



저작자표시-비영리 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2008 年 8 月
碩士學位論文

양극산화된 임플란트용 합금의
전기화학적 거동에 미치는 TiN
코팅의 역할

朝鮮大學校大學院

光應用工學科

李 康

양극산화된 임플란트용 합금의
전기화학적 거동에 미치는 TiN
코팅의 역할

*Effect of TiN coating on the electrochemical behaviors
of anodized dental implant alloy*

2008年 8月 日

朝鮮大學校大學院

光應用工學科

李 康

양극산화된 임플란트용 합금의
전기화학적 거동에 미치는 TiN
코팅의 역할

指導教授 崔 漢 喆

이 論文을 工學碩士 學位 論文으로 提出함

2008年 04月 日

朝鮮大學校大學院

光應用工學科

李 康

李 康의 碩士學位論文을 認准함

委 員 長 朝鮮大學校 教 授 高 永 茂 印

委 員 朝鮮大學校 教 授 安 相 建 印

委 員 朝鮮大學校 教 授 崔 漢 喆 印

2008年 08月 日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

목 차

<i>ABSTRACTS</i>	vi
제 1장 서 론	1
제 2장 이론적 배경	3
제 1절 티타늄의 특성	3
제 2절 생체재료로서의 Ti합금	7
제 3절 타이타늄 양극산화의 개요 및 역사적 배경.....	10
제 4절 타이타늄 양극산화층의 생성기구.....	11
제 5절 TiN의 물성과 구조	
1. RF-magnetron sputtering의 원리	12
2. TiN의 물성과 구조	12
제 6절 전기화학적부식	15
1. 금속의 전기화학적 반응	15
2. A.C. 임피던스	19
제 3 장 실험 방법	21
제 1절 시료준비	21
제 2절 합금의 미세조직 관찰	21
제 3절 양극산화법을 이용한 산화막 형성	22
제 4절 TiN 코팅	22
제 5절 전기화학적 부식	26
1. 동전위시험	26
2. A.C. 임피던스 측정	26

제 4장 실험 결과 및 고찰	29
제 1절 합금의 미세조직 관찰 및 상분석	29
제 2절 양극산화피막의 형성거동	31
제 3절 TiN 코팅 표면 및 층 분석	34
제 4절 양극산화 및 TiN 코팅한 Ti 합금의 부식특성	36
1. 인가전압에 따른 양극산화표면의 양극분극 특성	36
2. 양극산화표면에 TiN 코팅 층 형성 및 양극분극 특성	38
3. 양극산화표면에 TiN 코팅 층 형성에 따른 A.C 임피던스 특성	41
제 5장 결론	50
- 참고 문헌 -	51

LIST OF TABLES

Table 1. Physical properties of titanium	5
Table 2. Comparison of physical properties of various alloy	6
Table 3. Typical mechanical properties of implant metals	9
Table 4. Chemical composition of alloy used in this study	21
Table 5. Deposition condition of TiN film on the Ti alloys	25
Table 6. The condition of electrochemical corrosion test	28
Table 7. Values of solution resistance(R_s) and polarization resistance (R_p) determined for anodized and anodized/TiN coated Ti alloys from EIS plots obtained in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$	49

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Allotropic transformation of titanium	4
Fig. 2. Crystal structure of TiN	14
Fig. 3. Corrosion reaction of metal in acid solution	17
Fig. 4. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior	18
Fig. 5. Nyquist plots according to various reaction type	20
Fig. 6. Schematic diagram of the apparatus for anodizing	23
Fig. 7. Schematic diagram of RF-magnetron sputtering system	24
Fig. 8. Schematic diagram of corrosion apparatus	27
Fig. 9. Microstructure of Ti alloy by FE-SEM and EDX spectra. (a) Cp-Ti, (b) Ti-6Al-4V	29
Fig. 10. XRD spectra of Cp-Ti and Ti-6Al-4V	30
Fig. 11. The Surface morphologies of anodic oxide film with anodizing voltages(120~ 220 V) in 1 M H ₃ PO ₄ solution	32
Fig 12. Means pore size of Cp-Ti followed by current voltages	33
Fig. 13. FE-SEM showing the TiN coated surface of Ti alloys and surface layer. (a) Cp-Ti, (b) Ti-6Al-4V (c) cross-section	35
Fig. 14. Potentiodynamic polarization curves of anodized Cp-Ti after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C	37
Fig. 15. FE-SEM showing the microstructure of anodized/ TiN coated Ti alloys. (a) anodized Cp-Ti, (b) anodized Ti-6Al-4V, (c) anodized/TiN coated Cp-Ti, (d) anodized/TiN coated Ti-6Al-4V	38
Fig. 18. Number of pores and means pore sizes of anodized and anodized/TiN coated surface	39
Fig. 17. Potentiodynamic polarization curves of anodized/ TiN coated Ti alloys	

after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C. (a) Cp-Ti,	
(b) Ti-6Al-4V	40
Fig. 18. Equivalent circuit of specimen without coating layer	42
Fig. 19. Equivalent circuit of specimen with coating layer	42
Fig. 20. Equivalent circuit of specimen with anodic oxide layer	43
Fig. 21. Nyquist plot for Ti alloy after AC impedance test in 0.9 % NaCl	
solution at 36.5±1°C	46
Fig. 22. Bode phase plot for Ti alloy after AC impedance test in 0.9 % NaCl	
solution at 36.5±1°C	47
Fig. 23. Bode plot for Ti alloy after AC impedance test in 0.9 % NaCl solution	
at 36.5±1°C	48

ABSTRACTS

Effect of TiN coating on the electrochemical behaviors of anodized dental implant alloy

Kang Lee

Advisor : Prof. Han-Cheol Choe, Ph. D.

*Dept. of Optical Application Engineering,
Graduate School of Chosun University*

Cp-Ti of 99.5 % purity (grade 4) and Ti-6Al-4V ELI were used as a substrate material for anodic oxidation. Titanium were anodized in solution containing typically 1 M H₃PO₄ at room temperature. A direct current power source was used for the process of anodization. Anodized titanium was prepared using 120~220 V anodization voltage at room temperature. The TiN coatings were produced by RF magnetron sputtering on anodized layer, using target of Ti (99.99%). Coated layers microstructure, chemical composition, crystal structure and corrosion properties were determined using SEM, XRD and electrochemical equipments. The corrosion behavior was measured using electrochemical impedance spectroscopy (1000 KHz ~ 10 mHz: M-1025, Potentiostat, Model 263, EG&G, USA) and potentiodynamic(-1500 mV ~ +2000 mV) test at 0.9 % NaCl solution.

The results were as follows:

1. From the micro structure analysis, Cp-Ti shows the acicular structure of α -phase and Ti-6Al-4V shows the needle-like structure of $\alpha+\beta$ phase.

2. From the surface properties of anodic layer, input voltages increased with increased pore size and numbers. But the corrosion resistance of input 180 V anodic layer were higher than another conditions.

3. From the analysis of TiN coated layer analysis, TiN coated surface showed columnar structure with 610nm thickness, respectively.

4. The corrosion resistance of anodized, TiN and anodized/TiN duplex coated Ti alloys were higher than those of the non-coated Ti alloys in 0.9% NaCl solution from potentiodynamic test, indicating better protective effect.

5. From the A.C. impedance analysis in 0.9% NaCl solution, R_p values of anodized/TiN duplex coated Ti alloys showed $7.922 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ and $9.992 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$, respectively. Anodized/TiN duplex coated Ti alloy were higher than those of non-coated Ti alloy, anodized and TiN coated.

제 1장 서 론

인간의 손상된 기관이나 조직을 이식하거나 인공적으로 대체하려는 시도는 오래 전부터 시행되어 왔으나, 인공조직이나 기관을 생체 내에 삽입할 경우 생체 거부 반응이나 삽입된 임플란트의 부식 및 마모, 발암 가능성 등의 많은 문제점이 따른다. 생체 기관을 인공적으로 대체하기 위한 생체용 재료의 연구는 고분자, 세라믹, 금속재료 등 거의 모든 재료분야에서 다양하게 연구 개발되고 있으며, 특히 금속재료의 경우 높은 하중이나 고강도가 요구되는 치아나 관절 및 screw 등에 사용되고 있다^{1, 2)}.

일반적으로 타이타늄 합금이 대기중에 노출되면 타이타늄 표면에서 산소와 결합하여 2~5 nm의 TiO_2 라는 자연적인 산화막을 형성하여 내식성을 향상시키며 생리적 구성성분, 단백질, 경조직 및 연조직이 재료표면에 부착하는데 매우 중요한 역할을 할 뿐만 아니라 골 유착에도 중요한 역할을 하여 생체적합성에 많은 기여를 한다³⁾. 그러나 자연적인 산화막은 두께가 얇고 경도와 내마모성이 낮으며 공식을 발생하기 쉬운 단점이 있다⁴⁾. 또한 골과의 화학적 결합에 의해 골 형성을 적극적으로 유도하지 못해 치유기간이 다소 긴 것으로 알려져 있다⁵⁾. 이러한 이유로 골 조직 내에 임플란트의 접합을 개선하고자 하는 연구, 즉 골과의 결합을 높이기 위하여 타이타늄 표면 개질을 통하여 생체활성도(bioactivity) 증진을 위해 많은 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근 들어서는, 타이타늄 임플란트 표면조직의 개선을 통해 골조직이 생역학적인 방법으로 우수한 결합을 유도하기 위해 타이타늄 소결 코팅, 타이타늄 플라즈마 스프레이 코팅법, 전기화학적 방법에 의한 양극산화처리, 칼슘-인산 코팅, 입자분사 후 양극산화처리 공법, 물리기상증착법을 이용한 질화물 코팅과 칼슘인산코팅법 등 다양한 기법으로 임플란트 표면의 개질향상을 위해 연구가 새롭게 이루어지고 있다⁶⁻¹¹⁾. 이 중 전기화학적 방법에 의해 치과용 타이타늄 임플란트 표면을 양극산화 처리시 표면개질공법이 비교적 간단하고 표면처리 비용이 저렴하며, 다공성 산화피막 형성시 전해 공정 변수인 인가전압, 전류, 시간, 다양한 임플란트 디자인 형상에 적용성 등을 고려하여 표면의 다공성 조직을 제어하기가

용이하다. 뿐만 아니라 임플란트를 식립한 후 오랜 기간 동안 물리 및 화학적 안정성을 유지하기 위해 전해질 용액의 종류에 따라 피막의 특성 및 조직의 변화를 유도하여 생체친화성 산화막을 형성시킬수 있다는 장점이 있다. 또한 미세기공의 비표면적이 넓은 경우 골과 임플란트의 접촉률이 증가하고 다공성 산화피막의 임플란트에서 골조직과의 결합성이 우수한 것으로 알려져 있다¹²⁻¹⁴). 또한 물리기상증착법을 이용하여 표면처리를 한 경우 높은 내식성 및 우수한 내마모성의 향상을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다¹⁵).

따라서 본 연구에서는 일반적으로 널리 쓰이는 Cp-Ti 및 Ti-6Al-4V 합금에 전기화학적 방법으로 타이타늄 표면의 다공성 산화피막을 형성하고, 강도와 마모 저항 그리고 생체적합성을 향상시키기 위하여 물리기상증착법 중 RF-magnetron sputter법을 이용하여 TiN을 코팅하여 이중 코팅막을 형성한 후 0.9% NaCl 전해액에서 동전위 분극시험과 A.C. 임피던스 시험을 통하여 이중 코팅막의 생체적합성과 표면 특성을 규명하고자 하였다.

제 2장 이론적 배경

제 1절 티타늄의 특성

티타늄은 비중이 4.54 g/cm^3 로서 알루미늄(2.71 g/cm^3)에 비해서는 1.6배 무겁고, 철(7.87 g/cm^3)에 비해서는 60 %정도로 가벼우며, 일반적으로 경금속으로 분류되는 금속이다. 순 티타늄의 용점은 1668°C 로 철(1536°C)보다 높고, 열 팽창계수, 열전도도가 낮은 특징을 가지고 있다¹⁶⁻¹⁸⁾. Fig. 1에서 나타내듯이 티타늄에는 두 개의 동소체가 있다. 조밀육방정(hcp)의 α 상과 체심입방정(bcc)의 β 상으로서 상온에서 882.5°C 까지는 α 상이 안정하고 882.5°C 이상의 온도에서는 β 상이 안정하다¹⁷⁻¹⁸⁾.

티타늄은 주기율표상 제 4주기, IVB그룹에 위치한 원자번호 22번의 전이금속이며, 지각을 구성하고 있는 원소들 중 O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K 및 Mg에 이어 9번째로 풍부한 원소이다. 순수 티타늄의 구조는 학술적으로 Pearson Symbol (hP2), Space Group (P6/mmc), 변태온도(883°C), 격자상수($a=0.295 \text{ nm}$, $c=0.468 \text{ nm}$, $c/a=1.587$)로 정의되어 있다. Table 1은 Ti의 물리적인 성질을 나타내는 것으로서 Ti는 비교적 비중이 낮고 용점이 높으며, 열 및 도전율이 낮은 특징이 있으며 882.5°C 에서 α 상에서 β 상으로 상변태가 일어난다¹⁶⁻¹⁷⁾.

Table 2에서는 순수한 티타늄과 대표적인 티타늄 합금인 Ti-6Al-4V합금의 물리적 성질을 다른 경쟁재료들과 비교하여 나타내었다¹⁸⁾. 티타늄은 타소재의 추종을 불허할 정도로 내식성이 우수한데, 이는 티타늄 표면에 형성되는 산화티타늄 피막이 견고하여 재료 내부로의 부식억제 효과가 클 뿐만 아니라, 이 부동태 피막이 파괴되더라도 즉시 재생되기 때문이다. 티타늄은 특히 염소이온에 대한 내식성이 뛰어나 화학장치산업, 해양 구조물 및 생체의료분야에서 강점이 있는 소재이다.

