

치과용 티타늄의 물성 및 산화막 특성

서울대학교 치과대학 치과생체재료과학교실, 치학연구소 및 지능형생체계면연구센터
 임범순, 이응근, 임영준

1. 치과용 티타늄

티타늄과 티타늄 합금은 무게가 가볍고 기계적 특성이 우수하여 1950년대 항공우주산업용으로 처음 개발되었으나 부식저항성과 생체적합성이 우수하여 치과용 및 의료용으로 광범위하게 사용하고 있다.^{1,2,3)} 그러나 티타늄은 용융점이 높고, 산화되기 쉬우며 매몰재나 주형재와의 반응성이 높은 문제가 있고, 순수 티타늄의 경우 기계적 특성이 낮아 응력을 많이 받는 부위에서는 응용이 제한되었다. 티타늄 및 티타늄 합금은 소량의 산소, 철 및 질소와 같은 불순물에 의해 물성이 크게 변화할 수 있는데, 상업용 순수 티타늄 (commercially pure : cp-Ti)은 포함된 산소, 질소, 수소, 철 및 탄소의 함량에 따라 4종 (ASTM grades I-IV)으로 분류하고 있다.⁴⁾ CP-티타늄은 코발트-크롬계 합금 보다 강도와 마모저항성이 낮아 사용에 많은 제한이 있어 우수한 부식저항성과 생체적합성이 필요한 경우 주로 사용하며, 우수한 기계적 특성이 필요한 경우는 티타늄 합금을 사용한다.⁵⁾

최근에는 티타늄 전용 매몰재가 개발되고 기계적 특성을 향상한 티타늄 합금이 개발되어 고정용 선재, 임플란트 및 치과용 보철재료 등 치의학 분야에 광범위하게 사용되고 있다.^{4,6,7)} Table 1에는 치과용 합금의 물성을 비교하였다.

Table 1. Selected physical and mechanical properties of dental alloys

	cp-Ti	Ti-6Al-4V	Au alloy (IV)	Co-Cr alloy	Ni-Cr alloy
밀도 (g/cm ³)	4.5	4.4	16.5-17.5	7.5-8.5	8.0-9.0
표면경도 (VHN)	130-210	350	125-240	270-350	270-350
연신율 (%)	15-24	10	10-18	1.5-2.5	2.0-3.5
항복강도 (MPa)	240-550	890	<420	600-800	550-760
탄성계수 (GPa)	110-115	110-120	85-90	160-190	170-190
열팽창계수 (ppm/°K)	11.4	11.8	14.7-15.6	14.1-16.3	14.1-16.3
용융온도 (°C)	1668	1760	~900	~1450	~1427

티타늄은 α 상 (hcp)과 β 상 (bcc)의 동소체가 있으며, 티타늄 합금은 구성하는 상에 따라 α 형 합금, $\alpha+\beta$ 형 합금 및 β 형 합금으로 분류한다. α 형 합금은 용접성이 우수하고 무게가 가벼우며, β 형 합금은 강도, 열처리 및 가공성이 우수한 특성이 있다.⁸⁾ α 상을 안정화하는 합금원소는 알루미늄 (Al)과 산소 (O) 등이 있으며, β 상을 안정화하는 합금원소는 바나듐 (V), 지르코늄 (Zr), 니오비움 (Nb), 탄탈륨 (Ta), 코발트 (Co), 크롬 (Cr) 및 팔라듐 (Pd) 등이 있다. 티타늄 합금에 사용하는 금속원소 중 바나듐과 몰리브덴 (Mo)은 티타늄 합금의 부식저항성을 향상할 수 있으나, 바나듐은 니켈이나 크롬 보다 독성이 다소 높은 문제가 있다. 알루미늄은 부식저항성을 감소할 수 있고, 지르코늄은 티타늄과 유사한 화학적 성질을 갖고 있으며 지르코늄

합금의 부식저항성과 생체적합성이 티타늄 합금과 유사하여 최근 사용이 증가하고 있는 원소이나 무게가 무거운 단점이 있다.

지르코늄과 주석 (Sn)은 결정구조 내에 응력을 형성하여 티타늄을 강화할 수 있으나 주석을 20% 이상 첨가하면 연성을 급격히 감소하는 문제가 있다. 니오비움과 탄탈륨은 티타늄 합금의 열간 가공성을 향상할 수 있지만 첨가량이 많으면 용융온도가 증가하여 적절한 양을 첨가하여야 하는데, 니오비움은 주조성을 감소하는 영향이 적어 약 8% 까지 첨가하는 것이 가능하고, 탄탈륨은 4% 정도가 최적의 첨가량이라고 하였다. 팔라듐은 0.5% 정도 소량만 첨가하여도 부식저항성을 향상할 수 있으나, 2-3% 정도 첨가할 경우 취성이 있는 TiPd 상을 형성할 수 있어 주의하여야 한다.⁹⁾

티타늄 합금에서 β -상 안정화 원소는 부식저항성을 향상하고 α -상 안정화 원소는 부식저항성을 감소하여, 일반적으로 β -티타늄 합금은 α -티타늄 합금 보다 부식저항성이 우수하다고 하였다.²⁾ 티타늄-니켈 합금, 티타늄-코발트 합금 및 티타늄-지르코늄 합금과 같은 이원계 합금 뿐 아니라, 알루미늄, 바나듐, 니오비움, 탄탈륨, 주석, 지르코늄 및 팔라듐 등 3 종 이상의 금속원소를 포함한 다원계 합금이 소개되어 치과용 및 의료용으로 사용이 용이하게 되었다.^{1, 5, 10, 11, 12)}

2. 부식저항성

구강내에 사용하는 치과용 합금은 수분, 온도변화 (0-60 °C) 및 섭취한 음식물의 분해에 따른 pH 변화 (pH 2-11)에서도 적절한 부식저항성을 유지하여야 하며 최근에는 불소를 포함한 예방치과제제의 사용이 증가하고 있어 불소를 포함한 용액에서의 부식저항성이 중요한 요소 중 하나이다. 전해액에서 합금의 부식 저항성은 금속의 기전력 (electromotive force)에 따라 영향을 받는데, 귀금속계 원소 (noble metal : Au, Pt, Pd)는 기전력이 높아 화학적으로 안정하기 때문에 귀금속계 합금은

우수한 부식저항성을 유지할 수 있으며, 기전력이 낮은 비귀금속계 합금은 주위 환경과 반응성이 높아 부식저항성에 문제가 있을 수 있으나 크롬, 티타늄 및 알루미늄 등의 합금 원소가 합금 표면에 산화 부동태막을 형성할 경우 적절한 부식저항성을 유지하게 되어 치과용으로 사용할 수 있다.

