

티타늄과 비귀금속 합금에 중간층으로 적용한 Au bonding agent의 금속-도재 결합에 대한 평가

이 정 환, 안 재 석*

광주보건대학 치기공과, 고려대학교의료원 안산병원 치과기공실*

Evaluation of Bond Strength in cp-Ti and Non-precious Metal-Ceramic System Using a Gold Bonding Agent

Jung-Hwan Lee, 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 aim of this study was to evaluate the bond strength of using a Au bonding agent applied on cp-Ti and non-precious metal-gold-ceramic system. Metallic frameworks(diameter: 5mm, height: 20mm)(N=56, n=7per group) cast in Ni-Cr alloy, Co-Cr alloy and cp-Ti were obtained using acrylic templates and airborne particle abraded with 110 μm aluminum oxide. Au bonding agent was applied on wash opaque firing as intermediate layer. SEM and SEM/EDS line profile were performed on the cutting the cross-section of the metal substrate-porcelain with intermediate Au coating. Groups were tested using shear bond strength(SBS) testing at 0.5mm/min. The mean SBS values for the ceramic-Au layer-metal combination were significantly higher than those ceramic-metal combination. While ceramic-Au layer-cp-Ti combinations failed to increase bond strength instead of using a titanium bonding porcelain. The application of using Au intermediate layer significantly improve the bond strength combination with metal-ceramic system.

Key words : Au coating, titanium, Ni-Cr alloy, Co-Cr alloy, Metal-ceramic bonding

* 본 연구는 2009년도 광주보건대학 연구비 지원에 의하여 수행된 것임.

교신저자	성명	이 정 환	전화	062-958-7696	E-mail	Leejh@ghc.ac.kr
	주소	광주광역시 광산구 신창동 683-3번지, 광주보건대학 치기공과				
논문접수	2009. 10. 30		수정재접수	2009. 11. 9		

I. 서 론

티타늄은 임플란트에서 오랫동안 사용되어 왔고, 최근에는 임플란트 상부구조물, 국부의치 및 단일 치관등 여러 치과보철물 영역에서 널리 사용되고 있다. 특히, 내식성과 생체 적합성이 매우 뛰어나며, 금속-도재 보철물의 하부구조물로 사용된 경우에는 고온에서의 높은 변형 저항성과 저작력에 견딜 수 있는 우수한 기계적 특성을 가지고 있다(Moffa et al, 1973; Dent et al, 1982; Robert et al, 1983; Bagby et al, 1990). 이러한 장점에도 불구하고 용융점이 1668°C로 높고, 고온에서 산소, 수소, 질소와의 반응성이 크며, 883°C 이상의 온도에서 두꺼운 산화층을 형성하는 문제점을 가지고 있다. 통상적인 도재의 소성온도는 950°C 정도로, 이 온도에서 형성된 티타늄의 산화층은 두껍고 내부응력에 의해 쉽게 깨지거나 떨어져 나가 도재와의 결합에 부적절 하다(Déand Heró 1992). 이러한 문제점을 해결하기 위해서 티타늄과 열팽창 계수가 비슷하고, 저온에서 소성이 가능한 전용의 도재와 과도한 산화층의 형성을 억제하기 위하여 전용의 porcelain bond가 개발되었다(McLean, 1974; Vásquez et al, 2009). 금속-도재용 비귀금속의 합금으로 대표적으로 사용되고 있는 Ni-Cr 계 합금과 Co-Cr 합금의 경우에도 도재 소성과정 동안 발생하는 과도한 산화층으로 인해서 금속과 도재의 결합실패가 일어나기 쉽다(Ohno et al, 1983; Yamamoto, 1985).

금속-도재 보철물의 안정성과 심미성을 위한 많은 연구들이 보고되고 있다. 이러한 방법들은 도재 소성 과정 동안 금속의 과도한 산화층의 형성을 억제하고, 도재와의 결합력을 증진시키려는 목적으로 표면을 개질하거나 다양한 종류의 금속이나 세라믹을 coating하는 연구들이 보고되고 있다. Isil과 Hakan(2005)은 표면에 Silicon coating을 하여 금속과 도재간의 결합력 증진과 산화층의 형성을 막을 수 있다고 보고하였고(Russell et al, 1999), Wang과 Fung(1999)등은 티타늄 표면에 Cr coating을 하여 티타늄의 산화정도를 낮출 수 있다고 보고하였다.

