



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

치의학석사 학위논문

착색 용액을 적용한 치과용 유색  
지르코니아의 색 안정성과 용출  
성분 평가

2014년 8월

서울대학교 대학원  
치의과학과 치과생체재료과학 전공

석 수 황

착색 용액을 적용한 치과용 유색  
지르코니아의 색 안정성과 용출  
성분 평가

지도교수 임 범 순

이 논문을 치의학 석사학위논문으로 제출함.

2014년 5월

서울대학교 대학원  
치위생학과 치과생체재료과학 전공

석 수 황

석수황의 치의학 석사학위논문으로 인준함.

2014년 6월

위원장 양 형 철 인

부위원장 임 범 순 인

위원 이 상 훈 인

## 착색 용액을 적용한 치과용 유색 지르코니아의 색 안정성과 용출 성분 평가

치과생체재료과학 전공

(지도교수: 임 범 순)

석 수 황

치과용 수복물의 색조는 심미성 재현에 매우 중요하다. 백색의 불투명한 지르코니아는 치과용 보철물로 적용되는 경우 자연치 색조 재현이 부족하여 완벽하게 심미성을 발휘할 수 없는 단점이 지적되고 있다. 따라서 심미성이 요구되는 보철물 제작 시 주변 자연치와 적절한 색조 조화를 맞출 수 있는 유색 지르코니아의 필요성이 요구되고 있는 상황이다. 색조를 부여하지 않은 백색 지르코니아는 화학적 안정성과 생체적 합성이 우수한 것으로 알려져 있지만, 유색 지르코니아의 경우에는 적합한 착색제 성분에 대한 정보뿐 아니라 착색제 성분의 용출 등에 관한 연구는 아직 보고된 바 없다. 본 논문에서는 현재 임상에서 사용되고 있는 다양한 착색 용액을 적용한 유색 지르코니아를 대상으로 용출 성분을 분석하고, 유색 지르코니아의 색 안정성을 평가하고자 하였다.

현재 지르코니아 착색 용액으로 사용되고 있는 제품 중에서 A2 색조를 재현하는 착색 용액 6종을 대상으로 시험하였다. 4종 (AQU, BRU, DMA, LAV)의 착색 용액은 주요 금속 성분 (Fe, Tb, Mn, Cr, Ni, Er 등)을 제조사가 MSDS에 명시하였지만, RAI와 INC의 경우에는 착색 용액의 성분에 대한 정보는 제시하지 않았다. 3Y-TZP 분말 (Acucera, Korea)을 27,000 psi의 CIP 압력을 가하여 원판형 시편으로 성형한 green state 지르코니아 블록을 전기로에 넣고 가열한 다음 970 °C에서 2시간 유지하여 부분 소결한 시편을 제작하였다. 부분 소결한 지르코니아 표면에 제조사의 설명서에 따라 착색 용액을 적용한 후 건조시킨 다음 전

기로에서 2 시간 동안 1,500 °C까지 승온하여 2 시간 유지한 다음 상온까지 전기로 내에서 냉각시켜 최종 시편을 제작하였다. 착색 용액으로 처리한 지르코니아 시편을 X-선 회절 분석기로 결정 구조 변화를 관찰하였다. 착색 처리한 지르코니아 시편의 용출 성분 분석은 치과용 세라믹 재료의 요구 사항 및 이에 상응하는 시험 방법을 규정하고 있는 ISO 6872:2008을 참고하였고, ICP-AES와 ICP-MS로 초산 용액에 용출된 금속 성분을 분석하였다. 착색 처리한 지르코니아 시편의 색 안정성 평가는 시편을 빛과 수분에 일정시간 노출한 후 색 안정성을 시험하는 방법을 규정하고 있는 ISO 7491:2000에 따라 실시하였는데 색 계측기로 색 계수 (CIE  $L^*a^*b^*$ )를 측정하여 색 변화 ( $\Delta E$ )를 계산하였다.

대부분의 실험군에서 착색 용액 적용에 따른 지르코니아 결정상의 변화 또는 다른 금속상의 추가 피크는 볼 수 없었지만, INC군에서는 작은 이트륨 (Y) 피크가 관찰되었다. 용출 성분 분석 결과 모든 실험군에서 Fe와 Y 성분이 검출되었는데, INC군에서 가장 많은 Y 성분이 검출되었다. 또한 착색 용액의 구성 성분에 따라 미량의 Er, Cr, Mn 및 Ni 등의 성분이 검출되었다. 초산 용액 (80 °C)에서 16 시간 동안 용출시킨 시편의 색 계수 (CIE  $L^*a^*b^*$ )를 측정한 결과 용출시험 후에도 지르코니아의 유의한 색 변화 ( $\Delta E = 0.058 - 0.689$ )는 관찰되지 않았다. 가속시효시험기에서 24 시간 동안 처리한 시편의 색 계수를 측정한 결과  $L^*$  값은 증가하며 밝아지는 경향을 보였고,  $a^*$  값은 약간 증가하는 양상을,  $b^*$  값은 특정한 변화 경향을 보이지 않았다. 대조군의 색 변화 ( $\Delta E$ )는 0.56이었으며, BRU군이 1.61으로 가장 많은 색 변화를 보였고, RAI군은 1.26, INC군은 1.16, DMA군은 1.01, AQU군은 0.60, LAV군은 0.52를 보여 육안으로 구별이 가능한 유의한 색 차이를 감지할 수 있는 변화는 없었다.

---

**주요어** : 지르코니아, 착색 용액, 색 안정성, 용출 성분, 가속시효

**학 번** : 2011-23825

# 착색 용액을 적용한 치과용 유색 지르코니아의 색 안정성과 용출 성분 평가

치과생체재료과학 전공

(지도교수: 임범순)

석 수 황

## 목 차

I. 서 론

II. 연구재료 및 방법

III. 연구결과

IV. 총괄 및 고안

V. 결 론

참고 문헌

영문 초록

## I. 서 론

최근 임상에 적용되고 있는 치과 수복물은 상실된 기능 회복 뿐 아니라 적절한 심미성을 재현할 수 있어야 한다. 특히 심미성에 대한 관심이 증가하면서 전치부 뿐 아니라 강한 응력을 받는 구치부에도 치과용

세라믹을 적용하려는 경향이 증가하고 있다 (Conrad 등, 2007; Kelly와 Benetti, 2011). 치과용 세라믹 재료는 생체친화성, 심미성, 화학적 안정성 및 치태 축적 억제 등과 같은 우수한 특성이 있지만, 취성 (brittle)이 높고 인장강도가 낮은 문제점도 가지고 있다. 금속-세라믹 수복물의 경우, 기계적 강도는 충분하지만 금속 코어의 낮은 빛 투과성으로 적절한 심미성 재현이 제한될 수 있다 (Zarone 등, 2011). 따라서 심미성이 부족한 치과용 합금을 대체하기 위하여 다양한 강화형 세라믹들이 소개되었다. 글라스-세라믹인 IPS Empress 2, 글라스 침투 세라믹인 In-Ceram Alumina와 In-Ceram Zirconia 및 Procera Alumina 등이 사용되고 있지만 구치부 고정성 부분의 치 등에 적용하기에는 기계적 특성이 아직 부족하다고 한다 (Rekow 등, 2011). 최근에는 CAD/CAM을 이용한 고강도 세라믹인 지르코니아 적용이 크게 증가하고 있다 (Santos 등, 2013). 지르코니아는 1969년 처음으로 의료용 재료로 소개되었으며, 1990년에 근관용 포스트 (endodontic post)로 치과용으로 사용되기 시작하여, 현재는 세라믹 코어 (core), 전부-세라믹관 (all-ceramic crown), 세라믹 브릿지 (bridge), 교정용 브라켓 (bracket) 및 임플란트의 지대주 (abutment) 등 다양한 용도로 임상에 적용되고 있으며, 최근에는 정밀도와 편리성이 개선된 CAD/CAM으로 복잡한 형태의 수복물/보철물도 제작이 가능하여 치과용으로서의 적용범위는 크게 증가하고 있다 (Piconi와 Maccauro, 1999; Chevalier, 2006; Denry와 Kelly, 2008; Koutayas 등, 2009; Özkurt와 Kazazoglu, 2010).

Garvie 등 (1975)은 다양한 동소체 (allotrope), 열팽창계수와 탄성계수 및 마르텐사이트 상-전이 (phase transformation) 등의 지르코니아 특성이 철강 (steel)의 특성과 유사하여 지르코니아를 “ceramic steel”이라고 하였다. 지르코니아는 온도에 따라 단사정계 (monoclinic,  $m$ -상), 정방정계 (tetragonal,  $t$ -상) 및 입방정계 (cubic,  $c$ -상) 등 3가지 결정상으로 존재한다. 순수 지르코니아는 용융 후 냉각하는 과정에서 발생하는 상-전이 ( $t$ -상  $\rightarrow$   $m$ -상)에 따른 부피 팽창으로 균열이 형성되어 치밀한 소결체를 얻을 수 없는 문제가 있지만, 칼시아 (CaO), 마그네시아 (MgO), 세리아 (CeO<sub>2</sub>) 및 이트리아 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 등의 상-안정화제를 지르코니아에 첨

가하면  $t$ -상 또는  $c$ -상이 상온에서 안정화되어 냉각시 상-전이가 억제된 지르코니아 소결체를 얻을 수 있는데, 이중에서 yttrium-stabilized tetragonal zirconium polycrystal (Y-TZP)이 치과용으로 주로 사용되고 있다. Y-TZP의 굴곡강도는 900-1200 MPa이며, 파괴인성은 9-10 MPa/m<sup>0.5</sup>로 알루미늄계 세라믹의 2 배, 리튬-다이실리케이트계 세라믹의 3 배 정도 높다고 한다 (Manicone 등, 2007; Kelly와 Denry, 2008). 또한, Y-TZP는 생체적합성도 우수하여 고정성 보철물로 사용하는 빈도가 크게 증가하고 있다 (Bachhav와 Aras, 2011; Agustín-Panadero 등, 2014).

