

## 양극산화에 의한 티타늄 산화막의 표면 특성 및 생체 활성에 관한 연구

단국대학교 치과대학 보철학교실

이상한 · 조인호

### I. 서 론

임플란트와 생체 조직 간의 긴밀하고도 생체 친화적인 반응을 이끌어 내기 위하여 임플란트의 표면 조성, 구조, 산화막의 두께 및 형태 등의 표면 특성(surface characteristics)이 매우 중요하다. 티타늄은 재료 자체의 우수한 생체 친화성으로 치과 임플란트 영역에서 가장 중요한 재료로 연구되어 왔으나, 티타늄과 생체 조직 간의 최적의 친화성을 가져다주는 이상적인 표면 처리 방법은 아직도 많은 논의와 연구가 필요한 실정이다.

임플란트가 장기적으로 성공적인 임상 결과를 얻기 위해서는 골과 임플란트가 유착된 골 계면을 얻어야 하며, 성공적인 골 유착을 얻기 위한 필요 조건으로서 Albrektsson 등<sup>1)</sup>은 임플란트 재료의 생체 적합성, 임플란트 디자인, 임플란트의 표면특성, 임플란트 식립 부위 숙주 골의 상태, 외과적 수술 방법, 수술 후 임플란트에 대한 하중 조건 등의 6가지 요소들이 임플란트 골 유착에 영향을 미치는 조건이라고 발표하였다. 그 중에서도 임플란트의 표면 특성에 대한 연구가 주로 이루어지고 있으며, 최근의 임상 경향은 어떻게 하면 전체 치료 기간을 줄일 수 있는지에 대한 관심이 집중되어 그에 따른 티타늄의 표면 처리에 관한 많은 연구들이 진행되고 있다.<sup>2-5)</sup>

표면을 개선시키기 위한 표면 처리 방법은 크게 세 가지로 분류 할 수 있다.<sup>3)</sup> 첫째, 물질 첨가 방법으로는 하이드록시아파타이트, 티타늄 입자 등을 플라즈

마 분사 (TPS), 화학적 진공 침착 (CVD), 물리적 진공 침착 (PVD) 하는 방법들이 있고, 둘째, 표면 삭제 방법으로는 산 부식, 알칼리 처리, 화학적 혹은 전기-기계적인 부식, 다양한 미세 입자를 이용한 블라스팅 하는 방법 등이 있으며, 마지막으로, 표면의 성상을 변경하는 방법으로 e-beam 열처리, 레이저 처리, 이온 임플랜테이션, 양극 산화법 등을 들 수 있다.<sup>6)</sup> 결국 이러한 일련의 과정을 통하여 임플란트 표면의 형태와 성질에 변화를 주어서 궁극적으로는 골과의 유착을 증진시키는데 그 목적이 있다고 하겠다.<sup>7)</sup>

현재까지 많이 연구 되어온 대부분의 표면 처리 방법은 티타늄 표면의 거칠기를 조절하는 것에 초점을 맞추고 있으며,<sup>8,9)</sup> 표면 거칠기가 증가할수록 표면적이 넓어지므로 골과 임플란트 표면 간에 생체-기계적인 결합력이 증진된다고 믿어 왔었다.<sup>10)</sup> cp-티타늄의 표면 처리 방법 중의 하나인 양극 산화법은 최근 주목 받고 있는 표면 처리 방법으로서, 비교적 간단한 공정으로 산화막의 두께, 구조, 구성, 미세 형태 등을 다양하게 변형 시킬 수 있으며, 산화물의 생물학적인 성상까지도 조절할 수 있다.<sup>11)</sup>

본 연구는 위와 같은 선행학들의 연구 결과들에 기초하여 치과용 임플란트로 사용되는 티타늄 금속의 적용에 대한 연구로서 임플란트 표면의 물리, 화학, 미세 구조적인 특징과 이것의 생체 반응간의 상관관계를 고찰하여 골 유착에 가장 효과적인 양극 산화 표면 처리 방법과 제작 조건을 제시하고자 하였으며,

실험 변수로 전류, 전압, 주파수, 전해질, 열처리 등의 조건을 달리 한 실험 군들의 거칠기, 미세 구조, 결정구조 등을 조사하고, 이를 인공 체액 (SBF; simulated body fluid)에 침지(浸漬; soaking)하여 표면 성질 및 산화막의 변화가 골과 직접 결합하는 생체 활성도 (bioactivity)에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

## II. 연구 재료 및 방법

### 1. 시편 제작

cp-티타늄 (ASTM cp-grade 1, Hyundai Titanium Co., Ltd., Incheon, Korea)을 직경 10 mm, 두께 1 mm의 디스크 형태로 제작하고, 일정한 표면 거칠기를 유지하기 위하여 순차적으로 1200번까지 emery paper로 연마하였으며, 초음파 세척기에 5분간 아세톤 용액으로 세척하고 상온에서 건조 하였다.

### 2. 표면 처리

#### 1) 양극 산화 처리

실험 군은 총 7 개의 군으로 구성하였고, 1 군은 대조군으로 아무런 표면 처리를 하지 않았으며, 나머지 각 군의 실험 조건 (Table I) 및 실험에 사용된 장비(Fig. 1)는 다음과 같이 하였다.

#### 2) 열처리

열처리가 여러 가지 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 위 모든 군들을 furnace상에서 1 분에 5℃ 씩 600℃ 까지 올려서 1 시간 동안 열처리하고 상온에 이르기 까지 천천히 냉각 시켰다.

### 3. 실험 방법

#### 1) 표면 관찰 및 형태 분석 (SEM analysis of micro-porosity)

시편은 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope, S-2500 CS, Hitachi Co., Tokyo, Japan)으로 표면의 형태를 각각 1000 배 및 5000 배로 관찰하였다.

