*2008*년 *2*月 碩士學位論文

# Ti-Ta-Zr합금의 전기화학적 특성에 미치는 HA/TiN 코팅의 영향

## 朝鮮大學校 大學院

## 齒醫工學科

## 吳 美 瑛

## *Ti-Ta-Zr*합금의 전기화학적 특성에 미치는 *HA/TiN* 코팅의 영향

Effects of HA/TiN Coating on the Electrochemical Characteristics of Ti-Ta-Zr Alloy

2008년 2月 日

朝鮮大學校 大學院

齒醫工學科

吳 美 瑛

# *Ti-Ta-Zr*합금의 전기화학적 특성에 미치는 *HA/TiN* 코팅의 영향

## 指導教授 崔 漢 喆

이 論文을 工學碩士 學位 論文으로 提出함

## 2007 年 10月 日

朝鮮大學校 大學院

## 齒醫工學科

吳 美 瑛

## 吳美瑛의 碩士學位論文을 認准함

委員:	長	朝鮮大學校	敎	授	金	同	起	印
委	員	朝鮮大學校	敎	授	高	永	茂	印
委	員	朝鮮大學校	敎	授	崔	漢	盐	印

2007年 12月 日

朝鮮大學校 大學院

목 차

LIST OF TABLES	····· iii
LIST OF FIGURES	iv
ABSTRACTS	····· vi
1. 서 론 ·····	······1
2. 이론적 배경	······ 3
2-1. 생체용 금속재료의 종류와 특성	
2-2. Ti 합금의 특성	5
2-3. Ti 합금의 분류	9
2-3-1. α형 Ti 합금	
2-3-2. α+β형 Ti 합금	
2-3-3.β형 Ti 합금	
2-4. Ti합금에 첨가되는 원소	······12
2-4-1. Ta (탄탈륨)	······12
2-4-2. Zr (지르코늄)	13
2-5. TiN 및 HA의 물성과 구조	15
2-5-1. Magnetron sputtering의 원리	15
2-5-2. TiN의 물성과 구조	17
2-5-3. Hydroxyapatite(HA)의 물성과 구조 ······	19
2-6. 전기화학적 부식	······ 21
2-6-1. 금속의 전기화학적 반응	······21
2-6-2. A.C. 임피던스	23

З.	실험	방법	25
	3-1.	시료준비	25
	3-2.	합금 제조	25
	3-3.	합금의 미세조직 관찰	25
	3-4.	TiN 및 HA/TiN 코팅	26
	3-5.	전기화학적 부식시험	30

4.	실험 결과 및 고찰	•32
	4-1. 합금의 미세조직	· 32
	4-2. TiN 및 HA/TiN 코팅층과 표면 분석	· 36
	4-3. Ti 합금의 부식특성	· 42
	4-3-1. 합금의 양극분극특성	· 42
	4-3-2. 합금의 임피던스특성	· 47

결	론		·54	4
	결	결 론	결 론	결 론

	참	고	문	헌		•5	5
--	---	---	---	---	--	----	---

## LIST OF TABLES

Table 1. Physical property of titanium 7
Table 2. Mechanical properties of common implant alloys   8
Table 3. Physical property of TiN18
Table 4. The deposition condition of TiN and HA film on the $Ti-30Ta-xZr$
alloys29
Table 5. The condition of electrochemical corrosion test
Table 6. Corrosion current density ( $I_{\text{corr}})\text{, corrosion potential}~(E_{\text{corr}})$ and current
density $(I_{300 \mbox{\scriptsize mV}})$ of Ti-30Ta-xZr alloys after electrochemical test in $0.9\%$
NaCl solution at $36.5\pm1^\circ\mathrm{C}$ 46
Table 7. Polarization resistance $(R_{\rm p})$ of Ti-30Ta-xZr alloys after AC impedance
test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm1^\circ\mathrm{C}$

### LIST OF FIGURES

Fig.	1.	Allotropic transformation of titanium
Fig.	2.	Biological safety of metals
Fig.	3.	Principle of sputtering
Fig.	4.	Crystal structure of TiN17
Fig.	5.	Crystal structure of hydroxyapatite20
Fig.	6.	Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material
		exhibiting passive anodic behavior22
Fig.	7.	Nyquist plots according to various reaction type24
Fig.	8.	Schematic diagram of magnetron sputtering27
Fig.	9.	Photography and EDX peaks of HA target
Fig.	10.	Schematic diagram of the electrochemical corrosion test
Fig.	11.	OM micrographs of Ti-30Ta-xZr alloys
Fig.	12.	FE-SEM micrographs of Ti-30Ta-xZr alloys
Fig.	13.	X-ray diffraction patterns of Ti-30Ta-xZr alloys
Fig.	14.	FE-SEM micrographs of TiN-coated Ti-30Ta-xZr alloys
Fig.	15.	X-ray diffraction patterns of TiN-coated Ti-30Ta-xZr alloys
Fig.	16.	FE-SEM micrographs of HA/TiN-coated Ti-30Ta-xZr alloys
Fig.	17.	X-ray diffraction patterns of HA/TiN-coated Ti-30Ta-xZr alloys $\cdots\cdots$ 40
Fig.	18.	FE-SEM micrographs of coated layer
Fig.	19.	Polarization curves of non-coated Ti-30Ta-xZr alloys after
		potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5{\pm}1^\circ\!\!\!\mathrm{C}$ 43
Fig.	20.	Polarization curves of HA-coated Ti-30Ta-xZr alloys after
		potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5{\pm}1^\circ\!\!\!\mathrm{C}$ 44
Fig.	21.	Polarization curves of HA/TiN-coated Ti-30Ta-xZr alloys after
		potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm1^\circ\!\!\!\mathrm{C}$ 45
Fig.	22.	Equivalent circuit of specimen without coating layer
Fig.	23.	Equivalent circuit of specimen with coating layer 49
Fig.	24.	Nyquist plots of Ti-30Ta-xZr alloys after AC impedance test in 0.9%

		NaCl solution at $36.5\pm1^\circ\mathrm{C}$	50
Fig.	25.	Bode plots of Ti-30Ta-xZr alloys after AC impedance test in 0.99	%
		NaCl solution at $36.5\pm1^\circ\mathrm{C}$	51
Fig.	26.	Bode phase plots of Ti-30Ta-xZr alloys after AC impedance test i	n
		0.9% NaCl solution at $36.5\pm1$ °C5	52

#### ABSTRACTS

## Effects of HA/TiN Coating on the Electrochemical Characteristics of Ti-Ta-Zr Alloys

Mi-Young Oh Advisor : Prof. Han-Cheol Choe, Ph. D. Dept. of Dental Engineering, Graduate School of Chosun University

Electrochemical characteristics of Ti-30Ta-xZr alloys coated with HA/TiN by using magnetron sputtering method were studied. The Ti-30Ta containing Zr(3, 7, 10 and 15 wt%) were 10 times melted to improve chemical homogeneity by using a vacuum furnace and then homogenized for 24hrs at 1000°C. The specimens were cut and polished for corrosion test and HA/TiN coatingand then coated with TiN and HA/TiN, respectively, by using DC and RF-magnetron sputtering method.

The analysis of coated surface and coated layer were carried out by using optical microscope(OM), field emission scanning electron microscope(FE-SEM) and X-ray diffractometer(XRD).

The electrochemical characteristics were examined using potentiodynamic (-1500 mV  $\sim$  + 2000 mV) and A.C. impedance spectroscopy(100 kHz  $\sim$  10 mHz) in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.

The results were as follows;

1. From the microstructure analysis, homogenized Ti-30Ta-xZr alloys

showed needle-like structure. In case of homogenized Ti-30Ta-xZr alloys, a-peak was increased with increasing Zr content.

- 2. From the analysis of TiN and HA coated layer, the thickness of TiN and HA coated layer showed 400 nm and 100 nm , respectively.
- 4. From the polarization behavior in 0.9% NaCl solution, the corrosion resistance of HA/TiN-coated Ti-30Ta-xZr alloys were higher than that of the HA-coated Ti-30Ta-xZr alloys, indicating better protective effect.
  - 5. From the A.C. impedance in 0.9% NaCl solution, polarization resistance( $R_p$ ) value of HA/TiN coated Ti-30Ta-xZr alloys showed  $8.40 \times 10^5 \ \Omega cm^2$  which was higher than that of HA-coated Ti-30Ta-xZr alloys.

### 1. 서 론

생체재료는 인체와 접촉되어 사용되기 때문에 무엇보다도 생체 적합성이 중요시 된다. 생체용 금속재료가 갖추어야 할 조건으로는, 첫째 독성(toxicity)이나 발암 성(carcinogenic)이 없고 부작용이나 인체 거부반응이 없는 인체적합성이 우수한 재 료여야 하고, 둘째 인장강도, 탄성률, 내마모성, 피로강도 등 기계적 성질이 양호 해야 하며, 셋째 인체 내의 혹독한 부식 분위기에서 견딜 수 있는 강력한 내식성 을 갖추어야 한다.

