

질산-불산 혼합물을 이용한
지르코니아의 표면처리와
레진시멘트와의 전단결합강도

연세대학교 대학원

치 의 학 과

조 진 형

질산-불산 혼합물을 이용한
지르코니아의 표면처리와
레진시멘트와의 전단결합강도

지도 이 근 우 교수

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함

2014년 6월 일

연세대학교 대학원

치 의 학 과

조 진 형

조진형의 석사 학위논문을 인준함

심사위원 이근우



심사위원 심준성



심사위원 김신재



연세대학교 대학원

2014년 6월 일

감사의 글

논문이 완성되는 데 있어 무한한 지도와 아낌없는 격려를 주신 이근우 지도 교수님과 심사 과정에서 조언을 아끼지 않으신 심준성 교수님과 김선재 교수님께 진심으로 감사 드립니다.

보철과에서 소중한 경험과 추억을 만들 수 있게 해주신 정문규 교수님, 한동후 교수님, 문홍석 교수님, 박영범 교수님, 이재훈 교수님, 김지환 교수님과 논문과 관련하여 많은 도움을 주신 미래치과 허수복 원장님께 감사의 말씀 전합니다. 더불어 3 년동안 힘들 때, 즐거울 때 항상 함께해준 동기들과 선배님, 후배님들께도 고맙다는 말 전하고 싶습니다.

늘 나의 정신적 지주와도 같은 존경하는 아버지, 늘 닳고 싶은 내 마음속의 어머니, 하나뿐인 사랑하는 동생에게 항상 고맙다는 애기 전하고 싶습니다. 잘해드리지 못해 늘 죄송한 마음인데도 항상 넓은 마음으로 보듬어 주시고 친딸같이 아껴주시고 응원해주시는 정말 좋으신 우리 시부모님께도 감사하다는 말씀 전하고 싶습니다. 마지막으로 어떤 상황에서도 따뜻하게 감싸주고 예뻐해주는 남편 sang 과 곧 만날 예담이에게 이 논문을 바칩니다.

2014 년 6 월

조진형 드림

차 례

그림 및 표 차례	ii
국문요약	iii
I. 서론	1
II. 재료 및 방법	4
1. 연구재료 및 방법	4
1) 실험시편 준비	4
2) 전단결합강도 측정	7
3) 접착 계면간 파절양상 비교 분석	7
2. 통계학적 분석	8
III. 결과	9
IV. 고찰	19
V. 결론	22
참고문헌	23
영문요약	25

그림 차례

Figure 1. Zirconia specimen with resin cement attachment	7
Figure 2. SEM image of zirconia surface after etching	9
Figure 3. EMAX spectrum before and after annealing	10
Figure 4. SEM image of zirconia surface after annealing process	11
Figure 5. Shear bond strength box plot of ZSAT group	13
Figure 6. Shear bond strength box plot of Air abrasion group	15
Figure 7. Shear bond strength box plot of Tribochemical silicacoating group	16
Figure 8. Comparison of shear bond strength in groups	17
Figure 9. SEM image failure mode of zirconia surface	18

표 차례

Table 1. Material used in this study	6
Table 2. Composition of resin cements	6
Table 3. Mean average and standard deviation for shear bond strength(MPa) in ZSAT group	12
Table 4. Mean average and standard deviation for shear bond strength(MPa) in Air abrasion group	14
Table 5. Mean average and standard deviation for shear bond strength(MPa) in Tribochemical silicacoating group	16
Table 6. Failure mode of each group	18

국문요약

질산-불산 혼합물을 이용한 지르코니아의 표면처리와 레진시멘트와의 전단결합강도

CAD-CAM 시스템으로 지르코니아 수복물을 제작할 때 절삭 및 소결과정에서 발생하는 지르코니아의 체적변화로 인해 치아와의 적합도에 영향을 주게 된다. 이에 지르코니아와 치아 계면간 결합력을 증가시키기 위한 노력이 많이 이루어지고 있다. 따라서 본 연구에서는 화학적인 표면처리방법으로서 질산과 불산 혼합물인 지르코스 E etching system이 지르코니아 표면에 미치는 영향을 알아보고 지르코니아와 레진시멘트간 전단결합강도를 분석하였다.

CAD-CAM 시스템으로 제작한 지름 10mm, 두께 7mm의 지르코니아 블록 표면에 지르코스 E etching system(ZSAT), air abrasion, tribochemical silicacoating 을 적용한 후 레진 계열 시멘트인 Panavia F 2.0, Rely X Unicem, Superbond C&B 와 Hot bond를 접착하였을 때 계면 접착력에 관한 연구 결과는 다음과 같다.

1. 지르코니아 시편에 지르코스 E 산 처리법을 적용시킨 결과 1시간, 3시간 처리한 군에 비해 2시간 처리한 군에서 표면 거칠기가 높게 측정되었고 SEM 사진에서도 표면처리양상이 명확히 관찰되었다.
2. 2시간 에칭 처리한 지르코니아 표면에 Panavia F 2.0, Unicem, Superbond, Hotbond를 접착하고 전단결합강도를 측정한 결과 Panavia F 2.0이 가장 낮은 전단결합강도를 보였으며, Unicem, Hotbond Superbond의 순서로 증가하였다. Superbond와 Hotbond 간의 유의한 차이는 없었다.($p>.05$)

3. 지르코스 E etching system으로 표면 처리한 경우 Superbond C&B, Rely X Unicem 시멘트를 사용했을 때 전단결합강도 값이 컸다. ($p < .05$)

4. 4가지 시멘트의 전단결합강도 측정 후 표면의 접착파괴 양상을 관찰한 결과 Panavia F 2.0와 Superbond와는 접착 및 응집파괴가 혼합된 양상이었으며 Unicem은 접착파괴, Hotbond는 응집파괴가 관찰되었다.

이상의 결과를 토대로 지르코스 E 산 처리법으로 표면처리 후 접착하면 전단결합강도가 증가할 수 있으나 향후 장기적인 임상 사용에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

핵심되는 말: 지르코니아, 표면처리, 질산-불산 혼합물, 시멘트, 접착파괴, 응집파괴,
전단결합 강도

질산-불산 혼합물을 이용한 지르코니아의

표면처리와 레진시멘트와의 전단결합강도

<지도교수 이 근 우>

연세대학교 대학원 치의학과

조 진 형

I. 서론

Thompson 은 완전 도재관의 성공에 영향을 미치는 요소로써 세라믹의 두께, 코어재료의 탄성계수, 코어와 세라믹간의 열팽창계수, 교합점의 크기와 위치, 제작 과정중의 잔유 응력, 계면간 접착강도, 환경적 요소 등이 있다고 하였다.¹

