



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](#)

2022년 2월
석사학위논문

불소, 알루미늄, 과산화수소를 첨가한
인공타액에서 적층가공 Ti-6Al-4V
합금의 부식 특성

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

안 경 빈

불소, 알부민, 과산화수소를 첨가한 인공타액에서 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 부식 특성

Corrosion of additively manufactured Ti-6Al-4V in
artificial saliva solution with fluoride, albumin, and/or
hydrogen peroxide

2022년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

안 경 빈

불소, 알루미늄, 과산화수소를 첨가한
인공타액에서 적층가공 Ti-6Al-4V
합금의 부식 특성

지도교수 장 희 진

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2021년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

안 경 빈

안경빈의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 김희수 (인)

위 원 조선대학교 교수 장희진 (인)

위 원 조선대학교 교수 김선중 (인)

2021년 12월

조선대학교 대 학 원

목 차

LIST OF TABLES	iv
LIST OF FIGURES	vi
ABSTRACT	xi
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	2
제 1 절 타이타늄	2
1. 타이타늄	2
2. 적층가공	6
제 2 절 타이타늄의 부식 특성	8
1. 타이타늄의 부식 요인	8
2. 불소 이온의 영향	12
3. 알부민의 영향	13
4. 과산화수소의 영향	14

제 3 장 실험방법	16
제 1 절 시료 제작 및 용액 준비	16
1. 시료 제작	16
2. 용액 준비	16
제 2 절 미세조직 분석	19
1. XRD 분석	19
2. 광학현미경을 이용한 미세조직 관찰	19
3. EBSD 분석	19
제 3 절 부식 특성 평가	20
1. 동전위 분극시험	20
제 4 절 표면 성분 분석	22
1. XPS 분석	22
제 4 장 연구결과 및 고찰	23
제 1 절 미세조직 분석	23
1. XRD 분석	23
2. 미세조직 관찰	23
3. EBSD 분석	27
제 2 절 전기화학 분석	33
1. 불소 이온 함량에 따른 시료의 부식 거동 비교	33

2. 알부민 함량에 따른 시료의 부식 거동 비교	45
3. 과산화수소 함량에 따른 시료의 부식 거동 비교	55
제 3 절 표면 성분 분석	64
1. XPS 분석	64
제 5 장 결 론	76
참고문헌	77

LIST OF TABLES

Table 2.1	Types of titanium alloys	3
Table 3.1	Chemical composition of used powder to AM Ti-6Al-4V alloy	18
Table 3.2	Compositions of Artificial Saliva Solution (AFS)	18
Table 3.3	Solution used in the experiment	18
Table 4.1	$E_{corr}(V_{Ag/AgCl})$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 0 ~ 5000 ppm NaF	38
Table 4.2	$i_{corr}(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 0 ~ 5000 ppm NaF	38
Table 4.3	$i_{1V}(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 0 ~ 5000 ppm NaF	39
Table 4.4	$i_{1.6V}(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 0 ~ 5000 ppm NaF	39
Table 4.5	$i_{2.5V}(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 0 ~ 5000 ppm NaF	40
Table 4.6	$E_{corr}(V_{Ag/AgCl})$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 0 ~ 4 wt.% albumin	50
Table 4.7	$i_{corr}(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 0 ~ 4 wt.% albumin	50
Table 4.8	$i_{1V}(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with	

2000 ppm NaF + 0 ~ 4 wt.% albumin 51

Table 4.9 $i_{1.6V}(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 0 ~ 4 wt.% albumin 51

Table 4.10 $i_{2.5V}(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 0 ~ 4 wt.% albumin 52

Table 4.11 $E_{corr}(V_{Ag/AgCl})$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0 ~ 10 % H₂O₂ 58

Table 4.12 $i_{corr}(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0 ~ 10 % H₂O₂ 58

Table 4.13 $i_V(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0 ~ 10 % H₂O₂ 59

Table 4.14 $i_{1.6V}(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0 ~ 10 % H₂O₂ 59

Table 4.15 $i_{2.5V}(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0 ~ 10 % H₂O₂ 60

LIST OF FIGURES

Figure 2-1. Pourbaix diagram of pure Titanium	7
Figure 2-2. Corrosion of pure titanium in high-temperature HNO ₃ solutions ·	9
Figure 2-3. The dependence of steady state corrosion rates on the cube of molar concentration of H ₂ SO ₄ for temperatures of 25-60 ° C	10
Figure 2-4. Potentiodynamic polarization curves for Ti-6Al-4V alloy in 0.1% NaF-containing acid artificial saliva with different albumin concentrations	13
Figure 2-5. anodic polarization curves for mirror-polished Ti-6Al-4V in physiological saline (0.15M NaCl) with and without different levels of H ₂ O ₂ at 37 ° C	14
Figure 3-1. Tool Path of Additively Manufactured Ti-6Al-4V alloy	17
Figure 3-2. Exposed surface of AM Ti-6Al-4V alloy after wire electric discharge machining	17
Figure 3-3. schematic of 3-electrode electrochemical cell	21
Figure 4-1. XRD results of SM Ti-6Al-4V alloy and YZ, XZ, XY planes of AM Ti-6Al-4V alloy	24
Figure 4-2. Microstructure image of SM Ti-6Al-4V alloy	25
Figure 4-3. Microstructure images of YZ,XZ,XY planes of AM Ti-6Al-4V alloy	26
Figure 4-4. IPF Map and IQ Map through EBSD analysis of Ti-6Al-4V alloy ...	28

Figure 4-5. IPF Map and IQ Map of AM Ti64 – YZ plane at high magnification 29

Figure 4-6. IPF Map and IQ Map of AM Ti64 – XY plane at high magnification 30

Figure 4-7. IPF Map and IQ Map of AM Ti64 – YZ plane at low magnification 31

Figure 4-8. IPF Map and IQ Map of AM Ti64 – XY plane at low magnification 32

Figure 4-9. Potential polarization curves of (a) SM Ti-6Al-4V and (b) YZ plane of AM Ti-6Al-4V in the artificial saliva solution with 0 ~ 5000 ppm NaF. (inlet : magnified curves of 1~3.5 $V_{Ag/AgCl}$ region) 34

Figure 4-10. Potential polarization curves of (c) XZ plane and (d) XY plane of AM Ti-6Al-4V in the artificial saliva solution with 0 ~ 5000 ppm NaF. (inlet : magnified curves of 1~3.5 $V_{Ag/AgCl}$ region) 35

Figure 4-11. (a) $E_{corr}(V_{Ag/AgCl})$, (b) $i_{corr}(A/cm^2)$, (c) $i_{1V}(A/cm^2)$, (d) $i_{1.6V}(A/cm^2)$, (e) $i_{2.5V}(A/cm^2)$ of each sample according to the fluoride content in artificial saliva solution 37

Figure 4-12. Surface of SM Ti-6Al-4V after polarization test (a),(b) in the Artificial Saliva solution with 2000 ppm NaF. 41

Figure 4-13. EDX analysis results in steps 1 and 2. 42

Figure 4-14. YZ plane Surface of AM Ti-6Al-4V after polarization test (a),(b) in the Artificial Saliva solution with 2000 ppm NaF. 43

Figure 4-15. (a) Figure 4-15. EDX analysis results in steps 1. 44

Figure 4-16. Potential polarization curves of (a) SM Ti-6Al-4V and (b) YZ plane of AM Ti-6Al-4V according to the concentration of 2000 ppm NaF + 0 ~ 4 wt.%

albumin in artificial saliva solution. (inlet : magnified curves of 1~3.5 $V_{Ag/AgCl}$ region) 46

Figure 4-17. Potential polarization curves of (c) XZ plane and (d) XY plane of AM Ti-6Al-4V according to the concentration of 2000 ppm NaF + 0 ~ 4 wt.% albumin in artificial saliva solution. (inlet : magnified curves of 1~3.5 $V_{Ag/AgCl}$ region) 47

Figure 4-18. (a) $E_{corr}(V_{Ag/AgCl})$, (b) $i_{corr}(A/cm^2)$, (c) $i_{1V}(A/cm^2)$, (d) $i_{1.6V}(A/cm^2)$, (e) $i_{2.5V}(A/cm^2)$ of Ti-Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 0 ~ 4 wt.% albumin. 49

Figure 4-19. SM Ti-6Al-4V Surface after polarization test in the Artificial Saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin. 53

Figure 4-20. EDX analysis results in steps 1 and 2 53

Figure 4-21. YZ plane Surface of AM Ti-6Al-4V after polarization test in the Artificial Saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin 54

Figure 4-22. EDX analysis results in steps 3 and 4 54

Figure 4-23. Potential polarization curves of (a) SM Ti-6Al-4V alloy and (b) YZ plane of AM Ti-6Al-4V alloy in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0 ~ 10 % H_2O_2 56

Figure 4-24. Potential polarization curves of (c) XZ plane and (d) XY plane of AM Ti-6Al-4V alloy in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0 ~ 10 % H_2O_2 57

Figure 4-25. (a) $E_{corr}(V_{Ag/AgCl})$, (b) $i_{corr}(A/cm^2)$, (c) $i_{1V}(A/cm^2)$, (d) $i_{1.6V}(A/cm^2)$, (e) $i_{2.5V}(A/cm^2)$ of Ti-Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000

ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0 ~ 10 % H₂O₂. 57

Figure 4-26. Surface of (a) SM Ti-6Al-4V and (b) YZ plane after polarization test in the Artificial Saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 1 % H₂O₂. 63

Figure 4-27. C1s xps spectra of the surface of Ti-6Al-4V alloys after polarization test up to 2.5 V_{Ag/AgCl} in AFS ((a),(b)) and AFS + 2000 ppm NaF ((c),(d)) 66

Figure 4-28. C1s xps spectra of the surface of Ti-6Al-4V alloys after polarization test up to 2.5 V_{Ag/AgCl} in AFS + 2000 ppm NaF + 1 % albumin ((a),(b)) and AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 1 % H₂O₂ ((c),(d)) 67

Figure 4-29. Ti2p xps spectra of the surface of Ti-6Al-4V alloys after polarization test up to 2.5 V_{Ag/AgCl} in AFS ((a),(b)) and AFS + 2000 ppm NaF ((c),(d)) 68

Figure 4-30. Ti2p xps spectra of the surface of Ti-6Al-4V alloys after polarization test up to 2.5 V_{Ag/AgCl} in AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin ((a),(b)) and AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 1 % H₂O₂ ((c),(d)) 69

Figure 4-31. Al2p xps spectra of the surface of Ti-6Al-4V alloys after polarization test up to 2.5 V_{Ag/AgCl} in AFS ((a),(b)) and AFS + 2000 ppm NaF ((c),(d)) 70

Figure 4-32. Al2p xps spectra of the surface of Ti-6Al-4V alloys after polarization test up to 2.5 V_{Ag/AgCl} in AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin ((a),(b)) and AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 1 % H₂O₂ ((c),(d)) 71

Figure 4-33. O1s xps spectra of the surface of Ti-6Al-4V alloys after polarization test up to 2.5 V_{Ag/AgCl} in AFS ((a),(b)) and AFS + 2000 ppm NaF

((c),(d)) 72

Figure 4-34. O1s xps spectra of the surface of Ti-6Al-4V alloys after polarization test up to 2.5 $V_{Ag/AgCl}$ in AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin ((a),(b)) and AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 1 % H_2O_2 ((c),(d)) 73

Figure 4-35. F1s xps spectra of the surface of Ti-6Al-4V alloys after polarization test up to 2.5 $V_{Ag/AgCl}$ in AFS ((a),(b)) and AFS + 2000 ppm NaF ((c),(d)) 74

Figure 4-36. F1s xps spectra of the surface of Ti-6Al-4V alloys after polarization test up to 2.5 $V_{Ag/AgCl}$ in AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin ((a),(b)) and AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 1 % H_2O_2 ((c),(d)) 75

Abstract

Corrosion of additively manufactured Ti-6Al-4V in artificial saliva solution with fluoride, albumin, and/or hydrogen peroxide

Kyung Bin Ahn

Advisor: Prof. HeeJin Jang, Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Titanium is widely used as an implant material due to its excellent corrosion resistance and biocompatibility. However, the existing machining method has the disadvantage of shortening the life of the tool due to a lot of material wastage and high cutting resistance. It is 3D printing technology that can overcome these shortcomings. In addition, it has the advantage of compensating for the material loss of expensive titanium and realizing complex shape modeling.

Titanium is known to be vulnerable to environments containing fluoride ions. Fluoride ions are present in toothpaste and mouthwash products, which can cause corrosion of titanium. In addition, albumin can adsorb to the metal surface within a few minutes during implant placement, affecting the corrosion resistance of the sample. Hydrogen peroxide, which is classified as a free radical, acts as a factor that promotes corrosion of metals due to the effect that occurs in the inflammatory process. In this study, the corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloys with different manufacturing processes according to the amount of fluoride ion, albumin, and hydrogen peroxide added in artificial saliva was compared through electrochemical experiments.

제 1 장 서 론

타이타늄은 기계적 특성 및 내식성이 우수하고 생체 적합성이 매우 뛰어난 금속으로 알려져 있어, 항공우주 분야뿐만 아니라 체내 임플란트 재료로 널리 사용되고 있다.

기존의 절삭가공 방식으로 타이타늄을 가공했을 경우 값 비싼 타이타늄의 재료 손실이 많고 주소성과 가공성, 성형성이 떨어지는 단점이 있다[1]. 이를 극복할 수 있는 기술이 적층제조 공정이다. 재료의 낭비를 줄일 수 있는 것뿐만 아니라 부품 조달이 힘든 단종된 부품을 제작 및 수리할 수 있으며, 생산단가 대비하여 굳이 값비싼 금형틀을 만들어 주조를 통해 생산하는 방식이 아닌 적층제조 기술을 이용하여 제품을 소량 생산할 수 있다는 장점이 있다.

의료 분야에서 적층제조 기술을 이용한 개인 맞춤형 임플란트 제작은 신속하고 가격이 저렴하다는 장점을 가지고 있다. 하지만 임플란트 소재로 사용되고 있는 타이타늄은 불소 이온에 취약하다 알려져 있어 국부부식을 초래할 수 있다고 보고된바 있다 [2,3]. 타이타늄 소재의 임플란트는 일상생활에서 치약, 구강 청결제와 같은 치아 우식 예방제품에 노출될 수 있는데, 국내에서 사용되고 있는 치약의 불소 농도는 약 0 ~ 1500 ppm 까지 함유되어 있으며 해외에서는 이보다 더 높은 5000 ppm 수준의 불소를 함유한 치약이 출시되고 있다. 또한 임플란트 식립 시 수분 내에 표면에 알부민이 흡착하게 되는데[4], 구강 내에는 단백질로 분류되는 0.2 ~ 1 % 의 알부민이 존재하고 [5] 체내에는 약 4 % 존재한다. 임플란트로 사용되고 있는 타이타늄은 염증과 같은 특정 조건에서도 영향을 받을 수 있는데[6], 보통 염증상태에서 활성산소종(ROS; Reactive Oxygen Species)으로 분류되는 과산화수소가 발생하게 된다[7].

본 연구에서는 기존의 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금과 적층가공 Ti-6Al-4V 합금을 인공 타액 내에서 불소 및 알부민과 과산화수소의 첨가량에 따라 시료의 내식성에 미치는 영향을 조사하였다.

제 2 장 이론적 배경

제 1 절 타이타늄

1. 타이타늄

타이타늄은 여러 광물에 널리 분포하는데, 주로 티탄철석과 금홍석에서 얻는다. 두 가지 동소체와 다섯 가지 자연 동위 원소로 발견되며, 가장 흔한 것은 Ti 이다. 타이타늄(Ti)은 1791년 발견된 원소이며[8], 지각을 구성하는 금속 원소 중 4번째를 차지할 정도로 풍부한 것에 비해 사용량이 현저히 적은 주요 원인은 TiO_2 가 주성분인 타이타늄 광물을 제련하기 어렵기 때문이다. TiO_2 는 열역학적으로 매우 안정한 구조이며 환원하기가 어려울 뿐만 아니라 산소, 탄소, 질소, 수소 등과 친화력이 매우 크기 때문에 순수한 금속을 얻기도 어렵다. 발견된 이후 한참이 지난 1910년도에 미국의 M.A Hunter 는 철제 용기 내에서 $TiCl_4$ 를 나트륨(Na)으로 환원하여 타이타늄을 제련하는데 성공하였으며, 이는 Hunter process 라 불리고 있다. 1932년도에는 룩셈부르크의 WJ.Kroll 은 $TiCl_4$ 와 칼슘(Ca)을 반응시켜 상당량의 타이타늄을 얻었으며, 1937년도에는 $TiCl_4$ 를 아르곤(Ar) 기체 속에서 마그네슘(Mg)으로 환원하여 스펀지 형태의 타이타늄을 얻는데 성공하였고, 이는 오늘날에 Kroll 법의 시초라 한다[9]. Kroll 법의 상용화가 이루어지고 1948년도에 듀폰사에서 최초로 타이타늄을 상업적으로 생산하게 되며, 수십 년간 생산성 및 품질 측면에서 많은 개선이 이루어지고 있다[10,11].

타이타늄은 비중이 작고 가벼운 특징을 가지며 철의 절반 정도의 무게만으로도 철과 유사한 수준의 강도를 낼 수 있다. 산소 친화력이 높은 타이타늄은 표면에 TiO_2 와 같은 부동태 피막이 형성되어 금이나 백금 다음 가는 우수한 내식성을 가진다. 하지만, 타이타늄의 녹는점은 $1670\text{ }^\circ\text{C}$ 로써 완전한 주괴 제작이 힘들고, 고온에서는 급격히 산화되어 본래 요구되는 성질이 없어지기 때문에 열간 가공과 용접이 곤란하다. 또한, 높은 항복 응력에 의해 냉간 가공 또한 어려운 실정이다.

타이타늄은 결정 구조에 따라 HCP (Hexagonal Close Packed) 구조의 α 합금, BCC (Body Centered Cubic) 구조의 β 합금, α - β 합금 등으로 나뉜다. α 합금의 특징은 다른 합금보다 상온 강도가 낮으나 저온에서 안정상을 띄어 수 백도의 고온이 되어도 취약한 상이 석출될 염려가 없어 내열 타이타늄 합금의 기지가 된다. 단, β 합금보다 가공성이 떨어진다는 단점이 있다. β 합금의 경우 V, Mo 등의 안정한 β 원소가 다량으로 첨가된 합금으로 용체화 처리와 시효에 의해 130 kgf/mm^2 을 넘는 고강도의 합금

을 얻을 수 있는 특징이 있으나 가공성이 떨어진다는 단점이 있다. α - β 합금은 가장 널리 사용되는 합금으로서 Grade 5. 에 해당하는 Ti-6Al-4V 합금이 대표적이다. 강도는 122 ~ 97 kgf/mm²정도이고 높은 인성을 가지며, 소성 가공성, 용접성, 주조성이 좋다는 장점이 있다.

Table 2.1 Types of titanium alloys [12]

Alpha structure	Near - alpha (some beta)	Mixed alpha - beta structure	Near - beta (some alpha)	Beta structure
Ti Ti-5Al-25Sn	Ti-5Al-6Sn-2Zr-1Mo-0.2Si Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo Ti-8Al-1Mo-1V	Ti-6Al-4V Ti-6Al-4V-2Sn Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	Ti-8Mn	Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn Ti-13V-11Cr-3Al

타이타늄은 생체 적합성이 우수하고 내식성이 뛰어나 체내 임플란트 재료로 널리 사용되고 있다[13-15]. 공기 중에서 타이타늄은 산소와 반응하여 약 1.5 ~ 10 nm 수준의 산화피막을 형성한다. 이러한 타이타늄 산화피막은 열역학적으로 안정한 구조이며 내식성이 뛰어나 금속 이온이 용출되지 않고 생체 적합성이 우수하다고 알려져 있다[16]. 의료용 금속 재료 중 주재료인 타이타늄은 고관절, 슬개골, 치아와 같은 경조직을 대체하는 임플란트로 사용되어지고 있으며, 생체용 임플란트 재료로 사용되는 금속의 강도는 뼈조직 보다는 높아야 하고 탄성률은 뼈조직과 비슷한 조건이 필요한데, 순수 타이타늄은 이러한 기계적 성질을 갖추고 있어 체내 임플란트 재료로 매우 적합하다.

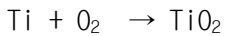


Figure 2-1. 에 있는 Ti-H₂O Pourbaix diagram을 통해 넓은 영역에 걸쳐, TiO₂ 산화물이 안정한 부동태 영역에 있는 것을 알 수 있다[17].

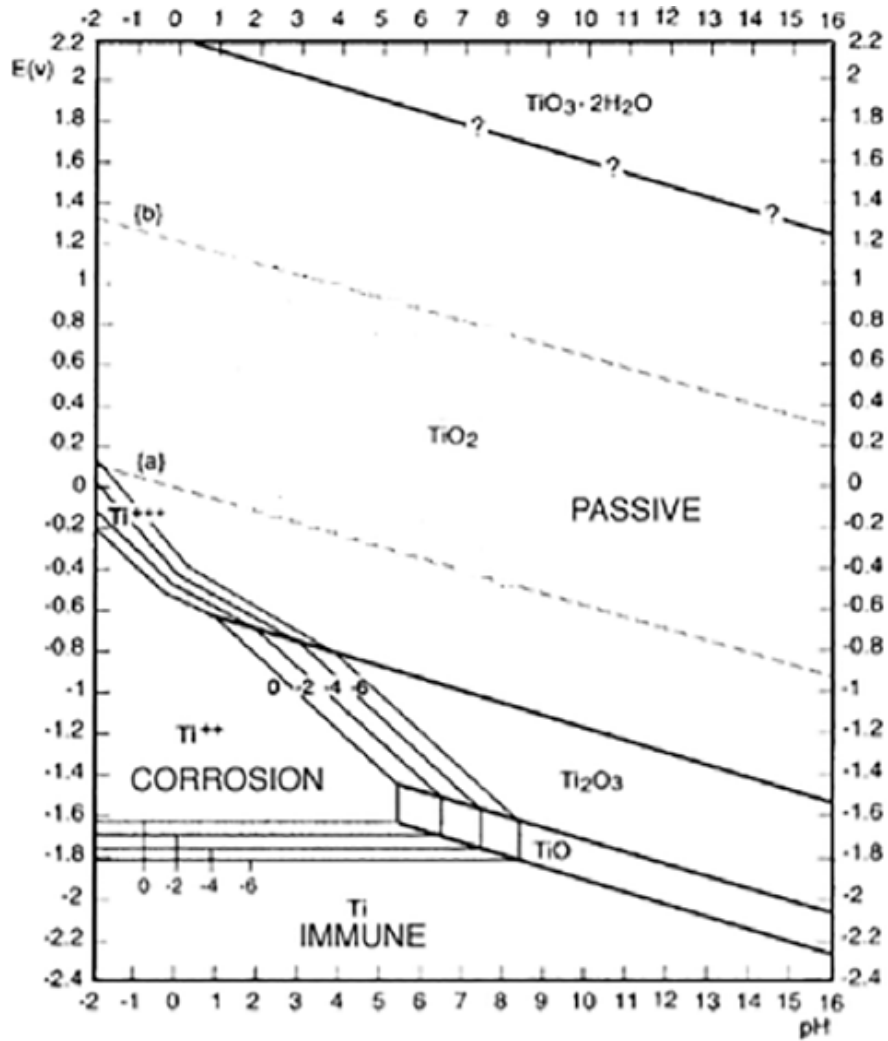


Figure 2-1. Pourbaix diagram of pure Titanium[17]

2. 적층가공 (Additive Manufacturing)

적층가공 기술은 1987년에 처음 등장하였으며, CAD와 같은 3D 모델링 소프트웨어로 설계한 입체 모형을 여러 개의 얇은 층으로 적층하여 제조하는 방식이다. 적층가공은 3D Tool을 이용하기 때문에 복잡한 형상의 제품을 생산해낼 수 있고 재료의 낭비를 줄일 수 있다는 장점이 있다. 적층가공 기술은 크게 7가지로 분류되는데 Binder Jetting, Powder Bed Fusion, Directed Energy Deposition, Sheet Lamination, Material Extrusion, Material Jetting, Vat Photo Polymerization 이 있다. 이 중 금속을 이용한 적층가공 기술은 Binder Jetting, Powder Bed Fusion, Directed Energy Deposition, Sheet Lamination 이다[18].

Binder Jetting 의 공정 프로세스는 롤러를 사용하여 플랫폼 위에 분말 재료를 뿌리고, 프린트 헤드는 지정된 위치의 분말 위에 바인더를 증착시키는 방식이다. 한 층을 적층하고 난 후 다음 레이어로 적층하기 위해 빌드 플랫폼은 낮아지게 된다. 이러한 과정에서 결합 액체 또는 바인더는 선택적으로 증착되며 최종적으로 3D 부품을 형성하게 된다[19].

Powder Bed Fusion (PBF) 는 챔버 내에서 일정한 면적을 가지는 분말 베드에 수십 μm 의 분말 층을 깔고 레이저 또는 전자빔을 설계 도면에 따라 선택적으로 조사한 후 한 층씩 용융시켜 쌓아 올려 3 차원 형상을 제조하는 것이다. 비교적 단순한 장비구조 및 사용법으로 정교한 금속 제품의 성형이 가능하며 오버행 구조의 조형물 제작에 용이하다. 하지만, 구형 금속 분말 소재만을 활용해야 한다는 점과 출력 후 남은 재료의 재활용이 필요하다는 단점을 가지고 있다[20].

Directed Energy Deposition (DED) 는 금속 표면에 레이저를 조사하여 국부적으로 용해된 용융 풀에 금속 분말을 공급하여 3차원 형상을 제조하는 방법이다. 빠른 속도의 대면적 출력이 가능하며, 3D 프린팅 외에 금형 수정 및 보수 등에 적합하다. 또한, 일반 산업용 분말 재료 활용이 가능하며 절삭가공 등과 같은 다른 공정과의 결합에 용이하다. 하지만, 중공 형태나 오버행 구조의 조형물 제작에 한계가 있으며, 금속층의 정밀제어를 위한 공정변수의 실시간 제어가 필요하며, 거친 표면을 다듬기 위한 후 가공이 필수적이다[21].

Sheet Lamination 은 접착제가 코팅된 종이, 플라스틱 또는 금속 등의 판재 형태의 소재를 공급하면서 레이저를 조사하여 원하는 단면으로 절단하고 층층이 접착하여 3차원 형상을 제조하는 기술이다[22].

이러한 금속 적층가공 방식들은 헤드(레이저/전자 빔), 분말의 공급 방식 등에 따라

세부적으로 나뉘게 된다. 이 중 Directed Energy Deposition (DED) 공정은 Direct Metal Tooling (DMT), Directed Light Fabrication (DLF), Laser Engineered Net Shaping (LENS), Direct Metal Deposition (DMD) 등으로 나뉜다. 본 연구에서 사용된 적층가공 시료는 DED 공정 중 하나인 DMT 기술로 제작되었으며, 다음과 같은 장점을 가지고 있다.

1. 다른 적층 제조 공정에 비해 상대적으로 낮은 해상도에서 높은 증착속도를 가져 빠른 출력이 가능하다.
2. 고밀도 부품을 생산하므로 기계적 특성이 주조 및 단조 합금만큼 우수하다.
3. 기존 부품을 수리할 경우에 유용한 공정이다.
4. 사용 재료의 범위가 넓다.
5. 다른 공정에 비해 비교적 큰 부품을 생산할 수 있다.
6. 빌드 플랫폼을 금속 분말로 채워야 하는 PBF 방식과 달리 금속분말과 레이저를 함께 조사하는 방식이어서 재료의 낭비가 적다.

