

2007 年 8 月
博士學位論文

시효처리에 따른
Ti-13Nb-13Zr 합금의
미세구조 변화와 부식 특성

조 선 대 학 교 대 학 원

치의공학과

이 창 호

시효처리에 따른
Ti-13Nb-13Zr 합금의
미세구조 변화와 부식 특성

*Microstructure and Corrosion Characteristics of
Ti-13Nb-13Zr Alloy
by Aging Treatment*

2007年 8月 日

조선대학교대학원

치의공학과

이 창 호

시효처리에 따른
Ti-13Nb-13Zr 합금의
미세구조 변화와 부식 특성

지도교수 고 영 무

이 논문을 치의학 박사 학위 논문으로 제출함

2007年 4月 日

조 선 대 학 교 대 학 원

치 의 공 학 과

이 창 호

이창호의 박사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교 수 강 동 완 印

위 원 전북대학교 교 수 배 태 성 印

위 원 서울대학교 교 수 임 범 순 印

위 원 연세대학교 교 수 이 용 근 印

위 원 조선대학교 교 수 고 영 무 印

2007年 5月 日

조 선 대 학 교 대 학 원

목 차

<i>LIST OF TABLES</i>	iii
<i>LIST OF FIGURES</i>	iv
<i>ABSTRACT</i>	vii
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	3
제 1절 Ti의 상(phase) 종류	3
제 2절 생체재료용 Ti 합금	9
제 3절 Zr의 특성과 용도	14
제 4절 전기화학적 부식	15
제 3 장 실험 방법	19
제 1절 실험재료	19
제 2절 합금 제조	19
제 3절 용체화처리 및 시효처리	20
제 4절 경도측정 및 미세조직 변화 관찰	22
제 5절 전기화학적 부식(동전위시험;potentiodynamic test)	23
제 4 장 실험 결과 및 고찰	25
제 1절 Cp-Ti 및 Ti 합금의 미세조직 분석	25
제 2절 β 용체화 처리(solution treatment)시편의 미세구조	33
제 3절 $\alpha+\beta$ 용체화 처리 시편의 미세구조	37
제 4절 β 영역에서 용체화처리 후 시효처리	39
제 5절 $\alpha+\beta$ 영역에서 용체화처리 후 시효처리	41

제 6절 TEM을 이용한 미세조직 관찰	46
제 7절 부식특성에 미치는 산화막 결정구조의 영향	51
제 8절 시효처리에 따른 부식특성	53
제 5 장 결 론	58
참 고 문 헌	60

LIST OF TABLES

Table 1. Comparison of physical properties of various alloy ¹⁷⁾	4
Table 2. Heat treatment of the Cp-Ti and Ti-6Al-4V alloys.	20
Table 3. Heat treatment details of the Ti-13Nb-13Zr alloys.	21
Table 4. Variation of hardness with S/T and A/T	45
Table 5. Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr}) of non treated and Ti-6Al-4V alloys after electrochemical test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.	54
Table 6. Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr}) of non treated and Ti-13Nb-13Zr(β phase region) alloys after electrochemical test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.	54
Table 7. Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr}) of non treated and Ti-13Nb-13Zr($\alpha+\beta$ phase region) alloys after electrochemical test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.	54

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Allotropic transformation of titanium ¹⁸⁾	5
Fig. 2. Schematic phase diagram of Ti alloy α -stabilized phases ¹⁹⁾	6
Fig. 3. Schematic phase diagram of Ti alloy β -stabilized phases ²⁰⁾	7
Fig. 4. Biological safety of metals ³⁰⁾	11
Fig. 5. Phase diagram of Al-Ti binary alloys.	12
Fig. 6. Phase diagram of Ti-Zr binary alloys.	13
Fig. 7. Corrosion reaction of metal in acid solution.	17
Fig. 8. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior ²⁶⁾	18
Fig. 9. Schematic diagram of corrosion apparatus.	24
Fig. 10. Microstructural of the heat treatment conditions for Cp-Ti. (a) 550 °C/5 h/AC after solution treatment at 890 °C/2 hr/WQ (b) 600 °C/5 h/AC after solution treatment at 890 °C/2 h/WQ (c) 650 °C/5 h/AC after solution treatment at 890 °C/2 h/WQ.	26
Fig. 11. Microstructural of the heat treatment conditions for Ti-6Al-4V alloy. (a) 950 °C/2 h/FC (b) 1050 °C/2 h/FC.	27
Fig. 12. EDS peaks showing the (a) Ti, (b) Ti-6Al-4V.	29
Fig. 13. XRD patterns of the heat treatment conditions for (a) Cp-Ti and (b) Ti-6Al-4V alloy.	30
Fig. 14. Potentiodynamic polarization curves of Cp-Ti after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.	31
Fig. 15. Potentiodynamic polarization curves of Ti-6Al-4V alloy after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.	32

Fig. 16. Microstructures of the heat treatment conditions for Ti-13Nb-13Zr alloy.	
(a) WQ, after solution treatment at 780 °C for 2 hr	
(b) AC, after solution treatment at 780 °C for 2 hr	
(c) FC, after solution treatment at 780 °C for 2 hr.	34
Fig. 17. XRD patterns of the heat treatment conditions for Ti-13Nb-13Zr alloy.	
(a) WQ after solution treatment at 780 °C for 2 hr	
(b) AC after solution treatment at 780 °C for 2 hr.	36
Fig. 18. Microstructures of the heat treatment conditions for Ti-13Nb-13Zr alloy.	
(a) WQ after solution treatment at 680 °C for 2 hr	
(b) AC after solution treatment at 680 °C for 2 hr	
(c) FC after solution treatment at 680 °C for 2 hr.	38
Fig. 19. Microstructures of the aged at (a) 550 °C (b) 600 °C and (c) 650 °C specimens after solution treated at 780 °C (β region).	40
Fig. 20. Microstructures of the aged at (a) 550 °C (b) 600 °C and (c) 650 °C specimens after solution treated at 680 °C ($\alpha+\beta$ region).	43
Fig. 21. XRD patterns of the heat treatment conditions for Ti-13Nb-13Zr alloy.	
(a) AC after solution treatment at 680 °C for 2 hr,	
(b) WQ after solution treatment at 680 °C for 2 hr.	44
Fig. 22. Precipitation behavior of second phase particles in Ti-13Nb-13Zr alloys with aging time at (a) 550 °C, (b) 600 °C, (c) 650 °C specimens.	48
Fig. 23. Precipitation behavior of second phase particles in Ti-13Nb-13Zr alloys with aging time at 650 °C for 48 hours.	49
Fig. 24. EDS peaks showing for the Ti-13Nb-13Zr alloy.	50
Fig. 25. XRD patterns of Ti-13Nb-13Zr alloys with aging time at (a) 600 °C, (b) 650 °C.	52

Fig. 26. Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr}) of non treated and Ti-6Al-4V alloy after electrochemical test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C. 55

Fig. 27. Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr}) of non treated and Ti-13Nb-13Zr(β region) alloy after electrochemical test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C. 56

Fig. 28. Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr}) of non treated and Ti-13Nb-13Zr($\alpha+\beta$ region) alloy after electrochemical test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C. 57

ABSTRACT

Microstructure and Corrosion Characteristics of Ti-13Nb-13Zr Alloy by Aging Treatment

Yi Chang Ho

Director : Prof. Ko Yeong Mu, D.D.S., M.S.D., Ph.D

Dept. of Dental Engineering

Graduate School of Chosun University

This work describes the microstructure evolution and corrosion characteristics of Ti-13Nb-13Zr alloy. The specimens have been solution treated in the β phase and $\alpha+\beta$ phase field and followed by water quenching(WQ), air cooling(AC), and furnace cooling(FC). The samples for optical metallography and scanning electron microscopy were prepared using standard techniques and etched with Kroll's reagent. X-ray diffraction(XRD) patterns of all specimens were taken using a Philips 3121 diffractometer. Corrosion characteristics of its alloy on the corrosion resistance was studied by anodic polarization test. The β solution treatment and WQ results in the α' (hexagonal)martensite while the $\alpha+\beta$ solution treatment and WQ leads to three-phase microstructures consisting of α'' , α and β . Only $\alpha+\beta$ phase are observed under aged condition irrespective of the prior solution treatment conditions.

제 1 장 서 론

생체용의 임플란트 재료로 초기에는 주로 스테인리스(STS 316)강을 사용하였으나, Ni이 함유되어 인체에 유해하다는 지적이 있고, 생체 내에서 응력부식의 발생우려가 있다는 보고^{1,2)}가 있으면서, 그 이후 Co를 기초로 한 합금계열의 재료들이 생체 재료로 관심을 가지게 되었다. 이들의 합금들은 대체로 생체재료의 요구에 만족하고 있어서 Au 합금들의 대응으로 국소의치 프레임용 등에 사용되어 왔으나 우수한 내식성에 비해 생체 적합성이 떨어지고, 경도 및 비강도(specific strength)도 낮은 단점이 알려져 왔다³⁾. 근래에는, 이들 합금들의 미비점을 보완하고 개선하려는 연구자들의 노력으로 Ti 소재를 기초로 한 생체안전성과 생체적합성(biocompatibility)등이 우수한 Ti 합금을 설계 제조하여 정형외과 및 치과용의 임플란트 재료로 활용범위를 넓혀가고 있는 추세이다. Ti 및 Ti 합금은 물리, 화학 그리고 기계적 성질이 우수하여 우주항공용과 군사장비의 전략산업용 구조재로 사용되어 왔으나, 90년대 이르러 생체의료용 재료로 폭 넓게 응용되고 있는 인체 친화성 합금이다. 특히, 최근 사용되는 Ti-6Al-4V 합금은 내식성, 낮은 탄성계수, 비강도($26 \text{ kg/mm}^2/\text{g/cc}$)가 높아서 의료 및 치과용 임플란트의 재료로 활용되고 있다. 이는 순수 Ti의 취약한 내구성을 보강하고, 인성 및 강도를 향상시킬 목적으로 Ti에 Al 6 %, V 4 %를 첨가한 합금이다. 그러나 함유된 Al과 V가 식립 후 이온이 용출되어 인체에 부작용을 일으킬 수 있고^{4,5)}, 질병의 원인이 될 수 있다는 보고가 부각되어지면서 이의 대체 원소로 보다 안전한 Nb, Zr, Ta, Pt 등에 관심을 가지게 되었다. 이들 원소들은 골 조직과의 반응에 대체적으로 생체안정성 및 적합성이 우수한 것으로 알려져 있다. 특히, Nb 원소는 Ti(b.c.c)구조와 비슷한 β 상 무정형(amorphous)원소로 α 상(h.c.p)의 변형을 막으며 β 상 안정화 역할을 하고, 내식성을 향상시키는 원소로 알려져 있다⁶⁻⁸⁾. Zr은 IV족 원소로 세포독성이나 조직자극성(tissue irritability)을 보이지 않은 것으로 알려져 있고, Ti와 화학적 성질, 생체적합성, 부식성이 유사하고 Ti와 전율고용체(complete solid solution)를 형성하고 있다. 또한, Ti와 합금설계의 범위가 넓으며 고용강화가 가능한 원소로 알려져 있고

^{9,10)}, 2원 합금으로 설계시 높은 온도에서 β 상(b.c.c)의 구조를 가지며, 낮은 온도에서는 α 상(h.c.p)의 형태를 갖추는 것도 유사하다. 이런 점에서 Ti를 기초로 하여 Nb, Zr원소를 첨가한 3 원계 합금으로의 유도 및 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 열처리 조건에 따른 결정입계의 변화, 미세결정립의 차이가 기계적 성질 및 내식성에 미치는 영향에 대해서는 아직 연구가 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 순수 Ti를 기초하여 생체적합성이 우수한 Zr, Nb 첨가하여 함량에 따른, 최적의 3 원계 합금을 설계한 다음 열처리의 방법, 온도, 시간의 변수에 따른 미세조직 변화가 내식성 및 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

제 2 장 이론적 배경

제 1절 Ti의 상(phase) 종류

순수 Ti는 변태온도 이상과 이하에서 원자의 배열이 변하는 동소변태(allotropic transformation)가 발생한다. Fig. 1과 같이 882.5 °C보다 저온 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 합금조직에 존재하는 상에 따라서 분류한다. 주로 α 상인 합금은 α Ti 합금이라고 하며, α 상과 β 상의 혼합물로 된 합금은 $\alpha+\beta$ Ti 합금으로 분류한다. 마지막으로 용체화처리하고 냉각한 다음 상온에서 β 상이 안정화된 합금은 β Ti 합금이라고 한다.

Fig. 2와 Fig. 3은 α , β 안정화 원소에 의한 변태온도 변화를 보여주는 상태도이다. 이와 같이 α 상 영역을 확장시키는 원소를 α 안정화 원소, β 상 영역을 확장시키는 원소를 β 안정화 원소라고 한다^{13,14}.

α 형 Ti 합금은 티타늄에 α 안정화 원소인 Al, O, N, Ga 및 Ge 등을 첨가하여 고용강화 시킨 합금으로 상온에서 조밀육방정 결정의 α 상을 갖는 Ti 합금이다. α 형 Ti 합금은 고온에서 소성 변형이 어렵기 때문에 대부분 고온 구조용 합금으로 사용되고 있다. 일반적으로 열처리는 불가능하지만 용접은 가능하다. 강도, 인성 및 크립저항성을 갖는 것으로 알려져 있으며 β 형 Ti 합금에 비해 가공성이 떨어지는 단점을 가지고 있다.

$\alpha+\beta$ 상 Ti는 상온의 평형상태에서 α 상과 β 상의 혼합조직을 갖는 티타늄 합금으로써, α 안정화 원소와 β 안정화 원소를 복합 첨가하여 얻을 수 있다.

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

Table 1. Comparison of physical properties of various alloy¹⁷⁾.

