

타이타늄 표면 코팅 처리에 따른 타이타늄도재관의 파절강도 비교

전남대학교 치의학 전문 대학원 보철학교실

김지혜 · 박상원 · 방몽숙 · 양홍서 · 박하옥 · 임현필 · 오계정 · 김현승 · 이광민 · 이경구

I. 서 론

귀금속 합금은 구조성이 좋고 연성, 전성, 부식 저항성이 높으며 도재의 색조 표현에 유리하여 도재전장금관에 가장 널리 사용되어 왔으나 1970년대 금의 가격이 상승하면서 니켈-크롬 합금이나 팔라듐 합금과 같은 비귀금속이 대체금속으로 사용되었다. 그러나 비귀금속은 기계적 성질은 우수한 반면 비귀금속의 구성 요소인 니켈(Ni)이나 베릴륨(Be)은 알러지와 암유발 성질을 가지고 있고 또한 생체 적합성과 부식 저항성이 낮은 단점 등을 가지고 있다.¹⁻⁴⁾

타이타늄과 타이타늄 합금은 우수한 내식성과 생체적합성, 높은 강도와 미세경도 그리고 귀금속 합금에 비해 경제적이라는 장점 때문에 치과 임플란트에서 장기간 사용되어 왔으며 최근에는 단일관이나 고정성가공의치, 금속 알러지가 있는 가철성 국소의치 환자에서도 사용범위가 확대되어 귀금속의 대체금속으로 주목받고 있다.⁵⁻⁹⁾ 그러나 치과 보철 분야에서 사용 시 타이타늄은 용융점이 높고 산소와 고온에서 높은 화학반응을 하며,¹⁰⁾ O₂, N₂, C와의 친화성이 크고 883°C 이상의 온도에서 두꺼운 산화층을 형성하여¹¹⁾ 낮은 열팽창 계수를 갖는 전용 도재를 사용해야 하는 단점을 가지고 있다.⁸⁾ 이는 도재 소성 온도에서 타이타늄의 산화와 타이타늄 주조 시 표면에 형성되는 두꺼운 산화층인 α-case 층이 주요 요인으로 이 층은 타이타늄의 연성과 피로 저항성을 감소시켜 타이타늄-도재 결합력을 저하시킨다.¹²⁻¹⁴⁾ 이를

해결하기 위해 타이타늄 전용 도재소성료를 사용하고 아르곤 등의 가스 분위기 하에서 도재를 소성하거나 낮은 열팽창 계수를 갖는 타이타늄 전용 도재가 개발되었다.¹⁵⁻¹⁷⁾

타이타늄도재관에 관한 임상적인 보고는 아직 희소하나 Kaus 등¹⁴⁾이나 Walter 등¹⁸⁾은 임상적 관찰에서 귀금속관에 비하여 타이타늄관의 상대적으로 높은 도재파절율을 보고하였는데 이러한 보고들은 타이타늄과 도재의 결합강도가 아직 불충분하다는 것을 알려준다.

이러한 타이타늄-도재 수복물의 낮은 결합강도는 도재를 축성하는 동안 과도한 타이타늄 산화물 표면(Ti oxide scale)의 형성이 결정적인 실패의 주원인이다. 타이타늄-도재 결합과 관련하여 이런 문제를 해결하기 위해서 증가된 온도에서 타이타늄 산화물이나 나타나는 산소의 확산을 제한하고 부착성의 산화물 표면을 만들어 도재가 접착할 수 있도록 타이타늄 표면에 다양한 순수 금속과 세라믹으로 코팅하여 그 표면을 조절하는 방법들이 연구되고 있다.

Fung과 Wang¹⁹⁾은 타이타늄 위에 Cr 코팅을 실시하여 타이타늄의 낮은 산화율을 보고하였고, Oshida 등¹⁰⁾은 타이타늄 위에 TiN 코팅을 시행함으로써 타이타늄 표면의 질화(nitridation)가 고온에서 타이타늄 산화를 제한하여 도재와의 결합에 효과적이었다고 보고하였다. 타이타늄 위에 gold 코팅을 시행한 연구들도 보고되고 있는데, Sadeq 등⁶⁾은 gold sputter 코팅이 낮은 압력의 아르곤 분위기 하에서 도재

※ This study was supported by second stage Brain Korea 21 project for school of dentistry.

를 측정할 경우 타이타늄과 도재의 결합을 향상시킨다고 보고하였고, Lee 등⁷⁾의 연구에서는 gold sputter 코팅을 시행한 경우 타이타늄 표면에 가장 많은 도재가 부착되었음을 보고하였다. 이러한 문헌은 타이타늄에 표면처리를 시행할 경우 타이타늄과 도재와의 결합력이 향상되는 것을 보여주나 이는 평판 형태의 타이타늄에 도재를 측정하여 결합강도를 측정할 것으로 임상과는 다른 파절 형태를 나타낼 수 있어 아직까지 임상적으로 완전한 타이타늄 도재관의 형태를 이용한 타이타늄과 도재의 결합 강도에 관한 실험은 전무한 상태이다.

이에 본 연구는 심미적이면서 기능적인 금속도재관의 제작이 필요한 하악 제 1소구치를 이용하여 지대치를 형성한 후 타이타늄 코핑을 제작하고, 각각의 타이타늄 코핑 표면에 Al₂O₃ sandblasting, gold 코팅, TiN 코팅의 표면처리를 시행한 후 타이타늄도재관을 제작하였고 이를 도재전장금관과 비교하여 다양한 표면처리가 타이타늄과 도재의 결합력을 증진시켜 줄 수 있는지를 알아보려고 하였다.

II. 연구 재료 및 방법

1. 연구 재료

타이타늄 재료로는 CP-Ti(Grade 2, Kobe still Co., Japan)을, 타이타늄 전용 도재분말로는 초저용융도재(Vita Titankeramik®, Vident, Germany)을 사용하였고 도재전장금관의 재료로는 Type III gold(Cast-3®, Alpha-dent, Korea)와 일반 치과용도재(Creation®, Klema, Austria)를 사용하였다.

2. 연구 방법

1) 시편 제작

가. 치아삭제

하악 제1소구치의 경질 레진치(Dental study model, Nissin Dental Products Inc, Japan)를 교정용 레진 블록에 포매한 후 고속의 다이아몬드 바를 사용하여 도재전장금관을 위한 치아 삭제를 시행하였다. 통상적인 방법으로 교합면과 협, 설측을 약 1.5mm 삭제하고 1mm shoulder 변연을 부여하였다(Fig. 1).

