



NaCl 전해질을 이용한 전기화학적 처리로 높은 거칠기를 갖는 티타늄 금속 표면제조

김빛나, 이운영, 박영준, 송호준*

전남대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 치과재료연구소

Fabrication of rough surface on titanium using electrochemical treatment in NaCl electrolyte

*Bichna Kim, Woon-Young Lee, Yeong-Joon Park, Ho-Jun Song**

*Department of Dental Materials and Dental Materials Research Institute,
Chonnam National University, Gwangju, Korea*

It is difficult to get sufficient roughness on titanium implant surface using traditional electrochemical treatments. In this study, we have developed a new method which provides a hybrid structured titanium surface having micro/nano roughness using electrochemical treatment in NaCl electrolyte and hydrothermal treatment. Titanium disks were anodically oxidized (ANO) in 0.15M NaCl electrolyte by applying positive electric pulses. The oxide compounds loosely attached to the surface were removed by ultrasonic cleaning (ANO group). These specimens were hydrothermally (HT) treated in an alkaline solution (ANO-HT group). ANO group showed the dimpled grain surfaces with a diameter of approximately 30 μm , and its roughness (Ra) was about 2.4 μm . The nano-sized crystallites which had an anatase TiO_2 crystalline structure were uniformly distributed on the surface of ANO-HT group. This group still retained high roughness ($\sim 2.7 \mu\text{m}$) similar to ANO group and showed high hydrophilicity. Titanium surface with high roughness and hydrophilicity was fabricated using new electrochemical treating method and hydrothermal treatment. This surface modification method could be used for enhancing the osteoconductivity of the titanium implants.

Key words : Titanium implant, Surface modification, Roughness, Electrochemical treatment, Hydrothermal treatment

서론

티타늄 임플란트는 생체친화성은 물론 골의 치유력이나

유지력에서 아주 우수한 성질을 가지고 있기 때문에 치과용 임플란트로 가장 많이 사용되고 있다. 티타늄 임플란트의 표면 거칠기는 임플란트의 골유착에 매우 중요한 요소 중의

Bichna Kim (ORCID: 000-0003-2683-1366)
Woon-Young Lee (ORCID: 0000-0002-4345-5385)
Yeong-Joon Park (ORCID: 0000-0003-0382-8535)

Correspondence: Ho-Jun Song (ORCID: 0000-0002-0489-6364)
77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju, 61186, Republic of Korea
Affiliation: Department of Dental Materials and Dental Materials Research Institute, Chonnam National University, Gwangju, Republic of Korea
Tel: +82-62-530-4872, Fax: +82-62-530-4875
E-mail: songhj@jnu.ac.kr

Received: May, 29, 2019; Revised: Jun, 20, 2019; Accepted: Jun, 24, 2019

하나이다(1-5). 거친 표면은 표면적을 증가시킴으로써 임플란트의 식립 이후에 골-임플란트간의 기계적인 골 유착력을 제공하고(1, 4, 5), 세포부착성과 증식성을 증진시키며, 혈병을 유지하여 골 치유력을 촉진하는데 기여한다(6, 7). 따라서 매끄러운 표면보다 거친 표면이 골-임플란트의 접촉력을 향상시키고 removal torque에 대한 저항력이 커서 성공적인 임상 결과를 보여주는 것으로 보고되어 왔다(2, 8-10).

지금까지 거친 표면을 제공하기 위한 다양한 임플란트 표면처리 방법이 사용되어 왔는데 대표적으로 TPS (Titanium Plasma Spray), SLA (Sandblasted Large grit Acid-etching), RBM (Resorbable Blasting Media), 양극산화(anodic oxidation) 처리 등이 있다(1, 10-15). 이 방법들 중 양극산화처리 방법은 전기화학적 처리(electrochemical treatment) 방법 중의 하나로서 다른 방법들에 비하여 공정이 간단하고, 재료의 형태에 의존하지 않으며, 제조비용이 싼 장점이 있기 때문에 많은 연구들이 이루어져 왔다. 양극산화처리법은 인가해 주는 전압과 전류 밀도와 같은 전기적인 특성과, 전해질의 농도, 조성 및 온도와 같은 다양한 매개변수에 따라 그 표면의 형상과 거칠기가 달라진다. 양극산화처리를 한 티타늄 표면에는 높은 결정성을 갖는 티타늄 산화막이 두껍게 형성되고, 마이크로 또는 나노 크기의 다공성 구조를 갖는다(16-18).

