(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0010768
(43) 공개일자 2025년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61L 27/04 (2006.01) *A61L 27/28* (2006.01)
C23C 18/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61L 27/047 (2013.01)
A61L 27/28 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0090792
(22) 출원일자 2023년07월13일
심사청구일자 2023년07월13일

(71) 출원인
국립창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
구본흔
경남 창원시 성산구 원이대로 495
레흐만지샨우르
경남 창원시 의창구 창이대로343번길 87
이화인
경남 창원시 의창구 용동로57번길 20
(74) 대리인
김종석

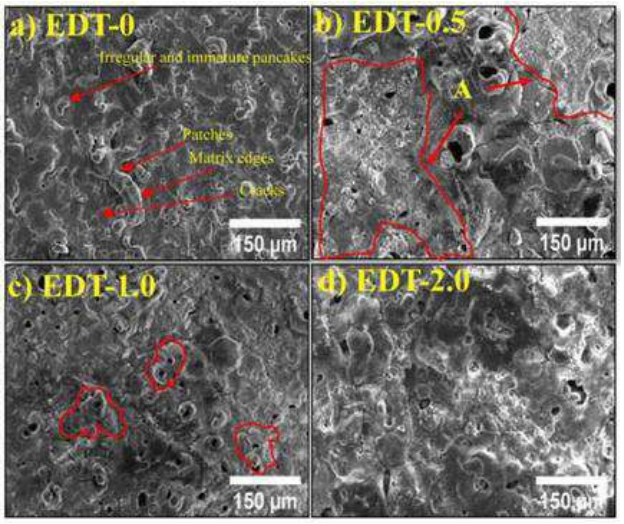
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **EDTA를 포함하는 코팅층이 형성된 임플란트용 마그네슘 합금 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 EDTA를 포함하는 코팅층이 형성된 임플란트용 마그네슘 합금 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 자세하게는 안정적이고 효율적인 생물학적 임플란트를 위해 PEO 전기화학적 코팅 기술을 사용하여 Na_2SiO_3, NaOH 및 EDTA를 포함하여 균열 및 기공을 최소한으로 감소시킨 코팅층을 형성한 임플란트용 마그네슘 합금 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C23C 18/145 (2019.05)
A61L 2430/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345348505
과제번호 2021R1I1A1A01055102
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 새로운 코팅 전략을 사용하여 임플란트 응용 분야를위한마그네슘 합금 개발
기 여 율 1/3
과제수행기관명 창원대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345347088
과제번호 2018R1A6A1A03024509
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공학학술연구기반구축
연구과제명 신소재 연구센터
기 여 율 1/3
과제수행기관명 창원대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415180725
과제번호 20214000000480
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지인력양성(에특)
연구과제명 청정가스복합화력발전 핵심요소기술 및 국산화 전문인재양성
기 여 율 1/3
과제수행기관명 재단법인경남테크노파크
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

마그네슘 합금; 및

EDTA를 포함하는 코팅층;을 포함하는, 코팅층이 형성된 임플란트용 마그네슘 합금.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 EDTA를 포함하는 코팅층은

0.5 내지 1.5 g/l EDTA, 10.0 내지 14.0 g/l Na_2SiO_3 및 2.5 내지 4.5 g/l NaOH를 포함하는 전해질 용액을 이용하여 PEO 방법을 통해 제조된 것을 특징으로 하는, 코팅층이 형성된 임플란트용 마그네슘 합금.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 EDTA를 포함하는 코팅층은

팬케이크(Pancakes) 구조인 것을 특징으로 하는, 코팅층이 형성된 임플란트용 마그네슘 합금.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 EDTA를 포함하는 코팅층은

두께가 40 내지 70 ㎛인 것을 특징으로 하는, 코팅층이 형성된 임플란트용 마그네슘 합금.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 EDTA를 포함하는 코팅층은

경도가 350 내지 950 HV이며, 만입 깊이가 6 내지 14 ㎛인 것을 특징으로 하는, 코팅층이 형성된 임플란트용 마그네슘 합금.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 마그네슘 합금은

AZ91, AZ31, AZ61, WE43 및 LAE442로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 임플란트용 마그네슘 합금.

청구항 7

코팅액 전해질을 제조하는 단계;

상기 코팅액 전해질에 마그네슘 합금을 침지하는 단계; 및

플라즈마 전해 산화(PEO)를 통해 상기 마그네슘 합금 표면에 상기 코팅액 전해질을 증착하여 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는, 코팅층이 형성된 임플란트용 마그네슘 합금 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 코팅액 전해질을 제조하는 단계는

0.5 내지 2.0 g/l EDTA, 10.0 내지 14.0 g/l Na_2SiO_3 및 2.5 내지 4.5 g/l NaOH를 혼합하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 코팅층이 형성된 임플란트용 마그네슘 합금 제조방법.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 플라즈마 전해 산화 공정은

등전위분곡선 중 부식 전위(E_{coor})은 -0.5 내지 0.2 V이고 부식 전류(I_{corr})은 35×10^{-9} 내지 100×10^{-9} A/cm^2인 것을 특징으로 하는, 코팅층이 형성된 임플란트용 마그네슘 합금 제조방법.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 플라즈마 전해 산화 공정은

교류전압(AC) 150 내지 250 V 및 직류전압(DC) 210 내지 310 V로 수행되는 것을 특징으로 하는, 코팅층이 형성된 임플란트용 마그네슘 합금 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 EDTA를 포함하는 코팅층이 형성된 임플란트용 마그네슘 합금 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 자세하게는 안정적이고 효율적인 생물학적 임플란트를 위해 PEO 전기화학적 코팅 기술을 사용하여 Na_2SiO_3, NaOH 및 EDTA를 포함하여 균열 및 기공을 최소한으로 감소시킨 코팅층을 형성한 임플란트용 마그네슘 합금 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] Ti, Fe, Co-Cr 합금 및 기타 생체 의학 임플란트 응용 분야의 중금속은 체내에 영구적으로 머무르는 문제가 있다. 마그네슘은 생분해성, 생체 적합성 및 뼈 조직과 일치하는 기계적 특성으로 상기와 같은 중금속 소재와 달리 골 재생 과정에서 12 내지 24주 이내에 인체에 흡수되어 완전 치유 후 이식재를 제거하기 위한 2차 수술이 필요하지 않다. 이러한 특성으로 인해 마그네슘 및 그 합금은 상기와 같은 중금속을 대체할 수 있는 인체 적용 임플란트용 금속으로써 잠재적인 후보로 주목받고 있다.

[0004] 그러나 마그네슘은 표준전극전위가 -2.363 V_{she}로 상용금속 중에서 화학적 활성이 제일 큰 금속이므로 산화분위기에서 낮은 부식저항을 가진다. 이러한 특성으로 마그네슘 합금 기반 임플란트는 pH가 11 미만인 인간의 혈장과 같은 염화물을 포함하는 수용액에서 제어할 수 없는 빠른 초기 열화 및 분해 속도로 인해 기계적 강도가 저하된다.

[0005] 또한, 상기와 같은 기계적 강도 저하로 인해 유발된 세포 부착(Cell adhesion)이 뼈의 재생 과정에 심각한 영향을 미치는 문제점이 나타난다. 더불어 상기와 같은 빠른 분해 속도는 국부 영역에서 수소(H)의 발생을 수반하며, 이는 이식된 부위에 심각한 염증, 감염 및 통증을 유발할 수 있다.

[0006] 상기와 같은 문제를 개선하기 위한 방법으로 도금법, 화성처리법, 도장법, 물리 및 화학적 기상증착법, 에어로졸 증착법, 양극 산화법 등의 수많은 표면처리 방법이 개발 및 사용되고 있으나 코팅층의 표면 밀착성이 부족하여 경제성 및 산화막 물성이 떨어지며 특히, 상기 화성처리법에 사용되는 6가 크롬 이온은 발암물질로 지정되어 환경문제가 심각하게 대두되었다.

