

저작자표시-비영리-동일조건변경허락 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.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우 에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건 을 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





現

2009年 2月 碩士學位論文

나노튜브 형성된 Ti-Nb-Zr 합금의 표면 특성

朝鮮大學校 大學院

光應用工學科

張勝現

나노튜브 형성된 Ti-Nb-Zr 합금의 표면 특성

Surface Characteristics of Nanotube Formed
Ti-Nb-Zr Alloy

2009年 2月 25日

朝鮮大學校 大學院

光應用工學科

張勝現

나노튜브 형성된 Ti-Nb-Zr 합금의 표면 특성

指導教授 崔 漢 喆

이 論文을 工學碩士 學位申請 論文으로 提出함

2008 年 10月 日

朝鮮大學校 大學院

光應用工學科

張 勝 現

張勝現의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教 授 高 永 茂



委 員 朝鮮大學校 教 授 金 熙 中



委 員 朝鮮大學校 教 授 崔 漢 喆



2008年 11月 日

朝鮮大學校大學院

목 차

AI	3S'.	TR	ACTS ·····	vii
제	1	장	서 론	·· 1
제	2	장	이론적 배경	4
	제	1	절 Ti의 성질	. 4
	제	2	절 Ti 합금의 종류와 합금원소의 영향	6
		1.	û형 Ti 합금	6
		2.	α+β형 Ti 합금 ······	6
		3.	β형 Ti 합금	7
	제	3	절 생체용 Ti 합금	12
		1.	생체재료의 개요	12
		2.	생체용 금속재료의 필요조건	12
		3.	생체의료용 Ti 합금	13
	제		절 양극산화 처리법	
			Ti의 양극산화	
		2.	TiO ₂ 의 특성	23
	제	5	절 전기화학적 부식속도 측정	25
		1.	Tafel 외삽법 ······	25
		2.	A.C. 임피던스	26
제			실험 방법	
	제	1	절 시료준비	30
	제	2	적 합금 제조 및 열처리	30

제 3 절 합금의 미세조직 관찰30
제 4 절 양극산화 공정31
제 5 절 Nanotube 특성 평가 ······31
1. 미세구조 관찰 및 탄성계수 측정31
2. 전기화학적 거동32
제 4 장 결과 및 고찰34
제 1 절 Ti-30Nb-xZr 합금 분석34
1. 미세조직 관찰 및 상분석34
2. 탄성계수 측정39
제 2 절 Ti-30Nb-xZr 합금에 형성된 Nanotube 특성 평가43
1. Nanotube 미세구조 ············43
2. Nanotube 성분 및 결정구조 분석52
제 3 절 Nanotube 전기화학적 거동63
제 5 장 결 론70
- 참 고 문 헌71
- 감 사 의 글 -

LIST OF TABLES

Table 1. Physical properties of titanium and titanium alloys compared	with
other materials ·····	····· 5
Table 2. Advantage and disadvantage of β-Ti alloy	···· 11
Table 3. Characteristic of biomaterials	···· 11
Table 4. Chemical composition and mechanical properties of Ti	& Ti
Alloys	···· 16
Table 5. The elastic modulus of β-Ti alloys	···· 17
Table 6. Crystal Structure and property data of TiO ₂	24
Table 7. The condition of electrochemical corrosion test ·······	33
Table 8. Experimental binding energies of pure elements	···· 59
Table 9. Corrosion current density (I_{corr}), current density (I_{300mV}), corr	osion
potential $(E_{\text{corr}}),$ resistance polarization (R_{p}) and values of so	lution
resistance (R $_{\Omega}$) for Ti-30Nb-xZr alloys after electrochemica	l test
in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm1^{\circ}\!$	69

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Allotropic transformation of titanium8
Fig. 2. Alloying element and schematic phase diagram of Titanium alloys
9
Fig. 3. Schematic phase diagram of Ti alloy showing β -stabilized phases
10
Fig. 4. Anodized surface and the variation in voltage-time curve during
the anodic oxidation21
Fig. 5. Schematic representation of the growth stages of nanotubes $\cdots\!\cdots\!22$
Fig. 6. Hypothetical anodic and cathodic polarization behavior for a
material exhibiting passive anodic behavior28
Fig. 7. Nyquist plots according to various reaction type29
Fig. 8. Three-electrode configuration and scanning potentiostat
Fig. 9. Optical micrographs showing the microstructure of as-cast
Ti-30Nb-xZr alloys: (a) Ti-30Nb-3Zr, (b) Ti-30Nb-7Zr,
(c) Ti-30Nb-15Zr36
Fig. 10. Optical micrographs showing the microstructure of heat-treated
(water-quenched) Ti-30Nb-xZr alloys: (a) Ti-30Nb,
(b) Ti-30Nb-3Zr, (c) Ti-30Nb-7Zr, (d) Ti-30Nb-15Zr37
Fig. 11. X-ray diffraction patterns of heat-treated at $1000^{\circ}\text{C}/24\text{h/W.Q.}$:
(a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-3Zr, (c) Ti-30Nb-7Zr,
(d) Ti-30Nb-15Zr38
Fig. 12. Elastic modulus values and force-depth graph of heat-treated
(water-quenched) Ti-30Nb-3Zr alloys41
Fig. 13. Elastic modulus values and force-depth graph of heat-treated
(water-quenched) Ti-30Nb-15Zr alloys42
Fig. 14. SEM images of surface nanotube obtained by anodization in 1M
H ₃ PO ₄ + 0.8wt% NaF at room temperature : (a) Ti-30Nb-3Zr.

(b) Ti-30Nb-7Zr, (C) Ti-30Nb-15Zr
Fig. 15. SEM images of surface nanotube obtained by anodization in 1M
H_3PO_4 + 0.8wt% NaF at room temperature : (a) Ti-30Nb-3Zr,
(b) Ti-30Nb-7Zr, (c) Ti-30Nb-15Zr45
Fig. 16. SEM micrographs showing the length of nanotube layers:
(a) Ti-30Nb-3Zr, (b) Ti-30Nb-7Zr, (c) Ti-30Nb-15Zr ······ 46
Fig. 17. SEM surface and bottom-view image of nanotube oxide obtained
by anodization in 1M H_3PO_4 + 0.8wt% NaF at room temperature :
(a) Ti-30Nb-3Zr, (b) Ti-30Nb-7Zr, (c) Ti-30Nb-15Zr50
Fig. 18. SEM bottom-view image of nanotube oxide obtained by
anodization in 1M H_3PO_4 + 0.8wt% NaF at room temperature :
(F: Firstly, nucleated nanotube S: Secondly, nucleated nanotube)
(a) x: 10wt%, (b) x: 20wt%, (c) x: 30wt%, (d) x: 40wt%51
Fig. 19. TEM image and the EDX spectra of Ti-30Nb-3Zr after the
anodization in 1M H_3PO_4 + 0.8wt% NaF at room temperature \cdots 53
Fig. 20. TEM image and the EDX spectra of Ti-30Nb-15Zr after the
anodization in 1M H_3PO_4 + 0.8wt% NaF at room temperature \cdots 54
Fig. 21. XPS survey spectra for surface of Ti-30Nb-7Zr after anodization
in 1M H_3PO_4 + 0.8wt% NaF at room temperature59
Fig. 22. XPS hight resolution spectra for surface of nanotube formed on
Ti-30Nb-7Zr by anodization in 1M H_3PO_4 + 0.8wt% NaF at room
temperature60
Fig. 23. Photoelectron spectrum from carbon in ethyl trifluoroacetate
showing the chemical shift61
Fig. 24. TF-XRD patterns of (a) as-formed amorphous nanotube layers on $$
Ti-30Nb-3Zr and of crystalline layers that exist after annealing at
(b) 300℃, (c) 450℃, (d) 600℃ ······62
Fig. 25. EIS results of Ti-30Nb-xZr alloy after A.C. impedance test in
0.9% NaCl solution at $36.5\pm1^{\circ}$ C : (a) Nyquist plot, (b) Bode

	magnitude plot, (c) Bode phase plot67
Fig. 26.	Polarization curves of Ti-30Nb-xZr alloys after potentiodynamic
	test in 0.9% NaCl solution at $36.5\pm1^{\circ}\mathrm{C}$: (a) non-anodized, (b)
	anodized ······68

ABSTRACTS

Surface Characteristics of Nanotube Formed $Ti-Nb-Zr \ Alloy$

Jang Seung-Hyun

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

Dept. of Optical Application Engineering,

Graduate School of Chosun University

Titanium and Titanium alloys have been used extensively as bone-implant materials due to their high strength-to-weight ratio, good biocompatibility and excellent corrosion resistance. In this work, we have investigated the surface characteristics of nanotubes formed on Ti-30Nb-xZr (X:3,7,15 wt%) alloys in 1M H₃PO₄ electrolyte containing 0.8 wt% NaF using electrochemical methods. The corrosion behaviors were investigated using potentiostat (Model 362, EG&G Company, U.S.A) in 0.9 % NaCl solution at 36.5 ± 1°C. Microstructural morphology, crystallinity and composition of nanotube oxide layer were observed by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffractometer (TF-XRD) and energy-dispersive spectrometer (EDS), respectively.

The results were as follows;

- 1. The nanotubes formed on the Ti-30Nb-xZr alloy surface were transformed from the anatase to rutile structure of TiO₂.
- 2. Titanium oxide nanotubes were formed with diameter varying from approx. 40~80 nm (small tube) to 160~220 nm (large tube) and length from approx. 3.5 nm (Ti-30Nb-3Zr) to 4.8 nm (Ti-30Nb-15Zr).
- 3. The composition of the alloys has a great influence on the two-size-scale structure, and regular assembly structure appeared predominantly with Zr content.
- 4. The corrosion current density of the nanotube formed Ti-30Nb-xZr alloys are higher than that of non-anodized Ti-30Nb-xZr alloys. But the polarization curves of nanotube formed Ti-30Nb-xZr alloys was shifted to right side and had the widest passive range.
- 5. Nanotubed Ti-30Nb-xZr alloys have lower polarization resistance than non-nanotubed Ti-30Nb-xZr alloys.

제1장 서 론

Ti과 Ti 합금은 경량이면서 비강도가 높고 피로강도나 파괴인성과 같은 기계적 성질이 뛰어나며, 우수한 부식 저항을 가지고 있어 우주항공 산업, 스포츠 레저용, 자동차 산업 및 일상용품까지 각 분야에 널리 사용되고 있다.

특히 Ti과 Ti계 합금은 비중이 낮고 타 금속에 비해 낮은 탄성계수를 가지고 생체 적합성이 뛰어나 골절된 뼈의 접합이나 인공관절 및 인공장기, 인공치아 등과 같은 생체재료로 그 응용이 확대 되고 있다.¹⁻⁵⁾

현재 가장 일반적으로 사용되고 있는 생체용 재료는 Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금 등이 있으며, 조밀육방정(hexagonal close packed) 결정구조를 갖는 α상 의 Cp-Ti은 재료 역학적인 특성상 가공이 어렵고 강도나 인성이 약한 것으 로 보고되고 있어 이를 보완하기 위해 Ti 합금에 α안정화 원소와 β상 영역 을 확대시키는 Mo, V, Nb, Ta, Zr을 첨가하여 α+β형의 Ti-6Al-4V 합금이 개발 되었다. 그러나 기계적 물성이 보완된 Ti-6Al-4V 합금 또한 합금원소 인 Al과 V이 세포독성을 보이고 있어 장시간 생체 내에 매식 되었을 때 생 체적합성에 대한 문제가 제기 되고 있다.^{6,7)} Al의 경우 무기질 인(P) 과 결합 하기 때문에 고농도가 되면 체내 인(P) 결핍을 초래하게 되며, 알츠하이머병 을 유발시키는 원인으로 알려져 있다. 또한 합금에 함유되어 있는 V은 세포 독성이 문제시 되고 있어 독성이 없는 합금원소로 새로운 Ti 합금의 개발에 대한 연구가 필요하게 되었다. 따라서 Semlitsch⁸⁾ 등은 세포독성을 보이는 V 대신에 다른 원소를 첨가하여 생체적합성, 기계적 성질, 내식성 및 마모저항 이 우수한 Ti-6Al-7Nb 합금을 개발하였으며, Ta, Zr, Hf 및 Mo 등 다양한 합금원소를 첨가한 Ti 합금 개발도 진행되고 있다. 이러한 합금들은 대부분 조밀육방정(hexagonal close packed) 구조와 체심입방정(body centered cubic) 구조가 혼합된 α+β상의 구조로 Ti-6Al-4V과 같이 우수한 기계적 물 성을 보이지만, 하중을 받는 부위에 사용 시 인체의 뼈와 금속의 탄성률 차 이에 따른 응력차폐(stress shielding) 현상이 발생하여 뼈가 얇아지거나 흡수 되어, 뼈와 합금의 적합도가 떨어지게 되므로 임플란트 매식의 실패 원인이 되기도 한다.

따라서 최근에는 Ti에 Nb, Ta, Zr, Mo 및 Sn과 같은 무독성 원소를 사용하여 저탄성 β형 Ti 합금 개발에 관심이 높아지고 있다.

Ti과 Ti 합금은 대기 중에 노출 되었을 때 쉽게 산화되어 표면에 산화피막을 형성하기 때문에 우수한 내식성과 생체적합성을 나타낸다. 하지만 자연적으로 형성된 산화피막은 두께가 약 3~8 mm로 매우 얇고, 비정질이며 화학양론적인 결함을 갖고 있다.⁹⁾ 또한 Ti은 생체활성이 없기 때문에 골과 직접적인 결합을 하지 않아 골 형성 반응이 느려 치유기간이 길고, 임플란트와의결합력이 약하다.¹⁰⁾ 따라서 골유착(osseointegration)을 향상시키기 위해 임플란트 표면에 거칠기를 부여함으로써 골 조직과의 접촉면적을 넓혀 생역학적(bio-mechanical)인 결합을 향상시키거나, 화학적인 처리를 통하여 임플란트 표면과 골조직간의 생화학적(bio-chemical)인 결합을 촉진하는 등의 다양한표면처리법이 연구되어 왔다.

Ti 표면처리법으로는 물리적 진공증착(PVD), 화학적 진공증착(CVD), 양극산화(anodizing), 블라스팅(blasting), 산부식(acid etching) 등이 있다. 이중 양극산화법은 전기화학적으로 Ti 표면에 다공성의 산화피막을 형성하는 방법으로 oxide의 안정성에 영향을 미치는 film의 조성, 구조, 그리고 두께를 조절하는데 매우 효율적이며, oxide와 Ti substrate 사이에 화학적인 결합을 이루고 있어 결합력이 우수하다. 11,121 또한 양극산화법에 의해 형성된 oxide을 생체유사용액(simulated body fluid)에서 침지 시험한 결과 apatite layer가 형성됨이확인 되었다. 13,141 그리고 B. Yang 15)의 연구에 따르면 치밀한 TiO2 보단 3차원적인 micro/nanoporous 구조가 보다 우수한 apatite를 형성한다고 보고하고 있어, TiO2 film의 표면개질을 통해 apatite 형성 능력을 향상 시킬 수 있을 것으로 생각된다.

최근 나노 크기의 표면처리를 통한 임플란트 표면에 거칠기 부여가 골세포의 부착과 중식에서 뛰어난 특성을 나타내고 있음이 보고되고 있다. 임플란트 표면과 결합하는 골조직은 주로 $20\sim40$ mm의 수산화칼슘인회석 (hydroxyapatite)과 300 mm의 collagen으로 나노단위의 구조를 이루고 있기때문에 나도 크기를 가지면서 3차원 구조인 TiO_2 nanotube 형성은 생체적합성 향상을 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

현재 Ti의 양극산화처리는 고전압에서 절연파괴(dielectric breakdown) 현상을 이용하여 마이크로크기의 다공성 구조를 형성하는 다양한 실험이 진행되어 왔으며, 최근에는 저전압에서 불화물 용액(fluoride solution)을 이용하여 F⁻와 oxide의 화학적인 용해반응을 통해 전압, 전류, 시간, 전해질 등 다양한조건하에서 nanotube 구조를 만드는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그리고 nanotube 형성은 주로 Cp-Ti을 사용하여 연구되어 왔다. 하지만 Cp-Ti과 Ti-6Al-4V 합금을 대체하기 위해 Nb, Zr, Ta, Mo 등과 같은 합금원소가 첨가된 저탄성계수 Ti 합금 개발이 대두되고 있어, 합금원소가 첨가된 Ti 합금의 nanotube형성에 대한 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

따라서 본 실험에서는 Ti 합금에 Nb과 Zr을 첨가하여 Ti-30Nb-xZr(x: 3, 7, 15 wt %) 3원계 합금을 제조하고 생체적합성을 향상시키기 위해 양극산화법을 이용하여 nanotube를 형성하고 그 특성을 조사하고자 하였다.