지르코니아는 단일 크라운의 코어재료로 또는 고정성 보철물과 관련하여 심미성이 우수하고, 생체 친화적이며 높은 기계적 물성 때문에 관심이 증대되고 있으며 이용도 또한 높아지고 있다.² 지르코니아는 금속관을 제작하는 고전적인 방식으로 적용하기 어렵기 때문에 CAD-CAM(Compute aided design and manufacturing) 방식으로 절삭, 가공하는 방법이 주로 사용되고 있으며 반소결 상태의 블록을 이용하여 소결하는 과정을 거쳐 제작되고 있다.³ 절삭 가공 과정 및 소결하는 과정에서 발생하는 체적변화는 지르코니아와 지대치의 적합도에 영향을 줄 수 있다.⁴ 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.⁵ 지르코니아와 지대치의 접착력을 증가시키기 위해서는 접착되는 면적이 증가되어야 하는 것과 함께 표면에너지를 높이는 방법이 있다.⁶ 일반적으로 알려진 글라스 세라믹은 불산과 실란처리를 할 경우 강한 접착 강도를 보인다고 알려져 있는데 이는 표면의 습윤성을 높이고 표면에너지를 증가시키기 때문이라고 알려져 있다. 글라스 세라믹과는 다르게 지르코니아는 결정구조가 크고 글라스 함유가 적기 때문에 다양한 표면처리 방법이 소개되어 왔다.⁷ 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.^{1,8-10} 또한 불산에 의해 생긴 거친 표면은 레진 시멘트의 tag 가 잘 침투될 수 있게 하여 세라믹과 시멘트간의 강도를 증가시키는데 목적을 가지고 있다. 그러나 지르코니아는 유리질이 포함되지 않은 세라믹이기 때문에 표면 처리시 불산을 사용하기 어렵다. 지르코니아는 polycrystalline 구조로 산에도 강한 저항성을 보이고 있기 때문이다. Air abrasion(aluminum oxide particle)등의 기계적 interlocking 으로 인한 표면처리에 따른 접착강도는 강하다는 보고가 있으나 화학적인 표면처리 후에 결합력 관련해서는 상대적으로 연구가 부족한 상황이다. 최근 Sriamporn 등에 의하면 소결 전 지르코니아 표면에 9.5% 불산 25℃에서 24 시간 적용하였을 때 9.5% 불산을 80℃에서 적용하였을 때, 48%의 고농도 불산을 25℃에서 적용시켰을 때 지르코니아 표면에 미세한 형태의 변화가 일어났다고 보고하고 있다. 산의 농도 및 온도는 반응속도에 영향을 줄 수 있기 때문이라고 실험을 뒷받침하였다.¹¹

최근에 상온에서 적용 가능한 지르코니아 표면처리법인 질산과 불산 혼합물인

지르코스 E 에칭 시스템에 관해 소개가 되었다. 표면처리를 통한 계면의 표면적 증가는 계면간 접착강도를 증가시켜 코어와 치아 간의 부착 강도를 증가시켜 줄 수 있을 것이다.

본 연구의 목적은 질산과 불산 혼합물인 지르코스 E 산 처리방법이 지르코니아에 적용되었을 때 시간과 열처리 유무에 따른 표면 거칠기의 변화와 시멘트 종류를 다르게 했을 때 계면의 전단결합 강도를 비교하고자 하였다. 귀무가설은 지르코스 E 산 처리방법이 지르코니아 표면 처리에 영향을 주지 않으며 다양한 레진 시멘트과의 결합력에 있어서 차이가 없다는 것이다.

II. 재료 및 방법

1. 연구재료 및 방법

1) 실험시편 준비

반소결 상태의 지르코니아 블록 (D max Natura Z-B2018, (DMAX Co., Daegu, Korea)을 Trios CAD-CAM milling machine(Trion Z, Dio, Busan, Korea)을 이용하였고, 다이아몬드 절삭기구로 블록과 연결된 부위를 연마하여 140 개의 지름 10mm, 높이 7mm 의 원통형 지르코니아 시편을 제작하였다(Fig. 1). 제작된 블록은 1500℃에서 2 시간 소결하였고, 표면의 지질 성분 제거 위해 에탄올에서 약 20 분간 초음파 세척 후 증류수로 씻어내었다.

가. 지르코스 E 산 처리법의 적용 시간과 열처리 유무에 따른 비교

제작된 지르코니아 시편에 대한 표면처리 과정으로 불산과 질산을 같은 비율로 혼합하여 완충시킨 용액인 지르코스 E etching system (ZSAT: Zirconia Surface Architecturing Technique, M&C dental Co., Eunjin Chemical Co., Seoul, Korea)을 사용하여 표면처리 하였을 때 시간과, annealing 의 효과를 보기 위한 실험이 이루어졌다. 군은 대조군으로 9.5%불산(Ultradent products, South Jordan, UT, USA)을 25℃에서 3 시간 처리한 군, ZSAT(Zirconia Surface Architecturing Technique, M&C dental Co., Eunjin Chemical Co., Seoul, Korea)을 이용하여 1 시간, 2 시간, 3 시간 표면 처리한 군과 1 시간, 2 시간, 3 시간 지르코스 E 산 처리법을 사용한 뒤 annealing 과정을 거친 군으로 분류하였고 각 군의 시편 갯수는 3 개로 설정하였다. 시편 내 표면 처리한 면을 주사전자 현미경(YOSHIDA, Tokyo, Japan)을 이용하여 x200, x1000 배율로 촬영하였고, 3D optical analyzer(Bruker, Daltonik, Germany)로 표면 거칠기를 측정하였다. 표면에 잔존물질 확인을 위해 EMAX (HORIBA, Kyoto, Japan)촬영을 시행하여 분석하였다. Annealing 은 잔류응력 완화 및 잔류물질

제거를 위한 방법으로 실험시편을 1150℃에서 1 시간 열처리한 후 그 변화를 관찰하였다.

**나. ZSAT 와 Air abrasion, Tribochemical silicacoating system 으로
지르코니아 시편을 표면처리를 하여 시멘트 적용시킨 경우 계면간 접착력
비교 실험**

Air abrasion 을 이용한 표면처리는 50µm KavoRONDOflex plus (Kavo, Biberach, Germany)를 시편으로부터 10mm 떨어진 거리에서 15 초간 3bar 의 압력으로 표면 분사하였다. Tribochemical silicacoating/silane coupling system 을 이용한 표면처리는 110µm silica coating 된 aluminum oxide(Rocatec Plus, 3M ESPE, St Paul, USA)를 10mm 의 거리에서 3bar 의 압력으로 10 초간 표면 분사하였다. 동일한 시멘트 접착계면을 형성하기 위해 Aquasil putty (Dentsply, USA)로 Index 채득하여 지름 5mm 높이 5mm 의 원통형의 시멘트 음형 공간을 형성하였고, 3 가지의 레진 시멘트를 사용하였다. 이원중합형 레진시멘트인 Rely X Unicem U200 (3M ESPE, St Paul, USA)와 이원중합형 레진 시멘트인 Panavia F 2.0(Kuraray dental, Okayama, Japan), 자가중합형 레진 시멘트인 Superbond C&B(Sun medical, Moriyama, Japan)가 사용되었으며 열중합형 시멘트인 Hotbond (Dental Creativ Management GmbH, Meckenheim, Germany)를 함께 사용하였다. 일률적인 Putty index 내부로 시멘트 주입하였으며 시멘트 상부에 5.0kg 추를 위치하여 수직압력을 가하여 균일한 결합강도가 재현될 수 있도록 하였다.

