

Surface Coatings to Enhance Bonding Strength of Dental Titanium-Ceramic Restorative System

Hae-Hyoung Lee[†]

Department of Biomaterials Science, School of Dentistry, ITREN, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea
(Received September 25, 2008; Accepted October 14, 2008)

치과용 티타늄-세라믹 수복시스템의 결합강도 향상을 위한 표면 코팅

이해형[†]

단국대학교 치과대학 생체재료학교실
(2008년 9월 25일 접수 ; 2008년 10월 14일 승인)

ABSTRACT

Although titanium-ceramic systems have gained substantial interests in dental prosthetic field, bonding problem between porcelain and titanium has not been solved. Main obstacle in titanium-porcelain bonding is excessive oxidation of titanium during porcelain firing. The effects of several coating materials on the bonding strength of titanium-porcelain system were investigated in this study. RF sputtering and electroplating of platinum significantly increased the bonding strength of porcelain-titanium specimen. However, coatings of Ni-Au, Ir, and ceramics (zirconia and hydroxyapatite) did not showed a significant effect on bonding strength. Platinum might be a promising material for the protective layer of excessive oxidation of titanium during porcelain firing, resulting in increase in the bonding strength.

Key words : Dental metal-ceramic system, Titanium, Bonding strength, Surface coating, Platinum

1. 서 론

생체재료 가운데 구강 내에서 손상되거나 상실된 치아의 대체재로 사용되는 재료는 화학적 안전성과 내구성 그리고 무엇보다 심미성이 강조된다. 따라서 세라믹스는 인류의 역사에서 인공치아 소재로 각광을 받아 왔으며 현재도 가장 사용 빈도가 높은 생체 재료이다. 그러나 세라믹스 고유의 취성과 과거의 낙후된 가공기술로는 세라믹스 단독으로 만족스러운 인공치아를 만들지 못하였다.¹⁾ 세라믹스가 본격적으로 인공치아 수복물로 사용된 것은 1960년대 초 leucite 함유 세라믹을 금속에 융착시키는 금속-세라믹(metal-ceramic) 수복 시스템이 개발되고부터이다.²⁾ 현재 금속-세라믹(metal-ceramic) 시스템에 사용되고 있는 치과용 합금은 Au-Pt-Pd계, Pd-Ag계 등의 귀금속 합금과 Ni-Cr계, Co-Cr계 등 비귀금속 합금이 사용되고 있다.³⁾ 대체로 높은 금함량의 귀금속 합금은 높은 주조 정밀성과 부식저항성으로 임상에서 성공적으로 가장 오래 사용되어 왔으나 국제 귀금속값의 불안정 때문에 경제적인 이유로 치과용 비귀금속 합금은 귀금속 합금을 대체

한다. 그러나 구강내 비귀금속의 부식에 의한 금속용출은 인접한 치은의 변색으로 인하여 심미성에 손상을 줄뿐만 아니라, 구강조직과 전신건강에 대한 잠재적 위해 작용이 지적되어 왔다.^{4,5)} 특히 Ni은 대표적 알레르기의 원인 금속으로 치과용 Ni 함유 합금은 몇몇 나라에서는 사용이 금지되어 있다. 따라서 치과용 수복 시스템을 위한 경제적이고 생체적합성이 우수한 금속이 필요하다.

최근 티타늄(Ti) 또는 티타늄합금은 뛰어난 부식저항성, 기계적 성질 및 저렴한 가격 등으로 임플란트 재료로 널리 이용되고 있다. 여기에 Ti는 최근 가공기술(casting, computer-milling, welding)의 발전에 따라 치과 보철수복 분야에서도 크라운 및 의치 등 다양한 금속보철 수복이 가능하게 되어 금합금을 대체할 수 있는 금속으로 각광을 받고 있다. 그러나 Ti-ceramic 수복시스템은 기존의 치과용 금속-세라믹 시스템보다 낮은 결합강도를 보이고 있으며 이러한 이유로 비록 현재 상업용 Ti-Porcelain(K₂O-Al₂O₃-SnO₂-SiO₂) 수복 시스템이 소개되어 있으나 실제 임상적용이 아직 활발하지 일어나지 않고 있다.⁶⁾