제2장 이론적 배경

제1절 Ti의 성질

Ti은 가벼우면서 비강도가 높고 피로강도나 파괴인성과 같은 기계적 물성 이 뛰어나며, 우수한 내식성을 가지고 있어 우주항공분야, 수송 분야, 화공분 야, 해양·수산분야, 자동차 산업, 의류, 스포츠 및 생활용품에 이르기까지 각 분야에 널리 사용되고 있다. 또한 생체 내에서 이온의 용출이 적고 독성 없 이 좋은 골결합성을 나타내어 정형외과 수술용 기구, 고관절, 임플란트 등 생 체용 재료로 그 쓰임이 확대되고 있다. Ti은 주기율표상 제 4주기 IVB 그룹 에 위치한 원자번호 22번의 전이금속 원소로 은백색의 금속광택을 나타내고 있다. 지각을 구성하는 O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg 원소들 중 9번째로 풍 부한 원소로 pure Ti 구조는 학술적으로 Pearson Symbol(hP2), Space Group(P6/mmc), 변태온도(883 ℃), 격자상수(a = 0.295 nm, c = 0.468 nm, c/a = 1.587)로 정의되어 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾ pure Ti의 비중은 4.54 g/cm³으로 철강 (7.87 g/cm³)의 약 60 % 정도로 가벼우며, 알루미늄 합금(2.71 g/cm³)에 비해 서는 1.6배 정도 무겁다. 그러나 일반적으로 경금속에 분류되는 금속으로 비 강도(비중대비 강도)가 구조용 경쟁소재 중 월등히 높아서 항공기용 소재 및 기타 산업분야에 응용할 경우 효율적인 경량화를 꾀할 수 있게 된다. 또한 비열은 오스테나이트(austenite)계 스테인리스강과 거의 유사하지만, 철강보다 비중이 작기 때문에 열용량이 작아서 가열 및 냉각이 잘된다. 열전도율[(300 K) 21.9 W/(m·K)] 및 전기저항[(20 ℃) 0.420 μΩ·m]은 오스테나이트계 스테 인리스강과 거의 같으며 열팽창계수[(25 ℃) 8.6 μm/(m·K)]는 탄소강의 약 2/3이고 오스테나이트계 스테인리스강의 1/2 정도이다. 또한 Ti은 표면에 형 성되는 산화피막에 의해 재료 내부로의 부식 억제 효과가 클 뿐만 아니라, 부동태 피막이 파괴되더라도 즉시 재생되기 때문에 타 금속에 비해 우수한 내식성을 나타낸다. Ti은 특히 염소이온에 대한 내식성이 뛰어나 화학 장치 산업, 해양 구조물 및 생체재료 분야에 그 응용이 기대되는 소재이다. Table 1에 pure Ti과 다른 금속들과의 물리적 성질을 비교하여 나타내었다.

Table 1. Physical properties of titanium and titanium alloys compared with other materials

Property	Pure Ti	Ti-Alloy Ti-6Al-4 V	Zr	Al	Al alloy 75S-T6	Fe	18-8 STS AISI304	Hastelloy C	Cu
Melting Point($^{\circ}$)	1668	1540 ~1650	1852	660	476 ~638	1530	1400 ~1427	1305	1083
Crystal structure	hcp <883℃ bcc	hep+bcc <990℃ bcc	hcp <893℃ bcc	fcc	fcc	bcc <830℃ fcc	fcc	fcc	fcc
Density (g/cm ³)	4.51	4.42	6.52	2.70	2.80	7.86	8.03	8.92	8.93
Atomic number	22	-	40	13	-	26	-	-	29
Young's modulus (GPa)	106	113	89	69	71	192	199	204	116
Poisson's Ratio	0.34	0.30 ~0.33	0.33	0.33	0.33	0.31	0.29	-	0.34
electrical resistivity $(\mu \mathcal{Q}\text{-cm},\ 20 \mathbb{C})$	47~55	171	40~54	2.7	5.8	9.7	72	130	1.7
Electric conductivity (Cu comparison,%)	3.1	1.1	3.1	64.0	30.0	18.0	2.4	1.3	100
Thermal conductivity (cal/cm²/s/°C/c)	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

제2절 Ti 합금의 종류와 합금원소 영향

pure Ti은 변태온도를 기준으로 원자의 배열이 변하는 동소변태(allotropic transformation)가 발생한다. Fig. 1과 같이 변태온도 882 ℃를 기준으로 이하온도에서는 조밀육방정계(hcp) 구조를 가지는 α상으로 존재하지만, 변태온도이상으로 가열하면 체심입방정계(bcc)구조를 가지는 β상으로 동소 변태한다.이러한 동소변태에 의해 발생하는 α상과 β상은 각각의 고유한 특성을 나타내기 때문에 Ti 합금의 기계적 성질은 α상과 β상의 형상과 분율에 크게 좌우되며 형태에 따라 α Ti 합금, α+β Ti 합금, β Ti 합금으로 분류할 수 있다.

Ti의 동소변태 온도는 합금원소의 종류와 첨가량에 따라 변할 뿐만 아니라 α 상과 β 상이 공존하는 2상 영역이 나타난다. Al, O, N, Ga 및 Ge 등은 Ti과 합금하면 변태온도가 상승하여 α 상 영역이 확장되는 α 상 안정화 원소로 작용하는 반면, Mo, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu 등은 변태온도가 하 강하여 β 상 영역이 확장되는 β 상 안정화 원소로 작용한다. Fig. 2에 합금원소에 대한 영향을 도식화 하여 나타내었다. 19

1. a형 Ti 합금

α형 Ti 합금은 α상 안정화 원소를 첨가하여 고용강화 시킨 단상 합금으로 변형계(slip system)가 적은 조밀육방구조(hcp)로 되어있어, 충분한 강도, 인 성, 크립 저항성 및 용접성을 보유하고 있다. 하지만 소성변형이 어렵기 때문 에 주로 고온 구조용 합금으로 사용되고 있다.

2. **α**+**β**형 Ti 합금

α+β형 Ti 합금은 α상 안정화 원소와 β상 안정화 원소를 복합 첨가하여 상 온의 평형상태에서 α상과 β상이 혼합조직을 이루고 있는 Ti 합금으로 열처 리 조건에 따라 α형과 β형의 재료 특성을 조절할 수 있다. Ti-6Al-4V 합금 은 가장 일반적으로 사용되고 있는 α+β계 합금으로서 강도는 122~97 kgf/㎡ 정도이고 높은 인성을 가지며, 소성 가공성, 용접성 및 주조성이 좋아서 사용 하기 쉽고, 비교적 고온인 300 ℃까지 견딜 수 있어 항공기 엔진 및 기체 구 조재료로 사용되고 있다.²⁰⁾ 또한 정형외과 및 치과 임플란트 재료 등 생체용 재료에도 다양하게 응용되는 신뢰성이 큰 합금이다.

3. β형 Ti 합금

β형 Ti 합금은 β상 안정화 원소를 첨가하여 β 변태온도를 낮춤으로써 고 온 안정적인 β상을 상온에서도 안정하게 유지되도록 잔류시킨 단상합금이다. β형 Ti 합금은 α+β 합금에 비해 열처리가 쉽고 경화능이 크며 체심입방정 (bcc) 구조에 의한 연신율의 증가뿐만 아니라, 우수한 피로강도, 낮은 단조온 도, 우수한 내식성을 가지고 있어²¹⁾ 제조 및 재현성에 문제가 있음에도 불구 하고 항공기용 구조용 재료로서 그 사용 범위가 확대되고 있다. 또한 타 금 속에 비해 낮은 탄성률을 나타내기 때문에 생체용 재료 분야에도 관심이 집 중되고 있다.

Fig. 3은 β상 안정화 원소 함량에 따른 Ms 온도 및 평형상 분포를 나타내고 있다. β형 Ti 합금의 마르텐사이트 변태점(Ms)은 상온 이하이고, β상 안정화 원소의 첨가에 따라 β 변태 온도의 하강과 β상 영역의 확장으로 상은에서도 β 단상을 얻을 수 있다. 이와 같이 상온의 α+β 2상 영역에 고온 안정상인 β상을 잔류시킬 수 있는 조성의 합금을 준 안정형 β 합금(metastable β alloy)이라고 하며 β 변태점 이하 낮은 온도에서 열처리시 α+β 상으로 상분리가 일어난다. 반면에 안정형 β 합금(stable β alloy)은 열처리시 α+β 상으로 상분리가 일어난지 않는다.

β상 안정화 원소로는 Mo, V, Ta, Nb 등과 같은 β 전율고용형(β isomorphous)과 Cr, Mn, Fe, Si, Co, Ni, Cu 등과 같은 β 공석형(β eutectoid) 두 가지가 있으며, 준안정상의 β상이 분해되면 먼저 α 고용체가생기고 이어 α와 화합물 형태의 공석조직이 생긴다. 이때 Ni이나 Cu같이 활성도가 큰 공석형 원소는 분해 반응을 조장하고, Fe, Mn 등의 지연성 공석형 원소는 느린 반응을 유도한다.

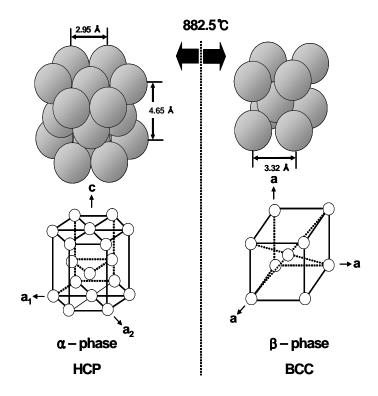


Fig. 1. Allotropic transformation of titanium.

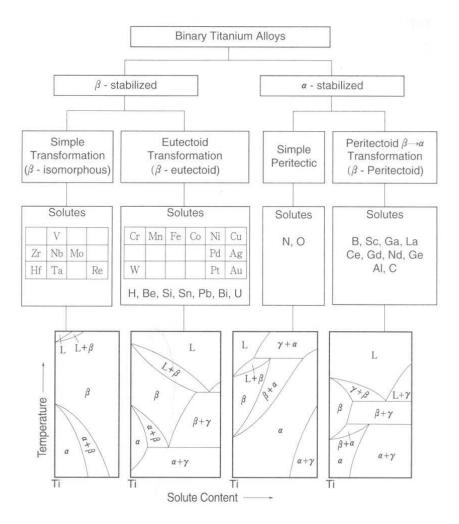


Fig. 2. Alloying element and schematic phase diagram of Titanium alloys. 19)

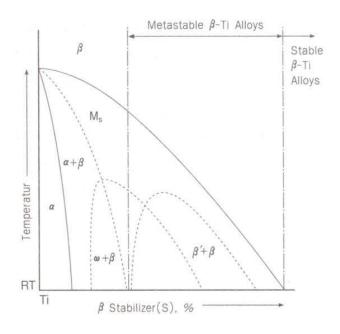


Fig. 3. Schematic phase diagram of Ti alloy showing β -stabilized phases. $^{22)}$

Table 2. Advantage and disadvantage of β-Ti alloy 23)

Advantage	Disadvantage
High strength to density ratio Low modulus High strength / high toughness high fatigue strength Good deep hardenability Low forging temperature Cold formable(some alloys) Easy to heat treat Excellent corrosion resistance (some alloys)	Poor low and high temperature properties High formulation coat Segregation problems high springback Microstructural in stabilities Poor corrosion resistance(some alloys)

Table 3. Characteristic of biomaterials

Biocompatibility	Osseointegration Bio Corrosion resistance Adverse tissue reaction
Mechanical properties	Elastic modulus Tensile, yield strength Elongation Toughness Fatigue crack initiation, Propagation Hardness, wear resistance

제3절 생체용 Ti 합금

1. 생체재료의 개요

과학기술의 발전은 인간생활을 편리하고 윤택하게 만들었을 뿐만 아니라 인간의 수명을 연장시켜 고령화 시대로 접어들게 하였다. 또한, 문명의 발달로 사회가 조직화, 고도화, 다양화됨에 따라 편리한 문명의 혜택과 더불어 인간은 많은 질병과 각종 사고의 위험에 노출되어 인간의 손상된 부위를 대체하기 위한 생체재료의 쓰임이 중요하게 되었다. 기존에는 손상된 생체를 외과적인 절제술에 의해 치료하였지만 최근에는 생체 기능을 갖는 인공 장치물에 의해 손상된 생체를 보완하거나 대체하는 사례가 많아지면서 생체재료학분야에 대한 연구가 가속화 되고 있다. 손상된 생체의 일부로 이용되는 생체 재료는 기능성과 함께 생체 내에서 독성이 없는 안정성을 유지해야 하고 생체와의 친화성이 좋아야 하며 기계적, 역학적 성질이 생체와 유사해야 한다.현재 대량 생산이 가능한 저가의 생체재료들이 다양한 형태로 널리 이용되고 있으나 생체의 기능을 완벽하게 갖춘 생체재료는 아직 개발되지 않았다.

생체용 재료는 고분자, 세라믹, 금속재료 등 거의 모든 재료분야에서 다양하게 연구 되고 있으며 이 중 금속재료는 정형외과나 치과분야에서 기능이저하되었거나 상실된 뼈조직, 관절, 치아 등을 보완하거나 접합하는데 이용되고 있다.

2. 생체용 금속재료의 필요조건

생체용 금속재료는 생체를 대체하고 생체기능을 보강하기 위하여 생체조직과 직접 접촉하여 이용되는 금속재료로 생체환경 내에서 부식될 뿐만 아니라하중이 작용하는 부위에서는 장기간 걸쳐 반복피로를 받게 된다.

생체 내에서 금속재료가 부식이 되면 부식생성물이나 금속재료에서 용출된 금속이온이 주위의 생체조직에 영향을 주게 되어 임플란트 시술의 실패 원인이 되기도 한다. 따라서 생체재료로서의 금속재료는 우수한 내식성을 필요로하며, 이는 곧 생체적합성에 영향을 미친다. 생체용 금속재료로 널리 사용되고 있는 Ti의 경우 대기 중에서 쉽게 산화되어 보호성 산화막인 부동태 피막

을 형성하게 되며 이러한 산화막은 부식저항이 높아 체내에서 금속이온의 용출을 억제하게 된다. 그러나 자연적인 산화막으로는 금속의 부식을 완전히 방지할 수는 없고 다만 부식 속도를 느리게 할뿐이라 적절한 표면처리가 필요하다. 또한 생체와 접촉하는 임플란트 재료는 주위의 조직과 반응하기 때문에 세포독성(cytotoxicity)과 발암성이 없고, 알레르기, 발열, 용혈, 만성염증등과 같은 부작용이 없어야 하며, 이식체가 기계적, 생화학적으로 주위 조직과 조화를 이루어야 한다. 그리고 생체 내에 매식된 금속 임플란트 재료는 복잡한 응력을 반복적으로 받기 때문에 사용부위에서 형태를 유지할 수 있는 강도, 경도, 탄성, 내피로성 및 내마모성과 같은 기계적 물성을 보유해야 한다. 치과용 임플란트의 경우 교합 시에 치아에 가해지는 하중이 구치부위에서 그 사람의 체중정도가 되고, 정형외과용 골고정구의 항복강도는 20~100 kg/mm 정도로 뼈보다 훨씬 높은 강도가 요구된다. Table 3은 생체용 금속재료에 요구되는 특성을 나타내고 있다.

3. 생체의료용 Ti 합금

인공관절이나 뼈를 대체하는 생체재료의 물성은 활동성이나 내구성의 관점에서 볼 때 기존의 조직과 동일하거나 유사한 성질을 가지는 것이 매우 중요하다. Ti은 비강도 및 내식성이 우수한 특징을 가지고 있으며, 금속재료 중에서는 비교적 낮은 탄성계수(약 100 GPa)를 가지고 있기 때문에 인공관절이나 척추뼈(spine bone), 척추추간판(interbody cage)등과 같은 생체재료로 사용하는데 있어서 다른 금속재료 보다 뛰어나 특성을 가지고 있다. Ti과 그 합금은 다른 생체재료에 비해 피로균열전파속도가 상대적으로 낮아 반복하중을 많이 받게 되는 부위에 쓰임이 효과적이다. 또한 대기 중에서나 바닷물 중에서나 그 성질의 변화가 크게 없다.

생체내의 부식 환경은 바닷물과 거의 유사한 환경을 가지고 있다. 생체재료가 직접 접촉하는 것은 세포 외액이고, 주된 전해질은 Na⁺와 Cl⁻ 이온이다. 따라서 생체내의 이온이 금속재료에 대해 부식 환경을 조성하기 때문에 스테인리스강이나 코발트 합금 등과는 달리 바닷물에서도 거의 부식을 일으키지 않는 Ti 및 Ti 합금이 생체재료로 더 적합하다고 할 수 있다.

현재까지 생체재료로 가장 널리 사용되고 있는 Ti 합금은 당초 항공기용으로 개발된 Ti-6Al-4V 합금이다. 인공관절용 소재로 가장 많이 쓰이고 있는 pure Ti과 Ti-6Al-4V 합금의 화학조성과 기계적 특성을 Table 4에 나타내었다.