일반적으로 사용되고 있는 생체용 금속에는 스테인리스 강과 Co-Cr계 합금, Cp-Ti 및 Ti 합금으로 꼽을 수 있다. 스테인리스 강은 기계적 성질이 좋지 않아 반복 하중이 가해지는 부위에 사용하면 깨지는 단점이 있고. Co-Cr계 합금은 내식성, 피 로특성, 강도, 경도 등의 기계적 성질이 우수하지만 비중이 높으며 탄성률이 골(骨) 에 비해 지나치게 높기 때문에 장시간 뼈에 삽입할 경우 골밀도와 강도가 약화 되 는 부작용이 발생할 수 있다.

Cp-Ti은 표면에 부식저항이 높은 Ti산화물을 형성하여 체내에서 금속이온이 용 출 되는 것을 막고 생체적합성이 우수하다고 알려져 있지만 치과용 인공치근이나 정형외과용 고관절에 사용될 경우 낮은 내마모성으로 인하여 마찰 부분에서 주변 조직이 검게 착색되는 유해성이 있는 것으로 알려져 있다.<sup>1-2)</sup> 그리고 Ti-6Al-4V 합금은 기계적 성질이 우수하여 생체용으로 전용한 것인데, 합금원소인 Al이나 V 이 용출되어 인체에 유해 할 수 있으며, 즉, 용출된 Al은 알츠하이머병을 유발시 키는 원인으로 알려지면서 문제점이 제기 되었고, 잠재적인 신경계 독성가능성도 지적되면서 생체적합성에 관해 논란이 되고 있다. 또한 V은 강한 세포독성으로 인 해 주위 조직이나 세포에 축적되어 치명적인 손상을 유발할 수 있다고 보고되고 있다.<sup>3-6)</sup> 이러한 문제점을 개선하기 위하여 Al과 V이 포함되지 않으며, 기계적 성 질과 생체적합성이 우수한 새로운 티타늄 합금의 개발이 요구 되어 왔다. Ta은 β안정화 원소로써 Ti 합금의 탄성계수를 감소시키며<sup>7)</sup>, Zr은 주기율표상 Ti 과 같은 족에 속하는 원소로서 화학적 성질이 비슷하고, 산소와 쉽게 결합하여 표면에 산화피막을 형성하기 때문에 내식성을 향상시키는 원소로 알려져 있으며 Ti 합금에 첨가됨으로써 강도와 탄성계수에 영향을 미친다고 보고하였다<sup>8-9)</sup>.

이러한 특성 때문에 독성이 거의 없는 원소로 알려진 Ta과 Zr 원소를 Ti에 첨가

하여 제조할 필요성이 있다.

생체용으로 사용되는 Ti 합금은 우수한 특성을 갖지만, 낮은 마모 저항에 따른 표면 강도와 마모저항이 감소되어 내식성에 영향을 미쳐 생체재료로의 기능을 상 실하는 경우가 있어 표면개질처리를 함으로써 이온의 용출을 억제함과 동시에 생 체적합성을 개선하고자 하는 연구가 진행되어 왔다<sup>11-14)</sup> HA는 화학적 구성과 결정 체로서의 구조면에서 인간의 경조직과 유사성 때문에 골 및 치아의 대체 물질로서 광범위하게 연구되고 있으며 훌륭한 생체적합성이 입증되어있다. 그러나 HA가 우 수한 조직적합성을 지니지만, 전형적인 세라믹 재료이기 때문에 금속과 열팽창계수 가 달라서 코팅박막과 금속 사이에 계면이 생긴다는 보고가 있다<sup>15-16)</sup>.

따라서 TiN을 먼저 코팅한 후 HA를 코팅하여 다층막을 형성함으로써 HA 코팅 박막과 금속사이에 계면이 생기는 문제점을 개선하고자 본 연구에서는 Ti-30TaxZr(x=3, 7, 10, 15)합금을 제조하여, 합금 표면에 DC-magnetron sputtering법과 RF-magnetron sputtering법으로 HA/TiN 다층막을 형성시킨 후 전기화학적 방법으 로 코팅의 영향을 조사하였다.

### 2. 이론적 배경

#### 2-1. 생체용 금속재료의 종류와 특성

일반적으로 사용되고 있는 생체용 금속에는 스테인리스 강(SUS 316)과 Co-Cr계 합금, Cp-Ti 및 Ti합금이 있다.

스테인리스 강은 18%Cr-8%Ni(304 type)으로, 스테인리스 강의 개발 이전에 골 절판으로 사용되던 바나듐 강 보다 강도 및 내식성이 우수했다. 그리고 이 합금에 염분에 대한 내식성을 강화하기 위하여 Mo를 첨가하기 시작했는데, 이것이 바로 316 스테인리스 강이다. 그리고 1950년대에 이르러 316의 내식성을 보강하기 위하 여 탄소 함유량을 감소시켜 저 탄소를 의미하는 316L 스테인리스 강이 탄생하게 되었다.<sup>17)</sup> 그러나 내식성을 높이기 위해 첨가된 Mo 때문에 페라이트 상이나 시그 마 상이 생기기 때문에 Ni를 첨가하여 이들의 생성을 억제하고 있다. 스테인리스 강은 가격이 싸고 내식성이 좋다는 장점 때문에 의료용 재료로 사용되기 쉬우나 반복하중이 가해지는 부위에 사용하면 깨지는 단점이 있다. 이러한 단점 때문에 인 공 관절 등 영구 사용을 목적으로 하는 경우엔 사용되지 않는 일이 많다.

Co-Cr계 합금은 내식성과 기계적 특성이 우수하고 특히 내마모성이 뛰어나 정형 외과용과 치과용 합금에 널리 사용되고 있다. 그러나 기계가공이 힘들고 비중이 높 으며 탄성률이 210 ~ 215 GPa로 탄성률이 15 ~ 20 GPa인 골에 비해 지나치게 높기 때문에 장시간 뼈에 삽입하는 경우 골밀도와 강도가 약화되는 부작용이 발생 할 수 있다.

Cp-Ti은 강도가 상대적으로 낮기 때문에 강도와 고주기피로 등의 기계적 성질이 요구되는 부위에는 Ti 합금이 사용된다. 현재까지 생체재료로 가장 많이 사용되는 Ti 합금은 당초 항공기용으로 개발된 Ti-6Al-4V ELI 합금이다. Ti-6Al-4V ELI 합금은 Cp-Ti에 비하여 인장강도와 피로강도가 높고 생체 내에서 비교적 우수한 적합성을 나타내며 탄성율이 뼈와 유사한 값을 가지고 있다. 또한 가격 아직은 새 롭게 개발되고 있는 β-Ti 합금 보다 낮기 때문에 인공고관절의 stem, acetabular cup, 무릎관절의 tibialcomponent, bone plate, screw, spinal fixation, 치과 임플란 트의 fixture 등 거의 모든 생체의료용 부품에 별 문제 없이 잘 사용되고 있다. 그 러나 최근 들어서 V이 인체에 해로운 원소이며, 뇌에 축척된 Al이 알츠하이머병의 원인이라는 문제가 제기 되면서 생체재료로 적합하지 않다는 논란이 있다<sup>18)</sup>. 이에 따라, 세포독성이 알려지지 않은 Zr, Ta 및 Nb등의 합금원소를 Ti에 첨가하 여 생물학적 안정성이 높으면서 고강도와 고연성의 기계적 특성을 갖는 Ti 합금의 연구 개발에 대한 관심과 필요성이 크게 증가하고 있다.

#### 2-2. Ti 합금의 특성

Ti은 1789년 W. Gregor(영국)에 의해 처음 발견되었으며, 그 후 1795년 M. H Klaproth(독일)는 헝가리산 금홍석에서 새로운 금속원소를 발견하고 그리스 신화에 나오는 신(Titanes)의 이름을 따서 티타늄이라고 하였다. 순금속은 1910년 M. A. 헌터에 의해 처음으로 단리 되었다.

Ti은 주기율표상 4주기 4족에 소한 원소이며, 원자번호 22와 원자량 47.9를 갖는 다. 순수 금속 Ti는 지각을 구성하고 있는 원소들 중 O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K 및 Mg에 이어 9번째로 풍부한 원소이며, 구조는 학술적으로 Pearson Symbol (hP2), Space Group (P6/mmc), 변태온도(883℃), 격자상수(a=0.295nm, c=0.468nm, c/a=1.587) 로 정의되어져 있다. Table 1은 Ti의 물리적인 성질을 나타내는 것으로 비교적 비 중이 낮고 융점이 높으며, 열 및 전도율이 낮은 특징이 있으며 882.5 ℃에서 α상에 서 β상으로 상변태가 일어난다<sup>19-20)</sup>.

Ti의 비중은 4.51 g/cm<sup>3</sup>으로 철강의 약 60% 정도로 가벼우며, 알루미늄 합금에 비해서는 1.6배정도 무겁다. 그러나 Ti은 비중 대비 강도(비강도)가 경쟁 구조용 소 재보다 월등히 높아서 초기에는 항공기용 소재로 많은 개발이 이루어져 왔다. 비열 은 오스테나이트계 스테인리스 강과 거의 같은데, 철강보다 비중이 작기 때문에 열 용량이 작아서 가열되기 쉽고, 또한 냉각도 잘된다. 탄성계수(약 110 GPa) 및 전단 계수(약 44GPa)는 오스테나이트계 스테인리스 강의 1/2 정도이다. Ti은 타 금속재 료의 추종을 불허할 정도로 내식성이 우수한데, 티타늄은 특히 염소이온에 대한 내 식성이 뛰어나 생체의료용 분야에서 강점이 있다.