지금까지 임플란트 표면 거칠기와 골유착성에 대한 연구 결과들을 살펴보면 적절한 임플란트 표면 거칠기 값은 1~2 μm 또는 그 이상을 값을 가져야 하는 것으로 보고되어 왔다(1). 양극산화처리 방법이 적용된 상용 TiUnite (Nobel Biocare, Göteborg, Sweden)의 경우 거칠기 값이 약 1.35 μm 정도인 것으로 보고되어 있지만, 일반적으로 양극산화처리 방법만으로 제공되는 거칠기 값은 약 1 μm 이하의 값을 갖는다(19). 더 높은 거칠기를 얻기 위해서는 인가 전압을 더 증가시켜야 하지만, 전압의 증가에 따라 산화막 표면에 크랙이 발생하는 문제점이 따른다(20). 따라서 전기화학적 방법을 이용하여 거칠기를 더 높일 수 있는 새로운 방법을 연구할 필요가 있다.

또한 최근에는 마이크로 거칠기를 부여하여 골-임플란트의 접착을 형성하고, 동시에 나노 크기의 표면을 형성함으로써 단백질 흡착 및 세포 접착을 증진시키는 마이크로-나노 하이브리드 표면개질 방법이 연구되고 있다(21-24). 양극산

화처리 한 티타늄 시편의 표면은 대략 마이크로 크기 또는 그 이하의 직경을 갖는 기공들이 분포한다. 이 다공성 산화막을 고온·고압 하에서 열수처리를 함으로써 그 표면에 나노 형상을 갖는 티타늄 산화물 결정들을 형성시킬 수 있으며, 이렇게 처리된 시편들은 높은 친수성을 갖는다(25, 26). 따라서 양극산화처리 후 열수처리를 수행함으로써 마이크로/나노 하이브리드 표면을 제조할 수 있다.

본 연구 그룹에서는 기존의 양극산화처리 방법에서 사용되는 다양한 산성용액의 전해질과는 다르게 NaCl 전해질과 펄스 전원을 이용하여 티타늄 금속을 양극산화처리할 경우 기존 방법보다 더 거친 마이크로 표면 조도를 제공한다는 사실을 발견하였다. 따라서 NaCl 전해질과 펄스 전원을 이용하여 양극산화처리를 수행한 후 부가적으로 열수처리를 수행하여 마이크로/나노 하이브리드 구조를 가지며 높은 친수성을 갖는 티타늄 표면을 제조하는 방법을 연구하였다.

재료 및 방법

1. 티타늄 시편 준비

순수한 타이타늄 금속(commmercially pure titanium; CP-Ti; ASTM Grade 2) 봉을 직경 20 mm, 두께 1 mm의 디스크 형태로 절단한 후 아세톤으로 기름 성분을 제거(degreesing)하였다. 시편 표면은 SiC 연마지를 사용하여 #240부터 #2000까지 순차적으로 연마한 후, 아세톤, 에탄올과 증류수로 각각 5분간 초음파 세척하였다. 이 시편들을 다시 에탄올로 세척한 후 3차 증류수를 사용하여 최종적으로 세척하고 건조시켰다.

2. 양극산화처리

전처리된 티타늄 디스크 시편을 양극산화처리하기 위하여 전해질로 0.15M NaCl 용액을 제조하였다. 마그네틱 교반기 위에 항온수조를 놓고 준비된 전해질을 항온수조에 채운 다음, 양극에 타이타늄 시편을 연결하고 음극에 백금전극을 연결하였다. 이렇게 구성된 장치에서 시편에 1초 동안 2A의 전류를 인가하고 4초 동안 유지기를 가졌으며, 총 100 cycle의 전기적 펄스를 인가하였다. 항온수조는 시편을 처리하는

동안 25℃를 유지하였다. 이와 같이 양극산화처리된 시편 표면은 느슨하게 부착된 분말형태의 화합물들이 부착되어 있어서, 시편을 증류수에 넣은 다음 1시간 동안 초음파 세척하여 화합물들을 제거하고, 이 시편을 ANO 시편이라 명명하였다.

또한 비교군으로서 기존의 microarc oxidation (MAO) 처리에 의하여 다공성 표면을 형성하였다. 전해질은 0.02M β -glycerophosphoric acid disodium salt pentahydrate (β -GP)와 2M calcium acetate monohydrate (CA)를 혼합하여 제조하였다. 시편의 MAO 처리는 정전류 모드(galvanostatic mode)가 사용되었으며, 시편에 80 mA의 전류가 일정하게 흐르도록 설정하고, 총 180초 동안 처리하였다. 처리된 시편은 알콜과 증류수로 세척하고 MAO 균이라 명명하였다.

