생체용 Ti-Nb-Zr-Ta합금의 전기화학적 특성

Electrochemical Properties of Biomedical Ti-Nb-Zr-Ta Alloys

2008年 2月 日

조선대학교 대학원

치의학과

명 한 석

생체용 Ti-Nb-Zr-Ta합금의 전기화학적 특성

지도교수 고 영 무

이 논문을 치의학 석사학위 논문으로 제출함.

2007년 10월 일

조선대학교 대학원

치의학과

명 한 석

명한석의 석사학위 논문을 인준함.

위원장	조선대학교	교수 최한철	인
위 원	조선대학교	교수 정문진	인
위 원	조선대학교	교수 고영무	인

2007년 11월 일

조선대학교 대학원

_
_
_

LI	ST OF TABLES	iii
LI	ST OF FIGURES	iv
AB	STRACT	v
제	1장서 론	• 1
		·
제	2 장 이론적 배경	· 2
	제 1절 생체용 Ti 합금의 분류와 원소의 영향	• 2
	1. α형 Ti 합금	· 2
	2. α+β형 Ti 합금	. 3
	3. β형 Ti 합금	. 3
	제 2절 전기화학적 부식	. 8
	1. 전기화학의 이해	. 8
	2. 동전위(potentiodynamic) 분극곡선	. 9
제	3 장 실험방법	12
	제 1절 실험재료	12
	제 2절 Ti 합금 제조	12
	제 3절 용체화처리(solution treatment) 및 시효처리(aging treatment) …	13
	제 4절 생체용 Ti 합금의 미세조직 특성	13
	제 5절 생체용 Ti 합금의 전기화학적 부식	13
제	4 장 실험 결과 및 고찰	16
	제 1절 생체용 Ti 합금의 용체화 처리에 따른 조직의 특성	16
	제 2절 생체용 Ti 합금의 부식특성 평가	22

제	5	장	결	론		25
- ;	참	고	문	헌	_	26

LIST OF TABLES

Table. 1. Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr}) of Ti-13Nb-13Zr-xTa(x=3, 7 wt%) alloys after electrochemical test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ±1 ℃.

LIST OF FIGURES

Fig. 1	. Schematic phase diagram of Ti alloy α -stabilized phases5
Fig. 2	2. Schematic phase diagram of Ti alloy β -stabilized phases
Fig. 3	3. Allotropic transformation of titanium7
Fig. 4	. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a
	material exhibiting passive anodic behavior
Fig. 5	5. Schematic diagram of corrosion apparatus
Fig. 6	5. The optical microstructures of the Ti-6Al-4V alloy
Fig. 7	7. The optical microstructures of the Ti-13Nb-13Zr-xTa alloy with
	water quenching rate after aging treatment at 700 $^{\circ}$ for 10 hr.
	(a) Ta 3 wt% (b) Ta 7 wt%
Fig. 8	3. EDS results for the Ti-13Nb-13Zr-7Ta wt% alloy with water
	quenching after aging treatment at 700 $^\circ$ for 10 hr
Fig. 9	9. XRD patterns of the Ti-13Nb-13Zr-xTa(3, 7 wt%) alloy with
	water quenching rate after aging treatment at 700 $^{\circ}$ for 10 hr.
	(a) Ta 3 wt% (b) Ta 7 wt% 21
Fig. 1	0. Potentiodynamic polarization curves of Ti-13Nb-13Zr-xTa alloy
	after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 \pm 1°C. 24

Electrochemical Properties of Biomedical Ti-Nb-Zr-Ta Alloys

Myung, Han Suk Director : Prof. Ko, Yeong-Mu, D.D.S., M.S.D.,Ph.D. Dept. of Dental Science Graduate School of Chosun University

The use of titanium and its alloy as biomaterial is increasing due to their low modulus, superior biocompatibility and enhanced corrosion re sistance when compared to conventional stainless steel and cobalt-base d alloys. The purpose of this study is to investigate the microstructu re variation, phase transformation behavior and corrosion characterist ics of Ti-13Nb-13Zr-xTa alloys. Two kinds of alloys containing Ta conc entrations of 3 and 7 wt% were used to investigate the microstructure, corrosion resistance and others. The specimens were solution treatment in the β phase field of Ti alloy and followed by water quenching(WQ). The samples for optical metallography, scanning electron microscopy we re prepared using standard techniques and etched with Kroll's reagent. X-ray diffraction(XRD) analysis for specimens were performed using a p hilips 3121 diffractomenter. Effect of alloy composition on the corros ion resistance was studied by anodic polarization test. From the resul ts of anodic polarization behavior in Ti-13Nb-13Zr-xTa alloys, it was found that the corrosion resistance was increased with increasing Ta c ontent.

