

크롬염화물 첨가에 따른 지르코니아 색상 및 물리적 성질 변화에 관한 연구

오계정¹ · 서윤정¹ · 윤귀덕¹ · 임현필¹ · 박상원¹ · 이경구² · 임태관³ · 이도재^{3*}

¹전남대학교 치의학전문대학원 보철학교실, 2단계 BK21, ²타이타늄·특수합금부품 개발지원센터,

³전남대학교 신소재공학부 및 기능성 표면공학연구소

연구 목적: 본 연구의 목적은 색소체인 크롬염화물을 지르코니아에 첨가함으로써 지르코니아의 색상 및 물리적 성질, 그리고 미세구조가 어떻게 변화하는지 알아보고자 한다.

연구 재료 및 방법: 크롬염화물의 함량이 지르코니아 분말에 각각 0.06, 0.12, 0.25 wt%가 되도록 측정하고 알코올에 녹여 액상상태의 크롬염화물을 준비하였다. 지르코니아 분말과 각각의 액상상태의 크롬염화물을 혼합하고 혼합된 분말을 이용하여 디스크형태의 지르코니아 시편을 제작하였다. 제작된 시편은 1450°C에서 완전소결 후 색상 및 물리적 성질, 그리고 미세구조를 관찰하였다. 색상은 분광측색장치를 이용하여 국제조명위원회 (CIE) ISO 기준인 D65 광원, SCE 방식으로 측정하여 L*, C*, a*, b* 값으로 분석하였다. 밀도는 아르키메데스 법으로 측정하였고, 주사전자현미경과 X선 회절 분석기를 이용하여 시편의 미세구조 및 결정상을 관찰하였다. 파괴인성은 압흔 형성법 (Vickers indentation법)을 이용하여 시편에 압흔 형성 후, 광학현미경으로 압흔의 크기를 측정하고 이를 이용하여 파괴인성을 구하였다. 결과는 일원배치분산분석 (one-way ANOVA)으로 통계처리 하였고, Tukey test로 사후검정하였다.

결과: 1. 크롬염화물을 첨가하여 지르코니아의 색상을 조절할 수 있음을 확인하였으며, 크롬염화물 첨가 함량이 증가함에 따라 지르코니아 색상은 백색계통의 갈색에서 짙은 색의 갈색으로 변화하였다. 2. 크롬염화물의 첨가는 시편의 밀도를 점점 감소시켰으며, 크롬염화물이 첨가되지 않은 시편과 비교 시, 크롬염화물의 첨가량이 증가할수록 통계학적으로 유의한 차이를 보였다 ($P < .05$). 3. 크롬염화물이 첨가된 시편은 첨가되지 않은 시편에 비해 결정립 크기가 증가하였다. 4. X-선 회절 분석결과, 크롬염화물의 첨가 여부와 첨가 함량에 상관없이 지르코니아 결정상의 차이점은 관찰되지 않았다. 5. 지르코니아에 크롬염화물을 첨가 시 크롬염화물의 첨가 함량에 따라 파괴인성 값은 감소하였고, 특히 0.25 wt%의 크롬염화물을 첨가 시 가장 낮은 파괴인성 값을 보였다 ($P < .05$).

결론: 이상의 결과로 크롬염화물을 액체상태로 첨가하여 지르코니아의 색상을 조절할 수 있음을 확인하였으며, 제작한 유색 지르코니아의 색상은 자연치아 색상과 다소 차이가 있지만, 본 소재는 임상에서 사용되는 완전도재관 코어 (Core) 재료로써 사용할 수 있을 것으로 생각한다. (대한치과보철학회지 2011;49:120-7)

주요단어: 크롬염화물, 지르코니아, 색상, 물리적 성질, 미세구조

서론

지르코니아는 산화 지르코늄 (Zirconium oxide, ZrO_2)의 총칭으로 금속에 비해 지르코니아는 심미적이며 강도 면에서도 우수하고, 열전도가 금속 치과재료들보다 낮아 보다 생체 친화적이고, 알레르기 반응도 나타나지 않는 등 많은 장점 때문에 치과보철 재료로서의 활용이 크게 기대되고 있다. 지르코니아는 초기의 단일관 제작에서 점차 세라믹 포스트, 브릿지, 임플란트 지대치, 교정용 브라켓 등으로 그 활용범위가 점점 확대되어 가고 있다.^{1,5}

지르코니아의 고인성, 고강도의 물리적 성질에도 지르코니아는 너무 하얗고 불투명하여 채도가 낮은 전치부 색조를 재현할 시 너무 밝아 명도가 높아지므로 이러한 문제를 해결하기 위해 지르코니아 코핑을 얇게 하여 전장도재를 두껍게 하거나, 금속 도재판처럼 불투명도재로 지르코니아를 피개, 또는 지르코니아 자체의 채도를 높여 명도를 상쇄시켜 치과 보철물로서 사용하고 있다. 또한, 보철물 제작 시 최종 도재 수복물의 색상과 조화를 이루기 위하여 백색의 지르코니아에 자연

치의 색상을 부여하고 전장도재를 피개 하여 사용하는 방법을 이용하고 있다.

최근 지르코니아의 심미성을 부여하기 위하여 지르코니아를 취급하는 회사들은 색조가 가미된 유색 지르코니아를 소개하고 있지만, 이들 회사들은 유색 지르코니아를 제조하는 방법에 대해 자세히 공개하고 있지 않다. 단지 일반적으로 극소량의 금속산화물과 희귀 토류 산화물 (rare earth oxide)이 지르코니아의 색상을 부여하는데 사용되는 것으로 파악될 뿐이며 이에 대한 연구도 부족한 실정이다.

