2007 年 8 月 博士學位論文

Ti-Nb-Zr-Ta 합금계에서 냉각속도 와 시효처리에 따른 미세조직의 변화가 내식성에 미치는 영향

조 선 대 학 교 대 학 원 치의학과 유 상 은

Ti-Nb-Zr-Ta 합금계에서 냉각속도 와 시효처리에 따른 미세조직의 변화가 내식성에 미치는 영향

Effects on Corrosion Resistance in Variation of Microstructure by Cooling Rate and Aging Treatment in Ti-Nb-Zr-Ta Alloy System

2007年 8月 日

조 선 대 학 교 대 학 원

치의학과

유 상 은

Ti-Nb-Zr-Ta 합금계에서 냉각속도 와 시효처리에 따른 미세조직의 변화가 내식성에 미치는 영향

지도교수 고 영 무

이 논문을 치의학 박사 학위 논문으로 제출함

2007年 4月 日

조선대학교대학원

치의학과

유 상 은

유상은의 박사학위논문을 인준함

위원장	조선대학교	교	수	계フ	성	印
-----	-------	---	---	----	---	---

위	원	서울대학교	I	수	이 용	. 근	印
위	원	전남대학교	교	수	박 영	준	印

위 원 조선대학교 교 수 고 영 무 印

위 원 조선대학교 교 수 최 한 철 印

2007年 5月 日

조선대학교대학원

LIST OF TABLES	iii
LIST OF FIGURES	iv
ABSTRACT	vii
제1장서 론	1
제 2 장 이론적 배경	3
제 1절 생체용 Ti 합금의 열처리	3
제 2절 생체 의료용 Ti 합금의 분류와 원소의 영향	3
제 3절 생체의료용 합금	7
제 4절 전기화학적 부식속도의 측정방법	14
제 3 장 실험 방법	26
제 1절 실험재료	26
제 2절 Ti 합금 제조	26
제 3절 용체화처리 및 시효처리	27
제 4절 생체용 Ti 합금의 미세조직 특성	27
제 5절 생체용 Ti 합금의 전기화학적 부식	28
제 4 장 실험 결과 및 고찰	29
제 1절 생체용 Ti 합금의 용체화 처리에 따른 조직의 특성	29
제 2절 생체용 Ti 합금의 시효 및 냉각속도에 따른 미세조직의 특성	32
제 3절 생체용 Ti 합금에서 Ta 첨가량에 따른 석출물의 변화	38
제 4절 생체용 Ti 합금의 시효 및 냉각속도에 따른 경도의 변화	46
제 5절 시효처리 및 냉각조건에 따른 결정구조의 변화	48

제 6절 생체용 Ti 합금의 공식(pitting) 및 부식특성 평가	50
제 5 장 결 론	57
참 고 문 헌	59

LIST OF TABLES

Table 1.	Reactivity of bone fiber-cell to implant	. 8
Table 2.	Elastic modulus of materials for artificial articulation	. 9
Table 3.	Chemical components of Ti and Ti alloys for artificial articulation	11
Table 4.	Mechanical properties of Titanium alloys for biomedical applications.	12
Table 5.	Heat treatment conditions of Ti-29Nb-4.3Zr-xTa alloys	27
Table 6.	Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr})	
	of Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=5, 10, 15 wt%) alloys after electrochemical	
	test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 \pm 1 $^\circ\!\mathrm{C}$	54
Table 7.	Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr})	
	of Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=5, 10, 15 wt%) alloys after	
	electrochemical test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 \pm 1 $^\circ C$	54

LIST OF FIGURES

Fig.	1.	Schematic phase diagram of $\mathfrak{a}\text{-stabilized}$ Ti $alloy^{15)}$. 5
Fig.	2.	Schematic phase diagram of β -stabilized Ti alloy ¹⁶⁾	. 6
Fig.	3.	Measurement method of corrosion rate by Tafel	16
Fig.	4.	Corrosion rate by Setrn-Geary	18
Fig.	5.	Micro-corrosion of Fe-C alloys	21
Fig.	6.	SEM image of Al-Si alloys on electrochemical corrosion	22
Fig.	7.	Corrosion region with temperature and time of the quenched carbon	
		steel	23
Fig.	8.	Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material	
		exhibiting passive anodic behavior ²⁹⁾	25
Fig.	9.	The optical microstructures of the normal specimens of	
		Ti-29Nb-4.3Zr-xTa alloy.	
		(a) Ta 5 wt% (b) Ta 10 wt% (c) Ta 15 wt% (d) Ta 20 wt%	30
Fig.	10.	The optical microstructures of the Ti-29Nb-4.3Zr-xTa alloy	
		with solution treated at 1000 $^\circ C$ for 2 hr.	
		(a) Ta 5 wt% (b) Ta 10 wt%	
		(c) Ta 15 wt% (d) Ta 20 wt%	31
Fig.	11.	The optical microstructures of the Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=5, 10, 15	
		wt%) alloy with cooling condition after aging treatment at 780 $^\circ\!\!\!{\rm C}$	
		for 6 hr	33
Fig.	12.	The optical microstructures of the Ti-29Nb-4.3Zr-xTa alloy with	
		air cooling rate after aging treatment at 780 $^\circ \!\! C$ for 6 hr	
		(a) Ta 5 wt% (b) Ta 10 wt% (c) Ta 15 wt%	35

Fig.	13.	The optical microstructures of the Ti-29Nb-4.3Zr-xTa alloy with	
		water quenching rate after aging treatment at 780 $^\circ\!\!\!{\rm C}$ for 6 hr.	
		(a) Ta 5 wt% (b) Ta 10 wt% (c) 15 wt%	36
Fig.	14.	XRD patterns with the cooling rate conditions of	
		Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(10 wt%) alloy.	
		(a) water quenching after aging treatment at 780 °C for 6 hr.	
		(b) air cooling after aging treatment at 780 $^\circ\!\!\mathrm{C}$ for 6 hr	37
Fig.	15.	FE-SEM microstructures of the Ti-29Nb-4.3Zr-xTa alloy with	
		water quenching after aging treatment at 780 °C for 6 hr.	
		(a) Ta 5 wt% (b) Ta 10 wt% (c) Ta 15 wt%	39
Fig.	16.	EDS results for the Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=10 wt%) alloy with water	
		quenching after aging treatment at 780 $^\circ\!\!\mathrm{C}$ for 6 hr	40
Fig.	17.	FE-SEM microstructures of the Ti-29Nb-4.3Zr-xTa alloy with	
		the air cooling after aging treatment at 780 $^\circ\!\!\!C$ for 6 hr.	
		(a) Ta 5 wt% (b) Ta 10 wt% (c) Ta 15 wt%	41
Fig.	18.	EDS results for the Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=10 wt%) alloy with	
		the air cooling after aging treatment at 780 $^\circ\!\!\!{\rm C}$ for 6 hr	42
Fig.	19.	Mapping image showing elemental distributions of Ti, Zr, Nb with	
		air cooling after aging treatment at 780 $^\circ\!\!\mathbb{C}$ for 6 hr	
		(Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=10 wt%)).	43
Fig.	20.	Mapping image showing elemental distributions of Ti, Zr, Nb with	
		water quenching after aging treatment at 780 $^\circ C$ for 6 hr	
		(Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=10 wt%)).	44
Fig.	21.	FE-SEM microstructures of precipitation behavior in the	
		Ti-29Nb-4.3Zr-xTa alloys with air cooling after aging treatment	
		at 780 °C for 6 hr (a) Ta 5 wt% (b) Ta 10 wt% (c) Ta 15 wt%	45

- v -

Fig.	22.	The variation in the hardness with the cooling rate after aging	
		treatment of Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=5, 10, 15, 20 wt%) alloys	47
Fig.	23.	XRD patterns with the cooling rate conditions of	
		Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=10 wt%) alloy.	
		(a) oil quenching after aging treatment at 780 $^\circ C$ for 6 hr.	
		(b) water quenching after aging treatment at 780 $^\circ C$ for 6 hr.	
		(c) air cooling after aging treatment at 780 $^\circ\!\mathrm{C}$ for 6 hr	49
Fig.	24.	The optical micrographs of the formed pit in normal specimens	
		and solution treated specimens after potentiodynamic test	
		in 0.9 % NaCl solution at 36.5 \pm 1 $^{\circ}\mathrm{C}$	52
Fig.	25.	The optical micrographs of the formed pit in water quenched	
		and air cooled specimens after potentiodynamic test in 0.9 $\%~\mathrm{NaCl}$	
		solution at 36.5 \pm 1 $^\circ\!\mathrm{C}.$	53
Fig.	26.	Potentiodynamic polarization curves of Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(water	
		quenching) alloy after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl	
		solution at 36.5 \pm 1 $^\circ\!\mathrm{C}$	55
Fig.	27.	Potentiodynamic polarization curves of Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(air	
		cooling) alloy after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl	
		solution at 36.5 \pm 1 $^\circ\!\mathrm{C}.$	56

ABSTRACT

Effects on Corrosion Resistance in Variation of Microstructure by Cooling Rate and Aging Treatment in Ti-Nb-Zr-Ta Alloy System

Yoo Sang Eun Director : Prof. Ko Yeong Mu, D.D.S., M.S.D., Ph.D Dept. of Dental Science Graduate School of Chosun University

In recent years there has been a significant development of novel implant alloys based on β -Ti such as Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Zr-Ta alloy systems. Also, the use of titanium and its alloy as biomaterial is increasing due to its low modulus, superior biocompatibility and corrosion resistance when compared to conventional stainless steel and cobalt-based alloys. The purpose of this study is to investigate the microstructure variation, phase transformation behavior and corrosion characteristics of Ti-29Nb-4.3Zr-xTa alloys. Four kinds of alloys containing Ta concentrations of 5, 10, 15, and 20(wt%) were used to investigate the microstructure, corrosion resistance and others. The specimens were solution treatment in the β phase field of Ti alloy and followed by water quenching(WQ). Optical microscopy, FE-SEM(Field emission scanning electron microscope), X-ray diffraction, and a Vickers hardness test were performed to investigate the microstructure variation and corrosion resistance for each alloy under different cooling rate and Ta addition conditions. Concentrations corrosion resistance was studied by anodic polarization test. Fine needle-like traces of martensite were observed at the prior β grain boundary in the image of Ti alloys(Ti-29Nb-4.3Zr-xTa).

