

Ti-Ta 합금의 표면특성에 미치는 Ta함량과 TiN 및 ZrN 코팅의 영향

Effects of TiN, ZrN Coating and Ta Content on the
Surface Characteristics of Ti-Ta Alloy

2007年 2月 日

朝鮮大學校大學院

齒醫工學科

金 鮮 旭

Ti-Ta 합금의 표면특성에 미치는 Ta함량과 TiN 및 ZrN 코팅의 영향

指導教授 崔 漢 喆

이 論文을 工學碩士 學位 論文으로 提出함

2006年 10月 日

朝鮮大學校大學院

齒 醫 工 學 科

金 鮮 旭

金鮮旭의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 高永茂 印

委員 朝鮮大學校 教授 柳薰 印

委員 朝鮮大學校 教授 崔漢喆 印

2006年 11月 日

朝鮮大學校大學院

목 차

ABSTRACTS	vii
제1장 서 론	1
제2장 이론적 배경	4
제1절 티타늄의 특성	4
제2절 Ti 합금의 분류	7
1. 2원계 상태도에 따른 분류	7
2. 미세조직에 따른 분류	9
가. α 형 Ti 합금	9
나. $\alpha + \beta$ 형 Ti 합금	10
다. β 형 Ti 합금	10
제3절 Ti 합금에 첨가되는 Ta 원소	12
제4절 생체재료로서의 Ti합금	13
제5절 TiN 및 ZrN의 물성과 구조	18
가. RF-magnetron sputtering의 원리	18
나. TiN의 물성과 구조	18
다. ZrN의 물성과 구조	19
제6절 전기화학적부식	20
1. 금속의 전기화학적 반응	20
2. A.C. 임피던스	23
제3장 실험 방법	25
제1절 시료준비	25
제2절 합금제조	25

제3절 균질화 및 시효처리	25
제4절 미세조직 관찰	25
제5절 TiN 및 ZrN 코팅	26
제6절 전기화학적 부식	28
1. 동전위시험	28
2. A.C. 임피던스 측정	29
제4장 실험 결과 및 고찰	30
제1절 합금의 미세조직 관찰 및 상분석	30
1. 균질화처리한 Ti-Ta 합금	30
2. 시효처리한 Ti-Ta 합금	33
제2절 Ti 합금의 부식특성	44
1. 동전위분극시험	44
2. A.C. 임피던스 측정	46
제3절 TiN 및 ZrN 코팅표면과 층	52
제4절 TiN 및 ZrN 코팅 처리한 Ti 합금의 부식특성	54
1. 동전위분극시험	54
2. A.C. 임피던스 측정	57
제5장 결 론	64
참고문헌	65

LIST OF TABLES

Table 1. Physical properties of titanium	6
Table 2. Comparison of physical properties of various alloy	7
Table 3. Phase stability of alloying elements on titanium	9
Table 4. Properties of Biomaterials	15
Table 5. Typical mechanical properties of implant metals	16
Table 6. Deposition condition of TiN and ZrN film on the Ti-Ta alloys	27
Table 7. The condition of electrochemical corrosion test	29
Table 8. Values of corrosion current density (I_{corr}) determined for the Ti-Ta alloys from the potentiodynamic polarization curves in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C	46
Table 9. Values of solution resistance (R_s) and polarization resistance (R_p) determined for the Ti-Ta alloys from EIS plots obtained in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C	52
Table10. Values of corrosion current density (I_{corr}) determined for TiN and ZrN coated Ti-Ta alloys from the potentiodynamic polarization curves in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C	57
Table11. Value of solution resistance (R_s) and polarization resistance (R_p). determined for TiN and ZrN coated Ti-Ta alloys from EIS plots in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C	63

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Allotropic transformation of titanium	5
Fig. 2. Typical binary Ti alloy diagram (a) α -stabilizers, (b) β -stabilizers, (c) homogeneous solid solution, (d) β -eutectoid type	8
Fig. 3. Schematic phase diagram of Ti alloy β -stabilized phases	12
Fig. 4. Ti-Ta phase diagram	13
Fig. 5. Relationship between polarization resistance and biocompatibility of pure metal, Co-Cr alloy and Stainless steels	17
Fig. 6. Biological safety of metals	17
Fig. 7. Crystal structure of TiN	19
Fig. 8. Crystal structure of ZrN	20
Fig. 9. Corrosion reaction of metal in acid solution	22
Fig. 10. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material. exhibiting passive anodic behavior	22
Fig. 11. Nyquist plots according to various reaction type	24
Fig. 12. Schematic diagram of RF-magnetron sputtering system	27
Fig. 13. Schematic diagram of corrosion apparatus	28
Fig. 14. OM micrographs of Ti-Ta alloys after homogenization treatment at 100 $^{\circ}$ C for 6 hrs. (a) Ti-10Ta (b) Ti-20Ta (c) Ti-30Ta (d) Ti-40Ta	31

Fig. 15. FE-SEM micrographs of Ti-Ta alloys after homogenization treatment at 1000°C for 6 hrs. (a) Ti-10Ta (b) Ti-20Ta (c) Ti-30Ta (d) Ti-40Ta	32
Fig. 16. X-ray diffraction patterns of Ti-Ta alloys after homogenization treatment at 1000°C for 6 hrs	33
Fig. 17. OM micrographs of Ti-Ta alloys after aging treatment at 400°C for 2 hrs. (a) Ti-10Ta (b) Ti-20Ta (c) Ti-30Ta (d) Ti-40Ta	35
Fig. 18. FE-SEM micrographs of Ti-Ta alloys after aging treatment at 400°C for 2 hrs. (a) Ti-10Ta (b) Ti-20Ta (c) Ti-30Ta (d) Ti-40Ta	36
Fig. 19. OM micrographs of Ti-Ta alloys after aging treatment at 500°C for 2 hrs. (a) Ti-10Ta (b) Ti-20Ta (c) Ti-30Ta (d) Ti-40Ta	37
Fig. 20. FE-SEM micrographs of Ti-Ta alloys after aging treatment at 500°C for 2 hrs. (a) Ti-10Ta (b) Ti-20Ta (c) Ti-30Ta (d) Ti-40Ta	38
Fig. 21. OM micrographs of Ti-Ta alloys after aging treatment at 600°C for 2 hrs. (a) Ti-10Ta (b) Ti-20Ta (c) Ti-30Ta (d) Ti-40Ta	39
Fig. 22. FE-SEM micrographs of Ti-Ta alloys after aging treatment at 600°C for 2 hrs. (a) Ti-10Ta (b) Ti-20Ta (c) Ti-30Ta (d) Ti-40Ta	40
Fig. 23. X-ray diffraction patterns of Ti-Ta alloys after aging treatment at 40 0°C for 2 hrs	41
Fig. 24. X-ray diffraction patterns of Ti-Ta alloys after aging treatment at 50 0°C for 2 hrs	42
Fig. 25. X-ray diffraction patterns of Ti-Ta alloys after aging treatment at 60 0°C for 2 hrs	43

Fig. 26. Potentiodynamic polarization curves of Ti-Ta alloys after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	45
Fig. 27. Equivalent circuit of specimen without coating layer	48
Fig. 28. Nyquist plots for Ti-Ta alloys after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	49
Fig. 29. Bode-phase plots for Ti-Ta alloys after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	50
Fig. 30. Bode plots for Ti-Ta alloys after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	51
Fig. 31. FE-SEM showing cross-section of coated samples. (a) TiN film (b) ZrN film	53
Fig. 32. EDX peaks showing the (a) TiN and (b) ZrN	54
Fig. 33. Potentiodynamic polarization curves of TiN and ZrN coated Ti-Ta alloys after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	56
Fig. 34. Equivalent circuit of specimen with coating layer	59
Fig. 35. Nyquist plots for TiN and ZrN coated Ti-Ta alloys after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	60
Fig. 36. Bode phase plots for TiN and ZrN coated Ti-Ta alloys after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	61
Fig. 37. Bode plots for TiN and ZrN coated Ti-Ta alloys after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	62

ABSTRACTS

Effects of TiN, ZrN Coating and Ta Content on the Surface Characteristics of Ti-Ta Alloy

Sun-Wook Kim

Advisor : Prof. Han-Cheol Choe, Ph. D.

Dept. of Dental Engineering,

Graduate School of Chosun University

Electrochemical characteristics of Ti-Ta alloys coated with TiN and ZrN using RF-magnetron sputtering method were studied. The Ti containing Ta up to 40 wt% were melted by using a vacuum furnace. Ti-Ta alloys were homogenized for 6 hrs at 1000°C and aged for 2 hrs at 400, 500 and 600°C. The samples were cut and polished for corrosion test and coating. The specimens were coated with TiN and ZrN, respectively, by RF-magnetron sputtering method. The microstructures were conducted by using optical microscope(OM), X-ray diffraction meter (XRD) 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 $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

The results were as follows:

1. From the microstructure analysis, homogenized Ti-Ta alloys showed the martensite structure of $\alpha + \beta$ phase. The micro structure was transformed from lamellar structure(Ti-10 wt% Ta) to needle-like structure(Ti-20 wt% Ta). Aged Ti-Ta alloys showed the needle-like structure and equiaxed

structure. In case of aged Ti-40 wt% Ta alloy, β -phase peak was increased with increasing aging temperature.

2. From the corrosion test of Ti-Ta alloy, Corrosion resistance of Ti-Ta alloys increased with increasing Ta content for all sample. Corrosion resistance of aged Ti-Ta alloys decreased in the order of 400°C, 500°C and 600°C aging temperature.
3. From the analysis of TiN and ZrN coated layer analysis, TiN and ZrN coated surface showed columnar structure with 600 nm and 640 nm thickness, respectively.
4. The corrosion resistance of TiN and ZrN coated Ti-Ta alloys were higher than those of the non-coated Ti alloys in 0.9% NaCl solution from potentiodynamic test, indicating better protective effect.
5. From the A.C. impedance analysis in 0.9% NaCl solution, R_p values of TiN and ZrN coated Ti-Ta alloys showed $5.19 \times 10^7 \Omega \text{cm}^2$ and $3.55 \times 10^7 \Omega \text{cm}^2$, respectively. TiN and ZrN Coated Ti-Ta alloy was higher than those of non-coated Ti-Ta alloy. Polarization resistance (R_p) values increased with increasing Ta content.

제1장 서론

최근의 과학기술문명은 인간생활을 편리하고 운택하게 만들었을 뿐만 아니라 인간의 수명을 연장시켜 고령화 시대로 접어들게 했다. 또한, 문명의 발달로 사회가 조직화, 고도화, 다양화됨에 따라 편리한 문명의 혜택과 더불어 사회의 노령화가 가속되었고 각종 질병이 증가하였다. 이로 인해 건강한 삶과 생명연장을 바라는 욕망이 증가되었고 따라서 의학이나 생명공학과 같은 생명현상을 연구하는 학문의 발전을 가져오게 되었으며 더불어 이와 관련된 의료 장비 및 기구, 생체용 임플란트에 대한 연구개발도 가속화되었다.

인간의 손상된 기관이나 조직을 이식하거나 인공적으로 대체하려는 시도는 오래 되어왔으나 인공조직이나 기관을 생체 내에 삽입할 경우 생체 거부 반응이나 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 경우 높은 하중이나 고강도가 요구되는 치아나 관절 및 screw 등에 사용되고 있다.

금속재료가 생체용으로 사용되기 위해서는 독성이나 발암성이 없고 부작용이나 인체 거부반응이 없는 생체적합성(biocompatibility)이 우수해야 하고 인장강도, 탄성률, 내마모성, 피로강도 등 기계적 성질이 양호해야 하며 인체 내의 혹독한 부식환경을 견딜 수 있는 강력한 내부식성을 갖추어야 한다^{1, 2)}. 이러한 요건들을 고려할 때, 적당한 생체용 금속재료는 스테인리스 강과 코발트계 합금 및 Ti와 그 합금계 등이 있다. 그중에서도 Ti와 그 합금은 경량이면서 우수한 생체친화성과 내식성, 피로 특성 및 비강도를 가지고 있어 치과용 임플란트를 비롯하여 각종 생체재료로 많이 이용되어 왔다^{3~9)}. 현재 생체용 금속 재료로 많이 사용되고 있는 재료는 CP-Ti와 Ti-6Al-4V 합금 등이 있다. CP-Ti는 표면에 TiO₂ 산화막이 형성되어 금속 이온이 용출되지 않아 우수한 내식성을 지녔으며 응력부식균열을 거의 일으키지 않는다는 장점이 가졌다. 하지만, 임플란트로 사용될 경우 마모가 심하고 강도가 낮아 파손되는 등 기계적인 성질이 부족하다는 문제점¹⁰⁾을 가지고 있다. $\alpha + \beta$ 혼합상을 가지고 있는 Ti-6Al-4V 합금은 CP-Ti와 다르게 높은 강도를 지닌 임플란트, 골고정판, 조임쇠(clamp) 등에 주로 많이 사용된다. 그러나 합금에 첨가

된 V원소의 세포독성이 문제가 되고 있다. 따라서 이를 개선하기 위한 연구가 많이 이루어지게 되었다.

Semlitsch¹¹⁾는 V원소 대신에 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 골 섬유조직의 분해와 신경계에 이상을 유발할 수 있는 Al을 여전히 함유하고 있다. 또한 Al은 알츠하이머병을 유발시키고는 원인^{12, 13)}으로 보고되기도 하였다. 뿐만 아니라, 1990년대 이후에 새롭게 보고된 바에 의하면 기존에 개발되었던 Ti합금에서 뼈와 인공관절의 탄성계수의 큰 차이로 인하여 응력차폐(stress shielding)효과가 발생한다고 하여 생체역학(biomechanics)적인 측면에서도 문제점¹⁴⁾을 제기하였다. 응력차폐현상은 10~40 GPa의 낮은 탄성계수를 가지는 뼈와 100~230 GPa의 높은 탄성계수를 가지는 임플란트에 의해서 비롯되며 응력차폐현상이 발생될 경우 골섬유의 밀도를 저하시켜 인공관절과 뼈의 결합을 느슨하게 만들어 결국 인공관절의 수명을 단축시키는 결과를 초래한다.

이러한 문제점을 개선하기 위하여 탄성계수를 뼈와 비슷하게 감소시킬 수 있다고 보고된 저탄성계수 β 형 Ti합금 개발에 대한 연구가 집중되고 있다¹⁴⁾. β 형 Ti합금은 α + β 형 Ti 합금에 비해 열처리가 쉽고 경화능이 크며 체심입방정 구조에 의한 연신율의 증가 등 많은 이점이 있을 뿐만 아니라 파괴인성에서도 뛰어난 특성을 갖는다^{15, 16)}. 또한 용체화처리나 시효처리에 의해 탄성계수를 감소시킬 수 있다고 보고되었다. β 안정화 원소로는 β 전율고용형(β isomorphous)과 β 공석형(β eutectoid) 두가지가 있으며 β 전율고용형에는 Mo, V, Ta 및 Nb 등이 있고 공석형에는 Cr, Mn, Fe, Si, Co, Ni 및 Cu 등이 있다. 이중에서도 Mo, Ta 및 Nb같은 원소는 세포독성을 일으키지 않는 등 생체적합성이 우수하며 내식성 또한 우수한 장점을 지녀 β 형 안정화 원소에 많이 사용된다^{17~19)}. 특히 Ta원소의 경우 생체적합성이 매우 우수하며 내식성을 향상시키는 것으로 알려져 있다^{20~22)}.

일반적으로 Ti합금이 대기중에 노출되면 대기중의 O₂와 결합하여 합금의 표면에 안정한 TiO₂산화막이 생성되어 내식성을 향상시킨다. 그러나 Ti합금의 표면에 생성된 TiO₂산화막은 두께가 얇고 가끔씩 파괴되는 경향²³⁾이 있다. 이로 인해 표면 강도와 마모 저항이 감소되며 내식성에 영향을 미치고 결국 생체재료로서의 기능을 상실²⁴⁾하는 경우가 발생하기도 한다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 합금의 표면에 개질처리를 함으로써 이온의 용출을 억제함과 동시에 생체적합성을 개선하고

자 하는 연구가 진행되어 왔다. 표면처리방법에는 여러 가지가 있으나 그중에서도 RF-magnetron sputter법은 재료의 높은 내식성을 향상시키는데 중요한 역할²⁵⁾을 한다고 보고되었다. RF-magnetron sputter법을 이용하여 합금의 표면에 TiN 및 ZrN을 코팅함으로써 높은 경도, 마모저항의 향상 및 생체 안정성을 확보할 수 있으나 이에 관한 연구는 미미한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 Ti합금에 Ta을 첨가하여 이원계합금을 제조한 후 균질화 처리와 시효처리를 시행하였고 RF-magnetron sputter를 이용하여 TiN 및 ZrN을 코팅한 후 0.9% NaCl 전해액에서 동전위 분극시험과 A.C. 임피던스 시험을 통하여 이들 합금의 생체적합성과 표면특성을 규명하고자하였다.

제2장 이론적 배경

제1절 티타늄의 특성

티타늄은 비중이 4.54 g/cm^3 로서 알루미늄(2.71 g/cm^3)에 비해서는 1.6배 무겁고, 철(7.87 g/cm^3)에 비해서는 60 %정도로 가벼우며, 일반적으로 경금속으로 분류되는 금속이다. 순 티타늄의 융점은 1668°C 로 철(1536°C)보다 높고, 열 팽창계수, 열전도도가 낮은 특징을 가지고 있다^{16, 26~27}. Fig. 1에서 나타내듯이 티타늄에는 두 개의 동소체가 있다. 조밀육방정(hcp)의 α 상과 체심입방정(bcc)의 β 상으로서 상온에서 882.5°C 까지는 α 상이 안정하고 882.5°C 이상의 온도에서는 β 상이 안정하다^{26~27}.

티타늄은 주기율표상 제 4주기, IVB그룹에 위치한 원자번호 22번의 전이금속이며, 지각을 구성하고 있는 원소들 중 O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K 및 Mg에 이어 9번째로 풍부한 원소이다. 순수 티타늄의 구조는 학술적으로 Pearson Symbol (hP2), Space Group (P6/mmc), 변태온도(883°C), 격자상수($a=0.295 \text{ nm}$, $c=0.468 \text{ nm}$, $c/a=1.587$)로 정의되어 있다. Table 1은 Ti의 물리적인 성질을 나타내는 것으로서 Ti는 비교적 비중이 낮고 융점이 높으며, 열 및 도전율이 낮은 특징이 있으며 882.5°C 에서 α 상에서 β 상으로 상변태가 일어난다^{16, 27}.

Table 2에서는 순수한 티타늄과 대표적인 티타늄 합금인 Ti-6Al-4V합금의 물리적 성질을 다른 경쟁재료들과 비교하여 나타내었다²⁸. 티타늄은 타소재의 추종을 불허할 정도로 내식성이 우수한데, 이는 티타늄 표면에 형성되는 산화티타늄 피막이 견고하여 재료 내부로의 부식억제 효과가 클 뿐만 아니라, 이 부동태 피막이 파괴되더라도 즉시 재생되기 때문이다. 티타늄은 특히 염소이온에 대한 내식성이 뛰어나 화학장치산업, 해양 구조물 및 생체의료분야에서 강점이 있는 소재이다.

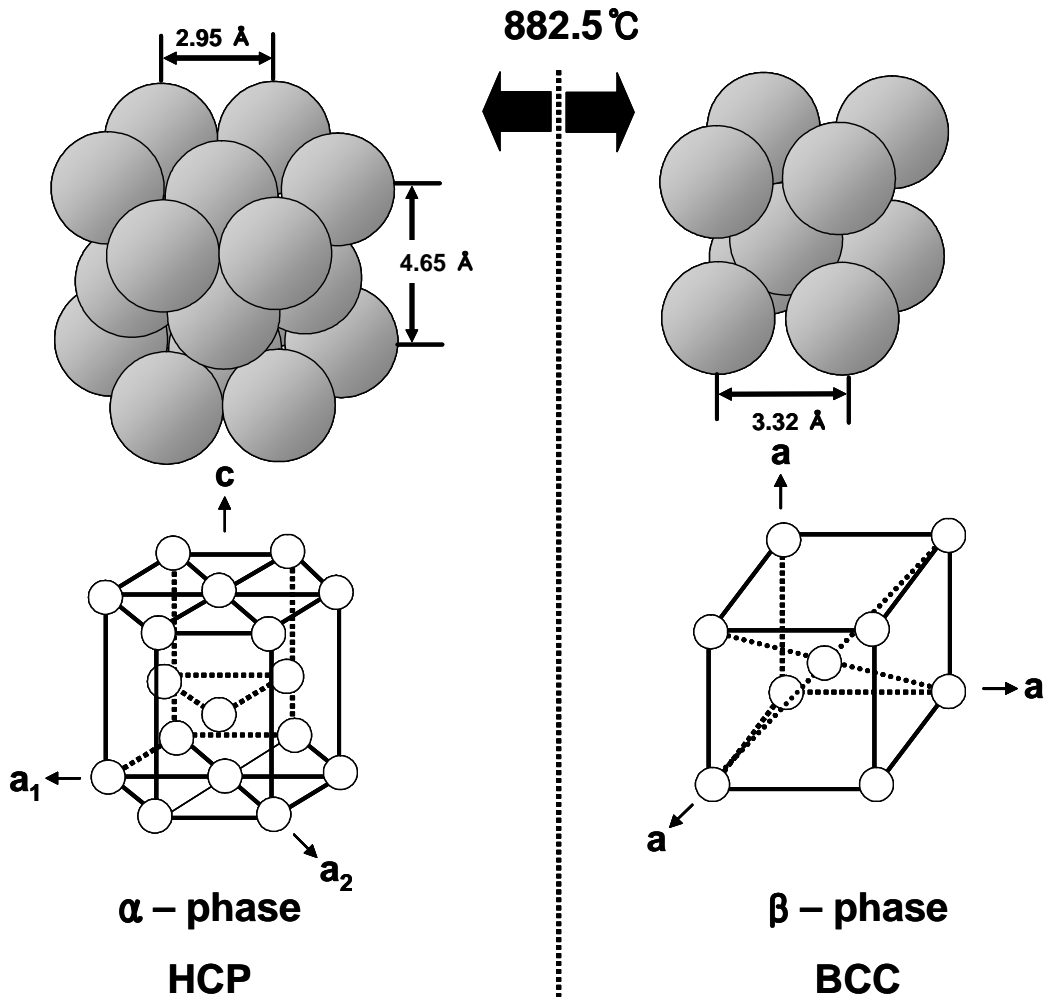


Fig. 1. Allotropic transformation of titanium²⁶⁾.