치과용 수복물의 색조는 심미적인 관점에서 매우 중요하다 (Vichi 등, 2011). 백색의 불투명한 지르코니아는 치과용 보철물로 적용하는 경우 자연치 색조 재현이 부족하여 완벽하게 심미성을 발휘할 수 없는 단점이 지적되고 있다 (Al-Amleh 등, 2010; Pecho 등, 2012). 따라서 심미성이 요구되는 보철물 제작 시 주변 자연치와 적절한 색조 조화를 맞출 수 있는 유색 지르코니아의 필요성이 요구되고 있는 상황이다. 치과용 지르코니아 제조사에서는 제조 과정 중 색소를 첨가하여 제조한 유색 지르코니아 블록 (block)을 출시하고 있으며, 또한 술자가 직접 지르코니아에 색조를 부여할 수 있도록 착색 용액 (coloring liquid)을 따로 출시하기도 하지만, 이러한 유색 지르코니아 또는 착색 용액들에 대한 충분한 정보들은 공개되고 있지 않고 있다. 유색 지르코니아를 제작하는 방법은 크게 두 가지로 초기 지르코니아 분말에 미리 색소체 (colorant)인 금속 산화물을 혼합하여 처음부터 일정한 색조를 부여한 유색 지르코니아 블록을 제조하는 방법과 지르코니아 분말을 부분 소결하여 다공성 구조로 제조한 후 착색 용액에 침지하거나 붓으로 착색 용액을 도포한 다음 최종 소결하여 원하는 색조를 얻는 방법이 있다 (Cales, 1998; Suttor 등, 2004; Giodano와 Sabrosa, 2010).

금속 산화물을 이용하면 각 금속 원소의 특성에 따라 다양한 색상의 세라믹을 얻을 수 있다고 한다 (Bell, 1978; Bell, 1993; Anusavice 등, 1994; Cales, 1998; Hill 등, 2000). Eppler (2012)에 의하면 노란색은 zirconium vanadium baddeleyite [(Zr,V)O<sub>2</sub>] 또는 lead antimonate pyrochlore [Pb<sub>2</sub> Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>], 분홍색은 chrome alumina corundum [(Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]



또는 manganese alumina corundum  $[(Al,Mn)_2O_3]$ , 갈색은 iron hematite  $[Fe_2O_3]$ , 녹색은 victoria garnet  $[3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2]$ , 회색은 cobalt nickel periclase  $[(Co,Ni)O]$ , 파란색은 cobalt aluminate spinel  $[CoAl_2O_4]$ , 보라색은 cobalt lithium phosphate  $[CoLiPO_4]$  등의 금속 산화물들이 세라믹 착색제로 사용되고 있다고 한다. 그러나 지르코니아 분말에 금속 산화물을 첨가하여 블록을 제조하는 방법은 지르코니아 분말과 금속 산화물 분말의 균일한 혼합이 어려워 최종 소결 후 균일한 색조 재현에 문제가 있을 수 있으며 기계적 특성이 저하될 수도 있다. 색조 부여를 위하여 첨가한 금속 산화물들은 유색 지르코니아의 정도와 파괴인성에는 영향을 주지 않으나, 굴곡강도는 백색 지르코니아 보다 유의하게 낮은 것으로 보고되어 소량의 금속 산화물 첨가로도 유색 지르코니아의 기계적 특성은 영향을 받을 수 있다고 한다 (Shah 등, 2008; Aboushelib 등, 2012; Aktas 등, 2013; Kuroda 등, 2013; Zhao, 2013). Y-TZP의 안정성과 기계적 특성은 결정입자 크기, 상-안정화제의 종류와 함량 등과 다양한 요소에 영향을 받는데, 금속 산화물을 첨가하여 제조한 유색 지르코니아는 결정학적 (crystallographic) 또는 미세구조적 (microstructural)으로 영향을 받아 기계적 특성이 변화될 수 있다. 예를 들면, 첨가한 금속 산화물은 결정입자 크기에 영향을 줄 수 있어 지르코니아의 안정성 (stability)을 감소시키는 단사정계 (monoclinic) 결정상 형성이 용이하게 될 수 있게 된다. 반면 부분 소결한 지르코니아를 착색 용액에 침지시켜 유색 지르코니아를 얻는 방법은 침지 시간, 착색 용액의 종류 및 농도 등에 따라 술자가 원하는 다양한 색조를 재현할 수 있으며, 분말 형태의 금속 산화물 첨가에 의한 방법 보다 균일한 색조 재현이 가능한 장점이 있다고 한다 (Yun 등, 2010; Oh 등, 2011). 그러나 Hjerppe 등 (2008)은 착색 용액으로 지르코니아 색조를 조절한 경우에도 유색 지르코니아의 기계적 강도는 감소될 수 있다고 하였다.

생체재료로 사용하고 있는 지르코니아 중에서 색조를 부여하지 않은 백색 지르코니아는 안정성과 생체적합성이 우수한 것으로 알려져 있으나, 유색 지르코니아의 경우에는 적용한 착색제의 구성 성분에 관한 정보가 부족하고 용출 성분에 대한 연구가 거의 없으므로 유색 지르코니아

의 안정성에 대한 평가가 필요한 실정이다. 본 논문에서는 현재 지르코니아에 색조를 부여하기 위하여 사용되고 있는 다양한 착색 용액을 적용한 유색 지르코니아 시편을 대상으로 착색된 지르코니아에서 용출되는 성분을 분석하고, 심미성 유지에 필요한 색 안정성을 평가하고자 하였다.

## II. 연구재료 및 방법

### 1) 연구 재료

백색 지르코니아에 색조를 부여하기 위하여 착색 용액으로 현재 사용되고 있는 상용 제품 중에서 A2 색조를 재현하는 착색 용액 6종을 시험에 사용하였다. 4종 (AQU, BRU, DMA, LAV)의 착색 용액은 주요 금속 성분 (Fe, Tb, Mn, Cr, Ni, Er 등)을 제조사가 MSDS (Material Safety Data Sheet)에 명시하였지만, RAI와 INC의 경우에는 구성 성분에 대한 정보를 제시하지 않고 있다. 지르코니아 시편은 3Y-TZP 분말 (Acucera, Korea)로 디스크형 블록을 소결하여 사용하였다.

**Table 1.** Coloring liquids used in this study

| Code | Materials                   | Main component  | Manufacturer     |
|------|-----------------------------|---|------------------|
| AQU  | Aquarell                    | 10 % HCl, polyethylene glycol, iron (III) nitrate nonahydrate                       | Zircozhan, Italy |
| BRU  | BruxZir                     | 1,2-propanediol, terbium (III) chloride, manganous sulfate, chromium (III) chloride | Glidewell, USA   |
| DMA  | DMAX                        | ferric nitrate nonahydrate, nickel (II) chloride hexahydrate, DW                    | Dmax, Korea      |
| LAV  | Lava plus                   | HCl, erbium chloride, DW, polyethylene glycol                                       | 3M ESPE, USA     |
| RAI  | Rainbow                     | unspecified   | Genoss, Korea    |
| INC  | In-ceram YZ coloring liquid | unspecified   | VITA, Germany    |

## 2) 연구 방법

### (2-1) 부분 소결 지르코니아

3Y-TZP 분말 (Acucera, Korea) 1.5 g을 지름 15 mm 스테인레스 강 몰드에 넣고 1 차로 프레스에서 1.5 ton으로 압력을 가한 다음, 2 차로 27,000 psi의 CIP (cold isostatic press) 압력을 가하여 원판형 시편 70 개를 성형하였다. 성형한 green state 지르코니아 블록을 전기로에 넣고 가열하여 970 °C에서 2 시간 유지하는 방법으로 부분 소결한 시편을 제작하였다.

### (2-2) 착색 용액 적용

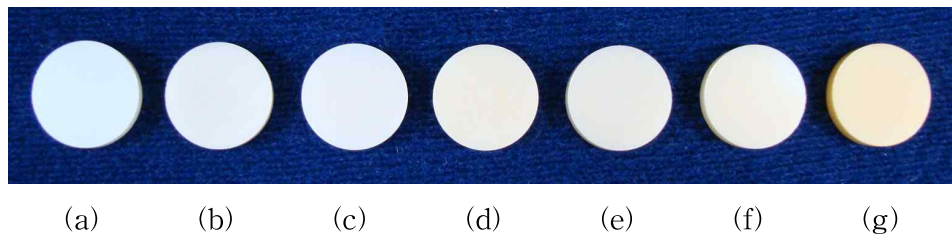
각 실험군당 10 개의 시편을 제조사에서 제시하는 방법에 따라 착색 용액에 완전히 침지하여 착색시킨 후 용액에서 꺼내어 표면의 과잉 용액은 티슈로 제거한 다음 제조사의 설명서에 따라 완전히 건조시켰다. 특히, INC군의 경우는 지르코니아 시편에 착색 용액을 적용하기 전에 제조사의 설명서에 따라 포세린 전용 소성로 (Ceramco 7.0, Dentsply, USA)에서 시편을 열처리하여 부분 소결된 지르코니아에 흡착된 냉각제와 윤활제 등을 제거하는 cleansing firing (600 °C에서 3 분간 건조시킨 다음 재가열하여 700 °C에서 5 분간 유지) 과정을 실시하였다.