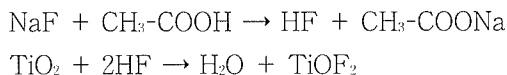
티타늄 표면에 강한 결합을 하는 티타늄 산화막은 산소와의 친화성이 높아 산화막이 파괴될 경우에 10⁻⁹초의 짧은 시간에 새로운 산화막을 형성할 수 있는 특성이 있어 대부분의 조건에서 우수한 부식저항성을 유지할 수 있다고 한다.⁸⁾ 티타늄 합금 표면에 형성한 산화부동태막은 우수한 부식저항성에 기여할 뿐 아니라 생리용액, 단백질, 경조직 및 연조직 등이 티타늄의 표면에 직접 부착하는 기전에도 중요한 역할을 한다.^{6, 13)} 치과용 비귀금속계 합금 중 316L 스테인레스 강, 니켈-크롬계 합금 및 코발트-크롬계 합금은 크롬 산화물로 표면에 부동태막을 형성하여 부식저항성을 유지할 수 있는데 크롬 산화 부동태막은 염소 이온에 취약한 문제가 있다. 반면 티타늄계 합금 표면에 형성한 티타늄 산화 부동태막은 크롬 산화막과 달리 염소 이온에 대한 저항성이 매우 우수하며, 티타늄 합금의 부식저항성이 치과용 귀금속계 합금 보다 우수하다는 연구 보고도 있다.¹⁴⁾

티타늄 표면에 형성하는 산화 부동태막은 열역학적 및 기계적으로 안정하여 부식저항성이 매우 우수하나 산소농도가 낮은 환원성 조건에서는 산화막 형성이 불완전하여 부식저항성이 다소 취약할 수 있다. 또한 티타늄 산화 부동태막은 할로젠족 원소인 불소나 불소화합물에 대한 저항성이 낮은 문제도 있다.

최근 불소를 함유한 많은 종류의 예방치과제제가 소개되었고, 불소제제의 사용이 증가하면서 치아 우식은 감소하는 추세를 보였다. 그러나 불소제제의 사용은 치과용으로 사용하는 티타늄 합금의 물성에 큰 영향을 줄 수 있는데, 티타늄 표면에 형성한 TiO₂ 층은 불소이온에 의해 손상될 수 있고, 이 경우 부식저항성이 감소할 뿐 아니라 골접합성에도

나쁜 영향을 준다.¹³⁾

티타늄-불소 화합물은 전해액에서 용해도가 높아 쉽게 용해할 수 있으므로 티타늄 산화막은 부식저항성을 유지하기 위한 보호막 역할을 할 수 없게 되며, 불소이온 (F⁻)이 티타늄과 수용성인 강한 화합물을 형성하므로 티타늄은 광범위한 농도의 불산에서 심한 손상을 받을 수 있다고 한다.^{9, 15, 16)} 그러나 불소겔 (1.25% F)과 바니쉬 (2.25% F)를 적절히 사용하면 잇솔질에 의한 기계적 마모 보다 티타늄 표면에 적게 손상을 준다는 보고도 있는데, 구강 내에서 고농도의 불소를 장시간 유지하는 경우는 거의 없으므로 티타늄 합금에 큰 영향은 주지 않는다고 하였으며, 다만 1시간 이상 장시간 고농도의 불소 용액에 노출할 경우는 티타늄 표면에 변색 뿐 아니라 부식도 발생할 수 있다고 한다.¹⁷⁾ 중성의 NaF 용액은 티타늄 표면에 큰 영향을 주지 않으나, 산성의 불소제제는 불산과 유사한 정도로 표면손상을 줄 수 있다고 한다.^{18, 19)} 산성의 낮은 농도 NaF 용액에서 다음과 같은 반응이 연속적으로 진행하여 티타늄에 손상을 준다고 하였다.²⁰⁾



즉, 불소제제의 불소이온 (F⁻)과 산의 수소이온 (H⁺)이 함께 작용하여 불산과 유사한 효과를 티타늄 표면에 줄 수 있으며, 현재 상용중인 불소겔의 pH는 2.5-7.7 범위로 티타늄에 영향을 줄 수도 있다. pH가 낮은 NaF 용액의 불소 농도가 증가할수록 티타늄의 부식은 증가하는 양상을 보였으나 코발트-크롬 합금, 니켈-크롬 합금 및 금-백금-팔라듐 합금의 부식저항성은 거의 영향을 받지 않는다.²¹⁾

3. 티타늄 산화막

티타늄의 표준 전위값 (standard electrode potential)은 -1.63 V로 산소와의 화학적 친화성이 강하기 때문에 대기 중에 노출되면 백만분의 1초안에 산화막을 형성하고,²²⁾ lathing, milling 혹은

sawing 같은 cutting 작업 후에는 10억분의 1초안에 산화막을 형성하기 시작하여 1초 후에는 2~5nm 두께의 산화막을 형성한다고 한다.⁶⁾ 티타늄은 TiO, Ti₂O₃ 및 TiO₂ 같은 다양한 산화물을 형성할 수 있는데 이중 TiO₂를 가장 쉽게 관찰할 수 있으며, TiO₂로 구성되는 티타늄 부동태막은 넓은 범위의 pH, 전위 및 온도에서 매우 안정한 상태를 유지할 수 있다. CP-티타늄의 경우 약 3nm 두께의 산화막을, Ti-6Al-4V 합금의 경우 약 8nm 두께의 산화막을 형성한다고 하는데,^{7, 19)} 자연적으로 생성된 산화막의 두께는 표면마무리, 주위 온도나 금속 구성성분에 따라서 달라지나 보통 0.5~7nm 정도이다.