Table 1. Materials used in this study

Materials	Type	Manufacturers
ZSAT	Hydro fluoric acid, Nitric acid compound	M&C dental, Seoul, Korea
Rely X Unicem	Self etching	3M ESPE, St Paul, USA
Panavia F 2.0	Dual curing	Kuraray dental, Okayama, Japan
Superbond C&B	Self curing	Sun medical, Moriyama, Japan
DCMhotbond	Heat curing	Dental Creativ management, Meckenheim, Germany

Table 2. Compositions of resin cements

Materials	Compositions
Panavia F 2.0	10-methacryloxydecyldihydrogenphosphate (MDP) Paste A: BPEDMA, MDP, DMA Paste B: Al-Ba-B-Si glass/silica-containing composite
Rely X Unicem	Methacrylate monomers containing phosphoric acid groups; methacrylate monomers, silanated fillers, alkaline (basic) filler; initiator components, stabilizer, rheologic additives
Superbond C&B	Powder: PMMA Liquid: MMA, 4-META Catalyst: Tri-n-butylborane

Abbreviations: BPEDMA, bisphenol-A polyethoxydimethacrylate; DMA, dimethacrylate; PMMA, poly(methyl methacrylate); MMA, methyl methacrylate; 4-META, 4-methacryloxyethyl trimellitate anhydride

2) 지르코니아와 시멘트간 전단결합강도 측정

Fig. 1 과 같이 Universal testing machine (Instron3366, Instron corporation, Korea)를 이용하여 crosshead 1mm/min 의 이동속도로 계면간 전단결합강도를 측정하였다. 제작된 지르코니아 시편은 10mm 지름, 5mm 깊이의 홈이 있는 메탈에 장착한 후 지르코니아와 시멘트 접착면에 knife edge blade 를 위치시켜 지르코니아와 시멘트가 분리되는 최대의 전단결합강도를 측정하였다. 지르코니아 시편을 위치시키는 메탈 하우징은 test base clamp 에 고정하였고 1000N 로드셀을 사용하였다. 제작한 시편에서 시멘트와 지르코니아 계면간, 또는 시멘트 내의 공극이 생긴 시편은 실험군에서 제외하였다.

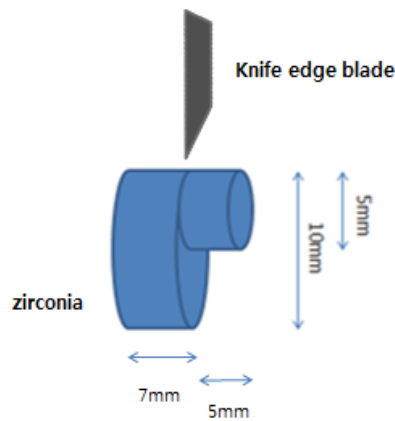


Fig. 1 Zirconia specimen with resin cement attachment

3) 접착 계면간 파절 양상 비교분석

Universal testing machine(Instron3366, Instron corporation, Seoul, Korea)를 이용하여 지르코니아와 시멘트간 전단결합강도 측정 후 계면간 파절양상을 접착파괴, 응집파괴, 접착파괴와 응집파괴가 동시에 존재하는 혼합파괴로 비교 분석하였다. 관찰은 주사전자 현미경(YOSHIDA, Tokyo, Japan)을 이용하여 50 배율로 촬영하였다.

2. 통계학적 분석

자료의 분석은 SAS 9.1 (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)를 통해 이루어졌으며 우선적으로 Levene's test를 통해 각 군간의 등분산성을 확인하였다. ($p < 0.05$) $p < 0.05$ 이하로 등분산하지 않는 경우 Welch's ANOVA 를 통해 4개의 시멘트 군간의 방법이 서로 유의성 있는지의 여부를 평가하였다. 동일한 시멘트로 처리한 군에서의 표면처리 방법에 등분산하는 경우 유의할 만한 차이가 있는지 여부는 one way ANOVA로 확인하였다. 시멘트 군간의 유의차가 있는 경우 각 실험 군 내 항목간 비교를 다시 시행하였으며 Bonferroni correction ($p < 0.05 / n$, n : 비교 개수)을 이용하여 반복 검정 시행하였다.

III. 결 과

가. 불산과 지르코스 E etching system(ZSAT)간의 표면처리 비교

925℃에서 9.5% 불산 처리한 지르코니아 시편의 표면과 지르코스 E 산처리법으로 각각 1,2,3 시간 처리한 지르코니아 시편의 주사전자현미경 촬영사진은 다음과 같다. (Fig. 2)

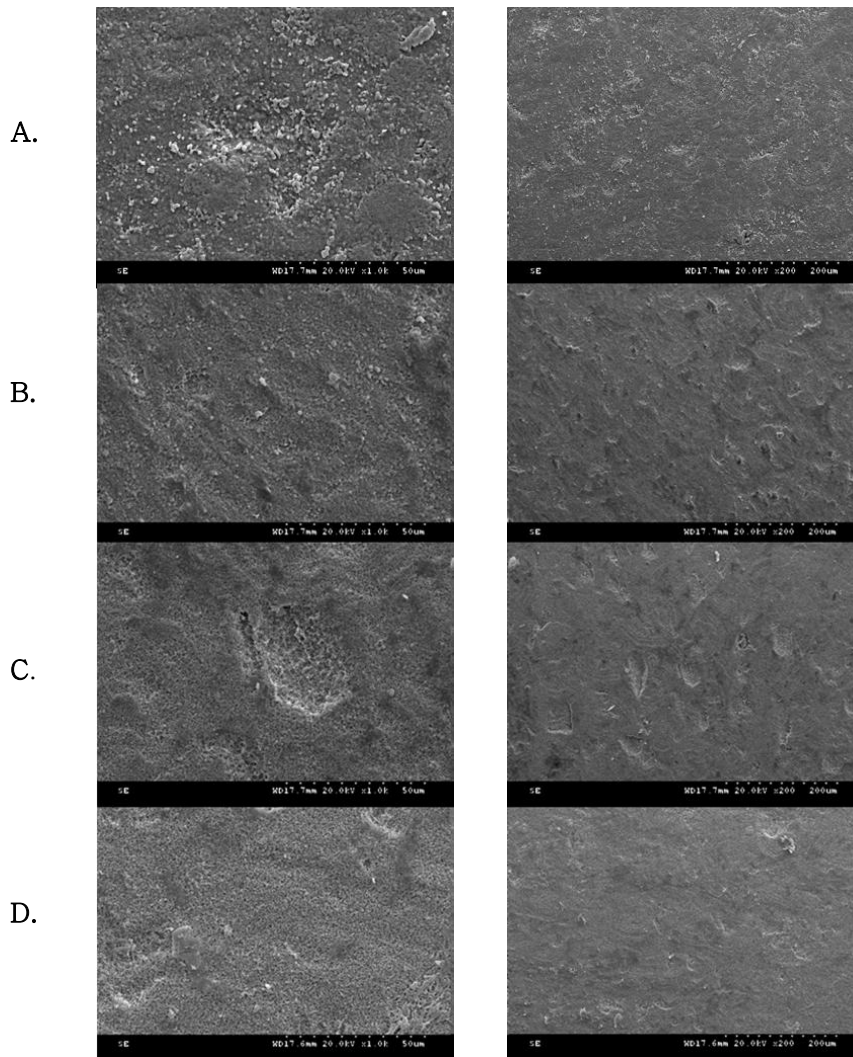


Fig. 2 A. SEM image of zirconia surface after HF etching (x1000, x200) B. Zircos E 1hour etching (x1000, x200), C. 2hour etching (x1000, x200), D. 3hour etching (x1000, x200). Zirconia specimen with 2hour application of zircos E etching system showed most rough surface.