**Table 2.** Application procedure of coloring liquid to zirconia

| Code | Dipping Time | Dry time                    |
|------|--------------|-----------------------------|
| AQU  | 5 sec        | 45 min under the infra-lamp |
| BRU  | 5 min        | 2 hrs                       |
| DMA  | 10-30 sec    | 2 hrs                       |
| LAV  | 2 min        | 2 hrs                       |
| RAI  | 2 min        | 3 hrs                       |
| INC  | 2 min        | 2 hrs                       |

### (2-3) 최종 소결 지르코니아

제조사에 설명서에 따라 착색 용액을 적용한 원판형 부분 소결 지르코니아 시편을 전기로 (Eco-therm ET, Neobiotech, Korea)에서 2 시간 동안 1,500 °C 까지 가열하여 2 시간 유지한 다음, 전기로 내에서 상온까지 냉각시켜 최종 소결한 지르코니아 시편을 제작하였다. 착색 용액을 적용하지 않은 시편은 동일한 소결 과정으로 준비하여 대조군 (CTL)으로 사용하였다.



**Fig. 1.** Zirconia specimens after final sintering with application of coloring liquids: a) CTL, b) AQU, c) BRU, d) DMA, e) LAV, f) RAI and g) INC.

### (2-4) X-선 회절 분석 (X-ray diffraction analysis, XRD)

착색 용액을 적용한 지르코니아 시편에서 금속 성분에 의한 지르코니아 결정상의 변화 또는 2차 결정상 생성 등을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석기 (XRD; D8 Advance, Bruker AXS, Germany)로 분석하였다. 측정 회절각 ( $2\theta$ )은 20°에서 70°로 하였고, 0.01° 측정간격으로 원판형 시편의 X-선 회절 분석을 실시하였다.

### (2-5) 용출 성분 분석

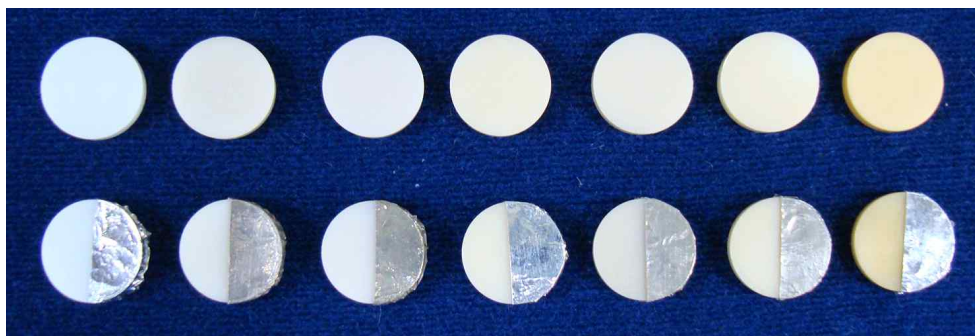
착색 처리한 지르코니아 시편의 용출 성분 분석은 고정성 전부-세라믹과 금속-세라믹 수복물 및 보철물의 제조에 사용하는 치과용 세라믹 재료의 요구 사항과 시험 방법을 규정하고 있는 국제표준규격인 ISO

6872:2008 (Dentistry - Ceramic materials)을 참고하였다.

4 vol% 초산 수용액 100 ml를 250 ml 용량의 파이렉스 유리용기에 넣고  $80 \pm 3$  °C로 가열한 다음 시편을 침지시켰다. 시편을 넣은 용기는 밀봉하고,  $80 \pm 3$  °C의 항온기에 16 시간 보관하여 성분이 용출된 초산 수용액을 분석하였다. 시편에서 용출한 금속 이온, 즉, 지르코늄 이온 ( $Zr^{3+}$ ), 크롬 이온 ( $Cr^{3+}$ ), 니켈 이온 ( $Ni^{2+}$ ), 철 이온 ( $Fe^{3+}$ ), 어비움 이온 ( $Er^{3+}$ ), 망간 이온 ( $Mn^{2+}$ ), 코발트 이온 ( $Co^{2,3+}$ ) 및 터비움 이온 ( $Tb^{3+}$ ) 등을 ICP-AES (Optima 4300 DV, Perkin Elmer, USA)로 ppm (mg/l) 단위로 분석하였으며, 미량으로 용출되는 금속 원소의 분석을 위하여 ppb ( $\mu\text{g/l}$ ) 단위까지 분석이 가능한 ICP-MS (Elan 6100, Perkin Elmer Sciex, USA) 분석을 실시하였다.

#### (2-6) 색 안정성 시험

착색 처리한 지르코니아 시편의 색 안정성 평가는 시편을 빛과 수분에 일정시간 노출시킨 후 색 안정성을 시험하는 방법을 규정하고 있는 ISO 7491:2000 (Dental materials - Determination of colour stability)에 따라 실시하였다. 원판형 시편의 절반은 알루미늄 포일 (foil)로 빛의 노출을 차단시키고 (Fig. 2), 나머지 절반은 빛에 노출시킨 상태로 Suntest CPS+ (Atlas, USA) 장치에서 가속시효 (accelerate aging) 처리하였다.



**Fig. 2.** Specimens for color stability test (One-half of the specimen was covered with aluminium foil).

시편은 제논 중압 램프를 사용하여 빛에 노출시켰고,  $37 \pm 5$  °C 증류수에 침지하여 수분에 노출시켰는데, 노출 시간이 착색한 지르코니아의 색 안정성에 주는 영향을 알아보기 위하여 24 시간, 48 시간 및 96 시간 시편을 처리하였다. 가속시효 처리한 시편에서 빛에 노출된 부분과 노출되지 않은 절반 부분의 색 계수 (CIE  $L^*a^*b^*$ )를 각각 측정하였다.

시편의 색 계수는 Spectrophotometer (CM-3500d, Minolta, Japan)로 측정하였다. 색 측정을 위한 광원은 자외선 영역을 대낮의 햇빛을 기준으로 하며 CIE와 ISO 기준규격에서 표준 광원으로 사용되는 D65 (6,503 °K) 광원을 사용하여 정반사광 제거 방식인 SCE (Specular Component Excluded) 모드로 측정하였다. 가속시효 처리에 의한 색 변화 ( $\Delta E$ )는 다음 식으로 계산하였다.  $\Delta E = [(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2]^{1/2}$ , 여기에서 아래첨자 "1"은 빛에 노출된 시편 부위를 측정한 값을 의미하고, 아래첨자 "2"는 빛에 노출되지 않은 시편 부위를 측정한 값을 의미한다. 동일한 실험군에서 5회 이상 측정하여 평균값과 표준편차를 구하였으며, 실험군의 통계적 유의성을 Student-t test와 Newman-Keuls multiple comparisons test ( $p=0.05$ )로 검증하였다.

