



산-처리 조건이 RBM처리한 티타늄 임플란트의 표면 특성에 주는 영향

이한아, 석수황, 이상혁, 임범순*

서울대학교 치의학대학원 치과생체재료과학교실

Effects of acid-treatment conditions on the surface properties of the RBM treated titanium implants

*Han-Ah Lee, Soohwang Seok, Sang-Hyeok Lee, Bum-Soon Lim**

*Department of Dental Biomaterials Science, School of Dentistry,
Seoul National University, Seoul, Korea*

The purpose of this study was to evaluate the effect of acid-treatment conditions on the surface properties of the RBM (Resorbable Blast Media) treated titanium. Disk typed cp-titanium specimens were prepared and RBM treatments was performed with calcium phosphate ceramic powder. Acid solution was mixed using HCl, H₂SO₄ and deionized water with 4 different volume fraction. The RBM treated titanium was acid treated with different acid solutions at 3 different temperatures and for 3 different periods. After acid-treatments, samples were cleaned with 1 % Solujet solution for 30 min and deionized water for 30 min using ultrasonic cleanser, then dried in the electrical oven (37°C). Weight of samples before and after acid-treatment were measured using electric balance. Surface roughness was estimated using a confocal laser scanning microscopy, crystal phase in the surface of sample was analyzed using X-ray diffractometer. Surface morphology and components were evaluated using Scanning Electron Microscope (SEM) with Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS). Values of the weight changes and surface roughness were statistically analyzed using Tukey-multiple comparison test ($p=0.05$). Weight change after acid treatments were significantly increased with increasing the concentration of H₂SO₄ and temperature of acid-solution. Acid-treatment conditions (concentration of H₂SO₄, temperature and time) did not produce consistent effects on the surface roughness, it showed the scattered results. From XRD analysis, formation of titanium hydrides in the titanium surface were observed in all specimens treated with acid-solutions. From XPS analysis, thin titanium oxide layer in the acid-treated specimens could be evaluated. Acid solution with 90°C showed the strong effect on the titanium surface, it should be treated with caution to avoid the over-etching process.

Key words : Cp-titanium, SLA, acid treatment conditions, Surface roughness, Titanium hydride

이한아 (ORCID ID: 0000-0001-6748-954X)
석수황 (ORCID ID: 0000-0003-3777-4184)
이상혁 (ORCID ID: 0000-0001-5535-9393)

Correspondence: 임범순 (ORCID ID: 0000-0003-3112-0227)
서울시 종로구 연건동 28 서울대학교 치과대학 치과생체재료과학교실
Tel: +82-2-740-8692, Fax: +82-2-740-8694
E-mail: nowick@snu.ac.kr

Received: Oct. 11, 2018; Revised: Nov. 02, 2018; Accepted: Nov. 07, 2018

서론

치과용 임플란트는 구강질환이나 사고로 인하여 상실된 치아를 대체하는 주요 치료 술식에 사용되고 있는데, 주재료인 티타늄과 티타늄 합금은 기계적 특성뿐 아니라 생체적합성이 우수하여 의료용 및 치과용 소재로 널리 사용되고 있다 (1). 최근에는 임플란트 표면에 조골세포의 초기 부착을 증진시켜 초기 고정을 얻기 위하여 다양한 티타늄 표면처리 방법들이 개발되어 사용하고 있다 (2).

티타늄 임플란트 표면의 형상과 거칠기를 변형시키기 위하여 적용되는 방법에는 연마, 가공 및 블라스팅 등과 같은 기계적 방법과 화학적 또는 전기화학적 산-처리와 같은 습식 방법 및 다공성 코팅을 형성하기 위한 분말 플라즈마 용사, 분말 소결법 등이 있다. 임플란트의 표면 거칠기 증가는 주변 골-조직과의 접촉면을 증가시켜 임플란트의 기계적 안정성에 기여하게 되는데, 임플란트 시술 후 주변 골-조직이 원활하게 재생되어 완전한 골-유착에 성공하는 경우에만 가능하며 그렇지 못한 경우에는 오히려 역효과 가능성도 있다고 한다 (3).

반면에 임플란트 표면의 거칠기 효과에 대한 다소 부정적인 결과가 발표되기도 하였다. Larsson 등은 티타늄 임플란트 표면을 기계가공, 양극산화, 전해연마 등으로 처리하여 토끼에 이식한 후 1년이 경과한 시점에서 골-형성을 평가한 결과, 표면처리 방법에 따른 미세 표면 거칠기 차이가 실제로 골-조직 성장과 무관한 것으로 관찰되었다고 하였다 (4). Anselme와 Bigerelle는 다양한 임플란트용 금속 표면을 샌드블라스팅, 전해부식, 연마, 기계가공 및 산-부식 등 다양하게 처리하여 조골세포의 부착도를 평가한 연구에서 샌드블라스팅 처리를 제외하면 표면 거칠기 차이가 조골세포의 초기 부착도에 유의한 영향을 주는 것은 관찰되지 않았다고 하였다 (5). Kawahara 등은 티타늄 플레이트 표면을 연마, 산-부식 및 샌드블라스팅 등으로 처리하여 골-조직 성장에 주는 효과를 평가한 연구에서 표면 거칠기 등의 형태학적 차이가 골-조직 성장에 주는 영향은 관찰되지 않았으며, 골-조직과의 결합력에 있어서도 연마한 표면과 거친 표면간의 차이가 있었을 뿐 표면 거칠기 차이에 따른 유의한 변화는 없었다고 하였다 (6).

티타늄 임플란트 표면에 미세 거칠기를 형성하기 위한

방법으로 기계적인 블라스팅법과 화학적인 산-부식 처리법이 있다. 블라스팅은 표면적을 최대 5~6배 정도 증가시켜 더 많은 골과 접촉할 수 있는 잠재성을 제공할 수 있는데 (7), 블라스팅에는 지름이 90~500 μm 인 알루미늄 분말을 주로 사용하고 있다. 블라스팅 과정에서 잔류되는 알루미늄에 의해 임플란트 표면이 오염될 수 있지만, 잔류물이 주는 영향에 관하여는 상반된 의견들이 발표되고 있다고 한다 (8). 그러나 블라스팅 입자들의 잔류에 의한 오염 위험성을 줄이기 위하여 산화티타늄 또는 수산화인회석(HA)을 블라스팅 입자로 사용하기도 한다 (9). 최근에는 생흡수성 인산칼슘계 세라믹인 수산화인회석이나 β -삼칼슘인산(β -TCP) 분말을 블라스팅하여 티타늄 표면에 잔류물을 남기지 않고 표면 거칠기를 증가시킬 수 있는 resorbable blasting media (RBM) 처리법을 이용하고 있다. RBM 입자는 이론상 티타늄 표면에 잔류되더라도 생체내로 흡수될 수 있기 때문에 생체 친화적이며 골-유착을 방해하지 않는다. 하지만 블라스팅 분말의 유형에 상관없이 표면에 잔류하는 여러 크기의 블라스팅 입자들은 염증 반응을 일으킬 수 있으며, 경조직 결합에도 나쁜 영향을 줄 수 있다고 한다 (10).

산-부식법 또는 산-처리법은 강산을 이용하여 티타늄 표면을 화학적으로 깎아내는 방법으로 표면이 거칠어지게 되고 미세한 기공이 형성될 수도 있다. 산-부식으로 생성되는 표면 형태는 사용하는 산-용액의 유형과 혼합비율, 처리 온도, 처리 시간 등을 조절하여 다양하게 변화시킬 수 있다 (11). 티타늄을 산-처리하면 1~3 μm 의 미세 기공과 6~10 μm 의 큰 기공을 가지는 세밀하고 거친 표면이 형성되어 임플란트-골 결합력과 안정성을 증진시킬 수 있다고 한다 (12). Juodzbalyis 등은 다양한 산-용액(염산, 염산/황산, 황산+염산/인산, 황산/염산)으로 티타늄 표면을 산-처리하였는데 사용한 산의 조합과 순서에 따라 티타늄 표면의 거칠기 정도에 차이가 있었으며, 1차 염산으로 처리하고 황산으로 2차 처리한 실험군에서 가장 우수한 결과가 관찰되었다고 하였다 (13). Ban 등은 순수 티타늄을 48% 황산 용액에서 산-처리한 경우 산-처리 온도와 산-처리 시간이 증가함에 따라 표면 거칠기는 증가하였으며, 산-처리 후 티타늄의 무게 감소와 상관성이 있다고 하였다 (14). 하지만 조절되지 않는 과도한 산-처리는 표면 형태 뿐 아니라 티타늄의 기계적 특성을 감소시켜 골-유착에 불리한 영향을 줄 수 있다고

한다 (10).

샌드블라스팅하고 산-처리한(sandblasted with large-grit and acid-etched; SLA) 티타늄 표면은 미세 거칠기와 함께 물결모양이 형성되어 임플란트와 골의 접착을 증진시킬 수 있다. SLA처리법은 먼저 큰 입자로 샌드블라스팅한 후 2차로 산-처리하여 미세 거칠기를 형성하는 방법이다 (15). 블라스팅 후 티타늄 표면에 잔류되는 블라스팅 입자는 티타늄의 골-전도를 방해하여 임플란트 실패를 초래할 수 있는데, 블라스팅한 다음 산-처리를 실시하면 알루미늄이나 혹은 티타니아 등과 같은 표면에 잔류하는 블라스팅 입자들을 제거할 수 있게 된다. Marin 등은 SLA 방법과 RBM 방법을 비교한 연구에서 SLA처리한 표면의 거칠기는 500 nm 정도로 RBM처리한 표면 거칠기인 290 nm 정도보다 거친 표면을 보였으나, 골과의 결합적 특성에서는 유의한 차이를 보이지 않았다고 하였다 (16).

