, 미량의 고형 색소체를 균일하게 분포하도록 혼합하기가 어려워 최종소성 후에 균일한 색상을 얻기가 어려울 뿐만 아니라, 물리적 성질에 영향을 주어서 강도를 저하시킬 수도 있다<sup>8</sup>). 반면에 예비소결된 백색의 지르코니아를 색소체 용액에 침지시켜서 원하는 색조를 얻는 침지법은 최종 소성 후 균일한 색상을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 금속염의 종류와 농도 및 침적시간에 따라서 다양한 색조를 부여할 수 있어서 혼합법의 단점을 보완할 수 있다<sup>9</sup>). 금속염은 종류에 따라서 다양한 색상의 발현이 가능하지만, 치아색상을 부여할 수 있는 금속염으로는 바나듐, 크롬, 망간, 철, 몰리브덴, 테르븀 등의 금속염이 적합한 것으로 소개되었다<sup>10</sup>).

지르코니아 색소체 용액을 제조하기 위하여 금속산화물 대신 활성도가 큰 금속염화물을 사용할 경우, 금속염화물에 함유된 염소이온은 지르코니아의 소성과정에서 대부분 소실되므로 지르코니아의 물성에는 거의 영향을 미치지 않을 것으로 생각된다. 이에 본 연구에서는 금속염화물 중 극미량으로도 색을 발현시키는 크롬과 테르븀을 사용하여 색소체 용액을 제조한 다음 금속염화물의 종류와 농도가 지르코니아의 색상과 강도의 변화에 미치는 영향을 알아보려고 한다.

## 연구대상 및 방법

### 1. 연구 재료

#### 1) 지르코니아 분말

본 연구에서는 computer-aided design/computer-aided manufacturing (CAD/CAM) 가공용의 지르코니아 블록 제조에 사용되는 이트리아 안정화 정방정 지르코니아 다결정체 (yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals, Y-TZP)의 상용 분말(ZPEX; Tosoh, Tokyo, Japan)을 별도의 가공 없

이 사용하였다. 사용한 지르코니아 분말 내 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량은 5.37 wt%, 비표면적은 12.5 m<sup>2</sup>/g이다(Table 1).

#### 2) 금속염화물 수용액

크롬과 테르븀이 함유된 금속염화물 수용액은 chromium (III) chloride hexahydrate (CrCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O; Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)와 terbium (III) chloride hexahydrate (TbCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O; Sigma-Aldrich)을 사용하여

**Table 1.** Chemical Composition of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP) Powder

Composition	Content (wt%)
ZrO <sub>2</sub>	94.58
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05

**Table 2.** Composition of Metal Chloride Coloring Liquid Used in This Study

Number	Ratio (wt%)	
1	Cr 0.03	Tb 0.03
2	Cr 0.04	Tb 0.03
3	Cr 0.05	Tb 0.03
4	Cr 0.06	Tb 0.03
5	Cr 0.07	Tb 0.03
6	Cr 0.08	Tb 0.03
7	Cr 0.03	Tb 0.04
8	Cr 0.04	Tb 0.04
9	Cr 0.05	Tb 0.04
10	Cr 0.06	Tb 0.04
11	Cr 0.07	Tb 0.04
12	Cr 0.08	Tb 0.04
13	Cr 0.03	Tb 0.05
14	Cr 0.04	Tb 0.05
15	Cr 0.05	Tb 0.05
16	Cr 0.06	Tb 0.05
17	Cr 0.07	Tb 0.05
18	Cr 0.08	Tb 0.05
19	Cr 0.03	Tb 0.06
20	Cr 0.04	Tb 0.06
21	Cr 0.05	Tb 0.06
22	Cr 0.06	Tb 0.06
23	Cr 0.07	Tb 0.06
24	Cr 0.08	Tb 0.06
25	Cr 0.03	Tb 0.07
26	Cr 0.04	Tb 0.07
27	Cr 0.05	Tb 0.07
28	Cr 0.06	Tb 0.07
29	Cr 0.07	Tb 0.07
30	Cr 0.08	Tb 0.07

제조하였다. 크롬 염화물 0.03~0.08 wt%와 테르븀 0.03~0.07 wt%의 농도로 혼합하여 30가지의 금속염화물 수용액을 준비하였다(Table 2).