각 군을 3D optical analyzer 로 표면 거칠기를 측정한 결과 지르코스 E 산 처리를 1 시간 적용한 군에서는 평균 0.562, 2 시간 처리한 군에서는 0.683, 3 시간 처리한 군에서는 0.532 로 측정되었다. 따라서 SEM 촬영 사진과 표면 거칠기를 촬영한 결과를 바탕으로 표면에 resin tag 가 가장 잘 침투될 수 있을 것으로 판단된 지르코스 E 2 시간 산 처리 적용군을 지르코니아와 시멘트간 계면 접착력 측정에 사용하기로 하였다. 하지만 임상적인 환경을 고려하였을 때 지르코니아 표면처리 액의 잔존물질 제거 및 소결 과정중의 내재된 응력을 완화하기 위하여 annealing 과정을 시행하였다. 실제로 산처리 적용 후 표면의 잔존물질에 대해 EMAX (HORIBA, Tokyo, Japan) 촬영하여 확인하였고 결과는 다음과 같다. (Fig. 3)

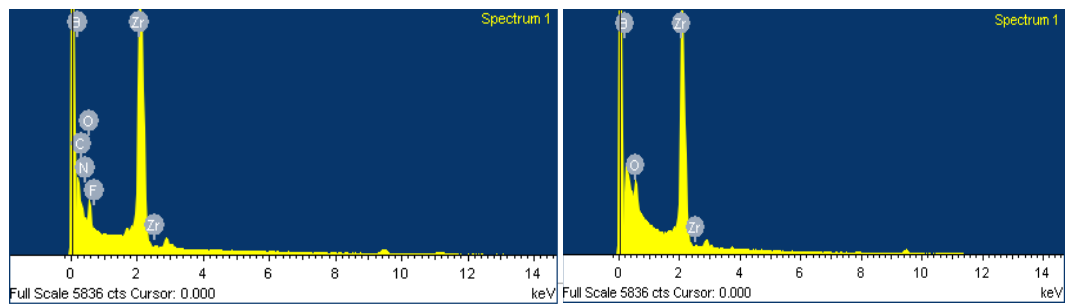


Fig. 3 EMAX spectrum before annealing(A), after annealing (B). Flourine, Nitrogen, Carbon removed by heating process.

시간 별로 표면처리를 한 군간의 포함된 원소간 함량차이가 존재하였다. 전반적으로 표면처리 이후에 증류수로 세척과정만 거친 시편에서는 표면에 불산 및 탄소, 질소, 산소 등 다양한 원소들이 확인되었으며, 1150℃에서 소결과정을 거친 시편의 표면에서는 불소과 질소, 탄소 등이 관찰되지 않음을 확인할 수 있었다. Kosmac *et al* 에 의하면 소결과정이 압축응력을 완화시키면서 평균 굽힘강도가 감소한다고 하였지만 임상적으로 적용하고자 할 때 표면의 불순물 제거를 통한 강도저하 및 저하가능성 원인을 제거하기 위해 열처리를 시행한 시편을 사용하여 시멘트와의 계면접착력과 관련된 실험을 진행하고자 하였다.¹²

나. Annealing 과정 후 지르코니아 시편 표면촬영

Furnace 에서 1150℃에서 열처리를 한 이후에 표면의 변화 양상을 SEM 촬영 및 3D optical analyzer 를 이용하여 표면 거칠기를 측정을 함으로서 소결 전과의 비교하였다. Annealing 후 표면 거칠기는 1 시간 에칭 처리군에서는 0.539, 2 시간 처리한 군에서는 0.638, 3 시간 처리한 군에서는 0.539 로 측정되었다. (Fig.4)

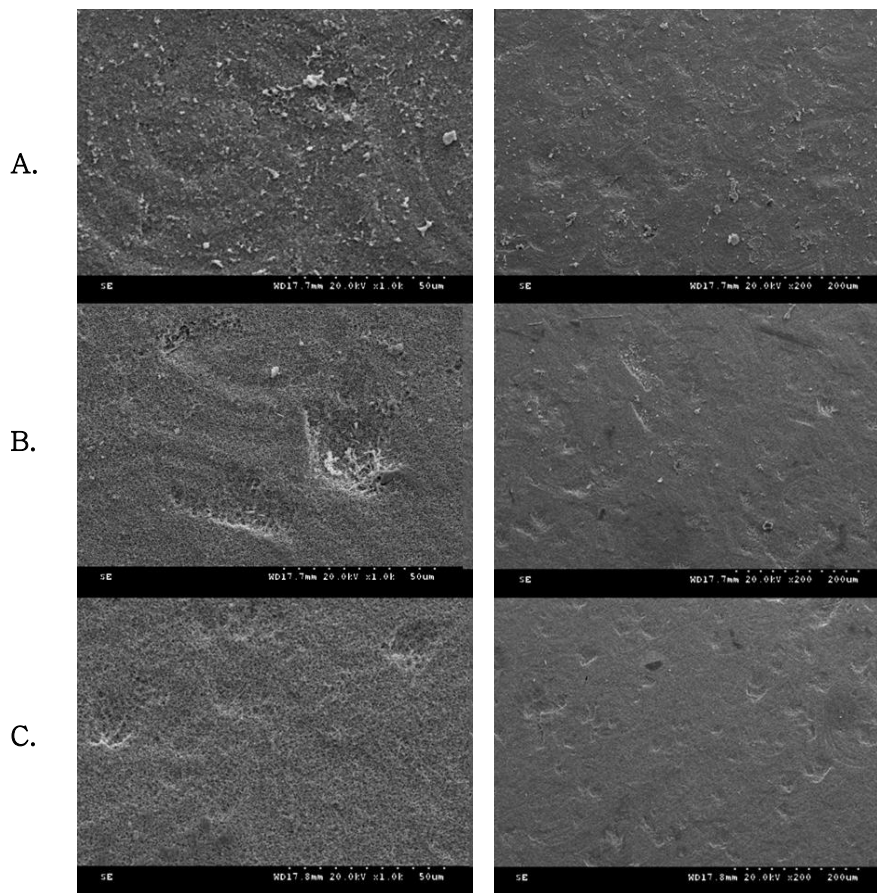


Fig. 4 SEM image of zirconia surface after annealing process. A. 1hour etching (x1000, x200), B. 2hour etching (x1000, x200), C. 3hour etching (x1000, x200)

다. 지르코스 E 에칭 시스템(ZSAT), Air abrasion, Tribochemical silica coating system 으로 표면처리가 이루어진 지르코니아 시편에 시멘트를 적용시킨 경우 전단결합강도 측정을 통한 계면간 접착력 비교 실험

표면 처리한 지르코니아 시편에 Panavia F 2.0, Rely X Unicem, Superbond C&B, Hotbond 를 부착하여 전단 결합 강도를 측정한 결과 응력은 각각 3.77MPa, 7.42MPa, 16.15MPa, 16.08MPa 로 측정되었다. Superbond C&B 에서 가장 큰 전단결합강도가 측정되었으며 Hotbond, Rely X Unicem, Panavia F 2.0 순으로 측정치가 감소되었다. Superbond C&B 와 Hotbond 간 통계학적으로 유의할만한 차이는 없었다($p>.05$). (Table 3)

Table 3. Mean average and standard deviation for shear bond strength(MPa) in ZSAT group

