

## Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 수용액의 농도와 침지시간에 따른 지르코니아의 색상 및 특성 변화

서정일, 박원욱, 고재숙  
진주보건대학교 치기공과

### The change of color and physical properties of zirconia according to the variation of concentration and dipping time of Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution

Jeong Il Seo, Won Uk Park, Go Jae-Sook  
Dept. of Dental Laboratory Technology, Jinju Health Sciences College

#### [Abstract]

**Purpose:** The increased aesthetic requirements and demands of patients have resulted in the developments of coloring liquid for zirconia.

**Methods:** In this study, zirconia block was dipped into Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution, which showed a color and then concentration of Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and zirconia's color and physical properties depending on the dipping time were observed and compared with exclusive coloring solutions. As the result, the following conclusions were obtained.

**Results:** When compared with the specimens that were colored using exclusive solutions, L\* value rose overall depending on the concentration of Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and a\* value was red in the form of (+) in all the specimens. Also, b\* value was in the form of (+) at 0.5 to 1 βfl, but was in the form of (-) at 1.5 to 2 βfl. The dipping time did not highly influence L\* value, but a\* value and b\* value were directly opposite to the specimens, which were not colored, except the sample that was dipped for only 2 seconds. When compared with exclusive coloring solutions, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> had the most similar color at 0.5 to 1 βfl and the longer the coloring time, the higher the rate of color change became. In relation to the density change depending on the addition of Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, there was the lowest density at 2 βfl and the density was increased in the specimens that were not colored.

**Conclusion:** These results show that Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution can be used to make colored zirconia. It is expected that newly made colored zirconia can be used in clinical practice because the colored zirconia not only possesses the mechanical properties that all ceramic core material should have but also was biocompatible to a living cells.

○ **Key words :** 3Y-TZP zirconia, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution, Color order system

교신저자	성명	서 정 일	전화	010-4588-2844	E-mail	mak2875@hanmail.net	
	주소	경남 진주시 의병로 51 (상봉동) 진주보건대학교 치기공과					
접수일	2016. 10. 18		수정일	2016. 12. 16		확정일	2016. 12. 21

## I. 서 론

지르코니아는 파괴 강도, 내산성, 마모저항 등이 높아서 다른 세라믹 재료에 비하여 산업용 또는 의료용으로 많이 사용되고 있다 (SundhA et al, 2006).

최근 심미성을 갖춘 지르코니아 보철물 제작을 위한 노력의 일환으로 치아 색상과 유사한 지르코니아와 관련된 연구가 계속 진행되고 있다. 색조가 가미된 유색 지르코니아에 대한 연구들은 유색화 과정시 첨가되는 고체색소와 제작방법에 대한 구체적인 정보를 기술하지 않은 상태이나 단지 극소량의 금속산화물과 희토류 산화물이 지르코니아에 색상을 부여하는데 사용되는 것으로 파악될 뿐이며, 유색 지르코니아 제작방법도 크게 두 가지 방법을 이용하여 제작되는 것으로 알려져 있다(Shah K et al, 2008).

유색 지르코니아에 대한 대부분의 기존 연구는 주로 금속산화물을 이용하여 고체 색소를 지르코니아 분말에 혼합하여 유색 지르코니아 블록을 제작하는 것이었다 (Huang H et al, 2006). 이러한 금속산화물을 이용한 지르코니아 발색은 각 원소에 의해 여러 가지 색상을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 그러나 지르코니아 분말에 금속산화물을 섞어 유색 지르코니아를 만드는 방법은 지르코니아 분말의 조성과정에서 금속산화물을 균일하게 분포하도록 혼합하기 어려워 최종 소성 후 균일한 색상을 얻기가 어려우며, 물리적 성질에 영향을 주어 강도가 저하될 수 있다.

CAD/CAM system의 발달로 치과용 보철물 제작으로 사용이 확대되고 있는 지르코니아는 자체 색상이 불투명한 백색을 띄고 있어 보철물 제작 시 자연스러운 색감을 재현하는데 어려움이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 제조사들은 색조 첨가 유색 지르코니아를 제조하고 있다.

금속 산화물을 이용하면 각 금속 원소의 특성에 따라 다양한 색상의 세라믹을 얻을 수 있다고 알려져 있다 (R.G.Luthardt et al, 2002). 기성제품도 이 방법으로 제조하고 있으나 단가가 높다는 문제점이 있다.

본 연구에서는 치과용 재료로서 그 응용분야가 넓어지고 있는 지르코니아의 색조를 조절하는 방법의 하나로 산화물을 혼합하는 공정보다 비용이 저렴한 금속염 수용액

을 침지하는 공정을 실험하고자 하였다. 산화물 대신  $Fe(NO_3)_3$ 수용액을 침지시키는 방법으로 유색 지르코니아를 제조하고 물성을 평가하여 금속염 수용액 침지공정이 저렴한 제조공정으로 선택될 수 있는지의 가능성을 알아보고자 하였다.

## II. 연구 방법

### 1. 연구 재료

본 실험에 사용된 지르코니아 시편은 3Y-TZP(TOSOH, Japan)의 Zmatch Block을 사용하였으며 Table 1에 화학 조성을 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of zirconia.

