



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2018년 2월
석사학위논문

치과용 임플란트를 위한
저 탄성계수 및 자기민감성을 갖는
지르코늄기 합금 연구

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

황 건 재

치과용 임플란트를 위한
저 탄성계수 및 자기민감성을 갖는
지르코늄기 합금 연구

Study of the Zirconium-based alloys on low elastic
modulus and susceptibility for dental materials

2018년 2월 23일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

황 건 재

치과용 임플란트를 위한
저 탄성계수 및 자기민감성을 갖는
지르코늄기 합금 연구

지도교수 김 정 석

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2017년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

황 건 재

황건재의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 김희수 (인)

위 원 조선대학교 교수 김정석 (인)

위 원 조선대학교 교수 장희진 (인)

2017년 11월

조선대학교 대학원

목 차

LIST OF TABLES	iv
LIST OF FIGURES	v
ABSTRACT	ix
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	10
제 1 절 생체재료	10
제 2 절 금속생체재료	12
1. 티타늄(Ti) 및 티타늄 합금	12
2. 스테인리스강 (Stainless steel)	13
3. 코발트-크롬 합금 (Co-Cr alloys)	13
4. 지르코늄기 합금(Zirconium-based alloys)	14
제 3 절 치과용 금속임플란트	15
제 4 절 응력차폐현상 (Stress-shielding effects)	19
제 5 절 자화율 인공물 (Susceptibility artifact)	23

제 3 장 실험방법	28
제 1 절 합금 제조	28
제 2 절 미세조직 관찰	30
제 3 절 X-선 회절분석	30
제 4 절 자기적 특성 평가	31
제 5 절 기계적 특성 평가	32
제 4 장 연구결과 및 고찰	34
제 1 절 Zircaloy4-xCu 합금	34
1. 미세구조 및 상 관찰	34
2. 자기적 특성	35
3. 기계적 특성	36
제 2 절 Zr-xCu 이원계 합금	43
1. 미세구조 및 상 관찰	43
2. 자기적 특성	44
3. 기계적 특성	45
제 3 절 Zr-xSi 이원계 합금	53
1. 미세구조 및 상 관찰	53
2. 자기적 특성	54

3. 기계적 특성	55
제 5 장 결 론	63
참 고 문 헌	64

LIST OF TABLES

Table. 1-1. Trends and Prospects for Aging Population in OECD countries ...	6
Table. 1-2. Market volume of metallic bio-materials by OECD countries	7
Table. 1-3. Physical properties of dental metallic implant materials	9
Table. 2-1. Characteristics of commercial bio-materials used for medical use	11
Table. 3-1. Chemical compositions of the alloys used in this study	28
Table. 4-1. Mechanical properties of Zircaloy4-xCu alloys	42
Table. 4-2. Mechanical properties of Zr-xCu binary alloys	52
Table. 4-3. Mechanical properties of Zr-xSi binary alloys	62

LIST OF FIGURES

Fig. 1-1. Population aging trends over 65 years in OECD countries	5
Fig. 1-2. Implant material requirements in orthopedic and dentistry applications	8
Fig. 2-1. Natural human tooth and Dental implant structure	16
Fig. 2-2. Implant application by age group	17
Fig. 2-3. Types of dental implant side effects	18
Fig. 2-4. Difference between normal bone and osteoporosis bone matrix	21
Fig. 2-5. Bone homeostasis is maintained by bone remodeling	21
Fig. 2-6. Schematic summary demonstrating of the stress shielding effects	22
Fig. 2-7. The magnetic susceptibility spectrum	26
Fig. 2-8. The magnetic susceptibility variation according to each magnetic field	26
Fig. 2-9. MRI Image of Zirconium dioxide and Titanium: (a) Zirconium dioxide Implants are clearly depictable in slice view in MRI, (b) While titanium implant appear distorted due to strong susceptibility artifact, (c) and (d) MRI image distortion appeared cause by dental implants	27

Fig. 3-1. Ingot test specimen of the zirconium manufactured by arc melting furnace in this study 29

Fig. 3-2. Magnetic susceptibility test for specimen and schematic diagram ... 31

Fig. 3-3. Compressively tested zirconium specimen 32

Fig. 3-4. Figure. 3-4. Schematic diagram of Compressive tester 33

Fig.4-1. Optical micrographs of Zircaloy4-xCu alloys; (a) Zircaloy4 (b) Zircaloy4-1%Cu, (c) Zircaloy4-5%Cu, (d) Zircaloy4-10%Cu and (e) Zircaloy4-15%Cu 37

Fig. 4-2. SEM images of Zircaloy4-xCu alloys; (a) Zircaloy4, (b) Zircaloy4-1%Cu, (c) Zircaloy4-5%Cu, (d) Zircaloy4-10%Cu and (e) Zircaloy4-15%Cu 38

Fig. 4-3. Electron probe micro-analyzer image of Zircaloy4-5%Cu alloys; (a) BSE image, (b) Zr (c) Cu, (d) Sn, (e) Fe and (f) Cr 39

Fig. 4-4. X-ray diffraction profiles of as-cast Zircaloy4-xCu alloys, which shows the dual phases 40

Fig. 4-5. Magnetic susceptibility of the as-cast Zircaloy4-xCu alloys and other reference alloys 41

Fig. 4-6. Compressive stress-strain curves of the Zircaloy4-xCu alloys 42

Fig. 4-7. Optical micrographs of Zr-xCu binary alloy; (a) As-cast Zr, (b) Zr-1Cu, (c) Zr-4Cu, (d) Zr-7Cu and (e) Zr-10Cu 46

Fig. 4-8. SEM images of Zr-xCu binary alloy; (a) As-cast Zr, (b) Zr-1Cu, (c) Zr-4Cu, (d) Zr-7Cu and (e) Zr-10Cu 47

Fig. 4-9. Electron probe micro-analyzer image of Zr-xCu binary alloys; (a) Zr-1Cu 48

Fig. 4-10. Electron probe micro-analyzer image of Zr-xCu binary alloys; (a) Zr-7Cu 49

Fig. 4-11. X-ray diffraction profiles of as-cast Zr-xCu binary alloys, which shows the dual phases 50

Fig. 4-12. Magnetic susceptibility of the as-cast Zr-xCu binary alloys and other reference alloys 51

Fig. 4-13. Compressive Cuve stress-strain Curves of the Zr-xCu binary alloys 52

Fig. 4-14. Optical micrographs of Zr-xSi binary alloy; (a) As-cast Zr, (b) Zr-1Si, (c) Zr-4Si, (d) Zr-7Si and (e) Zr-10Si 56

Fig. 4-15. SEM images of Zr-xSi binary alloy; (a) As-cast Zr, (b) Zr-1Si, (c) Zr-4Si, (d) Zr-7Si and (e) Zr-10Si 57

Fig. 4-16. Electron probe micro-analyzer image of Zr-1%Si binary alloys; (a) BSE (b) Zr and (c) Si 58

Fig. 4-17. Electron probe micro-analyzer image of Zr-4%Si binary alloys; (a) BSE, (b) Zr and (b) Si 59

Fig. 4-18. X-ray diffraction profiles of as-cast Zr-xSi binary alloys, which shows the dual phases 60

Fig. 4-19. Magnetic susceptibility of the as-cast Zr-xSi binary alloys and other reference alloys 61

Fig. 4-20. Compressive stress-strain curves of the Zr-xSi binary alloys 62

Abstract

Study of the Zirconium-based alloys on low elastic modulus and susceptibility for dental materials

By Geon-Jae Hwang

Advisor: Prof. Chung-Seok Kim, Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering, Graduate

Graduate School of Chosun University

Today, metallic materials have good bio-mechanical properties and suitability for general sterilization processes in the bio-materials industry, and they have a great influence on the field of bio-materials because they have superior mechanical properties compared to other materials. Research on these bio-materials has received great interest worldwide, and various implant bio-materials such as bone, tooth substituting metals, ceramics and polymer materials have been studied. In particular, metallic bio-materials should be carefully selected taking into consideration the composition of bio-materials that can avoid or minimize adverse effects through research into biological behavior. Representative metal bio-materials include pure Ti, Ti-6Al-4V, stainless steel, and Co-Cr alloys. However, despite considerable clinical successes, various factors, such as stress shielding, image distortion during MRI diagnosis, cytotoxicity, fatigue fracture and corrosion, have undesirable effects on actual performance. Therefore, zirconium based bio-material has attracted great interest to solve the above problems.

The purpose of this study is to investigate the potential use of zirconium-based alloys as bio-materials to neutralize magnetic properties for magnetic resonance

imaging and to prevent the stress shielding effect caused by the difference in elastic modulus between implant materials and natural bone. The Zircaloy4-xCu alloys, Zr-xCu and Zr-xSi binary alloys, were prepared using the arc-melting process with Zircaloy4, pure zirconium strips and oxygen-free copper, silicon respectively. Zircaloy4-xCu and Zr-xCu binary alloys has two dominant phases consisting of α -Zr and Zr_2Cu intermetallic phase. and Zr-xSi binary alloys has two dominant phases consisting of α -Zr and Zr_2Si intermetallic phase. The magnetic susceptibility of the zirconium-based alloys was extremely low, approximately 10^{-7} ; this level is approximately one order less than that of pure Zr and other commercialized metallic bio-materials. The elastic modulus of the Zirconium-based alloys were generally low value of 16-33GPa; that is similar to the value of natural bone. As a result it is possible to overcome the stress shielding effect and nullify the image distortion of MRI imaging. Consequently, Zirconium-based alloys have the potential to be used as bio-materials with low magnetic susceptibility and excellent mechanical properties.

제 1 장 서 론

오늘날 금속재료는 생체재료 산업에서 좋은 생체 역학적 특성과 일반적인 멸균 공정의 적합성을 가지고 있으며, 다른 재료에 비해서 우수한 기계적 성질을 가지고 있기 때문에 생체재료 분야에 큰 영향을 주고 있다. 이러한 생체재료에 관한 연구는 전 세계적으로 큰 관심을 받고 있으며 인체의 뼈, 치아를 대체 할 금속, 세라믹 그리고 고분자 재료와 같은 다양한 임플란트 생체재료가 연구되어 지고 있다. 특히 금속 생체재료는 생물학적 거동에 대한 연구를 통해 부작용을 피하거나 최소화 시킬 수 있는 생체재료의 조성을 고려하여 신중하게 택해야 한다. 인체의 구조적 구성 요소를 대체하거나 수리하기 위해 의료 기기에 사용되는 재료는 일반적으로 생체 적합 물질로 정의되며 지난 수십 년 동안 꾸준히 연구 개발 되었다.[1-3]

경제 성장 및 과학의 발달로 인간의 생활수준이 향상되면서 건강의 개념이 수명연장과 삶의 질 향상과 건강증진으로 변하고 있기 때문에 섬세함과 정교함을 요구하는 의료공학 기술의 급속한 성장과 발전을 하였다. 최근 임플란트 산업 발전은 선천적인 질병과 장애의 이유 또는 후천적인 사고나 결손에 의해서 임플란트 재료에 도움을 받아야 할 사람들에게 없어서는 안 될 존재이며, 꼭 필요한 산업 중에 하나이다. 그로 인해서 연령대를 가리지 않고 임플란트 시술을 받는 사례가 증가 하고 있다.[4-5]

임플란트 소재 중 치과용 임플란트 소재는 인구고령화와 깊은 연관이 있으며, 인구고령화 현상이 전 세계적으로 해결해 나아갈 문제로서 큰 관심을 받고 있기 때문에 임플란트 시장과 산업이 국가적으로 많은 지원을 받으며 발전하고 있다. 치과 임플란트 재료는 Brånemark et al.[6] 의 티타늄과 골유착성의 연구에 기초로 하였으며, 이후 골유착성, 생체적합성, 디자인 등의 생체재료가 가져야 할 요건이 넓은 범위로 발전하고 연구되어졌다. 이는 수술부위의 골 밀도, 수술방법 그리고 임플란트의 미세적인 표면특성과 거시적인 형태에 의존하게 된다.[7] 전세계적으로 출산율 감소로 인하여 65세 이상의 인구비율이 증가하는 추세를 보이고 있으며, OECD가입 국가 기준 대부분의 국가(2017년 기준)에서 총인구수 대비 전체인구비율의 7%이상이 65세 이상의 노령인구라 할 수 있는 고령화 사회에 접어들었음을 Fig. 1-1.에서 나타낸다. 우리나라를 제외한 다른 국가에서는 오래전부터 고령화사회에 접어들었음을 확인 할 수 있으며, 이러한 추세라면 다가올 2020년에는 14%이상의 고령인구를 나타내는 고령사회에 접어들고, 2030년에는 20%이상의 인구고령비를 갖는 초고령사회에 다다를 것이다. Table. 1-1.에

서는 OECD국가 고령화 속도 추이와 전망에 대해 나타내었다. 특히 우리나라의 인구 고령화 비율이 심각한 수준에 이르고 있다. 1970년대를 기점으로 우리나라는 급격한 경제 성장과 베이비 붐 세대를 겪으면서 높은 출산율을 나타내었다. 하지만 21세기에 접어들면서 경제 발전과 삶의 개념이 세대를 거침에 따라 바뀌면서 출산율이 크게 감소되었다. 그로 인해서 과거 OECD국가와 비교하였을 때 우리나라는 상대적으로 낮은 인구고령화 수준을 나타내었지만, 최근 무서운 속도로 고령화가 진행되고 있음을 알 수 있다. 2050년에는 OECD국가 기준 인구수 대비 고령화 비율이 40%이상으로 세계에서 가장 많은 노인이 살고 있는 나라가 될 것이라는 비관적인 전망을 내놓고 있다. 이러한 사회적 이슈로 인해 임플란트 산업이 크게 성장하고 있으며, 인구고령화 동향에 맞춰 많은 연구와 개발이 이루어지고 있는 실정이다. 국민의 구강건강수준을 향상하기 위해 예방적인 치료항목에 대한 관심과 중요성이 대두되고 있지만, 노인들에게는 이미 상실된 치아에 대한 저작기능을 회복시켜줄 수 있는 임플란트와 같은 보철치료가 불가피하다는 것을 알 수 있다.[8-9] 구강건강을 유지하고 증진시키기 위한 효율적인 사업이나 정책의 시행은 노인뿐만 아니라 전 연령대를 통틀어서 자신감 회복, 사회적 관계의 활성화, 일상능력의 회복 등으로 삶의 질을 향상시킬 수 있다.[10]

때문에 생체재료 임플란트 세계시장은 미국과 일본을 중심으로 해를 거듭해 갈수록 크게 성장 중이다. 각각의 전문기관 조사에 따라 약간의 차이를 보이고 있지만 2017년 기준으로 약 50조원의 커다란 시장규모를 형성한 것으로 알려져 있으며, 전 세계 상업 시장 분야의 9위에 해당하는 규모를 가지고 있다. 그리고 Table. 1-2.에 나타나듯이 금속생체재료 시장도 마찬가지로 크게 성장 중이며 미국을 중심으로 2018년에는 약 5조원의 시장규모를 가질 것이라 전망하고 있다. 매년 미국에서 행해지고 있는 약 360만 회의 이르는 정형외과 수술의 40% 정도가 금속이식과 관련된 것으로 골절된 뼈의 접합이나 손상된 무릎, 골반 등의 인공관절 치환 수술이 그 예이다. 이 밖에도 금속재료는 임플란트나 치아교정에 사용되는 치과재료와 기형적인 턱을 교정시키는 고정재료, 인공장기의 부품으로 사용되고 있다. 우리나라에서도 매년 많은 인공관절이나 인공 장기의 수술이 시행되고 있지만, 생체용 금속재료에 관한 연구개발은 아직도 초보적인 수준을 벗어나지 못하고 있어 막대한 금액의 임플란트 관련재료를 거의 수입에 의존하고 있는 실정이다. 하지만 국가적으로 현재 많은 지원을 하고 있으며, 이에 맞춰 인력 양성 및 연구개발을 진행하고 있는 상황이다.

이와 같은 임플란트 산업의 발전에 힘입어 기존 의료계에서는 손상된 생체를 치료하

기 위하여 외과적인 절제술에 의해 치료하던 수준에서 머물렀었다면, 최근에는 결손되거나 손상된 생체를 보완 또는 대체 할 수 있는 생체재료의 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 특히 사용 시 생체재료는 인간이 가지고 있는 생체 일부를 대체하여 사용되기 때문에 우수한 강도, 내구성, 내식성을 갖는 물리·화학적 특성과 가공성 그리고 생체 내 재현성을 띄는 적합한 생체기능성을 가져야하며, 생체 내에 삽입 시 인체의 조직과 직접적으로 접촉되기 때문에 독성을 나타내지 않고 인체 조직 및 장기와 우수한 결합력과 친화성을 갖는 생체안정성이 매우 중요하다. 최근 몇 년 동안 금속 재료는 생체 재료로 점차 보편화되어 왔으며 우수한 기계적 특성으로 인해 세라믹 또는 고분자 재료와 비교하였을 때 정형외과 및 치과용 임플란트 재료로 사용되는 것이 적합하다.

금속 생체재료는 인체의 구조적 구성요소를 대체하거나 치료하기 위한 생체 적합 물질로 정의된다. 그러므로 생물학적 거동에 대한 연구를 통해 부작용을 피하거나 최소화 시킬 수 있는 조건이 필요하며, 정형의학 및 치의학에서 사용되는 임플란트 설계에 대해 지향하는 요구 사항을 가지고 있다.

- a. 인체조직과 결합 시 부작용이 없는 우수한 생체적합성
- b. 응력차폐 효과를 피하기 위한 낮은 탄성계수
- c. 주기적인 하중을 견디며 피부조직 손상을 줄일 수 있는 허용 강도
- d. 생체 내 환경조건에 의해 생기는 부식과 마모와 같은 재료열화에 대한 저항성

임플란트 재료가 가져야 할 요구사항은 Fig. 1-2에 나타나며 특징은 다음과 같이 나타난다.[11] 이러한 요구사항은 생체재료용 임플란트 설계에 매우 중요하며, 요구조건이 충족되지 않을 때에는 많은 문제점이 발생된다.[12]

생체용 금속재료는 정형외과 및 치과용 임플란트 등에 사용되어지고 있으며, 생체재료의 목적에 따라 장시간 체내에서 알맞은 기능을 해야 한다. 임플란트와 골조 및 조직과 결합 시 독성, 발암성으로 인한 인체에 해를 가하지 않아야 하며 안정성 및 우수한 내구성을 가져 생체조직과 잘 융합되어야 한다. 금속생체재료는 금, 스테인리스 강, Ti, Co-Cr 합금, Ni-Ti 합금과 같은 재료를 사용하고 있다. 현재 생체재료 산업에서 가장 대표적으로 사용되어지는 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금은 뛰어난 부식 저항성 및 인

체의 뼈와 가장 적합한 생체적합성을 가지고 있다고 연구되어져 있으며, 사용 가능한 치과용 임플란트, 뼈 플레이트 및 인공 관절뼈의 부품에 사용되는 가장 일반적인 금속으로 알려져 있다.[13-15] 하지만 생체용 금속재료 시장이 크게 발전하고 성장하고 있어 인간의 삶의 질을 향상시킴에 틀림없지만 아직 완전한 연구가 이루어진 상황이 아니다. 그로인해 여러 가지 조건이 복합적으로 융합하였을 때 완벽히 적용 될 수 있는 특징을 갖는 생체재료이기에 해결해 나아가야 할 문제점은 존재한다.

첫 번째는 인체 내 사용 시 독성에 관한 문제이며 대표적인 상용 생체재료인 Ti-6Al-4V합금에 첨가된 Al, V이 체내에서 독성을 나타낸다는 연구결과가 있으며, 스테인리스 강과 Co-Cr합금에서는 각각 Ni과 Cr에 알러지 반응으로 인해 개선해 나아가야 할 점이 많다.[16,17]

두 번째는 생체재료와 인체의 뼈 간의 탄성계수 차이이며, 금속 생체재료의 탄성계수는 일반적으로 인체의 뼈의 탄성계수 값인 10-30GPa보다 훨씬 크다. 예를 들어 치과용 임플란트 장치 및 정형외과에 뼈 플레이트 등으로 가장 널리 사용되는 SUS316L 스테인리스 강 및 Co-Cr 합금의 탄성 계수는 각각 약 190 GPa 및 210 GPa이다. 그리고 순수 티타늄 및 티타늄 합금의 탄성계수는 스테인리스 강 및 Co-Cr 합금보다 작지만, 탄성 계수는 110 GPa 정도로 탄성계수 값은 여전히 뼈의 값보다 높게 나타난다.[18] 이러한 영향으로 인해 임플란트 재료를 인체 내에 삽입 시 상호간의 탄성 계수 불일치로 인하여 응력 차폐 효과(Stress shielding effect)를 발생시켜 장기간 사용 시 골 흡수를 유발할 수 있으며, 재료의 파괴 및 체내에서 탈락을 야기한다. 그리고 이로 인해서 재료가 손상되면 금속이온이 체내로 용출 될 위험 및 염증, 바이러스 감염과 같은 매우 치명적 부작용이 생길 수 있다.[19,20]

마지막으로 세 번째는 MRI 진단 시 생성되는 인공물(artifact)의 영향이다. 금속생체재료 MRI 진단 시 발생하는 강한 자기장에 의해 자화되어 인공물이 형성되어 진단 이미지 왜곡 등의 영향으로 인하여 의료진단 및 병기진단 시 MRI 품질 측면에 문제가 생기므로 많은 우려를 나타낸다. 이러한 인공물 생성은 자화율과 크게 관련이 있으며, 생체재료의 자화율을 감소시키면 인공물의 생성도 함께 감소된다.[21,22] 현재 여러 가지 환경과 기능을 모두 만족시키는 단일 금속재료는 없으며, 생체 내 요구 특성 및 성형 가공성 그리고 생체 적합성·기능성 등에 따라 각각의 재료가 가지는 장점을 살려 적용되고 있다. 대표적인 상용금속생체재료의 기계적 특징은 Table. 1-3에 나타내었다.