[0007] 플라즈마 전해 산화 공정(Plasma Electrolytic Oxidation, PEO)은 상기와 같은 문제를 해결할 수 있는 친환경적 및 경제적인 표면처리 방법으로, 알칼리 전해액 내에 침지한 금속 표면에 마이크로 아크방전을 유도하여 경도, 마찰, 내마모, 절연, 열저항, 피로 강도, 표면 균일도 등 물리적 및 화학적 특성이 뛰어난 산화피막을 형성시키는 기술이다. 그러나 상기 전해 플라즈마 산화피막은 다공성이기 때문에 전기화학적 특성 및 기계적 물성이 상용화에 필요한 기준에 못 미치는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명은 안정적이고 효율적인 EDTA를 포함하는 코팅층이 형성된 생물학적 임플란트용 마그네슘 합금 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 본 발명의 목적은 균열 및 기공을 최소한으로 감소시킨 코팅층이 형성된 임플란트용 마그네슘 합금 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 또한, 본 발명의 목적은 전기화학적 특성 및 기계적 물성이 상용화에 필요한 기준을 만족시키는 임플란트용 마그네슘 합금 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 EDTA를 포함하는 코팅층이 형성된 임플란트용 마그네슘 합금 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0015] 본 발명은 마그네슘 합금; 및 EDTA를 포함하는 코팅층을 포함하는 코팅층이 형성된 임플란트용 마그네슘 합금을 제공한다.

[0016] 본 발명에 있어서, 상기 EDTA를 포함하는 코팅층은 0.5 내지 1.5 g/l EDTA, 10.0 내지 14.0 g/l Na_2SiO_3 및 2.5 내지 4.5 g/l NaOH를 포함하는 전해질 용액을 이용하여 PEO 방법을 통해 제조된 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 EDTA를 포함하는 코팅층은 팬케이크(Pancakes) 구조인 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 EDTA를 포함하는 코팅층은 두께가 40 내지 70 ㎛인 것을 특징으로 한다..

[0019] 상기 EDTA를 포함하는 코팅층은 경도가 350 내지 950 HV이며, 만입 깊이가 6 내지 14 ㎛인 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 마그네슘 합금은 AZ91, AZ31, AZ61, WE43 및 LAE442로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을

특징으로 한다.

[0021] 본 발명은 코팅액 전해질을 제조하는 단계; 상기 코팅액 전해질에 마그네슘 합금을 침지하는 단계; 및 플라즈마 전해 산화(PEO)를 통해 상기 마그네슘 합금 표면에 상기 코팅액 전해질을 증착하여 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 코팅층이 형성된 임플란트용 마그네슘 합금 제조방법을 제공한다.

[0022] 상기 코팅액 전해질을 제조하는 단계는 0.5 내지 2.0 g/l EDTA, 10.0 내지 14.0 g/l Na_2SiO_3 및 2.5 내지 4.5 g/l NaOH를 혼합하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 상기 플라즈마 전해 산화 공정은 등전위분곡선 중 부식 전위(E_{coor})은 -0.5 내지 0.2 V이고 부식 전류(I_{corr})은 35 $\times$ 10^{-9} 내지 100 $\times$ 10^{-9} A/cm^2인 것을 특징으로 한다.

[0024] 상기 플라즈마 전해 산화 공정은 교류전압(AC) 150 내지 250 V 및 직류전압(DC) 210 내지 310 V로 수행되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0026] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 안정적이고 효율적인 EDTA를 포함하는 코팅층이 형성된 생물학적 임플란트용 마그네슘 합금 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명은 균열 및 기공을 최소한으로 감소시킨 코팅층이 형성된 임플란트용 마그네슘 합금 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명은 전기화학적 특성 및 기계적 물성이 상용화에 필요한 기준을 만족시키는 임플란트용 마그네슘 합금 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명은 높은 소비 역치, 생분해성, 생체 적합성 및 뼈 조직과 일치하는 기계적 특징을 나타내는 수술용 임플란트용 마그네슘 합금을 제공할 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명은 뼈 재생 과정에서 12 내지 24주 이내에 인체에 흡수되어 완치 후 신체에 남아있는 임플란트를 제거하기 위한 추가적인 수술이 필요하지 않은 신체 분해성 임플란트용 마그네슘 합금을 제공할 수 있다.

[0031] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명에 따른 연질 플라즈마 및 현탁 플라즈마 공정을 나타내는 모식도이다.

도 2는 본 발명의 따른 (a) EDT-0, (b) EDT-0.5, (c) EDT-1.0 및 (d) EDT-2.0의 SEM 측정 결과를 나타내는 사진이다.

도 3은 본 발명에 따른 (a) 코팅층의 스크래치 시험, (b) 스크래치 후의 EDS 프로파일, (c) 스크래치 후의 원소 분석, (d) 스크래치 후의 표면 및 (e) 확대된 표면 프로파일을 나타내는 사진 및 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 (a) EDT-0, (b) EDT-0.5, (c) EDT-1.0 및 (d) EDT-2.0의 단면 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 (a) 평균 마이크로 경도 및 (b) 압입 깊이를 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 코팅층의 동전위 분극 곡선을 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 코팅층의 (a) 상온 및 (b) 고온에서의 동전위 분극 곡선을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수

있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당하는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0035] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0036] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.

[0038] EDTA가 포함된 코팅층이 형성된 마그네슘 합금

[0039] 본 발명은 EDTA가 포함된 코팅층이 형성된 마그네슘 합금에 관한 것이다.

[0040] 본 발명은 마그네슘 합금; 및 EDTA를 포함하는 코팅층;을 포함하는 코팅층이 형성된 임플란트용 마그네슘 합금에 관한 것이다.

[0041] 상기 EDTA(에틸렌다이아민테트라아세트산)은 인간 대상체와 쉽게 연결할 수 있는 리간드로, Ca^{2+} 함유 복합체로 이용 가능하여 임플란트 코팅에 Ca를 통합하여 재료 특성을 더욱 효과적으로 제어하게 하는 것일 수 있다. 이를 통해 상기 EDTA를 코팅 공정에서 사용되는 전해질에 포함할 경우, 상기 전해질 기반의 화학적 반응성을 조정할 수 있는 것일 수 있다.

[0042] 상기 EDTA는 2개의 아민 주위로 4개의 카복실산염(-COOH)를 가지고 카복실산염은 킬레이트(Chelate)를 형성하여 이로 인해 거의 모든 금속 이온과 반응성이 좋은 것일 수 있다. 또한, 상기 EDTA는 독성이 없으며 상기 마그네슘 합금 표면의 기공을 감소시켜 기계적 및 화학적 특성을 향상시키는 것일 수 있다.

[0043] 상기 EDTA는 다양한 종류의 금속과 복잡한 구성 요소를 형성하는데 도움이 되는 금속 이온 킬레이트제로 작용할 수 있으므로 게스트(guest) 금속 이온의 결합을 지원하여 원자를 코팅 매트릭스에 결합시키는 것일 수 있다. 또한, 상기 EDTA는 마이크로 방전 및 스파크를 수정하는 시너지 효과를 제공할 수 있으므로 코팅의 미세구조에 영향을 미치는 것일 수 있다. 상기와 같이 형성된 EDTA 매트릭스 또는 분획물에 칼슘이 존재하기 때문에 P(인산염 형태) 및 Ca 성분으로 바이오 코팅을 생성할 수 있을 수 있다. 또한, 상기 EDTA는 미세구조의 수정을 통해 코팅을 통해 내부식성을 개선하는 것일 수 있다. 상기와 같이 결합된 Ca-EDTA는 높은 농도의 Ca^{2+} 이온을 공급하여 침전을 일으켜 고결정성 코팅층을 형성하는 것일 수 있다.

