



### 저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



**저작자표시.** 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



**비영리.** 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



**동일조건변경허락.** 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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](#)

2006 年 2 月  
碩士學位論文

*RF-Magnetron Sputtering*법으로  
*TiN*, *ZrN* 및 *HA*를 코팅한  
*Ti* 합금의 전기화학적 특성

朝鮮大學校大學院

光應用工學科

朴 載 俊

*RF-Magnetron Sputtering* 방법으로  
*TiN, ZrN* 및 *HA*를 코팅한  
*Ti* 합금의 전기화학적 특성

*Electrochemical Characteristics of Ti Alloys Coated  
with TiN, ZrN, and HA Using RF-Magnetron  
Sputtering Method*

2006年 2月 日

朝鮮大學校大學院

光應用工學科

朴 載 俊

*RF-Magnetron Sputtering*법으로  
*TiN, ZrN* 및 *HA*를 코팅한  
*Ti* 합금의 전기화학적 특성

指導教授 崔 漢 喆

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함

2005 年 10月 日

朝鮮大學校大學院

光應用工學科

朴 載 俊

# 朴載俊의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 金同起 印

委員 朝鮮大學校 教授 高永茂 印

委員 朝鮮大學校 教授 崔漢喆 印

2005年 12月 日

朝鮮大學校大學院

# 목 차

<i>LIST OF TABLES</i> .....	I
<i>LIST OF FIGURES</i> .....	IV
<i>ABSTRACTS</i> .....	VI
제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 이론적 배경 .....	3
제 1절 Ti 합금의 특성 .....	3
제 2절 Ti 합금의 분류와 합금원소의 영향 .....	4
1. $\alpha$ 형 Ti 합금 .....	4
2. $\alpha+\beta$ 형 Ti 합금 .....	5
3. $\beta$ 형 Ti 합금 .....	5
4. 내식성에 미치는 합금원소의 영향 .....	9
제 3절 Ti 합금을 이용한 생체재료 .....	9
1. 생체재료의 개요 .....	9
2. 생체용 금속재료의 필요조건 .....	10
3. 생체용 재료의 세포독성 .....	10
제 4절 TiN, ZrN 및 HA의 물성과 구조 .....	12
1. RF-magnetron sputtering의 원리 .....	12
2. TiN의 물성과 구조 .....	12
3. ZrN의 물성과 구조 .....	14
4. HA의 물성과 구조 .....	14
제 5절 전기화학적부식 .....	17

1. 금속의 전기화학적 반응 .....	18
2. A.C. 임피던스 .....	21
<b>제 3 장 실험 방법</b> .....	<b>23</b>
제 1절 시료준비 .....	23
제 2절 합금제조 .....	23
제 3절 TiN, ZrN 및 HA 코팅 .....	23
제 4절 미세조직 관찰 .....	24
제 5절 전기화학적 부식 .....	27
1. 동전위시험 .....	27
2. A.C. 임피던스 측정 .....	29
<b>제 4장 실험 결과 및 고찰</b> .....	<b>31</b>
제 1절 합금의 미세조직 관찰 .....	31
제 2절 Ti 합금의 부식특성 .....	36
제 3절 TiN, ZrN 및 HA코팅표면과 층 .....	40
제 4절 TiN, ZrN 및 HA 코팅 처리한 Ti 합금의 부식특성 .....	46
1. 동전위분극시험 .....	46
2. A.C. 임피던스 측정 .....	56
<b>제 5장 결 론</b> .....	<b>64</b>
<b>- 참 고 문 헌 -</b> .....	<b>66</b>

*LIST OF TABLES*

Table 1. Comparison of physical properties of various alloys ..... 6

Table 2. Deposition condition of TiN, ZrN and HA film on the Ti alloys ..... 26

Table 3. The condition of electrochemical corrosion test ..... 30

Table 4. Values of corrosion potential( $E_{\text{corr}}$ ) and corrosion current density( $I_{\text{corr}}$ )  
for the Ti alloys and surface coated Ti alloys from the polarization  
curves obtained in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$  ..... 51

Table 5. Value of solution resistance( $R_s$ ), (charge transfer resistance( $R_c$ ) and  
polarization resistance( $R_p$ ) for the Ti alloys from EIS plots value of  
in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$  ..... 62



## *LIST OF FIGURES*

Fig. 1. Allotropic transformation of titanium .....	7
Fig. 2. Schematic phase diagram of Ti alloy $\alpha$ -stabilized phases .....	8
Fig. 3. Schematic phase diagram of Ti alloy $\beta$ -stabilized phases .....	8
Fig. 4. Biological safety of metals .....	11
Fig. 5. Crystal structure of TiN .....	13
Fig. 6. Crystal structure of ZrN .....	15
Fig. 7. Crystal structure of hydroxyapatite .....	17
Fig. 8. Corrosion reaction of iron in acid solution .....	19
Fig. 9. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior .....	20
Fig. 10. Nyquist plots according to various reaction type .....	22
Fig. 11. Schematic diagram of RF-magnetron sputtering system .....	25
Fig. 12. Schematic diagram of corrosion apparatus .....	28
Fig. 13. OM micrographs of Ti alloy after homogenization treatment at 1050°C for 24hrs .....	32
Fig. 14. FE-SEM micrographs of Ti alloy after homogenization treatment at 1050°C for 24hrs .....	33
Fig. 15. EDX peaks showing the surface of Ti alloys .....	34
Fig. 16. X-ray diffraction pattern of Cp-Ti, Ti-6Al-4V, and Ti-13Nb-13Zr alloys .....	35
Fig. 17. Potentiodynamic polarization curves of Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C .....	38
Fig. 18. FE-SEM showing the corrosion surface of Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C .....	39
Fig. 19. FE-SEM showing cross-section of coated samples .....	41

Fig. 20. EDX peaks showing the (a) TiN, (b) ZrN, and (c) HA coating layer .....	42
Fig. 21. X-ray diffraction patterns of Cp-Ti and TiN, ZrN and HA coated Cp-Ti .....	43
Fig. 22. X-ray diffraction patterns of TiN, ZrN and HA coated Ti-6Al-4V ...	44
Fig. 23. X-ray diffraction patterns of TiN, ZrN and HA coated Ti-13Nb-13Zr .....	45
Fig. 24. Potentiodynamic polarization curves of TiN coated Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C .....	48
Fig. 25. Potentiodynamic polarization curves of ZrN coated Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C .....	49
Fig. 26. Potentiodynamic polarization curves of HA coated Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C .....	50
Fig. 27. Corrosion potential of the experimental alloy from the polarization curves in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C .....	52
Fig. 28. Corrosion current density of the experimental alloy from the polarization curves in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C .....	52
Fig. 29. FE-SEM showing the corrosion surface of TiN coated Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C .....	53
Fig. 30. FE-SEM showing the corrosion surface of ZrN coated Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C .....	54
Fig. 31. FE-SEM showing the corrosion surface of HA coated Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C .....	55
Fig. 32. Equivalent circuit of specimen without coating layer .....	58
Fig. 33. Equivalent circuit of specimen with coating layer .....	58
Fig. 34. Nyquist plots for various coated film in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C .....	59

Fig. 35. Bode phase plot for various coated film in 0.9%  
NaCl solution at 36.5±1°C ..... 60

Fig. 36. Bode magnitude plot for surface coated film  
in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C ..... 61

Fig. 37. Polarization resistance( $R_p$ ) values of various surface treated Ti alloys  
measured in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C ..... 63

## *ABSTRACTS*

### *Electrochemical Characteristics of Cp-Ti and Ti Alloys Coated with TiN, ZrN, and HA Using RF-Magnetron Sputtering Method*

*Jae-Jun Park*

*Advisor : Prof. Han-Cheol Choe, Ph. D.  
Dept. of Optical Application Engineering,  
Graduate School of Chosun University*

Electrochemical characteristics of Cp-Ti and Ti alloys coated with TiN, ZrN, and HA using RF-magnetron sputtering method were studied. The Ti containing Nb, Zr up to 13.0 wt% were melted by using a vacuum furnace and then homogenized for 24hrs at 1050°C. The samples were cut and polished for corrosion test and coating. The specimens were coated with TiN, ZrN and HA, respectively, by RF-magnetron sputtering method. The microstructures were conducted by using optical microscope(OM), X-ray diffraction meter(XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy(EDX) and field emission scanning electron microscope(FE-SEM).

The corrosion behaviors were investigated using potentiostat(EG&G Co, 263A. USA) and electrochemical impedance spectroscopy(10 mHz ~ 100 kHz) in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C. Corrosion surface was observed using OM and FE-SEM.

The results were as follows:

1. From the microstructure analysis, Cp-Ti showed the acicular structure of  $\alpha$ -phase and Ti-6Al-4V showed the micro-acicular structure of  $\alpha+\beta$

phase. Needle-like martensitic structure of near- $\beta$  type was observed in the case of Ti-13Nb-13Zr alloy.

2. From the corrosion test results of Ti alloy, corrosion potential of Cp-Ti, Ti-6Al-4V, and Ti-13Nb-13Zr were -101 mV, -417 mV, and -328 mV. Corrosion current density of Cp-Ti, Ti-6Al-4V, and Ti-13Nb-13Zr showed  $1.82 \times 10^{-1} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $1.42 \times 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , and  $3.71 \times 10^{-1} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .
3. From the analysis of TiN, ZrN and HA coated layer analysis, TiN and ZrN coated surface showed columnar structure with 600 nm and 100 nm thickness, respectively. Columnar structure was grown along the (111) and (200) in the case of TiN coated layer, and along the (111) and (220) in the case of ZrN coated layer. HA coated layer showed columnar structure growth along (102) and (202).
4. The corrosion resistance of TiN, ZrN and HA coated Ti alloys were higher than those of the non-coated Ti alloys in 0.9% NaCl solution, indicating better protective effect. Corrosion resistance of coated Ti alloys increased in the order of TiN, ZrN, and HA coating.
5. From the analysis A.C. impedance analysis in 0.9% NaCl solution,  $R_p$  value of TiN coated Ti alloy showed  $3.58 \times 10^8 \Omega\text{cm}^2$  which was higher than those of other Ti alloy. Polarization resistance( $R_p$ ) values increased in the order of Cp-Ti, Ti-6Al-4V, and Ti-13Nb-13Zr alloy.

# 제 1 장 서 론

생체재료들은 인체에 독성이나 알러지 반응을 나타내지 않는 안정성을 유지해야 하고 또한 화학적으로도 안정해야 한다. 아울러 생체와 상호작용을 의미하는 생체적 합성(biocompatibility)이 좋아야 한다. 생체재료에는 주로 금속재료, 세라믹 재료 및 고분자 재료 등이 있으며 이중 금속재료는 정형외과나 치과분야에서 상실된 뼈조직, 관절, 치아 등과 같이 인체 내에 고정하는 고정기기용 재료로 사용되고 있다. 특히 Ti는 경량이면서 내식성이 뛰어나고 금속재료 중 비교적 낮은 탄성계수를 가지고 있기 때문에 정형외과 및 치과 임플란트용 재료로 사용되고 있다.

현재 생체용 재료로 널리 사용되고 있는 재료는 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금 등이 있으며 Cp-Ti는 표면이 산화막의 형성으로 금속 이온이 용출되지 않아 생체 내에서 내식성이 높고 응력부식균열을 거의 일으키지 않는 장점이 있다. 그러나 임플란트로 사용될 때 마모가 심하고 강도가 낮아 파손되는 사례가 빈번히 일어나 기계적인 성질이 부족한 문제점이 발생한다<sup>1)</sup>.  $\alpha+\beta$  혼합상을 가지고 있는 Ti-6Al-4V 합금은 높은 강도를 가지고 있기 때문에 임플란트, 골고정판, 조임쇠(clamp) 등에 주로 사용하고 있지만 V의 세포독성의 문제로 Semlitsch<sup>2)</sup>가 V대신에 다른 원소를 첨가하여 생체적합성, 기계적 성질, 내식성 및 마모저항이 우수하고 금속 독성의 제거를 목적으로 Ti-6Al-7Nb 및 Ti-5Al-2.5Fe 합금을 개발하였다. 그러나 Al이 알츠하이머병을 유발시키는 원인으로 알려지면서 문제점으로 의문이 제기되고<sup>3)</sup>, 뼈와 금속의 탄성률 차이로 인하여 응력차폐현상(stress shielding)이 발생하여 뼈와 합금의 적합도가 떨어지는 현상이 나타나는데 이러한 문제점을 개선하기 위하여 탄성계수가 뼈와 비슷한  $\beta$ 형 Ti 합금 개발에 대한 연구가 진행되고 있다<sup>4)</sup>.

이러한 목적으로 개발된 Ti-Nb-Zr 합금은 생체분위내에서 내식성이 우수하고 부식생성물과 섬유세포, 생체액 등과 해로운 반응이 없는 원소인 Nb와 Zr 순금속을 첨가하여 제조된 합금으로 뼈와 비슷한 탄성률을 가진 합금이다. Nb는 Ti 합금의  $\beta$ 안정화 원소로써 합금의 탄성계수를 감소시키고<sup>5)</sup>, Zr은 안정한 산화막을 형성

하여 내식성을 향상시키기 때문에 Ti 합금에 첨가됨으로써 강도와 탄성계수에 영향을 미친다고 보고하였다<sup>6)</sup>. Kovacs<sup>7)</sup>는 Ti-13Nb-13Zr 합금은 near- $\beta$ 합금으로써 약 100 GPa의 낮은 탄성계수는 갖는 합금으로 의료용 임플란트의 사용에 적합한 합금이라고 보고하고 있다.

Geetha<sup>8)</sup>는 Ti-13Nb-13Zr 합금의 열처리에 따른 미세조직은 부식거동에 밀접한 관계를 가지고 있고 Khan<sup>9)</sup>은 pH 증가에 따라 Ti-13Nb-13Zr 합금이 Ti-6Al-4V와 Ti-6Al-7Nb 합금보다 좋은 내식성을 가진 반면에 부식에 따라 산화된 금속 표면의 경도가 감소한다고 보고하였다. Baptista<sup>10)</sup>는 Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V 그리고 Cp-Ti의 피로거동을 0.9%NaCl 용액에서 조사한 결과 Ti-13Nb-13Zr 합금의 피로저항이 가장 우수하다고 보고하였다. 그러나 이들 보고는 Ti-Nb-Zr 합금의 생체안정성을 규명하기 위하여 전기화학적인 특성에 대한 명확한 결론을 얻지 못하고 있다.

생체용 합금의 특성상 낮은 마모저항에 따른 표면 강도와 마모 저항이 감소되어 내식성에 영향을 미쳐 생체재료의 기능을 상실하는 경우가 있으며<sup>11)</sup> 이러한 문제점을 개선하기 위하여 표면개질처리를 함으로써 이온의 용출을 억제함과 동시에 생체적합성을 개선하고자 하는 연구가 진행되어 왔다. 표면처리방법중 RF-magnetron sputter법은 재료의 높은 내식성을 향상시키는데 중요한 역할을 한다고 보고되었다<sup>12)</sup>. RF-magnetron sputter법을 이용하여 Ti-13Nb-13Zr 합금에 TiN, ZrN 및 HA를 코팅함으로써 높은 경도, 마모저항의 향상 및 생체 안정성을 확보할 수 있으나 이에 관한 연구는 미미한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 RF-magnetron sputtering법으로 TiN, ZrN 및 HA를 코팅한 Cp-Ti, Ti-6Al-4V 및 Ti-13Nb-13Zr 합금을 0.9% NaCl 전해액에서 동전위 분극시험과 A.C. 임피던스 시험을 통하여 이들 합금의 생체적합성과 안정성을 규명하고자 본 연구를 시행하였다.

## 제 2 장 이론적 배경

### 제 1절 Ti 합금의 특성

Ti는 1789년 영국의 W. Gregor가 콘월 지방에서 산출된 사철에서 새로운 산화물을 추출하였고 1795년 독일의 M. H Klaproth는 헝가리산 금홍석에서 새로운 금속원소를 발견하였다. 순 티타늄은 1910년 M. A Hunter에 의해서 처음으로 분리가 되었고 상업용 제품은 1950년에 Titanium Metals Company of America (TMCA)에 의해 처음 생산이 되었다.

Ti 합금은 가볍고 강하고 독성이 없고 또한 내식성이 여타 금속들보다 우수하기 때문에 우주항공분야, 수송 분야, 발전분야, 화학·화공분야, 해양수산분야, 정밀기계분야, 전자·기계분야, 의료 분야뿐만 아니라 의류, 패션, 스포츠 및 생활용품에 이르기까지 이미 우리 생활공간의 필수 소재가 되고 있는 금속이다. Ti는 비중이  $4.51\text{g/cm}^3$ 로서 알루미늄( $2.71\text{g/cm}^3$ )에 비해서는 1.6배 무겁고, 철( $7.87\text{g/cm}^3$ )에 비해서는 60%정도로 가벼우며, 일반적으로 경금속으로 분류되는 금속이다. 비강도(비중대비 강도)는 여타의 경쟁 구조용 소재보다 월등히 높기 때문에 각종 산업분야에서 기존의 금속제품을 대체할 경우보다 효율적으로 경량화를 꾀할 수 있게 된다. 또한 티타늄은 타소재의 추종을 불허할 정도로 내식성이 우수하며, 특히 염소이온에 대한 내식성이 뛰어나 화학 장치산업, 해양 구조물 및 생체의료 분야에서 강점이 있는 소재이다. 이와 같이 Ti의 내식성이 우수한 이유는 티타늄 표면에 형성되는 산화티타늄 피막이 견고하여 재료 내부로의 부식 억제 효과가 클 뿐만 아니라 부동태 피막이 파괴되더라도 즉시 재생되기 때문이다. Ti는 또한 비중이 낮고 용접이 높으며, 열 및 도전율이 낮은 특징이 있다.

티타늄은 주기율표상 제 4주기, IV B 그룹에 위치한 원자번호 22번의 전이금속이며, 지각을 구성하고 있는 원소들 중 O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K 및 Mg에 이어 9번째로 풍부한 원소이다. 순수 금속 Ti의 구조는 학술적으로 Pearson Symbol (hP2),



Space Group (P6/mmc), 변태온도(883°C), 격자상수(a=0.295nm, c=0.468nm, c/a=1.587)로 정의되어져 있다. Table 1은 순 Ti와 탄소재의 합금의 물리적 성질<sup>13)</sup>을 비교하여 나타내었다.

## 제 2절 Ti 합금의 분류와 합금원소의 영향

순수 Ti는 변태온도 이상과 이하에서 원자의 배열이 변하는 동소변태(allotropic transformation)가 발생<sup>14)</sup>한다. Fig. 1과 같이 882.5°C보다 저온 측에서는 조밀육방정(hexagonal close packed, hcp)의  $\alpha$ 상이 고온에서는 체심입방정의  $\beta$ 상으로 상변태를 일으킨다. 이러한 동소변태에 의해서 발생하는  $\alpha$ 상과  $\beta$ 상의 물리적 성질과 기계적 성질은 각각 고유한 특성을 나타내기 때문에  $\alpha$ 상과  $\beta$ 상의 형상과 분율은 Ti 합금의 기계적 성질을 결정하는데 중요한 역할을 한다.