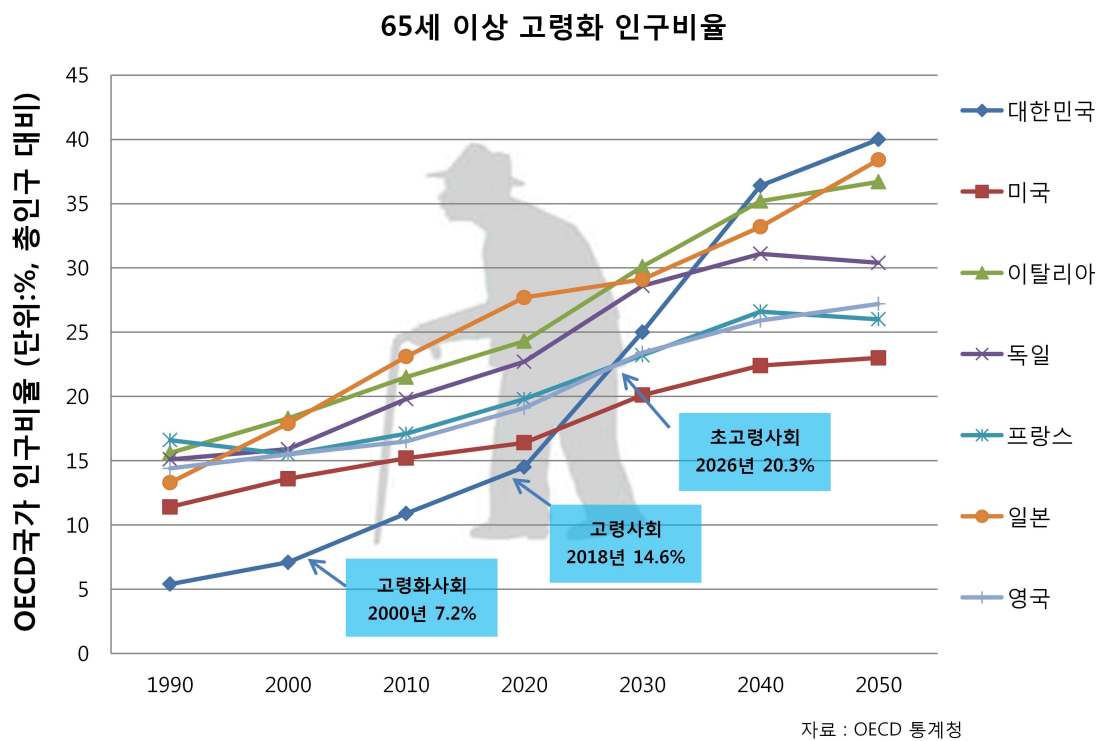


Fig. 1-1. Population aging trends over 65 years in OECD countries

OECD 국가의 고령화 속도 추이 및 전망 (년)

국가	도달 연도			증가소요 연수	
	7% ¹⁾	14% ²⁾	20% ³⁾	7% → 14%	14% → 20%
일본	1970	1994	2005	24	11
미국	1942	2013	2029	71	16
프랑스	1864	1979	2019	115	40
독일	1932	1972	2008	40	36
이탈리아	1927	1988	2007	61	19
영국	1822	1995	2024	173	29
대한민국	2000	2018	2026	18	8

주: 1) 고령화사회, 2) 고령사회, 3) 초고령사회

자료: OECD 통계청

Table. 1-1. Trends and Prospects for Aging Population in OECD countries

국가	2013년		2018년		CAGR(%) ¹⁾ 2013-2018
	시장규모 (백만 달러)	시장점유율 (%)	시장규모 (백만달러)	시장점유율 (%)	
미국	869,5	24,4	1240,9	24,3	7,4
일본	433,4	12,1	662,0	12,8	8,5
독일	323,7	9,1	437,6	8,6	6,2
이탈리아	320,7	9,0	431,5	8,5	6,1
스페인	299,8	8,4	398,7	7,8	5,9
프랑스	295,4	8,3	406,9	8,0	6,6
한국	214,7	6,0	329,7	6,5	9,0
캐나다	136,9	3,8	192,0	3,8	7,0
중국	85,9	2,4	140,6	2,8	10,4
기타	588,6	16,5	869,5	17,1	8,1
합계	3,568,6	100,0	5,099,4	100,0	7,4

1) : Compound Annual Growth Rate (연평균복합성장률)

Table. 1-2. Market volume of metallic bio-materials by OECD counties

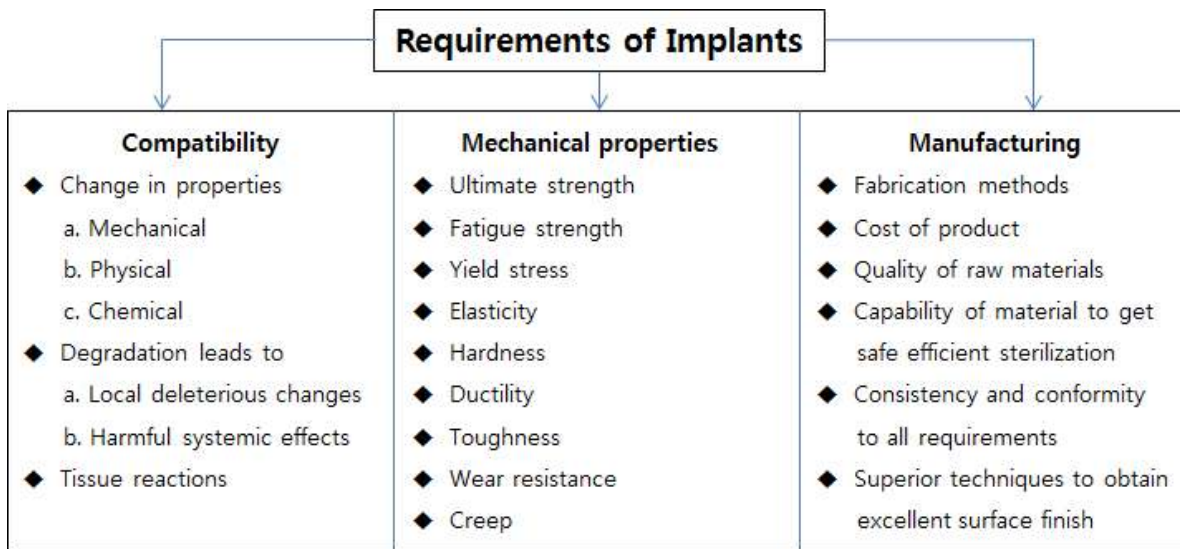


Figure. 1-2. Implant material requirements in orthopedic and dentistry applications[11]

Table. 1-3. Physical properties of dental metallic implant materials

Alloys	Ultimate tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elastic modulus (GPa)	Magnetic susceptibility ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
CP-Ti	650	480-590	105	3.0×10^{-6}
Ti-6Al-4V	900-1020	750-950	105-130	3.5×10^{-6}
Cr-Co alloy	700-1840	500-1660	210-245	7.7×10^{-6}
SUS316L	540-940	400-750	190-200	3.5×10^{-3}
Human bone	130	104-121	15-30	-9.05×10^{-6}

제 2 장 이론적 배경

제 1 절 생체재료

생체재료(bio-materials)는 “의약품을 제외한 모든 인공 또는 천연의 재료를 인체 내에서 사용 시 직·간접적으로 결합하여 알맞은 기능성과 적합성을 가지며, 사용기간에 관계없이 인체 내 계통(system)의 전체 또는 일부가 되는 재료”라 정의한다. 의학, 의료, 생물학, 생명공학에 이용되는 재료로 생물체 또는 그 성분과 접촉하여 사용되는 특징을 갖는 재료라 부르며, 인체 내의 조직 및 기관 또는 상실된 기능을 치료, 보강 그리고 회복을 위하여 주위 생체 조직과 접촉하여 사용되는 재료를 일컫는다. 지난 수십 년 동안 생물 의학 응용에 따라 다양한 물리·화학적, 기계적 및 생물학적 특성을 가진 다양한 종류의 생체 재료가 개발 되었으며, 생체 재료 분야는 새로운 아이디어와 생산적인 분야의 진화 된 약물 전달, 진단 배열 및 조직 공학의 꾸준한 도입으로 일관된 성장을 거듭해 왔다.[23-25] 생체재료는 재료의 종류에 따라 금속, 세라믹, 고분자, 복합재료로 분류된다. 의료용으로 사용되는 생체재료의 장·단점과 분류는 Table. 2-1. 에 나타내었다. 재료가 갖는 고유의 특징에 따라 각각의 생체재료의 사용범위가 다양함을 확인 할 수 있으며, 이를 바탕으로 인체 내에 생체재료를 적용 시 우수한 특성을 이끌어 낼 수 있는 재료 선정이 무엇보다도 중요하다. 특히 생체재료는 인간이 가지고 있는 고유한 생체 일부분을 대체하여 사용되기 때문에 그에 적합한 강도, 내구성, 내식성을 갖는 우수한 물리·화학적 특성과 가공성 그리고 생체 내 재현성을 띄는 적합한 생체기능성을 가져야한다. 그리고 생체 내에 삽입 시 인체의 조직과 직접적으로 접촉되기 때문에 재료의 용출에 의한 독성을 나타내지 않고 인체 조직 및 장기와 우수한 결합력과 친화성을 갖는 생체적합성이 매우 중요하다. 이러한 생체 적합성과 기능성의 두 가지의 요건이 갖추어 졌을 때 완벽한 생체재료라 할 수 있다. 이와 같은 생체재료의 적용 범위는 매우 다양하고 넓고 근원에 따라 크게 천연생체재료와 인공생체재료로 구분 할 수 있다. 인공재료인 금속과 세라믹은 우수한 물성으로 인해서 주로 강도, 경도 인성과 같은 기계적 성질을 담당하는 부분에 사용되는 것에 반해서 유기물 기반의 물질은 주로 생물학적, 약리적 역할을 하는 곳에 적용되고 있다.[26,27]

Table. 2-1. Characteristics of commercial bio-materials used for medical use

재료	종류	장점	단점	이용부분
금속 (Metals)	<ul style="list-style-type: none"> • Titanium • Stainless steels • Co-Cr alloys • Gold 	높은 인장강도 높은 인성연성 제작하기 쉬움	생체적합성 낮음 부식되기 쉬움 무거움 높은 강성	치과용 임플란트 인공관절 골내 고정장치
세라믹 (Ceramics)	<ul style="list-style-type: none"> • Aluminium Oxide Carbon • Hydroxyapatite 	생체적합성 우수 생체불활성 압축강도 우수 내마모성	깨지기 쉬움 제작하기 어려움 낮은 기계적 신뢰성	치과용 임플란트 인공 고관절 인공무릎관절 골 충전제
고분자 (Polymers)	<ul style="list-style-type: none"> • PMMA • Nylon • Silicones • Teflon • Dacron 	제작하기 쉬움 우수한 생체친화성 가벼움 유연함	낮은 기계적 강도 시간에 따라 형태 변형	봉합사 혈관 인공관절 인공 연조직
복합재료 (Composites)	<ul style="list-style-type: none"> • Carbon-carbon • Carbon-Ti • HApolymer 	생체적합성 우수 맞춤형 성형이 가능 높은 인장강도	제작하기 어려움	인공관절 심장판막

제 2 절 금속생체재료

오늘날 금속생체재료는 다른 재료와 비교하였을 때 높은 강도, 경도 그리고 연성이 뛰어나며, 성형 가공성이 매우 우수하여 제작이 용이 하다. 주로 생체 경조직 대체용 의료부품인 치과용 임플란트, 인공고관절, 뼈 플레이트 등으로 사용되고 있으며, 의료 업계에서는 80%이상의 높은 사용률을 보일만큼 없어서는 안 될 생체재료임에 틀림이 없다. 금속생체재료는 전형적인 인공재료이며 우수한 특성을 가지고 있기에 생체재료 업계에서는 가장 널리 쓰이고 있는 재료이다.[28] 세라믹과 고분자 생체재료소재와 비교 하였을 때 생체용 재료의 핵심 특성인 인장강도, 피로강도 및 파괴인성이 보다 우수한 특성을 가지고 있다. 재료의 특성상 인체의 뼈, 치아, 관절과 같은 응력과 하중이 많이 집중되는 부분을 대체하기 때문에 체내에서 안전하게 고정 시키기 위해서는 재료와 골 조직 간의 우수한 결합력을 요구한다. 이러한 과정에서 애기치 못한 사고나 준비된 재료의 손상으로 인해 생긴 부식반응에 의하여 체내에 금속 이온 용출을 야기 시킬 수 있으며, 체내에 흡수가 되어 독성이나 알레르기 발암현상과 같은 치명적인 부작용으로 인해 취급 및 사용 시 주의 하여야 한다.[29-31] 대표적인 금속생체재료는 대표적으로 티타늄계열 합금, 스테인리스 강, 코발트-크롬 합금 그리고 지르코늄 합금이 있으며 각각의 특성에 따라 다방면으로 사용되어지고 있다.

1. 티타늄(Ti) 및 티타늄 합금

티타늄은 공업적으로 1937년에 실용화되었고, 1947년 J. Cotton에 의해서 생체재료로 처음 사용 되었다. 순수 티타늄과 티타늄 합금은 비중과 탄성계수가 다른 생체금속재료와 비교하였을때 1/2수준인 100GPa의 탄성계수를 갖는 재료이다. 이것은 강도가 높으면서 탄성계수가 다른 금속들보다 자연적인 뼈의 탄성과 가깝다는 것을 의미한다. 그리고 표면에 형성되는 산화층인 TiO_2 로 인해 우수한 내식성을 가지고 있으며, 산화막이 파손되더라도 빠르게 재생되기 때문에 금속이온이 유출되지 않는 특징이 있다. 또한 스테인리스강의 결점인 응력부식이 거의 없다는 장점을 지닌다. 그리고 생체 조직과의 반응이 거의 없는 우수한 생체적합성을 가지고 있으며 현재 상용화된 생체재료 중 가장 낮은 탄성계수를 가지고 있다. 티타늄 합금은 의용재료로 인공관절, 인공치근, 금속나사, 핀, 와이어 등과 같은 고정 장치로서 쓰인다.[32]. 티타늄 합금은 종류에 따

라 α , β , $\alpha+\beta$ 등으로 분류되며 이 중 의료용 생체재료로 순수 티타늄(Cp-Ti)과 $\alpha+\beta$ 티타늄 합금이 가장 많이 사용되어진다. 그리고 최근 β 티타늄 합금의 낮은 탄성계수와 가공성의 장점을 이용하여 사용량이 크게 증가하고 있다.[33-35]

2. 스테인리스 강(Stainless steel)

스테인리스강은 금속재료 중 가장 먼저 생체의료용으로 사용되었으며, 처음 적용은 1919년 Hauptmeier-Krupp Dental Clinic에서 치과용으로 처음 적용되어진 것으로 알려져 있으며, 우수한 기계적 성질 및 부식 저항성으로 인해 생체의학분야에서 많이 사용되어진다. 스테인리스강의 주성분은 Fe + Cr + Ni + Mo 이며 자성을 갖지 않는 특성이 가진다. 이식물로 최초로 사용된 스테인리스강은 Type 302 합금 Cr(18%)-Ni(8%)으로 이 재료는 바나듐강보다 기계적인 강도와 부식에 강한 장점을 가지고 있어 뼈를 고정하는 뼈 플레이트에 이용되었다.[36] 이 후 C와 Mo 등의 일부분의 조성을 개선하여 Type 316 합금이 현재 의료용으로 가장 많이 사용되어지고 있다. 스테인리스강은 제작 시 가격이 저렴하며, 가공이 쉬워 단기간에 제작이 용이하다. 의료용 스테인리스강은 임시적인 뼈 플레이트, 나사, 못 등으로 주로 사용된다.[37] 그러나 장기간 사용 시 부식에 의한 우려가 있고 특히 응력균열부식현상에 의해 체내에 치명적으로 작용할 수 있으며, 함유된 Ni와 Cr에 의한 알러지 반응을 주의 해야 한다.

3. 코발트-크롬 합금 (Co-Cr alloys)

코발트-크롬 합금은 1930년대 처음으로 Vitallium이라 불리는 Co-Cr-Mo 합금이 치과용으로 적용되었으며, 의료용으로 사용되는 Co-Cr 합금은 스테인리스강에 비하여 높은 내마모성과 체액과 생리적 부하에 대한 내부식성이 우수하다는 특성을 지닌다. 혈액 및 연조직과의 우수한 생체적합성이 입증되었으며, 일반적으로 하중이 많이 걸리는 대퇴부와 무릎관절의 축으로 사용된다. 하지만 제조 시 많이 비용이 발생하며 가공이 어렵다는 특징이 있고 높은 탄성계수를 가지고 있다. 첨가된 원소인 Ni와 Cr에 의한 알러지 반응을 주의해야 한다.[38,39]

4. 지르코늄기 합금 (Zirconium-based alloys)

금속 지르코늄은 광택이 나는 은회색을 띠고, 무르며 전성과 연성이 큰 금속이다. 낮은 온도에서는 전형적인 금속 육방조밀구조(hcp)를 갖는 α -Zr 상을 나타내며, α -Zr은 863°C에서 체심입방(bcc) 구조를 갖는 β -Zr로 전이된다. 지르코늄 (Zr) 합금은 Ti 합금과 주기율표의 동일한 그룹에 속하기 때문에 비슷한 특성을 갖습니다. 티타늄 합금과 비교하여 지르코늄 합금은 인체의 뼈와 임플란트 계면 접촉률이 높고, 세포 독성이 낮으며, 자화율이 낮다. 공기 중에서 조밀하고 표면에 잘 부착되는 산화 지르코늄 (ZrO_2) 보호피막이 만들어지므로 내부식성이 우수하다. 지르코늄 합금은 유망한 생물학적 물질로 간주되어 집중적인 관심을 끌고 있다. 금속의 생물학적 거동에 관한 이전의 연구에 따르면 지르코늄은 티타늄과 유사하며 체내에서 인체의 뼈와 같은 인회석층을 형성한다. 그리고 우수한 기계적 강도, 부식 저항성, 파괴인성 그리고 생체 적합성을 갖는 무독성 금속임을 보여주고 있다.[40-42]

제 3 절 치과용 금속 임플란트

치과용 임플란트란 질병 및 사고로 인해 치아가 손상된 경우 결손된 부위에 주변 치아를 손상시키지 않고 생체재료용 금속으로 만든 임플란트를 치조골에 이식하여 본래의 자기치아와 같은 기능을 수행하는 이식체로 정의된다. 치과용 임플란트는 치조골에 이식되는 고정체(Fixture), 지대주(Abutment) 그리고 치아의 형상을 재현 시켜주는 크라운(Crown)으로 구성되어 있으며, 통상적으로 고정체와 지대주를 임플란트라 칭한다.[43,44] 치과용 임플란트 구조를 Fig. 2-1. 에 나타내었다. 치과용 임플란트의 발전은 인구고령화와 크게 관련이 있으며, 전 연령대를 거쳐 임플란트 사용건수가 증가하고 있는 추세이다. Fig. 2-2.에서는 2017년 현재 연령대별 임플란트 시술현황을 나타냈다. 사실상 치과용 임플란트의 영역은 매우 광범위하며 사용 용도 및 재료에 따라 금속, 세라믹, 고분자로 나눌 수 있다. 특히 금속 임플란트 사용율이 전체의 80%이상을 나타낼 만큼 가장 많이 사용된다. 치과용 임플란트를 선택하고 시술하는데 있어 독성 및 알레르기과 같은 화학적 반응이 없는 생체적합성과 강도와 저작력을 바탕으로 기계적 물리적 특징을 갖는 생체기능성의 조화로운 융합을 통하여 식립 시 알맞은 역할을 수행하는데 있다. 그 외에 비용, 심미성, 유용성 등의 수많은 외적인 요인들도 임플란트를 선정하는데 염두에 둘 필요가 있다.[45]

성공적인 임플란트 적용은 치아 골과 단단히 결합하는 골 유착이라 하며, 골 유착이란 “기능적 하중을 받는 치아 골에서 임플란트가 기타 증상 없이 견고하게 고정되어 형태적, 생리적, 직접적 결합함을 말한다. 이는 쉽게 말해 임플란트 표면과 인체의 치아 뼈가 붙는 현상을 말한다. 완벽한 적용을 위해 체내의 면역계가 작용하여 생기는 염증 반응이 없어야 하며, 염증반응이 생성되면 임플란트가 치아 뼈에 유착되는 것이 아니라, 치아 섬유조직에 유착되어 고정력이 떨어져 탈락하는 현상이 발생한다.[46,47] 그리고 염증 반응에 의해서 금속 재료의 이온 용출 및 흡수 현상으로 인해 신경손상 및 조직 괴사와 같은 치명적인 부작용을 일으킬 수 있다. 최근 치과용 금속 임플란트 사용의 증가에 따라 금속 재료가 가지고 있는 단점인 독성 및 알레르기 치아 뼈와 고정체의 낮은 결합력 그리고 높은 탄성계수 차에 의해서 부작용 사례가 나타나고 있다. Fig. 3-3. 치과용 임플란트 사용 시 부작용과 사례를 나타냈다. 최근 이러한 부작용 사례를 예방하기 위하여 임플란트 재료의 다양한 코팅법을 적용 시키고 있으며, 우수한 골 유착성과 인체의 뼈와 유사한 탄성계수를 갖는 금속이 큰 관심을 받고 있다.



