2008 年 2 月

碩士學位論文

HA/Ti 복합층 코팅한 Ti-30Ta-(3~15)Nb 합금의 전기화학적 특성

朝鮮大學校大學院

光應用工學科

丁 勇 熏

HA/Ti 복합층 코팅한 Ti-30Ta-(3~15)Nb 합금의 전기화학적 특성

Electrochemical Properties of Ti-30Ta-(3~15)Nb Alloys coated by HA/Ti Compound Layer

2008年 2月 日

朝鮮大學校大學院

光應用工學科

丁 勇 熏

HA/Ti 복합층 코팅한 Ti-30Ta-(3~15)Nb 합금의 전기화학적 특성

指導教授 崔 漢 喆

이 論文을 工學碩士 學位 論文으로 提出함

2007 年 10月 日

朝鮮大學校大學院

光應用工學科

丁 勇 熏

丁勇熏의 碩士學位論文을 認准함

委員	員長	朝鮮大學校	敎	授	金	同	起	印
委	員	朝鮮大學校	敎	授	古同	永	茂	印
委	員	朝鮮大學校	敎	授	崔	漢	壯	印

2007年 12月 日

朝鮮大學校大學院

LIST OF FIGURES ii
ABSTRACTSiv
제1장서 론1
제 2 장 이론적 배경 3
제 1 절 타이타늄의 성질
제 2 절 타이타늄 합금의 종류
제 3 절 저탄성 계수 타이타늄 신합금 5
1.생체용 합금의 특성 6
2. 생체 역학적 응력차폐 효과 8
제 4 절 Magnetron sputtering system을 이용한 HA/Ti 복합 코팅
제 5 절 Hydroxyapatite(HA)의 물성과 구조 10
제 6 절 전기화학적 부식 11
1. 금속의 전기화학적 반응 11
2. A.C. 임피던스
제 3 장 실험 방법
제 1절 시료준비
제 2절 합금제조 및 열처리
제 3절 합금의 미세조직 관찰17
제 4절 Ti 및 HA 코팅18

제	5절 전기화학적 부식	21
	1. 동전위시험	21
	2. A.C. 임피던스 측정	22

제 4장 실험 결과 및 고찰	24
제 1 절 Ti 합금의 미세조직 관찰 및 상분석	24
제 2 절 Ti, HA 및 HA/Ti 코팅표면 및 층의 분석	27
1. Ti 코팅한 합금의 미세조직 및 상분석	27
2. HA 코팅한 합금의 미세조직 및 상분석	30
3. HA/Ti 복합 코팅한 합금의 미세조직 및 상분석	33
제 3 절 합금의 전기화학적 특성	37
1. 표면의 양극 분극특성	37
2. 표면의 A.C. 임피던스 측정	45
제 5장 결 론	51

-	참	고	문	헌	-		5	2
---	---	---	---	---	---	--	---	---

LIST OF TABLES

Table 1. Biological safety of metals 7
Table 2. The elastic modulus of bone and biological alloys 8
Table 3. The coatings condition of sputtering targets
Table 4. The condition of electrochemical corrosion test
Table 5. Polarization resistance $(R_{\rm p}),$ Corrosion potential $(E_{\rm corr}),$ corrosion current
density $(I_{\rm corr})$ and current density (I_{300mV}) of Ti-30Ta-xNb alloys after
electrochemical test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm1^\circ\mathrm{C}$

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Allotropic transformation of titanium
Fig. 2. Schematic phase diagram of Ti alloy α and $\beta\text{-stabilized phases}$
Fig. 3. Crystal structure of hydroxyapatite 1
Fig. 4. Corrosion reaction of metal in acid solution 13
Fig. 5. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a materia
exhibiting passive anodic behavior14
Fig. 6. Nyquist plots according to various reaction type 1
Fig. 7. Schematic diagram of Magnetron sputtering system 19
Fig. 8. Schematic diagram of corrosion apparatus 22
Fig. 9. FE-SEM showing the microstructure of Ti-30Ta-xNb alloys.
(a) Ti-30Ta-3Nb, (b) Ti-30Ta-7Nb, (c) Ti-30Ta-10Nb, (d Ti-30Ta-15Nb
Fig. 10. XRD patterns of Ti-30Ta-(3~15wt%)Nb alloys
Fig. 11. FE-SEM showing Ti coated surface of Ti-30Ta-xNb alloys.
(a) Ti-30Ta-3Nb, (b) Ti-30Ta-7Nb, (c) Ti-30Ta-10Nb, (d) Ti-30Ta-15Nb
Fig. 12. XRD patterns of Ti coated Ti-30Ta-(3~15wt%)Nb alloys 2
Fig. 13. FE-SEM showing HA coated surface of Ti-30Ta-xNb alloys.
(a) Ti-30Ta-3Nb, (b) Ti-30Ta-7Nb, (c) Ti-30Ta-10Nb, (d) Ti-30Ta-15Nb
Fig. 14. XRD patterns of HA coated Ti-30Ta-(3~15wt%)Nb alloys 32
Fig. 15. FE-SEM micrographs showing HA/Ti coated layer of Si wafer b
cross section method
Fig. 16. FE-SEM showing HA/Ti coated surface of Ti-30Ta-xNb alloys.
(a) Ti-30Ta-3Nb, (b) Ti-30Ta-7Nb, (c) Ti-30Ta-10Nb, (d) Ti-30Ta-15Nb
Fig. 17. XRD patterns of HA/Ti coated Ti-30Ta-(3~15WT%)Nb alloys

- Fig. 23. Equivalent circuit of specimen without coating layer 47
- Fig. 24. Equivalent circuit of specimen with coating layer 47

ABSTRACTS

Electrochemical Properties of Ti-30Ta-(3~15)Nb Alloys Coated by HA/Ti Compound Layer

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

Electrochemical properties of Ti-30Ta-(3-15)Nb alloys coated by HA/Ti compound layer have been studied by various electrochemical method. Ti-30Ta binary alloys contained 3, 7, 10, 15 wt% Nb contents were manufactured by the vacuum furnace system. and then specimen was homogenized for 24 hrs at 100 0°C. The samples were cut and polished for corrosion test and coating. and then it was coated with HA/Ti compound layer by magnetron sputter. The non coated and coated morphology of Ti alloy were analyzed by x-ray diffractometer(XRD) and filed emission scanning electron microscope(FE-SEM).

The corrosion behaviors were investigated using potentiodynamic test and A. C. impedance test (PARSTAT 2273, USA) in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.

The results were as follows;

1. From XRD analysis, homoginazed Ti-30Ta-(3~15wt%)Nb alloys showed the a $+\beta$ phase, and β phase peak was predominantly appeared in the case of increasingly Nb contents.

2. From the microstructure analysis, The microstructures of Ti alloy were transformed from needle-like structure to equiaxed structure as Nb content increased.

3. From the analysis of coating surface, HA/Ti composite surface uniformed coating layer with 750nm thickness.

4. The polarization resistance of HA/Ti composite coated Ti-alloys were higher than those of the non-coated and HA coated samples in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C. especially, corrosion resistance of Ti-Ta-Nb system increased as Nb content increased.

제1장서 론

Ti 합금은 생체 적합성이 뛰어나고 우수한 내식성, 피로특성 및 비강도를 가지고 있어 치과용 임플란트를 비롯하여 각종 생체재료로 널리 이용되어 왔다¹⁻⁵⁾. 현재 생체용 금속재료로 많이 쓰이는 재료로는 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금 등이 있지만, Cp-Ti는 기계적 성질이 부족하고 Ti-6Al-4V 합금은 Al(aluminium)이 알츠하이머 를 유발하고 V(vanadium)이 세포독성을 유발될 수 있다고 보고되었다⁶⁻⁸⁾. 또한 이 러한 합금은 뼈와의 탄성계수 차이에 의해 응력차폐현상(stress shielding)을 일으 킨다는 문제점이 있다⁹⁾. 이러한 이유로 골과의 탄성계수 차이를 줄일 수 있는 Mo, Ta, Nb 같은 β형 안정화 원소를 첨가한 β형 Ti 합금 개발에 연구가 집중되고 있다^{10, 11)}. 일반적으로 Ti 합금이 대기 중에 노출되면 TiO₂ 산화막을 형성하여 내식 성을 향상시키나, 표면에 생성된 TiO₂ 산화막은 두께가 얇고 파괴되는 경향이 있어 결국 생체재료로서의 기능을 상실하는 경우가 있다^{12, 13)}. 이러한 문제점을 개선하 기 위해 합금의 표면개질처리를 함으로써 이온의 용출을 억제하고 생체적합성을 개선하는 효과가 있다¹⁴.

