(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월11일
(11) 등록번호 10-1470052
(24) 등록일자 2014년12월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 23/00 (2006.01) *C22C 23/04* (2006.01)
A61L 27/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7028002
(22) 출원일자(국제) 2010년12월07일
심사청구일자 2010년12월13일
(85) 번역문제출일자 2010년12월13일
(65) 공개번호 10-2011-0084100
(43) 공개일자 2011년07월21일
(86) 국제출원번호 PCT/KR2010/008725
(87) 국제공개번호 WO 2011/071304
국제공개일자 2011년06월16일
(30) 우선권주장
1020090120356 2009년12월07일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
JP07018364 A
US20080193652 A1
Materials Science and Engineering C, Vol. 29, (2009.04.30.) pp.987-993.
Scripta Materialia, Vol. 37, No. 10, (1997) pp.1475-1481.

(73) 특허권자
유앤아이 주식회사
경기도 의정부시 산단로76번길 20 (용현동)
(72) 발명자
구자교
서울 노원구 섬밭로 265, 6동 707호 (중계동, 경남아파트)
석현광
서울특별시 강남구 삼성로64길 5, - 104동 1002호 (대치동, 대치현대아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 다해

전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 최정식

(54) 발명의 명칭 **마그네슘 합금**

(57) 요 약

본 발명은 마그네슘(Mg)과 상기 마그네슘(Mg) 이외의 이종원소를 포함하고, 마그네슘 상(phase)과, 마그네슘과 이종원소로 이루어진 상(phase)을 포함하며, 상기 마그네슘 상과, 상기 마그네슘과 이종원소로 이루어진 상 사이의 전기적 포텐셜의 차이가 0초과 0.2V 이하인 것을 특징으로 하는 부식특성이 제어된 마그네슘 합금에 관한 것이다.

(72) 발명자

양석조

대구광역시 달서구 월서로 51, 포스코 더 샵 107동 1501호 (진천동)

김유찬

서울특별시 강북구 솔샘로 174, SK아파트 142동 1104호 (미아동)

조성윤

경기도 의정부시 부용로 233, 송산주공1단지 112동 202호 (용현동)

김종택

전라북도 전주시 덕진구 삼송3길 46 (금암동)

특허청구의 범위

청구항 1

생체 내로 이식되는 임플란트용 마그네슘 합금으로서,

상기 마그네슘 합금은 a 중량% 칼슘(Ca), b 중량% 아연(Zn), 잔량의 마그네슘(Mg), 및 불가피 불순물로 이루어지고,

상기 a는 0 초과 23 중량%이고,

상기 b는 0 초과 10 중량%이며;

상기 마그네슘 합금은 미세조직으로 Mg상과 Zn이 고용된 Mg_2Ca상을 포함하며;

상기 Mg상과 상기 Mg_2Ca상 사이의 전기적 포텐셜 차이가 생체모사액에서 0초과 0.2V 이하이고,

상기 생체모사액은 하기 표 5의 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 생체 내로 이식되는 임플란트용 마그네슘 합금.*표 5*

구성물	몰농도(mM/L)	Mass(g)
$CaCl_2 2H_2O$	1.26	0.185
KCl	5.37	0.4
KH_2PO_4	0.44	0.06
$MgSO_4 7H_2O$	0.81	0.2
NaCl	136.89	8
$Na_2HPO_4 2H_2O$	0.34	0.06
$NaHCO_3$	4.17	0.35
D-Glucose	5.55	1.000

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 a는 2 초과 23 중량%이고,

상기 b는 0.1 초과 3 중량% 미만인 것을 특징으로 하는 생체 내로 이식되는 임플란트용 마그네슘 합금.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 a는 3 이상 23 중량%이고,

상기 b는 0.6 이상 3 중량% 미만인 것을 특징으로 하는 생체 내로 이식되는 임플란트용 마그네슘 합금.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

상기 a는 5 이상 23 중량%이고,

상기 b는 0.6 이상 3 중량% 미만인 것을 특징으로 하는 생체 내로 이식되는 임플란트용 마그네슘 합금.

청구항 15

청구항 1에 있어서,

상기 Mg_2Ca상과, 상기 Mg_2Ca상 내에 고용된 Zn의 중량비 Mg_2Ca:Zn 는 93.65 ~ 95.78 : 6.35 ~ 4.22인 것을 특징으로 하는 생체 내로 이식되는 임플란트용 마그네슘 합금.

청구항 16

청구항 1 및 청구항 12 내지 청구항 15 중 어느 한 항에 있어서,

상기 Mg_2Ca 상에 고용된 Zn의 함량이 증가함에 따라 상기 Mg상과 상기 Mg_2Ca 상 사이의 전기적 포텐셜 차이는 감소하는 것을 특징으로 하는 생체 내로 이식되는 임플란트용 마그네슘 합금.