## 2. 시편제작

### 1) 지르코니아 분말의 성형

준비한 지르코니아 분말을 내경 20 mm 원통형 금형에 장입한 다음 분말 성형용 프레스(30 ton; Samwon, Siheung, Korea)로 단위면적당 0.8 ton의 압력으로 가압성형하였다. 제작된 시편의 성형밀도를 높이고 균일한 수축률을 갖도록 하기 위하여 cold isostatic pressing (CIP) 성형장비(DR CIP 08-01116-A; Kobelco, Tokyo, Japan)로 압력 200 MPa에서 5분간 유지하였다.

### 2) 예비소결

성형된 지르코니아 시편의 예비소결은 대기 분위기의 SiC 전기로(Thermo tec, Gangneung, Korea)에서 시행하였다. 시편을 전기로에 넣고 1°C/min의 승온속도로 1,040°C 까지 온도를 올린 상태에서 3시간 동안 유지한 다음 로냉하였다.

### 3) 금속염화물 수용액 침지 및 완전소결

예비소결한 Y-TZP 시편을 준비한 각각의 30가지 금속염화물 수용액에 3분간 침지한 다음 건조기(HB-502M; Hanbaek, Bucheon, Korea)에서 70°C로 1시간 동안 유지하였다. 이어서 건조된 지르코니아 시편을 소결 전용의 전기로(Dentastar P1 plus; Thermo-Star, Spenge, Germany)에 넣고 제조 회사의 지시에 따라서 5°C/min의 승온속도로 1,450°C까지 온도를 올려서 2시간 동안 유지한 다음 로냉하였다. 최종적으로 소결된 시편의 크기는 직경 15 mm×두께 1.0 mm였다.

## 3. 색상평가

임상에서 많이 사용되는 A계열(A1, A2, A3, A4)의 금속염화물 수용액을 얻기 위하여 현재 치과임상에서 가장 널리 사용되는 Vita shade guide와 색차를 비교하였다. 분광측색장치(CM-2600d; Minolta, Tokyo, Japan)를 사용하여 국제 조명위원회(Commission Internationale de l'Eclairage, CIE)의 ISO 기준인 D65 광원을 채택하였고, 육안에 가깝게 SCE 방식으로 시야각 10°에서 측정하였다. 각각의 시편마다 임의의 서로 다른 3곳의 위치에서 색을  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  값을 얻은 다음 색차 값을 계산하였다.

## 4. 물성평가

### 1) 소결밀도

직경 15.2 mm, 두께 1 mm로 제작한 지르코니아 시편의 소결밀도를 측정하였다. 각 군마다 5개의 시편을 증류수에 담가 3시간 이상 끓인 다음 아르키메데스 법에 근거해 계산하였다.

### 2) 상대밀도

시편의 상대밀도는 분말의 이론밀도 6.09 g/cm<sup>3</sup>와 측정된 소결밀도의 백분율로 표시하였다.

### 3) 굴곡강도

예비소결한 지르코니아의 금속염화물 수용액 침지가 파절강도에 미치는 영향을 평가하기 위해 2축 굴곡시험을 시행하였다. 강도시험은 ISO/CD 6872.2:2005에서 규정하고 있는 2축 굴곡시험법을 적용하였다. 직경 12 mm 유지 원주 상에 직경 1.5 mm 강구 3개를 등간격으로 위치시킨 지그에 직경 15 mm, 두께 1.0 mm 원판상 시편을 올려놓고 직경 1.6 mm 하중봉을 사용하여 시편의 중앙부에서 crosshead speed 0.5 mm/min으로 압축력을 가하여 파절하중을 측정하였다.

## 5. 미세조직

각 군 지르코니아 시편의 미세조직 관찰을 위해 표면을 3 μm 다이아몬드 페이스트로 연마한 다음 소결온도보다 약 200°C 낮은 온도인 1,250°C에서 5분간 유지하였다. 이후 시편의 표면을 전계방사주사전자현미경(S-4800; Hitachi, Tokyo, Japan)으로 관찰하였다.