Also, α' (hexagonal)martensite and β phase peaks were observed in the XRD profile; this, α' (hexagonal)martensite and β duplex phase structures were revealed. When aged at 780 °C/WC, the hardness increased slightly. This was considered to be related to the β_{Ta} , β_{Zr} precipitation in the grain boundary. In addition, the anodic polarization curves of Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=5, 10, 15) alloys which were age treated specimen at 780 °C/AC move to the left and upwards. It causes excellent pitting resistance and corrosion resistance.

제1장서 론

임플란트 재료로는 스테인리스강(SUS 316L), Co-Cr 합금 및 Ti 합금이 주로 사용되어 있으며, 특히 Ti 합금은 생체재료로서의 우수성을 인정받아 그 사용량이 급 격히 증가하고 있는 추세이다. 순수 Ti는 우수한 부식저항성과 생체적합성을 가진 금속이지만 임플란트 재료로 사용하기에는 더 높은 기계적 성질이 요구된다. 따라 서 이를 개선하는 목적으로 순수 Ti소재에 Al 6 %, V 4 %를 첨가한 Ti-6Al-4V 합금이 소개되어 의료용 생체재료로 사용되고 있다. Al은 강도를 향상시키고 V는 인성을 부여하여 순수 Ti의 단점을 보완시켜 Ti-6Al-4V 합금이 의료 및 치과용 임플란트의 재료로 활용되는 것으로 알려져 있다¹⁻⁵⁾.

생체재료로 널리 사용되는 Ti-6Al-4V 합금은 α+β 혼합 상을 가지고 있는 대표적 인 Ti 합금으로 기계적 성질 및 내식성이 우수하여 임플란트, 골고정판 등 치과 및 외과용 생체재료로⁶⁻¹⁰⁾ 이용되고 있다. 그러나 Al과 V 이온이 용출되어 인체에 부 작용을 일으킬 수 있고¹¹⁾, 질병의 원인이 될 수 있다는 보고가 부각되어지면서 이의 대체 원소로 보다 안전한 Nb, Zr, Ta 및 Pt 등에 관심을 가지게 되었다. 이중 Nb와 Zr은 세포조직, 생체액 등과 반응이 거의 없고 뼈와 비슷한 탄성률을 가진 합금으로 알려져 의료 및 치과용 임플란트용으로 적합한 합금이라고 보고하고 있다. 이러한, Ti-Nb-Zr 합금에서 Nb의 첨가는 낮은 탄성 계수와 합금에 독성이 없는 원소로 이루 어져 있어 β rich Ti-Nb-Zr 합금을 대용하는데 좋은 것으로 보고되었다¹²⁾. 더욱이 미 세조직에서 β상의 존재는 시효 하에서 합금의 경화능력을 높인다. 특히, Nb는 Ti(b.c.c)구조와 비슷한 β상 무정형(amorphous)원소로 α상(h.c.p)의 변형을 막으며 β 상 안정화 역할을 하고, 내식성을 향상시키는 원소로 보고되고 있다¹³⁾. Ti 합금에서 Zr의 첨가는 신경질환 계통의 임플란트로 사용했을 때 골친화성을 높이며, 안전한 산 화층의 형성하여 부식저항성을 높인다는 보고도 있다. 또한, Zr은 Ⅳ족 원소로 세포독 성이나 조직자극(tissue irritation)을 보이지 않은 것으로 알려져 있고¹⁴⁾ Ti와 화학적 성질, 생체적합성, 부식성이 유사하고 Ti와 전율고용체(complete solid solution)를 형 성하고 있기 때문에 Ti 합금에서 합금설계의 범위가 넓으며 고용강화가 가능한 원소

- 1 -

로 알려져 있다¹⁵⁾. 더욱이 3원 합금으로 설계시 높은 온도에서 β상(b.c.c)의 구조를 가 지며, 낮은 온도에서는 a상(h.c.p)상의 형태를 갖추는 것도 유사하다. 이런 점에서 Ti 를 기초로 한 Nb, Zr원소를 첨가하여 3원계 합금으로 제조하여 이에 대한 연구가 활 발히 진행되고 있는 실정이다. 또한, Mishra AK등은 Ti-13Nb-13Zr 합금의 열처리에 따른 미세조직은 부식거동에 밀접한 관계를 가지고 있고 전해질 용액의 pH 증가에 따라 Ti-13Nb-13Zr 핚금이 Ti-6Al-4V와 Ti-6Al-7Nb 핚금보다 우수한 내식성을 보 인다는 보고가 있다^{16,17)}. 최근 들어서는 보다 인체 친화적 소재에 관심을 두면서 V와 Al 등을 대신하여, Ti-6Al-7Nb, Ti-5Al-2.5Fe 합금, 그리고 Ti-Nb-Zr 합금 등의 새 로운 Ti 합금설계에 심열을 기울려 생체 조건에서 내식성이 우수하고 인체에 보다 안 전한 신 합금 연구개발에 더욱 관심을 가지는 추세이다. 더욱이, Ti 합금 중 Ti-Nb-Zr 합금은 임플란트 제작용으로 좋은 대체합금 일지라도 합금에서 Ta, Nb와 Zr의 최적의 함량과 시효조건의 선택은 강도와 탄성계수를 최적화 하는데 필수적이 다. 따라서 본 연구에서는 생체재료용 Ti-Nb-Zr을 기초로 하여 Ta의 함량에 따라 최 적의 4원계 합금으로 설계한 다음,β영역 온도의 범위에서 각각의 시편에 대해 시효 처리 및 냉각속도를 달리하여 Ta의 함량의 변화가 결정립에 미치는 영향과 부식저항 성, 미세조직의 특성에 대해 조사하였다. 또한, 용체화 처리 및 시효처리와 냉각속도 에 의해 생성되어지는 석출물의 변화가 경도에 미치는 영향과 상변화에 따른 미세조 직변화를 관찰하였다.

제 2 장 이론적 배경

제 1절 생체용 Ti 합금의 열처리

Ti 합금의 열처리 방법은 다른 금속과 크게 다르지 않으며, 열처리 목적에 따라 잔류응력 제거(stress relief), 용체화 처리(solution treatment), 소둔(annealing), 시 효(aging) 등의 방법이 있다. 이러한 열처리는 Ti 합금의 평형 및 비평형 상변태에 기인하기 때문에 Ti 합금의 조성에 따라 열처리 방법과 열처리 조건(온도, 시간)이 결정된다. Ti 합금의 기계적 특성은 안정상인 α상과 β상의 분율과 형상에 의해서 결정되며, α상과 β상의 분율과 형상은 열처리 온도와 시간, 가공 정도 및 함유된 합금원소에 따라 다양하게 나타난다. 따라서 Ti의 열처리는 미세조직을 거의 변화 시키지 않는 잔류응력제거를 포함하여, Ti 및 Ti 합금의 결정입자 크기, α상과 β상 경계의 특성을 변화시키는 일련의 작업이라 할 수 있다. 순 Ti의 경우 상온에서 α 단상이기 때문에 잔류응력 제거나 회복(recovery) 또는 재결정(recrystallization)을 위한 열처리만이 가능하다. 반면에 α, β합금의 경우 열처리에 의해 α상과 β상의 분 율과 형상을 변화시켜, 충상조직(lamella structure), 등축조직(equiaxed structure), 혼합조직(bimodal structure) 등의 다양한 미세조직과 기계적 특성을 얻을 수 있다. 또한 준안정 β합금은 용체화처리 후, 시효 처리에 의해서 β기지에 α상을 석출시켜 강화시킬 수 있다.

제 2절 생체의료용 Ti 합금의 분류와 원소의 영향

Ti 합금은 첨가원소의 합금조직에 존재하는 상의 분류에 따라 3가지로 나누어 설명할 수 있는데, 주로 Ti 합금의 α상인 합금은 α형 Ti 합금이라고 한다. 또한, Ti 합금조직에서 α상과 β상의 혼합상으로 존재하는 합금을 α+β Ti 합금이라 하며, Ti 합금을 용체화처리(solution treatment)하고 냉각한 다음 상온에서 β상이 안정화 된 합금이 β형 Ti 합금이다. 이와 같이 α형, α+β형, β형 Ti 합금의 3가지 합금으 로 구분하여 상업용으로 현재 사용되고 있다. 한편, 순수 Ti금속에 Al, O, N 및 Ga 등을 첨가하면 변태온도가 상승하여 α상 영역이 확장되는 반면에 Ti에 Mo, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 등을 첨가하면 변태온도가 하강하여 β상 영역이 확장된다. Fig. 1과 Fig. 2는 a, β안정화 원소에 의한 변태온도 변화를 보여주는 상태도이다. 이와 같이 α상 영역을 확장시키는 원소를 α안정화 원소, β상 영역을 확장시키는 원소를 β안정화 원소라고 한다^{20,21)}. 순수 Ti는 변태온도 이상과 이하에서 원자의 배열이 변하는 동소변태(allotropic transformation)가 발생한다. 특히 882.5 ℃보다 저온 측에서는 조밀육방정(hexagonal close packed, hcp)의 α상이 고온에서는 체심 입방정의 β상으로 상변태를 일으킨다. 이러한 동소변태에 의해서 발생하는 α상과 β상의 물리적 성질과 기계적 성질은 각각 고유한 특성을 나타내기 때문에 α상과 β

1. 생체용 Ti 합금에서 Nb, Zr 원소의 영향

Ti, Nb, Zr은 생체조건에서 내식성이 우수할 뿐만 아니라 부식 생성물과 섬유모 세포, 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 우수하다²⁸⁾. 산소와 친화력이 강하기 때문에 산소 분위기에 노출되면 표면에 산화보호피막이 형성되고 이 보호막이 산과 염수에 대 한 강한 내식성을 지니고 있다. Ti 합금에 Zr을 첨가하면 강도가 증가되고²⁹⁾ Zr함 량이 증가함에 따라 Ti의 용출양이 감소되는 특징을 가진다³⁰⁾.

Nb는 β안정화 원소이며 a에 대한 Nb의 고용도는 610 ℃에서 0.4~0.6 wt%로 고용도 이하로 첨가되면 열처리에 크게 영향을 받지 않고 내식성을 향상시키고 고 용강화로 인하여 강도 및 크립저항성을 향상시킨다³¹⁾. 또한 Nb를 고용도 이상으로 첨가하면 고용되지 않은 Nb는 대부분 석출되기 때문에 석출강화에 의한 강도증가 는 발생시킬 수 있지만 석출물에 의한 내식성이 저하될 수도 있다.

