

TiN/Ti 다층막 코팅된 생체용 Ti-30Ta-xZr 합금의 부식특성

김 영 운¹·조 주 영²·최 한 철^{2,*}

¹전남대학교 치의학전문대학원 보철과,

²조선대학교 치과대학 치과재료학교실

(2009년 7월 8일 접수, 2009년 7월 30일 수정, 2009년 7월 31일 채택)

Corrosion Characteristics of TiN/Ti Multilayer Coated Ti-30Ta-xZr Alloy for Biomaterials

Y.U. Kim¹, J.Y. Cho², and H.C. Choe^{2,*}

¹Department of Dental Science, Chonnam National University, Graduate School, Gwangju 500-757, Korea

²Department of Dental Materials & Research Center of Nano-Interface Activation for Biomaterials,

School of Dentistry, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received July 8, 2009; Revised July 30, 2009; Accepted July 31, 2009)

Pure titanium and its alloys are drastically used in implant materials due to their excellent mechanical properties, high corrosion resistance and good biocompatibility. However, the widely used Ti-6Al-4V is found to release toxic ions (Al and V) into the body, leading to undesirable long-term effects. Ti-6Al-4V has much higher elastic modulus than cortical bone. Therefore, titanium alloys with low elastic modulus have been developed as biomaterials to minimize stress shielding. For this reason, Ti-30Ta-xZr alloy systems have been studied in this study. The Ti-30Ta containing Zr(5, 10 and 15 wt%) were 10 times melted to improve chemical homogeneity by using a vacuum furnace and then homogenized for 24 hrs at 1000 °C. The specimens were cut and polished for corrosion test and Ti coating and then coated with TiN, respectively, by using DC magnetron sputtering method. The analyses of coated surface were carried out by field emission scanning electron microscope(FE-SEM). The electrochemical characteristics were examined using potentiodynamic (-1500 mV~+2000 mV) and AC impedance spectroscopy(100 kHz~10 mHz) in 0.9% NaCl solution at 36.5±1 °C.

The equiaxed structure was changed to needle-like structure with increasing Zr content. The surface defects and structures were covered with TiN/Ti coated layer. From the polarization behavior in 0.9% NaCl solution, the corrosion current density of Ti-30Ta-xZr alloys decreased as Zr content increased, whereas, the corrosion potential of Ti-30Ta-xZr alloys increased as Zr content increased. The corrosion resistance of TiN/Ti-coated Ti-30Ta-xZr alloys were higher than that of the TiN-coated Ti-30Ta-xZr alloys. From the AC impedance in 0.9% NaCl solution, polarization resistance(R_p) value of TiN/Ti coated Ti-30Ta-xZr alloys showed higher than that of TiN-coated Ti-30Ta-xZr alloys.

Keywords : corrosion resistance, TiN/Ti Multilayer, Ti-30Ta-xZr alloy, biomaterials, EIS

1. 서 론

Cp-Ti와 Ti-6Al-4V 합금은 기계적 성질과 생체적합성이 우수하여 생체금속재료로 널리 사용되고 있다. Ti-6Al-4V합금은 합금원소인 Al이나 V이 용출되어 인체에 해로울 수 있다. 용출된 Al은 알츠하이머병을 유발시키는 원인으로 알려지면서 문제점이 제기되었고, 잠재적인 신경계 독성 가능성도 지적되면서 생체적합성에 관해 논란이 되고 있다. 또한 V은 강한 세포독성으로 인해 주위 조직이나 세포에 축적되어 치명적인 세포손상을 유발할 수 있다고 보

고되었다.¹⁾ 이에 독성과 알츠하이머병을 유발하는 Al과 V을 대체하는 원소가 필요하며 특히 탄성계수를 낮추기 위한 연구가 진행되고 있다.

Al과 V을 대체할 수 있는 원소로 Nb, Ta, Zr 및 Hf이 있고 Ta과 Nb는 β 안정화 원소로서 Ti 합금의 탄성계수를 감소시키며 가공성을 개선하는 원소로 알려져 있다.²⁾ Zr과 Hf은 주기율표상 Ti과 같은 족에 속하는 원소로서 화학적 성질이 비슷하고, 산소와 쉽게 결합하여 표면에 산화피막을 형성하기 때문에 내식성을 크게 향상시키는 원소로 알려져 있으며 Ti 합금에 첨가됨으로써 강도와 탄성계수에 영향을 미친다고 보고되었다.^{3),4)}

생체용 금속재료 표면이 생물학적인 상호반응에 중요한

* Corresponding author: hcchoe@chosun.ac.kr

역할을 하는 것은 재료표면이 생체환경과 접촉하는 유일한 부위이기 때문이다. 생체용 금속재료 표면은 주위 생체조직과 접촉한 상태로 장기간 반응하게 되므로, 기본적으로 생체적합성이 우수하여야 하며, 생체용 금속재료 식립 후 주위세포와 조직에 친화적인 환경을 제공할 수 있는 특성과 기능을 모두 갖추어야만 한다. 이러한 이유로 다양한 형태의 표면처리 방법들이 연구되고 있다. 표면에 안정성과 생체적합성을 위한 표면처리기술은 크게 표면처리 방법과 물질첨가 방법으로 분류할 수 있는데⁵⁾ 표면처리 방법으로는 산부식, 알카리 처리, 화학적 또는 전기화학적 부식, 미세한 입자로 blasting하는 방법이 있고, 물질첨가 방법에는 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite, HAp) 코팅, PVD(physical vapor deposition), 이온주입법, 및 스퍼터링 코팅법 등이 있다.

