

생물활성 질화물 이온도금된 티타늄 임프란트의 표면특성 및 생체적합성

장갑성¹ · 김홍중² · 박주철³ · 김병욱¹ · 한경윤¹

조선대학교 치과대학 치주과학교실¹ · 구강해부학교실² · 구강조직학교실³

I. 서론

골유착의 개념이 Bräemark¹⁾에 의해 처음 소개된 이후 골유착성 임프란트가 결손치아의 복원에 중요한 치료방법으로 자리잡게 되었고, 이러한 치료방법의 성공여부는 임프란트 재료의 생체적합성 및 표면의 형태, 임프란트 형상, 임프란트가 매식될 조직의 상태, 외과적 술식 그리고 임프란트에 대한 하중 등 매우 다양한 요소들에 의해 영향을 받는다^{2,3)}. 현재 임프란트 재료로는 금속재료 중에서 가장 조직적합성이 우수하다고 알려진 티타늄(Ti)^{4,5,6)} 및 그의 합금과 세라믹^{7,8)}이 널리 사용되고 있다.

티타늄 소재는 공기 중에 노출되면 매우 짧은 시간 내에 안정된 산화막이 형성되어 골내 매식시 금속표면이 직접 골조직과 접촉하지 않기 때문에 생체내에서의 불활성과 부식저항이 높지만⁹⁾ 내마모성 및 전단강도가 낮을 뿐 아니라 장기간 매식시 티타늄 표면으로부터 용출된 금속이온이나 마모된 입자들이 인접조직으로 이동함으로써 낮은 농도에서도 주위조직에 국소적 자극을 야기할 수 있다. 이러한 금속이온의 유리는 다공성 혹은 거친 표면을 갖는 임프란트에서 크게 증가되고 마모파편(wear debris)이 형성될 때 더욱 증가된다고 지적되었다^{10,11,12)}. 순수티타늄에 비하여 높은 기계적 강도를 갖는 티타늄 합금의 경우도 알루미늄, 바나듐과 같은 합금원소 이온이

용출되어 거부반응을 일으킨다고 보고되었다^{13,14)}.

생체재료로서 세라믹에 대한 연구는 1960년대 초부터 시작된 이래 다양한 세라믹들이 개발되어 오늘날에는 인공치근, 골수복재, 인공관절 등 골대체용 소재로 이미 실용화되어 있다. 세라믹은 일반적으로 경도, 내화학적, 내열성이 높으며 생체가 갖고 있는 갈슘, 인, 칼륨, 나트륨, 규소 등의 원소로 이루어져 있기 때문에 독성이 거의 없고 생체 친화성이 우수하지만^{7,8,15)} 성형성이 좋지 않고 파괴 인성치(fracture toughness)가 낮은 특성을 지니고 있다^{16,17,18)}. 임프란트 소재로 사용하고 있는 세라믹은 생체조직과의 반응관점에 따라 생물활성(bioinert) 세라믹, 생활성(bioactive) 세라믹, 생흡수성(bioabsorbable) 세라믹으로 분류된다^{15,16)}. 최근에는 산화물(oxides) 또는 유리(glasses)와 같은 생물활성 산화물¹⁹⁾과 열분해 탄소, 질화물(nitrides), 탄화물(carbides)과 같은 생물활성 비산화물^{20,21,22)} 등 다양한 세라믹들이 개발되어 임프란트 소재로 응용되고 있으나 세라믹의 특성상 충격에 약하여 저작력을 받는 인공치근의 소재로는 제한적으로 사용하고 있다^{16,17)}.

티타늄 합금의 이물반응 및 세라믹의 물리적인 취약성을 해소하기 위하여 다른 소재들과 결합시켜 소결한 새로운 복합재료를 개발하거나 금속매식재료 표면에 다양한 세라믹피복기술이 적용되어 왔다. 다양한 바이오폴리머(biopolymer) 또는 생물활성 세라

믹을 기질(matrix)로 사용하고, 생활성 세라믹 또는 생흡수성 세라믹들을 충전재(filler)로 사용하여 골유도능과 물리적 강도를 동시에 갖도록 하는 복합재료의 개발이 시도되었다. 그러나, 의료용 복합재료들도 인체 내에서 하중지지대로서의 물리적 강도가 요구되는 경우 금속매식체를 모체(bulk)로 이용하고 그 표면에 생활성 또는 생분활성 세라믹을 피복하여 적용하였다^{23,24,25)}.

골과의 결합능을 높이기 위해 티타늄표면에 생활성 세라믹의 하나인 수산화인회석(hydroxyapatite :HA)을 피복한 경우 피복과정 중에 발생하는 화학적 조성 또는 결정도(crystallinity)의 변화 때문에 골내에서 일정기간 내에 흡수되어 티타늄 모재가 노출되고 또한 고밀도의 HA피복층을 얻는데는 기술적인 어려움이 있어 피복층이 인체 내에서 쉽게 분리되는 문제점이 있다^{26,27,28)}. 생분활성 피복은 인체 내에서 거부반응이 없고 높은 마모저항이 요구되는 임플란트에 응용되어 왔다^{18,23)}. 최근 티타늄에 생분활성 세라믹을 견고히 피복하는 방법으로 이온도금(ion plating)법, 물리적 증착(physical vapor deposition)법, 플라즈마 분사(plasma spraying)법, 화학적 증착(chemical vapor deposition)법 등이 개발되었다^{18,23,29)}.

이온도금법은 다른 방법에서 발생하는 여러 가지 문제점들을 해결할 수 있는 피복방법으로 고순도의 피복면이 요구되는 반도체소자나 내구성이 요구되는 특수공구제작에 응용되고 있다^{30,31,32)}. 티타늄이나 티타늄합금에 이온도금법을 이용하여 TiN을 피복한 후 순수 티타늄과 비교한 결과 피복된 티타늄이 훨씬 우수한 파절강도^{22,33)}, 모재와의 높은 결합력 및 낮은 마모도^{34,35)}를 보이며, 세포독성검사에서도

순수 티타늄과 큰 차이가 없이 양호한 결과^{33,36)}를 얻었다고 보고되었다.

임플란트 표면에 TiN, ZrN과 같은 생분활성 질화물을 이온도금법으로 피복하여 인체내 적용에 대한 기초연구가 시도되고 있으나^{34,36,37)}, 연구들이 대부분 피복표면의 마모특성과 같은 물리적 특성에 집중되었을 뿐 인체 활용가능성에 대한 연구가 부족하였다. 이에 선행들의 연구결과들을 토대로 TiN, ZrN이 이온도금된 Ti임플란트의 내마모성, 표면특성, 세포독성반응, 골조직 친화성 등에 관하여 종합적으로 평가함으로써 임상적용 가능성을 규명하고자 본 연구를 시행하였다.

II. 연구재료 및 연구방법

1. 연구재료 시편제작

마모실험 및 세포독성실험을 위하여 원반형 시편을 그리고 동물실험을 위하여 나사형 임플란트를 Ti(grade 2)과 316LVM(stainless steel)으로 각각 제작하였다(Table 1, Figure 1). 각 시편을 제작한 후 외과용 매식체를 위한 ASTM(American Society of Testing and Material)규정에 따라 연마, 부동태화 및 세척을 실시하였다.

2. Ti 표면에 TiN, ZrN의 이온도금

제작된 Ti시편의 표면에 이온도금법중의 하나인 저온 아크증착(low temperature arc vapor deposition, LTAVD)법을 이용하여 TiN과 ZrN을 다음과 같이 이온도금하였다(Figure 2).

Table 1. 원반형 시편과 나사형 임플란트의 제원

	마모시험	세포독성반응실험	골 적합성 평가	회전저거력 평가
용도	Ti(grade 2)	316LVM	Ti(grade 2)	316LVM
형태	원반형 시편	원반형 시편	나사형 임플란트	나사형 임플란트
직경	14.0mm	14.0mm	3.75mm	3.75mm
길이	2.32mm	2.32mm	6.0mm	6.0mm

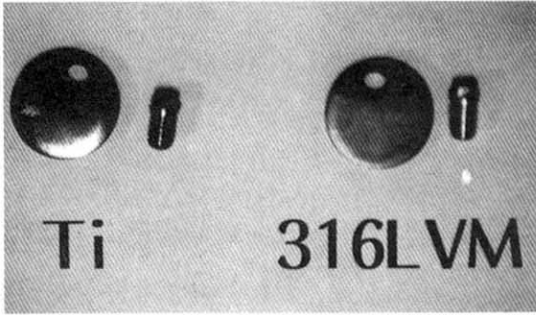


Figure 1. Ti과 316LVM으로 제작된 원반형 시편 및 나사형 임프란트

1. 준비된 Ti 모재를 초음파 세척하고 360°회전이 가능한 rod에 고정시켰다.
2. 확산펌프(diffusion pump)를 이용하여 chamber 내부가 약 10^{-9} torr 정도의 고진공 상태가 되도록 하였으며 내부온도는 300°C를 유지하도록 하였다.
3. 이온공급용 금속막대에 전극을 연결하고 arc방전을 발생시키면서 chamber내로 질소가스를 공급하였으며, 3 μ m의 이온도금층을 얻기 위하여 3

시간동안 유지하였다.

4. 진공상태와 온도를 서서히 내린 후 시편을 chamber내에서 꺼냈다.

3. TiN/Ti과 ZrN/Ti 시편의 이온도금표면에 대한 화학적 조성검사

표면분석기인 Auger Electron Spectroscopy(AES, PHI-670, PHI, U.S.A)를 사용하여 TiN/Ti과 ZrN/Ti 시편의 이온도금표면에 대한 질소의 화학적 조성비를 조사하였다. 이때 AES 분석의 실험조건은 표 2와 같이 부여하였다.

TiN/Ti과 ZrN/Ti 시편의 표면에 대하여 AES를 사용하여 얻어진 depth profile을 정량 및 정성분석하였는데, TiN이온도금층의 경우 Ti과 N의 조성비가 sputtering 시간 90분까지 거의 50 : 50으로 균등한 조성비를 보이며, 이온도금층과 티타늄 모재와의 경계면에 산소의 분포도가 비대칭 가우스(skewed Gaussian)분포를 보이고 그 계면에서 피복면과 모재내로 깊게 확산되어 있는 TiN이온도금층의 특징적 양상을 확인하였다(Figure 3).