[0044] 본 발명에 있어서, 상기 EDTA를 포함하는 코팅층은 0.5 내지 1.5 g/l EDTA, 10.0 내지 14.0 g/l Na_2SiO_3 및 2.5 내지 4.5 g/l NaOH를 포함하는 전해질 용액을 이용하여 PEO 방법을 통해 제조된 것일 수 있다.

[0045] 상기 EDTA의 농도가 0.5 g/l 미만일 경우, 상기 코팅층이 팬케이크 구조가 국소적으로 생성될 수 있으며, 1.5 g/l를 초과할 경우 표면층 간의 결합이 약해지며 경도가 낮아지고 기공률이 높아질 수 있으며, 상기 기공 및 낮은 경도로 인해 발생한 균열로 인해 생체용 임플란트로 사용 시 듀티 사이클(duty cycle) 동안 부식성 용액의 확산 현상이 나타나 빠른 부식을 제어할 수 없는 문제가 발생할 수 있다.

[0046] 상기 EDTA를 포함하는 코팅층은 마그네슘 금속의 용해를 촉진하고 가용성 복합 이온을 형성하는 촉진 역할에 기인할 수 있는 반복적이고 큰 크기의 팬케이크 구조인 것일 수 있으며, 표면 기공의 크기 및 기공률이 감소하여 부식성 용액의 이동을 지연시키고 이를 통해 코팅의 부식성이 감소하여 최종 보호 효율이 높은 것일 수 있다.

[0047] 본 발명에 있어서, 상기 EDTA를 포함하는 코팅층은 팬케이크(Pancakes) 구조인 것일 수 있다. 상기 팬케이크 구조는 내층 및 외층으로 이루어진 다층 구조인 것일 수 있으며, 팬케이크 기공을 가지는 다결정 구조인 것일 수 있다.

[0048] 본 발명에 있어서, 상기 EDTA를 포함하는 코팅층은 두께가 40 내지 70 ㎛인 것일 수 있다. 상기 코팅층은 조밀한 층으로 이루어져 상기와 같은 두꺼운 두께를 나타내며 이로 인해 부식성 종의 확산을 효과적으로 억제하여 마그네슘 기질의 부식 저항을 증가시키는 것일 수 있다.

[0049] 본 발명에 있어서, 상기 EDTA를 포함하는 코팅층은 경도가 350 내지 950 HV이며, 만입 깊이가 6 내지 14 ㎛인 것일 수 있다. 상기 코팅층은 높은 결정질 특성으로 인해 상기와 같은 높은 경도 및 낮은 만입 깊이를 나타내어 균열 및 결함이 일어날 가능성이 감소된 우수한 기계적 특성을 나타내는 것일 수 있다.

[0050] 본 발명에 있어서, 상기 마그네슘 합금은 AZ91, AZ31, AZ61, WE43 및 LAE442로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있으며, 바람직하게는 AZ91인 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 AZ91D인 것일 수 있다.

[0051] 상기 AZ91D 마그네슘 합금은 원통형 구조를 나태내는 것일 수 있으며, 상기 AZ91D 마그네슘 합금 100 중량부 대비 Al 8.1 내지 10.1 중량부, Zn 0.65 내지 1.05 중량부, Mn 0.17 내지 0.37 중량부, Fe 0.01 내지 0.03 중량부 및 Mg 85.75 내지 92.75 중량부를 포함하는 것일 수 있다.

[0052] 상기와 같이 코팅층이 형성된 마그네슘 합금은 조밀한 다결정 코팅에 의한 SBF 용액 성분의 효과적인 차단, EDTA 입자의 팽윤으로 인한 SBF 성분의 확산에 대한 저항성 증가 및 표면의 안정한 MgOH 및 MgCl 층을 형성하여 부식 방지 거동을 나타내는 것일 수 있다.

[0054] EDTA가 포함된 코팅층이 형성된 마그네슘 합금 제조방법

[0055] 본 발명은 EDTA가 포함된 코팅층이 형성된 마그네슘 합금 제조방법에 관한 것이다.

[0056] 본 발명은 코팅액 전해질을 제조하는 단계; 상기 코팅액 전해질에 마그네슘 합금을 침지하는 단계; 및 플라즈마 전해 산화(PEO)를 통해 상기 마그네슘 합금 표면에 상기 코팅액 전해질을 증착하여 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 코팅층이 형성된 임플란트용 마그네슘 합금 제조방법에 관한 것이다.

[0057] 상기 플라즈마 전해 산화(PEO) 공정은 양극 표면 부근에서 형성되는 플라즈마(스파크/아크) 미세 방전을 사용하여 양극 막을 형성하는 전기화학적 코팅 기술로, 양극 표면에서 집중적인 전기 방전이 발생하여 조밀한 다결정 세라믹층의 형성이 가능한 것일 수 있다. 상기 전기 방전은 처리 시간이 길어지면 마이크로 아크 및 아크로 변환되는 스파크를 형성하며, 상기 스파크와 아크는 전기 분해의 초기 단계에서 형성되거나 고압 및 온도에 의해 플라즈마 방전 채널로 발생하는 많은 음이온을 통해 두꺼운 세라믹 코팅층을 형성할 수 있다.

[0058] 본 발명에 있어서, 상기 코팅액 전해질을 제조하는 단계는 0.5 내지 2.0 g/l EDTA, 10.0 내지 14.0 g/l Na_2SiO_3 및 2.5 내지 4.5 g/l NaOH를 혼합하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0059] 도 1에 나타난 바와 같이, 상기 EDTA는 Mg 금속의 용해를 촉진하고 용해성 복합 이온을 형성하는 촉진 역할에 기인할 수 있으며, 이는 상기 PEO 공정을 통해 코팅층 형성에 기여할 수 있다.

[0060] 상기 코팅액은 상기 PEO 공정의 전해질 역할을 하는 것일 수 있으며, 상기 코팅액의 농도는 최적화된 미세구조 특성을 나타내게 하는 것일 수 있다.

[0061] 본 발명에 있어서, 상기 플라즈마 전해 산화 공정은 등전위분곡선 중 부식 전위(E_{coor})는 -0.5 내지 0.2 V이고 부식 전류(I_{corr})는 35×10^{-9} 내지 100×10^{-9} A/cm^2인 것일 수 있다.

[0062] 본 발명에 있어서, 상기 플라즈마 전해 산화 공정은 교류전압(AC) 150 내지 250 V 및 직류전압(DC) 210 내지 310 V로 수행되는 것일 수 있다. 보다 자세하게는 상기 전해 플라즈마 공정은 AC 150 내지 250 V 및 DC 160 내지 360 V이 최대전력 10 내지 30 kW의 전원 공급 장치에서 적용되는 것일 수 있으며 주파수는 상기 PEO 공정 전반에 걸쳐 50 내지 70 HW로 유지되는 것일 수 있다. 상기 플라즈마 전해 산화 공정 동안 전해질 역할을 하는 상기 코팅액 전해질의 온도는 20 내지 30 ℃를 유지하는 것일 수 있다.

[0063] 상기 제조방법을 통해 제조된 EDTA를 포함하는 코팅층이 형성된 마그네슘 합금은 마그네슘 합금; 및 EDTA를 포함하는 코팅층;을 포함하는 코팅층이 형성된 임플란트용 마그네슘 합금인 것일 수 있다.

