

티타늄의 표면처리 방법에 따른 저온소성도재와의 결합강도

전남대학교 치의학전문대학원 치과보철학교실

로성욱 · 방몽숙 · 양흥서 · 박상원 · 박하옥 · 임현필

I. 서 론

도재전장금관은 금속의 견고성과 도재의 심미성을 함께 갖춘 우수한 수복물로 수십 년 동안 치과영역에서 널리 사용되어 왔다.¹ 주로 사용하는 금속은 귀금속과 비귀금속 합금으로 분류할 수 있다. 최근 귀금속의 높은 가격과 낮은 Sag resistance로 비귀금속 합금의 사용이 증가하고 있다.^{2,3} 그러나 비귀금속 합금은 물리적 성질과 Sag resistance는 우수하지만 낮은 생체친화성과 부식저항성, 색조표현 및 도재와의 낮은 결합강도 등의 단점을 가지고 있다. 반면, 티타늄은 우수한 생체친화성, 낮은 가격, 낮은 밀도, 낮은 열전도성, 스테인리스 스틸과 견줄만한 강도 등의 물리적 성질과 부식 저항성 등의 화학적 성질이 우수하며 방사선 검사가 가능한 많은 장점을 가지고 있어서 치과영역에 있어서 그 사용이 점점 증가하고 있다.^{4,6}

그러나, 티타늄은 용융점이 높고 고온에서 산소와의 화학적 반응성이 크고⁷, O₂, N₂, C와의 친화성이 크며, 883 °C이상의 온도에서 두꺼운 산화층의 형성으로 도재와의 결합력이 약화되므로 기존의 통상적인 도재와는 결합에 문제점이 있다. 이의 해결을 위해 티타늄 전용 주조기가 개발하고 아르곤 등의 미반응 가스 분위기 하에서 주조하거나, 저온소성이 가능하며 또한 티타늄의 열팽창계수와 비슷하거나 약간 낮은 열팽창계수를 갖는 티타늄 전용도재가 개발되었다.^{5,8,9}

도재와 금속 보철물의 내구성과 안정성을 위해서는 도재와 금속의 강한 결합이 요구되며, Craig 등은 티타늄과 도재와의 결합강도 증가를 위한 주된 요인을 도재 소성 전 티타늄의 표면처리로 명시하였다.¹⁰ 현재 금속과 도재의 표면처리로 금속 표면의 불규칙한 면을 증가시키고 기계적 유지를 위한 표면을 증가시키며 표면 오염물질과 잔사를 제거하기 위해 산화알루미늄으로 접착면에 샌드블라스팅을 시행한다.¹¹ 그러나 도재를 적용하기 전 티타늄의 표면처리 과정은 샌드블라스팅하는 동안 일어나는 알루미늄 분말에 의한 표면오염이나 티타늄과 도재의 결합 계면에서의 기포 생성 등의 이유로 매우 기술의존적인 과정이다.^{5,6} 또한 Reyes 등은 티타늄 표면을 화학적 처리를 시행하였을 때 10 % HCl을 사용한 경우 가장 강한 결합강도를 얻었다고 하였다.¹²

본 연구는 티타늄과 도재와의 결합력을 증진시키기 위한 방법에 대한 연구로 티타늄 표면에 샌드블라스팅과 산처리 등의 표면처리를 시행하여 티타늄과 저온소성도재와의 결합강도를 조사하여 샌드블라스팅을 이용한 거대표면처리 방법과 산처리 등을 이용한 미세표면처리 방법, 그리고 이를 병용하였을 경우의 표면양상과 표면 거칠기 또 그에 따른 티타늄과 도재와의 결합강도를 평가하기 위해 3점 굴곡강도측정을 이용한 ISO 9693¹³을 통해 알아보고자 한다.

II. 연구 재료 및 방법

1. 연구 재료

가. 연구 재료

티타늄 재료로는 ASTM Grade II의 순수 티타늄을, 티타늄 전용 저온소성도재는 Titankeramik® (Vita, Bad Sackingen, Germany)를 사용하였다.

나. 금속시편 제작

금속시편은 표면 거칠기 평가와 표면 양상을 관찰하기 위해 각 군별로 8개씩, ISO 9693에 따른 3점 굴곡시험용으로 군당 8개씩으로 제작하였다. 금속시편을 제작하기 위해 30×40×0.55 mm 크기의 플라스틱판을 마그네슘계 매몰재 (Selevest CB®, Selec, Osaka, Japan)로 매몰하고 통상적인 방법으로 소환하고 원심주조방식의 티타늄 전용주조기 (Ti-cast super-R®, Selec, Osaka, Japan)를 이용하여 주조하였다. 주조된 금속판의 매몰제를 제거하기 위하여 25 µm의 알루미늄 옥사이드 (Cobra®, Renfert, Hilzingen, Germany)를 이용하여 샌드블라스팅을 하여 매몰제를 제거하고 증류수로 세척하였다. 주조된 금속판을 0.2 mm 직경의 copper wire를 이용하여 5 mm/min의 속도로 절삭하여 각각 25×3×0.55 mm의 금속 시편을 제작하였다. 금속 시편 내부 기포의 유무를 확인하기 위하여 디지털 X선 촬영기인 Digora® (Soredex, Helsinki, Finland)를 이용하였다. ISO 9693 규격에 맞게 모든 시편을 25×3×0.5 mm가 되도록 #1200 grit의 SiC paper를 이용하여 금속판을 연마한 후, 증류수로 세척하였다.