Ti은 여러 가지 물성에서 타 금속 재료에 비해 생체의료용 재료로서 유리한 점을 지니고 있는데, 대표적으로 내식성과 저탄성계수를 들 수 있다. Ti은 표면에 형성 되는 산화피막이 치밀하기 때문에 우수한 내식성을 지니며, Ti의 산화피막은 일단 파손되더라도 아주 짧은 시간 내에 재생된다. 또한, 타 금속재료와 비교하여 볼 때 Ti의 또 하나의 큰 장점은 탄성계수가 낮다는 것이다. Table 2는 여러 금속재료의 특성을 뼈와 비교한 것으로 Ti 합금이 스테인리스 장이나 코발트 합금의 탄성계수 보다 낮은 것을 알 수 있다<sup>21-22)</sup>.

생체의료용 재료로 Ti의 또 하나의 장점은 타 금속에 비해 생체섬유조직 (fibroblast)의 형성이 거의 없다는 것이다. 이물질이 생체 내에 이식되면 생체섬유 조직이 이물질을 덮어씌워 생체를 유해물로부터 격리시키려는 작용이 일어나고, 이 생체섬유조직의 형성 두께가 생체친화도가 낮은 척도가 된다. 스테인리스 강이나 코발트 합금의 경우에는 섬유조직이 두껍게 형성되어 임플란트를 둘러싸는 encapsulation 현상이 일어나 궁극적으로 임플란트가 빠질 수도 있으나, 티타늄의 경우는 섬유조직의 두께가 약 10분의 1정도로 무척 얇아 생체친화성이 좋은 상태 를 유지한다고 알려져 있다. 그리고 인체피부와의 접촉에서도 Ti은 전혀 염증이나 독성을 나타내지 않는 좋은 생체친화성을 가진다.

Property	Unit	Value
Density (20℃)	$g/cm^3$	4.54 (a-phase)
Melting point	°C	1668
Volume change in $\mathbf{a}$ - $\mathbf{\beta}$ transformation	%	5.5
$a-\beta$ transformation temperature	°C	882.5
Thermal expansion coefficient (20 $\degree$ )	$10^{-6}$ °C	8.41
Thermal conductivity	cal/cm $\cdot$ S $\cdot$ °C	0.35
Specific heat (20 °C)	cal/g	0.126
Electricity conductivity (about Cu)	%	2.2
Characteristics resistance (0 $\degree$ )	k $\Omega$ · cm	80
Elastic modulus	GPa	103-107
Crystal lattice <b>a</b> -phase (below 882.5 ℃) β-phase (above 882.5 ℃)		HCP (hexagonal close packed) BCC (body centered cubic)

## Table 1. Physical property of titanium.

Alloys		Young's modulus (@a)	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
Stainless steel	annealed	190	207	517	40
	cold worked	200	689	862	12
	as-cast Co-Cr-Mo	248	450	655	8
Co-based alloys	annealed Co-Ni-Cr-Mo	228	240-655	795-1000	_
	cold worked and aged Co-Ni-Cr-Mo	232	1585	1790	_
Ti-based alliys	Cp-Ti	110	485	550	15
	annealed Ti-6Al-4V	124	830	895	10
Bone	Long bone	15-20	-	120-140	-

# Table 2. Mechanical properties of common implant alloys.

#### 2-3. Ti 합금의 분류

Fig. 1에서 나타내듯이 순수 Ti은 다른 금속과 마찬가지로 변태온도 이상과 이하 에서 원자의 배열이 변하는 동소변태(allotropic transformation)가 발생한다<sup>21)</sup>. 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 형상과 분율은 Ti 합금의 기계적 성질을 결정하는 데 중요한 역할을 한다. Ti의 동소변태 온도는 첨가되는 합금원소, 즉, 조성에 의해 높아지거나 낮아진다. α안정화 원소에는 Al, O, N, Ga, Ge, Zr등이 있으며, β안정 화 원소에는 Mo, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu등의 원소가 있다<sup>22-23)</sup>. Ti 합 금은 α안정화 원소 β안정화 원소의 첨가에 의해 설계되므로 α상과 β상의 분율은 이들 합금원소에 의해 결정 된다. 따라서 Ti 합금의 종류는 미세조직에 나타나는 α 상과 β상의 분율로 분류되기도 하지만 합금원소의 당량에 의해 α형 합금, β형 합 금, α+β형 합금으로 분류된다. 이 중 생체의료용으로 가장 많이 사용되고 있는 합 금은 순수 Ti과 α+β형 합금이고, 최근 β형 합금도 저탄성계수와 가공성의 장점으 로 사용량이 증가하고 있다.



Fig. 1. Allotropic transformation of titanium.

#### 2-3-1. a형 Ti 합금

α형 Ti 합금은 상용 합금인 Ti-5Al-2.5Sn과 같이 Ti에 α안정화 원소인 Al, Sn, Ga 등을 첨가하여 고용강화 시킨 합금으로 상온에서 조밀육방구조(HCP) 를 가지는 α상을 갖는 Ti 합금이다.

α형 합금은 변형계가 적은 조밀육방구조(HCP)를 가지는 α상이 기지 대부분을 차 지하여 상온뿐만 아니라 고온에서도 소성변형이 어렵기 때문에 대부분 고온 구도 용 합금으로 사용되고 있다, 금속이 고온에서 사용되기 위해서는 고온강도 외에도 고온내 산화성, 응력부식 및 크립 강도 등이 좋아야 하는데 α합금은 HCP의 조밀구 조를 가지므로 350 ℃ 이상의 온도범위에서 자기확산계수(self-diffusion coefficient )가 BCC구조를 가지는 β상에 비해 약 10~100배 정도 낮아서 고온에서의 사용에 적합하다. (Z. Liu and G. Welsch : Met. Trans., 19A(1998),1121)

#### *2-3-2.* **α**+**β**형 *Ti* 합금

a+β형 Ti 합금은 상온의 평형상태에서 a상과 β상의 혼합조직을 갖는 Ti 합금으 로써, a안정화 원소와 β안정화 원소를 복합 첨가하여 얻을 수 있다. 현재까지 개발 된 Ti 합금 중 가장 많이 사용되고 있는 a+β계의 Ti-6Al-4V합금은 강도특성, 가 공성 및 용접성의 세 가지 중요한 물성을 고루 갖추고 있으며 비교적 고온인 30 0℃까지 견딜 수 있어 항공기 엔진 및 기체 구조재료로 다양하게 사용되고 있다.

#### 2-3-3. β형 Ti 합금

β형 Ti 합금은 α+β형 합금보다 더욱 다량의 β안정화 원소를 첨가하여, 고온 안 정상인 β상을 상온에서 완전히 잔류시킨 단상 합금이다. β형 Ti 합금은 α + β형 Ti 합금에 비해 열처리가 쉽고 경화능이 크며 체심입방정 구조에 의한 연신율의 증가 등 많은 이점이 있을 뿐만 아니라 파괴인성에서도 뛰어난 특성을 보인다. 또 한 β형 Ti 합금은 냉간가공성이 우수하며 가공 열처리에 의해 미세조직 제어가 가 능하여 우수한 강도를 얻을 수 있고 용접성과 내식성도 우수하다<sup>24)</sup>. 처음으로 상용 화된 β형 Ti 합금은 50년대 중반에 개발된 Ti-13V-11Cr-3Al 으로, 소둔처리 후에 도 β 상이 쉽게 유지되어 가공이 용이하고 가공 후 다시 시효처리하여 고강도를 얻을 수 있는 장점이 있다. 이후 개발된 여러 가지 β형 Ti 합금들 중 Ti-10V-2Fe -3Al (Ti-10-2-3)는 특히 단조성이 뛰어나 near net shape forging용 재료로 매력적이며 Ti-15V-3Cr-3Sn-4Mo-4Cr (Ti-17)는 고강도 단조용 재료로 매우 중 요하다. 상당량의 Mo를 함유하고 있는 합금들은 내식성이 아주 우수하며 Al과 같 이 첨가될 경우 고강도를 가지게 된다. 그러나 β안정화 원소인 V이 첨가되면 내산 화성이 저하되기 때문에 TIMET 사에서 새로이 개발한 Ti-21S (Ti-15Mo-3Nb-3Al-0.2Si)는 V을 Mo으로 대체하여 Ti-15-3에 상응하는 강도, 가공성 및 내식성을 가지고 있다. 최근에는 β형 Ti 합금 개발의 일환으로 생체의료용으로서 탄성계수 를 뼈와 비슷한 수준까지 낮추려는 저탄성계수 Ti 합금 개발 연구가 활발히 진행 되고 있다.