유색 지르코니아를 제작하는 방법은 크게 두 가지로 지르코니아 분말의 조성과정에 미리 색소체 (colorant)를 혼합하여 처음부터 색조를 부여한 지르코니아 블록을 제조하는 방법과 부분소결된 지르코니아를 일정 형태의 다공성 세라믹 하부구조로 만들고 이를 색소체 용액에 침지시켜 원하는 색조를 얻는 방법이 있다.^{6,7}

지르코니아 분말에 금속의 색소체를 섞어 블록을 제작하는 방법은 처음부터 색조를 부여할 수 있지만, 지르코니아 분말의 조성과정에서 고체의 색소체를 미세하고 균일하게 분포하

*교신저자: 이도재

500-757 광주광역시 북구 용봉로 77 전남대학교 신소재공학부 및 기능성 표면공학연구소 062-530-1697; e-mail, djlee8283@jnu.ac.kr

원고접수일: 2011년 1월 26일 / 원고최종수정일: 2011년 3월 23일 / 원고채택일: 2011년 3월 28일

* 이 논문은 2008년도 전남대학교 연구년교수연구비 지원에 의하여 연구되었음.

도록 혼합하기 어려워 이로 말미암아 최종소성 후 균일한 색상을 얻기가 어려우며, 물리적, 기계적 성질에 영향을 주어 강도를 저하시킬 수 있다.⁸ 유색 지르코니아 세라믹을 제작하기 위해 산화물 색소체를 첨가한 여러 연구에서 유색 지르코니아가 무색보다 물성이 오히려 약간 나빠지거나 변화가 없는 것으로 보고하고 있으나⁹ 이는 첨가량에 크게 의존할 것이며, 첨가성분의 분포가 균일함을 전제로 한 것이다.

유색 지르코니아의 경우, 안정된 색상의 발현, 제작방법 등의 공정과정이 확립되면 다양한 용도로 적용할 수 있으며, 이를 통한 보철물 제작에 대한 적용 가능성 또한 매우 쉽다. 보통 유리 등의 저온에서 사용되는 색소체와는 달리 지르코니아에 이용되는 색소체는 지르코니아의 제조공정 자체가 고온에서 행해지기 때문에 고온에서의 발색의 안정성이 특별히 요구된다. 또한, 이러한 유색 지르코니아의 제조에는 색소체뿐만 아니라 각각의 색소체 및 착색제의 종류, 첨가량 및 각 제조공정 변수에 대한 많은 주의가 요구된다. 그리고 색소체가 첨가됨에 따라 소결온도가 변하고, 미세구조에 영향을 미쳐 물리적 성질이 변하므로 안정된 유색 지르코니아 제조를 위해서는 재료, 성형, 소성, 가공 등 각각의 제조공정에 대한 확립이 필요하다. 이를 위해 제작된 유색 지르코니아의 색, 경도, 강도, 투과성 등을 측정하여 최적의 제조조건을 확립하지 않으면 안 될 것이다. 현재 이러한 지르코니아의 색상 발현에 관한 연구는 일부 지르코니아 재료의 인공치아 개발에서 아이보리 (ivory) 색상의 발현에 대한 연구가 이루어지고 있으나 자연치아와 비슷한 색상 발현에 대한 연구는 전혀 없는 실정이다.

금속염화물을 액체상태로 지르코니아 분말에 첨가하여 색상을 발현시키는 방법은 첨가량에 관계없이 시료에 균일한 분포를 부여할 수 있기 때문에 불균일 분포에 기인할 수 있는 물성의 저하를 최소화시킬 수 있으며, 안정화시킨 지르코니아 결정구조를 안정화상태로 유지시키는데 유리할 것으로 생각되었다.

이에 본 연구는 색소체로 금속염화물을 이용하여 금속염화물을 액체상태로 만든 후, 지르코니아 분말에 첨가하여 유색 지르코니아를 제작하였다. 구체적으로는 크롬염화물을 지르코니아에 첨가하여 소결함으로써 크롬염화물의 첨가에 따른 지르코니아 색상의 발현 및 기계적 성질, 그리고 미세구조가 어떻게 변화하는지 알아보고자 한다.

연구 재료 및 방법

1. 연구 재료

가. 지르코니아 분말

지르코니아는 상용의 분말 (KZ-3YF AC, KCM, Nagoya, Japan)을 별도의 가공 없이 사용하였다. 사용한 지르코니아 분말의 Y_2O_3 함량은 5.4 wt%였으며, 비표면적은 $8\text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. Table 1은 이 실험에 사용된 지르코니아 분말의 화학 조성 분석표이다.

Table 1. Chemical composition of the zirconia powder

Composition	Content (wt %)
ZrO ₂ (HfO ₂)	94.35% (< 5%)
Y ₂ O ₃	5.40%
Al ₂ O ₃	0.25%

Table 2. Experimental groups used in this study

Group	Chromium chloride content (wt %)
Co	—
Cr ₁	0.06
Cr ₂	0.12
Cr ₃	0.25

나. 크롬 염화물

색소체인 크롬염화물은 염화크롬 육수화물 ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$, Sigma-Aldrich, Germany)을 이용하였고, 상용의 염화크롬 육수화물을 별도의 가공 없이 사용하였다.

2. 연구 방법

가. 실험군의 분류

실험군은 지르코니아 분말에 색소체인 크롬염화물을 혼합하지 않은 대조군 (Co), 지르코니아 분말에 크롬염화물의 함량이 0.06 wt%가 되도록 혼합한 군 (Cr₁), 지르코니아 분말에 크롬염화물의 함량이 0.12 wt%가 되도록 혼합한 군 (Cr₂), 지르코니아 분말에 크롬염화물의 함량이 0.25 wt%가 되도록 혼합한 군 (Cr₃)으로 나누었으며, 이는 Table 2에 정리하였다.

나. 지르코니아 시편 제작

크롬염화물을 지르코니아 분말 함량에 각각 0.06, 0.12, 0.25 wt%의 비율이 되도록 척량하고, 3가지 함량의 크롬염화물을 알코올 2 ml에 용해하였다. 지르코니아 분말에 각각의 용해된 용액을 넣고, 혼합하여 3가지 농도를 갖는 지르코니아 분말을 준비하였다. 혼합이 끝난 분말은 상온에서 24시간 건조하였다.

