[UCI]I804:24011-200000232965

2006 年 *2* 月

工學碩士學位論文

생체용 $Ti-xNb-ySi$합금의 미세조직 및 전기화학적 특성

朝 鮮 大 學 校 産 業 大 學 院

金屬 ・材料工學科

金 飛 龍

생체용 Ti-xNb-ySi합금의 미세조직 및 전기화학적 특성

Microstructure and Electrochemical Properties of Biomedical Ti-xNb-ySi Alloys

*2007*年　*2*月 *25*日

朝 鮮 大 學 校 産 業 大 學 院

金屬 ・材料工學科

金　　飛　　龍

생체용 Ti-xNb-ySi합금의 미세조직 및 전기화학적 특성

指導敎授 고 제 만

이 論文을 工學碩士 學位 論文으로 提出함

2006 年 *10*月 日

朝 鮮 大 學 校 産 業 大 學 院

金屬 ・材料工學科

金 飛 龍

金飛龍의 碩士學位論文을 認准함

委員長　朝鮮大學校　敎　授　白 勝 男　印

委　員　朝鮮大學校　敎　授　李 吉 弘　印

委　員　朝鮮大學校　敎　授　高 濟 晩　印

*2006*年　*11*月　日

朝 鮮 大 學 校 産 業 大 學 院

목 차

LIST OF TABLES I
LIST OF FIGURES ..... Ⅳ
ABSTRACTS ..... Ⅵ

제 1 장 서 론 1

제 2 장 이론적 배경 3
제 1절 Ti 합금의 특성 3
제 2절 내식성에 미치는 합금원소의 영향 7
제 3절 생체재료 7
3.1 생체재료의 개요 7
3.2 생체용 금속재료의 필요조건 8
3.3 생체용 재료의 세포독성 8

제 4절 전기화학적부식 13
4.1 금속의 전기화학적 반응 13

제 3 장 실험 방법 17
제 1절 합금제조 및 열처리 17
제 2절 시편제작 및 미세조직 관찰 17
제 3절 경도 시험 19

제 4절 부식 시험 19
4.1 동전위시험 19

제 4장 실험 결과 및 고찰 23
제 1절 미세조직 및 경도시험 23
제 2절 Ti 합금의 부식특성 31

제 5장 결 론 33

- 참 고 문 헌 - 34

LIST OF TABLES

Table 1. Properties of titanium and other metals. 5

Table 2. Properties of alloy for biomedical application. 10

Table 3. Composite of alloy for biomedical application. 11

Table 4. The conditions of corrosion test in this study. 22

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Schematic phase diagram of titanium and a stabilizer elements. 6

Fig. 2. Biological safety of metals. 12

Fig. 3. Corrosion reaction of metal in acid solution[15]. 15

Fig. 4. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior[16]. 16

Fig. 5. Binary phase diagram of Ti-Nb system alloy phase diagram showing the present systems[17]. 18

Fig. 6. Schematic diagram of the electrochemical corrosion test. 21

Fig. 7. EDX peak showing Ti-20Nb-0.2Si 24

Fig. 8. EDX peak showing Ti-40Nb-0.2Si 25

Fig. 9. X-ray diffraction spectra of TiNbSi alloys 26

Fig. 10. OM showing surface morphology of Ti-20Nb-0.2Si(a), and Ti-40Nb-0.2Si(b). 28

Fig. 11. SEM showing surface morphology of Ti-20Nb-0.2Si(a), and Ti-40Nb-0.2Si(b). 29

Fig. 12. The results of micro-vickers hardness on TiNbSi alloys. 30

Fig. 13. Anodic polarization curves of Ti-Nb-Si after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1℃. 32

ABSTRACTS

Microstructure and Electrochemical Properties of Biomedical Ti-xNb-ySi Alloys

Bi-Ryong Kim
Advisor : Prof. Je-Man Koh, Ph. D.
Dept. of Metallurgical & Materials Engineering
Graduate School of Chosun University

As biomedical metal materials implanted directly in human body, for the purpose of developing Ti alloys which are excellent at corrosion resistance, biological stability and biocompatibility in human body, moreover, similar to human body in mechanical dynamic properties, I studied by adding Nb, Si to Ti respectively that are biologically stable element. In order to investigate the microstructure and electrochemical properties of biomedical Ti-xNb-ySi alloys were melted by using a vacuum furnace(vacuum arc melting system. SVT, KOREA) and then homogenized for 24hr at 1050 ℃. The samples were cut and polished for microstructure and corrosion test. The microstructures were conducted by using optical microscope(OM) and scanning electron microscope(SEM). The corrosion behaviors were investigated using potentiosat(EG&G Co, 263A) in 0.9% NaCl solution at 36.5±1℃

As Nb was increased by 20 %, 40 % respectively at the Ti-Nb-Si alloy, α + β phase and β phase were molded. As a result of X-ray diffractometry

analysis, the peak of matrix β phase was appeared high, and it could be confirmed that there is a peak of α-martensite phase, which the strength is low relatively. In addition a $(30\bar{1})$face peak of ω phase could be confirmed at Ti-20Nb-0.2Si alloy, but ,when Nb content was increased, the peak of ω phase wasn't observed. A value of hardness was measured that α + β type Ti-20Nb alloy was 457 HV and β type Ti-40Nb alloy was 312 HV on the average according to the investigation of electrochemical corrosion behaviors at 36.5±1 ℃, 0.9 % NaCl electrolyte, the more Nb content increased, the more corrosion resistance increased, and β phase Ti-Nb alloy is more better in the part of corrosion resistance than α + β phase.

제 1 장. 서 론

Ti과 Ti합금은 우수한 생체적합성을 가진 합금으로 기존의 생체금속재료보다 낮은 밀도, 높은 비강도, 우수한 내식성 및 생체조직과의 친화력이 매우 양호한 것으로 알려져 있다[1]. Ti 합금은 합금원소의 함량에 따라서 α 형, α+β 형, β 형 합금으로 구분되며 α 형 합금은 α 안정화 원소인 Al, Sn, Ga 등을 첨가한 Ti 합금이다. α 형 Ti 합금은 고온 내산화성, 응력부식 및 크립 강도 등이 β 형 합금 보다 우수하나 강도나 인성이 약한 것으로 알려져 있다. α 안정화 원소로 가장 많이 사용하는 Al은 밀도를 낮추면서 인장 및 크립 강도를 향상시키고 탄성계수를 높이지만 Al 함량이 7 wt%를 초과할 경우 HCP 규칙상인 $Ti_3Al(\alpha_2$ 상)이 형성되어 재료를 취약하게 만든다[2]. α+β 합금은 Ti 합금의 α 영역과 β 영역을 확대시키는 Mo, V, Nb, Ta 등을 첨가하여 얻을 수 있다. 대표적인 합금인 Ti-6Al-4V는 강도 특성, 가공성 및 용접성의 특징을 가지고 있어 고온인 300 ℃까지 견딜 수 있어 항공기 엔진 및 기체 구조재료로 다양하게 사용되고 있다. β 형 합금은 α+β 합금에 비해 열처리가 쉽고 BCC 구조에 의한 연실율의 증가 등 많은 이점이 있을 뿐만 아니라 파괴인성에도 뛰어난 특성을 가지고 있다. 또한 가공이 용이하고 가공 후 다시 시효 처리하여 고강도를 얻을 수 있는 장점이 있다[3].

그 동안 생체용 재료로 이용되는 오스테나이트계 18Cr-8Ni 스테인리스 강, Co-Cr계 합금 등은 염소이온에 대한 내식성이 좋지 못하며, Co, Cr 등의 금속원소 이온의 용출로 인해 인체에 유해성이 있는 것으로 알려졌다. 또한 Ti-6Al-4V 합금은 높은 강도를 갖기 때문에 인공골절, 뼈 조직의 고정판, 조임쇠 등에 주로 쓰이고 있으나 이는 본래 항공재료로 개발된 것으로서 근래에서는 첨가 원소인 Al, V 등의 생체적합성에 대한 의문이 제기되고 있다[4]. 금속을 생체조직의 반응에 따라 분류하면 Al은 독성에 대한 생체방어반응이 있는 capsule class에 속하고 V는 toxic class로 분류 된다[5]. capsule class인 Al

은 무기질 인(P)과 결합하기 때문에 고 농도로 되면 혈중 및 뼈 조직에 인 결핍이 일어나며 신경독성이나 알츠하이머형 치매증(Alzheimer's disease)과도 관련이 있는 것으로 알려져 있다[6]. 특히 toxic class인 V는 세포독성이 매우 높은 금속이므로[7] Ti-6Al-4V 합금을 장기간 사용 시 생체 내의 영향에 대해 상세한 검토가 필요하다[4]. 그리고 국내에서 사용되는 생체용 Ti 및 Ti합금의 경우 용해, 주조, 가공이 어려워 소재를 전량 수입하여 부품들을 일부 가공하여 사용하는 단계이다.

