

# 표면 불산처리가 레진시멘트와 지르코니아 하부구조물의 전단결합강도에 미치는 영향

## Effect of Hydrofluoric Acid Etching on Shear Bond Strength between Resin Cement and Zirconia cores

김사학\*, 김선문\*, 김종건\*\*  
경동대학교 치기공학과\*, 경동대학교 호텔경영학과\*\*

Sa-Hak Kim(dksh@kduniv.ac.kr)\*, Sun-Moon Kim(smkim36@kduniv.ac.kr)\*,  
Chong-Kyen Kim(ckk@kduniv.ac.kr)\*\*

### 요약

이 연구의 목적은 불화 수소산 에칭 처리가 안정화된 정방 정계 지르코니아 다결정 (Y-TZP)의 결합 강도에 미치는 영향을 평가하는 것이었다. 4 그룹의 지르코니아 - 수지 시멘트 시편을 준비 하였다. 1) ZGS 그룹 (zirconia, no treatment) 2) ZGSH 그룹 (zirconia, hydrofluoric acid etching treatment) 3) H-ZGS 그룹 (Hybrid zirconia, no treatment) 4) H-ZGSH 그룹 (Hybrid zirconia, hydrofluoric acid etching treatment). 지르코니아와 도재 사이의 전단 결합 강도는 Instron Universal Testing Machine (ModelBBP-500, Instron Corporation, Kyunggi, Korea)을 사용하여 측정 하였다. 독립표본 t-test와 two-way ANOVA ( $\alpha = 0.05$ )를 사용하여 데이터를 통계적으로 분석했다. 세라믹 - 수지 시멘트 결합 강도는 불화 수소산 에칭 처리에 영향을 받았다 ( $p < 0.05$ ). 파단 표면의 디지털 현미경 검사는 불화 수소산 에칭 처리한 표면처리 된 지르코니아 및 하이브리드 지르코니아 그룹에서 접착성 및 응집성 파절이 동시에 발생하는 결합을 보였다.

■ 중심어 : | 결합강도 | 불산에칭처리 | 지르코니아 |

### Abstract

The purpose of this study was to evaluate the influence of hydrofluoric acid etching treatment on the bonding strength of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal(Y-TZP). Four groups of zirconia-resin cement specimens were prepared; 1) ZGS group (zirconia, no treatment), 2) ZGSH group (zirconia, hydrofluoric acid etching treatment) 3) H-ZGS group (Hybrid zirconia, no treatment) 4) H-ZGSH group (Hybrid zirconia, hydrofluoric acid etching treatment). The shear bond strength between zirconia and porcelain was measured using a Instron Universal Testing Machine(Model DBBP-500, Instron Corporation, Kyonggi, Korea). Data were statistically analyzed using independent t-test and two-way ANOVA( $\alpha=0.05$ ). The ceramic-resin cement bonding strength was affected by hydrofluoric acid etching treatment( $p<0.05$ ). Digital microscope examination of the fracture surface showed mixed failures with adhesive and cohesive types in hydrofluoric acid etching treatment with treated zirconia and hybrid zirconia groups.

■ keyword : | Bond Strength | Hydrofluoric Acid Etching Treatment | Zirconia |

\* 본 논문은 2018년 경동대학교 교내 학술연구비지원에 의해서 이루어진 논문임

접수일자 : 2018년 08월 20일

수정일자 : 2018년 10월 01일

심사완료일 : 2018년 10월 01일

교신저자 : 김종건, e-mail : ckk@kduniv.ac.kr

## I. 서론

치과영역에서 사용되는 고정성 보철물의 재료는 구강 내 기능에 있어서 기계적, 화학적, 생체적합성이 중요한 고려 요소다[1]. 기존의 금 합금 및 각종 비 귀금속 합금재료는 이러한 요구에 부합하여 왔다. 그러나 현대 사회로 오면서 기본적인 요구조건과 더불어 심미적인 요소도 재료가 갖추어야 할 필요조건이 되었으며, 치과용 세라믹 재료는 이에 가장 적합한 것으로, 지금까지 다양한 고정성 보철물에 사용되어 오고 있다[2]. 하지만, 세라믹 재료는 결정적인 단점으로 지적되는 취성(Brittleness) 때문에 금속구조물이 요구 된다. 이는 세라믹 재료가 가지고 있는 심미성을 저해, 금속 하부상과 세라믹의 분리, 파절 등의 문제점을 발생시켰다. Manicone와 그의 동료 연구자들의 견해를 정리하면 최근에는 취성을 개선하면서 심미성을 유지할 수 있는 지르코니아 세라믹이 소개되어 임상에서 많이 사용되고 있다[3].