금속의 표면에 Au coating을 시행한 연구들도 보고되고 있다. Dérand와 Heró(1992)는 Au bonding agent

를 사용하여 형성한 Au coating층이 티타늄-도재 결합에 비효율적이었다고 보고 하였지만, Masayuki 등(1998)은 Au coating을 하여 결합력 증진을 보고하였고, Lee등(2004)의 연구에서도 티타늄에 Au sputter coating을 하여 도재를 축성하고, 2축 굴곡 실험 후 EDX한 시편 표면에서 검출되는 Si의 부착율이 많았다고 보고 하였는데 Au coating층이 티타늄의 표면과 화학적 결합을 하여 결합력 증진에 효과적이었다고 보고하였다.

본 연구에서는 과도한 산화층 확산을 제한함과 함께 소부 도재와의 결합력을 개선할 목적으로 Au bonding agent를 사용하여 Ni-Cr 계 합금과 Co-Cr 계 합금 그리고 주조 티타늄에 Au coating층을 형성하고, 전용의 도재를 각각 소성하여 금속과 도재간의 전단 결합 강도를 측정하고 비교하였다(Mackert et al, 1983; Papazoglou et al, 1993).

II. 실험 방법

1. 금속 시편 제작

1) Ni-Cr계 및 Co-Cr계 합금

Ni-Cr계 및 Co-Cr계 시편을 제작하기 위해 직경 5mm와 20mm 길이의 plastic sprue를 이용하여 납형을 제작한 뒤, 인산염계 매몰재(Univest[®] Plus, Metalor, Swiss)로 매몰하고, 실온에서부터 850°C까지 도달하도록 소환하여 Ni-Cr계 합금(Verabond 2V, Aalba Dent. Inc, U,S,A)와 Co-Cr계 합금(Wirobond[®]C, Bego, Germany)를 고주파 주조기(Decatron, Ugin-dentaire, France)로 주조하였다. 각각의 시편은 bench cooling 시키고 매몰재 제거를 위하여 110 μ m Al₂O₃ 입자(Korox[®] Bego, Bremen, Germany)로 sand-blasting하고, 증류수로 초음파 세척 후 건조시켰다. 시편 표면은 #200부터 #800 연마지 까지 순차적으로 연마한 후, 증류수와 에탄올로 각각 5분간 초음파 세척을 한 후 증기세척을 시행하였다(n=28).

2) 주조 티타늄

금속 시편을 제작하기 위해 직경 5mm와 20mm 길이의 plastic sprue를 이용하여 납형을 제작한 뒤 티타늄 매몰

재(Rematitan® plus, Dentaaurum, Germany)로 매몰하여, cp-Ti Grade 2(Kobe steel Co, Japan)로 주조하였다. 소환은 furnace의 온도를 실온에서 시작하여 승온 속도 6°C/min로 850°C까지 도달하도록 하였으며 주조 전 200°C를 유지한 후, 원심 티타늄 아크주조기(Ticast Super R, Selec, Japan)에서 주조하였다. 시편은 bench cooling 시키고 110µm Al₂O₃ 입자((Korox® Bego, Bremen, Germany)로 sand blasting하여 매몰재를 제거하고, 증류수로 초음파 세척 후 건조시켰다. 시편 표면은 #200부터 #800 연마지까지 순차적으로 연마한 후, 증류수와 에탄올로 각각 5분간 초음파 세척을 한 후 증기세척을 시행하였다(n=28).

2. Au coating 및 도재 소성

1) Ni-Cr계 합금군

Ni-Cr계 합금군은 합금 회사의 지시를 근거로 982°C

진공에서 degassing하고 Au coating 층의 형성에 따라 두 개의 실험군으로 나누었다. 장석류 도재(Noritake Super Porcelain EX-3, Noritake, Japan)를 사용하여 제조 회사의 추천 방식으로 축성하고, 소성하였다. Au coating 층을 형성한 NC2 실험군은 wash opaque firing 후에, Au coating을 중간 매개층으로 형성하고, 2차 불투명 도재를 소성한 다음에, 상아질 도재를 축성하였다. Au coating agent(Aurofilm NP, Metalor, Swiss)는 950°C에서 2번 도포하여 소성 하였다.