## 6. 결정상

무처리 지르코니아 시편과 금속염화물에 침지한 후 소결한 지르코니아 시편의 결정구조를 분석하기 위해 X선 회절 분석기(X'PERT MPD; Panalytical, Almelo, Netherlands)를 사용하였다. 회절분석조건은 Cu-Kα의 X선을 사용하여 5°/min의 속도로 10°~90° (2θ)범위에서 측정하였다.

## 7. 자료분석

소결밀도와 미세조직의 군간 비교는 Kruskal-Wallis test를 시행하였으며, 모든 유의수준의 판단은 0.05로 하였다. 통계분석은 PASW Statistics ver. 18.0 (IBM Co., Armonk, NY, USA) 통계프로그램을 이용하여 수행하였다.

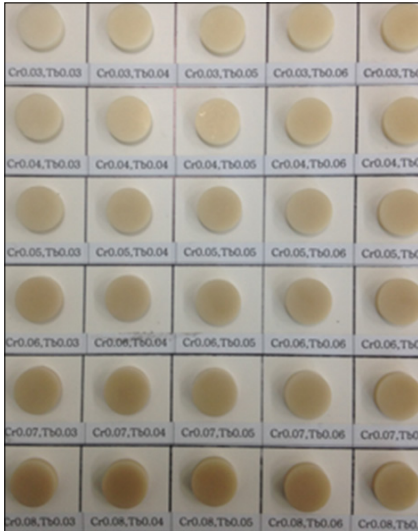


Fig. 1. Colored zirconia specimens.

Table 3. CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  Value of the Colored Zirconia Specimens

Concentration (wt%)	$L^*$	$a^*$	$b^*$
Cr 0.03 Tb 0.03	82.77	1.81	14.43
Cr 0.04 Tb 0.03	80.97	2.42	15
Cr 0.05 Tb 0.03	80.78	2.86	14.69
Cr 0.06 Tb 0.03	78.95	3.31	15.11
Cr 0.07 Tb 0.03	77.78	3.62	14.87
Cr 0.08 Tb 0.03	76.85	3.9	14.57
Cr 0.03 Tb 0.04	83.85	1.58	14.27
Cr 0.04 Tb 0.04	82.24	2.19	15.24
Cr 0.05 Tb 0.04	80.42	2.74	15.21
Cr 0.06 Tb 0.04	79.49	2.85	14.77
Cr 0.07 Tb 0.04	78.42	3.26	15.29
Cr 0.08 Tb 0.04	76.76	3.69	14.85
Cr 0.03 Tb 0.05	84.06	1.38	14.46
Cr 0.04 Tb 0.05	82.34	1.99	15.05
Cr 0.05 Tb 0.05	80.22	2.59	15.51
Cr 0.06 Tb 0.05	78.89	3.1	16.42
Cr 0.07 Tb 0.05	77.78	3.53	16.64
Cr 0.08 Tb 0.05	76.87	3.58	16.84
Cr 0.03 Tb 0.06	84.09	1.17	16.03
Cr 0.04 Tb 0.06	81.86	2.09	17.38
Cr 0.05 Tb 0.06	79.75	2.57	17.68
Cr 0.06 Tb 0.06	78.46	3.05	17.18
Cr 0.07 Tb 0.06	76.99	3.48	17.06
Cr 0.08 Tb 0.06	76.59	3.55	17.64
Cr 0.03 Tb 0.07	83.4	1.3	16.9
Cr 0.04 Tb 0.07	82.5	1.82	17.44
Cr 0.05 Tb 0.07	80.29	2.38	17.57
Cr 0.06 Tb 0.07	79.06	2.71	17.9
Cr 0.07 Tb 0.07	78.18	2.9	18.18
Cr 0.08 Tb 0.07	76.99	3.36	17.98

CIE: Commission Internationale de l'Eclairage,  $L^*$ : lightness,  $a^*$ : hue and chroma on a red/green scale,  $b^*$ : hue and chroma on a yellow/blue scale.