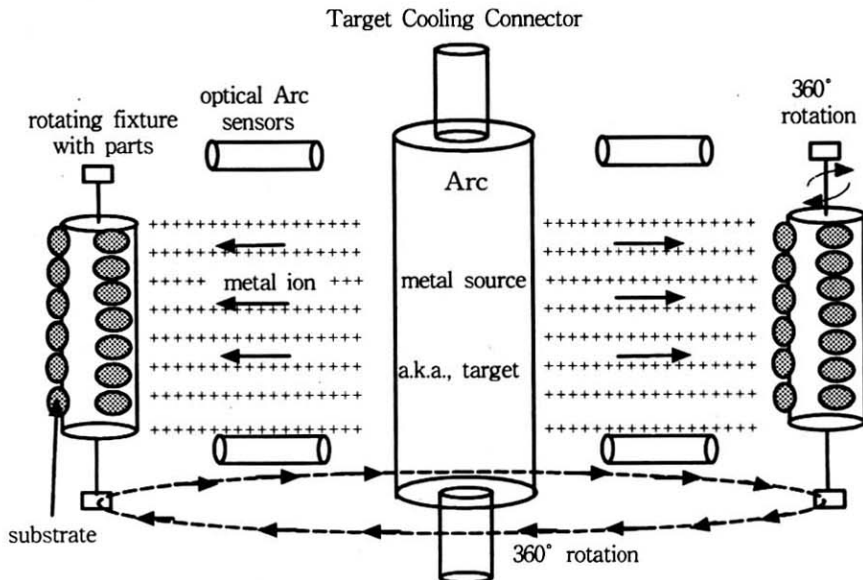


Figure 2. 저온 아크증착장치의 모식도

Table 2, Auger Electron Spectroscopy의 실험조건

Vacuum	10^{-9} torr
Electron Beam Energy	5keV
Electron Beam Current Density	$0.4\mu\text{A}/100 \times 100\mu\text{m}^2$
Ar Beam Ion Energy	4 keV
Sputtering Rate	214 Å/min, for SiO ₂

ZrN이온도금층의 경우는 TiN과 유사한 profile을 보이나 TiN에 비하여 Zr과 N의 조성비에 차이가 있고 조성비의 균일성도 떨어지며, 특히 이온도금표면 및 피복-모재 계면에서 탄소의 흡착 또는 결합이 뚜렷하나, 계면에서 Zr 또는 산소가 Ti 모재 내부로의 뚜렷한 확산을 보이는 ZrN이온도금층의 특징적 양

상을 확인하였다(Figure 4).

4. 마모시험

Ti, TiN/Ti, ZrN/Ti 3종류의 원반형 시편간의 내마모성을 비교하기 위하여 모터 회전축에 #2000 사포

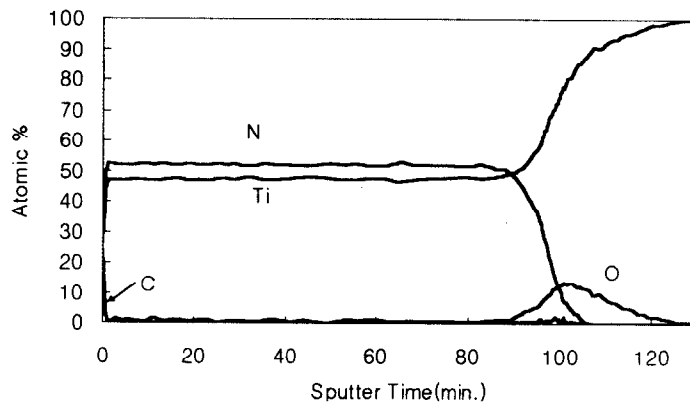


Figure 3. TiN 이온도금된 티타늄표면의 AES depth profiles

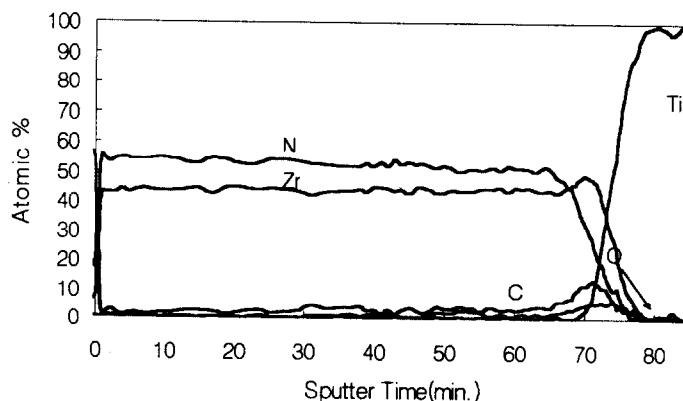


Figure 4. ZrN 이온도금된 티타늄표면의 AES depth profiles

를 부착시킨 직경 6mm의 티타늄 봉을 연결한 마모 시험기를 준비하고, 시편의 표면이 사포면과 완전한 접촉이 이루어지도록 시편을 고정하였다(Figure 5, 6). 시편에 가해진 하중은 4.8kg.f, 티타늄 봉의 회전수는 120rpm으로 하여 500, 1000, 2000, 4000, 8000, 12000, 20000 회전시킨 후 각 시편의 무게를 측정하였다. 각 시편의 무게측정은 2시간 동안의 초음파세척 후에 건조기(Vulcan 1500[®], RSM Co., Italy)에서 약 100℃, 10분간 탈수시킨 다음 0.1 μ g 단위까지 측정이 가능한 전자저울(Electronic Balance[®], A&D Co., Japan)을 이용하여 각 시편 당 10회 반복하여 무게를 측정한 후 평균값을 기록하였다.

5. 세포독성반응 시험(cytotoxicity test)

다른 세포에 비해서 독성에 매우 민감하고 세포분열이 빨라서 성장이 빠른 생쥐 간암세포인 HEPA1C1C7 세포, 그리고 독성에 덜 민감하고 대체적으로 성장이 낮은 사람의 피부상피세포인 CCD 세포를 Ti, TiN/Ti, ZrN/Ti, 316LVM 4종류의 원반형 시편과 함께 각각 배양하였다. HEPA1C1C7 세포는 α -MEM(fetal bovine serum, 탈이온수, Na₂HPO₄, α -MEM powder)을, CCD 세포는 d-MEM(fetal bovine serum, 탈이온수, Na₂HPO₄, d-MEM powder)을 세포 배양 배지로 각각 사용하여 다음과 같이 4일간 배양한 후 세포의 viability로써 세포독성을 평가하였다.

- 1) 준비된 4종류의 원반형 시편을 세정한 후 121℃에서 30분간 소독하였다.

2) CO₂ 배양기(37℃, 5% CO₂)에서 성장하고 있는 HEPA1C1C7세포와 CCD 세포를 완충액(phosphorus buffer solution : 탈이온수(800ml), NaCl(8g), KCl(0.2g), Na₂HPO₄(1.15g), KH₂PO₄(0.2g))과 trypsin으로 처리한 후에 10ml 세포배양접시에 배양배지를 첨가하여 세포의 수가 1×10^4 cell/ml가 되도록 하였다.

3) 준비된 4종류의 시편을 세포배양 접시에 각각 침적시켰으며, 실험상의 비교 분석을 위해 시편을 침적시키지 않은 대조군을 두었다.

4) CO₂ 배양기(37℃, 5% CO₂)에서 4일간 배양한 후에 hemocytometer를 이용하여 살아있는 세포수를 산정한 후 paired t-test로 분석하였다.

6. 동물실험

(1) 실험동물 및 임프란트 매식

임프란트/골 계면에 대한 조직학적 관찰을 위하여 Ti, TiN/Ti, ZrN/Ti, 316LVM 4종류의 나사형 임프란트시편 각각 4개씩 16개의 시편을 동일조건하에서 사육된 성견 2마리(생후 10개월-1년, 체중 10-13kg)의 대퇴골에 매식하였다.

임프란트 매식을 위하여 실험동물에 ketamine(Ketara[®], 유한양행) 25mg/kg과 xylazine(Rompun[®], Bayer Vetchem-Korea Co.) 2.5cc를 근육주사하여 전신마취 하였고, 수술 중에 마취상태를 유지하기 위하여 ketamine 5 mg/kg과 xylazine 1cc를 간헐적으로 근육주사 하였으며, 수술부위의 출혈방지를 위해

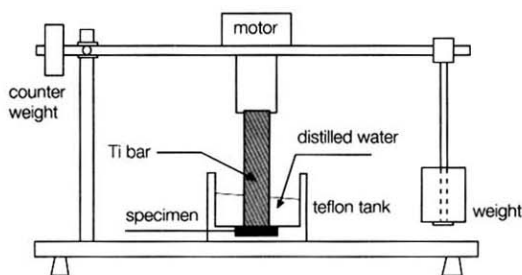


Figure 5. 제작된 마모시험기의 모식도

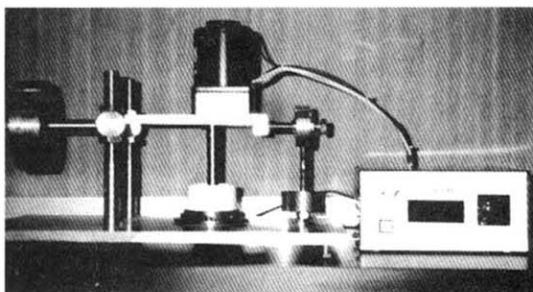


Figure 6. 제작된 마모시험기

2% 염산 리도카인(epinephrine 1 : 100,000)을 침윤 마취 하였다. 좌측 대퇴부를 약 13cm 가량 수직절개 한 후 골반부위로부터 무릎관절부위를 향하여 약 1cm 간격으로 TiN/Ti, ZrN/Ti, Ti, 316 LVM 순으로 두 번 반복하여 총 8개를 식립한 후 흡수성 봉합사로 봉합하고 수술부위를 tetracycline연고로 도포하였다. 시술 직후에 lincomycin 600mg을 근육주사하고 하루에 600mg씩 4일간 근육주사 하였다.

임프란트/골 계면간의 회전제거력(removal torque) 측정을 위하여 성견 4마리의 대퇴골에 매식 하였는데, 세 마리에는 마리당 4종류 임프란트를 2개씩 8개를 그리고 다른 한 마리에는 1개씩 4개를 조직학적 관찰을 위한 임프란트 매식과 동일한 방법으로 매식하였다.

(2) 임프란트/골 계면에 대한 조직학적 관찰

임프란트 매식 45일, 90일 후에 실험동물을 각각 희생시켰으며, 조직표본제작을 위해 대퇴골을 적출한 직후 70% alcohol로 고정하여 조직변화를 최소화 하였다. 적출한 대퇴골에 방사선 사진을 촬영하여 임프란트 장착을 확인한 다음 골절편을 제작하였다. 골절편을 70% alcohol에 6일간 고정하고 흐르는 물에 1일간 수세한 후 villanueva bone stain용액에 3일간 침적하여 염색을 시행하였다. 70%, 90%, 95%, 100% I, 100% II, 100% III, 100% IV에 각 12시간씩 탈수시킨 다음 acetone과 spurr resin의 혼합체로 투명 및 침투를 시행하였다. spurr resin에 포매한 후 진공

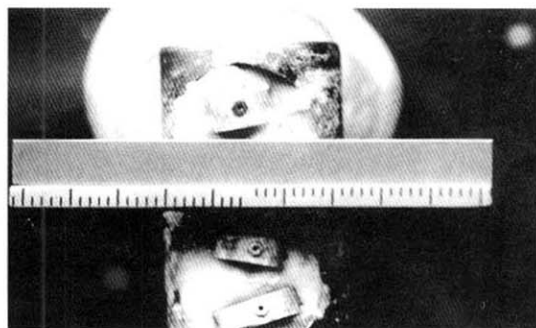


Figure 7. 회전제거력 시험장치에 레진으로 고정된 시편들

상태의 실온에서 2일 동안 방치한 다음 70℃ 항온기에서 1일간 유지하였다가 실온에서 경화시켰다. 경화된 절편을 저속회전 diamond wheel saw(South Bay Technology inc.)를 사용하여 80-100 μ m 두께로 연속 절단한 다음, 연마기(Omnilap 2000, South Bay Technology Inc.)를 사용하여 20 μ m 두께로 연마한 후 덮개유리로 봉입하고, 임프란트/골 계면에서의 조직학적 소견을 광학현미경하에서 관찰하였다.