#### 2) 표면 산화물 성분 및 결정 구조 분석 (Crystallographic assay of titania)

시편 표면의 결정 구조를 관찰하고, 산화막을 구성하고 있는 산화물들을 조사하기 위하여 표면의 형태를 중점적으로 볼 수 있는 박막-X선 회절분석기 (Thin Film X-ray Diffractometer, RINT-2500, Rigaku Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 각 시편 표면에 생성된 산화막의 결정 구조들을 관찰하였고, 특징적인 회절 피크 ( $2\theta$ )는 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)를 참고로 비교하여 분석하였다.

#### 3) 표면 거칠기 측정 (Roughness measurements)

시편 표면의 형상을 관찰하고 표면 거칠기 ( $S_a$ ,  $S_q$ )를 측정하기 위하여 AFM (Atomic Force Microscope, EasyScan E-AFM, Nano-Surf Co., Switzerland)을 사용하였다. 측정 면적은  $68.5 \mu\text{m} \times 68.5 \mu\text{m}$  으로 설정 하였으며, 각 시편 당 3 곳을 측정하여 이 수치들의 평균값 및 표준 편차를 구하였다.  $S_a$ ,  $S_q$ 는 3 차원 표면 거칠기 측정값으로  $S_a$ 는 표면의 평균에서 높이 편차의 절대 값의 평균이며,  $S_q$ 는 표면의 평균에서 높이 편차의 제곱의 평균이다.

#### 4) 인공 체액에 침지

각 군의 생체 활성도 (bioactivity)를 알아보기 위하여 실험실에서 제조된 SBF 용액에 1 주일간 (168 시간) 침지 하였다. 침지 후 증류수로 세척하고 건조 시켜 분석 하였다 (Table II, III).

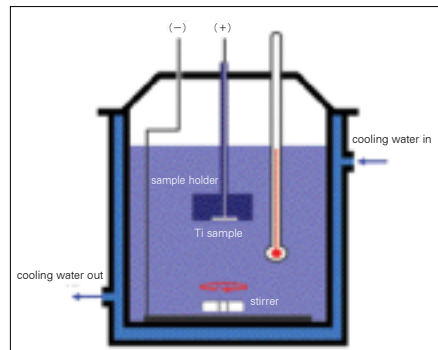


Fig. 1. Schematic drawing of anodizing apparatus.

**Table I.** Treatment conditions of experimental groups in this study

Group	Voltage	Frequency	Electrolyte	Processing Time(Min.)
1			Control Group	
2	0~350	Constant Current DC	0.4M Acetic Acid	2 $\frac{2}{3}$
3	155	Constant Voltage DC	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5
4	230	60Hz	0.1M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4
5	300	60Hz	0.1M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4
6	0~400	1000Hz	0.2M Calcium Acetate +0.02M $\beta$ -Glycerophosphate	5
7	0~460	1000Hz	0.2M Calcium Acetate +0.02M $\beta$ -Glycerophosphate	5

**Table II.** Ionic composition (mM) of SBF and human plasma

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Plasma	142.0	3.6~5.5	2.1~2.6	1.0	95~107	27.0	1.0	0.7~1.5
SBF*	142.0	5.0	2.5	1.0	126.0	10.0	1.0	1.0

\*Simulated Body Fluid

**Table III.** Reagent source of simulated body fluid<sup>25)</sup>

Reagents ◀	Purity	Amount/1000 mL
NaCl	>99.5%	8.036 g
NaHCO <sub>3</sub>	>99.5%	0.352 g
KCl	>99.5%	0.225 g
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O	>99.0%	0.238 g
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	>98.0%	0.311 g
1M-HCl	-	20 mL
CaCl <sub>2</sub>	>99.9%	0.293 g
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	>95.0%	0.072 g
TRIS ◀	>99.0%	6.118 g
1M-HCl ◀	-	0.75 mL

실험 금속의 표면이 생체 활성도가 우수하다면 용액 내에서 골 성분과 유사한 아파타이트의 형성을 기대할 수 있는데, 이는 SBF 내에 존재하는 Ca<sup>2+</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등의 이온들이 티타늄 표면과 이온 교환 반응에 의하여, bone-like apatite를 형성하는 것으로 알려져 있다<sup>12,13)</sup>.

5) 인공 체액에 침지 후 SEM, TF-XRD 분석  
인공 체액에 1 주일간 침지한 후 표면 형태 및 결정 구조의 변화를 알아보기 위하여 주사전자현미경 및 박막-X선 회절 분석기로 비교 분석하였다.

### Ⅲ. 실험결과

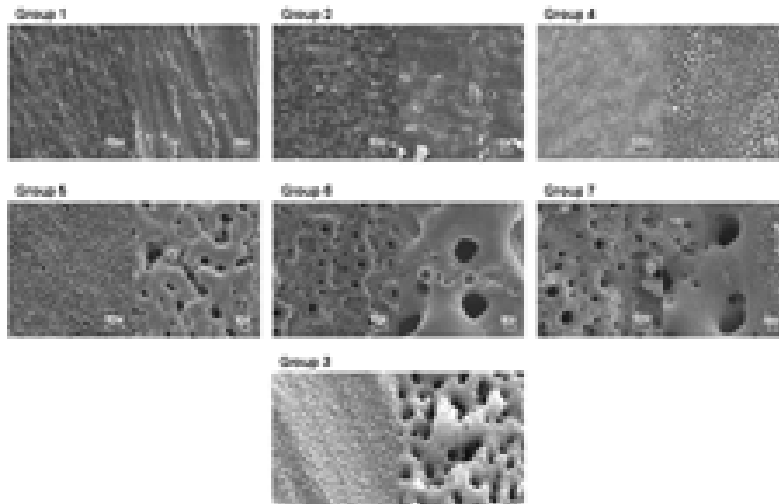
#### 1. 시편 표면의 주사전자현미경 관찰

열처리와 SBF 침전을 하지 않은 시편들의 (Fig. 2) 관찰에서 1 군은 native oxide로서, 연마에 의해 균일 모습이며, 2 군은 오목한 산화막의 형태를 하고 있었다. 나머지 3~7 군은 모두 정도의 차이를 보이는 볼록한 형태를 보였으며, 특히 3 군은 보다 더 복잡한 다공성 구조를 보이고 있었고, 6, 7 군은 거친 볼록한 형태에 특히 7 군에서 표면에 약간의 결정성 구조