3. 열수처리

ANO 처리된 시편 상에 나노표면을 제조하기 위하여 열수처리(HT)를 수행하였다. 열수처리 용액은 1L의 알칼리 수용액을 사용하였으며, 증류수에 NaOH를 첨가하여 pH 11로 조정하였다. 열수처리는 시편들을 열수처리 용액에 침적시킨 다음 고압멸균기(ISA-BC0030-SS, Ilshin autoclave Co., Korea)를 이용하여 180℃에서 8시간 동안 처리하여, ANO-HT라 명명하였다.

4. 제조된 합금의 특성 평가

제조된 각 실험군의 표면 미세형상은 주사전자현미경(scanning electron microscopy; SEM, S-3400N, Hitachi, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 주사전 자현미경 관찰시 전자하전(electron charging)을 방지하고 정확한 미세형상을 관찰하기 위하여 시편 표면에 Au-Pd를 코팅하였다. 각 시편의 결정구조는 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer; XRD; X'Pert PRO, PANalytical, Netherlands)를 이용하여 분석하였다. X-선은 Cu-K α 선(30 mA, 40 kV)을 사용하였으며, 10-90° 범위에서 0.067°/s의 속도로 측정하였다.

시편의 표면 거칠기는 비접촉 3차원 미세형상측정기(3D optical profiler, NV-E1000, Nanosystem, Korea)를 이용하여 측정하였다. 620×460 mm²의 넓이에서 측정된 이미지로부터 중심선 평균 거칠기(Ra)를 계산하였으며, 3개의 시편으

로부터 평균값을 구하였다.

시편의 친수성을 평가하기 위하여 증류수를 사용한 정적법(sessile drop method)을 이용하여 접촉각을 측정하였다. 각 시편 표면에 액적을 놓고 5초 후 액적의 모양을 이미지로 저장하여, 액적의 형태로부터 접촉각을 계산하였다.

결 과

1. 제조된 시편의 표면 형상 분석

Figure 1은 양극 산화(ANO)와 열수처리(ANO-HT) 및 microarc oxidation 처리(MAO)한 시편들의 표면형상을 관찰한 것이다. MAO 처리한 시편의 경우 약 2 μ m 이하의 직경을 갖는 기공들이 표면에 균일하게 분포하고 있는 전형적인 다공성 표면을 보여준다. ANO 시편의 표면형상은 MAO 시편과는 다르게 저배율에서도 아주 거친 표면형상을 보여주고 있다. ANO와 ANO-HT 시편의 확대된 이미지에서 A라고 명명된 직경이 약 30 μ m 크기의 오목한 형상과 그 경계면에 B라고 명명된 산화물들이 함께 형성되어 있는 것을 알 수 있다. ANO-HT 시편의 경우 ANO에서 관찰되었던 오목한 상들이 여전히 관찰되고 있으며, 고배율로 확대된 이미지는 침상 형태의 나노크기의 입자들이 표면을 덮고 있었다. 이 나노 입자의 크기는 직경은 수십 나노미터이며 길이는 약 100 nm 정도였다.

2. 제조된 시편의 결정구조 분석

Figure 2는 CP-Ti, ANO, ANO-HT 시편들의 X-선 회절패턴을 나타낸 것이다. CP-Ti은 육방밀집(hexagonal closed packed; HCP) 구조를 가지며 α -phase로 알려져 있다. ANO 처리 후 CP-Ti의 (002) 면에 해당하는 피크가 급격하게 줄어들었다. ANO 시편을 열수처리한 ANO-HT 시편의 경우 25° 부근에서 관찰된 피크는 아나타제(anatase) 구조의 TiO₂ 피크로서 38°와 48°에서도 약하게 관련 피크가 관찰되었다.

