

나노튜브 TiO₂ 층 생성 후 전석회화 처리한 Ti-6Al-7Nb 합금의 생체활성도

서재민*

전북대학교 치의학전문대학원 치과보철학교실

연구 목적: 높은 외력이 작용하는 부위의 임플란트 재료로서 사용되고 있는 Ti-6Al-7Nb 합금의 골유착을 개선하기 위한 방법의 하나로서 나노튜브 TiO₂ 층 생성하고 전석회화 처리한 다음 유사체액 중에서의 활성도를 알아보려고 하였다.

연구 재료 및 방법: 양극산화처리는 glycerol에 20 wt% H₂O와 1 wt% NH₄F를 혼합하여 준비한 전해질 수용액에 전압 20 V, 전류밀도 20 mA/cm²의 조건에서 1시간동안 통전하였다. 전석회화처리는 80℃의 NaHPO₄ 수용액에 30분 동안 침적하고, 이어서 100℃의 Ca(OH)₂ 포화 수용액에 30분 동안 침적하였으며, 500℃에서 2시간 동안 열처리하였다. 전석회화처리 후 표면층의 생체활성도를 조사하기 위해 36.5℃, pH 7.4의 유사체액에 10일 동안 침적하였다.

결과: 1. 나노튜브 TiO₂ 층은 높은 자기정렬 형태를 갖고 큰 직경의 튜브들 사이 공간에 상대적으로 작은 직경의 튜브들이 생성되는 형태로 치밀한 구조를 이루었으며, 상부에서 하부로 갈수록 직경 감소를 보였다. 2. 1 wt% NH₄F와 20 wt% H₂O를 함유하는 glycerol 전해액에서 20 V의 전압을 인가하여 생성된 나노튜브들의 평균 길이는 517.0 ± 23.2 nm를 보였다. 3. 나노튜브 TiO₂ 층의 생체활성도는 80℃의 0.5 M NaHPO₄ 수용액과 100℃의 Ca(OH)₂ 포화 수용액에 침적하는 전석회화처리 군의 경우에 크게 개선되어, 아파타이트의 석출 과정에서 나타나는 치밀한 돌기상과 이들을 가로지르는 미세 균열상이 관찰되었다.

결론: Ti-6Al-7Nb 합금을 나노튜브 TiO₂ 층 생성 후 전석회화 처리한 결과 생체활성도가 개선되었다. (대한치과보철학회지 2011;49:16-21)

주요단어: Ti-6Al-7Nb 합금, 나노튜브 TiO₂, 전석회화처리

서론

타이타늄과 일부의 타이타늄 합금은 생체 내에서 거의 이물 반응을 보이지 않고 골과 유착이 일어나므로 정형외과와 치과용 임플란트 재료로서 널리 사용되고 있다.¹ 타이타늄의 이러한 우수한 생체적합성은 표면에 생성되는 TiO₂ 산화피막층에서 기인하지만, 임플란트의 기계가공 과정에서 자연적으로 생성된 산화피막은 조성이 불균일하고 치밀하지 못할 뿐만 아니라 생체불활성의 특성을 나타낸다. 이러한 이유로 골유착이 일어나기 까지 오랜 기간이 소요되는 타이타늄 임플란트의 표면 개질 (surface modification)을 통해서 생체적합성을 개선함과 함께 활성을 부여하여 골과의 결합력을 개선하기 위한 다양한 연구가 이루어져 왔다.^{2,4}

타이타늄 임플란트를 골유착에 유리하도록 변화시키기 위한 표면처리 방법들은 크게 다음과 같이 3가지 형태로 분류해 볼 수 있다. 첫째는, 임플란트 표면에 다른 재료를 첨가하는 것으로, 생체활성의 세라믹 입자를 물리 화학적인 방법으로 코팅처리를 하는 것이다.^{5,7} 둘째는, 임플란트의 표면층을 제거하는 것으로, 고강도 세라믹 입자를 고압으로 분사처리한 다음 산부식처리를 하는 것이다.^{8,9} 셋째는, 임플란트 표면층의 성상을 변경하는 것으로, 생체활성을 보이는 원소를 이온주입처리

