# RF-Sputtering법에 의한 생체용 Ti합금의 전기화학적 특성에 미치는 ZrN코팅 효과

Effects of ZrN Coating on the Electrochemical Properties for Biological Ti Alloys by RF-Sputtering

2007년 2월 일

조선대학교 대학원

치의학과

노 상 복

# RF-Sputtering법에 의한 생체용 Ti합금의 전기화학적 특성에 미치는 ZrN코팅 효과

## 지도교수 고 영 무

이 논문을 치의학 석사학위 신청논문으로 제출함.

2006년 10월 일

조선대학교 대학원

치의학과

노 상 복

## 조선대학교 대학원

## 2006년 11월 일

위	원	조선대학교	교수	최 한 철	인
위	원	조선대학교	교수	고 영 무	인

위원장 조선대학교 교수 김도경 인

## 노상복의 석사학위 논문을 인준함

목	차
---	---

ABSTRACTv
I.서 론
Ⅱ. 재료 및 방법
Ⅲ. 결과 및 고찰
Ⅳ. 결 론 ··································
참고문헌

## 표목차

## 도목차

Fig. 1. OM showing surface morphology of Ti-3Nb (a), Ti-20Nb (b) and Ti-40Nb (c)
Fig. 2. FE-SEM showing surface morphology of Ti-3Nb (a), Ti-20Nb (b) and Ti-40Nb (c)
Fig. 3. X ray diffraction pattern of Ti alloys. (a) Ti-3Nb, (b) Ti-20Nb (c) Ti-40Nb7
Fig. 4. OM showing surface morphology of ZrN coated Ti alloys. (a) Ti-3Nb, (b) Ti-20Nb and (c) Ti-40Nb
<ul><li>Fig. 5. FE-SEM showing surface morphology of ZrN coated Ti alloys.</li><li>(a) Ti-3Nb, (b) Ti-20Nb and (c) Ti-40Nb</li></ul>
Fig. 6. EDX peak showing ZrN coated Ti alloys. (a) Ti-3Nb, (b) Ti-20Nb and (c) Ti-40Nb
Fig. 7. FE-SEM micrographs showing ZrN coated layer of Ti alloys …9
Fig. 8. Polarization curves of Ti-3Nb, Ti-20Nb and Ti-40Nb after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1℃ 11
Fig. 9. Polarization curves of ZrN coated Ti-3Nb, Ti-20Nb and Ti-40Nb after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1℃

- Fig. 10. OM showing corrosion morphology of non treated Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1℃ … 13
- Fig. 11. FE-SEM showing corrosion morphology of non treated Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C
- Fig. 12. OM showing corrosion morphology of ZrN coated Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1℃ … 14
- Fig. 13. FE-SEM showing corrosion morphology of ZrN coated Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1℃

### ABSTRACT

## Effects of ZrN Coating on the Electrochemical Properties for Biological Ti Alloys by RF-Sputtering

Ro, Sang-bok, D.D.S Director : Prof. Ko, Yeong-Mu, D.D.S., M.S.D., Ph.D. Department of Dentistry, Graduate School of Chosun University

In order to investigate the electrochemical characteristics of ZrN coated Ti-Nb alloys by using RF-sputtering method, the Ti containing Nb up to 3.0 wt%, 20.0 wt% and 40.0 wt% was melted by using a vacuum furnace and then homogenized for 24 hrs at 1050°C. The samples were cut and polished for corrosion test and RF coating. The specimens were coated with ZrN having 600  $\mu$ m order thickness, respectively, by RF- magnetron sputtering method. The microstructures were observed by using OM and FE-SEM. The corrosion behaviors were investigated using potentiostat (EG&G Co, 263A, USA) in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1°C and corrosion surface was observed using OM, FE-SEM and EDX.

The results are as follows :

1. Ti alloy containing 3 wt%, 20 wt% and 40 wt% Nb showed  $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$  and  $\beta$  phase, respectively.