2) Co-Cr계 합금군

합금회사의 지시를 근거로 980°C를 최고 온도로 진공에서 5분 동안 유지하여 degassing 하였으며, 도재 축성과 Au coating은 Ni-Cr계 합금 군과 동일한 조건으로 시편을 제작하였다. 도재 소성은 Table 1와 같다.

Table 1 Firing schedule applied on Ni-Cr, Co-Cr alloy and cp-Ti used in this study

Specimens		Firing schedule				
NC	NC1	Degassing	Wash opaque		2nd opaque	Dentin & self glaze
	NC2	Degassing	Wash opaque	Au-coating	2nd opaque	Dentin & self glaze
CC	CC1	Degassing	Wash opaque		2nd opaque	Dentin & self glaze
	CC2	Degassing	Wash opaque	Au-coating	2nd opaque	Dentin & self glaze
T	T1	Porcelain bonder	Wash opaque		2nd opaque	Dentin & self glaze
	T2	Porcelain bonder	Wash opaque	Au-coating	2nd opaque	Dentin & self glaze
	T3	Au-coating	Wash opaque		2nd opaque	Dentin & self glaze
	T4	Au-coating	Porcelain bonder	Wash opaque	2nd opaque	Dentin & self glaze

NC: Ni-Cr alloy, CC: Co-Cr alloy, T: cp-Ti

3) 주조 티타늄

티타늄 시편은 티타늄 전용 도재인 Triceram(Dentaaurum, Ispringen, Germany)을 사용하여 축성하였다. 티타늄 전용의 porcelain bonder와 Au coating 층이 금속-도재 간의 결합력에 미치는 차이를 비교하기 위해 porcelain bonder층을 형성한 군과 Au coating 층을 형성한 군 그

리고 Au coating을 중간 매개층으로 형성한 군으로 나누고, 1차 불투명 도재와 porcelain bonder 그리고 Au coating 층의 적층 순서를 달리하였다(Table 1). Au coating agent는 800°C에서 2번 도포하여 소성 하였고, 도재는 제조회사 지시에 의해서 소성하였다(Table 2).

Table 2 Firing procedures of the tested dental ceramic

Ceramics	ST(°C)	DT(min)	FT(°C)	TRI(°C/min)	HT(min)
Triceram					
Bonder	500	4	795	65	1
Opaque	500	4	795	65	1
Dentin layer	500	6	755	40	1
Self glaze	500	2	755	55	1
Noritake Super porcelain EX-3					
Opaque	500	8	980	65	1
Dentin layer	600	10	920	55	
Self glaze	650	5	890	50	

ST, starting temperature; DT, drying time; FT, final temperature; TRI, temperature rate increase; HT, holding time.

3. 연구방법

1) 전단결합 강도 실험

전단 결합 강도를 측정하기 위해 screw driven universal testing machine(Model 1125, instron, Canton, MA)을 사용하여 시행하였다. 실험을 위해 jig를 제작하여 사용하였고, 0.5mm/min의 cross-head speed로 압축을 가하여 세라믹이 파절이 되는 값과 단면적을 이용하여 전단 결합 강도를 평가하였다.

에서 산화층의 확산과 금속-도재간의 결합 형태를 관찰하기 위해 SEM(Scanning electron microscope, S-4700, Hitachi, Japan)으로 line profile하였다.

3) 통계처리

각 군의 결합강도 값의 결과는 One way ANOVA를 사용하여 통계처리 하였고, 사후검정은 Tukey test로 유의수준 $\alpha = 0.05$ 에서 실시하였다.