다. 실험군의 분류

금속시편을 각각의 실험군에 따라 Table I과 같이 각 군에 16개씩 분류하였다. 대조군으로는 1200 grit의 SiC paper를 이용하여 연마한 후 세척만 시행한 시편 16개를 사용하였으며, 거대표면 처리인 SS군과 LS군으로 분류하여 각각 50 µm과 250 µm의 알루미늄 옥사이드 (Cobra®, Renfert, Hilzingen, Germany)로 분사구를 10 mm의 거리에서 4 bar의 압력으로 20초간 샌드블라스팅 하였다. HC군과 NF군은 미세표면처리 방법으로 HC군은 무게당 10% 비율의 염산 수용액 내에 담구고 30분간 끓임으로써 산처리 하였다.¹² NF군은 질산과 불산을 각각 부피비로 2:1의 비율로 혼합한 후 17% 수용액으로 제조하여 5분간 포매하였다. SHC군과 SNF군은 각각 SS군과 동일한 조건으로 샌드블라스팅 처리를 시행하고 각각 HC군과 NF군에서의 10% 염산에서 30분간 끓이는 조건과 질산과 불산의 부피비 2:1의 비율로 혼합한 17% 수용액에 포매하여

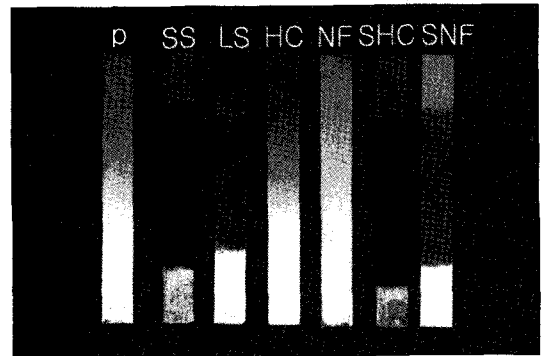


Fig. 1. The photograph of titanium surface after treated.

Table I. Classification of groups in this study

| Classification | Surface treatment | Number |
|----------------|---|--------|
| P | As Polished | 16 |
| SS | 50µm Sandblasting | 16 |
| LS | 250µm Sandblasting | 16 |
| HC | 10% HCl | 16 |
| NF | 17% HNO ₃ /HF at 2:1 ratio | 16 |
| SHC | 50µm sandblasting and 10% HCl | 16 |
| SNF | 50µm sandblasting and 17% HNO ₃ /HF at 2:1 ratio | 16 |

처리를 하였다. 각각의 표면 처리를 시행한 후 모든 시편을 80 ℃에서 10분 동안 증류수를 사용하여 초음파 세척을 시행하고 이 후 증류수로 세척하였다. 세척 후 모든 금속 표본은 실온에서 자연 건조시켰다. 각각의 그룹에 따라 표면처리를 시행한 후 육안적인 표면은 다양하여 각 군에 따라 다른 표면형태를 보여주고 있다(Fig. 1).

라. 표면 거칠기 평가 및 표면 양상 관찰

표면 처리된 금속시편의 표면 거칠기를 평가하기 위해 MSP(Mechanical stylus profilometer, Surfcomder SE 1700®, Kosaka Lab. Ltd., Tokyo, Japan)를 사용하였다. 측정된 표면 거칠기는 각각 Ra(평균 거칠기)를 평가하였다.

표면 양상을 분석하기 위해서는 SEM(Scanning Electron Microscope, S-2700®, Hitachi, Tokyo, Japan)를 이용하였다.

마. 도재 측정

저온소성도재인 Titankeramik®(Vita, Bad Sackingen, Germany)을 이용하여 제조회사의 지시대로 Table II의 소성 주기에 따라 도재를 측정하였다. 금속 시편의 중앙부에 Fig. 2와 같이 8×3×1 mm 크기의 도재층을 형성하기 위해 금속 지그를 제작하여 사용하였다. 티타늄 시편은 Degassing 과정은 시행하지 않고 전용 결합재(Bonder)를 2회 도포하고 불투명 도재 2회, 상아질 도재 2회와 glazing 소성을 시행하였다. 각각의 소성 과정은 제조사의 지시에 따라서 시행하였다(Table II).

도재 소성을 시행할 때 도재의 두께가 균일하도록

지그 상에서 조정하고 도재와 금속의 변연부에는 명확한 경계를 이루도록 한 후 auto-glazing을 시행하였다.¹⁴ 최종적인 도재와 티타늄의 시편을 제작하였다. 티타늄과 도재의 결합면을 관찰하기 위해 SEM을 이용하였다.

바. 3점 굴곡시험

도재와 티타늄의 결합강도를 측정하기 위해 만능시험기(UH-100A®, Shimazu, Kyoto, Japan)에 도재와 티타늄 시편을 양쪽 지지대(20 mm 간격) 상에 위치시키고 시편 중앙에 1.0 mm/min의 cross head speed로 하중을 가하여 3점 굴곡시험을 시행하였다. 금속과 도재의 분리가 일어나 기록지 상에서 하중이 급격히 감소하는 지점의 하중을 측정하였고, 다음 공식에 따라 결합강도를 계산하였다.

$$\Sigma = k \cdot F \text{ (N/mm}^2\text{)} \quad (k : 4.7/\text{mm}^2)$$

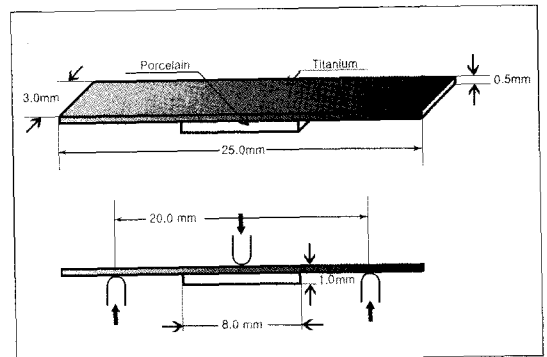


Fig. 2. An example of specimen and diagram of three-point bending test.

