

도재 소부용 비귀금속 합금과 티타늄에 적용한 Gold Bonding Agent의 전자현미경적 평가

이정환[†] · 안재석[‡]

광주보건대학 치기공과, [†]고려대학교의료원 안산병원 치과기공실

SEM/EDS Evaluation of Gold Bonding Agent Applied on Non-precious Alloys and Cast CP-Ti

Jung-Hwan Lee[†] and Jae-Seok Ahn[‡]

Department of Dental Laboratory Technology, Gwang-Ju Health college University, Shin chang-dong 683-3, Gwangsan-gu, Gwangju-City 506-701, Korea

[†]Dental Laboratory, Korea University Ansan Hospital, Gojan1-Dong, Danwon-Gu, Ansan-Si, Gyeonggi-Do 152-703, Korea

Abstract The purpose of this study was to investigate the effect of Gold bonding agent as intermediate layer between metal substrate and ceramic coating. Gold bonding agent used to seal off any surface porosity, to mask the greyish color of the metal, and to provide an underlying bright golden hue to the ceramic coverage. The adhesion between metal substrate and ceramic is related to diffusion of oxygen during ceramic firing. The oxide layer produced on non-precious alloy and titanium was considered to have a potentially adverse effect on metal-ceramic bonding. The oxidation characteristics of titanium and non-precious alloys are the main problem. Every group were divided into test and control groups. Control groups are carried out process of degassing for product oxide layer. Au coating was applied on each Ni-Cr, Co-Cr alloys and cp-Ti specimens with difference surface condition of degassing. Specimens surfaces and cutting plane was characterized by SEM/EDS. Results suggested that Au coating is effective barriers to protect metal oxidation during ceramic firing.

Key words Gold bonding agent, Au coating, Titanium, Non-precious alloy

서 론

도재전장금관은 치과 임상에서 가장 선호되는 보철물의 한 형태로 우수한 강도, 내구성, 그리고, 도재의 심미성을 갖추고 있다. 높은 강도와 귀금속 합금에 비해 경제적이라는 장점 때문에 사용되는 대표적인 치과용 비귀금속 합금은 Ni-Cr계와 Co-Cr계, 그리고 Ti계 합금인 cp-Ti와 Ti-6Al-6V 합금 등이 있고, 최근에는 임프란트 상부 구조물뿐만 아니라, 극소의치 및 고정성 보철물등 치과 영역에 점점 사용범위가 확대되고 있다.

일반적으로 도재용 합금이 가져야 할 물성으로는 변형이나 변색이 되지 않아야 하고, 도재를 파절시키지 않고 도재와 결합을 이루어야 한다. 그 외에도 정밀성, 생체 적

합성, 그리고 내부식성 등의 성질을 가져야 한다. 성공적인 보철물을 만드는데 중요한 역할을 하는 도재용 합금과 도재간의 결합 기전에는 기계적 결합, 화학적 결합, 금속과 도재간의 열팽창계수의 차이에 의한 압축력의 결합, 그리고 분자간의 인력 등이 있다. 그 중 가장 크게 작용하는 화학적 결합은 degassing이나 도재소성 과정에서 금속의 표면에서 생성되는 산화물이 금속과 도재 내부로 확산되어 공유결합이나 이온결합을 하는 것으로 알려져 있다¹⁾.

Ni-Cr 합금은 열처리 과정에서 쉽게 산화가 이루어져 산화물을 형성하는데, NiO가 가장 바깥층에 형성되고, 내부에 Cr₂O₃, 그리고 그 중간층에 NiCr₂O₄ 가 양산화물간의 반응으로 형성된다^{2,3)}. 치과용 비귀금속이나 티타늄에서 도재 소성과정 중에 형성되는 NiO, Cr₂O₃, TiO₂ 등의 과도한 산화막은 세라믹의 용착을 어렵게 하고 도재-금속 간의 낮은 결합강도와 결합실패의 요인으로 작용 한다⁴⁾.

티타늄의 기계적 성질은 3급 금합금과 유사하고 우수한

[†]Corresponding author
Tel: 062-958-7696
Fax: 062-958-7693
E-mail: Leejh@ghc.ac.kr

내식성과 생체 적합성, 낮은 열전도성 등의 장점으로 오래전부터 임플란트와 같은 생체 재료로 널리 사용되어 왔다⁵⁾. 그러나 티타늄의 이러한 장점에도 불구하고 재래식 주조 방법으로는 적절한 주조물을 얻기 어려운 문제점과^{6,7)} 용융점이 1668°C로 높고 고온에서 산소, 질소, 수소등과의 친화성이 높아서 쉽게 산화층이 형성된다. 이렇게 형성된 산화층은 티타늄이 도재와 결합할 경우 결합력을 크게 저하시킬 수 있다. 특히 티타늄은 다른 비귀금속 합금의 금속-도재 결합력보다 약하다는 문제점이 있는데, 이는 도재의 반복 소성 과정 중에서 형성되는 두꺼운 티타늄 산화층이 연성과 피로 저항성을 감소시키기 때문이다^{8,9)}.