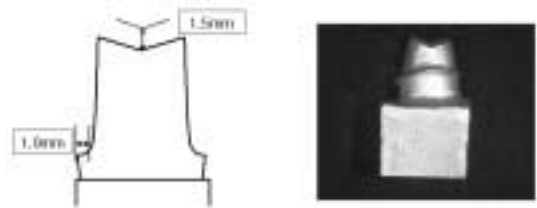


Fig. 1. Tooth preparation.

나. 실험용 주모형의 제작

지대치를 인상채득(Exafine, GC corporation, Japan)하고 패턴 레진을 이용하여 모형 형성 후에 Ni-Cr-Be합금(Rexillum III, Jeneric Pentron, USA)을 이용하여 총 32개의 실험용 금속 주 모형 제작하였다.

다. 형판의 제작

각각의 crown 두께를 표준화하기 위해 가철성 형판(template)을 제작하였다. 실험용 금속 모형 상에 아크릴릭 레진(Jet, Lang, USA)을 이용하여 crown을 제작하고 두께를 교합면과 협설측은 1.5mm, 변연부는 1mm shoulder 변연의 균일한 두께가 되도록 depth gauge를 이용하여 조절하였다. 그 후 putty type의 실리콘 인상재를 아크릴릭 레진 crown에 적용하여 굳힌 후 순측과 설측으로 예리하게 절단하여 가철성 형판으로 사용하였다.

라. 코핑의 제작

각 군당 8개씩 총 32개의 코핑을 제작하였다. 실험용 금속 모형으로부터 실리콘 인상재와 초경석고를 이용하여 각 군당 8개씩 총 32개의 석고 모형을 제작하고 각각의 코핑 두께를 일정하게 하기 위하여 0.3mm 두께의 sheet wax을 사용하여 제작하였다.

(1) Gold 코핑 제작

Type III gold(Cast-3®, Alpha-dent, Korea)을 이용하여 통상의 방법으로 주조하여 0.3mm 두께의 gold 코핑을 제작하였다. 코핑은 50 μ m Al₂O₃ 입자(Korox®, Bego, Germany)로 샌드블라스팅하여 매물재를 제거한 후 증류수와 아세톤에서 각각 5분간 초음파 세척 후 건조하였다(n=8).

(2) 타이타늄 코핑 제작

타이타늄은 CP-Ti(Grade 2, Kobe still Co., Japan)를 사용하였다. 왁스 코핑을 티타늄 전용 매물재(Rematitan Plus®, Dentaureum, Germany)로 매물하여 원심타이타늄 주조기(Ti cast Super R®, Selec, Japan)로 주조하였다. 코핑은 bench cooling 시키고 50µm Al₂O₃ 입자(Korox®, Bego, Germany)로 샌드블라스팅하여 매물재를 제거한 후 증류수와 아세톤에서 각각 5분간 초음파 세척 후 건조하였다 (n=24).

(3) 표면처리

금속 시편의 종류와 표면 처리 방법에 따라 군을 분류하였다(Table I).

Gold 코팅군은 다목적 코팅 시스템(ATS-MC-STD-300®, A-tech system, Korea)로 40mA, 1000s로 gold sputter 코팅하였다.

TiN 코팅군은 AIP(arc ion plating)공법 다목적 코팅 시스템(ATS-MC-STD-300®, A-tech system, Korea)으로 300℃에서 N₂ 유량 300scm를 유입하여 공정 압력 7.5mTorr에서 바이어스 -30V, 아크 전류 65A로 약 2시간 동안 증착하여 코팅하였다.

마. 도재 소성

각 코핑에서 도재가 소성될 표면은 250µm Al₂O₃ particle(Korox®, Bego, Germany)로 샌드블라스팅하였다. 샌드블라스팅을 위한 기압은 0.55MPa (80psi)에서 유지되었고, 표면과 nozzle사이의 거리는 약 1mm를 유지한 채 20초 동안 실시하였다.

타이타늄 시편의 경우 초저용융도재(Vita Titan-keramik®, Vident, Germany)를 이용하여 표면에 porcelain bonder를 바르고 한층의 opaque porcelain과 두층의 dentin porcelain을 타이타늄 전용 도재로(Tikrom, Orotig, Italy)에서 제조회사의 추천 사이클

대로 소성하였다. 두 번째 dentin porcelain 소성 후 도재의 높이를 험설측과 교합면에서는 1.5mm, 변연부에서는 1mm의 균일한 두께가 되도록 이전에 만들어 놓은 가철성 형판과 depth gauge를 이용하여 확인하면서 삭제를 시행하고 SiC abrasive paper로 연마하였다. 초음파 세척기로 5분간 세척 후 건조시키고 최종 glaze firing을 시행하였다.

Gold 코핑은 일반 치과용 도재(Creation®, Klema, Austria)를 이용하여 타이타늄 crown에서와 동일하게 되도록 통상적인 도재로(Austrimat 300®, Dekema, Germany)에서 제작하였다.

바. Crown의 접착

제작된 각각의 전장관은 zinc phosphate cement를 이용하여 제조 회사의 지시에 따라 금속 모형 상에 접착되었다. 먼저 crown 내면에 cement를 얇게 도포한 후 금속 모형 상에 위치시켜 일정한 수지압을 가하였다.

2) 연구방법

가. 파절강도 실험

실험은 특별한 die와 plunger(Fig. 2)가 장착된 만능 물성 시험기(STM-5, United Calibration Corporation, USA)를 사용하여 도재관의 험측 교두

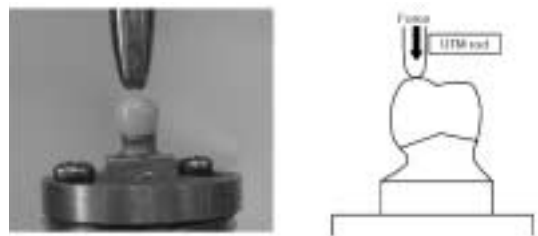


Fig. 2. Loading apparatus.