HA(hydroxyapatite)는 뼈와 mineral 구조가 비슷하여 치과나 외과적 응용에 있어 골융합이 잘되어 금속표면에 증착하였을 때 우수한 효과를 발휘한다¹⁵⁾. 하지만 HA 를 금속표면에 증착하여 생체재료로 이용하였을 때 뼈와 HA 코팅막 사이의 접착 력은 우수하지만, 금속기질과 HA 사이에는 선팽창율과 탄성율의 차이로 접착력이 떨어져서, 시간이 지날수록 HA 코팅막이 벗겨지거나 HA를 뼈가 흡수하여 코팅의 효과를 발휘하지 못하는 경우가 있다¹⁶⁾. 일반적인 HA 코팅법은 플라즈마 용사법이 나 플라즈마의 고온에 노출되었다가 급격히 냉각된 비정질 구조를 가져 체내의 분 해속도가 늦고, 코팅층의 밀도가 낮은 단점이 있다. 플라즈마 용사법의 문제점을 개선하기 위해 DC 및 RF-magnetron sputter법이 최근에 있어 사용되고 있으며, 재료의 높은 내식성을 향상시키는데 중요한 역할을 한다고 보고되어왔다¹⁴⁾.

본 실험에서는 이런 단점을 보완하기 위해 HA/Ti 복합층을 코팅하는 방법^{17, 18)}으 로써, 기질과 뼈 사이에 생체적합성과 접착력을 동시에 높이는 효과를 나타내기 위 해 제조된 Ti-30Ta-(3~15wt%)Nb 합금에 magnetron sputter를 이용하여 Ti 합금 기질에 HA/Ti 복합 코팅층 형성한 후 전자현미경을 통해 표면과 박막층을 분석하 고 0.9%NaCl 용액에서 동전위 분극실험과 A.C. 임피던스 시험을 통해 복합층 코팅 된 합금의 전기화학적 특성을 조사하였다.

제 2 장 이론적 배경

제 1 절 타이타늄의 성질

타이타늄은 비중이 4.54g/cm³로서 알루미늄(2.71g/cm³)에 비해서는 1.6배 무접고, 철(7.87g/cm³)에 비해서는 60% 정도로 가벼우며, 일반적으로 경금속으로 분류되는 금속이다. 순 타이타늄의 융점은 1668℃로 철(1536℃)보다 높고, 열팽창계수, 열전 도도가 낮은 특징을 가지고 있다. 타이타늄에는 두 개의 동소체가 있다. 조밀육방 정(hcp)의 α상과 체심입방정(bcc)의 β상으로서의 상온에서 883℃까지는 α상이 안정 하고 883℃ 이상의 온도에서는 β상이 안정하다.

타이타늄은 주기율표상 제 4주기, ⅣB 그룹에 위치한 원자번호 22번의 천이금속 이며, 지각을 구성하고 있는 원소들 중 O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg에 이어 9번 째로 풍부한 원소이다. 순수 타이타늄의 구조는 학술적으로 Pearson Symbol (hP2), Space Group(P6/mmc), 변태온도(883℃), 격자상수 (a=0.295nm, c=0.468 nm, c/a=1.587)로 정의되어 있다¹⁹⁻²²⁾.

제 2 절 타이타늄 합금의 종류

순수 타이타늄은 다른 금속과 마찬가지로 변태온도 이상과 이하에서 원자의 배열 이 변하는 동소변태(allotropic transformation)가 발생한다. Fig. 1 에서와 같이 88 2℃ 이하에서 조밀육방정계(hcp) 구조를 가지는 α상으로 존재하지만, 882℃ 이상으 로 가열하면 체심입방정계(bcc) 구조를 가지는 β상으로 변태된다. 이러한 동소변태 에 의해 발생하는 α상과 β상의 물리적 성질과 기계적 성질은 각각 고유한 특성을 나타내기 때문에 α상과 β상의 형상과 분율은 타이타늄 합금의 기계적 성질을 결정 하는데 중요한 역할을 한다²⁰⁾.

타이타늄의 동소변태 온도는 첨가되는 합금원소, 즉, 조성에 의해 높아지거나 낮

아진다. 예를 들면, Fig. 2 에서와 같이 타이타늄에 Al을 첨가하면 변태온도가 상승 하여 a상 영역이 확장되는 반면에, 타이타늄에 Mo을 첨가하면 변태온도가 하강하 여 β상 영역이 확장된다. Al과 같이 a상 영역을 확장시키는 원소를 a 안정화 원소, Mo과 같이 β상을 확장시키는 원소를 β안정화 원소라고 한다. a안정화 원소에는 Al 외에 O, N, Ga, Ge 등이 있으며, β안정화 원소에는 Mo 외에 V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등의 원소가 있다²⁴⁾.



Fig. 1. Allotropic transformation of titanium.



Fig. 2. Schematic phase diagram of Ti alloy **a** and β -stabilized phases.

제 3 절 저탄성 계수 타이타늄 신합금²⁶⁻²⁸⁾

타이타늄의 우수성이 알려지기 전까지 STS 316L과 같은 스테인리스강과 코발트 합금이 유력한 인공관절로 시술되었지만, 내식성, 비강도, 생체친화성, 피로특성 등 이 우수한 타이타늄이 그 자리를 대신하게 되었다. 타이타늄이 생체용 재료로 사용 되었던 초기에는 순 타이타늄과 Ti-6Al-4V ELI가 생체용으로 사용되었지만, Al이 인간에게 치매를 유발할 수 있다는 가능성과 V의 세포독성이 알려짐에 따라 새로 운 신합금이 개발되어 왔다. 이러한 생체용 신합금의 1세대로 Ti-6Al-7Nb과 Ti-5Al-2.5Fe가 대표적인 합금이다.

금속원소의 독성제거를 목적으로 이루어진 1세대 합금과는 달리 생체역학 (biomechanics)적인 면에서 비롯된 연구가 2세대 합금개발이다. 1990년대 이후에 새롭게 보고되었던 문제점은 뼈와 인공관절의 탄성계수의 큰 차이에서 발생하는 응력차폐(stress shielding) 효과에서 비롯되었다. 응력차폐 효과는 골섬유의 밀도를 저하시켜 인공관절과 뼈의 결합을 느슨하게 만들어 결국 인공관절의 수명을 단축 시키는 결과를 초래하였다.

1.생체용 합금의 특성²⁹⁾

인간의 생체 조직이 이식되어 장시간 사용되어야 하는 치과용 임플란트나 인공관 절은 생체세포와 해로운 반응이 없어야 할 뿐만 아니라 피로 하중이 장시간 가해 지므로 피로 수명이 길어야 한다. 또한 인공관절의 경우 인공고관절두(femoral head)와 비구컵(acetabular cup) 사이의 내마모성이 우수해야 한다.

생체용 합금의 친화성은 초기 뼈 섬유세포와 금속과의 결합성과 더불어 생체 분 위기에서의 내식성과 용출된 금속이온 또는 금속산화물, 즉 부식생성물과 뼈 섬유 세포, 생체액, 혈액, 효소 등과의 반응성에 의해 결정된다. Ti, Nb, Zr은 생체분위기 내에서 내식성이 우수할 뿐만 아니라 부식생성물과 섬유세포, 생체액 등과 해로운 반응이 없어 생체 친화성이 우수한 금속 원소로 알려져 있다. Table 1²⁹⁾은 금속원 소의 세포독성을 조사한 것으로 Fe, Co, Bi, Ag, Sr, Mg, V, Cu, Zn, Cd, Hg가 세 포독성이 강한 원소임을 보여준다. 순금속 또는 합금이 골 조직에 이식되었을 경우 임플란트 주위에 형성되는 금속 이온 또는 금속 산화물과 골 섬유세포의 반응 형 태로부터 그 독성을 조사한 것으로 Ti, Ti alloys, Ta, Nb, Zr, Pt 등이 무해한 원 소 또는 합금임을 보여준다.

Type of reaction	Alloys
vital	Ti, Zr, Nb, Ta, Pt, Ti
capsule	Al, Fe, Mo, Ag, Au, STS, CoCr
toxic	Co, Ni, Cu, V

Table 1. Biological safety of metals.

생체용 합금으로 많이 사용되었던 316L 스테인리스강과 Co 합금, Ti-6Al-4V 합 금은 독성이 강한 합금원소를 함유하고 있으므로 1세대 생체용 합금 개발은 독성 이 강한 원소를 그렇지 않은 원소로 대체하려는 노력에서 비롯되었다. 1세대 생체 용 합금으로 개발된 합금은 Ti-6Al-7Nb, Ti-5Al-2.5Fe 이지만, 골 섬유조직의 분 해와 신경계에 이상을 유발할 수 있는 Al을 여전히 함유하고 있다. 합금의 조성에 서 비롯되는 생체 친화성과 더불어 임플란트의 수명과 직결되는 내마모성, 탄성계 수, 인장강도, 피로강도 등도 주요한 요소이다.