Table II. Firing schedule of titanium porcelains

| | Base temp(℃) | Holding time(min) | Heat rate (℃/min) | Final temp(℃) | Holding time(min) | Vacuum time(min) |
|---------------|--------------|-------------------|-------------------|---------------|-------------------|------------------|
| Powder bonder | 400 | 2.00 | 67 | 800 | 1.00 | 6.00 |
| Opaque | 400 | 2.00 | 98 | 790 | 1.00 | 5.00 |
| 1st dentin | 400 | 6.00 | 53 | 770 | 1.00 | 8.00 |
| 2nd dentin | 400 | 6.00 | 53 | 770 | 1.00 | 8.00 |
| Glaze | 400 | - | 93 | 770 | 1.00 | 8.00 |

여기서 F는 측정된 하중값이며, k는 시편의 탄성 계수와 두께에 따라 결정되는 상수이며, Δ 는 결합 강도를 나타낸다.¹³

사. 통계처리

3점 굴곡강도 시험을 통해 티타늄의 표면처리 방법에 따라 얻은 결합강도 값은 도재의 파절에 요구되는 힘의 양을 나타내며 티타늄으로부터 도재의 분리를 일으킨다. 결합강도 값을 확인하기 위해 다양하게 처리된 티타늄 표면에 따라 비교하였고 결합강도 값의 다양성에 대해 SPSS Ver. 10.0 for WIN(SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하여 one-way analysis를 시행하였다. 각 군 간의 유의성 검정을 위해 Scheffé's test를 이용하여 95%의 유의수준에서 검정하였다.

아. 파절양상 관찰

3점 굴곡강도 시험 후 각 그룹에서 임의로 추출한 시편을 이용하여 파절 단면을 SEM을 이용하여 파절면의 파절양상을 관찰하고 EDS(Energy dispersive x-ray analyser Spectroscope)를 이용하여 500배, 2000배의 해상도로 파절면의 성분을 분석하였다.

III. 결 과

1. 각 표면처리 방법에 따른 표면 거칠기와 결합 강도

각 군별로 8개의 시편을 MSP(Mechanical stylus profilometry, Surfcoorder SE 1700®, Kosaka Lab Ltd., Tokyo, Japan)와 SEM을 측정하여 각각 평균

표면 거칠기와 표면양상을 관찰하였다. MSP로 측정된 결과 평균 표면 거칠기는 표면 처리 방법에 따라서 다양하게 나타났으며, 평균 표면 거칠기는 표면 처리를 시행함에 따라 증가하는 양상으로 대조군인 P군이 가장 낮은 0.908 μm 이며 LS군이 가장 높은 1.943 μm 의 평균표면거칠기값을 보였다. SS군과 LS군은 각각 1.580 μm 와 1.943 μm 로 샌드의 크기가 증가함에 따라 평균 표면 거칠기는 증가하였다. SHC군과 SNF군의 평균 표면 거칠기는 각각 1.798 μm 와 1.466 μm 로 샌드블라스팅 후 산처리 방법에 따라 평균 표면 거칠기 값이 서로 달랐다(Fig. 3, Table III).

티타늄 표면처리 후 SEM 사진에서 P군은 #1200 grit의 SiC paper의 연마한 방향에 따라 일정한 결을 갖는 양상을 보였다. SS군과 LS군은 샌드블라스팅으로 처리하여 다수의 침와(undercut)를 갖는 매우 불규칙한 표면양상이 나타났으며, HC군은 톱니바퀴와 같은 날카로운 표면양상이 나타났다. NF군은 불산에 의해 부식되어 매우 평활한 표면을 나타내었다. SHC그룹은 SLA 표면처리와 비슷한 샌드블라스팅으로 형성된 불규칙한 표면에 다공성의 표면양상을 보였다. SNF군은 NF군과 거의 비슷한 평활한 표면에 크레이터 모양이 다수 나타나는 표면형태를 보여주었다(Fig. 4-a~g).

2. 결합강도의 측정

ISO 9693에 따른 3점 굴곡강도 측정으로 티타늄과 저온소성도재와의 결합강도를 측정하였다(Table IV).

Table III. Average surface roughness of titanium surface after treatment

| Classification | Surface roughness(Ra, μm) | SD | N |
|----------------|---------------------------------------|-------|---|
| P | 0.908 | 0.452 | 8 |
| SS | 1.580 | 0.444 | 8 |
| LS | 1.943 | 0.301 | 8 |
| HC | 1.084 | 0.288 | 8 |
| NF | 1.067 | 0.042 | 8 |
| SHC | 1.798 | 0.445 | 8 |
| SNF | 1.466 | 0.202 | 8 |

결합강도는 SS군이 가장 높게 나타났고 SNF군이 가장 낮은 값을 나타냈다. ISO 9693에 따르면 요구되는 최소한의 결합강도 값은 25 MPa로서 SS, LS, SHC군만이 이 조건을 만족하였으며 P, HC군은 25 MPa 정도였으나, NF와 SNF군은 25 MPa보다 더

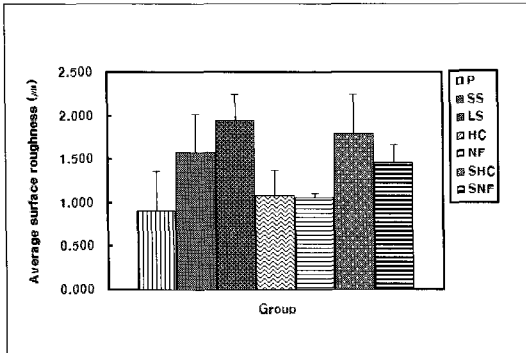


Fig. 3. Means and standard deviations of average surface roughness.

낮은 값을 나타내었다. 각 군에 따른 평균 표면 거칠기와 결합강도와의 관계를 보면 평균 표면 거칠기가 높은 SS, LS, SHC군은 비교적 높은 결합강도를, 평균 표면 거칠기가 낮은 P, HC, NF, SNF군은 비교적 낮은 결합강도를 나타내었다(Fig. 5).

각각 표면처리 양상이 비슷한 P군과 SS군, P군과 LS군을 각각 비교할 경우 유의한 차이가 있는 증가가 나타났지만 SS군과, LS군을 비교하면 유의한 차이는 없지만 평균값에서 감소가 나타났다. 그러나 미세표면처리군인 NF군과 HC군, 거대표면처리와 미세표면처리를 시행한 군인 SNF군과 SHC군을 비교할 경우 평균 표면 거칠기가 높은 군이 유의한 차이는 없지만 결합강도에 있어 증가가 나타났다(Fig. 6).