Table I. Experimental groups of specimens used in study

Groups	Descriptions
1	Porcelain-fused-to-gold crown
2	Porcelain-fused-to-titanium crown, Al ₂ O ₃ sandblasting
3	Porcelain-fused-to-titanium crown, gold coating
4	Porcelain-fused-to-titanium crown, TiN coating

가 loading stylus와 90°를 이룰 수 있도록 고정하였다. 직경이 3mm인 loading stylus를 협측 교두에 수직이 되도록 위치시켜 금속에서 도재가 탈락될 때까지 0.5mm/min의 cross head speed로 압축강도를 가하였다. 실험 후 타이타늄-도재 시편상의 느슨한 도재 조각들은 nylon bristle brush로 제거된 후 10분 동안 증류수에서 초음파 세척하였다.

나. 주사전자현미경 분석

시편의 표면은 주사전자현미경(scanning electron microscope, S-4700, Hitachi, Japan)상의 secondary electron image mode에서 검사되었다.

3) 통계 분석

통계 처리는 SPSS 10.0 for Windows(SPSS, Inc. USA)을 사용하였고 각 군 간의 비교분석은 단일변량분산분석(One-way analysis of variance)를 시행하여 검정하고 유의수준 5%에서 Tukey's multiple comparison test로 사후 분산 분석을 시행하여 각 군 간의 평균값의 차이를 검정하였다.

III. 연구 성적

1. 파절강도

각 군의 파절강도의 평균과 표준편차는 Table II와 같다.

대조군인 도재전장금관군이 평균 104.5±8.5kgf으로 가장 큰 파절강도를 보였고 gold 코팅을 시행한 타이타늄도재관군은 평균 98.1±8.0kgf, TiN 코팅을 시행한 타이타늄도재관군은 90.9±11.1kgf 순으로 파절강도를 보였으며 Al₂O₃ sandblasting만을 처리한 타이타늄도재 관군이 89.3±9.0kgf으로 가장 낮았다

(Fig. 3). 대조군인 도재전장금관은 gold 코팅을 시행한 타이타늄관 사이에서는 통계학적으로 유의한 차이를 보이지 않았으나(p>.05), 나머지 군인 Al₂O₃ sandblasting을 처리한 군과 TiN 코팅을 처리한 타이타늄관에서는 유의한 차이를 보였다(p<.05). 그러나 표면 코팅 처리를 시행한 3,4군의 타이타늄도재관과 Al₂O₃ sandblasting만 처리한 군 사이에는 유의한 차이가 존재하지 않았다(p>.05) (Table II).

파절이 일어난 도재-금속 계면을 관찰한 결과 4가지 군 모두 유사하게 하중이 가해진 협측 교두 하방으로 수직적인 도재의 파절 양상이 관찰되었다. 파절양상은 주로 도재와 도재 사이 혹은 도재와 코팅 사이에서 발생하였으며 도재전장금관의 경우는 도재가 금속의 표면에 많이 부착되어 잔존하는 것으로 나타났다. 육안 관찰에서 도재와 금속 간의 파절 양상은 모두 유사한 형태로 응집실패(cohesive failure)와 부착실패(adhesive failure)가 함께 관찰된 혼합실패

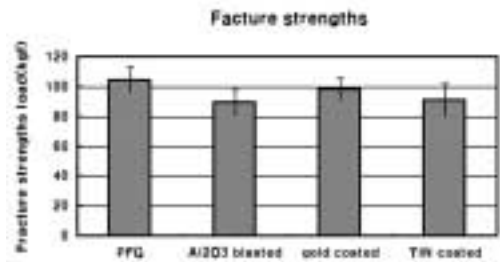


Fig. 3. Fracture strengths test. Bonding strength of PFG in groups showed significantly higher value than those in differential groups. Al₂O₃ sandblasting titanium in titanium groups was least value than those(p<.05).

Table II. Fracture strengths test results

Group	N	Mean(kgf)	SD
Porcelain-fused-to-gold crown	8	104.5	8.5
Porcelain-fused-to-titanium crown, Al ₂ O ₃ sandblasting	8	89.3	9.0
Porcelain-fused-to-titanium crown, gold coating	8	98.1	8.0
Porcelain-fused-to-titanium crown, TiN coating	8	90.9	11.1

Table III. Results of Tukey multiple comparisons among 4 groups

(I) Group	(J) Group	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig
Group 1	Group 2	15.1375*	4.61858	.014
	Group 3	6.3750	4.61858	.522
	Group 4	13.5875*	4.61858	.031
Group 2	Group 1	-15.1375*	4.61858	.014
	Group 3	-8.7625	4.61858	.252
	Group 4	-1.5500	4.61858	.987
Group 3	Group 1	-6.3750	4.61858	.522
	Group 2	8.7625	4.61858	.252
	Group 3	7.2125	4.61858	.416
Group 4	Group 1	-13.5875*	4.61858	.031
	Group 2	1.5500	4.61858	.987
	Group 3	-7.2125	4.61858	.416

*: The mean difference is significant at the 0.05 level

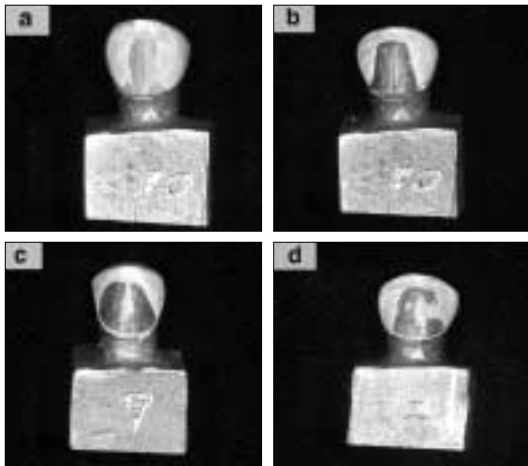


Fig. 4. Fractured specimens after loading.
 (a) porcelain-fused-to-gold crown
 (b) porcelain-fused-to-titanium crown, Al₂O₃ sandblasting
 (c) porcelain-fused-to-titanium crown, gold coating
 (d) porcelain-fused-to-titanium crown, TiN coating

패 양상이 관찰되었으나, 도재전장금관은 응집실패가 두드러졌고 타이타늄도재관의 경우는 부착실패의 양상이 두드러졌다.

