

생체용 Ti합금의 산화거동에 미치는 Ta 및 Nb 첨가의 영향

이도재 · 오태욱[†] · 박범수 · 김수학 · 전충극* · 윤계림*

전남대학교 공과대학 금속공학과
(주)금강기건 부설연구소*

Effect of Alloy Addition(Ta, Nb) on Oxidation Behavior of cp-Ti for Biomaterials

Doh-Jae Lee, Tae-Wook Oh[†], Bum-Su Park, Soo-Hak Kim, Choong-Geug Jun* and Kye-Lim Yoon*

Dept. of Metallurgical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757
Kum-Kang Kikun Co., Ltd., Chonnam, 515-812*

(2003년 7월 24일 받음, 2004년 3월 9일 최종수정본 받음)

Abstract The oxidation behaviors of Ti-10Ta-10Nb alloy and Ti-6Al-4V alloy were studied in dry air atmosphere. Specimens were melted in consumable vacuum arc furnace and homogenized at 1050°C for 24 h. Hot rolling was performed at 1000°C. Specimens of the alloys were oxidized as the temperature range 400~650°C for 30 min. The oxidation behavior of the alloys was analysed by optical microscope, SEM/EDX, XRD, XPS and TGA. Immersion test was performed in 1% Lactic acid. In the microscope observation, oxide layer of Ti-10Ta-10Nb alloy was denser and thinner than Ti-6Al-4V's. The weight gains during the oxidation rapidly increased at the temperature above 600°C in Ti-6Al-4V alloy and 700°C in Ti-10Ta-10Nb alloy. According to XRD results, oxide layers were composed of mostly TiO₂(rutile) phase. It was analysed that the passive film of the Ti alloys consisted of TiO₂ through X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) analysis.

Key words Titanium, Oxidation, Biomaterials, Implant, Ti-6Al-4V, Ti-10Ta-10Nb

1. 서 론

Ti과 그 합금은 인공관절이나 치과용 임플란트 등의 생체재료로 널리 사용되고 있는데, 이는 합금의 비중이 낮으며 다른 생체재료에 비해 뼈조직의 탄성률과 가장 유사하고, 표면에 안정한 산화피막인 TiO₂를 형성하여 체내에서 금속이온의 용출 특성, 골조직과의 결합 특성 등 생체적합성이 우수하며 응력부식 균열이 없다는 장점이 있다.^{1,2)} 생체재료로 사용되고 있는 Ti계 합금으로는 cp-Ti, Ti-6Al-4V합금, Ti-6Al-7Nb합금 등이 있으며, 이 중 Ti-6Al-4V합금은 순수 Ti에 비해 피로강도가 높고, Ti과 유사한 골유착 특성(bioadhesion), 높은 비강도 및 우수한 내식성 때문에 생체재료로 가장 널리 사용되어 왔으나,^{3,4)} 최근 합금의 성분원소인 Al이 인체에 용해되어 알츠하이머 치매를, V이 세포독성을 일으킬 수 있다는 문제점들이 심각하게 제기되고 있다.⁵⁻¹⁰⁾

이를 개선하기 위하여 최근 새로운 생체용 합금을 개발하거나 표면개질처리를 함으로써 이온의 용출을 억제함과 동시에 생체적합성을 개선하고자 하는 연구가 진행되어왔다. 그 중 Velton¹¹⁾ 등은 타이타늄 합금의 표면에 산화층을 형성시킴으로써 내식성을 향상시킬 수 있다고

보고하고 있으며, 타이타늄 합금의 표면에 수산화아파타이트(hydroxyapatite)를 이용한 표면개질로 골과의 결합력을 증진시키고자 하는 연구 또한 진행되었으나 금속기지와 수산화아파타이트의 박리현상이 문제점으로 지적되고 있다.^{12,13)}

Ti-10Ta-10Nb합금의 경우에 세포 독성과 생체 적합성 시험에서 Ti-6Al-4V합금보다 내식성이 좋으며, 세포독성에 대한 안정성이 높고, 세포증식에도 영향이 없는 것으로 보고 되었으며,¹⁴⁾ 여기에 첨가된 Ta, Nb의 경우 세포독성이 거의 없고, 내산화성 또한 Ti보다 우수한 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾

따라서 본 연구에서는 Ti-10Ta-10Nb합금의 생체안정성은 표면에 형성된 산화막과 밀접한 관계가 있고, 또한 이 합금의 경우 내산화성 원소의 첨가로 기존 Ti합금보다 고온 내산화성이 우수할 것으로 판단되어 진공아크 용해법을 사용하여 합금을 제조한 후 합금원소가 표면 산화막의 특성에 미치는 영향을 Ti-6Al-4V합금과 비교하여 조사하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 Ti-6Al-4V, Ti-10Ta-10Nb합금은 99%이상의 순도를 지닌 각각의 원소를 무게비로 장입하여 소

[†]E-Mail : thanks2u@hanmir.com

모식 진공 아크용해로(Consumable Vacuum Arc Furnace)에서 VAR(Vacuum Arc Remelting)법으로 제조하였으며, 균질화처리 및 열간 가공한 시편에 대하여 각각 미세조직, 산화특성에 관한 실험을 수행하였다.