- 2. The current density of Ti-40 wt% Nb alloy was lower than those of other alloy in the 0.9% NaCl and corrosion potential of Ti-40 wt% Nb alloy was higher than those of Ti-3 wt% Nb and Ti-20 wt% Nb alloys.
- The cosrrosion resistance of Ti-40 wt% Nb was higher than those of Ti-3 wt% Nb and Ti-20 wt% Nb alloy in the 0.9% NaCl solution.
- 4. The corrosion potential, passive film breakdown potential and repassivation potential of ZrN coated Ti-Nb alloy increased with increasing Nb content but the critical anodic current density at active region and the current density at passive region decreased.

These results suggest that, the ZrN coated Ti-Nb alloy is a good corrosion resistance for dental implant compared with non-coated Ti-Nb alloy.

## I. 서 론

Ti와 그 합금은 우수한 기계적 특성, 내식성 및 생체적합성을 가진 합금으로서 치과용 임플란트를 비롯하여 생체용 금속재료로 많이 사용되고 있다(Koike 등 2001, Paul 등 1996).

특히 생체재료로 사용되는 대표적인 합금으로는 CP-Ti와 Ti-6Al-4V 합 금이 있는데, CP-Ti의 경우 치과재료의 몇몇 분야에 사용되기에는 기계적인 강 도가 약하다는 문제점이 제기되었으며, Ti-6Al-4V 합금의 경우 합금에 첨가 된 Al과 V에서의 독성이온 용출 등으로 인한 문제점이 보고되고 있다. 따라서 이들 대신에 새로운 합금원소를 첨가하여 합금을 제조하는 연구가 진행되고 있다 (Shukla 등 2005). 이러한 대체원소는 Nb, Pt, Ta, Zr 및 Mo등 이며 이들 원 소는 생체적합성이 우수하며 내식성을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다. 뿐만 아 니라 뼈의 탄성계수의 차이로 인해 발생하는 기계적인 응력차폐현상(Kuroda 등 1977)을 줄이기 위하여 저탄성계수를 갖도록 하고 인장강도를 열처리를 통하여 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 특히 Nb는 생체 내에서 내식성이 우수할 뿐만 아니라 부식생성물과 섬유세포 및 생체액 등과 해로운 반응이 없어 생체친 화성이 우수한 금속으로 알려져 있다(Kuroda 등 1998).

Ti과 Ti 합금의 우수한 내식성과 생체적합성은 Ti 표면에 부동태피막(oxide film)이 형성되어 있기 때문이며, 이 부동태피막은 매우 강하고, 피막이 파괴되었 을 때 쉽게 재 부동태화되기 때문에 스테인리스강보다 더 좋은 내식성을 나타내 어 균일부식(general corrosion)에 강함은 물론 공식(pitting), 침식(erosion), 응력부식균열(stress corrosion cracking)에 대하여도 매우 뛰어난 저항력을 갖 고 있다(Shtansky 등 2005). 이와 같이 Ti의 부동태 피막은 안정한 나노단위 두께의 TiO<sub>2</sub> 막을 표면에 형성함으로써 생체적합성과 내식성이 우수하지만 TiO<sub>2</sub> 막의 파괴로 인하여 생체재료의 기능을 쉽게 상실할 수 있고(Gokul 등 2004) 낮은 마모저항에 따른 성질 때문에 표면 강도와 마모 저항이 감소되는 경우도 있다(Geetha 등 2004). 이러한 문제점을 해결하기 위하여 표면에 TiN이나 ZrN을 코팅함으로써 높은 경도와 마모저항의 향상 및 생체의 안정성을 확보할 수 있다 (Fossati 등 2004). 일반적으로 ZrN이 안정한 부착력, 결함 및 잔류 응력이 없

다면 코팅하지 않은 Ti 합금보다 우수한 내식성을 보인다. 이는 ZrN을 코팅할 경우 표면에 N<sup>3-</sup>막이 보호효과(Fossati 등 2004)를 하기 때문이며 ZrN은 TiN 과 비교 했을 때 우수한 기계적인 성질을 보인다.