#### 2-4. Ti합금에 첨가되는 원소

Fig. 2는 Ti에 첨가되는 원소의 생체 안정성을 나타낸 것이다. Zr, Ta, Sn, Pd 및 Si등은 독성이 없는 원소로 생체안정성이 우수하고, Fe, V, Cu, Cd 및 Zn등은 독성을 나타내는 것으로 보고되었다<sup>25)</sup>.

#### 2-4-1. Ta (탄탈륨)

Ta은 Nb, Mo, W, Re 등과 함께 고융점 금속의 대표적인 소재로서 주로 Ti 합금 의 구성원소로 사용되고 있지만, 최근에는 3N 이상의 고순도 Ta이 생체의료용 부 품에 적용되고 있다. Ta은 여러 가지 산, 염수용액, 유기질 등에 대한 내식성이 아 주 우수하다. Ta의 내식성은거의 유리와 비슷하며, 금속으로서의 성형성을 지닌 차 세대 생체의료용 재료로 부각되고 있다. 현재 Ta은 일반외과와 신경외과 분야에서 성공적으로 적용되고 있는데 monofilament, braided suture wire, foil, sheet, clip, staple 등의 부품에 사용되고 있다. Zr은 주기율표상 Ti과 같은 족에 속하는 원소로서 화학적 성질이 비슷하고, 산소 와 쉽게 결합하여 표면에 산화피막을 형성하기 때문에 내식성을 향상시키는 원소 로 알려져 있으며 Ti과 전율 고용체를 형성하고 있어 합금설계 범위가 넓고, 고용 강화가 가능하다<sup>8-10)</sup>. 은백색 또는 회백색의 광택이 나는 금속으로 육방정계에 속한 다. 무정형인 것은 흑색 분말이며, 분말은 발화점이 낮아 산화제와 섞으면 폭발하 기 쉽다. 상온에서는 산화되기 쉬우며, 고온에서는 산화지르코늄이 되기 쉽다. 성질 은 티타늄과 비슷하며, 특히 화학적 성질이 Hf(하프늄)과 흡사하다. 녹는점은 Ti보 다 높으나, 내열성은 Ti보다 약해 400℃ 이상에서 항장력(杭張力)이 작아진다.



Fig. 2. Biological safety of metals.

#### 2-5. TiN 및 HA의 물성과 구조

#### 2-5-1. Magnetron sputtering의 원리

스퍼터링(sputtering) 현상은 1852년 Grove에 의하여 처음 발견되었으며<sup>26</sup>,현재는 여러 가지 박막의 형성에 광범위하게 사용되어지고 있다. 스퍼터링은 높은 에너지 (>30eV)를 가지는 입자들이 target에 충돌하여 target원자들에게 에너지를 전달해 줌으로써 target의 원자들이 방출되는 현상이다. 만일 충돌하는 입자들이 양의 이 온(positive-ion)이라면 cathodic sputtering 이라고 부르는데, 대부분의 스퍼터링은 cathodic sputtering이다. 보통 스퍼터링에는 양의 이온이 많이 사용되는데, 그 이유 는 양의 이온은 전장(electric field)을 인가해줌으로써 가속하기가 쉽고 또한 target 에 충돌하기 직전 target에서 방출되는 Auger전자에 의하여 중성화되어 중성원자 로 target에 충돌하기 때문이다. 스퍼터링은 이온의 가속, 이온의 target에의 충돌, 그리고 target 원자 방출의 3가지 과정을 통하여 일어난다. Fig. 3은 스퍼터링이 일어나는 과정을 그림으로 나타낸 것이다<sup>27)</sup>.



Fig. 3. Principle of sputtering.

#### 2-5-2. TiN의 물성과 구조

Fig. 4는 TiN의 결정구조를 나타낸 것이다. TiN은 모두 8개의 원자가 단위격자를 형성하는 NaCl형의 면심입방격자 (FCC : face centered cubic)를 이루며 Ti와 결합 하는 N은 공유결합형태의 금속-비금속 혼성 결합을 이루고 있어 높은 경도 값과 취성을 나타내는 것으로 보고되고 있다<sup>28)</sup>.

TiN은 N의 조성비에 따라 넓은 범위에서 화합물을 형성하며 그 조성비에 따라 격자 상수 및 경도 값이 크게 달라진다. TiN화합물에서는 많은 공공(vacancy)이 존재하며 N/Ti의 비가 0.5 ~ 1 사이의 값을 가지는데 증가할수록 경도는 증가하 며 N/Ti의 비가 1.0일 때 최고의 경도를 갖는다<sup>29-30)</sup>. TiN의 물리화학적 특성을 Table 3에 나타냈다<sup>31)</sup>.



Fig. 4. Crystal structure of TiN.

Property	Unit	Value
Molecular	g/mol	61.9
Density	$g/cm^3$	5.44
Lattice parameter	Å	4.24
Melting point	°C	2930
Young's modulus	Dyne/cm²	2.66×10 <sup>11</sup>
Vickers hardness	kg/mm²	1700
Resistivity	k $\Omega$ · cm	21
Thermal expansion coefficient	$10^{-6}$ °C	9.35
Heat of formation	kcal/mol	-80.4
Specific heat( $C_p$ )	$J/mol\ {}^{\circ}\!{}^{\circ}\!{}^{\circ}$	33.6/54.7
Thermal conductivity	$cal/cm \cdot S \cdot C$	0.07
Binding energy	$\mathrm{KJ/mol}$	464

Table 3. Physical property of TiN.

#### 2-5-3. Hydroxyapatite(HA)의 물성과 구조

HA는 화학적 구성과 결정체로서의 구조면에서 인간의 경조직과 유사성 때문에 골 및 치아의 대체 물질로서 광범위하게 연구되고 있으면 훌륭한 생체적합성이 입 증되었으며, 생활성, 골 전도성 및 뼈와 직접적인 결합 등의 생체재료로서 우수한 성질을 가지고 있다<sup>32)</sup>.

HA의 화학식은 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>로 뼈를 구성하는 성분과 가장 유사한 조성을 가 지고 있다. Fig. 5과 같이 HA의 격자 상수는 a축은 0.95 nm이고 c축은 0.68 nm로 육방정(hexagonal)형태를 하고 있으며<sup>33)</sup>, 단위격자는 10개의 Ca, 6개의 PO<sub>4</sub>, 그리고 2개의 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 1이하이면 산도와 용해도는 매우 높아지며 산도와 용해도가 감소하게 되면 Ca/P 비는 1.67에 가까워진다. Ca/P 비에 따라서 여러 형태의 칼슘 포스페이트가 존재한다.<sup>34°35)</sup>



- a : structure of HA
- b : atomic arrangement of HA

Fig. 5. Crystal structure of hydroxyapatite.

#### 2-6. 전기화학적 부식

#### 2-6-1. 금속의 전기화학적 반응

부식은 금속과 주위 환경 사이의 화학적 반응으로 인해 야기되는 파괴적이고 해 로운 결과이다. 금속의 부식과정은 대부분 수용액에서의 전하이동을 포함하고 있 다. 금속재료를 수용액 중에 넣으면 금속표면의 불균일성 때문에 양극부위와 음극 부위가 형성되어 국부전지작용에 의해 부식이 진행된다. 금속의 부식 반응은 금속 의 산화반응과 용액 내의 환원반응으로 구성되어 있으며 환원반응은 용액 내에 존 재하는 용존산소의 환원 반응과 수소이온의 환원에 의한 수소 발생 영역으로 구분 할 수 있다.

금속을 염산중에 넣으면 다음과 같이 반응하며 수소를 발생한다.

$M \rightarrow M^{+2} + 2e^{-1}$	:	양극반응	(1)
$2H + 2e^- \rightarrow H_2$	:	음극반응	(2)

양극반응이라고 정의되는 반응 (1)은 금속의 원자가 0으로부터 +2로 증가되면서 전자를 방출하는 산화반응(oxidation reaction)이며, 음극반응이라고 정의되는 반응 (2)는 수소의 산화상태가 +1로부터 0으로 감소되면서 전자를 소비하는 환원반응 (reduction reaction)이다. 전하이동과 전자교환을 포함하는 복합반응을 Fig. 6에 도 식적으로 나타내었다. 반응 (1)에 의해서 금속이 용해되면서 전자를 방출하게 되고 이들 전자는 인접한 금속 표면으로 이동해 가서 용액 내에 있는 H<sup>+</sup> 이온과 반응하 여 H<sub>2</sub>를 생성한다(반응(2)).

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. 6는 부동태금속의 양극분극곡선을 나타내고 있으며 부식속도의 관점에서 볼 때 금속의 부동태화는 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내는 분극곡선으로 알 수 있다<sup>36)</sup>. 전류밀도의 증가에 따른 금속의 부동태화를 보면 부식전위 Ecorr값을 가 질 때의 전류밀도를 부식전류밀도 I<sub>corr</sub>라 한다. 전위가 증가하면 금속이 활성화되고 전류밀도 즉, 부식속도가 지수의 함수로 증가되는데 준위가 초기 부동태화전위에 도달하면 부동태피막의 생성으로 반응성이 감소하고 전류밀도는 부동태구역 전류 밀도 I<sub>p</sub>인 낮은 값으로 나타난다. 부동태 통과구역 이하에서는 전위가 증가되더라 도 부동태구역에서 전류밀도는 I<sub>p</sub>로 유지되지만 그 이상으로 전위가 증가하면 부동 태피막의 파괴로 금속이 다시 활성화되어 전류밀도가 증가하게 된다.



