

수종의 색소체용액으로 제작된 유색 지르코니아의 색조비교

오 계 정, 정 종 현*

전남대학교 미래형 생체부품소재 RIS사업단, 광주보건대학교 치기공과*

The color comparison of zirconia fabricated by using various coloring liquids

Gye-Jeong Oh, Jong-Hyun Jung*

RIS Foundation for Advanced Biomaterials, Chonnam National University
Dept. of dental lab. Technology, Gwang-ju Health College*

[Abstract]

Purpose: The aim of this study was to evaluate the effect of colored zirconia with different coloring liquids.

Methods: Total 30 specimens were prepared. Specimens were classified into 6 groups: IPS e.max Ceram(P), Uncolored zirconia(C), VITA In-Ceram[®]2000 YZ LL1(L), Zirkozahn coloring liquid(Z), Wieland coloring liquid(W), and Kuwotech coloring liquid(K). Four different types of zirconia coloring liquid, VITA In-Ceram[®] 2000 YZ LL1(VITA Zahnfabrik, Germany), Zirkozahn coloring liquid(Zirkozahn, Italy), Wieland coloring liquid(Wieland, Germany), Kuwotech coloring liquid(Kuwotech, Korea) were used to fabricate colored zirconia by using infiltrating method and then completely sintered. The color of the all specimens was measured using the spectrophotometer(CM-2600d, Konica Minolta, Japan) and expressed in terms of the 3-coordinated values(CIE L*a*b*). Color differences were calculated using the equation $\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$.

Results: L*a*b* values of the colored zirconia were affected by the coloring liquids. The uncolored zirconia(C) group showed the highest L* value and zirkozahn coloring liquid(Z) group showed the lowest L* value. Zirkozahn coloring liquid(Z) showed the highest a* value and VITA In-Ceram[®]2000 YZ LL1(L) group showed the highest b* value. Generally, the color difference(ΔE^*) in all groups showed higher than 3.7 except between IPS e.max Ceram(P) and wieland coloring liquid(W) group.

Conclusion: Within the limitations of this study, various coloring liquids influenced the L*, a*, and b* values of colored zirconia. IPS e.max Ceram(P) and wieland coloring liquid(W) group did not show clinically perceiving color difference.

○Key words : All-ceramic, Color, Coloring liquid, Spectrophotometer, Zirconia

* 본 연구는 2014년도 광주보건대학교 연구비 지원에 의하여 수행된 것임.

교신저자	성명	정 종 현	전화	010-4610-1153	E-mail	jhhjung@ghu.ac.kr	
	주소	광주광역시 광산구 북문대로 419번길 73					
접수일	2014. 9. 26		수정일	2014. 12. 15		확정일	2014. 12. 22

I. 서 론

기존의 금속에 비해 지르코니아는 보철물 주위 잇몸 조직이 심미적이고, 열전도가 금속 치과 재료들보다 낮아 보다 생체 친화적일 뿐만 아니라 강도 면에서도 기존의 금속도재관에 비해 우수한 성질을 갖는 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 있으며(Luthardt et al, 2002), 노령인구 증가와 더불어 금값의 인상, 심미성 치과보철물 치료에 대한 환자의 욕구가 증가함에 따라 사용이 급증하고 있다. 그러나 지르코니아는 색상이 불투명하며 백색의 색상을 가져 치과 임상에서의 사용 시 색조 재현이 완벽하지 못하다는 결점이 있다.

일반적으로 지르코니아 수복물 제작 시 지르코니아를 하부구조로 하고 그 상부는 심미적인 장식계 도재를 이장하여 이중구조의 지르코니아 전부 도재관으로 제작한다. 그러나 지르코니아는 상악 전치 수복시 오히려 밝음을 감춰야 하며, 불투명한 백색의 색상에 색조를 부여하여 보철물 제작 시 최종 도재 수복물의 색상과 조화를 이뤄야 하기에 유색 지르코니아의 사용이 불가피하다.