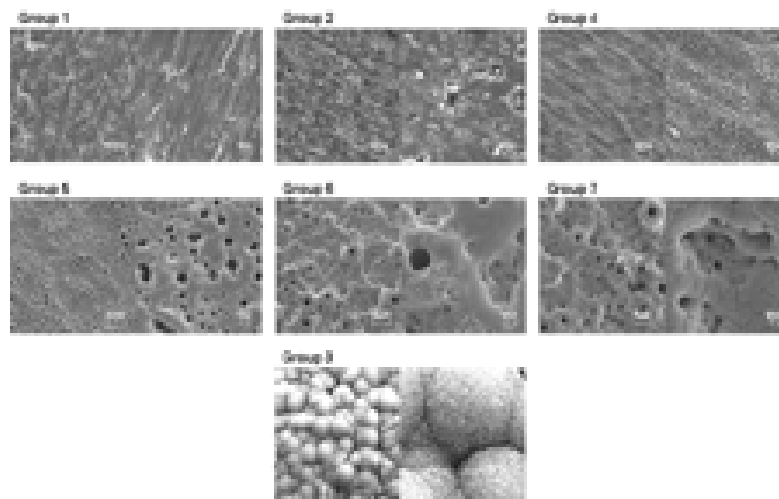
의 소견을 나타내었다. 7 군에서 보이는 표면의 금이 간 모양은 pore size가 성장하면서 나타나는 결과로서, 이는 산화물내의 결정이 성장하여 생기는 세라믹 파절로 생각된다.

SBF에 1 주일 간 침지 후 소견 (Fig. 3)에서 다른 군에서는 큰 변화를 보여주고 있지 않으나, 3 군에서는 하이드록시아파타이트로 추정되는 결정 구조가

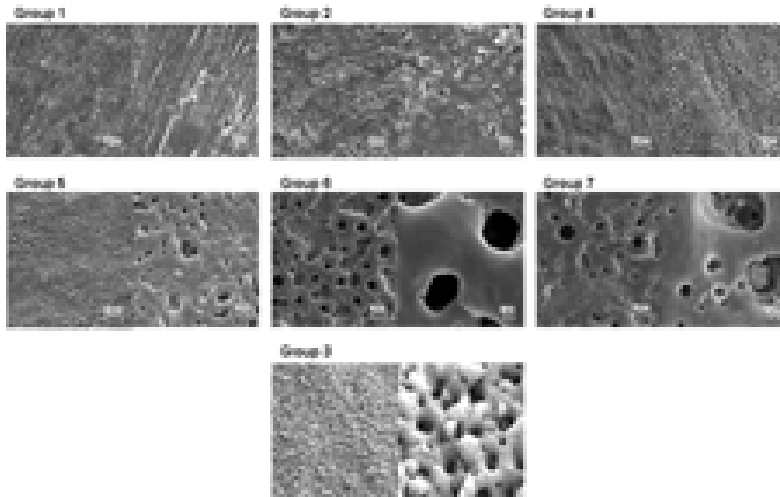
침착된 모습을 보여주고 있다. 3 군의 상(像)에서 보이는 crack line은 시편 제작 과정상 건조 처리의 과정에서 생기는 것으로 생체 내의 환경은 조직액 혹은 혈액 등으로 습한 조건이므로, 실제 인체 내에서는 이러한 소견이 나타날 수는 없을 것으로 사료된다. 열처리 시편 소견에서 (Fig. 4) 비열처리 군에 비해 별다른 형태학적인 변화는 없었고, 대체로 조금



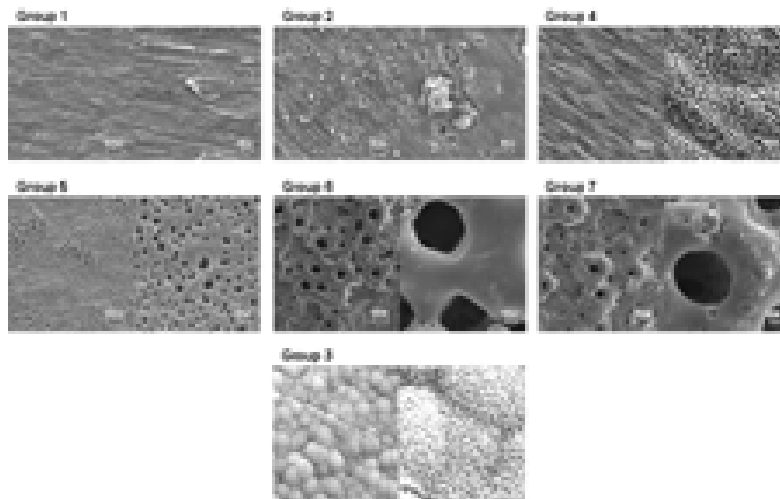
**Fig. 2.** SEM images of each specimen without heat treatment and SBF soaking (left half of each image: 1000 magnifications, right half: 5000 magnifications).



**Fig. 3.** SEM images of each specimen without heat treatment after 1 week soaking in SBF (left half of each image: 1000 magnifications, right half: 5000 magnifications).



**Fig. 4.** SEM images of each specimen with heat treatment (left half of each image: 1000 magnifications, right half: 5000 magnifications).