제 1 장 서 론

문명의 발달과 생활수준 향상으로 노령화사회에 접어들게 되었고, 인간의 수 명연장과 복지를 추구하려는 욕구가 증폭됨에 따라서 의학이나 생명공학과 같 은 생명현상을 이해하려는 연구가 급속도로 발전하고 있다¹⁻⁵⁾. 이와 더불어 교 통사고나 산업재해 등 선천적 또는 후천적인 사고로 인하여 유발되는 인체의 손상 기관이나 조직을 인공적으로 대체하려는 연구가 세계적으로 폭넓게 이루 어지고 있다.

생체재료는 구강 내에서 기계적 성질이 뛰어나고 생체안정성 및 생체적합성 이 우수해야 한다. 특히 생체 내에서 장기간 노출되어 부식이 발생되면 표면성 질이 변하고 강도가 저하되며, 금속이온의 용출을 야기하여 부작용을 나타낼 수 있으므로 생체 금속 재료의 생체적합성은 내식성과 깊은 관련이 있다. 즉 생체 금속재료에서 이온이 용출되는 것을 막기 위해서는 내식성이 우수한 재료 가 사용되어야 한다⁶⁻⁸⁾.

그 중 생체재료로 널리 사용되는 Ti-6Al-4V 합금은 α+β 혼합상을 가지고 있는 대표적인 Ti합금으로 기계적 성질 및 내식성이 우수하여 임플란트, 골고 정판 등 치과, 외과용 생체재료로 이용되고 있다. 그러나 함유된 Al과 V원소가 식립 후 이온용출로 인한 독성반응으로 인체에 부작용을 일으킬 수 있고⁹⁾, 질 병의 원인이 될 수 있다는 보고가 부각되어지면서 이의 대체 원소로 보다 안전 한 Nb, Zr, Ta, Pt 등에 관심을 가지게 되었다. 이중 Nb, Zr 및 Ta은 세포조 직, 생체액 등과 반응이 거의 없고 뼈와 비슷한 탄성률을 가진 합금으로 알려 져 의료 및 치과용 임플란트의 사용에 적합한 합금이라고 보고되고 있다.

따라서 본 연구에서는 Ti에 생물학적으로 안정한 원소인 Nb, Zr, Ta을 첨가 하여 4원계 합금으로 제조한 후 전기화학적 특성을 보고자 하였다.

제 2 장 이론적 배경

제 1절 생체용 Ti 합금의 분류와 원소의 영향

Ti 합금은 첨가원소의 합금조직에 존재하는 상의 분류에 따라 3가지로 나 누어 설명할 수 있는데. 주로 Ti 합금의 α상인 합금은 α형 Ti 합금이라고 한다. 또한, Ti 합금조직에서 α상과 β상의 혼합상으로 존재하는 합금을 α + B Ti 합금이라 하며. Ti 합금을 용체화처리(solution treatment)하고 냉각 한 다음 상온에서 β상이 안정화된 합금이 β형 Ti 합금이다. 이와 같이 α 형, α+β 형, β형 Ti 합금의 3 가지 합금으로 구분하여 상업용으로 현재 사용되고 있다. 한편, 순수 Ti금속에 AI, O, N, Ga 등을 첨가하면 변태온도 가 상승하여 α상 영역이 확장되는 반면에 Ti에 Mo, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co. Ni 등을 첨가하면 변태온도가 하강하여 ß상 영역이 확장된다. Fig. 1 과 Fig. 2는 α, β안정화 원소에 의한 변태온도 변화를 보여주는 상태도이 다. 이와 같이 α상 영역을 확장시키는 원소를 α안정화 원소, β상 영역을 확장시키는 원소를 β안정화 원소라고 한다^{10,11)}. 순수 Ti는 변태온도 이상과 이하에서 원자의 배열이 변하는 동소변태(allotropic transformation)가 발 생한다. Fig. 3과 같이 882.5 ℃보다 저온 측에서는 조밀육방정(hexagonal close packed, hcp)의 α 상이, 고온에서는 체심입방정의 β 상으로 상변태를 일으킨다. 이러한 동소변태에 의해서 발생하는 α상과 β상의 물리적 성질과 기계적 성질은 각각 고유한 특성을 나타내기 때문에 α상과 β상의 형상과 분율은 Ti 합금의 기계적 성질을 결정하는데 중요한 역할을 한다.