2. 주사전자현미경 소견

Fig. 5은 파절강도 실험 후 금속 표면을 35배율로

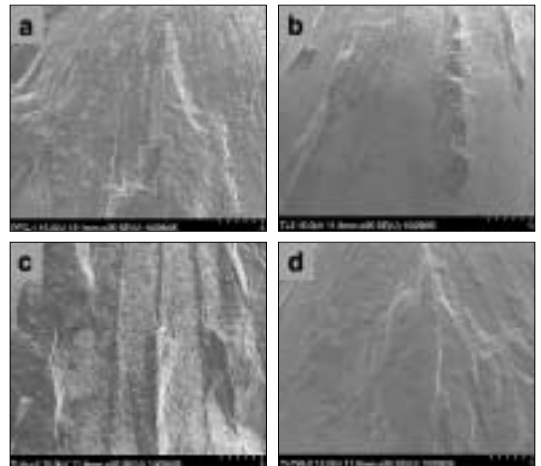


Fig. 5. SEM photographs of fractured surface after fracture strength tests ($\times 35$):
 (a) porcelain-fused-to-gold crown
 (b) porcelain-fused-to-titanium crown, Al₂O₃ sandblasting
 (c) porcelain-fused-to-titanium crown, gold coating
 (d) porcelain-fused-to-titanium crown, TiN coating

촬영한 SEM 사진이다. Fig. 5의 외견은 두 부분으로 구분되어지는데 불규칙한 부분은 잔존하는 도재이고 매끈한 표면을 보이는 검은 부분은 타이타늄이다. 비교군인 1군이 잔존하는 도재가 가장 많고, 2군이 가장 적으며 표면 처리를 시행한 나머지 3군, 4군은 유사한 정도의 도재 잔존 부위를 보였다.

Ⅳ. 고 찰

치과 주조 합금과 연관된 생물학적 부작용에 대한 인식이 늘어남에 따라 생체 적합성과 부식 저항성이 우수하고 경제적인 장점을 가진 타이타늄과 그 합금의 사용이 증가하고 있다. 그러나 치과 수복학에서 타이타늄의 많은 장점이 이미 증명되어 왔음에도 불구하고 타이타늄의 주조, 타이타늄 간의 접합 그리고 타이타늄과 도재와의 결합 등 아직 해결해야 할 문제점이 많이 남아 있다.⁹⁾

심미 보철에 관한 관심이 증가되고 있는 가운데 기존의 금속-도재 간의 결합과 비교하여 타이타늄-도재 간의 결합이 주요한 문제가 되고 있다.²⁰⁾ Kaus 등¹⁴⁾은 타이타늄도재 수복물을 3년간 관찰한 결과 단일관은 85%의 성공률을, 고정성 국소의치에서는 59%의 성공률을 보고하였는데 대부분 실패의 원인은 도재의 파절이었다. Walter 등¹⁸⁾은 5년간의 임상적 관찰에서 안전한 도재결합을 유지하는 비율이 타이타늄관에서는 84%, 귀금속관에서는 98%이었음을 보고하였다. 그러나 다른 보고²¹⁾에서는 5년간의 타이타늄도재 수복물을 관찰한 결과 단일관에서는 6%, 고정성 국소의치에서는 13%의 도재파절이 일어났으나 환자의 형태와 색에 대한 심미적인 만족도나 마진의 적합성이 우수하므로 임상에서 타이타늄도재관의 사용이 적절하다고 보고하였다. 이처럼 타이타늄도재관의 임상적 사용에 대한 연구가 많이 존재하나 이러한 보고들은 타이타늄과 도재의 결합강도가 아직 불충분하다는 것을 알려준다.

타이타늄은 800℃이상의 온도에서 산소, 질소 등과 반응하여 비교적 두껍고 쉽게 분리되는 타이타늄 산화막을 형성한다.^{11,22)} α -case라 불리는 이 두꺼운 산화층은 연성과 피로 저항성을 감소시켜 타이타늄으로부터 도재의 파절을 야기한다.⁶⁾ 적절한 산화막을 가지는 도재용 금속의 계면은 너무 두껍거나 얇은 산화막 계면에 비해 접착 실패에 대한 저항성이 더 큰 것으로 알려져 있다.²³⁾ 이러한 산화막의 두께 조절은 금속과 도재의 결합강도를 확보하는데 중요하다.²⁾ Adachi 등¹¹⁾은 타이타늄과 도재 간의 낮은 결합강도는 타이타늄에 대한 산화막의 부착이 불안정하기 때문이며, 이러한 불안정한 산화막은 도재 소성 중에 생성되고 결합강도를 저하시킨다고 하였다.

금속과 도재의 결합에 관여된 기전으로는 분자 간 인력에 의한 결합(Van der Waals forces), 화학적 결합, 도재와 금속의 열팽창 계수 차이에 따른 압축력, 기계적 유지력 등이 있다.²⁷⁾ Al₂O₃ particle을 처리하여 표면 거칠기를 증가시킨 CP 타이타늄과 도재 간의 결합력이 향상되었다는 보고²⁸⁾나 Lavine과 Custer의 거친 주조면이 연마된 주조면보다 결합강도가 증가하는데 이는 계면에서 젖음성이 증가하여 도재 입자의 확산이 더 잘 이루어지기 때문이라는 보고²⁹⁾ 등은 기계적 결합이 도재와 금속의 결합에 주요한 요소임을 의미한다. 그러나 최근의 연구에서 타이타늄과 도재의 결합은 타이타늄 표면을 화학적으로 변화시키는 경우에 향상된다는 것이 발견되었다.⁵⁾

최근 타이타늄에 부착성의 산화물 표면을 만들어 도재가 접촉할 수 있도록 다양한 순수 금속과 세라믹으로 타이타늄의 표면을 코팅하는 방법이 연구되고 있다. Sadeque 등⁶⁾은 gold sputter 코팅을 시행한 타이타늄이 낮은 압력의 아르곤 대기 하에서 도재가 소성되었을 때 가장 높은 타이타늄-도재 결합강도를 보였다고 보고하였는데 이는 금속과 환원성 아르곤 대기 하에서의 소성이 시너지 효과를 내어 결합력을 향상시키고 gold 코팅이 타이타늄 표면에서 비 접착성 산소의 형성을 조절하는 분산 방어막으로써 역할을 하기 때문으로 여겨진다. Lee 등⁷⁾은 코팅된 금박막층(sputter coated gold layer)이 타이타늄 표면 위의 Ti(O) 고용체의 형태와 산화를 변경시켜 소성 후 새로운 금속간 화합물 Au₂Ti를 gold 코팅된 타이타늄 표면에 생성시킨다고 보고하였다. 이는 금박막층이 도재와 타이타늄 산화층에 영향을 주어 화학적 반응과 준안정 상태로 인해 도재와의 결합을 증진시킨 것으로 여겨진다.