따라서 본 논문에서는 인체에 유해한 Al과 V 등을 대체하는 새로운 합금설계를 통하여 내식성 및 생체적합성이 향상된 임플란트 소재를 개발하는 것이 주 목표이다. 생체에 직접 매식되는 생체용 금속재료로서 인체 내에서 내식성 및 생물학적 안정성이 우수하고 생체적합성도 좋을 뿐만 아니라 기계·역학적 성질도 생체와 유사한 Ti계 합금을 개발할 목적으로 생물학적으로 안정한 원소인 Nb, Si을 각각 Ti에 첨가하여 Ti-20Nb-0.2Si 및 Ti-40Nb-0.2Si 조성으로 그 특성을 보고자 하였다.

제 2 장. 이론적 배경

제 1절. Ti 합금의 특성

티타늄은 지각을 구성하는 금속 원소 중에서 Al, Fe, Mg에 이어 4 번째로 많은 금속원소로서 특성은 Table 1에 나타낸 것처럼 밀도가 4.51 g/㎤으로 철강의 60 % 정도로 가볍고, 비강도가 타 금속들에 비교해 높아 우주항공용 소재로서 많은 연구 및 개발이 이루어져 왔다[8].

지각 중에는 산화 티타늄(TiO_2)의 형태로, 산화 티타늄을 함유한 원광석은 니켈의 30배, 구리의 60배 정도로 풍부하게 존재하고, 주기율표상 제 4주기 Ⅳ 족에 위치하는 원자번호 22번의 천이 금속으로, 885℃에서 동소변태한다 이온도보다 저온영역에서는 조밀 육방정(HCP)의 α 상으로 존재하고, 885 ℃이상에서는 체심 입방정(BCC)의 β 상이된다. Ti에 합금원소를 첨가하면 첨가원소에 따라 변태점이 상승 또는 강하한다. 변태점이 상승하여 α상 영역을 확대하는 원소를 α상 안정화 원소라하고, 변태점을 강하시켜 β상 영역을 확대하는 원소를 β상 안정화 원소라 한다.

Fig. 1에 나타낸 것처럼 티타늄은 크게 순 티타늄과 β 안정화원소의 함유량에 따라 α 합금, α+β 합금, β 합금의 4 종류로 분류할 수 있으며, β 합금은 안정 β 합금과 준안정 β 합금으로 분류할 수 있다[9]. α+β 합금은 β 변태점을 낮추는 β 상 안정화 원소를 함유하지만 일반적으로는 α 상을 강화하는 α 상 안정화 원소 및 중성 원소를 함유하고 있다. α+β 합금은 공존하는 두 가지 상의 양적 비에 따라 그 성질이 크게 변화하는데 β 상이 적은 합금은 α 합금과 같은 거동을 보이고, α 상이 적은 합금은 β 합금과 같은 거동을 나타낸다. 통상 α+β 합금은 상온에서 β 안정화 원소를 10 ~ 50 %까지 함유하고 있다. α 상의 양이 약 1 0% 이상인 경우로 Ti-6Al-4V 합금이 가장 대표적인 합금이다.

Ti-6Al-4V 합금보다 β 상이 많은 합금으로 Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo, Ti-6Al-6V-2Sn,

Ti-7Al-4Mo 등이 있으며, β 상을 소량 함유하고 α 합금의 고온 특성을 개선한 준 α 합금을 포함하여 α+β 합금은 전체 티타늄 합금의 60 % 이상이 생산되고 있고 그 중에서도 Ti-6Al-4V가 전체 티타늄 재료의 50 %정도를 차지하고 있다[10]. 이것은 Ti-6Al-4V 합금이 단조품, 압연품, 판 및 여러 가지 형상으로 가공할 수 있고, 강도·연성·인성의 적당한 조합을 갖는 성질을 가지며, 성형성, 용접성 등에도 실용상 문제가 없다는 만능적인 성질을 가지고 있기 때문이다.

티타늄은 화학적으로도 반응성이 강한 금속으로, 산소, 질소, 수소 등과 친화력이 강하기 때문에, 열처리 중 분위기에 포함되어 있는 이들 기체들과 반응하기 쉽다. 산소와의 반응은 산화 스케일이 생성되면서 시작되며, 산화 스케일의 표면은 450 ℃ 부근에서는 갈색, 450 ℃를 넘으면 푸른색이 감돌고, 600 ℃ 이상에서는 황백색이 된다. 티타늄의 산소 고용한계는 매우 크기 때문에 산소는 스케일을 통해서 티타늄 기지내로 확산하여 산소 부화 층을 형성한다. 이층을 "alpha case"라 하며, alpha case는 딱딱해서 깨지기 쉽기 때문에 열처리 후에 제거하여야 한다. 열처리 후의 스케일을 없애는 방법은 shot blast 또는 sand blast로 스케일을 제거한 후에 표면을 산세(acid rinse)하면 alpha case를 제거할 수 있다.

또한, 티타늄은 수소를 흡수하기 쉽다. 수소 흡수의 원인은 산세나 열처리 시 가열분위기 중에 유리된 수소 또는 수증기와의 반응 때문이다. 따라서 연소로에서 가열하는 경우, 공기비를 높게 해서 약 산화성의 분위기로 할 필요가 있다. 그러나 수소가 흡수된 경우에도 고진공하에서 650 ℃ 이상으로 가열하며 수소를 쉽게 제거할 수 있다.

티타늄은 개발 초기에는 군용장비인 항공기나 잠수정에 사용되었고, 티타늄합금이 가지고 있는 우수한 특성에 대한 이해, 가공기술 및 이용기술의 발전으로 우주·항공 산업분야, 화학 산업분야, 자동차 산업분야, 의료 산업분야, 토목·건축 산업분야, 스포츠 레저 및 일상용품 산업 등에 많은 응용이 되고 있다[10].

Table 1. Properties of titanium and other metals.

Metal	Melting point (℃)	Density (g/㎤)	Poisson's ratio	Electric conductivity (against Cu %)	Thermal conductivity (cal/㎠/s/℃/cm)
Titanium	1,668	4.51	0.34	3.1	0.041
Ti-6Al-4V alloy	1,540 -1,650	4.42	0.30 -0.33	1.1	0.018
Al	660	2.70	0.33	64.0	0.487
Al alloy (7075-T6)	476-638	2.80	0.33	30.0	0.294
Fe	1,530	7.86	0.31	18.0	0.145
STS304	1,400 -1,427	8.03	0.29	2.4	0.039
Cu	1,083	8.93	0.34	100	0.923

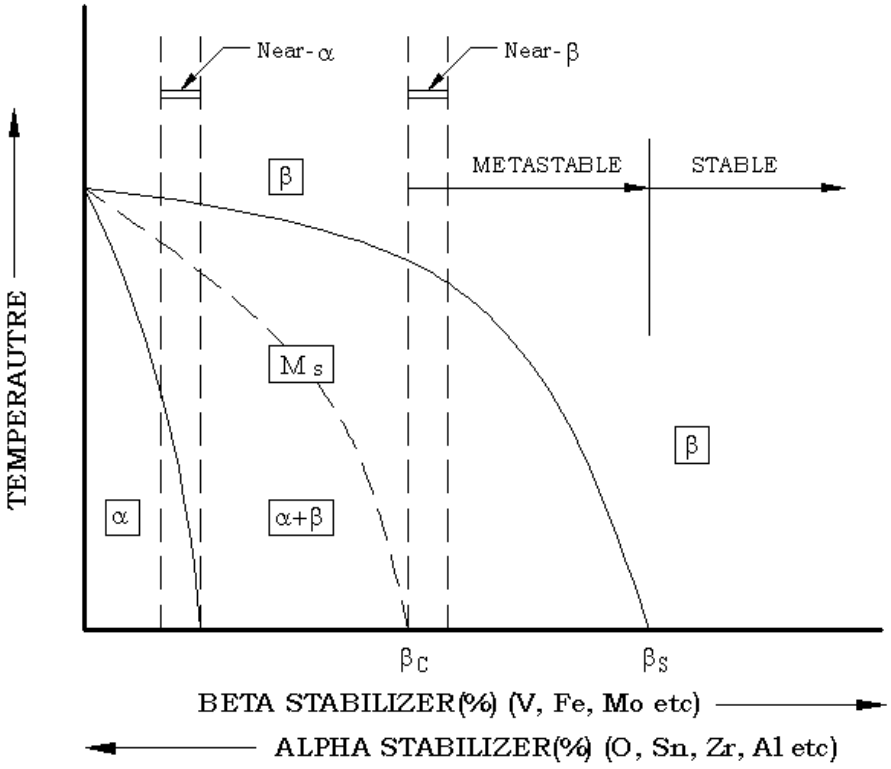


Fig. 1. Schematic phase diagram of titanium and a stabilizer elements.

