

팔라듐-은합금에 의한 도재의 색조변화 및 변색작용에 관한 연구

서울대학교 치과대학 치과 보철학교실

윤수선 · 이선형 · 양재호 · 정현영

A STUDY ON THE COLOR CHANGE OF CERAMIC BY Pd-Ag ALLOY AND MECHANISM

Soo Sun Youn, D.D.S., M.S.D., Sun Hyung Lee, D.D.S., M.S.D., Ph.D.,
Jae Ho Yang, D.D.S., M.S.D., Ph.D., Hun Young Chong., D.D.S., M.S.D., Ph.D.

Department of Prosthodontics, School of Dentistry, Seoul National University

- Abstract -

The purpose of this study was to investigate the tendency of color change of ceramic, and its mechanism under the influence of Pd-Ag alloy.

The specimens were made by firing porcelain on the metal plates cast with Au-Pt alloy, Pd-Cu alloy and Pd-Ag alloy. In the case of Pd-Ag alloy, specimens were fired under three different conditions as follows, 1) without protection, 2) protection with ceramic metal conditioner, 3) protection with carbon block. For the specimens of element analysis, a barrier was constructed with platinum foil between metal plate and ceramic. Color change was measured with colorimeter and elemental changes in ceramic were calculated with DC argon plasma emission spectrophotometer.

The results were as follows:

1. Color change of ceramic by Pd-Ag alloy was negligible in hue, but decreased in value and increased in chroma (yellow discoloration).
2. Color change of ceramic by Pd-Ag alloy was appeared through vapor transport mechanism.
3. As the protection method for the color change of ceramic by Pd-Ag alloy, application of ceramic metal conditioner was superior to utilization of carbon block.

- 목 차 -

- I. 서 론
- II. 실험재료 및 방법
 - 가. 실험재료
 - 나. 실험방법
 - 1. 시편의 제작
 - 2. 색조 및 색차의 측정
 - 광전색채계-
 - 3. 변색도재의 성분분석
 - 직류식 프라즈마 발광 분광기-
- III. 실험 성적
- IV. 총괄 및 고안
- V. 결 론
 - 참고문헌
 - 영문초록

I. 서 론

도재용착금속관이 1958년 Abraham B. Weinstein에 의해 소개되어⁶⁰⁾ 심미성의 회복이라는 관점에서 보철학영역에 새로운 장을 열었으며 그후 수많은 도재용착용 합금이 개발되었다. 초기에는 귀금속합금을 사용하였으나 금값의 폭등으로 1974년에 금이 완전히 배제된 도재용 팔라듐-은합금(Cameo Light, Jelenko Co.)이 처음으로 소개되었다^{60,64)}.

팔라듐-은합금의 물리적성질^{20,26,38,40,42,44,56)}, 조성비^{1,26,39,59)}, 미량원소의 첨가비^{1,39)}, 도재와의 결합력^{1,39)}, 재용용시 금속학적인 변화^{21,28,31,43,45)}에 대해서는 많은 연구가 있었으며 최대의 단점으로 지적되는 은에 의한 도재의 변색에 대해서는 Walter⁶²⁾, Doremus¹⁶⁾, Brewer등¹⁰⁾이 연구한 바 있다.

은에 의한 도재의 변색작용으로는 증기이동(vapor transport)^{2,7,59,60)}, 계면전이⁶⁰⁾, 표면확산^{59,60)} 등이 주장되었으나 Payan등⁵⁰⁾은 전자미세탐색법으로 은의 계면전이를 부정하고 증기이동을 확인한 바 있고, Brewer등¹⁰⁾은 분광측광기를 이용한 실험에서 치은도재의 조성전

까지는 은에 의한 변색이 없다고 하였으며, Mackert등³⁴⁾은 팔라듐-은합금과 2mm나 떨어진 도재가 변색되는 것을 확인한 바 있다.

도재의 색조는 금속의 색조, opaque의 색조, 치은도재의 색조에 의해 결정되나⁶¹⁾, 소성을 반복하거나^{3,5,6,25)}, 은을 함유한 합금을 사용하는 경우에도 도재의 색조가 영향을 받을수 있다.

Barghi등^{3,4,5,6)}과 Jorgenson등²⁵⁾은 반복소성시의 색조변화를, Gettleman등¹⁸⁾은 opaque의 차폐능력을, Brodbelt등¹¹⁾은 도재의 투명도를, Obregon등⁴⁷⁾은 표면조도가 도재색조에 미치는 영향을, Lund등³²⁾은 도재내에서 금속산화물층의 깊이에 따른 색조차이를, Seghi등⁶⁴⁾은 수종도재의 색채에 대한 정량적평가 및 색차에 대해, Johnston²⁴⁾등은 수종 modifier에 의한 색발현에 대하여, Jacobs등²³⁾은 시각 및 분광측광기를 이용해 금속의 종류, 치은도재의 두께, shade에 따른 색조변화를, 이등⁷⁶⁾은 금속의 종류와 도재의 후경에 따른 도재의 색조변화를, 전등⁷⁸⁾은 opaque와 치은도재의 후경에 따른 도재의 색조변화를, 백등⁷¹⁾은 제조자에 따른 도재성분의 차이 및 색차에 대하여 연구한 바 있다.

은에 의한 도재의 변색에 관한 연구로는 Doremus¹⁶⁾가 은의 농도와 입자의 크기가 색상을 결정한다고 하였고, Walter⁶²⁾는 수종도재의 은에 의한 변색 및 변색방지법에 대하여, Brewer등¹⁰⁾은 귀금속합금, 비귀금속합금, 팔라듐-은합금사용시 도재색에 미치는 영향을 분광학적으로 비교분석한 바 있다. 은에 의한 도재의 변색방지법으로는 도재성분으로 구성된 ceramic metal conditioner 도포법^{2,35,41)}, colloidal gold로 구성된 gold metal conditioner 도포법^{2,13,35,41)}과 carbon block 이용법^{62,65)}등이 소개되고 있으며 이등⁷⁶⁾은 은에 의한 도재의 변색에 있어서 metal conditioner가 도재색조변화에 미치는 영향에 대해 연구한 바 있다.

정확한 변색작용을 규명하기 위해서는 금속의 구성성분중에서 어느원소가 어떻게 도재내로 전이하여 들어가며 그 전이된 원소가 도재

내에서 어떻게 색을 발현하는가를 알아봐야 한다. 그리고 색조변화를 분광학적으로 측정하고 분석함으로써 도재의 색변화를 일으키는 변색 인자의 역할을 규명할 수가 있으며 변색작용을 방지할수있는 방법을 고안할 수 있고 그 효과를 객관적으로 평가할 수가 있을 것이다.

이에 저자는 팔라듐-은합금사용시 은에 의한 도재의 변색경향 및 변색작용을 알아보고자, 은에 의한 변색방지법으로 ceramic metal conditioner도포법과 carbon block 이용법에 의하여 도재를 소성한 경우 및 하등의 변색방지법을 취하지 않고 도재를 소성한 경우등에 대한 도재의 색조변화와 색차를 측정하여 변색의 경향을 분석하고, 도재와 금속사이를 백금박으로 격리시키고 소성한 도재를 정량분석하여 성분변화를 측정함으로써 은에 의한 도재의 색조변화와 변색작용 및 변색방지법의 효과에 대한 다소의 지견을 얻었기에 이에 보고드리는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

가. 실험 재료

시편의 금속판은 팔라듐-은합금을 사용하였고 대조군으로 팔라듐-동합금과 금-백금합금을 사용하였으며(Table 1), 도재분말은 색조변화를 쉽게 감지할 수 있는 밝은 색상의 Paint-O-Pake와 치은도재(#59, Ceramco Co.)를 사용하였다.

Table 1. Compositions of alloys used

Contents (%) Alloy	Au	Pt	Pd	Ag	Cu	Sn	In	Ga
	Pd-Ag alloy (Pors-on 4)			57.8	30.0		6.0	4.0
Pd-Cu alloy (Bond-on 4)	1.0		79.7		5.0	6.5		6.0
Au-Pt alloy (Degudent H)	84.4	8.0	5.0				2.5	

(Degussa Co. Germany)

은에 의한 도재의 변색을 방지하기 위해서 ceramic metal conditioner로는 Goldman Liquid(Goldman Co., Japan)를 사용하였으며 carbon block으로는 소성로 청소용 carbon(Ney Co.)을 사용하였다.

성분분석용 시편을 제작할때 도재와 금속사이를 차단하기 위하여 0.001인치 두께의 백금박(Williams Dental Co.)을 사용하였다.

나. 실험 방법

1. 시편의 제작

(1) 금속시편의 제작

후경 0.5mm인 temporary splint material (Buffalo Dental Mfg)을 가로 21mm, 세로 21mm로 절단한후 10 gauge sprue wax를 달아서 1개 ring에 2개의 pattern을 고정하고 인산염결합매물체인 Hi-Temp(Whip-Mix Co.)를 진공교반하여 매물하였으며 제조회사의 지시대로 소환, 주조하였다. 주조한 시편은 주입선을 절단하고 면을 평탄하게 하기위해 #180, #330, #660사포순으로 연마하고 50 μ aluminum oxide로 표면처리한후 10분간 초음파 세척하였다. 시편의 수는 색조변화측정시 대조군으로 사용하는 Degudent-H 2개, Bond-on 4는 색조변화 측정용 10개와 도재성분 분석용 1개, Pors-on 4는 ceramic metal conditioner를 도포한 경우, carbon block을 이용한 경우와 은에 대한 변색방지법을 취하지 않은 경우를 위하여 11개씩 총 46개를 제작하였다.