(3) 임프란트의 회전제거력 측정

임프란트 매식 90일 후에 실험동물을 희생시켜 연조직을 절개하고, 임프란트 상부에 회전제거력 측정을 위해 연결하는 암나사가 정확히 결합될 수 있도록 임프란트 상부의 증식된 골조직을 깨끗이 제거한 후 저속 diamond wheel saw로 대퇴골을 절단하여 각각의 시편을 분할하였다. 증류수를 적신 거즈로 시편을 덮어 시편의 건조를 방지하였고 회전제거력 측정을 마칠 때까지의 시간을 3시간이 넘지 않도록 하였다. 임프란트 상부의 육각형 돌출부와 긴밀하게 연결될 수 있는 암나사가 중심에 있고 중심으로부터 눈금이 표시된 막대를 임프란트 상부의 육각형 돌출부에 끼우고 가해지는 힘의 방향에 직각이 되도록 막대를 수평으로 위치시킨 후 레진을 이용하여 분할된 골절편을 zig에 고정하였다(Figure 7). 최대하중 100kg.f와 cross head speed 3mm/min.로 만능인장 시험기(Autograph, Shimadzu Co, AGS-1000D Series,

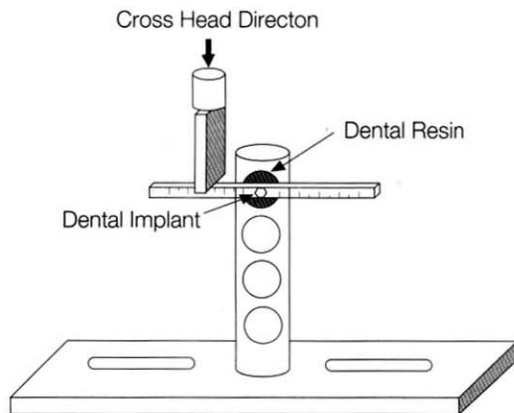


Figure 8. 회전제거력 시험장치의 모식도

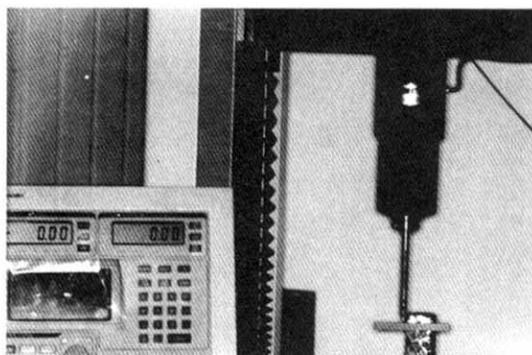


Figure 9. 회전 제거력 시험을 위한 만능인장시험기 (Autograph, Shimadzu Co, AGS-1000D Series, Japan)

Japan)를 조정하고, 시편에 연결된 막대의 중심으로 부터 2cm 떨어진 지점에 임프란트가 풀리는 방향으로 수직하중을 가하였다(Figure 8, 9). 임프란트와 골

의 분리가 최초로 일어나는 기시점의 회전 제거력을 각각 기록한 후 각 군간의 차이를 paired t-test로 분석하였다.

III. 연구성적

1. 마모시험 결과

각 시편에 대한 내마모성을 평가하기 위하여 최초로 약 $0.1\mu\text{g}$ 정도의 무게 감소량이 측정된 회전수를 비교한 결과 Ti의 경우 대략 1,000cycle, TiN/Ti는 8,000 cycle, ZrN/Ti는 6,000cycle이었으며, TiN/Ti, ZrN/Ti, Ti순으로 높게 나타났다. 초경 피막이 손상된 후 TiN/Ti, ZrN/Ti의 연마 회전수에 대한 무게감소는 거의 직선적으로 증가하였으며 그 무게감소비($\mu\text{g}/\text{cycle}$)를 나타내는 기울기는 각 군간에 동일한 양상

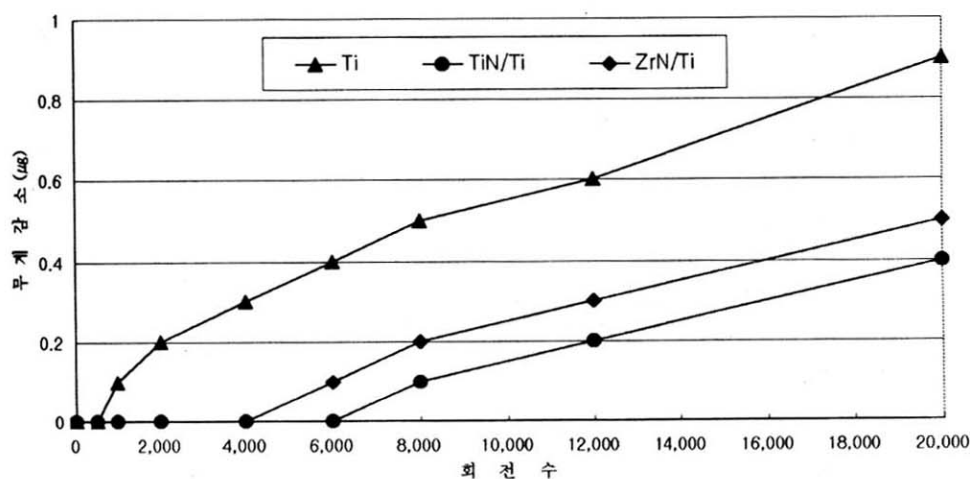


Figure 10. 각 시편들의 연마회전수에 따른 무게감소 변화

Table 3. HEPA1C1C7 세포에 대한 독성반응 평가

	배양전(cell/ml)	4일 배양 후(cell/ml)
Ti	1×10^4	$(268 \pm 5) \times 10^4$
TiN/Ti	1×10^4	$(257 \pm 5) \times 10^4$
ZrN/Ti	1×10^4	$(256 \pm 14) \times 10^4$
316LVM	1×10^4	$(257 \pm 27) \times 10^4$
대조군	1×10^4	$(274 \pm 28) \times 10^4$

Table 4. HEPA1C1C7 세포에 대한 각 시편군간의 통계학적 분석

	Ti	TiN/Ti	ZrN/Ti	316LVM	대조군
Ti		p>0.1	p>0.1	p>0.1	p>0.1
TiN/Ti			p>0.1	p>0.1	p>0.1
ZrN/Ti				p>0.1	p>0.1
316LVM					p>0.1

을 보였다(Figure 10).

과의 차이에 통계학적 유의성이 없었다(Table 6).

2. 독성반응도

(1) HEPA1C1C7 세포에 대한 독성반응

배양전과 비교할 때 모든 군에서 공히 세포수의 증가를 확인할 수 있었으며(Table 3, Figure 11) 침적된 시편의 종류에 따른 차이 및 대조군과의 차이에 통계학적 유의성이 없었다(p>0.1)(Table 4).

(2) CCD 세포에 대한 독성반응

배양전과 비교할 때 모든 군에서 공히 세포수의 증가를 확인할 수 있었고(Table 5, Figure 12), 침적된 시편의 종류에 따른 차이(p>0.1) 및 대조군(p>0.05)

3. 동물실험 결과

(1) 조직학적 소견

① 매식 45일후의 소견

Ti 임플란트의 경우 피질골부에서는 일부를 제외하고 연조직의 개재 없이 피질골에 의하여 결합 지지되었으며, 수질부에서는 소량의 미성숙골과 골수 조직들에 의하여 지지되고 있었다(Figure 13-a,b).

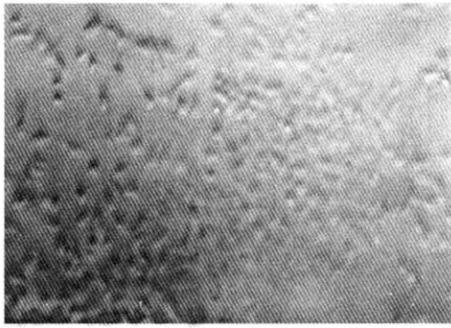
TiN/Ti 임플란트의 경우 피질골부에서는 연조직의 개재 없이 피질골에 의하여 결합지지 되었으며, 특히 피질골 직하부에서는 왕성한 신생골 형성과 더불어 임플란트가 신생골에 의하여 결합 지지되는 양상을

Table 5. CCD 세포에 대한 독성반응 평가

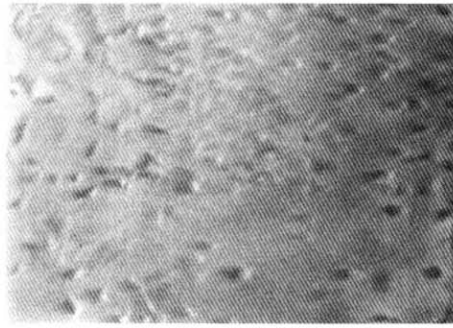
	배양전(cell/ml)	4일 배양 후(cell/ml)
Ti	1×10^4	$(35 \pm 2) \times 10^4$
TiN/Ti	1×10^4	$(37 \pm 4) \times 10^4$
ZrN/Ti	1×10^4	$(35 \pm 4) \times 10^4$
316LVM	1×10^4	$(39 \pm 4) \times 10^4$
대조군	1×10^4	$(48 \pm 6) \times 10^4$

Table 6. CCD 세포에 대한 각 시편군간의 통계학적 분석

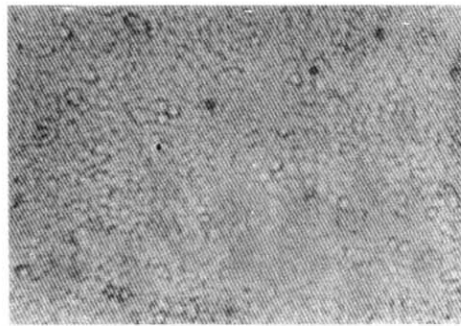
	Ti	TiN/Ti	ZrN/Ti	316LVM	대조군
Ti		p>0.1	p>0.1	p>0.1	p>0.05
TiN/Ti			p>0.1	p>0.1	p>0.05
ZrN/Ti				p>0.1	p>0.05
316LVM					p>0.05



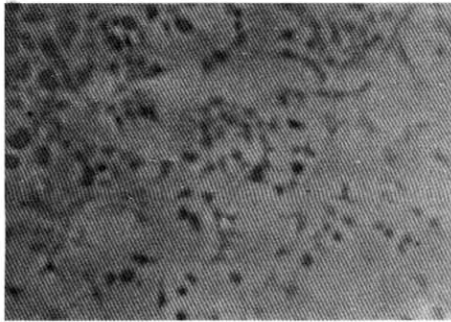
a



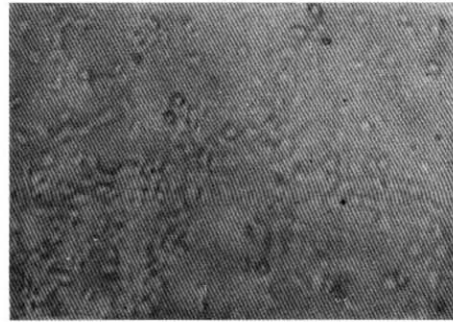
b



c



d



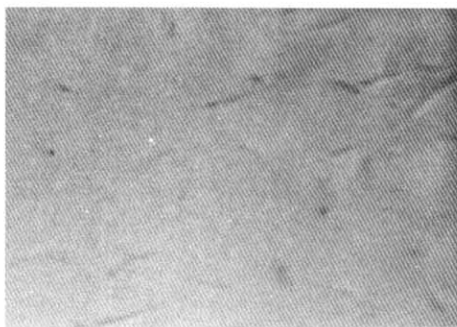
e

Figure 11. 배양된 HEPA1C1C7 세포(배율: $\times 40$)
(a; Ti, b; TiN/Ti, c; 대조군, d; ZrN/Ti, e; 316LVM)

보였다(Figure 13-c,d).