제 2절. 내식성에 미치는 합금원소의 영향

Ti, Nb, Zr, Si은 생체분위기내에서 내식성이 우수할 뿐만 아니라 부식 생성물과 섬유세포, 생체액 등과 해로운 반응이 없어 생체 친화성이 우수한 금속원소로 알려져 있다. Zr은 주기율표상 Ti와 같은 Ⅳ 족 원소로써 화학적 성질이 비슷하며 강산이나 알칼리, 염수 등에 대한 내식성이 우수하다[11]. 산소와 친화력이 강하기 때문에 산소 분위기에 노출되면 표면에 산화보호피막이 형성되고 이 보호막이 산과 염수에 대한 강한 내식성을 지니고 있다. Ti 합금원소로 Zr을 첨가하면 강도는 증가되고[12] Zr 함량이 증가함에 따라 Ti의 용출양이 감소 된다[11].

Nb는 β안정화 원소이며 α에 대한 Nb의 고용도는 610 ℃에서 0.4 ~ 0.6 wt%[13]로 고용도 이하로 첨가되면 열처리에 크게 영향을 받지 않고 내식성을 향상시키고 고용강화로 인하여 강도 및 크립 특성을 향상 시킨다[14]. 또한 Nb 고용도 이상으로 첨가되면 고용되지 않은 Nb는 대부분 석출되기 때문에 석출강화에 의한 강도증가는 발생시킬 수 있지만 석출물에 의한 내식성이 저하될 수도 있다.

Si은 티타늄기지에 고용되거나 석출되어 티타늄 합금의 고온 크립 특성을 개선하는 것으로 알려져 있고, 또한 티타늄 실리사이드의 형상과 결정학적 특성은 티타늄 합금의 기계적 성질에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[15,16]. 티타늄 합금의 내산화성과 고온특성을 개선할 목적으로 상용합금에서 일반적으로 0.008 wt%-0.5 wt%의 Si을 준 α, α + β, 준 β 합금에 첨가한다[15]. 최근 생체적합성이 우수한 합금원소로 구성된 저탄성계수의 Ti 합금 연구개발이 국내·외에서 활발히 진행되고 있다. 특히 Ti-Nb계를 기초로 Ta, Sn, Zr, Mo, Si등을 제 2 합금원소로 첨가한 준안정 β-Ti 합금에 대한 연구결과가 다수 보고되고 있다[17-21]. Si은 다른 합금원소에 비해 비중이 낮고 생체적합성이 우수하여[22], 이미 나노 바이오센서 등의 연구에 현제 이용되고 있어 임플란트용 금속재료 개발을 위한 합금원소로서 적용 가능성이 높다.

제 3절. 생체재료

3.1 생체재료의 개요

일상생활에서나 경제활동 중에 발생하는 불의의 사고와 경제발전에 따른 사회의 노령화 등으로 인하여 건강한 삶을 누리고 생명 연장을 바라는 욕망을 충족시키고자, 의학이나 생명공학과 같은 생명현상을 연구하는 학문이 날로 발전하고 있으며, 더불어 이와 관련된 의료장비 및 기구, 생체용 임플란트 등의 연구개발도 가속화되고 있다.

인간의 손상된 기관이나 조직을 이식하거나 인공적으로 대체하려는 시도는 역사적으로 아주 오래 전부터 있어왔지만, 이식의 경우는 기증자의 수가 한정되어 있고, 타인의 조직을 체내로 이식했을 때 거부반응이 일어날 수 있다는 문제점을 안고 있다. 인공 조직으로 대체할 경우도 마찬가지로 생체 거부반응이나 삽입된 임플란트의 부식 및 마모, 발암 가능성 등의 많은 문제점이 따른다. 생체 기관을 인공적으로 대체하기 위한 생체용 재료의 연구는 고분자, 세라믹, 금속재료 등 거의 모든 재료 분야에서 다양하게 연구 개발되고 있으며, 특히 금속재료의 경우는 높은 하중이나 고강도가 요구되는 치아, 관절, 그리고 wire, plate, screw와 같은 골절된 뼈의 접합재료 등으로 널리 사용되고 있다.

3.2 생체용 금속재료의 필요조건

생체용 금속재료는 생체조직과 직접 접촉하여 이용되는 금속으로써 독성(toxicity)이나 발암성(carcinogenic)이 없고 부작용이나 인체 거부반응이 없는 인체적합성이 우수한 재료여야 한다. 또한 인장강도, 탄성률, 내마모성, 피로강도 등 기계적 성질이 양호해야 하며, 인체 내의 부식 분위기에서 견딜 수 있는 우수한 내식성을 갖추어야 한다. 즉 생체환경으로부터 받는 손상이 적고 생체적합성이 좋아 생체 조직에 나쁜 영향을 미쳐 생체에서 거부반응을 일으키는 일이 없어야 하며 장기간 동안 생체조직 내에서 충분한 강도와 안정성을 유

지하여야 한다.

이러한 요건들을 고려할 때, 적당한 생체용 금속재료는 스테인리스강과 코발트계 합금, 그리고 Ti 및 Ti 계 합금 등이 있다. 대표적인 생체용 금속재료의 조성과 기계적 특성을 table 2에 나타내었다.

3.3 생체용 재료의 세포독성

재료와 인체조직과의 반응은 숙주의 면역반응에 관련된 생체안정성(biostability)과 재료의 성질에 관련된 생체적합성(biocompatibility)을 고려하여야한다. 생체안정성은 재료가 생체와 접촉했을 때 발열, 용혈, 만성염증 및 알레르기반응 등이 생체에서 발생하지 않는 성질을 말하며, 생체적합성은 골섬유 세포와의 반응성, 생체분위기에서의 내식성 및 부식 생성물의 세포반응성 등 이식체가 기계적, 생화학적으로 주위 조직과 융화를 이루는 성질을 말한다. Fig. 2는 세포배양실험으로 구한 금속의 생체안정성을 나타낸 것으로 Ti, Si, Zr, Ta, Sn 및 Pd 등은 생체적합성이 우수하고 Fe와 V 등은 독성이 있음을 알 수 있다.

Table 2. Composite of alloy for biomedical application.

	Stainless steel		Co-based alloys				Ti-based alloys	
Alloy Comp.	STS316	STS316L	cast Co-Cr-Mo (F75)	thermomechanicla Co-Cr-Mo (F799)	wrough Co-Cr-W-Ni (F90)	wrought Co-Ni-Cr-Mo (F562)	Ti-6Al-4V (F136)	* CP Ti (F67)
C	0.08max	0.03max	0.35max	0.35max	0.05-0.15	0.0025 max	0.08max	0.10max
Mn	2.00max	2.00max	1.00max	1.00max	1.00-2.00	0.15max		
P	0.030max	0.030max			0.040max			
S	0.030max	0.030max			0.030			
Si	0.75max	0.75max	1.00max	1.00max	0.40max	0.15max		
Cr	17.0-19.0	17.0-19.0	27.0-30.0	26.0-30.0	19.0-21.0	19.0-21.0		
Ni	12.0-14.0	12.0-14.0	1.0max	1.00max	9.0-11.0	33.0-37.0		
Mo	2.0-3.0	2.0-3.0	4.0-7.0	5.0-7.0		9.0-10.5		
N	0.10max	010max		0.25max			0.05max	0.05max
Cu	0.50max	0.50max						
W					14.0-16.0			
Fe	bal.	bal.	0.75max	1.5max	3.00max	1.00max	0.25max	0.50max
Co			bal.	bal.	bal.	bal.		
H							0.0125max	
O							0.13max	0.30-0.40
Al							5.5-6.5	
V							3.5-4.5	
Ti						1.00max	bal.	bal