최근 심미성을 갖춘 지르코니아 보철물 제작을 위한 목적으로 치아 색상과 유사한 유색 지르코니아와 관련된 연구가 계속 진행되어 오고 있다(Cales B, 1998). 색조가 가미된 유색 지르코니아에 대한 연구들은 유색화 과정 시 첨가되는 색소체(colorant)와 제작방법에 대한 구체적인 정보가 기술되어 있지 않다. 단지 극소량의 금속산화물과 희토류 산화물(rare earth oxide)이 지르코니아에 색상을 부여하는데 사용되는 것으로 파악될 뿐이며, 유색 지르코니아 제작방법도 크게 두 가지 방법을 이용하여 제작되는 것으로 알려져 있다(Shah et al, 2008; Hjerppe et al, 2008).

치과용 유색 지르코니아에 대한 연구는 유럽을 중심으로 미국, 일본 등 선진국에서 활발히 진행되고 있으며 부분 소결된 지르코니아를 일정 형태의 다공성 세라믹 하부구조로 만들고 이를 색소체용액에 침지시켜 원하는 색조를 얻기 위한 색소체용액 제품과 지르코니아 분말의 조성

과정에 미리 색소체를 혼합하여 처음부터 착색 지르코니아를 제조한 제품으로 상용화되고 있다.

치과 임상에서 가장 흔히 사용되는 방법은 색소체용액에 지르코니아를 침지하는 방법으로 임상에서 사용되고 있는 지르코니아 전용 색소체용액의 종류는 다양하다. 제조사별 지르코니아 전용 색소체용액을 사용하여 제작한 유색 지르코니아의 색차와 제작된 유색 지르코니아와 임상에서 사용 중인 저온용용 포세린 도재와의 색차에 관한 연구는 미흡한 편이다.

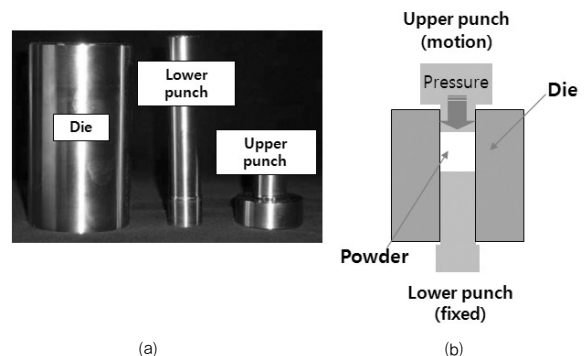
따라서, 본 연구는 4가지 종류의 지르코니아 전용 색소체용액을 이용하여 제작된 유색 지르코니아와 저온용용 포세린 도재과의 색차를 평가하였다. 또한 제조사별 색소체용액에 따른 유색 지르코니아의 색차를 관찰하였다.

II. 연구 방법

1. 실험재료

1) 지르코니아

상용의 분말(KZ-3YF Al less, KCM, Japan)을 사용하여 지름 6cm, 높이 20cm의 원통형 금형에 장입한 후, 10MPa의 압력으로 1축 가압성형 하였다. 시편성형은 carver press(Carver®, Wabash, Indiana, USA)을 이용하여 진행하였다. 1축 가압 시편 성형 후, 대기분위기의 소성로(Ovmat 2009®, Manfredi, Italy)를 이용하여 25℃에서 1040℃까지 1℃/min으로 승온 시킨 후, 1시간 30분간 유지하여 예비소결을 시행하였다.(Fig. 1) 예비소결이 끝난 시편은 직경 20mm, 높이 20mm인 원통형의 모양이었다.



