

## Hf가 첨가된 생체용 Ti-15Sn-4Nb 합금의 미세조직 및 내식성

프로메디(주)  
전남대학교 공과대학 자동차공학부\*  
전남대학교 의과대학 정형외과학교실\*\*  
광주보건대학 치기공과\*\*\*

이도재, 이경구, 조규종\*, 윤택림\*\*, 박효병\*\*\*

=Abstract=

### Microstructure and Corrosion Resistance of Ti-15Sn-4Nb Alloy with Hf Adding Element

**Doh-Jae Lee, Kyung-Ku Lee, Kyu-Zong Cho\* and Taek-Rim Yoon\*\*, Hyo-Byung Park\*\*\***

*PROMEDI, Co. Ltd, Gwangju, 500-757\*\*\**

*School of Automotive Engineering, Chonnam National University, Gwangju, 500-757\**

*Dept. of Orthopedics Surgery, Chonnam National University Hospital, Gwangju, 501-191\*\**

*Dept. of Dental Laboratory Technology, Gwangju-Health College, Gwangju 506-306\*\*\**

This study is focusing on the improvement of problems of Ti-6Al-4V alloy. A new Ti based alloy, Ti-15Sn-4Nb, have designed to examine any possibility of improving the mechanical properties and biocompatibility. Specimens of Ti alloys were melted in vacuum arc furnace and homogenized at 100 0°C for 24h. All specimens were solution treated at 812°C and aged at 500°C for 10h. The corrosion

---

교신저자 : 박효병(전화 : 062-958-7691) E-mail : hbpark@www.kjhc-c.ac.kr

resistance of Ti alloys was evaluated by potentiodynamic polarization test and immersion test in 1% Lactic acid solutions.

Ti-15Sn-4Nb system alloys showed Widmanstätten microstructure after solution treatment which is typical microstructure of  $\alpha + \beta$  type Ti alloys. Analysing the corrosion resistance of Ti alloys, it was concluded that the passive films of Ti-15Sn-4Nb system alloys are more stable than that of Ti-6Al-4V alloys. Also, the corrosion resistance of Ti-15Sn-4Nb system alloys was improved with adding elements, Hf. It was analysed that the passive film of the Ti-15Sn-4Nb alloy which was formed in air atmosphere was consisted of TiO<sub>2</sub>, SnO and NbO through X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) analysis.

**Key Words** : Corrosion resistance, system, alloy, Hf, Ti-15Sn-4Nb.

## 1. 서 론

Ti 합금은 비중이 낮으며 다른 생체재료에 비해 뼈조직의 탄성률과 가장 유사하고, 표면에 TiO<sub>2</sub>의 안정한 산화피막을 형성하여 체내에서 금속이온의 용출 특성, 골 조직과의 결합 특성 등 생체적합성이 우수하여 인공관절이나 치과용 임플란트 등의 생체재료로 널리 사용되고 있다. 인체 이식용 임플란트 재료로 사용되고 있는 금속은 스테인리스강(SUS 316L), Co-Cr 합금 및 Ti 합금이 주를 이루고 있으며, 특히 Ti 합금은 생체재료로서의 우수한 특성을 인정받아 그 사용량이 급격히 늘고 있는 추세이다(Bannon & Mild, 1981; 삼포유사, 1988; 산업자료센터, 1995; 금속공학편람, 1997; Okazaki et al, 1998). 생체용 Ti계 합금으로는 Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb 합금 등이 있으며, 치과 분야에서는 매식재, 보철물 그리고 교정용 선재 등으로 개발되어 사용되고 있다(Kawahara, 1980; Kasemo, 1983; Hobo et al, 1989). 그러나 순수 Ti 은 우수한 부식저항성과 생체 친화성을 가진 안정

된 금속이지만 임플란트 재료로 사용하기에는 더 높은 기계적 성질이 요구되고 있으며, 또한 높은 용융점(1668℃)과 가공상의 어려움 때문에 사용이 제한되어 왔다(Okazaki et al, 1993; Qingzhi & Zuochen, 1995; 산업자료센터, 1995). 또한  $\alpha + \beta$ 형 합금인 Ti-6Al-4V 합금은 Ti에 비해 피로강도가 높고, Ti과 유사한 골유착 특성(bioadhesion), 높은 비강도 및 우수한 내식성 때문에 생체재료로 가장 널리 사용되어 왔으나(Petrunko & Anokhin, 1995; Bordji et al, 1996), 최근 합금의 성분원소인 Al과 V의 생체 안정성에 대한 문제가 심각하게 제기되고 있는 실정이다(Steinemann, 1980; Farrar et al, 1990; Landsberg et al, 1992; Yumoto et al, 1992; Winship, 1992; Okazaki et al, 1995; Ahmed, 1995). 또한 Johansson 등은 임플란트용 구조물과 골조직 계면에서의 미세 구조적 분석을 이용하여 순수 Ti 과 Ti계 합금의 골유착의 차이점을 연구하여 Ti계 합금에서의 골 유착이 Ti에서의 반응과 같지 않다고 보고하였다(Johansson et al, 1989). 이러한 문제점을 해결하기 위하여 최근 새로운 Ti 합금 개발

