

Effect of Titanium Surface Treatments Bond Strength and Cytotoxicity in Titanium-Porcelain System

In-Sung Chung[†], Chi-Young Kim and Sung-Min Choi

Department of Dental Lab. Science, College of Health Sciences, Catholic University of Pusan,
Busan 609-757, Korea

The objective of this study was to evaluate the influence of surface modifications on the bonding characteristics and cytotoxicity of specific titanium porcelain bonded to milling titanium and cast titanium. Milling titanium and cast titanium samples were divided into 8 test groups. These groups are as follow: i) sandblasted with particles of different size of 220 µm and 50 µm, ii) different sequences of sandblasting treatment and etching treatment, iii) etched with different etching solutions, and iv) preheated or not. The surface characteristics of specimens were characterized by the test of mean roughness of surface and SEM. The bond strength of titanium-ceramic systems was measured by using three-point bending test and SEM. The results show that the mean roughness of surface of sample sandblasted with 220 µm aluminum oxide increased and bond strength were higher than sample sandblasted with 50 µm aluminum oxide. The mean roughness of surface decreased, but the bond strength increased when the samples sandblasted with 220 µm aluminum oxide were preheated. The sample sandblasted with 220 µm aluminum oxide after oxidized with occupational corrosive agent I (50% NaOH, 10% CuSO₄ · 5H₂O) and II (35% HNO₃, 5% HF) showed higher bond strength than sample oxidized with 30% HNO₃ after sandblasted with 220 µm aluminum oxide. Group NaCuNF220SP (milling Ti: 35.3985 MPa, casting Ti: 37.2306 MPa) which was treated with occupational corrosive agent I (50% NaOH, 10% CuSO₄ · 5H₂O) and II (35% HNO₃, 5% HF), followed by sandblasting with 220 µm aluminum oxide and preheating at 750°C for 1 hour showed the highest bond strength and significant differences ($P<0.05$). The method for modifying surface of titanium showed excellent stability of cells.

Key Words: Titanium, Scanning Electron Microscope, 3-point bending test, Cytotoxicity

서 론

치과영역에서의 티타늄은 생체친화성과 내식성 및 기계적 특성이 우수하고, 비중이 낮으며, 가격이 저렴하다는 이유로 임플란트와 가철성, 고정성 국소의치 제작 등 다양한 분야에 사용되고 있다 (King et al., 1994; Wataha, 2000; Kononen and Kivilahti, 2001; Hussaini and Wazzan, 2005). 그러나 티타늄은 고온에서 산소와 강하게 반응하여 두꺼운 TiO₂ 산화물 층을 형성하는 특성을 갖고 있다. 이 산화물 층은 티타늄-세라믹 결합에 악영향을 끼쳐 결합강도를 약하게 한다. 이런 특성 때문에 심미보철물

인 티타늄-세라믹 수복물의 임상적용은 아직 활발하지 않다 (Kononen and Kivilahti, 2001). 금속-세라믹 보철물의 내구성은 금속과 세라믹의 강한 결합과 연관성이 있으며, Craig와 Powers (2002)는 티타늄과 세라믹의 강한 결합은 도재소성 전 티타늄의 표면 처리와 관계가 있음을 강조하였다.

티타늄-세라믹 결합강도를 강화시키기 위한 티타늄 표면 처리방법으로는 산화알루미늄을 이용한 샌드브러스팅 법과 산 처리법을 사용하여 기계적 결합을 유도하는 것과 bonding agent를 사용하는 법 등이 있다 (Atsu and Berksun, 2000; Gilbert et al., 1994; Reyes et al., 2001). 티타늄-세라믹 결합강도에 관한 연구로는 티타늄 합금과 저온소성도재의 종류를 달리한 연구 (Pang et al., 1995; Garbelini et al., 2003)와 예열처리와 소성온도 그리고 소성분위기에 관한 연구 (Adachi et al., 1990; Kimura et al., 1990; Atsu et al., 2000; Sadeq et al., 2003; Yan et al., 2007), 그리고 티타늄의 표면 처리방법에 관한 연구 (Derand and

*논문 접수: 2008년 5월 21일
수정재접수: 2008년 6월 23일

[†]교신저자: 정인성, (우) 609-757 부산광역시 금정구 부곡3동 9번지,
부산가톨릭대학교 치기공학과
Tel: 051-510-0590, Fax: 051-510-0598
e-mail: ischung@cup.ac.kr

Hero, 1992; Hofstede et al., 2000; Cai et al., 2001; Reyes et al., 2001; Inan et al., 2005; Hussaini and Wazzan, 2005; Troia et al., 2007; Roh et al., 2007; Kim et al., 2007) 등 많은 연구가 있었다.

티타늄 표면 처리방법 중 샌드블라스팅 처리법에 관해서는 샌드블라스팅하면 기계적 결합이 증가하여 세라믹과의 접착력이 증가한다고 보고하였으며 (Reyes et al., 2001), 입자크기에 따른 결합강도에 대해서 Derand와 Hero (1992)는 250 μm 의 입자크기를 사용했을 때, Roh 등 (2007)은 50 μm 의 입자크기를 사용했을 때 티타늄과 세라믹의 결합력이 강하게 나타났다고 보고하였다. 티타늄 표면의 화학적 처리방법에 관한 보고에서는 염산으로 처리한 시편이 샌드블라스팅 처리한 시편과 비교하여 결합강도가 강하다고 보고하였고, 황산과 과산화수소 사용에 관한 연구에서는 과산화수소는 황산보다 티타늄 표면을 매우 거칠게 형성하였으나, 결합강도는 낮게 나타났다고 보고 (Reyes et al., 2001)하였다. 이와 같이 티타늄의 표면 처리방법이 티타늄-세라믹 결합강도에 관련이 있음을 시사하고 있다. 그러나 티타늄의 표면 처리방법들 즉 샌드블라스팅에 사용되는 입자크기 변화, 샌드블라스팅 처리 후 산 처리하는 방법과 산 처리 후 샌드블라스팅 처리하는 방법, 그리고 기계적 표면 처리 후 예열처리의 유무에 따라 티타늄-세라믹간의 결합강도의 변화를 종합적으로 연구한 보고는 거의 없는 실정이므로 이에 대한 연구가 필요하다.

본 연구는 산화알루미늄의 입자크기를 220 μm 과 50 μm 로 변화를 주어 샌드블라스팅 처리한 군과 샌드블라스팅과 산 처리 순서를 달리한 군, 산 처리 용액을 달리한 군, 그리고 예열처리를 한 군과 하지 않은 군 등 8개 군으로 티타늄의 표면을 처리한 다음 평균 표면 거칠기 실험과 SEM 관찰, 그리고 3점 굽곡 시험을 통해 티타늄과 세라믹의 결합강도와 파절양상을 비교분석하고, 티타늄의 표면 처리방법에 따른 세포독성의 차이를 분석하여, 티타늄 표면 처리방법과 티타늄과 세라믹스의 결합강도와의 상관관계를 규명하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 재료 및 시편제조

1) 연구재료

티타늄 금속은 주조용 Ti 합금 (Dentaurum, Tritan, Germany)과 milling 용 Ti (Osstem, Korea)을 사용하였고,