합금의 용해는 판상형태의 ASTM grade 2 cp-Ti을 사용하였으며 시료 표면의 두꺼운 산화피막과 불순물을 제거하기 위해 5% HF + 95% H₂O용액에서 5분간 산세(pickling)한 후 흐르는 물에 씻어내고 알코올 용액에서 초음파 세척하였다. V, Al 및 Nb은 작은 조각 형태의 시료를 사용하였으며, 고용점 금속인 Ta의 경우 용해를 더욱 용이하게 하기 위해 얇은 박판 형태의 작은 조각 시료를 사용하였다. 준비된 시료는 각각 Ti-6Al-4V 및 Ti-10Ta-10Nb의 합금조성이 되도록 각각 무게비(wt.%)로 칭량한 후 용해로에 장입 한 뒤 소모성 진공 아크용해법을 이용하여 용해하였다.

선택된 합금조성은 비소모성 아크로에서 균일한 합금으로 얻기 위하여 8회 이상 뒤집어 재용해를 실시하였으며, 용해된 합금은 용해 전후 10⁻³g까지 측정하여 합금의 무게변화가 0.2% 이하인 것만 선택하여 소모성 전극 제조용으로 사용하였다. 소모성 아크 용해를 위한 합금은 비소모성 아크 용해에 의해 제조된 합금시료가 전극으로 사용되며, 전극은 제조된 시료의 양끝단을 절단하고 TIG(Matsushita Electric Industrial Co. LTD., Japan) 용접기를 사용하여 제조하였다. 소모성 아크용해에 의해 제조된 시료는 1,050°C의 탄소발열체 진공로에서 24시간동안 균질화 열처리를 실시하였으며, 균질화 열처리 후 노냉을 실시하였다. 이와 같이 균질화 열처리된 시료는 열간 압연 과정에서의 산화를 방지하기 위해 304 스테인리스강 튜브에 진공 봉입하였다. 이와 같이 제조된 시료는 1000°C에서 단면감소를 50%까지 압연을 실시하였다. 압연된 시료는 압연방향과 수직인 방향에 대하여 절단한 후 산화실험에 사용하였다.

온도에 따른 합금의 산화거동을 알아보기 위해 TGA(Thermogravimetric Analysis, TA Instruments Co., TGA 2950) 열중량분석기를 이용하여 산화에 따른 중량변화를 측정하였다. 시편의 크기는 1×0.5×11 mm였으며, 공기 중에서 5°C/min.의 승온속도로 800°C까지 가열하였다. 공기의 유속은 1 l/min.로 일정하게 하였다.

산화온도에 따라 표면에 생성된 피막의 조성과 특성을 알아보기 위해 관상로를 이용하여 400°C, 550°C 및 650°C의 온도에서 각각 등온산화를 30분간 실시하였다. 산화 시험시 노내에 유입되는 공기 중의 수분은 산화양상에 큰 영향을 미칠 수 있으므로 제올라이트(zeolite)가 충전된 건조탑에 공기를 통과시켜 수분을 제거하였다. 노내 공기 유입량은 약 10 l/min.의 조건으로 일정하게 하였으며 산화 후 공랭하였다. 산화표면의 형상과 성분은 주사전자현미경(Phillips, XL30SFEG, FE-SEM)을 이용해 관찰하고, 산화물의 구조는 XRD(Rigaku, X-Ray Diffractometer, DMAX/1200)로 분석하였다.

미세조직 관찰을 위한 시험편은 고속정밀 절단기를 이

용하여 적당한 크기로 절단한 후 2000 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고, 최종적으로 1 μm의 알루미나 분말로 마무리 연마한 후 초음파 세척하였다. 준비된 시편은 Keller's reagent(2 mlHF + 3 mlHCl + 5 mlHNO₃ + 190 mlH₂O)로 에칭한 후 광학현미경(Olympus Co., PMG-3), SEM 및 EDS(XL30 SFEG, FEI and Philips)를 이용하여 미세조직을 관찰하고, XRD를 통해 합금의 구성상 및 열처리에 따른 상변화를 관찰하였다.

