[UCI]I804:24011-200000231641

Ti-6Al-4V-××Zr합금의 시효처리에 따른 미세조직 변화와 내식성에 미치는 Zr 첨가 효과

Effects of Zr Addition on the Microstructural Change and Corrosion Resistance with Aging Treatment of Ti-6Al-4V-××Zr

2007年 2月 日

조선대학교 대학원

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

100373898 2007-04-09

치의공학과

김 일 웅

Ti-6Al-4V-××Zr합금의 시효처리에 따른 미세조직 변화와 내식성에 미치는 Zr 첨가 효과

지도교수 고 영 무

이 논문을 치의공학 박사 학위 논문으로 제출함

2006年 10月 日

조선대학교 대학원

치의공학과

김 일 웅

김일웅의 박사학위논문을 인준함

위원장 경북대학교 교 수 김 교 한 (印)

위 원 조선대학교 교 수 김 동 기 (印)

위 원 서울대학교 교 수 임 범 순 (印)

위 원 조선대학교 교 수 최 한 철 (印)

위 원 조선대학교 교 수 고 영 무 (印)

2006年 11月 日

조 선 대 학 교 대 학 원

목 차

ABSTRACTS vii

제 1 장 서 론 1

제 2 장 이론적 배경 3

제 1절 Ti 합금의 개요 3

제 2절 Ti합금의 종류와 첨가원소의 영향 6

1. α형 Ti 합금 6

2. α+β형 Ti 합금 6

3. β형 Ti 합금 7

4. 내식성에 미치는 합금원소의 영향 12

제 3절 Ti 합금을 이용한 생체재료 12

1. 생체재료의 개요 12

2. 생체용 금속재료의 필요조건 13

3. 생체용 재료의 세포독성 13

제 4절 Zirconium 특성과 용도 17

제 5절 전기화학적 부식 18

1.금속의 전기화학적 반응 18

제 3 장 실험 방법 22

제 1절 실험준비 22

제 2절 합금 제조 22

제 3절 용체화처리 및 시효처리 23

제 4절 경도측정 및 미세조직 변화 관찰 25

제 5절 전기화학적 부식 26

1. 동전위시험(potentiodynamic test) 26

제 4장 실험 결과 및 고찰 28

제 1절 Ti합금의 미세조직 분석 28

제 2절 미세조직의 SEM 및 EDS 분석 35

제 3절 결정입계에서 석출물의 거동 42

제 4절 Ti합금의 부식 거동 52

제 5장 결 론 61

- 참 고 문 헌 - 63

LIST OF TABLES

Table 1. Comparison of physical properties of various alloy. 8

Table 2. Heat treatment conditions of the Ti-6Al-4V alloy. 23

Table 3. Heat treatment conditions of the Ti-6Al-4V-$_{xx}$Zr alloy. 23

Table 4. Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr}) of non treated and Ti-6Al-4V alloys in 0.9% NaCl solution at 36.5±1℃. 53

Table 5. Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr}) of non treated and Ti-6Al-4V-$_{xx}$Zr(10, 20, 30 wt%) alloys in 0.9% NaCl solution at 36.5±1 ℃. 53

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Classification of phase diagrams of Ti binary alloys. 5

Fig. 2. Allotropic transformation of titanium. 9

Fig. 3. Schematic phase diagram of Ti alloy α-stabilized phases. 10

Fig. 4. Schematic phase diagram of Ti alloy β-stabilized phases. 11

Fig. 5. Biological safety of metals. 14

Fig. 6. Phase diagram of Al-Ti binary alloys. 15

Fig. 7. Phase diagram of Ti-Zr binary alloys. 16

Fig. 8. Corrosion reaction of metal in acid solution. 20

Fig. 9. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior. 21

Fig. 10. Schematic diagram to illustrate the heat treatment schedules for the Ti-6Al-4V-××Zr alloy specimens. 24

Fig. 11. Schematic diagram of corrosion apparatus. 27

Fig. 12. Microstructural of as a function of heat treatments Ti-6Al-4V alloy.
(a) non treatment (b) annealing 2 hr/W.C
(c) annealing 12 hr/F.C (d) annealing 24 hr/A.C. 29

Fig. 13. Microstructural of as a function of heat treatments Ti-6Al-4V-10 wt% Zr alloy.
(a) non treatment (b) annealing 2 hr/W.C
(c) annealing 12 hr/F.C (d) annealing 24 hr/A.C. 31

Fig. 14. Microstructural of as a function of heat treatments Ti-6Al-4V-20 wt% Zr alloy.
(a) non treatment (b) annealing 2 hr/W.C
(c) annealing 12 hr/F.C (d) annealing 24 hr/A.C. 33

Fig. 15. Microstructural of as a function of heat treatments
Ti-6Al-4V-30 wt% Zr alloy.
(a) non treatment (b) annealing 2 hr/W.C
(c) annealing 12 hr/F.C (d) annealing 24 hr/A.C. 34
Fig. 16. Image and element peaks for the Ti-6Al-4V alloy. 37
Fig. 17. Image and element peaks for the Ti-6Al-4V-Zr(10 wt%) alloy. 38
Fig. 18. Image and element peaks for the Ti-6Al-4V-Zr(20 wt%) alloy. 39
Fig. 19. Image and element peaks for the Ti-6Al-4V-Zr(30 wt%) alloy. 40
Fig. 20. Line profiles for the Ti-6Al-4V-Zr(10 wt%) alloy. 41
Fig. 21. SEM micrographs of Ti-6Al-4V alloy with age treatment at 1100 ℃ for 24 hr after solution treated at 1030 ℃ for 40 min. 44
Fig. 22. SEM micrographs of Ti-6Al-4V-10 (wt%)Zr alloy with age treatment at 1100 ℃ for 24 hr after solution treated at 1030 ℃ for 40 min. 45
Fig. 23. SEM micrographs of Ti-6Al-4V-30 (wt%)Zr alloy with age treatment at 1100 ℃ for 24 hr after solution treated at 1030 ℃ for 40 min. 46
Fig. 24. Image and line profiles for the Ti-6Al-4V-10 (wt%)Zr alloy. 47
Fig. 25. XRD patterns of the Ti-6Al-4V.
(a) Ti-6Al-4V-non treatment
(b) Ti-6Al-4V-solution treatment. 49
Fig. 26. XRD patterns of the annealed Ti-6Al-4V-10 (wt%)Zr alloy at the 800℃, 12 hr/W.C. 50
Fig. 27. XRD patterns of the annealed Ti-6Al-4V-10 (wt%)Zr alloy at the 800 ℃ for (a) 24 hr/A.C (b) 24 hr/W.C. 51
Fig. 28. Potentiodynamic polarization curves of Cp-Ti with non heat treatment in 0.9% NaCl solution at 36.5±1 ℃. 55

Fig. 29. Potentiodynamic polarization curves of Ti-6Al-4V with non heat treatment in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 ℃. 56
Fig. 30. Potentiodynamic polarization curves of Ti-6Al-4V alloy with age treatment in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 ℃. 57
Fig. 31. Potentiodynamic polarization curves of Ti-6Al-4V-Zr(10 wt%) alloy with age treatment alloy in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 ℃. 58
Fig. 32. Potentiodynamic polarization curves of Ti-6Al-4V-Zr(20 wt%) alloy with age treatment in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 ℃. 59
Fig. 33. Potentiodynamic polarization curves of Ti-6Al-4V-Zr(30 wt%) alloy with age treatment in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 ℃. 60

ABSTRACTS

Effects of Zr Addition on the Microstructural Change and Corrosion Resistance with Aging Treatment of Ti-6Al-4V-$_{xx}$Zr

Kim Il Woong
Director : Prof. Ko Yeong Mu, D.D.S., M.S.D., Ph.D
Dept. of Dental Engineering
Graduate School of Chosun University

The use of titanium and its alloy as biomaterial is increasing due to their low modulus, superior biocompatibility and enhanced corrosion resistance when compared to conventional stainless steel and cobalt-based alloys. The aim of this paper is to study the effect of zirconium addition on corrosion resistance and phase formation in the specimen of the manufactured Ti-6Al-4V-$_{xx}$Zr alloys. We designed the Ti-6Al-4V-$_{xx}$Zr alloys with zirconium contents ranging from 10 to 30 wt% in steps of 10 wt%. The alloys were arc-melted an homogenized at 650 ℃ for 12 hr. Heat treatments constituted a higher temperature solution treatment in the β phase field(1030 ℃) or in the α+β phase field(800 ℃) followed by an aging treatment. The samples for optical metallography, scanning electron microscopy were prepared using standard techniques and etched with Kroll's reagent. X-ray diffraction(XRD) analysis for specimens were performed using a philips 3121 diffractomenter. Effect of alloy composition on the corrosion resistance was studied by anodic polarization test. From the results of anodic polarization behavior in Ti-6Al-4V-$_{xx}$Zr alloys, it was found that the corrosion resistance was increased with increasing Zr content.

제 1 장 서 론

Ti-6Al-4V합금은 우수한 비강도(26 kg/㎟/g/cc)와 310 ℃까지의 고온안정성으로 인해 초기에는 우주항공용과 전략산업용 구조재로 널리 사용되어 왔으며, 90년 초반부터 생체의료용 재료로도 폭 넓게 응용되고 있는 생체 친화성 합금이다. 초기에는 순수 Ti이 활용되었으나 내구성을 보강하고, 인성 및 강도를 개선하는 목적으로 순수 Ti소재에 Al 6 %, V 4 %를 첨가한 Ti-6Al-4V합금이 소개되어 의료용 생체재료로 사용되고 있다. Al은 강도를 향상시키고 V는 인성을 부여하여 순수 Ti의 단점을 보완시켜 Ti-6Al-4V합금이 의료 및 치과용 임플란트의 재료로 활용되는 것으로 알려져 있다[1-3]. Ti-6Al-4V합금의 기계적 성질은 순수 Ti에 비해 양호하나, 내식성은 오히려 다소 낮은 문제가 제기되고 있다. 따라서 기계적 특성과 내식성 향상을 위해, Ni, Nb, Zr, Cr, Co 등 생체에 비교적 적합한 금속원소 등을 Ti 합금에 적용하고 있으나, 몇몇 금속원소들은 금속이온의 용출로 인하여 인체에 부작용을 일으킬 수 있고[4], 다른 질병을 일으킬 수 있다는 보고도 있다[5]. 따라서 이러한 단점을 보완할 수 있는 생체용 재료의 합금개발, 재질의 개선, 소재의 물리 및 화학적 성질의 안정성 확보 등이 필요한 실정이다. Ti-6Al-4V합금은 상온에서 조밀육방격자(h.c.p)구조의 α상(phase)과, 체심육방격자(b.c.c)구조의 β상(phase)의 혼합조직으로 되어 있으며, α상의 형상에 따라 층상형, 등축형, 층상과 등축형의 3 가지 혼합조직으로 크게 분류된다. 이러한 α상의 형상변화는 열처리 공정에 따라 다양하게 조절될 수 있으며, 열처리 종류, 온도 및 시간 등의 주요변수에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[6-8]. 특히, 층상형 α조직은 β상 변태온도이상에서 α+β상 온도구역으로 서냉하는 경우 형성되며, 등축형 α조직은 α+β상 온도구역에서 어닐링(annealing)하는 경우 형성되는 것으로 알려져 있다. 또한 층상형 및 등축형 혼합조직은 1 차적으로 α+β 상 온도구역에서의 수중 퀜칭(water quenching)한 후 2 차적으로 α+β 변태온도 구역에서 2 단계 어닐링(annealing)처리에 의해 형성되며, β상 온도 이상에서 어닐링 하는 경우 톱니형 α상(phase)이 얻어진다는 보고도 있다[9]. 이러한 Ti-6Al-4V합금에서 열처리 공정 및 변수는 기계적 특성에 중요한 영향을

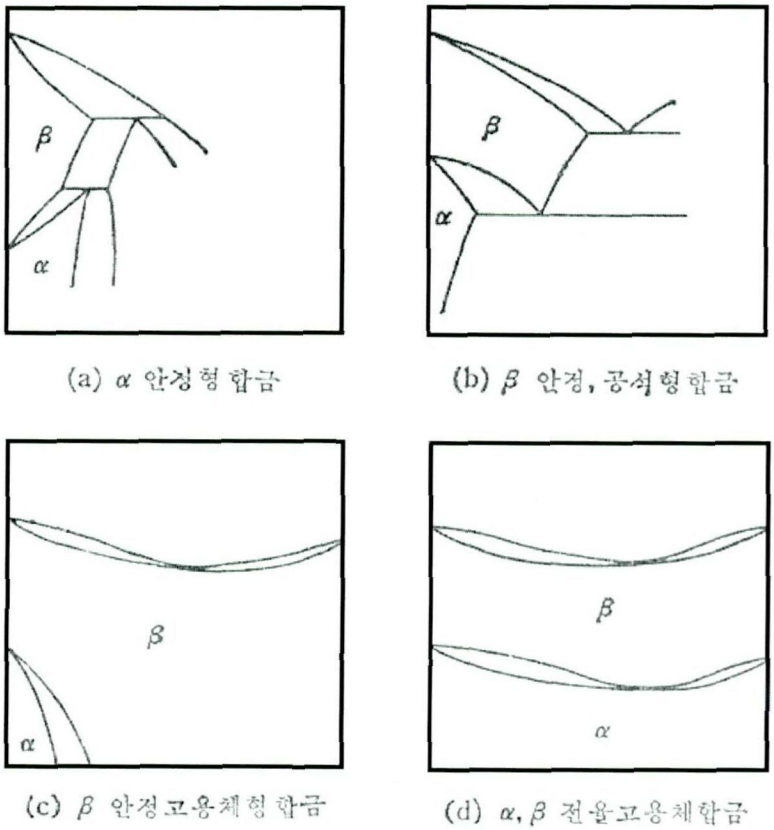
주고, 이에 따라 형성되는 층상형 조직 및 등축형 α조직은 인성, 연성의 기계적 성질을 개선시켜 주는 것으로 알려져 있다[10]. 그러나 열처리 공정에 따른 Ti-6Al-4V 합금 계열의 미세조직과 내식성의 상관관계에 관한 연구는 미흡한 실정이며, 특히 열처리 공정 변화에 따른 미세조직, 내식성 및 기계적 특성 변화에 관한 연구는 실제응용에 있어 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 Ti-6Al-4V합금에 부식거동 및 원자간 확산 억제에 밀접한 Zr원소를 첨가하고, 퀜칭(quenching), 어닐링(annealing)온도, 시간의 변수에 따른 열처리 조직의 변화가 부식에 미치는 특성을 조사하였다.

제 2 장 이론적 배 경

제 1절 Ti 합금의 개요

순수 Ti의 물리적, 기계적 성질을 개선하기 위하여 첨가되는 금속은 Al, V, Zr, Nb, Mn 등이 있으며, 이러한 원소의 효과를 금속 조직적으로 분류하면 Ti의 α상(phase)을 안정화하고, α 구역을 확대하는 원소와 β상(phase)을 안정화 하고, β상 구역을 확대하는 원소로 나눌 수 있다. 최근 많이 사용되는 합금은 α+β 조직을 가지며, α상을 안정화시키는 원소는 열처리 효과를 주지 못하며, 다만 고용체 형성에 의하여 합금이 강화될 뿐이다. 7 % Mn 합금에서는 α상 중에 1 % Mn 이하, β상 중에 12 % Mn 이상 고용하여 β상을 강화한다. β상 안정화 원소의 첨가로써 열처리 효과가 주어지며 열처리하면 강화한다. β상을 안정화한 합금은 β상을 강화함과 동시에 α상의 인성을 저하시키지 않으므로 가공성이 좋아 압연하여 판재 등을 제조하는데 적합하다. 이는 강한 β상과 인성 있는 α상을 갖는 합금이 되는 것이다. 이에 대하여 α 안정화 원소를 넣으면 α상은 강화되나, α상은 조밀육방정(h.c.p)이므로 소성변형성이 저하되고, 고온강도, 크리프(creep)특성은 개선된다. 따라서 이러한 합금은 강한 α와 강한 β 조직이 되며 고온강도를 요구하는 단조용품에 적합하다. 한편, Ti합금은 Ti에 비하여 내식성은 일반적으로 떨어지는데, 개선시키는 원소로는 Zr[11], V, Mo, Ta 등이 있고, Mo가 15~20 % 첨가되면 내식성을 개선하기도 한다. 또한 Pt, Pd 등을 첨가하면 내식성이 향상된다. 이 외에 Ti합금은 가볍고 강도가 크며, 내열·내식성에 뛰어나 생체재료 또는 강력합금으로 항공우주산업 등에 널리 쓰인다[12]. 그리고 화학공업설비, 특히 반응기기·열교환기·밸브 등의 내식재료로 쓰이는 합금들의 특징을 Table 1에 나타내었다. 또 전기분해용 전극, 화력발전용 복수관, 해수 담수화장치 및 공해방지장치·해양개발기기 등에 대한 용도도 늘어나고 있으며, Nb 등과의 합금으로 초전도 재료로도 쓰인다. 이와 같이 Ti합금의 개발 초기에는 이러한 산업용 및 군수용으로 적용되어 광범위한 분야까지 확대 되었고, 최근에는 Ti합금의 기계적 성질 및 내식성을 향상시켜 의료용 및 치과 임플란

트 재료로 사용되고 있다. Fig. 1은 Ti합금의 제조공정 및 열처리 공정에 적용되어지는 대표적인 2 원계 Ti합금의 평형상태도이다.