임플란트의 수명에 가장 큰 영향을 미치는 요인이 피로특성이다. 임플란트의 피로 특성은 생체 분위기에서 이루어지므로 부식피로 기구가 임플란트의 수명을 결정한 다. 또한 임프란트는 골 섬유세포의 성장을 촉진하기 위해 표면에 다공질의 코팅층 (beaded structure)을 형성하게 되는데 이 구조는 피로특성을 1/3로 저하시킨다. 따 라서 다공질층의 표면을 가진 임플란트의 피로는 단순히 그 재료 자체의 피로특성 에 좌우되는 것이 아니라 표면에 존재하는 노치민감도(notch sensitivity)에 의해서 도 결정되므로, 생체 외(in-vitro)시험 시 고려되어야 할 중요한 요소이다.

2. 생체 역학적 응력차폐 효과

생체 친화성, 내마모성, 피로특성 외에도 임플란트가 이식되어 장기간 사용될 때 발생되는 문제점으로 뼈의 밀도 저하가 임상적으로 보고되었다. 임플란트의 응력차 폐(stress shielding)는 10-40GPa의 낮은 탄성계수를 가지는 뼈와 100-230GPa의 높 은 탄성계수를 가지는 임플란트에 의해서 비롯된다. Table 2³⁰⁾는 초기에 사용된 임 플란트 재료와 1세대 생체용 합금과 뼈의 탄성계수를 보여준다. CoCrMo와 STS 316L은 200GPa 이상의 높은 탄성계수를 가지며 타이타늄과 타이타늄 합금은 100-110GPa의 탄성계수를 가진다.

material	Elastic modulus(GPa)	YS(MPa)	UTS(MPa)
Bone	10-40	-	90-140
Cp-Ti	105	692	785
Ti-6Al-4V	110	850-900	960-970
Ti-6Al-7Nb	105	921	1024
Ti-6Al-2.5Fe	110	914	1033
CoCrFe	200-300	275-1585	600-1795
STS 316L	200	170-750	465-950

Table 2. The elastic modulus of bone and biological alloys.

뼈와 임플란트의 탄성계수의 차이는 이식된 임플란트 주위에 재 형성된 뼈에서의 응력분포를 변화시킨다. 즉 높은 탄성계수를 가지는 임플란트가 뼈에 전달되어야 하는 응력을 감수한다. 살아있는 인간의 뼈가 감수해야 하는 인장, 압축, 굽힘 모멘 트가 장기적으로 작용하지 않으면 뼈의 두께, 무게가 감소하여 임플란트 주위에 골 다공증(osteoporosis)이 발생한다. 이러한 현상은 뼈와 임플란트의 결합을 약화시켜 결국 임플란트를 다시 시술해야 하는 문제점이 발생한다.

실제로 이러한 현상을 확인하기 위한 실험이 여러 연구자에 의해 in-vitro, in-vivo test와 FEM 방법에 의해서 진행되어 왔다. D.R. Sumner 등은 동일한 형 상의 인공고관절을 높은 탄성계수와 낮은 탄성계수를 가지는 재료로 제작하여 개 의 고관절에 시술하여 피층 골조직(cortical bone)의 밀도를 관찰하였다. 대퇴부에 서 가까운 부위에 존재하는 피층 골조직에서 낮은 탄성계수를 가진 임플란트의 경 우 피층 골조직의 밀도가 거의 변하지 않는 반면에 높은 탄성계수를 가지는 임플 란트의 경우 피층 골조직이 많이 회손되어 있음을 알 수 있었다. 또한 임플란트의 끝부분을 살펴보면, 높은 탄성계수를 가지는 임플란트의 경우 골수조직의 비대현상 도 발견되고 있다³⁰⁾.

U. Simon 등은 양의 뼈에 낮은 탄성계수를 가지는 임플란트가 균일한 응력분포를 나타내는 것으로 보고하고 있으며 이러한 효과는 훨씬 향상된 뼈와 임플란트의 결 합(osseointegration)을 가져올 것이라고 예측하였다. 임플란트의 응력차폐 효과는 임플란트의 형상에 의해서도 영향을 받는다고 보고되고 있으며, 임플란트의 직경과 길이가 중요한 요소로 알려져 있다. 그러나 임플란트 재료의 탄성계수를 낮추는 방 법이 여러 연구자에 의해 제안되고 있어 저 탄성계수 임플란트 재료의 개발이 필 수적임을 알 수 있다.

제 4 절 Magnetron sputtering system을 이용한 HA/Ti 복합 코팅

현재 가장 일반적인 HA 코팅방법은 플라즈마 용사인데, HA 분말을 10,000℃의 초고온과 마하 1 이상의 플라즈마에 분사하면, HA 분말이 순간적으로 용융되며 임 플란트 표면에 고속으로 날아가 적층, 코팅을 형성하는 방법이다. 하지만, 코팅층의 밀도가 낮고 모재와의 결합력이 좋지 않으며 수백 µm정도 되는 두꺼운 코팅 때문 에 임플란트 시술도중 파괴 및 탈락이 일어나거나, 인체내에 삽입한 후에도 균열이 발생할 가능성이 높다. 또한 플라즈마의 고온에 노출되었다가 급격히 냉각된 비정 질 구조를 갖기 때문에 체내에서의 분해속도가 훨씬 높은 단점이 있다³¹⁻³³⁾. 플라즈 마 용사법의 단점을 개선하기 위해 여러 가지 새로운 코팅 방법에 대한 연구가 활 발히 진행되고 있다. 스퍼터링, 이온플레이팅, PLD(Pulsed laser deposition) 등이 그것으로서, 밀도가 높고 두께가 얇으며, 소지와의 결합력이 높고 체내분해속도가 낮은 장점이 있다. 그 중 스퍼터링(Sputtering) 방법은 고체의 표면에 고 에너지의 입자를 충돌시키면 target 물질의 원자가 완전탄성 충돌에 의해 운동량을 교환하여 표면에서 밖으로 튀어나오게 된다. 이처럼 ion이 물질의 원자간 결합에너지 보다 큰 운동에너지로 충돌할 경우 이 ion 충격에 의해 물질의 격자간 원자가 다른 위치 로 밀리게 되며, 원자의 표면 탈출이 발생하게 되는 현상을 이용하여 표면에 코팅 하는 방법이다.

제 5 절 Hydroxyapatite(HA)의 물성과 구조³⁴⁾

HA는 인간의 뼈나 경조직의 미네랄 구성성분이 화학적으로 비슷하여 생체적합적 인 재료중의 하나이기 때문에 정형외과나 치과에 적용할 때 뼈 성장이나 골 융합 에 있어 우수한 성질을 가지고 있다. HA는 연조직과 골과의 상호작용을 보이고 생체적합성과 염증반응이 없는 것으로 조사되었다. HA는 생체적합성, 생 활성, 골 전도성 및 뼈와 직접적인 결합 등의 생체재료로서 우수한 성질을 가지고 있다.

HA의 화학식은 Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂로 뼈를 구성하는 성분과 가장 유사한 조성을 가 지고 있다. Fig. 3 과 같이 HA의 격자 상수는 a축은 0.95nm이고 c축은 0.68 nm로 육방정(hexagonal)형태를 하고 있다³⁴⁾. 단위격자는 10개의 Ca, 6개의 PO₄, 그리고 2 개의 OH 그룹을 가지고 있고 c축을 따라 정렬하는 있는 구조를 하고 있다. 칼슘 포스페이트 세라믹은 Ca/P 비, 산도와 용해도 사이에 밀접한 관계가 있다. Ca/P 비가 낮아지면 산도와 용해도가 증가하게 된다. Ca/P 비가 1이하이며, 산도와 용해 도는 매우 높아진다. 산도와 용해도가 감소하게 되면 Ca/P 비는 1.67에 가까워진 다. Ca/P 비에 따라서 여러 형태의 칼슘 포스페이트가 존재한다.



Fig. 3. Crystal structure of hydroxyapatite.

제 6 절 전기화학적 부식

1. 금속의 전기화학적 반응

부식이란 액체용액에 의해 퇴보되는 현상으로 주위 환경과의 전기화학적 또는 화학적 반응에 의해 금속에 가해지는 파괴적인 공격이다. 금속재료를 수용액 중에 넣으면 금속표면의 불균일성 때문에 양극부위와 음극부위가 형성되어 국부전지작 용에 의해 부식이 진행된다. Fig. 4 와 같이 양극부에서는 금속이 이온으로 용출되 고, 음극부에서는 전자를 받아 수소발생반응(또는 산소환원반응)³⁵⁾이 일어나 전하적 으로 양쪽이 균형을 이루게 된다. 금속의 부식 반응은 금속의 산화반응과 용액 내 의 환원반응으로 구성되어 있으며 환원반응은 용액 내에 존재하는 용존산소의 환 원 반응과 수소이온의 환원에 의한 수소 발생 영역으로 구분할 수 있다. 금속을 염 산중에 넣으면 다음과 같이 반응하며 수소를 발생한다.