지금까지 지르코니아 수복물을 치아에 접착시키기 위해 여러 가지 시멘트가 사용되었다. Diaz에 따르면 과거로부터 사용되었던 인산아연 시멘트부터 글라스아이오노머 시멘트, 하이브리드아이오노머 시멘트와 레진 시멘트까지 폭넓게 시험된 바 있다[4]. 많은 연구가 진행되었지만, 하지만 아직까지 지르코니아 수복물의 합착 시 시멘트의 선택 기준은 정립되지 않았으며 많은 경우 시멘트의 특성과 수복물의 디자인 및 특성에 따라 임상적으로 적절한 시멘트를 선택하여 사용된다[5-7]. 최근에는 인산아연 시멘트나 글라이아이오노머 시멘트보다는 파절 저항성이 우수하고 변연 봉쇄능력과 유지력이 높은 레진 시멘트를 임상적으로 많이 선택하고 있다[8].

Sailer와 그의 동료연구자의 연구결과에 의하면 완전 도재관의 접착에서 레진 시멘트의 사용이 추천되는데 지르코니아는 글라스 세라믹 같은 다른 완전 도재관과는 물성이 다르기 때문에 지르코니아와 지대치의 효율적인 결합을 위한 특별한 표면처리 및 레진 시멘트의 선택이 중요하다[9].

완전 도재관의 표면처리방법에는 기계적인 방법과 화학적인 방법으로 나눌 수 있다. 기계적인 방법으로는 air abrasion(aluminum oxide particle roughen), laser

treatment, selective infiltration technique(SIT), hot etching solution, nano structured alumina coating 등이 있고, tribochemical silicacoating 도 사용되고 있으며 화학적인 방법으로는 silane coupling agent 를 사용하는 표면처리 방법이 있다[10].

Qeblawi에 따르면 이렇게 여러 가지 다양한 표면처리 방법이 있지만 반응성이 낮은 지르코니아에서 불산을 사용하거나 불산 처리와 관련된 연구가 많이 보고되고 있다[11]. 불산은 기본적으로 무색의 자극성 액체로 공기 중에서 발연하며, 반응성이 풍부하고, 알칼리, 알칼리토금속, 납, 아연, 은 등 거의 모든 금속에 반응하여 불화물을 형성한다. 이러한 불산의 성질을 이용하면 지금까지 여러 화학적 용체에 반응하지 않는 지르코니아의 표면 변화를 기대해 볼 수 있다. 일반적으로 알려진 글라스 세라믹은 불산과 실란처리를 할 경우 강한 접착 강도를 보인다고 알려져 있는데 이는 표면의 습윤성을 높이고 표면에너지를 증가시키기 때문이라고 알려져 있다[6].

이에 본 연구는 불산 처리방법이 지르코니아에 적용되었을 때 레진 시멘트와 수복물 간의 전단 결합 강도가 기존의 표면처리방법을 사용했을 때와 비교하여 유의한지 평가하기 위함이다.

## II. 연구재료 및 방법

### 1. 실험 재료

#### 1.1 실험 설계

본 연구에서는 표면 불산 처리를 하지 않은 지르코니아 대조군과(Without hydrofluoric acid etching zirconia, ZGS군) 표면 불산 처리한 지르코니아군(hydrofluoric acid etching zirconia, ZGSH 군), 표면 불산 처리하지 않은 하이브리드 지르코니아군(Without hydrofluoric acid etching Hybrid zirconia, H-ZGS군), 표면 불산 처리한 하이브리드 지르코니아군(hydrofluoric acid etching Hybrid zirconia, H-ZGSH군) 3개의 실험군으로 나누어 실험을 실시하였다. 각 군당 10개의 시편을 제작하여 총 40개의 시편을 제작하였고 시편제작의 모든 과정은 숙련된 한 명의 기공사에 의해 수행되었다. 사용된 재료

는 지르코니아 블록(Natura Z, D-max, Seoul, Korea), 불산을 포함한 에칭 용액(ZSAT, M&C Dental, Seoul, Korea.) 및 레진 시멘트(Multilink N, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein)를 사용하였다[Table 1].

