

NiTi 합금 기반 균일한 NiTi-O 나노튜브 제조 및 특성분석

문경숙¹, 배지명¹, 오승한¹, 최은주^{2,*}

¹원광대학교 치과대학 치과생체재료학교실 및 생체재료매식연구소

²원광대학교 치과대학 구강악안면외과학교실

Preparation and characterization of uniform NiTi-O nanotubes on NiTi alloy

Kyung-Suk Moon¹, Ji-Myung Bae¹, Seunghan Oh¹, Eun-Joo Choi^{2,}*

¹*Department of Dental Biomaterials and the institute of Biomaterials and Implant, College of Dentistry, Wonkwang University, Iksan, Republic of Korea*

²*Department of Oral and Maxillofacial Surgery, College of Dentistry, Wonkwang University, Iksan, Republic of Korea*

This study aimed to optimize the cleaning process of the anodized specimens for fabricating clean NiTi-O nanotubes exhibiting visible light-mediated antibacterial activity at the surface of NiTi alloy. The cleaning process of the anodized specimens tested in this study was composed of two steps. The First step included two washing solvents (distilled water and heptane) with different washing times (1, 3, and 5 min) and temperatures (25 and 80 °C), and the second step was treated by ultrasonicator (1, 3, and 5 min). From the results of FE-SEM observation, clean and uniform nanotubes (length: 600±80 nm, diameter: 52 ±5 nm) at the surface of NiTi alloy were observed on the condition of 5 min of washing in heptane at 25 °C and then 3 min of ultrasonication. Thin film XRD analysis resulted that the brookite TiO₂ crystal structure being detected in the anodized specimen. Furthermore, the live-dead assay resulted that there was no significant difference among the cell viability numbers of hMSCs cultured on a cell culture dish (control), NiTi alloy, and NiTi-O nanotubes (P>0.05). Therefore, the optimized cleaning process of the anodized NiTi alloy is expected to be more feasible for the NiTi alloy-based implant surface treatment technology.

Keywords : NiTi ally, NiTi-O nanotubes, cleaning process, visible light-mediated antibacterial activity.

서론

NiTi 합금은 치과 교정용 와이어, 심혈관 스텐트, 정형외과의 보철 물 등 의료 분야에서 다양하게 사용되고 있고(1-5),

NiTi 합금의 내식성 및 표면의 물리화학적 특성을 개선하기 위해 표면 개질이 필요하다. NiTi 합금 표면의 화학적 처리(6, 7)를 통하여 생성된 표면 산화물 층(8, 9)은 내식성을 증가시키고 Ni 이온 방출을 감소시키는 등 생체적합성에

Kyung-Suk Moon (ORCID: 0000-0001-6534-3045)
Ji-Myung Bae (ORCID: 0000-0002-8607-8604)
Seunghan Oh (ORCID: 0000-0002-7250-721X)

*Correspondence: Eun-Joo Choi (ORCID: 0000-0002-6981-8439)
460 Iksan-daero, Iksan, Jeonbuk 54538, Republic of Korea
Affiliation: Department of Oral and Maxillofacial Surgery, College of Dentistry, Wonkwang University, Iksan, Republic of Korea
Tel: +82-63-859-2921, Fax: +82-63-857-6982
E-mail: cejoms@wku.ac.kr

Received: Nov. 28, 2022; Revised: Dec. 20, 2022; Accepted: Dec. 23, 2022

많은 영향을 미친다(10-12). 또한, 전해연마 및 양극산화, 열 산화 등의 다양한 표면처리기술 들이 활용되어왔다(4, 13). 여러가지 표면처리 기술들 중에서 양극산화 기반의 나노튜브 표면처리는 높은 비 표면적과 용이한 공정 변수 제어 등의 장점으로 활발한 연구가 진행되고 있고(14, 15) 특히, NiTi 합금 표면 위의 나노튜브 층은 조골세포(MC3T3-E1)의 성장과 인간 제대 정맥 내피 세포(HUVEC)의 증식을 촉진한다고 보고하였다(12, 16). 또한, Sun 등(17)은 나노튜브 제조 전에 시행된 표면 연마 방법과 전해질 용액 내 물의 양에 따라 균일한 길이와 직경의 나노튜브 제조가 가능하고 이렇게 표면처리 된 재료의 항균능이 증가된다고 보고하였다.

NiTi 합금 기반의 임플란트 개발은 우수한 기계적 물성과 화학적 내구성에 기반을 두고 임플란트 이식 후 사용이 제한적이다. 치과용 임플란트에서의 골 유착 반응(Osseo integration)은 연 조직의 침투 없이 뼈와 임플란트 사이에 직접적인 계면을 형성하므로(18) 골 유착을 요구하는 구강 내 골조직 부위에서의 NiTi 합금 사용을 위해서는 우수한 생체활성능이 요구된다. 본 연구에서는 구강 악안면 부위의 임플란트로 사용될 수 있는 NiTi 형상기억합금 표면의 세포 부착 및 골형성능을 향상시키기 위하여 양극산화 기술을 이용하여 NiTi 합금 표면에 NiTi-O 나노튜브를 제조하였다. 예비실험을 통하여 불산(HF) 수용액 전해질 기반의 양극산화 공정으로는 NiTi 합금 표면에 나노튜브 제조가 불가능하여 에틸렌글리콜 기반의 전해질을 이용하여 양극산화를 수행하였다. 에틸렌글리콜 기반의 전해질을 이용한 양극산화는 불산 수용액 전해질에서의 양극산화에 비해 길이가 긴 나노튜브 제조가 가능하고 기존 용매보다 높은 전압에서 양극산화가 가능하여 빠른 성장속도를 가지게 된다(19). 그러나, 나노튜브 길이가 1 μm 이상인 경우, 금속 표면으로부터 나노튜브 박리가 쉽게 발생하므로, 길이 1 μm 이하의 나노튜브가 생성되는 양극산화 조건을 확립하였다. 하지만, 예비실험에서 제조된 나노튜브 표면에 잔존하는 에틸렌글리콜의 완벽한 제거가 용이하지 않아서, 열처리 후 나노튜브의 뭉침 현상(agglomeration)이 발생하여 나노튜브 구조 특성을 상실하게 된다. 따라서, 이물질이 없는 깨끗하고 균일한 나노튜브 제조공정의 최적화가 필요하다는 것을 확인하였고, 이에 본 연구에서는 NiTi 합금 표면 위에 가시광