치과용Ti-Porcelain 수복물에서 결합의 실패는 주로 Ti와 Ti 산화층(TiO₂)사이에서 일어나는 점착성 실패에 의한 것으로 밝혀졌다. 티타늄은 고온(>750°C)에서 화학 반응성이 높으며 특히 산소와의 높은 친화성으로 인하여 다

[†]Corresponding author : Hae-Hyoung Lee
E-mail : haelee@dku.edu
Tel : +82-41-550-1925 Fax : +82-41-550-1925

공성이며 비접착성의 산화층(~1 μm)을 형성한다. 이때 형성되는 산화층은 Ti-Porcelain의 결합실패를 일으키는 주원인이다. Ti 산화막은 고온에서 아주 적은 분압($10^{-30} \sim 10^{-42}$ atm)의 산소라도 Ti에 쉽게 용해되어 고용되거나(Ti[O]) 몇 가지 산화물들(TiO_{1+x} , $0 < x < 1$, TiO_2)의 생성에 의한다.⁷⁾ 그러나 치과용 포세린 소성로의 기계적 진공도는 10^{-2} torr에 불과하여 TiO_2 형성을 방지할 수 있는 진공도를 유지하기는 불가능하다. 따라서 Ti-Porcelain 결합에는 Ti 금속의 산화조절이 결정적인 역할을 하며, 결합력의 증진을 위해서는 Ti 표면에서 산소의 확산을 막아 산화를 억제 또는 감소시킬 수 있는 표면 변조방법이 필요하다.^{8,9)} 본 연구에서는 치과용 티타늄-세라믹 시스템의 결합강도 향상을 위하여 금속과 세라믹 소재의 다양한 코팅을 시도하였다. 결합강도는 치과용 금속-세라믹 국제규격인 ISO 9693 (Metal-ceramic dental restorative system, 1999)에 따라 측정하여 비교하였다.

2. 실험 방법

두께 0.9 mm의 순수 티타늄(CP Ti, ASTM grade 2) 판을 방전가공하고 표면을 연삭하여 25 mm×3 mm×0.5 mm의 형상을 갖는 시편을 제작하였다. 시편의 크기는 디지털 마이크로미터로 ±0.01 mm의 정확도로 측정하였다. 티타늄 시편들은 세라믹이 용착될 면에 50 μm 알루미늄 분말로 샌드블라스팅을 실시하고 아세톤에서 초음파 세척을 하였다. 치과용 세라믹(dental porcelain)을 입히기 전 Ni-Au, Pt, ZrO₂, Hydroxyapatite (HA) 등을 전기도금, 무전해 도금, RF magnetron sputtering으로 코팅하였으며 이때 두께는 1~2 μm 범위로 조절하였다(Table 1).

티타늄용 치과용 포세린(Triceram, Dentaurum, Germany)을 사용하여 티타늄 시편의 중앙에서 (8×3×1.1) mm의 크기가 되도록 치과용 전기소성로(Touch and Press, Dentsply, USA)를 사용하여 소성하였다. 치과용 포세린의 소성은 제조사의 지시와 실제 치과용 금속-세라믹 수복물의 제작법에 따라 실시하였다. 먼저 페이스트 상태의 세라믹 본딩제(bonding porcelain)를 도포하고 1차 소성을 한다. 그 다음 금속 색을 차단하기 위한 불투명 유리질 포세린(opaque porcelain)을 2회 코팅하고 소성하여 0.2 mm의 두께를 갖게 한다. 이후에 테프론 몰드를 사용하여 주 포세린(body porcelain)을 전용 혼합액과 혼합하고 슬러리 상태로 채운 후 티슈페이퍼로 수분을 흡착하여 분말을 측정하고 소성하였다(Fig. 1). 이때 수축된 부분에 포세린 분말을 추가한 후 다시 소성하여 (1.1±0.1) mm의 높이가 되도록 하였다. 또한 2회의 광택 소성(glazing firing)을 추가하여 총 6회의 소성 스케줄을 시행하고 티타늄-포세린 결합강도 시편을 제작하였다. 포세린의 소성온도는 각 층의 특성에 따라 최고 780°C에서 820°C 사이에서 이루어