청구항 17

청구항 1 및 청구항 12 내지 청구항 15 중 어느 한 항에 있어서,

상기 불가피 불순물은 니켈(Ni)과 철(Fe)을 포함하며,

상기 니켈(Ni)의 함량은 100ppm이하이고, 상기 철(Fe)의 함량은 1000ppm 이하인 것을 특징으로 하는 생체 내로 이식되는 임플란트용 마그네슘 합금.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 마그네슘 합금에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 2009년 12월 7일에 한국특허청에 제출된 한국특허출원 제10-2009-0120356호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

배 경 기 술

[0003] 마그네슘 합금은 성형이 용이하나, 내식성과 강도가 우수하지 못한 단점이 있다. 마그네슘 합금의 내식성과 강도를 개선하기 위하여, 마그네슘 합금의 조성을 적절히 변화시키기 위한 연구가 계속되고 있다. 그리고, 연구를 통해 첨가 원소량이 증가할수록 기계적 강도가 향상되는 것을 알게 되었다. 하지만, 첨가 원소량이 증가하면, 여러 상(phase)들이 만들어지는데 이들간 전기적 포텐셜 차이가 클수록 부식속도를 증가시키는 갈바닉 회로(galvanic circuit)가 형성되기 쉬운 조건으로 변하게 된다.

[0004] 따라서, 부식특성을 제어할 수 있으면, 우수한 내식성 및 강도를 갖는 마그네슘 합금에 대한 연구가 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 용도에 따라서 마그네슘과 전기적 포텐셜 차이가 있는 이종원소를 포함시켜, 부식특성을 제어하는 마그네슘 합금을 제공하는 것이다.

[0006] 또한, 본 발명의 목적은 후처리 공정을 통하여 내식성 및 강도 특성도 제어할 수 있는 마그네슘 합금을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 마그네슘(Mg)과 상기 마그네슘(Mg) 이외의 이종원소를 포함하고, 마그네슘 상(phase)과, 마그네슘과 이종원소로 이루어진 상(phase)을 포함하며, 상기 마그네슘 상과, 상기 마그네슘과 이종원소로 이루어진 상 사이의 전기적 포텐셜의 차이가 0초과 0.2V 이하인 것을 특징으로 하는 부식특성이 제어된 마그네슘 합금을 제공한다.

[0008] 본 발명은 마그네슘과 이종원소로 이루어진 마그네슘 합금에 제3 원소를 추가하여, 마그네슘 상(phase)과, 마그네슘과 이종원소로 이루어진 상(phase) 사이의 전기적 포텐셜 차이를 0초과 0.2V이하로 낮추는 것을 특징으로 하는 부식특성이 제어된 마그네슘 합금의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 마그네슘 합금은 마그네슘과 이종원소의 전기적 포텐셜 차이를 이용하여 부식특성을 제어할 수 있다. 본 발명의 마그네슘 합금은 후처리 공정을 통하여 내식성 및 강도 특성도 제어할 수 있다. 또한, 이러한 효과로 인해, 마그네슘 합금을 산업계와 의료계 전반에서 활용 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 실시예1 내지 실시예4, 비교예1 및 비교예2의 마그네슘 합금의 부식속도를 나타낸 그래프이다.

도 2는 실시예1, 실시예2 및 비교예1의 마그네슘 합금의 강도를 측정한 그래프이다.

도 3은 실시예3, 실시예4 및 비교예2의 마그네슘 합금의 강도를 측정한 그래프이다.

도 4는 실시예2의 표면처리 전후를 나타낸 사진이다.

도 5는 실시예5 내지 실시예9 및 비교예1의 마그네슘의 시간에 흐름에 따른 개회로 전위(open circuite potential)을 나타낸 그래프이다.

도 6은 아연의 함량에 따른 수소발생량을 나타낸 그래프이다.

도 7은 아연에 함량에 따른 개회로 전위(전기적 포텐셜)를 나타낸 그래프이다.

도 8은 개회로 전위(전기적 포텐셜) 차이로 인한 분해속도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] **발명의 실시를 위한 최선의 형태**

[0012] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[0013] Ⅰ. 마그네슘 합금

[0014] 본 발명의 마그네슘 합금은 부식특성이 제어된 마그네슘 합금으로서, 마그네슘(Mg)과 상기 마그네슘(Mg) 이외의 이종원소를 포함하고, 마그네슘 상(phase)과, 마그네슘과 이종원소로 이루어진 상(phase)을 포함한다.

[0015] 여기서, 상기 마그네슘 상과, 상기 마그네슘과 이종원소로 이루어진 상 사이의 전기적 포텐셜의 차이가 0초과 0.2V 이하이고, 0에 가까울수록 바람직하다. 상술한 범위를 만족하면, 마그네슘 합금의 분해속도가 매우 낮아, 산업계와 의료계 전반에서 활용하기 용이하다. 그리고, 마그네슘 합금의 내식성과 강도가 우수해진다.

[0016] 상기 이종원소는 상기 마그네슘 상과, 상기 마그네슘과 이종원소로 이루어진 상 사이의 전기적 포텐셜의 차이를 상술한 범위를 만족하면 특별히 한정하지 않는다. 상기 이종원소의 예를 들면, 칼슘(Ca), 철(Fe), 망간(Mn), 코발트(Co), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 구리(Cu), 카드뮴(Cd), 지르코늄(Zr), 은(Ag), 금(Au), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 레튬(Re), 철(Fe), 아연(Zn), 몰리브덴(Mo), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 티타늄(Ti), 스트론튬(Sr), 규소(Si), 인(P) 및 세레늄(Se) 등을 들 수 있다.