ZrN/Ti임프란트의 경우 피질골부에서는 연조직의 개재 없이 피질골에 의하여 결합 지지되었으며, 수질

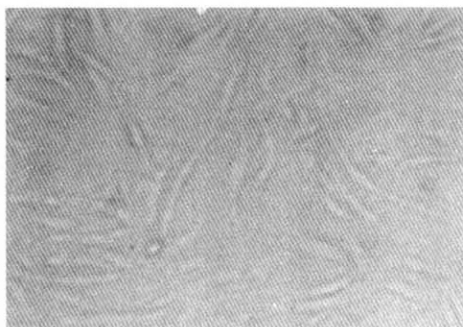
부에서는 미성숙골에 의해 지지되고 그 주위에 골수 조직들과 산재된 여러 연조직 성분들이 관찰되었다 (Figure 14-a,b).



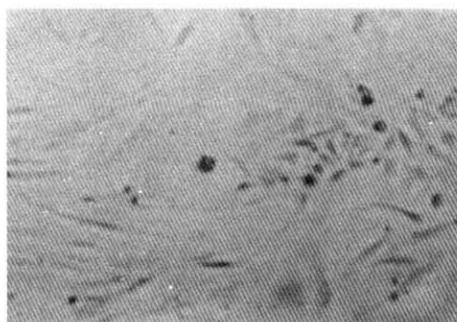
a



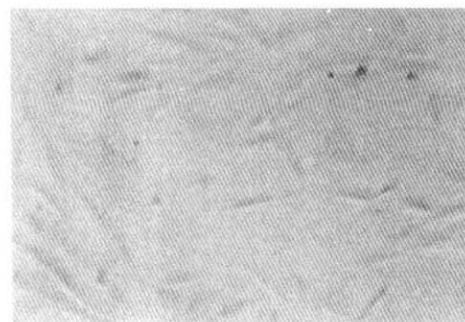
b



c



d



e

Figure 12. 배양된 CCD 세포(배율: $\times 40$)
(a; Ti, b; TiN/Ti, c; 대조군, d; ZrN/Ti, e; 316LVM)

316 LVM임프란트의 경우 임프란트와 피질골 및 수질골의 계면 사이에 연조직이 개재되어 있었다 (Figure 14-c,d).

② 매식 90일후의 소견
Ti임프란트의 경우 피질골부에서는 새로 형성된 미성숙 골에 의하여 임프란트가 결합되어 있었고, 수

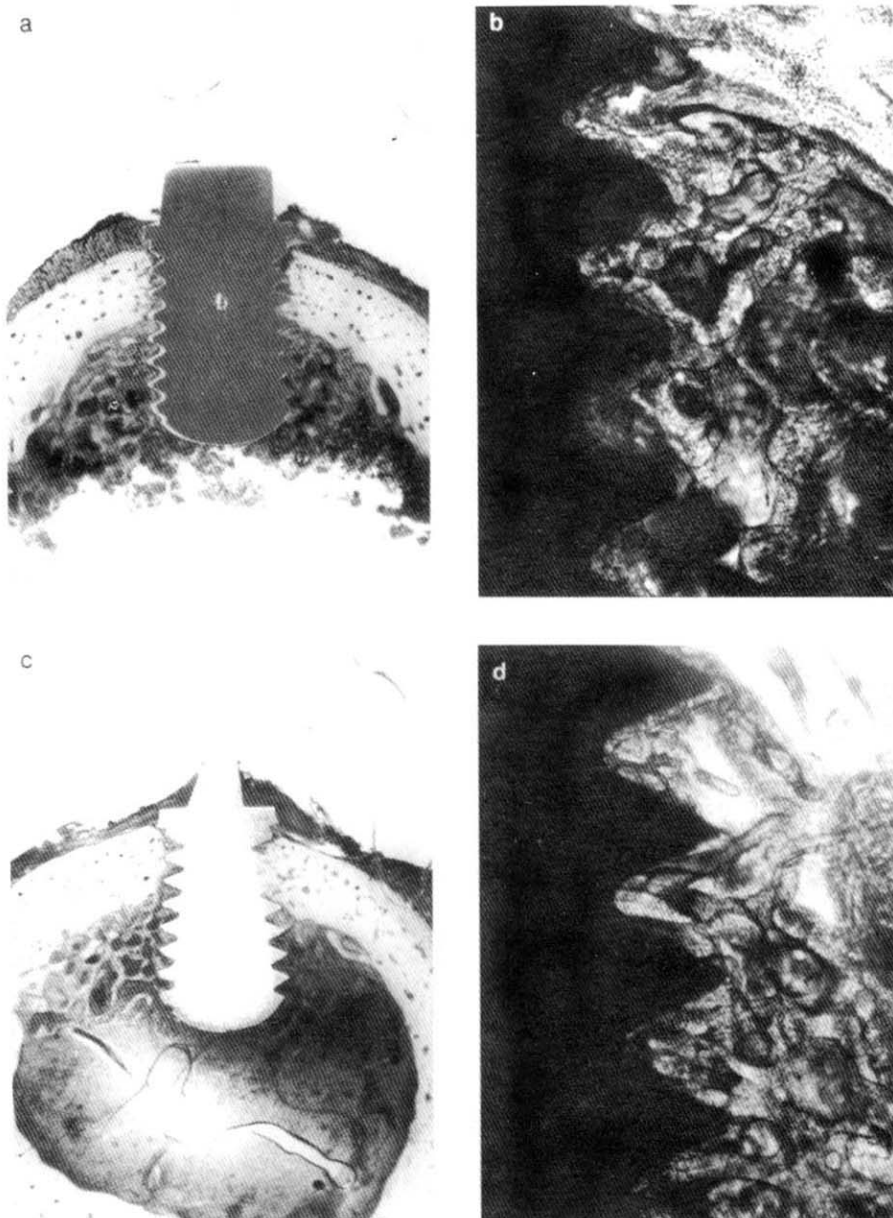


Figure 13. 매식 45일후의 광학현미경 사진(좌: $\times 7$, 우: $\times 40$)
(a,b; Ti, c,d; TiN/Ti)

질부에서도 임프란트의 거의 모든 외면이 미성숙 신생골에 의하여 결합 지지되었으며, 골수강은 전체적으로 신생 미성숙골에 의해 채워져 가는 양상을 보였다(Figure 15-a,b).

TiN/Ti임프란트의 경우 수질부 뿐만 아니라 피질골부에서도 신생골에 의하여 임프란트가 접합 지지되는 소견을 보였으나 신생골들은 주위의 성숙골에 비하여 그 밀도가 떨어지는 미성숙골의 형태로 관찰

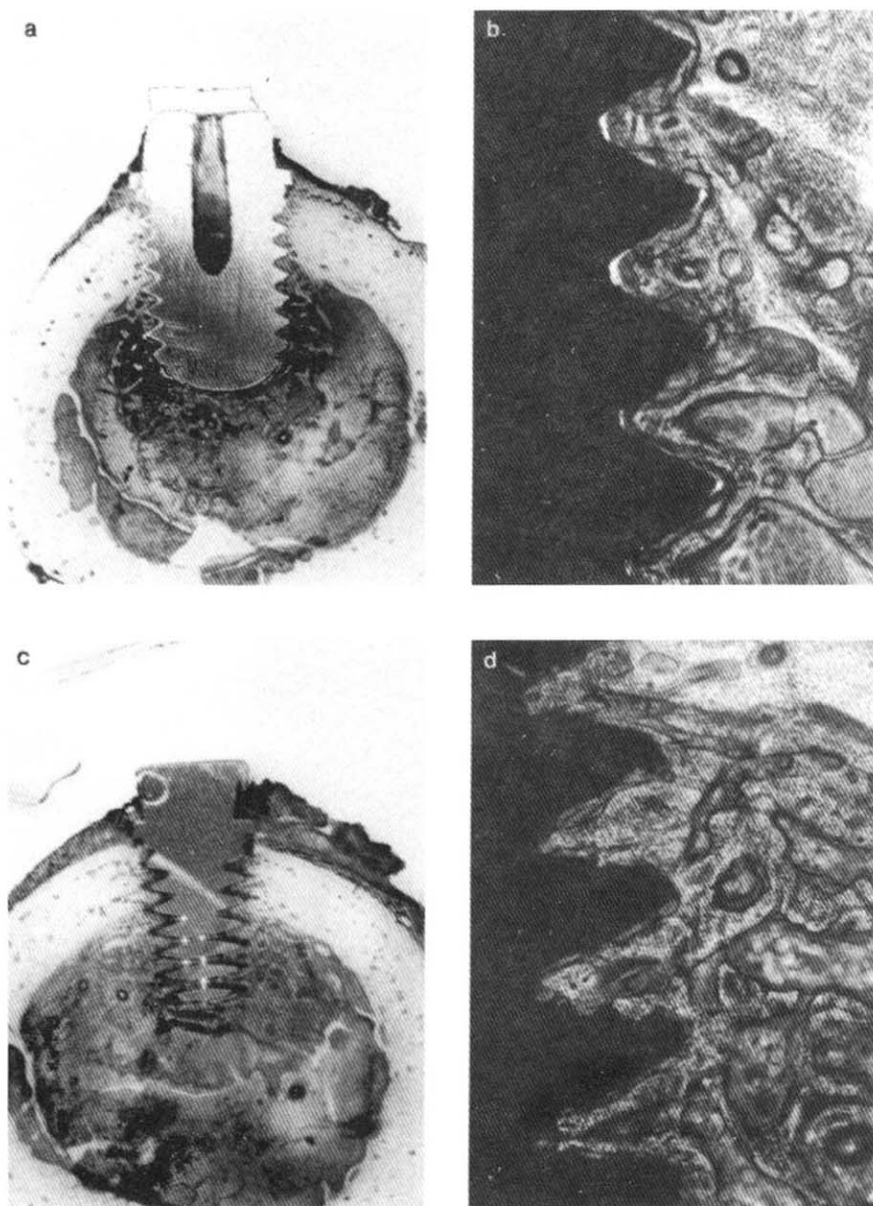


Figure 14. 매식 45일후의 광학현미경 사진(좌; $\times 7$, 우; $\times 40$)
(a,b; ZrN/Ti, c,d; 316LVM)

되었다(Figure 15-c,d).

