

순환 석회화전처리가 Ti-6Al-4V 합금제 교정용 미니스크류의 생체활성도에 미치는 영향

박재혁¹, 황조연¹, 원은규¹, 김연우¹, 양규리¹, 전우용³, 이민호², 배태성^{2,*}

¹전북대학교 치과대학 치과교정학교실

²전북대학교 치과대학 치과생체재료학교실, 생체흡수성소재연구소

³광양보건대학교 치기공과

Effect of cyclic pre-calcification treatment on bioactivity of Ti-6Al-4V alloy orthodontic miniscrew

Je-Hyeok Park¹, Jo-Yeon Hwang¹, Eun-Kyu Won¹, Yeon-Woo Kim¹, Ku-Ri Yang¹, Woo-Yong Jeon³, Min-Ho Lee², Tae-Sung Bae^{2,}*

¹Department of Orthodontics, School of Dentistry, Jeonbuk National University, Jeonju-si, Republic of Korea

²Department of Dental Biomaterials and Institute of Biodegradable Material, School of Dentistry, Jeonbuk National University, Jeonju-si, Republic of Korea

³Dental Engineering, Kwangyang Health College, Kwangyang-si, Republic of Korea

This study was performed to evaluate the effect of cyclic precalcification treatment on the improvement of bioactivity of Ti-6Al-4V mini-screws. The cutted plate-shaped specimens of 10 mm × 10 mm dimensions, and a mini-screw with a diameter of 1.6 mm × 6.0 mm in length were used. Anodic oxidation treatment was carried out in a glycerol electrolyte solution containing 20 wt% H₂O and 1.5 wt% NH₄F. Voltage of 20 V with current density of 20 mA/cm² was applied for 1 hour to form a nanotube TiO₂ layer. Afterwards, to improve the bioactivity, specimens were immersed in 0.5 vol% silica aqueous solution at 37 °C for 5 minutes, and then cyclic precalcification treatment with 0.05 M NH₄H₂PO₄ and 0.01 M Ca(OH)₂ solution at 90 °C was repeated with 20 times. Based on surface treatment the experimental groups were divided into three groups, namely untreated group (UT), anodized and heat-treated group (AH), and anodized, silica-treated, cyclic precalcified and heat-treated group (ASPH). There were TiO₂ nanotubes completely self-aligned and formed in a dense structure on the surface after anodic oxidation treatment. A fine granular cluster layer of hydroxyapatite and octacalcium phosphate were formed on the surface after the cyclic precalcification treatment. As a result of immersion test in the simulated body fluid (SBF), bioactivity was confirmed to be improved by the precipitation of protrusions appearing at the initial stage of formation of hydroxyapatite.

Keywords: Orthodontic mini-screw, Anodic oxidation, Cyclic precalcification, Bioactivity.

Je-Hyeok Park (ORCID: 0000-0002-1726-9933)
Jo-Yeon Hwang (ORCID: 0000-0003-0772-3001)
Eun-Kyu Won (ORCID: 0000-0002-7664-0106)
Yeon-Woo Kim (ORCID: 0000-0002-3981-0655)
Ku-Ri Yang (ORCID: 0000-0001-5093-6593)
Woo-Yong Jeon (ORCID: 0000-0001-8761-992X)
Min-Ho Lee (ORCID: 0000-0001-6142-4876)

*Correspondence: Tae-Sung Bae (ORCID: 0000-0002-8307-4544)
567 baekje-daero, Deokjin-gu, Jeon-ju 54896, Republic of Korea
Affiliation: Department of Dental Biomaterials and Institute of Biodegradable Material, School of Dentistry, Jeonbuk National University, Jeonju-si, Republic of Korea
Tel: +82-63-270-4041, Fax: +82-63-270-4040
E-mail: bts@jbnu.ac.kr

Received: Nov. 05, 2021; Revised: Dec. 08, 2021; Accepted: Dec. 08, 2021

서론

교정적 고정원을 위한 미니스크류는 기존에 얻기 힘들었던 고정원을 환자의 최소 협조 만으로도 가능하게 함으로써 교정치료를 단순화시키는 유용한 도구로서 치과임상에서 널리 사용되고 있다. 식립과정이 간편하고, 보철수복용 임플란트에 비해서 가격이 저렴할 뿐만 아니라 immediate loading이 가능한 등의 다양한 장점이 있지만 기존의 교정용 미니스크류는 골유착성 임플란트와 달리 기계적인 유지력에 의존하므로 10% 내외의 실패율을 보였다(1). 가장 빈번한 실패는 첫 1~2개월 내에 일어나고, 전체 탈락의 90%가 식립 후 4개월 이내에 일어난다고 보고되었으며(2), 이러한 문제점을 개선하여 임상에서의 성공률을 높이기 위해서는 미니스크류에도 골유착의 도입이 필요하다고 생각한다.

