

분사처리 후 양극산화 아크방전 처리한 티타늄 임플란트의 표면 특성

¹전북대학교 치과대학 치과생체재료학교실 및 구강생체과학연구소, ²광주보건대학 치기공과, ³(주)메가젠

¹방기수 · ¹박일송 · ¹배태성 · ²주규지 · ³최석규 · ³박광범 · ³류경호

Surface Characteristics of Titanium Implant Anodized after Blasting Treatment

Ki-Soo Bang¹ · Il-Song Park¹ · Tae-Sung Bae¹
Kyu-Ji Joo² · Seok-Kyu Choi³ · Kwang-Bum Park³ · Gyeong-Ho Ryoo³

¹Dept of Dental Biomaterials and Institute of Oral Bioscience, School of Dentistry,
Chonbuk National University, Chonju 561-756

²Dept of Dental Technology, Gwangju Health College, Gwangju, 506-701,

³Megagen Co. Ltd. Gyeongsan, 712-852

This study was performed to evaluate the surface characteristic of anodized titanium implant after blasting treatment by HA powder. Forty fixtures (Megagen Co, Korea) with external hex type were divided randomly into four groups of machine-turned, blasted with HA powder, anodized after machine-turning, and anodized after blasting with HA powder. Blasting was executed at 5 atm by using a HA powder with 50/50 wt% mixture of mean size 100~150 μm and 90 μm . Anodizing was performed at current density of 30 mA/cm² up to 290 V in 0.015 M DL- α -glycerophosphate disodium salt hydrate (GP) and 0.2 M calcium acetate hydrate (CA) using a regulated DC power supply. The results obtained in this study were summarized as follow; The micropores less than 4 μm in diameter were observed on the anodized oxide layer, and the size of micropores was larger at the bulgy parts than that in the hollow parts. The porous oxide layer formed by anodic spark oxidation was distributed homogeneously. However, in blasted and anodized group, the titanium oxide film was created on the irregular surface blasted. The surface roughness of anodized and blasted implant was higher than that of anodized surface, and the significant difference was observed among groups ($p < 0.05$). The release amount of Ca and P ion in group treated anodic spark oxidation was measured in significantly higher value rather than group treated HA blasting ($p < 0.05$).

Key word : Implant, Anodic Oxidation, Arc Discharge, Surface Roughness, Ion release

교신저자 : 561-756 전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14

전북대학교 치과대학 치과생체재료학교실, 배태성

* 본 연구는 (주)메가젠의 지원으로 수행되었음.

서 론

임플란트의 매식 후 생체조직과의 결합 계면에서 일어나는 반응은 임플란트 표면의 미세구조, 조성 및 피막 두께 등을 포함하는 표면 특성에 크게 영향을 받는다. 티타늄과 일부의 티타늄 합금은 우수한 내식성, 높은 비강도, 낮은 탄성계수 등에서 기인하는 생체적합성과 골 전도성의 특성으로 인해 정형외과와 치과 분야에서 임플란트 소재로서 널리 사용되고 있다. 그러나 대기 중에서 자연적으로 생성되는 산화 피막층은 두께가 지나치게 얇고 치밀하지 못하여 공식(pitting corrosion) 등이 발생하기 쉬울 뿐만 아니라 골유착(osseointegration)이 일어나기 까지 오랜 기간이 소요되므로 산화 피막층의 치밀화와 함께 골결합을 촉진하기 위한 다양한 표면처리 방법들이 검토되어 왔다(Lugscheider 등, 1991; Fini 등, 1999; De Andrade 등, 2000; Kwon 등, 2004).

표면 특성을 개선하기 위한 표면 처리 방법은 크게 3가지로 분류할 수 있다. 첫째는, 물질을 첨가하는 방법으로서, 티타늄 분말이나 생체활성의 하이드록시 아파타이트(HA) 분말 입자의 플라즈마 용사처리, 물리 화학적인 진공증착 방법 등이다. 둘째는, 표면층을 삭제하는 방법으로서, 다양한 분말 입자의 분사 처리, 화학적인 산부식 처리, 전기 화학적인 부식 처리 등이다. 셋째는, 표면층의 성상을 변경하는 방법으로서, 이온주입법, 양극산화 처리, 레이저 처리 등을 들 수 있다.