<i>Property</i>	<i>Pure Ti</i>	<i>Ti-alloy Ti-6Al-4V</i>	<i>Zr</i>	<i>Al</i>	<i>Al alloy 75S-T6</i>	<i>Fe</i>	<i>18-8 STS AISI 304</i>	<i>Hastelloy-C</i>	<i>Cu</i>
Melting point (°C)	1668	1540	1650	1852	660	1530	1400~1427	1305	1083
Crystal structure	hcp< 883°C bcc	hcp+bcc <900°C bcc	hcp< 893°C bcc	fcc	fcc	bcc< 830°C fcc	fcc	fcc	fcc
Density (g/cm 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

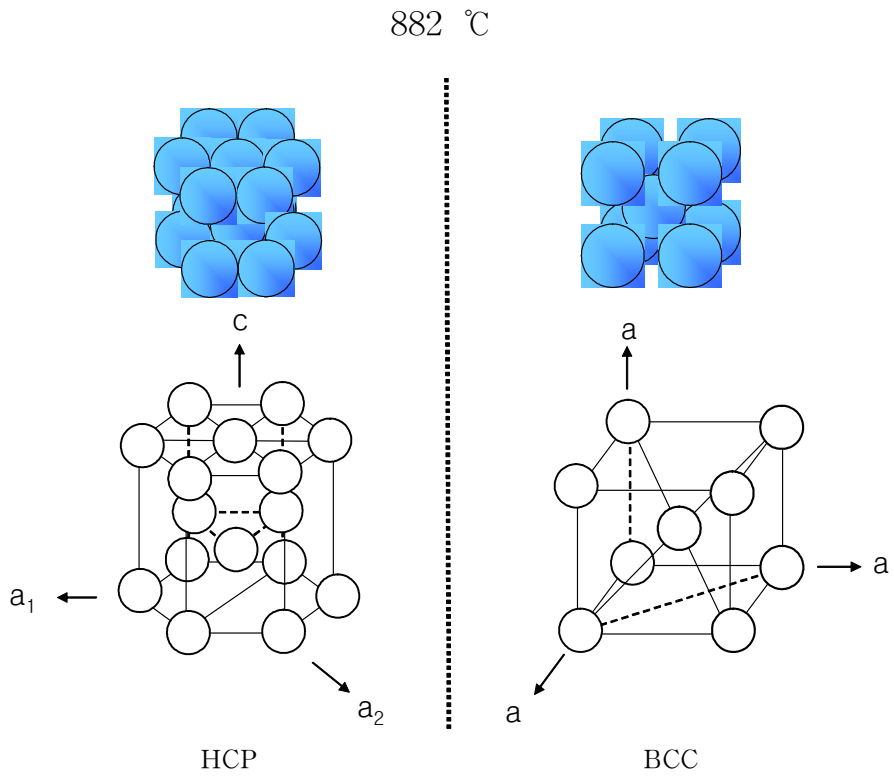


Fig. 1. Allotropic transformation of titanium¹⁸⁾.

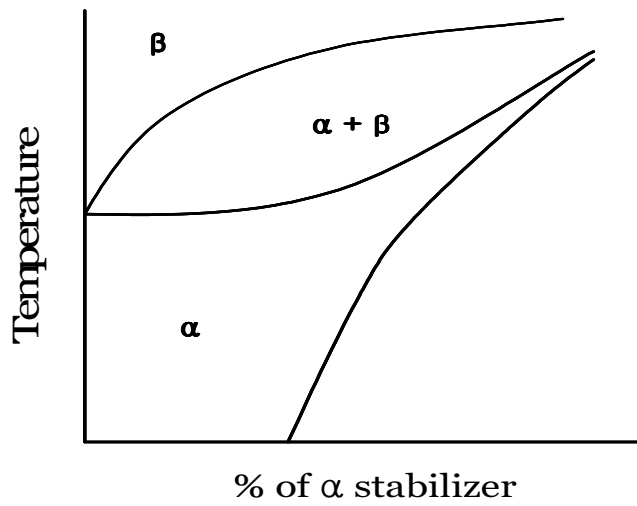


Fig. 2. Schematic phase diagram of Ti alloy α -stabilized phases¹⁹⁾.

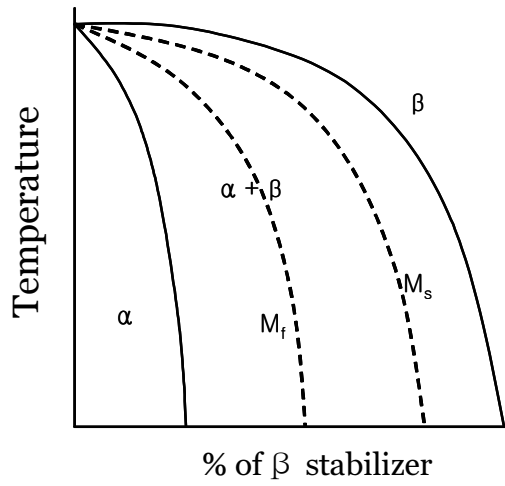


Fig. 3. Schematic phase diagram of Ti alloy β -stabilized phases²⁰⁾.

용되고 있다.

β 상 Ti는 고온에서 안정한 체심입방정 구조의 β 상에 제 3의 β 안정화 원소를 첨가하여 β 변태온도를 낮춤으로써 체심입방정 구조가 상온에서도 안정하게 유지되도록 한 합금이 β 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 전용 고용형과 β 공석형 두 가지가 있다. β 전용 고용형에는 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.

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^{15,16)}. 처음으로 β 형 Ti 합금은 50년대 중반 Rem Cru Titanium사에서 개발된 Ti-13V-11Cr-3Al으로, 소둔처리 후에도 β 상이 쉽게 유지되어 가동이 용이하고 가공 후 다시 시효처리 하여 고강도를 얻을 수 있는 장점이 있다.

Ti, Nb, Zr은 생체분위기에서 내식성이 우수할 뿐만 아니라 섬유세포, 생체액 등과 유해한 반응을 보이지 않아서 생체 친화성이 우수한 금속 원소로 알려져 있다. Zr은 주기율표상 Ti와 같은 IV족 원소로서 화학적 성질이 비슷하며 강산이나 알칼리, 염수 등에 대한 내식성이 우수하다²¹⁾. 산소와 친화력이 강하기 때문에 산소 분위기에 노출되면 표면에 산화보호피막이 형성되고 이 보호막이 산과 염수에 대한 강한 내식성을 지니고 있다. Ti 합금에 Zr을 첨가하면 강도는 증가되고²²⁾ Zr 함량이 증가함에 따라 Ti의 용출량이 감소되는 특징을 가진다²³⁾.

Nb는 β 상 안정화 원소이며 α 상에 대한 Nb의 고용도는 610 °C에서 0.4~0.6 wt.%로 고용도 이하로 첨가되면 열처리에 크게 영향을 받지 않고 내식성을 향상시키고 고용강화로 인하여 강도 및 크립저항성을 향상시킨다²⁴⁾. 또한 Nb는 고용도 이상으로 첨가되면 고용되지 않은 Nb는 대부분 석출되기 때문에 석출강화에 의한 강도증

가가 발생시킬 수 있지만 석출물로 인해 내식성이 저하될 수 있다.

제 2절 생체재료용 Ti 합금

일상생활 중 발생하는 불의의 사고와 경제발전에 따른 사회의 노령화 등으로 인하여 건강한 삶과 생명 연장을 바라는 욕망을 충족시키기 위해 생명현상을 연구하는 학문이 날로 발전하고 있다. 또한 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 접합재료 등으로 널리 사용되고 있다

생체용 금속재료는 생체조직과 직접 접촉하여 이용되는 금속으로 독성(toxicity)이나 발암성(carcinogenic)^{25,26)}이 없고 부작용이나 인체 거부반응이 없는 생체적합성이 우수한 재료이어야 한다. 또한 인장강도, 탄성률, 내마모성, 피로강도 등 기계적 성질이 양호해야 하며, 생체 내의 부식성 분위기에서 견딜 수 있는 우수한 내식성을 가져야 한다. 즉 생체환경으로부터 받는 손상이 적고 생체적합성이 우수하여 생체 조직에 나쁜 영향을 미치지 않아야 하며 장기간 동안 생체조직 내에서 충분한 강도와 안정성을 유지하여야 한다.

재료와 인체조직과의 반응은 숙주의 면역반응에 관련된 생체안정성(biostability)²⁷⁻²⁹⁾과 재료의 성질에 관련된 생체적합성(biocompatibility)을 고려하여야 한다. 생체안정성은 재료가 생체와 접촉했을 때 발열, 용혈, 만성염증 및 알레르

기반응 등이 발생하지 않아야 하며, 생체적합성으로는 이식체가 기계적, 생화학적으로 주위 조직과 용화를 이뤄야한다. Fig. 4는 금속의 생체안정성을 나타낸 것으로 세포배양시험에서 Ti, Zr, Ta, Sn 및 Pd 등은 생체적합성이 우수하고 Fe, Cp 및 V 등은 독성을 나타낸 것으로 보고되었다. 또한, 내식성 향상 및 기계적 성질을 개선하기 위해 Ti 합금의 합금설계에 따라 기능을 부여 시킬 수 있는데, 이때 상태도의 이해는 중요한 기초 자료이다. Fig. 5, Fig. 6에서는 Al-Ti, Ti-Zr의 대표적인 상태도이다.

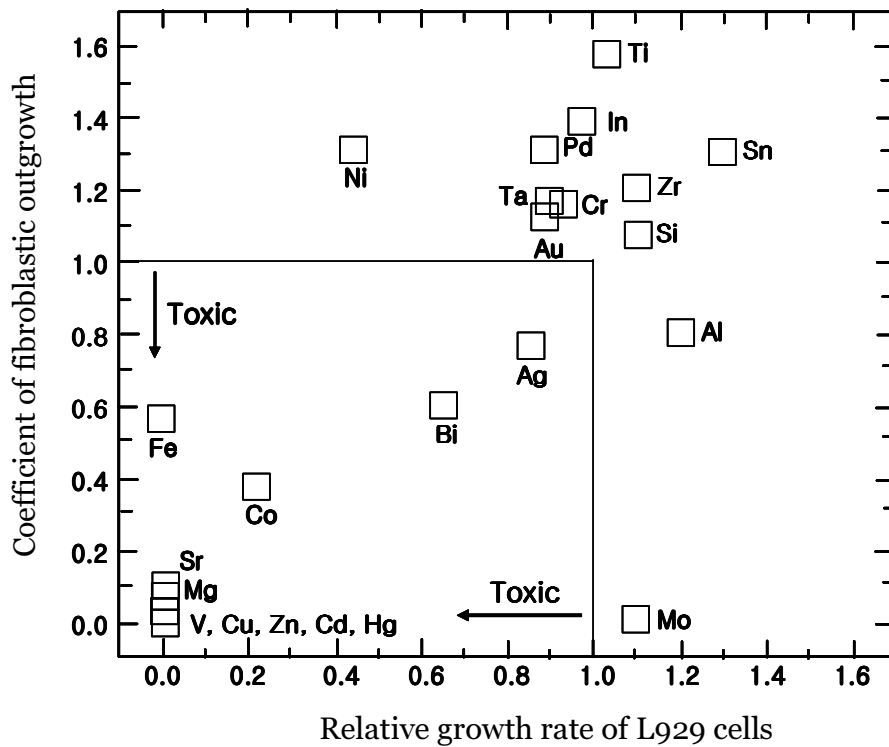


Fig. 4. Biological safety of metals³⁰⁾.

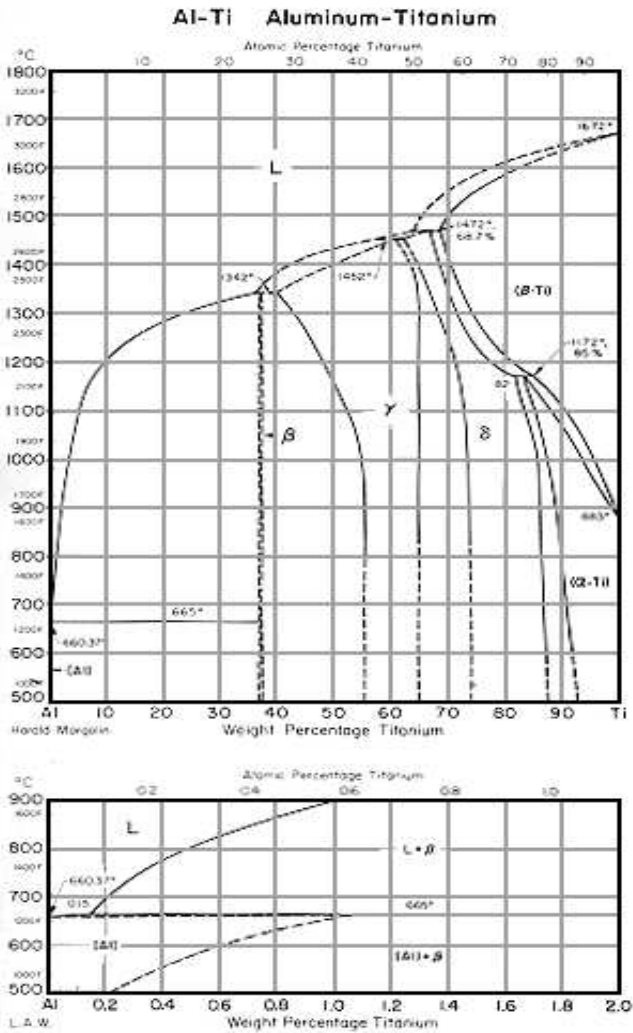


Fig. 5. Phase diagram of Al-Ti binary alloys.

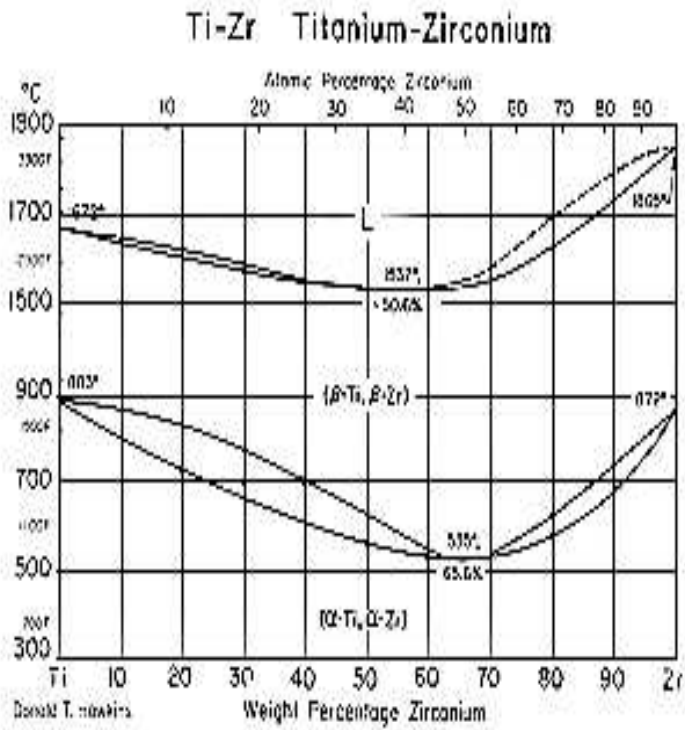


Fig. 6. Phase diagram of Ti-Zr binary alloys.