양극반응 :
$$M \to M^{+2} + 2e^-$$
 (1)

음극반응 :
$$2H + 2e^- \rightarrow H_2$$
 (2)

그러나 용액 중에 용존산소가 존재하면 음극반응으로

$$2H^{+} + \frac{1}{2}e^{2} + 2e^{-} \rightarrow H_{2}O \tag{3}$$

로 되는 산소 환원반응이 일어난다. 탈기한 알카리 용액 중에서는

$$H_2 O + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + O H^- \tag{4}$$

로 되는 반응이 일어나며, 용존산소를 함유하는 알카리 용액 중에서는 $H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ (5)

와 같은 반응이 일어난다.

동전위 분극시험은 내식성을 측정하는 방법은 합금의 중량감소를 측정하거나 전 해질에 의해 녹아있는 금속이온의 양을 측정하는 방법들이 있지만 장시간의 실험 기간이 필요하다. 하지만 전기화학적 방법을 이용한다면 단시간에 금속의 부식특성 을 정확하게 측정할 수 있는 특징을 가지고 있다.

Fig. 5 는 부동태금속의 양극분극곡선을 나타내고 있으며 부식속도의 관점에서 볼 때 금속의 부동태화는 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내는 분극곡선으로 알 수 있다³⁶⁾. 전류밀도의 증가에 따른 금속의 부동태화를 보면 부식전위 E_{corr}값을 가질 때의 전류밀도를 부식전류밀도 I_{corr}라 한다. 전위가 증가하면 금속이 활성화되 고 전류밀도 즉, 부식속도가 지수의 함수로 증가되는데 준위가 초기 부동태화전위 E_{pp}에 도달하면 부동태피막의 생성으로 반응성이 감소하고 전류밀도는 부동태구역 전류밀도 Ip인 낮은 값으로 나타난다. 부동태 통과구역 이하에서는 전위가 증가되 더라도 부동태구역에서 전류밀도는 Ip로 유지되지만 그 이상으로 전위가 증가하면 부동태피막의 파괴로 금속이 다시 활성화되어 전류밀도가 증가하게 된다.



Fig. 4. Corrosion reaction of metal in acid solution.



Log current density (c.d) mA/cm²

Fig. 5. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior.

2. A.C. 임피던스

A.C. 임피던스 측정은 직류대신 작은 진폭 및 주파수를 가진 교류를 작업 전국 에 가해 실수부와 허수부의 임피던스 값을 얻는 방법으로 기존의 직류 분극법으로 는 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 이중 층 용량 Cd와 활성화분극에 필요한 전하이동저항성분(charge transfer resistance : R_{ct})와 확산임피던스(diffusion impedance : Zd)가 조합된 등가회로를 구성할 수 있 다. 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. 임 피던스 궤적은 Cd와 R_{ct}에 의한 한 개의 반원궤적을 그린다. 반응율속이 확산제어 에 의할 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. 6 은 Kendig³⁷⁾ 등이 제안한 전극용액 계면에서 피막층이 존재할 경우와 존 재하지 않을 경우의 Nyquist plot을 나타낸다. 피막층이 존재할지 않을 경우는 용 액자체 저항(R_s), 전극용액 계면 간에 존재하는 정전용량성분(double layer capacitance : C_{dl})과 전하이동저항성분이 병렬로 연결된 등가회로로 제시되며 복소 평면에 도식화하면 1개의 반원이 관찰된다. 피막 층이 존재할 경우는 피막 층에 의 한 정전용량성분(coating layer capacitance : C_{cc}), 피막저항(coating layer resistance : R_c)과 피막층을 투과하는 부식인자의 확산임피던스가 전극 용액 계면 에서 구성된 등가회로와 병렬로 연결된 등가회로 모형으로 제시된다.



Fig. 6. Nyquist plots according to various reaction tape.

3. 실험방법

제 1 절 시료준비

본 실험에 사용할 Ti-30Ta-(3, 7, 10, 15wt %)Nb 합금 제조를 위해 Cp-Ti(G&S TITANIUM, Grade 4, USA), Ta(Kurt J. Laker company, 99.95% pure, USA) 및 Nb(Kurt J. Laker company, 99.95% pure, USA)를 각각 준비하였다.

제 2 절 합금제조 및 열처리

본 연구에서는 β 형 Ti 합금을 갖도록 Ti에 Ta 및 Nb 원소를 첨가하여 강도가 높고 탄성계수가 낮은 합금을 제조하고 Ti 및 HA를 코팅하여, 뼈와 가장 가까운 물성을 가지는 합금을 제조한 뒤 골과의 친화성을 높이기 위함에 목적이 있다. 먼 저 Ti-30Ta-xNb 삼원계 합금을 제조하기 위해 Ta의 조성을 30 wt%, Nb 원소를 3, 7, 10 및 15 wt%로 칭량하여 수냉 동(Cu) 하스(Hearth)에 장입하였다. 10⁻³ torr 의 진공분위기에서 정제된 Ar 가스를 챔버에 충전하고, 다시 진공을 유지하는 방 법으로 챔버 내의 분위기를 조정하였다. 또한 챔버 내의 산소량을 최소화 하기 위 하여 합금 용해시 스폰지 상의 Ti를 용해하여 챔버 내의 잔존 산소량을 최소화 하 였다. 그 후 합금의 균일한 용해를 위하여 텅스텐 전극봉을 이용하여 6회 이상 반 복 용해하였으며, 용해 전과 후의 중량차가 거의 없는(wight loss 0.3 % ~ 0.65 %) 시편만을 선택하여 실험에 사용하였다. 제조된 시편은 전기로를 이용하여 1000℃ 온도 Ar 분위기에서 24시간 동안 유지하여 합금의 균질화 처리를 하였다.

제 3 절 합금의 미세조직 관찰

미세조직 관찰은 고속 다이아몬드 절단기를 이용하여 직경 10mm 크기로 절단한 후 2000 grit SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최종적으로 1.0µm, 0.3µm 알루미나 분말을 이용하여 미세연마 한 후 초음파 세척기를 이용하여 10분 동안 세척하였다. 준비한 시편은 Keller's solution (2ml HF + 3ml HCl + 5ml HNO₃ + 90ml H₂O)에서 에칭하여 SEM(주사전자현미경)을 이용하여 미세조직을 관찰하였 다.

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

제 4 절 Ti 및 HA 코팅

실험에 쓰인 타겟은 Ti (99.99% William Advanced Materials, USA)과 HA(치아 회분말 99.99%)를 사용하였다. 코팅을 위한 시료는 표면을 SiC 연마지를 이용하여 2000grit 까지 습식연마 후 1 µm, 0.3 µm 산화 알루미나 분말을 이용하여 최종 연 마 하였고, 이후 시편 표면에 존재하는 불순물 제거를 위해 알콜, 증류수에서 각각 10분간 초음파 세척 후 진공 데시케이터(desiccator)에 보관하였다.

Ti 및 HA 코팅은 RF, DC-Magnetron sputtering system을 사용하였으며, 개략적 인 구도를 Fig. 7 에 나타내었다. 코팅막을 형성하기 위해 초고순도 Ar 이 사용되 었고, 초기 진공은 로터리 펌프를 이용하여 10⁻³ Torr 까지 진공도를 떨어뜨렸다. 그 후, 오일 확산 펌프를 이용하여 10⁻⁶ Torr 까지 진공도를 떨어뜨렸다. Ti/HA 복 합층을 형성하기 위해 먼저, 합금 기질에 Ti를 DC-magnetron sputter를 이용하여 100W의 파워로 Ar의 혼합가스의 양을 40 sccm으로 유지한 후 40분 동안 증착하 였다. 그 후 Ti와 HA의 혼합층을 형성하기 위해, Ti의 파워를 50W로 줄이고, RF-Magnetron sputter를 이용하여 HA를 40W의 파워로 30분 동안 동시에 sputtering 하였다. 마지막으로 Ti의 파워를 완전히 없앤 후 HA를 40W의 파워로 1시간 동안 증착하였다. 증착 시 온도는 150℃로 하였다. 모든 증착을 마친 후 HA 코팅층의 결정화를 위해 전기로를 이용하여 550℃의 온도에서 1시간 동안 열처리 하였다. 본 연구에서 HA 코팅층을 얻기 위한 증착 조건은 Table 3 에 나타내었다. 박막의 코팅층을 평가하기 위해 Ti 증착한 샘플, HA 증착한 샘플, Ti/HA 복합 증착한 샘 플로 나누어 XRD로 형성된 박막의 상을 확인하였다. FE-SEM으로 박막의 표면 형상과 절단면을 관찰하였다.