- 4 -



Fig. 1. Schematic phase diagram of a-stabilized Ti alloy²⁵⁾.



Fig. 2. Schematic phase diagram of β -stabilized Ti alloy²⁶⁾.

제 3절 생체의료용 합금

1. 생체의료용 합금의 특성

생체조직에 이식되어 장시간 사용되어야 하는 인공고관절은 생체 세포와 해로운 반응이 없어야 할 뿐만 아니라 피로 하중이 장시간 가해지므로 피로 수명이 길어 야 한다. 또한 인공고관절두(femoral head)와 비구컵(acetabular cup)사이의 내마모 성이 우수해야 한다. 특히, 생체용 합금을 선택하거나 개발할 때 임플란트가 가져 야 하는 여러 특성 중 생체친화성과 기계적 성질은 필수적이다. 생체친화성은 골 섬유모세포와의 반응성(osseointegration), 생체 분위기에서의 내식성, 부식 생성물 의 세포 반응성(adverse tissue reaction) 등으로 구분되어지며, 기계적 성질은 탄성 계수, 인장, 항복강도, 연성, 인성, 피로강도(피로균열전과, 피로균열생성), 경도, 내 마모성 등이 있다. 생체용 합금의 친화성은 초기 뼈 섬유세포와 금속과의 결합성과 더불어 생체 분위기에서의 내식성과 용출된 금속이온 또는 금속산화물, 즉 부식생 성물과 뼈 섬유세포, 생체액, 혈액, 효소 등과의 반응성에 의해 결정된다.

Table 1은 순금속 또는 합금이 골 조직에 이식되었을 경우 임플란트 주위에 형 성되는 금속 이온 또는 금속 산화물과 골 섬유세포의 반응 형태로부터 그 독성을 조사한 것으로 Ti, Ta, Nb, Zr, Pt 등이 무해한 원소임을 보여준다.

Type of	Flamenta
reaction	
vital	Ti, Zr, Nb, Ta, Pt, Ti alloys
capsule	Al, Fe, Mo, Ag, Au, Stainless steels, CoCr alloys
toxic	Co, Ni, Cu, V

Table 1. Reactivity of bone fiber-cell to implant

생체용 합금으로 많이 사용되었던 316 스테인리스강과 Co합금, Ti-6Al-4V 합금 은 독성이 강한 합금원소를 함유하고 있으므로 1세대 생체용 합금 개발은 독성이 강한 원소를 그렇지 않은 원소로 대체하려는 노력에서 비롯되었다. 1세대 생체용 합금으로 개발된 합금은 Ti-6Al-7Nb, Ti-5Al-2.5Fe 이지만, 골 섬유조직의 분해와 신경계에 이상을 유발할 수 있는 Al를 여전히 함유하고 있다.

합금의 조성에서 비롯되는 생체 친화성과 더불어 임플란트의 수명과 직결되는 내마모성, 탄성계수, 인장강도, 피로강도 등도 주요한 요소이다. 특히, 최근에 개발 된 Ti-Zr-Nb-Ta 합금계는 탄성계수가 약 60GPa 정도로 뼈의 탄성계수에 아주 근 접한 특성을 지니고 있다. Table 2는 인공관절에 사용되는 각종 재료의 탄성계수를 비교하여 나타낸 것이다.

Matarial	Elastic modulus				
Material	(GPa)				
Bone	10 ~ 30				
316L stainless steel	205				
Cast Co-Cr-W-Ni	230				
Cp-Ti	100				
Ti-6Al-4V	100 ~ 110				
Advanced Ti alloy(Ti-Nb-Zr-Ta)	55 ~ 66				
UHMWPE	0.5				
PMMA bone cement	2~3				
Zirconia(ZrO ₂)	200				
Alumina(Al ₂ O ₃)	350				

Table 2. Elastic modulus of materials for artificialarticulation

반복하중을 많이 받게 되는 인공관절 부위를 대체하는 재료는 피로균열전과 속 도가 낮은 것이 요구되는데, Ti와 그 합금은 다른 생체재료에 비하여 피로균열전과 속도가 상대적으로 낮은 특성을 지니고 있다. 또한 이 합금은 대기 중에서나 바닷 물 중에서나 그 성질의 변화가 크게 없다. 그러나 불순물이 함유된 Ti 재료의 경우 에는 내부식성이 저하되기 때문에 생체재료로 사용하기 위해서는 산소, 질소, 탄소 등과 같은 불순물이 적게 함유된 ELI(Extra Low Interstitial)급 합금이 선호된다. 또한 가공과 열처리 조건에 따라서 미세조직이 변화되고, 이에 따라 내식성이 달라 지기 때문에 고온인 β상 영역에서 단조하여 α상 조직이 미세화된 조직이 생체재료 로 바람직하다. 생체내의 부식 환경은 바닷물과 거의 유사한 환경을 가지고 있다. 생체재료가 직접 접촉하는 것은 세포 외액이고, 그 주된 전해질은 Na⁺와 Cl⁻이온이 다. 따라서 생체내의 이온이 금속재료에 대해서 열악한 부식 환경을 조성하기 때문 에 스테인리스강이나 Co 합금 등과는 달리 바닷물에서도 거의 부식을 일으키지 않 는 Ti 및 Ti 합금이 생체재료로 더 적합하다고 할 수 있다.

생체재료로 사용되는 316L 스테인리스강의 주성분으로 인체에 해로운 중금속인 Ni, Cr을 함유하고 있기 때문에 생체 내에 용출된 이러한 금속이온들 때문에 문제 가 야기된다는 보고도 있다. Co 합금 또한 동일한 문제를 야기하는 관계로 현재까 지 사용하고 있는 생체금속부품에 대한 거부감이 점차 높아지고 있는 상태여서 Ti 생체부품이 보다 더 시대적인 각광을 받고 있다. 순 Ti는 강도가 상대적으로 낮기 때문에 강도와 고주기피로 등의 기계적 성질이 요구되는 부위에는 Ti 합금이 사용 된다. 현재까지 생체재료로 가장 많이 사용되는 Ti 합금은 당초 항공기용으로 개발 된 Ti-6Al-4V ELI 합금의 화학조성과 기계적 특성을 Table 3과 4에 각각 나타내 었다.

원 소 합 금	N max	C max	H max	O max	Fe max	Al	V	Ti
Pure Ti ASTM F67 ^{a)}					4,00			
Grade 1	0.03	0.10	0.015	0.18	0.20	1.00	-	bal.
Grade 2	0.03	0.10	0.015	0.25	0.30		-	bal.
Grade 3	0.05	0.10	0.015	0.35	0.30		2.00	bal.
Grade 4	0.05	0.10	0.015	0.40	0.50			bal.
Ti-6A1-4V ELI ASTM F136 ^{b)}	0.05	0.08	0.012	0.13	0.25	5.5-6.5	3.5-4.5	bal.

Table 3. Chemical components of Ti and Ti alloys for artificial articulation

a) Standard specification for unalloyed titanium for surgical implant applications

b) Standard specification for wrought titanium 6Al-4V ELI alloy for surgical implant applications

Table 4. Mechanical properties of Titanium alloys for biomedical applications³²⁾

Alloy	Tensile strength (UTS) (Mpa)	Yield strength (σ_y)	Elongation (%)	RA (%)	Modulus (GPa)	Type of alloy
1. Pure Ti grade 1	240	170	24	30	102.7	α
2. Pure Ti grade2	345	275	20	30	102.7	α
3. Pure Ti grade 3	450	380	18	30	103.4	α
4. Pure Ti grade 4	550	485	15	25	104.1	α
5. Ti-6Al-4V ELI (mill An- nealed)	860-965	795-875	10-15	25-47	101-110	$\alpha + \beta$
6. Ti-6Al-4V (annealed)	895-930	825-869	6-10	20-25	110-114	$\alpha + \beta$
7. Ti-6Al-7Nb	900-1050	880-950	8.1-15	25-45	114	$\alpha + \beta$
8. Ti-5Al-2.5Fe	1020	895	15	35	112	$\alpha + \beta$
9. Ti-5Al-1.5B	925-1080	820-930	15-17.0	36-45	110	$\alpha + \beta$
10. Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd						
(Annealed)	860	790	21	64	89	
(Aged)	1109	1020 .	10	39	103	
11. Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0.2Pd	·					$\alpha + \beta$
(Annealed)	715	693	28	67	94	w i p
(Aged)	919	806	18	72	99	
12. Ti-13Nb-13Zr (aged)	973-1037	836-908	10-16	27-53	79-84	В
13. TMZF (Ti-12Mo-6Zr-2Fe) (annealed)	1060-1100	100-1060	18-22	64-73	74-85	β
14. Ti-15Mo (annealed)	874	544	21	82	78	В
15. Tiadyne 1610 (aged)	851	736	10		81	ß
16 Ti-15Mo-57r-341			,			0
(ST)	857	818	25	10	80	ρ
(aged)	1060-1100	1000-1060	18_22	40	80	
(ubru)	1000 1100	1000-1000	10-22	04-75		
17. 21RX (annealed) (Ti- 15Mo-2.8Nb-0.2Si)	979-999	945-987	16-18	60	83	β
18. Ti-35.3Nb-5.1Ta-7.1Zr	596.7	547.1	19.0	68.0	55.0	β
19. Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (aged)	911	864	13.2		80	β

순수 Ti의 경우 등급이 높을수록 강도는 증가하고 연성과 순도는 낮아진다. Ti-6Al-4V ELI 합금은 오랜 세월동안 사용되어져 왔기 때문에 기계적 특성을 포 함한 다양한 성질이 이미 검증받은 상태이고, 가격 또한 새로운 Ti 합금 보다 낮기 때문에 별 거부감 없이 생체재료로 사용되고 있다. 한편 최근 들어서 V가 인체에 해로운 원소이며, 뇌에 축적된 Al이 알츠하이머병의 원인이라는 학설이 제기되면서 이 합금 또한 생체재료로 적합하지 않다는 의견도 있긴 하지만, 아직까지는 이 합 금이 인체에 해롭다는 결정적인 증거는 없으며, 실제로 티타늄의 양호한 내부식성 때문에 용출되는 양이 극미량이므로 우려할 정도는 아닌 것으로 판단된다. 현재 소 요되는 생체의료용 Ti 및 Ti 합금 부품은 거의 수입에 의존하고 있는 실정이며, 국 내 일부 업체만이 인공치근이나 Spine, Plate, Screw, Nail, Fixator 등의 정형외과 용 임플란트 부품을 기계 가공하여 생산하고 있다. 그리나 이들 업체가 생산하고 있는 국산품의 국내시장 점유율은 아주 미미한 상태이며, 향후 디자인 기술의 발전 과 생산단가의 저감이 이루어진다면 국내시장 점유율의 급격한 증가는 물론 막대 한 해외시장으로의 산출도 기대가 된다.

