

Ti-6Al-4V 합금 표면에 생성된 TiO₂ 나노튜브의 전석회화 처리

김시정¹ · 박지만³ · 배태성⁴ · 박은진^{2*}

이화여자대학교 의학전문대학원 치과보철과, ¹대학원생, ²조교수, ³서울대학교 치의학대학원 치과보철과 대학원생

⁴전북대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 교수

연구목적: 최근 치과용 임플란트의 임상 경향이 전체 치료기간을 줄일 수 있는 방법에 관심이 집중됨에 따라 불활성의 티타늄 임플란트 표면에 활성을 부여하기 위한 다양한 표면처리 방법이 검토되고 있다. 본 연구에서는 높은 강도가 요구되는 부위의 임플란트 재료로서 사용되고 있지만 표면 특성이 순 티타늄에 비해 떨어지는 Ti-6Al-4V 합금의 골전도성을 개선할 목적으로 시행되었다.

연구 재료 및 방법: 20 × 10 × 2 mm의 Ti-6Al-4V 합금판을 준비한 다음 TiO₂ 나노튜브를 형성하기 위해 DC 정전원 장치의 양극과 음극에 각각 시편과 백금판을 결선하고 0.5 M Na₂SO₄와 1.0 wt% NaF를 함유하는 전해액을 사용하여 전압 20 V와 전류밀도 30 mA/cm² 조건에서 2시간 동안 양극산화 처리하였다. TiO₂ 나노튜브 형성 후 산화 피막층의 결정화를 유도하기 위해 600℃에서 2시간 동안 열처리하였고, 표면활성도를 개선하기 위해 0.5 M Na₂HPO₄ 수용액 24시간 침적과 Ca(OH)₂ 포화 수용액에 5시간 침적을 시행하였다. 준비한 시편의 표면 반응성을 조사하기 위해 pH와 무기이온의 농도를 사람의 혈장과 유사하게 조절한 Hanks 용액 (H2387, Sigma Chemical Co., USA)에 2주간 침적하였다.

결과: 20 V에서의 양극산화처리로 직경 48.0 - 65.0 nm 범위의 무정형의 TiO₂ 나노튜브가 전체 표면에 걸쳐서 균일하게 생성되는 양상을 보였다. TiO₂ 나노튜브는 600℃에서 2시간 열처리 후 상대적으로 강한 anatase 피크와 함께 rutile 피크가 관찰되었다. TiO₂ 나노튜브의 표면활성도는 0.5 M Na₂HPO₄ 수용액 24시간 침적과 Ca(OH)₂ 포화수용액에 5시간 침적으로 개선되었다. 열처리와 전석회화 처리 후 SBF에 침적한 결과, TiO₂ rutile 피크의 상대적 강도는 크게 증가되었지만 HA의 석출은 저하되는 경향을 보였다.

결론: 이상의 결과로 미루어 볼 때, 양극산화 처리한 TiO₂ 나노튜브는 600℃에서의 열처리에 의해 피막층이 안정화되고, 0.5 M Na₂HPO₄ 수용액 24시간 침적과 Ca(OH)₂ 포화수용액에 5시간 침적으로 표면에 인산칼슘층을 형성하는 것이 표면활성도를 개선하는데 유효함을 알 수 있었다. (*대한치과보철학회지* 2009;47:39-45)

주요단어: 임플란트 표면, 양극산화, 나노튜브, 열처리, 전석회화, 표면활성도

서론

티타늄 임플란트는 그 우수한 기계적 성질과 화학적 안정성 및 생체적합성으로 인해 임상에서 성공적으로 사용되고 있다. 일반적으로 티타늄의 이러한 생체적합성은 표면에 있는 산화층에 기인한다고 알려져 있다. 그러나 이 산화층은 매우 안정하여 티타늄이 생체불활성의 특성을 나타내도록 하며,¹ 이로 인해 골과의 결합이 일어나기까지 오랜 시간이 소요되는 단점이 있다. 이러한 이유로 티타늄과 그 합금의 생체활성도를 향상시키기 위한 많은 표면 처리방법이 연구되어져 왔다.^{2,4}

티타늄 임플란트의 표면처리 방법에는 물리적, 화학적 또는 전기화학적 방법 등이 있으며,⁵ Balasundaram 등은 임플란트 표면의 거칠기를 개선하여 골과 접촉하는 표면적을 증가시키거나 골활성 물질을 표면에 부착시켜