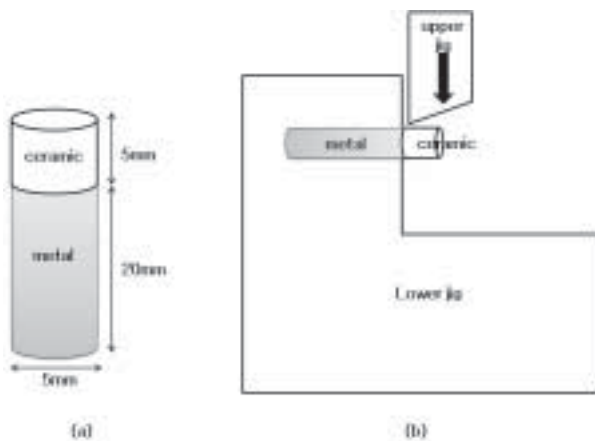


Fig. 1(a) Final shape and the dimensions of the ceramic-alloy specimen, (b) Schematic diagram of the shear bond strength test set up the universal testing machine

2) 주사전자현미경 관찰

Au coating을 중간 매개층으로 형성한 시편의 절단면

III. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2는 Au coating 층과 산화층 그리고 도재의 결합 형태와 산화층 확산을 관찰하기 위해 시행한 line profile이다. Au coating을 중간 매개층으로 형성한 시편의 전자현미경 사진에서 산화층의 확산은 Au coating 층을 중심으로 효과적으로 제어 되는 것으로 관찰되었고, 금속과 Au coating층 그리고 도재층 간의 결합이 잘 된 것으로 나타났다.

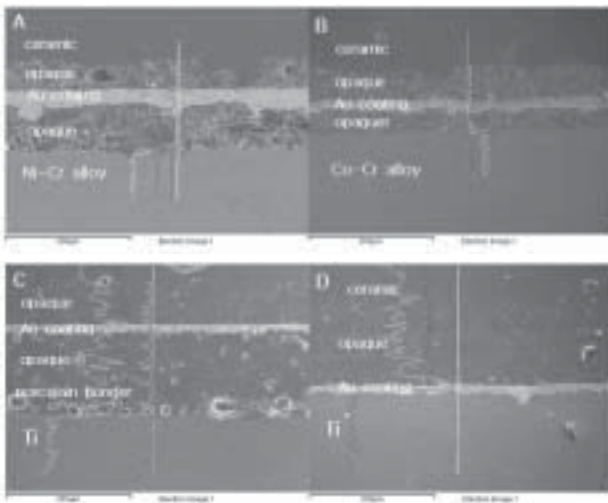


Fig. 2 SEM microphotograph of the cross-section of the metal substrate-porcelain with intermediate Au coating (A) NC2, (B) CC2, (C) T2, (D) T3

Table 3는 본 연구를 통하여 제작된 시편들의 전단 결합강도를 나타낸 결과이다. Ni-Cr alloy 군에서는 Au coating을 중간 매개층으로 형성한 NC2군과 Au coating층을 형성하지 않은 NC1군에서 결합강도는 NC2군이 약 18%정도 더 높았고, 통계적으로 유의한 차이가 있었다($p < 0.05$). Co-Cr alloy 군에서도 Au coating을 중간 매개층으로 형성한 시편에서 전단결합 강도가 약 17% 정도 더 높게 나타났고, 통계적으로 유의한 차이가 있었다($p < 0.05$).

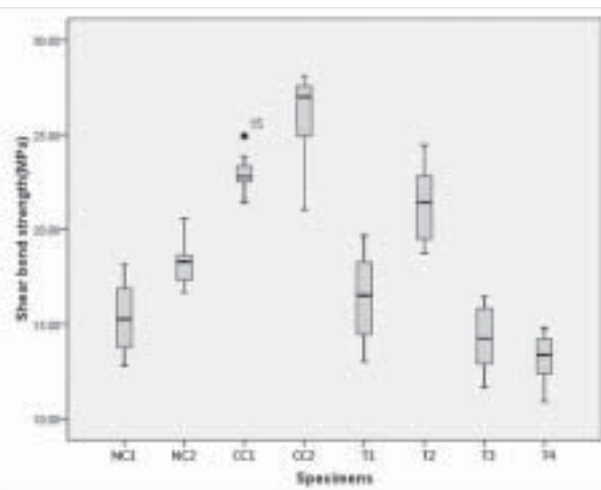


Fig. 3 Shear bond strength results with and without Au coating for the ceramic-alloy combination tested

티타늄 군의 금속-도재간 전단결합강도 분석결과는 Au

coating층을 중간 매개층으로 형성한 T2군이 가장 높게 나타났으며(Fig 3), 통계적으로 유의한 차가 있었다 ($p < 0.05$).