이 시도되고 있으며(Ahmed et al, 1995 ; Ito et al, 1995), 합금개발 및 관련 연구에 대한 세계적인 연구 추세를 보면 Semlitsch등은 V의 세포 독성을 해결하기 위하여 V를 Nb 또는 Fe로 치환한 Ti-Al-Nb 및 Ti-Al-Fe 합금을(Semlitsch et al, 1985), Kovacs등은 Ti-Zr-Nb 및 Ti-Nb-Ta-Zr 합금을, Steinemann은 Ti-Nb-Ta-Zr등의 합금을 개발하여 특성을 연구 검토하였다(Steinemann, 1980, Okazaki et al, 1993).

따라서, 본 연구에서는 생물학적 안정성이 우수하고 Ti-6Al-4V 합금에 필적하는 기계적 강도를 갖는 생체용 Ti 합금을 개발할 목적으로 Ti에 Al, V 이외의 세포독성이 지적되지 않은 Sn, Nb, Hf을 합금원소로 첨가하여 새로운 Ti-15Sn-4Nb계 합금을 제조하였으며, 이 때 합금원소가 미세조직 및 내식성에 미치는 영향을 조사하였다.

## II. 실험방법

### 1. 시편제작

Ti계 합금의 성분원소들은 모두 99.9% 이상의 고순도를 가지는 것으로 준비하였는데, 이는 합금의 물성이 산소, 탄소 등과 같은 침입형 불순물 원소에 의해 크게 영향을 받기 때문이다. Ti은 99.9% 이상의 순도를 가지는 칩(chip)형태의 것을 사용하였으며, 시료 표면의 두꺼운 산화피막과 불순물을 제거하기 위해 5% $\text{Hf}+95\%\text{H}_2\text{O}$ 용액에서 5분간 세척(pickling)한 후 흐르는 물에 씻어내고 알코올 용액에서 초음파 세척하였다. V, Hf도 칩 형태의 시료를 사용하였다. Sn과 Nb은 분말을 성형하여 시료를 준비하였으며, Al은 99.99% 이상의 고순도 알루미늄을 사용하였다. 이상의 합금원소들

에 대해서도 각각 산세처리를 행하여 Ti 합금의 산소농도를 제어하고, Ti 합금에 대한 불순물의 영향을 최소화하고자 하였다. 준비된 시료는 Ti-6Al-4V(wt%), Ti-15Sn-4Nb(or 2Hf)(wt%)의 목적하는 합금조성이 되도록 각각 무게비(wt.%)로 칭량한 후 용해로에 장입하였으며, 합금의 제조는 비소모식 진공 아크용해로를 이용하여 용해하였다. 합금의 용해 과정은 먼저 준비된 시료를 아크용해로 챔버 내의 수냉 동(Cu) 하스(hearth)의 흡속에 장입하고,  $10^3\text{torr}$ 의 진공분위기를 형성한 후에 고순도의 아르곤 가스를 챔버에 충전하고, 다시 진공을 유지하는 방법으로 챔버 내의 분위기를 진공상태로 하였다. 또한 시료를 용해하기 전에 먼저 용해로 내의 Ti gettering을 용해하여 잔존 산소량을 최소화하였다. 용해는 균일한 조성의 Ti 합금이 되도록 텅스텐(W) 전극봉을 회전시키면서 고르게 용해한 뒤, 시편을 뒤집어 재 용해하는 방법으로 5회 반복하여 용해하였다. 이와 같이 제조된 시편은 무게가 30g, 길이가 40mm, 중앙부의 두께가 15mm 정도였으며, 용해 전·후의 중량차가 0.1% 이하인 것만을 시험편으로 선택하여 실험을 수행하였다. 진공 아크로를 이용하여 제조된 Ti 합금은 ICP분석과 EDS분석을 통해 화학적 성분비를 조사하였으며, 분석결과 특정 성분의 손실은 거의 없는 것으로 나타났다.

### 2. 열처리 조건

제조된 시편은 국부적인 화학적 조성의 불균일과 응고속도의 차이에 의한 화학적 편석을 제거하기 위해 아르곤 분위기 하의 관상로에 장입하고,  $1000^\circ\text{C}$ 에서 24시간동안 균질화 열처리를 실시하였다. 용체화 처리는 모든 시편에 대해 Ti-15Sn-4Nb계 합금의  $\beta$ 변태 온도 직하인  $812^\circ\text{C}$ 에서 2시간동

안 아르곤 분위기 하에서 유지한 후 수냉하였다. 용체화 처리한 시편은 다시 500℃에서 10시간 동안 시효처리를 실시하였다.