재료의 활성도를 증가시키는 방법에 관하여 조사한 바 있다.⁶ 이들 표면개질 (surface modification) 방법들 중의 일부는 조절 가능한 표면 특성을 나타내지 못했을 뿐만 아니라 표면에 잔여물질이 남아서 조골세포 (osteoblast)의 기능에 해로운 영향을 미치는 것 등이 보고된 바 있다.⁶ 생체활성의 수산화인회석 (hydroxyapatite: HA)을 plasma spray coating 하는 방법은 임플란트 매식 초기의 골유착을 촉진하는 결과를 보였지만 쉽게 박리가 일어나기 어려운 얇은 두께의 코팅 층을 형성하는 것이 용이하지 않고, 코팅 층의 조성과 구조를 제어하기가 어려우며, 티타늄 기지와외의 계면에서 강한 결합을 얻는 것이 어려워 장기간 사용 시 그 성공률이 떨어지는 단점을 보였다.⁷ 이러한 단점들을 극복하기 위해 여러 가지의 방법들이 검토되고 있으며, 그중의 하나로서 양극산화법이 주목을 받고 있다.

교신저자: 박은진

158-710 서울 양천구 목동 911-1 이화여자대학교 의학전문대학원 치과보철과 02-2650-5042; e-mail, prosth@ewha.ac.kr

원고접수일: 2008년 9월 29일 / 원고최종수정일: 2009년 1월 12일 / 원고채택일: 2009년 1월 13일

양극산화처리법은 표면 형상에 관계없이 균일한 두께의 피막층을 얻을 수 있고, 전압과 전류, 전해질 조성, 전류밀도 등과 같은 공정 인자의 조절에 의해서 산화 피막층의 두께와 특성을 조절할 수 있을 뿐만 아니라 경제적이다는 점 등의 장점을 갖고 있다.⁷⁹ 양극산화에 의해 생성된 TiO₂ 나노튜브층은 티타늄과 화학적 결합을 이루고 있으므로 HA를 물리적으로 코팅 처리한 경우와는 달리 하부 기판과의 사이에 높은 결합력을 나타낸다. 매식한 임플란트의 골유착이 일어나는 과정에서 임플란트 표면에 생성되는 HA나 콜라겐 등은 나노구조를 이루고 있으므로 임플란트 표면을 나노 구조로 형성하는 것이 골유착에 보다 유리할 것으로 평가되고 있다.⁸⁰

본 연구에서는 높은 외력이 작용하는 부위의 임플란트 재료로서 사용되고 있지만 생체적합성과 골전도성의 측면에서 순 티타늄에 비해 떨어지는 Ti-6Al-4V 합금의 표면에 양극산화에 의해 TiO₂ 나노튜브를 형성한 다음 피막층의 안정화와 골유착 특성을 개선하기 위해 열처리와 전석회화 처리를 시행하고 유사체액 침적시험을 통하여 표면활성도를 조사한 다음 그 결과를 보고하는 바이다.

연구재료 및 방법

1. 양극산화 TiO₂ 나노튜브 형성

본 연구에서 시편은 20 × 10 × 2 mm의 Ti-6Al-4V 합금판 (Kobe Steel Ltd, Japan)을 사용하였다. 시편의 표면을 균일화하기 위해 #220 - #1000의 SiC 연마지로 순차적으로 연마하였고, 알콜과 아세톤 용액에서 각각 5분간 초음파 세척하였으며, 시험이 이루어질 때까지 50℃의 건조기에 24시간 이상 보관하였다. 양극산화 처리 전 준비한 시편을 5 wt% HF 수용액에 5초간 침적하여 산세 처리한 다음 0.5 mol/L Na₂SO₄와 1.0 wt% NaF를 함유하는 전해액을 사용하여 전압 20 V와 전류밀도 30 mA/cm² 조건에서 2시간 동안 양극산화 처리하여 TiO₂ 나노튜브를 형성하였다.

2. 열처리 및 전석회화 처리

양극산화 TiO₂ 나노튜브 형성 후 산화 피막층의 안정화를 유도하기 위해 600℃에서 2시간 동안 열처리하였으며, 표면활성도를 개선하기 위해 0.5 M Na₂HPO₄ 수용액에 24시간 동안 침적한 다음 Ca(OH)₂ 포화 수용액에 5시간 동안 침적하였다.