(a) α 안정형 합금 (b) β 안정, 공석형 합금

(c) β 안정고용체형 합금 (d) α, β 전율고용체합금

Fig. 1. Classification of phase diagrams of Ti binary alloys.

제 2절 Ti합금의 종류와 첨가원소의 영향

순수 Ti는 변태온도 이상과 이하에서 원자의 배열이 변하는 동소변태(allotropic transformation)가 발생한다. Fig. 2와 같이 882.5 ℃보다 저온 측에서는 조밀육방정(hexagonal close packed, hcp)의 α 상이 고온에서는 체심입방정의 β상으로 상변태를 일으킨다. 이러한 동소변태에 의해서 발생하는 α상과 β상의 물리적 성질과 기계적 성질은 각각 고유한 특성을 나타내기 때문에 α상과 β상의 형상과 분율은 Ti 합금의 기계적 성질을 결정하는데 중요한 역할을 한다. Ti 합금은 합금조직에 존재하는 상에 따라서 분류한다. 주로 α상인 합금은 α형 Ti 합금이라고 하며, α상과 β상의 혼합물로 된 합금은 α+β Ti 합금으로 분류한다. 마지막으로 용체화처리하고 냉각한 다음 상온에서 β상이 안정화된 합금은 β형 Ti 합금이라고 한다. Ti에 Al, O, N, Ga 및 Ge 등을 첨가하면 변태온도가 상승하여 α상 영역이 확장되는 반면에 Ti에 Mo, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu 등을 첨가하면 변태온도가 하강하여 β상 영역이 확장된다. Fig. 3과 Fig. 4는 α, β안정화 원소에 의한 변태온도 변화를 보여주는 상태도이다. 이와 같이 α상 영역을 확장시키는 원소를 α안정화 원소, β상 영역을 확장시키는 원소를 β안정화 원소라고 한다[13,14].

1. α형 Ti 합금

α형 Ti 합금은 Ti에 α안정화 원소인 Al, O, N, Ga 및 Ge 등을 첨가하여 고용강화 시킨 합금으로 상온에서 조밀육방정 결정의 α상을 갖는 Ti 합금이다. α형 Ti 합금은 소성 변형이 어렵기 때문에 대부분 고온 구조용 합금으로 사용되고 있다.

일반적으로 열처리가 불가능하며 용접이 가능하다. 강도, 인성 및 크립저항성을 갖는 것으로 알려져 있으며 β형 Ti 합금에 비해 가공성이 떨어지는 단점을 가지고 있다.

2. α+β형 Ti 합금

상온의 평형상태에서 α상과 β상의 혼합조직을 갖는 Ti 합금으로써, α안정화 원소와 β안정화 원소를 복합 첨가하여 얻을 수 있다.

현재까지 개발된 Ti 합금 중 가장 많이 사용되고 있는 α+β계의 Ti-6Al-4V합금은 강도특성, 가공성 및 용접성의 세 가지 중요한 물성을 고루 갖추고 있으며 비교적 고온인 300 ℃까지 견딜 수 있어 항공기 엔진 및 기체 구조재료로 다양하게 사용되고 있다.

3. β형 Ti 합금

고온에서 안정한 체심입방정 구조의 β상에 제 3의 β안정화 원소를 첨가하여 β변태온도를 낮춤으로써 체심입방정 구조가 상온에서도 안정하게 유지되도록 한 합금이 β 합금이다. β안정화 원소의 양을 많이 첨가하면 공냉에 의해서도 준 안정한 β상을 얻을 수 있다. 일정한 범위 내의 β 안정화 원소를 첨가할 경우 상온까지 유지되는 β 기지는 준안정상이며 β 변태 직하의 온도에서 유지시킬 경우 α상으로 분해된다. β상 안정화 원소로는 β전율고용형과 β공석형 두 가지가 있다. β전율고용형에는 Mo, V, Ta 및 Nb 등이 있고 공석형에서는 Cr, Mn, Fe, Si, Co, Ni 및 Cu 등이 있다. 준안정상의 β상이 분해되면 먼저 α고용체가 생기고 이 화합물에 형태의 공석조직이 생긴다. 이때 Ni이나 Cu 같이 활성도가 큰 공석형성 원소는 빠른 반응을 조장하고 Fe, Mn 등의 지연성 공석형성 원소는 느린 반응을 유도한다.

β형 Ti 합금은 α+β형 Ti 합금에 비해 열처리가 쉽고 경화능이 크며 체심입방정 구조에 의한 연신율의 증가 등 많은 장점이 있을 뿐만 아니라 파괴인성도 우수한 특성을 보인다[15,16]. β형 Ti 합금은 50년대 중반 Rem Cru Titanium사에서 개발한 Ti-13V-11Cr-3Al이 처음 소개되었으며, 소둔처리 후에도 β상이 쉽게 유지되어 가동이 용이하고 가공 후 다시 시효처리 하여 고강도를 얻을 수 있는 장점이 있다.

Table 1. Comparison of physical properties of various alloy[17].

Property	Pure Ti	Ti-alloy Ti-6Al-4V	Zr	Al	Al alloy 75S-T6	Fe	18-8 STS AISI 304	Hastelloy-C	Cu
Melting point (℃)	1668	1540	1650	1852	660	1530	1400~1427	1305	1083
Crystal structure	hcp< 883℃ bcc	hcp+bcc <900℃ bcc	hcp< 893℃ bcc	fcc	fcc	bcc< 830℃ fcc	fcc	fcc	fcc
Density (g/㎤)	4.51	4.42	6.52	2.70	2.80	7.86	8.03	8.92	8.93
Atomic number	22	-	40	13	-	26	-	-	29
Young's modulus (GPa)	106	113	89	69	71	192	199	204	116
Poisson's Ratio	0.34	0.30~0.33	0.33	0.33	0.33	0.31	0.29	-	0.34
Electric conductivity (Cu comparison,%)	3.1	1.1	3.1	64.0	30.0	18.0	2.4	1.3	100
Thermal conductivity (cal/㎠/S/℃/㎝)	0.041	0.018	0.040	0.487	0.294	0.145	0.039	0.031	0.923
Coefficient of linear expansion (㎝/㎝/℃,0~100℃)	8.4×10^{-6}	8.8×10^{-6}	5.8×10^{-6}	23.0×10^{-6}	23.1×10^{-6}	12.0×10^{-6}	16.5×10^{-6}	11.5×10^{-6}	16.8×10^{-6}
Specific heat (cal/g/C)	0.12	0.13	0.07	0.21	0.23	0.11	0.12	0.09	0.09

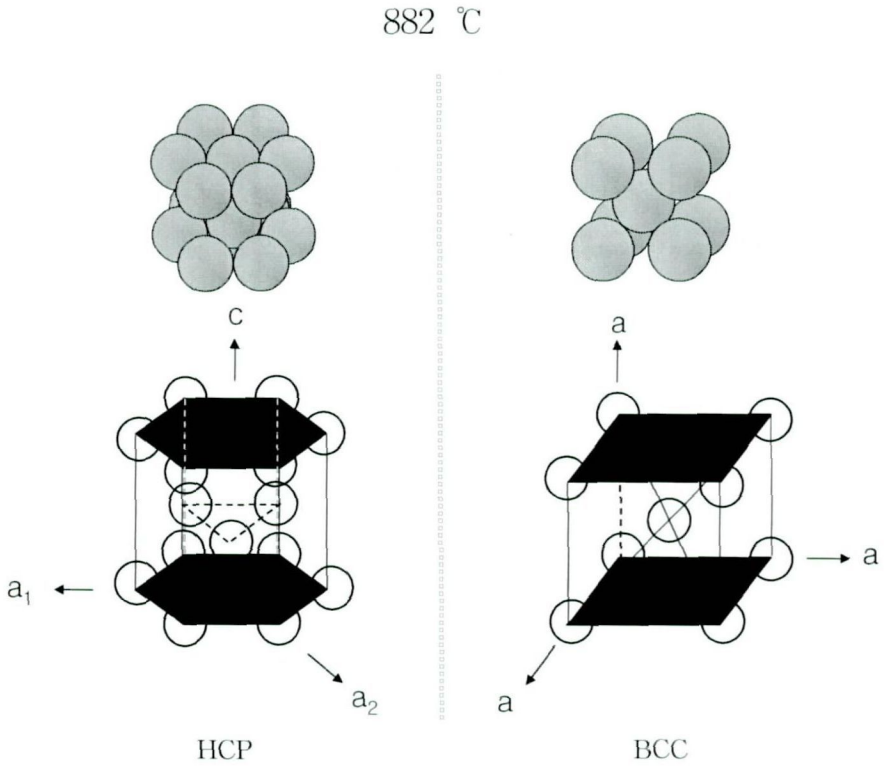


Fig. 2. Allotropic transformation of titanium[18].

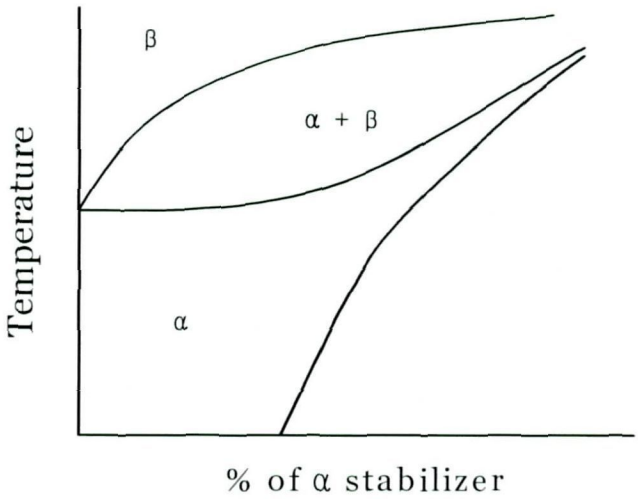


Fig. 3. Schematic phase diagram of Ti alloy α-stabilized phases[19].

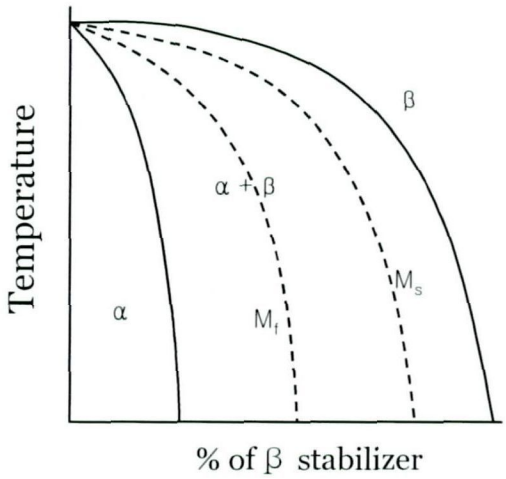


Fig. 4. Schematic phase diagram of Ti alloy β-stabilized phases[20].

4. 내식성에 미치는 합금원소의 영향

Ti, Nb, Zr은 생체내에서 내식성이 우수할 뿐만 아니라 부식 생성물과 섬유세포, 생체액 등과 해로운 반응이 없어 생체 친화성이 우수한 금속 원소로 알려져 있다. Zr은 주기율표상 Ti와 같은 Ⅳ족 원소로서 화학적 성질이 비슷하며 강산이나 알칼리, 염수 등에 대한 내식성이 우수하다[21]. 산소와 친화력이 강하기 때문에 산소 분위기에 노출되면 표면에 산화보호피막이 형성되고 이 보호막이 산과 염수에 대한 강한 내식성을 지니고 있다. Ti 합금에 Zr을 첨가하면 강도는 증가되고[22] Zr함량이 증가함에 따라 Ti의 용출양이 감소되는 특징을 가진다[23].

Nb는 β안정화 원소이며 α에 대한 Nb의 고용도는 610 ℃에서 0.4~0.6 wt.%로 고용도 이하로 첨가되면 열처리에 크게 영향을 받지 않고 내식성을 향상시키고 고용강화로 인하여 강도 및 크립저항성을 향상시킨다[24]. 또한 Nb가 고용도 이상으로 첨가되면 고용되지 않은 Nb는 대부분 석출되기 때문에 석출강화에 의한 강도증가는 발생시킬 수 있지만 석출물에 의한 내식성이 저하될 수도 있다.

제 3절 Ti 합금을 이용한 생체재료

1. 생체재료의 개요

일상생활에서나 경제활동 중에 발생하는 불의의 사고와 경제발전에 따른 사회의 노령화 등으로 인하여 건강한 삶을 누리고 생명 연장을 바라는 욕망을 충족시키고자, 의학이나 생명공학과 같은 생명현상을 연구하는 학문이 날로 발전하고 있으며, 더불어 이와 관련된 의료장비 및 기구, 생체용 임플란트 등의 연구개발도 가속화되고 있다. 인간의 손상된 기관이나 조직을 이식하거나 인공적으로 대체하려는 시도는 역사적으로 아주 오래 전부터 있어왔지만, 이식의 경우는 기증자의 수가 한정되어 있고, 타인의 조직을 체내로 이식했을 때 거부반응이 일어날 수 있는 문제점이 있다. 인공 조직으로 대체할 경우도 마찬가지로 생체 거부반응이나 삽입된 임플란트의 부식 및 마모, 발암 가능성 등의 많은 문제점이 따른다. 생체 기관을 인공적으로 대체하기 위한 생체용 재료의 연구는 고분자, 세라믹, 금속재료 등 거의 모든

재료 분야에서 다양하게 연구 개발되고 있으며, 특히 금속재료의 경우는 높은 하중이나 고강도가 요구되는 치아, 관절, 그리고 선재, 판, 스크루와 같은 골절된 뼈의 접합재료 등으로 널리 사용되고 있다

2. 생체용 금속재료의 필요조건

생체용 금속재료는 생체조직과 직접 접촉하여 이용되는 금속으로 독성(toxicity)이나 발암성(carcinogenic)[25,26]이 없고 부작용이나 인체 거부반응이 없는 생체적합성이 우수한 재료여야 한다. 또한 인장강도, 탄성률, 내마모성, 피로강도 등 기계적 성질이 양호해야 하며, 생체 내 부식 조건에서 견딜 수 있는 우수한 내식성을 갖추어야 한다. 즉 생체환경으로부터 받는 손상이 적고 생체적합성이 우수하여 생체 조직에 나쁜 영향을 미쳐 생체에서 거부되는 일어 없어야 하며 장기간 동안 생체조직 내에서 충분한 강도와 안정성을 유지하여야 한다.

3. 생체용 재료의 세포독성

재료와 생체조직과의 반응은 숙주의 면역반응에 관련된 생체안정성(biostability)[27-29]과 재료의 성질에 관련된 생체적합성(biocompatibility)을 고려하여야한다. 생체안정성은 재료가 생체와 접촉했을 때 발열, 용혈, 만성염증 및 알레르기반응 등이 생체에서 발생하지 않아야 하며, 생체적합성으로는 이식체가 기계적, 생화학적으로 주위 조직과 융화를 이뤄야한다. Fig. 5는 금속의 생체안정성을 나타낸 것으로 세포배양시험에서 Ti, Zr, Ta, Sn 및 Pd 등은 생체적합성이 우수하고 Fe, Cp 및 V 등은 독성을 나타낸 것으로 보고되었다. 또한, 내식성 향상 및 기계적 성질을 개선하기 위해 Ti합금의 합금설계에 따라 기능을 부여 시킬 수 있는데, 이때 상태도의 이해는 중요한 기초 자료이다. Fig. 6, Fig. 7에서는 Al-Ti, Ti-Zr의 대표적인 상태도이다.

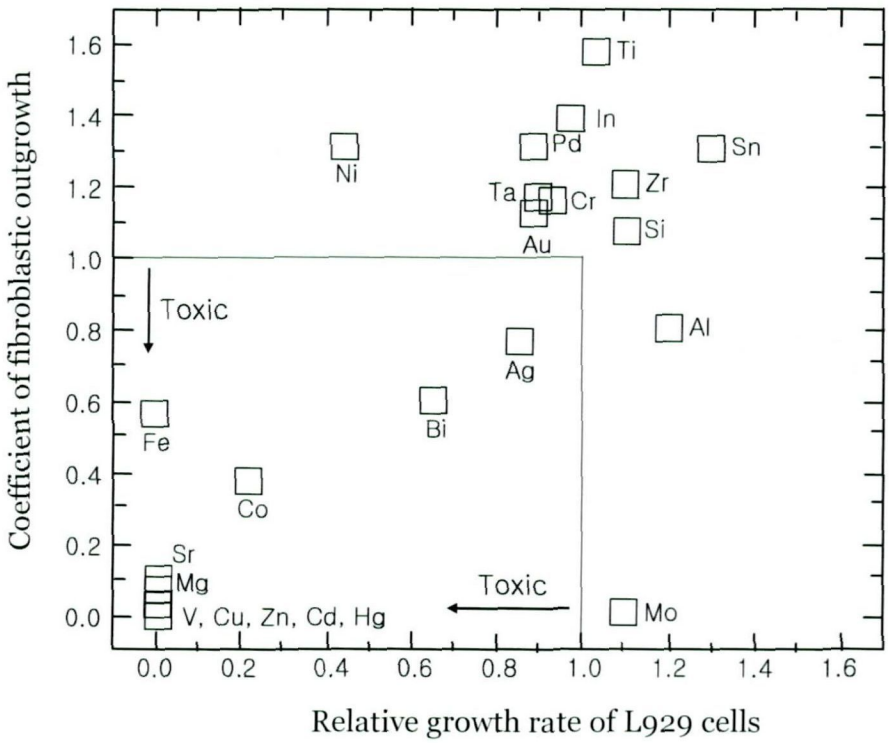


Fig. 5. Biological safety of metals[30].