Fig. 2-1. Natural human tooth and Dental implant structure

연령대별 임플란트 시술 현황 (2017년 현재까지)

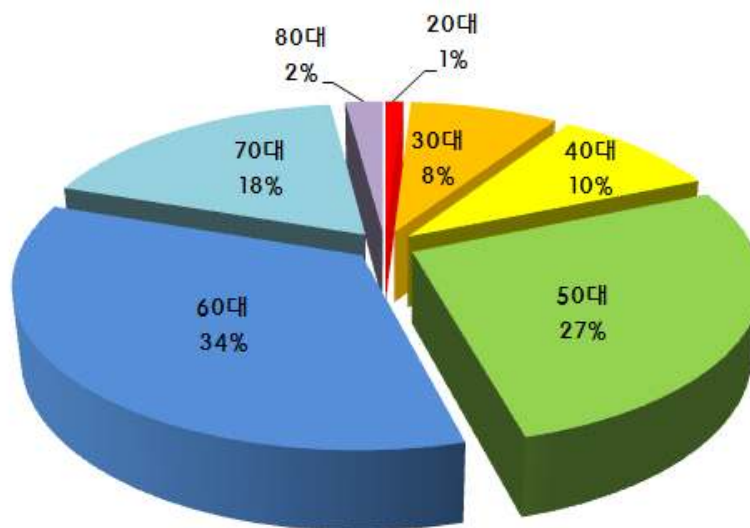


Figure. 2.-2. Implant application by age group



Fig. 2-3. Types of dental implant side effects

제 4 절 응력차폐현상 (Stress-shielding effects)

현재 임플란트 생체재료의 상당한 임상적 성공에도 불구하고, 응력 차폐, MRI 진단 시 이미지 왜곡, 세포 독성, 피로 파괴 및 부식 등의 여러가지 요인에 의해 실제 성능에 바람직하지 않은 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있다.[49,50] 상용화 된 금속생체재료는 불행하게도 인체의 뼈보다 높은 탄성 계수를 가지고 있다. 대표적으로 가장 많이 사용되는 생체재료인 Ti계 합금은 약 120GPa의 탄성계수를 가지며, 스테인리스강과 Co-Cr합금은 각각 약 190-210GPa, 210-250GPa의 탄성계수 값을 갖는다. 이러한 결과는 인체의 뼈가 가진 탄성계수인 10-30GPa의 값과 비교하였을 때 매우 높은 결과임을 알 수 있다.[33,37,38] 이러한 인체의 뼈와 생체재료간의 탄성계수 차이로 인해 상호결합이 저하되어 재료의 수명을 단축시키는 결과를 초래하며, 밀도 차이에 의해 골 흡수 현상이 일어나는데, 이를 응력차폐현상(Stress-shielding effects)이라 한다.[20,21,51] 응력차폐현상란 인체의 뼈보다 높은 탄성계수를 갖는 금속 소재의 임플란트가 인체 내에 삽입되면 탄성계수 차에 의해서 삽입 부위에 받는 하중의 대부분이 임플란트에 집중된다. 이로 인해 삽입 전 존재하던 인체의 뼈가 통상적으로 받아 왔던 인장, 압축, 굽힘 등의 힘의 모멘트를 더 이상 받지 않게 된다. 그리고 치아 뼈와 조직에서는 조골세포(Osteoblast)와 파골세포(Osteoclast)가 상호작용을 통하여 오래된 치아 뼈 조직을 파괴하고 새로운 조직을 생성해나가는 과정을 반복하게 되는데, 임플란트가 식립된 골 주변에서는 모든 스트레스가 임플란트에 집중되므로 인간의 뇌에서 주변의 골이 필요 없는 조직으로 인식되어 파골세포에 의해 흡수되고 약해지게 된다. 이렇게 되면 해당 뼈는 밀도가 낮아지고 나아가 임플란트 주위에 골다공증 등의 합병증이 발생할 수 있으며 관련된 현상은 Fig. 2-4. 와 Fig. 2-5.에 나타내었다. 이러한 복합적인 요인에 의하여 발생하는 응력차폐현상은 인체 뼈의 약화를 유발하고 외피질 골 조직의 밀도를 저하하여 인체 뼈와 인공 임플란트의 결합성을 약화 시켜 결국 생체재료의 탈락 또는 파괴로 이어져 수명을 단축시키게 된다.[20,21,51] 응력차폐효과에 대한 개략적인 설명을 Fig. 2-6.에 나타냈다. 이를 해결하기 위해서는 인체의 뼈와 유사한 탄성계수 값을 갖는 생체재료가 필요로 하며 최근 지르코늄이 크게 주목 받고 있다. 지르코늄은 티타늄과 유사한 특성을 가지고 있으며, 조밀한 ZrO₂ 산화물이 형성되어 우수한 골 유착성과 내식성을 가지며 기계적 특성 또한 우수하다. 상용화된 생체재료보다 낮은 탄성계수 값을 가지고 있기에 연구가 활발히 이루어지고 있다. Li Nie et al.의[52] 연구에 따르

면 Zr-Mo-Ti 합금이 인체의 뼈와 유사한 수준의 탄성계수 값을 갖는다는 것을 보여 주며, Zhou, F. Y., et al.의[20] 연구에서는 Zr-2.5X(X = Nb, Sn) 합금의 연구를 통하여 상용생체재료 Ti-6Al-4V 1/2수준의 탄성계수와 우수한 기계적 특성 그리고 생체적 합성을 갖는 지르코늄 금속생체재료에 대해 보고하였다.

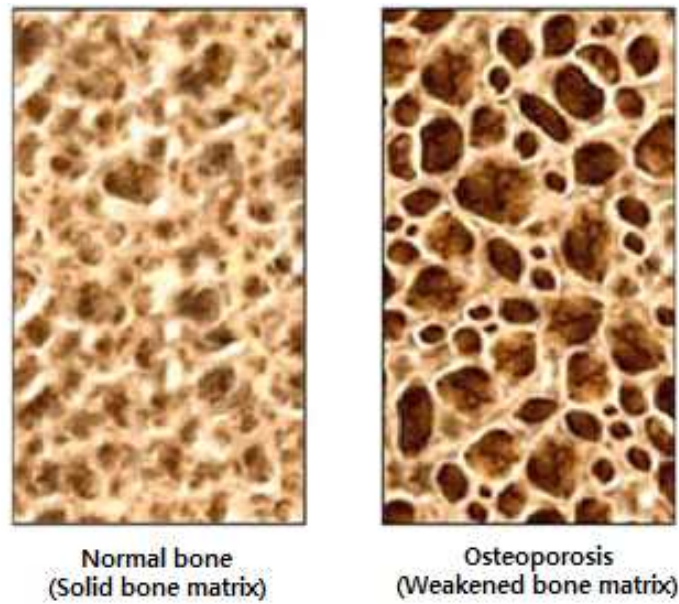


Fig. 2-4. Difference between normal bone and osteoporosis bone matrix

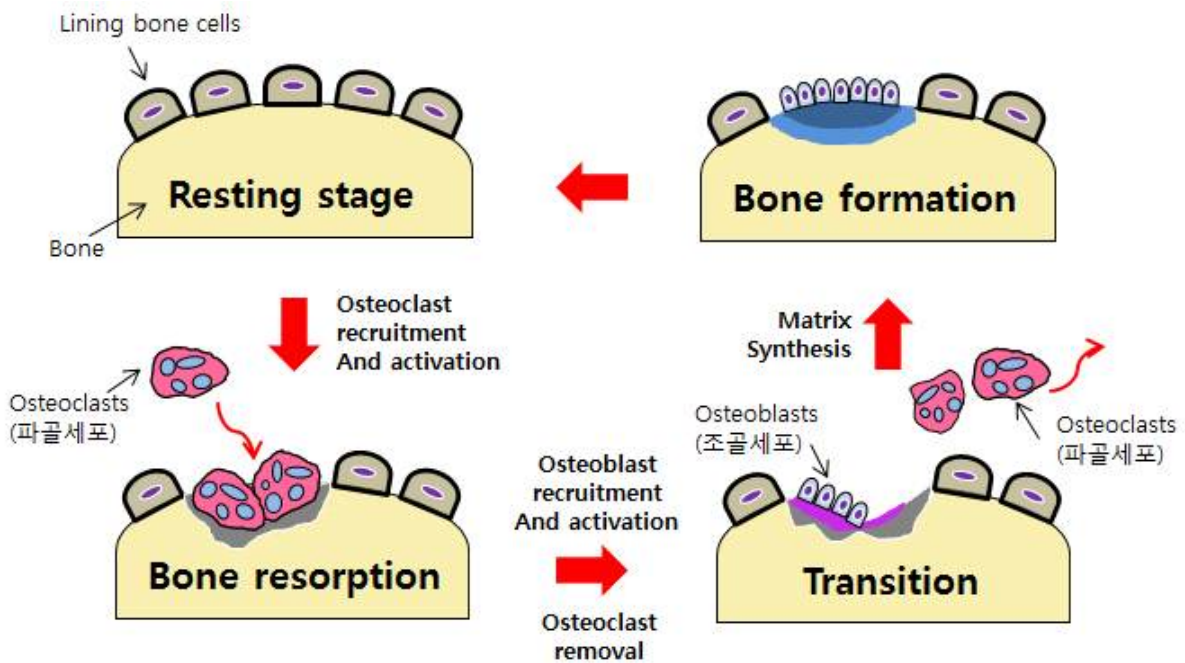


Fig. 2-5. Bone homeostasis is maintained by bone remodeling

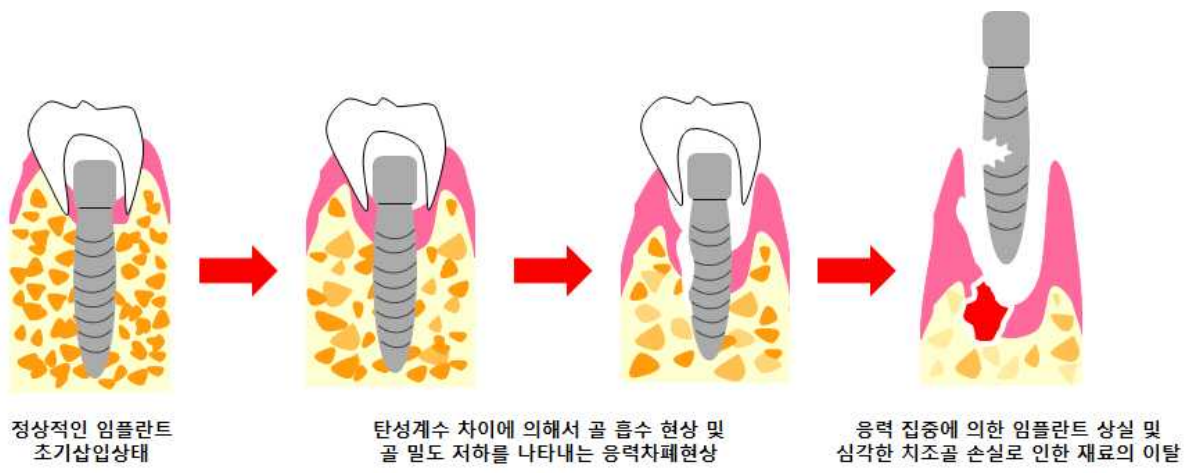


Fig. 2-6. Schematic summary demonstrating of the stress shielding effects

제 5 절 자화율 인공물 (Susceptibility artifact)

최근 의료업계에서는 신체의 해부학적 기능을 조사하기 위하여, 방사선 의학에서 사용되는 의료 영상 진단 도구인 자기 공명 영상 (MRI)가 중요한 진단 기술로 불리운다. 이러한 기술은 환자에서 이온화 방사선을 노출시키지 않으며 의료진단, 병기진단 및 후속조치를 위해 넓은 범위의 의료기관에서 사용되어지고 있다. 치과용 임플란트는 구강 내에 삽입된 보철 결손의 재건 및 외상학의 현대적 수술법으로 사용되어 지며, 특히 정형외과 및 신경외과에서 중요한 진단 도구로 널리 사용됩니다. MRI 기술은 해상도가 우수하고 방사선 노출에 위험이 적으며 진단 시 침습적인 X선 조사 없이 인체의 횡단면 이미지를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다.[53] 이러한 이유로 인해서 MRI진단 기술은 의료계에 빠져서는 안 될 기술로 자리 잡았다. 하지만 스테인리스 강, Co-Cr합금 및 Ti 합금과 같은 금속 임플란트는 MRI 진단 시 발생하는 강한 자기장에 의해 자화되어 진단 시 임플란트 주위의 장기 및 조직 이미지 왜곡 그리고 주파수 위상 차이에 의한 자화율 인공물(Susceptibility artifact)을 발생 시켜 환자 진단 및 진료 시 장애요소로 작용한다.[7,8] 일종의 자기 민감성이라 일컬으며 강자성체 (Ferromagnetic) > 상자성체 (Paramagnetic) > 반자성체 (Diamagnetic) 순으로 나타낸다. 반자성체는 음의 자화율($\chi < 0$)을 나타내고, 강자성체와 상자성체는 양의 자화율음의 자화율($\chi > 0$)을 나타내며, 거의 모든 생물학적 생체 조직은 약한 반자성을 띤다.[21,22] 자화율의 스펙트럼은 Fig. 2-7.에 나타내며, 자성에 따른 자화율의 변화는 Fig. 2-8.에 나타낸다. 자화율은 적용되는 자기장에 대한 응답으로 재료의 자화 정도를 나타내는 무 차원 비례 상수이다. 자기력, 자기 모멘트와 자속 밀도 사이의 비율이며, 밀접하게 관련된 매개 변수는 재료와 부피의 총 자화를 나타내는 투자율이다.

자화 현상은 자기이력곡선(Hysteresis curve)를 통하여 수식화 할 수 있다. 재료 내 자력 선속 밀도-투자율과 자기장 세기에 대한 의존성을 나타내며, 우선 자유 공간에서는 자기유도 B와 자기장 세기 H의 진공 상태의 관계가 다음과 같다. μ_0 은 진공 투자율을 나타내며 $4\pi * 10^{-7}$ ($1.257 * 10^{-6}$) H/m의 값을 갖는다. 여러 가지 계수들은 고체의 자기적 성질을 나타내며 이는 상대적인 값이다.

$$B = \mu_0 H \quad \dots \dots \dots \text{Eq. 2-1.}$$

매개변수 μ 은 투자율이라고 하며, 자화 M 과 자기장 세기 H 가 자성물질이 있는 공간에서는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$B = \mu_0(H + M) \quad \dots \quad \text{Eq. 2-2.}$$

여기서 H 와 M 의 관계를 선형으로 가정하면 자화율과 자기장 세기의 관계식은 다음과 같이 정의 된다.

$$M = \chi H \quad \dots \quad \text{Eq. 2-3.}$$

이때 자화율은 χ 는 $\chi = M/H$ 로 설명 할 수 있으며, 자화 M 과 자기장 세기 H 와의 사이에 차원 없는 비례상수라 할 수 있다. 자화율과 투자율 사이에서는 다음과 같은 관계식이 성립된다.

$$B = \mu_0(H + \chi H) = (1 + \chi)\mu_0 H \quad \dots \quad \text{Eq. 2-4.}$$

여기서 상대 투자율인 $\mu_r = 1 + \chi$ 를 적용하면

$$B = \mu_r \mu_0 H = \mu H \quad \dots \quad \text{Eq. 2-5.}$$

위와 같은 관계식이 성립하게 된다.

여기서 $\mu_r = 1 + \chi$ 와 $\mu = \mu_r \mu_0$ 두 가지 관계를 기억하면 각 자성체에서의 비투자율, 투자율의 조건을 유도해 낼 수 있다. 투자율이란 매질이 임의의 자기장이 주어졌을 때, 얼마나 자화되는지의 정도를 나타내 주며, 더 간단하게 말하면 재료 안에서 자기장이 형성되는 정도를 볼 수 있다. 이러한 결과는 자기장 불균일에 의한 결과라 할 수 있으며, 인공물은 금속 임플란트와 주변 연조직의 자화율 차이입니다. 인공물의 영향은 환자를 진단할 때 안전 및 MRI 품질 측면에서 영상 판독 장애요소로 작용되기에 많은 우려를 나타낸다. MRI 측정 시 발생하는 인공물 이미지를 Fig. 2-8.에 나타내었

다.[54,55] 이처럼 인공물을 발생시키는 영역은 자화율과 매우 밀접한 관련이 있음을 알 수 있으며, 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서는 재료의 자화율을 감소시키는 것이 중요하다. 따라서 MRI 진단이 보편화됨에 따라 정밀한 수술 및 진단 시 자화율이 낮은 금속 임플란트 소재의 재료 환자에게 적용시키는 것이 바람직하다. 낮은 자화율을 가지며, 생체 내에 삽입 시 무독성의 특성을 갖는 지르코늄 생체재료가 크게 관심을 받고 있다. Kondo et al. 의 연구에 따르면 Zr-Nb 합금이 Ti-6Al-4V 합금보다 절반 이하의 자화율을 갖는다고 보고 하였으며[22], Suyalatu et al. 의 연구에서는 Zr-Mo 합금이 순 Ti, Ti-6Al-4V 합금보다 1/3수준의 낮은 자화율을 갖는다는 것을 보여 주었다.[56]

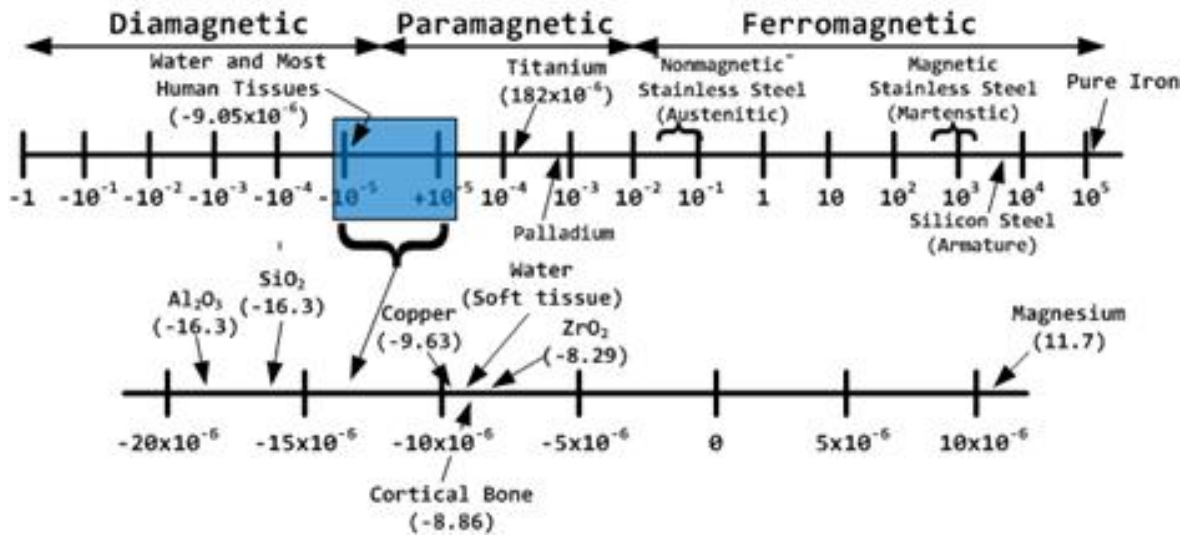


Fig. 2-7. The magnetic susceptibility spectrum

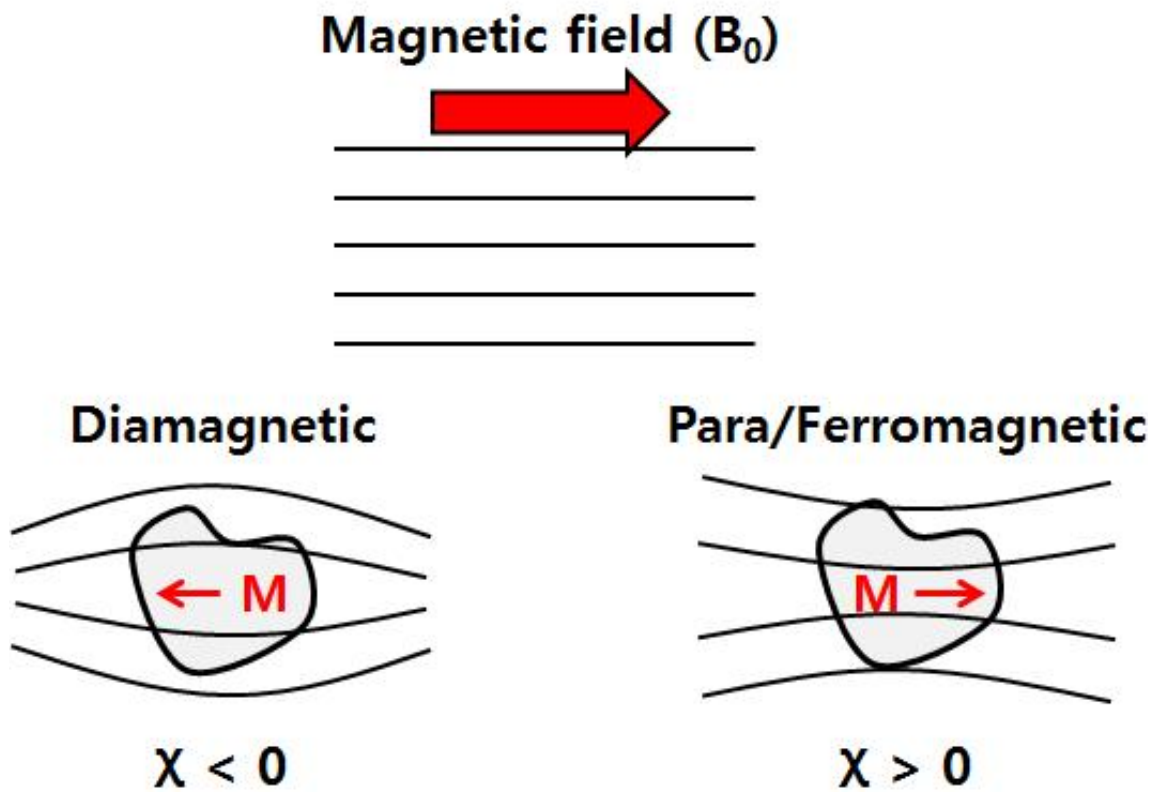
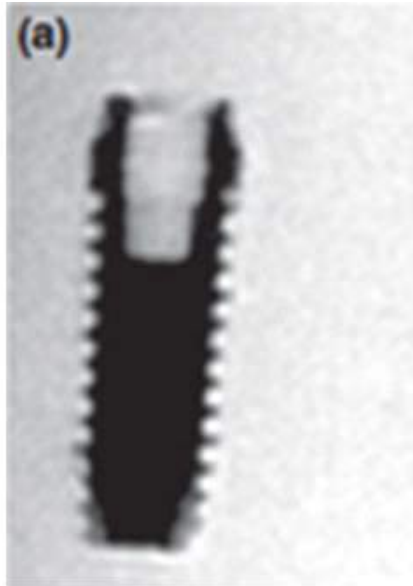
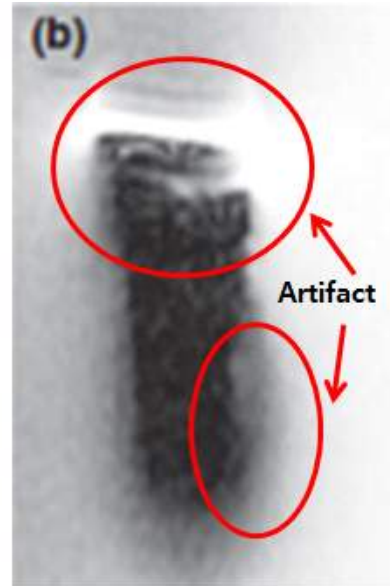