하거나, 전기화학적으로 양극산화처리하여 다공질구조를 형성하고 골유착을 촉진하기 위해 수열처리^{10,11} 또는 전석회화처리를 하는 방법 등이다.^{4,12} 이들 표면처리 방법들의 공통적인 특징은 임플란트 표면층의 형상과 조도를 변화시키거나,¹³ 생체활성을 유도하는 물질을 결합시키는 것이다.¹⁴

임플란트 재료로서 순 타이타늄은 높은 응력이 발생하는 부위에는 그 강도가 충분하지 않은 것으로 지적되었으며,^{15,16} 그의 대용재료로서 Ti-6Al-4V 합금이 검토되었다.^{17,18} Ti-6Al-4V 합금은 α+β 형의 대표적인 Ti 합금으로서 기계적 성질과 내식성이 우수하여 임플란트, 골고정판 및 외과용의 생체재료로서 사용되고 있지만, 합금 원소로서 첨가된 V의 독성이 문제가 되면서 Ti-6Al-7Nb 합금과 같은 새로운 종류의 합금이 그의 대용합금으로서 고려되고 있다.^{17,18} Ti-6Al-7Nb 합금은 β상 안정화 원소로서 V 대신에 Nb를 사용한 합금으로서, 기계적 성질과 부식저항성은 Ti-6Al-4V 합금과 유사한 것으로 보고되었다.^{17,19}

본 연구에서는 높은 외력이 작용하는 부위의 임플란트 재료로서 사용되고 있는 Ti-6Al-7Nb 합금의 표면 특성을 골유착에 유리하도록 변화시키기 위한 방법의 하나로서 1 wt% NH₄F를 함유하는 glycerol 수용액에서 전기화학적으로 양극산화 처리하여 나노튜브 TiO₂ 층을 형성한 다음 열처리와 전석회화처리가 생체활성도에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

*교신저자: 서재민

561-756 전라북도 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14 전북대학교 치의학전문대학원 치과보철학교실 063-632-1980; e-mail, dentsjm@hanmail.net

원고접수일: 2010년 11월 10일 / 원고최종수정일: 2010년 11월 30일 / 원고채택일: 2010년 12월 3일

연구 재료 및 방법

1. TiO₂ 나노튜브 시편의 제작

본 연구에서 시편은 직경 16 mm × 길이 100 mm의 Ti-6Al-7Nb 합금봉 (T-Alloy Tough, GC, Japan)을 와이어 컷 가공기 (α -0PiB, FANUC, Japan)를 사용하여 두께 2 mm로 절단하여 사용하였다. 시편 표면의 균일화를 위해 절단면을 #220-#1000 SiC 연마지로 순차적으로 연마하였고, 알콜과 아세톤 용액에서 각각 5분간 초음파 세척하였다. 준비한 시편 표면층의 산화물을 제거하기 위해 HNO₃:HF:H₂O를 12:7:81로 혼합한 용액에 10초 동안 침적하여 산세처리한 다음 3차 증류수로 세척 건조하였다. 나노튜브를 형성하기 위한 양극산화처리를 위해 DC 정전원장치 (2M Co, Korea)의 양극과 음극에 각각 Ti-6Al-7Nb 합금 시편과 백금판을 결선하고 두 전극이 약 20 mm 떨어진 위치에서 서로 마주하도록 전해액에 위치시켰다. 전해질 수용액은 glycerol에 20 wt% H₂O와 1 wt% NH₄F를 혼합하여 준비하였고, 전압 20 V, 전류 밀도 20 mA/cm²의 조건에서 60분 동안 통전하였다. 양극산화처리 후 모든 시편을 3차 증류수로 1분간 초음파 세척하고 50℃에서 유지되는 건조기에서 24시간 이상 보관하였다.