최근에는 SLA처리법에서 블라스팅 입자의 크기나 종류, 산-처리 용액의 유형과 처리 조건을 다양하게 변화시킨 티타늄 표면 처리법이 소개되었지만, SLA처리법에서 가장 중요한 산-처리 조건들이 티타늄 표면에 주는 영향에 관한 정보는 아직 부족한 실정이다. 본 논문에서는 순수 티타늄 표면을 먼저 RBM처리하고 산-처리를 2차로 실시하는 변형-SLA법을 적용한 임플란트에서 사용하는 산-처리 용액의 유형, 산-처리 온도 및 산-처리 시간 등이 티타늄 표면에 주는 영향을 평가하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 연구재료

순수 티타늄(cp-Ti, grade 4) 소재는 ASTM F67 규격에서 제시한 조건을 만족하며 현재 국내에서 티타늄 임플란트 제조에 사용하고 있는 Zapp사(Germany)의 지름 8 mm 봉을 사용하였다. 길이 1 m인 원통형 티타늄 봉을 절단하여 디스크(8 mm × 2 mm) 형태의 시편 150개를 준비하였다.

1) RBM 처리

원판형 시편의 표면을 인산칼슘계 세라믹(Himed, USA)

분말로 블라스팅하였다. 블라스팅에 사용한 분말은 HA [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]가 70 wt% 이상, β -TCP [$Ca_3(PO_4)_2$]이 25 wt% 미만, α -TCP가 5 wt% 미만으로 구성되었다. 분말의 입도는 425~180 μ m가 90 % 이상이며 최대 850 μ m 이하, 최소 180 μ m 이상인 분말로 국제 규격인 ASTM 1185에 적합한 분말을 사용하였다.

블라스팅은 압축공기에 의한 분말의 흡입관형 블라스팅 방식으로 노즐의 지름은 1 mm, 시편과의 거리는 10 cm, 블라스팅 각도는 10°로 하여 블라스팅되는 면이 시편 전체가 되도록 하였다. 블라스팅에 사용한 분말의 양은 블라스팅 압력에 상관없이 400 mg/min로 일정하게 하여 4 kg/cm² 블라스팅 압력으로 7 초간 블라스팅하여 티타늄 표면을 균일하게 RBM처리하였다. RBM처리를 완료한 시편은 75% 에탄올 용액에서 30분간 초음파 세척한 다음 증류수에서 다시 30분간 초음파 세척하고 항온(37°C) 건조기에서 24시간 건조시켜 산-처리 과정에 사용하였다.

2) 산-처리(acid-treatment)

티타늄 시편의 산-처리 용액으로 염산(순도 35 %) 농도는 30 vol%로 고정하고, 황산(순도 95.0 %)의 농도를 10, 20, 30, 35 vol%로 증가시키며 혼합한 용액에 증류수를 추가하여 4종의 산-처리 용액(염산-황산-증류수 vol%: 30-10-60, 30-20-50, 30-30-40, 30-35-35)을 준비하였다.

실험군은 4종의 산-처리 용액(30-10, 30-20, 30-30, 30-35), 3종의 처리 온도(60, 75, 90) 및 3종의 처리 시간(5, 8, 11 분) 등 36개 군으로 분류하였다(Table 1). 각 실험군당 4개의 시편을 산-처리 용액에 침지하여 250 rpm 속도로 교반하면서 정해진 온도와 시간 동안 산-처리하였다(Figure 1). 산-처리를 완료한 시편은 1% Solujet (Alconox, USA) 세척액에서 30분간 초음파 세척한 다음 증류수로 30분간 세척하는 과정을 2회 반복하였고, 그 후 37°C 건조기에서 24시간 건조시켰다.

2. 연구방법

1) 무게 및 색 변화 측정

75% 에탄올 용액에서 30분간 초음파 세척한 다음 증류수에서 30분간 초음파 세척하고 건조기(37°C)에서 24시간

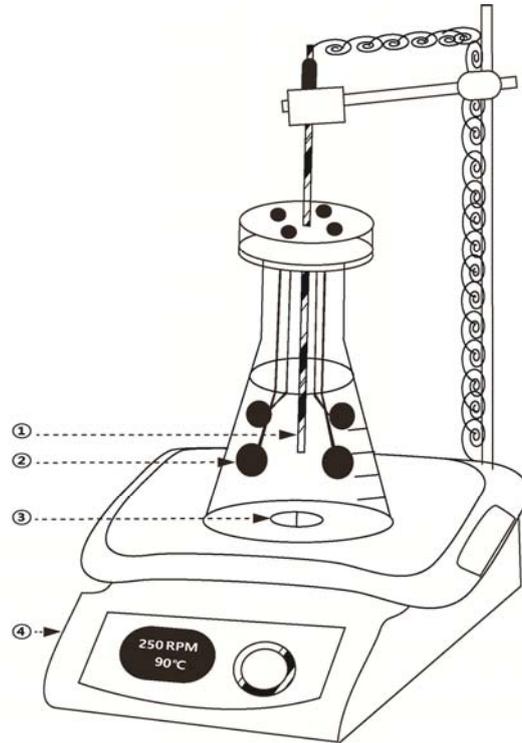


Figure 1. Schematic diagram of acid-treatment process: ① thermocouple for temperature controller, ② sample, ③ magnetic stirring bar, ④ hot plate with magnetic stirrer.

Table 1. Experimental groups used in this study

Temp (°C)	Time (min)	Acid-treatment solution (HCl-H ₂ SO ₄ , vol%)			
		30-10	30-20	30-30	30-35
60	05	30-10 / 60-05	30-20 / 60-05	30-30 / 60-05	30-35 / 60-05
	08	30-10 / 60-08	30-20 / 60-08	30-30 / 60-08	30-35 / 60-08
	11	30-10 / 60-11	30-20 / 60-11	30-30 / 60-11	30-35 / 60-11
75	05	30-10 / 75-05	30-20 / 75-05	30-30 / 75-05	30-35 / 75-05
	08	30-10 / 75-08	30-20 / 75-08	30-30 / 75-08	30-35 / 75-08
	11	30-10 / 75-11	30-20 / 75-11	30-30 / 75-11	30-35 / 75-11
90	05	30-10 / 90-05	30-20 / 90-05	30-30 / 90-05	30-35 / 90-05
	08	30-10 / 90-08	30-20 / 90-08	30-30 / 90-08	30-35 / 90-08
	11	30-10 / 90-11	30-20 / 90-11	30-30 / 90-11	30-35 / 90-11

건조시킨 RBM처리 시편의 무게를 전자저울(BP211D, Sartorius, Germany)로 0.1 mg까지 측정하여 산-처리 전의 무게(m_1)로 하였고, 산-처리를 완료하여 건조시킨 시편의

무게 측정하여 산-처리 후의 무게(m_2)로 하여 산-처리에 따른 무게 변화 비율 $[(m_1 - m_2) \times 100 / m_2, \%$ 을 계산하였다. 각 실험군당 4개의 시편을 대상으로 무게 변화를 측정하여

평균값과 표준편차를 구하였으며, Tukey-multiple comparison test ($\alpha = 0.05$)로 통계 분석하였다. 또한 다양한 조건에서 산-처리한 시편의 표면 색상 변화를 실체현미경 (Nikon SMZ-U, Japan)으로 관찰하여 비교하였다.

2) 표면 거칠기(surface roughness) 평가

시편의 표면 거칠기는 공초점주사전자현미경(OLS 5000, Olympus, Japan)으로 각 실험군당 2개 시편을 측정하였다. Gaussian 필터를 이용하여 $20 \times$ 배율로 균일한 형상을 보이는 면적($640 \mu\text{m} \times 640 \mu\text{m}$)에서 일정한 선-간격으로 2차원 평균 거칠기 Ra 값과 3차원 평균 거칠기 Sa 값을 3부위에서 8번씩 측정하여 평균값과 표준편차를 구하였으며, Tukey-multiple comparison test ($\alpha = 0.05$)로 통계 분석하였다.

3) 표면 형상(surface morphology) 관찰 및 성분 분석

산-처리 조건에 따른 티타늄 시편의 표면 형상 변화를 비교하기 위하여 주사전자현미경(S-4700, Hitachi, Japan)에서 1000, 3000 및 5000배로 관찰하였으며, 각 시편의 표면 성분을 EDX (7200-H, Horiba, England)로 분석하였다.

4) 결정상(crystal phase) 분석

티타늄 표면 구성 물질의 결정구조를 분석하기 위하여 기계 가공한 cp-Ti 시편(대조군)과 다양한 조건에서 산-처리한 시편을 X-선 회절분석기(D8 Advance, Bruker, Germany)로 시편의 Z축을 0점 조정하여 디스크 홀더에 시편을 편평하게 고정시킨 다음 slit 1.0 mm를 이용하여 0.5 sec/step 속도로 회절각 (2θ) $5^\circ \sim 60^\circ$ 범위를 0.02° 간격으로 스캔하며 “Lock Coupled Scan” 방식으로 XRD 패턴 (pattern)을 측정하였다. 또한 표면에 얇은 층으로 형성된 티타늄 산화막을 분석하기 위하여 입사각을 고정하고 Detector만 스캔하는 방식으로 입사각을 $0.1^\circ \sim 1.8^\circ$ 까지 0.1° 씩 증가하며 slit 0.6 mm와 slit 1.2 mm를 각각 적용시켜 “Detector Scan” 방식으로 측정하여 일반적인 방법으로 측정한 결과와 비교하였다.

5) XPS (X-ray photoemission spectroscopy) 분석

티타늄 시편의 표면층에 있는 원소의 화학적 조성과 화학적 결합 특성을 분석하기 위하여 XPS (Sigma Probe, Thermo

VG, UK)를 이용하여 광전자분광법으로 시편을 분석하였다. 기계 가공한 cp-Ti 시편, RBM 처리한 시편, RBM처리한 다음 산-처리한 시편 8종 등 모두 10개 시편을 분석하였다.