Coating condition	Ti film	Ti/HA film	HA film
Target	Ti(99.998%)	Ti/HA(99.999%)	HA(99.99%)
Base Pressure	10^{-6} Torr	10 ⁻⁶ Torr	10 ⁻⁶ Torr
Working Pressure	10 ⁻³ Torr	10 ⁻³ Torr	10 ⁻³ Torr
Gas	Ar(40 sccm)	Ar(40 sccm)	Ar(40 sccm)
Operation Temperature	150℃	150℃	150℃
Pre-sputtering	20 min	20 min	20 min
Deposition Time	40 min	40 min	90 min
Power Supply	100 W	100 W/40 W	40 W

Table 3. The coatings condition of sputtering targets.

제 5 절 전기화학적 부식

1. 동 전위 시험(potentiodynamic test)

실험 합금의 부식 특성을 전기 화학적 방법을 통해 정량적으로 평가하기 위해 동 전위 시험을 행하였다. 시편을 SiC 연마지를 이용하여 2000 grit 까지 습식연마 후, Al₂O₃ 분말을 이용하여 1.0 µm, 0.3 µm 미세연마한 후 분극거동을 확인하기 위하 여 0.9% NaCl 전해액에서 1.67 mV/sec의 주사속도로 동전위 분극시험을 실시하였 으며, PARSTAT 2273(EG&G, USA)장비를 사용하여 시험하였다. 각 시편은 아세 톤, 알콜 및 증류수 순서로 초음파 세척 후 건조시킨 후 시험을 실시하였고, 각각 의 전극으로서 작업전극은 시편, 보조전극은 고밀도 탄소전극을 사용했고, 기준전 극은 포화감흥전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. -1500 mV의 음극 전류 하에서 10분간 인위적으로 환원을 시키는 동시에 Ar 가스를 주입하여 교반함으로써 시편 표면의 불순물, 산화물 및 용존산소를 제거하였다. 동 전위 시 험은 -1500 mV ~ 2000 mV 의 범위에서 시험을 행하였다. Fig. 8 은 전기화학적 시험에 사용된 장비의 개략도이다.



Fig. 8. Schematic diagram of corrosion apparatus.

2. A.C. 임피던스 측정(A.C. impedance test)

교류 임피던스 측정 시험은 동 전위 분극시험과 같은 36.5±1℃의 0.9% NaCl 전해 액에서 측정하였다. 임피던스 측정 장치는 PARSTAT 2273(EG&G, USA)를 사용 하였으며 측정방식은 3전극 식으로 SCE(KCl)를 비교전극으로 고밀도 탄소봉은 카 운터 전극에 시편은 작업전극으로 하여 측정하였다. 측정에 사용한 주파수 영역은 100 kHz ~ 10 mHz 까지의 범위로 하여 조사하였고 (Table 4) ZSimWin(Princeton applied Research, USA) 소프트웨어를 사용하여 Rp 값을 구하였다.

	Potentiodynamic test	A.C. impedance	
Electrolyte	0.9% NaCl	0.9% NaCl	
Working electrode	Sample	Sample	
Counter electrode	High dense carbon	High dense carbon	
Reference electrode	SCE	SCE	
Scan rate	1.67 mV/s	_	
Temperature	36.5±1℃	36.5±1℃	
Frequency range	-	100 kHz ~ 10 mHz	
A.C amplitude	_	10 mV	
Point	_	5 point/decade	

Table. 4. The condition of electrochemical corrosion test.

4. 결과 및 고찰

제 1 절 Ti 합금의 미세조직 관찰 및 상분석

1. Ti 합금의 미세조직 및 상분석

Fig. 9 는 1000℃에서 24시간 동안 균질화 처리한 Ti-30Ta-(3~15 wt%)Nb 합금 을 주사전자현미경을 이용하여 미세조직을 관찰한 사진이다. (a)의 경우 Nb이 3 wt% 첨가된 합금에서 백색의 β상과 흑색의 α상이 침상구조를 이루고 있었고, (b) 의 경우 역시 (a)와 비슷한 조직 양상을 보였다. 하지만, (c)에서 Nb이 10 wt% 첨 가된 합금에서 백색의 β상 조직은 등축조직으로 변화함을 알 수 있었다. (d)에서 보이는 바와 같이 Nb이 15 wt% 첨가된 경우 완전한 등축정의 β상 조직을 나타내 어, Nb 함량이 증가할수록 α+β상에서 β상으로 변화함을 확인할 수 있었다³⁸⁾. Fig 10 은 1000℃에서 24시간 동안 균질화 처리한 Ti-30Ta-(3~15 wt%)Nb 합금 의 X-선 회절피크(PCPDFWIN, JCPDS)를 나타낸 것으로 합금 전체적으로 β상 피 크와 α상 피크가 검출되었다. (a)의 Nb 함량이 3 wt% 첨가된 경우에서 (d)의 Nb 함량이 15 wt% 첨가된 경우로 Nb 함량이 증가함에 따라 α상 피크가 줄어들고, β 상 피크가 증가함을 알 수 있었다. 이는 Ta과 Nb은 β안정화 원소임에 기인한 것 이며 이러한 결과는 미세조직과 연관 있음을 알 수 있었다³⁸⁾.



Fig. 9. FE-SEM showing the microstructure of

Ti-30Ta-xNb alloys.

(a) Ti-30Ta-3Nb, (b) Ti-30Ta-7Nb, (c) Ti-30Ta-10Nb, (d) Ti-30Ta-15Nb



Fig. 10. XRD patterns of Ti-30Ta-(3~15wt%)Nb alloys.

제 2 절 Ti, HA 및 HA/Ti 코팅표면 및 층의 분석

1. Ti 코팅한 합금의 미세조직 및 상분석

Fig. 11 은 1000℃에서 24시간 동안 균질화 처리한 Ti-30Ta-(3~15 wt%)Nb 합금 에 Ti를 코팅한 샘플의 주사현미경 사진이다. (a), (b), (c), (d) 모두 Nb 함량에 관 계없이 약 50 nm 크기를 가진 균일한 입자를 보임으로서 Ti 박막층이 잘 형성됨 을 알 수 있었다.

Fig. 12 는 1000℃에서 24시간 동안 균질화 처리한 Ti-30Ta-(3~15wt%)Nb 합금 에 DC-magnetron sputter를 이용하여 Ti를 코팅한 샘플의 x-선 회절피크 (PCPDFWIN, JCPDS) 사진이다. (a), (b), (c), (d) 모두 Ti-a 상을 관찰할 수 있었 으며, 스퍼터링 된 Ti 영향으로 Nb 함량에 따른 합금의 특성을 보이지 않았다. 이 는 기지에 첫 번째로 증착되는 물질로서 다음에 증착될 HA/Ti 복합층의 선팽창계 수(coefficient of linear expansion)를 줄여줄 수 있는 완충층(buffer layer)의 역할 을 한다³⁹⁾.



Fig. 11. FE-SEM showing Ti coated of Ti-30Ta-xNb alloys.
(a) Ti-30Ta-3Nb, (b) Ti-30Ta-7Nb, (c) Ti-30Ta-10Nb,

(d) Ti-30Ta-15Nb



Fig. 12. XRD patterns of Ti coated Ti-30Ta-(3~15wt%)Nb alloys.

2. HA 코팅한 합금의 미세조직 및 상분석

Fig. 13 은 1000℃에서 24시간 동안 균질화 처리한 Ti-30Ta-(3~15 wt%)Nb 합금 에 RF-magnetron sputter를 이용하여 HA를 코팅한 후 550℃에서 한 시간 동안 열처리한 샘플의 주사현미경 사진이다. Nb 함량에 관계없이 (a), (b), (c), (d) 합금 모두, 표면에 약 20~50 nm 크기의 매끄럽고 균일한 결정 입자가 형성되어 코팅이 잘 되었음을 알 수 있었다.

Fig. 14 는 1000℃에서 24시간 동안 균절화 처리한 Ti-30Ta-(3~15 wt%)Nb 합금 에 RF-magnetron sputter를 이용하여 HA를 코팅한 후 550℃에서 한 시간 동안 열처리한 샘플의 x-선 회절피크 사진이다. HA 회절피크를 분석하기위해 30°~45° 구간에서 분석(PCPDFWIN, JCPDS)하였으며, 31.74° 방위에서 (211) 면, 32.22° 방 위에서 (112) 면, 32.20° 방위에서 (300) 면 그리고, 34.06° 방위에서 (202) 면에서 성장하였다. Ti, Ta, Nb 피크는 브로드(broad)하게 35°~40° 사이에서 측정할 수 있 었다⁴⁰⁾.