임플란트의 유지력은 일반적으로 골과의 접촉 면적이 커질수록 증가하므로 표면조도의 증가는 유지력 개선에 보다 직접적으로 영향을 미치게 된다(Buser 등, 1991; Carlsson 등, 1988). 티타늄 임플란트에 대한 세포 부착성이나 증식성은 매끄러운 표면에 비해 거친 표면에서 보다 유리한 것으로 보고된 바 있다(Albrektsson 등, 1981; Chehroudi 등, 1989; Ricci 등, 1991). 그렇지만 표면조도 증가는 부식을 촉진하므로 생체적합성을 저하시킬 뿐만 아니라 과도한 표면조도의 증가는 결합력 증가에 있어서 부정적인 효과를 초래하는 것으로 보고되기도 하였다(Kim, 1997).

기계가공한 치과용 티타늄 임플란트의 표면에 고강도 입자를 분사하여 요철면을 형성하는 표면처리 방법으로는 SLA(sandblasted large grit and acid-etched) 방식과 RBM(resorbable blasting media) 방식의 2가지가 널리 적용되고 있다. SLA 방식은 입자의 크기가 상대적으로 크고 또한 생체활성을 보이지 않는 고강도의 분말로 분사처리한 다음 산세하는 표면처리 방식이고, RBM 방식은 생체흡수성의 분말로 분사처리한 다음 산세하는 표면처리 방식이다.

티타늄 임플란트를 전기화학적으로 처리하여 표면에 다공질 요철구조를 형성하는 방법으로서 양극산화 아크방전 처리법이 검토되고 있다. 이 방법은 제품의 형상에 관계없이 균일한 산화피막층을 형성할 수 있고, 전해질 수용액에 칼슘과 인산염 성분을 첨가하여 생체활성을 보이는 피막을 생성할 수 있으며, 전압, 전해질 조성, 전류밀도 등과 같은 공정인자의 조절에 의해서 피막의 특성을 변화시킬 수 있다(Ishizawa 등, 1995; Ishizawa와 Ogino, 1995a; 1995b; Fini 등, 1999).

본 연구에서는 HA 분말의 분사처리 후 양극산화 아크방전 처리한 티타늄 임플란트의 표면특성을 평가하기 위해 표면처리 전후의 표면조도 변화 및 생리식염수 중에서의 Ca와 P 이온의 용출량에 관하여 조사하였다.

연구재료 및 방법

본 연구에서는 CNC 선반(Cincom L20VIII, Citizen Co, Japan)으로 가공한 외부육각구조를 갖는 직경 4.0 mm × 길이 11.5 mm의 임플란트 매식체(Megagen Co, Korea)를 준비한 다음 RBM 처리와 양극산화 아크 방전 처리를 시행하였다. RBM 처리를 위해 평균입경 173~381 μm 의 생체 흡수성 HA 분말(MCD powder, Hi-Med, USA)을 불밀 분쇄하여 평균입경 100~150 μm 와 90 μm 이하의 분말을 준비하고 각각을 50/50 wt%의 비율로 혼합한 다음 5기압의 압력으로 분사처리를 하였으며, 표면층의 오염물질을 제거하기 위해 20 % HNO₃ 수용액에

결 과

서 10분간 산세 처리하였다. 준비한 티타늄 임플란트는 10 wt%의 HF 수용액 중에서 5초간 산세처리하고 DC 정전원 장치(Kwangduck FA, Korea)의 양극에 결선하였으며, DL- α -GP 0.015 mol/L와 CA 0.2 mol/L를 함유하는 전해질 수용액 중에서 전류밀도를 30 mA/cm², 전압 290 V의 조건으로 양극산화 아크방전 처리하였다.

준비한 임플란트 매식체 표면의 형태학적 미세구조를 주사전자현미경(JSM-5800, JEOL, Japan)으로 관찰하였고, 표면의 형상 변화를 조사하기 위해 표면조도측정기(Surftest SV-3000, Mitutoyo, Japan)로 중심선 평균거칠기 Ra와 최대거칠기 Ry를 측정하였다.

준비한 임플란트 매식체의 매식 후에 일어나는 이온 용출량을 조사하기 위해 지대주 나사 연결부를 파라핀 왁스로 밀폐하고 0.9% 생리식염수에 각 군 공히 10개씩을 10일 동안 침지한 다음 Ca와 P 이온의 용출량을 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, 710, ABTAM, USA)로 조사하였다.