생체용 금속재료는 인체 내에 이식되는 경우 금속이온의 체내 용출로 인해 주위 세포조직에 영향을 미치거나, 장기간 사용에 의해 해리 되는 현상이 발생할 수 있다.^{5,6)} 따라서 본 연구에서는 1% Lactic Acid 용액에서 시험편을 35일간 침지시킨 후 ICP분석 장비(Jobin Yvon, JY 38 plus)를 이용하여 수용액 중에 용출된 금속이온을 정량 분석하여 합금의 용출특성을 평가하였다. 이때 산화막이 용출특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 대조군을 650°C에서 30분 산화 처리하여 비교하였다. 시편은 20 ml 용량의 바이알(vial)병에 넣고 용액을 10 ml 채운 후 마개를 닫아 외부로부터의 산소 유입을 차단시켰다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 소모성 아크 용해법에 의해 제조된 Ti-6Al-4V합금과 Ti-10Ta-10Nb합금을 1050°C의 진공분위기중에 24시간 동안 유지하여 균질화 열처리를 실시한 사진(a, b)과 압연을 50%로 진공열간 압연한 후의 미세조직 사진(c, d)이다. Fig. 1(a, c)의 Ti-6Al-4V합금의 경우 미세조직은 등축상을 나타내며, Ta와 Nb이 첨가된 Ti-10Ta-10Nb합금의 경우(b, d)에는 기지에 백색의 침상형태인 α상이 미세하게 존재함을 알 수 있다. Ti-6Al-4V 합금은 일반적으로 α+β형 합금으로 알려져 있으며, 이는 Al은 α상 안정화 원소로, V은 β상 안정화 원소로 작용하기 때문인 것으로 알려져 있다.¹⁶⁾ 이 합금의 경우 열처리 방법에 따라 침상과 등축상의 조직이 나타나며, 급랭할 경우에는 침상조직이 본 연구와 마찬가지로 압연 후 서랭의 경우에는 등축상의 조직이 나타나는 것으로 알려져 있는데,¹⁷⁾ 본 연구에서도 유사한 형태의 미세조직이 나타남을 알 수 있다. Fig. 1(b, d)에서 새로운 합금 제조를 위해 첨가된 Ta과 Nb은 β상 안정화 원소이며, Nb의 경우 β상에서 α상으로 상변태가 일어날 때에 변태속도의 차이에 따른 국부적인 조성적 불균일로 인해 Nb의 농도가 증가하여 β상의 생성이 열역학적으로 안정하게 되며, Ta의 경우에는 β변태 온도를 낮추어서 열역학적으로 초기 β상의 잔류를 용이하게 하는 것으로 알려져 있다.¹⁸⁾ 이러한 β안정화 원소에 의해 Ti합금의 미세조직 상에 침상이 나타나며, 침상인 α상의 크기와 폭, α상과 β상의 부피분율은 재료의 강도와 연성 등 물성에 영향을 미치며, 침상 α상의 크기가 작을수록 인장 강도와 피로특성이 우수하고, β상이 α결정립 계면에서 void의 형성에 의한 파괴를 저지하여 creep 강도, 파괴인성을 향

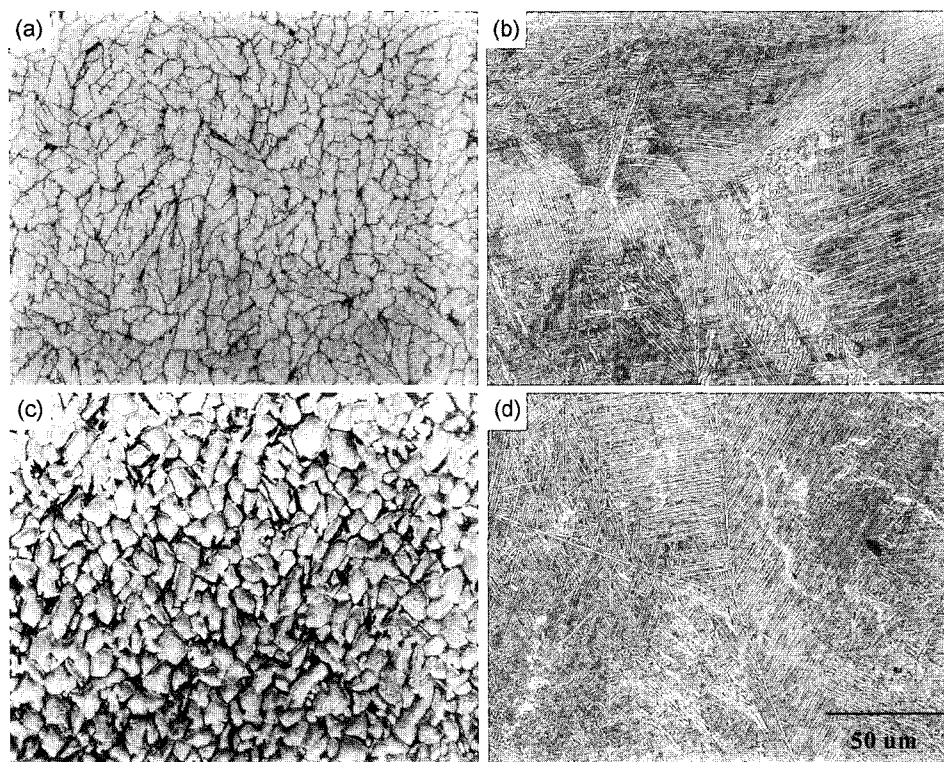


Fig. 1. Optical microstructures of Ti-6Al-4V(a, c) and Ti-10Ta-10Nb alloy (b, d). All specimens were homogenization treatment at 1050°C(a, b) and hot rolling(c, d).