Table 1. Experimental groups of specimens used in study

Groups	Descriptions
1 (220SN)	① Sand blasting (220 μm Al_2O_3) ② Ultrasonic cleaning (30 min) ③ 30% HNO_3 (30 min) ④ Ultrasonic cleaning (30 min) ⑤ vacuum dry
2 (220SNP)	① Sand blasting (220 μm Al_2O_3) ② Ultrasonic cleaning (30 min) ③ 30% HNO_3 (30 min) ④ Ultrasonic cleaning (30 min) ⑤ vacuum dry ⑥ Preheating (750 $^{\circ}\text{C}$ 1 hr /(10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$))
3 (50SN)	① Sand blasting (50 μm Al_2O_3) ② Ultrasonic cleaning (30 min) ③ 30% HNO_3 (30 min) ④ Ultrasonic cleaning (30 min) ⑤ vacuum dry
4 (50SNP)	① Sand blasting (50 μm Al_2O_3) ② Ultrasonic cleaning (30 min) ③ 30% HNO_3 (30 min) ④ Ultrasonic cleaning (30 min) ⑤ vacuum dry ⑥ Preheating (750 $^{\circ}\text{C}$ 1 hr /(10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$))
5 (NaCuNF220S)	① 50% NaOH , 10% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (105 $^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$) ② Ultrasonic cleaning (30 min) ③ 35% HNO_3 , 5%HF (1 min) ④ Ultrasonic cleaning (5 min) ⑤ Sand blasting (220 μm Al_2O_3)
6 (NaCuNF220SP)	① 50% NaOH , 10% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (105 $^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$) ② Ultrasonic cleaning (30 min) ③ 35% HNO_3 , 5%HF (1 min) ④ Ultrasonic cleaning (5 min) ⑤ Sand blasting (220 μm Al_2O_3) ⑥ Preheating (750 $^{\circ}\text{C}$ 1 hr /(10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$))
7 (NaCuNF50S)	① 50% NaOH , 10% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (105 $^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$) ② Ultrasonic cleaning (30 min) ③ 35% HNO_3 , 5%HF (1 min) ④ Ultrasonic cleaning (5 min) ⑤ Sand blasting (50 μm Al_2O_3)
8 (NaCuNF50SP)	① 50% NaOH , 10% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (105 $^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$) ② Ultrasonic cleaning (30 min) ④ Ultrasonic cleaning (5 min) ⑤ Sand blasting (50 μm Al_2O_3) ⑥ Preheating (750 $^{\circ}\text{C}$ 1 hr /(10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$))

세라믹은 티타늄 전용 저온소성 도재인 TriCeram (Dentaurum, Germany)을 사용하였다.

2) 시편 제작

시편은 표면 관찰과 결합강도 측정을 위한 물성 관찰용 시편을 각 군당 10개씩 제작하였고, 용출에 의한 세포독성의 유무를 관찰하기 위한 독성 관찰용 시편은 각 군당 1개씩 제작하였다. 주조용 Ti 합금 시편은 로스트 와스 주조법을 적용하였고, milling용 Ti 시편은 절단하여 직사각판형 ($10 \times 50 \times 5$ mm)의 물성 관찰용 시편과 정사각판형 ($10 \times 10 \times 5$ mm)의 독성 관찰용 시편을 제작하였다. 시편의 표면 처리는 Table 1과 같이 실시하였다.

2. 실험방법

1) 표면 거칠기 평가 및 표면양상 관찰

표면 처리된 티타늄 시편의 표면 거칠기를 평가하기 위해 조도측정기 (AlphaStep IQ, KLA-Tencor Korea, Korea)를 사용하여 평가하였다. 표면양상을 분석하기 위해서는 SEM (HITACHI S-2400, Japan)을 이용하여 표면의 조직을 관찰하고 EDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하여 성분을 관찰하였다.

2) 3점 굴곡 시험

도재와의 결합력을 관찰하기 위해 물성 관찰용 시편에 티타늄 전용 저온소성 도재인 TriCeram (Dentaurum,

Germany)을 이용하여 시편의 중앙부에 10×20 mm의 면적과 5 mm의 두께로 제조회사의 지시대로 도재를 축성하고 소성하여 3점 굴곡 시험을 위한 시편을 준비하였다. 3점 굴곡 시험은 만능시험기 (MTS 858 Bionix Test System, U.S.A)를 이용하였다. 그리고 시편을 3 point bending test 지그 (jig) 위에 도재소성 면을 아래로 두고 40 mm 간격으로 하부 지그에 위치하고 상부 고정대의 하중점은 시편의 중앙 상위에 위치하였다. 시험은 하부 지그는 고정시키고, 상부 지그에 하중을 가하였으며, 변위는 상부에서 하부로 2 mm 압축하였다. 압축 이동 속도는 0.5 mm/min으로 하였다. 시험 결과는 치과용 금속-세라믹 수복재 (한국통합치과기재규격 제 44 호, ISO 6872)에 의하여 평가하였다.

3) 파절양상 관찰

3점 굴곡 시험을 시행한 후 각 그룹에서 임의로 추출한 시편을 이용하여 파절단면을 SEM을 이용하여 파절면의 파절양상을 관찰하고 EDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하여 파절면의 성분을 분석하였다.

4) 세포독성 검사 (MTT assay)

합금의 독성을 관찰하기 위하여 합금을 이용하여 용출배지를 만들어 배지를 이용하여 MTT assay를 이용한 세포생존율을 관찰하였다. 용출배지는 독성용출용 시편을 세척 후 중류수에 10분간 끓이고 에틸알코올에 침습하여