Fig. 1은 티타늄 임플란트의 기계가공한 표면(a), 분사처리한 표면(b), 기계가공 후 양극산화 아크방전 처리한 표면(c) 및 분사처리 후 양극산화 아크방전 처리한 표면(d)의 주사전자 현미경 사진이다. 기계가공한 표면에서는 나사산의 가공 시에 생성된 균일한 방향성을 갖는 가공 흔적이 관찰되었고, HA 입자로 분사처리한 표면에서는 기계가공 흔적이 소실되고 분사입자에 의한 불규칙하고 거친 압입 자국이 관찰되었다. 양극산화 아크방전 처리한 표면에서는 직경 1~4 μ m에 달하는 분화구 상의 미세기공이 치밀하게 분포된 양상을 보였고, 미세기공은 요철면의 저부에 비해서 돌출부에서 더 큰 직경을 나타내었다(Fig. 1 (c),1(d)). 기계가공 후 양극산화 아크방전 처리한 표면에서는 평활한 면상에 소공이 분포되어 있는 양상을 보였지만, 분사처리 후 양극산화 아크방전 처리한 표면에서는 요철면에 소공이 분포되어 있는 양상을 보였다.

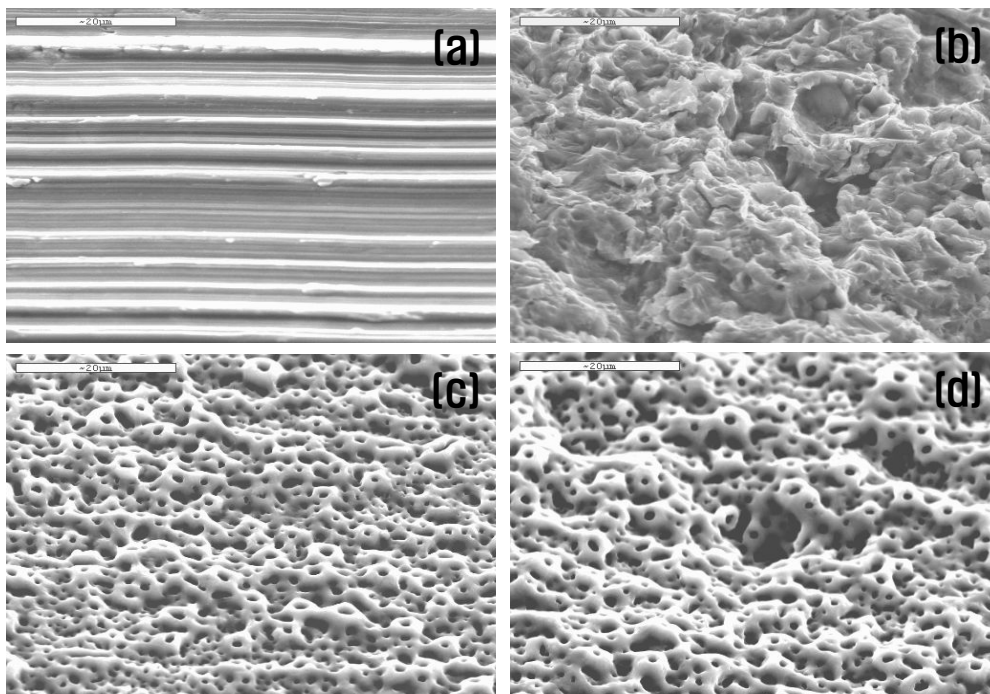


Fig. 1. SEM images of machine-turned (a), blasted (b), anodized after machine-turning (c), and anodized after blasting.

Table 1. Surface roughness values of machine-turned, blasted, anodized after machine-turning, and anodized after blasting

Roughness	Machine-Turned	Blasted	Anodized after machine-turning	Anodized after Blasting
Ra	0.128±0.0149	1.191±0.0824	0.493±0.0277	1.125±0.0607
Ry	0.822±0.0541	7.549±0.8425	3.172±0.3363	6.387±0.2725

Table 2. Solubility of Ca and P in 0.9 % saline for 10 days at 37 °C (ppm)

Group	Ca	P
Machined	—	—
Blasted	0.256±0.087	0.051±0.025
Anodized after machining	1.632±0.111	0.903±0.059
Anodized after blasting	2.634±0.351	1.431±0.032

Table 1은 기계가공한 표면, 분사처리한 표면 및 분사처리 후 양극산화 아크방전 처리한 표면의 중심선 평균 거칠기(Ra)와 최대거칠기(Ry)를 나타낸 것이다. 표면조도 값은 기계가공한 표면에서 가장 낮고 분사처리한 표면에서 가장 높은 값을 보였으며, Tukey 분석 결과, 분사처리한 표면과 분사처리 후 양극산화 아크방전 처리한 표면을 제외한 나머지 모든 군 사이에서 상호간에 통계학적으로 유의한 차이를 보였다($P < 0.05$).