Fig. 6. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior.

#### 2-6-2. 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<sub>ct</sub>)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<sub>ct</sub>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. 7은 전극용액 계면에서 피막층이 존재할 경우와 존재하지 않을 경우의 Nyquist plot을 나타낸다. 피막층이 존재할지 않을 경우는 용액자체 저항(R<sub>s</sub>), 전극 용액 계면 간에 존재하는 정전용량성분(double layer capacitance : C<sub>dl</sub>)과 전하이동저 항성분이 병렬로 연결된 등가회로로 제시되며 복소평면에 도식화하면 1개의 반원 이 관찰된다<sup>37)</sup>. 피막 층이 존재할 경우는 피막 층에 의한 정전용량성분(coating layer capacitance : C<sub>cc</sub>), 피막저항(coating layer resistance : R<sub>c</sub>)과 피막층을 투과 하는 부식인자의 확산임피던스가 전극 용액 계면에서 구성된 등가회로와 병렬로 연결된 등가회로 모형으로 제시된다.



Fig. 7. Nyquist plots according to various reaction type.

### 3. 실험 방법

#### 3-1. 시료준비

본 실험에서 Ti-30Ta-xZr (x=3, 7, 10, 15) 합금을 제조하기 위해 Ti (G&S TITANIUM, Grade. 4, USA)와 펠렛(pellet) 형태의 Ta (Kurt J. Lesker company, 99.95% pure, USA)과 Zr (Kurt J. Lesker company, 99.95% pure, USA)을 사용하였다.

#### 3-2. 합금 제조

Ti-30Ta-xZr 합금은 진공 아크 용해로를 이용하여 제조하였으며, Ti-30Ta에 Zr 을 3, 7, 10 및 15 wt% 칭량하여 수냉동(Cu) 하스(hearth)에 장입하였다. 10<sup>-3</sup> Torr 의 진공분위기, 정제된 아르곤 가스를 챔버에 충전하고, 다시 진공을 유지하는 방 법으로 챔버 내의 분위기를 조정 하였다. 또한 챔버 내에 존재하는 산소로 의한 합 금의 산화를 최소화하기 위하여 합금 용해 시 시료를 용해하기 전에 스폰지 상 Ti 를 용해하여 잔존하는 산소량를 제거 하였다. 그 후 합금의 균질한 용해를 위하여 팅스텐(W) 전극봉을 이용하여 시편을 10회 반복 용해하여 실험을 수행하였다. 제 조된 시편은 전기로(Model MSTF1650, JAPAN)를 이용하여 Ar분위기상태에서 1000℃로 24시간 동안 균질화 처리하였다.

#### 3-3. 합금의 미세조직 관찰

미세조직 관찰을 위한 시편은 고속 다이아몬드 정밀절단기를 이용하여 적당한 크기로 절단한 후 2000 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최종적으 로 0.3 µm 알루미나 분말로 마무리 한 후 초음파 세척을 하였다. 준비한 시편은 2 ml HF + 3 ml HCl + 5 ml HNO<sub>3</sub> + 190 ml H<sub>2</sub>O Keller's 용액으로 에칭한 후 광 학현미경(OM)과 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 기지조직을 관찰하였다.

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

#### 3-4. TiN 및 HA 코팅

타겟으로는 Ti(99.998%, Williams Advanced Materials, USA) 및 HA 소결체 (99.99%)를 사용하였다. HA타겟의 사진과 EDX분석 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

TiN 코팅은 DC-magnetron sputtering법으로 그리고 HA 코팅은 RF-magnetron sputtering법으로 코팅하였으며 그 개략적인 구조는 Fig. 8에 나타내었다. HA/TiN 다층막을 만들기 위해서 초고순도 N<sub>2</sub>와 Ar 이 사용되었고 초기 진공은 로타리 펌 프를 사용하여 10<sup>-3</sup> Torr까지 진공도를 유지한 후, 확산 펌프를 사용하여 10<sup>-6</sup> Torr 까지 진공도를 떨어뜨렸다. TiN 코팅 시 균질한 코팅막을 만들기 위해서 1.0 × 10<sup>-3</sup> Torr의 진공도에서 Ar과 N<sub>2</sub>의 가스량을 40 sccm으로 일정하게 유입시킨 후, 기판온도 150℃에서 100W의 DC 파워를 가해 코팅을 시행하기 전에 20분간 사전 공정을 시행하여 타겟 표면의 불순물을 제거한 후 40분간 코팅을 시행하였다.

TiN은 코팅한 후 그 위에 HA를 코팅하는 경우 초고순도 Ar을 사용하여 총 유 량을 40 sccm으로 고정하였고 기판온도는 25℃로 유지하여 RF 파워를 40W로 하 여 180분간 코팅 하였다. HA 코팅 후 결정화를 위해 550℃에서 1시간동안 열처리 하였다. 그리고 코팅박막의 두께 측정과 성분 분석을 위해 Si wafer에 동일한 조건 으로 코팅을 시행하였다. 코팅조건은 Table 4에 요약하여 나타내었다.



Fig. 8. Schematic diagram of magnetron sputtering system.



Fig. 9. Photography and EDX peaks of HA target.

Table 4. The deposition condition of TiN and HA film on the Ti-30Ta-xZr alloys.

Coating condition	TiN film	HA film	
Target	Ti(99.998%)	HA(99.99%)	
Base Pressure	$10^{-6}$ Torr	$10^{-6}$ Torr	
Working Pressure	$10^{-3}$ Torr	$10^{-3}$ Torr	
Gas	$N_2(35 \text{ sccm})/$	Ar(40 sccm)	
	Ar(5 sccm)		
Operation	100 °C	25℃	
Temperature			
Pre-sputtering	20 min	20 min	
Deposition Time	40 min	180 min	
Power Supply	100 W	40 W	

### 3-5. 전기화학적 부식시험

생체용 Ti-30Ta-xZr(x=3, 7, 10 및 15 wt%) 합금의 부식 특성을 알아보기 위해 전기화학적인 방법(PARSTAT, Model 2273, EG&G, USA)을 이용하였으며, 0.9% NaCl 전해액에서 -1500 mV ~ +2000 mV까지 1.66 mV/sec의 주사 속도로 동전위 분극실험(potentiodynamic)을 시행하였고, 100 kHz ~ 10 mHz까지 교류 주파수 측정 실험(AC impedance)을 시행하였다. 실험용액은 실험이 시작되기 30분 전부터 끝날 때 까지 아르곤가스를 흘려보내 교반함으로써 시편 표면의 불순물, 산화물 및 용 존산소를 제거하였으며, 작업전극(working electrode)에는 시편을, 기준전극(reference electrode)은 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을 보조전극(counter electrode)으로는 고밀도 탄소전극을 각각 사용하였으며 실험 조건은 Table 5에 나 타냈다. Fig. 10은 전기화학적 시험에 사용된 장비의 개략적인 그림이다.

	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	1.66 mV/s	_	
Temperature	36.5±1℃	36.5±1℃	
Frequency range	_	100 kHz $\sim$ 10 mHz	
A.C amplitude	_	10 mV	
Point		5 point/decade	

Table 5. The condition of electrochemical corrosion test.



Fig. 10. Schematic diagram of the electrochemical corrosion test.

## 4. 실험 결과 및 고찰

#### 4-1. 합금의 미세조직

Fig. 11과 12는 Ti-30Ta-xZr(x=3, 7, 10 및 15) 합금을 1000℃에서 24시간 동안 균질화 처리한 후 미세조직을 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 보 여주고 있다. Fig. 11은 Ti-30Ta-xZr의 광학현미경 사진으로 (a)는 Ti-30Ta-3Zr, (b)는 Ti-30Ta-7Zr, (c)는 Ti-30Ta-10Zr 및 (d)는 Ti-30Ta-15Zr합금의 미세조직 관찰 결과이다. (a)를 보면 Zr 함량이 3 wt% 첨가되었을 때에는 Ti-30Ta이 나타 내는 조직인 β형 조직을 보이지만 Zr 함량이 7 wt%로 증가 되었을 때 α형 조직 이 현저하게 증가됨을 보인다. (c)와 (d)를 보면 Zr 함량이 더 증가할 수 록 조직은 미세해지고 α형 조직이 더욱 현저하게 형성되었다.

Fig. 12는 배율을 높여서 FE-SEM으로 Ti-30Ta-xZr(x=3, 7, 10 및 15) 합금의 미세조직을 관찰한 것이다. 광학현미경에서 볼 수 없었던 α형 조직의 굵기가 확연 히 드러나고 있어 Zr 함량이 증가할 수 록 α형 조직이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 13은 균질화 처리한 Ti-30Ta-xZr(x=3, 7, 10 및 15)합금의 X-선 회절 피크 (PCPDFWIN, JCPDS - ICDD)를 나타낸 것이다. Fig. 13에서 Zr 함량이 3 wt% 첨 가 되었을 때 약 38°에서 β상 피크와 약 40°와 70°에서 α상의 피크가 관찰 되었 다. Zr 함량이 증가함에 따라 β상 피크가 감소하고, α상의 피크가 증가하기 시작하 여 Zr 함량이 15 wt%가 되었을 때는 3 wt% 첨가 되었을 때보다 β상 피크가 감소 하고 α상의 피크가 증가하는 확연한 차이를 확인할 수 있었다.

