



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](#)

2019년

2월

박사학위논문

응력차폐 개선을 위한 저탄성계수를 갖는 Zr-xCu/Zr-xSi 합금 연구

구승원

2019년 8월
박사학위논문

응력차폐 개선을 위한 저탄성계수를 갖는 Zr-xCu/Zr-xSi 합금 연구

조선대학교 대학원

치 의 학 과

구 승 원

응력차폐 개선을 위한 저탄성계수를 갖는 Zr-xCu/Zr-xSi 합금 연구

Study on Zr-xCu/Zr-xSi Alloys with Low Elastic Modulus
for Improving Stress Shield Effect

2019년 8월 23일

조선대학교 대학원

치 의 학 과

구 승 원

응력차폐 개선을 위한 저탄성계수를 갖는 $Zr-xCu/Zr-xSi$ 합금 연구

지도교수 고 영 무

이 논문을 치의학 박사학위 논문으로 제출함

2019년 4월

조선대학교 대학원

치 의 학 과

구 승 원

구승원의 박사학위논문을 인준함

위원장	서울대학교 교수	임 범 순	(인)
위 원	조선대학교 교수	최 한 철	(인)
위 원	서울대학교 교수	안 진 수	(인)
위 원	조선대학교 교수	김 정 석	(인)
위 원	조선대학교 교수	고 영 무	(인)

2019년 6월

조선대학교 대학원

목 차

ABSTRACT	v
서 론	1
재료 및 방법	3
(1) 실험재료	3
(2) 실험방법	3
가. 미세조직 관찰	3
나. 결정구조분석	4
라. 탄성계수	4
연구 결과	11
고 찰	32
결 론	35
참고문헌	36

LIST OF TABLES

Table 1. Mechanical properties of Zr-xCu binary alloys	27
Table 2. Mechanical properties of Zr-xSi binary alloys	30

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Vacuum arc melting furnace and schematic diagram of melting system	6
Fig. 2. The equilibrium phase diagram of Zr-base binary alloys; (a) Zr-xCu and (b) Zr-xSi alloy	7
Fig. 3. Ingot specimen of Zr-base binary alloys casted by arc melting furnace; (a) Zr-xCu and (b) Zr-xSi alloy	8
Fig. 4. Universal testing machine to calculate compressive strength	9
Fig. 5. Schematic diagram of compressive tester and zirconium specimen	9
Fig. 6. Stress-strain flow curve of typical soft metals showing elastic energy	10
Fig. 7. Optical micrographs of Zr-xCu binary alloys; (a) As-cast Zr, (b) Zr-1Cu, (c) Zr-4Cu, (d) Zr-7Cu, and (e) Zr-10Cu	14
Fig. 8. SEM images of Zr-xCu binary alloys; (a) As-cast Zr, (b) Zr-1Cu, (c) Zr-4Cu, (d) Zr-7Cu and (e) Zr-10Cu	15
Fig. 9. Electron probe micro-analyzer image of Zr-1Cu binary alloy	16
Fig. 10. Electron probe micro-analyzer image of Zr-7Cu binary alloy	17
Fig. 11. X-ray diffraction profiles of as-cast Zr-xCu binary alloys, which show the dual phases	18
Fig. 12. Optical micrographs of Zr-xSi binary alloys; (a) As-cast Zr, (b) Zr-1Si, (c) Zr-4Si, (d) Zr-7Si, and (e) Zr-10Si	19

Fig. 13. SEM images of Zr-xSi binary alloys; (a) As-cast Zr, (b) Zr-1Si, (c) Zr-4Si, (d) Zr-7Si, and (e) Zr-10Si 20

Fig. 14. Electron probe micro-analyzer image of Zr-1Si binary alloy 21

Fig. 15. Electron probe micro-analyzer image of Zr-4Si binary alloy 22

Fig. 16. X-ray diffraction profiles of as-cast Zr-xSi binary alloys, which show the dual phases 23

Fig. 17. Compressive Curves stress-strain Curves of the Zr-xCu binary alloys. 26

Fig. 18. SEM images of Zr-xCu binary alloys; (a) Zr-1Cu, (b) Zr-4Cu, (c) Zr-7Cu and (d) Zr-10Cu 28

Fig. 19. Compressive stress-strain Curves of the Zr-xSi binary alloys 29

Fig. 20. SEM images of Zr-xSi binary alloys; (a) Zr-1Si, (b) Zr-4Si, (c) Zr-7Si and (d) Zr-10Si 31

ABSTRACT

Study on Zr-xCu/Zr-xSi Alloys with Low Elastic Modulus for Improving Stress Shield Effect

Seung-Won Ku D.D.S., Ms.D.

Advisor : Prof. Ko Yeong-Mu D.D.S., Ph.D.

Department of Dentistry,

Graduate School of Chosun University

The objective of this study is to fabricate Zr-xCu and Zr-xSi alloys with low elastic modulus for improving bone resorption in dental biomaterials.

Metallic biomaterials are widely used for orthopaedic and dental applications due to their superior characteristics of mechanical properties and biocompatibility in order to prevent an allergic reaction to the metals. Metal alloys have played a predominant role as structural biomaterials in reconstructive surgery, orthopaedics, and non-osseous tissues. Most of all, the dental alloys for dental applications require a high corrosion resistance because the pH and temperature vary widely in the oral environment.

Many metals and alloys, such as stainless steel, Co-Cr alloys, and Ti-based alloys are commonly used. Among these dental alloys, pure Ti and Ti-6Al-4V alloy have become the most popular metals used for the endosseous parts implants, bone plates, and artificial joints because they have excellent corrosion resistance and high biocompatibility with natural bone.

Stress shield effect results in the reduction in bone density as a result of the removal of typical stress from the bone by an implant. In general, the bone in a healthy person will remodel in response to the loads it is placed under. Therefore, if the loading on a bone decreases, the bone will become less dense and weaker because there is no stimulus for continued remodeling that is required to maintain bone mass. Although Ti-based alloys have been widely used

as implant components and devices, its elastic modulus (110 GPa) is much higher than that of natural human bone (10–30 GPa). Serious damage may be easily caused in the human body when the modulus of implant materials does not match the natural bone due to the stress shielding effects. Therefore, in recent, persistent efforts have been done to obtain biological hard tissue materials with low elastic modulus to transfer stress to the surrounding bones effectively.

The Zr-xCu binary alloy exhibited moderate compressive strength (1291–1411 MPa), yield stress (517–552 MPa), favorable elongation (16.4–42.9%), elastic energy (6.76–7.43 MJ/m³) and low elastic modulus (18.5–23.1 GPa). The Zr-xSi binary alloy exhibited high compressive strength (1105–1623 MPa), yield stress (673–1514 MPa), favorable elongation (6–27.2%), high elastic energy (10.2–34.6 MJ/m³) and low elastic modulus (22.3–33.1 GPa).

Consequently, Zr-xCu and Zr-xSi binary alloys have the potential to be used as biomaterials with nullifying stress shielding effects for biological hard tissue materials

Keywords : Biomaterials, Elastic modulus, Zr-xCu binary alloys, Zr-xSi binary alloys, Metallic materials, Stress shield

서론

금속기반 생체용 소재는 외과 및 치과 등의 의료분야에서 다양한 시술부품과 임플란트용 재료로 사용되며 인체 경조직 대체용으로 다양하게 응용되고 있다 (Chen 등, 2015; Okulov 등, 2017; Okazaki 등, 2005). 일반적으로 생체용 재료는 경조직과 결합함에 있어서 독성을 야기하므로 인체에 영향을 미치지 않도록 해야 한다. 특히, 생체조직과 잘 융합되는 생체적합성과 안정성 및 내구성이 매우 중요한 특성이라고 할 수 있다. 기존의 상업용 생체재료로써 금속을 기반으로 하는 소재는 오래전부터 사용되었으며 귀금속인 금, 크롬과 니켈이 첨가된 오스테나이트강, 티타늄합금, 코발트-크롬 합금이 널리 사용되고 있다. 최근 생체재료 분야에서 대표적인 금속기반 소재는 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금이라 할 수 있다. 이들 티타늄과 그 합금들은 다른 금속과 비교하여 화학적으로 우수한 성질을 나타내므로 현저한 부식 및 산화특성을 갖고 있으며 따라서 생체적합성 역시 매우 우수한 것으로 알려져 있다 (Helmus 등, 2008; Hiromoto 등, 2005, Narayanan 등, 2006; Upadhyay 등, 2006). 이렇듯 우수한 화학적, 물리적 특성으로 인해서 치과용 임플란트, 뼈 플레이트 및 인공 관절뼈 등의 경조직 대체용으로 사용된다 (Gepreei 등, 2012; Ratner 등, 2004; Suitomo 등, 2008). 그럼에도 불구하고 인류의 삶의 질이 향상되고 의학기술이 발달하며 장수명화 그리고 고령화가 됨에 따라서 더 많은 생체소재, 경조직을 대체할 우수한 생체재료에 대한 관심이 커지고 있다. 다양한 응용분야에 맞는 생체재료에 대한 요구조건이 더욱 중요시 되면서 해결해야할 문제점도 점차 세분화되어 아직도 많은 연구가 필요하다.

특히, 인체 내에 삽입하게 되는 생체재료는 독성에 대한 문제가 매우 중요하게 된다. 대표적인 금속기반 생체재료 Ti-6Al-4V 합금에는 고용원소로 첨가된 Al이나 V 원소가 인체 내에서 삽입시 Ti기지 금속으로부터 이온화되어 나와서 인체에 독성을 야기하는 것으로 잘 알려져 있다. 오스테나이트강과 코발트-크롬 합금의 경우에는 우수한 기계적 성질과 내산화 및 내부식성을 향상시키는 니켈(Ni)과 크롬(Cr)등의 고용원소가 인체와 알레르기 반응을 일으키는 것으로 보고되고 있다 (Zhang 등, 2010; Gristina 등, 1987). 또한, 기계적인 물성의 경우 생체소재와 인체 뼈 간의 상대적 탄성계수 차이가 매우 크게 나타나는 것이다. 금속기반 생체재료의 일반적인 탄성계수는 대략 수백 GPa 정도이며 이는 인체 뼈의 탄성계수인

10-30 GPa보다 매우 높은 수치를 갖는다. 치과용 임플란트 장치나 정형외과에 뼈 플레이트에 많이 응용되는 오스테나이트 (AISI 316)강의 탄성계수는 190 GPa, 코발트-크롬 합금의 탄성계수는 210 GPa이다. 그리고 순수 티타늄 및 티타늄 합금의 탄성계수는 오스테나이트강 및 코발트-크롬 합금보다 낮고 약 110 GPa 정도를 나타내지만 이 역시도 여전히 인체 뼈의 탄성계수보다 매우 높다고 할 수 있다 (Niinomi, 2011). 이렇듯 인체에 삽입하게 되는 생체소재와 인체 뼈간의 상대적 탄성계수 차이가 매우 크게 나타나므로 상호간의 탄성계수 불일치를 야기하게 되어 결국 응력 차폐(Stress shielding)를 유발하게 되고 생체재료가 장시간 인체에 삽입되어 사용될 때 골 흡수를 유발할 수 있으며, 생체재료의 파괴 및 체내에서 탈락을 야기할 수도 있다. 따라서 이로 인해 생체재료가 손상되며 금속이온이 체내로 용출 될 위험이 있으며 염증과 바이러스 감염 등과 같은 매우 치명적 부작용이 발생할 수 있다 (Katti 등, 2004; Zhou 등, 2014).

따라서 본 연구는 금속기반 생체소재의 경우 임플란트를 체내에 삽입시 임플란트 소재와 인체 골 사이의 탄성계수 불일치로 인하여 유발되는 응력차폐를 방지할 수 있는 생체친화성이 있는 지르코늄 합금을 설계하고자 하였다.

재료 및 방법

(1) 실험재료

본 연구에서는 Zr-xCu와 Zr-xSi ($x = 0, 1, 4, 7, 10$ wt.%)의 공칭 조성을 갖는 지르코늄 이원계 합금을 제작하였다. Zr-xCu와 Zr-xSi 합금 설계를 위해서 상용 지르코늄은 순도 99.99 mass%의 신선 (지름 2 mm 길이 300 mm)을 기계 가공하여 펠릿 형태로 준비하였다. 진공 아크용해로에 장입하기 위해서 용해와 취급이 용이하도록 길이를 3 mm로 저속 다이아몬드 커팅기를 사용하여 기계가공으로 준비하였다. 무산소동 (99.99 mass%) 역시 지름 1.5 mm 길이 300 mm의 신선형태를 입수하여 길이를 3 mm로 기계 가공하여 준비하였다. 다결정 실리콘은 (99.99 mass%) 역시 지름 1.5 mm 길이를 3 mm로 기계 가공하여 준비하였다.