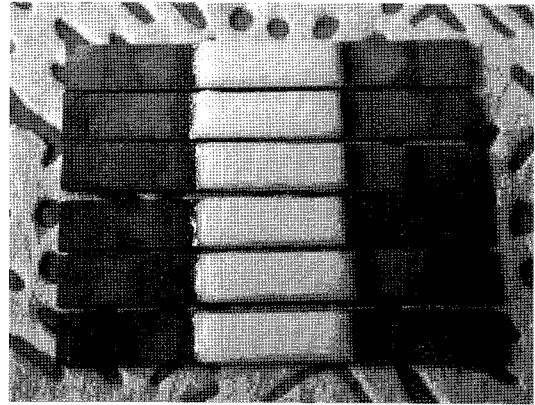


Fig. 1. Dental titanium-ceramic specimens prepared in this study.

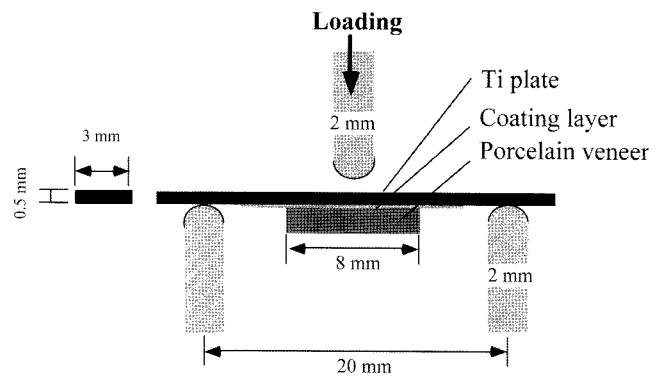


Fig. 2. Specimen and test configuration of ISO 9693 3-point bending test for metal-ceramic bonding strength.

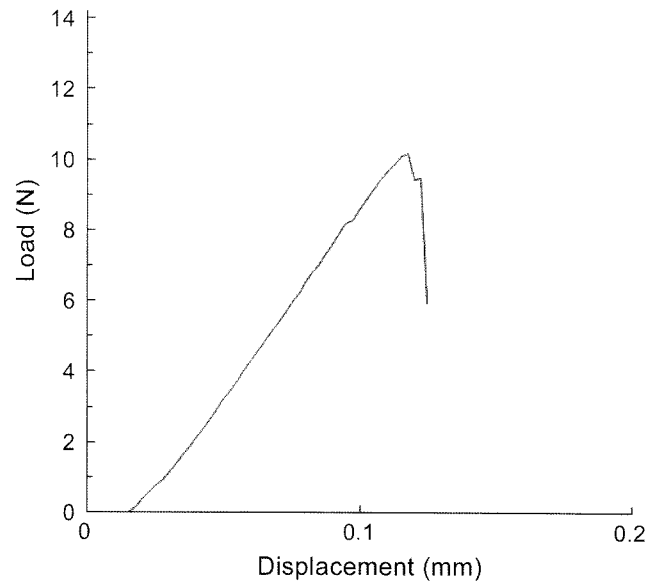


Fig. 3. Typical load-displacement curve of Ti-ceramic bonding test.