1. α형 Ti 합금

α형 Ti 합금은 Ti에 α안정화 원소인 AI, O, N, Ga 및 Ge 등을 첨가하여 고용강화시킨 합금으로 상온에서 조밀육방정 결정의 α상을 갖는 Ti 합금이 다. α형 Ti 합금은 소성 변형이 어렵기 때문에 대부분 고온 구조용 합금으 로 사용되고 있다. 일반적으로 열처리가 불가능하며 용접이 가능하다. 강도, 인성 및 크립 저항성을 갖는 것으로 알려져 있으며 β형 Ti 합금에 비해 가 공성이 떨어지는 단점을 가지고 있다.

2. α+β형 Ti 합금

상온의 평형상태에서 α상과 β상의 혼합조직을 갖는 Ti 합금으로서, α안 정화 원소와 β안정화 원소를 복합 첨가하여 얻을 수 있다.

현재까지 개발된 Ti 합금 중 가장 많이 사용되고 있는 α+β계의 Ti-6Al-4V합금은 강도특성, 가공성 및 용접성의 세 가지 중요한 물성을 고루 갖추고 있으며 비교적 고온인 300 ℃까지 견딜 수 있어 항공기 엔진 및 기체 구조재료로 다양하게 사용되고 있다.

3. β형 Ti 합금

고온에서 안정한 체심입방정 구조의 β상에 제 3의 β안정화 원소를 첨가 하여 β변태온도를 낮춤으로써 체심입방정 구조가 상온에서도 안정하게 유지 되도록 한 합금이 β형 Ti 합금이다. β안정화 원소의 양을 많이 첨가하면 공랭에 의해서도 준안정한 β상을 얻을 수 있다. 일정한 범위 내의 β안정화 원소를 첨가할 경우 상온까지 유지되는 β기지는 준안정상이며 β변태 직하 의 온도에서 유지시킬 경우 α상으로 분해된다. β상 안정화 원소로는 β전 율고용형과 β공석형 두 가지가 있다. β전율고용형에는 Mo, V, Ta 및 Nb 등 이 있고 공석형에서는 Cr, Mn, Fe, Si, Co, Ni 및 Cu 등이 있다. 준안정상의 β상이 분해되면 먼저 α고용체가 생기고 이 화합물 형태의 공석조직이 생긴 다. 이때 Ni이나 Cu 같이 활성도가 큰 공석형성 원소는 빠른 반응을 조장하 고 Fe, Mn 등의 지연성 공석형성 원소는 느린 반응을 유도한다.

β형 Ti 합금은 α+β형 Ti 합금에 비해 열처리가 쉽고 경화능이 크며 체 심입방정 구조에 의한 연신율의 증가 등 많은 이점이 있을 뿐만 아니라 파괴 인성에서도 뛰어난 특성을 보인다^{12,13)}. 처음으로 β형 Ti 합금은 50년대 중 반 Rem Cru Titanium사에서 개발된 Ti-13V-11Cr-3Al으로, 소둔처리 후에도 β상이 쉽게 유지되어 가공이 용이하고 가공 후 다시 시효처리 하여 강도를 개선할 수 있는 장점이 있다.



Fig. 1. Schematic phase diagram of Ti alloy α -stabilized phases¹⁴⁾.



Fig. 2. Schematic phase diagram of Ti alloy β -stabilized phases¹⁵⁾.



Fig. 3. Allotropic transformation of titanium $^{16)}$.