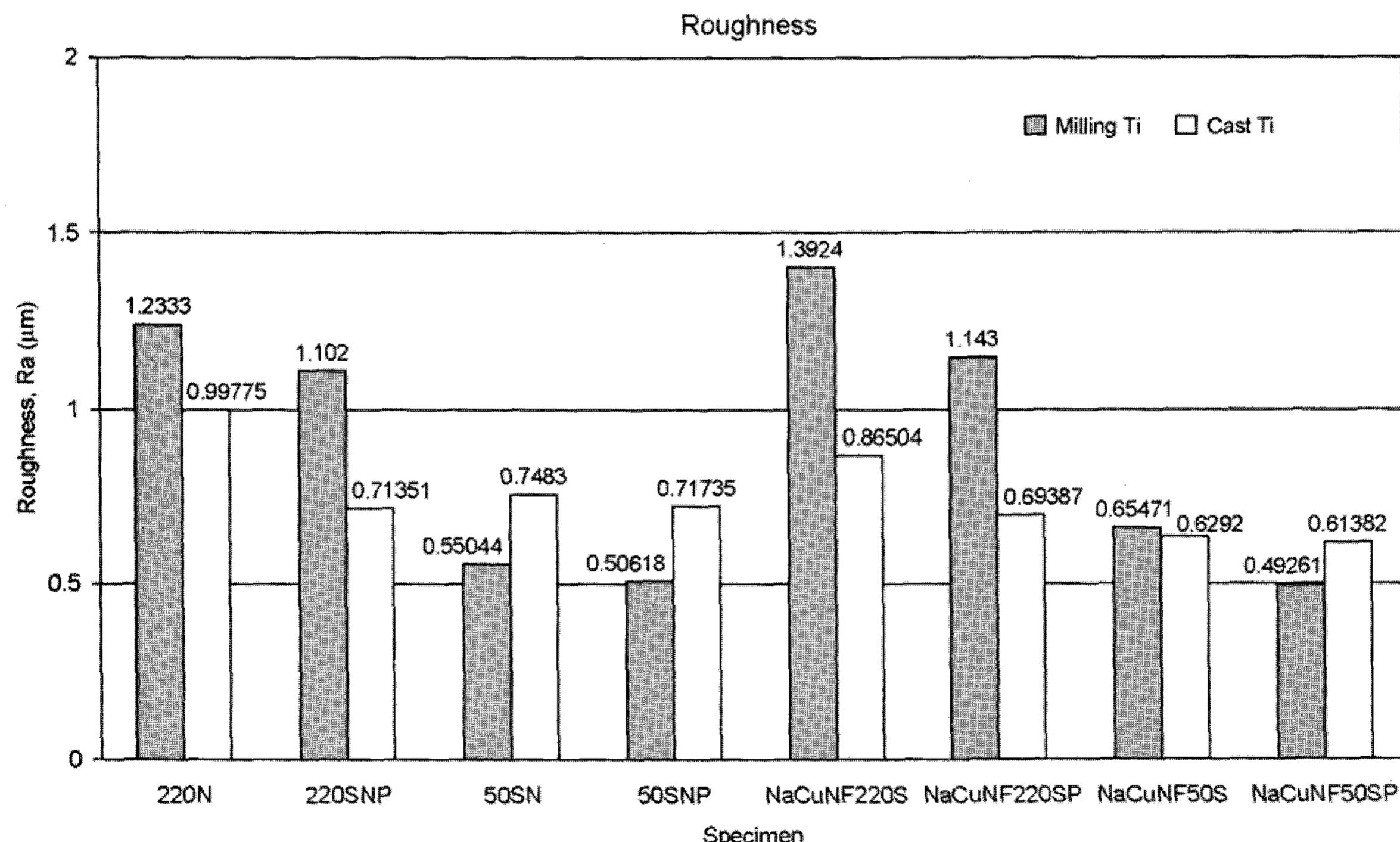


Fig. 1. Average surface roughness in groups.

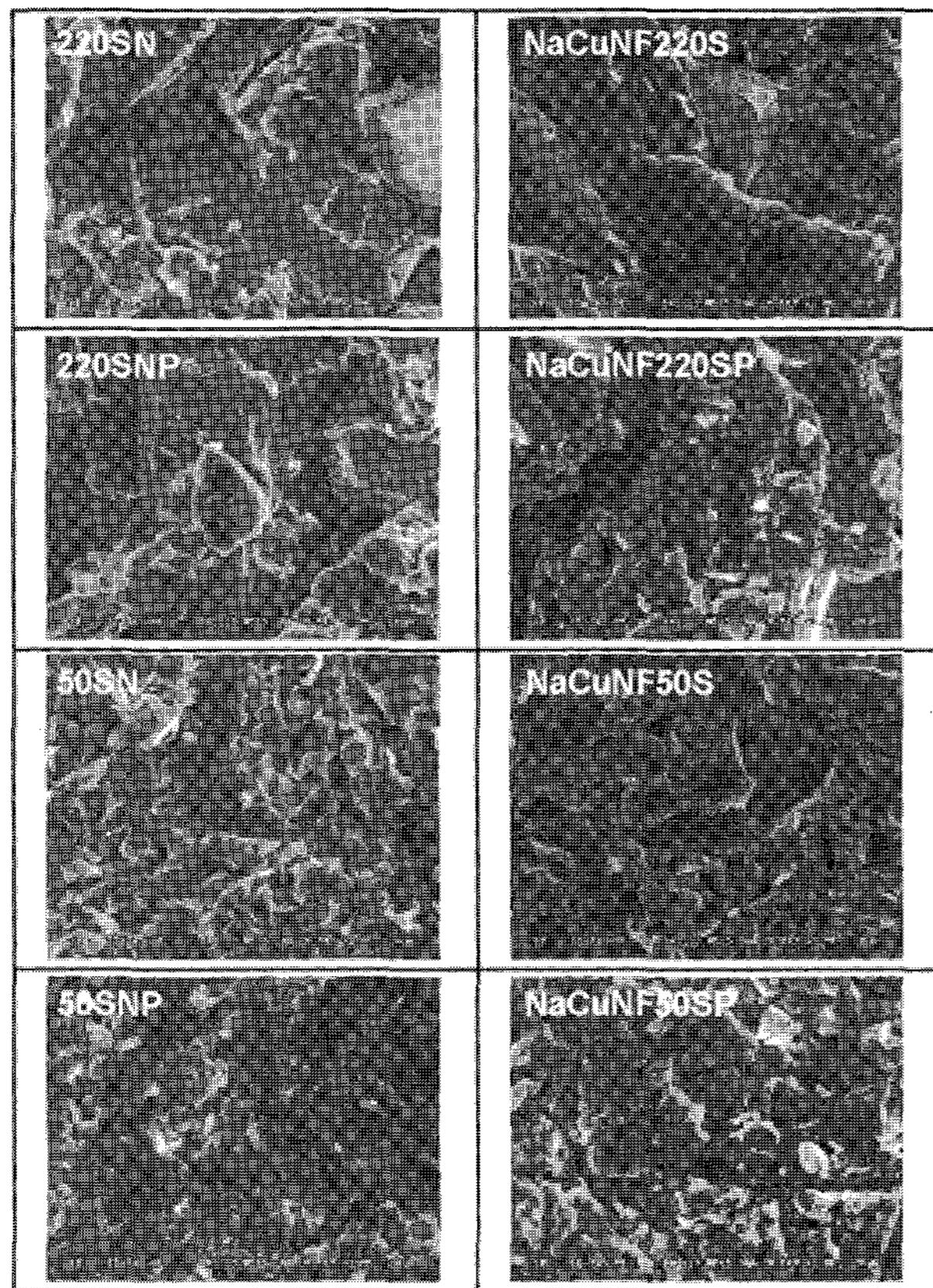


Fig. 2. SEM photomicrograph of milling titanium surface modified with surface treatment method.

5분간 초음파 세척을 실시하고 건조 후 고압증기멸균기 (Hanshin Medical Co., Korea)를 이용하여 멸균 소독을 하였다. 멸균된 시편은 배지에 용출을 위하여 준비된 2 mL의 배지의 튜브에 넣고 38°C 항온의 shaking incubator에서 7일간 용출을 실시한다. 용출배지는 독성 관찰을 위한 시편은 $0.5 \times 10^3 \text{ mm}^3$ 의 면적으로 배지 2 mL에 용출하여 구하였다. 용출배지는 96 well에 5×10^3 개로 분주한 A549 세포 (epithelial, Human, ATCC: CCL-185)에 배지를 교체하여 72시간 배양한다. 72시간 후 통법에 의하여 MTT assay를 실시한다.

5) 통계 처리

결합강도 값의 다양성에 대해 SPSS Ver. 14.0 for Win (SPSS Inc., Chicago, IL. USA)을 사용하여 일원배치분석 (ANOVA)을 시행하였다. 각 군 간의 유의성을 분석하기 위해 Scheffe's test를 이용하여 95%의 유의수준에서 사후 검증하였다.

