

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0090511 (43) 공개일자 2016년08월01일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>A61C 8/00</i> (2006.01) <i>C22C 14/00</i> (2006.01)	(71) 출원인 울산과학기술원 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50	
(52) CPC특허분류 <i>A61C 8/0012</i> (2013.01) <i>A61C 8/0013</i> (2013.01)	(72) 발명자 박형욱 서울특별시 마포구 독막로 266 태영아파트 104동 1610호 김지수 울산광역시 울주군 범서읍 점촌1길 18-19 유진빌 402호	
(21) 출원번호 10-2015-0010378		
(22) 출원일자 2015년01월22일 심사청구일자 2015년01월22일 기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지도	(74) 대리인 특허법인충정	

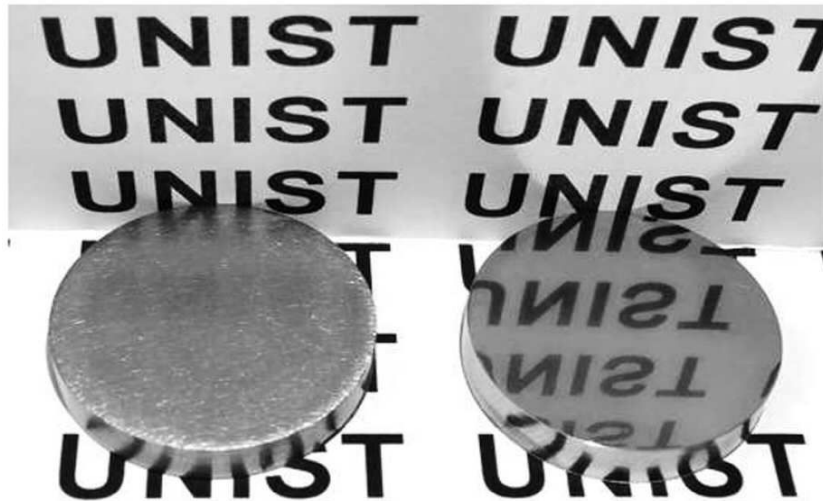
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **대형 펄스화된 전자빔이 적용된 Ti-6Al-7Nb 합금**

(57) 요약

본 발명은 대형 펄스화된 전자빔이 적용된 Ti-6Al-7Nb 합금 및 상기 합금을 포함하는 생체의학 임플란트(biomedical implant)에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 대형 펄스화된 전자빔을 적용한 Ti-6Al-7Nb 합금의 개질 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따라, Ti-6Al-7Nb 합금에 대형 펄스화된 전자빔을 적용함으로써, 부식 저항 및 표면 경도를 증가시키고 표면을 소수성으로 개질하는 등의 Ti-6Al-7Nb 합금의 물질 특성을 현저히 개선하는 효과를 나타낼 수 있다. 상기과 같은 LPEB 처리를 통한, 부식 저항 및 표면 경도가 증가된 Ti-6Al-7Nb 합금을 이용하여, 고품질, 무독성, 비알러지성 및 개선된 기대수명을 갖는 생체의학 임플란트를 생산해낼 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C22C 14/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012H1B8A2026133

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 나노소재로 표면 개질된 다기능성 탄소섬유 열가소성 복합재 연구

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

대형 펄스화된 전자빔(large pulsed electron beam; LPEB)이 적용된 Ti-6Al-7Nb 합금.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

Ti-6Al-7Nb 합금에 대형 펄스화된 전자빔이 적용되기 전에, Ti-6Al-7Nb 합금이 SiC 페이퍼, 핸드 그라인더(hand-grinder), 또는 자동 폴리싱 장치(auto-polisher)를 이용하여 연마되는 Ti-6Al-7Nb 합금.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 SiC 페이퍼는 160, 320, 600 또는 1200 그리트(grit)인 Ti-6Al-7Nb 합금.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

Ti-6Al-7Nb 합금에 대형 펄스화된 전자빔이 적용되기 전에, Ti-6Al-7Nb 합금이 SiC 페이퍼, 핸드 그라인더(hand-grinder), 또는 자동 폴리싱 장치(auto-polisher)를 이용하여 연마된 후 추가로 다이아몬드 현탁액으로 연마되는 Ti-6Al-7Nb 합금.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 대형 펄스화된 전자빔의 펄스 지속 시간은 2 μ s 내지 4 μ s 인 Ti-6Al-7Nb 합금.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 대형 펄스화된 전자빔의 주파수는 0.1 Hz 내지 0.2 Hz 인 Ti-6Al-7Nb 합금.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 대형 펄스화된 전자빔의 에너지 밀도는 1 내지 20 J/cm² 의 범위인 Ti-6Al-7Nb 합금.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 대형 펄스화된 전자빔의 펄스의 수는 1 내지 20 펄스인 Ti-6Al-7Nb 합금.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

Ti-6Al-7Nb 합금에 대한 대형 펄스화된 전자빔의 조사로 인해, Ti-6Al-7Nb 합금의 표면 상에 TiO₂, Al₂O₃ 및 TiN 으로 구성된 재응고 패시베이션 층(re-solidified passivation layer)이 형성된 Ti-6Al-7Nb 합금.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

Ti-6Al-7Nb 합금에 대한 대형 펄스화된 전자빔의 조사로 인해, Ti-6Al-7Nb 합금의 표면의 친수성 C-O 및 O-H 기가 제거되는 Ti-6Al-7Nb 합금.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 Ti-6Al-7Nb 합금을 포함하는 생체의학 임플란트(biomedical implant).

청구항 12

대형 펄스화된 전자빔을 조사하는 단계를 포함하는 Ti-6Al-7Nb 합금의 개질 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 대형 펄스화된 전자빔을 조사하는 단계 전에, SiC 페이퍼, 핸드 그라인더(hand-grinder), 또는 자동 폴리싱 장치(auto-polisher)를 이용하여 Ti-6Al-7Nb 합금을 연마하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 SiC 페이퍼, 핸드 그라인더(hand-grinder), 또는 자동 폴리싱 장치(auto-polisher)를 이용한 연마 단계 후 및 대형 펄스화된 전자빔 조사 단계 전에, Ti-6Al-7Nb 합금을 다이아몬드 현탁액으로 추가로 연마하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 대형 펄스화된 전자빔의 펄스 지속 시간은 2 μ s 내지 4 μ s 인 방법.

청구항 16

제 12 항에 있어서,

상기 대형 펄스화된 전자빔의 주파수는 0.1 Hz 내지 0.2 Hz 인 방법.

청구항 17

제 12 항에 있어서,

상기 대형 펄스화된 전자빔의 에너지 밀도는 1 내지 20 J/cm² 의 범위인 방법.

청구항 18

제 12 항에 있어서,

상기 대형 펄스화된 전자빔의 펄스의 수는 1 내지 20 펄스인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 대형 펄스화된 전자빔이 적용된 Ti-6Al-7Nb 합금 및 상기 합금을 포함하는 생체의학 임플란트(biomedical implant)에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 대형 펄스화된 전자빔을 적용한 Ti-6Al-7Nb 합금의 개질 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 생체의학의 재료가 발전함에 따라, 치과 및 정형외과의 임플란트(implant) 수술이 치아 및 관절을 치료하는 가장 중요한 수단 중 하나가 되었다(H.Bang, Y.L.Chiu, S.G.Memtsoudis, L.A.Mandl, A.G.Della Valle, A.I.Mushlin, R.G.Marx, M.Mazumdar, Total hip and total knee arthroplasties: trends and disparities revisited, *Am. J. Orthopedics* (Belle Mead, NJ) 39 (2010) E95-E102). 임플란트의 초기 세대에서는, 우수한 경도, 강도, 및 마모 및 부식성에 대한 저항으로 인해, Co-Cr 합금이 가장 일반적으로 사용되는 재료였다(H.Dobbs, J.Robertson, Heat treatment of cast Co-Cr-Mo for orthopaedic implant use, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 391-401.). 그러나, Co-Cr 합금은 잘 부서지므로, 균열이 발생하기 쉽다(M.Gradzka-Dahlke, J.Dabrowski, B.Dabrowski, Modification of mechanical properties of sintered implant materials on the base of Co-Cr-Mo alloy, *J. Mater. Process. Technol.* 204 (2008) 199-205; M.Geetha, A.Singh, R.Asokamani, A.Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants-a review, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 397-425). 티타늄 합금은 생체의학 임플란트로의 적용을 위한 Co-Cr 의 대체물이며, 이의 상대적으로 큰 모듈러스(modulus), 부식 저항 및 생체 적합성으로 인해 1980 년대에 도입된 이후로 대규모로 대체되었다(M.Niinomi, Recent metallic materials for biomedical applications, *Metall. Mater. Trans. A* 33 (2002) 477-486). Ti-6Al-4V(5 등급; Grade 5)이 가장 널리 사용된 티타늄 합금이다(C.Cui, B.Hu, L.Zhao, S.Liu, Titanium alloy production technology, market prospects and industry development, *Mater. Des.* 32 (2011) 1684-1691).
- [0003] 부식 저항 및 표면 경도는 생체의학 재료의 중요한 특성이며, 그 이유는 상기 2 가지 특성이 임플란트의 수명을 결정하는 주요한 인자이기 때문이다(A.Pye, D.Lockhart, M. Dawson, C.Murray, A.Smith, A review of dental implants and infection, *J. Hosp. Infect.* 72 (2009) 104-110). 지난 수십 년에 걸쳐, 5 등급 Ti 합금의 부식 거동 및 기계적 특성이 생체의학 임플란트에 대한 적합성을 입증하기 위해 널리 연구되어 왔다. 5 등급 합금의 기계적 특성에 대한 보고는, 이것이 매우 높은 강도 대 중량 비율을 갖는다는 것을 나타낸다(M.Niinomi, Recent metallic materials for biomedical applications, *Metall. Mater. Trans. A* 33 (2002) 477-486; H.Dong, T.Bell, Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment, *Wear* 238 (2000) 131-137; M.Ribeiro, M.Moreira, J.Ferreira, Optimization of titanium alloy (6Al-4V) machining, *J. Mater. Process. Technol.* 143 (2003) 458-463; A.Cremasco, W.R.Osorio, C.Freire, A.Garcia, R.Caram, Electrochemical corrosion behavior of a Ti-35Nb alloy for medical prostheses, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4867-4874). 또한, 이는 Co-Cr 합금 및 강철계 합금을 포함하는 다른 임플란트 재료에 비해 우수한 부식 저항을 나타낸다(I.Gurappa, Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions, *Mater. Charact.* 49 (2002) 73-79). 티타늄 합금은 공기에 노출되는 경우 표면 상에 자연적인 TiO_2 박막을 빠르게 형성한다. 이러한 안정한 패시베이션 층(passivation layer)은 재료를 부식으로부터 효과적으로 보호할 수 있다. 이러한 이유로, 티타늄 합금은 생체의학 임플란트를 위한 중요한 재료이다(Y.Oshida, R.Sachdeva, S.Miyazaki, Changes in contact angles as a function of time on some pre-oxidized biomaterials, *J. Mater. Sci.- Mater. Med.* 3 (1992) 306-312; C.Kuphasuk, Y.Oshida, C.J.Andres, S.T.Hovijitra, M.T.Barco, D.T.Brown, Electrochemical corrosion of titanium and titanium-based alloys, *J. Prosthet. Dent.* 85 (2001) 195-202). 더욱 최근에는, 열처리, 표면 코팅 및 표면에 TiN 층을 형성하는 것을 포함하는 표면 처리들이 보고되었다. 그러나, 티타늄 및 그의 합금들은 큰 마찰 계수를 나타내고 좋지 않은 마모 저항을 나타내며 전단 응력(shear stresses)에 의해 쉽게 변형되므로(A.Buford, T.Goswami, Review of wear mechanisms in hip implants: Paper I-General, *Mater. Des.* 25 (2004) 385-393), 통상적인 티타늄 및 그의 합금으로 형성된 임플란트는 10-15 년 이내에 교체되어야 한다(H.Liang, B.Shi, A.Fairchild, T.Cale, Applications of plasma coatings in artificial joints: an overview, *Vacuum* 73 (2004) 317-326). 열처리된 5 등급 합금들은 개선된 마모 저항과 증가된 표면 경도를 나타내는 것으로 보고되어 왔다(I.Cvijovic-Alagic, Z.Cvijovic, S.Mitrovic, V.Panic, M.Rakin, Wear and corrosion behaviour of Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V alloys in simulated physiological solution, *Corros. Sci.* 53 (2011) 796-808). 양극산화(anodization)는 티타늄 합금에 대해 널리 사용되는 EH다른 표면 개질 방법이다. 양극산화 처리를 이용하는 Ca-P 증착은 티타늄 합금의 부식 저항 및 생체 적합성을 개선시킨다(T.-D.T.Nguyen, I.-S.Park, M.-H.Lee, T.-S.Bae, Enhanced biocompatibility of a pre-calcified nanotubular TiO_2 layer on Ti-6Al-7Nb alloy, *Surf. Coat. Technol.* 236 (2013) 127-134). 표면에서의 TiN 층의 형성은 또한 표면 경도를 현저히 증가시킨다(A.Zhecheva, W.Sha, S.Malinov, A.Long, Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 2192-2207.).
- [0004] 5 등급 합금의 부식에 대한 최근 연구는, 마나듐 옥사이드가 활성화된 체액 내에서 쉽게 용해될 수 있으며 세포