Wang 등³⁰⁾은 타이타늄 표면에 Si₃N₄ 코팅을 하여 파절실험 후 Si₃N₄ 코팅과 도재 사이보다는 도재 내의 파절이 일어난 것으로 보아 도재와 Si₃N₄ 코팅 사이의 결합력이 개선되었음을 보고하였고, Oshida 등²⁷⁾은 샌드블라스팅 여부와 상관없이 단층질화(nitridation)와 Cr을 첨가한 질화를 시행한 군에서 높은 타이타늄과 도재의 결합력을 보인다고 하였다. 다른 연구³¹⁾에서는 TiN 코팅이 금속면에 침투하여 산화를 억제함으로써 마모 저항이 강한 표면, 낮은

마찰계수, 그리고 양호한 화학적 안정성을 제공해 준다고 보고되었다.

본 연구에서는 위 문헌들을 참고하여 타이타늄과 도재의 결합을 향상시키기 위해 타이타늄의 표면에 코팅 처리를 실시하여 표면 처리에 의한 결합강도의 증가 여부와 결합양상, 표면 처리 간의 결합강도 차이를 도재전장금관과 비교하고자 하였다. 이를 위해 Al_2O_3 sandblasting한 타이타늄도재관 및 gold 코팅과 TiN 코팅의 표면 처리를 실시한 타이타늄도재관과 임상에서 가장 많이 사용되고 있는 도재전장금관을 제작하여 두 금속과 도재 사이의 결합력을 비교하였다. 심미적이며 기능적인 도재금관의 제작을 요구하는 하악 제 1소구치의 경질 레진치아를 선택하여 임상에서와 같은 방법으로 완전도재금관을 위한 치아 삭제를 실시하고 타이타늄도재관 및 도재전장금관을 제작하였다. 이 실험에서 사용된 하중은 소구치 치아의 협축 교두에 수직으로 가하였는데 이는 저작 시 상악 소구치의 중심좌와 하악 제 1소구치의 협축 교두가 접촉하는 교합의 형태를 반영하였다. 또한 실험 조건을 동일하게 하기 위하여 가철성 형관을 만들어 균일한 두께의 crown을 제작하였다.

타이타늄도재관을 제작하는 방법에는 주조 외에도 가공타이타늄을 이용하는 방법이 있다. 순수 타이타늄 피를 직접 가공하는 가공타이타늄은 Andersson 등³²⁾에 의해 고안되었는데, 이는 copy-milling-spark-erosion technique 혹은 Proccera technique으로 불리며 이 방법은 spark erosion으로 타이타늄 코팅의 내면을 형성하고 millining으로 외형을 가공한다. 따라서 주조결합과 같은 문제는 발생하지 않으나 특수한 장비와 숙련된 기술을 필요로 할 뿐만 아니라 단일관 제작에 한정되기 때문에 고정성 국소의치나 복잡한 보철물 제작에는 어려움이 존재한다.^{33,34)} 반면 본 연구에서 사용한 타이타늄 주조법은 lost-wax technique으로 납형을 형성하고 매물, 소환하여 주조하는 것으로 다른 귀금속이나 비귀금속에 비해 다른 주조 특성으로 일반원심주조기로는 주조할 수 없는 취약점이 있으나³⁵⁻³⁷⁾ 타이타늄 전용주조기와 매물재에 대한 다양한 연구와 개발로 현재는 타이타늄을 주조하는데 큰 어려움이 없어지고 있으며 복잡한 보철물의 제작에 유용한 방법이다. Derand⁸⁾나 Pang²⁰⁾ 등은 주조 시 용융된 타이타늄이 대기나 매물재와

반응하여 생성된 표면 반응층인 α -case layer을 제거한다면 타이타늄의 주조 유무에 따른 전용도재의 결합력에는 유의한 차이가 없다고 하였다. 이에 본 실험에서는 도재접착면을 샌드블라스팅 처리하여 α -case layer를 제거하였으므로 가공 타이타늄과 유의한 차이가 나타나지 않을 것으로 생각하여 주조 타이타늄만을 이용하여 타이타늄도재관을 제작하고 도재전장금관과 비교하였다.

과거 타이타늄과 도재의 결합강도를 측정하기 위한 다양한 실험 방법이 존재하였다. Pang 등²⁰⁾은 3점 굴곡강도 시험을 통해 도재와 타이타늄이 VMK 68 도재를 사용한 Pd-Cu 합금보다 더 낮은 결합 강도를 보인다고 하였고, Pröbster 등²⁵⁾은 타이타늄과 전용도재의 결합 강도가 니켈-크롬 합금과 일반 도재 결합강도의 38~58%의 범위에 속한다고 하였다. 또한 gold와 TiN 등의 표면처리를 시행한 과거의 연구에서도 굴곡강도 실험을 통하여 도재와 타이타늄과의 결합강도를 보여주었다.^{6,7)} 그러나 이러한 연구들은 평판 형태의 시편에서 측정된 타이타늄과 도재의 결합강도로서 시편의 두께가 얇은 경우 하중이 가해지지 않는 부위에서도 시편의 휘어짐에 의해 도재 층 내부의 파절이 일어날 수 있고 평판 구조는 임상과는 다른 파절 양상을 보이므로 본 연구에서는 보다 임상과 유사한 형태로 실물 크기의 타이타늄도재관을 제작하여 파절강도를 실험하였다.