McLean¹⁰⁾은 비귀금속 합금의 성분 원소들은 쉽게 산화되어 과도한 산화물을 형성하는데, 생성된 산화물은 강도가 약하고 도재와의 계면에서 열팽창 계수를 낮추어 도재 내에 균열을 일으킨다고 보고 하였다. Moffa¹¹⁾는 비귀금 속 합금의 산화시 Cr₂O₃가 금속 도재 간의 결합을 약화시키는 요소이자만 산화도기 쉬운 첨가된 다른 원소들의 산화력이 더 크기 때문일 거라고 보고 하였다. 도재 소성 과정에서 금속의 표면에 생성되는 과도한 산화막을 효과적으로 낮추기 위한 방법으로 Özcan²⁾은 금속의 표면에 silicon coating의 효과를 보고하였고, Wang 과 Russell¹³⁾ 등은 Au와 Cr등의 코팅으로 과도한 산화막을 방지하여 금속-도재간의 결합력을 증진 시켰다고 보고하였다¹⁴⁾.

본 연구에서는 금속 특유의 색조를 차단하여 심미적 만족도를 높일 수 있고, 과도한 산화층의 생성을 막을 수 있는 Au coating 층을¹⁵⁻¹⁷⁾ 형성하기 위하여, 치과용 합금의 Ni-Cr계 합금, Co-Cr계 합금 그리고 티타늄에 gold bonding agent를 도포하였고, 소성과정에서 형성된 산화층과 Au coating 층 및 불투명 도재층 사이의 반응을 전자현미경적인 방법으로 관찰하여 규명하였다.

재료 및 방법

1. 금속 시편 제작

티타늄 시편은 cp-Ti Grade 2(Kobe still Co, Japan)을 이용하였고, Rematitan[®] plus (Dentaurum, Germany)으로 매몰하여 주조한 것이다. 이때 소환은 furnace의 온도를 실온에서 시작하여 승온 속도 6°C/min로 850°C까지 도달하도록 하였으며, 아크주조기(Ticast Super R, Selec, Osaka, Japan)에서 주조하였다.

Ni-Cr 및 Co-Cr 시편은 각각 시판중인 Verabond 2V (Alba Dent. Inc, U.S.A)와 Wirobond[®] C(Bego, Germany)를 인산염계 매몰재(Univest[®] Plus, Metalor, Swiss)로 매몰하고, 고주파 주조기(Decatron, Ugin-dentaire, France)에서 주조한 것이다. 각각의 시편은 bench cooling 시키고 매몰재 제거를 위하여 110 µm Al₂O₃ 입자(Korox[®] Bego, Bremen, Germany)로 sand-blasting하고, 증류수로

초음파 세척하였으며, 이후 1200 grit SiC 연마지로 표면 연마를 하고, 증류수로 초음파 세척 후 건조시켰다.

2. Degassing 처리 및 gold bonding agent 소성

1) Ni-Cr계 합금군

V1 및 V2 시편군은 대조군으로 산화층을 형성하지 않고 Au coating 층과 불투명 도재(Noritake Super Porcelain EX-3, Noritake, Japan)를 축성하였다. V3와 V4 시편군은 합금 회사의 지시를 근거로 982°C 진공에서 degassing하여 산화층을 형성하고, Au coating 층과 불투명 도재를 축성하였다. gold bonding agent(Auroflim NP, Metalor, Swiss)는 950°C에서 2번 도포하여 소성 하였다. 각 시료군은 시편 제작과정 동안에 형성되는 산화층의 확산을 관찰하기 위해 단계별로 제작하였다(Table 1).

2) Co-Cr계 합금군

합금회사의 지시를 근거로 980°C를 최고 온도로 진공에서 5분 동안 유지하여 degassing 하였으며, gold bonding agent 도포 과정은 Ni-Cr군과 동일한 조건으로 하였다(Table 2).

Table 1. Layering method of Au coating applied on Ni-Cr alloy used in this study.

Specimens		Layering method	
V1	Non-Degassing	Gold-coating	
V2	Non-Degassing	1st opaque	Gold-coating
V3	Degassing	Gold-coating	
V4	Degassing	1st opaque	Gold-coating

Table 2. Layering method of Au coating applied on Co-Cr alloy used in this study.

Specimens		Layering method	
C1	Non-Degassing	Gold-coating	
C2	Non-Degassing	1st opaque	Gold-coating
C3	Degassing	Gold-coating	
C4	Degassing	1st opaque	Gold-coating

Table 3. Layering method of Au coating applied on cp-Ti used in this study.

Specimens		Layering method	
T1	Non-Degassing	Porcelain bonder	
T2	Non-Degassing	Gold-coating	
T3	Non-Degassing	Porcelain bonder	Gold-coating
T4	Non-Degassing	Gold-coating	Porcelain bonder
T5	Non-Degassing	Porcelain bonder	1 st opaque Gold-coating

3) cp-Ti군

티타늄 시편은 티타늄 전용 porcelain bonder의 기성품인 Vita Titakeramik®(Vident, Brea, CA)을 사용하였다. porcelain bonder와 Au coating 층의 비교를 위해 각각 소성하여 형성하였고, 불투명 도재와 porcelain bonder 그리고 Au coating 층의 적층 순서를 달리하였다(Table 3). gold bonding agent는 800°C에서 2번 도포하여 소성하였고, 도재는 제조회사 지시에 의해서 소성하였다.

3 연구방법

시편의 표면은 EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectrometer, Horiba, Japan)가 장착된 SEM(Scanning electron microscope, S-4700, Hitachi, Japan)으로 관찰하였다. 시편 당 2곳을 임으로 정해서 300배 확대하여 사각형

(420×300 μm)내에서 검출되는 Si(silicon)와 O(oxygen), Au(gold)를 EDS로 분석하였고, 절단시편에서는 line profile하여 Si, Au, O등의 확산을 관찰하였다.