혼합된 분말을 원통형의 성형 틀에 넣고, 1축 가압성형으로 2.2 MPa의 압력을 가하여 지름 20 mm, 지르코니아 성형체 각각의 높이가 1, 3, 9, 12 mm 크기를 가지는 원판형의 시편을 제작하였다. 성형된 시편은 전기로 (Lindberg model 51524, Lindberg, Watertown, USA)에서 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 400°C 에서 10시간 동안 유지 후, 다시 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 700°C 까지 온도를 올린 후 10시간 동안 열처리하여 염화물을 연소하여 휘발시켰다. 지르코니아 시편을 소성로에 그대로 유지한 채로 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 1040°C 까지 온도를 올린 후 90분간 유지하여 반소결하였다. 반소결된 성형체는 전기로 (Kavo Therm, Kavo, Biberach, Germany)를 사용하여 소성 스케줄에 따라 대기 분위기에서 1450°C 에서 9시간 소결한 후 로냉하였다.

다. 특성분석

1) 색상분석

색상분석을 위해 완전 소결된 지르코니아 시편은 각 군당 각각 3개씩 준비하였다. 지르코니아 시편은 물을 흘리면서 #180 다이아몬드 플레이트 (Shinil Diamond industrial Co, Korea)를 이용하여 시편의 최종 두께가 0.50 ± 0.01 mm이 되도록 조절하였다. 모든 시편의 연마는 Labopol-2 (Struers, UK)를 이용하여 시행하였고, 물을 흘리면서 #1200 실리콘 카바이드 페이퍼 (Struers, UK)로 최종연마 후, 초음파 세척기에서 20분간 세척하였다.

크롬염화물의 첨가에 따른 색상변화는 분광측색장치 Spectrophotometer Model CM-2600d (Minolta, Japan)로 국제조명위원회 (CIE: Commission Internationale de l'Eclairage)의 ISO 기준인 D65 광원을 채택하였고, 육안에 가깝게 SCE 방식으로 시야각 10° 에서 측정하였다.

색조측정을 위하여 zero 교정 박스를 이용하여 zero 교정을 시행하고, 표준 백색판을 이용하여 백색 조정 후, 백색판 (CIE $L^* = 95.31, a^* = 0.43, b^* = -1.86$) 위에 시편을 올려놓고 3 mm의 측정경을 시편에 밀착시켰다. 자동 평균 측정 횟수를 3회로 하여 각각의 시편마다 임의의 서로 다른 3개의 표면에서 측정하여 시편의 색상을 측정하였다. 3개의 표면에서 측정된 수치는 하나의 시편의 평균값을 나타내었고, 각 군당 각각 3개의 시편에서 총 9개의 수치를 얻었다. 측정값은 Spectra Magic software (CM-S9w, Minolta, Japan) 소프트웨어 프로그램을 이용하여 L^*, a^*, b^* 값으로 분석되었고, 채도 C^* 는 $C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]$ 로 계산되었다.

2) 밀도

지름 16 mm, 두께 8 mm의 시편이 측정되었다. 각 그룹 당 소결된 3개의 시편은 끓는 증류수에 담가 2시간 이상 끓인 후 아르키메데스 법(1)으로 밀도를 측정하였다.

$$\text{Density (g/cm}^3\text{)} = \frac{Wt_{(air)}}{Wt_{(air)} - Wt_{(water)}} \times \rho_{(water)} \quad (1)$$

여기에서 $Wt_{(air)}$ 는 대기 중에서 측정한 시편의 무게, $Wt_{(water)}$ 는 수중에서 측정한 시편의 무게, ρ 는 유체 (물)를 나타낸다. 여기서 유체는 물이므로 밀도를 1로 하여 계산하였다.

각 지르코니아 시편의 상대밀도는 3Y-TZP의 이론밀도 6.10 g/cm^3 와 측정밀도의 백분율로 구하였으며, 소결 밀도가 모두 90% 이상으로서 물의 침투에 의한 측정 오차는 크지 않을 것으로 판단되었다.

3) 미세구조 분석

완전 소결된 시편 (지름 16 mm, 높이 2.0 mm)은 물을 흘리면서 연마하였고 1100°C 에서 1시간 30분 동안 thermal etching 후 주사전자현미경 (S-4800, Hitachi, horiba, Japan)으로 표면의 미세구조를 관찰하였다.

4) 결정상 분석

지름 16 mm, 높이 2 mm의 시편을 분쇄하지 않고 표면 연마 후, X선 회절 분석기 (XRD; D/MAX Ultima III, Rigaku, Japan)을 이용하여 분석하였다. 회절 분석 조건은 $\text{CuK}\alpha$ 선의 X선을 사용하여 분당 2° 의 속도로 10° 에서 90° 의 범위에서 시행하였다.

5) 파괴인성

완전 소결된 시편은 주수 하에 #360, #600, #1200, #1500, #2400, #3000 다이아몬드 플레이트를 이용하여 순차적으로 연마하였다. 각각의 시편은 최종적으로 지름 16 mm, 높이 1.0 mm가 되도록 연마하였고, $3 \mu\text{m}$ 과 $1 \mu\text{m}$ 의 다이아몬드 페이스트로 각각 20분, 10분 연마하고 초음파 세척기에서 10분 세척하였다.

파괴인성은 압흔 형성법 (Vickers indentation법)을 이용하여 측정하였다. Vickers hardness indenter (Microwizhard HM-122, Mitutoyo, Japan)로 1 kgf (9.8 N)의 하중으로 10초간 각 시편 당 10회의 압흔을 형성한 후, 광학현미경으로 압흔의 크기를 측정하였다. Fig. 1은 시편에 Vickers 압자 압입시의 압흔상을 도시한 것이다. 영구변형의 크기를 표시하는 대각선의 반지름 a 와 초기균열 길이 c 를 측정하였으며, Vickers 경도 (H_v)는 식 (2)를 적용하였고, 파괴인성 (K_{IC}) 값은 Chantikul 등¹⁰⁾에 의한 다음의 식 (3)을 사용하여 계산하였다.