우리나라는 생체의료용 Ti 부품을 생산하는데 있어서 필요한 요소 기술을 선진 국 수준의 70~80% 보유하고 있는 것으로 판단되나 국산화 개발을 위해서는 우선 생체의료부품 생산기술의 하부구조가 구축되어야 하고 국내 생체의료기기 부품의 품질인증 체제와 제도가 확립되어야 하며, 수요자인 환자와 의사들의 관심과 협조 가 절대적으로 필요하다. 또한, 정부는 보건복지에 대한 지원 확대로 국민이 비싼 수술비용의 부담으로부터 벗어나도록 해야 생체의료용 Ti 및 Ti 합금 국산화 개발 의 동기유발은 물론 부가가치가 높은 생체의료부품 산업의 활성화를 기대할 수 있 을 것이다.

제 4절 전기화학적 부식속도의 측정방법

1. 전기화학의 이해

전지는 1800년경 알레산드로 볼타(Alessandro Volta)에 의해 최초로 발명되었으 며, 그는 아연(Zn)과 은(Ag)이 교대로 된 금속판 파일 사이에 소금물을 적신 종이 를 사이에 넣고 긴 파일의 두 끝을 잡았을 때, 약한 전기적 충격을 감지할 수 있었 다. 그 이후에 볼타는 서로 다른 두 금속도 전지나 볼타 파일을 만드는 데 사용할 수 있다는 것을 알았다. 또한 Nicholson과 Carlisle은 1800년에, 백금과 같이 활성이 없는 두 도선을 볼타전지나 축전지의 전극에 연결하여 묽은 황산 수용액에 담그면, 이 때 형성된 회로를 통해 전류가 흐른다는 현상을 최초로 관측하였다. 이와 동시 어느 한 도선에서는 수소 기포가 발생하였고, 다른 쪽 도선에서는 산소가 기포로 발생하였다. 용액의 분해는 분명히 전류의 영향을 받아 일어나고 있었다. 다른 계 (系)에서도 이와 유사한 결과가 관찰되었으며, 예를 들면 기체의 발생, 용액 속에 담근 도선 표면에서의 물질 석출 또는 도선자체의 용해 등이다. 이와 같은 일련의 현상을 통틀어 전기분해 또는 전해(electrolysis)라 일컫는다. 1833년 Faraday는 전 기분해에 대해 최초로 정량적인 연구를 하였으며, 오늘날 사용되고 있는 용어도 처 음으로 제창하였다. 용액 속에 담근 도선인 전극(electrode)을 각각 양극(anode)과 음극(cathode)으로 명명하였다. (-)전기(전자를 의미함)가 용액 속에 나와 출발하는 전극을 양극이라 하고, 용액으로 들어가는 전극을 음극이라 한다. 이와 같이 정의 한 용어는 어떤 상황에서나 공통적으로 적용된다. 전류를 운반하는 용액을 전해질 (electrolyte)이라 하며, 양극주위에서는 이를 양극전해질(anolyte), 음극 주위에서는 음극 전해질(catholvte)로 각각 부른다. 특히, 19세기에 이르러 대중화된 전지는 다 니엘(John Frederick Daniell)이 조립된 것으로 화학반응을 이용한 전지의 표준 형 태가 되었다. 전기화학이란 화학 반응에서 일어나는 전기적 효과를 연구하는 것으 로 이러한 전기적 효과는 전자의 이동으로 인한, 즉 산화 환원 반응을 통해서 일어 난다. 산화 환원반응은 우리 주위에서 많이 일어나는 현상으로 모든 연소반응이 산 화 환원 반응이며, 광합성 또한 마찬가지이다. 우리 몸의 신진 대사를 이루는 것도 음식물의 산화 환원 반응을 거쳐 에너지를 공급받는 것이다.

2. 부식전류밀도를 측정하는 방법

(1) Tafel 외삽법에 의해서 구하는 방법

분극 곡선 상에서 인가전압이 100 mV를 넘고 전위-전류(logi)관계가 직선으로 나타날 경우에는 부식전위까지 연장하여 X축에서 만나는 점의 전류치가 부식전류 이다. 즉, 부식전위에서는 과전압이 0이다. 아래의 Tafel 실험식에서

$$n = a + blogi = \frac{2.3RT}{anF} logi_{-cor} - \frac{2.3RT}{anF} logi$$

$$n7 + 00 = E$$

$$\frac{2.3RT}{anF} logi_{-cor} - \frac{2.3RT}{anF} logi = 0$$

$$\frac{2.3RT}{anF} logi_{-cor} = \frac{2.3RT}{anF} logi \qquad \therefore i_{cor} = I$$

즉 과전압이 0, 즉 분극이 없는 부식전위 상태에서는 Tafel의 직선이 X측과 만나는 전류치가 부식전류밀도가 된다(Fig. 3)

(2) Stern-Geary 식에 의한 부식전류밀도 측정법

① Tafel 외삽법은 분극전위값에 100 mV 이상일 경우에 오차가 적은 부식속도
 를 구할 수 있으나 분극전위가 20 ~ 30 mV의 경우에는 양극전류와 음극 전류 값
 을 무시할 수 없다.

② 이 경우에 양극과 음극전위와 공급전류 사이에는 직선관계가 성립한다. 즉 Tafel 기울기가 나타나므로 Stern-Geary 식에 의해서 부식전류밀도를 구할 수



Fig. 3. Measurement method of corrosion rate by Tafel.

있다. Stern-Geary 식은 다음과 같다.

$$\mathbf{I}_0 = \frac{1}{2\cdot 3} \frac{i}{\eta} \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \tag{1}$$

(1)식은 평형전위에서 유도한 식이므로, i₀은 교환전류밀도이다. 그러나 부식전위에서 양극과 음극분극전위와 전류 관계식에서 Stern-Geary식은 다음과 같이 나타 낼 수 있다.

 $I_{cor} = \frac{1}{2.3} \frac{i}{\eta} \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \qquad (2)$

 $(i=i_{app}, \eta=\Delta E)$

상기(2)식에서 i/n (i = 인가전류밀도, n = 분극전위값(인가한 전류밀도의 분극전 위에서 부식전위값을 뺀 수치) 값은 부식전류밀도의 값을 결정하는 중요한 변수가 된다. 즉 인가전류에 비해서 분극전위값이 적으면 적을수록 부식전류밀도 값은 커 지게 된다.

③ 일반적으로 상기 (2)에서 β_a, β_c값을 0.12(V/A, 0.12 mV/mA)값으로 가정하면 상기(2)식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

 $I_{cor} = \frac{0.026i}{\eta} \tag{3}$

④ 상기(3)식은 β_a, β_c값을 모두 0.12값으로 가정하였고 이 값은 정확한 값은 아 니지만 일반적인 산화 환원반응시에 나타나는 기울기 값이다.

⑤ 상기(3)식에 의한 부식전류밀도의 측정은 정확한 값은 아니지만 전기화학적인 방법으로 부식속도를 측정하는 유익한 방법이라 할 수 있다(Fig. 4)



Fig. 4. Corrosion rate by Setrn-Geary.

(3) Butler-Volmer 식의 변형에 의한 방법(인가분극전위값이 10 mV 이하인 경우)

1) Butler-Volmer 식을 변형하면 다음과 같다.

 $I_0 = \frac{i}{\eta} \frac{RT}{nF} \qquad (1)$

상기(1)식에서 I₀은 교환전류밀도이다. 그러므로 부식전위상에서 Butler-Volmer 식을 유도하면 (1)식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$I_{cor} = \frac{i}{\eta} \frac{RT}{nF}$$
 (2)

상기(2)식은 인가전류와 인가전위값이 극히 적은 값이므로 분극곡선상에서 측정 하여 부식전류밀도를 구하는 것은 다소 어려움이 있다고 사료된다.

 2) 이 경우에는 교류임피던스측정법에 의해서 분극저항을 구하여 부식속도를 구 하는 것이 편리하다.

3. 합금의 부식

금속의 표면에 접하는 환경 중의 물질과 불필요한 화학 반응에 의해 금속의 표 면이 소모되어 가는 현상을 부식(corrosion)이라 하며, 부식에 의해 금속표면이 주 위 환경과의 전기화학적 또는 화학적 반응에 의해 금속표면의 성질을 잃게 되는 현상이다. 특히, 금속재료는 대부분 합금일 경우가 많고, 만일 완전고용체 합금일 때도 불순물의 존재가 있어서 다상일 때도 있으나, 불순물이나 다른 합금 원소가 있든 없든 간에 단일상이 되어 있을 때도 있어, 이 때 다음에 분류되는 단일상에 속하게 되므로 순수금속은 단일상 금속에서 언급할 것이다.

1) 다상조직(多相組織)일 때

현미경에 있어서 다상으로 존재할 때는 Fig. 5와 같이 화합물을 이룬 상(Fe₃C)은 음극이 되고, 순금속(Fe) 또는 고용체를 이룬 상(a)은 양극이 되어 용해되고 이곳 이 부식을 이루게 되어, Fig. 6과 같은 현미경적 부식이 된다. 여기서 한 개의 고용 체는 양극이 되고, 다른 상(Al-Si의 화합물)은 음극이 되어 있다. Fig. 7은 1 % 황산(H₂SO₄)용액에서 부식시킨 것이며, 침식 속도가 느린 것은 탄소강을 급랭한 까 닭에 생긴 마텐사이트 단일조직이기 때문이다. 그 후 여러 온도에서 템퍼링을 했더 니 마텐사이트 단일상이 a(페라이트)+카바이드의 두 상으로 되어 부식속도가 급히 커졌다. 400 ℃ 이상에서 열처리하면 Fe₃C가 점점 응집되어 커지며 따라서 국부전 지의 형성이 감소되어 부식량도 적어진다. 이와 동일하게 서로 다른 합금이나 금속 이 혼합 조립 또는 접착되었을 때, 즉 매크로 조직으로 혼합되었을 때는 합금 자체 간에 일정한 전기 화학적 계열을 이루게 된다.