결과 및 고찰

1. SEM Photomicrographs

Fig. 1은 Ni-Cr 및 Co-Cr계 합금의 degassing 과정 전·후의 SEM 사진으로 degassing 과정 후에(Fig. 1. C, D) 산화층이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 티타늄 시편(Fig. 1. E) 경우는 degassing 과정동안 과다한 산화층이 형성되므로 이 과정을 수행하지 않았다.

EDS 분석으로 degassing 전·후의 각 군 시편의 표면 성분(at%)을 비교해 보면(Table 4) degassing 과정 후에

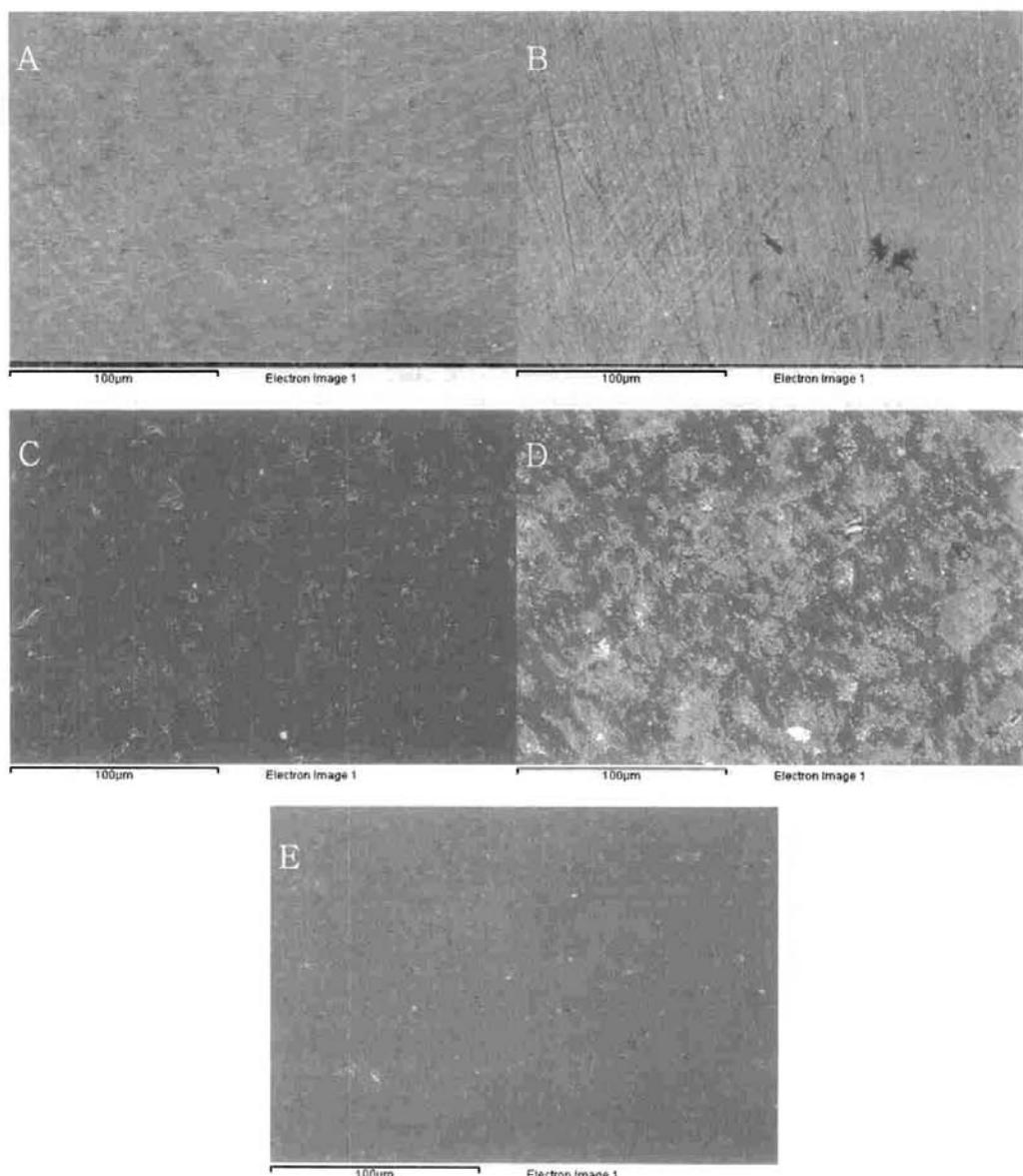


Fig. 1. SEM photomicrographs of specimens.

(A) Group V without degassing, (B) Group C without degassing, (C) Group V with degassing, (D) Group C with degassing, (E) Group T without degassing.

Table 4. EDS analysis results(at%) on specimens before & after degassing

Group	Method	Elements(at%)				
		Ni	Co	Cr	Ti	O
V	Before degassing	76.11		15.07		7.3
V	After degassing	36.81		13.21		48.78
C	Before degassing		66.78	29.44		1.47
C	After degassing		20.13	22.63		54.43
T	Before degassing				95.63	3.64
						0.74