ZrN/Ti임프란트의 경우 피질골의 절단면과 대퇴골 상부의 골막에서 기원한 것으로 보이는 신생 미

성숙 층판골에 의하여 임프란트가 지지되어 있었으며, 수질부에서는 임프란트의 거의 모든 외면이 다수의 골세포와를 지닌 해면골에 의해 둘러 쌓여 있었

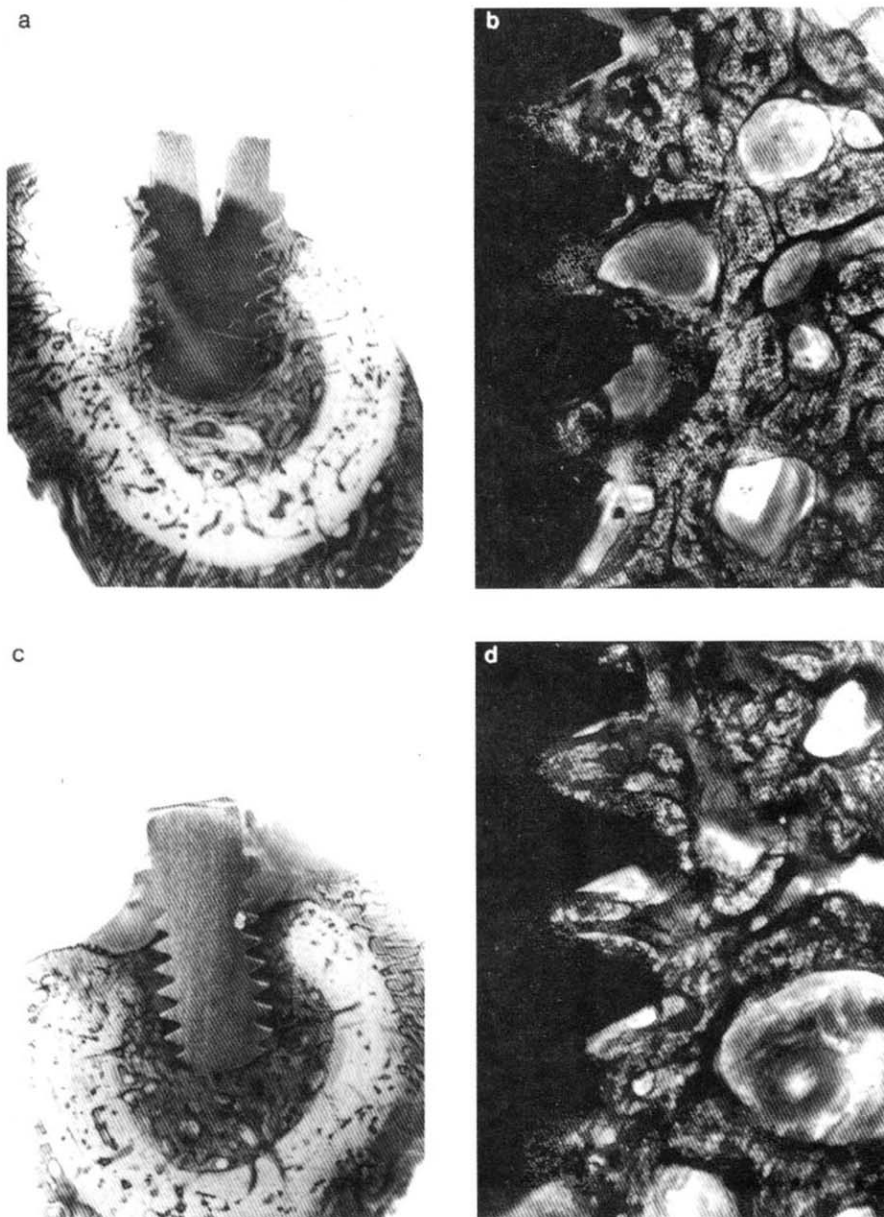


Figure 15. 매식 90일후의 광학현미경 사진(좌: $\times 7$, 우: $\times 40$)
(a,b; Ti, c,d; TiN/Ti)

으며, 그에 따라 순수한 골수조직은 상대적으로 그 양이 45일군에 비하여 현저히 감소된 소견을 보였다 (Figure 16-a,b).

316 LVM임프란트의 경우 피질골과 임프란트 사이

에 개재된 연조직들이 45일군에 비해 다소 감소한 양상을 보였으나, 수질부의 해면골과 임프란트사이에서는 거의 모든 임프란트의 외면을 따라 연조직의 개재가 관찰되었다(Figure 16-c,d).

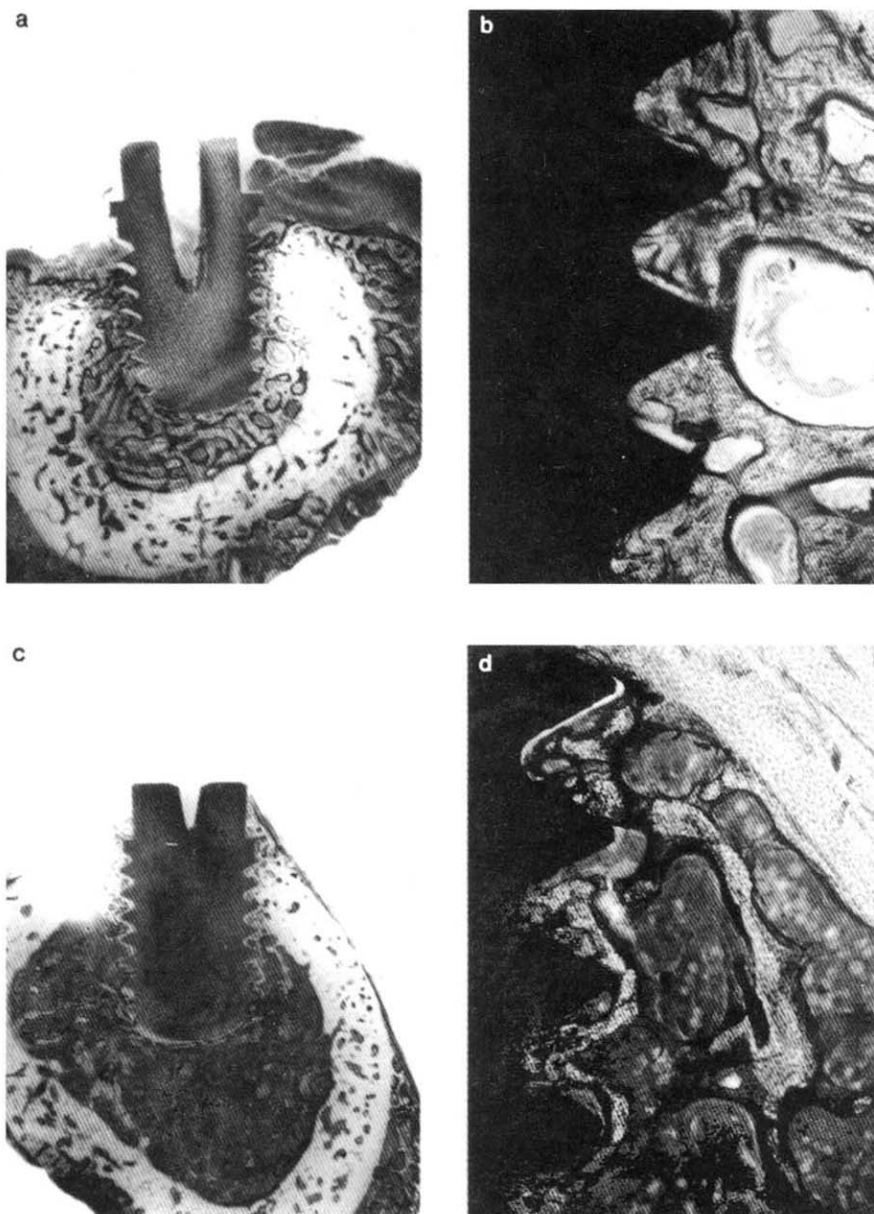


Figure 16. 매식 90일후의 광학현미경 사진(좌; $\times 7$, 우; $\times 40$)
(a,b; ZrN/Ti, c,d; 316LVM)

(2) 임플란트의 회전제거력

매식 90일 후 Ti, TiN/Ti, ZrN/Ti, 316LVM 임플란트의 회전제거력을 만능인장시험기로 측정한 결과 Ti

임플란트는 $42.9 \pm 11.7 \text{ N.cm}$, TiN/Ti임플란트는 $64.1 \pm 18.4 \text{ N.cm}$, ZrN/Ti임플란트는 $48.3 \pm 13.4 \text{ N.cm}$, 316LVM임플란트는 $27.9 \pm 7.9 \text{ N.cm}$ 의 회전제거력을

Table 7. 각 임프란트 소재의 회전 제거력

	Mean \pm S.D.
Ti	42.9 \pm 11.7 N,cm
TiN/Ti	64.1 \pm 18.4 N,cm
ZrN/Ti	48.3 \pm 13.4 N,cm
316LVM	27.9 \pm 7.9 N,cm

Table 8. 각 시편군간의 회전제거력 차이에 대한 통계학적 분석

	Ti	TiN/Ti	ZrN/Ti	316LVM
Ti		p>0.05	p>0.05	p>0.05
TiN/Ti		p>0.05	p>0.05	p>0.05
ZrN/Ti				p>0.05
316LVM				

보였다(Table 7). 각 군간의 차이를 통계학적으로 분석한 결과(Table 8) TiN/Ti군이 Ti군보다 유의성있게 높았으며($p<0.05$), ZrN/Ti군과 Ti군 및 TiN/Ti군 간의 차이에는 유의성이 없었고($p>0.05$), 316LVM군은 다른 세 군에 비해 유의성 있게 낮은 회전제거력을 보였다($p<0.05$).

IV. 총괄 및 고안

골유착 개념의 확립과 매식술식 및 재료공학의 발전에 따른 매식재료의 개발은 치과임프란트의 빠른 발전과 임상적용을 확대시키는 계기가 되었다. 골유착이란 살아있는 골조직과 힘을 받고 있는 임프란트 표면 사이에 구조적, 기능적으로 직접적인 접촉을 이루고 있는 상태를 의미하며, 골유착을 위해 임프란트가 가져야 할 물리적, 생물학적 성질들은 그 기능에 따라 무독성, 내마모성 및 내충격성, 우수한 기계적 강도, 생물학적 친화성, 높은 피로강도, 골과 유사한 탄성계수, 골유도능을 갖는 표면구조, 잇몸과 접촉하는 부분의 낮은 표면조도, 골 고정력과 결합력을 최대화할 수 있는 최적 설계 등이 포함된다^{2,3,38,39}). 임프란트매식 후 임프란트-골 계면 및 주위 골의 골결합력과 골밀도를 높이기 위하여 임프란트 크기, 표면거칠기, 표면구조 등 임프란트 형상에 관한 연구가 이

루어져 왔고,^{40,41,42} 임프란트 매식 후 발생하는 응력을 줄이기 위하여 임프란트 소재의 탄성계수를 뼈와 유사하게 만들려고 노력하여 왔다. 또한, 임프란트의 인체내에서의 독성 여부는 임프란트 표면특성과 직접적인 관계를 갖고 있으므로 임프란트 표면의 생물학적 안정성 향상을 위한 표면변경 피복기술에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다.

지금까지 생체적합성과 기계적 성질이 우수한 티타늄과 세라믹이 임프란트 재료로 가장 많이 사용되고 있으나, 티타늄은 조직 내에서 부식에 의한 미세한 물리적 결합에 의해 매식체 파절의 원인이 되기도 하며 표면의 용해나 마모된 입자들로 인한 금속이온의 유리가 주위조직에 국소적 자극을 일으킬 수 있고 골조직과 직접적인 결합에 문제점을 야기할 수 있다^{11,28}). 따라서 임프란트의 모체는 기계적 성질이 우수한 티타늄을 사용하고 그 표면의 생체적합도를 높이기 위해 표면을 세라믹으로 피복하는 방법들이 다양하게 연구되어 왔다. 생물활성 세라믹에 속하는 TiN, ZrN과 같은 질화물 피복층은 티타늄에 비하여 내마모성과 내부식성이 매우 높고, 알루미늄(Al_2O_3), 지르코니아(ZrO_2)와 같은 산화물에 비해 균질한 피복면을 얻기가 용이하여 임프란트에 적용이 가능하다^{22,23,33}).