매개 항균효과를 발현하는 깨끗하고 균일한 NiTi-O 나노튜브의 제작을 위하여 양극산화의 세척 공정을 최적화하고 표면 특성 분석을 수행하고자 한다.

재료 및 방법

1. NiTi-O 나노튜브(NiTi-O Nanotubes)의 시편 제작

NiTi 합금 판(Thickness; 0.127 mm, $5 \times 5 \text{ cm}^2$; Thermo fisher scientific, Waltham, MA, USA)을 이용하여 NiTi-O 나노튜브 시편을 제조하였다. 원재료의 표면 조도를 감소시키고 표면에 존재할 수 있는 이물질을 제거하기 위하여 600번, 1200번, 및 2000번의 Silicon Carbide (SiC) paper로 순차적으로 표면 연마를 수행하였다. 연마 후 0.2 wt% 불화암모늄(NH₄F, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) 및 1.0 vol% 물(J.T. Baker Chemical Inc, Phillipsburg, NJ, USA)이 포함된 에틸렌글리콜(Ethylene glycerol, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) 전해질 용액으로 양극산화(25 V, 1시간)하였다. 시편은 세 개의 실험 군(Table 1)으로 분류하였고, 2 단계(Two-Step)의 세척 과정을 진행하였다. 양극산화 완료 후, 첫번째 공정[H 시편; heptane (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) 용액에 5분 담지, W-25 시편; 25 °C 증류수에 5분 Dipping, 및 W-80 시편; 80 °C 증류수에 2분 담지]을 실시하였다. 그 후 번들이 없고 균열이 없는 나노튜브 배열을 형성하는데 초음파 세척 기술이 효과적이라고 보고된(20) 두번째 공정인 초음파 세척기(100 watt, 40 KHz, SD-D200H, Sungdong Ultrasonic, Seoul, Korea)를 이용하였고 증류수에 초음파 세척(1, 3, 및 5분)을 시행하였다. 세척 과정이 완료된 시편은 60 °C 오븐에서 24시간 건조하였고, 나노튜브의 결정성을 향상시키기 위해 400 °C, 3시간으로 열처리를 하여 최종 시편으로 제작하였다($1 \times 1 \text{ cm}^2$, 공기 중 열처리, 승온 및 냉각속도 = 1 K/min).

2. NiTi-O 나노튜브의 표면 특성 분석

NiTi-O 나노튜브의 표면 조도를 분석하기 위하여 원자현미경(AFM, Nanostation IITM Surface Imaging Systems, Herzogenrath, Germany)을 이용하였다(21). NiTi-O 나노

Table 1. Various cleaning procedures of anodized NiTi-O nanotubes used in this study

Group name	Solvent	First Step	Second Step (Ultrasonic, min)
H	Heptane	Heptane, 5 min	1, 3, 5
W-25	25 °C water	25 °C water, Dipping (5 time)	1, 3, 5
W-80	80 °C water	80 °C water, 2 min	1, 3, 5

튜브의 미세구조 및 형태는 전계 방사 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope: FE-SEM, JSM-6360, JEOL, Tokyo, Japan)으로 관찰하였다. 또한, NiTi의 결정구조 변화를 알아보기 위해 NiTi 합금과 NiTi-O 나노튜브 시편을 X-선 회절 분석기(XRD; Bruker D8 Discover, Billerica, MA, USA)로 분석을 하였다.

3. Live-dead assay

NiTi-O 나노튜브의 세포 생존력(viability)을 평가하기 위해 Live-dead assay를 실시하였다. 인간 중간엽 줄기세포(Human Mesenchymal Stem Cells; hMSC, Lonza, Walkersville, MD, USA)는 10% FBS (Gibco/BRL, Carlsbad, CA, USA)와 1% antibiotics (Gibco, USA)가 첨가된 alpha modified Eagle's minimum essential medium (Gibco, USA) 배지를 배양액으로 37 °C, 5% CO₂ incubator에서 배양하였다. 세포배양접시(Cell culture dish; 1×1 cm²; Sarstedt, Numbrecht, Germany)를 대조군 시편으로 사용하였고, 인간 중간엽 줄기세포(hMSC)를 24 well plate에 1×10⁴ cells/well의 농도로 시편 위에 분주하고 24시간, 48시간 배양하였다. Live/Dead assay는 2 μM Calcein AM (Invitrogen, Carlsbad, CA, USA)과 4 μM EthD-1(Ethidium homodimer-1; Invitrogen, Carlsbad, CA, USA)이 포함된 phosphate-buffered saline (PBS; Gibco, Carlsbad, CA, USA) 용액을 시편에 부착된 세포 위에 500 μl씩 주입하였다. 37 °C, 5% CO₂ incubator 조건하에 30분 동안 반응시킨 후, 형광 현미경(Fluorescent & Inverted Microscope; Olympus, Tokyo, Japan)을 이용하여 24시간, 48시간 후에 살아있는 세포(green)와 죽은 세포(red)의 수를 확인하였다.