임플란트의 소재로서 순 티타늄은 높은 응력이 발생하는 부위에는 강도가 충분하지 않으며, 이를 대체하기 위해 강도와 가공성이 우수한 Ti-6Al-4V 합금이 도입되었다(3). 티타늄의 우수한 생체적합성은 임플란트의 제작과 멸균처리의 과정에서 표면에 생성되는 루틸 구조의 TiO_2 산화피막층에서 기인하는 것으로 알려져 있다(4). 안정한 산화피막층의 존재는 생체 내의 열악한 환경에서 티타늄이 생분해되는 것을 막아주는 장점도 있지만, 임플란트 표면에 생체불활성을 부여하므로 생체활성의 재료에 비해 골유착이 일어나기 어려운 단점도 있다(5-7). 근래 티타늄 임플란트의 표면에 생체활성을 부여하여 골유착을 촉진하기 위한 방법의 하나로 순환 석회화전처리법이 소개되고 있다(8-10)

본 연구에서는 Ti-6Al-4V 합금계 교정용 미니스크류의 골유착에 대한 기초자료를 얻기 위해 전기화학적으로 양극산화처리를 하여 나노튜브 TiO_2 층을 형성하고 순환 석회화전처리를 하여 인산칼슘의 석출을 유도한 다음 표면처리가 생체활성도에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

재료 및 방법

1. 시험 시편의 제작

본 연구에서 관상 시편은 $20 \times 10 \times 1$ mm 크기로 절단한 Ti-6Al-4V 합금 관(Kobe Steel Ltd, Kobe, Japan)을 사용하였

고, 미니스크류의 제작에는 Ti-6Al-4V ELI (Fort Wayne Metals Research Products Co, Fort Wayne, IN, USA) 합금봉을 컴퓨터 수치제어(computerized numerical control: CNC) 선반(Cincom L20, Citizen Machinery Co, Ltd, Miyota, Japan) 가공하여 나사부 직경 1.6 mm \times 길이 6 mm 미니스크류를 제작(Doiff Co, Suncheon, Korea)하여 사용하였다. Ti-6Al-4V 합금 관 시편의 표면을 #220~#1000의 SiC 연마지로 순차적으로 연마하고 알콜과 아세톤 용액에서 각각 5분간 초음파 세척을 하였으며 24시간 동안 건조 후 시험에 사용하였다. 양극산화 처리의 전단계에 시편의 표면층에 존재하는 기존 산화물층의 제거를 위해서 $HNO_3 : HF : H_2O$ 를 12 : 7 : 81로 혼합한 수용액에 10초 동안 침지하여 산세처리를 하였다.

2. 양극산화처리 및 나노튜브 TiO_2 층의 형성

양극산화처리를 위해 DC 정전원장치의 양극과 음극에 시편과 백금판을 연결하였고, 20 wt% H_2O 와 1.5 wt% NH_4F 를 함유하는 glycerol 용액에 위치시킨 후 20 V, 전류밀도 20 mA/cm^2 의 조건에서 60분 동안 유지하여 TiO_2 나노튜브 층을 형성하였다. 이후 나노튜브가 형성된 시편의 표면을 3차 증류수에서 1분간 초음파 세척하고 50°C 건조기에서 24시간 이상 보관한 다음 시험에 사용하였다.

3. 순환 석회화전처리 및 열처리

나노튜브 TiO_2 층을 형성한 시편을 0.5 vol% 실리카 수용액에 5분 동안 침지한 후 100°C 에서 1시간 동안 건조하였다. 이후 시편에 인산칼슘의 석출을 유도하기 위해 90°C 0.05 M NaH_2PO_4 수용액과 90°C $Ca(OH)_2$ 포화수용액에 각각 1분을 주기로 침지하는 방식으로 20회 순환 석회화전처리(cyclic precalcification treatment)를 하였다. 이후 시편을 전기로(Ajeon Industrial Co, Ltd, Gyeonggi-do, Korea)에 넣고 승온속도 10°C/min 으로 500°C 로 올려서 2시간 동안 유지하였다.

4. 유사체액 침지시험

생체활성도를 조사하기 위해 pH와 무기이온 농도를 인간의 혈장과 유사한 농도로 조절된 용액(simulated body fluid:

SBF)에 순환 석회화전처리한 시편을 침지하고 인산칼슘의 석출 양상을 조사하였다. 모든 시편은 120 ℃에서 20분 동안 고압 멸균처리한 다음 falcon tube에 10 mL SBF를 넣고, 이후 시편을 넣어 37 ℃, 5% CO₂ 분위기 배양기에서 각각 1일과 3일 동안 침지하였다. SBF는 Hanks 용액(H2387, Sigma Chemical Co, St. Louis, MO, 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.