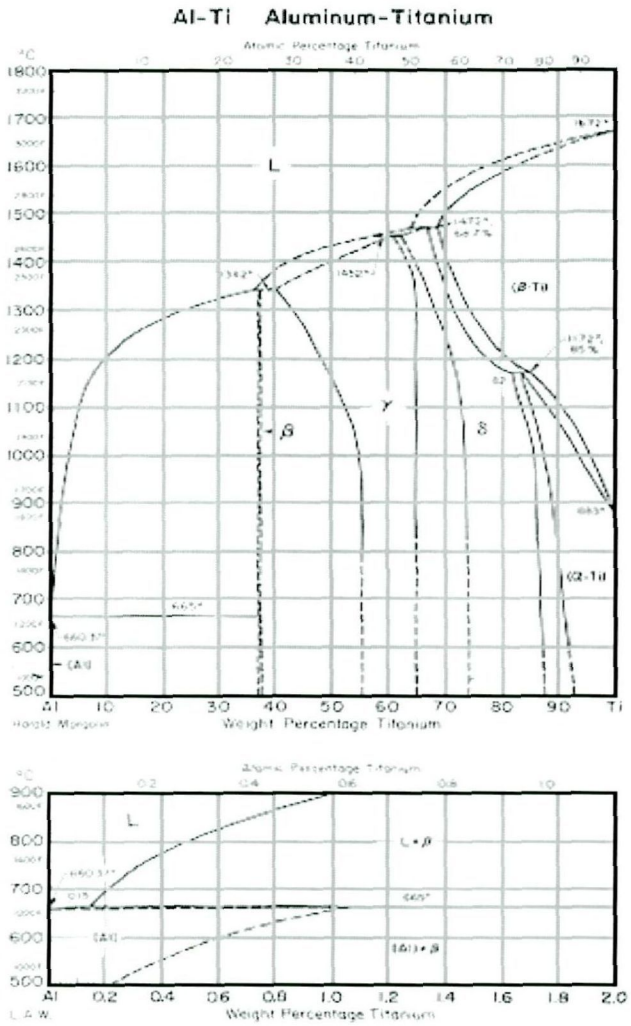


Fig. 6. Phase diagram of Al-Ti binary alloys.

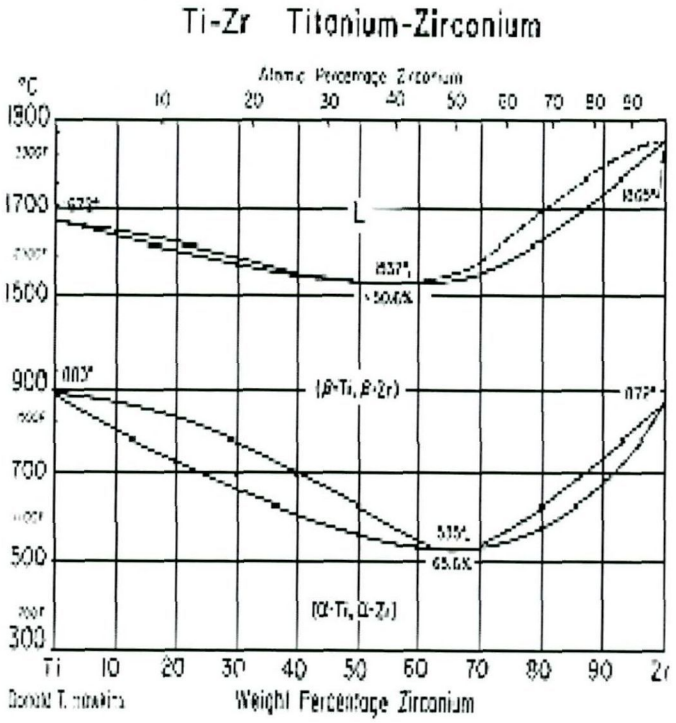


Fig. 7. Phase diagram of Ti–Zr binary alloys.

제 4절 Zirconium 특성과 용도

최근 생체용 Ti합금에 Zr을 첨가하여 내식성 및 기계적 성질을 개선시키고자 Ti-Nb-Zr, Ti-Al-Zr, Ti-Nb-Zr-Ta의 합금이 정형외과 및 치과용 임플란트에 적용하고 있다. 주기율표 제 4족에 속하는 Zr는 1789년 Martin H. Klaproth가 보석으로서 알려져 있던 광물 지르콘에서 발견하여, 지르코늄이라고 명명하였으며 그 후 1824년 Berzelius, Jo ns Jacob가 K_2ZrF_6을 금속칼륨으로 환원시켜 처음으로 금속 지르코늄을 분리하여 현재 내식성을 요하는 각종 산업용 자재, 원자로 등 널리 이용되고 있는 금속이다. 천연으로 비교적 풍부하게 존재하며, 클라크수(지각의 평균 함유량) 165 ppm으로 제 20위이다. 주요 광물은 지르콘 $ZrSiO_4$, 바데라이트 ZrO_2 등이며, 이 밖에 Ti·Th·희토류원소 등의 광물 속에 부성분으로서 함유되어 있고, 화성암 속에도 널리 분포하고 있다. 은백색 또는 회백색의 광택이 나는 금속으로 육방정계에 속하며, 무정형인 것은 흑색 분말이며, 분말은 발화점이 낮아 산화제와 섞으면 폭발하기 쉽다. 상온에서는 표면에 쉽게 얇은 산화막이 형성되며, 고온에서는 산화지르코늄으로 변화된다. 산 및 알칼리에는 잘 녹지 않으며, 왕수 및 플루오르화수소산에만 녹는다. 성질은 Ti과 비슷하며, 특히 화학적 성질이 Hf와 흡사하기 때문에 Hf와의 분리가 어렵다. 녹는점은 Ti보다 높으나, 내열성은 Ti보다 약해 400 ℃ 이상에서 항장력(tensile strength)이 작아진다. 또한, 원료광석을 아크로에서 환원시켜 탄소화물과 질소화물을 만들고, 이것을 염소화한 다음 증류 정제하여 순수한 $ZrCl_4$를 얻는다. 이것을 증기로 하여 약 800 ℃에서 Mg과 반응시켜 금속으로 만들고, 이어서 비활성기체 속에서 융해하여 지금으로 만든다. 판·선 등으로 가공하는 순도가 높은 금속(99.8 % 이상)은 요오드화지르코늄의 열분해, 염화지르코늄의 융해염 전기분해 등에 의해서 만든다. 시판되는 제품은 원래 공존해 있던 동족인 Hf이 분리되지 않고 2~3 % 정도 함유되어 있다. 특히, 열중성자에 대한 흡수단면적이 금속재료 중에서 최소이고, 내식성이 매우 좋기 때문에 원자로의 재료로서 수요가 많다. 다만, Hf을 함유하지 않는 것이 필요하므로, 아세틸아세톤 유도체에 의해서 킬레이트화합물을 만들고, Hf을 분리시킨 다음 야금 정제한다. 이 밖에 진공

관의 게터, 사진용 섬광전구 등에 사용되고, 철강업에서는 탈산·탈황 등에, 또 합금으로서 내산재료 등에 사용된다. 산화물은 백색안료·내화재료 등으로 사용된다.

제 5절 전기화학적 부식

1. 금속의 전기화학적 반응

부식이란 액체용액에 의해 퇴보되는 현상으로 주위 환경과의 전기화학적 또는 화학적 반응에 의해 금속에 가해지는 파괴적인 공격이다. 금속재료를 수용액 중에 넣으면 금속표면의 불균일성 때문에 양극부위와 음극부위가 형성되어 국부전지작용에 의해 전기화학적 부식이 진행된다. Fig. 8과 같이 양극부에서는 금속이 이온으로 용출되고, 음극부에서는 전자를 받아 수소발생반응(또는 산소환원반응)[31]이 일어나 전하적으로 양쪽이 균형을 이루게 된다. 금속의 부식 반응은 금속의 산화반응과 용액 내의 환원반응으로 구성되어 있으며 환원반응은 용액 내에 존재하는 용존산소의 환원 반응과 수소이온의 환원에 의한 수소 발생 영역으로 구분할 수 있다.

금속을 염산중에 넣으면 다음과 같이 반응하며 수소를 발생한다.

양극반응 : $M \rightarrow M^{+2}+2e^{-}$ (1)

음극반응 : $2H+2e^{-}\rightarrow H_2$ (2)

그러나 용액 중에 용존산소가 존재하면 음극반응으로

$$2H^{+}+\frac{1}{2}e^{2}+2e^{-}\rightarrow H_2O \quad (3)$$

로 되는 산소 환원반응이 일어난다. 탈기한 알카리용액 중에서는

$$H_2O+e^{-}\rightarrow\frac{1}{2}H_2+OH^{-} \quad (4)$$

로 되는 반응이 일어나며, 용존산소를 함유하는 알카리용액 중에서는

$$H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^- \qquad (5)$$

와 같은 반응이 일어난다.

기존의 내식성 측정방법은 합금의 중량감소를 측정하거나 전해질에 녹아있는 금속이온의 양을 측정하는 방법들이 있지만 장시간의 실험기간이 필요하다. 하지만 전기화학적 방법을 이용한다면 단시간에 금속의 부식특성을 정확하게 측정할 수 있는 장점을 가지고 있다. Fig. 9는 부동태금속의 양극분극곡선을 나타내고 있으며 부식속도의 관점에서 볼 때 금속의 부동태화는 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내는 분극곡선으로 알 수 있다[32]. 전류밀도의 증가에 따른 금속의 부동태화를 보면 부식전위 E_{corr}값을 가질 때의 전류밀도를 부식전류밀도 I_{corr}라 한다. 전위가 증가하면 금속이 활성화되고 전류밀도 즉, 부식속도가 지수의 함수로 증가되는데 전위가 초기 부동태화전위 E_{pp}에 도달하면 부동태피막의 생성으로 반응성이 감소하고 전류밀도는 부동태구역 전류밀도 I_p인 낮은 값으로 나타난다. 부동태 통과구역 이하에서는 전위가 증가되더라도 부동태구역에서 전류밀도는 I_p로 유지되지만 그 이상으로 전위가 증가하면 부동태피막의 파괴로 금속이 다시 활성화되어 전류밀도가 증가하게 된다.

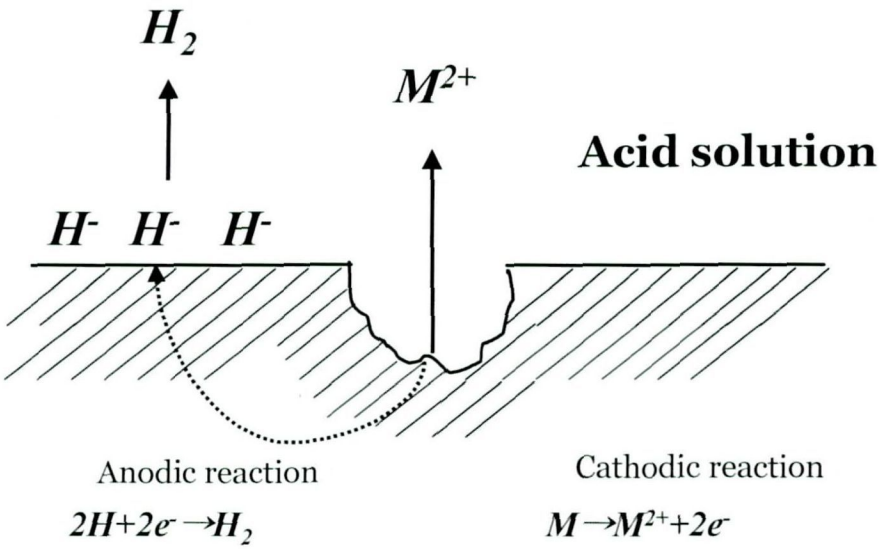


Fig. 8. Corrosion reaction of metal in acid solution.

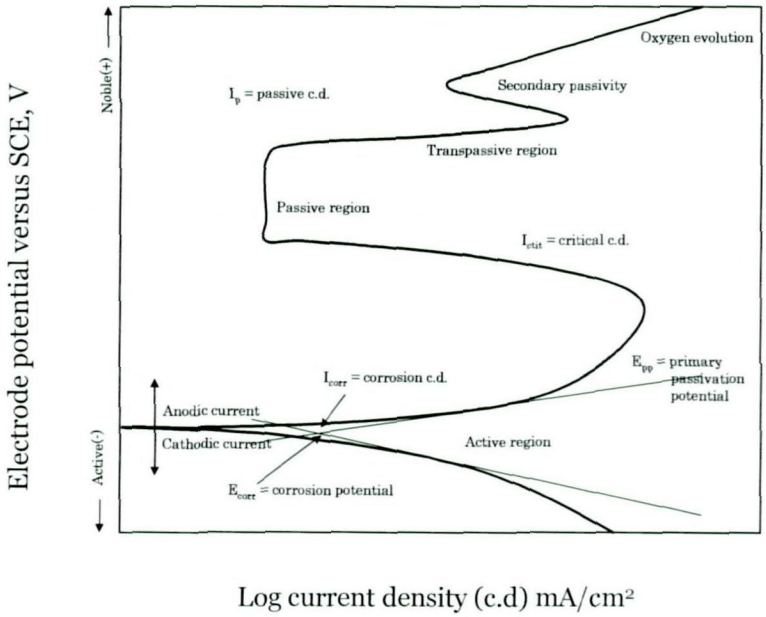


Fig. 9. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior[26].

제 3장 실험방법

제 1절 실험준비

본 실험에 사용한 시료는 Cp-Ti(Dentaurum Co., Germany)와 Ti-6Al-4V ELI(Supra Alloys Inc., USA)를 준비하였고, 실험군의 합금설계에 필요한 시료는 고순도의 Ti(99.98 wt%), Al(99.99 wt%), V(99.90 wt%)그리고, Zr(Kurt J. Lesker company, 99.95% pure, USA)은 고순도의 칩(chip)을 사용하였다.

제 2절 합금 제조

생체용 Ti-6Al-4V-xZr 합금을 제조하기 위하여 고순도의 Ti(99.98 wt%), Al(99.99 wt%), V(99.90 wt%), 및 Zr(99.99 wt%)을 정량하여 수냉동(Cu) 하스(hearth)에 장입하였다. 10^{-3} torr의 진공분위기, 정제된 아르곤 가스를 챔버에 충전하고, 다시 진공을 유지하는 방법으로 챔버 내의 분위기를 조정 하였다. 또한 챔버 내에 존재하는 산소로 의한 합금의 산화를 최소화하기 위하여 합금 용해시 시료를 용해하기 전에 스폰지 상 Ti를 용해하여 잔존하는 산소량을 제거 하였다. 그 후 합금의 균질한 용해를 위하여 텅스텐(W) 전극 봉을 이용하여 냉각속도 차이로 인한 편석 및 불균일성을 억제하기 위해 시편을 뒤집어가며 재 용해하는 과정을 7 회 이상 반복하여 20 g의 팬케이크(fancake) 형태로 시편을 제조하였다. 각각의 시편에 대해 0.3 ㎛ 알루미나 분말까지 사용하여 표면을 polishing처리 하고, 12 시간 동안 650 ℃에서 균질화 열처리를 수행하기 위해 전기로(Model KDF-S70. DENKEN, JAPAN)를 이용하여 하였다.

제 3절 용체화처리(solution treatment) 및 시효처리(aging treatment)

Ti-6Al-4V-xZr(10, 20, 30 wt%) 시편을 대해서 1030 ℃에서 40분유지한 후 quenching처리하고, 800 ℃에서 각각 2, 12, 24시간 시효한 다음 수냉, 노냉, 공냉처리하여 미세조직의 변화를 관찰하였다. 용체화 및 시효처리방법은 Table 2, 3 그리고 Fig. 10에 나타내었다.

Table 2. Heat treatment conditions of the Ti-6Al-4V alloy.

	Solution Treatment	Annealing Treatment
Ti-6Al-4V	① Not treatment ② 1030 ℃, 40 min -> W.Q(water quenching)	->800 ℃, 2 hr ->W.C(water cooling) ->800 ℃, 12 hr ->F.C(furnace cooling) ->800 ℃, 24 hr ->A.C(air cooling)

Table 3. Heat treatment conditions of the Ti-6Al-4V-$_{xx}$Zr alloy.