제 2절 타이타늄의 부식 특성

1. 타이타늄의 부식 요인

내식성이 뛰어난 타이타늄 금속 부식에 영향을 주는 요소에는 염소(Cl^-), 불소(F), 브롬(Br^-), 질산(Nitric acid), 황산(Sulfuric acid), 인산(Phosphoric acid), 유기산(Organic acids) 등이 있으며, 체내 환경에서는 타이타늄 임플란트 식립 시 금속 표면에 수 분 내에 달라붙는 알부민(albumin)과 같은 단백질 요소와 염증 상태에서 발생하는 활성산소종(ROS; Reactive Oxygen Species)인 과산화수소와 같은 요소들이 타이타늄 부식에 영향을 줄 수 있다.

HCl 과 같은 염소 이온 분위기에서 타이타늄의 부식속도는 온도와 농도에 따라 균일하게 증가한다[23]. 타이타늄은 실온부터 최대 100 °C까지 5% HCl 용액에서 부식 저항성을 띠는 것으로 확인되었다[24]. 하지만, 탈기된 용액에서는 더 낮은 산 농도에서 부식속도를 증가시켰으나 10% 이상의 농도에서는 부식속도를 감소시켰고, 다른 염화물을 함유한 용액에서는 고온조건에서만 타이타늄의 부식에 영향을 준다. 예를 들어, 20% 또는 40% 농도의 NH_4Cl 은 끓는 온도에서 0.001 ~ 0.004 mm/year 정도 부식이 진행되나 온도를 200 °C까지 상승시켰을 경우 부식속도는 최대 3.9 mm/year 정도로 보고되었다[25].

브로민화수소(HBr)는 극소량일 경우 타이타늄의 부동태 피막 생성을 촉진시키나, 농도가 짙어질수록 산화피막에 공격적인 성향을 띠는 것으로 알려져 있다. 타이타늄의 산화피막을 파괴시킬 수 있고 국부적인 부식을 유발할 수 있다고 알려져 있다[26].

질산은 강력한 산화제 역할을 하며 타이타늄의 내식성에 영향을 미친다. 타이타늄은 상온에서 65% HNO_3 에 대해 내식성을 가지고 있으나, 고온으로 갈수록 부식이 촉진된다[27]. 특히, 고온 상태의 40 ~ 50 % 수준의 농도를 가지는 HNO_3 용액에서 타이타늄의 부식속도는 가장 높으며, Figure 2-2.에 HNO_3 농도와 온도에 따른 부식속도를 나타내었다[28].

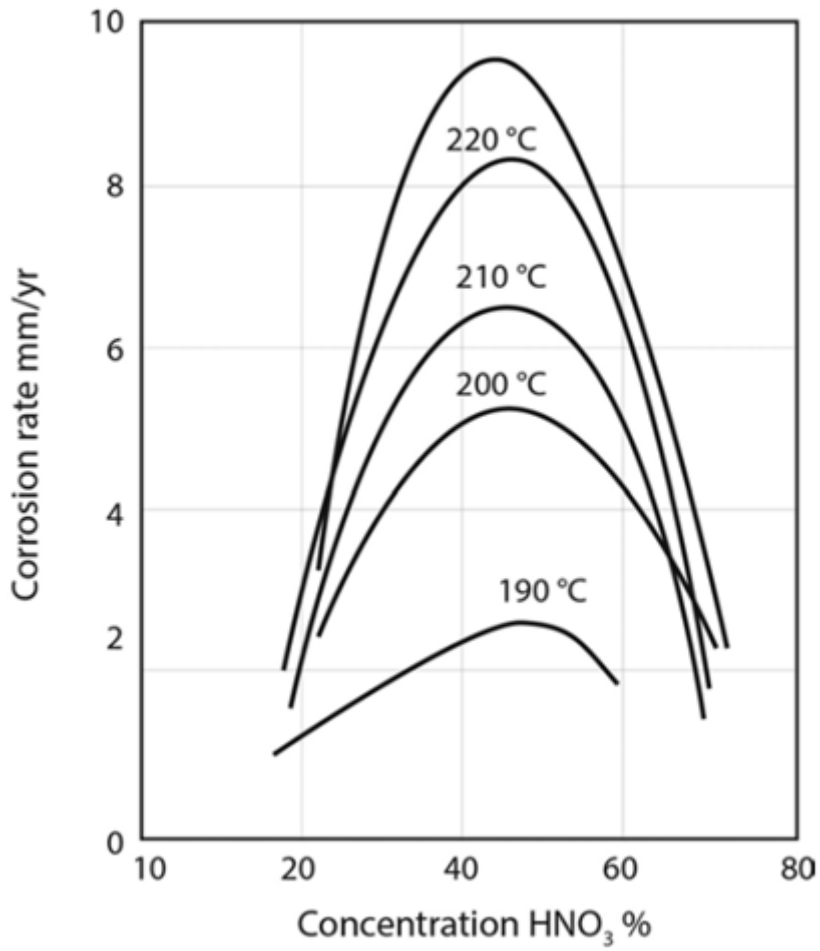


Figure 2-2. Corrosion of unalloyed titanium in high-temperature HNO₃ solutions[28]

타이타늄은 열 교환기의 소재로도 사용되는데, 이는 보통 황산 분위기에 노출되기도 한다[29]. 실온에서는 10% 농도를 가진 황산 용액에 내식성을 가지고 있지만, 온도가 증가함에 따라 내식성은 급격히 감소하게 된다.(Figure 2-3.) 특히, 끓는 점 온도의 H₂SO₄ 1 wt.% 에서 부식속도는 최대 9 mm/year 가량으로 보고된바 있다[30].

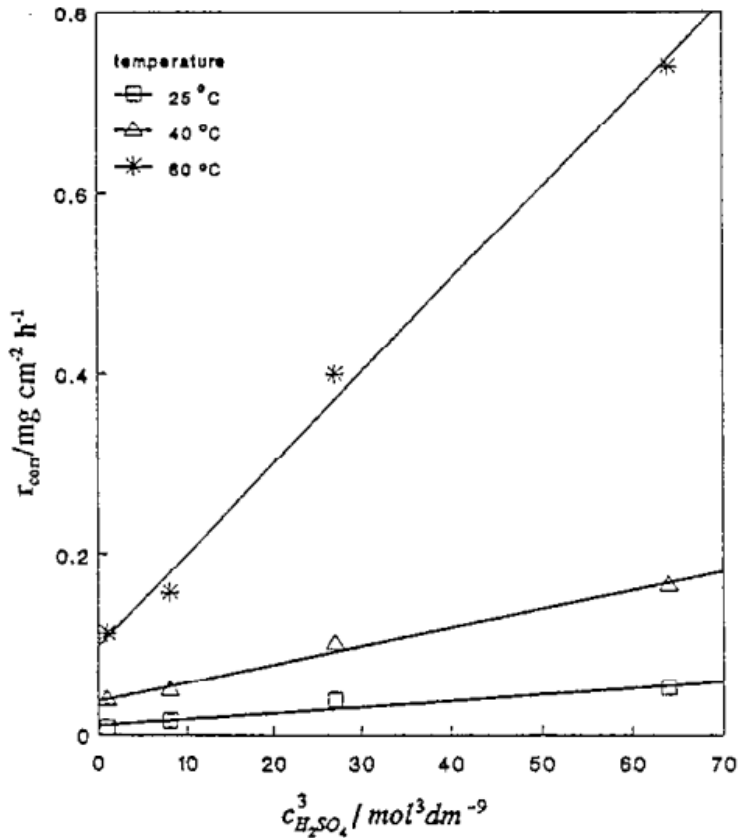


Figure 2-3. The dependence of steady state corrosion rates on the cube of molar concentration of H₂SO₄ for temperatures of 25–60 °C [31]

임플란트 소재로 사용되는 타이타늄은 갈바닉 부식, 공식, 틈 부식 등 여러 형태의 부식 문제가 발생한다. 갈바닉 부식은 금속 기지 복합재료의 주요 관심사이다. 갈바닉 부식은 전도성 있는 부식 환경에서 금속과 다른 금속이 접촉하여 발생한다, 부식은 두 물질 사이에 존재하는 전위차에 의해 발생되는데 이는 금속간의 전위차로 알 수 있으며 두 금속 중 좀 더 전위가 높게 위치한 금속의 부식속도는 감소되고 상대적으로 낮은 위치에 존재하는 금속의 부식속도는 촉진된다. 따라서 부식속도가 감소되는 금속은 음극이 되고 부식속도가 촉진되는 금속은 양극이 된다. 이러한 형태의 부식을 갈바닉 부식이라고 한다.

갈바닉 부식이 가속화 되는 경우는 다음과 같다[32].

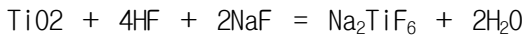
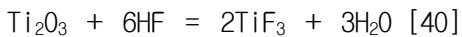
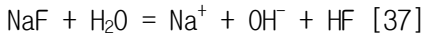
- (1) 이종 금속간의 전위가 큰 경우
- (2) 온도 및 습도가 높은 경우

구강 내 온도는 약 37 °C이고 높은 습도를 유지하고 있으며 타액이라는 전해질이 항상 존재한다. 또한, 구강 내 pH는 섭취하는 음식 또는 음료 등에 의해 변화시킬 수 있기 때문에, 치과보철물로 사용되는 타이타늄 임플란트는 부식이 발생하기 쉬운 환경에 노출되어 있다. 타이타늄 지지대와 Ni-Cr 등 보철물간의 전위차로 인한 갈바닉 부식이 형성될 수 있으며, 이러한 갈바닉 전류는 임플란트 식립 시 주위 골 파괴 및 부식으로 인한 수복물 약화 등이 발생할 수 있다는 점에서 매우 중요한 의미를 갖는다[33].

구강 내에서 임플란트의 부식으로 인해 거친 표면 형성은 치아 표면에 지속적으로 형성되는 무색의 세균막인 치태를 형성 및 성장을 촉진시킬 수 있으며, Bio-film 유지에 영향을 줄 수 있다고 알려져 있다[34-36].

2. 불소 이온의 영향

불소 이온은 구강 내에서 치아 우식 예방 효과를 기대할 수 있지만, 불화물을 첨가한 인공타액에서 타이타늄 합금은 불소 이온과 반응하여 표면에 $TiOF_2$, TiF_4 , TiF_3 , Na_2TiF_6 등과 같은 복합 화합물이 형성되어 부동태 피막을 불안정하게 만들 수 있다.



용액의 pH 6~7 조건에서 20 ppm F 이상이 함유되었을 때, 국부적인 부식(공식 및 틸 부식)이 일어나는데 충분하다는 결과가 있다[41]. 이 문제는 산업계에 널리 알려져 있으며, 치과 분야에서는 매우 적은 수의 연구가 진행되어졌다[42]. 임플란트와 지지 구조체 사이에 타액의 침투는 갈바닉 셀을 형성하고, 이는 국부적인 틸 부식 가능성을 유발시킬 수 있다. 이와 같이 타이타늄 임플란트는 불소 농도가 높은 치아 우식 예방 제품이나 틸 사이에 타액과 같은 전해질에 노출되었을 경우 전기화학적으로 국부적인 손상을 야기시킬 수 있다.

3. 알부민의 영향

알부민은 생체세포나 체액 중에 넓게 분포되어있는 단순 단백질이며, 면역기능과 에너지 대사 다양한 역할에 연관되어 기본적인 생리활성에 중요한 역할을 한다. 체내 알부민의 농도는 평균적으로 약 4 % 수준이며, 타액 내 에는 약 0.2 ~ 0.1 % 의 알부민이 함유되어 있다. 이러한 알부민은 임플란트 식립 시 수분 내에 금속 표면에 달라붙어 타이타늄 부식에 영향을 미치는 상호작용에 대한 전기화학적 연구가 필요하다. H. H. Huang 은 인공타액 내 0.1 % NaF 첨가 시 타이타늄 표면에 Na_2TiF_6 와 같은 복합화합물이 형성되어 타이타늄 산화피막을 불안정하게 하고, 이에 알부민 0.1% 첨가 시 불소화합물 생성을 억제한다고 보고한 바 있다[43].

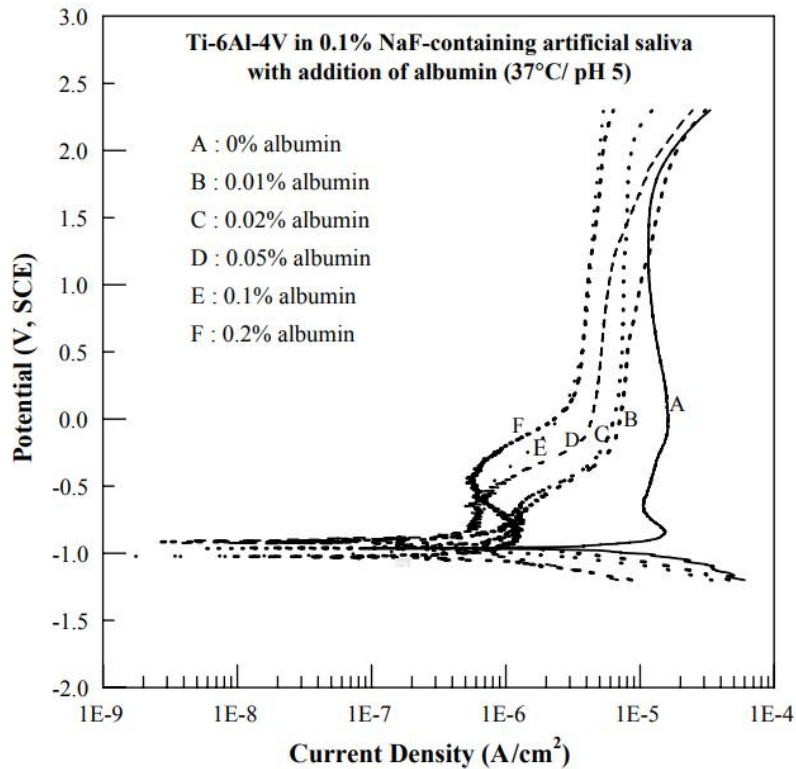
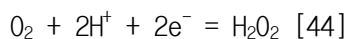


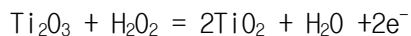
Figure 2-4. Potentiodynamic polarization curves for Ti-6Al-4V alloy in 0.1% NaF containing acid artificial saliva with different albumin concentrations[43]

4. 과산화수소의 영향

현재까지 보고된 전기화학전 연구는 임플란트 주변의 염증 상태를 고려하지 않은 생리 식염수 및 알부민 함유 용액에서 실험들이 주로 진행되었다. 임플란트 식립 시 동반되는 염증 반응에서 활성산소종인 과산화수소의 영향을 고려해볼 필요가 있다. 활성산소종(Reactive oxygen species; ROS)에는 산화를 촉매하는 금속과 산화-환원 반응에 의해 생겨난 과산화수소(hydrogen peroxide)를 포함하고 있다. 이러한 과산화수소는 타이타늄의 내식성에 큰 영향을 줄 수 있는 요소이다. 체내 대사 활동이 진행되는 동안 superoxide radical(O_2^-)은 다음과 같은 반응을 통해 과산화수소로 변이된다.



또한, 타이타늄 과산화수소의 반응은 다음과 같다.



Fei Yu 등은 0.15 M NaCl 수용액 내 과산화수소를 첨가하였을 때 Ti-6Al-4V 합금의 부식 거동을 비교하였는데, 과산화수소 첨가 농도에 따라 부식전위 및 부식속도, 전류 밀도를 상승시키는 역할을 한 것으로 보고하였다[45].

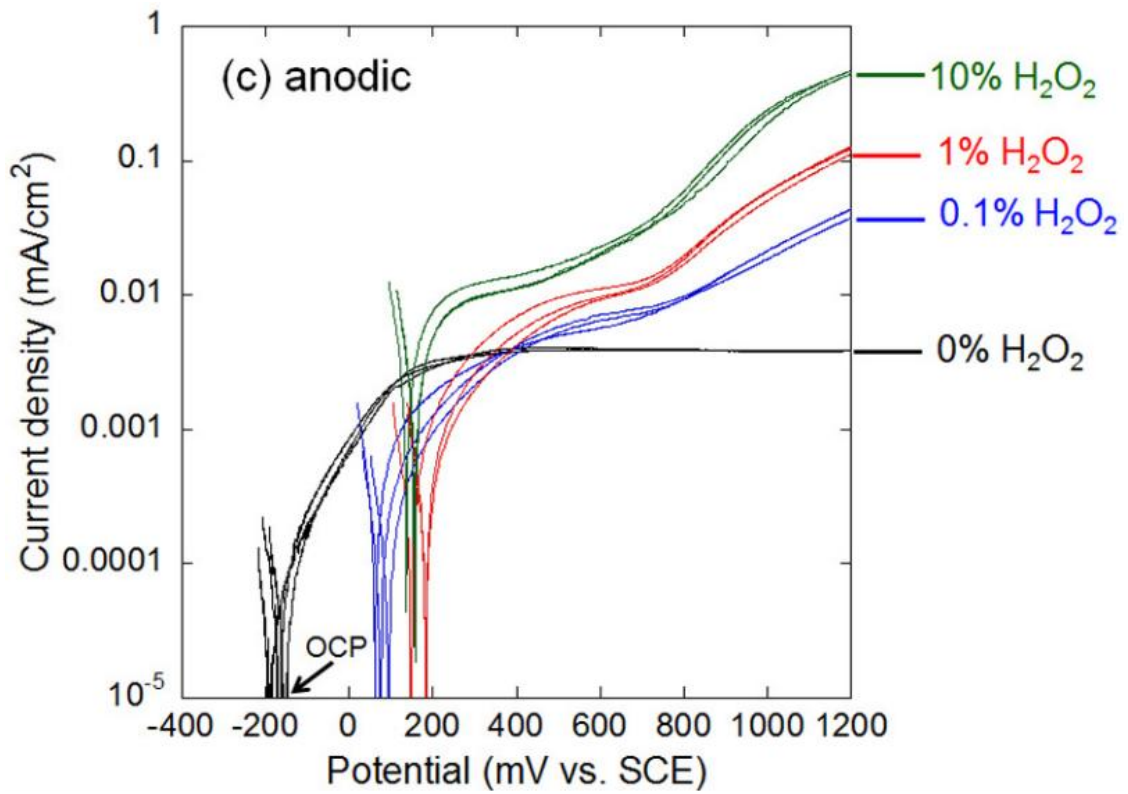


Figure 2-5. anodic polarization curves for mirror-polished Ti-6Al-4V in physiological saline (0.15M NaCl) with and without different levels of H_2O_2 at 37 °C [45]

제 3장 실험 방법

제 1 절 시료 제작 및 용액 준비

1. 시료 제작

금속 3D 프린팅 기술 중 하나인 DED (Direct Energy Deposition) 공정으로 분류되는 DMT (Laser-aided Direct Metal Tooling) 방식의 적층제조 공정으로 Ti-6Al-4V 합금을 제작하였다. 시료 제작에 사용된 분말의 조성은 Table 3.1에 기재되었다. 레이저 출력은 460 W 와 빔의 크기는 1,200 μm 로 설정되었고, 분당 금속 분말의 사용량은 3 g/min, 분당 출력 가스(아르곤)의 양은 3.5 L/min 이다. 적층가공의 Tool path는 Contour(윤곽) + Fill(내부 채움)을 한 층씩 반복하였으며, 내부는 Figure 3-1.과 같이 지그재그 모양으로 채우고 Z축 방향으로 적층제조 하였다.

적층가공 합금의 노출면에 따른 부식거동을 비교하기 위하여 와이어 방전 가공을 통해 Figure 3-2.와 같이 노출면이 적층방향과 수평한 면인 YZ, XZ 면과 수직한 면인 XY 면을 15 × 15 × 2 mm 의 크기로 절단하였다. 절단된 시료는 SiC 연마지로 4000 grit 까지 연마한 후 1 μm 크기의 알루미나 파우더로 미세연마 후 알코올과 증류수로 세척 및 건조시켰다.

2. 용액 준비

시험에 사용된 용액으로 구강 환경인 인공타액을 제조하였으며, 용액의 조성은 Table. 3.3에 기재하였다. 치아 우식 예방 제품에 포함되어있는 불소 이온의 함량과 타액 및 체내 알부민의 농도와 염증 발생 시 존재하는 과산화수소의 영향을 함께 비교하기 위하여 NaF, BSA(Bovine serum albumin), H₂O₂ 첨가 시약의 농도에 따른 실험 용액을 조성하였다. 각 용액의 조성은 Table. 3.2와 Table. 3.3에 나타내었다.

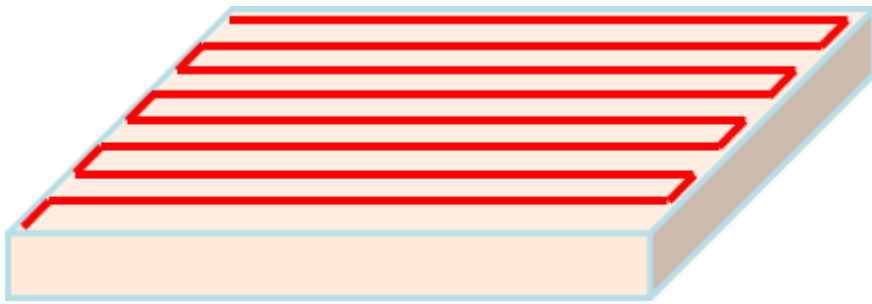


Figure 3-1. Tool Path of Additively Manufactured Ti-6Al-4V alloy

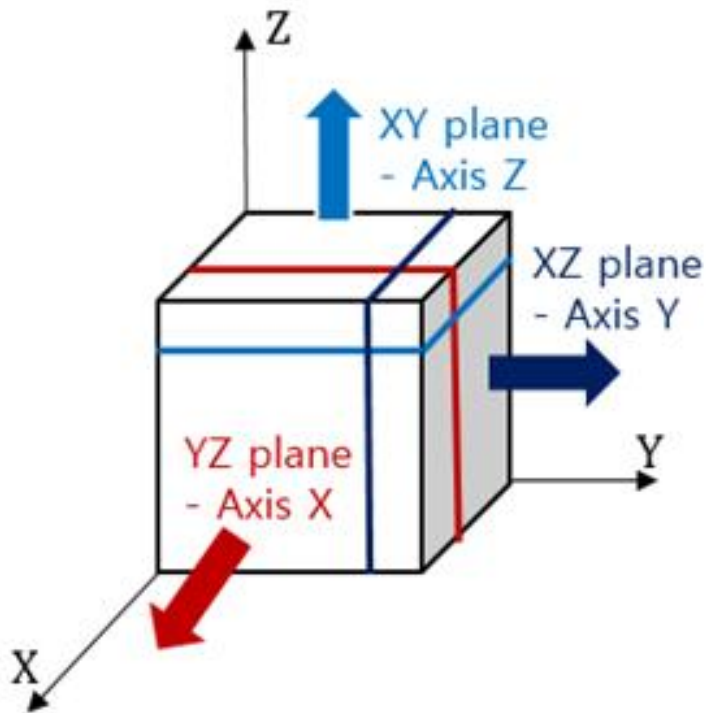


Figure 3-2. Exposed surface of AM Ti-6Al-4V alloy after wire electric discharge machining

Table 3.1 Chemical composition of used powder to AM Ti-6Al-4V alloy

Sample	Chemical composition (wt.%)									
	Ti	C	O	N	H	Fe	Al	V	Other each	Other totals
AM Ti-6Al-4V alloy	bal	0.01	0.13	0.02	0.002	0.2	6.62	4	< 0.4	< 0.4

Table 3.2 Compositions of Artificial Saliva Solution (AFS)[46]

Used reagents	Artificial Saliva Solution (g/L)
NaCl	6.7
KCl	1.2
Na ₂ HPO ₄	0.26
KH ₂ PO ₄	0.2
KSCN	0.33
NaHCO ₃	1.5
urea	1.5

Table 3.3 Solution used in the experiment

Solution (Based AFS)			
	F ⁻ concentration / (g/L)	Albumin (wt.%)	H ₂ O ₂ (vol.%)
1	-	-	-
2	500 ppm NaF / 1.1	-	-
3	1000 ppm NaF / 2.2	-	-
4	2000 ppm NaF / 4.4	-	-
5	3000 ppm NaF / 6.6	-	-
6	4000 ppm NaF / 8.8	-	-
7	5000 ppm NaF / 11	-	-
8	2000 ppm NaF	0.2	-
9	2000 ppm NaF	0.5	-
10	2000 ppm NaF	1	-
11	2000 ppm NaF	4	-
12	2000 ppm NaF	1	0.1
13	2000 ppm NaF	1	1
14	2000 ppm NaF	1	10

제 2 절 미세조직 분석

1. XRD 분석

XRD (X-ray Diffraction) 측정은 SiC 연마지로 2000 grit 까지 연마한 SM Ti-6Al-4V 합금과 노출면이 YZ, XZ, XY 면인 AM Ti-6Al-4V 합금을 시료하였다. $\text{CuK}\alpha$ X-선을 사용하여 설정 값을 과전압 40 kV 및 과전류 30mA에서 2θ 의 변화를 분당 1° 로 지정하여 $20\sim 90^\circ$ 까지 측정하였다.

2. 광학현미경을 이용한 미세조직 관찰

시료는 $1\ \mu\text{m}$ 크기의 알루미나 파우더를 이용하여 미세연마하고 1 mL 불산, 2.5 mL 질산, 1.5 mL 염산 및 증류수 95 mL 를 혼합하여 상온에서 약 1 분간 식각 후 흐르는 물에 20분간 세척하고 알코올로 건조시켰으며 광학현미경(OM:Optical Microscope)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다.

3. EBSD 분석

EBSD 분석은 시료의 전처리가 매우 중요하기 때문에 시료를 전도성 수지를 이용한 핫 마운팅 후 다이아몬드 서스펜션으로 $0.03\ \mu\text{m}$ 까지 미세연마 및 이온밀링(Ion milling)을 진행하고 EBSD(Electron Backscatter Diffraction) 분석을 실시하였다.

제 3 절 부식특성 평가

1. 동전위 분극시험

절삭가공 Ti-6Al-4V 합금 및 Z 방향으로 적층 제조한 Ti-6Al-4V 합금의 노출면이 YZ, XZ, XY 면인 적층가공 Ti-6Al-4V 합금을 작동전극으로 하였고, 은/염화 은 (Ag/AgCl) 기준 전극과 백금 대전극을 사용하였다. 그 후 평판 셀을 이용하여 시료의 노출 면적을 0.785cm^2 로 제어하고 3전극 전기화학 셀을 구성하였다.(Figure 3-3.)

부식 특성 평가를 위해 상온($20 \pm 5^\circ\text{C}$)에서 탈기하지 않은 인공타액에 젖산(Lactic acid)을 첨가하여 pH 7로 조절하였고, 0 ~ 5000 ppm NaF + 0 ~ 4 wt.% albumin + 0 ~ 10 % H_2O_2 용액에서 동전위 분극시험을 실시하였다. 단, 과산화수소 첨가 조건 시험에서는 용액 내 산소량을 균일하게 하고자 20분간 초고순도 N_2 가스를 이용하여 용액을 탈기시킨 후 시험 직전 과산화수소를 첨가하였다.

개방회로전위(Open Circuit Potential; OCP)에서 1800 s 동안 대기한 후 전위 1mV/s 의 속도로 OCP 기준으로부터 $-1.5 V_{\text{OCP}}$ 부터 $6 V_{\text{Ag/AgCl}}$ 까지 전위를 상승시키면서 측정하였다.