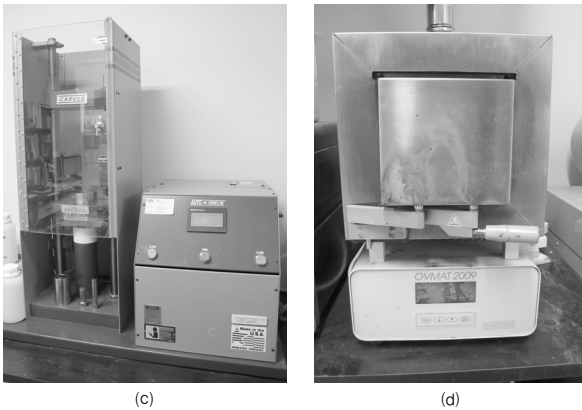


Fig. 1. Parts of compaction die set (a), longitudinal section view of during compacting zirconia specimens (b), compacting machine (c), and presintering furnace (d)

2) 색소체용액

사용한 색소체용액은 총 4가지로, 임상에서 사용되고 있는 A2계열 색조의 VITA In-Ceram[®]2000 YZ LL1(VITA Zahnfabrik, Germany), Zirkozahn coloring liquid(Zirkozahn, Italy), Wieland coloring liquid(Wieland, Germany), Kuwotech coloring liquid(Kuwotech, Korea)를 색소체용액으로 사용하였다.(Table 1)

Table 1. Coloring liquid used in this study

Coloring liquid	Code
VITA In-Ceram [®] 2000 YZ LL1	L
Zirkozahn coloring liquid	Z
Wieland coloring liquid	W
Kuwotech coloring liquid	K

3) 상아질 도재

상아질 도재는 Ivoclar vivadent사의 IPS e.max Ceram A2 Dentin(Ivoclar vivadent, Germany)을 사용하였다.

2. 실험방법

1) 실험군의 분류

실험군은 크게 6개 그룹으로 분류하였다. 상아질 도재와 무색의 지르코니아, 준비된 4가지 색소체용액에 침지한 후 소결한 유색의 지르코니아를 실험군으로 하였다.(Table 2)

Table 2. The experimental groups used in this study

Group Code	Coloring liquid	N
1 P	None(IPS e.max Ceram A2 Dentin)	5
2 C	None(uncolored zirconia)	5
3 L	VITA In-Ceram [®] 2000 YZ LL1	5
4 Z	Zirkozahn coloring liquid	5
5 W	Wieland coloring liquid	5
6 K	Kuwotech coloring liquid	5

2) 상아질 도재 제작

상아질 도재는 소성로(Esgaia[®], J.MoritaMFG co., Japan)에서 제조회사가 제시하는 소성 온도인 750℃에서 1분간 소성하였고,(Fig. 2) 최종적으로 지름 16mm, 높이가 0.6mm가 되도록 조정하였다.



Fig. 2. Porcelain build-up furnace

3) 유색 지르코니아 제작

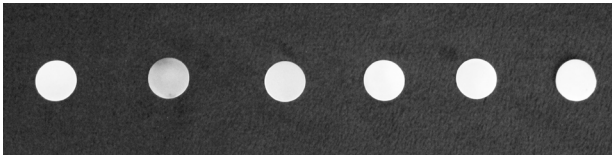
지르코니아 시편을 임상에서 사용하고 있는 색소체용액 침지법과 유사하게 전소결 하였다. 지르코니아 침지를 위한 전처리로 시편을 소성로(Ovmat 2009[®], Manfredi, Italy)에 위치시키고 상온에서 10℃/min의 속도로 500℃까지 상승시킨 후 3분간 유지한 다음 600℃까지 상승시킨 후 5분간 유지하였다. 전소결이 끝난 시편은 10분간 실온에서 냉각한 후, 준비된 색소체용액에 3분간 침지하고 건조하였다.

건조된 지르코니아 시편을 지르코니아 전용 소결로(Kavo Therm, Kavo, Germany)에 넣고, 실온에서

1,000℃까지 상승시킨 후 20분 동안 유지하고, 1,450℃로 상승시켜 120분간 유지한 후 실온까지 하강시켜 소결을 시행하였다. 최종적으로 소결된 시편은 지름 16mm, 높이가 0.6mm인 지르코니아 시편이었다.



