



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

치의학석사학위논문

다양한 표면처리방법이 Zirconia
성상에 미치는 영향

Influence of various surface treatments
on the characteristics of zirconia surfaces

2013 년 2 월

서울대학교 치의학대학원

치 의 학 과

임 선 진

다양한 표면처리방법이 Zirconia 성상에 미치는 영향

지도 교수 한 중 석

이 논문을 치의학석사 학위논문으로 제출함
2013년 1월

서울대학교 치의학대학원
치학과
임 선 진

임선진의 치의학 석사 학위논문을 인준함
2013년 2월

위 원 장 _____ 이 재 봉 _____ (인)

부위원장 _____ 한 중 석 _____ (인)

위 원 _____ 김 성 훈 _____ (인)

학위논문 원문제공 서비스에 대한 동의서

본인의 학위논문에 대하여 서울대학교가 아래와 같이 학위논문 저작물을 제공하는 것에 동의합니다.

1. 동의사항

①본인의 논문을 보존이나 인터넷 등을 통한 온라인 서비스 목적으로 복제할 경우 저작물의 내용을 변경하지 않는 범위 내에서의 복제를 허용합니다.

②본인의 논문을 디지털화하여 인터넷 등 정보통신망을 통한 논문의 일부 또는 전부의 복제.배포 및 전송 시 무료로 제공하는 것에 동의합니다.

2. 개인(저작자)의 의무

본 논문의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락하는 등 동의 내용을 변경하고자 할 때는 소속대학(원)에 공개의 유보 또는 해지를 즉시 통보하겠습니다.

3. 서울대학교의 의무

①서울대학교는 본 논문을 외부에 제공할 경우 저작권 보호장치(DRM)를 사용하여야 합니다.

②서울대학교는 본 논문에 대한 공개의 유보나 해지 신청 시 즉시 처리해야 합니다.

논문제목 : 다양한 표면처리방법이 Zirconia 성상에 미치는 영향

학위구분 : 석사 박사

학 과 : 치의학과

학 번 : 2009 - 22711

연 락 처 :

저 작 자 : 임 선 진 (인)

제 출 일 : 2013년 1월 23일

서울대학교총장 귀하

국문 초록

다양한 표면처리방법이 Zirconia 성상에 미치는 영향

서울대학교 치의학대학원 치의학과
(지도교수 한 중 석)

임 선 진

1. 목 적

본 연구에서는 지르코니아 표면을 50 μ m 알루미나 입자 분사, 질산-불산 혼합용액, 염산-메탄올 혼합용액을 이용하여 실온에서 다양한 표면처리를 시행한 후, 표면을 분석하고 topography와 거칠기(surface roughness, Ra)를 얻어내어 각 표면처리방법이 미세기계적 유지력을 증진시킬 수 있는 효과가 있는지 평가하였다.

2. 방 법

16개의 원반모양의 zirconium oxide disc를 표면처리방법과 시간에 따라 8개의 그룹으로 나누었다(n=2/group). (1)표면처리를 하지 않은 대조군; (2)50 μ m 알루미나 입자 분사 표면처리; (3) 질산(HNO₃):불산(HF):증류수(ddw,H₂O)=45:10:45 혼합용액 사용, 1시간 표면처리; (4) 질산(HNO₃):불산(HF):증류수(ddw,H₂O)=45:10:45 혼합용액 사용, 2시간 표면처리; (5) 질산:불산:증류수=45:45:10 혼합용액 사용, 1시간

표면처리; (6) 질산:불산:중류수=45:45:10 혼합용액 사용, 2시간 표면처리;
(7) 염산(HCl):메탄올(CH₃OH)= 20:80 혼합용액 사용, 1시간 표면처리;
(8) 염산(HCl):메탄올(CH₃OH)= 20:80 혼합용액 사용, 2시간 표면처리

지르코니아 표면의 상전이를 알아보기 위해 X-ray diffraction(XRD) pattern을 얻었다. 또한 각 시편의 surface topography를 얻기 위하여 scanning electron microscopy를 사용하였다. 마지막으로 표면의 상을 얻고 surface roughness(Ra)값을 얻기 위해 atomic force microscope(AFM)을 이용하여 각각의 시편을 scan하였다.

3. 결 과

50 μ m 알루미늄 입자 분사를 이용하여 표면처리한 group에서 tetragonal 상에서 monoclinic 상으로의 전이를 관찰할 수 있었으며 질산:불산:중류수=45:45:10 혼합용액으로 표면처리한 group에서도 미약하지만 tetragonal상에서 monoclinic 상으로의 전이를 확인하였다..

50 μ m 알루미늄 입자 분사 표면처리 group과 질산:불산:중류수=45:45:10 혼합용액으로 표면처리한 group에서 확연한 표면변화가 관찰 가능하였다.

불소 용액을 이용한 지르코니아의 표면처리효과는 불소의 농도와 표면처리 시간에 비례하였으며, 상온에서 Hot melting solution(HCl:Methanol=20:80)으로 처리하였을 때는 지르코니아의 표면처리효과가 나타나지 않았다.

주요어 : 지르코니아, 표면처리, 불산, 상전이, Surface topography

학 번 : 2009-22711

목 차

제 1 장 서 론	1
제 2 장 실험 재료 및 방법	4
제 3 장 실험 결과	7
제 1 절 X-ray diffraction 결과	7
제 2 절 Scanning electron microscopy 결과.....	11
제 3 절 Atomic force microscope 결과.....	13
제 4 장 고 찰	16
참고문헌.....	19
Abstract.....	24

표 목차

[Table 1]	6
[Table 2]	10
[Table 3]	15

그림 목차

[Figure 1]	8
[Figure 2]	8
[Figure 3]	9
[Figure 4]	9
[Figure 5]	12
[Figure 6]	14

제 1 장 서 론

지르코니아는 좋은 기계적인 성질로 최근 금속을 대체할 수 있는 유망한 보철 수복재로 치과 재료로 인정받고 있다[1-3]. 이들은 도재 수복물의 core부터 임플란트의 상부구조물[4], 교정용 브라켓[5] 등 다양하게 사용되고 있다.