[0064] 상기 EDTA(에틸렌다이아민테트라아세트산)은 인간 대상체와 쉽게 연결할 수 있는 리간드로, Ca^{2+} 함유 복합체로 이용 가능하여 임플란트 코팅에 Ca를 통합하여 재료 특성을 더욱 효과적으로 제어하게 하는 것일 수 있다. 이를

통해 상기 EDTA를 코팅 공정에서 사용되는 전해질에 포함할 경우, 상기 전해질 기반의 화학적 반응성을 조정할 수 있는 것일 수 있다.

[0065] 상기 EDTA는 2개의 아민 주위로 4개의 카복실산염(-COOH)를 가지고 카복실산염은 킬레이트(Chelate)를 형성하여 이로 인해 거의 모든 금속 이온과 반응성이 좋은 것일 수 있다. 또한, 상기 EDTA는 독성이 없으며 상기 마그네슘 합금 표면의 기공을 감소시켜 기계적 및 화학적 특성을 향상시키는 것일 수 있다.

[0066] 상기 EDTA는 다양한 종류의 금속과 복잡한 구성 요소를 형성하는데 도움이 되는 금속 이온 킬레이트제로 작용할 수 있으므로 게스트(guest) 금속 이온의 결합을 지원하여 원자를 코팅 매트릭스에 결합시키는 것일 수 있다. 또한, 상기 EDTA는 마이크로 방전 및 스파크를 수정하는 시너지 효과를 제공할 수 있으므로 코팅의 미세구조에 영향을 미치는 것일 수 있다. 상기와 같이 형성된 EDTA 매트릭스 또는 분획물에 칼슘이 존재하기 때문에 P(인산염 형태) 및 Ca 성분으로 바이오 코팅을 생성할 수 있을 수 있다. 또한, 상기 EDTA는 미세구조의 수정을 통해 코팅을 통해 내부식성을 개선하는 것일 수 있다. 상기와 같이 결합된 Ca-EDTA는 높은 농도의 Ca^{2+} 이온을 공급하여 침전을 일으켜 고결정성 코팅층을 형성하는 것일 수 있다.

[0067] 본 발명에 있어서, 상기 EDTA를 포함하는 코팅층은 본 발명에 있어서, 상기 EDTA를 포함하는 코팅층은 0.5 내지 1.5 g/l EDTA, 10.0 내지 14.0 g/l Na_2SiO_3 및 2.5 내지 4.5 g/l NaOH를 포함하는 전해질 용액을 이용하여 PEO 방법을 통해 제조된 것일 수 있다.

[0068] 상기 EDTA의 농도가 0.5 g/l 미만일 경우, 상기 코팅층이 팬케이크 구조가 국소적으로 생성될 수 있으며, 1.5 g/l를 초과할 경우 표면층 간의 결합이 약해지며 경도가 낮아지고 기공률이 높아질 수 있으며, 상기 기공 및 낮은 경도로 인해 발생한 균열로 인해 생체용 임플란트로 사용 시 듀티 사이클(duty cycle) 동안 부식성 용액의 확산 현상이 나타나 빠른 부식을 제어할 수 없는 문제가 발생할 수 있다.

[0069] 상기 0.5 내지 1.5 g/l 농도의 EDTA를 포함하는 코팅층은 마그네슘 금속의 용해를 촉진하고 가용성 복합 이온을 형성하는 촉진 역할에 기인할 수 있는 반복적이고 큰 크기의 팬케이크 구조인 것일 수 있으며, 표면 기공의 크기 및 기공률이 감소하여 부식성 용액의 이동을 지연시키고 이를 통해 코팅의 부식성이 감소하여 최종 보호 효율이 높은 것일 수 있다.

[0070] 본 발명에 있어서, 상기 EDTA를 포함하는 코팅층은 팬케이크(Pancakes) 구조인 것일 수 있다. 상기 팬케이크 구조는 내층 및 외층으로 이루어진 다층 구조인 것일 수 있으며, 팬케이크 기공을 가지는 다결정 구조인 것일 수 있다.

[0071] 본 발명에 있어서, 상기 EDTA를 포함하는 코팅층은 두께가 40 내지 70 μm인 것일 수 있다. 상기 코팅층은 조밀한 층으로 이루어져 상기와 같은 두꺼운 두께를 나타내며 이로 인해 부식성 종의 확산을 효과적으로 억제하여 마그네슘 기질의 부식 저항을 증가시키는 것일 수 있다.

[0072] 본 발명에 있어서, 상기 EDTA를 포함하는 코팅층은 경도가 350 내지 950 HV이며, 만입 깊이가 6 내지 14 μm인 것일 수 있다. 상기 코팅층은 높은 결정질 특성으로 인해 상기와 같은 높은 경도 및 낮은 만입 깊이를 나타내어 균열 및 결함이 일어날 가능성이 감소된 우수한 기계적 특성을 나타내는 것일 수 있다.

[0073] 본 발명에 있어서, 상기 마그네슘 합금은 AZ91, AZ31, AZ61, WE43 및 LAE442로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있으며, 바람직하게는 AZ91인 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 AZ91D인 것일 수 있다.

[0074] 상기 AZ91D 마그네슘 합금은 원통형 구조를 나타내는 것일 수 있으며, 상기 AZ91D 마그네슘 합금 100 중량부 대비 Al 8.1 내지 10.1 중량부, Zn 0.65 내지 1.05 중량부, Mn 0.17 내지 0.37 중량부, Fe 0.01 내지 0.03 중량부 및 Mg 85.75 내지 92.75 중량부를 포함하는 것일 수 있다.

[0075] 상기와 같이 코팅층이 형성된 마그네슘 합금은 조밀한 다결정 코팅에 의한 SBF 용액 성분의 효과적인 차단, EDTA 입자의 팽윤으로 인한 SBF 성분의 확산에 대한 저항성 증가 및 표면의 안정한 MgOH 및 MgCl 층을 형성하여 부식 방지 거동을 나타내는 것일 수 있다.

[0077] 실시예

[0078] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명하다.

[0079] 본 발명의 이점 및 특징 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해

질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0081] **<실시예 1> EDTA가 포함된 코팅층이 형성된 마그네슘 합금(EDT-1.0)**

[0082] Mg 89.75 wt%, Al 9.1 wt%, Zn 0.85 wt%, Mn 0.27 wt%, Fe ≤ 0.02 wt% 및 기타 ≤ 0.01 wt%의 화학조성을 갖는 AZ91 마그네슘 합금을 사용하였으며, 시편의 크기는 직경 20 mm, 두께 5 mm로 가공하였다. 상기 가공된 마그네슘 합금을 광택처리 후 탈이온수로 세척한 후 에탄올로 탈지하였다.

[0083] 이후, 상기 마그네슘 합금을 Na_2SiO_3 12 g/l, NaOH 3.5 g/l 및 EDTA 1.0 g/l를 혼합하여 제조한 전해질 용액에 침지한 후, PEO 공정을 사용하여 코팅층을 형성하였다. 상기 PEO 공정은 AC 200 V 및 DC 260 V의 하이브리드 정전압 조건으로 최대전력이 20 kW인 전원 공급 장치에서 적용되었으며, 상기 PEO 공정 동안 상기 전해질 온도는 25 ℃ 및 주파수는 60 Hz로 일정하게 유지하였다.

[0085] **<실시예 2> EDTA가 0.5 g/l 농도로 포함된 코팅층이 형성된 마그네슘 합금(EDT-0.5)**

[0086] 상기 전해질 용액에 EDTA가 0.5 g/l 농도로 포함된 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0088] **<비교예 1> EDTA가 포함되지 않은 코팅층이 형성된 마그네슘 합금(EDT-0)**

[0089] 상기 전해질 용액에 EDTA가 포함되지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0091] **<비교예 2> EDTA가 2.0 g/l 농도로 포함된 코팅층이 형성된 마그네슘 합금(EDT-2.0)**

[0092] 상기 전해질 용액에 EDTA가 2.0 g/l 농도로 포함된 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0094] **<실험예 1> 코팅층 표면 특성 분석**

[0095] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 코팅층이 형성된 마그네슘 합금의 표면 특성을 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 분석하고 이에 대한 결과를 도 2로 나타내었다.