양극산화 처리 후 나노튜브의 형상을 조사하기 위해 시편을 구부려서 산화피막층을 분리 파절시킨 다음 전계방사주사전자현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM, S800, Hitachi, Japan)으로 관찰하였다. 직경은 나노튜브층의 표면을 100K배율에서 관찰하며 인접하는 튜브들과 그 사이의 공간에 형성된 튜브들로 구분하여 각각의 평균직경을 산출하였고, 튜브길이는 파절된 횡단면의 평균길이로부터 측정하였다.

2. 전석회화처리 및 열처리

양극산화처리로 형성된 나노튜브 TiO₂ 층의 표면에 인산칼슘의 석출을 유도하기 위해 전석회화처리를 시행하였다. 전석회화처리의 단계는 일차적으로 시편을 80℃의 0.5 M Na₂HPO₄ 수용액에 30분 동안 침적하고서 3차 증류수로 세척 건조하였고, 이어서 100℃의 Ca(OH)₂ 포화 수용액에 30분 동안 침적하고서 3차 증류수로 세척 건조하였다. 또한 산화피막층의 구조적 안정화 및 기타 불순물과 수분의 제거를 목적으로 시편을 전기로 (Ajeon Industrial Co, Ltd, Korea)에 넣고 승온속도 10 °C/min으로 온도를 500℃로 올려서 2시간 동안 유지하였다.

3. 유사체액 침적시험

전석회화처리 후 표면층의 생체활성도를 조사하기 위해 pH와 무기이온의 농도를 사람의 혈장과 유사하게 조절한 수용액 (simulated body fluid: SBF)에 각각 5일과 10일 동안 침적한 다음 골 유사 아파타이트의 석출 양상을 조사하였다. 모든 시편을 121℃에서 20분 동안 고압멸균처리한 다음 SBF에 침적하고

37℃, 5% CO₂ 분위기의 배양기에서 유지하였으며, 시험과정에서 일어나는 농도변화를 억제하기 위해 용액을 3일 간격으로 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 제조하였으며, 1N HCl 수용액을 사용하여 pH를 7.4로 조절하였다. SBF 처리 후 피막층에 존재하는 원소의 농도변화를 X-선 스펙트럼(EDS, Bruker, Germany)으로 분석하였다.

결과

1. TiO₂ 나노튜브층의 미세구조

Fig. 1A는 Ti-6Al-7Nb 합금 시편을 1 wt% NH₄F와 20 wt% H₂O를 함유하는 조성의 glycerol 전해질 수용액에서 20 V의 전압을 인가하여 양극산화 처리하여 생성된 나노튜브층의 표면 FE-SEM 사진이고 및 Fig. 1B는 나노튜브를 길이방향에서 관찰하기 위해 시편을 횡으로 구부려 피막층을 파괴시킨 다음 관찰한 FE-SEM 사진이다. 표면에서 관찰하였을 때, 각각의 나노튜브들은 큰 직경의 튜브들 사이 공간에 상대적으로 작은 직경의 튜브들이 생성되는 형태로 치밀한 구조를 이루며 높은 자기정렬 형태를 갖추고, 큰 직경과 작은 직경 튜브들의 평균을 구하였을 때 각각 109.9 ± 10.2 nm와 77.5 ± 9.5 nm를 나타냈다. 길이방향에서 관찰하였을 때, 각각의 나노튜브들은 독립된 튜브구조를 이루며 상부에서 하부로 갈수록 직경이 증가하는 양상을 보였으며 평균길이는 517.0 ± 23.2 nm를 보였다.

2. 유사체액 침적시험

Fig. 2는 80℃ 0.5 M Na₂HPO₄ 수용액과 100℃ Ca(OH)₂ 포화 수용액에 각각 30분 동안 침적하여 전석회화처리한 시편을 SBF에 각각 5일과 10일 동안 침적한 후의 FE-SEM 사진으로, 5일 동안 침적한 시편의 표면에서는 그 변화가 뚜렷하지 않지만 10일 침적한 시편의 표면에서는 아파타이트의 석출 초기에 나타나는 돌기상의 구조가 전체 표면에 걸쳐서 생성된 양상을 보였다.