* CP Ti : Commercially pure Ti

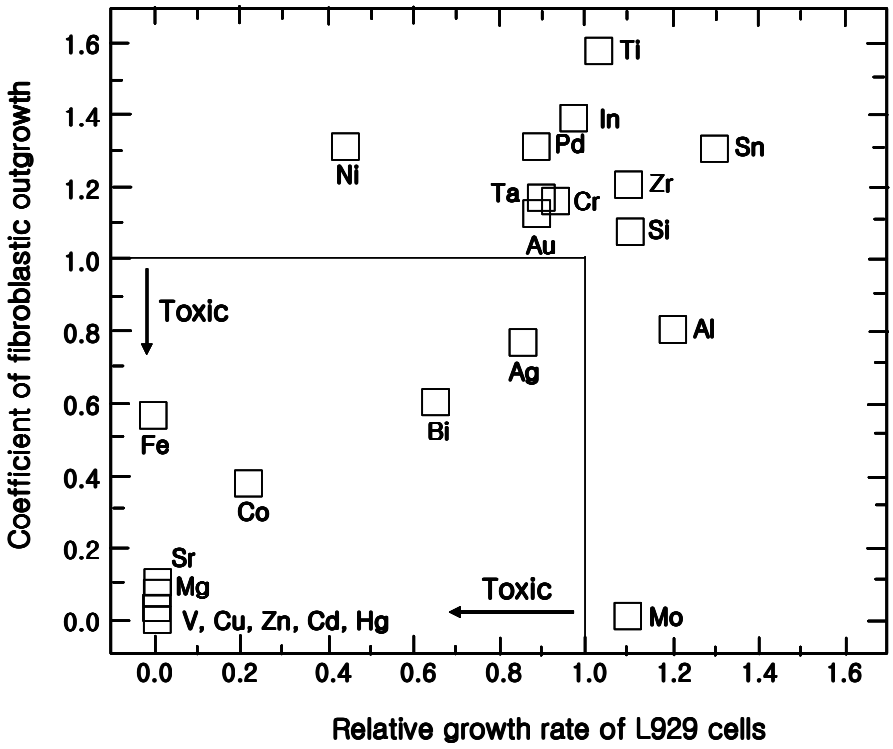


Fig. 2. Biological safety of metals.

제 4절 전기화학적 부식

4.1 금속의 전기화학적 반응

부식이란 액체용액에 의해 퇴화되는 현상으로 주위 환경과의 전기화학적 또는 화학적 반응에 의해 금속에 가해지는 파괴적인 공격이다. 금속재료를 수용액 중에 넣으면 금속표면의 불균일성 때문에 양극부위와 음극부위가 형성되어 국부전지작용에 의해 부식이 진행된다. Fig. 3과 같이 양극부에서는 금속이 이온으로 용출되고, 음극부에서는 전자를 받아 수소발생반응(또는 산소환원반응)[23]이 일어나 전하적으로 양쪽이 균형을 이루게 된다. 금속의 부식 반응은 금속의 산화반응과 용액 내의 환원반응으로 구성되어 있으며 환원반응은 용액 내에 존재하는 용존산소의 환원 반응과 수소이온의 환원에 의한 수소 발생 영역으로 구분할 수 있다.

금속을 염산중에 넣으면 다음과 같이 반응하며 수소를 발생한다.

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

음극반응 : $2H + 2e^{-} \rightarrow H_2$ (2)

그러나 용액 중에 용존산소가 존재하면 음극반응으로

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

로 되는 산소 환원반응이 일어난다. 탈기한 알칼리용액 중에서는

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

로 되는 반응이 일어나며, 용존산소를 함유하는 알칼리용액 중에서는

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

와 같은 반응이 일어난다.

동전위분극시험에서 내식성을 측정하는 방법은 합금의 중량감소를 측정하거나 전해질에 의해 녹아있는 금속이온의 양을 측정하는 방법들이 있지만 장시간의 실험기간이 필요하다. 하지만 전기화학적 방법을 이용한다면 단시간에 금속의 부식특성을 정확하게 측정할 수 있는 특징을 가지고 있다.

Fig. 4는 부동태금속의 양극분극곡선을 나타내고 있으며 부식속도의 관점에서 볼 때 금속의 부동태화는 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내는 분극곡선으로 알 수 있다[24]. 전류밀도의 증가에 따른 금속의 부동태화를 보면 부식전위 E_{corr}값을 가질 때의 전류밀도를 부식전류밀도 I_{corr}라 한다. 전위가 증가하면 금속이 활성화되고 전류밀도 즉, 부식속도가 지수의 함수로 증가되는데 준위가 초기 부동태화전위 E_{pp}에 도달하면 부동태피막의 생성으로 반응성이 감소하고 전류밀도는 부동태구역 전류밀도 I_p인 낮은 값으로 나타난다. 부동태 통과구역 이하에서는 전위가 증가되더라도 부동태구역에서 전류밀도는 I_p로 유지되지만 그 이상으로 전위가 증가하면 부동태피막의 파괴로 금속이 다시 활성화되어 전류밀도가 증가하게 된다.

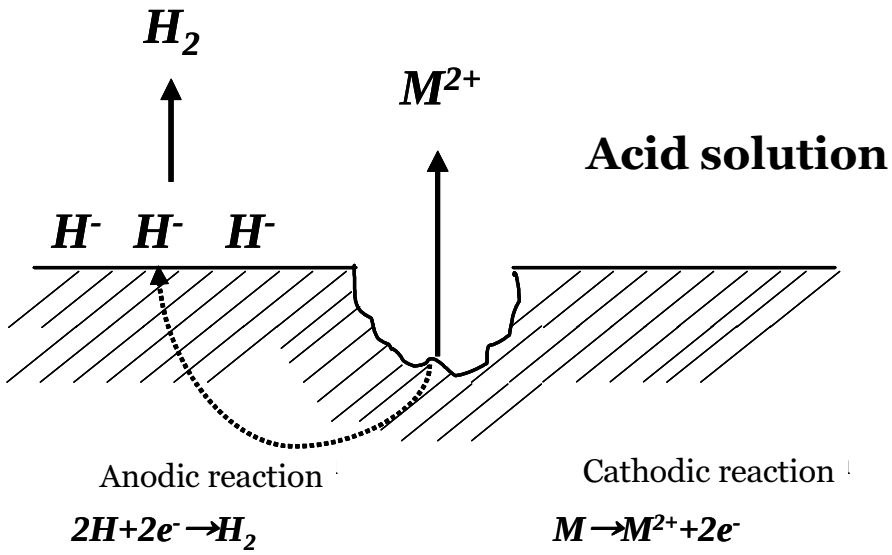


Fig. 3. Corrosion reaction of metal in acid solution[23].

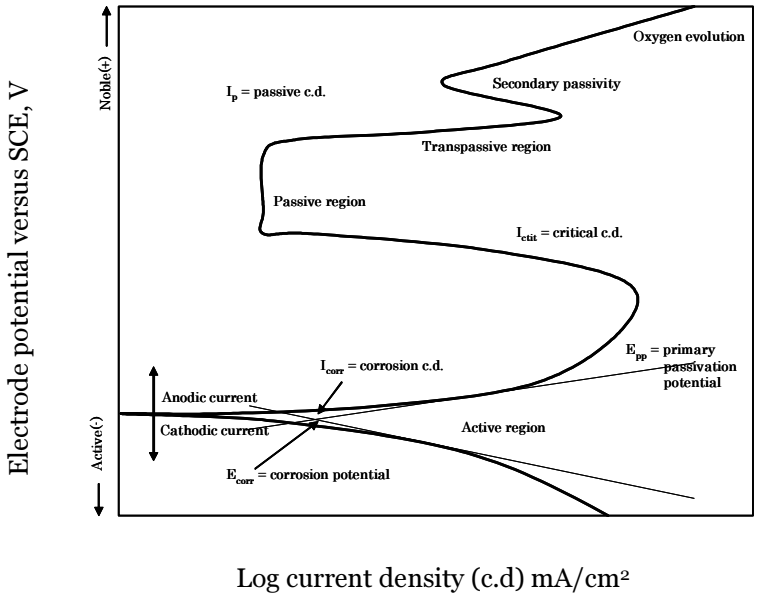


Fig. 4. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior[24].