[0096] 도 2 (a)에 나타난 바와 같이, 비교예 1에서 제조된 EDTA가 포함되지 않은 코팅층이 형성된 마그네슘 합금(EDT-0)의 코팅 표면은 균일하지만, 팬케이크(pancakes) 구조적 특징 및 주요 팬케이크 기공 등의 특징이 적게 나타났다. 또한, 중심에서 멀어질수록 일부 파손, 균열, 불규칙하고 미성숙한 팬케이크 구조 및 패치(patch) 등이 나타났다. 상기와 같은 특성은 임플란트의 듀티 사이클(duty cycle) 동안 부식성 용액의 확산 현상에 기여할 수 있다.

[0097] 상기와 같이 EDTA를 포함하지 않은 코팅층의 미세구조의 표면 구조는 부피가 크고 균일하지만, 국소적으로 팬케이크 구조를 형성하기에 충분한 전해질 종(낮은 전류 신호)이 부족한 것을 확인할 수 있다.

[0098] 도 2 (b)에 나타난 바와 같이, 실시예 2에서 제조된 0.5 g/l의 EDTA를 포함하는 코팅층(EDT-0.5)의 표면에는 균열과 기공을 나타내지만, 팬케이크 구조를 나타낸다. 또한, 상기 도 2 (b)의 'A'로 표시된 바와 같이 상기 EDT-0.5 표면에 기공이 없고 팬케이크가 없는 영역도 나타난 것과 같이 케이크 구조가 무작위하게 나타난 것을 확인하였다.

[0099] 도 2 (c)에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 1.0 g/l의 EDTA를 포함하는 코팅층(EDT-1.0)에서는 작은 균열이 사라지고 표면 전체에서 균일성과 팬케이크 크기가 증가하였으며 이를 통해 연질 플라즈마가 효율적으로 적용된 것을 확인하였다.

[0100] 도 2 (d)에 나타난 바와 같이, 동그라미로 표시된 단일 반복 방전의 결과로 증착된 전해질 종은 반복 방전 팬케

이크가 없는 비교예 1의 상기 EDT-0보다 더 국부적 및 평평하고 팽창된 팬케이크 구조가 나타났다.

[0101] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 EDTA의 농도가 0.5 내지 1.0 g/l인 EDTA를 포함하는 코팅층은 상기 EDTA가 마그네슘 금속의 용해를 촉진하고 가용성 복합 이온을 형성하는 촉진 역할에 기인할 수 있는 반복적이고 큰 크기의 팬케이크 구조가 발생하는 것을 확인하였다.

[0103] **<실험예 2> 코팅층 내부의 미세구조 분석**

[0104] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 코팅층이 형성된 마그네슘 합금의 코팅층을 스크래치 테이프를 사용하여 코팅층을 박리하여 적층된 내부의 미세구조, EDS를 통한 내부 층의 원소조성 및 미세구조를 분석하고 이에 대한 결과를 도 3으로 나타내었다.

[0105] 도 3 (a)에 나타난 바와 같이, 비교예 2에서 제조된 EDT-2.0을 제외하고 다른 모든 코팅층은 매우 조밀한 표면층을 나타내며 높은 결합을 나타내었다. 상기 EDT-2.0의 코팅층은 박리과정에서 상당량의 코팅 재료가 코팅층에서 분리되었는데 이를 통해 표면층의 결합이 약하고 느슨함을 확인하였다.

[0106] 또한, 도 3 (b)의 EDS 프로필 및 표에 나타난 바와 같이, 상기 모든 코팅층에서 Ca 및 C의 존재가 내부 레이어에 나타났으며, 이를 통해 내부 레이어에 EDTA가 균일하게 분포되어 있음을 확인하였다.

[0107] 또한, 도 3 (c)에 나타난 바와 같이, 모든 코팅층에는 균열, 패치, 기공과 같은 미세구조적 특징으로 인해 표면 다공성이 나타난 것을 확인하였다. 비교예 1 및 실시예 2에서 제조된 EDT-0 및 EDT-0.5에서는 표면 기공률이 높게 나타났으나, 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 EDT-1.0 및 EDT-2.0에서는 기공률이 충분히 감소한 것으로 나타났다.

[0108] 도 3 (d) 및 (e)에 나타난 바와 같이, 상기 비교예 2에서 제조된 EDT-2.0의 박리 후 미세구조 검사로부터 내부층은 기공의 범위가 더 적지만 화살표로 표시된 바와 같이 더 낮은 다결정상의 패치를 나타내었다.

[0109] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 EDTA의 농도가 0.5 내지 1.0 g/l인 EDTA를 포함하는 코팅층이 형성된 마그네슘 합금의 코팅층은 표면 기공의 크기 및 기공률이 감소하여 부식성 용액의 이동을 지연시키고 이를 통해 코팅의 부식성이 감소하여 최종 보호 효율이 높은 것을 확인하였다.

[0111] **<실험예 3> 코팅층 단면 분석**

[0112] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 코팅층이 형성된 마그네슘 합금의 상기 코팅층의 단면 형상을 분석하고 이에 대한 결과를 도 4로 나타내었다.

[0113] 도 4에 나타난 바와 같이, 상기 모든 코팅층은 차단층을 가지며 내부 및 외부 레이어로 구성된 이중 구조인 팬케이크(pancakes) 구조를 나타내었다.

[0114] 또한, 비교예 1에서 제조된 EDT-0은 내부층 전체에 많은 기공, 균열 및 공공 패치가 나타났으나, 실시예 1 내지 2 및 비교예 2에서 제조된 EDTA가 포함된 코팅층은 기공 농도, 및 기공 수와 균열이 감소하였다. 이는 EDTA가 내층 방전 공정의 안정성에 기여할 수 있고, 방전 생성 소결 공정에서 촉진제 역할을 할 수 있음을 나타낸다. 그러나 비교예 2에서 제조된 EDT-2.0의 경우 표면층의 균열과 기공이 다수 나타났다.

[0115] 또한, 단면 이미지로부터 코팅의 두께를 측정한 결과, 실시예 2에서 제조된 EDT-0.5 코팅층은 초기 두께는 약간 감소하였으나, 실시예 1에서 제조된 EDT-1.0과 같이 EDTA 농도를 1.0 g/l 이상으로 증가시키면 규칙적이고 균일한 배출 공정으로 인해 두께가 증가함을 확인하였다. 이는 소프트 플라즈마 체제에 의해 발생하는 규칙적이고 균일한 방전 프로세스는 레이어가 추가되는 것을 야기하며, 이를 통해 조밀한 층이 쌓여 코팅층의 두께가 증가되어 나타난 것이다. 그러나 부유 입자로 인해 팬케이크가 없는 영역이 형성되면 비교예 2에서 제조된 EDT-2.0에 나타난 바와 같이, 미리 형성된 층이 파열되고 부풀어 오를 수 있다. 가장 두꺼운 두께는 상기 EDT-1.0이 61.41 ㎛을 나타내었다.

[0116] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 EDTA의 농도가 0.5 내지 1.0 g/l인 EDTA를 포함하는 코팅층이 형성된 마그네슘 합금의 상기 코팅층은 내부층 및 표면층에 기공, 균열 및 공공 패치가 감소하였으며, 조밀한 층의 두께가 두꺼워져 이로 인해 부식성 종의 확산을 효과적으로 억제하여 마그네슘 기질의 부식 저항을 증가시키는 것을 확인하였다.