[0017] 한편, 상기 마그네슘 합금이, 상기 마그네슘 상과, 상기 마그네슘과 이종원소로 이루어진 상 사이의 전기적 포텐셜의 차이를 만족한다면, 하기 화학식 1로 표시되는 것이 바람직하다.

[0018] <화학식 1>

[0019] $Mg_aCa_bX_c$

[0020] 상기 화학식 1에서,

[0021] a, b 및 c는 각 성분의 몰비로서, $a+b+c=1$이고, $0.5 \leq a < 1$, $0 \leq b \leq 0.4$, $0 \leq c \leq 0.4$이고, 단, b와 c 중 적어도 하나는 0을 초과하고, c가 0일 경우, Ca의 함량이 상기 마그네슘 합금 총 중량에 대하여 5 내지 33중량%로 포함되고, X는 지르코늄(Zr), 몰리브덴(Mo), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 티타늄(Ti), 스트론튬(Sr), 크롬(Cr), 망간(Mn), 아연(Zn), 규소(Si), 인(P), 니켈(Ni) 및 철(Fe) 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이다.

[0022] 상기 X가 2종 이상이어도, X의 총합의 몰비는 상기 c의 범위를 만족한다. 상기 Ca 및 X의 함량이 증가할수록, 마그네슘 합금의 강도가 증가하며, 동시에 분해속도가 증가하게 된다. 따라서, 본 발명의 마그네슘 합금은 요구되는 강도 및 충진 금속의 소멸속도를 고려하여, 상술한 범위 내에서 Ca 및 X의 양을 결정할 수 있다.

[0023] 상기 X에 니켈(Ni)이 포함될 때, 니켈은 마그네슘 합금의 독성을 감소시키고, 부식 속도 제어를 용이하게 한다. 이때, 니켈의 함량은 100ppm 이하인 것이 바람직하고, 50ppm이하가 더 바람직하다. 또한, 상기 X에 철(Fe)이 포함될 때, 철은 마그네슘 합금의 부식속도 증가에 매우 큰 영향을 미치므로, 철의 함량은 1,000ppm 이하인 것이 바람직하고, 500ppm 이하인 것이 더 바람직하다. 이때, 철의 함량이 상술한 범위 이상으로 포함되면, 철이 마그네슘에 고정되지 못하고 독립된 인자로 존재하여 마그네슘 합금의 부식속도를 증가시킨다.

[0024] 상기 마그네슘 합금이, 상기 마그네슘 상과, 상기 마그네슘과 이종원소로 이루어진 상 사이의 전기적 포텐셜의 차이를 만족한다면, 하기 화학식 2로 표시되는 것이 바람직하다.

[0025] 여기서, 상기 화학식 2로 표시되는 마그네슘 합금은, 총 중량에 대하여, 칼슘(Ca)은 0 초과 23 중량% 이하; Y는 0 초과 10 중량% 이하; 및 마그네슘(Mg)은 잔량을 포함한다.

[0026] <화학식 2>

[0027] Mg-Ca-Y

[0028] 상기 화학식 2에서, Y는 Mn 또는 Zn이다.

[0029] 상기 화학식 2로 표시되는 마그네슘 함금이 상술한 범위를 만족하면, 기계적 물성 및 내식성이 동시에 향상되고, 취성파괴(脆性破Ð)가 일어나지 않는 마그네슘 합금을 제공할 수 있다.

[0030] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 마그네슘 합금은 총 중량에 대하여, 상기 칼슘(Ca)은 0 초과 23 중량% 이하, Y는 0.1 내지 5중량% 및 마그네슘(Mg)은 잔량을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 화학식 2로 표시되는 마그네

슘 합금은 상기 칼슘(Ca)은 0 초과 23 중량% 이하, Y는 0.1 내지 3중량% 및 Mg은 잔량을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 그 이유는 혹시라도 발생할 수 있는 불순물의 부작용을 고려하여, 동일 부식 속도를 구현할 경우, 불순물의 함량이 적은 것이 유리하기 때문이다.

[0031] 상기 마그네슘 합금이, 상기 마그네슘 상과, 상기 마그네슘과 이종원소로 이루어진 상 사이의 전기적 포텐셜의 차이를 만족한다면, 하기 화학식 3으로 표시되는 것이 바람직하다. 여기서, 상기 화학식 3으로 표시되는 마그네슘 합금은, 총 중량에 대하여, Z는 0 초과 40 중량% 이하; 마그네슘(Mg)은 잔량을 포함한다.

[0032] <화학식 3>

[0033] Mg-Z

[0034] 상기 화학식 3에서, Z는 망간(Mn), 코발트(Co), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 구리(Cu), 카드뮴(Cd), 지르코늄(Zr), 은(Ag), 금(Au), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 레튬(Re), 철(Fe), 아연(Zn), 몰리브덴(Mo), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 티타늄(Ti), 스트론튬(Sr), 규소(Si), 인(P) 및 세레늄(Se) 중 선택되는 1종 이상이다.

[0035] 상기 마그네슘 합금은 표면처리를 수행한 것이 바람직하다. 상기 표면처리는 숏피닝(shot peening)인 것이 바람직하다.

[0036] 또한, 본 발명의 임플란트에 포함되는 마그네슘 합금은 표면코팅을 수행할 수 있다. 표면코팅을 수행하면, 마그네슘 합금 표면에 부식생성물이 생성되도록 하여 분해속도를 지연시킬 수 있다.