표면에 TiN코팅은 주로 인공관절과 같은 정형외과용 매식체의 표면에서 마찰을 감소시키려고 코팅을 하였으나 최근에는 치과용 금속매식체의 표면에 코팅을 함으로써 안정된 피막을 형성하는 중요한 코팅법으로 알려져 있다. TiN은 생체표면에서 반복하중 하에서 피로한도를 증가시키고 박테리아의 감소와 섬유모세포의 접착을 증가시키고 연조직의 염증을 감소시키는 것으로 알려져 있다. 또한 $TiN + O_2 \rightarrow TiO_2 + \frac{1}{2}N_2$ 와 같은 반응을 통하여 TiO_2 의 형성을 증가시켜 생체적합성을 개선한다고 알려져 있다.^{6),7)} TiN피막도 금속매식체 표면에 코팅하게 되면 기지(matrix)의 결정구조와 피막이 성장하여 형성된 결정구조가 달라 접착력이 약하고 쉽게 구강 내 타액이나 체액에 노출되면 위험한 환경이 형성된다. 그러나 베타합금의 표면에 TiN/Ti를 다층막으로 코팅하여 전기화학적 특성에 관한 연구는 미미하다.

따라서 본 연구에서는 TiN코팅막과 금속사이의 계면에서 발생하는 문제점을 개선하기 위하여 먼저 Ti-30Ta-xZr(x=5, 10, 15) 합금을 제조하고, 합금 표면에 DC-magnetron sputtering법으로 TiN/Ti 다층막을 형성시킨 후 전기화학적 방법으로 코팅의 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 Ti-30Ta-xZr (x=5, 10, 15) 합금을 제조하기 위해 Ti (G&S TITANIUM, Grade. 4, USA)와 펠렛(pellet) 형태의 Ta (Kurt J. Lesker Company, 99.95% pure, USA)과 Zr (Kurt J. Lesker company, 99.95% pure, USA)을 사용하였다. Ti-30Ta-xZr 합금은 진공 아르크 용해로를 이용하여 제조하였으며, Ti-30Ta에 Zr을 5, 10 및 15 wt% 칭량하여 수냉동(Cu) 하스(hearth)에 장입하였다. 10^{-3} Torr의 진공분위기, 정제된 아르곤 가스를 챔버에 충전하고, 다시 진공을 유지하는 방법으로 챔버 내의 분위기를 조정하였다. 또한 챔버 내에 존재하는 산소로 인한

합금의 산화를 최소화하기 위하여 합금 용해 시 시료를 용해하기 전에 스폰지 상 Ti를 용해하여 잔존하는 산소를 제거하였다. 그 후 합금의 균질한 용해를 위하여 텅스텐(W) 전극봉을 이용하여 시편을 10회 반복 용해하여 수행하였다. 제조된 시편은 전기로(Model MSTF1650, JAPAN)를 이용하여 아르분위기 상태에서 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 로 24시간 동안 유지 후 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 물에 급랭하여 균질화 처리하였다.

미세조직 관찰을 위한 시편은 고속 다이아몬드 정밀절단기를 이용하여 적당한 크기로 절단한 후 2000 grit의 SiC 연마지까지 단계적으로 습식 연마하고 최종적으로 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 알루미나 분말로 마무리 한 후 초음파 세척을 하였다. 준비된 시편은 2 ml HF + 3 ml HCl + 5 ml HNO_3 + 190 ml H_2O Keller's 용액으로 에칭(etching)한 후 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 기지조직을 관찰하였다.

타겟으로는 Ti(99.99%, Williams Advanced Materials, USA)를 사용하였다. TiN과 Ti 코팅은 DC-magnetron sputtering법으로 코팅하였다. TiN/Ti 다층막을 만들기 위해서 초고순도 N_2 와 Ar이 사용되었고 초기 진공은 로타리 펌프를 사용하여 10^{-3} Torr까지 진공도를 유지한 후, 확산 펌프를 사용하여 3.0×10^{-5} Torr까지 진공도를 떨어뜨렸다. TiN 코팅 시 균질한 코팅막을 만들기 위해서 2.0×10^{-2} Torr의 진공도에서 Ar과 N_2 가스량의 비율을 35 sccm : 5 sccm으로, Ti는 Ar을 40 sccm으로하여 전체 40 sccm의 유량으로 일정하게 유입시킨 후, 기판온도 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 Ti는 100W, TiN은 40W의 DC 파워를 가해 코팅을 시행하기 전에 20분간 사전공정을 시행하여 타겟 표면의 불순물을 제거한 후 60분간 코팅을 시행하였다.

생체용 Ti-30Ta-xZr(x=5, 10 및 15 wt%) 합금의 부식 특성을 알아보기 위해 전기화학적 방법(PARSTAT, Model 2273, EG&G, USA)을 이용하였으며, 0.9% NaCl

Table 1. Corrosion test conditions for Ti-30Ta-xZr alloys in 0.9% NaCl at $36.5 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$.