3. 유사체액 침적시험

표면처리 후 표면 활성도를 조사하기 위해 pH와 무기이온의 농도를 사람의 혈장과 유사하게 조절한 수용액 (simulated body fluid: SBF)에 시편을 2주간 침적한 다음 골 유사 아파타이트의 석출 양상을 조사하였다. 모든 시편을 121℃에서 20분 동안 고압멸균한 다음 SBF에 침적하고 37℃, 5% CO₂ 분위기의 배양기에서 2주간 유지하였으며, 시험과정에서 용액의 농도변화를 억제하기 위해 3일간격으로 교환하였다. SBF는 Hanks 용액 (H2387, Sigma Chemical Co, USA)에 calcium chloride dihydrate 0.185 g/L, magnesium sulfate 0.09767 g/L, sodium hydrogen carbonate 0.350 g/L를 첨가하여 제조한 다음 1 N HCl 수용액을 사용하여 pH를 7.4로 조절하여 제조하였다.

4. 표면분석

양극산화 처리 후 생성된 TiO₂ 나노튜브의 형태학적 미세구조를 전계방사주사전자현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscope: FESEM, S800, Hitachi, Japan)으로 관찰하였고, 표면처리한 시편의 피막층에 존재하는 원소의 결정구조를 X-선 회절기 (DmaxIII-A type, Rigaku, Japan)로 조사하였다. 또한 2주간의 SBF 침적 후 표면 층에서 골유사 아파타이트의 석출 양상을 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope: SEM, JSM-5800, JEOL, Japan)으로 관찰하였다.

결과

0.5 M Na₂SO₄와 1.0 wt% NaF를 함유하는 전해액에서 전압 20 V와 전류밀도 30 mA/cm² 조건으로 2시간 동안 양극산화처리한 시편의 표면을 FESEM으로 관찰한 사진에서는 직경 48.0 - 65.0 nm 범위의 상대적으로 균일한 TiO₂ 나노튜브가 생성된 양상을 보였다 (Fig. 1). 양극산화 TiO₂ 나노튜브 형성과 600℃에서 2시간 열처리한 시편의 X-선 회절분석 결과, 양극산화처리만을 실시한 시편의 경우에는 산화 피막층의 구조가 무정형으로 나타났지만 600℃에서 2시간 열처리한 시편의 경우에는 상대적으로 강한 anatase peak와 함께 rutile peak가 관찰되었다 (Fig. 2). TiO₂ 나노튜브를 형성한 시편군과 나노튜브 형성 후 600℃에서 열처리한 시편군을 대상으로 하여 0.5 M Na₂HPO₄ 수용액과 Ca(OH)₂ 포화 수용액에 침적하여 전석회화 처리를 실시한 다음 SBF 용액에 2주간 침적하여 표면활성도를 조사한 결과, 전석회화 처리하지 않은 시편들의 경

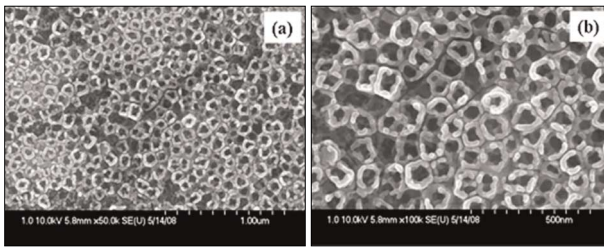


Fig. 1. FESEM images of TiO₂ nanotubes anodized at 20 V for 2 hrs in 0.5 M Na₂SO₄ and 1 wt% NaF solution. (a) $\times 50$ K; (b) $\times 100$ K.

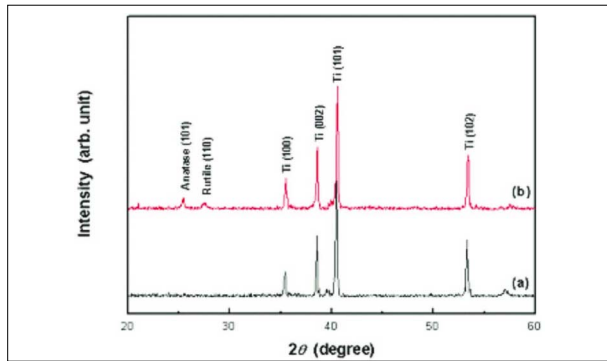


Fig. 2. XRD patterns of TiO₂ nanotubes. (a) anodized at 20 V; (b) heat-treated at 600 °C.