동전위 분극실험(Potentiodynamic Polarization test) 결과로 얻어진 분극곡선(polarization curve)으로부터 부식전위(corrosion potential; E_{corr}), 부식속도(corrosion rate; i_{corr}), $1 V_{\text{Ag/AgCl}}$, $1.6 V_{\text{Ag/AgCl}}$, $2.5 V_{\text{Ag/AgCl}}$ 에서의 부동태 전류밀도(passive current density)를 측정하였다.

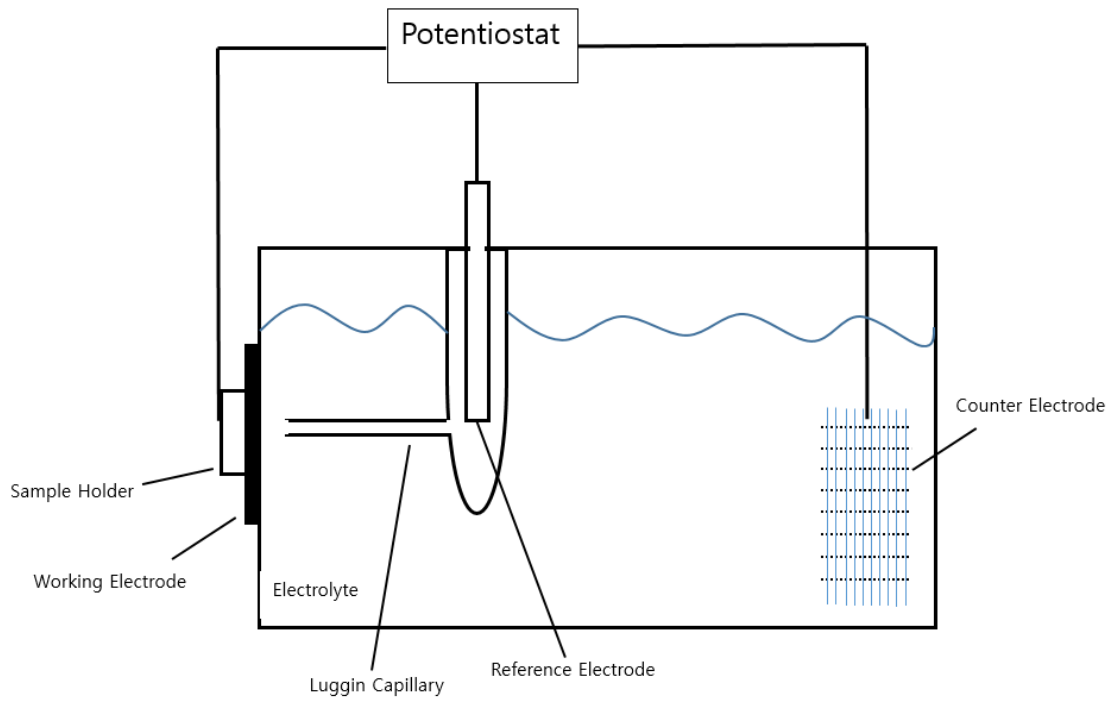


Figure 3-3. Schematic of 3-electrode electrochemical cell

제 4 절 표면 성분 분석

1. XPS 분석

인공타액 내 아무것도 첨가하지 않은 용액, 2000 ppm NaF 를 첨가한 용액, 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin을 첨가한 용액, 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 1 % H₂O₂를 첨가한 용액에서 2.5 V 까지 전위를 인가한 SM Ti-6Al-4V 합금과 적층가공 합금의 대표군으로 노출면이 YZ 면인 AM Ti-6Al-4V 합금을 분석 시료로 하였다.

표면 분석에 사용된 방법은 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석으로 각 원소에 대한 스펙트럼은 Al-K 알파 (Energy Step Size : 1.000 eV)의 X-선을 이용하여 구하였다. 분석된 화학종은 Ti2p, Al2p, V2p, O1s, F1s, C1s 등 이었다.

제 4장 연구결과 및 고찰

제 1 절 미세조직 분석

1. XRD 분석

XRD 분석 시 회절 각 범위는 20~90°로 설정하고 분석을 진행하였으며, 데이터 값에 따른 2 Theta - Intensity 는 Figure 4.1 에 나타내었다. XRD 분석 결과 20~30° 범위 내에서는 Peak를 보이지 않았고, 이 후의 회절 각에서 HCP 구조의 Ti- α 결정에 해당하는 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202) 면의 Peak가 검출되었다. 하지만 예외적으로 SM Ti-6Al-4V 합금은 AM Ti-6Al-4V 합금과 달리 약 39.5°에서 BCC 구조의 (110) Ti- β 결정에 해당하는 Peak가 검출되었다.

2. 미세조직 관찰

광학 현미경을 이용한 미세조직 관찰 결과를 Figure 4-2. 와 Figure 4-3. 에 나타내었다. SM Ti-6Al-4V 합금은 $\alpha + \beta$ 구조의 상을 보였다. 노출면이 YZ, XZ 면인 AM Ti-6Al-4V 합금은 Scanning direction 과 수직인 방향으로 밝은 상과 어두운 상이 교차하는 형상의 Lamellar structure 구조를 띄며, 모두 침상 구조의 마르텐사이트 α' 상이 관찰되었다. 반면, 노출면이 XY면인 AM Ti-6Al-4V 합금에서는 국부적으로 어두운 면이 있는 것을 확인하였다.

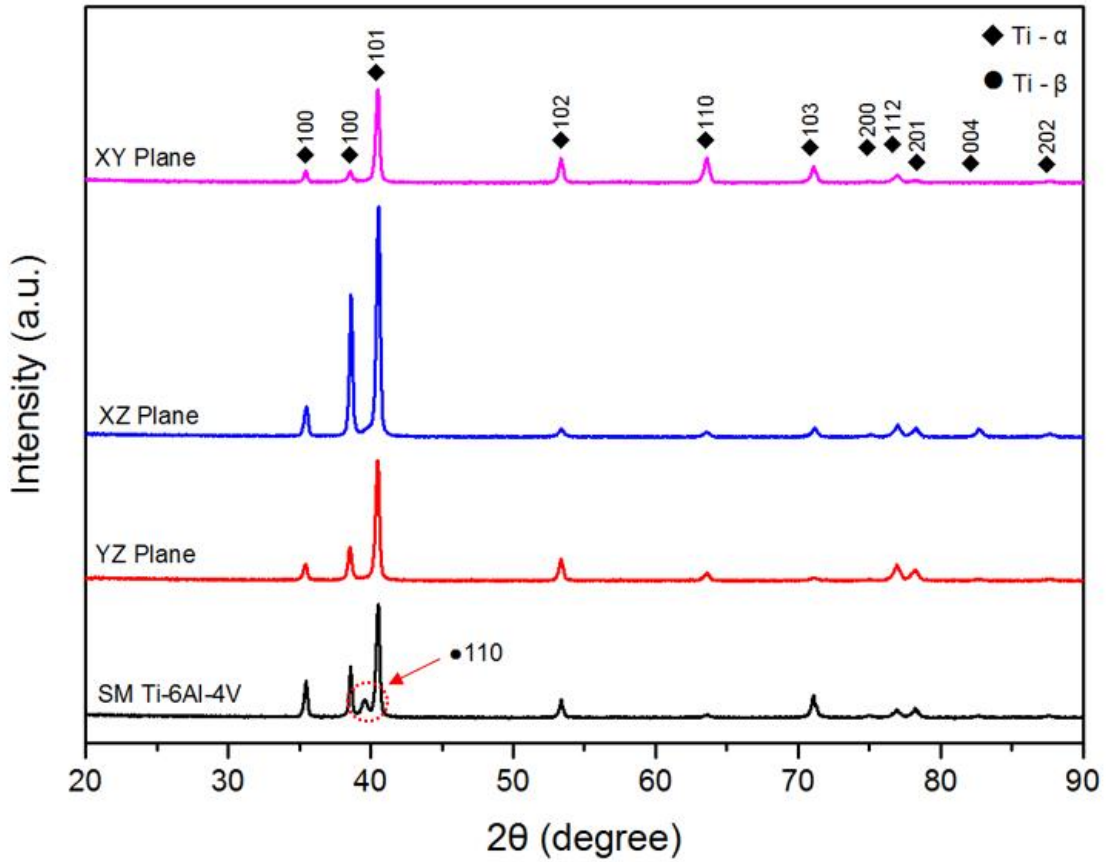


Figure 4-1. XRD results of SM Ti-6Al-4V alloy and YZ, XZ, XY planes of AM Ti-6Al-4V alloy

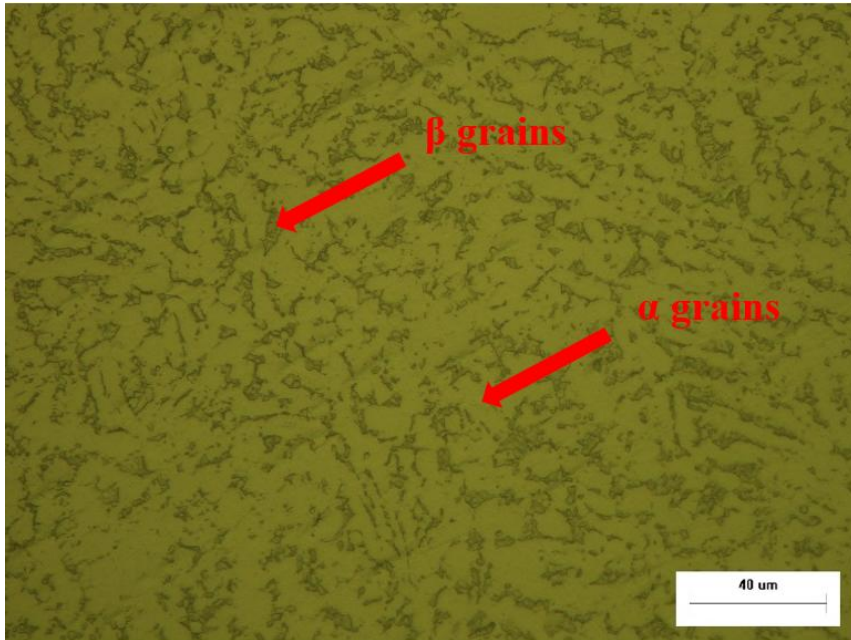


Figure 4-2. Microstructure image of SM Ti-6Al-4V alloy

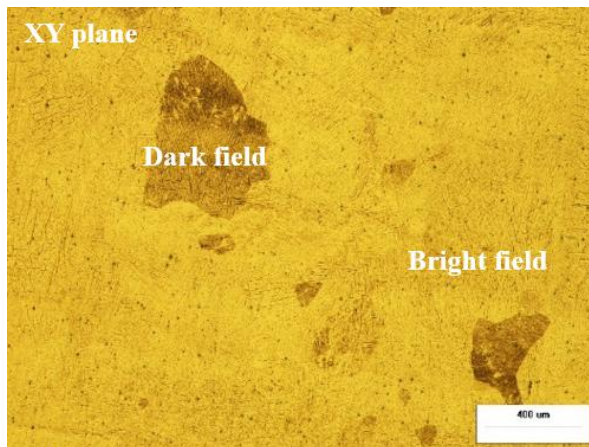
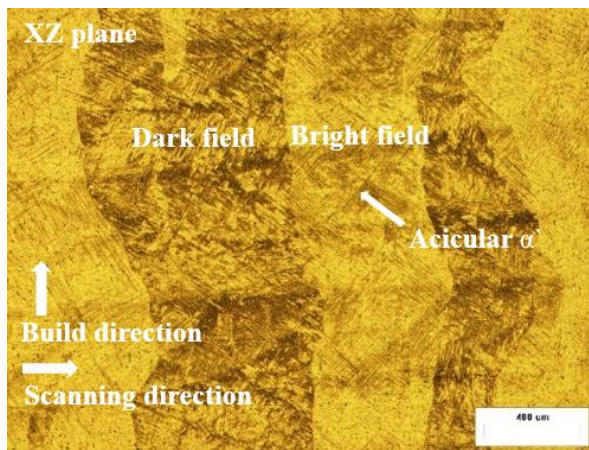
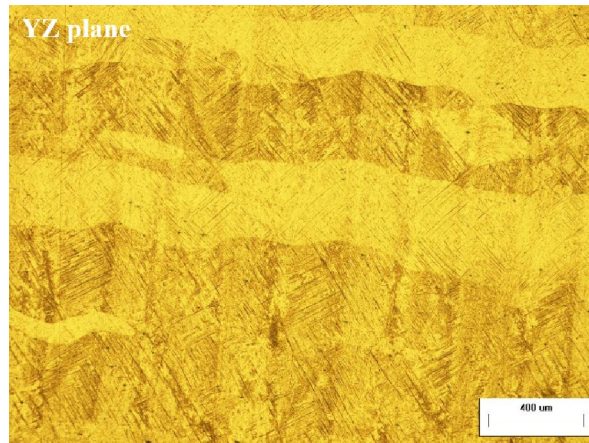


Figure 4-3. Microstructure images of YZ, XZ, XY planes of AM Ti-6Al-4V alloy

3. EBSD 분석

SM Ti-6Al-4V 합금과 노출면이 YZ, XY면인 AM Ti-6Al-4V 합금을 EBSD 분석하였다. Figure 4-4.의 IQ(Image quality) map을 통해 SM Ti-6Al-4V 합금의 결정립의 최대 직경은 12.2 μm 수준인 것을 확인하였고 IPF(Inverse pole figure) map 을 통해 다양한 방향의 결정면이 고르게 혼합되어 있는 것을 알 수 있다. Figure 4-5. 와 Figure 4-6. 으로부터 노출면이 YZ, XY 면인 AM Ti-6Al-4V 합금 모두 침상 구조의 마르텐사이트 α' 상이 존재하였는데 노출면이 YZ 면인 시료의 경우 각 조직이 이루는 각이 수직인 경우가 다수 존재하며, 노출면이 XY 면인 시료는 각 조직이 불균일한 방향으로 존재하였다. 또한, 적층가공 합금 XY면의 경우 고배율(약 1330배) 로 관찰 시 결정립의 최대 직경은 약 51.88 μm 이하 였고, YZ 면은 약 67.5 μm 이상으로 XY면의 침상구조의 마르텐사이트 α' 의 길이가 짧음을 알 수 있었다.

고배율(약 1330배)로 분석하였을 때, 각 시료의 미세조직에 따른 결정 방위를 알 수 있었으나 적층 제조 시 층간 결정 방위를 비교하기 어려워 분석 배율을 고배율에서 저배율(200배)로 줄여 Layer 와 Layer 간의 결정 방위를 추가적으로 분석하여 Figure 4-7.과 Figure 4-8.에 나타내었다. 노출면이 YZ 면인 AM Ti-6Al-4V 합금의 경우 광학현미경 관찰 시 밝은 면과 어두운 면으로 이루어져 있는 것을 확인하였는데, 이 영역에 따라 비슷한 결정면을 갖는 조직들이 밀집되어 분포되어 있는 것을 알 수 있었다. 노출면이 XY 면인 AM Ti-6Al-4V 합금의 경우 광학현미경을 이용하여 미세조직 관찰 시 국부적으로 나타나는 어두운 면과 밝은 면의 결정 방위가 다른 것을 알 수 있었다.