Condition	Potentiodynamic test	AC Impedance test
Solution	0.9% NaCl	0.9% NaCl
Working electrode	samples	samples
Counter electrode	High dense carbon	High dense carbon
Reference electrode	SCE	SCE
Frequency range	-	100kHz~10mHz
Temp	$36.5 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$	$36.5 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$
Potential range	-1500~2000mV	-
Scan rate	1.66mV/s	-
AC amplitude	-	10mV
Point	-	5point/decade

전해액에서 $-1500 \text{ mV} \sim +2000 \text{ mV}$ 까지 1.66 mV/sec 의 주사 속도로 동전위 분극실험(potentiodynamic)을 시행하였고, $100 \text{ kHz} \sim 10 \text{ mHz}$ 까지 교류 주파수 측정 실험(AC impedance)을 시행하였다. 실험용액은 실험이 시작되기 30분 전부터 끝날 때까지 아르곤가스를 흘려보내 교반함으로써 시편 표면의 불순물, 산화물 및 용존산소를 제거하였으며, 작업전극(working electrode)에는 시편을, 기준전극(reference electrode)은 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을 보조전극(counter electrode)으로는 고밀도 탄소전극을 각각 사용하였으며 실험 조건은 Table 1에 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ti-30Ta-xZr합금의 미세조직

Fig. 1은 Ti-30Ta-xZr($x=5, 10$ 및 15) 합금을 1000°C 에서 24시간 동안 균질화처리한 후, 미세조직을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 보여주고 있다. Fig. 1 (a)에서 보면 Zr 함량이 5 wt% 첨가되었을 때에는 Ti-30Ta이 나타내는 조직인 β 형(체심입방정) 조직을 보이고 내부에는 침상조직(needle-like)이 보이지 않고 있다.

Fig. 1 (b)는 Ti-30Ta-10Zr의 주사전자현미경 사진으로 Zr 함량이 10 wt% 첨가되었을 때에는 침상조직

(needle-like)이 나타났다. 등축조직의 입계를 중심으로 바늘모양으로 침상조직을 하고 있다. Fig. 1 (c)는 Ti-30Ta-15Zr의 주사전자현미경 사진으로 Zr 함량이 15 wt% 첨가되었을 때에는 침상조직이 크게 증가하여 두껍게 나타나고 있어 Zr의 영향이 크게 나타났다. 즉 Ti-30Ta-xZr($x=5, 10, 15$) 합금의 미세조직 고찰 결과, Zr 함량이 5 wt% 첨가되었을 때에는 β 형 조직의 등축정조직(equiaxed)을 나타내다가 점진적으로 침상조직(needle-like)으로 전이되고 또한 Ti-30Ta의 β 형 조직에서 Zr이 증가됨에 따라 서서히 $\alpha + \beta$ 형 조직으로 변화됨을 알 수 있는데 이는 Zr이 α 상(조밀육방정) 안정원소로 작용하기 때문으로 생각한다. 또한 등축정에서 등축조직의 입계를 중심으로 바늘모양으로 형성된 침상으로 변태되면서 침상의 두께가 점점 두꺼워지는데 α 상의 형성이 점진적으로 증가되기 때문이다.⁸⁾

3.2 Ti-30Ta-xZr합금표면에 TiN/Ti코팅된 표면

Fig. 2는 DC-magnetron sputtering법으로 TiN 및 TiN/Ti를 코팅한 Ti-30Ta-xZr합금의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다.

Fig. 2 (a)는 DC-magnetron sputtering법으로 TiN을 코팅한 Ti-30Ta-xZr합금의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 표면에 TiN이 코팅됨으로써 코팅하지 않은

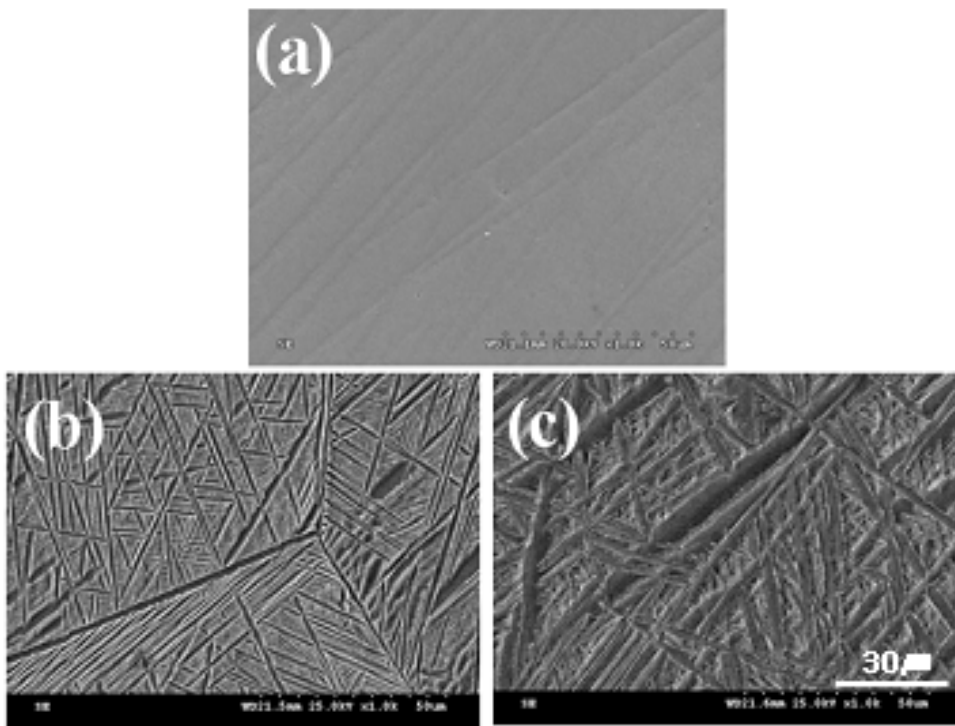


Fig. 1. FE-SEM micrographs showing microstructures of Ti-30Ta-5Zr(a), Ti-30Ta-10Zr(b), and Ti-30Ta-15Zr(c).

Fig. 1에 존재한 침상의 조직이 거의 제거되는 양상이 관찰되었다.