3. 제조된 시편의 거칠기 분석

Figure 3은 3D optical profiler의 이미지와 그 결과 값을

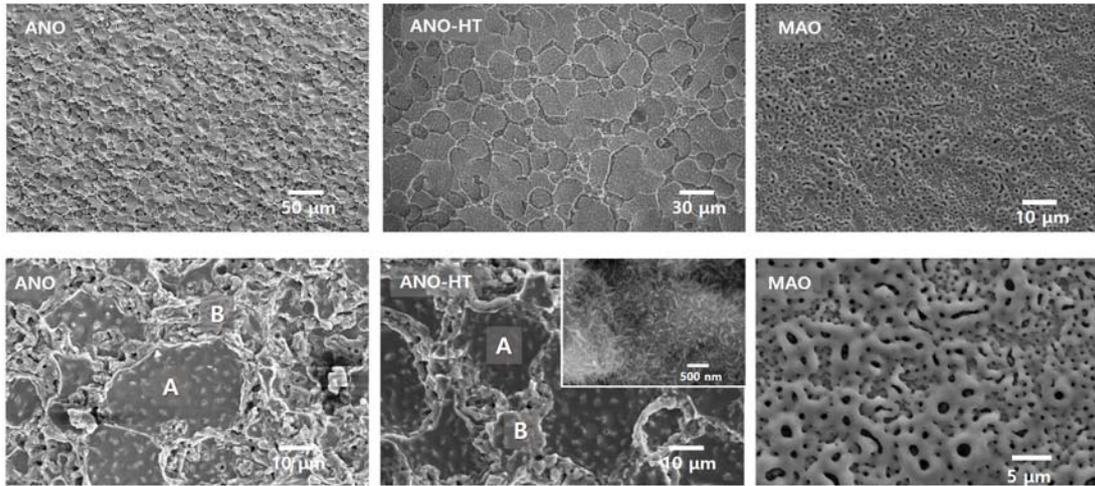


Figure 1. SEM images for ANO, ANO-HT, and MAO groups (A: dimpled region, B: oxide compounds).

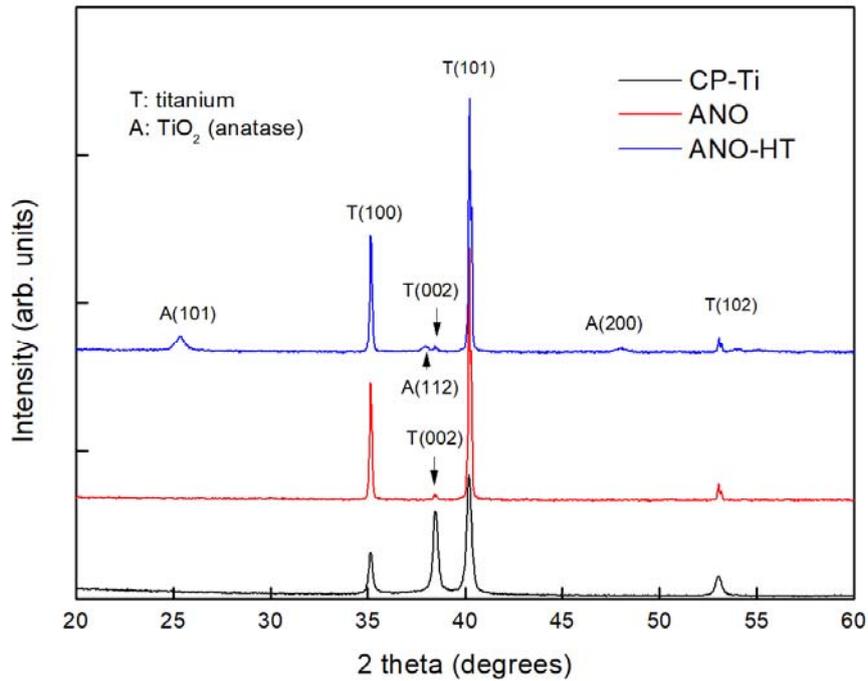
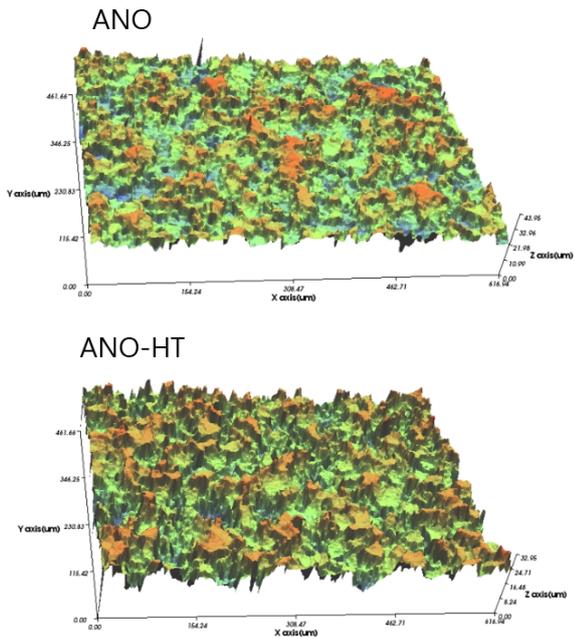


Figure 2. X-ray diffraction patterns for CP-Ti, ANO, and ANO-HT groups.