5. 표면 분석

시편의 표면에 형성한 나노튜브 TiO₂ 층과 SBF 침지 후의 형태학적 미세구조의 변화를 고해상도 전계방출 주사전자 현미경(HR FE-SEM, SU8230, Hitachi, Tokyo, Japan)으로 관찰하였고, 원소의 농도 변화를 X-선 스펙트럼(EDS, Bruker, Billerica, MA)으로 분석하였다. 또한 유사 체액 침지 후 피막층에 석출된 원소의 결정구조를 X-선 회절기(Dmax III-A type, Rigaku, Tokyo, Japan)로 조사하였다.

6. 교정용 미니스크류의 시험제작

본 연구에서 판상 시편의 순환 석회화전처리를 통해서 얻은 결과를 교정용 미니스크류에 적용해보기 위해 도면(Figure 1)에 표시한 직경 1.6 mm × 길이 6 mm의 교정용

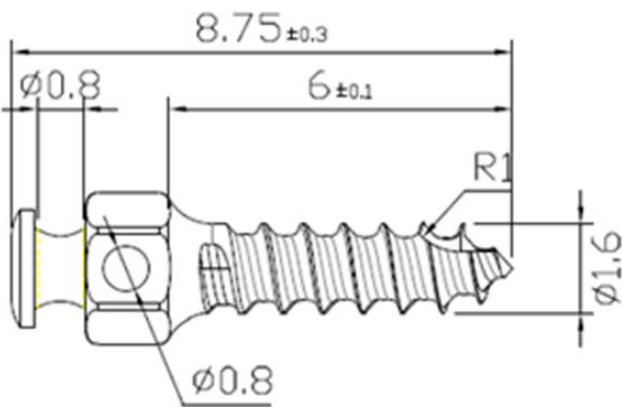


Figure 1. Drawings of miniscrew prepared for trial production.

미니스크류(Polybiotec Co Ltd, Gwangju, Korea)를 시험제작한 다음 Ti-6Al-4V 합금 판상 시편에서와 동일한 방식으로 표면처리를 한 다음 그의 생체활성도를 조사하였다.

결 과

1. 판상 시편에서의 나노튜브 TiO₂ 층 구조

Figure 2는 Ti-6Al-4V 합금판을 1.5 wt% NH₄F와 20 wt% H₂O를 함유하는 glycerol 전해질 수용액에서 20 V 전압을 60분 동안 인가하여 생성한 나노튜브 TiO₂ 층의 HR FE-SEM 사진이다. 표면에는 나노튜브들이 치밀한 구조를 이루며 자기정렬된 형태를 보였다.

2. 석회화 전처리 및 열처리

Figure 3은 Ti-6Al-4V 합금 판상 시편에 나노튜브 TiO₂ 층을 형성한 후 20회 순환 석회화전처리한 시편의 표면 및 코팅층을 파괴시켜서 관찰한 HR FE-SEM 사진이다. 표면에서는 미세한 과립상의 인산칼슘 석출물들이 덩어리(cluster)를 이루며 나노튜브층을 뒤덮고 있는 양상이 관찰되었다.

3. 유사체액 침지시험

Figure 4는 20회 순환 석회화전처리한 ASPH 그룹의 판상 시편을 SBF에 각각 1일과 3일 동안 침지한 후의 HR FE-SEM 사진이고, Table 1은 그의 EDS 분석 결과이다. 1일 침지한 표면(a1, a2)과 3일 침지한 표면(b1, b2)에서 공히 HA의 석출 초기단계에 나타나는 돌기상이 관찰되었지만 3일 침지 그룹이 1일 침지 그룹에 비해서 돌기상들이 치밀하고 두께방향으로 증착이 되며 성장하는 양상을 보였고, 1일 침지 그룹에 비해 3일 침지 그룹에서 Ti가 감소하며 Ca와 P가 미소하게 증가하였다.