Fig. 2 (b)는 Ti-30Ta-10Zr의 합금표면에 TiN을 코팅한 것으로 침상의 조직이 거의 사라지지만 두꺼운 형태의 조직은 그대로 남아 있고 피막의 밀도가 상당히 높게 나타나 매끄러운 코팅면을 보였다. Fig. 2 (c)는 Ti-30Ta-15Zr 합금의 표면에 TiN을 코팅한 것으로 상당히 침상의 골들이 코팅으로 인하여 사라지는 양상을 보였다. TiN 단독으로 코팅을 행하면 코팅하지 않은 표면에 비하여 훨씬 매끄러운 표면을 얻을 수 있었고 침상조직이 거의 제거되는 양상을 보여 코팅효과가 크게 나타났지만 15 wt% Zr첨가 시편의 경우, 두꺼운 침상의 조직이 그대로 남아 있다. 따라서 TiN 코팅막의 성장을 주상정(columnar)으로 성장⁹⁾시키기 위한 완충층(buffer layer)으로 Ti를 코팅할 필요가 있다.

Fig. 2 (d)는 Ti를 먼저 코팅하고 그 표면위에 TiN을 코팅한 Ti-30Ta-5Zr합금의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 표면에 TiN/Ti이 코팅됨으로써 TiN만을 코팅한 경우와는 달리 침상의 조직이 거의 제거되고 스크래치 자리도 제거되어 나타났다. Fig. 2 (e)는 Ti-30Ta-10Zr의 합금 표면에 TiN/Ti를 다층막으로 코팅한 것으로 Fig. 1에서 나타난 침상의 조직들이 완전히 사라지고 표면이 매끄럽게 되어 조직은 찾아볼 수 없었다. Fig. 2 (f)는 Ti-30Ta-15Zr 합금의 표면에 TiN/Ti를 코팅한 것으로 침상의 조직은 거의 사라져 표면의 안정성이 확보된 피막임을 보였다. 이와 같이 Ti를 먼저 코팅하고 그 표면 위에 TiN을 코팅한 경우는 침상의 조직과 스크래치가 나타나지 않고 표면이 매끄럽게 나타

났는데 이는 TiN/Ti가 다층막으로 코팅되어 Zr이 첨가될수록 나타나는 침상조직이 치밀한 코팅막으로 덮여지면서 제거되는 효과로 생각된다. Ti-30Ta-xZr합금 표면에 TiN/Ti를 코팅한 합금에서 (111)면과 (200)면에서 TiN 피크가 관찰된다고 보고하였는데¹⁰⁾ 이는 진공증착법을 이용한 TiN박막이 주로 (111)면에서 우선방위로 성장한다는 결과와 일치하였으며¹¹⁾⁻¹³⁾ TiN코팅이 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3.3 TiN/Ti코팅된 Ti-30Ta-xZr 합금의 양극분극특성

Fig. 3은 0.9% NaCl의 용액에서 코팅하지 않은 Ti-30Ta-xZr 합금의 동전위 시험 후 분극곡선으로 금속의

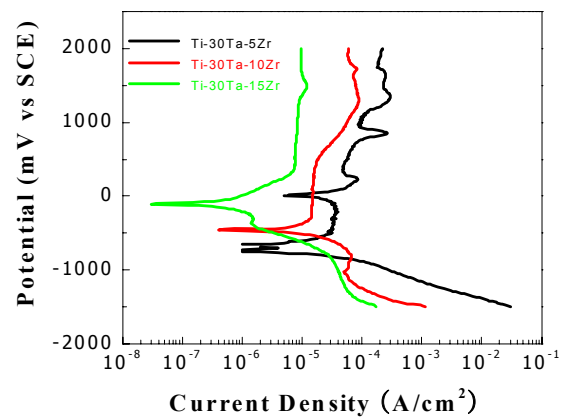


Fig. 3. Polarization curves of Ti-30Ta-xZr alloys after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C.

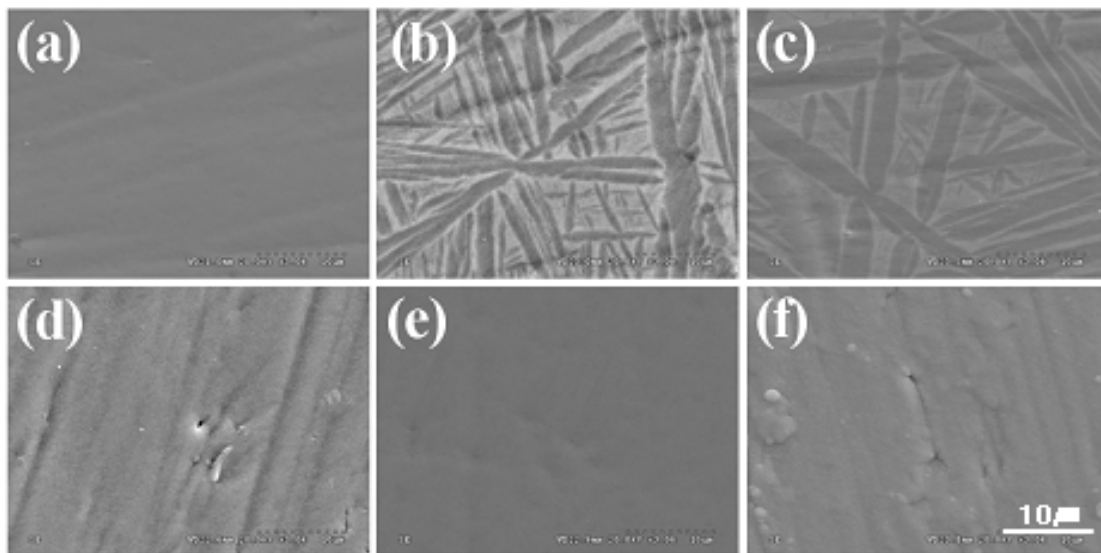


Fig. 2. FE-SEM micrographs showing surface morphology of TiN and TiN/Ti coated Ti-30Ta-xZr alloys. (a) TiN coated Ti-30Ta-5Zr, (b) TiN coated Ti-30Ta-10Zr, (c) TiN coated Ti-30Ta-15Zr, (d) TiN/Ti coated Ti-30Ta-5Zr, (e) TiN/Ti coated Ti-30Ta-10Zr, (f) TiN/Ti coated Ti-30Ta-15Zr.