	Solution Treatment	Annealing Treatment
Ti-6Al-4V (10, 20, 30 wt%Zr)	① Not treatment ② 1030 ℃, 40 min -> W.Q(water quenching)	->800 ℃, 2 hr ->W.C(water cooling) ->800 ℃, 12 hr ->F.C(furnace cooling) ->800 ℃, 24 hr ->A.C(air cooling)

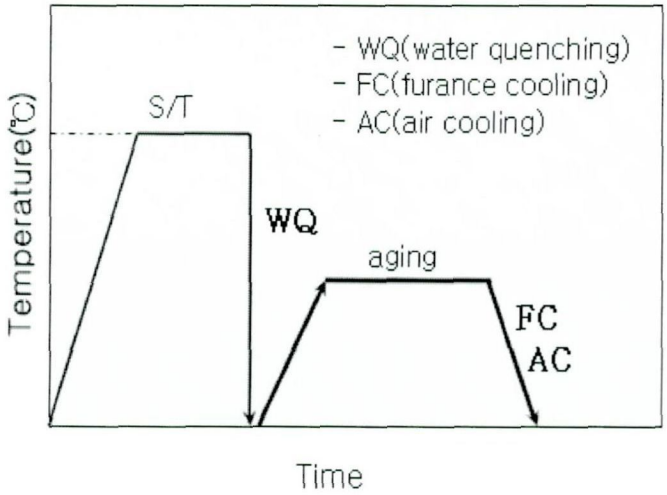


Fig. 10. Schematic diagram to illustrate the heat treatment schedules for the Ti-6Al-4V-$_{xx}$Zr alloy specimens.

제 4절 경도측정 및 미세조직 변화 관찰

Ti 합금 시편은 미세조직 관찰을 위하여 고속 다이아몬드 정밀절단기로 적당한 크기로 절단한 후 2000 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최종적으로 0.3 ㎛ 알루미나 분말로 마무리 한 후 초음파 세척을 하였다. 준비한 시편은 Keller's 용액(2 ml HF + 3 ml HCl + 5 ml HNO_3 + 190 ml H_2O)으로 에칭한 후 OM과 FE-SEM을 이용하여 미세조직을 관찰하였으며 각 시료에 성분변화를 확인하기 위하여 EDS를 이용하여 표면에 대한 합금조성물의 화학적 정성 및 정량분석을 실시하였다. 결정구조 분석은 X-선 회절분석기를 사용하였으며 스캔범위는 20~80도의 2 Θ구간을 측정하였다. 또한, 각 시험군 당 2개씩의 시편 표면을 연마한 후 중앙부위에서 마이크로 비커스 경도기로 하중 200 g, 하중 시간 20 초로 7 회씩 측정하였다.

제 5절 전기화학적 부식

1. 동전위시험(potentiodynamic test)

실험 합금의 부식 특성을 전기 화학적 방법을 통해 정량적으로 평가하기 위해 동전위시험을 행하였다. 시편을 SiC 연마지로 1200 grit까지 습식 연마한 후, Al_2O_3 분말을 이용하여 1.0 ~ 0.3 ㎛까지 연마한 후 분극거동을 확인하기 위하여 0.9 % NaCl 전해액에서 1.66 mV/sec의 주사 속도로 동전위 분극시험을 실시하였으며 시험에 사용된 장비는 소프트웨어(Princetion Applied Research. USA)로 제어되는 potentiostat(EG&G, model 263A, USA)를 이용하였다. 각 시편은 아세톤, 에탄올, 증류수 순으로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 시험을 실시하였다, 이때 사용된 작업 전극은 시편에, 보조전극은 고밀도 탄소 전극을 사용하였으며, 기준전극은 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. -500 mV의 음극 전류 하에서 10 분간 인위적으로 환원을 시키는 동시에 Ar 가스를 주입하여 교반함으로써 시편 표면의 불순물, 산화물 및 용존산소를 제거하였다. Fig. 11은 전기화학적 시험에 사용된 장비의 모식도이다.

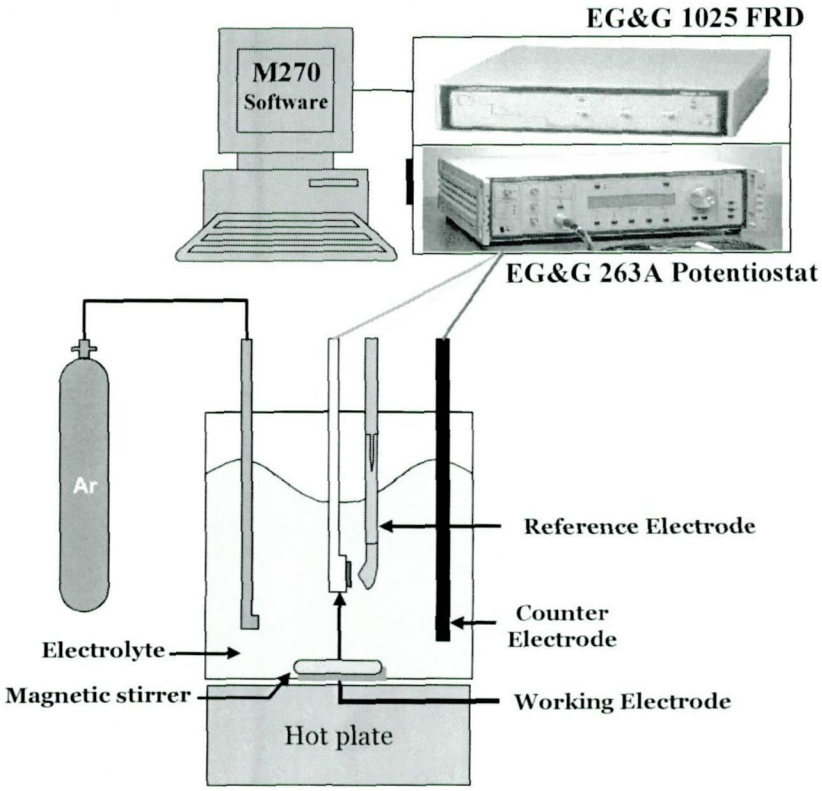


Fig. 11. Schematic diagram of corrosion apparatus.

제 4장. 실험 결과 및 고찰

제 1절 Ti합금의 미세조직 분석

Fig. 12는 생체용 Ti-6Al-4V 합금의 열처리 조건에 따른 미세조직을 나타낸 것이다. β상 변태온도 이상의 1030 ℃에서 40 분간 용체화 처리(solution treatment) 후 α-β상 온도구역인 800 ℃에서 2 시간 재가열하여 quenching을 행한 후 관찰하였다.

Fig. 12(a)는 용체화 처리 후 annealing을 하지 않은 상태로 초기에는 미세한 등축정(equiaxed)조직으로 생성되었고, 이 후 annealing한 시편의 조직에서는 재가열의 유지 시간의 증가와 냉각 방법에 따라 Fig. 12(b), (c), (d)에서 처럼 망상조직(net work)을 형성하며 결정립의 크기가 점차 성장한 것으로 나타났다. 일반적으로 Ti-6Al-4V합금은 α, β상의 부피분율, 형태(morphology), 결정학적 배열 등 미세구조의 변화에 따라 기계적 성질이 민감하게 변화하고[33], 미세조직은 열처리 조건에 따라 위드만슈터덴(Widmanstätten)조직과 등축정(equiaxed)조직, 그리고 이 두 조직의 혼합조직인 이중조직(biomodal)으로 구분되는데, 등축정 조직은 인장강도, 연신율 생성에 대한 저항성이 우수하다는 보고도[34] 있다. 이러한 조직의 기계적 성질에 영향을 미치는 주요 인자로는 결정립 크기, 결정립계 α상의 두께 등이 있으며, 열처리를 통해 미세조직 인자들을 조절하여 필요한 특성들을 개선하려는 연구가 꾸준히 진행되고 있다.

Fig. 13에서는 Ti-6Al-4V합금에 Zr(10 wt%)이 첨가된 합금을 1030 ℃에서 균질화 처리 후 800 ℃에서 냉각방법에 따라 열처리한 후 시편의 미세조직을 나타낸 것이다. Zr이 첨가된 합금을 800 ℃에서 2, 12, 24시간 열처리 후 냉각한 경우 대부분 α-Ti 상(phase)과, 일부 β-Ti 상이 혼재되어 결정립을 이루며 시간의 증가에 따라 성장한 것으로 관찰되었다. Fig. 13(a), (b), (c) 그리고 (d)에서는 Ti 합금의 전형적인 조직을 보여주고 있는데, 흰 부분은 α-Ti 상이고, 어두운 부분은 β-Ti 상으로 annealing처리 시간과 냉각방법에 따라 상(phase)의 분포 차이를 보이며 성

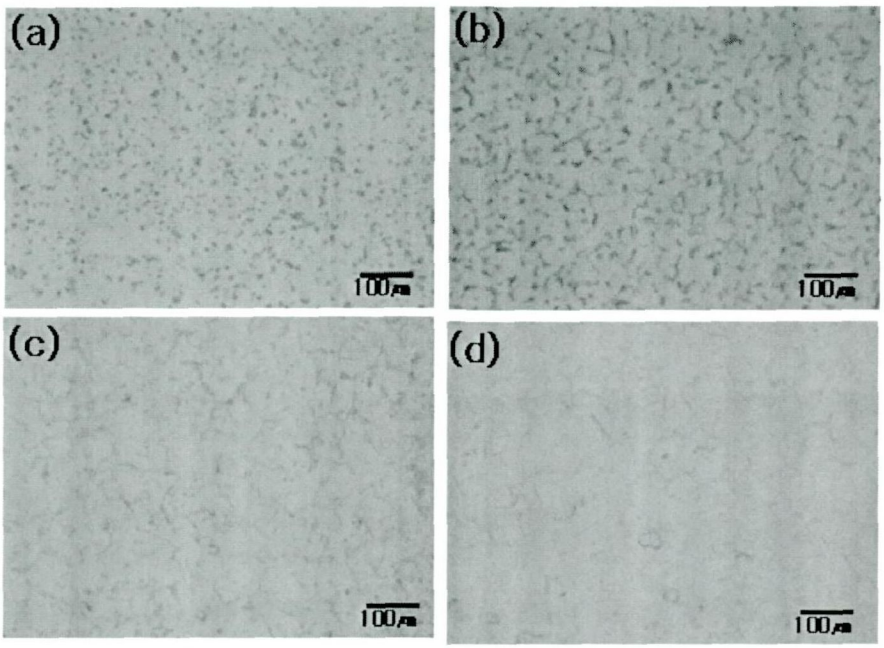


Fig. 12. Microstructural of as a function of heat treatments Ti-6Al-4V alloy.
(a) non treatment (b) annealing 2 hr/W.C
(c) annealing 12 hr/F.C (d) annealing 24 hr/A.C

장하였다. 이에 따라, Ti 합금에서의 결정립 성장은 일정한 값을 가지고 있는 것이 아니라 첨가원소 마다 여러 원인에 의해 복잡하게 변하기 때문에 우선 결정립에 미치는 온도와 시간의 변수가 중요한 것으로 판단된다. 이러한 결정입계의 boundary에 따라 부식성이 진행되기 때문에 결정입계의 형태를 개선하여 부식성을 개선하기 위해 Ti 합금에 Ti와 물성이 비슷한 Zr을 첨가하여 부식 저항성을 높이려는 연구[35]도 시도되고 있다.

일반적으로 Zr은 합금원소로 첨가시 원자간 확산거동을 억제시켜 결정입계의 균질도를 낮추는 경향이 있다고 알려져 있다[36]. 특히, 생체재료에서 우수한 내식성을 나타내기 위해서는 부식저항성에 민감한 원소가 결정입계에 함침시켜 Ti 합금의 부식과정에서 형성되는 산화막의 결정구조에 영향을 미치는 것이 중요하다. 따라서 Fig. 12에 나타낸 Ti-6Al-4V합금의 미세조직과 Ti-6Al-4V합금에 Zr(10 wt%)을 첨가한 후 조직의 변화를 Fig. 13과 비교해 조사한 결과, Fig. 13의 경우도 초기에는 등축수지상정(equiacxed dendrite)[37]의 조직으로 생성되었다가, 용체화 처리 후 800 ℃에서 annealing하고, quenching한 경우에는 Fig. 13-b에서 처럼 수지상정의 형태로 발전하여 결정립 미세화로 인해 규칙성 또는 결정성(crystallinity)을 갖추며 성장되었다. 이는 시효(aging)온도인 800 ℃에서 2 시간동안 열적팽창으로 인해 원자의 움직임이 활발해지는 시기에 quenching을 행하므로 열적 충격을 받은 등축수지상정의 boundary(경계)에서 가늘고 긴 수지상정 또는 주상의 수지상정 조직이 형성되어지는 것으로 사료된다.

이에 따라, Ti-6Al-4V합금에 Zr(10 wt%)을 첨가하여 조건에 따라 열처리를 행한 경우 결정립 내에서 얇은 나뭇가지(lath) 형태의 콜로니(colony)들이 형성되어 열처리 온도 및 시간에 따라 결정립의 조대화가 이루어진 것으로 판단된다. Fig. 13(c), (d)는 800 ℃에서 12, 24 시간 유지한 다음 F.C(furnace cooling), A.C(air cooling)을 각각 실시한 후 조직을 관찰한 사진이다.

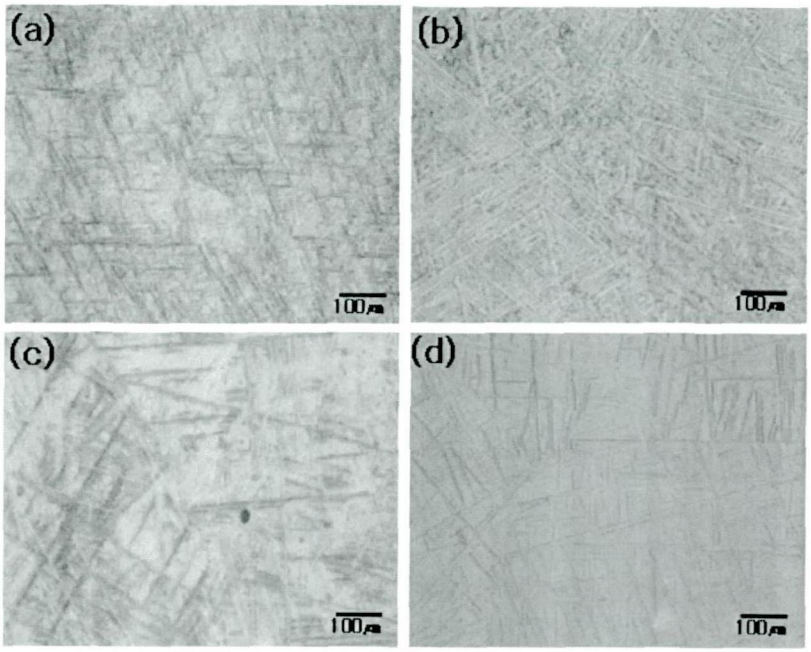


Fig. 13. Microstructural of as a function of heat treatments Ti-6Al-4V-10 wt% Zr alloy.
(a) non treatment (b) annealing 2 hr/W.C
(c) annealing 12 hr/F.C (d) annealing 24 hr/A.C

시효(aging) 시간이 증가하고 냉각속도의 차이에 따라 입자(grain)의 조대화로 인해 결정립의 크기는 증대하나, boundary의 수가 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한, 두 결정립의 사이 즉 결정립계에는 원자들이 배열되어 있는 방향이 Fig. 13-c, -d에서 보듯이 다르게 나타나며, boundary의 가까운 곳에서 Fig. 13-b에서 처럼 새로운 결정립이 생성되는 것으로 보인다. 이는 시효 시간이 오래 유지될 수 록 냉각되는 속도의 차이에 따라 이상적인 결정립계의 성장 방향에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 이에 따라, Ti-6Al-4V합금에 Zr(10 wt%)의 첨가는 결정입계와 boundary의 가까운 부분에서 원자간 확산을 제어하고, 결정립계의 균질화로 인해 기계적 성질 및 부식성에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 한편, Ti-6Al-4V합금에 Zr(20 wt%), (30 wt%) 비율로 각각 첨가하여 열처리 조건과 Zr 원소의 함량 증가에 따른 결정입계 내의 미세조직변화를 Fig. 14. 및 Fig. 15에 나타내었다. Fig. 13에서는 Ti-6Al-4V합금에 Zr(10 wt%)을 첨가했을 때의 미세조직의 성장기구와 결정립계의 형태에 다소 변화가 있음을 알 수 있었다. 특히, Fig. 14(b)에서는 용체화처리 후 800 ℃에서 2 시간 시효(aging)하고, quenching을 실시 한 경우 더 미세한 등축 수지상정(equiaxced dendrite)의 조직이 생성된 것으로 확인 되었다. 또한, Fig. 14. (c),(d)에서는 미세조직의 성장방향이 Fig. 13과 유사한 경향을 보이나, 시효 시간이 12, 24 시간으로 증가시켜 F.C(노냉), A.C(공냉)함에 따라 결정입계의 폭이 다소 두꺼워지는 것으로 관찰되었다. 따라서 Zr의 첨가 함량이 증가함에 따라서 Ti-6Al-4V 합금에 Zr(10 wt%)을 첨가했을 때(Fig. 13)와는 달리, Fig. 14 및 15에서 처럼 Zr의 함량을 20 및 30 wt% 증가 시킬수록, Ti합금 상(alloy phase)의 조성변화(composition change)로 인해 새로운 결정의 석출물이 생성되는 것으로 생각할 수 있다. 이에 따라, 열처리 온도 및 시간이 향상되면 결정입계에 아주 미세한 석출물이 생성되고, 이때 과 고용된 Zr 원소는 시효현상에 의해 결정입계에 석출상(precipitation phase)을 형성하여 균질한 미세조직을 형성시킨 것으로 보인다.