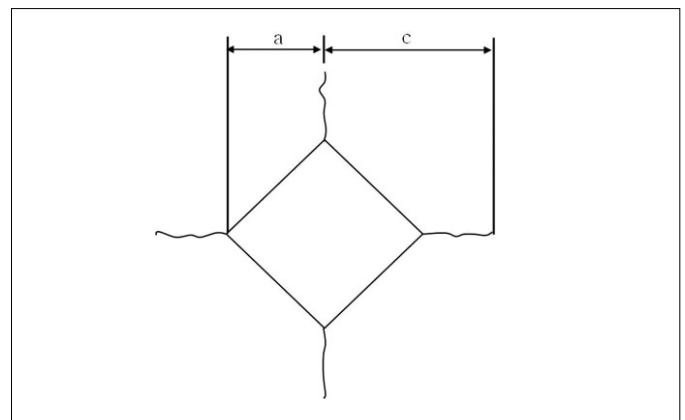


Fig. 1. Surface trace dimensions of Vickers indentation used to measure the half-diagonal (a) and the initial length (c).

$$H_v = 1.854/a^2 \quad (2)$$

$$K_{IC} = 0.016(EH_v)^{1/2}P/C^{3/2} \quad (3)$$

여기서 E 는 탄성계수, H_v 는 경도, P 는 사용한 indentation 하중, C 는 indentation의 중심에서부터 측정한 균열의 길이 (mm)이다.

라. 통계처리

결과는 SPSS Version 12를 이용하여 일원배치분산분석으로 통계처리 하였으며, Tukey test로 사후 검정하였다. P -value .05 이하 수준에서 유의성을 검정하였다.

결과

가. 색상분석

CIE L*a*b* 색공간에 의한 크롬염화물의 첨가량에 따른 지르코니아의 색상변화가 Fig. 2에 나타나 있다. 일반적으로 크롬염화물의 첨가는 지르코니아를 검은색계통의 갈색을 부여하였다. 크롬염화물을 첨가 시, 크롬염화물 첨가량이 증가함에 따라 지르코니아 시편의 명도 (L^*), 적색의 값 (a^*)과 황색의 값 (b^*)은 감소시켰고, 채도 (C^*)는 증가하였으며 백색계통의 갈색에서 짙은 색의 갈색으로 변화였다.

나. 밀도

Table 3과 Fig. 3은 크롬염화물의 첨가에 따른 지르코니아 시편들의 소결밀도와 이론밀도에 대한 상대밀도를 측정된 결과이다. 지르코니아 시편의 밀도는 크롬염화물을 0.25 wt% 첨가한 지르코니아 시편에서 가장 낮게 나타났으며, 유색 지르코니아

를 제작하는 경우 크롬염화물의 첨가량이 증가할수록 시편의 밀도는 점점 감소하였다. 크롬염화물을 0.06 wt%, 0.12 wt%, 0.25 wt% 첨가한 시편의 밀도는 크롬염화물이 첨가되지 않은 시편과 비교 시, 유의한 차이를 보였다 ($P < .05$).

그러나 각각의 시편의 상대밀도는 이론 밀도의 90% 이상으로 지르코니아에 크롬염화물의 첨가 시 치밀한 소결체를 얻는 것을 확인하였다.

다. 미세구조 분석

Table 3에 각각의 시편의 평균 입자크기를 나타내었으며, Fig. 4는 크롬염화물을 첨가하고 시편을 열처리한 후 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 지르코니아에 크롬염화물 첨가 시 미세균열이 없는 치밀한 미세구조를 가지는 것을 확인하였다. 크롬염화물이 첨가된 시편은 첨가되지 않는 시편에 비해 결정립 크기는 증가하였다. 또한, 크롬염화물의 첨가량이 증가할수록 결정립 크기도 증가하였으나 그 차이는 통계학적으로 유의한 차이를 보이지 않았다 ($P > .05$).

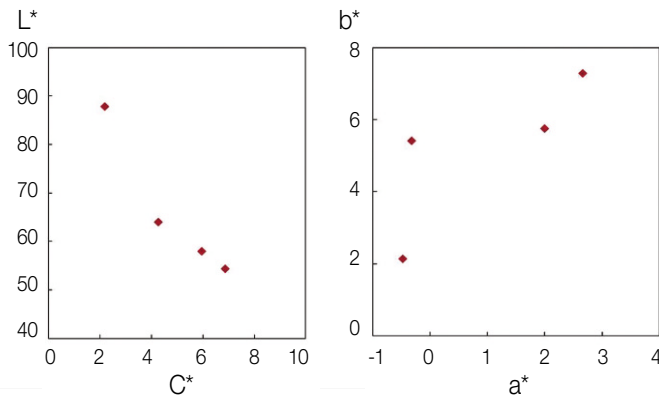


Fig. 2. L*-C* and a*-b* color coordinates of sintered 3Y-TZP with different weight percents of chromium chloride.

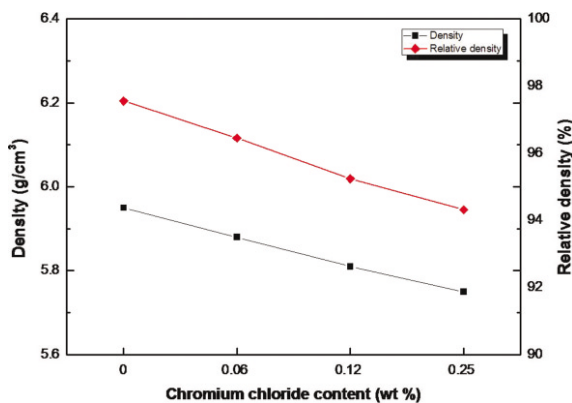


Fig. 3. Mean density and relative density of sintered 3Y-TZP with different weight percents of chromium chloride.

Table 3. Mean density, relative density, and grain size of sintered 3Y-TZP with different weight percents of chromium chloride

Group	Density (g/cm ³)	Relative density (%)	Grain size (μm)
Co	5.95 ^{cd}	97.55	0.49
Cr ₁	5.88 ^{bc}	96.45	0.53
Cr ₂	5.81 ^{ab}	95.24	0.54
Cr ₃	5.75 ^a	94.32	0.57

Identical letters (a, b, c or d) denote no significant difference at the $P \leq .05$ level.