따라서 본 연구에서는 순수 Ti에 3 wt.%, 20 wt.% 그리고 40 wt.%의 Nb를 첨가하여 0.9% NaCl 전해액에서 부식거동을 조사함과 동시에 ZrN을 RF magnetron sputtering을 이용하여 코팅한 후 Nb첨가에 따른 부식거동을 조사하 였다.

## Ⅱ. 재료 및 방법

#### 1. 연구재료

순수 Ti에 3 wt.% Nb, 20 wt.% Nb 및 40 wt.% Nb를 첨가하여 비소모성 진공 아크로를 이용하여 합금을 제조하여 본 연구에 이용하였다. 제조된 시편은 내부의 응력제거와 가공조직을 회복하고 재결정시키기 위하여 1050℃에서 24시 간 동안 열처리하였다.

#### 2. 연구방법

제조된 시편의 미세조직 관찰을 위하여 다이아몬드 절단기를 이용하여 적당 한 크기로 절단한 후, 1200 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최종적으로 0.3 µm 알루미나 분말로 연마 후 아세톤, 알콜 및 증류수 순서로 초 음파 세척을 하였다. 준비된 시편은 Keller's 용액인 2 ml HF + 3 ml HCl + 5 ml HNO<sub>3</sub> + 90 ml H<sub>2</sub>O에 침지하여 광학 현미경과 주사 전자 현미경을 통 하여 미세조직을 관찰하였다.

준비된 시편에 ZrN을 코팅하기 위하여 RF-magnetron sputter를 이용하여 챔버 내를 1×10<sup>-5</sup> torr까지 고진공으로 만든 후, 타겟(99.99% Zr, Williams advanced materials, USA) 표면의 불순물을 제거하기 위하여 사전에 20분 동안 전처리 공정을 실시하였다. 코팅 공정조건은 표 1과 같다. ZrN 코팅 후, 표면미세구조를 관찰하기 위하여 FE-SEM과 EDX 등을 사용하여 표면을 분석 하였다.

Ti-xNb의 전기화학적인 특성을 평가하기 위하여 0.9% NaCl을 36.5 ± 1℃로 유지 시키면서 동전위 분극 시험(potentiostat, model 263, EG&G, USA)을 시행하였다. 이때 사용된 작업전극은 시편을, 보조전극은 고밀도 탄소 전극을 사용했고, 기준전극은 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. - 500 mV의 음극 전류 하에서 10분간 인위적으로 환원 을 시키는 동시에 Ar 가스를 주입하여 교반함으로써 시편 표면의 불순물, 산화 물 및 용존산소를 제거하였다. 표 2는 본 연구에서 전기화학적 시험조건을 나 타낸 것이다.

Condition					
Base pressure (torr)	$1 \times 10^{-5}$				
Working pressure (torr)	$7.5 \times 10^{-3}$				
Power (W)	100				
Time (min)	30				
Temperature ( $^{\circ}$ )	100				
$N_2$ gas (sccm)	35				

Table 1. The coating condition of sample.

Table 2. The corrosion condition of sample.

Condition					
0.9% NaCl					
samples					
high dense carbon					
SCE (KCl)					
100 mV/min					
36.5 ± 1°C					

## Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 미세조직 관찰

그림 1은 Ti에 각각 3 wt%, 20 wt% 및 40 wt% Nb를 첨가하여 합금을 제조하고 균질화 열처리 후 미세조직을 OM과 FE-SEM으로 관찰한 사진이다.

그림 1(a)의 조직은 백색의 등축상을 나타내고 있고, 그림 1(c)는 흑색의 침 상을 보여준다. 이는 Nb의 함량이 증가함에 따라 백색의 상을 나타내는 α상이 감소하기 때문이며, 백색 등축상은 α상, 흑색의 상은 β상으로 추측된다. 그림 2는 Nb 첨가량에 따른 미세조직의 변화를 FE-SEM으로 관찰한 모습을 보여 주고 있다. 그림 2(a)는 Nb을 3%첨가한 경우로 α상 사이에 불규칙한 상이 석출되었음을 알 수 있다. 이와 같은 상은 그림 3과 같이 흑색의 β상으로 판 단되며 Nb 함량이 증가한 그림 2(b)와 같이 많은 β상이 존재함을 알 수 있었 다. 40%의 Nb를 첨가한 그림 2(c)의 경우처럼 조대한 β단상은 Nb-Ti 계 함 금의 미세조직과 유사한 형태를 보였다.