[0118] **<실험예 4> 코팅층 원소 조성 분석**

[0119] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 코팅층이 형성된 마그네슘 합금의 상기 코팅층의 EDS 검사를 수행하고 이에 대한 결과를 하기 [표 1]로 나타내었다.

표 1

[0120]

EI:	EDT-0	EDT-0.5	EDT-1.0	EDT-2.0
C		14.50	15.94	24.49
O	58.95	55.00	53.74	49.64
Na	3.25	4.71	3.45	3.65
Mg	23.21	11.68	15.99	10.19
Al	0.76	0.40	0.58	0.35
Si	13.81	11.07	9.23	8.40
Ca	0.0	2.65	1.06	2.54

[0121] 상기 [표 1]에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 2 및 비교예 2에서 제조된 EDT-0.5, EDT-1.0 및 EDT-2.0의 코팅층의 원소 프로파일링에서 비교예 1에서 제조된 EDT-0과 비교하여 Mg, Si, Ca 및 C 비율이 EDTA 농도 변화에 따라 크게 변화된 것으로 나타났다. 상기 EDTA의 구성성분인 Ca 및 C의 비율이 크게 증가하였으며, 이에 따라 Mg 및 Si의 비율이 감소한 것으로 나타났다.

[0123] **<실험예 5> 경도 및 만입 깊이 측정**

[0124] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에세 제조된 코팅층이 형성된 마그네슘 합금의 EDT 농도에 따른 평균 경도 및 만입 깊이를 측정하고 이에 대한 결과를 도 5로 나타내었다.

[0125] 도 5 (a)에 나타난 바와 같이, 코팅의 경도는 EDTA의 농도가 1.0 g/l 까지 농도에 비례하여 증가하는 것으로 나타났으며, 실시예 1에서 제조된 EDT-1.0에서 평균 경도값이 909.69 HV로 가장 높게 나타났다. 그러나 EDTA의 농도가 1.0 g/l를 초과하는 경우에는 경도가 감소하였으며, 비교예 2에서 제조된 EDT-2.0에서는 가장 낮은 경도값이 나타났다.

[0126] 또한, 도 5 (b)에 나타난 바와 같이, 200 내지 400 HV 범위의 평균 경도 값을 가진 EDT-2.0의 만입 깊이는 최대 14 μm으로 나타났으며, EDT-1.0 및 EDT-0.5는 다른 코팅층에 비해 만입 깊이가 낮게 나타났으며, 이를 통해 상기 코팅층이 높은 결정질 특성을 나타냄을 확인하였다.

[0127] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 EDTA의 농도가 0.5 내지 1.0 g/l인 EDTA를 포함하는 코팅층이 형성된 마그네슘 합금의 상기 코팅층은 높은 결정질 특성으로 인해 높은 경도 및 낮은 만입 깊이를 나타내어 균열 및 결함이 일어날 가능성이 감소된 우수한 기계적 특성을 나타냄을 확인하였다.

[0129] **<실험예 6> 실온에서의 전위차 분극화 측정**

[0130] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 코팅층이 형성된 마그네슘 합금을 생체내의 혈장과 유사한 성분인 SBF(Simulated Body Fluids) 수용액에서 실온에서 전위차 분극실험을 수행하고, 이에 대한 결과를 도 6으로 나타내었다.

[0131] 도 6에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 EDT-1.0이 -0.10 V로 가장 낮은 부식전위를 나타냈으며, 실시예 2에서 제조된 EDT-0.5도 -0.24 V로 낮게 나타났다. 이를 통해 상기 EDT-1.0 및 EDT-0.5의 내식성이 향상되었음을 확인하였다.

[0132] 상기와 같은 내식성 향상은 Ca 및 C의 방출 및 밀집된 다결정성의 팬케이크 구조인 EDTA를 포함하는 코팅층이 기공 및 균열을 차단하여 나타난 것일 수 있다.

[0133] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 EDTA의 농도가 0.5 내지 1.0 g/l인 EDTA를 포함하는 코팅층이 형성된

마그네슘 합금은 낮은 부식전위를 통해 높은 내식성을 나타내어 임플란트 적용에 적합함을 확인하였다.

[0135] **<실험예 7> 실온 및 고온(40 ℃) 조건에서의 순환 분극화 측정**

[0136] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 코팅층이 형성된 마그네슘 합금을 생체내의 혈장과 유사한 성분인 SBF(Simulated Body Fluids) 수용액에서 실온 및 40 ℃ 온도조건에서 순환 분극실험을 수행하고 이에 대한 결과를 도 7로 나타내었다.

[0137] 도 7 (a)에 나타난 바와 같이, 비교예 1에서 제조된 EDT-0의 부식 전위는 -1.53 V에서 -1.16 V로 이동하였으며, 비교예 2에서 제조된 EDT-2.0의 부식 전위는 -1.54에서 -1.32 V로 이동하였다. 이를 통해 상기 EDT-0 및 EDT-2.0은 역분극 동안 박막이 형성되었음을 확인하였다.

[0138] 또한, 실시예 1 및 2에서 제조된 EDT-0.5 및 EDT-1.0에서는 부식 전위 이동이 상기 EDT-0 및 상기 EDT-2.0 보다 작은 규모로 발생했지만, 정방향 및 역방향 모두에서 양극 전류가 크게 지연되는 것으로 나타났으며, 이를 통해 Mg^{2+}와 반응하는 SBF 이온이 효과적으로 차단되었음을 확인하였다.

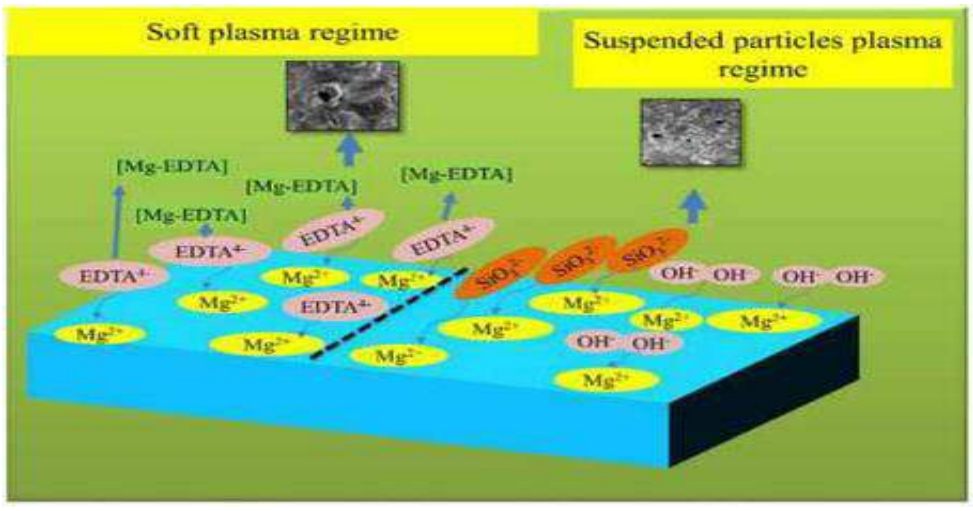
[0139] 도 7 (b)에 나타난 바와 같이, 인체 내 발열 상태에서 나타날 수 있는 고온인 40 ℃(HFT)에서의 순환 분극 프로세스에서는 정방향 및 역방향에서 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 부식 가능성은 상기 실온에서의 값과 비교하여 더 높게 나타났다.