지르코니아를 core로 사용한 single crown이나 short span fixed partial denture 도재수복물은 치아와 비슷한 색상을 가지기 때문에 심미성이 우수할 뿐 아니라 치태의 침착이 적기 때문에 생체적합성이 높은 장점을 지닌다[6, 7]. 또한 예전부터 사용해오던 alumina나 lithium disilicate 수복물보다 향상된 기계적 성질과 적절한 광학적 성질을 가진다[8].

이러한 장점에도 불구하고 현재까지 신뢰성 있는 임상적인 결과를 보여주기 위해 필요한, 적절한 합착방법의 확립은 이루어지지 않고 있다. 이러한 합착과정은 유지력과 이상적인 변연 적합을 얻기 위해서는 필수적이다[9].

지금까지 지르코니아 수복물을 치아에 접착시키기 위해 여러 가지 시멘트가 사용되었다. 과거로부터 사용되었던 인산아연 시멘트부터 글라스아이오노머 시멘트, 하이브리드아이오노머 시멘트와 레진 시멘트까지 폭넓게 시험된 바 있다[10]. 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[11]. 최근에는 인산아연 시멘트나 글라이아이오노머 시멘트 보다는 파절

저항성이 우수하고 변연 봉쇄능과 유지력이 높은 레진 시멘트를 임상적으로 많이 선택하고 있다[12].

이러한 시멘트를 사용할 때 공통적으로 요구되는 것은 시멘트와 수복물의 표면 사이에 효과적인 미세기계적 유지력(micromechanical bonding)을 얻는 것이다. 수복물의 거친 표면에 침투한 시멘트와 표면이 형성한 미세기계적 유지력은 매우 강하다[13]. 이러한 유지력을 얻는데에는 수복물 접착부위에 거친 표면을 만들어 주는 것이 좋다.

한편 이러한 거친 표면이 응용될 수 있는 부위는 시멘트와 지르코니아 사이의 계면뿐 아니라, 지르코니아와 도재 veneer 사이의 계면이다. 금속-도재 수복물과는 달리, zirconia framework를 사용하는 전부도재수복물은 도재 veneer의 파절(chipping)이 더 자주 일어나는 것이 임상적인 문제점이다[14, 15]. 도재 veneer의 파절은 지르코니아와 도재 veneer 사이의 결합력과 관계가 있다. 표면처리를 통하여 미세기계적 유지력을 얻을 수 있는 거친 표면을 만들고 지르코니아와 도재 veneer 사이의 결합력을 증진시키고 파절을 감소시킬 수 있다는 연구 결과가 있다[16, 17].

현재 임상적으로 많이 쓰이는 feldspathic, leucite-reinforced 및 lithium disilicate계 도재 veneer 수복물은 낮은 농도의 불산으로 산-부식처리하여 이러한 거친 표면을 만들어 줄 수 있으나 주로 core로 사용되는 지르코니아 도재수복물의 경우 낮은 농도의 불산으로는 산-부식 효과를 얻기 어렵다고 알려져 있다[18, 19]. 또한 기계적으로 sandblasting 처리를 하여 지르코니아의 표면적을 증가시키고 거친 표면을 만드는 방법도 고안되었으나 오히려 수복물의 물성을 약화시킬 수 있다는 연구결과가 보고되고 있다[20].

Feldspathic, leucite-reinforced 및 lithium disilicate계 도재수복물을 산-부식처리할 때 사용하는 낮은 농도의 불산으로는

지르코니아 표면을 식각(etching)할 수 없다고 알려져 있지만[21, 22], 일부 연구에서는 다른 종류의 산이나 기존과 다른 농도 또는 온도의 산 용액을 사용하면 지르코니아를 부식시킬 수 있다고 하였다. 높은 온도(450℃)에서 부식용액으로 potassium hydrogen sulfate[23], 불산[24], 인산[25]들을 사용할 시 산-부식이 가능하다고 보고한 바 있으며, Maryland bridge의 합착부위를 식각할 때 사용하는 100℃의 염산, 메탄올, 염화철(II)의 혼합용액[26]으로도 산-부식이 가능하다는 연구결과가 있다[22, 27].

하지만 이러한 고온 용액들은 다루기 어렵고 큰 부식성을 가지기 때문에 실제로 진료실이나 기공실에서 사용하기에는 무리가 있다. 그런데 위와 같은 고온 용액을 사용하지 않고, 실온에서도 높은 농도의 불산과 질산을 이용하여 지르코니아 표면을 산-부식시킬 수 있다는 연구 결과도 있다[28, 29]. 만약 실온의 진료실이나 기공실에서 지르코니아 수복물의 산-부식과정과 합착과정을 확립, 수행할 수 있다면 앞으로 임상적으로 지르코니아를 활용하는 데 큰 도움을 줄 수 있을 것이다. 뿐만 아니라, 도재 veneer와 지르코니아 계면 사이의 결합력을 증진시키고 파절을 줄일 수 있을 것이다.

이 연구의 목적은 실온에서 지르코니아 표면을 알려진 여러 방법으로 처리한 후 표면의 topography와 거칠기(surface roughness, Ra)를 관찰하여 표면처리방법의 효과를 평가하는 것이다.

제 2 장 실험 재료 및 방법

16개의 원반 모양의 zirconium oxide (Y-TZP) disc가 제작(φ 12mm X 2mm)되었다(N=16). 시편을 표면처리 과정에 따라 모두 8개의 그룹으로 나누었다(n=2/group).

Group1은 대조군으로 아무런 표면처리를 하지 않았으며, Group2는 zirconium oxide 표면에 수직으로 50 μ m 알루미나 입자를 3bar의 압력으로 30초 동안 분사하였다.

