



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0005482
(43) 공개일자 2012년01월16일

(51) Int. Cl.

C25D 11/26 (2006.01) A61L 27/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7025814

(22) 출원일자(국제출원일자) 2010년03월30일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년10월28일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2010/050535

(87) 국제공개번호 WO 2010/112910

국제공개일자 2010년10월07일

(30) 우선권주장

0905354.7 2009년03월30일 영국(GB)

(71) 출원인

엑센투스 메디컬 피엘씨

영국 옥스퍼드셔 오엑스11 0디에프 디트코트 하웰
옥스퍼드 러더퍼드 애브뉴 유닛 2 528.10

(72) 발명자

터너 앤드류 데릭

영국 옥스퍼드셔 오엑스14 1엑스알 어빙턴 로이드
클로스 17

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 15 항

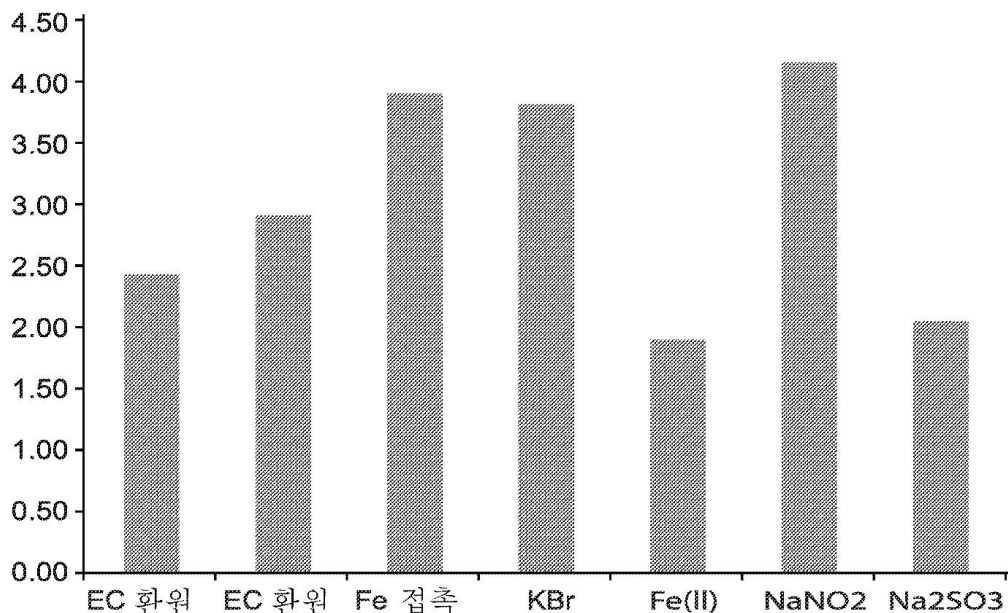
(54) 표면 층을 형성하는 금속 처리 방법

(57) 요약

금속 물체는, (a) 상기 금속 물체를 양극산화용 전해질에 침지시키고, 상기 금속을 패시베이팅시켜 상기 금속 물체 위에 양극산화된 층을 형성하고; (b) 전위의 인가를 지속하여 상기 표면 층을 개질시킨 다음; (c) 상기 금속 물체를 화학적 환원제로 처리하여 수화 금속 산화물을 형성한 다음; (d) 상기 금속 물체를 살생물성 물질 함유 용액과 접촉시켜, 상기 살생물성 물질을 표면 층 내로 혼입시킴으로써, 일체형 표면 층을 형성하도록 처리한다.

대표도

Ag
($\mu\text{g} / \text{cm}^2$)



특허청구의 범위

청구항 1

금속 물체(metal object)에 표면 층을 형성하기 위한 금속 물체의 처리 방법으로서,

상기 표면층은 상기 금속 물체와 일체화되고, 또한 상기 표면층은 살생물성 물질을 포함하고,

상기 방법은,

(a) 상기 금속 물체(이는 상기 표면 층에 대한 기판을 제공하기 위한 것이다)를, 용매를 함유하는 양극산화용 전해질(anodising electrolyte)에 침지시키고, 상기 금속을 패시베이팅(passivating)시켜 상기 금속 물체 위에 양극산화된 일체형 표면 층(anodised integral surface layer)을 형성하는 단계,