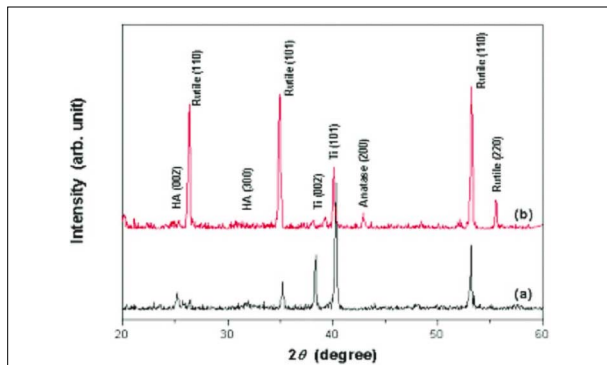


Fig. 3. XRD patterns of precalcified TiO₂ nanotubes after immersed in SBF solution for 2 weeks. (a) Not heat - treated; (b) Heat-treated at 600 °C.

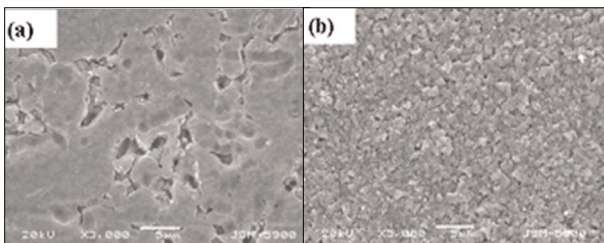


Fig. 4. SEM images of TiO₂ nanotubes after immersed in Hanks' solution for 2 weeks. (a) Not heat-treated; (b) Heat-treated at 600 °C.

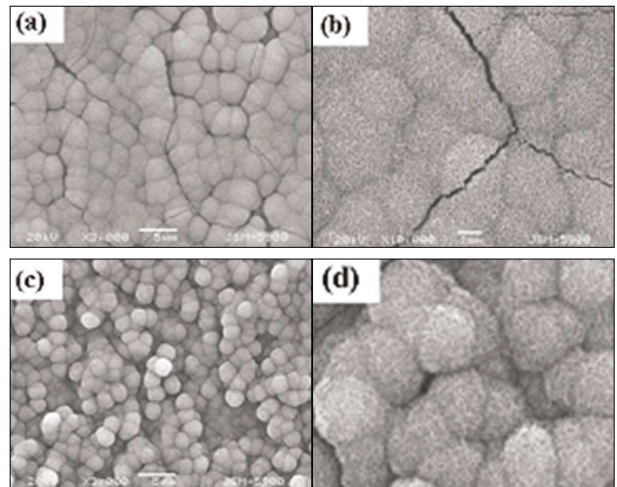


Fig. 5. SEM images of precalcified TiO₂ nanotubes after immersed in Hanks' solution for 2 weeks. 3 K (a) and 10 K (b) of not heat-treated; 3 K (c) and 10 K (d) of heat-treated at 600 °C.

우에는 표면층에서 뚜렷한 HA의 석출을 보이지 않았고 단지 600 °C로 열처리하는 과정에서 양극산화에 의해 생성한 TiO₂ 나노튜브층 구조가 변화된 양상을 보였다 (Fig. 4). 전석회화 처리한 시편들의 HA 석출 양상은 열처리 하지 않고 전석회화 처리한 시편에서 보다 촉진되는 양상을 보였지만, SBF 침적 후 나타나는 산화피막층의 안정화와 두께 증가는 무처리 시편에 비해 열처리 시편에서 보다 두드러진 양상을 보였다 (Fig. 3, 5).

고찰

임플란트의 매식 후 골 조직과 임플란트 사이에서 일어나는 계면반응은 원자수준의 근거리에서 작용하는 물리 화학적인 힘에서 비롯되므로 임플란트 표면층의 미세구조는 골조직과의 반응성에 크게 영향을 미칠 수 있다. 금속은 기계적 성질의 면에서는 우수하지만, 부식으로 인한 금속이온의 용출 및 높은 정전인력으로 인한 생체조직의 변성 등 생체적합성의 면에서 문제가 될 수 있다. 그러나 금속 임플란트의 표면에 안정성이 높으면서도 골조직과의 결합을 촉진하는 피막이 형성될 경우, 표면층은 생화학적 장점을 갖는 보호피막으로 작용하고 내부의 금속은 기계적 성질이 우수한 몸체로 작용하게 되므로 임플란트로서 우수한 특성을 발휘하게 된다.¹¹