$ZrO_2+HfO_2+Y_2O_3+Al_2O_3$	>99.9
$Y_2O_3$	$5\pm 0.2$
$Al_2O_3$	$\leq 0.25$

시편의 크기는 지름 12mm, 두께 1mm의 원판형의 시편을 Fig. 1과 같은 형태로 총 40개를 저속 절단기로 절단하여 #2000 SiC paper로 연마하였다.

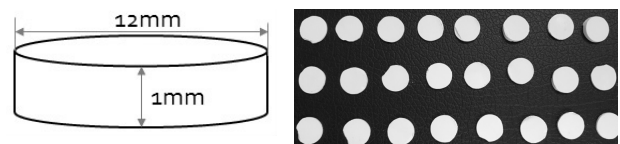


Fig. 1. Configuration of test specimen.

지르코니아 침지를 위해 사용된 염화물은 Fe 금속원소가 함유된 금속염화물 수용액으로 Iron(III) nitrate enneahydrate(Ferric nitrate enneahydrate,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O=404.00$ )을 사용하여 제조하였으며 그 구성 성분은 Table 2와 같다.

금속염화물의 무게를 측정하고, 증류수에 용해하여 각각의 금속염화물 수용액이 0.5mol, 1mol, 1.5mol, 2mol의 농도가 되도록 준비하였다.

Table 2. Chemical composition of Fe chloride.

Assay	above 98.0%
Solubility in water	passes test
Chloride	below 0.005%
Sulfate	below 0.02%
Copper(Cu)	below 0.005%
Zinc(Zn)	below 0.01%
Lead(Pb)	below 0.01%
Arsenic(As)	below 0.001%

임상에서 지르코니아 색상 발현에 사용하고 있는 색소체 용액 COLOUR LIQUID WATER BASED(하이덴탈코리아, 한국)은 금속염화물 수용액과 비교를 위해 사용하였고 구성성분을 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Composition of the coloring solution.

Element	Composition
Water	>80%
Polyethylene Glycol	<15%
Iron nitrate Nonahydrate	<15%
Chrome nitrate Nonahydrate	<15%
Manganese nitrate hex hydrate	<15%
Nitrates on metallic and non-metallic base	<80%
Various colour pigment	<1%

## 2. 시편 제조

Fig. 2는 원판형의 시편을 농도에 따른 색상과 물리적 성질을 알아보기 위하여 0.5mol, 1mol, 1.5mol, 2mol의 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>수용액에 각각 5분씩 침지시켰으며 대조군은 기성 컬러링 용액에 5분 동안 침지시켰다.



a) dipping



b) drying



c) sintering

Fig. 2. Manufacturing process of specimen.

또한 침지 시간에 따른 색상 및 특성 변화를 관찰하기 위하여 2초, 2분, 10분 30분 동안 0.5mol의 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>수용액에 침지시킨 후 시편을 완전히 건조시킨 후 전용 소결로(Sintering Furnace 3F, SINOSTEEL, CHINA)를 이용하여 Table 4과 같은 조건으로 소결을 실시하였다.

Table 4. Sintering schedule.

Temperature	Main content
Room Temp ~ 900°C	3 hr
900°C ~ 1500°C	4 hr
1500°C	2hr keeping

## 3. 색상 평가

Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>수용액에 침지후 건조 및 소결을 마친 지르코니아 시편의 색상 평가를 위하여 MINOTA CR-10(Japan)를 사용하여 색조측정을 하였다. 색조 측정을 위하여 시편을 백색판 (CIE L\*=95.31, a\*=0.43, b\*=-1.86) 위에 올려놓은 후 측정경을 시편에 밀착시켰다. 자동 평균 측정 횟수를 3회로 하여 각각의 시편마다 임의의 서로 다른 3개의 표면에서 색상을 측정하였다. 한 면당 3회 측정하여 하나의 평균값을 구하였고, 각 군당 3개의 시편에서 총 9개의 수치를 얻었다. 측정값은 Shadepilot software 프로그램을 이용하여 표색계의 L\*, a\*, b\* 값으로 분석하였다.

## 4. 밀도측정

소결시편의 밀도측정은 ASTM C373-72에 준하여 함수법에 의해 측정하였다.

$$\text{Bulk Density(g/cm}^3\text{)} = \text{Wd}/(\text{Wsat}-\text{Wsus})$$

$$\text{W}_d = \text{Drying Weight(g)}$$

$$\text{W}_{\text{sat}} = \text{Saturation Weight(g)}$$

$$\text{W}_{\text{sus}} = \text{Suspension Weight(g)}$$

## 5. 미세구조 관찰

Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>수용액의 농도와 침지 시간에 따른 지르코니아 시편의 미세구조를 조사하기 위하여 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>수용액에 침지하고 건조 후 소결을 마친 시편의 표면을 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope,

Philips XL 30 S FEG, Netherland)으로 관찰하였다.

### 6. 비커스 경도 시험

Fig. 3은 대면각  $\alpha=136^\circ$ 의 다이아몬드 4각뿔 입자를 사용하여 시편 면에 피라미드형 자국을 만들어 하중을 영구 홈의 대각선 길이로부터 구한 면적으로 나눈 값이다.