제 3절 Zr의 특성과 용도

최근 생체용 Ti 합금에 Zr을 첨가하여 내식성 및 기계적 성질을 개선시키고자 Ti-Nb-Zr, Ti-Al-Zr, Ti-Nb-Zr-Ta의 합금이 정형외과 및 치과용 임플란트에 적용되고 있다. 주기율표 제 4족에 속하는 Zr은 1789년 Martin H. Klaproth가 보석으로서 알려져 있던 광물 지르콘에서 발견하여, 지르코늄이라고 명명하였으며 그 후 1824년 Berzelius, Jacob가 K_2ZrF_6 을 금속칼륨으로 환원시켜 처음으로 금속지르코늄을 분리하여 현재 내식성을 요하는 각종 산업용 자재, 원자로에 널리 이용되고 있는 금속이다. 천연에 비교적 풍부하게 존재하며, 클라크수(지각의 평균 함유량) 165 ppm으로 제 20위이다. 주요 광물은 지르콘 $ZrSiO_4$, 바데라이트 ZrO_2 등이며, 이 밖에 Ti·Th·희토류원소 등의 광물 속에 부성분으로서 함유되어 있고, 화성암 속에도 널리 분포하고 있다. 은백색 또는 회백색의 광택이 나는 금속으로 육방정계에 속하며, 무정형인 것은 흑색 분말이며, 분말은 발화점이 낮아 산화제와 섞으면 폭발하기 쉽다. 상온에서는 표면에 쉽게 얇은 산화막이 형성되며, 고온에서는 산화지르코늄으로 변화된다. 산 및 알칼리에는 잘 녹지 않으며, 왕수 및 플루오르화수소산에만 녹는다. 성질은 Ti과 비슷하며, 특히 화학적 성질이 Hf와 흡사하기 때문에 Hf와의 분리가 어렵다. 녹는점은 Ti 보다 높으나, 내열성은 Ti 보다 약해 400 °C 이상에서 인장강도(tensile strength)이 작아진다. 또한, 원료광석을 아크로에서 환원시켜 탄소화물과 질소화물을 만들고, 이것을 염소화한 다음 증류 정제하여 순수한 $ZrCl_4$ 를 얻는다. 이것을 약 800 °C에서 Mg과 반응시켜 금속으로 만들고, 이어서 비활성기체 속에서 용해하여 지금으로 만든다. 관·선 등으로 가공하는 순도가 높은 금속(99.8 % 이상)은 요오드화지르코늄의 열분해, 염화지르코늄의 용해염 전기분해 등에 의해서 만든다. 시판되는 제품은 원래 공존해 있던 동족인 Hf이 분리되지 않고 2~3 % 정도 함유되어 있다. 특히, 열중성자에 대한 흡수단면적이 금속재료 중에서 최소이고, 내식성이 매우 좋기 때문에 원자로의 재료로서 수요가 많다. 다만, Hf을 함유하지 않는 것이 필요하므로, 아세틸아세톤 유도체에 의해서 킬레이트화합물을 만들고, Hf을 분리시킨 다음 야금 정제한다. 이 밖에 진공관의 게터, 사진용

섬광전구 등에 사용되고, 철강업에서는 탈산·탈황 등에, 또 합금으로서 내산재료 등에 사용된다. 산화물은 백색안료·내화재료 등으로 사용된다.

제 4절 전기화학적 부식

부식이란 수용액내에서 금속이 퇴화되는 현상으로 주위 환경과의 전기화학적 또는 화학적 반응에 의해 금속에 가해지는 파괴적인 공격이다. 금속재료를 수용액 중에 넣으면 금속표면의 불균일성 때문에 양극부위와 음극부위가 형성되어 국부전지 작용에 의해 전기화학적 부식이 진행된다. Fig. 7과 같이 anode 부에서는 금속이 이온으로 용출되고, cathode 음극부에서는 전자를 받아 수소발생반응(또는 산소환원반응)³¹⁾이 일어나 전하적으로 양쪽이 균형을 이루게 된다. 금속의 부식 반응은 금속의 산화반응과 용액 내의 환원반응으로 구성되어 있으며 환원반응은 용액 내에 존재하는 용존산소의 환원 반응과 수소이온의 환원에 의한 수소 발생 영역으로 구분할 수 있다.

금속을 염산중에 넣으면 다음과 같이 반응하며 수소를 발생한다.



그러나 용액 중에 용존산소가 존재하면 음극반응으로



로 되는 산소 환원반응이 일어난다. 탈기한 알칼리용액 중에서는



로 되는 반응이 일어나며, 용존산소를 함유하는 알칼리용액 중에서는



와 같은 반응이 일어난다.

기존의 내식성 측정방법은 합금의 중량감소를 측정하거나 전해질에 녹아있는 금속이온의 양을 측정하는 방법들이 있지만 장시간의 실험기간이 필요하다. 하지만 전기화학적 방법을 이용한다면 단시간에 금속의 부식특성을 정확하게 측정할 수 있는 장점을 가지고 있다. Fig. 8은 부동태금속의 양극분극곡선을 나타내고 있으며 부식속도의 관점에서 볼 때 금속의 부동태화는 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내는 분극곡선으로 알 수 있다³²⁾. 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 전위가 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.

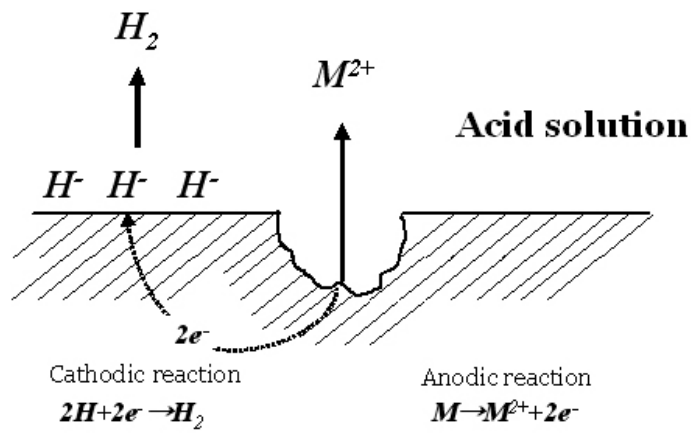


Fig. 7. Corrosion reaction of metal in acid solution.

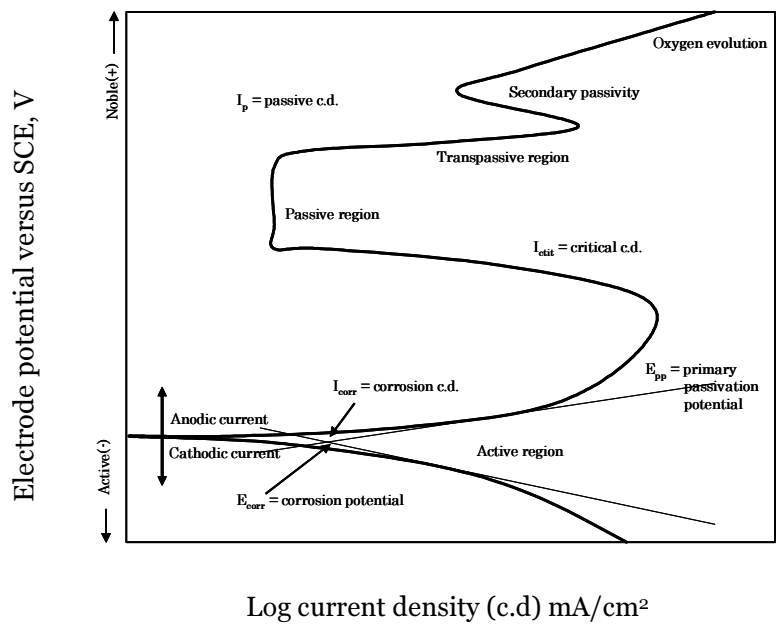


Fig. 8. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior²⁶⁾.

제 3장 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)을 준비하였고, 합금설계 한 시편과 비교 실험군으로 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금을 사용하였다.

제 2절 합금 제조

생체용 Ti-13Nb-13Zr 합금을 제조하기 위하여 고순도의 Ti(99.98 wt%), Nb(99.99 wt%), Zr(99.90 wt%)을 정량하여 수냉동(Cu) 하스(hearth)에 장입하였다. 10^{-3} torr의 진공분위기에서 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 스폰지 상 Ti를 용해하여 잔존하는 산소를 제거 하였다. 그 후 합금의 균질한 용해를 위하여 W 전극 봉을 이용하여 냉각속도 차이로 인한 편석 및 불균일성을 억제하기 위해 시편을 뒤집어가며 재 용해하는 과정을 7 회 이상 반복하여 20 g의 팬케이크(fancake)형태로 시편을 제조하였다. 각각의 시편에 대해 1 μ m 알루미늄나 분말까지 사용하여 표면을 연마처리 하고, 12 시간 동안 780 $^{\circ}$ C에서 균질화 열처리를 수행하기 위해 전기로(Model KDF-S70. DENKEN, JAPAN)를 이용하여 하였다.

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

합금 설계한 시편에 대한 용체화 및 시효처리방법은 Table 2, 3에 나타내었다.

Table 2. Heat treatment of the Cp-Ti and Ti-6Al-4V alloys

<i>Cp-Ti</i>	<i>Solution Treatment</i>	<i>Aging Treatment</i>
β , $\alpha+\beta$ area	890 °C/2 h/WQ	550 °C/5 h/AC 600 °C/5 h/AC 650 °C/5 h/AC
<i>Ti-6Al-4V</i>	<i>S / T</i>	<i>A / T</i>
β area	1050 °C/2 h/WQ	550 °C/5 h/AC 600 °C/5 h/AC
$\alpha+\beta$ area	950 °C/2 h/WQ	650 °C/5 h/AC

Table 3. Heat treatment details of the Ti-13Nb-13Zr alloys.

<i>Heat Treatment Conditions</i>		
<i>Solution Treatment</i>		<i>Aging treatment</i>
β phase region	780 °C/2 h/WQ 780 °C/2 h/FC 780 °C/2 h/AC	
	780 °C/2 h/WQ	550 °C/5 h/AC 600 °C/5 h/AC 650 °C/5 h/AC
$\alpha+\beta$ phase region	680 °C/2 h/WQ 680 °C/2 h/FC 680 °C/2 h/AC	
	680 °C/2 h/WQ	550 °C/5 h/AC 600 °C/5 h/AC 650 °C/5 h/AC

제 4절 경도측정 및 미세조직 변화 관찰

제조한 Ti 합금의 시편은 미세조직 관찰을 위해 고속 다이아몬드 정밀절단기를 이용하여 $10 \times 10 \times 5$ mm 크기로 절단한 후 2000 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최종적으로 $0.3 \mu\text{m}$ 알루미나 분말로 마무리 한 후 초음파 세척을 하였다.

시편의 조직은 85 ml(distilled water) + 10 ml(HF) + 5 ml(HNO_3)의 용액에서 30 초간 에칭한 후 OM과 FE-SEM을 이용하여 미세조직을 관찰하였으며, 상(phase)의 결정분석은 XRD을 이용하여 α , β , α' (hexagonal)상과 α'' (orthorhombic)형태의 마텐사이트 결정상을 조사하였다. 또한, EDS 조성분석을 이용하여 표면에 대한 합금조성물의 화학적 정성 및 조성분석을 실시하였다. 시편 표면부의 경도는 마이크로 비커스 경도기(Zwick 3212, Germany)로 하중 200 g, 하중시간 20 초를 적용하여 각각의 시편의 표면에 대해 7 회 반복하여 측정 후 평균치를 계산하였다. 또한, 각 시편의 부식특성을 전기 화학적 방법을 통해 평가하기 위하여 동전위 시험을 행하였으며, 분극거동을 확인하기 위하여 0.9 % NaCl 전해액에서 1.66 mV/sec의 주사속도로 시험을 실시하였다. 시험에 사용된 장비는 소프트웨어로 제어하는 potentiostat(EG&, model 263, USA)을 이용하였다.

제 5절 전기화학적 부식(동전위시험; *potentiodynamic test*)

시험 합금의 부식 특성을 전기 화학적 방법을 통해 정량적으로 평가하기 위해 동전위시험을 행하였다. 시편을 SiC 연마지로 1200 grit까지 습식 연마한 후, Al₂O₃ 분말을 이용하여 1.0 ~ 0.3 μm까지 연마한 후 분극거동을 확인하기 위하여 0.9 % NaCl 전해액에서 1.66 mV/sec의 주사 속도로 동전위 분극시험을 실시하였으며 시험에 사용된 장비는 소프트웨어(princeton applied research, USA)로 제어되는 potentiostat(EG&G, model 263, USA)을 이용하였다. 각 시편은 아세톤, 에탄올, 증류수 순으로 초음파 세척 후 건조시킨 후 시험을 실시하였고 이때 사용된 작업 전극은 시편을, 보조전극은 고밀도 탄소 전극을 사용했고, 기준전극은 포화감홍전극 (saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. -500 mV의 음극 전류 하에서 10 분간 인위적으로 환원을 시키는 동시에 아르곤 가스를 주입하여 교반함으로써 시편 표면의 불순물, 산화물 및 용존산소를 제거하였다. Fig. 9는 전기화학적 시험에 사용된 장비의 개략적인 그림이다.

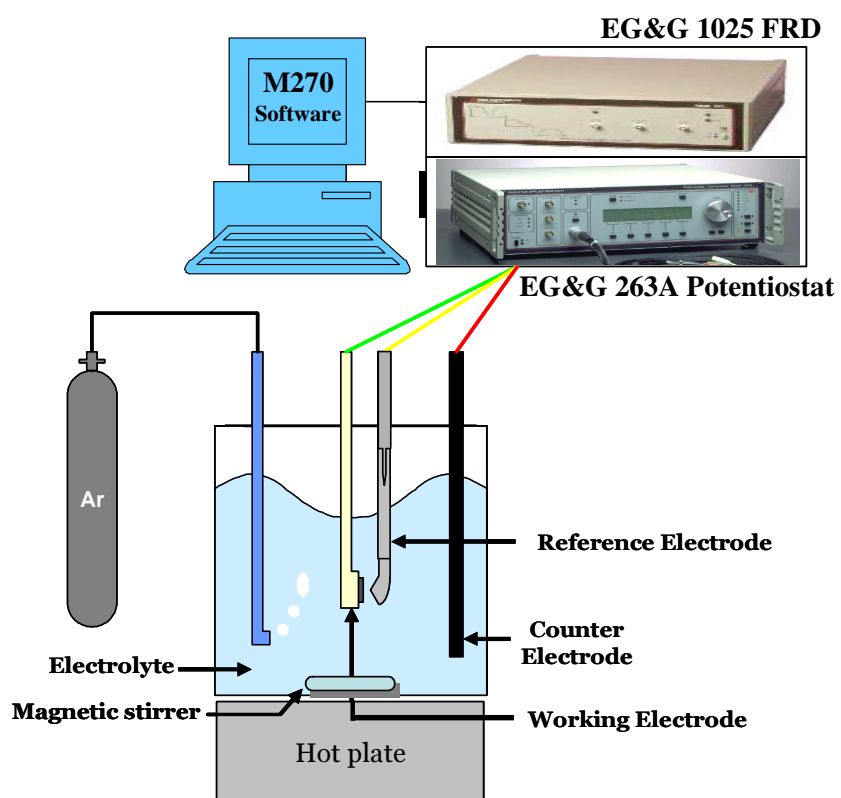


Fig. 9. Schematic diagram of corrosion apparatus.