Ti-6Al-4V 합금은 오랜 기간 임상에 적용되면서 기계적 물성을 포함한 다양한 성질을 이미 검증받은 상태이지만, 최근 연구보고에 따르면 V은 세포독성 원소이며, Al이 알츠하이머병의 원인이라는 학설이 제기되면서 장기간 생체 내에 매식 되었을 때 안정성에 대한 문제가 제시되고 있다. 또한 $10\sim40$ GPa의 낮은 탄성계수를 가지는 뼈와 $100\sim230$ GPa의 높은 탄성계수를 가지는 임플란트에 의해 응력차폐(stress shielding) 현상이 발생한다. $^{24,25)}$ CoCrMo와 STS316L은 200 GPa 이상의 높은 탄성계수를 가지며, Ti과 그 합금은 $100\sim110$ GPa의 탄성계수를 가진다.

뼈와 임플란트의 탄성계수의 차이는 매식된 임플란트 주위에 재형성된 뼈에서의 응력 분포를 변화시켜 높은 탄성계수를 가지는 임플란트가 뼈에 전달되어야 하는 응력을 감수한다. 인간의 뼈가 감수해야 할 인장, 압축, 굽힘 모멘트가 장기적으로 작용하지 않으면, 뼈의 두께, 무게가 감소하여, 임플란트주위에 골다공증(osteoporosis)이 발생한다. 260 이러한 현상은 뼈와 임플란트의결합을 약화시켜, 결국 임플란트 시술의 문제점으로 나타난다. 따라서 최근에는 기존에 사용되었던 생체용 Ti 합금의 응력차폐(stress shielding) 현상과합금원소의 독성문제를 해결하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

저탄성계수의 생체용 합금을 위해 사용된 원소는 Nb, Ta, Zr, Mo, Sn 등 이 있으며, 가장 많이 사용되고 있는 Nb, Ta, Mo은 β 안정화 원소로 첨가되 고 있다. 기존에 사용된 생체용 Ti 합금이 α+β형 합금인데 반해, 최근에 연 합금은 준안정 β형 또는 구되고 있는 Τi β형 Ti 합금이다. Ti-12Mo-6Zr-2Fe(TMZF), Ti-15Mo-5Zr-3Al 등의 합금에서는 세포 독성이 강하다고 알려진 Fe와 알츠하이머를 유발하는 Al이 여전히 사용되고 있어 Al, V, Fe, Mo과 같은 합금원소는 생체용 Ti 합금에서 여전히 논란의 대상 이 되고 있다. 하지만 Ti-13Nb-13Zr, Ti-35Nb-5Ta-7Zr(TNTZ), Ti-29Nb-13Ta과 같이 세포 독성이 없는 합금원소만으로도 저탄성계수 합금

을 개발하기 위한 연구도 진행되고 있다.

개발된 저탄성계수 합금은 용체화처리 시 가장 낮은 탄성계수를 가지며, 열처리에 따라 탄성계수와 인장강도, 항복강도 등을 제어할 수 있지만, 합금의 탄성계수만을 낮추기 위해 열처리를 실시하면 강도가 낮아지므로 적절한 열처리 조건이 요구된다. 그리고 저탄성계수 Ti 합금으로 개발된 β형 합금은 기존의 Ti 합금 보다 생체친화적인 면에서 우수하고, 기존의 Ti-6Al-4V에비해 인장, 피로, 내마모성 등과 같은 기계적 물성이 크게 떨어지지 않는다.²⁷⁾ 따라서 저탄성계수 β형 Ti 합금의 생체재료로서의 적용이 기대되며, 합금의 생체적합성을 향상시키기 위한 표면처리와 저탄성계수 Ti 합금에 대한 연구는 활발히 지속될 것으로 생각된다.

Table 4. Chemical composition and mechanical properties of Ti & Ti Alloys

oj 11 & 11 11	noys								
Element Alloy	N max	C max	H max	m) ax	Fe max	Al	V	Ti
Pure Ti ASTM F67 Grade 1	0.03	0.10	0.015	0.	18	0.20	-	_	bal.
Grade 2	0.03	0.10	0.015	0.	25	0.30	-	-	bal.
Grade 3	0.05	0.10	0.015	0.	35	0.30	-	_	bal.
Grade 4	0.05	0.10	0.015	0.	40	0.50	-	-	bal.
Ti-6Al-4V ELI ASTM F136	0.05	0.08	0.012	0.	13	0.25	5.5-6.5	3.5-4.5	bal.
Property Alloy	Yie stren (MPa)	gth	Tensil strengi (MPa)m	th		ongation %)min	n redi	rcent uction area)min	-
Crado 1	17	<u> </u>	240			24	1	2	

Property Alloy	Yield strength (MPa)min	Tensile strength (MPa)min	elongation (%)min	percent reduction of area (%)min	-
Grade 1	170	240	24	3	
Grade 2	275	345	20	30	ASTM
Grade 3	380	450	18	30	F67
Grade 4	485	550	15	25	
Ti-6Al-4V ELI	795	860	10	25	ASTM
II UAI 4V ELI	193	300	10		F136

Table 5. The elastic modulus of β -Ti alloys

Material	Elastic	YS(MPa)	UTS(MPa)	
	modulus(GPa)			
Bone	10-40	-	90-140	_
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	74-85	1000-1060	1060-1100	ST
Ti-15Mo	78	544	874	Annealed
Ti-15Mo-5Zr-3Al	75	870-968	882-975	ST
	88-113	1087-1284	1099-1312	STA
Ti-15Mo-2.8Nb-3Al	82	771	812	ST
	100	1215	1310	STA
Ti-13Zr-13Zr	64-77	600-650	850-900	ST
	79-84	836-908	973-1037	STA
Ti-15Mo-3Nb(21SRx)	83	945-987	979-999	Annealed
Ti-35Nb-5Ta-7Zr(TNTZ)	55	530	590	ST
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-4O	66	976	1010	ST
(TNZTO)				
Ti-29Nb-13Ta	65-76	200-250	550-600	ST
	103-105	850-900	1000-1050	STA
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	52-65	250-300	500-550	ST
	80-84	850-900	900-950	STA

제4절 양극산화 처리법

양극산화(anodizing : 애노다이징)란 알루미늄 표면처리 기술 중의 하나로 상대적으로 간단한 전기화학적인 반응이며, 알루미늄부품의 표면에 단단하고 투명한 산화피막을 형성 한다. 다시 말하면, 양극산화란 금속(부품)을 양극에 걸고 일반적으로 산용액에서 전해하여, 양극에서 발생하는 산소에 의해 소지 금속과 화학적 결합을 통해 밀착력이 우수한 산화피막(산화알루미늄 : Al₂O₃)을 생성한다. 양극산화라는 용어는 즉 양극(anode)과 산화(oxi<u>dizing</u>)의 합성 어(ano-dizing) 이다.

전기도금에서 부품을 음극에 걸고 도금하는 방법과는 차이가 있다. 현재 양극산화의 가장 대표적인 소재는 Al이고, 그 외에 Ti, Zn, Nb, Hf, Ta, Mg의금속 소재상에도 양극산화처리를 하고 있다. 최근에는 Ti과 마그네슘소재상의 양극산화 처리도 점차 그 용도가 늘어가고 있다.

1. Ti의 양극산화

Ti은 표면에 산화피막이 매우 짧은 시간 내(수천분의 1초 이하)에 형성된다. 이 Ti 산화피막의 중요성은 Ti 금속 그 자체가 직접 조직(tissue)과 접촉을 하는 것이 아니라, 대기 중에서 형성된 얇은 산화피막을 통하여 접촉을하기 때문이다. 또한 생체내 부식 환경에 Ti의 직접적인 노출을 막기 때문에내식성 및 생체적합성에 중요한 역할을 하게 된다. 표면에 형성된 산화피막(TiO2)은 내식성과 화학물질에 대한 내구성이 우수하고, 유기·무기 화학반응에 촉매적 역할을 할 수 있으며, 큰 유전상수를 가지고 있으므로 다른 산화물에 비해 더욱 강한 van der Waals 결합을 유도할 수 있다. 따라서 인위적으로 산화피막을 임플란트의 표면에 성장 시켰을 때 그 형상과 두께, 혼입원소 등에 의하여 경조직과의 반응에 많은 영향을 주게 된다.

자연적으로 형성된 산화피막은 얇고 화학양론 적으로 불안정하기 때문에 인위적으로 그 피막을 두껍게 형성 시키면서, 조직과의 결합에 도움이 될 수 있는 인공산화피막을 형성하는 것이 매우 중요하다. 양극산화법은 전기화학적으로 Ti 표면에 다공성의 산화피막을 형성하는 방법으로 대기 중에서의 열

처리에 의한 산화피막 형성방법(thermal oxidation)이나 화학산화법에 비해 oxide의 안정성에 영향을 미치는 film의 조성, 구조, 그리고 두께를 조절하는데 매우 효율적이며, oxide와 Ti substrate 사이에 화학적인 결합을 이루고 있어 결합력이 우수하고, 재현성 좋은 장점을 가지고 있다.^{11,12)}

양극반응에 의해 형성된 산화피막의 형성 기구는 매우 복잡하다. Fig. 4와 같이 세 구간으로 나눌 수 있지만 두 번째와 세 번째 구간은 같은 기구로 설명이 될 수 있다. 정전류밀도에서 시간에 따른 전압의 변화가 직선적으로 증가하는 구간(zone 1)은 High field ionic conduction 이론에 맞게 양극에서 용출된 Ti 이온(Ti²⁺)이 음이온(OH⁻, O₂⁻, 전해액 음이온)과 결합을 하여 TiO₂를 양극표면에 형성하는 기구이다. 이때 형성된 피막의 두께는 인가된 전압에 비례하며, 치밀한 장벽층 구조를 가진 피막이 형성되고, 기본 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$2H_2O \leftrightarrow 2O_2^- + 4H^+ \dots (1.2)$$

$$Ti^{2+} + 2O_2^- \leftrightarrow 4H^+ + 4e^- \dots (1.3)$$

시간-전압 곡선에서 시간의 경과에 따라 포물선 형태의 경사도 감소는 양 극산화과정 동안의 전류효율(current efficiency)의 감소에 따른 것으로 초기 전압이 비례하여 상승하는 동안 산화피막의 barrier layer가 성장 한다.

Zone 2 이상에서는 형성된 치밀한 산화피막은 전압이 상승함에 따라 dielectric breakdown 현상을 일으키며, sparking과 함께 산화피막의 두께는 시간에 따라 포물선을 그리며 증가하게 된다. 이 때 형성된 피막은 Zone 1에서 형성된 치밀한 산화피막과는 달리 기공(pore)이 많이 형성된다. 이 기공은 알루미늄에서 형성되는 기공(pore : 수십 mm 크기)과는 달리 매우 크며(수백 mm ~ 수 μ m), 형성 기구는 아직까지도 밝혀지지 않은 상태이고 매우 복잡한 것으로 알려져 있다. 일반적으로 간단히 이해하기 쉬운 기구는 산화피막 내

에 결함(crater) 부위에서 국부 heating이 일어나 breakdown이 생기고, 고전류가 전극(Ti 양극)과 전해질을 통해 흐르면서 기공 내에 heating된 전해액이 포획되어 고열로 인해 전해액은 증기화 된다. 전기방전에 의해 이온화된 증기와 가속전자들로 구성된 plasma가 액상 내에서 형성이 되며, 이온화된 산소 가스와 Ti이 결합하면서 산화피막을 형성하고, 또 다른 결함부위나 고열로 인해 취약한 부분이 된 breakdown이 일어난 기공(crater) 주위는 계속 sparking이 일어나면서, 이러한 현상이 Ti 산화피막 표면 전체에서 지속 되어 다공성의 산화피막을 형성하는 과정이다.

Fig. 5는 양극산화법으로 nanotube 형성 과정을 설명하는 모식도 이다. Fig. 4에서 설명하고 있는 정전류(galvanostatic) 방식에 의한 양극산화는 일정한 전류가 인가되어 산화막의 생성 속도가 일정하지만 산화피막의 두께가증가할수록 전압 또한 상승되기 때문에 Zone 2의 breakdown이 발생하여 nanotube를 형성하기에는 부적절 하다. 그러나 정전압(potentiostatic) 방식에서는 전압이 인가된 초기에 많은 전류가 흘러 순간적으로 많은 양의 산화피막이 형성되고, 시간에 따라 전류의 양이 일정하게 인가되기 때문에 플루오르가 함유된 전해질 속에서 oxide의 생성과 F⁻이온의 화학적인 용해반응을 유지함으로서 nanotube를 형성 할 수 있다. 이러한 oxide의 생성과 화학적인용해반응은 첫 단계로 Ti → Ti⁴+ 4e⁻, 2단계로 Ti⁴+ 2H₂O → TiO₂+4H⁻, 3단계로 TiO₂+6HF → [TiF6]²-+2H₂O+2H˚으로 Ti 산화막과 전해용액 사이에서 녹기 쉬운 [TiF6]²-이온의 발생으로 Ti 산화막이용해와 생성이 평형을 이를 때가지 지속됨으로써 nanotube가 형성되게 된다.

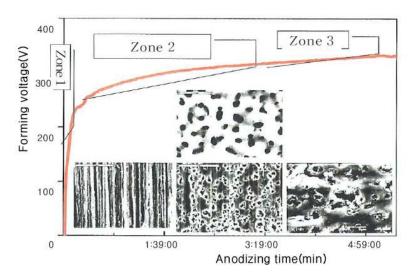


Fig. 4. Anodized surface and the variation in voltage-time curve during the anodic oxidation.

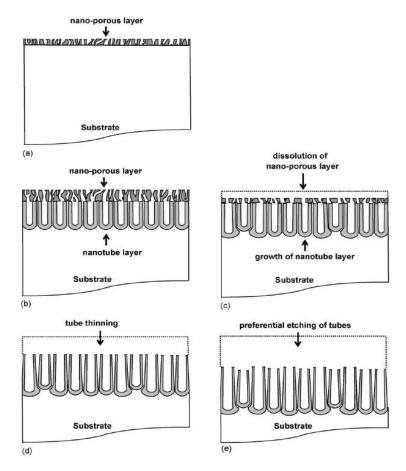


Fig. 5. Schematic representation of the growth stages of nanotubes.²⁸⁾

2. TiO₂의 특성

Ti과 Ti 합금의 우수한 생체적합성과 내식성은 자연적으로 표면에 형성되는 부동태 산화피막에 기인하는 것으로 잘 알려져 있다. Ti은 대기 중에 노출되면 약 $3\sim8$ nm 두께의 산화피막이 빠른 시간 내에 형성되고, TiO, TiO₂, Ti₂O₃, Ti₃O₅ 등과 같이 다양한 형태로 존재하게 된다.⁹⁾ 이 중에서 TiO₂가 일 반적인 산화피막의 형태이며, 가장 안정적이므로 생리적 조건에서 널리 사용된다.

TiO₂ 산화피막의 두께는 3~8 nm 정도이지만 임플란트 식립 후 시간이 경 과함에 따라 피막의 두께가 두꺼워져 Ti 금속이온의 용출을 억제한다.²⁹⁾ 그러 나 자연적으로 형성된 산화피막은 다양한 형태의 Titanium oxide로 존재하 고, 성장 두께가 그리 두껍지 않아 적지 않은 결함을 가지고 있다. TiO2는 비 정질(amorphous)상태와 온도변화에 따른 결정구조에 따라 anatase, rutile, brookite와 같은 세 가지의 다른 결정상으로 존재한다. anatase와 rutile은 공 통적으로 T_1^{4+} 이온 주위에 6개의 O^{2-} 이온이 둘러쌓고 있는 T_1O_2 팔면체의 체 인으로 표현되어지며, 두 결정 구조의 차이는 이 팔면체의 뒤틀림과 반복 구 조의 차이로 특징 지워진다. rutile에서의 ${
m O}^{2-}$ 이온 팔면체는 규칙적이지 않 고, 미세하게 뒤틀린 사방정계로 표현되나, anatase에서는 팔면체가 매우 심 하게 뒤틀려 사방정계보다 대칭성이 크게 떨어진다. 그리고 Ti-Ti 거리는 anatase가 rutile보다 크나(anatase : 3.79 Å, 3.04 Å, rutile : 3.57 Å, 2.96 Å), Ti-O의 거리는 anatase가 rutile보다 짧다(anatase : 1.934 Å, rutile : 1.949 Å, 1.980 Å). 또한 rutile구조에서는 각 팔면체가 10개의 다른 팔면체와 접하고 있는 반면에, anatase 구조에서는 각 팔면체가 8개의 다른 팔면체에 접하고 있다. 이러한 구조에서의 차이에 의해 anatase와 rutile간의 밀도와 전 기적인 결합의 차이를 만든다. brookite는 특별히 TiO6의 팔면체 중 중심의 Ti 이온이 비대칭적인 6개의 산소원자와 결합하고, 각각의 팔면체는 이웃하 는 3개의 팔면체의 edge와 결합하여 [100] 방향으로 성장하게 되어 결정축을 기준으로 C축 방향으로 긴 터널을 갖는 구조를 이룬다.