V : Ni-Cr based alloy, C : Co-Cr based alloy, T : cp-Ti

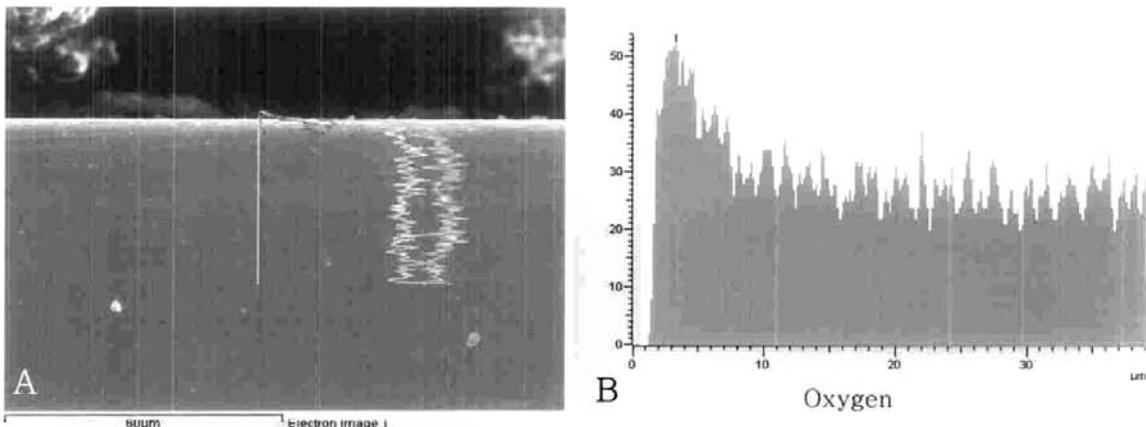


Fig. 2. SEM photomicrograph on cross section of C3 specimen without Au coating layer (A), and EDS analysis of oxygen diffusion (B).

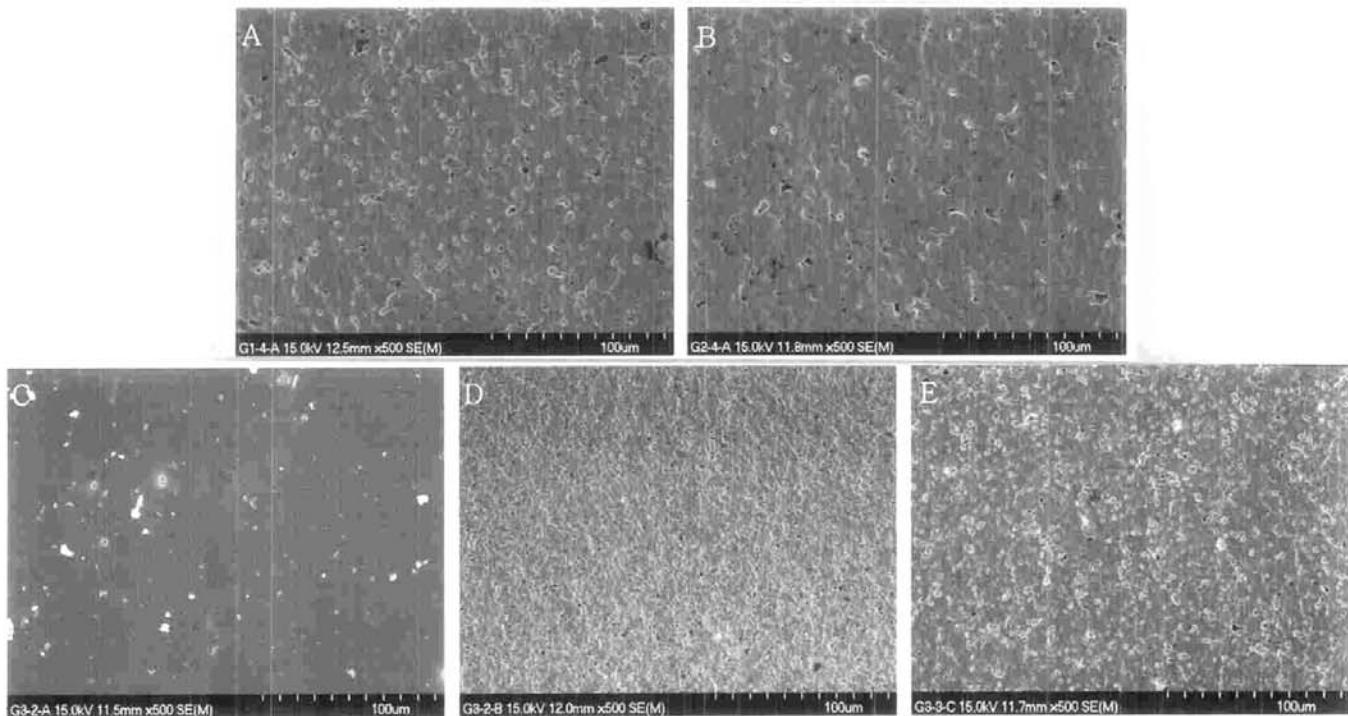


Fig. 3. SEM photomicrographs of specimens layer surface. (A) specimen V4, (B) specimen C4, (C) specimen T1, (D) specimen T2, (E) specimen T3.

많은 양의 산화층이 형성된 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 2. A는 C3 시편에 Au coating 층 형성 전에, 시편의 단면을 line profile한 SEM사진으로 시편의 표면에서 oxide의 증가와 확산을 관찰할 수 있었다.