5일과 10일 침적한 시편 표면의 EDS 분석 결과, 5일 침적한 시편의 표면에서는 모재의 성분인 Ti, Nb 및 Al의 피크가 검출되었지만 10일 침적한 시편의 표면에서는 미량의 Nb를 제외한 모재 성분의 피크는 검출되지 않았다. Ca와 P의 피크는 침적기간이 길어짐에 따라 크게 증가된 양상을 보였다 (Table 1).

고찰

임플란트용 합금 소재의 생체적합성은 생체환경조건에서의 내식성, 금속이온의 용출성, 금속산화물과 체액, 혈액, 효소 등과의 사이에서 일어나는 반응성에 의해서 결정된다. 순 티타늄은 내식성과 생체적합성은 우수한 반면 티타늄 합금에 비

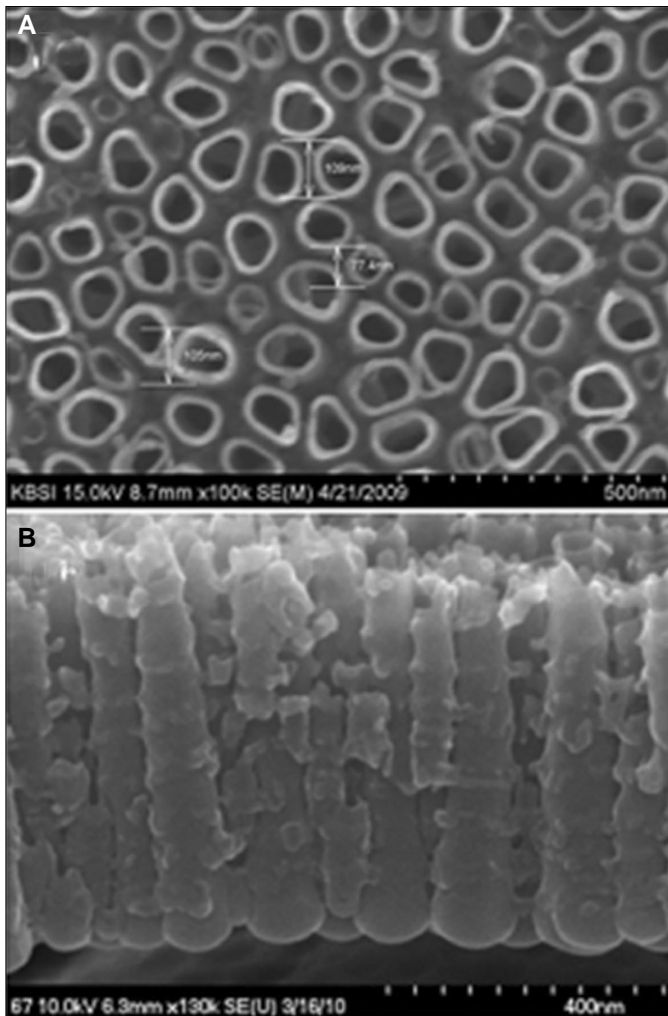


Fig. 1. FE-SEM images of nanotubular TiO₂ layer formed at 20 V for 1 h in glycerol solution containing 20 wt% H₂O and 1 wt% NH₄F. A: top view, B: fractured surface.