4. 표면 분석

Figure 5는 UT 그룹, AH 그룹, ASPH 그룹 및 ASPH 그룹 시편을 SBF에 3일 동안 침지한 후의 X-선 회절분석

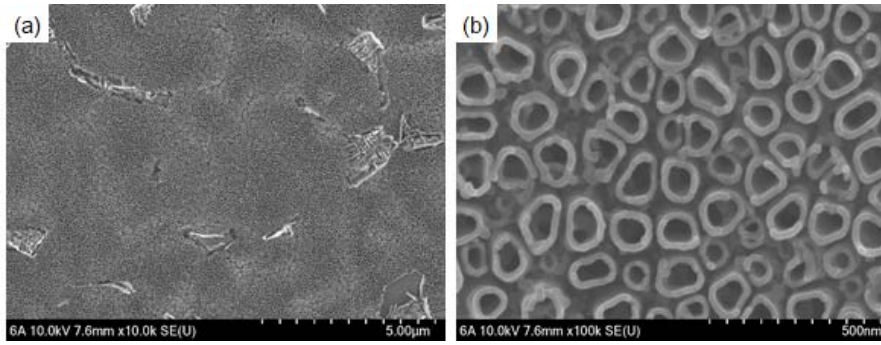


Figure 2. HR FE-SEM images of the surface of nanotubular TiO₂ layer on Ti-6Al-4V alloy surface, which were anodized in glycerol solution containing 20 wt% H₂O and 1.5 wt% NH₄F at 20 V. (a) ×10k, (b) ×100k,

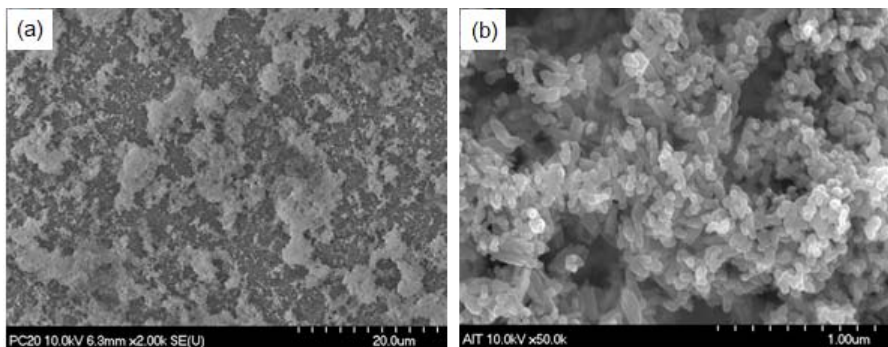


Figure 3. HR FE-SEM images of ASPH-treated specimen. (a) ×2k, (b) ×50k.

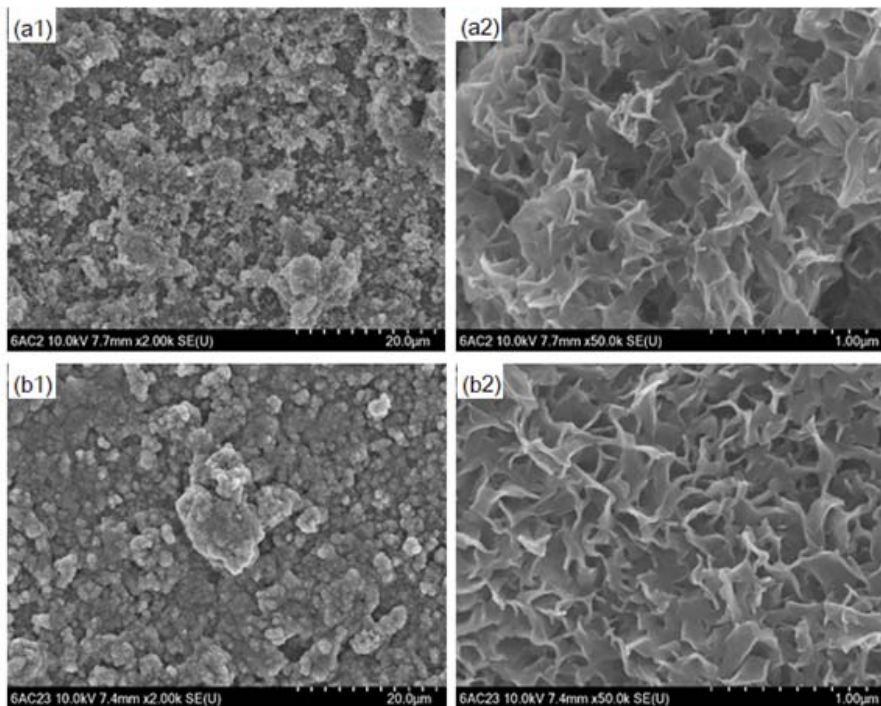


Figure 4. HR FE-SEM images of ASPH specimens immersed in SBF for 1 day (a1, a2) and 3 days (b1, b2). (a1) ×2k, (a2) ×50k, (b1) ×2k, (b2) ×50k.

Table 1. Ti, Ca and P concentration of ASPH specimens immersed in SBF for 1 and 3 days.