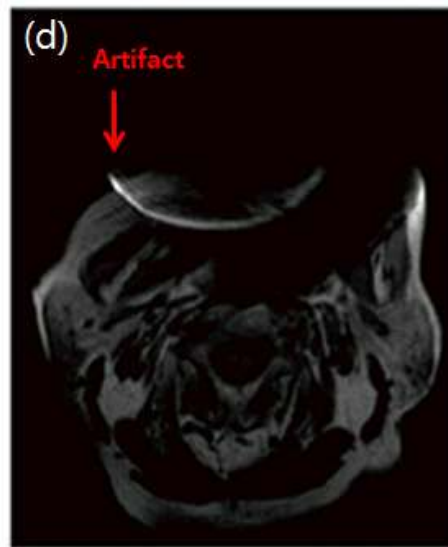
Fig. 2-8. The magnetic susceptibility variation according to each magnetic field



(a) Zirconium dioxide implant



(b) Titanium implant



(c), (d) MRI image is distorted by a dental implant

Fig. 2-9. MRI Image of Zirconium dioxide and Titanium: (a) Zirconium dioxide Implants are clearly depictable in slice view in MRI, (b) While titanium implant appear distorted due to strong susceptibility artifact, (c) and (d) MRI image distortion appeared cause by dental implants

제 3 장 실험방법

제 1 절 합금제조

본 연구에서는 Zircaloy4-xCu ($x = 0, 1, 5, 10, 15$ in mass%), Zr-xCu ($x = 0$ to 10) 그리고 Zr-xSi($x = 0$ to 10) 의 공칭 조성을 갖는 일련의 합금을 제작하였다. Zircaloy4-xCu 합금은 Zircaloy4와 무산소 동 (99.99 mass%)을 Zr-xCu와 Zr-xSi 합금은 순수 지르코늄 (99.9 mass%)과 각각 무산소 동, 규소 (99.99 mass%)를 이용하여, 아르곤 가스 분위기 Arc-melting 프로세스를 사용하여 제작하였다. 6번 정도의 재 용융을 통한 균질화 처리를 진행하였다. Table 3.1에서 제조된 합금의 종류와 화학조성을 나타내었다.

Table. 3-1. Chemical compositions of the alloys used in this study

(wt%)					
Zircaloy4-xCu	as	1%	5%	10%	15%
Zircaloy4	100	99	95	90	85
Cu	0	1	5	10	15

(wt%)											
Zr-xCu	as	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%	8%	9%	10%
Zr	100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90
Cu	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

(wt%)											
Zr-Si	as	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%	8%	9%	10%
Zr	100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90
Si	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10



Figure. 3-1. Ingot test specimen of the zirconium manufactured by arc melting furnace in this study

제 2 절 미세조직 관찰

합금의 미세조직은 준비된 Zircaloy4-xCu, Zr-xCu 그리고 Zr-xSi의 시험편을 #400에서 #4000까지 에머리 페이퍼를 이용하여 연마작업을 실시하였으며, 알루미나 페이스트 0.05 μ m를 이용하여 미세연마 작업을 마무리 하였다.

화학적 에칭은 증류수 45ml, 질산 45ml 그리고 불산 10ml(Dist water 45ml + Nitric acid 45ml + Hydrofluoric acid 10ml)를 이용하여 약 5초간 에칭을 진행 하였다. 준비된 시험편을 이용하여 광학현미경(OM, Zeiss: Axio Vert. Al), 주사전자현미경(SEM, Seron: AIS2000C)를 이용하여 미세조직을 관찰하였으며, 보다 정밀한 표면 원소 분석을 하기 위하여 전자탐침미소분석시험(EPMA, Shimadzu: 1600)을 이용하여 관찰하였다.

제 3 절 X-선 회절시험

시험편의 결정상 구조 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석을 수행하였다. X-선 회절기(XRD, Rigaku: X'pert PRO MPD)를 이용하여 30도에서 80까지 스캔간격 0.02도로 유지시간 1s로 2 θ 스캔으로 수행하였다. X선은 CuK α (λ =1.54060) 타겟 조건으로 튜브 전압 40kV, 전류 30mA로 설정하였다.

제 4 절 자기적 특성 평가

최근 정형외과 및 신경외과 그리고 치과와 같은 의료기관에서 신체의 해부학적 및 환자를 진단하기 위하여 자기 공명 영상(MRI)기술이 중요한 진단 기술로 불리운다. 진단 시 임플란트, 본 플레이트 및 인공 관절뼈와 같은 금속생체재료에서 발생하는 자성에 의해 많은 문제점을 불러 일으킨다. 이러한 점을 분석 및 평가 하기 위하여 진동시료자력계(VSM, Lake shore: 74046)를 이용하여 합금의 주괴 시료를 이용하여 자기이력곡선을 얻어 측정값을 얻었다. 장비의 시료에 자기모멘트에 비례하는 유도자석은 전자석에 부착된 코일에서 얻었으며, 외부 전자석 장 측정을 통해 각 주괴 시료의 자기이력곡선과 자화율을 얻을 수 있었다. 이러한 자화율 측정을 위하여 각각의 조성의 시험편을 길이 6mm, 폭 3mm 그리고 두께 3mm로 가공 하여 분석을 실시하였다.

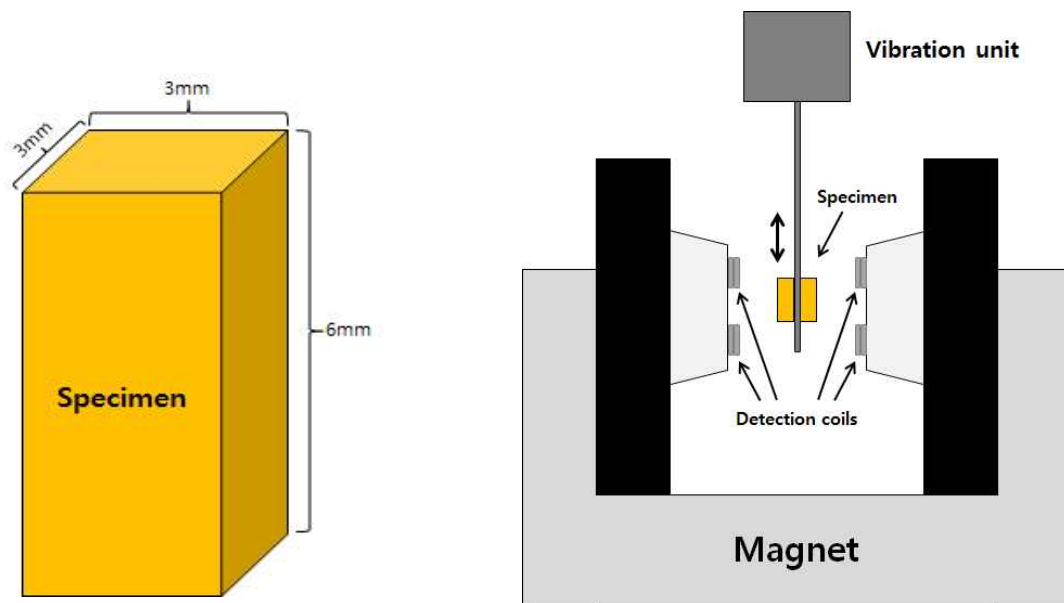


Figure. 3-2. Magnetic susceptibility test for specimen and schematic diagram

제 5 절 기계적 특성 평가

지르코늄기 합금원소 첨가에 따른 시험편의 기계적 특성 압축강도, 항복강도 및 탄성계수를 측정 평가하기 위해 만능시험기(UTM, Shimadzu: AG-20kNX)를 이용하여 압축시험을 실시하였다. 압축시험편은 3mm * 3mm * 6mm의 시험편을 제작하여 실온에서 1mm/min의 초기변형률 범위를 주어 응력-변형률 곡선을 얻어 평가하였다. 시험 후 주사전자현미경을 이용하여 파단면을 확인하였다.

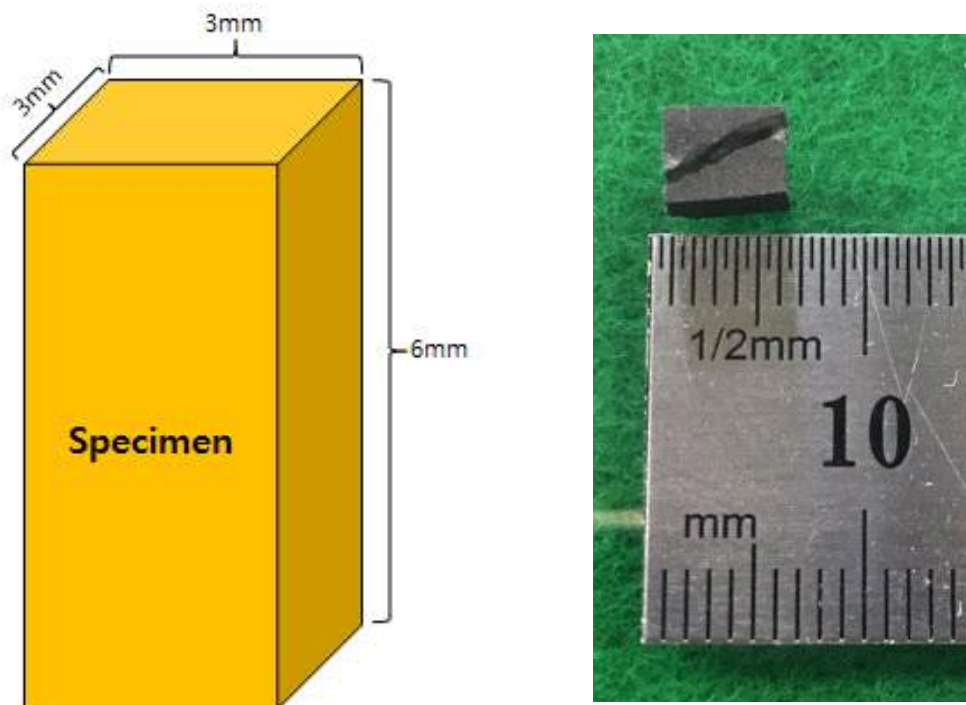


Figure. 3-3. Compressively tested zirconium specimen

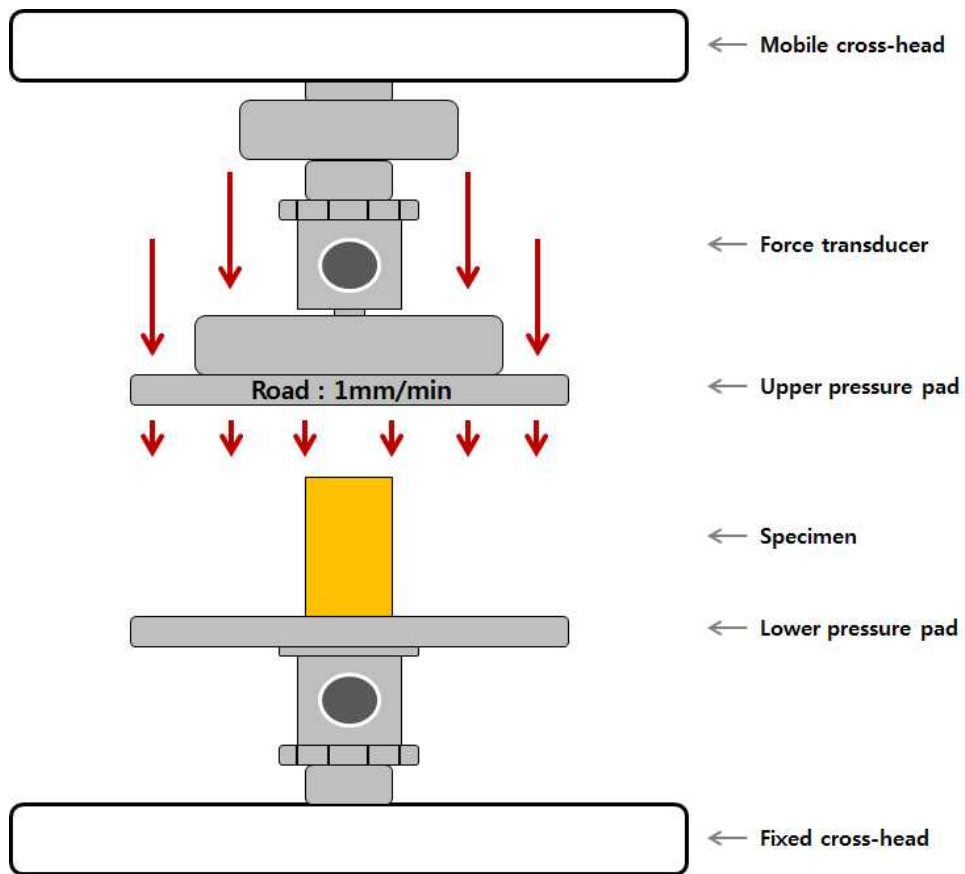


Figure. 3-4. Schematic diagram of Compressive tester

제 4 장 연구결과 및 고찰

제 1 절 Zircaloy4-xCu 합금

1. 미세구조 및 상 관찰

Fig 4-1. 에서는 Zircaloy4-Cu 합금의 미세조직사진을 나타내었다. Fig. 4-1(a)는 바스켓 위브와 라멜라의 미세구조를 갖는 a-Zr의 단상을 보인다. Zircaloy4-1%Cu 합금인 Fig. 4-1(b)에서는 층상의 미세구조가 더욱 뚜렷하며 층상간격이 더욱 커진 것을 확인할 수 있다. Fig. 4-1(c-e)에서 확인되는 미세조직인 다크그레이 상(Zr_2Cu)은 백색상(Zr)에 둘러싸여있는 구조이며, Cu의 첨가량의 증가에 따라 성장한다. 이러한 미세구조는 주사전자현미경 이미지를 통해 더욱 분명하게 확인할 수 있다.

Fig. 4-2은 각각의 조성별 주사전자현미경 사진을 나타내었다. Fig. 4-2(a)는 Zircaloy4만의 사진으로 층상 간격이 좁고 석출물들이 매우 작으며 방향성을 가지고 층간 계면에 존재하였다. Fig. 4-2(b)는 1%Cu가 함유된 것으로 층상간격은 더욱 크게 넓어지고 층간 계면에 매우 조대해진 석출상들이 관찰되었다. 5%Cu가 첨가 되면서 바스켓 위브 라멜라구조는 사라지고 Zr_2Cu 가 매우 조대한 공정상으로 경계지역에 길게 나타나고 기지 내에는 a-Zr외에도 Zr_2Cu 상이 공정상으로 존재하며 a-Zr+ Zr_2Cu 의 라멜라구조를 이루고 있다. 10%Cu가 첨가 되어 Zr_2Cu 영역은 더욱 확장되어 경계가 모두 연결되고 Zr 기지내의 층상구조도 소멸되면서 조대한 Zr_2Cu 공정상이 전체적으로 균일하게 분포하게 된다. 15%Cu에서는 Zr_2Cu 영역의 확대가 더욱 크로 Zr기지 내 Zr_2Cu 공정상은 기지의 중심에 주로 분포 하는 것으로 관찰되었다. Zr_2Cu 의 화학적 조성은 파장분산 분광 분석기를 통해 66.1Zr33.9Cu mol% 로 측정되었다.

Fig. 4-3.는 전자탐침 미소 분석시험을 이용하여 합금 내 표면에서의 원소 분포를 분석한 결과이다. Fig. 4-3(a)는 이차 전자 이미지로 밝은 흰색의 a-Zr+ Zr_2Cu 의 공정조직과 회색의 Zr_2Cu 부분이 구분되어진다. Fig. 4-3 (b~f)는 각각의 원소에 대해 매핑 분석한 결과로 이차전자 이미지에서 밝은 부분에 Zr이 분포하고 어두운 회색 부분에 Cu가 분포하여 Zr 기지부와 Zr_2Cu 상을 구분하는 것이 가능하다. 그리고 Fe와 Cr은 Zr 기지내에 분포하며 Sn 역시 Zr 기지내에 분산되어 있지만 국부적으로 Zr기지와 Zr_2Cu

부근의 경계영역으로 확산되어 분포하는 것으로 관찰되었다.

Fig. 4-4. 에서는 주조 된 Zircaloy4-Cu 합금의 XRD 프로파일을 보여준다. Cu를 첨가하지 않은 Zircaloy4에서는 α -Zr 상에 기인하는 피크만 존재함을 확인하였다. 그리고 Cu 첨가에 의해 38° 부근에 Zr_2Cu 회절 피크가 크게 관찰 되었으며, Cu의 함량이 증가함에 따라 피크의 강도도 증가함을 확인하였다. Zr_2Cu 상은 Cu 첨가에 따라 크게 증가하였고 15 질량% Cu에서 약 40% 면적 분율까지 증가한다.

2. 자기적 특성

Fig. 4-5. 에서는 Cu 첨가에 대한 Zircaloy4-Cu 합금의 자기민감도와 대표적인 상용 임플란트 재료 지르코늄 합금의 참고 문헌의 자기민감도를 보여주고 있다. 이 연구에서의 순 지르코늄의 자기민감도는 이전에 보고된 자기민감도와 동일한 수준의 자기민감도(10^{-6})를 나타내고 있다. 그러나 실험 결과에 따르면 1mass%의 Cu를 첨가함에 따라 자기민감도가 순 지르코늄에 비해 77%정도 감소함을 확인 하였다. Cu의 자기민감도는 매우 작고 음수값을 나타내기 때문에 Zircaloy4-Cu 합금의 자기민감도가 급격히 감소할 수 있다.[13] 그로 인해서 Cu의 함량이 더욱 증가 하더라도 자기민감도가 약간 감소한다. 이러한 이유는 초전도성 특성을 갖는 Zr_2Cu 상에 의한 영향이라 할 수 있다. 이러한 결과는 금속 생체재료의 자기적 성질에 의해 야기되는 인공물(artifact)을 제거할 수 있기 때문에 생체재료로서 매우 중요하고 매력적인 부분이다.

본 연구에서는 Fig. 4-5. 에 나타나듯이 기존에 보고된 생체재료 Ti-6Al-4V과 Co-Cr-Mo 합금에 비해 현저히 낮은 수준의 자기민감도를 갖는 합금임을 확인하였다. 반자성체 및 상자성체는 모두 외부 자기장이 나타날 때만 자기민감도를 보이기 때문에 비자성체로 간주된다. 합금 원소 Cu는 전형적인 반자성체 재료이기 때문에, 상당히 약한 자기적 성질을 갖으며 자속의 흐름을 방해하는 자기절연체라 할 수 있다. 유도된 자기 모멘트의 크기는 매우 작으며 인가된 자기장의 방향과 반대방향을 이루고 있다. 이와 대조적으로 Zr은 일반적인 상자성체 재료이며 외부 자기장이 없는 경우 외부 자기 모멘트 방향이 무질서하게 형성되며, 유도된 자기 모멘트의 크기 또한 상대적으로 작다. 인체 조직의 자기적 특성은 반자성체와 상자성체 재료 사이의 경계에 있다. 인체 조직의 자기민감도는 대략적으로 -9.05ppm 을 가지고 있다.[21,56] 그러나 Zr, Mo, Ti, Cr 그리고 Nb과 같은 상업화된 금속합금원소는 전형적인 상자성체 재료이며, 자기민

감도의 수준은 대략적으로 10^{-4} 값을 갖는다. 이러한 합금원소는 일반적인 금속 생체재료와 비교하였을 때 낮은 수준의 자기민감도 가지고 있으며, 이러한 합금과 인체 조직 사이에는 큰 차이점을 가지고 있다. 그러나 Cu의 자기민감도는 -9.63ppm 으로 매우 낮아 인체 조직과 매우 유사한 자기민감도를 갖는 전형적인 반자성체 재료이다. 따라서 이번 연구에서는 반자성체 재료와 상자성체 재료로 구성된 Zircaloy4-Cu 합금을 설계하고 제작하여 매우 낮은 수준의 자기민감도를 갖는 합금을 연구 하였다.