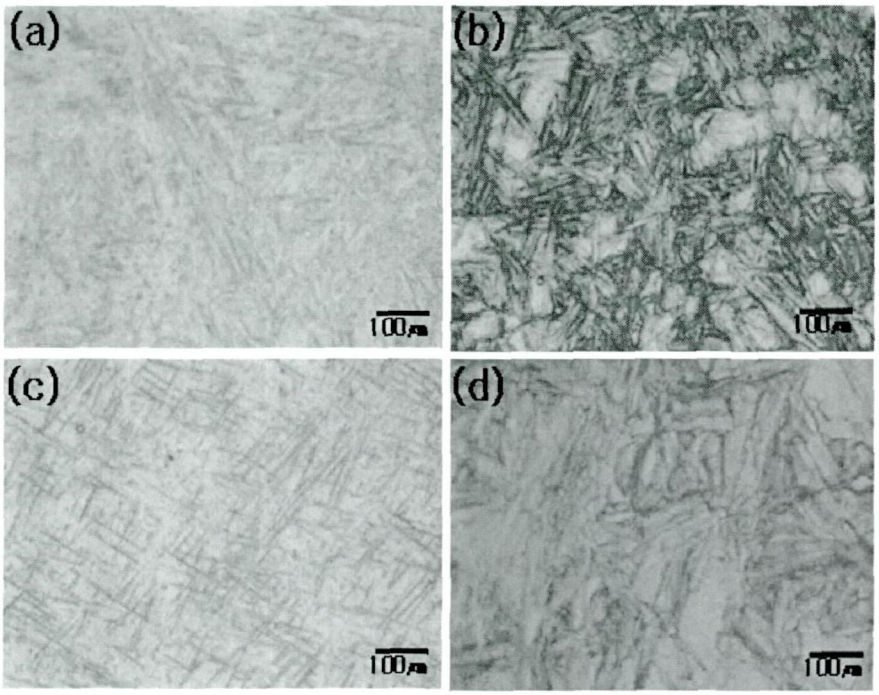


Fig. 14. Microstructural of as a function of heat treatments Ti-6Al-4V-20 wt% Zr alloy.
(a) non treatment (b) annealing 2 hr/W.C
(c) annealing 12 hr/F.C (d) annealing 24 hr/A.C

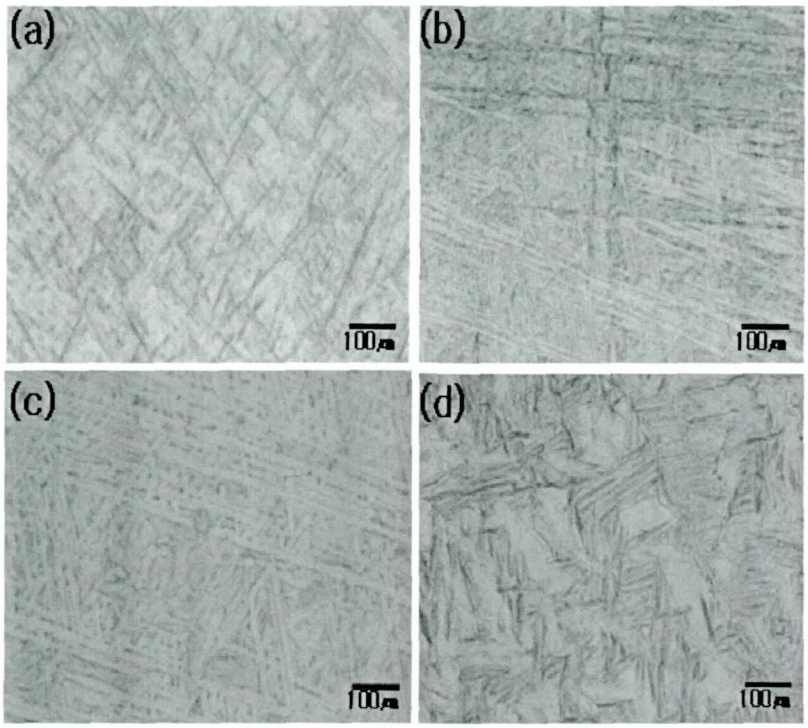


Fig. 15. Microstructural of as a function of heat treatments Ti-6Al-4V-30 wt% Zr alloy.
(a) non treatment (b) annealing 2 hr/W.C
(c) annealing 12 hr/F.C (d) annealing 24 hr/A.C

제 2절 미세조직의 SEM 및 EDS 분석

Fig. 16(a)은 Ti-6Al-4V합금의 β상 변태온도 이상의 1030 ℃에서 40 분간 용체화 처리(solution treatment) 후 α-β상 온도구역인 800 ℃로 24 시간 유지한 다음 시효처리 하고, SEM으로 관찰한 조직 사진이다. 시효처리에 의해 미세한 등축정 조직이 성장되어 결정입계를 이루며 합금화가 진행되고 있음을 알 수 있다. 이는 Fig. 16(b)의 EDS 면분석 결과에서 보듯이 시편의 전체영역에서 각 원소들이 정량적 분율을 가지며 원소가 확산되어 결정입계에 고용되어 결정립의 미세화가 이루어진 것으로 판단된다. 또한, Ti-6Al-4V합금에 Zr(10 wt%)을 첨가시 Fig. 17(a)에서 처럼 수지상조직을 보이며 boundary의 성장에 따라 침상 결정입이 다양한 방향을 갖추며 무수히 생성되었다. 이때 시편의 표면에 EDS의 정량분석을 실시한 결과 각각의 원소 피크가 명확히 나타났으며, Zr의 피크도 존재한 것으로 확인되었다. 이에 따라 Zr의 원소함량을 20, 30 wt%로 증가하여 제조한 다음 결정입계의 미세조직을 확인한 결과 Fig. 18, 19의 (a)에 보여주듯이 Zr의 원소함량이 증가 할수록 주상정 조직[38]이 boundary에 인접하며 일방향으로 곧게 성장하였다. 이러한 경향은 Zr 첨가의 함량과 시효온도의 변화에 따라 α+β 또는 β상의 변화에 기인한 것으로 사료된다. 따라서 1030 ℃에서 40 분간 용체화 처리(solution treatment) 후 α-β상 온도구역인 800 ℃에서 24 시간 재가열하여 A.C(공냉)을 행하고, SEM 및 EDS의 분석 결과 Zr의 첨가 함량이 증가함에 따라 결정입계 및 boundary의 변화에 영향을 미치며, 시료의 표면에서 Zr의 원소 피크가 첨가비율에 따라 증가한 경향을 보였다. 이는 시효처리에 의해 Zr의 원자가 수지상 조직의 결정입계에서 확산이 충분히 이루어져 미세조직의 균일화에 영향을 미치는 것으로 추측된다. 또한, Fig. 18, 19에서 보듯이 수지상정의 결정립이 고르게 분포되어 규칙 및 불규칙 방향을 갖추며 성장 되었는데, 이러한 조직의 형태는 기계적 성질 및 내식성의 저항에 기여할 것으로 판단된다. 일반적으로 Zr은 합금원소로 첨가시 원자간 확산거동을 억제하여 균질도를 낮추는 경향이 있고, 입계확산에 필요한 활성화 엔탈피가 증가되는 것으로 보고[39]되고 있다. 특히, 생체재료의 부식특성에서 입계부식의 경우 결정립의 성

장 방향, 조직의 균질도에 따라 부식성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 한편, Fig. 20에서는 Zr의 첨가에 따라 합금의 균일화 상태를 확인하기 위하여 시편의 수평방향으로 EDS 라인분석(line profile)을 행하여 각원소의 분포여부를 조사하였다. 전체영역에서 합금원소들이 존재하는 것으로 확인되었다.

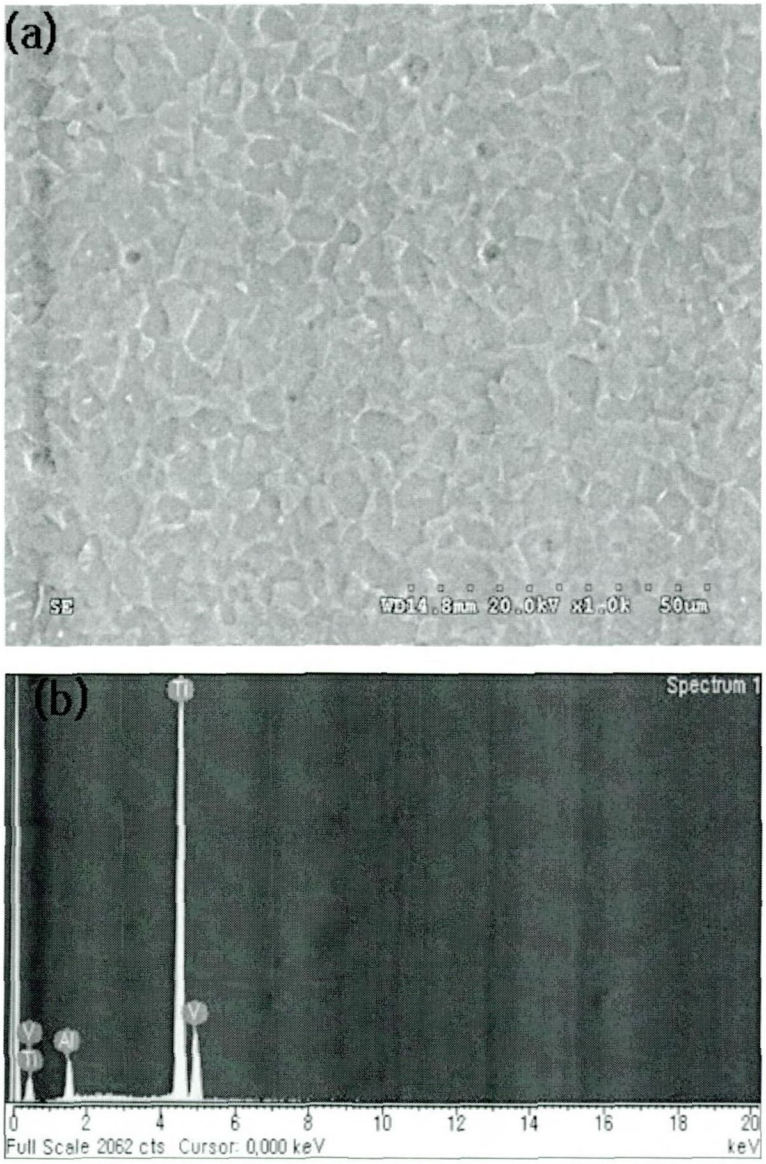


Fig. 16. Image and element peaks for the Ti-6Al-4V alloy.

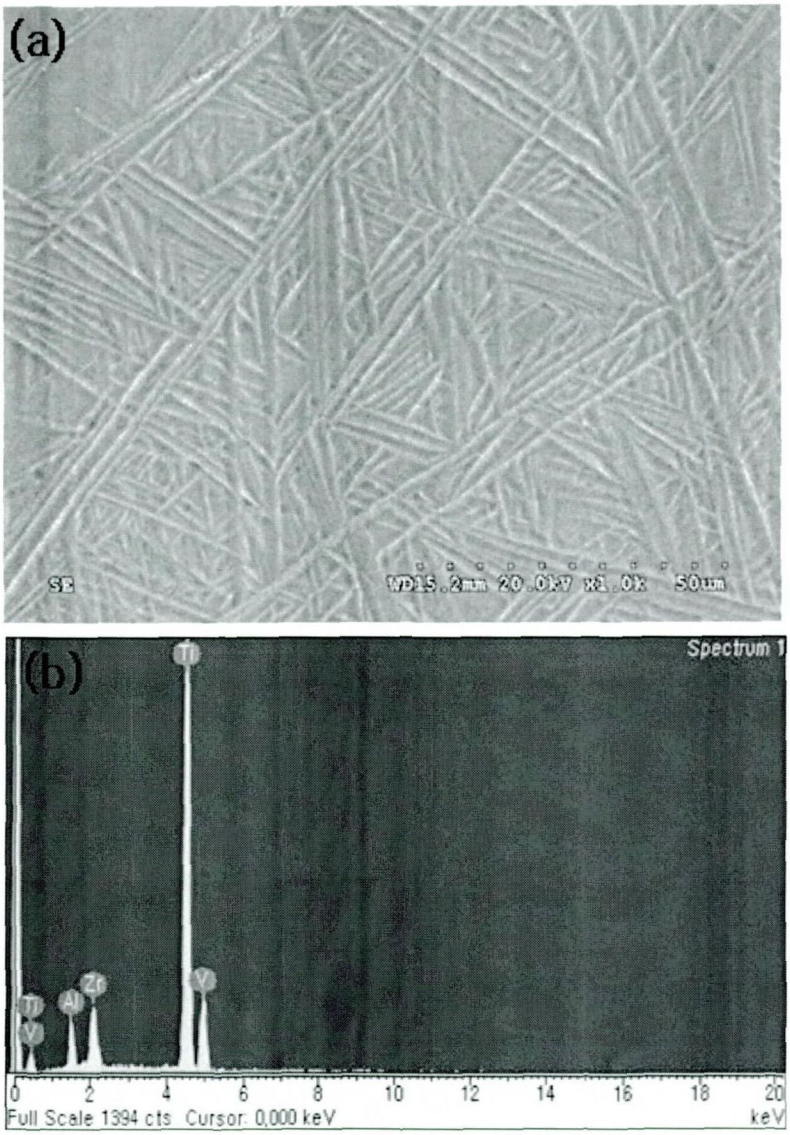


Fig. 17. Image and element peaks for the Ti-6Al-4V-Zr (10 wt%) alloy.

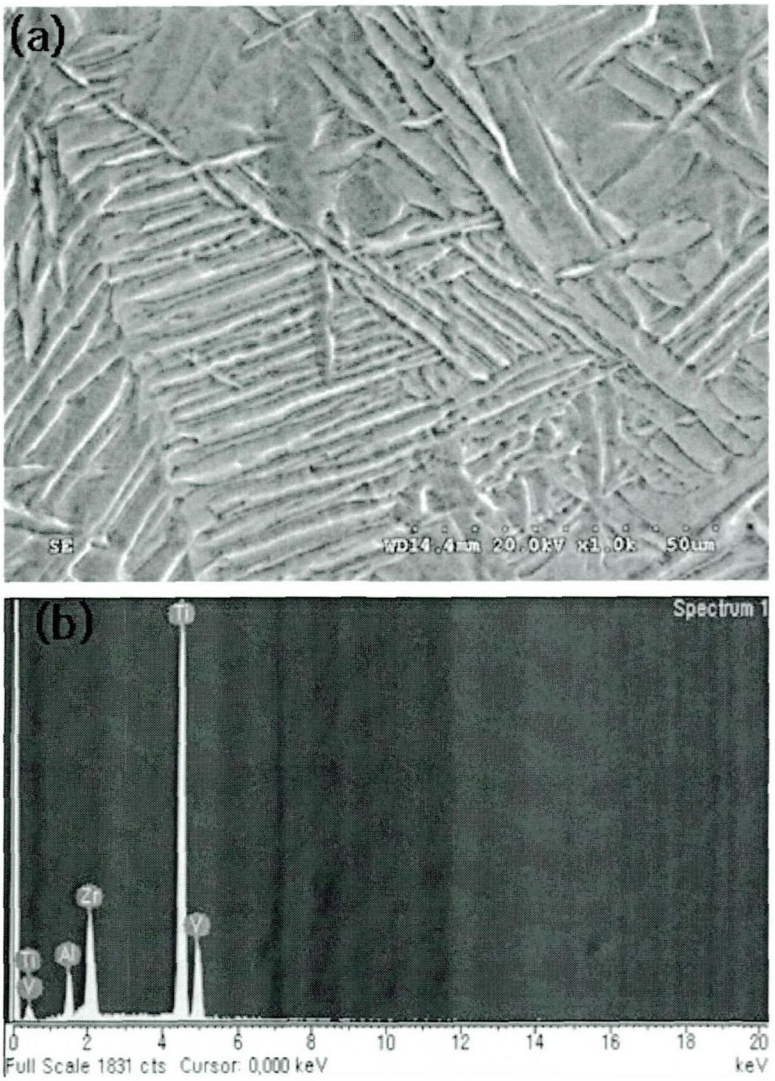


Fig. 18. Image and element peaks for the Ti-6Al-4V-Zr (20 wt%) alloy.