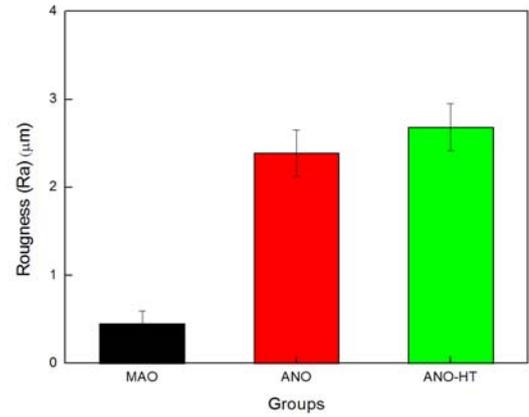
나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 MAO 방법으로 처리된 시편의 거칠기(Ra 값)는 약 $0.45 \mu\text{m}$ 로서 $1 \mu\text{m}$ 이하의 값을 갖는다. 그러나 ANO 시편은 약 $2.4 \mu\text{m}$ 정도로서 큰 거칠기 값을 갖으며, 열수처리한 ANO-HT 시편도 ANO와 유사한 $2.7 \mu\text{m}$ 의 거칠기 값을 가졌다.

4. 제조된 합금의 접촉각 측정

Figure 4는 접촉각 측정 이미지와 그 결과 값을 그래프로 나타낸 것이다. 일반적으로 CP-Ti는 접촉각이 약 60° 이다. 그림에서 알 수 있듯이 MAO 처리 방법으로 제조한 시편 표면은 약 40° 로서 CP-Ti에 비하여 좀 더 낮은 접촉각을 보여준

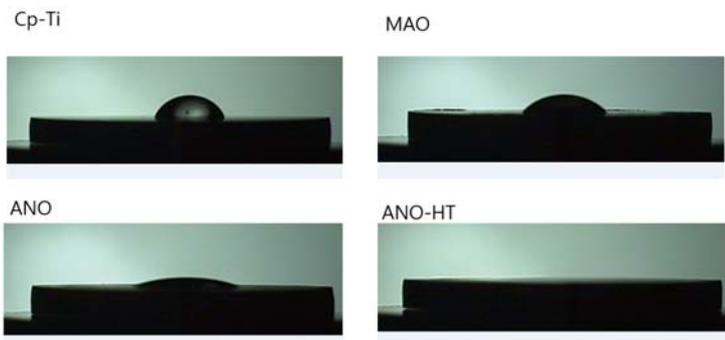


(a)

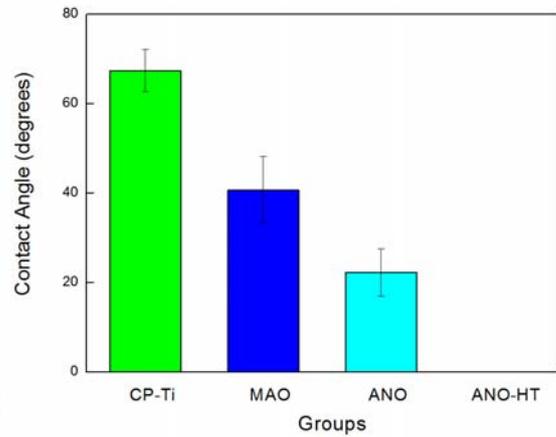


(b)

Figure 3. (a) 3D optical profiler images of ANO and ANO-HT groups and (b) the roughness values of ANO, ANO-HT, and MAO groups.



(a)



(b)

Figure 4. (a) Measurement of contact angle, and (b) the calculated values of CP-Ti, MAO, ANO, and ANO-HT groups.

다. 본 연구에서 처리한 ANO 시편의 경우 MAO 시편에 비하여 훨씬 더 낮은 약 20°의 접촉각을 보여주고 있어 더 친수성이 크다는 것을 알 수 있다. 열수처리한 시편의 경우 접촉각이 0°에 가까워 가장 높은 친수성을 보여준다.

고 찰

티타늄 임플란트는 매끈한 표면보다 적당한 거칠기를 갖는 표면이 골유착에 더 유리하기 때문에 다양한 방법을 이용하여 거칠기를 부여하는 표면처리 방법을 사용하고

있다. 이 방법들 중 양극산화방법은 전기화학적 방법으로 다양한 전해질에서 티타늄 금속에 높은 positive 전압을 인가하여 티타늄 표면에 형성된 TiO_2 산화막을 절연과피시켜 표면을 처리하는 방법이다. 절연과피 시 발생하는 불꽃 양극산화(spark anodic oxidation) 또는 마이크로아크산화(microarc oxidation)에 의하여 표면에 균일한 기공들이 형성되어 다공성 박막을 얻을 수 있다. 그러나 이렇게 형성된 표면거칠기 값(Ra)은 전해질의 종류에 따라 다르지만 보편적으로 약 $1 \mu m$ 이하의 값을 갖는다. 따라서 기존의 양극산화방법은 단독으로 적절한 거칠기를 부여하기 어려운 단점이 있다.