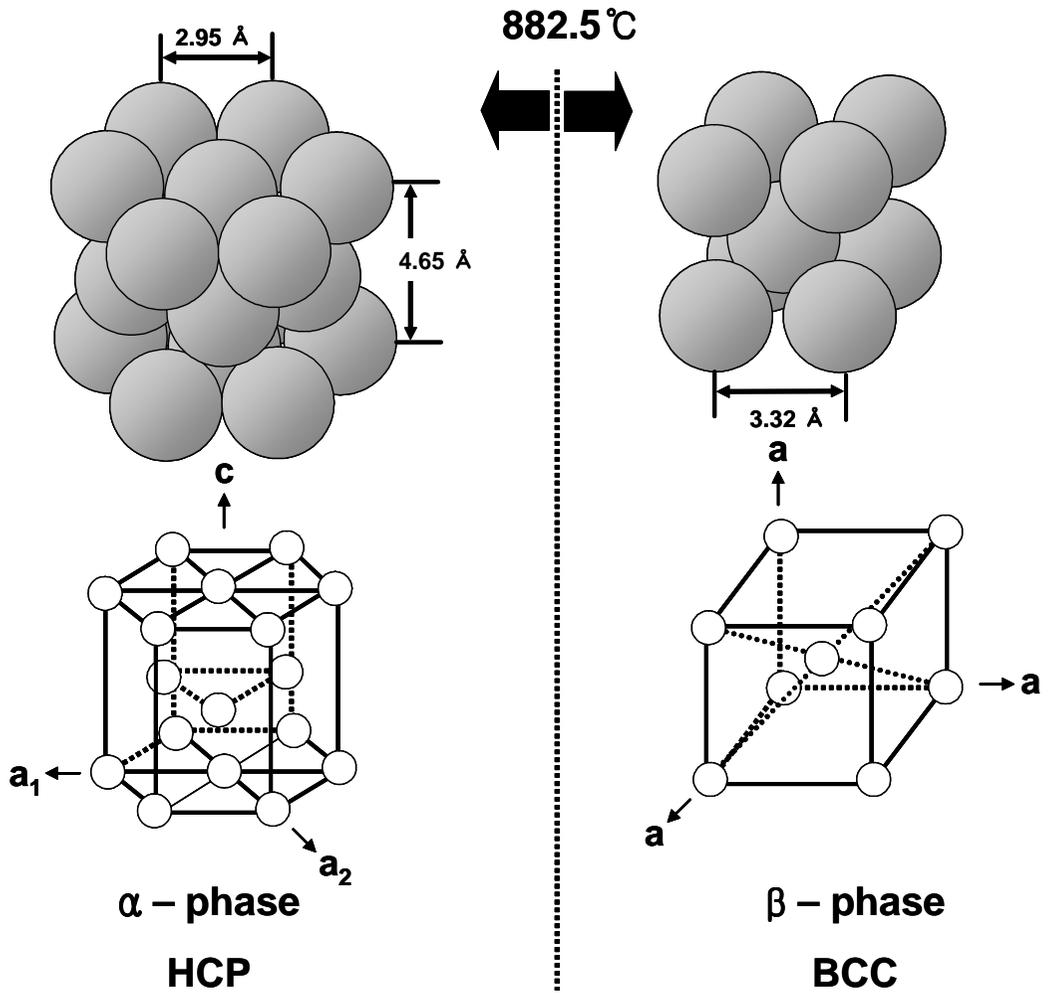


Fig. 1. Allotropic transformation of titanium¹⁶⁾.

Table 1. Physical properties of titanium^{16~17)}.

Physical property	Value
Density (at 20°C)	4.54 g/cm ³ (α-phase)
Melting Point	1668°C
Volume change in α→β transformation	5.5%
α→β transformation temperature	882.5°C
Coefficient of expansion (20°C)	8.41×10 ⁻⁶ /°C
Thermal conduction	0.035 cal/cm/cm ² /°C/sec
Specific heat (25°C)	0.126 cal/g
Electricity conductivity (about Cu)	2.2 %
Characteristics resistance (0°C)	80 μΩ · cm
Elastic modulus	103-107 GPa
Crystal lattice α-phase (below 882.5°C)	HCP
β-phase (above 882.5°C)	BCC

Table 2. Comparison of physical properties of various alloy¹⁸⁾.

<i>Property</i>	<i>Pure Ti</i>	<i>Ti-alloy Ti-6Al-4V</i>	<i>Zr</i>	<i>Al</i>	<i>Al alloy 75S-T6</i>	<i>Fe</i>	<i>18-8 STS</i>	<i>Hastelloy-C</i>	<i>Cu</i>
							<i>AISI 304</i>		
Melting point (°C)	1668	1540	1650	1852	660	1530	1400~1427	1305	1083
Crystal structure	hcp< 883°C	hcp+bcc <900°C	hcp< 893°C	fcc	fcc	bcc< 830°C	fcc	fcc	fcc
Density (g/cm ³)	4.51	4.42	6.52	2.70	2.80	7.86	8.03	8.92	8.93
Atomic number	22	-	40	13	-	26	-	-	29
Young's modulus (GPa)	106	113	89	69	71	192	199	204	116
Poisson's Ratio	0.34	0.30~0.33	0.33	0.33	0.33	0.31	0.29	-	0.34
Electric conductivity (Cu comparison,%)	3.1	1.1	3.1	64.0	30.0	18.0	2.4	1.3	100
Thermal conductivity (cal/cm ² /S/°C/cm)	0.041	0.018	0.040	0.487	0.294	0.145	0.039	0.031	0.923
Coefficient of linear expansion (cm/cm/°C,0-100°C)	8.4×10 ⁻⁶	8.8×10 ⁻⁶	5.8×10 ⁻⁶	23.0×10 ⁻⁶	23.1×10 ⁻⁶	12.0×10 ⁻⁶	16.5×10 ⁻⁶	11.5×10 ⁻⁶	16.8×10 ⁻⁶
Specific heat (cal/g/C)	0.12	0.13	0.07	0.21	0.23	0.11	0.12	0.09	0.09

제 2절 생체재료로서의 Ti 합금

일상생활에서나 경제활동 중에 발생하는 불의의 사고와 경제발전에 따른 사회의 노령화 등으로 인하여 건강한 삶을 누리고 생명 연장을 바라는 욕망을 충족시키고자, 의학이나 생명공학과 같은 생명현상을 연구하는 학문이 날로 발전하고 있으며, 더불어 이와 관련된 의료장비 및 기구, 생체용 임플란트 등의 연구개발도 가속화되고 있다.

인간의 손상된 기관이나 조직을 이식하거나 인공적으로 대체하려는 시도는 역사적으로 아주 오래 전부터 있어왔지만, 이식의 경우는 기증자의 수가 한정되어 있고, 타인의 조직을 체내로 이식했을 때 거부반응이 일어날 수 있는 문제점이 있다. 인공 조직으로 대체할 경우도 마찬가지로 생체 거부반응이나 삽입된 임플란트의 부식 및 마모, 발암 가능성 등의 많은 문제점이 따른다. 생체 기관을 인공적으로 대체하기 위한 생체용 재료의 연구는 고분자, 세라믹, 금속재료 등 거의 모든 재료 분야에서 다양하게 연구 개발되고 있으며, 특히 금속재료의 경우는 높은 하중이나 고강도가 요구되는 치아, 관절, 그리고 선재, 판, 스크루와 같은 골절된 뼈의 접합 재료 등으로 널리 사용되고 있다

이러한 생체용 금속재료가 갖추어야 할 기본적인 조건은 인체에 세포독성(cytotoxicity)이나 발암성(carcinogenic)이 없고 알레르기 반응과 같은 부작용이 없는 생체적합성(biocompatibility)이 우수하여야 하며, 특히 골조직을 대체하는 임플란트 재료로 사용될 경우 골조직과의 조직반응(tissue reaction) 및 결합특성이 우수하여야 한다. 또한 인체 내에서 가해지는 높은 하중과 운동에 의한 반복하중을 견딜 수 있는 인장강도뿐만 아니라 탄성률, 내마모성, 피로강도 등의 기계적 성질이 양호해야 하며 인체 내의 부식 분위기에서 견딜 수 있는 우수한 내식성을 갖추어야 한다¹⁹⁾. 즉 생체환경으로부터 받는 손상이 적고 생체적합성이 우수하여 생체 조직에 나쁜 영향을 미쳐 생체에서 거부되는 일어 없어야 하며 장기간 동안 생체 조직 내에서 충분한 강도와 안정성을 유지하여야 한다.

재료와 인체조직과의 반응은 숙주의 면역반응에 관련된 생체안정성(biostability)

과 재료의 성질에 관련된 생체적합성(biocompatibility)을 고려하여야한다. 생체안정성은 재료가 생체와 접촉했을 때 발열, 용혈, 만성염증 및 알레르기반응 등이 생체에서 발생하지 않아야 하며, 생체적합성으로는 이식체가 기계적, 생화학적으로 주위 조직과 용화를 이뤄야한다. 이러한 까다로운 조건들로 인해, 생체재료로 사용되는 금속재료에는 스테인리스강(316L), Co-Cr계 합금 및 Ti와 그 합금 등으로 지극히 제한되어 있다. ASTM규격에 명시된 각종 임플란트 금속재료의 전형적인 기계적 성질을 Table 3에 정리하여 나타내었다²⁰⁾. 이 가운데서도 Ti합금은 다른 합금에 비해 밀도가 매우 낮고, 골조직과 가장 유사한 탄성계수를 가지며, 기계적 성질과 부식저항 특성이 매우 뛰어나 임플란트 재료로 가장 각광받고 있는 생체용 금속재료이다. 뿐만 아니라, 현재까지 진행된 실험실적 연구와 임상실험을 통해 다른 종류의 생체금속재료 보다 골 유착성, 조직반응, 세포독성 등에서 탁월한 생체적합성을 지닌 것으로 알려져 있다.

Table 3. Typical mechanical properties of implant metals²⁰⁾.

Alloys	ASTM designation	Condition	Young's modulus (GPa)	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)
SUS 316L	F745	annealed	190	221	483
SUS 316	F55, F56 F138 F139	annealed	190	331	586
		30% cold worked	190	792	930
		cold forged	190	1213	1351
Co-28Cr-6Mo	F75	as-cast /annealed	210	448-517	655-889
		HIP	253	841	1277
	F799	hot forged	210	896-1200	1399-1586
Co-20Cr-15W-10Ni	F90	annealed	210	448-648	951-1220
		44% cold worked	210	1606	1896
CP Ti	F67	30% cold worked	110	485	760
Ti-6Al-4V (ELI)	F136	forged annealed	116	896	965
		forged heat treated	116	1034	1103
Ti-6Al-7Nb	F1295	forged annealed	110	900-1000	1000-1100
Ti-5Al-2.5Fe		forged annealed	110	820-920	940-1050

제 3절 타이타늄 양극산화의 개요 및 역사적 배경

타이타늄의 양극산화법(anodizing)은, 전해액에서 물건을 양극으로 하고 전류를 통하여 양극에서 발생하는 산소에 의하여 금속 표면에 고착된 산화 피막을 형성하는 처리이다. 양극 산화법에 관하여 계통적인 연구를 하여 이론적 기초를 세운 것은 술체(Schulze, Gunther 1906)이며, 일본에서는 1920년대부터 이미 옥산산법(알루마이트)이 개발되어 공업적으로 이용되기 시작하였으며, 같은 연대에 영국에서 크롬산법이 개발, 이용되기 시작하였고, 계속해서 황산법이 개발되었다. 1923년에는 Bengough와 Stuart 가 수상비행기의 두랄루민을 크롬산법에 의해 산화피막을 입혀서 상업적으로 유용한 양극산화 처리에 대한 특허를 얻어 오늘날 까지 개선된 형태로 널리 이용되고 있으며, 미국 Battele Memorial Institute에서는 5~10 %의 크롬산에 소량의 황산을 첨가하여 이 방법을 더욱 개량하였다. 그 이듬해 수산화물 전해액으로 사용한 영국특허가 나와 몇 가지 합금에 대해 상대적으로 두껍고 경도가 높으며 내마멸성이 우수한 피막을 얻을 수 있었다. 현재 널리 이용되고 있는 황산법은 1920년대 말 C.H.R, Gower에 의해 공정이 개발되었다. 그 후 많은 공정이 개발되어 특허를 얻었으나 대부분 사장되고 몇 개만이 상업화 되어 있다. 세계 2차 대전 후 경질 양극산화법이 M. Thomashov, P. Smith 등에 의해 황산전해액을 사용하는 것이 연구개발 되었으며, M. Schenk 등의 수산화물 전해액을 이용하여 연구를 하였고, 그 후 몇 년 동안 경질 양극산화처리 공정이 상당한 발전을 보였으며, 그 결과로 50년대 초에 많은 특허가 나왔는데 이들 중 현재까지 상업적으로 널리 이용되고 있는 공정으로 Martin Hardcoat, Sanford Hardcoat, Hardas 법 등이 있다. 현재 양극 산화법은 비약적인 발전을 거듭하여 산업용 기기, 의료기기, 응용상품에 적극 사용되고 있으며, 특수 처리에 의하여 저온 경질 피막, 자연 발색 피막 등으로 발전되었다. 또, 내식성, 장식용 및 특수 기능을 가지는 피막 처리 기술로 산성욕, 알칼리성욕, 중성욕, 비수성욕, 용융염욕 등 다양하게 사용되고 있다. 이러한, 알루미늄 및 타이타늄의 산화피막은 매우 가벼우며, 내식성, 착색성, 절연성이 있기 때문에 내식, 내마멸, 장식, 도장 하지 않은 전해 콘덴서 등 특수 기능의 용도로 사

용되고 있다. 전기통신 기기, 의료기기, 광학기기, 장식품, 기계부품, 자동차 필터 등에 광범위하게 사용된다. 양극산화법은 타이타늄 이외에도 알루미늄, 마그네슘, 탄탈륨, 하프늄, 나이오븀 등에도 이용되고 있으나, 주로 알루미늄, 타이타늄 등에 실용화되고 있다.