(b) 전위(potential)의 인가를 지속하여 상기 일체형 표면을 거쳐 상기 기판 내로 구덩이(pit)들을 생성시키는 단계,

(c) 상기 단계(a) 및 (b) 이후에 상기 금속 물체를 화학적 환원제로 처리하여 수화 금속 산화물을 생성하는 단계, 및

(d) 상기 단계(c)로부터 수득한 상기 양극산화된 금속 물체를 살생물성 물질 함유 용액과 접촉시켜 상기 살생물성 물질을 상기 표면 층 내로 혼입시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학적 환원제가 KBr, NaI, Ti^{3+} , Fe^{2+} , $NaNO_2$ 또는 Na_2SO_3 중의 하나 이상의 용액인, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학적 환원제가 KBr, NaI, Ti^{3+} 또는 H_3PO_3 중의 하나 이상의 용액인, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 단계(c)가 환원제로서 작용하도록 하기 위해 고체 형태의 부식성 금속을 상기 금속 물체와 연결함을 포함하는, 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 고체 형태의 상기 부식성 금속이 상기 전해질에 침지되는, 방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 부식성 금속이 Fe 또는 Zn 또는 이들의 합금인, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 살생물성 물질이 은과 같은 살생물성 금속을 포함하는, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 물체의 상기 금속이 티탄, 니오브, 탄탈, 지르코늄 및/또는 이들의 합금을 포함하는, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 양극산화가 인산, 황산, 아세트산 또는 알칼리성 염기를 포함하는 전해질을 사용하여 수행되는, 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 인산을 0.01 내지 5molar 범위의 농도로 사용하는, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 양극산화된 금속 물체를 상기 살생물성 물질 함유 용액과 접촉시키기 전에, 상기 양극산화된 금속 물체가 용매로 처리되어 전해질 및 가용성 양이온이 제거되는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 양극산화가 0.1 내지 25mA/cm² 범위의 전류 밀도로 수행되는, 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 양극산화 동안 상기 금속 물체의 상기 표면에 대한 상기 전해질의 이동 및 순환이, 적어도 단계(b)의 상기 구멍이 성장 단계(pit growth phase) 동안에는 방지되거나 억제되는, 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중의 어느 한 항에 따르는 방법에 의해 제조된 금속 물체.

청구항 15

제1항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 따르는 방법에 의해 제조된 의료용 이식편(implant) 또는 의료 기구(medical device) 또는 장신구 품목.

명세서

발명의 내용

- [0001] 본 발명은 금속 물체(metal object)에 살생물 특성을 제공하는 금속 물체의 처리 방법과, 상기 방법에 의해 제조된 금속 물체에 관한 것이다. 특히, 배타적이지는 않지만, 본 발명은, 예를 들면 금속 이식편(implant)으로 인한 신체 내에서의 자극 또는 감염을 감소시키는 데 사용될 수 있는 처리된 금속 물체에 관한 것이다.
- [0002] 금속 물체는 이식편이 사용되는 다수의 상황에서, 예를 들면 수술시에 신체와 접촉하며, 상기 이식편은 신체 조직으로 삽입되어, 이는 연질 또는 경질 조직이 된다. 예를 들면, 골 암 치료의 경우, 암 골 조직이 제거되고, 보철 금속 이식편이, 제거된 상기 골 부분의 대체에 사용된다. 이식편은 또한 관절(예: 고관절)의 골의 몇몇 또는 전체를 대체하는 데에 사용되며, 또한 치과 및 악골안면 수술과 같은 기타 분야에서도 사용된다. 선행(및 기타) 용도들을 위한 이식편은 티탄 금속 또는 티탄 합금으로 제조될 수 있다. 티탄 금속 및 티탄 합금은 생체 적합성이고 비교적 강하고 비교적 경량이다.
- [0003] 추가로, 금속 물체는 장신구의 경우 신체와 접촉한다. 그러나, 금속 합금은 발한시 수분과 반응할 수 있다. 신체를 천공한 장신구 뿐만 아니라 착용자가 민감성 피부인 경우 피부에 접한 장신구에 대해서도, 자극 및 감염이 발생할 수 있다.
- [0004] 보여진 바와 같이, 의료 및 장신구 분야 둘 다에서, 신체 조직과 접촉하는 금속의 사용은, 감염이 도입되거나 감염이 발생할 위험이 있다. 두 분야 모두에서, 금속성 은이 상기 금속으로 전기도금될 수 있는 것으로 제안되어 왔다. 은은 살생물 특성을 갖는 것으로 공지되어 있으며, 상기 은은 피검체에 독성 효과를 유발하지 않고 감염을 조절한다. 그러나, 이러한 피막은, 체액으로부터의 부식 및/또는 이식편 표면의 패시베이션(passivation)으로 인하여 언더컷(undercut)될 수 있어, 상기 피막이 상기 금속으로부터 분리되고, 이는 증가된 마모성을 유도할 수 있으며, 은을 함유하는 분리된 입자로부터 조직 손상을 유발할 수 있다.
- [0005] 본 발명은, 감염의 위험을 감소시킬 수 있는, 내구성이면서 살생물 특성을 갖는 양극산화된(anodised) 금속 물체를 제공함으로써 선행 기술과 관련된 문제점들을 극복하려는 것이다.
- [0006] 전기화학적 양극산화를 사용하는 한편 전해질 중에 존재하는 금속에 전압을 인가하여 금속 이식편을 처리하는