[0037] 상기 표면코팅은 세라믹 및/또는 고분자로 수행할 수 있다.

[0038] 우선, 세라믹으로 표면코팅을 수행하는 것을 설명한다. 상기 마그네슘 합금을 생체모사액이나 생리식염수 등에 침지시키면, 부식생성물로 마그네슘 합금의 표면을 코팅할 수 있다. 여기서, 부식생성물이 세라믹이고, 상기 세라믹은 산화마그네슘, 칼슘포스페이트일 수 있다. 그리고, 부식생성물로 생체분해성 마그네슘 합금의 표면을 코팅한 후, 고분자로 더 코팅할 수도 있다. 상기 고분자의 종류는 후술한 고분자의 종류와 동일하다.

[0039] 또한, 상기 마그네슘 합금의 표면을 고분자로 코팅할 때 이용하는 고분자는 당 업계에서 이용되는 것이라면 특별히 한정하지 않는다. 하지만, 상기 고분자는 Poly(L-lactide), poly(glycolide), poly(DL-lactide), poly(dioxanone), poly(DL-lactide-co L-lactide), poly(DL-lactide-co-glycolide), poly(glycolide-co-trimethylene carbonate), poly(L-lactide-co-glycolide), poly(e-caprolactone) 또는 이들의 중합체를 이용하는 것이 바람직하다.

[0040] 본 발명에 따른 마그네슘 합금은 용도에 따라 다양하게 변경될 수 있다. 예를 들어, 세라믹, 금속, 폴리머 등의 표면에 코팅하는 방식으로 활용될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 마그네슘 합금은 마그네슘과 이종 금속, 세라믹 또는 폴리머와 결합하여 활용될 수 있다.

[0041] Ⅱ. 제조방법

[0042] 본 발명은 마그네슘과 이종원소로 이루어진 마그네슘 합금에 제3 원소를 추가하여, 마그네슘 상(phase)과, 마그네슘과 이종원소로 이루어진 상(phase) 사이의 전기적 포텐셜 차이를 0초과 0.2V이하로 낮추는 것을 특징으로 하는 부식특성이 제어된 마그네슘 합금의 제조방법을 제공한다. 여기서, 상기 마그네슘 합금은 마그네슘과 칼슘을 포함하는 합금인 것이 바람직하다. 상기 제3 원소는 아연인 것이 바람직하다.

[0043] Ⅲ. 마그네슘 합금의 제조방법

[0044] 본 발명에 따른 부식특성을 제어하는 마그네슘 합금의 제조방법은 a) 상기 마그네슘 합금을 제공하는 단계, b) 상기 마그네슘 합금을 성형하는 단계를 포함할 수 있다.

[0045] 상기 a) 단계는 상기 마그네슘을 용융시켜 제공하는 단계인 것이 바람직하다. 보다 상세하게 설명하면, 상기 a) 단계는 마그네슘과 반응하지 않는 아르곤(Ar)과 같은 불활성 가스 분위기 또는 진공 분위기에서 상기 마그네슘을 용융시켜 제공하는 단계일 수 있다. 또한, 상기 a) 단계는 저항체에 전기를 가하여 열을 발생시키는 저항 가열 방식, 유도 코일에 전류를 흘려 유도 가열하는 방식, 또는 레이저나 집속 광에 의한 방법 등 다양한 방법을 이용하여 상기 마그네슘을 용융시켜 제공하는 단계일 수 있다. 여기서, 상술한 용융방법 중 저항가열 방식이 가장 경제적이다. 마그네슘의 용융 시 불순물들이 잘 섞일 수 있도록 용융 합금(이하 용탕)을 교반하는 것이 바람직하다.

[0046] 본 발명의 마그네슘 합금의 제조방법에 포함되는 b) 단계는, 상기 용융된 마그네슘 합금을 냉각방법, 압출방법

및 금속가공방법으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상으로 성형하는 단계일 수 있다.

[0047] 상기 냉각방법은, 마그네슘 합금의 기계적 강도를 향상시킬 목적으로 이용할 수 있다. 보다 상세히 설명하면, 상기 a) 단계에서 마그네슘이 용융된다면, 용융된 마그네슘이 포함된 도가니를 물에 침지시키는 방법을 이용할 수 있다. 또한, 상기 용융된 마그네슘을 아르곤 등 불활성 가스를 이용하여 분무하는 냉각방법을 이용할 수 있다. 상기 분무하는 냉각방법은 훨씬 높은 속도로 냉각되어 매우 미세한 조직을 나타낼 수 있다. 하지만, 작은 크기로 마그네슘을 주조할 경우 내부에 다수의 기공(검은 부분)이 형성될 수도 있으므로, 주의해야 한다.

[0048] 상기 압출방법은, 마그네슘의 조직이 균일해지고 기계적 성능이 향상시킬 목적으로 이용된다. 상기 압출방법으로 인해 본 발명의 마그네슘 합금의 강도 특성과 내식성을 제어할 수 있다.