졌으며 이때 약 0.1 MPa의 진공압에서 이루어 졌다. 치과용 포세린의 소성과정은 다른 자료들에 잘 기술되어 있다.³⁾

Table 1. Coating Materials and Mean Bonding Strength (MPa) of Specimen Groups

Group	Coatings	Processing	n	Bonding strength (SD)	P-value*
A	non	-	6	28.1 (3.7)	-
B	Ni-Au	Electroplating	3	25.6 (1.4)	ns
C	Ir	Paste	3	26.7 (1.2)	ns
D	Pt	Electroless plating	5	27.1 (4.2)	ns
E	ZrO ₂	RF sputtering	6	33.3 (5.3)	ns
F	HAP	RF sputtering	6	34.1 (1.2)	0.09
G	Pt	RF sputtering	6	36.1 (4.8)	0.01
H	Pt	Electroplating	3	41.1 (7.1)	<0.01

*Probability of Dunnett test (SPSS 10.1), ns=not significant

티타늄-세라믹 시편들의 결합강도는 ISO 9693에 따라 재료시험기(Instron 3344, USA)에서 지점간 거리 20 mm의 3점 굽힘시험 장치를 이용하여 측정하였다(Fig. 2). 시편들은 포세린층이 아래로 향하고 놓고 중앙에서 1.5 mm/min의 속도로 하중을 가하였다. 이때 금속으로부터 세라믹 층의 박리하중은 금속층의 탄성계수에 따라 다르게 나타나나 최대 하중은 대부분 15 N 이하로 나타나므로 100 N의 정밀 로드셀을 사용하였다. 하중-변위 곡선에서 티타늄과 포세린의 최대 박리하중(F_{fail} , N)을 구하여 다음 식으로 결

합강도(S_b , MPa)를 환산하였다.

$$S_b = k \cdot F_{fail}$$

여기서 k 는 ISO 9693에 의한 티타늄의 탄성계수(103 GPa)와 금속의 두께에 따른 상수를 나타낸다. 각 시편들의 결합강도 데이터는 분산분석(ANOVA)을 실시하고 아무것도 코팅하지 않은 실험군에 대하여 Dunnett's test를 실시하여 비교하였다. 탈락된 시편들은 카본 코팅한 후 SEM/EDS (1455VP, LEO, Germany) 분석을 실시하였다.