것은 공지되어 있다. 이러한 공정 동안 상기 금속의 표면에 구덩이(pit)들이 생성된다. 퍼옥시-티타닐 양이온 이, 예를 들면 티탄 또는 티탄 합금계 물질의 양극산화 동안 표면 구덩이들에서 생성되며, 이러한 양이온은 상기 표면이 교반 또는 린싱되지 않는 한, 상기 표면의 구덩이들 내에서 유지되는 것으로 추정된다. 퍼옥시-티타닐 양이온은 환원 전압(양극산화에 사용된 정전압(positive voltage)과 비교하여 부극성(negative polarity) 또는 캐소드성)을 인가함으로써 상기 구덩이들 내에서 수화 티타니아 $Ti(OH)_4$ 로 전환될 수 있지만, 본 발명에 이르러 화학적 환원제를 사용하여 이례적인 환원이 수행될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

- [0007] 본 발명의 제1 측면에 따라,
- [0008] 금속 물체에 표면 층을 형성하기 위한 금속 물체의 처리 방법으로서,
- [0009] 상기 표면층은 상기 금속 물체와 일체화되고, 또한 상기 표면층은 살생물성 물질을 포함하고,
- [0010] 상기 방법은,
- [0011] (a) 상기 금속 물체(이는 상기 표면 층에 대한 기판을 제공하기 위한 것이다)를, 용매를 함유하는 양극산화용 전해질(anodising electrolyte)에 침지시키고, 상기 금속을 패시베이팅(passivating)시켜 상기 금속 물체 위에 양극산화된 일체형 표면 층(anodised integral surface layer)을 형성하는 단계,
- [0012] (b) 전위(potential)의 인가를 지속하여 상기 일체형 표면을 거쳐 상기 기판 내로 구덩이(pit)들을 생성시키는 단계,
- [0013] (c) 상기 단계(a) 및 (b) 이후에 상기 금속 물체를 화학적 환원제로 처리하여 수화 금속 산화물을 생성하는 단계, 및
- [0014] (d) 상기 단계(c)로부터 수득한 상기 양극산화된 금속 물체를 살생물성 물질 함유 용액과 접촉시켜 상기 살생물성 물질을 상기 표면 층 내로 혼입시키는 단계를 포함하는, 방법이 제공된다.
- [0015] 바람직한 양태에서, 상기 화학적 환원제는 KBr , NaI , Ti^{3+} , H_3PO_3 , Fe^{2+} , $NaNO_2$, Na_2SO_3 중의 하나 이상으로부터 선택된다. 또는, 액체 시약을 사용하는 대신, 바람직하게는 상기 전해질에 침지된 Fe 또는 Zn 과 같은 고체 형태인 부식성 금속을 외부 환원제로서 작용하도록 하기 위해 양극산화된 가공물(work-piece)에 연결시키는 것이 가능하며; 이러한 경우, 상기 부식성 금속은 전기적 접촉을 통하여 상기 금속 물체와 접촉하고, 전해질을 통하여 상기 금속 물체와 이온성 연결될 것이다. 상기 부식성 금속 전극은 바람직하게는 부식되어, 임의의 외부 전지 또는 전원을 사용하지 않고도 상기 금속 물체의 표면에서 전기화학적 환원을 유발한다. 화학적 환원제는 적합한 조건하에 아황산나트륨, 제1철 염(염화제1철 또는 황산제1철), 아질산나트륨, 염화제1주석 또는 황산제1주석, 염화제1크롬 또는 황산제1크롬, 황산바나듐, 하이드라진, 붕수소화물, 또는 심지어 아세톤 또는 포름알데히드 중의 하나 이상으로부터 선택될 수 있다.
- [0016] 상기 화학적 환원제 농도는 0.001 내지 5Molar, 보다 통상적으로는 0.1 내지 1Molar의 범위일 수 있고, 특히 유용한 농도는 0.1Molar이다. 본 발명은 기재된 화학적 환원제들로 제한되지 않는다. 바람직하게는 상기 화학적 환원제는, 퍼옥시-캐소드 착체를 환원시키는 한편, 브롬과 같은 불필요한 부산물의 생성을 피할 수 있는 산성 전자 공여체이다. 바람직하게는 상기 화학적 환원제는 수화 티타니아, 예를 들면, 플루오라이드 및 옥살레이트 음이온을 가용화시킬 수 있는 $Ti(IV)$ 에 대한 착화제를 함유하지 않는다.
- [0017] 바람직한 양태에서, 상기 금속 물체는 단계(b) 후에 상기 전해질 용액으로부터 제거되지만, 상기 화학적 환원제가 예를 들면 전해질에 침지될 수 있는 부식성 금속(예를 들면, 금속성 철 또는 아연)을 기재로 하는 경우에는 상기 물체를 제거할 필요는 없다.
- [0018] 표면 구덩이들에 보유된 전해질 용액은 퍼옥시-양이온성 착체, 예를 들면, 퍼옥시-티타닐을 함유하는 것으로 파악된다. 상기 양극산화용 전해질로부터의 상기 금속 물체의 제거시, 퍼옥시-티타닐과 같은 물질은 상기 금속 물체의 표면의 상기 구덩이들에서 환원 용액으로 수송되고 상기 환원 용액 속에서 환원되어 수화 티타니아로 된다.
- [0019] 화학적 환원제 용액의 사용으로 수화 금속 산화물이 생성되며, 상기 산화물은 넓은 표면적을 갖는다. 넓은 표면적으로 인해, 살생물성 물질로서 사용될 수 있는 은과 같은 물질과의 이온 교환이 증가된다.
- [0020] 단계(b)에서 상기 금속 물체는 구덩이들이 상기 표면 층을 거쳐 상기 기판 금속 속으로 형성될 때까지 양극산화되고, 단계(d)에서 상기 살생물성 물질은 바람직하게는 상기 구덩이들에 혼입된다. 상기 양극산화는 (a) 패시

베이션의 초기 공정, 즉 표면 필름을 성장시킴으로써 구덩이 형성을 위한 표면을 제조함을 포함하는 단계 및 (b) 그 자체에 구덩이를 형성시키는 단계를 포함하는 2단계 공정이다. 상기 구덩이들의 정확한 특성은 중요하지 않지만; 어쨌든 단계(b)는 표면을 개질시켜 단계(d)에서의 상기 표면의 살생물성 물질 흡수력을 강화시킨다.