3. 기계적 특성

Fig. 4-6. 에서는 압축시험을 통한 Zircaloy4-Cu 합금의 응력-변형률 곡선을 나타내고 있다. Table. 4-1. 에서는 시험을 통해 얻은 데이터로부터 측정된 기계적 특성 값을 결과데이터를 나타내었다. Cu의 함량이 증가함에 따라 Zr_2Cu 상의 분율이 증가하여 압축강도와 연신율은 감소하지만 경도와 항복강도 값이 증가함을 알 수 있다. Zircaloy4-Cu 합금의 탄성계수는 전체적으로 18GPa-28GPa에 분포하며, 이러한 결과 값은 인체 뼈의 탄성계수(15-30GPa)값에 유사한 수준임을 확인할 수 있었다. 하지만 Cu첨가에 따른 탄성계수 값의 변화는 크지 않은 것으로 나타났다. 이로 인해서 탄성계수차로 생기는 응력차폐에 대한 효과를 극복 하는 것이 가능하다고 생각된다.

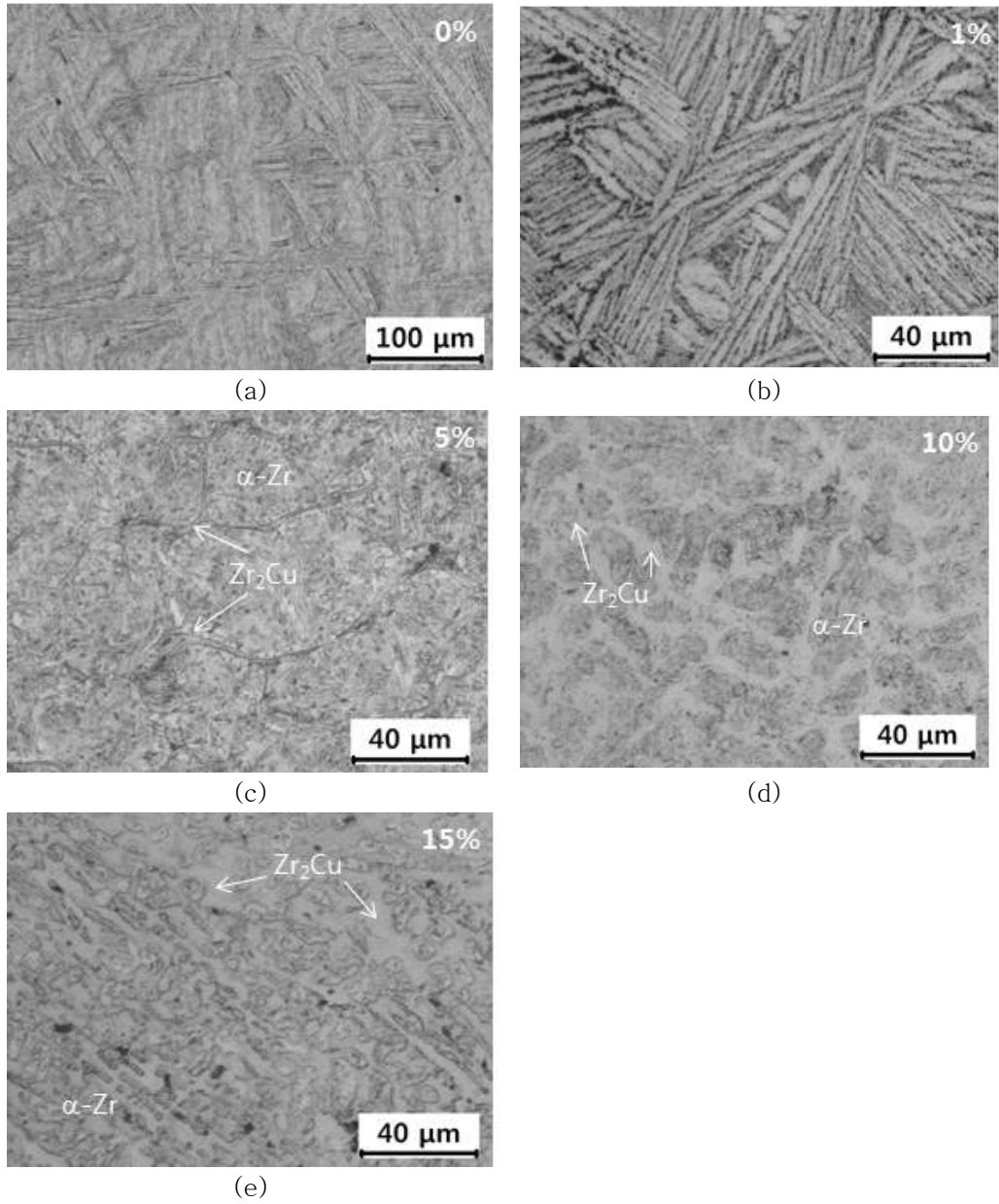


Figure. 4-1. Optical micrographs of Zircaloy4-xCu alloys; (a) Zircaloy4 (b) Zircaloy4-1%Cu, (c) Zircaloy4-5%Cu, (d) Zircaloy4-10%Cu and (e) Zircaloy4-15%Cu

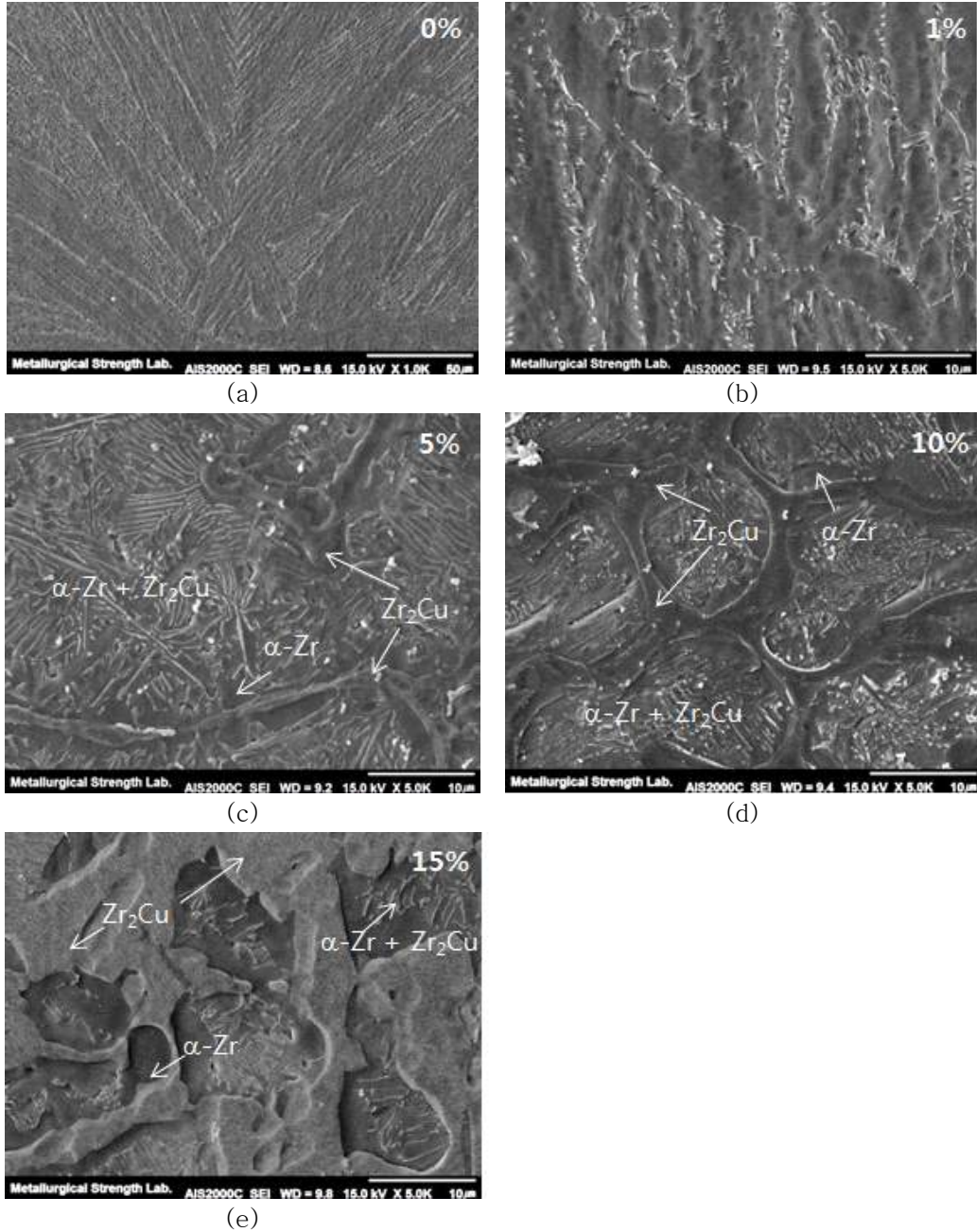


Figure. 4-2. SEM images of Zircaloy4-xCu alloys; (a) Zircaloy4, (b) Zircaloy4-1%Cu, (c) Zircaloy4-5%Cu, (d) Zircaloy4-10%Cu and (e) Zircaloy4-15%Cu

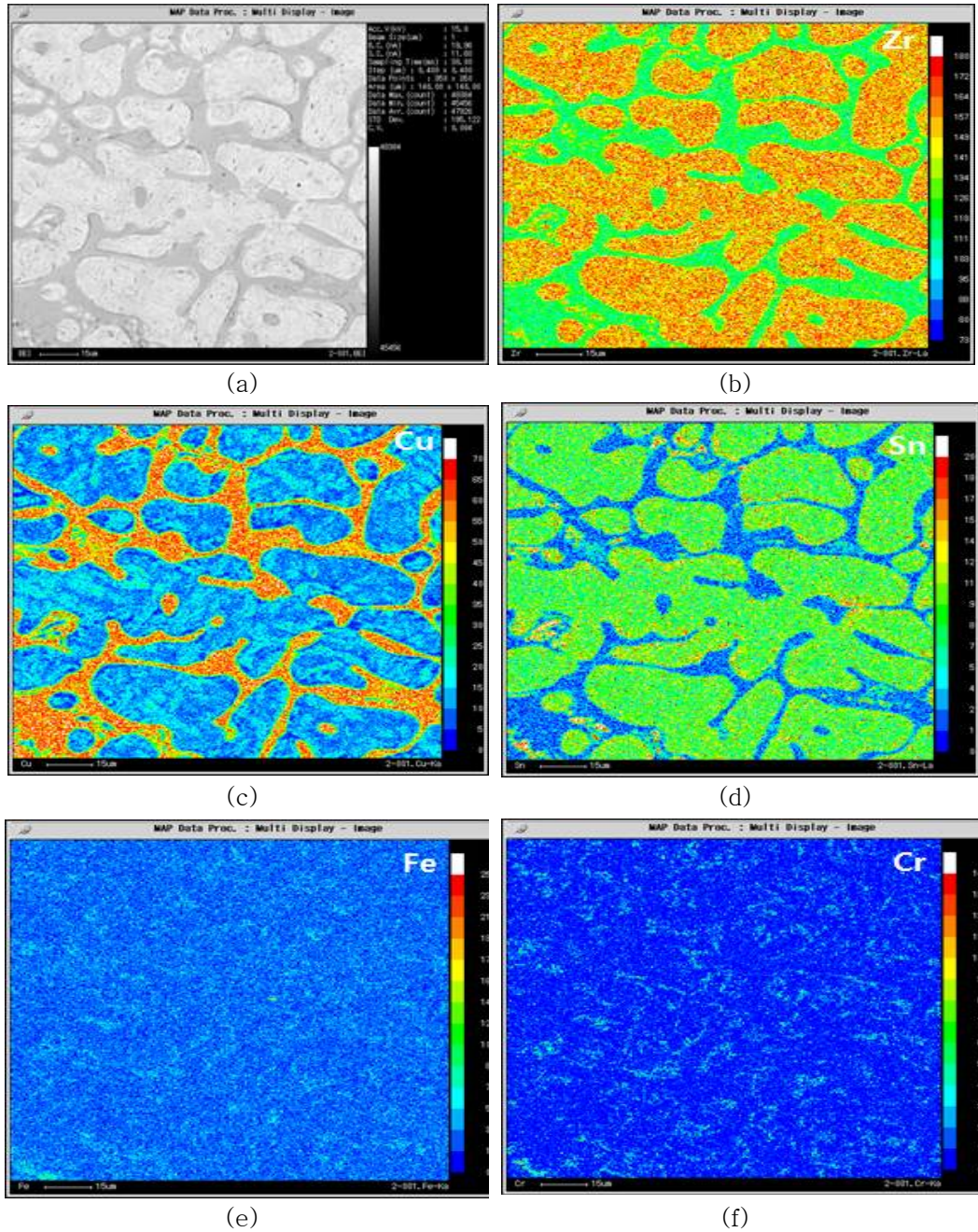


Figure. 4-3. Electron probe micro-analyzer image of Zircaloy4-5%Cu alloys; (a) BSE image, (b) Zr (c) Cu, (d) Sn, (e) Fe and (f) Cr

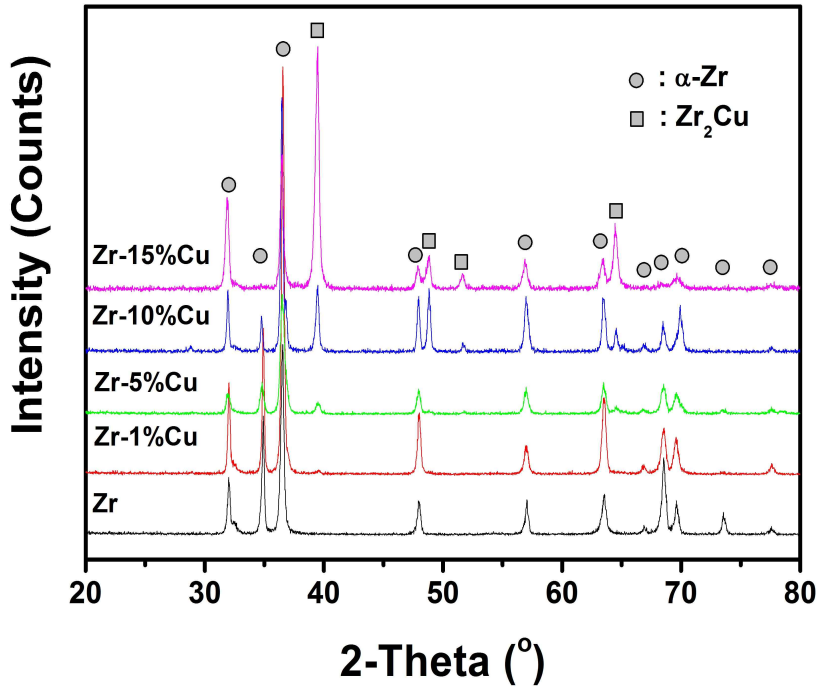


Figure. 4-4. X-ray diffraction profiles of as-cast Zircaloy4-xCu alloys, which shows the dual phases

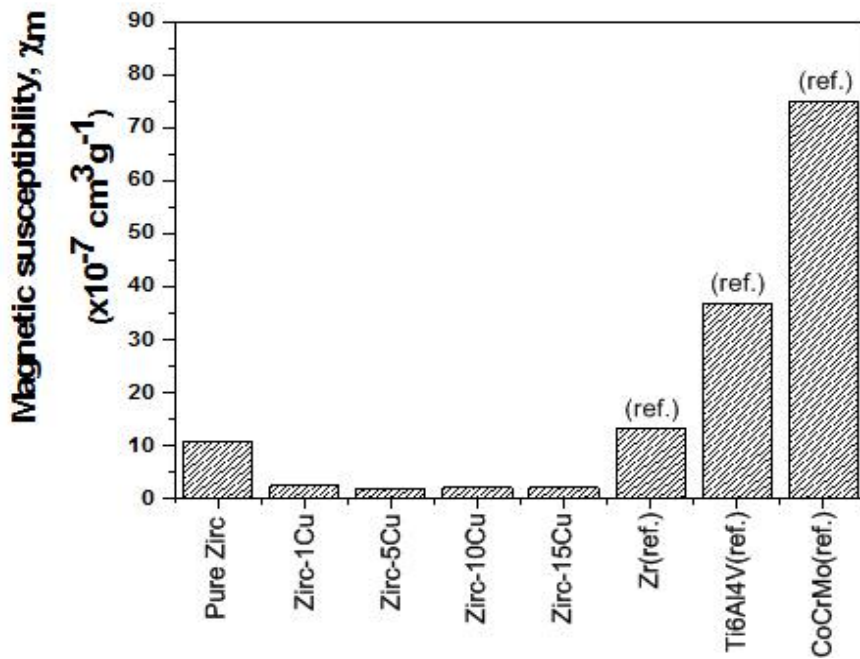


Figure. 4-5. Magnetic susceptibility of the as-cast Zircaloy4-xCu alloys and other reference alloys

Table. 4-1. Mechanical properties of Zircaloy4-xCu alloys

Specimen	Compressive strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)	Elastic modulus (GPa)	Elastic energy (MJ/m ³)
Pure Zirc	1368	432	34.8	17.2	5.4
Zircaloy4-1Cu	1339	581	33	23	7.3
Zircaloy4-5Cu	1179	583	25.4	24.6	6.9
Zircaloy4-10Cu	1147	535	18.1	24.1	5.9
Zircaloy4-15Cu	1088	511	14.1	17.9	7.3

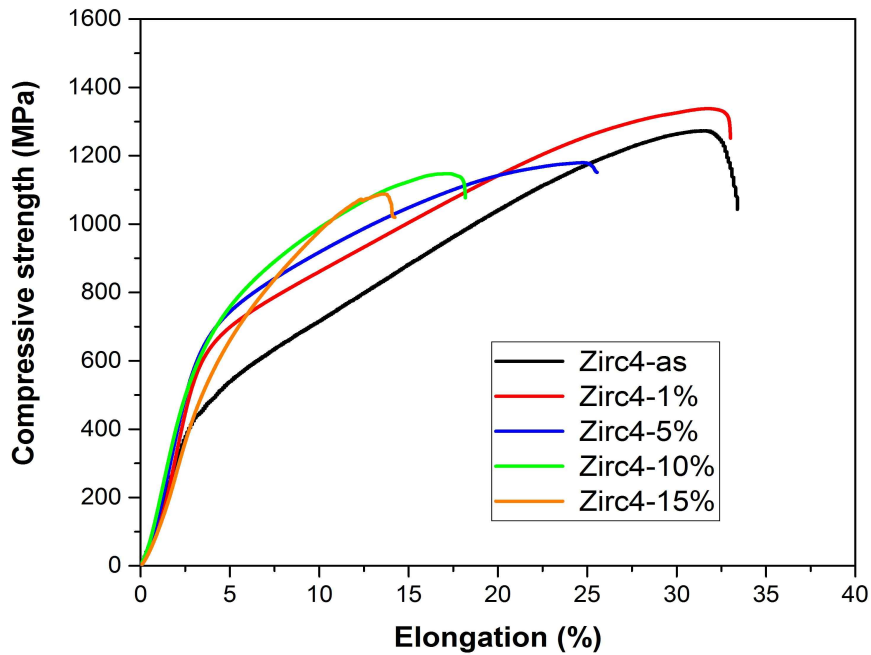


Figure. 4-6. Compressive stress-strain curves of the Zircaloy4-xCu alloys

제 2 절 Zr-xCu 이원계 합금

1. 미세구조 및 상 관찰

Fig. 4-7. 에서는 Zr-Cu 이원계 합금의 미세조직사진을 나타낸다. Zr은 Fig 4-7(a)에서 나타나듯이 바스켓 위브와 라멜라의 미세구조를 갖는 a-Zr의 단상을 보이며, Zr-Cu 합금인 Fig. 4-7(b)에서는 라멜라 층상간격이 더욱 커져 미세구조가 뚜렷하게 보이는 것을 확인할 수 있다. Fig. 4-7(c-e)에서 확인되는 미세조직인 회색영역은 a-Zr 상, 백색 영역은 조대한 공정 Zr_2Cu 상이며, 백색영역의 상은 Cu의 첨가량의 증가에 따라 증가한다.

이러한 미세구조는 Fig 4-8. 주사전자현미경 이미지를 통해 더욱 분명하게 확인할 수 있다. Fig. 4-8(a) As-cast Zr의 이미지로 층상간격이 좁고 방향성을 가진 바스켓위브 조직을 나타내고 있다. Fig. 4-8(b)에서는 1%Cu를 첨가한 이미지이며 층상계면의 간격이 넓어졌으며 층상계면에 조대한 석출상이 존재하였다. Fig. 4-8(c-e) Cu의 첨가 함량이 증가함에 따라 바스켓 위브상과 라멜라 구조가 소멸되며, Zr_2Cu 금속간 화합물 영역이 확대되며 조대해짐을 확인하였다. 그리고 Zr 기지내 라멜라 층상조직이 나타나는데 이는 a-Zr + Zr_2Cu 의 공정조직으로 판단된다. 이러한 미세조직 관찰을 통하여 Zr_2Cu 상은 입계에 분포한다는 것을 확인 하였으며, 결정립 경계 영역의 에너지가 내부 결정립의 에너지보다 높기 때문에 Cu 원자는 결정립계 영역쪽으로 확산하여 금속간 화합물 Zr_2Cu 를 형성 할 수 있다. 그리고 라멜라 공석상을 입계 근처에서 명확하게 관찰할 수 있다.