	Panavia F2.0	Unicem	Superbond	Hotbond
	S(MPa)	S(MPa)	S(MPa)	S(MPa)
1	3.01	7.05	18.36	19.05
2	3.97	8.52	15.83	14.07
3	3.04	5.77	15.68	18.45
4	4.58	9.36	14.48	15.15
5	3.65	6.92	13.80	21.45
6	4.60	6.74	17.82	7.23
7	3.20	8.22	17.85	22.05
8	3.65	7.84	14.85	15.14
9	3.03	8.52	17.85	18.45
10	3.76	7.18	17.95	8.18
11	3.73	5.08	14.98	18.10
12	5.02	8.02	14.36	15.70
AVG	3.77	7.42	16.15	16.08
SD	0.67	1.22	1.69	4.62

*S: stress(MPa : N/mm²)

*AVG: average

*SD: standard deviation

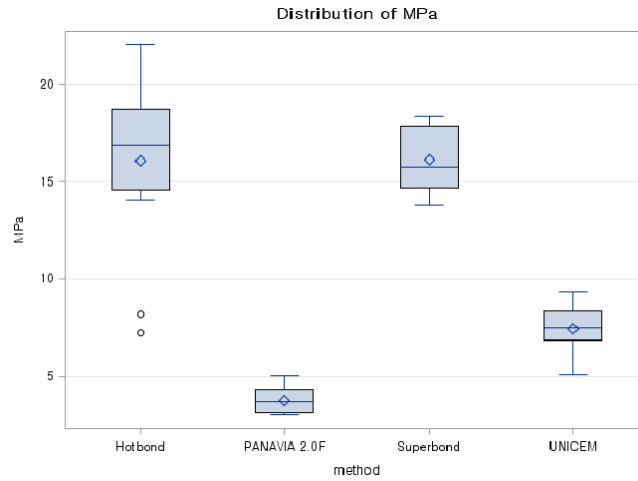


Fig. 5 Shear bond strength box plot of ZSAT group

Air abrasion 으로 표면처리를 한 군에서는 다음과 같이 전단결합강도가 측정되었다. (Table 4) Superbond C&B 와 Panavia F 2.0 를 사용한 시편에서는 전단결합강도가 유의할 만한 차이가 없었으나($p>.05$) Rely X Unicem 으로 처리한 군에서는 통계적으로 유의할만하게 낮은 전단 결합강도가 측정되었다($p<.05$).

Table 4. Mean average and standard deviation for shear bond strength(MPa) in Air abrasion group.

	Panavia F2.0	Unicem	Superbond
	S (MPa)	S (MPa)	S (MPa)
1	7.29	4.57	6.12
2	7.05	3.69	9.32
3	6.73	5.95	6.47
4	9.47	5.74	8.59
5	7.36	5.18	7.34
6	6.49	7.23	6.36
7	7.02	4.84	6.40
8	6.68	4.18	7.02
9	7.95	7.99	6.79
10	8.45	7.94	6.68
11	7.24	5.74	6.28
12	4.83	5.48	7.72
AVG	7.21	5.71	7.09
SD	1.13	1.39	1.00

*S: stress (MPa : N/mm²)

*AVG: average

*SD: standard deviation

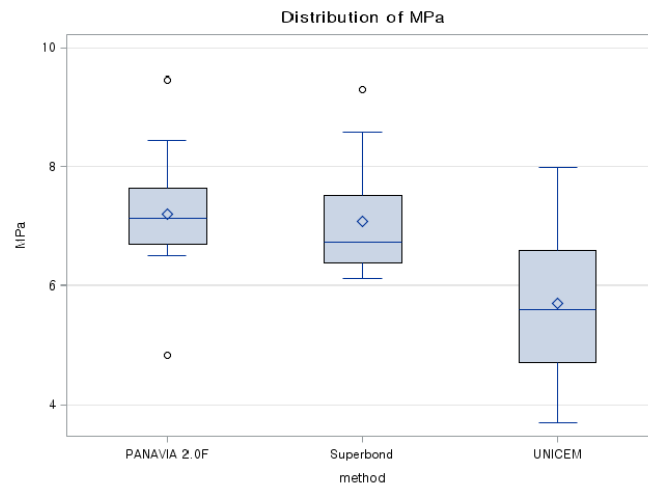


Fig. 6 Shear bond strength box plot of Air abrasion group

Tribochemical silicacoating 표면처리를 시행한 경우 Superbond C&B 에서 6.06MPa, Panavia F 2.0 에서 6.00MPa, Rely X Unicem 4.93MPa 으로 측정되었으나 통계처리결과 각 레진 시멘트간 전단결합강도의 측정치에서 유의할만한 차이가 관찰되지 않았다($p>.05$). (Table 5)

Table 5. Mean average and standard deviation for shear bond strength(MPa) in Tribochemical silicacoating group

	PanaviaF2.0	Unicem	Superbond
	S (MPa)	S (MPa)	S (MPa)
1	5.23	4.99	5.60
2	5.96	3.99	6.25
3	6.99	4.72	7.80
4	5.85	4.42	7.64
5	5.34	6.60	4.15
6	6.81	4.96	4.37
7	5.17	7.75	5.91
8	5.76	6.06	6.09
9	5.04	4.35	8.71
10	7.05	4.05	6.10
11	7.65	2.95	4.45
12	5.03	4.26	5.69
AVG	6.00	4.93	6.06
SD	0.90	1.30	1.42

*S: stress (MPa : N/mm²)