4. 통계분석

Live-dead assay 결과의 통계 분석은 IBM SPSS Statistics 23 (IBM Co., Armonk, NY, USA)을 이용하여 일원 배치 분산 분석(One-way ANOVA)을 시행하였다. 사후검정으로 Duncan test를 시행하였으며, 유의 수준은 0.05로 설정하였다.

결과

1. 표면 연마 전/후의 NiTi-O 나노튜브의 표면 특성 분석

NiTi 합금의 표면 연마 전/후의 FE-SEM을 관찰 한 결과, 표면 연마 전 시편에 제조된 나노튜브는 제대로 형성되지 않았고, 연마 후 시편에 제조된 나노튜브는 표면 위에 미세 잔존물이 관찰되었다(Figure 1). 원자 현미경(AFM)으로 표면 연마 전/후의 NiTi-O 나노튜브의 3차원적인 이미지를 관찰한 결과, 표면 연마 과정으로 생성된 좁고 깊은 일정한 방향의 스크래치가 관찰되었다. AFM을 이용한 조도 측정 결과, 표면 연마 전과 후의 조도 평균(Sa) 거칠기는 57.8 nm에서 49.48 nm이고, NiTi-O 나노튜브 표면 연마 전과 후의 조도 평균(Sa) 거칠기는 56.8 nm에서 49.2 nm로 큰 변화는 관찰되지 않았다(Figure 2).

2. 세척 공정 개선에 따른 NiTi-O 나노튜브의 표면 분석

세 개의 실험 군(H, W-25, 및 W-80)의 FE-SEM 관찰 결과, 첫번째 공정만 실시한 경우, H, W-25, 및 W-80 모두 NiTi-O

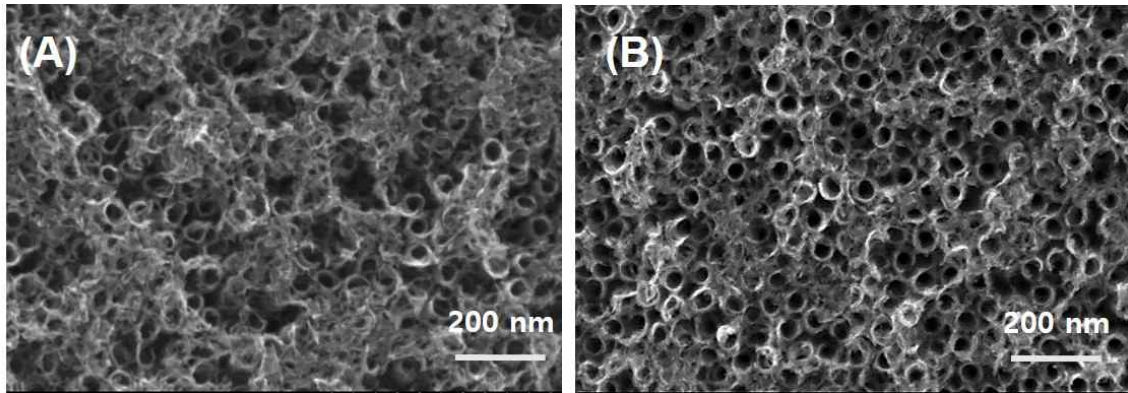


Figure 1. FE-SEM micrographs of anodized NiTi-O nanotubes without polishing process (A) and with polishing process (B). ($\times 100,000$)