제 2절 전기화학적 부식

1. 전기화학의 이해

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

2. 동전위(potentiodynamic) 분극곡선

Ti 합금의 분극 이력으로써 화학조성이 활성-부동태 성질에 의존함을 알 수 있다. 또한, 분극 곡선의 전통적인 부식 매개 변수들을 사용함으로써 부 식 거동을 잘 분석할 수 있음이 알려져 있다. 또한 동전위 분극시험은 내식 성을 측정하는 방법으로 합금의 중량감소를 측정하거나 전해질에 의해 녹아 있는 금속이온의 양을 측정하는 방법들이 있지만 장시간의 실험기간이 필요 하다. 하지만 전기화학적 방법을 이용한다면 단시간에 금속의 부식특성을 정 확하게 측정할 수 있는 특징을 가지고 있다. 이때, 1차 부동태 전위(primary passivation potential, Epp), 임계전류밀도(critical current density, Icc), 부동태 전류밀도(passive current density, Ip), 부동태파괴전위 (breakdown potential, Eb), 부식전위(corrosion potential, Ecorr)를 정의할 수 있다.

Fig. 4는 부동태금속의 양극분극곡선을 나타내고 있으며 부식속도의 관점 에서 볼 때 금속의 부동태화는 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내는 분 극곡선으로 알 수 있다. 전류밀도의 증가에 따른 금속의 부동태화를 보면 부 식전위 E_{corr}값을 가질 때의 전류밀도를 부식전류밀도 I_{corr}라 한다. 전위가 증 가하면 금속이 활성화되고 전류밀도 즉, 부식속도가 지수의 함수로 증가되는 데 전위가 초기 부동태화전위 E_{pp}에 도달하면 부동태피막의 생성으로 반응성 이 감소하고 전류밀도는 부동태구역 전류밀도 I_p인 낮은 값으로 나타난다. 부동태 통과구역 이하에서는 전위가 증가되더라도 부동태구역에서 전류밀도 는 Ip로 유지되지만 그 이상으로 전위가 증가하면 부동태피막의 파괴로 금속 이 다시 활성화되어 전류밀도가 증가하게 된다.



Log current density (c.d) mA/cm²

Fig. 4. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior¹⁷⁾.

제 3 장 실험방법

제 1절 실험재료

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

제 2절 Ti 합금 제조

본 실험에 사용한 합금제조는 Ti-13Nb-13Zr-xTa계 2 종류의 합금을 제조하 였다. Ta함량은 Ti-13Nb-13Zr-xTa(x=3, 7 wt%)로 변화시키며 제조하였다. 시 편의 시료들은 정량한 후 진공아크용해로를 이용하여 아르곤 가스분위기에서 용해하였다. 이때 10⁻³ torr의 진공분위기와 정제된 아르곤 가스를 챔버에 충 전하고, 다시 진공을 유지하는 방법으로 챔버 내의 분위기를 조정 하였다. 또한 챔버 내에 존재하는 산소로 의한 합금의 산화를 최소화하기 위하여 합 금 용해시 시료를 용해하기 전에 스펀지 상 Ti를 용해하여 잔존하는 산소를 제거 하였다. 시료를 용융시에는 불순물의 편석이나, 냉각속도 차이로 인한 불균질한 합금의 분포를 방지하기 위하여 시편을 뒤집어가며 재용해하는 과 정을 10 회 이상 반복하여 30 g의 팬케이크(pancake)형태로 시편을 제조하였 다.

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

제조된 시편은 전기로(MODEL KDF-S70. DENKEN, JAPAN)를 이용하여 1000 ℃ 에서 24시간 동안 균질화 열처리를 하였다. 그 후 시효처리를 위해 700 ℃에서 10시간동안 유지한 후 급냉하였다.

제 4절 생체용 Ti 합금의 미세조직 특성

제조한 Ti 합금의 시편은 고속 다이아몬드 정밀절단기를 이용하여 10 × 10 ×5 mm 크기로 절단한 후 2000 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마 하고 최종적으로 0.3 µm 알루미나 분말로 마무리 한 후 초음파 세척을 하였 다.

시편의 조직은 85 ml(distilled water) + 10 ml(HF) + 5 ml(HNO₃)의 용액 에서 에칭한 후 광학현미경(OLYMPUS Co, Model: BH2-UMA, Japan), 주사전자 현미경(Hitachi Co, Model: S-4300, Japan)을 이용하여 제조한 시편의 조성 에 따라 미세조직을 관찰하였다.

Ti 합금의 결정형태를 분석하고자 XRD(RigaKu사 Geigerflex D/max rA)를 이용하였다. 이때의 가속전압은 40 Ⅳ, 전류는 30 째의 값을 주고 scanning speed를 5°/min로 20~80°의 범위에서 측정하였다.