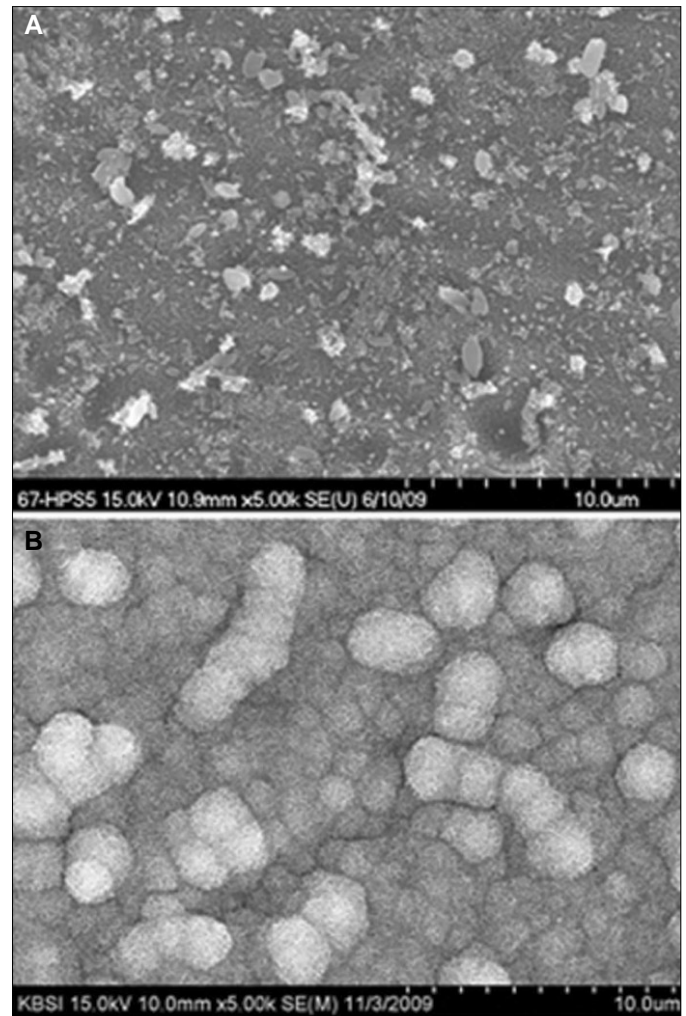


Fig. 2. FE-SEM images of precalcified specimens immersed in SBF. A: 5 day immersion, B: 10 day immersion.

Table 1. EDS results after immersion in SBF (wt%)

Element\Group	5 day immersion	10 day immersion
Ti	46.3	-
Al	2.9	-
Nb	5.1	1.5
Ca	1.2	43.9
P	0.5	17.7
O	38.0	34.0
C	2.4	2.1
Mg	-	0.9

해서는 기계적 강도가 낮기 때문에 과도한 응력이 집중되는 부위에는 제한적으로 사용되어 왔으며, 이러한 문제점 때문에 Ti-6Al-4V 합금이 그의 대용 재료로서 검토되어 왔다. 그렇지만 합금 성분 중에는 세포독성이 강한 V와 신경계 이상을 초래하는 Al과 같은 원소들이 포함되어 있을 뿐만 아니라 이들 원소

에 의한 세포독성이 문제시 되면서 90년대 중반부터 학계를 중심으로 이 합금을 대체하려는 소재개발에 관한 많은 연구가 이루어져 왔다.^{17,20} Ti-6Al-7Nb 합금은 V 대신 Nb를 β -상 안정화 원소로 사용한 합금으로서, Ti-6Al-4V 합금과 유사한 우수한 기계적 강도, 내식성 및 탄성회복도를 갖는 것으로 보고된 바 있다.¹⁸

타이타늄 및 그의 일부 합금 표면에 양극산화처리에 의해서 TiO₂ 나노튜브층을 생성하는 기전은 전기화학적으로 일어나는 산화 피막층의 성장과 불소이온에 의한 산화물의 분해 작용의 결과로 인해 일어나는 것으로 언급되고 있다. 양극산화 처리과정이 정전압 조건에서 이루어질 경우, 표면에 일정한 두께의 산화피막층이 생성됨에 따라 전기장의 세기는 급속하게 감소되므로 전류의 세기는 지수적인 감소를 나타내며 평형 상태에 도달하게 된다. 그렇지만 전해액에 포함되어 있는 불소 이온의 분해작용으로 인해 다수의 포어 (pore)들이 생성되며 표면이 재차 활성화되어 전류의 소폭 상승이 일어나고, 이후