Table 1. Physical properties of titanium^{16, 27)}.

Physical property	Value
Density (at 20°C)	4.54 g/cm ³ (α-phase)
Melting Point	1668°C
Volume change in α→β transformation	5.5%
α→β transformation temperature	882.5°C
Coefficient of expansion (20°C)	8.41×10 ⁻⁶ /°C
Thermal conduction	0.035 cal/cm/cm ² /°C/sec
Specific heat (25°C)	0.126 cal/g
Electricity conductivity (about Cu)	2.2 %
Characteristics resistance (0°C)	80 μΩ · cm
Elastic modulus	103-107 GPa
Crystal lattice α-phase (below 882.5°C)	HCP
β-phase (above 882.5°C)	BCC

Table 2. Comparison of physical properties of various alloy²⁸⁾.

Property	Pure Ti	Ti-alloy Ti-6Al-4V	Zr	Al	Al alloy 75S-T6	Fe	18-8 STS AISI 304	Hastelloy-C	Cu
Melting point (°C)	1668	1540	1650	1852	660	1530	1400~ 1427	1305	1083
Crystal structure	hcp<	hcp+bcc	hcp<	fcc	fcc	bcc<	fcc	fcc	fcc
	883°C	<900°C	893°C			830°C			
	bcc	bcc	bcc			fcc			
Density (g/cm ³)	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 ² /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/cm/°C, 0~100°C)	8.4×10 ⁻⁶	8.8×10 ⁻⁶	5.8×10 ⁻⁶	23.0×10 ⁻⁶	23.1×10 ⁻⁶	12.0×10 ⁻⁶	16.5×10 ⁻⁶	11.5×10 ⁻⁶	16.8×10 ⁻⁶
Specific heat (cal/g/°C)	0.12	0.13	0.07	0.21	0.23	0.11	0.12	0.09	0.09

제2절 Ti 합금의 분류

1. 2원계 평형상태도에 따른 분류

Ti의 2원계 평형상태도는 합금원소에 따라 Fig. 2과 같이 α안정형, β안정형, β공석형, α-β전울고용체형의 네 종류로 분류된다. Fig 2. (a)는 α안정형 상태도로써 첨가원소에 의해 β변태온도가 상승하고 α상 영역이 확대되는 것을 알 수 있

는데, 이와 같은 원소를 α 안정화원소(α stabilizers)라고 한다. Fig. 2. (b)에서와 같이 β 변태 온도를 저하시키고 β 상을 안정화하는 합금원소를 β 안정화원소(β stabilizers)또는 천이금속(transition metal)이라고 한다. 또 Fig. 2. (c)와 같이 Ti와 전율고용체를 형성하며 상안정성에 아무런 영향을 미치지 않는 합금원소를 중성적 원소¹⁶⁾라고 한다. 이처럼 Ti의 2원계 평형상태도에서 상안정화에 미치는 합금원소의 영향을 Table 3에 분류하여 나타내었다¹⁵⁾.

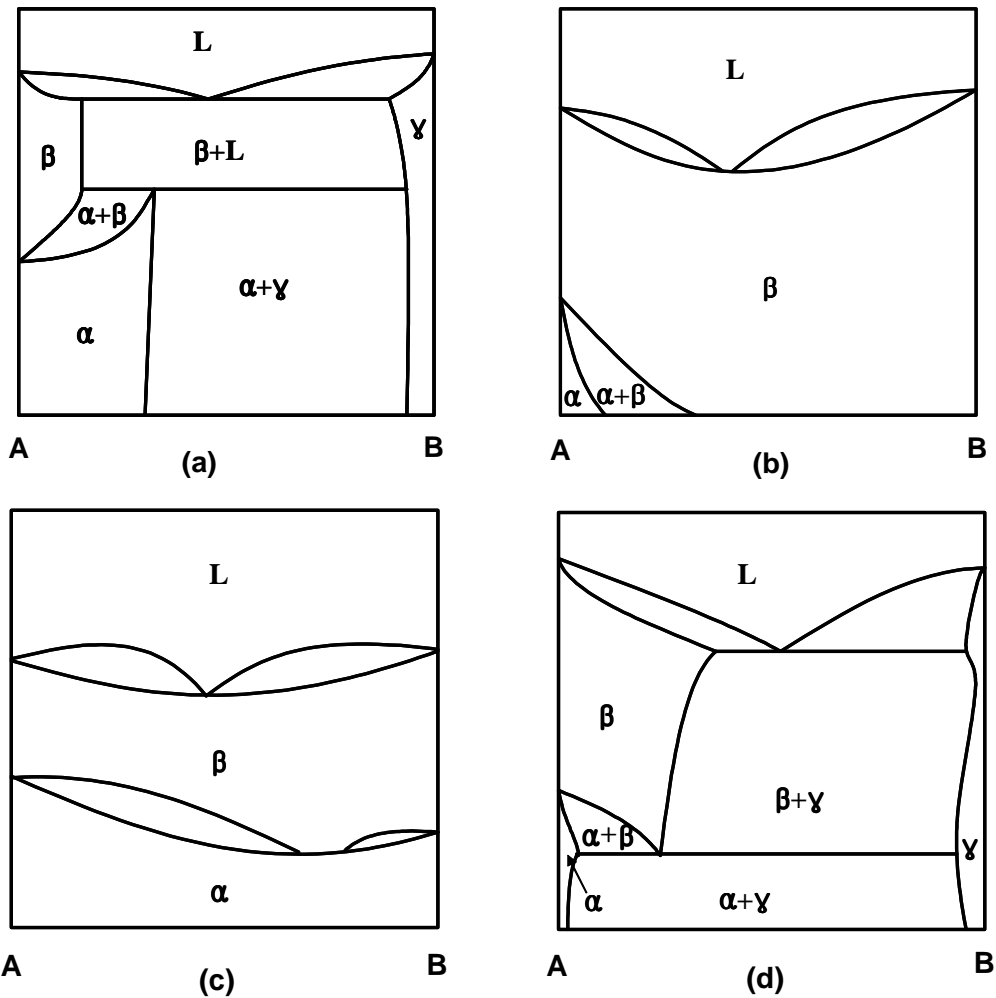


Fig. 2. Typical binary Ti alloy diagram¹⁶⁾.

(a) α -stabilizers (b) β -stabilizers (c) Homogeneous solid solution (d) β -eutectoid type

Table 3. Phase stability of alloying elements on titanium¹⁵⁾.

Classification	Elements
α -stabilizers type	Al, Sn, Ga, O, N, C
β -stabilizers type	Mo, Ta, V, Nb, Os, Re, Rh, Ru
Homogeneous solid solution type	Zr, Hf
β -eutectoid type	Ag, Au, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, H, Ir, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Sc, Si, U, W

2. 미세조직에 따른 분류

Ti는 변태온도 이상과 이하에서 원자의 배열이 변하는 동소변태(allotropic transformation)가 발생한다²⁶⁾. Fig. 1과 같이 882.5°C보다 낮은 측에서는 조밀육방정(hexagonal close packed, hcp)의 α 상이 고온에서는 체심입방정의 β 상으로 상변태를 일으킨다. 이러한 동소변태에 의해서 발생하는 α 상과 β 상의 물리적 성질과 기계적 성질은 각각 고유한 특성을 나타내기 때문에 α 상과 β 상의 형상과 분율은 Ti 합금의 기계적 성질을 결정하는데 중요한 역할을 한다.

Ti 합금은 상온에서 미세조직을 구성하는 상의 결정구조에 따라 α 형 Ti 합금, $\alpha + \beta$ 형 Ti 합금, β 형 Ti 합금으로 크게 구별할 수 있다. 일반적으로 β 상의 체적분율(volume%)이 10 ~ 50%사이일 때 $\alpha + \beta$ 형 합금이라고 한다. 또 β 상의 체적분율이 10%이하일 때를 near α 형 합금, 50% 이상일 때를 near β 형 합금이라고 한다¹⁶⁾.

가. α 형 Ti 합금

α 형 Ti 합금은 Ti-5Al-2.5Sn과 같이 Ti에 α 안정화 원소인 Al, O, N, Ga 및 Ge 등을 첨가하여 고용강화 시킨 합금으로 상온에서 조밀육방정결정구조(HCP)의 α 상을 갖는 Ti 합금이다. 일반적으로 α 형 Ti 합금은 충분한 강도, 인성, 크립저항성(creep resistance) 및 용접성 등을 갖는 것으로 알려져 있으며 소성 변형이 어렵

기 때문에 대부분 고온 구조용 합금으로 사용되고 있다. 일반적으로 열처리가 불가능하며 β 형 Ti 합금에 비해 가공성이 떨어지는 단점을 가지고 있으나 Zr, Mo 및 V 등의 원소를 소량 첨가하여 가공성 및 합금의 조직을 개선할 수 있다¹⁶⁾.

나. $\alpha + \beta$ 형 Ti 합금

$\alpha + \beta$ 형 Ti합금은 상온의 평형상태에서 α 상과 β 상의 혼합조직을 갖는 Ti 합금으로써, α 안정화 원소와 β 안정화 원소를 복합 첨가하여 얻을 수 있다. 일반적으로 $\alpha + \beta$ 형 합금은 고온강도가 우수하고 소성가공성, 용접성, 주조성 같은 제조능(fabricability)이 좋은 것으로 알려져 있다. $\alpha + \beta$ 형 합금은 상온에서 10~50% 범위의 β 상을 함유하는데, 이때 β 상이 20% 이상인 경우에는 용접성이 크게 저하된다. 또한 $\alpha + \beta$ 형 합금은 가공 및 열처리에 의해 미세조직 제어와 β 상의 석출상 제어가 용이하여 기계적 성질을 크게 변화시킬 수 있다. β 상 영역에서 열간 가공하면 Ti합금에서 전형적으로 나타나는 조대한 주조조직을 파괴하여 결정립을 미세화하고, 다시 β 영역 또는 $\alpha + \beta$ 영역에서 가공 및 열처리를 통해 α 상과 β 상의 체적률, 미세조직 등을 광범위하게 변화시킬 수 있다²⁹⁾. 일반적으로 $\alpha + \beta$ 형 합금은 가공열처리에 의해 등축조직, 판상조직, 미세침상조직, 조대침상조직 등을 얻을 수 있는데, 등축 α 상조직의 경우 연성은 향상되지만 파괴인성이 저하되고, 침상 α 상 조직은 연성은 저하되지만 파괴인성과 피로강도는 상승하는 특징이 있다¹⁵⁾.

현재 $\alpha + \beta$ 계인 Ti-6Al-4V합금은 Ti합금 전체 사용량 중 3분의 2를 차지할 정도로 많이 사용되고 있는데 인장강도 및 파괴인성이 높고 강도특성, 단조성, 성형성, 용접성 및 고온특성이 우수하여 항공기 엔진 및 기체 구조재료로 다양하게 사용되고 있다.

다. β 형 Ti 합금

β 형 Ti합금은 $\alpha + \beta$ 형 Ti합금보다 다량의 β 안정화 원소인 Nb, V, Ta 및 Mo 등을 첨가하여 고온에서 안정한 체심입방정 구조의 β 상을 상온에서도 안정하게 유지되도록 한 합금이다. β 안정화 원소의 양을 많이 첨가하면 공냉에 의해서도 준안정한 β 상을 얻을 수 있다. 일정한 범위 내의 β 안정화 원소를 첨가할 경우 상온까지 유지되는 β 기지는 준안정상이며 β 변태 직하의 온도에서 유지시킬 경우

α 상으로 분해된다.

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

β 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. 또한 β 형 합금은 냉간가공성이 우수하며 가공 열처리에 의해 미세조직 제어가 가능하여 우수한 강도를 얻을 수 있고 용접성과 내식성도 우수하여 최근 들어 각종 β 형 합금의 개발이 이루어지고 있다¹⁵⁾. Fig. 3은 β 형 안정화 원소의 첨가량에 따른 Ti합금의 상변화를 보여주는 상태도 이다. 그림에서 보는 것처럼 β 형 Ti합금은 마르텐사이트 변태 시작점(M_s)이 상온이하이고, β 안정화 원소의 첨가에 의해 β 변태 온도의 하강으로 β 영역으로부터 냉각시에 $\beta \rightarrow \alpha$ 변태 속도가 느려져서 상온에서도 β 상의 단상을 얻을 수 있다. 이와 같이 상온의 $\alpha + \beta$ 2상 영역에 고온 안정상인 β 상을 잔류시킬 수 있는 조성의 합금을 준안정형 β 합금(metastable β alloy)이라고 하며 β 변태점 이하의 낮은 온도에서 열처리(aging)하면 $\alpha + \beta$ 상으로 상분리가 일어난다. 반면에 열처리 하였을 때 $\alpha + \beta$ 상으로 상분리가 일어나지 않는 안정한 β 합금을 안정형 β 합금(stable β alloy)이라고 한다.

일반적으로 β 형 Ti합금은 준안정형 β 합금을 의미하며, 시효처리에 의해 β 상의 기지에 미세한 α 상을 석출시켜 석출경화에 의한 고강도를 얻을 수 있다. 그러나 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 준안정 β 상은 α 상의 석출이외에도 $\beta_1 + \beta_2$ 로 2상 분리되거나 천이상인 ω 상으로 변태가 일어나 재료가 취약해 질 수 있으므로 적절한 열처리 조건에 의하여 미세조직 제어가 매우 중요하다. 이러한 준안정형 β 형 합금으로서 가장 대표적인 합금에는 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al합금과 Ti-15Mo-5Sr-3Al합금 등이 있다^{15, 16)}.

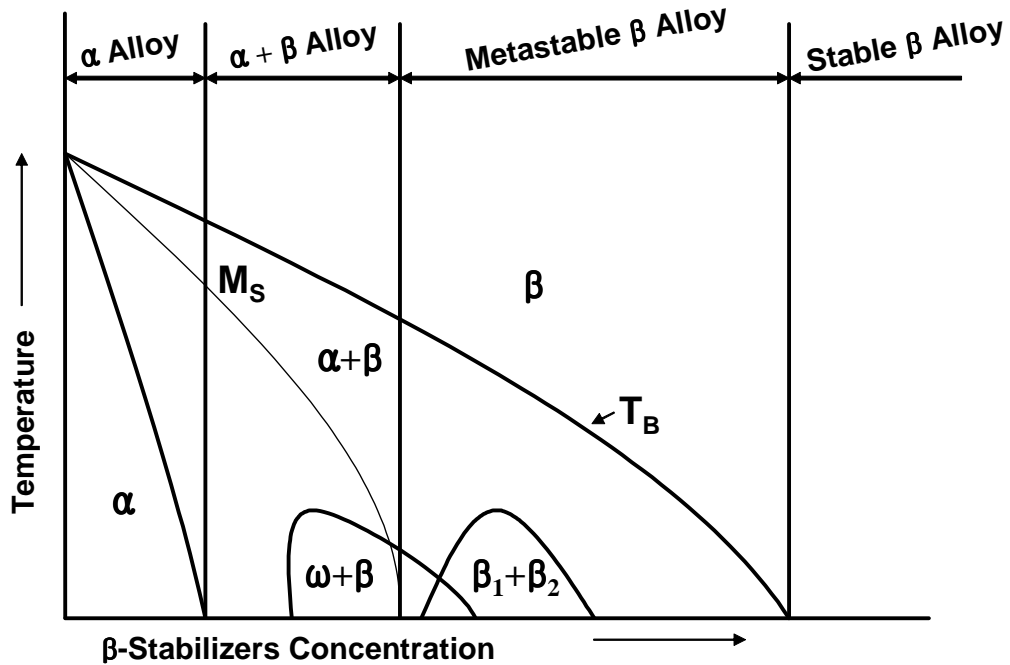


Fig. 3. Schematic phase diagram of Ti alloy β -stabilized phases¹⁶⁾.

제3절 Ti 합금에 첨가되는 Ta 원소

1802년 스웨덴에서 발견된 Ta은 주기율표 제5A족에 속하는 전이원소로 BCC 구조를 갖으며 비중은 16.64 g/cm³이고 융점은 2996℃로서 고융점을 가진 원소이다. 강회색의 단단한 금속으로, 전성 및 연성이 풍부하여 냉간가공이 용이하다. 또한 생체분위기내에서 내식성이 우수할 뿐만 아니라 부식 생성물과 섬유세포, 생체액 등과 해로운 반응이 없어 생체 친화성이 우수한 금속 원소로 알려져 있다. 강산이나 알칼리, 염수 등에 대한 내식성이 우수한 Ta은 산소 분위기에 노출할 경우 산소와 친화력이 좋은 성질로 인해 표면에 Ta₂O₅라는 안정한 산화보호피막이 형성하게 된다²²⁾. β안정화 원소인 Ta은 Ti에 첨가되어 합금을 이룰 경우 탄성계수를 감소시킬 수 있다고 보고되었다. Fig. 4는 Ti-Ta 이원계 합금의 상태도를 보여주고 있다.

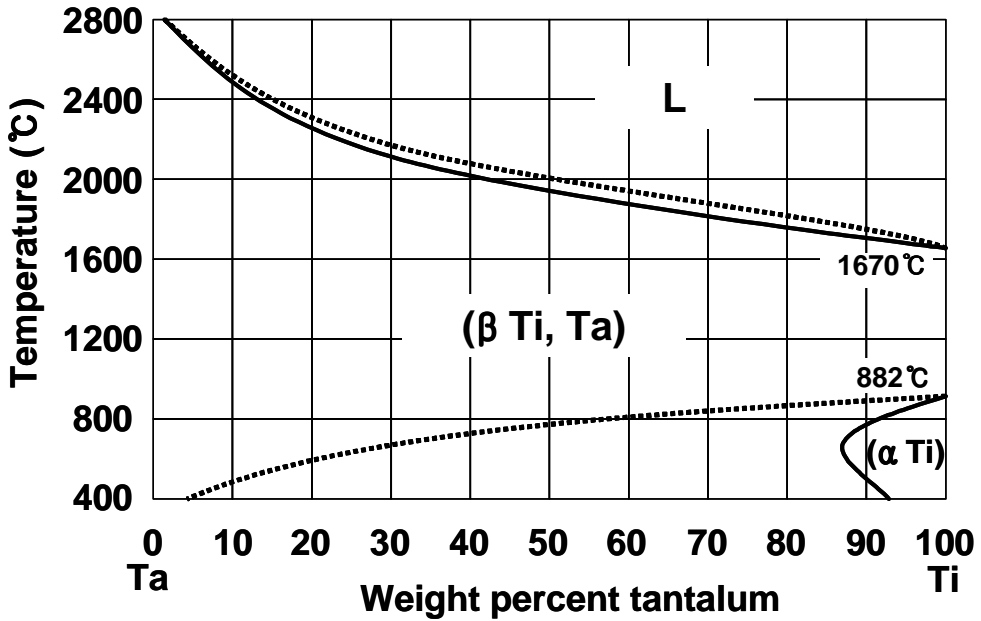


Fig. 4. Ti-Ta phase diagram³⁰⁾.

제4절 생체재료로서의 Ti 합금

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

이러한 생체용 금속재료가 갖추어야 할 기본적인 조건은 Table 4에 나타낸 것처럼 인체에 세포독성(cytotoxicity)이나 발암성(carcinogenic)이 없고 알레르기 반응과 같은 부작용이 없는 생체적합성(biocompatibility)이 우수하여야 하며, 특히 골조직을 대체하는 임플란트 재료로 사용될 경우 골조직과의 조직반응(tissue reaction) 및 결합특성이 우수하여야 한다. 또한 인체 내에서 가해지는 높은 하중과 운동에 의한 반복하중을 견딜 수 있는 인장강도뿐만 아니라 탄성률, 내마모성, 피로강도 등의 기계적 성질이 양호해야 하며 인체 내의 부식 분위기에서 견딜 수 있는 우수한 내식성을 갖추어야 한다¹⁾. 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.

재료와 인체조직과의 반응은 숙주의 면역반응에 관련된 생체안정성(biostability)과 재료의 성질에 관련된 생체적합성(biocompatibility)을 고려하여야 한다. 생체안정성은 재료가 생체와 접촉했을 때 발열, 용혈, 만성염증 및 알레르기반응 등이 생체에서 발생하지 않아야 하며, 생체적합성으로는 이식체가 기계적, 생화학적으로 주위 조직과 용화를 이뤄야 한다. 이러한 까다로운 요건들로 인해, 생체재료로 사용되는 금속재료에는 스테인리스강(316L), Co-Cr계 합금 및 Ti와 그 합금 등으로 지극히 제한되어 있다. ASTM규격에 명시된 각종 임플란트 금속재료의 전형적인 기계적 성질을 Table 5에 정리하여 나타내었다³¹⁾. 이 가운데서도 Ti합금은 다른 합금에 비해 밀도가 매우 낮고, 골조직과 가장 유사한 탄성계수를 가지며, 기계적 성질과 부식저항 특성이 매우 뛰어나 임플란트 재료로 가장 각광받고 있는 생체용 금속재료이다. 뿐만 아니라, 현재까지 진행된 실험실적 연구와 임상실험을 통해 다른 종류의 생체금속재료 보다 골 유착성, 조직반응, 세포독성 등에서 탁월한 생체적합성을 지닌 것으로 알려져 있다.