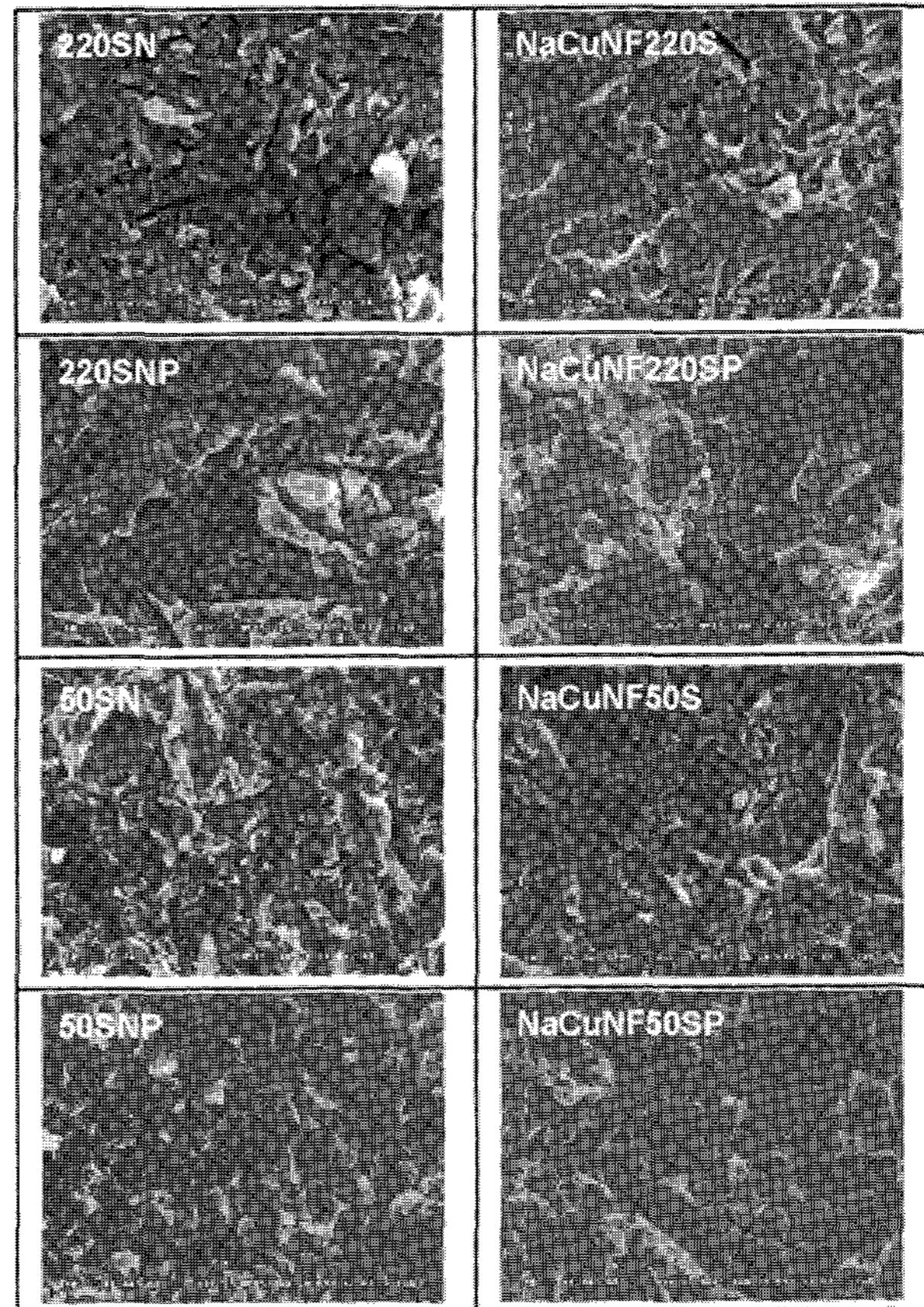


Fig. 3. SEM photomicrograph of cast titanium surface modified with surface treatment method.

결 과

1. 표면 거칠기 및 표면양상

평균 표면 거칠기 (Fig. 1)와 표면양상 (Fig. 2, 3)은 표면 처리방법에 따라서 다양하게 나타났다.

산화알루미늄 입자의 크기에 따른 평균 표면 거칠기의 결과는 milling Ti에서는 220 μm 의 산화알루미늄을 사용한 220SN (1.2333 μm)과 NaCuNF220S (1.3924 μm)이 50 μm 의 산화알루미늄을 사용한 50SN (0.55044 μm)과 NaCuNF50S (0.65471 μm)에 비하여 평균 표면 거칠기 값이 높게 나타났으며, 주조용 Ti 합금에서도 220 μm 의 산화알루미늄을 사용한 220SN (0.99775 μm)과 NaCuNF-220S (0.86504 μm)이 50 μm 의 산화알루미늄을 사용한 50SN (0.7483 μm)과 NaCuNF50S (0.06292 μm)에 비하여 평균 표면 거칠기 값이 높게 나타났다.

SEM을 통한 표면양상 분석 결과는 milling Ti와 주조용 Ti 합금 모두 220 μm 의 산화알루미늄을 사용하여 처리한 시편들이 50 μm 의 산화알루미늄을 사용하여 처리