독성을 나타낸다는 것을 밝혀냈다(S.D.Rogers, D.W.Howie, S.E.Graves, M.J.Pearcy, D.R.Haynes, In vitro human monocyte response to wear particles of titanium alloy containing vanadium or niobium, J. Bone Joint Surg. Br. 79 (1997) 311-315). 이러한 이유로, Ti-6Al-7Nb 가 유리할 수 있으며, 생체의학 임플란트를 위해 5 등급 합금을 대체할 잠재력을 갖는다. Ti-6Al-7Nb 는 경도 및 모듈러스를 포함하는 기계적 특성의 관점에서 5 등급과 유사하다; 그러나, 니오븀 옥사이드는 비독성이고 비알러지성이므로, 바나듐을 니오븀으로 교체하는 것은 생체 적합성을 개선할 것으로 예상된다(M.Palanuwech, The fatigue resistance of commercially pure titanium (grade II), titanium alloy (Ti6Al7Nb) and conventional cobalt chromium cast clasps, in: The University of Tübingen, 2003).

[0005] 생체 의학 적용에서의 Ti-6Al-7Nb 합금의 잠재적인 이점들에도 불구하고, 이것이 상대적으로 새로운 물질이기 때문에 이러한 합금의 부식 및 기계적 특성에 대한 연구가 거의 없었다. 또한, Ti-6Al-7Nb 의 생체 적합성 및 기계적 특성을 개선시키기 위한 가능한 표면 개질에 대한 연구도 거의 없었다. 티타늄 합금은 기계적 특성 및 부식 저항을 개선시키는 것에 의한 수명을 증가시키기 위해 전형적으로 다수의 공정 단계들을 거친다(T.-D.T.Nguyen, I.-S.Park, M.-H.Lee, T.-S.Bae, Enhanced biocompatibility of a pre-calcified nanotubular TiO₂ layer on Ti-6Al-7Nb alloy, Surf. Coat. Technol. 236 (2013) 127-134; A.Zhecheva, W.Sha, S.Malinov, A.Long, Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 2192-2207; S.D.Rogers, D.W.Howie, S.E.Graves, M.J.Pearcy, D.R. Haynes, In vitro human monocyte response to wear particles of titanium alloy containing vanadium or niobium, J. Bone Joint Surg. Br. 79 (1997) 311-315). 대형 펄스화된 전자빔 (large pulsed electron beam; LPEB) 처리가 단일 공정 단계에서 금속의 기계적 특성 및 부식 저항 모두를 개선시키는 것으로 보고되어 왔다(J.X.Zou, K.M.Zhang, S.Z.Hao, C.Dong, T.Grosdidier, Mechanisms of hardening, wear and corrosion improvement of 316L stainless steel by low energy high current pulsed electron beam surface treatment, Thin Solid Films 519 (2010) 1404-1415; B.Gao, S.Hao, J.Zou, W.Wu, G.Tu, C.Dong, Effect of high current pulsed electron beam treatment on surface microstructure and wear and corrosion resistance of an AZ91HP magnesium alloy, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 6297-6303). 전자빔 조사를 이용하는 연마 공정(finishing processes)은 마그네슘 및 강철계 합금의 표면 처리를 위해 사용되어 왔다(J.X.Zou, K.M.Zhang, S.Z.Hao, C.Dong, T.Grosdidier, Mechanisms of hardening, wear and corrosion improvement of 316L stainless steel by low energy high current pulsed electron beam surface treatment, Thin Solid Films 519 (2010) 1404-1415; T.Grosdidier, J.X.Zou, N.Stein, C.Boulangier, S.Z.Hao, C.Dong, Texture modification, grain refinement and improved hardness/corrosion balance of a FeAl alloy by pulsed electron beam surface treatment in the "heating mode" Scripta Mater. 58 (2008) 1058-1061; D.M.Kim, J.Kim, S.S.Park, H.W.Park, H.Ki, Surface modification of the patterned Al6061/SUS304 metal plates using the large electron beam, Appl. Surf. Sci. 261 (2012) 458-463; K.Zhang, J.Zou, T.Grosdidier, C.Dong, Microstructure and property modifications of an AISI H13 (4Cr5MoSiV) steel induced by pulsed electron beam treatment, J. Vac. Sci. & Technol. A: Vac. Surf. Films 28 (2010) 1349; J.Zou, K.Zhang, T.Grosdidier, C.Dong, Y.Qin, S.Hao, D.Yang, Orientation dependent deformation on 316L stainless steel induced by high-current pulsed electron beam irradiation, Mater. Sci. Eng., A 483 (2008) 302-305; J.X.Zou, T.Grosdidier, B.Bolle, K.M.Zhang, C.Dong, Texture and microstructure at the surface of an AISI D2 steel treated by high current pulsed electron beam, Metall. Mater. Trans. A 38 (2007) 2061-2071). 그러나, 티타늄 합금에 대해 전자빔 조사를 이용한 표면 개질에 대해서는 거의 보고된 바가 없다.

[0006] 이에, 본원에서 본 연구자들은 Ti-6Al-7Nb 합금에 대한 연마 공정으로서의 LPEB 조사의 용도를 개시한다. 나노-경도, 부식 저항 및 마모 저항이 LPEB 공정 적용 전 및 후에 평가되었다. 표면 모폴로지(morphology), 표면의 화학적 특성 및 LPEB 를 이용한 연마 후의 Ti-6Al-7Nb 구조의 변화를 조사하기 위하여, 표면의 금속학적 분석이 전자주사현미경(scanning electron microscopy; SEM), 전자 프로브 미량 분석(electron probe microanalysis; EPMA), 및 X-선 회절(X-ray diffraction; XRD)을 이용하여 수행되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 대형 펄스화된 전자빔이 적용된 Ti-6Al-7Nb 합금 및 상기 합금을 포함하는 생체의학 임플란트