제 4 장 실험 결과 및 고찰

제 1절 Cp-Ti 및 Ti 합금의 미세조직 분석

Fig. 10은 생체용 Cp-Ti의 열처리 조건에 따른 미세조직을 관찰하여 나타내었다. 전체 시편은 조직의 균일화를 위해 890 °C에서 용체화처리를 행하여 2 시간 유지한 다음 급냉하였다. 그리고 α 상을 미세하게 분리된 형태로써 분산시키기 위하여 평행상태도의 α - β 영역에서 소둔 처리를 행하였다. Fig. 10(a), (b)에서 볼 수 있듯이 대부분의 α 상(흰색부분)에 잔류 β 상(검은 부분)이 미세하게 분포된 조직이 전체 영역에 형성되었다. 이러한 조직은 α 상이 위드만스테텐(widmanstätten)조직 형태로 존재할 때보다 연성은 좋으나 강도는 저하되는 경향이 있다. 이에 따라, Cp-Ti에 내식성 및 기계적 성질을 개선시키기 위해서 β 상의 양이 많아지도록 α - β 영역에서 약 890 °C에 이르는 고온으로 유지한 후 β 상을 α' 마텐사이트 조직으로 바꾸기 위해 수냉시킨다. 또한 마텐사이트로 석출경화시키기 위해 어닐링하면 Fig. 10(c)에서 보여 주듯이 등축정(equiaxed)조직으로 변화된다. 이에 따라 순수한 Ti는 저온에서는 hcp α 상으로 존재하지만 882 °C에서 1672 °C의 용융점에 이르는 온도범위에서는 bcc 구조를 갖는 β 상이 안정하다. 따라서 Ti 금속조직의 결정입계 및 결정입자의 변화는 β 상의 영역에서 열처리 조건을 달리함으로써 결정조직의 미세화에 영향을 미쳐 내식성 및 기계적 성질의 개선에 유리한 것으로 판단된다. 하지만, 이와 같은 Ti금속은 내식성은 대체로 우수하나 기계적 성질은 Ti 합금에 비해 다소 떨어지는 경향이 있다. 이에 따라, Ti를 기초로 하여 금속에 Al, V를 첨가하여 개발한 합금이 Ti-6Al-4V이다. Ti 합금에 첨가되는 Al은 α/β 전이온도를 상승시키는 α 상 안정화 원소인 반면, V는 α/β 전이온도를 하강시키는 β 상 안정화 원소로 알려져 있다³⁴⁾. 또한 이들 합금은 α 상, $\alpha+\beta$ 상 또는 β 상 합금으로 분류된다. 따라서 Fig. 11(a), (b)는 Ti-6Al-4V 합금의 $\alpha+\beta$ 상 및 β 상 영역에서 용체화처리 후 노냉(F.C) 처리한 시편의 미세조직을 관찰한 것이다. 이에 따라, Fig. 11(a)는 $\alpha+\beta$ 상 영역인 950 °C에서 2 시간 유지한 후 노냉 처리하고, 시효 처리한 시편에서 관찰한 결과

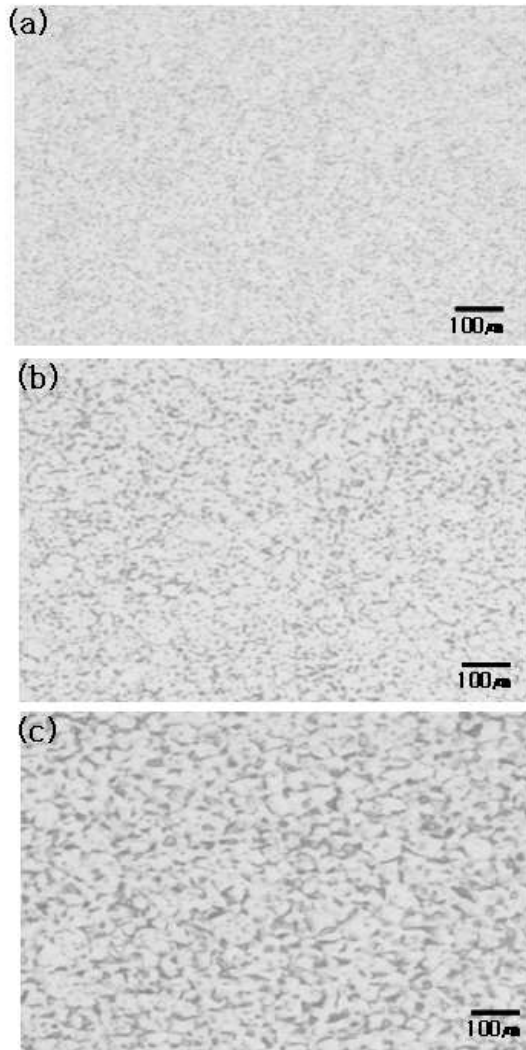


Fig. 10. Microstructural of the heat treatment conditions for Cp-Ti.

- (a) 550 °C/5 h/AC after solution treatment at 890 °C/2 h/WQ*
- (b) 600 °C/5 h/AC after solution treatment at 890 °C/2 h/WQ*
- (c) 650 °C/5 h/AC after solution treatment at 890 °C/2 h/WQ*

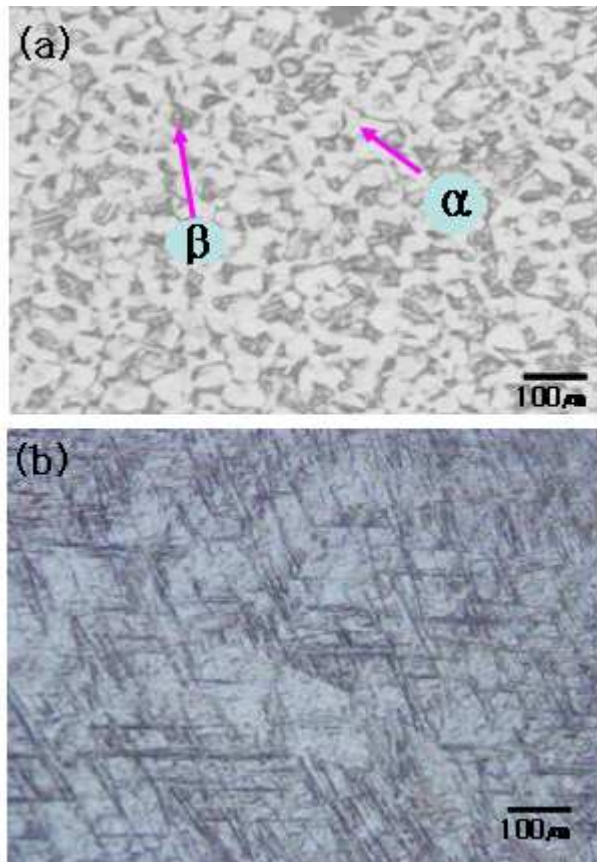


Fig. 11. Microstructural of the heat treatment conditions for Ti-6Al-4V alloy.

(a) 950 °C/2 h/FC (b) 1050 °C/2 h/FC

등축정 조직이 확인되었고, Fig. 11(b)에서는 β 변태점 이상의 온도인 1050 °C에서 2 시간 유지 한 후 노냉처리하고 시효 처리한 경우에는 위드만슈터텐 조직이 나타났다. Fig. 11(a)에서와 같이 등축정 조직의 경우 β 상이 α 결정립(흰색부분)들의 삼중점에 존재하며 전체 영역에 고루 분포되어 있다. 반면 Fig. 11(b)에서는 β 결정입계를 따라 α 상이 두껍게 형성되어 있으며, β 결정입내는 얇은 래스형태의 β 상과 α 상이 층상구조 형태를 이루는 콜로니(colony)들의 형성을 확인 할 수 있다. 또한, Fig. 12의 (a)와 (b)에서 처럼 Cp-Ti, Ti-6Al-4V의 합금에 대한 EDS의 정성 분석에서 각각의 원소들이 분포되어 있는 것을 확인하였다. XRD을 이용하여 결정상을 분석한 결과는 Fig. 13에서 보여주듯이 α -Ti, β -Ti상이 혼재되어 분포되어 있는 것으로 조사되었다. 일반적으로 Ti-6Al-4V합금은 α 와 β 상의 부피분율, 형태, 결정상 등 미세구조의 변화에 따라 기계적 성질이 민감하게 변화하고³⁵⁾ 미세조직은 열처리 조건에 따라 위드만슈터텐조직과 등축정 조직, 그리고 이 두 조직의 혼합조직인 이중조직(bimodal)으로 구분되는데, 등축정 조직은 인장강도, 연신을 생성에 대한 저항성이 우수하다는 보고도 있다³⁶⁾. 이러한 조직의 기계적 성질에 영향을 미치는 주요 인자로는 결정립 크기, 결정입계 α 상의 두께 등이 있으며, 열처리를 통해 미세조직 인자들을 조절하여 필요한 특성들을 개선하려는 연구가 꾸준히 진행되고 있다.

이에 따라, 내식성 평가를 위해 양극분극곡선을 통해 조사한 결과 Fig. 14에서 처럼 Cp-Ti의 경우 $E_{Corr} : -410 \text{ mV}$, $I_{Corr} : 2.405 \times 10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$, Ti-6Al-4V의 시편에서는 Fig. 15에서 처럼 $E_{Corr} : -530 \text{ mV}$, $I_{Corr} : 4.950 \times 10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이므로 Cp-Ti의 시편에서 부식성이 다소 양호하게 나타났다. 이러한 부식특성의 차이는 Cp-Ti가 Ti-6Al-4V 합금의 경우보다 내식성은 우수하나, 기계적 성질은 낮게 나타나고, Ti-6Al-4V 합금의 경우는 기계적 성질은 다소 우수하나 오히려 내식성은 떨어진다는 연구자들의 보고와 일치하게 된다. 따라서 Ti 합금의 생체재료에 우수한 내식성을 부여하기 위해서는 부식저항성에 민감한 원소를 결정입자 및 결정입계에 함침시켜 Ti 합금의 부식과정에서 형성되는 산화막의 결정구조를 변화 시키는 시효처리도 중요한 요인으로 작용할 것으로 판단된다.

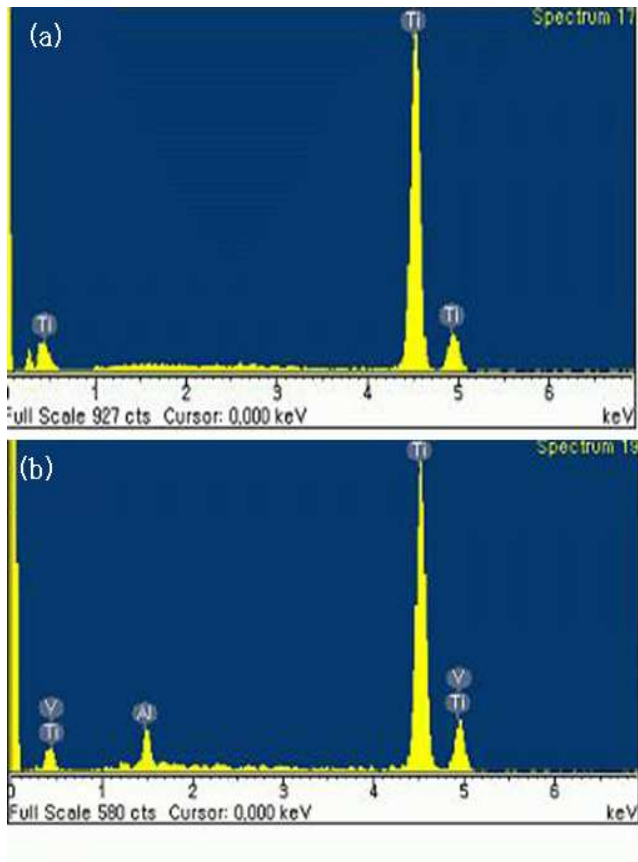


Fig. 12. EDS peaks showing the (a) Ti, (b) Ti-6Al-4V

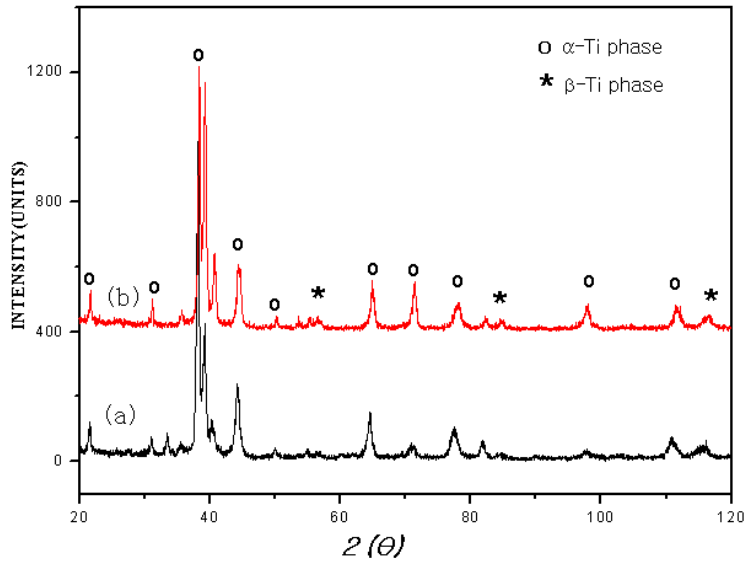
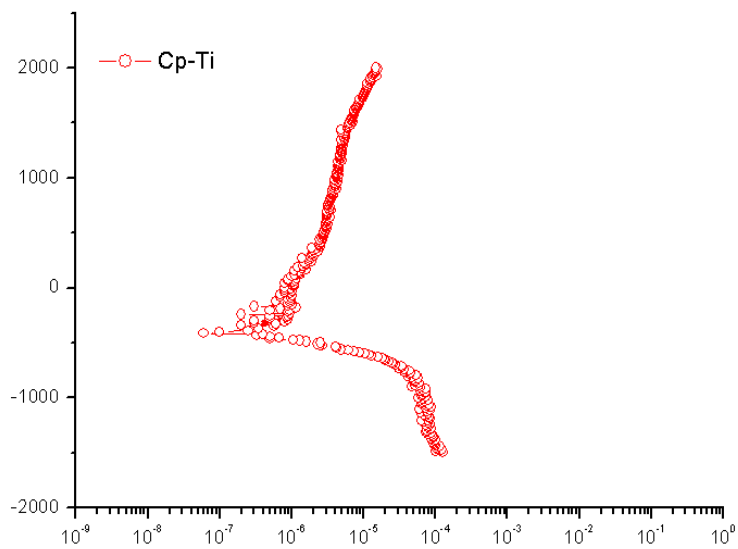
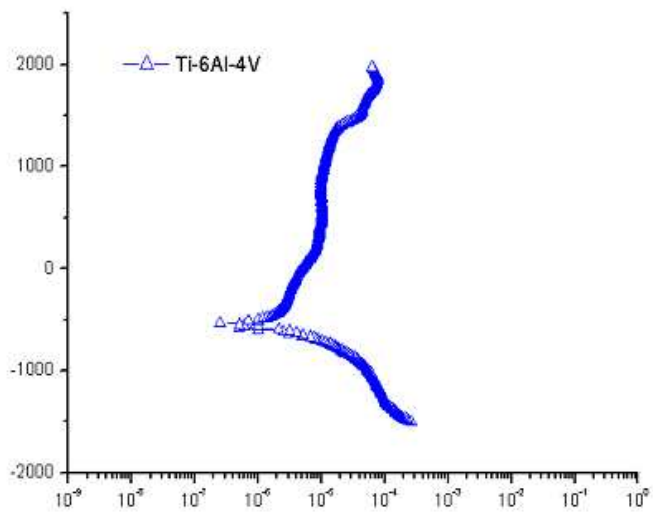


Fig. 13. XRD patterns of the heat treatment conditions for (a) Cp-Ti and (b) Ti-6Al-4V alloy.



$$E_{\text{Corr}} : -410 \text{ mV}, I_{\text{Corr}} : 2.405 \times 10^{-6}$$

Fig. 14. Potentiodynamic polarization curves of Cp-Ti after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.



$$E_{corr}: -530 \text{ mV}, I_{corr}: 4.950 \times 10^{-6}$$

Fig. 15. Potentiodynamic polarization curves of Ti-6Al-4V alloy after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.