XPS 분석은 monochromatic Al-K α X-선(15 kV, 100 W, $400 \mu\text{m}$)을 사용하여 진공상태(7×10^{-9} mB)에서 시행하였는데, 본 연구에서는 티타늄(Ti), 산소(O), 칼슘(Ca), 탄소(C), 인(P) 및 황(S) 등 6종의 원소를 분석하여 티타늄의 표면처리에 따른 표면 상태 변화를 비교하였다.

결 과

1) 30-10 용액에서 시편의 무게 변화(Figure 2a)는 처리 온도가 증가할수록 유의하게 증가하였으나 ($p < 0.05$), 처리 시간에는 유의한 영향을 받지 않았다($p > 0.05$). 30-20 용액에서 시편의 무게 변화(Figure 2b)는 처리 온도가 증가할수록 유의하게 증가하였고, 90°C 에서는 처리 시간에 따라 유의하게 증가하는 양상을 보였다($p < 0.05$). 30-30 및 30-35 용액에서는 90°C 에서 처리 시간에 따라 무게 변화는 크게 증가하는 양상을 보였으나, 75°C 와 60°C 에서는 30-10 및 30-20 용액과 유사하게 처리 시간에 따른 영향은 매우 적게 관찰되었다(Figure 2c, 2d). 60°C 에서 산-처리한 경우 11분간 처리한 실험군에서만 산-처리 용액의 농도에 따른 차이가 관찰되었으며(Figure 2e), 90°C 에서도 산-농도와 처리 시간이 무게 변화에 크게 영향을 주는 것으로 측정되었다(Figure 2f).

2) 산-처리 용액을 60°C 로 가열하여 처리한 시편의 표면의 색상을 관찰한 결과로 산-처리 용액의 황산 농도가 10%에서 35%로 증가할수록 표면이 진한 흑색으로 변화되었으며, 산-처리 시간이 5분에서 11분으로 증가되어도 표면은 밝은 회색에서 진한 흑색으로 변화하였다. 산-처리 용액을 75°C 로 가열하여 처리한 시편의 경우 황산 농도가 20%와 30%인 실험군에서 더 진한 흑색으로 변색된 것이 관찰되었으며, 산-처리 시간 증가에 따른 색 변화도 볼 수 있었다. 산-처리 용액을 90°C 로 가열하여 처리한 시편의 표면은 낮은 처리온도와 비교하여 황산 농도가 20%인 실험군 부터 진한 흑색으로 변색되는 차이가 관찰되었다.

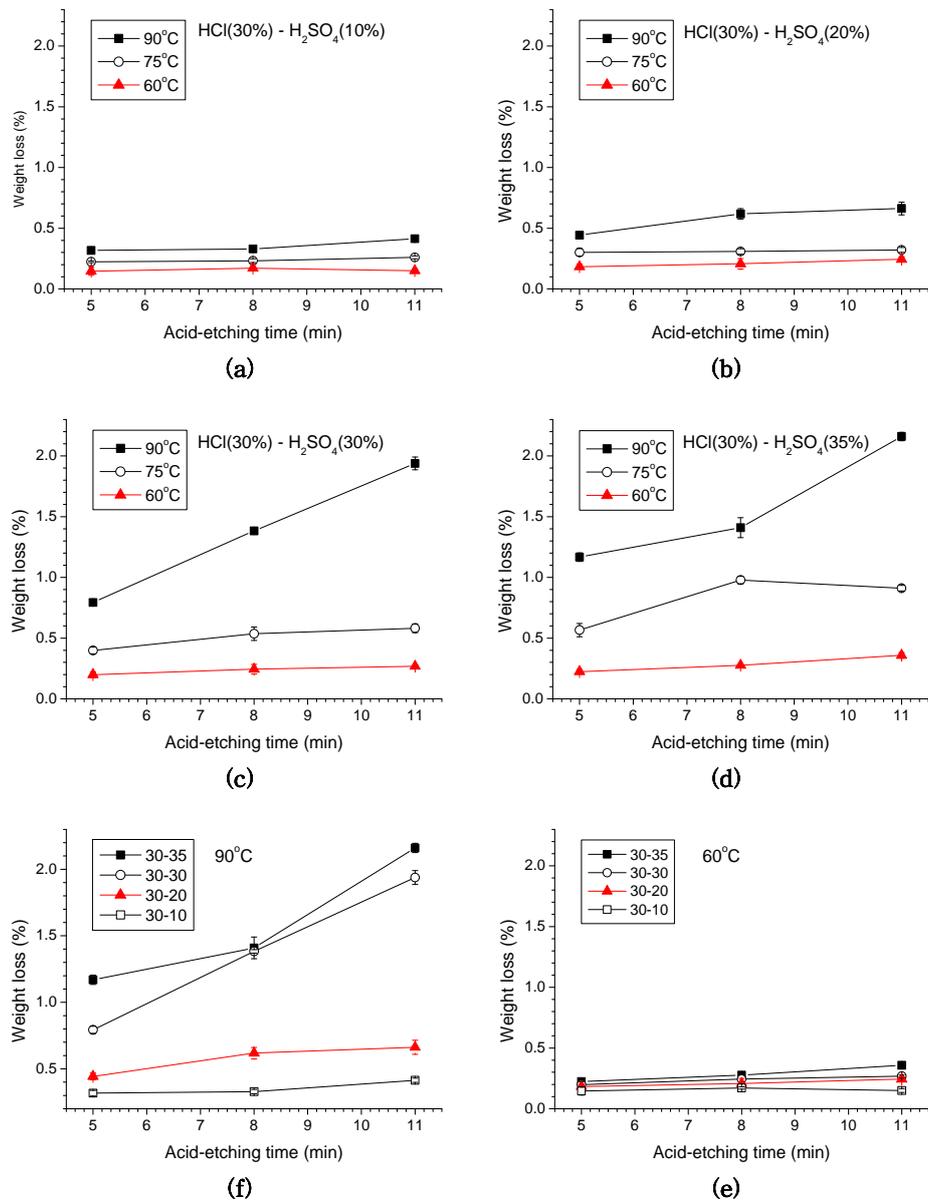


Figure 2. Weight change (%) of experimental groups after acid-treatment with various conditions: (a) - (d) = different acid concentration, (e) - (f) = different temperature.

3) 30-10 용액과 30-20 용액으로 산-처리한 시편의 표면 거칠기(Figure 3a, 3b)는 8분간 처리한 실험군을 제외하면 산-처리 온도가 거칠기에 유의한 영향을 주지 않았다($p > 0.05$). 30-30 용액에서는 산-처리 온도가 증가될수록 거칠기(Figure 3c)는 유의하게 증가하는 양상을 보였으나($p < 0.05$), 산-처리 시간에는 유의한 영향을 받지 않았다($p >$

0.05). 30-35 용액에서는 산-처리 온도와 시간이 거칠기(Figure 3d)에 일관성 있는 영향을 주지 않았다. 60°C에서 산-처리한 경우 산-농도에 따라 거칠기 차이를 보였으나 처리 시간에는 거의 영향을 받지 않았고(Figure 3e), 90°C에서도 산-농도와 처리 시간이 일관성 있는 영향을 주지 않는 것으로 보였다(Figure 3f).

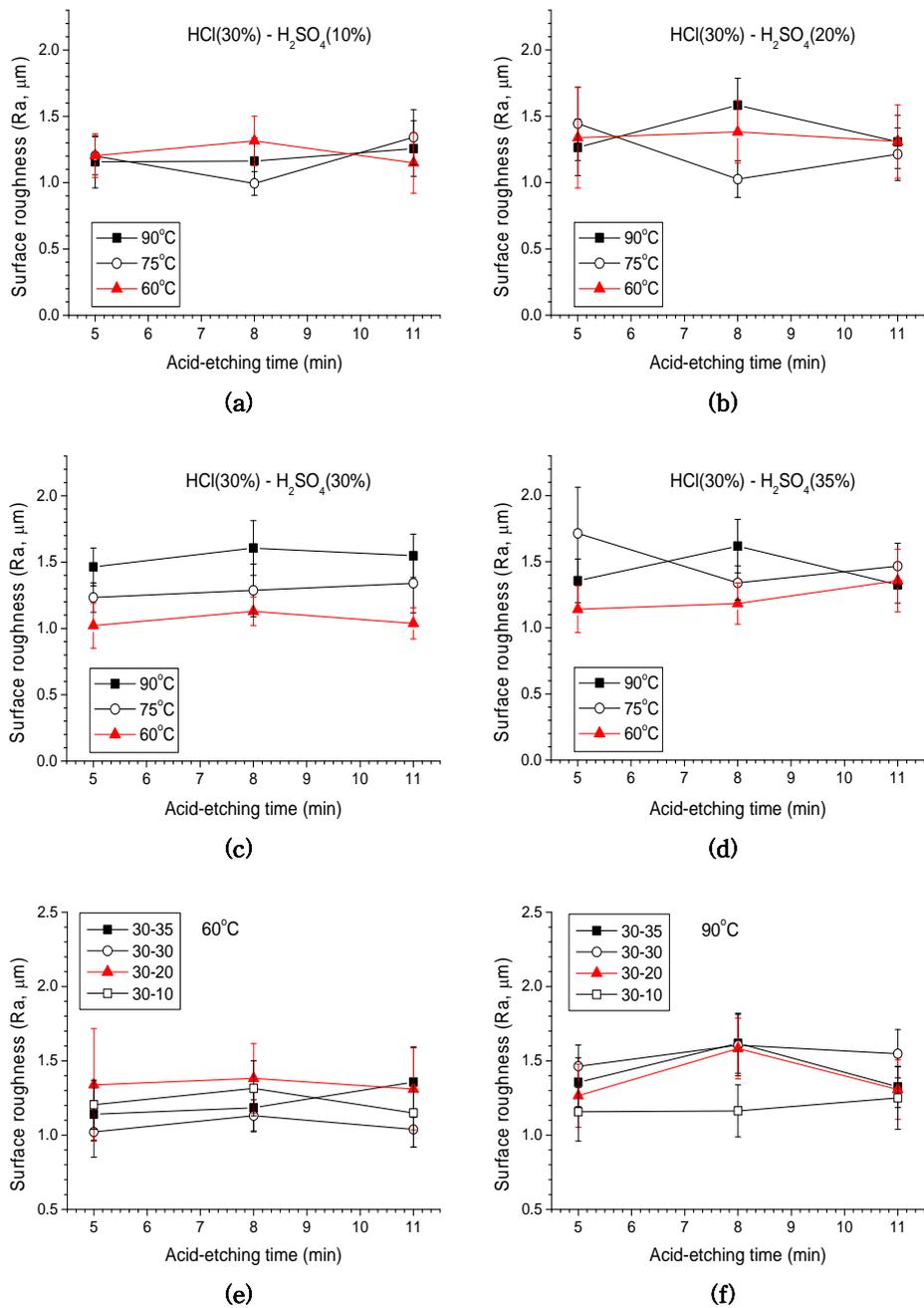


Figure 3. Surface roughness (Ra, μm) of experimental groups after acid-etching treatment with various conditions: (a) - (d) = different acid concentration, (e) - (f) = different temperature.