티타늄 및 티타늄 합금은 공기 중에서 산화막을 형성하여 골 내에 매식하였을 때 금속표면이 직접 골 조직과 접촉하지 않아 우수한 생체적합성을 보이는 것으로 알려져 있지만,²³⁾ 자연적으로 생성된 산화 피막은 매우 얇고 (약 10nm) 치밀하지 못할 뿐만 아니라 다수의 공공과 격자결함이 있어서 공식 등이 발생하기 쉬우므로 생체조직과의 반응이 우수한 부동태막이라 할 수 없다.²⁴⁾ 티타늄과 티타늄 합금에서 안정한 산화막을 형성할 경우 바람직한 생물학적 결합을 나타낸다는 많은 연구가 있다.^{25, 26)} 산화막의 안정성은 막의 구조, 구성 및 두께 등과 관련이 있고,²⁷⁾ 생체적합성과 골-임플란트 사이의 상호작용은 적절한 산화막 두께의 증가와 같은 임플란트 표면에 의해 영향을 받으며 이런 요소에 의하여 생물학적인 반응이 증가하게 된다.

실온에서 산화가 진행되면 TiO와 소량의 Ti₂O₃가 생성된다. 임플란트의 골융합에 중요한 티타늄 표면의 성질은 금속 표면을 덮고 있는 20-50Å의 얇은 산화막에 의하여 결정되므로,²⁸⁾ 티타늄 금속의 생체 적합성은 금속 그 자체에 있는 것이 아니라 표면의 산화막에 영향을 받는다. 따라서 임플란트 제작과정 중의 작은 변화가 임플란트 표면에 큰 변화를 줄 수 있으므로 제작과정에서 티타늄 표면에 생성되는 산화막의 화학적 조성, 구조 혹은 두께를 가능한 한 균일하게 하기 위한 세심한 주의가 필요

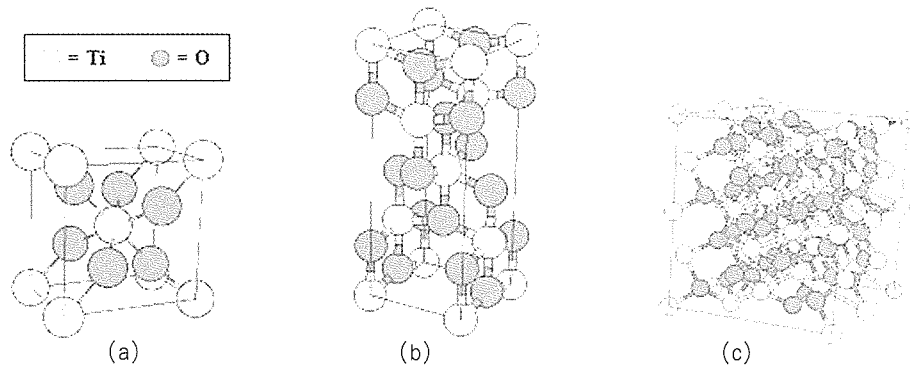


Fig. 1. Crystal structure drawing of oxide layer on titanium : a) rutile, b) anatase, c) brookite.

하다.¹⁵⁾ 티타늄은 $41 \pm 18 \text{ \AA}$ 두께의 무정형의 산화막으로 이루어져 있으며 화학적으로는 TiO_2 이며,²⁹⁾ 표면처리 방법에 따라서 티타늄 금속 표면 산화막의 화학적 구성과 구조는 변할 수 있다.³⁰⁾

티타늄의 표면에는 7 종의 다른 산화막이 생성될 수 있다 : (1) 무정형 oxide, (2) cubic TiO ($a_0 = 4.24 \text{ \AA}$), (3) hexagonal Ti_2O_3 ($a_0 = 5.37 \text{ \AA}$, $\alpha = 56^\circ 48'$), (4) tetragonal TiO_2 (anatase : $a_0 = 3.78 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.50 \text{ \AA}$), (5) orthorhombic TiO_2 (brookite : $a_0 = 9.17 \text{ \AA}$, $b_0 = 5.43 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.13 \text{ \AA}$), (6) tetragonal TiO_2 (rutile : $a_0 = 4.58 \text{ \AA}$, $c_0 = 2.98 \text{ \AA}$), (7) non-stoichiometric oxides Ti_xO_y . 무정형 형태의 산화막이 가장 불안정하며, TiO_2 결정구조는 열역학적으로 안정적인 순서에 따라서 anatase, brookite 및 rutile로 분류할 수 있다. 그중 rutile은 어느 온도에서나 가장 안정적인 구조를 가지며, anatase와 brookite는 600°C 이상의 온도에서 rutile로 변환되며,³¹⁾ 특히 높은 온도와 낮은 pH에서 무정형의 TiO_2 는 anatase와 rutile의 순서로 빠르게 변환된다.³²⁾ Fig. 1에 TiO_2 결정상에 속하는 3종의 결정구조를 표시하였다.

티타늄 표면에 형성한 산화막의 결정상을 측정하기 위한 많은 연구가 진행되었다. 일반적으로 중성, 알칼리 또는 약한 산성조건에서는 anatase가

생성되고, 강한 산성 환경에서 rutile이 형성된다고 한다.³²⁾

이와 같이 티타늄 표면에 형성된 산화막은 표면처리시 사용하는 산의 pH에 영향을 받는 것으로 보인다. 티타늄의 표면처리 조건에 따라 나타나는 TiO_2 의 결정구조의 변화는 Table 2에 요약하였다.

Table 2. Identified TiO_2 crystal structure according to preparation condition

Preparation condition	Identified TiO_2 crystal structure
• boiling 0.1 wt % H_2SO_4 solution for 24 hrs	anatase + rutile
• boiling 0.2 wt % HCl solution for 24 hrs	
• anodization using 0.1 M H_2SO_4 (30°C) at 12.5 ml/cm ²	anatase
• 0.1 M H_2SO_4 at 5 V	
• boiling 10 wt % HCl ,	rutile
• boiling 10 wt % H_2SO_4	
• anodization using 0.5 M (1N) H_2SO_4 at 5~10 V.	