파절강도의 실험 결과 도재전장금관이 평균 104.5 ± 8.5 kgf로 가장 높은 파절 강도를 나타내었다. 타이타늄도재관에서 파절강도는 gold 코팅을 시행한 군 (98.1 ± 8.0 kgf), TiN 코팅을 표면에 실시한 군 (90.9 ± 11.1 kgf) 그리고 Al_2O_3 sandblasting을 처리한 군 (89.3 ± 9.0 kgf)순으로 나타났으나, 코팅 처리한 타이타늄도재관 간에는 유의한 차이가 없었다($p>.05$) (Table II). 타이타늄과 도재 사이의 파절강도는 도재전장금관의 85~94%의 수준이었다. 그러나 도재전장금관에 비하여 gold 코팅을 시행한 타이타늄도재관의 파절강도는 유의한 차이를 보이지 않았고, 표면처리를 시행한 타이타늄도재관이 샌드블라스팅만을 시행한 군에 비해 다소 높은 파절강도를 보이는 것은 타이타늄 표면의 코팅 처리가 타이타늄의 산화를 제한하여 도재와의 결합력을 높였을 것으로 생각된다. TiN 코팅보다는 gold 코팅을 시행한 경우

파절강도가 더 높게 나타나는 것으로 보아 gold 코팅을 시행한 경우 더 높은 결합력을 보일 것으로 생각된다. 이는 Oshida 등²⁷⁾의 샌드블라스팅 여부와 상관없이 단층 질화(nitridation)를 처리한 군이 3층 질화를 처리한 군보다 높은 타이타늄과 도재의 결합력을 보인다는 보고로 미루어 본 실험에서는 3차원적인 치아의 모양으로 인해 TiN 코팅 처리 시 3번에 걸친 방향 조사에 의해 부분적으로 여러 층으로 질화 처리가 이루어졌기 때문에 더 약한 파절 강도를 보였을 것으로 생각된다.

타이타늄도재관에서 각 군 간의 파절강도의 차이는 표면 코팅 뿐 아니라 기공사의 수작업에 의한 오차에 의해 발생하는 도재 자체의 강도 차이도 영향을 미칠 수 있으므로 본 실험에서는 이러한 오차를 줄이기 위해 동일한 외부조건에서 동일인에 의해 모든 도재 소성을 실시하였다. 그러나 도재의 강도는 도재의 응축(condensing)에 영향을 받으므로 도재 응축의 단계마다 발생하는 오차가 존재하였을 것이다. SEM 사진에서 도재의 파절 단면에서 각 단계별로 응축되었던 도재 사이에 기포가 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

도재전장금관이 타이타늄도재관보다 높은 파절강도를 보이는 것은 도재전장금관과 타이타늄도재관의 제작에 사용되는 도재의 종류가 다르고 그 물리적 성질의 차이가 존재하기 때문이다. 도재 자체의 강도가 일반 치과용 도재(Creation[®])의 경우가 초저용융도재(Vita Titankeramik[®])의 강도보다 더 높는데 이는 초저용융도재는 고온소성 도재에 조절제 또는 용제(flux)를 첨가하여 만들므로 이러한 염기성 금속 삼화물의 증가에 따른 화학 조성의 변화가 도재의 용해도를 증가시켜 도재의 강도를 약화시킬 수 있다.^{40,41)} 또한 코핑을 이루는 금합금과 타이타늄 합금의 경우도 금이 타이타늄보다 높은 강도를 가지므로 타이타늄도재관보다는 도재전장금관에서 보다 높은 파절강도를 보였을 것이다. 이 외에도 도재전장금관에서 금속과 도재가 높은 결합강도를 보이는 것은 금속 산화막과 도재 간의 안정된 화학적 결합 때문인 반면 타이타늄과 도재간의 낮은 결합 강도는 타이타늄에 대한 산화막의 부착이 불안정하기 때문으로 생각된다. 따라서 도재전장금관과 같은 도재-금속의 결합력을 얻기 위해서는 다양한 표면처리에

따른 결합력의 증가 외에도 타이타늄 코핑에 사용되는 도재 결합재의 강도를 높이거나 초저용융도재 자체의 강도를 높이는 것에 대한 연구가 필요하리라 생각된다.

그러나 정상적인 인간의 저작력의 범위가 전치부에서 2kgf에서 46.8kgf, 구치부에서는 6.8kgf에서 81.8kgf임을 감안할 때⁴²⁾ 3종의 타이타늄도재관은 모두 임상적으로 허용할 만한 파절강도를 보임을 알 수 있었다.

파절이 일어난 도재-금속 계면을 육안으로 관찰한 결과 4가지 군 모두 유사하게 하중이 가해진 협측 교두 하방으로 수직적인 도재의 파절 양상이 관찰되었다. 도재와 금속 간의 파절 양상은 모두 유사한 형태로 주로 도재와 도재 사이에서 파절이 발생하는 응집실패(cohesive failure)와 도재와 코핑 사이에 파절이 나타나는 부착실패(adhesive failure)가 함께 관찰된 혼합실패 양상이 관찰되었으나, 도재전장금관은 응집실패가 두드러졌고 타이타늄도재관의 경우는 부착실패의 양상이 두드러졌다. 이는 타이타늄도재관보다는 도재전장금관에서 도재와 금속사이의 결합력이 더 우수함을 보여준다.

주사전자현미경 상에서 도재전장금관의 경우는 도재 사이에 파절이 일어나 도재가 금속의 표면에 많이 부착되어 잔존하는 것으로 나타났고 타이타늄도재관의 경우 샌드블라스팅 만을 처리한 타이타늄관보다는 gold 코팅이나 TiN 코팅 등 표면 처리를 시행한 관에서 조금 더 많은 도재의 접촉을 보이는 것을 알 수 있다.

그러나 타이타늄도재관 사이의 유사한 파절 양상에도 불구하고 Al₂O₃ sandblasting만을 시행한 군의 낮은 결합력은 타이타늄 주조 시 형성되는 두꺼운 산화층인 α -case 층 때문에 나머지 군들 보다 낮은 결합력을 보인 것으로 생각된다. 반면 타이타늄에서 산화층 조절을 위해 코팅 처리한 경우에 gold 코팅은 도재 소성 시 타이타늄의 산화층과 새로운 화합물인 Au₂Ti를 형성하는 화학반응을 일으켜 도재와의 결합력을 증진시켰으며, TiN 코팅은 도재 소성 시 산소 확산의 방어막으로 작용하여 도재와의 결합력을 증진시켰을 것으로 생각된다.

본 연구는 주조 타이타늄-도재관 제작 시 주조한 타이타늄 표면을 gold나 TiN으로 코팅한 경우 타이

타늄과 도재의 결합력을 증진시켜 줄 수 있다는 가능성을 보여 주었다. 실제 임상에서도 타이타늄도재관 제작 시 타이타늄 표면에 샌드블라스팅 처리 외에도 gold나 TiN 코팅을 시행한다면 증가된 타이타늄과 도재의 결합력을 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 하지만 도재전장금관에 상응하는 도재와의 결합력을 갖고 타이타늄도재관을 임상에서 사용하기 위해서는 더욱 간단하고 다양한 코팅 방법에 대한 연구와 논의가 필요하리라 생각된다.