아르곤 가스 분위기의 진공 아크용해로 (Arc-melting)를 사용하여 설계조성비를 기준으로 각각 준비한 지르코늄과 무산소동 그리고 실리콘을 용해로에 장입하여 제작하였다. 균일한 합금 조직을 설계하기 위해서 여덟 번 상하위치를 반복하면서 재 용융처리를 하고 균질화 처리를 진행하였다. Fig. 1에는 본 연구에서 사용한 진공 아크용해로의 사진과 용해로 구조의 개략도를 나타내었다. Fig 2.에서는 Zr-xCu와 Zr-xSi 이원계 합금의 상태를 나타낸다. 몇몇의 연구자에 의해서 Zr이 10 에서 80at.% 사이의 범위에서 조성을 가지면 비정질 Cu-Zr 합금이 된다고 보고 되었으며, Zr-rich 비정질 합금은 초전도성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 초전도성 비정질 합금의 생성을 방지하기 위해, 최대 15wt.%의 공칭 조성을 갖는 일련의 합금을 제작하였다. 이렇게 아크용해 주조되어진 Zr-xCu와 Zr-xSi 합금의 버튼 모양의 잉곳 사진을 Fig. 3에 나타내었다.

(2) 실험방법

가. 미세조직 관찰

합금의 표면 미세조직은 Zr-xCu와 Zr-xSi의 버튼형 잉곳 시험편을 저속 다이아몬드 커팅기를 사용하여 두께 3 mm로 기계 가공하여 준비하였다. 먼저 표면은 SiC

에머리 페이퍼 #220에서부터 #2000까지의 연마지를 사용하여 기계적 조연마 작업을 실시하였다. 이후 알루미늄 페이스트 $6\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$, $0.3\mu\text{m}$ 를 이용하여 미세연마 작업을 하고 최종적으로 진동연마기를 이용하여 SiC 연마액 $0.05\mu\text{m}$ 로 15분간 경면연마를 진행하여 시험편을 준비하는 동안 발생할 수 있는 소성변형 및 잔류응력의 영향을 최소화하였다.

표면 미세조직 관찰을 위한 화학적 에칭은 증류수 45 ml, 질산 45 ml 그리고 불산 10 ml (Dist water 45 ml + Nitric acid 45 ml + Hydrofluoric acid 10 ml)를 이용하여 30°C 에서 약 5초간 에칭액에 시험편 전체를 담가서 표면부식 처리를 수행하였다. 준비된 시험편은 광학현미경 (Optical microscope, OM; Zeiss: Axio Vert. A1, Oberkochen, Germany), 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM; Seron: AIS2000C, Seoul, Korea)을 이용하여 표면 미세조직을 관찰하였다. 복잡한 주조 조직에 대한 다양한 양상과 위치에 따른 보다 정밀한 표면 원소 분석을 하기 위하여 전자탐침미소분석시험 (Electron Probe Micro Analyser, EPMA; Shimadzu: 1600, Tokyo, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

나. 결정상 구조분석

금속기 주조합금은 Fig. 2에 나타낸 평형상태도와 같이 응고 시 재료 내에 온도와 화학적 조성에 따라서 많은 결정상의 조직들이 형성된다. 이들 결정상들은 서로 다른 물리적, 화학적 특성을 나타내므로 이들 결정에 대한 구조분석이 필수적이다. 설계된 시험편의 결정상 구조분석을 위해 X-선 회절기(X-ray diffraction, XRD; Rigaku: X'pert PRO MPD, Texas, USA)를 이용하여 30° 에서 80° 까지 스캔간격 0.02° 로 유지시간 1s로 2θ 스캔으로 수행하였다. X선은 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54060\text{ \AA}$) 타겟 조건으로 튜브 전압 40 kV, 전류 30 mA로 설정하였다. 시험편에 대한 표면 준비과정은 미세조직관찰 시험편의 제작과 동일하게 준비하였다.

다. 탄성계수 측정

Zr-xCu와 Zr-xSi의 합금원소 첨가에 따른 시험편의 기계적 특성인 압축강도, 연신율 및 영률 등을 측정하기 위해 만능시험기 (Universal Testing Machine, UTM; Shimadzu: AG-20kNX, Kyoto, Japan)를 이용하여 압축시험을 실시하였다. 압축시험편은 폭 $3\text{ mm} \times$ 너비 $3\text{ mm} \times$ 길이 6 mm 의 시험편을 와이어커팅 제작하여 준비하

였다. 압축시험은 실온에서 1 mm/min의 크로스헤드 속도를 통하여 하중-변위 곡선으로부터 응력-변형률 곡선을 계산하였다. 시험 후 주사전자현미경을 이용하여 파단면을 관찰하였다. Fig. 4은 본 연구에 사용한 만능시험기의 사진을 나타내었고 Fig. 5은 압축 시험편의 형상과 최종 전단 파단 시편의 사진이고 Fig. 6은 재료의 탄성변형에너지에 대한 개략도를 나타내었다. 탄성에너지는 탄성에너지율 (Resilience)라 부르기도 하며 재료가 영구 변형되지 않고 외부의 응력에 대해 재료에 누적되는 최대 탄성에너지로 정의된다. 이러한 탄성에너지는 유동곡선의 항복강도를 기준으로 적분면적으로 계산되고 탄성 변형률, 항복 강도 및 응력-변형률 곡선으로부터 구하였다.

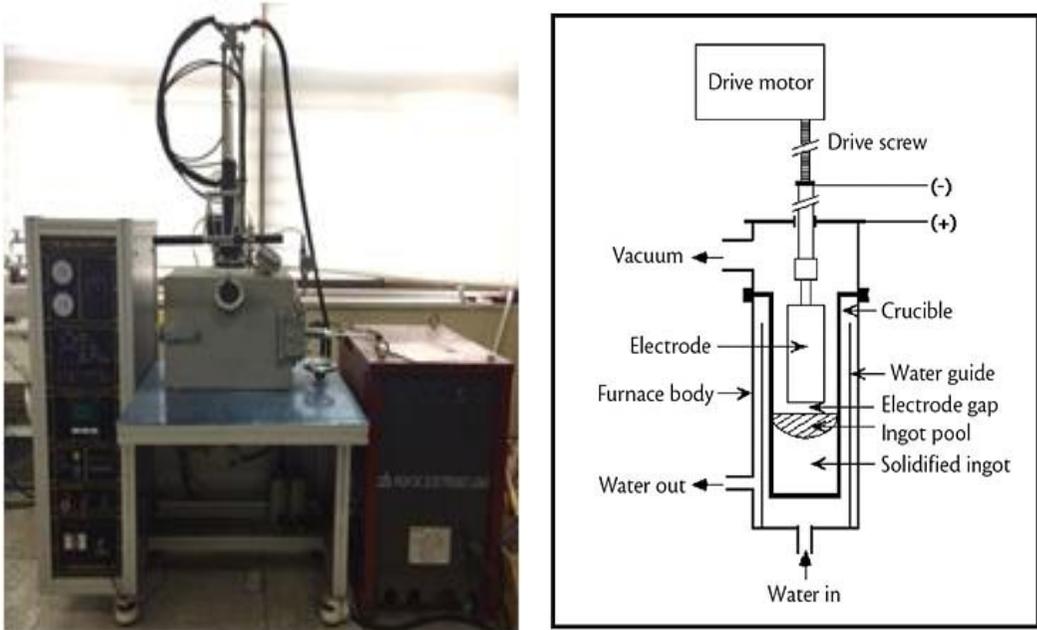
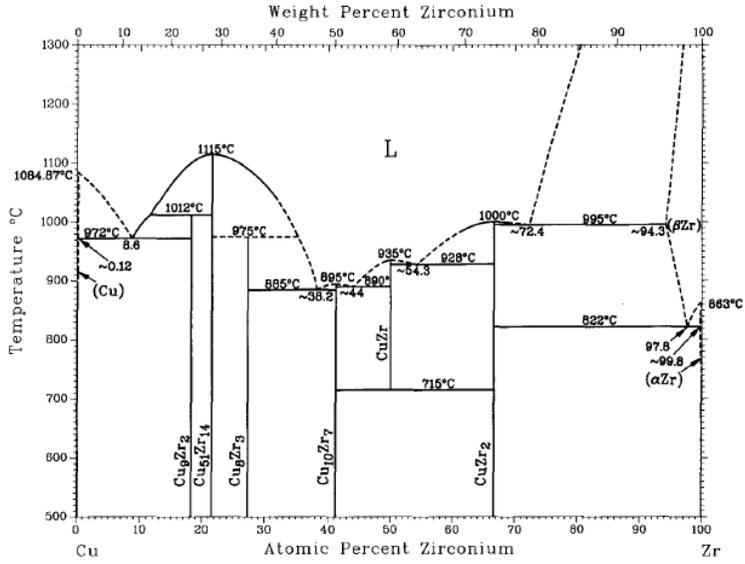
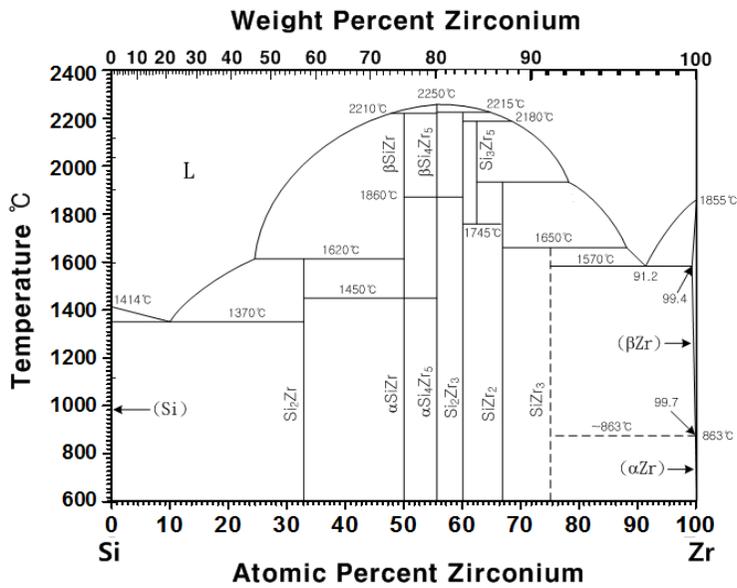


Fig. 1. Vacuum arc melting furnace and schematic diagram of melting system.



(a)



(b)

Fig. 2. The equilibrium phase diagram of Zr-base binary alloys; (a) Zr-xCu and (b) Zr-xSi alloy.



(a)



(b)

Fig. 3. Ingot specimen of Zr-base binary alloys casted by arc melting furnace; (a) Zr-xCu and (b) Zr-xSi alloy.



Fig. 4. Universal testing machine to calculate compressive strength.

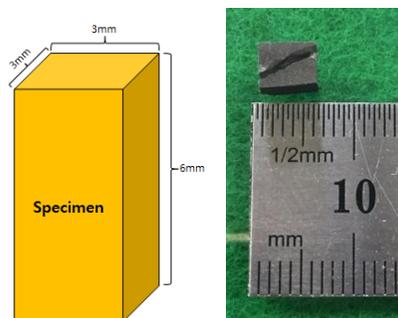


Fig. 5. Schematic diagram of compressive tester and zirconium specimen.