### III. 연구 결과

지르코니아에 착색 용액을 적용한 다음 최종 소결한 시편의 XRD 분석

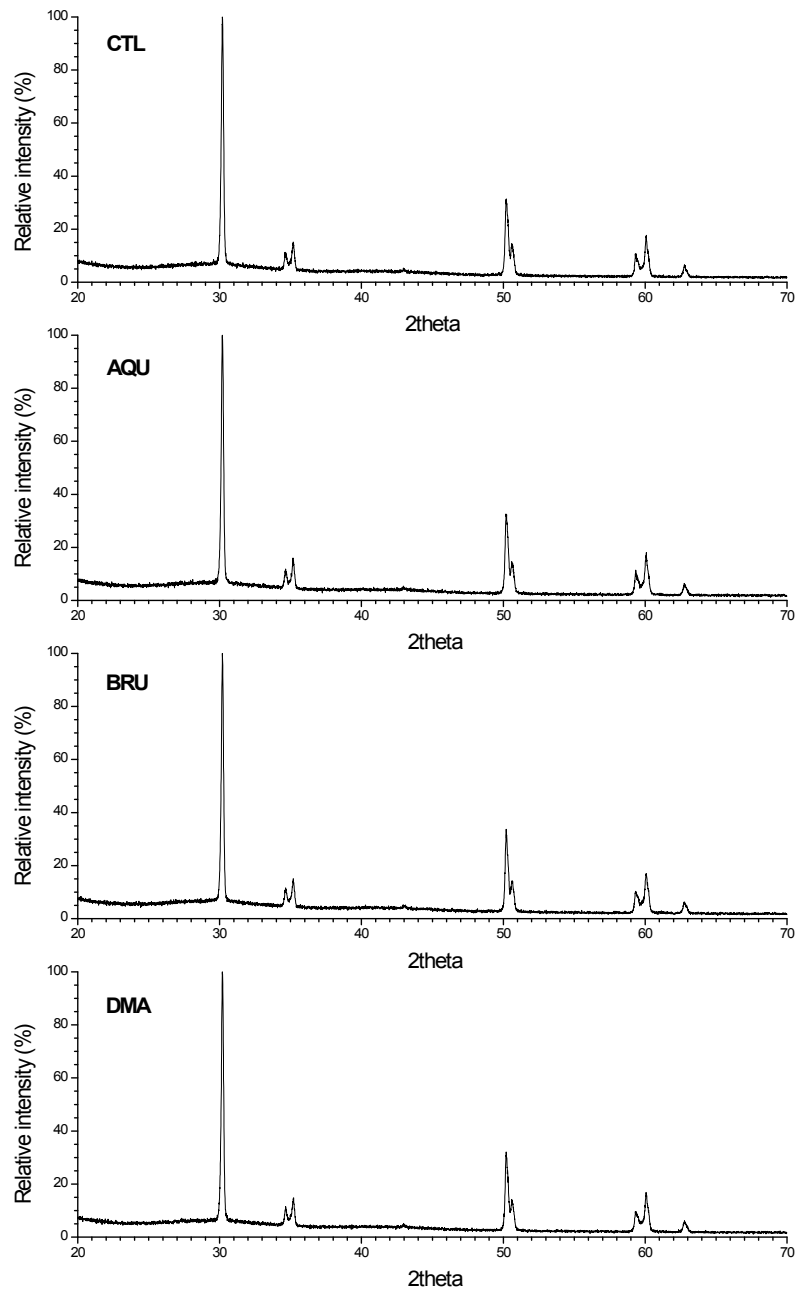
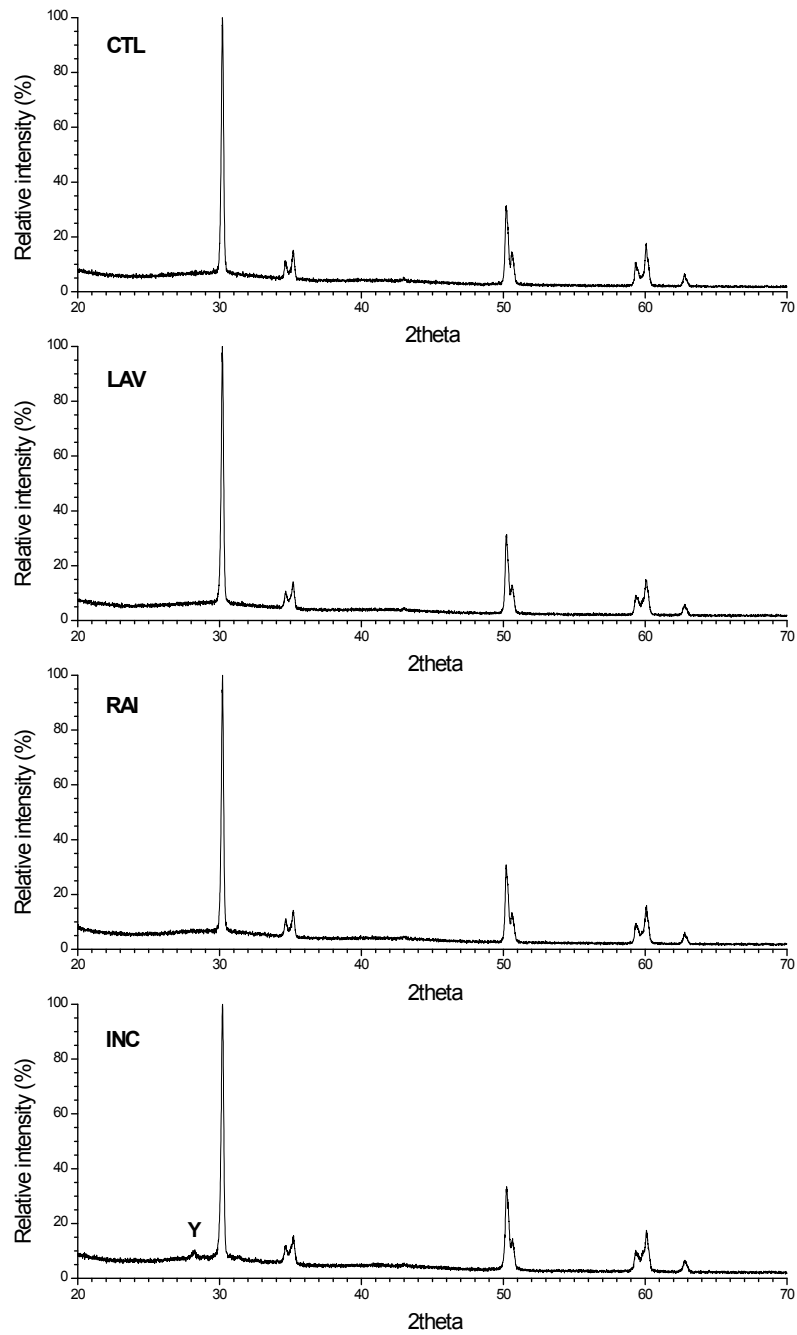


Fig. 3a. XRD patterns of experimental groups (CTL, AQU, BRU, DMA).





**Fig. 3b.** XRD patterns of experimental groups (CTL, LAV, RAI, INC).

한 결과는 Fig. 3과 같다. 착색 용액을 적용하지 않은 대조군인 CTL의 경우에는 정방정계 (tetragonal) 결정상 피크 (peak)가 30.18°, 34.64°, 35.17°, 50.17°, 50.59°, 59.30° 및 60.05°에서 관찰되었으며, 착색 용액을 적용한 실험군 (AQU, BRU, DMA)에서도 대조군과 동일한 피크가 관찰되었고, 2차 결정상의 생성을 나타내는 추가 피크 또는 결정상 변화를 보이는 피크 이동 등은 관찰되지 않았다 (Fig. 3a). 또한, LAV와 RAI군의 XRD 피크도 대조군과 유의한 차이를 보이지 않았지만, INC군의 경우는 28.23°에서 이트륨 (Y) 피크가 관찰되었다 (Fig. 3b).

**Table 3.** The concentration of elements leached from the sample for experimental groups (unit: ppm = mg/l) using ICP-AES

| Groups | Fe      | Cr | Mn | Ni | Zr |
|--------|---------|----|----|----|----|
| CTL    | 0.00836 | nd | nd | nd | nd |
| AQU    | 0.03201 | nd | nd | nd | nd |
| BRU    | 0.02951 | nd | nd | nd | nd |
| DMA    | 0.01245 | nd | nd | nd | nd |
| LAV    | 0.01978 | nd | nd | nd | nd |
| RAI    | 0.01249 | nd | nd | nd | nd |
| INC    | 0.01791 | nd | nd | nd | nd |

note: nd = not detected

detection limit: Fe, Cr, Mn, Ni = 0.01 ppm; Zr = 0.05 ppm.

시편을 4 vol% 초산 수용액에 넣고 항온기 ( $80 \pm 3$  °C)에서 16 시간 용출시킨 용액을 대상으로 용출된 성분을 ICP-AES와 ICP-MS로 분석한 결과는 Table 3과 4에 정리하였다. 분석이 가능한 성분 원소의 최소 농도가 ppm 단위인 ICP-AES로 분석한 경우 모든 실험군에서 Fe 원소만 검출되었는데, 특히 AQU군과 BRU군에서 많은 Fe가 검출되었다 (Table 3). 다른 금속 성분 원소들은 ICP-AES 시험장비의 측정 한계 (성분에

따라 0.01 ppm 또는 0.05 ppm) 때문에 검출되지 않은 것으로 보였다.

ICP-AES보다 정밀한 분석 (ppb 단위)을 위하여 동일한 시료를 ICP-MS를 이용하여 재분석한 결과 실험군에 따라 Er, Cr, Mn, Ni 및 Co 등의 금속 성분들이 초산 수용액내로 용출된 것을 확인할 수 있었다 (Table 4). 모든 실험군에서 지르코니아 상안정화제인 Y 원소가 미량 검출되었는데, INC군의 경우 3.53 ppb로 가장 높은 값을 보였으며 XRD 분석에서도 INC군에서만 작은 이트륨 (Y) 피크가 관찰되었다. 또한 착색 용액의 성분으로 보이는 Mn 및 Ni 원소도 미량 검출되었다. LAV와 RAI군에서는 미량의 Er 원소가 검출되었으며, DMA와 LAV군에서는 미량의 Co 원소가 검출되었다. 다른 금속 원소와 비교하여 Cr 원소는 상대적으로 많은 양이 검출되었는데, BRU군에서 788.47 ppb가 검출되었고, INC군에서는 74.34 ppb가 검출되었다.

**Table 4.** The concentration of elements leached from the sample for experimental groups (unit: ppb =  $\mu\text{g}/\text{l}$ ) using ICP-MS

| Groups | Y    | Er   | Cr     | Mn   | Ni   | Co   | Tb |
|--------|------|------|--------|------|------|------|----|
| CTL    | 2.21 | nd   | nd     | 1.75 | 1.68 | nd   | nd |
| AQU    | 1.67 | nd   | nd     | 1.21 | 4.28 | nd   | nd |
| BRU    | 2.22 | nd   | 788.47 | 1.01 | 2.65 | nd   | nd |
| DMA    | 1.69 | nd   | nd     | 1.64 | 8.77 | 0.35 | nd |
| LAV    | 1.46 | 0.57 | nd     | 2.20 | 9.32 | 0.28 | nd |
| RAI    | 1.44 | 0.05 | nd     | 0.65 | 2.11 | nd   | nd |
| INC    | 3.53 | nd   | 74.34  | 0.95 | 2.36 | nd   | nd |

note: detection limit = 0.1 ppb.

시편을 4 vol% 초산 수용액에 넣고 항온기 ( $80 \pm 3^\circ\text{C}$ )에서 16 시간 용출시킨 다음 시편의 색 계수 (CIE  $L^*a^*b^*$ )를 측정된 결과는 Table 5와 같다. 용출 시험에 따른 시편의 색 계수 값 변화 중에서 밝기를 나타내

는  $L^*$  값은 변화가 없거나 약간 감소하는 경향을 보였고,  $a^*$  값은 약간 증가하는 경향을 보여 녹색 ( $-a^*$ )에서 붉은색 ( $+a^*$ )으로 이동하는 양상을 보였으며,  $b^*$  값은 감소하는 경향을 보여 노란색 ( $+b^*$ )에서 청색 ( $-b^*$ )으로 이동하는 양상을 보였으나 용출처리 전 시편과는 큰 차이를 보이지는 않았다. 따라서 용출 과정으로 발생한 색 변화 ( $\Delta E$ )는 대조군이 0.16으로 거의 색 변화가 일어나지 않았으며, 실험군의 경우 적용한 착색 용액에 따라 0.06 - 0.69의 색 변화가 관찰되어 육안으로는 구별할 수 없는 정도의 색 차이를 보였다.