Table 1. Experimental Materials Used in this Study

Material	Product name	Composition	Manufacturer
Zirconia	Natura Z	ZrO2	D-max, Seoul, Korea.
Etching liquid	ZSAT	hydrofluoric (HF)	M&C Dental, Seoul, Korea.
	Multilink N	Dimethacrylate, 2-Hydroxyethyl methacrylate (HEMA), barium glass, ytterbium trifluoride, spheroid mixed oxide	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein
Resin cement			

1.2 시편제작

지르코니아(Natura Z, D-max, Seoul, Korea) 블록을 지속 다이아몬드 디스크를 이용하여 약 13mm× 13mm× 3 mm 되도록 절단하여 시편을 준비한다. 시편의 양쪽면을 회전 절삭기에서 연마 가공하고 불산 적용면은 샌드페이퍼를 사용하여 No.400, No.800, No.1200 순으로 연마하였다. 시편을 소성한 후 실험이 적용될 면에 지르코니아 전용 연마 기구(Eve Diacera L26DCmf, Eve, Germany)로 연마한 다음 연마된 시편을 초음파 세척기(SD-80, Mujigae, seoul, Korea)에서 97% 알콜에 넣고 5분간 세척 후 5초간 스팀처리 하였다.

1.3 불산 처리

실험에 사용된 불산용액은 48% 불산(M&C Dental, Seoul, Korea.)을 사용하였다. 각 실험군의시편은 상온 23±1℃에서 50±5% 습도 하에서 실험조건에 맞추도록 적용하였다. 표면 처리된 시편은 완료 직후 흐르는 물에 5분 이상 충분히 세척한 후 스팀으로 깨끗하게 처리하고 측정을 위하여 보관하였다.

2. 실험 방법

2.1 전단결합강도 측정

전단 결합 강도를 측정하기 위해 Instron Universal

Testing Machine(Model DBBP-500, Instron Corporation, Kyonggi, Korea)를 사용하였다. 지그에 시편을 고정시키고 접착계면으로부터 0.5mm 떨어진 지점에서 접착면과 동일한 방향으로 0.5mm/min의 crosshead speed의 하중을 가하였다[Fig. 1]. 접착 실패 때까지의 최대 하중을 측정하고 접착 단면적으로 나누어 전단 결합 강도를 측정하였다.

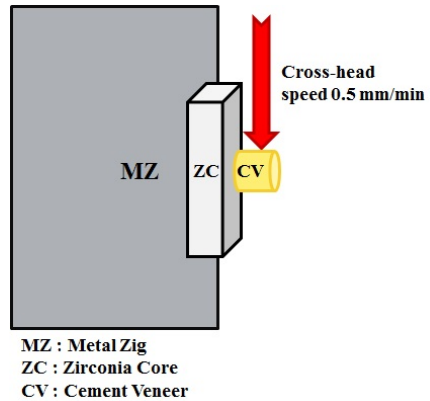


Fig. 1. Schematic Diagram of Bond Strength Test

2.2 파절면 관찰

시편의 접착 실패 양상을 실체현미경 (KH-7700; Hirox, Kyoto, Japan)으로 관찰하여 시편으로부터 레진 시멘트가 깨끗하게 탈락되면 접착 파절(adhesive failure)로, 레진 시멘트나 시편 내에서 파절이 일어나면 응집 파절(cohesive failure), 접착 파절과 응집 파절이 혼합되어 나타나면 혼합 파절(mixed failure)로 구분하였다.

3. 통계 분석

전단결합강도의 기술적 통계는 평균과 표준편차로 나타내었고, 실험군별로 정규분포의 가정을 만족하였다(p>0.05). 코어의 재료(Zirconia와 Hybrid Zirconia)간 차이와 표면 불산 처리(Hydrofluoric Acid Etching)를 한 그룹과 표면 불산 처리 하지 않은 그룹 간 차이의 통계적 유의성을 검정하기 위하여 independent t-test를 시행하였다. 또한 표면 불산 처리 여부와 재료의 종류에 따른 평균 전단결합강도의 차이를 평가하기 위하여 이원분산분석법(two-way ANOVA)을 시행하였다. 완

전요인모형을 적용한 결과, 불산 처리변수와 코어의 재료변수의 교호작용이 유의하지 않아(p>0.05) 최종적으로 주 효과 모형을 적용하여 분석하였다. 통계적 판단을 위한 제 1종 오류의 수준은 0.05로 하였고, 통계분석은 IBM SPSS Statistics 21.0(IBM Co., Armonk, NY, USA)을 이용하여 수행하였다.