경도 측정을 위해 Micro Vickers hardness tester(JT TOHSI INC. mmT-3)로 1 Kgf의 하중을 10초간 적용하여 d값을 측정하였으며 각 시편당 5회씩 측정하였다. 경도 값은 다음 공식으로 계산되었다.

$$HV = \frac{F}{A} \approx \frac{0.01819F}{d^2},$$

where  $F$  is in N and  $d$  is in millimeters.

여기서 Hv : 비커스경도,

P : 하중(kgf),

d : 홈의 대각선 길이(mm),

$\alpha$  : 다이아몬드의 대면각.

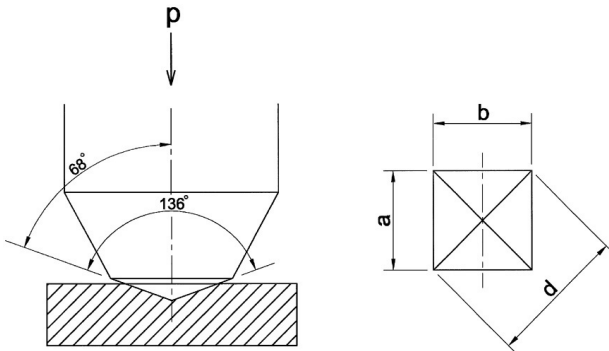


Fig. 3. Schematic for measure of vickers hardness.

## III. 결 과

### 1. Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 수용액의 농도에 따른 색상 및 물리적 특성

#### 1) 색상 L\*, a\*, b\* 변화

Table 5는 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>의 농도에 따른 지르코니아 블록의 색상 변화를 관찰하기 위하여 시편을 0.5mol, 1mol, 1.5mol,

2mol의 염화물에 침지하고 건조 후 소결하여 색차계(MINOLTA CR-10, Japan)를 이용하여 L\*, a\*, b\*의 분석 값을 나타내었다.

Table 5. Color Analysis Data for colored zirconia Specimens. (different concentration)

solution	mol	N	L*	a*	b*
전용액	1	74	0.5	5.1	
	2	83.4	0.1	4.5	
	3	80	0.2	4.2	
0.5	1	77.6	0.6	4.2	
	2	86	0.2	4.9	
	3	80.1	0.3	4.4	
1	1	83.6	0.1	5.4	
	2	84.6	0.1	6	
	3	85.4	0.2	5.2	
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	86.9	2.7	-6.4	
	2	85.8	1.9	-2.7	
	3	86.4	2.3	-3.5	
1.5	1	86	2.5	-5.7	
	2	86.7	2.6	-4.5	
	3	85.1	2.2	-3.5	

Fig. 4는 지르코니아 기성 컬러링 전용액(이하 전용액으로 표기)에 착색한 시편과 0.5mol, 1mol, 1.5mol, 2mol에서 2분간 dipping한 지르코니아 시편의 L\*값을 측정된 결과이다. 전용액의 평균 L\*값은 79.1이었으며, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 수용액 0.5mol에서는 81.23, 1mol에서는 84.53, 1.5mol에서는 86.36, 2mol에서는 85.93의 측정값을 나타내었으며, 모든 측정 시편의 L\*값이 기성 컬러링 용액에 착색한 시편보다 조금 높은 결과를 확인할 수 있었고 이는 색의 밝기가 조금 더 밝게 형성되었음을 알 수 있었다.

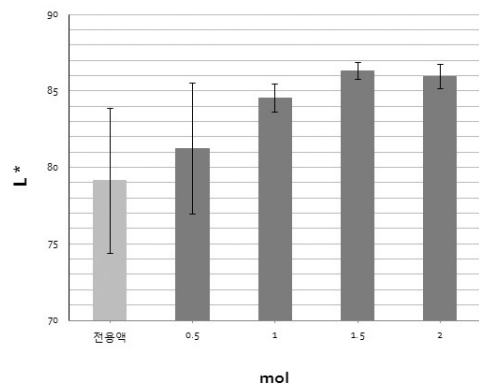


Fig. 4. Variation of L\* value with coloring agent. (different concentration)

Fig. 5는 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>농도에 따른 착색도를 비교 관찰하기 위하여 기성 컬러링 용액에 착색한 시편과 0.5mol, 1mol, 1.5mol, 2mol에서 2분간 dipping한 시편의 a\*값을 측정된 결과이다. 전용액의 평균 a\*값은 0.26이었으며 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>수용액 0.5mol에서는 0.36, 1mol에서는 0.13, 1.5mol에서는 2.3, 2mol에서는 2.43의 측정값을 나타내었으며, 기성 컬러링 용액에 침지한 시편에 비해 0.5mol에서의 측정값이 약간 높았으며 1mol에서는 유의차(p>0.05)없이 약간 낮았다. 하지만 1.5mol과 2mol의 수용액 측정값은 10배 이상의 높은 측정값을 확인할 수 있었으며 이는 전용액보다 더 적색의 착색이 이루어졌음을 알 수 있었다.