제 5절 생체용 Ti 합금의 전기화학적 부식

조성에 따라 제조된 Ti 합금의 부식 특성을 전기 화학적 방법을 통해 정량 적으로 평가하기 위해 동전위시험을 행하였다. 시편을 SiC 연마지로 1200 grit까지 습식 연마한 후, Al₂O₃ 분말을 이용하여 1.0 ~ 0.3 /m까지 연마한 후 분극거동을 확인하기 위하여 0.9 % NaCl 전해액에서 1.66 mV/sec의 주사 속도로 동전위 분극시험을 실시하였으며 시험에 사용된 장비는 소프트웨어 (Princetion Applied Research. USA)로 제어되는 potentiostat(EG&G, model 263, USA)을 이용하였다(Fig.5). 각 시편은 아세톤, 에탄올, 증류수 순으로 초음파 세척 후 건조시킨 후 시험을 실시하였고 이때 사용된 작업 전극은 시 편을, 보조전극은 고밀도 탄소 전극을 사용했고, 기준전극은 포화감홍전극 (saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. -500 mV의 음극 전류 하 에서 10분간 인위적으로 환원을 시키는 동시에 아르곤 가스를 주입하여 교반 함으로써 시편 표면의 불순물, 산화물 및 용존산소를 제거하였다.



Fig. 5. Schematic diagram of corrosion apparatus.

제 4 장 실험 결과 및 고찰

제 1절 생체용 Ti 합금의 용체화 처리에 따른 조직의 특성.

Fig. 6은 일반적인 생체재료용 Ti 합금을 광학현미경으로 관찰한 미세조직 이다. 이 Ti-6AI-4V 합금의 경우 AI은 α안정화원소로 V은 β 안정화 원소 로 작용하기 때문에 α+β형 합금으로 알려져 있다¹⁸⁾.

본 합금에서도 α + β 상의 미세등축정으로 관찰되었다. 미세조직상에서 밝은(light) 부위는 α상(phase)이고 어두운 부분(dark)은 β상(phase)으로 보여주고 있다. 또한 광학 현미경 조직에서 알 수 있듯이 이 합금에서는 α 상이 지배적으로 나타났다.

일반적으로 이 합금의 경우 열처리 방법에 따라 침상이나 등축 상의 조직 이 나타날 수 있는데 급냉의 경우에는 침상조직이, 서냉 하였을 경우에는 등 축조직이 나타나는 것으로 알려져 있다¹⁹⁾.

본 연구에서 Ta 첨가량의 증가에 따라 제조한 Ti 합금의 미세조직을 광학 현미경으로 관찰하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 8은 제조한 합금의 EDS 결 과를 보여주고 있다. 합금 성분을 분석결과, Nb, Zr, Ta의 피크가 주를 이루 고 있어 합금이 잘 이루어 졌음을 확인할 수 있었다.

설계된 합금에서 첨가한 Ta과 Nb은 β 안정화 원소이며, Nb의 경우 β상에서 α상으로 상변태가 일어날 때에 변태속도의 차이에 따른 국부적인 조성적 불균일로 인하여 Nb의 농도가 증가하여 β상의 생성이 열역학적으로 안정하게 되며, Ta의 경우에는 β변태 온도를 낮추어서 열역학적으로 초기 β상의 잔류를 용이하게 하는 것으로 알려져 있다²⁰⁾. 본 연구에서 설계된 합금 모두는 β안정화 원소를 많이 포함한 β상의 조직으로 판단된다.

Fig. 7의 Ti-13Nb-13Zr-xTa(x=3, 7 wt%) 시편은 Ta 첨가량에 따라 초기에 는 불안정한 조직의 형태를 이루고, Ta 함량의 증가에 따라 차츰 마텐사이트 조직으로 성장되었다. 이때 관찰된 밝은 부위는 위드만스테텐 α상이고 어두 운 부분은 β상으로 전형적인 Ti 합금에서 나타나는 급냉 조직인 것으로 판 단된다. 또한, 입계에 가까운 곳에서는 결정립의 크기가 증가한 것으로 관찰 되었다. Ta의 첨가량이 증가 할수록 Ti 합금의 표면 조직은 초기 핵생성을 이루며 다양한 양상을 보이나, 아직 미성장된 미세조직이 전체영역에서 관찰 되었다. 대체적으로 기지 조직의 구분이 확연히 나타나지만 거시적인 조직의 특성만 확인할 수 있을 뿐 특이한 차이점은 나타나지 않았다.