제 4절 타이타늄 양극산화층의 생성기구

양극산화 코팅층은 교류나 직류 혹은 이들의 혼합전류를 이용하여 여러 가지 전해액에서 타이타늄, 알루미늄 기지 표면에 형성한다. 전해액은 황산, 크롬산, 옥살산 또는 다른 유기산액 등이 사용되는데, 특수한 목적에 따라 다른 전해액이 사용될 수도 있다. 그러나 일반적으로 타이타늄 양극산화에서는 직류를 이용한 황산전해액이 가장 널리 사용되나 생체안정성 및 세포활성을 위하여 인산전해액이 사용된다. 타이타늄 표면에 양극산화막이 형성되는 것은 복잡하며, 일부 과정은 아직도 규명이 되지 않은 점이 있다. 그러나 형성된 코팅층은 주로 이산화티타늄이고, 타이타늄을 양극으로 한 경우는 전해액내의 산소 또는 수산화 이온과 타이타늄이 반응하여 형성되는 것으로 알려져 있다. 이러한 경우 전해액은 산소를 포함하는 음이온을 포함하여야 한다. 양극산화반응이 진행하면 형성된 코팅층은 금속내부로 성장해 나간다. 이때 전해액으로 부터의 산화물과 수산화물 이온은 타이타늄 표면으로 이동하여 타이타늄 이온과 반응하여 계면부근에 이산화티타늄(TiO_2)을 형성한다. 이 산화물 층은 일정한 온도에서는 가해진 전압에 비례한 두께로 생성되는데 기공이 전혀 없으며 치밀하여 더 이상 금속 쪽으로 산화가 발전하지 못하게 한다. 이렇게 형성한 산화물 층을 장벽층(barrier layer)²¹⁾이라 부른다. 비록 장벽층은 양극산화층 전체에 비교하여 아주 얇지만 부식저항 및 전기적 특성²²⁾에 큰 영향을 미친다. 장벽층이 형성된 후 양극산화가 진행되면, 장벽층의 체적팽창으로 산화표면층에 요철이 형성된다. 이러한 요철 표면의 형성으로 전류밀도가 불균일하게 되어 튀어나온 철부분은 전류밀도가 크고, 오목한 요부분은 전류밀도가 적게 된다. 전류밀도가 큰 부분은 전해액의 용해작용이 활발하여 우선적으로 용해되어 미세한 구멍

이 형성된다. 이와 같은 방법으로 타이타늄은 전류에 의해 용융 산화되어 새로운 장벽층이 형성되면서 산화막이 내부로 성장하여 가며, 이 구멍은 산화층막이 두꺼워지면서 더욱 깊어진다. 이러한 다공성 조직은 코팅층이 형성되는 속도와 산화층의 용해가 평형을 이룰 때까지 계속적으로 성장한다. 이와 같이 전해액의 용해작용에 의하여 장벽층위에 다공성 산화층(porous coating)이 형성된다.

제 5절 TiN 의 물성과 구조

1. RF -magnetron sputtering의 원리

이 장치는 DC 스퍼터링 장치와 비슷하지만 음극에는 영구 자석이 장착되어 target 표면과 평행한 방향으로 자장을 인가해 주는데 이러한 영구 자석이 장착되어 있는 target을 magnetron target이라고 한다. 자장이 target 표면과 평행하기 때문에 전장에 대해서는 수직하다. 따라서 전자는 Lorentz의 힘을 받아 선회 운동을 하며 가속되기 때문에 나선 운동을 한다. 이는 target 근처에서 전자가 벗어나지 못하게 하고 계속 그 주변을 선회하도록 하기 때문에 플라즈마가 target의 매우 가까운 곳에 유지되어 근처 지역에서 플라즈마 밀도가 높아지게 되므로 이온환율이 증가한다. 이온이 많이 생겨 discharge 전류가 증가하고 스퍼터 속도가 향상된다. 따라서 기관에 대한 전자의 충돌이 줄어들고 증착속도가 향상된다. 반응성 스퍼터링은 금속 target을 이용하여 스퍼터링 할 때 불활성 gas와 동시에 반응성 gas를 흘려줌으로써 화합물 박막을 형성하는데 주로 사용된다. 어떤 물질이든지 반응성 스퍼터링 동안 박막은 반응성 gas의 입자가 금속 박막에 섞여 있는 고용체 합금 이거나 화합물 이거나 또는 이들 둘의 혼합물 형태로 형성된다.

2. TiN 의 물성과 구조

TiN은 Fig. 2와 같이 모두 8개의 원자가 단위 격자를 형성하는 NaCl형의 면심입방정(face centered cubic)²³⁾를 이루며 Ti와 결합하는 N은 공유결합형태의 금속-비금속 혼성 결합을 이루고 있어 높은 경도 값과 취성을 가진다고 보고되어 있다²³⁾. TiN은 N의 조성비에 따라 넓은 범위에서 화합물을 형성하며 그 조성비에 따라 격자 상수 및 경도 값이 크게 달라진다. TiN화합물에서는 많은 공격자점(vacancy)이 존재하여 N/Ti의 비가 0.5~1사이의 값을 가지는데 N/Ti의 비가 증가할수록 경도는 증가하며 TiN_{1.0}일 때 최고의 경도를 가진다.

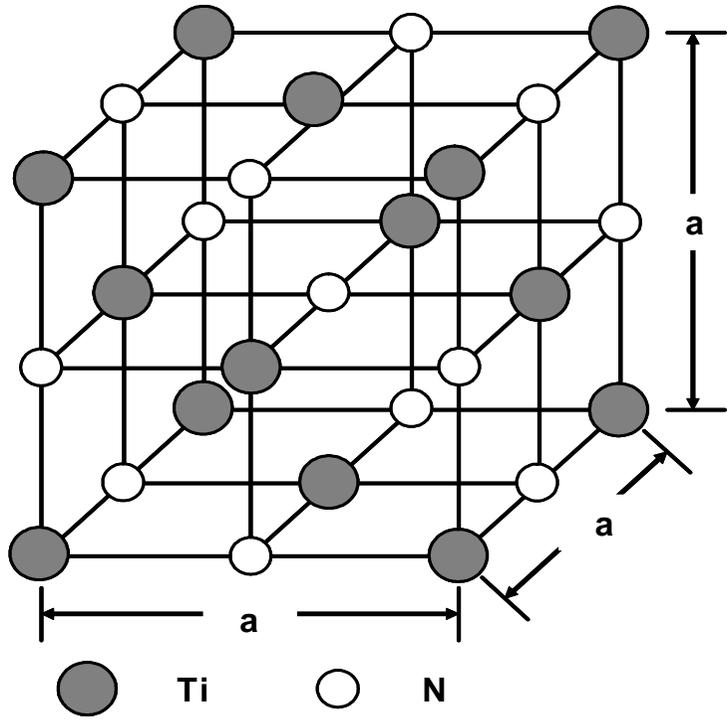


Fig. 2. Crystal structure of $TiN^{23)}$.

제 6절 전기화학적 부식

1. 금속의 전기화학적 반응

금속부식이란 일반적으로 금속재료가 주위환경과 화학적 혹은 전기화학적 반응을 일으켜 재료물성의 훼손 및 유효수명의 단축을 초래하는 현상이라 정의된다. 우리가 주변에서 흔히 볼 수 있는 금속부식현상은 수용액성 부식으로 전기화학반응이 기본이 되는 부식이다. 금속재료를 수용액 중에 넣으면 금속표면의 불균일성 때문에 양극부위와 음극부위가 형성되어 국부전지작용에 의해 부식이 진행된다. Fig. 3과 같이 양극부에서는 금속이 이온으로 용출되고, 음극부에서는 전자를 받아 수소발생반응(또는 산소환원반응)²⁴⁾이 일어나 전하적으로 양쪽이 균형을 이루게 된다. 금속의 부식 반응은 금속의 산화반응과 용액 내의 환원반응으로 구성되어 있으며 환원반응은 용액 내에 존재하는 용존산소의 환원 반응과 수소이온의 환원에 의한 수소 발생 영역으로 구분할 수 있다.

금속을 염산중에 넣으면 다음과 같이 반응하며 수소를 발생한다.



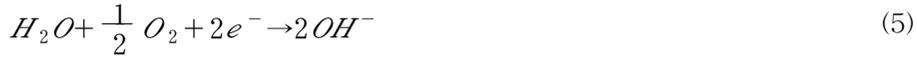
그러나 용액 중에 용존산소가 존재하면 음극반응으로



로 되는 산소 환원반응이 일어난다. 탈기한 알카리용액 중에서는



로 되는 반응이 일어나며, 용존산소를 함유하는 알칼리용액 중에서는



와 같은 반응이 일어난다.

동전위분극시험은 내식성을 측정하는 방법은 합금의 중량감소를 측정하거나 전해질에 의해 녹아있는 금속이온의 양을 측정하는 방법들이 있지만 장시간의 실험기간이 필요하다. 하지만 전기화학적 방법을 이용한다면 단시간에 금속의 부식특성을 정확하게 측정할 수 있는 특징을 가지고 있다.

Fig. 4는 부동태금속의 양극분극곡선을 나타내고 있으며 부식속도의 관점에서 볼 때 금속의 부동태화는 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내는 분극곡선으로 알 수 있다²⁵⁾. 전류밀도의 증가에 따른 금속의 부동태화를 보면 부식전위 E_{corr} 값을 가질 때의 전류밀도를 부식전류밀도 I_{corr} 라 한다. 전위가 증가하면 금속이 활성화되고 전류밀도 즉, 부식속도가 지수의 함수로 증가되는데 준위가 초기 부동태화전위 E_{pp} 에 도달하면 부동태피막의 생성으로 반응성이 감소하고 전류밀도는 부동태구역 전류밀도 I_p 인 낮은 값으로 나타난다. 부동태 통과구역 이하에서는 전위가 증가되더라도 부동태구역에서 전류밀도는 I_p 로 유지되지만 그 이상으로 전위가 증가하면 부동태피막의 파괴로 금속이 다시 활성화되어 전류밀도가 증가하게 된다.

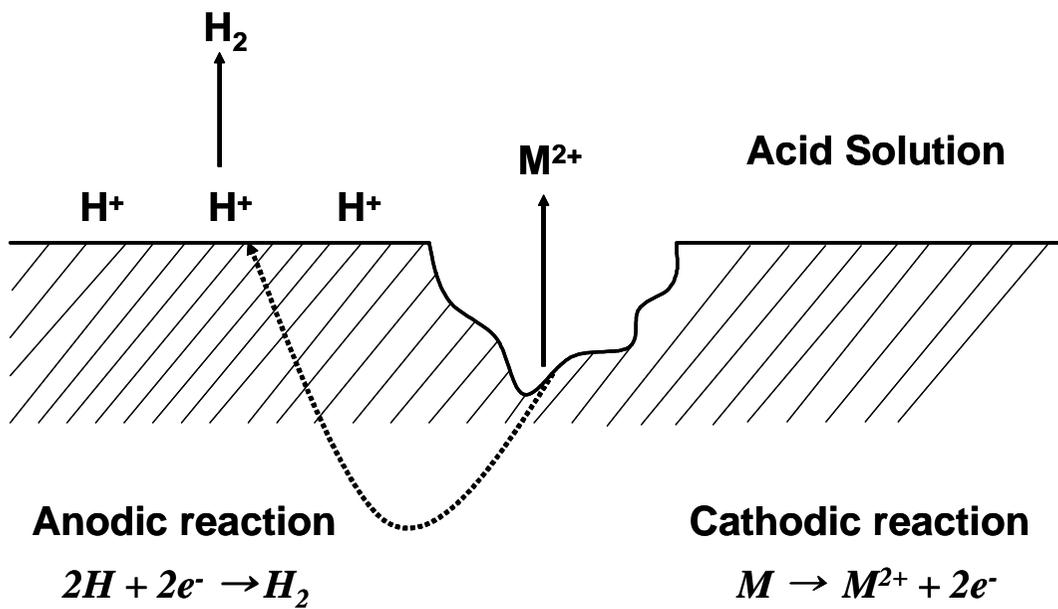


Fig. 3. Corrosion reaction of metal in acid solution²⁴⁾.

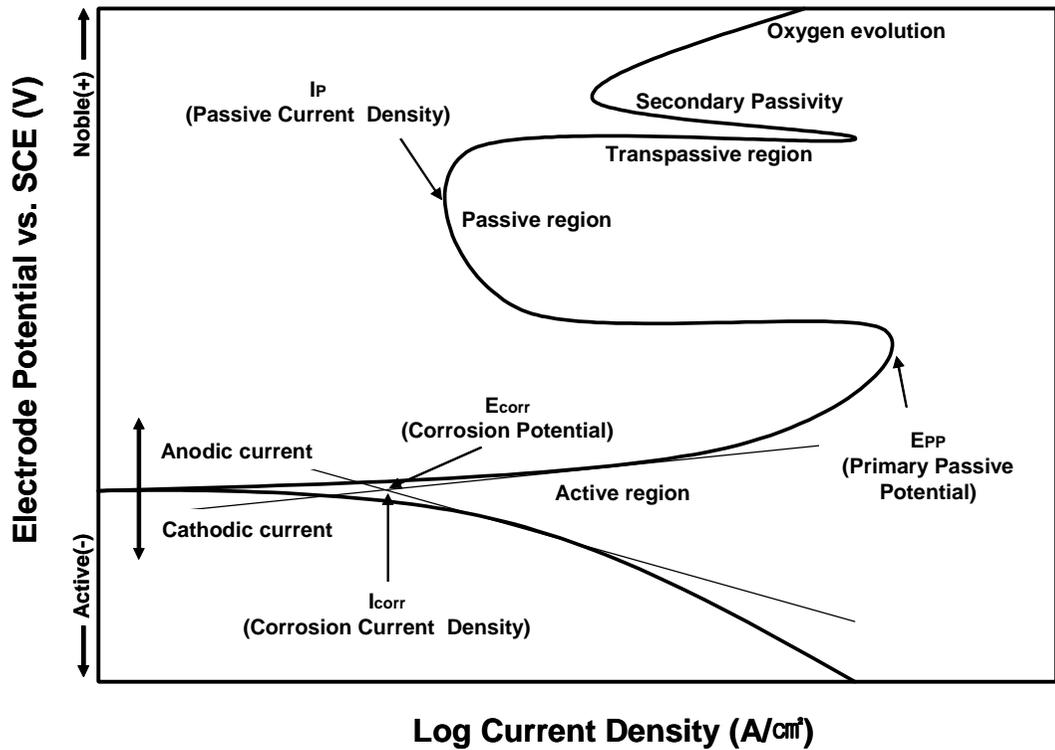


Fig. 4. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a material exhibiting passive anodic behavior²⁵⁾.