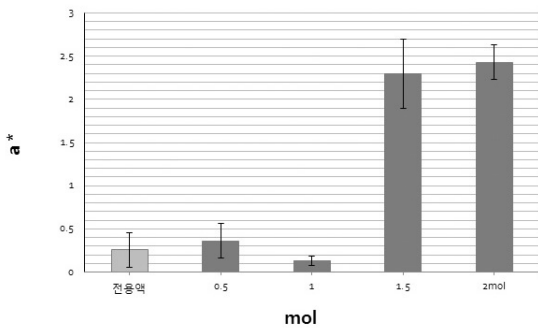


Fig. 5. Variation of a\* value with coloring agent. (different concentration)

Fig. 6은 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>수용액 농도에 따른 착색도를 비교 관찰하기 위하여 지르코니아 전용 착색제로 착색한 시편과 0.5mol, 1mol, 1.5mol, 2mol에서 2분간 dipping한 시편의 b\*값을 측정된 결과이다. 전용액의 평균 b\*값은 4.6이었으며, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>수용액 0.5mol에서는 4.5, 1mol에서는 5.53, 1.5mol에서는 -4.2, 2mol에서는 -4.5의 측정값을 나타내었으며 0.5mol과 1mol의 농도에서는 기성 컬러링 용액에 착색한 시편과 비슷한 측정값의 (+)형태의 황색쪽에 가까운 수치를 보였으나, 1.5mol과 2mol에서는 반대로 (-)형태의 청색쪽에 가까운 착색이 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

2) 농도에 따른 밀도 변화

Table 6은 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>수용액 농도에 따른 소결 지르코니아의 치밀화를 관찰하기 위하여 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>수용액 침지 후 소결한 시편의 밀도를 측정하고, 상대밀도를 계산하였다.

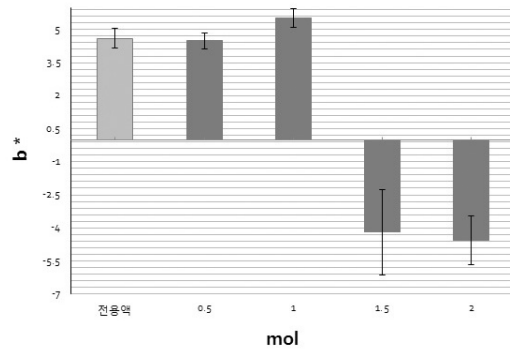


Fig. 6. Variation of b\* value with coloring agent. (different concentration)

Table 6. Density of ZrO<sub>2</sub> with different concentration.

mol	density
전용액	6.15
0.5	6.21
1	6.24
1.5	6.30
2	5.93

Fig. 7은 전용액에 침지한 시편의 밀도가 6.15로 측정되었으며, 다른 모든 시험군의 밀도 값은 0.5mol에서는 6.21, 1mol에서는 6.24, 1.5mol에서는 6.30, 2mol에서는 5.93으로 측정 되었다. 2mol 농도의 수용액에 침지한 시편을 제외하고는 모든 시편의 밀도값은 기성 컬러링 용액에 착색한 시편의 수치 보다 크게 나타났다.

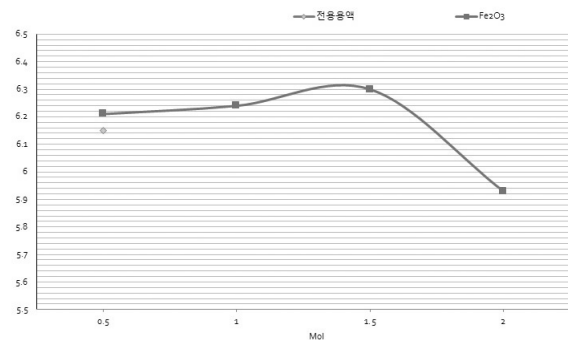


Fig. 7. Density graph of ZrO<sub>2</sub> with different concentration.

3) 미세구조 관찰

Fig. 8은 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>수용액 농도에 따른 시편의 미세구조이다. 기성 컬러링 용액에 착색한 시편 및 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>수용액에 침지한 시편의 입자 구조는 보편적인 지르코니아 세라믹에서 볼 수 있는 등면체 상이었고 농도에 따른 치밀

화는 일어나지 않았다. 무색 지르코니아 시편의 결정립 크기와 유사하여 유색화가 결정립 크기에 직접적인 영향을 끼치지 못했음을 확인 할 수 있었다.