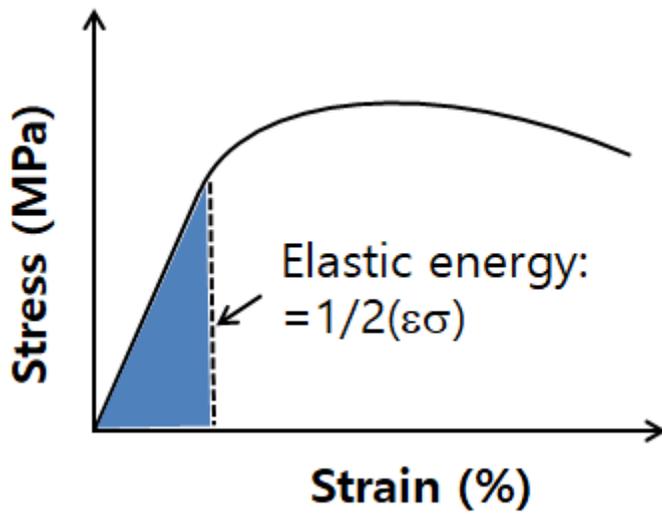


Fig. 6. Stress-strain flow curve of typical soft metals showing elastic energy.

연구 결과

Fig. 7은 Zr-xCu 이원계 합금의 광학현미경을 이용하여 관찰한 미세조직사진을 나타내었다. Zr은 Fig. 7(a)에서 바스켓 위브 형태의 미세조직을 갖는 a-Zr의 단상을 보이며, Zr-1%Cu 합금인 Fig. 7(b)에서는 바스켓 위브 형태의 간격이 더욱 커져 미세조직이 뚜렷하게 보이는 것을 확인할 수 있다. Fig. 7(c-e)에서 확인되는 미세조직인 회색영역은 a-Zr상, 밝은 백색 영역은 조대한 공정 Zr_2Cu 상이며, 밝은 영역은 Cu의 첨가량의 증가에 따라 공정 Zr_2Cu 상 증가 때문이다.

이러한 미세조직적 특성은 Fig. 8은 주사전자현미경 이미지를 통해 더욱 분명하게 확인할 수 있다. Fig. 8(a) 순수 Zr의 이미지로 층상간격이 좁고 방향성을 가진 바스켓 위브 형태의 조직을 나타내고 있다. Fig. 8(b)에서는 1%Cu를 첨가한 Zr-1%Cu 합금의 이미지이며 층상계면의 간격이 넓어졌으며 층상계면에 조대한 공정 Zr_2Cu 석출상이 존재하였다. Fig. 8(c-e)는 Cu의 첨가 함량이 증가함에 따라 바스켓 위브 형태의 조직이 파괴되고 소멸되며, 공정 Zr_2Cu 금속간 화합물 영역이 확대되고 조대해지는 것으로 나타났다. 그리고 a-Zr 기지 내에 층상조직이 나타나는 데 이는 a-Zr + Zr_2Cu 의 공정조직으로 구성된다. 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 확산이 용이하며 계면에서 금속간 화합물 Zr_2Cu 를 형성 할 수 있다. 그리고 층 경계에 발달한 공정 Zr_2Cu 상을 명확하게 관찰할 수 있다.

이를 보다 정량적으로 분석하기 위하여 Fig. 9에서는 전자탐침미소분석법인 EPMA를 이용한 각 원소별 이미지 스캔을 실시하였다. 분석결과 미세조직 사진에서 보이는 두 가지의 상(phase)을 확인하였으며, Fig. 9(a)의 Zr-1%Cu 합금의 합금 맵핑 이미지에서는 바스켓 위브 형태의 상을 확인하였으며, Fig. 10(b) Zr-7%Cu 합금에서는 a-Zr과 Zr_2Cu 두가지 상이 존재함을 확인하였다. 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 의 화학적 조성은 파장분산 분광 분석기를 통해 66.1Zr-33.9Cu mol% 로 측정되었다. Zr_2Cu 공정상은 계면을 모두 둘러서 원형으로 존재하고 기지부인 a-Zr에는 a-Zr + Zr_2Cu 의 공정상이 관찰되었다.

Fig. 11에서는 주조 된 Zr-Cu 이원계 합금의 엑스선 회절 분석 (XRD) 프로파일

을 보여준다. Cu를 첨가하지 않은 Zr에서는 α -Zr 상에 기인하는 회절피크만이 존재하였다. 그리고 Cu 첨가에 의해 38° 부근에 높은 Zr_2Cu 회절 피크가 관찰되었으며, Cu의 함량이 증가함에 따라 피크의 강도도 증가하였다. 이러한 금속간 화합물은 정방정계 $MoCu_2$ 형 구조를 갖는다. 또한, 이러한 이미지 분석을 통하여 Zr_2Cu 상의 분율을 정량적으로 평가하였다. Zr_2Cu 상은 Cu 첨가에 따라 크게 증가하였고 15 질량% Cu에서 약 40% 면적 분율까지 증가한다.

Fig. 12에서는 Zr-Si 이원계 합금의 미세조직사진을 나타낸다. 순수 Zr은 Si의 첨가에 따른 미세조직과의 비교를 위해 나타내었다. 이미 설명했듯이 순수 Zr의 경우 바스켓 위브형태의 미세조직을 갖는 α -Zr의 단상이다. Zr-1%Si 합금인 Fig. 12(b)에서는 바스켓 위브형태 조직이 사라지고 수지상정의 미세조직을 나타내었다. Fig. 12(c-e)에서는 α -Zr기지와 판상의 Zr_2Si 금속간 화합물을 확인하였으며, Si 함량이 증가함에 따라 공정 Zr_2Si 금속간 화합물의 영역이 확장됨을 확인하였다. 이러한 미세조직적 특성은 주사전자현미경 관찰을 통해 더욱 분명하게 확인할 수 있었다.

Fig. 13은 각각 Si첨가에 따른 조성별 주사전자현미경의 이차전자 이미지를 나타내었다. Fig. 13(a)는 주조 순수 Zr의 이미지로 좁은 층상 간격과 방향성을 가지고 있으며, 경계에는 매우 작은 석출물이 존재한다. Fig. 13(b)는 1% Si이 함유된 이미지로 Zr 기지를 확인할 수 있으며, Zr + Zr_2Si 이 입계부분에 석출상으로 나타남을 확인하였다. Fig. 13(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. 13(d,e)의 7%, 10% Si이 첨가되어 Zr_2Si 의 화합물의 영역이 확대되며 판상의 화합물상이 구상화가 되는 것을 나타내었다. Fig. 14는 전자탐침 미소분석시험을 이용하여 합금 내 표면에서의 원소분포를 분석한 결과이다. Fig. 14(a-c)는 Zr-1Si 합금을 맵핑한 이미지이다. Fig. 14(a)는 이차전자 이미지로 밝은 영역의 Zr 기지부와 어두운 회색 영역의 Zr_2Si 부분이 구분되어진다. Fig. 14(b)는 Zr 원소를 맵핑한 결과로 기지에 Zr기지와 Zr_2Si 화합물 영역에 균일하게 분포함을 확인 하였으며, Fig. 14(c)의 Si 원소 맵핑 이미지에서는 Si이 화합물 영역에 집중적으로 분포함을 확인하였다. Fig. 15(a-c)는 Zr-4%Si 합금을 맵핑하였으며, Fig. 15(a)는 이차전자 이미지로 밝은 영역의 Zr 기지부와 어두운 회색 영역의 Zr_2Si 부분이 구분되어진다. Fig. 15(b) Zr 원소 맵핑 결과로 모든 영역에

균일하게 Zr이 분포함을 확인하였으며, Fig. 15(c) Si 원소 매핑 이미지에서는 Si가 Zr_2Si 화합물 영역과 기지 내 Zr + Zr_2Si 구간에 분포함을 확인하였지만, 화합물 경계 구간에서는 Si가 존재하지 않음을 관찰하였다. Zr_2Si 의 화학적 조성은 파장분산 분광 분석기를 통해 66.1Zr-33.9Si mol% 로 측정되었다.

Fig. 16에서는 주조 된 Zr-Si 이원계 합금의 엑스선회절 (XRD) 프로파일을 나타낸다. Si를 첨가하지 않은 Zr에서는 α -Zr 상에 기인하는 회절 피크만 존재함을 확인하였다. 그리고 Si 첨가에 의해 35° 부근에서 Zr_2Si 회절피크가 높게 관찰되었으며, Si의 함량이 증가함에 따라 회절피크의 강도도 더욱 증가함을 확인하였다. 이러한 이미지 분석을 통하여 Zr_2Si 상의 분율을 정량적으로 평가 하였다. Zr_2Cu 상은 Cu 첨가에 따라 크게 증가하였고 15 질량% Cu에서 약 40% 면적 분율 까지 증가한다.

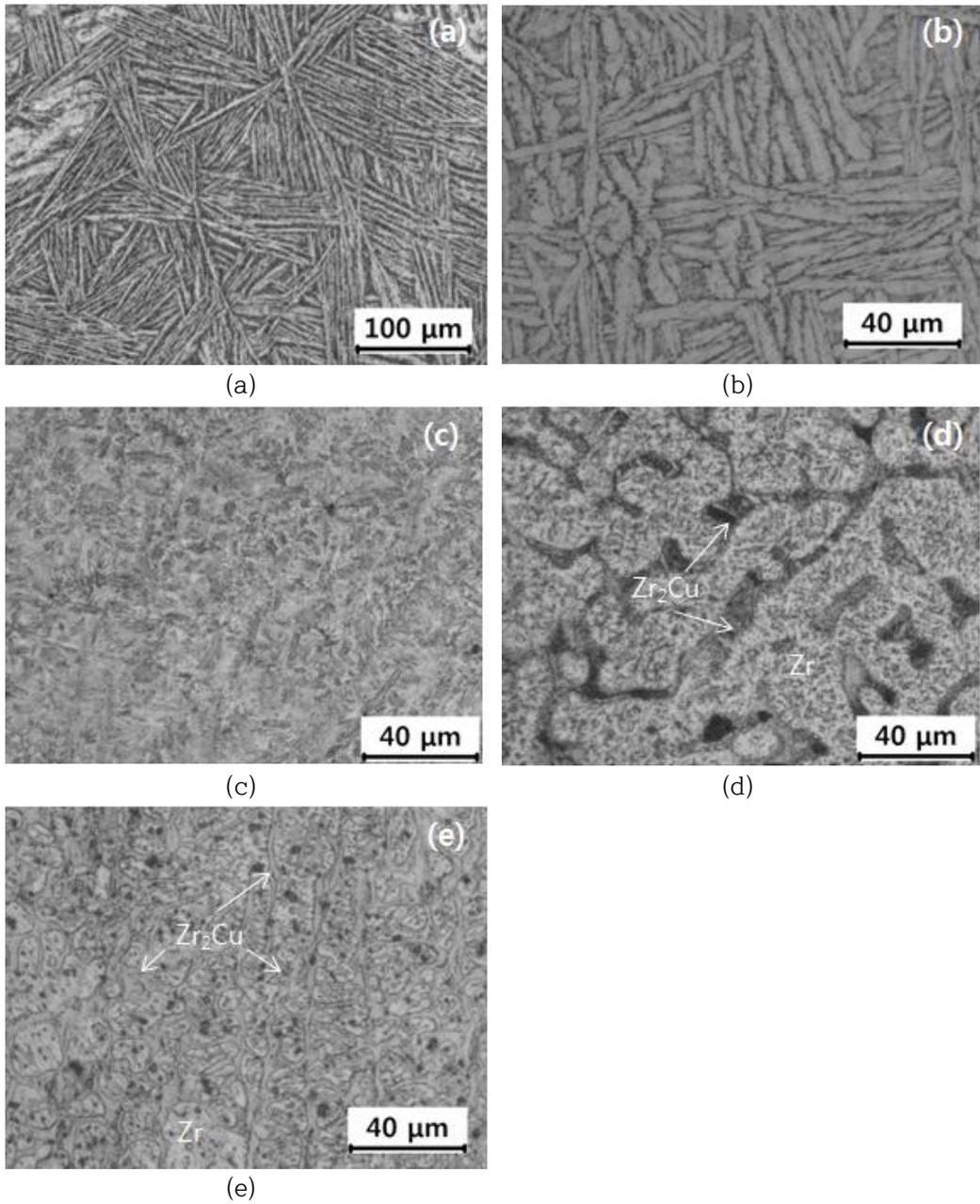


Fig. 7. Optical micrographs of Zr-xCu binary alloys; (a) As-cast Zr, (b) Zr-1Cu, (c) Zr-4Cu, (d) Zr-7Cu, and (e) Zr-10Cu.