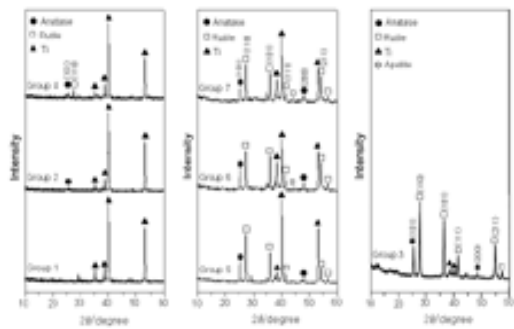
**Fig. 5.** SEM images of each specimen with heat treatment after 1 week soaking in SBF (left half of each image: 1000 magnifications, right half: 5000 magnifications).

더 치밀해진 양상을 보이고 있다. 열처리 시편을 SBF에 1 주일 동안 침지한 시편들 (Fig. 5)에서 별다른 변화는 없었다.

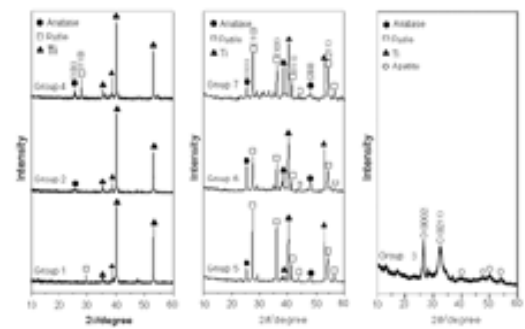
## 2. 시편 표면의 박막 X선 회절 분석

열처리와 SBF 침전을 하지 않은 시편들 (Fig. 6)에

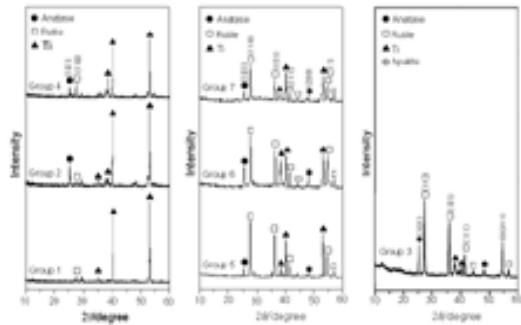
서 1 군은 titanium peak만을 보이며, 2 군에서부터 산화물의 peak가 나타나기 시작하였는데, 2 군은 약간의 anatase peak, 4 군에서는 거기에 rutile peak가 추가로 시작되어 5 군에서 7 군으로 갈수록 rutile peak가 더욱 성장한 모습을 보이고 있다. 특히 7 군에서는 Ca와 P로 보이는 미세한 peak를 볼 수 있었고, 3 군은 titanium peak는 거의 보이지 않을



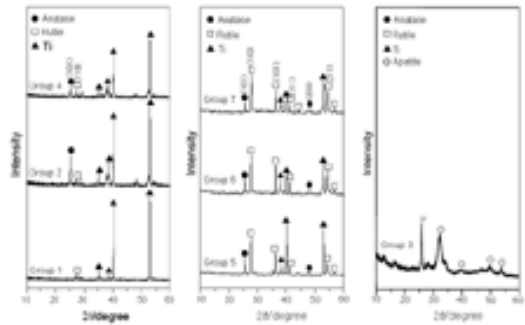
**Fig. 6.** TF-XRD profiles of each specimen without heat treatment and SBF soaking.



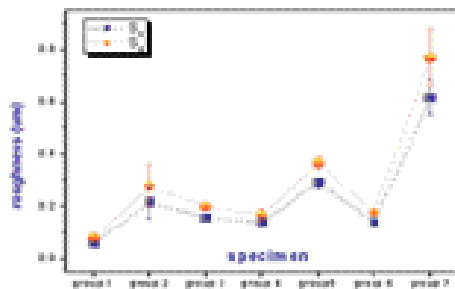
**Fig. 7.** TF-XRD profiles of each specimen without heat treatment after 1 week soaking in SBF.



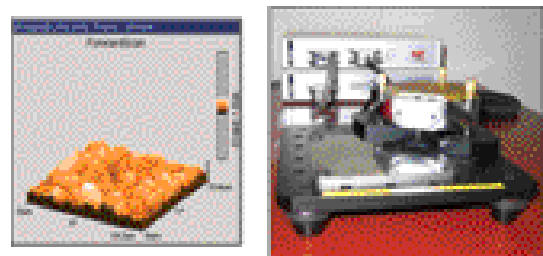
**Fig. 8.** TF-XRD profiles of each specimen with heat treatment.



**Fig. 9.** TF-XRD profiles of each specimen with heat treatment after 1 week soaking in SBF.



**Fig. 10.** The graph of Sa and Sq values of each group (unit:  $\mu\text{m}$ ).



**Fig. 11.** One 3-dimensional AFM image of roughness and used equipment.

정도로 산화막의 구성이 anatase와 rutile로 구성된 산화물로 조성을 이루고 있으며, 그 중에서 rutile의 양이 더 우세함을 알 수 있었다.

SBF에 1 주일 동안 침지 후 소견 (Fig. 7)은 3 군을 제외한 나머지 군들에서 산화물들의 약간의 양적 성장을 보이고 있지만 SBF에 침지 전과 비교하여 큰 변화는 없었고, 3 군에서만 bone-like apatite가 생성되어 있음을 관찰할 수 있었고, titanium peak는 전혀 보이지 않고 있다.

열처리 시편 군 (Fig. 8)에서는 열처리 하지 않은 시편과 비교하여 결정 구조의 조성의 변화는 거의 없었으나, 열처리가 산화물의 양의 증가의 측면에서 약간의 기여가 있다고 보인다. 열처리 시편을 SBF에 1 주일 동안 침지한 결과 (Fig. 9) 결정 구조의 조성 및 양의 변화는 거의 없었다.