- [0021] 양극산화 동안 인가된 최대 전압은 패시브 산화물 필름의 두께를 결정할 수 있다. 더 낮은 전압이 인가되면 후속적으로 필름 두께에 영향을 미치지 않을 수 있다.
- [0022] 패시베이션 동안의 전압은, 시간 경과에 따라 선형적으로 제한 값까지 증가하는 전압 또는 최대 제한 지점까지의 계단형 전압으로서 인가될 수 있거나, 보다 낮은 후속적 값 미만이 인가될 수 있다. 또한, 다중 패시베이션이 사용될 수 있는 것으로도 파악되며, 여기서 전압은 반복적으로 인가되어, 구덩이 형성을 위한 금속 표면을 제조한다. 이러한 상이한 타입의 인가 전압은 모두 전압 인가의 정의 내에 속한다.
- [0023] 단계(d)로의 이동 전에, 바람직하게는 잔여 전해질 및/또는 화학적 환원제를 제거하는 양극산화된 금속의 린싱 단계가 존재하며, 이어서, 상기 살생물성 금속을 함유하는 용액과 후속적으로 접촉시켜, 상기 살생물성 금속 이온을 상기 금속 물체 위의 표면 층 내로 혼입시킨다. 상기 린싱은 물, 보다 바람직하게는 탈염수 또는 탈이온수 또는 임의의 적합한 용매를 사용하여 수행할 수 있다.
- [0024] 단계(a) 및 (b)의 양극산화 공정 동안, 정전압이 상기 금속에 인가된다. 단계(c) 동안, 상기 양극산화되고 구덩이 형성된 금속 물질은 퍼옥시-티타닐을 수화 티타니아로 환원시키는 작용을 하는 화학적 환원제 형태의 환원제 용액에 침지된다. 상기 화학적 환원은 구덩이들을 생성하는 데 사용되었던 단계(b) 종료 후에 발생한다. 구덩이란, 상기 살생물성 물질을 저장할 수 있는 웰(well) 또는 저장소를 의미한다. 양극산화 및 후속적인 단계의 결과, 상기 금속 물체는, 경질 외부 표면으로부터 성장한 양극산화된 층으로부터 형성되고, 상기 층 위에는 이온과 같은 살생물성 물질의 추가의 이온을 수용할 수 있는 구덩이들이 분산된 경질 외부 표면(이는 통상적으로 Ag를 ~ 0.3 내지 $1.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 흡착할 수 있음)을 갖는다. 상기 살생물성 물질을 수용하는 구덩이들 내에 함유된 매트릭스는 상기 경질 양극산화된 표면에 비해 상대적으로 연질이고 다공성일 수 있어, 보다 높은 은 저장 수용량과 상기 보다 경질인 양극산화된 표면의 최적의 성질들을 조합할 수 있다.
- [0025] 상기 살생물성 물질은 살생물성 금속을 포함할 수 있으며, 특히 살생물성 금속은 은이다. 콜로이드형 살생물성 물질, 예를 들면, 영양분을 신체의 부위로 방출할 수도 있는 수화 티타니아 표면 위에 흡수된 단백질 콜로이드가 대신 사용될 수 있는 것으로 파악되며, 이는 상기 이식편이 위치한 신체의 치유를 조력할 수 있다.