Fig. 5는 각종 금속의 생체적합성과 생물학적 안정성을 보여주는 것으로서 Ti은 생체조직과 활성반응을 일으키는 vital class에 속하는 생체적합성재료임을 알 수 있다³²⁾. 반면에 Co-Cr합금이나 316L 스테인리스강은 인체에 이식시 임플란트 표면

에 보호막을 형성하는 capsule class에 속하고 있다.

현재 임플란트 재료로 가장 널리 사용되고 있는 합금은 Ti-6Al-4V합금이며 비강도가 높고 내식성이 우수하여 정형외과용 인공관절, 치과용 임플란트 등에 많이 사용되고 있다. Ti-6Al-4V합금은 순수한 Ti와 유사한 양상의 골유착성을 보이는 것으로 알려져 있다. 그러나 Ti-6Al-4V합금은 최근에 V원소의 세포독성이 문제시되고 있고 Al원소는 알츠하이머형 치매와 밀접한 관계가 있다고 보고되고 있다. 또한 Al원소의 잠재적인 신경계 독성(potential nerologic toxicity)가능성도 지적되면서 생체적합성에 관해 논란이 되고 있다.

이에 따라, 최근 들어 세포독성이 지적되지 않은 Zr, Nb, Ta 및 In 등의 합금원소를 Ti에 첨가하여 생물학적 안정성이 높으면서 고강도와 고연성의 기계적 특성을 갖는 생체적합성이 우수한 Ti합금의 연구개발에 대한 관심과 필요성이 크게 증가하고 있다. Fig. 6은 Ti합금에 첨가되는 원소의 생체안정성을 나타낸 것으로 세포배양시험에서 Ti, Zr, Ta, Sn 및 Pd 등은 생체적합성이 우수하고 Fe, Cp 및 V 등은 독성을 나타낸 것으로 보고되었다³³⁾.

Table 4. Properties of biomaterials.

Biocompatibility	<ul style="list-style-type: none"> - osseointegration - corrosion resistance - adverse tissue reaction
Mechanical properties	<ul style="list-style-type: none"> - elastic modulus - tensile strength - yield strength - fatigue strength - hardness

Table 5. Typical mechanical properties of implant metals³¹⁾.

Alloys	ASTM designation	Condition	Young's modulus (GPa)	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)
SUS 316L	F745	annealed	190	221	483
SUS 316	F55, F56 F138 F139	annealed	190	331	586
		30% cold worked	190	792	930
		cold forged	190	1213	1351
Co-28Cr-6Mo	F75	as-cast /annealed	210	448-517	655-889
		HIP	253	841	1277
	F799	hot forged	210	896-1200	1399-1586
Co-20Cr-15W-10Ni	F90	annealed	210	448-648	951-1220
		44% cold worked	210	1606	1896
CP Ti	F67	30% cold worked	110	485	760
Ti-6Al-4V (ELI)	F136	forged annealed	116	896	965
		forged heat treated	116	1034	1103
Ti-6Al-7Nb	F1295	forged annealed	110	900-1000	1000-1100
Ti-5Al-2.5Fe		forged annealed	110	820-920	940-1050

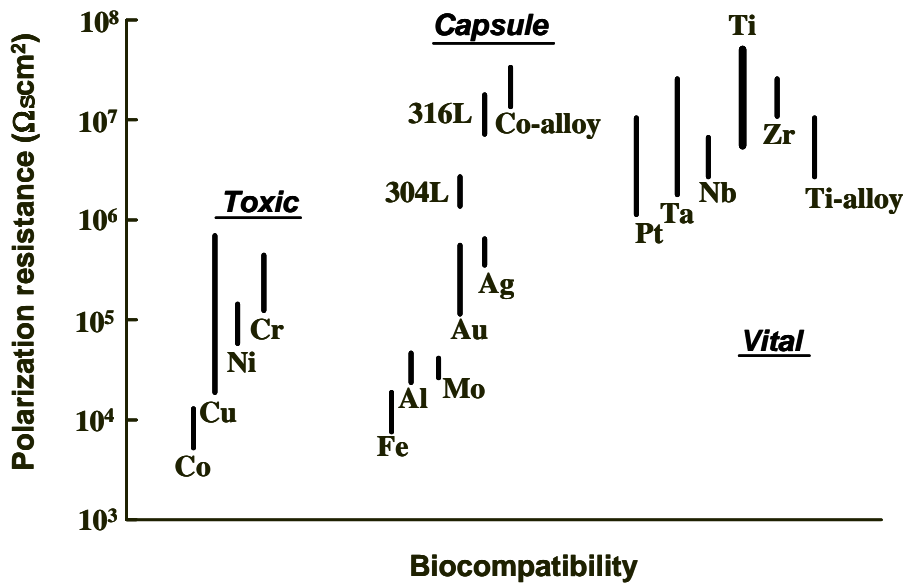


Fig. 5. Relationship between polarization resistance and biocompatibility of pure metal, Co-Cr alloy and Stainless steels³²⁾.

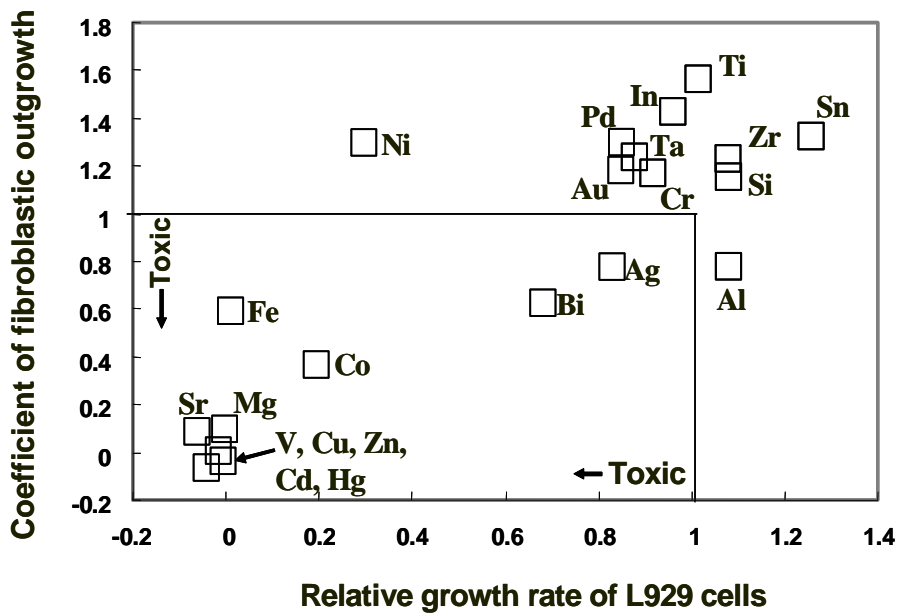


Fig. 6. Biological safety of metals³³⁾.

제5절 TiN 및 ZrN의 물성과 구조

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 gas와 동시에 반응성 gas를 흘려줌으로써 화합물 박막을 형성하는데 주로 사용된다. 어떤 물질이든지 반응성 스퍼터링 동안 박막은 반응성 gas의 입자가 금속 박막에 섞여 있는 고용체 합금 이거나 화합물 이거나 또는 이들 둘의 혼합물 형태로 형성된다.

2. TiN의 물성과 구조

TiN은 Fig. 7과 같이 모두 8개의 원자가 단위 격자를 형성하는 NaCl형의 면심입방정(face centered cubic)³⁴⁾를 이루며 Ti와 결합하는 N은 공유결합형태의 금속-비금속 혼성 결합을 이루고 있어 높은 경도 값과 취성을 가진다고 보고되어 있다³⁴⁾. TiN은 N의 조성비에 따라 넓은 범위에서 화합물을 형성하며 그 조성비에 따라 격자 상수 및 경도 값이 크게 달라진다. TiN화합물에서는 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.

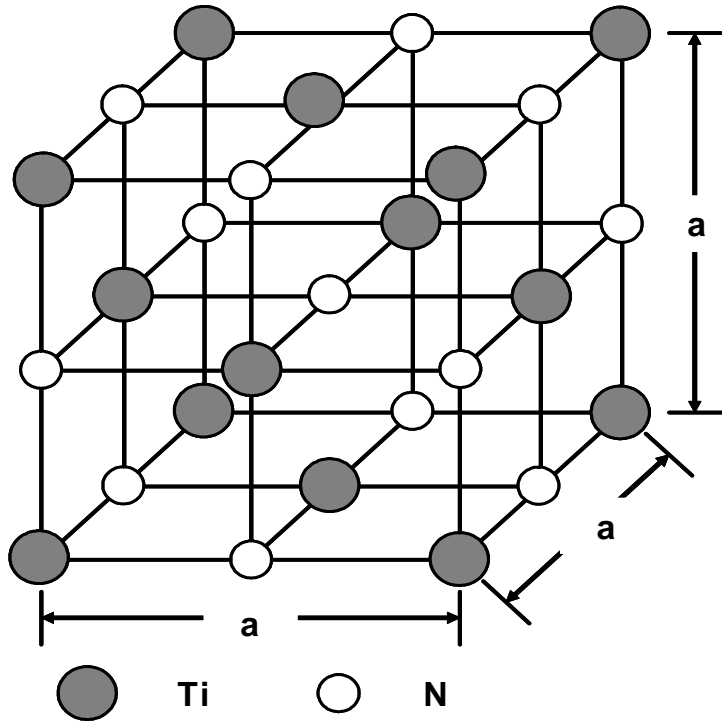


Fig. 7. Crystal structure of TiN³⁵⁾.

3. ZrN의 물성과 구조

ZrN은 Fig. 8과 같이 TiN과 같은 금속질화물로서 면심입방정형의 질화물을 형성한다³⁶⁾. 이 금속질화물은 일반적인 금속의 특성을 띄며 매우 높은 경도와 고융점, 우수한 내식성, 그리고 낮은 온도에서 초전도성을 가지는 특징이 있다. 이러한 전이금속 질화물들은 내마모성 코팅, 절삭공구의 초경코팅 및 금속의 장식용 코팅 등에 쓰인다.

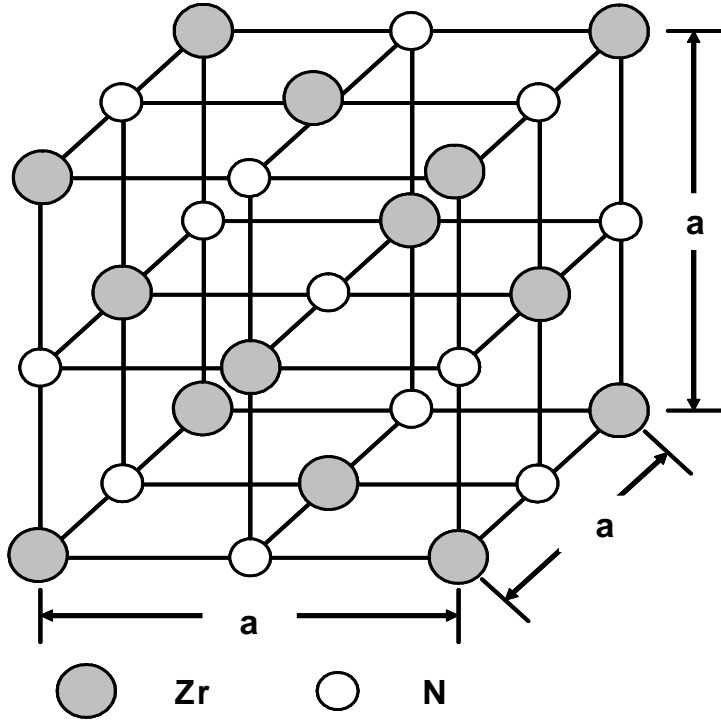


Fig. 8. Crystal structure of ZrN³⁶⁾.

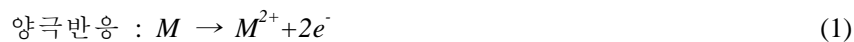
제6절 전기화학적 부식

1. 금속의 전기화학적 반응

금속부식이란 일반적으로 금속재료가 주위환경과 화학적 혹은 전기화학적 반응을 일으켜 재료물성의 훼손 및 유효수명의 단축을 초래하는 현상이라 정의된다. 우리가 주변에서 흔히 볼 수 있는 금속부식현상은 수용액성 부식으로 전기화학반응이 기본이 되는 부식이다. 금속재료를 수용액 중에 넣으면 금속표면의 불균일성 때문에 양극부위와 음극부위가 형성되어 국부전지작용에 의해 부식이 진행된다. Fig. 9와 같이 양극부에서는 금속이 이온으로 용출되고, 음극부에서는 전자를 받아 수소발생반응(또는 산소환원반응)³⁷⁾이 일어나 전하적으로 양쪽이 균형을 이루게 된다. 금속의 부식 반응은 금속의 산화반응과 용액 내의 환원반응으로 구성되어 있으

며 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. 10은 부동태금속의 양극분극곡선을 나타내고 있으며 부식속도의 관점에서 볼 때 금속의 부동태화는 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내는 분극곡선으로 알 수 있다³⁸⁾. 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.

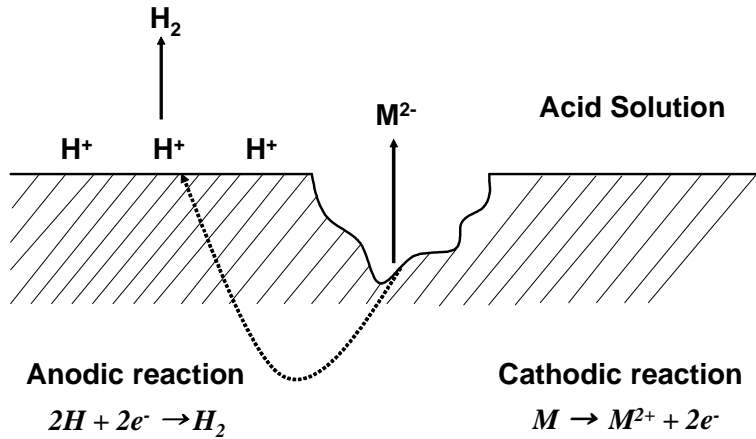


Fig. 9. Corrosion reaction of metal in acid solution³⁷⁾.

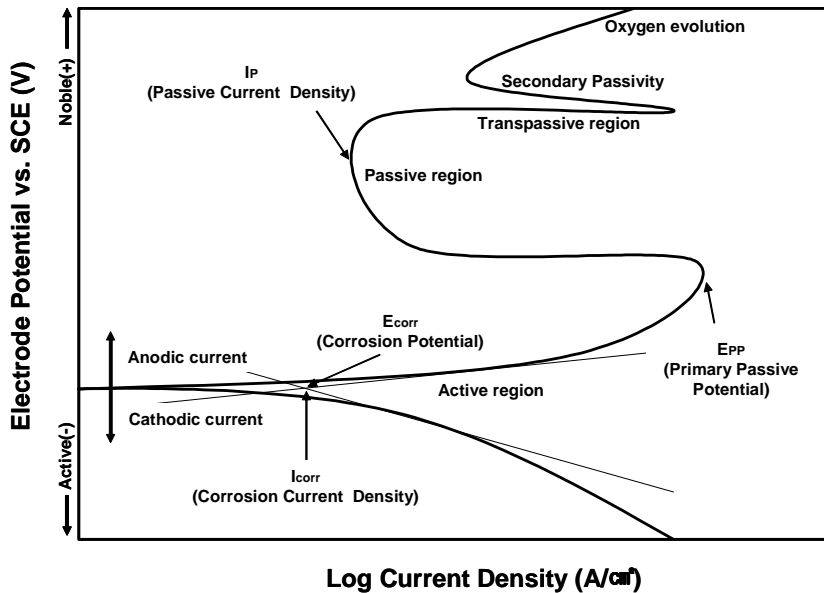


Fig. 10. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior³⁸⁾.

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 용액 계면 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° 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. 11은 Kendig³⁹⁾ 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 평면에 도식화하면 1개의 반원이 관찰된다. 피막 층이 존재할 경우는 피막 층에 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.

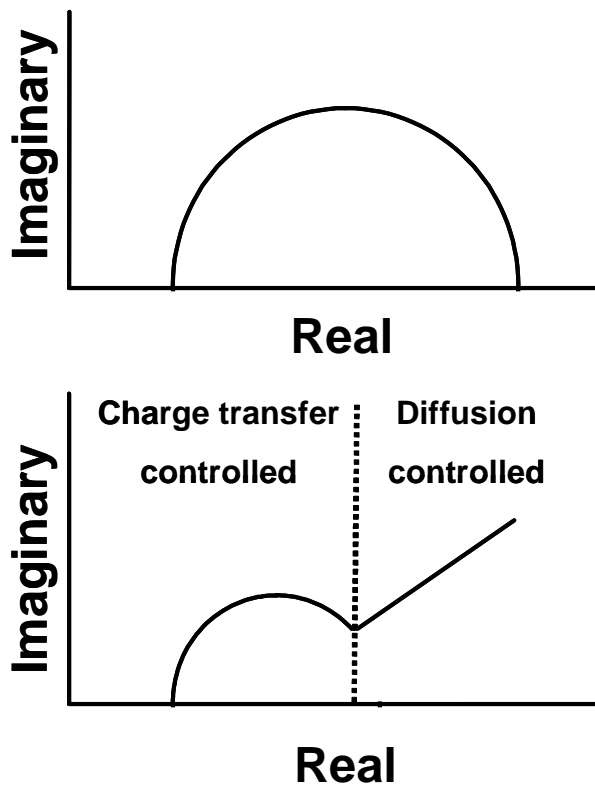


Fig. 11. Nyquist plots according to various reaction type³⁹⁾.

제3장 실험 방법

제1절 시료준비

본 실험에 사용한 합금을 제조하기 위하여 순수한 Ti (G&S TITANIUM, Grade. 4, USA)와 펠렛(pellet) 형태의 순수한 Ta (Kurt J. Lesker company, 99.95% pure, USA)을 사용하였다.

제2절 합금 제조

Ti-Ta 이원계 합금은 진공 아크 용해로를 이용하여 제조하였으며, Ta의 조성을 각각 10, 20, 30 및 40 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 산소에 의한 합금의 산화를 최소화하기 위하여 합금 용해시 시료를 용해하기 전에 스폰지상 Ti를 용해하여 잔존하는 산소를 제거 하였다. 그 후 합금의 균질한 용해를 위하여 텅스텐(W) 전극봉을 이용하여 시편을 6회 반복하여 용해하고 용해 전과 후의 중량차가 거의 없는(weight loss 0.3~0.65%) 시편만을 선택하여 실험을 수행하였다.

제3절 균질화처리 및 시효처리

제조된 시편은 전기로(Model KDF-S70. DENKEN, JAPAN)를 이용하여 시행되었다. 균질화 처리는 상태도를 참조³⁰⁾하여 β 변태점보다 100°C 정도 높은 1000°C에서 6시간분 동안 유지한 후 Ar분위기에서 6시간 동안 열처리하여 노냉하였다. 균질화처리가 끝난 시편중 일부를 선택하여 Ar분위기의 전기로에서 각각 400, 500 및 600에서 2시간 동안 유지한 후 0°C의 얼음물에 급냉시켜서 시효처리를 시행하였다.

제4절 합금의 미세조직 관찰

미세조직 관찰을 위한 시편은 고속 다이아몬드 정밀절단기를 이용하여 적당한 크기로 절단한 후 2000 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최종적으로 0.3 μm 알루미나 분말로 마무리 한 후 초음파 세척을 하였다. 준비한 시편은 2

ml HF + 3 ml HCl + 5 ml HNO₃ + 190 ml H₂O Keller's 용액으로 에칭한 후 OM과 FE-SEM을 이용하여 기지조직을 관찰하였다.

시편의 결정구조는 X-선 회절분석기를 사용하였으며 스캔범위는 20 ~ 90도의 2 θ 구간을 분석하였다. 분석에 이용한 장비는 X'pert PRO MPD(PANalytical, Netherlands)를 이용하였다.

제5절 TiN 및 ZrN 코팅

타겟으로는 Ti (99.99%, Williams Advanced Materials, USA) 과 Zr (99.99%, Williams Advanced Materials, USA)을 사용하였다.

TiN 및 ZrN 코팅은 RF-magnetron sputtering 장비를 사용하여 코팅하였으며 그 개략적인 구조는 Fig. 12에 나타내었다. 코팅막을 만들기 위해서 초고순도 N₂와 Ar 이 사용되었고 초기 진공은 로타리 펌프를 사용하여 10⁻³ Torr까지 진공도를 유지한 후, 오일 확산 펌프를 사용하여 10⁻⁶ Torr까지 진공도를 떨어뜨렸다. 이때 진공도는 페닝 게이지를 사용하여 진공도를 확인하였으며 기판의 온도는 TiN과 ZrN을 코팅 때 100°C로 하였다. RF 파워는 100W로 하였고 고순도 N₂와 Ar의 혼합가스의 유량을 40 sccm이 되도록 고정하여 코팅하였다.

코팅을 시행하기 전에 20분간 사전공정을 시행하여 타겟 표면의 불순물을 제거한 후 40분간 코팅을 시행하였으며 코팅의 조건은 Table 5에 나타내고 있다.