(a)



(b)

Fig. 3. Zirconia sintering furnace (a) and colored zirconia specimens (b)

4) 표면연마

준비된 30개의 시편(지름 16mm, 높이 0.6mm)을 다이아몬드 플레이트(Shinil diamond industrial Co, Korea)를 이용하여 시편의 최종 두께가 $0.50 \pm 0.01\text{mm}$ 이 되도록 조절하였다. 연마는 Labopol-5(Struers, UK)를 이용하여 시행하였고, 1,000 grit-SiC paper로 마무리 연마 후, 세척하였다.



Fig. 4. Polishing machine

5) 분광측색장치를 이용한 색 측정

시편의 색상은 분광측색장치(Spectrophotometer model CM-2600d, Minolta, Japan)로 국제조명위원회(CIE: Commission Internationale de l'Eclairage)의 ISO 기준인 D65 광원을 채택하여 육안에 가깝게 SCE 방식으로 시야각 10° 에서 측정하였다. 시편을 백색판(CIE $L^*=94.9$, $a^*=0.43$, $b^*=-1.86$) 위에 올려놓고, 분광측색장치의 3 mm의 측정경을 시편에 밀착시켰다. 자동 평균 측정 횟수를 3회로 하여 각각의 시편마다 임의의 서로 다른 3개의 표면에서 색상을 측정하였다. 한 표면 당 3회 측정하여 하나의 평균값을 구하였고, 각 군당 5개의 시편에서 총 15개의 수치를 얻었다. 측정값은 Spectra Magic Software(CM-S100w, Minolta, Japan) 소프트웨어 프로그램을 이용하여 분석하였다.

III. 결 과

1. 그룹별 L^* , a^* , b^* 수치분석

시험그룹별로 L^* , a^* , b^* 수치는 서로 다른 값을 보여 주었다.

L^* 의 수치는 C군이 가장 높고, P군-W군-K군-L군-Z군 순서로 낮은 값을 보였다. 따라서 C군이 가장 높은 값을 보여 명도가 높았으며, Z군이 가장 낮은 명도를 보였다.(Table 3, Fig. 5)

a^* 의 수치는 Z군-L군-P군-K군-W군-C군 순서로 낮은 수치를 보여 Z군이 가장 적색의 경향을 보였다.(Table 3, Fig. 6)

b^* 의 수치는 L군-Z군-P군-W군-K군-C군 순서로 L군이 가장 황색의 경향을 보였다.(Table 3, Fig. 7)

Table 3. Comparison of mean L^* , a^* , and b^* values in each group

Group	L^*	a^*	b^*
P	84.56 ± 0.39	1.64 ± 0.12	16.44 ± 0.39
C	90.61 ± 0.28	-0.74 ± 0.04	0.38 ± 0.28
L	72.95 ± 0.19	7.68 ± 0.19	32.25 ± 0.85
Z	66.05 ± 0.72	8.59 ± 0.34	25.33 ± 0.72
W	82.48 ± 0.09	0.68 ± 0.20	16.23 ± 0.25
K	80.70 ± 0.24	0.94 ± 0.31	13.77 ± 0.40