Group	Ti (wt%)	Ca (wt%)	P (wt%)	Ca/P (at%)
1-day immersion	11.45	27.34	12.45	1.70
3-day immersion	6.89	30.40	13.71	1.71

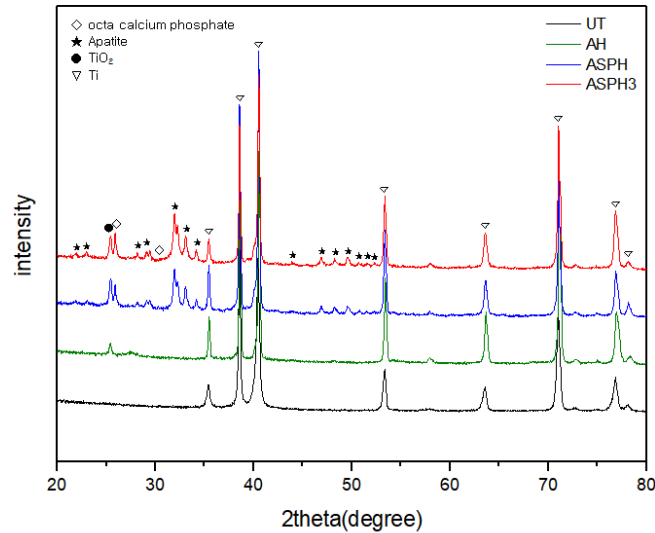


Figure 5. XRD patterns of untreated (UT), anodized and heat-treated (AH), anodized, silica-treated, cyclic precalcified and heat-treated (ASPH), and ASPH group immersed in SBF for 3 days (ASPH3).

결과이다. UT 그룹에서는 Ti의 피크만이 관찰되었고, AH 그룹에서는 Ti 피크와 함께 TiO_2 피크가 관찰이 되었다. 그렇지만, ASPH 그룹 및 SBF에 3일 동안 침지한 ASPH 그룹에서는 이들 피크 이외에도 octacalcium phosphate와 HA의 주 피크가 함께 관찰이 되었다.

이 3일 침지 그룹에 비교해서 Ti가 감소하며 Ca와 P가 미소하게 증가하는 양상을 보였다.

고 찰

5. 시험제작한 미니스크류의 표면처리

Figure 6은 시험제작한 미니스크류의 ASPH 처리 후 SBF에 3일과 5일 동안 침지한 시편의 HR FE-SEM 사진이고, Table 2는 그의 EDS 분석 결과이다. 3일 침지한 표면(a1, a2, a3)과 5일 침지한 표면(b1, b2, b3)에서 공히 HA의 석출 초기단계에 나타나는 돌기상이 관찰되었지만 5일 침지 그룹이 3일 침지 그룹에 비해서 돌기상들이 치밀하고 두께방향으로 중첩이 되며 성장하는 양상을 보였고, 5일 침지 그룹

교정용 미니스크류는 기존의 치아 간 고정원과는 달리 원치 않는 치아이동을 원천적으로 억제하고, 다양한 방향으로 교정력의 적용을 가능하게 함으로써 교정학의 새로운 패러다임을 제시하였다. 현재 교정용 미니스크류는 교정 영역에서 필수적이며 널리 사용되고 있지만 기계적으로 유지되므로 10% 내외의 높은 탈락률을 보이는 것이 단점으로 지적되고 있다(1). 이를 극복하기 위해 몇몇 연구에서는 나이가 어린 여자 환자들과 같은 탈락 고위험군에서 미니스

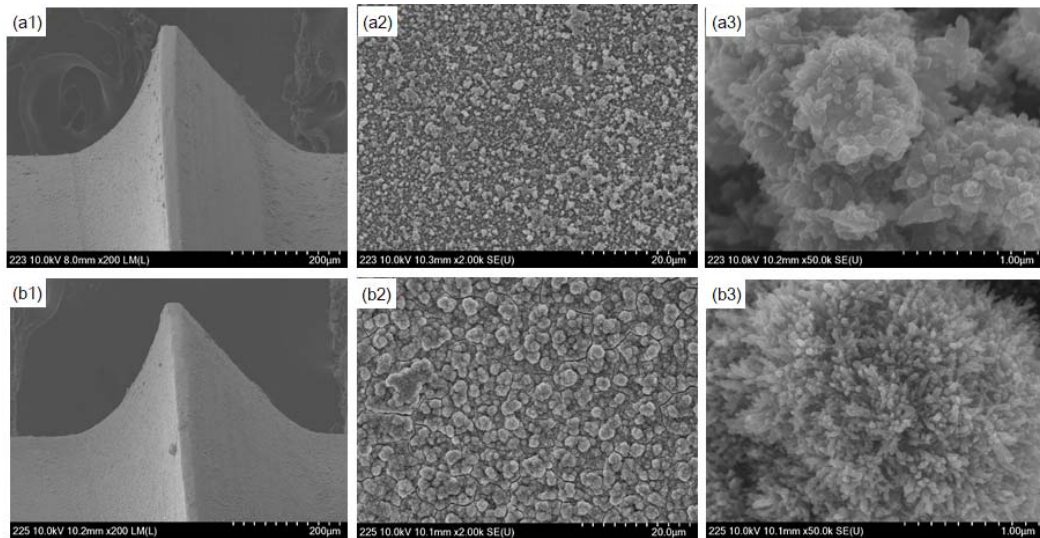


Figure 6. HR FE-SEM images of ASPH group miniscrews immersed in SBF for 3 (a1, a2, a3) and 5 (b1, b2, b3) days. (a1) $\times 200$, (a2) $\times 2k$, (a3) $\times 50k$, (b1) $\times 200$, (b2) $\times 2k$, (b3) $\times 50k$.

