

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

석수황¹, 이유미¹, 이상혁¹, 문학룡², 양형철¹, 임범순^{1**}

¹서울대학교 치의학대학원 치과생체재료과학교실, 치학연구소, ²단국대학교 대학원 보건학과

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

Soo-Hweang Seok¹, Yu-Mi Lee¹, Sang-Hyeok Lee¹, Hag-Ryong Moon², Hyeong-Cheol Yang¹, Bum-Soon Lim^{1**}

¹Dept. of Dental Biomaterials Science and Dental Research Institute, School of Dentistry, Seoul National University, Seoul; ²Dept. of Oral Health, Graduate School, Dankook University, Cheonan, Korea.

(Received: Aug. 26, 2014; Revised: Sep. 8, 2014; Accepted: Sep. 8, 2014)

DOI : <http://dx.doi.org/10.14815/kjdm.2014.41.3.185>

ABSTRACT

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. Commercially available six coloring agents (AQU, BRU, DMA, LAV, RAI and INC) were tested. 3Y-TZP powder 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 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 were used. ISO 7491:2000 was adopted for the color stability test. After accelerated aging treatments, color coordinates (CIE $L^*a^*b^*$) were measured using spectrophotometer.

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 ions were leached. Small amounts of Er, Co, and Cr ions were released from 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 (ΔE) 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

서론

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 (Kelly와 Benetti, 2011). 치과용 세라믹 재료는 생체친화성, 심미성, 화학적 안정성 및 치태 축적 억제 등과 같은 우수한 특성이 있지만, 취성이 높고 인장강도가 낮은 문제점이 가지고 있다. 금속-세라믹 수복물의 경우, 기계적 강도는 충분하지만 금속 코어의 낮은 빛 투과성으로 적절한 심미성 재현이 제

* 본 연구는 2014년도 식품의약품안전처 용역연구개발과제의 연구개발비 지원 (141172의료평335)에 의해 수행된 것임.

** 교신저자 : 서울시 종로구 연건동 28 서울대학교 치과대학 치과생체 재료과학교실, 임범순

한될 수 있다 (Zarone 등, 2011). 따라서 심미성이 부족한 치과용 합금을 대체하기 위하여 다양한 강화형 세라믹들이 소개되었다. 최근에는 CAD/CAM을 이용한 고강도 세라믹인 지르코니아 적용이 크게 증가하고 있다 (Santos 등, 2013). 지르코니아는 1969년 처음으로 의료용 재료로 소개되었으며, 1990년에 근관용 포스트로 치과용으로 사용되기 시작하여, 현재는 세라믹 코어, 전부-세라믹관, 세라믹 브릿지, 교정용 브라켓 및 임플란트의 지대주 등 다양한 용도로 임상에 적용되고 있다. 최근에는 정밀도와 편리성이 개선된 CAD/CAM으로 복잡한 형태의 수복물/보철물도 제작이 가능하여 치과용으로서의 적용범위는 크게 증가하고 있다 (Koutayas 등, 2009; Özkurt와 Kazazoglu, 2010). Garvie 등 (1975)은 다양한 동소체, 열팽창계수와 탄성계수 및 마르텐사이트 상-전이 등의 지르코니아 특성이 철강 (steel)의 특성과 유사하여 지르코니아를 “ceramic steel”이라고 하였다. Y-TZP의 굴곡강도는 900-1200 MPa이며, 파괴인성은 9-10 MPa/m^{0.5}로 알루미늄계 세라믹의 2배, 리튬-다이실리케이트계 세라믹의 3배 정도 높다고 한다 (Manicone 등, 2007; Kelly와 Denry, 2008).

치과용 수복물의 색조는 심미적인 관점에서 매우 중요하다. 백색의 불투명한 지르코니아는 치과용 보철물로 적용하는 경우 자연치 색조 재현이 부족하여 완벽하게 심미성을 발휘할 수 없는 단점이 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 요구되는 상황이다. 치과용 지르코니아 제조사에서는 제조과정 중 색소를 첨가하여 제조한 유색 지르코니아 블록을 출시하고 있으며, 또한 술자가 직접 지르코니아에 색조를 부여할 수 있도록 착색 용액을 따로 출시하기도 하지만, 이러한 유색 지르코니아 또는 착색 용액들에 대한 충분한 정보들은 공개되지 않고 있다. 유색 지르코니아를 제작하는 방법은 크게 두 가지로 초기 지르코니아 분말에 미리 색소체인 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 (Suttor 등, 2004; Giodano와 Sabrosa, 2010).