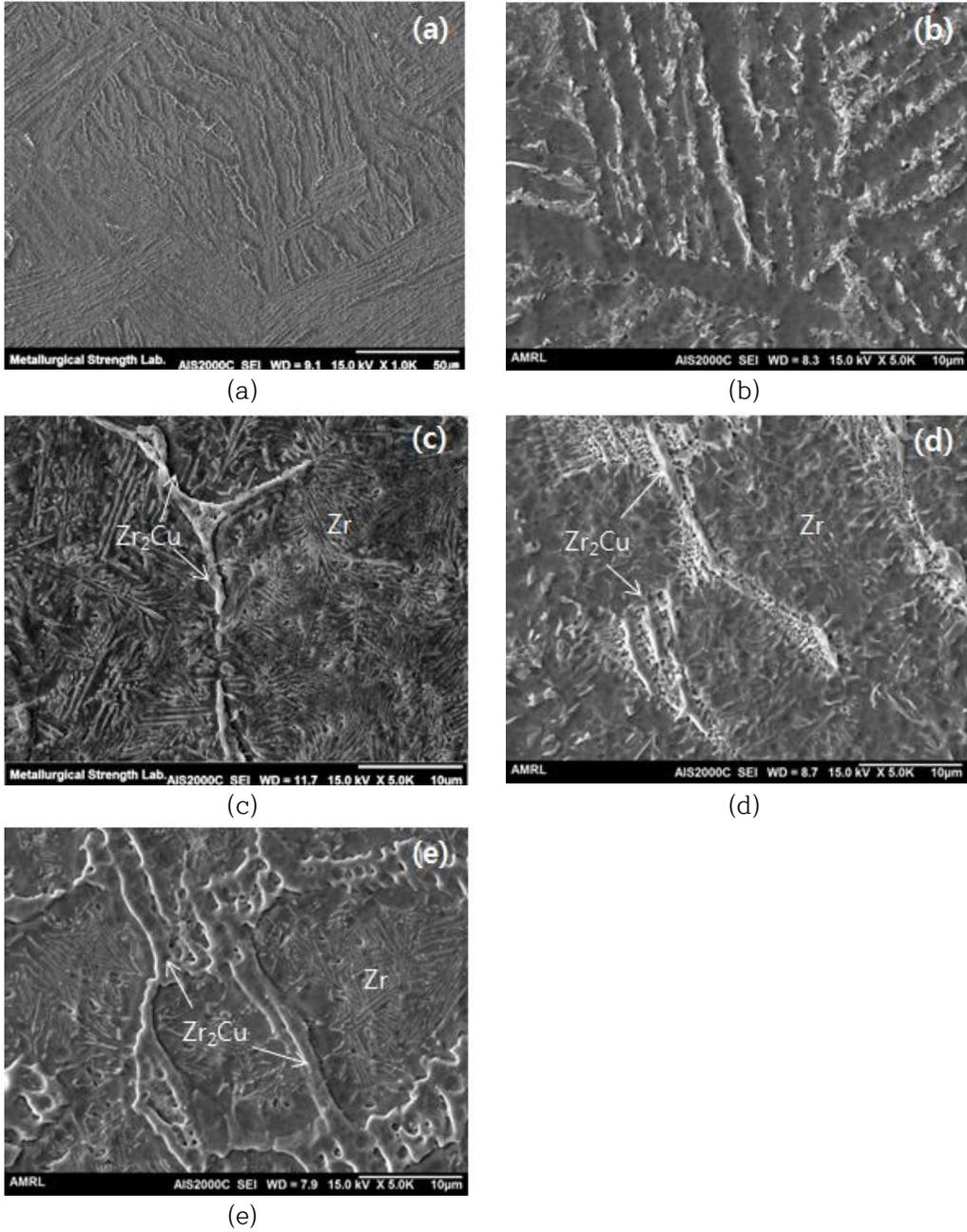
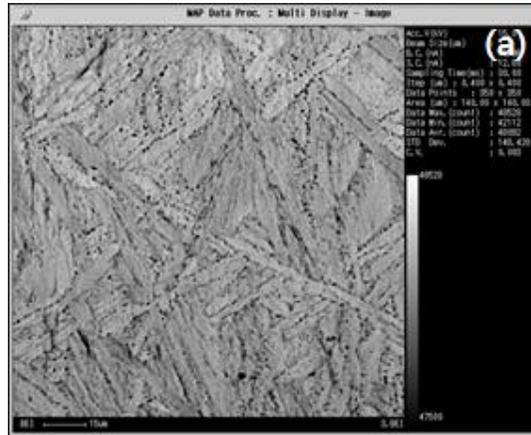
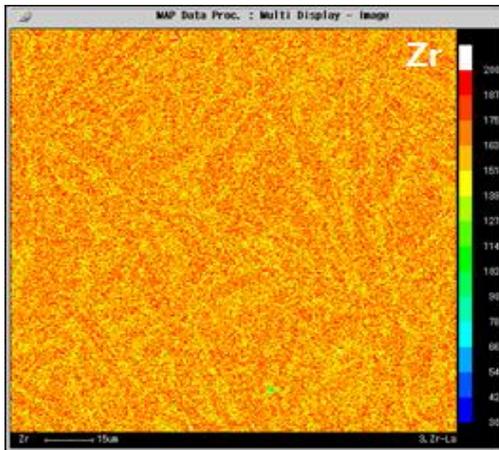


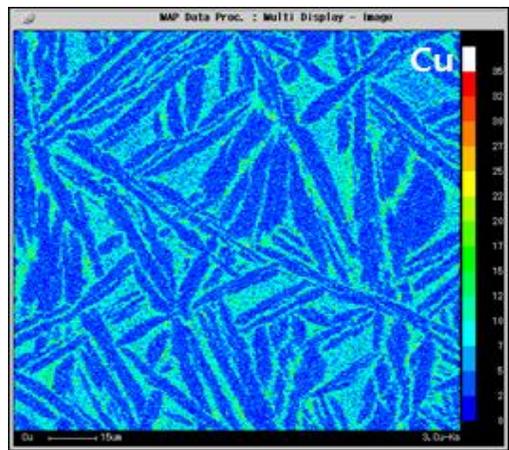
Fig. 8. SEM images of Zr-xCu binary alloys; (a) As-cast Zr, (b) Zr-1Cu, (c) Zr-4Cu, (d) Zr-7Cu, and (e) Zr-10Cu.



(a)

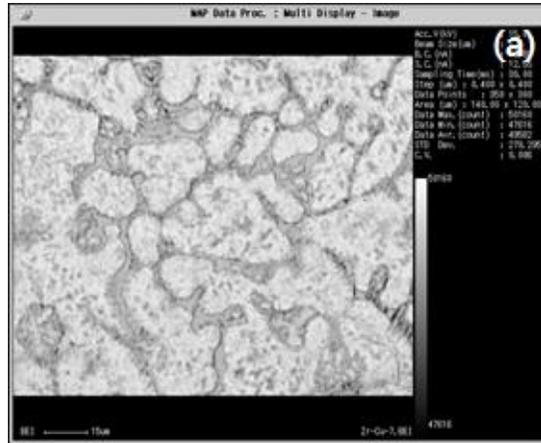


(b)

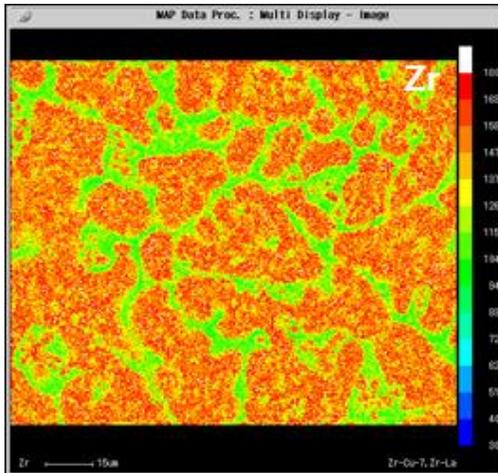


(c)

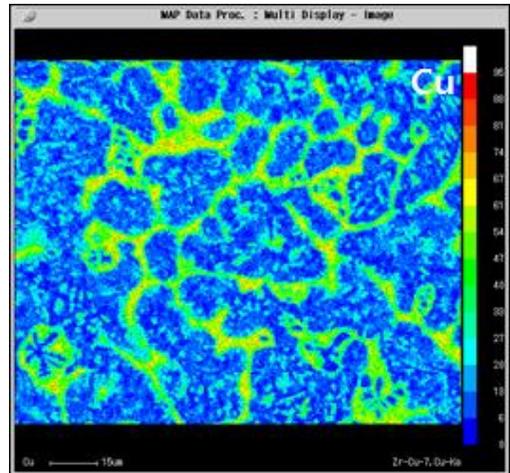
Fig. 9. Electron probe micro-analyzer image of Zr-xCu binary alloys; (a) Zr-10Cu, (b) Zr, and (c) Cu



(a)

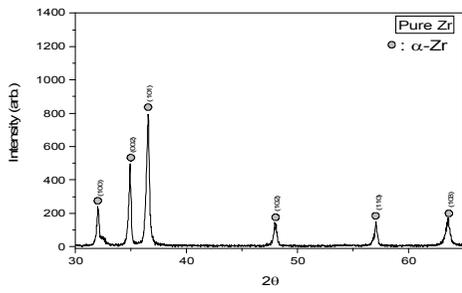


(b)

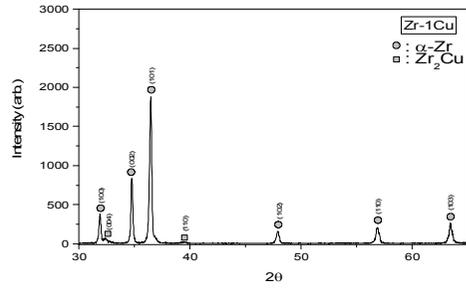


(c)

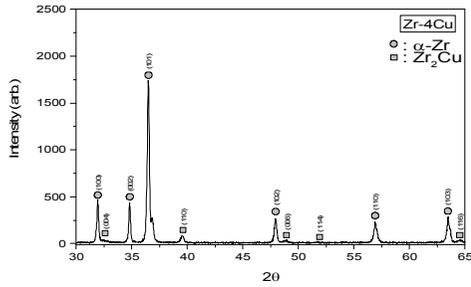
Fig. 10. Electron probe micro-analyzer image of Zr-xCu binary alloys; (a) Zr-7Cu, (b) Zr, and (c) Cu.



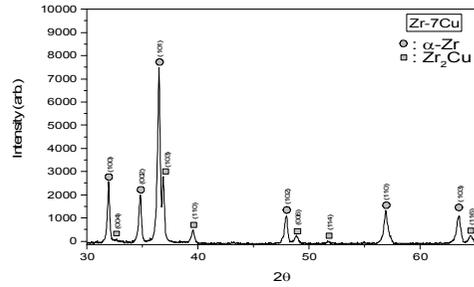
(a)



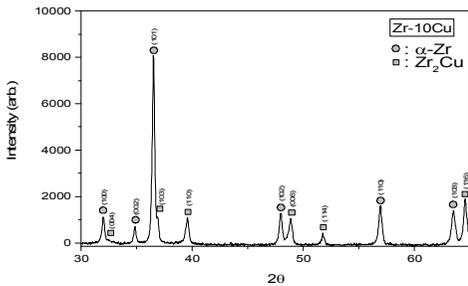
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 11. X-ray diffraction profiles of as-cast Zr-xCu binary alloys, which show the dual phases: (a) Pure Zr, (b) Zr-1Cu, (c) Zr-4Cu, (d) Zr-7Cu, and (e) Zr-10Cu.