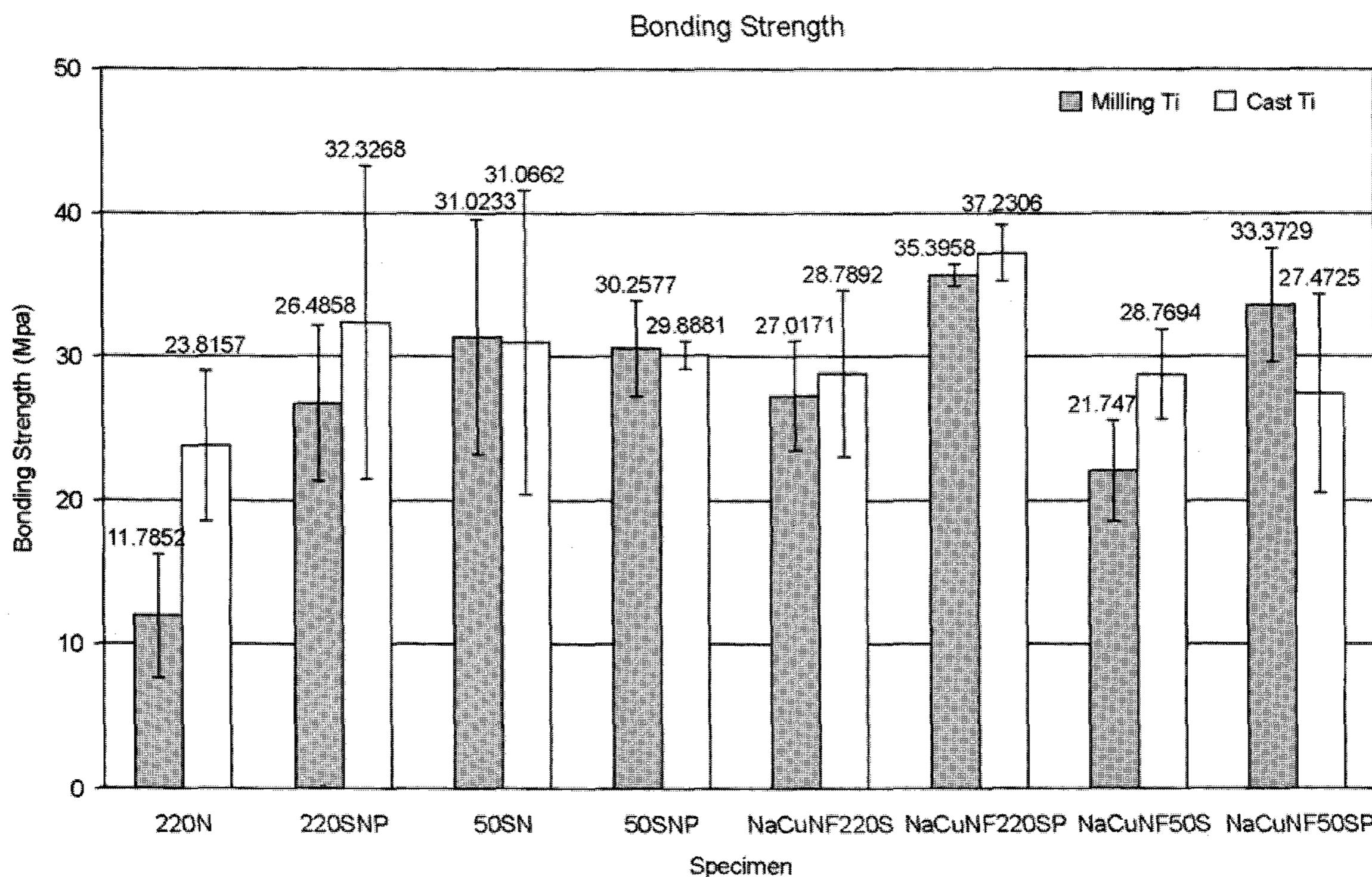


Fig. 4. Means and standard deviations of bond strength between porcelain and titanium.

한 시편들에 비하여 다수의 첨와 (pit)를 갖는 매우 불규칙한 표면양상을 보였으며, 평균 표면 거칠기의 결과와 일치하는 것으로 나타났다. 예열처리에 따른 평균 표면 거칠기의 결과는 milling Ti에서는 예열처리한 220SNP ($1.102 \mu\text{m}$)이 예열처리하지 않은 220SN ($1.2333 \mu\text{m}$)에 비해 평균 표면 거칠기가 낮은 것으로 나타났으며, 주조용 Ti 합금도 예열처리한 220SNP ($0.7135 \mu\text{m}$)이 예열처리하지 않은 220SN ($0.99775 \mu\text{m}$)에 비해 평균 표면 거칠기가 낮은 것으로 나타났으며, 모든 시편에서 동일한 결과를 보였다. SEM을 통한 표면양상 분석 결과도 평균 표면 거칠기의 결과와 일치하는 것으로 나타나, milling Ti와 주조용 Ti 합금 모두 예열처리한 시편이 예열처리하지 않은 시편에 비해 평균 표면 거칠기가 낮은 것으로 나타났다.

2. 3점 굴곡강도

ISO 6872에 따른 3점 굴곡강도 측정으로 티타늄과 저온소성도재와의 결합강도를 측정한 결과는 Fig. 4에 나타냈다. Milling Ti의 결합강도는 Fig. 4에서와 같이 전용부식액 I (50% NaOH, 10% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)과 전용부식액 II (35% HNO_3 , 5% HF)로 산 처리하고, 220 μm 크기의 산화알루미늄으로 샌드블라스팅 처리한 다음 750°C에서 1시간 예열처리한 NaCuNF220SP (37.2306 MPa)가 가장 높게 나타났고, 220SNP (32.3268 MPa), 50SN (31.0662 MPa), 50SNP (30.2577 MPa), NaCuNF200S (27.01710 MPa), 220SNP (26.4858 MPa), NaCuNF50S (21.747 MPa), 220SN (11.7852 MPa) 순으로 나타났으며, 통계학적으로 유의차가 있었다 ($P<0.05$).

샌드블라스팅 처리 후 전용부식액 I (50% NaOH, 10% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)과 전용부식액 II (35% HNO_3 , 5% HF)로 산 처리한 시편에서는 220 μm 크기의 산화알루미늄으로 처리한 것이 50 μm 크기의 산화알루미늄으로 처리한 것보다 결합강도가 강하게 나타났고, 예열처리한 것이 처리하지 않은 것보다 결합강도가 강하게 나타났다.

주조용 Ti 합금의 결합강도는 Fig. 4에서와 같이 전용부식액 I (50% NaOH, 10% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)과 전용부식액 II (35% HNO_3 , 5% HF)로 산 처리하고, 220 μm 크기의 산화알루미늄으로 샌드블라스팅 처리한 다음 750°C에서 1시간 예열처리한 NaCuNF220SP (37.2306 MPa)가 가장 높게 나타났고, 220SNP (32.3268 MPa), 50SN (31.0662 MPa), 50SNP (30.2577 MPa), NaCuNF200S (28.7892 MPa), NaCuNF50S (28.7694 MPa), NaCuNF50SP (27.4725 MPa), 220SN (23.8157 MPa) 순으로 나타났으며, 통계학적으로 유의차가 있었다 ($P<0.05$).

샌드블라스팅 처리 후 전용부식액 I (50% NaOH, 10% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)과 전용부식액 II (35% HNO_3 , 5% HF)로 산 처리한 시편에서는 220 μm 크기의 산화알루미늄으로 처리한 것이 50 μm 크기의 산화알루미늄으로 처리한 것보다 결합강도가 강하게 나타났고, 220 μm 크기의 산화알

루미늄으로 처리한 시편에서는 예열처리한 것이 결합강도가 강하게 나타났다.

3. 파절양상

3점 굴곡 시험으로 파절이 일어난 후 티타늄과 세라믹의 계면을 SEM과 EDS를 이용하여 파절면의 성분을 분석한 결과는 Fig. 5 나타냈으며, 분석한 결과, Si와 Ti 성분과 소량의 Al 성분이 검출되었으며, 파절양상은 milling Ti와 주조용 Ti 합금 모두에서 결합강도가 가장 낮은 220SN 시편에서는 Si 성분이 검출되지 않은 것으로 보아 부착실패 (adhesive failure) 양상을 보였으며, 결합강도가 가장 높았던 NaCuNF220SP 시편에서는 Si가 검출되는 것으로 보아 응집실패 (cohesive failure)와 부착실패가 함께 관찰된 혼합 실패양상을 보였다.

4. 세포독성 검사 (MTT assay)

용출배지를 이용하여 배양된 세포의 활성도를 관찰하기 위하여 MTT assay를 실시하였고, 그 결과는 Fig. 6과 같다. 실험군 16종의 용출배지를 이용한 MTT assay에 의한 흡광도분석 결과 정상적인 활성도를 가지는 음성