포어들 상호간의 간섭으로 전류를 동등하게 공유하면서 규칙 배열을 이루는 치밀한 나노튜브 구조로 성장하게 된다.^{21,22}

양극산화처리에 의해서 타이타늄 및 그의 일부 합금 표면에 나노튜브 TiO₂ 층을 형성하기 위한 연구는 전해액의 종류, 전압과 전류, 처리시간과 온도 등 다양한 조건변화에 따른 영향이 검토되어 왔다. 전해질 수용액은 초기에는 HF 또는 HF 혼합산을 함유하는 용액이 사용되었으며, 생성된 산화피막층 두께는 500 - 600 nm에 달하였다.²³ 이후 NaF 또는 NH₄F를 첨가한 중성 전해질 수용액이 사용되었고,²⁴ 근래에 들어 NH₄F를 첨가한 ethylene glycol 이나 glycerol과 같은 전해질 수용액에 대한 연구가 이루어지고 있다.^{25,26} 본 연구에서 1 wt% NH₄F와 20 wt% H₂O를 함유하는 glycerol 용액에서 20 V 전압을 60분 동안 인가하여 양극산화처리한 결과, 생성된 나노튜브 TiO₂ 층에서는 큰 직경의 튜브들 사이 공간에 상대적으로 작은 직경의 튜브들이 생성되는 형태로 치밀한 구조를 이루며 높은 자기정렬 형태를 갖추었고, 각각의 형상은 상부에서 하부로 갈수록 직경이 증가하며 독립된 구조를 이루었다. 큰 직경 튜브들의 직경과 길이의 평균은 각각 109.9 ± 10.2 nm와 517.0 ± 23.2 nm를 보였다.

생체활성의 특성을 보이는 타이타늄 임플란트 표면에 활성을 부여하여 골전도성을 개선하기 위한 표면처리 방법의 하나로서 전석회화처리법이 고려되고 있다. 전석회화처리법은 타이타늄 임플란트를 뼈의 무기질을 이루는 주성분인 인산염과 칼슘 이온을 함유하는 수용액 중에서 처리하여 TiO₂ 피막층과 이들 이온 사이의 산-염기 반응을 유도하는 표면처리 방법으로, 타이타늄 임플란트 표면에 인산칼슘의 석출을 촉진하는 효과가 있는 것으로 언급되고 있다. Wen 등¹은 타이타늄 임플란트의 전석회화처리는 골유사 아파타이트의 석출을 가속하는데 효과적이라고 하였고, Ma 등¹²은 양극산화에 의해 TiO₂ 나노튜브를 형성하고 0.5 M Na₂HPO₄ 수용액 24시간 침적과 Ca(OH)₂ 포화 수용액 5시간 침적하여 전석회화처리를 시행한 결과 유사체액 중에서의 골유사 아파타이트 석출을 촉진한다고 하였다. 본 연구에서 Ti-6Al-7Nb 합금판에 나노튜브 TiO₂ 층을 형성하고 80℃ 0.5 M Na₂HPO₄ 수용액과 100℃ Ca(OH)₂ 포화 수용액에 각각 30분 동안 침적하여 전석회화 처리한 다음 유사체액에 10일 동안 침적한 결과, 아파타이트의 석출 과정에서 나타나는 치밀한 돌기상과 이들을 가로지르는 미세 균열로부터 생체활성이 크게 개선된 결과를 확인할 수 있었다.

결론

본 연구는 높은 외력이 작용하는 부위의 임플란트 재료로서 사용되고 있는 Ti-6Al-7Nb 합금의 표면 특성을 골유착에 유리하도록 변화시키기 위해 시행되었다. 표면층의 미세구조를 변화시키기 위해 1 wt% NH₄F와 20 wt% H₂O를 함유하는 glycerol 용액에서 20 V 전압을 1시간 동안 통전하여 나노튜브 TiO₂ 층을 형성하였고, 표면층의 조성을 변화시켜 생체활성도를 개선하기 위해 80℃ 0.5 M Na₂HPO₄ 수용액과 100℃ Ca(OH)₂ 포화 수용액에 각