### 3. 미세조직 분석

미세조직 관찰을 위한 시험편은 고속정밀 절단기를 이용하여 적당한 크기로 절단한 후 2000 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고, 최종적으로 1 $\mu$ m의 알루미나 분말로 마무리 연마한 후 초음파 세척하였다. 준비된 시편은 Keller's 용액인 2mlHF+3mlHCl+5mlHNO<sub>3</sub>+190mlH<sub>2</sub>O용액으로 부식한 후 광학현미경(Olympus Co., PMG-3)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 생체재료에서 임플란트의 표면특성은 생체적합성과 깊은 관련이 있으므로 표면의 화학조성, 산화물 형태 및 결합특성을 이해하는 것이 중요하다. 따라서 Ti-15Sn-4Nb계 합금에 대해 표면특성을 관찰하였으며 ESCA장비는 Surface Science Instruments의 2701 MX-PROBE를 사용하였다.

### 4. 내식성 분석

Ti 합금의 내식성은 전기화학적인 방법으로 평가하였는데, CMS100사의 부식측정기를 사용하여 동전위분극시험법(potentiodynamic polarization test)으로 분석하였다. 부식 시험편은 부식시험기의 홀더에 장착되도록 절단한 후 2000grit의 SiC 연마지에서 마무리 습식 연마한 후 초음파 세척하였다. 본 연구에서 사용한 기준전극은 포화칼로멜전극(SCE : saturated calomel electrode)이고, 보조전극은 고밀도 탄소전극을 각각 사용하였다. 또 고순도 아르곤 가스를 사용하여 전해액 중의 용존산소를 충분히 제거하는 탈산소처리(de-aeration)를 행하였으며, 실험은 항온조를 사용하여 25℃의 일정온도

에서 수행하였다. 부식 시험은 5% HCl 용액과 0.9% NaCl 용액 중에서 시행하였는데, 5% HCl 용액은 재료의 통상적인 부식 경향을 평가하기 위해 사용하였으며, 0.9% NaCl은 체액과 유사한 용액으로 생체 내 환경에서의 부식특성을 평가하기 위해 사용하였다. 동전위분극시험 중의 scan rate는 모든 합금에 대해 5mV/min.으로 일정하게 하였다.

생체용 금속재료는 임플란트로 인체 내에 이식 되는 경우 금속이온의 체내 용출로 인해 주위 세포조직에 영향을 미치거나, 장기간 사용에 의해 loosening 되는 현상이 발생할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 1% Lactic acid 용액에서 시험편을 장시간 침지시킨 후 ICP분석 장비를 이용하여 수용액 중에 용출된 금속이온을 정량분석하여 합금의 용출특성을 평가하였다. 용출시험용 시편은 가로×세로×높이가 5mm×5mm×1mm가 되게 절단하였으며, 2000grit의 SiC 연마지로 최종 연마한 후 알콜 용액 중에서 초음파 세척하였다. 시편은 20ml 용량의 바이알(vial)병에 넣고 부식용액을 10ml 채운 후 마개를 닫아 외부로부터의 산소 유입을 차단시켰다. 시편은 각각 10일간 상온에서 침지하였으며, 시험이 끝난 시편은 꺼내어 주사전자현미경으로 표면을 관찰하고 부식용액은 ICP분석을 통해 용출이온을 정량분석하였다.

## III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 진공 아크 용해로에서 용해한 시편을 1000℃에서 24시간 동안 균질화 처리를 하고, 다시 812℃에서 2시간 동안 용체화 처리한 Ti 합금의 미세조직과(a, b, c) 이 시료를 500℃에서 10시간 동안 시효처리 한 Ti 합금을(d, e, f) 광학현미경으로 관찰한 것이다. Ti-6Al-4V 합금의 용체화 후의 미세조직

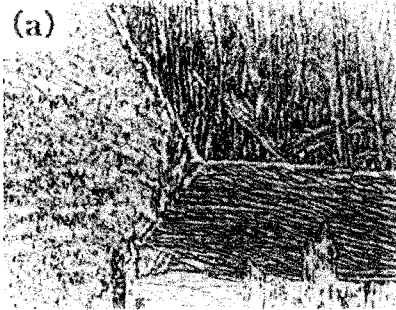


fig. 1-(a)