(biomedical implant)를 제공하는 것이다. 또한, 본 발명은 대형 펄스화된 전자빔을 적용한 Ti-6Al-7Nb 합금의 개질 방법을 제공하는 것이다. 본 발명에 따라 Ti-6Al-7Nb 합금에 대형 펄스화된 전자빔을 적용함으로써, 부식 저항 및 표면 경도가 현저히 증가된 Ti-6Al-7Nb 합금을 수득하고, 상기 합금을 이용한 고품질, 무독성, 비알러지성 및 개선된 기대수명을 갖는 생체의학 임플란트를 수득하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 대형 펄스화된 전자빔(large pulsed electron beam; LPEB)이 적용된 Ti-6Al-7Nb 합금을 제공한다.
- [0009] 본 발명의 일실시예에 있어서, Ti-6Al-7Nb 합금에 대형 펄스화된 전자빔이 적용되기 전에, Ti-6Al-7Nb 합금이 SiC 페이퍼, 핸드 그라인더(hand-grinder), 또는 자동 폴리싱 장치(auto-polisher)를 이용하여 연마될 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 SiC 페이퍼는 160, 320, 600 또는 1200 그리트(grit)일 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일실시예에 있어서, Ti-6Al-7Nb 합금에 대형 펄스화된 전자빔이 적용되기 전에, Ti-6Al-7Nb 합금이 SiC 페이퍼, 핸드 그라인더(hand-grinder), 또는 자동 폴리싱 장치(auto-polisher)를 이용하여 연마된 후 추가로 다이아몬드 헥사이드로 연마될 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 대형 펄스화된 전자빔의 펄스 지속 시간은 2 μ s 내지 4 μ s 일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 대형 펄스화된 전자빔의 주파수는 0.1 Hz 내지 0.2 Hz 일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 대형 펄스화된 전자빔의 에너지 밀도는 1 내지 20 J/cm²의 범위일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 대형 펄스화된 전자빔의 펄스의 수는 1 내지 20 펄스일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, Ti-6Al-7Nb 합금에 대한 대형 펄스화된 전자빔의 조사로 인해, Ti-6Al-7Nb 합금의 표면 상에 TiO₂, Al₂O₃ 및 TiN 으로 구성된 재응고 패시베이션 층(re-solidified passivation layer)이 형성될 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, Ti-6Al-7Nb 합금에 대한 대형 펄스화된 전자빔의 조사로 인해, Ti-6Al-7Nb 합금의 표면의 친수성 C-O 및 O-H 기가 제거될 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명은, 본 발명에 따른 Ti-6Al-7Nb 합금을 포함하는 생체의학 임플란트(biomedical implant)를 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은, 대형 펄스화된 전자빔을 조사하는 단계를 포함하는 Ti-6Al-7Nb 합금의 개질 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명은 대형 펄스화된 전자빔(LPEB)이 적용된 Ti-6Al-7Nb 합금 및 대형 펄스화된 전자빔을 적용한 Ti-6Al-7Nb 합금의 개질 방법에 관한 것으로서, Ti-6Al-7Nb 합금에 대형 펄스화된 전자빔을 적용함으로써, 부식 저항 및 표면 경도를 증가시키고 표면을 소수성으로 개질하는 등의 Ti-6Al-7Nb 합금의 물질 특성을 현저히 개선하는 효과를 나타낼 수 있다. 상기와 같은 LPEB 처리를 통한, 부식 저항 및 표면 경도가 증가된 Ti-6Al-7Nb 합금을 이용하여, 고품질, 무독성, 비알러지성 및 개선된 기대수명을 갖는 생체의학 임플란트를 생산해낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 삼-전극 전지에 대한 실험 설정의 개략적인 모식도이다.
- 도 2는 LPEB 처리 전(좌측) 및 후(우측)의 샘플의 표면 텍스처를 나타내는 광학 사진이다.
- 도 3은 (a) 7 J/cm² 및 5 펄스, (b) 7 J/cm² 및 10 펄스, (c) 10 J/cm² 및 5 펄스, 및 (d) 10 J/cm² 및 10 펄스로의 LPEB 처리 후의 Ti-6Al-7Nb 샘플의 횡단면의 SEM 이미지를 나타낸다.
- 도 4는 Ti-6Al-7Nb 의 처리되지 않은 표면 및 LPEB-처리된 표면의 개방회로 전위의 변화를 나타낸다.
- 도 5는 10 펄스로 처리된 LPEB 샘플의 동전위 분극 곡선을 나타낸다.

도 6은 LPEB 처리 후의 Ti-6Al-7Nb 횡단면적의 화학 성분의 분포를 나타내는 EPMA 결과를 나타낸다. (a) 7 J/cm² 및 (b) 10 J/cm²의 에너지 밀도가 10 펄스로 사용되었다.

도 7은 (a) 티타늄 및 (b) 알루미늄에 대한 처리되지 않은 Ti-6Al-7Nb 및 LPEB-처리된 Ti-6Al-7Nb의 XPS 스펙트럼을 나타낸다. LPEB 처리는 10 펄스를 사용하였다.

도 8은 10 펄스의 LPEB 처리 전 및 후의 Ti-6Al-7Nb의 (a) 나이퀴스트 선도 및 (b) log(f)-|Z| 선도를 나타낸다.

도 9는 상이한 에너지 밀도 및 펄스의 수로 LPEB 처리를 하기 전 및 후의 Ti-6Al-7Nb로부터 수득된 XRD 패턴을 나타낸다.

도 10은 LPEB 처리 전 및 후의 접촉각을 펄스의 수의 함수로서 나타낸 것이다.

도 11은 LPEB 처리 후의 작용기들(functional groups)의 변화를 나타내는 표면 적외선 스펙트럼을 나타낸다. 10 J/cm²의 에너지 밀도가 5 펄스로 사용되었다.

도 12는 LPEB-처리된 Ti-6Al-7Nb 샘플의 깊이의 함수로서의 나노-경도를 나타낸다. 10 펄스가 사용되었다.

도 13은 (a) 7 J/cm² 및 (b) 10 J/cm²의 에너지 밀도로의 LPEB 처리에 의해 유도된 쌍결정 흔적을 나타내는 횡단면의 SEM 이미지이다. 5 펄스가 사용되었다.

도 14는 LPEB의 개략적인 모식도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 앞서 언급한 바와 같이, 본 발명에서는, 부식 저항 및 표면 경도를 증가시키기 위한 Ti-6Al-7Nb 티타늄 합금의 연마 방법(finishing process)으로서 대형 펄스화된 전자빔 조사(large pulsed electron beam(LPEB) irradiation)가 사용되었다. 동전위 분극 및 전기화학 임피던스 분광기를 사용하여, 나이퀴스트 선도 및 log(f)-|Z| 선도를 수득하기 위해 부식 특성이 연구되었다. 베르코비치 텅을 이용한 나노-압입으로 표면 경도가 측정되었다. 조사된 표면(irradiated surface)의 부식 저항이 증가되었고, 처리되지 않은 표면보다 더욱 귀전위인 부식 전위, 더 높은 분극 저항 및 더 낮은 부식 전류밀도를 나타내었다. 접촉각의 변화 및 재용고 패시베이션 층의 형성은 안정한 표면을 나타낸다. 조사 후에 표면 경도는 현저히 증가하였고, 이는 전위(dislocations) 밀도의 증가 및 뚜렷한 슬립면(slip plane) 비율 감소에 기여하였다.
- [0023] 보다 구체적으로, 본 발명은 대형 펄스화된 전자빔(large pulsed electron beam; LPEB)이 적용된 Ti-6Al-7Nb 합금에 관한 것이다.
- [0024] 또한, 본 발명은, 대형 펄스화된 전자빔을 조사하는 단계를 포함하는 Ti-6Al-7Nb 합금의 개질 방법에 관한 것이다.
- [0025] 일 구현예에 따르면, Ti-6Al-7Nb 합금에 대형 펄스화된 전자빔이 적용되기 전에, Ti-6Al-7Nb 합금이 SiC 페이퍼, 핸드 그라인더(hand-grinder), 또는 자동 폴리싱 장치(auto-polisher)를 이용하여 연마될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 일 구현예에 따르면, 상기 SiC 페이퍼는 160, 320, 600 또는 1200 그리트(grit)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 일 구현예에 따르면, Ti-6Al-7Nb 합금에 대형 펄스화된 전자빔이 적용되기 전에, Ti-6Al-7Nb 합금이 SiC 페이퍼, 핸드 그라인더(hand-grinder), 또는 자동 폴리싱 장치(auto-polisher)를 이용하여 연마된 후 추가로 다이아몬드 현탁액으로 연마될 수 있다.
- [0028] 일 구현예에 따르면, 상기 대형 펄스화된 전자빔의 펄스 지속 시간은 2 μ s 내지 4 μ s 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 일 구현예에 따르면, 상기 대형 펄스화된 전자빔의 주파수는 0.1 Hz 내지 0.2 Hz 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0030] 일 구현예에 따르면, 상기 대형 펄스화된 전자빔의 에너지 밀도는 1 내지 20 J/cm²의 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 일 구현예에 따르면, 상기 대형 펄스화된 전자빔의 펄스의 수는 1 내지 20 펄스일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 일 구현예에 따르면, Ti-6Al-7Nb 합금에 대한 대형 펄스화된 전자빔의 조사로 인해, Ti-6Al-7Nb 합금의 표면에 TiO₂, Al₂O₃ 및 TiN 으로 구성된 재응고 패시베이션 층(re-solidified passivation layer)이 형성될 수 있다.
- [0033] 일 구현예에 따르면, Ti-6Al-7Nb 합금에 대한 대형 펄스화된 전자빔의 조사로 인해, Ti-6Al-7Nb 합금의 표면의 친수성 C-O 및 O-H 기가 제거될 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명은, 본 발명에 따른 Ti-6Al-7Nb 합금을 포함하는 생체의학 임플란트(biomedical implant)에 관한 것이다.
- [0035] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0036] 실시예

[0037] [실시예 1] Ti-6Al-7Nb 재료

- [0038] Ti-6Al-7Nb 재료(Ti-6wt%Al-7wt%Nb)는 직경 25 mm 및 길이 1 m 의 압출성형된 로드(extruded rod)였다. 상기 로드는 5 mm 두께의 조각으로 절단되었고, 이 샘플들의 표면은 160, 320, 600 및 1200-그리트(grit)의 SiC 페이퍼를 이용하여(순서대로) 연마되었다. 1 μm 직경의 다이아몬드 현탁액이 추가적인 연마를 위해 사용되었다. Ti-6Al-7Nb 의 화학 조성은 [표 1] 에 요약되어 있다.

[0039] [실시예 2] 대형 펄스화된 전자빔(large pulsed electron beam) 처리

- [0040] LPEB 는 진공 챔버 내의 전자 가속 시스템, 솔레노이드, 및 2차원(2D) 이행 단계(translation stage)로 구성된다. 챔버는 0.05 Pa 의 아르곤 기체로 채워지며, 플라즈마를 형성하는 데에 사용된다. 전자빔은 낮은 압력의 아르곤 기체를 통해 샘플의 표면으로 전파된다. 전자총(electron gun)으로부터 기관의 표면까지의 거리는 30 mm 였다. 전자들은 솔레노이드에 의해 유도된 전기 및 자기장을 이용하여 나선형 통로로 가속된다. 에너지 밀도는 7-10 J/cm² 의 범위였으며, 빔의 공간의 횡단면은 가우스분포(Gaussian distribution)를 따르며, 빔의 직경은 60 mm 였다. 기질(substrates)은 직경이 25 mm 였고, 조사(irradiation)는 샘플의 중심에서 수행되었다. LPEB 를 이용하여 연마된 표면에 조사하였다. 에너지 밀도 및 노출의 횡수는 계획적으로 변화되었으며, 수득되는 표면 특성은 SEM, EPMA 및 XRD 를 이용하여 분석되었다.

[0041] [실시예 3] 상(phase) 분석 및 화학적 특성화

- [0042] XRD(D8 Advance, 독일) 분석이 Cu Kα 방사선원(radiation source)을 이용하여 수행되었다. 전위는 40 kV 였고, 전류는 40 mA 였고, 2θ에 대한 변화는 0.02° 단계로 20° 내지 80° 의 범위였다. X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)이 Al Kα 공급원을 이용하여 수행되었다. 에너지 방출은 50 eV 의 통과 에너지(pass energy)로 분석되었다. 샘플의 표면에 대한 이륙각(takeoff angle)은 90° 였고, 에너지 단 크기(step size)는 0.1 eV 였다.