Table 2. Ti, Ca and P concentration of ASPH group miniscrews immersed in SBF for 3 and 5 days.

Group	Ti (wt%)	Ca (wt%)	P (wt%)	Ca/P (at%)
3-day immersion	7.92	25.84	13.15	1.52
5-day immersion	2.52	29.05	15.23	1.47

크류에 골유착의 필요성을 제시하기도 하였다(11).

교정용 미니스크류의 소재로서 순 티타늄은 높은 저자력이 항시적으로 발생하는 구강계의 특성상 그 강도가 충분치 않으며, 이를 보완하기 위해 강도가 우수한 다양한 합금이 도입되었다(12). 그 중 $\alpha + \beta$ 형의 대표적인 합금인 Ti-6Al-4V는 우수한 내식성과 높은 기계적 성질로 인해 높은 응력 상황에 빈번하게 노출이 되는 구강 내에 적합한 것으로 언급되고 있다(3, 12).

임플란트용 합금 소재의 표면적을 증가시켜 골유착을 향상시키기 위해 나노기술이 적용되고 있다. 나노 구조의 표면은 마이크로 구조에 비해 더 넓은 표면을 제공하며, 표면이 나노 구조일 때 골아 세포의 부착과 증식이 촉진되는 것이 보고되었다(13). 양극산화 나노튜브 형성법에서는 티타늄 표면에 나노튜브를 형성하여 이러한 목적을 달성하고 있으며, 나노튜브의 빈 공간은 표면적의 증가뿐만 아니라

다양한 화학물질 및 약물을 전달하는 carrier로서도 활용될 수 있다. 나노튜브를 carrier로 활용할 경우, 특정 타겟 부위에만 한정하여 작용하므로 저용량으로도 큰 효과를 발휘할 수 있고, 약물을 다량 섭취하여 일어나는 전신적인 부작용을 감소시킬 수 있는 장점이 있다(14, 15).

생체 내에서 불활성의 특성을 보이는 티타늄 임플란트 소재에 활성을 부여하기 위해 여러 가지 방법이 시도되었으며(5, 6, 8-10, 16, 17), 석회화전처리법은 그들 중의 한 가지 방법이다. 석회화전처리법은 티타늄을 HA의 주성분인 인산염과 칼슘 이온을 함유하는 수용액 중에서 처리하여 표면의 TiO_2 와 이들 이온 사이의 산-염기 반응을 유도하는 표면처리 방법이다(8-10). Kodama 등은 순환 석회화전처리 방법으로 0.02 M $NH_4H_2PO_4$ 수용액과 $Ca(OH)_2$ 포화 수용액에서 20회 순환침지처리를 할 경우 HA 석출이 촉진됨을 보고하였다(8). 또한 Nguyen 등(9, 10)은 Ti-6Al-7Nb 합금제 임플란트

트를 양극산화처리하여 나노튜브 TiO₂ 층을 형성한 다음 80 °C 0.05 M NaH₂PO₄ 수용액과 90 °C Ca(OH)₂ 포화수용액에서 20회 순환침지처리를 할 때 티타늄 임플란트의 생체활성도가 크게 개선됨을 보고하였다. 본 연구에서는 인산칼슘의 석출 유도를 위한 순환처리 전 0.5 vol% 실리카 수용액에 5분 동안 침지한 후 90 °C 0.05 M NaH₂PO₄ 수용액과 0.01 M Ca(OH)₂ 수용액에서 20회 순환 석회화전처리를 하였다. 실리카 수용액에 대한 침적은 Kokubo 등(17)의 언급에 근거하여 순환 석회화전처리 과정에서 인산칼슘이 석출될 때 핵으로 작용하여 석출 촉진을 유도하기 위해서였다. 순환 석회화전처리한 표면에는 미세한 알갱이 형상의 인산칼슘이 덩어리(cluster) 형태로 석출이 되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 SBF에 침지하였을 때 단기간 동안에 HA 석출의 초기단계에서 관찰되는 돌기상이 전체 표면에 걸쳐서 생성되었고, 침지시간이 길어짐에 따라 치밀한 구조를 이루며 두께방향으로 성장하는 양상을 보였고, X-선 회절분석 결과 이들은 HA와 octacalcium phosphate로 확인되어 생체활성도가 개선되었음을 알 수 있었다.