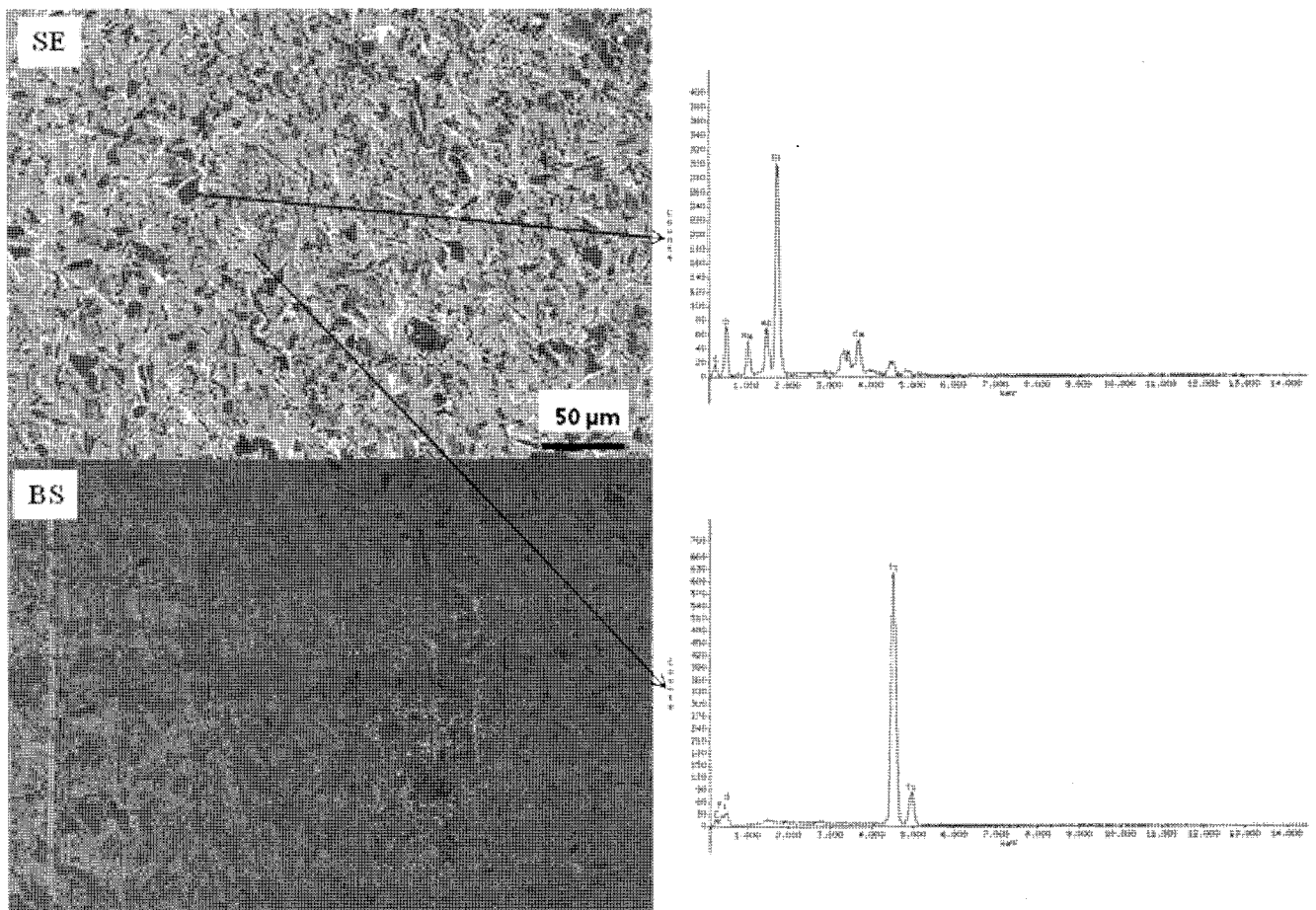


Fig. 4. Secondary electron (SE) and backscattering (BS) images, and EDS analysis of uncoated Ti-ceramic specimen (Group A).