Fig. 3은 V, C군 시편에 Au coating 층을 형성하고, T군 시편에는 Au coating 층이나 porcelain bonder층을 형성 후에 관찰한 SEM 사진이다. Fig. 3 시편에 형성된 Au coating 층은 표면에 미세한 다공성을 보이는 유사한 형태

Table 5. EDS analysis results(at%) on specimens with Au coating layer and porcelain bond layer

Group	Specimens	Elements(at%)						
		Ni	Co	Cr	Ti	O	Au	
V	V1	0.23		0.16		11.9	0.68	87.2
	V2	0.1		0.22		15.66	0.22	83.94
	V3	0.35		0.2		15.44	0.2	83.7
	V4	0		0.46		21.51	0.87	77.41
C	C1		1.02	0.38		21.9	0.1	76.68
	C2		0.1	0.16		21.3	0.1	78.66
	C3		0.2	0.1		15.92	0.1	84.46
	C4		0.1	0.36		21.4	0.1	78.48
T	T1			0.13	79.63	20.25		
	T2			0.1	18.53	0.1	81.17	
	T3			0.1	13.33	0.1	86.47	
	T4			0.1	76.95	22.99		
	T5			0.1	19.63	0.2	80.28	

로 관찰되었고(Fig. 3. A, B, D, E), porcelain bonder층을 형성한 T1시편에서 표면 다공성은 거의 관찰되지 않았다(Fig. 3. C).

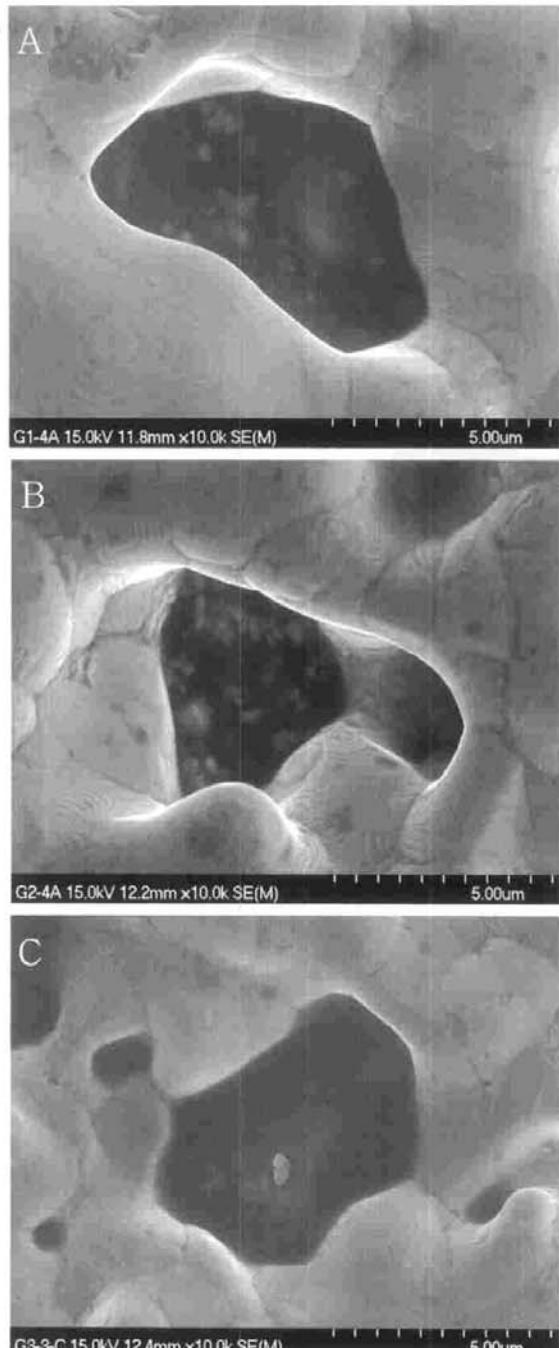
2. EDS analysis

Table 5는 V, C 그리고 T군 각 시편을 EDS 분석한 결과이다. Table 3에서 제시한 V3, V4와 C3, C4의 degassing 과정에서 생성된 oxygen(at%)은 Au coating 층이 형성되면서 상당량 감소된 것을 알 수 있었다. V1과 V2, C1과 C2는 산화층 없이 Au coating 층이나 불투명 도재를 축성하여 소성하였으나, 이 소성 과정에서 산화층이 형성 되었고, 불투명 도재를 소성한 V2와 C2군, 불투명 도재를 소성하지 않은 V1과 C1군의 EDS 분석결과에서 oxygen(at%) 양은 소성 횟수에 따라 증가함을 알 수 있었다.

T군에서는 제조회사가 추천하는 porcelain bonder와 Au coating 층을 형성한 후에 나타난 EDS 결과를 비교해 보면 porcelain bonder층에서 Au coating 층보다 더 많은 oxygen(at%)이 관찰 되었다. T1과 T5의 EDS 분석에서 많은 양의 Si가 검출되는데 porcelain bonder의 성분이 SiO_2 를 포함하고 있기 때문이라고 생각된다. V군과 C군 그리고 T군에서 Au coating 층은 소성 과정에서 생성되는 산화층의 증가를 억제하는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 4는 V4, C4, T5의 시편의 Au coating 층에서 관찰되는 미세다공성의 SEM사진이다. 다공성 내부를 EDS 분석해 보면(Table 6), 검출되는 Oxygen(at%)의 양이 Au coating 층에서 보다 더 많은 것으로 나타났고, 미세 다공성의 표면은 적층되는 도재와 기계적 결합을 증진 시킬 것으로 여겨진다.

Fig. 5는 V군과 C군, 그리고 T군의 시편에서 Au coating 층과 산화층 그리고 도재 층간의 결합의 형태와 성분

**Fig. 4. SEM photomicrographs of micro porosity on Au coating layer. (A) specimen V4, (B) specimen C4, (C) specimen T5.****Table 6. EDS analysis results(at%) on the inside of micro porosity on Au coating layer**

Specimens	Elements(at%)							
	Ni	Co	Cr	Ti	O	Si	Au	
V4					79.70	17.99	2.31	
C4					78.07	17.54	4.39	
T5					0.29	78.82	11.75	9.14

원소들의 확산을 관찰하기 위해 시행한 line profile이다.