### 3. 시편 표면의 AFM 관찰 및 거칠기 측정

거칠기는 7, 5, 2, 3, 6, 4, 1 군순으로서, 7 군에서 가장 큰 값을, 1 군에서 가장 작은 값을 보였으며 (Fig. 10), 7 군과 나머지 군 간에 통계학적으로 유의성 있는 차이를 보였다 ( $p < 0.05$ ). 그러나 생체 활성도는 유일하게 3 군에서만 존재 하였으므로, 거칠기와 생체 활성도간에는 상관관계는 없는 것으로 사료된다. 관찰된 AFM의 대표적 image와 장비 사진은 Fig. 11에서 보는 바와 같다.

## IV. 총괄 및 고안

치과용 임플란트의 여러 가지 표면 처리 방법 중 양극 산화법은 산화막 층의 여러 가지 물리화학적 성질을 쉽게 조절할 수 있으며, 재현성의 수준이 높고, 다른 표면 처리 방법들과 비교하여 비교적 적은 경비와 간단한 공정으로 제작 가능하다는 장점들을 가지고 있다.<sup>15)</sup> 그러므로 산화막의 두께, 구조, 조성, 형태들을 제어할 수 있는 매우 유용한 방법으로, 임플란트에 거칠고, 다공성이며, 매우 단단하게 부착되는 산화막을 만들어내는데 우수한 방법으로 보고되고 있다.<sup>16)</sup>

Choi 등<sup>17)</sup>은 티타늄의 양극 산화법의 방법들을 소개 하였는데, 그 변수로서 일정한 전류, 일정한 전

압, 주파수, 그리고 전해질의 다양한 종류와 농도를 변화 시키는 것들을 들고 있으며, Ishizawa 등<sup>18)</sup>은 전압, 전류, 처리 시간, 전해질의 농도 등의 변수를 달리 하면, 산화막의 두께, 미세 구조, 거칠기, 결정구조, Ca와 P의 농도 등을 조절할 수 있다고 하였다.

표면 거칠기가 골 유착에 미치는 영향의 측면에서 Wennerberg<sup>19)</sup>는 거칠기가 증가하면 임플란트와 골 조직사이의 기계적인 맞물림의 효과가 증진된다고 하였고, Orton 등<sup>20)</sup>은 거친 표면의 뒤틀림 제거력 (removal torque)이 높은 이유로 기계적 맞물림이 크고 응력 분산에 유리하며, 임플란트 나사와 골 조직간의 탄성 계수의 차이를 완충하는 역할 때문이라고 하였다. 그러나 Wennerberg 등<sup>21)</sup>의 다른 연구에서는 거친 표면을 가진 임플란트가 골 창상 부위에서 치유 능력이 우수하며, 골 접촉율과 뒤틀림 제거력에서 통계적으로 유의한 증가를 나타내는 안정된 골 유착을 가져다주지만, 어느 일정한 수치를 초과한 표면 거칠기의 임플란트의 경우에는 골 창상 치유가 오히려 제한되기 때문에 골 접촉 율이 떨어져서 골 유착에 불리하다고 보고한 바 있다.

그러므로 Lim<sup>4)</sup>의 연구를 토대로 임플란트의 표면 처리에 따른 효과의 측면에서 표면 거칠기 외에도 고려해야 할 다른 여러 가지 중요한 조건이 있다고 생각할 수 있으며, 결정의 형태와 성장, 산화막의 구성 성분 (특히 O/Ti 비율), TiO<sub>2</sub> 결정상의 종류 등이 세포와의 반응성에 중요한 역할을 한다고 볼 수 있다. 즉, 본 실험의 결과 중 거칠기의 수치가 가장 높았던 7 군에서 기대 되었던 생체 활성도를 얻어내지 못한 사실로 미루어 볼 때, Wennerberg 등<sup>21)</sup>의 연구 결과와 같은 맥락의 하나로, 표면이 거칠다고 해서 반드시 우수한 생체 친화성을 보장하지 않는다는 사실과, 표면 거칠기가 생물학적 반응에서 다른 표면 성질만큼 중요하지 않다는 가설을 이끌어 내었으며, 표면 거칠기는 주로 물리적인 결합에 기여하는 것으로 추정된다고 사료 된다. 그러므로 보다 향상된 생체 활성도를 얻기 위해서는 산화막 층의 물리 화학적 성질 (미세 구조, 미세 기공도 및 상 분율, 결정학적 방향성 등)의 개선이 필요할 것으로 사료된다.

본 연구에서 표면의 다공성 구조의 생체 활성도를 알아보기 위하여 인체의 혈장과 이온의 조성과 농도가 거의 유사한 SBF를 이용하였다. 이 용액은 TRIS

(Tris Hydroxy Methyl Amino Methane)라는 성분으로 pH 7.40을 유지 하며, 용액 내에 존재하는  $Ca^{2+}$ ,  $HPO_4^{2-}$  등의 이온들이 bioactive titanium surface와 이온 교환 반응에 의하여, bone-like apatite를 형성한다고 알려져 있으며,<sup>14,22-24</sup> 생체 활성도를 가늠하는 여러 가지 방법들 (cell culture, alkaline phosphatase activity test, total protein measurement, type I collagen measurement) 중 비교적 오차 범위가 작고, 정확한 생체 활성도를 확인하는데 유용함을 여러 연구들에서 입증한바 있다.<sup>12,25-27</sup>