각 30분 동안 침적한 다음 유사체액 중에서의 아파타이트의 석출 양상을 조사하였다. 이상의 시험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 나노튜브 TiO₂ 층은 높은 자기정렬 형태를 갖고 큰 직경의 튜브들 사이 공간에 상대적으로 작은 직경의 튜브들이 생성되는 형태로 치밀한 구조를 이루었으며, 상부에서 하부로 갈수록 직경 감소를 보였다.
2. 1 wt% NH₄F와 20 wt% H₂O를 함유하는 glycerol 전해액에서 20 V의 전압을 인가하여 생성된 나노튜브들의 평균 길이는 517.0 ± 23.2 nm를 보였다.
3. 나노튜브 TiO₂ 층의 생체활성도는 80℃의 0.5 M Na₂HPO₄ 수용액과 100℃의 Ca(OH)₂ 포화 수용액에 침적하는 전석회화처리에 의해서 개선되었다.

참고문헌

1. Kasemo B, Lausmaa J. Metal selection and surface characteristics. In: Brånemark PI, Zarb GA, Albrektsson T (eds), Tissue-integrated prostheses, Osseointegrated in clinical dentistry. Quintessence; Chicago; 1985. pp. 99-116.
2. 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.
3. Hanawa T, Asami K, Asaoka K. Microdissolution of calcium ions from calcium-ion-implanted titanium. Corros Sci 1996;38:1579-94.
4. 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.
5. Cheang P, Khor KA. Addressing processing problems associated with plasma spraying of hydroxyapatite coatings. Biomaterials 1996;17:537-44.
6. De Andrade MC, Sader MS, Filgueiras MR, Ogasawara T. Microstructure of ceramic coating on titanium surface as a result of hydrothermal treatment. J Mater Sci Mater Med 2000;11:751-5.
7. Wang J, Layrolle P, Stigter M, de Groot K. Biomimetic and electrolytic calcium phosphate coatings on titanium alloy: physicochemical characteristics and cell attachment. Biomaterials 2004;25:583-92.
8. Larsson C, Thomsen P, Aronsson BO, Rodahl M, Lausmaa J, Kasemo B, Ericson LE. Bone response to surface-modified titanium implants: studies on the early tissue response to machined and electropolished implants with different oxide thicknesses. Biomaterials 1996;17:605-16.
9. Kim SW, Yoon IH, Choe HC, Ko YM. Effects of surface roughness on the electrochemical characteristics of cell cultured Ti-6Al-4V alloy. J Korean Res Soc Dent Materials 2005;32:303-12.
10. 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.
11. Neupane MP, Kim YK, Park IS, Kim KA, Lee MH, Bae TS.