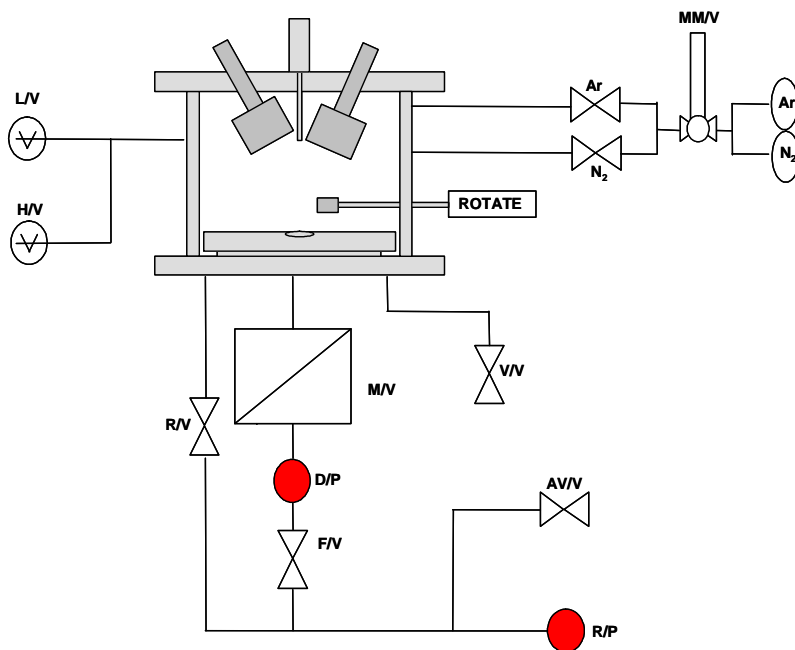


Fig. 12. Schematic diagram of RF-magnetron sputtering system.

Table 6. Deposition condition of TiN and ZrN film on the Ti-Ta alloys.

<i>Coating condition</i>	<i>TiN film</i>	<i>ZrN film</i>
Target	Ti (99.99%)	Zr (99.99%)
Base Pressure	1×10^{-6} Torr	1×10^{-6} Torr
Working Pressure	1×10^{-3} Torr	1×10^{-3} Torr
Gas	N ₂ (35 sccm) + Ar (5 sccm)	N ₂ (35 sccm) + Ar (5 sccm)
Operation Temperature	100 °C	100 °C
Pre-sputtering	20 min	20 min
Deposition Time	40 min	40 min
Power Supply	100 W	100 W

제6절 전기화학적 부식

1. 동전위시험(potentiodynamic test)

실험 합금의 부식 특성을 전기 화학적 방법을 통해 정량적으로 평가하기 위해 동전위시험을 행하였다. 시편을 SiC 연마지로 2000 grit까지 습식 연마한 후, Al_2O_3 분말을 이용하여 1.0 ~ 0.3 μm 까지 미세연마한 후 분극거동을 확인하기 위하여 0.9% NaCl 전해액에서 100 mV/min의 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 및 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. - 1500 mV의 음극 전류 하에서 10 분간 인위적으로 환원을 시키는 동시에 Ar 가스를 주입하여 교반함으로써 시편 표면의 불순물, 산화물 및 용존산소를 제거하였다. 동전위시험은 - 1500 mV에서 + 2000 mV의 범위에서 시험을 행하였다. Fig. 13은 전기화학적 시험에 사용된 장비의 개략적인 그림이다.

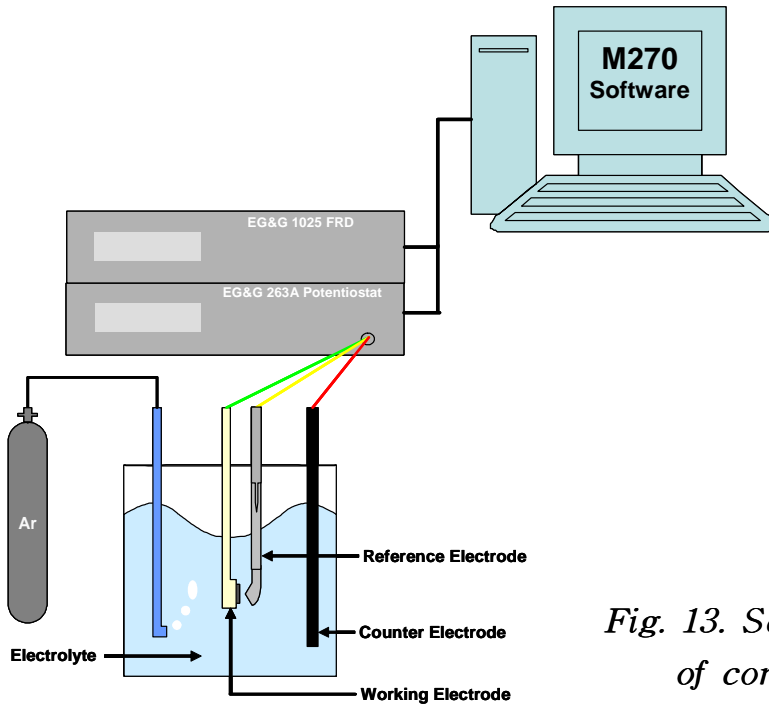


Fig. 13. Schematic diagram of corrosion apparatus.

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 장치는 frequency response detector (model 1025. EG & G, USA)를 사용하였으며 측정방식은 3전극 식으로 SCE (KCl)를 비교전극으로 고밀도 탄소봉은 카운터 전극에 시편은 작업전극으로 하여 측정하였다. 측정에 사용한 주파수 영역은 10 mHz ~ 100 kHz까지의 범위로 하여 조사하였고 (Table 3) ZSimWin(Princeton applied Research, USA) 소프트웨어를 사용하여 R_s , 및 R_p 값을 각각 구하였다.

Table 7. 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>	$36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	$36.5 \pm 1^\circ\text{C}$
<i>Frequency range</i>	—	100 kHz ~ 10 mHz
<i>A.C amplitude</i>	—	10 mV
<i>Point</i>	—	5 point/decade

제4장. 실험 결과 및 고찰

제 1절 미세조직 관찰 및 상 분석

1. 균질화 처리한 Ti-Ta합금

Fig. 14 및 15는 Ti-Ta 이원계 합금을 β 변태점 보다 약 100°C 정도 높은 100°C 에서 균질화 처리한 후 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 미세조직을 관찰한 사진으로 모든 시편에서 $\alpha + \beta$ 상을 관찰할 수 있었다. 상태도(Fig. 4)^{16, 30)}에서 알 수 있듯이 β 변태점 이상의 온도에서 균질화 처리한 Ti-Ta합금의 미세조직은 β 로부터 α 상의 핵생성과 성장이 일어나서 widmanstätten 조직을 가지는 $\alpha + \beta$ 평형상을 가지게 된다. Ta이 10 wt% 첨가된 합금을 살펴보면 백색의 β 상과 층상구조(lamellar)로 존재하는 흑색의 α 상이 관찰되었다. Ta함량이 증가할수록 백색의 β 상은 등축정 구조를 갖게 되며 조대화되는 것을 관찰하였고, 층상구조의 α 상은 점차적으로 침상으로 변화되었고 미세화되는 것을 볼 수 있었다. 특히, 40 wt% Ta 이 첨가된 합금의 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 결과 등축정 β 단상이 나타나서 이를 주사전자현미경으로 자세하게 관찰한 결과 미세한 침상구조(needle-like)의 α 상이 관찰되었는데 이것은 Ti-Ta계 합금의 미세조직과 유사한 형태를 보였다. 균질화 처리한 Ti-Ta합금의 미세조직을 관찰한결과 Ta함량에 따라 침상의 α 상 조직이 나타나고 β 상의 부피분율도 상대적으로 증가함을 알 수 있는데 이는 Ta이 Ti합금에 β 안정화원소로 작용하여 β 로부터 α 의 석출온도를 낮추어서 β 상의 잔류를 용이하게 한 결과로 생각된다. 일반적으로 Ti합금의 미세조직 상에서 침상인 α 상의 크기와 폭, α 상과 β 상의 부피분율은 재료의 강도와 연성 등 물성에 영향을 미치며, 침상 α 상의 크기가 작을수록 인장강도와 피로특성이 우수하고, β 상이 α 결정립 계면에서 void의 형성에 의한 파괴를 지지하여 creep 강도, 파괴인성을 향상^{41~43)}시키는 것으로 알려져 있다.

Fig. 16는 균질화 처리된 Ti-Ta합금의 X-선 회절 피크(PCPDWIN, JCPDS - ICDD)를 나타낸 것으로 β 상 피크와 α 상의 피크가 검출되었으며 Ta 함량이 증가함에 따라 β 상 피크가 증가하고 있다는 것도 확인할 수 있었다. 이와 같이 Ta 첨가에 따른 β 상의 증가는 Ta이 Ti의 β 상 안정화 원소^{41~43)}이기 때문이며 이러한 결과는 미세조직과 일치하는 경향을 나타내었다.

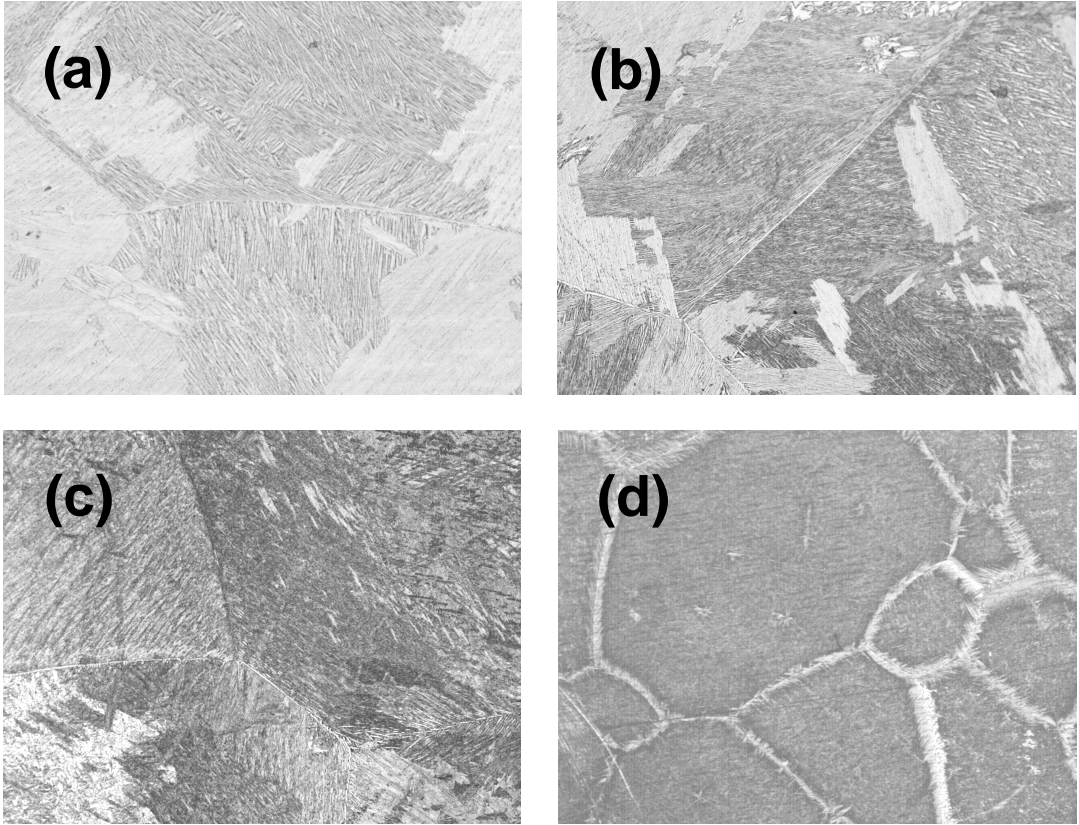


Fig. 14. OM micrographs of Ti-Ta alloys after homogenization treatment at 1000°C for 6 hrs.

(a) Ti-10Ta

(b) Ti-20Ta

(c) Ti-30Ta

(d) Ti-40Ta

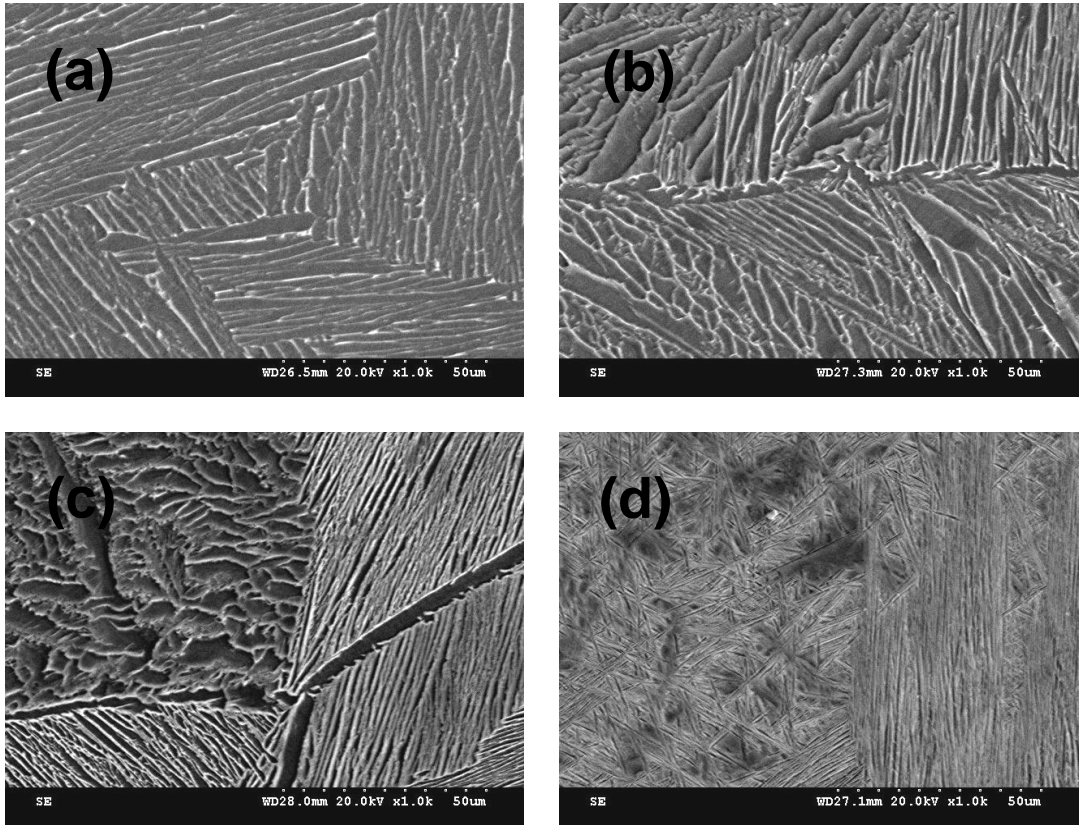


Fig. 15. FE-SEM micrographs of Ti-Ta alloys after homogenization treatment at 1000°C for 6 hrs.

(a) Ti-10Ta

(b) Ti-20Ta

(c) Ti-30Ta

(d) Ti-40Ta

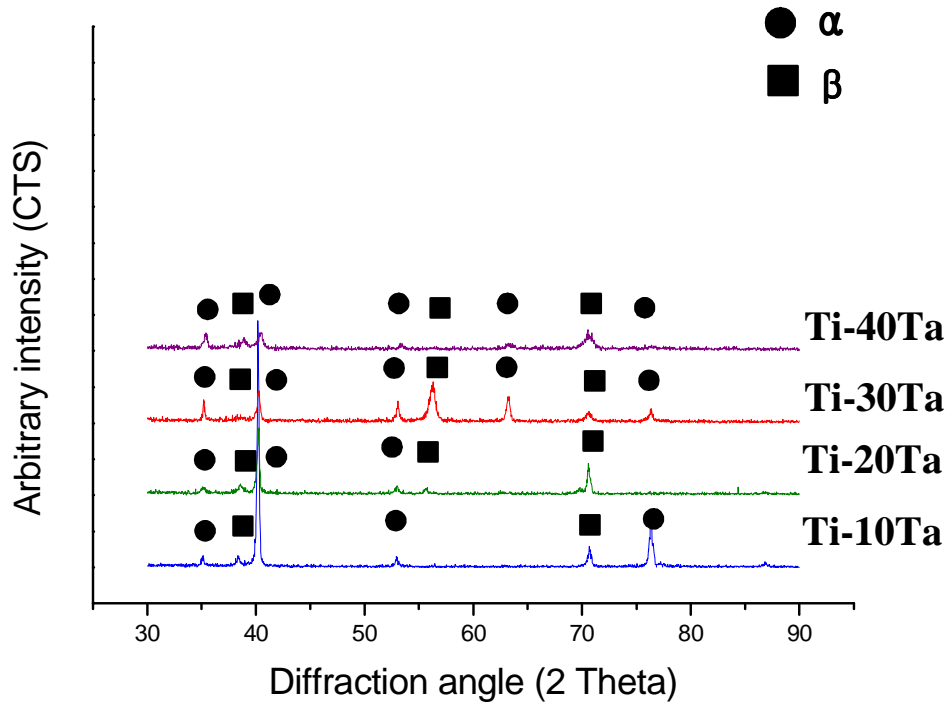


Fig. 16. X-ray diffraction patterns of Ti-Ta alloys after homogenization treatment at 1000°C for 6 hrs.

2. 시효처리한 Ti-Ta합금

Fig. 17 ~ 22은 Ti-Ta합금을 각각 400, 500 및 600°C에서 시효처리한 후 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 미세구조를 관찰한 사진을 보여주고 있으며 Fig. 23 ~ 25는 XRD를 이용하여 상을 분석한 결과를 보여주고 있다.

Ti-Ta합금을 400°C로 시효처리한 경우 20 wt% 까지 첨가된 합금에서는 widmanstätten 형의 lath구조의 α' 상들이 나타나는 것을 관찰할 수 있었고(Fig. 17) 30 wt%첨가된 경우에는 lath구조가 침상구조(needle-like)로 변화되었다. 용체화처리하여 급냉하면 마르텐사이트 변태가 일어나게 되는데 두께가 1 μm 정도 되는 층상구조가 50 ~ 100 μm 범위에 걸쳐 배열되는 마르텐사이트 상이 생성되고 이러한 상을 lath 상(α')^{41~43}이라고 알려져 있다. 이러한 층상구조는 합금원소가 증가되면서 마르텐사이트 사이에 정합관계가 일어나지 못하게 되며 다른 형상의 미세조직으로

바뀌게 되고 침상(needle-like)구조(α'')⁴¹⁻⁴³가 나타나게 된다. 본 실험에서도 lath상과 침상이 관찰되었는데, Zhou등^{21, 22}에 의하면 400°C로 시효처리하면 용체화처리했을 때의 조직과 아무런 차이가 나타나지 않아 α' 상과 α'' 상이 관찰된다고 보고하였다. 본 실험에서도 이러한 결과와 일치하였다. 40 wt% 첨가되면 등축정 조직이 나타나는 것을 확인할 수 있었는데 주사전자현미경으로 자세하게 관찰한 결과 등축정내에 미세한 침상구조의 상이 존재하는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 18). 이는 시효처리로 인해 과포화된 β 상들이 α 상으로 석출되면서 입내에 균일한 조성의 α 상과 β 상이 함께 존재하는 현상을 나타낸 것으로 생각된다.

500°C로 시효처리한 후 미세조직을 관찰한 결과 Ti-10 wt% Ta이 첨가된 경우에는 침상구조를 갖는 것을 확인할 수 있었고 Ta 함량이 30 wt%까지 증가할수록 α 조직은 더욱 미세화되었으며 40 wt%첨가되었을 경우 등축정구조로 변하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 주사전자현미경을 통해 더욱 뚜렷하게 관찰할 수 있었으며(Fig. 20), 특히 40 wt% Ta이 첨가된 경우 조직이 더욱 미세화되어 입계(grain boundary)만 희미하게 관찰되었다.

600°C로 시효처리한 후 광학현미경으로 관찰한 결과(Fig. 21) 500°C로 시효처리한 시편과 유사한 결과를 나타내었는데 침상구조는 더욱 미세해진다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 주사전자현미경으로 관찰할 수 있었으며(Fig. 22), 40 wt% Ta이 첨가된 경우 등축정 조직은 조대해지면서 희미해졌음을 관찰할 수 있었다. 그 결과 주사전자현미경으로는 조직을 거의 알아볼 수가 없었다.

시효온도가 500°C 이상으로 증가하면서 α 상 조직이 나타났는데 과포화된 α' 및 α'' 마르텐사이트상은 α 상으로 변태되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 23은 400°C로 시효처리한 후 XRD로 관찰한 결과를 보여주고 있는데 20 wt%까지 Ta이 첨가된 경우 α' 상이 검출되었으며 30wt% 첨가된 합금의 경우 α'' 상이 검출되었고 40 wt% 첨가된 경우 α 상과 α/β 상이 검출되었다. 이러한 500°C로 시효처리한 시편(Fig. 24)에서는 30 wt%까지 Ta이 첨가되었을 경우 오직 α 상만 검출되었으며 40 wt% Ta이 첨가되었을 경우 β 상이 검출되었다. 600°C로 시효처리한 후 XRD로 관찰한 결과(Fig. 25) 500°C로 시효처리한 결과와 유사하게 나타났으나 40 wt% Ta합금의 경우 β 상 피크가 증가되는 것을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 Ti-Ta합금은 두 개의 안정한 상(α , β)과 네 개의 비평형상(α' , α'' , ω 및 metastable- β)이 존재^{21, 22}하는데 Ta함량과 열처리 후 냉각속도에 영

향을 받는다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 Ti합금을 β 변태온도 이상에서 용체화 처리한 후 급냉하면 조성에 따라 α' 과 α'' 마르텐사이트 변태를 일으키게 되는 것을 알 수 있다. 본 실험에서는 400°C로 시효처리 했을 때 α' 과 α'' 상이 나타났다. 이러한 결과는 이전의 연구에서 보고된 결과와 일치하는 것으로 Ti-Ta합금을 400°C로 시효처리 했을 경우 용체화처리한 조직과 차이가 없어 α' 과 α'' 상이 나타났다고 하였다. 500°C 이상으로 시효처리했을 경우 α' 과 α'' 상은 사라지고 α 상과 β 상이 나타났는데 과포화된 α' 과 α'' 상들은 시효온도가 증가하여 α 상으로 변태되었기 때문으로 생각된다.