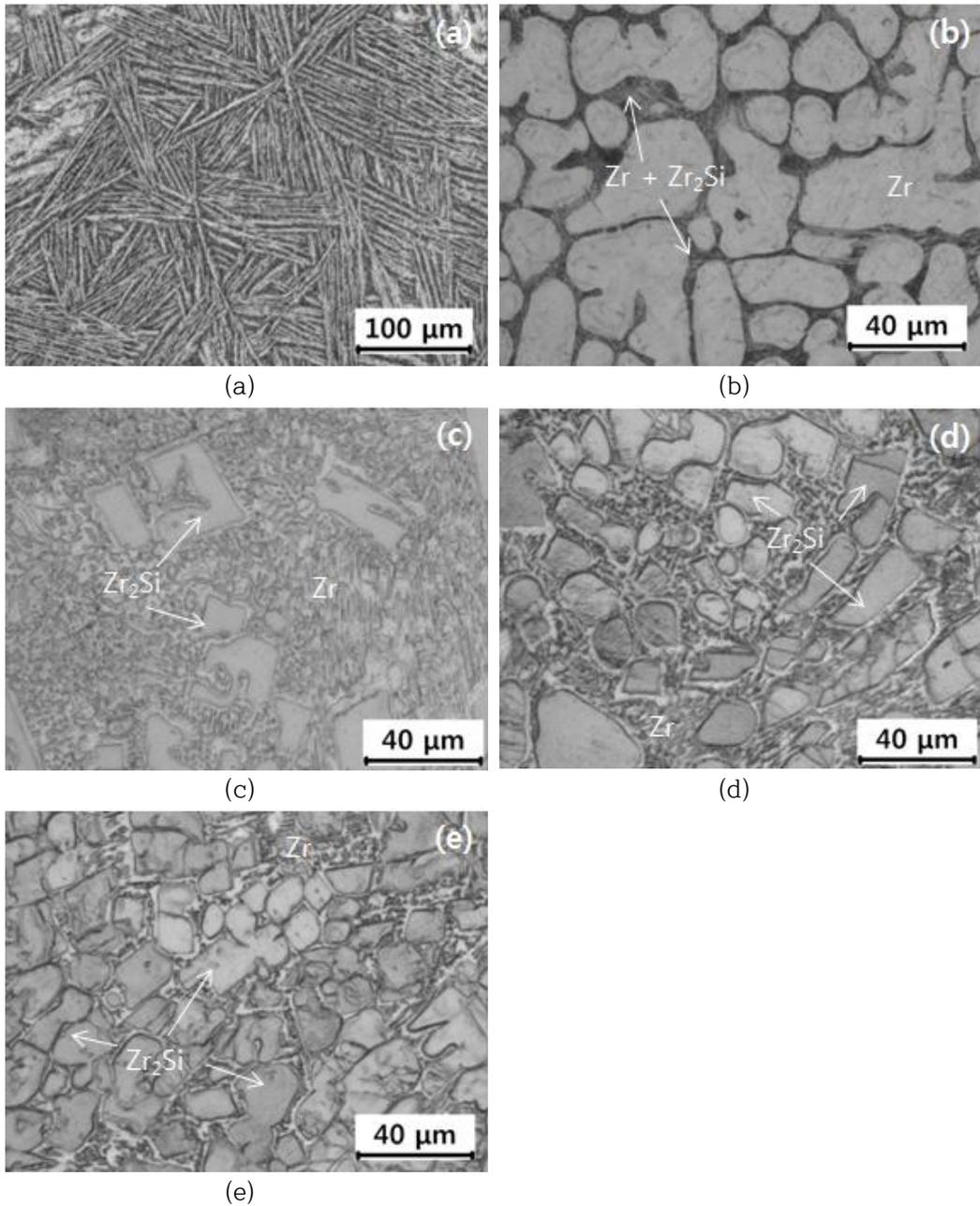


Fig. 12. Optical micrographs of Zr-xSi binary alloys: (a) As-cast Zr, (b) Zr-1Si, (c) Zr-4Si, (d) Zr-7Si, and (e) Zr-10Si.

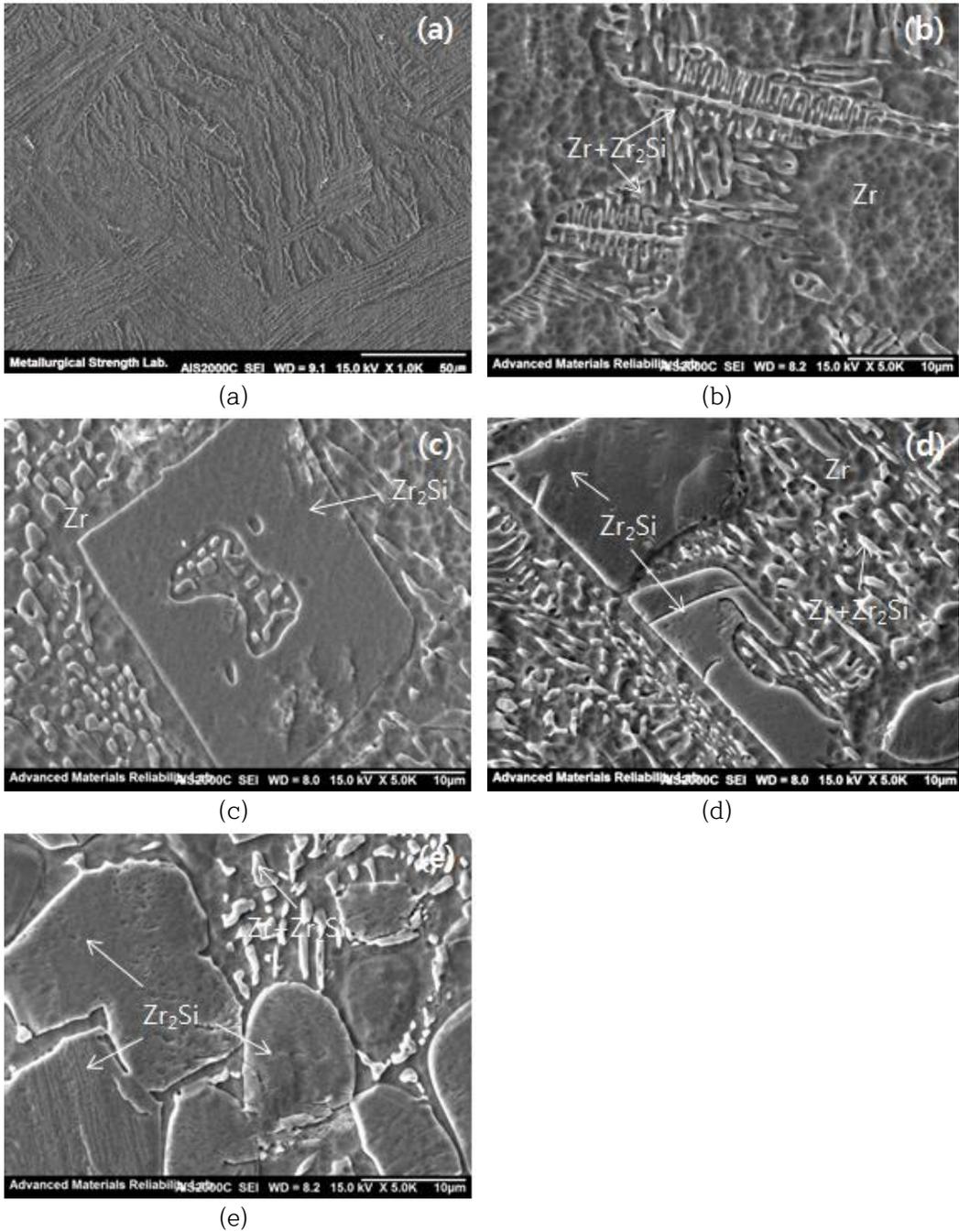
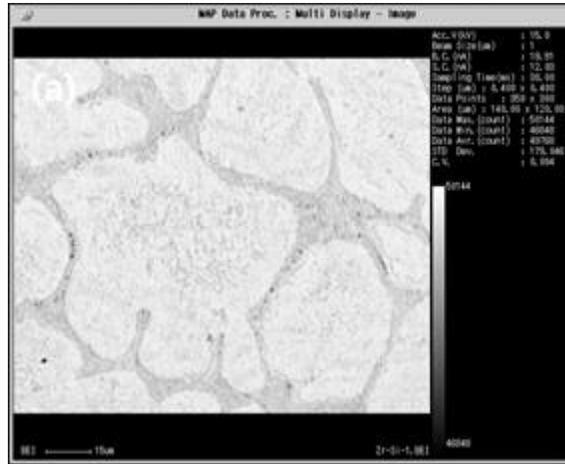
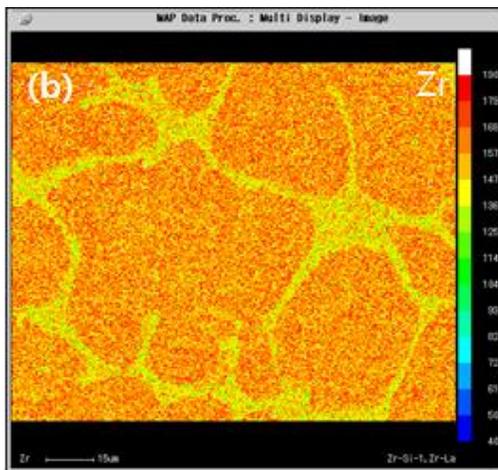


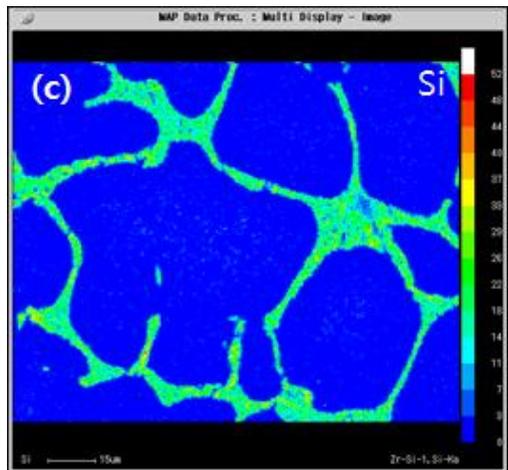
Fig. 13. SEM images of Zr-xSi binary alloys; (a) As-cast Zr, (b) Zr-1Si, (c) Zr-4Si, (d) Zr-7Si, and (e) Zr-10Si.



(a)



(b)

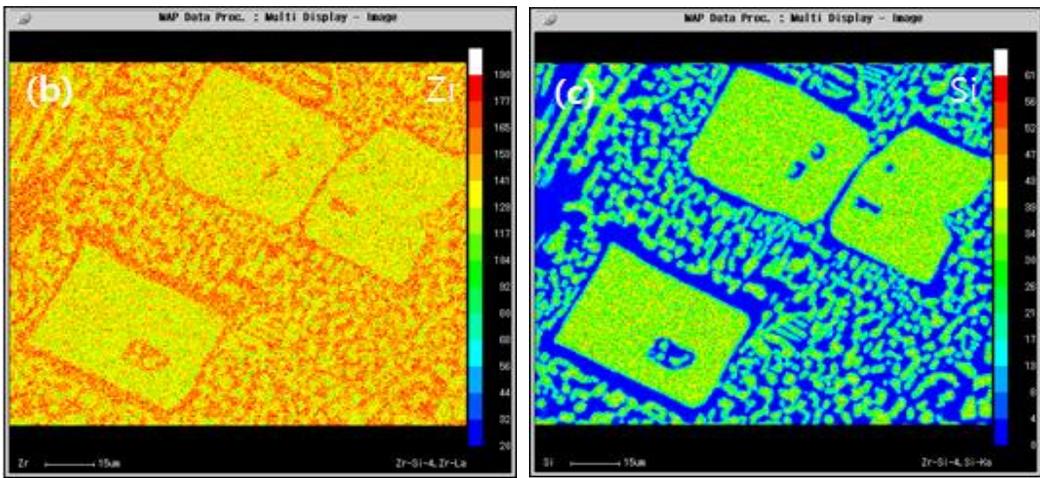


(c)

Fig. 14. Electron probe micro-analyzer image of Zr-1Si binary alloy; (a) BSE, (b) Zr, and (c) Si.



(a)



(b)

(c)

Fig. 15. Electron probe micro-analyzer image of Zr-4Si binary alloy; (a) BSE, (b) Zr and (c) Si.