Group3는 테플론 비커에 질산, 불산, 증류수를 45:10:45 부피 비율로 증류수, 질산, 불산의 순으로 혼합한 후 이 용액에 1시간 동안 담가 두었으며 Group4는 Group3와 같은 부피 비의 용액에 2시간 동안 담가두었다.

Group5는 부피 비로 질산(HNO₃):불산(HF):증류수(H₂O)=45:45:10로 혼합한 용액에 1시간 동안 담가 두었으며 Group6는 Group5와 같은 부피 비의 용액에 2시간 동안 담가두었다.

Group7은 37% 염산(HCl)용액과 메탄올(CH₃OH)을 20:80의 부피 비로 섞은 용액에 1시간 동안 담가 두었으며, Group8은 Group7과 같은 용액에 2시간 동안 담가두었다.

사용된 질산원액 (동우화인켄 사)의 농도는 70%, 염산원액 (동우화인켄 사)의 농도는 35%, 불산원액(J.T. Baker 사)의 농도는 48-51%, 메탄올(동우화인켄 사)의 농도는 99%였다.

대조군과 각 실험군에 행해진 표면처리방법은 Table 1에 요약되었다.

지르코니아 표면의 결정 상태와 상전이를 알아보기 위해 X-ray diffraction(XRD) pattern을 얻었다. 각 XRD pattern으로부터

지르코니아에 존재하는 두가지 상인 monoclinic 상과 tetragonal상[30]의 peak에 해당하는 intensity 값을 얻고 Garvie[31]의 방법을 이용하여 상대적인 양(relative amount)을 계산하였다:

$$X_M = \frac{I_{M(111)} + I_{M(11\bar{1})}}{I_{M(111)} + I_{M(11\bar{1})} + I_{T(111)}}$$

또한 각 시편의 표면을 관찰하기 위하여 Scanning electron microscopy으로 5000배로 확대한 surface topography를 얻었다. 마지막으로 표면이 얼마나 거친지를 관찰하고, 거친 정도에 대한 정량적인 surface roughness (Ra) 값을 얻기 위해 atomic force microscope (AFM)을 이용하여 각각의 시편을 가시범위 (fields of view) $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$, scan rate: 0.3Hz로 scan하였다.

Table 1. 대조군과 각 실험군에 행해진 표면처리방법

Group	Surface treatment	Chemical composition	Time
1	No treatment		
2	50 μ m airborne alumina particle abrasion		30sec
3	Hydrofluoric acid + Nitric acid etching(WF)	HNO ₃ :HF:H ₂ O= 45:10:45	1hr
4	Hydrofluoric acid + Nitric acid etching(WF)	HNO ₃ :HF:H ₂ O= 45:10:45	2hr
5	Hydrofluoric acid + Nitric acid etching(SF)	HNO ₃ :HF:H ₂ O= 45:45:10	1hr
6	Hydrofluoric acid + Nitric acid etching(SF)	HNO ₃ :HF:H ₂ O= 45:45:10	2hr
7	Hydrochloric acid etching	HCl:CH ₃ OH= 20:80	1hr
8	Hydrochloric acid etching	HCl:CH ₃ OH= 20:80	2hr

제 3 장 실험 결과

제 1 절. X-ray diffraction 결과

각 군에서 얻은 XRD pattern은 Figure1,2,3,4와 같으며, Garvie [31]의 방법을 이용하여 monoclinic상의 상대적인 비율을 계산한 결과는 Table2와 같다.

분석 결과, 알루미나 입자 분사 표면처리를 한 군(Group2)에서 tetragonal상에서 monoclinic 상으로의 전이가 가장 크게 나타났으며, 강한 불산용액(SF)으로 표면처리한 군(Group 5,6)에서 미약하게나마 관찰할 수 있었다.

나머지 군에서는 상전이가 거의 일어나지 않았다.