제 3 장. 실험 방법

제 1절 합금 제조 및 열처리

본 실험에 사용한 Cp-Ti(G&S TITANIUM, Grade. 4, USA), Nb(Kurt J. Lesker company, 99.7 % pure, USA)및 Si(Kurt J. Lesker company, 99.7 % pure, USA)는 고순도의 펠렛(pellet)을 사용하였다. 합금의 제조는 Fig. 5의 상태도를 이용하여 α+β 형 Ti-20 wt%Nb-0.2 wt%Si 및 β형 Ti-40 wt%Nb-0.2 wt%Si 시편을 설계하였다. 이들 Ti-Nb-Si 합금은 진공 아크 용해로를 이용하여 제조하였으며, 이때의 Ti, Nb 그리고 Si 조성은 무게비(wt%)로 칭량 한 후 수냉동(Cu) 하스(hearth)에 장입하였다. 10^{-3} torr의 진공분위기, 정제된 아르곤 가스를 챔버에 충전하고, 다시 진공을 유지하는 방법으로 챔버 내의 분위기를 조정 하였다. 또한 챔버 내에 존재하는 산소에 의한 합금의 산화를 최소화하기 위하여 합금 용해시 시료를 용해하기 전에 스펀지 상 Ti를 용해하여 잔존하는 산소량을 제거 하였다. 그 후 합금의 균질한 용해를 위하여 텅스텐(W) 전극 봉을 이용하여 시편을 6회 반복하여 용해하고 용해 전과 후의 중량차가 거의 없는(weight loss 0.1 % 이하) 시편만을 선택하여 실험을 수행하였다.

제조된 합금은 내부의 응력제거와 가공조직을 회복하고 재결정시키기 위하여 1,050 ℃에서 24시간 동안 균질화열처리를 하였다.

제 2절 시편 제작 및 미세조직 관찰

미세조직 관찰을 위한 시편은 고속 다이아몬드 정밀절단기를 이용하여 적당한 크기로 절단한 후 2000 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최종적으로 0.3 ㎛ 알루미나 분말로 정밀연마 한 후 초음파 세척을 하였다. 준비한 시편은 2 ml HF + 3 ml HCl + 5 ml HNO_3 + 190 ml H_2O(Keller's 용액)로

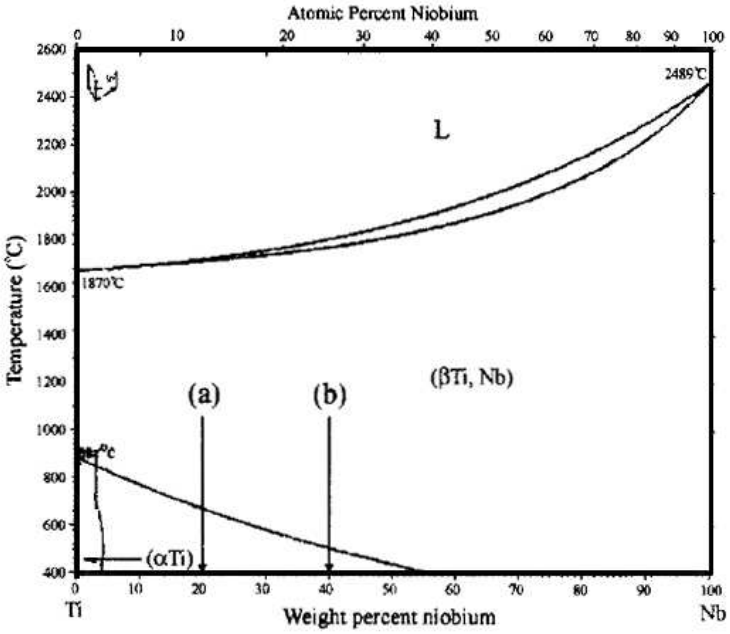


Fig. 5. Binary phase diagram of Ti-Nb system alloy phase diagram showing the present systems[25].

에칭한 후 OM과 SEM을 이용하여 기지조직을 관찰하였으며 각 시료에 성분변화를 확인하기 위하여 EDX분석을 하였다.

또한 미세조직의 결정구조 및 상분석을 관찰하기 위해 X-선 회절을 분석하였다. XRD 기기는 Rigaku사 Geigerflex D/max rA를 사용하였고, 분석조건은 Cukα 선을 사용하여 가속전압 35kV, 전류 15mA, scanning speed 2°/mm, devergent slit 0.5mm 및 receiving slit 0.3mm로 30~80°의 2Θ구간을 분석하였다.

제 3절 경도시험

경도시험은 마이크로 비커스경도시험기를 사용하였으며 각 시편의 경도는 10회 측정한 후 최고 및 최저 값을 제외한 나머지 값을 평균한 것으로 정하였다.

제 4절 부식 시험

4-1. 동전위시험

실험 합금의 부식 특성을 전기 화학적 방법을 통해 정량적으로 평가하기 위해 동전위시험을 행하였다. 시편을 SiC 연마지로 1200 grit까지 습식 연마한 후, Al_2O_3 분말을 이용하여 1.0 - 0.3 ㎛까지 연마한 후 분극거동을 확인하기 위하여 0.9% NaCl 전해액에서 1.66 mV/sec의 주사 속도로 동전위 분극시험을 실시하였으며 시험에 사용된 장비는 소프트웨어(Princetion Applied Research. USA)로 제어되는 potentiostat(EG&G, model 263, USA)을 이용하였다. 각 시편은 아세톤, 에탄올, 증류수 순으로 초음파 세척 후 건조시킨 후 시험을 실시하였고 이때 사용된 작업 전극은 시편을, 보조전극은 고밀도 탄소 전극을 사용했고, 기준전극은 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다.

-500 mV의 음극 전류 하에서 10분간 인위적으로 환원을 시키는 동시에 Ar 가스를 주입하여 교반함으로써 시편 표면의 불순물, 산화물 및 용존산소를 제거하였다. Fig. 6은 전기화학적 시험에 사용된 장비의 개략적인 그림이다.

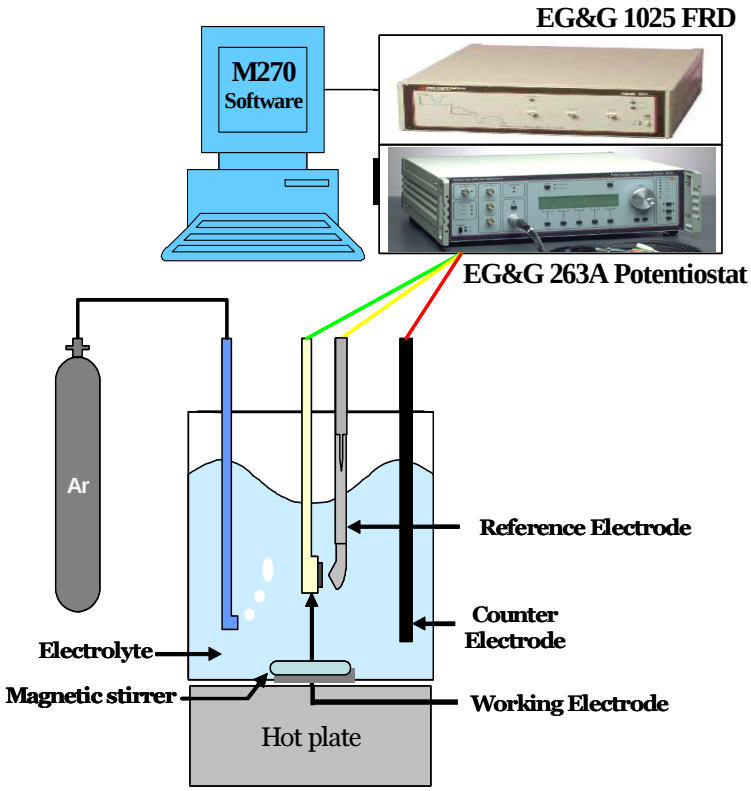


Fig. 6. Schematic diagram of the electrochemical corrosion test.

Table 3. The conditions of corrosion test in this study.

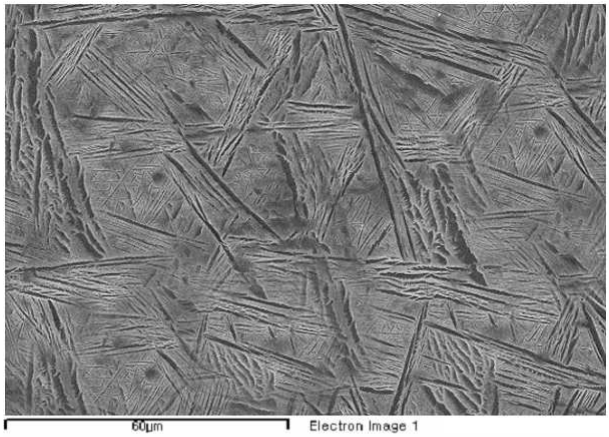
	Potentiodynamic test
Electrolyte	0.9 % NaCl
Working electrode	Sample
Counter electrode	High dense carbon
Reference electrode	SCE
Scan rate	1.66 mV/s
Temperature	36.5±1 ℃
Frequency range	—
A.C amplitude	—
Point	—

제 4장. 실험 결과 및 고찰

제 1절 미세조직 및 경도 시험

생체에 직접 매식되는 생체용 금속재료로서 인체 내에서 내식성 및 생물학적 안정성이 우수하고 생체적합성도 좋을 뿐만 아니라 기계·역학적 성질도 생체와 유사한 Ti 계 합금을 개발할 목적으로 생물학적으로 안정한 원소인 Nb, Si을 각각 Ti에 첨가하여 그 특성을 조사하고자 미세조직을 관찰하고 경도시험 및 부식시험을 하였다.