본 연구는 생물활성 질화물로 피복된 TiN/Ti,

ZrN/Ti와 순수 Ti, 316LVM (stainless steel)을 상호 비교 평가하고자 하였는데, 순수 Ti은 치과용 임프란트에 가장 많이 사용되는 재료이며 이미 선행들의 많은 연구가 있었기에 본 연구의 실험재료로 사용하였고, 이온도금법을 이용한 피복시 모재와의 부착력이 뛰어나고 균일한 세라믹막을 얻을 수 있다는 Auner⁴³⁾나 Collison³⁰⁾ 등의 연구결과에 근거하여 Ti 표면에 이온도금법의 일종인 저온아크증착법을 이용하여 TiN/Ti과 ZrN/Ti시편을 제작하였다. 316LVM은 stainless steel강 중 순도가 높고 가공이 용이하며 기계적 강도가 높고, 몰리브덴의 첨가로 내식성이 높으며, 최대 탄소함량을 0.03%이하로 제한하여 부식 저항 또한 강하기 때문에 인공관절, 접골용 금속판 등 생체재료로 널리 쓰이는 재료중의 하나인 바 본 실험재료로 선택하여 이상의 재료들과 상호 비교하고자 하였다.

이온도금법^{23,31,43)}을 이용한 생분활성 질화물피복은 인체 내에서 금속재료에 비해 거부반응을 일으키지 않고 높은 마모저항이 요구되는 부위에 응용되어 왔다. 이온도금법에 의한 표면피복은 플라즈마 속에서 이온에너지, 효과적인 이온주입량 및 표면의 화학적 조성을 조절할 수 있기 때문에 코팅면의 균열형성이나 낮은 접착력과 같은 문제를 해소할 수 있고 마모저항을 높힐 수 있다^{44,45)}. 또한, 도금chamber내에서의 세정과정중에 얻어지는 확산층 형성때문에 종래의 진공증착이나 습식도금에 비하여 밀착력이 50-100배 뛰어나며, 방전에 의한 활성화 효과로 균일한 화합물 막을 쉽게 얻을 수 있다^{45,46)}.

이온도금법 중의 하나인 저온 아크증착법은 고진공 중에서 코팅 전에 아르곤가스를 이온화시켜 금속 표면을 sputtering하기 때문에 소위 건식 표면 etching이 가능하고, 피복시 sputtering되어 나오는 코팅재에 이온에너지를 가함으로써 다른 방법보다 모재에 대해서 높은 결합력과 고밀도의 피복층을 얻을 수 있고, 마모 및 부식저항을 높힐 수 있으며, 피복할 소재를 360°자전과 공전시킬 수 있어 복잡한 형상의 구조물에도 피복이 가능하고, 피복 전 후의 조성과 순수성이 동일하게 나타나는 등의 장점을 갖고 있어^{22,30,44)} 본 연구의 실험재료 피복과정에 이용하였다.

단일 원자층수준까지 화학적 조성을 규명할 수 있는 표면분석기인 Auger Electron Spectroscopy(AES)는 금속의 산화, 표면의 불순물침입, 오염도, 특정 화합물에서 다른 특정 화합물로 변화될 때 일어나는 미세한 표면의 변화까지도 세밀히 관찰할 수 있는 광전자 분석기로서 다른 표면분석기에 비교하여 낮은 에너지에서도 수 Å 단위까지 분석할 수 있어⁴⁷⁾ 본 연구에서도 티타늄 표면에 저온아크증착법으로 TiN과 ZrN을 이온도금한 후 표면도금여부를 확인하기 위하여 AES를 사용하여 분석하였다.

AES에 의한 표면분석 결과 TiN이온도금시편의 경우 결정구조는 Ti와 N의 조성비가 50 : 50으로 안정된 face centered cubic구조를 보였으며, 이온도금층과 티타늄 모재와의 경계에서는 피복전 티타늄표면의 산화막이 뚜렷하게 형성되어 있음을 볼 수 있었고, 산소는 비대칭 Gaussian 분포를 보이며, Ti와 N이 계면에서 피복면과 모재내로 깊게 확산되어 있음을 확인할 수 있었는데 이는 Blattner등⁴⁴⁾의 TiN피복면에 대한 AES분석 결과와 일치하였다. ZrN이온도금시편의 경우 TiN에 비하여 Zr과 N의 조성비 차이가 크고 조성비의 균일성도 안정되지 못하였으나, 피복전 티타늄표면의 산화막은 TiN이온도금 계면에서와 같이 뚜렷하게 형성되어 있음을 볼 수 있었고 Zr과 N이 계면에서 피복면과 모재내로 깊게 확산되어 있음을 확인할 수 있었다.

TiN과 ZrN 이온도금두께를 결정짓는 계면까지 도달하는데 걸리는 sputtering시간은 TiN의 경우 약 90분, ZrN은 75분 정도였는데, 이 차이는 TiN과 ZrN의 sputtering rate의 차이에 의한 것으로 TiN이 ZrN보다 이온도금층의 밀도와 경도 및 마모도가 높음을 시사하였다.

본 연구에서 티타늄과 질화물 이온도금된 티타늄의 마모특성을 비교한 결과, 피복면의 화학적 조성차이에 따라 마모저항도는 TiN/Ti, ZrN/Ti, Ti순으로 나타났으며, TiN/Ti과 ZrN/Ti의 경우 질화피막이 손상된 후 티타늄 모재가 노출된 이후부터 Ti의 감소율은 Ti의 마모특성과 동일하게 나타났다. 이러한 결과는 TiN이온도금된 소재의 경우 모재와의 강한 부착력 그리고 낮은 마찰력과 마모도를 갖는 기계적 안

정성을 가지고 있다고 한 Kant 등⁴⁶⁾과 Grant³³⁾, 그리고 피복전에 비해 내부식성과 내마모성이 상당히 개선되었다고 보고한 최 등⁴⁸⁾의 결과를 지지하였다. ZrN과 TiN의 경도가 각각 2000, 2000-2200HV임을⁴⁹⁾ 고려할 때 이온도금면의 마모저항은 그의 경도와 밀접한 관계를 갖고 있음을 알 수 있었다. TiN이 이온도금면의 모재에 대한 부착력이 scratch test결과와 밀접한 관계가 있음을 확인함으로써 코팅면의 부착력과 마모저항공간에 상호 관련성이 있음을 암시한 Gyarmati 등³⁵⁾의 연구결과를 고려할 때 본 연구에서 TiN과 ZrN간의 정도 차이는 크지 않으나 TiN의 마모저항이 훨씬 높게 나타난 것은 TiN이온도금층이 강한 밀착력을 지니고 있음을 암시하였다.

생물활성 질화물피복시편의 생체 적합성을 평가하기 위하여 본 연구에서는 독성에 매우 민감하고 성장이 빠른 HEPA1C1C7 세포와 독성에 덜 민감하고 성장이 늦은 CCD 세포를 사용하였는데, 두 세포에 대한 단기간의 독성반응 조사에서는 대조군 및 시편군간에 유의성있는 차이를 보이지 않음으로써 ($p>0.1$) 모든 시편에 세포독성이 없는 것으로 나타났는데, 이는 TiN이온도금면의 생체적합성을 평가한 실험에서 세포의 성장이나 생존에 어떠한 유해반응도 없음을 보고한 Brauner³⁶⁾의 연구결과, 그리고 TiN이온도금층과 비슷한 구조를 이루고 있는(Ti, Al, V)N 이온도금된 Ti6Al4V소재를 3일간 MTT독성실험한 결과 세포적합성은 Ti와 큰 차이가 없었지만 피복된 Ti합금의 표면 특성이 초기 세포부착에 더 유효하다고 보고한 Grant 등³³⁾의 연구와 맥락을 같이 하였다. 316LVM의 경우 장기간 매식시 합금의 독성반응이 있음을 관찰한 Hilderbrand 등⁵⁰⁾의 결과와는 다르게 본 실험에서는 316LVM이 다른 시편들과 비슷한 독성반응시험결과를 보인 것은 배양기간이 짧았던 점에서 기인된 결과로 사료된다.

골조직내 임프란트를 매식한 후 일차적인 고정은 치밀골부위에서 얻고 이때 골수조직의 빠른 골형성으로 고정된 후 이차적으로 치밀골조직의 피사된 부위의 골개조가 일어난다⁵¹⁾. Albreksson 등⁵²⁾은 매식된 임프란트가 성공적으로 구강내에서 유지되기 위해서는 골과 임프란트의 계면에서 골유착이 일어나

야 한다고 하였다. 이는 섬유성조직의 개재없이 골조직과 임프란트의 직접적인 결합을 의미한다.

골과 임프란트 계면의 결합력을 평가하기 위한 방법으로는 골밀도 측정을 위해 방사선촬영을 하는 방법, 임상적인 조사방법으로 동요도를 측정하는 방법, 골과 임프란트계면에서의 섬유성조직의 유무를 광학현미경을 이용하여 조사하는 방법 그리고 매식되어 있는 임프란트에 기계적으로 회전제거력을 가해 그 최대 골유착 파괴강도를 측정하는 방법 등이 있다.

본 연구에서는 임프란트와 골과의 직접적인 골결합능을 평가하기 위하여 골과 임프란트계면에서의 섬유성조직의 개재유무를 조직학적으로 관찰하고 임프란트의 회전제거력을 비교하고자 하였다. 조직학적 관찰을 위한 본 연구에서는 성견의 대퇴골에 네 종의 임프란트시편을 각각 매식하고 매식 45일, 90일 후 실험동물을 희생시켜 연마표본을 제작한 후 광학 현미경하에서 임프란트-골 계면에서의 매식기간의 차이에 따른 조직변화와 재료간의 조직학적 차이를 관찰하였다. 성견의 대퇴골에 임프란트를 매식한 이유는 동시에 다수의 임프란트를 매식할 수 있고 손상없는 대퇴골에 임프란트를 매식함으로써 치밀골, 잘 발달된 해면골, 그리고 골수조직과 접해서 계면을 형성하는 과정을 쉽게 관찰할 수 있으리라 생각되었기 때문이다. 매식 45일 후와 90일 후에 조직표본을 제작한 배경은 임프란트식립 후 3개월 이상 경과한 경우에는 기능 및 비기능 매식체간의 골부착정도의 차이는 거의 없다는 보고⁵³⁾와 골형성 초기에 형성되는 세망섬유성골(wooven bone)은 적절한 환경 하에서 기능을 담당할 수 있는 총판골로 대체되며 그 기간은 토끼가 6주, 개가 12주, 사람이 18주라는 보고⁵⁴⁾를 고려하였기 때문이다.

본 연구에서는 신생골의 형성정도, 즉 기존 골조직과 신생골조직을 구분하기 위해 신생골 부위가 기존의 주위골 보다 진하게 염색되는 Villanueva bone stain을 사용하여 관찰하였는데, Ti에서는 45일군의 피질골부에 약간의 연조직 개체가 있었으나 TiN/Ti, ZrN/Ti에서는 연조직의 개재가 없었고, 316LVM는 연조직 개체가 있어 임프란트가 연조직에 의해 둘러싸여 있는 양상을 보였다. 이는 대부분의 스테인리

스강 및 코발트 합금은 골내에 매식시 거부반응에 의하여 빠른 속도로 섬유성 피막이 형성됨을 보고한 Ducheyne⁵⁵⁾의 관찰조건과 동일하였다.