3. 파절 양상 관찰 결과

3점 굴곡시험으로 파절이 일어나 후 도재와 금속의 계면을 EDS(Energy dispersive x-ray analyser Spectroscope)를 이용하여 1000배의 해상도로 파절

Table IV. Mean & standard deviation of bonding strength after 3-point bending test

| Classification | Bonding strength(Σ , MPa) | SD | N |
|----------------|-----------------------------------|-------|---|
| P | 24.97 | 5.76 | 8 |
| SS | 61.74 | 9.87 | 8 |
| LS | 44.73 | 16.71 | 8 |
| HC | 26.13 | 10.12 | 8 |
| NF | 21.50 | 5.32 | 8 |
| SHC | 38.35 | 11.90 | 8 |
| SNF | 18.33 | 7.04 | 8 |

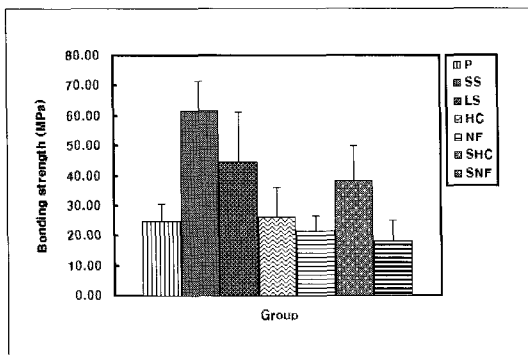


Fig. 5. Means and standard deviations of bond strength.

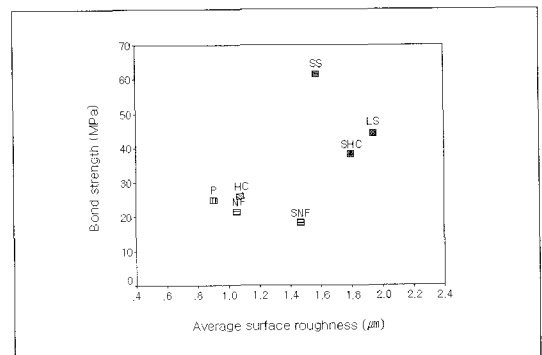


Fig. 6. Relation between average surface roughness and bond strengths.

면의 성분을 분석한 결과 응집실패(cohesive failure)와 부착실패(adhesive failure)가 함께 관찰된 혼합 실패 양상을 보였다. 주로 표면의 굴곡 중 골부분에 함입된 도재와 잠김에 의해 결합된 부분만 잔존한 반면 평활한 표면에서는 대부분의 도재가 파절되어 부착실패 양상이 두드러지게 나타났다. SEM과 EDS로 분석한 결과 표면의 Si와 Ti이 주로 나타났으며 SS, LS, SHC는 알루미늄 옥사이드가 검출된 반면, SNF군에서는 알루미늄 옥사이드가 검출되지 않았다. 검출된 Si의 Atomic volume은 P군은 6.80%, SS군은 7.11%, LS군은 6.89%, HC군은 4.97%, NF군은 3.12%, SHC군은 5.16%, SNF군은 1.98%로 결합강도의 양상과 비슷한 결과를 보여주었다. 파절 후 시편의 SEM 사진에서 SS, LS, SHC군에서는 표면에 잔존된 Si가 빈번하게 관찰되는 반면 P, HC, NF, SNF군에서는 표면에 잔존된 Si는 매우 작은 양이 관찰됨을 확인할 수 있었다(Fig. 7).

IV. 고 찰

낮은 전단강도와 인장강도 및 파절에 대한 저항성을 갖는 치과용 도재가 그 단점을 극복하고 성공적인 도재전장금관으로 사용되기 위해서는 도재와 금속간의 견고한 결합이 중요하며 이를 증진시키려는 연구가 끊임없이 진행되어 왔다. 도재와 금속의 결합기전으로 Root 등은 금속과 도재 계면은 세 가지 주된 결합 기전은 계면을 통해 확산되는 금속 산화물로부터 얻는 화학적 결합, 금속 표면의 불규칙한 면으로 소성된 도재의 잠김에 의한 물리적 결합력, 도재와 금속의 열팽창 차이로 인한 압축력 등에 의해 영향을 받는다고 하였다. 그들은 또한 젖음성을 증가시키는 도재와 금속의 중요한 인자로 Van der Waals 힘을 강조하였다.¹⁵ 이를 바탕으로 도재와 금속과의 결합 증진을 위한 노력으로 여러 가지 연구들이 시행되어 왔다.¹⁶⁻¹⁸

도재와 금속간의 결합에 있어 Lautenschlager 등은 전자현미경 분석기를 통해 다양한 도재전장금관의 계면을 연구하였는데 철, 주석, 인듐 등의 다양한 미량원소를 발견하였고, 이들 미량원소들이 산소와 결합하거나 상호 반응하여 금속-도재 경계면을 통과하고 도재와 금속 사이에 결합을 형성한다고 결론을

지었다.⁶

이러한 화학적 결합뿐만 아니라 물리적인 결합도 도재와 금속의 결합에서 중요한 역할을 한다.¹² 1966년 Lavin 등은 거친 주조면이 연마된 주조면보다 결합강도가 증가하며 이는 계면에서 젖음성이 증가하여 도재입자의 확산이 더 잘 이루어지기 때문이라고 하였다.¹⁹ Papadopoulos 등은 50 μm 보다 더 큰 직경인 250 μm 의 알루미늄 입자를 사용한 경우 티타늄과 도재의 결합력을 증가시키고 그 이유로 더 큰 입자가 금속에 함입되지 않았기 때문이라고 하였다.²⁰ 또 Derand 등은 250 μm 에서 50 μm 로 알루미늄 입자를 감소시켰을 때 결합강도에서 유의한 차이를 관찰하였다.²¹

본 실험에서는 ISO 9693에 따라 3점 굴곡강도 측정을 통해 티타늄과 저온소성도재와의 결합강도를 측정된 결과 기계적 잠김에 의해서 더 큰 결합력을 얻었다. 이는 주조된 티타늄 표면을 #1200 grit의 SiC paper로 연마를 시행하여 약 50 μm 정도의 티타늄 표면을 제거하였는데 일반적인 주조 티타늄의 산화층의 두께는 40~50 μm 이라는 측정결과에 의해 대부분의 산화층 표면이 제거되고 이후 표면처리를 시행하였기 때문에 산화층의 두께에 따른 화학적 결합은 도재 소성시에 형성된 산화층에 국한되어 이는 표면 거칠기와 표면 양상이 결합강도에 미치는 영향을 측정하고자 한 본 연구의 목적과 부합된다.