4) RBM처리만 실시한 시편과 다양한 조건으로 산-처리한 티타늄 시편의 표면 형상을 주사전자현미경으로 관찰하였고, 표면의 성분은 EDX로 분석한 결과 RBM처리만 실시한 시편의 경우 표면 성분으로는 시편의 주성분인 티타늄, 블라스팅 입자로 사용한 인산칼슘 세라믹 분말의 성분으로 추정

되는 칼슘(Ca), 인(P) 및 산소(O) 등이 검출되었다. 반면, RBM처리한 다음 30-30 산-처리 용액으로 5분간 처리한 시편의 경우에는 RBM처리에 사용했던 인산칼슘 세라믹 분말의 잔류물로 추정되는 성분은 검출되지 않았으며, 시편 표면에 존재할 수 있는 산화 티타늄 피막의 구성 성분인

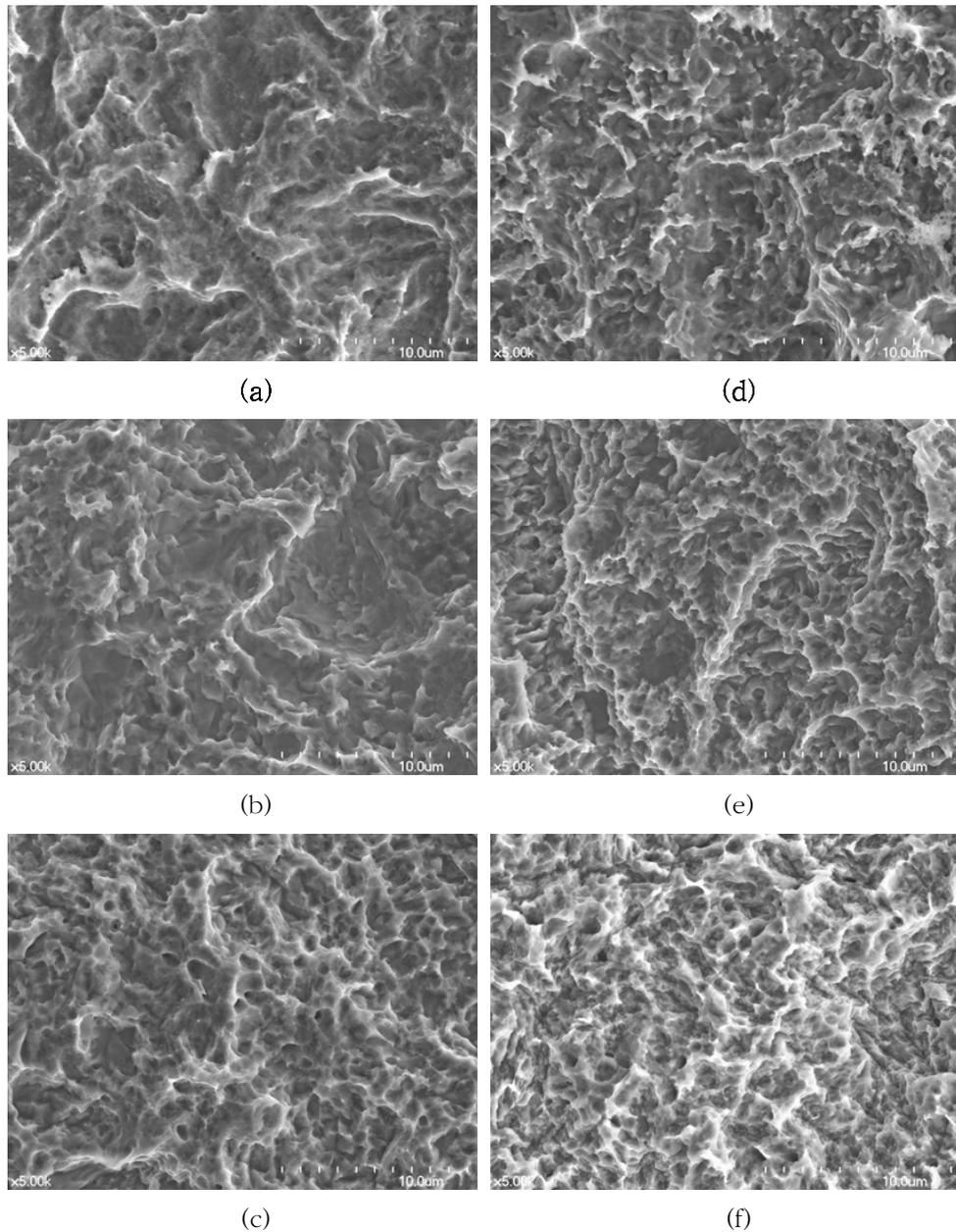


Figure 4. SEM image of 30-10 (left) and 30-20 (right) experimental groups: (a), (d) = 60°C / 5 min treated sample; (b), (e) = 75°C / 5 min treated sample; (c), (f) = 90°C / 5 min treated sample.

산소도 검출되지 않고 100% 티타늄만 검출되었다.

Figure 4는 염산(30%)-황산(10%) 산-처리 용액(좌측)과 염산(30%)-황산(20%) 산-처리 용액(우측)을 60°C (a, d), 75°C (b, e) 및 90°C (c, f)로 가열하여 5분간 산-처리한 시편을 SEM (×5,000)으로 관찰한 사진이다. 실험군중에서 황산의 농도가 가장 낮은 30-10 산-처리 용액으로 처리한 좌측의 결과는 우측(30-20 산-처리 용액)과 비교하여 상대적

으로 산-처리 효과가 적은 것이 관찰되었으며, 산-처리 용액의 온도가 60°C에서 90°C로 증가될수록 산-처리 효과도 증가되는 양상을 보였다. 또한, 산-처리 용액의 농도는 동일한 조건이지만 산-처리 시간을 5분에서 11분으로 증가시켜 산-처리하면 황산의 농도가 10%인 경우에는 산-처리 용액의 온도가 60°C에서 90°C로 증가될수록 산-처리 효과가 증가되는 것이 보였으며, 황산의 농도가 20%인 경우에는