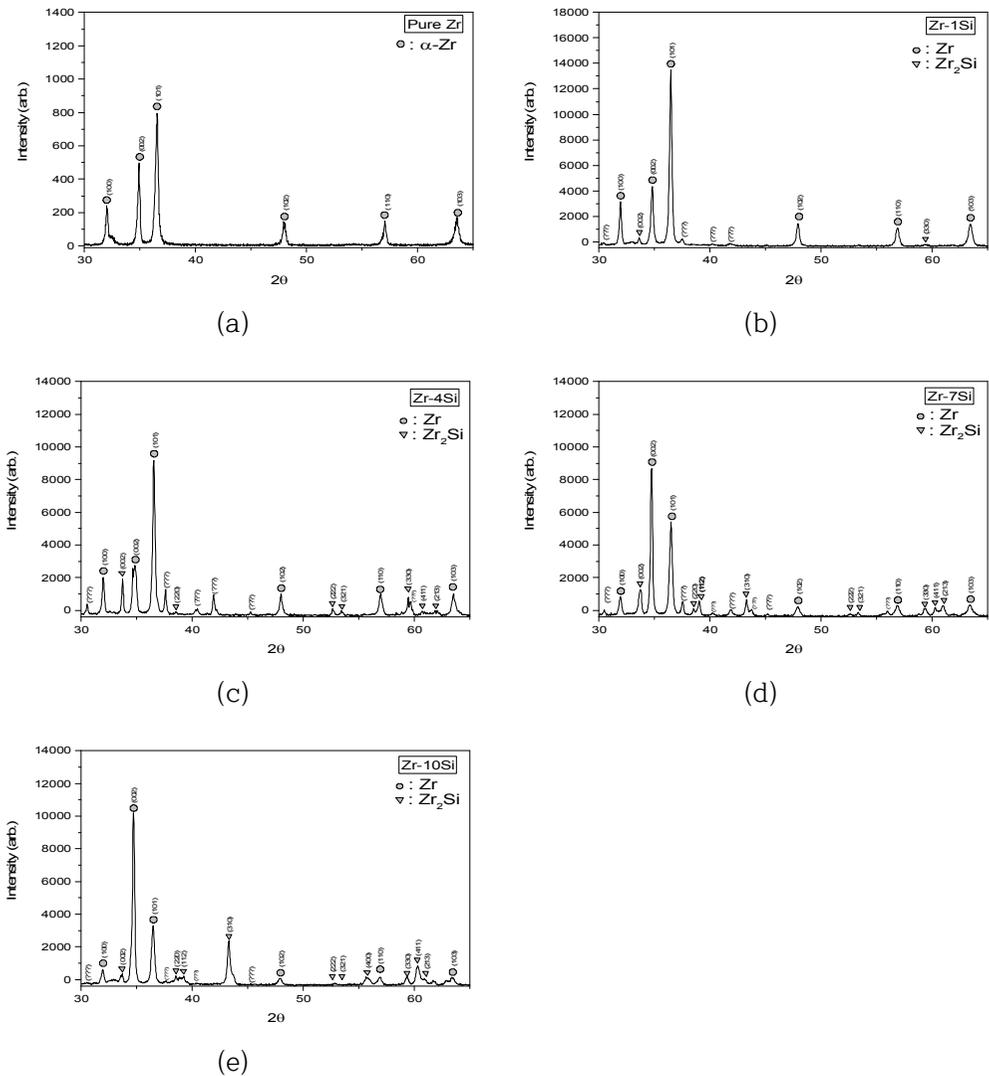


Fig. 16. X-ray diffraction profiles of as-cast Zr-xSi binary alloys, which show the dual phases. (a) Pure Zr, (b) Zr-1Si, (c) Zr-4Si, (d) Zr-7Si, and (e) Zr-10Si.

Fig. 17에서는 압축시험을 통한 Zr-xCu 이원계 합금의 응력-변형을 유동곡선을 나타내었다. Table 1에서는 시험을 통해 얻은 데이터로부터 측정된 기계적 특성값의 결과 데이터를 나타내었다. 압축시험을 통하여 합금의 응력-변형을 곡선을

얻었으며 Zr-xCu 합금은 1291-1411 MPa에 해당하는 압축 강도 값을 나타내었고 각각의 시험편에서 18.5-23.1 GPa에 해당하는 탄성계수를 나타내었다. 하지만 Cu의 조성적 차이에 대한 탄성계수의 변화는 크지 않고 미미한 감소를 나타내었다. Cu를 첨가한 합금에서는 압축강도와 연신율 그리고 인성이 감소하였으나 항복강도는 증가하였다. 이는 기지인 a-Zr에 상대적으로 경한 Zr₂Cu 공정상의 증가에 따른 결과이고 인장하중이 작용 시 a-Zr과 Zr₂Cu 계면이 취약해져 균열이 발생하고 연신율과 인성이 감소하게 되었다.

생체 경조직을 대체하는 소재의 경우 고강도 및 저탄성계수는 필수적이고 목적하는 바는 생체용 임플란트재료이다. 탄성변형율과 항복강도, 그리고 응력-변형을 곡선 상에서 탄성구역으로 둘러싸인 영역의 면적은 Fig. 6에서 나타낸 바와 같이 탄성에너지로 표현된다.

$$\delta_\epsilon = \frac{1}{2} \epsilon_c \sigma_{ys} = \sigma_{ys}^2 / (2E)^{-1} \quad (1)$$

여기서, δ_ϵ 는 탄성에너지, ϵ_c 는 탄성변형율, σ_{ys} 는 항복강도, 그리고 E 는 탄성계수이다.

Cu의 함량이 증가함에 따라 탄성에너지는 증가하고 10%Cu에서 최대치를 나타내었다. 반면 인성은 4%Cu 이후 급격하게 감소하였다. Fig. 18에서는 Zr-xCu 합금의 압축시험 후 파단된 파단면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 결과를 나타내었다. Fig. 18(a)에서 관찰되는 것과 같이 Zr-1Cu의 경우 파단면은 슬립형상을 나타내고 점차 Cu의 첨가량이 증가함에 따라서 Fig. 18(b-d)에서와 같이 파단면이 전형적인 벽개면 파단으로 발달되고 있다.

Fig. 19에서는 압축시험을 통한 Zr-xSi 이원계 합금의 응력-변형을 곡선을 나타내고 있다. Table 2에서는 시험을 통해 얻은 데이터로부터 측정된 기계적 특성 값의 결과를 나타내었다. 압축시험을 통하여 합금의 응력-변형을 곡선을 얻었으며 Zr-xSi 합금은 1105-1623 MPa에 해당하는 압축 강도 값을 나타내었고 각각의 시험편에서 22.3-33.1 GPa에 해당하는 탄성계수를 나타내었다. 이러한 탄성계수는 Si의 조성적 차이에 따라서 합금원소의 증가함에 따라서 점차 증가하였다. Si를 첨가한 합금에서는 압축강도가 크게 증가하여 10%Si에서는 최대값을 나타내었다. 하

지만 연신률 그리고 인성이 크게 감소하였다. 특히, 항복강도는 합금원소 증가에 따라서 크게 증가하여 10%Si에서는 1%Si에서 비해 2배 이상 증가하였다. 인성의 경우 크게 감소하여 10%Si에서는 초기 인성값의 80%가 감소하였다. 이는 기지인 a-Zr에 상대적으로 경한 Zr_2Si 공정상의 증가에 따른 결과이고 인장하중이 작용 시 a-Zr과 Zr_2Si 계면이 취약해져 균열이 발생하고 연신율과 인성이 감소하게 되었다. Si의 함량이 증가함에 따라 탄성에너지는 증가하고 10%Si에서 최대치를 나타내었다. 반면 인성은 5%Si 이후 급격하게 감소하였다. Fig. 20에서는 Zr-xSi 합금의 압축시험 후 파단된 파단면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 결과를 나타내었다. Fig. 20(a)에서 본 바와 같이 Zr-1Si의 경우 파단면은 전형적인 덩플면을 나타내었다. Fig. 20(b)에서는 Zr-4Si에서 덩플면과 벽개면이 동시에 관찰되고 Si의 첨가가 증가함에 따라서 Fig. 20(c-d)의 결과처럼 점차 벽개면이 발달하며 균열이 관찰되었다. 특히, Fig. 20(d)에서는 대부분이 벽개면의 파단을 나타내었다.

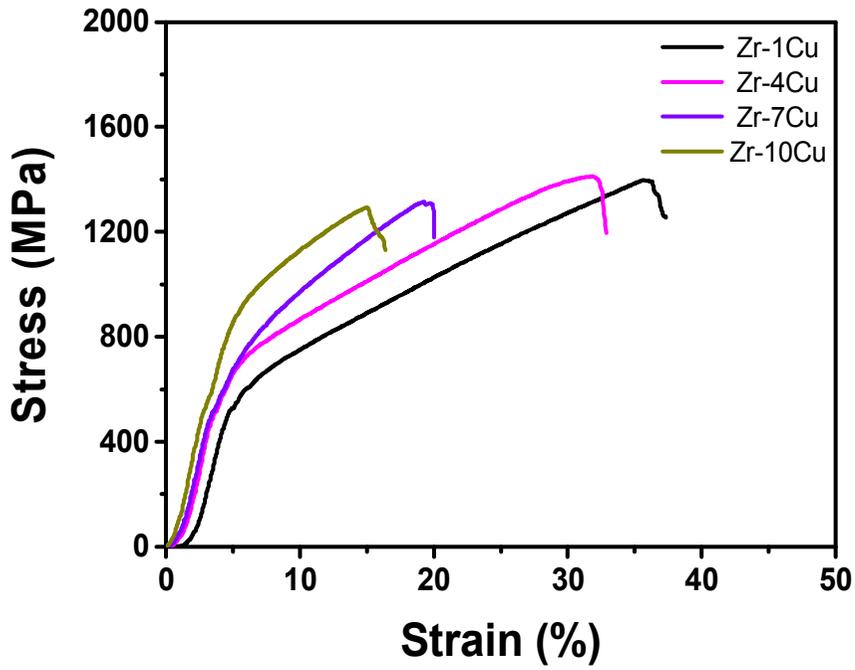


Fig. 17. Compressive Curves stress-strain Curves of the Zr-xCu binary alloys.

Table 1. Mechanical properties of Zr-xCu binary alloys

Zr-x%Cu	1Cu	4Cu	7Cu	10Cu
Compressive strength (MPa)	1402	1411	1291	1314
Yield strength (MPa)	527	552	526	517
Elongation (%)	42.9	32.9	16.4	19.3
Elastic modulus (GPa)	20	20.5	20.0	19.9
Elastic energy (MJ/m ³)	6.94	7.43	6.92	6.76

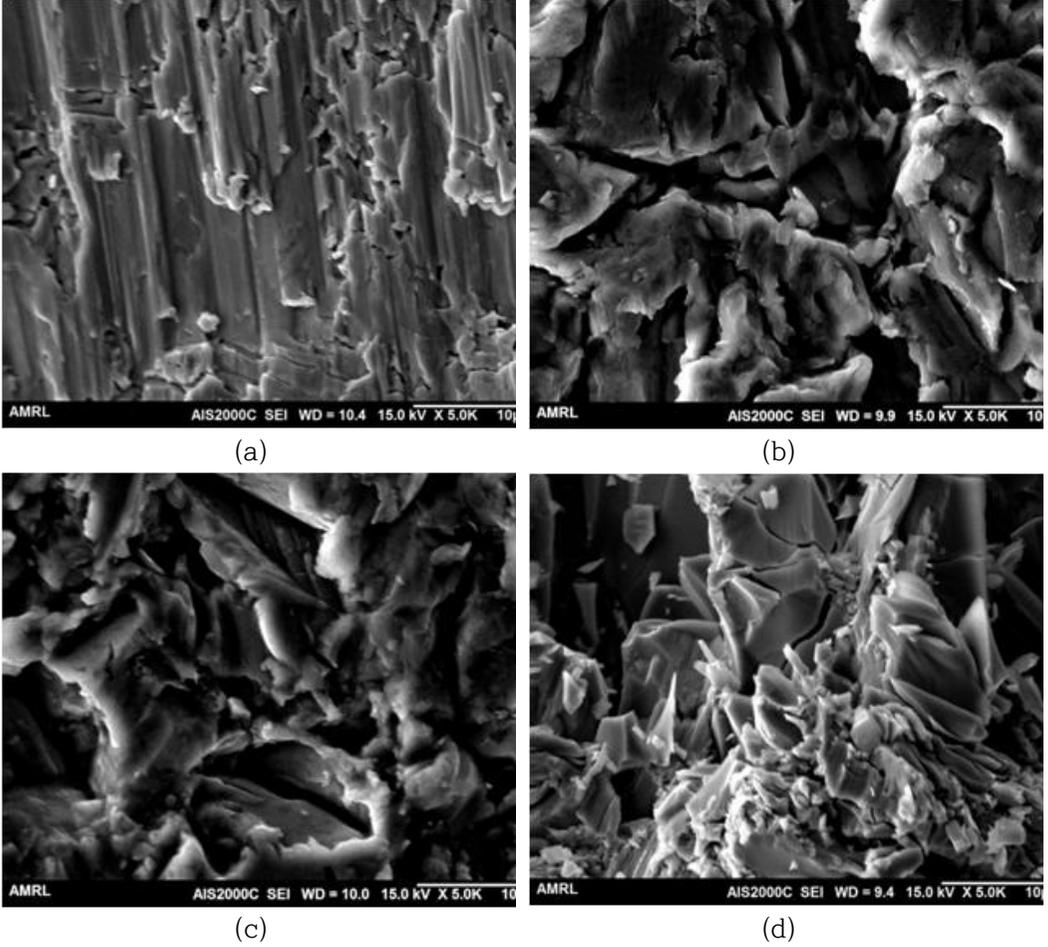


Fig. 18. SEM images of Zr-xCu binary alloy; (a) Zr-1Cu, (c) Zr-4Cu, (d) Zr-7Cu and (e) Zr-10Cu.