## 결 과

### 1. 색상 평가

크롬과 테르븀의 함량에 따라서 지르코니아 시편의 색이 변하는 것을 알 수 있다(Fig. 1). 색차계를 이용해 측정결과 크롬 함량이 증가할수록  $L^*$  값은 감소하고,  $a^*$ 와  $b^*$  값은 증가하는 추세를 보였으며, 테르븀의 함량이 증가할수록  $L^*$  값과  $b^*$  값은 증가하고  $a^*$  값은 감소하는 추세를 보였다 (Table 3).

Vita Shade guide A계열과 가장 유사한 색을 가진 시편을 선택하여 색차를 비교한 결과 A1, A2와 A3는 상대적으로 낮은 색차를 보였지만 A4는 큰 색차를 보였다(Table 4).

### 2. 소결밀도

금속염화물 수용액에 침지한 후 소결밀도의 변화는 금속염화물 수용액의 침지로 인하여 증가되는 경향을 보였으며 ( $p > 0.05$ ), 상대밀도 또한 소결밀도가 높을수록 높았다 (Table 5).

### 3. 굴곡강도

무처리 지르코니아와 금속염화물 수용액 침지에 의해서 A1, A2, A3 및 A4의 색상을 부여한 지르코니아의 2축 굴곡강도의 결과는 모든 시험군에서 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다( $p > 0.05$ ; Fig. 2).

Table 4. The Experimental Groups used in This Study

Group	Concentration (wt%)	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$
A1	Cr 0.04 Tb 0.03	1.4	4.03	1.95
A2	Cr 0.07 Tb 0.06	0.95	3.56	0.33
A3	Cr 0.08 Tb 0.06	1.23	2.19	1.97
A4	Cr 0.08 Tb 0.07	8.43	1.78	3.02

$$\Delta E: [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

Table 5. Density and Relative Density of sintered Zirconia of Five Groups Infiltrated with the Metal Chloride Coloring Liquids

Group	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Relative density	p-value
Control (uncolored)	6.05±0.04	99.42	
A1 (Cr 0.04 Tb 0.03)	6.05±0.02	99.52	
A2 (Cr 0.07 Tb 0.06)	6.06±0.01	99.59	0.287
A3 (Cr 0.08 Tb 0.06)	6.07±0.01	99.67	
A4 (Cr 0.08 Tb 0.07)	6.07±0.01	99.75	

Values are presented as mean±standard deviation or percentage.

4. 미세조직

지르코니아의 소결체는 금속염화물 수용액의 침지로 입자크기가 증가하는 경향을 보였다( $p > 0.05$ ; Table 6). 무처리 지르코니아의 평균 입자크기는  $0.41 \pm 0.12 \mu\text{m}$ 이며, 입자형태는 일반적인 지르코니아에서 볼 수 있는 등면체상이었다(Fig. 3).

5. 결정구조

Fig. 4는 무처리 지르코니아와 금속염화물 수용액에 침지한 지르코니아 시편의 X-선 회절 분석 결과로서, 모든 군의 지르코니아 시편의 결정구조는 정방정 상을 보였다.

고 찰

심미적인 지르코니아 치과보철물을 제작하기 위해서는 자연치아와의 색상 조화가 이루어져야 한다. 지르코니아 기본 색조는 백색이어서 자연치의 색조에 비하여 명도가 높고 채도가 낮다. 따라서 지르코니아 수복물과 자연치아 사이의 색상 조화를 위해서 자연치아와 유사한 색으로 착색한 지르코니아 사용이 증가하고 있는 추세이다<sup>11)</sup>.

그 대표적인 방법으로는 금속산화물을 이용한 지르코니아 착색법이 있다. 금속산화물은 각각의 원소에 의해 세라믹을 여러 가지 색으로 착색 할 수 있는 장점이 있다<sup>12)</sup>. 그러나 착색 지르코니아 제작 시 첨가되는 금속산화물은 소량으

로도 지르코니아의 경도, 파절인성, 굴곡강도 등의 물리적 성질에 영향을 미칠 수 있다<sup>7,13)</sup>.