Fig. 9는 설계된 합금의 X-선 회절 양상을 나타낸 것이다. XRD 분석 결과 미량의 β상이 관찰되고, 이것은 β안정화 원소인 Ta, Nb의 첨가로 인한 것 으로 사료된다. 급냉의 효과로 인해 전반적인 α상과 α '마르텐사이트 상이 분포함을 알 수 있었다.



Fig. 6. The optical microstructures of the Ti-6AI-4V alloy.



Fig. 7. The optical microstructures of the Ti-13Nb-13Zr-xTa alloy with water quenching after aging treatment at 700 °C for 10 hr. (a) Ta 3 wt% (b) Ta 7 wt%



Fig. 8. EDS results for the Ti-13Nb-13Zr-7Ta wt% alloy with water quenching after aging treatment at 700 °C for 10 hr.



Fig. 9. XRD patterns of the Ti-13Nb-13Zr-xTa(3, 7 wt%) alloy with water quenching after aging treatment at 700 °C for 10 hr.

(a) Ta 3 wt% (b) Ta 7 wt%

제 2절 생체용 Ti 합금의 부식특성 평가

내식성을 평가하기 위한 방법인 동전위 분극시험은 용액과 금속이 접촉될 때 금속이온의 이온화 경향에 의해 형성되는 부식전위를 측정할 수 있으며 매우 미세한 전위에 의해 합금 표면에 부식을 일으키고, 그 때 형성되는 부 식생성물에 의해 나타나는 전류차단을 인지함으로써 금속이 용액내로 용출되 어 전해액과 어떤 반응을 어느 정도하는가를 단시간 내에 정량적으로 나타낼 수 있다²¹⁾.

Fig. 10은 Ti-13Nb-13Zr-xTa(x= 3, 7 wt%)합금에 대해 모의 생체환경에서 부식특성을 평가하기 위하여 채액과 유사한 36.5 ± 1 ℃의 0.9 % NaCl 용액 에서 -700 ~ 1000 mV 범위의 potential을 주어 동전위분극시험 (pontentiodynamic polarization test)방법으로 측정한 양극분극곡선이다.

생체금속이 접촉하는 곳은 세포 외액인데, 여기서 주된 전해질은 Na+ 이온 과 CI⁻ 이온이고, CI⁻ 이온이 주된 부식원인이다. 그러나 Ti의 부동태 피막은 CI⁻ 이온의 피막파괴작용에 대한 강한 성질을 가지고 있고, 염화물 수용액에 서도 우수한 내식성을 갖는다고 알려져 있다²²⁾.

본 연구에서도 Ti합금의 표면에 형성되는 산화 Ti의 보호막이 NaCl에 매우 뛰어난 성질을 가지고 있다는 사실을 확인하였다. 즉, Table 1과 Fig. 10의 양극 분극곡선에서 보여주듯이 전체적으로 Ti-13Nb-13Zr-xTa(x= 3, 7 wt%) 합금시편의 용체화처리 및 시효처리에 의해서도 안정된 부동태 피막의 형성 과 결정입계에서의 주상정, 수지상정의 결정입계의 미세화에 의해 전위가 증 가함에 따라 낮은 전류밀도를 보여 내식성이 우수하게 나타남을 알 수 있었 다. Table 1. Corrosion potential(E_{corr}), corrosion current density(I_{corr}) of Ti-13Nb-13Zr-xTa(x=3, 7 wt%) alloys after electrochemical test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ±1 ℃

Ti-13Nb-13Zr-xTa	E _{corr} (mV)	l _{corr} (μA/cm [*])
3 wt% Ta	- 520	3.82 × 10 ⁻⁷
7 wt% Ta	- 501	3.56 × 10 ⁻⁷



Fig. 10. Potentiodynamic polarization curves of Ti-13Nb-13Zr-xTa alloy after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ±1 ℃.