부동태와 전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타내고 있다. 동전위분극시험 후 분극곡선으로 합금의 부동태와 전위에 따른 전류밀도의 변화를 보면 코팅하지 않은 Ti-30Ta-xZr 합금의 경우 Zr이 증가함에 따라 우수한 내식성을 나타나는 것으로 전류밀도가 크게 감소하고 부식전위가 높게 나

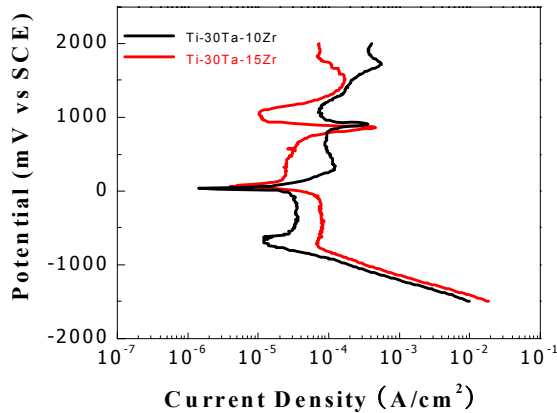


Fig. 4. Polarization curves of TiN coated Ti-30Ta-xZr alloys after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1 °C.

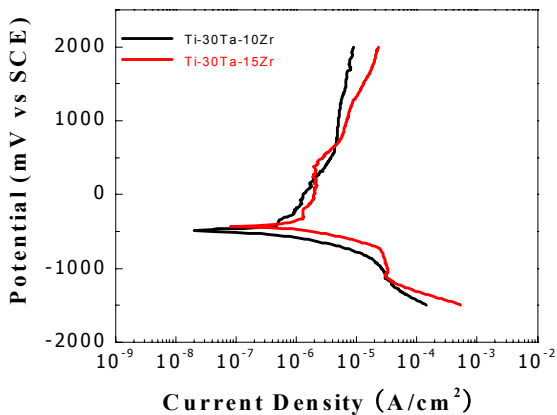


Fig. 5. Polarization curves of TiN/Ti coated Ti-30Ta-xZr alloys after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at 36.5±1 °C.

타났다. 이는 Zr이 높은 전위에서도 Ti와 같이 화학적으로 안정하여 쉽게 용출되지 않고 ZrO₂ 산화피막이 형성되어 내식성을 향상 시키는 것으로 생각 된다.¹³⁾

Fig. 4는 TiN 코팅한 경우의 분극곡선으로 Zr의 첨가로 인한 합금의 부식 특성이 아닌 TiN 코팅박막의 영향으로 모든 합금에서 비슷한 분극 곡선을 볼 수 있으나 피막이 파괴되면서 불규칙한 분극곡선의 형상을 보였다. 모든 합금에서 부동태 피막 구간이 안정되지 않고, 약 850 ~ 1000 mV 구간에서 부동태 피막이 깨지는 것을 관찰할 수 있었다. TiN를 코팅한 Ti-30Ta-xZr 합금의 경우는 TiN 코팅박막의 영향으로 모든 합금에서 비슷한 양상의 분극곡선을 보이고 피막이 파괴되면서 불규칙한 분극곡선의 형상을 보여 약 850 ~ 1000 mV구간에서 부동태피막이 깨지는 것⁹⁾을 관찰할 수 있는데 이는 코팅박막과 금속사이의 계면에서 인가한 높은 전위 때문에 코팅층이 기지계면으로부터 부풀음(spalling)이 발생되어 불안정한 분극곡선이 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 5는 TiN/Ti 코팅한 경우의 분극곡선으로 TiN 코팅한 분극곡선과는 달리 표면에 균일한 코팅막의 형성으로 모든 시편에서 비슷한 분극거동을 보였다. 분극곡선에서 TiN만 코팅한 경우보다 안정된 부동태 피막이 형성되었고, 부식 전류밀도 값이 낮아지고 부동태영역에서 안정된 전류의 흐름을 보였다. 동전위 분극 실험 후, 부식데이터를 정리하여 Table 2에 나타냈다.

TiN/Ti 코팅한 경우의 분극곡선은 TiN만을 코팅한 경우와는 달리 코팅하지 않은 합금과 같은 양상의 분극곡선을 보이는데 이는 완충층으로 코팅된 Ti층이 TiN의 접착을 증가시켜 분극곡선에서 TiN만 코팅한 경우보다 안정한 부동태 피막이 형성 되었고, 부식전류밀도 값이 낮아지고 부동태 영역에서 안정한 전류의 흐름을 보여 앞에서 고찰한 치밀한 TiN/Ti막이 잘 형성된 것과 잘 일치한다. 일반적으로 부식 전류밀도가 낮을수록 부동태 피막을 통과하는 이온의 양은 적고 내식성은 우수하게 된다.¹⁾ 이는 Ti와 금속간의 계면차

Table 2. Corrosion current density (I_{corr}), current density at 300 mV (I_{300} : clinical mouth enviromental condition), corrosion potential (E_{corr}), and polarization resistance (R_p) of various surface treated Ti-30Ta-xZr alloys after electrochemical test in 0.9% NaCl at 36.5±1 °C.