2. A.C. 임피던스

A.C. 임피던스 측정은 직류대신 작은 진폭 및 주파수를 가진 교류를 작업 전극에 가해 실수부와 허수부의 임피던스 값을 얻는 방법으로 기존의 직류 분극법으로는 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 이중층 용량 C_d 와 활성화분극에 필요한 전하이동저항성분(charge transfer resistance : R_{ct})와 확산임피던스(Diffusion impedance : Z_d)가 조합된 등가회로를 구성할 수 있다. 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. 임피던스 궤적은 C_d 와 R_{ct} 에 의한 한 개의 반원궤적을 그린다. 반응율속이 확산제어에 의한 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. 5는 Kendig²⁶⁾ 등이 제안한 전극용액 계면에서 피막층이 존재할 경우와 존재하지 않을 경우의 Nyquist plot을 나타낸다. 피막층이 존재할지 않을 경우는 용액 자체 저항(R_s), 전극용액 계면 간에 존재하는 정전용량성분(Double layer capacitance : C_{dl})과 전하이동저항성분이 병렬로 연결된 등가회로로 제시되며 평면에 도식화하면 1개의 반원이 관찰된다. 피막 층이 존재할 경우는 피막 층에 의한 정전용량성분(Coating layer capacitance : C_{cc}), 피막저항(coating layer resistance : R_c)과 피막층을 투과하는 부식인자의 확산임피던스가 전극 용액 계면에서 구성된 등가회로와 병렬로 연결된 등가회로 모형으로 제시된다.

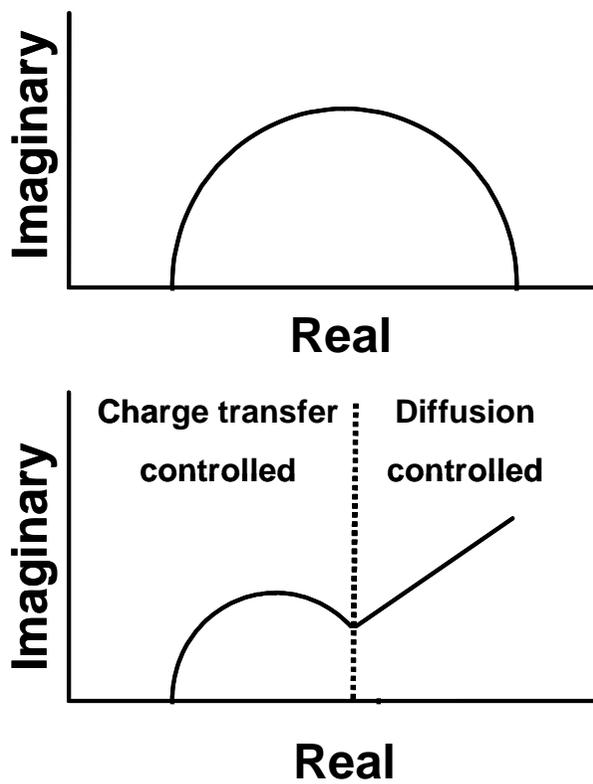


Fig. 5. Nyquist plots according to various reaction type²⁶⁾.

제 3 장 실험 방법

제 1절 시료준비

본 실험에 사용한 합금을 제조하기 위하여 순수한 Ti (G&S TITANIUM, Grade. 4, USA)와 Ti-6Al-4V ELI(Fort Wayne Metal, USA)을 사용하였다.

제 2절 합금의 미세조직 관찰

미세조직 관찰을 위한 시편은 고속 다이아몬드 정밀절단기를 이용하여 적당한 크기로 절단한 후 2000 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최종적으로 0.3 μm 알루미나 분말로 마무리 한 후 초음파 세척을 하였다. 준비한 시편은 2 ml HF + 3 ml HCl + 5 ml HNO₃ + 190 ml H₂O Keller's 용액으로 에칭한 후 FE-SEM을 이용하여 기지조직을 관찰하였다.

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

Table 4. Chemical composition of alloy used in this study

composition (wt%)	sample							
	Ti	Al	V	C	Fe	O ₂	N ₂	H ₂
Cp-Ti	99.7	-	-	-	0.12	0.16	0.004	0.0019
Ti-6Al-4V ELI	86.62	6.1	4.0	0.04	0.16	0.106	0.008	0.0022

제 3절 양극산화법을 이용하여 산화막 형성

타이타늄 표면에 양극산화를 이용하여 산화막을 형성하기 전에 자연산화막을 제거하기 위하여 5.5 M HNO₃에 불산용액을 수 방울 첨가하여 제조된 용액에 5분간 침지한 후 아세톤, 알코올 그리고 증류수를 이용하여 표면을 세정한 후 양극산화처리를 하였다. 이때 사용한 전해질 용액은 1 M H₃PO₄용액을 사용하였으며 온도조절과 용액을 교반할 수 있는 항온조를 Fig. 6에서 처럼 사용하였다.

양극산화시 전해전압은 120~220 V까지 20 V 간격으로 인가하고, 전류밀도는 0.3 A/cm²로 정전류를 공급하여 일정 전압까지 도달시킨 후 정전압 방식으로 처리하였다.

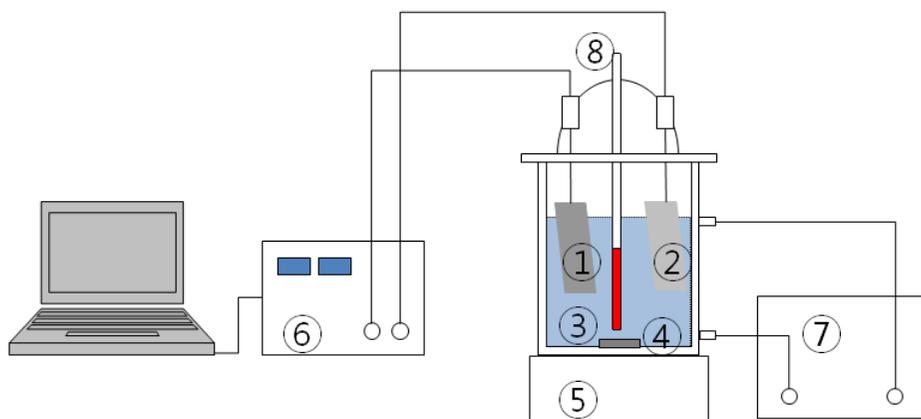
전해전압에 따른 다공성 산화피막 형성과 표면구조를 관찰하기 위해 SEM을 이용하였으며, 산화피막의 형성에 따른 내식성 평가는 전기화학적 부식방법을 통하여 관찰하였다.

제 4절 TiN 코팅

타겟으로는 Ti (99.99%, Williams Advanced Materials, USA)를 사용하였다.

TiN 코팅은 RF-magnetron sputtering 장비를 사용하여 코팅하였으며 그 개략적인 구조는 Fig. 7에 나타내었다. 코팅막을 만들기 위해서 초고순도 N₂와 Ar 이 사용되었고 초기 진공은 로타리 펌프를 사용하여 10⁻³ Torr까지 진공도를 유지한 후, 오일 확산 펌프를 사용하여 10⁻⁶ Torr까지 진공도를 떨어뜨렸다. 이때 진공도는 이온 게이지를 사용하여 진공도를 확인하였으며 기판의 온도는 TiN을 코팅 때 150℃로 하였다. RF 파워는 100W로 하였고 고순도 N₂와 Ar의 혼합가스의 유량을 40 sccm이 되도록 고정하여 코팅하였다.

코팅을 시행하기 전에 20분간 사전공정을 시행하여 타겟 표면의 불순물을 제거한 후 40분간 코팅을 시행하였으며 코팅의 조건은 Table 5에 나타내고 있다.



- | | | | |
|------------|----------------|------------------|---------------|
| ① Ti anode | ② Pt cathode | ③ electrolyte | ④ magnetron |
| ⑤ stirrer | ⑥ power supply | ⑦ cooling system | ⑧ thermometer |

Fig. 6. Schematic diagram of the apparatus for anodizing.

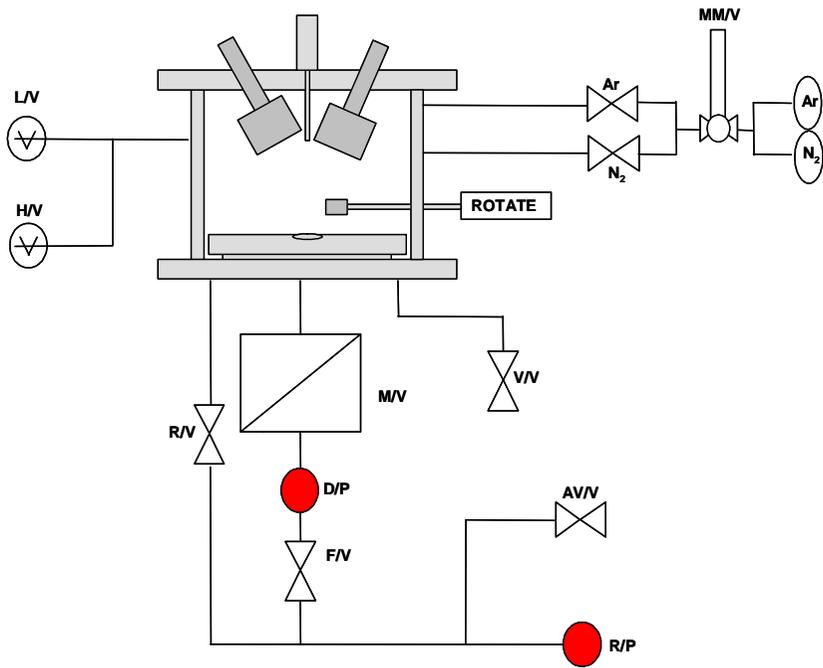


Fig. 7. Schematic diagram of RF-magnetron sputtering system.

Table 5. Deposition condition of TiN film on the Ti alloys.

Coating condition	TiN film
Target	Ti (99.99%)
Base Pressure	1×10^{-6} Torr
Working Pressure	1×10^{-3} Torr
Gas	N ₂ (35 sccm) + Ar (5 sccm)
Operation Temperature	100°C
Pre-sputtering	20 min
Deposition Time	40 min
Power Supply	100 W

제 5절 전기화학적 부식

1. 동전위시험(*potentiodynamic test*)

실험 합금의 부식 특성을 전기 화학적 방법을 통해 정량적으로 평가하기 위해 동전위시험을 행하였다. 시편을 SiC 연마지로 2000 grit까지 습식 연마한 후, 분극 거동을 확인하기 위하여 0.9% NaCl 전해액에서 100 mV/min의 주사 속도로 동전위 분극시험을 실시하였으며 시험에 사용된 장비는 소프트웨어(Princeton Applied Research, USA)로 제어되는 potentiostat (EG&G, model 263, USA)을 이용하였다. 각 시편은 아세톤, 에탄올 및 증류수 순으로 초음파 세척 후 건조시킨 후 시험을 실시하였고 이때 사용된 작업전극은 시편을, 보조전극은 고밀도 탄소 전극을 사용했고, 기준전극은 포화감홍전극(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. 동전위시험은 - 1500 mV에서 + 2000 mV의 범위에서 시험을 행하였다. Fig. 8은 전기화학적 시험에 사용된 장비의 개략적인 그림이다.

2. A.C. 임피던스 측정(*A.C. impedance test*)

교류 임피던스 측정 실험은 동전위 분극실험과 같은 $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 0.9% NaCl 전해액에서 측정하였다. 임피던스 측정 장치는 frequency response detector (model 1025, EG & G, USA)를 사용하였으며 측정방식은 3전극 식으로 SCE (KCl)를 비교전극으로 고밀도 탄소봉은 카운터 전극에 시편은 작업전극으로 하여 측정하였다. 측정에 사용한 주파수 영역은 10 mHz ~ 100 kHz까지의 범위로 하여 조사하였고 (Table 6) ZSimWin(Princeton applied Research, USA) 소프트웨어를 사용하여 R_s , 및 R_p 값을 각각 구하였다.

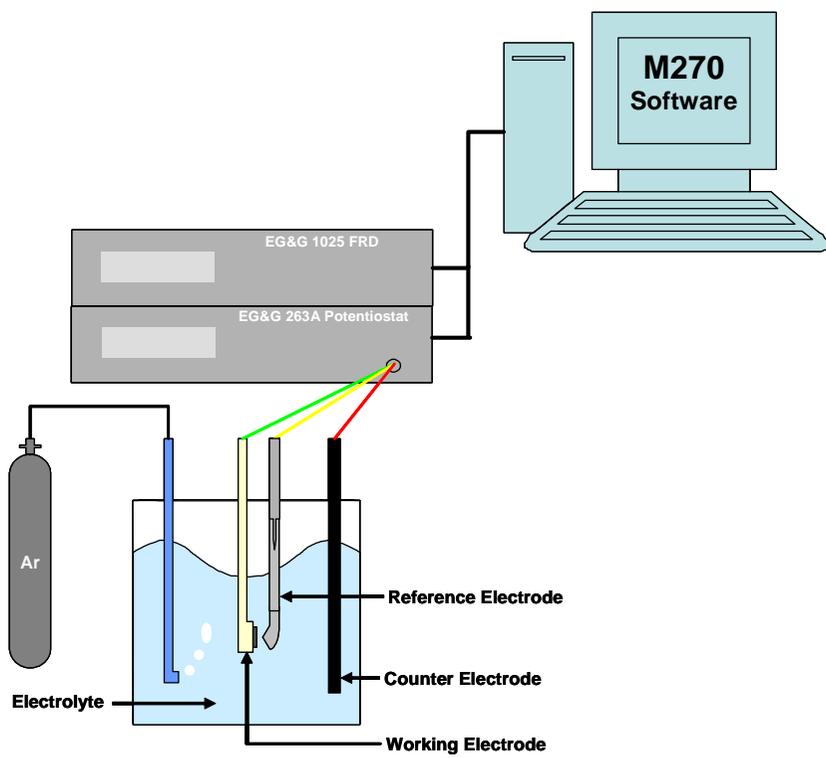


Fig. 8. Schematic diagram of corrosion apparatus.