[0043] [표 1] Ti-6Al-7Nb 의 화학 조성

	Ti	Al	Nb	Fe	Ta	O	N
비율 (중량%)	85.50	6.00	7.00	0.25	0.50	0.20	0.05

[0044]

[0045] 화학적 특성화가 LPEB-처리된 기질의 횡단면에 대하여 수행되었다. EPMA(EPMA-1610L, 일본) 지도 제작이 15 kV 의 가속 전압(acceleration voltage)을 이용하여 수행되었다. 빔 크기는 2 μm 로 고정되었다. SEM(Nanonova 230, 미국) 이미지들 또한 LPEB-처리된 Ti-6Al-7Nb 기질의 횡단면에 대해 취득되었다. 가속 전압이 3 μm 의 빔 스팟 크기에서 10 kV 로 설정되었다.

[0046] [실시예 4] 전기화학적 분석

[0047] 정전위기(potentiostat)(IviumStat, 네덜란드)를 이용한 표면의 부식 저항을 조사하기 위해, 1 중량% NaCl 용액에서의 삼전극(three-electrode) 전기화학 측정이 수행되었다. 실험 설정이 도 1에 개시되어 있다. 전기화학 전지가 테플론으로 만들어졌고, 기질의 오직 한 면만이 고무 O-링에 의해 밀봉된 전해질에 노출되었다. 따라서, 1 cm^2 영역의 샘플 표면이 전해질에 노출되었다. 전기화학적 분석을 위하여, 표준 칼로멜 전극(standard calomel electrode; SCE)이 기준 전극(reference electrode)으로 사용되었고, 백금 전극이 대전극(counter electrode)으로 사용되었다. 각각의 측정은 3 회 반복되었다. 동전위 분극 시험(potentiodynamic polarization test) 및 전기화학 임피던스 분광기(electrochemical impedance spectroscopy; EIS) 측정 전, 안정한 개방회로 전위(open-circuit potential; OCP)를 달성하기 위한 전-노출(pre-exposure) 시간은 30 분이었다. 분극 시험은 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode; SCE)에 대하여 -200 내지 +1000 mV 의 범위에 걸쳐 1 mV/s 의 스캔 속도로 수행되었다. EIS 스펙트럼이 0.1-10,000 Hz 의 주파수 범위 내에서 취득되었다. 교류(AC) 자극의 진폭은 OCP 에 대해 ± 10 mV 였고, 이는 EIS 측정이 정전위적으로 유지되었음을 의미한다. EIS 데이터는 나이퀴스트 선도(Nyquist plot) 및 $\log(f)$ -|Z| 선도를 이용하여 비교되었다.

[0048] [실시예 5] 접촉각 측정

[0049] 정적법(sessile drop method)을 기초로 한 접촉각 측정(DSA100, 독일)이 수행되었다. 3 μl 의 탈이온수(deionized (DI) water) 액적이 사용되었다. 아무것도 처리되지 않은 Ti-6Al-7Nb 기질의 표면 및 LPEB-처리된 Ti-6Al-7Nb 기질의 표면에 대하여, 각각의 기질의 7 개의 상이한 지점에서 접촉각이 측정되었으며, 평균 데이터가 도시되었다.

[0050] [실시예 6] 나노-압입경도(nano-indentation hardness)

[0051] 베르코비치 팁을 이용하여 나노-압입 측정이 상부 표면에서 500 nm 의 깊이까지 수행되었다. 나노-경도가 깊이-감지 기술로 측정됨으로써, 시험이 단계당 1 nm 씩의 침투로 500 단계로 수행되었다. 상기 측정은 5 회 반복되었고, 평균 데이터가 도시되었다.

[0052] [실시예 7] 실험 결과

[0053] 투사된 전자빔은 기질의 표면에 단기간의 열 구배(thermal gradient)를 유도하였다. 이 공정 동안, 목적하는 표면은 용융된 후 재응고되었다. 따라서, 모폴로지 및 표면 특성은 도 2에 개시된 바와 같이 변화되었다. 작은 듀티율(duty rate)로 인하여, 가열 및 냉각 속도는 10^7 K/s 만큼 높았다. LPEB 펄스 지속 시간은 2 μs 였고, 각 펄스 사이에는 상대적으로 긴 10 s 의 정차 시간(dwell time)이 존재하였다. 따라서, 원래의 금속 합금의 상은 상부 표면에서 변형될 수 있었고, LPEB 조사의 각 펄스는 열역학적으로 독립적이었다. 도 3은 다양한 에너지 밀도와 펄스의 수를 가진, 처리되지 않은 Ti-6Al-7Nb 샘플 및 LPEB-조사된 Ti-6Al-7Nb 샘플의 횡단면의 SEM 이미

지를 나타낸다. 도 3(a) 및 (b)에 나타난 바와 같이, 7 J/cm^2 의 에너지 밀도에 대하여, 재응고 층의 깊이는 5 펄스로 $5.83 \mu\text{m}$ 였고, 10 펄스로 $6.41 \mu\text{m}$ 였다. 도 3(c) 및 (d)에 나타난 바와 같이, 10 J/cm^2 의 에너지 밀도에 대하여, 재응고 층의 깊이는 5 펄스로 $7.45 \mu\text{m}$ 였고, 10 펄스로 $7.99 \mu\text{m}$ 였다. 재응고 층의 깊이는 펄스의 수보다 펄스 에너지에 더 강하게 의존하였다.

[0054] <실시예 3-1> 향상된 부식 저항 특성

[0055] 삼전극 시험을 이용한 전기화학적 분석이 OCP에 대하여 전위를 변화시킴으로써 수행되기 때문에, 따라서 동전위 분극 시험 전에 안정한 OCP를 구성하는 것이 중요하였다. 도 4는 Ti-6Al-7Nb 합금의 아무것도 처리되지 않은 표면 및 LPEB-처리된 표면 상의 OCP 변화를 나타낸다. 도 4에 도시된 바와 같이, Ti-6Al-7Nb의 아무것도 처리되지 않은 표면 및 LPEB-처리된 표면의 OCP는 전해질에 30분 노출된 후 안정화되었다. 도 5는 처리되지 않은 Ti-6Al-7Nb 합금 및 LPEB-조사된 Ti-6Al-7Nb 합금의 대표적인 동전위 분극 곡선을 나타낸다. 부식 전위 E_{corr} 및 부식 전류밀도 i_{corr} 가 동전위 분극 곡선의 타펠 외삽법(Tafel extrapolation)을 이용하여 계산되었다. 분극 저항 및 부식 속도를 포함하는 대응되는 전기화학 변수들이 조사 에너지 밀도의 함수로서 [표 2]에 개시되어 있다. LPEB-처리된 표면의 부식 전위는 처리되지 않은 표면보다 귀전위였고(nobler), 에너지 밀도 7 J/cm^2 에서보다 10 J/cm^2 에서 더 불활성이었다. 더 귀전위인 부식 전위는 부식에 대한 더 큰 활성화에너지를 의미한다. 왜냐하면, 산화는 공정의 전위가 평형전위(equilibrium potential)보다 더 귀전위인 경우에 발생하기 때문이다 (P.Ocon, A.Cristobal, P.Herrasti, E.Fatas, Corrosion performance of conducting polymer coatings applied on mild steel, Corros. Sci. 47 (2005) 649-662; C.Vasilescu, S.Drob, E.Neacsu, J.Mirza Rosca, Surface analysis and corrosion resistance of a new titanium base alloy in simulated body fluids, Corros. Sci. 65 (2012) 431-440). [표 2]에 열거된 바와 같이, 부식 전위의 가장 큰 증가는 10 J/cm^2 의 에너지 밀도에서 수득되었다. 부식 전류밀도의 변화는 또한 LPEB 조사에 따른 부식 저항의 증가를 나타내었다. 부식 전류밀도는 LPEB 처리 후에 현저히 감소하였다. 부식 전류밀도와 부식 저항 사이의 관계는 잘 확립되어 있다 (E.Sherif, S.-M.Park, Inhibition of copper corrosion in acidic pickling solutions by N-phenyl-1, 4-phenylenediamine, Electrochim. Acta 51 (2006) 4665-4673; C.-C.Li, X.-Y.Guo, S.Shen, P.Song, T.Xu, Y.Wen, H.-F.Yang, Adsorption and corrosion inhibition of phytic acid calcium on the copper surface in 3 wt% NaCl solution, Corros. Sci. 83 (2014) 147-154). 부식이 발생한 경우의 반응 속도를 나타내는 부식 속도는 패러데이의 법칙에 따라 하기와 같이 나타낼 수 있다:

$$v = \frac{M}{zF\rho} i_{\text{corr}}$$

[0056]

[0057] 식 중, M은 티타늄의 g mol^{-1} 의 물질량이고($=47.867$), i_{corr} 은 부식 전류밀도이고, z는 원자가 전자수이고($=2$), F는 C mol^{-1} 의 패러데이 상수이고($=96.485$), ρ 는 g cm^{-3} 의 밀도이다($=4.520$). 부식 속도는 부식 전류 밀도에 비례한다.

[0058] 부식 저항은 또한 LPEB 처리 후의 분극 저항의 변화로부터 특징지어질 수 있다. 분극 저항은 하기와 같다 (F.Mansfeld, Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves, Corros. Sci. 47 (2005) 3178-3186):

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{\Delta E \rightarrow 0}$$

[0059]

[0060] 식 중, ΔE 는 부식 전위 근방으로 적용된 전위의 변화이고, Δi 는 분극 전류의 변화이다. 분극 저항은 표면의 부식 저항의 측정 수단으로서 사용될 수 있다. Ti-6Al-7Nb의 처리되지 않은 표면 상의 분극 저항은 $0.252 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ 였다; 이는 7 J/cm^2 의 에너지 밀도로 LPEB 조사 후에 $4.805 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ 로 증가하였고, 10 J/cm^2 의 에너지 밀

도에서 $26.683 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ 로 증가하였다. 이러한 전기화학 측정을 기초로, 본 발명자들은 부식 저항이 LPEB 처리 후에 증가하였다고 결론내릴 수 있었다.