4. 티타늄 표면처리

생체재료의 표면이 생물학적인 상호 반응에 중요한 역할을 하는 것은 다음과 같은 이유로 생각할 수 있다. 첫 번째로 생체재료의 표면은 생체 환경과 직접 접촉하는 유일한 부위이고, 두 번째는 대부분의 경우 생체재료의 표면 부위는 모재의 형상

과 구성성분이 상이하다. 세 번째는 생물학적으로 유해한 독성 물질을 유리하지 않는 생체재료에서는 표면의 특성이 생물학적인 반응성을 주로 영향을 주고, 네 번째는 표면 형상과 같은 표면 특성이 임플란트-조직간 계면의 기계적 안정성에 영향을 준다.³³⁾

생명체에 사용되는 생체재료는 주위조직과 접촉한 상태로 장기간 반응하게 되므로 근본적으로 생체적합성이 우수하여야 하며 기계적 특성도 사용 목적에 적합하여야 한다. 또한 임플란트 식립 후 주위 세포와 조직에 친화적인 환경을 제공할 수 있는 특성과 기능을 갖춘 생물학적인 요구 조건을 만족하여야 한다. 모든 세포 반응에서 세포의 부착은 골과 임플란트 계면의 고정을 위하여 중요한 과정이며 이 과정이 임플란트와의 전반적인 조직 반응에 영향을 줄 수 있다.

치과용 임플란트에 쓰이는 재료에 대한 세포 및 결합 조직의 접착은 치과용 임플란트의 생체재료를 평가하는데 중요한 요소이다. 생체재료의 표면처리는 인체에서 창상치유와 새로운 골 및 주위 조직의 생성과 유도에 영향을 줄 수 있으며, 이러한 이유로 임플란트 표면의 미세 현미경학적 구조를 변화하기 위한 다양한 표면처리 방법이 진행되고 있고 이미 많은 방법들이 실용화되었다.

대부분의 티타늄 표면처리법은 티타늄 표면의 거칠기를 조절하는 것으로 골 융합이 기계적으로 처리된 티타늄 표면보다 거친 티타늄 임플란트의 표면에서 현저하게 증가한다는 보고가 있다.³⁴⁾

표면을 변화하기 위한 표면조절 기술은 크게 물질첨가 방법과 표면삭제 방법으로 분류할 수 있다.²⁸⁾ 물질첨가 방법으로는 수산화인회석, 티타늄 입자 등을 플라즈마 분사 (TPS), 화학적 진공 침착 (CVD), 물리적 진공 침착 (PVD) 등이 있고, 표면 삭제 방법으로는 산부식, 알카리처리, 화학적 혹은 전기-기계적인 부식, acid pickling, 여러 종류의 미세한 입자로 브라스팅 하는 방법이 있다. 이러한 일련의 표면처리 방법은 처리과정을 통하여 임플란트 표면의 형상에 변화를 주어서 표면적을

넓히고 거칠기를 증가하여 골 융합을 증진하기 위한 목적으로 개발되었다.³⁵⁾

4-1. 브라스팅 + 산처리

티타늄 표면을 알루미늄 입자로 브라스팅처리하여 변형시키고 강산 (HCl/H₂SO₄)으로 처리하는 SLA (sandblasted large grit and acid-etched) 표면처리 방법이 널리 사용되고 있으나, 알루미늄 입자가 표면에 잔류하여 오염물질로 작용할 수 있고 강산처리 후 금속 입자 경계면에 파절을 보이는 문제점이 있다.^{36, 37)} 이러한 문제점을 보완하기 위해 RBM (resorbable blast media)법이 도입되었는데, RBM은 흡수성인 칼슘 포스페이트 거친 입자 (180~425 μ m)를 분사하여 티타늄 표면에 잔류물을 남기지 않고 표면 조도가 증가된 면을 만든 후 약산으로 부동태화하는 방법이다.³⁸⁾

Thomas 등 (1987)³⁹⁾은 거칠어진 표면은 매끄럽게 연마된 표면과 비교하면 임플란트의 표면적이 증가하여 골과의 접촉면적이 증가한다고 하였고, Buser 등 (1991)⁴⁰⁾은 표면처리를 통하여 얻은 표면적의 증가가 골과 임플란트 사이의 접촉과 밀접한 관련이 있으며, SLA처리하거나 수산화인회석으로 코팅한 티타늄에서 골과 티타늄사이의 접촉이 증가하였다고 보고하였다.

Cochran 등 (1998)⁴¹⁾은 SLA처리한 티타늄 임플란트가 티타늄 플라즈마 스프레이 (TPS)로 표면 처리한 것에 비하여 골과 임플란트간 접촉이 크다고 보고하였다. Wennerberg 등 (1996)⁴²⁾은 티타늄 표면을 25 μ m와 75 μ m 크기의 Al₂O₃로 각각 브라스팅한 실험군을 비교한 결과, 12 주 경과 후에 75 μ m 입자로 브라스팅한 실험군이 25 μ m를 사용한 실험군보다 높은 removal torque 값을 나타냈고 골과 임플란트 사이의 접촉도 크게 나타났다고 하였다. Pebe 등 (1997)⁴³⁾의 연구에서 계면간의 접착강도는 거친 표면을 가진 티타늄에서 크며 산처리한 티타늄이 브라스팅이나 처리하지 않은 티타늄에 비하여 countertorque forces에 저항하는 힘이 컸다고 하였다. Klokkevold 등 (1997)⁴⁵⁾은 HCl/H₂SO₄로 산처

리한 표면(Osseotite™)과 기계적으로 처리한 티타늄 표면을 비교한 결과 산처리한 실험군이 4배나 큰 removal torque 값을 가졌으며, 화학적으로 처리한 티타늄 표면에서 우수한 골 융합을 관찰할 수 있었다고 하였다.

Wilke 등 (1990)⁴⁴⁾은 다른 표면구조를 가지는 6가지 실험군을 비교한 결과 산처리 실험군에서 가장 높은 removal torque 값을 보였고, 브라스팅+산처리 (HCl/H₂SO₄)를 조합한 실험군이 전해연마한 실험군, 브라스팅+acid pickling (HF/HNO₃)한 실험군이나 티타늄 플라즈마 스프레이 처리한 실험군에 비하여 높은 removal torque 값을 보였다고 하여, 화학적 처리에 의하여 표면을 거칠게 하는 것이 중요하다고 강조하였다.

4-2. NaOH + 열처리

골과 티타늄간의 결합을 증진하기 위하여 최근에

개발된 방법 중에 하나는 화학제중 알칼리를 사용하는 방법이다. NaOH처리와 열처리를 조합하여 임플란트 표면을 처리한 후 혈장과 유사한 인공체액 (SBF; Simulated Body Fluid)에서 배양하면 티타늄 표면에 골과 유사한 아파타이트가 생성된다고 보고하였고,^{45, 46, 47, 48)} 이렇게 표면에 형성되는 아파타이트는 골과 직접 결합하는 능력을 갖게 되는 생체활성도의 전제조건이라고 하였다.