	Ti-30Ta-5Zr (as received)	Ti-30Ta-10Zr (as received)	Ti-30Ta-15Zr (as received)	Ti-30Ta-10Zr (TiN coated)	Ti-30Ta-15Zr (TiN coated)	Ti-30Ta-10Zr (TiN/Ti coated)	Ti-30Ta-15Zr (TiN/Ti coated)
Conditions							
I_{corr} (A/cm ²)	7.09×10 ⁻⁶	4.75×10 ⁻⁵	8.41×10 ⁻⁷	4.20×10 ⁻⁵	3.54×10 ⁻⁵	4.85×10 ⁻⁷	8.70×10 ⁻⁷
I_{300} (A/cm ²)	5.10×10 ⁻⁵	1.56×10 ⁻⁵	6.36×10 ⁻⁶	1.18×10 ⁻⁴	2.40×10 ⁻⁵	2.28×10 ⁻⁶	1.38×10 ⁻⁶
E_{corr} (mV)	-750	-460	-110	-10	60	-420	-210
R_p (Ωcm ²)	2.03×10 ⁴	4.73×10 ⁴	5.28×10 ⁵	2.02×10 ⁴	1.15×10 ⁵	1.39×10 ⁶	1.35×10 ⁶

를 줄이기 위해 금속 표면에 Ti을 먼저 코팅함으로써 안정한 TiN 코팅박막이 형성되어 Cl^- 이온에 대하여 보호 기능을 하여 부동태영역이 유지되는 것으로도 생각할 수 있다.

3.4 TiN/Ti코팅된 Ti-30Ta-xZr 합금의 임피던스 특성

Fig. 6, 7, 8은 Ti-30Ta-xZr합금 표면에 코팅 조건에 따른 0.9% NaCl 전해액에서 임피던스 측정을 한 Nyquist plot, Bode plot, 및 Bode-phase plot을 나타내고 있다. Ti-30Ta-xZr합금의 Bode plot은 TiN을 코팅한 합금에서 2개 영역으로 특성화되는 유사한 현상을 보였으며 먼저, 고주파 영역에서의 bode plot은 phase angle이 0에 가까워질수록 $\log(f)$ 에 따른 $\log |Z|$ 의 값이 일정하였고, 중, 저

frequency영역에서는 $\log(f)$ 에 따른 $\log |Z|$ 의 값이 대략 -1에 가까운 기울기를 나타냈다. 반면에 TiN/Ti를 코팅한 경우는 거의 모든 고주파 및 저주파영역에서 $\log(f)$ 에 따른 $\log |Z|$ 의 값이 대략 -1에 가까운 기울기를 나타내어 완벽한 피막이 코팅되었음을 보였다. 또한 분극저항(R_p) 값이 Ti 코팅한 합금에서보다 TiN/Ti 코팅한 합금에서 높게 나타났다. Bode phase plot을 살펴보면 넓은 frequency영역에 걸쳐 phase angle이 90° 에 가깝게 일정한 phase가 존재하였고, Ti 코팅한 경우 보다 TiN/Ti 코팅한 경우 넓어졌다.

본 연구에서 코팅된 Ti-30Ta-xZr합금표면에서 Nyquist plot을 보면 코팅하지 않은 경우 궤적의 크기가 Zr이 증가한 Ti-30Ta-15Zr이 가장 크게 나타났고 Ti, TiN을 코팅한

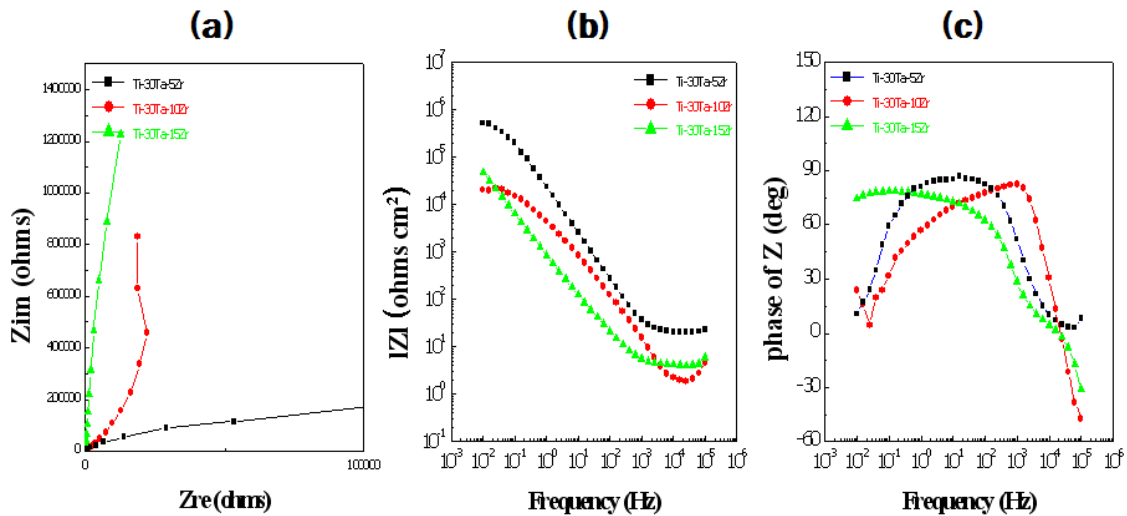


Fig. 6. AC Impedance results of Ti-30Ta-xZr alloys in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ C$. (a) Nyquist plots, (b) Bode plots, (c) Bode phase plots.