인 Fig. 1-(a)은 침상의  $\alpha$ 상과 판상의  $\alpha$ 상이 함께 나타난 혼합 조직 양상을 보이고 있으며,  $\alpha$ 상의 입계에 박막 형태의  $\beta$ 상이 석출되어 있는 Widmanstätten 조직을 나타내고 있다. 이러한 조직은  $\alpha + \beta$ 형 Ti 합금의 열처리에 의해 나타나는 일반적인 미세조직으로서 크립 저항성은 우수하나 피로 강도는 크게 감소하는 조직으로 알려져 있다. Fig. 1-(b)는 본 연구의 기본조성인 Ti-15Sn-4Nb 합금의

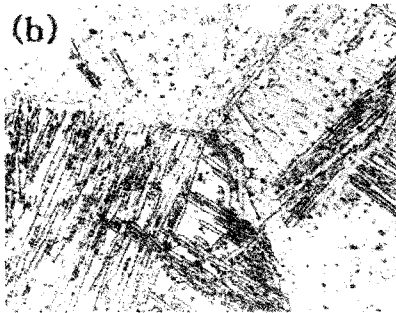


Fig. 1-(b)

미세조직으로 침상의  $\alpha$ 상(또는  $\alpha'$ 상)들이 특정 방향으로 배열된 Widmanstätten 조직 형태를 보이고 있으며, 열역학적으로 불안정한 초기  $\beta$ 상의 입계에  $\alpha$ 상이 우선적으로 형성되고 초기  $\beta$ 상의 입내에는 colony 형태의 미세한 침상의  $\alpha'$ 상(martensite) 또는  $\alpha$ 상들이 존재하고 있음을 알 수 있다. Fig.

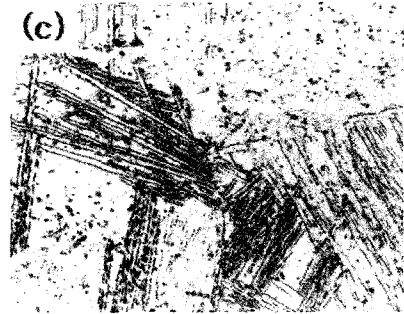


Fig. 1-(c)

1-(c)는 Hf를 합금원소로 첨가한 경우로 Fig. 1-(b)와 유사한 미세조직을 나타내고 있다. 그림에서  $\alpha$ 결정립계의 검은 부분은  $\beta$ 상이 석출한 것으로서, 이러한  $\beta$ 상이 나타나는 것은 Nb이  $\beta$ 안정화 원소로 작용하였기 때문이며, Hf는 Ti과 전기화학적 성질, 결정구조 등이 유사하여  $\alpha, \beta$  영역의 전범위에서 전을 고용체를 형성하기 때문에 미세조직 상에는 Hf를 첨가하지 않은 것과 유사한 미세조직이 나타나는 것으로 판단된다. Fig. 1-(b), (c)에서  $\alpha$ 상의 기지 위에 미세한  $\beta$ 상들이 석출물 형태로 분산되어 있음이 관찰되는데, 이는  $\beta$ 상에서  $\alpha$ 상으로 상변태가 일어날 때에 변태속도의 차이에 따른 국부적인 조성적 불균일로 인해 Nb의 농도가 증가하여  $\beta$ 상의 생성이 열역학적으로 안정하기 때문인 것으로 판단된다(Cullity, 1978).



Fig. 1-(d)

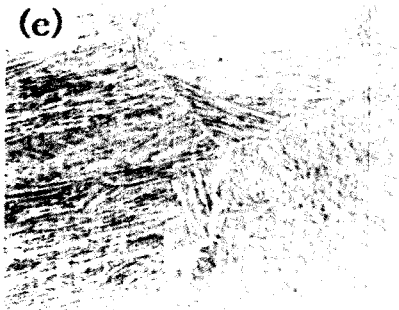


Fig. 1-(e)

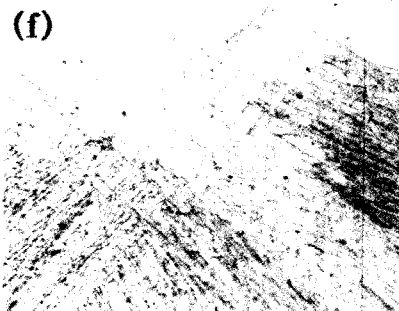


Fig. 1-(f)

Fig. 1-(d), (e), (f)는 용체화 열처리 후 시효한 미세조직으로 전반적으로 Widmanstätten과 유사한 형태의 미세조직을 나타내고 있으며, 시효처리에 의해 침상의  $\alpha$ 상들이 더욱 미세화된 경향을 나타내고 있다. Fig. 1-(d)는 Ti-6Al-4V 합금의 미세조직으로 초기  $\beta$ 상의 결정립 내에 미세한 침상의  $\alpha$ 상이 서로 얽혀 있는 복잡한 형상을 나타내고 있다. Fig. 1-(e), (f)는 Ti-15Sn-4Nb계 합금의 경우로 첨가원소에 관계없이 서로 유사한 침상의 Widmanstätten 조직을 보이고 있으며, 시효처리에 의해 침상의  $\alpha$ 결정립이 미세화된 것을 관찰할 수 있다. 또한 시효처리에 의해 용체화처리시 파괴된  $\alpha'$ 의 마르텐사이트 상이  $\alpha$ 상으로 변태되어 대부분의  $\alpha$ 상과 소량의  $\beta$ 상으로 존재하고 있