일반적으로 금속의 생체안정성을 나타낼 때 세포배양시험에서 Ti, Nb, Si, Sn 및 Pd 등은 생체적합성이 우수하고 Fe, Cd 및 V 등은 독성을 나타낸 것으로 보고되었다[26]. 그 중 Nb는 β안정화 원소이며 α에 대한 Nb의 고용도는 610 ℃에서 0.4-0.6 wt%로 고용도 이하로 첨가되면 열처리에 크게 영향을 받지 않고 내식성을 향상시키고 고용강화로 인하여 강도 및 크립 저항성을 향상시킨다. 또한 Nb를 고용도 이상으로 첨가되면 고용되지 않은 Nb는 대부분 석출되기 때문에 석출강화에 의한 강도증가는 발생시킬 수 있지만 석출물에 의한 내식성이 저하될 수도 있다. 제조된 Ti 합금을 1050 ℃에서 24시간 동안 균질화 열처리를 실시한 후, EDX 분석을 통해 화학적 성분비 분석 결과, Fig. 7과 8에서와 같이 특정 성분의 손실이 거의 없는 것으로 나타났다. Fig. 9는 Ti-Nb-Si 합금을 1050 ℃에서 24시간 동안 균질화 열처리를 실시한 후, X-선 회절분석 결과를 보여준다. Ti-20Nb-0.2Si합금에서는 기지조직인 β상의 피크가 높게 나타났고, 상대적으로 낮은 강도의 α″ 마르텐사이트 상의 피크가 존재하고 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 Ti-20Nb-0.2Si합금에서 ω상의 $(30\bar{1})$면의 피크를 확인할 수 있었으나 Nb의 함량이 증가하였을 때에서는 ω상의 피크가 관찰되지 않았다.



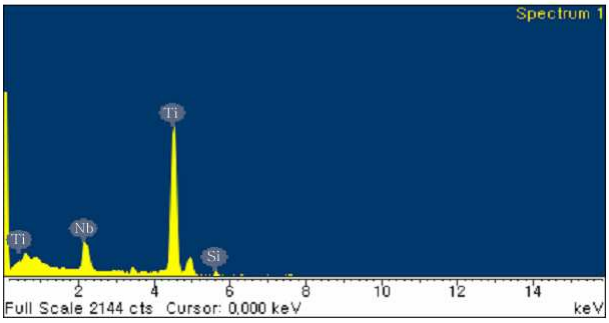
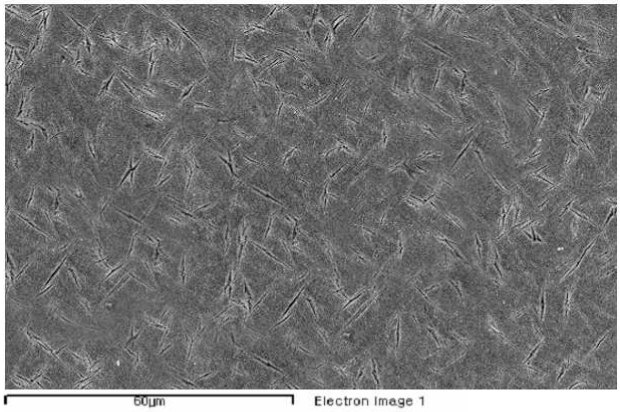


Fig. 7. EDX peak showing Ti-20Nb-0.2Si.



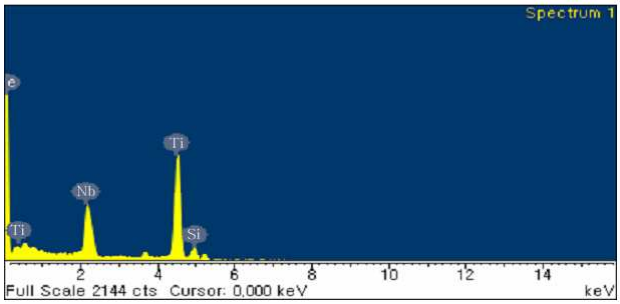


Fig. 8. EDX peak showing Ti-40Nb-0.2Si.

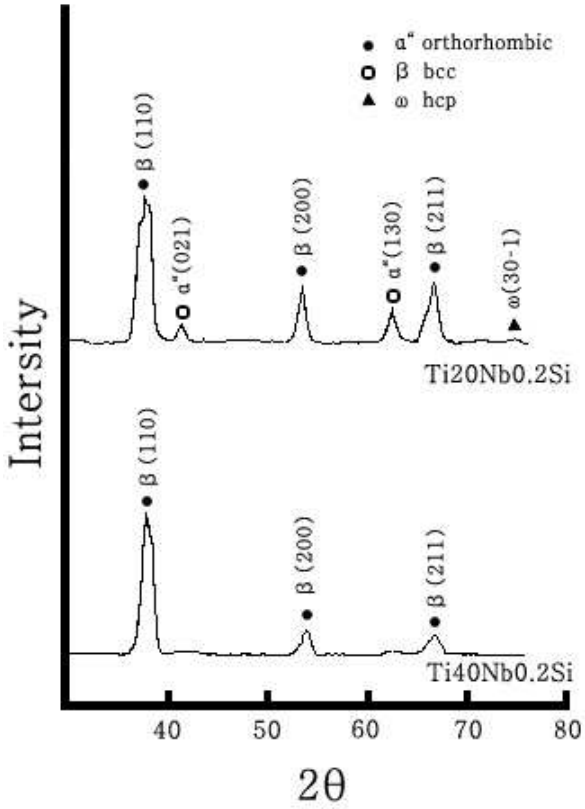
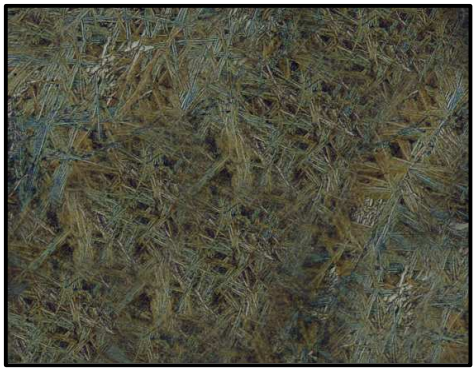


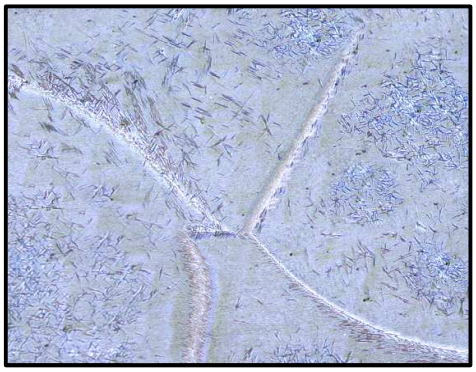
Fig. 9. X-ray diffraction spectra of Ti-Nb-Si alloys.

일반적인 CP-Ti의 미세조직은 시편 전체에 걸쳐 등축형의 α상을 관찰할 수 있지만, Fig. 10(a)과 11(a)처럼 Nb을 20 % 첨가할 경우 등축상의 α 상 크기가 작아지면서 α 상 사이에 불규칙한 상이 석출되었음을 알 수 있다. 이와 같은 흑색상은 β 상으로 판단되며, 이러한 β 상은 Nb 함량이 증가할 경우 더 많이 나타난다. Fig. 10(b)과 11(b)은 제조된 Ti-40Nb-0.2Si 합금의 시편을 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰한 미세조직을 보여주고 있다. 이 미세조직들은 조대한 β 단상으로 인해 상을 구분하기 어려우나 Nb-Ti계 합금의 미세조직과 유사한 형태를 보였다[27]. 이 미세조직들을 관찰한 결과 Nb 첨가량에 따라 침상의 α 상 조직이 나타나고, β 상의 부피 분율도 상대적으로 증가함을 알 수 있는데, 이는 Nb이 Ti 합금에 β 안정화 원소로 작용하여 β로부터 α의 석출 온도를 낮추어서 β 상의 잔류를 용이하게 한 결과로 생각된다. 일반적인 Ti 합금의 미세조직 상에서 침상인 α 상의 크기와 폭, α 상과 β 상의 부피 분율은 재료의 강도와 연성 등 물성에 영향을 미치며, 침상 α 상의 크기가 작을수록 인장강도와 피로특성이 우수하고, β 상이 α 결정립 계면에서 void의 형성에 의한 파괴를 저지하여 creep 강도, 파괴인성을 향상시키는 것으로 알려져 있다[28,29].