Table 3 Results of the shear bond strength of the metal substrate-porcelain with and without intermediate Au coating Groups

Groups	Bond strength (MPa)	
	Mean	Standard deviation
NC1	15.37	(2.03)
NC2	18.21	(1.31)
CC1	22.97	(1.12)
CC2	26.88	(2.65)
T1	16.38	(2.51)
T2	21.32	(2.15)
T3	14.26	(1.89)
T4	13.17	(1.41)

NC: Ni-Cr alloy, CC: Co-Cr alloy, T: cp-Ti

티타늄 전용의 porcelain bonder를 적용한 T1, T2 군과 Au coating 층을 형성한 T3, T4 군의 전단 결합강도는 porcelain bonder를 적용한 T1, T2 군에서 약 37% 정도 더 높게 나타났으며, Au coating층을 중간층으로 형성한 T1, T2군에서는 T2군의 전단결합강도가 약 30% 정도 높게 나타났다. Au coating 층은 티타늄의 산화층 확산을 잘 제어하는 것으로 관찰되었고(Fig 3), Lee 등(2004)의 연구에서와 같이, Au 박막층을 coating하여 도재 소성 후, Au coating층과 티타늄간의 새로운 금속간 화합물 Au₂Ti를 형성하여 도재와 티타늄 산화층과의 결합을 증진하게 한다는 내용과는 일치하였지만, Yamamoto 등(1985)이 보고한 합금의 표면에 Au bonding agent등을 사용하는 것이 심미적으로 우수하고 소성 과정에서 발생하는 기포를 억제하지만 도재와 금속의 결합강도에 미치는 영향은 적다고 발표한 연구 결과와 Okazaki 등(1998)의 연구 결과와 일치하지는 않았다.

Table 4 Failure types and distribution for each experimental groups

Groups	Adhesive	Cohesive	Mixed	
NC	NC1	4	—	3
	NC2	3	—	4
CC	CC1	—	—	7
	CC2	—	—	7
T	T1	5	—	2
	T2	3	—	4
	T3	5	—	2
	T4	5	—	2

NC: Ni-Cr alloy, CC: Co-Cr alloy, T: cp-Ti

Table 4는 전단결합강도 실험 후 전자현미경으로 관찰한 파절 양상을 나타낸 것으로 Ni-Cr alloy와 티타늄 군에서는 adhesive failure의 파절 양상과 adhesive failure와 cohesive failure가 혼재된 파절 양상이 관찰되었고, Co-Cr alloy 군에서는 adhesive failure와 cohesive failure가 혼재된 파절 양상만이 관찰되었다 (Fig 4).

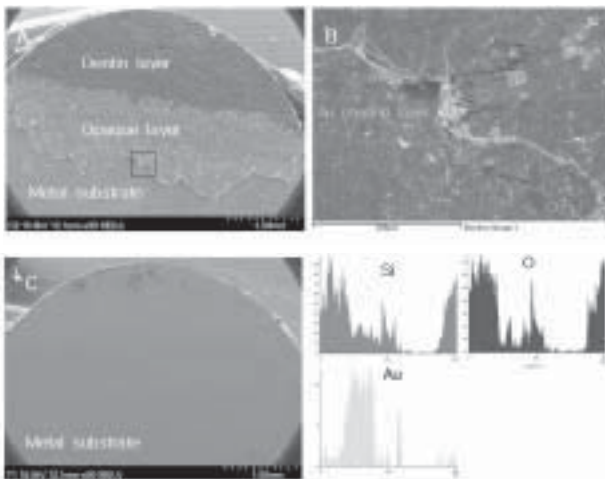


Fig. 4 Representative SEM micrograph of the ceramic-metal alloy surface after shear bond test (A) CC2 specimen with a mixture of interfacial adhesive failure and cohesive failure, (B) SEM and EDS line profile of CC2 specimen metal-ceramic interface, (C) T1 specimen with Adhesive failure

금속-도재 수복물에서 금속과 도재의 높은 결합강도는 성공적인 수복의 필수조건이며, 도재의 낮은 전단 및 인장강도와 충격에 대한 취약성을 극복하기 위하여 도재와