상시키는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁾

Ti-6Al-4V합금 및 Ti-10Ta-10Nb합금을 1 l/min.의 유속으로 일정하게 흘려준 공기 중에서 5°C/min.의 승온 속도로 가열하여 열분석(TG) 실험을 행한 결과를 Fig. 2에 나타내고 있다. Figure에서 Ti-6Al-4V합금은 상온으로부터 약 450°C까지 질량의 변화가 거의 없었으며, Ti-10Ta-10Nb합금은 상온으로부터 약 550°C까지 질량의 변화가 거의 나타나지 않아 두 합금 모두 약 450°C 이하에서는 산화에 대한 저항성을 지니고 있음을 알 수 있으며, Ti-6Al-4V합금의 경우 약 600°C 이상에서는 시료의 질량이 급격히 증가하여 급속한 산화가 진행됨을 알 수 있다. 또한 800°C에서 Ti-10Ta-10Nb합금의 중량 증가는 0.05 g인데 반해 Ti-6Al-4V합금의 경우는 0.13 g으로 두 배 이상의 산화에 따른 중량증가가 나타남을 알 수 있으며, 이와 같은 결과는 첨가원소인 Ta 및 Nb이 산화속도를 늦추는 역할을 한 것으로 생각된다. 이는 Ti에 Ta를 첨가하면 내산화성이 뛰어나게 향상되었다는 Maynor²⁰⁾ 등의 연구결과와 Ti합금에 Nb이 첨가될 경우 산화 중량 증가를 감소시킬 수 있다고 한 여러 연구자들의^{21,22)} 보고와 유사하게 나타났다.

400°C~650°C의 온도에서 30분동안 공기 중에서 산화시킨 표면의 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. Ti-6Al-4V합금의(a, b, c) 경우 온도가 증가하면서 표면에 생성되는 산화물의 결정립이 성장함을 알 수 있으며, 650°C에서는 급격한 결정립 성장이 나타남을 알 수 있다. Ti-10Ta-10Nb합금의(d, e, f) 경우에도 온도상승에 따른 결

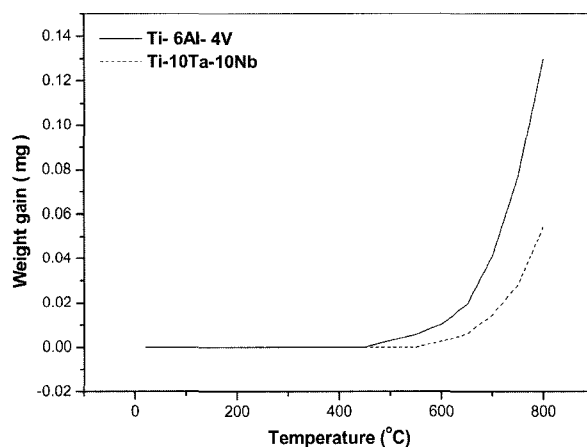


Fig. 2. TGA curves of Ti alloys as a function of oxidation temperature.

정립 성장의 양상이 나타나지만 Ti-6Al-4V합금에 비해 현저히 감소하였음을 알 수 있고 650°C에서도 400°C와 큰 차이를 나타내지 않았다. Fig. 3에서 Ti-6Al-4V합금의 경우 급격한 결정립의 성장은 Fig. 2의 열분석결과에서 600°C 이상에서 급격한 산화가 발생된 것과 일치하며, Ti-10Ta-10Nb합금의 경우에는 첨가원소인 Ta, Nb의 산화저항성에 따라 열분석 결과나 산화시킨 표면에도 산화가 심하게 진행되지 않았음을 알 수 있다.

Ti-6Al-4V합금과 Ti-10Ta-10Nb합금의 표면산화물 분석을 위해 형성된 산화물의 SEM/EDS분석 결과를 Fig. 4와 Table 1에 나타내었다. EDS분석결과에서 정확한 상

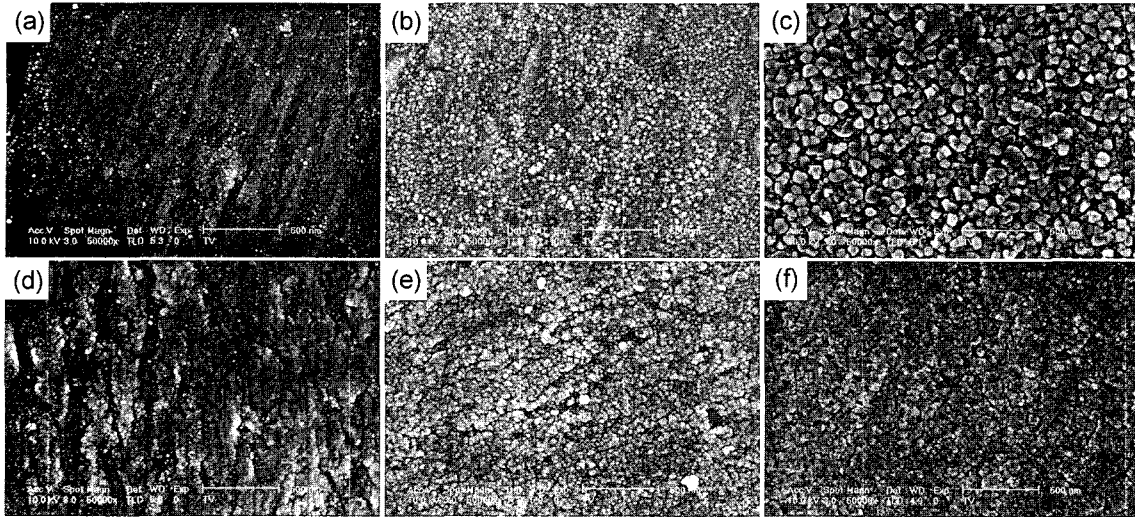


Fig. 3. SEM micrographs of Ti-6Al-4V(a, b, c) and Ti-10Ta-10Nb(d, e, f) alloys oxidized at 400°C(a, d), 550°C(b, e) and 650°C(c, f) for 30 min.