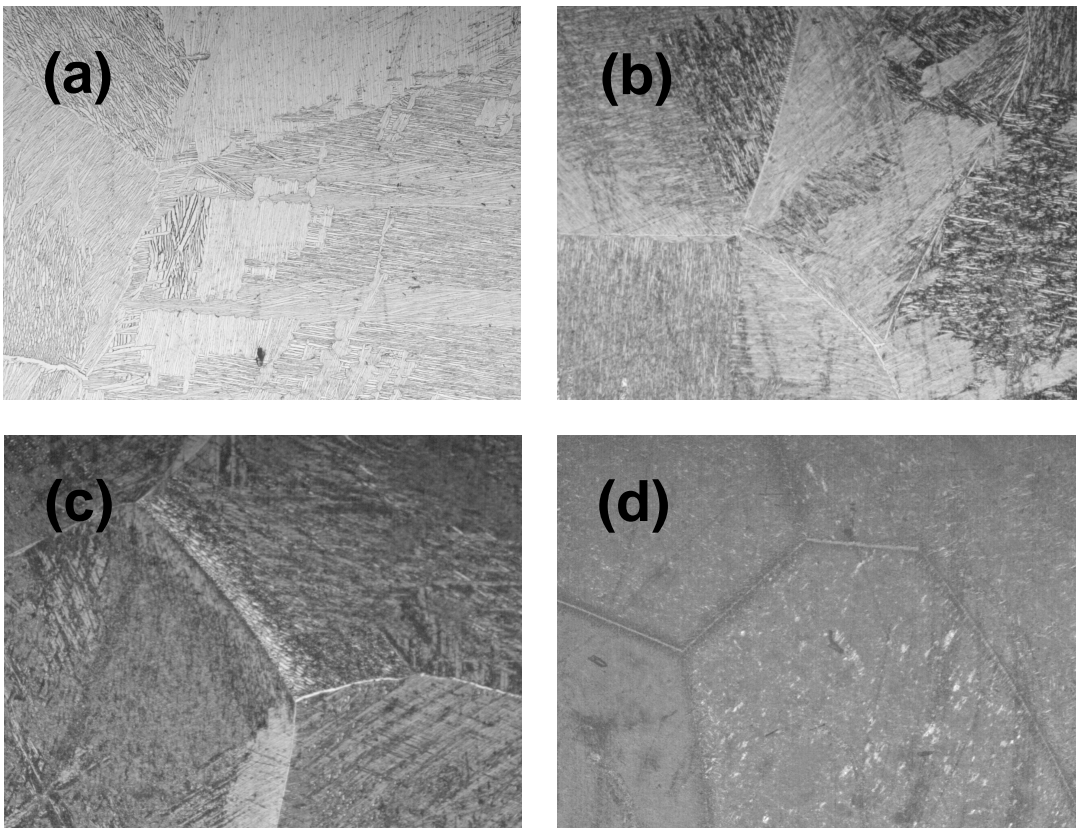


Fig. 17. OM micrographs of Ti-Ta alloys after aging treatment at 400°C for 2 hrs.

(a) Ti-10Ta

(b) Ti-20Ta

(c) Ti-30Ta

(d) Ti-40Ta

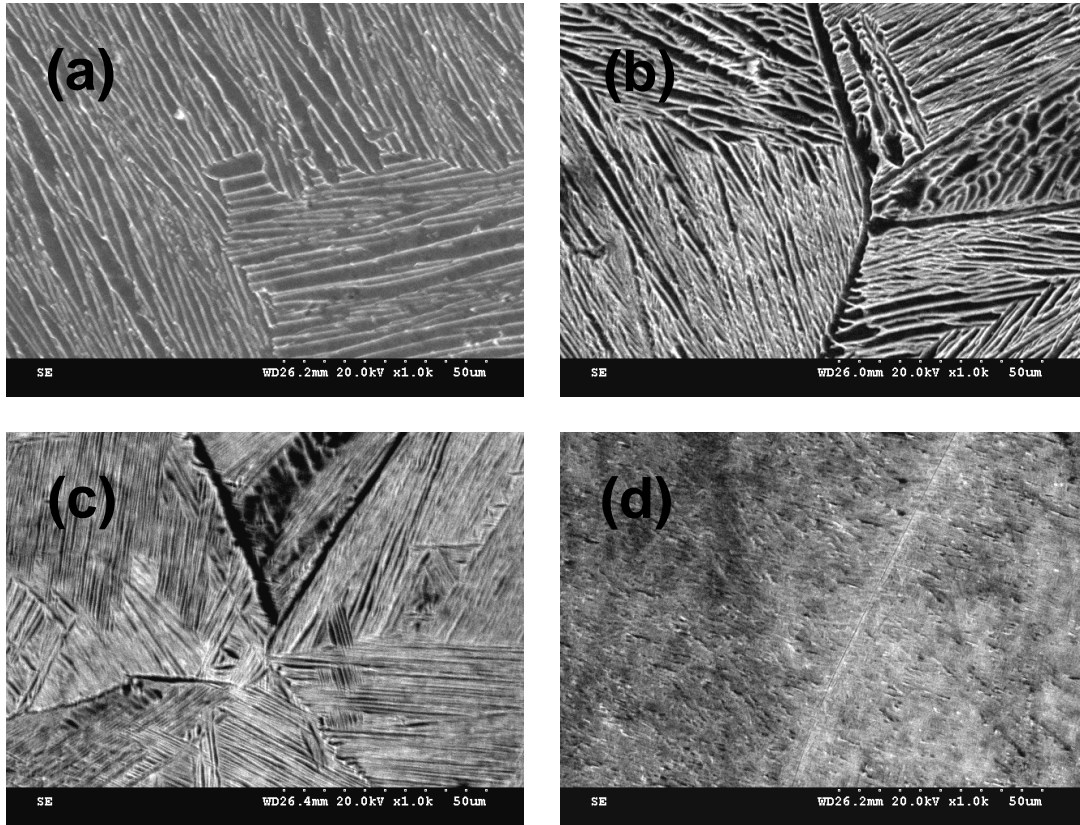


Fig. 18. FE-SEM micrographs of Ti-Ta alloys after aging treatment at 400°C for 2 hrs.

(a) Ti-10Ta

(b) Ti-20Ta

(c) Ti-30Ta

(d) Ti-40Ta

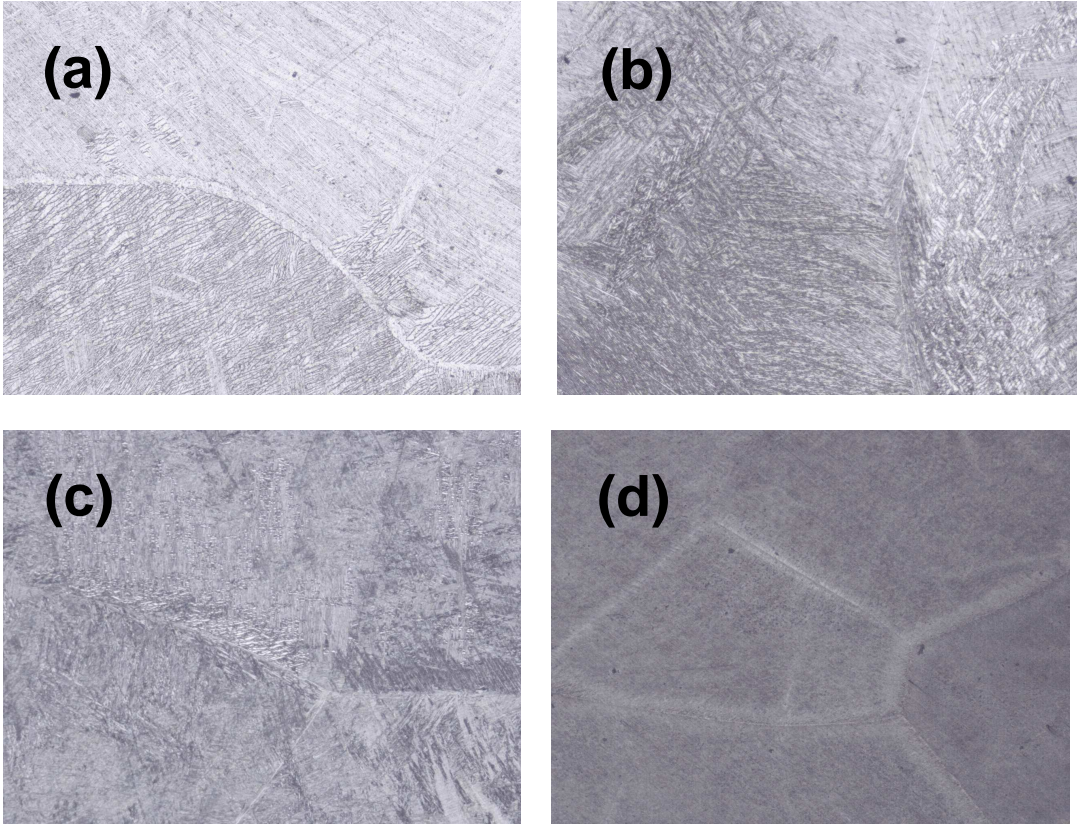


Fig. 19. OM micrographs of Ti-Ta alloys after aging treatment at 500°C for 2 hrs.

- (a) Ti-10Ta*
- (b) Ti-20Ta*
- (c) Ti-30Ta*
- (d) Ti-40Ta*

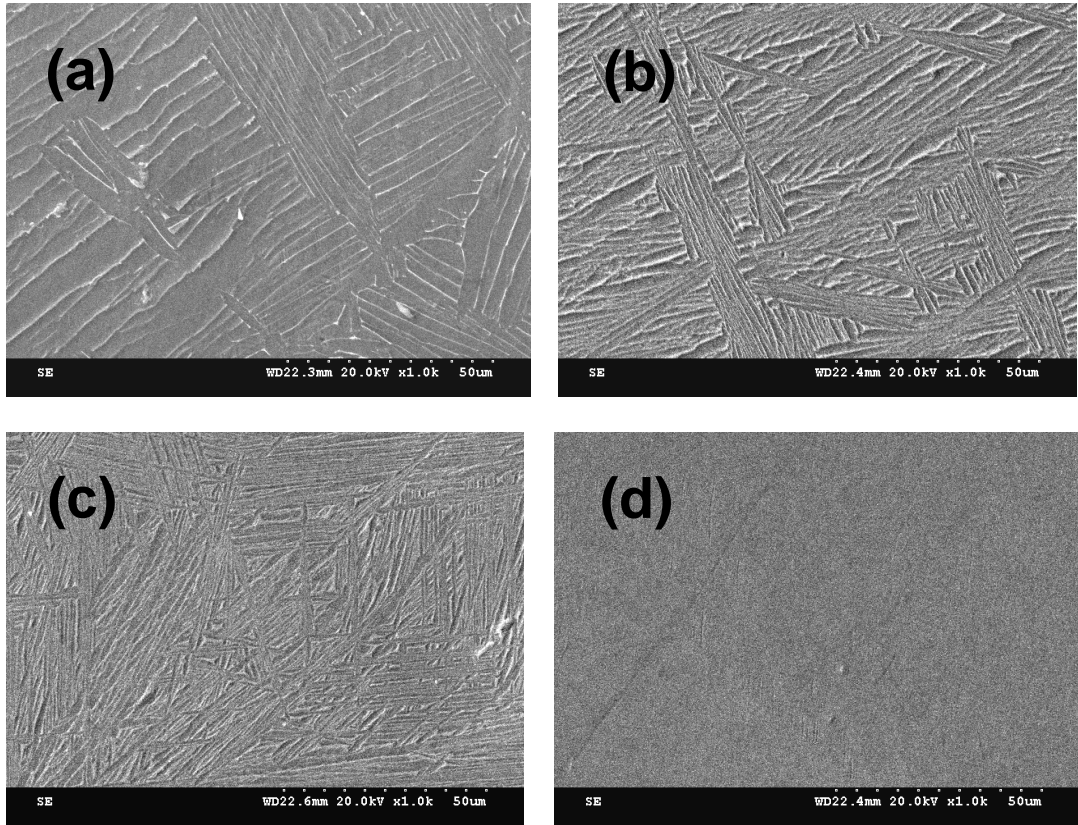


Fig. 20. FE-SEM micrographs of Ti-Ta alloys after aging treatment at 500°C for 2 hrs.

(a) Ti-10Ta

(b) Ti-20Ta

(c) Ti-30Ta

(d) Ti-40Ta

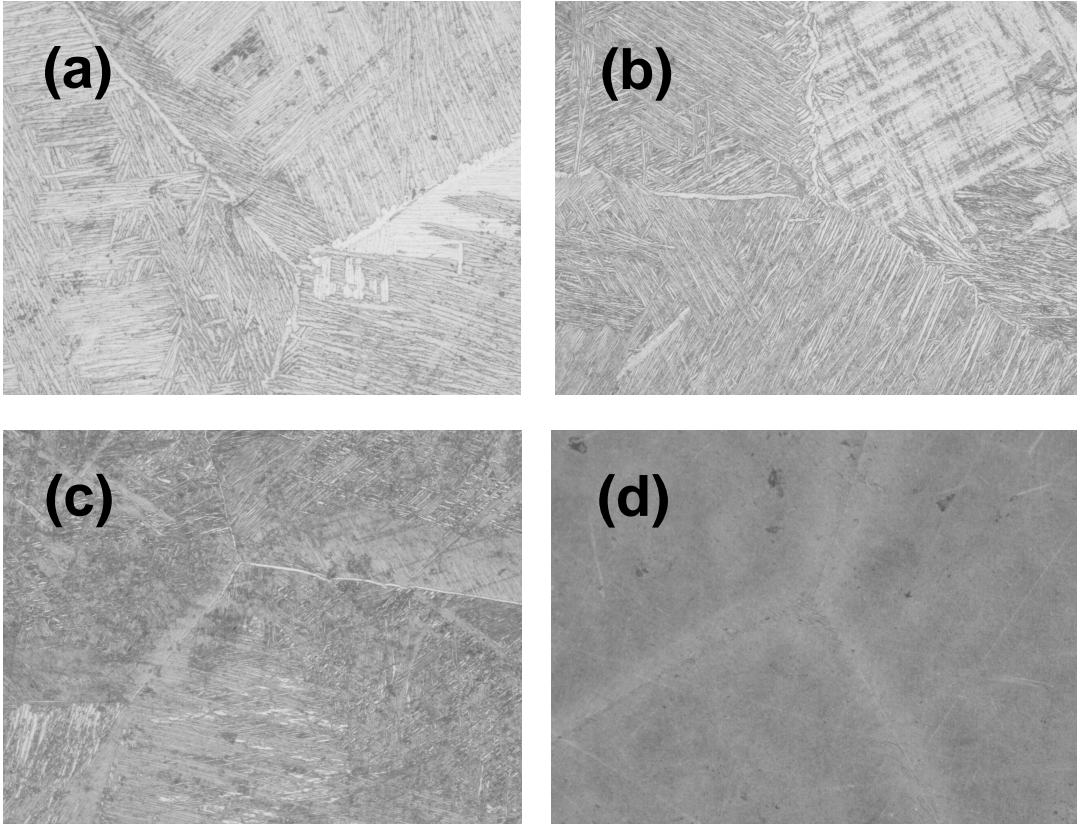


Fig. 21. OM micrographs of Ti alloys after aging treatment at 600°C for 2 hrs.

(a) Ti-10Ta

(b) Ti-20Ta

(c) Ti-30Ta

(d) Ti-40Ta

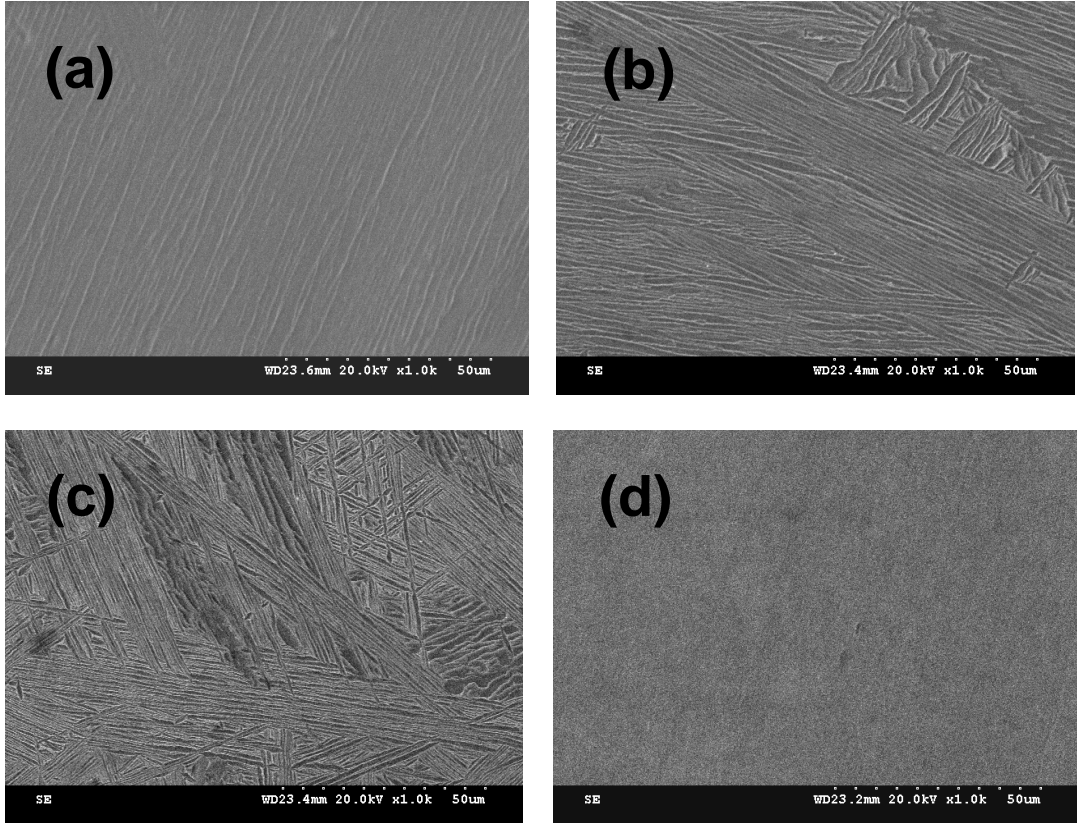


Fig. 22. FE-SEM micrographs of Ti alloys after aging treatment at 600°C for 2 hrs.

(a) Ti-10Ta

(b) Ti-20Ta

(c) Ti-30Ta

(d) Ti-40Ta

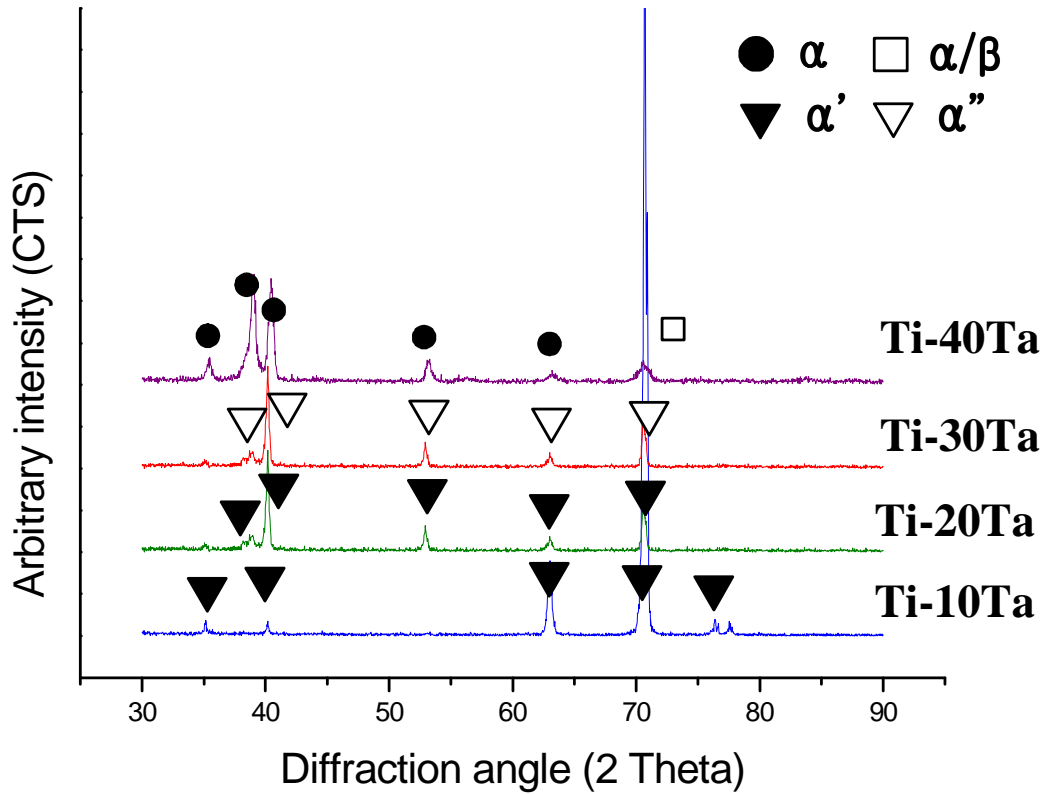


Fig. 23. X-ray diffraction patterns of Ti-Ta alloys after aging treatment at 400°C for 2 hrs.