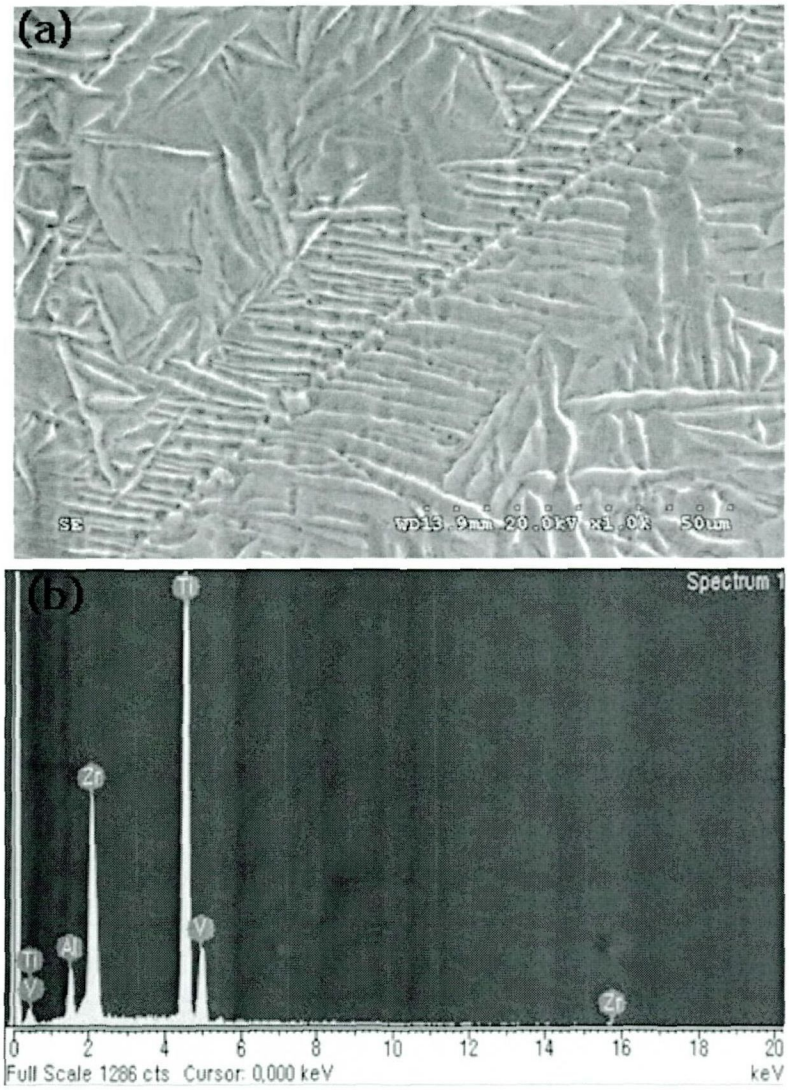


Fig. 19. Image and element peaks for the Ti-6Al-4V-Zr (30 wt%) alloy.

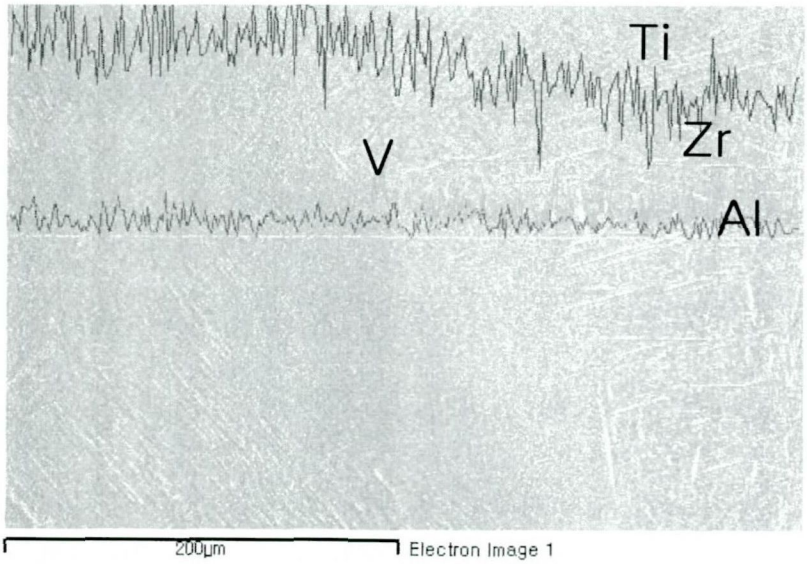


Fig. 20. Line profiles for the Ti-6Al-4V-Zr(10 wt%) alloy.

제 3절 결정입계에서 석출물의 거동

Fig. 21은 Zr을 첨가한 시편에 시효온도의 상승에 따른 결정입계 사이의 석출물 거동을 SEM으로 관찰한 그 결과이다. Fig. 21은 Ti-6Al-4V 합금에 시효온도 1100 ℃에서 24 시간 유지 후 F.C(노냉)처리한 미세조직으로 결정입계(grain boundary)를 따라 형성된 그물망(network)형태의 조직이 상대적으로 기지조직보다 오목하게 녹아난 형태를 관찰하였다. 이 부분을 확대한 Fig. 21-b의 사진에서와 같이 결정립 주변에 구형인 흰색의 작은 원소들이 분포되어 있는 물질을 확인 할 수 있는데, 이는 용해온도 차이에 따라 시효처리 과정 중에 Al이 석출된 것으로 보인다. Fig. 22, Fig. 23에서는 Ti-6Al-4V-Zr(20, 30 wt%) 합금시편에 대해 시효온도 1100 ℃에서 결정입계의 석출물을 조사하기 위해 SEM으로 관찰한 사진이다. 여기에서도 결정입계(grain boundary)의 주변에서 구형의 미소한 Al의 석출물이 생성되어 입계에 완전히 고용되지 못하고 기지 조직에 존재하는 것으로 보이나, 시효온도의 증가에 따라 입계에 불균일하게 고용되는 것으로 판단된다. 시편 제조시 합금의 원소 중에서 용융점(melting point)의 순위가 V(1890 ℃), Zr(1852 ℃), Ti(1670 ℃)이고, 강도를 개선시켜주는 Al은 660 ℃에서 녹는점을 고려할 때, 시효 처리시 용융되어 서냉 과정에서 미세한 편석상태로 결정입계의 주변에 남아 석출된 것으로 사료된다. 일반적으로 결정입계 부분은 불안정한 에너지 상태를 가지므로 불균일 핵생성(heterogenous nucleation)[40]이 비교적 잘 일어나고, 또한 결정입계를 따라 원자의 확산이 쉽게 일어나므로 석출물의 성장도 촉진되어 석출이 입계를 따라서 우선적으로 일어난 것으로 판단되어진다. 또한, 완전고용범위라 할 수 있는 Ti의 α+β구역 및 β영역 온도까지 가열하여 시효시간을 유지함에 따라 결정입계의 미세변화에 기인할 수 있는 것으로 추측되어진다. 한편, 시효온도를 유지한 후 서냉시킬 때 특히, 치과 임상에서의 열처리 후 서냉 방법은 시료를 올려놓는 테이블과 열선과의 거리가 최대 13 cm(독일 "DEKEMA"장비기준)정도로 냉각시 향상 열적인 영향 범위 내에 유지되기 때문에 일반적인 서냉 방법에 비해 아주 느린 냉각방법으로 석출물의 거동에 영향을 미칠 수 있다는 보고도 있다[41]. 따라서 결정입계의 미

세화 원소(grain refining element)로 첨가된 Zr은 시효온도의 증가에 따라 열팽창으로 인해 원자의 움직임이 활발해지는 시기의 냉각방법에 따라 석출물의 형태와 분포상태에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이에 따라 Zr의 함량이 높을수록 또한 시효온도의 상승에 따라 결정입계에 Al의 석출물이 존재하는 것으로 사료된다. 이러한 석출물로 인해 경도는 증가하나, 내식성에는 큰 영향을 못 미치는 것으로 판단된다. 한편, 시효처리한 시편의 표면을 연마한 후 결정입계 부위에서 마이크로 비커스 경도기로 하중 200 g, 하중 시간 20 초로 7 회씩 측정한 결과 Zr의 함량을 각각 10, 30 wt% 첨가한 합금시편에서 용체화처리 후 시효처리에 따라 비커스 경도값은 다소 차이가 있게 나타났다. 즉, Ti-6Al-4V시편을 1030 ℃/40 분유지-W.Q 처리한 경우는 평균 340 Hv 정도로 측정되었으나, Ti-6Al-4V합금에 Zr을 각각 10, 30 wt% 첨가하여 제조한 시편의 경도값이 각각 372 Hv, 385 Hv로 조금 높게 나타났다. Zr의 함량의 증가에 따라 경도값은 다소 높게 나타나는 경향을 보였는데, 이는 Zr의 첨가량이 증가 할수록 Ti합금의 α및 β상 결정입내에 열처리 조건에 의해 석출물을 형성하기 때문에 기지가 강화되어 경도가 증가한 것으로 사료된다.

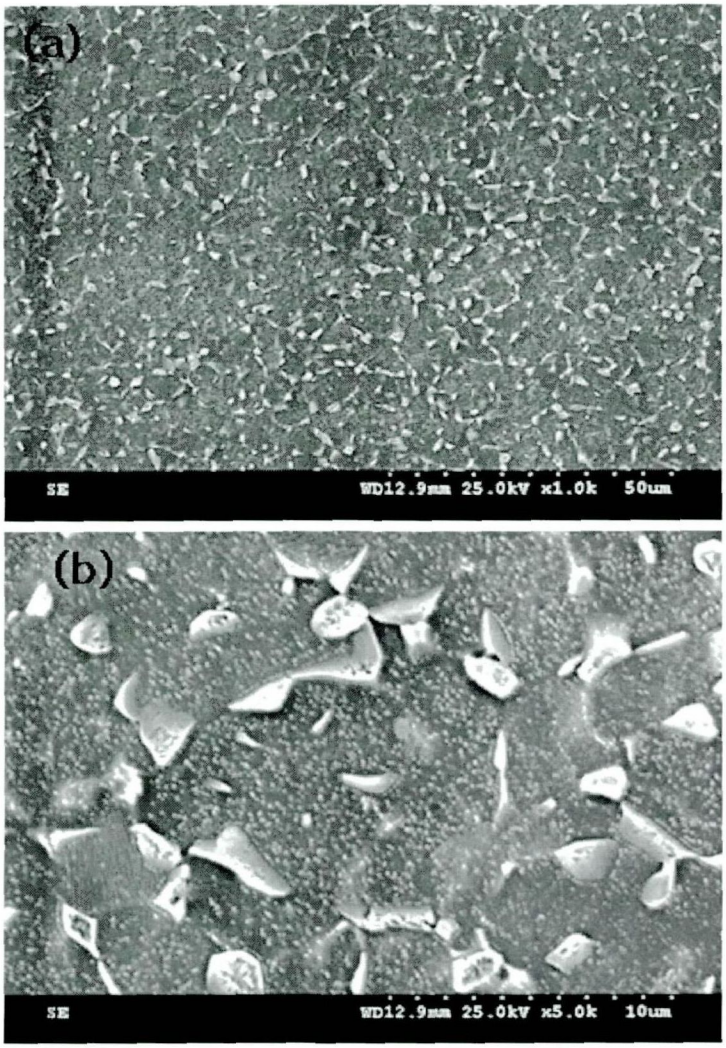


Fig. 21. SEM micrographs of Ti-6Al-4V alloy with age treatment at 1100 ℃ for 24 hr after solution treated at 1030 ℃ for 40 min.

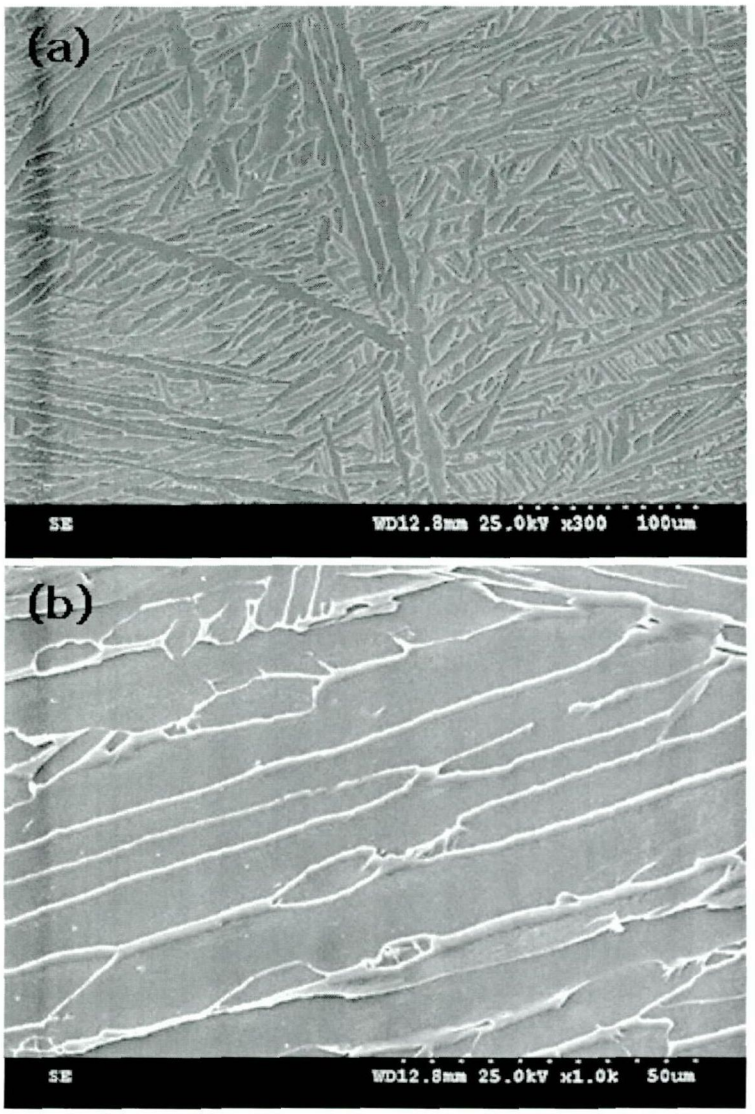


Fig. 22. SEM micrographs of Ti-6Al-4V-10 (wt%)Zr alloy with age treatment at 1100 ℃ for 24 hr after solution treated at 1030 ℃ for 40 min.

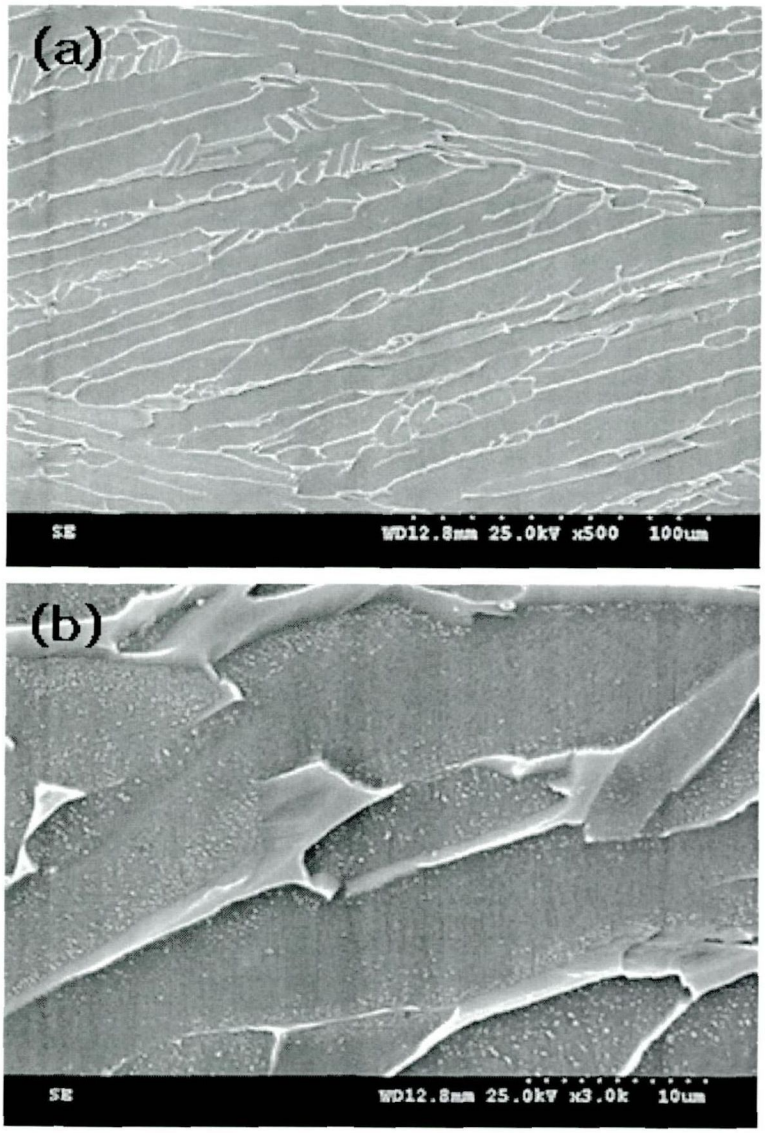


Fig. 23. SEM micrographs of Ti-6Al-4V-30 (wt%)Zr alloy with age treatment at 1100 ℃ for 24 hr after solution treated at 1030 ℃ for 40 min.