이러한 금속산화물을 이용한 착색 방법의 단점을 보완하기 위해 금속염화물을 이용한 연구를 진행하게 되었다. 금속염화물은 활성도가 뛰어나서 낮은 함량에서도 색조를 띠며, 염화물에 함유된 염소이온은 지르코니아의 소성 과정에서 대부분 소실되므로 지르코니아의 물리적 성질에는 거의 영향을 미치지 않을 것으로 생각되어 이 연구를 시행하게 되었다.

자연치아는 CIE 표색계에서  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  색공간 좌표로 정의되며,  $L^*$ 는 Munsell계의 명도와 비례관계에 있어 무채색 특성을 나타내고  $a^*$ 와  $b^*$ 는 색도 좌표를 나타낸다.  $a^*$ 의 증가는 빨강, 감소는 초록,  $b^*$ 의 증가는 노랑, 감소는 파랑의 정도를 나타낸다. 자연치아 색상의 평균값은  $L^*$ 는 64.33 ~ 78.02,  $a^*$ 는 2.63 ~ 2.77,  $b^*$ 는 9.77 ~ 25.73이다.  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  표색계에서는 색조의 차이를 색공간좌표 상의 거리로 표시한 색차  $\Delta E^*$ 값으로 표시한다. 미국국가표준국(National Bureau of Standard Unit, NBS)에서는 NBS 단위를 사용하여 색차를 표시하고 있다. NBS 단위가 0 ~ 0.5이면 색차가 미소(trace), 0.5 ~ 1.5는 근소(slight), 1.5 ~ 3.0은 눈에 필 정도(noticable), 3.0 ~ 6.0은 감지할 정도(appreciable), 6.0 ~ 12.0은 많은 차이(much), 12.0 이상이면 매우 큰 차이(very much)라고 표현하였다<sup>14)</sup>.

본 연구에서는 0.03 ~ 0.08 wt%의 크롬과 0.03 ~ 0.07 wt% 테르븀를 함유한 염화물을 사용하여 지르코니아의 착색 양상을 조사한 결과 크롬과 테르븀의 비율과 함량에 따라 색상이 달라짐을 알 수 있었다. 또한 Vita shade guide의 A계열 색상과 비교한 결과 Vita shade guide의 A1, A2, A3에 근사한 색조의 재현이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 그러나 Vita shade guide의 A1, A2, A3와 색차 값이 육안으로 구별이 가능한 정도이기 때문에 전부 지르코니아 세라믹 보철물 보다는 지르코니아 코어에 도재나 열가압성형 도재를 올려 제작하는 이중구조 세라믹 보철물 제작에 적합할 것으로 생각된다.

크롬과 테르븀 염화물 수용액에 침지하여 얻은 지르코니아 소결체는 무처리 지르코니아에 비해서 밀도가 증가하였다. 소결밀도의 증가는 금속염화물 수용액 침지로 다공성의 지르코니아 예비소결체에 금속 원소가 계재되어 금속산화