V군은 Au coating 층과 금속 사이에서 결합은 산화층

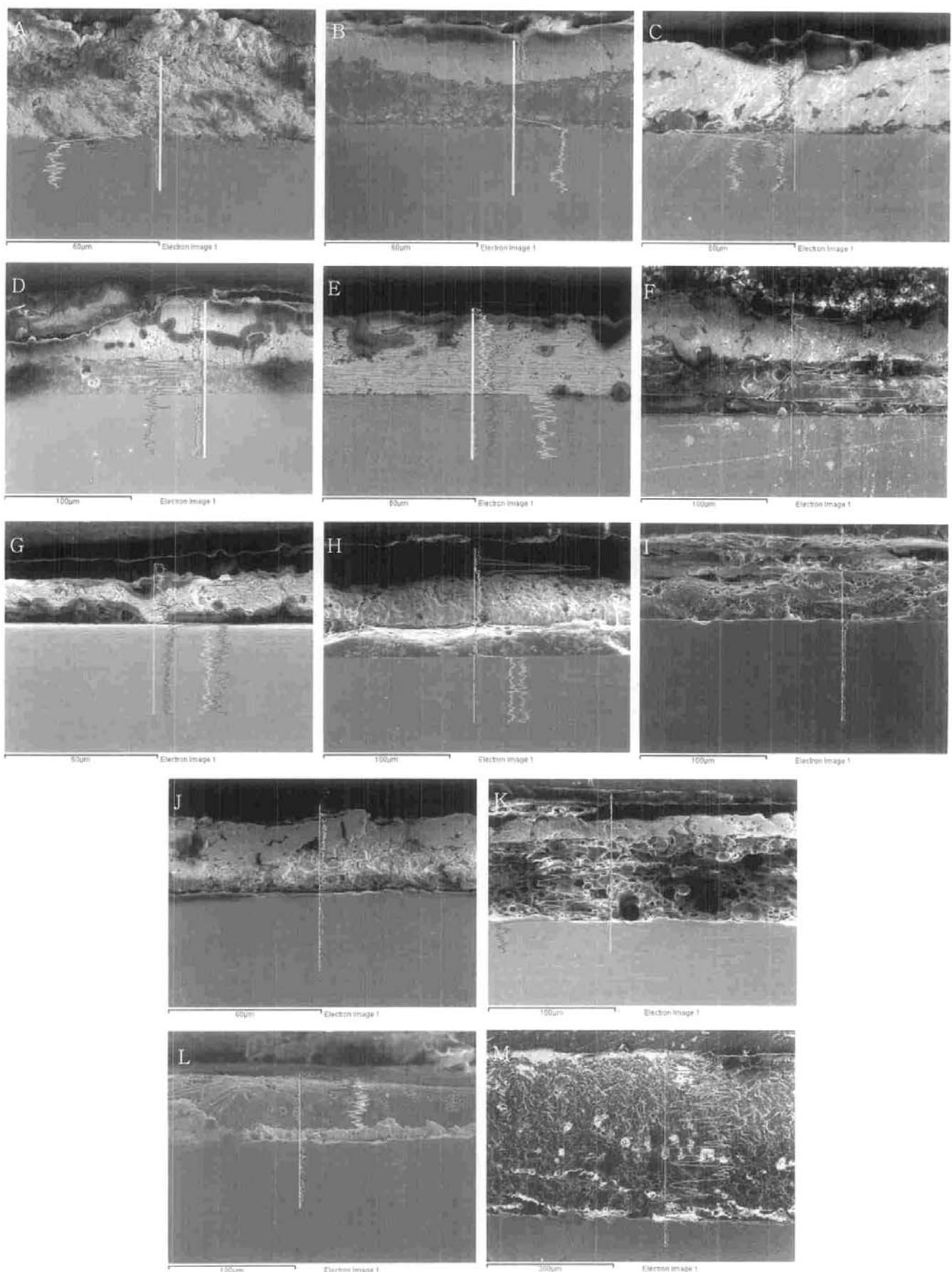


Fig. 5. EDS line profiles on cross section of specimens.

(A) V1, (B) V2, (C) V3, (D) V4, (E) C1, (F) C2, (G) C3, (H) C4, (I) T1, (J) T2, (K) T3, (L) T4, (M) T5

의 유·무에 상관없이 금속과 Au coating 층 그리고 불투명 도재간에 비교적 잘 일어나 보였다(Fig. 5. A, B, C, D). 산화층을 형성하지 않은 C1 시편에서는 Au coating 층과 금속간의 결합이 잘 일어나 보였고, 산화층을 형성한 C3 시편의 Au coating 층은 금속과의 계면에서 부분적인 adhesive failure가 관찰되었다(Fig. 5. G). 산화층이 형성되지 않은 C1과 비교해 보면(Fig. 5. E), degassing 과정을 거치는 동안 형성된 산화층이 Au coating 층과 금속간의 결합을 저해하는 요소로 여겨진다. 불투명 도재를 먼저 축성하는 C2 와 C4의 시편에서는, 산화층의 유·무에 상관없이 각 층간의 결합이 잘 일어나는 것으로 관찰되었다(Fig. 5. F, H).