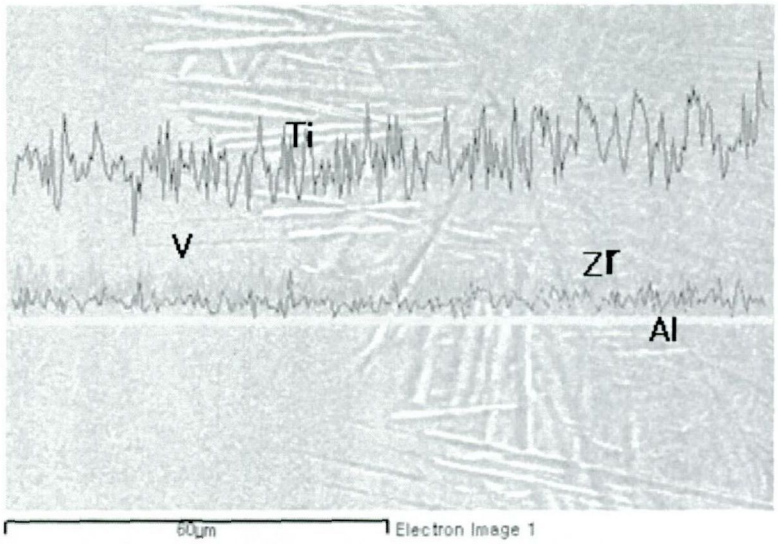


Fig. 24. Image and line profiles for the Ti-6Al-4V-10 (wt%)Zr alloy.

한편, Fig. 24의 EDS 분석결과 Ti 합금에 함유된 Zr, Al 등의 원소 피크가 전체 영역에 각각 분포된 것을 확인할 수 있었다. Fig. 25에서는 Ti 합금의 결정 상태를 조사하기 위해 XRD 분석을 실시한 결과 Ti-6Al-4V의 합금에서 용체화 처리한 시편과 무처리한 시편에서의 상(phase)의 변화는 α, β상이 존재하였으나 용체화 처리한 시편의 경우(b)에서 보여주는 것처럼 α-Ti 상의 피크가 조금 높게 나타났다.

그러나, Ti-6Al-4V-Zr(10 wt%)을 첨가한 시편의 XRD 분석결과 TiO_2(rutile), TiO_2(anatase)[42], α-Ti상 및 β-Ti상의 피크들이 혼재되어 있는 것으로 확인 되었다 (Fig. 36). 또한, Ti-6Al-4V-Zr(10 wt%)시편에서 시효온도 800 ℃에서 24hr유지 A.C(공냉) 및 W.C(수냉)처리한 시편의 경우는 Fig. 27(a), (b)에서와 같이 이산화지르코늄(ZrO_2)의 결정상태의 피크가 존재한 것으로 조사 되었다. 이에 따라 산화막의 결정구조는 단사정(monoclinic) 또는 정방정(tetragonal) 결정구조이며, 산화막과 기지금속의 계면에서 정방정조직의 산화막 형성이 촉진되는 것으로 판단할 수 있다. 또한, 산화막의 미세조직은 등축정(equiaxed) 또는 주상정(columnar)[43]조직으로 형성되며, 이때, 주상정조직 및 결정입계에 산화막이 형성될 때 내식성에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 이는 부식과정에서 산소이온의 확산은 주로 산화막의 결정입계를 통하여 진행되며, 따라서 등축조직보다는 상대적으로 산소이온의 확산경로가 적은 주상정 조직에서 산소이온의 확산속도가 느리기 때문인 것으로 보인다. 이를 통하여 Ti 합금에 Zr을 첨가시 열처리 과정에서 산소이온의 확산은 주로 산화막의 결정입계를 통해서 진행되며, 미세조직의 변화에 따라 산소이온과 Ti 및 Zr의 원소와 친화력에 영향을 주는 것으로 생각된다. 다른 연구에 의하면, Ti 합금에 Zr, Nb 등을 첨가하는 경우 β영역을 확대시키며, 부식성을 증대시키고, 열처리 조건에 따라 상변화를 얻을 수 있다는 보고가 있고[44], Zr 첨가에 따라 연신율의 증가 및 낮은 탄성률 등을 유도하는 것으로 알려져 있다.

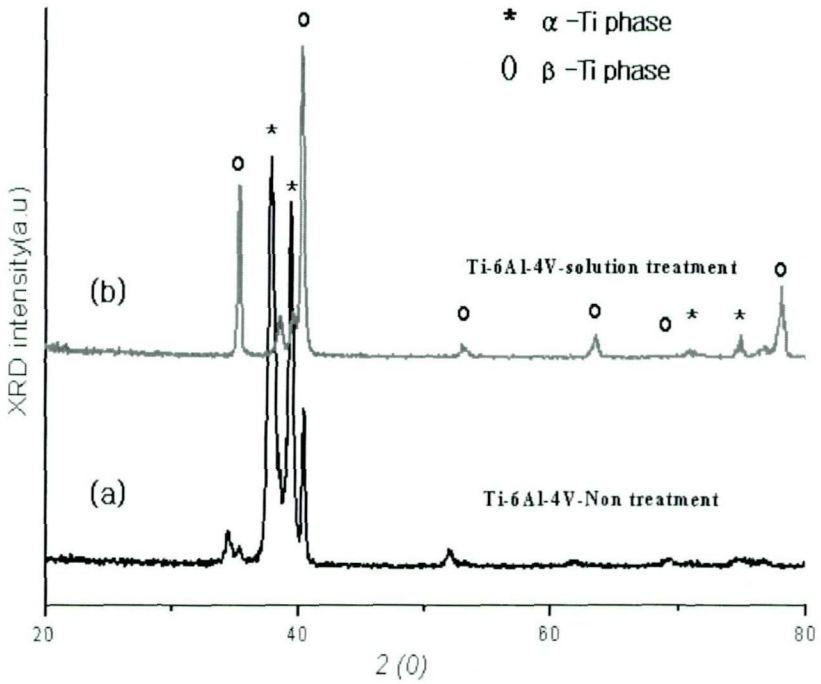


Fig. 25. XRD patterns of the Ti-6Al-4V.
(a) Ti-6Al-4V-non treatment
(b) Ti-6Al-4V-solution treatment

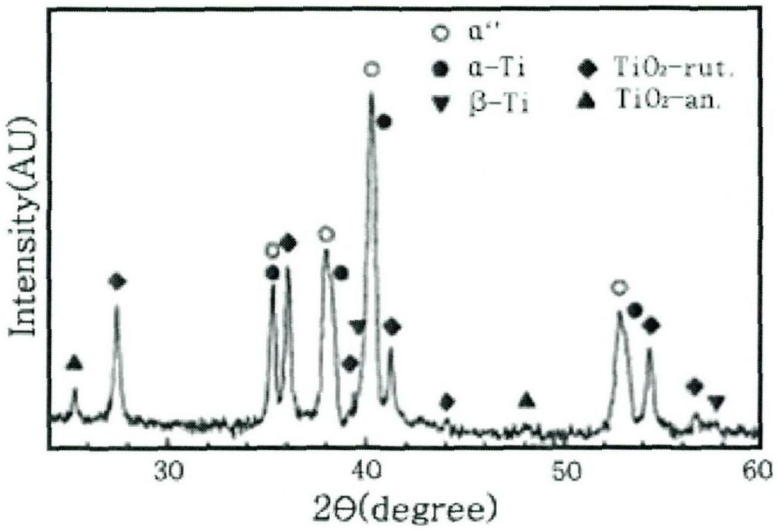


Fig. 26. XRD patterns of the annealed Ti-6Al-4V-10 (wt%)Zr alloy at the 800 ℃, 12 hr/W.C

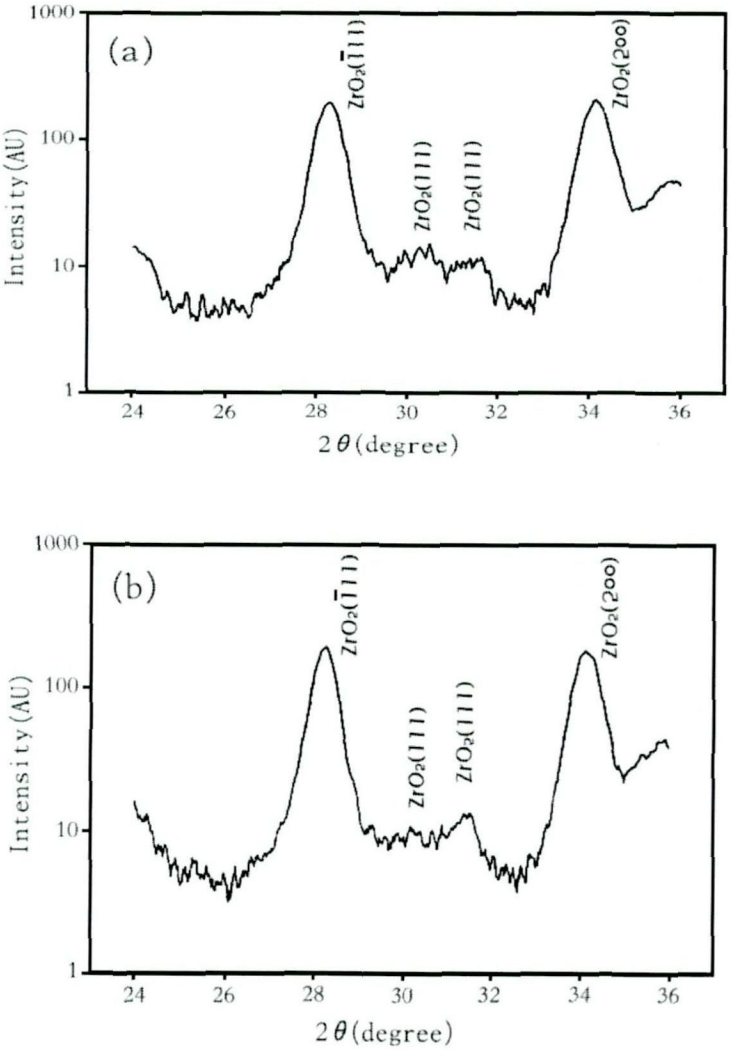


Fig. 27. XRD patterns of the annealed Ti-6Al-4V-10 (wt%)Zr alloy at the 800 ℃ for (a) 24 hr/A.C (b) 24 hr/W.C

제 4절 Ti합금의 부식 거동

시편의 열처리 조건에 따른 부식전위(E_{corr}) 및 부식 전류밀도(I_{corr})는 Table. 4, 5에 나타내었다. Ti합금에 Zr을 첨가한 합금 시편에서 부식전위와 부식전류밀도 값이 차이가 있음을 Table 4, 5를 통하여 알 수 있다. 특히, 용체화 처리 후 800℃, 2 hr/W.C 처리한 시편에서 각각 부식특성이 양호한 것으로 나타났다. 또한, Ti-6Al-4V-Zr(10 wt%)합금을 800 ℃, 2 hr/W.C 처리한 시편에서는 부식전위와 전류밀도가 각각 -500 mV, 1.13×10^{-6} μA/㎠의 값을 보임에 따라 Ti 합금에 Zr을 첨가한 경우 열처리 변수에 따라서도 안정한 산화피막 ZrO_2를 형성하여 우수한 부식 저항성을 조성하고[45], TiO_2와의 결합강도를 증진시키는 것으로 사료된다. Zr은 Ti와 화학적 성질이 서로 비슷하며 강산이나, 알칼리, 염수 등에 대한 내식성이 우수하다는 보고도[46]있다. 또한 이러한 부식특성 변화는 용체화 및 annealing처리 후 등축정 조직이 Zr 첨가 및 열처리 변수에 따라 결정입계가 수지상 조직으로 전계되면서 원자간 확산 거동을 억제시키고, 즉 산소이온의 확산 경로가 적은 균질한 주상정 조직의 성장으로 인해 부식의 요인으로 평가되는 산소이온의 확산속도가 느리기 때문인 것으로 해석되어진다.

Table 4. Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr}) of non treated and Ti-6Al-4V alloys in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 ℃

	S/T	Annealing	E_{corr}(mV)	I_{corr}(㎂/㎠)
Ti-6Al-4V	1030 ℃,40 min /W.Q	None Treatment	-620	7.32×10^{-6}
		800 ℃, 2 hr/W.C	-670	1.97×10^{-6}
		800 ℃, 12 hr/F.C	-670	1.56×10^{-6}
		800 ℃, 24 hr/A.C	-730	2.37×10^{-6}

Table 5. Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr}) of non treated and Ti-6Al-4V-$_{xx}$Zr(10, 20, 30 wt%) alloys in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 ℃.

	S/T	Annealing	E_{corr}(mV)			I_{corr}(㎂/㎠)		
			Zr(10)	Zr(20)	Zr(30)	Zr(10)	Zr(20)	Zr(30)
Ti-6Al-4V-$_{xx}$Zr (10,20,30 %)	1030 ℃, 40 min /W.Q	None Treatment	-157	-480	-480	7.74×10^{-6}	3.26×10^{-6}	4.67×10^{-6}
		800 ℃,2 hr/W.C	-500	-460	-510	1.13×10^{-6}	1.53×10^{-6}	1.45×10^{-6}
		800 ℃,12 hr/F.C	-570	-480	-500	2.13×10^{-6}	3.26×10^{-6}	4.63×10^{-6}
		800 ℃,24 hr/A.C	-600	-290	-440	2.91×10^{-6}	1.76×10^{-6}	4.20×10^{-6}

한편, Fig. 28에서부터 Fig. 33까지의 양극분극곡선에서 보여주듯이 전체적으로 Ti-6Al-4V의 경우보다 Zr(10 wt%)를 첨가한 합금은 1300 mV의 전위에서도 부동태 파괴가 거의 나타나지 않아 안정된 부동태피막이 형성된다는 것을 알 수 있다. 이는 Ti 합금의 표면에 생성되는 산화물인 TiO_2와 같은 안정한 부동태 영향이라고 생각된다. 따라서 Ti-6Al-4V 및 Ti-6Al-4V합금에 Zr을 첨가한 합금의 경우에는 열처리 변수에 따라서도 안정된 부동태 피막의 형성에 의해 전위가 증가함에 따라 낮은 전류밀도를 보여 내식성이 우수하게 나타남을 알 수 있었다.

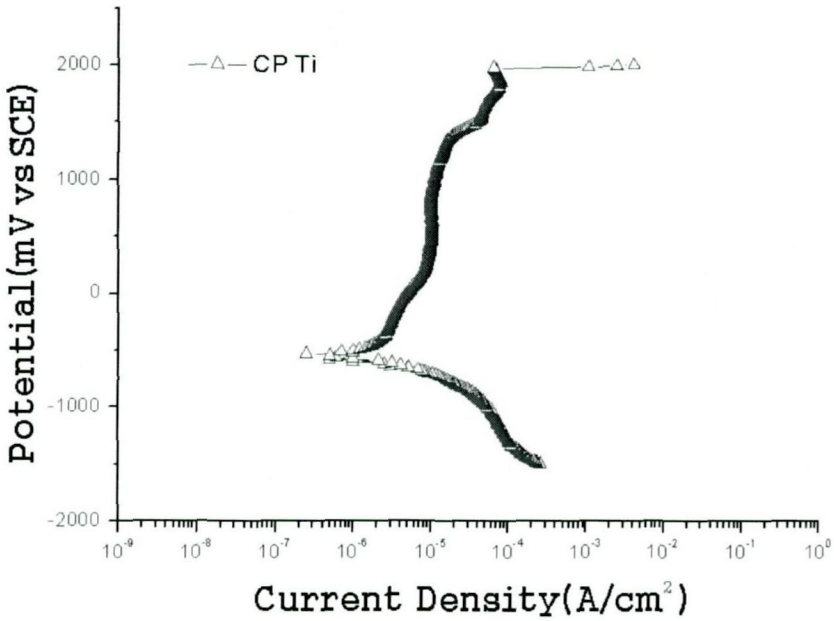


Fig. 28. Potentiodynamic polarization curves of Cp-Ti with non heat treatment in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 ℃.