[0061]

[표 2] 처리되지 않은 Ti-6Al-7Nb 샘플 및 LPEB-처리된 Ti-6Al-7Nb 샘플의 분극 전기화학 변수의 요약

에너지 밀도	E_{corr} (mV/SCE)	i_{corr} (nA/cm ²)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	R_p (M $\Omega \text{ cm}^2$)	v (mm/년)
처리되지 않음	-386.7 ± 9.34	80.07 ± 5.67	90 ± 10	84 ± 16	0.252 ± 0.005	1.3857
7 J/cm ²	-337.7 ± 30.6	5.36 ± 1.78	125 ± 9	210 ± 7	4.805 ± 2.226	0.0928
10 J/cm ²	-218.1 ± 3.82	1.08 ± 0.76	75 ± 9	127 ± 11	26.683 ± 13.241	0.0187

[0062]

부식 저항의 개질은 표면의 화학 조성에 연관된다. 부식의 메카니즘은 표면에서의 화학 성분을 기준으로 결정될 수 있다(S.Nesic, Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines-a review, Corros. Sci. 49 (2007) 4308-4338). 따라서, 표면의 화학적 특성을 연구하는 것이 중요하다. LPEB 조사 후 표면에서 형성된 산화물 층은 부식 저항의 변화를 야기할 수 있다(X.Zhang, S.Hao, X.Li, C.Dong, T.Grosdidier, Surface modification of pure titanium by pulsed electron beam, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 5899-5902). 대기 분위기 하에서, 티타늄 합금의 표면에 형성된 자연적인 TiO_2 층의 두께는 수 암스트롱이다(J.Petit, G.Chatainier, F.Dabosi, Inhibitors for the corrosion of reactive metals: titanium and zirconium and their alloys in acid media, Corros. Sci. 21 (1981) 279-299). 이러한 층은 표면을 부동태화시켜서(passivate), 아래에 있는 금속을 용해 및 부식으로부터 보호한다(A.Kocijan, D.K.Merl, M.Jenko, The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride, Corros. Sci. 53 (2011) 776-783; B.Stellwag, The mechanism of oxide film formation on austenitic stainless steels in high temperature water, Corros. Sci. 40 (1998) 337-370). 도 6은 EPMA를 이용하여 측정된, LPEB 조사 후의 Ti-6Al-7Nb 샘플의 화학 조성의 공간적 변이를 나타낸다. LPEB-조사된 표면에서, 에너지 밀도와 무관하게, 산소에 상응하는 전자의 총 개수는 처리되지 않은 표면에 비해 거의 두 배였다. Ti 및 Al의 비율이 LPEB-조사된 표면에서 감소하였고, Nb의 비율은 현저하게 변하지는 않았다. 이는, 티타늄 옥사이드 및 알루미늄 옥사이드가 재응고 층 내에서 형성되었으며, Nb는 현저하게 영향받지는 않았다는 것을 따른다. 금속 산화물들을 함유하는 재응고 층의 깊이는 LPEB 조사에 의해 유도된 용융된 층의 깊이와 유사하였다.

[0064]

도 7은 Ti-6Al-7Nb 및 알루미늄의 처리되지 않은 표면 및 LPEB-조사된 표면의 XPS 스펙트럼을 나타낸다. 티타늄 및 알루미늄의 피크는 TiO_2 및 Al_2O_3 의 형성을 나타내고, 이들 모두는 부동의 금속 산화물이다(S.T.Doslu, B.D.Mert, B.Yazici, Polyindole top coat on TiO_2 sol-gel films for corrosion protection of steel, Corros. Sci. 66 (2013) 51-58; U.Trdan, J.Grüm, Evaluation of corrosion resistance of AA6082-T651 aluminium alloy after laser shock peening by means of cyclic polarisation and EIS methods, Corros. Sci. 59 (2012) 324-333). 한 가지 흥미로운 관측은, 티타늄 합금의 기계적 및 화학적 특성을 개선시키기 위한 표면 처리에서 널리 사용되는 티타늄 나이트라이드(TiN)도 존재했다는 것이다. LPEB로 조사하는 동안, 증발된 기체를 제거하기 위해, 질소가 펄스들 사이에 챔버를 씻어내기 위해 사용되었다. 이러한 기체들 중 일부는 이어지는 펄스 동안 챔버 내에 잔류할 것으로 예상될 수 있고, 따라서 질소 기체는 용융 및 재응고 동안 액체 금속과 반응할 수 있다. LPEB 조사 후의 표면에서의 TiN의 형성은 부식 억제에 야기할 수 있다.

[0065]

EIS 스펙트럼의 나이퀴스트 선도로부터 수득된 전하 이동 저항(charge transfer resistance)에 의해 패시베이션 층의 부식-억제 효과가 설명될 수 있다(J.X.Zou, K.M.Zhang, S.Z.Hao, C.Dong, T.Grosdidier, Mechanisms of hardening, wear and corrosion improvement of 316L stainless steel by low energy high current pulsed electron beam surface treatment, Thin Solid Films 519 (2010) 1404-1415; M.Lebrini, F.Robert, A.Lecante, C.Roos, Corrosion inhibition of C38 steel in 1M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from Oxandra asbeckii plant, Corros. Sci. 53 (2011) 687-695). EIS 스펙트럼의 $\log(f)-|Z|$ 선도는 표면에서의 화학 반응에 대한 저항을 주파수의 함수로서 나타내는데 사용될 수 있다. 도 8(a)는 LPEB 조사 전 및 후의 Ti-6Al-7Nb 샘플의 나이퀴스트 선도를 나타내고, 도 8(b)는 LPEB 조사 전 및 후의 Ti-6Al-7Nb 샘플의

$\log(f)-|Z|$ 선도를 나타낸다. 일반적으로, LPEB 처리는 표면의 임피던스를 증가시키고, 임피던스의 증가는 7 J/cm^2 의 에너지 밀도에서보다 10 J/cm^2 의 에너지밀도에서 더욱 크다는 것이 명백하다. 그러나, 7 J/cm^2 의 에너지 밀도에서의 경우, 처리되지 않은 샘플에 비해 낮은 주파수에서 임피던스의 감소가 있었다. 본 발명자들은, LPEB 처리가 처리되지 않은 표면보다 더욱 내부식성이고 더욱 화학적으로 안정하고 더욱 불활성인 Ti-6Al-7Nb 표면을 야기한다고 결론내릴 수 있었다.

[0066] 상변환(phase transformation)는 부식 메카니즘에 영향을 줄 수 있다. 도 9에 개시된 바와 같이, LPEB 처리 전 및 후의 상을 조사하기 위해 XRD 데이터가 획득되었다. 피크의 변화는 전자빔 조건과 무관하게 매우 유사하였다. 조사 후, 본 발명자들은 결정성의 감소를 관찰하였으며, 이는 회절 피크가 넓어진 것으로 나타났다. 또한, β -상에 상응하는 피크의 세기가 감소하였다(X.D.Zhang, J.X.Zou, S.Weber, S.Z.Hao, C.Dong, T.Grosdidier, Microstructure and property modifications in a near α Ti alloy induced by pulsed electron beam surface treatment, Surf. Coat. Technol. 206 (2011) 295-304). α -상 티타늄의 부식 저항이 β -상의 것보다 크다는 것이 알려져 있다(M.Geetha, U.Kamachi Mudali, A.Gogia, R.Asokamani, B.Raj, Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy, Corros. Sci. 46 (2004) 877-892; K.i.Yokoyama, T.Ogawa, K.Asaoka, J.i.Sakai, Susceptibility to delayed fracture of alpha-beta titanium alloy in fluoride solutions, Corros. Sci. 47 (2005) 1778-1793). 따라서, α -상으로의 상변환은 증가된 부식 저항을 야기할 수 있다. 그러나, 이 합금의 β -상의 비율은 LPEB 조사 전에 매우 작았기 때문에, 본 발명자들은 이러한 상변환이 부식 저항에 상당한 영향을 줄 것으로 예상하지 못했다.

[0067] 전자빔 조사 직후의 용융된 표면은 바로 산화되어, 자연적인 산화물 층에 비해 더 두꺼운 패시베이션 층을 형성한 것이 밝혀졌다. EPMA 데이터는 상기 층이 TiO_2 , Al_2O_3 및 TiN 으로 구성되어 있음을 나타내었고, 상기 화학 종들(species)의 존재가 금속의 부식 저항을 증가시킬 것으로 예상되었다. 더 높은 에너지 밀도에서의 더 큰 부식 저항의 증가는, 표면에서의 더욱 두꺼운 재응고 층의 형성에 기여할 수 있다.

[0068] <실시예 3-2> 접촉각 변화

[0069] 탈이온수(deionized(DI) water)의 3 μl 액적을 이용하여, 처리되지 않은 Ti-6Al-7Nb 및 LPEB-처리된 Ti-6Al-7Nb의 표면에서 접촉각이 측정되었다. 도 10은 LPEB 조사 전 및 후의 샘플에서의 접촉각을 나타낸다. 접촉각은 연구된 모든 조사 조건에서 증가되었고, 7 J/cm^2 의 에너지 밀도에서보다 10 J/cm^2 에서 더 컸다. 접촉각은 펄스의 수에 의해서는 크게 영향받지 않았다: 에너지 밀도가 훨씬 더 중요하였다. 이는 후속적인 조사 펄스의 열역학적으로 독립적인 특성 때문일 수 있다.

[0070] 접촉각은 습윤성 및 표면 에너지와 강하게 연관되어 있기 때문에, 표면의 중요한 특성이다(M.Kalin, M.Polajnar, The correlation between the surface energy, the contact angle and the spreading parameter, and their relevance for the wetting behaviour of DLC with lubricating oils, Tribol. Int. 66 (2013) 225-233). 더욱 소수성인 표면은 더욱 습기에 반발하기 때문에, 대기 조건에서 더 큰 접촉각은 더 큰 부식 저항에 상응한다. 또한, 표면의 안정성에 영향을 미칠 수 있는 표면 에너지는 전형적으로 접촉각을 측정함으로써 특징지어질 수 있다(). 더 큰 접촉각은 더 작은 표면 에너지에 상응하며, 이는 낮은 반응성을 의미한다. 따라서, 큰 접촉각을 갖는 표면은, 재료가 즉각적인 습윤성을 갖지 않고 비반응성이어서 부식 저항을 초래한다는 것을 의미한다.

[0071] 표면 적외선 분광기를 이용하여 표면 상의 작용기들의 변화를 분석하였다. 10 J/cm^2 의 에너지 밀도 및 5 펄스로 조사된 샘플에서 측정이 수행되었으며, 그 이유는 상기 조건들에서 가장 큰 접촉각이 발생하였기 때문이다. 도 11은 처리되지 않은 Ti-6Al-7Nb 표면 및 LPEB-처리된 Ti-6Al-7Nb 표면 모두에 대한 결과를 나타낸다. $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서의 주요 피크들은 O-H 작용기에 상응하고, $1050-1150 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서의 흡수는 C-O 작용기에 상응한다. 상기 작용기들은 친수성이며, 합금의 처리되지 않은 표면 상에서 관찰되었다(R.M.Silverstein, G.C.Bassler, T.C.Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley & Sons, New York, 1974). LPEB 조사 후, C-O 기에 상응하는 특징들이 거의 완전히 없어졌고, O-H 기에 상응하는 것들은 현저히 감소하였다. 본 발명자들은 레이저 조사 후의 전자들의 큰 운동 에너지로 인해 C-O 및 O-H 결합이 끊어졌을 것으로 예상할 수 있다. 이러한 친수성 작용기들의 손실은 표면을 더욱 소수성으로 만들어, 부식 저항을 증가시킬 것으로 예상될 수 있다(S.M.Lee, W.G.Lee, Y.H.Kim, H.Jang, Surface roughness and the corrosion

resistance of 21Cr ferritic stainless steel, Corros. Sci. 63 (2012) 404-409).