(2) 도재축성을 위한 주형제작

균일한 후경(opaque : 0.2mm, 치은도재 : 1.0mm)과 직경(15mm)으로 도재를 축성하기 위하여 황동주형을 제작하였다(Fig.1).

(3) 금속시편의 표면처리와 열처리

금속시편은 opaque소성전에 합금의 종류에 따라서 Table 2와 같이 표면 및 열처리를 하고 도재성분 분석용시편은 도재와 합금간의 직접적인 접촉을 차단하기 위하여 열처리과정을 거친 직경 15mm의 백금박을 교정용용착기를 사용하여 도재를 소성시킬 부분에 용착하였다.

(4) 도재의 축성

도재축성시 직경은 본실험에 사용한 광전색채계의 측정경이 수용가능한 15mm로하였고 후경은 1.2mm로 균일하게 제작하였다(Fig. 2).

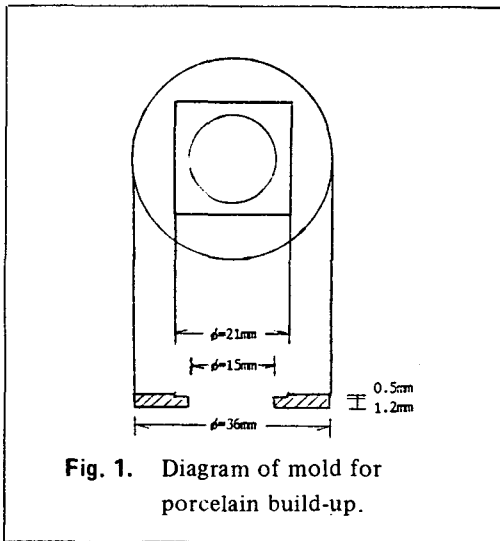


Fig. 1. Diagram of mold for porcelain build-up.

i) opaque의 축성

열처리과정을 마친 금속판을 주형내 접합시키고 예리한 pin으로 직경 15mm를 표시한후 1차 opaque는 얇게 2차 opaque은 통법으로 도포하여 후경이 0.2mm가 되게 소성하였다. 사용한 도재소성로는 High Bake II (Jae Myong Co., Korea)이고 응축을 위해 Ceramosonic(Shofu Co.)을 이용하였으며 후경은 Vernier caliper로 점검하였다. 백금박을 이용한 성분분석용 시편은 opaque의 균열을 방지하기 위하여 3회에 걸쳐 소성하였다. 도재의 소성은 도재제조회사(Ceramco Co.)¹²⁾와 금속제조회사(Degussa Co.)¹⁵⁾의 지시에 의하여 실시하였다(Table 3).

ii) 치은도재의 축성 및 glazing

각 시편은 다음과 같은 조건하에서 치은도재를 축성하고 glazing 하였다.

H시편 : Degudent H로 제작한 금속판에 은을 함유한 합금을 사용한 적이 없는 소성로에서 도재를 소성한 시편.

B시편 : Bond-on 4로 제작한 금속판에 은을 함유한 합금을 사용한 적이 없는 소성로에서 도재를 소성한 시편.

M시편 : Pors-on 4로 제작한 금속판에 ceramic metal conditioner를 도포한 후 도재를 소성한 시편.

- ① opaque는 통법에 준하여 소성.
- ② opaque층을 포함한 모든 금속노출면에 붓으로 액을 도포.
- ③ 10분간 건조시킨후 통법에 준하여 치은도재를 축성.(매소성시 반복해서 사용해도 무방함)

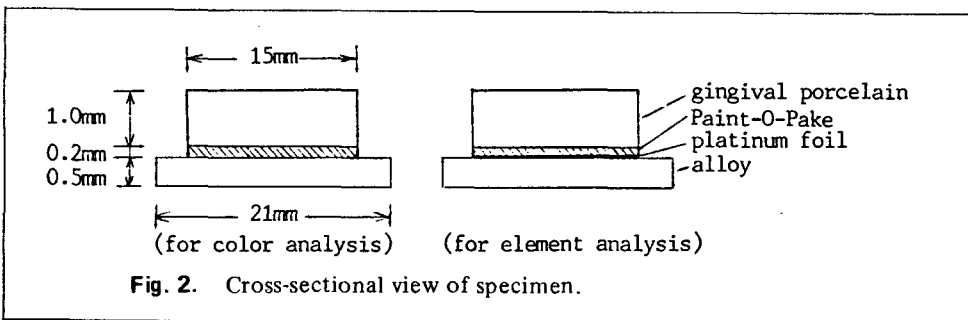


Fig. 2. Cross-sectional view of specimen.

Table 2. Surface conditioning and heat treatment of alloys

Degudent H	1796°F, 10 min. annealing without vacuum 20% HCl, 10min. pickling, rinse, sandblast with aluminum oxide, rinse
Bond-on 4	1796°F, 10 min. annealing without vacuum, sandblast with aluminum oxide, rinse
Pors-on 4	1796°F, 10 min. annealing without vacuum, rinse 1796°F, 10 min. annealing without vacuum, 10 min. 50% HF acid treatment (ultrasonic) rinse 1796°F, 5 min. annealing without vacuum, 10 min. 50% HF acid treatment (ultrasonic) rinse sandblast with aluminum oxide, rinse

Table 3. Firing schedule for porcelain

	Temperature	Temperature increase	Vacuum or air
Degassing : fired : hold	1200-1795°F 1795°F-10 min	90°F/min	28" vacuum
Paint- O-pake : fired	1200-1700°F 1700-1795°F	90°F/min	28" vacuum air
Gingival : fired porcelain	1200-1700°F 1700-1760°F	90°F/min	28" vacuum air
Glazing : fired : hold	1200-1765°F 1765°F-30 sec	90°F/min	air

C시편 : Pors-on4로 제작한 금속판에 carbon block으로 환원상태를 유지하면서 도재를 소성한시편. (두께3mm, 폭20mm, 길이46mm인 carbon block 2장과 도재용지주 3개를 이용하여 두시편의 상하에 위치시켰다.)

N시편 : Pors-on4로 제작한 금속판에 은에 의한 변색에 대해 하등의 변색방지법을 취하지 않고 통법으로 소성.

모든 시편에있어서 치은도재는 소성로를 청소후 소성하였으며 소성은 Table3에 준하여 실시하였다. 노출된 금속의 표면적이 은의 증기압에 미치는 영향을 고려하여 한번에 2개의 시편만을 소성하였고 수축을 보상하기 위하여 1차 축성후에 2차로 수축부위를 재축성하였고

매번 Ceramosonic으로 응축하였다. 균일한 후경과 활택도를 얻기 위하여 #180, #220, #400 사포순으로 연마하고 초음파 세척후 self-glazing 하였다.

2. 변색도재의 색조 및 색차의 측정

(1) 측정기기(Fig.3)의 제원

· 광전색채계 : CR-200형 (Minolta Camera Co., Japan)

· 측정경 : 8mm

· 광원 : C광원, D₆₅광원중 택일가능

· 표색계 : CIE₁₉₇₆ L*a*b* color system

(CIE : 국제조명위원회)

· 시야 : 2° Observer

(2)측 정

표준시편과 변색된 도재시편(Fig.4)을 C광원을 이용하여 CIE₁₉₃₁ XYZ 표색계의 X, Y, Z 및 x, y, z와 CIE₁₉₇₆ L*a*b*표색계의 L* a*, b*, c*, H° 및 Munsell 표색계의 H, V, C를 측정하였다(이때 C광원의 3자극치는 2도시아에서 표준백반에 대해 X=98.72, Y=100, Z=118.225로 고정되어 있다).

여기서 X, Y, Z는 3자극치(tristimulus value)이며, x, y, z는 3자극치의 혼합비이고, $L^*=116(\frac{Y}{Y_c})^{1/3}-16$ 으로 명도지수(lightness; 0~100), $a^*=500[(\frac{X}{X_c})^{1/3}-(\frac{Y}{Y_c})^{1/3}]$, $b^*=200[(\frac{Y}{Y_c})^{1/3}-(\frac{Z}{Z_c})^{1/3}]$ 으로 채도지수(chromaticness index: 0~60)를 나타내는데 a*가 (+)이면 red-purple, (-)이면 blue green의 색을



Fig. 3. Colorimeter (Minolta Camera Co. CR-200)

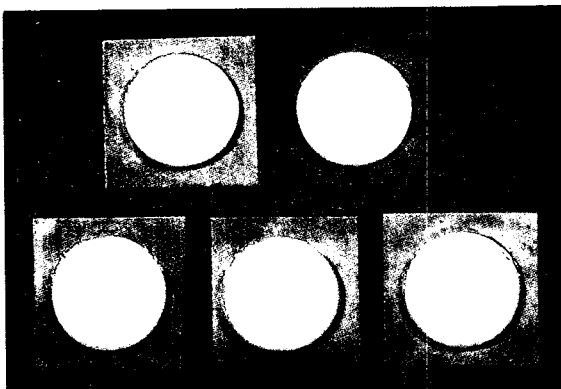


Fig. 4. Baked porcelain specimens.