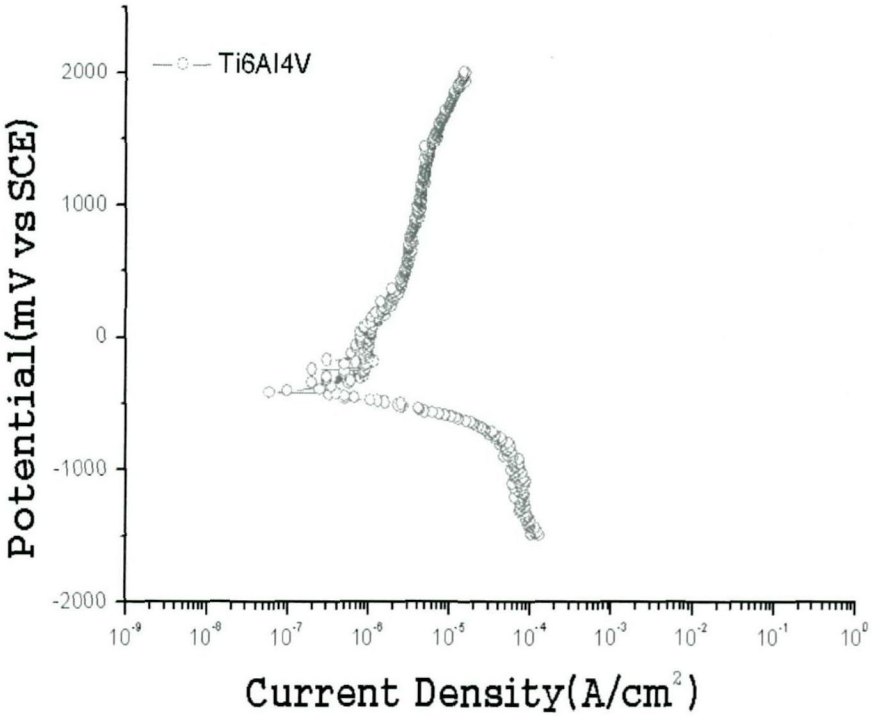


Fig. 29. Potentiodynamic polarization curves of Ti-6Al-4V with non heat treatment in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 ℃.

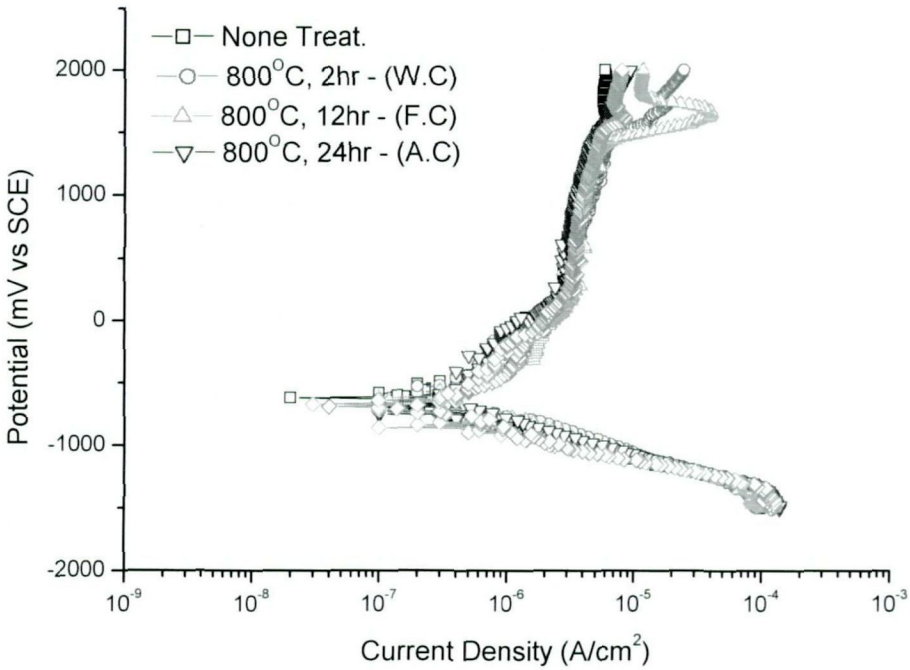


Fig. 30. Potentiodynamic polarization curves of Ti-6Al-4V alloy with age treatment in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 ℃.

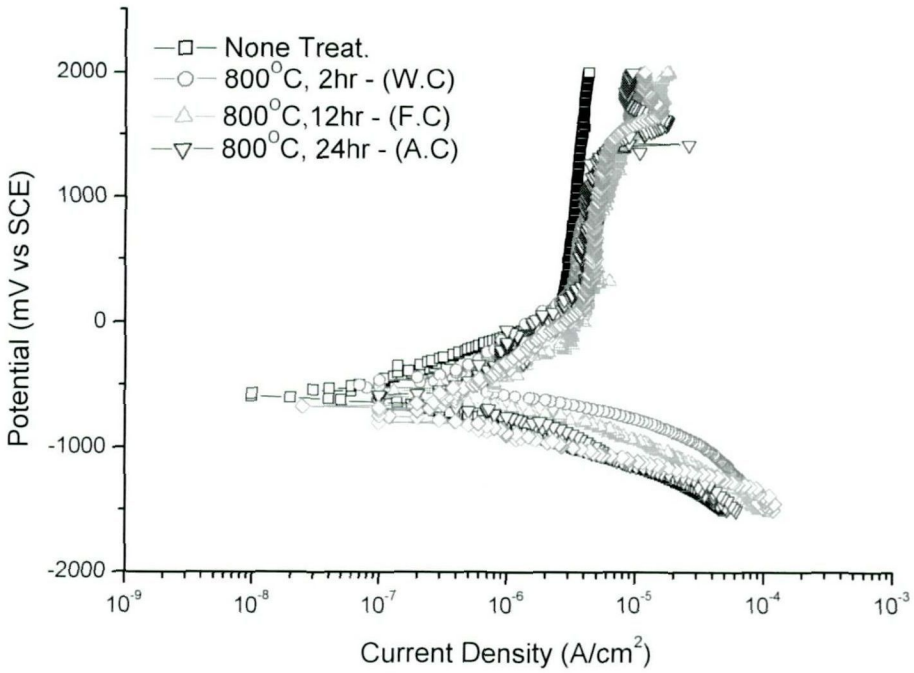


Fig. 31. Potentiodynamic polarization curves of Ti-6Al-4V-Zr (10 wt%) alloys with age treatment in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 ℃.

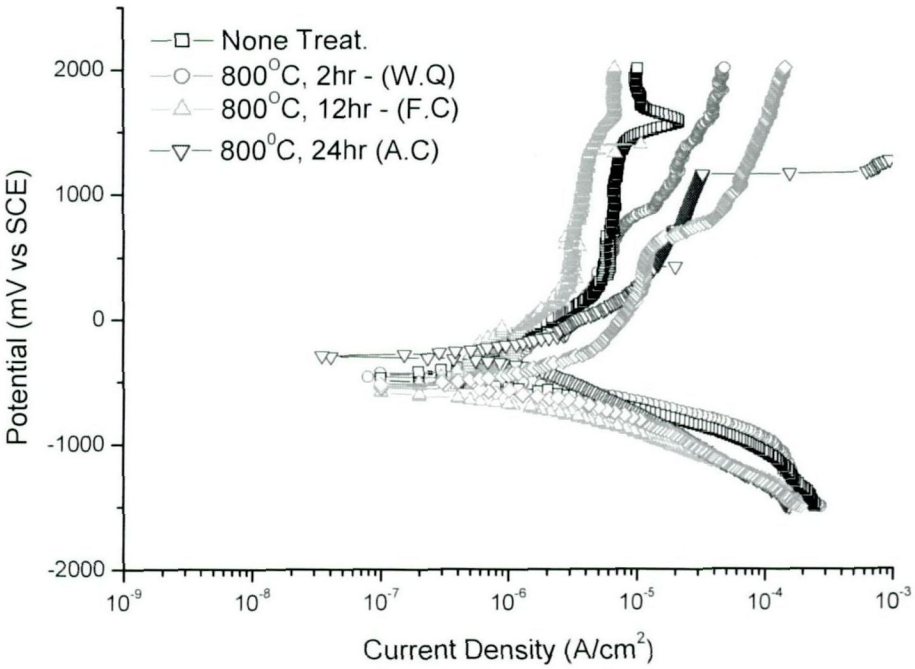


Fig. 32. Potentiodynamic polarization curves of Ti-6Al-4V-Zr(20 wt%) alloy with age treatment in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 ℃.

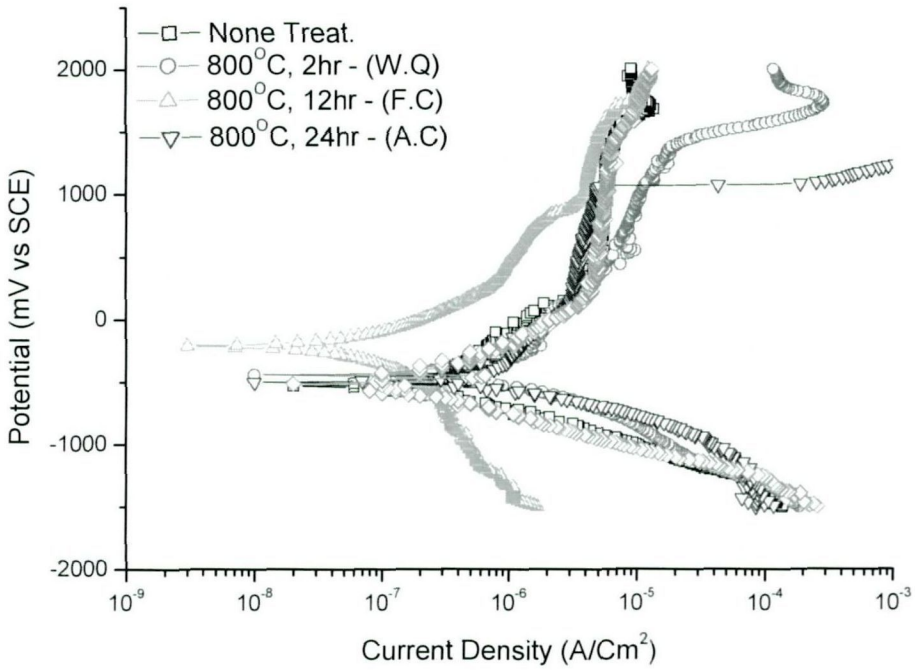


Fig. 33. Potentiodynamic polarization curves of Ti-6Al-4V-Zr(30 wt%) alloy with age treatment in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 ℃.

제 5장 결 론

본 연구에서는 의료용 및 치과용으로 사용되고 있는 Ti-6Al-4V합금에 Zr을 첨가하여 열처리 변화에 따른 미세조직의 변화와 내식성에 미치는 영향을 조사하였다. Ti-6Al-4V합금에 Zr(10, 20, 30 wt%)을 첨가하여 합금을 제조한 다음 용체화처리 후 annealing한 시편에 대해 미세조직 관찰, 결정상 분석, 동전위 분극곡선 등을 분석함으로써 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 생체용 Ti-6Al-4V 합금의 경우 β상 변태온도 이상인 1030 ℃에서 40 분간 용체화 처리 후 α-β상 온도구역인 800 ℃에서 재가열하여 quenching을 행한 결과 초기에는 미세한 등축정(equiaxed)조직으로 생성되어 망상조직(network)을 형성하였으며 결정립의 크기는 점차 성장하였다.

2. Ti-6Al-4V합금에 Zr(10 wt%)을 첨가한 경우 조직의 변화는 초기에 등축수지상정(equiacxed dendrite)의 조직으로 생성되고, annealing한 후 냉각하면, 수지상정의 형태로 발전하여 결정립 미세화로 인해 규칙성 또는 결정성(crystallinity)을 갖추며 성장하였다.

3. 시효(aging)시간이 증가하고 냉각속도의 차이에 따라 입자(grain)의 조대화로 인해 결정립의 크기는 증대하나, boundary의 수가 감소하는 경향을 보이고, 결정립계에는 원자들이 배열되어 있는 방향이 다르게 나타나며, boundary 부근에서 새로운 결정립이 생성된다.

4. Ti-6Al-4V합금에 Zr의 첨가 함량을 증가 할수록, 새로운 결정의 석출물이 생성 되었다.

5. XRD 분석한 결과, TiO_2(rutile), TiO_2(anatase), α-Ti상 및 β-Ti상 뿐 아니라, ZrO_2의 결정상을 관찰할 수 있었다.

6. Ti합금에 Zr을 첨가한 경우 열처리 변수에 따라서도 안정한 산화피막 ZrO_2를 형성하여 우수한 부식 저항성을 조성하고, TiO_2와의 결합강도를 증진시키는 것으로 본 연구에서 알 수 있었다.

- 참고문헌 -

1. J. Breme, V. Biehi, G. Handbook of Biomaterial Properties, J. Black, G. Hastings, Chapman and Hall, London (1997)p.179.
2. S. J. Lugowski, D. C. Smith, A. D. McHugh, J. Biomed Mater. Res. (1987) pp.657-674.
3. M. A Khan, R. L Williams, D. F Williams, Biomaterials (1999)pp.765-772.
4. P. G. Laing, A. B. Ferguson Jr, E. S. Hodge, J. Biomed. Mater. Res. Vo.1. (1967)pp.135-1349.
5. D. R. McLachlan, B. Ferguson, H. Galin, Raven Press, New York. (1983) pp.209-218.
6. M. Geetha, U. K. Mudali, A. K. Gogia, Corro. Sci. (2004)pp.877-892.
7. T. Ahmed, H. J. Rack, Mater. Sci. Eng. A 243 (1998)pp.206-211.
8. J. Godlewski, Ziriconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, (1993)p.663.
9. M. Peters, G. Lutjering and G. Ziegler, Z. Metallked., 74 (1983)p.274.
10. M. Peters, G. Lutjering and G. Ziegler : Z. Metallked., 74 (1983)p.275.
11. M. Shmlitsch, F. Staub, Biomedizinische Technik, 30 (1985)p.334.
12. F. William, Smith, McGRAWHILL, (1993)p.437.
13. W. F. Smith, Structrue and Properties of Engineering Alloys, 2nd eds.
14. M. F. Semlitsch, H. Weber, R. M. Streicher, Biomaterials 13 (1992) pp.781-788.
15. M. A. Khan, R. L. Williams, D. F. Williams, Biomaterials 17 (1996)p.2117.
16. H. Schmidt, C. Konetschny, Mater. Sci. Tech. 14 (1998)p.592.
17. M. Peter, C. Leyens, J. Kumpfert. Titan and Titanlegierungen, DGM (1996).
18. I. Weiss, F. H. Froes, D. Eylon. Met. Trans. A, 17A (1986)p.1935.

19. M. Peeters, G. Lutjering and G. Ziegler, Z. Metallkd., 74 (1983)p.274.
20. D. Eylon and P. J. Bania, Trans. A., 9A (1978)p.1273.
21. T. L. Yau, T. T. Webste, Corrosion of Zirconium and Hafnium, Metal Handbook, 9th eds, Corrosion, Vol.13 (1987)p.707
22. J. Oazaki, Y. Ito, A. Ito, T. Tateishi, J. Japan Inst. Metal. 57 (1993)p.332.
23. T. L Yau, T. T. Webster, Metal Handbook, 9th eds, Corrosion, Vol.13, (1987)p.707.
24. Y. Isobe, Y. Matsuo and Y. Mae, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245 (1994)p.437.
25. Y. Okazaki, Y. Ito, A. Ito. J. Japan Inst. Metals, (1995)pp.108-115.
26. Y. Okazaki, Y. Ito, A. Ito. J. Japan Inst. Metals, (1993)pp.348-346.
27. Y. Okazaki, Y. Ito, A. Ito. J. Japan Inst. Metals, (1995)pp.1061-1069.
28. H. Kawahara, J. Int. Dent. (1983)pp.350-375.
29. E. Kobayashi, S. Matsumoto, H. Doi, J. Biomed Mater. Res.(1995) pp.943-950.
30. Toth, et al., Transition Betal Carbided and Nitrides, Margrave, J. L. ED.;Refractory Materials, vol. 7, Academic Press, New york (1971)
31. J. B. Foreword. Corrosion. ed. by Shreir. L., et al., 2th, (1987)pp.16-21
32. J. R Scully. Electrochemical methods of corrosion testing. Metals handbook, ed. by Baker. H., et al., 9th eds., Corrosion, vol.13 (1987) pp.212-228
33. J. P. Hirth and F. H. Froes, Metall. Trans. A, 8A (1977)p.1165.
34. M. Kendig and F. Mansfeld, Corros. Sci. 23 (1983)p.317.
35. S. Y. Yu, J. R. Scully, Corrosion 53 (1997)p.965.
36. H. Anada, B. J. Herb, K. Nomoto, S. Hagi, R. A. Graham and T.
37. T. Ahmed, H. J Rack, Mater. Sci. Eng. A 243 (1998)pp.206-211.
38. P. Barberis and A. Frichet, J. Nucl. Mater. 273 (1999)p.182.

39. M. Geetha, U, Kamachi, A. Mudali, K. Gogia, Coros. Sci. (2004)pp.877-892.
40. T.L,Y, T.T,Webste, Corrosion of Zirconium and Hafnium, Metal Handbook, 9th eds, Corrosion (1987)p.707.
41. M. J. Donachie, Titanium-1 technology guide. OH, USA: ASM International (1988).
42. S. J. Lugowski, D. C. Smith, A. D. McHugh, J. Biomed Mater. Res. (1987) pp.657-674.
43. D. Eylon, S. Fujishiro, P. J. Postans, Titanium Technology (1985)p.87.
44. Kuroda, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295 (1996)p.74.
45. J. Godlewski, Ziriconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, (1993)p.663.
46. G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023, (1989)p.227.