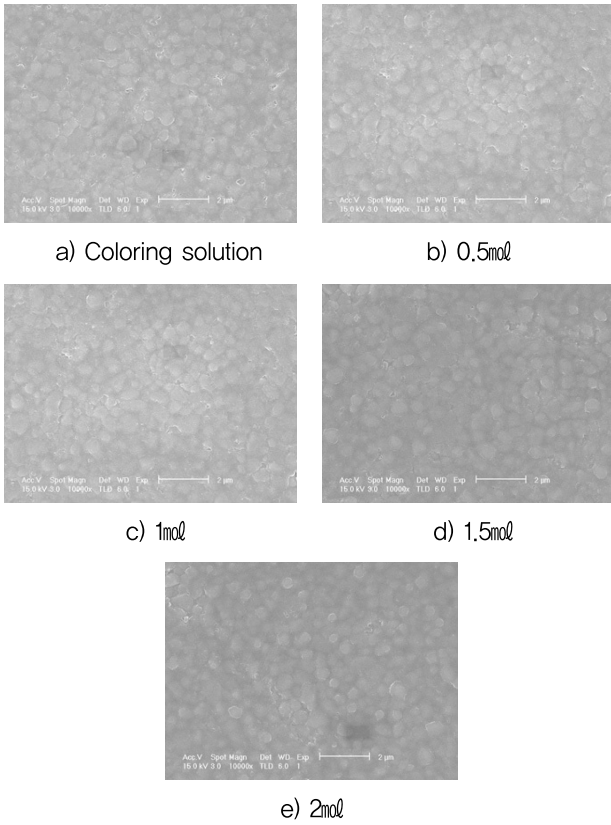


Fig. 8. SEM images after sintering. (different concentration)

## 2. Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 수용액의 침지 시간에 따른 색상 및 물리적 특성

### 1) 색상 L\*, a\*, b\* 변화

Table 7은 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 수용액에 침지한 시간에 따른 시편의 색상 변화를 관찰하기 위하여 시편을 2초, 2분, 10분, 30분의 침지하고 건조 후 소결하여 색차계(MINOLTA CR-10, Japan)를 이용하여 L\*, a\*, b\* 값을 분석하였고, 대조군은 non-coloring 시편을 소결시킨 후 그 결과를 나타내었다.

Fig. 9는 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 수용액의 침지 시간에 따른 착색도를 비교 관찰하기 위하여 1.5mol의 수용액에 2초, 2분, 10분, 30분 동안 침지를 시킨 다음 건조 후 소결한 시편의 L\*값을 측정된 결과이다. 대조군의 non-coloring 시편의 L\*

Table 7. Color Analysis Data for colored zirconia Specimens. (different soaking time)

solution	mol	N	L*	a*	b*
전용액	1	1	88.7	0.3	-4.2
	2	2	88.5	0.9	-4.1
	3	3	85.9	0.5	-3.8
0.5	1	1	88.9	1.1	-3.6
	2	2	88.7	1.2	-3.3
	3	3	87.5	0.9	-3
1	1	1	89	-0.2	1.9
	2	2	88.8	-1.1	3.8
	3	3	88.5	-0.5	2.5
1.5	1	1	89.2	-1.2	7
	2	2	89.3	-1.4	7
	3	3	89.9	-1.6	8
2	1	1	88.9	-1.2	8.5
	2	2	89	-1.1	8.3
	3	3	90	-1.3	8.7

값은 87.7이였으며, 2초간 침지한 시편은 87.5, 2분간 침지한 시편은 88.5, 10분간 침지한 시편은 89.4, 30분간 침지한 시편은 89.3의 측정값을 나타내었다. 침지한 시간에 따른 L\*값은 컬러링을 실시하지 않은 지르코니아 시편과 비교했을 때 비슷한 수치로 보아 비슷한 밝기의 색상을 확인할 수 있었다.

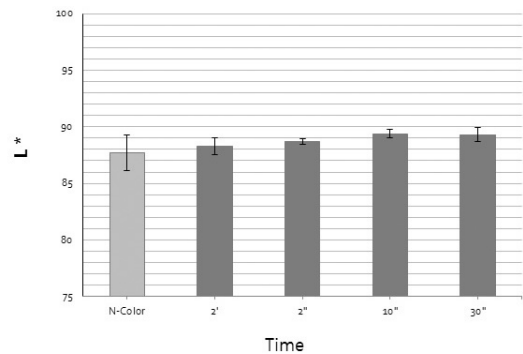


Fig. 9. Variation of L\* value with coloring agent. (different soaking time)

Fig. 10은 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 수용액의 침지 시간에 따른 착색도를 비교 관찰하기 위하여 1.5mol의 수용액에 2초, 2분, 10분, 30분 동안 침지를 시킨 다음 건조 후 소결한 시편의 a\*값을 측정된 결과이다. 대조군의 non-coloring 시편의 a\*값은 0.56이였으며, 2초간 침지한 시편은 1.06, 2분

간 침지한 시편은 -0.6, 10분간 침지한 시편은 -1.4, 30분간 침지한 시편은 -1.2의 측정값을 나타내었다. 침지한 시간에 따른 a\*값은 컬러링을 실시하지 않은 지르코니아 시편과 비교했을 때 2초만 침지한 시편만이 비슷한 색상임을 확인할 수 있었고 2분, 10분, 30분 동안 침지한 지르코니아 시편은 (-)의 색상에 가까움을 알 수 있었다.