[0049] 상기 압출방법은 300 내지 450℃에서 이루어지는 것이 바람직하다. 또한 상기 마그네슘의 압출은 압출전후 단면적 감소비율(압출비)을 10:1 내지 30:1 내에서 수행할 수 있다. 압출비가 커질수록 압출재의 미세조직이 균일해지고, 주조시 형성된 결함이 용이하게 제거되는 장점이 있으나, 이 경우, 압출장치용량을 증가시키는 것이 바람직하다.

[0050] 상기 금속가공방법은, 당 업계에서 공지된 금속가공방법이면, 특별히 한정하지 않는다. 예를 들면, 최종 제품에 가까운 형태로 가공된 형틀에 전술한 바와 같이 용융된 마그네슘을 부어서 직접 주조하는 방법, 봉상이나 판상 등의 중간재로 제조한 후 이를 선반 또는 밀링 가공하는 방법, 마그네슘 합금을 큰 힘으로 가압단조하여 최종 제품 형상으로 제조하는 방법 등을 들 수 있다.

[0051] **발명의 실시를 위한 형태**

[0052] 이하, 실시예를 통하여 마그네슘 합금의 제조를 더욱 상세하게 설명한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정할 것을 의도하지 않는다.

[0053] 실시예1 내지 실시예4, 비교예1, 비교예2: 마그네슘 합금의 제조

[0054] <실시예1, 실시예2, 비교예1>

[0055] 하기 표 1의 조성으로 구성요소를 혼합하여 스텐레스 강(SUS 410)으로 제작된 내부 직경 50㎜의 도가니(Crucible)에 장입하였다. 이어서, 도가니 속의 마그네슘이 공기와 접촉하지 않도록 도가니 주위에 아르곤(Ar) 가스를 흘려주면서 저항 가열로를 이용하여 도가니 온도를 약 700℃에서 750℃로 올려 마그네슘을 용융하였다. 용융된 마그네슘과 불순물이 서로 잘 섞일 수 있도록 도가니를 흔들어 교반시켰다. 완전히 용융된 마그네슘을 냉각하여 고체 상태의 마그네슘을 제조하였다. 또한 냉각시킬 때에는 마그네슘의 기계적 강도를 향상시킬 목적으로 도가니를 물(20℃)에 침지시켜 용융된 마그네슘이 급속히 냉각되도록 하여, 마그네슘 합금을 제조하였다.

표 1

[0056]

	Mg(중량부)	Ca(중량부)	Zn(중량부)	전기적 포텐셜 차이(V)
				Mg vs Mg-Ca-Zn
실시예1	95	5	0	- (Zn가 없으므로)
실시예2	95	5	6.35	0.20
비교예1	100	-	-	-

[0057] Mg: 시약용 초순도(99.98%)

[0058] <실시예3, 실시예4 및 비교예2>

[0059] 실시예1, 실시예2 및 비교예 1의 마그네슘 합금을 압출하였다. 이때, 압출 온도는 370~375℃범위에서 수행하였으며, 압출 전 후 단면적 감소비율(압출비)은 15:1로 고정하였다. 여기서, 실시예1의 마그네슘 합금을 압출한 것을 실시예3, 실시예2의 마그네슘 합금을 압출한 것을 실시예4, 비교예1의 마그네슘 합금을 압출한 것을 비교예2라 하였다.

[0060] 시험예1: 마그네슘 합금의 부식속도 평가

[0061] 일반적으로 마그네슘 합금의 부식속도는 하기 표 2의 용액에 마그네슘 합금을 침지하였을 때, 발생하는 수소의 양으로 측정한다. 이는 마그네슘이 생체분해되면 수소가 발생하는데, 상기 표 2의 용액은 생체와 같은 조건, 즉 생체모사액이기 때문이다.

표 2

[0062]

	몰농도[mM/L]	질량[g]
$CaCl_2\ 2H_2O$	1.26	0.185
KCl	5.37	0.400
KH_2PO_4	0.44	0.060
$MgSO_4\ 7H_2O$	0.81	0.200
NaCl	136.89	8.000
$Na_2HPO_4\ 2H_2O$	0.34	0.060
$NaHCO_3$	4.17	0.350
D-Glucose	5.55	1.000

[0063] 도 1은 실시예1 내지 실시예4, 비교예1 및 비교예2의 마그네슘 합금의 부식속도를 나타낸 그래프이다.

[0064] 도 1을 참조하면, 첨가된 원소와 압출에 의해서 마그네슘 합금의 부식특성이 현저하게 차이가 났다. 이를 통해서, 마그네슘 합금은 첨가된 원소와 후처리 방법에 따라 다양한 분해속도 제어가 가능한 것을 알 수 있다.

[0065] 시험예2: 마그네슘 합금의 강도 평가

[0066] 실시예1 내지 실시예4, 비교예1 및 비교예2의 마그네슘 합금을 방전 가공하여 지름 3mm와 길이 6mm 형태로 가공하였다. 방전 가공된 시편의 아래면과 윗면을 1000번 에머리 페이퍼(emery paper)로 폴리싱하여 면의 수평을 맞추었다. 가공된 테스트용 시편을 초경(텅스텐 카바이드)으로 제조된 지그 위에 수평으로 세운 후 최대 하중 20톤의 압축시험기의 헤드를 이용하여 시편 위 방향으로부터 힘을 가하였다. 이 때 헤드의 수직 하강 속도는 10^{-4}/s로 하였다. 시험 도중 압축시험기에 장착된 변형량 측정기(extensometer) 및 응력 측정기(load cell)을 이용하여 실시간으로 변형량 및 압축 응력 변화량을 기록하였다. 이 때 시편의 크기가 작아 변형량 측정기는 시편에 장착하지 않고 시편을 누르는 시험기의 지그에 장착하여 실제 시편의 변형량보다 크게 측정되었다.