Table 6. The condition of electrochemical corrosion test.

	Potentiodynamic test	A.C. impedance
Electrolyte	0.9% NaCl	
Working electrode	Sample	
Counter electrode	High dense carbon	
Reference electrode	SCE	
Temperature	36.5 ± 1°C	
Scan rate	1.66 mV/s	
Frequency range	—	100 kHz ~ 10 mHz
A.C amplitude	—	10 mV
Point	—	5 point/decade

제 4장. 실험 결과 및 고찰

제 1절 합금의 미세조직 관찰 및 상 분석

Fig. 9는 Fe-SEM과 EDX를 통하여 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금의 미세구조와 성분 분석을 나타낸 것이다. Cp-Ti는 등축정 구조를 관찰할 수 있었고, Ti-6Al-4V 합금은 미세한 needle-like 구조를 관찰할 수 있었고, EDX 분석결과 본 실험의 합금 조성이 정성임을 알 수 있었다.

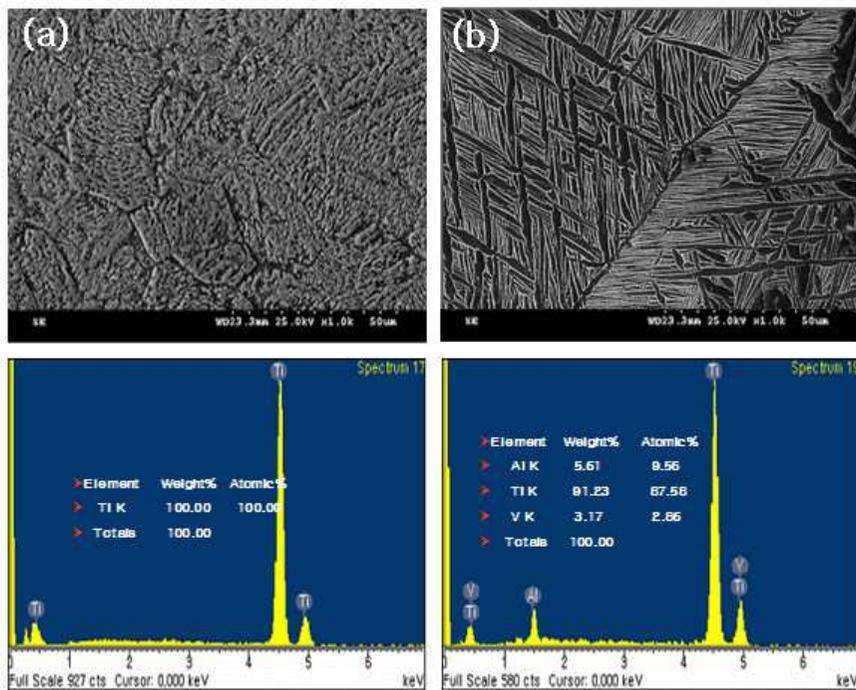


Fig. 9. Microstructure of Ti alloy by FE-SEM and EDX spectra. (a) Cp-Ti, (b) Ti-6Al-4V

Fig. 10은 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금의 X-선 회절 피크를 나타낸 것으로 Cp-Ti는 모든 피크에서 α 상의 피크가 검출되었으며, Ti-6Al-4V 합금의 경우 α 상의 피크와 β 피크가 고루 분포함으로 보아 $\alpha+\beta$ 상임을 알 수 있었다.

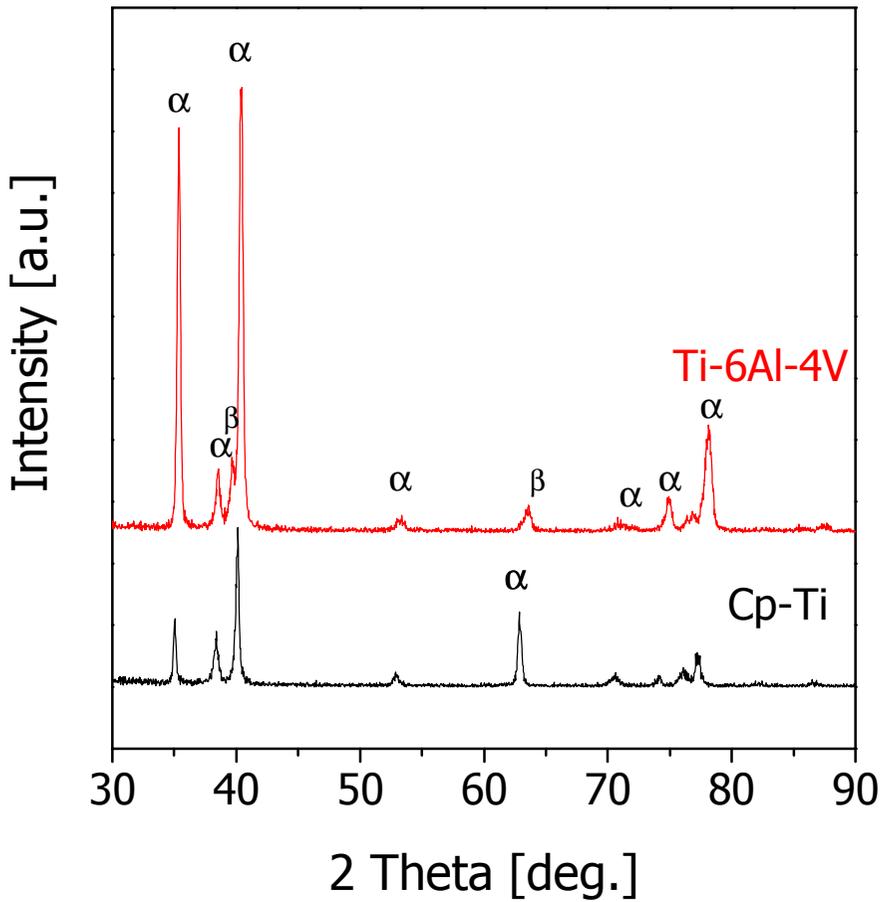


Fig. 10. XRD spectra of Cp-Ti and Ti-6Al-4V.

제 2절 양극산화피막의 형성거동

Fig. 11은 인가전압에 따른 산화피막의 형성과 피막성장거동을 관찰하기 위하여 Cp-Ti을 이용하여 양극산화 후 표면을 SEM을 이용하여 관찰한 결과이다. Fig. 11(a)는 120 V를 인가한 것으로 Cp-Ti 표면에 얇은 산화피막이 형성되며 인가전압이 160 V에서부터 뚜렷한 미세기공들이 형성되는 것을 관찰할 수 있다. 180 V 이상에서는 형성된 기공들이 성장하여 220 V를 인가한 경우 1 μm 이상의 크기를 갖는 기공들을 관찰할 수 있었다. 이는 스파크 방전형상에 기인한 것으로 스파크 방전형상 이전에는 전해질 용액에서 양극산화시 얇은 베리어층이 형성되고, 산화피막의 베리어 층²⁷⁾에 점차 전압이 증가함에 따라서 베리어 층의 표면이 절연과피²⁸⁾에 의해 스파크 방전형상이 발생하는 것으로 사료된다. 본 실험에서는 160 V 이상을 인가하였을 때 스파크가 일어났으며, 160 V 미만에서는 스파크가 발생함을 관찰할 수 없었다. 이때 발생한 스파크는 정전류가 유지되고 정전압이 상승하는 구역까지 격렬히 진행되나 정전류가 내려감에 따라 스파크의 세기와 분포 량도 감소되는 것으로 볼 수 있다. Fig. 12는 인가전압에 따른 미세기공의 크기를 육안으로 관찰 하여 그래프화 하여 나타낸 것이다. 120과 140 V에서는 기공은 발견되지 않았으나, 표면에 패임현상을 볼 수 있었고, 160 V에서는 미세기공의 직경의 크기 평균 0.25 μm 으로 관찰되었고, 220 V에서는 평균 1.2 μm 까지 성장하는 것으로 관찰되었다. 이러한 결과로부터 양극산화시 스파크 방전형상에 의해 초기 미세기공 및 산화피막의 성장이 촉진되는 것으로 사료된다.

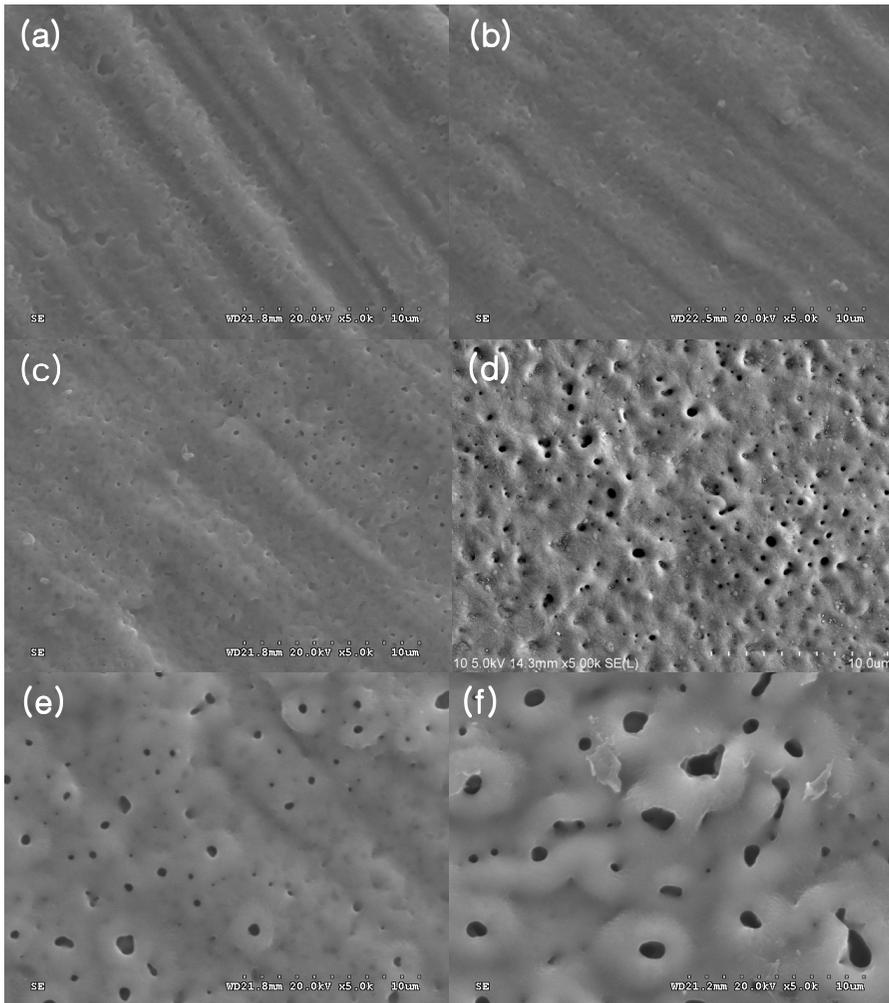


Fig. 11. The Surface morphologies of anodic oxide film with anodizing voltages(120~220 V) in 1 M H₃PO₄ solution. (a) 120 V, (b) 140 V, (c) 160 V, (d) 180 V, (e) 200 V, (f) 220 V