2) 단상합금의 조직(單相合金組織)일 때

위에서 설명한 바와 같이 다상조직은 서로 다른 상이 각기 다른 부식 전위를 갖 고 있기 때문에 전위가 높은 상이 양극이 되어 부식이 일어나지만, 다상일 때는 이 러한 전위차가 없기 때문에 부식이 훨씬 적어진다. 예를 들어 18-8 스테인리스강에 서도 오스테나이트의 단일고용체로 되어 있을 때는 화학적으로 안정된 내식성의 우수한 재료이나 탄화물 등이 내부에 석출되어 있는 재료는 내식성이 현저히 감소 된다.



Fig. 5. Micro-corrosion of Fe-C alloys.



Fig. 6. SEM image of Al-Si alloys on electrochemical corrosion.



Fig. 7. Corrosion region with temperature and time of the quenched carbon steel.

4. 동전위(potentiodynamic) 분극곡선

Ti 합금의 분극 이력으로써 화학조성이 활성-부동태 성질에 의존함을 알 수 있 다. 또한, 분극 곡선의 전통적인 부식 매개 변수들을 사용함으로써 부식 거동을 잘 분석할 수 있음이 알려져 있다. 또한 동전위 분극시험은 내식성을 측정하는 방법으 로 합금의 중량감소를 측정하거나 전해질에 의해 녹아있는 금속이온의 양을 측정 하는 방법들이 있지만 장시간의 실험기간이 필요하다. 하지만 전기화학적 방법을 이용한다면 단시간에 금속의 부식특성을 정확하게 측정할 수 있는 특징을 가지고 있다. 이때, 1차 부동태 전위(primary passivation potential, E_{pp}), 임계전류밀도 (critical current density, I_{cc}), 부동태 전류밀도(passive current density, I_p), 부동태 파괴전위(breakdown potential, E_b), 부식전위(corrosion potential, E_{corr})를 정의할 수 있다.

Fig. 8은 부동태금속의 양극분극곡선을 나타내고 있으며 부식속도의 관점에서 볼 때 금속의 부동태화는 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내는 분극곡선으로 알 수 있다. 전류밀도의 증가에 따른 금속의 부동태화를 보면 부식전위 E_{corr}값을 가질 때의 전류밀도를 부식전류밀도 I_{corr}라 한다. 전위가 증가하면 금속이 활성화되고 전 류밀도 즉, 부식속도가 지수의 함수로 증가되는데 전위가 초기 부동태화전위 E_{pp}에 도달하면 부동태피막의 생성으로 반응성이 감소하고 전류밀도는 부동태구역 전류 밀도 I_p인 낮은 값으로 나타난다. 부동태 통과구역 이하에서는 전위가 증가되더라 도 부동태구역에서 전류밀도는 I_p로 유지되지만 그 이상으로 전위가 증가하면 부동 태피막의 파괴로 금속이 다시 활성화되어 전류밀도가 증가하게 된다.


Log current density (c.d) mA/cm²

Fig. 8. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior³⁴.

제 3 장 실험방법

제 1절 실험재료

본 실험에서는 시료 금속으로 Ti(Kurt J. Lesker company, 99.99 % pure, USA), Nb(Kurt J. Lesker company, 99.99 % pure, USA), Zr(Kurt J. Lesker company, 99.99 % pure, USA) 그리고 Ta(Kurt J. Lesker company, 99.99 % pure, USA)을 사용하였다. 준비한 시료는 순도를 유지하기 위해 진공로에서 용해하기 전에 시료 표면에 부착되어 있는 유분 및 불순물을 알코올과 초음파 세척기를 이용하여 30분 동안 충분히 제거한 후 드라이 오븐에서 충분히 건조시켜 사용하였다.

제 2절 Ti 합금 제조

본 실험에 사용한 합금제조는 Ti-29Nb-4.3Zr-xTa계 4 종류의 합금을 제조하였으 며 시편의 합금조성중의 Nb와 Zr 량은 USA의 Ti 합금(near β type)에서 각각 29, 4.3 wt%에서 최적의 기계적 성질 및 내식성을 얻을 수 있다는 제시에 따라 29, 4.3 wt%로 고정하였다. Ta함량은 Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=5, 10, 15, 20 wt%)로 변화시키 며 제조하였다. 시편의 시료들은 정량한 후 진공아크용해로를 이용하여 아르곤 가스 분위기에서 용해하였다. 이때 10⁻³ torr의 진공분위기와 정제된 아르곤 가스를 챔버 에 충전하고, 다시 진공을 유지하는 방법으로 챔버 내의 분위기를 조정 하였다. 또 한 챔버 내에 존재하는 산소로 의한 합금의 산화를 최소화하기 위하여 합금 용해 시 시료를 용해하기 전에 스펀지 상 Ti를 용해하여 잔존하는 산소를 제거 하였다. 시료를 용융시에는 불순물의 편석이나, 냉각속도 차이로 인한 불균질한 합금의 분포 를 방지하기 위하여 시편을 뒤집어가며 재용해하는 과정을 10 회 이상 반복하여 30 g 의 팬케이크(pancake)형태로 시편을 제조하였다.

제조된 시편은 7시간 동안 전기로(MODEL KDF-S70. DENKEN, JAPAN)를 이용 하여 780 ℃에서 균질화 열처리를 시행하였다.

제 3절 용체화처리(solution treatment) 및 시효처리(aging treatment)

조성에 따라 제조한 시편의 용체화 및 시효처리방법은 Table 5에 나타내었다.

Specimens	Solution treatment	Aging treatment	Cooling rate
Ti-29Nb-4.3Zr-xTa alloys	1000 °C/2 hr	780 °C/6 hr	water quenching
			oil quenching
(x=5,10,15,20 wt%)			air cooling

제 4절 생체용 Ti 합금의 미세조직 특성

제조한 Ti 합금의 시편은 고속 다이아몬드 정밀절단기를 이용하여 10 × 10 × 5 mm 크기로 절단한 후 2000 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최종 적으로 0.3 µm 알루미나 분말로 마무리 한 후 초음파 세척을 하였다.

시편의 조직은 85 ml(distilled water) + 10 ml(HF) + 5 ml(HNO₃)의 용액에서 에칭한 후 OM을 이용하여 제조한 시편의 조성에 따라 미세조직의 변화와 부식여 부를 파악하기 위해 pitting 상태를 관찰하였으며, FE-SEM으로 결정립, 결정입계 의 석출물 조사하였다. 또한, Ti 합금의 결정형태를 분석하고자 XRD를 이용하였으 며, 시효 및 냉각속도에 따른 상(phase)의 분율을 파악하고 α, β, a'(hexagonal)상과 a"(orthorhombic)형태의 마텐사이트 결정상을 조사하였다. 한편, FE-SEM에 부착된 EDS 조성분석을 이용하여 표면에 대한 합금조성물의 화학적 정성 및 조성분석을 실시하였다. 시편 표면부의 경도는 마이크로 비커스 경도기(Zwick 3212, Germany) 로 하중 500 g, 하중시간 20초를 적용하여 각각의 시편의 표면에 대해 7회 반복하 여 측정 후 평균치를 계산하였다.

제 5절 생체용 Ti 합금의 전기화학적 부식

조성에 따라 제조된 Ti 합금의 부식 특성을 전기 화학적 방법을 통해 정량적으 로 평가하기 위해 동전위시험을 행하였다. 시편을 SiC 연마지로 1200 grit까지 습 식 연마한 후, Al₂O₃ 분말을 이용하여 1.0 ~ 0.3 µm까지 연마한 후 분극거동을 확 인하기 위하여 0.9 % NaCl 전해액에서 1.66 mV/sec의 주사 속도로 동전위 분극시 험을 실시하였으며 시험에 사용된 장비는 소프트웨어(Princetion Applied Research. USA)로 제어되는 potentiostat(EG&G, model 263, USA)을 이용하였다. 각 시편은 아세톤, 에탄올, 증류수 순으로 초음파 세척 후 건조시킨 후 시험을 실시하였고 이 때 사용된 작업 전극은 시편을, 보조전극은 고밀도 탄소 전극을 사용했고, 기준전극은 포 화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. -500 mV의 음극 전류 하에 서 10분간 인위적으로 환원을 시키는 동시에 아르곤 가스를 주입하여 교반함으로써 시편 표면의 불순물, 산화물 및 용존산소를 제거하였다.

제 4 장 실험 결과 및 고찰

제 1절 생체용 Ti 합금의 용체화 처리에 따른 조직의 특성.

본 연구에서 Ta 첨가량의 증가에 따라 제조한 Ti 합금의 미세조직은 광학현미경 으로 관찰하여 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9(a)~(d)와 Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=5, 10, 15, 20 wt%)의 시편은 Ta 첨가량에 따라 초기에는 불안정한 조직의 형태를 이루고, Ta 함량의 증가에 따라 차츰 등축정 조직으로 성장되었으며, 이때 입계에 가까운 곳 에서는 결정립의 크기가 증가한 것으로 관찰되었다. Ta의 첨가량이 증가 할수록 Ti 합금의 표면 조직은 초기 핵생성을 이루며 다양한 양상을 보이나, 아직 미성장된 미 세조직이 전체영역에서 관찰되었다. 대체적으로 기지 조직의 구분이 확연히 나타나지 만 거시적인 조직의 특성만 확인할 수 있을 뿐 특이한 차이점은 나타나지 않았다. Fig. 10은 Ta 첨가의 조성 비율에 따라 제조한 합금시편들은 모두 1000 ℃에서 2시 간 동안 용체화 처리를 하고, 물 욕조에서 수냉처리를 실시한 후 미세조직의 형성거 동을 관찰하여 나타내었다. Ti 합금에 Ta을 첨가하여 용체화처리한 조직에서는 미세 한 마텐사이트 조직이 형성된 것으로 파악되었다. 이는 용체화처리 후 곧 바로 수냉 처리로 인하여 Ms 온도가 급격히 내려가고, 이로 인한 높은 구동력에 의해 마텐사이 트 판상 폭이 작아지는 것으로 판단된다. 특히, Ti 합금에서 Ta 첨가량의 증가에 의 한 미세조직의 변화는 1000 ℃의 높은 열처리에 의해 초기 입계의 크기 영향과 고용 도 이상의 Ta에 의하여 형성되는 제 2상들이 결정립 성장을 억제하는 방해물로 작용 하였기 때문인 것으로 판단되고, 결정립의 크기에 영향을 미치는 것으로 생각되어진 다.