*AVG: average

*SD: standard deviation

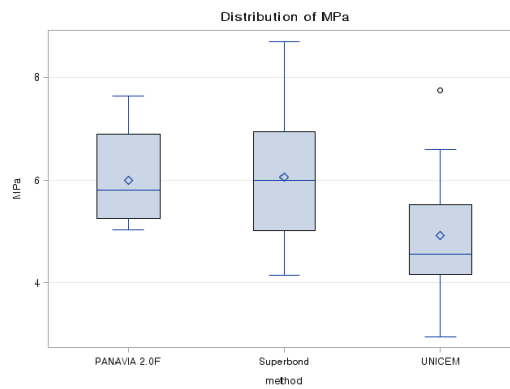


Fig. 7 Shear bond strength box plot of Tribochemical Silicacoating group

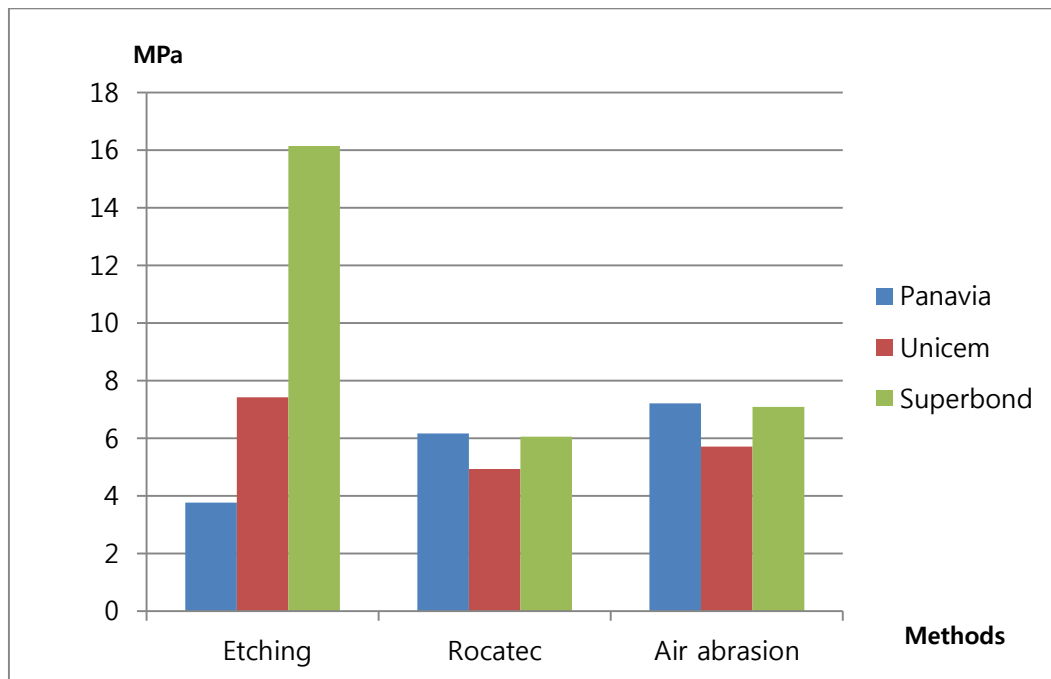


Fig.8 Comparison of Mean force value in MPa.

Rely X Unicem과 Superbond 에서 지르코스 E 에칭 처리한 경우에 통계적으로 유의할만한 높은 전단결합강도가 측정되었다. 하지만 Panavia F2.0을 사용한 경우 Air abrasion 처리한 경우에서 가장 높은 전단 결합 강도를 나타내었다.

다. 접착 계면간 파절양상 비교분석

지르코니아와 각 시멘트 군간 전단결합강도를 측정한 후 파절양상을 SEM으로 촬영한 결과는 다음과 같았다. (Fig. 9) Panavia F 2.0와 Superbond의 경우 응집 파괴, 접착파괴의 두가지 양상이 함께 나타났다. Rely X Unicem 의 경우 접착파괴가 주된 파절 양상이었으며, Hotbond는 시멘트 내에서의 파괴양상을 보인 응력 파괴형태를 확인할 수 있었다.

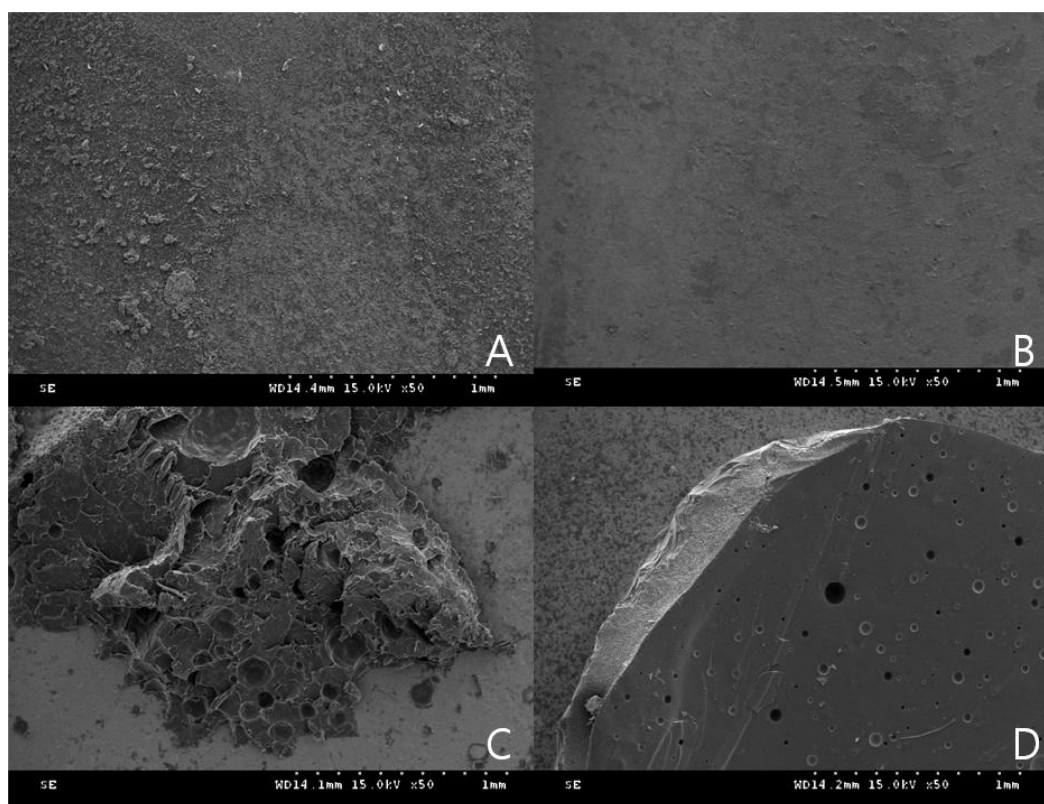


Fig. 9 SEM image failure mode of zirconia surface at x50 magnification. (A)Panavia F 2.0, (B)Unicem,(C) Superbond,(D) Hot bond

Table 6. Failure mode for each group (Zircos E etching system)

Resin cement	Failure mode
Panavia F 2.0	Mixed
Rely X Unicem	Adhesive
Superbond C&B	Mixed
Hot bond	Cohesive

IV. 고찰

지르코니아의 임상적 응용은 다양하지만 CAD-CAM 방식을 이용하여 제작되어 제작되는 지르코니아의 체적변화로 인하여 발생하는 치아와의 공극으로 치아와의 유지력 감소여부가 중요하게 다루어지고 있다. Vojdani 등에 의하면 CAD-CAM system 으로 제작된 지르코니아 수복물의 변연 간격이 $254.46(\pm 25.1) \mu\text{m}$, 내면간격은 $110.77(\pm 5.92) \mu\text{m}$ 인 것에 반해 lost was technique 법을 이용하여 제작하는 금속관의 변연 간격은 $88.08(\pm 10.67) \mu\text{m}$, 내면간격은 $76.90(\pm 10.17) \mu\text{m}$ 라고 보고하였다. CAD-CAM 시스템으로 제작된 수복물이 고전적인 방법에 의해 제작된 수복물보다 접착공간이 크기 때문에 시멘트 접착력이 약하다면 상대적으로 얇은 마진부위에서 zirconia 파절 및 치아와의 유지력이 부족하게 된다.^{13,14} 따라서 지르코니아와 치아와의 적합도를 증가시키기 위한 노력이 많이 이루어지고 있다. 치아와의 유지력을 증가 시키는 방법으로 보철물의 표면처리 방법과 적절한 시멘트의 사용을 생각해볼 수 있다. Glass ceramic 에서의 화학적인 표면처리 방법인 불산 처리가 지르코니아에는 적용되지 않는 다고 알려져 있으나 온도 및 농도를 달리한 불산을 처리한 경우에서 지르코니아의 표면상태가 변한다는 연구가 발표된바 있다.¹¹ 9.5%불산을 상온에서 1,2,3,24 시간을 처리한 경우, 고온(80℃)에서 1,3,5,30 분 처리한 경우, 48%불산의 30,60 분을 처리한 경우에 있어서 표면 변화를 비교하였을 때 SEM 사진으로 촬영한 지르코니아 표면에 cavitation 이 생김을 언급하였으며 처리 전 tetragonal form 이 지배적인 것에 비해 처리 후에는 tetragonal form 과 monoclinic form 이 혼재되어있다고 하였다.