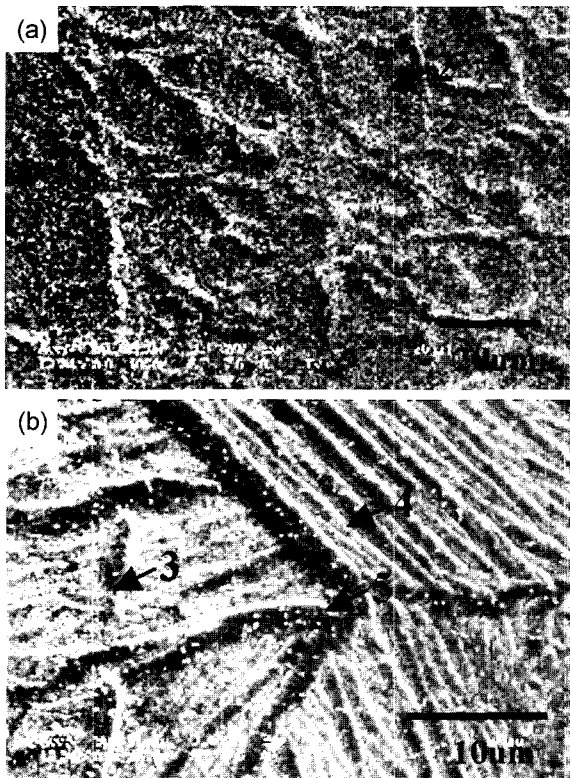


Fig. 4. SEM micrographs of Ti-6Al-4V(a) and Ti-10Ta-10Nb alloy (b) oxidized at 650°C for 30 min.

의 구분은 어렵지만 생성된 상의 대략적인 조성을 파악하기 위하여 실시하였다. Fig. 4(a)의 Ti-6Al-4V합금의 경우 EDS분석결과 Ti, Al, O, V이 형성되어 이들의 복합 산화물 또는 단독 산화물이 형성되어 있는 것으로 판단되며, 입계와 입내의 조성차이는 거의 나타나지 않았다. 산화물을 형성하기 위한 자유에너지 값은 TiO_2 가 -888.8 KJ/mol, Al_2O_3 가 -1582.3 KJ/mol, V_2O_5 가 -1419.5 KJ/mol 으로서 열역학적으로 더 안정한 산화물은 Al_2O_3 이므로

Table 1. EDS data for the areas shown in Fig. 4.

Point	Chemical Composition(at.%)				
	Ti	O	Al	V	Ta
1	17.91	67.71	12.78	1.61	-
2	24.43	59.75	14.48	1.34	-
3	44.15	55.85	-	-	-
4	34.39	65.61	-	-	-
5	35.70	62.49	-	-	1.82

열역학적인 안정성만 고려하면 시편의 바깥층에 생성되는 산화물, 즉 표면층 산화물로는 Al_2O_3 를 예측 할 수 있다. Du²³⁾ 등의 연구결과에 의하면 Ti-6Al-4V합금을 650°C에서 산화시켰을 경우 Al_2O_3 와 TiO_2 의 층이 번갈아가며 형성되며 가장 외부의 산화층은 Al_2O_3 , 가장 내부의 산화층은 TiO_2 로 구성됨을 보고하였다. Fig. 4(b)는 Ti-10Ta-10Nb합금의 산화물을 분석한 결과이다. 표면에 형성된 산화물은 Ti, O과 함께 국부적인 Ta이 형성되어 이들의 산화물이 형성되어 있는 것으로 판단되며, 입계와 입내의 조성차이는 거의 나타나지 않았다. 산화물 형성을 위한 자유에너지 값은 TiO_2 가 -888.8 KJ/mol, Nb_2O_5 가 -1766 KJ/mol, Ta_2O_5 가 -1910.99 KJ/mol로 표면층 산화물로는 Ta_2O_5 를 예측 할 수 있으나 EDS분석 결과로는 정확한 분석이 어려웠다.

Ti합금의 산화에 따른 표면의 상변화 관찰을 위해 XRD 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)에서 Ti-6Al-4V합금의 경우 rutile상의 TiO_2 뿐만 아니라 Al_2O_3 피크가 나타났으며 이는 Fig. 4(a)의 EDS결과에 나타났듯이 Al이 산소와 쉽게 반응하여 표면에 형성된 것으로 판단된다. Fig. 5(b)는 Ti-10Ta-10Nb합금의 산화시간에 따른 XRD 피크로서 Figure에서 첨가원소로 첨가된 Ta이나 Nb화합물은 나타나지 않았는데, 이는 EDS분석결과에서 나타났듯이 표면 산화층에는 Ta만이 소량 고용되