**Table 5.** The color coordinates (CIE  $L^*a^*b^*$ ) of experimental groups before and after the chemical solubility test (16 hrs)

| Groups | $L^*$    |          | $a^*$    |          | $b^*$    |          |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|        | before   | after    | before   | after    | before   | after    |
| CTL    | 74.6±0.3 | 74.6±0.2 | -2.0±0.1 | -1.8±0.0 | -4.6±0.2 | -4.7±0.1 |
| AQU    | 71.9±0.4 | 71.4±0.2 | -3.0±0.0 | -2.8±0.0 | 2.7±0.2  | 2.3±0.1  |
| BRU    | 69.6±0.1 | 69.2±0.0 | -1.8±0.0 | -1.6±0.0 | 1.4±0.1  | 1.1±0.1  |
| DMA    | 71.9±0.2 | 71.6±0.3 | -2.4±0.0 | -2.3±0.1 | 6.6±0.1  | 6.6±0.3  |
| LAV    | 70.0±0.1 | 69.8±0.2 | -1.3±0.1 | -1.1±0.0 | 4.1±0.0  | 4.0±0.0  |
| RAI    | 73.2±0.5 | 73.2±0.2 | -1.5±0.1 | -1.4±0.2 | 8.9±0.2  | 8.8±0.6  |
| INC    | 70.4±0.2 | 70.1±0.2 | 3.0±0.2  | 2.9±0.3  | 24.8±0.2 | 24.8±0.5 |

**Table 6.** The color coordinates (CIE  $L^*a^*b^*$ ) of experimental groups before and after the chemical solubility test (48 hrs)

| Groups | $L^*$    |          | $a^*$    |          | $b^*$    |          |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|        | before   | after    | before   | after    | before   | after    |
| CTL    | 73.7±0.3 | 74.1±0.1 | -2.1±0.1 | -1.8±0.0 | -4.9±0.1 | -5.0±0.1 |
| AQU    | 71.2±0.4 | 70.7±0.2 | -3.1±0.0 | -2.9±0.0 | 2.3±0.1  | 2.1±0.1  |
| BRU    | 69.6±0.0 | 69.3±0.1 | -1.9±0.0 | -1.7±0.0 | 1.6±0.1  | 1.2±0.1  |

|     |          |          |          |          |          |          |
|-----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| DMA | 72.6±0.2 | 72.3±0.2 | -2.4±0.1 | -2.2±0.0 | 6.8±0.3  | 7.1±0.2  |
| LAV | 68.9±0.2 | 68.7±0.3 | -1.3±0.1 | -1.1±0.1 | 3.3±0.2  | 3.1±0.1  |
| RAI | 74.0±0.4 | 73.6±0.3 | -1.4±0.1 | -1.3±0.1 | 8.6±0.4  | 8.8±0.3  |
| INC | 70.0±0.5 | 69.6±0.2 | 3.7±0.3  | 3.6±0.1  | 25.5±0.5 | 26.4±0.2 |

초산 수용액에 용출하는 시간이 색 변화에 주는 영향을 평가하기 위하여 시편을 항온기 (80 ± 3 °C)에서 48 시간 처리한 후 색 계수 값도 측정하였다 (Table 6). 색 계수 값은 16 시간 용출한 시편의 경우와 유사하였으며, 색 변화 ( $\Delta E$ ) 값은 0.39 - 0.93 범위로 육안으로는 감지할 수 없는 정도의 색 변화만 보여 초산 용액에서 용출시험에 따른 시편의 유의한 색 변화는 관찰되지 않았다.

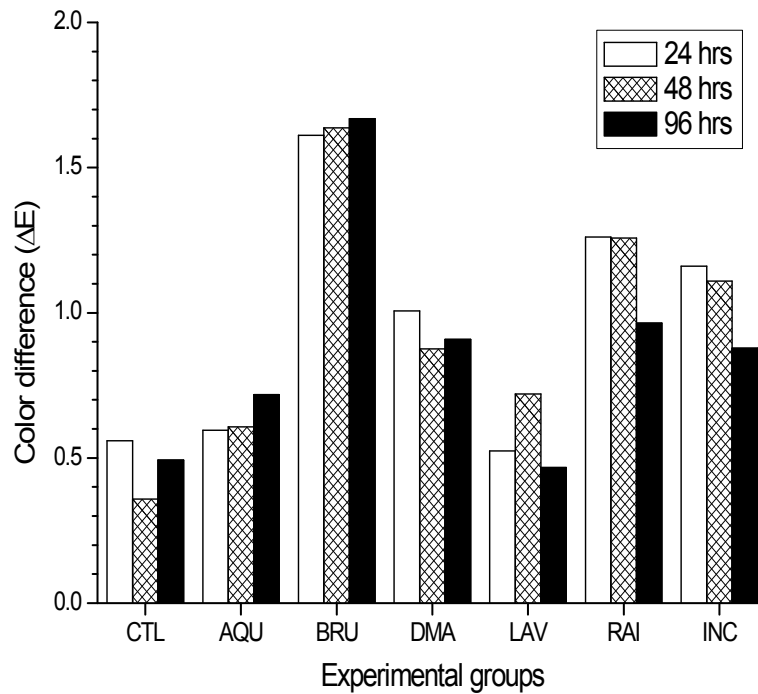
빛과 수분에 노출시키는 가속시험 처리장치에서 시편을 24 시간 처리한 후 측정된 색 계수 값은 Table 7과 같다. 모든 실험군에서 시편의  $L^*$  값은 약간 증가하며 밝아지는 경향을 보였으며  $a^*$  값도 약간 증가하는 양상을 보였으나,  $b^*$  값은 특정한 변화 경향을 보이지 않았다. 24 시간 가속시험 처리에 따른 시편의 색 변화 ( $\Delta E$ )는 대조군이 0.56이었으며, 실험군인 경우 BRU의  $\Delta E$  값이 1.61로 가장 큰 변화를 보였고, RAI군은 1.26, INC군은 1.16, DMA군은 1.01, AQU군은 0.60, LAV군은 0.52의 색 변화를 보여 실험군간 유의한 차이가 있었지만 ( $p < 0.05$ ), 육안으로 구별이 가능한 정도의 색 변화는 보이지 않았다.

**Table 7.** The color coordinates (CIE  $L^*a^*b^*$ ) of experimental groups without and with exposure of light after the accelerated aging test for 24 hrs.

| Groups | $L^*$    |          | $a^*$    |          | $b^*$    |          |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|        | without  | with     | without  | with     | without  | with     |
| CTL    | 73.3±0.1 | 73.7±0.2 | -1.8±0.0 | -1.7±0.0 | -4.8±0.0 | -4.4±0.1 |
| AQU    | 68.4±0.3 | 68.9±0.6 | -3.2±0.1 | -2.8±0.0 | 2.7±0.2  | 2.8±0.2  |

|     |          |          |          |          |          |          |
|-----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| BRU | 65.8±0.1 | 67.2±0.2 | -1.6±0.0 | -1.3±0.0 | 2.5±0.1  | 3.3±0.1  |
| DMA | 69.4±0.5 | 70.2±0.7 | -2.8±0.6 | -2.2±0.2 | 7.3±0.2  | 6.8±0.2  |
| LAV | 66.6±0.0 | 67.0±0.1 | -1.4±0.0 | -1.1±0.1 | 3.8±0.0  | 4.0±0.0  |
| RAI | 71.5±0.1 | 72.4±0.1 | -1.3±0.0 | -1.3±0.0 | 9.7±0.1  | 8.8±0.2  |
| INC | 68.1±0.3 | 69.0±0.3 | 2.9±0.6  | 2.8±0.2  | 26.4±0.0 | 24.8±0.2 |

가속시효 처리장치에서 시편을 처리한 시간이 색 변화에 주는 영향을 평가하기 위하여 처리시간을 24시간, 48시간 및 96시간으로 증가시키며 색 계수를 측정하여 색 변화 ( $\Delta E$ )를 계산하였는데 (Fig. 4), 가속시효 처리시간이 증가하여도 색 변화 정도는 증가하지 않았으며, 처리시간과 색 차이 값은 상관성을 보이지 않았다.



**Fig. 4.** Color change of experimental groups after the accelerated aging test as a function of treatment periods.

#### IV. 총괄 및 고안

지르코니아 분말에 철, 티타늄, 세륨 및 다른 금속 산화물을 첨가하면 자연치와 유사한 색조로 지르코니아를 착색할 수 있다고 한다 (Calés, 1998; Shah 등, 2008). 세라믹의 착색제 (ceramic colorant)로는 밝은 적색을 재현할 수 있는 cadmium sulfo-selenide를 제외하면 대부분 안정성이 우수한 금속 산화물이 사용되고 있다 (Swiller, 2005). Bell (1993)은 착색제를 구성 성분 순도에 따라 alumina 착색제, cadmium 착색제, gold 착색제, lead 착색제, 단일 무기 산화물 (크롬산화물은 녹색, 철산화물은 적색-갈색, 수화-철산화물은 노란색), silica 착색제, tin 착색제, titania 착색제, 혼합 전이금속산화물 착색제, zinc 착색제 및 zirconia 착색제 등 총 11 종류로 분류하였다. Eppler (2012)는 결정학적 (crystallographic) 구조에 따라 세라믹 착색제를 분류하기도 하였다.

자연치와 유사한 색조를 재현하기 위하여 금속 산화물을 첨가하여 제조한 유색 지르코니아는 결정학적 또는 미세구조적인 변화가 일어날 수 있다. 예를 들면, 첨가한 착색제는 2차 결정상을 형성하거나 지르코니아 결정입자 크기를 증가시켜 저온열화 (low temperature degradation)를 유발시킬 수 있는 monoclinic 결정상 형성을 용이하게 할 수 있다. Yan 등 (2008)은 착색제로  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 과  $\text{CeO}_2$  분말을 3Y-TZP 분말에 첨가하여도 지르코니아의 소결과정에는 영향을 주지 않고 자연치의 상아질과 유사한 색조를 재현할 수 있었다고 하였다. Kaya (2013)은 착색제로  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  분말을 3Y-TZP에 첨가하여 치과용으로 적용이 가능한 유색 지르코니아를 제조할 수 있다고 하였다. 본 논문에서는 지르코니아에 착색 용액을 적용하지 않은 대조군과 제조사의 설명서에 따라 착색 용액을 적용한 실험군을 XRD로 분석한 결과 INC군을 제외한 실험군에서 대조군과 동일한 XRD 피크가 관찰되어 2차 결정상의 생성이나 monoclinic 결정상으로의 상-전이 (phase transition) 등은 관찰되지 않았으나, INC군에서만 착색 용액의 성분으로 추정되는 이트륨 (Y) 피크가 관찰되었는데 지르코니아의 상-전이 또는 미세결정구조의 변화는 볼 수 없었다.