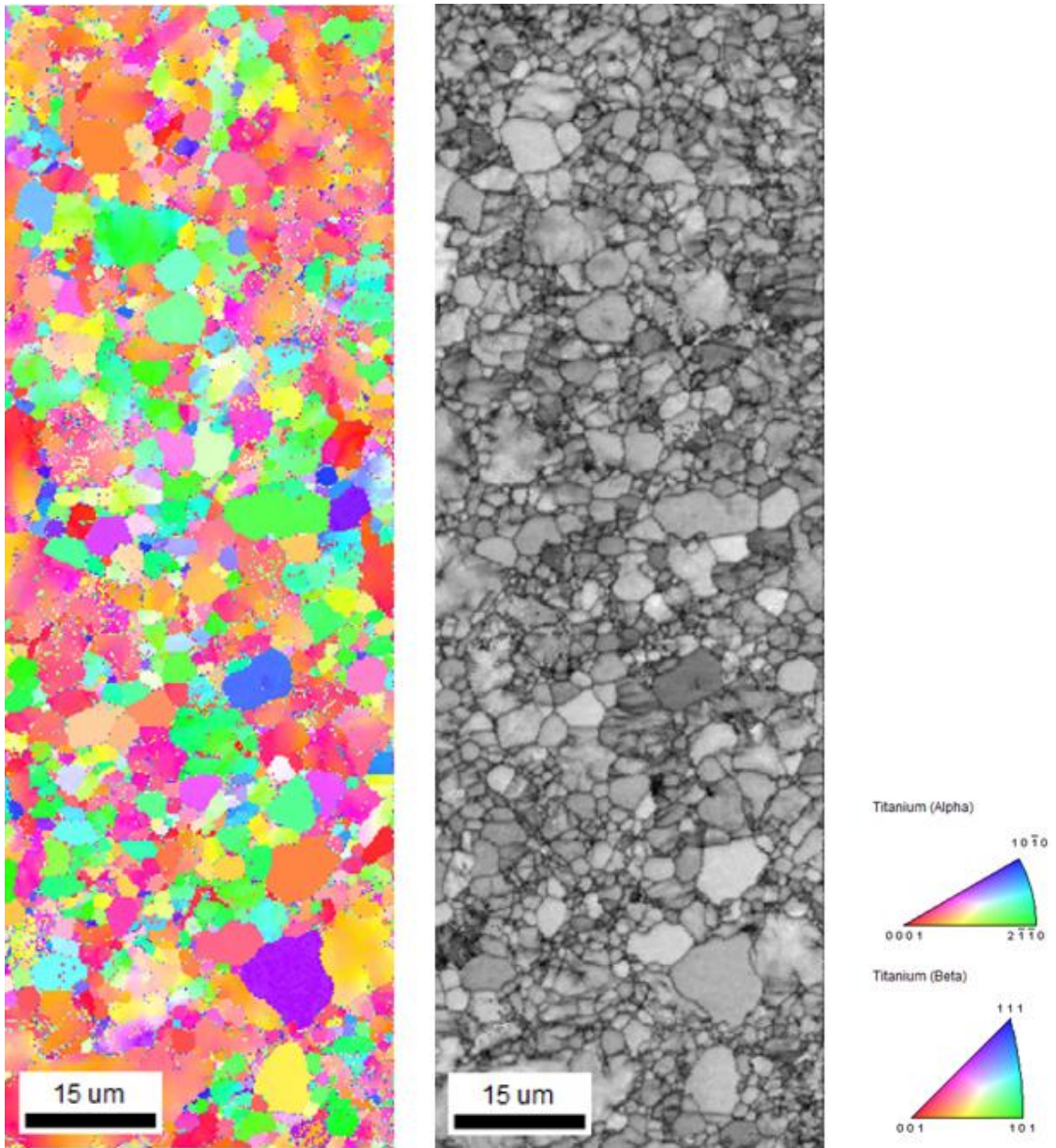


Figure 4-4. IPF Map and IQ Map through EBSD analysis of Ti-6Al-4V alloy

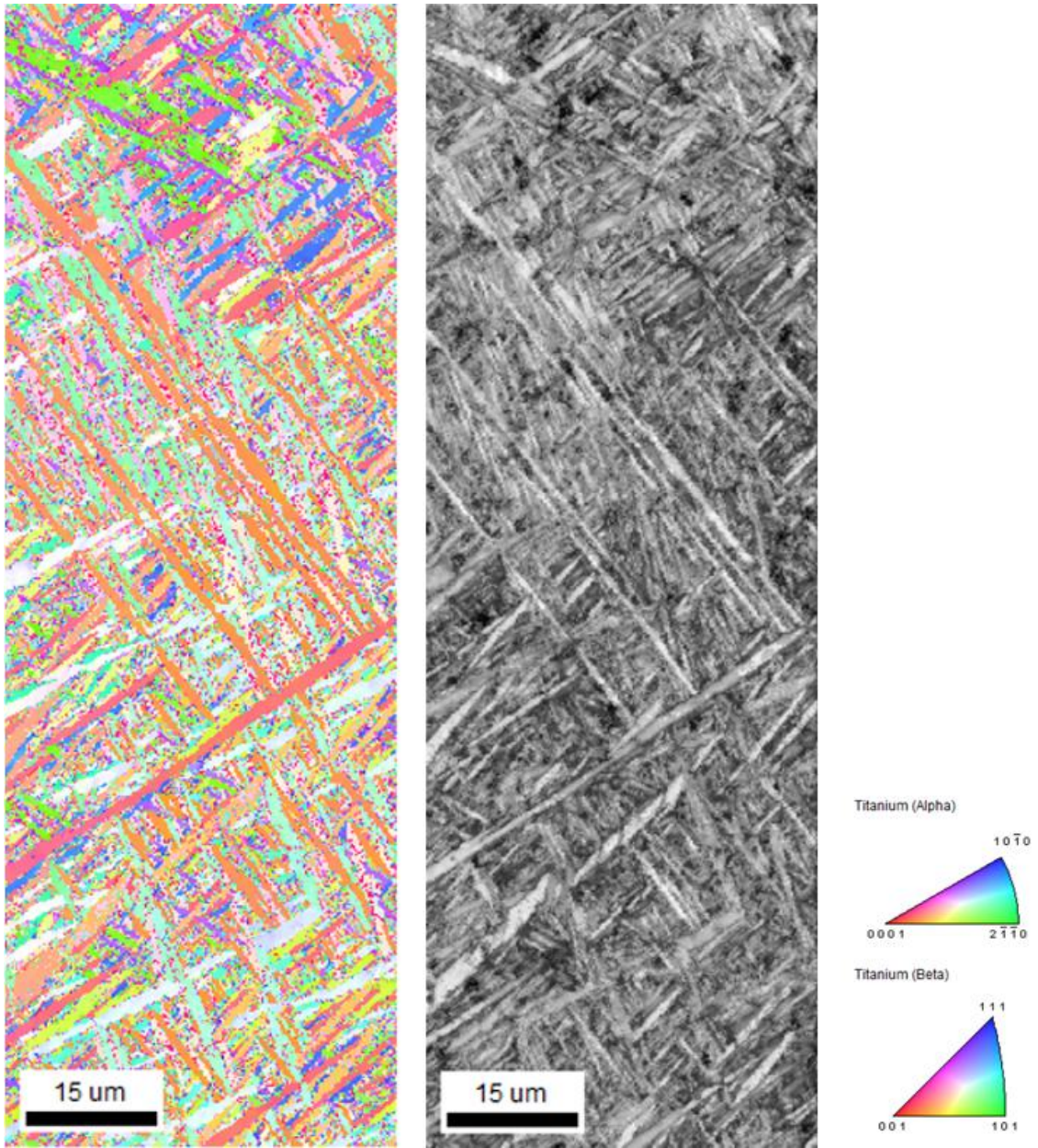


Figure 4-5. IPF Map and IQ Map of AM Ti64 - YZ plane at high magnification

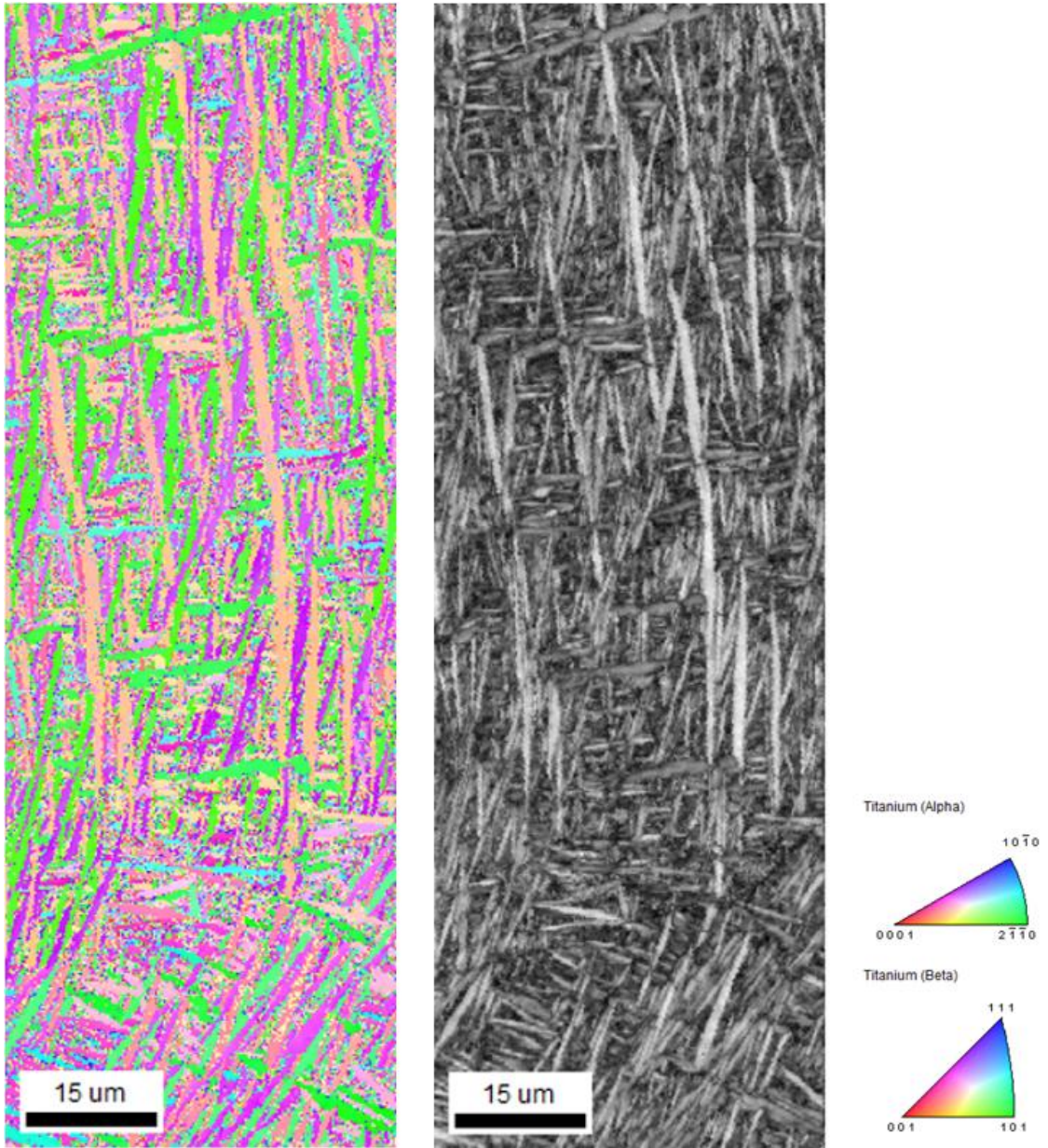


Figure 4-6. IPF Map and IQ Map of AM Ti64 - XY plane at high magnification

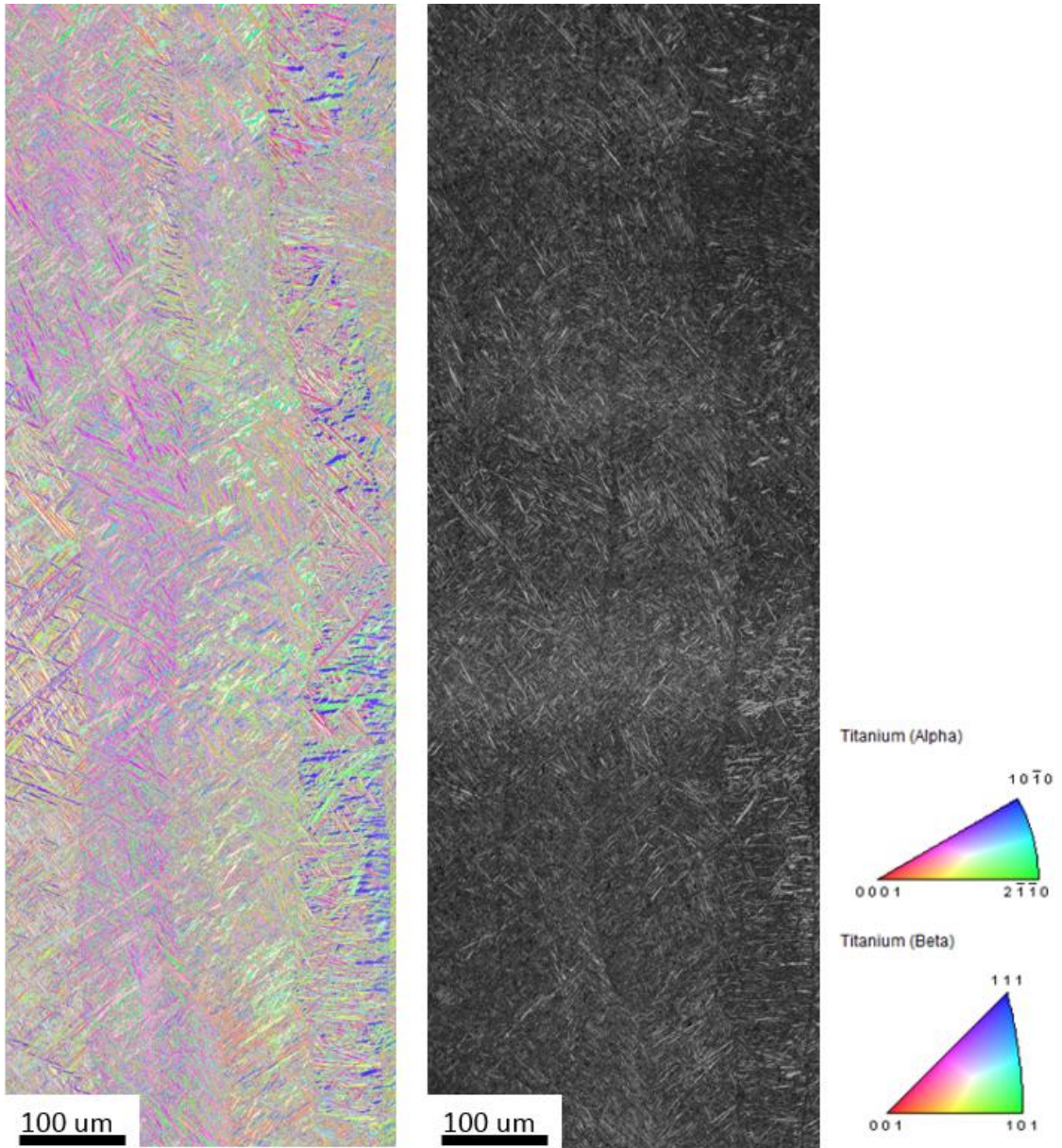


Figure 4-7. IPF Map and IQ Map of AM Ti64 - YZ plane at low magnification

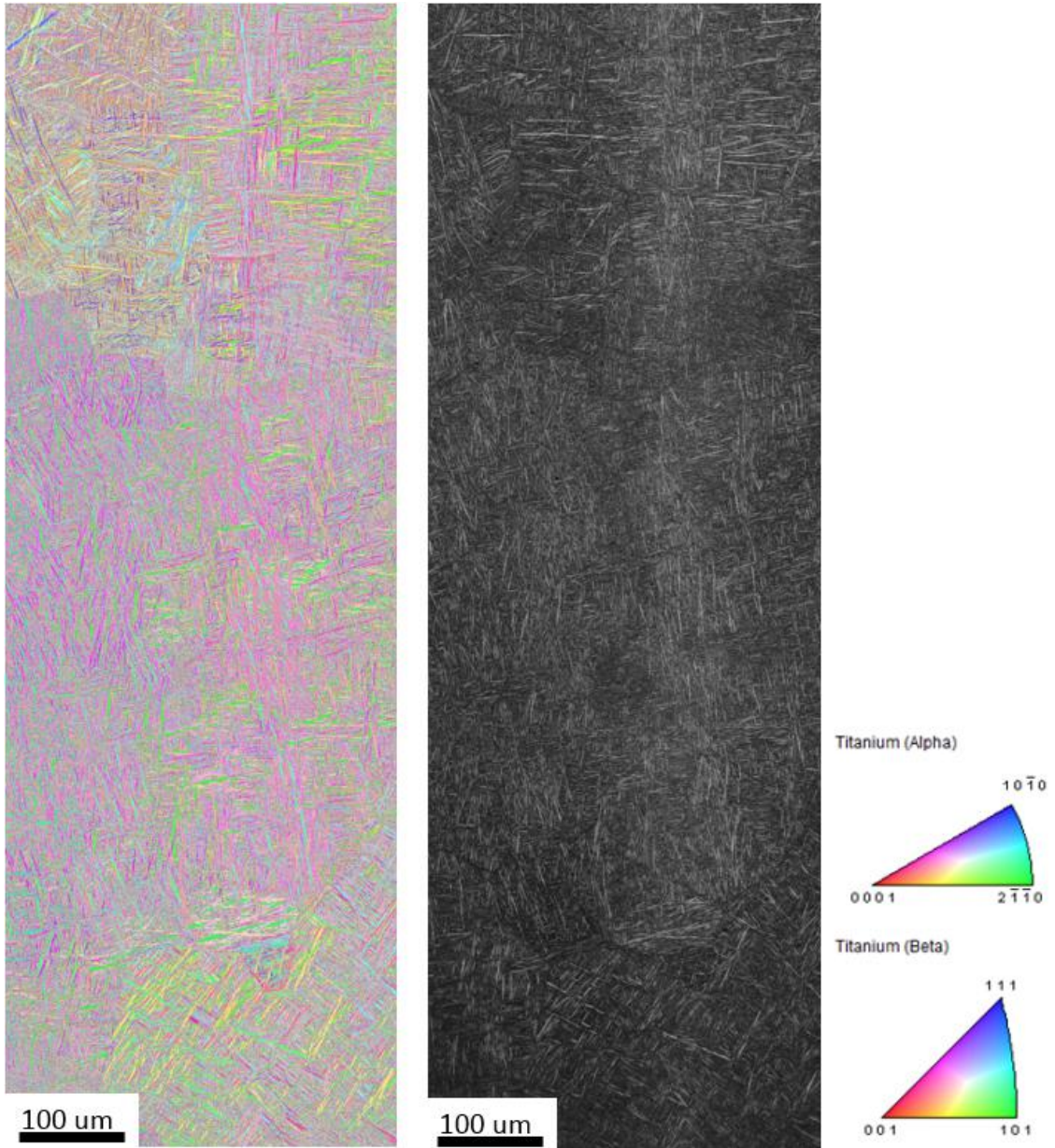


Figure 4-8. IPF Map and IQ Map of AM Ti64 - XY plane at low magnification

제 2 절 전기화학 분석

1. 불소 이온 함량에 따른 시료의 부식 거동 비교

Figure 4-9. 와 Figure 4-10. 에 인공타액 내 불소 이온 함량에 따른 동전위 분극시험 결과를 나타내었다. 인공타액 내 불소 이온의 함량이 증가함에 따라 각 시료의 부식전위는 다음과 같다. SM Ti-6Al-4V 합금은 $-0.44 \sim -0.24 V_{Ag/AgCl}$, YZ 면은 $-0.48 \sim -0.15 V_{Ag/AgCl}$, XZ 면은 $-0.47 \sim -0.16 V_{Ag/AgCl}$, XY 면은 $-0.31 \sim -0.1 V_{Ag/AgCl}$ 수준으로 특정 시료의 부식전위가 높거나 낮은 양상을 띠지 않았으며, 인공타액 내 불소 이온의 농도와 상관없이 시료의 부식전위는 약 $-0.47 \sim -0.1 V_{Ag/AgCl}$ 로 측정되었다.

시험에 사용된 각 시료의 부식속도는 다음과 같다. SM Ti-6Al-4V 합금은 $1.95 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-5} A/cm^2$, YZ 면은 $1.19 \times 10^{-6} \sim 3.63 \times 10^{-6} A/cm^2$, XZ 면은 $1.13 \times 10^{-6} \sim 1.29 \times 10^{-5} A/cm^2$, XY 면은 $1.36 \times 10^{-6} \sim 8.8 \times 10^{-6} A/cm^2$ 수준으로 인공타액 내 불소이온의 농도가 증가함에 따른 부식속도의 영향은 없었다.

하지만, 인공타액 내 불소 이온의 함량이 증가함에 따라 SM Ti-6Al-4V 합금과 AM Ti-6Al-4V 합금 모두 $1.6 V_{Ag/AgCl}$ 부근에서 전류밀도가 크게 증가하는 양상을 보였다. 이는 Ti-H₂O pourbaix diagram에서 알 수 있듯이 $1.6 V_{Ag/AgCl}$ 내외에서 Ti⁴⁺에서 Ti⁶⁺로의 추가적인 산화에 의한 것으로 추정된다. $1.6 V_{Ag/AgCl}$ 에서 SM Ti-6Al-4V 합금의 전류밀도 값은 $6.01 \times 10^{-6} \sim 1.71 \times 10^{-5} A/cm^2$ 까지 증가하였으며, AM Ti-6Al-4V 합금은 $5.1 \times 10^{-6} \sim 6.84 \times 10^{-5} A/cm^2$ 까지 증가하여 같은 불소 이온 농도 조건에서 AM Ti-6Al-4V 합금이 더 크게 증가하였음을 알 수 있었다.

또한, $6 V_{Ag/AgCl}$ 까지 전위를 인가한 시료의 표면을 주사전자현미경을 이용한 표면 관찰 및 EDX 분석을 진행하였다. 적층가공 합금의 노출면에 따른 내식성의 차이는 없어 YZ 면을 대표군으로 하여 SM Ti-6Al-4V 합금과 비교하였는데, SM Ti-6Al-4V 합금의 경우 표면에 Na₂TiF₆와 같은 복합화합물들이 타이타늄 합금 표면에 생겨 TiO₂ 피막을 국부적으로 손상시키고 있는 것을 확인하였다.(Figure 4-12,13) 반면, YZ 면의 AM Ti-6Al-4V 합금의 경우 Na₂TiF₆의 복합화합물이 TiO₂ 피막을 손상시키는 것뿐만 아니라, 한 층이 무너지거나 박리되는 것을 관찰하였다. (Figure 4-14.15)

Figure 4-11. 에 인공타액 내 불소 이온 농도에 따른 부식전위, 부식속도, 부동태 전류밀도 거동을 나타내었으며, 그 수치 값을 Table. 4.1-5 에 기재하였다.

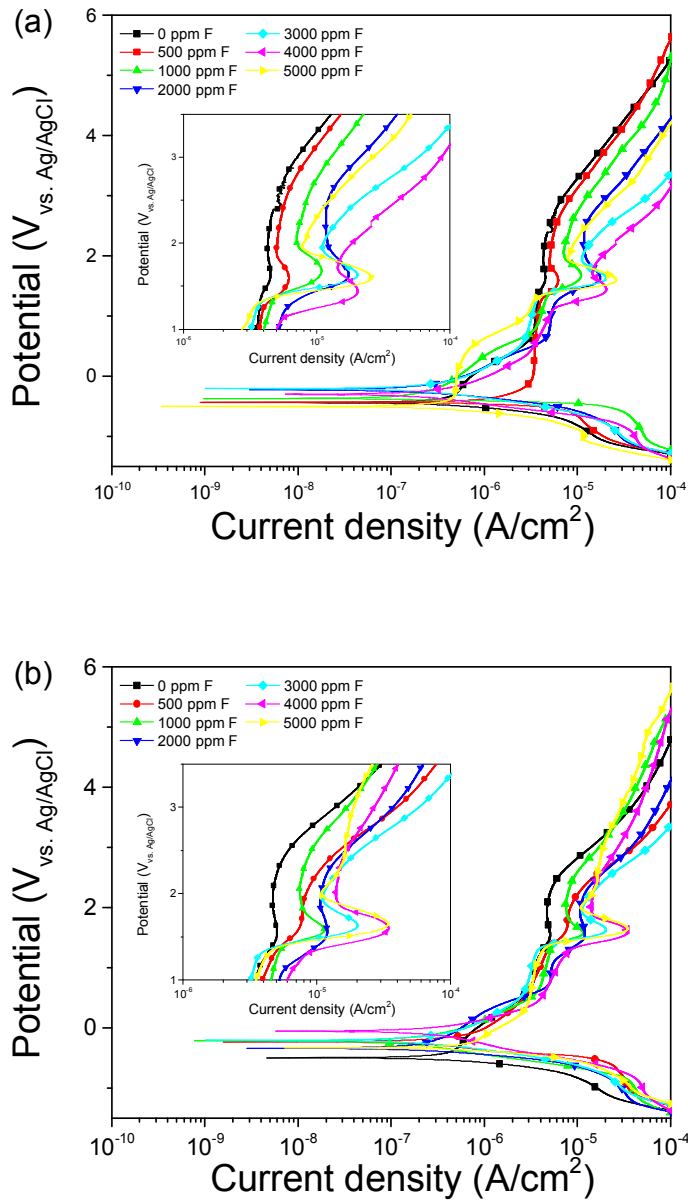


Figure 4-9. Potential polarization curves of (a) SM Ti-6Al-4V and (b) YZ plane of AM Ti-6Al-4V in the artificial saliva solution with 0 ~ 5000 ppm NaF. (inlet : magnified curves of 1~3.5 $V_{Ag/AgCl}$ region)

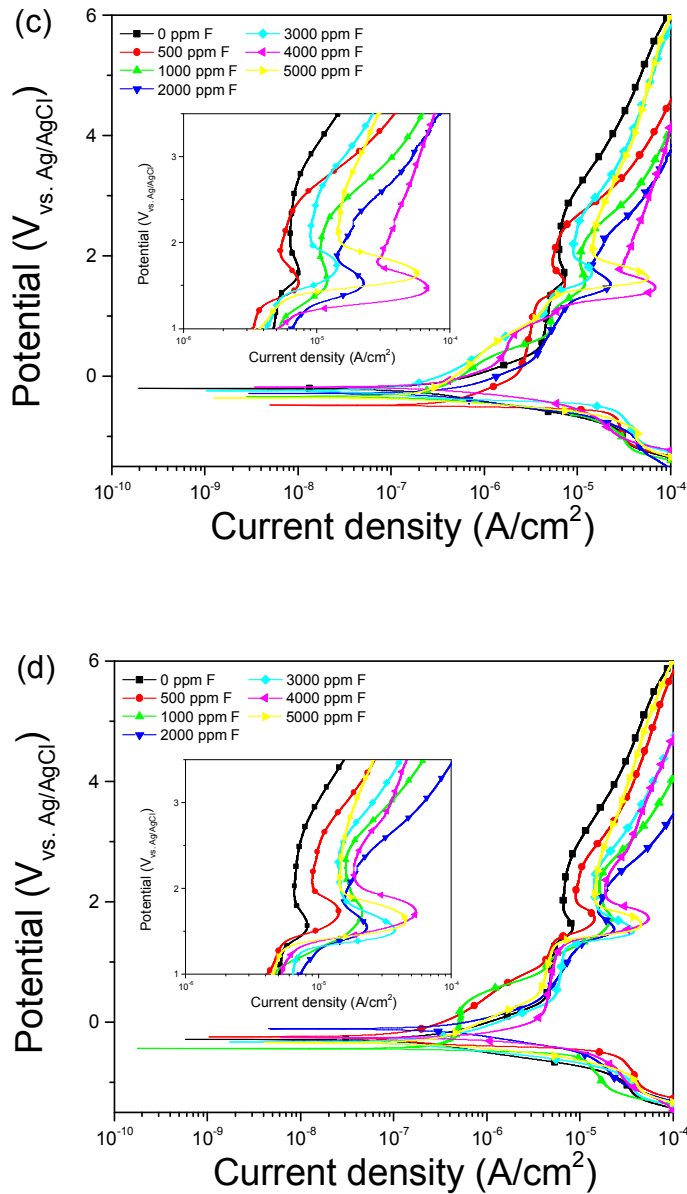
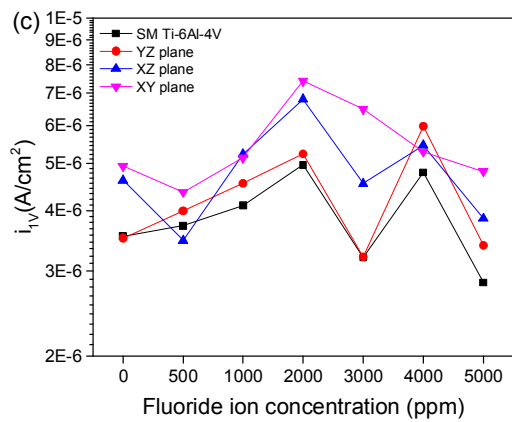
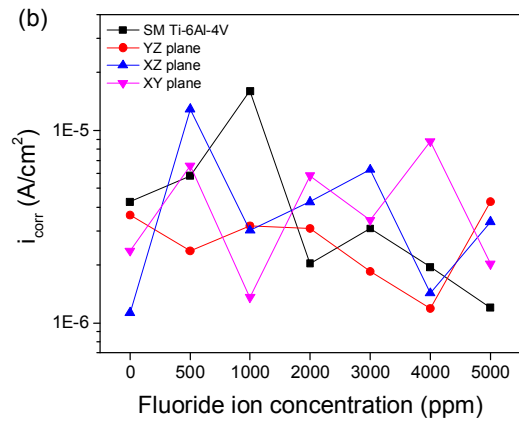
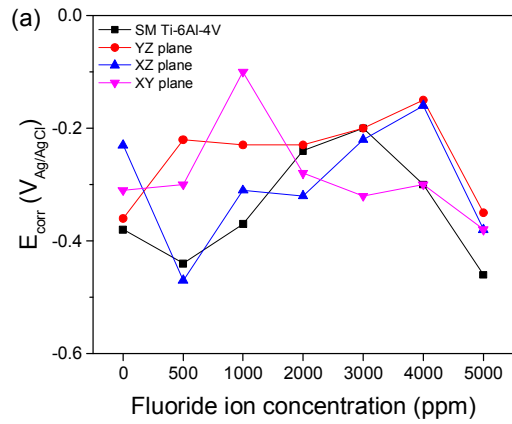


Figure 4-10. Potential polarization curves of (a) XZ plane and (b) XY plane of AM Ti-6Al-4V in the artificial saliva solution with 0 ~ 5000 ppm NaF. (inlet : magnified curves of 1~3.5 $V_{Ag/AgCl}$ region)



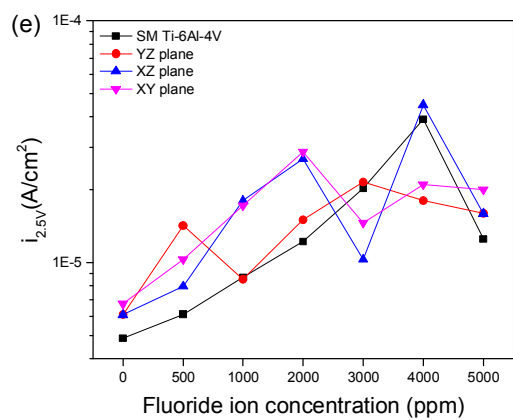
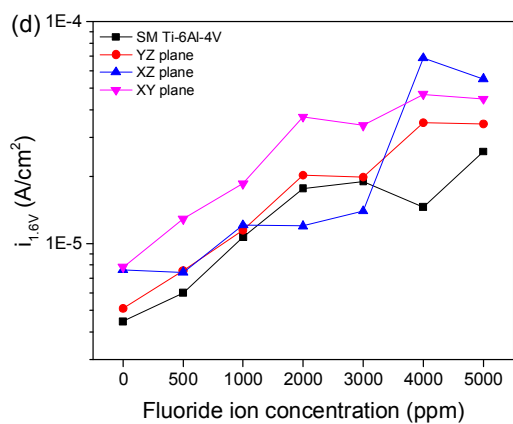


Figure 4-11. (a) $E_{corr}(V_{Ag/AgCl})$, (b) $i_{corr}(A/cm^2)$, (c) $i_{1V}(A/cm^2)$, (d) $i_{1.6V}(A/cm^2)$, (e) $i_{2.5V}(A/cm^2)$ of each sample according to the fluoride content in artificial saliva solution

Table 4.1 $E_{\text{corr}}(V_{\text{Ag}/\text{AgCl}})$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 0 ~ 5000 ppm NaF

Solution	SM Ti-6Al-4V	AM Ti-6Al-4V alloy		
	alloy	YZ plane	XZ plane	XY plane
AFS	-0.35	-0.32	-0.23	-0.31
AFS + 500 ppm NaF	-0.44	-0.22	-0.47	-0.3
AFS + 1000 ppm NaF	-0.37	-0.23	-0.31	-0.1
AFS + 2000 ppm NaF	-0.24	-0.23	-0.32	-0.28
AFS + 3000 ppm NaF	-0.2	-0.2	-0.22	-0.32
AFS + 4000 ppm NaF	-0.31	-0.12	-0.19	-0.26
AFS + 5000 ppm NaF	-0.46	-0.35	-0.38	-0.38

Table 4.2 $i_{\text{corr}}(\text{A}/\text{cm}^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 0 ~ 5000 ppm NaF

Solution	SM Ti-6Al-4V	AM Ti-6Al-4V alloy		
	alloy	YZ plane	XZ plane	XY plane
AFS	4.26×10^{-6}	3.63×10^{-6}	1.13×10^{-6}	2.37×10^{-6}
AFS + 500 ppm NaF	5.82×10^{-6}	2.37×10^{-6}	1.29×10^{-5}	6.57×10^{-6}
AFS + 1000 ppm NaF	1.60×10^{-5}	3.20×10^{-6}	3.03×10^{-6}	1.36×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF	2.02×10^{-6}	4.46×10^{-7}	3.60×10^{-6}	6.33×10^{-7}
AFS + 3000 ppm NaF	3.10×10^{-6}	1.85×10^{-6}	6.27×10^{-6}	3.42×10^{-6}
AFS + 4000 ppm NaF	1.95×10^{-6}	1.19×10^{-6}	1.43×10^{-6}	8.80×10^{-6}
AFS + 5000 ppm NaF	1.20×10^{-6}	4.26×10^{-6}	3.35×10^{-6}	2.03×10^{-6}

Table 4.3 $i_{IV}(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 0 ~ 5000 ppm NaF

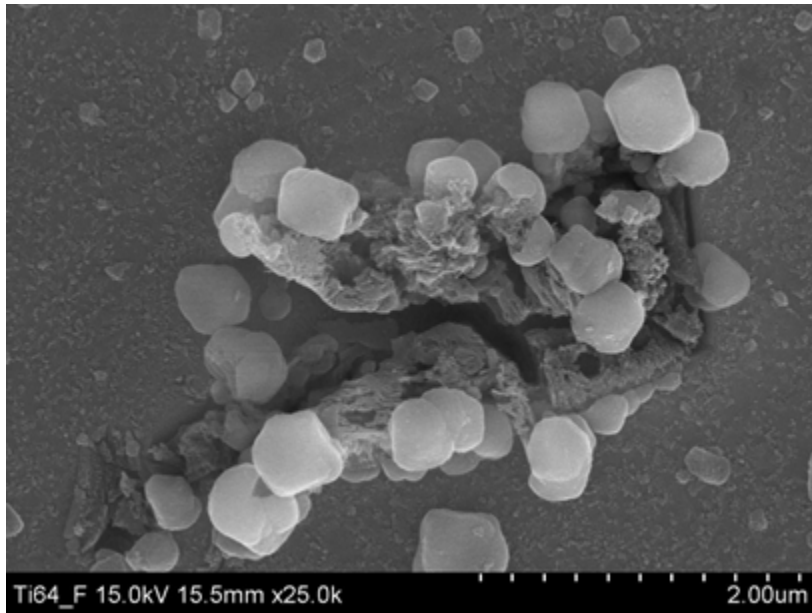
Solution	SM Ti-6Al-4V	AM Ti-6Al-4V alloy		
	alloy	YZ plane	XZ plane	XY plane
AFS	3.54×10^{-6}	3.51×10^{-6}	4.62×10^{-6}	4.94×10^{-6}
AFS + 500 ppm NaF	3.72×10^{-6}	3.99×10^{-6}	3.47×10^{-6}	4.37×10^{-6}
AFS + 1000 ppm NaF	4.10×10^{-6}	4.55×10^{-6}	5.23×10^{-6}	5.14×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF	4.97×10^{-6}	5.24×10^{-6}	6.80×10^{-6}	7.41×10^{-6}
AFS + 3000 ppm NaF	3.20×10^{-6}	3.21×10^{-6}	4.55×10^{-6}	6.48×10^{-6}
AFS + 4000 ppm NaF	4.80×10^{-6}	5.98×10^{-6}	5.46×10^{-6}	5.29×10^{-6}
AFS + 5000 ppm NaF	2.84×10^{-6}	3.39×10^{-6}	3.85×10^{-6}	4.82×10^{-6}

Table 4.4 $i_{1.6V}(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 0 ~ 5000 ppm NaF

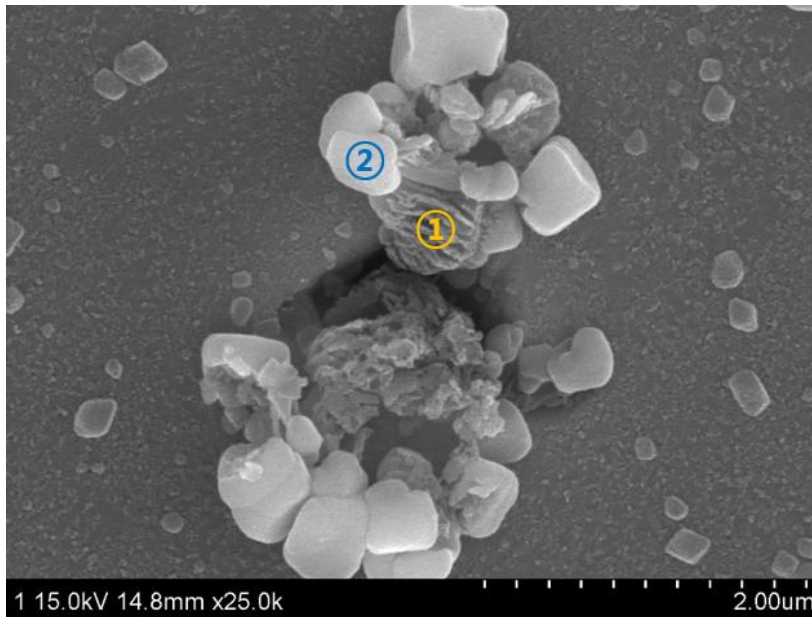
Solution	SM Ti-6Al-4V	AM Ti-6Al-4V alloy		
	alloy	YZ plane	XZ plane	XY plane
AFS	4.46×10^{-6}	5.10×10^{-6}	7.60×10^{-6}	7.83×10^{-6}
AFS + 500 ppm NaF	6.01×10^{-6}	7.55×10^{-6}	7.43×10^{-6}	1.29×10^{-5}
AFS + 1000 ppm NaF	1.07×10^{-5}	1.15×10^{-5}	1.21×10^{-5}	1.86×10^{-5}
AFS + 2000 ppm NaF	1.77×10^{-5}	2.03×10^{-5}	1.20×10^{-5}	3.72×10^{-5}
AFS + 3000 ppm NaF	1.90×10^{-5}	1.99×10^{-5}	1.40×10^{-5}	3.40×10^{-5}
AFS + 4000 ppm NaF	1.46×10^{-5}	3.50×10^{-5}	6.84×10^{-5}	4.70×10^{-5}
AFS + 5000 ppm NaF	2.60×10^{-5}	3.46×10^{-5}	5.51×10^{-5}	4.48×10^{-5}

Table 4.5 $i_{2.5V}(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 0 ~ 5000 ppm NaF

Solution	SM Ti-6Al-4V	AM Ti-6Al-4V alloy		
	alloy	YZ plane	XZ plane	XY plane
AFS	4.86×10^{-6}	6.10×10^{-6}	6.08×10^{-6}	6.75×10^{-6}
AFS + 500 ppm NaF	6.11×10^{-6}	1.42×10^{-5}	7.97×10^{-6}	1.03×10^{-5}
AFS + 1000 ppm NaF	8.68×10^{-6}	8.54×10^{-6}	1.80×10^{-5}	1.72×10^{-5}
AFS + 2000 ppm NaF	1.22×10^{-5}	1.50×10^{-5}	2.68×10^{-5}	2.87×10^{-5}
AFS + 3000 ppm NaF	2.03×10^{-5}	2.15×10^{-5}	1.03×10^{-5}	1.46×10^{-5}
AFS + 4000 ppm NaF	3.91×10^{-5}	1.80×10^{-5}	4.48×10^{-5}	2.10×10^{-5}
AFS + 5000 ppm NaF	1.25×10^{-5}	1.60×10^{-5}	1.59×10^{-5}	2.00×10^{-5}

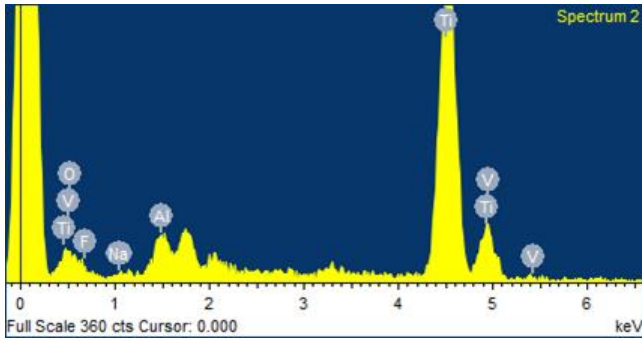


(a)



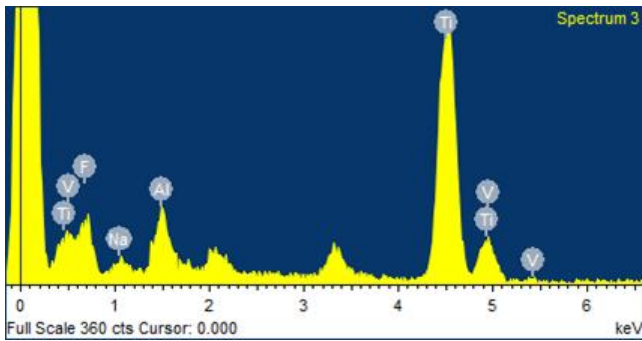
(b)

Figure 4-12. Surface of SM Ti-6Al-4V after polarization test (a),(b) in the Artificial Saliva solution with 2000 ppm NaF.