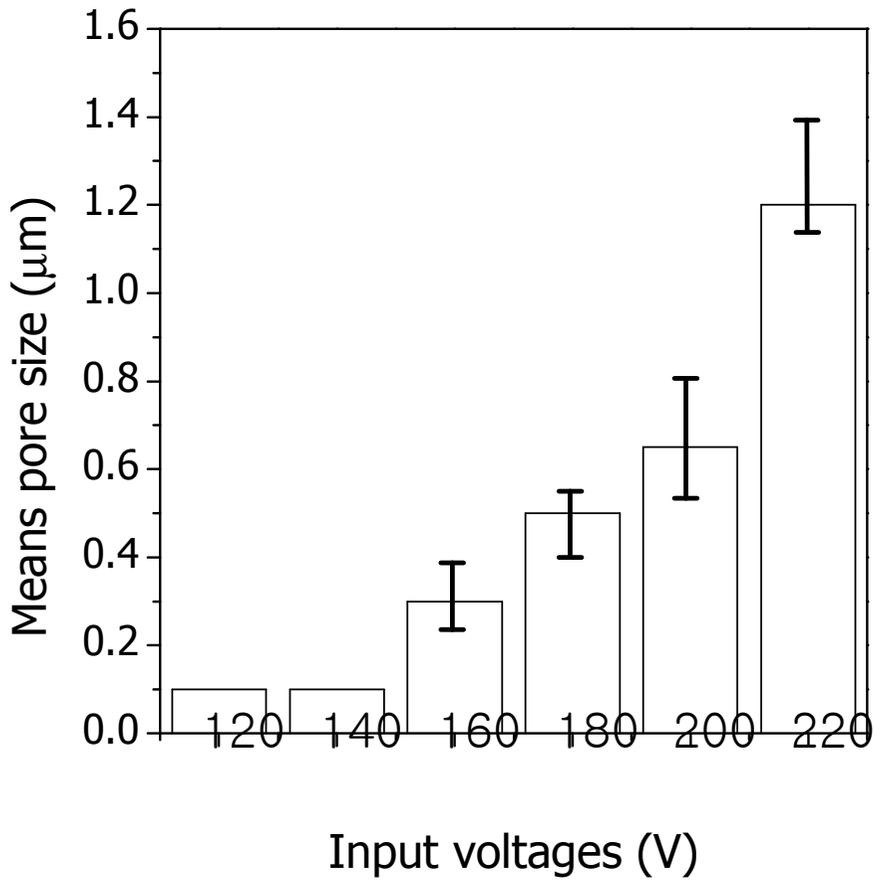
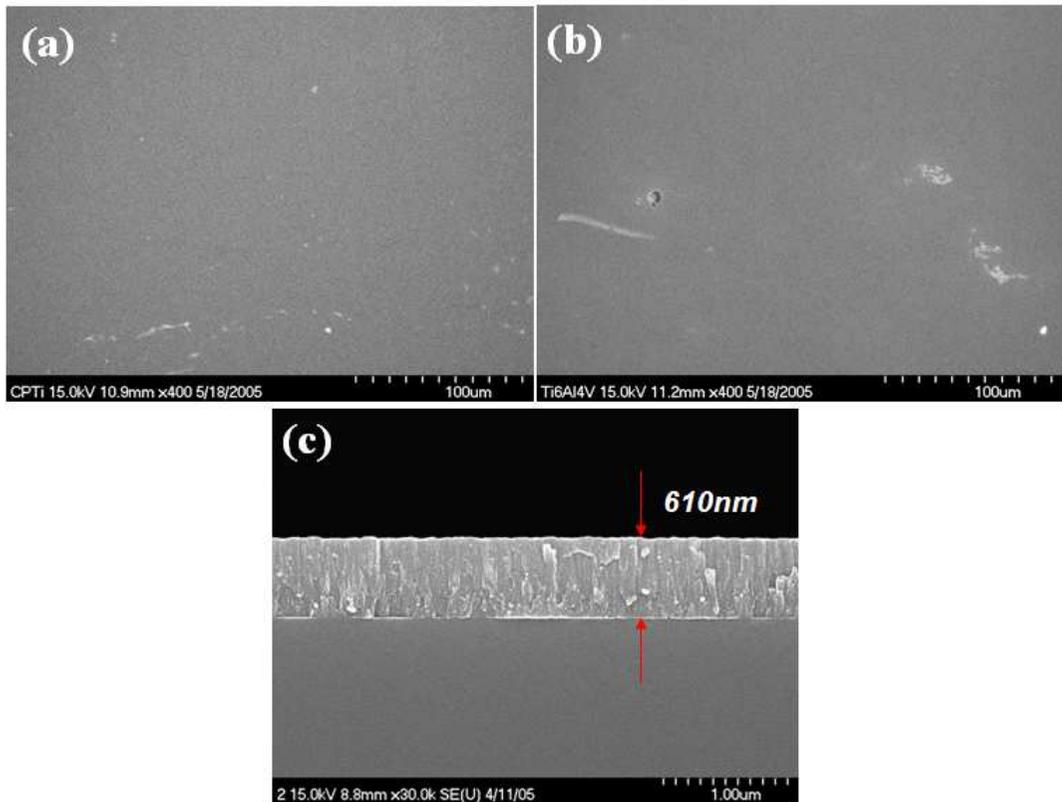


Fig. 12. Means pore size of Cp-Ti followed by current voltages

제 3절 TiN 코팅표면 및 층 분석

Fig. 13는 RF-magnetron sputter법으로 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금과 180 V를 인가하여 양극산화처리한 시편에 TiN을 코팅한 표면과 그 단면을 FE-SEM으로 관찰한 사진이다. 코팅면 관찰결과 TiN은 주상조직의 형태의 미세구조를 갖는것을 관찰 할 수 있었다. 양극산화처리를 하지 않고 TiN을 코팅한 표면의 경우 합금에 관계없이 매끄러운 표면을 관찰 할 수 있었다. 코팅막의 두께를 측정한 결과 TiN은 약 610 nm의 두께를 나타내었다. TiN을 Ti 합금표면에 코팅 할 경우 TiN(111)면이 우선방위로 성장하게 되는데 이는 진공증착법을 이용하여 코팅 할 경우 주로 (111)면에서 우선방위로 성장하기 때문이다²⁹⁾. 이러한 결과는 내식성을 향상시킨다고 보고되었다³⁰⁾.



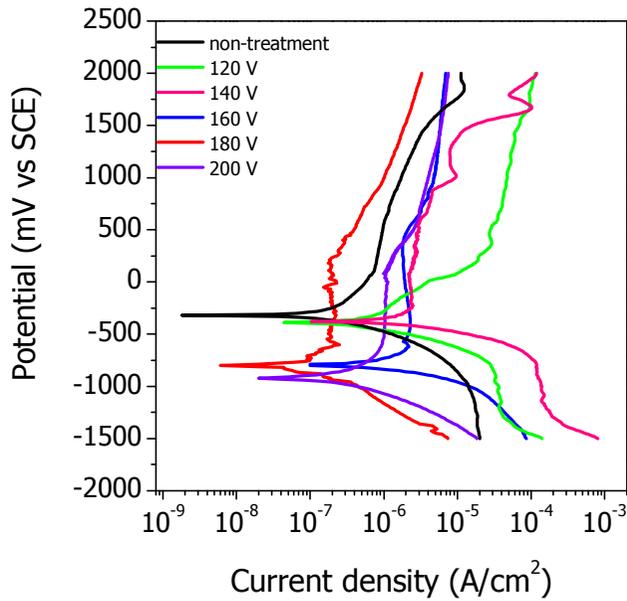
*Fig. 13. FE-SEM showing the TiN coated surface of Ti alloys and surface layer.
(a) Cp-Ti, (b) Ti-6Al-4V (c) cross-section*

제 4절 양극산화 및 TiN 코팅한 Ti 합금의 부식특성

1. 인가전압에 따른 양극산화표면의 양극분극 특성

내식성을 평가하기 위한 방법인 동전위 분극시험은 용액과 금속표면이 접촉될 때 표면에 있는 이온이 이온화 경향에 의해 형성되는 부식전위를 측정할 수 있으며 미세한 전위에 의해 합금표면에 부식을 일으키고, 그때 형성되는 부식생성물에 의해 나타나는 전류차단을 인지함으로써 금속이 용액내로 용출되어 전해액과 어떤 반응응 어느정도 하는가를 단시간 내에 정량적으로 나타낼수 있다³¹⁾. Fig. 14은 Cp-Ti에 양극에 인가한 전압에 따른 양극산화표면의 전기화학적 특성을 관찰하기 위하여 $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 0.9% NaCl 용액에서 동전위 분극곡선으로 나타낸 것이다. 양극산화처리를 하지 않은 순수한 Cp-Ti의 표면 분극곡선의 경우 -250 mV에서 부식전위가 발생하고 +500 mV부터 1500 mV까지는 급격한 부동태 파괴가 나타나지 않지만 1800 mV에서는 공식전위가 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 100 V를 인가한 양극산화표면은 인가하지 않은 순수한 Cp-Ti에 비하여 낮은 부식전위를 나타내고, 급격한 부동태파괴를 나타내고 있는데 이는 Fig. 11(a)의 표면처럼 얇은 산화막을 형성하고 있어, 250 mV이상에서는 표면에 부식이 급속도로 일어남을 관찰할 수 있었다. 인가전압이 증가할수록 부식전위는 감소하며 이는 양극산화시 표면에 일어나는 스파크에 의해 이온화되어진 Ti^{4+} 이온이 표면에 잔류하여 낮은 전위에서 용출되는 것으로 사료된다. 180 V를 인가한 경우 표면에 -500 mV에서부터 500 mV까지 안정한 부식전위가 나타나것을 관찰할 수 있는데 이는 양극산화처리에 의해 안정한 산화막이 형성되어 있는 것으로 사료되며 750 mV에서부터 표면에 형성된 미세기공 때문에 전류밀도가 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 그러나 양극산화처리를 하지 않은 순수한 Cp-Ti 표면보다 더 낮은 전류밀도를 갖고 있는 것으로 보아 내식성이 더 향상되는 것으로 사료된다. 그러나 200 V를 인가한 경우는 전류밀도가 다시 증가하는데 이는 표면에 관찰되는 미세기공의 크기가 증가하여 낮은 전류밀도에서 공식전위가 일어남으로 인하여 내식성이 감소되는 것으로 사료된다. 양극

산화시 안정하며, 우수한 내식성을 갖는 표면은 180 V를 인가하여 얻은 산화피막
임을 알 수 있었다.



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

2. 양극산화표면에 TiN 코팅 층 형성 및 양극분극 특성

Fig 15는 Cp-Ti과 Ti-6Al-4V 합금의 표면에 180 V를 인가하여 양극산화한 표면과 양극산화된 표면에 TiN을 코팅하여 이중의 층이 형성된 표면의 미세구조를 나타낸 것이다. 양극산화피막만을 형성하였을 때, Cp-Ti에 비하여 Ti-6Al-4V의 경우 더 미세한 기공과 적은 미세기공의 개수를 갖는 것을 관찰할 수 있다.

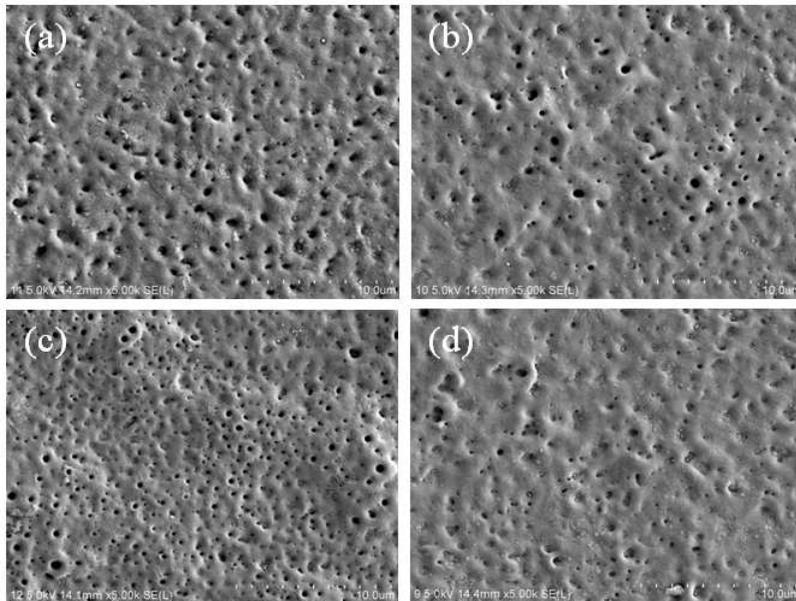


Fig. 15. FE-SEM showing the microstructure of anodized/ TiN coated Ti alloys.

(a) anodized Cp-Ti, (b) anodized Ti-6Al-4V, (c) anodized/TiN coated Cp-Ti, (d) anodized/TiN coated Ti-6Al-4V

Fig. 16은 양극산화표면과 양극산화 후 TiN 코팅한 표면을 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 단위면적에 미세기공의 평균 직경과 개수를 육안으로 관찰하여 그래프화한 것이다. 양극산화표면에 TiN을 형성하여 이중의 층을 형성한 경우에는 두 합금 모두 미세기공의 크기 및 개수가 감소됨을 관찰할 수 있었다.

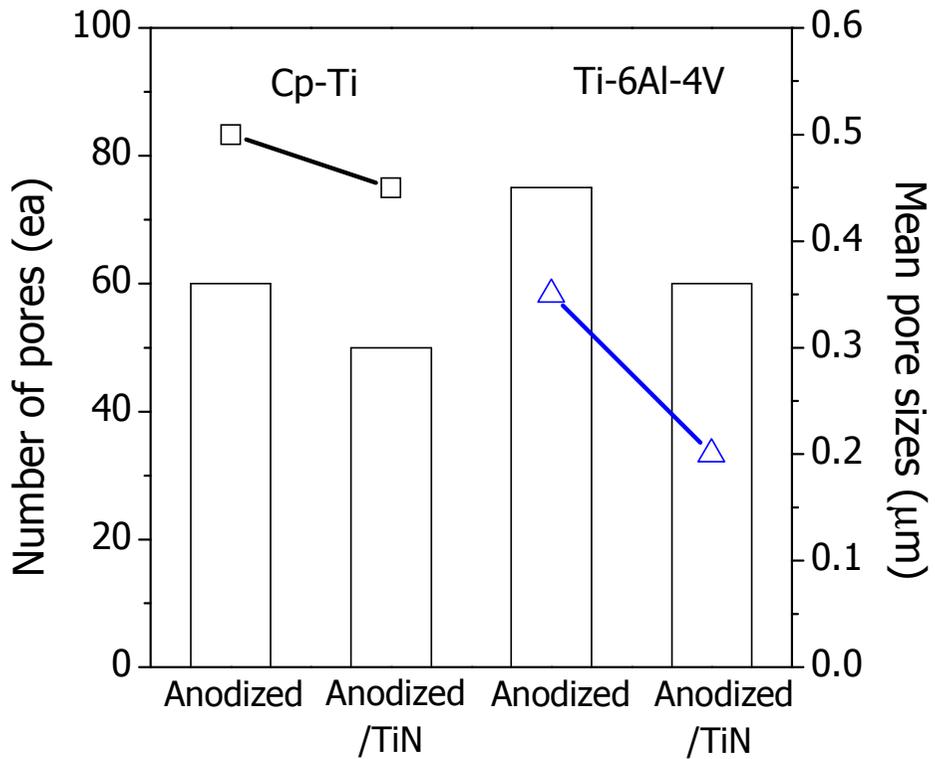


Fig. 16. Number of pores and mean pore sizes of anodized and anodized/TiN coated surface.