는 것으로 판단된다. 그림에서 500°C에서 10시간 동안 시효처리한 Ti 합금의 경우, 전반적으로 용체화 처리한 Ti 합금의 미세조직과 유사한 Widmanstätten 조직이 나타나지만, 시효처리에 의해 상대적으로 조대하였던  $\alpha$ 결정립의 폭이 훨씬 좁아지고 미세화된 것을 관찰할 수 있다. 또한 Ti-15Sn-4Nb계 합금의 경우,  $\alpha$ 상의 기지위에 미세한  $\beta$ 상의 석출물들이 감소한 것을 알 수 있는데, 이는  $\alpha + \beta$ 영역에서의 용체화처리에 의해 시효 온도에서 과잉으로 존재하던  $\beta$ 상들이 시효처리에 의해  $\alpha$ 상으로 석출되면서 감소하여 상평형(Phase equilibrium)을 이루기 때문인 것으로 판단된다.

Ti 합금이 인체 내에서 임플란트로 사용될 때 인체조직과 접촉하는 부위는 합금의 표면부위가 될 것이므로, 합금의 표면특성은 조직 반응, 골 유착성, 생체 내환경 및 부식환경에서의 부식특성 등과 밀접한 관계가 있을 것으로 판단된다. 따라서, 새로운 Ti 합금 표면의 화학조성, 산화물 형태 및 결합상태를 알아보기 위해 ESCA분석을 행하였으며, Ti-15Sn-4Nb 합금에 대한 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. ESCA분석을 위한 시료는 812°C에서 용체화처리를 실시 한 후 표면을 연마하고 공기 중에서 24시간동안 방치한 후 분석하였다. Fig. 2-(a)는 시료의 표면을 아르곤 이온으로 스퍼

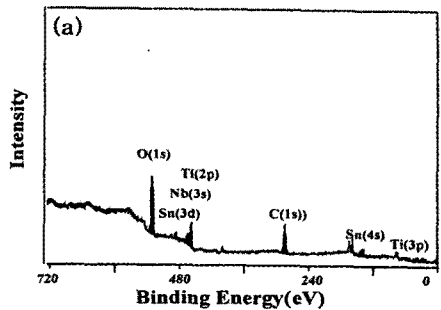


Fig. 2-(a)

터링 하지 않은 경우로서 합금원소인 Ti, Sn, Nb 뿐만 아니라 탄소와 산소가 검출되었는데, 이는 산소의 경우 공기중의 산소가 합금원소와 반응하여 산화물을 형성하였거나 흡착된 것으로 판단되며, 탄소 또한 공기중의 탄소 원자에 의한 시료표면의 오염에 기인한 것으로 판단된다. 일반적으로 스펙트라의 형태와 위치의 차이는 원소의 전자결합 에너지 차이에 의해 나타나는 것으로서 동일한 원소일지라도 화학적 상태에 따라 스펙트라의 형태와 위치가 다르게 나타난다. Fig. 2-(a)에 나타난 Ti 피크는 금속상태일 때의 결합에너지(binding energy(eV))와 차이를 보이고 있는데, 이는 시료 표면에 형성된 Ti이 공기중의 산소와 결합하여 산화물이 되면서 원자궤도 결합 에너지가 변하였기 때문이다. 일반적으로 Ti이 금속상태일 때의 결합 에너지는 454eV며 산화물 상태일 경우에는 TiO가 455eV, TiO<sub>2</sub>는 458.9eV로 나타나는데, Fig. 2-(a)에 나타난 바와 같이 표면에 형성된 Ti은 TiO<sub>2</sub>의 산화물 상태임을 알 수 있다. Sn의 경우 금속상태는 485eV이며, Sn 산화물의 경우에는 SnO는 486eV, SnO<sub>2</sub>는 486.7eV로 나타나는데, Sn의 결합 에너지는 486.6eV로서 SnO<sub>2</sub>의 산화물 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 Ti계 산화물 중에서 TiO<sub>2</sub>가 가장 안정한 산화물 형태이며, 생체내 환경에서도 가장 안정하며 부식에 대해서도 가장 강한 저항 능력을 지니고 있는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서 제조된 Ti-15Sn-4Nb 합금 또한 표면에 대부분의 TiO<sub>2</sub> 산화물을 형성하고 있으므로, 내식성이나 생체 적합성이 우수할 것으로 판단된다. Fig. 2-(b)는 아르곤으로 10분간 스퍼터링 한 경우로 산소의 양은 줄어들면서 Ti과 Sn의 양은 늘어나고 Nb원소도 소량 검출된 것을 알 수 있다.