### III. 결 과

#### 1. 불산 처리와 재료에 따른 전단결합강도 변화

표면 불산 처리를 시행하지 않은 지르코니아(ZGS군)의 평균±표준편차 전단결합 강도는 23.47±4.48Mpa로 나타났고, 표면 불산 처리를 한 지르코니아(ZGSH군)은 27.64±3.23Mpa, 표면 불산 처리를 시행하지 않은 하이브리드 지르코니아(H-ZGS군)에서는 20.78±2.42Mpa, 표면 불산 처리를 한 하이브리드 지르코니아(H-ZGSH군)에서는 21.28±3.50Mpa의 전단결합 강도를 보였다 [Table 2]. 평균 전단결합강도는 ZGSH군, ZGS군, H-ZGSH군, H-ZGS군순으로 큰 값을 보였고, 이원분산분석법을 적용한 결과, 표면 불산 처리 여부에 따른 차이가 통계학적으로 유의한 것으로 나타났으며 (p=0.029), 코어재료 여부에 따른 차이도 유의하였다 (p=0.014). R<sup>2</sup>값은 0.346(adjusted R<sup>2</sup>=0.306)이었다.

Table 2. Shear bond strength (MPa) between resin cement and restorative materials (Values are presented as mean±standard deviation).

Treatment of Surface	Zirconia [MPa]	Hybrid Zirconia [MPa]	p-value <sup>a</sup>
Grinding and Sand Blasting	23.47±4.48	20.78±2.42	0.215
Grinding and SandBlasting after Hydrofluoric Acid Etching	27.64±3.23	21.28±3.50	0.027
p-value <sup>b</sup>	0.048	0.521	

aSignificance test for strength difference core material by independent t-test.

bSignificance test for strength difference with and without hydrofluoric acid etching by independent t-test.

#### 2. 파절양상 분석

불산 처리를 하지 않은 시편에서는 표면에 전장 도재 내에 파절이 발생하는 응집성 파절이 일어났으며, 불산 처리가 진행 될수록 접착성, 응집성 파절이 혼합하여 동시에 발생하는 혼합형 파절이 대부분 관찰되었다 [Fig. 2].

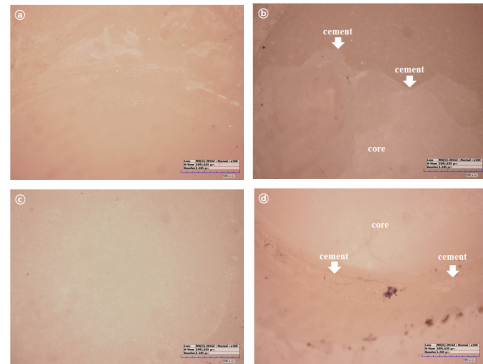


Fig. 2. Representative images of the specimens of surfaces (microscope images, X160).

㉑ Hybrid-ZGS group, ㉒ Hybrid-ZGSH group, ㉓ ZGS group, ㉔ ZGSH group

### IV. 고찰

지르코니아 수복물을 치아에 접착시키는 여러 가지 시멘트 중 최근 들어 임상적으로 많이 선택되는 시멘트는 변연 봉쇄능과 유지력이 높은 레진 시멘트이다. 지르코니아와 레진 시멘트 사이의 결합이 신뢰성이 있을 때, 임상적인 성공과 긴 수명을 기대할 수 있다[15]. 이 결합은 효과적인 미세기계적 유지력을 얻을 때 증진된다. 지르코니아와 레진시멘트 사이의 결합 뿐만 아니라 전장도재와 지르코니아 계면 사이의 파절을 줄이고 결합력을 증진시키기 위해서 미세기계적 유지력을 얻기 위한 다양한 표면처리방법이 시도되어 왔다[16].

이러한 고강도의 지르코니아 세라믹도 전통적인 임상적으로 중요한 접착력을 얻기 위해 전통적인 세라믹 처럼 표면처리 방법을 적용시켜 보았으나, Kosmac 등 [12]은 거칠기 증가를 위해 사용하는 산화알루미늄 처리는 원하지 않는 상 변이를 야기하여 지르코니아 보철물의 사용 중에 발생할 수 있는 잠재적인 파절의 원인

이 될 수도 있다고 하였으며, Phark 등[13]은 지르코니아 표면을 공기분사로 처리하는 것은 추천되지 않는다고 하였고, Zarone 등[14]은 불산을 이용한 산처리 시  $\text{SiO}_2$  가 포함된 치과 재료에서만 유효하며 지르코니아와 같은 고강도 세라믹에서는 실리카상이 없기 때문에 효과가 없다고 하였다.