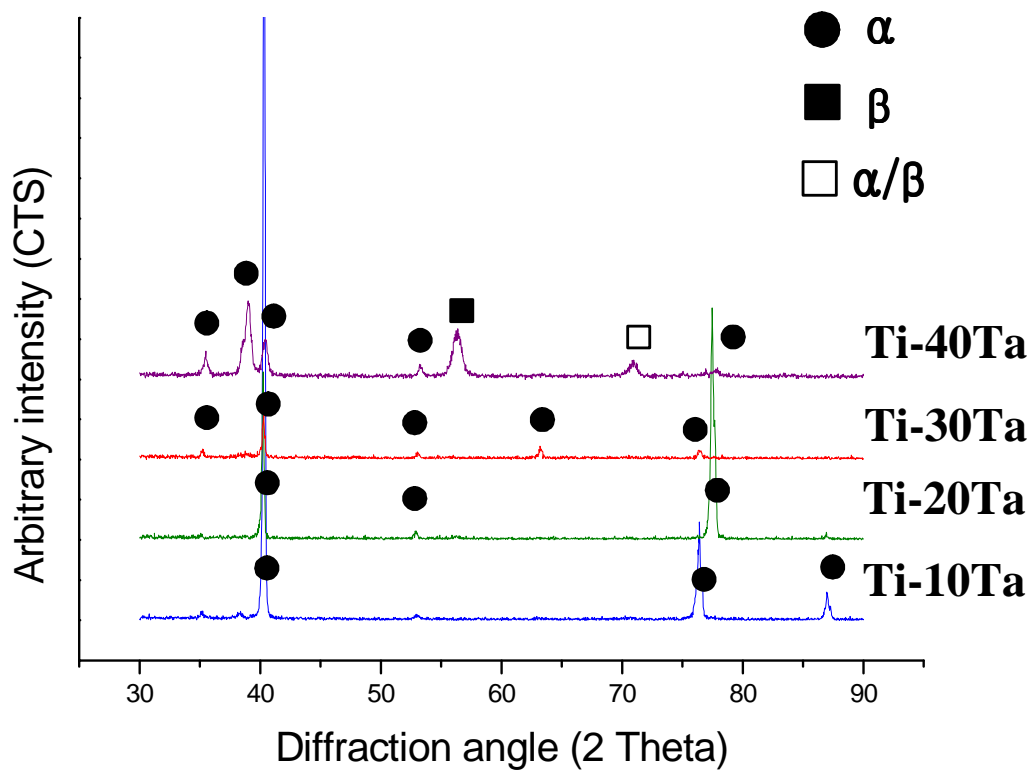


Fig. 24. X-ray diffraction patterns of Ti-Ta alloys after aging treatment at 500°C for 2 hrs.

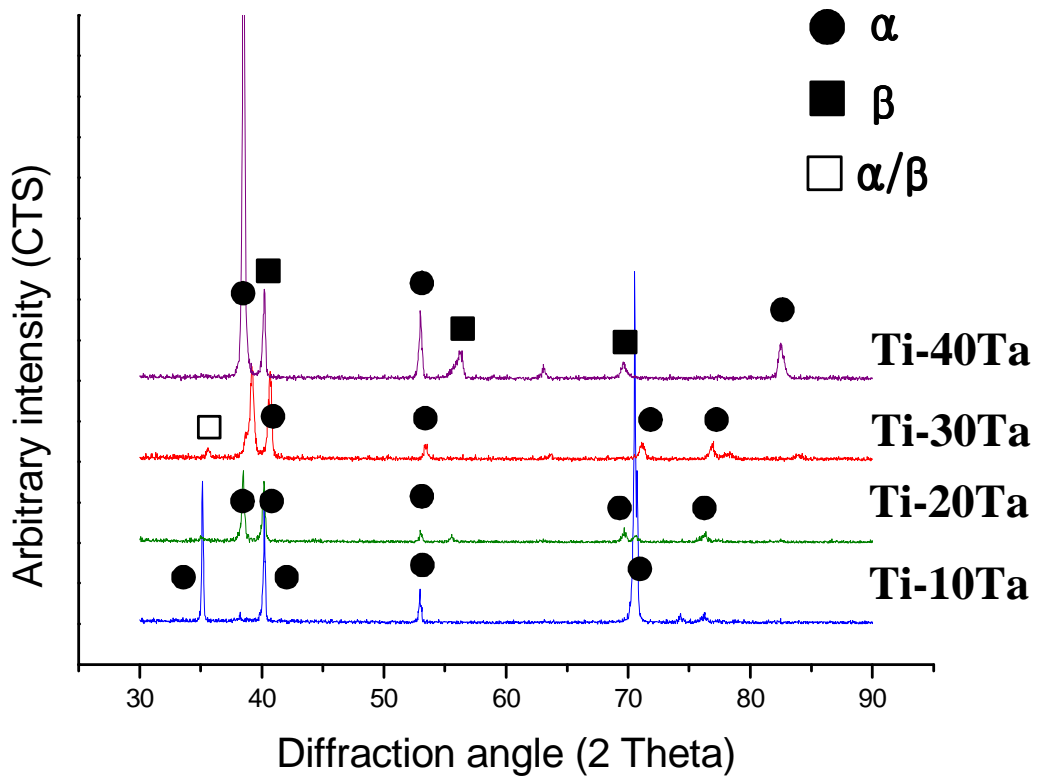


Fig. 25. X-ray diffraction patterns of Ti-Ta alloys after aging treatment at 600°C for 2 hrs.

제2절 Ti 합금의 부식특성

1. 동전위분극시험

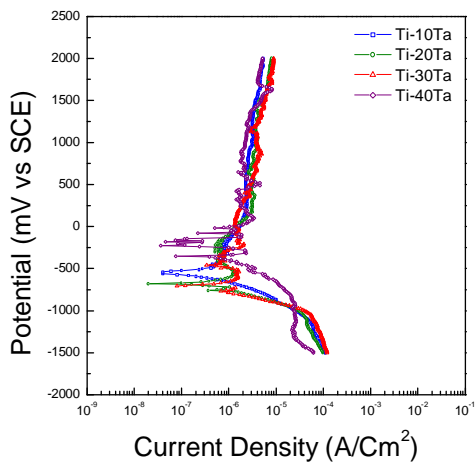
Fig. 26은 이원계 Ti-Ta합금을 제조하여 균질화처리 및 시효처리를 시행한 후 Ta함량과 열처리에 따른 전기화학적 특성을 $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 0.9% NaCl 용액에서 동전위분극곡선으로 나타낸 것이다. 그래프를 관찰한 결과 합금의 표면에 안정한 부동태피막이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 특히 균질화 처리한 경우 + 1500 mV 이상의 전위에서도 급격한 부동태파괴가 나타나지 않아 매우 안정한 부동태피막을 형성하는 것을 관찰할 수 있었다.

Table 8은 동전위 분극실험에서 얻은 부식 데이터를 나타내고 있다. 균질화 처리한 경우 부식전류밀도는 Ti-40 Ta 합금의 경우 $9.85 \times 10^{-7} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 가장 낮은 전류밀도를 나타내어 우수한 내식성을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

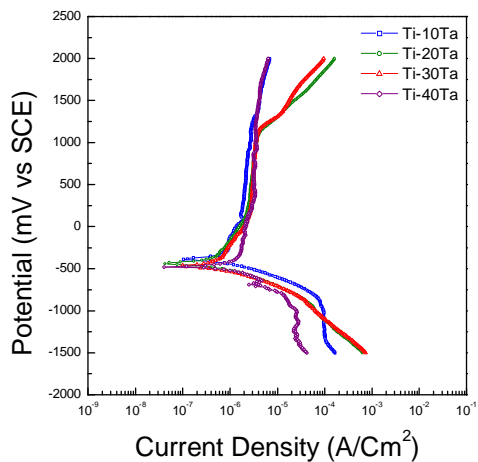
시효처리했을 경우에도 Ta함량이 첨가될수록 합금의 부식전류밀도는 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이같은 결과는 내식성의 증가를 의미하는 것이다. 특히 40 wt% Ta이 첨가된 합금의 경우 부동태 전위구간이 다른 시편에 비해 매우 넓은 것을 관찰할 수 있었는데 이는 표면에 형성된 산화막이 다른 시편에 비해 전자와 이온의 이동을 더욱 효과적으로 막는다는 것을 의미한다. Zhou등²²⁾에 의하면 Ta_2O_5 산화막은 TiO_2 산화막보다 더욱 안정하고 강력한 산화막을 지녀 Ta함량이 증가할수록 내식성은 향상되는 것으로 보고하였으며 다른 연구에서는 Ta이 Ti합금에 첨가되면 금속 이온의 방출을 감소시킨다고 보고하였다. 또한 Ti-Ta합금의 표면에 생성된 TiO_2 와 Ta_2O_5 산화막은 체액내에서 비활성이기 때문에 생체적합성도 뛰어나다고 보고하였다.

Ta함량이 같은 시편에서는 시효온도가 증가할수록 부식전류밀도의 값은 증가하여 내식성은 감소되는 것으로 나타났는데 시효온도가 증가할수록 합금의 조직이 미세화되어 전류밀도가 증가되는 것으로 생각된다.

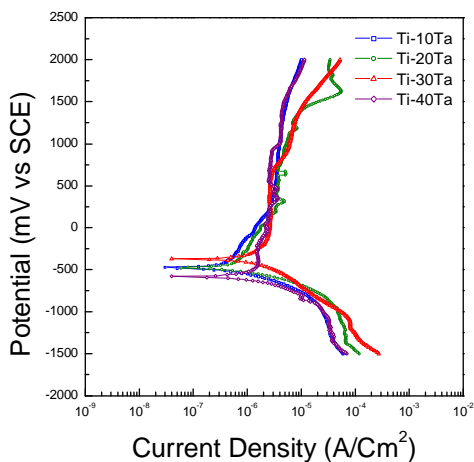
Homogenized



Aged at 400 °C



Aged at 500 °C



Aged at 600 °C

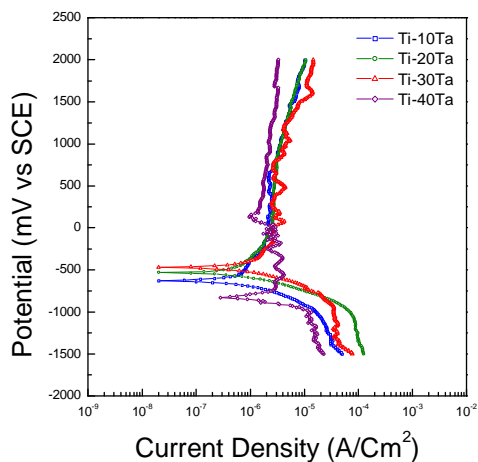


Fig. 26. Potentiodynamic polarization curves of Ti-Ta alloys after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

Table 8. Values of corrosion current density(I_{corr}) determined for the Ti-Ta alloys from the potentiodynamic polarization curves in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

<i>Sample</i>		<i>$I_{corr}(\text{A}/\text{cm}^2)$</i>
<i>Homogenized</i>	<i>Ti-10Ta</i>	2.94×10^{-6}
	<i>Ti-20Ta</i>	1.55×10^{-6}
	<i>Ti-30Ta</i>	1.14×10^{-6}
	<i>Ti-40Ta</i>	9.85×10^{-7}
<i>Aged at 400°C</i>	<i>Ti-10Ta</i>	4.18×10^{-6}
	<i>Ti-20Ta</i>	3.89×10^{-6}
	<i>Ti-30Ta</i>	1.16×10^{-6}
	<i>Ti-40Ta</i>	1.04×10^{-6}
<i>Aged at 500°C</i>	<i>Ti-10Ta</i>	5.31×10^{-6}
	<i>Ti-20Ta</i>	3.62×10^{-6}
	<i>Ti-30Ta</i>	2.49×10^{-6}
	<i>Ti-40Ta</i>	1.42×10^{-6}
<i>Aged at 600°C</i>	<i>Ti-10Ta</i>	6.96×10^{-6}
	<i>Ti-20Ta</i>	4.40×10^{-6}
	<i>Ti-30Ta</i>	3.45×10^{-6}
	<i>Ti-40Ta</i>	2.46×10^{-6}

2. A.C. 임피던스 측정

Fig. 27는 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 있다.

Fig. 28는 Ti-Ta 합금을 균질화 처리 및 시효처리한 후 0.9% NaCl 전해액에서 임피던스 측정을 한 Nyquist plot을 나타내고 있다. 균질화 처리한 경우 Ta 함량이

증가할수록 반원의 궤적이 증가하는 것을 관찰 할 수 있었고 시효처리한 경우에도 유사한 경향을 관찰할 수 있었다. 이는 Ta 함량이 증가할수록 Ti-Ta합금의 내식성이 증가하고 있음을 의미한다.

Fig. 29과 30에서 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. 28과 같은 Bode plot상에서 저주파영역과 고주파 영역에서 얻는 임피던스의 차를 구하는 것이 더 일반적인 방법이다⁴⁴⁾.

Fig. 29와 30은 AC 임피던스 실험 후 Ti-Ta 합금의 Bode plot과 Bode phase plot을 나타내고 있다. 먼저, Bode phase plot을 살펴보면 모든 시편에서 phase angle이 고주파수에서 0°쪽으로 떨어지다가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 고주파수영역에서의 임피던스는 용액의 저항(R_s)^{45~47)}을 나타낸다. 이와는 반대로 중, 저 주파수영역에서 phase angle이 몇몇 시편에서 낮은 값으로 떨어지는 것을 관찰할 수 있는데 이는 임피던스에서 표면필름의 저항에 지배를 받은 것으로 생각되고 넓은 주파수영역에 걸쳐 phase angle이 90°에 가깝게 일정한 phase가 존재하는데, 이는 모든 시편의 캐패시티 반응을 나타내고 있으며 이런 현상은 표면에 존재하는 부동태피막^{45~47)}을 의미한다. 따라서 90°에 가까운 phase angle 영역이 넓을수록 합금의 표면에 매우 안정한 부동태피막을 형성하여 내식성이 우수한 것으로 생각된다.

이러한 해석을 바탕으로 Fig. 29의 그래프를 관찰하면 균질화처리한 경우 Ta함량이 10 wt% 첨가되었을 때 부동태피막의 구간이 가장 작은 것을 확인할 수 있다. 또한, Ta의 함량이 증가할수록 부동태피막의 구간은 증가하는 것을 관찰할 수 있으며 이는 내식성이 향상됨을 의미한다. 400°C로 시효처리한 경우 30 wt% Ta이 첨가된 합금에서 가장 작은 부동태피막을 갖는 것으로 관찰되었고, 500°C 및 600°C로 시효처리한 경우 Ta의 함량이 40 wt% 첨가되었을 경우 가장 넓은 부동태 피막 구간을 갖는 것을 확인할 수 있었으며 Ta함량이 증가될수록 부동태 피막 구간도 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다.

Fig. 30의 Bode plot은 모든 시편에서 2개 영역으로 특성화되는 유사한 현상을 보였으며 먼저, 고주파 영역에서의 Bode plot은 phase angle이 0°C에 가까워질수록 $\log(f)$ 에 따른 $\log|Z|$ 의 값이 일정하였는데 이는 전해질의 저항(R_s)을 의미한다. phase angle이 90°C에 가까운 저주파 영역에서의 $\log|Z|$ 값은 분극 저항(R_p)과

전해질 저항(R_s)의 더해진 값^{45~47)}을 의미한다. 또한 중, 저의 주파수영역에서는 $\log(f)$ 에 따른 $\log |Z|$ 의 값이 대략 -1에 가까운 기울기를 갖는 것을 확인하였는데 이것은 순수 캐패시턴스 영역에서 Ti 합금에 대한 조밀한 부동태 피막의 캐패시턴스(C_p)^{45~47)}를 나타낸다. 일반적으로 합금의 전해질에 대한 저항은 거의 영향을 받지 않기 때문에 분극에 대한 저항의 값을 얼마나 받느냐가 중요하다. Table 9는 용액의 저항(R_s) 및 분극저항(R_p) 값을 나타낸 것으로 균질화 처리한 경우 R_p 값은 10 wt% Ta이 첨가된 경우에 가장 낮게 나타났으며 함량이 증가될수록 R_p 값은 증가하여 40 wt% Ta이 첨가되었을 때 2,057,595 Ωcm^2 로 가장 높았다. 400°C, 500°C 및 600°C로 시효처리한 경우 균질화 처리한 시편과 유사한 경향을 나타내어 같은 시효온도에서는 Ta함량이 증가할수록 R_p 값도 증가하여 Ta이 40 wt%첨가되었을 때 각각 1,030,689 Ωcm^2 , 648,006 Ωcm^2 및 465,044 Ωcm^2 로 가장 높은 값을 나타내었다. 시효온도에 따른 R_p 값의 변화를 관찰한 결과 시효온도가 증가할수록 R_p 의 값은 감소함을 알 수 있었다.

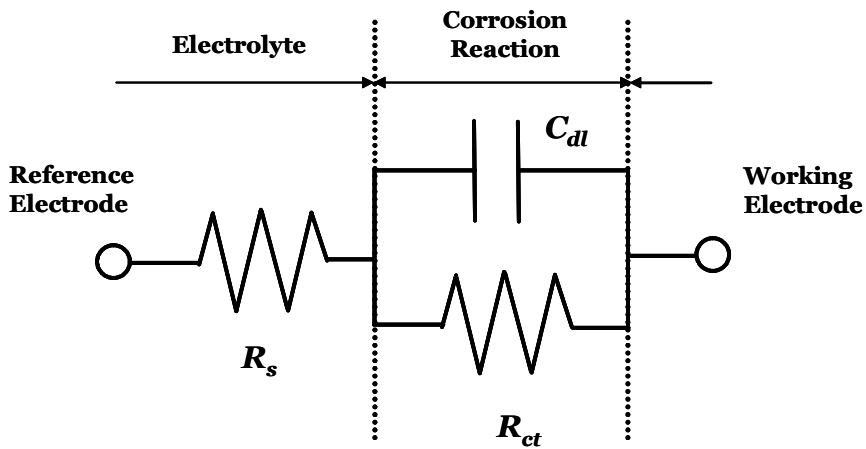
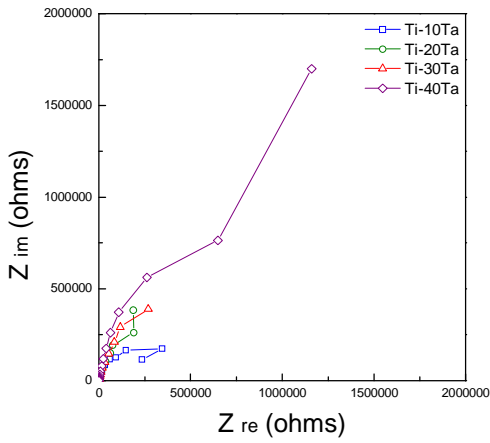
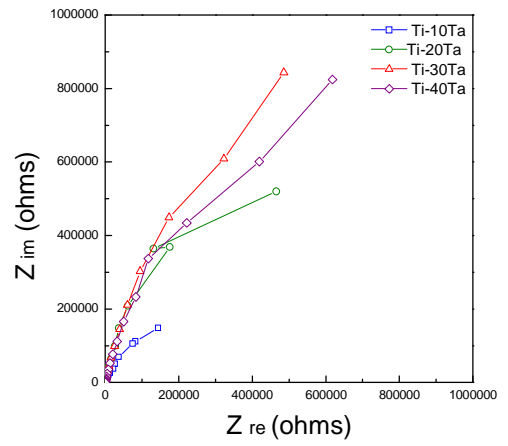


Fig. 27. Equivalent circuit of specimen without coating layer.