티타늄은 산소와 친화력이 매우 크므로 안정한 부동태 피막층이 쉽게 생성되어 우수한 내식성을 갖게 되지만, 대기 중에서 자연적으로 생성된 산화 피막층은 두께가 지나치게 얇고 치밀하지 못할 뿐만 아니라 공식 (pitting

corrosion) 등이 발생하기 쉽다. 따라서 TiO₂ 층의 치밀화와 함께 표면적 증가를 유도하기 위해 양극산화 아크방전 처리에 의해 마이크로 단위로 표면층을 다공질화 처리하거나,^{7,9} 나노구조로 형성하는 표면처리 방법이 검토되어 왔다.¹² Yang 등¹²은 티타늄 임플란트의 표면에 마이크로/나노 단위로 TiO₂ 다공질 구조를 형성하는 것이 치밀한 TiO₂ 층을 생성하는 것에 비해서 HA의 석출이 촉진된다고 보고한 바 있다.

양극산화에 의한 TiO₂ 나노튜브의 형성과 분리의 정확한 기전은 여전히 논쟁의 대상이다. 몇몇 연구자들에 의해서 불소를 함유하는 전해질 수용액에서 양극산화에 의해 TiO₂ 나노튜브 형성과정이 제안되었다. 전해질에 포함된 불소에 의해 티타늄 표면에 형성된 산화층의 국소적인 용해가 일어나 작은 구멍 (pore)들이 생성되고 이로 인한 피막층의 국소적 두께 감소는 구멍들의 바닥에서 전기장 강도 (electric field intensity)를 다시 증가시키는 방식으로 새로운 산화층의 형성을 유도하는 과정을 통하여 나노튜브층이 형성된다.¹

양극산화에 의해 티타늄 또는 티타늄 합금 표면에 나노튜브를 형성하기 위한 연구는 전해액을 변화시키며 전압과 전류밀도 등의 전기화학적 조건에 대한 검토가 이루어져 왔다. Beranek 등¹³은 1 M H₂SO₄와 HF를 함유하는 전해액에서 20 V 전압을 인가하여 양극산화 처리하였을 때 HF 함량 0.15 wt%에서 24시간 처리한 군에서 가장 균일한 나노튜브가 형성되었으며, 처리시간을 20분과 10시간으로 변화시켰을 때 생성된 나노튜브의 길이는 각각 47 nm와 540 nm를 나타내어 처리시간에 의존하는 결과를 보인다고 하였다. Kaneko 등¹⁴은 전류밀도를 10 mA/cm²에서 30 mA/cm²으로 변화시키며 따라 TiO₂ 나노튜브의 직경이 각각 30 nm에서 145 nm로 증가되어 전류밀도에 대한 의존성을 보인다고 하였으며, Crawford 등¹은 1 M/L H₂SO₄ 용액에 0.1 mol/L NaF와 0.2 M/L C₆H₈O₇을 첨가하여 전해액을 준비한 다음 순 티타늄을 양극산화 처리하였을 때 2시간 처리 시까지는 나노튜브 길이의 증가를 보인다고 하였다. 본 연구에서 0.5 M Na₂SO₄와 1.0 wt% NaF를 함유하는 전해질 수용액에서 전압 20 V와 전류밀도 30 mA/cm² 조건에서 2시간 동안 양극산화 처리한 결과, 직경 48.0 - 65.0 nm 범위의 TiO₂ 나노튜브가 전체 표면에 걸쳐서 균일하게 생성된 양상을 보였다.

임플란트의 생체적합성과 골전도성을 촉진하기 위해 많은 노력이 이루어져 왔다. Wen 등¹⁵은 산염기 처리에 의한 산화 티타늄 표면의 전석회화 처리는 SCS (supersaturated calcification solution)에서 CPL (calcium phosphate layer)의 침전을 가속화시키는데 효과적이라고