본 연구에서는 NaCl 전해질을 이용한 양극산화처리 방법을 통하여 이러한 기존의 양극산화방법의 한계를 극복할 수 있는 방법을 개발하였다. Figure 1의 SEM 사진이 보여주는 직경이 약 $30 \mu m$ 크기인 평면적인 이미지는 Figure 3의 3D optical profiler의 이미지를 볼 때 깊이 방향으로 오목하게 식각된 형상(dimple 형)인 것을 알 수 있다. 이와 같은 식각된 표면에 의하여 기존의 단순한 다공성 구조보다 훨씬 더 높은 거칠기를 갖는 것으로 해석된다.

Figure 3의 X-선 회절패턴에서 ANO 처리 후 CP-Ti에서 관찰되는 HCP 구조의 (002) 면에 해당하는 피크가 급격하게 줄어들었다. 연마된 CP-Ti 표면에는 다결정 형태로 결정립들이 노출이 되어 있어서 HCP에 해당하는 모든 회절 피크들이 분마상과 유사하게 관찰된다. 그러나 양극산화처리 후 결정립들 중 표면에 노출된 특정한 결정면이 다른 결정면들에 비하여 더 크게 산화를 일으킬 수 있을 것이다. 따라서 (002)면의 피크가 크게 감소한 것은 이 결정면들이 집중적으로 산화되어 표면에서 깊게 식각됨으로서 이 결정면에 대한 X-선 회절 패턴이 낮아진 것으로 해석된다.

일반적으로 MAO 처리된 시편들은 티타늄 표면에 접착력이 강한 TiO_2 를 형성한다. 그러나 NaCl 전해질을 사용한 양극산화처리의 경우 이온화된 티타늄 이온(Ti^{4+})들 대부분이 Cl^- 이온과 결합하여 $TiCl_4$ 를 형성하여 이 염화물이 표면에 강하게 부착하지 못하고 느슨하게 결합되어 있어서 초음파 세척에 의하여 제거된 것으로 추론된다.

ANO-HT 시편에서 관찰된 아나타제(anatase) 구조의 TiO_2 피크는 열수처리에 의하여 표면에 TiO_2 결정상이 형성되었다는 것을 의미한다. 따라서 Figure 1의 ANO-HT 시편

에서 관찰된 나노구조의 결정들이 TiO_2 라는 것을 알 수 있다. ANO 처리에 의하여 표면에 비정질 형태로 존재하는 티타늄 산화물이 고온·고압의 열수처리 환경하에서 TiO_2 결정으로 성장한 것으로 해석된다. 또한 이러한 아나타제 구조의 나노 TiO_2 결정들에 의하여 ANO-HT 시편의 친수성이 증가된 것으로 추론된다.

티타늄 임플란트 표면이 높은 친수성은 골광화를 촉진시키고, 조기 골유착을 유도함으로써 치유기간을 단축시키는 것으로 알려져 있다(27-29). 표면의 친수성이 증가되면 생체 적합성이 향상되고 숙주의 생물학적 환경과 임플란트 표면 사이의 상호 작용이 촉진되어 세포 활동의 활성화에 기여하여, 조골세포의 분화를 개선하는 효과가 있다(27). 따라서 ANO-HT 시편의 높은 친수성은 골형성에 유리한 조건을 제공 할 수 있을 것으로 기대된다.

결론

본 연구에서는 NaCl 전해질과 전기펄스를 이용한 양극산화처리 방법을 이용하여 높은 거칠기를 갖는 티타늄 금속 표면을 형성하고, 열수처리를 통하여 나노표면을 형성함으로써 마이크로/나노 하이브리드 거칠기를 갖는 새로운 표면 개질 방법을 개발하였다. ANO 처리후 $\sim 30 \mu m$ 직경의 오목한 구조가 형성되었으며, 거칠기 값(Ra)은 $\sim 2.4 \mu m$ 로서 기존의 MAO 처리된 시편에 비하여 높은 거칠기 값을 가졌다. 열수처리한 ANO-HT 시편의 경우 ANO와 유사한 마이크로 표면 구조와 나노 크기의 아나타제 TiO_2 결정들이 표면에 균일하게 분포하고 있어서 마이크로/나노 하이브리드 거칠기를 갖는 표면이 제조되었다. 친수성 평가를 위하여 측정된 접촉각은 MAO>ANO>ANO-HT 순으로 낮아졌으며, ANO-HT 시편이 가장 높은 친수성을 보여주었다.

이상의 결과 ANO-HT 시편의 표면처리 방법이 기존의 양극산화처리 시편에 비하여 더 높은 거칠기와 친수성을 가짐으로써 더 높은 골전도성을 가질 것으로 기대된다.

사 사

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2019R1A5A2027521).