이를 보다 정량적인 분석을 위하여 Fig. 4-9. 에서는 EPMA를 이용한 이미지 스캔을 실시하였다. 위의 미세조직 사진에서 보여지는 두 가지의 상을 확인 하였으며, Fig 4-9(a)의 Zr-1Cu 합금의 합금 맵핑 이미지에서는 라멜라 구조의 상과 바스켓위브 상을 확인 하였으며, Fig. 4-10(b) Zr-7%Cu 합금에서는 a-Zr과 Zr_2Cu 두가지 상이 존재함을 확인 하였다. 특히 Zr기지의 입내로 Cu가 분포하고 있는 것은 이미 언급한대로 입내에는 a-Zr + Zr_2Cu 의 공정조직에 의한 Zr_2Cu 분간을 나타낸다고 볼 수 있다. Zr_2Cu 공정상은 계면을 모두 둘러서 원형으로 존재하고 기지부인 a-Zr에는 a-Zr + Zr_2Cu 의 공정상이 관찰되었다.

Fig. 4-11. 에서는 주조 된 Zr-Cu 이원계 합금의 XRD 프로파일을 보여준다. Cu를 첨

가하지 않은 Zr에서는 α -Zr 상에 기인하는 피크만 존재함을 확인하였다. 그리고 Cu 첨가에 의해 38° 부근에 높은 Zr_2Cu 회절 피크가 관찰 되었으며, Cu의 함량이 증가함에 따라 피크의 강도도 증가함을 확인하였다. 이러한 금속간 화합물은 정방정계 $MoCu_2$ 형 구조를 갖는다. 이러한 이미지 분석을 통하여 Zr_2Cu 상의 분율을 정량적으로 평가 하였다.

2. 자기적 특성

Fig. 4-12. 에서는 Cu 첨가에 대한 Zircaloy4-Cu 합금의 자기민감도와 대표적인 상용 임플란트 재료 지르코늄 합금의 참고 문헌의 자기민감도를 보여주고 있다. 이 연구에 서의 순 지르코늄의 자기민감도는 이전에 보고된 자기민감도와 동일한 수준의 자기민감도(10^{-6})을 나타내고 있다. 그러나 실험 결과에 따르면 1mass%의 Cu를 첨가함에 따라 자기민감도가 순 지르코늄에 비해 77%정도 감소함을 확인 하였다. Cu의 자기민감도는 매우 작고 음수값을 나타내기 때문에 Zircaloy4-Cu 합금의 자기민감도가 급격히 감소할 수 있다.[21,56] 그로 인해서 Cu의 함량이 더욱 증가 하더라도 자기민감도가 약간 감소한다. 이러한 이유는 초전도성 특성을 갖는 Zr_2Cu 상에 의한 영향이라 할 수 있다. 이러한 결과는 금속 생체재료의 자기적 성질에 의해 야기되는 인공물(artifact)을 제거할 수 있기 때문에 생체재료로서 매우 중요하고 매력적인 부분이다.

본 연구에서는 Fig. 4-12. 에 나타나듯이 기존에 보고된 생체재료에 비해 현저히 낮은 수준의 자기민감도를 갖는 합금임을 확인하였다. 반자성체 및 상자성체는 모두 외부 자기장이 나타날 때만 자기민감도를 보이기 때문에 비자성체로 간주된다. 합금 원소 Cu는 전형적인 반자성체 재료이기 때문에, 상당히 약한 자기적 성질을 갖으며 자속의 흐름을 방해하는 자기절연체라 할 수 있다. 유도된 자기 모멘트의 크기는 매우 작으며 인가된 자기장의 방향과 반대방향을 이루고 있다. 이와 대조적으로 Zr은 일반적인 상자성체 재료이며 외부 자기장이 없는 경우 외부 자기 모멘트 방향이 무질서하게 형성되며, 유도된 자기 모멘트의 크기 또한 상대적으로 작다. 인체 조직의 자기적 특성은 반자성체와 상자성체 재료 사이의 경계에 있다. 인체 조직의 자기민감도는 대략적으로 -9.05ppm 을 가지고 있다.[14] 그러나 Zr, Mo, Ti, Cr 그리고 Nb과 같은 상업화된 금속합금원소는 전형적인 상자성체 재료이며, 자기민감도의 수준은 대략적으로 10^{-4} 값을 갖는다. 이러한 합금원소는 일반적인 금속 생체재료와 비교하였을 때 낮은 수준

의 자기민감도 가지고 있으며, 이러한 합금과 인체 조직 사이에는 큰 차이점을 가지고 있다. 그러나 Cu의 자기민감도는 -9.63ppm 으로 매우 낮아 인체 조직과 매우 유사한 자기민감도를 갖는 전형적인 반자성체 재료이다. 따라서 이번 연구에서는 반자성체 재료와 상자성체 재료로 구성된 Zircaloy4-Cu 합금을 설계하고 제작하여 매우 낮은 수준의 자기민감도를 갖는 합금을 연구 하였다.

3. 기계적 특성

Fig. 4-13. 에서는 압축시험을 통한 Zr-Cu 이원계 합금의 응력-변형률 곡선을 나타내고 있다. Table 4-2. 에서는 시험을 통해 얻은 데이터로 기계적 특성 평가표를 나타내었다. Cu의 함량이 증가함에 따라 Zr_2Cu 상이 증가의 영향으로 압축강도와 연신율은 감소하지만 경도와 탄성계수 값이 증가함을 알 수 있다. Zr-Cu 이원계 합금의 탄성계수는 $19\text{GPa}-21\text{GPa}$ 에 분포하며, 이러한 결과 값은 인체의 뼈의 탄성계수($18-30\text{GPa}$)값에 동일하다는 것을 확인할 수 있었다. 이로 인해서 탄성계수차로 생기는 응력차폐에 대한 효과를 극복 하는 것이 가능하다고 생각된다.

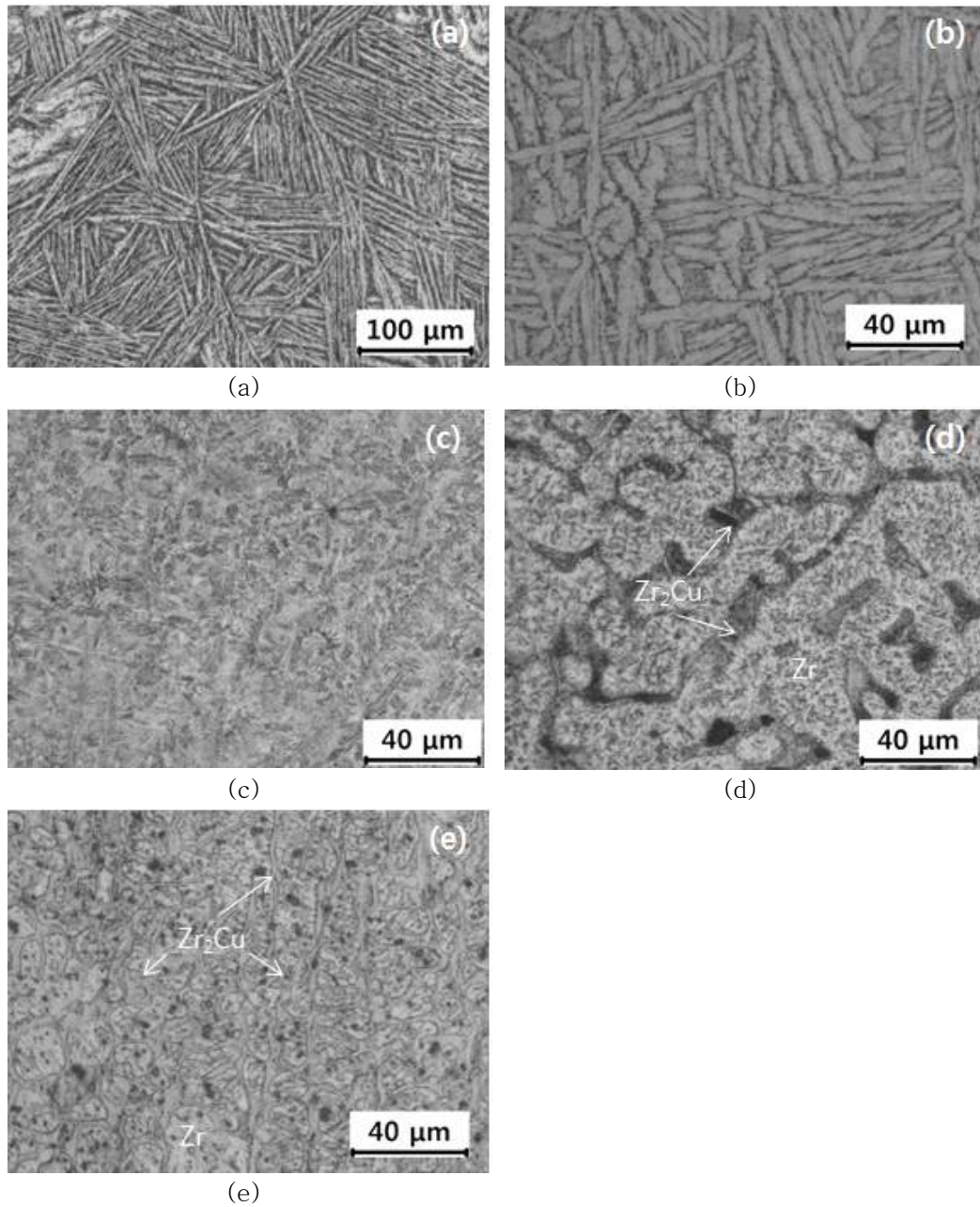


Figure. 4-7. Optical micrographs of Zr-xCu binary alloy; (a) As-cast Zr, (b) Zr-1Cu, (c) Zr-4Cu, (d) Zr-7Cu and (e) Zr-10Cu

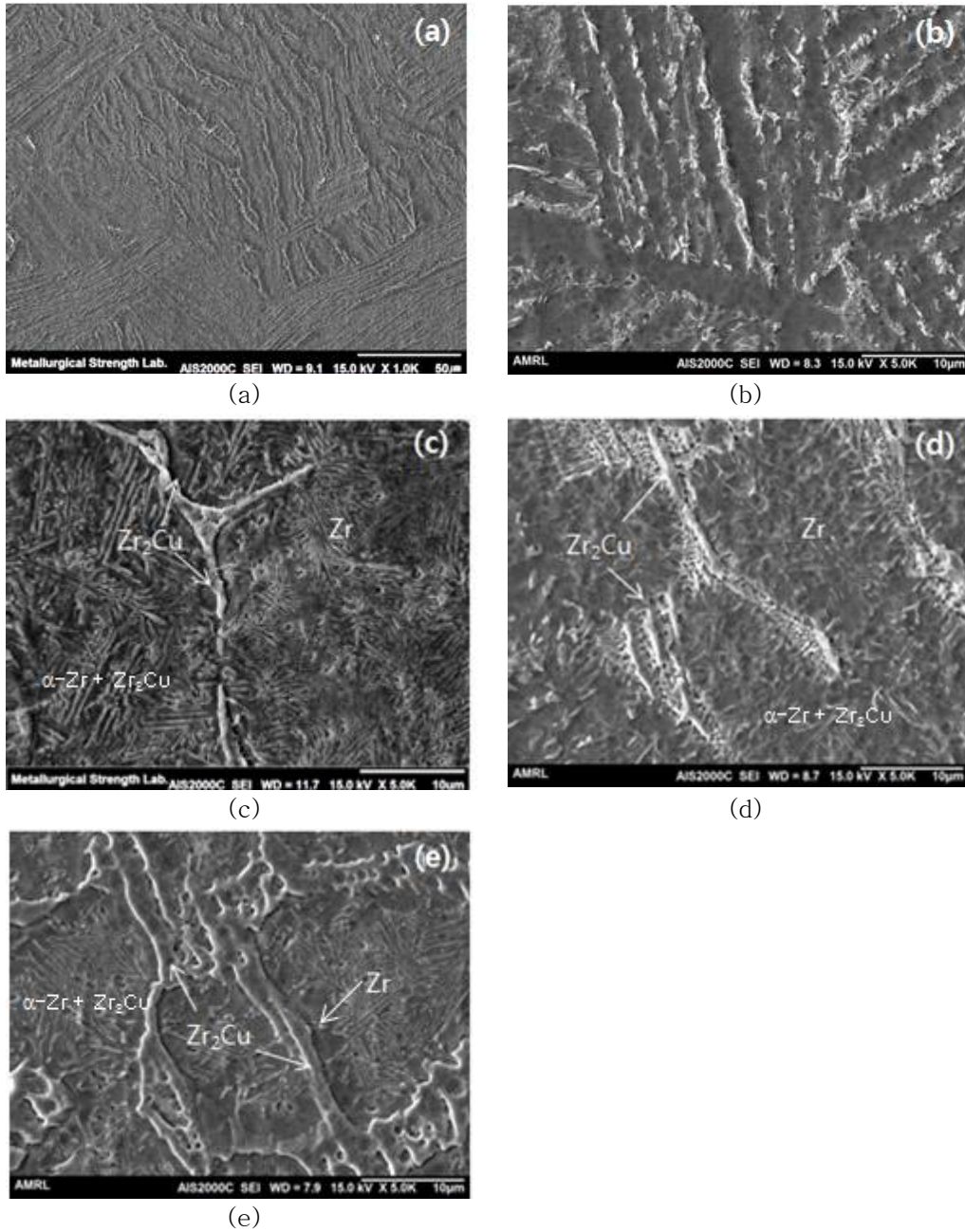
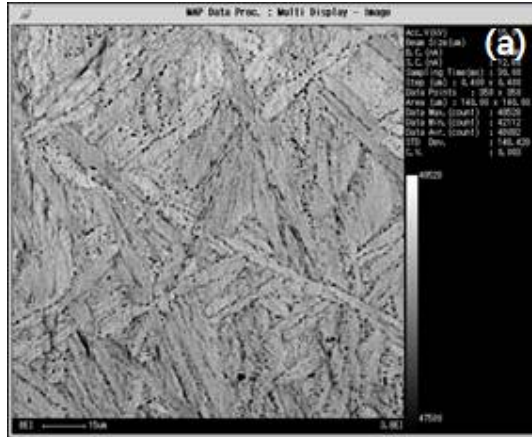
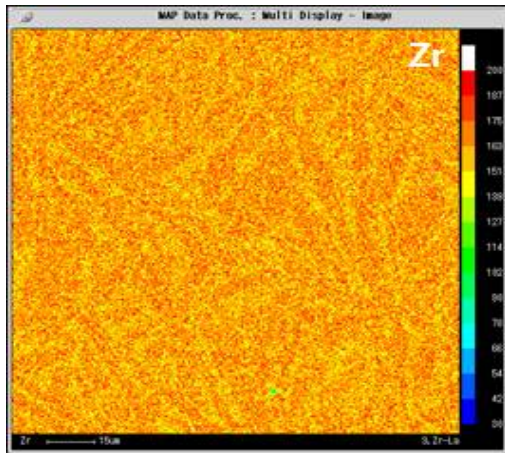


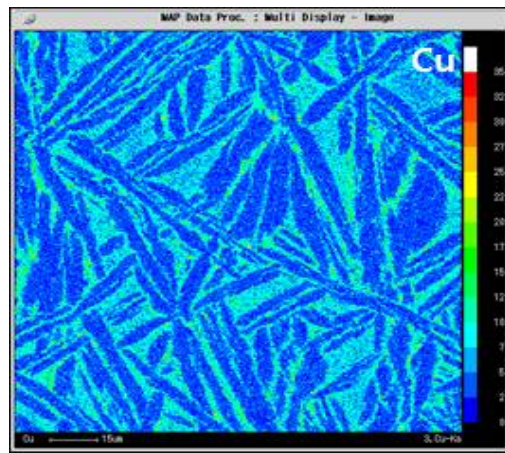
Figure. 4-8. SEM images of Zr-xCu binary alloy; (a) As-cast Zr, (b) Zr-1Cu, (c) Zr-4Cu, (d) Zr-7Cu and (e) Zr-10Cu



(a)

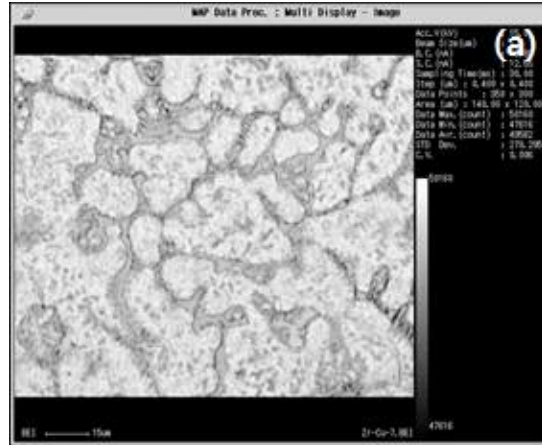


(b)

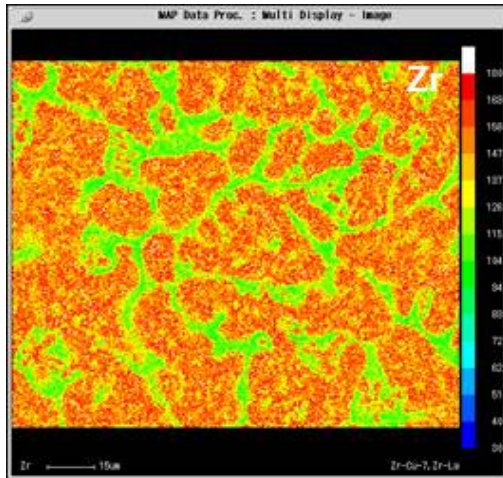


(c)

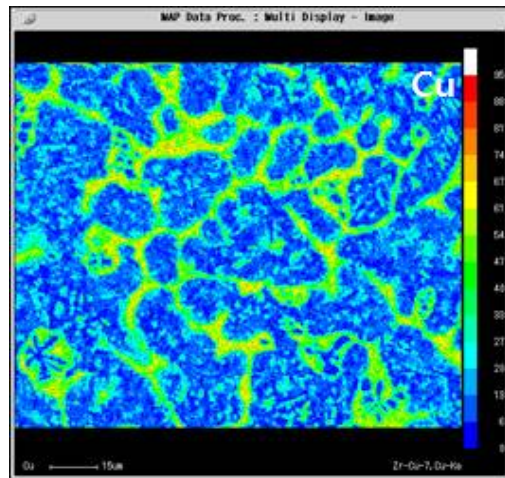
Figure. 4-9. Electron probe micro-analyzer image of Zr-xCu binary alloys; (a) Zr-1Cu



(a)



(b)



(c)

Figure. 4-10. Electron probe micro-analyzer image of Zr-xCu binary alloys; (a) Zr-7Cu

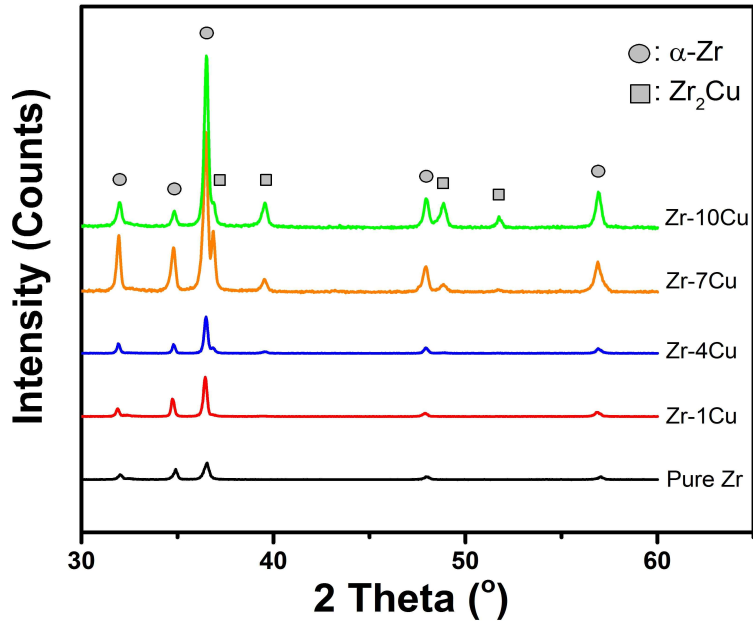


Figure. 4-11. X-ray diffraction profiles of as-cast Zr-xCu binary alloys, which shows the dual phases

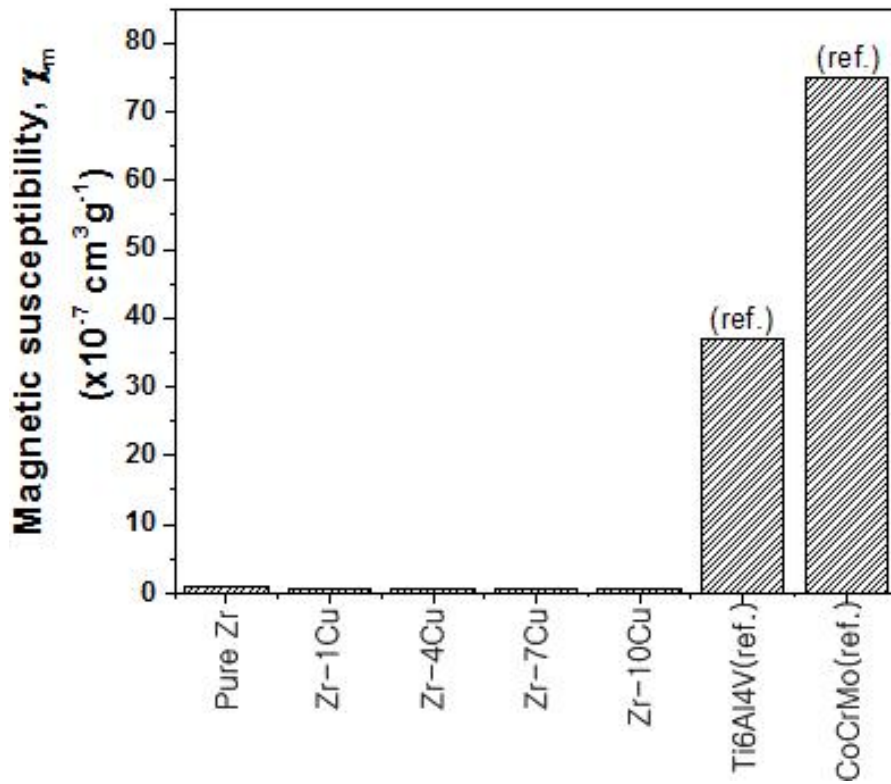


Figure. 4-12. Magnetic susceptibility of the as-cast Zr-xCu binary alloys and other reference alloys