[0072] <실시예 3-3> 나노-경도(nano-hardness)

[0073] 도 12는 LPEB 조사 후 표면으로부터의 깊이의 함수로서 나노-경도를 나타낸다. 표면 나노-경도는 처리되지 않은 표면에 대해 4 GPa 이었고, 7 J/cm^2 의 에너지 밀도로 LPEB 조사 후에 10.14 GPa 이었다. 10 J/cm^2 의 에너지 밀도의 경우, 표면에서의 나노-경도는 8.37 GPa 이었다. LPEB-조사된 샘플에 대하여, 나노-경도는 표면 부근에서 가장 컸고, 표면으로부터 더욱 멀어져서 처리되지 않은 합금의 나노-경도에 도달하였다.

[0074] 조사된 표면에서의 상 변화가 SEM(도 3 참조)을 이용하여 연구되었다. 공정 동안, 탄소 원자는 급속 냉각 속도로 인해 결정 구조를 벗어나서 확산될 시간이 없었다. 이러한 확산되지 않은 원자들은 표면에서 급속 원자라와 결합할 수 있었다. 금속과 탄소 원자의 크기 차이로 인해, 표면에서의 결정 매트릭스는 왜곡되어 표면 전위 및 쌍결정형성을 야기할 수 있고, 양자 모두는 급속 합금의 경화 메카니즘으로 잘 알려져 있다(A.Pogrebnjak, V.Ladysev, N.Pogrebnjak, A.Michaliov, V.Shablya, A.Valyaev, A.Valyaev, V.Loboda, A comparison of radiation damage and mechanical and tribological properties of a-Fe exposed to intense pulsed electron and ion beams, Vacuum 58 (2000) 45-52). 도 13은 조사된 표면의 확대된 횡단면의 SEM 이미지를 나타내며, 7 J/cm^2 및 10 J/cm^2 둘 모두의 에너지 밀도에서 재응고 영역에서의 쌍결정 흔적이 나타났다. 상기 쌍결정 흔적은 LPEB 조사 후의 표면에서의 큰 전위 밀도(density of dislocations)의 증거이며(J.Chesnutt, C.Rhodes, J.Williams, Relationship between mechanical properties, microstructure and fracture topography in a + b titanium alloys, in: C.D. Beachem, W.R. Warke (Eds.), Fractography-Microscopic Cracking Processes, ASTM STP 600, West Conshohocken, 1976, pp. 99-138), 표면의 경화를 야기할 것으로 예상될 수 있다. 이는, 도 6에 개시된 바와 같이, LPEB 처리 후의 표면에서의 탄소 원자의 분포와 전체적으로 잘 일치한다: 재응고 층에서의 탄소 비율은 처리되지 않은 재료에 비해 증가되었다.

[0075] 표면에서의 증가된 전위 밀도뿐만 아니라, 결정면(crystal planes)이 재배열되었다. 결정면의 배열은 경도와 강하게 연관되어 있고, 결정 구조를 갖는 재료들은 슬립 공정에 의해 유연하게 변형될 수 있다. 도 9에 개시된 XRD 피크를 비교하여, 본 발명자들은 LPEB 조사 후 (100) 및 (101) 면에서의 현저한 감소를 관찰하였다. (101) 면은 주요 슬립면 중에 하나이고(J.Chesnutt, C.Rhodes, J.Williams, Relationship between mechanical properties, microstructure and fracture topography in a + b titanium alloys, in: C.D.Beachem, W.R.Warke (Eds.), Fractography-Microscopic Cracking Processes, ASTM STP 600, West Conshohocken, 1976, pp. 99-138), 이에 따라 LPEB 처리 후의 (101) 면의 감소된 비율은 표면의 경화를 야기함으로써 재료가 유연하게 변형되기에 덜 용이하도록 한다.

[0076] 앞서 기술한 바와 같이, 본 발명자들은, 부식 저항 및 표면 경도를 증가시킴으로써 Ti-6Al-7Nb 합금의 물질 특성을 개선하기 위한 LPEB 의 적용을 개시하였다. 본 발명자들은 표면 처리 전 및 후의 합금의 전기화학적 및 기계적 분석을 수행하였다. 본 발명의 주요한 결론은 하기와 같다.

[0077] 1. LPEB 처리는 TiO_2 , Al_2O_3 및 TiN 으로 구성된 재응고 패시베이션 층(re-solidified passivation layer)을 유도함으로써 Ti-6Al-7Nb 의 부식 저항을 증가시켰다.

[0078] 2. LPEB 의 에너지 밀도가 증가함에 따라, 재응고 층은 부식에 대해 더욱 저항성을 갖게 되었고, 이는 더욱 귀전위인 귀부식전위, 감소된 부식 전류밀도, 및 더 큰 분극 저항 및 임피던스를 제공하였다.

[0079] 3. LPEB 조사는 친수성 C-O 및 O-H 기를 제거함으로써 더욱 소수성인 표면을 야기하였다.

[0080] 4. LPEB 조사 후, 전위 밀도의 증가, 쌍결정형성 및 주요 슬립면 비율의 감소로 인하여, Ti-6Al-7Nb의 표면은 경화되었다.

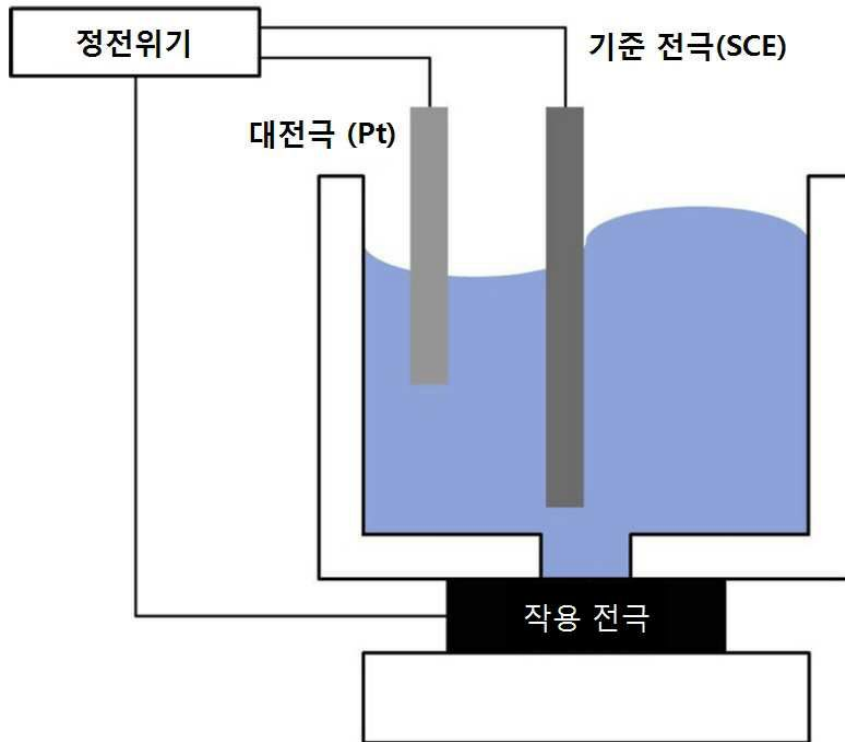
[0081] 5. Ti-6Al-7Nb로 형성된 임플란트 물품들의 기대 수명은, LPEB 처리를 통한 향상된 기계적 특성 및 개선된 생체 적합성으로 인하여, 현저히 개선될 수 있다.

[0082] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통

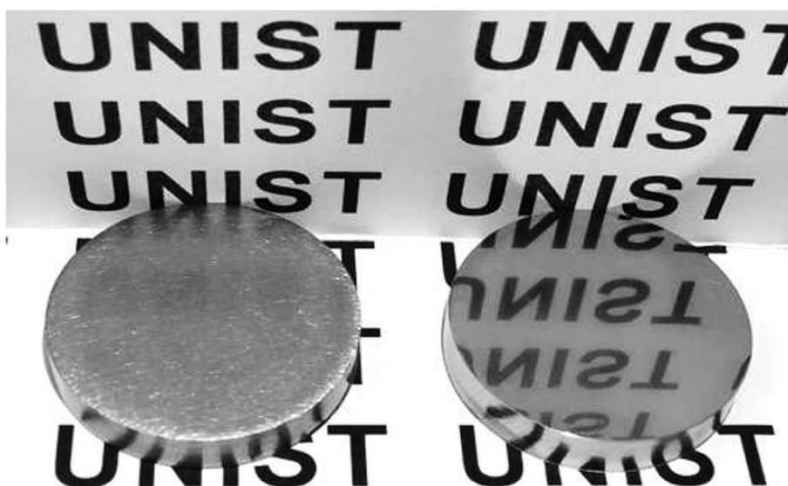
상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