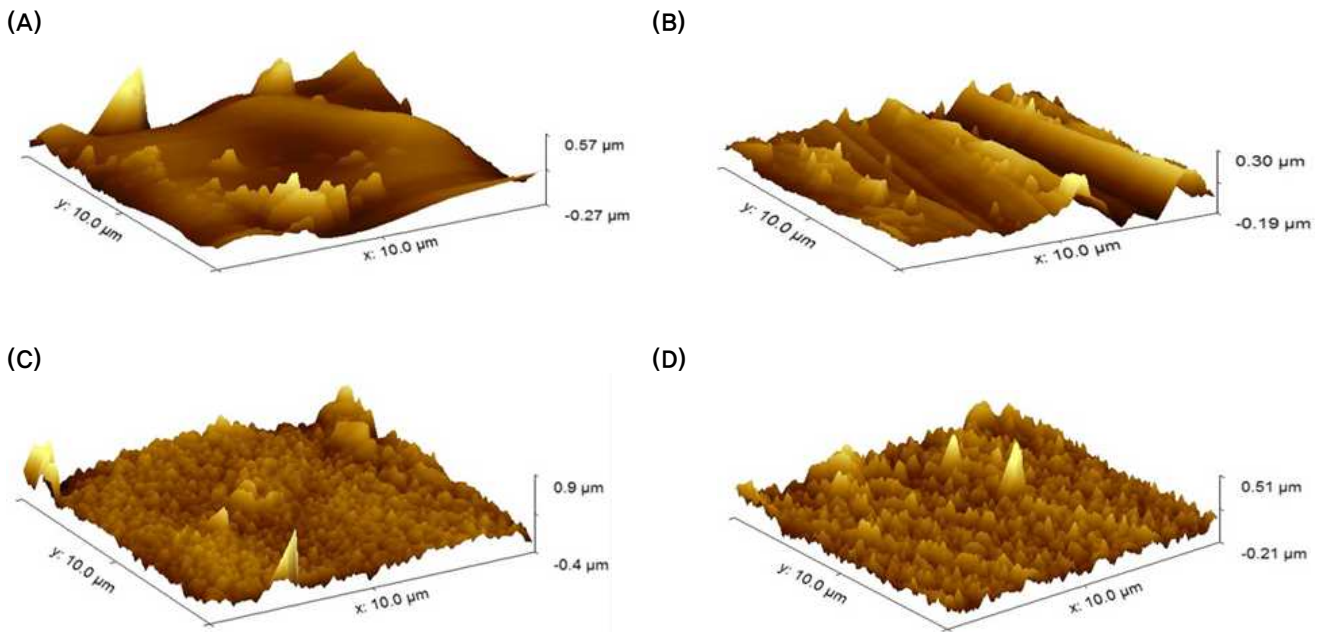


Figure 2. AFM surface morphology images of NiTi alloy and NiTi-O nanotubes substrates. (A) NiTi alloy without polishing process, (B) NiTi alloy with polishing process, (C) NiTi-O nanotubes without polishing process, and (D) NiTi-O nanotubes with polishing process.

나노튜브 표면 위에 미세 잔존물(불순물)이 관찰되어 첫번째 공정만으로는 완벽한 제거가 불가능하였다(Figure 3). 첫번째 공정 후, 초음파 세척기를 이용한 두번째 공정은 초음파의 세척 시간이 증가할수록 세척 효과는 증가하였으나 초음파 세척 5분 처리시 모든 시편에서 국부적으로 균열 및 파괴 형상이 관찰되었다. 그 중 초음파 3분 처리한 H 실험군에서 나노튜브 구조의 파괴 및 박리 현상이 없는 가장 균일하고 깨끗한 NiTi-O 나노튜브(길이: 600 ± 80 nm, 직경: 52 ± 5

nm)가 관찰되었다(Figure 4, 5). 반면 W-80 실험군에서는 초음파 시간과 상관없이 대부분 시편에서 두드러진 박리 현상이 관찰되었다(The inset images of Figure 4(G, H, I)).

3. XRD 결정구조분석

NiTi 합금 및 NiTi-O 나노튜브의 박막 XRD 분석 결과(Figure 6), NiTi 합금 표면에서는 martensite NiTi가 주된 피크로 확인되었고, 양극산화된 나노튜브 시편 표면에서는

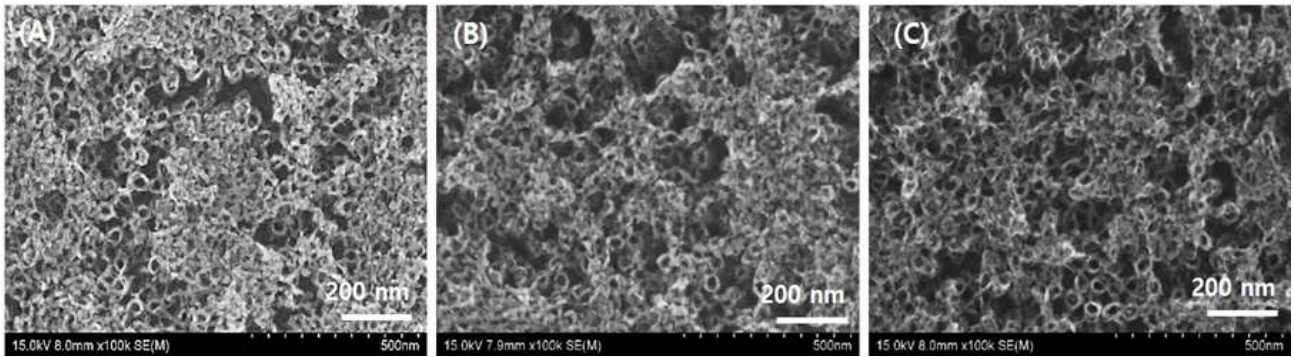


Figure 3. FE-SEM images of NiTi-O nanotubes treated by one step cleaning process ((A) H, (B) W-25, and (C) W-80. ($\times 100,000$))