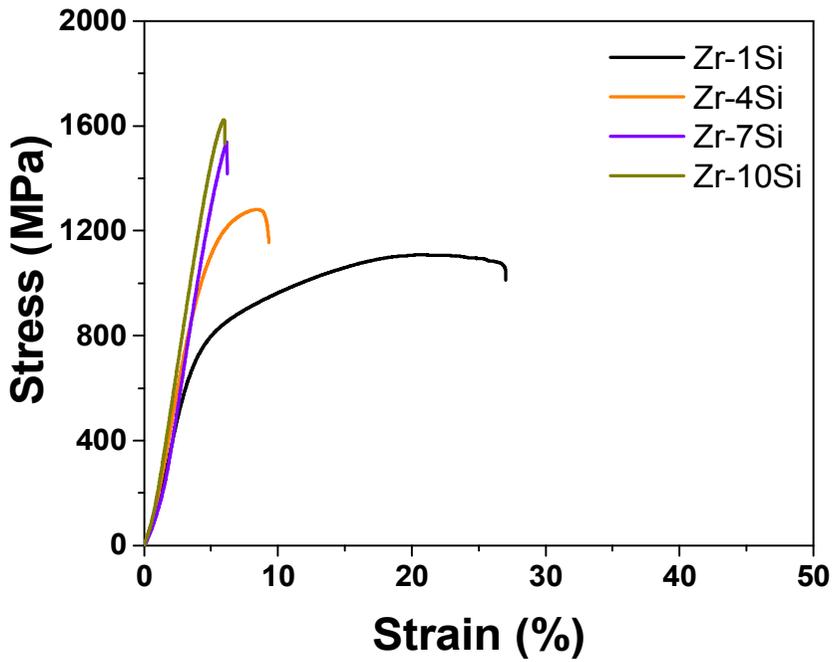


Fig. 19. Compressive stress-strain curves of the Zr-xSi binary alloys.

Table 2. Mechanical properties of Zr-xSi binary alloys

Zr-x%Si	1Si	4Si	7Si	10Si
Compressive strength (MPa)	1105	1281	1427	1623
Yield strength (MPa)	673	966	1277	1514
Elongation (%)	27.2	9.3	5.5	6.0
Elastic modulus (GPa)	22.3	27.9	32.3	33.1
Elastic energy (MJ/m ³)	10.2	17.8	25.2	34.6

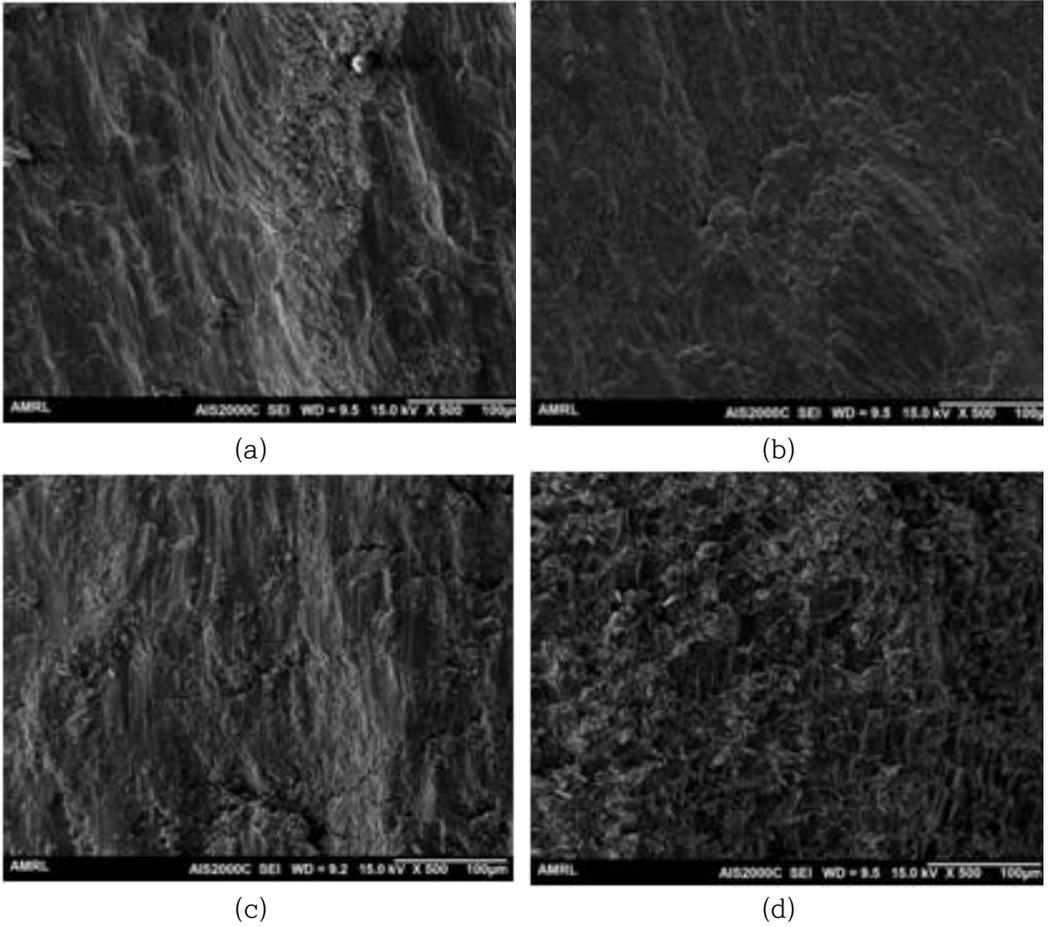


Fig. 20. SEM images of Zr-xSi binary alloy; (a) Zr-1Si, (c) Zr-4Si, (d) Zr-7Si and (e) Zr-10Si.

고찰

상용화 된 금속 생체재료는 인체의 뼈보다 일반적으로 높은 탄성계수를 가지고 있다. 대표적으로 가장 많이 사용되는 생체재료인 Ti계 합금은 약 110 GPa의 탄성계수를 가지며, 스테인리스 강과 Co-Cr 합금은 각각 약 190-210 GPa, 210-250 GPa의 상당히 높은 탄성계수 값을 갖는다. 이러한 높은 탄성계수는 인체의 뼈가 가진 탄성계수인 10-30 GPa의 값과 비교하였을 때 수십 배에 해당하는 매우 높은 수치를 나타낸다(Brunette 등, 2001; Zardiackas 등, 2003; Cook 등, 1982). 이러한 인체의 뼈와 생체재료간의 탄성계수 차이로 인해 재료의 수명 및 인체 골의 수명을 단축시키는 결과를 초래하게 된다. 또한, 밀도 차이에 의해 골 흡수 현상이 일어나는데, 이를 응력차폐효과(Stress shielding effects)라고 한다(Zhou 등, 2012; Tymofiyeva 등, 2013; Niinomi 등, 2012). 응력차폐효과란 인체의 뼈보다 높은 탄성계수를 갖는 금속 소재의 임플란트가 인체 내에 삽입되면 탄성계수 차이에 의해서 삽입 부위에 받는 하중의 대부분은 임플란트에 가해지게 된다. 이로 인해 삽입 전 존재하던 인체의 뼈가 통상적으로 받아 왔던 인장, 압축, 굽힘 등 힘의 모멘트를 더 이상 받지 못하게 된다. 그리고 살아있는 뼈에서는 조골세포 (Osteoblast)와 파골세포(Osteoclast)가 상호작용을 통하여 오래된 뼈 조직을 파괴하고 새로운 조직을 생성해나가는 과정을 반복하게 되는데, 임플란트가 식립된 골 주변에서는 모든 스트레스가 임플란트에 집중되므로 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 있다. 이러한 복합적인 요인에 의하여 발생하는 응력차폐효과는 결국 인체 뼈의 약화를 유발하고 외피질 골 조직의 밀도를 저하하여 인체 뼈와 인공 임플란트의 결합성을 약화시켜 결국 생체재료의 탈락 또는 파괴로 이어져 수명을 단축시키게 된다.

일반적인 Ti 합금은 α -Ti, $(\alpha+\beta)$ -Ti 및 β -Ti 유형의 합금으로 나뉜다 (Basketter 등, 2000; Breen 등, 1993; Flateb 등, 2006; Long 등, 1998; Murr 등, 2009; Sicilia 등, 2008). Ti 및 Ti-6Al-4V와 같은 α 및 $(\alpha+\beta)$ 형 티타늄 합금의 탄성계수는 β 형 티타늄 합금의 탄성 계수보다 높다. 따라서 β 형 티타늄 합금은 생체 의학 응용 분야에서 낮은 탄성계수를 갖는 티타늄 합금의 개발에 유리하다. 따라서 기존 연구자들은 생체친화성이 높고 현재 널리 사용되고 있는 Ti계 합금 중에서 β

형 티타늄 합금의 탄성계수 (80 GPa)의 수치를 감소시키는데 주목하고 있다. 심한 냉간 가공을 한 다결정 β 형 티타늄 합금인 Ti-35Nb-4Si 그리고 Ti-24Nb-4Zr-7.9Si의 경우 탄성계수가 매우 낮아져 약 40 GPa에 이른다 (Matsumoto 등, 2005; Hao 등, 2007; Li 등, 2016; Guo 등, 2012). 또한 용체화 처리를 하여 TNTZ라고 불리는 β -type 티타늄 합금인 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr의 경우 탄성계수는 약 60 GPa이다 (Besse 등, 2011; Niinomi 등, 1998; Niinomi 등, 2016). 또한, 심한 냉간 압연과 같은 가혹한 소성변형으로 탄성계수를 55 GPa까지 낮추는 연구도 있었다 (Akahori 등, 2016; Akahori 등, 2005). 이렇듯 본 연구에서 설계한 Zr-xCu와 Zr-xSi 합금의 경우 용체화 처리나 추가적인 소성변형을 통해서 미세조직을 균질화하고 주조직을 연화하여 기계적 강도특성 뿐만 아니라 추가적인 탄성계수 역시 변화시키는 것이 가능할 것이다.

응력차폐를 피할 수 있는 낮은 탄성계수와 마모 잔해를 줄이기 위한 높은 내마모성, 가혹한 생체 내 환경에 견디는 높은 내식성 및 피로 저항성을 갖는 새로운 생의학용 합금인 벌크 금속기 유리 (Bulk Metallic Glass)가 연구되고 있다. 최근 BMG에 대한 관심이 높아짐에 따라 특히 기계적 및 재료적 특성이 우수하기 때문에 Zr계 BMG가 주목 받고 있다. 다른 합금과 비교하여, Zr계 BMG는 우수한 항복강도, 탄성변형률, 비커스경도를 나타낸다. 비교적 낮은 소성 변형 및 인성도 가지고 있다. Zr기반 BMG의 탄성계수는 천연 뼈에 훨씬 가깝기 때문에 응력차폐 효과 방지에 도움이 된다.

이상의 응력차폐에 대한 문제를 해결하기 위해서는 인체의 뼈와 유사한 탄성계수 값을 갖는 생체재료가 필수적이며 최근 지르코늄이 크게 주목 받고 있다. 지르코늄은 티타늄과 생체적합성 면에서 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. Zr-Mo-Ti 합금과 Zr-Si합금이 인체의 뼈와 유사한 수준의 탄성계수 값을 갖는다는 것으로 보고되고 있으며 (Nie 등, 2014), Morrison의 연구에서는 Zr계 BMG의 연구를 통하여 우수한 기계적 특성과 생체적합성을 갖는 지르코늄 금속생체재료에 대해 보고하였다 (Morrison 등, 2005).