금속 산화물을 이용하면 각 금속 원소의 특성에 따라 다양한 색상의 세라믹을 얻을 수 있다 (Cales, 1998; Hill 등, 2000). 그러나 지르코니아 분말에 금속 산화물을 첨가하여 블록을 제조하는 방법은 지르코니아 분말과 금속 산화물 분말의 균일한 혼합이 어려워 최종 소결 후 균일

한 색조 재현에 문제가 있을 수 있으며, 기계적 특성이 저하될 수도 있다. 색조 부여를 위하여 첨가한 금속 산화물들은 유색 지르코니아의 경도와 파괴인성에는 영향을 주지 않으나, 굴곡강도는 백색 지르코니아보다 유의하게 낮은 것으로 보고되어 소량의 금속 산화물 첨가로도 유색 지르코니아의 기계적 특성은 영향을 받을 수 있다 (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 등 다양한 요소에 영향을 받는데, 금속 산화물을 첨가하여 제조한 유색 지르코니아는 결정학적 또는 미세구조적으로 영향을 받아 기계적 특성이 변화될 수 있다. 예로, 첨가한 금속 산화물은 결정입자 크기에 영향을 미쳐 지르코니아의 안정성을 감소시키는 단사정계 (monoclinic) 결정상 형성이 용이하게 될 수 있다. 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 방법보다 균일한 색조 재현이 가능한 장점이 있다 (Yun 등, 2010; Oh 등, 2011). 그러나 Hjerppe 등 (2008)은 착색 용액으로 지르코니아 색조를 조절할 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 지르코니아의 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.

연구재료 및 방법

1) 연구 재료

백색 지르코니아에 색조를 부여하기 위하여 착색 용액으로 현재 사용되고 있는 상용 제품 중에서 A2 색조를 재현하는 착색 용액 6 종을 시험에 사용하였다 (Table 1). 4 종 (AQU, BRU, DMA, LAV)의 착색 용액은 주요 금속 성분 (Fe, Tb, Mn, Cr, Ni 및 Er 등)을 제조사가 MSDS

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 |

(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.

2) 연구 방법

(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℃에서 2 시간 유지하는 방법으로 부분 소결한 시편을 제작하였다.

(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℃에서 3 분간 건조시킨 다음 재가열하여 700℃에서 5 분간 유지) 과정을 실시하였다.

(3) 최종 소결 지르코니아

제조사의 설명서에 따라 착색 용액을 적용한 원판형 부분 소결 지르코니아 시편을 전기로 (Eco-therm ET, Neobiotech, Korea)에서 2 시간 동안 1,500℃까지 가열하여 2 시간 유지한 다음, 전기로 내에서 상온까지 냉각시켜 최종 소결한 지르코니아 시편을 제작하였다. 착색 용

액을 적용하지 않은 시편은 동일한 소결 과정으로 준비하여 대조군 (CTL)으로 사용하였다.

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

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

(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 6872:2008을 참고하였다. 4 vol% 초산 수용액 100 ml를 250 ml 용량의 파이렉스 유리용기에 넣고 80±3 ℃로 가열한 다음 시편을 침지시켰다. 시편을 넣은 용기는 밀봉하고, (80±3)℃의 항온기에 16 시간 보관하여 성분이 용출된 초산 수용액을 분석하였다. 시편에서 용출한 금속 이온, 즉, Zr^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Er^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} 및 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 측정이 가능한 ICP-MS (Elan 6100, Perkin Elmer Sciex, USA)로 분석하였다.

(6) 색 안정성 시험

착색 처리한 지르코니아 시편의 색 안정성 평가는 시편을 빛과 수분에 일정시간 노출시킨 후 색 안정성을 시험하는 방법을 규정하고 있는 ISO 7491:2000에 따라 실시하였다. 원판형 시편의 절반은 알루미늄 포일로 빛의

노출을 차단시키고 (Fig. 1), 나머지 절반은 빛에 노출시킨 상태로 Suntest CPS+ (Atlas, USA) 장치에서 가속시효 (accelerate aging) 처리하였다. 시편은 제논 중압 램프를 사용하여 빛에 노출시켰고, (37±5)°C 증류수에 침지하여 수분에 노출시켰는데, 노출 시간이 착색한 지르코니아의 색 안정성에 주는 영향을 알아보기 위하여 24, 48 및 96 시간 시편을 처리하였다. 가속시효 처리한 시편에서 빛에 노출된 부분과 노출되지 않은 절반 부분의 색 계수 (CIE $L^*a^*b^*$)를 각각 측정하였다.