Fig. 13. FE-SEM showing HA coated of Ti-30Ta-xNb alloys.
(a) Ti-30Ta-3Nb, (b) Ti-30Ta-7Nb, (c) Ti-30Ta-10Nb,

(d) Ti-30Ta-15Nb



Fig. 14. XRD patterns of HA coated Ti-30Ta-(3~15wt%)Nb alloys.

3. HA/Ti 복합 코팅한 합금의 미세조직 및 상분석

Fig. 15 는 Si wafer를 이용하여 HA/Ti 복합코팅 후 그 단층을 주사전자현미경 을 이용하여 관찰한 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 약 750 nm 두께의 주상정 형태의 HA/Ti 복합 코팅막을 관찰할 수 있었다.

Fig. 16 은 1000℃에서 24시간 동안 균질화 처리한 Ti-30Ta-(3~15 wt%)Nb 합금 에 RF-magnetron sputter를 이용하여 HA/Ti 복합 코팅한 후 550℃에서 한 시간 동안 열처리한 합금의 주사전자현미경 사진이다. Nb 함량에 관계없이 (a), (b), (c), (d) 합금 모두 약 20~50 nm 크기의 균일한 입자가 형성됨을 확인할 수 있었다. Fig. 17 은 1000℃에서 24시간 동안 균질화 처리한 Ti-30Ta-(3~15 wt%)Nb 합금 에 RF-magnetron sputter를 이용하여 HA/Ti를 복합코팅한 후 550℃에서 한시간 동안 열처리한 샘플의 x-선 회절피크 사진이다. HA 회절피크를 분석하기위해 30°~45° 구간에서 분석(PCPDFWIN, JCPDS)하였으며, 결정방위는 HA 단층 코팅하 였을 때와 같은 31.74° 방위에서 (211) 면, 32.22° 방위에서 (112) 면, 32.20° 방위에 서 (300) 면 그리고, 34.06° 방위에서 (202) 면에서 성장하였다. Ti(110) 면의 피크 의 부피분율이 HA 단층 코팅하였을 때에 비해 상대적으로 증가함을 알 수 있는데 이는 HA/Ti 복합코팅의 결과, Ti의 영향으로 생각된다³⁹⁾.



Fig. 15. FE-SEM micrographs showing HA/Ti coated layer of Si wafer by cross section method.



Fig. 16. FE-SEM showing HA/Ti coated of Ti-30Ta-xNb alloys.

(a) Ti-30Ta-3Nb, (b) Ti-30Ta-7Nb, (c) Ti-30Ta-10Nb,
 (d) Ti-30Ta-15Nb



Fig. 17. XRD patterns of HA/Ti coated Ti-30Ta-(3~15WT%)Nb alloys.

제 3 절 합금의 전기화학적 특성

1. 표면의 양극 분극특성

Fig. 18 은 1000℃에서 24시간 동안 균질화 처리한 Ti-30Ta-(3~15 wt%)Nb 함 금의 표면 코팅에 따른 전기화학적 특성을 36.5 ± 1℃의 0.9% NaCl 용액에서 동전 위 분극곡선으로 나타낸 것이다. 합금을 관찰한 결과 코팅하지 않은 합금의 경우 Nb 함량이 15 wt% 경우 가장 낮은 부식 전류밀도 값을 나타내었으나, 매우 불안 정한하고 일정하지 않은 분극곡선을 나타내었다. 이는 표면에 생성된 TiO₂나 Ta₂O₅ 등의 막이 얇고 불안정해 용액내의 Cl⁻이온이 집중되어 국부적으로 파괴가 진행되고 연속적인 공식(Pitting)이 일어나기 때문이라고 생각된다⁴¹⁾. Ti 코팅을 한 경우 합금 전체적으로 일정한 분극곡선을 나타내었다. 합금 표면에 TiO₂를 생성하 여 부동태 피막을 형성하지만 스퍼터링 된 Ti로 인해 합금의 특성을 나타내지 못 하고 코팅하지 않은 시편보다 낮은 부식전위와 높은 부식전류밀도를 나타내었다. HA 코팅한 경우 기지와 HA 코팅막 사이의 선팽창계수의 차이로 HA 코팅막이 벗 겨짐으로 인해 국부적인 틈 부식이나 공식이 일어나 +1000 mV 전위에서 급격한 부동태 피막의 파괴를 볼 수 있었다. HA/Ti 복합 코팅한 경우 코팅하지 않거나 Ti, HA 단층 코팅한 샘플에 비해 전체적으로 안정적인 분극곡선을 나타내었다. Fig. 19 ~ Fig. 22 는 전기화학적 시험 후 주사전자현미경을 이용하여 부식된 표

rlg. 19 ~ rlg. 22 근 전기와믹적 시험 후 구자전자원미경을 이용하여 구적된 표 면을 관찰한 사진이다.

Fig. 19 의 경우 합금 전체적으로 부식된 표면을 관찰할 수 있었고, Fig. 20 의 경 우는 코팅된 Ti 의 영향으로 표면에 TiO₂ 산화막을 형성하여 다른 시편에 비해 깨 끗한 표면을 관찰할 수 있었다. 하지만, Fig. 21 의 HA 단층 코팅한 시편에서는 (c)에서 보이는 바와 같이 심한 공식과 부식 흔적을 관찰할 수 있었다.

Fig. 22 의 HA/Ti 복합 코팅한 시편에서는 코팅하지 않거나, HA 단층 코팅한 시 편에 비해 표면이 매끄럽고 부식된 흔적이 상대적으로 적게 관찰 되었다. Table. 8에서 HA/Ti 복합 코팅층을 형성한 결과 4.20 × 10⁻⁷ A/Cm² 의 가장 낮 은 부식전류밀도 값을 나타내고 -350 mV의 가장 높은 부식 전위값을 나타내어 내 식성이 우수함을 알 수 있었다. 이는 기지에 첫 번째로 증착된 Ti가 HA와의 완충 층(buffer layer) 역할을 하여 기지와 HA의 선팽창 계수(coefficient of linear expansion)를 낮추어³⁹⁾ +2000 mV 전위에 이르러서도 안정된 부동태 피막을 형성 함으로서 HA 단일코팅의 단점을 보완할 수 있는 우수한 코팅법으로 생각된다.



Fig. 18. Potentiodynamic polarization curves of Ti-30Ta-xNb alloys after potentidynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5 \pm 1°C.



Fig. 19. FE-SEM showing the microstructure of Ti-30Ta-xNb alloys after corrosion test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^{\circ}$ C.

(a) Ti-30Ta-3Nb, (b) Ti-30Ta-7Nb, (c) Ti-30Ta-10Nb, (d) Ti-30Ta-15Nb



Fig. 20. FE-SEM showing the microstructure of Ti-coated Ti-30Ta-xNb alloys after corrosion test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1°C.
(a) Ti-30Ta-3Nb, (b) Ti-30Ta-7Nb, (c) Ti-30Ta-10Nb,

(d) Ti-30Ta-15Nb



Fig. 21. FE-SEM showing the microstructure of HA coated Ti-30Ta-xNb alloys after corrosion test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1°C.
(a) Ti-30Ta-3Nb, (b) Ti-30Ta-7Nb, (c) Ti-30Ta-10Nb, (d) Ti-30Ta-15Nb



Fig. 22. FE-SEM showing the microstructure of HA/Ti coated Ti-30Ta-xNb alloys after corrosion test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1°C.
(a) Ti-30Ta-3Nb, (b) Ti-30Ta-7Nb, (c) Ti-30Ta-10Nb, (d) Ti-30Ta-15Nb

Table. 5. Polarization resistance (R_p) , corrosion potential (E_{corr}) , corrosion current density (I_{corr}) and current density (I_{300mV}) of Ti-30Ta-xNb alloys after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C.