그림 3은 Nb 첨가량에 따른 Ti-xNb 합금의 상분석을 위한 XRD 결과이다. 각 피크를 PCPDSwin을 이용하여 해석한 결과 α상(hcp)과 β상(bcc)으로 확 인되었다. 그림에서 Nb의 첨가량이 증가됨에 따라 β상이 증가함을 알 수 있으 며, 40%의 Nb를 첨가한 경우에는 대부분이 β상의 피크가 존재함을 알 수 있 었다. 즉, XRD를 통해 α상에서 β상으로 미세조직이 변화되는 것을 알 수 있 었고, Nb첨가량에 따라 β상이 증가함을 확인할 수 있었다. 특히 40%의 Nb를 첨가한 시편에서는 β상의 피크만이 존재함을 알 수 있었다. Nb의 첨가에 따라 β상이 증가되는 결과로 보아, Nb가 Ti의 β 안정화 원소임을 유추할 수 있었 다. 또한 XRD 결과는 OM과 FE-SEM을 통한 미세조직분석결과와 일치하는 경향을 보였다.



Fig. 1. OM showing surface morphology of Ti-3Nb (a), Ti-20Nb (b) and Ti-40Nb (c).



Fig. 2. FE-SEM showing surface morphology of Ti-3Nb (a), Ti-20Nb (b) and Ti-40Nb (c).



Fig. 3. X ray diffraction pattern of Ti alloys.(a) Ti-3Nb, (b) Ti-20Nb and (c) Ti-40Nb.

2. ZrN 코팅표면관찰

그림 4와 5는 제조된 시편의 표면에 RF-magnetron sputtering법을 이용하 여 ZrN을 코팅한 시편을 OM과 FE-SEM으로 관찰한 사진이다. OM을 통하여 관찰한 결과 표면은 황금색과 옅은 노란색으로 보이며 이는 코팅이 잘 이루어 졌음을 나타낸다(Budke 등 1999). FE-SEM으로 표면을 관찰한 결과 표면이 매끄럽다는 것을 확인할 수 있었다.

그림 6은 EDX 분석 결과로 Ti, Nb, Zr 및 N이 검출되었으며 이는 ZrN코팅 이 잘 이루어 졌음을 가리킨다.

그림 7은 ZrN을 코팅한 시편의 절단면을 보여주고 있다. 절단면을 관찰하면 주상조직 형태의 미세구조를 가지고 (111), (200) 및 (220) 방향으로 성장되 었을 것으로 생각된다. FE-SEM을 통하여 코팅막의 두께를 측정한 결과 각각 600 nm 두께의 균질한 코팅막을 얻을 수 있었다.



Fig. 4. OM showing surface morphology of ZrN coated Ti alloys.(a) Ti-3Nb, (b) Ti-20Nb and (c) Ti-40Nb.



Fig. 5. FE-SEM showing surface morphology of ZrN coated Ti alloys.(a) Ti-3Nb, (b) Ti-20Nb and (c) Ti-40Nb.



Fig. 6. EDX peaks showing ZrN coated Ti alloys. (a) Ti-3Nb, (b) Ti-20Nb and (c) Ti-40Nb.



Fig. 7. FE-SEM micrograph showing ZrN coated layer of Ti alloy.

3. 부식 특성

그림 8은 Ti에 3 wt%, 20 wt% 및 40 wt%의 Nb를 첨가하여 제조한 합금 의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 구강 내 환경과 비슷한 0.9% NaCl 수 용액에서 측정한 동전위분극곡선을 나타내고 있다. 각 합금의 부식 전위(E<sub>corr</sub>) 값은 비슷한 값을 나타내었고 공식이 나타나지 않는 안정한 부동태 영역이 나 타남을 관찰 할 수 있었다. 이러한 부동태 영역은 Ti가 산소와 결합하여 표면 에 TiO<sub>2</sub>막과 같은 안정한 부동태막을 형성하기 때문에 나타난 현상으로 보고되 었다(Gokul Lakshmie 등 2004).