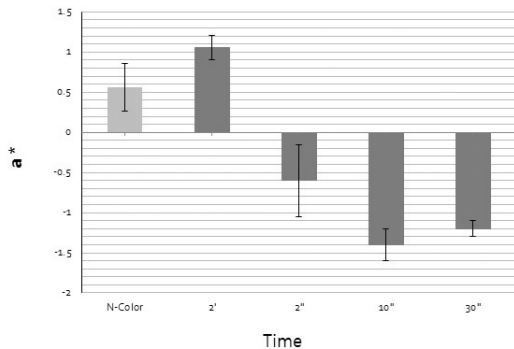


Fig. 10. Variation of a\* value with coloring agent. (different soaking time)

Fig. 11.은 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>수용액의 침지 시간에 따른 착색도를 비교 관찰하기 위하여 1.5mol의 수용액에 2초, 2분, 10분, 30분 동안 침지를 시킨 다음 건조 후 소결한 시편의 b\*값을 측정된 결과이다. Non-coloring 시편의 b\*값은 -4.03이었으며 2초간 침지한 시편은 -3.3, 2분간 침지한 시편은 2.73, 10분간 침지한 시편은 7.33, 30분간 침지한 시편은 8.5의 측정값을 나타내었다. 침지한 시간에 따른 b\*값은 non-coloring 시편과 비교했을 때 2초만 침지한 시편만이 비슷한 색상임을 확인할 수 있었고 2분, 10분, 30분 동안 침지한 지르코니아 시편들은 반대의 색조인 (+)의 색상에 가까움을 알 수 있었다. 특히 침지 시간이 길수록 더 많은 색차의 수치를 확인할 수 있었다.

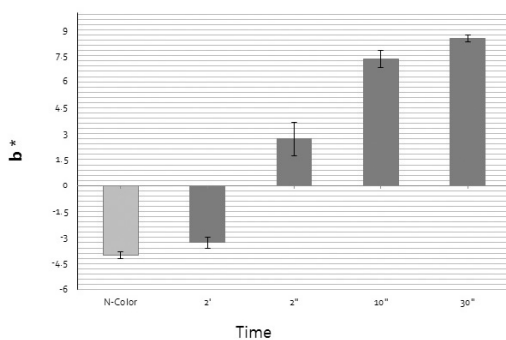


Fig. 11. Variation of b\* value with coloring agent (different soaking time)

2) 침지 시간에 따른 밀도 변화

Table 8은 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>수용액에 침지 시간에 따른 소결 지르코니아의 치밀화를 관찰하기 위하여 수용액 침지 후 소결한 시편의 밀도를 측정하고, 상대밀도를 계산한 값이다.

Table 8. Density of ZrO<sub>2</sub> with different soaking time.

mol	density
Non-coloring	5.33
2''	5.55
2'	5.57
10'	5.51
30'	5.62

Fig. 12는 non-coloring 시편의 밀도는 5.33, 2초간 침지한 시편은 5.551, 2분간 침지한 시편은 5.57, 10분간 침지한 시편은 5.51, 30분간 침지한 시편은 5.62로 측정되었다. 전체적으로 침지한 시편의 밀도가 non-coloring 시편의 밀도값 보다 조금 높은 측정값을 확인할 수 있었다.

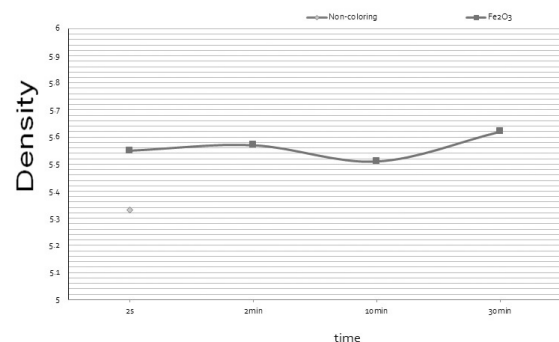


Fig. 12. Density graph of ZrO<sub>2</sub> with different soaking time.

3) 미세구조 관찰

Fig. 13은 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>수용액의 침지한 시간에 따른 미세구조이다.

착색 시간에 따른 미세구조는 non-coloring 시편과 비교하여 침지한 시편의 미세 구조는 보편적인 지르코니아 세라믹에서 볼 수 있는 등면체 상으로 구성되었고, 입체는 대부분의 입자에서 직선적인 형태를 나타내었다. 하지만 30분간 침지한 시편의 미세 구조는 불규칙하고 조잡한 형상을 관찰할 수 있었다.

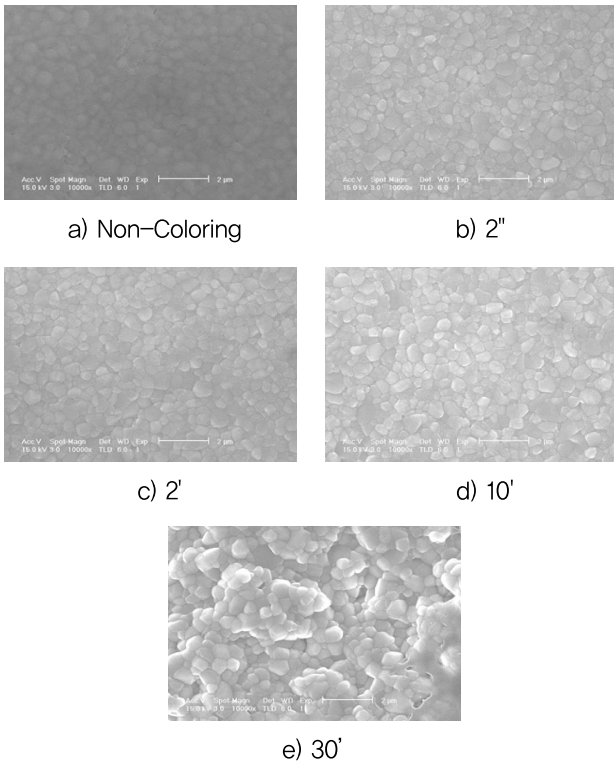
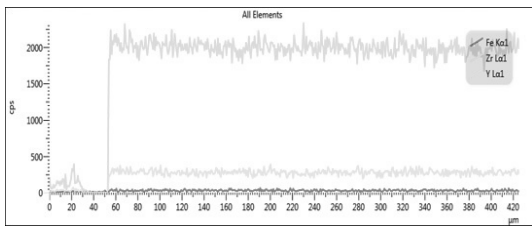