본 연구에서는 불산 처리로 인해 레진 시멘트와의 결합력 실험을 시편 중인 지르코니아와 하이브리드 지르코니아 시편을 준비하여 만능시험기를 이용하여 전단결합강도 실험을 하였다. 이 연구의 목적은 구강 내 합착 시 지르코니아의 불산 처리가 레진 시멘트와 지르코니아의 결합력에 어떠한 영향을 미치는지 알아보고자 하는 것이다.

본 실험결과 불산 처리 유무에 따른 전단결합강도 결과는 불산 처리 전은 23.47 MPa, 불산 처리 후 결과 값은 27.64 MPa 으로 나타나 통계적으로 유의한 차이가 있었다( $p < 0.05$ ). 또한 코어 재료에 따른 전단 결합 강도의 값은 하이브리드 지르코니아보다 일반 지르코니아가 더 높은 결과를 보였다( $p < 0.05$ ).

파절양상은 항상 결합강도의 결과 값과 일치하지 않지만 불산 처리를 하지 않는 실험군에서는 응집성 파절양상이 많이 발생되었으며, 불산 처리를 한 시편에서는 혼합형 파절 양상을 이루었다. 지르코니아와 전장 도제 간의 결합력이 전장 도제 파절강도보다 높은 경우 혼합성 파절 양상을 보이며, 전장 도제의 강도가 낮다면 응집성 파절이 나타난다고 한다. 이러한 경우를 볼 때 파절양상과 결합강도 값의 관계성을 정확히 논하기 어렵지만, 불산 처리로 인한 상전이가 기계적인 강도를 저하시켜서 이와 같은 파절 경향을 보였다 판단할 수 있다. 본 실험에서 사용한 시편은 임상적인 치과 보철물의 형태를 반영하지 못했으며, 구강 내 상황을 감안하지 못한 한계점도 있다. 좀 더 유효한 결과를 얻기 위해서는 구강 내 환경을 재현한 실험연구나 임상연구가 필요할 것으로 판단된다.

이 연구로 얻어진 결과는 초기 전단 결합 강도이고, 아직 본 방법의 결합 기전이나 장기간 안정성에 대한 연구 보고는 없는 실정이다. 이에 구강 내 기능 하에서의 결합 강도의 변화에 대한 열순환 실험, 반복 하중에 대한 추가적 연구가 필요하다.

## V. 결론

본 연구는 최근 심미보철물 제작에 널리 사용되는 지르코니아의 표면 불산 처리가 수복물의 안정성 및 내구성에 영향을 미치는 여부를 확인하기 위하여 전단결합강도를 측정하였다. 규정된 형태의 시편을 각각 10개씩 제작한 후 전장 도제를 축성하여, ISO TR 11405에서 제시하는 조건으로 전단결합강도를 확인하였으며, 측정 후 파절양상을 관찰하였다. 불산 처리 전후의 시편에 대한 전단결합강도의 변화는 각 실험군별 유의한 차이가 있었다( $p < 0.05$ ). 파절 양상으로 불산 처리를 않은 시편에서 응집성 파절을 보였으며, 불산 처리를 시행한 시편은 혼합형 파절 경향을 보였다.

## 참고 문헌

- [1] M. J. Kim, S. H. Oh, J. H. Kim, S. W. Ju, D. G. Seo, S. H. Jun, J. S. Ahn, and J. J. Ryu, "Wear Evaluation of the Human Enamel Opposing Different Y-TZP Dental Ceramics and Other Porcelains," *J Dent*, Vol.40, No.6, pp.979-988, 2012.
- [2] L. Borchers, M. Stiesch, F. W. Bach, J. C. Buhl, C. Hübsch, T. Kellner, P. Kohorst, and M. Jendras, "Influence of Hydrothermal and Mechanical Conditions on the Strength of Zirconia," *Acta Biometer*, Vol.6, No.7, pp.4547-4552, 2010.
- [3] P. F. Manicone, P. Rossi Iommetti, and L. Raffaelli, "An Overview of Zirconia Ceramics : Basic Properties and Clinical Application," *J Dent*, Vol.35, No.6, pp.819-826, 2007.
- [4] A. M. Diaz-Arnold, M. A. Vargas, and D. R. Haselton, "Current status of luting agents for fixed prosthodontics," *J Prosthet Dent*, Vol.81, No.2, pp.135-141, 1999.
- [5] Y. Kokubo, C. Ohkubo, M. Tsumita, A. Miyashita, P. Vult von Steyern, and S.