제 2절 β 용체화 처리(Solution treatment)시편의 미세구조

Ti-13Nb-13Zr 합금 시편들은 β 상 범위 780 °C에서 용체화 처리를 실시하고, 수냉, 공냉, 그리고 노냉을 행하였다. 용체화 처리된 시편의 미세조직을 냉각방법에 따라 Fig. 16에 나타내었다. 미세조직의 변화는 수냉(W.Q)처리한 시편에서는 Fig. 16(a)에서 처럼 α' 마텐사이트의 조직을 보이는 반면, 공냉(A.C), 노냉처리한 시편에서는 Fig. 16(b), (c)에서 보듯이 등축형(equiaxed) 조직 형태의 미세조직이 관찰되었다. 수냉 처리한 시편의 미세조직은 초기에는 끝이 첨예한 침상의 α 상(흰색부분)이 생성되면서 경계 주변에서 β 상(어두운 부분)이 생성되어 성장하는 양상을 보였다. 이러한 조직들은 용체화 처리된 Ti 합금에서 나타나는 전형적인 β 상이다. 또한 공냉 및 노냉 처리한 시편의 조직에서는 냉각차이에 의해 α , β 상조직의 결정입자의 크기가 조대해 지면서 Fig. 15(c)에서처럼 조밀한 수지상 조직으로 변태되어 미세한 결정입자로 성장되어 나타났다. 일반적으로, Ti 합금에서 α' 상과 α'' 상 형태의 마텐사이트 조직은 β 합금의 원소 함량에 의존하면서 α' 및 α'' 상이 존재하는 것으로 알려져 있다³⁷⁾. β 합금 함유량이 많은 경우에는 α' 상 보다는 오히려 α'' 형태의 마텐사이트 조직으로 변태되는 경향이 있는 것으로 보고되어 있다³⁸⁾. 이는 Fig. 2.3의 α 와 β 상 안정화 그래프를 통해 이해 할 수 있듯이, 첨가 원소의 함량에 따라 상의 변화에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이에 따라 α'' 상 마텐사이트 변태에 영향을 미치는 Ti-x(Nb, Mo, Ta, W)의 2원 합금계에서 β 합금원소의 임계(Critical)한도는 Ti-Nb 이원계 합금에서 α'/α'' 결정입계에서 임계 Nb량은 대략 11 wt%인 것으로 알려져 있다³⁹⁾. 이러한, Ti-Nb-Zr 합금에서는 α' 마텐사이트 변태는 Zr원소에 의해 α'/α'' 결정입계가 더 높은 Nb함량 쪽으로 평행 이동할 것으로 추측된다. 이에 따라, 수냉처리한 시편에서 생성된 미세 결정입자 상의 결정구조는 일정온도에서 활발한 운동에너지를 지닌 Nb, Zr의 원자들이 물에 급냉 함으로써 마텐사이트 변태에 기인하고, β 상은 α' 상으로 변화는 것으로 판단된다. 따라서

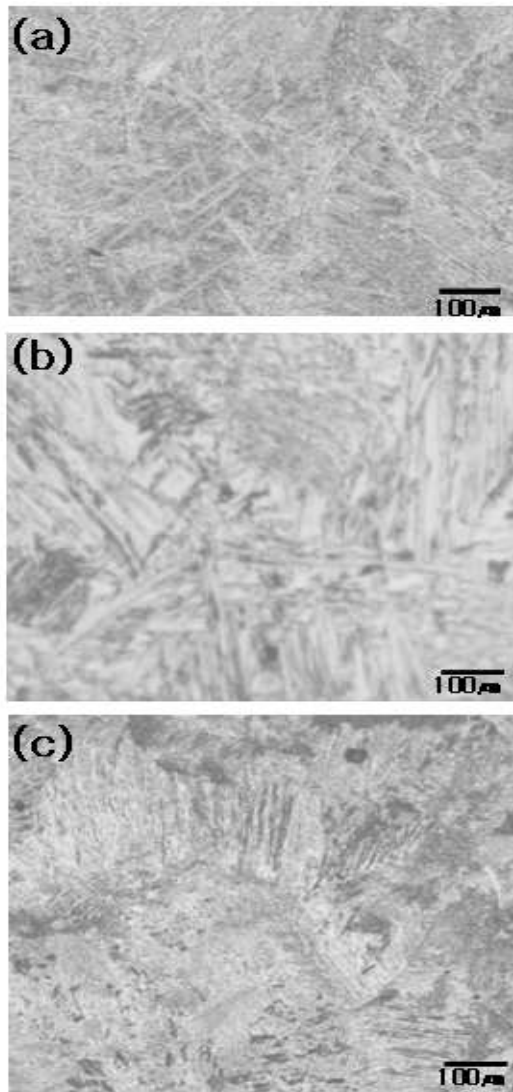


Fig. 16. Microstructures of the heat treatment conditions for Ti-13Nb-13Zr alloy.

(a) WQ, after solution treatment at 780 °C for 2 hr

(b) AC after solution treatment at 780 °C for 2 hr

(c) FC after solution treatment at 780 °C for 2 hr

Ti-Nb-Zr 합금을 수냉처리한 시편에서는 거의 α' 상이 존재하였고, 공냉처리한 시편에서는 β 상이 미미하게 냉각시 석출된 것으로 사료된다. 또한, Fig. 17의 XRD 패턴을 통하여 볼 수 있듯이 수냉처리한 시편에서는 α' 상의 피크가 존재하고, 공냉처리한 시편에서는 β 상의 피크가 다소 약하게 나타나는 경향을 보이며 α , β 상이 혼재된 것으로 확인되었다.

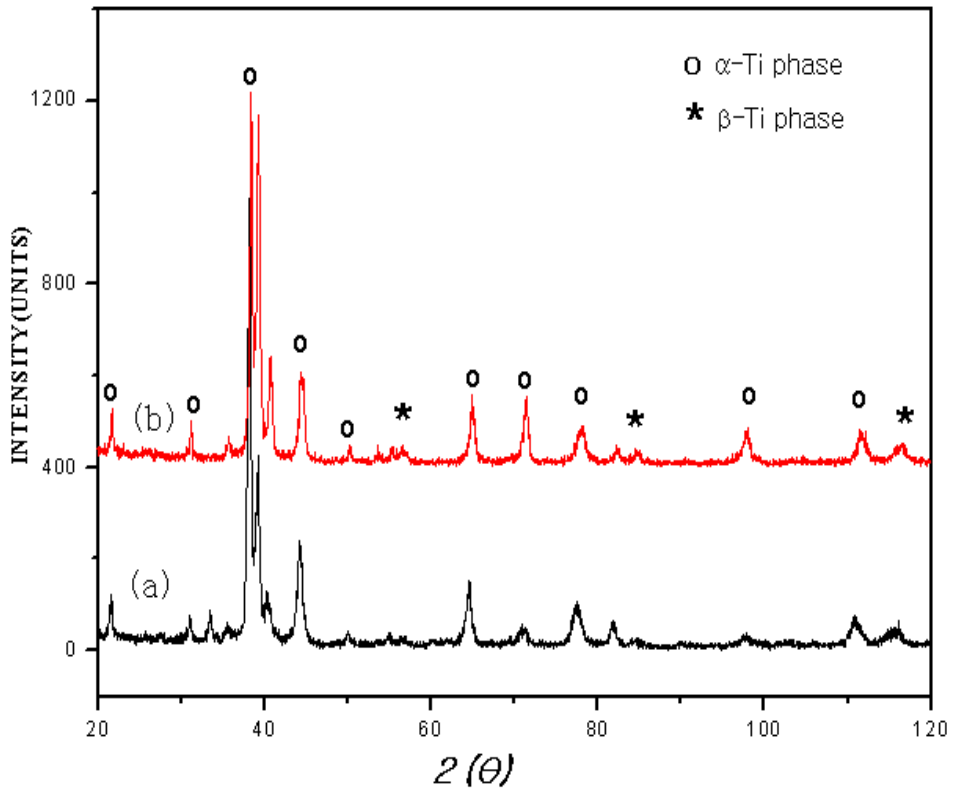


Fig. 17. XRD patterns of the heat treatment conditions for Ti-13Nb-13Zr alloy.

(a) WQ after solution treatment at 780 °C for 2 hr

(b) AC after solution treatment at 780 °C for 2 hr

제 3절 $\alpha+\beta$ 용체화 처리 시편의 미세구조

생체용 Ti-13Nb-13Zr 합금으로 제조하고, $\alpha+\beta$ 상의 영역 680 °C에서 용체화 처리한 시편의 미세조직을 관찰하여 Fig. 18에 나타내었다. Fig. 18(a), (b), (c)의 조직 사진을 통해 보듯이 모상인 α 상이 마텐사이트 변태에 의해 침상의 α' 상과 그 α' 상 사이에 검게 나타나는 β 상을 관찰할 수 있었다.

Fig. 18(b)에서는 α' 상과 β 상의 결정입계를 따라 미세 입상정의 조직이 연속적으로 생성되어 분할되어 있음을 확인 할 수 있었다. 이는 $\alpha+\beta$ 상 영역에서 수냉, 공냉, 그리고 노냉을 행할 경우 냉각속도와 방법에 따라 α 상의 등축정 조직과 β 상을 이루는 것으로 추측된다. 또한 냉각속도가 감소함에 따라서 α 상의 양은 증가하는 경향을 보였다. 노냉 처리한 시편의 경우는 Fig. 18(c)에서 처럼 α 와 β 상이 형성되었으며, 큰 차이는 없이 유사한 조직의 형태를 보였다. 또한, $\alpha+\beta$ ST/WQ 조건 하에서 α'' 상이 형성되고, β ST 조건하에서 α' 상이 존재하는 것으로 보아 Nb 함량이 β 상을 형성하는데 영향을 미치는 것으로 판단되어진다. 이에 따라, Ti-Nb-Zr합금에서 α'/α'' 결정입계는 Nb함량이 13~16 wt% 사이인 것으로 추측할 수 있다. 더욱이, $\alpha+\beta$ ST 상에서 서서히 냉각하면, Nb 영역에서 과포화된 β 상이 대기온도에서 β 상의 안정화에 기여한 것으로 사료된다. 이는 XRD분석결과에서 보듯이 β 용체화 처리한 Fig. 17과 비교해 볼 때, 수냉과 공냉 시편들은 주로 α 와 β 상으로 구성된 것을 알 수 있다.

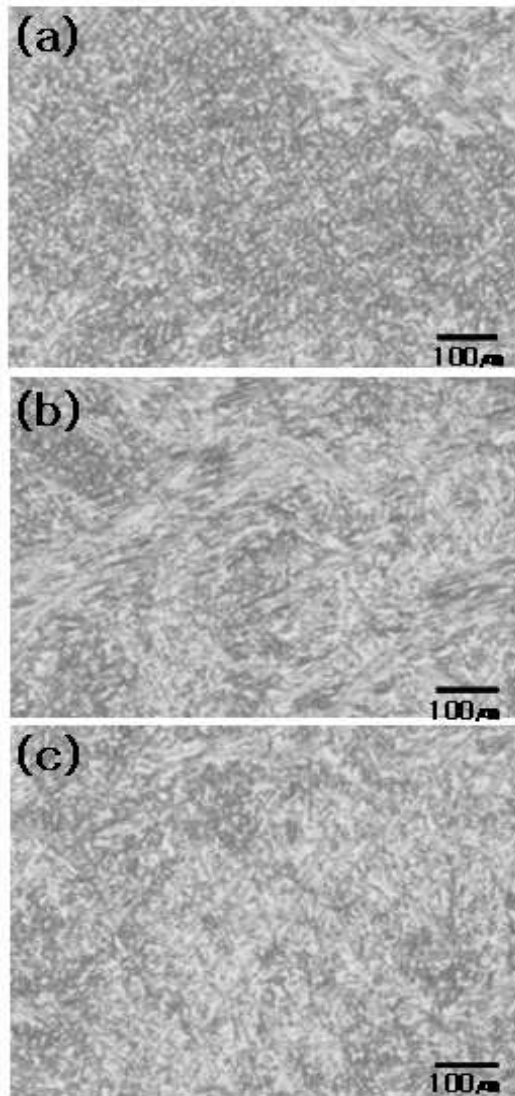


Fig. 18. Microstructures of the heat treatment conditions for Ti-13Nb-13Zr alloy.