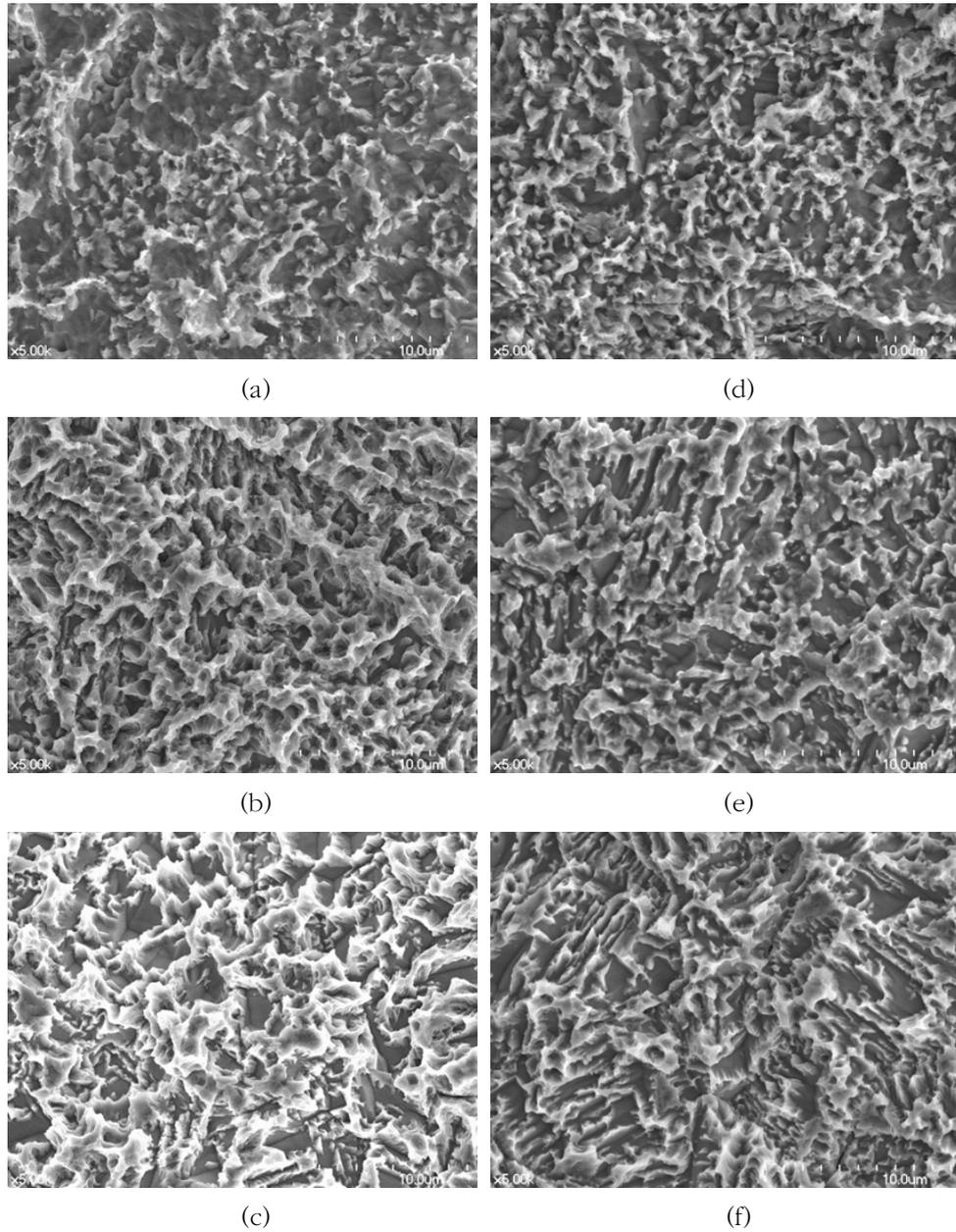


Figure 5. SEM image of 30-30 (left) and 30-35 (right) experimental groups: (a), (d) = 60°C / 5 min treated sample; (b), (e) = 75°C / 5 min treated sample; (c), (f) = 90°C / 5 min treated sample.

산-처리 용액의 온도가 90°C로 증가된 경우 표면이 용해되어 거칠기가 오히려 감소된 것으로 관찰되었다.

5) Figure 5는 황산의 용액을 증가시켜 30-30 산-처리 용액(좌측)과 30-35 산-처리 용액(우측)을 60°C (a, d), 75°C (b, e) 및 90°C (c, f)로 가열하여 5분간 산-처리한 시편을 SEM ($\times 5,000$)으로 관찰한 사진이다. 황산의 농도는 각각

30%와 35%로 큰 차이가 없어서 좌측과 우측의 산-처리 결과도 유사한 것으로 보였다. 또한 산-처리 용액의 온도가 60°C에서 90°C로 증가하는 경우에도 표면 형상에는 큰 변화가 없는 것으로 관찰되었다. 또한, 산-처리 시간을 5분에서 11분으로 증가시켜 처리하면 황산의 농도가 35%인 경우에는 산-처리 용액의 온도가 75°C로 증가된 경우에 티타늄 표면이 용해되어 거칠기가 감소되기 시작하는 것으로 보였

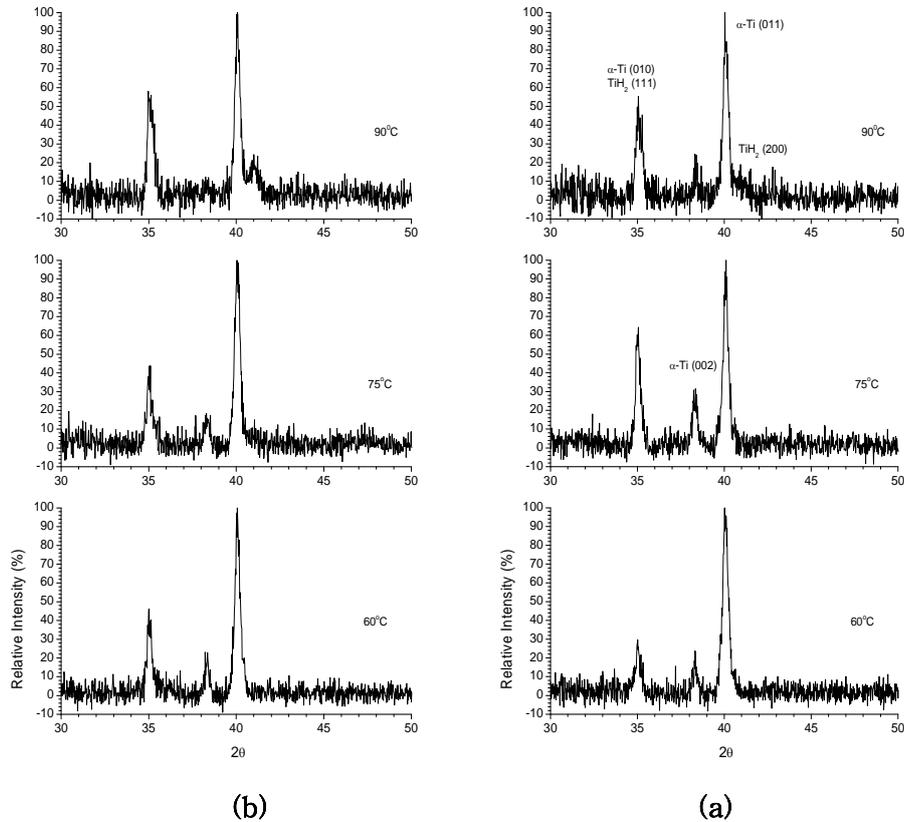


Figure 6. X-ray diffraction patterns of 30-10 experimental groups: (a) = 5 minute treated group, (b) = 11 minute treated group.

고, 90°C로 더 증가시킨 경우에는 과도한 용해 반응으로 인한 침식으로 표면층의 일부가 탈락되어 다소 큰 기공이 생성된 것이 관찰되었다.

6) Figure 6은 염산(30%) - 황산(10%) 산-처리 용액에서 5분(a)과 11분(b) 동안 처리한 시편을 측정된 XRD 패턴 그래프이며, 그래프의 상단은 90°C, 중간은 75°C, 하단은 60°C에서 산-처리한 시편의 측정 결과이다. α -Ti의 (001)면을 나타내는 피크가 40.1°에서, α -Ti의 (010)면을 나타내는 피크가 35.1°에서, α -Ti의 (002)면을 나타내는 피크가 38.4°에서 관찰되어 티타늄 피크만 관찰되었으며, 루타일 또는 아나타제 등과 같은 산화 티타늄 (TiO_2)으로 추정될 수 있는 피크는 관찰되지 않았다. 반면 수소화 티타늄 (TiH_2)의 (111)면을 나타내는 피크가 34.9°에서, (110)면 또는 (002)면을 나타내는 피크가 40.9°에서 관찰되었으며, 90°C에서 11분간 처리한 시편 (b)에서는 TiH_2 를 나타내는 40.9° 피크가 보다

명확하게 관찰되었다.

30-35 산-처리 용액에서 처리한 시편들의 XRD 패턴을 Figure 6의 패턴과 비교하면 75°C와 90°C에서 처리한 시편에서는 α -Ti의 (010)면을 나타내는 35.1° 피크가 (001)면을 나타내는 40.1° 피크 보다 상대적으로 큰 값으로 측정된 차이가 있었으며, (002)면을 나타내는 38.4° 피크는 크게 감소된 차이를 보였다. 30-35 산-처리 용액을 사용하여 60°C에서 산-처리한 시편의 경우 처리시간이 5분에서 8분과 11분으로 증가될수록 34.9° 피크 값이 증가하는 양상을 보였고, TiH_2 를 나타내는 40.9° 피크도 뚜렷하게 증가되는 것이 관찰되었다. 90°C에서 산-처리한 시편의 경우 처리 시간에 관계 없이 35.1° 피크가 40.1° 피크보다 크게 관찰되었다.

7) Table 2에는 티타늄 시편의 표면층을 구성하고 있는 성분을 XPS로 분석한 결과를 정리하였다. XRD와 EDX 분석으로는 확인하지 못하였던 산소(O)가 티타늄 표면에서 검출

Table 2. Chemical composition of sample groups calculated from XPS survey spectra.

(unit: atomic %)

Sample	Elements	Ti	O	C	Ca	P	S
Machined cp-Ti		7.24	33.11	59.20	0.45	-	-
RBM treated		1.06	37.16	36.84	14.37	10.57	-
RBM + acid-treated (30-10 / 60°C- 5 min)		6.20	35.79	53.96	3.79	-	0.25
RBM + acid-treated (30-10 / 60°C- 11 min)		6.75	31.70	56.55	4.27	-	0.73
RBM + acid-treated (30-10 / 90°C- 5 min)		4.65	27.76	64.12	3.09	-	0.39
RBM + acid-treated (30-10 / 90°C- 11 min)		9.70	37.51	49.05	2.54	-	1.21
RBM + acid-treated (30-35 / 60°C- 5 min)		12.80	41.28	43.76	2.04	-	0.12
RBM + acid-treated (30-35 / 60°C- 11 min)		11.21	36.93	49.57	2.29	-	-
RBM + acid-treated (30-35 / 90°C- 5 min)		9.40	33.30	55.67	1.63	-	-
RBM + acid-treated (30-35 / 90°C- 11 min)		11.35	40.42	45.82	2.08	-	0.32

되어 티타늄 표면에 매우 얇은 산화 티타늄(TiO₂) 층이 존재하고 있는 것을 추정할 수 있다. RBM처리한 시편의 경우에는 칼슘(Ca)과 인(P)이 검출되어 티타늄 표면에 블라스팅 분말이 잔류되고 있는 것을 알 수 있었다. RBM처리한 다음 산-처리한 시편의 경우 P 원소는 검출되지 않았으며, 사용한 산-처리 용액의 황산 농도에 따라 Ca 원소 검출량이 감소되는 것으로 관찰되었다. 또한 산-처리에 사용한 황산 용액의 성분인 황(S)이 티타늄 표면에 일부 잔류되어 검출된 것으로 보였다.