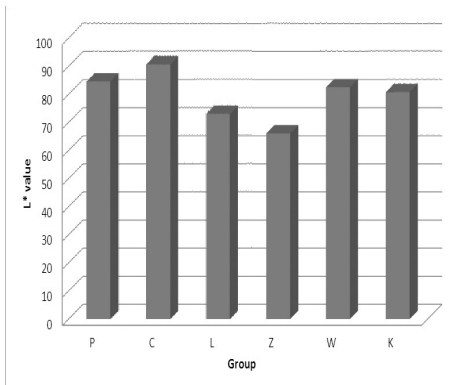


Fig. 5. Comparison of mean L* value

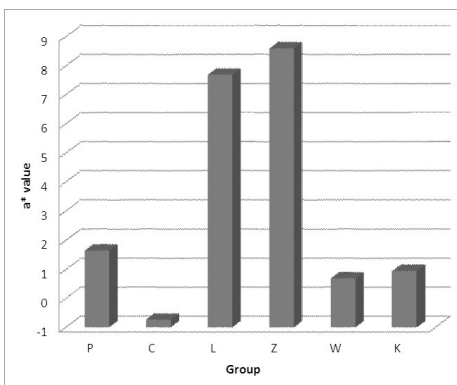


Fig. 6. Comparison of mean a* value

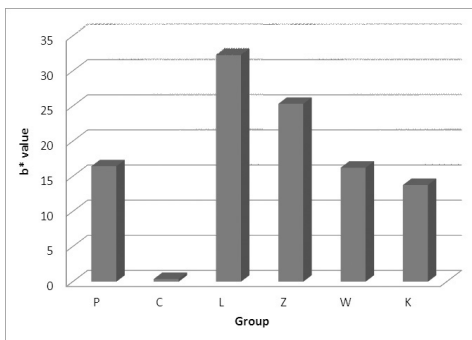


Fig. 7. Comparison of mean b* value

2. 실험시편에 따른 ΔE*값의 분석

L*, a*, b* 수치는 3차원 색 공간의 좌표를 의미하며, ΔE*는 두 가지 다른 색의 3차원 공간에서의 거리를 나타내는 수치이다. ΔE*는 다음의 색차방정식을 이용하여 값을 구하였다.

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

$$(\Delta L^* = L^*_1 - L^*_2, \Delta a^* = a^*_1 - a^*_2, \Delta b^* = b^*_1 - b^*_2)$$

P군과 W군 사이의 ΔE*값이 가장 작아 색조의 차이가 가장 적었으며, L군과 C군 ΔE*값이 가장 크게 나타나 색조의 차이가 가장 컸다. P군과 W군의 ΔE*값 2.65를 제외하고 모든 군에서 3.7이상의 ΔE*값을 나타내어 육안으로 인지 가능한 색조 차이를 보였다.(Table 4)

Table 4. ΔE* value between groups

	P	C	L	Z	W	K
P	-	150.10	210.61	234.98	2.65	11.26
C	150.10	-	699.23	656.37	159.67	140.16
L	210.61	699.23	-	48.16	198.23	223.50
Z	234.98	656.37	48.16	-	207.66	203.39
W	2.65	159.67	198.23	207.66	-	4.64
K	11.26	140.16	223.50	203.39	4.64	-

IV. 고 찰

세라믹 수복물의 색조는 심미적인 관점에서 매우 중요하며, 이에 영향을 미치는 요소로 술자의 색조 선택 능력, 조명 조건, 사용되는 shade guide, 도재의 종류와 제조사, 도재의 두께에 의해 전반적 보철물의 색조가 영향을 받는다(Seghi R 등, 1986). 여러 전부 도재관의 시스템마다 다양한 종류의 코아를 사용하기 때문에 코아 자체의 색조와 투명도가 수복물의 심미성에 영향을 끼치게 되며, 재료를 선택함에 있어 중요한 고려사항이다(Kelly JR 등, 1996).

색소체용액을 이용한 유색 지르코니아 제작은 임상에서 적용하기 편리하고 침지 시간과 용액의 종류, 농도 등에 따라 손쉽게 다양한 색조를 부여할 수 있어 환자의 요구와 치아의 색조와도 조화를 이룰 수 있다(Bhushan S 등, 2005). 다양한 지르코니아 수복물 제조회사들은 유색 지르코니아 제작을 위해 각기 다른 색소체용액을 출시하고 있으나 각 색소체용액이 지르코니아 코아 자체의 색조에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 연구는 미비한 실정이다. 이에 저자는 본 연구에서 유색 지르코니아 제작에 사용된 수종의 색소체용액을 이용하여 제조사별 색소체용액으로 제작한 유색 지르코니아의 색상에 차이가 없는지를 파악하기 위하여 시행하였다. 또한 제작된 유색 지르코니아는

현재 임상에서 사용되고 있는 A2색조의 저온용융 상아질 도재와 색상을 비교 평가하였다.