티타늄 전용의 porcelain bonder를 도포한 T1과 T3 시편의 절단면 전자현미경적 소견으로는 porcelain bonder와 티타늄의 결합은 잘 일어나 보였고, T3 시편의 porcelain bonder와 Au coating 층간의 결합도 잘 일어나는 것으로 관찰되었다. SEM/EDS 분석으로 porcelain bonder가 소성 후에 다공성 구조를 형성하는 것으로 SiO_2 로 관찰되는데(Fig. 5. K), 다공성 구조는 금속-도재의 결합력을 저해하는 요소로 여겨진다. Au coating 층을 형성한 T2 와 T4 시편에서 보면 T2와 Au coating 층 사이에서 부분적인 박리가 관찰되었지만(Fig. 5. J), 동일한 조건을 가진 T4와 Au coating 층 사이에는 결합이 잘 일어나는 것으로 관찰되었다(Fig. 5. L). T4 시편에서는 Au coating 층을 중심으로 산화층의 확산이 제어되고 있는 것을 알 수 있었다. T5 시편에서는 Au coating 층, porcelain bonder 그리고 불투명 도재간의 결합은 잘 일어나는 것으로 관찰되었다(Fig. 5. M). C군, V군 그리고 T군의 절단면 line profile에서 반복 소성 횟수가 증가함에 따라 검출되는 Oxygen(at%)도 같이 증가하는 것으로 관찰되었다. C군, V군 그리고 T군의 시편의 EDS 분석은, Au coating 층이 반복 소성 되는 금속-도재 수복물의 제작과정에서 생성되는 산화층의 확산을 제한한다고 생각된다.

금속-도재 수복물에서 성공적인 수복물의 필수조건은 금속과 도재의 높은 결합강도와 완성된 수복물의 심미적인 재현성이다. 금속-도재 보철물의 임상적 성공은 두 재료간의 결합의 견고성에 많은 영향을 받는다. 결합력은 물리적 결합이나 화학적 결합, 혹은 두 가지 요인 모두에 의하여 결정된다¹⁸⁾. 금속과 도재의 화학적 결합에는 degassing 과정과 소성과정 중에 형성되는 금속의 부착성 산화막이 매우 중요한 역할을 한다.

본 실험에서는 degassing과 도재 소성과정에서 생성되어 금속-도재간의 낮은 결합강도와 결합 실패를 유발하는 과다한 부착성 산화층의 확산을 제한하고, 금속 표면의 색을 개선할 수 있는 Gold bonding agent를 이용하여 Au coating 층을 Ni-Cr계와 Co-Cr계 합금과, 그리고 티타늄의 표면에 형성하였다^{12,15,16,21)}. 불투명 도재와 함께 사용되는 bonding agent는 금속-도재 간의 결합력 증진에도

효과가 있는 것으로 알려져 있다¹⁹⁾. 금속의 degassing 과정과 도재 소성과정에서 금속과 도재간의 계면의 미량원소들이 산소와 반응하거나 상호 반응하여 형성되는 산화물들의 확산을 EDS 분석을 통하여 관찰하였고, 절단면 시편을 Line profile하여 산화층의 확산을 관찰하였다²⁰⁾. Ni-Cr계와 Co-Cr계 합금과 티타늄에서 Au coating 층은 산화층의 확산을 효과적으로 제어하고 있는 것으로 관찰되었고, 절단면 시편에서 각 층간의 결합은 degassing 과정을 거친 Co-Cr계 합금을 제외하고는 잘 일어나는 것으로 관찰되었다. degassing의 목적은 첫 번째, 소성과정 중 연소되어 도재 소성 중 기포와 균열의 원인이 되는 유기물질들을 미리 제거하고, 둘째 금속 주조 후 냉각 되는 과정에서 주조체 내부에서 발생하는 내부응력을 제거하며, 셋째 도재가 소성될 금속의 표면에 미리 산화막을 형성하여 도재와의 결합에 유리한 역할을 하는 것이다^{22,23)}. 그러나 Wight²⁴⁾등은 degassing시 계류시간의 증가나, 소성과정 중에 산화되기 쉬운 성분들로 인하여 산화막이 과도하게 형성되어 금속-도재간의 결합력이 감소되었다고 보고하였다. Adachi⁴⁾ 등은 금속과 도재 계면의 산화층 두께는 최고 온도에서 소성시간과 산화대기(oxidizing atmosphere)에 의해 좌우되고, 순수 티타늄의 부착성 산화막 형성 능력을 분석해 본 결과 1000°C에서는 약 1 μm의 두꺼운 산화막을 형성하고, 750°C에서는 약 32 nm의 부착성 산화막이 형성되었다고 보고하였다. 티타늄 표면의 산화층은 산소가 고온에서 용매에 쉽게 용해되는 용질원소로 작용한다고 알려져 왔고, 아주 소량의 산소 원소가 티타늄에 용해되었다고 하더라도 티타늄의 파절을 유발할 수 있다. 열역학적으로 Ellingham/Richardson diagram에 기초한 Ti/Oxygen의 평형은 400~800°C 사이에서 $10^{-110} \sim 10^{-90}$ atmospheres의 산소분압을 요구한다¹⁵⁾. 그러나 실제로 이러한 낮은 압력에서 도재를 소성하는 것은 거의 불가능하므로, Si_3N_4 , TiN, Au 등을 티타늄이나, 비금속 합금의 표면에 코팅하여 과도한 산화막 형성을 막기 위한 많은 연구들이 진행되어져 왔다. 하지만 이러한 코팅 방법들은 상용화되지 못해 임상에 사용하기 어려운 실정이다. 임상적으로 성공적인 금속-도재 수복물을 제작하는데 있어서, gold bonding agent의 사용이 금속과 도재, 그리고 Au coating 층이 금속-도재 결합강도에 미치는 영향에 대해서는 더 많은 연구가 필요하지만, 반복되는 소성 과정 중에 생성되는 과다한 산화층의 확산에 대해서는 효과적으로 제한할 수 있는 임상적인 방법으로 여겨진다.