V. 결 론

본 연구는 타이타늄-도재 결합 시 타이타늄에서 gold 코팅과 TiN 코팅으로 표면 처리 후 타이타늄과 도재와의 결합강도가 증진되는지를 알아보고자 임상에서 사용되는 형태로 타이타늄 표면에 gold 코팅, TiN 코팅, Al₂O₃ sandblasting을 시행한 타이타늄도재관을 제작하고, 도재전장금관과 비교하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 타이타늄도재관의 파절강도 값은 gold 코팅을 시행한 군, TiN 코팅을 시행한 군, Al₂O₃ sandblasting을 시행한 군의 순서였다. 그러나 3군 간의 파절강도 사이에 통계학적인 유의한 차가 존재하지 않았다(p>.05).
2. 도재전장금관의 군이 가장 높은 결합강도 값을 보였다. 사용된 재료가 달라 단순비교는 곤란하지만 나머지 3군의 타이타늄도재관들은 도재전장금관의 85~94% 수준이었다.
3. 육안 및 SEM 관찰에서 도재와 금속 간의 파절 양상은 모두 유사한 형태로 응집실패(cohesive failure)와 부착실패(adhesive failure)가 함께 관찰된 혼합실패 양상이 관찰되었으나, 도재전장금관은 응집실패가 두드러졌고 타이타늄도재관의 경우는 부착실패의 양상이 두드러졌다.

이상의 결과는 타이타늄도재관 제작 시 구조한 타이타늄 표면을 gold나 TiN으로 코팅한 경우 타이타늄과 도재의 결합력을 증진시켜 줄 수 있다는 가능성을 보여 주었다. 평균적인 저작력에서 3종의 타이타늄도재관은 모두 임상적으로 허용할 만한 도재결합력을 보였다. 하지만 임상에서 흔히 사용되는 도재전장금관과 같은 높은 도재 결합력을 얻고 타이타

늄 표면에 쉽게 사용 가능한 다양한 코팅 방법에 대해 많은 연구와 평가가 필요할 것이다.

참고문헌

1. Moffa JP. Alternative dental casting alloys. Dent Clin North Am 1983;27:733-746.
2. Kelly JR, Rose TC. Nonprecious alloys for use in fixed prosthodontics: A literature review. J Prosthet Dent 1983;49:363.
3. Jones TK, Hansen CA, Singer MT, Kessler HP. Dental implications of nickel hypersensitivity. J Prosthet Dent 1986;56:507-509.
4. Moffa JP. Biocompatibility of nickel-based dental alloys. J Can Dent Assoc 1984;12:45-51.
5. Cai Z, Bunce N, Nunn ME, Okabe T. Porcelain adherence to dental cast CP titanium: effects of surface modifications. J Biomaterials 2001;22:979-986.
6. 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.
7. Lee KM, Cai Z, Griggs JA, Guistas L, Lee DJ, Okabe T. SEM/EDS evaluation of porcelain adherence to gold-coated cast titanium. J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater 2004;68B:165-173.
8. Dérand T, Heró H. Bond strength of porcelain on cast vs. wrought titanium. Scand J Dent Res 1992;100:184-8.
9. Russell R. Wang, Gerhard E. Welsch, Othon Monteriro. Silicon nitride coating on titanium to enable titanium-ceramic bonding. J Biomed Mater Res 1999;46:262-270.
10. Oshida Y, Fung LW, Isikbay SC. Titanium-porcelain system. Part II : Bond strength

- of fired porcelain on nitrided pure titanium. *Bio-Med Mater and Eng* 1997;7:13-34.
11. 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(6):1230-1235.
 12. Miyakawa O, Watanabe K, Okawa S, Kobayashi M, Shiokawa N. Layered structure of cast titanium surface. *Dent Mater J* 1989;8:175-185.
 13. Okabe T, Hero H. The use of titanium in dentistry. *Cell Mater* 1995;5:211-30.
 14. Kaus T, Probst L, Weber H. Clinical follow-up study of ceramic veneered titanium restorations three-year results. *Int J Prosthodont* 1996;9:9-15.
 15. Kononen M, Kivilhti J. Bonding of low-fusing dental porcelain to commercially pure titanium. *J Biomed Mater Res* 1994;28:1027-1035.
 16. Togaya T, Suzuki M, Tsutsumi S, Ida K. An application of pure titanium to the metal porcelain system. *Dent Mater J* 1983;2(2):210-219.
 17. Kimura H, Horng CJ, Okazaki M, Takahashi J. Oxidation effects in porcelain-titanium interface reactions and bond strength. *Dent Mater J* 1990;9:91-99.
 18. Walter M, Reppel PD, Boning K, Freesmeyer WB. Six-year follow-up of titanium and high-gold porcelain-fused-to-metal fixed partial dentures. *J Oral Rehabil* 1999;26:91-96.
 19. Wang RR, Fung KK. Bond strength Oxidation behavior of surface-modification titanium for titanium-ceramic restorations. *J Prosthet Dent* 1997;77:423-434.
 20. Pang IC, Gilbert JL, Chai J, Lautenschlager EP. Bonding characteristics of low-fusing porcelain bonded to pure titanium and paladium-copper alloy. *J Prosthet Dent* 1995;73:17-25.
 21. Lövgren R. Prospective clinical 5-year study of ceramic-veneered titanium restorations with the Procera system. *J Prosthet Dent* 2000;8:514-521.
 22. Shell JS, Nielsen JP. Study of the bond between gold alloys and porcelain. *J Dent Res* 1962;41:1424-1437.
 23. Rosenstiel SF, Land MF, Fujimoto J. *Contemporary fixed prosthodontics*. 3rd ed, St. Louis: Mosby; 2001; p.488-512.
 24. Anusavice KJ, Dehoff PH, Gray A, Lee RB. Delayed crack development in porcelain due to incompatibility stress. *J Dent Res* 1988;65:1086-91.
 25. Probst M, Maiwald U, Weber H. Three-point bending strength of ceramics fused to cast titanium. *European J Oral Sciences* 1996;104:313-319.
 26. Kimura H, Horng CJ, Okazaki M, Takahashi J. Effects of retention and bonding agent on bond strength of the titanium-porcelain system. *J Osaka Uni Dent Sch* 1991;31:23-32.
 27. Oshida Y, Fung L, Isikbay S. Titanium-porcelain system. Part II: Bond strength of fired porcelain on nitrided pure titanium. *Biomed Mater Eng* 1997; 7:13-34.
 28. Hautaniemi JA, Juhanoja JT, Hero H. Porcelain bonding on Ti: Its dependence on surface roughness, firing time and vacuum level, *Surf Intersurf Analysis* 1993;20:421-426.
 29. Lavine MH, Custer R. Variables affecting the strength of bond between porcelain and gold. *J Dent Res* 1966;45:32-35.
 30. Wang R, Welsch G, Monterio O. Silicon nitride coating on titanium to enable titanium-ceramic bonding. *J Biomed Mater Res* 1999;46:262-270.