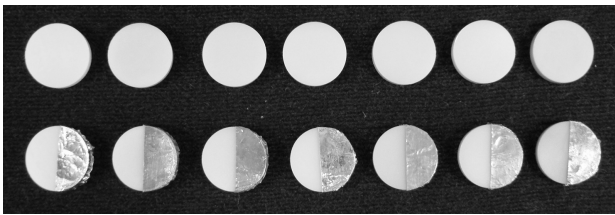


Figure 1. Specimens for color stability test (One-half of the specimen was covered with aluminium foil).

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 광원을 사용하여 정반사광 제거 방식인 SCE 모드로 측정하였다. 가속시효 처리에 의한 색 변화 (ΔE)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 측정된 값을 의미하고, 아래첨자 "2"는 빛에 노출되지 않은 시편 부위를 측정된 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. 또한 초산 용액에서 실시한 용출 시험이 시편의 색 변화에 주는 영향도 평가하였다.

연구결과

지르코니아에 착색 용액을 적용한 다음 최종 소결한 시편의 XRD 분석한 결과는 Fig. 2와 같다. 착색 용액을 적용하지 않은 대조군인 CTL의 경우에는 정방정계 (tetragonal) 결정상 회절선이 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 회절선이 관찰되었고, 2 차 결정상의 생성을 나타내는 추가 회절선 또는 결정상 변화를 보이는 회절선 이동 등은 관

찰되지 않았다 (Fig. 2a). 또한, LAV와 RAI군의 XRD 피크도 대조군과 유의한 차이를 보이지 않았지만, INC군의 경우는 28.23°에서 이트륨 (Y) 회절선이 관찰되었다 (Fig. 2b).

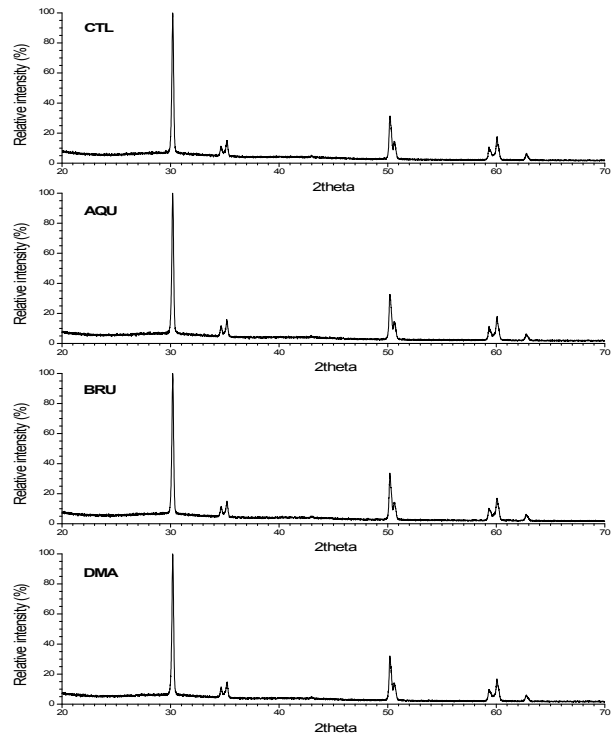


Figure 2a. XRD patterns of experimental groups (CTL, AQU, BRU, DMA).