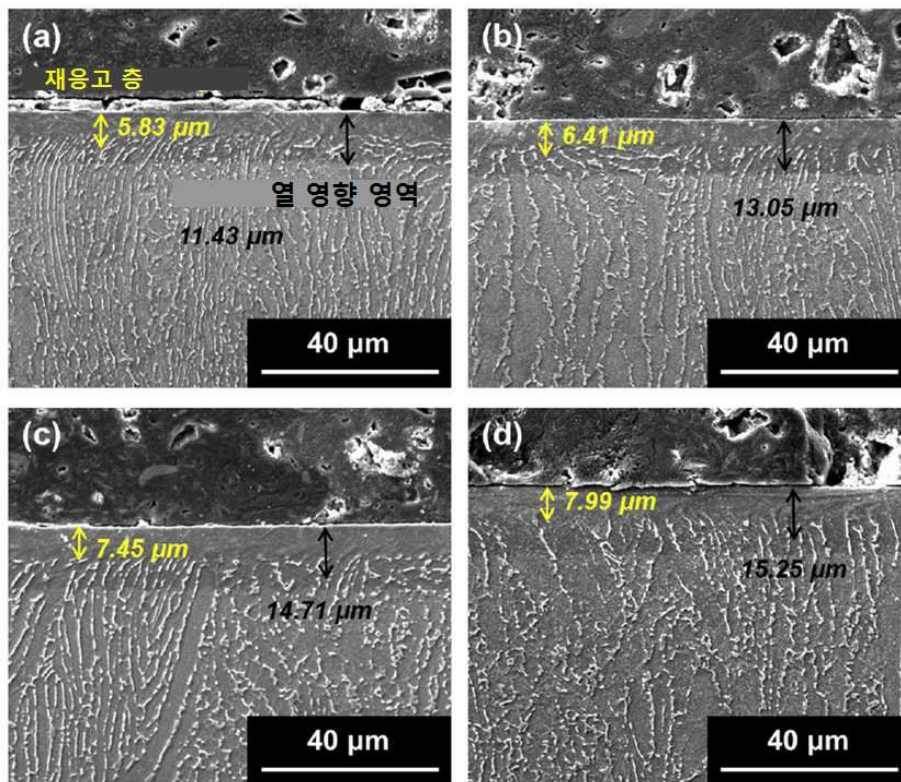
도면1



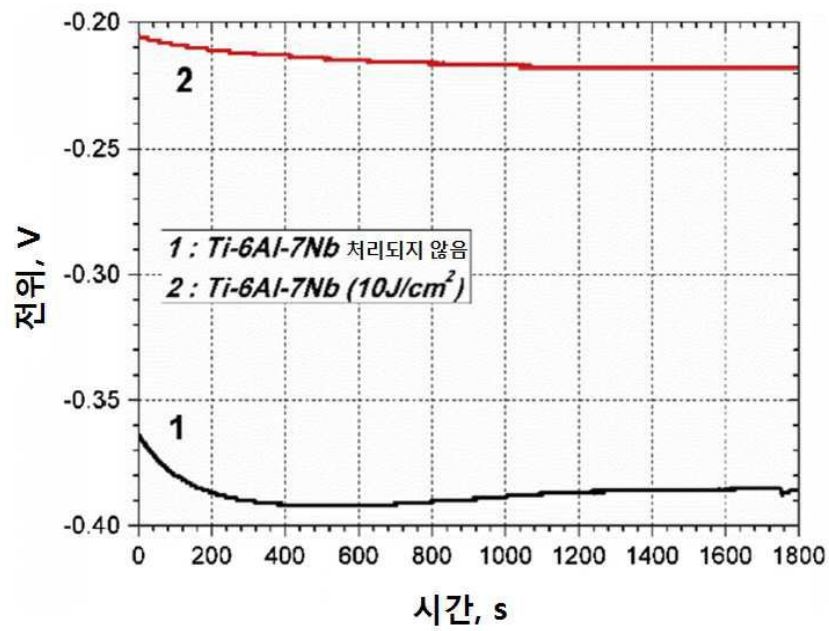
도면2



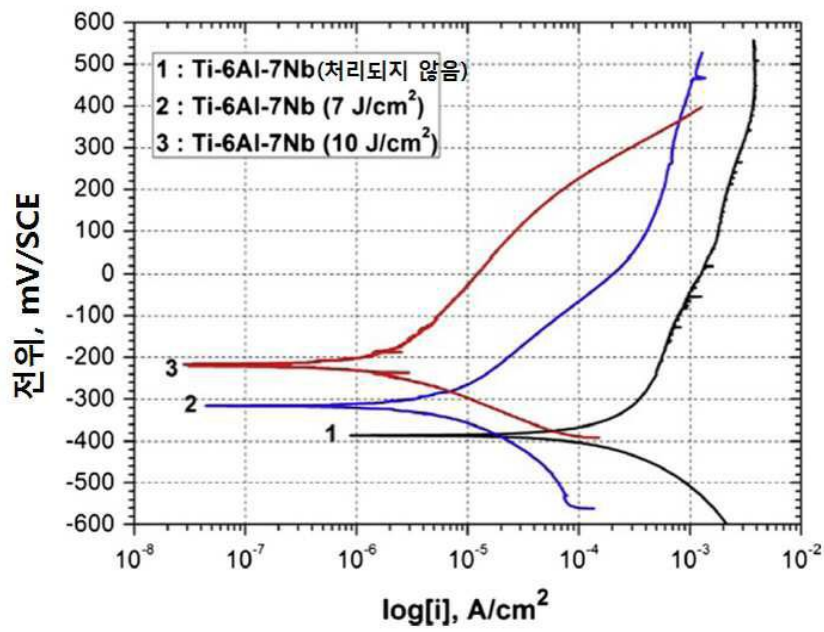
도면3



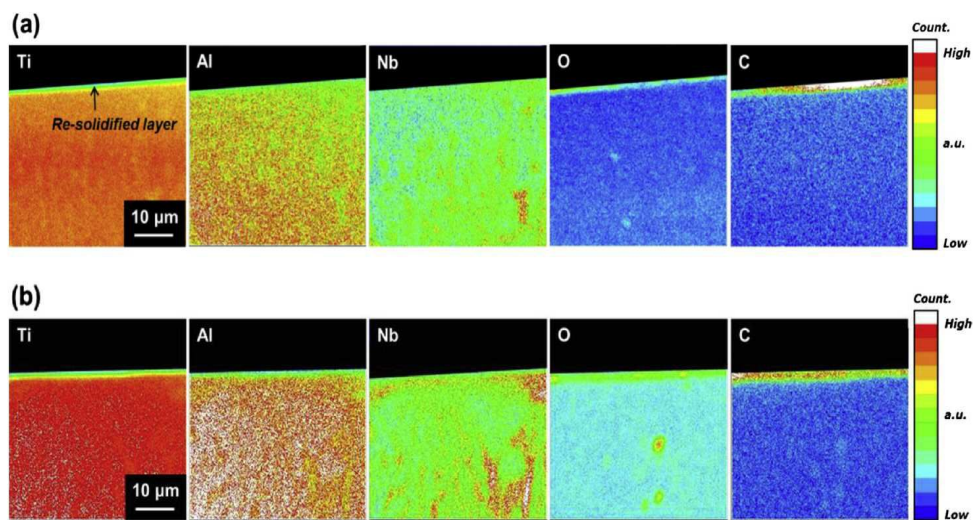
도면4



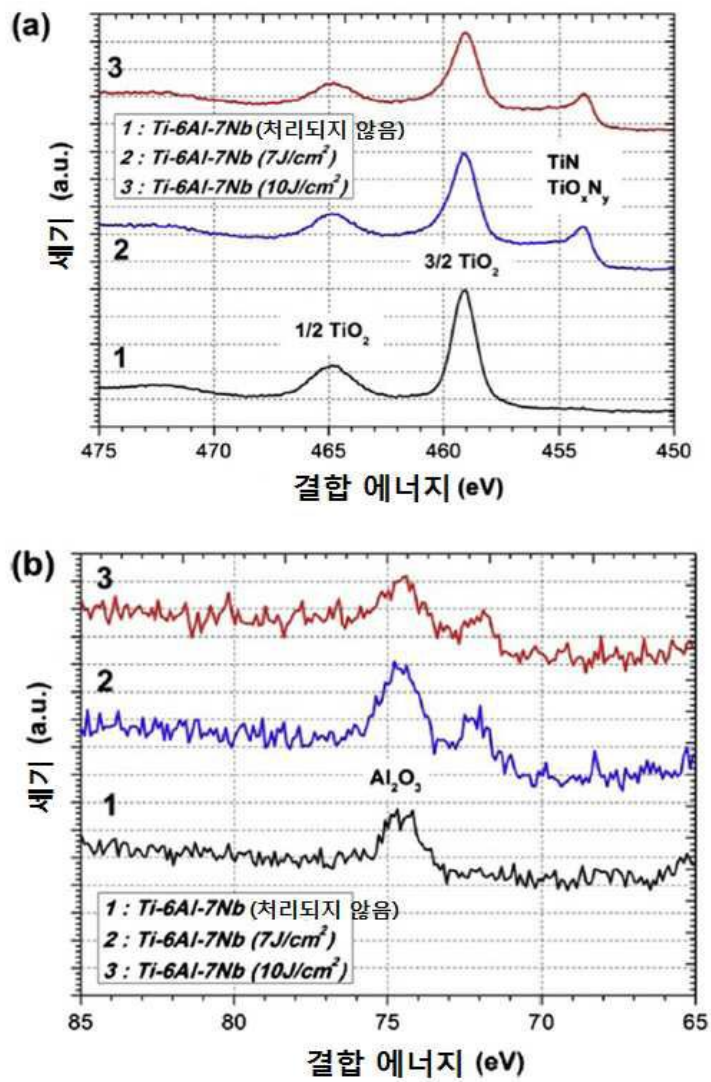
도면5



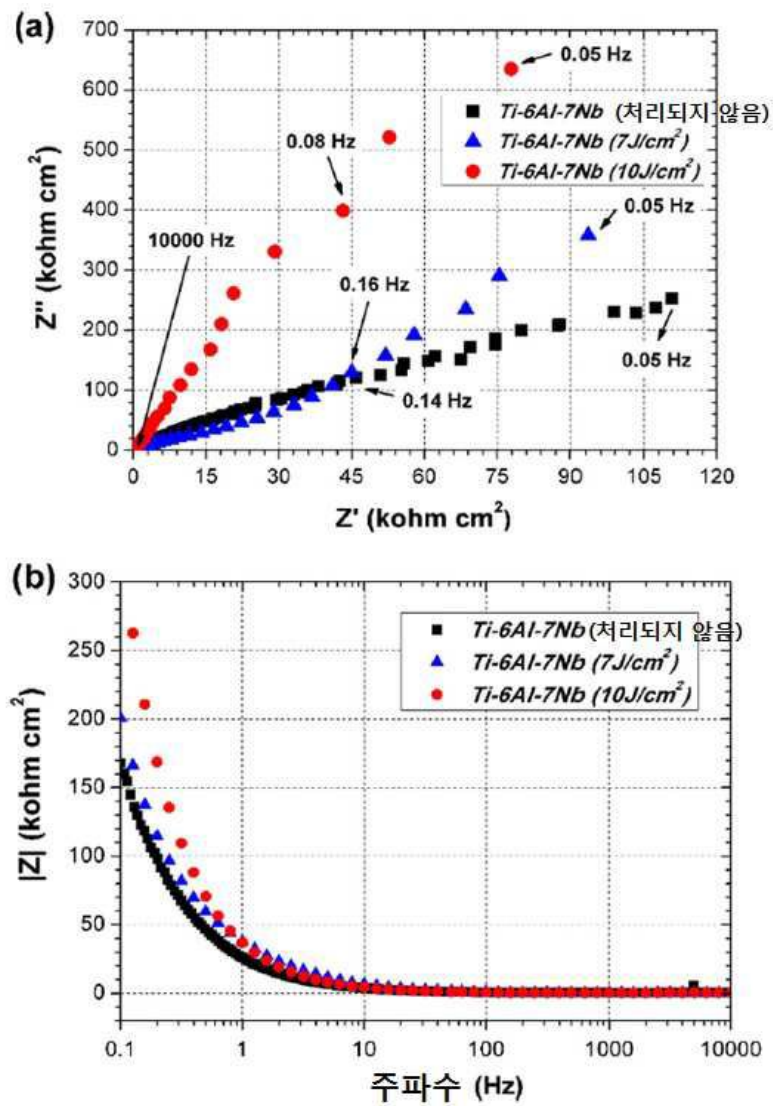