[0140] 또한, 실시예 1에서 제조된 EDT-1.0의 양극 전류는 -0.33 V에서 392 × 10^{-9} A/cm^2 및 1 V에서 1.462 × 10^{-4} A/cm^2로 가장 낮은 전류를 나타내었으며, 이는 실온에서 나타난 -0.34 V에서 380 × 10^{-9} A/cm^2 및 1 V에서 2.49 × 10^{-4} A/cm^2로 기록된 것보다 높게 나타났으며, 이를 통해 고온에서의 효과적인 부식 방지 거동을 확인하였다. 상기와 같은 부식 방지 거동은 조밀한 다결정 코팅에 의한 SBF 용액 성분의 효과적인 차단, EDTA 입자의 팽윤으로 인한 SBF 성분의 확산에 대한 저항성 증가 및 표면의 안정한 MgOH 및 MgCl 층의 형성으로 나타난 것으로 확인되었다.

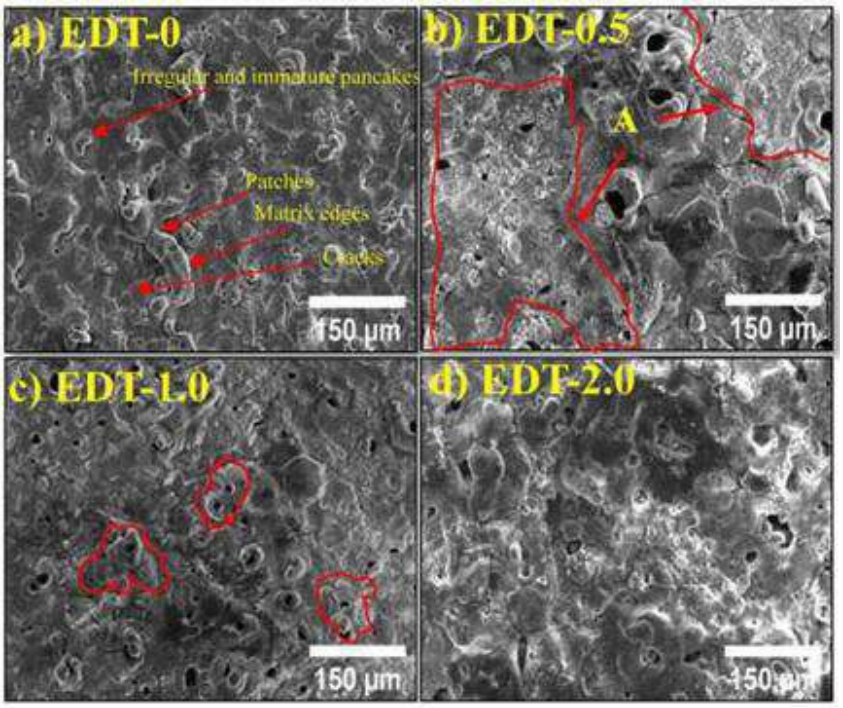
[0141] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에 따른 EDTA의 농도가 0.5 내지 1.0 g/l인 EDTA를 포함하는 코팅층이 형성된 마그네슘 합금은 인체에서 박막 형성 등의 화학 반응이 일어나지 않고 상기 코팅층이 마그네슘 합금의 화학 반응을 일으키는 반응 이온을 효과적으로 차단할 수 있으며 고열에서도 부식되지 않아 임플란트 적용에 적합함을 확인하였다.

도면

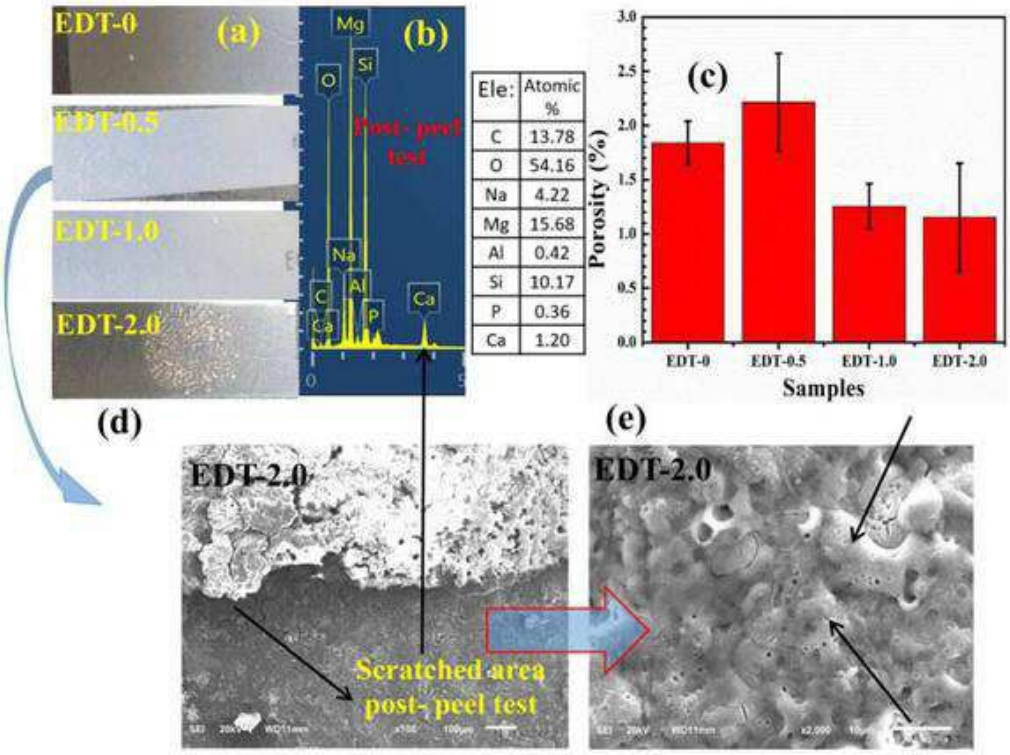
도면1



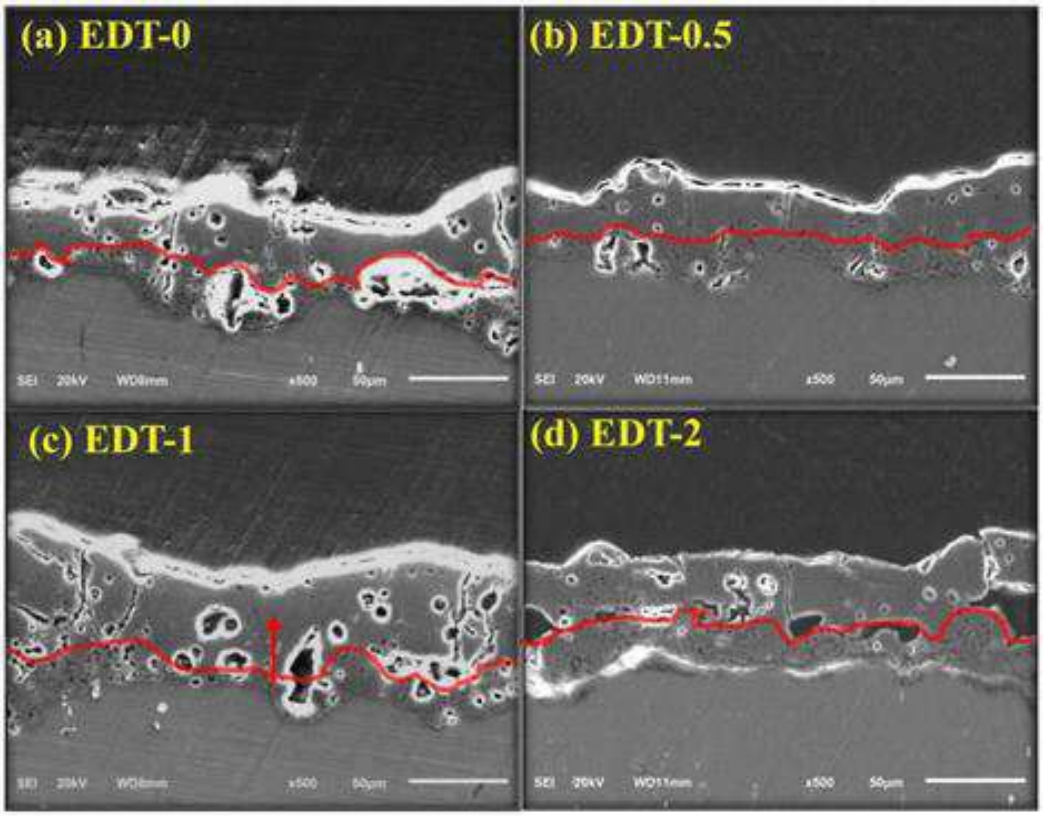
도면2


a) EDT-0
Irregular and immature pancakes
Patches
Matrix edges
Cracks
150 μm
b) EDT-0.5
A
150 μm
c) EDT-1.0
150 μm
d) EDT-2.0
150 μm