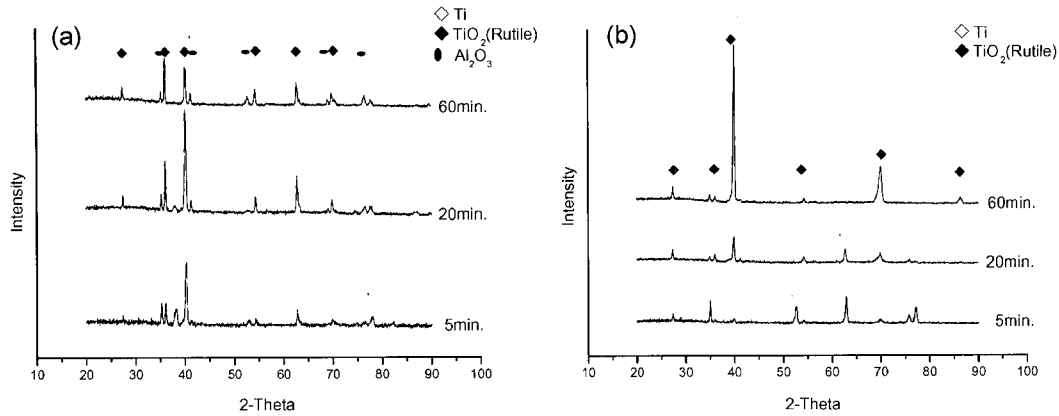


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Ti-6Al-4V(a) and Ti-10Ta-10Nb alloy(b) oxidized at 650°C for 5, 20, and 60 min.

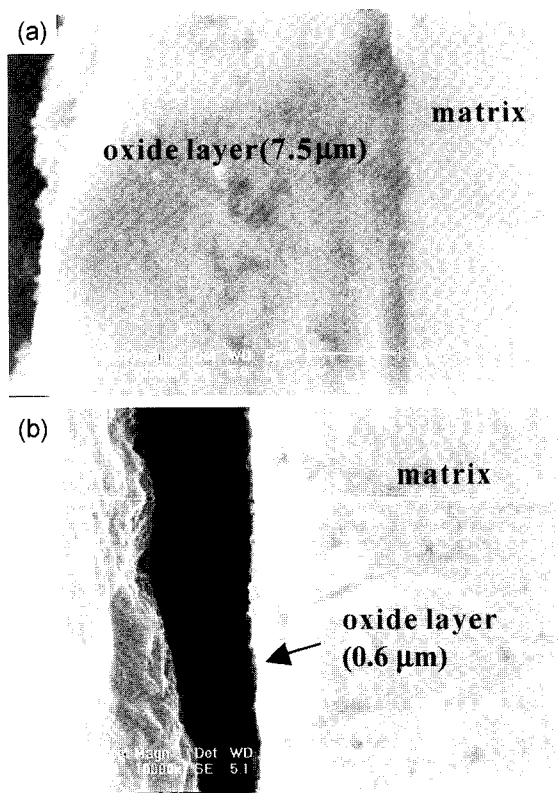


Fig. 6. Cross sectioned SEM micrographs of Ti-6Al-4V(a) and Ti-10Ta-10Nb alloy(b) oxidized at 650°C for 120 min.

어 있기 때문에 판단된다. 일반적으로 Ti를 산화시켰을 때 생성되는 산화물은 산소 분압이나 온도에 따라 열역학적으로 안정한 TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, TiO₂ 등을 고려할 수 있으나 본 실험의 XRD 결과로부터 얻어진 Ti계 산화물은 TiO₂ 뿐이었는데, 이는 Hurlen²⁴⁾이 산소분압을 10⁻²~760 mmHg까지 변화시키면서 산화한 결과 생성된 산화물이 TiO₂(rutile)뿐이라는 결과와도 일치하며 그 외의 많은 연구자들도 같은 결과를 보고하였다.^{25,26)}

Ti-6Al-4V합금과 Ti-10Ta-10Nb합금의 산화거동을 좀더 세부적으로 확인하기 위하여 내산화성 온도로 추정되는 650°C에서 120시간 산화 후 생성된 산화피막의 단면을 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 Ti-

6Al-4V합금의 산화막의 두께인 7.5 μm에 비하여 Ti-10Ta-10Nb합금의 산화피막은 0.6 μm으로 상대적으로 매우 우수한 결과를 보였다.

산화층의 정확한 분석을 위한 ESCA분석한 결과, Fig. 7에 나타난 spectrum상에서 Ti이 금속상태일 때의 결합에너지는 454 eV이나 보다 큰 에너지 측으로 shift되었으며, 산화물 상태일 경우에는 TiO가 455 eV, TiO₂는 458.9 eV로 나타나는데, Figure에 나타난 바와 같이 표면에 형성된 Ti은 결합에너지가 458.7 eV로 TiO₂의 산화물 상태임을 알 수 있다. Ti-6Al-4V합금에서는 결합에너지가 74.1 eV인 Al₂O₃가, Ti-10Ta-10Nb합금에서는 결합에너지가 207.4 eV인 Nb₂O₅가 함께 나타났다. Figure와 같은 EDS 결과에서 Fig. 4와 Table 1의 EDS분석에서 나타나지 않은 산화물상이 나타남을 알 수 있으며, 특히 Ti-10Ta-10Nb합금의 경우 Nb계 산화물이 형성되어 있는 것으로 보아 Yoshihara and Miura²²⁾의 연구 결과에서와 같이 Nb산화물이 산화 저항성을 부여한다는 결과와 간접적으로 일치함을 알 수 있었다.