Table 2는 티타늄 임플란트의 기계가공 처리, 분사 처리 및 이들의 양극산화 아크방전 처리 후 0.9 % 생리식염수에 10일 동안 침지하고서 Ca와 P 이온의 용출량을 조사한 결과이다. Ca와 P 이온의 용출량은 기계가공한 표면에서는 검출 한계 이하를 보였고, 분사처리한 표면, 기계가공 후 양극산화 아크방전 처리한 표면 및 분사처리 후 양극산화 아크방전 처리한 표면 상호간에 통계학적으로 유의한 차이를 보였다($P < 0.05$).

고 찰

골 내에 매식된 임플란트의 장기간에 걸친 성공적인 임상적 결과를 얻기 위해서는 골과 임플란트

사이에서 유착된 계면을 얻을 수 있어야 한다. 성공적인 골유착(osseointegration)을 얻기 위한 필요조건으로서, Albrektsson 등(1981)은 임플란트 소재의 생체적합성, 기하학적 형상, 표면특성, 식립 부위 숙주골의 상태, 외과적 수술 방법, 수술 후 임플란트에 대한 하중조건 등의 6가지 요인을 고려해야 한다고 하였다. 최근의 임상 경향은 전체 치료 기간을 줄일 수 있는 방법에 대하여 관심이 집중되고 있으며, 그에 따라 표면 특성을 개선하기 위한 많은 연구들이 진행되어 왔다.

티타늄은 대기 중의 산소와 친화력이 매우 커서 용이하게 안정한 부동태 피막층을 형성하므로 자연적으로 내식성을 갖게 되지만, 대기 중에서 자연적으로 생성되는 산화 피막층은 두께가 지나치게 얇고 치밀하지 못할 뿐만 아니라 공식(pitting corrosion) 등이 발생하기 쉽다. 일반적으로 순 티타늄은 염소 이온을 함유하는 해수성 분위기나 질산과 같은 산화성 분위기에서는 우수한 내식성을 보이지만 미세한 간극부에서 공식이 일어나는 경우가 있다. 따라서 TiO_2 층의 치밀화와 함께 생체활성을 부여하기 위한 다양한 표면처리 방법이 검토되어 왔다 (Lugscheider 등, 1991; Fini 등, 1999; De Andrade 등, 2000; Kwon 등, 2004).

양극산화 아크방전 처리는 티타늄을 전해질 수

용액 중에서 전기화학적으로 처리하여 다공질 피막층을 형성하는 방법의 하나로서, 임플란트의 표면에 거칠고, 다공성이며, 매우 단단하게 부착된 산화피막층을 형성할 수 있다. 이 방법은 외부 형상에 관계없이 균일한 산화피막층을 얻을 수 있고, 전해질 수용액에 뼈 성분을 첨가하여 골조직과의 결합을 촉진할 수 있고, 전압, 주파수, 전류 등과 전해액의 농도를 조절함으로써 피막층의 특성을 조절할 수 있는 등의 장점이 있다.

본 연구에서는 티타늄 임플란트의 기계가공 후 평균입경 100~150 μm 와 90 μm 이하의 분말을 50/50 wt% 비율로 혼합하여 5기압의 압력으로 분사처리한 다음 DL- α -GP 0.015 mol/L와 CA 0.2 mol/L를 함유하는 전해액 중에서 290 V의 전압을 인가하여 양극산화 아크방전 처리하였다. 티타늄 임플란트의 기계가공한 표면에서는 균일한 방향성을 갖는 가공 흔적이 관찰되었지만, HA 분말 입자의 분사처리 후 표면층이 제거됨에 따라 기계가공 흔적이 소실되고 분사입자에 의한 불규칙하고 거친 압입 자국이 관찰되었다. 양극산화 아크방전 처리한 표면에서는 직경 약 4 μm 에 달하는 분화구 상의 소공이 치밀하게 분포된 양상을 보였으며, 요철면의 저부에 비해서 돌출부에서 소공들의 직경이 더 크게 나타났다 (Fig. 1).