Yan 등 (1997a)⁴⁹⁾은 동물실험에서 NaOH처리 후 열처리한 티타늄에서 골과 직접 결합하는 능력을 관찰하였는데, 이 연구에서는 Ca-P가 충분한 층이 골과 처리된 계면사이에서 발견되었고, 이 화학적 표면처리 방법이 생체활성이 우수한 티타늄 표면을 만들어 골과 결합하는 결합력을 증진시킬 수 있다고 제안하였다. 또한 Yan 등 (1997b)⁵⁰⁾은 티타늄 표면에 형성된 골과 유사한 아파타이트를 분석한 결과 자연적으로 형성된 골과 매우 유사한

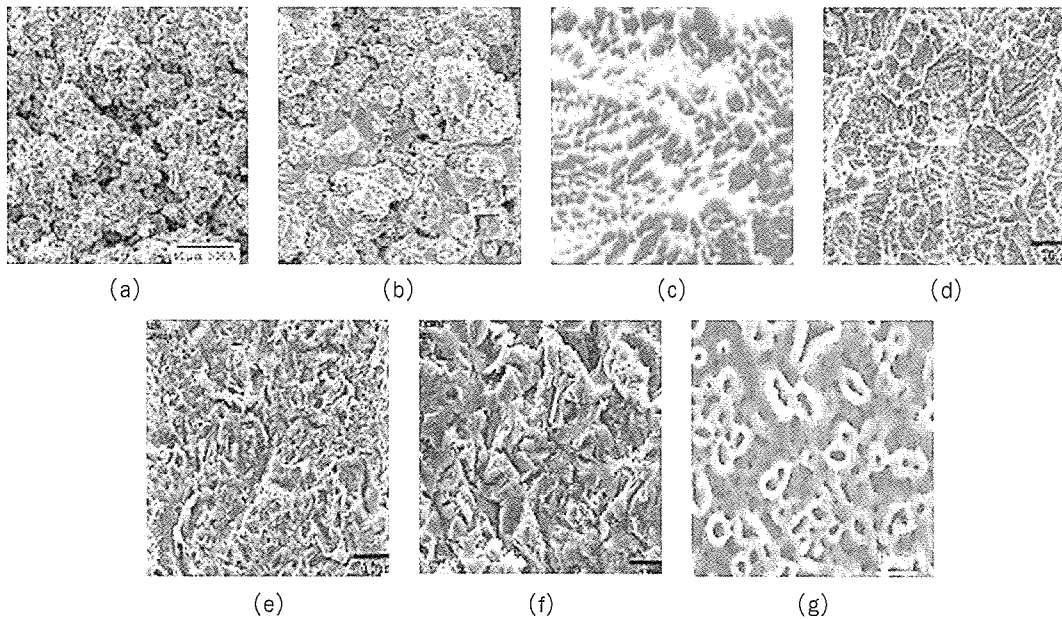


Fig. 2. SEM micrograph of titanium surface treated with various methods :
 a) HA coating, b) TPS (titanium plasma spray), c) acid etching (HCl/H₂SO₄),
 d) SLA (sandblasted large grit and acid etching), e) RBM (resorbable blast media),
 f) TiO₂ blasting, g) anodizing oxidation.

특성을 가지고, 기계적 물성 시험결과에서 표면에 아파타이트 층이 생성된 티타늄 임플란트가 그렇지 않은 경우와 비교하여 현저하게 우수하게 나타났다고 하였다. 조직학적인 관찰에서는 연조직과 연관되지 않은 상태로 골이 직접 아파타이트 코팅과 결합하는 것으로 나타나서 NaOH처리 후 열처리한 티타늄 표면은 생체활성이 우수한 표면으로 초기골 침착과 골과의 결합력이 현저하게 증가한다고 할 수 있다.

열처리하지 않고 NaOH만 사용하여 화학적으로 처리한 티타늄 표면도 인공체액 (SBF)에서 배양하면 아파타이트를 생성하는 것으로 알려져 있다.⁴⁵⁾ 알칼리 용액으로 처리 후 티타늄 표면에는 알칼리 타이타네이트 하이드로젤 (alkali titanate hydrogel)이 생성된다.

그러나 이 층은 불안정하여 보관중이나 식립하였을때 아파타이트 형성 능력이 소실될 수 있다. Nishiguchi 등 (1999)⁴⁶⁾의 조직학적 연구에 의하면 NaOH처리 후 열처리를 같이 한 경우 골과의 직접적인 결합이 나타났으나, 열처리 없이 NaOH로 화학처리만 한 경우에는 표면 반응성이 불안정하여 골과의 결합능력이 없었다. 결론적으로 화학적인 알칼리 처리와 열처리를 같이 하는 것이 생체활성도를 가지는 표면을 만드는데 필수적이라 할 수 있다.

Kim 등 (1996)⁴⁷⁾의 연구에서는 Ti-6Al-4V, Ti-6Al-2Nb-Ta 및 Ti-15Mo-5Zr-3Al 등의 티타늄 합금에서도 알칼리 처리 후 열처리한 결과 골과 유사한 아파타이트층이 형성된다고 보고하였고, 역시 골과 직접 결합한다고 하였다.

이러한 NaOH처리 후 열처리하는 표면처리방법은 티타늄 표면을 균일하게 코팅할 수 있고, 생체활성이 우수한 1 μ m의 얇은 막을 임플란트 디자인을 손상하지 않으면서 적용할 수 있어 간편하고 쉬우며 경제적인 표면처리법이라 할 수 있다. Fig. 2는 다양한 방법으로 처리한 티타늄 표면을 SEM으로 관찰한 사진이다.