Fig 17는 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금의 표면에 양극산화층과 TiN이 코팅된 표면 그리고 양극산화 후 TiN을 코팅하여 이중의 층을 형성된 표면의 전기화학적 특성을 관찰하기 위하여 36.5±1°C의 0.9% NaCl 용액에서 동전위 분극곡선으로 나타낸 것이다. 양극산화와 TiN 코팅층 모두 순수한 Ti 합금 표면에 비하여 낮은 전류 밀도를 갖는 것으로 관찰되나, 양극산화표면의 경우 낮은 부식전위를 나타내며, TiN 코팅을 하였을 경우, 공식이 나타나는 것으로 관찰된다. 그러나 양극산화 후 TiN을 코팅하여 이중의 층을 형성하였을 경우에는 부식전위도 양극산화 표면에 비하여 증가하며, 안정한 부동태 피막영역을 갖는 것을 관찰 할 수 있었고, 높은 전위를 가하여도 공식부식 현상이 관찰되지 않았다. 이는 양극산화를 통하여 미세기공을 갖는 산화피막층에 TiN을 코팅함으로써 미세기공의 크기와 개수가 감소하여 내식성이 우수한 코팅층이 형성되는 것으로 사료된다.

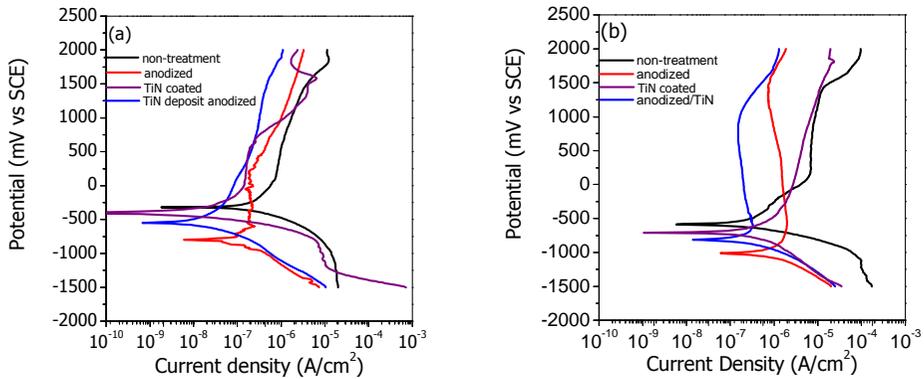


Fig. 17. Potentiodynamic polarization curves of anodized/TiN coated Ti alloys after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.

(a) Cp-Ti, (b) Ti-6Al-4V

3. 양극산화표면에 TiN 코팅 층 형성에 따른 A.C 임피던스 특성

Fig. 18은 일반적으로 전극 반응의 전체 임피던스의 등가회로를 그림으로 나타낸 것으로 용액에서 확산의 영향이 거의 없는 것이다. 확산의 영향이 거의 없는 전극 반응으로 용액의 저항 성분(R_s)과 전기적 이중층(C_{dl})의 캐패시터로 구성된 등가회로로 제시 할 수 있다. 일반적으로 전극 반응의 전체 임피던스의 등가회로를 그림으로 나타낸 것으로 용액에서 확산의 영향이 거의 없는 것이다. 확산의 영향이 거의 없는 전극 반응으로 용액의 저항 성분(R_s)과 전기적 이중층(C_{dl})의 캐패시터로 구성된 등가회로로 제시 할 수 있는데 본 연구에서와 같이 Fig. 19은 Ti 합금 표면에 코팅을 함으로써 R_s , C_{dl} 및 R_{ct} 뿐만 아니라 각 피막의 부동태 효과에 의한 무기 피막층의 저항성분인 R_c 와 정전용량성분 C_c 로 이루어진 등가회로를 구성 할 수 있다. Fig 20은 Ti 합금표면에 형성된 미세기공내의 양극산화층의 정전용량성분 C_{il} 와 양극산화층의 저항성분인 R_{cl} 와 양극산화층의 정전용량 성분 C_{dl} 이 첨가되어 이루어진 등가회로를 구성할 수 있다.

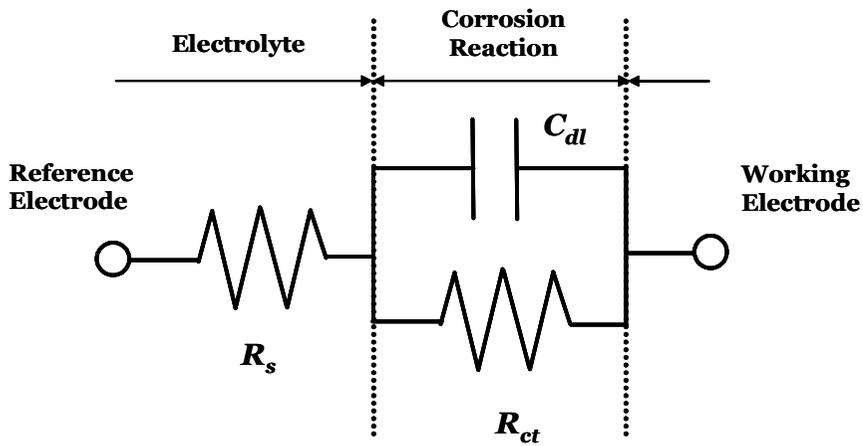


Fig. 18. Equivalent circuit of specimen without coating layer.

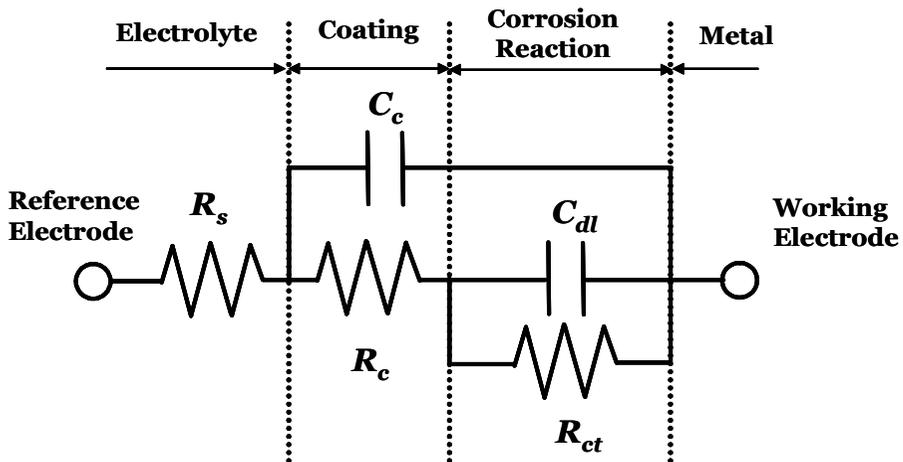


Fig. 19. Equivalent circuit of specimen with coating layer.

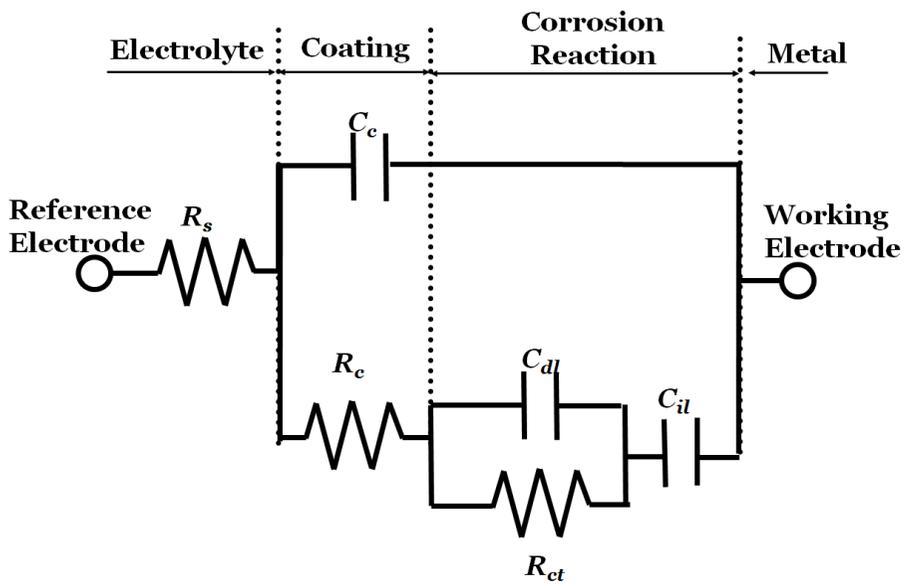


Fig. 20. Equivalent circuit of specimen with anodic oxide layer.

Fig. 21은 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금을 각각 양극산화 처리와 RF Sputter를 이용하여 TiN 코팅한 것 그리고 양극산화 처리후 TiN 코팅한 것을 0.9% NaCl 전해액에서 임피던스 측정을 한 Nyquist plot을 나타내고 있다. 양극산화 처리와 양극산화처리 후 TiN 코팅을 한 경우 처리하지 않은 순수한 Ti 표면과 TiN만을 코팅한 경우 보다 반원의 궤적이 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 이는 표면에 양극산화피막이 TiN 코팅보다 내식성이 높음을 의미한다. 양극산화 후 TiN 코팅을 한 경우 SEM 관찰에서처럼 피막에 형성되어 있는 미세기공의 크기와 개수가 감소할 수록 내식성이 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 22과 23에서 제시된 등가회로를 구성하고 정확한 내식성을 평가하기 위해 R_p 값의 변화를 측정하였다. Nyquist plot상에서 R_p 값을 측정할 수 있으나 저주파 영역에서 산란 등을 고려하면 Fig. 20과 같은 Bode plot상에서 저주파영역과 고주파 영역에서 얻는 임피던스의 차를 구하는 것이 더 일반적인 방법이다³²⁾.

Fig. 22와 23은 AC 임피던스 실험 후의 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금을 각각 양극산화 처리와 RF Sputter를 이용하여 TiN 코팅한 것 그리고 양극산화 처리후 TiN 코팅한 것의 Bode plot과 Bode phase plot을 나타내고 있다. 먼저, Bode phase plot을 살펴보면 모든 시편에서 phase angle이 고주파수에서 0°쪽으로 떨어지다가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 고주파수영역에서의 임피던스는 용액의 저항(R_s)^{33~35)}을 나타낸다. 이와는 반대로 중, 저 주파수영역에서 phase angle이 몇몇 시편에서 낮은 값으로 떨어지는 것을 관찰할 수 있는데 이는 임피던스에서 표면필름의 저항에 지배를 받은 것으로 생각되고 넓은 주파수영역에 걸쳐 phase angle이 90°에 가깝게 일정한 phase가 존재하는데, 이는 모든 시편의 캐패시터 반응을 나타내고 있으며 이런 현상은 표면에 존재하는 부동태피막^{33~35)}을 의미한다. 따라서 90°에 가까운 phase angle 영역이 넓을수록 합금의 표면에 매우 안정한 부동태피막을 형성하여 내식성이 우수한 것으로 생각된다. 먼저, Bode phase plot을 살펴보면 고주파수영역에서 용액의 저항(R_s)은 코팅되지 않은 시편과 유사한 경향을 나타냈다. 부동태피막을 암시하는 중, 저 주파수에서 나타나는 phase angle이 90°에 가까운 영역을 관찰할 수 있으며 이러한 영역이 넓을수록 매우 안정

한 부동태피막을 형성하여 내식성이 우수한 것으로 생각된다. 아무처리하지 않은 순수한 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V의 경우 고주파 영역에서 저주파 영역으로 갈수록 캐피시터 반응을 나타내며, TiN을 코팅한 경우는 코팅하지 않은 경우와 비슷한 경향을 나타내고 있으나 캐피시터 반응이 빨리 일어나며 더 넓은 부동태 피막을 형성하는 것으로 생각된다. 이는 기존의 산화막에 N^{3-} 막이 추가적으로 형성되어 내식성의 증가를 가져오게 되는 것이다³⁰⁾. 양극산화피막 및 양극산화피막형성 후 TiN 코팅을 한 경우 초기의 고주파 영역에서부터 phase angle 90° 에 가까운 phase가 나타내는데 이는 표면에 캐피시터 역할을 하는 양극산화 피막이 형성이 되어 있어 부동태 피막과 같은 경향이 나타난다³⁶⁾. 저주파 영역으로 가면서 감소하다 다시 증가하는 경향을 나타내는 데 이는 양극산화시 형성된 미세기공에 의한 영향³⁶⁾이며 양극산화피막형성 후 TiN 코팅을 한 경우 이러한 경향이 감소하는 것을 관찰 할 수 있다. 이는 SEM의 관찰처럼 양극산화피막에 TiN을 코팅할 경우 미세기공의 크기와 개수가 감소에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 23의 Bode plot을 관찰한 결과 모든 시편에서 2개 영역으로 특성화되는 유사한 현상을 보였으며 먼저, 고주파 영역에서의 Bode plot은 phase angle이 0에 가까워질수록 $\log(f)$ 에 따른 $\log |Z|$ 의 값이 일정하였는데 이는 전해질의 저항 (R_s)에 의한 것으로 생각된다. 중, 저의 주파수영역에서는 $\log(f)$ 에 따른 $\log |Z|$ 의 값이 대략 -1에 가까운 기울기를 갖는 것을 확인하였는데 이것은 순수 캐패시터한 지역에서 Ti 합금에 대한 조밀한 부동태 피막의 캐패시턴트 (C_p)를 나타낸다.

Table 11은 R_s 및 R_p 값을 나타낸 것으로 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금 모두다 처리하지 않은 것보다 양극산화처리, TiN 코팅 그리고 양극산화 후 TiN 코팅을 하여 이중의 층을 형성한 것이 더 높은 R_p 값을 갖는 것을 관찰 할 수 있었으며, 특히 양극산화 후 TiN을 코팅하여 이중의 층을 형성한 경우가 7.92×10^6 와 $9.93 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ R_p 값이 다른 값들 보다 월등히 높음 값을 갖는 것으로 보아 내식성이 증가되는 것을 알 수 있었다.