참고문헌

1. Le Guéhennec L, Soueidan A, Layrolle P, Amouriq Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. *Dent Mater.* 2007;23(7):844-54.
2. Bagno A, Di Bello C. Surface treatments and roughness properties of Ti-based biomaterials. *J Mater Sci-Mater Med.* 2004;15(9):935-49.
3. Hansson S, Norton M. The relation between surface roughness and interfacial shear strength for bone-anchored implants. A mathematical model. *J Biomech.* 1999;32(8):829-36.
4. Rasmusson L, Kahnberg K-E, Tan A. Effects of implant design and surface on bone regeneration and implant stability: an experimental study in the dog mandible. *Clin Implant Dent Relat Res.* 2001;3(1):2-8.
5. Abron A, Hopfensperger M, Thompson J, Cooper LF. Evaluation of a predictive model for implant surface topography effects on early osseointegration in the rat tibia model. *J Prosth Dent.* 2001;85(1):40-6.
6. Anselme K, Bigerelle M, Noël B, Iost A, Hardouin P. Effect of grooved titanium substratum on human osteoblastic cell growth. *J Biomed Mater Res.* 2002;60(4):529-40.
7. Zhu X, Chen J, Scheideler L, Altebaeumer T, Geis-Gerstorfer J, Kern D. Cellular reactions of osteoblasts to micron- and submicron-scale porous structures of titanium surfaces. *Cells Tissues Organs.* 2004;178(1):13-22.
8. Geurs NC. Influence of implant geometry and surface characteristics on progressive osseointegration. *Int J Oral Maxillofac Implants.* 2002;17:811-5.
9. Brett PM, Harle J, Salih V, Mihoc R, Olsen I, Jones FH, et al. Roughness response genes in osteoblasts. *Bone.* 2004;35(1):124-33.
10. Novaes A, Souza SL, de Oliveira PT, Souza AM. Histomorphometric analysis of the bone-implant contact obtained with 4 different implant surface treatments placed side by side in the dog mandible. *Int J Oral Maxillofac Implants.* 2002;17(3):377-83.
11. Gotfredsen K, Karlsson U. A prospective 5-year study of fixed partial prostheses supported by implants with machined and TiO₂-blasted surface. *J Prosthodont.* 2001;10(1):2-7.
12. Lee H-A, Seok S, Lee S-H, Lim B-S. Effects of acid-treatment conditions on the surface properties of the RBM treated titanium implants. *Korean J Dent Mater.* 2018;45(4):257-74.
13. Ivanoff CJ, Hallgren C, Widmark G, Sennerby L, Wennerberg A. Histologic evaluation of the bone integration of TiO₂ blasted and turned titanium microimplants in humans. *Clin Oral Implant Res.* 2001;12(2):128-34.
14. Piattelli M, Scarano A, Paolantonio M, Iezzi G, Petrone G, Piattelli A. Bone response to machined and resorbable blast material titanium implants: an experimental study in rabbits. *J Oral Implantol.* 2002;28(1):2-8.
15. Jang Y-S, Lee K-G, Jeon W-Y, Han A-L, Lim C-H, Lee M-H, et al. Effects of conditions for anodization and cyclic precalcification treatments on surface characteristics and bioactivity. *Korean J Dent Mater.* 2018;45(4):243-56.
16. Sul YT, Johansson C, Wennerberg A, Cho LR, Chang BS, Albrektsson T. Optimum surface properties of oxidized implants for reinforcement of osseointegration: surface chemistry, oxide thickness, porosity, roughness, and crystal structure. *Int J Oral Maxillofac*