Table. 4-2. Mechanical properties of Zr-xCu binary alloys

Zr-x%Cu	1Cu	2Cu	3Cu	4Cu	5Cu	6Cu	7Cu	8Cu	9Cu	10Cu
Compressive strength (MPa)	1402	1351	1475	1411	1389	1441	1291	1201	1336	1314
Yield strength (MPa)	527	514	518	552	563	528	526	516	520	517
Elongation (%)	42.9	32.5	40.3	32.9	30.9	28.7	16.4	22.3	25.6	19.3
Elastic modulus (GPa)	20	19.9	19.3	20.5	20.2	19.5	20.0	20.3	20.5	19.9
Elastic energy (MJ/m ³)	6.94	6.64	6.95	7.43	7.85	7.15	6.92	6.56	6.60	6.76
Hardness (HV)	199	239	235	233	244	238	242	248	251	247

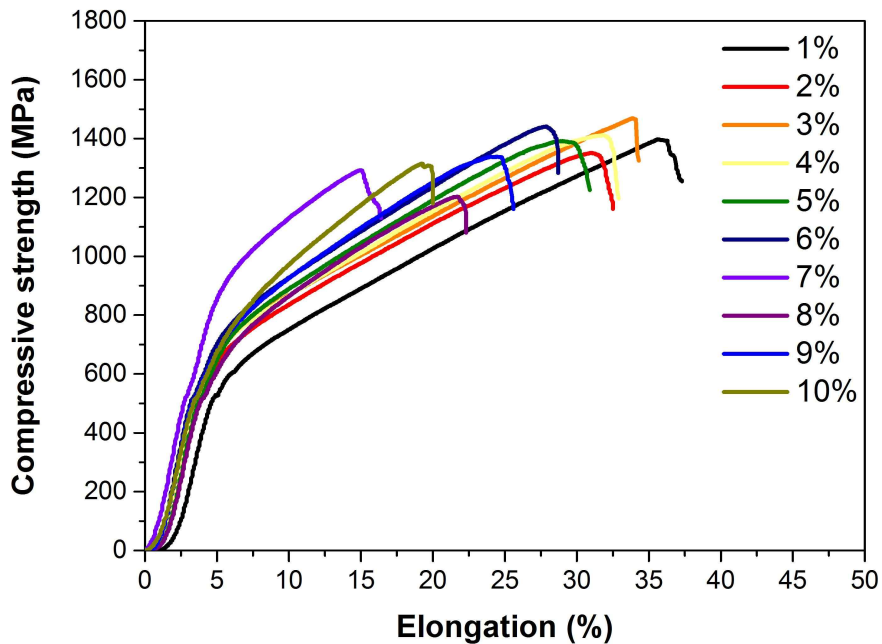


Figure. 4-13. Compressive Curve stress-strain Curves of the Zr-xCu binary alloys

제 3 절 Zr-xSi 이원계 합금

1. 미세구조 및 상 관찰

Fig. 4-14. 에서는 Zr-Si 이원계 합금의 미세조직사진을 나타낸다. As-cast Zr은 Fig. 4-14.(a)에서 나타나듯이 바스켓 위브와 라멜라의 미세구조를 갖는 a-Zr의 단상을 보이며, Zr-1%Si 합금인 Fig. 4-14.(b)에서는 라멜라구조와 바스켓 위브 구조가 사라지고 수지상정의 미세구조를 확인할 수 있다. Fig. 4-14.(c-e)에서는 a-Zr기지와 판상의 Zr_2Si 금속간 화합물을 확인 하였으며, Si 함량이 증가함에 따라 Zr_2Si 금속간 화합물의 영역이 확장됨을 확인하였다. 이러한 미세구조는 주사전자현미경 이미지를 통해 더욱 분명하게 확인할 수 있다.

Fig. 4-15.는 각각 Si첨가에 따른 조성별 주사전자현미경 사진을 나타내었다. Fig. 4-15(a)는 As-cast Zr의 이미지로 좁은 층상 간격과 방향성을 가지고 있으며, 매우 작은 석출물이 존재한다. Fig. 4-15(b)는 1% Si이 함유된 이미지로 Zr 기지를 확인할 수 있으며, Zr + Zr_2Si 이 입계부분에 석출상으로 나타남을 확인하였다. Fig. 4-15(c)는 4% Si이 첨가됨에 따라 수지상정의 구조가 사라지고 조대한 판상의 Zr_2Si 화합물이 형성되며 Zr 기지에 Zr + Zr_2Si 의 이차 석출상을 확인하였다. Fig. 4-15(d-e)의 7%, 10% Si이 첨가되어 Zr_2Si 의 화합물의 영역이 확대되며 판상의 화합물상이 구상화 되어짐을 확인하였다.

Fig. 4-16.는 전자탐침미소분석시험을 이용하여 합금 내 표면에서의 원소분포를 분석한 결과이다. Fig. 4-16(a-c)는 Zr-1Si 합금을 맵핑한 이미지이다. Fig. 4-16(a)는 이차전자 이미지로 밝은 영역의 Zr 기지부와 회색 영역의 Zr_2Si 부분이 구분되어진다. Fig. 4-16(b)는 Zr 원소를 맵핑한 결과로 기지에 Zr기지와 Zr_2Si 화합물 영역에 균일하게 분포함을 확인 하였으며, Fig. 4-16.(c)의 Si 원소 맵핑 이미지에서는 Si이 화합물 영역에 집중적으로 분포함을 확인하였다. Fig. 4-17(a-c)는 Zr-4%Si 합금을 맵핑하였으며, Fig. 4-17(a)는 이차전자 이미지로 밝은 영역의 Zr 기지부와 회색 영역의 Zr_2Si 부분이 구분되어진다. Fig. 4-17(b) Zr 원소 맵핑 결과로 모든 영역에 균일하게 Zr이 분포함을 확인하였으며, Fig. 4-17(c) Si 원소 맵핑 이미지에서는 Si가 Zr_2Si 화합물 영역과 기지 내 Zr + Zr_2Si 구간에 분포함을 확인하였지만, 화합물 경계 구간에서는 Si가 존재하지 않음을 관찰하였다.

Fig. 4-18.에서는 주조 된 Zr-Si 이원계 합금의 XRD 프로파일을 보여준다. Si를 첨가하지 않은 Zr에서는 α -Zr 상에 기인하는 피크만 존재함을 확인하였다. 그리고 Si 첨가에 의해 35° 부근에서 Zr_2Si 회절 피크가 높게 관찰 되었으며, Si의 함량이 증가함에 따라 피크의 강도도 증가함을 확인하였다. 이러한 이미지 분석을 통하여 Zr_2Si 상의 분획을 정량적으로 평가 하였다.

2. 자기적 특성

Fig. 4-19. 에서는 Si 첨가에 대한 Zr-Si 이원계 합금의 자기민감도를 보여주고 있다. 이 연구에서의 순 지르코늄의 자기민감도는 이전에 보고된 자기민감도와 동일한 수준의 자기민감도(10^{-6})을 나타내고 있다.[22,56] 현재 대표적인 상업용 생체재료인 Ti의 자화율($3.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)[21]값이 Zr-1Siwt%의 실리콘을 함유한 시험편은 순 지르코늄의 자화율 값보다는 다소 높게 나왔지만, 실리콘 함량이 증가함에 따라 자화율이 감소함을 보였으며, Zr-10Siwt%의 실리콘 함유한 시험편에서는 순 지르코늄의 1/3 수준의 자화율을 얻었다, 이러한 결과 값은 현재 상업용 생체재료로 사용되는 Ti합금과 비교하였을 때 약1/10 수준의 자화율을 가지고 있다. 이러한 결과는 금속 생체재료의 자기적 성질에 의해 야기되는 인공물(artifact)을 제거할 수 있기 때문에 생체재료로서 매우 중요하고 매력적인 부분이다. 본 연구에서는 Fig 6. 에 나타나듯이 기존에 보고된 생체재료에 비해 현저히 낮은 수준의 자화율을 갖는 합금임을 확인하였으며, Zr-Si 이원계 합금이 Ti 합금보다 우수한 특성을 가져 MRI 진단 시 인공물 발생을 효과적으로 감소시킬 수 있음을 나타낸다. 그러나 Zr, Mo, Ti, Cr 그리고 Nb과 같은 상업화된 금속 합금원소는 전형적인 상자성체 재료이며, 자기민감도의 수준은 대략적으로 10^{-4} 값을 갖는다. 이러한 합금원소는 일반적인 금속 생체재료와 비교하였을 때 낮은 수준의 자기민감도 가지고 있으며, 이러한 합금과 인체 조직 사이에는 큰 차이점을 가지고 있다. 따라서 이번 연구에서는 반자성체 재료와 상자성체 재료로 구성된 Zr-Si 이원계 합금을 설계하고 제작하여 매우 낮은 수준의 자기민감도를 갖는 합금을 연구 하였다.

3. 기계적 특성

Fig. 4-20. 에서는 압축시험을 통한 Zr-Si 이원계 합금의 응력-변형률 곡선을 나타내고 있다. Table 4-3. 에서는 시험을 통해 얻은 데이터로 기계적 특성 평가표를 나타내었다. Si의 함량이 증가함에 따라 Zr_2Si 상이 증가의 영향으로 압축강도와 연신율은 감소하지만 경도와 탄성계수 값이 증가함을 알 수 있다. 이러한 영향은 Si원소가 결정립계 영역으로 확산되어 고용강화 효과에 의한 결과이다. Zr-Si 이원계 합금의 탄성계수는 22GPa-33GPa에 분포하며, 이러한 결과 값은 인체의 뼈의 탄성계수(18-30GPa)값에 동일하다는 것을 확인할 수 있었다. 이로 인해서 탄성계수차로 생기는 응력차폐에 대한 효과를 극복 하는 것이 가능하다고 생각된다.

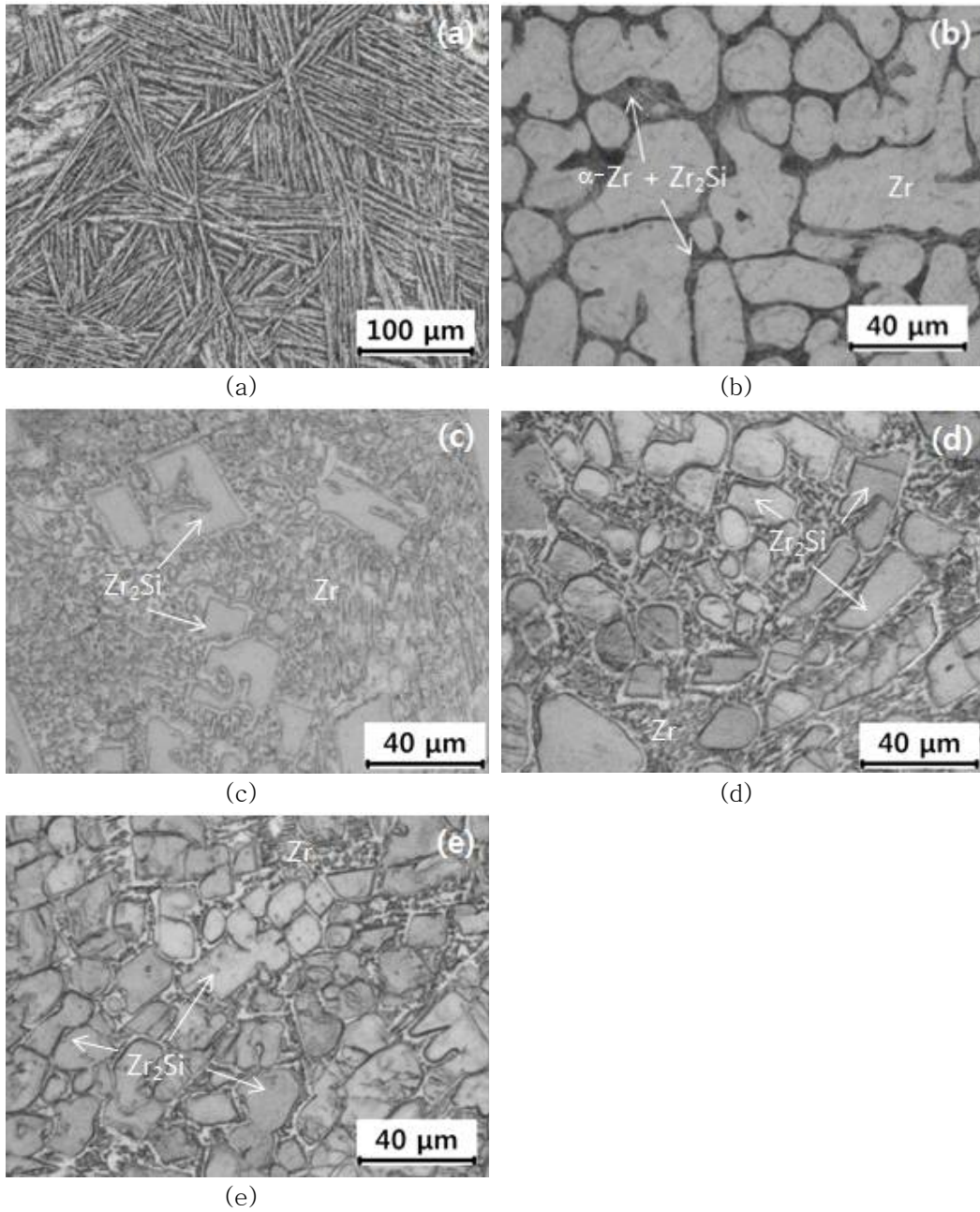


Figure. 4-14. Optical micrographs of Zr-xSi binary alloy; (a) As-cast Zr, (b) Zr-1Si, (c) Zr-4Si, (d) Zr-7Si and (e) Zr-10Si

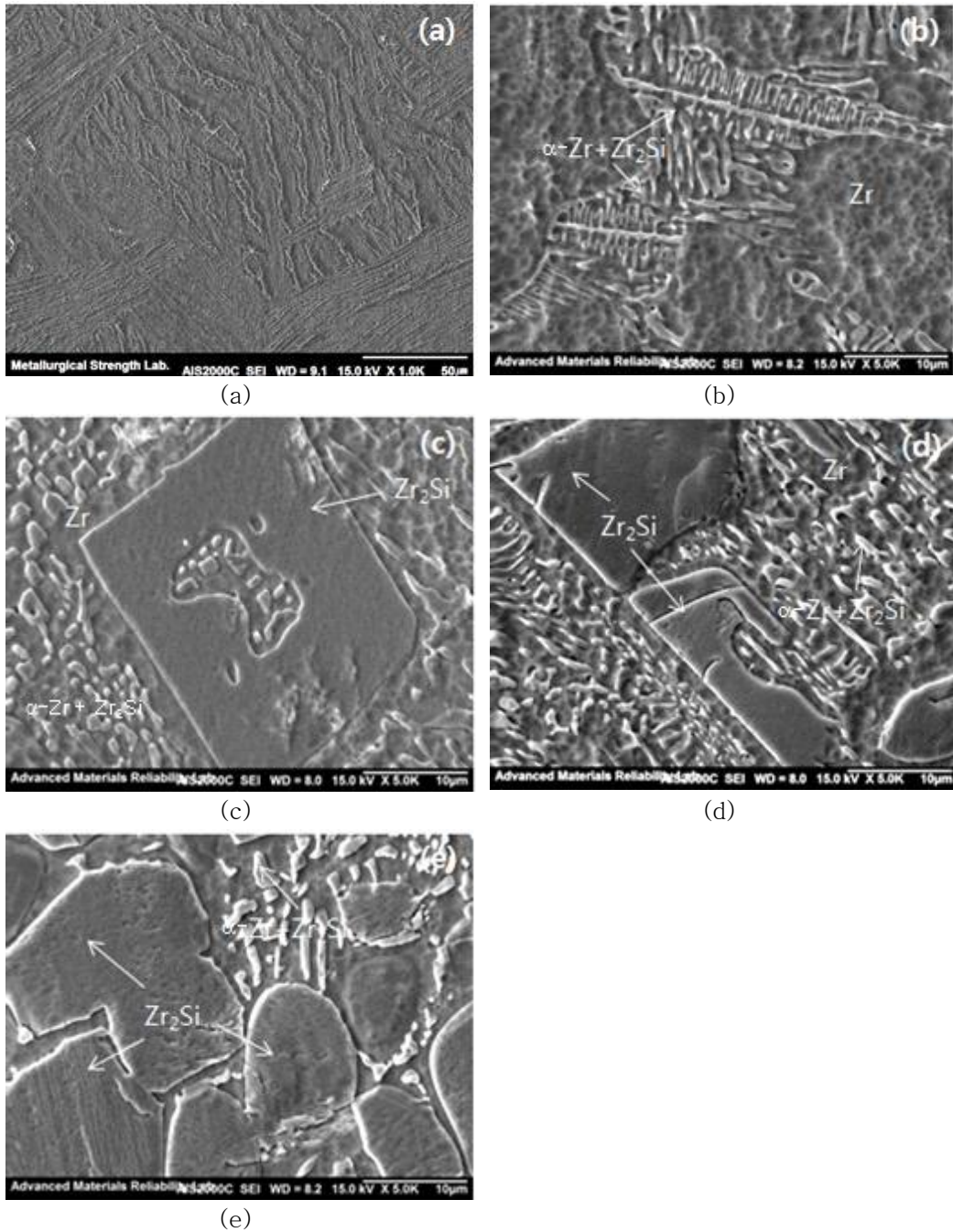
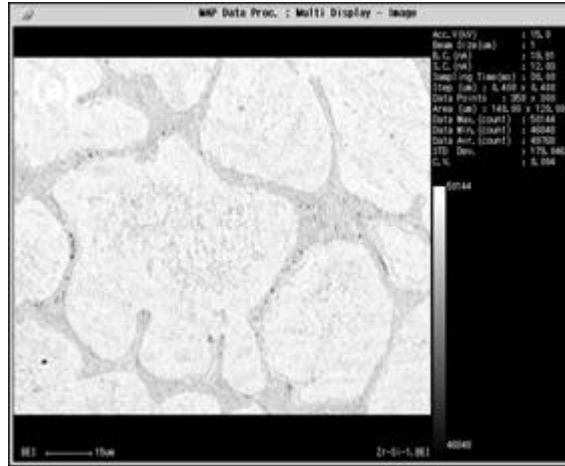
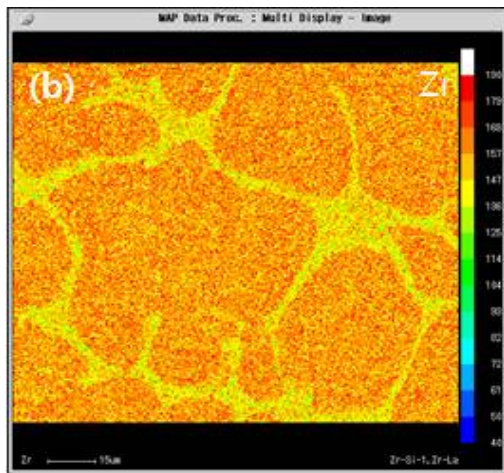


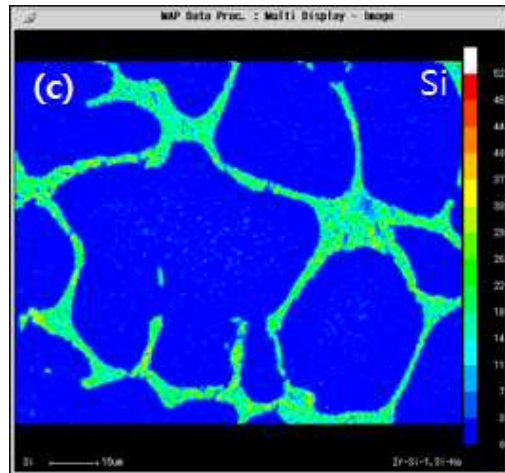
Figure. 4-15. SEM images of Zr-xSi binary alloy; (a) As-cast Zr, (b) Zr-1Si, (c) Zr-4Si, (d) Zr-7Si and (e) Zr-10Si



(a)



(b)

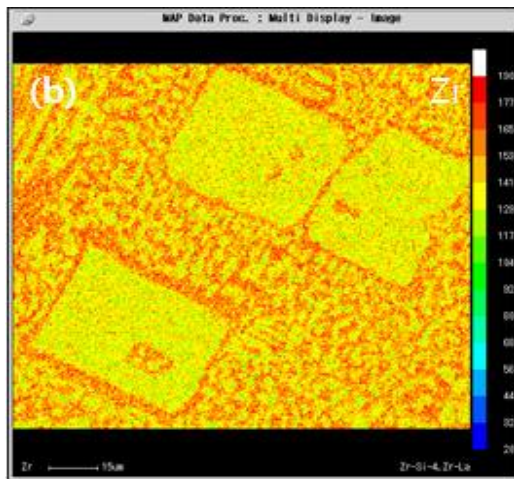


(c)