[0067] 도 2는 실시예1, 실시예2 및 비교예1의 마그네슘 합금의 강도를 측정한 그래프이다. 도 3은 실시예3, 실시예4 및 비교예2의 마그네슘 합금의 강도를 측정한 그래프이다.

[0068] 그리고, 하기 표 3은 실시예1 내지 실시예6의 마그네슘 합금의 강도를 나타낸 표이다. 여기서, Y.S는 항복강도(Yield strength)를 나타내고, UCS는 최대압축강도(Ultimate compression strength)를 나타낸다.

표 3

[0069]

		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2
강도(MPa)	Y.S	87	100	155	165	47	48
	UCS	180	230	365	400	146	208

[0070] 도 2, 도 3 및 표 3을 참조하면, 마그네슘 합금이 첨가된 원소와 물리적 처리에 의해서 강도 특성이 현저하게 차이가 났다. 가장 우수한 결과는 실시예6인 것을 알 수 있다.

[0071] 도 1 내지 도 3의 결과를 통해서, 본 발명을 따른 실시예1 내지 실시예4의 마그네슘 합금은 조성 제어와 후처리 공정(압출) 제어를 통해 짧게는 내식 특성이 2~3일에서 길게는 2년 이상, 강도는 87MPa에서 400MPa까지 제어가 가능한 것을 알 수 있다. 이 특성을 활용하여 요구되는 기간 동안 강도의 형태를 유지할 수 있는 마그네슘 합금

의 제조가 가능할 것으로 유추할 수 있다.

[0072] 시험예3: 표면처리 특성 평가

[0073] 실시예2의 합금에 표면처리(short peening)를 하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에서, 상단은 표면처리 전이고, 하단은 표면처리 후를 나타낸다.

[0074] 도 4를 참조하면, 표면처리 전에는 실시예2의 마그네슘 합금이 광택이 있었으나, 표면처리 후에는 광택이 사라졌음을 알 수 있다.

[0075] 그리고, 표면처리 후, 표면에 소성변형이 발생해 분해속도가 늦어지고 강도가 강해진다. 또한 수술실에서 강한 조명에 반사되는 정도가 적어져 시야를 방해하지 않고 고급스러운 느낌을 준다. 부수적인 효과로 표면이 거칠어지면 기능적으로 뼈와 계면력이 좋아질 수 있다.

[0076] 실시예5 내지 실시예9: 마그네슘 합금의 제조

[0077] 하기 표 4의 조성으로 구성요소를 실시예1의 제조방법을 이용하여 실시예5 내지 실시예9의 마그네슘 합금을 제조하였다.

표 4

[0078]

	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9
Mg_2Ca(중량%)	93.65	95.78	97.89	99.58	100
Zn(중량%)	6.35	4.22	2.11	0.42	0

[0079] 시험예4: 개회로 전위 특성 평가

[0080] 도 5는 실시예5 내지 실시예9 및 비교예1의 마그네슘의 시간에 흐름에 따른 개회로 전위(open circuite potential)를 나타낸 그래프이다.

[0081] 도 5를 참조하면, 비교예1과 실시예5는 개회로 전위 차이가 가장 적어 내식성이 가장 좋지만, 비교예1과 실시예9는 개회로 전위 차이가 크기 때문에 부식속도가 가장 빠른 것을 알 수 있다.

[0082] 시험예5: 전기적 포텐셜 차이로 인한 생체분해속도 평가

[0083] 마그네슘 합금의 부식속도는 상기 표 2의 용액에 마그네슘 합금을 침지하였을 때, 발생하는 수소의 양으로 측정한다.

[0084] 도 6은 아연의 함량에 따른 수소발생량을 나타낸 그래프이다. 여기서, x축은 Mg_2Ca에 고용된 Zn(at%)를 나타낸 것이다.

[0085] 도 6을 참조하면, 아연의 함량이 많아질수록 부식속도가 낮아지는 것을 알 수 있다.

[0086] 도 7은 아연에 함량에 따른 개회로 전위(전기적 포텐셜)을 나타낸 그래프이다. 여기서, 아연의 함량(x축)은 Mg_2Ca에 고용된 Zn(at%)를 나타낸 것이다.