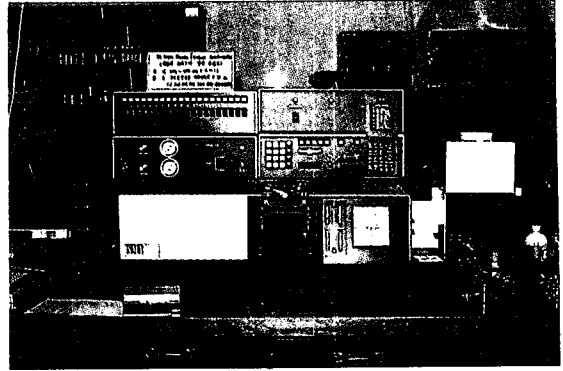


Fig. 5. DC argon plasma emission spectrophotometer. (Spectrometrics Inc. Spectra-Span 3)

나타내고 b*가 (+)이면 yellow, (-)이면 purple-blue 색을 나타내며 $c^*=[(a^*)^2+(b^*)^2]^{1/2}$ 으로 채도(0~60), $H^\circ=\tan^{-1}(\frac{b^*}{a^*})$ 로 색상각도를 나타낸다⁷²⁾. H는 Munsell 표색계의 hue(색상), V는 value(명도), C는 chroma(채도)를 나타낸다.

3. 변색도재의 성분분석

도재소성시 금속성분의 증발에 의한 도재조성비의 변화를 알아보고자, 도재와 금속사이를 백금박으로 격리시키고 소성한 시편에서 도재만을 분리시킨후 도재용 합금성분과 관련이 있는 원소만 정량분석하였다(B, N, C, M시편). 대조군으로는 도재분말(#59 Point-O-Pake와 치은도재)을 사용하였다.

도재분말은 그대로 이용하고 소성된 도재는 분쇄시킨후, 백금도가니에 시료 0.5g을 넣고 alkali flux(Na₂CO₃ : K₂CO₃=1 : 1) 5g 과 borax flux(Na₂CO₃ : H₃BO₃=1 : 1) 2g을 첨가하여 혼합한후 900°C의 전기로에서 30분간 용융시키고 냉각후 질산(1 : 1)으로 용해시킨 다음 침전물은 No.5A여과지로 거르고 여액을 산소가 제거된 100ml 플라스크에 채운 후, 이용액을 직류식 프라즈마 발광분광기(Fig. 5)를 이용하여 각시편의 금속성분과 관련이 있는 Pd, Ag, In, Sn, Au, Cu, Ga등이 프라즈마속에서 연소될때 발하는 고유의 파장을 관측하

여 정량분석하였다.

III. 실험 성적

가. 색조 및 색차의 측정

광전색채계를 이용하여 각실험군의 분광반사율을 측정하여 나온 결과는 Table 4와 같다.

각 실험군의 측정치를 CIE₁₉₃₁ XYZ 표색계로 나타내면 Fig.6과 같다. X, Y, Z는 광원에 대한 red, green, blue의 평균반사율을 의미하며 x, y, z는 그 상대적 비율을 나타내는데 M, C, N시편순으로 x, y가 증가하였으며 이것은 red, green의 색이 강해졌음을 의미한다.

Fig.7은 측정치를 CIE₁₉₇₆ L*a*b* color space에 표시한 것이고 Fig.8은 그 변위를 표시한 것으로 L*(명도지수)는 B, N, C 시편순으로 감소하였고 a*는 N, B 시편에서 약간 감소하였고 b*는 M, C, N순으로 증가하여 yellow를 나타내었다. 즉 변색방지법을 취하지 않은 경우에 L*의 감소로 명도가 낮아지고 a*의 감소로 green, b*의 증가로 yellow를 나타내었으나, b*의 증가가 크므로 변색의 경향은 황색변화라고 볼수 있었다.

Table 5는 L* a* b*에 대한 각 실험군간의 유의성을 t-test로 검증한 결과인데 L*는 H

-M, B-N실험군사이에서 유의성이 없고 a*는 M-C실험군, b*는 M-C실험군사이에서 유의성이 없으나 색조는 L*, a*, b*가 복합적으로 관여하므로 L*, a*, b*의 유의성 자체만으로는 변색경향의 분석에 있어서 큰 의미가 없다.

C*(채도)는 모든 실험군에서 a*가 상대적으로 적고 b*가 크므로 주로 b*의 변화에 의해 좌우된다. 채도는 변색방지법을 취하지 않은 N실험군에서 가장 크고 C, M 실험군순으로 감소한다.

H°는 색상각도로서 각 실험군에서 88.5°~94.3°사이에 분포하며 색상을 결정한다. 이는 Munsell의 색상(H)으로는 2.3Y~4.4Y에 해당하며 각 실험군에서 큰 변화는 없었다.

분광학적으로 측정된 측정치는 Munsell 표색계로는 고른 분포를 나타낼수 없으며 즉 Munsell의 색상 : H, 명도 : V, 채도 : C만으로는 색조변화의 정확한 분석이 불가능하므로 통계적 평가나 검증은 큰 의의가 없다고 본다.

색 차 $\Delta E^*ab = [(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$ 인 데 이는 CIE₁₉₇₆ L*a*b* color space에서 두색간의 거리를 나타내며 각 실험군간의 색차는 Fig. 9와 같다. 표준시편(H시편)과의 색차는 H-M실험군간에 3.1, H-C실험군간에 4.1, H-N 실험군간에 11.3으로 증가하므로 ceramic

Table 4. Results of chromatic analysis

	Three stimulus value			Chromaticity coordinate			Lightness	Chromaticness index		Chroma	Hue angle	Munsell notations		
	X	Y	Z	x	y	z		L*	a*			b*	c*	H°
H	49.18	50.07	44.26	0.3427	0.3489	0.3084	76.11	0.22	14.66	14.66	89.3	2.4Y	7.6	2.1
B	46.50	47.81	43.29	0.3377	0.3472	0.3151	74.71	-1.05	13.18	13.22	94.5	4.4Y	7.5	1.9
B-Pt	46.29	47.55	43.00	0.3383	0.3475	0.3142	74.53	-1.03	13.37	13.37	94.1	4.2Y	7.4	1.9
M	49.36	50.48	41.96	0.3481	0.3560	0.2959	76.45	-0.38	17.63	17.64	91.3	3.2Y	7.6	2.5
M-Pt	49.88	50.87	43.00	0.4370	0.3539	0.2991	76.60	-0.05	16.91	16.91	90.1	2.7Y	7.6	2.4
C	45.39	46.24	38.03	0.3504	0.3570	0.2936	73.68	0.47	17.92	17.93	88.5	2.3Y	7.3	2.6
C-Pt	44.44	45.23	36.85	0.3510	0.3580	0.2910	73.11	-0.01	18.03	18.03	90.0	2.6Y	7.2	2.6
N	45.83	47.27	30.04	0.3647	0.3762	0.2391	74.35	-1.51	25.69	25.72	93.3	4.2Y	7.4	3.7
N-Pt	46.33	47.73	33.22	0.3640	0.3750	0.2610	74.65	-1.36	25.31	25.34	93.0	4.1Y	7.4	3.6

H : Degudent H, B : Bond-on 4, M : Pors-on 4 + ceramic metal conditioner,
 C : Pors-on 4 + carbon block, N : Pors-on 4, without protection,
 Pt : Specimens with Pt foil for element analysis