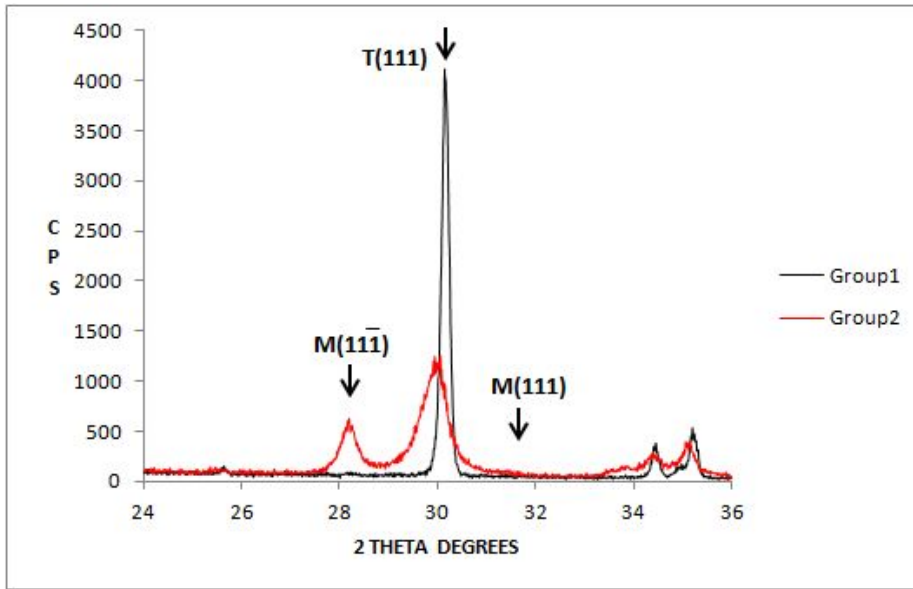


Figure 1. Group1,2에서 얻어진 XRD pattern

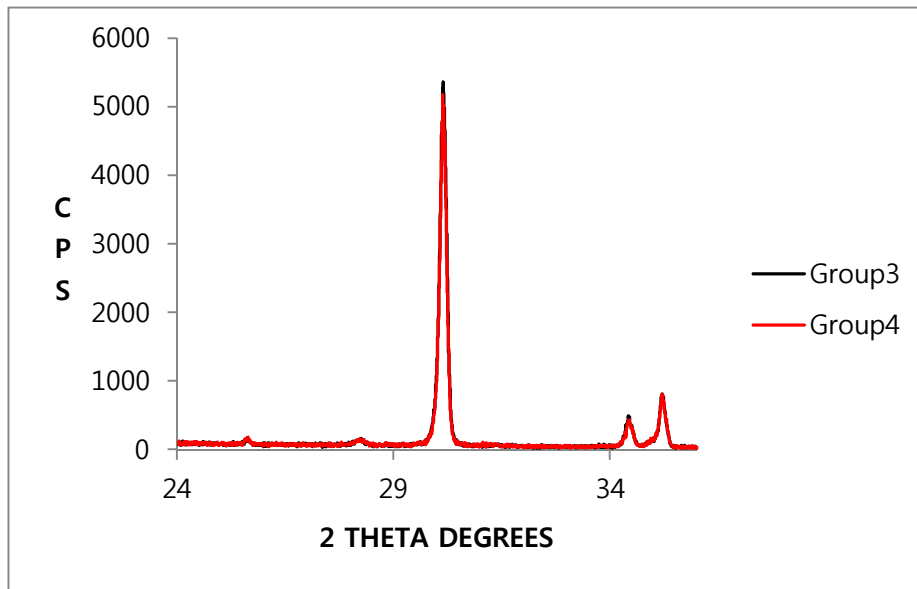


Figure 2. Group3,4에서 얻어진 XRD pattern

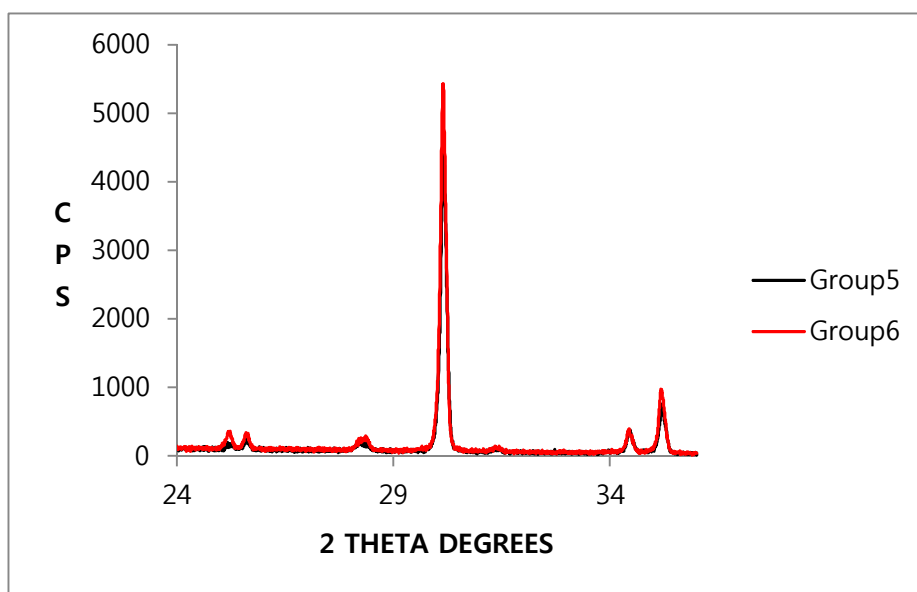


Figure 3. Group5,6에서 얻어진 XRD pattern

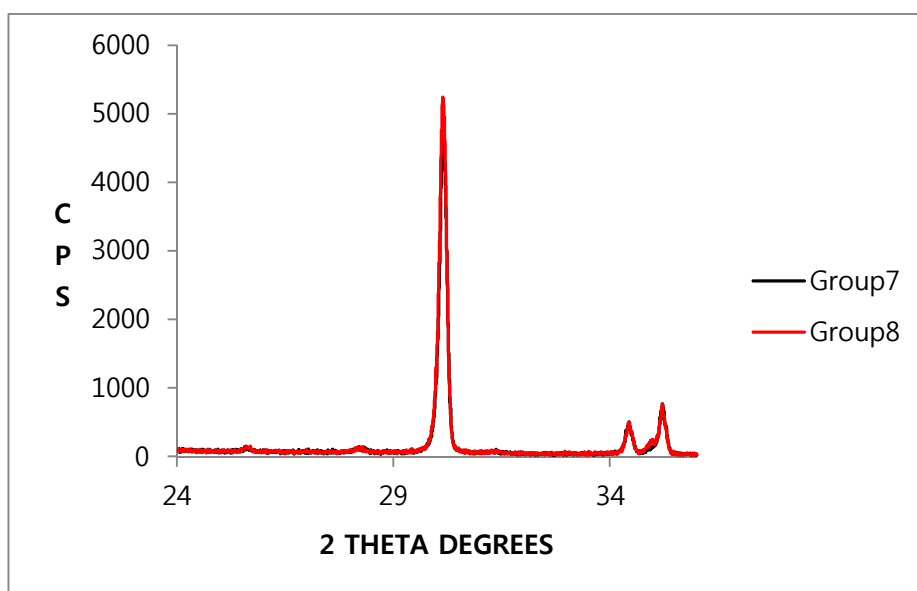


Figure 4. Group7,8에서 얻어진 XRD pattern

Table 2. XRD를 통해 얻은 Monoclinic phase의 상대적인 양(X_m in %)

Group	Relative amounts of Monoclinic phase in %
1	3.11
2	36.18
3	3.81
4	3.65
5	5.59
6	6.02
7	3.32
8	4.13

제 2 절. Scanning electron microscopy 결과

Scanning electron microscopy을 이용하여 표면을 5000배로 확대한 결과는 Figure 5와 같다.