Table 6. Crystal structure and property data of TiO_2

Crystal structure Anatase Rutile Brookite Property Data

	anatase	rutile	brookite		
Crystal system	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombic		
	1. 2.704	1 4.502	a = 9.174		
Lattice constant (Å)	a = b = 3.784 $c = 9.515$	a = b = 4.593 $c = 2.959$	b = 5.449		
	C = 9.515	C = 2.333	c = 5.138		
Unit cell volume(ų)	136.25	62.07	257.38		
Density(g/cm)	3.893	4.245	4.119		
Molar volume(cm/mol)	20.519	18.817	19.393		

제5절 전기화학적 부식속도 측정

부식이란 재료가 환경과의 상호작용에 의해 퇴화되는 과정(degradation process)으로 정의된다. 그러나 좁은 의미에서의 부식이란 금속재료가 주위환경 사이의 화학적 반응으로 인해 퇴화되어 본래의 기능을 상실하게 되는 것을 의미한다. 이러한 금속의 부식은 자발적인 현상(spontaneous process)으로서 금속이나 합금이 그것이 생산되어진 광석(ore)의 상태로 회귀하려고 하는 과정으로 이해할 수 있다. 다시 말해서 자연 상태로 존재하는 광석에 제련이라는 형태로 에너지를 주입하여 금속을 생산하게 되는데, 에너지가 주입되어 불안정한(unstable) 금속이 자연 상태의 안정한(stable) 광석의 상태로 회귀하려고 하는 과정을 부식이라고 이해할 수 있다. 따라서 부식은 자발적인 현상으로서 모든 금속은 반드시 부식이라는 퇴화과정을 겪게 된다고 할수 있다. 이와 같은 금속재료의 부식은 재료의 물성을 변화시켜 각종 사고를 발생하기 때문에 부식에 대한 정확한 측정과 대책이 필요하다.

1. Tafel 외삽법

Potentiodynamic polarization 실험의 결과로 Fig. 6과 같은 분극 곡선들을 얻을 수 있으며, 이러한 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내는 분극곡선을 통해 금속의 부식전위(Ecorr), 부식전류밀도(Icorr), 부동태 구간(passive region) 등과 같은 부식인자들을 확인 할 수 있다.

Tafel 외삽법은 분극곡선을 해석하는 방법으로 부식전류밀도를 측정하는데 사용된다. 부식전위까지 음극 타펠 기울기를 외삽하면, 혼합전위이론에 따라 외삽에서의 교점은 부식속도 즉 부식전류밀도 I_{corr} 를 직접적으로 얻을 수 있으며, I_{corr} 값을 계산할 수 있는 R_p 값의 상수인 $β_a$ 와 $β_c$ 을 얻을 수 있다. Tafel 외삽법에 의해 I_{corr} 를 결정할 때 정확성을 기하기 위해서는 적어도 한 차수 정도의 범위에서는 직선이 나타나야 한다. 묽은 용액에서는 높은 전류밀도에서 농도분극과 옴저항효과(ohmic resistance effect)가 존재하기 때문에 이러한 조건을 얻기가 매우 어렵다. 그러나 제한된 Tafel 거동으로부터도 적절한 추정은 가능하며, 확산지배를 받고 있는 농도분극의 경우에는 부식전류밀도

I_{corr}는 항상 한계전류밀도 I_L과 같다. 분극전위는 보통 시간에 크게 의존하기때문에 부식반응을 정확히 나타낼 수 있는 정상상태 분극곡선을 얻기 위해서는 세심한 주의를 기울여야 한다. 이러한 관점에서 볼 때, 음극분극은 양극분 극에 비해 더 빠르게 행해질 수 있으며 더욱 가역적이다. 즉 양극분극은 음극분극에 비해 더 큰 시간의존성과 이력현상을 가진다.

2. A.C. 임피던스

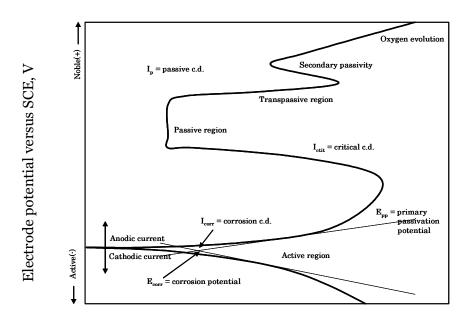
A.C. 임피던스 측정은 직류대신 작은 진폭 및 주파수를 가진 교류를 작업 전극에 가해 실수부와 허수부의 임피던스 값을 얻는 방법으로 기존의 직류 분극법으로는 접근하기가 곤란한 유기도장(organic coating)된 시편의 부식거 동, 전극과 용액 계면 반응해석 등에 응용되고 있다.

금속이 수용액 내에 존재할 때 금속표면과 수용액의 계면에서 생기는 전기이중층 용량 C_d 와 활성화분극에 필요한 전하이동저항성분(charge transfer resistance : R_{ct})과 확산임피던스(diffusion impedance : Z_d)가 조합된 등가회로를 구성할 수 있다. 이러한 등가회로를 주파수의 변화에 따라 복소평면에도시한 것을 Nyquist plot(임피던스 실성분 Z''에 대한 허성분 Z''의 도표)이라 하며 A.C. 임피던스 측정결과 해석에 가장 보편적인 방법으로 사용하고있다. 그리고 고주파수 끝 쪽에서 용액저항 R_{Ω} 을 얻게 되며 저주파수 끝에서얻어진 값으로부터 이 값을 빼면 분극저항 R_p 이 구해진다. 이 분극저항 값은무게손실에 의해서 구해진 부식속도에 역비례 한다고 알려져 있다.

전극계면에서의 반응율속 단계가 활성화 분극에 의해 지배되는 경우 A.C. 임피던스 궤적은 C_d 와 R_{ct} 에 의한 한 개의 반원궤적을 그린다. 전해액 내에서 또는 표면피막 및 피복 등에서 확산에 의해 지배되는 경우(농도분극) 와버그임피던스(Warburg impedance) W라 일컬어지는 저항요소가 낮은 주파수에서 Nyquist plot의 양축에 45°되게 직선으로 나타나며, 중성의 물에서는 저주파수 자료가 45° 각도에서 증가하는 와버그임피던스선(Warburg impedance line)에 의해 가려지는 경우가 많다. 전극 계면에서의 반응이 활성화분극과확산반응이 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 존재하지 않을 경우는 용액자체 저항 (R_s) , 전극용액 계면 간에 존재하는 정전용량성분(double layer capacitance: C_{dl})과 전하이동저항성분이 병렬로 연결된 등가회로로 제시되며 복소평면에 도식화하면 1개의 반원이 관찰된다. 피막층이 존재할 경우는 피막층에 의한 정전용량성분(coating layer capacitance: C_{cc}), 피막저항(coating layer resistance: R_c)과 피막층을 투과하는 부식인자의 확산임피던스가 전극 용액계면에서 구성된 등가회로와 병렬로 연결된 등가회로 모형으로 제시된다.

이와 같은 전기화학적 임피던스 스펙트럼분석(EIS)은 용액저항에 의한 옵 간섭을 보정한 분극저항 및 부식속도를 정확하게 측정하기 위한 좋은 방법이 며, 부식의 기구에 관한 중요한 정보를 부식전극의 주파수 반응을 통해 얻을 수 있다. 그러나 임피던스 측정이 항상 정확한 것이 아니며, 분극저항 값이 측정되는 저주파수 끝 쪽에서는 측정이 행해지는 동안 부식전위 및 부식속도 가 변화 될 수 있다는 점을 고려해야 한다.



Log current density (c.d) mA/cm^2

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

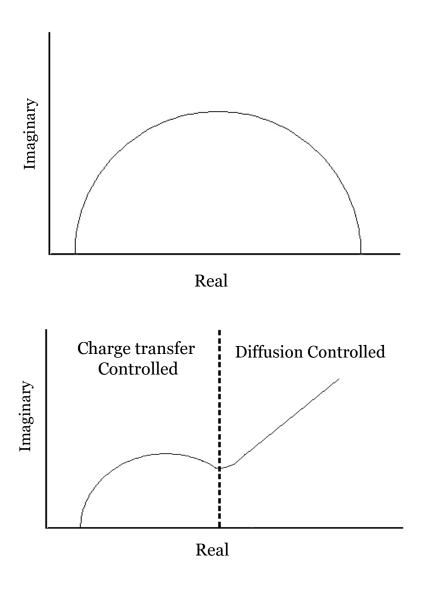


Fig. 7. Nyquist plots according to various reaction type.

제3장 실험 방법

제1절 시료준비

본 연구에서는 Ti-30Nb-xZr(x: 3, 7, 15 wt %) 삼원계 Ti 합금을 제조하기위해 Cp-Ti(G&S TITANIUM, Grade 4, USA) 봉을 절단 하여 준비하고, 합금원소인 Nb(Kurt J. Lesker company, 99.7 % pure, USA)과 Zr(Kurt J. Lesker company, 99.95 % pure, USA)은 고순도 펠렛(pellet)을 사용하였다.

제2절 합금 제조 및 열처리

Ti-30Nb-xZr(x: 3, 7, 15 wt %)을 진공아크용해법으로 제조하기 위해 각각의 조성을 무게비(wt %)로 청량 한 후 용해로 챔버(chamber) 내의 수냉동(Cu) 하스에 장입하여 10⁻³ torr의 진공분위기를 형성한 후 고순도 Ar 가스를 챔버에 충전하여 Ar 분위기 상태에서 멜팅 하였다. 그리고 합금 용해 전 Ti getter를 먼저 용해함으로서 잔존하는 산소량을 최소화 하였고, 합금 용해시 화학적 균질화를 위해 시편을 8회 뒤집어 동일 조건 하에서 재용해 하였다. 제조된 합금은 용해 전·후 중량차가 0.1 % 이하인 것만을 시험 시편으로 선택하여 1000 ℃에서 24시간동안 열처리 후 급냉(W.Q.) 하였다. 열처리가 끝난 시편은 다이아몬드 컷터기를 이용하여 두께 2 mm Disk 형태로 시편을 절단하여 준비하였다.

제3절 합금의 미세조직 관찰

미세조직 관찰을 위하여 두께 2 mm Disk 형태로 절단된 시편을 SiC 연마지를 사용하여 #400~2000 grit까지 단계적으로 습식 연마하고, 최종적으로 1 세계의 알루미나 분말로 마무리 한 후 초음파 세척을 하였다. 준비한 시편은 Keller's solution(2 ml HF + 3 ml HCl + 5 ml HNO₃ + 90 ml H₂O)으로 에

칭한 후 광학현미경(Model BX6OMF, Olympus Optical Company, Japan)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 시편의 결정구조는 Cu Ka radiation을 사용하는 XRD(X'Pert Pro, Philips)를 통하여 분석하였다.

제4절 양극산화 공정

양극산화 실험은 Fig. 8과 같이 일반적인 3극 배열을 이용하여, 작업 전극 (working electrode)은 시편, 보조 전극(counter electrode)은 백금, 기준 전극은 포화감홍전극(saturated calomel reference electrode)을 사용하였다. 모든 양극산화 공정은 상온(25 ℃)의 1M H₃PO₄ + 0.8 wt % NaF 전해질에서 시행하였으며, 작업 전극과 보조 전극 사이는 5 mm로 일정하게 유지 하였다.

본 실험에서는 Ti-30Nb-xZr(x : 3, 7, 15 wt %)합금에 scanning potentiostat(Model 362, EG&G Company, U.S.A)을 사용하여 "Potential control mode"로 10V를 3시간 유지하는 방법으로 nanotube를 형성하였다.

제5절 Nanotube 특성 평가

1. 미세구조 관찰 및 탄성계수 측정

Ti-30Nb-xZr(x : 3, 7, 15 wt %)에 형성된 nanotube를 기계적 스크레치법 을 사용하여 채취한 후 표면(top), 바닥면(bottom) 그리고 측면(cross-section) 미세구조를 주사전자 현미경(FE-SEM : field emission scanning electron microscope, Model 4800, Hitachi, Japan)을 사용하여 관찰하고, 보다 정확한 관찰을 위해 투과전자현미경(FE-TEM: field emission transmission electron 이용하여 microscope, JEM-2100F, JEOL, Japan)을 nanotube의 cross-sectional image와 각 위치에 따른 정성분석(EDS : energy dispersive spectrometric)을 하였다. 시편의 표면에 x-ray를 조사하여 발생된 광전자 (photoelectron)의 고유 결합에너지를 산정, 시편 표면에 형성된 nanotube oxide laver의 화학적 조성 및 결합 상태를 X-선 광전자분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy)로 분석 하였고, 열처리 전후에 따른 nanotube의

결정구조의 변화는 X-선 회절기(TF X-ray Diffractometer, X'Pert Pro, Philips)를 사용하여 알아보았다.

탄성계수 측정은 동적초미소경도 시험기(Dynamic ultra micro hardness tester, Model DUH-W201/W201S, SHIMADZU, Japan)를 이용하여 측정하였다. 동적초미소경도 시험기의 indenter type은 Vickers 이며, 100 gf의 시험하중으로 5초간 유지하는 방법으로 각 시편마다 5회 측정함으로써 평균값을 구하였다.

2. 전기화학적 거동

Ti-30Nb-xZr(x: 3, 7, 15 wt %)에 형성된 nanotube의 In vitro 부식 거동을 확인하기 위하여, 전기화학적인 방법으로 동전위분극실험(Potentiodynamic polarization test)과 교류 임피던스(A.C. impedance test) 실험을 하였다. 전기화학적 실험은 EG&G사의 263A potentiostat을 이용하여 -1500 mV ~ 2000 mV 까지 동전위분극실험을 하였고, 100 kHz~10 mHz까지 교류 임피던 스 측정을 하였다. 실험에 사용된 전해질은 36.5 ± 1 ℃로 일정하게 유진된 0.9 % NaCl 용액을 사용하였으며, 실험 전 ・후 Ar 가스를 유입하여 용존 산소를 제거하였다. Table 7에 전기화학적 실험에 대한 조건을 나타내었다.

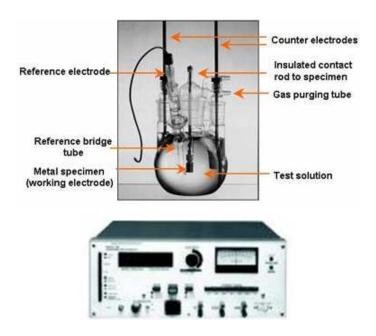


Fig. 8. Three-electrode configuration and scanning potentiostat.

Table 7. The condition of electrochemical corrosion test

	Solution	0.9% NaCl			
	Working electrode	Samples			
	Counter electrode	High dense carbon			
Potentiodynamic test	Reference electrode	SCE			
	Scan rate	1.667mV/s			
	Potential range	-1500~2000mV			
	Temperature	36.5±1 ℃			
	Frequency range	100kHz~10mHz			
AC impedance test	AC amplitude	10mV			
AC impedance test	Point	5point/decade			
	Temperature	36.5±1 ℃			

제4장 결과 및 고찰

제1절 Ti-30Nb-xZr 합금 분석

1. 미세조직 관찰 및 상 분석

Fig. 9는 Ti-30Nb-xZr(x : 3, 7, 15 wt %) 합금의 as-cast 상태 미세조직 을 나타내고 있는 광학현미경 사진이다. as-cast 상태의 시편은 용질의 분배 가 균일하게 일어나지 않은 전형적인 dendrite 조직을 나타내었다. Fig. 9 (a) ~(c)를 보면 Zr 함량이 증가함에 따라 두드러지게 secondary dendrite arm spacing이 감소하여, Zr 첨가에 따른 미세화 효과를 관찰할 수 있었다. 300 이 러한 dendrite arm spacing과 grain size의 크기는 기계적 물성과 내식성에 막대한 영향을 미친다. 따라서 합금의 내부응력 제거와 가공조직을 회복하고 재결정시키기 위한 열처리가 필요하다. 열처리는 넓은 의미로 금속 재료의 잔류 응력이나 미세조직 또는 기계적 특성을 변화시키기 위한 목적으로 행해 지는 가열과 냉각 과정을 모두 포함한다. 이러한 열처리는 일반적으로 첫 번 째는 용체화 열처리(solution heat treatment)로 용질원자의 균질화를 시키는 것이고, 두 번째 단계는 급냉(quenching)으로 과포화 상태를 만들기 위해 또 는 석출 경화를 위한 최적의 조건을 만들기 위해 걸쳐야 할 단계이다. 마지 막 단계로는 aging 처리를 함으로서 과포화 된 용질 원자를 석출시켜 사용목 적에 따라 원하는 기계적 강도를 얻는 것이다. 본 연구에서는 Ti-30Nb-xZr 합금의 naotube 형성에 미치는 합금원소의 영향을 조사하는 것임으로 균질화 처리 후 급냉 하였다.