제 5 장 결 론

Ti-13Nb-13Zr-xTa(3, 7 wt%)의 4원계 합금으로 제조하여 용체화 처리 후 시효 처리에 따른 미세조직과 Ta의 첨가량에 따른 Ti 합금에서 전기화학적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 미세조직을 관찰한 결과 Ti-6Al-4V 합금은 α + β 상의 미세등축정이 관찰되었고, 시효처리한 Ti-13Nb-13Zr-xTa(x=3, 7 wt%) 시편의 경우 위드만 스테텐 형태가 지배적으로 관찰되었다.

2. XRD 분석 결과 미량의 β상이 관찰되고, 이것은 β안정화 원소인 Ta, Nb의 첨가로 인한 것으로 사료된다. 급냉의 효과로 인해 전반적인 α상과 α ' 마르텐사이트 상이 분포함을 알 수 있었다.

3. 제조된 Ti합금의 시편은 열처리와 Ta 함량의 증가에 따라 안정된 부동 태 피막을 형성시켜 전위의 증가와 낮은 전류밀도로 내식성을 향상시킴을 확 인하였다.

- 참 고 문 헌 -

- 1. Espevik RE, Acta Odontol, Scand., 36(1997)113.
- Valentine AD, Anderson RJ and Bradnock G, British Dent. Tr., 144, (1978)105.
- Sarkar NK, Redmond W, Schwaninger B and Goldberg AJ, Jr. Oral, Rehabil., 10(1983)121.
- Sorensen JA, Engelman MJ, Daher T and Caputo AA, Jr., Prosthet. Dent.,63(1990)630.
- 5. Brune D, Hultquist G and Leygranf C, Scand. Jr. Dent. Res., 92, (1984)262.
- Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. Materials Sci. Eng. A 243(1998)231-236.
- Pourbaix M, Electrochemical Corrosion of Metallic Biomaterials, 5, (1984)122.
- Davies JE, Lowenberg B, Shiga A. The bone-titanium interface in vitro(1990).
- Williams JC, in; R.I. Jafee HM, Proceeding of Second International Conference on Titanium. Plenum Press, London, (1973)1433-94.
- Boyer R, Welsch G and Collings EW, Materials Properties Handbook, Titanium Alloys, ASM (1994).
- 11. Semlitsch MF, Weber H, Streicher RM, Biomaterials 13(1992)781-8.
- 12. Khan MA, Williams RL, Williams DF, Biomaterials 17(1996)2117.
- 13. Schmidt H, Konetschny C, Mater Sci Tech. 14(1998)592.
- 14. Peeters M, Lutjering G and Ziegler G, Metallkd Z, 74(1983)274.

- 15. Eylon D and Bania PJ, Trans. A, 9A(1978)1273.
- 16. Weiss I, Froes FH, Eylon D, Met. Trans. A, 17A(1986)1935.
- 17. Mishra AK, Davidson JA, Kovcs P, Poggie RA, The Mineral, Matals and Materials Society:61-72(1993).
- 18. Kang HK and Cho HK, J. Kor. Inst. Met. Mater., 30(11)(1992)
- 19. Kim YU and Jung JP, J. Kor. Foundrymen's Soc., 18(5)(1998)76.
- 20. Daeubler MA, Helm D and Luthering G, Titanium '95 Science and Technology, 709(1995)
- 21. Shukla AK, Balasubramaniam R, Bhargava S, 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(2005)144-152.
- 22. 생체재료로서의 티탄, 11월호, 통권 제 38호, 신금속(1988)15.

저작물 이용 허락서							
학 과	치의학과	학 번	20067497	7 과 정	석사		
성 명	성 명 한글:명 한 석 한문 :明 漢 錫 영문 : Myung Han Suk						
주 소	주 소 경기 군포시 산본동 한양 목련 아파트 1221동 902호						
연락처	연락처 011-9167-2561 E-MAIL						
	한글 : 생체용 Ti-Nb-Zr-Ta합금의 전기화학적 특성						
	영어 : Electro	chemical	Properties of	of Biomedica	al		
본인이 저 이용할 수	┃┃	<u>-∠r-la</u> Al 대하여 다 의합니다.	IOYS 음과 같은 조건이	바래 조선대학교:	가 저작물을		
 - 다 음 - 1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함 2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집 · 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함. 3. 배포 · 전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함. 4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함. 5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함. 6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음 7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송 · 출력을 허락함. 							
동의여부 : 동의(0) 반대()							
2008 년 2 월 일							
저작자: 명 한 석 (서명 또는 인)							
조선대학교 총장 귀하							