50 μ m 알루미늄 입자 분사 표면처리 군(Figure 5(B), Group2)은 grain과 grain boundary가 사라지고 전체 표면이 심하게 일그러진 표면 변화가 나타났다.

약한 불산용액으로 표면처리한 군들(Figure 5(C,D), Group3,4)에서는 grain boundary가 약간 흐려진 표면변화를 관찰할 수 있었으나, 대조군과 비교하였을 때 그 차이가 크지 않았다.

강한 불산용액으로 표면처리한 군들(Figure 5(E,F), Group5,6)에서는 grain boundary가 매우 흐려져 grain을 잘 구별할 수 없었으며, 2시간 처리한 군(Group6)에서는 표면변화가 더 진행되어 grain boundary를 따라서 선명한 미세균열이 관찰할 수 있었다. 이러한 표면변화는 미세기계적 유지력(micromechanical bonding)을 증가시킬 수 있다.

염산용액으로 표면처리한 군들(Figure 5(G,H),Group7,8)에서는 표면변화가 나타나지 않는다.

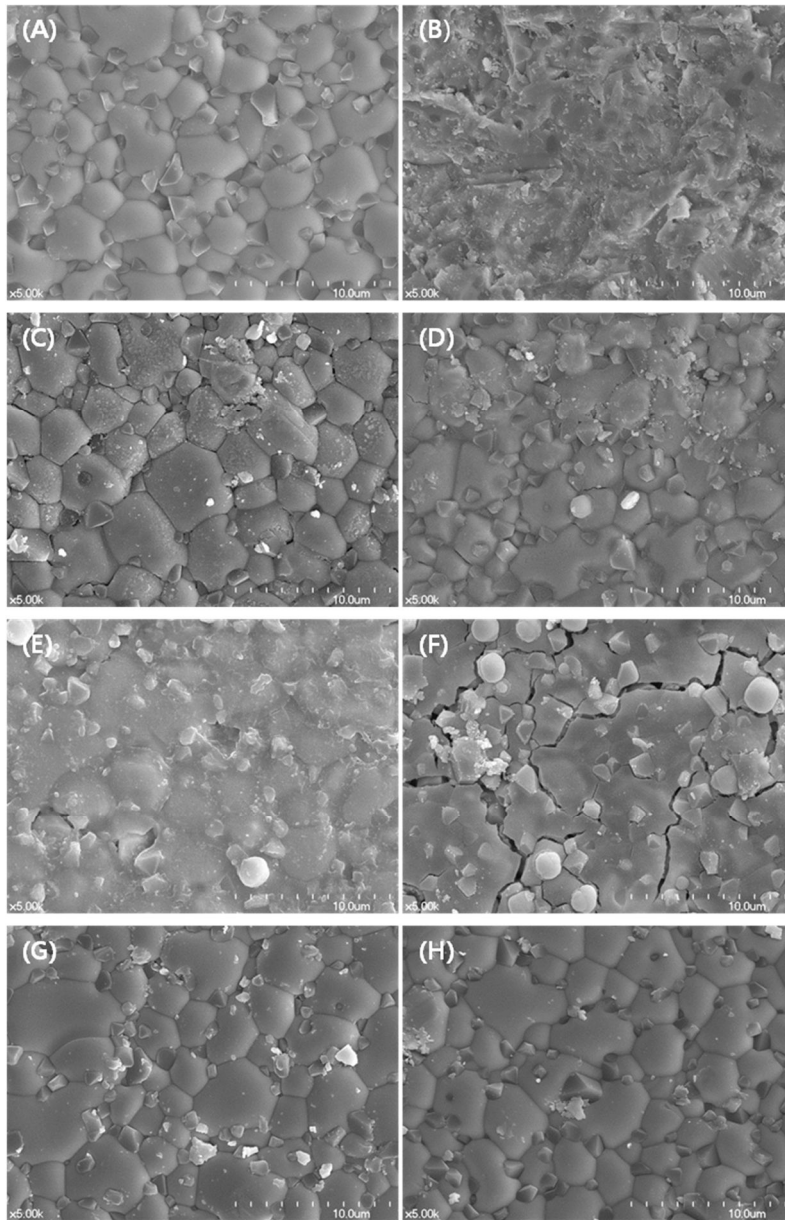


Figure 5. 다양한 표면처리 후의 SEM image($\times 5000$)

(A)Control(Group1)

(B)알루미나 입자 공기분사군(Group2)

(C,D)약한불산용액(WF)으로 각각 1,2시간 표면처리한군(Group3,4)

(E,F) 강한불산용액(SF)으로 각각 1,2시간 표면처리한군(Group5,6)

(G,H) 염산용액으로 각각 1,2시간 표면처리한군(Group7,8)

제 3 절. Atomic force microscope 결과

Atomic force microscope을 이용하여 각각의 시편을 가시범위(fields of view) $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$, scan rate:0.3Hz로 scan하여 얻은 상은 Figure 6와 같다. 또한 이를 이용하여 surface roughness(Ra)값을 계산한 결과는 Table 3와 같다.

SEM 분석 결과와 마찬가지로 $50\mu\text{m}$ 알루미나 입자 분사 표면처리 군(Figure 6(B), Group2)과 강한 불산용액으로 표면처리한 군들(Figure 6(E,F), Group5,6)에서 뚜렷한 표면변화를 관찰할 수 있었다. 이들은 다른 군들에 비해서 유지력을 더욱 증진시킬 수 있는 거칠고 불규칙한 표면을 가지고 있었다.

Surface roughness(Ra) 값은 알루미나 입자 분사 표면처리 군(Group2)과 강한 불산용액으로 2시간 표면처리한 군(Group6)에서 대조군(Group1)보다 두 배 가량 크게 나타났다.