이러한 결과는 Zr이 α 안정화 원소이기 때문에 β상을 갖는 Ti-30Ta에 첨가되었 을 때 Zr이 증가할 수 록 α상 피크가 증가한 것으로 생각된다.



Fig. 11. OM micrographs of Ti-30Ta-xZr alloys.(×200) (a) Ti-30Ta-3Zr (b) Ti-30Ta-7Zr (c) Ti-30Ta-10Zr (d) Ti-30Ta-15Zr



Fig. 12. FE-SEM micrographs of Ti-30Ta-xZr alloys.(×1000) (a) Ti-30Ta-3Zr (b) Ti-30Ta-7Zr (c) Ti-30Ta-10Zr (d) Ti-30Ta-15Zr



Fig. 13. X-ray diffraction patterns of Ti-30Ta-xZr alloys.

#### 4-2. TiN 및 HA/TiN 코팅층과 표면 분석

Fig. 14는 DC-magnetron sputtering법으로 TiN을 코팅한 Ti-30Ta-xZr합금의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. (a)는 Ti-30Ta-3Zr, (b)는 Ti-30Ta-7Zr, (c)는 Ti-30Ta-10Zr 및 (d)는 Ti-30Ta-15Zr 합금의 표면에 TiN을 코팅한 결과인 데 합금의 결정구조에 따라 TiN이 코팅되어 Zr이 첨가될 수 록 조직이 치밀해지면 서 코팅박막이 안정하게 형성되었음을 알 수 있다.

Fig. 15는 Ti-30Ta-xZr합금 표면에 TiN을 코팅한 합금의 X-선 회절시험 (PCPDFWIN, JCPDS - ICDD) 결과이다. 모든 합금에서 (111)면과 (200)면에서 TiN 피크가 관찰되었음을 알 수 있는데 이는 진공증착법을 이용한 TiN박막이 주 로 (111)면에서 우선방위로 성장한다는 결과와 일치하였으며<sup>38-40)</sup> TiN코팅이 잘 이 루어졌음을 알 수 있었다.

그리고 Fig. 16은 합금 표면에 HA/TiN을 코팅한 결과인데 TiN을 코팅한 후 HA를 코팅함으로 인하여 HA의 결합력을 높인 다층막이 형성되어 합금 표면이 더 안정적인 것을 알 수 있다.

Fig. 17은 HA/TiN을 Ti-30Ta-xZr합금 표면에 코팅한 시편의 X-선 회절시험 (PCPDFWIN, JCPDS - ICDD) 결과이다. HA/TiN을 코팅한 경우 31°~ 34°구 간에서 (211), (122), (300) 그리고 (202)면 HA 피크가 관찰 되었다<sup>41-42)</sup>. 이는 TiN 을 먼저 코팅함으로써 HA의 결합력을 높여 안정한 HA의 코팅박막을 형성하여 Ti 합금의 내식성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

Fig. 18은 합금 표면에 DC와 RF-magnetron sputtering법을 이용하여 TiN 및 HA/TiN을 코팅한 단면을 FE-SEM으로 관찰한 사진이다. 코팅박막의 두께를 측정 한 결과 (a)는 TiN과 (b)는 HA/TiN을 코팅한 것으로 TiN은 약 400 nm, HA는 약 100 nm의 두께가 나타나 HA/TiN 코팅박막은 약 500 nm가 관찰 되어 HA/TiN 다 층막이 형성되었음을 알 수 있었다.



Fig. 14. FE-SEM micrographs of TiN-coated Ti-30Ta-xZr alloys. (a) Ti-30Ta-3Zr (b) Ti-30Ta-7Zr (c) Ti-30Ta-10Zr (d) Ti-30Ta-15Zr



Fig. 15. X-ray diffraction patterns of TiN-coated Ti-30Ta-xZr alloys.



Fig. 16. FE-SEM micrographs of HA/TiN-coated Ti-30Ta-xZr alloys. (a) Ti-30Ta-3Zr (b) Ti-30Ta-7Zr (c) Ti-30Ta-10Zr (d) Ti-30Ta-15Zr



Fig. 17. X-ray diffraction patterns of HA/TiN-coated Ti-30Ta-xZr alloys.





# Fig. 18. FE-SEM micrographs of coated layer. (a) TiN film (b) HA/TiN film

#### 4-3. Ti 합금의 부식특성

#### 4-3-1. 합금의 양극분극특성

Fig. 19, 20 및 21은 0.9% NaCl의 36.5±1℃ 용액에서 코팅하지 않은 Ti-30Ta-xZr 합금과 HA 및 HA/TiN를 코팅한 Ti-30Ta-xZr 합금의 동전위 시험 후 분극곡선으로 금속의 부동태와 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내고 있다.

Fig. 19에서 코팅하지 않은 3 wt%, 7 wt%, 10 wt% 및 15 wt%의 Zr을 함유한 Ti-30Ta-xZr 합금의 분극 곡선에서 Zr이 증가함에 따라 우수한 내식성을 나타냈 고, 이는 Zr이 높은 전위에서도 Ti와 같이 화학적으로 안정하여 쉽게 용출되지 않 고 ZrO<sub>2</sub> 산화피막이 형성되어 내식성을 향상 시키는 것으로 생각 된다<sup>43)</sup>.

Fig. 20은 HA 코팅한 경우의 분극곡선인데 Zr의 첨가로 인한 합금의 부식 특성 이 아닌 HA 코팅박막의 영향으로 모든 합금에서 비슷한 분극 곡선을 볼 수 있다. 분극곡선의 모든 합금에서 부동태 피막 구간이 안정하지 않고, 약 1200 mV구간에 서 부동태피막이 깨지는 것을 관찰할 수 있는데 이는 금속과 HA의 열팽창계수가 다르기 때문에 코팅박막과 금속 사이의 계면차로 인하여 코팅층에서 불안정한 코 팅피막의 약한 부분에서 부식된 것으로 생각된다.

Fig. 21은 HA/TiN 코팅한 경우의 분극곡선인데 HA코팅한 분극곡선과 비슷하게 HA/TiN 코팅박막의 부식특성이 나타나 모든 합금에서 비슷한 분극 곡선을 볼 수 있다. 분극곡선에서 HA만 코팅한 경우보다 안정한 부동태 피막이 형성 되었고, 부 식전류밀도 값이 낮아져 내식성이 향상하는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 부식전류 밀도가 낮을 수 록 부동태 피막을 통과하는 이온의 양은 적고 내식성은 우수하게 된다<sup>6)</sup>. 이는 HA와 금속간의 계면차를 줄이기 위해 금속 표면에 TiN을 먼저 코팅 함으로써 안정한 HA 코팅박막이 형성되어 CI 이온에 대하여 보호 기능을 하여 부 동태영역이 유지되는 것으로 생각된다.

Table 6는 동전위 분극 실험 후 부식 데이터를 나타낸 것이다. 이 데이터로부터 부식전류밀도에 있어서 HA 코팅한 경우에 비해 HA/TiN 코팅한 경우 2.92 × 10<sup>-7</sup> A/cm<sup>\*</sup>까지 낮게 나타났다.



Fig. 19. Polarization curves of non-coated Ti-30Ta-xZr alloys after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5\pm1$ °C.



Fig. 20. Polarization curves of HA-coated Ti-30Ta-xZr alloys after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at  $36.5\pm1$ °C.



Fig. 21 Polarization curves of HA/TiN-coated Ti-30Ta-xZralloys after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.

Table 6. Corrosion current density  $(I_{corr})$ , corrosion potential  $(E_{corr})$  and current density  $(I_{300mV})$  of Ti-30Ta-xZr alloys after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at  $36.5\pm1$ °C.