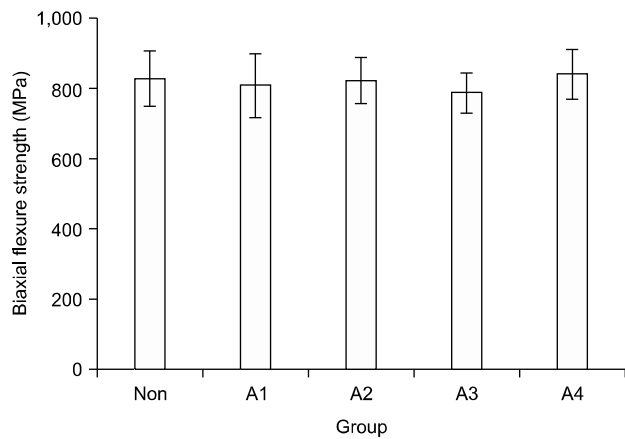
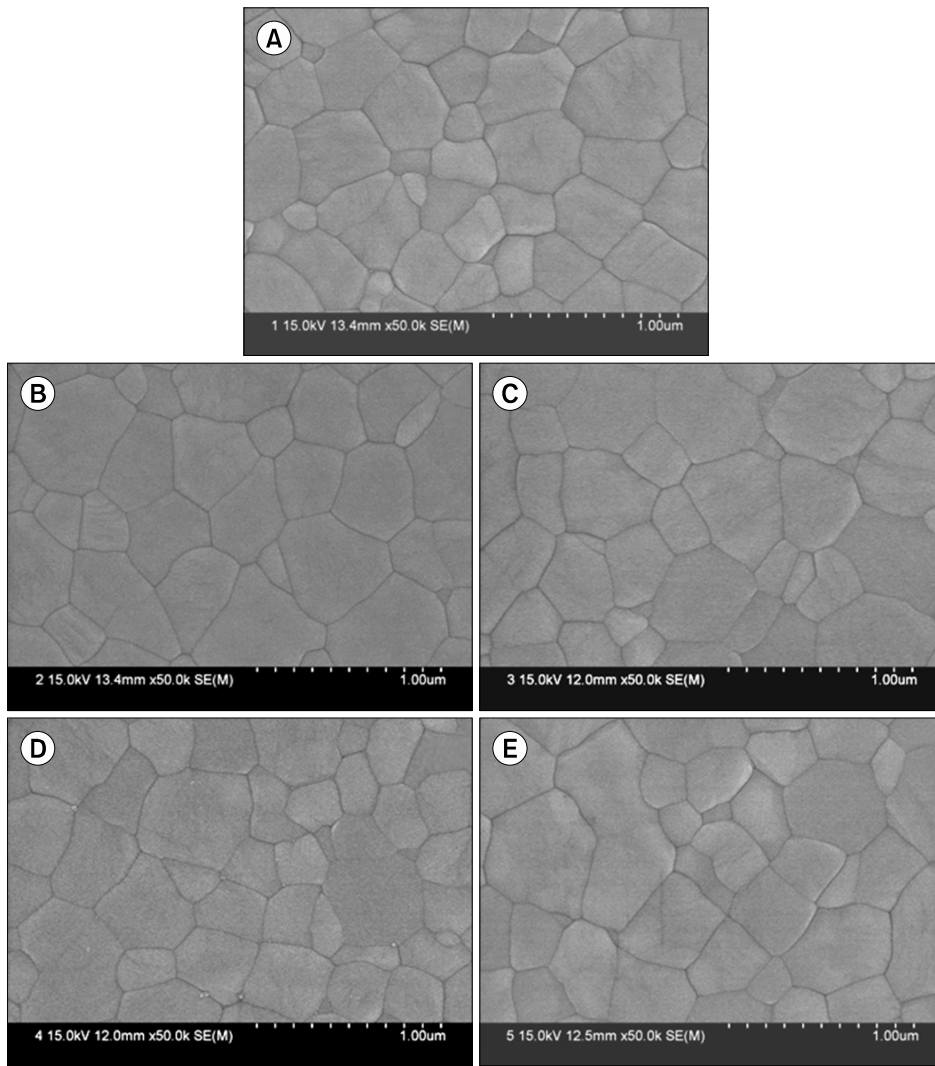


Fig. 2. Biaxial flexural strength of the five groups infiltrated with metal chloride coloring liquids.

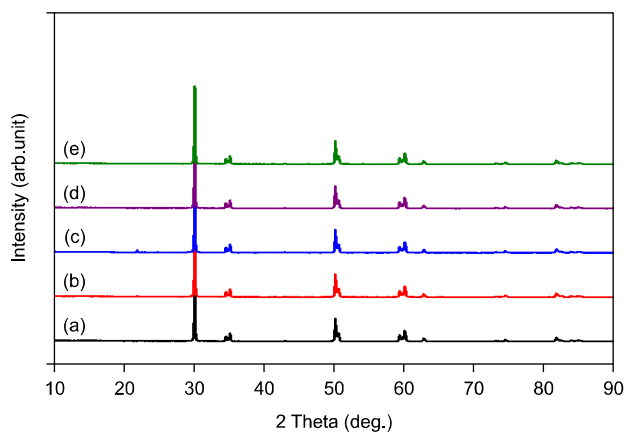
Table 6. Grain Size of the Experimental Groups

	Control	A1	A2	A3	A4	p-value
Grain size ( $\mu\text{m}$ )	$0.41 \pm 0.12$	$0.44 \pm 0.15$	$0.47 \pm 0.13$	$0.48 \pm 0.12$	$0.48 \pm 0.12$	0.871

Values are presented as mean±standard deviation.