Fig. 12처럼 경도 측정 후 분석한 결과 α+β 형 Ti-20Nb계 합금(평균 457 HV)이 높은 경도를 나타내며, β 형 Ti 합금인 Ti-40Nb계 합금(평균 312 HV)이 낮은 경도를 나타냈다. 즉, Nb의 성분이 많아짐에 따라 경도 값이 떨어지는 것을 알 수 있었다.

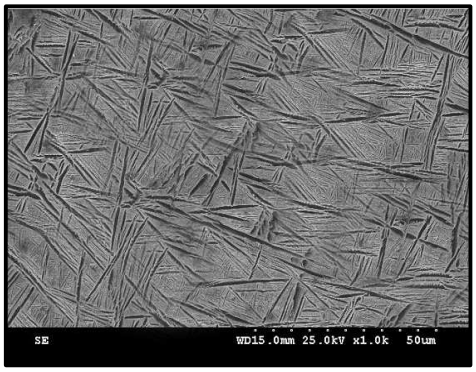


(a)

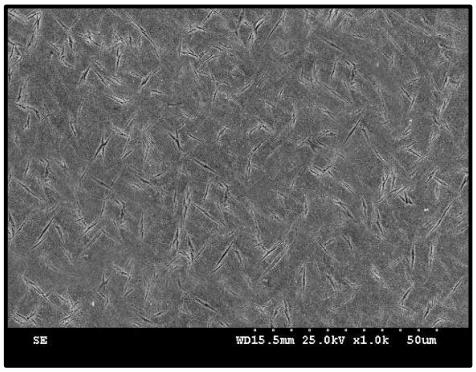


(b)

Fig. 10. OM showing surface morphology of Ti-20Nb-0.2Si(a), and Ti-40Nb-0.2Si(b).



(a)



(b)

Fig. 11. SEM showing surface morphology of Ti-20Nb-0.2Si(a), and Ti-40Nb-0.2Si(b).

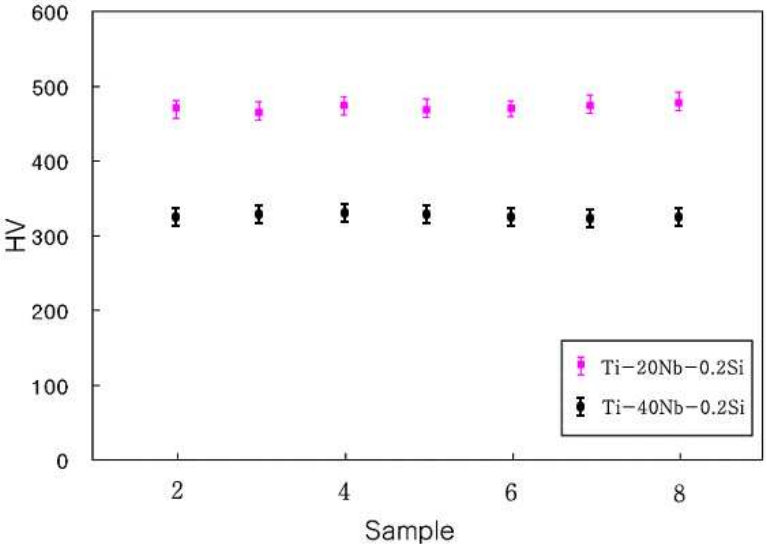


Fig. 12. The results of micro-vickers hardness on TiNbSi alloys.

제 2절 Ti 합금의 부식특성

Fig. 13.은 Ti-Nb-Si계 합금을 1050 ℃에서 24시간 동안 균질화 열처리를 실시한 후, 부식특성을 평가하기 위하여 체액과 유사한 0.9 % NaCl용액에서 동전위 분극시험(pontentiodynamic polarization test)한 양극분극곡선이다. Fig. 13에서 알 수 있듯이 Ti-Nb계 합금은 2800 mV 이상의 전위에서도 부동태 파괴가 나타나지 않아 안정된 부동태피막이 형성된 것으로 나타났는데, 이로부터 부동태피막의 형성영역이 수천 mV 이상까지 계속되고 있음을 알 수 있다. Ti은 공기 중에 노출되면 수초 후부터 산화막이 형성되기 시작하여 수분 후에 50-100 Å 두께로 형성되며, 시료표면에 형성된 안정된 TiO_2 산화막이 안정적인 부동태를 형성하기 때문으로 알려져 있다. Ti에 Nb을 첨가한 합금의 경우에도 CP-Ti에 버금가는 내식 특성을 보이거나 Nb 첨가량에 따라서는 미미하지만 우수한 내식성을 보이는 것으로 나타났다. 이는 Ti 합금에서 β 상 안정화 원소는 부식저항성을 향상시키고, α 상 안정화 원소는 부식저항성을 감소하여, 일반적으로 β-Ti 합금은 α-Ti 합금 보다 부식 저항성이 우수하기 때문이다[30]. 본 실험에서도 +250 mV 이상에서 β 상을 갖는 Ti-40Nb계 합금이 낮은 부동태 전류밀도를 나타내어 내식성이 가장 우수하게 나타났다.

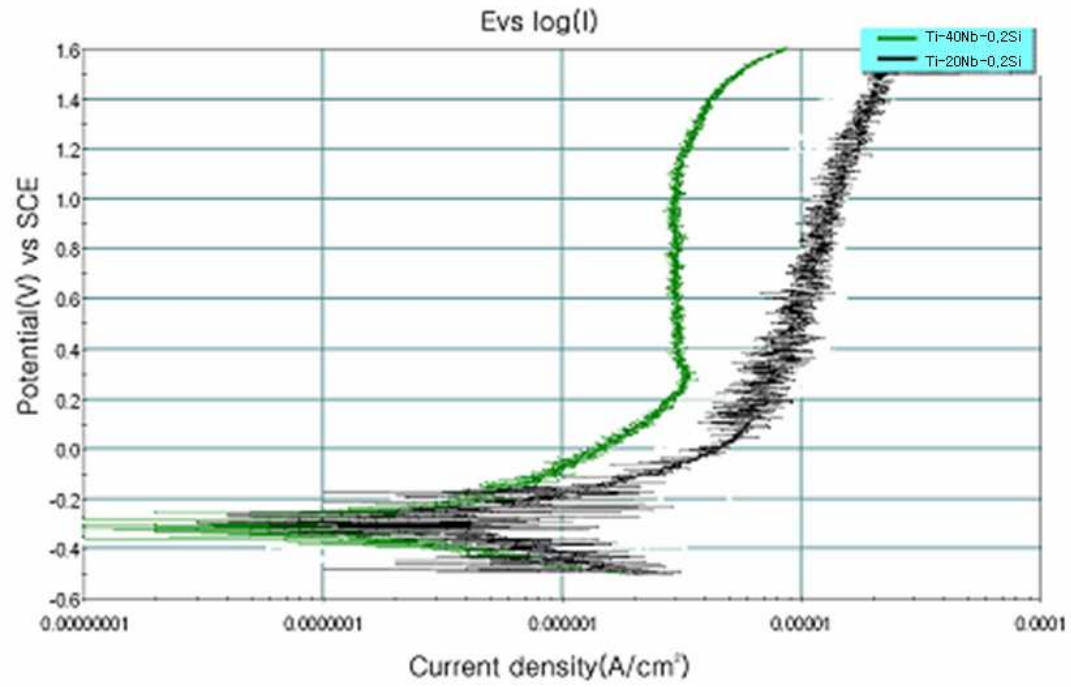


Fig. 13. Anodic polarization curves of Ti-Nb-Si after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5±1 ℃

제 5장. 결 론

생체에 직접 매식되는 생체용 금속재료로서 인체 내에서 내식성 및 생물학적 안정성이 우수하고 생체적합성도 좋을 뿐만 아니라 기계·역학적 성질도 생체와 유사한 Ti계 합금을 개발할 목적으로 생물학적으로 안정한 원소인 Nb, Si을 각각 Ti에 첨가하여 Ti-20Nb-0.2Si 및 Ti-40Nb-0.2Si 조성으로 그 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ti-Nb-Si합금에 Nb이 각각 20 %, 40 %로 증가됨에 따라 α + β 상 및 β 상을 형성하였다.