Element	Weight%	Atomic%
O K	27.55	49.01
F K	7.29	10.91
Na K	0.65	0.80
Al K	2.21	2.33
Ti K	60.07	35.69
V K	2.23	1.25
Totals	100.00	

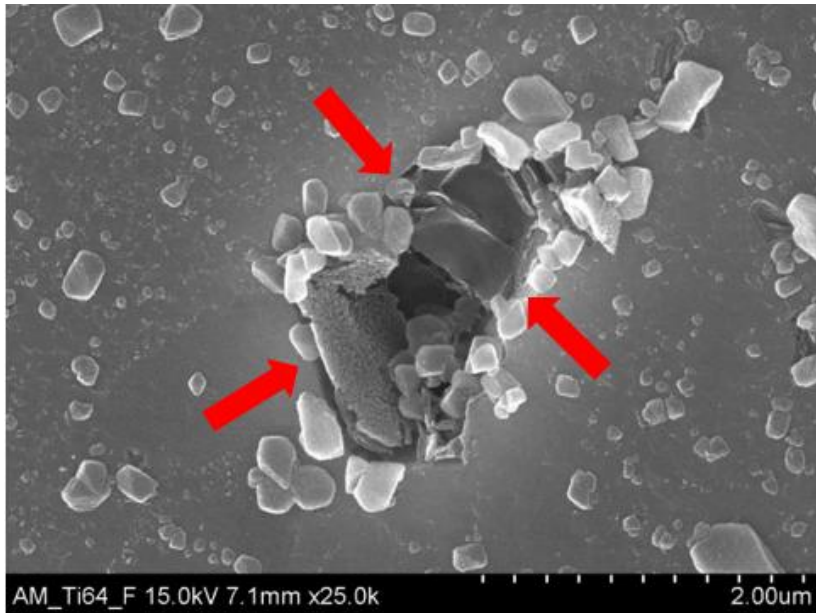
(a)



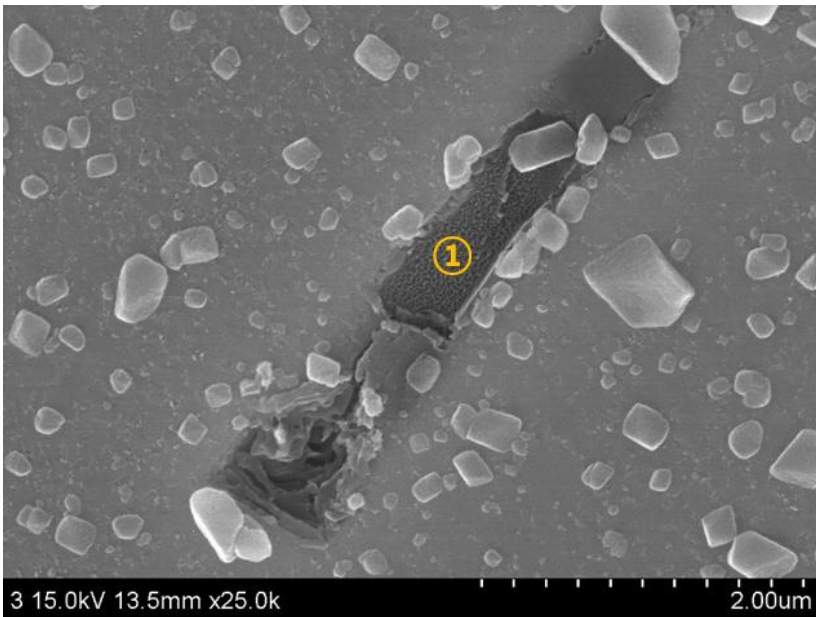
Element	Weight%	Atomic%
F K	33.38	53.45
Na K	2.52	3.33
Al K	5.26	5.92
Ti K	57.06	36.23
V K	1.78	1.06
Totals	100.00	

(b)

Figure 4-13. EDX analysis results in steps 1 and 2

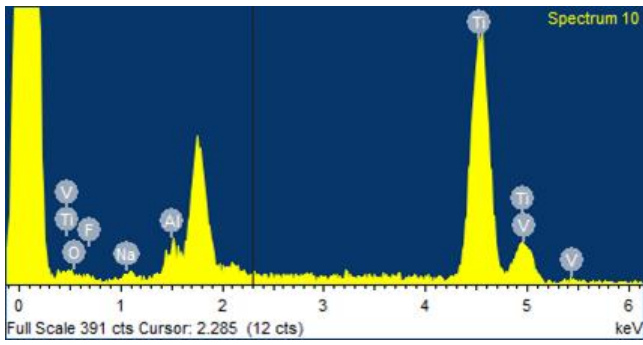


(a)



(b)

Figure 4-14. YZ plane Surface of AM Ti-6Al-4V after polarization test (a),(b) in the Artificial Saliva solution with 2000 ppm NaF.



Element	Weight%	Atomic%
O K	16.65	34.77
F K	5.25	9.23
Na K	1.96	2.85
Al K	0.35	0.43
Ti K	72.32	50.44
V K	3.48	2.28
Totals	100.00	

Figure 4-15. EDX analysis results in steps 1

2. 알루미늄 함량에 따른 시료의 부식 거동 비교

Figure 4-16. 과 Figure 4-17. 에 인공타액 내 알루미늄의 함량에 따른 동전위 분극시험 결과를 나타내었다. 인공타액 내 불소이온이 첨가된 환경에서 알루미늄의 영향을 조사하기 위해, 2000 ppm NaF를 첨가한 인공타액 내 알루미늄의 농도가 증가함에 따른 동전위 분극시험을 진행하였다. 불소 이온을 함유한 인공타액 내 알루미늄 첨가 시, 각 시료의 부식전위는 다음과 같다. SM Ti-6Al-4V 합금은 $-0.47 \sim -0.15 V_{Ag/AgCl}$, YZ 면은 $-0.44 \sim -0.2 V_{Ag/AgCl}$, XZ 면은 $-0.47 \sim -0.2 V_{Ag/AgCl}$, XY 면은 $-0.42 \sim -0.28 V_{Ag/AgCl}$ 수준으로 불소이온이 첨가된 인공타액 내 알루미늄이 첨가되었을 때 부식전위는 낮아지는 경향을 보였다. 하지만 특정 시료의 부식전위가 높거나 낮은 양상을 띠지 않았으며, 경향만 비슷할 뿐이었다.

시험에 사용된 각 시료의 부식속도는 다음과 같다. SM Ti-6Al-4V 합금은 $2.02 \times 10^{-6} \sim 2.16 \times 10^{-5} A/cm^2$, YZ 면은 $4.46 \times 10^{-7} \sim 1.71 \times 10^{-5} A/cm^2$, XZ 면은 $3.6 \times 10^{-6} \sim 1.55 \times 10^{-5} A/cm^2$, XY 면은 $6.33 \times 10^{-7} \sim 1.32 \times 10^{-5} A/cm^2$ 로 용액 내 알루미늄의 함량이 높아질수록 부식속도가 증가하는 양상을 보였으나, 각 시료간의 특별한 경향성은 보이지 않았다.

앞서 실험한 인공타액 내 불소 이온 함량에 따른 동전위 분극시험 결과를 통해 알 수 있듯이 불소 이온이 함유된 용액에서 부동태 전류밀도가 크게 증가한 것을 알 수 있다. 하지만, 불소 이온을 함유한 인공타액 내 알루미늄이 첨가되었을 시 부동태 전류밀도는 감소하는 경향을 보였다.

Figure 4-18. 에 인공타액 내 알루미늄 함량에 따른 부식전위, 부식속도, 부동태 전류밀도의 거동을 나타내었으며, 그 수치 값을 Table. 4.6-10 에 기재하였다.

또한 $6 V_{Ag/AgCl}$ 까지 전위를 인가한 시료의 표면을 주사전자현미경을 이용한 표면 관찰 및 EDX 분석을 진행하였는데, SM 및 AM Ti-6Al-4V 합금 모두 표면에 C-N-O 결합과 같은 단백질 막이 형성된 것을 알 수 있었다. Figure 4-19.로 부터 SM Ti-6Al-4V 합금의 경우, $20 \mu m$ 크기 내외의 국부적인 부식이 일어난 것을 확인할 수 있었다. 반면, Figure 4-21.으로 부터 AM Ti-6Al-4V 합금은 $200 \mu m$ 이상의 단백질 막의 뜨임이 발생하거나 박리된 것을 확인하였다.

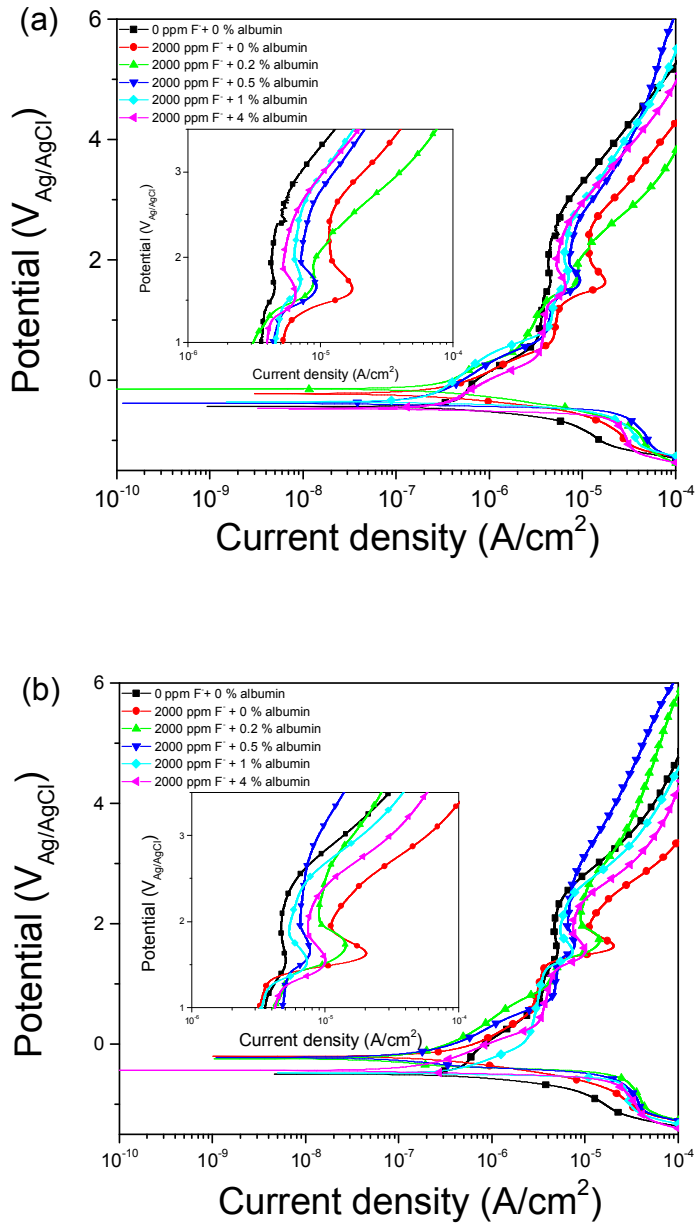


Figure 4-16. Potential polarization curves of (a) SM Ti-6Al-4V and (b) YZ plane of AM Ti-6Al-4V according to the concentration of 2000 ppm NaF + 0 ~ 4 wt.% albumin in artificial saliva solution. (inlet : magnified curves of 1~3.5 $V_{Ag/AgCl}$ region)

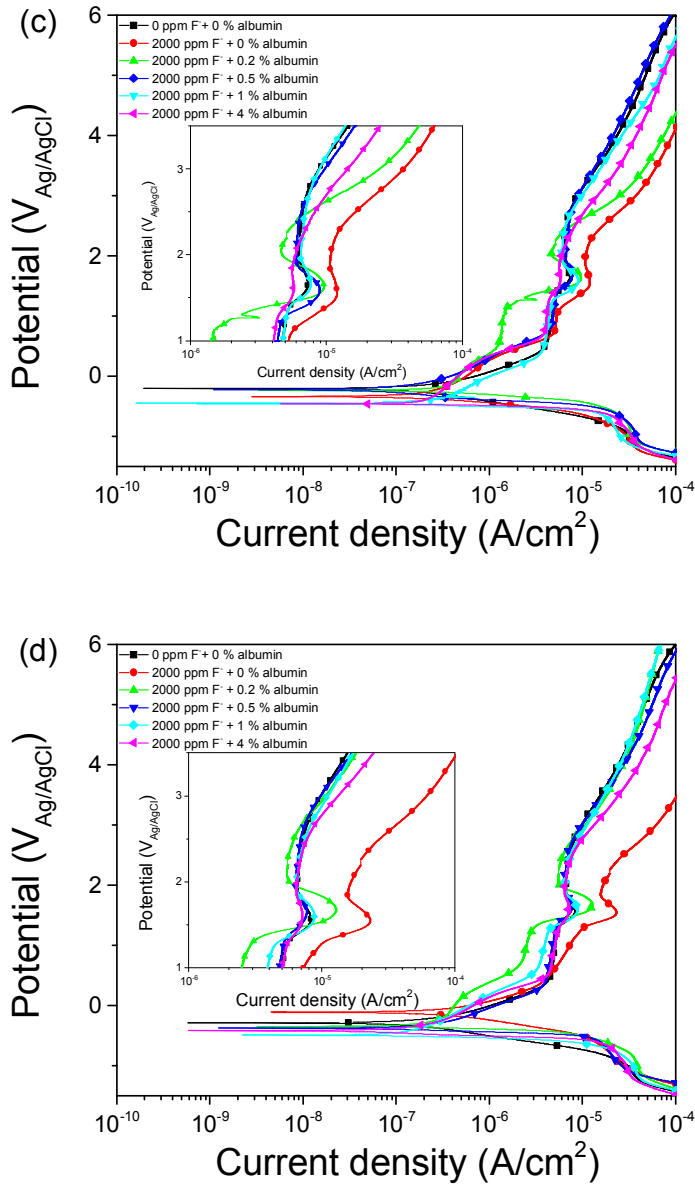
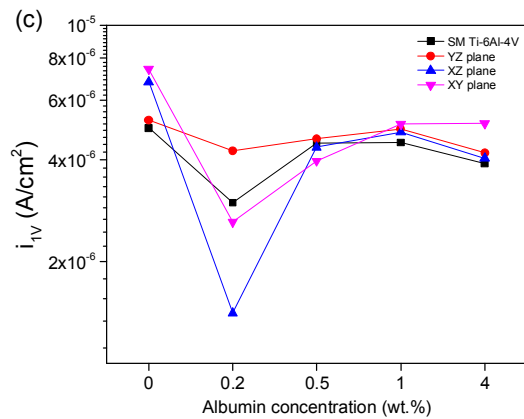
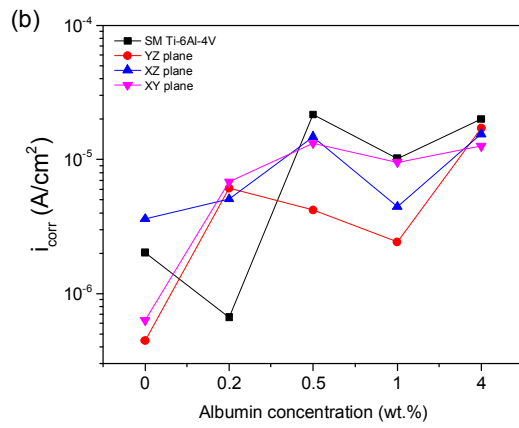
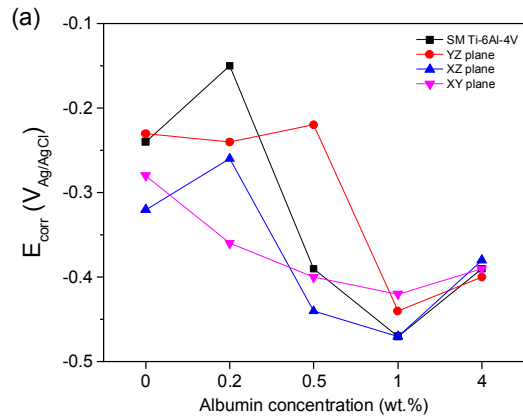


Figure 4-17. Potential polarization curves of (c) XZ plane and (d) XY plane of AM Ti-6Al-4V according to the concentration of 2000 ppm NaF + 0 ~ 4 wt.% albumin in artificial saliva solution. (inlet : magnified curves of 1~3.5 $V_{Ag/AgCl}$ region)



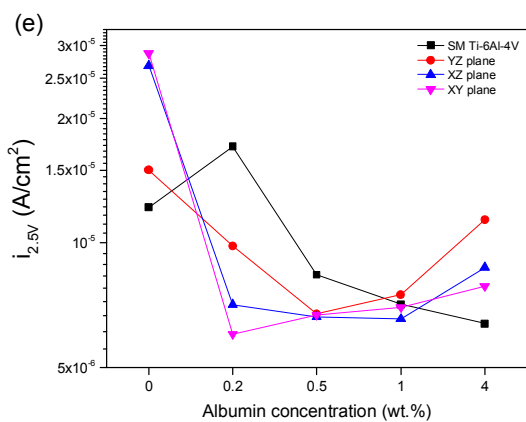
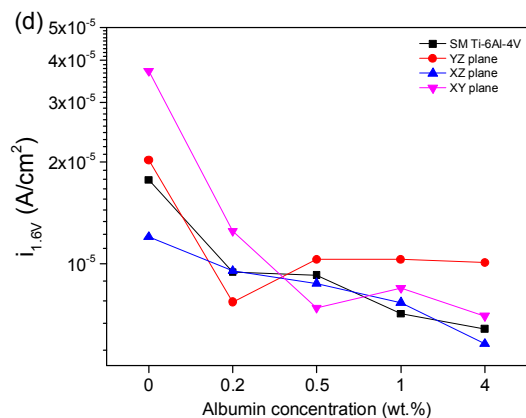


Figure 4-18. (a) $E_{corr}(V_{Ag/AgCl})$, (b) $i_{corr}(A/cm^2)$, (c) $i_{IV}(A/cm^2)$, (d) $i_{1.6V}(A/cm^2)$,
 (e) $i_{2.5V}(A/cm^2)$ of Ti-Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 0 ~ 4 wt.% albumin.

Table 4.6 $E_{\text{corr}}(V_{\text{Ag}/\text{AgCl}})$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 0 ~ 4 wt.% albumin

Solution	SM Ti-6Al-4V alloy	AM Ti-6Al-4V alloy		
		YZ plane	XZ plane	XY plane
AFS + 2000 ppm NaF	-0.24	-0.23	-0.32	-0.28
AFS + 2000 ppm NaF + 0.2 wt.% albumin	-0.15	-0.24	-0.26	-0.36
AFS + 2000 ppm NaF + 0.5 wt.% albumin	-0.39	-0.22	-0.44	-0.4
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin	-0.47	-0.44	-0.47	-0.42
AFS + 2000 ppm NaF + 4 wt.% albumin	-0.39	-0.4	-0.38	-0.39

Table 4.7 $i_{\text{corr}}(\text{A}/\text{cm}^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 0 ~ 4 wt.% albumin

Solution	SM Ti-6Al-4V alloy	AM Ti-6Al-4V alloy		
		YZ plane	XZ plane	XY plane
AFS + 2000 ppm NaF	2.02×10^{-6}	4.46×10^{-7}	3.60×10^{-6}	6.33×10^{-7}
AFS + 2000 ppm NaF + 0.2 wt.% albumin	6.67×10^{-7}	6.10×10^{-6}	5.06×10^{-6}	6.79×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF + 0.5 wt.% albumin	2.16×10^{-5}	4.20×10^{-6}	1.48×10^{-5}	1.32×10^{-5}
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin	1.02×10^{-5}	2.43×10^{-6}	4.44×10^{-6}	9.54×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF + 4 wt.% albumin	2.00×10^{-5}	1.71×10^{-5}	1.55×10^{-5}	1.26×10^{-5}

Table 4.8 $i_{IV}(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 0 ~ 4 wt.% albumin

Solution	SM Ti-6Al-4V alloy	AM Ti-6Al-4V alloy		
		YZ plane	XZ plane	XY plane
AFS + 2000 ppm NaF	4.97×10^{-6}	5.24×10^{-6}	6.80×10^{-6}	7.41×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF + 0.2 wt.% albumin	2.99×10^{-6}	4.26×10^{-6}	1.41×10^{-6}	2.62×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF + 0.5 wt.% albumin	4.49×10^{-6}	4.62×10^{-6}	4.36×10^{-6}	3.97×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin	4.50×10^{-6}	4.94×10^{-6}	4.83×10^{-6}	5.10×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF + 4 wt.% albumin	3.90×10^{-6}	4.19×10^{-6}	4.04×10^{-6}	5.12×10^{-6}

Table 4.9 $i_{1.6V}(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 0 ~ 4 wt.% albumin

Solution	SM Ti-6Al-4V alloy	AM Ti-6Al-4V alloy		
		YZ plane	XZ plane	XY plane
AFS + 2000 ppm NaF	1.77×10^{-5}	2.03×10^{-5}	1.20×10^{-5}	3.72×10^{-5}
AFS + 2000 ppm NaF + 0.2 wt.% albumin	9.45×10^{-6}	7.72×10^{-6}	9.54×10^{-6}	1.25×10^{-5}
AFS + 2000 ppm NaF + 0.5 wt.% albumin	9.27×10^{-6}	1.03×10^{-6}	8.76×10^{-6}	7.41×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin	7.12×10^{-6}	1.03×10^{-6}	7.68×10^{-6}	8.49×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF + 4 wt.% albumin	6.43×10^{-6}	1.01×10^{-6}	5.80×10^{-6}	7.01×10^{-6}

Table. 4.10 $i_{2.5V}$ (A/cm²) of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 0 ~ 4 wt.% albumin

Solution	SM Ti-6Al-4V alloy	AM Ti-6Al-4V alloy		
		YZ plane	XZ plane	XY plane
AFS + 2000 ppm NaF	1.22×10^{-5}	1.50×10^{-5}	2.68×10^{-5}	2.87×10^{-5}
AFS + 2000 ppm NaF + 0.2 wt.% albumin	1.71×10^{-5}	9.84×10^{-6}	7.10×10^{-6}	6.02×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF + 0.5 wt.% albumin	8.38×10^{-6}	6.75×10^{-6}	6.63×10^{-6}	6.70×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin	7.11×10^{-6}	7.50×10^{-6}	6.56×10^{-6}	7.00×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF + 4 wt.% albumin	6.39×10^{-6}	1.14×10^{-6}	8.73×10^{-6}	7.87×10^{-6}

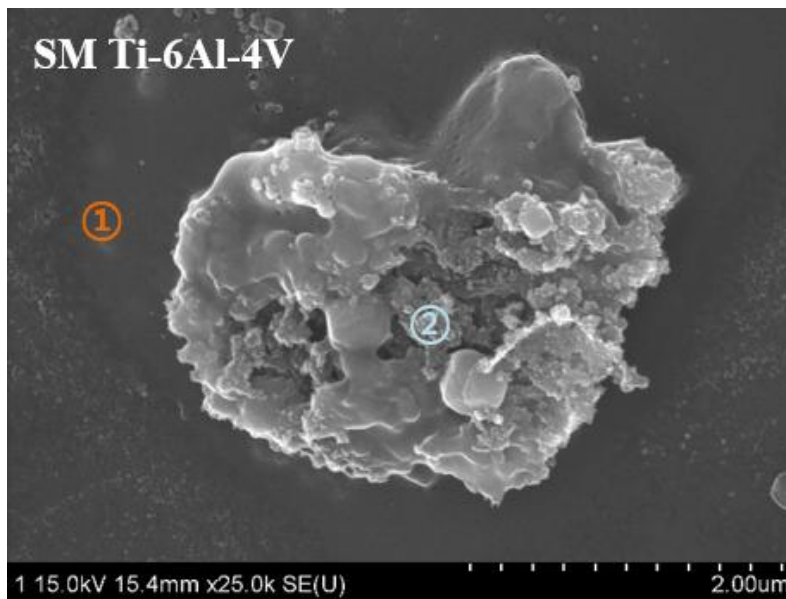
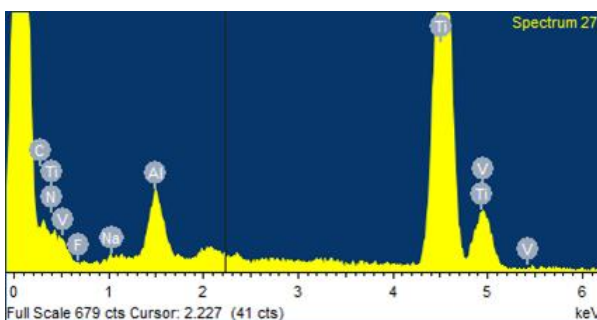
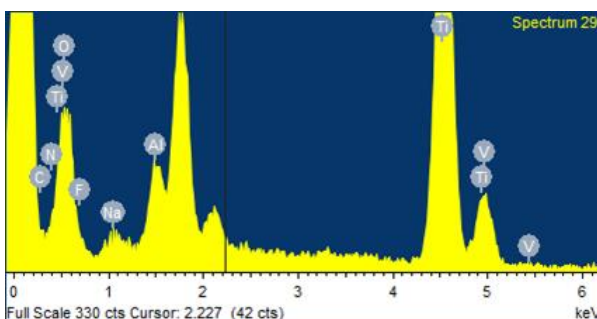


Figure 4-19. SM Ti-6Al-4V Surface after polarization test in the Artificial Saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin.