5. 표면 거칠기와 세포 반응성

티타늄 표면 처리가 임플란트 표면에서의 생물학적 반응에 중요한 역할을 한다는 것은 이미 잘 알려진 사실이며,⁵¹⁾ 치과용 임플란트의 성공과 실패는 티타늄 표면의 화학 성분, 미세 형태 및 구조와 관련이 있다.⁵²⁾ 임플란트 계면에서 세포와 조직의 반응이 거시적으로는 표면의 기하학적인 형태의 영향을 받고, 미시적으로는 표면의 형상과 거칠기에 좌우된다는 보고가 있다.⁵³⁾ 거시적인 수준에서 표면의 거칠기가 10 μ m 이상일 경우 티타늄-골 계면의 기계적인 특성과 결합에 영향을 줄 수 있으며,⁵⁴⁾ 생체재료의 표면 거칠기가 10nm-10 μ m 일 경우 인체 내에서 우수한 반응성을 보이는데 이는 반응하는 세포나 크기가 큰 생체분자와 크기와 유사하기 때문이라고 하였다.⁵⁵⁾

미세 거칠기는 흡착이 잘 일어나는 grain boundaries, steps 및 공극 (vacancies) 등과 같은 재료 자체의 결합을 포함하며 이런 부위가 생체분자들이 결합하는 곳으로 제공된다.⁵⁶⁾ 미세한 거칠기를 가진 표면은 거친 면이 없는 평탄한 표면과 비교할 경우 골의 침착성이 우수하여 골과 임플란트 간의 접촉비율도 높아진다. 미세한 거칠기를 가진 표면은 계면의 기계적 특성, 응력의 분배 및 골의 리모델링에도 영향을 준다.⁵⁷⁾ 골과 미세하게 거친 표면 사이에서 접촉 면적과 기계적인 결합의 증가가 응력 집중을 감소시키며 골 흡수를 억제할 수 있다. 티타늄의 표면처리에 의한 변화는 골의 침착, 조직의 부착과 이동을 증진시킨다.⁵⁸⁾

표면의 거칠기는 wettability에도 영향을 준다. 거친 표면은 거칠지 않은 표면에 비하여 몇 가지 장점이 있다. 표면 거칠기가 증가할수록 임플란트의 표면적은 증가하여 골과 임플란트 표면간의 생체-기계적인 결합이 향상된다.

표면적의 증가는 골과 임플란트간의 결합과 밀접한 관련이 있으나, 표면 거칠기가 일정 한계를 초과하면 기계적 특성, 부식저항성 및 표면적이 감소하여 임플란트 주위에서 염증반응을 일으키는 원인

이 될 수 있다.^{59, 60)} Osborn 등 (1990)⁶¹⁾은 표면적이 증가할 경우 금속이온이 유리될 가능성도 증가한다고 하였다. 매끄러운 표면의 임플란트도 장점이 있는데, 연조직의 경우 매끈한 표면의 임플란트의 목 부위에서 거친 표면의 임플란트에 비하여 낮은 염증반응을 보였다고 하였다. 여러 실험실 내외 시험에서 연조직의 경우 매끄러운 표면에서 우수한 결과를 보인 반면, 거친 티타늄 표면은 골 조직의 형성과 융합에 좋은 조건을 부여하는 것으로 나타났다.^{62, 63)} 이는 티타늄 임플란트 표면에 변화를 줌으로써 주위 조직과의 반응성을 조절할 수 있음을 의미한다.

6. 조골세포와 반응성

치과용 임플란트에서 골과 임플란트의 완전한 융합을 통한 고정엔 필수적이기 때문에 조골세포의 부착에 대한 이해는 중요한 일이다. 표면 형상, 화학성분 및 표면에너지 등과 같은 표면 특성은 조골세포가 생체재료에 부착하는데 중요한 역할을 한다. 조골세포와 티타늄의 상호작용은 티타늄 표면의 특성에 따라서 다르게 나타나며, 초기단계의 접착, 부착 및 퍼짐성은 나중에 나타나는 세포의 성장과 분화에 영향을 준다. Keller 등 (1994)²⁵⁾은 cp-Ti와 Ti-6Al-4V에서 산화막 두께 차이가 있음에도 불구하고 조골세포와의 반응성 차이는 볼 수 없었다고 하였다.

재료의 표면은 재료 전체의 특성과는 차이가 있으며, 열역학적인 이유로 표면을 활성화할 수 있는 층과 흡착된 오염층으로 인한 불포화 결합을 가지고 있다. 멸균처리와 같이 화학적으로 표면을 변화시키는 방법에 관한 연구에 따르면 이런 방법으로 생기는 표면의 변화가 cp-Ti의 세포 부착에 중요한 영향을 준다고 하였다.⁶⁴⁾ Bowers 등 (1992)⁶⁵⁾의 시

험관내 실험에서는 편평하거나 기계적으로 처리한 티타늄 표면에 비하여 브라스팅한 거친 표면이 조골세포의 접착정도가 더 우수하다고 하였다. Kieswetter 등 (1996)²⁶⁾의 연구에 의하면 거친 표면을 가진 티타늄에서 조골세포에서 분비되는 cytokine과 growth factor production에 영향을 주어 조직 치유와 임플란트의 성공에 중요하다고 보고하였다. 티타늄 표면의 미세 거칠기가 골융합중 조골세포의 유전자 발현(gene expression)과 석회화에 영향을 준다는 연구 보고도 있다.⁶⁶⁾

7. 맺음말

여러 가지 티타늄 표면처리 방법이 고안되고 이를 임플란트 제조사가 상품화하였지만 대부분의 연구들은 단기간에 국한된 특징적인 장점들만이 부각하였을 뿐이다.

현재 티타늄의 표면처리는 SLA처리법이 대부분이며 (RBM처리법도 브라스팅후 약산처리이므로 SLA처리법과 유사), 브레네막사의 Tiunite™의 양극 산화를 이용한 처리법이 독특한 표면형상을 유도하여 주목을 끌고 있다. 최근의 연구에서 다양한 조건으로 표면처리한 티타늄 산화막을 분석하여 생체 내에서의 반응성을 예측할 수 있다는 보고가 있다.^{28, 67, 68)} Lim 등 (2001)은 여러 조건으로 처리하여 티타늄 표면에 형성한 산화막이 두 종류 이상의 결정구조가 혼재하여 있는 경우 반응성이 좋다고 하였고,²⁸⁾ Wei 등 (2002)은 anatase-like 결정구조를 갖는 표면 산화막에서 우수한 반응성을 보였다고 하였으며 Uchida 등 (2003)도 이와 유사한 연구 결과를 보고하였다. 따라서 티타늄 표면 산화막 결정구조가 생체반응성에 주는 영향을 분석을 통하여 생체에 우수한 반응성을 가진 표면처리법을 찾을 수 있을 것이라 생각한다.