도재와 금속의 결합강도를 측정하기 위하여 본 연구에서는 3점 굴곡시험을 사용하였는데 그 이유는 시편 제작과 실험과정이 용이하고 반복적 재현이 가능하며 도재층의 두께와 금속의 두께가 임상적으로 타당성이 있으며 정량화되어 있기 때문이다.²² 이러한 3점 굴곡시험은 ISO 9693에서 국제규격으로 제시하고 있는 방법으로 도재-금속 결합강도 측정에 널리 사용되고 있는 방법이다. 3점 굴곡시험에서 시편은 도재의 두께가 얇을 경우 도재층 내부에서 파절이 일어날 수 있으며 이 때 측정되는 하중은 결합강도가 아니라 도재의 인장강도가 측정되는 것이므로 금속과 도재의 두께 비율이 1:2 이상이 되어야 한다.²³

3점 굴곡강도 측정결과 샌드블라스팅으로 처리한 SS군과 LS군이 가장 높은 결합강도를 보여주고 있다($P < 0.05$). 이는 불규칙한 표면에 많은 언더컷이 형

성되어 이 부분으로 흘러 들어간 도재가 잠김에 의해 결합강도의 상승이 나타난 것으로 보인다. Könnönen 등은 샌드블라스팅으로 처리된 티타늄 균의 거친 표면은 평평한 반응층의 연속적인 형성을 억제하여 상대적으로 짧은 균열만이 형성되기 때문에 샌드블라스팅 처리된 경우에 보이는 결합강도가 유의하게 증가된다고 하여 본 실험결과와 부합한다.⁵

거대표면처리군인 P군과 LS군, P군과 SS군을 비교하거나, 미세표면처리군인 HC군과 NF군을, 그리고 거대표면처리 후 미세표면처리를 시행한 SHC군과 SNF군을 서로 비교해보면 평균 표면 거칠기가 높은 군이 비교적 높은 결합강도를 갖는다고 할 수 있으나 SS군과 LS군을 비교해보면 오히려 평균 표면 거칠기 값이 증가하였으나 결합강도가 감소하였다. 따라서 티타늄과 도재와의 결합강도에 대한 평균 표면 거칠기의 영향보다 표면 양상이 결합강도와는 더 큰 관계가 있는 것으로 보인다. Fung 등에 따르면 과도한 거칠기도 실제로 도재와 금속의 접촉을 감소시킬 수 있다고 하였다.²⁴ 하지만 티타늄의 평균 표면 거칠기에 따른 결합강도의 영향을 평가하기 위해선 우선 표면양상이 통일되어야 한다고 생각되며 이를 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

McLean에 따르면 액체의 표면 인장력은 접촉된 표면을 적시려는 경향과 관련된다. 고체-액체 벡터 간의 각도가 젖음성을 결정하며 각도가 더 작을수록 형성된 도재의 고체 금속에 대한 젖음성을 더 향상시킨다. 만일 젖음성이 효율적으로 일어난다면 도재는 금속표면에서 불규칙적인 미세한 부위로 들어갈 수 있으며 기계적 잠김이 일어날 것이다.²⁵ 따라서 SS군과 비교시 SHC군과 SNF군은 비교적 비슷한 평균 표면 거칠기값을 가지지만 언더컷이 거의 없는 양상으로 잠김이 제대로 일어나지 않았기 때문에 결합강도가 감소된 것으로 생각된다.

Reyes 등에 의하면 무게당 10% 염산 수용액으로 30분간 끓임으로써 표면처리를 시행한 표면군에서 가장 이상적인 접촉각을 얻었으며, 티타늄 표면에 가장 적절한 산화막을 감소시켜 가장 적절한 산화막을 형성하여 가장 높은 결합강도를 보였고, 샌드블라스팅을 시행한 군보다 결합강도가 높은 것은 샌드블라스팅 시 표면에 잔존하는 알루미늄 옥사이드가

결합력을 감소시키기 때문이라고 하였다.¹² Naylor 등은 염산, 불산, 황산으로 화학적 처리를 시행한 결과 산화막 형성을 감소시킴으로써 결합력을 향상시킨다고 하였다.²⁶ 그러나 본 연구에서는 Reyes의 연구와 같이 염산으로 표면처리를 시행하였으나 샌드블라스팅을 시행한 군보다 더 낮은 결합강도를 나타내었다. 이는 시편 제작 방법의 차이 때문으로 생각되며, 파절 후의 단면과 EDS 분석 결과에서 Si가 소량으로 관찰되는 것으로 보아 이는 티타늄 표면과의 기계적 잠김이 이루어지지 않아서 결합강도의 감소로 이어진 것으로 보인다.

본 연구에서 티타늄과 도재 시스템에서 얻은 결합강도는 샌드블라스팅으로 표면 처리를 시행한 경우 기존의 금속-도재 합금 시스템의 결합강도 수치에 비교될 만하다. 3점 굴곡강도 시행 결과 SS, LS, SHC군에서는 티타늄과 도재의 결합강도는 최소 인장 기준인 25 MPa보다 높았으나 P군 HC군은 25 MPa 정도의 결합강도를 보였고 NF군과 SNF군은 이 기준을 통과하지 못한 것으로 나타남으로써 표면 처리가 티타늄과 도재와의 결합강도에 있어서 매우 중요하다.