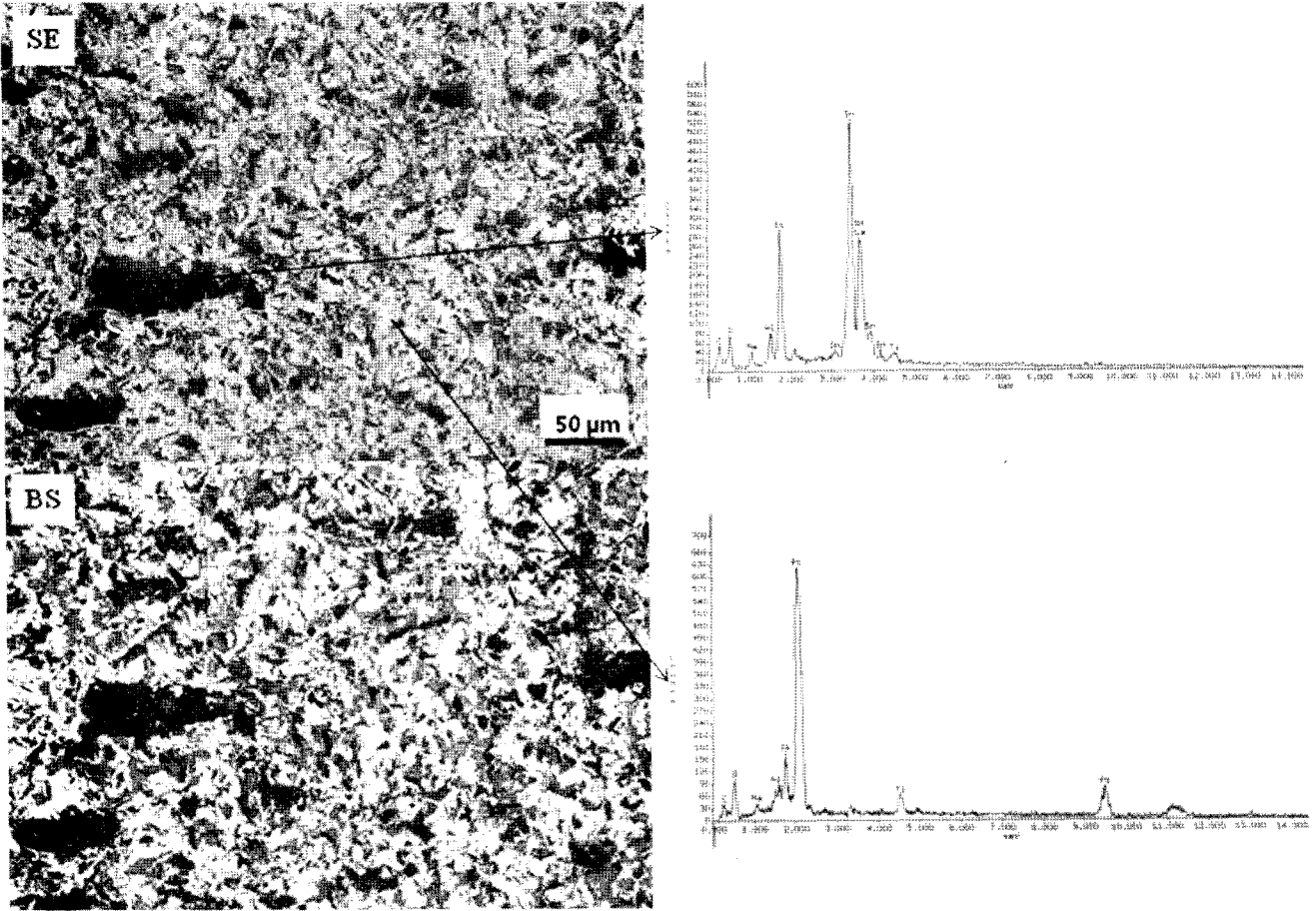


Fig. 5. Secondary electron (SE) and backscattering (BS) images, and EDS analysis of Pt-sputter-coated Ti-ceramic specimen (Group G).

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 티타늄-세라믹 시편의 결합강도 시험 시 하중-변위곡선을 나타낸다. 모든 시편에서 세라믹이 융착되어 있는 양극단에서 응력이 집중되어 탈락(debonding)이 일어났으며, 이때 포세린의 파절은 일어나지 않았다. 코팅재에 따른 각 실험군의 평균 결합강도와 Dunnett's test 결과는 Table 1에 표시하였다. 아무것도 코팅하지 않은 대조군인 Group A는 28.1 MPa를 나타냈다. ISO 9693에서는 치과용 금속-세라믹 시편의 최소 결합강도를 25 MPa로 규정하고 있다.

Ni-Au 전기도금, Ir paste, Pt 무전해도금은 결합강도를 상승시키지 못하였다. 또한 지르코니아와 HA 등 세라믹에 의한 코팅은 티타늄-세라믹 시편의 평균 결합강도 향상에 미미한 효과를 보였다. 그러나 Pt 스퍼터링과 전기도금에 의한 Pt 코팅은 유의하게 높은 결합강도의 상승을 보여주었다. 이것은 Pt가 포세린 소성중 티타늄의 산화억제 층으로 작용할 수 있음을 나타내고 있다. 또한 포세린 성분 중의 SnO₂가 Pt와 산화층을 형성하여 결합에 기여하였을 것으로 예상된다.¹⁰⁾ 그러나 무전해도금에 의한 Pt

코팅은 결합강도를 상승시키지 못하였다. 이것은 무전해도금에 의한 코팅막 자체의 낮은 결합강도 때문인 것으로 보인다.

티타늄-세라믹시편들의 탈락 후 양상은 SEM/EDS 분석과 BSI(backscattering image)로 조사하였다. 코팅하지 않은 Group A의 시편들은 결합강도 측정 후 티타늄 판에 포세린이 거의 남아 있지 않아 티타늄 산화막에서 결합 실패가 일어난 것으로 나타났다(Fig. 4). 그러나 Pt 스퍼터링 시편(Group G)에서는 상당한 치과용 포세린이 티타늄 판에 남아 있고, EDS 분석에서 Pt도 티타늄 계면에 잘 부착되어 있는 것으로 나타나 결합강도를 상승시켰을 것으로 보인다(Fig. 5).