Ti 합금은 합금조직에 존재하는 상에 따라서 분류한다. 주로  $\alpha$ 상인 합금은  $\alpha$  Ti 합금이라고 하며,  $\alpha$ 상과  $\beta$ 상의 혼합물로 된 합금은  $\alpha+\beta$  Ti 합금으로 분류한다. 마지막으로 용체화처리하고 냉각한 다음 상온에서  $\beta$ 상이 안정화된 합금은  $\beta$  Ti 합금이라고 한다.

Ti에 Al, O, N, Ga 및 Ge 등을 첨가하면 변태온도가 상승하여  $\alpha$ 상 영역이 확장되는 반면에 Ti에 Mo, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu 등을 첨가하면 변태온도가 하강하여  $\beta$ 상 영역이 확장된다. Fig. 2와 3은  $\alpha$ ,  $\beta$ 안정화 원소에 의한 변태온도 변화를 보여주는 상태도이다. 이와 같이  $\alpha$ 상 영역을 확장시키는 원소를  $\alpha$ 안정화 원소,  $\beta$ 상 영역을 확장시키는 원소를  $\beta$ 안정화 원소라고 한다<sup>15)</sup>.

### 2-1 $\alpha$ 형 Ti 합금

$\alpha$ 형 Ti 합금은 Ti에  $\alpha$ 안정화 원소인 Al, O, N, Ga 및 Ge 등을 첨가하여 고용강화 시킨 합금으로 상온에서 조밀육방정 결정의  $\alpha$ 상을 갖는 Ti 합금이다.  $\alpha$ 형 Ti 합금은 소성 변형이 어렵기 때문에 대부분 고온 구조용 합금으로 사용되고 있다. 일반적으로 열처리가 불가능하며 용접이 가능하다. 강도, 인성 및 크립저항성을 갖는 것으로 알려져 있으며  $\beta$ 형 Ti 합금에 비해 가공성이 떨어지는 단점을 가지고

있다.

### 2-2. $\alpha+\beta$ 형 Ti 합금

상온의 평형상태에서  $\alpha$ 상과  $\beta$ 상의 혼합조직을 갖는 Ti 합금으로써,  $\alpha$ 안정화 원소와  $\beta$ 안정화 원소를 복합 첨가하여 얻을 수 있다.

현재까지 개발된 티타늄 합금 중 가장 많이 사용되고 있는  $\alpha+\beta$ 계의 Ti-6Al-4V 합금은 강도특성, 가공성 및 용접성의 세 가지 중요한 물성을 고루 갖추고 있으며 비교적 고온인 300℃까지 견딜 수 있어 항공기 엔진 및 기체 구조재료로 다양하게 사용되고 있다.

### 2-3. $\beta$ 형 Ti 합금

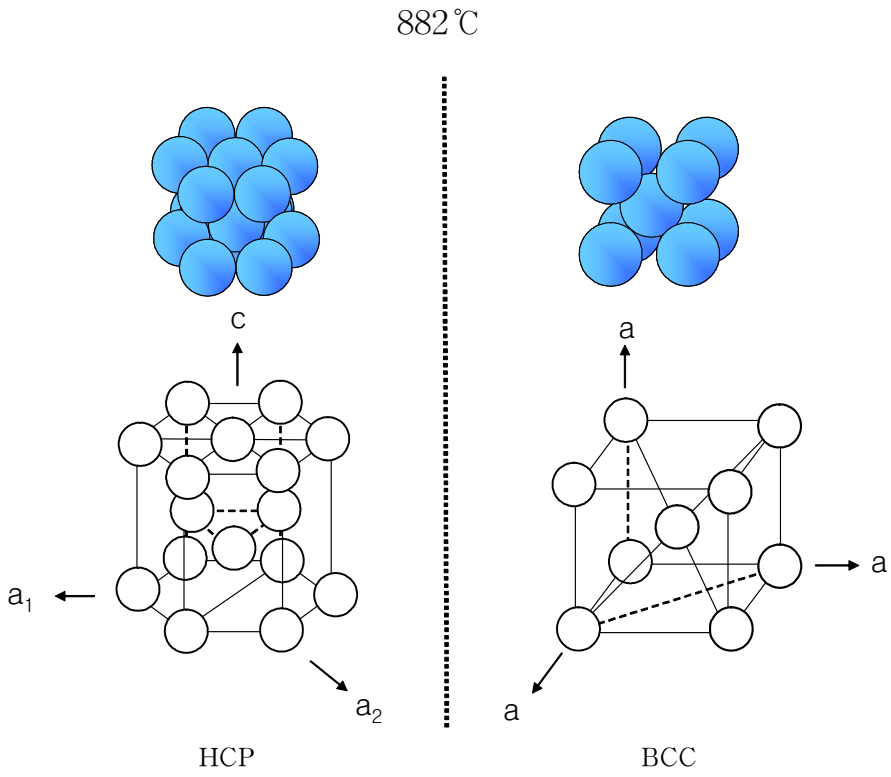
고온에서 안정한 체심입방정 구조의  $\beta$ 상에 제 3의  $\beta$ 안정화 원소를 첨가하여  $\beta$ 변태온도를 낮춤으로써 체심입방정 구조가 상온에서도 안정하게 유지되도록 한 합금이  $\beta$ 합금이다.  $\beta$ 안정화 원소의 양을 많이 첨가하면 공냉에 의해서도 준안정한  $\beta$ 상을 얻을 수 있다. 일정한 범위 내의  $\beta$ 안정화 원소를 첨가할 경우 상온까지 유지되는  $\beta$ 기지는 준안정상이며  $\beta$ 변태 직하의 온도에서 유지시킬 경우  $\alpha$ 상으로 분해된다.

$\beta$ 상 안정화 원소로는  $\beta$ 전율고용형과  $\beta$ 공석형 두 가지가 있다.  $\beta$ 전율고용형에는 Mo, V, Ta 및 Nb 등이 있고 공석형에서는 Cr, Mn, Fe, Si, Co, Ni 및 Cu 등이 있다. 준안정상의  $\beta$ 상이 분해되면 먼저  $\alpha$ 고용체가 생기고 이 화합물에 형태의 공석조직이 생긴다. 이때 Ni이나 Cu 같이 활성도가 큰 공석형성 원소는 빠른 반응을 조장하고 Fe, Mn 등의 지연성 공석형성 원소는 느린 반응을 유도한다.

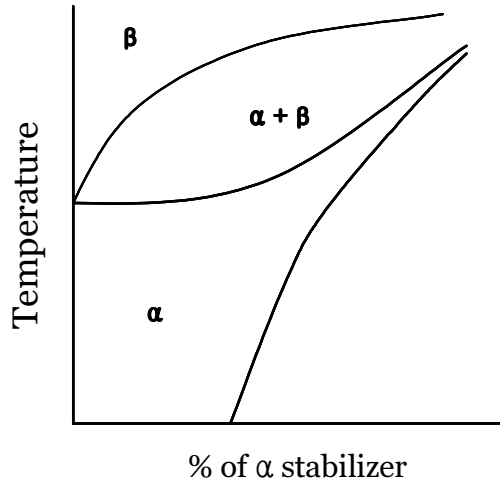
$\beta$ 형 Ti 합금은  $\alpha+\beta$ 형 Ti 합금에 비해 열처리가 쉽고 경화능이 크며 체심입방정 구조에 의한 연신율의 증가 등 많은 이점이 있을 뿐만 아니라 파괴인성에서도 뛰어난 특성을 보인다. 처음으로  $\beta$ 형 Ti 합금은 50년대 중반 Rem Cru Titanium사에서 개발된 Ti-13V-11Cr-3Al으로, 소둔처리 후에도  $\beta$ 상이 쉽게 유지되어 가동이 용이하고 가공 후 다시 시효처리 하여 고강도를 얻을 수 있는 장점이 있다.

*Table 1. Comparison of physical properties of various alloy<sup>13)</sup>.*

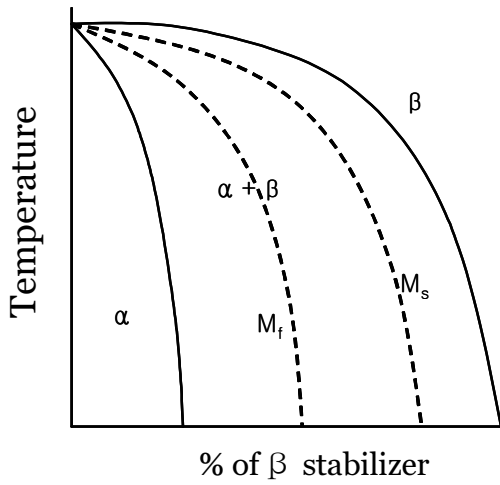
<i>Property</i>	<i>Pure Ti</i>	<i>Ti-alloy Ti-6Al-4V</i>	<i>Zr</i>	<i>Al</i>	<i>Al alloy 75S-T6</i>	<i>Fe</i>	<i>18-8 STS AISI 304</i>	<i>Hastelloy-C</i>	<i>Cu</i>
Melting point (°C)	1668	1540	1650	1852	660	1530	1400~1427	1305	1083
Crystal structure	hcp< 883°C bcc	hcp+bcc <900°C bcc	hcp< 893°C bcc	fcc	fcc	bcc< 830°C fcc	fcc	fcc	fcc
Density (g/cm <sup>3</sup> )	4.51	4.42	6.52	2.70	2.80	7.86	8.03	8.92	8.93
Atomic number	22	-	40	13	-	26	-	-	29
Young's modulus (GPa)	106	113	89	69	71	192	199	204	116
Poisson's Ratio	0.34	0.30~0.33	0.33	0.33	0.33	0.31	0.29	-	0.34
Electric conductivity (Cu comparison,%)	3.1	1.1	3.1	64.0	30.0	18.0	2.4	1.3	100
Thermal conductivity (cal/cm <sup>2</sup> /S/°C/cm)	0.041	0.018	0.040	0.487	0.294	0.145	0.039	0.031	0.923
Coefficient of linear expansion (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> /°C, 0~100°C)	8.4×10 <sup>-6</sup>	8.8×10 <sup>-6</sup>	5.8×10 <sup>-6</sup>	23.0×10 <sup>-6</sup>	23.1×10 <sup>-6</sup>	12.0×10 <sup>-6</sup>	16.5×10 <sup>-6</sup>	11.5×10 <sup>-6</sup>	16.8×10 <sup>-6</sup>
Specific heat (cal/g/°C)	0.12	0.13	0.07	0.21	0.23	0.11	0.12	0.09	0.09



*Fig. 1. Allotropic transformation of titanium<sup>14)</sup>.*



*Fig. 2. Schematic phase diagram of Ti alloy  $\alpha$ -stabilized phases<sup>15)</sup>.*



*Fig. 3. Schematic phase diagram of Ti alloy  $\beta$ -stabilized phases<sup>15)</sup>.*

## 2-4. 내식성에 미치는 합금원소의 영향

Ti, Nb, Zr은 생체분위기내에서 내식성이 우수할 뿐만 아니라 부식 생성물과 섬유세포, 생체액 등과 해로운 반응이 없어 생체 친화성이 우수한 금속 원소로 알려져 있다. Zr은 주기율표상 Ti와 같은 IV족 원소로서 화학적 성질이 비슷하며 강산이나 알칼리, 염수 등에 대한 내식성이 우수하다<sup>16)</sup>. 산소와 친화력이 강하기 때문에 산소 분위기에 노출되면 표면에 산화보호피막이 형성되고 이 보호막이 산과 염수에 대한 강한 내식성을 지니고 있다. Ti 합금에 Zr을 첨가하면 강도는 증가되고<sup>17)</sup> Zr함량이 증가함에 따라 Ti의 용출양이 감소되는 특징을 가진다<sup>18)</sup>.

Nb는  $\beta$ 안정화 원소이며  $\alpha$ 에 대한 Nb의 고용도는 610°C에서 0.4~0.6 wt.%<sup>19)</sup>로 고용도 이하로 첨가되면 열처리에 크게 영향을 받지 않고 내식성을 향상시키고 고용강화로 인하여 강도 및 크립저항성을 향상시킨다<sup>20)</sup>. 또한 Nb고용도 이상으로 첨가되면 고용되지 않은 Nb는 대부분 석출되기 때문에 석출강화에 의한 강도증가는 발생시킬 수 있지만 석출물에 의한 내식성이 저하될 수도 있다.

## 제 3절 Ti 합금을 이용한 생체재료

### 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 있는 문제점이 있다. 인공 조직으로 대체할 경우도 마찬가지로 생체 거부반응이나 삽입된 임플란트의

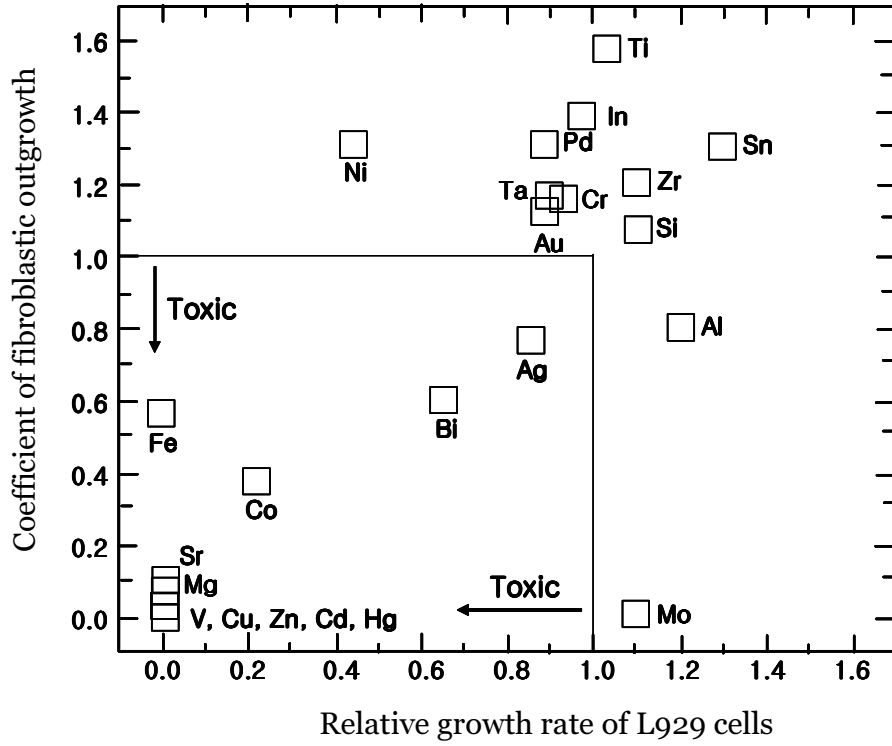
부식 및 마모, 발암 가능성 등의 많은 문제점이 따른다. 생체 기관을 인공적으로 대체하기 위한 생체용 재료의 연구는 고분자, 세라믹, 금속재료 등 거의 모든 재료 분야에서 다양하게 연구 개발되고 있으며, 특히 금속재료의 경우는 높은 하중이나 고강도가 요구되는 치아, 관절, 그리고 선재, 판, 스크루와 같은 골절된 뼈의 접합 재료 등으로 널리 사용되고 있다

### 3-2. 생체용 금속재료의 필요조건

생체용 금속재료는 생체조직과 직접 접촉하여 이용되는 금속으로 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 우수하여 생체 조직에 나쁜 영향을 미쳐 생체에서 거부되는 일이 없어야 하며 장기간 동안 생체조직 내에서 충분한 강도와 안정성을 유지하여야 한다.

### 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 않아야 하며, 생체적합성으로는 이식체가 기계적, 생화학적으로 주위 조직과 용화를 이뤄야한다. Fig. 4는 금속의 생체안정성을 나타낸 것으로 세포 배양시험에서 Ti, Zr, Ta, Sn 및 Pd 등은 생체적합성이 우수하고 Fe, Cp 및 V 등은 독성을 나타낸 것으로 보고되었다<sup>21)</sup>.



*Fig. 4. Biological safety of metals<sup>21)</sup>.*



## 제 4절 $TiN$ , $ZrN$ 및 $HA$ 의 물성과 구조

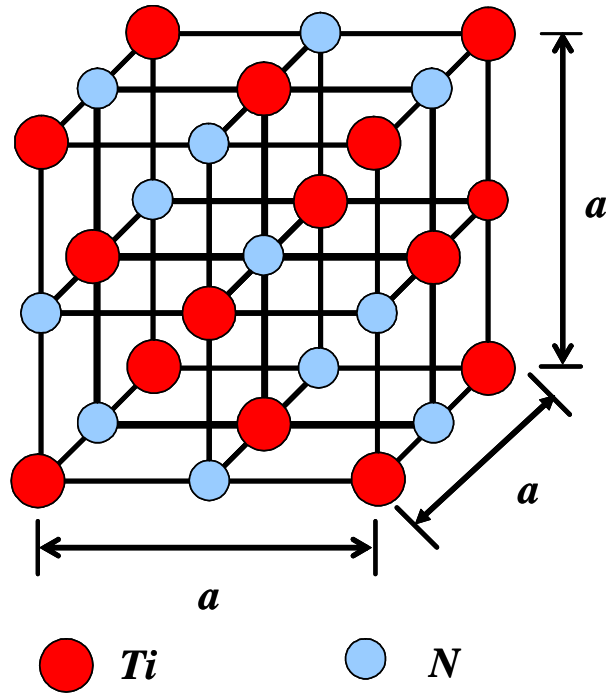
### 4-1. RF-magnetron sputtering의 원리

이 장치는 DC 스퍼터링 장치와 비슷하지만 음극에는 영구 자석이 장착되어 target 표면과 평행한 방향으로 자장을 인가해 주는데 이러한 영구 자석이 장착되어 있는 target을 magnetron target이라고 한다. 자장이 target 표면과 평행하기 때문에 전장에 대해서는 수직하다. 따라서 전자는 Lorentz의 힘을 받아 선회 운동을 하며 가속되기 때문에 나선 운동을 한다. 이는 target 근처에서 전자가 벗어나지 못하게 하고 계속 그 주변을 선회하도록 하기 때문에 플라즈마가 target의 매우 가까운 곳에 유지되어 근처 지역에서 플라즈마 밀도가 높아지게 되므로 이온환율이 증가한다. 이온이 많이 생겨 discharge 전류가 증가하고 스퍼터 속도가 향상된다. 따라서 기판에 대한 전자의 충돌이 줄어들고 증착속도가 향상된다.

반응성 스퍼터링은 금속 target을 이용하여 스퍼터링 할 때 불활성 가스와 동시에 반응성 가스를 흘려줌으로써 화합물 박막을 형성하는데 주로 사용된다. 어떤 물질이든지 반응성 스퍼터링 동안 박막은 반응성 가스의 입자가 금속 박막에 섞여 있는 고용체 합금이거나 화합물 이거나 또는 이들 둘의 혼합물 형태로 형성된다.

### 4-2. $TiN$ 의 물성과 구조

$TiN$ 의 일반적인 특성은  $TiN$ 은 Fig. 5와 같이 모두 8개의 원자가 단위 격자를 형성하는 NaCl형의 면심입방정(face centered cubic)<sup>22)</sup>를 이루며 Ti와 결합하는 N은 공유결합형태의 금속-비금속 혼성 결합을 이루고 있어 높은 경도값과 취성을 가진다고 보고되어 있다.  $TiN$ 은 N의 조성비에 따라 넓은 범위에서 화합물을 형성하며 그 조성비에 따라 격자 상수 및 경도값이 크게 달라진다.  $TiN$ 화합물에서는 많은 공격자점(vacancy)이 존재하여 N/Ti의 비가 0.5~1사이의 값을 가지는데 N/Ti의 비가 증가할수록 경도는 증가하며  $TiN_{1.0}$ 일 때 최고의 경도를 가진다.