하였다. 본 연구에서 TiO₂ 나노튜브의 표면활성도를 개선하기 위해 0.5 M Na₂HPO₄ 수용액에 24시간 동안 침적한 다음 Ca(OH)₂ 포화수용액에 5시간 동안 침적하여 표면에 인산칼슘의 흡착층을 형성한 다음 SBF 용액에 2주간 침적한 결과 표면층에서 HA의 석출을 관찰할 수 있었다. Kokubo 등¹⁶, Kim 등¹⁷은 생체활성의 글라스나 apatite-wollastonate (A - W) 글라스 세라믹은 유사체액 중에서 활성을 나타내어 표면에서 HA 결정의 석출이 빠르게 일어난다고 하였다. 그렇지만 티타늄과 일부의 티타늄 합금의 경우에는 피막층에 Ca와 P가 존재함에도 불구하고 TiO₂ 만으로 이루어진 표면과 활성도에 있어서 거의 차이를 보이지 않는다고 하였다. Ishizawa와 Ogino^{8,9}는 Ca와 P를 함유하는 전해액 중에서 양극산화 아크방전 처리한 후 유사체액에 침적하였을 때 표면층에서 활성을 보이지 않았으며, 이는 TiO₂ 피막층 내에서 Ca와 P의 확산 및 HA로 결정화가 일어나는데 필요한 활성화에너지가 생체활성 글라스나 A - W 글라스 세라믹에 비해 높아서 안정성을 보이지 않기 때문이라고 하였다. Li 등¹⁸은 TiO₂ rutile (101)면이 HA (002)면과 관련을 가지므로 anatase 구조와 함께 rutile 구조가 함께 존재할 때 rutile 구조는 HA 결정 성장의 핵으로 작용할 수 있다고 하였고, Yang 등¹⁹, Takadama 등²⁰은 anatase 구조는 SBF 용액에서 음의 전하 값을 가지므로 Ca 이온을 흡수하고 Ca 이온은 HA 결정의 생성을 위해 PO₄³⁻ 이온을 흡수하게 된다고 보고한 바 있다.

티타늄 표면층에는 무정형, anatase, brookite, rutile 구조의 산화물이 공존할 수 있으며, 일반적으로 안정한 rutile 구조가 주된 산화물로 알려져 있다. 본 연구에서 Ti-6Al-4V 합금을 20 V 전압 하에서 양극산화 처리한 결과 무정형의 TiO₂ 나노튜브 층이 생성되었고, 이것을 600℃에서 2시간 열처리하였을 때 rutile 구조를 포함하는 anatase 구조로의 결정화가 일어났다. 전석회화 처리를 시행하지 않고 SBF에 침적한 시편들의 경우에 표면층에서 뚜렷한 HA의 석출을 보이지 않았으며, 이것으로 미루어 산화피막층에 인산칼슘층을 형성하는 것이 표면활성도 개선에 크게 기여함을 알 수 있었다. 전석회화 처리한 시편들의 HA 석출 양상은 열처리 하지 않고 전석회화 처리한 시편에서 보다 촉진되는 양상을 보였는데, 이는 불안정한 TiO₂ 무정형 구조가 보다 안정한 anatase와 rutile 구조에 비해서 더 높은 반응성을 보였기 때문으로 생각된다. 또한 전석회화 처리하지 않은 시편들의 경우에는 표면층에서 뚜렷한 HA의 석출을 보이지 않았고 단지 600℃로 열처리하는 과정에서 양극산화에 의해 생성한 TiO₂ 나노튜브 층 구조가 변화된 양상을 보였다. 전석회화 처리한 시편

들의 HA 석출 양상은 열처리 하지 않고 전석회화 처리한 시편에서 보다 촉진되는 양상을 보였지만, SBF 침적 후 나타나는 산화피막층의 안정화와 두께 증가는 무처리 시편에 비해 열처리 시편에서 보다 두드러진 양상을 보였다. 또한 열처리와 전석회화 처리 후 SBF에 침적한 시편의 경우에는 산화 피막 층에서 rutile peak의 상대적 강도가 큰 폭으로 증가하는 경향을 보였는데, 이는 2주간의 SBF 침적 중 산화피막층의 안정화와 함께 두께가 증가되었기 때문으로 생각된다.

이상의 결과로 미루어 볼 때 600℃에서 2시간 열처리로 TiO₂ 나노튜브층을 안정화시킬 수 있지만 표면 활성도는 열처리를 하지 않은 무정형 구조에서 보다 촉진되는 결과를 나타냈다. 열처리 유무에 상관없이 나노튜브를 형성하고 전석회화 처리 후 SBF에 2주간 침적한 시편에서 표면에 HA의 석출이 촉진된 양상을 보였으며 전석회화 처리하지 않고 SBF에 침적한 경우 HA석출로 인한 뚜렷한 변화가 나타나지 않아 전석회화 처리 후 재료의 활성도가 증가됨을 알 수 있다.