금속의 결합력 증진을 위한 많은 연구들이 보고되고 있다 (Heró et al, 1987; Kon et al, 1997; Russell et al, 1999; Ciftci et al, 2007). 도재와 금속의 결합기전은 기계적 결합, 화학적 결합, 도재와 금속의 열팽창계수 차이에 의한 결합 그리고 분자간의 인력이 있는데, 그 중 화학적 결합의 비중이 가장 높다고 알려져 있다. 화학적 결합은 금속 표면에 형성된 산화물이 금속과 도재로 확산되어 공유결합이나 이온결합을 하는 것으로 알려져 있고(Park et al, 2003), 화학적 결합을 이루게 하는 금속 계면의 산화층은 과도하게 형성되었을 경우 얇은 산화층에 비해 접착 실패의 경향이 더 큰 것으로 보고되고 있다(Robert et al, 1983).

금속과 도재의 높은 결합강도가 보철물의 안전성을 위해서 우선적으로 필요한 만큼, 본 연구에서는 티타늄과 비귀금속의 도재소성과정에서 발생하는 산화층의 확산을 억제하여 금속과 도재의 결합강도를 높이고, 심미적으로 우수한 Au coating층을 중간 매개층으로 형성하여 금속과 도재의 결합강도를 비교하였다.

금속-도재간의 결합강도 측정을 하기 위하여 인장, 3점 또는 4점 굴곡 시험 등이 시행되고 있지만(Hammand et al, 1996), 결합강도 측정 시험법에 하중을 가하는 동안 금속-도재 계면에서 인장응력과 전단응력의 혼재되어 있고(Papazoglou et al, 1998), 금속과 도재의 조합, 열팽창 계수 및 결합재(bonding agent)의 사용유무에 따라 측정값이 달라지기 때문에 임상적 평가에 활용할 만한 것은 아직 제시되지 못하고 있다. 본 실험에서 사용한 전단결합강도 측정 방법은 금속-도재간의 결합강도 측정에 적절한 방법으로 시편제작과 실험과정이 용이하여 임상적 평가에 적절하다고 판단되어 이를 채택하여 실험하였다.(Hammad et., 1987; Kimura et al, 1990; Esquivel et al, 1996; Taira et al, 1998).

본 연구에서 측정한 전단결합강도는 Au coating 층을 중간 매개층으로 형성한 실험군에서 높게 나타났고, Au coating이 도재와의 결합 강도를 높일 수 있다고 보고한 Vickery 등(1968)의 연구 결과와 일치하였다. 각 실험군의 결합강도 차이는 Co-Cr alloy 군의 결합강도가 가장 높게 나타났고, 티타늄 군이 상대적으로 낮은 결합강도를 나타내었다. Ni-Cr alloy 군과 Co-Cr alloy 군의 결합강

도의 차이는 본 실험에서 사용한 Ni-Cr alloy에 beryllium이 포함 되지 않아 금속-도재간의 결합강도를 낮추었을 것 이라고 생각한다(De Melo et al, 2005; Wu et al, 1991). Co-Cr alloy 군이 티타늄 군에 비해 결합강도가 높은 것은 안정된 산화막에 의한 화학적 결합으로 판단되며, 또한 티타늄은 도재 소성과정 중에 생성되는 티타늄의 과도한 부착성 산화막이 불안정하여 티타늄과 도재간의 결합강도를 저하시켰다고 여겨진다(Adachi et al, 1990). 티타늄 군에서는 전용의 porcelain bonder를 사용한 실험군과 Au coating층을 사용한 실험군의 결합강도 차이는 전용의 porcelain bonder를 사용한 군에서 보다 높게 나타났다. 전용의 porcelain bonder를 사용한 실험군에서는 Au coating 층을 중간 매개층으로 사용한 실험군의 결합강도가 높게 나타났으며 통계적으로 유의한 차이가 있었다. Au coating층을 중간 매개층으로 사용한 각각의 실험군들에서 전단결합강도는 높게 나타났고 금속과 도재간의 결합강도를 높이는 효과가 있는 것으로 생각된다. Au coating을 중간 매개층으로 형성한 실험군의 절단면 전자현미경적인 관찰에서는 각 층간의 결합은 잘 이루어지는 것으로 관찰되었으나 전단결합강도는 전용의 porcelain bonder를 사용한 실험군보다 낮게 나타났다. Au bonding agent를 사용하는 Au coating 방법은 도재 소성과정 동안 발생하는 티타늄의 산화를 효과적으로 제어할 수 있는 방법이지만 티타늄과 도재의 결합력을 높이는 방법으로는 전용의 porcelain bonder 만큼 효과적이지 않은 것으로 생각된다. 이 결과는 Au coating만은 결합력에 영향을 주지는 않지만 표면 요철을 만드는 고용점의 금속 가루나 도재 입자를 포함하는 Au coating제는 도재와의 결합 강도를 높일 수 있다고 하는 Vickery(1968) 등의 보고와 일치한다.