본 실험에서 지르코스 E 산 처리법을 적용하여 3D optical analyzer 로 표면거칠기를 측정한 결과 지르코스 E 산 처리법을 1 시간 적용한 군에서는 표면거칠기(Ra)가 평균 0.562, 2 시간 처리한 군에서는 0.683, 3 시간 처리한 군에서는 0.532 로 측정되었다. 지르코니아에 내재된 응력을 완화시켜주고

표면에 산 처리 후 잔존하는 물질 제거를 위한 임상적인 상황을 고려하여 소결한 후 표면변화를 측정된 결과 표면 거칠기 값이 1 시간 소결했을 때(0.539), 2 시간(0.638), 3 시간(0.539) 소결했을 때 낮은 값을 나타내었으나 SEM 이미지로 뚜렷할 만한 변화는 관찰되지 않았다. Subasi 등에 의하면 평균 Ra 값은 control 에서 0.22, air abrasion 한 군에서는 0.74, silica coating 한 군에서는 0.35, laser 적용한 군에서는 0.34, air abrasion 과 laser 처리를 함께 시행한 군에서는 0.75 로 측정되었다고 하였다.¹⁵

이에 지르코스 E 산처리한 실험군이 기존에 많은 연구가 된 air abrasion 이나 tribochemical silicacoating 표면처리한 경우와 유의한 차이가 있는지를 비교하기 위하여 레진 시멘트와의 접착강도를 전단결합강도를 통해 측정하였다. 지르코스 E 산처리한 지르코니아 표면에 Panavia F 2.0 을 적용한 경우 3.77 MPa, Unicem 적용한 경우 7.42MPa, Superbond 의 경우 16.15MPa 가 측정되었으며 Panavia 를 제외한 두 시멘트에서는 air abrasion, tribochemical silicacoating system 을 적용시킨 군에 비해 큰 전단결합강도를 나타내었다. 하지만 Tsukakoshi 등에 의하면 미세한 기계적인 유지력을 증가시키기 위해서 산 처리보다는 Air abrasion 이 더 효과적이라고 하였고, Xible 등에 의하면 large particle Rocatec 표면처리를 했을 때 강화효과가 있다고 하였다.^{16,17} 지르코스 E 산 처리군에서 가장 낮은 전단 결합 강도를 보인 Panavia F 2.0 인 경우 air abrasion 과 tribochemical silicacoating 표면처리한 군에서 높은 강도를 나타내었다. Yang 등에 의하면 MDP 가 포함된 Panavia F 2.0 의 경우 표면처리 후 zirconia primer 처리가 함께 이루어져야 결합강도가 증가한다고 하였다.¹⁸ Lee 등에 의하면 4-META 내 anhydride group 이 tribochemical coating 표면 처리된 지르코니아에서 결합력이 좋다고 하였다.¹⁹ Phosphate monomer 가 함유된 Rely X Unicem 은 MDP 함유된 레진 시멘트와 비슷한 결합강도가 관찰되었다고 하였다.^{20,21} 하지만 이번 연구에서 지르코스 E 처리군에서 Panavia F 2.0 과의 결합력이 현저히 낮아짐은 화학적인 결합과정에서 고려해 볼

수 있다. Panavia F 2.0 의 MDP 성분이 지르코니아 표면의 hydroxyl 기와 반응하게 되는데 시멘트와 지르코니아를 접착 후 열순환 처리 한 경우에는 효과적으로 유지되지 않는다는 보고가 있기 때문이다.^{22,23} 지르코니아의 열처리가 표면의 hydroxyl 기를 제거하면서 Panaavia F 2.0 과의 전단결합강도를 감소시켰음을 생각해보았다. 다만 계면 파괴양상에서 혼재된 양상이 보였음은 표면 처리된 지르코니아 표면의 미세한 기계적인 요철구조에 의한 결과임을 생각해보았다. Reddy 등에 의하면 50 μ m 의 aluminum oxide 를 이용하여 표면처리한 경우 zirconia primer 를 처리한 실험군에서 지르코니아와 시멘트간 결합강도가 증가한다고 하였다.²⁴ 반면, Kim 등의 연구에서처럼 superbond C&B 에서 다른 표면 처리군보다 월등히 높은 전단결합강도가 측정되었음은 다른 시멘트에 비해 흐름성이 우수하기 때문에 미세요철구조에 의한 기계적 결합이 보다 강화되었기 때문이라고 하였다.²⁵ 즉, 필러가 함유되어 있는 panavia F 2.0 의 점도가 높은 것에 비해 필러가 함유되어 있지 않은 superbond C&B 의 점도가 낮기 때문에 표면처리된 지르코니아와 강한 전단결합강도를 나타내었음을 생각해보았다.

Karimipour-Saryasdi 등에 의하면 지르코니아 표면에 silica 처리를 한 군과 aluminum oxide 를 처리한 군에서 Panavia F 2.0 와 Unicem 을 적용시켰을 때의 응력은 각각 3.1 ± 0.8 MPa, 3.5 ± 1.6 MPa, 3.5 ± 0.1 MPa, 3.7 ± 0.1 MPa 로 측정되었고 표면처리보다는 시멘트의 적용이 더욱 고려되어야 한다고 하였다.¹⁰ 또한 지르코니아에 다양한 표면처리를 한 군에서 Panavia F2.0 와 Rely X Unicem 이 mixed type 의 failure mode 가 관찰되었다고 하였으며 실제 임상에서 적용되기에 적합한 시멘트라고 결론지으며 표면처리보다는 시멘트 선택이 더 중요한 요소라고 언급하였다.¹⁵

이번 연구에서 지르코스 E 산처리법이 지르코니아의 표면변화에 영향을 주었으며 레진 시멘트와의 전단결합강도가 증가함을 알 수 있었으나 열순환 과정을 거친 임상 적용과 관련하여 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

V. 결론

지르코니아의 표면처리 방법 중의 하나인 지르코스 E etching system(ZSAT)을 이용하여 표면처리를 한 결과 처리하지 않은 군에 비해 유의할 만한 결과를 얻었다. 이를 이용하여 4가지의 시멘트를 적용하여 전단결합강도를 실험한 후 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 지르코니아 블록에 지르코스 E 산 처리법을 을 적용시킨 결과 2시간 적용시킨 군에서 표면 거칠기가 다른 군에 비해 높게 측정되었고 SEM 사진에서도 표면처리양상이 명확히 관찰되었다.
2. 2시간 에칭 처리한 지르코니아 표면 처리한 지르코니아 시편에 Panavia F 2.0, Unicem, Superbond, Hotbond를 접착하고 전단결합강도를 측정한 결과 Panavia F 2.0가 가장 낮은 전단결합강도를 보였으며, Unicem, Hotbond, Superbond 순서로 증가하였다. Superbond와 Hotbond 간의 유의한 차이는 없었다.($p>.05$)
3. 지르코스 E 산 처리법으로 표면 처리한 경우 Superbond C&B, Rely X Unicem 시멘트를 사용했을 때 전단결합강도의 절대값이 컸다.($p<.05$)
4. 4가지 시멘트의 전단결합강도 측정 후 표면의 접착파괴 양상을 관찰한 결과 Panavia F 2.0 와 Superbond은 혼합파괴 양상이었으며 Unicem은 접착파괴, Hotbond는 응력파괴 양상이 관찰되었다.