결론

본 연구는 고강도 임플란트 재료로서 사용되고 있는 Ti-6Al-4V 합금의 골전도성을 개선할 목적으로, 0.5 M Na₂SO₄와 1.0 wt% NaF를 함유하는 전해액에서 전압 20 V와 전류밀도 30 mA/cm² 조건에서 2시간 동안 양극산화 처리하여 TiO₂ 나노튜브 형성하고, 600℃에서 2시간 열처리 및 0.5 M Na₂HPO₄ 수용액 24시간 침적과 Ca(OH)₂ 포화 수용액에 5시간 침적을 한 다음 표면활성도를 조사하기 위해 Hanks 용액에 2주간 침적한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 20 V에서의 양극산화처리로 직경 48.0 - 65.0 nm 범위의 무정형의 TiO₂ 나노튜브가 전체 표면에 걸쳐서 균일하게 생성되는 양상을 보였다.
2. TiO₂ 나노튜브는 600℃에서 2시간 열처리 후 상대적으로 강한 anatase 피크와 함께 rutile 피크가 관찰되었다.
3. TiO₂ 나노튜브의 표면활성도는 0.5 M Na₂HPO₄ 수용액 24시간 침적과 Ca(OH)₂ 포화수용액에 5시간 침적으로 개선되었다.
4. 열처리와 전석회화 처리 후 SBF 용액에 침적한 결과, TiO₂ rutile 피크의 상대적 강도는 크게 증가되었지만 HA의 석출은 저하되는 경향을 보였다.

이상의 결과로 미루어 볼 때, 양극산화 처리한 TiO₂ 나노튜브는 600℃에서의 열처리에 의해 피막층이 안정화

되고 전석회화 처리에 의해 표면활성도가 유효하게 개선됨을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Crawford GA, Chawla N, Das K, Bose S, Bandyopadhyay A. Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO₂ nanotubes on titanium substrate. *Acta Biomater* 2007;3:359-67.
2. Kokubo T, Mijaji F, Kim HM, Nakamura T. Spontaneous apatite formation on chemically surface treated Ti. *J Am Ceram Soc* 1996;79:1127-9.
3. Hanawa T, Ukai H, Murakami K, Asaoka K. Structure of surface-modified layers of calcium-ion-implanted Ti-6Al-4V and Ti-56Ni. *Mater Trans JIM* 1995;36:438-44.
4. Ishizawa H, Fujino M, Ogino M. Mechanical and histological investigation of hydrothermally treated and untreated anodic titanium oxide films containing Ca and P. *J Biomed Mater Res* 1995;29:1459-68.
5. Feng B, Chen JY, Qi SK, He L, Zhao JZ, Zhang XD. Carbonate apatite coating on titanium induced rapidly by precalcification. *Biomaterials* 2002;23:173-9.
6. Balasundaram G, Yao C, Webster TJ. TiO₂ nanotubes functionalized with regions of bone morphogenetic protein-2 increases osteoblast adhesion. *J Biomed Mater Res A* 2008;84:447-53.
7. Fini M, Cigada A, Rondelli G, Chiesa R, Giardino R, Giavaresi G, Nicoli Aldini N, Torricelli P, Vicentini B. In vitro and in vivo behaviour of Ca- and P-enriched anodized titanium. *Biomaterials* 1999;20:1587-94.
8. Ishizawa H, Ogino M. Formation and characterization of anodic titanium oxide films containing Ca and P. *J Biomed Mater Res* 1995;29:65-72.
9. 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;29:1071-9.
10. 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;178:13-22.
11. Kasemo B, Lausmaa J. Metal selection and surface characteristics. In: Brånemark PI, Zarb GA, Albrektsson T (eds), *Tissue-integrated prostheses, Osseointegration in clinical dentistry*. Chicago: Quintessence; 1985. pp. 99-116.
12. Yang B, Uchida M, Kim HM, Zhang X, Kokubo T. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment. *Biomaterials* 2004;25:1003-10.
13. Beranek R, Hidebrand H, Schmuki P. Self-organized porous titanium oxide prepared in H₂SO₄/HF electrolyte. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2003;6:B12-B14.
14. Kaneco S, Chen Y, Westerhoff P, Crittenden JC.