Fig. 8은 Ti합금을 1% Lactic acid 용액에서 35일간 용출 시험한 결과를 나타내는 그래프이다. Ti 이온의 용출량을 살펴보면 산화하지 않은 Ti-10Ta-10Nb합금의 경우 1.229 ppm으로 Ti-6Al-4V합금의 1.48 ppm보다 우수한 용출 양상을 보이고 있으며, 산화층이 형성된 시편에서는 그 값이 Ti-10Ta-10Nb합금의 경우 0.539 ppm으로 낮아져 합금의 표면에 형성된 산화층이 용출량을 낮추는 효과적인 역할을 하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

Ti-10Ta-10Nb합금과 현재 생체용 재료로 사용되고 있는 Ti-6Al-4V 합금을 VAR법으로 제조하여 균질화 열처리 및 진공열간 압연한 후 미세조직 분석결과 Ti-6Al-4V 합금 경우에는 등축상을 나타냈으며, Ti-10Ta-10Nb합금의 경우에는 β상의 기지에 백색의 침상형태인 α상이 미세하게 존재함을 알 수 있었다. TGA분석 결과 Ti-6Al-4V합금은 600°C, Ti-10Ta-10Nb합금은 700°C 이상에서

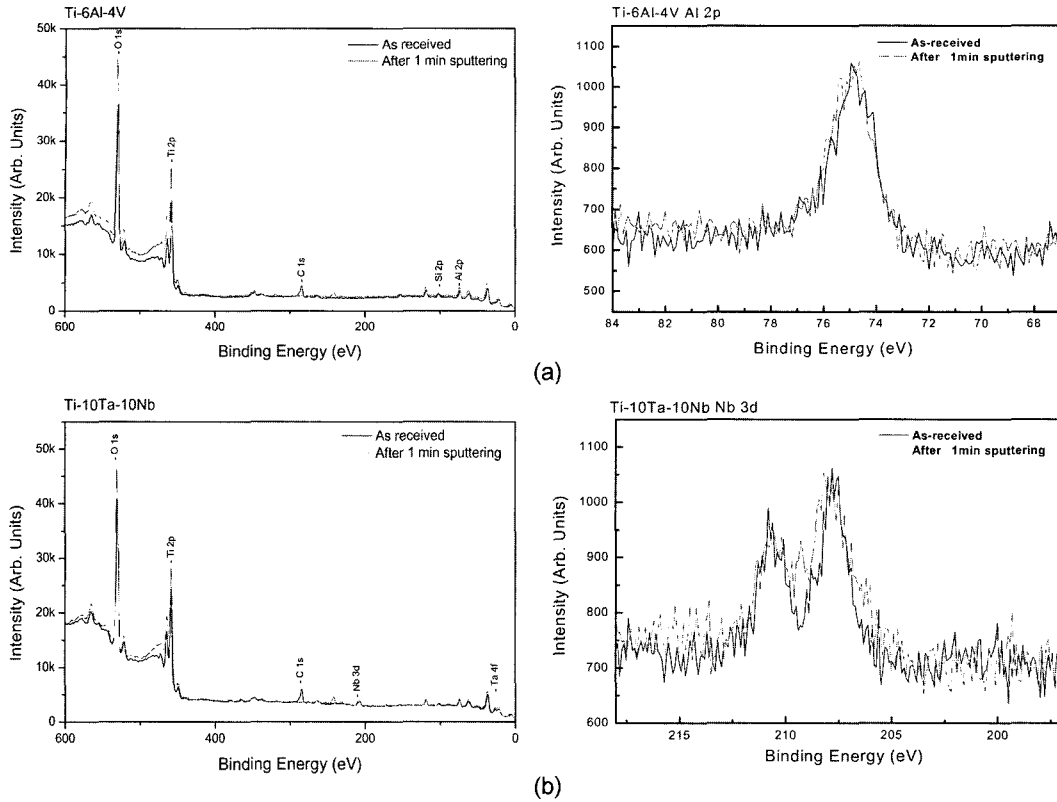


Fig. 7. ESCA results of Ti-6Al-4V(a) and Ti-10Ta-10Nb alloy(b) oxidized at 650°C for 30 min.