임플란트의 유지력은 일반적으로 골과의 접촉면적이 커질수록 증가하므로 표면조도의 증가는 유지력 개선에 직접적으로 영향을 미칠 수 있다. Groessner-Schreiber와 Tuan(1992)은 티타늄 임플란트의 거친 다공질 표면은 미시적인 줄기세포의 성장을 가져오므로 유지력이 개선된다고 하였고, Bowers 등(1992)은 임플란트 표면에서의 세포부착성은 평활한 경우보다 거친 표면에서 더 높게 나타난다고 하였다. Cordioli 등(2000)은 골과 임플란트의 접촉 비율은 분사처리만을 시행한 경우보다 분사처리와 산부식 처리를 병용한 경우에 높게 나타난다고 하였다. Larsson 등(1996)은 표면 형상의 변화가 클수록 더 높은 유지력을 얻을 수 있다고 하였고, Carlsson 등(1998)은 임플란트 매식 6주 후의 폴립토크는 표면이 평활한 경우보다 거친 표면에서 더 높게 나타난다고 하였다. 본 연구에서 기계가공 및 HA 분말의 분사처리 후 양극산화 아

크방전 처리한 결과, 표면조도는 기계가공한 표면에서 가장 낮고 분사처리한 표면에서 가장 높은 값을 보였으며, Tukey 분석 결과, 분사처리한 표면과 분사처리 후 양극산화 아크방전 처리한 표면을 제외한 나머지 모든 군 사이에서 상호간에 통계학적으로 유의한 차이를 보였다($P < 0.05$). von Recum (1990)이 언급한 바와 같이, 임플란트의 표면에 1~2 μm 의 기공이 존재할 때 표면에서 결합조직의 견고한 부착이 일어난다고 한 점을 고려해 볼 때, 분사처리하여 생성된 거친 요철면에 양극산화 아크방전 처리에 의해 미세 다공질층을 생성하는 것은 임플란트의 비표면적의 증가를 가져오게 되므로 임플란트의 유지력과 내구성 개선에 유리하게 작용할 것으로 생각된다.

HA 분말의 분사처리와 양극산화 아크방전 처리가 티타늄 임플란트의 표면활성도에 미치는 영향을 조사하기 위해 0.9% 생리식염수에 10일 동안 침지하고서 Ca와 P 이온의 용출량을 조사한 결과, 분사처리와 양극산화 아크방전 처리한 표면에서 Ca와 P 이온의 용출이 일어났으며, 용출량은 분사처리한 표면에 비해 양극산화 아크방전 처리한 표면에서 유의하게 높게 나타났다($P < 0.05$). 임플란트 매식부에서 Ca와 P 이온의 농도 증가는 인산칼슘의 석출을 촉진하는 효과를 가질 것이므로 골유착을 촉진할 것으로 생각되며, 그 효과는 분사처리한 표면에 비해 양극산화 아크방전 처리한 표면에서 더 높게 나타날 것으로 생각된다.

결론

본 연구에서는 HA 분말의 분사처리 후 양극산화 아크방전 처리한 티타늄 임플란트의 표면특성을 평가하기 위해 DL- α -GP 0.015 mol/L와 CA 0.2 mol/L를 함유하는 전해액 중에서 290 V의 전압을 인가하여 양극산화 아크방전 처리한 다음 표면처리 전후의 표면조도 변화 및 생리식염수 중에서의 Ca와 P 이온의 용출량에 관하여 조사한 결과, 다음의 결론을 얻었다.

1. 양극산화 아크방전 처리한 다공질 피막층에서는 직경 4 μm 이하의 미세 기공이 관찰되었으며,

- 미세기공들의 직경은 요철면의 저부에 비해서 돌출부에서 더 크게 나타났다.
2. 양극산화 아크방전 처리한 피막층은 기계가공한 표면의 경우 평활한 면상에서 다공질 피막층의 생성이 관찰되었지만, 분사처리한 표면의 경우 요철면 상에서 다공질 피막층의 생성이 관찰되었다.
 3. 표면조도는 기계가공 후 양극산화 아크방전 처리한 경우보다 분사처리 후 양극산화 아크방전 처리한 경우에 통계학적으로 유의하게 더 높게 나타났다($P < 0.05$).
 4. Ca와 P 이온의 용출량은 분사처리한 표면에 비해 양극산화 아크방전 처리한 표면에서 유의한 차이로서 더 높게 나타났다($P < 0.05$).