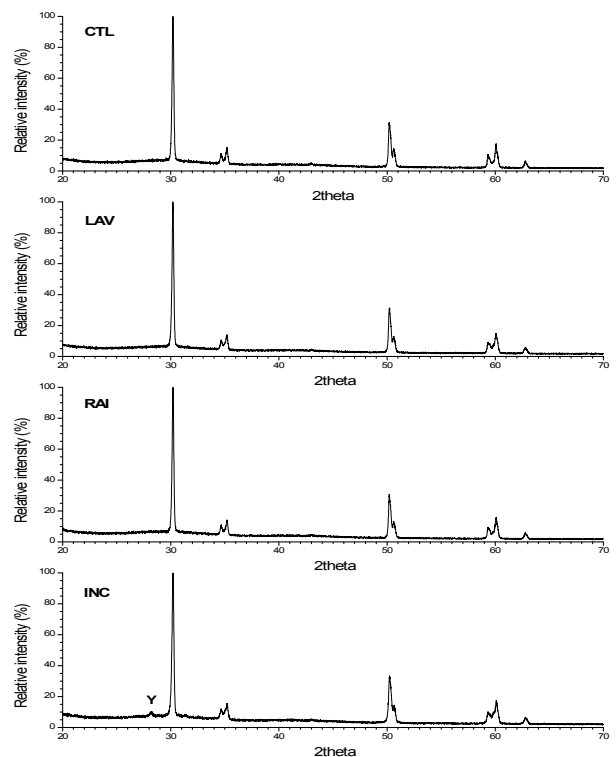


Figure 2b. XRD patterns of experimental groups (CTL, LAV, RAI, INC).

Table 2. 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.

Table 3. The concentration of elements leached from the sample for experimental groups (unit: ppb = µg/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.

Table 4. 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 |

시편을 4 vol% 초산 수용액에 넣고 항온기 (80±3°C)에서 16 시간 용출시킨 용액을 대상으로 용출된 성분을 ICP-AES와 ICP-MS로 분석한 결과는 Table 2와 3에 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 2). 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 수용액 내로 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 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

Table 5. 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 |

Table 6. 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 |

원소는 상대적으로 많은 양이 검출되었는데, BRU군에서 788.47 ppb가 검출되었고, INC군에서는 74.34 ppb가 검출되었다.

시편을 4 vol% 초산 수용액에 넣고 항온기 (80±3℃)에서 16 시간 용출시킨 다음 시편의 색 계수 (CIE $L^*a^*b^*$)를 측정된 결과는 Table 4와 같다. 용출 시험에 따른 시편의 색 계수 값 변화 중에서 밝기를 나타내는 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 ($p>0.05$). 따라서 용출 과정으로 발생한 색 변화 (ΔE)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 ($p>0.05$).

초산 수용액에 용출하는 시간이 색 변화에 주는 영향을 평가하기 위하여 시편을 항온기 (80±3℃)에서 48 시간 처리한 후 색 계수 값도 측정하였다 (Table 5). 각 시험에는 알루미늄포일로 빛 노출 차단 부위를 동일하게 유

지할 수 없어 새로 제작한 시편을 사용하였으며, 따라서 용출전의 색 계수 (CIE $L^*a^*b^*$) 값에 차이가 있었다. 그러나, 사용한 시편은 색 계수 값은 16 시간 용출한 시편의 경우와 유사하였으며, 색 변화 (ΔE) 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 6과 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 (ΔE)는 대조군이 0.56이었으며, 실험군인 경우 BRU의 ΔE 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.

가속시험 처리장치에서 시편을 처리한 시간이 색 변화에 주는 영향을 평가하기 위하여 처리시간을 24, 48 및 96 시간으로 증가시키며 색 계수를 측정하여 색 변화 (Δ

E' 를 계산하였는데 (Fig. 3), 가속시효 처리시간이 증가하여도 색 변화 정도는 증가하지 않았으며, 처리시간과 색 차이 값은 상관성을 보이지 않았다.

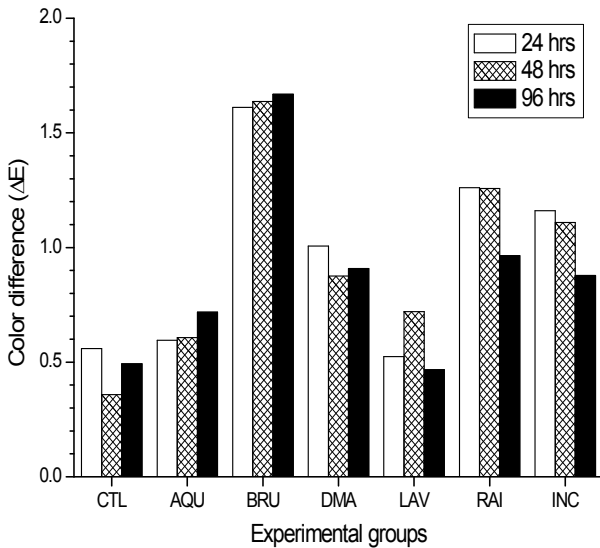


Figure 3. Color change of experimental groups after the accelerated aging test as a function of treatment periods.