Fig. 10과 Fig. 11은 Ti-30Nb-xZr 합금을 1000 ℃에서 24시간 열처리 후급냉(W.Q.)한 시편의 미세조직과 XRD 분석 결과이다. β phase 영역에서 열처리된 시편의 미세조직은 Fig. 9에서 보이는 dendrite 조직과는 달리 완벽한 재결정화가 일어나 오직 β grain만 관찰되었다. 동일 열처리 조건하에서 Ti-30Nb(wt %)³¹⁾ 이원계 합금에서는 급냉에 따른 martensite 변태에 따라 β grain 내에 needle-like trace of martensite가 관찰되었지만, Zr 함량이 증가

함에 따라 martensite trace는 관찰되지 않았고, β grain의 크기가 감소함을 보였다. 그러나 Fig. 11의 XRD 분석결과 주 구성상은 β 상의 급냉에 의해서 변태된 α " martensite 상으로, β grain 내에 존재함을 알 수 있었다.

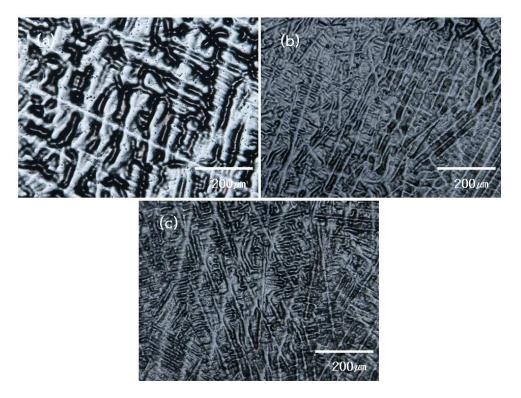


Fig. 9. Optical micrographs showing the microstructure of as-cast Ti-30Nb-xZr alloys: (a) Ti-30Nb-3Zr, (b) Ti-30Nb-7Zr, (c) Ti-30Nb-15Zr.

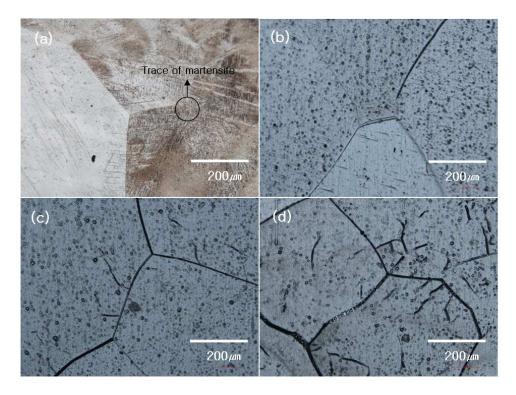


Fig. 10. Optical micrographs showing the microstructure of heat-treated (W.Q.) Ti-30Nb-xZr alloys: (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-3Zr, (c) Ti-30Nb-7Zr, (c) Ti-30Nb-15Zr.

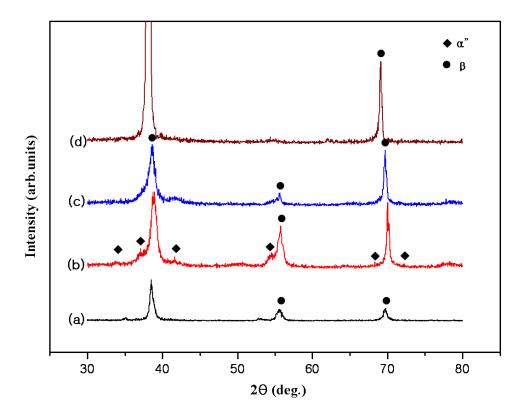


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of heat-treated at $1000\,^{\circ}\text{C}/24\text{h/W.Q.}$: (a) Ti-30Nb, (b) Ti-30Nb-3Zr, (c) Ti-30Nb-7Zr, (d) Ti-30Nb-15Zr.

2. 탄성계수 측정

Fig. 12~13은 설계된 Ti-30Nb-xZr(x : 3, 15 wt %) 합금의 탄성계수 (elastic modulus)를 측정한 결과를 나타내고 있다. Ti-30Nb-xZr 합금을 1000 ℃에서 24시간 균질화 처리 후 β 영역에서 급냉(W.Q.)한 결과 Ti-30Nb-xZr(x : 3, 15 wt %) 합금의 평균 탄성계수는 72.5 GPa 및 34.8 GPa를 각각 나타내었다.

생체용 금속 임플란트 재료는 생체친화성, 내마모성, 피로특성 외에도 임플 란트가 이식되어 장기간 사용될 경우 뼈의 밀도 저하가 발생하는 응력차폐 현상과 같은 문제가 발생한다. 이러한 응력차폐 현상은 10~40 GPa의 낮은 탄성계수를 가지는 뼈와 100~230 GPa의 높은 탄성계수를 가지는 임플란트 의 탄성계수 차이에 의해 비롯된다. 현재 정형외과 및 치과 임플란트 재료로 널리 사용되고 있는 Ti과 Ti 합금의 경우는 100~110 GPa의 탄성계수를 가 진다. 가장 일반적으로 사용되고 있는 Ti 합금인 Ti-6Al-4V은 타 금속 임플 란트 재료와 비교해서 우수한 생체적합성, 내식성, 낮은 탄성계수를 나타내기 때문에 가장 일반적인 생체용 재료로 사용되고 있지만, 합금원소(Al, V)의 세 포 독성 문제와 뼈에 비해 높은 탄성계수는 여전히 문제로 남아 있다. 따라 서 최근에는 세포독성이 없는 합금원소를 이용하여 앞서 Table 5에 제시하였 던 것처럼 β형 저탄성계수 합금 개발이 활발히 연구되고 있다. 본 연구에서 생체용 합금으로 응용하기 위해 제조한 Ti-30Nb-xZr 합금의 경우 기존에 생 체용 금속 임플란트로 사용되고 있는 Ti계 합금에 비해 최소 30 % 낮은 탄 성계수를 보였다. 또한 Table 5에 제시한 β형 Ti 합금들과 비교하면 Ti-30Nb-3Zr 합금의 경우 유사한 탄성계수를 나타냈고, Ti-30Nb-15Zr의 경 우는 최대 50 % 이상 탄성계수의 감소를 보였다. 특히 Ti-30Nb-15Zr 합금의 경우 평균 34.8 GPa로 10~40 GPa를 나타내는 뼈의 탄성계수와 유사하게 나 타났다. 하지만 금속재료를 생체용 재료로 활용하기 위해서는 뼈와 유사한 탄성계수뿐만 아니라, 손상된 부위를 보존, 유지 할 수 있는 충분한 기계적 물성과 생체적합성이 필요하다.

따라서 본 연구에서 설계한 생체용 합금으로 응용이 기대되는 Ti-30Nb-xZr 합금의 경우 균질화 처리 상태에선 타 합금에 비해 낮은 탄성

계수를 나타내었고 세포의 골유착을 향상시키기 위한 nanotube 형성을 실현하였지만, 생체용 재료로 활용하기 위해서는 그에 요구되는 기계적 물성과생체적합성을 갖추기 위해 열처리, 표면처리 등과 같은 추가적인 후 처리와안정성에 대한 평가가 이뤄져야 할 것이다.

SEQ	Force1	Depth1	Depth2	Depth3	Depth4	DHV-1	DHV-2	Elasticity	Length	HV	Data name
	[gf]	[um]	[um]	[um]	[um]			[Pa]	[um]		
1	100.38	3.823	2.854	3.083	0.740	259.832	466.281	7.73E+010		_	J1(1)
2	100.33	4.121	3.133	3.375	0.746	223.540	386.792	6.98E+010	-		J1(2)
3	100.30	3.839	2.830	3.070	0.768	257.566	473.986	7.44E+010		-	J1(3)
4	100.22	3.947	2.969	3.181	0.766	243.389	430.072	7.18E+010	_	_	J1(4)
5	100.26	4.027	3.040	3.246	0.781	233.912	410.600	6.9E+010		_	J1(5)
Average	100.30	3.951	2.965	3.191	0.760	243.648	433.546	7.25E+010		_	
Std. Dev.	0.06	0.126	0.127	0.126	0.017	15.450	36.850	3.3993e+009			
CV	0.06	3.194	4.280	3.937	2.234	6.341	8,500	4.6901		_	

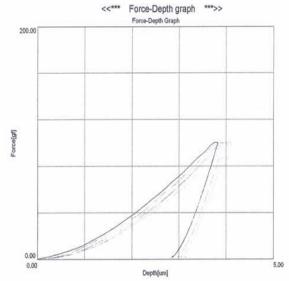


Fig. 12. Elastic modulus values and force-depth graph of heat-treated (water-quenched) Ti-30Nb-3Zr alloys.

SEQ	Force1	Depth1	Depth2	Depth3	Depth4	DHV-1	DHV-2	Elasticity	Length	HV	Data name
	[gf]	[um]	[um]	[um]	[um]			[Pa]	[um]		
11	100.63	9.507	6.950	8.809	0.699	42.125	78.829	2.48E+010		-	J3(1)
2	100.32	6.754	4.412	5.955	0.799	83.214	194.994	3.41E+010		_	J3(2)
3	100.30	7.167	5.087	6.305	0.862	73.880	146.682	3.01E+010	_	-	J3(3)
4	100.33	5.759	4.139	4.915	0.845	114.450	221.618	4.04E+010		_	J3(4)
5'	100.35	5.106	3.500	4.211	0.895	145,666	310.009	4.46E+010	-	_	J3(5)
Average	100.39	6.859	4.818	6.039	0.820	91.867	190.427	3.48E+010		_	
Std. Dev.	0.14	1.689	1.321	1.758	0.076	39,614	86.112	7.9015e+009			
CV	0.14	24.618	27.424	29.106	9.285	43.121	45.221	22,708		_	

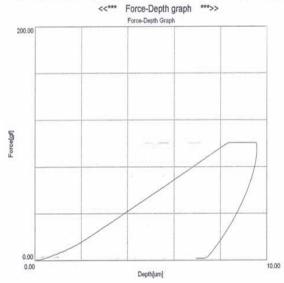


Fig. 13. Elastic modulus values and force-depth graph of heat-treated (water-quenched) Ti-30Nb-15Zr alloys.

제2절 Ti-30Nb-xZr합금에 형성된 Nanotube 특성평가

1. Nanotube 미세구조

Fig. 14는 Ti-30Nb-xZr(x: 3, 7, 15 wt %) 합금을 1M H₃PO₄ + 0.8 wt % NaF 전해질에서 scanning potentiostat(Model 362, EG&G Company, U.S.A)을 사용하여 potential control mode로 10V를 3시간 유지하는 방법으로 형성한 nanotube 표면 SEM 사진으로, Ti-30Nb-xZr 합금 표면 전체에 균일한 nanotube가 형성되었음을 확인하였다.

Fig. 15는 Ti-30Nb-xZr 합금에 형성된 nanotube의 표면(top), 측면 (cross-section), 바닥면(bottom)을 보여주고 있으며, 측면과 바닥면은 기계적인 스크래치 법으로 합금 표면에서 nanotube를 때어낸 후, 바닥면은 nanotube를 뒤집어서, 측면은 틸팅하여 SEM의 이미지를 얻었다.

Ti-30Nb-xZr합금의 표면 개질을 위해 본 연구자가 제시한 위와 같은 전기 화학적 조건 하에서 형성한 nanotube는 표면(top)은 열려 있고, 바닥면 (bottom)은 닫혀 있는 구조로 직경이 약 40~80 nm(small tube)에서 160~220 nm(large tube)까지, 길이는 약 3.5 nm(Ti-30Nb-3Zr)에서 4.8 (Ti-30Nb-15Zr)까지 다양한 크기를 나타내었다. Cp-Ti에서 형성된 nanotube 와 달리 Ti 합금에서만 나타나는 nanotube의 직경과 길이의 변화는 합금원소 (Nb, Zr, Al, V)의 영향^{28,31-34)}으로 생각되며, 이는 합금원소에 의해 형성된 Nb, Zr, Al, 및 V oxide의 용해속도가 각각 다르기 때문에 첨가된 합금원소 가 nanotube의 morphology와 pore 형성 기구에 큰 영향을 미치는 것으로 생 각된다. Fig. 15(cross-section)와 같이 기계적 스크래치 법으로 때어낸 nanotube를 틸팅하여 얻은 SEM 이미지로 길이를 측정할 경우 틸팅 각도 범 위의 차이에 따라 오차가 발생하기 때문에 정확한 길이 측정을 위해 때어낸 nanotube oxide layer를 particle화 하여 Fig. 16과 같이 정면에서 cross-section 이미지를 얻음으로서 nanotube 길이를 측정하였다. 그 결과, Zr 함량이 3 wt % [Fig. 16 (a)]에서 7 wt % [Fig. 16 (b)]] 그리고 15 wt % [Fig. 16 (c)] 까지 증가함에 따라 nanotube의 평균 길이는 3.5 \(\mu\mathrm{m}\), 3.8 \(\mu\mathrm{m}\) 4.8 μm로 각각 증가하였다.

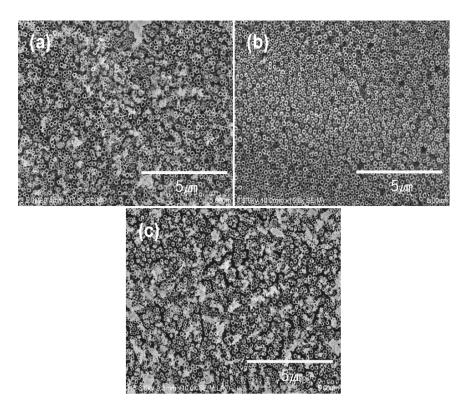


Fig. 14. SEM top-view images of nanotube layers obtained by anodization in 1M H_3PO_4 + 0.8wt% NaF at room temperature: (a) Ti-30Nb-3Zr, (b) Ti-30Nb-7Zr, (C) Ti-30Nb-15Zr.

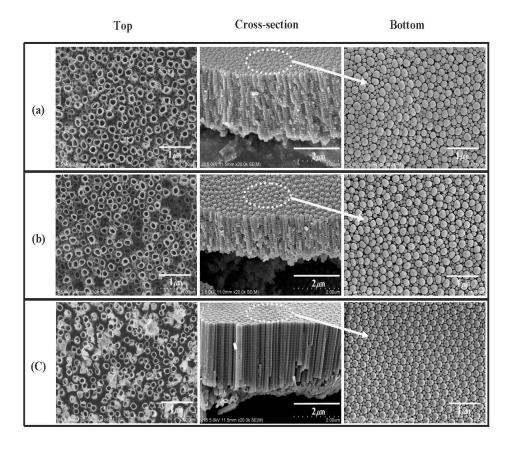


Fig. 15. SEM top, cross-section and bottom view images of nanotube layers obtained by anodization in $1M\ H_3PO_4$ + $0.8w\ t\%$ NaF at room temperature : (a) Ti-30Nb-3Zr, (b) Ti-30Nb-7Zr, (c) Ti-30Nb-15Zr.

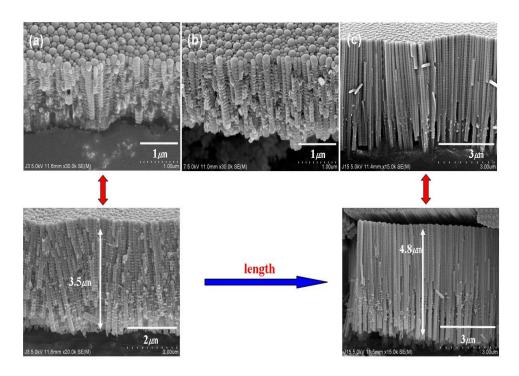


Fig. 16. SEM micrographs showing the length of nanotube layers: (a) Ti-30Nb-3Zr, (b) Ti-30Nb-7Zr, (c) Ti-30Nb-15Zr.

Fig. 17은 Ti-30Nb-xZr 합금에 형성된 nanotube의 표면(top)과 바닥면 (bottom)의 고배율 SEM 이미지를 나타내고 있으며, Fig. 14에서 확인한 봐와 같이 nanotube가 전체적으로 균일하게 형성되어 있음을 확인 할 수 있다. 그러나 Fig. 17의 고배율 바닥면을 살펴보면 Ti-30Nb-xZr 합금에 형성된 nanotube는 직경이 약 40~80 mm 갖는 small tube와 약 160~220 nm 갖는 large tube로 뚜렷하게 직경의 크기가 다른 두 개의 tube 구조를 갖고 있음을 확인 할 수 있다. Two-size-scale의 nanotube는 약 160~220 nm 갖는 large tube 주위에 약 40~80 mm 갖는 small tube가 둘러쌓고 있는 형태를 보였다. 이러한 large tube 주위에 small tube가 군집하는 형태는 Fig. 17에서 나타낸 것처럼 표면(top)에서 관찰시 pore spacing으로 보이게 된다. 그리고 Fig. 17 (a)~(c)의 바닥면(bottom)에서 보면 Zr 함량이 증가함에 따라 large tube의 형태는 타원(ellipse)에서 점점 규칙적으로 배열된 원(circle)으로 바뀌었다.