Element	Atomic%
C K	25.45
N K	32.27
F K	2.05
Na K	0.44
Al K	4.21
Ti K	34.55
V K	1.03



Element	Atomic%
C K	2.22
N K	1.29
O K	71.38
F K	6.02
Na K	1.22
Al K	0.70
Ti K	16.38

Figure 4-20. EDX analysis results in steps 1 and 2

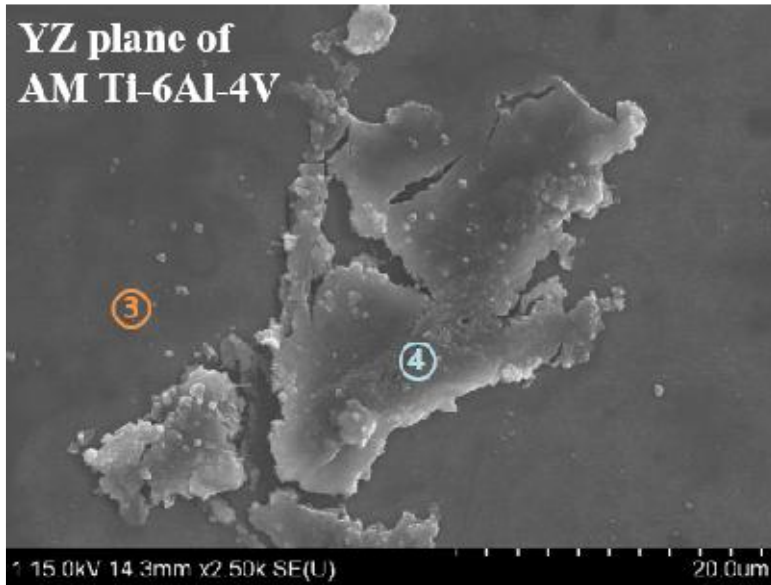
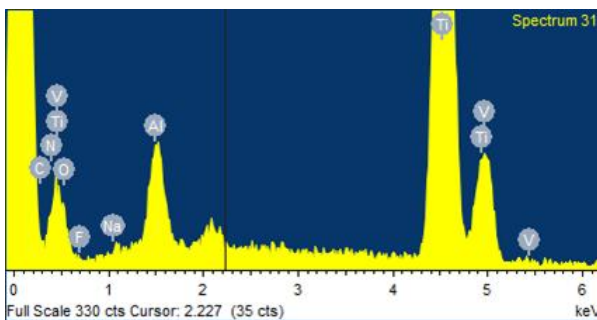
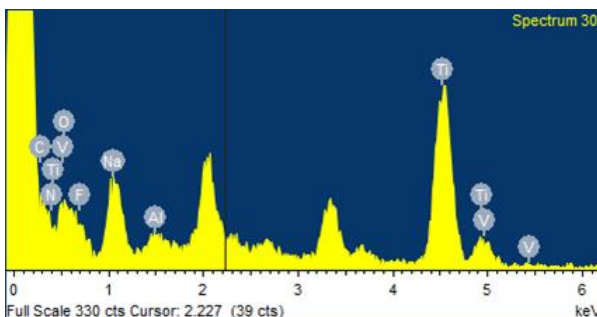


Figure 4-21. YZ plane Surface of AM Ti-6Al-4V after polarization test in the Artificial Saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin.



Element	Atomic%
C K	1.88
N K	24.52
O K	29.11
F K	0.94
Na K	0.204
Al K	4.33
Ti K	37.27
V K	1.78



Element	Atomic%
C K	2.22
N K	1.29
O K	71.38
F K	6.02
Na K	1.22
Al K	0.70
Ti K	16.38

Figure 4-22. EDX analysis results in steps 3 and 4

3. 과산화수소 함량에 따른 시료의 부식 거동 비교

타이타늄의 국부부식을 유발할 수 있는 불소 이온과 체내 단백질 요소인 알부민이 포함된 인공타액 내에 염증 발생 시 활성산소종(ROS)으로 분류되는 과산화수소의 영향을 조사하기 위해 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin 이 첨가된 인공타액에 0.1 %, 1 %, 10 % 의 과산화수소를 첨가하여 동전위 분극시험을 진행하였다.(Figure 4-23.와 Figure 4-24.) 각 시료의 부식전위, 부식속도, 부동태 전류밀도는 다음과 같다. SM Ti-6Al-4V 합금은 $-0.18 \sim -0.09 V_{Ag/AgCl}$, YZ 면은 $-0.22 \sim -0.13 V_{Ag/AgCl}$, XZ 면은 $-0.19 \sim -0.11 V_{Ag/AgCl}$, XY 면은 $-0.17 \sim -0.06 V_{Ag/AgCl}$ 수준으로 불소이온이 첨가된 인공타액 내 알부민이 첨가되었을 때 부식전위는 낮아지는 경향과 달리 과산화수소가 첨가되었을 시 부식전위가 크게 상승하는 것을 알 수 있었다. 시험에 사용된 각 시료의 부식속도는 다음과 같다. SM Ti-6Al-4V 합금은 $2.90 \times 10^{-6} \sim 2.82 \times 10^{-5} A/cm^2$, YZ 면은 $2.87 \times 10^{-6} \sim 2.61 \times 10^{-5} A/cm^2$, XZ 면은 $5.49 \times 10^{-6} \sim 5.89 \times 10^{-5} A/cm^2$, XY 면은 $3.93 \times 10^{-6} \sim 2.64 \times 10^{-5} A/cm^2$ 로 용액 내 과산화수소의 함량이 높아질수록 부식속도가 증가하는 양상을 보였으나, 각 시료 간의 큰 차이점은 보이지 않았다. 앞서 실험한 동전위 분극시험 결과를 통해 알 수 있듯이 불소 이온이 함유된 용액에서 부동태 전류밀도가 크게 증가하였고 해당 용액에 알부민이 첨가되었을 때 부동태 전류밀도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 하지만, 과산화수소를 함유한 용액에서는 부동태 전류밀도가 크게 증가하는 경향을 보였다. Figure 4-25. 에 불소 이온과 알부민을 포함한 인공타액 내 과산화수소 함량에 따른 부식전위, 부식속도, 부동태 전류밀도의 거동을 나타내었으며, 그 수치 값을 Table. 4.11-15 에 기재하였다.

동전위 분극시험으로부터 $6 V_{Ag/AgCl}$ 까지 전위를 인가한 시료를 취득하여 시료 표면 관찰하였는데, 불소 또는 불소/알부민을 함유한 용액에서 실험하였을 때보다 시료 표면이 매끈하며 국부적으로 부식생성물이 형성되지 않은 것을 확인하였다. 이는 과산화수소 첨가에 따라 시료의 부식속도, 부식전위, 부동태 전류밀도 모두 증가하는 역할을 하였으나, 약 $2 V_{Ag/AgCl}$ 이후부터 전류밀도가 수직적으로 진행되는 것으로 미루어보아 최종적으로 시료 표면에 두꺼운 부동태 피막이 형성되어진 것이라 판단된다. 하지만 Figure 4-26.(b) 의 AM Ti-6Al-4V 합금의 경우 SM Ti-6Al-4V 합금과는 다르게 국부적으로 유막층이 찢어진 형상을 나타내었다.

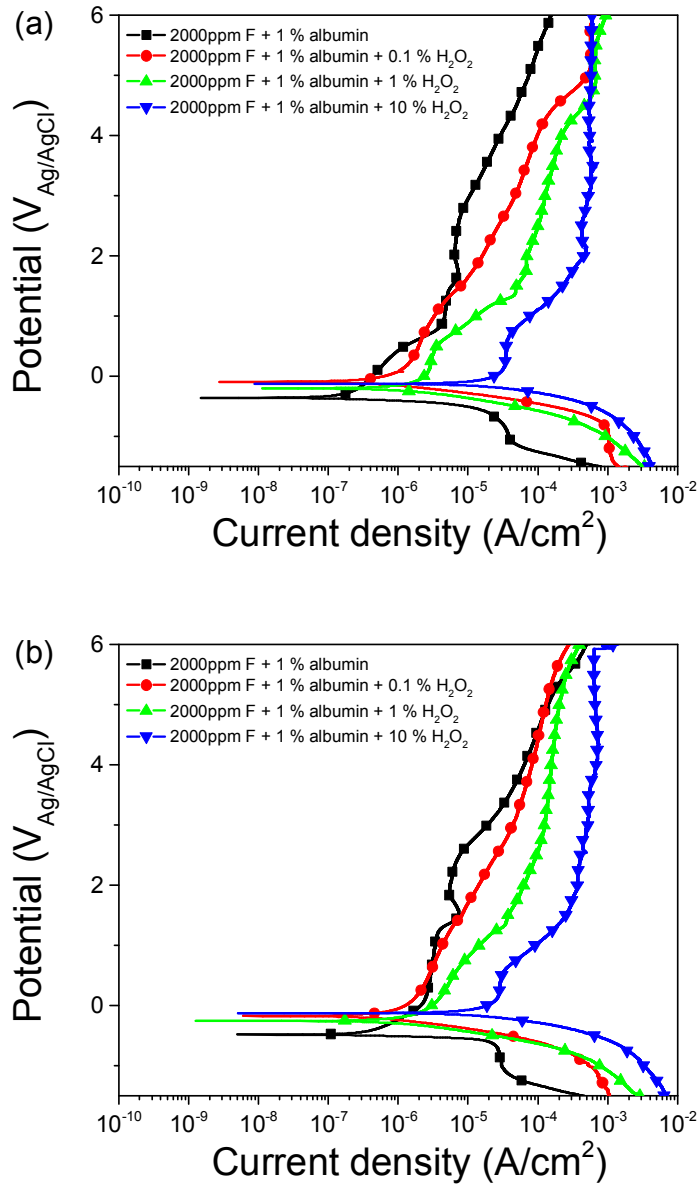


Figure 4-23. Potential polarization curves of (a) SM Ti-6Al-4V alloy and (b) YZ plane of AM Ti-6Al-4V alloy in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0 ~ 10 % H_2O_2

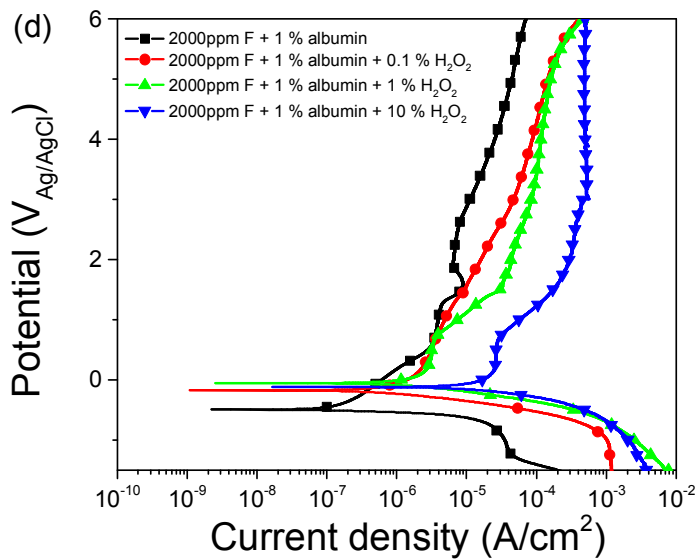
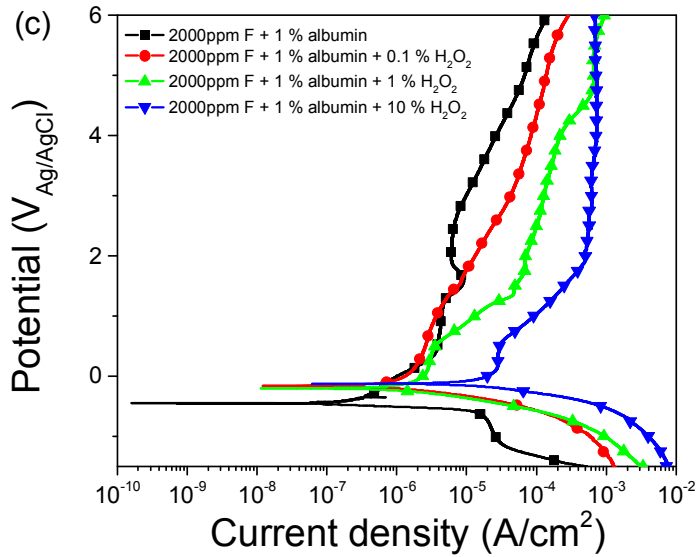
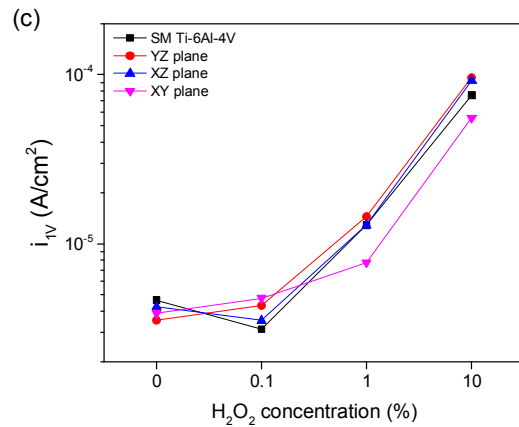
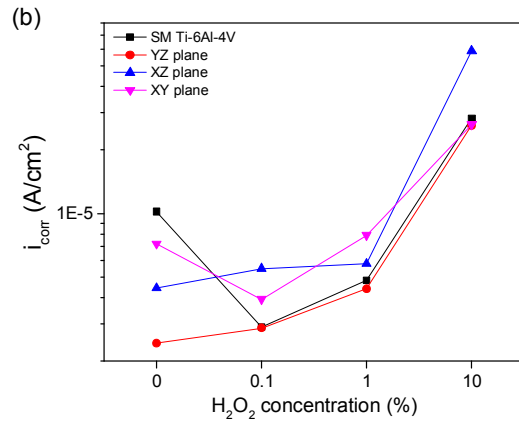
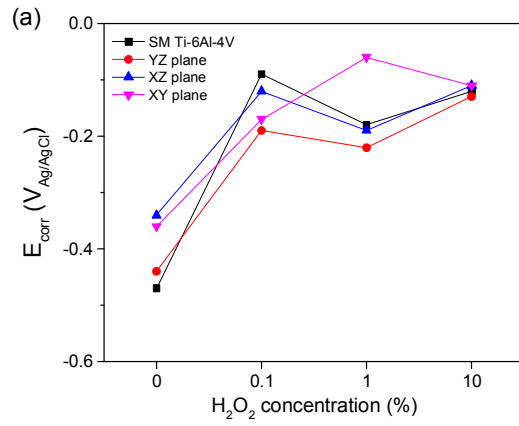


Figure 4-24. Potential polarization curves of (c) XZ plane and (d) XY plane of AM Ti-6Al-4V alloy in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0 ~ 10 % H₂O₂



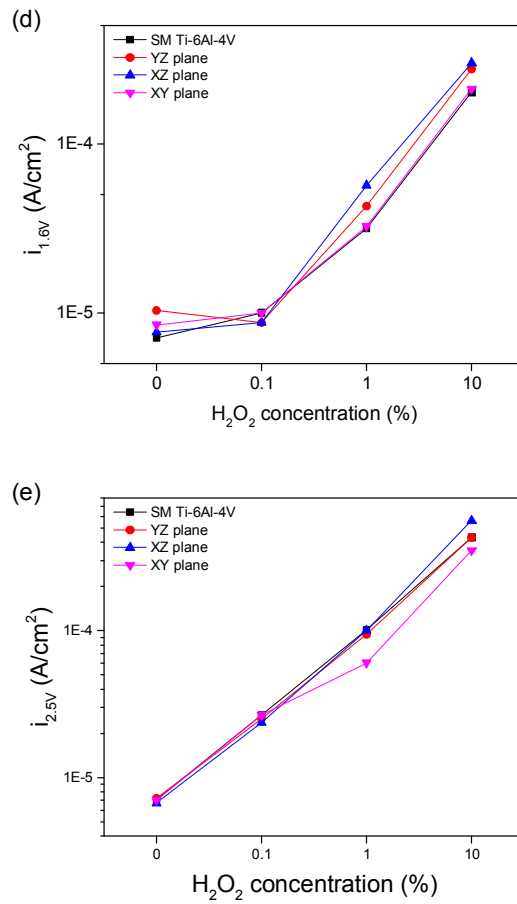


Figure 4-25. (a) $E_{corr}(V_{Ag/AgCl})$, (b) $i_{corr}(A/cm^2)$, (c) $i_{IV}(A/cm^2)$, (d) $i_{1.6V}(A/cm^2)$, (e) $i_{2.5V}(A/cm^2)$ of Ti-Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0 ~ 10 % H₂O₂.

Table 4.11 $E_{corr}(V_{Ag/AgCl})$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0 ~ 10 % H_2O_2

Solution	SM Ti-6Al-4V alloy	AM Ti-6Al-4V alloy		
		YZ plane	XZ plane	XY plane
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin	-0.47	-0.44	-0.34	-0.36
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0.1 % H_2O_2	-0.09	-0.19	-0.12	-0.17
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 1 % H_2O_2	-0.18	-0.22	-0.19	-0.06
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 10 % H_2O_2	-0.12	-0.13	-0.11	-0.11

Table 4.12 $i_{corr}(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0 ~ 10 % H_2O_2

Solution	SM Ti-6Al-4V alloy	AM Ti-6Al-4V alloy		
		YZ plane	XZ plane	XY plane
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin	1.02×10^{-5}	2.43×10^{-6}	4.44×10^{-6}	7.2×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0.1 % H_2O_2	2.90×10^{-6}	2.87×10^{-6}	5.49×10^{-6}	3.93×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 1 % H_2O_2	4.82×10^{-6}	4.40×10^{-6}	5.78×10^{-6}	7.89×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 10 % H_2O_2	2.82×10^{-5}	2.61×10^{-5}	5.89×10^{-5}	2.64×10^{-5}

Table 4.13 $i_{IV}(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0 ~ 10 % H₂O₂

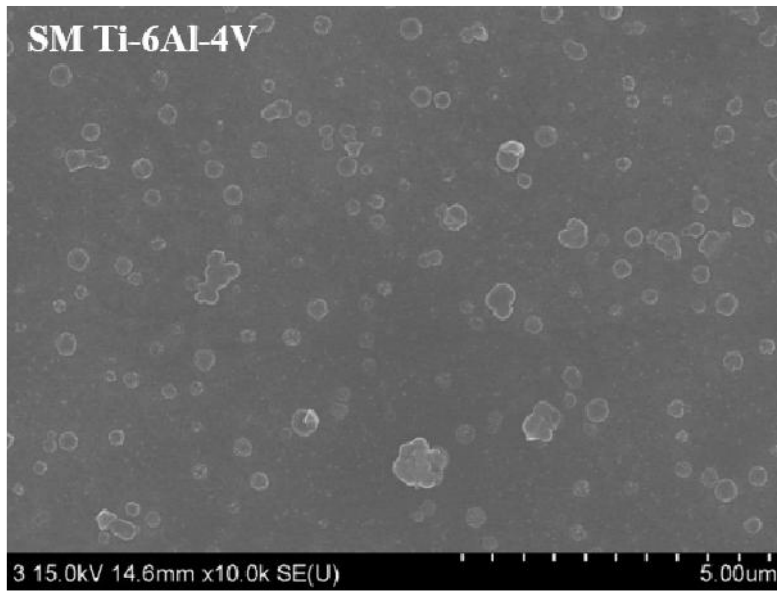
Solution	SM Ti-6Al-4V alloy	AM Ti-6Al-4V alloy		
		YZ plane	XZ plane	XY plane
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin	4.65×10^{-6}	3.52×10^{-6}	4.24×10^{-6}	3.87×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0.1 % H ₂ O ₂	3.12×10^{-6}	4.30×10^{-6}	3.52×10^{-6}	4.77×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 1 % H ₂ O ₂	1.29×10^{-5}	1.45×10^{-5}	1.29×10^{-5}	7.75×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 10 % H ₂ O ₂	7.54×10^{-5}	9.60×10^{-5}	9.23×10^{-5}	5.56×10^{-5}

Table 4.14 $i_{1.6V}(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0 ~ 10 % H₂O₂

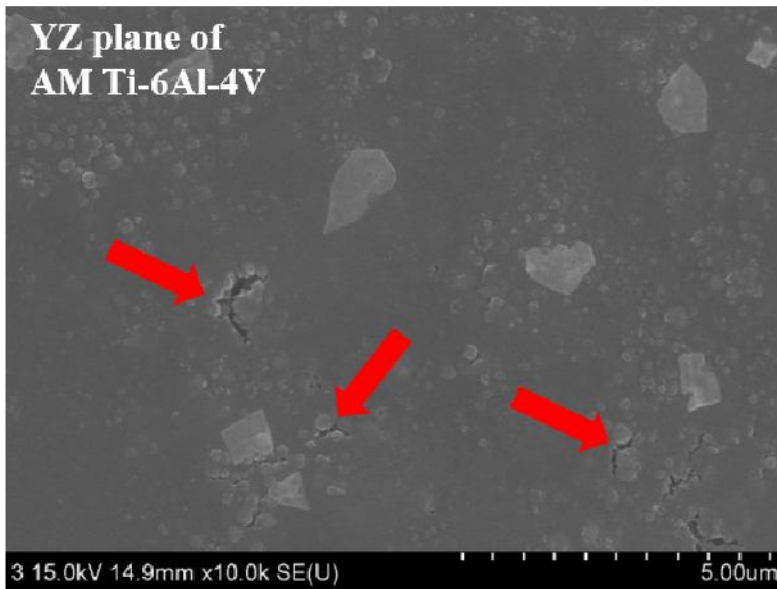
Solution	SM Ti-6Al-4V alloy	AM Ti-6Al-4V alloy		
		YZ plane	XZ plane	XY plane
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin	7.12×10^{-6}	1.03×10^{-5}	7.86×10^{-6}	8.49×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0.1 % H ₂ O ₂	1.00×10^{-5}	8.75×10^{-6}	8.75×10^{-6}	1.00×10^{-5}
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 1 % H ₂ O ₂	3.15×10^{-5}	4.27×10^{-5}	5.66×10^{-5}	3.25×10^{-5}
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 10 % H ₂ O ₂	2.01×10^{-4}	2.77×10^{-4}	3.00×10^{-4}	2.11×10^{-4}

Table 4.15 $i_{2.5V}(A/cm^2)$ of Ti-6Al-4V alloys in the artificial saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0 ~ 10 % H₂O₂

Solution	SM Ti-6Al-4V alloy	AM Ti-6Al-4V alloy		
		YZ plane	XZ plane	XY plane
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin	7.1×10^{-6}	7.23×10^{-6}	6.73×10^{-6}	7.05×10^{-6}
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 0.1 % H ₂ O ₂	2.67×10^{-5}	2.52×10^{-5}	2.37×10^{-5}	2.67×10^{-5}
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 1 % H ₂ O ₂	1.01×10^{-4}	9.40×10^{-5}	1.00E-04	6.03×10^{-5}
AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 10 % H ₂ O ₂	4.30×10^{-4}	4.30×10^{-4}	5.60×10^{-4}	3.52×10^{-4}



(a)



(b)

Figure 4-26. Surface of (a) SM Ti-6Al-4V and (b) YZ plane after polarization test in the Artificial Saliva solution with 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 1 % H_2O_2 .

제 3 절 표면 성분 분석

1. XPS 분석

동전위 분극시험 후 표면의 화학적 상태를 분석하기 위하여 XPS 분석을 실시하였다. 시료는 $-1.5 V_{ocp} \sim 2.5 V_{Ag/AgCl}$ 까지 전위를 인가하며 분극시험을 실시한 뒤 즉시 꺼내어 세척 및 건조한 시편의 표면을 분석하였으며, 적층가공 합금의 노출면에 따른 부식저항성의 큰 차이가 없어 노출면이 YZ 면인 시료를 적층가공 Ti-6Al-4V 합금(이하 YZ plane)의 대표 군으로 하였다. 분석된 화학종은 Ti2p, O1s, F1s, Al2p, C1s 등으로 하였다.

XPS 분석의 C1s peak 결과(Figure 4-27,28.), 인공타액 내 아무것도 첨가하지 않거나 불소 이온을 첨가하였을 경우 탄소와 탄소, 탄소와 산소의 결합량의 큰 변화는 관찰되지 않았다. 하지만 알부민이 첨가되었을 경우 탄소 peak가 크게 증가한 것을 볼 수 있는데, 이는 단백질 요소인 알부민이 C, N, O 의 결합으로 이루어져 있어 타이타늄 합금 표면에 생긴 탄소와 질소화합물로 예상된다.

인공타액 내 아무것도 첨가하지 않은 용액의 O1s 에서 SM Ti-6Al-4V 합금은 Al_2O_3 화합물이, YZ plane 합금에서는 TiO_2 결합이 더 많은 것을 확인하였다.(Figure 4-33,34.) 이는 타이타늄 뿐만 아니라 알루미늄 또한 산소친화력이 높기 때문에 분석 시료의 표면에 화합물 형태의 국부적인 양상으로 인한 편차로 판단된다. 그리고 인공 타액 내 불소이온이 첨가 되었을 때 O1s의 peak 차이는 없었다. 단, 알부민이 함유되었을 경우 O1s peak가 현저히 줄어들었음을 알 수 있었는데 이는 인공타액 내 알부민이 첨가되었을 경우 C1s peak 와 연관되어 설명할 수 있다. 타이타늄 표면의 산소는 탄소와 질소 등의 결합으로 O1s peak 가 낮아졌다고 판단된다. 그리고 과산화수소가 첨가되었을 경우, O1s peak 의 큰 차이는 없었다.