이 연구에서는 지르코니아의 두께를 제조사의 추천에 따라 0.5mm로 규격화 하였다. 하중을 많이 받게 되는 구치부의 경우, 통상 0.7mm, 심미성이 요구되는 전치부의 경우 0.5mm의 코어 두께가 요구된다. 배 등(2005)에 의하면 코어의 두께를 0.5mm에서 0.7mm로 증가시켜도 인지 가능한 색조의 차이를 보이지 않았다고 하였다.

지르코니아 코어의 색조를 측정할 경우, 지르코니아 표면의 거칠기와 연마 상태에 의해 색조가 영향을 받을 수 있다. 그러나 김 등(2003)은 도재의 표면의 거칠기와 glazing이 도재의 CIE L*, a*, b* 수치의 차이는 나타나지 않았으며, ΔE^* 수치도 인지 가능한 색상차를 나타내지 않았다고 하였다. 본 연구에서는 지르코니아 표면의 거칠기가 시편의 색상에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 일률적으로 모든 시편을 1,000 grit-SiC paper로 연마하였다.

색조는 1978년에 국제 조명 위원회(Commission Internationale de J' Eclairage)에 의해 채택된 CIE L*a*b* 시스템을 이용하여 측정의 결과를 L*, a*, b* 색 공간으로 나타내었다. L*은 명도를 나타내고 0 (검정)에서 100 (흰색)까지의 수치로 표현된다. a*는 적색과 녹색의 정도를 나타내고 -60에서 +80까지의 수치로 표현되며, 값이 (+)이면 적색을, (0)이면 회색을, (-)이면 녹색을 나타낸다. b*는 황색과 청색의 정도를 나타내고 -80에서 +60까지의 수치로 표현되며 값이 (+)이면 황색을, (0)이면 회색을, (-)이면 청색을 나타낸다(Douglas RD, 2000)

두 물체간의 색차의 정도는 ΔE^* 값을 통해 나타낸다. Johnston 등(1989)은 색차가 3.7 이하이면 치과 수복재료로 임상에서 허용 가능하다고 하였다. O'Brien 등(1990)은 ΔE^* 값이 1 이하일 경우 색의 일치가 우수하고, 2 이하일 경우 임상적으로 허용 가능하며, 3.7 이상일 경우 임상적으로 확연히 구별된다고 하였다. 미국 치과의사 협회(ADA)는 ΔE^* 값이 2일 때, 색 차이를 인지할 수 있는 기준 값으로 정하였다(Wozniak WT, 1987).

각 지르코니아 회사의 색소체용액은 백색의 지르코니아에 색조를 부여하였고, 그 결과 사용한 용액별로 지르코니아 코어 자체도 서로 다른 L*, a*, b* 수치를 나타내었

다. 이는 색소체용액의 구성성분과 농도가 달라 지르코니아 색조에 영향을 미쳤으리라 생각된다. 지르코니아의 색조부여는 L* 수치를 감소시키는 경향을 보였으며, 특히 Zirkonzahn과 VITA In-Ceram[®]2000 YZ LL1 용액을 사용한 유색 지르코니아에서 L* 의 감소가 크게 나타났다. 반면에 a*, b* 수치에서는 Zirkonzahn과 VITA In-Ceram[®]2000 YZ LL1 용액의 사용이 유색 지르코니아의 a*, b* 수치를 크게 높였으며, Wieland와 Kuwotech 용액은 a*, b* 수치를 다소 낮게 증가 시켰다.

모든 지르코니아 그룹에서 ΔE^* 값이 3.7이상의 값을 보여 육안으로 인지 가능한 색조 차이를 확인 할 수 있었다. IPS e.max Ceram A2 Dentin 상아질 도재와 Wieland용액을 이용하여 제작한 유색 지르코니아는 유사한 색상을 나타냄을 알 수 있었고, 이들 간의 색차는 치과수복재료로써 임상에서 허용 가능한 범위에 있는 것으로 나타났다.