Nb 함량과 Zr 함량이 nanotube 형성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 기연구 보고한 결과^{31,32)}를 보면, Fig. 18과 같이 Ti-xNb 합금에서 Nb의 함량이증가함에 따라 small tube가 점진적으로 나타나고, Ti-xZr 합금에서 Zr의 함량이 증가함에 따라 nanotube의 배열이 규칙화 되며, 직경이 감소함을 알 수있다. 이러한 Nb과 Zr 함량에 따른 Ti 이원계 합금에서 nanotube를 형성한실험 결과와 비교해 볼 때 Ti-30Nb-xZr 삼원계 합금에 형성된 nanotube의 small tube의 생성, nanotube의 규칙적 배열 및 직경의 감소 또한 nanotube의 핵생성과 성장에 영향을 미치는 Nb과 Zr oxide의 용해 속도와 직접적으로 관련된 것으로 생각할 수 있다.

양극산화을 이용한 nanotube 형성 메카니즘은 정확히 밝혀지지 않았지만 최근 Jan 등³⁴⁾이 보고한 Field-assisted oxidation and dissolution의 메카니즘 과, Chemical dissolution 메카니즘이 가장 일반적으로 알려져 있으며, 본 연 구에서 사용한 합금(M: Ti, Nb, Zr) 의 경우는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$M^{4^{+}} + 2H_{2}O \rightarrow MO_{2} + 4H^{+}$$
(2)

$$MO_2 + 6F^- \rightarrow [MF_6]^{2^-} \text{ or } M^{4^+} + 6F^- \rightarrow [MF_6]^{2^-} \cdots (3)$$

첫 번째 field-assisted oxidation and dissolution에 의한 방법은 M 표면에서 4(1)과 (2)의 반응에 의해 형성된 MO_2 가 산화반응이 일어나는 동시에 M 산화피막과 전해액 사이에서 MO_2 가 M^{4+} 이온으로 용해가 되면서 nanotube가 형성되는 것이고, 두 번째의 Chemical dissolution에 의한 방법은 4(1)과 4(2)의 반응에 의해 형성된 4(2)가 전해액 속에 포함된 플루오르(fluor)와 결합하거나, 또는 4(2)가 전해액 속에 포함된 플루오르(fluor)와 결합하거나, 또는 4(2)가 전해액 수이 모함된 플루오르(fluor)와 결합하거나, 또는 4(2)가 전해 플루오르(fluor)와 결합하여 4(2)가 당이 원하거나, 또는 4(2)가 된다는 4(2)가 된다

본 연구에서 Ti-30Nb-xZr 합금에 nanotube를 형성하기 위해 양극산화를 시행할 경우 합금원소(Nb, Zr)의 첨가에 따라 Ti oxide 외에도 Nb이나 Zr에 의한 oxide가 형성되며, oxide dissolution 반응은 oxide film의 구조와 조성에 따라 변한다. 341 따라서 Ti-30Nb-xZr 합금에서 직경의 크기가 다른 two-sizes-scale 구조의 nanotube가 형성되는 것은 각 oxide 고유의 dissolution 특성 차이라고 생각된다. 그리고 Fig. 17 (a)에서 (c)로 갈수록 Ti-30Nb-xZr 합금에 형성된 nanotube 배열이 규칙적인 구형으로 변하는 것은 Zr의 함량 변화의 영향으로 생각된다.

Zr은 주기율표상 Ti과 같은 족에 속하는 원소로서 화학적 성질이 비슷하고, Ti과 전율 고용체를 형성하고 있어 합금설계 범위가 넓고, 고용강화가 가능한 것으로 알려져 있으며, 고용체는 어느 특정온도에서 장시간 가열하면 원자의 배열이 일정한 규칙성을 갖는다. 따라서 Ti-30Nb-xZr 합금을 제조후 1000 ℃에서 24h 균질화 처리 하는 과정에서 고용된 Zr의 원자배열이 규칙적으로 배열되고, Zr 함량이 증가할수록 장범위 규칙격자를 형성하기 때문에 Fig. 17 (a)에서 (c)로 Zr 함량이 증가할수록 nanotube 배열이 규칙적으로 변하는 것으로 생각된다. 그리고 Ti-30Nb-xZr 합금에 형성된 nanobute는 large tube 주위에 small tube가 군집하고 있는 형태를 나타내고 있는데, 이

러한 규칙적 배열이 이뤄짐으로써, nanotube가 성장할 때 군집한 tube 사이의 간섭이 작아져 $Fig.~17~(a)\sim(c)$ 의 표면(top)과 같이 타원에서 원의 형태로 변하는 것으로 생각된다.

Ti-xNb, Ti-xZr 이원계 합금에 합금원소 첨가량에 따라 nanotube를 형성한 결과를 토대로 Ti-30Nb-xZr 합금에 형성된 nanotube의 two-size-scale 구조와 nanotube 형태가 타원(ellipse)에서 점점 규칙적으로 배열된 원(circle)으로 바뀌는 현상이 합금원소(Nb, Zr)의 영향임을 확인하였지만, Ti계 합금의 nanotube 형성 시 합금원소의 영향에 대해서는 정확한 메카니즘을 밝히지는 못하였다. 따라서 nanotube 형성에 미치는 합금원소의 영향에 대한 연구가추가적으로 필요하며, 그러한 결과는 nanotube 구조 변형에 따른 응용을 가능하게 할 것이다.

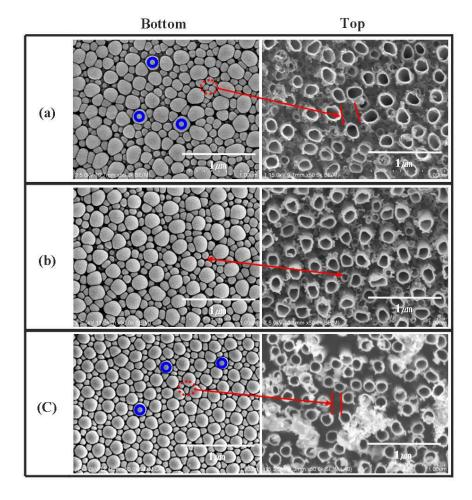
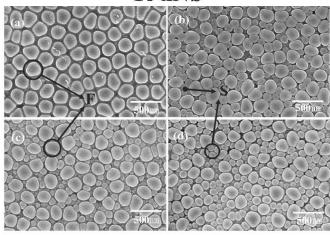


Fig. 17. SEM surface and bottom-view image of nanotube oxide obtained by anodization in $1M\ H_3PO_4 + 0.8wt\%\ NaF$ at room temperature : (a) Ti-30Nb-3Zr, (b) Ti-30Nb-7Zr, (c) Ti-30Nb-15Zr.

Ti-xNb



Ti-xZr

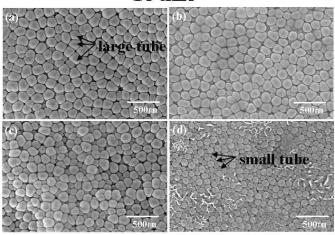


Fig. 18. SEM bottom-view image of nanotube oxide obtained by anodization in 1M $H_3PO_4 + 0.8wt\%$ NaF at room temperature(F: Firstly, nucleated nanotube S: Secondly, nucleated nanotube): (a) x:10wt%, (b) x:20wt%, (c) x:30wt%, (d) x:40wt%.

2. Nanotube 성분 및 결정구조 분석

Fig. 19~20은 Ti-30Nb-xZr(x : 3, 15 wt %) 합금에 형성된 nanotube의 측면(cross section) TEM 이미지와 nanotube 측면의 위치에 따른 EDS 분석 결과이다. Ti-30Nb-3Zr과 Ti-30Nb-15Zr 합금에 형성된 nanotube에서는 Ti/Nb/Zr/O (All results in weight %) 의 평균 무게비가 40.77/28.75/2.98/27.50, 34.17/28.74/13.28/23.81로 모제의 성분과 유사하게 나타 났지만, 각 위치에 따라서는 Ti/Nb/Zr/O 무게비 차이를 보였다. 그리고 다량 의 O가 검출되는 것은 nanotube 형성과정에서 Ti, Nb 그리고 Zr이 산화물 (oxide)을 형성하기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 19에 나타난 Ti-30Nb-3Zr 합금에 형성된 nanotube 위치에 따른 Ti/Nb/Zr/O 무게비를 보면 point 1에서 는 Ti(38.30/28.53/3.35/29.83), point 5에서는 Nb(45.45/28.61/2.94/26.01) 그리고 point 6에서는 Zr(41.51/30.08/2.54/25.87)이 평균 무게비와 비교할 때 상대적으 로 낮은 수치를 보였으며, 특히 point 3에서는 Zr이 검출되지 않아, nanotube 위치에 따른 Ti/Nb/Zr/O의 무게비 차이를 두드러지게 나타내었다. 또한 nanotube 위치에 따른 Ti/Nb/Zr/O의 무게비 차이는 Fig. 20의 pint 5에서는 Zr(35.74/27.07/9.92/27.27), point 6에서는 Ti과 Nb(29.93/25.73/14.74/29.60)이 각각 가장 낮은 수치를 나타내며, Ti-30Nb-15Zr에 형성된 nanotbue에서도 관찰되었다. 이러한 Ti-30Nb-xZr(x : 3, 15 wt %) 합금에 형성된 nanotube 의 평균 무게비 차이는 Zr 함량의 차이에 기인한 것으로 생각되며, nanotube 위치에 따른 합금 원소간의 무게비 차이는 Ti-30Nb-xZr 합금 제조 시 합금 원소인 Ti, Nb 그리고 Zr의 농도 분포 차이가 합금 내에 발생하기 때문에 양 극산화 과정에서 Ti-30Nb-xZr 합금에 형성된 oxide는 각 위치에 따라 Ti, Nb, Zr 성분비가 다르게 되고, 성분비가 다른 oxide는 전해질에 함유된 플루 오르(fluor) 또는 PO₄³⁻나 SO₄²⁻ 등의 완충용액에 dissolution 되는 속도가 다 르기 때문에 동일 합금에 형성된 nanotube라도 nanotube 성장 길이와 그 위 치에 따라 합금성분의 무게비 차이를 나타내는 것으로 생각된다. 또한 각 point에서 Nb과 Zr 함량을 비교해보면, 합금을 구성하고 있는 함량으로부터 증가되거나 감소되는 경향이 있는데 이는 nanotube 형성에 각각의 합금원소 가 영향을 미친 것으로 확인 할 수 있다.

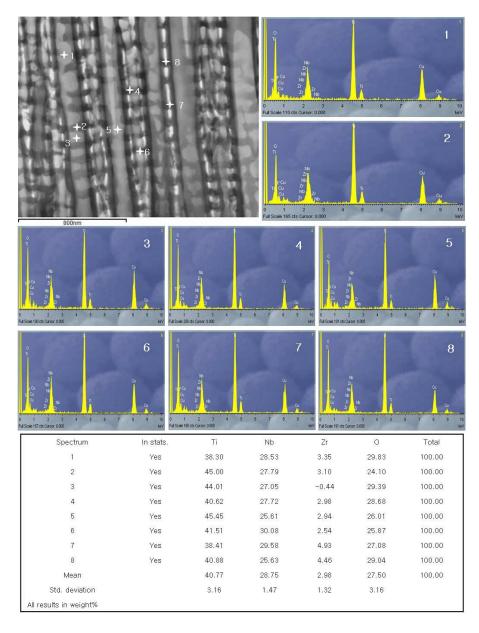


Fig. 19. TEM image and the EDX spectra of Ti-30Nb-3Zr after the anodization in 1M H_3PO_4 + 0.8wt% NaF at room temperature.

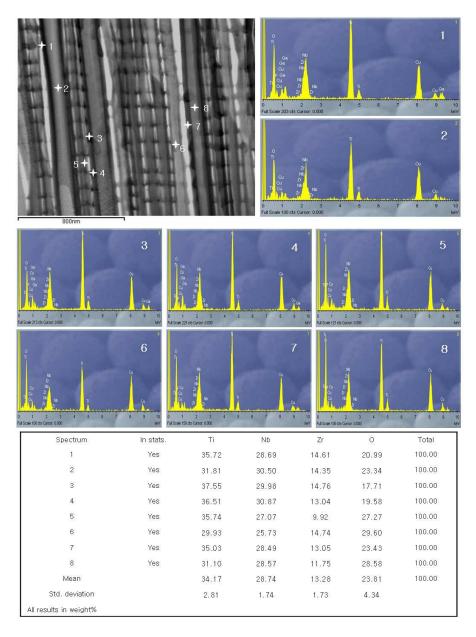


Fig. 20. TEM image and the EDX spectra of Ti-30Nb-15Zr after the anodization in 1M H_3PO_4 + 0.8wt% NaF at room temperature.

Ti-30Nb-xZr(x:7 wt%) 합금에 양극산화법으로 형성한 nanotube의 경우는 어떠한 형태의 화학결합을 이루고 있는지 확인하기 위하여 X-선 광전자분광기를 사용하여 nanotube 표면을 분석하였다.

Fig. 21은 nanotube 표면의 XPS 스펙트럼으로 각 조성 원소의 결합 에너 지 상태를 나타내고 있다. 원소의 조성은 O(1s), C(1s) Na(1s), F(1s), P(2p), Ti(2p), Nb(3d), Zr(3d)이 각각 53.8, 20.3, 4.5, 3.2, 0.8, 12.1, 4.3, 1.0 at % 그 리고 0.1 이하 미량의 Cl(2p)이 검출되었다. Fig. 21에서 overall scan의 경우 nanotube 표면에 합금 원소인 Ti, Nb, Zr을 제외한 O(1s), C(1s) Na(1s), F(1s), P(2p), Cl(2p)이 검출 되었는데, O(1s), F(1s), Na(1s), P(2p)의 경우는 nanotube가 1M H₃PO₄ + 0.8 wt % NaF 전해액에서 양극산화를 통해 oxide 를 형성함으로써 성장하기 때문에 검출되는 것으로 생각된다. 또한 C(1s)는 X-선 광분자분석의 기준시료로서, 그리고 미량의 Cl(2p)는 0.9 % NaCl 용액 에서 부식한 시편과 세척과정에서 시료표면의 오염에 기인한 것으로 생각된 다. Fig. 22는 표면 분석된 결과 중 정확한 결합에너지 값을 확인하고, 그 화 학결합을 알아보기 위하여 O(1s), Ti(2p), Nb(3d), Zr(3d)의 피크에 대한 고분 별능 스펙트럼(high resolution spectrum) 분석 결과를 나타내고 있으며, O(1s), Ti(2p), Nb(3d), Zr(3d)이 순수 물질일 경우 Table 8과 같은 고유의 화 학결합에너지를 갖는다. 그러나 양극산화법에 의해 Ti-30Nb-7Zr 합금에 형 성된 nanotube는 고분별능 스펙트럼(high resolution spectrum) 분석한 결과 O(1s), Ti(2P_{3/2-1/2}), Nb(3d_{5/2-3/2}), Zr(3d_{5/2-3/2}) 각각의 원소가 531 eV, 458.77 -464.51 eV, 207.32-210.06 eV, 182.64-184.99 eV의 결합에너지를 갖는 TiO₂, Nb₂O₅ 및 ZrO₂ 산화물로 구성되어 있었다.

Fig. 22에서 보면 Ti-30Nb-7Zr 합금에 nanotube를 형성한 경우 합금원소가 순수 물질의 결합 에너지와 차이를 나타내는 화학적 이동(chemical shift)을 볼 수 있다. XPS 분석에서의 화학적 이동은 같은 종류의 원자들이라도 그 원자들이 처해 있는 화학적 환경이 다르게 되면 원자들간 결합 에너지가 조금씩 달라지는 현상을 말한다. 원자가 처해 있는 화학적 환경은 형식적 산화 상태(formal oxidation state), 분자의 환경, 격자의 배열 등의 차이에 따라다르다. 이러한 화학적 이동을 이용하면 원자들의 화학적인 환경에 대한 정

보를 얻게 되므로 XPS를 화학 분석에 유용하게 쓸 수 있게 된다. 예를 들어 삼플루오르화아세트산에틸(ethyl trifluoroacetate)의 화합물의 구조식과 이의 탄소로부터 방출되는 C1s 광전자 스펙드럼을 나타내는 Fig. 23을 보면 이 화합물을 구성하는 4개의 탄소 원자들이 처해 있는 화학적 환경이 모두 다르게 나타난다. 구조식의 오른쪽 끝에 있는 탄소 원자의 경우 주변의 플루오르 원자들에게 원자가 전자(valence electron)를 빼앗기는 환경에 있지만, 반대쪽으로 갈수록 탄소원자들은 전기 음성도가 작은 원자들로 둘러싸이게 되어 전자를 보다 적게 빼앗기게 되므로 그 1s 전자의 결합 에너지가 차례로 작아지게된다. 이러한 화학적 환경의 변화가 Fig. 23의 광전자 스펙트럼에서처럼 화학적 이동으로 나타나게 된다.