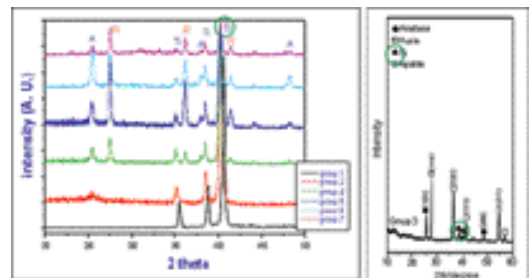
Han 등<sup>28</sup>은 산화막의 결정상, 형태, 두께 및 Ca와 P의 생성 등들의 변화는 양극 산화시 가해진 전압의 정도에 따라 좌우 된다고 하였고, Song 등<sup>29</sup>은 가해진 주파수에 의해 비슷한 결과를 보고한 바 있다. Li 등<sup>30</sup>도 산화막에 새로 침착되는 Ca의 농도와 가해진 전압에 상관관계가 있다고 하였으며, 본 실험의 3군에서 spark discharge가 일어날 정도로 가혹한 조건하의 시편에서 우수한 생체 활성도가 나타났기 때문에, 본 연구 에서도 전압이 상당히 중요한 실험 변수로 작용했음을 짐작 할 수 있다. 3군에서 사용된 전해질인 황산 ( $H_2SO_4$ )은 강산으로서, 이미 공업적으로 내산화막을 성장시키는데 널리 이용 되어온 경위가 있으며, 이러한 전해질을 우선 검토해 보는 것은 실험을 전개하는 방법으로 당위성이 있다고 생각하며, 결과적으로 3군에서 생체 활성도가 나타났다. 하지만 표면에 황산의 잔류물이 극미소량 잔류할 가능성이 있으나, 이 잔류물은 이온이 아닌 작용기 (functional group; 어떤 화학적 성질을 표시하는 원인이 되는 기)로 화학 결합한 형태로 존재하여 실제 인체에 생물학적인 영향은 주지 않을 것으로 추정된다. 인체의 혈장과 본 실험에 사용된 SBF 용액 내에서도 황산기 ( $SO_4^{2-}$ )가 존재 하여, 이것으로 말미암아 Ca와 P의 생성을 유도한다는 연구 결과도 있다.<sup>31</sup> 결론적으로, 본 실험의 결과에 따라 산화막을 구성하고 있는 산화물의 두께와 양을 증가시키는 데는 황산과 같은 매우 강한 산을 전해질로 사용하고, spark discharge가 일어날 만큼 매우 높은 전압을 가하는 등의 가혹한 실험 조건하에서 좋은 결과를 얻었음을 알 수 있었다.

전압과 전해질을 조절하여 산화막에 이온 (Ca, P)을 implantation시킨 6, 7군 관찰 결과, 형태학적으로

로도 복잡한 다공성으로 우수하며, 산화물 (rutile / anatase)의 양도 비교적 많았지만, 1주일 이내에 생체 활성도는 유도되지 않았다. 이는 3군과 비교하여 이온이 implantation 되었다 하더라도, titanium peak를 훨씬 능가하는 산화물의 분포와 우수한 (잘 배향된) 결정 구조 없이는 생체 활성도를 기대 할 수 없으므로 추정된다.<sup>32,33</sup> (Fig. 12).

생체 활성도에 영향을 미치는 산화막 내의 주된 결정 구조에 대해서 여러 연구들이 있어왔다. Lim 등<sup>3</sup>과 Yang 등<sup>16</sup>은 티타늄 표면의 산화막에 두 종류 이상의 결정 구조가 혼재 하여 있는 경우 생체 친화성이 우수하다고 하였고, 골과 유사한 apatite의 형성에 있어서 Lausmaa 등<sup>31</sup>은 rutile이, Son 등<sup>11</sup>과 Uchida 등<sup>34</sup>은 anatase가 더 유효한 영향을 주었다고 보고한바 있다. 본 연구의 결과 생체 활성도가 유도된 3군의 결정 구조를 살펴보면, rutile과 anatase가 혼재하는 양상이나, 그 중 rutile phase가 더 우세하다고 볼 수 있다.

이상 본 연구의 결과로 미루어 생각해 볼 때, 산화막의 결정 구조와 생체 활성도간에 밀접한 관계 (crystallographic compatibility)가 있는 것으로 말할 수 있으며, 향후 전압, 전해질, 열처리 등의 실험 변수들의 많은 조합들 중에서 최적의 조건을 밝혀내어서, 보다 더 우수한 양극 산화 처리된 표면을 만들 수 있는 무한한 가능성이 있을 것으로 생각 된다. 결론적으로 티타늄 표면의 산화막의 결정 구조가 생체 반응성에 미치는 영향을 분석하여 생체에 우수한



**Fig. 12.** Comparison of intensities of titanium peak between group 3 and the rest of groups.



반응성을 가진 표면 처리 방법을 알아내는 것은 앞으로의 지속적인 과제로 사료 된다.