- [0026] 양극산화 단계(a)에서의 정전압은 1 내지 200V이지만 통상적으로는 적합하게 높은 항복 전위(breakdown potential)를 갖는 전해질, 예를 들면, 붕산리튬 중에서 30 내지 150V, 또는 750V 또는 2000V 이하이다. 유용한 것으로 고려되는 전압은, 예를 들면, 20V, 35V 또는 100V이고, 이는 이식편 분야에서 특히 유용하다. 목적하는 두께, 경도 및 색상을 갖는 패시브 층의 성장 후(단계(a)), 구덩이들은 가능하게는 보다 낮은 전위에서, 동일하거나 상이한 전해질 층의 표면에서 성장한 다음, 동일 반응계 내에서 수화 티타니아를 형성하는 화학적 환원 단계가 후속한다.
- [0027] 바람직하게는, 상기 살생물성 물질(예: 금속, 예를 들면, 은)이 이온 형태로 상기 용액 중에 제공된다. 상기 살생물성 금속은 은일 수 있거나 은을 포함할 수 있지만, 기타 금속이 은 이외에 또는 은에 대한 대체물로서 사용될 수 있다. 금속 물체, 예를 들면, 처리된 이식편은 감염을 제어하거나 억제하는 데 유효하다.
- [0028] 상기 양극산화는, 바람직하게는 보다 희석된 용액을 제조하기 위해 용액에 용해시킨 인산을 포함하고 상기 용액 pH를 목적하는 범위 내로 조절하는 액상 전해질을 사용하여 수행될 수 있다. 상기 전해질은 용매로서 물을 포함할 수 있다. 황산, 인산 염 용액 또는 아세트산과 같은 기타 전해질이 사용될 수 있다. 수산화나트륨과 같은 알칼리성 전해질도 사용될 수 있다. 상기 전해질은 희석된 형태, 예를 들면, $2.1\text{M H}_3\text{PO}_4$, $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 인 것이 바람직하다.
- [0029] 바람직하게는, 패시베이션 단계(a) 동안에는 고 전류가 흐를 때 약한 교반이 국소적 가열 효과의 발생을 최소화시키는 데 바람직하지만, 양극산화 단계 동안의 상기 금속 물체의 표면에 대한 양극산화 동안의 상기 전해질의 이동 또는 순환은, 미시적 구덩이들이 상기 표면 층을 거쳐 형성되는 기간 동안(단계(b))에는 적어도 억제되거나 방지된다. 이는, 단일 품목 뿐만 아니라 동시에 처리되는 유닛들의 어셈블리 사이에서도 공정 균일성을 개선시키는 데 유리하다. 예를 들면, 구덩이 성장 기간(b) 동안은 상기 전해질의 교반이 수행되지 않아야 하고/하거나, 전해질 이동을 방지하거나 감소시키는 배플 또는 첨가제(예를 들면, 전해질의 점도를 증가시키는 겔화제)와 같은 수단이 사용될 수 있다. 미시적 구덩이들이 상기 양극산화된 표면 층을 거쳐 상기 기판 금속 내로 형성될 때 양극산화 단계(b)의 일부 동안 상기 전해질이 상기 금속 물체의 표면에 대하여 이동되거나 순환되지