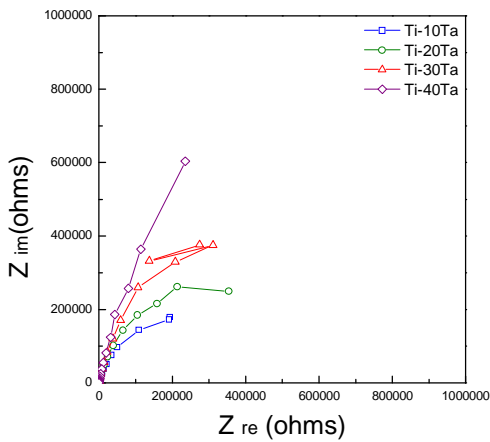
Homogenized



Aged at 400 °C



Aged at 500 °C



Aged at 600 °C

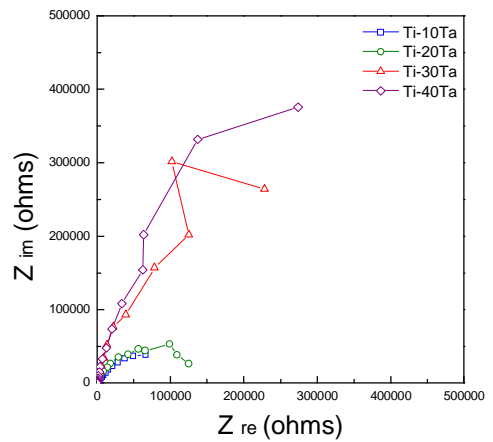
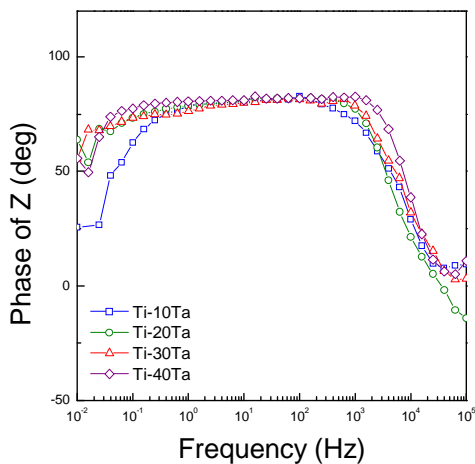
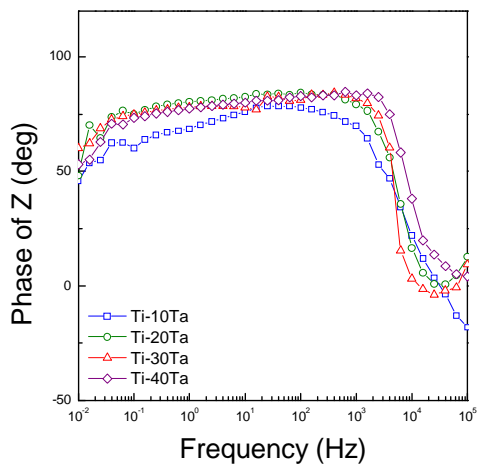


Fig. 28. Nyquist plots for Ti-Ta alloys after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

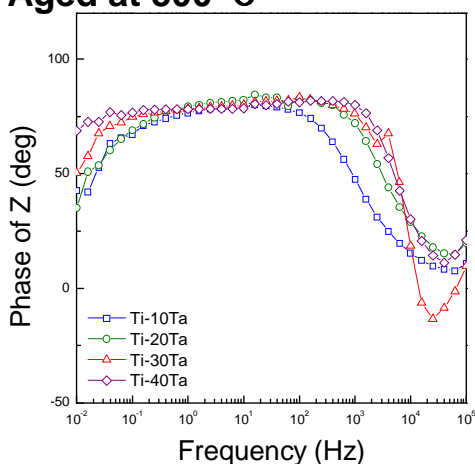
Homogenized



Aged at 400 °C



Aged at 500 °C



Aged at 600 °C

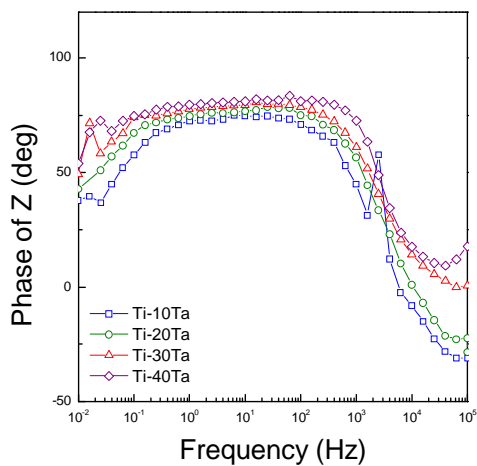
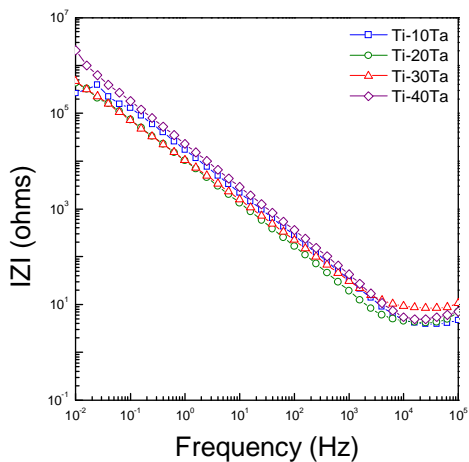
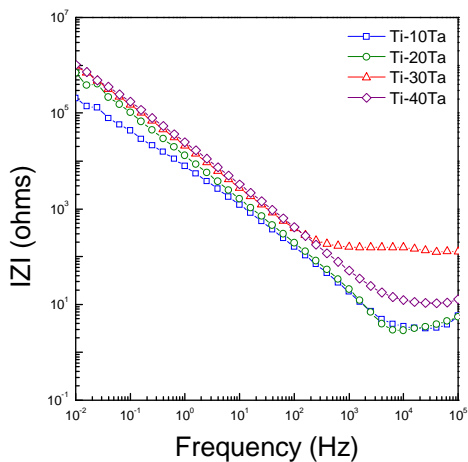


Fig. 29. Bode-phase plots for Ti-Ta alloys after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

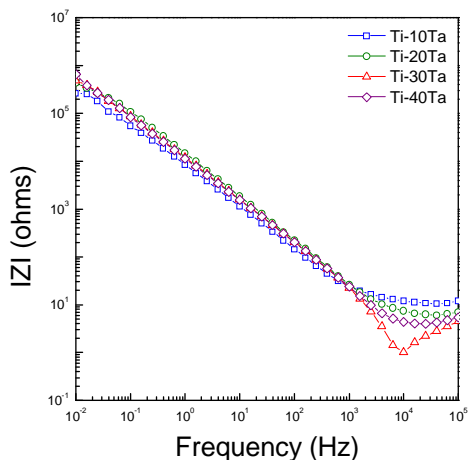
Homogenized



Aged at 400 °C



Aged at 500 °C



Aged at 600 °C

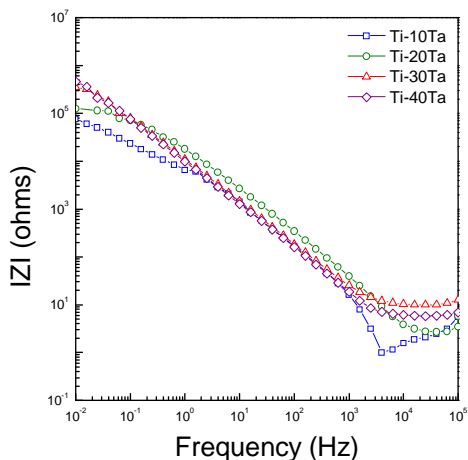


Fig. 30. Bode plots for Ti-Ta alloys after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.

Table 9. Values of solution resistance(R_s) and polarization resistance(R_p) determined for the Ti-Ta alloys from EIS plots obtained in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

<i>Sample</i>		<i>R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)</i>	<i>R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)</i>
<i>Homogenized</i>	<i>Ti-10Ta</i>	<i>261,936</i>	<i>3.91</i>
	<i>Ti-20Ta</i>	<i>426,136</i>	<i>4.19</i>
	<i>Ti-30Ta</i>	<i>473,962</i>	<i>8.40</i>
	<i>Ti-40Ta</i>	<i>2,057,595</i>	<i>4.91</i>
<i>Aged at 400°C</i>	<i>Ti-10Ta</i>	<i>206,847</i>	<i>3.13</i>
	<i>Ti-20Ta</i>	<i>698,517</i>	<i>2.87</i>
	<i>Ti-30Ta</i>	<i>773,025</i>	<i>124.61</i>
	<i>Ti-40Ta</i>	<i>1,030,689</i>	<i>10.64</i>
<i>Aged at 500°C</i>	<i>Ti-10Ta</i>	<i>264,249</i>	<i>10.63</i>
	<i>Ti-20Ta</i>	<i>433,354</i>	<i>6.08</i>
	<i>Ti-30Ta</i>	<i>488,069</i>	<i>1.01</i>
	<i>Ti-40Ta</i>	<i>648,006</i>	<i>3.99</i>
<i>Aged at 600°C</i>	<i>Ti-10Ta</i>	<i>76,598</i>	<i>1.00</i>
	<i>Ti-20Ta</i>	<i>127,467</i>	<i>2.67</i>
	<i>Ti-30Ta</i>	<i>348,720</i>	<i>10.03</i>
	<i>Ti-40Ta</i>	<i>465,044</i>	<i>5.78</i>

제 3절 TiN 및 ZrN 코팅표면과 층

Fig. 31은 표면에 RF-magnetron sputtering법을 이용하여 TiN 및 ZrN을 코팅한 단면을 FE-SEM으로 관찰한 사진이다. 코팅면 관찰 결과 TiN과 ZrN은 주상조직의 형태의 미세구조를 갖는 것을 관찰할 수 있었다. 코팅막의 두께를 측정된 결과 TiN과 ZrN은 각각 약 610 nm 및 640 nm의 두께를 나타내었다.

TiN 및 ZrN을 Ti 합금의 표면에 코팅 할 경우 TiN(111) 및 ZrN(111)면이 우선방위로 성장하게 되는데 이는 진공증착법을 이용하여 코팅할 경우 TiN 및 ZrN 박막

이 주로 (111)면에서 우선방위로 성장⁴⁹⁾하기 때문이다. 이러한 결과는 내식성을 향상시킨다고 보고되었다.⁵⁰⁾ 따라서, TiN 및 ZrN을 코팅은 Ti 합금의 전기화학적 특성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

Fig. 32는 EDX를 이용하여 표면의 코팅막의 성분을 분석한 결과, TiN을 코팅한 경우는 Ti와 N성분이 주피크를 이루고 있으며, ZrN을 코팅한 경우는 Zr과 N이 주피크를 이루고 있어 표면에 코팅이 잘 이루어졌음을 확인 할 수 있었다.

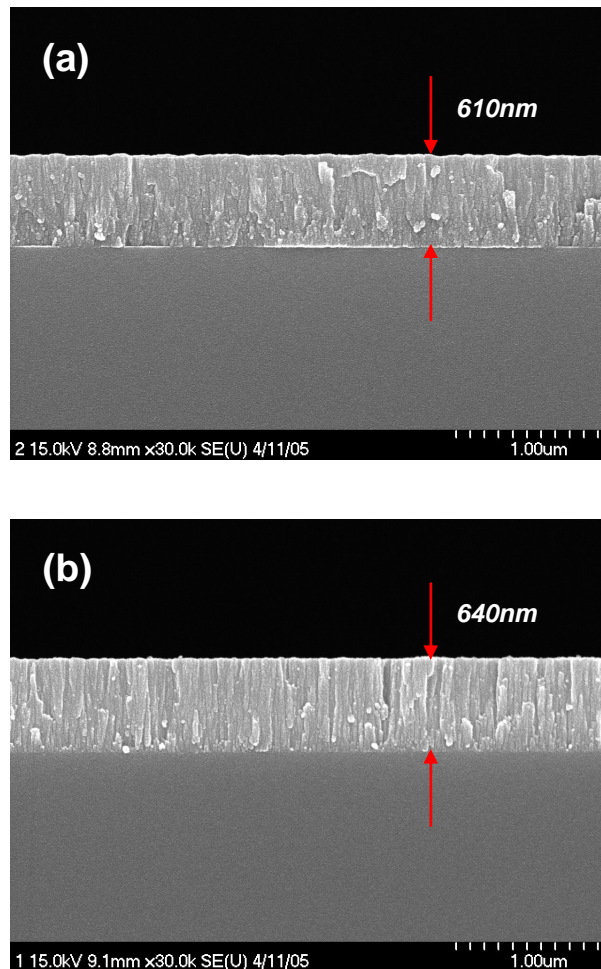


Fig. 31. FE-SEM showing cross-section of coated samples. (a) TiN film (b) ZrN film

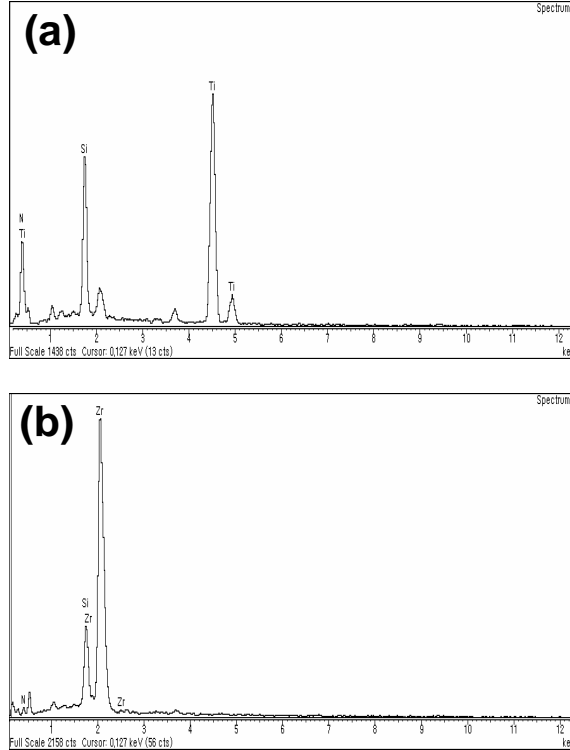


Fig. 32. EDX peaks showing the (a) TiN and (b) ZrN.

제4절 TiN 및 ZrN 코팅처리한 Ti 합금의 부식특성

1. 동전위분극시험

Fig. 33은 0.9% NaCl의 $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 용액에서 TiN 및 ZrN을 코팅한 Ti 합금의 동전위 분극곡선으로 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내고 있다. 모든 시편에 걸쳐 코팅된 시편이 코팅되지 않은 것에 비하여 내식성이 증가하는 것을 관찰할 수 있었는데 TiN과 ZrN을 코팅한 경우 시편 표면의 N^{3-} 막이 보호층 역할을 하기 때문에 내식성이 향상되었다⁵⁰⁾.

Fig. 33에서 Ti-20Ta 합금표면에 ZrN을 코팅한 시편의 분극곡선에서 1900 mV부분에서 전류밀도가 증가하는 것을 관찰할 수 있는데 이는 스퍼터링으로 인

한 주상정⁵²⁾의 코팅층이 형성되어 코팅층에서 불안정한 코팅피막의 약한 부분에서 부식된 것으로 생각된다. 즉 용액 내에 존재하는 Cl^- 이온이 집중되어 국부적으로 파괴가 진행되고, 파괴된 부분에서 금속과 코팅층 사이에서 틈부식 (crevice corrosion) 또는 공식(pitting corrosion)이 진행되기 때문이라고 생각된다. TiN을 코팅한 Ti-Ta 합금에 분극곡선을 나타낸 것으로 TiN의 코팅막이 Cl^- 이온에 대하여 보호 기능을 하여 부동태영역이 유지되는 것⁵¹⁾으로 생각된다.

Table 10은 Ti-Ta합금에 TiN 및 ZrN을 코팅하여 동전위분극 실험을 행하여 얻은 부식 데이터를 나타낸 것이다. 이로부터 전체적인 부식특성은 TiN 및 ZrN을 코팅한 시편의 부식전류밀도 값이 코팅하지 않은 시편보다 낮은 부식전류밀도를 나타내며 그 중에서도, TiN보다 ZrN을 코팅한 경우에 비해 전반적으로 낮은 전류밀도를 보였다.

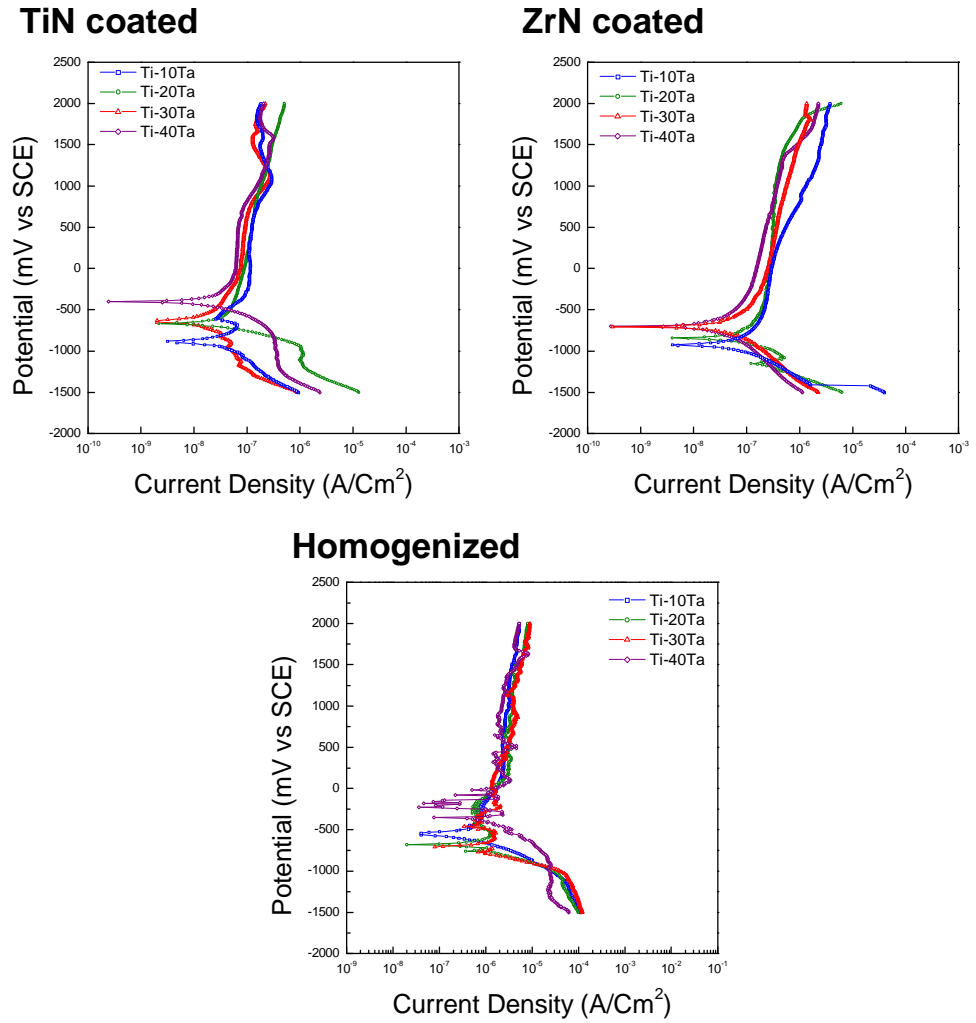


Fig. 33. Potentiodynamic polarization curves of TiN and ZrN coated Ti-Ta alloys after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

Table 10. Values of corrosion current density (I_{corr}) determined for TiN and ZrN coated Ti-Ta alloys from the potentiodynamic polarization curves in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

Sample		$I_{corr}(\text{A}/\text{cm}^2)$
Homogenized	Ti-10Ta	1.94×10^{-6}
	Ti-20Ta	3.14×10^{-6}
	Ti-30Ta	3.55×10^{-6}
	Ti-40Ta	9.65×10^{-6}
TiN coated	Ti-10Ta	9.24×10^{-7}
	Ti-20Ta	7.81×10^{-7}
	Ti-30Ta	5.98×10^{-7}
	Ti-40Ta	3.51×10^{-7}
ZrN coated	Ti-10Ta	1.02×10^{-6}
	Ti-20Ta	9.89×10^{-7}
	Ti-30Ta	6.17×10^{-7}
	Ti-40Ta	5.74×10^{-7}

2. A.C. 임피던스 측정

Fig. 27은 일반적으로 전극 반응의 전체 임피던스의 증가회로를 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 증가회로로 제시 할 수 있는데 본 연구에서와 같이 Fig. 34는 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 증가회로를 구성 할 수 있다.

Fig. 35는 Ti-Ta 합금 표면에 TiN 및 ZrN을 코팅한 후 0.9% NaCl 전해액에서

임피던스 측정을 한 Nyquist plot이다. Ti-Ta 합금 표면에 TiN 및 ZrN 코팅처리를 한 경우 코팅 처리를 하지 않은 합금에 비해 전체적으로 반원의 궤적이 증가하는 것을 관찰 할 수 있었으며 이는 합금이 내식성이 향상되었음을 나타낸다.

Fig. 36과 37은 AC 임피던스 실험하여 얻은 Ti-Ta 합금의 Bode phase plot과 Bode plot을 나타내고 있다. 먼저, Bode phase plot을 살펴보면 고주파수영역에서 용액의 저항(R_s)은 코팅되지 않은 시편과 유사한 경향을 나타냈다. 부동태피막을 암시하는 중, 저 주파수에서 나타나는 phase angle이 90° 에 가까운 영역을 관찰할 수 있으며 이러한 영역이 넓을수록 매우 안정한 부동태피막을 형성하여 내식성이 우수한 것으로 생각된다. TiN 및 ZrN코팅한 결과 코팅하지 않은 시편에 비해 넓어지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 동전위 분극 곡선에서 관찰한 결과와 일치하는 것으로 Ti-Ta합금에 코팅하지 않을 경우 합금의 표면은 TiO_2 와 Ta_2O_5 의 산화막이 형성되어 내식성에 영향을 받은 반면, 합금의 표면에 TiN과 ZrN을 코팅하였을 경우 시편 표면은 기존의 산화막에 N^{3-} 막이 추가적으로 형성되어 내식성의 증가를 가져오게 되는 것이다⁵¹).

Fig. 37의 Bode plot을 관찰한 결과 모든 시편에서 2개 영역으로 특성화되는 유사한 현상을 보였으며 먼저, 고주파 영역에서의 Bode 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 주파수영역에서는 $\log(f)$ 에 따른 $\log |Z|$ 의 값이 대략 -1에 가까운 기울기를 갖는 것을 확인하였는데 이것은 순수 캐패시턴스한 지역에서 Ti 합금에 대한 조밀한 부동태 피막의 캐패시턴트 (C_p)를 나타낸다.

Table 11은 R_s 및 R_p 값을 나타낸 것으로 것으로 40 wt% 이 첨가된 경우 코팅하지 않은 시편의 경우 $2,057,595 \Omega \text{cm}^2$ 이었으며 TiN 코팅하였을 경우에는 $5,193,916 \Omega \text{cm}^2$, ZrN을 코팅한 경우에는 $3,551,239 \Omega \text{cm}^2$ 으로 R_p 값이 증가되었음을 알 수 있었다. Ta함량을 다르게 한 시편에서도 40 wt% 첨가한 경우와 일치하여 합금의 표면에 TiN 및 ZrN 코팅하면 내식성이 증가되는 것을 알 수 있었다.