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). 자연치와 유사한 색조를 재현하기 위하여 금속 산화물을 첨가하여 제조한 유색 지르코니아는 결정학적 또는 미세구조적인 변화가 일어날 수 있다. 예를 들면, 첨가한 착색제는 2 차 결정상을 형성하거나 지르코니아 결정입자 크기를 증가시켜 저온열화 (LTD)를 유발시킬 수 있는 monoclinic 결정상 형성을 용이하게 할 수 있다. Yan 등 (2008)은 착색제로 Pr_6O_{11} 과 CeO_2 분말을 3Y-TZP 분말에 첨가하여도 지르코니아의 소결과정에는 영향을 주지 않고 자연치의 상아질과 유사한 색조를 재현할 수 있었다고 하였다. Kaya (2013)은 착색제로 Fe_2O_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 분

석한 결과 INC군을 제외한 실험군에서 대조군과 동일한 XRD 피크가 관찰되어 2 차 결정상의 생성이나 monoclinic 결정상으로의 상-전이 등은 관찰되지 않았으나, INC군에서만 착색 용액의 성분으로 추정되는 이트륨 피크가 관찰되었는데 지르코니아의 상-전이 또는 미세결정구조의 변화는 볼 수 없었다.

Römer 등 (1994)은 지르코니아에 희토류 산화물을 1 mol% 이하로 첨가하여 다양한 색조를 재현할 수 있다고 하였는데, 희토류 원소 중에서 Pr은 오렌지-갈색, Nd는 연보라색, SM은 노란색, Tb는 옅은 노란-오렌지색, Dy는 옅은 노란색, Ho는 노란색, Er은 분홍색, Tm은 녹색 등을 재현할 수 있다고 하였다. 또한 전이금속 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 알루미늄의 착색을 위하여 Pr, Er, Fe, Co, Ni 및 Cu 등의 금속 성분을 한가지 이상 (0.001-15 wt% 정도) 함유한 착색 용액에 관한 특허를 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 안전성에 문제가 될 수 있을 뿐 아니라 장기간 색 안정성을 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, 글라스세라믹, 알루미늄 및 지르코니아 등)의 화학적 안정성은 차이가 있을 수 있으며 세라믹 구성 성분 중에서 Na, K, Mg, Si, Al 및 Li 등의 성분들이 용출될 수 있다고 한다 (Jakovac 등, 2006). 치과용 세라믹의 화학적 용해도 평가법은 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 3 종의 지르코니아를 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 성분과 용출량에 대한 평가도 필요할 것으로 보였다.

Kukiatrakoon 등 (2010)은 장식 포세린, 알루미늄 포세린, 백류석-강화형 포세린 및 불화인회석 세라믹 등을 다양한 유기산 용액에 24, 96 및 168 시간 용출시킨 시편을 EDX로 분석한 결과 산 용액에 처리하는 시간이 증가할수록 각 세라믹의 주요 구성 성분 함량이 감소하였다고 하였다. Kvam과 Karlsson (2013)은 3 종의 지르코니아를 4 vol% 초산용액 (80 °C)에 7 일간 용출시킨 초산 용액을 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 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로 매우 낮았다고 하였다. Oh 등 (2013)은 3 종의 금속 (Cr, Mo 및 V) 염화물로 제조한 착색 용액을 지르코니아에 적용한 유색 지르코니아의 기계적 특성과 생체적합성을 평가한 결과 착색 용액을 적용함에 따라 기계적 특성이 약간 감소될 수는 있지만, 치근섬유아세포 부착과 증식은 영향을 주지 않았다고 하였다.