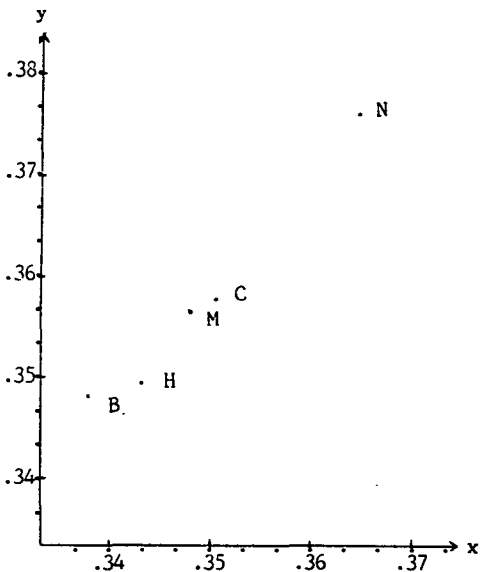


Fig. 6. CIE¹⁹³¹ (x, y)-chromaticity diagram of baked porcelain specimens

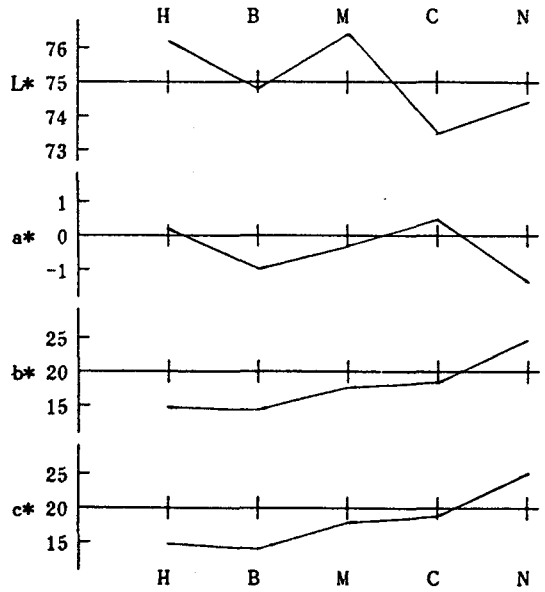


Fig. 8. Distribution of L*, a*, b* & c*

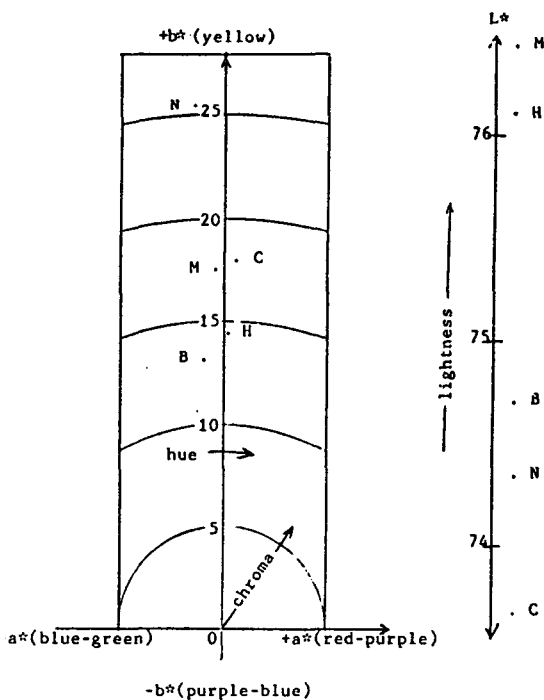


Fig. 7. CIE¹⁹⁷⁶ L*a*b* chromaticity diagram of baked porcelain specimens

metal conditioner 도포법이 carbon block 이 용법보다 변색방지효과가 우수하였다. 각 실험 군간의 색차를 N.B.S(National Bureau of Standard Unit) 규정에 의한 감각적 표현 (Table 6)⁶⁶⁾으로 해석하면 색조측정용 시편과 성분분석용 시편간의 색차는 Table 7에서와 같이 1 이하로서 시각적으로 구분이 불가능하다. 이 사실로서 은에 의한 도재의 변색은 대부분 증발에 의한 것임을 알 수 있었다.

나. 변색도재의 성분분석

실험에 사용한 도재분말(#59 Paint-O-Pake 와 치은도재)과 도재와 금속사이를 백금박으로 격리시키고 소성한 시편에 대하여 합금성분과 관련있는 원소들에 대하여 정량분석한 결과는 Table 8과 같다.

Paint-O-Pake와 치은도재의 분석에서 은의 경우에 Pors-on4를 사용한 N시편에서 900 ppm, C시편에서 400ppm, M시편에서 320 ppm이 검출된것은 N, C, M시편의 황변과 관련이 있으며 변색작용이 증기이동임을 입증하는 것이다. 한편 은에 대한 변색방지효과가 소

Table 5. Analysis of variance for L*a*b* color coordinates

	df	L*	a*	b*
H - B	df = 10	t = 4.082 (s)	7.953 (s)	6.431 (s)
H - M		0.322 (ns)	3.387 (s)	2.225 (s)
H - C		5.330 (s)	0.739 (ns)	3.006 (s)
H - N		3.595 (s)	7.492 (s)	11.151 (s)
B - M	df = 18	3.720 (s)	5.898 (s)	8.199 (s)
B - C		4.561 (s)	8.607 (s)	9.959 (s)
B - N		1.227 (ns)	3.440 (s)	28.690 (s)
M - C		5.433 (s)	5.082 (s)	0.392 (ns)
M - N		4.219 (s)	8.459 (s)	11.280 (s)
C - N		2.374 (s)	11.270 (s)	12.310 (s)

ns : nonsignificant at 5% level

Table 6. Sensuous expression of color difference

E*ab	Degree of color difference
0 - 0.5	trace
0.5 - 1.5	slight
1.5 - 3.0	noticeable
3.0 - 6.0	appreciable
6.0 - 12.0	much
12.0 -	very much

Table 7. Color difference (ΔE^*ab) between specimens for color analysis and specimen for element analysis.

Specimen	Color difference
B vs B-Pt	0.261 (trace)
M vs M-Pt	0.806 (slight)
C vs C-Pt	0.753 (slight)
N vs N-Pt	0.705 (slight)

성후 도재내의 은함량과 유관하고 이것은 색조 변화와도 관련있음을 알수 있다. Sn이 각각 13.2%, 0.2% Ag와 Cu가 각각 미량 검출되었다. 여기서 opaque의 후경이 0.2mm, 치은 도재의 후경이 1.0mm인 것을 고려하고 금속 성분에 의한 영향을 무시한다면 통계상으로는

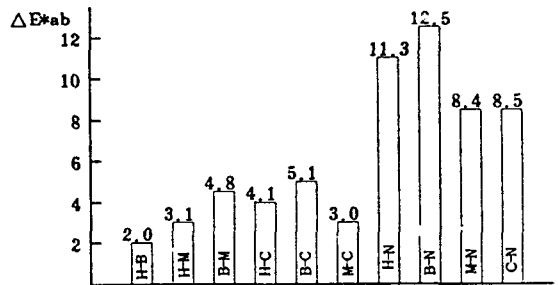


Fig. 9. Color difference (ΔE^*ab) between porcelain specimens

Table 8. Quantitative analysis of porcelain powder & baked porcelain specimens (wt %, ppm)

Specimen	Ag	Cu	Pd	Sn	In	Au
Ceramco #59, Paint-O-Pake	25 ppm	9 ppm	N	13.2%	N	N
Ceramco #59, gingival powder	15 ppm	8 ppm	N	0.2%	N	N
Bond-on 4	20 ppm	100 ppm	N	1.5%	N	N
Pors-on 4, without protection	900 ppm	40 ppm	N	1.8%	N	N
Pors-on 4, ceramic metal conditioner	320 ppm	50 ppm	N	1.7%	N	N
Pors-on 4, carbon block	400 ppm	8 ppm	N	1.7%	N	N

N: not detectable at ppm level

2.4%의 Sn이 각 시편에서 검출될 것으로 추정되었으나, 각 시편의 정량분석시 1.5~1.8%의 Sn이 검출되었다. Sn은 도재내에 이미 다량 포함되어 있는 원소이므로 이 결과만으로 금속이 도재내 Sn함량에 미친 영향을 정확히 알수 없었다.

IV. 총괄 및 고안

색채학이란 예술분야에서만 중요한 것으로 생각해왔으나 산업의 발달로 공업제품에 있어서도 제품의 규격화 과정에 색의 균일화도 큰 비중을 차지하게 되었다. 치과 영역에 있어서도 특히 도재용착금속관을 제작하는 경우에 기본색조를 재현시킬 수 있어야 개개인의 특성도 부여할 수 있을 것이다.

물체의 색이란 주어진 광원하에서 물체에 빛이 조사될때 반사, 투과, 산란, 흡수등의 여러 과정을 거쳐 되돌아오는 빛을 관측자 눈이나 측정기의 감광소자가 감지하는 것이다.

물체색의 측정에는 시각적 색측정법, 물체의 3자극치를 직접측정하는 자극치직독방법(colorimeter)과 분광학적인 특성을 측정하는 분광측색방법(spectrophotometer) 등이 있다⁸³⁾. Shaffner등⁵³⁾은 관측자를 이용한 시각적 색측정시 명도보다는 색상과 채도로만 색을 판단하는 경향이 있어 객관성을 유지하기가 곤란하다고 하였다.

광전색채계와 분광측광기를 이용하면 측색의 객관성을 유지할 수 있으나 광전색채계의 부정확성에 대해서는 McLean³⁷⁾, O'Brien등⁴⁸⁾이 주장한 바 있다. 그 원인은 광전색채계에서는 물체에 의해 반사된 빛을 3개내지 4개의 filter를 교대로 사용하여 3자극치를 측정하는데, 그 filter의 정확성에 한계가 있기 때문이다⁸⁾. 광전색채계는 명도가 낮거나 채도가 클수록 측정치의 오차가 크므로 측색시 절대치로 사용하기가 곤란하고 광원(C나 D₆₅)이 제한되어 있고 2도시야에서만 측정이 가능하나 재현성에 있어서는 우수하여 색차가 적은 시편의 측색에는 오히려 유리하며 측정속도가 빠르다.

광 전 색 채 계^{19,49,52,53,55,70,76,77)}와 분 광 측 광

기^{10,17,19,23,24,33,54,55,57,71)}를 이용하여 자연치나 도재의 색조를 측정하고 분석한 많은 문헌들이 있는데, Goodkind등¹⁹⁾은 분광측광기가 우수하다고 하였으나 Seghi등⁵⁵⁾은 광전색채계와 분광측광기가 서로 비슷한 결과를 보였다고 보고한 바 있다. 그러나 어느 측정기든 이용하는 측정기가 수용가능한 크기의 시편을 제작하여 간섭현상을 피하는 것이 무엇보다도 중요하다.

색의 표시는 물체색을 표시하는 현색계(color appearance system)와 혼합계(color mixing system)가 있는데 전자에는 Munsell, Ostwald 표색법이 있고 후자에는 CIE 표준표색계가 있다⁶⁶⁾. CIE표색계는 W.D. Wright의 RGB 표색계⁶⁷⁾를 근거로 하여 CIE₁₉₃₁ XYZ표색계(표준, 2도시야)⁷⁹⁾, CIE₁₉₆₄ X₁₀Y₁₀Z₁₀ 표색계(보조표준, 10도시야)⁷⁹⁾, CIE₁₉₇₆ L*a*b* 표색계⁸⁴⁾로 변천되어 왔다.