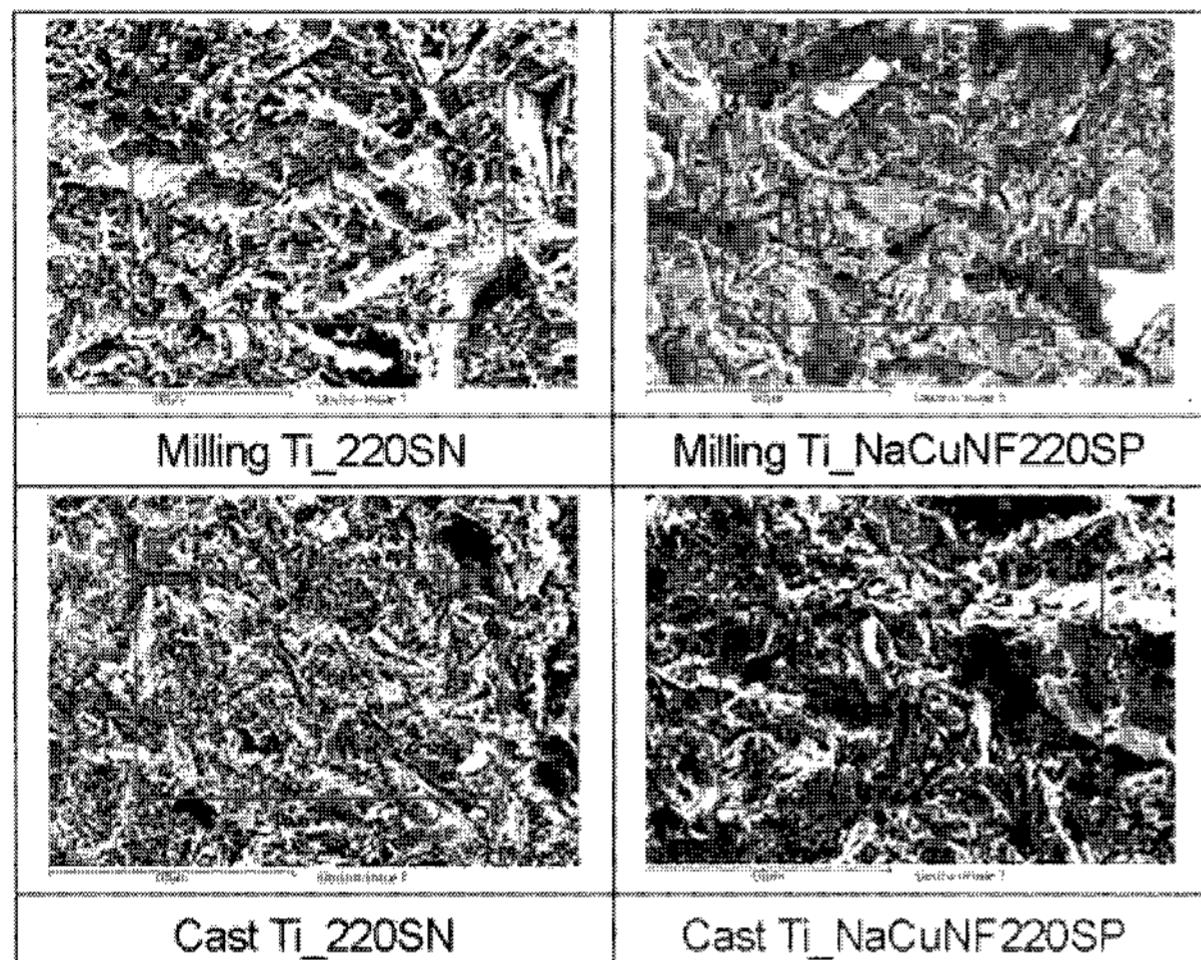


Fig. 5. SEM photomicrograph of titanium surface after 3-point bending test.

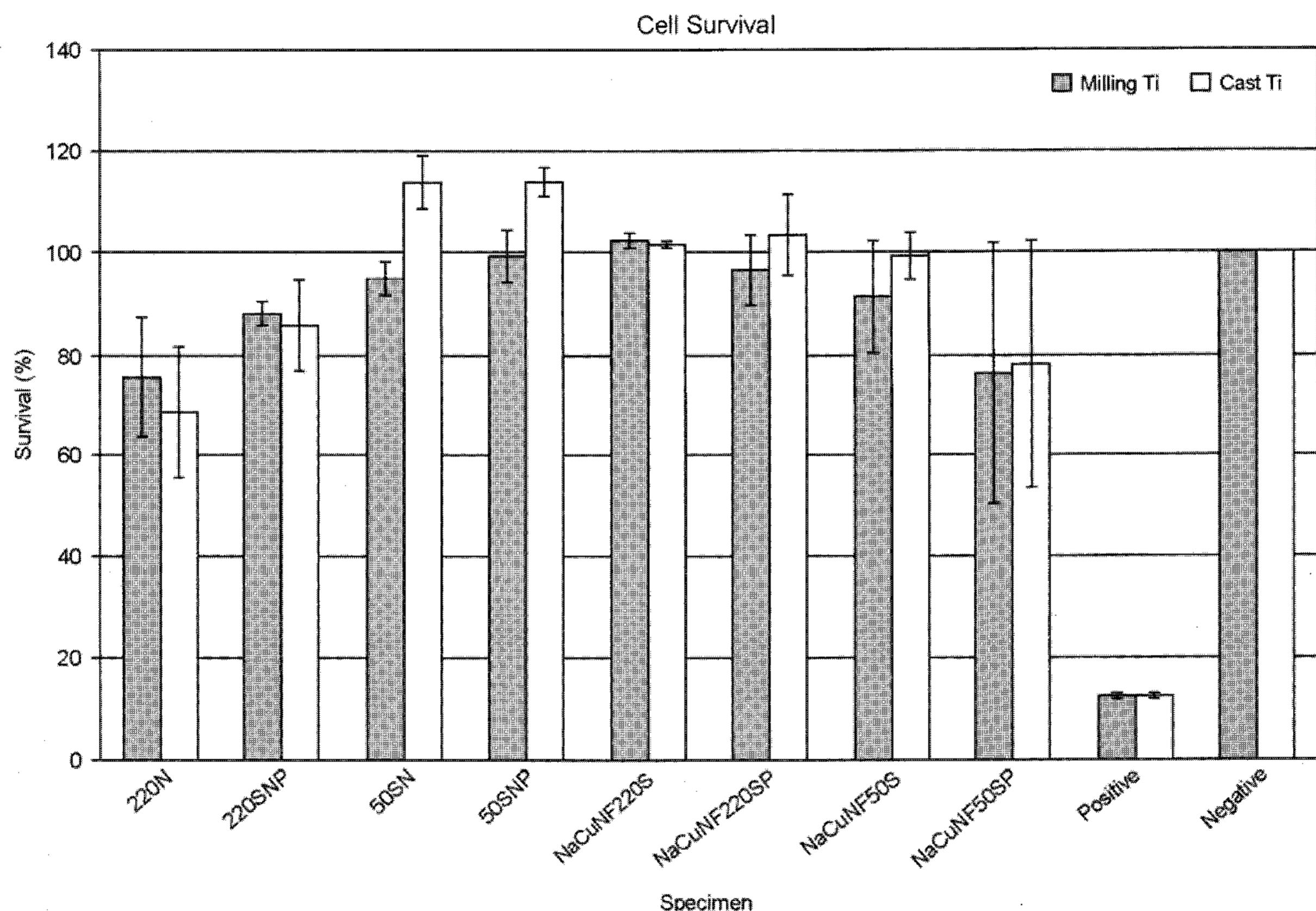


Fig. 6. Cell survival by MTT assay.