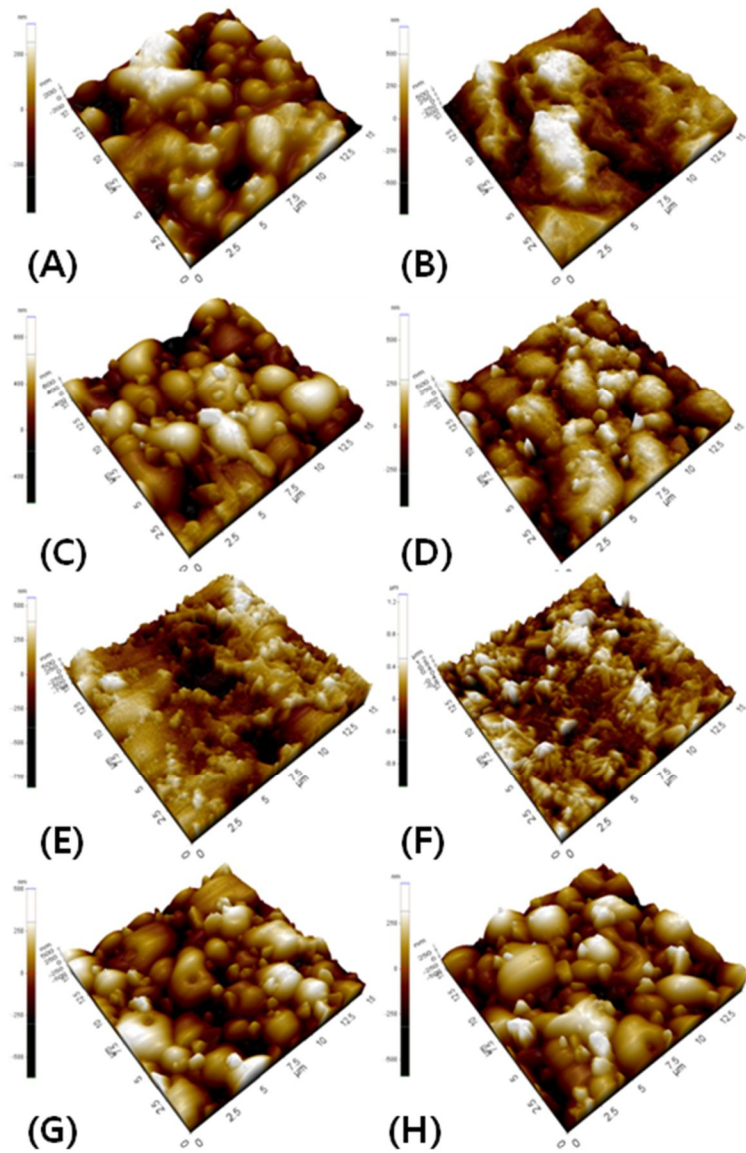


Figure 6, 다양한 지르코니아 표면처리 후의 AFM image($\times 5000$)
 (A)Control(Group1) (B)알루미나 입자 분사군(Group2)
 (C,D)약한불산용액(WF)으로 각각 1,2시간 표면처리한군(Group3,4)
 (E,F) 강한불산용액(SF)으로 각각 1,2시간 표면처리한군(Group5,6)
 (G,H) 염산용액으로 각각 1,2시간 표면처리한군(Group7,8)

Table 3. 지르코니아 표면처리 후 표면 거칠기의 값(Ra, nm)

Group	Surface roughness values(Ra) nm
1	100
2	202
3	169
4	113
5	154
6	201
7	122
8	130

제 4 장 고 찰

지르코니아 수복물을 치아에 접착시키는 여러 가지 시멘트 중 최근 들어 임상적으로 많이 선택되는 시멘트는 변연 봉쇄능과 유지력이 높은 레진 시멘트이다[11, 12]. 지르코니아와 레진 시멘트 사이의 결합이 신뢰성이 있을 때, 임상적인 성공과 긴 수명을 기대할 수 있다[12, 21, 22, 32]. 이 결합은 효과적인 미세기계적 유지력을 얻을 때 증진된다. 지르코니아와 레진시멘트 사이의 결합 뿐만 아니라 도재 veneer와 지르코니아 계면 사이의 파절을 줄이고 결합력을 증진시키기 위해서 미세기계적 유지력을 얻기 위한 다양한 표면처리방법이 시도되어 왔다[16, 17].

이 중 현재까지 가장 많이 연구된 방법은 기계적 표면처리법인 입자 분사(Sandblasting) 표면처리이다. 여러 연구에서 표면처리 시 지르코니아의 tetragonal상에서 monoclinic상으로의 전이가 관찰된다고 보고하였으며[33, 34], 본 연구에서도 50 μ m 알루미나 입자 공기 분사 표면처리 군에서 뚜렷한 상전이를 관찰할 수 있었다. 이 이유는 입자 분사처리로 인하여 지르코니아 표면에 응력이 발생하고, 이 응력에 의하여 $t \rightarrow m$ 으로의 상전이가 개시된 것으로 보인다. 상전이와 함께 grain과 grain boundary가 사라지고 전체 표면이 심하게 일그러진 표면변화가 관찰되었다. 따라서 표면거칠기가 증가되고, 또한 표면적과 표면에너지를 증가시켜 유지력이 증가할 것이라고 추측할 수 있다. 하지만, 이러한 입자 분사 표면처리가 지르코니아에서는 충분하지 않을 수 있다는 연구 결과[21, 35] 와 오히려 미세균열을 형성하여 강도가 감소되고 수복물의 수명에 악영향을 준다는 상반된 연구 결과[20, 35,

36]가 있으므로, 추가 임상적인 연구가 필요하다.