Römer 등 (1994)은 지르코니아에 희토류 산화물을 (rare earth oxide) 1 mol% 이하로 첨가하여 다양한 색조를 재현할 수 있다고 하였는데, 희토류 원소 중에서 프라세디미움 (Pr)은 오렌지-갈색, 네오디미움 (Nd)은 연보라색, 사마리움 (Sm)은 노란색, 터비움 (Tb)은 옅은 노란-오렌지색, 다이프로시움 (Dy)은 옅은 노란색, 홀미움 (Ho)은 노란색, 어비움 (Er)은 분홍색, 툴리움 (Tm)은 녹색 등을 재현할 수 있다고 하였다. 또한 전이 금속 (transition metal) 중에서 V, Cr, Mn, Fe, Co 및 Ni 등의 금속 원소를 지르코니아에 첨가한 후 산화 또는 환원 열처리할 경우 다양한 색조를 재현할 수 있다고 하였다. Suttor 등 (2004)은 치과용 지르코니아 또는 알루미나의 착색을 위하여 Pr, Er, Fe, Co, Ni 및 Cu 등의 금속 성분을 한가지 이상 (0.001 - 15 wt% 정도) 함유한 착색 용액에 관한 특허 (Coloring ceramics by way of ionic or complex containing solutions)를 미국에 등록하였다. Shi 등 (2014)은 3Y-TZP에 0.09 mol% Pr을 첨가하여 생체적합성이 우수한 유색 지르코니아를 얻을 수 있다고 하였지만, 대부분의 착색제들은 다양한 금속 성분으로 구성되어 있기 때문에 금속 이온이 용출될 경우 생물학적 안전성 (safety)에 문제가 될 수 있을 뿐 아니라 장기간 색 안정성 (stability)을 유지하는데 문제가 될 수도 있다. 그러나 치과용 세라믹에 사용되는 착색제의 화학적 안정성과 내구성 등에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

본 논문에서 착색하지 않은 대조군 (CTL)의 색 계수는  $L^*$  값이 74.6,  $a^*$  값은 -2.0,  $b^*$  값은 -4.6이었는데, 착색 용액 (A2)을 적용한 실험군의 경우 밝기를 나타내는  $L^*$  값은 69.6 - 73.2로 감소하는 양상을 보였으며,  $a^*$  값은 -3.0에서 3.0으로 일관성 있는 변화를 보이지 않았으나,  $b^*$  값은 1.1에서 24.8로 노란색이 증가하는 양상을 보였다. 실험에 사용한 착색 용액 제품들은 모두 A2 색조를 재현할 수 있다고 하였는데, 실제 제조사에서 제시한 방법대로 지르코니아에 적용한 결과는 제품에 따라 재현된 색조에 큰 차이를 보였다.

치과용 세라믹 재료들은 화학적으로 안정된 재료로 알려져 있으나, 다양한 성분으로 구성된 세라믹 재료 (포세린, 글라스-세라믹, 알루미나 및 지르코니아 등)의 화학적 안정성은 차이가 있을 수 있으며 세라믹 구



성 성분 중에서 Na, K, Mg, Si, Al 및 Li 등의 성분들이 용출될 수 있다고 한다 (Anusavice, 1992; Jakovac 등, 2006). 치과용 세라믹의 화학적 용해도 (chemical solubility) 평가 방법은 국제 표준규격인 ISO 6872:2008에서 제시하고 있는데, 임상에 사용할 수 있는 치과용 세라믹의 최대 용해도는 세라믹의 임상 적용 목적에 따라  $100 - 2,000 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  범위로 규정되어 있다. Chai 등 (2007)은 3종의 지르코니아 (In-Ceram Zirconia, In-Ceram 2000 YZ Cubes, Cercon)를 대상으로 ISO 6872:1995에 따라 화학적 용해도를 평가한 결과 In-Ceram Zirconia의 용해도는  $320 \pm 474 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , In-Ceram 2000 YZ Cubes는  $516 \pm 704 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , Cercon은  $38 \pm 35 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로 모두 ISO에서 제시한 조건을 만족하여 임상적용에는 특별한 문제가 없다고 하였다. 그러나 생물학적 안전성을 평가하고 새로 개발된 치과용 세라믹을 임상에 적용하기 위해서는 용해되는 정도뿐만 아니라 용출되는 성분과 용출량도 매우 중요한데 그에 대한 연구는 많지 않은 실정이다. 따라서 치과용 세라믹에서 용출되는 성분에 대한 평가도 필요할 것으로 보인다.

Kukiattrakoon 등 (2010)은 장식 포세린 (Vita VMK 95), 알루미나 포세린 (Vitadur Alpha), 백류석-강화형 포세린 (IPS Empress Esthetic) 및 불화인회석 세라믹 (IPS e.max Ceram) 등을 다양한 유기산 용액 (구연산, 파인애플 주스, 망고 주스 및 4% 초산)에 24시간, 96시간 및 168시간 용출시킨 시편을 EDX로 분석한 결과 산 용액에 처리하는 시간이 증가할수록 각 세라믹의 주요 구성 성분 함량이 감소하였다고 하였다. Kvam과 Karlsson (2013)은 3종의 지르코니아 (Denzir, Denzir M 및 Cercon Base)를 4 vol% 초산용액 (80 °C)에 7일간 용출시킨 초산용액을 ICP-MS로 분석하여 용출된 성분을 확인한 결과 Mg, Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Zr 및 Y 등의 금속 성분이 검출되었으며, 지르코니아의 용해도는 Denzir가  $0.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , Denzir M은  $1.8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  및 Cercon Base는  $0.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 으로 매우 낮았다고 하였다. Oh 등 (2013)은 3종의 금속 (Cr, Mo 및 V) 염화물로 제조한 착색 용액을 지르코니아 (KZ-3YF AC, Japan)에 적용한 유색 지르코니아의 기계적 특성과 생체적합성을 평가한 결과 착색 용액을 적용함에 따라 기계적 특성이 약간 감소될 수는 있지만, 치

근섬유아세포 (gingival fibroblasts) 부착과 증식에는 영향을 주지 않았다고 하였다.

본 논문에서는 착색 용액을 적용한 지르코니아 시편을 4 vol% 초산용액 (80 °C)에 16시간 침지시킨 후 초산용액을 ICP-AES와 ICP-MS로 분석한 결과 대조군을 포함한 모든 실험군에서 Fe, Y, Mn 및 Ni 등의 금속 원소가 검출되었으나, 시편의 주성분인 Zr 원소는 검출되지 않아 Zr 원소가 화학적으로 안정한 것을 알 수 있었다. Y 원소의 경우 INC군에서 가장 많은 3.53 ppb가 검출되었는데, In-ceram YZ coloring liquid의 제품명에서 유추할 수 있듯이 착색 용액 성분에 포함된 이트륨에 의한 것으로 추정된다. 실험에 사용한 착색 용액 중에서 Cr 원소가 구성 성분이라고 제시한 BRU군에서 788.47 ppb Cr이 검출되었으며, 구성 성분을 공표하지 않은 INC군에서도 74.34 ppb가 검출되었지만, 다른 실험군에서는 Cr 원소가 검출되지 않았다. Er 원소는 주요 성분이라고 공표한 LAV군에서 0.57 ppb Er이 검출되었고, 주요 성분을 제시하지 않은 RAI군에서도 미량인 0.05 ppb Er이 검출되었다. 착색제 성분으로 많이 사용되고 있는 Co 원소를 주요 성분이라고 제시한 실험군은 없었으나, DMA군에서 0.35 ppb, LAV군에서 0.28 ppb가 검출되어 Co 화합물이 지르코니아 착색 용액의 성분으로 사용된 것이 보였다. BRU군의 주요 성분으로 Tb 원소가 제시되었으나 어떠한 실험군에서도 Tb 원소는 검출되지 않았다. 착색용액 적용에 따른 실험군의 색 변화의 정도와 성분의 유출량과는 직접적인 상관성이 없는 것으로 보였다. 또한 본 논문에서는 4 vol% 초산용액 (80 °C)에 침지시킨 시간을 ISO에서 제시한 16시간에서 48시간으로 연장시켜 분석하였는데, 침지시간 증가에 따른 용출 성분이나 용출량은 유의한 변화를 보이지 않았다.