또한, Fig. 10(b), (c)에서 나타낸 것처럼 Ta의 함량이 5, 10 wt%에서는 입계 주변 에 초기의 위드만스테텐(Widmanstätten) 조직 변태의 양상이 관찰되었으며 Ta의 함 량이 15, 20 wt%로 증가함에 따라 미세조직의 형태는 침상 및 판상의 혼합조직으로 무질서한 방위관계를 가지며 성장이 일어나는 것으로 관찰되었다. 따라서 이와 같은 변태의 양상은 Ti 합금에서의 Nb 첨가량에 따라 조직의 양상이 변화는 경향과 흡사



Fig. 9. The optical microstructures of the normal specimens of Ti-29Nb-4.3Zr-xTa alloy.

- (a) Ta 5 wt% (b) Ta 10 wt%
- (c) Ta 15 wt% (d) Ta 20 wt%



Fig. 10. The optical microstructures of the Ti-29Nb-4.3Zr-xTa alloy with solution treated at 1000 °C for 2 hr.
(a) Ta 5 wt%
(b) Ta 10 wt%
(c) Ta 15 wt%
(d) Ta 20 wt%

하게, 본 연구에서도 Ms 온도와 관련이 있는 것으로 Ta의 함량이 적은 경우에는 Ms 온도가 높아 단범위의 확산이 수반되어 냉각속도가 빨라 낮은 온도에서 조직의 성장이 느리기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 Ti 합금에서 Ta 첨가량의 증가에 따 른 미세조직의 생성은 마텐사이트 시작점인 Ms 온도에 따라 가지형 마텐사이트와 쌍정 마텐사이트로 구분되는 것으로 보고되고 있다³⁵⁻³⁷⁾.

제 2절 생체용 Ti 합금의 시효 및 냉각속도에 따른 미세조직의 특성

Fig. 11은 Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=5, 10, 15 wt%)의 함량에 제조한 시편은 용체화 처리 후 β 영역에서 시효 및 냉각속도에 따른 미세조직의 변화를 나타내었다. 수냉처 리한 경우는 Fig. 11의 (a), (b), (c)에서 볼 수 있듯이 냉각속도의 변화에 따라 위드 만스테텐 조직이 지배적으로 생성되었다. 이때 관찰된 밝은(light) 부위는 위드만스테 텐 α상(phase)이고 어두운 부분(dark)은 β상(phase)으로 전형적인 Ti 합금에서 나타 나는 급냉 조직인 것으로 판단된다. 또한, Ti 합금에서 상의 변태는 β상이 급냉 할 때 일어나는 마텐사이트의 조직인 것으로 판단되었다. 특히, 수냉처리한 경우의 시편 미세조직에서 처럼 냉각속도가 빠른 수냉에서는 β 영역으로부터 β-Zr은 α'상으로 무 확산 변태가 일어나는 것으로 보고되고 있다^{38,39)}. 그러나 냉각속도를 다소 늦추기 위 해서 유냉시킨 경우의 Ti 합금은 Fig. 11(d), (e), (f)의 조직에서 보여주는 것처럼 마 텐사이트 조직의 형태를 보여주고 있다. 그러나 Ta의 첨가량이 10 wt%인 경우 수냉 시킨 합금의 조직과는 달리 위드만스테텐 조직이 미세하게 관찰되었다. 이때, 마텐사 이트 변태의 조건으로는 β 영역으로부터 빠른 냉각속도와 합금원소의 양을 들 수 있 는데, 동일 합금조성에서 수냉과 유냉시킨 시편이 조직적 차이를 보이는 것은 냉각속 도의 영향인 것으로 판단된다. 따라서 Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(5, 10, 15 wt%)의 4 원계 합금에서의 유냉속도가 마텐사이트 생성온도인 마텐사이트 시작점과 관계가 성립된 것으로 추측되어진다.

또한, 제조된 Ti 합금을 대기권에 공냉시킨 경우는 Fig. 11의 (g), (h), (i)에서 보여 주듯이 유냉시킨 합금에서 보다 조대해진 위드만스테텐 조직이 관찰되었는데, 이는



Fig. 11. The optical microstructures of the Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=5, 10, 15 wt%) alloy with cooling condition after aging treatment at 780 °C for 6 hr. 유냉보다도 느린 냉각속도로 인하여 확산할 수 있는 시간이 증가한 것에 기인하는 것 으로 Ti 합금에 Nb를 첨가한 합금의 미세조직과 유사한 것으로 확인되었다. 따라서 수냉, 유냉 및 공냉 처리한 시편에서 모두 조대한 결정입계 상이 형성되어지고, 바늘 모양의 침상 조직이 결정립 사이에서 나타났다. 또한, 냉각속도의 차이에 따라 생성되 어진 가지상 및 판상의 마르텐사이트 조직은 Ta의 함량에 따라 다른 양상을 보이며 결정립 안에서 직선적으로 횡단한 쌍정이 무수히 성장되었다. 특히, 광학현미경 관찰 시 결정립의 색이 다른 것은 새로운 물질이 생긴 것이 아니라 원자들의 배열 방향이 다르기 때문인 것으로 판단된다. 이는 Fig. 12에서 보는바와 같이 결정립과 입계에서 다른 방향을 갖추며 미세하 침상조직이 생성되어지는 것을 확인할 수 있다. 수냉하 경우에는 a와 마텐사이트 조직이 함께 관찰되었으며 마텐사이트 분율은 Ta의 함량 이 증가 될수록 증가되었다. 이때 관찰되어지는 마텐사이트 조직에서 Ta 함량이 증 가되면 조직이 미세해지는 거동이 나타나고 있다. 이는 Ti 합금에서 Ta 함량이 증가 함에 따라 Ms 온도가 낮아짐으로써 쌍정 마텐사이트의 생성이 우세하기 때문인 것으 로 사료된다. 또한 시효시간의 증가에 따라서도 Fig. 13에서 보여주는 것처럼 쌍정 마 텐사이트 조직내에서의 미세입자들이 성장하는 것으로 관찰되었다. 이와 같이 Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(5, 10, 15 wt%) Ta을 첨가하여 공냉시킨 합금에서는 초정 β 입 계와 그 내부의 미세한 조직이 관찰된다. 그러나 초정 β 입계 내부의 조직은 너무 미 세하기 때문에 마텐사이트 조직인지, 위드만스테텐 조직, 혹은 이들의 혼합조직인지 광학사진만으로는 구별하기가 어렵다는 보고도 있다⁴⁰. Ta 함량이 증가할수록 가지의 길이와 폭이 미세해지고 마텐사이트 생성 또한 용이해졌음을 Fig. 14의 XRD 패턴분 석을 통해서 확인할 수 있었다. 따라서 동일 냉각속도에서 Ta의 양이 많아질수록 결 정립이 미세하고 마텐사이트의 생성이 용이해지는 것으로 생각할 수 있다. 이에 따라 Ta 함량이 많을수록 냉각속도가 빠를수록 위드만스테텐 보다는 마텐사이트변태가 용이한 것으로 판단된다.



Fig. 12. The optical microstructures of the Ti-29Nb-4.3Zr-xTa alloy with air cooling rate after aging treatment at 780 °C for 6 hr.
(a) Ta 5 wt% (b) Ta 10 wt% (c) Ta 15 wt%



Fig. 13. The optical microstructures of the Ti-29Nb-4.3Zr-xTa alloy with water quenching rate after aging treatment at 780 °C for 6 hr.
(a) Ta 5 wt% (b) Ta 10 wt% (c) 15 wt%





- (a) water quenching after aging treatment at 780 ℃ for 6 hr.
- (b) air cooling after aging treatment at 780 °C for 6 hr.

제 3절 생체용 Ti 합금에서 Ta 첨가량에 따른 석출물의 변화

Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=5, 10, 15 wt%) 시편의 기지조직과 석출물의 특성을 FE-SEM으로 관찰하여 Fig. 15에 나타내었다. Ta 함량이 10 wt% 까지는 냉각속도가 빠를 때 2상이나 석출물이 형성되지 않고 기지조직 내에 과포화 상태로 존재한다고 알려져 있는데⁴¹⁾ Ti 합금에서 수냉이나 유냉과 같이 빠른 냉각조건에서는 FE-SEM 분석결과 제 2상 및 석출물의 형성을 확인할 수 없었다. Fig. 16의 EDS 분석결과 Zr, Nb. Ta의 피크는 존재한 것으로 나타나지만 이는 Ti 합금에서 첨가된 성분의 원소인 것으로 판단된다. 그러나 Ti 합금의 시편을 대기권에서 공냉시키는 경우 냉각속도가 느리기 때문에 원자가 확산속도가 느려 결정입계의 사이에 미세한 석출물이 생성된 것으로 판단된다. 따라서 시효처리 한 후 공냉한 경우의 시편의 미세조직을 고배율로 확대하여 FE-SEM으로 관찰한 결과 결정입계의 경계면을 따라 미세한 석출물이 생 성된 것으로 관찰되었다(Fig. 17). 일반적으로 Ti 합금에서의 석출물 생성은 결정입계 부분은 운동 활성화 에너지가 불충분하기 때문에 불균일 핵생성(heterogenous nucleation)⁴²⁾이 일어나지만, 결정입계는 결정입계를 따라 원자의 확산이 쉽게 일어나 기 때문에 석출물의 생성도 초기에는 입계를 따라서 우선적으로 생성된 것으로 판단 된다. 또한, Fig. 18의 EDS 분석의 결과를 통해서 Ti, Nb, Zr, Ta의 원소 피크들이 검출되어 미량의 석출물이 존재한 것으로 판단된다. 또한, 제조된 Ti 합금의 시편표면 에 EDS 맵핑 분석을 행한 결과 Fig. 19에서 보여주는 것처럼 각각의 영역에서 원소 들이 검출된 것으로 확인 할 수 있었다. 특히, 생체용 Ti 합금에서의 Nb⁴³⁾. Ta. Zr⁴⁴⁾ 의 첨가 함량에 따라서 시효처리와 냉각속도를 달리한 경우 입계 및 결정립과 가까운 곳에서 부터 미량의 석출물이 생성되는 것으로 추측할 수 있다. 이러한 영향으로 인 해 기계적 성질의 변화에 영향을 주는 것으로 판단된다. 그러나 Ti 합금에 Ta를 첨가 하여 용체화 처리 후 수냉 및 유냉을 행하는 경우 결정입계 및 입계와 가까운 곳에서 석출물이 보이지 않음에 따라 열처리를 행할 때 열처리의 주요 인자에 따라 영향을 미치는 것으로 판단할 수 있었다. Fig. 20과 21에서는 수냉 및 유냉을 실시한 시편에 서의 맵핑 분석을 실시한 결과를 나타내었다.