2. 경도값은 α+β 형 Ti-20Nb계 합금이 평균 457 HV으로 β 형 Ti-40Nb계 합금의 평균 312 HV보다 높게 측정되었다.

3. 36.5±1 ℃의 0.9 % NaCl 전해액에서 전기화학적 부식거동을 조사한 결과, Nb의 함량이 증가할수록 내식성이 증가하였으며, α + β 상 보다 β 상 Ti-Nb계 합금이 내식성이 더 우수하였다.

- 참 고 문 헌 -

1) A. P. R. Alves, F. A. Santana, L. A. A. Rosa, S. A. Cursino and E. N. Codaro, A study on corrosion resistance of the Ti-10Mo experimental alloy after different processing methods. Mater Sci Eng C 24,(2004)pp693-696

2) M.J. Blackburn and J.C. Williams, Trans, ASM, 62(1969)p398

3) R.R. Boyer and H.W. Rosenberg, eds. : Beta Titanium Alloys in the 1980's, TMS-AIME, Warrendale, PA, (1984)

4) Y. Okazaki, S. Rao, S. Asao, T. Tateishi, S. Katsuda, and Y. Furuki, Effect of Ti, Al and V Concentration on the Relative Growth Ratio of Bio-Cells, J. Japan Inst. Metals, 60(9),(1996)p.890

5) S. G. Steinemann, Corrosion of Surgical Implants - in vivo and in vitro Tests, Evaluation of Biomaterials, ed. by G. D. Winter, J. L. Leray, and K. de Groot, New York, John Viley & Sons, (1980)pp.1-34

6) S. Yumoto, H. Ohashi, H. Nagai, S. Kakimi, Y. Ogawa, Y. Iwata, and K. Ishii, International Journal of PIXE, World Scientific Publishing Company,2,(1992)p493

7) S. G. Seinemann, Evaluation of Biomaterials, ed. by G. D. Winter, J. L. Leray, and K. de Goot, John Wiley & Sons Ltd.,(1980)p.1

8) W. F. Smith, "Structures and Properties of Engineering Alloy", McGraw Hill, (1981)p.411

9) R. Boyer, G. welsch, E. W. Collings, "Materials Properties Handbook-Titanium Alloy", ASM, (1994)

10) M. J. Donachie, "Titanium-A Technical Guide", ASM, International, Metals Park, OH, (1989)p.15

11) T.L. Yau, T.T. Webster, corrosion of Zirconium and Hafnium, Metal Handbook, 9th eds, corrosion, Vol.13, (1987)p.707

12) J. Oazaki, Y. Ito, A. Ito, and T. Tateishi, Effect of alloying Elements on Mechanicl Properties of Titanium Alloys for Medical Implant, J. Japan inst. Metal, 57,(1993)p.332

13) Y.H. Jeong, Korean journal of Materials Research, 6(6),(1996)p.585

14) T. Isobe, Y. Matsuo and Y. Mae, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, (1994)p.437

15) S. E. Kim and Y. T. Lee, Metals and Materials, 4(1998) p47

16) R. Boyer, G. Welsch and E. Collins, Materials Properties Handbook, Titanium alloys, ASM, 1994

17) H. Y. kim, S. Hashimoto, J. I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki, Mater. Sci Eng. A417, (2006)120

18) E. Takahashi, T. Sakurai, S. Watanabe, N. Masahashi and S. Hanada, Mater. Trans. 43, (2002)2978.

19) J. I. Kim, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki, Mater. Sci. Eng. A403, (2005)334

20) W. Y. Kim, H. S. Kim and I. D. Yeo, Mater. Sci. Forum, (2006)510-511, 858.

21) H. S. Kim, W. Y. Kim and S. H. Lim, Scripta Mater. 54, (2006)887.

22) S. Bayliss, L. Buckberry, P. Harris and C. Rousseau, Thin Solid Films. 297, (1997)208.

23) J.B. Foreword. Corrosion. ed. by Shreir. L., et al., 2th, (1987) pp.16-21

24) J.R Scully. Electrochemical methods of corrosion testing. Metals handbook,ed. by Baker. H., et al., 9th eds., Corrosion, vol.13,(1987) pp.212-228

25) Joanne L. Murrary, Lawrence H. Bennett, Hugh Backer, Binary Alloy Phase Diagrams, American society for metals, (1986)p.1

26) Toth, et al., Transition Betal Carbided and Nitrides, Margrave, J. L. ED.;Refractory Materials, vol. 7, Academic Press, New york,(1971)

27) S. M. Allameh, R. W. Hayes, M. Li, E. A. Loria, D. J. Srolovitz, W. O. Soboyejo, Microstructure and mechanical properties of β Nb-Ti based alloy, Materials science and engineering, A328, (2002)p.122

28) M. A. Daeubler, D. Helm and G. Lutjering, Influence of heat treatment on microstructure and mechanical properties cast IMI 834, Titanium '95, Science and Technology,(1995)p.709

29) H. J. Cho and J. H. Lee, Microstructure and tensile characteristics of Ti-6Al-4V alloy by double solution treatment, K. J. Material Research, 4, 6 (1994)p.626

30) M. A. Khan, R. L. Williams and D. F. Williams, In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment. Biomaterials. 17(1996)pp.2117-2126

감사의 글

이 논문이 있기까지 세심하게 지도해 주신 지도교수 고제만 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

또한 논문심사에 많은 조언과 세밀한 부분까지 지도해 주신 백승남 교수님, 이길홍 교수님께 감사드리며 대학원 생활에 있어서 많은 가르침을 주신 금속공학과 추현식 교수님, 강조원 교수님, 박창선 교수님, 장우양 교수님께 진심으로 감사를 드립니다.

실험에서 논문정리에 이르기까지 아낌없이 도와주신 박수정 선배님께 감사를 드립니다. 학위과정동안 인생의 선배로서 많은 충고와 용기를 주신 광주 기능대학의 은상원 교수님, 김경훈 선배님, 박웅 선배님 그리고 동기 정수를 비롯한 후배들에게 감사드립니다.

친구들에게 소홀한 부분이 많았지만 이런 저를 이해해주고 심적으로 도와준 친구 종현, 진우, 명호, 전석, 효철, 한수, 성은, 현진, 정희 등에게 감사를 드리고 끝으로 제가 공부할 수 있게 도와준 외할머니, 외삼촌을 비롯한 가족들에게 감사를 드립니다. 그리고 항상 어린줄만 알았던 동생이었지만 오빠를 배려할 줄 아는 속 깊은 동생 효은이에게 감사를 드리며 늦은 시간까지 항상 저를 걱정하시며 평생 동안 우리 남매가 잘되기만을 바라시고 뒷바라지 하시는 어머니에게 깊은 감사를 드리며 이 논문을 바칩니다.

2006년 12월

김 비 룡

저작물 이용 허락서

본인이 저작한 학위논문에 대하여 다음과 같은 방법 및 조건하에 대학교에 저작권을 위임 할 것을 서약합니다.

1. 인터넷 및 온라인 서비스와 아카이빙을 위하여 저작물의 내용을 변경하지 않는 편집상 혹은 포맷상의 변경을 통한 복제를 허락함
2. 저작물의 DB 구축과 인터넷을 포함한 정보통신망에 공개하여 논문 일부 또는 전부의 복제·배포 및 전송을 허락함
3. 저작물에 대한 이용 기간은 3년으로 하고 계약 종료 2개월 이내에 별도의 의사표시가 없는 경우 기간을 계속 연장함
4. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판 허락을 하였을 경우 1개월 이내에 소속 대학에 통보함
5. 배포, 전송된 학위논문은 이용자가 다시 복제 및 전송할 수 없으며 이용자가 연구목적이 아닌 상업적 용도로 사용하는 것을 금함
6. 소속대학은 학위논문 위임 서약 이후 해당 저작물로 인한 타인의 권리 침해에 관하여 일체의 법적 책임을 지지 않을 것을 확인함
7. 소속대학의 협약기관 및 한국교육학술정보원에 논문 제공을 허락함

동의여부 : 동의(0) 조건부 동의( ) 반대( )

※ 조건부 동의 및 반대인 경우 사유 및 조건을 기재하여 주시기 바랍니다.

사유 :

조건 :

저작자 성명 : 김 비 룡

주소 : 광주광역시 남구 백운동 591-39 (연락처 : 062) 434-4567)

2006 년 11 월 일

이름 : 김 비 룡 (인)

조선대학교 총장 귀하