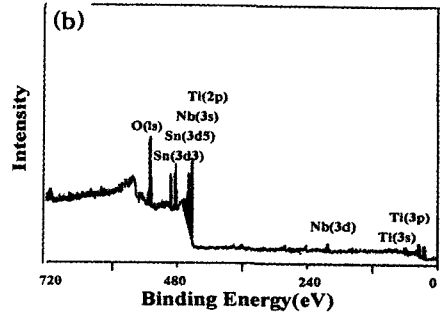


Fig. 2-(b)

Fig. 2-(b)에서 각 원소의 형태는 Sn의 경우에는 금속상태로 Ti는 금속상태나 TiO의 형태로 존재함을 알 수 있으며, Nb의 경우 금속상태일 때는 202.4eV, NbO일 경우 202.8eV이므로 산화물 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다.

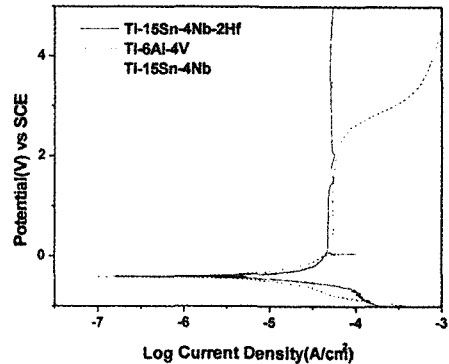


Fig. 3

Fig. 3은 Ti 합금의 내식성을 평가하기 위하여 5% HCl 용액에서 동전위시험(potentiodynamic polarization test)을 통해 얻은 양극분극곡선이다. 부식전위란 open circuit 조건에서 표준전극에 대하여 부식되는 시편의 표면에서 발생하는 전위를 말하며, 부동태 파괴전위란 시료가 부식액에서 염소 가스를 발생하면서 급격히 부식되며 대용량의 전

류가 흐르고 시료의 표면에서 급격한 파괴가 일어나는 전위를 말한다. 한편 Ti-6Al-4V 합금의 경우 부동태 파괴전위가 2600mV, 정도로 Ti에 비해 낮지만 부식전위는 -405mV로서 다소 상승한 것을 알 수 있다. Ti-15Sn-4Nb계 합금의 경우 부동태 파괴전위가 그래프 상에서 나타나지 않고 있는데, 이는 Ti-15Sn-4Nb계 합금의 부동태 피막이 다른 합금에 비해 매우 안정한 것을 알 수 있다. Ti-15Sn-4Nb 합금의 경우 부식전위는 -416mV이며 부동태 파괴전위는 5000mV정도에 발생하려는 경향을 보이고 있는데, 이는 부동태 피막이 급격히 파괴되지 않고 부동태 파괴가 완만하게 진행되고 있음을 보여준다. Hf을 첨가하였을 때 부식전위가 다소 상승하였으며, 부동태 영역의 전류밀도도 낮아지는 경향을 보이고 있다. 특히 Hf을 첨가하였을 때, 부식전위는 -398mV이며 가장 낮은 부동태 전류밀도를 나타내고 있다. 이는 Hf의 첨가에 따라 재료의 내식성이 크게 개선되고 가장 안정한 부동태 피막을 형성하는 것을 알 수 있다. 새롭게 설계된 합금들의 부식전위, 부식속도, 부동태 파괴전위를 Ti-6Al-4V 합금과 비교하였을 때, 대체적으로 Ti-6Al-4V 합금보다 우수하거나 유사한 내부식 능력을 갖고 있음을 알 수 있다.