고 찰

티타늄 임플란트의 표면을 물리화학적, 형태학적 및 생화학적으로 처리하여 표면 특성을 개선시키려는 다양한 연구 결과들이 보고되고 있다. Cooper 등은 표면 거칠기를

증가시켜 얻을 수 있는 효과로 골과 인접한 임플란트의 표면적 증가, 임플란트 표면에서의 세포 부착 증진, 임플란트 표면에서 골량 증가, 임플란트와 골의 생역학적 상호작용의 증가 등의 장점과 거친 표면이 주위점막 부위에 있을 시 염증 증가될 수 있는 단점이 있다고 하였다 (17). 그는 순수한 티타늄 임플란트의 표면 거칠기를 증가시키면 골과 임플란트 계면에서 골-유도 및 골-형성 인자들이 증가하여 골-유착을 향상시키는 것으로 보고하였다. 티타늄 임플란트 표면에 미세 거칠기를 형성하기 위한 대표적인 방법으로 기계적인 블라스팅법과 화학적인 산-처리법이 있다. 알루미늄 분말을 사용하는 블라스팅법은 티타늄 표면적을 증가시켜 더 많은 골과 접촉할 수 있게 하지만, 블라스팅 과정에서 알루미늄 입자가 임플란트 표면에 잔류하는 문제가 제기되고 있다 (8). 이러한 잔류물에 의한 위험성을 감소시키기 위하여 생체흡수성인 인산칼슘계 세라믹인 수산화인회석과 β-TCP 입자 등으로 블라스팅하는 RBM처리법이 소개되었다. RBM 입자

는 티타늄 표면에 잔류하더라도 흡수될 수 있기 때문에 생체친화적이며 골-유착을 방해하지 않는다. 따라서 최근에는 SLA처리법의 경우에서도 기존 알루미늄 입자 대신에 RBM 입자로 블라스팅하는 변형된 SLA법이 적용되고 있다.

현재 산-부식 또는 산-처리법으로 대부분 두 종류의 산을 이용하는 'dual acid-etching' 방식을 채택하고 있다. 많은 연구에서 이러한 방식으로 표면 처리한 임플란트들이 임상적으로 유의할만한 높은 생존율을 보일 뿐 아니라, 조직학적으로도 골-임플란트 접촉율 (BIC)을 증가시킨다고 보고되고 있다. 산-처리한 티타늄의 표면 형상은 적용한 산의 유형과 혼합비율, 처리 온도 및 처리 시간 등을 조절하여 다양하게 변화시킬 수 있다 (18). 티타늄 임플란트의 산-처리는 미세 기공과 큰 기공을 가지는 세밀하고 거친 표면을 형성하여 임플란트-골 결합력과 안정성을 증진시킬 수 있다고 한다 (12).

최적의 표면 거칠기를 얻기 위하여 티타늄 표면을 샌드블라스팅한 다음 산-처리하는 SLA처리법이 소개되었다. Buser 등에 의하면 화학적 산-처리만 시행한 임플란트 보다 SLA처리한 임플란트가 모든 관찰기간을 통하여 제거 토오크 값이 유의하게 높게 나타났으며, 다른 임플란트들과 비교하여 더 우수한 조골세포 분화능력을 보이기 때문에 SLA처리한 임플란트가 다른 방법으로 처리한 임플란트에 비하여 더 빠른 골-유착이 관찰된다고 하였다 (19, 20). 블라스팅처리 후 티타늄 표면에 잔류하는 입자들은 티타늄의 골-전도를 방해하여 임플란트 실패를 초래할 수 있는데 블라스팅한 후 산-처리하면 표면에 잔류되는 블라스팅 입자들을 제거할 수도 있게 된다. 본 연구에서는 RBM처리한 티타늄 임플란트를 추가로 산-처리할 때 사용하는 산-처리 용액의 유형, 산-처리 온도 및 산-처리 시간 등이 티타늄 표면에 주는 영향을 평가하였다.

Juodzbalyis 등은 티타늄 표면을 다양한 산-처리 용액으로 처리하여 변화된 표면 형상을 비교한 연구에서 염산 용액으로 산-처리한 경우에는 표면에 기공이 거의 형성되지 않았고, 염산과 황산 혼합 용액으로 산-처리한 경우에도 산발적으로 기공이 형성되었으나 명확한 기공들은 형성되지 않았다고 하였다 (13). 또한 황산, 염산, 인산 혼합 용액으로 산-처리한 경우에는 많은 기공들이 생성되었지만, 형성된 기공들은 기복이 심하고 울퉁불퉁한 형상을 보였다고 하였

다. Juodzbalyis 등은 황산 용액에서 72시간 또는 염산 용액에서 30시간 산-처리한 경우 균일한 표면을 얻을 수 있었다고 하였지만, 산-처리에 사용한 산-처리 용액의 농도에 관한 정보는 제시하지 않았고, 산-처리 용액의 조합과 순서에 따라 티타늄 표면의 거칠기 정도에 차이가 있었으며, 염산과 황산 혼합 용액을 사용한 실험군에서 가장 우수한 결과가 관찰되었다고 보고하였다 (13).

Szmukler-Moncler 등은 SLA처리한 상용 임플란트 3종 (DPS-Frialit II, SLA-ITI, HaTi)과 15% 불산 용액으로 산-처리한 다음 60~80°C의 황산과 염산 혼합 용액(6:1)에서 3~10분간 2차로 산-처리한 Osseotite (3i, USA) 등 4가지 상용 임플란트의 표면 특성을 비교한 연구에서 표면 거칠기는 SLA-ITI > DPS_Frialit II > HaTi > Osseotite 순서라고 하였다 (18). Takeuchi 등은 염산 용액을 사용하여 티타늄 표면을 전처리할 경우 티타늄의 기계적 특성을 약화시키지 않고 표면의 오염물질인 Ti salts를 효과적으로 제거할 수 있다고 하였다 (21). Ban 등은 다양한 온도(20, 40, 60, 90°C)로 가열한 H₂SO₄ 48% 용액에 cp-Ti 시편을 침지하여 다양한 시간 (0.25, 0.5, 1, 3, 8시간)으로 처리한 시편을 대상으로 표면 형상, 표면 거칠기, 무게 감소 및 TiH₂ 생성 등을 비교하였는데, 티타늄의 표면 거칠기는 산-처리 용액의 온도와 처리 시간이 증가함에 따라 증가하였고, 표면 거칠기는 무게 감소와 밀접한 상관관계가 관찰되었다고 하였다 (14). 또한 황산으로 산-처리함에 따라 티타늄 표면에 수소화 티타늄(TiH₂)상이 생성되는 것이 관찰되었다고 하였다. 본 연구에서도 이와 유사하게 산-처리한 모든 실험군에서 수소화 티타늄이 형성된 것을 관찰할 수 있었다.

Alla 등은 다양한 산-처리한 실험군 중에서 진한 황산 용액으로 산-처리한 티타늄에서만 생물학적 반응에 적절한 표면 거칠기가 형성되었다고 하였다 (22). 산-처리한 임플란트의 표면 거칠기는 산-처리하기 전 원래 티타늄의 거칠기, 적용한 산-처리 용액의 유형과 농도, 처리 온도 및 처리 시간 등 다양한 요소에 영향을 받을 수 있다. 또한 산-처리하면 티타늄 표면에 불규칙적인 깊이를 가지는 기공이 형성되어 0.5-3 μ m의 미세 거칠기가 생성될 수 있다고 하였다 (23). Annunziata와 Guida는 염산과 황산 혼합 용액을 100°C 이상으로 가열하여 티타늄 임플란트를 몇 분간 산-처리하는 'dual-acid-etching' 과정 등으로 0.5-2 μ m 범위의 표면 거칠

기를 얻을 수 있다고 하였다 (24).

Chrcanovic과 Martins는 다양한 방법으로 산-처리한 티타늄의 표면 특성을 비교 평가하였는데, 산으로 티타늄 표면을 처리할 경우 형상이 일정하지 않았고, 전처리 유형, 혼합한 산의 조성, 산-처리 온도와 처리 시간 등에 따라 큰 차이를 보였다고 하였다 (25). 또한, 불산 또는 염산, 황산 등과 같은 강산을 사용하여 상대적으로 높은 온도 ($\geq 60^\circ\text{C}$)에서 장시간 (≥ 60 분) 처리한 경우 가장 큰 거칠기를 얻을 수 있었다고 하였고, XRD 분석으로 수소화 티타늄이 생성된 것이 관찰되었으며, 산-처리한 후 600°C 에서 10분간 추가로 열처리한 경우 티타늄 표면에서 산화 티타늄인 루타일상을 관찰할 수 있었다고 하였다. Chrcanovic 등은 디스크형 티타늄 시편을 염산과 황산 혼합 용액을 사용하여 다양한 처리 온도($60, 90, 120^\circ\text{C}$)와 다양한 처리 시간(5, 15, 30분)으로 산-처리하여 표면 특성 변화를 비교하였는데, 표면 거칠기에 주는 영향은 산-처리 온도가 산-처리 시간 보다 훨씬 크다고 하였다 (26). 본 연구에서도 산-처리 용액의 농도가 증가할수록 처리 온도가 티타늄 표면에 주는 영향이 처리 시간이 주는 영향보다 크게 관찰되었다.