Coating	Unit	Alloys				
	01110	Ti-30Ta-3Nb	Ti-30Ta-7Nb	<u>Ti-30Ta-10Nb</u>	Ti-30Ta-15Nb	
	R _p (Q.cm²)	1.01×10^{6}	7.24×10^{5}	1.04×10^{6}	5.12×10^{-5}	
Non	E _{corr} (mV)	-480	-860	-1030	-520	
	I_{corr} (A/Cm ²)	2.57×10^{-5}	4.67×10^{-6}	5.34×10^{-6}	1.24×10^{-6}	
	I_{300mV} (A/Cm ²)	1.68×10^{-6}	7.10×10^{-6}	1.67×10 ⁻⁶	9.16×10 ⁻⁶	
	R _p (Ω cm²)	3.08×10^{4}	3.2×10^{4}	3.01×10^{4}	6.08×10^{4}	
	E _{corr} (mV)	-810	-930	-1108	-970	
Ti	I_{corr} (A/Cm ²)	3.3×10 ⁻⁶	3.43×10 ⁻⁶	2.97×10 ⁻⁷	1.39×10 ⁻⁵	
	I_{300mV} (A/Cm ²)	2.18×10 ⁻⁵	2.9×10 ⁻⁵	4.74×10 ⁻⁵	4.06×10 ⁻⁵	
	R _p (Ω cm²)	1.43×10^{5}	3.46×10^{5}	3.10×10^{5}	2.14×10^{5}	
HA	E_{corr} (mV)	-410	-220	-370	-370	
	I_{corr} (A/Cm ²)	2.15×10^{-6}	2.48×10 ⁻⁵	2.05×10^{-6}	2.42×10^{-6}	
	I_{300mV} (A/Cm ²)	5.16×10 ⁻⁶	1.28×10^{-6}	1.99×10^{-5}	1.34×10 ⁻⁵	
	R _p (Ωcm²)	1.15×10^{5}	8.06×10^{4}	3.07×10^{5}	5.48×10^{5}	
HA/Ti	E _{corr} (mV)	-390	-360	-370	-350	
	I_{corr} (A/Cm ²)	2.60×10^{-6}	1.01×10^{-6}	1.08×10^{-6}	4.20×10 ⁻⁷	
	I_{300mV} (A/Cm ²)	1.53×10 ⁻⁵	6.62×10 ⁻⁶	4.24×10 ⁻⁶	2.08×10 ⁻⁶	

2. 표면의 A.C. 임피던스 측정

Fig. 23 은 일반적으로 전극 반응의 전체 임피던스의 등가회로를 그림으로 나타 낸 것으로 용액에서 확산의 영향이 거의 없는 것이다. 확산의 영향이 거의 없는 전 극 반응으로 용액의 저항 성분(R_s)과 전기적 이중층(C_{dl})의 캐패서티로 구성된 등가 회로로 제시 할 수 있는데 본 연구에서와 같이 Fig. 24 는 Ti 합금 표면에 코팅을 함으로써 R_s, C_{dl} 및 R_{ct}뿐만 아니라 각 피막의 부동태 효과에 의한 무기피막층의 저항성분인 R_c와 정전용량성분 C_c로 이루어진 등가회로를 구성 할 수 있다.

Fig. 23 와 Fig. 24 에서 제시된 등가회로를 구성하고 정확한 내식성을 평가하기 위해 R_p값의 변화를 측정하였다. Nyquist plot상에서 R_p값을 측정할 수 있으나 저 주파 영역에서 산란 등을 고려하면 Fig. 26 과 같은 Bode plot상에서 저주파영역과 고주파 영역에서 얻는 임피던스의 차를 구는 것이 일반적이다. 본 실험에서는 ZSimWin(Princeton applied Research, USA) 소프트웨어를 사용하여 R_p 값을 나타 내었다⁴²⁾.

Fig. 25 는 1000℃에서 24시간 동안 균질화 처리한 Ti-30Ta-(3~15wt%)Nb 합금 의 표면 코팅에 따른 전기화학적 특성을 36.5 ± 1℃의 0.9% NaCl 용액에서 임피던 스 측정을 한 Nyquist plot을 나타낸 것이다. 표면에 코팅처리를 하지 않은 합금은 불안정한 곡선을 나타내었고, HA/Ti 복합코팅을 한 경우 넓은 반원궤적을 나타냄 으로 내식성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 26 과 27 은 AC impedance 측정을 한 Ti-30Ta-(3~15wt%)Nb 합금의 Bode plot과 Bode phase plot을 나타내고 있다. Bode phase plot 에서 전체적으로 phase angle이 고주파수에서 0°쪽으로 떨어지다가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다 ⁴³⁾. 이와는 반대로 중, 저 frequency영역에서 phase angle이 몇몇 시편에서 낮은 값 으로 떨어지는 것을 관찰할 수 있는데 이는 impedance에서 표면필름의 저항에 지 배를 받은 것으로 생각되고 넓은 frequency영역에 걸쳐 phase angle이 90°에 가깝 게 일정한 phase가 존재하는데, 이는 모든 시편의 캐패서티 반응을 나타내고 있으 며 이런 현상은 표면에 존재하는 부동태피막을 암시함을 나타낸다⁴³⁾. 따라서 90°에 가까운 phase angle 영역이 넓을수록 매우 안정한 부동태피막을 형성하여 내식성 이 우수한 것으로 생각된다.

Fig. 26 의 Bode plot은 모든 시편에서 2개 영역으로 특성화되는 유사한 현상을 보였으며 먼저, 고주파 영역에서의 bode phase plot은 phase angle이 0에 가까워질 수록 log(f)에 따른 log | Z | 의 값이 일정하였는데 이는 전해질의 저항 (R_s)에 의한 것으로 생각된다⁴⁴⁾. 중, 저의 frequency영역에서는 log(f)에 따른 log | Z | 의 값이 대략 -1에 가까운 기울기를 갖는 것을 확인하였는데 이것은 순수 캐패서티한 지역 에 합금에 대한 조밀한 부동태 피막의 capacitance(C_p)를 나타낸다⁴⁴⁾.

Fig. 27 의 그림에서 HA, Ti 단층 코팅한 시편의 경우 phase angle의 영역이 다 른 그림에 비해서 작은 것을 알 수 있고 합금 표면에 HA/Ti 복합코팅을 할 경우 90°에 가까운 영역에 넓은 것을 확인할 수 있다. 특히 HA/Ti 복합코팅한 경우 phase angle이 90°부근에서 가장 넓은 것으로 부동태영역이 넓을 것을 확인 할 수 있었다.

Table. 5에서 코팅에 따른 R_p(부식전위)값을 볼 수 있는데, 합금 표면에 HA/Ti 코팅을 하는 경우 HA 단층 코팅한 시편에 비해 높은 부식전위값을 나타냄으로써 내식성이 향상되었음을 알 수 있었다.



Fig. 23. Equivalent circuit of specimen without coating layer.



Fig. 24. Equivalent circuit of specimen with coating layer.



Fig. 25. Nyquist plot for Ti-30Ta-xNb alloys after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1°C.



Fig. 26. Bode plot for Ti-30Ta-xNb alloys after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ±1°C.



Fig. 27. Bode-phase plot for Ti-30Ta-xNb alloys after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1°C.

5. 결 론

Ti-30Ta-(3-15 wt%)Nb 합금을 제조하여 HA/Ti 복합층을 Magnetron sputter를 이용하여 증착한 후 코팅층의 영향을 전기화학적 방법으로 조사한 결과 다음과 같 은 결론을 얻었다.

- 1. 제조된 합금의 X-선 회절 분석 결과, 전체적으로 α+β 상을 나타내었고, Nb 함 량이 증가할수록 더 많은 β peak를 관찰할 수 있었다.
- 미세구조를 관찰한 결과, Nb 함량이 증가할수록 침상 조직에서 등축 조직으로 변화함을 알 수 있었다.
- 3. HA/Ti 복합 코팅층을 분석한 결과, 약 750nm의 균일한 코팅층을 얻을 수 있었 다.
- 전기화학시험 결과 HA/Ti 복합 코팅한 시편의 경우 코팅하지 않은 시편이나
 HA 코팅한 시편에 비해 부식 안정성이 우수하였다.

결론적으로, HA/Ti 복합 코팅한 Ti-30Ta-(3~15wt%)Nb 합금의 내식성 은 코팅하지 않거나 다른 코팅을 한 시편에 비해 부식안정성이 향상됨을 알 수 있었다. 이는 HA 코팅층과 기지 상호간의 Ti 중간층이 완충층 (buffer layer) 작용을 하고 HA/Ti 복합층 코팅막이 HA 단층 코팅막보다 더 우수 한 표면안정성을 보여 생체용 임플란트 합금 재료로 타당하다고 사료된다.