본 연구에서는 거대표면처리군과 미세표면처리군 그리고 거대표면처리 후 미세표면처리를 시행한 군으로 크게 분류할 수 있으며 거대표면처리군이 미세표면처리군보다 더 높은 결합강도를 가지는 결과를 보였다. 그러나 거대표면처리 후 미세표면처리를 시행한 군을 살펴보면 거대표면처리군보다 결합강도는 더 낮은 값을 보였으며 이는 유의한 차이를 보였다($P < 0.05$). Reyes 등은 거대표면처리를 시행한 후 미세표면처리를 시행하면 이전에 처리된 표면 구조의 균일성을 방해하여 부적절한 접촉각을 야기하고 티타늄과 도재 계면 사이의 결합력을 약화시키는 역할을 한다고 하였다.¹² 본 연구에서도 거대표면처리 후 미세표면처리를 시행하게 되면 표면의 언더컷을 제거하여 기계적 잠김을 감소시키기 때문에 거대표면처리군 보다는 감소하는 것으로 나타났다.

우수한 생체 적합성을 가지며 주조 기술이 현저히 향상되고 있는 티타늄은 그 사용범위가 점차 확대되고 있으나 다른 치과용 합금에 비하여 도재와의 결합강도는 비교적 낮은 것으로 평가되고 있다. Präbster 등은 티타늄과 전용도재의 결합강도가 니켈-크

롬 합금과 일반 도재 결합강도의 38~58%의 범위에 해당되며²⁷ Saadet 등은 33~60%라고 하였고,²⁸ Yilmaz 등은 니켈-크롬 합금보다 결합강도는 낮으나 최소치인 25 MPa은 상회한다고 하였다.²⁹ 우수한 생체 적합성을 가지며 주조기술이 현저히 향상되고 있는 티타늄은 그 사용 범위가 점차 확대되고 있으나 비교적 낮은 도재와의 결합강도는 아직 개선이 필요하며 향후 티타늄 도재전장관에 대한 장기간의 임상결과가 뒷받침되어야 할 것이다.

V. 결 론

본 연구에서는 티타늄의 표면처리를 다양하게 하여 평균 표면 거칠기와 표면 양상을 평가하고 저온 소성 도재와의 결합강도를 ISO 9693에 따라 3점 굴곡시험으로 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 3점 굴곡강도실험 결과 50 μ m의 알루미늄으로 샌드블라스팅한 SS군이 61.74 MPa로 가장 높은 결합강도를 나타내었으며 이는 유의한 차이를 나타냈다($P < 0.05$). 티타늄의 표면에 샌드블라스팅 후 염산 및 질산, 불산으로 산처리를 시행하면 샌드블라스팅만 시행하는 것보다 도재와의 결합강도는 감소하였으며 이는 유의한 차이를 나타냈다($P < 0.05$).
2. 표면처리 후 티타늄의 표면을 관찰한 결과 샌드블라스팅을 처리한 군은 많은 침와를 형성한 불규칙한 양상을 나타내었으나, 염산으로 표면처리한 군은 날카로운 톱니바퀴모양을 질산과 불산 수용액으로 처리한 군은 평활한 표면 양상을 나타내었으며 샌드블라스팅 후 염산처리한 군은 불규칙한 표면에 다공성의 구조를 보였고 샌드블라스팅 후 질산 불산 수용액으로 처리한 군은 크레이터 양상을 보였으나 산처리한 군에서 침와는 발견되지 않았다.
3. 거대표면 처리군인 P군과 SS군, P군과 LS군, 미세표면 처리군인 HC군과 NF군, 거대표면과 미세표면을 병용한 처리군인 SHC군과 SNF군을 비교시 평균 표면 거칠기가 증가하면 결합강도도 증가하였지만 모든 군을 비교하면 평균 표면 거칠기보다는 표면의 양상이 결합강도에 더 큰 영향을 주는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. Bagby M, Marshall SJ, Marshall GW. Metal ceramic compatibility : A review of the Literature. *J Prosthet Dent* 1990;63: 21-5.
2. Federation Dentaire Internationale. Alternative casting alloys for fixed prosthodontics. Technical report no. 34. *Int Dent J* 1990;40:54-5.
3. Kelly JR, Rose TC. Nonprecious alloys for use in fixed prosthodontics: literature review. *J Prosthet Dent* 1983;49:363-70.
4. Könönen M, Kivilahti J. Fusing of dental ceramics to titanium. *J Dent Res* 2001; 80:848-54.
5. Könönen M, Kivilhti J. Bonding of low-fusing dental porcelain to commercially pure titanium. *J Biomed Mater Res* 1994; 28:1027-1035.
6. Lautenschlager EP, Monaghan P. Titanium and titanium alloys as dental materials. *J Mater Sci Mater Med* 1993;42:245-253.
7. Hruska AR. A novel method for vacuum casting titanium. *Int J Prosthodont* 1990; 3:142-145.
8. Togaya T, Suzuki M, Tsutsumi S, Ida K. An application of pure titanium to the metal porcelain system. *Dent Mater J* 1983;2:210-19.
9. Kimura H, Horng CJ, Okazaki M, Takahashi J. Oxidation effects on porcelain-titanium interface reactions and bond strength. *Dent Mater J* 1990;9:91-9.
10. Craig RG. Ceramic-metal system. In: Craig RG, Powers JM. Restorative dental materials. 11th ed. St. Louis: Elsevier;2002. p. 276-92.
11. Bondioli IR, Bottino MA. Evaluation of shear