α상을 가지는 3 wt%의 Nb를 첨가한 합금보다 β상을 가지는 40 wt% Nb 를 첨가한 합금의 내식성이 우수함을 관찰할 수 있다. 이는 티타늄 합금에서 β 상 안정화 원소는 부식저항성을 향상하고 α상 안정화 원소는 부식저항성을 감 소하여, 일반적으로 β-티타늄 합금은 α-티타늄 합금 보다 부식저항성이 우 수하기 때문이다(Khan 등 1996). 본 실험에서도 + 250 mV 이상에서 β상을 갖는 Ti-40Nb 합금이 가장 낮은 부동태 전류밀도를 나타내어 내식성이 가장 우수하게 나타났다.

그림 9는 0.9% NaCl 전해액에서 Ti-3Nb, Ti-20Nb 및 Ti-40Nb 합금표 면에 RF-Magnetron sputter를 이용하여 ZrN을 코팅한 후 0.9% NaCl 수용 액에서 측정한 동전위 분극곡선을 나타내고 있다. 전반적으로 코팅되지 않은 것 에 비하여 내식성이 증가되며 이는 각각 ZrN을 코팅한 시편은 부식용액에서 표면에 N<sub>3</sub><sup>-</sup>이 부식억제제로 작용하여 내식성을 향상시키기 때문이다(Fossati 등 2004). 표 3은 동전위분극시험 결과를 도표화하여 나타낸 것으로 부식전위 (E<sub>corr</sub>)와 전류밀도(I<sub>corr</sub>) 값을 보여주고 있다. 코팅한 시편의 경우 코팅을 하지 않은 시편에 비해 내식성이 증가하는 경향을 보인다. 또한 구강내의 전위에 해 당하는 + 250 mV에서 전류밀도는 Nb의 함량이 증가될수록 감소하는 경향을 나타냈으며 ZrN을 코팅한 경우 코팅하지 않은 시편 보다 낮은 전류 밀도 값을 나타내었다(표 4).

그림 10 - 13은 36.5 ± 1℃의 0.9% NaCl 용액에서 동전위 분극 실험 후 시편의 미세조직을 OM과 FE-SEM으로 관찰한 결과를 보여주고 있다. 부식실 험 결과 코팅되지 않은 시편의 경우 조직을 따라 부식된 양상을 나타내었지만 코팅된 경우는 이러한 조직이 코팅막에 의하여 덮여짐으로써 부식이 될 수 있 는 자리를 제거할 수 있어 내식성이 크게 증가된 것으로 사료된다. 또한 Nb의 함량이 증가될수록 내식성이 향상되는 경향을 나타내었다. 즉, 조직이 등축상에 서 침상으로 변화됨에 따라 내식성도 증가되는 경향을 보였다.



Fig. 8. Polarization curves of Ti-3Nb, Ti-20Nb and Ti-40Nb after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1℃.



Fig. 9. Polarization curves of ZrN coated Ti-3Nb, Ti-20Nb and Ti-40Nb after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1℃.

Table 3. Corrosion potential ( $E_{corr}$ ), corrosion current density ( $I_{corr}$ ) of non treated and ZrN coatied Ti alloys after electro- chemical test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1°C.

		Non-treated	l	ZrN coating			
	Ti-3Nb	Ti-20Nb	Ti-40Nb	Ti-3Nb	Ti-20Nb	Ti-40Nb	
E <sub>corr</sub> ( mV)	-2.777.255	-308.333	-296.765	-333.880	-455.128	-468.817	
Icorr (µA/cm²)	$5.561 \times 10^{-2}$	$5.766 \times 10^{-2}$	$1.281 \times 10^{-3}$	2.092×10 <sup>-2</sup>	$2.021 \times 10^{-2}$	$6.700 \times 10^{-3}$	

Table 4. Corrosion current density (I<sub>corr</sub>) of non treated and ZrN coatied Ti alloys after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1$  °C.