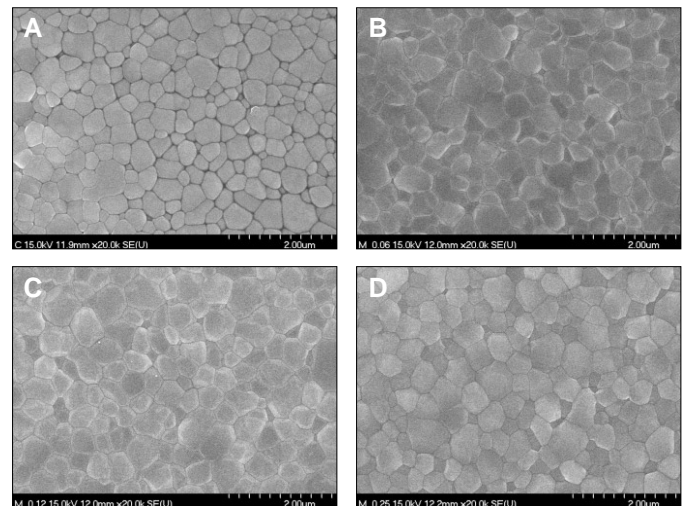


Fig. 4. SEM images of sintered 3Y-TZP with different weight percents of chromium chloride. A: 0 wt%, B: 0.06 wt%, C: 0.12 wt%, D: 0.25 wt%.

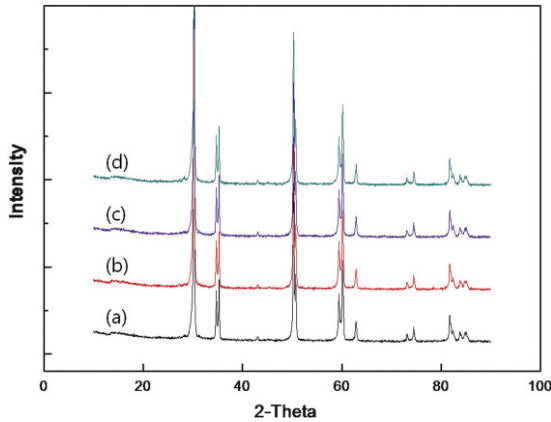


Fig. 5. XRD patterns of sintered 3Y-TZP with different weight percents of chromium chloride. (a) 0 wt%, (b) 0.06 wt%, (c) 0.12 wt%, and (d) 0.25wt%.

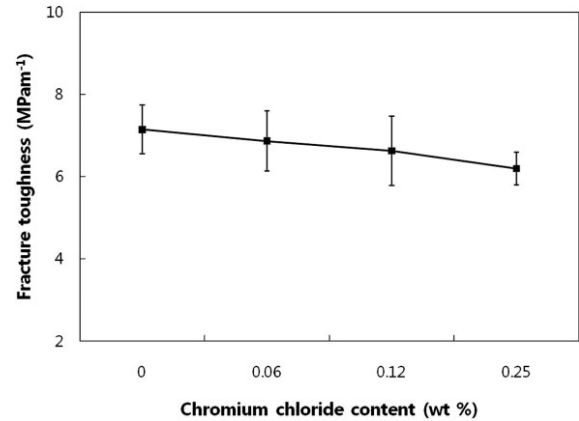


Fig. 6. Fracture toughness of sintered 3Y-TZP with different weight percents of chromium chloride.

Table 4. Mean fracture toughness of the experimental group (\pm SD)

Group	Fracture toughness (MPa \cdot m $^{1/2}$)
Co	7.14 \pm 0.59 ^b
Cr ₁	6.86 \pm 0.73 ^{ab}
Cr ₂	6.62 \pm 0.84 ^{ab}
Cr ₃	6.19 \pm 0.40 ^a

Identical letters (a or b) denote no significant difference at the $P \geq .05$ level.

라. 결정상분석

X-선 회절 분석결과, Fig. 5에서처럼 크롬염화물의 첨가 여부에 상관없이 상의 차이점은 관찰되지 않았다. 모든 시편의 주요 결정상은 정방정상이 관찰되었으며, 각각의 피크위치 또한 동일하게 나타났다.

마. 파괴인성

표면에서 압자 압입에 의한 압흔상과 대각선 방향으로 형성된 균열의 길이를 측정하여 지르코니아 시편의 파괴인성 값을 측정할 결과는 Table 4와 Fig. 6과 같다. 지르코니아에 혼합법으로 크롬염화물을 첨가 시 크롬염화물의 첨가량에 따라 파괴인성 값은 감소하였지만 그 변화는 미미하였다. 그러나, 크롬염화물을 0.25 wt% 첨가 시 가장 낮은 파괴인성 값을 보였다 ($P < .05$).

고찰

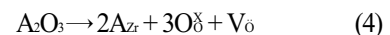
심미적인 치과보철물 제작을 위해서는 보철물은 자연 치아와 색상이 조화되어야 한다. 보철물 제작 시 색상의 결정 및 색상 조절은 아주 중요한 문제로 색상의 발현은 색소체의 처리 온도, mineralizer 성분과 첨가량, 원료인 지르코니아의 입자 크기 등과 밀접한 연관을 갖는다.¹¹

금속산화물의 첨가는 세라믹의 발색에 있어 금속산화물의

각 원소에 의해 여러 가지 색상을 얻을 수 있다는 장점이 있다.¹² 유색 지르코니아에 대한 자세한 자료는 공개되고 있지 않지만, 일반적으로 극소량의 산화철 (Fe_2O_3)이 열은 브라운 (Brownish)색을, 산화세륨 (CeO_2)이 크림 (Cream)색을, 산화비스무스 (Bi_2O_3)가 진한 크림 (Deep Cream)색을 부여하는데 사용되는 것으로 파악될 뿐이다. 그러나 유색 지르코니아 제작 시 매우 적은 양의 금속 산화물의 첨가으로도 지르코니아의 경도와 파절 인성, 굴곡강도 등의 물리적 성질에 영향을 줄 수 있음을 인지하고 있어야 한다.^{8,9}