		Coated		
Alloy	-	Non	HA	HA/TiN
Ti-30Ta-3Zr	$I_{corr}$ (A/cm²)	$6.15 \times 10^{-7}$	$1.77~ imes~10^{-6}$	$6.67 \times 10^{-7}$
	$I_{300}~(A/{ m cm}^2)$	$4.28 \times 10^{-6}$	$2.01 \times 10^{-6}$	$1.91~ imes~10^{-6}$
Ti-30Ta-7Zr	Ecorr (mV)	-310	-360	-470
	$I_{corr}$ (A/cm²)	$5.14 \times 10^{-7}$	$8.81 \times 10^{-7}$	$4.32 \times 10^{-7}$
	$I_{300}~(A/\mathrm{cm}^2)$	$4.10 \times 10^{-6}$	$2.64 \times 10^{-6}$	$2.02 \times 10^{-6}$
Ti-30Ta-10Zr	Ecorr (mV)	-390	-280	-380
	$I_{corr}$ (A/cm²)	$4.85 \times 10^{-7}$	$8.70 \times 10^{-7}$	$3.54 \times 10^{-7}$
	$I_{300}~(A/\mathrm{cm}^2)$	$2.28 \times 10^{-6}$	$1.38~ imes~10^{-6}$	$1.60 \ \times \ 10^{-6}$
Ti-30Ta-15Zr	$E_{corr}$ (mV)	-420	-210	-400
	$I_{corr}$ (A/cm²)	$4.07 \times 10^{-7}$	$6.77 \times 10^{-7}$	$2.92 \times 10^{-7}$
	$I_{300}~(A/{ m cm}^2)$	$2.45 \times 10^{-6}$	$1.72 \times 10^{-6}$	$1.78~ imes~10^{-6}$
	Ecorr (mV)	-490	-350	-310

#### 4-3-2. 합금의 임피던스특성

Fig. 22와 23 일반적으로 전극 반응의 전체 임피던스의 등가회로를 그림으로 나 타낸 것으로 용액에서 확산의 영향이 거의 없는 것이다. 확산의 영향이 거의 없는 전극 반응으로 용액의 저항 성분(R<sub>s</sub>)과 전기적 이중층(C<sub>d</sub>)의 캐패서티로 구성된 등 가회로로 제시 할 수 있는데 본 연구에서와 같이 Fig. 22는 Ti 합금 표면에 코팅을 함으로써 R<sub>s</sub>, C<sub>dl</sub> 및 R<sub>ct</sub>뿐만 아니라 각 피막의 부동태 효과에 의한 무기피막층의 저항성분인 R<sub>c</sub>와 정전용량성분 C<sub>c</sub>로 이루어진 등가회로를 구성 할 수 있다.

Fig. 24는 Ti-30Ta-xZr 합금 표면에 코팅 조건에 따른 0.9% NaCl 전해액에서 임피던스 측정을 한 Nyquist plot이다. Ti-30Ta-xZr 합금 표면에 HA코팅한 경우 보다 HA/TiN 코팅한 경우 전체적으로 반원의 궤적이 증가하는 것을 관찰 할 수 있다. 이는 HA/TiN 코팅한 Ti-30Ta-xZr 합금의 내식성이 우수함을 의미한다.

Fig. 25와 26은 임피던스 실험 후 Ti-30Ta-xZr 합금의 Bode plot과 Bode phase plot을 나타내고 있다. Fig. 25의 Bode plot은 HA/TiN 코팅한 합금에서 2개 영역으 로 특성화되는 유사한 현상을 보였으며 먼저, 고주파 영역에서의 bode plot은 phase angle이 0에 가까워질수록 log(f)에 따른 log | Z | 의 값이 일정하였고, 중, 저 frequency영역에서는 log(f)에 따른 log | Z | 의 값이 대략 -1에 가까운 기울기 를 갖는 것을 확인하였는데 이것은 순수 캐패서티한 지역에서 Ti 합금에 대한 조 밀한 부동태 피막의 capacitance(C<sub>p</sub>)를 나타낸다<sup>45)</sup>. 또한 분극저항(R<sub>p</sub>)값이 HA 코 팅한 합금에서보다 HA/TiN 코팅한 합금에서 높아져 합금 표면에 TiN을 먼저 코 팅함으로 인해 안정한 HA의 코팅박막이 형성되었음을 알 수 있었다.

Fig. 26 Bode phase plot을 살펴보면 넓은 frequency영역에 걸쳐 phase angle이 90°에 가깝게 일정한 phase가 존재하는데, HA 코팅한 경우 보다 HA/TiN 코팅한 경우 넓어지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 모든 시편의 캐패서티 반응을 나타내고 있으며 이런 현상은 표면에 존재하는 부동태피막을 암시함을 나타낸다. 따라서 90°에 가까운 phase angle 영역이 넓을수록 매우 안정한 부동태피막을 형성하여 내 식성이 우수한 것으로 생각 된다<sup>46-47)</sup>.

Fig. 22와 23에서 제시된 등가회로를 구성하고 정확한 내식성을 평가하기 위해 R<sub>p</sub>값의 변화를 측정하였다. Nyquist plot상에서 R<sub>p</sub>값을 측정할 수 있으나 저주파 영역에서 산란 등을 고려하면 Fig. 25와 같은 Bode plot상에서 저주파영역과 고주 파 영역에서 얻는 임피던스의 차를 구하는 것이 더 일반적인 방법이다<sup>48)</sup>.

Table 8은 분극저항(R<sub>p</sub>)값을 나타낸 것으로 Ti-30Ta-15Zr의 경우 HA 코팅 하 였을 때에 비해 HA/TiN 코팅 하였을 때 R<sub>p</sub>값이 8.40 × 10<sup>5</sup> Ωcm<sup>2</sup> 까지 높아져 내 식성이 향상되었음을 알 수 있다.



Fig. 22. Equivalent circuit of specimen without coating layer.



Fig. 23 Equivalent circuit of specimen with coating layer.



Fig. 24. Nyquist plots of Ti-30Ta-xZr alloys after A.C. impedance test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1℃.



Fig. 25. Bode plots of Ti-30Ta-xZr alloys after A.C. impedance test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.



Fig. 26. Bode phase plots of Ti-30Ta-xZr alloys after A.C. impedance test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1℃.

Table 7. Polarization resistance  $(R_p)$  of Ti-30Ta-xZr alloys after electrochemical test in 0.9% NaCl solution at  $36.5\pm1$ °C.

Allow	_	Coated		
Anoy		Non	HA	HA/TiN
Ti-30Ta-3Zr	$R_p$ $(\Omega cm^2)$	$5.87 \times 10^5$	$1.40 \times 10^5$	$5.69 \times 10^5$
Ti-30Ta-7Zr	$R_p$ $(\Omega cm^2)$	$7.40~\times~10^5$	$3.21 \times 10^5$	$4.91~\times~10^5$
Ti-30Ta-10Zr	$R_p$ $(\Omega cm^2)$	$1.39 \times 10^6$	$2.71~\times~10^5$	$6.87~\times~10^5$
Ti-30Ta-153Zr	$R_p$ ( $\Omega cm^2$ )	$1.35 \times 10^6$	$3.38~\times~10^5$	$8.40~\times~10^5$

## 5. 결 론

생체용 Ti-30Ta-xZr(x= 3, 7, 10, 15)합금을 제조하여, 합금에 DC-magnetron sputtering법으로 TiN을 코팅한 후 RF-magnetron sputtering법으로 HA를 코팅하 여 HA/TiN 다층막을 형성시켜 합금 표면에 미치는 HA/TiN 코팅의 영향을 전기 화학적 방법으로 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1. 미세조직관찰결과 Ti-30Ta-xZr합금에서 침상구조가 나타났고, 상 분석 결과 Zr이 증가할 수 록 a상의 피크가 증가 하였다.
- 2. 코팅층 조사 결과, 코팅두께는 TiN의 경우는 약 400 nm, HA의 경우 약 100 nm를 보였다. 결정구조는 TiN을 코팅한 경우 (111)면과 (200)면을 따라 성장 하였고, HA/TiN를 코팅한 경우는 (211), (122), (300) 그리고 (202)면을 따라 성장하여 코팅되었다.
- 3. Ti-30Ta-xZr합금 동전위 분극 시험 결과 HA코팅한 경우보다 HA/TiN을 코팅
   한 경우 부식전류밀도가 2.92×10<sup>-7</sup> A/cm 까지 낮아져 내식성이 향상되었음을
   알 수 있다.
- 5. A.C.임피던스 시험 결과 HA/TiN을 코팅한 Ti-30Ta-xZr 합금의 R<sub>p</sub>값이 8.40
   × 10<sup>5</sup> Ωcm<sup>2</sup>로 HA 코팅한 경우보다 높게 나타났다.

결론적으로, HA코팅한 경우보다 HA/TiN코팅한 경우 부식 전류밀도는 낮아 지고, 분극저항은 높아져 내식성이 우수해졌으며 이는 TiN을 먼저 코팅 함으 로써 HA의 결합력을 높여 안정한 HA코팅박막을 형성하여 인체에 식립시 골 과의 결합력이 향상되리라 사료된다.

## - 참 고 문 헌 -

- H. Mckellop, K. Markolf, Amstutz(1981). Friction and wear properties of polymer, metal, and ceramic prosthetic joint materials evaluated on a multichannel screening device. *J. Biomed Master Res* 15:619–653.
- W. Rostocker, J.O. Galante(1976). Some new studies of the wear behavior of ultrahigh molecular weight polyethylene. *J Biomed Master Res* 10:303-310.
- T. Ahmed, M. Long, J,Silvestri, C. Ruiz, H. J. Rack(1995). Titanium 95. sci technol 2:1760–1766.
- 4. J. P. Landsberg, B. McDonald, F. Watt(1992). Nature(London) 360:65
- S. Yumoto(1992). World scientific Publishing Company. *International Journal of PIXE* 4:493–450.
- Okazaki Y, Ohota M, Ito Y, Tateishi T(1995). Corrosion resistance of implant alloys in pseudo physiological solution and role of alloying elements in passive film. *J Japan Inst Metals* 59:229–236.
- JA Davidson, P Kovacks(1992). New Biocompatible, Low Modulus Titanium Alloy for Medical Implant. U.S. Patent no. 5, 169, 597.
- Ganrot PO(1986). Metabolism and possible health effects of aluminum. Environ. *Health Perspect* 65:363-441.
- S Ghosh, A Sharma, G Talukder (1992). Zirconium <An abnormal trace element in biology>. *Biol Trace Elem Res* 35:247-271.
- Y. Okazaki, Y. Ito, A. Ito, T. Tateishi (1993). Effect of alloying elements on mechanical properties of titanium alloys for medical implant. *J Japan Inst Metals* 57:332-337.
- K. Wang(1996). The use of titanium for medical applications in the USA. Mater. *Sci Eng* A 213:134-137.
- B. O. Aronsson, J. Lausmaa, B. Kasemo(1997). Glow discharge plasma treatment for surface cleaning and modification of metallic biomaterials. *J Biomed Master Res* 35:49-73.