Fig. 22의 고분별능 스펙트럼 (high resolution spectrum)에서 각 원소간 화 학적 이동(chemical shift)을 살펴보면 순수 물질에서 갖는 결합에너지와 달 리 nanotube 형성 후에는 O(1s), $Ti(2P_{3/2-1/2})$, $Nb(3d_{5/2-3/2})$, $Zr(3d_{5/2-3/2})$ 각각 의 원소가 -0.75 eV, -0.03~+0.17 eV, +4.92~+4.94 eV, +3.74~+3.66 eV로 ± 방향으로 shift 되어 순 물질과 다른 화학적 환경에 처에 있음을 확인 할 수 있다. Ti(2P_{3/2-1/2}), Nb(3d_{5/2-3/2}), Zr(3d_{5/2-3/2}) 합금원소들은 -방향인 O(1s)쪽 으로 O(1s)는 +방향인 합금 원소 쪽으로 화학적 이동을 함으로서 각 합금 원 소는 산소와 결합하여 Fig. 22에 나타난 결과와 같이 TiO₂, Nb₂O₅ 및 ZrO₂같 은 산화물을 형성하였을 것으로 생각된다. 그러나 Ti(2P_{3/2-1/2}) 경우 -0.03~ +0.17 eV로 +방향의 O(1s)뿐만 아니라 -방향의 Nb(3d_{5/2-3/2}), Zr(3d_{5/2-3/2})의 영향에 의해서도 화학적 이동을 보임으로써 Ti, Nb, Zr 각 합금 원소는 양극 산화 과정에서 O와 결합하여 oxide를 형성할 뿐만 아니라 합금원소간의 간섭 있을 것으로 생각된다. 따라서 XPS 분석 결과만을 도 통해 보면 Ti-30Nb-xZr 합금에 형성된 nanotube oxide layer는 TiO₂, Nb₂O₅, ZrO₂같은 산화물로 구성되어 있지만 합금원소간 화학적 환경을 고려해 보면 nanotube 주 구성분인 Τi oxide에 Nb, Zr oxide가 섞여있는 TiO₂-Nb₂O₅-ZrO₂ structure를 나타낼 것으로 생각된다.

XPS 분석결과 Ti-Nb-Zr oxide로 구성되어 있는 Ti-30Nb-xZr 합금에 형성된 nanotube의 결정구조를 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였다.

Fig. 24는 Ti-30Nb-3Zr합금에 1M H₃PO₄ + 0.8 wt % NaF 전해질에서 10V로 3시간 양극산화하여 형성한 시편과 300 ℃, 450 ℃ 그리고 600 ℃에서 각각 3시간 열처리한 시편의 X-선 회절분석 결과이다. Fig. 24 (a)에서 Ti-30Nb-3Zr에 형성된 nanotube는 TiO₂-Nb₂O₅-ZrO₂가 섞여 있는 비정질 (amorphous)로 되어 있었지만 300~600 ℃까지 열처리 후에는 anatase와 rutile 결정구조를 갖는 TiO₂ 로 나타났다. 비정질 상태의 nanotube를 300 ℃ 에서 열처리 하였을 경우 약 20~38°에서 Ti peak를 제외하고 25°, 48°, 53° 및 55°에서 anatase peak만 관찰 되었다(Fig. 24 (b)). 그러나 450 ℃에서 열 처리를 한 Fig. 24 (c)에서는 300 ℃에서 열처리 한 시편과 달리 약 20~27°, 36°, 44°에서 rutile peak가 나타나기 시작하였다. 그리고 600 ℃로 열처리 한 Fig. 24 (d)의 경우에는 450 ℃에서 나타나기 시작했던 약 20~27°, 36°, 44° rutile peak의 intensity가 증가하여, 비정질(amorphous) 상태의 nanotube가 온도가 증가함에 따라 anatase에서 rutile 구조로 상변태 하였다. 따라서 30 0℃에서 nanotube를 열처리한 경우 Fig. 24 (b)의 약 55°에서 나타나는 (211) anatase peak는 600 ℃로 열처리 한 Fig. 24 (d)에서는 (211) rutile peak로 상변태 한 것으로 생각된다. XPS 분석에 따르면 Ti-30Nb-xZr 합금에 형성 된 nanotube의 구성 성분은 TiO2-Nb2O5-ZrO2가 혼합된 구조를 나타냈지만, XRD 분석에서는 nanotube를 600 ℃로 열처리 했을 경우에만 약 2Θ~30°, 33°에서 Ti-Nb-Zr, Ti-Zr 화합물로 의심되는 peak가 관찰되었고, 그 외 주 peak는 TiO₂ 결정구로 Nb₂O₅-ZrO₂ 또는 다른 Nb-Zr oxide의 peak는 나타나 지 않았다. 이러한 XRD 분석결과는 합금 원소인 Zr 경우 주기율표상 Ti과 같은 족에 속하는 원소로서 Ti과 전율 고용체를 형성하고, 35) 특히 anatase 구 조에서 Ti 원자의 최소 20 %는 Nb 원자와 치환되기 때문에³⁶⁾ TiO₂-based solid solution에 Nb과 Zr 원자가 분산되어 nanotube의 주결정상이 TiO2로 나타는 것으로 생각된다.

XPS와 XRD 분석결과 Ti-30Nb-xZr 합금에 형성된 nanotube는 $TiO_2-Nb_2O_5-ZrO_2$ 가 혼합된 비정질(amorphous) 상태이지만, 주 결정구조는 TiO_2 로 열처리에 따라 anatase에서 rutile 상변태 하였다. 임플란트 표면에 결정성이 낮은 비정질 구조의 TiO_2 가 결정화 구조보다 반응성이 우수하기 때문

에 세포와의 반응에서 더 유익하다고 알려져 있지만, $^{37)}$ 비정질 구조는 체액서 쉽게 용해되는 문제를 발생한다. 따라서 주 결정상이 TiO_2 인 nanotube의 결정도는 생체적합성과 내식성에 큰 영향을 미치게 되므로, 적절한 온도에서 nanotube의 결정화를 위한 열처리가 필요할 것으로 생각된다.

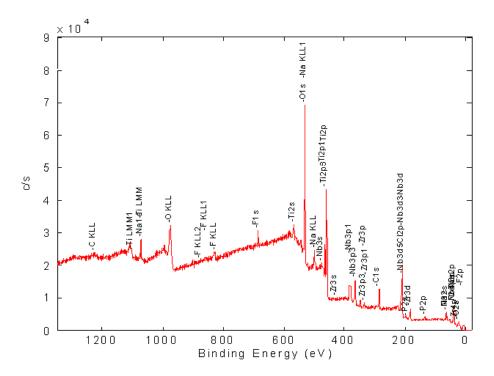


Fig. 21. XPS survey spectra for surface of Ti-30Nb-7Zr after anodization in 1M H_3PO_4 + 0.8wt% NaF at room temperature.

Table 8. Experimental binding energies of pure elements

Element/electron orbital	XPS binding energy (eV)		
O1s	531		
$Ti2P_{3/2}$ - $1/2$	458.8 - 464.34		
$Nb3d_{5/2}{3/2}$	202.4 - 205.12		
$Zr3d_{5/2} \ \ {\scriptstyle -\ \ 3/2}$	178.9 - 181.33		

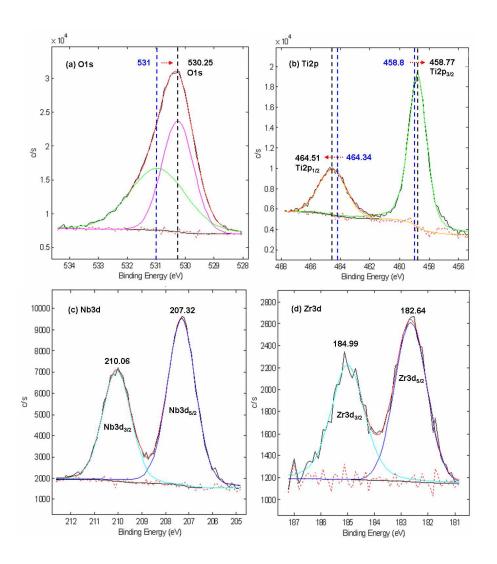


Fig. 22. XPS hight resolution spectra for surface of nanotube formed on Ti-30Nb-7Zr by anodization in 1M $H_3PO_4 + 0.8wt\%$ NaF at room temperature.

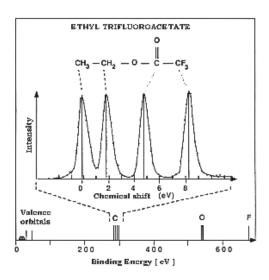


Fig. 23. Photoelectron spectrum from carbon in ethyl trifluoroacetate showing the chemical shift.

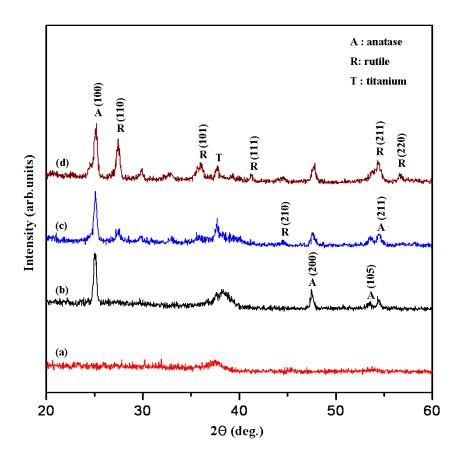


Fig. 24. TF-XRD patterns of (a) as-formed amorphous nanotube layers on Ti-30Nb-3Zr and of crystalline layers that exist after annealing at (b) 300° C, (c) 450° C, (d) 600° C.

제3절 Nanotube 전기화학적 거동

Ti-30Nb-xZr(x: 3, 7, 15 wt %) 합금에 형성된 nanotube의 In vitro 부식 거동을 확인하기 위하여, 전기화학적인 방법으로 동전위분극실험 (Potentiodynamic polarization test)과 교류 임피던스(A.C. impedance test) 실험을 하였다.

Fig. 25는 Ti-30Nb-xZr 합금의 양극산화 전·후 0.9 % 전해액에서 100 kHz~10 mHz까지 교류 임피던스 측정 결과로, 모든 시편이 4.0~8.0×10⁻⁵ Ω /cm²으로 높은 polarization resistance (R_p) 값을 나타내었다. 그러나 Fig. 25 (a)의 Nyquist plot에서 양극산화 하지 않은 시편의 경우 Zr 함량이 3 wt % 에서 15 wt %까지 증가함에 따라 전체적인 반원의 궤적이 증가하였지만, 양 극산화 한 시편에서는 Zr 함량이 증가함에 따라 반원의 궤적이 감소하여, Zr 함량에 따라 내식성의 차이를 나타내었다. Zr은 산소와 결합하여 Zr oxide를 형성하기 때문에 Ti과 합금 할 경우 Zr 함량이 증가함에 따라 Ti의 용출양이 감소되어 내식성을 향상시키는 특성을 가지고 있다. 따라서 Ti-30Nb-xZr 합 금의 양극산화 처리 전, Zr 함량에 따른 내식성 증가는 이러한 Zr 원소의 물 성 때문인 것으로 생각된다. 그리고 양극산화 처리 후 Zr 함량에 따른 내식 성 감소는 nanotube 미세구조 고찰에서 언급 하였듯이 Zr이 nanotube의 morphology와 길이에 영향을 미치기 때문인 것으로 생각된다. Nanotube는 양극산화를 통해 형성된 oxide layer가 dissolution 되면서 성장하는데 Fig. 16~17에서처럼 nanotube는 Zr 함량이 증가함에 따라 직경의 감소와 함께 규 칙적 배열을 하며, 길이가 증가하기 때문에 비표면적이 넓어진다. 따라서 Zr 함량이 낮으면 내식성이 다소 우수한 경향을 보이는데, 이는 부식 환경에 노 출되는 비표면적이 작기 때문인 것으로 생각되며, 양극산화한 시편은 비정질 형태이므로 양극산화 하지 않은 시편에 비해 전체적으로 내식성이 감소하는 것으로 생각된다.

Nyquist plot은 부식과정과 관련하여 반으로 외삽할 수 있는 원호의 모형으로 나타나며, 반원의 직경은 polarization resistance (R_p) 값과 일치한다. 이러한 Nyquist plot 상에서 R_p 값을 측정할 수 있으나 저주파수 영역에서 산

란 등을 고려하여 Fig. 25 (b)와 같은 Bode magnitude plot 상에서 저주파수 영역과 고주파수 영역에서 얻은 임피던스 값의 차를 이용하여 polarization resistance (R_p) 값을 구하였다(Table 9).

Fig. 25 (b)는 Bode magnitude plot을 나타내고 있으며, 양극산화 처리전·후 시편 모두 비슷한 거동을 보였다. Plot의 slope가 고주파수 영역(1~100 kHz) 에서는 거의 0에 가깝게 나타나는데, 이는 solution resistance (R_s) 때문에 나타나는 반응이며, 중·저주파수 영역($0.01\sim1000~Hz$) 에서 Plot slope이 넓은 범위에 걸쳐 거의 -1에 가까운 값을 나타내는 것은 부동태피막의 capacitive한 거동 때문에 나타나는 반응이다. 또한 Fig. 25 (c)의 Bode phase plot을 살펴보면 모든 시편에서 phase angle이 고주파수로 갈수록 0°로 떨어지는 것이 관찰되는데, 이 주파수의 범위에서는 임피던스가 solution resistance (R_s)에 의해 영향을 받지만, $^{38)}$ 중·저주파수 영역 대에서 phase angle이 낮은 쪽으로 떨어지는 것은 임피던스가 polarization resistance (R_p)에 의해 영향을 받기 때문이다. 그리고 90° 에 가까운 일정한 phase angle이 존재하게 되는데 이는 capacitive한 반응을 나타내며, 표면에 부동태피막이 형성되었음을 의미한다. 따라서 Bode magnitude plot의 slope이 넓은 범위에서 -1에 가까울수록, phase angle이 90° 에 가까운 값을 가지는 주파수의 범위가 넓을수록, 부동태피막의 특성이 더 우수하다고 판단할 수 있다.

Fig. 25 (b)의 Bode magnitude plot에서 보면 양극산화 한 것과 하지 않은 시편 모두 중·저주파수 영역(0.01~1000 Hz) 에서 plot의 slop이 -1에 가까운 기울기를 나타내어 부동태 피막이 형성되었음을 확인할 수 있었지만, Fig. 23 (a)의 Bode Nyquist plot에서 반원의 궤적이 각 시편마다 다르게 나타나양극산화 처리와 Zr 함량이 Ti-30Nb-xZr 합금의 부동태 피막 형성에 미치는 영향을 확인 할 수 있었다. 이러한 교류 임피던스 실험 결과를 바탕으로 Fig. 26의 동전위분극실험을 통해 각 시편의 부식전위(Ecorr), 부식전류밀도(Icorr) 그리고 부동태 피막(passive film)의 거동을 알아보았다.

Fig. 26은 37 ℃의 0.9 % NaCl 용액에서 동전위분극실험 결과로 얻은 각 시편에 대한 분극 곡선을 나타내고 있다. 이러한 분극 곡선들로부터 Ti-30Nb-xZr(x: 3, 7, 15 wt %) 합금의 부식전위는 Zr 함량이 증가함에 따 라 양극산화 하지 않은 시편의 경우는 -392 mV (SCE), -398 mV (SCE), -328 mV (SCE), 양극산화 한 시편은 -1143 mV (SCE), -1256 mV (SCE), -1226 mV (SCE)로 나타나 non-anodized 시편의 부식전위는 약 -370 ± 30 mV (SCE) 그리고 anodized 시편의 부식전위는 -1200 ± 50 mV (SCE)로 양극산화 전·후 시편에 따라 각각 유사하게 나타났다. 또한 부식전위 값에 음극 분극 곡선을 외삽하여 교차되는 부분에서 결정되는 부식전류밀도는 Zr 함량이 증가함에 따라 non-anodized 시편의 경우 1.05×10^{-6} A/cm² 에서 3.89×10^{-7} A/cm² 로 낮아졌고, anodized 시편에서는 9.66×10^{-5} A/cm² 에서 1.10×10^{-4} A/cm² 로 높아졌지만, 양극산화 전·후 시편 모두 부동태 재료에서 볼수 있는 낮은 부식전류밀도를 나타내었다.