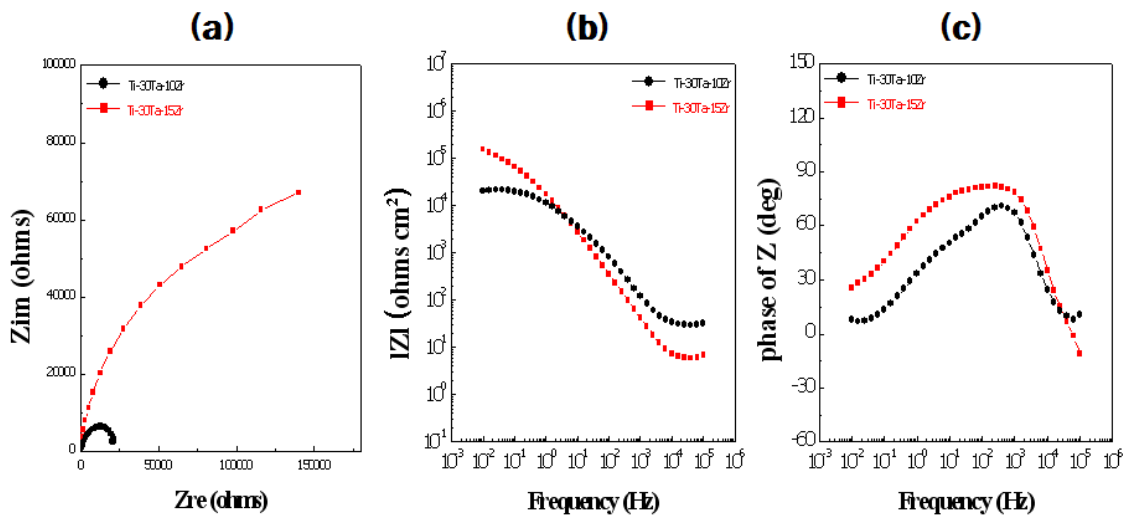


Fig. 7. AC Impedance results of TiN coated Ti-30Ta-xZr alloys in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ C$. (a) Nyquist plots, (b) Bode plots, (c) Bode phase plots.

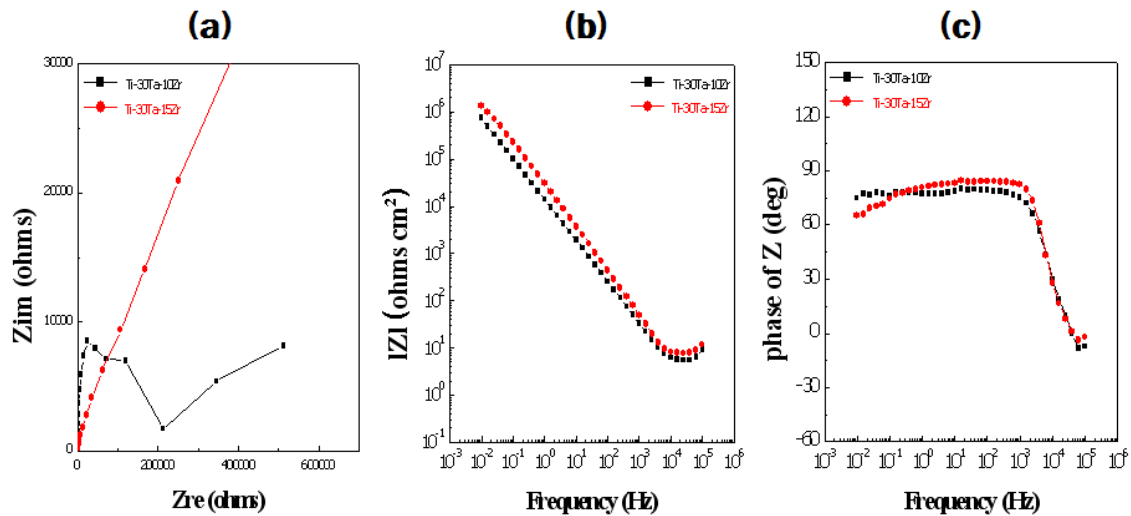


Fig. 8. AC Impedance results of TiN/Ti coated Ti-30Ta-xZr alloys in 0.9% NaCl solution at 36.5±1°C. (a) Nyquist plots, (b) Bode plots, (c) Bode phase plots