요 약

본 연구는 금속-도재 수복물 제작에 사용되는 Ni-Cr alloy와 Co-Cr alloy, 그리고 티타늄에 gold bonding agent를 도포하여 Au coating 층을 형성하였다. 각 시편의 절단면을 전자현미경으로 Au coating 층과 porcelain

bonder, 그리고 불투명 도재간의 결합을 관찰하였고, 각 계면의 상태를 SEM/EDS 방법으로 조사하였다. 실험에서 사용된 재료와 방법의 범위 내에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Gold bonding agent를 사용하여 형성한 Au coating 층은 미세다공성을 가진 구조로 관찰되었다.
2. Au coating 층과 porcelain bonder 그리고 불투명 도재간의 결합은 잘 일어나 보였다.
3. Au coating 층은 도재 소성과정에서 발생하는 산화 층의 확산을 제한하는 것으로 관찰되었다.

참고문헌

1. Shell JS, Nielsen JP: Study of the bond between gold alloys and porcelain. *J Dent Res* 41: 1424-1437, 1962.
2. Baran, GR: Oxidation kinetics of some Ni-Cr alloys. *J. Dent. Res* 62: 51-55, 1983.
3. Baran, GR: Auger chemical analysis of oxides on Ni-Cr alloys. *J Dent Res* 63: 76-80, 1984.
4. Adachi M, Mackert JR, Parry EE, Fairhurst CW: Oxide adherence and porcelain bonding to titanium and Ti-6Al-4V alloy. *J Dent Res* 69: 1230-1235, 1990.
5. Taira Y, Yanagida H, Matsumura H, Yoshida K, Atsuta M, Suzuki S: Adhesive bonding of titanium with a thionephosphate dual functional primer and self-curing luting agents. *Eur J Oral Sci* 108: 456-460, 2000.
6. Low D, Sumii T, Swain M: Thermal expansion coefficient of titanium casting. *J Oral Rehabil* 28: 239-242, 2001.
7. Cecconi BT, Koeppen RG, Phoenix RD, Cecconi ML: Casting titanium partial denture frameworks: a radiographic evaluation. *J Prosthet Dent* 87: 277-280, 2002.
8. Park SY, Jeon YC, Jeong CM: Comparison of the bond strength of ceramics fused to titanium and Ni-Cr alloy. *J Korean Acad Prosthodont* 41(1): 89-98, 2003.
9. Cai Z, Bunce N, Nunn ME, Okabe T: Porcelain adherence to dental cast CP titanium: effects of surface modifications. *Biomaterials* 22(9): 979-986, 2001.
10. McLean JW: The Metal-ceramic restoration. *Dent Clin North Am* 27: 747-761, 1983.
11. Moffa JP, Lugassy AA, Guckes AD, Gottleman L: An evaluation of nonprecious alloys for use with porcelain veneers. Part I: Physical properties. *J Prosthet Dent* 30: 424-431, 1973.
12. Özcan I, Uysal H: Effects of silicon coating on bond strength of two different titanium ceramic to titanium. *Dental Materials* 21: 773-779, 2005.
13. Russell RW, Gerhard EW, Othon Monteiro: Silicon nitride coating on titanium to enable titanium-ceramic bonding. *J Biomed Mater Res* 46: 262-270, 1999.
14. Russell RW, Kon KF: Oxidation behavior of surface-modified titanium for titanium-ceramic restorations. *J Prosthet Dent* 77: 423-434, 1997.
15. Lee KM, Cai Z, Griggs JA, Guiatas L, Lee DJ, Okabe T: SEM/EDS evaluation of porcelain adherence to gold-coated cast titanium. *J Biomed Mater Res PartB: Appl Biomater* 68B: 165-173, 2004.
16. HerH, Austrheim E: Gold-based bonding agents between palladium-alloys and ceramic veneer. *Dent Mater* 3: 168-175, 1987.
17. Goeller I, Meyer JM, Nally JN: Comparative study of three coating agents and their influence on bond strength of porcelain-fused-to-gold alloys. *J. Prosthet Dent* 28: 504-511, 1972.
18. Ciftci Y, Canay S, Hersek N: Shear bond strength evaluation of different veneering systems on Ni-Cr alloys. *J Prosthodont* 16: 31-36, 2007.
19. Saadet A, Semih B: Bond strength of three porcelains to two forms of titanium using two firing atmosphere. *J Prosthet Dent* 84: 567-574, 2000.
20. Prbster L, Maiwald U, Weber H: Threepoint bending strength of ceramics fused to cast titanium. *Eur J Oral Sci* 104: 313-319, 1996.
21. 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* 31: 23-32, 1991.
22. Robert J. Dent, Jack D. Preston, Joseph P. Moffa, Angelo Caputo: Effect of oxidation on ceramometal bond strength. *J Prosthet Dent* 47: 59-62, 1982.
23. Papazoglou E, William A. Brantley, William M. Johnston, Alan B. Carr: Effects of dental laboratory processing variables and in vitro testing medium on the porcelain adherence of high-palladium casting alloys. *J Prosthet Dent* 79: 514-519, 1998.
24. Thomas A. Wight, John C. Bauman, George B. Pelleu Jr: An evaluation of four variables affecting the bond strength of porcelain to nonprecious alloy. *J Prosthet Dent* 37: 570-577, 1977.

(Received April 7, 2009; Revised May 31, 2009;
Accepted June 5, 2009)