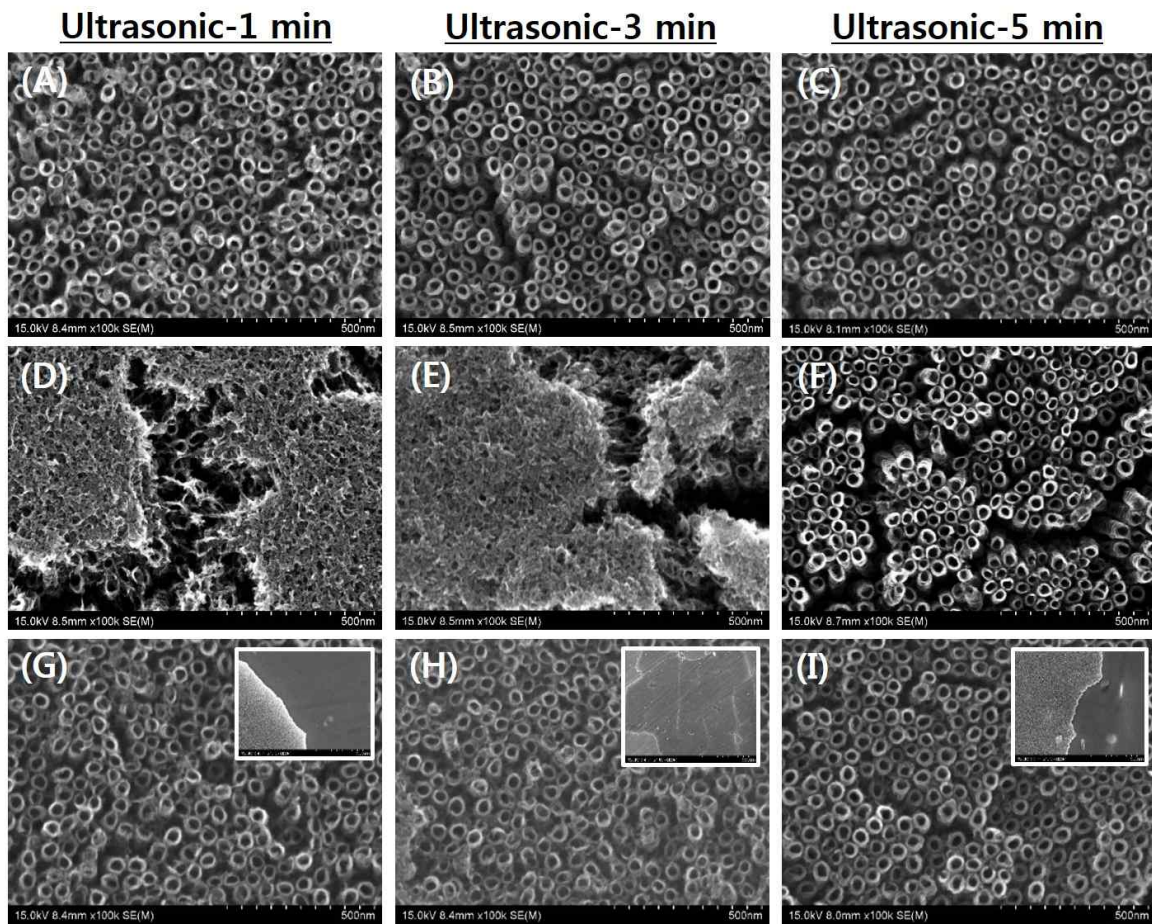


Figure 4. FE-SEM images of NiTi-O nanotubes treated by two step cleaning process. [(A-C) H, (D-F) W-25, and (G-I) W-80. ($\times 100,000$)]. Inset images display the low resolution ($\times 10,000$).

brookite TiO_2 가 주된 피크로 관찰되었다(22). 본 연구에서 측정된 주된 피크의 정밀 분석을 위하여 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)를 기반으로 티타니아(TiO_2)의 대표적인 세가지 광물인 브루카이트(brookite),

아나타제(anatase), 및 루타일(rutile)의 $40\sim 50^\circ$ (2θ)에서 관찰되는 결정상들을 Table 2에 나타내었다. 본 연구에서 측정된 주 결정상은 42.32° (2θ) 이므로, 이 결정상이 brookite (221)임을 확인할 수 있었다.

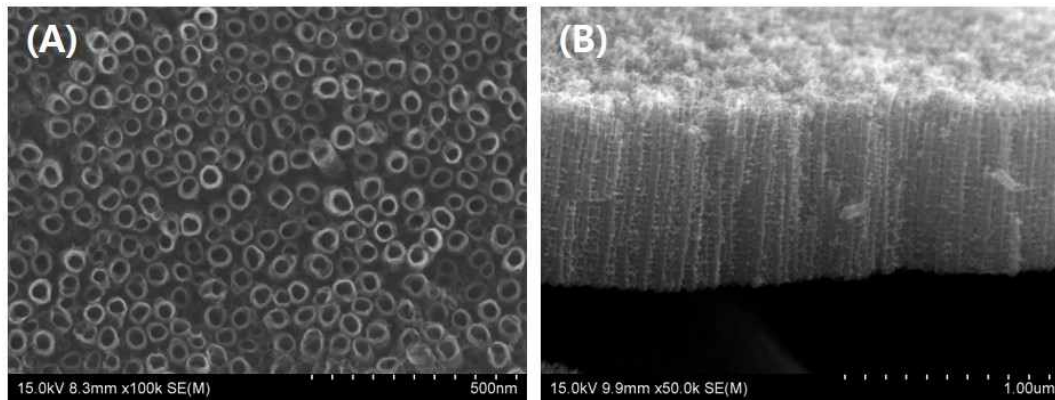


Figure 5. FE-SEM images of clean NiTi-O nanotubes treated by heptane (H) washing and 3 min-ultrasonic treatments. ((A) top view and (B) Cross-section view ($\times 100,000$))

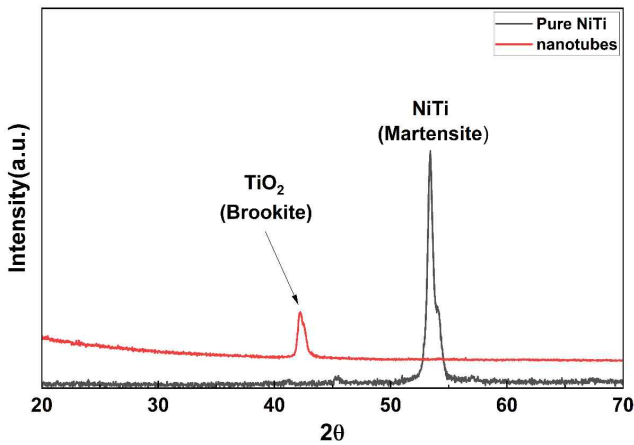


Figure 6. Thin-film XRD patterns of NiTi alloys and NiTi-O nanotubes.