- Implants. 2005;20(3):349-59.
17. Wang X-X, Yan W, Hayakawa S, Tsuru K, Osaka A. Apatite deposition on thermally and anodically oxidized titanium surfaces in a simulated body fluid. *Biomaterials*. 2003;24(25):4631-7.
 18. Song H-J, Park S-H, Jeong S-H, Park Y-J. Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes. *J Mater Process Technol*. 2009;209(2): 864-70.
 19. Sul YT, Eungsun B, Ann W. Surface Characteristics of Electrochemically Oxidized Implants and Acid-Etched Implants: Surface Chemistry, Morphology, Pore Configurations, Oxide Thickness, Crystal Structure, and Roughness. *Int J Oral Maxillofac Implants*. 2008;23: 631-40.
 20. Lia LH, Kong IM, Kim HW, Kim YW, Kim HE, Heo SJ, et al. Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation. *Biomaterials*. 2004;25:2867-75.
 21. Wang M, Castro NJ, Li J, Keidar M, Zhang LG. Greater osteoblast and mesenchymal stem cell adhesion and proliferation on titanium with hydrothermally treated nanocrystalline hydroxyapatite/magnetically treated carbon nanotubes. *J Nanosci Nanotechnol*. 2012;12 (10):7692-702.
 22. Sato M, Aslani A, Sambito MA, Kalkhoran NM, Slamovich EB, Webster TJ. Nanocrystalline hydroxyapatite/titania coatings on titanium improves osteoblast adhesion. *J Biomed Mater Res Part A*. 2008; 84A(1):265-72.
 23. Tsukimura N, Yamada M, Iwasa F, Minamikawa H, Att W, Ueno T, et al. Synergistic effects of UV photofunctionalization and micro-nano hybrid topography on the biological properties of titanium. *Biomaterials*. 2011;32(19):4358-68.
 24. Zhang W, Li Z, Huang Q, Xu L, Li J, Jin Y, et al. Effects of a hybrid micro/nanorod topography-modified titanium implant on adhesion and osteogenic differentiation in rat bone marrow mesenchymal stem cells. *Int J Nanomed*. 2013;8:257-65.
 25. Song H-J, Kim J-W, Kook M-S, Moon W-J, Park Y-J. Fabrication of hydroxyapatite and TiO₂ nanorods on microarc-oxidized titanium surface using hydrothermal treatment. *Appl Surf Sci*. 2010;256(23):7056 -61.
 26. Takebe J, Ito S, Miura S, Miyata K, Ishibashi K. Physicochemical state of the nanotopographic surface of commercially pure titanium following anodization-hydrothermal treatment reveals significantly improved hydrophilicity and surface energy profiles. *Mater. Sci. Eng. C*. 2012;32:55-60.
 27. Lim JY, Shaughnessy MC, Zhou Z, Noh H, Vogler EA, Donahue HJ. Surface energy effects on osteoblast spatial growth and mineralization. *Biomaterials*. 2008; 29:1776-84.
 28. Sartoretto SC, Calasans-Maia JA, Costa YOD, Louro RS, Granjeiro JM, Calasans-Maia MD. Accelerated healing period with hydrophilic implant placed in sheep tibia. *Braz Dent J*. 2017;28(5):559-65.
 29. Schwarz F, Wieland M, Schwartz Z, Zhao G, Rupp F, Geis-Gerstorfer J, et al. Potential of Chemically Modified Hydrophilic Surface Characteristics to Support Tissue Integration of Titanium Dental Implants. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater*. 2009;88B:544-57.

NaCl 전해질을 이용한 전기화학적 처리로 높은 거칠기를 갖는 티타늄 금속 표면제조

김빛나, 이운영, 박영준, 송호준*

전남대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 치과재료연구소

티타늄 임플란트의 전통적인 전기화학적 표면 처리방법은 충분한 거칠기를 제공하는데 어려움이 있다. 본 연구에서는 NaCl 전해질을 이용한 전기화학적 처리 방법과 열수처리 방법을 이용하여 마이크로-나노 복합 거칠기를 갖는 새로운 임플란트 표면 처리 방법을 연구하였다. 상용 순 티타늄(commmercially pure titanium; CP-Ti) 디스크 시편을 0.15M NaCl 전해질에서 전기펄스를 인가하여 양극 산화 (anodic oxidation; ANO) 처리를 하였다. 양극산화 처리 후 표면에 느슨하게 부착된 산화물 화합물은 초음파 세척하여 제거하여 ANO 시편군을 제조하였다. 이 시편들을 알칼리 용액에 침적하고 180℃에서 6시간 동안 열수(hydrothermal; HT) 처리하여 ANO-HT 시편군을 제조하였다. 마이크로아크산화 (microarc oxidation; MAO) 처리한 MAO 시편군을 준비하였다. ANO군은 직경 약 30 μm 의 오목한(dimple)한 표면을 보여 주었고, 거칠기(Ra)는 약 2.4 μm 이었다. ANO-HT군은 ANO군과 비슷한 거칠기(~2.7 μm)를 유지하고 있었으며, 표면에 Anatase TiO_2 결정 구조를 갖는 나노 크기의 결정들이 균일하게 분포되어 있었다. 또한 ANO 처리한 시편들은 MAO 시편에 비하여 친수성이 높았으며, ANO-HT 시편은 가장 높은 친수성을 보여주었다. 이상의 결과, 새로운 전기화학적 처리와 열수 처리 방법을 이용하여 거칠기와 친수성이 높은 티타늄 표면을 제조하였다. 이 표면 개질 방법은 티타늄 임플란트의 골 전도를 향상시키는데 유용한 방법으로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

색인 단어 : 티타늄 임플란트, 표면개질, 거칠기, 전기화학적 처리, 열수처리