대조군에 비교하여 생존율을 관찰하였다. 음성대조군의 생존율을 100% 기준하였을 때 양성대조군의 생존율은 11.7%를 보였다. Milling Ti 실험군의 220SN 시편은 75.0%의 생존율을 보였으며, 220SNP 시편은 87.7%, 50SN 시편은 94.5%, 50SNP 시편은 98.9%, NaCuNF220S 시편은 102.1%, NaCuNF220SP 시편은 96.4%, NaCuNF50S 시편은 91.0%, NaCuNF50SP 시편은 75.8%의 생존율을 보였다. 그리고 주조용 Ti 합금 실험군의 220SN 시편은 68.1%의 생존율을 보였으며, 220SNP 시편은 85.5%, 50SN 시편은 113.3%, 50SNP 시편은 113.8%, NaCuNF220S 시편은 101.6%, NaCuNF220SP 시편은 103.3%, NaCuNF50S 시편은 99.7%, NaCuNF50SP 시편은 77.4%의 생존율을 보였다. 세포독성 검사를 종합적으로 정리하면 모든 실험군에서 높은 생존율을 보였으며, 실험군 milling Ti와 cast Ti 220SN 시편과 NaCuNF50SP 시편의 용출배지에 의한 배양 후 생존율 결과 음성대조군에 비하여 적은 생존율을 보였지만 편차 범위 내의 결과를 관찰할 수 있었다.

고 칠

티타늄-세라믹 결합강도를 강화시키기 위한 티타늄 표면 처리방법으로는 산화알루미늄을 이용한 샌드브러스팅 법과 산 처리법을 사용하여 기계적 결합을 유도하는 것과 bonding agent를 사용하는 법 등이 있다 (Atsu and Berksun, 2000; Gilbert et al., 1994; Reyes et al., 2001). 샌드블러스팅은 재료의 표면에 형성된 불규칙하게 거친 부분과 금속의 박편들을 제거하고, 표면을 청결하게 하며, 그리고 기계적 결합부위 형성과 표면적을 증가시키므로 금속-세라믹의 결합강도를 증가시킨다 (Jochen et al., 1986; Hammad and Stein, 1990; Hofstede et al., 2000; Reyes et al., 2001). 샌드블러스팅에 의해 처리된 거친 주조면은 연마된 주조면보다 도재와의 결합강도가 높게 나타났으며, 샌드블러스팅에 의해 처리된 면은 높은 표면에너지를 갖게 되며, 그 결과 도재의 젖음성이 증가되어 결합강도를 증가시킨다는 보고가 있었다 (Hofstede et al., 2000; Kim et al., 2007). 그러나 샌드블러스팅에 의해 형성된 표면 거칠음이 증가하면 금속-세라믹 경계면에 응력이 집중될 뿐만 아니라, 가파른 요각은 젖음을 방해하고 그 결과 금속-세라믹 경계에 기포를 발생시켜 오히려 결합강도를 낮춘다는 보고 (Hussaini and Wazzan, 2005)도 있어, 샌드블러스팅 시 산화알루미늄의 입자크기에 따른 표면 거칠기와 결합강도와의 관계 규명은 매우 중요하다 할

수 있다.

본 연구에서는 220 μm 산화알루미늄으로 샌드블러스팅 처리한 시편은 50 μm 산화알루미늄으로 샌드블러스팅 처리한 시편보다 평균 표면 거칠기가 증가하였고, 결합강도도 높은 것으로 나타났는데, 이 결과는 Derand 와 Hero (1992)의 보고와 일치하며, 큰 입자의 산화알루미늄을 사용하면 작은 입자 사용 때보다 산화알루미늄 입자에 의한 금속의 오염을 줄일 수 있어 티타늄과 세라믹의 결합력을 증가시킨 것으로 설명할 수 있다 (Gilbert et al., 1994; Reyes et al., 2001).

예열처리 방법에 관해서는 세라믹 축성 전에 샌드블러스팅하고, 예열처리 과정을 거치면 최고의 결합강도를 얻을 수 있으나, 샌드블러스팅과 예열처리 후 염산을 이용하여 산 처리하면 표면 산화막을 감소시켜 결합강도가 약해진다는 보고 (Reyes et al., 2001)와 두꺼운 TiO_2 표면 산화물 층은 티타늄-세라믹의 결합강도를 약하게 한다는 보고 (Kimura et al., 1990), 그리고 환원성 알곤 분위기에서 도재를 소성하면 티타늄의 산화가 억제되어, 티타늄-세라믹 결합강도가 증가한다는 보고 (Atsu and Berksun, 2000; Sadeq et al., 2003) 등을 통해 예열처리에 의한 적절한 두께의 표면 산화막 형성은 매우 중요하다 할 수 있다. 본 연구에서는 최적의 예열처리 방법으로 소개된 승온속도 10°C/min으로 750°C까지 올린 후 1시간 계류시키는 방법 (Adachi et al., 1990)을 사용하였으며, 그 결과 모든 시편에서 예열처리한 시편의 표면 거칠기 값은 처리하지 않은 시편보다 감소하였으며, 특히 220 μm 산화알루미늄으로 샌드블러스팅 처리한 다음 예열처리한 시편은 처리하지 않은 시편에 비해 평균 표면 거칠기 값이 감소하였지만, 결합강도는 높게 나타났는데, 이 결과는 Adachi 등 (1990)의 1000°C에서는 1 μm 의 두꺼운 산화막이 형성되어 결합강도가 약하고 700°C에서는 300 nm의 얇은 산화막 층을 형성하여 결합강도가 강하다는 보고와 일치하고, 800°C 이하에서 양질의 점착성 산화물 층이 형성되고 800°C 이상에서는 다공성 산화물 층이 형성되어 점착성이 나쁘다는 보고와 특히 750°C에서 처리한 시편이 다른 온도에서 처리한 시편보다 치밀하고 점착성이 강한 산화물 층을 형성하여 결합강도가 강하다는 보고와도 일치한다. 그리고 적절한 산화물 층은 티타늄과 세라믹 계면의 화학적 친화력을 증가시켜 결합강도를 증가시킨다는 보고와도 일치하며 (Wang and Fung, 1997; Yan et al., 2007), 적절한 산화층은 세라믹의 젖음성을 증대시켜 티타늄-세라믹의 결합강도를 증가시킨다는 보고

와도 일치한다.

산 처리 용액에 관한 연구에서 Reyes 등 (2001)은 10%의 염산용액에서 30분간 끓이는 방법으로 처리한 시편이 가장 이상적인 접촉각을 얻었으며, 티타늄 표면에 산화막을 적절히 감소시켜 가장 높은 결합강도를 보였다고 보고하였으며, Roh 등 (2007)은 샌드블라스팅 후 염산 및 질산, 불산으로 산 처리를 시행하면 샌드블라스팅을 처리한 것보다 더 낮은 결합강도를 보였다는 보고하였다. 이와 같이 산 용액의 종류와 샌드블라스팅한 다음 산 처리하는 방법과 산 처리 후 샌드블라스팅을 하는 방법들 간의 결합강도와의 관계를 규명하는 것은 매우 중요하다. 본 연구에서는 전용부식액 I (50% NaOH, 10% CuSO₄ · 5H₂O)과 전용부식액 II (35% HNO₃, 5% HF)로 산 처리 후 220 μm 산화알루미늄으로 샌드블라스팅 처리한 시편
o] 220 μm 산화알루미늄으로 샌드블라스팅 처리 후 30% HNO₃로 산 처리한 시편보다 결합강도가 높은 것으로 나타났는데, 이 결과는 Reyes 등 (2001)의 보고와 일치한다. 전용부식액 I (50% NaOH, 10% CuSO₄ · 5H₂O)과 전용부식액 II (35% HNO₃, 5% HF)로 산 처리한 시편과 30% HNO₃로 산 처리한 시편간의 표면 거칠기와 결합강도의 차이는 규명할 수 없었으나, 산 처리 시 전용부식액 I (50% NaOH, 10% CuSO₄ · 5H₂O)과 전용부식액 II (35% HNO₃, 5% HF)로 나누어 산 처리하는 방법이 효과적인 방법으로 나타났는데, 이 결과는 Cai 등 (2001)의 caustic baths와 acid pickling의 조합이 효과적이라는 보고와 일치한다.