Table 1. Main crystalline peaks of TiO_2 polymorphs

TiO_2 structures	JCPDS card no.	The 2 θ angles of detected crystalline structures between 40~50°
Brookite	29-1360	40,151 (022), 42,339 (221), 46,071 (032), 48,011 (231), 49,171 (132), 49,692 (212)
Anatase	21-1272	48,049 (200)
Rutile	21-1276	41,225 (111), 44,050 (210)

4. Live-dead assay

인간 중간엽 줄기세포(hMSC) 배양 24시간, 48시간 후, Live-dead assay를 이용하여 세포배양접시(Cell culture dish; 대조군), NiTi 합금, NiTi-O 나노튜브 시편 위에 배양된 세포 수를 정량 분석한 결과, 세포배양접시(대조군) 대비 NiTi 합금과 NiTi-O 나노튜브 시편 위에 배양된 세포 수간의 통계적인 유의차는 없었다($P > 0.05$, Figure 7).

고찰

깨끗하고 균일한 NiTi-O 나노튜브를 제조하기 위하여 양극산화 공정 전에 표면 연마를 시행하여 원재료의 표면 불순물을 제거하였고, 양극산화 후, 3가지 조건의 세척 공정으로 나노튜브의 표면 세척 작업을 시행하였다. AFM 분석결과, 표면 연마로 인한 시편의 표면 조도의 변화는 관찰되지 않아 표면 연마 과정이 시편의 표면 조도에 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다. 각각의 세척 단계 후 관찰된 FE-SEM 이미지를 토대로, 첫번째 공정만으로는 완벽하게 깨끗한 나노튜브 표면을 얻을 수 없었다. 그리고, 두번째 공정인 초음파 세척의 경우, 지나친 초음파 세척 시간은 나노튜브의 파괴를 유발시킨다는 것을 확인하였다. 결국, heptane 용액 세척 과정과 초음파 세척 과정을 단계별로 진행함으로써 양극산화 후 나노튜브 표면에 존재하는 에틸렌글리콜을 완벽하게 제거할 수 있었다. 에틸렌글리콜은 무색의 점성이

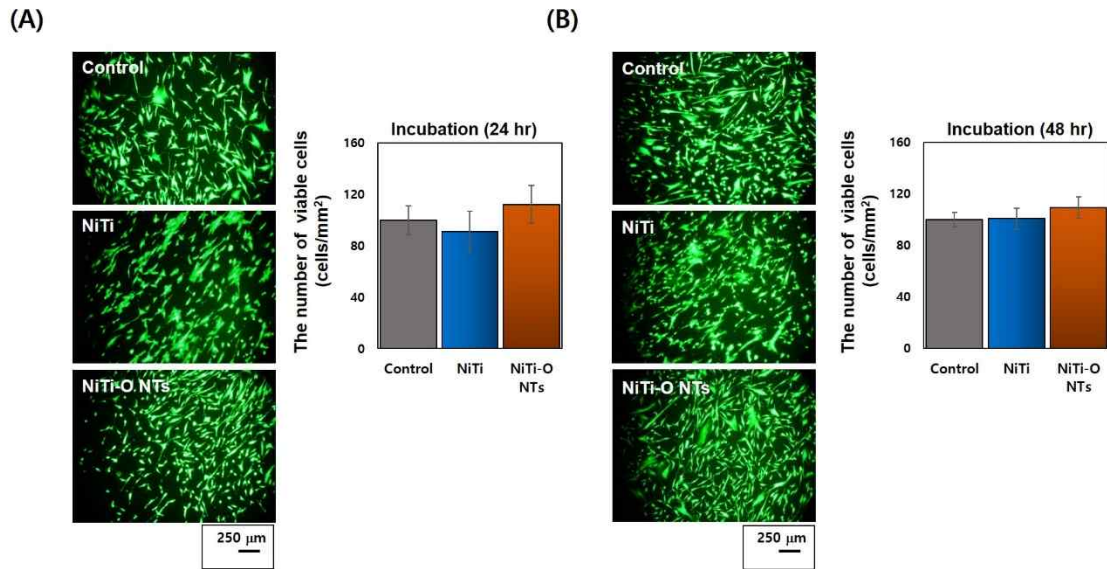


Figure 7. Calcein-AM/EthD-1-stained images and the number of viable hMSCs cultured on cell culture dish (control), NiTi alloy and NiTi-O nanotubes for 24 h (A) and 48 h (B).

있는 액체로써, 물과 알코올(alcohol)류 등에 잘 혼합(miscible)되고, 대부분의 유기용매에 쉽게 용해(soluble)된다. 따라서, 양극산화 후 나노튜브의 표면에 붙어 있는 에틸렌글리콜의 잔존물을 제거하기 위해서는 증류수보다는 쉽게 용해시킬 수 있는 유기용매가 더 용이할 것으로 판단되고, 본 연구의 결과에서도 증류수보다는 유기용매인 heptane 용액에서 좀 더 많은 에틸렌글리콜의 제거가 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 하지만, 유기용매 내의 단순 침지만으로는 에틸렌글리콜 잔존물의 완벽한 제거가 이루어지지 않아서, 두번째 공정인 초음파 세척을 시행하였다. 초음파 세척 기술은 인간의 청각으로 감지할 수 없는 높은 주파수(> 16 kHz)의 파동을 이용하는 것으로, 물질 표면 또는 물질에서 파동이 발생하고 퍼짐으로써 진동가속도와 공동 현상(cavitation)이 활용되는 방법이다. 지나친 초음파 세척 과정은 나노튜브 층과 아래의 모재 금속 층의 박리를 유발하고, 나노튜브의 파괴를 초래할 수 있으므로, 적절한 초음파 세척 시간을 찾는 것이 필요하다. 본 연구에서는 양극산화 시편의 heptane 용액 내 5분 담지 후, 초음파로 3분 처리한 시편에서 가장 깨끗하고 균일한 NiTi-O 나노튜브를 확인할 수 있었다.