O'Keefe 등 (1993)은 치과용 세라믹 수복물에 APF 겔을 적용한 경우 성분 용출에 따른 수복물의 색조 변화를 평가한 바 있다. 세라믹 수복물의 색 안정성을 평가하는 경우 임상 조건을 재현하기 위하여 인위적으로 가속시효 처리하는 시험법이 사용되고 있다. Ertan과 Sahin (2005)은 치과용으로 사용되고 있는 다양한 색조 (A3, B3 및 C3)의 저용용 포세린 4종 (Ceramco II, Ceramco Finesse, Vita Omega 900 및 Vita Titan-

keramik)을 대상으로 색 안정성을 평가하였는데, D65 daylight를 재현할 수 있도록 4,500 W 제논 아크 (Xenon arc) 램프가 장착된 가속시험 장치인 Weather-O-meter Ci3000+ (Atlas Electronic Device, USA)를 이용하여 100% 상대습도와 37 °C 조건에서 100 시간 시편을 처리한 후 색 변화를 측정하였다. 가속시험 장치 제조사에서는 시편을 300 시간 가속시험 처리할 경우 임상에서 1년 경과한 경우와 유사한 효과를 얻을 수 있다고 하였다. Razoog 등 (1994)은 치과용 도재 2종 (Ceramco와 Procera)을 대상으로 100 시간, 300 시간, 600 시간 및 900 시간 가속시험 처리하여 색 안정성을 평가하였는데 초기 100 시간 이내에 대부분의 색 변화가 진행된다고 하였고, Ertan과 Sahin (2005)도 치과용 세라믹의 색 변화는 100 시간 정도 가속시험 처리만 하여도 신뢰할만한 결과를 얻을 수 있다고 하였다. Heydecke 등 (2001)은 치과용 알루미나 세라믹인 Procera에 비니어링 포세린을 올린 시편을 가속시험 장치인 Weather-O-meter Ci3000+에서 300 시간 처리한 다음 색 안정성을 측정하였는데, 색 변화 ( $\Delta E$ )는 모두 3.7 이하로 임상적으로 만족할만한 결과를 보였다고 하였다. 그들은 가속시험 처리 전과 후의 색 계수를 측정한 결과 명도 ( $L^*$ ) 값은 유의하게 증가하는 양상을 보였고, 채도 색 계수 ( $a^*$ ,  $b^*$ ) 값은 조금 감소하는 양상을 보였다고 하였는데, 명도 값의 증가는 비니어링 도재에 의한 것이라고 추정하였다. 본 논문에서는 가속시험 장치인 Suntest CPS+ (Atlas, USA)에서 다양한 착색 용액을 적용한 시편을 24 시간, 48 시간 및 96 시간 처리하여 처리시간에 따른 색 안정성을 평가하였는데, 시험처리 시간 증가는 색 안정성에 큰 영향을 주지 않는 것으로 보였다.

Shah 등 (2008)은 원판형 3Y-TZP 시편을 다양한 농도 (1, 5 및 10 wt%)의 착색 용액 (세륨 아세테이트, 세륨 염화물 및 비스무트 염화물)에 침지한 후 1,350 °C에서 최종 소결처리하여 착색 용액이 미세구조, 색조, 굴곡강도 및 저온열화 등에 주는 영향을 평가하였다. 저농도의 착색 용액에 침지한 경우에도 감지할 수 있을 정도의 색 변화를 보였으며, 고농도에서는 기공이 증가하여 굴곡강도가 감소하였다고 하였다. 착색 용액의 농도는 지르코니아의 최종 색조에 영향을 주지만, 침지 시간은 유의한 영향을 주지 않는다고 하였다. 세륨 아세테이트 또는 염화물과 비

스무트 염화물은 3Y-TZP의 색조에 영향을 줬는데, 세륨염을 적용한 경우에는 세륨의 농도가 증가함에 따라 비례적으로  $a^*$  값은 감소되고  $b^*$  값은 증가하는 양상을 보였다고 하였으며, 비스무트 염화물을 적용한 경우에는  $a^*$  값의 변화 보다  $b^*$  값이 더 많이 변화하여 세륨을 적용한 경우보다 더 깊은 오렌지색이 재현되었다고 하였다.

Pecho 등 (2012)은 사람의 상아질과 IPS e.max ZirCAD (Ivoclar Vivadent, Liechtenstein)를 소결한 ZC1군과 착색 용액 CL2 (Ivoclar Vivadent)를 적용한 후 소결한 ZC2군의 색 계수 (CIE  $L^*a^*b^*$ )를 측정하였고, Lava Zirconia (3M ESPE, Germany)를 소결한 LV1군과 착색 용액 FS3 (3M ESPE)를 적용한 후 소결한 LV2의 색 계수를 측정하였는데, 지르코니아의 반투명도 (translucency)는 사람의 상아질을 대체할 수 있도록 만족할만한 값을 보이지만, 전반적인 색조는 다양한 착색 용액을 적용하여 유사하게 재현할 수 있도록 아직 세심한 주의가 필요하다고 하였다. Tuncel 등 (2013)은 착색 용액을 지르코니아에 적용하여 지르코니아 수복물의 반투명도를 조절할 수 있다고 하였다.

Aboushelib 등 (2008)은 지르코니아에 착색제 (coloring pigments)를 첨가하면 지르코니아 구조가 변화될 수 있기 때문에 비니어링 포세린과의 결합을 위해서 기존 방식과는 다른 표면처리가 필요하다고 하였지만, Aktas 등 (2013)은 유색 지르코니아 (ICE Zirconia 또는 Prettau Zirconia)가 비니어링 포세린과의 결합을 특별하게 약화시키지 않으나, 다만 비니어링 포세린 자체의 물성이 지르코니아와의 결합에 유의한 영향을 줄 수 있다고 하였다. Kuroda 등 (2013)도 Vita In-Ceram YZ coloring liquid와 IPS e.max ZirCAD 착색 용액은 치과용 지르코니아 (Kavo Everest)의 기계적 특성에 유의하게 나쁜 영향을 주지 않는다고 하였고, Lima 등 (2013)도 착색 용액 (Vita In-Ceram YZ coloring liquid)은 치과용 세라믹(Vita In-Ceram YZ Cubes, Vita VM9 Base Dentin 및 Vita VM9 Effect Bonder)의 굴곡강도에 영향을 주지 않는다고 하였다.

따라서 현재 상품으로 출시되고 있는 착색 용액을 적절하게 지르코니아에 적용하면 자연치 색조와 유사한 유색 지르코니아를 시술자가 직접 재현할 수 있으며, 적용한 착색 용액의 금속 성분 유출이나 심미성 유지

를 위한 색 안정성에 대한 문제도 크지 않은 것으로 보여 임상에서 유용하게 사용될 수 있다. 그러나 안전한 임상 적용을 위하여 착색 용액을 적용한 유색 지르코니아의 생체적합성 평가를 위한 추가 연구가 필요할 것으로 생각된다.

## V. 결 론

본 논문에서는 현재 지르코니아에 색조를 부여하기 위하여 사용되고 있는 6종의 착색 용액을 적용한 지르코니아 시편을 X-선 회절 분석기로 결정 구조의 변화를 관찰하였다. 착색 처리한 지르코니아 시편의 용출 성분 분석은 치과용 세라믹 재료의 요구 사항과 시험 방법을 규정하고 있는 ISO 6872:2008을 참고하였고, ICP-AES와 ICP-MS로 초산 용액에 용출된 금속 성분을 분석하였다. 착색 처리한 지르코니아 시편의 색 안정성 평가는 시편을 빛과 수분에 일정시간 노출한 후 색 안정성을 시험하는 방법을 규정하고 있는 ISO 7491:2000에 따라 실시하였는데, Spectrophotometer로 색 계수 (CIE  $Lab^*$ )를 측정하여 색 변화 ( $\Delta E$ )를 계산하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 대부분의 경우 착색 용액 적용에 따른 지르코니아 결정상의 변화 또는 2차 결정상 생성 등을 보이는 XRD 피크는 관찰되지 않았지만, INC군에서는 작은 이트륨 (Y) 피크가 관찰되었다.
2. 초산 용액에서 시편을 16시간 용출시켜 용출된 성분을 분석한 결과 대조군과 모든 실험군에서 Fe, Y, Mn 및 Ni 원소가 검출되었고, 착색 용액의 구성 성분에 따라 미량의 Er, Cr 및 Co 등의 원소가 검출되었다.
3. 초산 용액에서 16시간 용출시험한 시편의 색 계수 (CIE  $L^*a^*b^*$ )를 측정한 결과 성분 용출에 따른 지르코니아의 유의한 색 변화 ( $\Delta E = 0.058 - 0.689$ )는 관찰되지 않았다.
4. 가속시험 시험기에서 24시간 처리한 시편의 색 계수를 측정한 결과  $L^*$  값은 증가하며 밝아지는 경향을 보였고,  $a^*$  값은 약간 증가하는 양상을,  $b^*$  값은 특정한 변화 경향을 보이지 않았다. 대조군의 색 변화 ( $\Delta E$ )는 0.56이었으며, BRU군이 1.61으로 가장 많은 색 변화를 보였고, RAI군은 1.26, INC군은 1.16, DMA군은 1.01, AQU군은 0.60, LAV군은 0.52로 육안으로는 구별이 가능한 색 변화는 없었다.

## 참고문헌

- Aboushelib MN, de Jager N, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. The influence of pigments on the slow crack growth in dental zirconia. *Dent Mater.* 2012;28:410-415.
- Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Effect of zirconia type on its bond strength with different veneer ceramics. *J Prosthodont.* 2008;17:401-408.
- Agustín-Panadero R, Román-Rodríguez JL, Ferreiroa A, Solá-Ruíz MF, Fons-Font A. Zirconia in fixed prosthesis. A literature review. *J Clin Exp Dent.* 2014;6:e66-e73.
- Aktas G, Sahin E, Vallittu P, Özcan M, Lassila L. Effect of colouring green stage zirconia on the adhesion of veneering ceramics with different thermal expansion coefficients. *Int J Oral Sci.* 2013;5:236-241.
- Al-Amleh B, Lyons K, Swain M. Clinical trials in zirconia: a systematic review. *J Oral Rehabil.* 2010;37:641-652.
- Anusavice KJ, Zhang NZ, Moorhead JE. Influence of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, AgNO<sub>3</sub>, and FeCl<sub>3</sub> on color and translucency of lithia-based glass-ceramics. *Dent Mater.* 1994;10:230-235.
- Anusavice KJ. Degradability of dental ceramics. *Adv Dent Res.* 1992; 6:82-89.
- Bachhav VC, Aras MA. Zirconia-based fixed partial dentures: a clinical review. *Quintessence Int.* 2011;42:173-182.
- Bell BT. Ceramics colorants. *J Soc Dyers Colour.* 1993;109:101-105.
- Bell BT. The development of colorants for ceramics. *Rev Prog Coloration.* 1978;9:48-57.
- Calés B. Colored zirconia ceramics for dental applications. In *Bio-ceramics vol 11*; LeGeros RZ, LeGeros JP, Eds.; World Scientific Publishing Co. Ltd: New York, NY, USA, 1998, pp. 591-594.
- Chai J, Chu FC, Chow TW, Liang BM. Chemical solubility and flexural strength of zirconia-based ceramics. *Int J Prosthodont.*