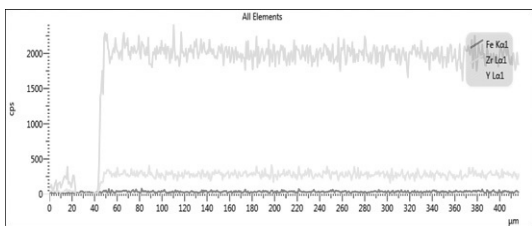
Fig. 13. SEM images after sintering. (different soaking time)

4. EDS 분석

Fig. 14는  $Fe(NO_3)_3$  수용액에 침지한 시편의 착색 형태를 확인하기 위하여 0.5mol의 수용액에 2초 및 2분간 착색을 실시한 시편을 EDS 분석하였다. Fe성분의 일률적인 피크를 관찰할 수 있었고, 이는 균질하게 착색이 이루어졌음을 확인할 수 있었다.



a) Non-Coloring



b) soaking time 2'

Fig. 14. EDS layered Image.

5) 비커스 경도 측정

Table 9는  $Fe(NO_3)_3$  수용액에 2초, 2분, 10분, 30분 침지시켜 제조된 유색 지르코니아의 경도 값을 나타내었다.  $Fe(NO_3)_3$  수용액에 2초 동안 침지한 시편의 경도가 가장 낮았고, 30분 동안 침지한 시편의 경도 값이 가장 높게 측정되었으나 전체적인 측정값을 분석하였을 때 침지 시간에 따른 경도의 차이는 크게 없는 것으로 확인 할 수 있었다.

Table 9. Vickers hardness values.

d1 (mm)	d1 (mm)	d	d2	F(N)	HV (Mpa)	HV (Kgf)	HV	
2'	0.15	0.15	0.15	0.0225	196.1	158,536	1553.65	1553HV20/5
2'	0.143	0.15	0.1465	0.021462	196.1	166,201	1628.77	1628HV20/5
10'	0.157	0.14	0.1485	0.022052	196.1	161,754	1585.19	1585HV20/5
30'	0.14	0.15	0.145	0.021025	196.1	169,658	1662.64	1662HV20/5

6) 파괴인성 측정

Fig. 15은 시편 표면에 9.8N의 압입 하중으로 Vickers 압자를 압입하였을 때 균열형상을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다.

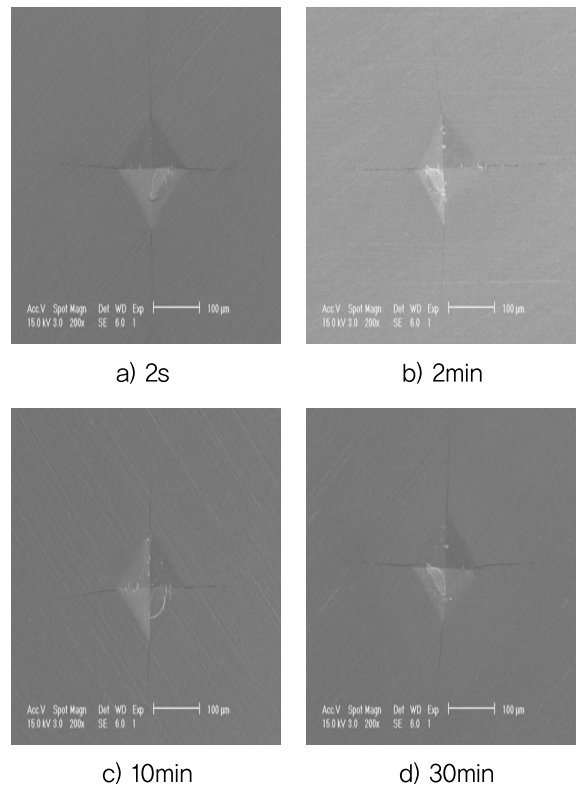


Fig. 15. SEM image of the Vickers indentation of the sintered specimen in measuring the fracture toughness.



파괴인성 측정값이 2초간 침지한 시편은 6.73, 2분간 침지한 시편은 7.48, 10분간 침지한 시편은 6.59, 30분간 침지한 시편은 7.36으로 측정되었으며, 침지 시간에 따른 파괴인성의 변화는 크게 관찰되지 않았다.