F1s 확인 결과(Figure 4-35,36.), 인공타액 내 불소 이온 첨가 시 SM Ti-6Al-4V 합금과 YZ plane 합금 모두 Na_2TiF_6 및 TiF_4 (684.85 eV), AlF_3 (SM Ti64 - 687.24eV / YZ plane - 686.06 eV) 와 같은 불소화합물이 생성되었음을 알 수 있다. SM Ti-6Al-4V 합금의 Al2p peak 에서 AlF_3 가 관찰되지 않았는데도 불구하고 F1s peak에서 AlF_3 가 검출되었는데 이는 매우 극소량의 AlF_3 가 존재하고, Na_2TiF_6 의 결합이 더 많다고 예상된다. 반면 YZ plane 합금의 Al2p peak로부터 표면에 AlF_3 (75.27eV) 가 차지하는 비율은 0.2 % 이었다. SM Ti-6Al-4V 합금 표면에 Na_2TiF_6 이 차지하는 비율은 2.9 % 이었으며, YZ plane 합금은 1.92 % 로 타이타늄과 불소 이온 간의 복합화합물의 형성은 SM

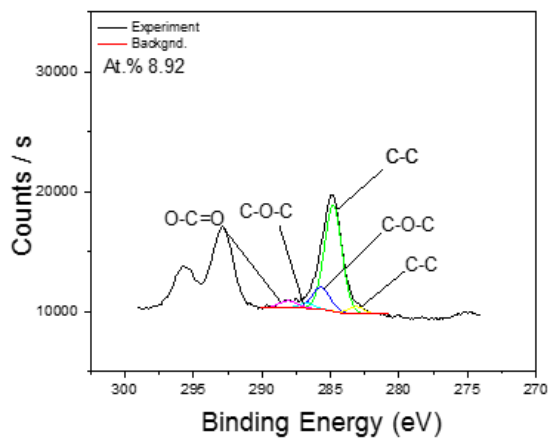
Ti-6Al-4V 합금에서 더 많이 진행된 것으로 판단된다. 하지만, SM Ti-6Al-4V 합금의 AlF_3 at%는 0.2%였고, YZ plane 합금은 0.55%로 알루미늄과 불소 이온과의 화합물이 YZ plane 합금에서 더 많이 형성된 것을 알 수 있었다.

Al2p 확인 결과(Figure 4-31,32.), SM Ti-6Al-4V 합금 및 YZ plane 합금 모두 Al2p peak 가 차지하는 함량은 매우 소량이었으며, 보통 Al 또는 Al_2O_3 로 존재하였다. 하지만, 인공타액 내 불소이온이 첨가된 조건에서 SM Ti-6Al-4V 합금의 경우 Al2p peak 로부터 표면에 Al(73.32 eV)이 있는 것을 알 수 있었으나, YZ plane에서 $\text{AlF}_3/\text{AlF}_6$ (75.27 eV)와 같은 알루미늄과 불소 화합물이 생성된 것을 알 수 있었다.

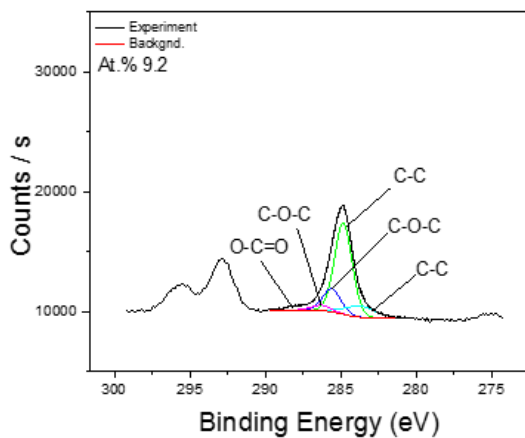
마지막으로 Ti2p를 확인하였을 때(Figure 4-29,30.), 인공타액에 불소 이온 첨가 시 SM Ti-6Al-4V 합금 및 YZ plane 의 표면에 Na_2TiF_6 (464.2 eV) 와 같은 복합화합물이 형성된 것을 알 수 있었다. 이러한 복합화합물은 부동태 피막을 불안정하게 만들어 Figure 4-23. 에 관찰된 바와 같이 부동태 전류밀도의 상승을 일으키는 요인으로 판단된다. 또한, SM Ti-6Al-4V 합금의 경우 TiO_2 가 많이 존재하며, YZ plane은 TiO, Ti_2O_3 가 우세함을 알 수 있었다. 그리고 인공타액 내 불소 이온과 알루미늄이 함께 첨가되었을 경우 Ti2p 가 차지하는 비율이 감소하였는데, 이는 표면에 알루미늄이 흡착되며 막을 형성하며 Ti와 다른 원소들의 결합이 상대적으로 낮게 측정된 것으로 판단된다. 인공 타액 내 불소 이온 및 알루미늄과 과산화수소가 함께 첨가되었을 경우에도 SM Ti-6Al-4V 합금과 YZ plane 모두 Ti2p peak 가 현저히 줄어든 것을 확인하였다. 이는 시료 표면에 탄소와 탄소/산소 결합 등이 주를 이루며, 상대적으로 낮은 함량의 Ti 결합이 검출되어졌다고 판단된다. 또한, 인공타액 내 아무것도 첨가하지 않거나 불소 또는 불소/알루미늄을 첨가한 용액에서는 TiO_2 가 Al_2O_3 보다 우세한 것을 알 수 있었다. 하지만 과산화수소를 첨가하였을 시 시료 표면에 Al_2O_3 가 TiO_2 보다 더 많은 함량을 가지고 있었는데, 이는 기존 문헌들에 따르면 과산화수소의 첨가로 인해 용액 내 Ti, Al, V 이 용출되는데[37], 이 때 Ti의 용출이 더 많이 일어나 최종적으로 Al_2O_3 가 더 우세한 양상을 띠는 것으로 판단된다.

SM Ti-6Al-4V

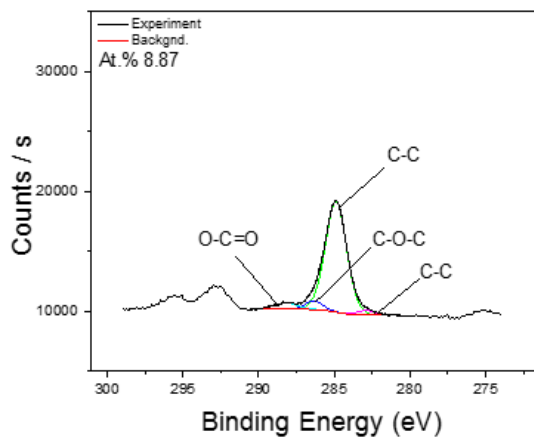
YZ plane



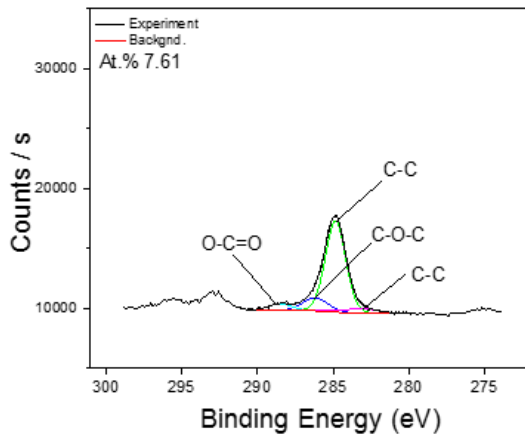
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 4-27. C1s xps spectra of the surface of Ti-6Al-4V alloys after polarization test up to 2.5 $V_{Ag/AgCl}$ in AFS ((a),(b)) and AFS + 2000 ppm NaF ((c),(d))

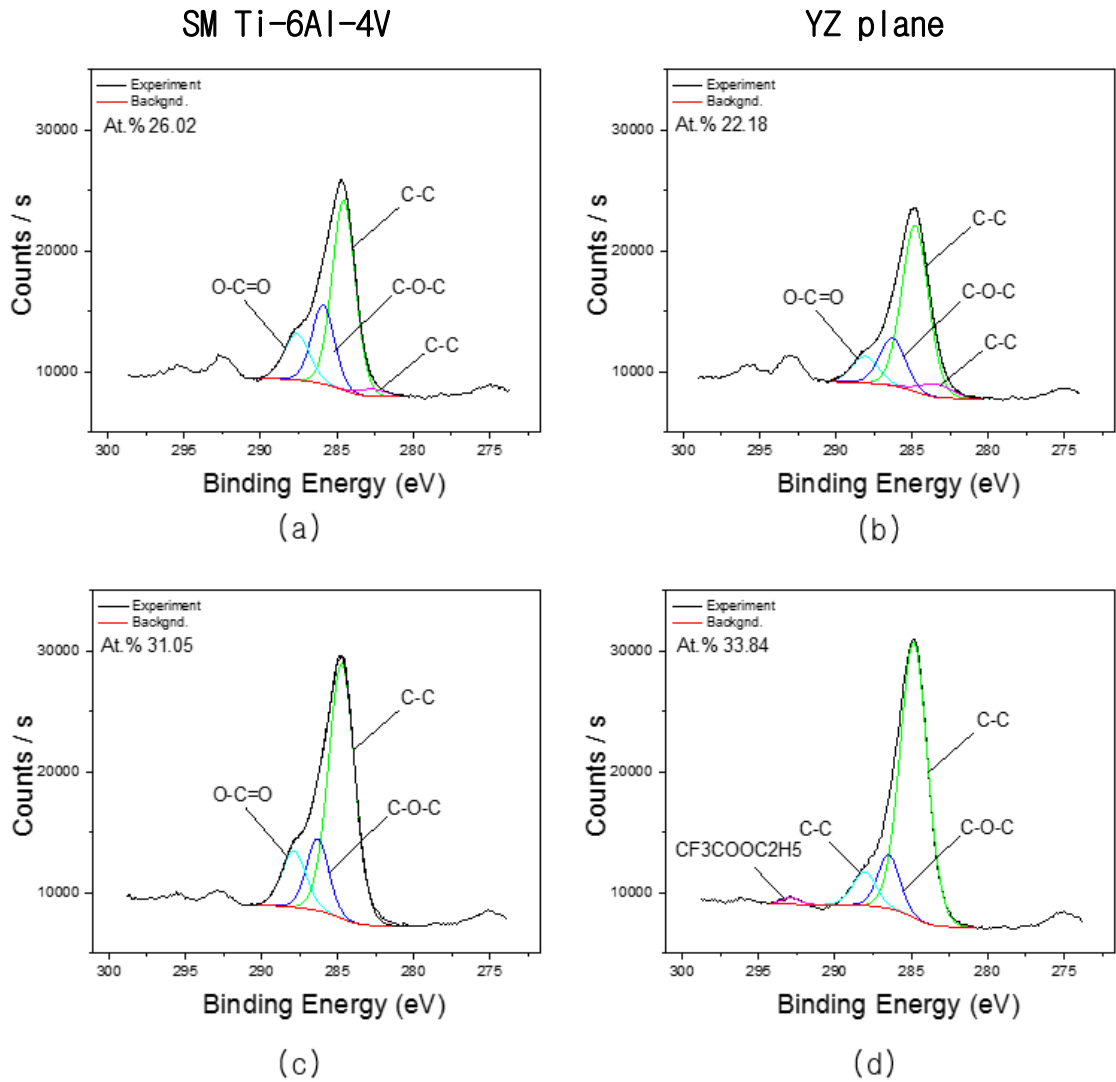
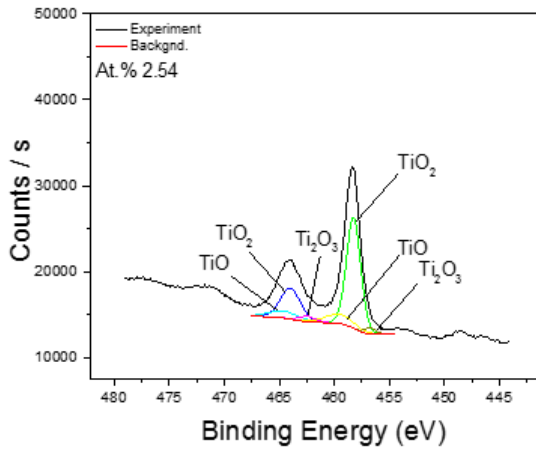


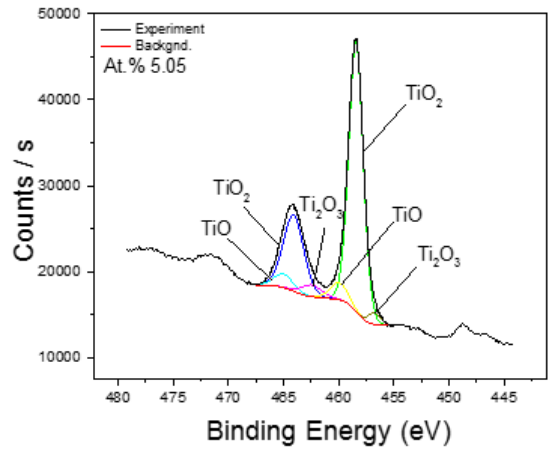
Figure 4-28. C1s xps spectra of the surface of Ti-6Al-4V alloys after polarization test up to 2.5 $V_{Ag/AgCl}$ in AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin ((a),(b)) and AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 1 % H_2O_2 ((c),(d))

SM Ti-6Al-4V

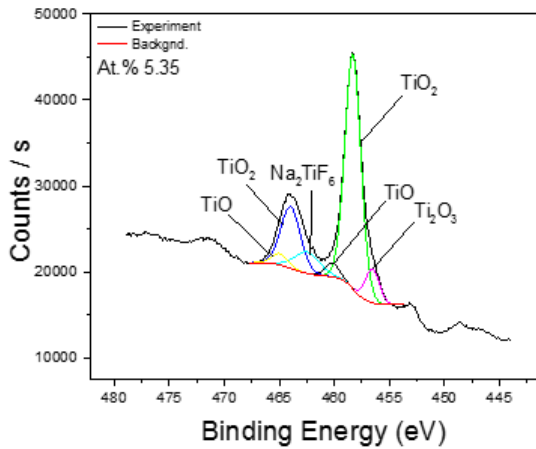
YZ plane



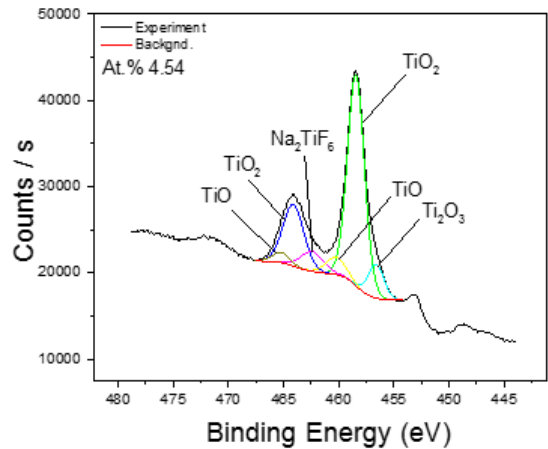
(a)



(b)



(c)

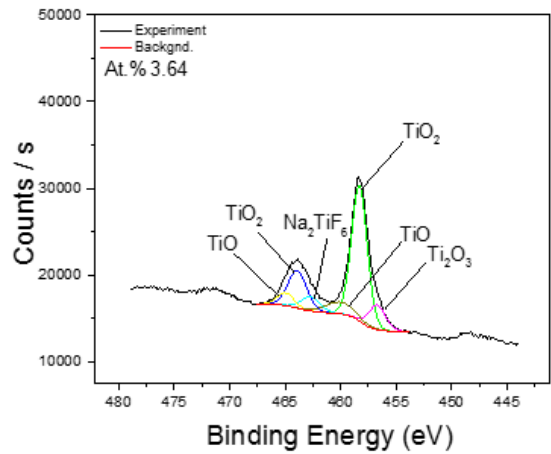
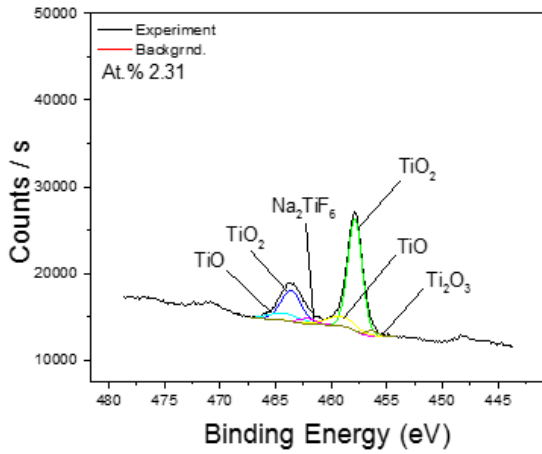


(d)

Figure 4-29. Ti_{2p} xps spectra of the surface of Ti-6Al-4V alloys after polarization test up to 2.5 V_{Ag/AgCl} in AFS ((a),(b)) and AFS + 2000 ppm NaF ((c),(d))

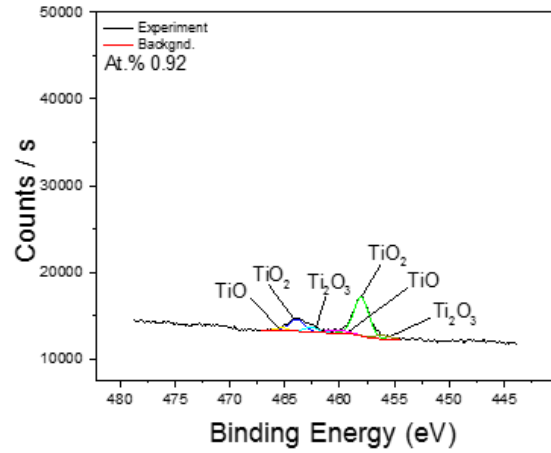
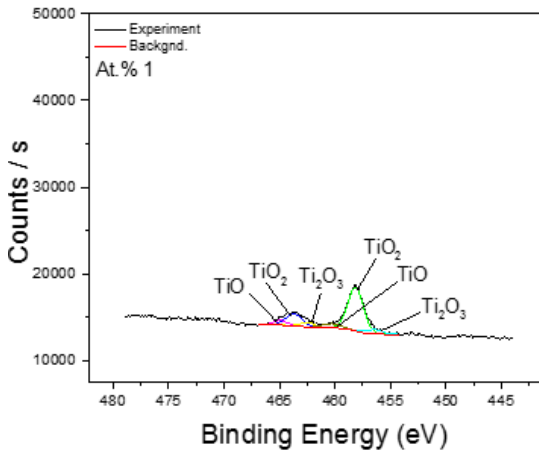
SM Ti-6Al-4V

YZ plane



(a)

(b)



(c)

(d)

Figure 4-30. Ti2p xps spectra of the surface of Ti-6Al-4V alloys after polarization test up to 2.5 $V_{Ag/AgCl}$ in AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin ((a),(b)) and AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 1 % H_2O_2 ((c),(d))

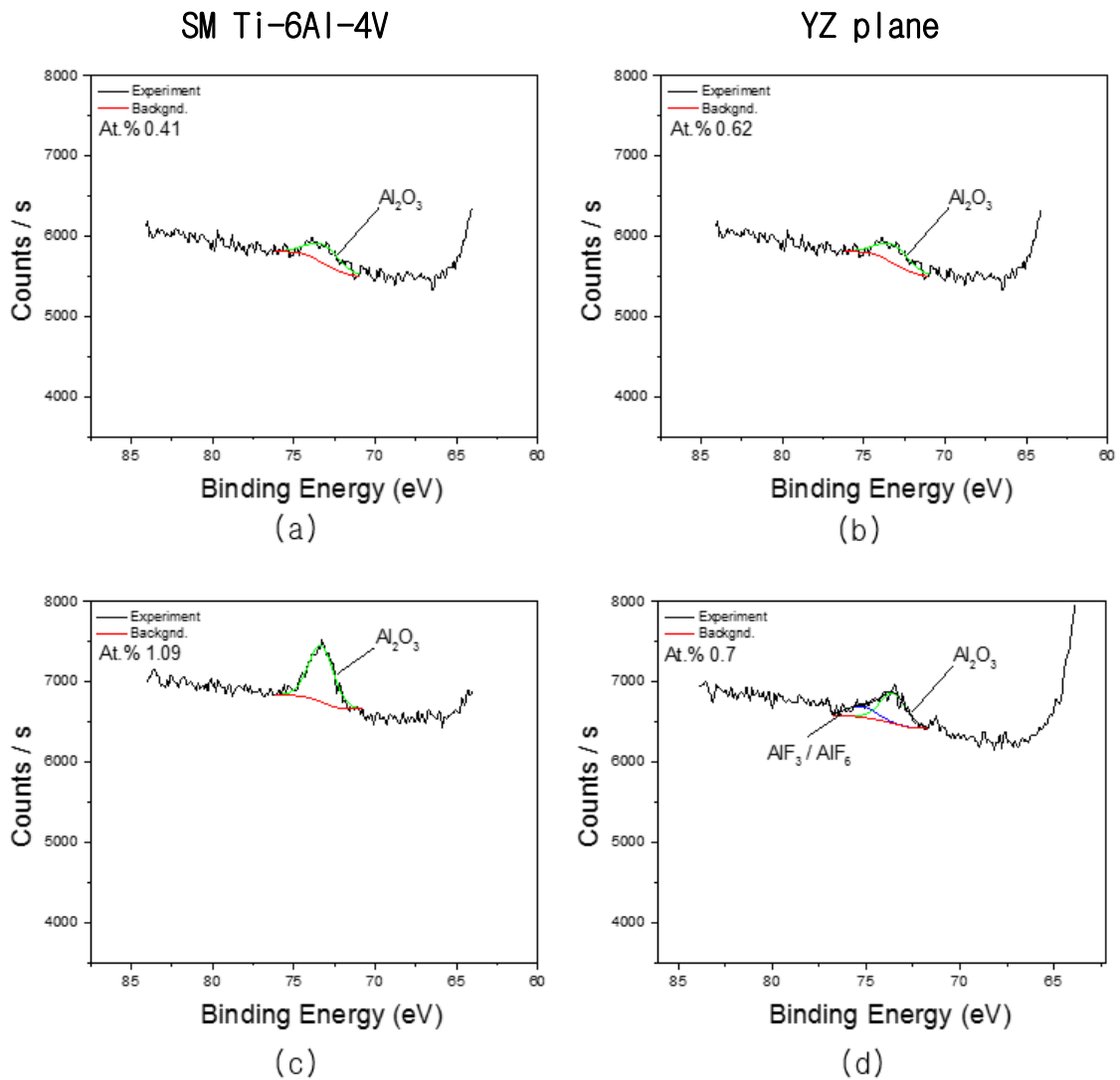


Figure 4-31. Al₂p xps spectra of the surface of Ti-6Al-4V alloys after polarization test up to 2.5 V_{Ag/AgCl} in AFS ((a),(b)) and AFS + 2000 ppm NaF ((c),(d))

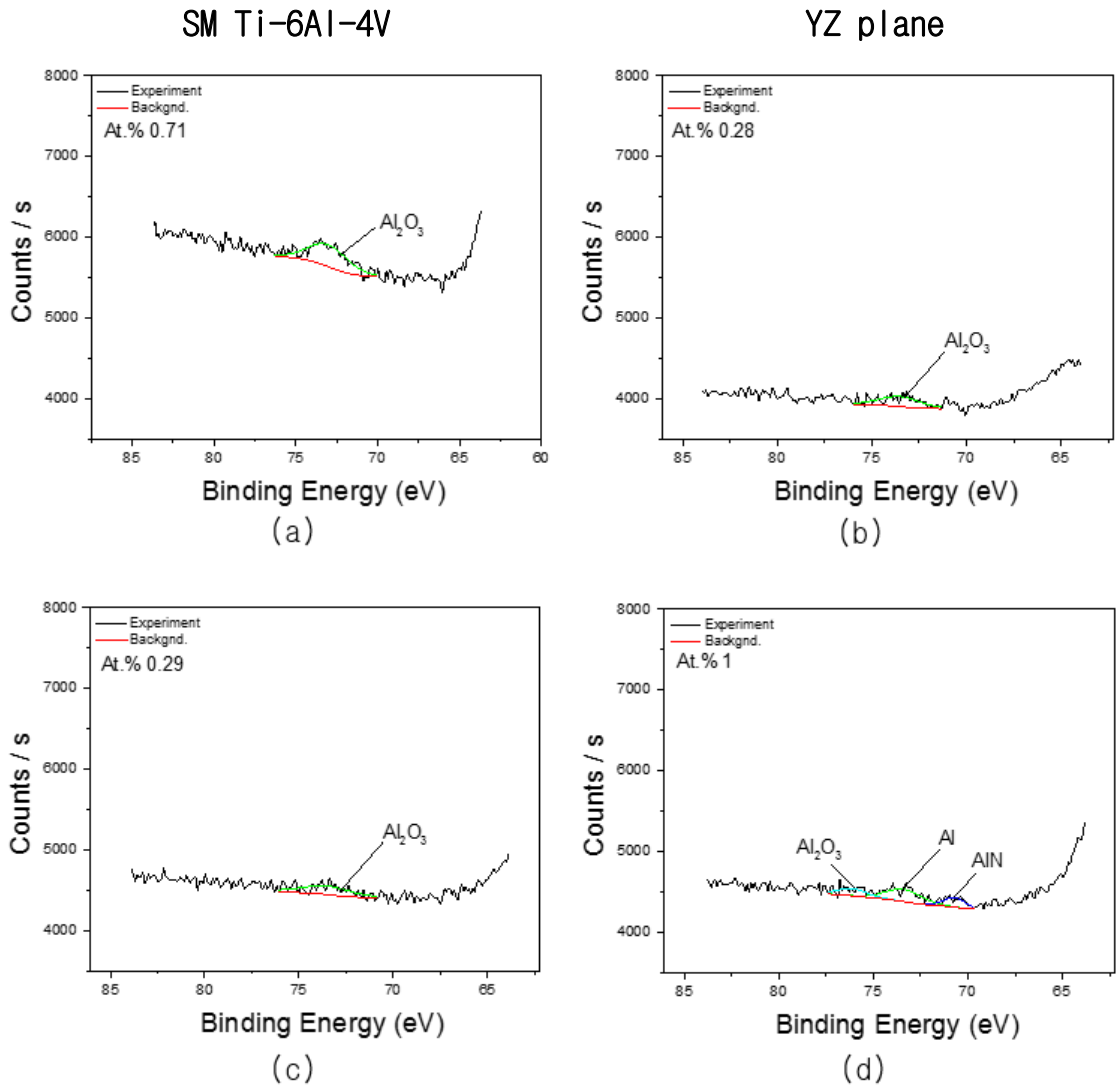


Figure 4-32. Al₂p xps spectra of the surface of Ti-6Al-4V alloys after polarization test up to 2.5 V_{Ag/AgCl} in AFS + 2000 ppm F + 1 wt.% albumin ((a),(b)) and AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 1 % H₂O₂ ((c),(d))