경우보다 TiN/Ti 코팅한 경우 전체적으로 반원의 궤적이 증가하는데 이는 TiN/Ti 코팅한 Ti-30Ta-xZr 합금의 내식성이 가장 우수함을 의미한다. Bode plot에서 모든 시편에서 용액저항(R_s)과 분극저항(R_p)으로 나뉘어 나타났으며 용액저항은 고주파영역에서 분극저항은 저주파영역에서 나타나 분극저항을 쉽게 구할 수 있는데 Ti-30Ta-xZr 합금에서 Zr함량이 증가할수록 분극저항 값이 높고 TiN/Ti가 코팅된 경우가 분극저항 값이 가장 높게 나타났다(Table 2). 즉, Ti-30Ta-15Zr의 경우 Ti 코팅 하였을 때 R_p 값이 $1.15 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ 비해 TiN/Ti 코팅 하였을 때 R_p 값이 $1.35 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ 까지 높아졌는데 이는 앞서서도 고찰한바와 같이 밀도가 높고 안정한 코팅막의 영향으로 전기화학적 특성이 크게 개선됨을 알 수 있다. 중주파수와 저주파수영역에서 주파수의 변화에 따른 저항의 값이 -1 기울기를 갖으면서 증가되는데 이는 조밀한 TiN/Ti 다층막의 형성으로 인하여 코팅막이 캐패시턴스(capacitance) 특성을 나타내기 때문으로 생각된다.¹⁴⁾ 반면에 TiN/Ti를 코팅한 경우는 거의 모든 고주파 및 저주파영역에서 $\log(f)$ 에 따른 $\log |Z|$ 의 값이 대략 -1에 가까운 기울기를 나타내어 완벽한 피막이 코팅되었음을 확인할 수 있다. 또한 분극저항(R_p) 값이 Ti 코팅한 합금에서보다 TiN/Ti 코팅한 합금에서 높아져 합금 표면에 TiN을 먼저 코팅함으로써 안정한 Ti의 코팅 박막이 형성되었음을 알 수 있었다. Bode phase-plot에서도 넓은 주파수영역에서 phase angle이 90°에 가깝게 나타나는데 Ti 코팅한 경우 보다 TiN/Ti 코팅한 경우 넓어져 캐패시턴스 반응을 나타내고 있으며 이는 표면에서 결함이 없고 부동태피막과 같은 TiN/Ti코팅막이 형성되었음을 뜻한다. 따라서 90°에 가까운 phase angle 영역이 넓을수록 매우 안정한 코팅막을 형성하였다고^{15),16)} 평가되며 아울러 생

체 내에서 내식성이 우수하고 생체적합성이 우수하다고 생각할 수 있다. Table 2는 그림 7, 8에 나타내지 않은 Ti-30Ta-5Zr의 결과를 포함한 AC impedance 데이터를 간단하게 도표로 나타낸 것이며 분극저항(R_p) 값을 포함하고 있다. Ti-30Ta-15Zr의 경우 Ti 코팅 하였을 때 R_p 값이 $1.15 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$ 비해 TiN/Ti 코팅 하였을 때 R_p 값이 $1.35 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ 까지 높아져 내식성이 향상되었다. 결론적으로, TiN/Ti코팅한 경우 부식 전류밀도는 낮아지고, 분극저항은 높아져 내식성이 우수해졌으며 이는 Ti를 먼저 코팅함으로써 표면결합력을 높여 안정한 코팅박막을 형성하여 인체에 매식 시 내식성이 향상되고 골과의 결합력이 향상되리라 생각된다.

4. 결 론

생체용 Ti-30Ta-xZr합금을 제조하여, 합금에 DC-magnetron sputtering법으로 TiN/Ti 다층막을 형성시켜 합금의 부식특성에 미치는 TiN/Ti 코팅의 영향을 전기화학적 방법으로 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) Ti-30Ta-xZr합금에서 Zr함량이 증가할수록 침상 구조가 나타났고 다층막 코팅을 하면 표면의 결함이나 조직이 제거되었다.
- (2) Ti-30Ta-xZr합금 동전위 분극 시험 결과, Zr함량이 증가함에 따라 내식성이 증가하고 TiN코팅한 경우보다 TiN/Ti를 코팅한 경우, 부식전류밀도와 부식전위가 낮아져 내식성이 향상되었다.
- (3) AC 임피던스 시험 결과, TiN/Ti 코팅한 Ti-30Ta-xZr 합금의 R_p 값이 TiN 코팅한 경우보다 높게 나타났다.

참 고 문 헌

1. Y. Okazaki, M. Ohta, Y. Ito, and T. Tateishi, *J. Japan Inst Metals*, **59**, 229 (1995).
2. J. A. Davidson and P. Kovacks, New Biocompatible, Low Modulus Titanium Alloy for Medical Implant, U.S. Patent no. 5, **169**, 597 (1992).
3. P. O. Ganrot, *Environ. Health Perspect*, **65**, 363 (1986).
4. S. Ghosh, A. STirma, and G. Talukder, *Biol Trace Elem Res*, **35**, 247 (1992).
5. B. D. Boyan, T. W. Hummert, D. D. Dean, and Z. Schwartz, *Biomaterials*, **17**, 137 (1996).
6. K. Wang, *Mater. Sci Eng*, **A 213**, 134 (1996).
7. I. Dion, X. Rogues, N. More, L. Larousse, J. Caix, F. Lefebvre, F. Rouais, J. Gautreau, and C.H. Baguey, *Biomaterials*, **14**, 712 (1993).
8. W. G. Kim, H. C. Choe, Y. M. Ko, and W. A. Brantley, *Thin Solid Films*, **517**, 5033 (2009).
9. W. G. Kim, H. C. Choe, and Y. M. Ko, *J. Kor. Phys. Soc.*, **54**, 1036 (2009).
10. D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textoe, and P. Thomsen, *Titanium in Medicine*, p. 299, Springer, New York, 2001.
11. B. N. Chapman, *Glow Discharge Processes*, p. 123, Jhon Wiley & Sons, New York, 1980.
12. L. A. Cyster, D. M. Grant, K. G. Parker, and T. L. Parker, *Biomolecular Engineering*, **19**, 171 (2002).
13. M. Y. Oh, W. G. Kim, H. C. Choe, and Y. M. Ko, *Corrosion Science and Technology*, **8**, 89 (2009).
14. J. E. G Gonzalez and J. C. Mirza-Rosca, *J Electro Chemi*, **471**, 109 (1999).
15. E. Kobayashi, T. J. Wang, H. Doi, T. Yoneyama, and H. Timanaka, *Mater Sci:Mater Med*, **9**, 567 (1998).
16. A. K. Shukla, R. Balasubramaniam, and S. Bhargava, *Intermetallics*, **13**, 631 (2005).