본 연구에서는 Ti-6Al-4V 합금제 판형 시편에서 순환 석회화전처리의 효과를 조사한 다음 이 방법을 직경 1.6 mm × 길이 6 mm 교정용 미니스크류의 표면처리에 적용해 본 결과, 판형 시편에 비하여 미니스크류 시편에서 생체활성도가 2일 정도 지연이 되었는데, 이는 Ti-6Al-4V ELI 합금 봉재를 나사로 가공하는 과정에서 일어난 표면층의 오염 및 나사산을 가공하는 과정에서 작용한 외력에 의한 표면층의 변형이 주된 원인이라고 생각된다.

이상의 시험결과로 미루어 볼 때, Ti-6Al-4V ELI 합금제 교정용 미니스크류의 표면에 나노튜브를 형성하고 실리카로 처리한 다음 90 °C의 0.05 M NaH₂PO₄와 0.01 M Ca(OH)₂ 수용액에서 순환 석회화전처리를 하여 인산칼슘의 석출을 유도하는 것은 골유착을 촉진하는 유효한 표면처리가 될 수 있을 것으로 생각된다.

결론

본 연구에서는 기계적으로 유지되는 생체불활성의 Ti-6Al-4V 합금제 교정용 미니스크류의 빠른 골유착 유도를

위한 기초적인 자료를 얻기 위해 인산염과 칼슘 이온을 함유하는 용액에서 순환 석회화전처리를 한 다음 생체활성도를 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

TiO₂ 나노튜브들은 속이 비어있는 독립된 튜브구조이고 인접한 튜브들과는 외벽이 부착되어 있었다. 순환 석회화전처리와 열처리로 미세한 과립상의 인산칼슘과 HA 석출물들이 덩어리를 이루며 생성되며 하부의 나노튜브들에 결합이 되었다. 또한 SBF 침지 후 표면에는 HA 석출의 초기단계에서 관찰되는 돌기상들이 치밀하게 석출되었으며, X-선 회절분석 결과, HA와 octacalcium phosphate로 나타났다.

이상의 결과로 미루어 볼 때, Ti-6Al-4V 합금제 임플란트를 glycerol 수용액에서 전기화학적으로 합금제 교정용 미니스크류를 양극산화처리하여 나노튜브 TiO₂ 층을 형성하고 실리카 처리를 한 다음 90 °C 0.05 M NaH₂PO₄ 수용액과 0.01 M Ca(OH)₂ 수용액에서 순환 석회화전처리를 하는 것은 교정용 미니스크류 표면에 생체활성도를 부여하는 유효한 수단이 될 수 있을 것으로 생각된다.

사사

본 연구는 2020년도 중소벤처기업부의 기술개발사업 지원에 의한 연구임[S2846518]

참고문헌

1. Reynders R, Ronchi L, Bipat S. Mini-implants in orthodontics: a systematic review of the literature. *Am J Orthod Dentofacial Orthop.* 2009;135(5):564. e1-19.
2. Moon CH, Lee DG, Lee HS, Im JS, Baek SH. Factors associated with the success rate of orthodontic miniscrews placed in the upper and lower posterior buccal region. *Angle Orthod.* 2008;78(1):101-6.
3. Cai Z, Shafer T, Watanabe I, Nunn ME, Okabe T. Electrochemical characterization of cast titanium alloys. *Biomaterials.* 2003;24(2):213-8.