색차의 표시방법⁸¹⁾은 여러방법이 있으나 L*a*b*표색계에 따른 색차식 $\Delta E^*ab = [(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$, Hunter의 색차식 $\Delta E = [(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$ 가 있는데 Kuehni등²⁷⁾은 ΔE 가 1이하이면 관측자의 50%가 색이 일치하는 것으로 인정한다고 하였다.

광원⁸⁵⁾에는 표준광원(A, C)과 상용광원(D₆₅, D₅₀, D₅₅, D₇₅)이 있으며 한 광원하에서 같은 색으로 보이던 두 물체가 광원을 달리하는 경우에 색이 달라져 보이는 조건등색(metamerism)이 나타난다. 이 때 두 물체를 metameric pair(metamer)⁸⁾라 하는데 두물체간의 광학적 제반 성질의 차이로 인해 분광반사율분포가 다르기 때문이다. 그러므로 시편제작시 표면조도와 후경의 균일화가 요구되고 광원은 가시영역에 있어서 모든 파장의 빛이 고른 분포를 갖는, 즉 CRI(color rendering index)가 100에 가까운 C나 D₆₅광원을 선택하는 것이 좋다.

가. 변색도재의 색조변화 및 색차

CIE₁₉₃₁ XYZ표색계에 나타난 본 실험의 결과(Table 4, Fig.6)를 살펴보면 x, y값이 M, C, N시편순으로 증가했는데 이는 red, green 색이 나타남을 의미하며 Brewer등¹⁰⁾이 팔라디

음-은합금을 하등의 변색방지법을 취하지 않고 사용했을 때의 변색경향($x=0.359$, $y=0.368$)과 일치하며 B시편의 변색경향은 비귀금속합금을 사용했을 때($x=0.344$, $y=0.352$)와 비슷하다.

CIE₁₉₇₆ L*a*b* 표색계에 나타난 본 실험의 결과(Table 4, Fig.7, Fig.8)에서 L*는 M, H시편에서 크고 C, N시편에서는 감소하였다. 이는 Brewer등¹⁰⁾의 연구결과와 일치하나 이등⁷⁶⁾의 연구결과와는 상이하다. L*(명도지수)에 관한한 ceramic metal conditioner 도포법이 가장 우수하였다. a*와 b*의 경우에 a*의 차이는 크지 않으나 b*는 M, C, N시편순으로 급증하므로 황색의 발현이 강하였는데 이는 색상의 변화보다는 채도가 큰 영향을 미치는 것을 의미한다. b*에 있어서는 이등⁷⁶⁾의 연구결과와 거의 일치한다.

Limire & Burk³⁰⁾는 자연치아의 색조관찰에서 Hunter의 L이 56~84, a가 -3~+4, b가 +4~+28의 범주에 포함된다고 하였는데, 이는 자연치의 기본색상이 b에 의해 좌우되는 yellow임을 의미한다.

채도 c*는 CIE₁₉₇₆ L*a*b* color space에서 구의 중심축(무채색)과의 거리를 나타내며 본 실험의 경우는 주로 b*의 값이 좌우하는데, 변색방지법을 취하지 않은 N시편에서 c*가 증가하여 색이 선명(strong)해 진다(Fig.8, 9).

여러문헌에서 은에 의한 도재의 변색을 green, yellowish green, yellow등으로 표현하고 있으나 채도의 변화를 색상의 변화로 인식하고자 하는 시각적측정의 오류임을 본 실험의 결과로 알 수 있었다.

H°는 색상각도로서 $\tan^{-1}(\frac{b^*}{a^*})$ 로 표시되는데 color space에서 +a*로부터 각상한에 나타나는 좌표의 각도를 나타내며 명도차를 보정하여 Munsell의 색상 즉 H로도 치환시킬 수 있다^{66,80)}.

여러 문헌을 고찰해 볼때 색의 측정은 광전 색채계나 분광측광기를 이용하여 X, Y, Z(3차극치)나 L*, a*, b*를 측정했으나 다시 Munsell의 H, V, C로 환산하여 통계적처리를 함으로써

색의 정확한 분석에 실패하였다. 그 이유는 Munsell의 표색법은 색을 시각적으로 구분한 것으로 CIE₁₉₃₁ XYZ color space나 CIE₁₉₇₆ L*a*b* color space에서 균등한 분포를 보이지 않기 때문이다.

치과영역에 있어서 수복물의 색조를 표준화시키거나 변화시키고자 할때 색소(dyestuff, pigment)의 분광학적인 특성이나 역할을 연구할 필요성이 있게된다. 본 실험에서도 은에 의한 도재의 변색이 시각적으로는 녹색으로 변한 것처럼 보이지만 분광학적인 측정에서는 색상의 변화보다는 채도의 증가에 의하여 황색이 더욱 강해진 것을 알 수 있었다.

Walter⁶²⁾는 Pors-on4를 사용하여 도재를 소성후 Munsell의 표색계로 변색을 관찰했는데 하등의 변색방지법을 취하지 않은 경우에 채도의 증가(0.6), 색상의 감소(0.4)를 나타냈다고 한다.

변색방지법의 효과는 표준시편과의 색차로 판단하는 것이 객관성이 있는데 ceramic metal conditioner 도포법이 carbon block 이용법보다 우수하다는 결과가 나왔다(Fig.9). 또한 백금박을 이용한 시편과 백금박을 사용하지 않은 시편과의 색조차이가 거의 없었으므로 변색작용은 증기이동에 의한 것이었음을 알 수 있었다 (Table 7).

나. 변색도재의 정량분석

도재와 금속을 백금박으로 격리시킨 후, 소성한 시편의 도재부분을 알카리로 녹인 후 산으로 중화시켜 금속성분과 관련있는 원소만을 정량 분석하였는데, N시편에서 900ppm, C시편에서 400ppm, M시편에서 320ppm의 은이 검출된 것은 변색작용이 증기이동에 의한 것임을 입증하고 색조변화의 측정결과와도 일치하므로, 변색방지법의 효과를 변색도재의 은함량과 관련시켜 객관화 할 수 있다. 종래에는 은에 의한 도재의 변색작용을 증기이동, 계면전이, 표면확산등으로 주장하였으나, Payan등³⁸⁾이 전자미세탐색법으로 계면전이를 부정한 바 있으며

이등⁷⁵⁾은 전자미세분석시 은이 도재층으로 10 μm 까지 확산된다고 주장했다. 그러나 Payan, 이등이 이용한 전자미세탐색법은 도재층으로 확산된 금속의 농도가 0.1%이하인 경우에는 측정이 불가능하므로 확산된 금속의 측정에는 한계가 있다. 도재층에서 색발현에 영향을 미칠 수 있는 금속의 농도는 수십ppm정도이므로 물리적인 방법에 의한 농도측정보다는 화학적으로 도재의 성분을 분석하는 방법이 금속성분의 미세한 농도차이도 쉽게 감지해 낼 수 있을 것이다. 그러므로 본 실험에서는 도재와 금속 사이를 백금막으로 차단하여 증발(vaporization)에 의한 은의 이동만을 측정하여 증기이동작용을 입증하였다. 한편 B시편에서 100 ppm의 Cu가 검출된 것은 색조관찰시 청변²⁾을 나타내는 것과 유관하다고 보나 O'Brien등⁴⁹⁾이 Kubelka Munk reflectance theory에 의한 흡수와 산란으로 배경색조의 영향을 배제할 수 있는 도재의 후경은 최소한 6mm이상이어야 한다고 하였으므로 본 실험에서 부여한 후경 1 mm로는 금속색조의 영향을 받지 않았다고 볼 수는 없다.

다. 변색작용 및 변색방지법

문헌고찰과 본실험의 결과로 은에 의한 도재의 변색작용 및 변색방지법을 metal phase, vapor phase, porcelain phase로 구분하여 설명하고자 한다. (Fig.10)

1. Metal Phase

도재소성시(고온, 저기압) 증발하는 은의 양은 금속을 중심으로 생각할때 금속표면의 은함량과 노출된 금속의 면적이 크게 좌우할 것으로 본다.

은함량이 5~8% 이하인 경우 도재의 변색은 없다^{2,22)}고 하나 이는 금-백금 합금에서의 은함량이며 팔라듐-은합금에서는 물리적 성질이나 용점의 조절등으로 은함량을 30%이하로 감소시키기는 곤란하다^{26,39,59)}고 한다. 한편 Lacy 등²⁹⁾은 최적 주조성을 넘어서 온도에서 가열을 계속하면 은이 심하게 산화되면서 표면으로 이

동한다고 하였다. 불산이 금속표면의 은을 용해시키므로^{15,65,75)} 불산처리하면 금속표면에서 은함량이 상대적으로 감소된다. 그러나 불산처리가 과도하면 결합력이 감소할 수 있다. 금속의 노출된 면적이 클수록 같은 온도, 기압하에서 증발하는 은의 양은 많아진다. 그러므로 너무 많은 시편을 동시에 소성하는것도 옳지 못하다.

이상과 같은 금속표면의 은함량을 줄이려는 시도 이외에 금속표면에 어떤 물질을 직접 도포하는 방법이 있을 수 있는데 여기에는 ceramic metal conditioner 도포법과 gold metal conditioner 도포법이 있다.