**Fig. 3.** Field emission scanning electron microscope images before and after infiltration of metal chloride coloring liquids ( $\times 50$  k). (A) Control, (B) A1 group, (C) A2 group, (D) A3 group, (E) A4 group.



**Fig. 4.** X-ray diffraction pattern of the five groups infiltrated with the metal chloride coloring liquids. (A) Control, (B) A1 group, (C) A2 group, (D) A3 group, (E) A4 group.

물을 형성함에 따라 밀도가 증가되었을 것으로 생각된다.

치과용 세라믹 재료는 4분 교의치나 그 이상의 모든 교의치에 사용 시 최소 800 MPa 이상의 굴곡강도를 가져야 한다<sup>15)</sup>. 지르코니아의 평균 굴곡강도는 900~1,200 MPa로, 기존의 치과용 세라믹 재료에 비해서 2~3배의 강도를 갖는다<sup>16)</sup>. 본 연구에서 크롬과 테르븀 염화물 수용액에 침지한 지르코니아 시편의 2축 굴곡강도를 조사한 결과 A3군에서 791.5±56.2 MPa로 최저값을, A4군에서 842.0±70.9 MPa로 최고값을 나타내 모든 교의치 제작에 필요한 최소 굴곡강도와 근접하거나 그 이상으로 모든 교의치 제작이 가능할 것으로 생각된다.

크롬과 테르븀 염화물 수용액에 침지 후 소결한 지르코니아의 결정립 크기는 미세하게 증가하는 경향을 보였다. 이는 크롬과 테르븀 염화물이 지르코니아 결정립의 성장을 유도하였기 때문일 것으로 생각된다. 증가한 결정립의 크기는

치과임상에서 허용하는 지르코니아 결정립 크기인 0.2 ~ 0.5  $\mu\text{m}$  범위 내에 있어<sup>17)</sup> 문제가 되지 않을 것으로 생각된다.

지르코니아 착색을 위한 재료는 열화학적으로 안정한 화합물을 형성하여야 한다. 크롬과 테르븀 염화물을 지르코니아에 첨가하고 소결 후, 결정상 관찰에서 크롬과 테르븀 화합물 또는 산화물 등이 생성되지 않는 것으로 보아 크롬과 테르븀 염화물이 지르코니아 내부에서 화학적으로 안정하다는 것을 알 수 있다. 또한 모든 소결된 시편에서 정방정상이 관찰된 것으로 보아 크롬과 테르븀 염화물들이 안정한 지르코니아 생성을 방해하지 않은 것으로 생각된다.

본 연구에서 크롬과 테르븀 염화물을 이용해 지르코니아 색을 Vita shade guide와 근사하게 맞추기는 하였으나 그 색차가 눈으로 식별이 가능한 범위에 있어 추후 다른 금속염화물을 추가하거나 양과 비율을 다르게 하여 Vita shade guide와 가장 유사한 색을 갖는 조합을 찾는 연구가 필요할 것으로 생각된다. 또한 금속염화물을 이용해 착색한 지르코니아를 반복 소성할 경우 색의 안정성 평가도 이루어져야 할 것으로 생각된다.