본 연구에서는 착색 용액을 적용한 지르코니아 시편을 4 vol% 초산용액 (80°C)에 16 시간 침지시킨 후 초산 용액을 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 LAV군

에서 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 유출량은 직접적인 상관성이 없는 것으로 보였다. 또한 본 논문에서는 4 vol% 초산용액에 침지시킨 시간을 ISO에서 제시한 16 시간에서 48 시간으로 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 색조의 저용용 포세린 4 종을 대상으로 색 안정성을 평가하였는데, D65 daylight를 재현할 수 있도록 4,500 W 제논 아크 램프가 장착된 가속 시험 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 가속시효 처리할 경우 임상에서 1 년 경과한 경우와 유사한 효과를 얻을 수 있다고 하였다. Razoog 등 (1994)은 치과용 도재 2 종을 대상으로 100, 300, 600 및 900 시간 가속시효 처리하여 색 안정성을 평가하였는데 초기 100 시간 이내에 대부분의 색 변화가 진행된다고 하였고, Ertan과 Sahin (2005)도 치과용 세라믹의 색 변화는 100 시간 정도 가속시효 처리만 하여도 신뢰할만한 결과를 얻을 수 있다고 하였다. Heydecke 등 (2001)은 치과용 알루미늄 세라믹인 Procera에 비니어링 포세린을 올린 시편을 가속 시험 장치인 Weather-O-meter Ci3000+에서 300 시간 처리한 다음 색 안정성을 측정하였는데, 색 변화 (ΔE)는 모두 3.7 이하로 임상적으로 만족할만한 결과를 보였다고 하였다. 그들은 가속시효 처리 전과 후의 색 계수를 측정 한 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 연구에서는 가속시효 장치인 Suntest CPS+ (Atlas, USA)에서 다양한 착색 용액을 적용

한 시편을 24, 48 및 96 시간 처리하여 처리시간에 따른 색 안정성을 평가하였는데, 시효처리 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 비스무트 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 경우 보다 더 깊은 오렌지색이 재현되었다고 하였다.

Aboushelib 등 (2008)은 지르코니아에 착색제를 첨가하면 지르코니아 구조가 변화될 수 있기 때문에 비니어링 포세린과의 결합을 위해서 기존 방식과는 다른 표면처리가 필요하다고 하였지만, Aktas 등 (2013)은 유색 지르코니아가 비니어링 포세린과의 결합을 특별하게 약화시키지 않으나, 다만 비니어링 포세린 자체의 물성이 지르코니아와의 결합에 유의한 영향을 줄 수 있다고 하였다. Kuroda 등 (2013)도 착색 용액은 치과용 지르코니아의 기계적 특성에 유의하게 나쁜 영향을 주지 않는다고 하였고, Lima 등 (2013)도 착색 용액은 치과용 세라믹의 굴곡강도에 영향을 주지 않는다고 하였다.

결 론

본 연구에서는 현재 지르코니아에 색조를 부여하기 위하여 사용되고 있는 6 종의 착색 용액을 적용한 지르코니아 시편을 X-선 회절 분석기로 결정 구조의 변화를 관찰하였다. 착색 처리한 지르코니아 시편의 용출 성분을 분석하였고, 색 안정성을 평가하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 대부분의 경우 착색 용액 적용에 따른 지르코니아 결정상의 변화 또는 2 차 결정상 생성 등을 보이는 XRD 피크는 관찰되지 않았지만, INC군에서는 작은 이

트럼 회절선이 관찰되었다.

2. 초산 용액에서 시편을 16 시간 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 16 시간 용출시험한 시편의 색 계수 (CIE $L^*a^*b^*$)를 측정된 결과 성분 용출에 따른 지르코니아의 유의한 색 변화 ($\Delta E = 0.058 - 0.689$)는 관찰되지 않았다.
4. 가속시효 시험기에서 24 시간 처리한 시편의 색 계수를 측정된 결과 L^* 값은 증가하며 밝아지는 경향을 보였고, a^* 값은 약간 증가하는 양상을, b^* 값은 특정한 변화 경향을 보이지 않았다. 대조군의 색 변화 (ΔE)는 0.56이었으며, BRU군은 1.61로 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.

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 유지를 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.

참 고 문 헌

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.

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.

Calés B. Colored zirconia ceramics for dental applications. In *Bioceramics vol 11*; LeGeros RZ, LeGeros

- JP, Eds.; World Scientific Publishing Co. Ltd: New York, NY, USA, 1998, pp. 591-594.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Razzoog ME, Brien RL, Melinda MR, Kenneth BM. A comparison of conventional and titanium dental porcelain. *J Prosthet Dent.* 1994;72:453-456.
- 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.
- 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;14:270-276.
- 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.