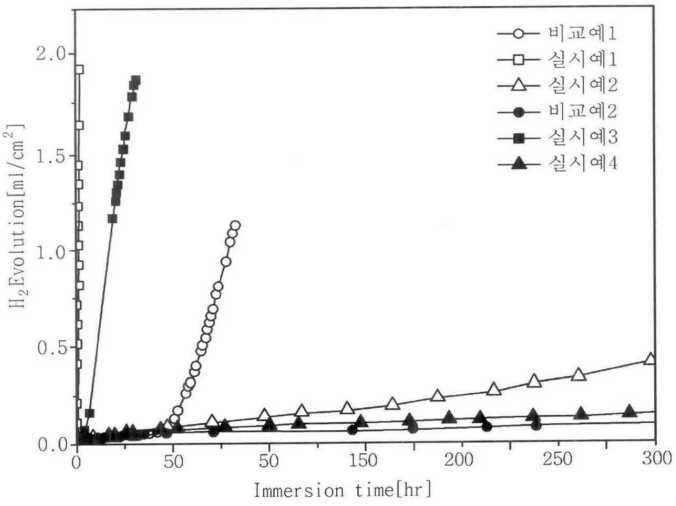
[0087] 도 7을 참조하면, 아연의 함량이 많아질수록, 비교예1과 개회로 전위의 차이가 적어짐을 알 수 있다.

[0088] 도 8은 개회로 전위 차이(전기적 포텐셜)에 따른 마그네슘 합금의 분해속도를 나타낸 것이다.

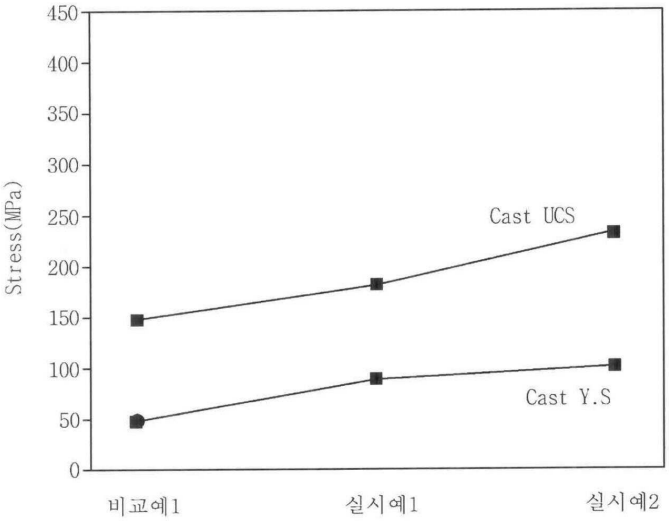
[0089] 도 8을 참조하면, 개회로 전위 차이가 0.2V 를 넘어갈 경우 분해속도가 급격히 증가된다는 것을 알 수 있다. 여기서, 상기 분해속도는 수소발생량으로 나타낸다.