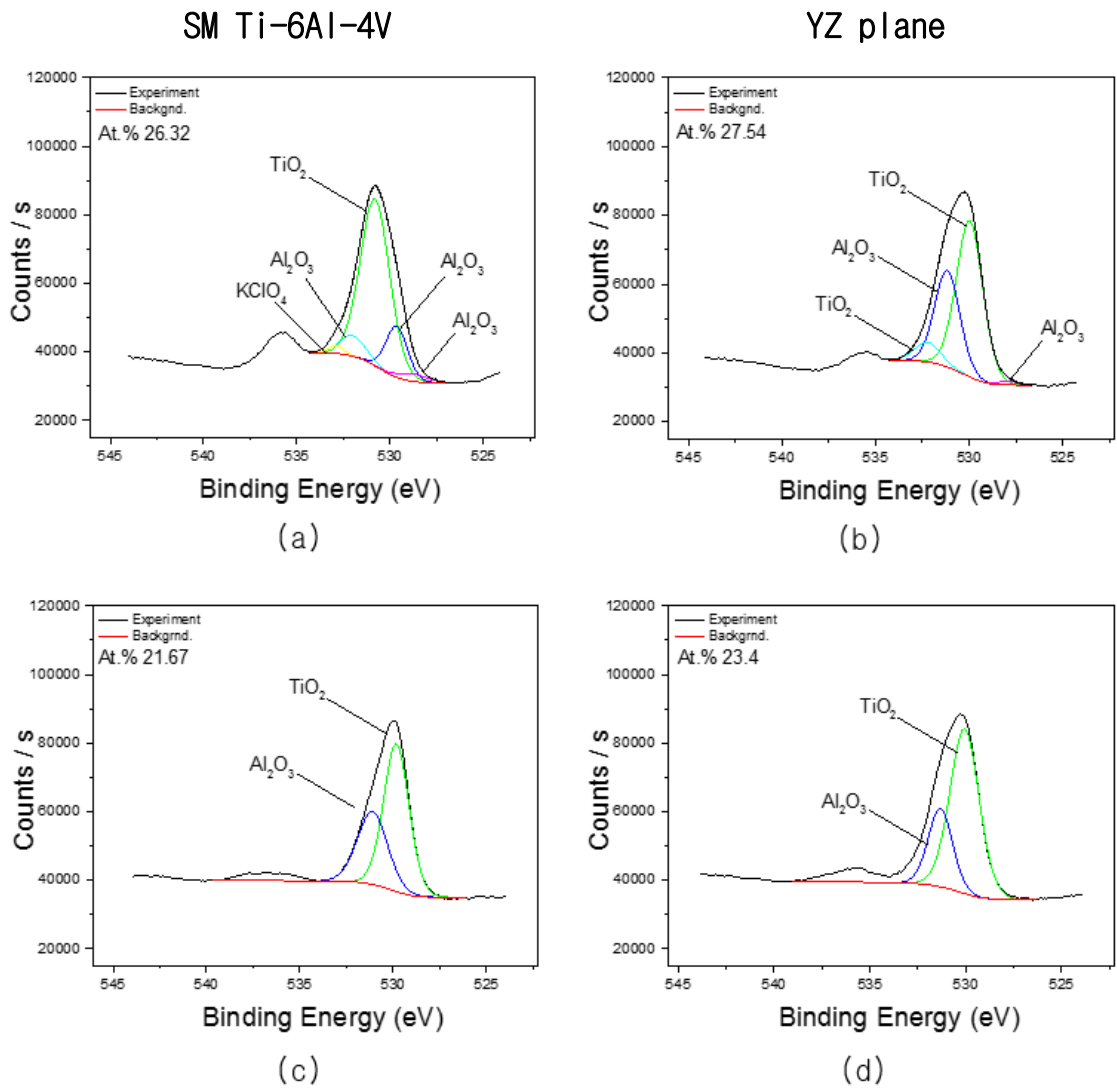
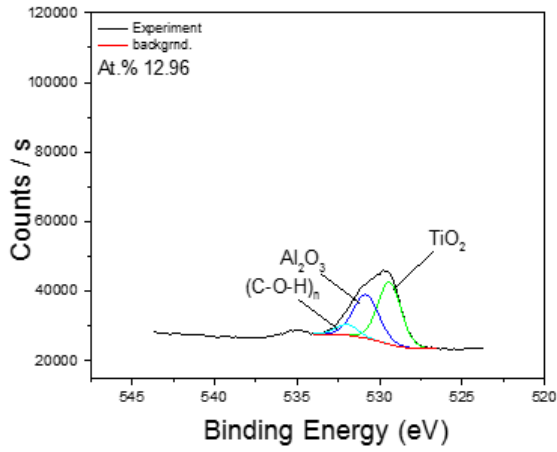


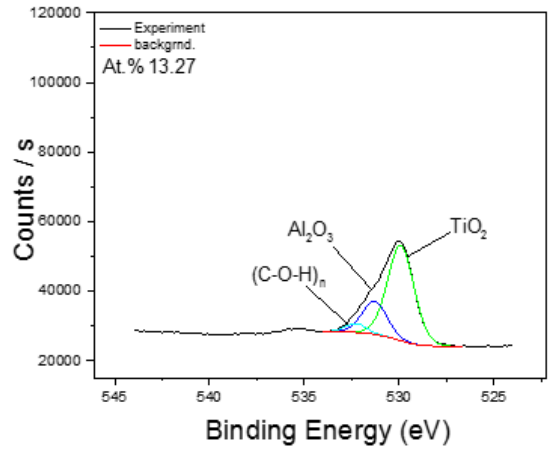
Figure 4-33. 01s xps spectra of the surface of Ti-6Al-4V alloys after polarization test up to 2.5 $V_{Ag/AgCl}$ in AFS ((a),(b)) and AFS + 2000 ppm NaF ((c),(d))

SM Ti-6Al-4V

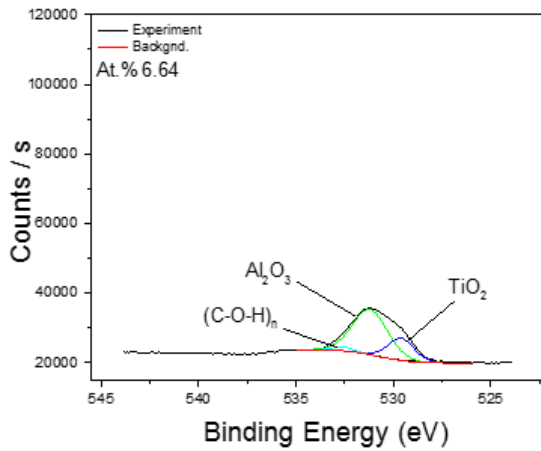
YZ plane



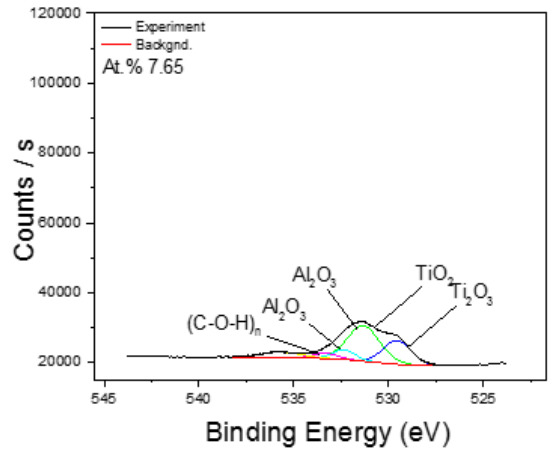
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 4-34. O1s xps spectra of the surface of Ti-6Al-4V alloys after polarization test up to $2.5 V_{Ag/AgCl}$ in AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin ((a),(b)) and AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 1 % H_2O_2 ((c),(d))

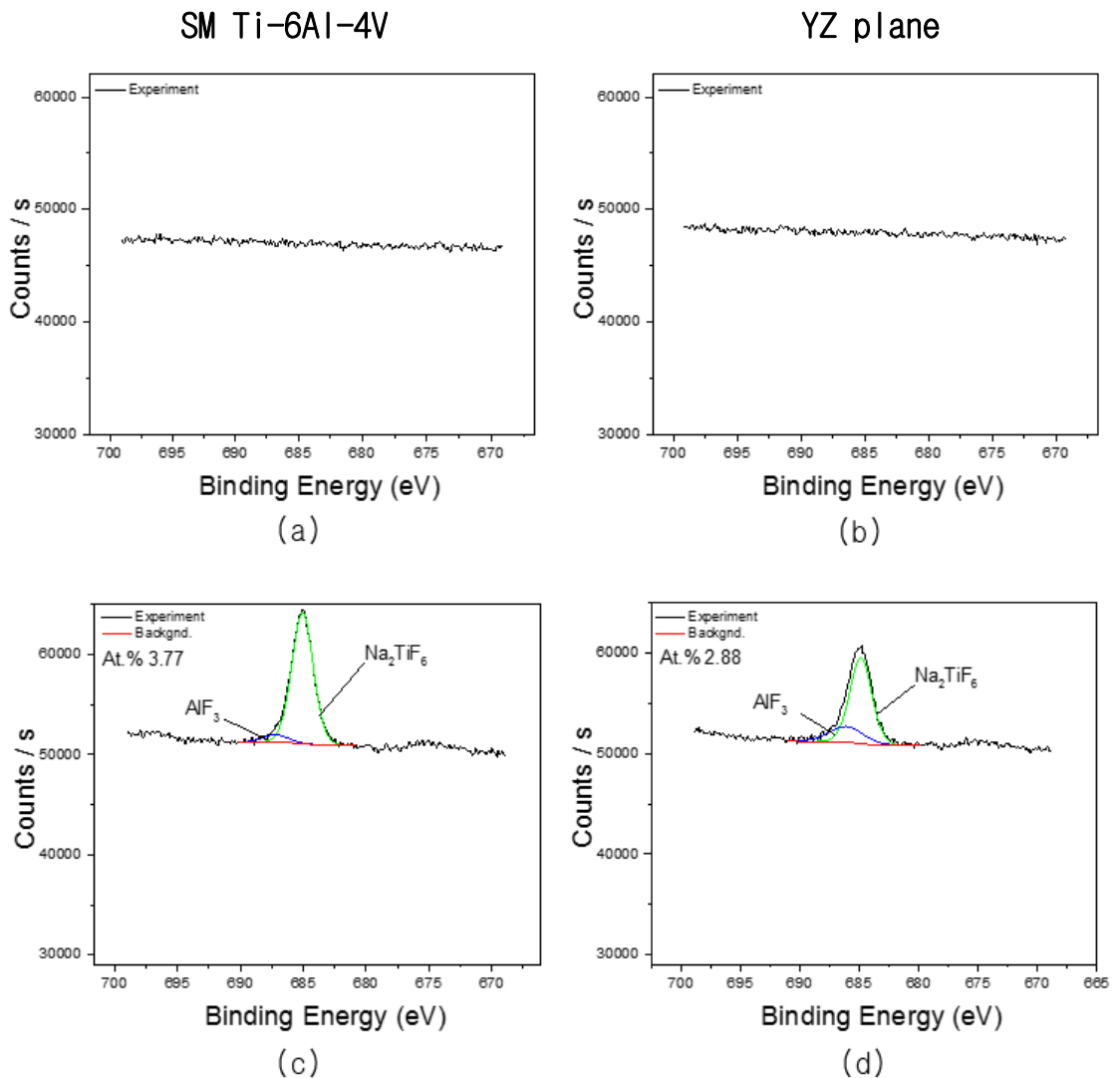


Figure 4-35. F1s xps spectra of the surface of Ti-6Al-4V alloys after polarization test up to 2.5 $V_{Ag/AgCl}$ in AFS ((a),(b)) and AFS + 2000 ppm NaF ((c),(d))

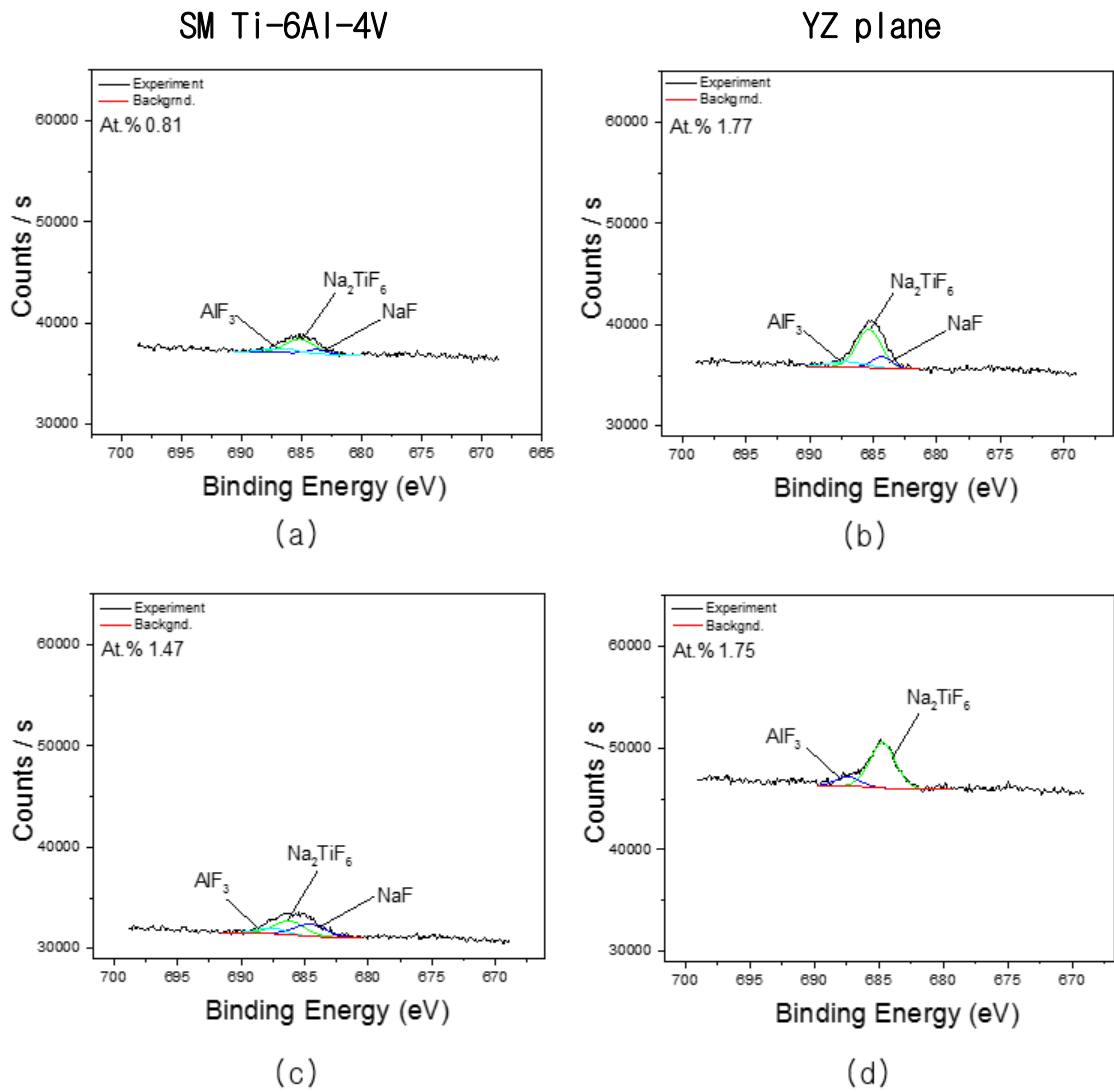


Figure 4-36. F1s xps spectra of the surface of Ti-6Al-4V alloys after polarization test up to 2.5 V_{Ag/AgCl} in AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin ((a),(b)) and AFS + 2000 ppm NaF + 1 wt.% albumin + 1 % H₂O₂ ((c),(d))

제 5장 결 론

본 연구에서는 기존의 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금과 노출면이 YZ, XZ, XY 면인 적층가공 Ti-6Al-4V 합금을 인공타액 분위기에서 불소 이온, 알부민, 과산화수소의 농도에 따른 부식거동을 비교하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. DMT 기술로 적층제조된 Ti-6Al-4V 합금의 노출면에 따른 조직학적 차이는 있었으나 인공타액 분위기에서 불소 이온, 알부민, 과산화수소의 첨가량에 따른 시료간의 내식성은 유사한 수준이었다.

2. 인공타액 내 불소 이온의 농도가 증가함에 따라 시료의 부동태 전류밀도가 높아지며, 노출면에 상관없이 적층가공 Ti-6Al-4V 합금이 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금 대비 내식성이 떨어지는 것을 확인하였다. 또한, 인공타액 내 고농도(2000 ppm 이상)의 불소 이온이 첨가되었을 시, 적층가공 및 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금의 내식성은 더 큰 차이를 보였다.

3. 2000 ppm 수준의 불소 이온이 함유된 인공타액 내 알부민 첨가 시 시료의 부식속도를 상승시키거나 부식전위를 하강시켜 시료의 내식성에 영향을 주었다. 하지만, 타이타늄 합금 표면에 유기화합물의 막을 형성시켜 Na_2TiF_6 와 같은 불소화합물의 생성을 억제하는 역할을 하기도 하였다.

4. 염증상태 시 활성산소종(ROS)으로 분류되는 과산화수소의 분비는 절삭가공 및 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 부식을 가속화시키는 요인으로 작용하였다.

참고 문헌

- [1] Che-Haron, C. H., and A. Jawaid. "The effect of machining on surface integrity of titanium alloy Ti-6% Al-4% V." *Journal of materials processing technology* 166.2 (2005): 188-192.
- [2] Nakagawa, Masaharu, Shigeki Matsuya, and Koich Udoh. "Corrosion behavior of pure titanium and titanium alloys in fluoride-containing solutions." *Dental materials journal* 20.4 (2001): 305-314.
- [3] Noguti, Juliana, et al. "The role of fluoride on the process of titanium corrosion in oral cavity." *Biometals* 25.5 (2012): 859-862.
- [4] Takemoto, Shinji, et al. "Corrosion behavior and surface characterization of titanium in solution containing fluoride and albumin." *Biomaterials* 26.8 (2005): 829-837.
- [5] Ide, Katsuhisa, et al. "The influence of albumin on corrosion resistance of titanium in fluoride solution." *Dental materials journal* 22.3 (2003): 359-370.
- [6] Tengvall, Pentti, et al. "Interaction between hydrogen peroxide and titanium: a possible role in the biocompatibility of titanium." *Biomaterials* 10.2 (1989): 118-120.
- [7] Mittal, Manish, et al. "Reactive oxygen species in inflammation and tissue injury." *Antioxidants & redox signaling* 20.7 (2014): 1126-1167.
- [8] Housley, K. L., 2007: Ch. 1 A New Element, Black Sand The History of Titanium, 1st Ed., p. 1, Metal Management Aerospace, Inc., Hartford, USA.
- [9] Hunter, M. A. "METALLIC TITANIUM." *Journal of the American Chemical Society* 32.3 (1910): 330-336.
- [10] Kroll, Wilhelm. "The production of ductile titanium." *Transactions of the Electrochemical Society* 78.1 (1940): 35.
- [11] Kroll, W. J. "How commercial titanium and zirconium were born." *Journal of the franklin institute* 260.3 (1955): 169-192.
- [12] Veiga, Celestino, J. P. Davim, and A. J. R. Loureiro. "Properties and applications of titanium alloys: a brief review." *Rev. Adv. Mater. Sci* 32.2 (2012): 133-148.

- [13] Hobo, Sumiya. Osseointegration and occlusal rehabilitation. Quintessence Publishing (IL), 1989.
- [14] Rubin, Leonard R. "Biomaterials in reconstructive surgery." Biomaterials in reconstructive surgery. 1983. 1017-1017.
- [15] Albrektsson, T. "The response of bone to titanium implants." CRC Crit. Rev. Biocompat. 1 (1985): 53-84.
- [16] Zieliński, Andrzej, and Sylwia Sobieszczyk. "Corrosion of titanium biomaterials, mechanisms, effects and modelisation." (2008): 1-22.
- [17] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions, NACE, 1974.
- [18] J.Y.Lee, J.An, C.K.Chua, Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials, Applied Materials Today, 7(2017), 120-133
- [19] Ziaee, Mohsen, and Nathan B. Crane. "Binder jetting: A review of process, materials, and methods." Additive Manufacturing 28 (2019): 781-801.
- [20] Sun, S., Milan Brandt, and M. J. L. A. M. Easton. "Powder bed fusion processes: An overview." Laser Additive Manufacturing (2017): 55-77.
- [21] Gibson, Ian, David Rosen, and Brent Stucker. "Directed energy deposition processes." Additive manufacturing technologies. Springer, New York, NY, 2015. 245-268.
- [22] Gibson, Ian, David W. Rosen, and Brent Stucker. "Sheet lamination processes." Additive Manufacturing Technologies. Springer, Boston, MA, 2010. 223-252.
- [23] Lalik, Stanisław, Janusz Cebulski, and Rafał Michalik. "Corrosion resistance of titanium in water solution of hydrochloric acid." Archives of Materials Science and Engineering 28.6 (2007): 349-352.
- [24] Hampel, Clifford A. "Corrosion resistance of titanium, zirconium and tantalum used for chemical equipment." Corrosion 17.10 (1961): 9-17.
- [25] Toba, Kazuhiro, Koji Kawano, and Jun'ichi Sakai. "Corrosion of carbon steel and alloys in ammonium chloride salt." CORROSION 2014. OnePetro, 2014.
- [26] Casillas, Norberto, et al. "Pitting corrosion of titanium." Journal of the Electrochemical Society 141.3 (1994): 636.

- [27] Ningshen, S., et al. "Oxygen ion irradiation effect on corrosion behavior of titanium in nitric acid medium." *Journal of Nuclear Materials* 408.1 (2011): 1-6.
- [28] Craig, Bruce D., and David S. Anderson, eds. *Handbook of corrosion data*. ASM international, 1994.
- [29] Andijani, Ismaeel N., Shahreer Ahmad, and Anees U. Malik. "Corrosion behavior of titanium metal in the presence of inhibited sulfuric acid at 50 C." *Desalination* 129.1 (2000): 45-51.
- [30] Bäßler, Ralph, Christina Schmidt, and Helena Alves. "Recent Experiences on Suitability of Titanium and High Alloyed Materials in Acids at 200 OC." *CORROSION* 2015. OnePetro, 2015.
- [31] Krýsa, J., R. Mraz, and I. Roušar. "Corrosion rate of titanium in H₂SO₄." *Materials chemistry and physics* 48.1 (1997): 64-67.
- [32] Council on Dental Materials, Instruments, and Equipment. "American Dental Association status report on the occurrence of galvanic corrosion in the mouth and its potential effects." *The Journal of the American Dental Association* 115.5 (1987): 783-787.
- [33] Goehlich, V., and M. Marek. "Corrosion behavior of PdCu and PdCo alloys in synthetic saliva." *Dental Materials* 6.2 (1990): 103-110.
- [34] Quirynen, Marc, and C. M. L. Bollen. "The influence of surface roughness and surface-free energy on supra-and subgingival plaque formation in man: A review of the literature." *Journal of clinical periodontology* 22.1 (1995): 1-14.
- [35] Bollenl, Curd ML, Paul Lambrechts, and Marc Quirynen. "Comparison of surface roughness of oral hard materials to the threshold surface roughness for bacterial plaque retention: a review of the literature." *Dental materials* 13.4 (1997): 258-269.
- [36] Bollen, Curd ML, et al. "The influence of abutment surface roughness on plaque accumulation and peri-implant mucositis." *Clinical oral implants research* 7.3 (1996): 201-211.
- [37] Alves V.A., Reis R.Q., Santos I.C.B., Souza D.G., de F. Gonçalves T., Pereira-da-Silva M.A., Rossi A.& da Silva L.A. (2009). In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical cor-rosion of Ti and Ti-6Al-4V in

simulated body fluid at 25° C and 37° C. *Corrosion Science*, 51(10), 2473 -24 82 . Doi:10.1016/ j.corosci.2009.06.035

[38] Hsu R. W.-W., Yang C.-C., Huang C.-A. & Chen Y.-S. (2004). Investigation on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V implant alloy by electrochemical techniques. *Materials Chemistry and Physics*, 86(2-3), 269-278. Doi:10.1016/ j.matchemphys.2004.02.025

[39] Sivakumar B., Kumar S. & Sankara Narayanan T.S. (2011). Fretting corrosion behaviour of Ti-6Al-4V alloy in artificial saliva containing varying concentrations of fluoride ions. *Wear*, 270(3-4), 317-324. Doi:10.1016/j.wear.2010.09.008.

[40] Biesiekierski A., Ping D.H., Yamabe-Mitarai Y. & Wen C. (2014). Impact of ruthenium on microstructure and corrosion behavior of β -type Ti-Nb-Ru alloys for biomedical applications. *Materials and Design*, 59, 303-309. Doi:10.1016/ j.matdes.2014.02.058.

[41] Schutz, Ronald W. "Corrosion of titanium and titanium alloys:(ASMI Handbook Committee." *Metals Handbook, Corrosion 13* (1987): 669-706.

[42] Meyer, Jean-Marc, Lucien Reclaru, and Michel Ecuwillon. "Measurement and evaluation of localized corrosion phenomena between titanium implant and dental alloys." *Proceedings of the Symposium on Compatibility of Biomedical Implants*, San Francisco. 1994.

[43] Huang, Her-Hsiung. "Effect of fluoride and albumin concentration on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy." *Biomaterials* 24.2 (2003): 275-282.

[44] Tengvall, Pentti, et al. "Interaction between hydrogen peroxide and titanium: a possible role in the biocompatibility of titanium." *Biomaterials* 10.2 (1989): 118-120.

[45] Yu, Fei, Owen Addison, and Alison J. Davenport. "A synergistic effect of albumin and H₂O₂ accelerates corrosion of Ti6Al4V." *Acta biomaterialia* 26 (2015): 355-365.

[46] Gal, Jean-Yves, Yannick Fovet, and Myriam Adib-Yadzi. "About a synthetic saliva for in vitro studies." *Talanta* 53.6 (2001): 1103-1115.

감사의 글

석사 과정을 마치며 졸업을 앞두고 제게 많은 도움을 주신 모든 분들께 감사의 말씀 전해드립니다. 타지 생활을 하며 제 근처에 늘 항상 버팀목이 되어주는 좋은 사람들을 만나 끝맺음을 잘 할 수 있었다고 생각합니다. 우선, 자유로운 연구를 할 수 있게 도움을 주시고 아낌없는 조언과 좋은 말씀을 해주신 장희진 교수님께 감사의 말씀 전해드립니다.

늘 항상 긍정적으로 저를 믿어주시고 아낌없는 지원을 해주셨던 부모님 감사합니다. 그리고 이제 곧 결혼할 우리 이쁜 누나, 점점 멋쟁이가 되고 미래에 대해 고민 많은 하나뿐인 내 동생 모두 멀리서 지켜봐주며, 전화를 통해서라도 많은 얘기 나눌 수 있어 힘든 시간들 극복할 수 있었던 것 같아 고맙다. 부모님께 효도 많이 하고 누나한테 축의금 많이 내도록 할게. 물론, 하나뿐인 동생은 더 많이 챙길 것이고 ^^

그리고 저에게 3D 프린팅을 처음으로 알려주시고 관심을 갖게 해주셨던 상상3D 김성종 원장님께 감사의 말씀 전해드리고 싶습니다. 원장 선생님을 만나고 난 후, 제 인생 목표의 변화가 있었고 미래에 대한 고민을 하는 시간들을 가지게 된 것 같습니다. 그리고 궁금한 점이 있거나 배움에 있어 공유를 해주시고, 언제든 시간 나실 때 동생 밥 한 끼라도 먹여주시던 울쏘비트의 조민기 팀장님이자 저의 형님께 감사합니다. 타지생활을 하며 방향을 많이 했는데, 원내에서 만났던 인연들이 제게 너무 소중한 사람들이 되었고 앞으로 제가 받았던 고마움, 감사함들 모두 갚아나가며 살겠습니다.

연구실 내에서 함께 연구를 진행해준 주희, 창민 모두 고맙다. 서로 궁금증을 해결해나가기도 하고 서로 협업했을 때만큼은 모두에게 정말 소중한 시간이었지 않나 싶다. 타 연구실에 있는 혜원이도 앞으로 잘 될 거라 응원할게.

서울에 있는 내 소중한 친구들 근형, 경훈, 석준, 이현, 형일, 문수, 민경 등등 우리 모두 한참 고민이 많은 시기인데 모두 멋진 사람들 되어서 만나자. 너희가 내 롤 모델이다. 스스럼없는 친구들아 늘 항상 고맙다. 그리고 창원에 있는 작은 대표님 무철이형, 내 친형 같은 존재이고 모든 것이 내 편이고 의지할 수 있는 사람이라 고마워. 형한테 고마운 마음은 글로 담을 수 없는 거 알지^^ 형이 현재 하고 있는 일 잘 풀려서 꼭 성공하리라 믿어!

제 가족, 지인 분들 모두 건강하시고 늘 항상 밝은 모습으로 빛도록 하겠습니다.

감사합니다.
 안경빈 드림.