4. Textor M, Sittig C, Frauchiger V, Tosatti S, Brunette DM. Properties and biological significance of natural oxide films on titanium and its alloys. *Titanium in Medicine*, Springer. pp171-230.
5. Hanawa T, Asami K, Asaoka K. Microdissolution of calcium ions from calcium-ion-implanted titanium. *Corrosion Science*. 38(9):1579-94.
6. Ma Q, Liu M, Chen Q, Hu W. Enhancement of the bioactivity of titanium oxide nanotubes by pre-calcification. *Mater Lett*. 2008;62(17-18):3035-8.
7. Fini M, Cigada A, Rondelli G, Chiesa R, Giardino R, Giavaresi G, Aldini NN, Toricelli P, Vicentini B. In vitro and in vivo behavior of Ca- and P-enriched anodized titanium. *Biomaterials*. 1999;20:1587-94.
8. Kodama A, Bauer S, Komatsu A, Asoh H, Ono S, Schmuki. Bioactivation of titanium surfaces using coatings of TiO₂ nanotubes rapidly pre-loaded with synthetic hydroxyapatite. *Acta Biomater*. 2009;5(6):2322-30.
9. Nguyen TTD, Moon SH, Oh TJ, Park IS, Lee MH, Bae TS. The effect of APH treatment on surface bonding and osseointegration of Ti-6Al-7Nb implants: an in vitro and in vivo study. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2015;103(3):641-8.
10. Nguyen TTD, Park IS, Lee MH, Bae TS. Enhance biocompatibility of a pre-calcified nanotubular TiO₂ layer on Ti-6Al-7Nb alloy. *Surf Coat Technol*. 2013; 236:127-34.
11. Zhang L, Zhao Z, Li Y, Wu J, Zheng L, Tang T. Osseointegration of orthodontic micro-screws after immediate and early loading. *Angle Orthod*. 2010;80(2):354-60.
12. Eisenbarth E, Velten D, Müller M, Thull R, Breme J. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials*. 2004;25(26):5705-13.
13. Webster TJ, Ejiolor JU. Increased osteoblast adhesion on nanophase metals: Ti, Ti6Al4V, and CoCrMo. *Biomaterials*. 2004;25(19):4731-9.
14. Bae IH, Yun KD, Kim HS, Jeong BC, Lim HP, Park SW, Yang Y. Anodic oxidized nanotubular titanium implants enhance bone morphogenetic protein-2 delivery. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2010;93(2):484-91.
15. Yao C, Webster T. Prolonged antibiotic delivery from anodized nanotubular titanium using a co-precipitation drug loading method. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2009;91(2):587-95.
16. Chung H, Won D, Bae T, Lee M. Effect of potassium hydroxide treatment of titanium implant on the precipitation of calcium phosphate and tissue compatibility. *Korean J Dent Mater*. 2001;28:223-33.
17. Kokubo T, Miyaji F, Kim HM, Nakamura T. Spontaneous formation of bonelike apatite layer on chemically treated titanium metals. *J Am Ceram Soc*. 1996;79(4):1127-9.
18. Wen H, Wolke J, De Wijn J, Liu Q, Cui F, De Groot K. Fast precipitation of calcium phosphate layers on titanium induced by simple chemical treatments. *Biomaterials*. 1997;18(22):1471-8.

순환 석회화전처리가 Ti-6Al-4V 합금제 교정용 미니스크류의 생체활성도에 미치는 영향

박재혁¹, 황조연¹, 원은규¹, 김연우¹, 양규리¹, 전우용³, 이민호², 배태성^{2,*}

¹전북대학교 치과대학 치과교정학교실

²전북대학교 치과대학 치과생체재료학교실, 생체흡수성소재연구소

³광양보건대학교 치기공과

본 연구는 기계적으로 유지되는 생체불활성의 Ti-6Al-4V 합금제 교정용 미니스크류에 생체활성을 부여하기 위한 기초적인 자료를 얻기 위해 시행되었다. 20 × 10 × 1 mm 크기로 절단한 Ti-6Al-4V ELI 합금으로 판상 시편과 교정용 미니스크류를 제작한 다음 20 wt% H₂O 및 1.5 wt% NH₄F를 함유하는 글리세롤 전해액에서 20 V 전압을 1시간 동안 인가하여 나노튜브 TiO₂ 층을 형성하였다. 그 후, 생체 활성을 개선하기 위해 시편을 37 °C 0.5 vol% 실리카 수용액에 5분동안 침지하고서 90° C 0.05 M NH₄H₂PO₄와 0.01 M Ca(OH)₂ 용액에서 침지주기 1분으로 20회 순환 석회화전처리를 시행한 다음 유사체액에 1일과 3일 동안 침지하고서 인산칼슘의 석출 양상을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다. 양극산화처리한 표면에 생성된 TiO₂ 나노튜브들은 속이 비어있는 독립된 튜브구조이고 인접한 튜브들과는 외벽이 부착되어 있었다. 순환 석회화전처리와 열처리한 표면에는 미세한 과립상의 인산칼슘계 석출물들이 덩어리를 이루며 생성되었다. SBF 침지 후 표면에 HA 석출의 초기단계에서 관찰되는 돌기상들이 치밀하게 석출되었으며, X-선 회절분석 결과, HA와 octacalcium phosphate로 나타났다. 이상의 결과로 미루어 볼 때, Ti-6Al-4V 합금 제 교정용 미니스크류를 glycerol 수용액에서 전기화학적으로 양극산화처리하여 나노튜브 TiO₂ 층을 형성한 다음 NH₄H₂PO₄와 0.01 M Ca(OH)₂ 용액에서 순환 석회화전처리를 하여 인산칼슘 석출을 유도하는 것은 생체활성도 개선의 유효한 수단이 될 수 있을 것으로 생각된다.

색인단어 : Ti-6Al-4V 합금제 교정용 미니스크류, 양극산화처리, 순환 석회화전처리, 생체활성도