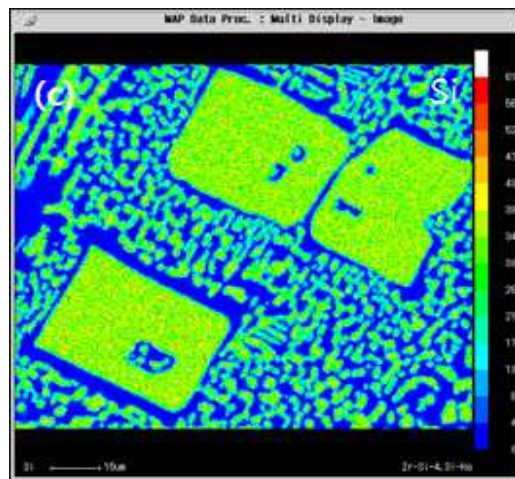
Figure. 4-16. Electron probe micro-analyzer image of Zr-1%Si binary alloys; (a) BSE (b) Zr and (c) Si



(a)



(b)



(c)

Figure. 4-17. Electron probe micro-analyzer image of Zr-4%Si binary alloys; (a) BSE, (b) Zr and (c) Si

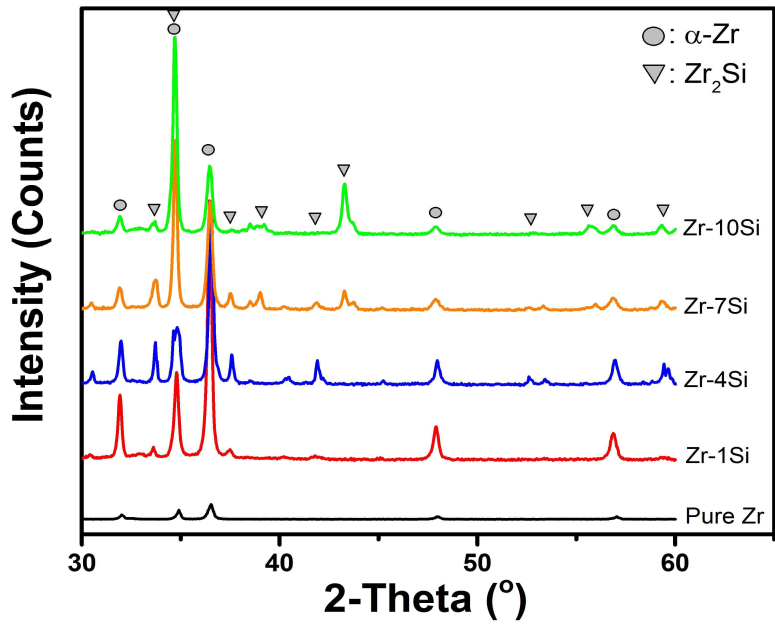


Figure. 4-18. X-ray diffraction profiles of as-cast Zr-xSi binary alloys, which shows the dual phases

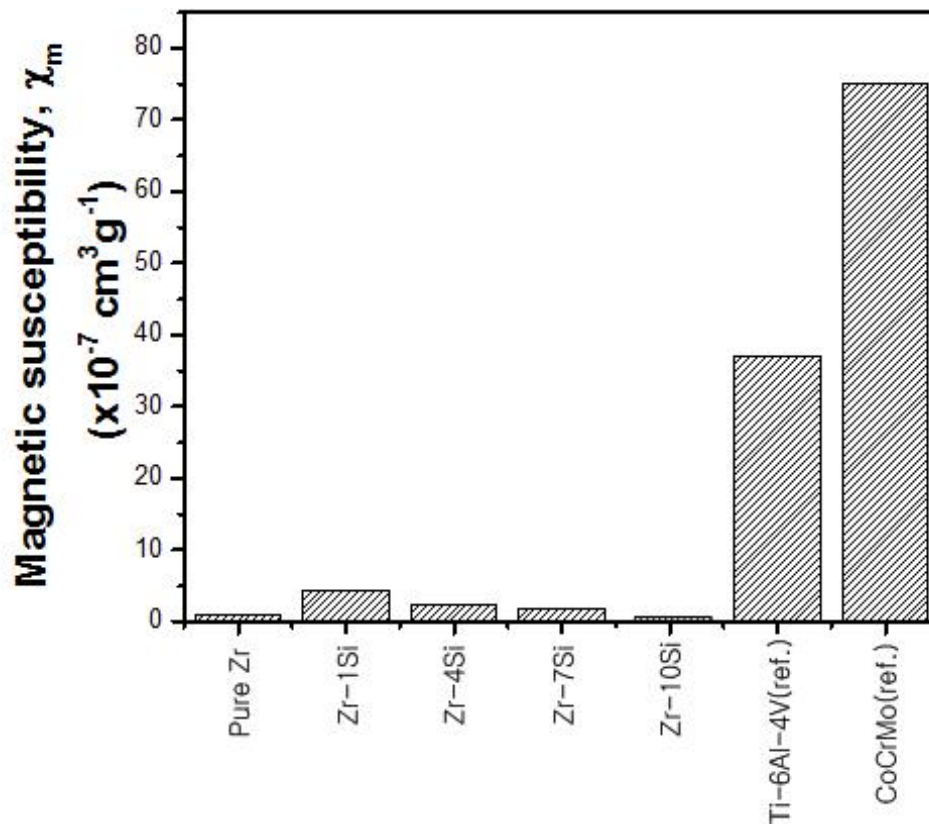


Figure. 4-19. Magnetic susceptibility of the as-cast Zr-xSi binary alloys and other reference alloys

Table 4-3. Mechanical properties of Zr-xSi binary alloys

Zr-x%Si	1Si	2Si	3Si	4Si	5Si	6Si	7Si	8Si	9Si	10Si
Compressive strength (MPa)	1105	1126	1186	1281	1286	1367	1427	1382	1458	1623
Yield strength (MPa)	673	735	752	966	974	1090	1277	1124	1295	1514
Elongation (%)	27.2	18.3	13.5	9.3	6.7	6.2	5.5	6.2	6.0	6.0
Elastic modulus (GPa)	22.3	26	27.4	27.9	29.3	29.6	32.3	29.8	31.2	33.1
Elastic energy (MJ/m ³)	10.2	10.3	10.3	17.8	16.2	20.1	25.2	21.2	26.9	34.6

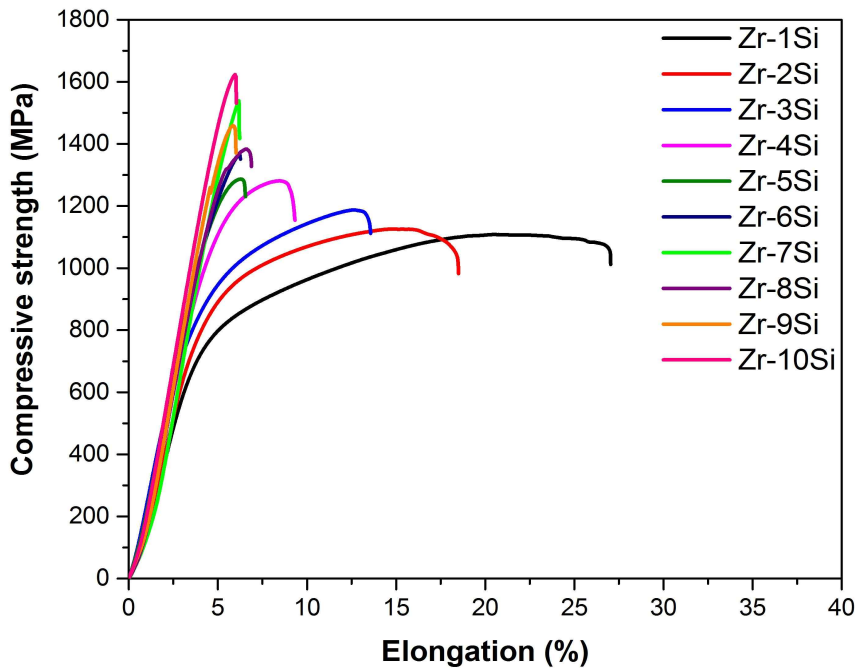


Figure. 4-20. Compressive stress-strain curves of the Zr-xSi binary alloys

제 5 장 결 론

생체재료로서 큰 사용가치가 있는 재료인 지르코늄기 합금은 기존의 상업용 생체재료와 비교하였을 때, 매우 낮은 자기민감도를 갖으며 인체의 뼈와 유사한 수준의 탄성계수를 갖는다. 생체재료에 대하여 자기적 및 기계적 특성을 평가하기 위하여 시험편을 설계 및 제작하였다. 이에 다음과 같은 결론을 내렸다.

1) Zircaloy4-xCu 합금과 Zr-xCu, Zr-xSi 이원계합금의 자기민감도가 매우 낮음을 확인하였으며, 순 지르코늄 및 기존의 상용생체재료에 비해 약 1/10수준의 낮은 자기민감도를 갖음을 확인하였다.

2) Zircaloy4-xCu 합금에서 미세조직적으로 기지부에는 a-Zr과 계면에는 Zr₂Cu 조대한 공정상을 확인하였으며, Cu의 첨가에 따라 금속간 화합물인 Zr₂Cu 공정상이 증가하고 15%Cu 첨가로 약 40%의 면적 분율로 Zr₂Cu공정상이 증가하였다. Zr-xCu 이원계 합금에서는 a-Zr와 Zr₂Cu 금속간 화합물을 확인하였으며, Cu의 첨가에 따라 금속간 화합물인 Zr₂Cu 증가하고 정방정계 구조를 갖음을 확인하였다. Zr-xSi 이원계 합금에서는 a-Zr와 Zr₂Si 금속간 화합물을 확인하였으며, Si의 첨가에 따라 금속간 화합물인 Zr₂Si 증가하고 Zr 기지영역이 감소함을 확인 하였다.

3) 압축시험을 통하여 합금의 응력-변형률 곡선을 얻었으며 Zircaloy4-xCu 합금과 Zr-xCu 이원계 합금에서는 1200-1400MPa에 해당하는 압축강도값을 얻었으며, Zr-xSi 이원계 합금에서는 1100-1600MPa에 해당하는 압축강도값을 얻었다. 각각의 시험편에서 18-28GPa, 19-21GPa, 18-30GPa에 해당하는 탄성계수를 얻었으며, 이러한 결과는 인체의 뼈와 유사한 수준의 탄성계수(15-30GPa)를 가지고 있어 응력차폐효과에 대한 극복이 가능할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- [1]. Chen, Qizhi, and George A. Thouas. "Metallic implant biomaterials." *Materials Science and Engineering: R: Reports* 87 2015: 1-57.
- [2]. Park, Joon, and Roderic S. Lakes. *Biomaterials: an introduction*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [3]. Dos Santos, Venina, Rosmary Nichele Brandalise, and Michele Savaris "Metallic Biomaterials." *Engineering of Biomaterials*. Springer International Publishing, 2017: 17-28.
- [4]. 백종욱. "노인의 구강상태가 전신건강 및 삶의 질에 미치는 영향-한일비교." *대한보건연구 (구 대한보건협회학술지)* 38.1 2012: 81-98.
- [5]. 정구인, 김지선, 최주현, 전재훈. "[기획특집: 의료소재] 의공학 분야에서 사용되는 의용생체재료 의 연구 동향 및 전망." *Korean Industrial Chemistry News* 13.6 2010: 18-31.
- [6]. Brånemark, P. I., Breine, U., Adell, R., Hansson, B. O., Lindström, J., & Ohlsson, Å. "Intra-osseous anchorage of dental prostheses: I. Experimental studies." *Scandinavian journal of plastic and reconstructive surgery* 3.2 1969: 81-100.
- [7]. Martinez H, Davarpanah M, Missika P, Celletti R, Lazzara R. "Optimal implant stabilization in low density bone." *Clinical oral implants research* 12.5 2001: 423-432.
- [8]. 오상환, 이유정, 이유진, 이정미, 이주희, 김설희. "일부 노인층의 틀니, 임플란트 건강보험에 대한 인식도 연구." *Journal of Dental Hygiene Science* Volume 14, 2014: 502-509,
- [9]. Schipfer, F., Kranzl, L., Leclère, D., Sylvain, L., Forsell, N., & Valin, H. "Advanced biomaterials scenarios for the EU28 up to 2050 and their respective biomass demand." *Biomass and Bioenergy* 96 2017: 19-27.
- [10]. Shtereva, Natalia. "Aging and oral health related to quality of life in geriatric patients." *Rejuvenation research* 9.2 2006: 355-357.
- [11]. Long, Marc, and H. J. Rack. "Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective." *Biomaterials* 19.18 1998: 1621-1639.
- [12]. Okulov, I. V., Volegov, A. S., Attar, H., Bönisch, M., Ehtemam-Haghighi, S., Calin, M., & Eckert, J. "Composition optimization of low modulus and

- high-strength TiNb-based alloys for biomedical applications." *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 65 2017: 866-871.
- [13]. Gepreel, Mohamed Abdel-Hady, and Mitsuo Niinomi. "Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation." *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 20 2013: 407-415.
- [14]. Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., & Lemons, J. E. *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*. Academic press, 2004.
- [15]. Sumitomo, N., Noritake, K., Hattori, T., Morikawa, K., Niwa, S., Sato, K., & Niinomi, M. "Experiment study on fracture fixation with low rigidity titanium alloy." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 19.4 2008: 1581-1586.
- [16]. Zhang, Erlin, Haiyan Chen, and Feng Shen. "Biocorrosion properties and blood and cell compatibility of pure iron as a biodegradable biomaterial." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 21.7 2010: 2151-2163.
- [17]. Gristina, Anthony G., Paul T. Naylor, and Quentin N. Myrvik. "Biomaterial-centered infections: microbial adhesion versus tissue integration." *Pathogenesis of Wound and Biomaterial-Associated Infections*. Springer London, 1990. 193-216.
- [18]. Niinomi, Mitsuo. "Mechanical properties of biomedical titanium alloys." *Materials Science and Engineering: A* 243.1 1998: 231-236.
- [19]. Katti, Kalpana S. "Biomaterials in total joint replacement." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 39.3 2004: 133-142.
- [20]. Zhou, F. Y., Qiu, K. J., Bian, D., Zheng, Y. F., & Lin, J. P. "A Comparative in vitro Study on Biomedical Zr - 2.5X (X= Nb, Sn) Alloys." *Journal of Materials Science & Technology* 30.4 2014: 299-306.
- [21]. Tymofiyeva, O., Vaegler, S., Rottner, K., Boldt, J., Hopfgartner, A. J., Proff, P. C., Jakob, P. M. "Influence of dental materials on dental MRI." *Dentomaxillofacial Radiology* 42.6 2013: 20120271.
- [22]. Kondo, R., Shimizu, R., Nomura, N., Doi, H., Tsutsumi, Y., Mitsuishi, K., Hanawa, T. "Effect of cold rolling on the magnetic susceptibility of Zr - 14Nb alloy." *Acta biomaterialia* 9.3 2013: 5795-5801.
- [23]. Rimmer, Steve, ed. *Biomedical hydrogels: biochemistry, manufacture and*

medical applications. Elsevier, 2011

[24]. Helmus, Michael N., Donald F. Gibbons, and David Cebon. "Biocompatibility: meeting a key functional requirement of next-generation medical devices." *Toxicologic pathology* 36.1 2008: 70-80.

[25]. Okazaki, Yoshimitsu, and Emiko Gotoh. "Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro." *Biomaterials* 26.1 2005: 11-21.

[26]. Sung, Jung-Suk, and Yong Kiel Sung. "Development of Biological Functions for Polymeric Materials Utilized in Biomedical Application." BIN Fusion International Symposium on WCU, 3rd International Conference on Multi-Functional Materials and Structures: MFMS. 2010.

[27]. 정병욱, 이준우, "의료용 고분자의 기술 및 시장동향 분석", *한국생체재료학 회지*, 11(1), 2007: 20-29.

[28]. Niinomi, Mitsuo, Masaaki Nakai, and Junko Hieda. "Development of new metallic alloys for biomedical applications." *Acta Biomaterialia* 8.11 2012: 3888-3903.

[29]. Basketter, D. A., E. Whittle, and B. Monk. "Possible allergy to complex titanium salt." *Contact Dermatitis* 42.5 2000: 310.

[30]. Sicilia, A., Cuesta, S., Coma, G., Arregui, I., Guisasola, C., Ruiz, E., & Maestro, A. "Titanium allergy in dental implant patients: a clinical study on 1500 consecutive patients." *Clinical oral implants research* 19.8 2008: 823-835.

[31]. Flatebø, R. S., Johannessen, A. C., Grønningsæter, A. G., Bøe, O. E., Gjerdet, N. R., Grung, B., & Leknes, K. N. "Host response to titanium dental implant placement evaluated in a human oral model." *Journal of periodontology* 77.7 2006: 1201-1210.

[32]. Breen, D. J., and D. J. Stoker. "Titanium lines: a manifestation of metallosis and tissue response to titanium alloy megaprotheses at the knee." *Clinical radiology* 47.4 1993: 274-277.

[33]. Brunette, D. M., Tengvall, P., Textor, M., & Thomsen, P. (Eds.). *Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications*. Springer Science & Business Media, 2012.

[34]. Narayanan, R., and S. K. Seshadri. "Anodic oxide coatings on Ti-6Al-4V

produced from electrolyte containing Ca and P - Corrosion aspects." *Journal of applied electrochemistry* 36.4 2006: 475-479.

[35]. Murr, L. E., Quinones, S. A., Gaytan, S. M., Lopez, M. I., Rodela, A., Martinez, E. Y., & Wicker, R. B. "Microstructure and mechanical behavior of Ti - 6Al - 4V produced by rapid-layer manufacturing, for biomedical applications." *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 2.1 2009: 20-32.

[36]. Sutow, Elliott J., and Solomon R. Pollack. "The biocompatibility of certain stainless steels." CRC Press, Inc., *Biocompatibility of Clinical Implant Materials*, 1 1981: 45-98.

[37]. Zardiackas, L. D., Roach, M., Williamson, S., & Bogan, J. A. "Comparison of Corrosion Fatigue of BioDur® 108 to 316L SS And 22Cr-13Ni-5Mn SS." *Stainless Steels for Medical and Surgical Applications*. ASTM International, 2003.

[38]. Cook, S. D., A. M. Weinstein, and J. J. Klawitter. "Materials Science: A Three-dimensional Finite Element Analysis of a Porous Rooted Co-Cr-Mo Alloy Dental Implant." *Journal of Dental Research* 61.1 1982: 25-29.

[39]. Hiromoto, S., Onodera, E., Chiba, A., Asami, K., & Hanawa, T. "Microstructure and corrosion behaviour in biological environments of the new forged low-Ni Co - Cr - Mo alloys." *Biomaterials* 26.24 2005: 4912-4923.

[40]. Zhou, F. Y., Wang, B. L., Qiu, K. J., Lin, W. J., Li, L., Wang, Y. B., & Zheng, Y. F. "Microstructure, corrosion behavior and cytotoxicity of Zr - Nb alloys for biomedical application." *Materials Science and Engineering: C* 32.4 2012: 851-857.

[41]. Vagkopoulou, Thaleia. *Zirconia in dentistry: part 2. Evidence-based clinical breakthrough*. Diss. Department of Prosthodontics, School of Dentistry, Albert-Ludwigs University, Freiburg, Germany, 2009.

[42]. Piconi, C., and G. Maccauro. "Zirconia as a ceramic biomaterial." *Biomaterials* 20.1 1999: 1-25.

[43]. Jokstad, Asbjørn, et al. "Quality of dental implants." *International dental journal* 53.S6P2 2003: 409-443.

[44]. Meffert, Roland M., Burton Langer, and Michael E. Fritz. "Dental implants: a review." *Journal of periodontology* 63.11 1992: 859-870.

- [45]. Upadhyay, D., Panchal, M. A., Dubey, R. S., & Srivastava, V. K. "Corrosion of alloys used in dentistry: a review." *Materials Science and Engineering: A* 432.1 2006: 1-11.
- [46]. 이광민, 박상원, 임현필, 고정태, 강성수, 김현승, & 이도재. "치과용 타이타늄 임플란트의 최근 연구개발 동향." *재료마당* 22.4 2009: 33-40.
- [47]. Zaffe, Davide, Carlo Bertoldi, and Ugo Consolo. "Accumulation of aluminium in lamellar bone after implantation of titanium plates, Ti - 6Al - 4V screws, hydroxyapatite granules." *Biomaterials* 25.17 2004: 3837-3844.
- [48]. Sumitomo, N., Noritake, K., Hattori, T., Morikawa, K., Niwa, S., Sato, K., & Niinomi, M. "Experiment study on fracture fixation with low rigidity titanium alloy." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 19.4 2008: 1581-1586.
- [50]. Becker, William, et al. "Clinical and microbiologic findings that may contribute to dental implant failure." *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants* 5.1 1990.
- [51]. Niinomi, M., and M. Nakai. "Titanium-based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone." *International journal of biomaterials* 2011.
- [52]. Nie, L., Zhan, Y., Liu, H., & Tang, C. "Novel β -type Zr - Mo - Ti alloys for biological hard tissue replacements." *Materials & Design* 53 2014: 8-12.
- [53]. Li, H. F., Zhou, F. Y., Li, L., & Zheng, Y. F. "Design and development of novel MRI compatible zirconium-ruthenium alloys with ultralow magnetic susceptibility." *Scientific reports* 6 2016.
- [54]. Duttonhoefer, F., Mertens, M. E., Vizkelety, J., Gremse, F., Stadelmann, V. A., & Sauerbier, S. "Magnetic resonance imaging in zirconia based dental implantology." *Clinical oral implants research* 26.10 2015: 1195-1202.
- [55]. Ladefoged, C. N., Andersen, F. L., Keller, S. H., Beyer, T., Law, I., Højgaard, L., & Lauze, F. "Automatic correction of dental artifacts in PET/MRI." *Journal of Medical Imaging* 2.2 2015: 024009-024009.
- [56]. Nomura, N., Oya, K., Tanaka, Y., Kondo, R., Doi, H., Tsutsumi, Y., & Hanawa, T. "Microstructure and magnetic susceptibility of as-cast Zr - Mo alloys."

Acta biomaterialia 6.3 2010: 1033-1038.