비귀금속 합금을 사용하여 금속-도재 보철물 제작에 있어서 반복되는 도재 소성과정에서 발생하는 과도한 산화층의 형성과, 금속 고유의 색조를 개선하여 심미적 만족도를 높일 수 있는 많은 방법들이 있지만 손쉽게 임상적으로 활용할 만한 방법은 아직 제시되지 못하고 있다. Au bonding agent를 사용하여 금속의 표면을 coating하는 방법은 금속-도재간의 결합강도를 증가 시키는 데는 coating 제의 개선이 필요하기는 하나, Au coating층을

중간 매개층으로 사용하는 방법은 결합강도를 증가시키는 효과적인 방법으로 여겨진다.

IV. 결론

본 연구는 도재전장금관 제작용으로 사용되는 비귀금속 Ni-Cr alloy와 Co-Cr alloy, 그리고 주조 티타늄에 Au bonding agent를 사용하여 Au coating층을 형성하고, 각 제조사의 지시에 따라 시편을 제작하여 금속과 도재간의 전단결합강도를 측정된 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Au coating층을 중간 매개층으로 형성한 실험군에서 금속-도재간의 전단결합강도는 Au coating 층을 형성하지 않은 실험군에 비해 약 18% 높게 나타났으며, 유의한 차이를 나타내었다($P < 0.05$).
2. 중간 매개층으로 Au coating층을 형성한 시편들의 절단면 전자현미경 관찰에서 각 층간의 결합은 잘된 것으로 나타났으며, Au coating층은 산화층의 확산을 제어하는데 효과적이었다.
3. Au bonding agent를 사용한 티타늄 Au coating 방법은 티타늄 전용의 porcelain bonder와 비교해서 약 37% 낮은 결합강도를 나타내었다.

참고 문헌

- 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: 424-31, 1973.
- Bagby M, Marshall SJ, Marshall GW. Metal ceramic compatibility: A review of the literature. *J Prosthet Dent* 63: 21-5, 1990.
- Robert KJ, Thomas C. Rose. Nonprecious alloys for use in fixed prosthodontics; A literature