티타늄-세라믹 계면의 파절양상에 관해 Kim 등 (2007)과 Roh 등 (2007)은 응집실패 (cohesive failure)와 부착실패 (adhesive failure)가 함께 관찰된 혼합실패양상을 보인다고 보고하였는데, 본 연구에서도 결합강도가 낮은 220SN 시편에서는 부착실패를 보였으나, 결합강도가 높았던 NaCuNF220SP 시편에서는 응집실패와 부착실패가 함께 관찰된 혼합 실패양상을 보였다.

순수 Ti의 금속적인 세포독성은 많은 연구에 의하여 안정하다고 보고되었다 (Park and Lakes, 1992). 그러나 최근 Ti 합금의 표면 처리기술의 발달에 의하여 표면 처리 과정에서 발생하는 요인으로 인하여 세포 활성도가 떨어질 수 있다고 보고되었다 (Lee et al., 1997; Kwon et al., 2005). 이러한 보고들과 세포생존율의 결과에 의하여 본 실험에 사용된 미량원소가 함유되지 않는 milling Ti와 주조용 Ti 합금은 금속적인 독성은 없는 것으로 판단되며, 표면 처리법에 의한 독성 요인이 발생되지 않아 세포

생존율에 영향을 크게 미치지 않은 것으로 생각된다.

본 연구에서는 전용부식액 I (50% NaOH, 10% CuSO₄ · 5H₂O)과 전용부식액 II (35% HNO₃, 5% HF)로 산 처리한 다음 220 μm 산화알루미늄으로 샌드블라스팅 처리하고 700°C에서 1시간 예열처리하는 방법이 티타늄과 세라믹의 결합강도를 향상시킨다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 티타늄 표면 처리법인 코팅에 관한 연구가 병행되지 못한 것이 아쉽다. Au와 TiN 그리고 규소 코팅 등 티타늄 표면 처리법에 관한 계속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 논문은 2007년도 부산가톨릭대학교 교내연구비에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- Adachi M, Mackert JR, Parry EE, Fairhurst CW. Oxide adherence and porcelain bonding to titanium and Ti-6Al-4V alloy. *J Dent Res.* 1990. 69: 1230-1235.
- Atsu S, Berksun S. Bond strength of three porcelains two forms of titanium using two firing atmospheres. *J Prosthet Dent.* 2000. 84: 567-574.
- Cai Z, Bunce N, Nunn ME, Okabe T. Porcelain adherence to dental cast CP titanium: effects of surface modification. *Biomaterials* 2001. 22: 979-986.
- Craig RG, Powers JM. Restorative dental materials. 11th ed. 2002. pp 276-92. Mosby Inc. St. Louis.
- Derand T, Hero H. Bond strength of porcelain on cast vs. wrought titanium. *Scand J Dent Res.* 1992. 100: 184-188.
- Garbelini WJ, Henriques GEP, Junior MT, Mesquita MF, Dezan CC. Evaluation of low-fusing ceramic systems combined with titanium grades II and V by bending test and scanning electro microscopy. *J Appl Oral Sci.* 2003. 11: 354-360.
- Gilbert JL, Covey DA, Lautenschlager EP. Bond characteristics of porcelain fused to milled titanium. *Dent Mater.* 1994. 10: 134 -140.
- Hammad IA, Stein RS, Aquantitative study for the bond and color of ceramometals. *J Prosthet Dent.* 1990. 63: 643-653.
- Hofstede TM, Ercoli C, Graser GN, Tallents RH, Moss ME, Zero DT. Influence of metal surface finishing on porcelain porosity and beam failure loads at the metal-ceramic interface. *J Prosthet Dent.* 2000. 84: 309-317.
- Hussaini IA, Wazzan KAA. Effect of surface treatment on bond

- strength of low-fusing porcelain to commercially pure titanium. *J Prosthet Dent.* 2005. 94: 350-356.
- Inan O, Ascar A, Halkaci S. Effects of sandblasting and electrical discharge machining on porcelain adherence to cast and machined commercially pure titanium. *J Biomedical Mat.* 2005. 78B: 393-400.
- Jochen DG, Caputo AA, Matyas J. Effect of metal surface treatment on ceramic bond strength. *J Prosthet Dent.* 1986. 55: 186-188.
- Kim SH, Vang MS, Yang HS, Park SW, Park HO, Lim HP, Oh GJ. Effect of surface roughness on bond strength in titanium-porcelain system. *J Kor Ac Prosth.* 2007. 2: 182-190.
- Kimura H, Horng CJ, Okazaki M, Takahashi J. Oxidation effect on porcelain-titanium interface reactions and bond strength. *Dent Mater.* 1990. 9: 91-99.
- King AW, Lautenschlager E, Chai J, Gilbert J. A comparison of the hardness of different types of titanium and conventional metal ceramics. *J Prosthet Dent.* 1994. 72: 314-319.
- Kononen M, Kivilahti J. Fusing of dental ceramics to titanium. *J Dent Res.* 2001. 80: 848-854.
- Kwon OS, Yue JS, Park HH, Lee OY, Lee MH, Song KH. Evaluation of cell toxicity and surface properties of surface modified Ti and Ti alloys. *J Kor Inst Mat Mater.* 2005. 43: 481-487.
- Lee KJ, Kim CS, Kim HS, Yum CY, Kim BO, Han KY. Evaluation of cytotoxicity and bone affinity on the surface of a titanium phosphide. *J Kor Ac Perio.* 1997. 27: 329-346.
- Park JB, Lakes RS. "Biomaterials an introduction." The University of Iowa, 1997.
- Pang IC, Gilbert JL, Chai J, Lautenschlager EP. Bonding characteristics of low-fusing porcelain bonded to pure titanium and palladium-copper alloy. *J Prosthet Dent.* 1995. 73: 17-25.
- Reyes MJ, Oshida Y, Andres CJ, Barco T, Hovijittra S, Brown D. Titanium-porcelain system Part III; effects of surface modification on bond strengths. *Biomed Mater. Eng.* 2001. 11: 117-36.
- Roh SW, Vang MS, Yang HS, Park SW, Park HO, Lim HP. Effect of surface modification on bond strength in titanium-porcelain system. *J Kor Ac Prosth.* 2007. 5. 589-600.
- Sadeq A, Cai Z, Woody RD, Miller AW. Effects of interfacial variables on ceramic adherence to cast and machined commercially pure titanium. *J Prosthet Dent.* 2003. 90. 10-17.
- Troia MG, Henriques GE, Mesquita MF, Fragoso WS. The effect of surface modifications on titanium to enable titanium-porcelain bonding. *Dent Mater.* 2007 (in press).
- Wang RR, Fung KK. Oxidation behavior of surface modified titanium for titanium-ceramic restorations. *J Prosthet Dent.* 1997. 77: 423-434.
- Wataha JC. Biocompatibility of dental casting alloys. *J Prosthet Dent.* 2000. 83: 224-234.
- Yan M, Kao CT, Ye JS, Huang TH, Ding SJ. Effect of preoxidation of titanium on the titanium-ceramic bonding. *Surface coatings tech.* 2007 (in press).