- Fukushima, "Clinical marginal and internal gaps of Procera AllCeram crowns," J Oral Rehabil, Vol.32, No.7, pp.526-530, 2005.
- [6] S. Reich, M. Wichmann, E. Nkenke, and P. Proeschel, "Clinical fit all-ceramic three-unit fixed partial denture, generated with three different CAD/CAM systems," Eur J Oral Sci, Vol.113, No.2, pp.174-179, 2005.
- [7] F. Beuer, H. Aggstaller, D. Edelhoff, W. Gernet, and J. Sorensen, "Marginal and internal fits of fixed dental prostheses zirconia retainers," Dent Mater, Vol.25, No.1, pp.94-102, 2009.
- [8] F. J. Burke, G. J. Fleming, D. Nathanson, and P. M. Marquis, "Are adhesive technologies needed to support ceramics? An assessment of the current evidence," J Adhes Dent, Vol.4, No.1, pp.7-22, 2002.
- [9] I. Sailer, A. Feher, F. Filser, L. J. Gauckler, H. Luthy, and C. H. Hammerle, "Five-year clinical results of zirconia frameworks for posterior fixed partial dentures," Int J Prosthodont, Vol.20, No.3, pp.383-388, 2007.
- [10] J. Y. Thompson, B. R. Stoner, J. R. Piascik, and R. Smith, "Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: where are we now," Dent Mater, Vol.27, No.1, pp.71-82, 2011.
- [11] D. M. Qebrawi, C. A. Muñoz, J. D. Brewer, and E. A. Monaco Jr, "The Effect of Zirconia Surface Treatment on Flexural Strength and Shear Bond Strength to a Resin Cement," J Prosthet Dent, Vol.103, No.2, pp.210-220, 2010.
- [12] T. Kosmac, C. Oblak, P. Jevnikar, N. Funduk, and L. Marion, "The Effect of Surface Grinding and Sandblasting on Flexural Strength and Reliability of Y-TZP Zirconia Ceramic," Dental Mater, Vol.15, No.3, pp.426-433, 1999.
- [13] J. H. Phark, S. Duarte Jr, M. Blatz, and A. Sadan, "An in Vitro Evaluation of the Long-term Resin Bond to a New Densely Sintered High-purity Zirconium-oxide Ceramic Surface," J Prosthet Dent, Vol.101, No.1, pp.29-38, 2009.
- [14] F. Zarone, R. Sorrentino, F. Vaccaro, T. Traini, and S. Russo, "Acid Etching Surface Treatment of Feldspathic, Alumina and Zirconia Ceramics : A Micromorphological SEM Analysis," Int Dent South Afr, Vol.8, No.1, pp.20-26, 2006.
- [15] P. Derand and T. Derand, "Bond strength of luting cements to zirconium oxide ceramics," Int J Prosthodont, Vol.2, No.2, pp.131-135, 2000.
- [16] K. Tada, T. Sato, and M. Yoshinari, "Influence of surface treatment on bond strength of veneering ceramics fused to zirconia," Dent Mater J, Vol.2, No.3, pp.287-296, 2012.

#### 저 자 소 개

##### 김 사 학(Sa-Hak Kim)

정회원



- 2003년 2월 : 연세대학교 치과대학원(치의학박사)
- 1996년 3월 ~ 현재 : 경동대학교 치기공학과 교수

<관심분야> : 치기공재료학, 치과도재학, 디지털치과기공학

##### 김 선 문(Sun-Moon Kim)

정회원



- 2017년 3월 : 호서대학교 벤처대학원(공학석사)
- 2018년 3월 ~ 현재 : 경동대학교 치기공학과 교수

<관심분야> : 교합면해부학실습, 응용치과도재기공학실습

김 중 건(Chong-Kyen Kim)

정회원



- 1990년 2월 : 미국 캘리포니아 Azusa 퍼시픽대학교 대학원졸업
- 1995년 3월 ~ 현재 : 경동대학교 호텔경영학과 교수

<관심분야> : 종교교육학, 농촌관광학