Fig. 26의 동전위분극곡선에서 알 수 있듯이 Ti-30Nb-xZr 합금의 양극산화 전·후 모두 Ti과 Ti 합금에서 찾아볼 수 있는 안정적인 부동태 구간을 형성하고 있으며, 일반적으로 구강 내의 에너지를 갖는 전위 범위대인 300 ™에서 측정한 부식전류밀도(I₃00째)에서는 non-anodized 시편은 10⁻⁵~10⁻⁶ A/cm² 범위에서 존재하고 anodized 시편은 10⁻⁴~10⁻⁵ A/cm² 범위에서 나타나큰 차이를 보였지만 모두 안정적인 부동태 구간에 존재함으로써 우수한 내식성을 보였다. 특히 anodized 시편의 경우는 non-anodized 시편의 부식전위범위인 약 -370 ± 30 째 (SCE) 에서도 부동태피막을 형성하고 있어 더 넓은 부동태구간(Passive region)을 나타내었다.

Fig. 25의 교류 임피던스 측정을 통해 예상하였듯이 Ti-30Nb-xZr 합금의 양극산화 전·후 그리고 Zr 함량의 변화에 따라 Fig. 26의 동전위분극곡선에서 부식전위, 부식전류밀도 그리고 부동태 피막의 거동에 차이를 나타내었다. Ti-30Nb-xZr(x:3,7,15 wt%) 합금의 양극산화 전 부식전위와 부식전류밀도는 각각 약 -370 ± 30 째 (SCE), 3.9 × 10⁻⁶ A/cm²을 나타내었지만, 양극산화 후에는 부식전위가 -1200 ± 50 째 (SCE)로 낮아졌고, 부식전류밀도는 2.5×10⁻⁵ A/cm²로 높아졌다. 이러한 양극산화 전 ·후 부식전위 및 부식전류밀도의 큰 차이는 Ti-30Nb-xZr 합금에 형성된 nanotube oxide layer가양극산화 과정에서 플루오르(fluor)와 결합하여 PO₄³⁻나 SO₄²⁻ 등의 완충용액에 녹기 쉬운 [TiF₆]²-를 형성함에 따라 많은 dissolution 발생해 산화막이 치

밀하지 못한 비정질 구조로 되어 있고, 미량이지만 nanotube 내에 플루오르 (fluor)가 잔존해 있기 때문이라고 생각된다. 그리고 3~8 mm의 자연적으로 생성되는 얇은 산화피막에 비해 양극산화 후에는 수 μ m의 두꺼운 산화피막을 형성하고 있어 더 넓은 부동태 구간을 보이는 것으로 생각된다.

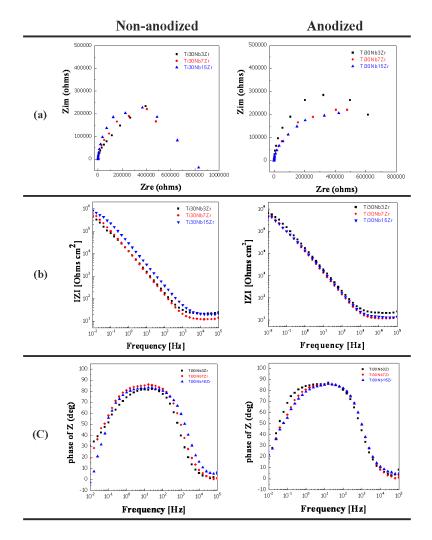


Fig. 25. EIS results of Ti-30Nb-xZr alloy after A.C impedance test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C : (a) Nyquist plot, (b) Bode magnitude plot, (c) Bode phase plot.

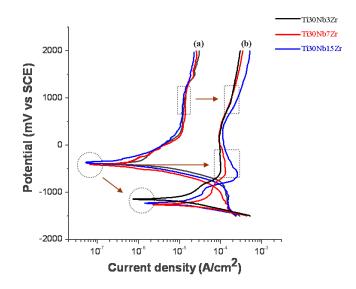


Fig. 26. Polarization curves of Ti-30Nb-xZr alloys after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5 ± 1 °C: (a) non-anodized, (b) anodized.

Table 9. Corrosion current density (I_{corr}) , current density $(I_{300\text{ m}})$, corrosion potential (E_{corr}) , resistance polarization (R_p) and values of solution resistance (R_Q) for Ti-30Nb-xZr alloys after electrochemical test in 0.9 % NaCl solution at $36.5 \pm 1 \, ^{\circ}\text{C}$.

	Non-anodized						
	Ti-30Nb-3Zr	Ti-30Nb-7Zr	Ti-30Nb-15Zr				
E _{corr} (mV)	-392	-398	-328				
I _{corr} (A/cm ²)	1.05×10 ⁻⁶	7.59×10 ⁻⁷	3.89×10 ⁻⁷ 8.29×10 ⁻⁶ 8.32×10 ⁵				
I _{300mV} (A/cm ²)	1.07×10 ⁻⁵	1.13×10 ⁻⁵					
R _p (Ωcm²)	4.58×10 ⁵	5.07×10 ⁵					
R_{Ω} (Ω cm ²)	24.25	13.68	21.60				
	Anodized						
	Ti-30Nb-3Zr	Ti-30Nb-7Zr	Ti-30Nb-15Zr				
			1				
E _{corr} (MV)	-1143	-1256	-1226				
E _{corr} (mV) I _{corr} (A/cm ²)	-1143 1.42×10 ⁻⁵	-1256 4.29×10 ⁻⁵	-1226 1.77×10 ⁻⁵				
			-				
I _{corr} (A/cm ²)	1.42×10 ⁻⁵	4.29×10 ⁻⁵	1.77×10 ⁻⁵				

제 5 장 결 론

생체용 합금으로 그 응용이 기대되는 Ti-30Nb-xZr(x: 3, 7, 15 wt %) 삼원 계 합금을 제조하고, 생체적합성을 향상시키기 위해 nanotube를 형성해 그물성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- Ti-30Nb-xZr 합금은 as-cast 상태에선 용질의 분배가 균일하게 일어나지 않은 전형적인 dendrite 조직을 나타내었지만, 1000 ℃에서 24시간 열처리 후 급냉 (W.Q.) 하였을 경우 완벽한 재결정화가 일어나 오직 β grain만 관찰되었고, Zr 함량이 증가함에 따라 β grain 내에 martensite trace는 관찰되지 않았고, β grain의 크기가 감소함을 보였다.
- 2. Ti-30Nb-xZr(x: 3, 7, 15 wt %) 합금을 1M H₃PO₄ + 0.8 wt % NaF 전해질에서 10V로 3시간 유지하는 방법으로 형성한 nanotube는 직경이 약 40~80 nm (small tube)에서 160~220 nm (large tube)까지, 길이는 약 3.5 nm (Ti-30Nb-3Zr)에서 4.8 μm (Ti-30Nb-15Zr)까지 다양한 크기를 나타내었고, TiO₂-Nb₂O₅-ZrO₂ 가 혼합된 비정질(amorphous) 구조로 되어 있었다.
- 3. 합금 원소는 large tube 주위에 small tube가 군집하고 있는 형태를 나타내는 two-size-scale 구조의 nanotube를 형성하는데 큰 영향을 미쳤으며, Zr 함량이 증가함에 따라 large tube의 형태는 타원(ellipse)에서 점점 규칙적으로 배열된 원(circle)으로 바뀌었다.
- 4. Ti-30Nb-xZr 합금의 양극산화 전·후 0.9 % NaCl 전해액에서 교류 임피던스 측정한 결과 모든 시편이 $4.0\sim8.0\times10^5$ Ω/cm^2 으로 높은 polarization resistance (R_p) 값을 나타내었지만, Zr 함량에 따라 내식성의 차이를 나타내었다.
- 5. 동전위분극실험 결과 양극산화 전 부식전위(E_{corr})와 부식전류밀도(I_{corr})는 각각 약 -370±30 ๗ (SCE), 3.9×10⁻⁶ A/cm²을 나타내었지만, 양극산화 후에는 부식전위(E_{corr})가 -1200±50 ๗ (SCE)로 낮아졌고, 부식전류밀도(I_{corr})는 2.5×10⁻⁵ A/cm²로 높아졌지만, 더 넓은 부동태구간(Passive region)을 나타내었다.

참 고 문 헌

- 1. X.Y. Liu, P.K. Chu and C.X. Ding. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Mater Sci Eng R* 47 (2004) 49.
- 2. M. Long and H.J. Rack. Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective. *Biomaterials* 19 (1998) 1621.
- G.C. Mckay, R. Macnair, C. McDonald and M.H. Grant. Interactions of orthopaedic metals with an immortalized rat osteoblast cell line. *Biomaterials* 17 (1996) 1339.
- M. Niinomi. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Mater Sci Eng A* 243 (1998) 231.
- J.E. Davies, B. Lowenberg and A. Shiga. The bone-titanium interface in vitro. J Biomed Mat Res 24 (1990) 1289.
- J.P. Landsberg, B. McDonald and F. watt. Absence of aluminum in neurotic plaque cores in Alzheimer's desease. *Nature(London)* 360 (1992) 65.
- Y. Okazaki, S. Rao, S. Asao, T. Tateishi, S. Katsuda and Y. Furuki.
 Effect of Ti, Al and V concentration of the relative growth ratio of Bio-Cells. J Japan Inst Metals 9 (1996) 890.
- 8. M.F. Semlitsch, H. Weber, R.M Streicher and R. Schon. Joint replacement components made of hot-forged and surfacetreated Ti-6Al-7Nb alloy. *Biomaterials* 13 (1992) 781.
- Xiaolong Zhu, Jun Chen, Lutz Scheideler, Rudolf Reichl and Juergen Geis-Gerstorfer. Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses. *Biomaterials* 25 (2004) 4087.
- 10. O.S. Kwon, G.H. Roo, G.B. Park, M.H. Lee, T.S. Bae and O.Y. Lee. Effect of Anodizing Process Conditions on Surface Activation of Ti-6Al-7Nb alloy. *J Kor Inst Met & Mater* 43 (2005) 117.

- 11. J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal and E. Mahe. Structure and composition of passive titanium oxide films. *Mater Sci Eng B* 47 (1997) 235.
- 12. G.A. Crawford, N. Chawla, K. Das, S. Bose and A. Bandyopadhyay. Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO₂ nanotubes on titanium substrate. *Acta Biomaterialia* 3 (2007) 359.
- 13. H.M Kim, T. Himeno, M. Kawashita, J.H. Lee, T. Kokubo and T. Nakamura. Surface potential change in bioactive titanium metal during the process of apatite formation in simulated body fluid. *J Biomed Mater Res* 67A (2003) 1305.
- 14. H.M. Kim, H. Kaneko, M. Kawashita, T. Kokubo and T. Nakamura. Mechanism of apatite formation on anodically oxidized titanium metal in simulated body fluid. Key Eng Mater 254–256 (2004) 741.
- 15. B. Yang, M. Uchida, H.M. Kim, X. Zhang and T. Kokubo. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment. *Biomaterials* 25 (2004) 1003.
- 16. E.W. Collings. The physical metallurgy of titanium alloys. *ASM*. 39 (1984) 45
- 17. W. F. Smith(1993). Structure and properties of engineering alloys, 2nd eds.
- 18. R. Boyer, G. welsch and E. W. collings. Materials properties Handbok-titanium alloys. *ASM*. (1994)
- 19. E.W. Collings. The Physical Metallurgy of Titanium Alloys. *ASM.* 39 (1984) 45.
- 20. 이용태, 김승언, 현용택, 정희원(2001). *꿈의 신소재 티타늄*. 한국철강신문
- 21. D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor and P. Thomsen. Titanium in medicine, Enginnering materials, Springer (2001).
- 22. Y.T. Lee and G. Welsch. Young's modulus and damping of Ti-6Al-4V alloy as a function of heat treatment and oxygen concentration. *Mater*

- Sci Eng A 128 (1990) 77.
- 23. G. Terlinde and G. Fische. Beta titanium alloys, Titanium 5, *Science and Technology* (1995)2177.
- 24. D.R. Sumner, T.M. Tumer, R. Igloria, R.M. Urban and J.O. Galant. Functional adaptation and ingrowth of bone vary as a function of hip implant stiffness. *J Biomechanics* 31 (1998) 909.
- 25. U. Simon, P. Augat, A. Ignatius and L. Claes. Influence of the stiffness of bone defect implants on the mechanical conditions at the interface—a finite element analysis with contact. *J Biomechanics* 36 (2003) 1079.
- 26. M. Long and H.J. Rack. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. *Biomaterials* 19 (1998) 1621.
- 27. 김승언, 정희원, 이용태. *기계와 재료* 13(1) (2001) 87.
- 28. Hiroaki Tsuchiya, Jan M. Macak, Andrei Ghicov and Yee Chin Tang. Nanotube oxide coating on Ti-29Nb-13Zr-4.6Zr alloy prepared by self-organizing anodization. *Electrochimica Acta* 52 (2006) 94.
- 29. 김태영, 손원우, 권태엽, 강인규, 김교한. 전기화학법에 의해 형성된 Ti 양 극산화피막의 특성. *대한치과기재학회지* 29(3) (2002) 253.
- 30. D.Q. Martins, W.R. Osorio, M.E.P. Souza, R. Caram and A. Garcia. Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical application. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 2809.
- 31. S.H. Jang, H.C. Choe, Y.M. Ko and W.A. Brantley. NSTI-Nanotech-2007.
- 32. W.G. Kim, H.C. Choe, Y.M. Ko and W.A. Brantley. NSTI-Nanotech-2007.
- 33. Baomin Luo, Haibin Yang, Shikai Liu, Wuyou Fu, Peng Sun, Mingxia Yuan, Yanyan Zhang and Zhanlian Liu. Fabrication and characterization of self-organized mixed oxide nanotube arrays by

- electrochemical anodization of Ti-6Al-4V alloy. *Materials Letters* 62 (2008) 4512.
- 34. J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer and P. Schmuki. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11 (2007) 3.
- 35. Y. Okazaki, Y. Ito, A. Ito and T. Tateishi. Effect of alloying elements on mechanical properies of titanium alloys for medical implant. *J Japan inst Metals* 57 (1993) 332.
- 36. G. Zorn, A. Lesman and I. Gotman. Oxide formation on low modulus Ti45Nb alloy by anodic versus thermal oxidation. *Sruf Coat Technol* 201 (2006) 612.
- 37. G.R. Parr and L.K. Toth. Titanium, The mystery metal of implant dentistry, Dental materials aspects. *J Prosthet Dent* 54 (1985) 410.
- 38. E. Kobayashi, T.J. Wang, H. Doi, T. Yoneyama and H. Hamanaka. Mechanical properties and corrosion resistance Ti-6Al-7Nb alloy dental casting. *Mater Sci Mater Med* 9 (1998) 567.

감사의 글

학부생 시절부터 석사과정을 마무리 할 때까지 오랜 기간 정들었던 실험실을 뒤로한 채 졸업을 한다고 하니 감회가 새롭습니다. 부족한 제자에게 언제나 한결같은 관심과 가르침을 주신 지도교수 최한철 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 바쁘신 가운데 논문심사를 맡아 주시고 언제나 끊임없는 관심과 격려를 해주신 고영무 교수님과 면밀하게 졸업논문을 검토해 주신 김희중 교수님께 진심으로 감사드립니다.

낯선 실험실 생활을 시작할 때부터 변함없이 친동생처럼 아껴준 박재준 선배님, 졸업 후에도 늘 후배들을 챙겨주신 김선욱, 오미영 선배님을 비롯한 많은 동문선배님들, 석사 과정 2년 동안 늘 함께하며 힘이 되어준 원기 형과 용훈 형에게 먼저 감사의 뜻을 전합니다. 또한 대학원생들을 위해 언제나 아낌없는 조언과 격려해 주신 김병훈, 은상원 교수님께 깊은 감사를 드리며, 치과재료학 실험실에서함께한 강이 형, 영선, 광응용공학과 문영필 선배님 그리고 신소재공학과 00, 01학번 동문에게 고마움을 전합니다.

마지막으로, 오늘이 있기까지 최선을 다 할 수 있도록 지켜봐 주신 아버지, 한결 같은 사랑으로 믿어주신 어머니, 하나뿐인 여동생에게 깊은 감사를 드리며, 언제 나 최선을 다하는 모습을 보이도록 노력하겠습니다. 그리고 늘 변함없는 우정으 로 큰 힘이 되어준 우사모 친구들과 선경에게 진심으로 고마운 마음을 전합니다.

.

저작물 이용 허락서								
학	과	광응용공학과	학 번	20077216	과 정	석사		
성	명	한글: 장 승 현 한문: 張 勝 現 영문 : Jang Seung-Hyun						
주	소	광주광역시 북구 삼각동 그린 아파트 101-605						
연 락	처	E-MAIL: pol2708@nate.com						
논문제목		한글 : 나노튜브 형성된 <i>Ti-Nb-Zr</i> 합금의 표면 특성						
		영문 : Surface Characteristics of Nanotube Formed Ti-Nb-Zr Alloy						

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 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(○) 반대()

2009년 2월 일

저작자: 장 승 현 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하