- 2007;20:587-595.
- Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials* 2006;27:535-543.
- Conrad HJ, Seong WJ, Pesun IJ. Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: a systematic review. *J Prosthet Dent.* 2007;98:389-404.
- Denry IL, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater.* 2008;24:299-307.
- Eppler RA. Ceramic Colorants. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* 2012;521-531.
- Ertan AA, Sahin E. Colour stability of low fusing porcelains: an in vitro study. *J Oral Rehabil.* 2005;32:358-361.
- Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel? *Nature* 1975;258:703-704.
- Giodano R, Sabrosa CE. Zirconia: Material background and clinical application. *Compend Contin Educ Dent.* 2010;31:710-715.
- Heydecke G, Zhang F, Razzoog ME. In vitro color stability of double-layer veneers after accelerated aging. *J Prosthet Dent.* 2001;85:551-557.
- Hill K, Lehman R, Swiler D. Effects of selected processing variables on color formation in praseodymium-doped zircon pigments. *J Am Ceram Soc.* 2000;83:2177-2182.
- Hjerpe J, Narhi T, Froberg K, Vallittu PK, Lassila LVJ. Effect of shading the zirconia framework on biaxial strength and surface microhardness. *Acta Odontol Scand.* 2008;66:262-267.
- ISO 6872:2008 Dentistry - Ceramic materials.
- ISO 7491:2000 Dental materials - Determination of colour stability.
- Jakovac M, Zivko-Babic J, Curkovic L, Aurer A. Measurement of ion elution from dental ceramics. *J Eur Ceram Soc.* 2006;26:1695-1700.
- Kaya G. Production and characterization of self-colored dental zirconia blocks. *Ceram Inter.* 2013;39:511-517.



- Kelly JR, Benetti P. Ceramic materials in dentistry: historical evolution and current practice. *Aust Dent J*. 2011;56:(Suppl 1):84- 96.
- Kelly JR, Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dent Mater*. 2008;24:289-298.
- Koutayas SO, Vagkopoulou T, Pelekanos S, Koidis P, Strub JR. Zirconia in dentistry: Part 2. Evidence-based clinical breakthrough. *Eur J Esthet Dent*. 2009;4:348-380.
- Kukiattrakoon B, Hengtrakool C, Kedjarune-Leggat U. Chemical durability and microhardness of dental ceramics immersed in acidic agents. *Acta Odontol Scand*. 2010;68:1-10.
- Kuroda S, Shinya A, Yokoyama D, Comi H, Shinya A. Effects of coloring agents applied during sintering on bending strength and hardness of zirconia ceramics. *Dent Mater J*. 2013;32:793-800.
- Kvam K, Karlsson S. Solubility and strength of zirconia-based dental materials after artificial aging. *J Prosthet Dent*. 2013;110:281-287.
- Lima JM, Anami LC, Rippe MP, de Melo RM, Bottino MA, Valera MC, Araujo MA. Surface agents' influence on the flexural strength of bilaminated ceramics. *Braz Oral Res*. 2013;27:311-317.
- Manicone PF, Iommetti PR, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. *J Dent*. 2007;35: 819-826.
- O'Keefe KL, Powers JM, Noie F. Effect of dissolution on color of extrinsic porcelain colorants. *Int J Prosthodont*. 1993;6:558-563.
- Oh GJ, Park SW, Yun KD, Lim HP, Son HJ, Koh JT, Lee JT, Lee KK, Lee DJ, Lee KM, Fisher GJ. Effect of transition metal dopants on mechanical properties and biocompatibility of zirconia ceramics. *J Nanosci Nanotechnol*. 2013;13:44252-44255.
- Oh GJ, Seo YJ, Yun KD, Lim HP, Park SW, Lee KK, Lim TK, Lee DJ. Effects of chromium chloride addition on coloration and mechanical properties of 3Y-TZP. *J Korean Acad Prosthodont*. 2011;49:120-127.
- Özkurt Z, Kazazoglu E. Clinical success of zirconia in dental

- applications. *J Prosthodont.* 2010;19:64–68.
- Pecho OE, Ghinea R, Ionescu AM, de la Cruz Cardona J, Paravina RD, del Mar Perez M. Color and translucency of zirconia ceramics, human dentine and bovine dentine. *J Dent.* 2012;40:e34–e40.
- Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* 1999;20:1–25.
- Razzoog ME, Brien RL, Melinda MR, Kenneth BM. A comparison of conventional and titanium dental porcelain. *J Prosthet Dent.* 1994; 72:453–456.
- Rekow ED, Silva NRFA, Coelho PG, Zhang Y, Guess P, Thompson VP. Performance of dental ceramics: Challenges for improvements. *J Dent Res.* 2011;90:937–952.
- Römer H, Luther KD, Assmus W. Coloured zirconia. *Crystal Research and Technology.* 1994;29:787–794.
- Santos GC Jr, Boksman LL, Santos MJ. CAD/CAM technology and esthetic dentistry: A case report. *Compend Contin Educ Dent.* 2013; 34:764–770.
- Shah K, Holloway A, Denry IL. Effect of coloring with various metal oxides on the microstructure, color, and flexural strength of 3Y-TZP. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater.* 2008;87B:329–337.
- Shi L, Chen W, Zhou X, Zhao F, Li Y. Pr-doped 3Y-TZP nano-powders for colored dental restorations: Mechanochemical processing, chromaticity and cytotoxicity. *Ceram Inter.* 2014;40:8569–8574.
- Suttor D, Hauptmann H, Schnagl R, Frank S, inventors; 3M Espe AG, assignee. Coloring ceramics by way of ionic or complex containing solutions. *U.S. Pat.* 6,709,694;2004.
- Swiler DR. Pigments Inorganic. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.* 2005.
- Tuncel I, Eroglu E, Sari T, Usumez A. The effect of coloring liquids on the translucency of zirconia framework. *J Adv Prosthodont.* 2013;5:448–451.

- Vichi A, Louca C, Corciolani G, Ferrari M. Color related to ceramic and zirconia restorations: A review. *Dent Mater.* 2011;27:97-108.
- Yan G, Qiang ZF, Hui H, Yuan LZ, Ying L. Sintering behavior of Y-doped ZrO<sub>2</sub> ceramics: the effect of additive rare earth oxides. *J Ceram Process Res.* 2008;14:270-276.
- Yun KD, Ryu SK, Vang MS, Yang HS, Kim HS, Park SW. Shear bond strength of veneer ceramic and colored zirconia by using aqueous metal chloride solutions. *J Korean Acad Prosthodont.* 2010; 48:151-157.
- Zarone F, Russo S, Sorrentino R. From porcelain-fused-to-metal to zirconia: Clinical and experimental considerations. *Dent Mater.* 2011; 17:83-96.
- Zhao J, Shen Z, Si W, Wang X. Bi-colored zirconia as dental restoration ceramics. *Ceram Inter.* 2013;39:9277-9283.

-ABSTRACT-

# Evaluation of leaching components and color stability for colored dental zirconia with various coloring liquids

Soo-Hwang Seok, *B.S.*

Department of Dental Biomaterials Science,  
Graduate School, Seoul National University

(Directed by Professor Bum-Soon Lim, *Ph.D.*)

The increased aesthetic requirements and demands of patients have resulted in the developments of coloring liquid for zirconia. As coloring liquids were consisted of several metal oxides, components of heavy metals could be leached out and it deteriorated the color stability of zirconia. There were few research on these topics. The objective of this study was to evaluate the leaching components from the zirconia colored with various coloring liquids and color stability of the colored zirconia after accelerating aging with light and moisture.

Commercially available six coloring agents (A2 shade) were tested. Four coloring agents (AQU, BRU, DMA and LAV) specified the main components in their MSDS, but two coloring agents (RAI and INC) did not specify. 3Y-TZP powder (Acucera, Korea) were used to

prepare the disk-typed pre-sintered zirconia block. After application of coloring agents to pre-sintered zirconia block according to manufacturer's instruction, final sintering was performed. XRD analysis was done to detect formation of any secondary phases and phase transition of zirconia due to the addition of coloring agents. For the chemical stability test, ISO 6872:2008 was adopted and analytical equipments (ICP-AES and ICP-MS) were used to detect the leaching components. ISO 7491:2000 was adopted for the color stability test. After accelerated aging treatments, color coordinates (CIE  $L^*a^*b^*$ ) were measured using spectrophotometer and the color differences ( $\Delta E$ ) between light exposed section and non exposed section were calculated.

Effects of coloring liquid on the microstructure of zirconia were not observed using XRD analysis, however, small peak of yttrium (Y) was observed in INC. In CTL and all experimental groups, Fe, Y, Mn and Ni were detected after the chemical stability test using ICP-AES and ICP-MS. Small amounts of Er, Co, and Cr were detected some experimental groups. The test of chemical stability in acetic acid solution did not affect the color stability of the colored zirconia ( $\Delta E = 0.06 - 0.69$ ). After the accelerated aging treatment for 24 hrs, lightness ( $L^*$ ) and  $a^*$  values showed the increasing behavior, but  $b^*$  values did not show consistent changes. Color difference ( $\Delta E$ ) of CTL was 0.56, 1.61 for BRU, 1.26 for RAI, 1.16 for INC, 1.01 for DMA, 0.60 for AQU and 0.52 for LAV.

---

**Key words:** zirconia, coloring liquid, color stability, leaching components, accelerating aging

**Student number:** 2011-23825