- Temperature driven morphological changes of hydrothermally prepared copper oxide nanoparticles. *Surf Interface Anal* 2009;41: 259-63.
12. Ma Q, Li M, Hu Z, Chen Q, Hu W. Enhancement of the bioactivity of titanium oxide nanotubes by precalcification. *Mater Lett* 2008; 62:3035-8.
 13. Rupp F, Scheideler L, Olshanska N, de Wild M, Wieland M, Geis-Gerstorfer J. Enhancing surface free energy and hydrophilicity through chemical modification of microstructured titanium implant surfaces. *J Biomed Mater Res A* 2006;76:323-34.
 14. Ellingsen JE, Johansson CB, Wennerberg A, Holmén A. Improved retention and bone-to-implant contact with fluoride-modified titanium implants. *Int J Oral Maxillofac Implants* 2004;19:659-66.
 15. Hirata T, Nakamura T, Takashima F, Maruyama T, Taira M, Takahashi J. Studies on polishing of Ti and Ag-Pd-Cu-Au alloy with five dental abrasives. *J Oral Rehabil* 2001;28:773-7.
 16. Kuroiwa A, Igarashi Y. Application of pure titanium to metal framework. *J Jpn Prosthodont Soc* 1998;42:547-58.
 17. Cai Z, Shafer T, Watanabe I, Nunn ME, Okabe T. Electrochemical characterization of cast titanium alloys. *Biomaterials* 2003;24:213-8.
 18. Iijima D, Yoneyama T, Doi H, Hamanaka H, Kurosaki N. Wear properties of Ti and Ti-6Al-7Nb castings for dental prostheses. *Biomaterials* 2003;24:1519-24.
 19. Wang K. The use of titanium for medical applications in the USA. *Mater Sci Eng A* 1996;213:134-7.
 20. Eisenbarth E, Velten D, Müller M, Thull R, Breme J. Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials* 2004;25:5705-13.
 21. Kaneco S, Chen Y, Westerhoff P, Crittenden JC. Fabrication of uniform size titanium oxide nanotubes: Impact of current density and solution conditions. *J Scripta Mat* 2007;56:373-6.
 22. Macak JM, Tsuchiya H, Ghicov A, Yasuda K, Hahn R, Bauer S, Schmuki P. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2007;11:3-18.
 23. Beranek R, Hidebrand H, Schmuki P. Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H₂SO₄/HF Electrolytes. *Electrochem Solid-State Lett* 2003;6:B12-4.
 24. Kunze J, Müller L, Macak JM, Greil P, Schmuki P, Müller FA. Time-dependent growth of biomimetic apatite on anodic TiO₂ nanotubes. *Electrochimica Acta* 2008;53:6995-7003.
 25. Macak JM, Schmuki P. Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes. *Electrochimica Acta* 2006;52:1258-64.
 26. Valota A, LeClere DJ, Skeldon P, Curioni M, Hashimoto T, Berger S, Kunze J, Schmuki P, Thompson GE. Influence of water content on nanotubular anodic titania formed in fluoride/glycerol electrolytes. *Electrochimica Acta* 2009;54:4321-7.

Bioactivity of precalcified nanotubular TiO₂ layer on Ti-6Al-7Nb alloy

Jae-Min Seo*, DDS

Department of Prosthodontics, School of Dentistry, Chonbuk National University, Jeonju, Korea

Purpose: The purpose of this study was to investigate the bioactivity of precalcified nanotubular TiO₂ layer on Ti-6Al-7Nb alloy. **Materials and methods:** Anodic oxidation was carried out at a potential of 20 V and current density of 20 mA/cm² for 1 hour. The glycerol solution containing 1 wt% NH₄F and 20 wt% deionized water was used as an electrolyte. Precalcification treatment was obtained by soaking in Na₂HPO₄ solution at 80 °C for 30 minutes followed by soaking in saturated Ca(OH)₂ solution at 100 °C for 30 minutes, followed by heat treatment at 500 °C for 2 hours. To evaluate the activity of precalcified nanotubular TiO₂ layer, specimens were immersed in a simulated body fluid with pH 7.4 at 36.5 °C for 10 days. **Results:** 1. Nanotubular TiO₂ layer showed the highly ordered dense structure by interposing small diameter nanotubes between large ones, the shape of nanotubes was enlarged as going down. 2. The mean length of nanotubes was 517.0 ± 23.2 nm inmm glycerol solution containing 1 wt% NH₄F and 20 wt% H₂O at 20 V for 1 hour. 3. The bioactivity of Ti-6Al-7Nb alloy was improved with formation of nanotubular TiO₂ layer and precalcification treatment in 80 °C 0.5 M Na₂HPO₄ and saturated 100 °C Ca(OH)₂ solution. **Conclusion:** Bioactivity of precalcified nanotubular TiO₂ layer on Ti-6Al-7Nb alloy was improved. (*J Korean Acad Prosthodont* 2011;49:16-21)

Keywords: Ti-6Al-7Nb alloy, Nanotubular TiO₂, Precalcification treatment

*Corresponding Author: **Jae-Min Seo**

Department of Prosthodontics, School of Dentistry, Chonbuk National University, 664-14, Duckjin-dong, Duckjin-gu, Jeonju, 561-756, Korea

+82 63 632 1980; e-mail, dentsjm@hanmail.net

Article history

Received November 10, 2010 / Last Revision November 30, 2010 / Accepted December 3, 2010