Ti, TiN/Ti, ZrN/Ti는 45일군에서 골에 의하여 지지되었으며 수질부에서 주로 신생골의 형성이 관찰되고 90일군에서는 피질골부 및 수질부에서 신생골 형성에 의한 매식체의 지지조건이 관찰되었다. ZrN/Ti의 경우 Ti에 비해 신생골의 양과 성숙도가 더 좋아 보이나, TiN/Ti의 90일군의 경우 신생골들이 밀도가 떨어지는 미성숙골의 형태로 관찰되었고, Ti나 ZrN/Ti에 비해 신생골의 성숙도가 떨어지는 양상을 보였다. 이는 임프란트매식시 피질골의 과도한 손상이나 임프란트의 불완전한 고정 등의 문제가 골의 회복속도에 영향을 끼친 결과로 추정된다.

1987년 Johansson 등⁵⁶⁾이 임프란트의 골결합력 측정을 위해 torque gauge manometer를 이용하여 회전제거력을 측정 한 이후 많은 연구에서 이 방법이 사용되어 왔다. 일반적으로 회전제거력에 영향을 미치는 요소로서 임프란트 매식부위의 골질, 임프란트 재료의 생체적합성, 임프란트가 매식될 조직의 상태, 그리고 임프란트의 형태 및 표면의 상태 등이 포함된다⁵⁶⁾. Torque gauge manometer를 이용한 방법은 실험동물의 체내에 매식된 상태로 즉시 측정할 수 있다는 장점이 있으나 힘을 가할 때 회전축의 고정 이 쉽지 않고 손으로는 일정한 힘을 가할 수 없다는 문제점이 있다. 이는 대부분의 생체조직이 점탄성 물질(viscoelastic material)이므로 파괴강도를 측정할 때 변형속도(strain rate)가 다르면 동일샘플에서 파괴강도가 달라진다는 기본원리에 비추어 볼 때 측정된 수치의 신뢰도에 문제가 있을 수 있으며, 또한 움직이는 눈금을 통해 수치를 눈으로 확인하는 것도 오차를 유발할 수 있는 한 요인이 될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 만능인장시험기와 이에 고정되는 장치를 고안하여 그 장치에 분할된 시편을 넣고 고정하여 회전제거력을 측정하였는데, 이 방법은 측정장치의 기준이 일정하고 측정수치를 전자화하여 정확히 얻을 수 있는 장점이 있다. 그러나 이 측정방법 또한 임프란트 상부표면에 덮혀있는 골조직을 완전히 제거하지 않을 경우 임프란트를 제거하는 회전막대

의 압나사에 완전한 고정유무 확인과 실험동물 희생 후 회전제거력 측정시까지의 시간경과차이에 따른 오차가 있을 수도 있어 차후 이 실험방법의 보완을 위한 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

Johansson 등⁵⁶⁾의 연구에 의하면 토끼의 경골과 대퇴골에 매식한 임프란트의 3주, 1개월, 3개월, 6개월, 12개월째 소견에서 회전제거력이 1개월에서 3개월 사이에는 많은 증가가 있었으나 3개월 이후 12개월까지는 통계적으로 유의성이 없는 정도의 미미한 증가가 있었다고 보고한 바 있어 본 실험도 조직학적으로 개에서 신생골이 적절한 환경 하에서 기능을 담당하는 충관골로 대체되는 매식 90일 후의 골결합력을 측정하였다. 직경 3.75mm, 길이 6mm의 임프란트를 매식한 본 실험에서 측정된 평균 회전제거력은 TiN/Ti에서 평균 64.1N.cm, ZrN/Ti에서 48.3N.cm, Ti에서 42.9 N.cm, 316LVM에서 27.9N.cm로 나타났는데, 이 결과에 비추어 볼 때 TiN/Ti, ZrN/Ti가 Ti에 비해 골결합력이 더 우수할 것으로 생각되며, 316LVM의 경우 일반적으로 골과 직접적인 결합을 하지 않는 것으로 보고되었음에도 불구하고 Ti에 비하여 그 결합력이 약 60%에 달할 정도의 제거력을 보인 것은 내, 외적인 방해받지 않고 초기고정이 잘 되었고 실험동물이 성장하면서 발생한 소위 기계적 결합에 의한 것으로 사료된다. 특히 질화물도금된 Ti임프란트에서 보여준 높은 회전제거력은 두텁고 안정된 생물활성 세라믹층이 표면에 존재함으로써 Ti표면과 골조직과의 계면에서 발생할 수 있는 다양한 거부반응들을 차단하고 있음을 시사하였다.

본 연구결과를 종합해 보면 생물활성 질화물로 이온도금된 Ti임프란트의 경우 표면의 물리적 특성이 우수하였고, 질화물도금표면이 세포독성반응에 영향을 미치지 않았으며, 연마표면에 의한 골과 임프란트계면의 광학현미경 관찰시 골친화성에 있어 Ti임프란트와 큰 차이 없이 신생골의 형성으로 치유되는 결과를 보였고, Ti에 비해 높은 회전제거력을 보였다. 이러한 연구결과들로 미루어 볼 때 이온도금법을 이용하여 생물활성 질화물로 피복된 Ti은 기존의 Ti임프란트의 단점과 지금까지 많이 연구되어 온 생

활성 세라믹들의 제한점과 문제점들을 개선할 수 있을 것으로 사료된다. 그러나 생불활성 질화물로 도금된 소재의 인체적용을 위해서는 향후 보다 장기간의 세포독성반응 및 생체조직반응, 특히 치은부위의 조직반응에 대한 추가적인 연구가 필요하다 하겠다.

V. 결론

생불활성 질화물로 이온도금된 Ti임프란트의 물리적 특성과 생체 적합성을 평가하기 위해 다음과 같이 시편 제작을 하였다. 마모 및 세포독성실험을 위하여 직경 14mm 높이 2.32mm의 원반형 시편과 동물실험을 위하여 직경 3.75mm 길이 6mm의 나사형 임프란트를 Ti(grade 2)과 316LVM stainless steel로 각각 제작하였다. 저온아크증착(low temperature arc vapor deposition)법을 사용하여 Ti시편들의 표면에 TiN, ZrN으로 이온도금한 후 Auger Electron Spectroscopy에 의한 Ti표면의 이온도금 유무를 확인한 다음 Ti, TiN/Ti, ZrN/Ti 세 종류의 원반형 시편을 사용하여 내마모성검사, HEPA1C1C7 세포와 CCD 세포를 사용하여 세포독성반응을 비교하고, Ti, TiN/Ti, ZrN/Ti, 316LVM 네 종류의 나사형 임프란트를 성전 대퇴골부위에 매식하여 매식 45일 후, 90일 후의 조직학적 소견과 매식 90일 후의 임프란트의 회전제거력을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) 각 시편간의 내마모성을 비교한 결과 내마모성은 불활성 질화물로 피복된 Ti이 피복되지 않은 Ti보다 우수하였으며, TiN/Ti, ZrN/Ti, Ti 순으로 높게 나타났다.
- (2) 각 시편간의 세포독성반응을 비교한 결과 모든 시편에서 배양 전에 비해 뚜렷한 세포의 증가를 보였고, 두 종류의 세포에 대한 각 소재간의 독성반응 차이에는 통계학적 유의성이 없었다($p>0.1$).
- (3) 임프란트-골 계면에 대한 조직학적 관찰결과 316LVM는 매식기간에 관계없이 연조직이 개재되어 있었으나, Ti, TiN/Ti, ZrN/Ti의 45일군에서는 임프란트의 외면을 따라 수질부에서 주로 미성숙 신생골 형성이 관찰되었고, 90일

군에서는 피질골부 및 수질골부에서 신생골 형성에 의한 매식체의 지지소견이 관찰되었다.

- (4) 임프란트-골계면의 회전제거력을 비교한 결과 TiN/Ti, ZrN/Ti, Ti, 316LVM순으로 회전제거력이 우수하였고, TiN/Ti와 ZrN/Ti간의 차이에는 통계학적으로 유의성이 없었으나($p>0.05$), TiN/Ti가 Ti보다 유의성 있게 높았고($p<0.05$), 316LVM는 다른 군에 비해 유의성있게 낮았다($p<0.05$).

이상의 결과는 생불활성 질화물 이온도금된 Ti이 순수 Ti과 생활성 세라믹소재들의 문제점들을 개선할 수 있고 인체에 임상적으로 적용할만 함을 시사하였다.

VI. 참고문헌

1. Brånemark, P.I.: "Osseointegration and its experimental background", *J. Prosthe. Dent.*, 50:399-410, 1983.
2. Albrektsson, T., Jansson, T., and Lekholm, U.: "Osseointegrated dental implants", *Dent. Clin. North Am.*, 30:151-177, 1986.
3. Lemons, J.E.: "Dental implant retrieval analysis", *J. Dent. Educ.*, 52:748, 1988.
4. Brånemark, P.I., Adell, R., Albrektsson, T., Lekholm, U., Lundkvist, S., and Rockler, B.: "Osseointegrated titanium fixtures in the treatment of edentulousness", *Biomaterials*, 4:25-28, 1983.
5. Kazuhisa, B., Kazuma, F., and Tadahiko, I.: "Experimental long-term study of titanium ions eluted from pure titanium miniplates", *J. Biomed. Mat. Res.*, 29:901-904, 1995.
6. Martin, J.Y., Schwartz, Z., Hummert, T.W., and Schraub, D.M.: "Effect of titanium surface roughness on proliferation, differentiation, and protein synthesis of human osteoblast-like