*Fig. 5. Crystal structure of  $\text{TiN}^{18)}$ .*

#### 4-3. ZrN의 물성과 구조

ZrN은 Fig. 6과 같이 TiN과 같은 금속질화물으로써 면심입방정형의 질화물을 형성한다<sup>23)</sup>. 이 금속질화물의 일반적인 금속의 특성을 띠고, 매우 높은 경도와 고용점, 우수한 내식성, 그리고 낮은 온도에서 초전도성을 가지는 특징이 있다. 이러한 전이금속 질화물들은 내마모성 코팅, 절삭공구의 초경코팅, 금색의 장식용 코팅 등에 쓰인다.

#### 4-4. Hydroxyapatite(HA)의 물성과 구조

HA는 화학적 구성과 결정체로서의 구조면에서 인간의 경조직과 유사성 때문에 골 및 치아의 대체 물질로서 광범위하게 연구되고 있으면 훌륭한 생체적합성이 입증되어있다. HA는 연조직과 골과의 상호작용을 보이고 생체적합성과 염증반응이 없는 것으로 조사되었다. HA는 생체적합성, 생활성, 골전도성 및 뼈와 직접적인 결합 등의 생체재료로서 우수한 성질을 가지고 있다.

HA의 화학식은  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 로 뼈를 구성하는 성분과 가장 유사한 조성을 가지고 있다. Fig. 7과 같이 HA의 격자 상수는 a축은 0.95nm이고 c축은 0.68 nm로 육방정(hexagonal)형태를 하고 있다<sup>24)</sup>. 단위격자는 10개의 Ca, 6개의  $\text{PO}_4$ , 그리고 2개의 OH 그룹을 가지고 있고 c축을 따라 정렬하는 있는 구조를 하고 있다. 칼슘 포스페이트 세라믹은 Ca/P 비, 산도와 용해도 사이에 밀접한 관계가 있다. Ca/P 비가 낮아지면 산도와 용해도가 증가하게 된다. Ca/P 비가 1이하이며, 산도와 용해도는 매우 높아진다. 산도와 용해도가 감소하게 되면 Ca/P 비는 1.67에 가까워진다. Ca/P 비에 따라서 여러 형태의 칼슘 포스페이트가 존재한다.

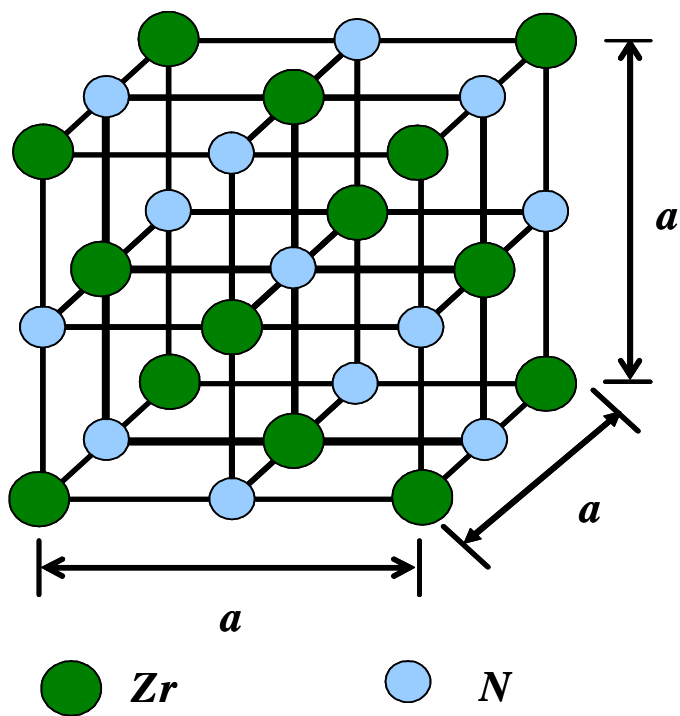
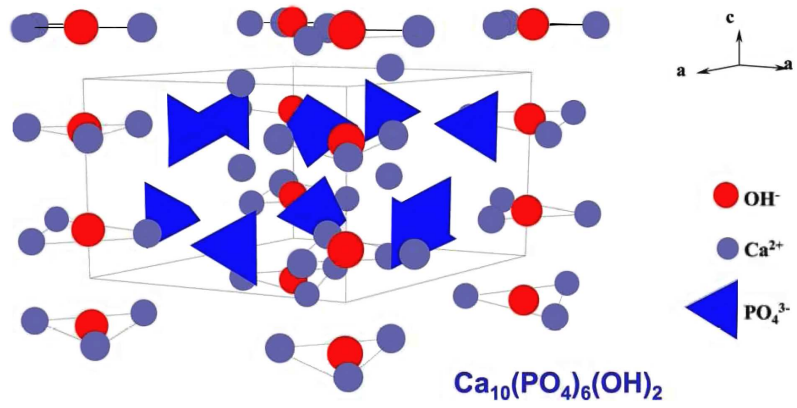


Fig. 6. Crystal structure of  $ZrN^{23)}$ .



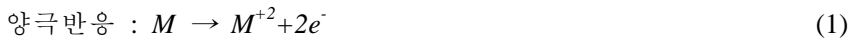
*Fig. 7. Crystal structure of hydroxyapatite<sup>24)</sup>.*

## 제 5절 전기화학적 부식

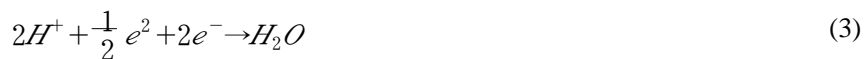
### 5-1. 금속의 전기화학적 반응

부식이란 액체용액에 의해 퇴보되는 현상으로 주위 환경과의 전기화학적 또는 화학적 반응에 의해 금속에 가해지는 파괴적인 공격이다. 금속재료를 수용액 중에 넣으면 금속표면의 불균일성 때문에 양극부위와 음극부위가 형성되어 국부전지작용에 의해 부식이 진행된다. Fig. 8과 같이 양극부에서는 금속이 이온으로 용출되고, 음극부에서는 전자를 받아 수소발생반응(또는 산소환원반응)<sup>25)</sup>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.



그러나 용액 중에 용존산소가 존재하면 음극반응으로



로 되는 산소 환원반응이 일어난다. 탈기한 알카리용액 중에서는



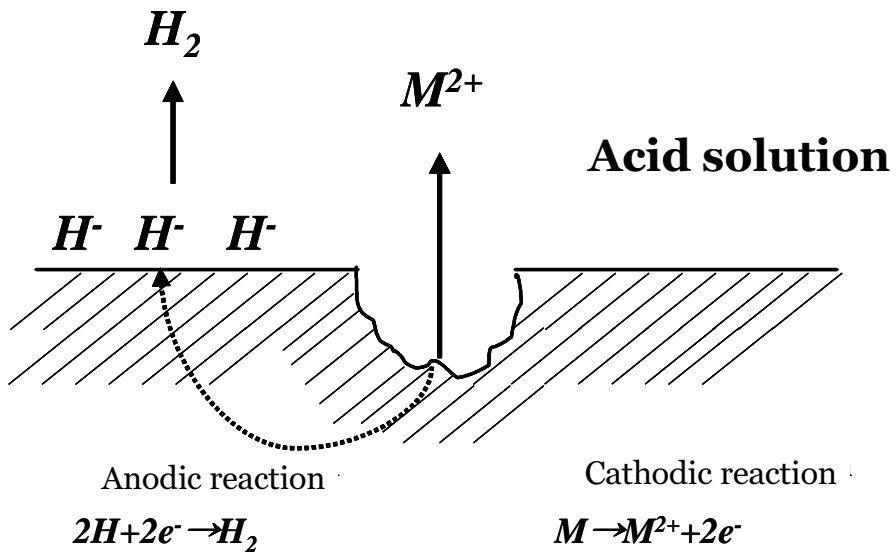
로 되는 반응이 일어나며, 용존산소를 함유하는 알카리용액 중에서는



와 같은 반응이 일어난다.

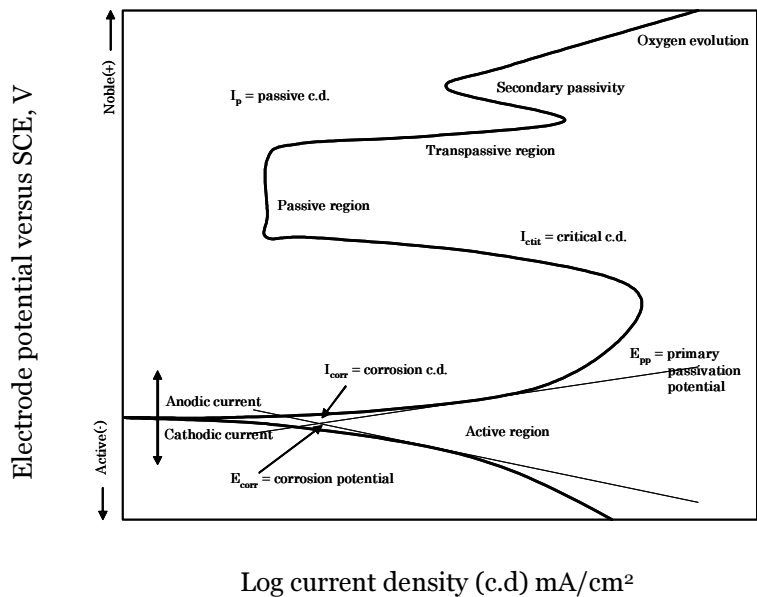
동전위분극시험은 내식성을 측정하는 방법은 합금의 중량감소를 측정하거나 전해질에 의해 녹아있는 금속이온의 양을 측정하는 방법들이 있지만 장시간의 실험기간이 필요하다. 하지만 전기화학적 방법을 이용한다면 단시간에 금속의 부식특성을 정확하게 측정할 수 있는 특징을 가지고 있다.

Fig. 9는 부동태금속의 양극분극곡선을 나타내고 있으며 부식속도의 관점에서 볼 때 금속의 부동태화는 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내는 분극곡선으로 알 수 있다<sup>26)</sup>. 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  $I_p$ 인 낮은 값으로 나타난다. 부동태 통과구역 이하에서는 전위가 증가되더라도 부동태구역에서 전류밀도는  $I_p$ 로 유지되지만 그 이상으로 전위가 증가하면 부동태피막의 파괴로 금속이 다시 활성화되어 전류밀도가 증가하게 된다.



*Fig. 8. Corrosion reaction of metal in acid solution<sup>25)</sup>.*





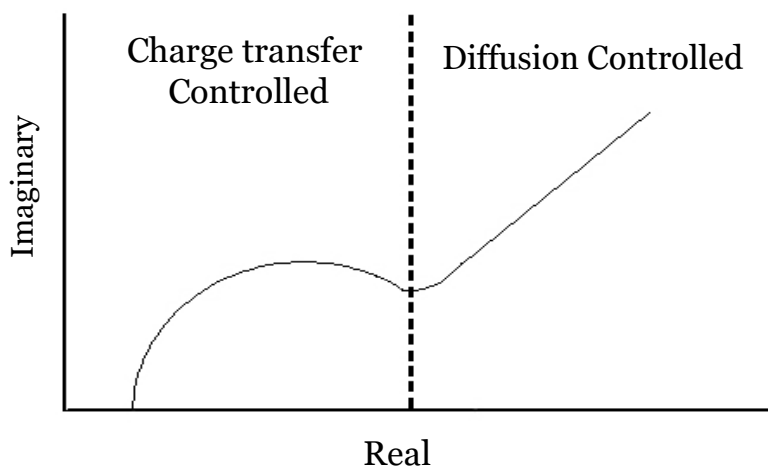
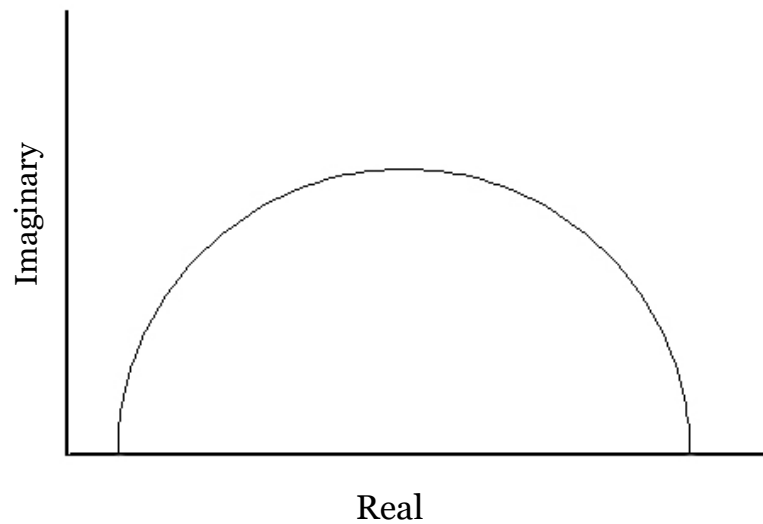
*Fig. 9. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior<sup>26)</sup>.*

## 5-2. A.C. 임피던스

A.C. 임피던스 측정은 직류대신 작은 진폭 및 주파수를 가진 교류를 작업 전극에 가해 실수부와 허수부의 임피던스 값을 얻는 방법으로 기존의 직류 분극법으로는 접근하기가 곤란한 유기도장(organic coating)된 시편의 부식거동, 전극과 용액계면 반응해석 등에 응용되고 있다.

금속이 수용액 내에 존재할 때 금속표면과 수용액의 계면에서 생기는 전기 이중층 용량  $C_d$ 와 활성화분극에 필요한 전하이동저항성분(charge transfer resistance :  $R_{ct}$ )와 확산임피던스(Diffusion impedance :  $Z_d$ )가 조합된 등가회로를 구성할 수 있다. 이러한 등가회로를 주파수의 변화에 따라 복소평면에 도시한 것을 Nyquist plot이라 하며 A.C. 임피던스 측정결과 해석에 가장 보편적인 방법으로 사용하고 있다. 전극계면에서의 반응율속 단계가 활성화 분극에 의해 지배되는 경우 A.C. 임피던스 궤적은  $C_d$ 와  $R_{ct}$ 에 의한 한 개의 반원궤적을 그린다. 반응율속이 확산제어에 의한 경우 A.C. 임피던스 궤적은  $45^\circ$ 의 직선궤적을 갖는 Warburg 임피던스가 관찰된다. 전극 계면에서의 반응이 활성화분극과 확산반응이 공존할 경우, Nyquist plot은 각각의 특성이 동시에 표현되는 한 개의 반원궤적과 직선궤적으로 나타나게 된다.

Fig. 10은 Kendig<sup>27)</sup> 등이 제안한 전극용액 계면에서 피막층이 존재할 경우와 존재하지 않을 경우의 Nyquist plot을 나타낸다. 피막층이 존재할지 않을 경우는 용액자체 저항( $R_s$ ), 전극용액 계면 간에 존재하는 정전용량성분(Double layer capacitance :  $C_{dl}$ )과 전하이동저항성분이 병렬로 연결된 등가회로로 제시되며 복소평면에 도식화하면 1개의 반원이 관찰된다. 피막층이 존재할 경우는 피막층에 의한 정전용량성분(Coating layer capacitance :  $C_{cc}$ ), 피막저항(coating layer resistance :  $R_c$ )과 피막층을 투과하는 부식인자의 확산임피던스가 전극 용액 계면에서 구성된 등가회로와 병렬로 연결된 등가회로 모형으로 제시된다.



*Fig. 10. Nyquist plots according to various reaction type<sup>27)</sup>.*

## 제 3 장 실험 방법

### 제 1절 시료준비

본 실험에 사용한 Cp-Ti(G&S TITANIUM, Grade. 4, USA)와 Ti-6Al-4V(FORT WAYNE METAL, USA)를 준비하였다. Ti-13Nb-13Zr합금은 Cp-Ti에 13 wt.% Nb(Kurt J. Lesker company, 99.7% pure, USA)과 13 wt.% Zr(Kurt J. Lesker company, 99.95% pure, USA)은 고순도의 펠렛(pellet)을 사용하였다.

### 제 2절 합금 제조

Ti-13Nb-13Zr 합금은 진공 아크 용해로를 이용하여 제조하였으며, Nb와 Zr의 조성을 각각 13 wt.%로 칭량하여 수냉동(Cu) 하스(hearth)에 장입하였다.  $10^{-3}$  torr의 진공분위기, 정제된 아르곤 가스를 챔버에 충전하고, 다시 진공을 유지하는 방법으로 챔버 내의 분위기를 조정 하였다. 또한 챔버 내에 존재하는 산소로 의한 합금의 산화를 최소화하기 위하여 합금 용해시 시료를 용해하기 전에 스폰지 상 Ti를 용해하여 잔존하는 산소량을 제거 하였다. 그 후 합금의 균질한 용해를 위하여 텅스텐(W) 전극봉을 이용하여 시편을 6회 반복하여 용해하고 용해 전과 후의 중량차가 거의 없는(weight loss 0.1% 이하) 시편만을 선택하여 실험을 수행하였다. 제조된 Ti 합금은 EDX분석을 통해 화학적 성분비 분석 결과, 특정 성분의 손실이 거의 없는 것으로 나타났다. 제조된 시편은 전기로(Model KDF-S70. DENKEN, JAPAN)를 이용하여 상승시간을 25분으로 하고 1050°C에서 30분 동안 유지한 후 Ar분위기에서 24시간동안 열처리하고 공냉시켰다.

### 제 3절 $TiN$ , $ZrN$ 및 HA 코팅

타겟으로는 Ti(99.998%, Williams Advanced Materials, USA), Zr(99.999%, Williams Advanced Materials, USA) 및 HA 소결체(99.99%)를 사용하였다. HA 타

겟 제작은 약 75~105  $\mu\text{m}$ 의 치아회분말을 1350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간동안 소성한 후 직경 50 mm로 하였다. 제작된 HA타겟은 30분 동안 초음파 세척하였고 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 26시간동안 건조하여 사용하였다.