31. Cai Z, Carrasco L, Okabe T. Porcelain adherence to titanium cast in oxide-coated patterns. *Trans Soc Biomater* 2002;25:103.
32. Andersson M, Bergman B, Bessing C. et al. Clinical results with titanium crowns fabricated with machine duplication and spark erosion. *Acta Odontol Scand* 1989; 47:279-286.
33. Leong D, Chai J, Lautenschlager E, Gilbert J. Marginal fit of machine-milled titanium and cast titanium single crowns. *Int J Prosthodont* 1994;7:440-447.
34. Valderrama S, Rokel NV, Andersson M. et al. A comparison of the marginal and internal adaptation of titanium and gold-palladium metal ceramic crowns. *Int J Prosthodont* 1995;8:29-37.
35. Küpper H. Pure titanium as an alternative material in restorative dentistry. *QDT* 1992: 143-152.
36. Eugene P. Titanium and titanium alloy as dental materials. *Int Dent J* 1993;43:245-253.
37. Christer B, Maud B. The castability of unalloyed titanium in three different casting machines. *Swed Dent J* 1992;16:109-113.
38. Al-Mesmar HS, Morgano SM, Mark LE. Investigation of the effect of three sprue designs on the porosity and the completeness of titanium cast removable partial denture frameworks. *J Prosthet Dent* 1999;82:15-21.
39. Watanabe I, Watkins JH, Nakajima H. et al. Effect of pressure difference on the quality of titanium casting. *J Dent Res* 1997; 3:773-779.
40. McLean JW. *Dental ceramics*. Chicago; Quintessence; 1983; p. 13-49
41. Kvam K, Derand T, Austrheim EK. Fracture toughness and flexural strength of dental ceramics for titanium. *Biomater* 1995;16:73-76.
42. Helkimo E, Ingervall B. Bite force and functional state of the masticatory system in young men. *Swed Dent J* 1978;2:167-175.

Reprint request to:

Sang-Won Park, D.D.S., M.S.D., Ph.D.

Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Chonnam National University
8, Hak-Dong, Dong-Gu, Gwangju, 501-757, Korea
psw320@chonnam.ac.kr

ABSTRACT

A COMPARISON OF FRACTURE STRENGTHS OF PORCELAIN-FUSED-TO-TITANIUM CROWN AMONG TITANIUM SURFACE COATING TREATMENTS

Ji-Hye Kim, D.D.S., Sang-Won Park, D.D.S, Ph D., Mong-Sook Vang, D.D.S., Ph.D.,
Hong-So Yang, D.D.S., Ph.D., Ha-Ok Park, D.D.S., Ph.D., Hyun-Pil Lim, D.D.S.,
Gye-Jeong Oh, B.S., Hyun-Seung Kim, M.S., Kwang-Min Lee, Ph.D., Kyung-Ku Lee, Ph.D.

Statement of problem: Titanium and its alloy, with their excellent bio-compatibility and above average resistance to corrosion, have been widely used in the field of dentistry. However, the excessive oxidization of titanium which occurs during the process of firing on porcelain makes the bonding of titanium and porcelain more difficult than that of the conventional metal-porcelain bonding. To solve this problem related to titanium-porcelain bonding, several methods which modify the surfaces, coat the surfaces of titanium with various pure metals and ceramics, to enable the porcelain adhesive by limiting the diffusion of oxygen and forming the adhesive oxides surfaces, have been investigated.

Purpose: The purpose of this study was to know whether the titanium-porcelain bonding strength could be enhanced by treating the titanium surface with gold and TiN followed by fabrication of clinically applicable porcelain-fused-to-titanium crown

Material and method: The porcelain-fused-to-titanium crown was fabricated after sandblasting the surface of the casting titanium coping with Al_2O_3 and treating the surface with gold and TiN coating followed by condensation and firing of ultra-low fusing porcelain. To compare with porcelain-fused-to-titanium crowns, porcelain-fused-to-gold crowns were fabricated and used as control groups. The bonding strengths of porcelain-fused-to-gold crowns and porcelain-fused-to-titanium crowns were set for comparison when the porcelain was fractured on purpose to get the experimental value of fracture strength. Then, the surface were examined by SEM and each fracturing pattern were compared with each other.

Result:

Those results are as follows.

1. The highest value of fracture strength of porcelain-fused-to-titanium crowns was in the order of group with gold coating, group with TiN coating, group with Al_2O_3 sandblasting. No statistically significant difference was found among the three ($P > .05$).

2. The porcelain-fused-to-gold crowns showed the highest value in bonding strength. The bonding strength of crowns porcelain-fused-to-titanium crowns of rest groups showed bonding strength reaching only 85%-94% of that of PFG, though simple comparison seemed unacceptable due to the difference in materials used.
3. The fracturing patterns between metal and porcelain showed mixed type of failure behavior including cohesive failure and adhesive failure as a similar patterns by examination with the naked eye and SEM. But porcelain-fused-to-gold crowns showed high incidence of adhesive failure and porcelain-fused-to-titanium crowns showed high incidence of cohesive failure.

Conclusion: Above results proved that when fabricating porcelain-fused-to-titanium crowns, treating casting titanium surface with gold or TiN was able to enhance the bonding strength between titanium and porcelain. Mean value of masticatory force was found to showed clinically acceptable values in porcelain bonding strength in all three groups. However, more experimental studies and evaluations should be done in order to get better porcelain bonding strength and various surface coating methods that can be applied on titanium surface with ease.

Key words : Titanium surface coating, Porcelain-fused-to-Titanium Crown, fracture strength