Fig. 15. FE-SEM microstructures of the Ti-29Nb-4.3Zr-xTa alloy with water quenching after aging treatment at 780 ℃ for 6 hr. (a) Ta 5 wt% (b) Ta 10 wt% (c) Ta 15 wt%



Fig. 16. EDS results for the Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(10 wt%) alloy with water quenching after aging treatment at 780 ℃ for 6 hr.



Fig. 17. FE-SEM microstructures of the Ti-29Nb-4.3Zr-xTa alloy with the air cooling after aging treatment at 780 ℃ for 6 hr. (a) Ta 5 wt% (b) Ta 10 wt% (c) Ta 15 wt%



Fig. 18. EDS results for the Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(10 wt%) alloy with the air cooling after aging treatment at 780 ℃ for 6 hr.



Fig. 19. Mapping image showing elemental distributions of Ti, Zr, Nb with air cooling after aging treatment at 780 ℃ for 6 hr (Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(10 wt%)).



Fig. 20. Mapping image showing elemental distributions of Ti, Zr, Nb with water quenching after aging treatment at 780 ℃ for 6 hr(Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(10 wt%)).



Fig. 21. FE-SEM microstructures of precipitation behavior in the Ti-29Nb-4.6Zr-xTa alloy with air cooling after aging treatment at 780 °C for 6 hr.
a) Ta 5 wt% b) Ta 10 wt% c) Ta 15 wt%

제 4절 생체용 Ti 합금의 시효 및 냉각조건에 따른 경도의 변화

Ti 합금의 β 영역에서 용체화 처리 후 냉각조건에 따라 석출물의 생성이 미약하 게 발생되었는데, 이는 Fig. 22에서 보여주듯이 재질의 경도에 영향을 주는 것으로 판 단된다. 냉각조건에 따라 비커스 경도를 측정한 결과 유냉 처리한 시편에서는 수냉 및 공냉한 경우보다 다소 낮게 나타나는 경향을 보였으나. 공냉한 시편의 경우는 경 도 값이 조금 증가한 것으로 Fig. 22 그래프를 통해 알 수 있다. 이는 Ti 합금에 첨가 원소 중 Nb. Ta의 첨가에 따라 Ti 합금의 β구역의 결정입계에서 생성되어진 미량의 석출물의 영향으로 고용강화가 이루어지고 Ta 조성에서 제 2상의 생성에 의하여 고 용강화는 물론 석출강화효과에 의해 경도 값이 다소 높게 나는 것으로 사료된다. 따 라서 미세조직의 결정입계 부위에서 마이크로 비커스 경도기로 하중 500 g, 하중 시 간 20 초로 7 회씩 측정한 결과치의 평균값을 그래프에 나타낸 것이다. 즉, β영역에 서 용체화 처리 후 780 ℃/6 hr-수냉 처리한 경우는 평균 375 Hv. 유냉처리한 시편에 서는 경도 값이 371 Hv로 조금 낮게 나타났다. 그러나 780 ℃/6 hr-공냉처리한 시편 에서는 378 Hv의 평균 경도 값을 보임에 따라 시효처리 및 냉각조건에 재질의 경도 에 영향을 미치는 것으로 판단할 수 있었다. 또한, 고용한도 이상으로 첨가된 Ta가 시효에 의해 석출물 생성의 증가에 기여하였으며, 이때 생성된 석출물은 재료의 기계 적 성질에 민감한 영향을 미쳐 전위의 이동을 방해하는 장벽(barrier)으로 작용하는 것으로 추측되어진다.



Fig. 22. The variation of the hardness with the cooling rate after aging treatment of Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=5, 10, 15, 20wt%) alloys.

제 5절 시효처리 및 냉각조건에 따른 결정구조의 변화

Ti 합금에 Ta의 첨가에 따른 결정조직의 변화는 Fig. 23(a), (b)의 XRD 결과를 통 해 볼 수 있듯이 수냉처리한 시편에서는 α', β상의 피크가 존재하고, 공냉처리한 시편 에서는 α, β상의 피크가 나타났으며 α, β상이 혼재된 것으로 확인되었다. 일반적으로 Ti 합금에서 α'상과 α"형태의 마텐사이트 조직은 β 합금의 원소 함량에 의존하면서 α' 및 α" 상이 존재하는 것으로 알려져 있다⁴⁵⁾. 또한, β 합금 함유량이 많은 경우에는 α'상보다는 오히려 α"형태의 마텐사이트 조직으로 변태되는 경향이 있는 것으로 알려 져 있다⁴⁶⁾. 이는 β 안정화 그래프⁴³⁾를 통해 이해 할 수 있듯이 첨가 원소의 함량에 따라 상의 변화에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이에 따라 α"상 마텐사이트 변태 에 영향을 미치는 Ti-x(Nb, Mo, Ta, W)의 2원 합금계에서 β 합금원소의 임계 (Critical)한도는 Ti-Nb 이원계 합금에서 α'/α" 입계에서 임계 Ta, Nb 첨가량은 대략 11 wt%인 것으로 알려져 있다. 이에 따라, 수냉처리한 시편에서 생성된 미세 결정입 자의 상의 결정구조는 일정온도에서 활발한 운동에너지를 지닌 Ta, Nb, Zr의 원자들 이 냉각수(water)에서 급냉되므로써 마텐사이트 변태에 기인하고, β상은 α'상으로 변 화는 것으로 판단된다.





- (a) oil quenching after aging treatment at 780 $^{\circ}$ C for 6 hr.
- (b) water quenching after aging treatment at 780 ℃ for 6 hr.
- (c) air cooling after aging treatment at 780 $^{\circ}$ C for 6 hr.

제 6절 생체용 Ti 합금의 공식(pitting) 및 부식특성 평가

Ta 첨가량에 따른 공식특성을 조사하기 위하여 Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=5, 10, 15 wt%) 4 원계 합금에서 시효처리 및 Ta의 함량에 따른 공식된 표면을 관찰하여 Fig. 24, 25에 나타내었다. 피트의 생성은 각각의 Ti 합금 시편 표면에서 관찰할 수 있었으 며 피트의 생성이 초기에는 극히 작은 피트가 발생되어 점차적으로 커지는 경향을 보였다. 또한, 시효처리 후 냉각속도, Ta의 함량에 따라서 피트의 양상이 다르게 생성되었으며, 무처리 시편에서는 Fig. 24에서 보는 것처럼 피트의 직경이 커지는 것으로 조사되었지만, 용체화 처리한 시편의 경우 Ta의 함량이 증가함에 따라 피트의 크기가 극미한 것으로 확인되었다. 또한, Fig. 25에서 보는 것처럼 수냉 및 공냉 처리한 시편 의 표면에서 발생한 피트의 양상은 Ta 함량(5, 10, 15 wt%)이 높아짐에 따라 현저히 피트만 발생되어지고, 표면의 일부영역에서는 피트의 흔적이 나타나지 않은 것으로 보아 공식의 진행이 없는 것으로 판단된다.

이는 Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=5, 10, 15 wt%)의 결정입계에서 Ta의 고용도를 전후로 냉각속도가 공식특성에 영향을 미치는 것으로 Ti기지에 Zr, Nb의 함량이 첨가되었기 때문에 모든 냉각조건에서 합금화시킨 Zr, Nb, Ta이 기지조직 및 결정입계에 고르게 분포하는 것과 관련이 있는 것으로 생각된다. Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=5, 10, 15 wt%) 합금의 시효처리 후 냉각속도에 따른 부식전위(Ecorr) 및 부식 전류밀도(Icorr)는 Table 6, 7에 나타내었다. 모든 시편에 대한 부식특성의 변화가 용체화처리, 시효처리 후 냉 각속도의 차이에 의해 다소 변화가 있음을 알 수 있었다. 용체화 처리 후 780 ℃/6 hr 유지 후, 공냉 처리한 시편에서 각각 부식특성이 양호한 것으로 나타났다. Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=5, 10, 15 wt%)) 시편에서 780 ℃, 6 hr 유지 후, 수냉처리한 경우에 부식전위와 전류밀도가 양호한 값을 보이는 것은 Table 6에서 보여주듯이 Ta 첨가 합금중의 10(wt%) 첨가시 -510 mV, 2.50×10⁻⁷ µA/cm 값을 나타내었고, 또한 수냉처리와 같은 조건에서 공냉처리한 Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=5, 10, 15 wt%) 시편에 서는 Table 7에서 보여 주듯이 Ta 10(wt%) 첨가시 -520 mV, 2.20 × 10⁻⁷ µA/cm을 보 임에 따라 용체화 처리 후 시효 및 냉각조건의 변수에 따라 부식특성에 영향을 미치 는 것으로 판단되어진다. 이러한 부식특성의 변화는 용체화 및 시효처리 후 마텐사이 트 조직이 시효온도와 냉각방법에 의해 입자의 미세화와 결정입계내에서의 석출물의 생성 유무에 따라 내식성에 다소 차이가 있는 것으로 사료된다. 한편, Fig. 26, 27의 양극 분극곡선에서 보여주듯이 전체적으로 Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=5, 10, 15 wt%) 첨 가한 합금시편의 시효의 변수에 의해서도 안정된 부동태 피막의 형성과 결정입계에서 의 주상정, 수지상정의 결정입계의 미세화에 의해 전위가 증가함에 따라 낮은 전류밀 도를 보여 내식성이 우수하게 나타남을 알 수 있었다.