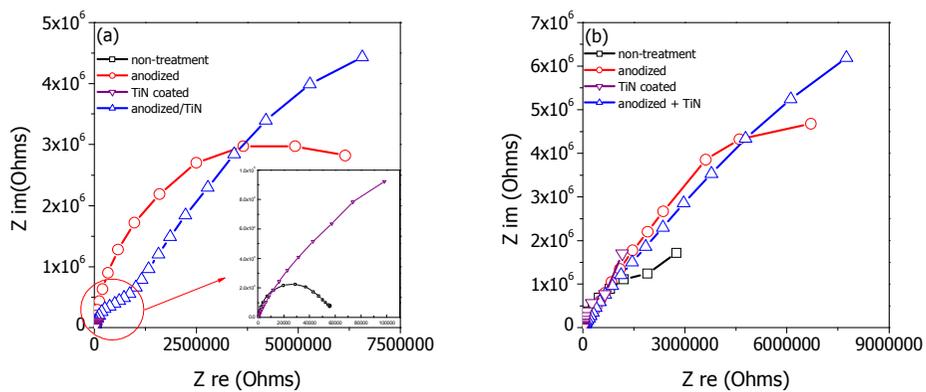


Fig. 21. Nyquist plot for Ti alloy after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ C$. (a) Cp-Ti, (b) Ti-6Al-4V

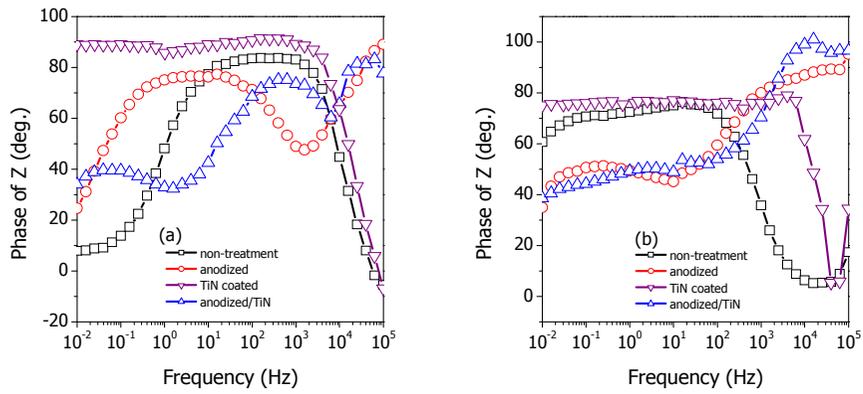


Fig. 22. Bode phase plot for Ti alloy after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$. (a) Cp-Ti, (b) Ti-6Al-4V

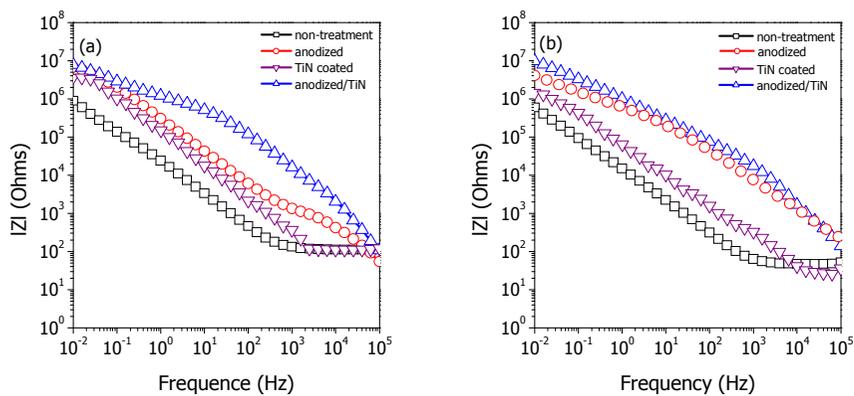


Fig. 23. Bode plot for Ti alloy after AC impedance test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$. (a) Cp-Ti, (b) Ti-6Al-4V

Table 7. Values of solution resistance(R_s) and polarization resistance(R_p) determined for anodized and anodized/TiN coated Ti alloys from EIS plots obtained in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

<i>Sample</i>		<i>R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)</i>	<i>R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)</i>
<i>non-treatment</i>	<i>Cp-Ti</i>	<i>8.81×10^5</i>	<i>111.33</i>
	<i>Ti-6Al-4V</i>	<i>5.92×10^5</i>	<i>46.877</i>
<i>anodized</i>	<i>Cp-Ti</i>	<i>6.77×10^5</i>	<i>54</i>
	<i>Ti-6Al-4V</i>	<i>8.18×10^5</i>	<i>121</i>
<i>TiN coated</i>	<i>CpTi</i>	<i>5.20×10^5</i>	<i>4.32</i>
	<i>Ti-6Al-4V</i>	<i>1.40×10^5</i>	<i>26.05</i>
<i>anodized/TiN</i>	<i>Cp-Ti</i>	<i>7.92×10^5</i>	<i>108</i>
	<i>Ti-6Al-4V</i>	<i>9.93×10^5</i>	<i>140</i>

제 5장 결 론

생체용으로 사용되는 금속의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금의 전기화학적 특성을 비교하였고, 합금에 양극산화법을 이용하여 산화피막을 형성하여 인가전압에 따른 산화피막형성거동 및 가장 안정한 산화피막 조건을 확립한 후 RF-magnetron sputtering법으로 TiN 코팅하여 이중의 층을 합금의 표면에 형성한 후 전기화학적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 미세구조를 관찰한 결과, Cp-Ti는 α 을 갖는 등축정을 갖는 구조를 관찰 할 수 있었으며, Ti-6Al-4V의 경우 $\alpha + \beta$ 의 구조를 갖는 needle-like 구조를 갖는 것으로 관찰 되었다.
2. 1 M의 인산염으로 120~220 V까지 전압을 각각 인가하여 산화피막을 형성한 결과 140 V에서부터 미세기공을 형성하였으며, 인가전압이 증가할 수록 미세기공의 크기가 증가함을 알 수 있었다.
3. TiN 코팅층 조사 결과, TiN은 주상조직의 미세구조를 나타내었고 코팅의 두께는 610 nm 보였다.
4. 1M의 인산염을 이용하여 120~220 V까지 전압을 각각 인가하여 산화피막시편을 동전위 시험한 결과, 180 V를 인가하여 얻은 산화피막이 내식성이 가장 우수한 것을 관찰 할 수 있었다.
5. 동전위 시험 결과, 단독으로 양극산화피막을 형성한 것과 TiN을 코팅한 것보다, 양극산화 후 TiN을 코팅하여 이중의 층을 형성한 것이 우수한 내식성이 향상되었음을 관찰할 수 있었으며, 교류주파수 시험결과에서도 높은 R_p 값을 갖는 것을 알 수 있었다.

결론적으로, 양극산화와 TiN 코팅 모두 처리하지 않은 표면에 비하여 내식성은 증가하나 이 두 방법을 이용하여 이중의 층을 표면에 형성한 경우가 내식성은 더욱 향상되었음을 관찰할 수 있었는데 이는 표면에 안정한 부동태피막이 증가하였기 때문으로 생각된다.

- 참고 문헌 -

1. M Niiomi (1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Sci Eng A* 243:231-236.
2. JE Davies, B Lowenberg, A Shinga (1990). The bone-titanium interface *in vitro*. *J Biomed Mat Res* 24:1289-1306.
3. D Krupa, J Baszkiewicz, JA Kozibowski, Barcz A, JW Sobzak, A Bilinski, MD Lewandowska-Szumiel, B Rajchel (2001). Effect of calcium-ion implantation on the corrosion resistance and biocompatibility of titanium. *Biomaterials* 22:2139-2151.
4. H Brauner (1993). Corrosion resistance and biocompatibility of physical vapor deposition coating for dental applications. *Surf Coat Technol* 62:618-625.
5. XY Liu, KC Paul, CX Ding (2004) Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Mater Sci Eng R* 47:49-121.
6. E Giglio, MR Guascito, L Sabbatin, G Zambonin (2001). Electropolymerization of pyrrole on titanium substrates for the future development of new biomaterials surfaces. *Biomaterials* 22:2609-2616
7. 김태영, 손원우, 권태엽, 강인규, 김교환 (2002). 전기화학법에 의한 Ti 양극산화피막의 특성. *대한치과기재학회지* 29:253-261
8. S Ban, K Matsuo, N Mizutani, J Hasegawa (1999). Hydrothermal-electrochemical deposition of calcium phosphates on various metals. *Dent Mater Jour* 18:259-270
9. K Groot, R Geesink, Klein CPAT, P Serekian (1987). Plasma sprayed coatings of hydroxyapatite. *J Biomed Mater Res* 21:1375-1381.

10. T Hanawa, K Asami, K Asaoka (1996). Microdissolution of calcium ions from calcium-ion-implanted titanium. *Corros Sci* 38:1579-1594.
11. HC Choi, YM Ko (2005) Effects of HA/TiN coated film on the surface activation of bone plate alloys. *Mater Sci Forum* 475-479:2287-2290
12. A Wennerberg, T Albrektsson, B Anderson (1993). Design and surface characteristics of 13 commercially available oral implant systems. *J Oral Maxillofac Implants* 8:622-633.
13. K de Groot, R Geesink (1987). Plasma sprayed coatings of hydroxylapatite *J Biomed Mater Res* 21:1375-1381.
14. BC Wang, TM Lee, E Chang, CY Yang (1993). The shear strength and the failure mode of plasma-sprayed hydroxyapatite coating to bone: The effect of coating thickness *J Biomed Mater Res* 27:1315-1327.
15. A Fossati, F Borgioli, E Galvanetto, Bacci (2004). Corrosion resistance properties of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in nitric acid solutions. *Corros Sci* 46:917.
16. R Boyer, G Welsch and EW Collings(1994). Materials properties of Handbook, *Titanium alloys, ASMI*.
17. Chu Chenglin, Zhu Jingchuan, Yin Zhongda and Lin Pinghua(2003). Optimal design and fabrication of hydroxyapatite - Ti asymmetrical functionally graded biomaterial. *Mater Sci Eng A* 348:244.
18. MJ Donachie(1982). Titanium and Titanium Alloys Source Book, *ASM, Metals Park*, Ohio, 3.
19. J Black and G Hastings(1998). Handbook of Biomaterial Properties. *Chapman & Hall* 135.
20. Medical devices(1983). *Annual book of ASTM standard*, sec.
21. P Kurze, W Krysmann, H G Schneider (1986). Application Fields of ANOF Layers and Composites. *Cryst Res Technol* 21:1603-1609

22. S Ban, S Mauno (1995). Effect of temperature on electrochemical deposition of calcium phosphate coatings in a simulated body fluid *Biomaterials*. 16:977-981.
23. JF Marco, AC Agudelo, JR Gancedo and D Hanel(1998). Corrosion resistance of single TiN layers, Ti/TiN bilayers and Ti/TiN/Ti/TiN multilayers on iron under a salt fog spray (phohesion) test: an evaluation by XPS. *Surface and Interface Analysis* 27:71.
24. JB. Foreword(1987). *Corrosion*. ed. by Shreir. L., et al., 2th, 16.
25. JR Scully(1987). Electrochemical methods of corrosion testing. *Metals handbook*, ed. by Baker. H., et al., 9th eds., *Corrosion* 13:212.
26. WF Ho, CP Ju and JH Chern Lin(1999). Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. *Biomaterials* 20:2115.
27. AL Bacarella, HS Gadiyar, AL Sutton(1981). Anodic Film Growth on Titanium at Temperatures from 200° to 257°C. *J Electrochem Soc* 128:1531-1537
28. NA Sato(1971). A theory for breakdown of anodic oxide films on metals. *Electrochim Acta* 16:1683-1692.
29. A elbance Bauer, M Herranen, H Ljungcrantz, JO Carlsson, JE Sundgreen(1997). Corrosion behaviour of monocrystalline titanium nitride. *Surf Coat Technol* 91:208-214
30. 최한철, 고영무, 박재준(2005). Ti 합금의 전기화학적 특성에 미치는 TiN 및 ZrN 코팅 영향. *한국표면공학회 추계 학술발표회초록집*. 134
31. AK Shukla, R Balasubramaniam, S Bharagava.(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* 2005:144-152
32. N Ibris and JCM Rosca(2002). EIS study of Ti and its alloys in biological media *J. Electroanalytical Chem* 471:109

33. 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. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 471:109.
34. 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.
35. 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.
36. J Pan, D Thierry and C Leygraf(1996). Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochim Acta* 41:1147

- 감사의 글 -

이 논문을 마무리 하면서 부족한 저에게 언제나 한결같은 관심과 열정적인 가르침을 주셨으며 옆에서 많이 격려해주신 지도교수 최한철 교수님께 깊이 감사드립니다. 그리고 연구와 강의로 바쁘신 가운데도 논문을 지켜봐 주시고 지도해주신 고영무교수님께 깊은 감사를 드립니다. 또한 바쁘신 가운데 면밀하게 졸업논문을 검토해 주신 안상진 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

관심가져주시고 조언을 아끼지 않으셨던 김병훈 박사님, 박수정 박사님과 열심히 따라주고 도와줬던 용훈이, 원기, 승현이와 졸업한 선욱이와 미영이, 이제 새롭게 대학원 생활을 시작하는 새롭이에게도 깊은 감사의 말을 전합니다.

끝으로 오늘이 있기까지 항상 따뜻한 관심과 사랑으로 늘 함께 해주었으며 힘들고 어려울 때마다 끊임없이 힘이 되주셨던 사랑하는 부모님을 비롯한 가족들에게도 깊은 감사의 마음을 전합니다.

2008.08.

이 강 올림

저작물 이용 허락서

학 과	광응용공학과	학 번	20067552	과 정	석사
성 명	한글: 이 강 한문: 李 康 영문 : Lee Kang				
주 소	광주광역시 북구 문흥동 금호아파트 101-406				
연락처	E-MAIL : iron76@nate.com				
논문제목	한글 : 양극산화된 임플란트용 합금의 전기화학적 거동에 미치는 TiN 코팅의 역할 영문 : Effects of TiN coating on the electrochemical behaviors of anodized dental implant 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.

2008 년 08 월 일

저작자: 이 강 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하