## 참고문헌

### V. 결 론

1. 표면 처리한 모든 군들에서 형태학적으로 다공성 구조를 나타내었고, 2 군을 제외한 나머지 군들은 대체로 거친 불룩한 형태를 나타내었으며, 산화물의 양이 많고 결정성이 우수한 군들이 형태학적으로도 양호한 것으로 나타났다.
2. 양극 산화법과 열처리를 동시에 처리한 결과, 결정 구조의 구성에는 영향을 주지 않았으나, 전체적인 산화물 (rutile / anatase)의 양의 증가에는 기여 하였다.
3. 거칠기는 7, 5, 2, 3, 6, 4, 1 군순으로서, 7 군 (1000 Hz pulse, 460V)에서 가장 큰 값을, 1 군 (machined, 대조군)에서 가장 작은 값을 보였으며, 7 군과 나머지 군 간에 통계학적으로 유의성 있는 차이를 보였으나 ( $p < 0.05$ ), 7 군에서는 1주일 이내에 생체 활성도가 나타나지 않았다.
4. 전압과 전해질을 조절하여 산화막에 이온(Ca, P)을 implantation시킨 군 관찰 결과, 형태학적으로도 우수하며, 산화물도 소량 생성 되었지만, 1주일 이내에 생체활성도는 유도 되지 않았다.
5. 3 군에서 유일하게 생체 활성도가 나타났고, 산화막의 구성은 순수 titanium peak가 보이지 않을 정도로, 주로 rutile 계열의 산화물로 이루어져 있었으며, 특히 rutile의 결정 구조 중에서 비정상적으로 [101]면이 배향되어 있었고, 이면을 중심으로 bone-like apatite가 형성되었음을 알 수 있다. 양극 산화법의 여러 가지 실험 조건 중 전압, 주파수, 전해질 등을 변화 시켜 산화막을 조절한 결과, 산화막의 표면 형상, 표면 미세 기공도, 제 2 상 (Ca/P)의 생성, 결정 구조, 두께 등을 제어 할 수 있었으며, 더 나아가 in vitro에서 생체 활성도까지 유도 할 수 있었다. 그러므로 양극 산화법은 산화막의 물리적 성질은 물론, 생물학적인 성질까지 개선시킬 수 있는 매우 유용한 표면 처리 방법으로 생각될 수 있으며, 향후 보다 더 적극적인 생체실험을 통하여 이를 입증하는 노력이 필요하리라 사료된다.

1. Albrektsson T, Brånemark P-I, Hasson HA, Lindstrom J. Osseointegrated titanium implants. Acta Orthp Scand 1981;52:155-170.
2. Kim WS, Cho IH. On the surface characteristics and stability of implant treated with anodizing oxidation. 2003; College of dentistry, Dankook university, Ph. D thesis.
3. Lim YJ, Oshida Y, Andres CJ, Barco MT. Surface characterizations of variously treated titanium materials. Int J Oral Maxillofac Implants 2001;16:333-342.
4. Lim YJ. Effects of heat treatment on the surface characteristics of titanium for implant. 2004; College of dentistry, Seoul national university, Ph. D thesis.
5. Yang SW, Cho IH. On the effect of different surface treatment on the osseointegration and stability of implants. 2003; College of dentistry, Dankook university, Ph. D thesis.
6. de Maeztu MA, Alava JI, Gay-Escoda C. Ion implantation: Surface treatment for improving the bone integration of titanium and Ti6Al4V dental implants. Clin Oral Impl Res 2003;14:57-62.
7. Lee JM, Kim YS, Kim CW, Jang KS, Lim YJ. A study on the responses of osteoblasts to various surface-treated titanium. J Korean Acad Prosthodont 2003; 42:307-319.
8. Cho DH, Lim JH. A study on the surface roughness and initial stability of various dental implants. J Korean Acad Stomatognathic Function and Occlusion 2000; 16:197-210.
9. Kang BS, Cho IH. A histomorphometric and stability of two kinds of implants with different surface roughness. J Korean Acad

- Oral and Maxillofac Implants 2001;5:42-69.
10. Park KH, Chang IT. Osseointegration of anodized titanium implants. *J Korean Acad Prosthodont* 2004;42:267-277.
  11. Son WW, Zhu X, Shin HI, Ong JL, Kim KH. In vivo histological response to anodized and anodized / hydrothermally treated titanium implants. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 66B: 2003:520-525.
  12. Kokubo T, Kushitani H, Sakka S. Solution able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W. *J Biomed Mater Res* 1990;24:721-734.
  13. Serro AP, Saramago B. Influence of sterilization on the mineralization of titanium implants induced by incubation in various biological model fluids. *Biomaterials* 2003;24:4749-4760.
  14. Kim HM. Ceramic bioactivity and related biomimetic strategy. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2003;7:289-299.
  15. Zhu X, Ong JL, Kim SK, Kim KH. Surface characteristics and structure of anodic oxide films containing Ca and P on a titanium implant material. *J Biomed Mater Res* 2002;60:333-338.
  16. Yang B, Uchida M, Kim HM, Zhang X, Kokubo T. Preparation of bioactive metal via anodic oxidation treatment. *Biomaterials* 2004;25:1003-1010.
  17. Choi JW, Kim KN, Heo SJ, Chang IT, Han JH, Baik HK, et al. The effects of various surface treatment methods on the osseointegration. *J Korean Acad Prosthodont* 2001; 39:71-83.
  18. Ishizawa H, Ogino M. Characterization of thin hydroxyapatite layers formed on anodic titanium oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment. *J Biomed Mater Res* 1995;29:1071-1079.
  19. Wennerberg A. The importance of surface roughness for implant incorporation. *Int J Mach Tool Manuf* 1998;38:657-62.
  20. Orton EC, Polher O, Shenk R, Hohn RB. Comparison of porous titanium-surfaced and standard smooth-surfaced bone plates and screws in an unstable fracture model in dogs. *Am J Vet Res* 1986;47:677-682.
  21. Wennerberg A, Ektessabi A, Albrektsson T, Johansson C, Andersson B. A 1-year follow-up of implants of differing surface roughness placed in rabbit bone. *Int J Maxillofac Implants* 1997;12:486-494.
  22. Kim HM, Miyaji F, Kokubo T, Nishiguchi S, Nakamura T. Graded surface of bioactive titanium prepared by chemical treatment. *J Biomed Mater Res* 1999;45:100-107.
  23. Kim HM, Kokubo T, Fujibayashi S, Nishiguchi S, Nakamura T. Bioactive macroporous titanium surface layer on titanium substrate. *J Biomed Mater Res* 2000;52:553-557.
  24. Kim HM, Himeno T, Kawashita M, Lee JH, Kokubo T, Nakamura T. Surface potential changes in bioactive titanium metal during the process of apatite formation in simulated body fluid. *J Biomed Mater Res* 2003;67A:1305-1309.
  25. Kokubo T, Kim HM, Kawashita M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. *Biomaterials* 2003; 24:2161-2175.
  26. Kokubo T, Kim HM, Kawashita M, Nakamura T. Bioactive metals: preparation and properties. *J Mater Sci Mater Med* 2004;15:99-107.
  27. Takadama H, Kim HM, Kokubo T, Nakamura T. TEM-EDX study of mechanism of bonelike apatite formation on