기존의 연구들에서 유색 지르코니아 제작을 위한 금속산화물의 첨가가 지르코니아의 물리적 성질에 악영향을 끼치고 있어 이를 보완하기 위해 금속염화물을 이용한 연구를 진행하기로 하였다. 금속염화물은 활성도가 뛰어나 저 함량으로도 색조를 띄며, 염화물에 함유된 염소이온이 소성 중 대부분 휘발하여 완전제거가 가능하여, 지르코니아가 가지는 고인성, 고강도의 물리적 성질에도 영향을 미치지 않을 것으로 생각하였다. 예비실험을 통해 지르코니아에 금속염화물 첨가가 색조를 부여하는 것을 확인하였고, 특히 크롬의 금속원소가 함유된 지르코니아가 치아와 유사한색을 띄는 것을 확인하였다. 이에 본 연구는 지르코니아에 크롬염화물을 첨가하고 지르코니아의 백색의 단점을 보완하는 동시에 자연치아 색상을 구현하는 치과용 수복재료의 제작이 가능한지를 확인하기 위해 시행되었다.

지르코니아에 첨가된 크롬염화물이 유색의 지르코니아를 제작하는 과정은 다음의 Kröger-Vink (4)¹³과 같은 메커니즘에서 설명될 수 있다.



여기서 A는 전이금속 이온이며 V는 산소공공이다. Kröger-Vink 식에 의하면, A_2O_3 이 ZrO_2 에 첨가될 시, 지르코늄 자리에 전이금속 이온인 A^{3+} 치환됨으로써 상응하는 산소빈자리가 생성되고 분해된 산소원자가 전이금속 이온인 A^{3+} 와 결합을 함으

로써 산화물을 형성, 즉 유색의 지르코니아를 제작할 것으로 생각하였다.

색은 일반적으로 명도, 색상, 채도 등으로 설명된다. 1976년에 정한 국제조명위원회(CIE: Commission Internationale de l'Eclairage)는 $L^*a^*b^*$ 의 값으로 색을 표시한다. L^* 은 명도를, a^* 와 b^* 는 색상과 채도를 나타낸다. a^* 는 적색, $-a^*$ 는 녹색, b^* 는 황색, $-b^*$ 는 청색을 나타낸다. 색의 선명한 정도는 나타내는 채도 C^* 는 $C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$ 로 계산된다.

자연치아 색상은 L^* 값은 78.02 - 64.33, a^* 값은 2.77 - 2.63, b^* 값은 25.73 - 9.77 범위에 존재한다.¹⁴ 본 연구에서 비록 크롬염화물의 첨가에 따른 지르코니아 색상관찰을 위한 시편의 수가 작긴 하였지만, 크롬염화물의 첨가와 첨가량에 의해 지르코니아 색상이 달라짐을 알 수 있었다. 크롬염화물이 첨가된 지르코니아 시편의 색상은 자연치아 색상과 다소 차이가 있지만, 본 소재는 보철물 코어(Core)로 사용되는 재료로 임상에서 사용하기에 무리가 없는 것으로 생각한다. 또한, 지르코니아에 금속산화물을 첨가하여 색조를 부여하는 방법보다 금속염화물을 첨가할 시 지르코니아 분말의 색상이 더 균일하도록 분포되는 것으로 생각되었고, 다른 원소의 금속염화물을 본 연구와 같은 방법으로 지르코니아에 직접 첨가하여도 유색의 지르코니아 세라믹을 얻는데 아무런 문제점이 없을 것으로 판단된다. 그러나 보철물 제작 시 보다 자연치아의 색상과 조화를 이루기 위해서는 자연치아 색상 범위에 들어가도록 색상을 조절하는 방법에 대하여 추가적인 연구가 필요로 할 것으로 생각한다.

일반적으로, 재료에 제 2상을 직접 첨가함에 따라 단일상이 갖는 소결체보다 소결밀도가 감소하는 것으로 알려져 있다.¹⁵ 이는 제 2상의 응집화로 인하여 단일상의 소결속도를 감소시키는 것으로, 소결속도는 제 2상의 부피 분율이 증가할수록, 입자크기가 감소할수록 단일상을 갖는 압분체에 비하여 감소한다고 하였다.¹⁶

본 연구에서 지르코니아 분말에 직접 크롬염화물을 첨가하여 제작된 유색 지르코니아의 소결밀도는 단일상의 지르코니아보다 소결속도를 떨어뜨려 소결밀도를 감소시켰고, 또한 크롬염화물의 첨가량이 증가할수록 소결밀도를 감소시켰다.

상대밀도는 이론밀도에 대한 상대적인 값의 비율을 의미한다. 상대밀도는 이론밀도와 측정된 밀도의 백분율로 구하는데 상대밀도의 수치는 소결체의 치밀화를 확인할 수 있는 척도이다. 성형체 결합 가능성을 나타내는 상대밀도의 수치가 높을수록 소결체의 치밀화는 높다. 본 연구에서 비록 지르코니아 밀도 측정을 위한 시편의 수가 작긴 하였지만, 크롬염화물의 첨가량이 증가할수록 일정한 정도로 밀도가 낮아졌기에 각 군당 3개의 시편을 측정하여도 밀도 값에 신뢰도가 있을 것이라 생각되었고, 통계적인 유의성을 떨 것으로 생각되었다. 통계 분석을 통해 지르코니아 시편의 밀도는 크롬염화물을 0.25 wt% 첨가한 지르코니아 시편에서 가장 낮게 나타났으며, 유색 지르코니아를 제작하는 경우 크롬염화물의 첨가량이 증가할수록 시편의 밀도는 점점 감소하였다. 크롬염화물을 0.06 wt%,

0.12 wt%, 0.25 wt% 첨가한 시편의 밀도는 크롬염화물이 첨가되지 않은 시편과 비교 시, 유의한 차이를 보이는 것을 확인하였으나 지르코니아에 크롬염화물을 첨가한 각각의 시편의 상대 밀도는 이론 밀도의 90% 이상으로 제작된 유색 지르코니아는 치밀한 소결체를 얻는 것을 확인하였다.