- cells(MG63)", *J. Biomed. Mater. Res.*, 29:389-401, 1995.
7. 송중택: "생체재료로서의 세라믹스", 「월간세라믹스」, 제2호:64-67, 1992.
8. Ducheyne, P., and Lemons(Eds), J.E.: "Bioceramics: Material characteristics versus in vivo behavior", *Annals of the N.Y.Acad. of Sci.*, V,523, 1988.
9. Kasemo, B.: "Biocompatibility of titanium implants: surface science aspects", *J. Prosthet Dent.*, 49:832-837, 1983
10. Bianco, P.D., Ducheyne, P., and Cuckler, J.M.: "Local accumulation of titanium released from a titanium implant in the absence of wear", *J. Biomed. Mater. Res.*, 31:227-234, 1996.
11. Healy, K.E., and Ducheyne, P.: "Passive dissolution kinetics of titanium in vitro", *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 4:117-126, 1993.
12. Norman, C.B., and Vera, C.: "Inhibition of apatite formation by titanium and vanadium ions", *J. Biomed. Mater. Res.: Applied Biomaterials*, Vol. 23, No. A1:13-22, 1989.
13. Bruneel, N., and Helsen, J.A.: "In vitro simulation of biocompatibility of Ti-Al-V", *J. Biomed. Mater. Res.*, 22:203-214, 1988.
14. Callen, B.W., Lowenberg, B.F., Lugowski, S., Sodhi, R.N.S., and Davies, J.E.: "Nitric acid passivation of Ti6Al4V reduces thickness of surface oxide layer and increases trace element release", *J. Biomed. Mater. Res.*, 29:279-290, 1995.
15. 김철영: "바이오세라믹스의 생체친화성", 「월간세라믹스」, 제2호:74-77, 1992.
16. 정창주: "생체관련 세라믹스의 이용 현황과 전망", 「월간세라믹스」, 제2호: 88- 91, 1992.
17. Hench, L.H.: "Bioceramics and the origin of life", *J. Biomed. Mater. Res.*, 23:685-703, 1989.
18. Wachman Jr, J.B., and Haber, R.A.: "Ceramic Films and Coatings", *New Technol. in the CPI*, 39-46, CEP January, 1986.
19. Toshiaki, K., Takashi, N., Masanori, O., Wei-Qi, Y., Tatsuya, G., Takehiro, S., Tadashi, K., and Shiro, M.: "Bone bonding behavior of titanium and its alloys when coated with titanium oxide(TiO₂) and titanium silicate(TiSi₃)", *J. Biomed. Mater. Res.*, 32:149-156, 1996.
20. Filliaggi, M.J., Pilliar, Robert, M., and Abdulla, D.: "Evaluation Sol-Gel ceramic thin films for metal implant application. II. Adhesion and fatigue properties of zirconia films on Ti-6Al-4V", *J. Biomed. Mater. Res.*, 33:239- 256, 1996.
21. Filliaggi, M.J., Pilliar, Robert, M., and Abdulla, D.: "Evaluation Sol-Gel ceramic thin films for metal implant application. I. Processing and structure of zirconia films on Ti-6Al-4V", *J. Biomed. Mater. Res.*, 33:225-238, 1996.
22. Huang, N., Chen, Y., Cai, G., Wang, Z., Yiao, G., Su, H., Liu, X., and Zhen, Z.: "Research on the fatigue behavior of titanium based biomaterial coated with titanium nitride film by beam enhanced deposition", *Surface Coat. Technol.*, 88:127-131, 1996.
23. 김철생: "생체재료로서의 바이오세라믹코팅", 「월간세라믹스」, 제2호:82-87, 1992.
24. Ducheyne, P., Raemdonck, W.V., Heughebaert, J.C., and Heughebaert, M.: "Structural analysis of hydroxyapatite coating on titanium", *Biomaterials*, 7:97-103, 1986.
25. Ronkainen, H., Nieminen, I., and Holmberg, k.: "Evaluation of some titanium-based ceramic coatings on high speed steel cutting tools", *Surface Coat. Technol.*, 49:468-473, 1991.
26. Block, M.S., Kent, J.N., and Kay, J.F.: "Evaluation of hydroxyapatite-coated titanium dental implants in dogs", *J. Oral Maxillofac. Surg.*,

- 45:601-607, 1987
27. Ducheyne, P., Beight, J., Cucker, J., Evans, B., and Radin, S.: "The effect of calcium phosphate coating characteristics on early post-operative bone tissue ingrowth", *Biomaterials*, 11:531-540, 1990.
 28. Ducheyne, P., Radin, S., Heughebaert, M., and Heughebaert, J.C.: "Calcium phosphate ceramic coatings on metallic porous surface: the effect of structure and composition on the electrophoretic deposition, vacuum sintering and in vitro dissolution", *Biomaterials*, 11:244-254, 1990.
 29. Dupuis, R.D.: "Metal organic Chemical Vapor Deposition of III-V Semiconductors", *Science*, 226:623-629, 1984.
 30. Collision, J.C.: "Recent trends in surface treatment using ion beam processes", *Vacuum*, 37:35-39, 1987.
 31. Dearnaley, G.: "Ion Implantation and Ion Assisted coatings for Wear Resistance in Metals", *Surf. Eng.*, 2(3):215-221, 1986.
 32. Hillary, S.L., and Keith, L.: "Ion Beam Plasma Technology for Improved Biocompatible Surface", *MRS BULLETIN*, April, 27-30, 1989.
 33. Grant, D.M.: "Biocompatibility and mechanical properties of low temperature deposited quaternary(Ti,Al,V)N coatings on Ti6Al4V titanium alloy substrates", *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 7:579-584, 1996.
 34. Goode, P.D., Peacock, A.T., and Asher, J.: "A Study of Wear Behaviour of Ion Implanted Pure Iron", *Nucl. Instr. and Meth.*, 209/210:925-931, 1983.
 35. Gyarmati, J.H., JE, E., and Naoumidis, A.: "Scratch Adhesion Test of Reactively Sputtered TiN Coatings on A Soft Sustrate", *Thin Solid Films*, 136:57-67, 1986.
 36. Brauner, H.: "Corrosion resistance and bio-compatibility of physical vapour deposition coatings for dental applications", *Surface coat. technol.*, 62:618-625, 1993.
 37. Quaeysaegens, C., Knuyt, G., and Stals, L.M.: "Residual macroscopic stress in highly preferentially oriented titanium nitride coatings deposited on various steel types", *J. Vac. Sci. Technol.*, A, 25:2462-2469, 1995.
 38. Adell, R., Eriksson, B., Lekholm, U., Brånemark, P.I., and Jemt, T.: "A long term follow-up study of osseointegrated implants in the treatment of totally edentulous jaws", *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, 5:347-358, 1990.
 39. Brånemark, P.I., Zarb, G.A., and Albreksson, T.: "Tissue-integrated prostheses", *Quintessence*, 11-108, 1985.
 40. 김윤만, 김한겸, 서규원: "티타늄 임플란트의 공동의 방향과 위치에 따른 골형성에 관한 실험적 연구", 「치과연구」, 제40권, 제4호:37-57, 1996.
 41. 서규원, 심인보: "티타늄임플란트(나선형) 주 위조직의 초기 골형성에 관한 광학 현미경적 연구", 「치과연구」, 제33권, 제2호:53-60, 1993.
 42. Keller, J.C., Wightman, J.P., and Draughn, R.A.: "Characterizations of titanium implant surface. III", *J. Biomed. Mater. Res.*, Vol. 28:939-946, 1994.
 43. Auner, G., Hsieh, Y.F., and K.R. Padmanabhan.: "Effect of Ion Implantation of Thin Hard Coatings", *Thin Solid Films*, 107:191-199, 1983.
 44. Blattner, R.J., Nadel, S., and Evans Jr, C.A.: "Improved depth resolution in Auger Depth Profiling of Multilayered thin films by reactive ion sputtering", *Surface and Interface analysis*, 1:32-35, 1979.
 45. Yost, F.G., Picraux, S.T., Follstaedt, D.M., Pope, L.E., and Knapp, J.A.: "The Effect of N+Implantation on the Wear and Friction of

- type 304 and 15-5 PH Stainless Steels", *Thin Solid Films*, 107:287-295, 1983.
46. Kant, R.A., Sartwell, B.D., Singer, I.L., and Vardiman, R.G.: "Adherent TiN Films Produced by Ion Beam Enhanced Deposition At Room Temperature", *Nucl. Instr. and Meth. in Physics Res.*, B 7/8:915-919, 1985.
 47. Van, R.W., Ducheyne, P., and Meester, D.E.: "Auger Electron Spectroscopic analysis of hydroxyapatite coatings on titanium", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 6:381-384, 1984.
 48. 최수영, 이선형, 송점식, 이인섭: "TiN판막이 치과도재용 비금속 합금의 표면특성에 미치는 영향에 관한 연구", 「한국생체재료학회 논문집」, 제2호:33-34, 1998.
 49. Yeong Y.G., and Jen F.L.: "Comparison of the tribological characteristics of titanium carbonitride coating films", *Surface Coat. Technol.*, 85:146-155, 1996.
 50. Hilderbrand, H.F., Veron, C., and Martin, P.: "Nickel, Chromium, Cobalt-dental alloys and allergic reactions:an overview", *Biomaterials*, 10:545-548, 1989.
 51. Weiss, M.B., and Rostoker, W.: "Development of a new endo-osseous dental implant. Part I. Animal studies", *J. Prosthet. Dent.*, 46:646-651, 1981.
 52. Albrektsson, T., and Jacobsson, M.: "Bone-metal interface in osseointegration", *J. Prosthet. Dent.*, 57:597-607, 1987.
 53. 박희운, 양재호, 이선형: "치과 임플란트 매식후 조기기능이 임플란트 주위 골조직에 미치는 영향에 관한 연구", 「대한치과보철학회지」, 제 31권, 제1호:101-127, 1993.
 54. Roberts, W.F.: "Bone tissue interface", *J. Dent. Edu.*, 52:804-809, 1988.
 55. Ducheyne, P., and Hasings, G.W.: "Metal and Ceramic Biomaterials", Vol. 1 and 2, Boca Raton, Florida, CRC press, 1984.
 56. Johansson, C., and Albrektsson, T.: "Integration of screw implants in the rabbit: A 1-year follow up removal torque of titanium implants", *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, 2:69-75, 1987.

Surface characteristics and biocompatibility of bioinert nitrides ion plated titanium implant

Kap-Sung Chang¹, Heung-Joong Kim², Joo-Cheol Park³, Byung-Ock Kim¹, Kyung-Yoon Han¹

Dept. of Periodontology¹, Dept. of Oral Anatomy², Dept. of Oral Histology³

College of Dentistry, Chosun University

Even though titanium(Ti) and its alloys are the most used dental implant materials, there are some problems that Ti wears easily and interferes normal osteogenesis due to the metal ions. Ti coated with bioactive ceramics such as hydroxyapatite has also such problems as the exfoliation or resorption of the coated layer. Recent studies on implant materials have been proceeding to improve physical properties of the implant substrate and biocompatibility of the implant surfaces.

The purpose of the present study was to examine the physical property and bone tissue compatibility of bioinert nitrides ion plated Ti. Button type specimens(14mm in diameter, 2.32mm in height) for the abrasion test and cytotoxicity test and thread type implants(3.75mm in diameter, 6mm in length) for the animal experiments were made from Ti(grade 2) and 316LVM stainless steel. Ti specimens were ion plated with TiN, ZrN by the low temperature arc vapor deposition, and the depth profile of the TiN/Ti, ZrN/Ti ion plated surface was examined by Auger Electron Spectroscopy. Three kind of button type specimens of TiN/Ti, ZrN/Ti and Ti were used for abrasion test, and HEPA1C1C7 cells and CCD cells were cultivated for 4 days with the specimens for cytotoxicity test. Thread type implants of TiN/Ti, ZrN/Ti, Ti, 316LVM were implanted on the femur of 6 adult dogs weighing 10kg-13kg. Two dogs were sacrificed for histological examination after 45 days and 90 days, and four dogs were sacrificed for the removal torque test of the implants after 90 days. The removal torque force was measured by Autograph (Shimadzu Co., AGS-1000D series, Japan). Abrasion resistance of TiN/Ti was the highest, and that of ZrN/Ti and Ti were followed. The bioinert nitride ion plated Ti had much better abrasion resistance, compared with Ti. In the cytotoxicity test, the number of both cells were increased in all specimens, and there were no significant difference in cytotoxic reaction among all groups ($p>0.1$). In histological examination, 316LVM showed the soft tissue engagement in interface between the implant and bone, but the other materials after 45 days noted immature new bone formation in the medullary portion along the implant surface, and those after 90 days showed implant support by new bone formation in both the cortical and the medullary portion. The removal torque force of TiN/Ti showed significantly higher than that of Ti($p<0.05$). The difference in removal torque force between TiN/Ti and ZrN/Ti was not significant($p>0.05$), and that of 316LVM was lowest among all groups($p<0.05$).

These results suggest that bioinert nitrides ion plated Ti can resolve the existing problems of Ti and bioactive ceramics, and it may be clinically applicable to human.

Key words; bioinert nitrides ion plated titanium implant, abrasion test, cytotoxicity test, removal torque test