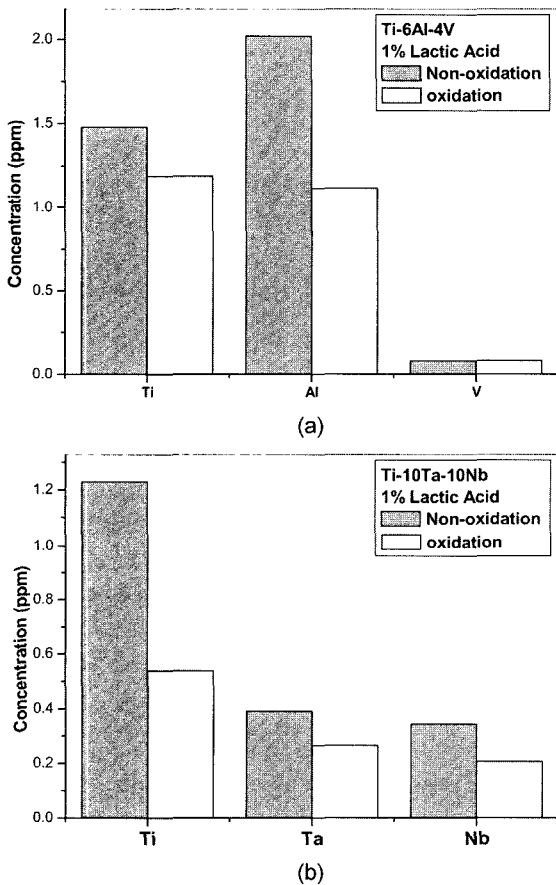


Fig. 8. The ICP results of which were immersed in 1% Lactic Acid solution for 35 days. Ti-6Al-4V (a), Ti-10Ta-10Nb (b).

급격한 산화가 진행되었다. 공기중 650°C에서 120분간 산화시킨 결과 산화층의 두께는 Ti-10Ta-10Nb합금은 0.6 μm , Ti-6Al-4V합금은 7.5 μm 로 형성되었다. XRD, XPS 분석결과 Ti합금의 공기 중에서의 산화에 따른 생성물은 Ti-6Al-4V합금은 TiO_2 와 Al_2O_3 상이, Ti-10Ta-10Nb합금은 TiO_2 , Ta_2O_5 및 Nb_2O_5 상이 형성되었다. 표면에 산화막을 형성시킨 시편은 그렇지 않은 시편과 비교해서 금속이온의 용출량이 감소되었다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 두뇌한국 21사업과 한국산업기술 재단에 의하여 지원되었음.

참고 문헌

1. J. S. Lee and J. Choi, Bull. Kor. Inst. Met. Mater., 7(3), 236 (1994).
2. Y. T. Lee and Y. T. Hyun, ibid., 8(3), 286 (1995).
3. K. Bordji and J. Y. Jouzeau, Biomaterials, 17(9), 929 (1996).
4. A. N. Petrunko and V. M. Anokhin, Titanium 95 Science and Technology, 2, 1816 (1995).
5. Y. Okazaki, K. Kyo, Y. Ito and T. Tateishi, J. Jan. Inst. Metals, 59(10), 1061 (1995).
6. T. Ahmed, M. Long, J. Silvestri, C. Ruiz and H. J. Rack, Titanium 95 Science and Technology, 2, 1760 (1995).
7. S. G. Steinemann, Evaluation of Biomaterials, p 1, John

- Wiley & Sons Ltd., (1980).
8. J. P. Landsberg, B. McDonald, and F. Watt, *Nature(London)*, **360**, 65 (1992).
 9. S. Yumoto, *Int. J. of PIXE*, World Scientific Publishing Company, **2**(4), 493 (1992).
 10. G. Farrar, J. A. Blair, P. Altmann, S. Welch, O. Wychrij, B. Ghose, J. Lejeune, J. Corbett and V. Prasher, *Lancet*, **335**, 747 (1990).
 11. D. Velten, V. Biehl, *J. Biomed. Mater. Res.*, **59**(1), 206 (2001).
 12. J. H. Shin, K. H. Lee, C. H. Lee, *J. Kor. Inst. Met. Mater.*, **39**(2), 206 (2001).
 13. E. J. Park, D. K. Kim, K. H. Kim, Takao Hanawa, H. I. Kim, Y. S. Jung, *J. Kor. Res. Soc. Den. Mater.*, **27**(1), 43 (2000).
 14. T. R. Yoon, S. M. Rowe, J. Y. Jung, E. K. Song and S. T. Jung, *KOSOMBE*, *New Trends in Medical Imaging*, 89 (2003).
 15. Y. Okazaki, Y. Ito, A. Ito and T. Tateishi, *Biomaterials*, **19**, 1621 (1998).
 16. H. K. Kang and H. K. Cho, *J. Kor. Inst. Met. Mater.*, **30**(11), (1992).
 17. Y. U. Kim and J. P. Jung, *J. Kor. Foundrymen's Soc.*, **18**(5), 76 (1998).
 18. M. A. Daeubler, D. Helm and G. Lutjering, *Titanium '95 Science and Technology*, 709 (1995).
 19. H. J. Cho and J. H. Lee, *Kor. J. Mate. Res.*, **4**, 626 (1994).
 20. H. W. Maynor Jr., B. R. Barret and R. E. Swift, *Corrosion*, **12**, 49-60, (1956).
 21. L. Peiyng, T. Ye, P. Gen, C.Bocheng and L. Xiangyang, *Surf. Coat. Technol.*, **128-129**, 89 (2000).
 22. M. Yoshihara and K. Miura, *Intermetallic*, **3**, 357 (1995).
 23. H. L. Du, P. K. Datta, D. B. Lewis and J. S. Burnell-Gray, *Corros. Sci.*, **36**(4), 631 (1994).
 24. T. Hurlen, *J. Inst. Metals*, **89**, 128 (1960).
 25. J. Black and G. Hastings, *Handbook of Biomaterial Properties*, p. 135, Chapman & Hall (1998).
 26. R. J. Hanrahan Jr. and D. P. Butt, *Oxidat. Met.*, **47**(3/4), 317 (1997).