유색 지르코니아 제작 시, 지르코니아에 첨가되는 발색 재료는 열적, 화학적으로 안정한 화합물 또는 고용체를 형성하여야 한다. 본 연구에서 크롬염화물을 지르코니아에 첨가 후, 결정상 관찰에서 크롬 화합물 또는 산화물 등의 다른 이차상의 형성이 나타나지 않는 것으로 보아 크롬염화물이 지르코니아 내부에서 화학적으로 안정한 고용체를 형성하였음을 알 수 있다. 또한, 모든 소결된 시편에서 정방정상이 관찰된 것은 크롬염화물이 지르코니아와 충분히 혼합되어 상온에서 안정한 지르코니아를 생성한 것으로 생각할 수 있으며, 본 연구에서 사용된 크롬염화물의 첨가 함량은 안정한 지르코니아의 생성을 저해하지 않은 정도의 혼합함량으로 생각된다.

치과 임상에서 사용하는 지르코니아 같은 경우, 지르코니아의 결정립은 일반적으로 0.2 - 0.5 μm 이다.¹⁷ 본 연구에서 크롬염화물을 지르코니아에 첨가하고 소결한 후, 크롬염화물이 지르코니아로의 고용이 이루어짐으로 인해 지르코니아 결정립의 성장을 유도하였을 것으로 생각한다. 크롬염화물의 첨가 때문에 지르코니아 결정립은 약간 증가하였으나 이는 미미한 정도였으며, 증가한 결정립의 크기 또한 치과 임상에서 사용되는 지르코니아의 허용범위에 크게 벗어나는 정도가 아니어서 지르코니아 유색화 과정에 크롬염화물의 첨가는 아무런 문제가 없는 것으로 생각된다.

치과용 세라믹의 문제점 중 하나는 낮은 파괴인성을 갖는다는 것으로 세라믹의 파괴인성이 낮을수록 임상에서의 세라믹 보철물의 안정성이 저하된다. 모든 치과세라믹은 임상 사용되기 전에 파괴인성의 측면을 생각하여야 한다. 파괴인성은 균열이 파급되어 감에 저항하는 재료의 성질로 정의된다. 파괴인성 값이 높을수록 이러한 재료로 제작되는 보철물은 좋은 기계적 성질을 갖는 것으로 간주하며 보철물의 수명에 강도보다 중요한 의미가 있다. 본 연구에서 이용된 Vickers indentation법은 Vickers 압흔이 생기는 표면이 기공이나 미세결함이 생성된 표면이라면 압흔의 균열 길이는 커질 것이며 이것으로 인해 낮은 파괴인성 값을 갖는다는 것을 의미한다.

본 연구에서 측정된 유색 지르코니아의 파괴인성 값은 치과 임상에서 사용하는 지르코니아가 가지는 파괴인성 값 6 - 8 MPam⁻¹의 수치를 만족하였다.¹⁷ 그리고 이전의 연구인 히토류 산화물 및 다른 금속 산화물을 첨가한 유색의 지르코니아보다 더 높은 수치의 값을 가지는 것을 확인하였다.^{11,18} 이는 금속염화물의 첨가가 금속산화물을 첨가한 지르코니아보다 물리적 성질에 영향을 덜 끼쳐 더 우수한 파괴인성을 갖는 유색 지르코니아를 제작할 수 있음을 보여준다. 또한, 크롬염화물이 첨가된 유색의 지르코니아는 여타의 기존 세라믹재료인 glass ceramic과 infiltrated ceramic 등의 치과용 도재보다 파괴인성이 다

소 높게 나타났다.¹⁹⁻²⁴ 본 연구에서 측정된 파괴인성의 결과는 크롬염화물이 첨가된 유색 지르코니아가 심미적인 요구가 필요한 전치 부위뿐만 아니라 강한 저작력이 전달되는 구치부에도 사용할 수 있어 구강 내 모든 곳에서 적용할 수 있을 것으로 생각된다.

결론

본 연구는 색소체인 크롬염화물을 지르코니아에 첨가하고 지르코니아의 색상 및 물리적 성질, 그리고 미세구조 등의 특성을 관찰하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 크롬염화물을 첨가하여 지르코니아의 색상을 조절할 수 있음을 확인하였으며, 크롬염화물 첨가 함량이 증가함에 따라 지르코니아 색상은 백색계통의 갈색에서 짙은 색의 갈색으로 변하였다.
2. 크롬염화물의 첨가량이 증가할수록 시편의 밀도는 점점 감소하였고, 크롬염화물이 첨가되지 않은 시편과 비교 시, 유의한 차이를 보였다 ($P<0.05$).
3. 크롬염화물의 첨가량이 증가할수록 지르코니아 결정립 크기도 증가하였으나 그 차이는 통계학적으로 유의한 차이를 보이지 않았다 ($P>0.05$).
4. X-선 회절 분석결과, 크롬염화물의 첨가 여부와 첨가 함량에 상관없이 지르코니아 결정상의 차이점은 관찰되지 않았다.
5. 지르코니아에 크롬염화물을 첨가 시 크롬염화물의 첨가량에 증가함에 따라 파괴인성 값은 감소하였고, 특히 0.25 wt%의 크롬염화물을 첨가 시 가장 낮은 파괴인성 값을 보였다 ($P<0.05$).

이상의 결과로 크롬염화물을 액체상태로 첨가하여 지르코니아의 색상을 조절할 수 있음을 확인하였으며, 제작한 유색 지르코니아의 색상은 자연치아 색상과 다소 차이가 있지만, 본 소재는 임상에서 사용되는 완전도재관 코어 (Core) 재료로써 사용할 수 있을 것으로 생각한다.