않는 경우, 수화 금속 산화물(예: 수화 산화티탄)의 증가된 수준이 상기 구덩이들 내에 형성되는 것으로 밝혀졌다. 또한, 생성된 금속 물체가 사용되는 경우, 독성 효과를 발생시키지 않고도 보다 높은 수준의 살생물성 금속이 이렇게 양극산화된 표면 위의 위치들 내로 혼입될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

- [0030] 인산은 농도가 0.01 내지 5.0M, 통상적으로 0.1 내지 3.0M의 범위, 특히 2.0M일 수 있다. 의료 분야에 사용되는 농도의 예는 0.05 내지 5.0M, 예를 들면, 1.0 내지 3.0M이고, 장신구 산업에서는 0.01 내지 5.0M이다. 바람직하게는, 상기 산성 전해질의 pH는 $0.5 < \text{pH} < 2.0$, 보다 이상적으로는 $0.75 < \text{pH} < 1.75$ 의 범위 내로 유지되어야 한다.
- [0031] 알칼리성 전해질이 사용되는 경우, pH는 바람직하게는 9 초과, 보다 통상적으로 pH는 10 내지 14의 범위이다. 상기 알칼리성 전해질은 Na_3PO_4 와 같은 인산염일 수 있다.
- [0032] 인산, 황산 또는 아세트산 대신 기타 양극산화용 전해질이 사용되는 예에서는, 전압의 세기는 pH의 변화 또는 심지어 온도의 변화와 같은 인자로 인하여 목적하는 효과를 제공하기 위해 조절될 필요가 있을 수 있다.
- [0033] 상기 금속 물체의 기하 표면적은 통상적인 수단에 의해, 예를 들면, 컴퓨터 이용 설계(CAD) 또는 처리되는 품목의 기하 모델과 결합된 표준 측정 장치, 예를 들면, 캘리퍼, 마이크로미터 및 자(ruler)의 사용, 또는 보다 진보된 광학법, 예를 들면, 레이저 주사에 의해 측정될 수 있다. 그러나, 이러한 측정은 상기 금속의 미시적 표면 특징 또는 표면 조도를 고려하지 않는다. 이러한 미시적 표면적은 상기 양극산화 단계 동안 통과되는 전하의 양(예를 들면, $\text{coulomb}/\text{cm}^2$)을 측정 및 조절하는 데 있어서 중요한 인자이다. 상기 미시적 표면적은, 예를 들면 상기 금속 물체(예: 정형외과용 이식편)를 전해질에 침지시키고, 이중 층 정전용량을 측정하고, 이를 온도 및 전해질 농도의 동일한 조건하에 눈금보정된 표준물과 비교함으로써 측정할 수 있다. 따라서, 미시적 표면적 당 전하 또는 전류, 예를 들면, $\text{coulomb}/\text{cm}^2$ 또는 mA/cm^2 는 양극산화 공정의 조절에 통상적으로 사용된다. 미시적 면적 대 기하 면적의 비는 표면 조도 인자로서 공지되어 있고, 하나의 면적을 다른 면적으로 전환시키는 데 사용될 수 있다. 예를 들면, 기하 면적 기준(area basis)에 대한 은 부하량 $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 는 조도 인자 2에 대한 미시적 면적 기준에 대한 은 부하량 $5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 에 상응할 것이다.
- [0034] 상기 양극산화는 0.1 내지 $100\text{mA}/\text{cm}^2$, 바람직하게는 0.1 내지 $50\text{mA}/\text{cm}^2$, 또는 보다 통상적으로는 1 내지 $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 예를 들면, $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 또는 그 정도의 범위의 최대 전류 밀도로 수행할 수 있다. 