최적화된 세척공정으로 제조된 NiTi-O 나노튜브의 박막 XRD 분석 결과, 나노튜브 시편 표면에서 티타니아(TiO₂) 브루카이트(brookite) 결정구조가 관찰되었다. 일반적으로

티타니아(TiO₂)는 브루카이트(brookite), 아나타제(anatase) 및 루타일(rutile)의 동질 이상이 존재하고, 500 °C 이하의 저온 열처리에서는 브루카이트(brookite), 아나타제(anatase) 결정구조가 혼재되어 있다고 알려져 있다. 하지만 본 연구에서 사용된 NiTi 합금의 경우, 일반적인 티타늄(Ti) 금속과는 다른 모재 금속에서 나노튜브가 제조되었기 때문에 다른 결정구조가 생성될 수 있다고 추측된다. Tayler 등(22)은 니켈티탄염(nickel titanate) 나노입자 제조 과정에서 400 °C의 열처리 조건에서는 브루카이트 결정구조가 형성되고, 800 °C 이상의 열처리 조건에서 NiTiO₃ 결정구조가 형성된다고 보고하였다. 이에 본 연구의 열처리 조건에서 생성된 결정상은 티타니아(TiO₂) 결정 구조들 중의 하나인 브루카이트임을 확인할 수 있었다. 기존의 티타늄 금속에서 제조된 나노튜브와는 다른 결정구조가 생성된 것에 대한 분석을 위하여 추가 연구가 진행 중이다.

마지막으로 live-dead assay를 이용한 NiTi-O 나노튜브의 생체 적합성 평가 결과, 인간 중간엽 줄기세포(hMSC) 배양 24시간 및 48시간 후에 세포배양접시(Cell culture dish; 대조군) 대비 NiTi 합금과 NiTi-O 나노튜브 시편 모두 90% 이상의 세포 생존율을 확인하였고, 이러한 결과를 바탕으로 *in vitro* 골형성능 평가를 수행 중에 있다.

결론

본 연구에서는 NiTi 합금 표면 위에 깨끗하고 균일한 NiTi-O 나노튜브를 제조할 수 있는 양극산화 후의 세척 공정을 최적화시키기 위하여 세척 공정 변수들을 제어하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. FE-SEM 표면 관찰 결과, 양극산화 시편의 heptane 용액 5분 담지 후, 초음파 3분 세척한 시편에서 깨끗하고 균일한 NiTi-O 나노튜브(길이 600 ± 80 nm, 직경 52 ± 5 nm)가 관찰되었다.
2. 박막 XRD 분석 결과, NiTi 합금 표면에서는 NiTi Martensite 결정 구조가 관찰되었고, NiTi-O 나노튜브 표면에서 티타니아(TiO_2) 브루카이트(brookite) 결정 구조가 관찰되었다.
3. Live-dead assay를 이용한 NiTi-O 나노튜브의 생체 적합성 평가 결과, 세포배양접시(대조군), NiTi 합금, NiTi-O 나노튜브에서 배양된 hMSCs 세포 수간의 통계적인 유의차는 없었다($P > 0.05$).

따라서, 본 연구를 통하여 최적화된 양극산화 후 세척 공정을 활용하여 구강 악안면 임플란트 소재로 사용할 수 있는 NiTi 합금 표면의 나노튜브 표면 제작기술로서의 활용 가능성이 매우 높다고 판단된다.

사사

이 논문은 2021학년도 원광대학교의 교비 지원에 의해 수행됨.

참고문헌

1. Ryhanen J. Biocompatibility of Nitinol, Minim Invasive Ther Allied Technol. 2000;9(2):99-105.
2. Kujala S. Biocompatibility and biomechanical aspects of nitinol shape memory metal implants. Biomater. 2004;25:53-8.
3. Mohammed Es-S, Wassel E, Dietze M, Laghrissi AF, Klöhna F, Weyrich T. Processing of nanotubes on NiTi shape memory alloys and their modification with photo grafted anti-adhesive polymer brushes. Towards smart implant surfaces. Mater Des. 2019;182:108031.
4. Hang R, Zhao F, Yao X, Tang B, Chu PK. Self-assembled anodization of NiTi alloys for biomedical applications. Appl Surf Sci. 2020;517:146118.
5. Kapoor D. Nitinol for medical applications: a brief introduction to the properties and processing of nickel titanium shape memory alloys and their use in stents. Johns Matthey Technol Rev. 2017;61(1):66-76.
6. Sinha S, Priyadarshani J, Bavya K, Devi A, Kishore V, Das P, et al. In vivo performance analysis of silanized and coated nitinol wires in biological environment. J Mater Res. 2020;35(10):1262-70.
7. Hanawa T. Titanium tissue interface reaction and its control with surface treatment. Front Bioeng Biotechnol. 2019;7:170.
8. Jenko M, Godec M, Kocijan A, Rudolf R, Dolinar D, Ovsenik M, et al. A new route to biocompatible Nitinol based on a rapid treatment with H_2/O_2 gaseous plasma. Appl Surf Sci. 2019;473:976-84.
9. Wang G, Li J, Lv K, Zhang W, Ding WX, Yang G, et al. Surface thermal oxidation on titanium implants to enhance osteogenic activity and in vivo osseointegration. Sci Rep. 2016;6(1):31769.
10. Markhoff J, Krogull M, Schulze C, Rotsch C, Hunger S, Bader R. Biocompatibility and inflammatory potential of titanium alloys cultivated with human osteoblasts, fibroblasts and macrophages. Mater. 2017;10(1):52.
11. Liu Y, Ren Z, Bai L, Zong M, Gao A, Hang R, et al. Relationship between Ni release and cytocompatibility of Ni-Ti-O nanotubes prepared on biomedical NiTi alloy. Corros Sci. 2017;123:209-16.
12. Hang R, Liu Y, Liu S, Bai L, Gao A, Zhang X, et al.