Ti와 Pt는 고온에서 쉽게 Ti₃Pt, TiPt 및 TiPt₃ 등의 금속간 화합물을 형성하는 것으로 알려져 있다.^{11,12)} 본 연구의 Pt 코팅 시편에서도 소성중 이러한 Ti-Pt계 금속간 화합물이 형성될 것으로 추측된다. 그러나 금속-세라믹 결합 시스템에서 위와 같은 금속간 화합물의 성분 또는 두께가 모재간의 결합력에 어떠한 영향을 줄지 예측하는 것은 어렵다. 따라서 정량적 실험을 통하여 최적의 조건을 도출하는 것이 최선의 방법일 것이다.

4. 결 론

치과용 티타늄-세라믹의 결합강도 향상을 위하여 여러 가지 코팅재와 방법의 효과를 조사하였다. 그 가운데 백금은 치과용 세라믹의 소성온도(~800°C)에서 티타늄의 산화를 억제하고 결합강도를 향상시킬 수 있는 유용한 코팅재로 사용될 수 있을 것이다. 그러나 티타늄-세라믹의 결합강도에 미치는 코팅재와 티타늄의 반응산물 및 결합 특성에 대한 심도 있는 분석이 이루어져야 할 것이다.

Acknowledgment

이 연구는 KOSEF(R05-2003-000-11190-0)의 지원에 의하였으며, 시편의 코팅에 도움을 준 상주대 박상식교수, 순천향대 이병택교수에게 감사 드립니다.

REFERENCES

1. D.G. Wildgoose, A. Johnson, and R.B. Winstanley, "Glass/ceramic/refractory Techniques, their Development and Introduction into Dentistry: A Historical Literature Review," *J. Prosthet. Dent.*, **91** 136-43 (2004).
2. H.-H. Lee, "Recent Dental Ceramics: Processing and strengthening (in Kor)," *J. Kor. Res. Soc. Dent. Mater.*, **27** 1-11 (2000).
3. J.M. Powders and R.L. Sakagushi, "Craig's Restorative dental materials," pp. 465-474, 12th ed., Mosby, 2006.
4. N. Jacobsen, A. Hensten-Pettersen, and H. Hofsoy, "Some Biologic Aspects of Nickel; In Systemic Aspects of Biocompatibility," Vol. I, pp. 116-26, CRC Press, 1981.
5. G.J. Christensen, "Ceramic Vs. Porcelain-fused-to-metal Crowns: Give your Patients a Choice," *J. Am. Dent. Ass.*, **125** 311-14 (1994).
6. R.R. Wang and A. Fenton, "Titanium for Prosthodontic Applications: A Review of the Literature," *Quintessence Int.*, **276** 401-08 (1996).
7. G. Lai, "High Temperature Corrosion of Engineering Alloys," pp. 32-41, ASM International, Materials Park, OH, 1990.
8. R.R. Wang, G.E. Welsch, and O. Monteiro, "Silicon Nitride Coating on Titanium to Enable Titanium-ceramic Bonding," *J. Biomed. Mater. Res.*, **46** 262-270 (1999).
9. Y. Oshida, Leo W. Fung, and S.C. Isikbay, "Titanium-porcelain System. Part II: Bond Strength of Fired Porcelain on Nitrided Pure Titanium," *Bio-Med. Mater. Eng.*, **7** 13-34 (1997).
10. J.I. Huaxia and P.M. Marquis, "Solid-state Reaction between Aluminous Dental Porcelain and Platinum," *J. Mater. Sci., Lett* **8** 670-72 (1989).
11. V. Raghavan, "Al-Pt-Ti (Aluminum-Platinum-Titanium)," *J. Phase Equilibria*, **26** 188-89 (2005).
12. T. Biggs, L. A. Cornish, M. J. Witcomb, and M. B. Cortie, "Revised Phase Diagram for the Pt-Ti System from 30 to 60 at.% Platinum," *J. Alloys Compd.*, **375** 120-27 (2004).