Balli 등은 샌드블라스팅 조건(압력과 처리 시간)과 산-처리 조건(염산과 황산 혼합 용액의 농도와 처리 시간)이 티타늄의 표면 형상, 거칠기 및 적심성에 주는 영향을 평가하였는데, 샌드블라스팅 처리만으로는 $0.5\text{--}2\ \mu\text{m}$ 범위의 표면 거칠기를 얻을 수 있었으나, 골아세포 증식에 필요한 정도로 거칠기가 균일하지 않아서 산-처리와 같은 추가 표면 처리가 필요하다고 하였다 (27). 그들은 염산과 황산을 1:1로 혼합한 용액으로 15분간 처리한 경우 최적의 결과를 얻을 수 있었다고 하였다. Al-Radha는 60°C 로 가열한 염산 37% 용액, 80°C 로 가열한 황산 98% 용액, 80°C 로 가열한 질산 69% 용액 등 3가지 산-처리 용액에 표면을 연마한 티타늄 시편을 각각 5, 15, 30, 45 및 60분간 산-처리하여 표면 거칠기 변화와 표면 형상을 비교하였는데, 염산 용액이 티타늄 표면을 거칠게 하는데 가장 효과적이었으며, 30분 처리한 경우 $0.588\ \mu\text{m}$ 로 가장 높은 거칠기를 보였다고 하였다 (23). 반면 질산 용액은 처리 시간에 관계없이 티타늄의 표면 거칠기에 거의 영향을 주지 않은 것으로 관찰되었으며, 황산 용액의 경우에는 30분과 45분간 처리한 경우를 제외하면 염산과 유사한 효과가 관찰되었다고 하였는데, 시편을 30분 이상

산-처리할 경우 표면 거칠기는 오히려 감소하는 양상을 보였다고 하였다. Coelho 등은 과도한 산-처리는 티타늄 임플란트의 표면 형상 (거칠기)뿐 아니라 기계적 특성도 감소시킬 수 있고, 골-유착에도 나쁜 영향 줄 수 있다고 하였다 (10). 본 연구에서도 30-35 용액을 90°C 로 가열하며 산-처리한 경우에는 티타늄 시편의 무게가 크게 감소하였으며, 표면이 용해되면서 표면 거칠기가 오히려 감소하는 양상이 관찰되었다.

Taborelli 등은 티타늄 임플란트 표면을 산-처리하는 경우 티타늄 표면에 수소가 흡착된 것이 XRD, TDS (thermal desorption spectroscopy) 및 metallographic microscopy 등의 분석으로 관찰되었다고 하였다 (28). Arronson 등은 티타늄 임플란트 표면을 SLA처리하면 표면이 거칠어질 뿐 아니라 표면 층 아래에 수소 이온 농도가 증가하여 표면 층에 수소화 티타늄(titanium hydride)이 형성된다고 하였다 (29). Ti-H 상태도에 따르면 3-60 at.% 수소 농도 범위인 경우 상온에서 수소화 티타늄(TiH_2 δ -상)과 α -Ti 상이 함께 존재하고 있는 것을 알 수 있다 (30). SLA처리한 티타늄 임플란트를 XRD로 분석하면 주로 α -Ti의 (001)면을 나타내는 피크가 40.1° 에서, (010)면을 나타내는 피크가 35.1° 에서 관찰되었으며, $\text{TiH}_{2-\epsilon}$ 의 (110)면 또는 (002)면을 나타내는 피크가 40.9° 에서, $\text{TiH}_{2-\epsilon}$ 의 (202)면 또는 (200)면을 나타내는 피크가 59.2° 에서 관찰되었다고 한다 (14)(29). 티타늄 시편이 다결정이고 거칠어서 피크의 폭은 넓어질 수 있고 상대적인 피크의 세기가 재현성이 낮을 수 있지만, 산-처리한 티타늄에서 수소화 티타늄의 생성여부는 XRD 분석으로 확인할 수 있다고 하였다. 수소가 금속의 기질에 용해되거나 금속 수소화물을 형성하여 발생하는 수소 취성 문제는 우주 항공 산업에서 특히 치명적일 수 있다. 티타늄은 수소에 매우 취약하기 때문에 기계적 특성이 요구되는 부위에 티타늄을 적용하는 경우에는 각별한 주의가 필요하다. 치과용 티타늄 임플란트의 경우 산-처리에 의해 표면 층 $2\ \mu\text{m}$ 하방에 형성된 수소화 티타늄이 티타늄 임플란트의 기계적 특성에 영향을 미쳤다는 연구 결과는 아직 보고되지 않고 있다.

Conforto 등은 산-처리한 티타늄 표면을 고배율의 이미지로 분석한 연구에서 티타늄 기질에 다른 계면 층 없이 직접 수소화 티타늄 층이 형성되는 것으로 관찰되어 산-처리에

의해 초기 티타늄 표면에 형성되었던 산화 티타늄 층이 감소되는 것으로 보인다고 하였고 (31), Conforto 등은 SLA 처리된 티타늄 표면에 형성된 수소화 티타늄 상은 응집이 잘될 수 있는 결정학적 방향성을 가져 표면에서 우수한 접착을 유도할 수 있을 것이라고 하였다 (32). 그러나, 산-처리한 티타늄 임플란트의 경우 수소 취성으로 임플란트의 기계적 특성을 약화시키고, 표면에 미세한 균열을 형성시켜 피로저항을 감소시킬 수 있다는 연구가 보고되었다 (33). SLA처리한 티타늄 임플란트는 산-처리 과정에서 티타늄 표면이 화학적으로 영향을 받을 수 있는데, XRD와 금속현미경 분석으로 티타늄 표면에 20~40%의 수소화 티타늄(TiH_x , $x \leq 2$)이 생성된 것을 확인할 수 있다고 하였다 (34). 금속 티타늄에 수소가 침투하기 위하여 우선 산에 의해 산화 티타늄 층이 용해되어야 하는데, 산화 티타늄이 용해되는 과정에서 수소 이온이 용출되고, 작은 수소 이온들이 금속내로 빠르게 침투하여 표층 하방에 수소이온이 농축되며, 수소 이온이 포화되면 수소화 티타늄을 형성한다고 한다 (35). 이렇게 형성된 수소화물 층이 생체분자를 티타늄 표면에 화학적으로 결합시킬 수 있는 더 적절한 템플레이트가 될 수 있으므로 수소화 티타늄은 생물학적으로 중요한 영향을 줄 수 있다는 연구 보고도 있다 (36).

Iwaya 등은 티타늄 임플란트를 산-처리하여 생성된 TiH_2 상이 세포 증식에는 어떠한 영향을 주지 않는다고 하였고 (37), Perrin 등도 산-처리한 티타늄에 존재하는 과도한 수소 함량이 골 반응에 유의한 영향을 주지 않는다고 하였다 (34). 반면, 티타늄 표면에 생성된 수소화물들이 골내 임플란트의 유지력과 치근섬유아세포의 증식을 촉진시킬 수 있다는 연구들이 보고된 바 있다 (36, 38, 39). Frank 등은 Ti-Zr 합금을 산-처리하는 경우 지르코늄이 수소화물 형성에 도움을 주기 때문에 표면에서의 수소 이온 농도가 cp-Ti보다 1.9배 정도 높다고 하였고 나노 크기로 생성된 수소화물이 균일하게 분포된다고 하였다 (40).

Gómez-Florit 등은 임플란트용 Ti-Zr 합금을 염산과 황산 혼합 용액으로 산-처리하여 임플란트 표면에 생성된 수소화물이 생체활성도를 개선시켜 연조직 부착과 임플란트 주변에서의 밀폐성이 촉진되었으며, 임플란트 주위염이 감소되었다고 하였다 (41).

결론

디스크 형태의 cp-티타늄시편을 RBM처리한 후 다양한 조건으로 산-처리한 후 무게 변화와 표면 특성을 전자저울, XRD, 공초점주사현미경, SEM/EDX 및 XPS 등으로 분석하여 다음의 결과를 얻었다. 산-처리에 따른 티타늄 시편의 무게 감소는 황산의 농도 및 산-처리 용액의 온도가 높을수록 유의하게 증가하였다. 산-처리한 시편의 표면 거칠기는 산-처리 조건(황산 농도, 온도, 시간)에 일정한 영향을 받지 않았다. XRD 분석에서 산-처리한 모든 시편의 경우 티타늄과 수소화 티타늄 결정상이 관찰되었고, XPS 분석으로 티타늄 표면에 얇은 산화 티타늄 층이 형성된 것을 알 수 있었다. 90°C 산-용액에서 처리할 경우 티타늄 표면이 과도하게 침식될 수 있으므로 주의하여야 한다. 또한, 티타늄 표면을 산-처리한 후 형성된 티타늄 불화물(titanium hydride)이 생체적 합성과 골-융합에 주는 영향을 평가하는 추가 연구가 필요할 것으로 보인다.

참고문헌

1. Kasemo B, Lausmaa J. Aspects of surface physics on titanium implants. *Swed Dent J Suppl.* 1985;28:19-36.
2. Le Guéhennec L, Soueidan A, Layrolle P, Amourig Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. *Dent Mater.* 2007;23:844-854
3. 이중배. 임플란트용 티타늄 및 티타늄 합금의 표면처리. *대한치과기재학회지.* 2008;35:315-328.
4. Larsson C, Emanuelsson L, Thomsen P, Ericson LE, Aronsson BO, Kasemo B, Lausmaa J. Bone response to surface modified titanium implants - studies on the tissue response after 1 year to machined and electropolished implants with different oxide thicknesses. *J Mater Sci Mater Med.* 1997;8:721-729.
5. Anselme K, Bigerelle M. Statistical demonstration of the relative effect of surface chemistry and roughness on human osteoblast short-term adhesion. *J Mater Sci Mater Med.* 2006;17:471-479.