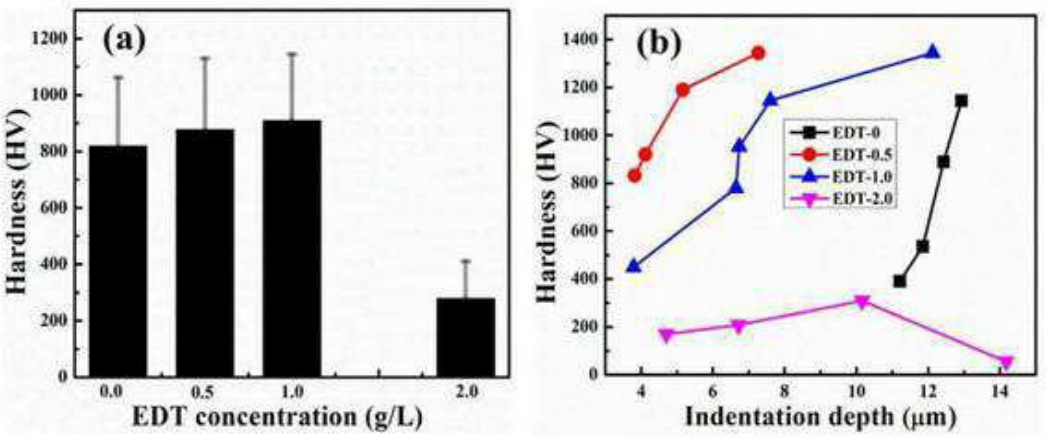
도면3


EDT-0
(a)
EDT-0.5
EDT-1.0
EDT-2.0
(b)
Mg
Si
O
Post- peel test
Na
Al
C
Ca
P
Ca
Ele: Atomic %
C 13.78
O 54.16
Na 4.22
Mg 15.68
Al 0.42
Si 10.17
P 0.36
Ca 1.20
(c)
Porosity (%)
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
EDT-0
EDT-0.5
EDT-1.0
EDT-2.0
Samples
(d)
EDT-2.0
Scratched area post- peel test
(e)
EDT-2.0

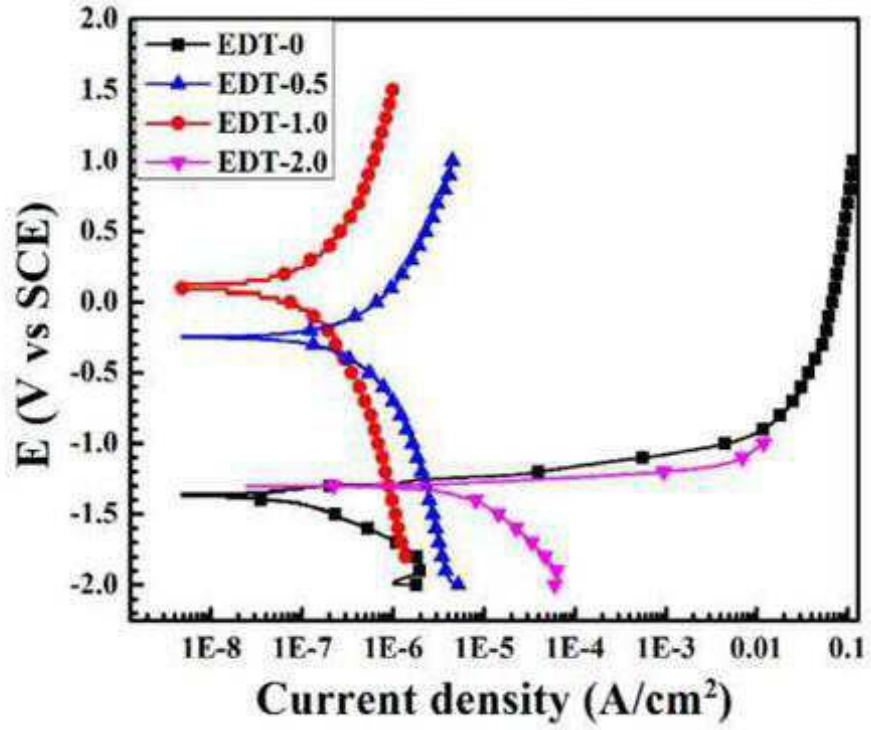
도면4


(a) EDT-0
(b) EDT-0.5
(c) EDT-1
(d) EDT-2

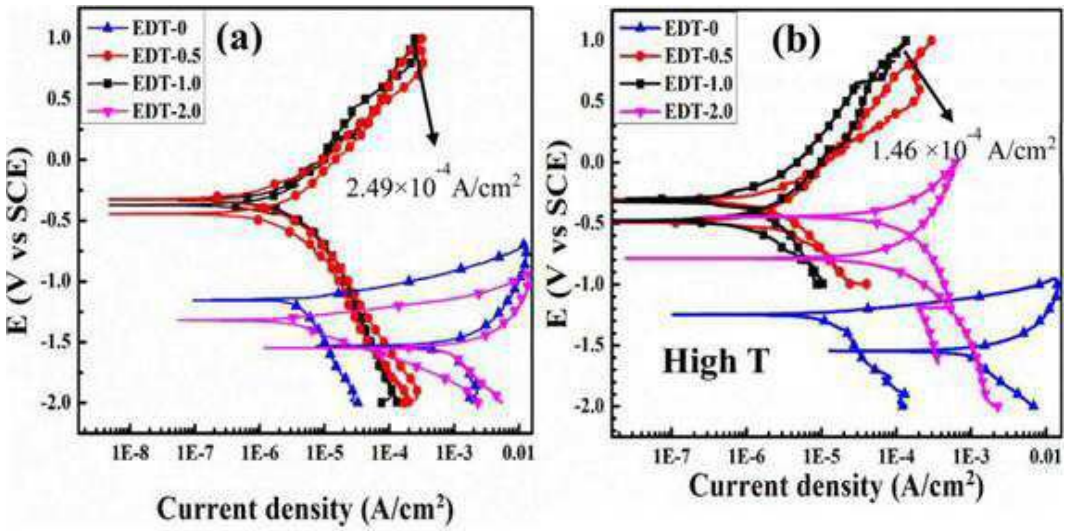
도면5


(a)
Hardness (HV)
EDT concentration (g/L)
0.0
0.5
1.0
2.0
(b)
Hardness (HV)
Indentation depth (μm)
EDT-0
EDT-0.5
EDT-1.0
EDT-2.0

도면6


EDT-0
EDT-0.5
EDT-1.0
EDT-2.0
E (V vs SCE)
Current density (A/cm²)

도면7


(a)
EDT-0
EDT-0.5
EDT-1.0
EDT-2.0
2.49×10⁻⁴ A/cm²
E (V vs SCE)
Current density (A/cm²)
(b)
1.46 ×10⁻⁴ A/cm²
High T