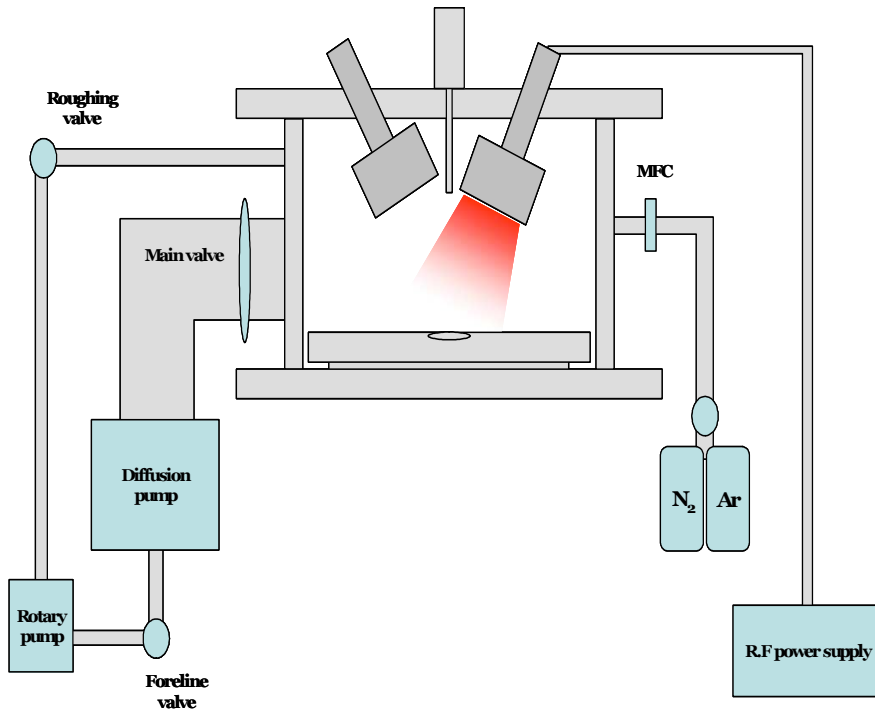
TiN, ZrN 및 HA 코팅은 RF-magnetron sputtering 장비를 사용하여 코팅하였으며 그 개략적인 구조는 Fig. 11에 나타내었다. 코팅막을 만들기 위해서 초고순도  $\text{N}_2$ 와 Ar 이 사용되었고 초기 진공은 로타리 펌프를 사용하여  $10^{-3}$  mTorr까지 진공도를 유지한 후, 확산 펌프를 사용하여  $10^{-6}$  mTorr까지 진공도를 떨어뜨렸다. 이때 진공도는 페닝 게이지를 사용하여 진공도를 확인하였으며 기판의 온도는 TiN과 ZrN을 코팅 때 100 $^{\circ}\text{C}$ 로 하였다. RF 파워는 100 W로 하였고 고순도  $\text{N}_2$ 와 Ar의 혼합가스의 유량을 40 sccm이 되도록 고정하여 코팅하였다.

HA를 코팅하는 경우에는 초고순도 Ar을 사용하여 총 유량을 40 sccm으로 고정하였고 기판온도는 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하여 RF 파워를 40 W로 하여 코팅하였다. 코팅조건은 Table 3에 요약하여 나타내었다.

#### 제 4절 합금의 미세조직 관찰

p미세조직 관찰을 위한 시편은 고속 다이아몬드 정밀절단기를 이용하여 적당한 크기로 절단한 후 2000 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최종적으로 0.3  $\mu\text{m}$  알루미나 분말로 마무리 한 후 초음파 세척을 하였다. 준비한 시편은 2 ml HF + 3 ml HCl + 5 ml  $\text{HNO}_3$  + 190 ml  $\text{H}_2\text{O}$  Keller's 용액으로 에칭한 후 OM과 FE-SEM을 이용하여 기지조직을 관찰하였으며 각 시료에 성분변화를 확인하기 위하여 EDX분석을 하였다.

결정구조는 X-선 회절분석기를 사용하였으며 스캔범위는 20~80도의  $2\theta$ 구간을 분석하였다. 분석에 이용한 장비는 X'pert PRO MPD(PANalytical, Netherlands)를 이용하였다.



*Fig. 11. Schematic diagram of RF-magnetron sputtering system.*

*Table 2. Deposition condition of TiN, ZrN and HA film on the Ti alloys.*

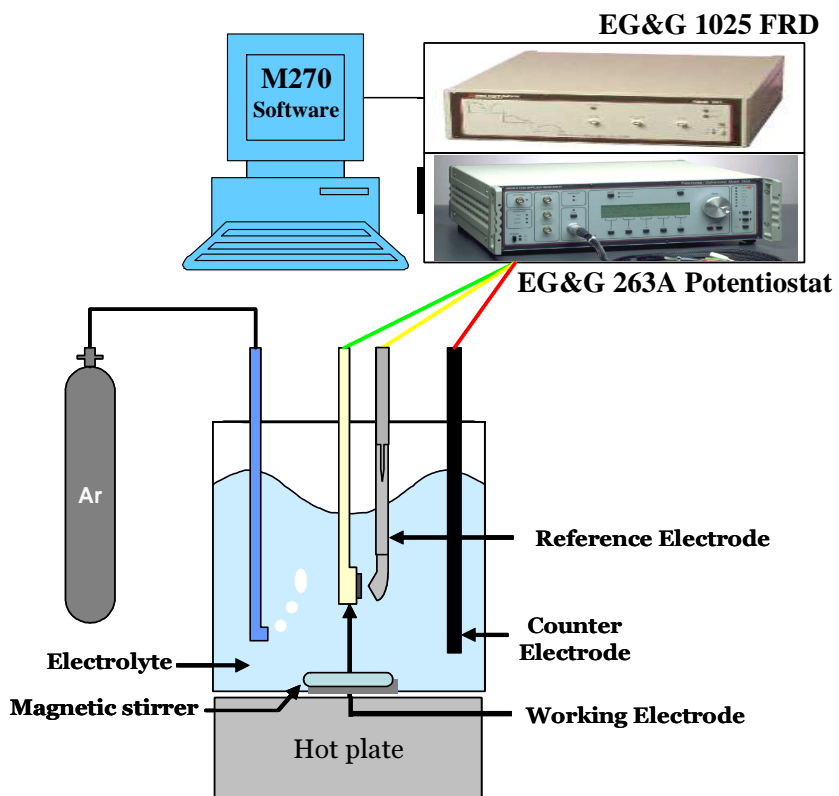
<i>Coating condition</i>	<i>TiN film</i>	<i>ZrN film</i>	<i>HA film</i>
Target	Ti(99.998%)	Zr(99.999%)	HA(99.99%)
Base Pressure	$10^{-6}$ mTorr	$10^{-6}$ mTorr	$10^{-6}$ mTorr
Working Pressure	$10^{-3}$ mTorr	$10^{-3}$ mTorr	$10^{-3}$ mTorr
Gas	N <sub>2</sub> (35 sccm)/ Ar(5 sccm)	N <sub>2</sub> (35 sccm)/ Ar(5 sccm)	Ar(40 sccm)
Operation Temperature	100°C	100°C	25°C
Pre-sputtering	20 min	20 min	20 min
Deposition Time	40 min	40 min	4 hrs
Power Supply	100 W	100 W	40 W

## 제 5절 전기화학적 부식

### 5-1. 동전위시험(*potentiodynamic test*)

실험 합금의 부식 특성을 전기 화학적 방법을 통해 정량적으로 평가하기 위해 동전위시험을 행하였다. 시편을 SiC 연마지로 1200 grit까지 습식 연마한 후,  $Al_2O_3$  분말을 이용하여 1.0 ~ 0.3  $\mu m$ 까지 연마한 후 분극거동을 확인하기 위하여 0.9% NaCl 전해액에서 1.66 mV/sec의 주사 속도로 동전위 분극시험을 실시하였으며 시험에 사용된 장비는 소프트웨어(Princeton 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 작업전극은 시편을, 보조전극은 고밀도 탄소 전극을 사용했고, 기준전극은 포화감홍전극 (saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. -500 mV의 음극 전류 하에서 10분 간 인위적으로 환원을 시키는 동시에 Ar 가스를 주입하여 교반함으로써 시편 표면의 불순물, 산화물 및 용존산소를 제거하였다. Fig. 12는 전기화학적 시험에 사용된 장비의 개략적인 그림이다.





*Fig. 12. Schematic diagram of corrosion apparatus.*

### 5-2. A.C. 임피던스 측정(A.C. impedance test)

교류 임피던스 측정 실험은 동전위 분극실험과 같은  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 0.9% NaCl 전해액에서 측정하였다. 임피던스 측정 장치 또한 Potentiostat/Galvanostat(EG&G, Model 263A, USA)를 분석 장치인 frequency response detector (model 1025, EG & G, USA)와 연결하여 사용하였으며, 측정방식은 3전극 식으로 KCl을 비교전극, 고밀도 탄소봉은 카운터 전극, 시편을 작업전극으로 하여 측정하였다. 측정에 사용한 주파수 영역은 10 mHz ~ 100 kHz까지의 범위로 하여 조사하였다(Table 3).

*Table 3. The condition of electrochemical corrosion test.*

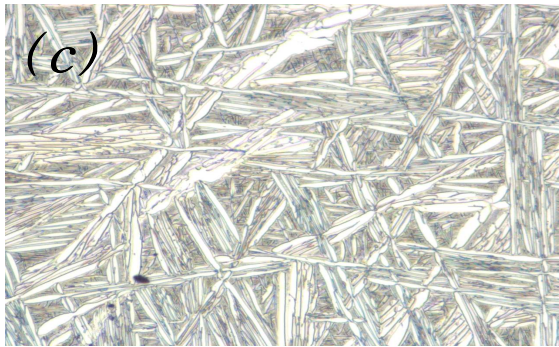
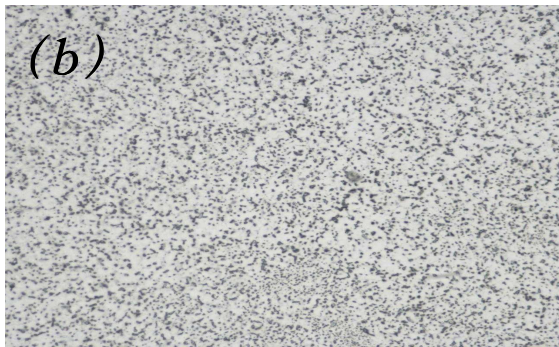
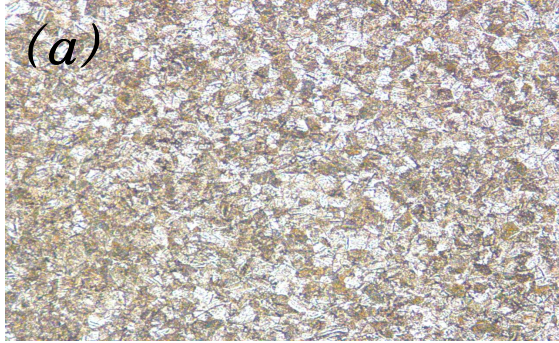
	<i>Potentiodynamic test</i>	<i>A.C. impedance</i>
<i>Electrolyte</i>	0.9% NaCl	0.9% NaCl
<i>Working electrode</i>	Sample	Sample
<i>Counter electrode</i>	High dense carbon	High dense carbon
<i>Reference electrode</i>	SCE	SCE
<i>Scan rate</i>	1.66 mV/s	—
<i>Temperature</i>	36.5±1 °C	36.5±1 °C
<i>Frequency range</i>	—	100 kHz ~ 10 mHz
<i>A.C amplitude</i>	—	10 mV
<i>Point</i>	—	5 point/decade

## 제 4장. 실험 결과 및 고찰

### 제 1절. 미세조직 관찰

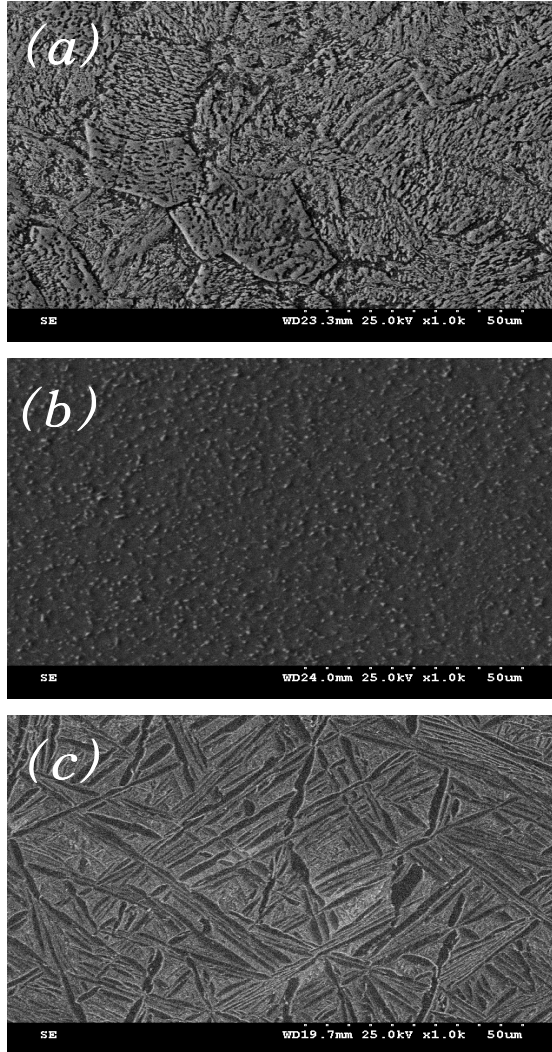
Fig. 13은 Ti 합금의 미세조직을 광학현미경으로 촬영한 사진으로 (a)는 Cp-Ti, (b)는 Ti-6Al-4V, (c)는 Ti-13Nb-13Zr 합금을 보여주고 있다. (a)는 Cp-Ti의 시편으로 등축형의  $\alpha$ 상을 관찰 할 수 있으며, (b)는 Ti-6Al-4V 합금의 것으로 미세 등축정의 구조를 보여주고 있었다. (c)는 Ti-13Nb-13Zr 합금의 경우로 마르텐사이트 구조를 나타내고 있으며 Fig. 14의 주사전자현미경에서도 이를 확인할 수 있다. EDX 분석의 결과로 Ti-13Nb-13Zr 합금의 성분을 분석한 결과, Ti, Nb 및 Zr의 피크가 주를 이루고 있어 합금이 잘 이루어 졌음을 확인할 수 있었다.

Fig. 16은 Cp-Ti, Ti-6Al-4V 및 Ti-13Nb-13Zr의 X-선 회절 피크(PCPDWIN, JCPDS-ICDD)를 나타낸 그림이다. Cp-Ti는  $\alpha$ 상을 가지는 hcp 구조를 가지고 있었고<sup>28)</sup> X-선 회절시험 결과 hcp 구조를 가지고 있는 (101) 및 (103)면을 나타내고 있으므로 Cp-Ti가  $\alpha$ 형 Ti합금인 것을 확인할 수 있었다. Ti-6Al-4V합금은 대표적인  $\alpha+\beta$ 형 Ti 합금으로<sup>29)</sup>  $\alpha'$ (hcp like)상<sup>30)</sup>을 갖는 구조를 갖는 것을 알 수 있는데 주 피크를 보면  $\alpha$ 상인(101)면이 주방위를 이루고 있음을 알 수 있으며  $\beta$ 상의 피크인 (110)면이 나타남으로  $\alpha+\beta$ 형 Ti 합금으로 생각할 수도 있다. Ti-13Nb-13Zr 합금을 1040°C에서 24시간동안 균질화처리하면 near  $\beta$ 형 Ti합금으로  $\beta$ 상 피크인 (110)의 피크와  $\alpha$ 상의 피크인 (101)면의 피크가 관찰되었고 Cp-Ti에서 나타난  $\alpha$ 상의 피크가 소멸되는 것을 알 수 있었다. 따라서 Fig. 14의 미세조직에서 관찰된 미세조직이 near  $\beta$ 상임을 확인 할 수 있었고 이는  $\beta$ 안정화원소인 Nb의 첨가와 관련이 있는 것으로 사료된다.

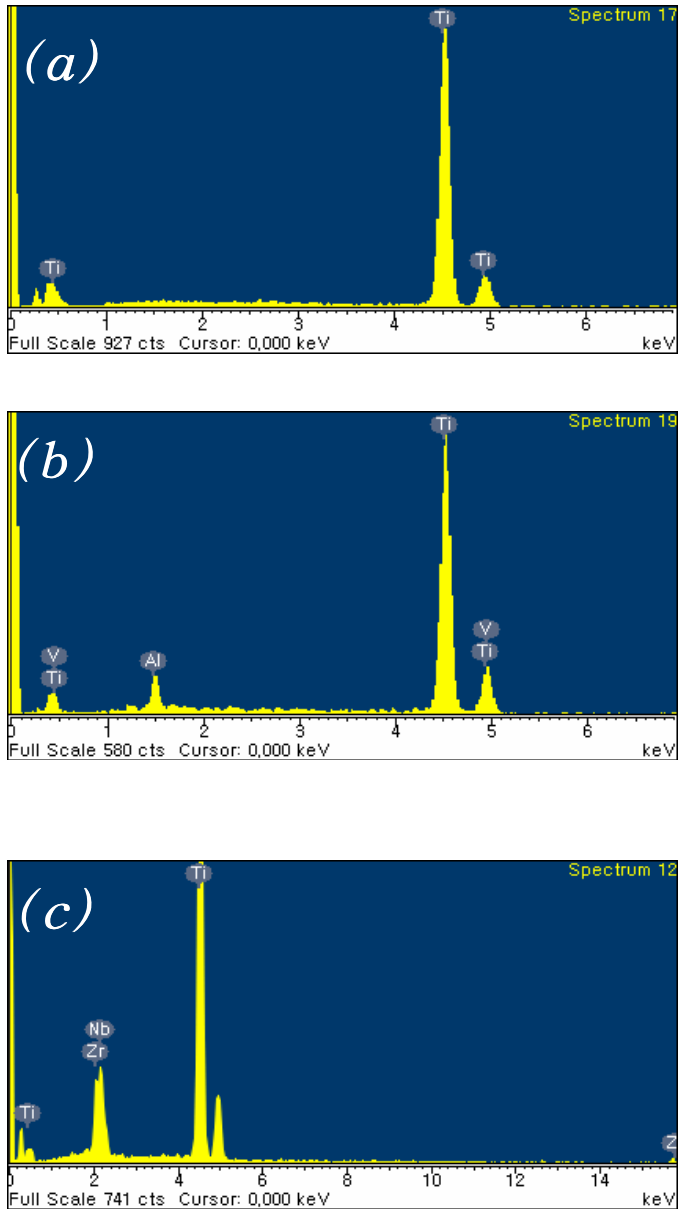


*Fig. 13. OM micrographs of Ti alloy after homogenization treatment at 1050°C for 24hrs.*

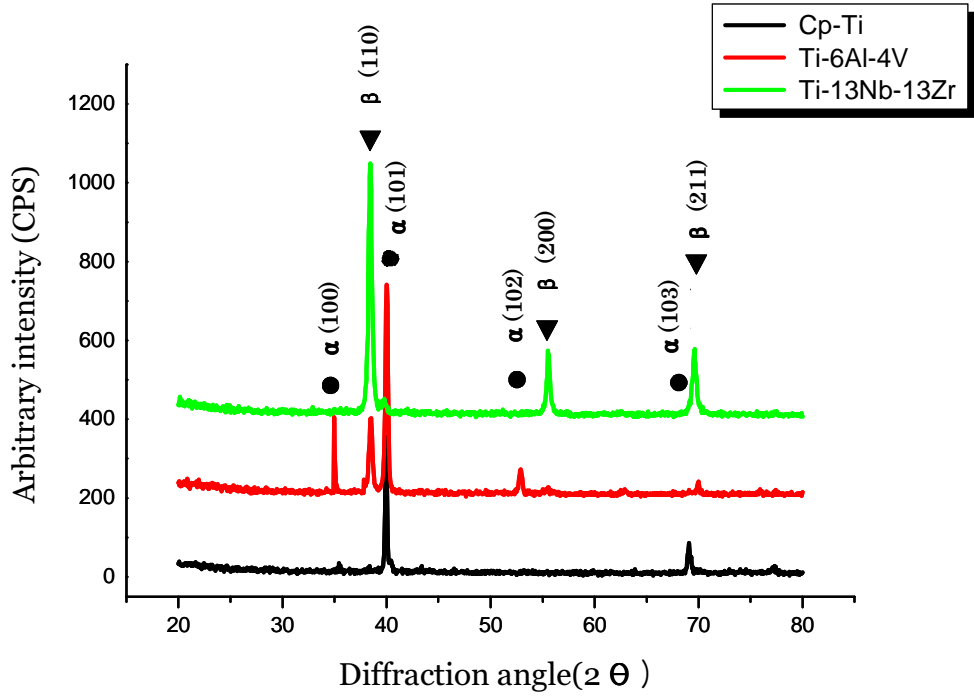
*(a) Cp-Ti (b) Ti-6Al-4V (c) Ti-13Nb-13Zr*



*Fig. 14. FE-SEM micrographs of Ti alloy after homogenization treatment at 1050°C for 24hrs. (a) Cp-Ti (b) Ti-6Al-4V (c) Ti-13Nb-13Zr*



*Fig. 15. EDX peaks showing the surface of Ti alloys.  
 (a) Cp-Ti (b) Ti-6Al-4V (c) Ti-13Nb-13Zr*



*Fig. 16. X-ray diffraction pattern of Cp-Ti, Ti-6Al-4V, and Ti-13Nb-13Zr alloys.*



## 제 2절 Ti 합금의 부식특성

Fig. 17은 Cp-Ti, Ti-6Al-4V 및 Ti-13Nb-13Zr 합금을  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 0.9% NaCl 용액에서 양극 분극 곡선을 나타낸 것이다.