실온에서 낮은 농도의 불산에서는 지르코니아의 산-부식 표면처리가 어렵다고 알려져 있다[18, 22]. 이번 연구에서는 고농도의 불산, 질산용액을 이용[29]하여 실온에서 표면처리를 하였다. 그 결과, 질산(HNO₃):불산(HF):증류수(ddw,H₂O)=45:10:45의 비로 섞은 용액으로 표면처리 후에는 뚜렷한 변화를 관찰할 수 없었지만, 질산(HNO₃):불산(HF):증류수(ddw,H₂O)=45:45:10의 비로 불산의 농도를 더 높인 용액으로 표면처리한 군에서는 grain boundary가 매우 흐려지고 grain이 잘 보이지 않는 표면변화를 관찰할 수 있었으며, 시간을 더 길게 하면 부식이 진행되어 grain boundary를 따라서 선명한 미세균열이 관찰된다. 또한 미세한 상전이가 일어났는데, 이는 매우 강한 불산의 지속적인 작용으로 응력이 발생하여 $t \rightarrow m$ 으로의 상전이가 개시된 것으로 보인다.[28] 불산의 농도가 증가할 수록, 표면처리시간이 길수록 표면처리효과는 증가한다. 이러한 표면변화들은 미세기계적 유지력(micromechanical bonding)을 증가시킬 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

하지만, sandblasting 표면처리방법과 마찬가지로 실제로 임상적으로 효용성을 얻기 위해서는 더 많은 연구가 필요하다. 먼저 이번 연구에서 surface roughness(Ra) 값이 대조군 보다 약 1.5~2배가 증가했지만, 실제로 증가된 수준은 100nm수준으로 크게 증가한 것은 아니기 때문에 효과가 충분하지 않을 수도 있다. 따라서 표면처리 후 결합강도를 알아보는 추가연구가 필요하며, 이러한 표면처리가 변연 적합성에 미치는 영향에 대한 추가연구도 필요할 것이다. 이번 연구에서 관찰된 선명한 미세균열이 수복물의 수명에는 오히려 악영향을 줄 수도 있다.

불산은 매우 부식성이 강하고 조직투과성이 강하다[37]. 다량으로 접촉시 신경독성과 체내 칼슘 대사에 영향을 미치고 심장마비를 일으킬

수 있으므로, 주의를 기울여 사용해야 한다[38]. 이번 연구에서 사용한 용액은 고농도의 불산을 함유하므로 기공실 수준에서만 사용 가능할 것으로 보이며, 더욱 효과적이고 안전한 지르코니아 표면처리를 위한 연구가 필요하다.

Maryland bridge의 합착부위를 식각할 때 사용하는 100℃의 염산, 메탄올, 염화철(II)의 혼합용액[26]으로도 산-부식을 통한 표면처리가 가능하다는 연구결과가 있으나[22, 27], 이번 연구 결과, 염산, 메탄올, 염화철의 혼합용액은 실온에서 거의 효과가 없는 것으로 나타났다.

참고 문헌

1. Probst, L., *Four year clinical study of glass-infiltrated, sintered alumina crowns*. J Oral Rehabil, 1996. **23**(3): p. 147-51.
2. Ardlin, B.I., *Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure*. Dent Mater, 2002. **18**(8): p. 590-5.
3. Barnfather, K.D. and P.A. Brunton, *Restoration of the upper dental arch using Lava all-ceramic crown and bridgework*. Br Dent J, 2007. **202**(12): p. 731-5.
4. Wohlwend A, S.S., Schäfer P., *The zirconium oxide abutment: an all-ceramic abutment for the esthetic improvement of implant superstructures*. Quintessence Dent Technol. Quintessence Dent Technol., 1997. **1**: p. 63-74.
5. Keith, O., R.P. Kusy, and J.Q. Whitley, *Zirconia brackets: an evaluation of morphology and coefficients of friction*. Am J Orthod Dentofacial Orthop, 1994. **106**(6): p. 605-14.
6. Scarano, A., et al., *Bacterial adhesion on commercially pure titanium and zirconium oxide disks: an in vivo human study*. J Periodontol, 2004. **75**(2): p. 292-6.
7. Rimondini, L., et al., *Bacterial colonization of zirconia ceramic surfaces: an in vitro and in vivo study*. Int J Oral Maxillofac Implants, 2002. **17**(6): p. 793-8.
8. Tinschert, J., et al., *Fracture resistance of lithium disilicate-, alumina-, and zirconia-based three-unit fixed partial*

- dentures: a laboratory study.* Int J Prosthodont, 2001. **14**(3): p. 231–8.
9. Parker, R.M., *Use of zirconia in restorative dentistry.* Dent Today, 2007. **26**(3): p. 114, 116, 118–9; quiz 119, 112.
 10. Diaz–Arnold, A.M., M.A. Vargas, and D.R. Haselton, *Current status of luting agents for fixed prosthodontics.* J Prosthet Dent, 1999. **81**(2): p. 135–41.
 11. Bum–Soon, L. and H. Soo–Bok, *Bonding to zirconia with resin cements.* 2011. **49**(5): p. 265–278.
 12. Burke, F.J., et al., *Are adhesive technologies needed to support ceramics? An assessment of the current evidence.* J Adhes Dent, 2002. **4**(1): p. 7–22.
 13. Awliya, W., et al., *Shear bond strength of a resin cement to densely sintered high–purity alumina with various surface conditions.* Acta Odontol Scand, 1998. **56**(1): p. 9–13.
 14. Sailer, I., et al., *Prospective clinical study of zirconia posterior fixed partial dentures: 3–year follow–up.* Quintessence Int, 2006. **37**(9): p. 685–93.
 15. Sailer, I., et al., *Five–year clinical results of zirconia frameworks for posterior fixed partial dentures.* Int J Prosthodont, 2007. **20**(4): p. 383–8.
 16. Tada, K., T. Sato, and M. Yoshinari, *Influence of surface treatment on bond strength of veneering ceramics fused to zirconia.* Dent Mater J, 2012. **31**(2): p. 287–96.
 17. Yamaguchi, H., et al., *Examination of bond strength and mechanical properties of Y–TZP zirconia ceramics with*