참고문헌

1. Meyenberg KH, Lüthy H, Schärer P. Zirconia posts: a new all-ceramic concept for nonvital abutment teeth. *J Esthet Dent* 1995; 7:73-80.
2. 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* 2002;5:165-76.
3. Wohlwend A, Studer S, Schärer P. The zirconium oxide abutment: An all-ceramic abutment for the esthetic improvement of implant superstructures. *Quintessence Dent Technol* 1997;1:63-74.
4. Keith O, Kusy RP, Whitley JQ. Zirconia brackets: an evaluation of morphology and coefficients of friction. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 1994;106:605-14.

5. Sundh A, Sjögren G. Fracture resistance of all-ceramic zirconia bridges with differing phase stabilizers and quality of sintering. *Dent Mater* 2006;22:778-84.
6. Aboushelib MN, de Jager N, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations. *Dent Mater* 2005;21:984-91.
7. Heffernan MJ, Aquilino 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* 2002;88:10-5.
8. Shah K, Holloway 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* 2008;87:329-37.
9. Bhushan S, Pober R, Giodano R. Coloration of partially stabilized zirconia. 83rd General Session & Exhibition of the IADR, Baltimore, MD, 2005; abstract no. 1775.
10. Chantikul P, Anstis GR, Lawn BR, Marshall DB. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II Strength method. *J Am Ceram Soc* 1981;64:539-43.
11. Yan G, Qiang ZF, Hui H, Yuan LZ, Ying L. Sintering behavior of Y-doped ZrO₂ ceramics: the effect of additive rare earth oxides. *J Ceram Process Res* 2008;14:270-6.
12. Cales B. Colored zirconia ceramics for dental applications. *Bioceramics* 1998;11:591-4.
13. Chiang YM, Birnie III D, Kingery WD. Chapter 2: Defects in ceramics, in physical ceramics: principles for ceramic science and engineering, Wiley MIT, New York, 1997, pp.101-84.
14. O'Brien WJ, Groh CL, Boenke KM. One-dimensional color order system for dental shade guides. *Dent Mater* 1989;5:371-4.
15. Shim DH, Lee YB, Kim YW, Oh KD, Park HC. Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃/t-ZrO₂ particulate composites. *J Korean Ceram Soc* 1999;36:734-41.
16. Ranjbar K, Rao BT, Mohan TRM. Effect of zirconia allotropes on fracture toughness α -alumina. *Am Ceram Soc* 1993;38:473-84.
17. Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater* 2008;24:299-307.
18. Sato K, Yugami H, Hashida T. Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics. *J Mater Sci* 2004;39:5765-70.
19. Gorman CM, McDevitt WE, Hill RG. Comparison of two heat-pressed all-ceramic dental materials. *Dent Mater* 2000;16:389-95.
20. Yilmaz H, Aydin C, Gul BE. Flexural strength and fracture toughness of dental core ceramics. *J Prosthet Dent* 2007;98:120-8.
21. Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. Pressable and alumina glass-infiltrated ceramics. *Dent Mater* 2004;20:441-8.
22. Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. *Dent Mater* 2004;20:449-56.
23. Wagner WC, Chu TM. Biaxial flexural strength and indentation fracture toughness of three new dental core ceramics. *J Prosthet Dent* 1996;76:140-4.
24. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* 1999;20:1-25.

Effects of chromium chloride addition on coloration and mechanical properties of 3Y-TZP

Gye-Jeong Oh¹, MSD, Yoon-Jeong Seo¹, MSD, Kwi-Dug Yun¹, DDS, MSD, Hyun-Pil Lim¹, DDS, MSD, PhD,
Sang-Won Park¹, DDS, MSD, PhD, Kyung-Ku Lee², PhD, Tae-Kwan Lim³, BSc, Doh-Jae Lee^{3*}, PhD

¹BK21 Project, Department of Prosthodontics, School of Dentistry, ²R&D Center for Titanium and Special Alloys

³Division of Materials Science and Engineering, Research Institute for Functional Surface Engineering,

Chonnam National University, Gwangju, Korea

Purpose: The purpose of this study was to examine the effects of chromium chloride addition on coloration, mechanical property and microstructure of 3Y-TZP. **Materials and methods:** Chromium chloride was weighed as 0.06, 0.12, and 0.25 wt% and each measured amount was dissolved in alcohol. ZrO₂ powder was mixed with each of the individual slurry to prepare chromium doped zirconia specimen. The color, physical properties and microstructure were observed after the zirconia specimen were sintered at 1450 °C. In order to evaluate the color, spectrophotometer was used to analyze the value of L*, C*, a* and b*, after placing the specimen on a white plate, and measured according to the International Commission on Illumination (CIE) standard, Illuminant D65 and SCE system. The density was measured in the Archimedes method, while microstructures were evaluated by using the scanning electron microscopy (SEM) and XRD. Fracture toughness was calculated Vickers indentation method and indentation size was measured by using the optical microscope. The data were analyzed with 1-way ANOVA test ($\alpha = 0.05$). The Tukey multiple comparison test was used for post hoc analysis. **Results:** 1. Chromium chloride rendered zirconia a brownish color. While chromium chloride content was increased, the color of zirconia was changed from brownish to brownish-red. 2. Chromium chloride content was increased; density of the specimen was decreased. 3. More chromium chloride in the ratio showed increase size of grains. 4. But the addition of chromium chloride did not affect the crystal phase of zirconia, and all specimens showed tetragonal phase. 5. The chromium chloride in zirconia did not showed statistically significant difference in fracture toughness, but addition of 0.25 wt% showed a statistically significant difference ($P < .05$). **Conclusion:** Based on the above results, this study suggests that chromium chlorides can make colored zirconia while adding in a liquid form. The new colored zirconia showed a slight difference in color to that of the natural tooth, nevertheless this material can be used as an all ceramic core material. (*J Korean Acad Prosthodont* 2011;49:120-7)

Key words: Chromium chloride, Zirconia, Color, Mechanical properties, Microstructure

*Corresponding Author: **Doh-Jae Lee**

Department of Materials Science and Engineering, Chonnam National University, Gwangju, 500-757, Korea

+82 62 530 1697; e-mail, dlee8283@jnu.ac.kr

Article history

Received January 26, 2011 / Last Revision March 23, 2011 / Accepted March 28, 2011