6. Kawahara H, Aoki H, Koike H, Soeda Y, Kawahara D, Matsuda S. No evidence to indicate topographic dependency on bone formation around cp titanium implants under masticatory loading. *J Mater Sci Mater Med.* 2006;17:727-734.
7. Svehla M, Morberg P, Zicat B, Bruce W, Sonnabend D, Walsh WR. Morphometric and mechanical evaluation of titanium implant integration: comparison of five surface structures. *J Biomed Mater Res.* 2000;51:15-22.
8. Bacchelli B, Giavaresi G, Franchi M, Martini D, De Pasquale V, Trirè A, Fini M, Giardino R, Ruggeri A. Influence of a zirconia sandblasting treated surface on periimplant bone healing: An experimental study in sheep. *Acta Biomater.* 2009;5:2246-2257.
9. Le Guehennec L, Lopez-Heredia MA, Enkel B, Weiss P, Amouriq Y, Layrolle P. Osteoblastic cell behaviour on different titanium implant surfaces. *Acta Biomater.* 2008;4:535-543.
10. Coelho PG, Granjeiro JM, Romanos GE, Suzuki M, Silva NR, Cardaropoli G, Thompson VP, Lemons JE. Basic research methods and current trends of dental implant surfaces. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2009;88:579-596.
11. Szmukler-Moncler S, Perrin D, Ahossi V, Magnin G, Bernard JP. Biological properties of acid etched titanium implants: effect of sandblasting on bone anchorage. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2004a;68:149-159.
12. Davies JE. Mechanisms of endosseous integration. *Int J Prosthodont.* 1998;11:391-401.
13. Juodzbalys G, Saprioniene M, Wennerberg A. New acid etched titanium dental implant surface. *Stomatologija, Baltic Dental and Maxillofacial Journal.* 2003;5:101-105.
14. Ban S, Iwaya Y, Kono H, Sato H. Surface modification of titanium by etching in concentrated sulfuric acid. *Dental Materials.* 2006;22:1115-1120.
15. Wennerberg A, Albrektsson T. Suggested guidelines for the topographic evaluation of implant surfaces. *Int J Oral Maxillofac Implants.* 2000;15:331-344.
16. Marin C, Granato R, Suzuki M, Janal MN, Gil JN, Nemcovsky C, Bonfante EA, Coelho PG. Biomechanical and histomorphometric analysis of etched and non-etched resorbable blasting media processed implant surfaces: an experimental study in dogs. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2010;3:382-391.
17. Cooper LF. A role for surface topography in creating and maintaining bone at titanium endosseous implants. *J Prosthet Dent.* 2000;84:522-354.
18. Szmukler-Moncler S, Testori T, Bernard JP. Etched implants: a comparative surface analysis of four implant systems. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2004b;69:46-57.
19. Buser D, Nydegger T, Hirt HP, Cochran DL, Nolte LP. Removal torque values of titanium implants in the maxilla of miniature pigs. *Int J Oral Maxillofac Implants.* 1998;13:611-619.
20. Martin JY, Dean DD, Cochran DL, Simpson J, Boyan BD, Schwartz Z. Proliferation, differentiation, and protein synthesis of human osteoblast-like cells (MG63) cultured on previously used titanium surfaces. *Clin Oral Implants Res.* 1996;7:27-37.
21. Takeuchi M, Abe Y, Yoshida Y, Nakayama Y, Okazaki M, Akagawa Y. Acid pretreatment of titanium implants. *Biomaterials.* 2003;24: 1821-1827.
22. Alla RK, Ginjupalli K, Upadhya N, Shamma M, Ravi RK, Sekhar R. Surface roughness of implants: a review. *Trends Biomater Artif Organs.* 2011;25:112-118.
23. Al-Radha ASD. The influence of different acids etch on dental implants titanium surface. *IOSR J Dental and Medical Sciences (IOSR-JDMS).* 2016;15:87-91.
24. Annunziata M, Guida L. The effect of titanium surface modifications on dental implant osseointegration. *Front Oral Biol.* 2015;17:62-77.
25. Chrcanovic BR, Martins MD. Study of the influence

- of acid etching treatments on the superficial characteristics of Ti. *Mat Res.* 2014;17:373-380.
26. Chrcanovic BR, Wennerberg A, Martins MD. Influence of temperature and acid etching time on the superficial characteristics of Ti. *Mat Res.* 2015;18:963-970.
 27. Balli B, Dikici T, Toparli M. Enhancement and characterization of titanium surfaces with sandblasting and acid etching for dental implants. *Inter J Mater & Metallur Eng.* 2015;9:577-579.
 28. Taborelli M, Jobin M, Francois P, Vaudaux P, Tonetti M, Szmukler-Moncler S, Simpson JP, Descouts P. Influence of surface treatments developed for oral implants on the physical and biological properties of titanium. I. Surface characterization. *Clin Oral Impl Res.* 1997;8:208-216.
 29. Arronson BO, Hjørvarsson B, Frauchinger L, Taborelli M, Vallotton PH, Descouts P. Hydrogen desorption from sand-blasted and acid etched titanium surfaces after glow-discharge treatment. *J Biomed Mater Res.* 2001;54:20-29.
 30. Fukai Y. Phase diagrams of transition metal-hydrogen systems. *J Jpn Inst Metals.* 1991;55:17-21.
 31. Conforto E, Caillard D, Aronsson B-O, Descouts P. Electron microscopy on titanium implants for bone replacement after "SLA" surface treatment. *Eur Cells Mater.* 2002;3:9-10.
 32. Conforto E, Aronsson BO, Salito A, Crestou C, Caillard D. Rough surfaces of titanium and titanium alloys for implants and prostheses. *Mater Sci Eng C.* 2004;24:611-618.
 33. Yokoyama K, Ichikawa T, Murakami H, Miyamoto Y, Asaoka K. Fracture mechanisms of retrieved titanium screw thread in dental implant. *Biomater.* 2002;23:2459-2465.
 34. Perrin D, Szmukler-Moncler S, Echikou C, Pointaire P, Bernard JP. Bone response to alteration of surface topography and surface composition of sandblasted and acid etched (SLA) implants. *Clin Oral Implants Res.* 2002;13:465-469.
 35. Frank MJ, Walter MS, Lyngstadaas SP, Wintermantel E, Haugen HJ. Hydrogen content in titanium and a titanium-zirconium alloy after acid etching. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.* 2013a;33:1282-1288.
 36. Videm K, Lamolle S, Monjo M, Ellingsen JE, Lyngstadaas SP, Haugen HJ. Hydride formation on titanium surfaces by cathodic polarization. *Appl Surf Sci.* 2008;255:3011-3015.
 37. Iwaya Y, Machigashira M, Kanbara K, Miyamoto M, Noguchi K, Izumi Y, Ban S. Surface properties and biocompatibility of acid- etched titanium. *Dent Mater J.* 2008;27:415-421.
 38. Lamolle SF, Monjo M, Lyngstadaas SP, Ellingsen JE, Haugen HJ. Titanium implant surface modification by cathodic reduction in hydrofluoric acid: surface characterization and in vivo performance. *J Biomed Mater Res Part A.* 2009;88:581-588.
 39. Xing R, Salou L, Taxt-Lamolle S, Reseland JE, Lyngstadaas SP, Haugen HJ. Surface hydride on titanium by cathodic polarization promotes human gingival fibroblast growth. *J Biomed Mater Res A.* 2014;102:1389-1398.
 40. Frank MJ, Walter MS, Bucko MM, Pamula E, Lyngstadaas SP, Haugen HJ. Polarization of modified titanium and titanium-zirconium creates nanostructures while hydride formation is modulated. *Appl Surf Sci.* 2013b;282:7-16.
 41. Gómez-Florit M, Xing R, Ramis JM, Taxt-Lamolle S, Haugen HJ, Lyngstadaas SP, Monjo M. Human gingival fibroblasts function is stimulated on machined hydrided titanium zirconium dental implants. *J Dent.* 2014;42:30-38.
 42. ASTM F67 Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications, 2000
 43. ASTM 1185 Standard specification for composition of hydroxyapatite for surgical implants, 2003.

산-처리 조건이 RBM처리한 티타늄 임플란트의 표면 특성에 주는 영향

이한아, 석수황, 이상혁, 임범순*

서울대학교 치의학대학원 치과생체재료과학교실

본 논문에서는 순수 티타늄(cp-Ti) 임플란트를 SLA (Sandblasting with Large grit and Acid) 처리할 때 산-처리 용액의 유형, 산-처리 온도 및 산-처리 시간 등이 티타늄 표면에 주는 영향을 평가하고자 하였다. 원판형의 cp-Ti 시편을 준비하여 표면을 인산칼슘계 세라믹 분말로 RBM (Resorbable Blast Media) 처리하였다. 산-처리 용액으로 염산을 30 vol%로 고정하고 황산의 농도를 10, 20, 30, 35 vol%로 증가시키며 혼합한 용액에 증류수를 추가하여 4종의 산-처리 용액을 준비하였다. 실험군은 4종의 산-처리 용액, 3 종의 처리온도 및 3 종의 처리시간 등 36 가지로 분류하여 실험군당 4개의 시편을 산-처리하였다. 산-처리 전·후 시편 무게를 전자저울로 측정하여 무게 감소비율을 계산하였고, 공초점주사전자현미경으로 표면거칠기를 측정하였다. X-선 회절분석기(XRD)로 XRD 패턴을 측정하였고, 주사전자현미경으로 표면 형상을 관찰하였으며, 에너지 분산형 분석기(EDX)와 광전자분광법(XPS)로 표면성분을 분석하였다. 무게 감소비율과 표면거칠기 측정값은 Tukey-multiple comparison test ($p = 0.05$)로 통계 분석하여 다음의 결과를 얻었다. 산-처리에 따른 티타늄 시편의 무게 감소는 황산의 농도 및 산-처리 용액의 온도가 높을수록 유의하게 증가하였다. 산-처리한 티타늄의 표면 거칠기는 산-처리 조건(황산 농도, 온도, 시간)에 일정한 영향을 받지 않았다. XRD 분석에서 산-처리한 모든 시편에서 티타늄(α -Ti)과 수소화 티타늄(TiH_2) 결정상이 관찰되었고, XPS 분석으로 티타늄 표면에 얇은 n산화 티타늄 층이 형성된 것을 알 수 있었다. 90°C 산-용액에서 처리할 경우 티타늄 표면이 과도하게 용해될 수 있으므로 주의하여야 한다.

색인 단어 : 순수-티타늄, SLA처리, 산-처리 조건, 무게 감소, 표면 거칠기, 수소화티타늄