- D. Krupa, J. Baszkiewicz, J. Kozubowski, B. Barcz, G. Gawlik, J. Jagielski,
   P. Larisch(1997). Effect of oxygen implantation upon the corrosion resistance of the OT-4-0 titanium alloy. *Surf coat Technol* 96:223-229.
- I. Dion, X. Rogues, N. More, L. Larousse, J. Caix, F. Lefebvre, F. Rouais, J. Gautreau, ch. Baguey(1993). Ex vivo leucocyte adhesion and protein adsorption on TiN. *Biomaterials* 14:712–719.
- H. Kurzweg, R. B. Heimann, T. Troczynski and M. L. Wayman(1998). Development of plasma-sprayed bioceramic coatings with bond coats based on titania and zirconia. *Biomaterials* 19:1507–1511.
- 16. S.K. Yen, S.H. Chiou, S.J. Wu, C.C. Chang, S.P. Lin and C.M. Lin(2006).
  Characterization of electrolytic HA/ZrO2 double layers coatings on Ti 6A1
   4V implant alloy. *Mater Sci Eng C* 26:65-77
- B. O. Aronsson, J. Lausmaa, B. Kasemo(1997). Glow discharge plasma treatment for surface cleaning and modification of metallic biomaterials. *J Biomed Mater Res* 35:49-73.
- 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 9:890-896.
- R Boyer, G Welsch and EW Collings(1994). Materials properties of Handbook, *Titanium alloys, ASMI*.
- MJ Donachie(1982). Titanium and Titanium Alloys Source Book, ASM, Metals Park, Ohio, 3.
- Chenglin Chu, Jingchuan Zhu, Zhongda Yin, Pinghua Lin(2003). Optimal design and fabrication of hydroxyapatite - Ti asymmetrical functionally graded biomaterial. *Mater Sci Eng A* 348:244-250.
- Ratner, Hoffman, Schoen, Lemons(1996). *Biomaterials Science*, Academic Press.
- 23. 신지훈, 이규환(1999). 생체용 금속재료. Biomaterials Research 3(1):28-38.
- 24. EW Collings(1986). The physical metallurgy of titanium alloys. ASM.
- 25. Toth, et al.(1971). Transition Betal Carbided and Nitrides. Refractory

Materials, vol. 7.

- 26. WF Smith. Structrue and Properties of Engineering Alloys, 2nd eds.
- 27. 이호형, Principle of Thin Film Formation III : sputtering.
- TL Yau, TT Webster(1987). Corrosion of Zirconium and Hafnium. Metal Handbook, 9th eds, *Corrosion* 13:707.
- Milton ohring(1992). The Materials Science of Thin Films. Academic press Inc chapter 1,3,4.
- L. A. Cyster, D. M. Grant, K. G. Parker, T. L. Parker(2002). The effect of surface chemistry and structure of titanium nitride (TiN) films on primary hippocampal cells. *Biomolecular Engineering*. 19:171–175.
- C. Rebholz, H. Ziegele, A. Leyland, A. Matthews(1999). Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering. *Surf Coat Technol.* 115:222-229.
- 32. Tetsuro Yamaguchi, Yoshikazu Tanaka, Ari Ide-Ektessabi(2006). Fabrication of hydroxyapatite thin film for biomedical applications using RF magnetron sputtering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 249:723-725.
- M. Kendig and F. Mansfeld(1983). Determination of the long term corrosion behavior of coated steel with A.C. impedance measurements. *Corros Sci* 23:317–329.
- M Vallet-Regi, JM Gonzalez-Calbet(2004). Calcium phosphates as substitution of bone tissues. *Prog Solid State Chem* 32:1-31.
- 35. V. Nelea, C. Morosanu, M. Iliescu, I.N. Mihailescu(2003).Microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite thin films grown by RF magnetron sputtering. *Surf Coating Technol* 173:315–322.
- JR Scully(1987). Electrochemical methods of corrosion testing. Metals handbook, ed. by Baker. H., et al., 9th eds., *Corrosion* 13:212 ~ 228.
- Ho Wf, Ju CP, Chern Lin JH(1999). Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. *Biomaterials* 20:2115-22.

- A elbance Bauer, M Herranen, H Ljungcrantz, JO Carlsson, JE Sundgren(1997). Corrosion behaviour fo monocrystalline titanium nitride. Surf Coat Technol 91:208-214.
- Han-Cheol Choe, Yeong-Mu Ko(2004). Corrosion characteristics of HA and TiN coated Ti-6Al-4V alloys for bio-materials. *J Korean Res Soc Dent Mater* 3:217-221.
- 40. TC Nilson, Oliveira, A Elivelton, Ferreira, T Laís, Duarte, R Sonia Biaggio, C Romeu, Rocha-Filho, Nerilso Bocchi(2005). Corrosion resistance of anodic oxides on the Ti - 50Zr and Ti - 13Nb - 13Zr alloys. *Electrochimica Acta*, In Press, Corrected Proof.
- S.K. Yen, S.H. Chiou, S.J. Wu, C.C. Chang, S.P. Lin. C.M. Lin(2006). Characterization of electrolytic HA/ZrO2 double layers coating on Ti-6Al-4V implant alloy. *Mater Sci Eng C* 26:65-77.
- Zafer Evis, Robert H. Doremus(2005). Coating of hydroxtapatite nanosize alpha alumina coposites on Ti-6A1-4V. *Materials Letters*.
- 43. 정종현, 백승남, 이길홍, 최칠남, 이상열, 노학(1999). 생체용 Ti합금의 양극분 극특성에 미치는 Zr 및 Pd의 영향. 대한치과기재학회지 16:155-164.
- Kobayashi E, Wang TJ, Doi H, Yoneyama T, Hamanaka H(1998). Mechanical properties and corrosion resistance Ti-6A1-7Nb alloy dental casting. *Mater Sci.:Mate. Med* 9:567-826.
- 45. JEG Gonzalez and JC Mirza-Rosca(1999). Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. *J Electro Chemi* 471:109.
- 46. E Kobayashi, TJ Wang, H Doi, T Yoneyama and H Hamanaka(1998). Mechanical properties and corrosion resistance Ti-6Al-7Nb alloy dental casting. *Mater Sci.:Mater Med* 9:567.
- 47. AK Shukla, R balasubramaniam and S Bhargava(2005). Properties of passive film on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4Al-29Nb alloys in simulated human body conditions. *Intermetallics* 13:631.
- 48. Ibris N, Rosca JCM(2002). EIS study of Ti and its alloys in biological

media. J Electro Chem 526:53-62.

## - 감사의 글 -

학위논문을 마무리 지으면서 가장 먼저 부족한 저에게 길을 열어 주시고 끊임없 는 가르침을 주신 지도교수 최한철 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 바쁘신 가운데 논문심사를 맡아 주시고 신경써주신 고영무 교수님께 감사를 드리고 졸업 논문을 검토해주시고 지켜봐주신 김동기 교수님께 감사를 드립니다.

많은 조언을 해주신 김병훈 박사님, 김희정 박사님, 박수정 박사님 처음 실험실 에 왔을 때부터 여러 가지 도움을 주셨던 박재준, 김선욱 선배님, 그리고 2년 동안 함께한 강이 오빠, 용훈 오빠, 승현이 그리고 김원기 선생님께 깊은 감사의 말을 전합니다.

끝으로 오늘이 있기까지 항상 함께해준 친구들과 사랑하는 가족에게 감사의 말 을 전합니다.

> 2007.12 오미영 올림

# 저작물 이용 허락서

학 과	치의공학과	학 번	20067231	과 정	석사
성 명	한글:오미영 한문:吳美瑛 영문 : Oh Mi Young				
주 소	광주광역시 북구 동림동 삼익아파트 107-1502				
연락처	E-MAIL : my4130@nate.com				
논문제목	한글 : Ti-Ta-Zr합금의 전기화학적 특성에 미치는 HA/TiN 코팅의 영향				
	영문: Effects of HA/TiN Coating on the Electrochemical Characteristics of Ti-Ta-Zr Alloys				

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

- 다 음 -

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

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

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

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

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

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

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

2007 년 12 월 일

저작자: 오 미 영 (서명 또는 인)

## 조선대학교 총장 귀하