-+ 950 V	Non-treated			ZrN coating		
at 250 mv	Ti-3Nb	Ti-20Nb	Ti-40Nb	Ti-3Nb	Ti-20Nb	Ti-40Nb
${ m I_{corr}}$ $(\mu { m A/cm^2})$	$1.26 \times 10^{-2}$	$1.97 \times 10^{-3}$	$1.24 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-4}$	$4.7 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-4}$



Fig. 10. OM showing corrosion morphology of non treated Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1$  °C.



Fig. 11. FE-SEM showing corrosion morphology of non treated Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1$  °C.



Fig. 12. OM showing corrosion morphology of ZrN coated Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1$  °C.



Fig. 13. FE-SEM showing corrosion morphology of ZrN coated Ti alloy after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5 \pm 1$  °C.

## Ⅳ. 결 론

본 연구에서 RF-Sputtering을 이용한 ZrN 코팅된 Ti-Nb 합금의 전기화학 적 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 순수한 Ti에 3 wt%, 20 wt% 및 40 wt% Nb를 첨가하여 합금을 제조한 후 OM, FE-SEM 및 XRD로 분석한 결과 각각 α상, α + β상 및 β상으 로 나타남을 확인 할 수 있었다.
- 2. 36.5 ± 1℃의 0.9% NaCl 전해액에서 전기화학적 부식거동을 조사한 결과,
   Nb의 함유량이 증가할수록 내식성이 증가하였으며, 이는 α상 보다 β상 Ti 합금의 내식성이 우수함을 가리킨다.

3. 각 시편에 PVD (Physical vapor deposition)법인 Magnetron sputtering 장비를 이용하여 ZrN을 코팅한 후 전기화학적 부식거동을 조사한 결과, 코팅하 지 않은 시편보다 코팅을 한 시편에서 우수한 내식성을 보였다.

이상의 결과로부터 α상보다 β상 미세조직을 가지는 Ti 합금이 우수한 내 식성을 보인다는 것을 알 수 있었고, ZrN 코팅된 합금에서 우수한 내식성을 확 인 할 수 있었다. 이러한 결과는 β 상의 합금제조와 표면처리에 따라 합금의 내식성을 향상시킬 수 있음을 시사한다.

## 참 고 문 헌

- A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetton and T. Bacci. Corrosion resistance properties of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in nitric acid solutions. *Corrosion Science*. 2004;46:917-927
- A.K. Shukla, R. Balasubramaniam and S. Bhargava. Effect of replacement of V by Fe and Nb on passive film behavior of Ti-6Al-4V in simulated body fluid conditions. Journal of Alloys and Compounds. 2005;389:144-152
- A.P.R. Alves, F.A. Santana, L.A.A. Rosa, S.A. Cursino and E.N. Codaro. A study on corrosion resistance of the Ti-10Mo experimental alloy after different processing methods. Materials Science and Engineering C. 2004;24:693-696
- Cai Z, Nakajima H, Woldu M, Berglund A, Bergman M and Oksbe T. In vitro corrosion resistance of titanium made using different fabrication methods. Biomaterials. 1999:20;:183-190
- Daisuke Kuroda, Mitsuo Niinomi, Masahiko Morinaga, Yosihisa Kato and Toshiaki Yashiro. Design and mechanical properties of new type titanium alloys for implant materials. Materials Science and Engineering A. 1998;243:244-249
- Deblanc BA, Herranen M, Ljungcrantz H, Carlsson JO, Sundgren JE(1997). Surface and Coating Technol. 91:208.
- D. Kuroda, M. Ninomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, Mater. Sci. Eng A. 1977, in press.