(a) WQ after solution treatment at 680 °C for 2 hr

(b) AC after solution treatment at 680 °C for 2 hr

(c) FC after solution treatment at 680 °C for 2 hr

제 4절 β 영역에서 용체화처리 후 시효처리

시효처리는 용체화 처리 및 급냉한 시편들에 대해 550 °C, 600 °C 그리고 650 °C의 온도로 각각 실시하였다. 또한, 680 °C/2 h/WQ 하고, 공냉, 노냉 처리할 시편의 경우는 550 °C에서 단지 시효하고 공냉 하였다. 모든 시편들은 시효온도에서 공냉 시켰다. Fig. 19에서는 β ST/W.Q 시편의 시효현상에 따른 미세조직의 변화를 관찰하여 나타내었다. 시효온도 550 °C, 600 °C 그리고 650°C로 증가함에 따라 미세조직은 점차 다른 양상의 뾰족한 판상 마텐사이트 조직이 나타났다.

시효 550 °C에서는 Fig. 19(a)에서 보여주듯이 α' 판상의 뾰족한 현상이 감소되고, 구형의 마텐사이트 조직으로 변하기 시작하였다. 600 °C 시효에서는 미세한 구형의 α 상이 Fig. 19(b)에서 보여주듯이 점차 성장되어, 650 °C에서는 결정입계가 형성되고, 미세한 결정립이 성장되는 것을 볼 수 있다. 이에 따라 시효온도의 증가에 따라 판상의 마텐사이트 조직은 점차 사라지고 미세한 α 상으로 성장되는 것으로 추측된다. 일반적으로, 마텐사이트 조직의 α' 상은 시효시 $\alpha+\beta$ 상으로($\alpha' \rightarrow \alpha+\beta$)상으로 변태하는 것으로 알려져 있다⁴⁰⁾. 또한, 공냉 시편의 시효한 미세조직은 수냉 시편의 미세조직과 유사한 미세 구상의 특징을 보였으며, 노냉 시편의 시효한 경우는 α 상 판상의 조직이 다소 거칠게 관찰되었다. 이에 따라 용체화 처리 후 수냉 및 공냉 시편의 시효한 경우는 미세한 구상의 α 상 마텐사이트 조직을 갖추고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 시효처리에 의해 변화된 미세구조적인 특징이 부식특성에 영향을 미칠 것으로 사료된다.

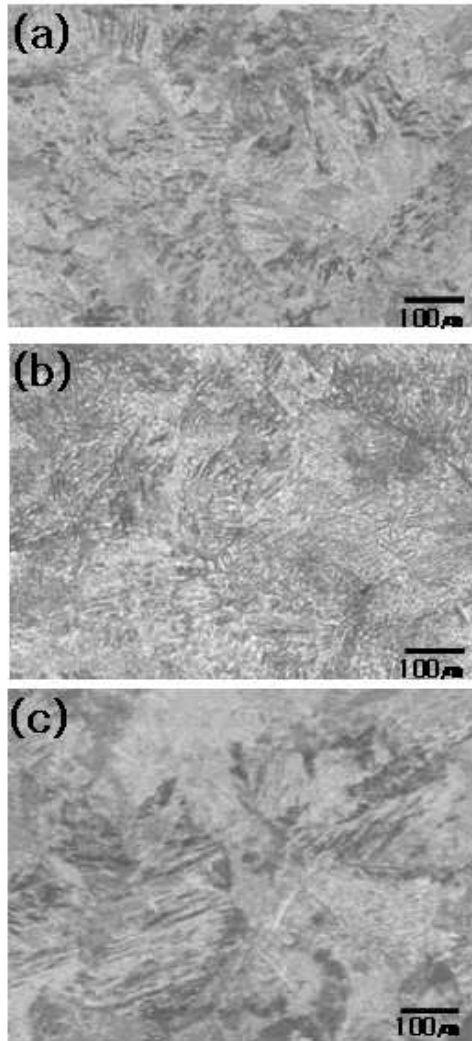


Fig. 19. Microstructures of the aged at (a) 550 °C (b) 600 °C and (c) 650 °C specimens after solution treated at 780 °C (β region).

제 5절 $\alpha+\beta$ 영역에서 용체화처리 후 시효처리

Fig. 20에서는 $\alpha+\beta$ ST 시편들에 대해 시효 처리한 미세조직의 변화를 관찰하여 나타내었다. 550 °C에서 시효 처리한 조직에서는 초기 α 상의 형태나 크기에 거의 변화가 없는 것으로 관찰되어지나, 미세한 침상의 조직이 β 상에서 발생되기 시작함을 알 수 있다. α 와 β 상의 유무는 Fig. 21의 XRD 패턴 분석의 결과에 의해, α 와 β 상의 피크들이 혼재된 상태로 존재하는 것을 확인 할 수 있었다. 또한, 시효온도가 증가함에 따라 입자의 조대화로 인해 결정립의 크기가 증대하나, 결정입계 수는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 $\alpha+\beta$ ST/WQ와 $\alpha+\beta$ ST/AC 조건하에서 나타나는 α'' 상이 시효 처리 하는 동안 결정상이 사라지는 것으로 추정할 수 있으며, 또한, 시효온도는 결정립의 성장 및 미세화에 있어서 결정상의 생성에 중요한 사안이 될 수 있다. Fig. 21(b)의 XRD 결과에서처럼 이러한 α'' 상이 Ms 이하의 온도에서 $\alpha+\beta$ 상($M_s > \text{room temperature}$), 또는 β 상($M_s = \text{room temperature}$)으로 변태가 일어날 수 있기 때문이다. 또한, 결정입계에 β 석출물이 발생하지 않은 경우에는 α 상이 α'' 상으로 변태가 어렵다는 보고가 있다. 이와 반대로 β 상 입자의 석출을 통해서 보다 오히려, α 침상(needle)의 석출물을 통해서 α'' 상의 변태를 관찰 할 수 있었다고 보고 하였다⁴¹⁾. 어떤 β 상의 석출물 없이 시효 열처리에 의해 α' 상이 α'' 상으로 변태하는 것으로 보고하였다⁴²⁾. 이에 따라 $\alpha+\beta$ ST → 공냉한 시편이나, $\alpha+\beta$ ST → 노냉한 시편을 시효 열처리하는 경우 $\alpha+\beta$ ST → 수냉한 상태에서 시효 열처리한 미세조직의 특징과 거의 유사하게 관찰 되었다. XRD분석 결과에 의해서도 Fig. 21에서 보여주듯이 공냉 및 노냉 시편에서는 α , β 상의 피크들이 존재하는 것으로 확인되었다.

한편, 시효처리한 시편의 표면을 연마한 후 결정입계 부위에서 마이크로 비커스 경도기로 하중 200g, 하중 시간 20초로 7회씩 측정한 결과치의 평균값으로 나타내었다. Ti-13Nb-13Zr 합금에서 용체화 처리 및 시효에 따라 Table 4에서 보여주듯이 비커스 경도 값은 다소 차이가 있게 나타났다. β 영역에서 780 °C/2 h/WQ 처리한 경우는 391 Hv, $\alpha+\beta$ 상 영역에서 680 °C/2 h/WQ 한 경도 값이 346 Hv으로 조금

낮게 나타났으며, 또한 시효온도가 높을수록 경도 값은 다소 낮게 나타나는 경향을 보였다. 그러나 이러한 용체화 처리 후 550 °C/5 h/AC 으로 시효처리시 384 Hv 및 398 Hv로 보다 높은 숫자를 보였다. 이 단계에서 경도가 증가하는 것으로 보아 α 및 β 상 결정입내에 시효처리에 의해 석출물을 형성하기 때문에 기지가 강화되어 경도가 증가한 것으로 사료된다.

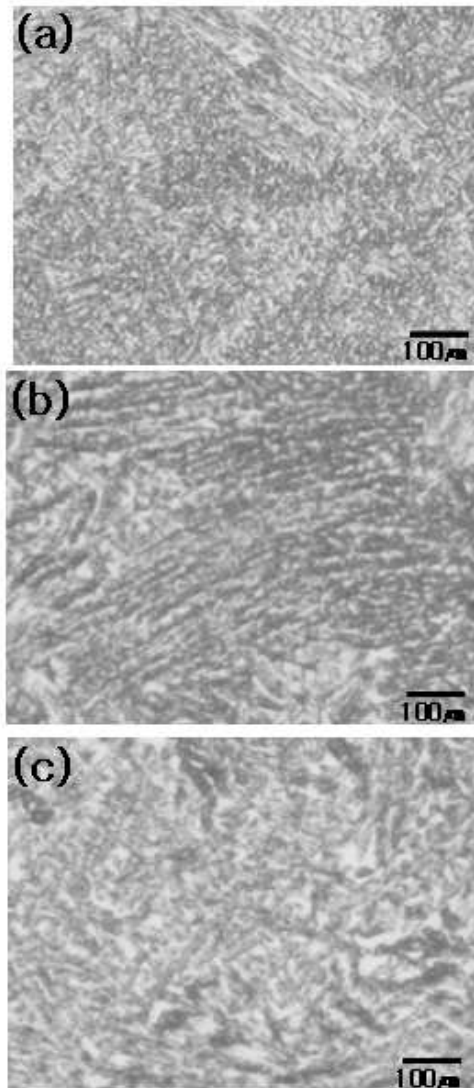


Fig. 20. Microstructures of the aged at (a) 550 °C (b) 600 °C and (c) 650 °C specimens after solution treated at 680 °C ($\alpha+\beta$ region).

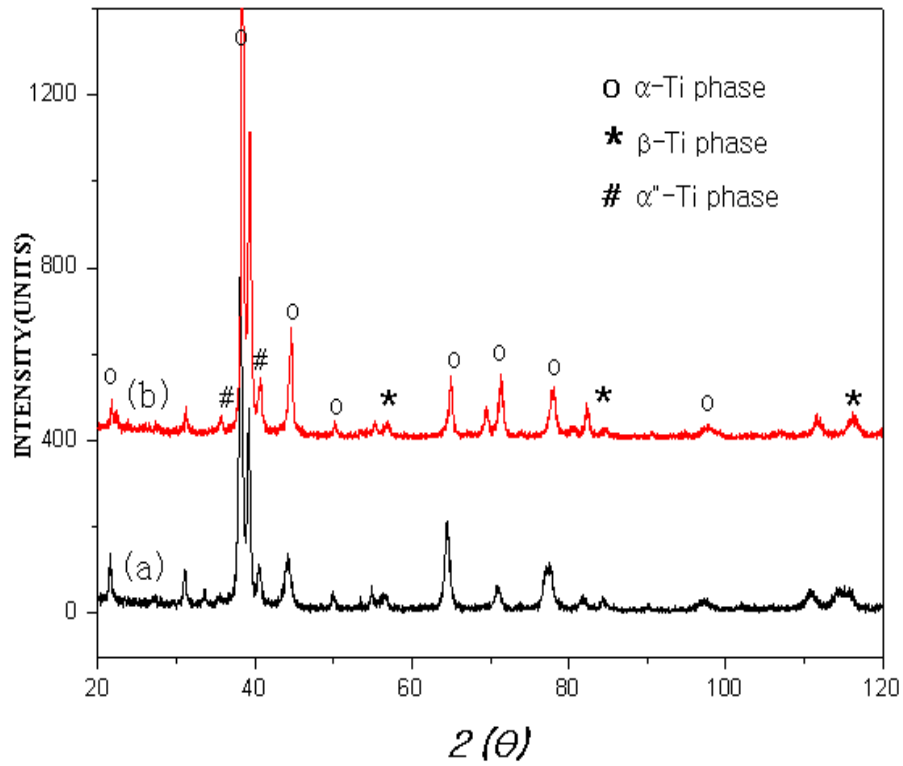


Fig. 21. XRD patterns of the heat treatment conditions for Ti-13Nb-13Zr alloy.

(a) AC after solution treatment at 680 °C for 2 hr,

(b) WQ after solution treatment at 680 °C for 2 hr

Table 4. Variation of hardness with S/T and A/T

<i>Heat treatment conditions</i>		<i>Hardness 500 g/Hv</i>
<i>S/T</i>	<i>A/T</i>	
<i>780 °C/2 h/WQ</i>		<i>391</i>
<i>780 °C/2 h/FC</i>		<i>388</i>
<i>780 °C/2 h/AC</i>		<i>350</i>
<i>780 °C/2 h/WQ</i>	<i>550 °C/5 h/AC</i>	<i>384</i>
	<i>600 °C/5 h/AC</i>	<i>375</i>
	<i>650 °C/5 h/AC</i>	<i>367</i>
<i>680 °C/2 h/WQ</i>		<i>346</i>
<i>680 °C/2 h/FC</i>		<i>365</i>
<i>680 °C/2 h/AC</i>		<i>351</i>
<i>680 °C/2 h/WQ</i>	<i>550 °C/5 h/AC</i>	<i>398</i>
	<i>600 °C/5 h/AC</i>	<i>375</i>
	<i>650 °C/5 h/AC</i>	<i>371</i>

제 6절 TEM을 이용한 미세조직 관찰

순수 Ti금속에 Nb, Zr 첨가와 열처리 조건에 대한 석출물과 미세구조 영향을 분석하기 위하여, TEM을 이용한 미세조직 및 상변화 특성분석을 실시하였다. 그 결과, Fig. 22와 같이 시효온도의 차이에 따라 상의 차이가 관찰되었는데, 용체화 처리 후 급냉에 의해 형성된 마텐사이트 조직의 쌍정(twin)이나 판상 결정입계에서 아주 미세한 석출물이 존재하였다. 시료에 대해서는 Fig. 22(a), (b), (c)의 편석부분과 기지조직을 나타낸 명시야상(bright field image)으로 관찰하였다. 여러 방향으로 복잡하게 얽힌 듯 한 편석부분과 규칙적인 기다란 막대 형태의 기지조직 등이 시효온도의 증가에 따라 다른 양상을 보이며 나타났다. 이는 Ti에 Nb, Zr첨가 합금에서 공석(eutectoid)온도 이하에서 안정상인 β_{Nb} 은 급냉 후에 시효 열처리를 수행하면 유지시간의 경과에 따라 형성된다는 것을 의미한다. 또한, β 상의 형성은 초기에는 β_{Zr} 상이 형성되고 점차 시효시간이 증가되면 β_{Nb} 상으로 변화되는데 이는 기지 내에 과포화된 Nb이 β_{Zr} 상으로 확산되어 β_{Nb} 상으로 형성되는 과정으로 생각 할 수 있다. 즉, 용체화 처리 후 급냉에 의해 Ti 기지 내에 고용된 Nb, Zr 원소는 550 °C, 600 °C 그리고 650 °C에서 각각 5 시간 유지함에 따라 결정경계를 따라 원소들이 확산되고, 냉각함에 따라 석출물이 결정입계 사이에서 미미하게 생성되어지는 것으로 판단된다. Fig. 23은 시효온도 650 °C에서 48 시간동안 유지 후 서냉한 경우인데, 결정경계의 크기는 성장하였으나 결정입계 사이에 석출물이 생성된 것으로 확인되었다. 따라서 이러한 시효처리의 조건에 의해 상변화의 영향으로 β_{Zr} 상 또는 β_{Nb} 상으로 공존하며, 석출물의 크기와 형태가 변화하는 것으로 생각되어진다⁴³⁾. 이와 같은 경향에서 보여 지듯이 Ti에 13Nb, 13Zr을 첨가한 합금의 부식거동은 기지 내의 석출물의 형태 및 크기에 의해 크게 좌우되고 시효처리 후 냉각에 따라 변화는 β_{Zr} 상 또는 β_{Nb} 상의 종류에 영향이 있는 것으로 관찰되었다. 따라서 이러한 합금에서의 부식특성은 미세조직변화와 밀접한 관계가 있다. 특히, 습식환경에서 부식거동은 석출물 특성에 크게 영향을 받고 있으므로 석출물이 부식특성에 미치는 영향에 관해서는 많은 연구대상이 되고 있다⁴⁴⁾.