- review. *J Prosthet Dent* 49: 363-70, 1983.
- Dent RJ, Preston JD, Moffa JP. Effect of oxidation on ceramometal bond strength. *J Prosthet Dent* 47: 59-62, 1982.
- Lee KMZ, Cai JA, Griggs, L. Guiatas, Lee DJ, T. Okabe, SEM/EDS evaluation of porcelain adherence to gold-coated cast titanium. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 68B: 165-73, 2004.
- Déand T, Heró H. Bond strength of porcelain on cast vs. wrought titanium. *Scand J Dent Res* 100: 184-88, 1992.
- Russell RW, Gerhard EW, Othon Monteiro. Silicon nitride coating on titanium to enable titanium-ceramic bonding. *J Biomed Mater Res* 46: 262-70, 1999.
- Yamamoto M. The metal-ceramics. *Quintessence*, 110, 438, 1985.
- Ohno H, Karazawa Y, Kawashima I, Shiokawa N. Structure of high temperature oxidation zone of gold alloys for metal-porcelain bonding containing small amount of In and Sn. *J Dent Res* 62: 774-79, 1983.
- McLean JW. Letter to the editor in reader's round table. *J Prosthet Dent* 31: 691-92, 1974.
- Isil Özcan, Hakan Uysal. Effects of silicon coating on bond strength of two different titanium ceramic to titanium. *Dental Materials* 21: 773-79, 2005.
- Russell RW, Gerhard EW, Othon Monteiro. Silicon nitride coating on titanium to enable titanium-ceramic bonding. *J Biomed Mater Res* 46: 262-70, 1999.
- Russell RW, Kon KF. Oxidation behavior of surface-modified titanium for titanium-ceramic restorations. *J Prosthet Dent* 77: 423-34, 1997.
- Masayuki, Okazaki, Xue Wang, Marcia S. Toguchi, Masayuki Taira, Junzo Takahashi, Chiaki Matsuo, Yasuo Hino. Improvement of bond strength in metal ceramic systems using a gold intermediate layer, *J Dent Mater* 17: 163-73, 1998.
- Heró H, Austrheim E. Gold-based bonding agents between palladium-alloys and ceramic veneer. *Dent Mater* 3: 168-75, 1987.
- Ciftci Y, Canay S, Hersek N. Shear bond strength evaluation of different veneering systems on Ni-Cr alloys. *J Prosthodont* 16: 31-6, 2007.
- Adachi M, Mackert JR, Parry EE, Fairhurst CW. Oxide adherence and porcelain bonding to titanium and Ti-6Al-4V alloy. *J Dent Res* 69: 1230-235, 1990.
- Kimura H, Horning CJ, Okazak MI. Oxidation effect on porcelain titanium interface reation and bond strength. *Dent Mater J* 9: 91-9, 1990.
- Vickery RC, Badinelli LA. Nature of attachment forces in porcelain-gold systems. *J Dent Res* 47: 683-89, 1968.
- Papazoglou E, Brantley WA, Alan B. Carr, William M. Johnston. Porcelain adherence to high-palladium alloys. *J Prosthet Dent* 70: 386-94, 1993.
- Papazoglou E, Brantley WA, William M. Johnston, Alan BC. Effects of dental laboratory processing variables and in vitro testing medium on the porcelain adherence of high-palladium casting alloys. *J Prosthet Dent* 79: 514-19, 1998.
- Mackert JR, Ringle RD, Parry EE, Evans AL, Fairhurst CW. The Relationship Between Oxide Adherence and Porcelain-Metal Bonding. *J Dent Res* 67(2): 474-78, 1988.
- Hammad IA, Goodkind RJ, Gerberich WW. A shear test for the bond strength of ceramometals. *J*

- Prosthet Dent 58, 431-37, 1987.
- 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.
- Vásquez VGC, Özcan M, Kimpara ET. Evaluation of interface characterization and adhesion of glass ceramics to commercially pure titanium and gold alloy after thermal- and mechanical-loading. *Dent Mater* 25: 221-31, 2009.
- Wang R, Welsch G, Monterio O. Silicon nitride coating on titanium to enable titanium-ceramic bonding. *J Biomed Mater Res* 46: 262-70, 1999.
- Kimura H, Horning CJ, Okazaki M, Takahashi J. The compatibility of titanium-porcelain system, *J Osaka Uni Dent Sch*, 30, 43-52, 1990.
- Wu Y, JB, Jameson LM, Malone WF. The effect of oxidation heat treatment of porcelain bond strength selective based metal alloys. *J Prosthet Dent*, 66, 439-44, 1991.
- Wang RR, Fung KK, Oxidation behavior of surface-modified titanium for titanium-ceramic restorations. *J Prosthet Dent*, 77, 423-34, 1997.
- Kimura H, Horng CJ, Okazaki M, Takahashi J. Oxidation effects on porcelain-titanium interface reactions and bond strength. *Dent Mater J* 9: 91-9, 1990.
- Esquivel JF, Chai J, Wozniak WT. The physical properties of low-fusing porcelains for titanium. *Int J Prosthodont* 9 : 563-71, 1996.
- Papazoglu E, Brantley WA. Porcelain adherence versus force to failure for palladium-gallium alloys: a critique of metal-ceramic bond testing. *Dent Mater*, 14, 112-19, 1998.
- Taira Y, Matsumura H, Yoshida K, Tanaka T, Atsuta M. Influence of surface oxidation of titanium on adhesion. *J Dent* 26, 69-73, 1998.
- De Molo RM, Travassos AC, Neisser MP. Shear bond strengths of a ceramic system to alternative metal alloys. *J Prosthet Dent*, 93, 64-9, 2005.