종래에는 opaque소성하기전에 ceramic metal conditioner로 금속과 도재사이를 격리시킴으로써 효과가 우수하다고 하였으나⁵⁹⁾ Yamamoto⁶⁵⁾는 결합력에 영향을 미친다고 하였다. 그러나 본실험에서와 같이 opaque소성후에 금속전면에 ceramic metal conditioner를 도포할 경우 결합력의 저해없이 은의 증발을 막을 수 있을 것이다. 본 실험에 사용한 ceramic metal conditioner의 일종인 Gold man Liquid의 성분이, 용매는 liquid chromatography와 NMR spectrometer분석에서 ethanol이고 용질은 직류식 플라즈마 발광분광기를 이용한 정성분석과 정량분석결과 glass former로 B₂O₃, flux나 modifier로

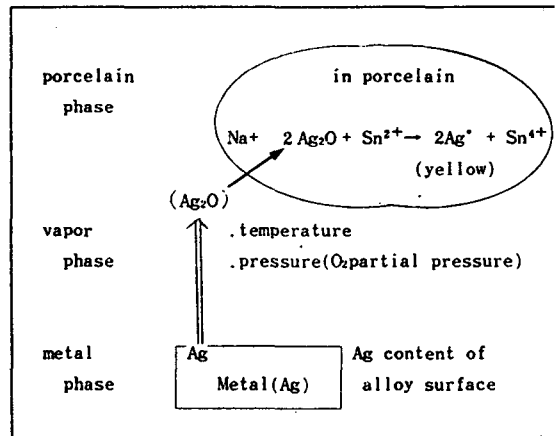


Fig. 10. Diagram of silver vapor transport mechanism.

CaO, Na₂O, K₂O로 구성된것이 확인되었으므로 일반도재보다 훨씬 낮은 온도에서 녹는 도재성분으로 인정된다^{35,46}. 이들은 낮은 온도에서 녹아 얇은 피막을 형성함으로써 은의 증발을 막고 자체가 다량의 알카리(특히 Na₂O)를 함유하고 있어 증발하는 은을 흡수하는 이중역할로 변색을 방지한다고 본다.

본 실험 결과에 의하면 M시편의 경우가 가장 우수하였으나 은에 대한 방어기능이 불충분하였던 것은 변색작용의 규명과 변색방지효과의 우열을 가리기 위하여 시편제작시 금속노출면을 크게한 때문이다. 실제 기공과정에서는 ceramic metal conditioner를 도포할 경우 변색의 정도는 느낄 수 없을 만큼 미세하다고 본다.

은함량이 5~8%이하인 합금을 사용할 경우에 도재변색이 없다^{2,22})는 보고를 근거로하여 24K colloidal gold로 구성된 gold metal conditioner^{41,48,49})를 도포하면 합금표면에서 금의 함량이 높아지고 상대적으로 은함량이 줄어들어 변색이 방지된다고 한다⁶⁰). 이 방법을 사용할 경우에는 하부금속의 색조를 차단시키는 효과도 얻을 수 있으나 본 실험에 의하여 도재의 변색은 증기이동에 의한 것임이 증명되었으므로 은에 의한 도재의 변색방지효과는 ceramic metal conditioner 도포법보다 우수하지 못할 것으로 본다.

2. Vapor Phase

금속차원에서 변색방지법이 취해지지 않았을 경우에는 2단계로 은의 증발에 관여하는 열역학적인 제반요인을 제어함으로써 변색을 방지할 수가 있을 것이다.

팔라듐-은합금의 상태도에서 삼중점을 중심으로 금속의 상태가 결정되는데 여기에는 온도와 기압이 관여하게 된다⁷⁴). 도재의 소성은 고온과 저기압(0.11-0.04atm)하에서 이루어지며 산소가 게재되기 마련이다. Tuccillo⁶⁰)는 은의 분압은 온도와 압력이 복합적으로 관여하고 1기압하에서는 1760°F에서 은이 증발하나 기압이 낮아지면 보다 낮은 온도에서 증발한다 하였고 Raub등⁵¹)은 1기압, 1652°F에서도 팔라

듐-은합금으로부터 은이 증발한다는 것을 질량감소 측정으로 확인한 바 있으며 은의 함량이 증가할수록 질량감소도 커진다고 하였다.

Weyl⁶⁴)은 증발에 의한 metallic silver의 도재내로의 이동은 산소(O₂)가 배제된 진공하에서는 일어나지 않고 산소가 첨가되면 시작된다고 하였는데 이는 산소가 작용하여 Ag₂O의 형태가 되어야 은이 도재내로 침투할 수 있음을 시사하고 있다.

그러나 도재의 소성과정에서 온도나 기압을 의도대로 조절하기는 곤란하다. 그 이유는 저용도재를 사용해도, 소성온도를 1750-1800°F까지는 올려야 일정 이상의 강도를 얻을 수 있고 도재속의 기포를 제거하기 위해선 낮은 기압을 유지해야하기 때문이다. 그러므로 산소의 분압을 감소시키는 방법이 증기상태의 은의 활성도를 조절할 수 있는 유일한 방법이며 여기에는 carbon block을 이용한 환원분위기 조성법이 포함된다. 그외에 소성로의 다른 요인도 관여할 수 있다.

변색도재에 대한 정량분석에 N시편의 경우 900ppm, C시편의 경우 400ppm의 은함량이 측정된 것은 소성로 내부에 넣어둔 탄소가 온도상승과 함께 산소와 결합하여 CO gas를 형성하므로 CO/C 평형에 의해 산소의 분압이 감소한 결과라고 생각한다. 즉 은의 증발에 필요한 산소를 감소시킴으로써 은의 도재내로의 이동량을 감소시킨다. 그러나 carbon사용시 도재내의 다른 금속산화물에 영향을 주어, 퇴색현상이 나타나고⁶⁵) 복사열이 심하여 기포의 발생이 많고 glazing시 광택도가 높다. 본 실험에서도 carbon block을 이용한 C시편이 색상이나 채도에 있어서 큰변화는 없었으나 명도가 급격히 감소한 것을 알 수 있었다. Yamamoto⁶⁵)는 carbon block이용시에도 도재의 결합력에는 영향이 없었다고 보고한 바 있다.

은의 증기압을 낮추기 위한 또 한가지의 방법은 가능한한 소성온도를 낮게하는 것인데 여기에는 opaque 소성온도가 관심의 대상이 된다. opaque의 소성은 통상 oxidation때와 같은 온도에서 시행하는데 이 때 은의 증발과 이

동이 최대로 일어난다. 그리하여 기공사들은 opaque의 소성온도를 낮게 하는 경향이 있는데 결합력이 문제시 된다고 한다. 그러나 김⁶⁹은 1760°F에서 opaque를 소성해도 결합력의 감소는 없다고 하였고 Dalmau¹⁴)도 ceramic metal conditioner 도포법과 opaque의 under-firing을 병용하고 1760°F를 넘지않는 범위에서 도재를 소성시키면 은에 의한 변색을 방지할 수 있다고 하였다. 그러므로 가능하면 낮은 온도에서 소성되는 저용도재를 사용하는 것도 도재변색방지의 한 방법이 될 수 있다.

은으로 오염된 소성로를 이용하면 팔라듐-은합금을 사용하지 않은 시편도 변색될 가능성이 크다. 이 사실은 은의 증기이동을 간접적으로 증명하는 것이고 도재의 은흡착능력이 강력함을 입증하는 것이다. 저자는 팔라듐-은합금을 사용하는 경우에 치은도재 및 법랑도재의 소성은 동금속의 표면처리 및 열처리과정이나 opaque소성시 사용한 소성로와는 다른 소성로를 사용하는 것이 오염된 은의 영향을 방지할 수 있는 최선의 방법이라 생각한다.

Yamamoto⁶⁵)는 수평형 소성로가 수직형 소성로보다 은의 오염을 제거하기가 용이하다고 하였고, Walter⁶²)의 보고에 의하면 aluminum oxide로 제작된 소성로(Vaccumat 200, Vita Co.)를 사용한 경우 quartz glass로 제작된 소성로(Inframat, Vita Co.)에서 보다 은에 의한 도재의 변색이 적다고 하며 이는 aluminum oxide가 변색과 관련이 있는 물질(Ag, Ag₂O)을 흡수함에 있다고 하였다.

3. Porcelain Phase

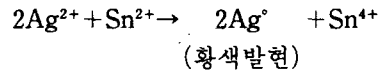
금속면으로부터 산소분압의 영향을 받아 Ag₂O의 형태로 증발한 은이 도재내부로 침투하는 경로는 다음과 같다.

Tuccillo⁶⁰)는 Ag₂O가 glass내로 이온교환하여 들어간다고 하였고 Ag₂O는 무색이나 초자내에서 콜로이드상태의 금속산화물을 형성하면 황변하게 된다고 하였다.

Doremus¹⁶)는 20ppm의 은이 함유된 초자로 은의 발색실험을 시행한바 은의 농도와 입자의 크기가 염료의 색상을 좌우하며 0.406μm 부

근에서 흡수대가 형성되어 황색빛을 발하게 된다 하였다.

김⁶⁷)은 은에 의한 유리의 착색을 유리중에 균일하게 분포되어 있는 금속 colloid에 의한 착색이라 하였다. 이때 색발현은 Sn²⁺, Sb³⁺, Ti²⁺등의 첨가후 열적환원과정을 거치거나 미리 Ce를 첨가한후 자외선을 조사하면 광학적 환원과정을 거치면서 이루어진다.