- Fabrication of uniform size titanium oxide nanotubes: Impact of current density and solution conditions. *Scripta Materials* 2007;56:373-6.
15. Wen HB, Wolke JG, de Wijn JR, Liu Q, Cui FZ, de Groot K. Fast precipitation of calcium phosphate layers on titanium induced by simple chemical treatments. *Biomaterials* 1997;18:1471-8.
 16. Kokubo T, Ito S, Sakka S, Yamamuro T. Formation of a high-strength bioactive glass-ceramic in the system $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$. *J Mater Soc* 1986;21:536-40.
 17. Kim KN, Bae TS, So JM. Comparison on the calcium phosphate precipitation of NaOH-treated titanium and bio-glass-ceramic $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ system. *J Korean Res Soc Dent Mater* 2001;28:247-52.
 18. Li P, Ohtsuki C, Kokubo T, Nakanishi K, Soga N, de Groot K. The role of hydrated silica, titania, and alumina in inducing apatite on implants. *J Biomed Mater Res* 1994;28:7-15.
 19. Yang BC, Weng J, Li XD, Zhang XD. The order of calcium and phosphate ion deposition on chemically treated titanium surfaces soaked in aqueous solution. *J Biomed Mater Res* 1999;47:213-9.
 20. Takadama H, Kim HM, Kokubo T, Nakamura T. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the process of apatite formation on bioactive titanium metal. *J Biomed Mater Res* 2001;55:185-93.

Precalcification Treatment of TiO₂ Nanotube on Ti-6Al-4V Alloy

Si-Jung Kim¹, DDS, Ji-Man Park³, DDS, MSD, Tae-Sung Bae⁴, PhD, Eun-Jin Park^{2*}, DDS, PhD, MMSc

¹Graduate Student, ²Assistant Professor, Department of Dental Prosthodontics, School of Medicine, Ewha Womans University

³Graduate Student, Department of Prosthodontics, School of Dentistry, Seoul National University

⁴Professor, Department of Dental Materials, School of Dentistry, Chonbuk National University

Statement of problem: Recently precalcification treatment has been studied to shorten the period of the implant. **Purpose:** This study was performed to evaluate the effect of precalcification treatment of TiO₂ Nanotube formed on Ti-6Al-4V Alloy. **Material and methods:** Specimens of 20 × 10 × 2 mm in dimensions were polished sequentially from #220 to #1000 SiC paper, ultrasonically washed with acetone and distilled water for 5 min, and dried in an oven at 50°C for 24 hours. The nanotubular layer was processed by electrochemical anodic oxidation in electrolytes containing 0.5 M Na₂SO₄ and 1.0 wt% NaF. Anodization was carried out using a regulated DC power supply (Kwangduck FA, Korea) at a potential of 20 V and current density of 30 mA/cm² for 2 hours. Specimens were heat-treated at 600°C for 2 hours to crystallize the amorphous TiO₂ nanotubes, and precalcified by soaking in Na₂HPO₄ solution for 24 hours and then in saturated Ca(OH)₂ solution for 5 hours. To evaluate the bioactivity of the precalcified TiO₂ nanotube layer, hydroxyapatite formation was investigated in a Hanks' balanced salts solution with pH 7.4 at 36.5°C for 2 weeks. **Results:** Vertically oriented amorphous TiO₂ nanotubes of diameters 48.0 - 65.0 nm were fabricated by anodizing treatment at 20 V for 2 hours in an 0.5 M Na₂SO₄ and 1.0 NaF solution. TiO₂ nanotubes were composed with strong anatase peak with presence of rutile peak after heat treatment at 600°C. The surface reactivity of TiO₂ nanotubes in SBF solution was enhanced by precalcification treatment in 0.5 M Na₂HPO₄ solution for 24 hours and then in saturated Ca(OH)₂ solution for 5 hours. The immersion in Hank's solution for 2 weeks showed that the intensity of TiO₂ rutile peak increased but the surface reactivity decreased by heat treatment at 600°C. **Conclusion:** This study shows that the precalcified treatment of TiO₂ Nanotube formed on Ti-6Al-4V Alloy enhances the surface reactivity. (*J Korean Acad Prosthodont* 2009;47:39-45)

Key words: Implant surface, Anodization, Nanotube, Heat treatment, Precalcification, Surface activity

Corresponding Author: **Eun-Jin Park**

Department of Dental Prosthodontics, School of Medicine, Ewha Womans University, 911-1 Mok-dong, Yangcheon-gu, Seoul, 158-710, Korea

+82 2 2650 5042: e-mail, prosth@ewha.ac.kr

Article history

Revised September 29, 2008 / Last Revision January 12, 2009 / Accepted January 13, 2009.