일반적으로, Zr합금에서는 내식성과 석출물 크기와는 밀접한 관계가 있는데, 대기 분위기에서는 석출물의 크기가 너무 작으면 균일 부식에 대한 내식성이 감소하고 어느 크기(150 nm)이상이 되어야 내식성이 증가한다고 알려져 있다⁴⁵⁾. 여기서는 석출물의 형태 및 크기에 상관없이 모든 석출물들은 Fig. 24에 나타낸 것처럼 Zr, Nb의 원소의 피크에 의존하여 β_{Zr} 상 또는 β_{Nb} 상임을 확인 하였다. 또한, 석출물의 생성 및 성장은 산화막의 구조를 변화시켜 외부로부터 산소이온의 확산을 용이하게 하거나 크랙 등을 발생시켜 부식저항성을 저하시키는 것으로 생각되어진다.

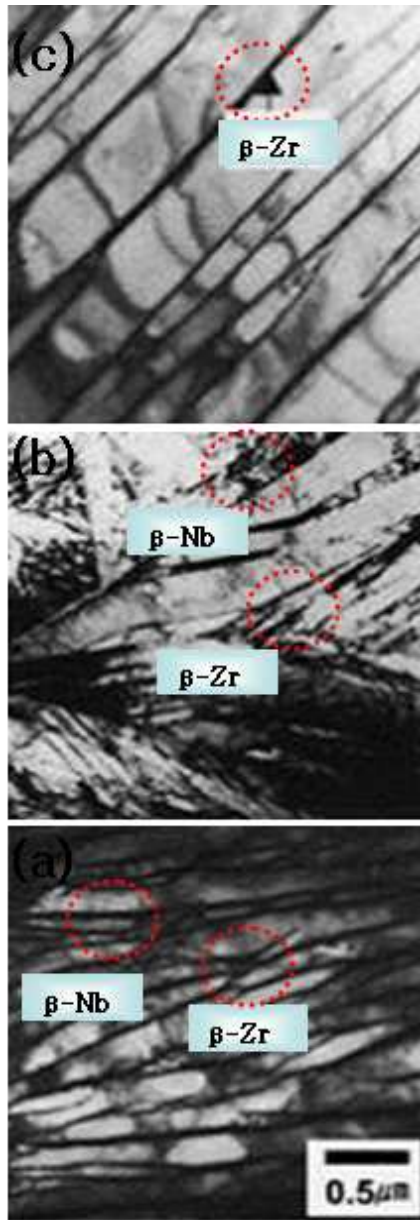


Fig. 22. Precipitation behavior of second phase particles in Ti-13Nb-13Zr alloys with aging time at (a) 550 °C, (b) 600 °C, (c) 650 °C specimens.

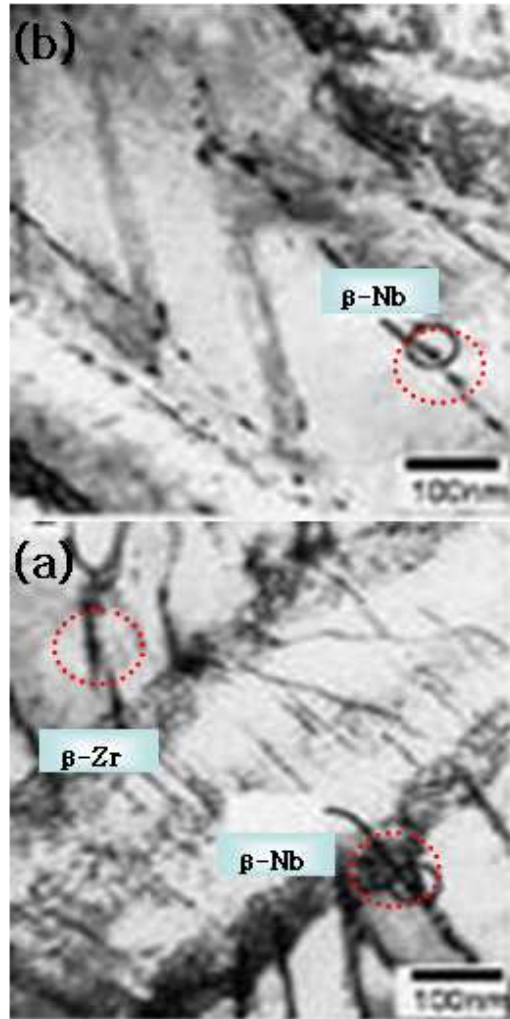


Fig. 23. Precipitation behavior of second phase particles in Ti-13Nb-13Zr alloys with aging time at 650 °C for 48 hours.

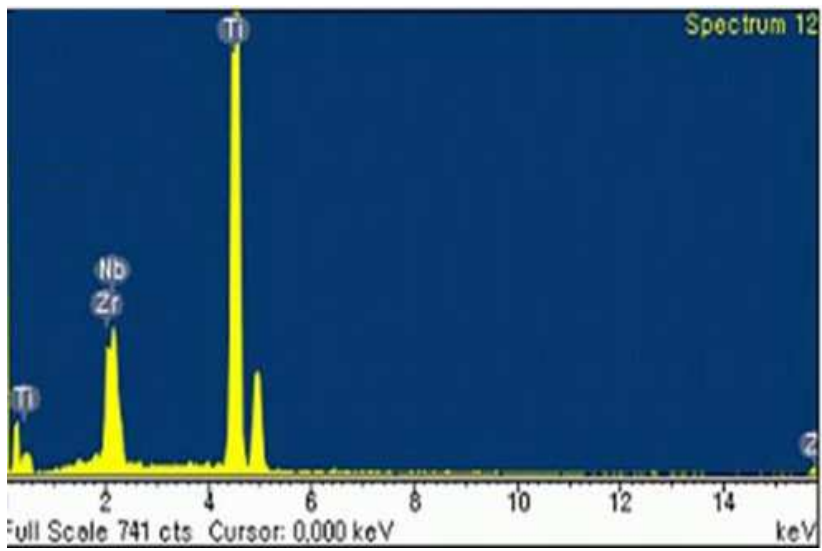


Fig. 24. EDS peaks showing for the Ti-13Nb-13Zr alloy.

제 7절 부식특성에 미치는 산화막 결정구조의 영향.

생체용 Ti 합금에서 산화막의 결정구조와 미세구조는 부식과 매우 밀접한 관계를 가지고 있기 때문에 많은 연구자들이 XRD을 이용하여 연구하였다⁴⁶⁾. 일반적으로 Ti 합금 또는 Zr 합금에서 산화과정 동안에 생성되는 산화막은 계면 부위에는 높은 압축 응력이 걸리고 외부로 갈수록 압축응력은 점차 인장응력으로 바뀐다. 즉, 계면에서 초기에 생성되는 산화막에는 Fig. 25(a), (b)의 XRD 분석의 결과에서 보여주듯이 정방정-ZrO₂와 TiO₂가 생성되는데 이는 산화막의 보호적인 성질을 갖게 하기 때문에 우수한 부식 저항성을 가지고 있는 것으로 알려져 있으나, 부식이 진행됨에 따라 정방정-ZrO₂가 비보호적인 단사정-ZrO₂로 상 변화가 일어나면서 부식 가속의 원인이 되는 것으로도 알려져 있다⁴⁷⁾. 이에 따라 산화막의 결정구조는 단사정(monoclinic) 또는 정방정(tetragonal) 결정구조이며, 산화막과 기지금속의 계면에서 정방구조 산화막의 형성이 촉진될수록 부식저항성이 향상되는 것으로 보고되고 있다⁴⁸⁾. 또한, 산화막의 미세조직은 등축정 또는 주상정 조직으로 형성되며, 이때, 주상정 조직 및 결정입계에 산화막이 형성될 때 내식성에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 이는 부식과정에서 산소이온의 확산은 주로 산화막의 결정입계를 통하여 진행되며, 따라서 등축조직보다는 상대적으로 산소이온의 확산경로가 적은 주상정 조직에서 산소이온의 확산속도가 느리기 때문인 것으로 해석된다.

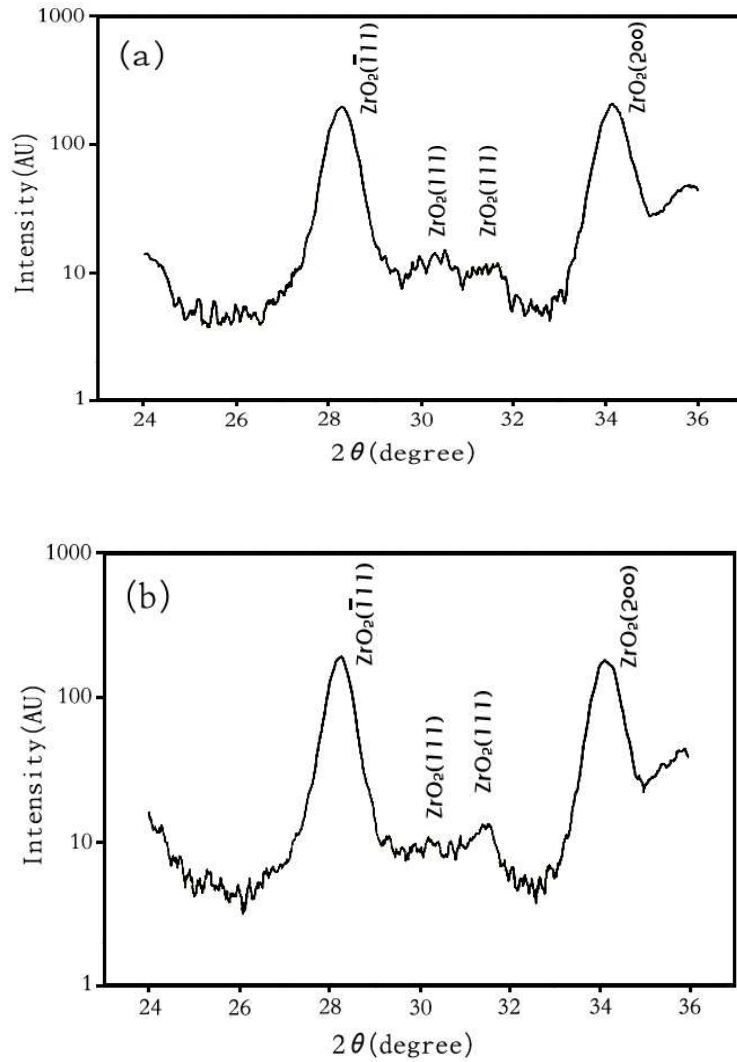


Fig. 25. XRD patterns of Ti-13Nb-13Zr alloys with aging time at (a) 600 °C, (b) 650 °C

제 8절 시효처리에 따른 부식특성

비교군 시험편 Ti-6Al-4V 합금과 Ti-13Nb-13Zr(β 상), Ti-13Nb-13Zr($\alpha + \beta$ 상 영역)에서 시효처리 조건에 따른 부식전위(E_{corr}) 및 부식 전류밀도(I_{corr})는 Table 5, 6, 7에 나타내었다. 각각의 시험편에 대한 부식특성의 변화가 용체화처리, 시효온도의 차이에 의해 다소 변화가 있음을 알 수 있었다. 용체화 처리 후 550 °C/5 h/AC 처리한 시험편에서 각각 부식특성이 양호한 것으로 나타났다. Ti-13Nb-13Zr합금(β 상, $\alpha + \beta$ 상 영역)의 시험편에서는 550 °C/5 h/AC한 시효처리의 경우 부식전위와 전류밀도가 각각 -540 mV, $2.62 \times 10^{-6} \mu A/cm^2$, -410 mV, $2.31 \times 10^{-6} \mu A/cm^2$ 값을 보임에 따라 Ti-13Nb-13Zr 합금의 용체화 처리 및 시효 조건의 변수에 따라 부식특성에 영향을 미치는 것으로 판단 되어진다. 이러한 부식특성의 변화는 용체화 및 시효처리 후 등축정 조직이 시효온도와 냉각방법에 의해 α' 상이 α'' 상으로 변태, $\alpha + \beta$ ST \rightarrow 공냉 한 시험편이나, $\alpha + \beta$ ST \rightarrow 노냉한 시험편을 시효 열처리하는 경우 나타나는 미세조직의 변화에 기인하는 것으로 사료된다. 한편, Fig. 26, 27 그리고 28의 양극 분극곡선에서 보여주듯이 전체적으로 Ti-6Al-4V의 경우와 유사하게 나타나고, Ti-6Al-4V 및 Ti-13Nb-13Zr 합금의 용체화 및 시효처리의 변수에 의해서도 안정된 부동태 피막의 형성과 결정입계에서의 주상정, 수지상정의 결정입계의 미세화에 의해 전위가 증가함에 따라 낮은 전류밀도를 보여 내식성이 우수하게 나타남을 알 수 있었다.