참 고 문 헌

1. Ito A, Okazaki Y, Tateishi T, Ito Y. In vitro biocompatibility, mechanical properties, and corrosion resistance of Ti-Zr-Nb-Ta-Pd and Ti-Sn-Nb-Ta-Pd alloys, *J Biomed Mater Res* 1995;29:893-900.
2. Khan MA, Williams RL, Willaims DF. In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment, *Biomaterials* 1996;17:2117-2126.
3. Canay S, Hersek N, Culha A, et al. Evaluation of titanium in oral conditions and its electrochemical corrosion behavior, *J Oral Rehabil* 1998;25:759-764.
4. Wang RR, Fenton A. Titanium for prosthodontic applications; A review of the literature, *Quintessence Int* 1996;27:401-408.
5. Kobayashi E, Matsumoto S, Doi H, et al. Mechanical properties of the binary titanium-zirconium alloys and their potential for biomedical materials, *J Biomed Mater Res* 1995;29:943-950.
6. Lautenschlager EP, Monaghan P. Titanium and titanium alloys as dental materials, *Inter Dent J* 1993;43:245-253.
7. Nakajima H, Okabe T. Titanium in dentistry; development and research in the USA, *Dent Mater J* 1996;15:77-90.
8. Parr GR, Gardner LK, Toth RW. Titanium; the mystery metal of implant dentistry - dental materials aspects, *J Prosthet Dent* 1985;54:410-414.
9. Schutz RW, Thomas DE. Corrosion of titanium and titanium alloys, *J Metal Handbook ed, 9, Metalspark, Ohaio, ASM Vol. 13* 1987;669-701.
10. Speck KM, Fraker AC. Anodic polarization behavior of Ti-Ni and Ti-6Al-4V in simulated physiological solutions, *J Dent Res* 1980;59:1590-1595.
11. Lin JHC, Li SJ, Ju CP. Biocorrosion study of titanium-cobalt alloys, *J Oral Rehabil* 1995;22:331-335.
12. Lin JHC, Li SJ, Ju CP. Biocorrosion study of titanium-nickel alloys, *J Oral Rehabil* 1996;23:129-134.
13. Cohen F, Burdairon G. Corrosive properties of odontologic fluoride containing gels against titanium, *J Dent Res* 1992;71:525 (abstract # 81).
14. Oda Y, Matsuno S, Sumii T. A study of corrosion of titanium alloys used in dental work, *Bull Tokyo Dent Coll* 1988;29:59-66.
15. Lausmaa J, Kasemo B, Hansson S. Accelerated oxide growth on titanium implants during autoclaving caused by fluorine contamination, *Biomaterials* 1985;6:23-27.
16. Könönen MHO, Lavonius ET, Kivilahti JK. SEM observations on stress corrosion cracking of commercially pure titanium in a topical fluoride solution, *Dent Mater* 1995;11:269-272.
17. Siirilä, Könönen M. The effect of oral topical fluoride on the surface of commercially pure titanium, *Int J Oral Maxillofac Implants* 1991;6:50-54.
18. Pröbster L, Lin Weili, Hüttemann H. Effect of fluoride prophylactic agents on titanium surfaces, *Int J Oral Maxillofac Implants* 1992;7:390-394.
19. Wiig P, Ellingsen JE, Videm K. Corrosion of titanium by fluoride, *J Dent Res* 1993;72:195 (abstract # 735).
20. Toumelin-Chemla F, Rouelle F, Burdairon G. Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium, *J Dent* 1996;24:109-115.
21. Geis-Gerstorfer J, Weber H. The influence of NaF on the corrosion behavior of CoCr30Mo5, NiCr25Mo10, AuPt10Pd9 and cp-Ti, *J Dent Res* 1996;75:365 (abstract # 2783).
22. Kasemo B. Biocompatibility of titanium implants : surface science aspects, *J Prosthet Dent* 1983;49:832-837.
23. Krupa D, Baszkiewicz J, Kozubowski JA, et al. Effect of calcium-ion implantation on the corrosion resistance and biocompatibility of titanium, *Biomaterials* 2001;22:2139-2151.
24. Brauner H. Corrosion resistance and biocompatibility of physical vapour deposition coatings for dental applications, *Surf Coat Technol* 1993;62:618-625.
25. Keller JC, Stanford CM, Wightman JP, et al. Characterizations of titanium implant surfaces, III, *J Biomed Mater Res.* 1994;28:939-946.
26. Kieswetter K, Schwartz Z, Hummert TW, et al. Surface roughness modulates the local production of growth factors and cytokines by osteoblast-like MG-63 cells, *J Biomed Mater Res* 1996;32:55-63.