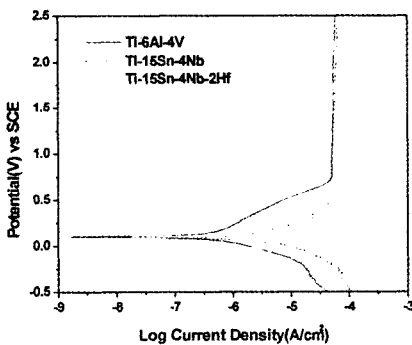


Fig. 4

Fig. 4은 Ti 합금의 모의 생체내 환경에서의 부식특성을 살펴보기 위해 체액과 유사한 0.9% NaCl 수용액에서 측정하여 나타난 양극분극곡선이다. 그림에서 알 수 있듯이 Ti-6Al-4V, Ti-15Sn-4Nb계 합금은 모두 0.9% NaCl 용액에서 유사한 부동태화 전류밀도를 나타내며, 대체적으로 안정한 부동태 피막을 형성하고 있음을 알 수 있다. 부식전위는 Ti-6Al-4V 합금의 부식전위는 100mV로 나타났다. 그러나 Ti-6Al-4V 합금의 경우 활성영역이 Ti이나 다른 합금에 비해 넓게 나타나고 있으며, 부동태 피막의 형성 전위 또한 높게 나타나고 있어 다른 합금에 비해 가장 불안정한 부동태 피막을 형성하는 것으로 판단된다. Ti-15Sn-4Nb 합금에 Hf을 첨가한 경우에 부식전위(Ecorr)가 70mV로 Ti과 비슷한 부식전위의 변화를 나타내었다. Fig. 2에서 Ti-15Sn-4Nb 합금의 경우 표면에 TiO<sub>2</sub>의 산화물이 주성분으로 형성되어 있는 점으로 보아 TiO<sub>2</sub>의 산화물이 합금의 분극곡선에 가장 큰 영향을 미친 것으로 판단된다. 일반적으로 Ti은 공기중의 산소와 쉽게 반응하여 표면에 TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO의 조성을 지닌 산화막을 형성하며, 이러한 산화막은 두께 50-100Å 정도로 그 특성이 세라믹과 거의 비슷한 형태를 보이며, 골내 이식 시 생체분자와 약한 van der Waals결합 및 부분적으로는 강한 화학결합을 하는 생체 친화성을 보이는 것으로 알려져 있다(Park, 1991). 이상에서 볼 때, Ti-15Sn-4Nb 합금에 Hf이 첨가됨으로써 부식저항성을 개선할 수 있으며, Ti-6Al-4V 합금보다 안정한 부동태 영역과 부식전위를 갖는 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서 선정한 Ti-15Sn-4Nb계 합금의 경우 Ti-6Al-4V 합금의 Al이나 V의 생체 부적합성 문제를 해결할 수 있는 새로운 Ti 합금으로 사용될 수 있을 것으로 생각된다.



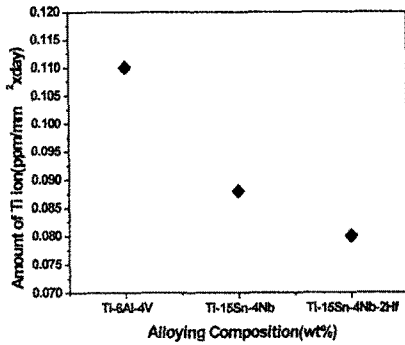


Fig. 5

Fig. 5는 Ti 합금을 1% Lactic acid에서 10일간 용출 시험한 결과를 나타내는 그래프이다. Ti 이온의 용출 특성을 살펴보면 Ti-15Sn-4Nb계 합금의 경우 Ti-6Al-4V 합금보다 훨씬 우수한 용출 특성을 보이고 있다. 또한 첨가원소에 따라 Ti 이온의 용출 특성도 향상되었으며 Hf를 첨가한 합금의 경우 가장 좋은 용출 특성을 나타내었다. 이와 같은 결과는 Ti 및 Ti 합금이 1% Lactic acid에서 화학적으로 안정하며, 안정한 부동태 피막을 유지할 수 있기 때문인 것으로 판단된다.

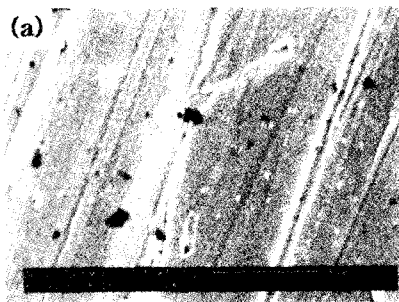


Fig. 6(a)

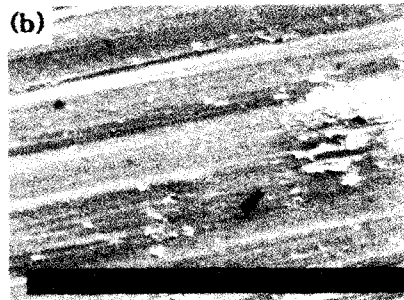


Fig. 6(b)

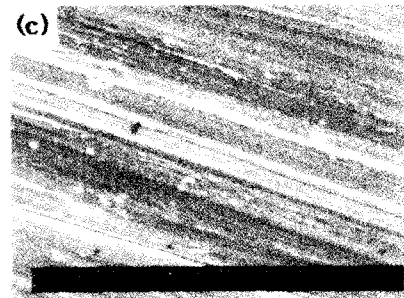


Fig. 6(c)

Fig. 6은 1% Lactic acid에서 용출 시험한 후 시편의 표면을 SEM으로 관찰한 사진으로서, 용출 시험후 시료 표면에 부식의 흔적이 나타나고 있음을 알 수 있다. 그림에서 조성에 따른 부식의 경향은 Ti-6Al-4V보다는 Ti-15Sn-4Nb합금의 경우가 다소 우수한 것임을 알 수 있으며, 이는 Fig. 5에서와 같이 이온 용출양이 이합금에서 낮게 나온 것과 연관이 있을 것으로 판단된다.