Table 5. Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr}) of non treated and Ti-6Al-4V alloys after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$

Ti-6Al-4V	S/T	Annealing	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
	780 $^\circ\text{C}$, 2hr /W.Q	550 $^\circ\text{C}$, 5hr/A.C	- 410	1.20×10^{-6}
		600 $^\circ\text{C}$, 5hr/A.C	- 600	1.88×10^{-6}
		650 $^\circ\text{C}$, 5hr/A.C	- 530	4.61×10^{-6}

Table 6. Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr}) of non treated and Ti-13Nb-13Zr(β phase region) alloys after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$

Ti-13Nb-13Zr β phase region	S/T	Annealing	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
	780 $^\circ\text{C}$, 2hr /W.Q	550 $^\circ\text{C}$, 5hr/A.C	- 540	2.62×10^{-6}
		600 $^\circ\text{C}$, 5hr/A.C	- 350	4.51×10^{-6}
		650 $^\circ\text{C}$, 5hr/A.C	- 730	5.31×10^{-6}

Table 7. Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr}) of non treated and Ti-13Nb-13Zr($\alpha + \beta$ phase region) alloys after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$

Ti-13Nb-13Zr $\alpha + \beta$ phase region	S/T	Annealing	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
	680 $^\circ\text{C}$, 2hr /W.Q	550 $^\circ\text{C}$, 5hr/A.C	- 410	2.31×10^{-6}
		600 $^\circ\text{C}$, 5hr/A.C	- 530	8.95×10^{-6}
		650 $^\circ\text{C}$, 5hr/A.C	- 640	3.56×10^{-6}

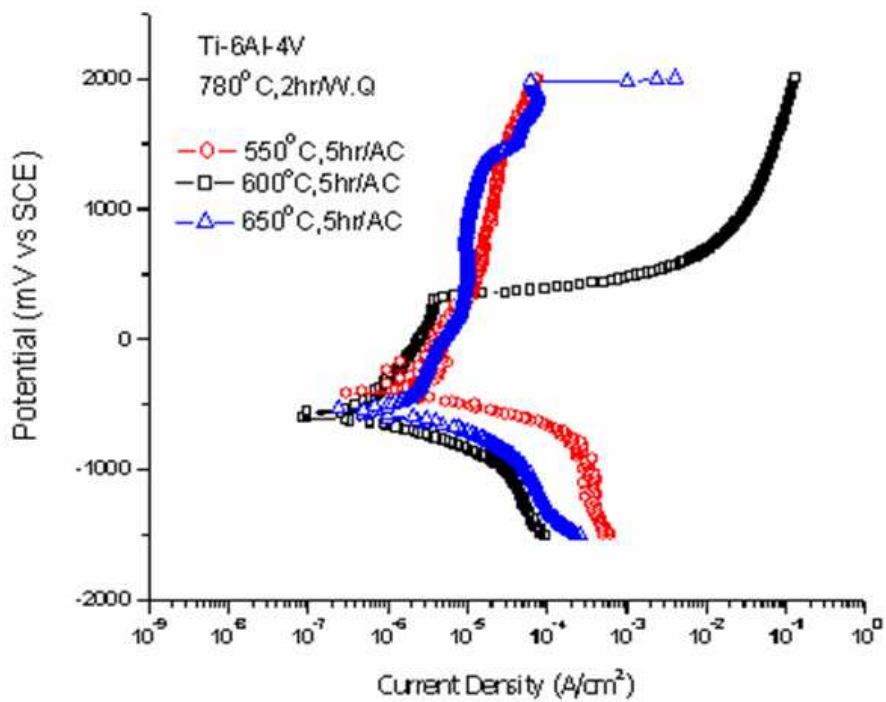


Fig. 26. Corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (I_{corr}) of non treated and Ti-6Al-4V alloy after electrochemical test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.

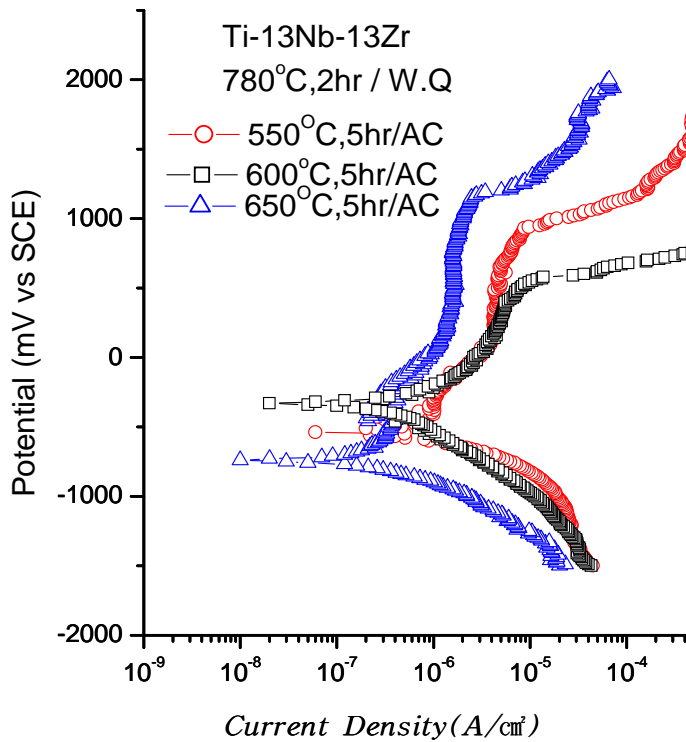


Fig. 27. Corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (I_{corr}) of non treated and Ti-13Nb-13Zr (β region) alloy after electrochemical test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.

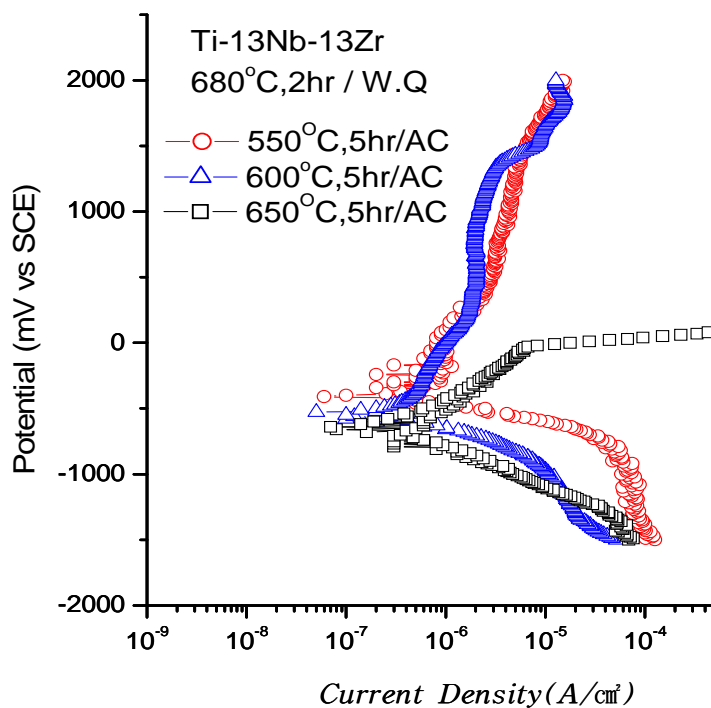


Fig. 28. Corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (I_{corr}) of non treated and Ti-13Nb-13Zr($\alpha+\beta$ region) alloy after electrochemical test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.

제 5 장 결 론

생체용 Ti를 기초로 한 Nb, Zr원소를 첨가하여 3 원계 Ti-13Nb-13Zr 합금으로 설계하여, α 상 및 $\alpha+\beta$ 상 구역에서 고용화 및 시효처리 변화에 따른 미세조직의 변화와 내식성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다. β 상 영역 780 °C에서 2 hr 용체화 처리와 수냉, $\alpha+\beta$ 상 영역 680 °C에서 2 hr 용체화처리와 수냉처리 후 시효온도 각각 550 °C, 600 °C 그리고 650 °C에서 시효처리한 시편의 미세조직관찰, 결정상 분석, 동전위 분극곡선 등을 분석함으로써 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. β 상 범위 780 °C에서 2 hr 용체화처리를 하고 수냉 처리한 시편에서는 α' 상 마텐사이트의 조직이 관찰된 반면, 공냉, 노냉처리한 시편에서는 등축형 조직 형태의 미세조직이 관찰되었다. 또한, α 상이 생성되면서 결정입계 주변에서 β 상이 생성되어 성장하는 것으로 나타났다.
2. $\alpha+\beta$ 상의 영역 680 °C에서 2hr 용체화 처리한 시편의 미세조직의 변화는 초기에는 등축수지상정의 조직으로 생성되고 시효처리 후 냉각시 수지상정의 형태로 발전하여 결정립의 미세화로 인해 규칙성 또는 결정성을 갖추며 성장하였다.
3. 시효온도가 550 °C, 600 °C 그리고 650 °C로 증가함에 따라 미세조직은 점차 판상의 마텐사이트 조직이 나타났으며, 시효 온도 550 °C에서는 구형의 마텐사이트 조직으로 변하기 시작하여, 600 °C 시효에서는 미세한 구형의 α 상이 점차 성장되어, 650 °C에서는 결정입계가 형성되고, 미세한 결정립이 성장되는 것을 볼 수 있었다.
4. 시효온도의 증가와 냉각방법을 달리함에 따라서 입자의 조대화로 인해 결정립의 크기는 증대되나, 결정입계의 수가 감소하는 경향을 보였고, 결정입계에는 원자들이 배열되어 있는 방향이 다르게 나타나며, 결정입계의 가까운 곳에서 새로운 결정

립이 생성되는 양상을 보였다.

5. 수냉처리한 시편에서는 α' 상의 피크가 존재하고, 공냉 및 노냉 처리한 시편에서는 β 상의 피크가 다소 약하게 나타나는 경향을 보이며 α , β 상이 혼재된 것으로 확인되었다.

6. Ti-13Nb-13Zr 합금(β 상, $\alpha+\beta$ 상 영역)의 시편에서는 550 °C/5 h/AC 한 시효처리의 경우 부식전위와 전류밀도가 각각 -540 mV, $2.62 \times 10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$, -410 mV, $2.31 \times 10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 값을 보임에 따라 Ti-13Nb-13Zr 합금의 용체화 처리 및 시효 조건의 변수에 따라 부식특성에 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

- 참고 문헌 -

1. R. W. Schutz, Journal of Metals, July, 24 (1994).
2. J. Paul, Bania, Journal, July, 16 (1994).
3. J. Ryhanen, E. Serlo W et al, J Biom Mat Res 35, 451-457 (1997).
4. N. K. Saker, W. Redmond, B. M. Goldberg, J Dent Res 53-98 (1979).
5. S. A. Shabalovskysya, Biomed Mater Engng 6, 267-289 (1996).
6. F. Villermaux, I. Nakatsugawa, M. Tabrizian, Mater Res Soc Symposium 477-482, (1997).
7. D. J. Wever, A. F. Veldhuizen, M. M. Sanders, Biomaterials, 18, 115-120 (1997).
8. S. A. Shabalovskysya, Biomed Mater Engng, 6, 267-289 (1996).
9. P. O. Ganrot, Environ. Health Perspect, 65, 363-441 (1986).
10. S. Ghosh, A. Sharma, G. Talukder, Biol Trace Elem Res 35, 247-271 (1992).
11. M. Shmlitsch, F. Staub, Biomedizinische Technik, 30, 334 (1985).
12. F. William, Smith, McGRAWHILL, 437 (1993).
13. W. F Smith : Structrue and Properties of Engineering Alloys, 2nd eds.
14. M. F. Semlitsch, H. Weber, R. M. Streicher, Biomaterials 13, 781-8 (1992).
15. M. A. Khan, R. L. Williams, D. F. Williams, Biomaterials 17, 2117 (1996).
16. H. Schmidt, C. Konetschny, Mater Sci Tech. 14, 592 (1998).
17. M. Peter, C. Leyens, J. Kumpfert. Titan and Titanlegierungen, DGM (1996). ISBN 3-88355-224-0
18. I. Weiss, F. H. Froes, D. Eylon . Met. Trans. A, 17A 1935 (1986).
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).
21. 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).
 23. T. L Yau, T. T. Webster, Metal Handbook, 9th eds, *Corrosion*, Vol.13, 707(1987).
 24. Isobe, Y. Matsuo and Y. Mae, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, 437 (1994).
 25. Y. Okazaki, Ito Y, Ito A. J Japan Inst Metals, 108-115 (1995).
 26. Y. Okazaki, Ito Y, Ito A. J Japan Inst Metals, 348-346 (1993).
 27. Y. Okazaki, Ito Y, Ito A. J Japan Inst Metals, 1061-1069 (1995).
 28. H. Kawahara, Int Dent J 350-375 (1983).
 29. E. Kobayashi, S. Matsumoto, H. Doi, J Biomed Mater Res 943-950 (1995).
 30. Toth, et al., Transition Betal Carbided and Nitrides : Margrave, J. L. ED.;Refractory Materials, vol. 7, Academic Press, New york, 1971
 31. J. B. Foreword. Corrosion. ed. by Shreir. L., et al., 2th, 1987, pp.16-21
 32. J. R Scully. Electrochemical methods of corrosion testing. Metals handbook, ed. by Baker. H., et al., 9th eds., Corrosion, vol.13, 1987, pp.212~228
 33. Ho Wf, Ju CP, Chern Lin JH(1999). Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. Biomaterials 20:2115-22
 35. J. P. Hirth and F. H. Froes, Metall. Trans. A, 8A, 1165 (1977).
 36. G. R. Yoder, C. A. Cooley and T. W. Crooker, Trans. A, 8A, 1737 (1977).
 37. D. Rogers, D. W. Howie, S. E. Graves, J Bone Jt Surg, 311-5 (1997).
 38. M. Semlitsch, F. Staub, H. Webber, Biomed Techn, 334-9 (1985).
 39. M. Khan, R. Williams, D. Williams, Biomaterials 631-7 (1999).
 40. M. Semlitsch, H. Weber, R. Streicher, 781 (1992).

41. A. K. Singh, C. Ramachandra, M. Tavafoghi, J. Mater. Sci. Lett. 129, 697-699 (1993).
42. M. Yong, E. Levine, H. Tavafoghi, Metall. Trans. 5,1891-1898 (1974).
43. J. L. Murray, Phase Diagram of Binary Ti alloys, ASM International, Metals Park, OH, 1987.
44. E. W. Collings, ASM, Metals Park, OH, 1984.
45. D. Eylon. S. Fujishiro, P. J. Postns, Titanium Technology, 87 (1985).
46. C. C. Chen and J. E. Coyne, Metall, Trans. A, 8A, 1165 (1877).
47. A. K. Jonsson, G. A. Niklasson, M. Veszelei, Thin Solid Films, 242-7 (2002).
48. R. Boyer, G. Welsch and E. W. Collings, Materials Properties Handbook, Titanium Alloys, ASM (1994).

저작물 이용 허락서

학 과	치의공학과	학 번	20057600	과 정	박사
성 명	한글: 이 창 호 한문 : 李 昌 浩 영문 : Yi Chang Ho				
주 소	경남 김해시 외동 건영아파트 307동 1204호				
연락처	055-328-2821	E-MAIL			
논문제목	한글 : 시효처리에 따른 Ti-13Nb-13Zr합금의 미세구조 변화와 부식 특성				
	영어 : Microstructure and Corrosion Characteristics of Ti-13Nb-13Zr Alloy by Aging Treatment				
<p>본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.</p> <p style="text-align: center;">- 다 음 -</p> <ol style="list-style-type: none"> 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. <p style="text-align: center;">동의여부 : 동의(0) 반대()</p> <p style="text-align: center;">2007 년 6 월 일</p> <p style="text-align: center;">저작자: 이 창 호 (서명 또는 인)</p> <p style="text-align: center;">조선대학교 총장 귀하</p>					