Fig. 24. The optical micrographs of the formed pit in normal specimens and solution treated specimens after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.



Fig. 25. The optical micrographs of the formed pit in water quenched and air cooled specimens after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.

Table 6. Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr}) of Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=5, 10, 15wt%) alloys after electrochemical test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C

Ti-29Nb-4.3Zr-xTa	aging treatment	cooling treatment	E _{corr} (mV)	I _{corr} (µA/cni [*])
5 wt% Ta	780°C, 6 hr	water quenching	- 517	3.82×10^{-7}
10 wt% Ta			- 510	2.50×10^{-7}
15 wt% Ta			- 430	3.84×10^{-7}

Table 7. Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr}) of Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(x=5, 10, 15 wt%) alloys after electrochemical test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C

Ti-29Nb-4.3Zr-xTa	aging treatment	cooling treatment	E _{corr} (mV)	I _{corr} (µA/cm²)
5 wt% Ta	780°C, 6 hr	air cooling	- 417	3.40×10^{-7}
10 wt% Ta			- 520	2.20×10^{-7}
15 wt% Ta			- 340	3.56×10^{-7}



Fig. 26. Potentiodynamic polarization curves of Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(water quenching) alloy after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.



Fig. 27. Potentiodynamic polarization curves of $Ti-29Nb-4.3Zr-xTa(air\ cooling)$ alloy after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.

제 5 장 결 론

Ti-29Nb-4.6Zr-xTa(5, 10, 15, 20 wt%)의 4원계 합금으로 제조하여 각각의 시편에 대해 용체화 처리 후 시효 및 냉각속도의 변화에 따른 미세조직의 거동과 Ta의 첨가 량에 따른 Ti 합금에서의 내식성 평가를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였 다.

제조한 Ti 합금시편에 시효처리한 후 수냉처리한 시편의 경우 냉각속도 범위에서 위드만스테텐 형태가 지배적으로 관찰되었으며, α상과 β상으로 전형적인 Ti 합금에서의 급냉 조직으로 나타났다. 유냉시킨 시편은 모두 마텐사이트 조직이 관찰되었으며, 수냉처리한 시편과 유사한 조직을 나타내었다.

2. 시효 처리 후 공냉시킨 시편의 경우는 유냉시킨 시편의 미세조직보다 조대한 위 드만스테텐 조직을 보였으며, 결정입계 상이 변태되어 바늘모양의 침상 조직이 결정 립 사이에서 생성되어 나타났다. 또한, 냉각속도의 차이에 따라 생성되어진 가지상 및 판상의 마텐사이트 조직은 Ta의 함량에 따라 다른 양상을 보이며 성장되었다.

3. 수냉 및 유냉처리한 경우에는 냉각속도가 다소 느리게 진행되는 유냉한 시편에 서 경도가 약간 감소하는 경향을 보였으나, 공냉한 시편의 경우는 결정입계에서 미미 한 석출물의 생성으로 인해 경도값이 다소 높게 나타났다. 또한, 수냉처리한 시편의 미소경도값과는 거의 유사한 값을 얻을 수 있었다.

4. 제조된 Ti 합금의 시편에 용체화 처리한 경우는 Ta의 함량 증가에 따라 피트의 크기가 극미한 상황으로 전개되어 서서히 사라지는 것으로 확인되었다. 또한 수냉 및 공냉처리한 시편의 표면에서 발생한 피트의 양상은 Ta 함량(5, 10, 15 wt%)이 높아짐 에 따라 피트의 크기는 점차 감소되는 것으로 확인되었다. 5. Ti-29Nb-4.6Zr-xTa (5, 10, 15 wt%)시편에서 780 ℃, 6 hr 유지 후 수냉처리한 경우는 Ta 첨가 합금 중의 10 wt% 첨가시 부식전위와 전류밀도가 각각 -510 mV, 2.50 × 10⁻⁷ µA/cm으로 양호한 값을 보이는 반면, 수냉처리와 같은 조건에서 공냉처리 한 시편에서는 Ti 합금에서 Ta 첨가 합금중의 10 wt% 첨가시 -520 mV, 2.20 × 10⁻⁷ µA/cm의 값을 보임에 따라 시효 및 냉각속도의 차이에 따라 부식 및 표면의 미세조직 에 영향을 미치는 것으로 조사되었다.

- 참 고 문 헌 -

- Lugowski SJ, Smith DC, McHugh AD, J. Biomed Mater Res 1987, 657-674.
- J. Breme, V. Biehi, G. Handbook of Biomaterial Properties, J. Black, G. Hastings, Chapman and Hall, London(1997) 179.
- D. R. McLachlan, B. Ferguson, H. Galin, Raven Press, New York, 1983, pp. 209–218.
- 4. W. F Smith : Structrue and Properties of Engineering Alloys, 2nd eds.
- 5. M. F. Semlitsch, H. Weber, R. M. Streicher, Biomaterials 13, 781-8 (1992).
- 6. M. A. Khan, R. L. Williams, D. F. Williams, Biomaterials 17, 2117 (1996).
- 7. H. Schmidt, C. Konetschny, Mater Sci Tech. 14, 592 (1998).
- M. Peter, C. Leyens, J. Kumpfert. Titan and Titanlegierungen, DGM (1996). ISBN 3-88355-224-0
- 9. I. Weiss, F. H. Froes, D. Eylon . Met. Trans. A, 17A 1935 (1986).
- 10. M.A Khan, R.L Williams, D.F Williams, Biomaterials (1999), 765-772.
- P. G. Laing, A.B. Ferguson Jr, E.S. Hodge, J. biomed. Mater. Res.
 1.(1967)135-1349.
- 12. M. Geetha, U Kamachi Mudali, AK Gogia, Coros Sci, 2004, 877-892.
- 13. T Ahmed, HJ Rack(1998), Mater Sci Eng A 243:206-11
- J. Godlewski, Ziriconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, 663 (1993).
- 15. M. Peters, G. Lutjering and G. Ziegler : Z. Metallked., 74 (1983) 274.
- 16. M. Peters, G. Lutjering and G. Ziegler : Z. Metallked., 74 (1983) 274.
- 17. M. Shmlitsch, F. Staub, Biomedizinische Technik, 30, 334 (1985).
- 18. F. William, Smith, McGRAWHILL, 437 (1993).

- 19. M. Peeters, G. Lutjering and G. Ziegler, Z. Metallkd., 74, 274 (1983).
- 20. D. Eylon and P. J. Bania, Trans. A., 9A, 1273 (1978).
- T. L Yau, T. T Webste, Corrosion of Zirconium and Hafnium, Metal Handbook, 9th eds, *Corrosion*, Vol.13, 1987. p.707
- 22. J. Oazaki, Y. Ito, A. Ito, T Tateishi. J Japan Inst Metal 57;332 (1993).
- T. L Yau, T. T. Webster, Metal Handbook, 9th eds, Corrosion, Vol.13, 707 (1987).
- Donachie MJ, Titanium-1 technology guide. OH, USA: ASM International, 1988.
- Lugowski SJ, Smith DC, McHugh AD, J. Biomed Mater Res 1987, 657–674.
- 26. D. Eylon, S. Fujishiro, P. J. Postans, Titanium Technology, 87, (1985).
- Kuroda, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295, 74, (1996).
- J. Godlewski, Ziriconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, 663 (1993).
- G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023, 227 (1989).
- Isobe, Y. Matsuo and Y. Mae, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, 437 (1994).
- Semlitsch MF, Weber H, Streicher RM, J Mater Sci Mater Med 13:781-8 (1992).
- 32. Tang X, Ahmed T, Rack HJ, J Mater Sci 35:1806-11 (2000).
- Ahmed TA, Long M, Silverstri J, Ruiz C, Rack HJ, Titanium 95': Science and Technology 1760-7 (1996).
- 34. Mishra AK, Davidson JA, Kovcs P, Poggie RA (1993). The Mineral, Matals and Materials Society: 61–72 (1993).
- 35. Ruppen J, Bhowal P, Eylon D, Macevily AJ, ASTM STP 675:47-68 (1979).
- 36. M. Shmlitsch, F. Staub, Biomedizinische Technik, 30, 334 (1985).
- 37. F. William, Smith, McGRAWHILL, 437 (1993).
- R. Boyer, G. Welsch and E. W. Collings, Materials Properties Handbook, Titanium Alloys, ASM (1994).
- 39. J. Ryhanen, E. Serlo W et al, J Biom Mat Res 35, 451-457 (1997).
- 40. N. K. Saker, W. Redmond, B. M. Goldberg, J Dent Res 53-98 (1979).
- 41. S. A. Shabalovsksya, Biomed Mater Engng 6, 267-289 (1996).
- 42. F. Villermaux, I. Nakatsugawa, M. Tabrizian, Mater Res Soc Symposium 477-482, (1997).
- D. J. Wever, A. F, Veldhuizen, M. M. Sanders, Biomaterials, 18, 115-120 (1997).
- 44. M. F. Semlitsch, H. Weber, R. M. Streicher, Biomaterials 13, 781-8 (1992).
- 45. M. A. Khan, R. L. Williams, D. F. Williams, Biomaterials 17, 2117 (1996).
- Ahmed TA, Long M, Silverstri J, Ruiz C, Rack HJ, Titanium 95': Science and Technology 1760-7 (1996).

저작물 이용 허락서					
학 과	치의학과	학 번	20057488	과 정	박사
성명	한글: 유 상 은 한문 : 劉 相 銀 영문 : Yoo Sang Eun				
주 소	전남 순천시 연향동 동부 APT 105동 502호				
연락처	061-782-1373 E-MAIL				
한글 : Ti-Nb-Zr-Ta 합금계에서 냉각속도와 시효처리에 따른 미세조직의 변화가 내식성에 미치는 영향					
논문제목 영어 : Effects on Corrosion Resistance in Variation of Microstructure by Cooling Rate and Aging Treatment in Ti-Nb-Zr-Ta Alloy System					
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 의사 표시가 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(0) 반대()					
2007 년 6월 일					
저작자: 유상은 (서명 또는 인)					
조선대학교 총장 귀하					