유색 지르코니아는 백색의 지르코니아보다 자연치색조와 유사하게 심미적이지만 그 자체의 불투명성으로 단독으로 사용하기 어렵고, 강도가 높아 대합치의 마모문제를 야기할 수 있어 지르코니아 코어위에 전장도재를 축성하는 과정이 필요하다. 따라서 코어 자체의 색조뿐만 아니라 도재관의 최종색조에 끼치는 영향을 평가하기 위해서는 도재층의 두께뿐만 아니라 임상에서 사용되는 전장도재의 종류에 따른 색조재현을 분석하여야 할 것이다. 이러한 일련의 과정들은 심미적인 지르코니아 수복물 제작을 위한 임상 술식에서의 최상의 조합을 찾기 위한 연구의 밑바탕이 될 것으로 사료된다.

V. 결 론

본 연구는 임상적으로 사용되고 있는 지르코니아 전용 색소체용액 VITA In-Ceram[®]2000 YZ LL1(VITA Zahnfabrik, Germany), Zirkonzahn coloring liquid(Zirkonzahn, Italy), Wieland coloring liquid(Wieland, Germany), Kuwotech coloring liquid(Kuwotech, Korea)으로 제작된 유색 지르코니아와 무색 지르코니아 및 IPS e.max Ceram A2 Dentin 상아질 도재의 색조를 분광측색장치를 이용하여 색조를 측

정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

유색 지르코니아는 색소체용액별로 서로 다른 L^* , a^* , b^* 수치를 보였으며, 용액별로 제작된 유색 지르코니아가 높은 색차 값을 보여 육안으로도 색상이 다름을 확인하였다. 저온용융 IPS e.max Ceram Dentin 도재와 Wieland 색소체용액으로 제작한 유색 지르코니아의 색차는 3.7 이하로, 치과 수복재료로서 임상에서 허용 가능한 범위였다.

REFERENCES

- Bhushan S, Pober R, Giodano R. Coloration of partially stabilized zirconia. IADR: abstract no 1775, 2005.
- Cales B. Colored zirconia ceramics for dental application. Bioceramics, 11, 591-94, 1998.
- Douglas RD. Color stability of new-generation indirect resins for prosthodontic application. J Prosthet Dent, 83, 166-170, 2000.
- Hjerppe J, Narhi T, Froberg K, Vllittu PK, Lassila LV. Effect of shading the zirconia framework on biaxial strength and surface microhardness. Acta Odontol Scand, 66, 262-267, 2008.
- Johnston WM, Kao EC. Assessment of appearance match by visual observation and clinical colorimetry. J Dent Res, 68, 819-822, 1989.
- Kelly JR, Nishimura I, Campbell SD. Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives. J Prosthet Dent, 75, 18-32, 1996.
- Kim IJ, Lee YK, Lim BS, Kim CW. Effect of surface topography on the color of dental porcelain. J Mater Sci Mater Med, 14, 405-409, 2003.
- Luthardt R, 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.
- O'Brien WJ, Groh CL, Boenke KM. A new, small-color-difference equation for dental shades. J Dent Res, 69(11), 1762-1764, 1990.
- Pae AR, Woo YH, Choi DG, Kim HS, Baik J. Spectrophotometric analysis of the influence of zirconia core on the color of ceramic. J Kor Acad Prosthodont, 43, 466-477, 2005.
- Shah K, Holloway J, Denry IL. Effect of coloring with various metal oxides on the microstructure, color, and flexural strength of 3Y-TZP. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 87, 329-337, 2008.
- Seghi R, Johnston W, O'Brien W. Spectrophotometric analysis of color differences between porcelain systems. J Prosthet Dent, 56, 35-40, 1986.
- Wozniak WT. Proposed guidelines for the acceptance program for dental shade guides. American dental association. Chicago, 1-2, 1987.