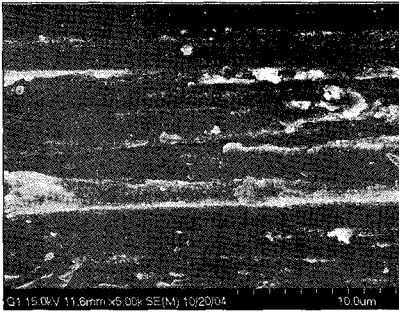
- bond strength at the interface of two porcelains and pure titanium injected into the casting mold at three different temperatures. *J Prosthet Dent* 2004; 91:541-7.
12. Reyes MJD, Ohida Y, Andres CJ, Barco T, Hovijitra S, Brown D. Titanium-porcelain system. part III : Effects of surface modification on bond strengths. *Bio Med Mat and Eng* 2001;11:117-136.
 13. International Standard Organization(ISO)/DIS 9693 (1999) Dental ceramic fused to metal restorative materials. Draft International Standard.
 14. Sherill CA, O'Brien WJ. Transverse strength of aluminous and feldspathic porcelain. *J Dent Res* 1974;53:683-7.
 15. Root NS, Findley MM. The bond between porcelain and gold alloys : characteristics and practical considerations. *Quintessence Dent Technol* 1976;1:93.
 16. Borom MP, Pask JA. Role of adherence oxides in the development of chemical bonding at glass-metal interfaces. *J Am Ceram Soc* 1966;49:1-6.
 17. Szanthy von Radnoth M, Lautenschagler EP. Metal surface changes during porcelain firing. *J Dent Res* 1969;48:321-326.
 18. Lautenschagler EP, Grenner EH, Elington WE. Microprobe analysis of gold-porcelain bonding. *J Dent Res* 1969;48:1206-1209.
 19. Lavine MH, Custer R. Variables affecting the strength of bond between porcelain and gold. *J Dent Res* 1966;45:32-35.
 20. Papadopoulos T. Effect of aluminium oxide sandblasting on cast commercially pure titanium surfaces. Presented at 34th IADR/CEO, 18-20 September 1996, Madrid, Spain.
 21. Derand T, Hero H. Bond strength of porcelain on cast vs. wrought titanium. *Scand J Dent Res* 1992;100:184-188.
 22. Lenz J, Schwarz S, Schwickerath H, Sperner F, Schafer A. Bond strength of metal-ceramic system in three-point flexure bond test. *J Appl Biomater* 1995;6:55-64.
 23. Barghi N, Lorenzana RE. Optimum thickness of opaque and body porcelain. *J Prosthet Dent* 1982;48:429-31.
 24. Fung LW. A study on bond strength of fired porcelain on nitrided-pure titanium [Thesis]. Indiana University School of Dentistry, Indianapolis, 1994.
 25. McLean JW, Sead IR. The gold alloy porcelain bond. *Trans Brit Ceram Soc* 1973;5:235-239.
 26. Naylor PW. Introduction to metal ceramic technology. Quintessence Publishing Co., Chicago, 1992.
 27. Pröbster L, Maiwald U, Weber H. Three-point bending strength of ceramics fused to cast titanium. *Eur J Oral Sci* 1996; 104:313-9.
 28. Saadet A, Semih B. Bond strength of three porcelains to two forms of titanium using two firing atmosphere. *J Prosthet Dent* 2000;84:567-74.
 29. Yilmaz H, Dincer C. Comparison of the bone compatibility of titanium and an Ni-Cr alloy to dental porcelain. *J Dent* 1999;27:215-22.

Reprint request to:

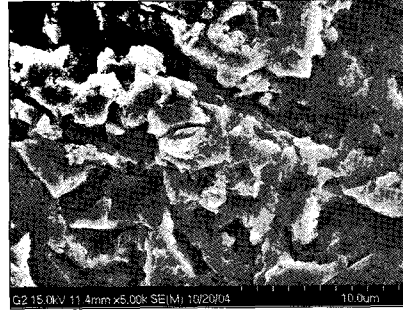
Mong-Sook Vang, D.D.S., Ph.D.

Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Chonnam National University
8, Hak-Dong, Dong-Gu, Gwangju, 501-757, Korea
msvang@chonnam.ac.kr

사진부도 ①



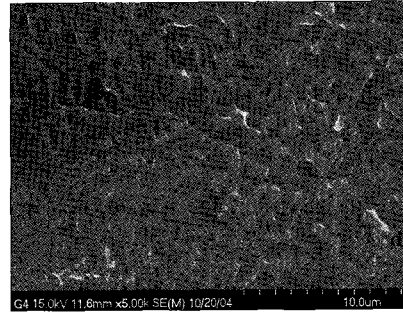
a. #1200 Polished surface.



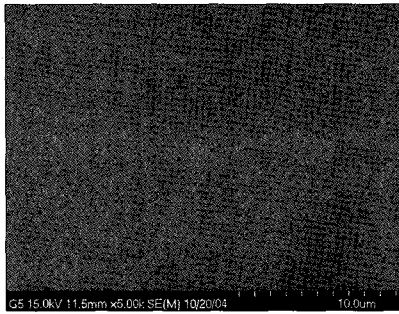
b. 50µm Sandblasted surface.



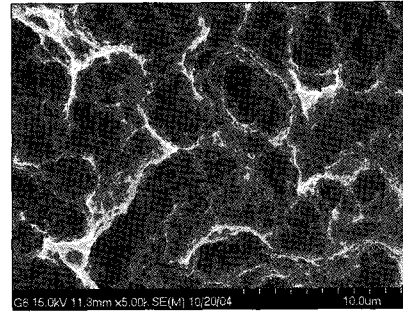
c. 250µm Sandblasted surface.



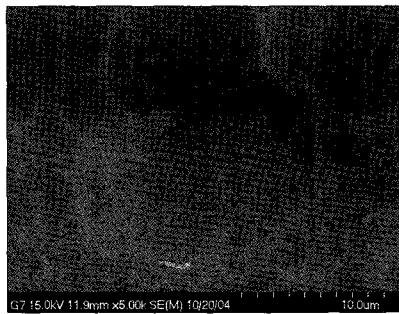
d. 10% HCl pickling during 30min.



e. 17% HNO₃/HF at 2:1 ratio during 5min.



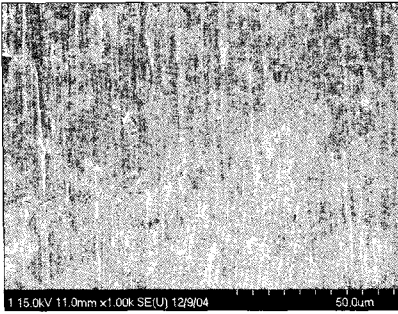
f. 50µm sandblasted & 10% HCl pickling during 30min.