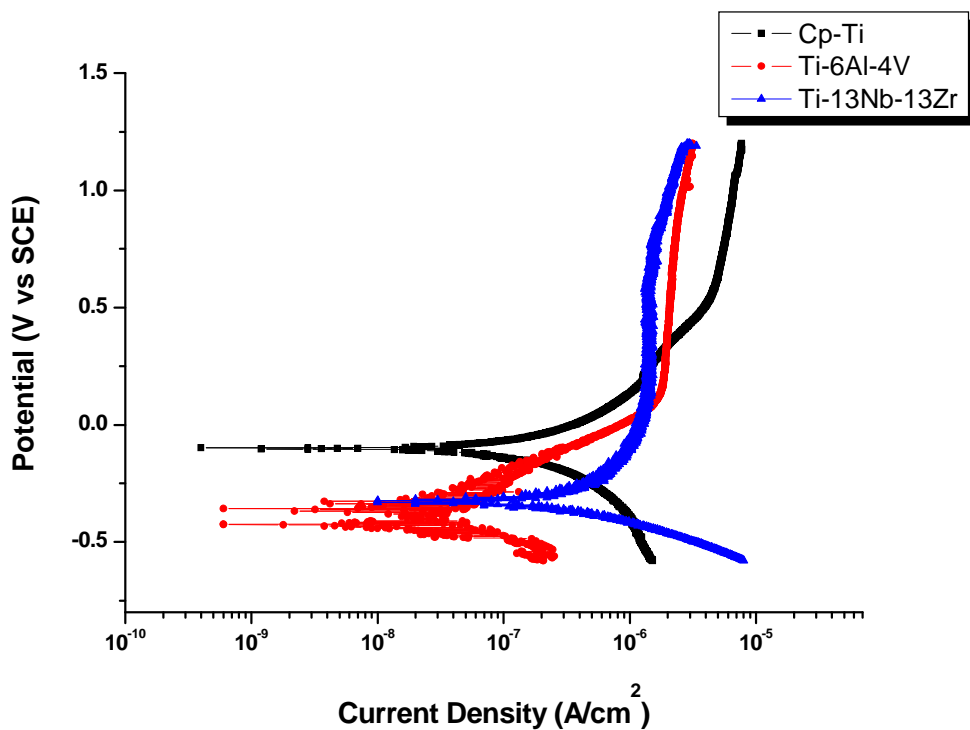
부식전위는 Cp-Ti 합금에서 -101 mV, Ti-6Al-4V는 -417 mV, Ti-13Nb-13Zr 합금은 -328 mV의 값을 나타내고 부식전류밀도는 Cp-Ti 경우  $1.82 \times 10^{-1} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , Ti-6Al-4V 합금은  $1.42 \times 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , Ti-13Nb-13Zr 합금의 경우는  $3.71 \times 10^{-1} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 값을 나타내었다.

Ti-6Al-4V 합금과 Ti-13Nb-13Zr 합금의 경우 시편간의 뚜렷한 차이점을 찾을 수가 없었으나 Cp-Ti의 경우 부식 전위가 높고 낮은 전류밀도를 나타내 부식 특성이 좋은 것을 확인 할 수 있다. 350 mV로 전위를 고정해서 보면 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금이라 비교하여 Ti-13Nb-13Zr 합금이 전류 밀도를 가진 것을 확인할 수 있었는데 이러한 결과는 Ti-13Nb-13Zr 합금의 경우 부동태 영역이 Cp-Ti 및 Ti-6Al-4V 합금보다 넓게 형성되기 때문이라고 사료된다. 이것은 Ti 합금에 Nb와 Zr이 첨가되었을 때 우수한 내식성을 가지기 때문이다<sup>31)</sup>. 즉 Nb와 Zr이 Al과 V보다 합금 표면에서 용출이 덜 되며 상온의 공기 중에서 생성된 조밀한  $\text{TiO}_2$ 를 형성하여 합금 표면에서 우수한 보호 작용을 하기 때문이다<sup>32)</sup>. 특히 Zr의 경우 표면에 안정한 산화막<sup>33)</sup>을 형성하여 Ti와의 결합강도를 증가시키는<sup>34)</sup> 원소이기 때문으로 생각된다. 이들 양극 분극곡선으로부터 알 수 있듯이 전체적으로 Cp-Ti, Ti-6Al-4V 및 Ti-13Nb-13Zr 합금은 1300 mV의 전위에서도 부동태 파괴가 나타나지 않아 안정된 부동태피막이 형성된 다는 것을 알 수 있다. 이는 Ti 합금의 표면에 생성되는 산화물인  $\text{TiO}_2$ 와 같은 안정한 부동태 영향이라고 생각된다.

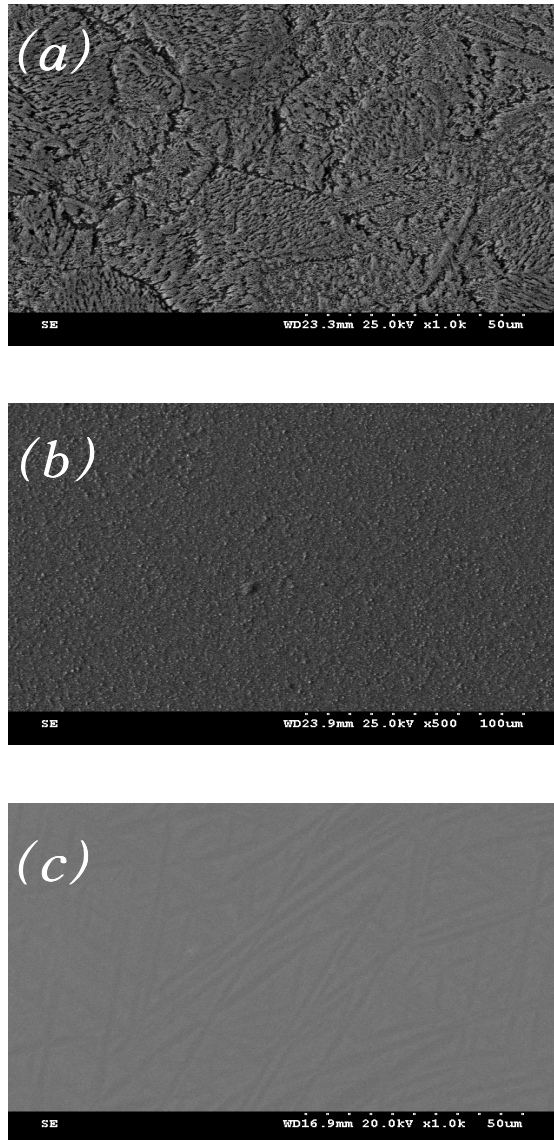
따라서 Ti-13Nb-13Zr 합금의 경우 전위가 증가함에 따라 낮은 전류밀도를 보여 내식성이 우수하게 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 18은 Cp-Ti, Ti-6Al-4V 및 Ti-13Nb-13Zr 합금을  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ , 0.9% NaCl 용액에서 동전위 분극실험 후, 부식표면을 전자현미경을 사용하여 관찰한 조직 사진을 나타낸 것이다. Fig.18의 (a), (b) 및 (c)의 사진으로 Cp-Ti는 조직을 따라 부식

된 형태를 보이거나 Ti-6Al-4V와 Ti-13Nb-13Zr 합금에서는 부식이 거의 보이지 않고 있는데 이는 양극분극 곡선에서 관찰 할 수 있듯이 높은 전위에서 부동태 구역이 발생함에 따라서 공식과 같은 부식이 발생하지 않음을 관찰할 수 있는데 이는 Fig. 17의 양극분극곡선과 일치함을 보였다.



*Fig. 17. Potentiodynamic polarization curves of Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.*



*Fig. 18. FE-SEM showing the corrosion surface of Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ .  
(a) Cp-Ti (b) Ti-6Al-4V (c) Ti-13Nb-13Zr*

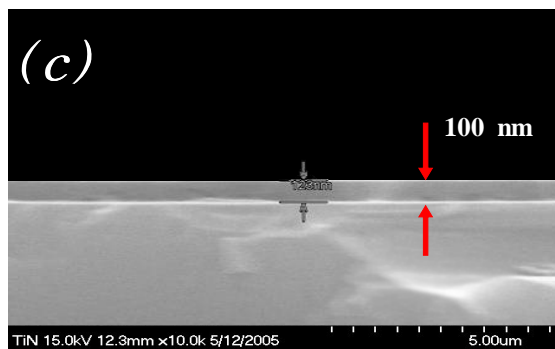
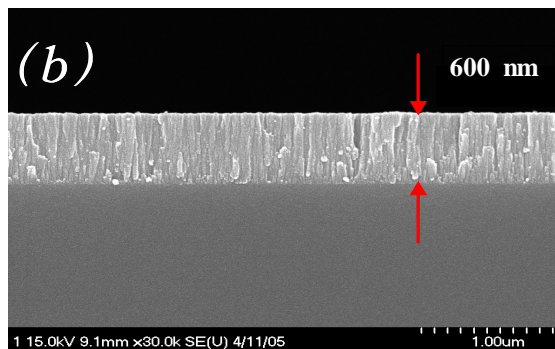
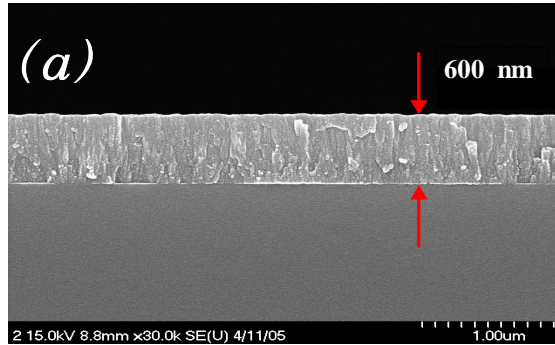
### 제 3절 TiN, ZrN 및 HA 코팅표면과 층

Fig. 19는 표면에 RF-magnetron sputtering법을 이용하여 TiN, ZrN 및 HA을 코팅한 단면을 FE-SEM으로 관찰한 사진이다. 코팅면 관찰 결과 TiN과 ZrN은 주상조직의 형태의 미세구조를 갖으며 (111), (200) 및 (220)방향으로 성장되었고 HA의 경우에는 (102)방향으로 성장된 것으로 생각된다. 이때 코팅막의 두께를 측정된 결과 TiN과 ZrN은 약 600 nm, HA는 약 100 nm의 두께를 나타내었다.

Fig. 20은 EDX를 이용하여 표면의 코팅막의 성분을 분석한 결과, TiN을 코팅한 경우는 Ti와 N성분이 주피크를 이루고 있으며, ZrN을 코팅한 경우는 Zr과 N 그리고 HA를 코팅한 경우는 Ca와 P가 주피크를 이루고 있어 표면에 코팅이 잘 이루어졌음을 확인 할 수 있었다.

Fig. 21은 TiN을 Ti 합금에 코팅한 표면에서는 TiN(200)과 TiN(111)방향의 주상조직을 가지고 있으며 Cp-Ti, Ti-6Al-4V 및 Ti-13Nb-13Zr 합금 표면에 TiN을 코팅한 시편의 X-선 회절시험 결과 모두 TiN(111)면이 우선방위로 성장함을 볼 수 있는데 이는 진공증착법을 이용한 TiN박막이 주로 (111)면에서 우선방위로 성장한다는 결과와 일치하였으며<sup>35)</sup> TiN(111)면이 우선방위이면 내식성을 향상시킨다는 보고에 따라<sup>36)</sup> TiN을 코팅한 Ti 합금의 전기화학적 특성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

Fig. 22는 ZrN을 코팅한 Cp-Ti, Ti-6Al-4V 및 Ti-13Nb-13Zr 합금으로 TiN을 코팅한 경우와 같이 (111)면이 우선방위로 성장함을 X-선 회절시험으로 확인되었고, Fig. 23은 HA를 Cp-Ti, Ti-6Al-4V 및 Ti-13Nb-13Zr 합금에 코팅한 것으로 밀도가 높고 코팅층의 두께가 얇으며 결합력 및 내마모성이 우수하고 체내 분해속도가 적은 장점을 가지고 있다<sup>37)</sup>. HA를 코팅한 경우 결정방향이 (102), (202) 그리고 (113)면에서 성장함<sup>38)</sup>을 볼 수 있는데 이는 Ti 합금의 내식성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.



*Fig. 19. FE-SEM showing cross-section of coated samples.*

*(a) TiN film (b) ZrN film (c) HA film*

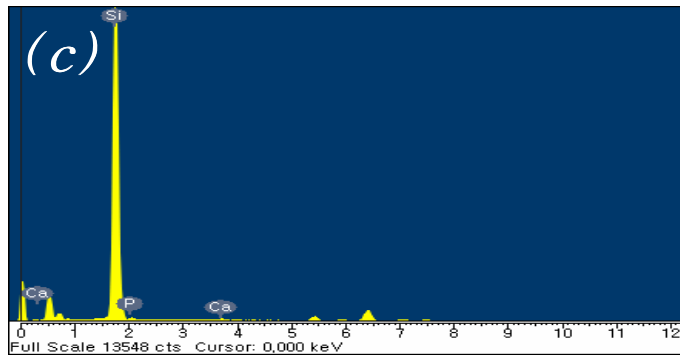
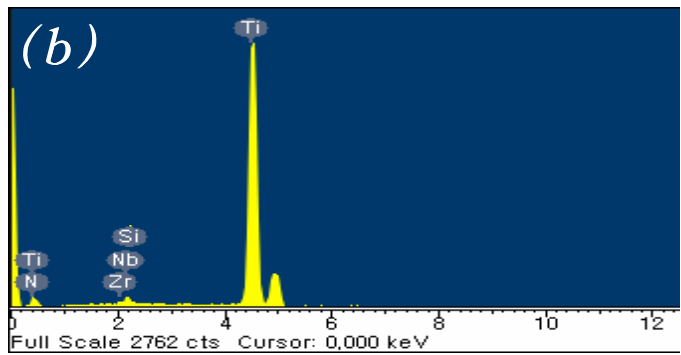
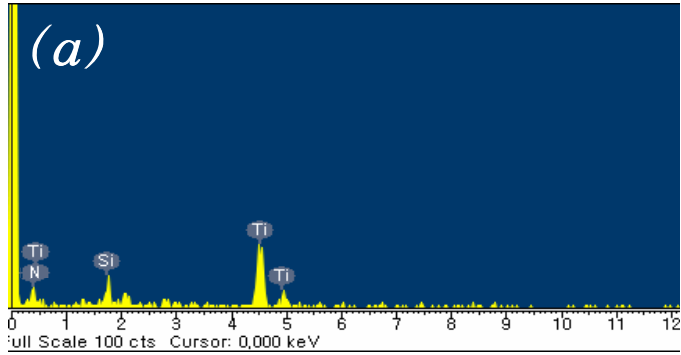
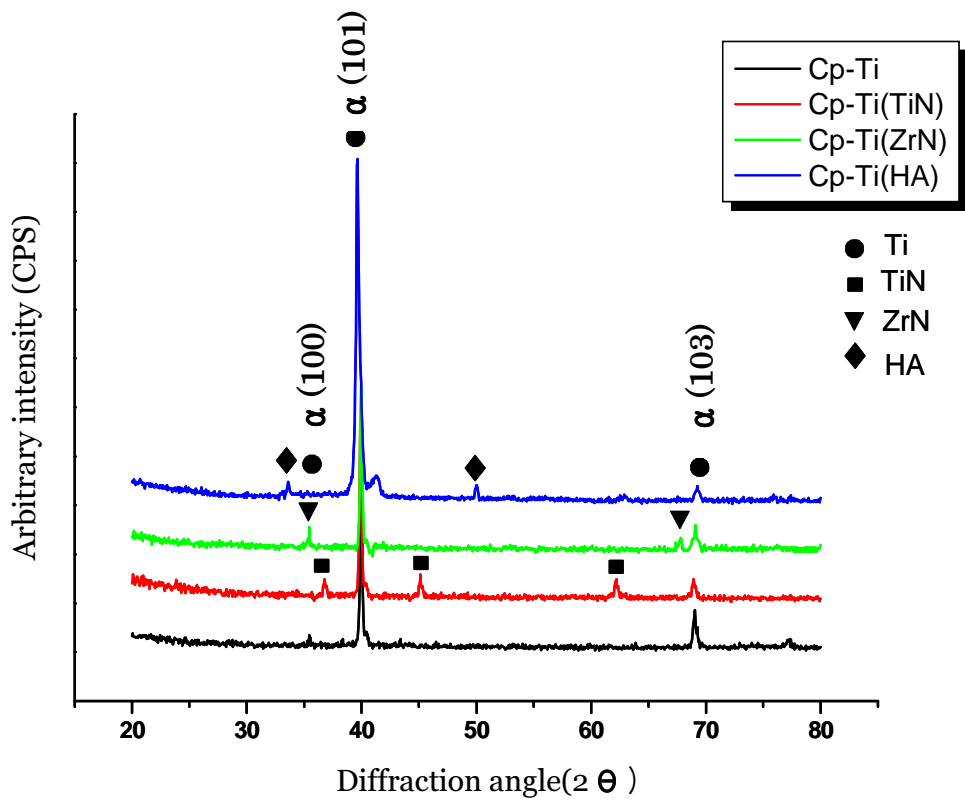
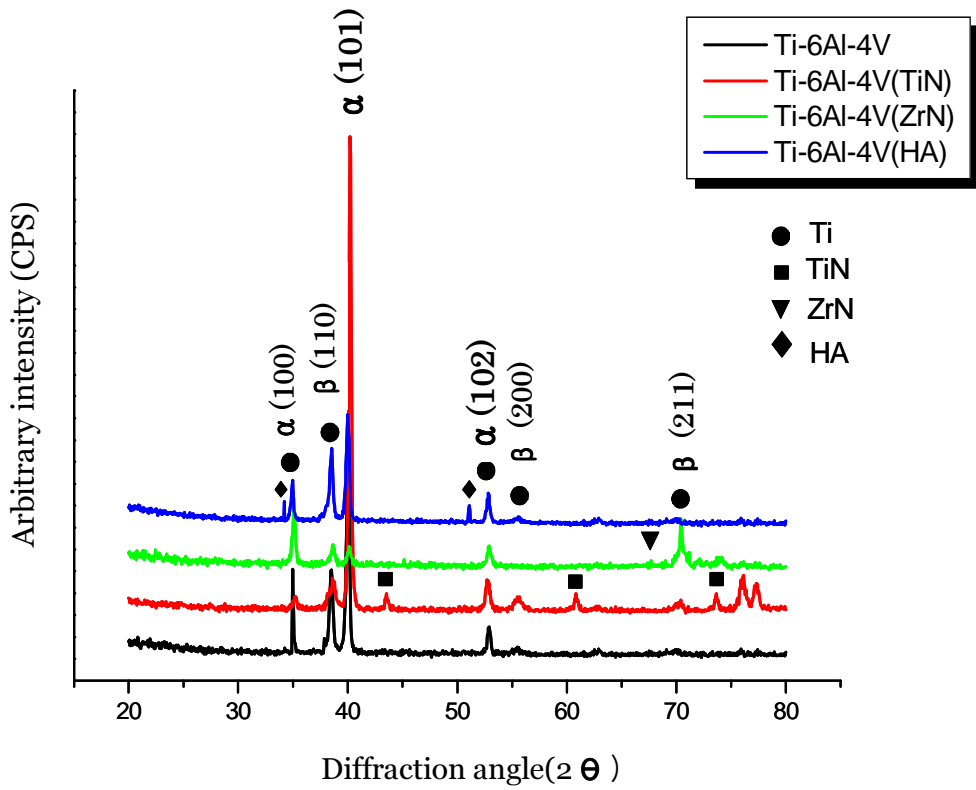


Fig. 20. EDX peaks showing the TiN(a), ZrN(b), and HA(c) coating layer.