D.J. Li, F. Liu, M.X. Wang, J.J Zhang, Q.Z.Liu. Thin solid Film, 20xx05

- D.V. Shtansky, N.A. Gloushankova, A.N. Sheveiko, M.A. Kharitonova, T.G. Moizhess, E.A. Levashov and F. Rossi. Biomaterials. 2005;26:2909-2924
- E. zqqBudke, J. Krempel-Hesse, H. Maidhof and H. Schussler. Decorative hard coatings with improved corrosion resistance. Surf. Coat. Tech. 1999;112:108-113
- J. Damborenea, A. Conde, C. Palacio, R. Rodriguez. Modification of corrosion properties of tiatanium by N-implantion. Surf. Coat. Tech. 1997;91:1-6
- Khan MA, Williams RL, Williams DF. In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment. Biomaterials 1996;17:2117-2126
- Koike M, Fujii H. The corrosion resistance of pure titanium in organic acids. Biomaterials 2001;22:2931-2936
- L.A. Dobrza'nski, D. Pakula, K. Golombek, J. Mikula. Proceedings of the 11th Scientific Interantional Conference AMME'02, Gliwice-Zakopane, 2002, pp. 131-134
- M. Geetha , U. Kamachi Mudali , A. K. Gogia , R. Asokamani and Baldev Raj. Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy. Corrosion Science. 2004;46:877-892

- Paul D, Bianco PD, John MC. titanium serum and urine levels in rabbits with a titanium implant in the absence of wear. Biomaterials 1996:17;1937-1942
- S. Gokul Lakshmi, S. Tamilselvi, N. Rajendran, M. A. K. Babi and D. Arivuoli. Electrochemical behaviour and characterisation of plasma nitrided Ti-5Al-2Nb-1Ta orthopaedic alloy in Hanks solution. Surf. Coat. Tech. 2004;182:287-293
- S. Rudenja, C. Leygraf, J. Pan, P. Kulu, E. Talimets, V. Mikli, Duplex TiN coatings deposited by arc plating for increased corrosion resistance of stainless steel substrates Surf. Coat. Tech. 1996;129:114-128
- Steinberg D, Klinger A, Kohavi D, Sela MN. Adsorption of human salivary proteins to titanium powder: I. Adsorption of human salivary albumin. Biomaterials 1995;16:1339-1343
- Takadoun J, Bennami HH(1997). Surface and Coating Technol, 96:272.

## 감사의 글

이 논문을 마무리 하면서 부족한 저에게 따뜻한 관심과 열정적인 가르침을 주 시며 옆에서 많이 격려해주신 지도교수 고영무 교수님과 최한철 교수님께 깊이 감사드립니다.

실험하는 동안 여러 가지로 많은 도움을 주시고 조언을 해주었던 치과재료학 교실 식구들에게도 깊이 감사드립니다.

오늘이 있기까지 항상 따뜻한 관심과 사랑으로 늘 함께 해주었으며 힘들고 어 려울 때마다 끊임없이 힘이 되주었던 부모님, 사랑하는 아내 윤정과 딸 채연 아 들 대현 그리고 주위의 모든 분께 깊은 감사의 마음을 전합니다.

2006.12

저자 노 상 복

## 저작물 이용 허락서

학	과	치의학과	학 번	20057221	과 정	석사		
성	명	한글: 노상복 한문 : 盧相福 영문 : Ro Sang-Bok						
주	소	경기도 의정부시 신곡동 동신아파트 202동 1802호						
연태	연락처 E-MAIL : sulpuman69@daum.net							
		한글 : RF-Sputtering법에 의한 생체용 Ti합금의 전기화학적						
논문	니고	특성에 미치는 ZrN코팅효과						
	도세둑	<sup>7</sup> 영문 : Effects of ZrN Coating on the Electrochemical						
		Properties for Biological Ti Alloys by RF-Sputtering						

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물 의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함

2.위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.

3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.

4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.

5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.

6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음

7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

#### 동의여부 : 동의(○) 조건부 동의(○) 반대(○)

#### 2006 년 12 월 일

저작자: 노 상 복 (서명 또는 인)

## 조선대학교 총장 귀하