#### IV. 고 찰

수복물 색조 차이는 심미적인 관점에서 매우 중요하며 색조 선택 능력, 조명 조건, 사용되는 shade guide, 도재의 종류와 제조사, 도재의 두께 등에 따라 보철물의 색조에 영향을 받는다. 따라서 코어 자체의 색조와 투명도는 수복물의 심미성에 큰 영향을 끼치게 되므로 재료를 선택함에 있어 중요한 고려사항이 된다.

치과용 3Y-TZP에서 금속산화물을 이용한 유색의 지르코니아 제작과 관련된 연구들에서 금속산화물이 지르코니아의 결정상과 미세구조에 영향을 미치며, 특히 물리적 성질에 큰 영향을 주어 강도의 저하를 일으킨다고 보고하고 있다(Yan et al, 2008).

본 연구에서도 색조 부여를 위하여 첨가한 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 용액의 농도가 2mol보다 높아지면 밀도가 현저하게 낮아지며, 이는 기존의 연구에서 강도의 저하가 일어나는 것으로 보고된 결과와 일치한다. Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 수용액에 침지한 경우에 착색 용액의 농도는 지르코니아의 최종 색조에 영향을 주지만, 침지 시간은 유의한 영향은 주지 않았다(Shah et al, 2008).

자연치와 유사한 색조를 재현하기 위하여 금속 산화물을 첨가하여 제조한 착색 지르코니아는 결정학적 또는 미세구조적인 변화가 일어날 수 있다. 예를 들면, 첨가한 착색제는 2차 결정상을 형성하거나 지르코니아 결정입자 크기를 증가시켜 저온열화를 유발시킬 수 있는 단사정(monoclinic) 결정상 형성을 용이하게 할 수 있다.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 착색제로 3Y-TZP에 첨가하여 치과용으로 적용이 가능한 착색 지르코니아를 제조할 수 있다고 보고하였고(Kaya, 2013), 착색 용액을 적절하게 지르코니아에 적용하면 자연치 색조와 유사한 유색 지르코니아를 직접 재현할 수 있으며, 적용한 착색 용액의 금속 성분 유출이나 심미성 유지를 위한 색 안정성에 대한 문제도 크지 않은 것

으로 보여 임상에서 유용하게 사용될 수 있다(chai et al, 2007). 하지만, 생물학적 안전성을 평가하고 새로 개발된 착색 지르코니아 임상에 적용하기 위해서는 용출되는 성분에 대한 평가도 필요할 것으로 보이며, 안전한 임상 적용을 위하여 착색 용액을 적용한 유색 지르코니아의 생체적 합성 평가를 위한 추가 연구도 필요할 것으로 생각된다.

#### V. 결 론

본 연구는 색상을 발휘하는 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 수용액에 지르코니아를 침지한 후 농도와 시간에 따른 지르코니아의 색상 및 물리적 특성을 분석하여 지르코니아 기성 컬러링 용액과 비교 관찰하였으며 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 기성의 컬러링 전용액으로 착색한 시편과 본 실험에서 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 수용액으로 제조한 시편의 L\*값은 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 수용액으로 제조한 시편에서 모두 높게 나타났으며, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 수용액 농도 함량에 따라 전체적으로 L\*값은 상승하였다. a\*값은 모든 시편에서 (+)형태의 적색으로 관찰되었으며, b\*값은 0.5mol과 1mol에서는 (+)형태의 1.5mol과 2mol에서는 (-)형태의 대조적 수치를 확인할 수 있었다.
2. Dipping시간은 L\*값에는 별다른 영향을 끼치지 못하였으나, a\*값 및 b\*값 은 2초만 dipping한 시편을 제외하고는 non-coloring 시편에 비해 정반대의 수치를 확인할 수 있었다.
3. Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 수용액 0.5mol, 1mol시 기성 컬러링 용액에 착색한 시편과 비교 하였을 때 가장 유사한 색조를 관찰할 수 있었으며, 착색 시간이 길어질수록 색상 변화율이 높음을 확인할 수 있었다.
4. Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 수용액 첨가량에 따른 밀도변화는 2mol에서 가장 낮았으며, 착색시간에 따른 밀도 변화는 착색을 실시하지 않은 시편보다 착색을 시행한 시편이 평균적으로 높은 수치를 보였다.

## REFERENCES

- Chai J, Chu FC, Chow TW, Liang BM. Chemical solubility and flexural strength of zirconia-based ceramics. *Int J Prosthodont*, 20,587-595, 2007.
- Huang H, Zhang FQ, Sun J, Gao L. Effect of three kinds of rare earthoxides on chromaticity and mechanical properties of zirconia ceramic. *Zhonghua kou qiang yi xue za zhi*, 41, 327-30, 2006.
- Kaya G. Production and characterization of self-colored dental zirconia blocks. *Ceram Inter*. 39,511-517, 2013.
- Luthardt RG, Weber A, Rudolph H, Schone C, Quaas S, Walter M, Design and production of dental prosthetic restorations, Basic research on dental CAD/CAM technology, *Int J Comput Dent*, 5, 165-176, 2002.
- 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*, 87B,329-337, 2008.
- Sundh A, Sjogren G. Fracture resistance of all-ceramic zirconia bridges with differing phase stabilizers and quality of sintering. *Dent Mater*. 22, 778-784, 2006.
- 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*, 14,270-276, 2008.