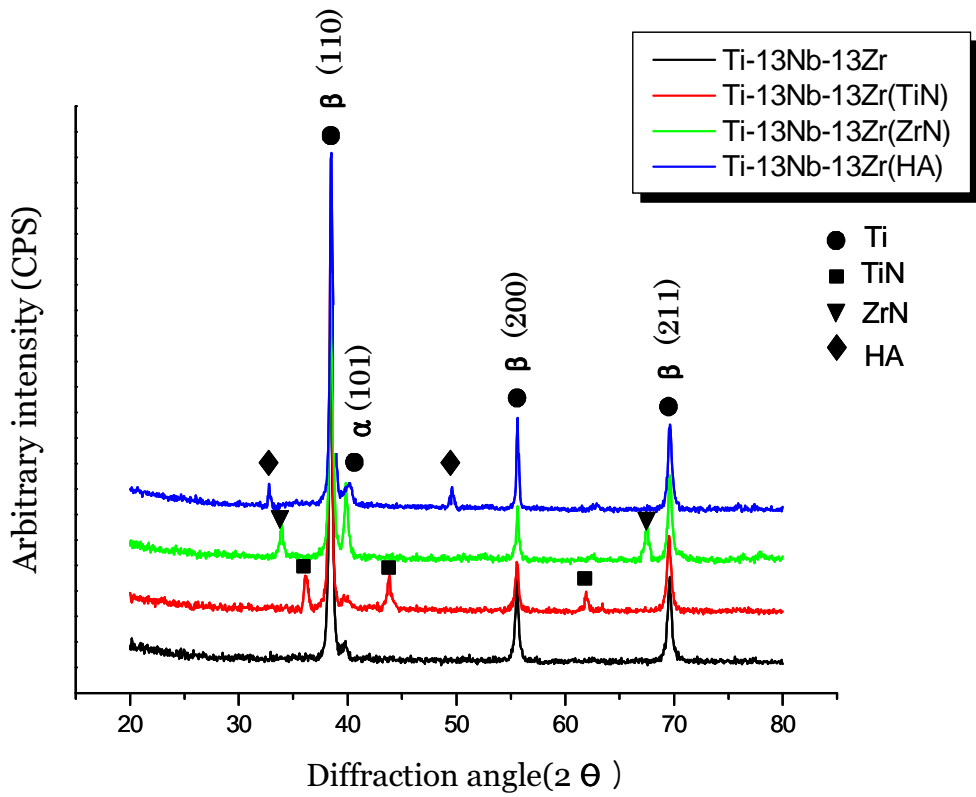


*Fig. 21. X-ray diffraction patterns of TiN, ZrN and HA coated Cp-Ti.*





*Fig. 22. X-ray diffraction patterns of TiN, ZrN and HA coated Ti-6Al-4V alloy.*



*Fig. 23. X-ray diffraction patterns of TiN, ZrN and HA coated Ti-13Nb-13Zr alloy.*

## 제 4절 TiN, ZrN 및 HA 코팅처리한 Ti 합금의 부식특성

### 4-1. 동전위분극시험

Fig. 24, 25 및 26은 0.9% NaCl의  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$  용액에서 TiN, ZrN 및 HA를 코팅한 Ti 합금의 동전위 분극곡선으로 금속의 부동태와 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내고 있다. 전반적으로 코팅되지 않은 것에 비하여 내식성이 증가하는 것을 관찰할 수 있는데 TiN과 ZrN을 코팅한 경우 시편 표면의  $\text{N}^{3-}$ 막이 보호층 역할을 하여 내식성이 향상되기 때문이다<sup>39)</sup>.

Fig. 24에서 Cp-Ti 합금표면에 TiN을 코팅한 시편의 분극곡선에서 480 mV 부분에서 전류밀도가 증가하는 것을 관찰할 수 있는데 이는 스퍼터링으로 인한 주상정<sup>40)</sup>의 코팅층이 형성되어 코팅층에서 불안정한 코팅피막의 약한 부분에서 부식된 것으로 생각된다. 즉 용액 내에 존재하는  $\text{Cl}^-$ 이온이 집중되어 국부적으로 파괴가 진행되고, 파괴된 부분에서 금속과 코팅층 사이에서 틈부식(crevice corrosion) 또는 공식(pitting corrosion)이 진행되기 때문이라고 생각된다.

Fig. 25는 ZrN을 코팅한 Cp-Ti, Ti-6Al-4V 및 Ti-13Nb-13Zr 합금에 분극곡선을 나타낸 것으로 ZrN의 코팅막이  $\text{Cl}^-$ 이온에 대하여 보호 기능을 하여 부동태영역이 유지되는 것으로 생각된다.

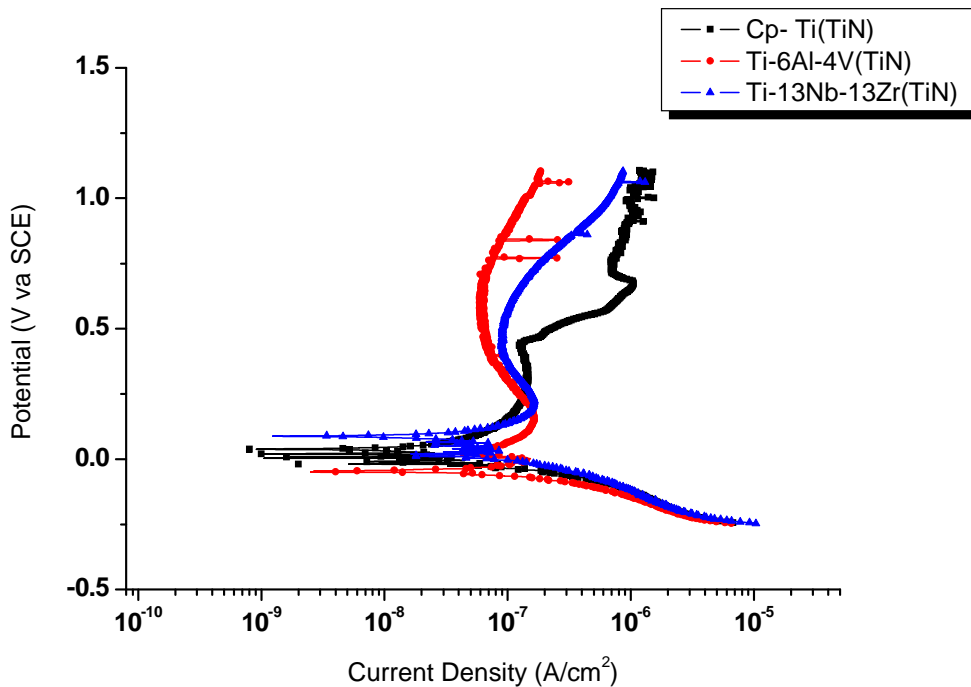
Fig. 26은 HA를 코팅한 Cp-Ti, Ti-6Al-4V 및 Ti-13Nb-13Zr 합금에 분극곡선으로 TiN과 ZrN을 코팅한 Ti 합금보다 우수한 부식거동을 보이는데 이는 금속이온의 용출을 방지하고 금속 표면을 보호<sup>41)</sup>하는 역할을 하는 HA코팅막의 영향 때문이라고 사료된다.

Table 4는 동전위분극 실험 후 부식 데이터를 나타낸 것이며 이 데이터로부터 Fig. 27은 Cp-Ti, Ti-6Al-4V 및 Ti-13Nb-13Zr 합금에 TiN, ZrN 및 HA를 코팅한 시편과 부식 전위의 관계를 나타내었고, Fig. 28은 부식전류밀도와의 관계를 나타낸 것이다. 이로부터 전체적인 부식특성은 TiN을 코팅한 시편의 부식 전위 값이 코팅하지 않은 시편보다 약 450 mV 높아 대체적으로 코팅처리한

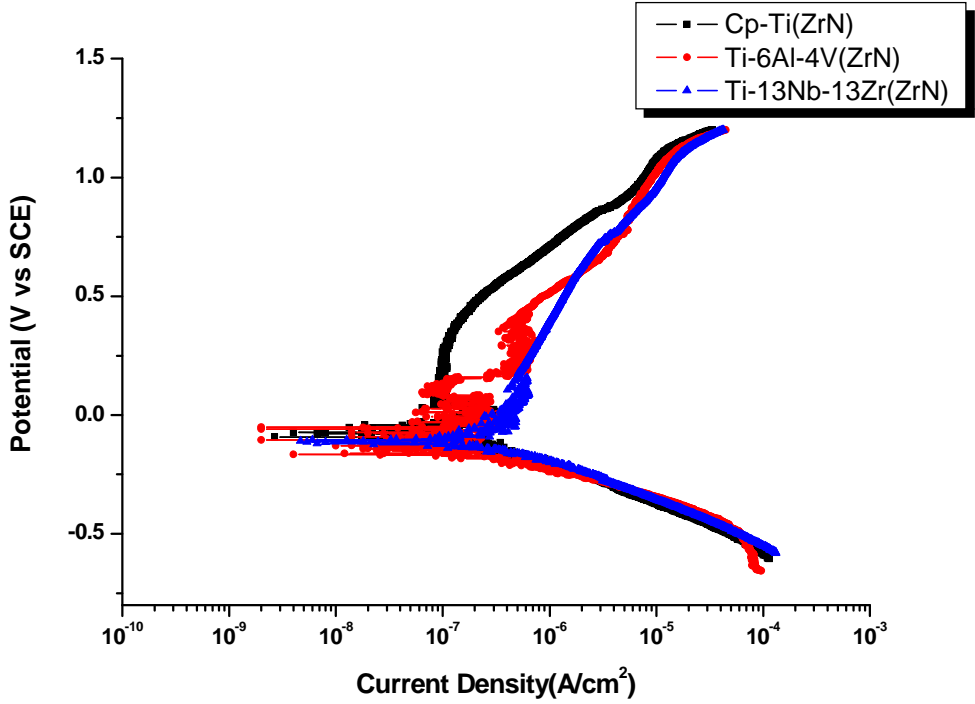
시편의 부식전류밀도 값이 상승하는 경향을 나타내었다. 또한 부식전류밀도에 있어서도 코팅한 시편이 코팅하지 않은 시편에 비해 낮은 부식전류밀도를 나타내며 그 중에서도, TiN가 ZrN을 코팅한 경우에 전반적으로 낮은 전류밀도를 보였다.

Fig. 29는 TiN을 코팅한 Cp-Ti, Ti-6Al-4V 및 Ti-13Nb-13Zr 합금을, Fig. 30은 ZrN을 코팅한 Ti합금을, Fig. 31은 HA를 코팅한 Ti 합금을 0.9% NaCl 전해액에서 동전위 분극실험 후 FE-SEM을 이용하여 나타낸 미세조직 사진이다.

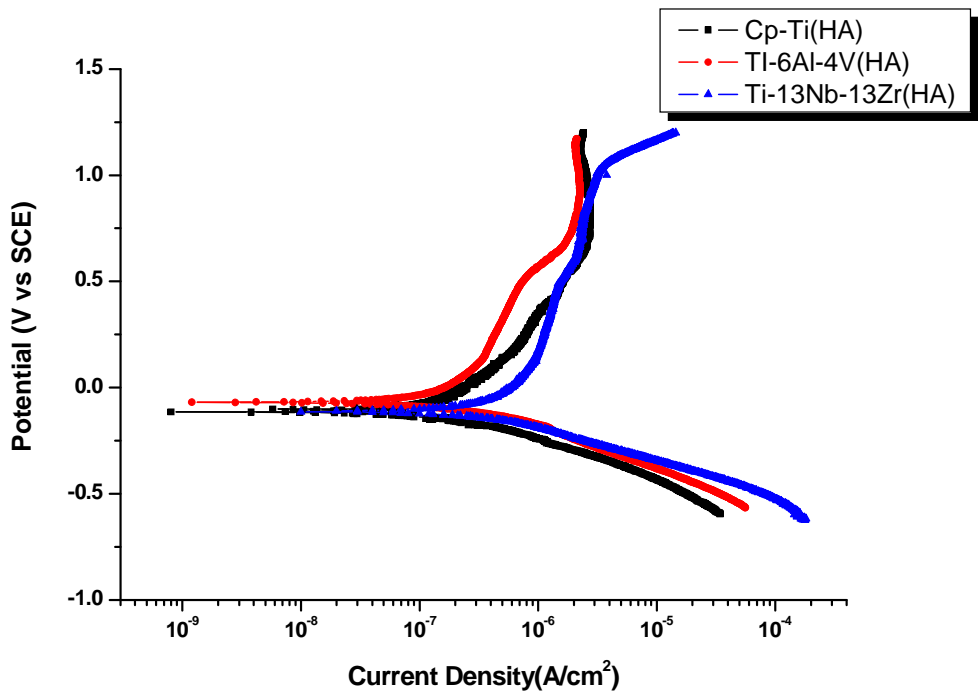
각 시편에서 알 수 있는 바와 같이 표면 코팅막의 영향으로 인하여 내식성이 증가하였음을 관찰하였고 이를 통하여 Ti 합금 표면에 TiN, ZrN 및 HA를 코팅함으로써 시편의 내식성을 향상시킬 수 있었다. 또한 동전위 분극시험을 통한 후 미세조직을 관찰한 결과 1200 mV의 전위에서도 코팅막이 손실되지 않음을 확인할 수 있었다.



*Fig. 24. Potentiodynamic polarization curves of TiN coated Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.*



*Fig. 25. Potentiodynamic polarization curves of ZrN coated Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.*



*Fig. 26. Potentiodynamic polarization curves of HA coated Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.*

*Table 4. Values of corrosion potential( $E_{corr}$ ) and corrosion current density( $I_{corr}$ ) determined for the Ti alloys and surface coated Ti alloys from the polarization curves in 0.9% NaCl solution at  $36.5\pm 1^\circ\text{C}$ .*

Materials	Coated film	$E_{corr}$	$I_{corr}$
		( $\text{mV}_{\text{SCE}}$ )	( $\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{SCE}}$ )
Cp Ti	Non	-101	$1.82\times 10^{-1}$
	TiN	-45	$8.54\times 10^{-10}$
	ZrN	-75	$2.23\times 10^{-2}$
	HA	-110	$7.75\times 10^{-2}$
Ti-6Al-4V	Non	-417	$1.42\times 10^{-2}$
	TiN	-44	$8.23\times 10^{-9}$
	ZrN	-108	$2.84\times 10^{-2}$
	HA	-69	$1.3\times 10^{-1}$
Ti-13Nb-13Zr	Non	-328	$3.71\times 10^{-1}$
	TiN	93	$4.19\times 10^{-2}$
	ZrN	-135	$4.81\times 10^{-2}$
	HA	-112	$4.28\times 10^{-1}$



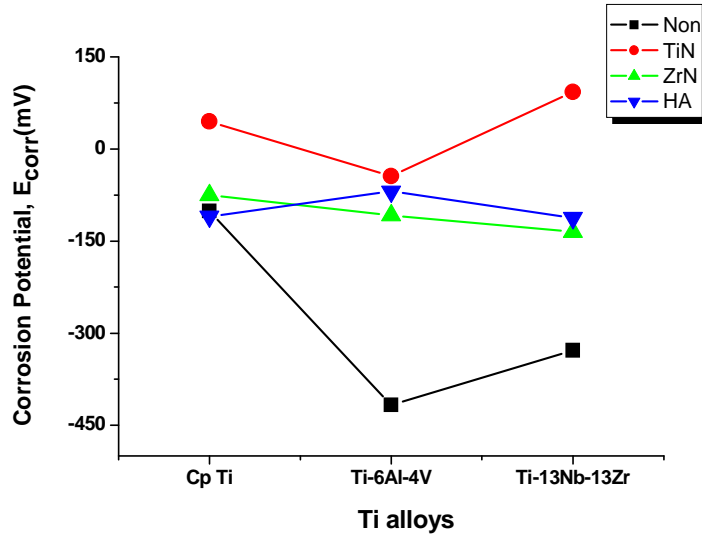


Fig. 27. Corrosion potential of the experimental alloy from the polarization curves in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ .

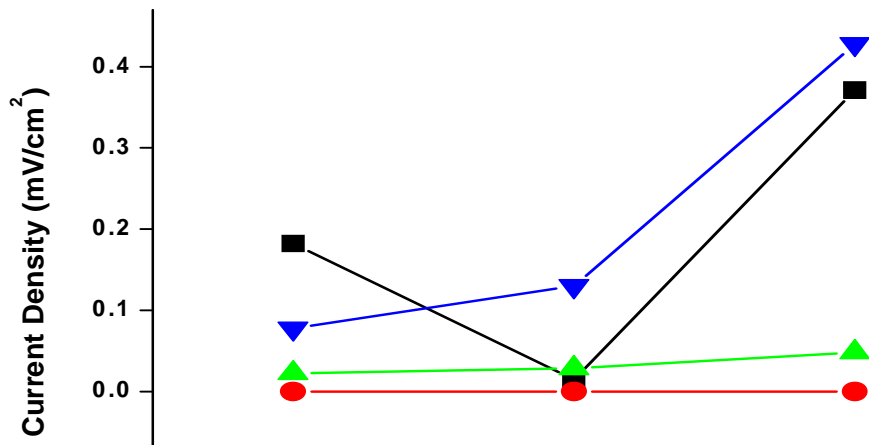
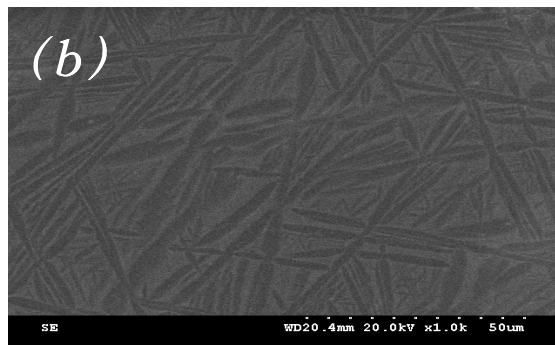
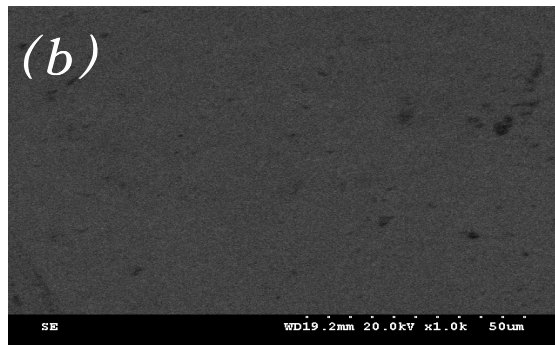
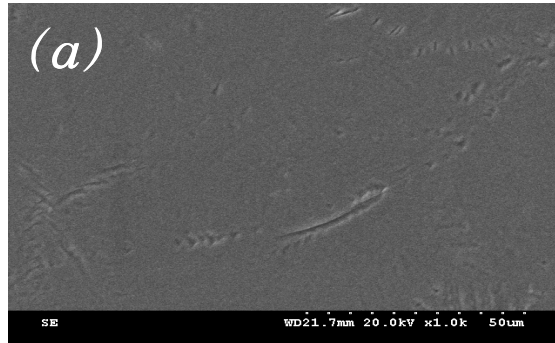
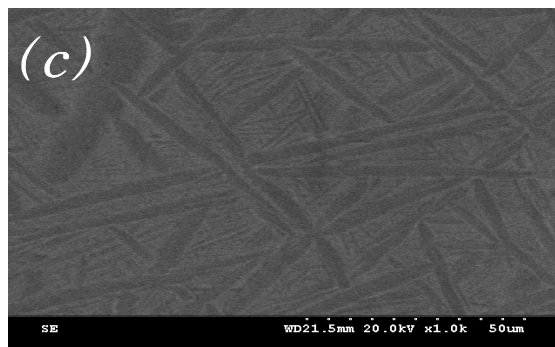
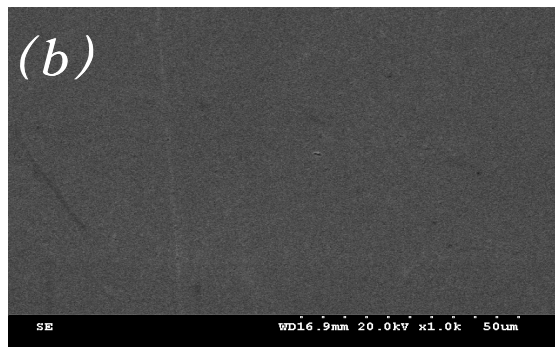
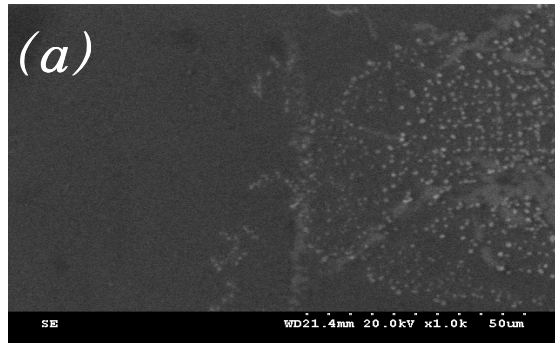


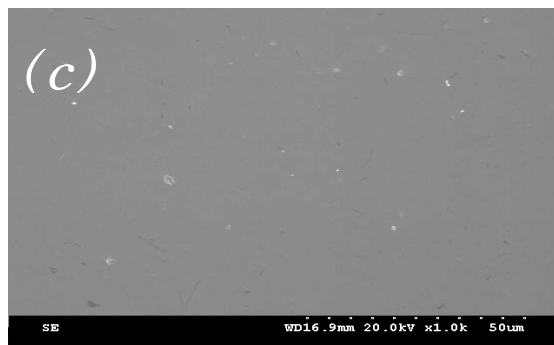
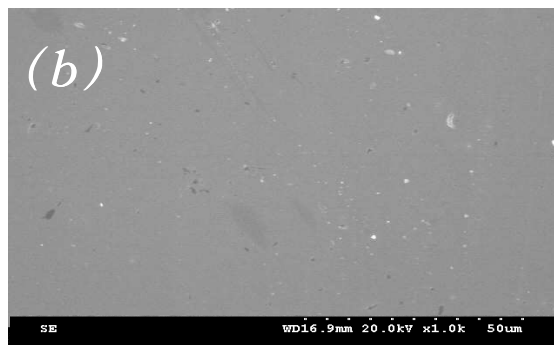
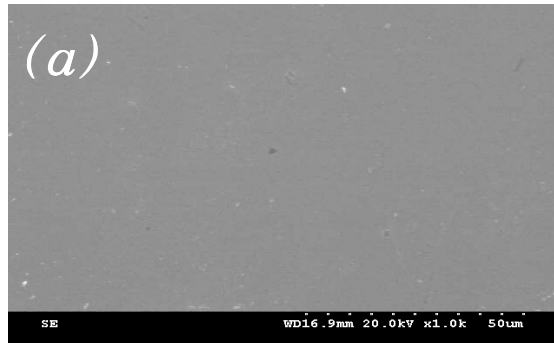
Fig. 28. Corrosion current density of the experimental alloy from the polarization curves in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ .



*Fig. 29. FE-SEM showing the corrosion surface of TiN coated Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ .  
(a) Cp-Ti (b) Ti-6Al-4V (c) Ti-13Nb-13Zr*



*Fig. 30. FE-SEM showing the corrosion surface of ZrN coated Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ .  
(a) Cp-Ti (b) Ti-6Al-4V (c) Ti-13Nb-13Zr*



*Fig. 31. FE-SEM showing the corrosion surface of HA coated Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ .  
(a) Cp-Ti (b) Ti-6Al-4V (c) Ti-13Nb-13Zr*

#### 4-2. A.C. 임피던스 측정

Fig. 32는 일반적으로 전극 반응의 전체 임피던스의 등가회로를 그림으로 나타낸 것으로 용액에서 확산의 영향이 거의 없는 것이다. 확산의 영향이 거의 없는 전극 반응으로 용액의 저항 성분( $R_s$ )과 전기적 이중층( $C_{dl}$ )의 캐패시터로 구성된 등가회로로 제시 할 수 있는데 본 연구에서와 같이 Fig. 33은 Ti 합금 표면에 코팅을 함으로써  $R_s$ ,  $C_{dl}$  및  $R_{ct}$ 뿐만 아니라 각 피막의 부동태 효과에 의한 무기피막층의 저항성분인  $R_c$ 와 정전용량성분  $C_c$ 로 이루어진 등가회로를 구성 할 수 있다.

Fig. 34는 Ti 합금과 Ti 합금 표면에 TiN, ZrN 및 HA를 코팅한 후 0.9% NaCl 전해액에서 임피던스 측정을 한 Nyquist plot이다. Ti 합금 표면에 코팅처리를 한 경우 전체적으로 반원의 궤적이 증가하는 것을 관찰 할 수 있다. 코팅하지 않은 Ti 합금에서는 Ti-13Nb-13Zr 합금이 가장 넓은 반원궤적을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있었으며 이는 Ti-13Nb-13Zr 합금이 내식성이 우수함을 의미한다. 또한 Ti 합금 표면에 코팅을 한 경우 넓은 반원궤적을 나타냄으로써 내식성이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 32과 33에서 제시된 등가회로를 구성하고 정확한 내식성을 평가하기 위해  $R_p$ 값의 변화를 측정하였다. Nyquist plot상에서  $R_p$ 값을 측정할 수 있으나 저주파 영역에서 산란 등을 고려하면 Fig. 34과 같은 Bode plot상에서 저주파영역과 고주파 영역에서 얻는 임피던스의 차를 구하는 것이 더 일반적인 방법이다<sup>42)</sup>. 본 실험에서는 ZSimWin(Princeton applied Research, USA) 프로그램을 사용하여  $R_s$ ,  $R_c$  및  $R_{ct}$ 값을 각각 구하였다.

Fig. 35와 36은 AC impedance 실험 후 Ti 합금의 Bode plot과 Bode phase plot을 나타내고 있다. 먼저, Bode phase plot을 살펴보면 모든 시편에서 phase angle이 고주파수에서  $0^\circ$ 쪽으로 떨어지다가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 고주파수영역에서의 impedance는 용액의 저항( $R_s$ )을 나타낸다<sup>43)</sup>. 이와는 반대로 중, 저 frequency영역에서 phase angle이 몇몇 시편에서 낮은 값으로 떨어지는 것을 관찰할 수 있는데 이는 impedance에서 표면필름의 저항에 지배를 받은 것으로 생각되고 넓은 frequency영역에 걸쳐 phase angle이  $90^\circ$ 에 가깝게 일정한 phase가 존

재하는데, 이는 모든 시편의 캐패시티 반응을 나타내고 있으며 이런 현상은 표면에 존재하는 부동태피막을 암시함을 나타낸다. 따라서 90°에 가까운 phase angle 영역이 넓을수록 매우 안정한 부동태피막을 형성하여 내식성이 우수한 것으로 생각된다.

Fig. 35의 그림에서 코팅하지 않은 시편의 경우 phase angle의 영역이 다른 그림에 비해서 작은 것을 알 수 있고 Ti 합금 표면에 코팅을 할 경우 90°에 가까운 영역에 넓은 것을 확인할 수 있다. 특히 HA를 코팅한 경우 phase angle이 90°부근에서 가장 넓은 것으로 부동태영역이 넓은 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 36의 Bode magnitude plot은 모든 시편에서 2개 영역으로 특성화되는 유사한 현상을 보였으며 먼저, 고주파 영역에서의 bode magnitude plot은 phase angle이 0에 가까워질수록  $\log(f)$ 에 따른  $\log |Z|$ 의 값이 일정하였는데 이는 전해질의 저항 ( $R_s$ )에 의한 것으로 생각된다. 중, 저의 frequency영역에서는  $\log(f)$ 에 따른  $\log |Z|$ 의 값이 대략 -1에 가까운 기울기를 갖는 것을 확인하였는데 이것은 순수 캐패시티한 지역에서 Ti 합금에 대한 조밀한 부동태 피막의 capacitance( $C_p$ )를 나타낸다.

Table 5는  $R_s$ ,  $R_c$  및  $R_p$ 값을 나타낸 것이며 이 데이터로부터 Fig. 37은  $C_p$ -Ti, Ti-6Al-4V 및 Ti-13Nb-13Zr 합금에 각각 TiN, ZrN 및 HA코팅 별로 측정하여 얻은  $R_p$  값과의 관계를 나타낸 것이다.

이러한 해석을 바탕으로 그래프를 관찰하면 Ti 합금 표면에 코팅을 하지 않는 시편보다 TiN, ZrN 및 HA를 코팅한 시편의 경우 전체적으로 표면에 코팅막의 영향으로 내식성이 향상되었음을 알 수 있었다. 특히 HA코팅한 편이 경우가 가장 우수하였다.

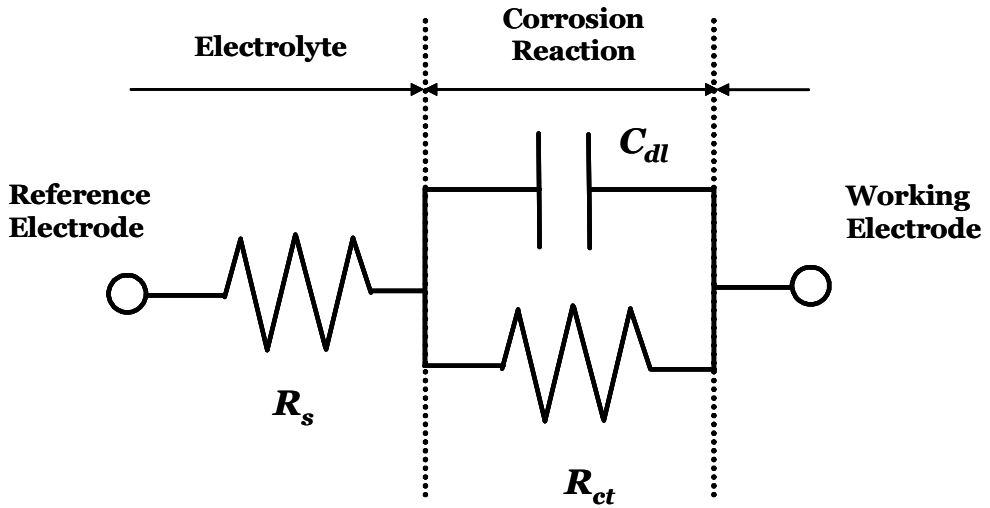


Fig. 32. Equivalent circuit of specimen without coating layer.

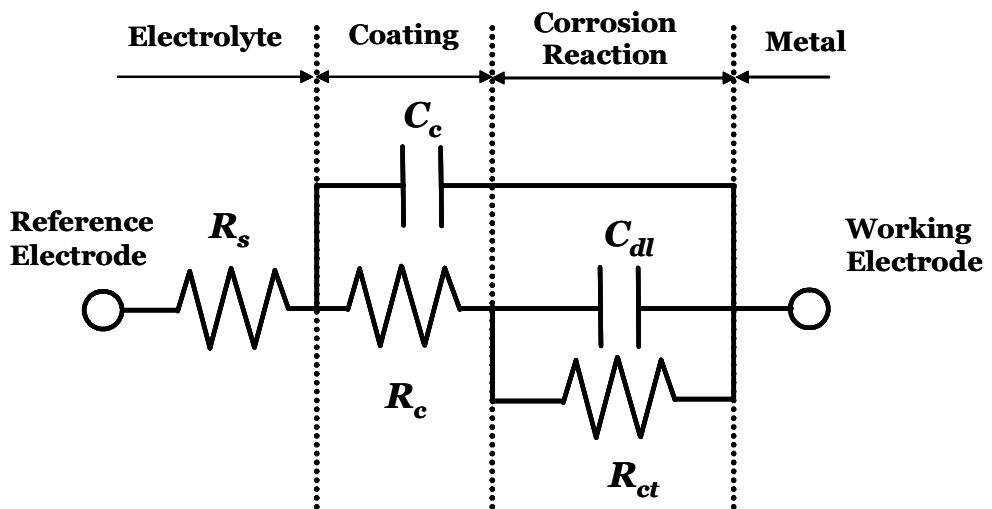
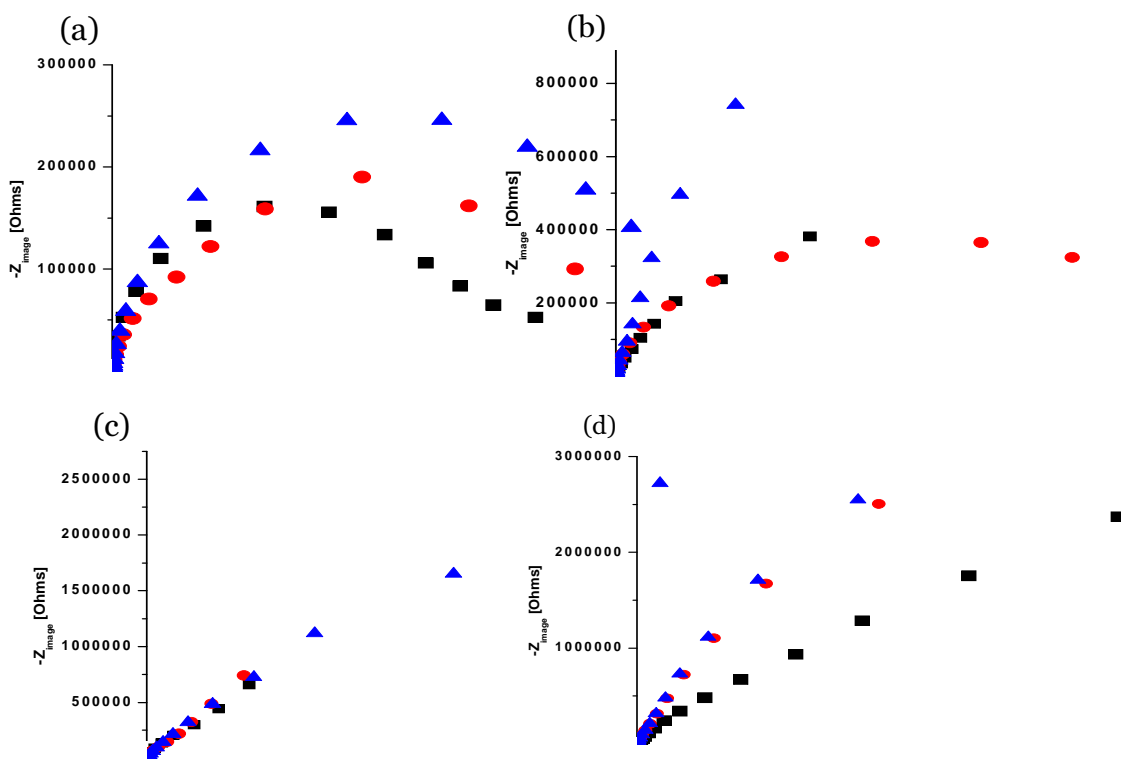
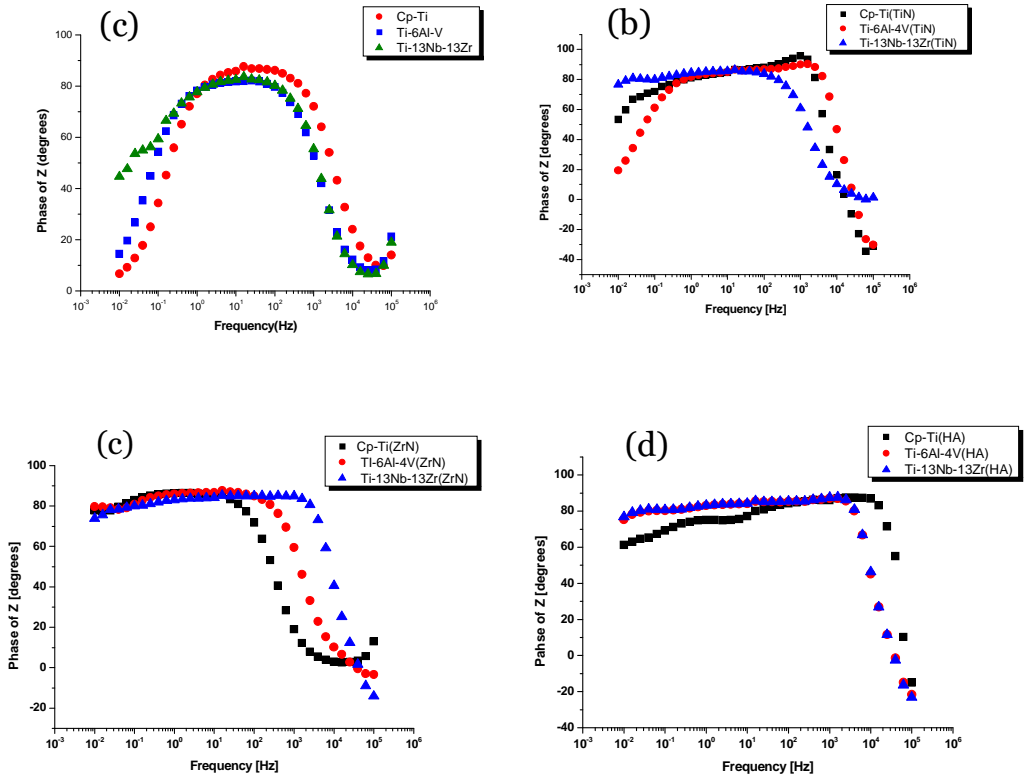


Fig. 33. Equivalent circuit of specimen with coating layer.