참 고 문 헌

- J Breme, E Einsenbarth, H Hilerbrand (1995). Modification of the surface of titanium implants for an Improved osseointegration. *Titanium '95, Science* and Technology 1792.
- GC McKay, R Macnair, C McDonald, MH Grant(1996). Interactions of orthopaedic metals with an immortalized rat osteoblast cell line. *Biomaterials* 17:1339–1344.
- M Niinomi(1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. Materials Sci Eng A 243:231-236.
- JE Davies, B Lowenberg, A Shiga(1990). The bone-titanium interface in vitro. J Biomed Mat Res 24:1289-1294.
- NR Van(1987). Titanium; The implant material of today. J Mater Sci 22:3801–3810.
- MF Semlitsch, H Weber, RM Streicher, R Schon(1992). Joint replacement components made of hot-forged and surfacetreated Ti - 6Al - 7Nb alloy. *Biomaterials* 13:781-786.
- Y Okazaki, S Rao, S Asao, T Tateishi, S Katsuda, Y Furuki(1996). Effect of Ti, Al and V concentration of the relative growth ratio of Bio-Cells. *J Japan Inst Metals* 9:890-895.
- AK Shukla, R Balasubramaniam, S Bhargava(2005). Effect of replacement of V by Fe and Nb on passive film behavior of Ti - 6Al - 4V in simulated body fluid conditions. *J Alloys Comp* 389:144-152.
- JA Davidson, P Kovacks(1992). New Biocompatible, Low Modulus Titanium Alloy for Medical Implant. U.S. Patent no. 5, 169, 597.
- E. W. Collings(1986). The physical metallurgy of titanium alloys. ASM 329-334.

- R Boyer, G Welsch, E. W. Collings(1994). Materials properties of Handbook, *Titanium alloys, ASMI*.
- J. Black, G. Hastings(1998). Handbook of Biomaterial Properties. Champman & Hall 135.
- F. Andres von Recum(1999). Handbook of Biomaterial Evaluation Taylor & Francis 1.
- V. Nelea, C. Morosanu, M. Iliescu, I.N, Mihailescu(2003). Microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite thin films grown by RF magnetron sputtering. *Surface and Coatings Tech* 173:315–322.
- K. Ozeki, T. Yuhta, Y. Fukui, H. Aoki(2002). Phase composition of sputtered films from a hydroxyapatite target. *Surface and Coatings Tech.* 160:54–61.
- Shinn-Jyh Ding(2003). Properties and immersion behavior of magnetron-sputtered multi-layered hydroxyapatite/titanium composite coatings. *Biomaterials.* 24:4233-4238.
- H.C. Choe, W. Brantley(2007). Effect of multi-layered TiN/ZrN/Tooth-ash composite coatings on the surface characteristics of Ti-(Nb, Zr, Ta, Hf) dental implant alloys with low elastic modulus. *Advanced Mater Res.* 26-28:825-828.
- 18. Y. T. Zhao, Z. Zhang, Q. X. Dai, D. Y. Lin, S. M Li(2006). Microstructure and bond strength of HA(+ZrO₂+Y2O₃)/Ti6Al4V composite coatings fabricated by RF magnetron sputtering. *Surface and Coatings Tech.* 200:5354–5363.
- E. W. Collings(1984). The physical metallurgy of titanium alloys. ASM. 39-45
- 20. W. F. Smith.(1993) Structure and properties of engineering alloys, 2nd eds.21. R. Boyer, G. welsch, E. W. collings(1994). Materials properties

Handbok-titanium alloys, ASM.

- 22. M. Peters, C. Leyens, J Kumpfert(1996). Titan und Titanlegierungen, *DGM*.
- 23. Z. Liu and G. Welsch(1998). Met. Trans., 19A, 1121.
- 24. F. H. Froes, H. B. Bomberger(1985). J. of Metals, 37, 28.
- S. Mitao, S. Tsuyam, K. Minakawa(1991). Microstructure/Mechanical property relationship in titanium aluminides and alloys. *TMS, Warrendale*. Pa 297.
- M. A. Imam and A. C. Fracker(1996). Medical Application of Titanium and Its Alloys. ASTM PA. 3-16.
- 27. Okazaki(1999). The light metals, 49:613-620.
- 28. M. Niinomi(2001). Titan, 49:3-6.
- Toth, et al., Transition Betal Carbided and Nitrides(1971). Margrave, J. L. ED.; *Refractory Materials, vol. 7, Academic Press, New york.*
- J Oazaki, Y, T Tateishi(1993). Effect of alloying Elements on Mechanicl Properties of Titanium Alloys for Medical Implant. *J Japan inst Metal* 57;332.
- 31. JL. Ong, LC. Lucas, WR Lacefield, ED. Rigney(1992). Structure, Solubility and bond strength of thin calcium phosphate coatings produced by ion beam sputter deposition. *Biomaterials.* 13(4):249.
- 32. A. Rabiei, B. Thomas, B Neville, J. W. Lee, J Cuomo(2007). A novel technique for processing functionally graded HA coatings. *Materials Science* and Engineering. 27:523–528.
- M. Yoshinari, K. Ozeki, T. Sumil(1991). Properties of hydroxyapatite coated Ti-6Al-4V alloy produced ion plating methode. *Bull Tokyo. Dent Coll.* 32: 147–156.
- 34. M. Kendig and F. Mansfeld(1983). Corros Sci 23:317.

- 35. JB. Foreword. Corrosion. ed. by Shreir. L., et al., 2th, 1987, pp.16-21.
- JR Scully(1987). Electrochemical methods of corrosion testing. Metals handbook, ed. by Baker. H., et al., 9th eds., *Corrosion*, vol.13: pp.212–228.
- Ho Wf, Ju CP, Chern Lin JH(1999). Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. *Biomaterials* 20:2115–22.
- 38. SE Kim, HW Jeong, YT Hyun, YT Lee, CH Jung, SK Kim, JS Song, JH Lee(2007). Elastic Modulus and In vitro biocompatibility of Ti-xNb and Ti-xTa alloys. *Mat and Mater Inter*. 13:145–149.
- 39. Minfang Chen, Debao Liu, Chen You, Xianjin Yang, Zhenduo Cui(2007). Interfacial characteristics of graded hydroxyapatite and titanium thin film by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Tech* 201:5688–5691.
- 40. A. R. Boyd, H Duffy, R. McCann, B. J, Meenan(2007). Sputter deposition of calcium phosphate/titanium dioxide hybrid thin films. *Materials Science and Engineering.*
- JR Scully(1987). Electrochemical methods of corrosion testing. *Metals handbook*, ed. by Baker. H., et al., 9th eds., Corrosion 13:212.
- 42. Ibris N, Rosca JCM(2002). EIS study of Ti and its alloys in biological media. *J Electro Chem* 526:53-62.
- obayashi E, Wang TJ, Doi H, Yoneyama T, Hamanaka H(1998). Mechanical properties and corrosion resistance Ti-6Al-7Nb alloy dental casting. *Mater Sci:Mater. Med* 9:567-826.
- 44. JEG Gonzalez, 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* 471:109–115.

감사의 글

실험실에 들어왔을 때가 엊그제 같은데 벌써 졸업이라니 참 감회가 새롭습니다. 그동안 참 많은 일도 있었고 교수님 이하 실험실 모든 분들과 많은것을 배우며 뜻 깊은 날들을 보낸 것 같습니다.

먼저 항상 부족하지만, 언제나 따뜻한 마음으로 하나하나 가르쳐 주신 최한철 교수 님께 깊은 감사의 말씀을 전합니다. 그리고, 바쁘신 가운데 언제나 걱정해 주시고 아껴주셨던 고영무 교수님께 깊이 감사드립니다. 또한, 끊임없는 격려와 관심을 가 져주시고 좋은 말씀을 해주셨던 김동기 교수님께도 깊은 감사의 말씀을 전합니다.

아낌없는 조언을 해주셨던 김병훈 박사님, 박수정 박사님, 김희정 박사님, 실험에 대해 많은 것을 가르쳐준 재준이형, 선욱이형, 항상 옆에서 힘이 되어 주었던 강이 형, 원기형, 동기여서 참 든든했던 미영이, 언제나 함께해준 승현이에게 더할 수 없 는 감사의 뜻을 표합니다.

오늘이 있기까지 끊임없는 관심으로 언제나 힘이 되어준 사랑하는 가족에게 깊은 감사의 말씀을 전합니다.

마지막으로, 함께 고생하였던 치과재료학교실의 모든 분들께 다시한번 고맙다는 말을 하고 싶습니다.

2008. 2

정 용 훈 올림

저작물 이용 허락서

학 과	광응용공학과	학 번	20067223	과 정	석사
성 명	한글: 정 용 훈	한문:]	「勇熏 영문 :	Jeong	Yong-Hoon
주 소	광주광역시 남구 진월동 392 금광하늘연가 103-1005				
연락처	E-MAIL : kgaji2@nate.com				
논문제목	한글 : HA/Ti 복합층 코팅한 Ti-30Ta-(3~15)Nb 합금의 전기 화학적 특성. 영문 : Electrochemical Properties of Ti-30Ta-(3~15)Nb Alloys coated by HA/Ti Compound layer.				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물 을 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 타인에의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음

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

2008 년 2 월 일

저작자: 정 용 훈 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하