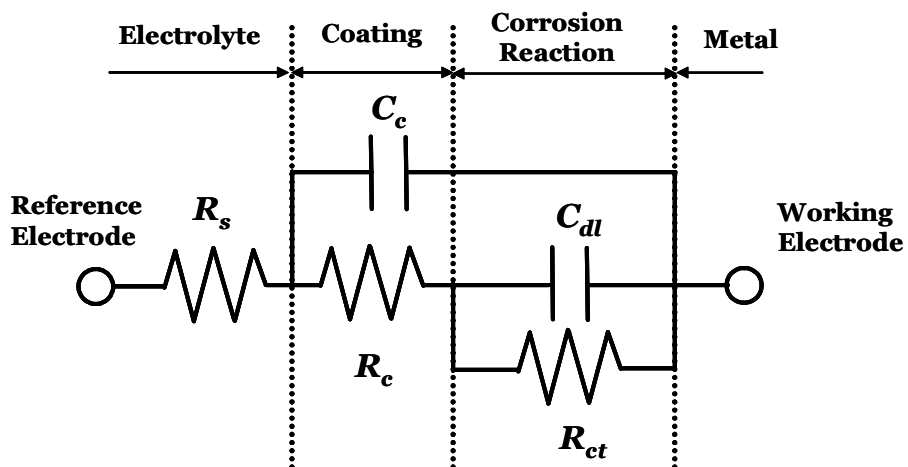


Fig. 34. Equivalent circuit of specimen with coating layer.

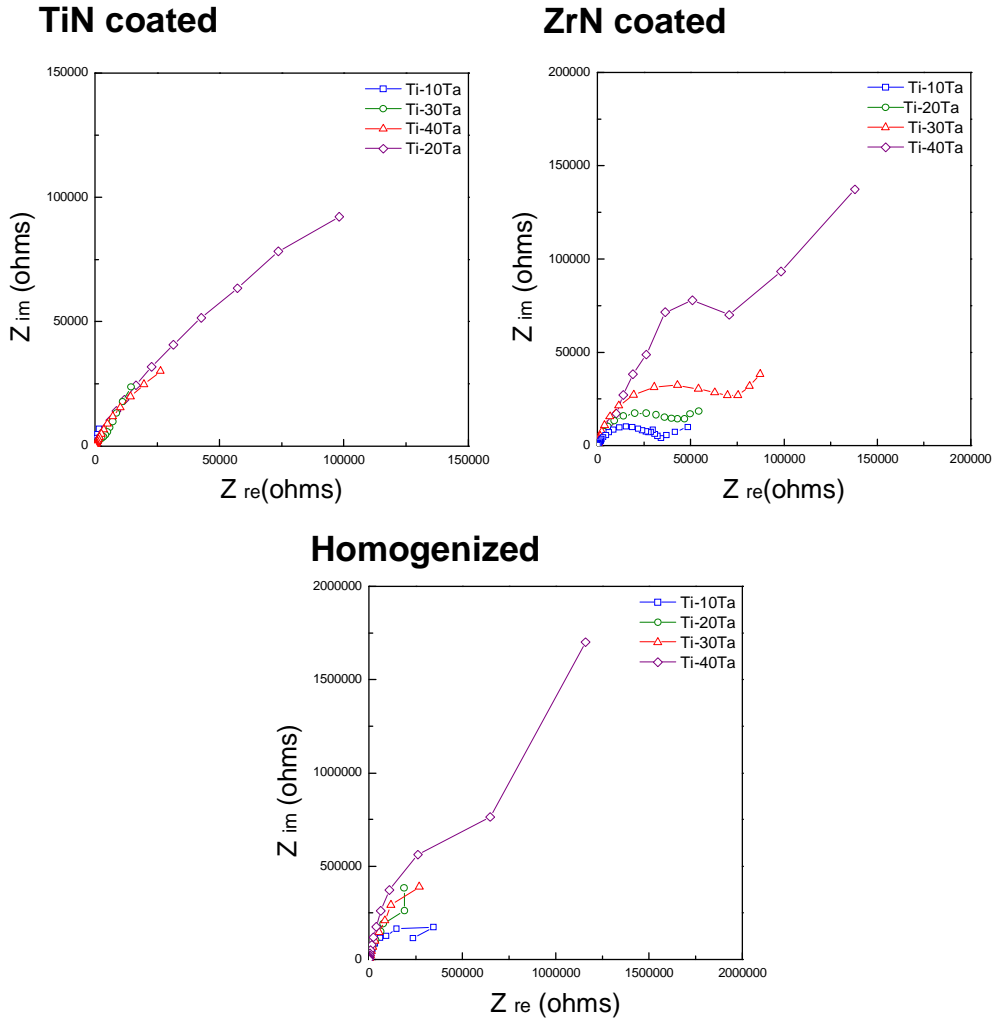
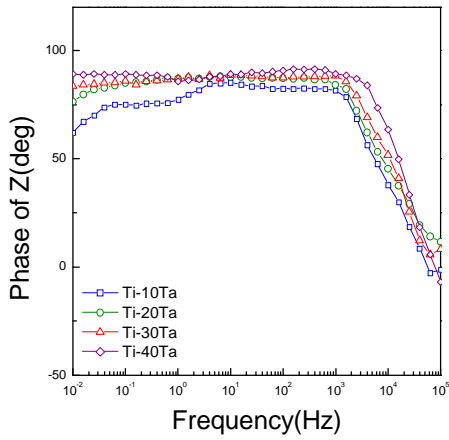
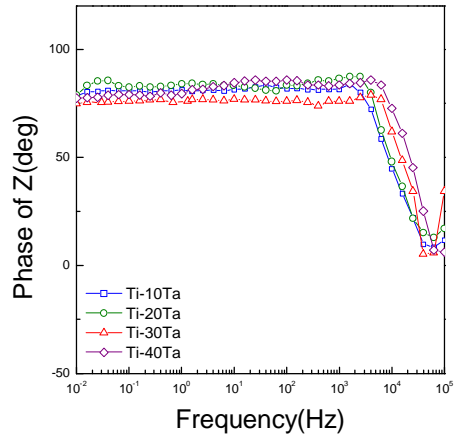


Fig. 35. Nyquist plots for TiN and ZrN coated Ti-Ta alloys after AC impedance in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

TiN coated



ZrN coated



Homogenized

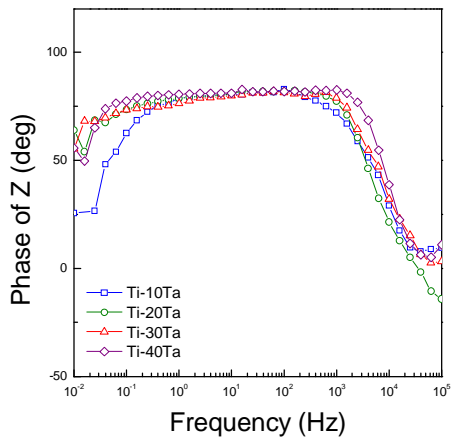
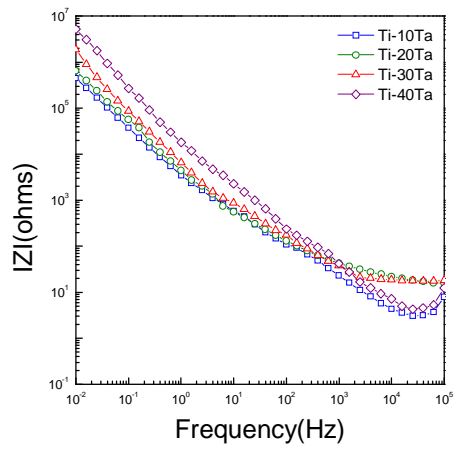
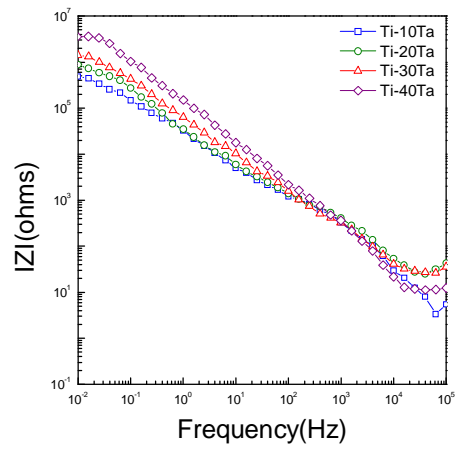


Fig. 36. Bode phase plots for TiN and ZrN coated Ti-Ta alloys after AC impedance in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

TiN coated



ZrN coated



Homogenized

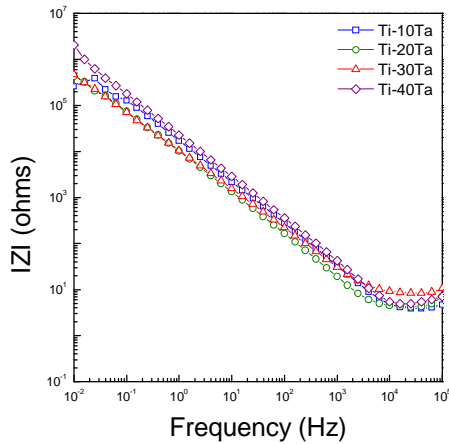


Fig. 37. Bode plots for TiN and ZrN coated Ti-Ta alloys after AC impedance in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1°C.

Table 11. Values of solution resistance(R_s) and polarization resistance (R_p) determined for TiN and ZrN coated Ti-Ta alloys from EIS plots obtained in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

<i>Sample</i>		<i>$R_p(\Omega \text{ cm}^2)$</i>	<i>$R_s(\Omega \text{ cm}^2)$</i>
<i>Homogenized</i>	<i>Ti-10Ta</i>	<i>261,936</i>	<i>3.91</i>
	<i>Ti-20Ta</i>	<i>426,136</i>	<i>4.19</i>
	<i>Ti-30Ta</i>	<i>473,962</i>	<i>8.40</i>
	<i>Ti-40Ta</i>	<i>2,057,595</i>	<i>4.91</i>
<i>TiN coated</i>	<i>Ti-10Ta</i>	<i>452,245</i>	<i>3.09</i>
	<i>Ti-20Ta</i>	<i>647,390</i>	<i>15.63</i>
	<i>Ti-30Ta</i>	<i>1,884,463</i>	<i>17.40</i>
	<i>Ti-40Ta</i>	<i>5,193,916</i>	<i>4.32</i>
<i>ZrN coated</i>	<i>Ti-10Ta</i>	<i>482,299</i>	<i>3.32</i>
	<i>Ti-20Ta</i>	<i>872,299</i>	<i>25.05</i>
	<i>Ti-30Ta</i>	<i>1,403,864</i>	<i>26.05</i>
	<i>Ti-40Ta</i>	<i>3,551,239</i>	<i>11.21</i>

제5장 결 론

생체용으로 사용되는 금속의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 개발된 Ti-Ta 합금의 전기화학적 특성을 비교하였고, 합금에 RF-magnetron sputtering법으로 TiN 및 ZrN을 코팅한 후 전기화학적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 미세구조를 관찰한 결과, Ti-Ta합금을 균질화 처리한 경우 10 wt% Ta이 첨가된 경우에는 α 상의 lamellar 구조가 나타났으며 Ta 함량이 증가될수록 $\alpha + \beta$ 상을 갖는 등축정의 조직이 관찰되었다. 400°C로 시효처리한 경우, Ta함량이 증가할수록 α' 구조에서 α'' , α 및 β 구조로 변화하였으며 시효처리 온도가 증가할수록 40 wt% Ta이 첨가된 합금에서는 β 상이 증가함을 알 수 있었다.
2. 전기화학적 특성은 균질화처리한 경우, Ta함량이 증가할수록 부동태 구간이 넓은 범위의 전위에서 나타나 내식성이 우수하였고 시효처리한 경우, 부식전위가 감소하고 전류밀도가 증가하는 경향을 보였다.
3. TiN 및 ZrN의 코팅층 조사 결과, TiN과 ZrN은 주상조직의 미세구조를 나타내었고 TiN 및 ZrN의 두께는 각각 610 nm 및 640 nm를 보였다.
4. 시편에 TiN 및 ZrN 코팅 하여 동전위 시험한 결과, TiN 및 ZrN 코팅하였을 경우 코팅하지 않은 합금보다 내식성이 향상되었음을 관찰 할 수 있었다.
5. 교류주파수 시험 결과, TiN 및 ZrN 코팅한 합금의 경우 R_p 값이 코팅하지 않은 합금의 R_p 값에 비해 증가되어 내식성이 향상되었음을 알 수 있었으며 TiN 및 ZrN 코팅이 표면에서 내식성을 크게 증가시키는 것으로 생각된다.

결론적으로, Ti-Ta합금은 Ta함량이 증가할수록 내식성은 향상되었다. 또한 합금의 표면에 TiN과 ZrN을 코팅하면 내식성은 더욱 향상되었음을 관찰할 수 있었는데 이는 표면에 안정한 부동태피막이 증가하였기 때문으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. J Black and G Hastings(1998). Handbook of Biomaterial Properties. *Chapman & Hall* 135.
2. F Andres von Recum(1999). Handbook of Biomaterial Evaluation *Taylor & Francis* 1.
3. J Breme, E Einsenbarth and H Hilerbrand(1995). Modification of the surface of titanium implants for an Improved osseointegration. *Titanium '95, Science and Technology* 1792.
4. HR Wen(1998). Preperation of bioactive microporous titanium surface by a new two-step chemical treatment, *J. Materials Science: Materials in medicine* 9:121.
5. GC McKay, R Macnair, C McDonald and MH Grant(1996). Interactions of orthopaedic metals with an immortalized rat osteoblast cell line. *Biomaterials* 17:1339.
6. M Niinomi(1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Sci Eng A* 243:231.
7. JE Davies, B Lowenberg and A Shiga(1990). The bone-titanium interface in vitro. *J Biomed Mat Res* 24:1289.
8. M Therin, A Meunier and P Christel(1991). A histomorphometric comparison of the muscular tissue reaction to stainless steel, pure titanium and titanium alloy implant materials. *J Mat Sci Mat in Med* 2:1.
9. NR Van(1987). Titanium; The implant material of today. *J Mater Sci* 22: 3801.
10. E Kobayashi, LK Gardner and RW Toth(1985). The mystery metal of implant dentistry. *J Prosthet Dent* 54:410.
11. MF Semlitsch, H Weber, RM Streicher and R Schon(1992). Joint replacement components made of hot-forged and surfacetreated Ti - 6Al - 7Nb alloy. *Biomaterials* 13:781.

12. Y Okazaki, S Rao, S Asao, T Tateishi, S Katsuda and Y Furuki(1996). Effect of Ti, Al and V concentration of the relative growth ratio of Bio-Cells. *J Japan Inst Metals* 9:890.
13. AK Shukla, R Balasubramaniam and 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.
14. JA Davidson and P Kovacks(1992). New Biocompatible, Low Modulus Titanium Alloy for Medical Implant. *U.S. Patent* no. 5, 169, 597.
15. EW Collings(1986). The physical metallurgy of titanium alloys. *ASM*.
16. R Boyer, G Welsch and EW Collings(1994). Materials properties of Handbook, *Titanium alloys, ASMI*.
17. SG Fedotov, KM Konstantinov, RG Koknaev and EP Sinodova(1982). Titanium alloys with special properties. *Nauka Moscow* 29 .
18. SG Fedotov, KM Konstantinov and EP Sinodova(1982). Titanium alloys with special properties. *Nauka Moscow* 78.
19. GI Nosova(1968). Phases transformation in titanium alloys, *Nauka Moscow*.
20. YL Zhou, M Niinomi and T Akahori(2004). Decomposition of martensite α'' during aging treatment and resulting mechanical properties of Ti-Ta alloys. *Materials Sci and Eng A* 384:92.
21. YL Zhou, M Niinomi and T Akahori(2004). Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications. *Materials Sci and Eng A* 371:283.
22. YL Zhou, M Niinomi, T Akahori, H Fukui and H Toda(2005). Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications. *Materials Sci and Eng A*, 398:28.
23. H Brauner (1993). Corrosion resistance and biocompatibility of physical vapour deposition coatings for dental applications. *Surf Coat Technol* 62:618.
24. M Geetha, U Kamachi Mudali, AK Gogia, R Asokamani and Raj Baldev (2004). Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy. *Corros Sci* 46:877.

25. A Fossati, F Borgioli, E Galvanetto and T Bacci(2004). Corrosion resistance properties of plasma nitrided Ti - 6Al - 4V alloy in nitric acid solutions. *Corros Sci* 46:917.
26. Chu Chenglin, Zhu Jingchuan, Yin Zhongda and Lin Pinghua(2003). Optimal design and fabrication of hydroxyapatite - Ti asymmetrical functionally graded biomaterial. *Mater Sci Eng A* 348:244.
27. MJ Donachie(1982). Titanium and Titanium Alloys Source Book, *ASM, Metals Park*, Ohio, 3.
28. M Peter, C Leyens and J Kumpfert(1996). Titan and Titanlegierungen, DGM ISBN 3-88355-224-0.
29. J Matthew and Jr. Donachie(2000). Titanium a technical guide, 2ed. ASMI.
30. KA Souza and A Robin(2003). Preparation and characterization of Ti-Ta alloys for application in corrosive media. *Materials Letters* 57:3010.
31. Medical devices(1983). *Annual book of ASTM standard*, sec.
32. J Oazaki, Y Ito, A Ito and T Tateishi(1993). Effect of alloying Elements on Mechanical Properties of Titanium Alloys for Medical Implant. *J Japan inst Metal* 57:332
33. Toth, et al., Transition Betal Carbided and Nitrides(1971). Margrave, J. L. ED.;Refractory Materials, vol. 7, *Academic Press*, New york.
34. JF Marco, AC Agudelo, JR Gancedo and 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.
35. TL Yau and TT Webster(1987). Corrosion of Zirconium and Hafnium, *Metal Handbook, 9th eds, Corrosion* 13:707.
36. M Vallet-Regi and JM Gonzalez-Calbet(2004). Calcium phosphates as substitution of bone tissues. *Prog Solid State Chem* 32:1.
37. JB. Foreword(1987). *Corrosion. ed* by Shreir. L., et al., 2th, 16.
38. JR Scully(1987). Electrochemical methods of corrosion testing. *Metals handbook*, ed. by Baker. H., et al., 9th eds., Corrosion 13:212.

39. Wf Ho, CP Ju and JH Chern Lin(1999). Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. *Biomaterials* 20:2115.
40. BR Boyer and HW Rosenberg(1984) Beta Titanium Alloys in 1980 ' s. AIME.
41. Y Cui, R Xu and D. Li(1997). Experimental Studies of the ω Phase in a Titanium alloy, in Japan-China Workshop on Titanium Alloys and Intermetallics. NRM 111.
42. D Eylon, RR Boyer and DA Koss(1990) Beta Titanium Alloys in 1990 ' s. AIME.
43. Y Murakami(1980). Critical Review Phase Transformation and Heat Treatment, in Titanium 80 Science and Technology, Metallurgical Society of AIME 158.
44. N Ibris and JCM Rosca(2002). EIS study of Ti and its alloys in biological media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 526:53.
45. JEG Gonzalez and JC Mirza-Rosca(1999). Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 471:109.
46. E Kobayashi, TJ Wang, H Doi, T Yoneyama and H Hamanaka(1998). Mechanical properties and corrosion resistance Ti-6Al-7Nb alloy dental casting. *Mater Sci.:Mater. Med* 9:567.
47. AK Shukla, R balasubramaniam and S Bhargava(2005). Properties of passive film on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4Al-29Nb alloys in simulated human body conditions. *Intermetallics* 13:631.
48. A elbance Bauer, M Herranen, H Ljungcrantz, JO Carlsson, JE Sundgren(1997). Corrosion behaviour fo monocrystalline titanium nitride. *Surf Coat Technol* 91:208-214
49. 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

50. 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.
51. 최한철, 고영무 및 박재준(2005). Ti 합금의 전기화학적 특성에 미치는 TiN 및 ZrN 코팅 영향. 한국표면공학회 추계학술발표회초록집. pp134.

감사의 글

이 논문을 마무리 하면서 부족한 저에게 언제나 한결같은 관심과 열정적인 가르침을 주셨으며 옆에서 많이 격려해주신 지도교수 최한철 교수님께 깊이 감사드립니다. 그리고 연구와 강의로 바쁘신 가운데도 논문을 지켜봐 주시고 지도해주신 고영무교수님께 깊은 감사를 드립니다. 또한 바쁘신 가운데 면밀하게 졸업논문을 검토해 주신 류훈 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

관심가져주시고 조언을 아끼지 않으셨던 김병훈 박사님, 박수정 박사님, 김희정 박사님과 열심히 따라주고 도와줬던 용훈이와 미영이, 오랜만에 다시 만나게 된 강이형, 이제 새롭게 대학원 생활을 시작하는 승현이 그리고 실험에 대해 많은 것을 가르쳐 준 재준이형과 아쉽게 함께하지는 못했지만 정현이형, 아래에게도 깊은 감사의 말을 전합니다.

끝으로 오늘이 있기까지 항상 따뜻한 관심과 사랑으로 늘 함께 해주었으며 힘들고 어려울 때마다 끊임없이 힘이 되주셨던 사랑하는 부모님을 비롯한 가족들과 언제나 옆에서 한결같이 지켜봐주고 힘이 되어준 인선이에게도 깊은 감사의 마음을 전합니다.

2006.12.

김 선 욱 올림

저작물 이용 허락서

학 과	치의공학과	학 번	20057304	과 정	석사
성 명	한글: 김 선 욱	한문: 金 鮮 旭	영문 : Kim Sun Wook		
주 소	광주광역시 광산구 신촌동 800-7				
연락처	E-MAIL : wooki11@nate.com				
논문제목	한글 : Ti-Ta합금의 표면특성에 미치는 Ta함량과 TiN 및 ZrN 코팅의 영향 영문 : <i>Effects of TiN, ZrN Coating and Ta Content on the Surface Characteristics of Ti-Ta Alloy</i>				

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 저작물의 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.

2006 년 12 월 일

저작자: 김 선 욱 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하