본 연구에서 생체적합성이 우수한 Zr계 이원계 합금을 설계 제조하고 합금원으로 Cu와 Si의 함유량을 조절하여 탄성계수를 저하시키고자 하였다. Zr-xCu의 경우

압축시험을 통하여 합금의 응력-변형률 곡선을 얻었으며 1291-1411 Mpa에 해당하는 충분히 높은 압축 강도값을 나타내었고 특히 18.5-23.1 GPa의 낮은 탄성계수를 나타내었다. 이는 Cu의 조성적 차이에 대한 탄성계수의 변화는 크지 않고 미미한 감소를 나타내었다. 이로부터 Zr-xCu합금은 충분한 강도와 매우 낮은 탄성계수를 갖는 것으로 평가되었다. 또한, Zr-xSi 이원계 합금의 경우 압축강도가 1105-1623 Mpa로 Zr-xCu보다 합금화에 따른 강도가 크게 증가하였다. 그리고 탄성계수는 Zr-xCu에서 보다 높은 22.3-33.1 GPa로 이 역시도 인체 뼈와 유사한 탄성계수를 갖는 것으로 평가되어 본 연구에서 관심 있는 응력차폐 문제를 크게 감소시키는 것이 가능할 것으로 생각되었다.

결 론

치과용 생체재료로서 큰 사용가치가 있는 재료인 지르코늄 합금은 기존의 상업용 생체재료와 비교하였을 때, 인체의 뼈와 유사한 수준의 탄성계수를 갖는다. Zr-xCu 및 Zr-xSi 이원합금의 기계적 탄성계수를 평가하기 위하여 시험편을 설계 및 제작하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 압축시험을 통하여 합금의 응력-변형을 곡선을 얻었으며 Zr-xCu 이원 합금은 1291-1411 MPa에 해당하는 높은 압축강도 값을 얻었으며 각각의 시험편에서 18.5-23.1 GPa에 해당하는 탄성계수를 나타내었다.
- 2) 압축시험을 통하여 합금의 응력-변형을 곡선을 얻었으며 Zr-xSi 합금은 1105-1623 MPa에 해당하는 압축강도 값을 얻었으며 각각의 시험편에서 22.3-33.1 GPa에 해당하는 탄성계수를 나타내었다.
- 3) Zr-xCu 및 Zr-xSi 합금은 합금원소 Cu와 Si의 증가에 따라서 항복강도는 증가하고 특히, Zr-xSi 합금의 경우 1%Si 보다 10%Si에서 2배 이상 증가하며 연신율은 크게 감소하였다. 이러한 이유로 합금원소 Cu와 Si의 증가에 따라서 탄성에너지가 증가하고 특히, Zr-xSi 합금의 경우 1%Si 보다 10%Si에서 3 배 이상 증가하였다.
- 4) Zr-xCu 및 Zr-xSi 합금에서 미세조직적으로 기지부에는 α -Zr과 계면에는 Zr_2Cu 및 Zr_2Si 조대한 공정상이 발달하고 합금원소 첨가에 따라 금속간 화합물인 Zr_2Cu 및 Zr_2Si 상이 증가하였다.

이러한 결과로 볼 때, 본 연구에 사용된 Zr-xCu 및 Zr-xSi 이원 합금은 인체의 뼈와 유사한 수준의 탄성계수(15-30 GPa) 값을 갖는 것이 확인되었으며 이는 기존의 티타늄계 합금의 탄성계수보다 더 낮으므로 응력차폐효과에 대한 극복이 가능할 것으로 사료된다.

참고문헌

- Akahori T, Hattori T, Fukui H, Niinomi M. Change in Mechanical Strength and Bone Contact Ratio of Beta-Type TNTZ Subjected to Mechanical Surface Modification. *Mater Sci Forum* 2016;879:2371-2376.
- Akahori T, Niinomi M, Toda H, Yamauchi K, Fukui H, Ogawa M. Mechanical Properties and Deformation Behavior of β -Type Titanium Alloy(TNTZ) Drawn Wires. *J Japan Institute Metals Mater* 2005;691(7):530-537.
- Basketter DA, Whittle E, Monk B. Possible allergy to complex titanium salt. *Contact Dermatitis* 2000;42(5):310-311.
- Besse M, Castany P, Gloriant T. Mechanisms of deformation in gum metal TNTZ-0 and TNTZ titanium alloys: A comparative study on the oxygen influence. *Acta Materialia* 2011;59(15):5982-5988.
- Breen DJ, Stoker DJ. Titanium lines: A manifestation of metallosis and tissue response to titanium alloy megaprotheses at the knee. *Clin Radiol* 1993;47(4):274-277.
- Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P. Titanium in medicine: Material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
- Chen Q, George T. Metallic implant biomaterials. *Mater Sci Eng R: Reports* 2015;87:1-57.
- Cook SD, Weinstein AM, Klawitter JJ. A three-dimensional Finite Element Analysis of a Porous Rooted Co-Cr-Mo Alloy Dental Implant. *J Den Res* 1982;61(1):25-29.
- Flatebø RS, Johannessen AC, Grønningstøer AG, Bøe OE, Gjerdet NR, Grung B, Leknes KN. Host response to titanium dental implant placement evaluated in a human oral model. *J Periodontol* 2006;77(7):1201-1210.
- Gepreel MA, Niinomi M. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation. *J Mech Behav Biomed* 2012;20:407-415.

- Gristina AG. Biomaterial-centered infections: microbial adhesion versus tissue integration. *Science* 1987;237(4822):1588-1595.
- Guo SB, Cai CB, Zhang YQ, Xiao Y, Qu XH. Biomedical Ti-24Nb-4Zr-7.9Si Alloy Fabricated by Conventional Powder Metallurgy and Spark Plasma Sintering. *Key Engin Mater* 2012;520:208-213.
- Hao YL, Li SJ, Sun SY, Zheng CY, Yang R. Elastic deformation behaviour of Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn for biomedical applications. *Acta Biomater* 2007;3(2):277-286.
- Helmus MN, Gibbons DF, Cebon D. Biocompatibility: meeting a key functional requirement of next-generation medical devices. *Toxicol pathol* 2008;36(1):70-80.
- Hiomoto 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* 2005;26(24):4912-4923.
- Katti KS. Biomaterials in total joint replacement. *Colloid Surface B* 2004;39(3):133-142.
- Li X, Chen T, Hu J, Li S, Zou Q, Li Y, Jiang N, Li H, Li J. Modified surface morphology of a novel Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn titanium alloy via anodic oxidation for enhanced interfacial biocompatibility and osseointegration. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces* 2016;144:265-275.
- Long M, Rack HJ. Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective. *Biomaterials* 1998;19(18):1621-1639.
- Morrison ML, Buchanan RA, Leon RV, Liu CT, Green BA, Liaw PK, Horton JA. The electrochemical evaluation of a Zr-based bulk metallic glass in a phosphate-buffered saline electrolyte. *J Biomed Mater Res A*. 2005;74(3):430-438.
- Murr LE, Quinones SA, Gaytan SM, Lopez MI, Rodela A, Martinez EY, Hernandez DH, Martinez E, Medina F, R.B. Wicker RB. Microstructure and mechanical behavior of Ti-6Al-4V produced by rapid-layer manufacturing, for biomedical applications. *J Mech Behav Biomed* 2009;2(1):20-32.

- Narayanan R, Seshadri SK. Anodic oxide coatings on Ti-6Al-4V produced from electrolyte containing Ca and P-Corrosion aspects. *J Appl Electrochem* 2006; 36(4):475-479.
- Matsumoto H, Watanabe S, Hanada S. Beta TiNbSn Alloys with Low Young's Modulus and High Strength. *Mater Trans* 2005;46(5):1070-1078.
- Nie L, Zhan Y, Liu H, Tang C. Novel β -type Zr-Mo-Ti alloys for biological hard tissue replacements. *Mater Design* 2014;53:8-12.
- Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Mater Sci Eng A* 1998;243(1-2):231-236.
- Niinomi M, Nakai N. Titanium-based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone. *Int J Biomater* 2011;836587:1-10.
- Niinomi M, Nakai M, Hieda J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomater* 2012;8(11):3888-3903.
- Niinomi M, Liu Y, Nakai M, Liu H. Biomedical titanium alloys with Young's moduli close to that of cortical bone. *Regen Biomater* 2016;3(3):173-185.
- Okazaki Y, Gotoh E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials* 2005;26(1):11-21.
- Okulov IV, Volegov AS, Attar H, Bönisch M, Ehtemam-Haghighi S, Eckert J. Composition optimization of low modulus and high-strength TiNb-based alloys for biomedical applications. *J Mech Behav Biomed* 2017;65:866-871.
- Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lmons JE. *Biomaterials science: An introduction to materials in medicine*. Elsevier Academic press Oxford UK, 2004.
- 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. *Clin Oral Implants Res* 2008;19(8):823-835.
- Sumitomo N, Noritake K, Hattori T, Morikawa K, Sato K, Niinomi M. Experiment study on fracture fixation with low rigidity titanium alloy. *J Mater Sci*

- Mater Med :2008:19(4):1581-1586.
- Tymofiyeva O, Vaegler S, Rottner K, Boldt J, Hopfgartner AJ, Proff PC, Richter EJ, Jakob PM. Influence of dental materials on dental MRI. Dento-maxillofacial Radiol 2013;42(6):20120271.
- Upadhyay D, Panchal MA, Dubey RS, Srivastava VK. Corrosion of alloys used in dentistry: A review. Mater Sci Eng A 2006;432(1):1-11.
- Zardiackas LD, Williamson S. Comparison of Corrosion Fatigue of BioDur 108 to 316L SS and 22Cr-13Ni-5Mn SS. ASTM International, STP1438 2003:194-207.
- Zhang E, Chen H, Shen F. Biocorrosion properties and blood and cell compatibility of pure iron as a biodegradable biomaterial. J Mater Sci Mater Med 2010;21(7):2151-2163.
- Zhou FY, Wang BL, Qiu KJ, Lin WJ, Li L, Wang YB, Nie FL, Zheng YF. Microstructure, corrosion behavior and cytotoxicity of Zr-Nb alloys for biomedical application. Mater Sci Eng C 2012;32(4):851-857.
- Zhou FY, Qiu KJ, Zheng YF, Lin JP. A Comparative in vitro Study on Biomedical Zr-2.5X (X= Nb, Sn) Alloys. J Mater Sci Tech 2014;30(4):299-306.

감사의 글

우선 저의 연구에 항상 새로운 시각과 방향을 제시해 주시며 마지막까지 큰 그림을 그릴 수 있도록 지도해 주신 고영무 교수님께 감사의 말씀을 올립니다. 임상가로서, 또한 연구자로서 교수님의 지도편달 덕에 좋은 연구가 가능했으며, 저로서는 쉽게 체득할 수 없는 노하우를 전달해 주셔서 연구에 대해 많이 배울 수 있었습니다.

석사과정을 진행할 때와는 개인적인 환경이 많이 바뀌었습니다. 사랑하는 아내와 결혼하여 가장이 되었고, 저희 부부에게 와줘서 너무나 고마운 아들 현우도 태어났습니다. 4년 동안 저의 보금자리였던 고마운 “더조은치과”와도 작별하며 동시에 명인치과에 합류하여 감사하게도 더 좋은 인연을 맺을 수 있었습니다. 이렇게 더욱 안정되고 감사한 삶 속에서 무사히 박사학위 논문을 진행할 수 있었습니다.

부족한 아들을 언제나 믿어주시고 응원해 주시는 아버지 어머니 감사하고 사랑합니다. 타지에 있는 오빠 대신 만이노릇 잘 해주고 있는 동생 은주 항상 고맙고 사랑스럽습니다.

지면으로 감사한 분들을 모두 나열할 수 없을 만큼 많은 도움을 받았습니다. 저를 아끼고 격려해 주셨던 모든 분들께 진심으로 감사하다는 말씀을 전합니다. 더욱 정진하여 치과계에 미약하나마 기여할 수 있는 존재가 되도록 노력하겠습니다.

2019년 6월

저자 씀