- Size-dependent corrosion behavior and cytocompatibility of Ni-Ti-O nanotubes prepared by anodization of biomedical NiTi alloy. *Corros Sci*, 2016;103:173-80.
13. Cherian AM, Nair SV, Maniyal V, Menon D. Surface engineering at the nanoscale: a way forward to improve coronary stent efficacy. *APL Bioeng*. 2021;5(2):021508.
 14. Poon RWY, Ho JPY, Liu X, Chung CY, Chu PK, Yeung KWK, et al. Anti-corrosion performance of oxidized and oxygen plasma-implanted NiTi alloys. *Mater Sci Eng A*. 2005;390:444-51.
 15. Mohamed AER, Rohani S. Modified TiO₂ nanotube arrays (TNTAs): progressive strategies towards visible light responsive photoanode. a review, *Energy Environ Sci*. 2011;4:1065-86.
 16. Mohammadi F, Golafshan N, Kharaziha M, Ashrafi A. Chitosan-heparin nanoparticle coating on anodized NiTi for improvement of blood compatibility and biocompatibility. *Int J Biol acromol*. 2019;127:159-68.
 17. Sun Y, Rong Y, Zhao Y, Yao X, Hang R. The influence of substrate electropolishing on anodization behavior, corrosion resistance, cytocompatibility and antibacterial ability of NiTi alloy. *Mater Lett*. 2020;268:127631.
 18. Rudy RJ, Levi PA, Bonacci F, Weisgold AS, Daniel EH. Intraosseous anchorage of dental prostheses: an early 20th century contribution. *Compendium of Continuing Education in Dentistry*. 2008;29(4):220-8.
 19. Paulose M, Shankar K, Yoriya S, Prakasam HE, Varghese OK, Mor GK, et al. Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 μm in length. *J Phys Chem B*. 2006;110:16179-84.
 20. Lai CW, Sreekantan S. Photo-electrochemical performance of smooth TiO₂ nanotube arrays: effect of anodization temperature and cleaning methods. *Int J Photoenergy*. 2012;2012:356943-53.
 21. Bobic Z, Kojic S, Stojanovic GM, Terek V, Kovacevic L, Terek P. Nanotopography Evaluation of NiTi Alloy Exposed to Artificial Saliva and Different Mouthwashes. *Mater*. 2022;15(23):8705.
 22. Taylora DJ, Fleiga PF, Pageb RA. Characterization of nickel titanate synthesized by sol-gel processing. *Thin Solid Films*. 2002;408:104-10.

NiTi 합금 기반 균일한 NiTi-O 나노튜브 제조 및 특성분석

문경숙¹, 배지명¹, 오승한¹, 최은주^{2,*}

¹원광대학교 치과대학 치과생체재료학교실 및 생체재료매식연구소

²원광대학교 치과대학 구강악안면외과학교실

본 연구의 목적은 가시광 매개 항균효과를 발현하는 깨끗하고 균일한 NiTi-O 나노튜브를 NiTi 합금 표면에 제작하기 위하여 양극산화 시편의 세척 공정을 최적화하는 것이다. 본 연구에 실험된 양극산화 시편의 세척 공정은 두가지 단계로 구성되어 있다. 첫번째 단계는 2종의 세척 용매(증류수 및 Heptane)를 기반으로 다양한 세척 시간(1, 3, 및 5분)과 세척 온도(25 ℃ 및 80 ℃)을 이용하였다. 두번째 단계는 초음파기기(1, 3, 및 5분)를 이용하였다. FE-SEM 관찰 결과, 25 ℃에서 heptane 용액에 5분동안 세척한 후, 초음파기기로 3분 처리한 양극산화 시편에서 가장 깨끗하고 균일한 나노튜브(길이: 600 ± 80 nm, 직경: 52 ± 5 nm)가 관찰되었다. 박막 XRD 분석 결과, 양극산화 시편에서 TiO₂ brookite 결정구조가 확인되었다. Live-dead assay 결과, 세포배양접시(대조군), NiTi 합금, 및 NiTi-O 나노튜브 표면에서 배양된 세포 수는 통계적으로 유의차가 없었다($P > 0.05$). 따라서, 본 연구에서 최적화된 양극산화 NiTi 시편의 세척공정은 NiTi 합금 기반의 임플란트 표면처리기술로서의 활용 가능성이 매우 높다고 판단된다.

색인단어 : NiTi 합금, NiTi-O 나노튜브, 세척 공정, 가시광 매개 항균효과