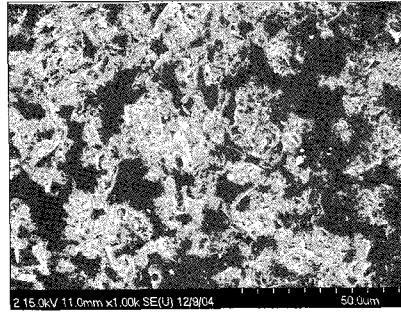
g. 50µm sandblasted and 17% HNO₃/HF at 2:1 ratio during 5min.

Fig. 4. SEM photographs of titanium surface after surface treatment.

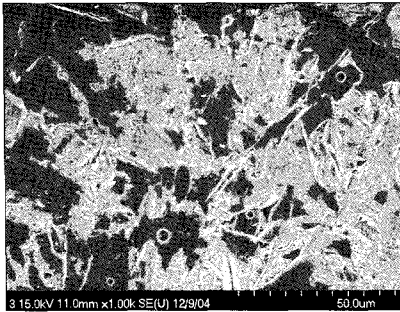
사진부도 ②



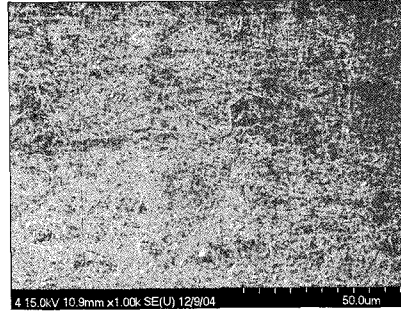
a. #1200 Polished surface.



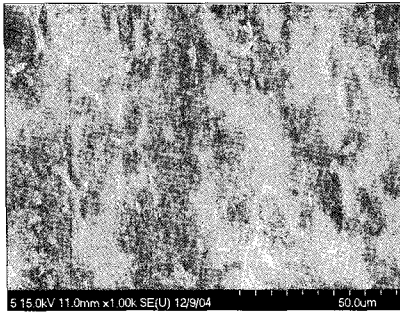
b. 50µm Sandblasted surface.



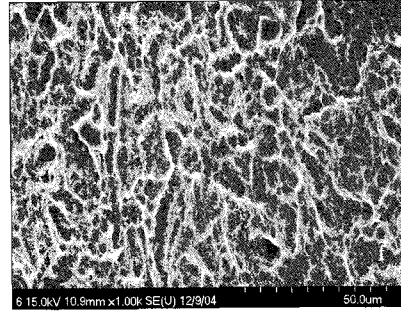
c. 250µm Sandblasted surface.



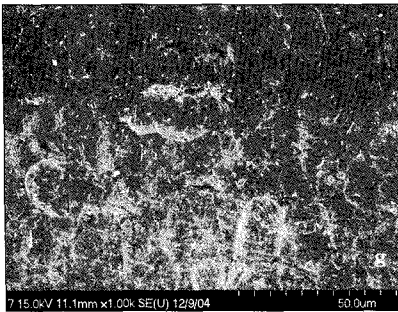
d. 10% HCl pickling during 30min.



e. 17% HNO₃/HF at 2:1 ratio during 5min.



f. 50µm sandblasted & 10% HCl pickling during 30min.



g. 50µm sandblasted and 17% HNO₃/HF at 2:1 ratio during 5min.

Fig. 7. SEM photographs of fractured surface after 3-point bending test. Porcelain remaining on the titanium surface indicates a mixed failure mode for the titanium-ceramic bonding.

ABSTRACT

EFFECT OF SURFACE MODIFICATION ON BOND STRENGTH IN TITANIUM-PORCELAIN SYSTEM

Sung-Wook Roh, D.D.S., Mong-Sook Vang, D.D.S., Ph.D., Hong-So Yang, D.D.S., Ph.D.,
Sang-Won Park, D.D.S., Ph.D., Ha-Ok Park, D.D.S., Ph.D., Hyun-Pil Lim, D.D.S.

Department of Dentistry, Graduate School, Chonnam National University

Statement of Problem: Titanium has many advantages of high biocompatibility, physical properties, low-weight, low price and radiolucency, but it is incompatible with conventional dental porcelain due to titanium's oxidative nature. Many previous studies have shown that they used the method of sandblast for surface treatment prior to porcelain application, the researchs are processing about the method of acid etching or surface coating.

Purpose: The purpose of this research is to study the effect on bond strength between titanium and porcelain when using macro-surface treatment and micro-surface treatment and macro and micro surface treatment .

Material and method: In this study, we evaluated the bond strength by using 3-point bending test based on ISO 9693 after classified 7 groups - group P : polished with #1200 grit SiC paper, group SS : sandblasted with 50 μm aluminum oxides, group LS : sandblasted with 250 μm aluminum oxides, group HC : treated with 10 % hydrochloric acid, group NF : treated with 17% solution of fluoric acid and nitric acid, group SHC : treated with 10 % hydrochloric acid after sandblasting with 50 μm aluminum oxides, group SNF : treated with 17 % solution of fluoric acid and nitric acid.

Results: Within the confines of our research, the following results can be deduced.

1. Group SS which was sandblasted with 50 μm aluminum oxides showed the highest bond strength of 61.74 MPa and significant differences($P<0.05$). The bond strengths with porcelain in groups treated acid etching after sandblasting decreased more preferable than the group treated with sandblasting only. It gives significant differences($P<0.05$).
2. After surface treatments, the group treated with sandblasting showed irregular aspect formed many undercuts, in the SEM photographs. The group treated with hydrochloric acid had the sharp serrated surfaces, the group treated with the solution of fluoric acid and nitric acid had the smooth surfaces, the group with sandblasting and hydrochloric acid had irregular and porous structure, the group with sandblasting and the solution of fluoric acid and nitric acid had crater-like surfaces. But all of the groups treated with acid etching was not found and undercut.

Conclusion: In above results, average surface roughness increase, bond strength also increase, but surface topographs influences more greatly on bond strengths.

Key words : Titanium, Porcelain, Surface treatment, Bond strength