Norton⁴⁶)은 Ag⁺가 수식이온 위치로 들어가고 환원제(주로 Sn²⁺)가 있으면 metallic silver가 되고 열처리과정을 거치면 일정농도 이상의 은입자의 크기가 커지고 그 크기에 따라 발색이 달라진다고 하였다.

김등⁶⁸)은 d-각이 덜 채워진 천이금속 원소나 f-각이 덜 채워진 희토류 원소등에서 원자의 천이가 일어나야 에너지 준위에 의해 가시부 스펙트럼의 흡수가 일어난다고 하였다. 규산염 유리내에서 이온의 착색은 산화상태와 배위수가 좌우하는데 배위수에 의하여 유리형성이온(network former) 또는 수식이온(modifier)이 될 수 있다. 결국 금속이온이 유리형성이온과 수식이온중에서 어느 것과 치환되며 그때 그 원소가 몇개의 산소와 결합하는가에 따라 색발현이 달라진다는 것이다.

이상을 종합해보면 Ag₂O의 형태로 증발한 은은 유리형성이온(SiO₂, 48-66%)과 수식이온(Na₂O, K₂O, 15-22%)^{9,35,37,58,73})으로 구성된 도재의 수식이온중에서 Na⁺와 이온교환하여 들어가고⁶³) 열적환원과정을 거쳐 중성의 은원자가 금속 콜로이드를 형성하여 황색이 발현되는 것이다. 즉 은에 의한 도재의 색발현은 금속산화물에 의한 색발현과는 다른과정을 거치면서 일어난다.

이상과 같은 과정으로 은이 도재내부에서 색발현을 하게될때 이과정을 차단시키기 위해서는 이온교환에 관여하는 Na⁺, 열적환원과정에 관여하는 촉매, 도재속의 환원제등의 양을 조절함으로써 가능할 것이다. Na⁺가 K⁺보다 Ag₂O와의 이온교환이 용이하다고 하면 Na₂O의 함량비를 줄이는 것이 팔라듐-은합금에

대한 변색을 막는 한 방법이 될 것이다. Tuccillo⁶⁰⁾는 shade가 밝은 도재가 Na⁺의 함량이 많고 다른 opacifier가 적어서 변색이 쉽다 하였고 Walter⁶²⁾는 여러 도재중에서 Vita VMK68이 Biodent나 Vivodent-HTE보다 은에 의한 변색이 심하다고 하였는데 이는 백등⁷¹⁾의 연구결과 Vita VMK68이 다른 도재보다 Na₂O의 함량비가 2배나 된다는 사실과 일맥상통하다. 앞서 김⁶⁷⁾은 금속 colloid에 의한 착색은 Sn²⁺, Sb³⁺, Ti²⁺에 의한 열적환원 과정을 거치면서 금속 colloid를 생성한다고 하였는데 이 과정에 필요한 환원제를 제거한다면 은에 의한 변색은 차단될 것인가? 이에 대한 연구는 앞으로 더 필요하다고 본다.

일부도재²⁾는 은이 38% 함유된 합금에 대해서도 변색에 저항성이 있는데 이는 도재속에 존재하는 산소와 친화성이 큰 물질이 산화은을 은이온화시킴으로써 중성은원자가 되는 것을 방해하기 때문에 색발현이 일어나지 않게 된다고 한다.

전술한 제반요소가 은에 의한 도재의 변색에 관여하게 되므로 팔라듐-은합금사용시 변색 현상을 쉽게 볼 수 있게 된다. 은으로 인한 도재 변색을 예방하기 위해서는 procelain phase에서 은의 발색과정을 차단하는 환원제를 함유한 일부도재²⁾를 사용하거나, metal phase에 작용하는 ceramic metal conditioner를 소성로의 오염, 소성온도등을 고려하여 적절히 사용한다면 도재변색을 효과적으로 방지할 수 있다고 보나 은에 의한 변색작용에 저항성이 있는 도재와 일반도재간의 물리적성질 및 광학적 성질에 대한 비교연구는 필요하다고 사료된다.

V. 결 론

팔라듐-은합금사용시 은에 의한 도재의 변색경향 및 변색작용을 규명하기 위하여 금-백금합금과 팔라듐-동합금상에서 소성한 도재시편과 하등의 변색방지법을 취하지 않은 경우, 변색방지법중에서 ceramic metal conditioner를 도포한 경우, carbon block을 이용한

경우로 구분하여 팔라듐-은합금상에서 소성한 도재시편의 색조변화를 측정하고 정량분석으로 도재의 성분변화를 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 변색경향에 있어 색상은 황색으로 큰 변화가 없었으나, 명도는 감소, 채도는 증가하였다.

(2) 팔라듐-은합금에 의한 도재의 변색은 증기이동을 통해 일어났다.

(3) 변색방지법으로는 metal phase에 작용하는 ceramic metal conditioner 도포법이 vapor phase에 작용하는 carbon block 이용법보다 효과가 있었다.

REFERENCES

1. Amano, K.: Investigation of Pd-Ag system alloys for metal-ceramics, Shikwa Gakuho, 80:169-186, 1980.
2. Anusavice, K.J.: Noble metal alloys for metal-ceramic restorations, Dent. Clin. North Am. 29:789-803, 1985.
3. Barghi, N. and Goldberg, J.: Pocelain shade stability after repeated firing, J.P.D., 37: 173-175, 1977.
4. Barghi, N. and Richardson, J.T.: A study of various factors influencing the shade of bonded porcelain, J.P.D., 39:282-285, 1978.
5. Barghi, N.: Color and Glaze: Effect of repeated firing, J.P.D., 47:393-395, 1982.
6. Barghi, N. and Losenzana, R.E.: Optimum thickness of opaque and body porcelain,

- J.P.D., 48:429-431, 1982.
7. Bell, A.M. Kurzeja, R.K. and Gamberg, M.G.: Ceramometal crowns and bridges, *Dent North Am.* 29:736-778, 1985.
 8. Billmeyer, F. and Saltzman, J.: *Principles of color technology*, 2nd ed. N.Y., John Wiley and Sons, Inc., 1981.
 9. Binns, D.: The chemical and physical properties of dental porcelain, In MacLean, J.W. editor: *Dental ceramics proceedings of the First International Symposium on Ceramics*, Chicago, 1983, Quintessence Publishing Co. Inc., p. 41.
 10. Brewer, J.D., Akers, C.K., Garlapo, D.A. and Sorensen, S.E.: Spectrometric analysis of the influence of metal ceramic restorations, *J.P.D.*, 64:74-77, 1985.
 11. Brodbelt, P.H., O'Brien, J.O. and Fan, P.L.: Translucency of dental porcelain, *J.D.R.*, 59:70-82, 1980.
 12. *Ceramco porcelain Manual*. Basic porcelain instructions, Ceramco Inc.
 13. Cruickshanks-Boyd, D.W.: Alternatives to gold (2), *Porcelain bonding alloys*, *Dental Update*, 8:111-119, 1981.
 14. Dalmau, L.B.: Preventing green discoloration of porcelain baked over silver-palladium alloys, *J.P.D.*, 50:865, 1983.
 15. *Degussa alloy manual: Description and working instructions*, Degussa Co.
 16. Doremus, R.H.: Optical properties of small silver particles, *J. Chem. Phys.*, 42: 414-417, 1965.
 17. Ecker, G.A. and Mosser, J.B.: Visual and instrumental discrimination steps between two adjacent porcelain shades, *J.P.D.*, 58:286-291, 1987.
 18. Gettleman, L., Herxberg, T.W., Webber, R.L. and Moffa, J.P.: Effect of metal surface treatment on the masking power of opaque porcelain, *Dental porcelain: the State of the Art-1977*, p. 161.
 19. Goodkind, R.J., Keenan, K.M., and Schwabacher, W.B.: A comparison and spectrophotometric color measurements of 100 natural teeth, *J.P.D.*, 53:105-109, 1985.
 20. Gourley, J.M.: Current status of semi-precious and conventional gold alloys in restorative dentistry, *J. Cal Dent Asso.* 41:453-455, 1975.
 21. Hong, J.M., Razzoon, M.E. and Lang, B.R.: The effect of recasting on the oxidation layer of a palladium-silver porcelain alloy. *J.P.D.*, 59:420-425, 1988.
 22. Huget, E.F. and Civjan, S.: Status report on palladium-silver-based crown and bridge alloys, *J.A.D.A.*, 89:383-385, 1974.
 23. Jacobs, S.H., Goodare, C.J., Moore, B.K. and Dykema, R.W.: Effect of porcelain thickness and type of metal-ceramic alloy on color, *J.P.D.*, 57:138-144, 1987.
 24. Johnston, W.M. and O'Brien, W.J.: Color analysis of dental modifying porcelains, *J.D.R.*, 61(3), 484-488.
 25. Jorgenson, M.W. and Goodkind, R.J.: Spectrophotometric study of five porcelain shades relative to the dimensions of color, porcelain thickness and repeated firings, *J.P.D.*, 42:96, 1979.
 26. Kawashima, J., Nakamura, K. and Goto, S.: Ag-Pd-Cu-Zn alloy containing 20% Pd, *DE Autum*, 75:14-24, 1985.
 27. Kuehni, R.G., Marcus, R.T.: An experiment in visual scaling of small color differences, *Color Res Appl*, 4:83-91, 1979 (cited from 52)
 28. Kumazaki, M., Zennyu, K., Fujii, B.: Repeated casting of gold-silver-palladium alloys, *Nippon Shika Ishikai Zasshi*, 34(9): 906-913, 1981.