참고문헌

- Albrektsson T, Branemark P-I, Hansson HA, Lindstrom J (1981). Osseointegrated titanium implants. Requirements for ensuring a long lasting, direct bone-to-implant anchorage in man. *Acta Orthop Scand* 52:155-170.
- Bowers KT, Keller JC, Randolph BA, Wick DG, Michaels CM (1992). Optimization of surface micromorphology for enhanced osteoblast responses in vitro. *Int J Oral Maxillofac Implants* 7:302-310.
- Buser D, Schenk RK, Steinemann S, Fiorellini JP, Fox CH and Stich H (1991), *J Biomed Mater Res* 25: 889-902.
- Carlsson LT, Rostlund B, Albrektsson B, Albrektsson T (1998). Removal torques for polished and rough titanium implants. *Int J Oral Maxillofac Implants* 3:21-24.
- Chehroudi B, Gould TRL, Brunette DM (1989). Effect of grooved titanium coated implant surface on epithelial cell behavior in vitro and in vivo. *J Biomed Mater Res* 23:1067-85.
- Cordioli G, Majzoub Z, Piattelli A, Scarano A (2000). Removal torque and histomorphometric study of four different titanium surfaces: An experimental study in the rabbit tibia. *Int J Oral Maxillofac Implants* 15:668-674.
- De Andrade MC, Sader MS, Filgueiras MRT, Ogasawara T (2000). Microstructure of ceramic coating on titanium surface as a result of hydrothermal treatment. *J Mater Sci: Mater Med* 11:751-755.
- Fini M, Cigada A, Rondelli G, Chiesa R, Giardino R, Giavaresi G, Aldini NN, Toricelli P, Vicentini B (1999). In vitro and in vivo behavior of Ca- and P-enriched anodized titanium. *Biomaterials* 20:1587-1594.
- Groessner-Schreiber B, Tuan RS (1992). Enhanced extracellular matrix production and mineralization by osteoblasts cultured on titanium surfaces in vitro. *J Cell Sci* 101:209-217.
- Ishizawa H, Fujino M, Ogino M (1995). Mechanical and histological investigation of hydrothermally treated and untreated anodic titanium oxide films containing Ca and P. *J Biomed Mater Res* 29:1459-68.
- Ishizawa H, Ogino M (1995a). Formation and characterization of anodic titanium oxide films containing Ca and P. *J Biomed Mater Res* 29:65-72.
- Ishizawa H, Ogino M (1995b). Characterization of thin hydroxyapatite layers formed on anodic titanium oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment. *J Biomed Mater Res* 29:1071-1079.
- Kim SW, Yoon IH, Choe HC, Ko YM (2005). Effects of surface roughness on the electrochemical characteristics of dell cultured Ti-6Al-4V alloy. *J Korean Res Soc Dent Materials* 32:303-312.

Kwon OS, Won DH, Lee MH, Bae TS, Lee OY (2004). Effects of Electrolyte solution on surface properties of anodized Ti-6Al-7Nb alloy. *Biomaterials Research* 8: 228-234.

Larsson C, Thomsen P, Aronssen BO, Rodahl M, Lausmaa J, Kasemo B, Ericson LE (1996). Bone response to surface-modified titanium implants: studies on the early tissue response to machined and electro-polished implants with different oxide thicknesses. *Biomaterials* 17: 605-616

Lugscheider E, Weber T, Knepper M, Vizethum F (1991). Production of biocompatible coating by atmospheric plasma

spraying. *Mater Sci Eng A: Struct Mater: Properties Microstruct Proc A* 139:45-48.

Ricci JL, Spivak JM, Blumenthal NC, Alexander H (1991). Modulation of bone ingrowth by surface chemistry and roughness. In: *The bone-biomaterial interface*, edited by Davies JE, University of Toronto Press, Toronto, Ont Canada, pp334-349.

von Recum AF (1990). New aspects of biocompatibility: Motion at the interface. In: Heimke G, Soltesz U, Lee AJC (eds). *Clinical Implant Materials, Advances in Biomaterials* vol 9, Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam pp297-302.