이상의 결과를 토대로 지르코스 E 산 처리법으로 표면처리 후 접착하면 전단결합강도가 증가할 수 있으나 향후 장기적인 임상 사용에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

VI. 참고 문헌

1. Thompson JY, Stoner BR, Piascik JR, Smith R. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: where are we now? *Dent Mater* 2011;27:71-82.
2. Koutayas SO, Vagkopoulou T, Pelekanos S, Koidis P, Strub JR. Zirconia in dentistry: part 2. Evidence-based clinical breakthrough. *Eur J Esthet Dent* 2009;4:348-80.
3. Sturdevant JR, Bayne SC, Heymann HO. Margin gap size of ceramic inlays using second-generation CAD/CAM equipment. *J Esthet Dent* 1999;11:206-14.
4. Reich S, Kappe K, Teschner H, Schmitt J. Clinical fit of four-unit zirconia posterior fixed dental prostheses. *Eur J Oral Sci* 2008;116:579-84.
5. Sailer I, Feher A, Filser F, Gauckler LJ, Luthy H, Hammerle CH. Five-year clinical results of zirconia frameworks for posterior fixed partial dentures. *Int J Prosthodont* 2007;20:383-8.
6. Kern M, Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Dent Mater* 1998;14:64-71.
7. Qeblawi DM, Munoz CA, Brewer JD, Monaco EA, Jr. The effect of zirconia surface treatment on flexural strength and shear bond strength to a resin cement. *J Prosthet Dent* 2010;103:210-20.
8. Blatz MB, Sadan A, Martin J, Lang B. In vitro evaluation of shear bond strengths of resin to densely-sintered high-purity zirconium-oxide ceramic after long-term storage and thermal cycling. *J Prosthet Dent* 2004;91:356-62.
9. Blatz MB, Chiche G, Holst S, Sadan A. Influence of surface treatment and simulated aging on bond strengths of luting agents to zirconia. *Quintessence Int* 2007;38:745-53.
10. Karimipour-Saryazdi M, Sadid-Zadeh R, Givan D, Burgess JO, Ramp LC, Liu PR. Influence of surface treatment of Yttrium-stabilized tetragonal zirconium oxides and cement type on crown retention after artificial aging. *J Prosthet Dent* 2014.
11. Sriamporn T, Thamrongananskul N, Busabok C, Poolthong S, Uo M, Tagami J. Dental zirconia can be etched by hydrofluoric acid. *Dental Materials Journal* 2014;33:79-85.
12. Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics. *J Biomed Mater Res* 2000;53:304-13.
13. Vojdani M, Torabi K, Farjood E, Khaledi A. Comparison the Marginal and Internal Fit of Metal Copings Cast from Wax Patterns Fabricated by CAD/CAM and Conventional Wax up Techniques. *J Dent (Shiraz)* 2013;14:118-29.

14. Martins LM, Lorenzoni FC, Melo AO, Silva LM, Oliveira JL, Oliveira PC, et al. Internal fit of two all-ceramic systems and metal-ceramic crowns. *J Appl Oral Sci* 2012;20:235-40.
15. Subasi MG, Inan O. Influence of surface treatments and resin cement selection on bonding to zirconia. *Lasers Med Sci* 2014;29:19-27.
16. Tsukakoshi M, Shinya A, Gomi H, Lassila LV, Vallittu PK, Shinya A. Effects of dental adhesive cement and surface treatment on bond strength and leakage of zirconium oxide ceramics. *Dent Mater J* 2008;27:159-71.
17. Xible AA, de Jesus Tavaréz RR, de Araujo Cdos R, Bonachela WC. Effect of silica coating and silanization on flexural and composite-resin bond strengths of zirconia posts: An in vitro study. *J Prosthet Dent* 2006;95:224-9.
18. Yang B, Barloi A, Kern M. Influence of air-abrasion on zirconia ceramic bonding using an adhesive composite resin. *Dent Mater* 2010;26:44-50.
19. Lee HJ, Ryu JJ, Shin SW, Suh KW. Effect of surface treatment methods on the shear bond strength of resin cement to zirconia ceramic. *J Korean Acad Prosthodont* 2007;45:743-52.
20. Luthy H, Loeffel O, Hammerle CH. Effect of thermocycling on bond strength of luting cements to zirconia ceramic. *Dent Mater* 2006;22:195-200.
21. Piwowarczyk A, Lauer HC, Sorensen JA. The shear bond strength between luting cements and zirconia ceramics after two pre-treatments. *Oper Dent* 2005;30:382-8.
22. Parsa RZ, Goldstein GR, Barrack GM, LeGeros RZ. An in vitro comparison of tensile bond strengths of noble and base metal alloys to enamel. *J Prosthet Dent* 2003;90:175-83.
23. Ozcan M, Nijhuis H, Valandro LF. Effect of various surface conditioning methods on the adhesion of dual-cure resin cement with MDP functional monomer to zirconia after thermal aging. *Dent Mater J* 2008;27:99-104.
24. Reddy SM, Vijitha D, Deepak T, Balasubramanian R, Satish A. Evaluation of shear bond strength of zirconia bonded to dentin after various surface treatments of zirconia. *J Indian Prosthodont Soc* 2014;14:38-41.
25. Kim JH, Seo JM, Ahn SG, Park JM, Yeob SK. The effect of surface treatment conditioning on shear bond strength between zirconia and dental resin cements. *The Korean Academy of Prosthodontics* 2013;51:73-80.
26. 손용하 외, 지르코니아코핑의 내면 간격 및 합착용 시멘트의 종류에 따른 유지력 변화, 석사학위 논문, 연세대학교 대학원, 서울, 2011

Abstract

Effect of zirconia surface treatment using Nitric acid–Hydrofluoric acid compound and the shear bonding strength of zirconia and resin cements

Jin–Hyung Cho

Department of Dentistry

The Graduate School, Yonsei University

(Directed by Professor Keun–Woo Lee, DDS, MSD, Ph.D.)

Results using Zircos E etching system (ZSAT) which is one of the surface treatment methods in zirconia showed optically observable changes.

The following conclusions were drawn;

1. After application of the zircos E etching system on zirconia specimen, surface roughness value after 2hour etching was higher than those after 1hour, 3hour etching on SEM images.
2. Among zirconia specimens cemented with resin cements(Panavia F 2.0, Unicem, Superbond, Hotbond), Panavia F 2.0 Showed the lowest value. The shear bond strength increased in the following order; Rely X Unicem, Hotbond and Superbond C&B. There was no statistically significant difference between Superbond C&B and Hot bond.($p>.05$)

3. Superbond C&B, Rely X and Unicem on the treated with zircos E etching system showed higher shear bond strength values than those treated with air abrasion and tribochemical silicacoating system.
4. According to failure mode of interface over cement and zirconia surface, Rely X Unicem and Hot bond showed cohesive failures and Panavia F 2.0, Superbond C&B showed mixed failure.

Within the limitations of this study, clinical application Zircos E etching system in zirconia restoration and its success rate should be further evaluated.

Key Words : Zirconia, Surface treatment, Hydrofluoric acid–Nitric acid compound, Resin cements, Cohesive, Adhesive, Shear bond strength