29. Lacy, A.M., Hirose, R. and Jenderesen, M.D.: Observation on the discoloration of low-fusing porcelain, *J. Cal Dent Asso.* 5:44-49, 1977.
30. Lemire, P.A. and Burk, B.: Color in dentistry, J.M. Ney Co., 1975 Hartford Conn. USA. (cited from 37)
31. Lenz, E. and Mann, E.: Metallographic and electrochemical studies in the materials specific processing of silver-palladium casting alloys, *Stomatol DDR*, 33 (6): 393-400, 1983.
32. Lund, T.W., Schwabacher, W.E. and Goodkind, R.J.: Spectrophotometric Study of the relationship between body porcelain color and applied metallic oxide pigments, *J.P.D.*, 53:790-796, 1985.
33. Macetee, M. and Lakowski, R.: Instrumental color measurement of vital and extracted human teeth, *J. Oral Reh*, 8:203-208, 1981.
34. Mackert, J.R., Ringle, R.D. and Fairhurst: High-temperature behavior of Pd-Ag alloy for porcelain, *J.D.R.*, 62(12): 1229-1235, 1985.
35. McLean, J.W.: The Science and Art of dental ceramics. Chicago, Quintessence Publishing Co. Vol. I, 1979.
36. McLean, J.W.: The Science and Art of dental ceramics. Chicago, Quintessence Publishing Co. Vol. II, 1980.
37. McLean, J.W.: Dental Ceramics proceedings of first International Symposium on ceramics, 1st. ed. Chicago, Quintessence Publishing Co., 1983, p. 467.
38. Meyer, J.M., Payan, J. and Nally, J.N.: Evaluation of alternative alloys to precious ceramic alloys, *J. Oral Rehab*, 6:291-309, 1979.
39. Mori, J.: Investigation of Pd-Ag alloys for porcelain fusing, (part 1) bond strength, *Shika Rikogaku Zasshi*, 19(47): 159-167, 1978.
40. Mori, J.: Investigation of Pd-Ag alloy for porcelain fusing, (Part 2) thermal expansion, *Shika Rikogaku Zasshi*, 19(48): 239-253, 1978.
41. Muller, H.J.: Tarnish and corrosion of dental alloys, *Metal Handbook-ASM International* 1987, p. 1355.
42. Myers, G.W. and Gruickahanks-Boyd, D.W.: Mechanical properties and casting characteristics of a silver-palladium bonding alloy, *Br Dent J.*, 153-323, 1982.
43. Nakamura, K.: Degradation of the quality of 20% gold-silver-palladium alloy caused by repeated fusion casting; *DE Spring*, 45:22-34, 1978.
44. Nakamura, K.: Silver-palladium-indium and silver-palladium-copper alloys, *DE Winter* 1983, 64.21-29.
45. Nippon Shika Ishikai Zasshi. Examination of comercial gold-silver-palladium alloys (1), *Nippon Shika Ishikai Zasshi*, 3(6). 640-653, 1978.
46. Norton, F.H.: Fine Ceramics, Technology and applications, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970.
47. Obregon, A., Goodkind, R.J. and Schwabacher, W.B.: Effect of opaque and porcelain surface texture on the color of ceramometal restoration, *J.P.D.*, 46:330-340, 1987.
48. O'Brien, W.J., Nelson, D. and Lorey, R.E.: The assessment of chroma sensitivity to porcelain pigments, *J.P.D.*, 49:63-66, 1983.
49. O'Brien, Johnston, W.M. and Fanan, F.: Double-layer color effects in porcelain systems, *J.D.R.*, 64:940-943, 1985.
50. Payan, J., Moya, G.E., Meyer, J.M. and Moya, F.: Changes in chemical properties of a dental palladium-silver alloy during

- metal-porcelain bonding, *J. Oral Rehab*, 13:329-338, 1986.
51. Raub, E. and Plate, W.: The behavior of noble metals and their alloys with oxygen at high temperature in the solid state, 1964, Royal aircraft establishment L.T. No. 1061 (cited from 34)
 52. Rosenstiel, S.F. and Johnston, W.M.: The effect of manipulative variables on the color of ceramic metal restorations, *J.P.D.*, 60:297-303, 1988.
 53. Shaffer, V.B. and Jones, D.W.: The influence of porcelain powder blending on color, *J.P.D.*, 60:425-432, 1988.
 54. Seghi, R.R., Johnston, W.M. and O'Brien W.J.: Spectrophotometric analysis of color differences between porcelain system, *J.P.D.*, 56:35-40, 1986.
 55. Seghi, R.R., Johnston, W.M. and O'Brien, W.J.: The accuracy and precision of two Minolta Colorimeters on dental porcelain, *J.D.R.*, 65:230, 1986.
 56. Shiozawa, Y., Nakamura, M., Watanabe, T., Shimizu, K. and Hasegawa, J.: Observation of Pd-Ag alloy for porcelain fused to metal as function of heating time, *Aichi-Gakuin J. Dent Sci.*, 17:72-76, 1979.
 57. Shortwell, J.L., Johnston, W.M. and Swarts, R.G.: Color comparisons of denture teeth and shade guides, *J.P.D.*, 56:31-34, 1986.
 58. Shillingburg, H.T., Hobo, S. and Whisett, L.D.: Fundamentals of fixed prosthodontics, 1st ed. Die Quintessenz, Berlin, 1976.
 59. Tuccillo, J.J. and Cascone, P.J.: The evolution of porcelain-fused-to-metal (PFM) alloy systems. In McLean, J.W. (ed): *Dental Ceramics. Proceedings of the First International symposium on Ceramics*, Chicago. Quintessence Publishing Co. Inc., 1983, pp. 347-370.
 60. Tuccillo, J.J.: Composition and functional characteristics of precious metal alloys for dental restorations. In Valega. T.M., Sr. (ed.): *alternatives to gold alloys in dentistry. Conference proceedings. DHEW Publication No. (NIH) 77-127*, Bethesda. Maryland, 1977 pp. 40-67.
 61. Tylman, S.D.: *Theory and Practice of crown and bridge prosthodontics*, 5th ed., The C.V. Mosby Co. St. Louis, 1965.
 62. Walter, M.: Color variations in ceramic through the blending or palladium-silver alloy, *ZWR (West Germany)*, 95 (12): 1258-1260, 1986.
 63. Weyl, W.A.: *Colored Glasses*, Sheffield, England. Society of Technology, 1951, pp. 401-419 (cited from 34)
 64. Williams, R.V. and Ingersoll, C.E.: Porcelain-to-metal alloy systems, In Yamada, H.N.: *Dental Porcelain. The State of the Art-1977*, p. 74.
 65. Yamamoto, M.: *Discoloration of porcelain, Metal-Ceramics*, 1985, Quintessence publishing Co., p. 483.
 66. 김공주 : 색채공학. 대광서림, 1986.
 67. 김병호 : 유리공학. 청문각, 1982.
 68. 김병훈외 : 세라믹스 총론. 반도출판사, 1987.
 69. 김경선 : 도재와 도재소부용 Ni-Cr계 합금 간의 결합력에 관한 실험적연구. 대한치과보철학회지, 제19권 제1호 : 61-, 1981.
 70. 박해균, 정재현 : 한국인 자연치의 색에 관한 연구. 대한치과보철학회지, 제26권 제1호 : 185-196, 1988.
 71. 백성기, 장완식, 양재호, 이선형 : 도재 전장주조관에 사용되는 도재의 색차에 관한 실험적 연구. 대한치과보철학회지, 제25권 1호 : 41-54, 1987.
 72. 삼성 : 색의 표준화, 삼성항공 광학산업본부

73. 양재호, 장완식 : 금속소부도재학. 유림사, 1982.
74. 윤승열 : 금속열역학. 문운당, 1985.
75. 이근우, 이호용 : 도재용착시 도재-금속계면에서의 원소 이동에 관한 실험적 연구 대한치과보철학회지; 25권 95-118, 1987.
76. 이근우, 이호용 : 도재소부 전장금관용 합금에 따른 도재색조의 실험적 비교연구. 연세치대 논문집, 제2권 1호 : 304-313, 1983.
77. 최기열, 김철위 : 분광분석기를 이용한 치과용 콤포짓트 레진의 착색도 측정. 대한구강생물학회지, 10권 135, 1986.
78. 전병준, 이재봉 : Opaque와 치은도재의 후경에 따른 도재 색조변화에 관한 연구. 부산치대 논문집, 제3권 제2호 17, 1986.
79. 한국공업규격 KS A0061 : XYZ 색표시계 및 $X_{10}Y_{10}Z_{10}$ 색 표시계에 따른 색의 표시 방법.
80. 한국공업규격 KS A0062 : 색의 3축성에 의한 표시방법.
81. 한국공업규격 KS A0063 : 색차의 표시방법.
82. 한국공업규격 KS A0064 : 색에 관한 용어.
83. 한국공업규격 KS A0066 : 물체색의 측정 방법
84. 한국공업규격. KS A0067 : $L^*a^*b^*$ 표색계 및 $L^*u^*v^*$ 표색계에 의한 물체색의 표시 방법
85. 한국공업규격 KS A0074 : 측색용 표준광 및 표준광원