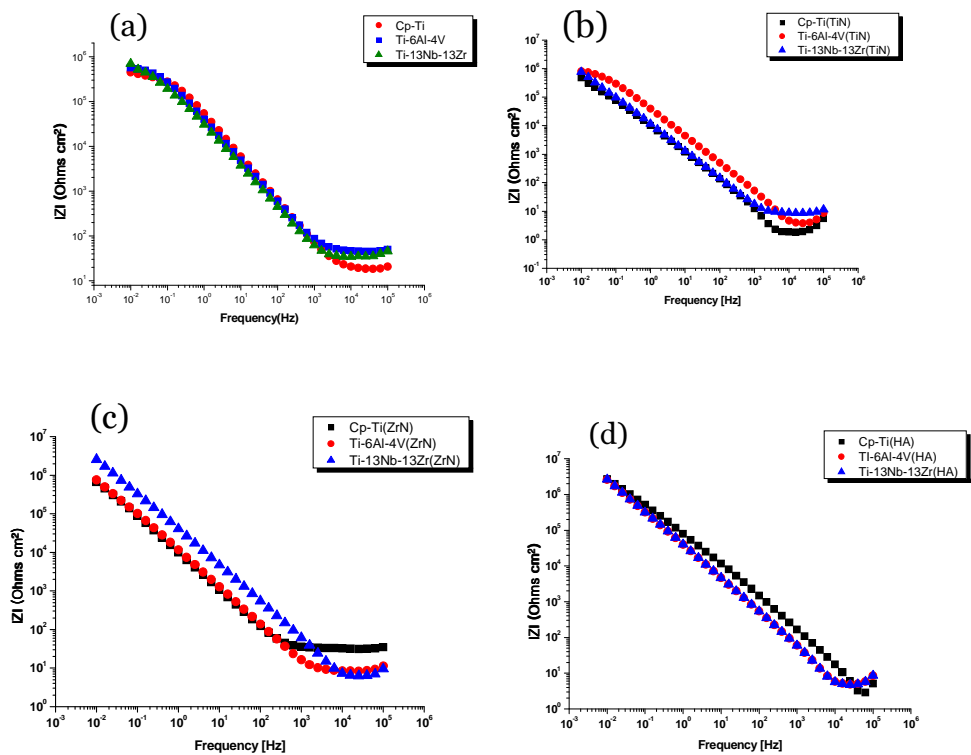


*Fig. 34. Nyquist plots for various coated film in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ .  
 (a) Non coating (b) TiN coating (c) ZrN coating  
 (d) HA coating*





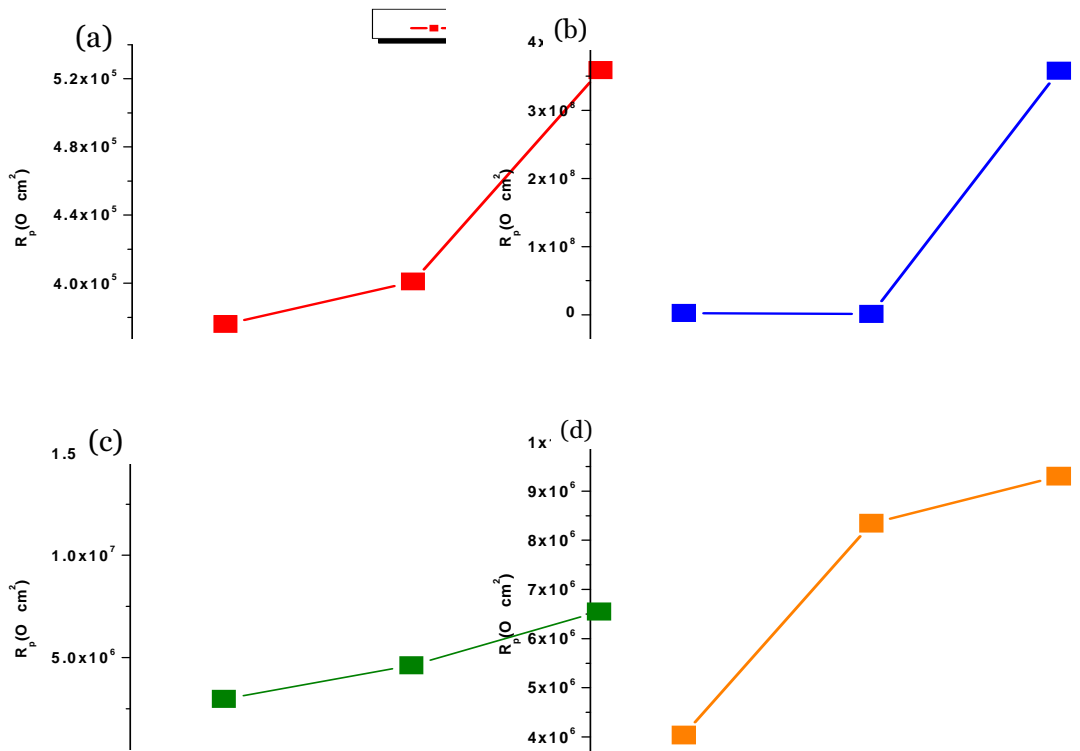
*Fig. 35. Bode phase plot for various film in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ .  
 (a) Non coating (b) TiN coating (c) ZrN coating  
 (d) HA coating*



*Fig. 36. Bode magnitude plot for various coated film in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ .  
 (a) Non coating (b) TiN coating (c) ZrN coating  
 (d) HA coating*

*Table 5. Value of solution resistance( $R_s$ ), charge transfer resistance( $R_c$ ) and polarization resistance( $R_p$ ) determined for the Ti alloys from EIS plots obtained in 0.9% NaCl solution at  $36.5\pm 1^\circ\text{C}$ .*

<b>Material</b>	<b>Coated film</b>	<b><math>R_s</math> (<math>\Omega \text{ cm}^2</math>)</b>	<b><math>R_c</math> (<math>\Omega \text{ cm}^2</math>)</b>	<b><math>R_p</math> (<math>\Omega \text{ cm}^2</math>)</b>
<b>Cp-Ti</b>	<b>Non</b>	<b>19.53</b>		<b><math>3.76\times 10^5</math></b>
	<b>TiN</b>	<b>3.08</b>	<b>0.308</b>	<b><math>2.45\times 10^6</math></b>
	<b>ZrN</b>	<b>33</b>	<b>2.7</b>	<b><math>2.97\times 10^6</math></b>
	<b>HA</b>	<b>3.36</b>	<b><math>6.72\times 10^4</math></b>	<b><math>4.04\times 10^6</math></b>
<b>Ti-6Al-4V</b>	<b>Non</b>	<b>4.28</b>		<b><math>4.01\times 10^5</math></b>
	<b>TiN</b>	<b>2.36</b>	<b>1.79</b>	<b><math>9.61\times 10^5</math></b>
	<b>ZrN</b>	<b>8.89</b>	<b><math>2.32\times 10^5</math></b>	<b><math>4.61\times 10^6</math></b>
	<b>HA</b>	<b>5.25</b>	<b><math>9.44\times 10^4</math></b>	<b><math>8.34\times 10^6</math></b>
<b>Ti-13Nb-13Zr</b>	<b>Non</b>	<b>48.9</b>		<b><math>5.25\times 10^5</math></b>
	<b>TiN</b>	<b>9.12</b>	<b>1231</b>	<b><math>3.58\times 10^8</math></b>
	<b>ZrN</b>	<b>6.55</b>	<b><math>8.33\times 10^4</math></b>	<b><math>7.24\times 10^6</math></b>
	<b>HA</b>	<b>5.09</b>	<b><math>9.75\times 10^4</math></b>	<b><math>9.30\times 10^6</math></b>



*Fig. 37. Polarization resistance( $R_p$ ) values of various surface treated Ti alloys measured in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ .  
 (a) Non coating (b) TiN coating (c) ZrN coating (d) HA coating*

## 제 5장 결 론

생체용으로 사용되는 금속의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 개발된 Ti-13Nb-13Zr 합금과 Cp-Ti, Ti-6Al-4V의 전기화학적 특성을 비교하였고, 합금에 RF-magnetron sputtering법으로 TiN, ZrN 및 HA를 코팅한 후 전기화학적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 미세조직관찰결과, Cp-Ti는  $\alpha$ 상의 등축형, Ti-6Al-4V는  $\alpha+\beta$ 상의 미세등축정이 관찰되고 Ti-13Nb-13Zr은 near- $\beta$  형의 침상 마르텐사이트 구조를 나타내었다.
2. Ti 합금의 부식특성을 조사한 결과 부식전위는 Cp-Ti는 -101 mV, Ti-6Al-4V는 -417 mV 및 Ti-13Nb-13Zr은 -328 mV를 나타내었고 부식전류밀도는 Cp-Ti는  $1.82 \times 10^{-1} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , Ti-6Al-4V는  $1.42 \times 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , Ti-13Nb-13Zr은  $3.71 \times 10^{-1} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 나타내었다.
3. TiN, ZrN 및 HA의 코팅층 조사 결과, TiN과 ZrN은 주상조직의 미세구조를 나타내었고 코팅두께는 TiN과 ZrN의 경우는 약 600 nm를 HA는 100 nm를 보였다. 결정구조는 TiN을 코팅한 경우 주상정의 (111)의 우선방향면과 (200)의 우선방향면을 따라 성장하였고 ZrN을 코팅한 경우에는 (111)의 우선방향면과 (220)의 우선방향면으로 성장하였다. HA를 코팅한 경우는 (102)의 우선방향면과 (202)의 우선방향 면을 따라 성장하여 코팅되었다.
4. 각 시편에 TiN, ZrN 및 HA를 코팅한 경우 코팅하지 않는 시편보다 높은 부식전위와 낮은 전류밀도를 나타냈고 TiN, ZrN 및 HA를 코팅한 순으로 내식성이 향상되었다. 특히 Ti-13Nb-13Zr 합금에 코팅한 경우가 내식성이 우수하였다.

5. A.C.임피던스시험을 결과 TiN을 코팅한 Ti 합금의  $R_p$ 값이  $3.58 \times 10^8 \Omega \text{cm}^2$ 로 가장 높았으며 Cp-Ti, Ti-6Al-4V, Ti-13Nb-13Zr 합금 순으로  $R_p$ 값이 증가하였다.

- 참고 문헌 -

1. E Kobayashi, LK Gardner, RW Toth(1985). The mystery metal of implant dentistry. *J Prosthet Dent* 54:410-413.
2. MF Semlitsch, H Weber, RM Streicher, R Schon(1992). Joint replacement components made of hot-forged and surfacetreated Ti - 6Al - 7Nb alloy. *Biomaterials* 13:781 - 788.
3. Y Okazaki, S Rao, S Asao, T Tateishi, S Katsuda, Y Furuki(1996). Effect of Ti, Al and V concentration of the relative growth ratio of Bio-Cells. *J Japan Inst Metals* 9:890-896.
4. AK Shukla, R Balasubramaniam, S Bhargava(2005). Effect of replacement of V by Fe and Nb on passive film behavior of Ti - 6Al - 4V in simulated body fluid conditions. *J Alloys Comp* 389:144-152.
5. JA Davidson, P Kovacks(1992). New Biocompatible, Low Modulus Titanium Alloy for Medical Implant. *U.S. Patent no. 5, 169, 597.*
6. Y Song, DS Xu, R Yang, D Li, WT Wu, ZX Guo(1999). Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of  $\beta$ -type bio-titanium alloys. *Mater Sci Eng. A* 260:269-274.
7. P Kovacs. JA Davidson(1993). the electrochemical behavior of a new titanium alloy with superior biocompatibility, Titanium 92: Science and Technology, ed. by FH Froes, I Caplan., the Minerals, Metals and Materials Society, pp 2705.
8. M Geetha, A K Singh, A K Gogia, R Asokamani(2004). Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti - Nb - Zr alloys. *J Alloys Comp* 384:131-144.
9. MA Khan, RL Williams, DF Williams(1999). The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions

*Biomaterials* 20:631-637.

10. CARP Baptista, SG Schneider, EB Taddei, HM da Silva(2004). Fatigue behavior of arc melted Ti - 13Nb - 13Zr alloy *International Journal of Fatigue* 26:967 - 973
11. M Geetha, U Kamachi Mudali, AK Gogia, R Asokamani, Baldev Raj(2004) Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy. *Corros Sci* 46:877-892
12. A Fossati, F Borgioli, E Galvanetto, T Bacci(2004). Corrosion resistance properties of plasma nitrided Ti - 6Al - 4V alloy in nitric acid solutions. *Corros Sci* 46:917-927
13. M Peter, C Leyens, J Kumpfert. Titan and Titanlegierungen, DGM (1996). ISBN 3-88355-224-0
14. Chenglin Chu, Jingchuan Zhu, Zhongda Yin, Pinghua Lin(2003). Optimal design and fabrication of hydroxyapatite - Ti asymmetrical functionally graded biomaterial. *Mater Sci Eng A* 348:244-250
15. WF Smith : Structure and Properties of Engineering Alloys, 2nd eds.
16. TL Yau, TT Webster, Corrosion of Zirconium and Hafnium, Metal Handbook, 9th eds, *Corrosion*, Vol.13, 1987. p.707
17. J Ozaki, Y Ito, A Ito, T Tateishi(1993). Effect of alloying Elements on Mechanical Properties of Titanium Alloys for Medical Implant. *J Japan inst Metal* 57:332
18. TL Yau, TT Webster, Corrosion of Zirconium and Hafnium, Metal Handbook, 9th eds, *Corrosion*, Vol.13, 1987. p.707
19. YH Jeong(1996) *Kor. J Mate. Res* 6:585
20. Isobe, Y. Matsuo and Y. Mae, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, 1994, 437
21. Toth, et al., Transition Metal Carbides and Nitrides : Margrave, J. L.



- ED.:Refractory Materials, vol. 7, Academic Press, New york, 1971
22. JF Marco, AC Agudelo, JR Gancedo, D Hanel(1998). Corrosion resistance of single TiN layers, Ti/TiN bilayers and Ti/TiN/Ti/TiN multilayers on iron under a salt fog spray (phohesion) test: an evaluation by XPS. *Surface and Interface Analysis.* 27:71-75
  23. M Vallet-Regi, JM Gonzalez-Calbet(2004). Calcium phosphates as substitution of bone tissues. *Prog Solid State Chem* 32:1-31
  24. M. Kendig and F. Mansfeld(1983). *Corros Sci* 23 (1983) 317
  25. JB. Foreword. Corrosion. ed. by Shreir. L., et al., 2th, 1987, pp.16-21
  26. JR Scully. Electrochemical methods of corrosion testing. Metals handbook, ed. by Baker. H., et al., 9th eds., Corrosion, vol.13, 1987, pp.212~228
  27. Ho Wf, Ju CP, Chern Lin JH(1999). Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. *Biomaterials* 20:2115-22
  28. Niinomi M(1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Mater Sci Eng A* 243:231-6
  29. T Ahmed, HJ Rack(1998). Phase transformations during cooling in  $\alpha+\beta$  titanium alloys. *Mater Sci Eng A* 243:206-11
  30. J.E. Sundgren(1985) *Thin Solid Film* 128:21
  31. MA Khan, RL Williams, DF Williams(1999). Conjoint corrosion and wear in titanium alloys. *Biomaterials* 20:765-772
  32. JA Davidson, P Kovacks, New Biocompatible, Low Modulus Titanium alloy for medicalimplant, U.S. Patent no.5, 169, 597, Decemeber 8, 1992
  33. M Morishita, N Kawai, K Yoshikswa, M Morinage, NY ukawa N, H Adachi(1990). Evaluation of corrosion Brsistance of Ti-Based Alloys by Electron Theory. *J Japan Inst Metals* 54:568
  34. GL Darimont, R Cloots, E Heinen, L Seidel, R Legrand(2002). "In vivo Behaviour of Hydrocyapatite coating on Titanium Implansts : a

- Quantitative Study in the Rabbit". *Biomaterials* 23:2569-2579
35. A elbance Bauer, M Herranen, H Ljungcrantz, JO Carlsson, JE Sundgren(1997). Corrosion behaviour fo monocrytalline titanium nitride. *Surf Coat Technol* 91:208-214
  36. TC Nilson, Oliveira, A Elivelton, Ferreira, T Laís, Duarte, R Sonia Biaggio, C Romeu, Rocha-Filho, Nerilso Bocchi(2005). Corrosion resistance of anodic oxides on the Ti - 50Zr and Ti - 13Nb - 13Zr alloys. *Electrochimica Acta*, In Press, Corrected Proof
  37. A Mattewa, A R Lefkow(1985). Problems in the physical vapour deposition of titanium nitride. *Thin Solid Films* 126:283
  38. APR Alves, FA Santana, LAA. Rosa, SA Cursino , EN Codaro(2004). A study on corrosion resistance of the Ti - 10Mo experimental alloy after different processing methods. *Mater Sci Eng C* 24:693-696
  39. DE MacDonald, F Betts, M Stranick, S Doty and A L Boskey(2001). Physicochemical Study of Plasma-sprayed Hydroxyapatite-Coated Implants in Humans, *J Biomed Mater Res* 54:4480-4490
  40. 최한철, 고영무, 박재준 Ti 합금의 전기화학적 특성에 미치는 TiN 및 ZrN 코팅 영향. 한국표면공학회 추계학술발표회초록집. pp134, 2005
  41. Han-Cheol Choe, Yeong-Mu Ko(2004). Corrosion characteristics of HA and TiN coated Ti-6Al-4V alloys for bio-materials. *J Korean Res Soc Dent Mater* 3:217-221
  42. Ibris N, Rosca JCM(2002). EIS study of Ti and its alloys in biological media. *J Electro Chem* 526:53-62
  43. Kobayashi E, Wang TJ, Doi H, Yoneyama T, Hamanaka H(1998). Mechanical properties and corrosion resistance Ti-6Al-7Nb alloy dental casting. *Mater Sci.:Mater. Med* 9:567-826