참 고 문 헌

27. Pouilleau J, Devilliers D, Garrido F, et al. Structure and composition of passive titanium oxide films, *Mat Sci Eng* 1997;B47:235-243.
28. Lim YJ, Oshida Y, Andres CJ, et al. Surface characterizations of variously treated titanium materials, *Int J Oral Maxillofac Implants* 2001;16:333-342.
29. Ong JL. Electro chemical corrosion and analyses and characterization of surface-modified titanium, *Appl Surf Sci* 1993;72:7-13.
30. Doundoulakis JH. Surface analysis of titanium after sterilization, *J Prosthet Dent* 1987;58:471-478.
31. Lausmaa J. Multi technique surface characterization of oxide films of electropolished and anodically oxidized titanium, *Appl Surface Sci* 1990;45:189-200.
32. Natan M. The stability of anodized titanium surfaces in hot water, *J Adhesion* 1983;15:125-136.
33. Wen X, Wang X, Zhang N. Microsurface of metallic biomaterials : a literature review, *Bio Med Mater Eng* 1996;6:173-189.
34. Boyan BD, Hummert TW, Dean DD, Schwartz Z. Role of material surfaces in regulating bone and cartilage cell response, *Biomaterials* 1996;17:137-146.
35. Klokkevold PR, Nishimura RD, Adachi M, Caputo A. Osseointegration enhanced by chemical etching of the titanium surface. A torque removal study in the rabbit, *Clin Oral Implants Res* 1997;8:442-447.
36. Darvell BW, Samman N, Luk WK, et al. Contamination of titanium castings by aluminium oxide blasting, *J Dent* 1995;23:319-322.
37. Peutzfeldt A, Asmussen E. Distortion of alloy by sandblasting, *Am J Dent* 1996;9:65-66.
38. Antonio SR, Oyarzun A, Farias D, et al. Experimental study of bone response to a new surface treatment of endosseous titanium implants, *Implant Dent* 2001;10:126-129.
39. Thomas KA, Kay JF, Cook SD, et al. The effect of surface macrotexture and hydroxylapatite coating on the mechanical strengths and histologic profiles of titanium implant materials, *J Biomed Mater Res* 1987;21:1395-414.
40. Buser D, Schenk RK, Steinemann S, et al. Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants. A histomorphometric study in miniature pigs, *J Biomed Mater Res* 1991;25:889-902.
41. Cochran DL, Schenk RK, Lussi A, et al. Bone response to unloaded and loaded titanium implants with a sandblasted and acid-etched surface; a histometric study in the canine mandible, *J Biomed Mater Res* 1998;40:1-11.
42. Wennerberg A, Albrektsson T, Lausmaa J. Torque and histomorphometric evaluation of c.p. titanium screws blasted with 25- and 75-microns-sized particles of Al₂O₃, *J Biomed Mater Res* 1996;30:251-260.
43. Pebe P, Barbot R, Trinidad J, et al. Countertorque testing and histomorphometric analysis of various implant surfaces in canines; a pilot study, *Implant Dent* 1997;6:259-265.
44. Wilke HJ, Claes L, Steineman S. The influence of various titanium surfaces on the interface shear strength between implants and bone. *Clinical implant materials : advances in biomaterials*. Amsterdam; Elsevier. 1990;9:309-314.
45. Kokubo T, Miyaji F, Kim HM, et al. Spontaneous apatite formation on chemically surface treated Ti, *J Am Ceram Soc* 1996;79:1127-1129.
46. Nishiguchi S, Nakamura T, Kobayashi M, et al. The effect of heat treatment on bone-bonding ability of alkali-treated titanium, *Biomaterials* 1999;20:491-500.
47. Kim HM, Miyaji F, Kokubo T, et al. Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment, *J Biomed Mater Res* 1996;32:409-417.
48. Kim HM, Miyaji F, Kokubo T, et al. Bonding strength of bonelike apatite layer to Ti metal substrate, *J Biomed Mater Res* 1997;38:121-127.
49. Miyaji F, Zhang X, Yao T, et al. Chemical treatment of Ti metal to its bioactivity. In; Andersson OH, Happonen RP, Yli-Urpo A., eds. *Bioceramics*. Vol. 7. Oxford; Butterworth-Heinemann, 1994;119-125.

참 고 문 헌

49. Yan WQ, Nakamura T, Kobayashi M, et al. Bonding of chemically treated titanium implants to bone, *J Biomed Mater Res* 1997;37:267-275.
50. Yan WQ, Nakamura T, Kawanabe K, et al. Apatite layer-coated titanium for use as bone bonding implants, *Biomaterials* 1997;18:1185-1190.
51. Keller JC, Draughn RA, Wrightman JP, et al. Characterization of sterilized CP titanium implant surfaces, *Int J Oral Maxillofac Implants* 1990;5:360-369.
52. Buser D, Schenk RK, Steinemann S, et al. Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants. A histomorphometric study in miniature pigs, *J Biomed Mater Res* 1991;25:889-902.
53. Murray DW, Rae T, Rushton N. The influence of the surface energy and roughness of implants on bone resorption, *J Bone Joint Surg* 1989;71B:632-637.
54. Baro AM, Garcia N, Miranda R, et al. Characterization of surface roughness in titanium dental implants measured with scanning tunneling microscopy at atmospheric pressure, *Biomaterials* 1986;7:463-466.
55. Kasemo B, Lausmaa J. Biomaterial and implant surfaces; a surface science approach, *Int J Oral Maxillofac Implants* 1988;3:247-259.
56. Moroni A, Caja VL, Egger EL, et al. Histomorphometry of hydroxyapatite coated and uncoated porous titanium bone implants, *Biomaterials* 1994;15:926-930.
57. Keller JC, Young FA, Natiella JR. Quantitative bone remodeling resulting from the use of porous dental implants, *J Biomed Mater Res* 1987;21:305-319.
58. Ong JL, Prince CW, Raikar GN, et al. Effect of surface topography of titanium on surface chemistry and cellular response, *Implant Dent* 1996;5:83-88.
59. Ungersbock A, Pohler O, Perren SM. Evaluation of the soft tissue interface at titanium implants with different surface treatments; experimental study on rabbits, *Biomed Mater Eng* 1994;4:317-325.
60. Clemens A, van Blitterswijk, Dirkjan B. Reactions of cells at implant surfaces, *Biomaterials* 1991;12:187-193.
61. Osborn JF, Willich P, Meenen N. The release of titanium into human bone from a titanium implant coated with plasma-sprayed titanium, *Clinical implant materials; advances in biomaterials*. Amsterdam; Elsevier. 1990;9:75-80.
62. Chehroudi B, Gould TR, Brunette DM. A light and electron microscopic study of the cells attached to titanium-coated percutaneous implants, *J Biomed Mater Res* 1991;25:387-405.
63. Cochran DL, Simpson J, Buser D, et al. Attachment and growth of periodontal cells on smooth and rough titanium, *Inter J Oral Maxillofac Implants* 1994;9:289-297.
64. Stanford CM, Keller JC, Solursh M. Bone cell expression on titanium surfaces is altered by sterilization treatments, *J Dent Res*. 1994;73:1061-1071.
65. Bowers K, Keller J, Randolph B, et al. Optimization of surface micromorphology for enhanced osteoblast responses in vivo, *Int J Oral Maxillofac Implants* 1992;7:302-310.
66. Schneider GB, Perinpanayagam H, Clegg M, et al. Implant surface roughness affects osteoblast gene expression, *J Dent Res* 2003;82:372-376.
67. Wang XX, Hayakawa S, Tsuru K, et al. Bioactive titania-gel layers formed by chemical treatment of Ti substrate with a H₂O₂/HCl solution, *Biomaterials*. 2002;23:1353-1357.
68. Wei M, Uchida M, Kim HM, et al. Apatite-forming ability of CaO-containing titania. *Biomaterials*. 2002;23:167-172.
69. Uchida M, Kim HM, Kokubo T, et al. Structural dependence of apatite formation on titania gels in a simulated body fluid. *J Biomed Mater Res*. 2003;64A:164-70.