도면6



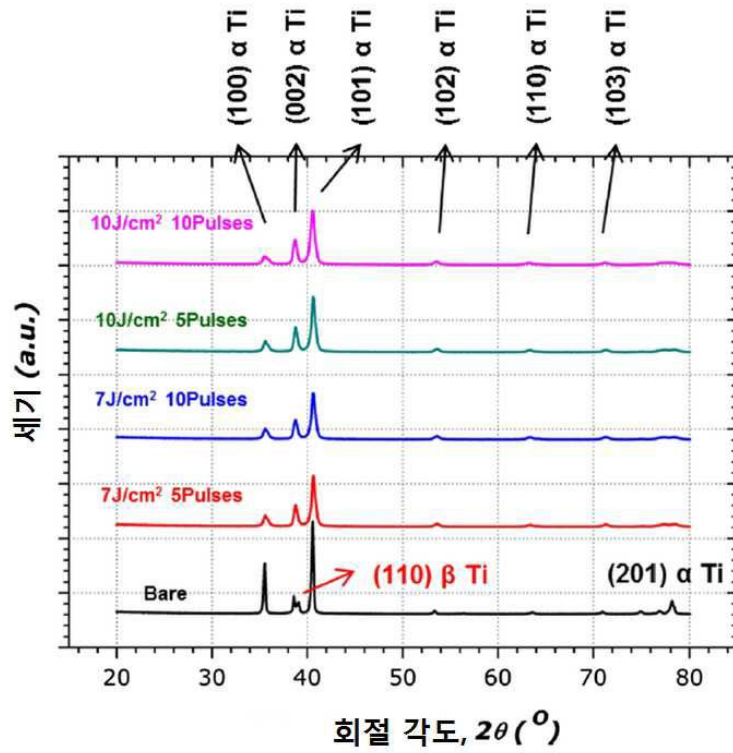
도면7



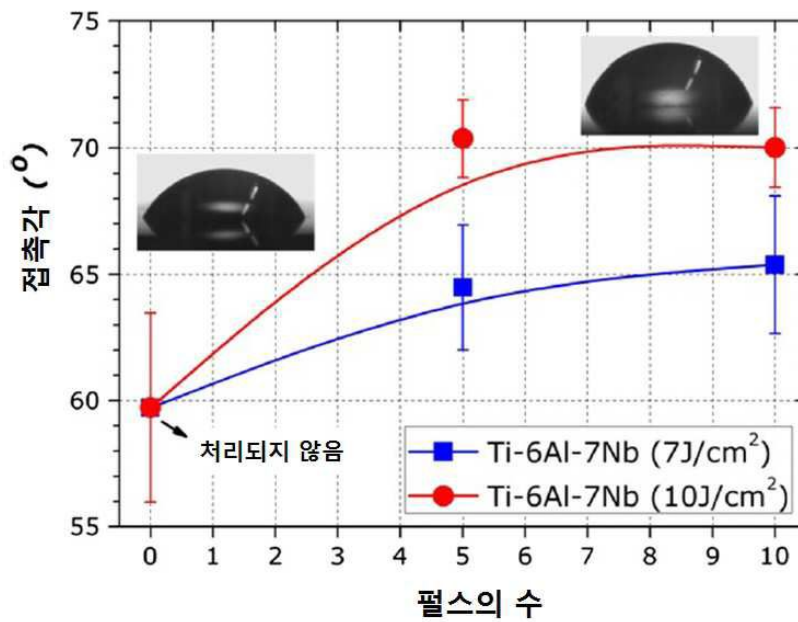
도면8



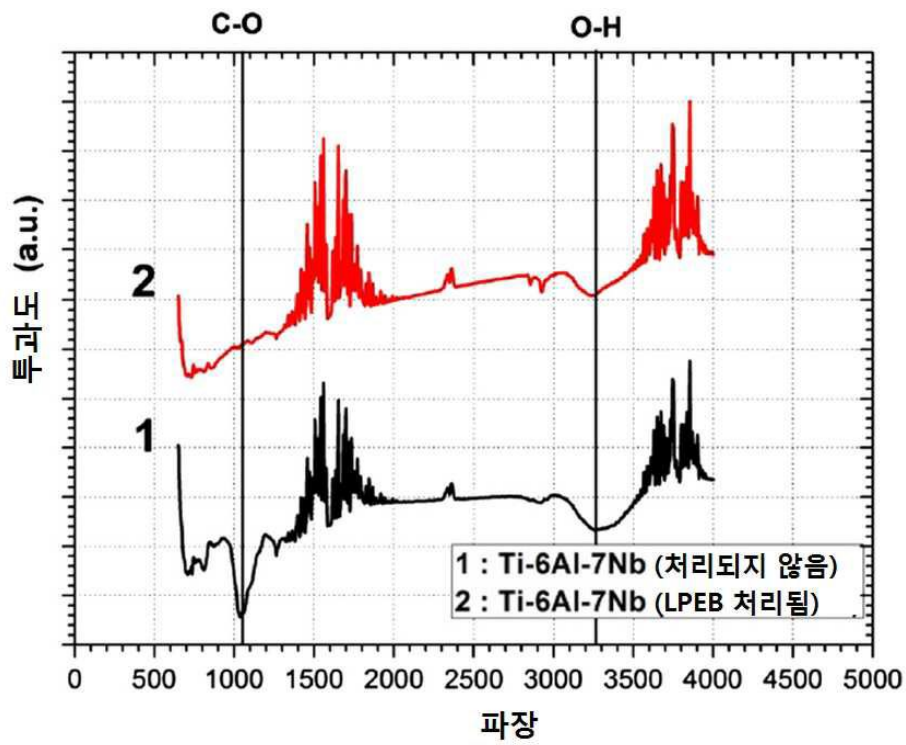
도면9



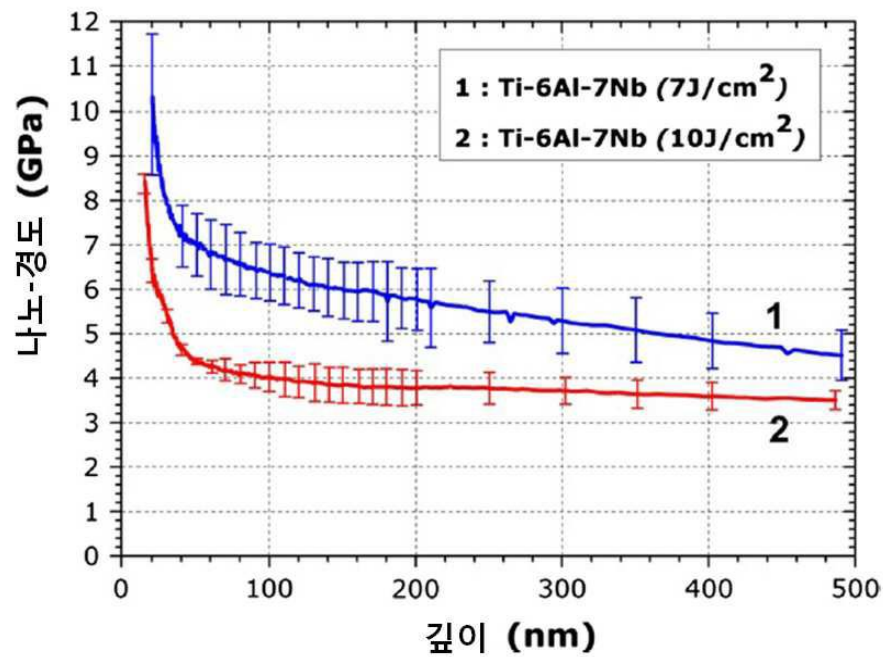
도면10



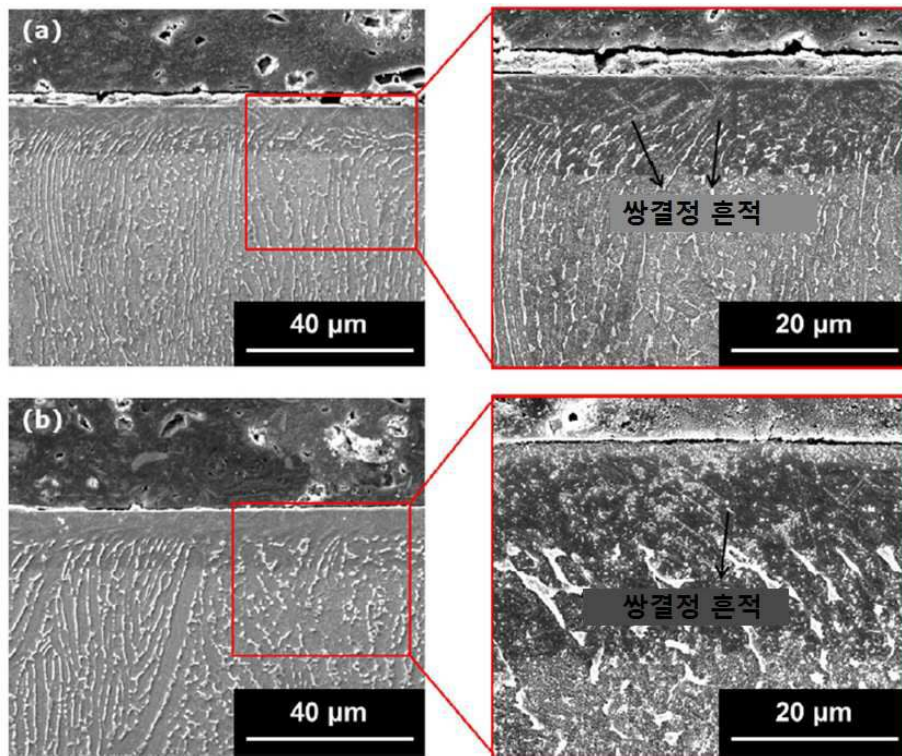
도면11



도면12



도면13



도면14