## 요 약

본 연구에서는 1,040°C에서 예비소결한 Y-TZP 시편을 크롬 염화물 0.03 ~ 0.08 wt%, 테르븀 염화물 0.03 ~ 0.07 wt%를 함유한 금속염화물 수용액에 3분간 침지하고서 1,450°C에서 2시간 동안 소결하였으며, 이를 금속염화물 침투가 Y-TZP 소결체의 색상, 소결밀도, 굴곡강도 및 미세조직의 변화에 미치는 영향을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다. 지르코니아 예비소결체에 대한 크롬과 테르븀 염화물 침투로 A1, A2 및 A3에 근사한 색조의 재현이 가능하였다. 크롬과 테르븀 염화물을 첨가했을 때 지르코니아의 결정립 크기가 증가하였다. Y-TZP 소결체의 2축 굴곡강도는 크롬과 테르븀 염화물 침투에 의해서 유의한 변화를 보이지 않았다( $p > 0.05$ ). X-선 회절 분석결과, 크롬과 테르븀 염화물의 첨가 여부와 함량에 따른 지르코니아 결정상의 차이점은 관찰되지 않았다. 이상의 결과로 크롬과 테르븀 염화물을 사용하여 지르코니아의 색상을 조절할 수 있음을 확인하였고, 착색된 지르코니아의 색상은 Vita shade guide의 색상과 다소 차이가 있었지만 임상에서 이중구조 세라믹 보철물 제작 시 사용 가능할 것으로 생각된다.

## References

- Rosenblum MA, Schulman A: A review of all-ceramic restoration. J Am Dent Assoc 128: 297-307, 1997.
- Kelly JR, Nishimura I, Campbell SD: Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives. J Prosthet Dent 75: 18-32, 1996.
- Ardlin BI: Transformation-toughened Zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. Dent Mater 18: 590-595, 2002.
- Heffernan MJ, A quillion SA, Diaz-Arnold AM, Haselton DR, Stanford CM, Vargas MA: Relative translucency of six all-ceramics: Part I. Core material. J Prosthet Dent 88: 4-9, 2002.
- Heffernan MJ, Aguilino SA, Diaz-Arnold AM, Haselton DR, Stanford CM, Vargas MA: Relative translucency of six all-ceramic systems. Part II: core and veneer materials. J Prosthet Dent 88: 10-15, 2002.
- Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ: Effect of zirconia type on its bond strength with different veneer ceramics. J Prosthodont 17: 401-408, 2008.
- Shah K, Nolloway JA, Denry IL: Effect of coloring with various metal oxides on the microstructure, color and flexural strength of 3Y-TZP. J Biomed Mater Res B Appl Biomater 87: 329-337, 2008.
- Sreeram KJ, Srinivasan R, Devi JM, Nair BU, Ramasami T: Cerium molybdenum oxides for environmentally benign pigments. Dyes and pigments 75: 687-692, 2007.
- Ocana M, Gonzalez-Elipsea AR, Andres-Vergesb M, Tartaj P, Serna CJ, Orerad VM: Preparation by hydrolysis of aerosols and colour properties of Cr-doped and Co-doped zircon powder. J Eur Ceram Soc 18: 821-830, 1998.
- Zhang P, Wu G, Chi X, Wang Y, Liu S: Preparation and properties of toughened yellow zirconia ceramics. Inorgan Mater 42: 681-683, 2006.
- Luthardt R, Weber A, Rudolph H, Schöne C, Quaas S, Walter M: Design and production of dental prosthetic restorations, basic research on dental CAD/CAM technology. Int J Comput Dent 5: 165-176, 2002.
- Cales B: Colored zirconia ceramics for dental applications. Bioceramics 11: 591-594, 1998.
- Bhushan S, Pober R, Giodano R: Coloration of partially-stabilized zirconia. 83rd General Session & Exhibition of the IADR, Baltimore, 2005, abstract no. 1775.

1. Rosenblum MA, Schulman A: A review of all-ceramic

14. O'Brien WJ, Groh CL, Boenke KM: One-dimensional color order system for dental shade guide. *Dent Mater* 5: 371-374, 1989.
15. National Institute of Food and Drug Safety Evaluation: Review Guidelines of the zirconia dental materials. Ministry of Food and Drug Safety, Cheongju, 2011.
16. Oh GJ, Yun KD, Lee KM, Lim HP, Park SW: Sintering behavior and mechanical properties of zirconia compacts fabricated by uniaxial press forming. *J Adv Prosthodont* 2: 81-87, 2010.
17. Denry I, Kelly JR: State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater* 24: 299-307, 2008.