- different surface modifications*. Dent Mater J, 2012. **31**(3): p. 472–80.
18. Chaiyabutr, Y., et al., *The effect of hydrofluoric acid surface treatment and bond strength of a zirconia veneering ceramic*. J Prosthet Dent, 2008. **100**(3): p. 194–202.
 19. Alex, G., *Preparing Porcelain Surfaces for Optimal Bonding*. Compendium of Continuing Education in Dentistry (15488578), 2008. **29**(6): p. 324–336.
 20. Zhang, Y., et al., *Effect of sandblasting on the long-term performance of dental ceramics*. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2004. **71**(2): p. 381–6.
 21. Derand, P. and T. Derand, *Bond strength of luting cements to zirconium oxide ceramics*. Int J Prosthodont, 2000. **13**(2): p. 131–5.
 22. Casucci, A., et al., *Influence of different surface treatments on surface zirconia frameworks*. J Dent, 2009. **37**(11): p. 891–7.
 23. Ryshkewitz, E., *Oxide ceramics : physical chemistry and technology*. 1960, New York: Academic Press.
 24. Green, D.J., D.R. Maki, and P.S. Nicholson, *Microstructural Development in Partially Stabilized ZrO₂ in the System CaO–ZrO₂*. Journal of the American Ceramic Society, 1974. **57**(3): p. 136–139.
 25. Slepian, R.M., *Preparation of Stabilized Zirconia for Microscopic Examination*. Journal of the American Ceramic Society, 1964. **47**(10): p. 535–536.

26. Ferrari, M., et al., *Evaluation of a chemical etching solution for nickel–chromium–beryllium and chromium–cobalt alloys*. J Prosthet Dent, 1989. **62**(5): p. 516–21.
27. Casucci, A., et al., *Morphological analysis of three zirconium oxide ceramics: Effect of surface treatments*. Dent Mater, 2010. **26**(8): p. 751–60.
28. Annamalai, V.E., C.V. Gokularathnam, and R. Krishnamurthy, *Etching behaviour and associated transformation of stabilized zirconia*. Journal of Materials Science Letters, 1992. **11**(12): p. 824–827.
29. Annamalai, V.E., et al., *Room–temperature etching of stabilized zirconia*. Journal of Materials Science Letters, 1991. **10**(8): p. 459–460.
30. Subbarao, E.C., *Zirconia—an overview*. Advances in Ceramics, 1981. **3**: p. 1–24.
31. Garvie, R.C. and P.S. Nicholson, *Phase Analysis in Zirconia Systems*. Journal of the American Ceramic Society, 1972. **55**(6): p. 303–305.
32. de Oyague, R.C., et al., *Influence of surface treatments and resin cement selection on bonding to densely–sintered zirconium–oxide ceramic*. Dent Mater, 2009. **25**(2): p. 172–9.
33. Karakoca, S. and H. Yilmaz, *Influence of surface treatments on surface roughness, phase transformation, and biaxial flexural strength of Y–TZP ceramics*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2009.

- 91B(2): p. 930–937.
34. Kosmac, T., et al., *The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y–TZP zirconia ceramic*. Dent Mater, 1999. **15**(6): p. 426–33.
 35. Kern, M. and S.M. Wegner, *Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability*. Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials, 1998. **14**(1): p. 64–71.
 36. Kumbuloglu, O., et al., *Bonding of resin composite luting cements to zirconium oxide by two air–particle abrasion methods*. Oper Dent, 2006. **31**(2): p. 248–55.
 37. el Saadi, M.S., et al., *Hydrofluoric acid dermal exposure*. Vet Hum Toxicol, 1989. **31**(3): p. 243–7.
 38. Murray, L., *Goldfrank's Toxicologic Emergencies, 7th edition*. Emerg Med Australas, 2004. **16**(1): p. 87.

Abstract

Influence of various surface treatments on the characteristics of zirconia surfaces

Sunjin Yim

School of Dentistry

Seoul National University

1. Purpose

The aim of this study is to evaluate the effect of various surface treatments on the surfaces of zirconia for improving micromechanical bonding potential.

2. Materials and methods

The surfaces of sixteen zirconium oxide discs were treated by various methods. Specimens were divided into 8 groups according to the surface treatment method (n=2/group).

(1) No treatment; (2) Abrasion by 50 μ m airborne alumina particle; (3) Nitric acid (HNO₃): Hydrofluoric acid (HF): water (ddw, H₂O)=45:10:45 mixed solution, 1hr etched; (4) HNO₃:HF:H₂O=45:10:45 mixed solution, 2hr etched; (5) HNO₃:HF:H₂O=45:45:10 mixed solution, 1hr etched; (6) HNO₃:HF:H₂O=45:45:10 mixed solution, 2hr etched; (7) Hydrochloric acid (HCl): Methanol (CH₃OH)=20:80 mixed solution, 1 hr etched; (8) HCl:CH₃OH= 20:80 mixed solution, 2 hr etched.

Surface of discs was analyzed by X-ray diffraction pattern to evaluate phase transition. And surface of discs was scanned by

scanning electron microscopy to record distinct surface topography. At last, surface of discs was scanned by atomic force microscope to record surface topography and surface roughness values.

3. Results

A phase transition of zirconia, from tetragonal phase to monoclonal phase was observed in the group abraded by 50 μ m airborne alumina particle and the slight phase transition was also observed in HNO₃:HF:H₂O=45:45:10 mixed solution treated group.

Significant surface alterations were observed in the group abraded by 50 μ m airborne alumina particle and the group treated by the mixed solution of HNO₃:HF:H₂O=45:45:10

The effect of surface treatment in the mixed solution of hydrofluoric acid increased as the concentration and the treatment time increased. At room temperature, the effect of surface treatment performed by Hot melting solution (HCl:Methanol=20:80) was hardly observed in this experiment as like as the other investigators has reported.

Keywords: Zirconia, Surface treatment, Hydrofluoric acid, Phase transformation, Surface topography

Student Number: 2009–22711