- bioactive titanium metal in simulated body fluid. *J Biomed Mater Res* 2001; 57:441-448.
28. Han Y, Hong SH, Xu K. Structure and in vitro bioactivity of titania-based films by micro-arc oxidation. *Surface and Coatings Technology* 2003;168:249-258.
29. Song WH, Jun YK, Han Y, Hong SH. Biomimetic apatite coatings on micro-arc oxidized titania. *Biomaterials* 2004;25:3341-3349.
30. Li LH, Kong YM, Kim HW, Kim YW, Kim HE, Heo SJ, et al. Improved biological performance of titanium implants due to surface modification by micro-arc oxidation. *Biomaterials* 2004;25:2867-2875.
31. Leonor IB, Kim HM, Balas F, Kawashita M, Reis RL, Kokubo T, et al. Surface charge of bioactive polyethylene modified with -SO<sub>3</sub>H groups and its apatite inducing capability in simulated body fluid. *Key Engineering Materials* 2005;284-286:453-456.
32. Hench LL. Bioceramics. From concept to clinic. *J Am Ceram Soc* 1991;74:1487-1510.
33. Hench LL. Bioceramics. *J Am Ceram Soc* 1998;81:1705-1728.
34. Lausmaa J. Multi-technique surface characterization of oxide film of electropolished and anodically oxidized titanium. *Appl Surface Sci* 1990;45:189-200.
35. Uchida M, Kim HM, Kokubo T, Fujibayashi S, Nakamura T. Structural dependence of apatite formation on titania gels in a simulated body fluid. *J Biomed Mater Res* 2003;64A:164-170.

---

**Reprint request to:**

In-Ho Cho, D.D.S., M.S.D., Ph.D.

Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Dankook University  
7-1, Shinbu-Dong, Chunan, Chungnam, 330-716, Korea  
cho8511@dku.edu

## ABSTRACT

# SURFACE CHARACTERISTICS AND BIOACTIVITY OF ANODICALLY OXIDIZED TITANIUM SURFACES

Sang-Han Lee, D.D.S., M.S.D., In-Ho Cho, D.D.S., M.S.D., Ph.D.

*Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Dankook University*

**Statement of problem:** Recently, anodic oxidation of cp-titanium is a popular method for treatment of titanium implant surfaces. It is a relatively easy process, and the thickness, structure, composition, and the microstructure of the oxide layer can be variably modified. Moreover the biological properties of the oxide layer can be controlled.

**Purpose:** In this study, the roughness, microstructure, crystal structure of the variously treated groups (current, voltage, frequency, electrolyte, thermal treatment) were evaluated. And the specimens were soaked in simulated body fluid (SBF) to evaluate the effects of the surface characteristics and the oxide layers on the bioactivity of the specimens which were directly related to bone formation and integration.

**Materials and methods:** Surface treatments consisted of either anodization or anodization followed thermal treatment. Specimens were divided into seven groups, depending on their anodizing treatment conditions:

constant current mode (350V for group 2), constant voltage mode (155V for group 3), 60 Hz pulse series (230V for group 4, 300V for group 5), and 1000 Hz pulse series (400V for group 6, 460V for group 7). Non-treated native surfaces were used as controls (group 1). In addition, for the purpose of evaluating the effects of thermal treatment, each group was heat treated by elevating the temperature by 5°C per minute until 600°C for 1 hour, and then bench cured.

Using scanning electron microscope (SEM), porous oxide layers were observed on treated surfaces. The crystal structures and phases of titania were identified by thin-film x-ray diffractometer (TF-XRD). Atomic force microscope (AFM) was used for roughness measurement (Sa, Sq). To evaluate bioactivity of modified titanium surfaces, each group was soaked in SBF for 168 hours (1 week), and then changed surface characteristics were analyzed by SEM and TF-XRD.

**Results:** On basis of our findings, we concluded the following results.

1. Most groups showed morphologically porous structures. Except group 2, all groups showed fine to coarse convex structures, and the groups with superior quantity of oxide products showed superior morphology.

2. As a result of combined anodization and thermal treatment, there were no effects on composition of crystalline structure. But, heat treatment influenced the quantity of formation of the oxide products (rutile / anatase).
3. Roughness decreased in the order of groups 7,5,2,3,6,4,1 and there was statistical difference between group 7 and the others ( $p < 0.05$ ), but group 7 did not show any bioactivity within a week.
4. In groups that implanted ions (Ca/P) on the oxide layer through current and voltage control, showed superior morphology, and oxide products, but did not express any bioactivity within a week.
5. In group 3, the oxide layer was uniformly organized with rutile, with almost no titanium peak. And there were abnormally more [101] orientations of rutile crystalline structure, and bone-like apatite formation could be seen around these crystalline structures.

**Conclusion:** As a result of control of various factors in anodization (current, voltage, frequency, electrolytes, thermal treatment), the surface morphology, micro-porosity, the 2nd phase formation, crystalline structure, thickness of the oxide layer could be modified. And even more, the bioactivity of the specimens in vitro could be induced. Thus anodic oxidation can be considered as an excellent surface treatment method that will able to not only control the physical properties but enhance the biological characteristics of the oxide layer. Furthermore, it is recommended in near future animal research to prove these results.

---

**Key words :** Anodic oxidation, Titania, Bioactivity, SBF (simulated body fluid), Rutile, Crystallographic Compatibility