#### IV. 결 론

1. Ti-15Sn-4Nb계 합금은  $\alpha + \beta$ 형 합금으로 열처리에 따라 acicular  $\alpha$ 상의 Widmanstätten조직 형태를 보이고 있으며, 용체화 처리한 Ti 합금의

경우 합금원소에 관계없이 대부분 침상의  $\alpha$ 상과  $\alpha'$ 의 마르텐사이트 상 그리고  $\alpha$  결정입계와  $\alpha$ 상의 기지에  $\beta$ 상이 석출되어 있음을 알 수 있었다. 시효처리한 Ti-15Sn-4Nb계 합금의 미세조직의 경우, 시효 열처리에 의해  $\alpha$ 상의 기지에 미세하게 분산되어 있던  $\beta$ 상의 석출물들이 감소하는 것으로 나타났다.

2. 5% HCl 용액에서 양극분극곡선 시험을 행한 결과 Hf을 첨가한 경우 부식전위(Ecorr.)가 가장 높게 나타나 Ti-6Al-4V보다 우수한 내식성을 나타냈다.
3. Immersion Test 결과, 체액과 유사한 1% Lactic acid 용액에서 Ti-15Sn-4Nb계 합금의 이온 용출 속도는 매우 느린 것으로 나타났으며, Hf을 첨가함에 따라 Ti 이온의 용출 속도도 감소하는 경향을 나타냈다.

## 참고문헌

- Ahmed T, Long M, Silvestri J, Ruiz C Rack HJ. Titanium 95 science and technology, 2, 1760, 1995.
- Bannon BP Mild EE. ASTM STP 796. Philadelphia Pa., 7, 1981.
- Bordji K, Jouzeau JY et al. Biomaterials, 17, 9, 929, 1996.
- Cullity BD. Elements of X-ray diffraction, second edition, Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials, 372, 1978.
- Farrar G et al. Defective Gallium-transferrin binding in Alzheimer disease and Down syndrome, possible mechanism for accumulation of aluminum in brain. Lancet, Vol 335, 747, 1990.
- Hobo S, Ichida E, Garcia LT. Osseointegration and occlusal rehabilitation. Quintessence Int., Tokyo, 1989.
- Ito Y, Ito A et al. Titanium 95 science and technology, 2, 1776, 1995.
- Johansson C, Lausman J, Ask M, hansson MA, Albrektsson T, J Biomed Eng, 11, 3, 1989.
- Kasemo B, Prosth J Dent, 49, 6, 832, 1983.
- Kawahara H et al, Biomed J Mater, 14, 597, 1980.
- Landsberg JP, McDonald B, Watt F, Nature(London), 360, 65, 1992.
- Okazaki Y, Ito A, Tateishi T J. Japan Inst. Metals 57, 332, 1993.
- Okazaki Y, Kyo K, Ito Y, Tateishi T J. Japan Inst, Metals, 59, 10, 1061, 1995.
- Okazaki Y, Ito Y, and Tateishi T et al. J Japan Inst Metals, 57, 3, 347, 1993.
- Okazaki Y, Tateishi T, Kyo K, Ito Y. J Japan Inst Metals, 62, 2, 207, 1998.
- Park YJ. Studies on synthesis of bioactive ceramics and its coating onto several metallic implant materials. Chonnam National university, 1991.
- Petrunko AN, Anokhin VM. Titanium 95 science and technology, 2, 1816, 1995.
- Qingzhi WU, Zuochen LI. Titanium 95 science and technology, 3, 2061, 1995.
- Semlitsch M, Staub F, Weber H. Biomedizinische Technik, 30, 334, 1985.
- Steinemann SG. Evaluation of Biomaterials. John Wiley & Sons Ltd, 1980.
- Steinemann SG. Evaluation of Biomaterials. John Wiley & Sons Ltd, 1 1980.
- Winship KA. A historical Review Part 1, Adverse Drug React Toxicol Rev, 11, 2, 123, 1992.
- Yumoto S et al. Internation Journal of PIXE. World scientific Publishing Company, 2, 4, 493, 1992.
- 金屬工學便覽. 金屬工學便覽 編纂委員會, 集文社, 636, 1997.
- 産業資料센터 : 新技術 市場規模와 未來豫測, 49, 1995.
- 三浦維四, 井田一夫. チタンの 齒科利用, クインテッセンス出版株式會社, 1988.