도면

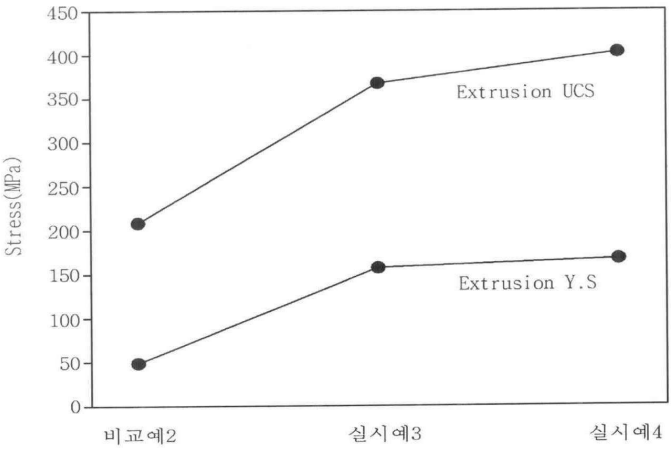
도면1



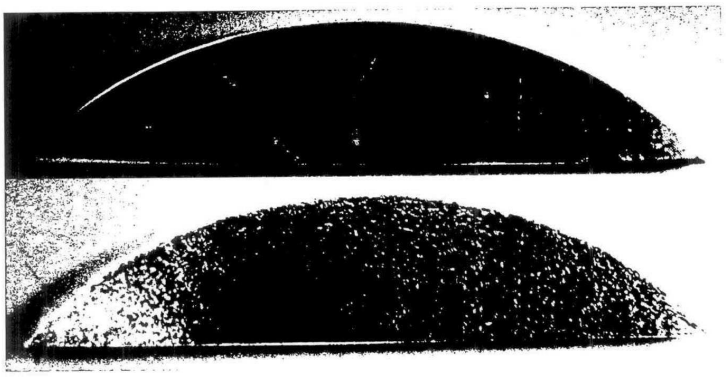
도면2



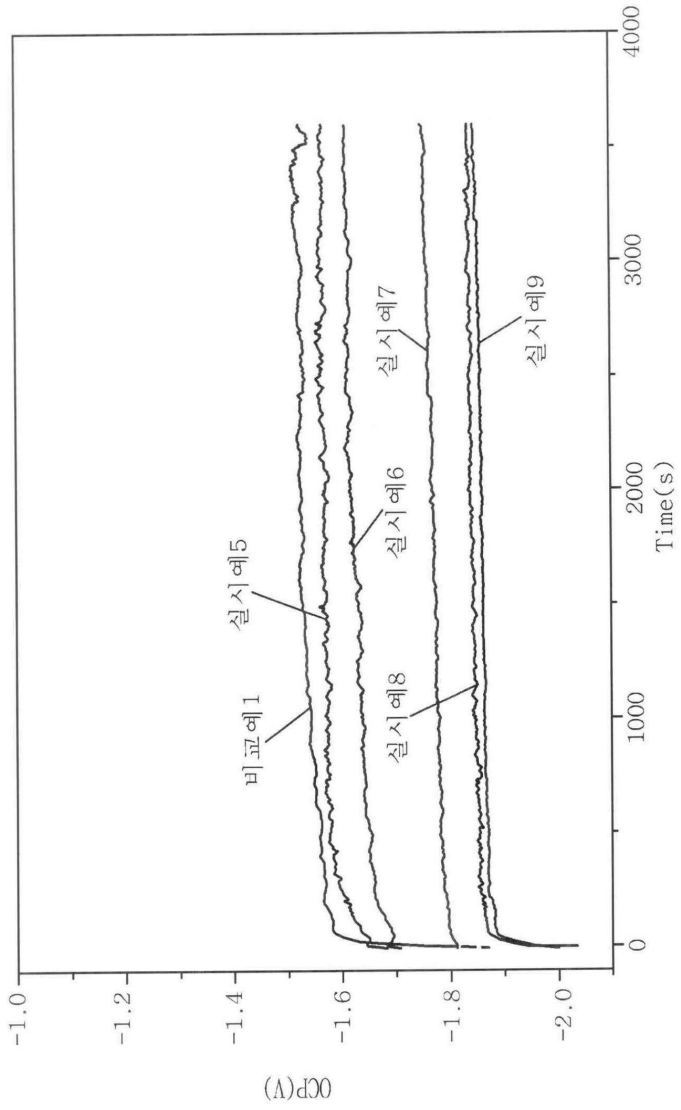
도면3



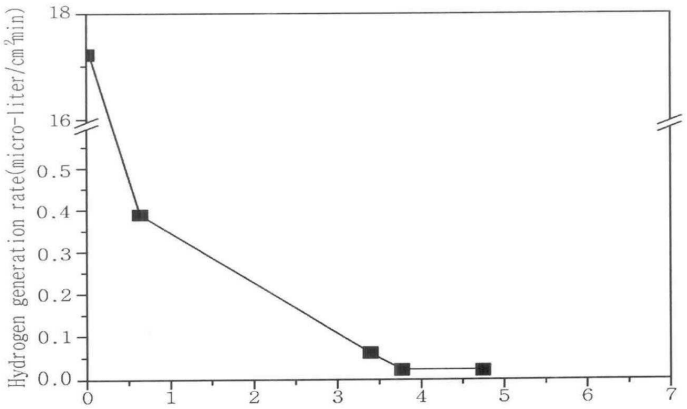
도면4



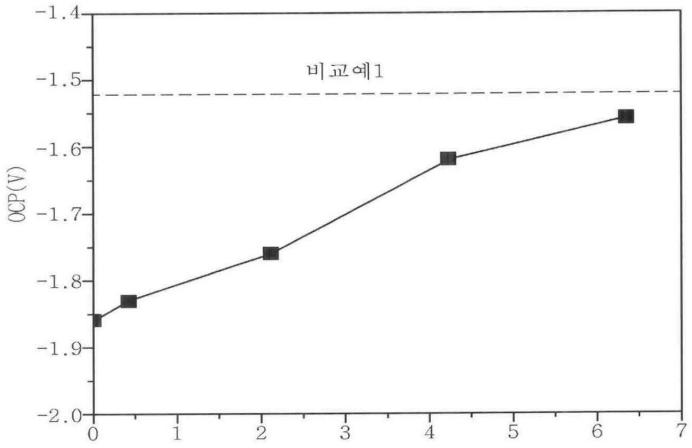
도면5


OCP(V)
-1.0
-1.2
-1.4
-1.6
-1.8
-2.0
0
1000
2000
3000
4000
Time(s)
비교예1
실시예5
실시예8
실시예6
실시예7
실시예9

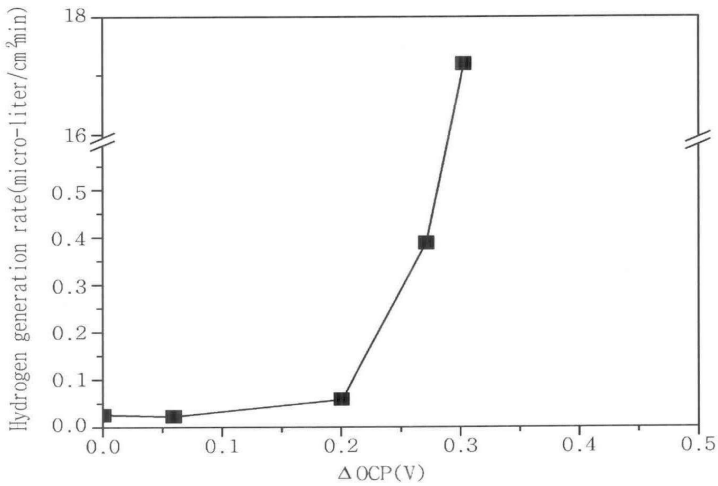
도면6


Hydrogen generation rate(micro-liter/cm²min)
18
16
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
0
1
2
3
4
5
6
7

도면7


비교예1
OCP(V)
-1.4
-1.5
-1.6
-1.7
-1.8
-1.9
-2.0
0
1
2
3
4
5
6
7

도면8


Hydrogen generation rate(micro-liter/cm²min)
18
16
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
ΔOCP(V)