이는, 전류가 현저히 더 낮은 값으로 강아되는 경우, 패시베이션에 소요되는 시간, 즉, 인가된 전위가 0으로부터 최대 값(예: 100V)까지 상승하는 데 소요되는 시간을 결정한다. 또는, 시간에 따라 선형으로 또는 전압 스텝(voltage step)으로서 상승하는 인가된 전압은 상기 패시베이션 기간을 조절하도록 적용될 수 있으며; 이는 차례로 후속적인 구덩이 성장 단계(pit growth phase)(b)에 대해 영향을 미친다. 개략하면, 통상적으로, 상기 공정의 상기 구덩이-성장 부분에 사용된 전류 밀도의 초기 값은 통상적으로 0.05 내지 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 범위이고, 상기 상 종료시 전류 밀도 값은 통상적으로 0.2 내지 $5.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 범위이다.
- [0035] 양극산화(단계(a) 및 (b))에 사용된 전하량은 1 내지 $10\text{coulomb}/\text{cm}^2$, 예를 들면, 2 내지 $5\text{coulomb}/\text{cm}^2$ 의 범위일 수 있다. 상기 양극산화 전류는 0.5 내지 8시간, 보다 특히 1 내지 6시간, 예를 들면, 2 내지 4시간의 기간 동안 통과될 수 있다.
- [0036] 본 발명은 또한 다음의 설명에 따라 청구항들 중의 하나 이상에 명시된 바와 같은 금속 물체의 처리 방법을 제공한다.
- [0037] 본 발명의 추가의 측면에 따라, 위에서 및 아래에 기재된 방법에 의해 수득된 금속 물체가 제공된다.
- [0038] 상기 금속 물체는 이식편, 의료용 이식편 또는 기구(device) 또는 장신구 형태일 수 있다. 특히, 의료용 이식편 또는 기구의 경우, 이는 신체와 접촉하는 임의의 타입의 기구 또는 도구(tool)라도, 예를 들면, 심박조율기(pace-maker), 스텐트, 스킨 스테이플(skin staple), 메스(scalpel), 투관침(trocar), 골용 핀(pin for bone)을 포함하거나, 또는 수술 과정에서 사용되는 메스 또는 조직 클램프와 같은 의료용 이식편도 포함할 수 있을 것이다.
- [0039] 상기 금속 물체는 동물 또는 사람에 관계 없이, 상기 물질과 접촉하는 개인에 대해 독성 효과 없이 감염을 억제 및/또는 제어하는 바람직한 살생물 특성을 갖는다.
- [0040] 본 발명에 따르는 이식편은 고관절 전치환술 또는 부분치환술, 상악안면, 외상, 치과교정 및 정형외과적 적용에 유용한 이식편, 치과 이식편, 심혈관 및 일반 외과 수술에 사용되는 신경학적 장치 및 부품(예: 스테이플, 네일 및 핀)을 포함하는, 다수의 의료적 및 외과적 목적을 위해 사용될 수 있다.

- [0041] 본 발명에 따르는 금속 물체로부터 제조할 수 있는 장신구는 모든 타입의 장신구를 포함할 수 있다. 상기 장신구는 반지, 목걸이 및 팔찌와 같은 통상의 장신구이거나, 신체에 공극 내에서 유지하는 타입, 예를 들면, 신체에 경피적으로 적용되는 장신구일 수 있으며, 즉 상기 장신구는, 예를 들면, 귀고리, 네이벨 링(navel ring), 고리는 신체를 천공하여 입술, 뺨 등과 같은 신체의 다른 살 부분을 통과하여 삽입된다.
- [0042] 본 발명에 따르는 이식편 또는 장신구를 제조하는 데 사용될 수 있는 금속은 티탄 또는 티탄 합금일 수 있다. 이러한 목적에 대한 한 가지 표준 합금은, 알루미늄 6%와 바나듐 4%를 갖는 티탄 90%(영국 표준 7252)이다. 또는, 상기 금속은 니오브, 탄탈 또는 지르코늄, 또는 이들 금속의 합금을 포함할 수 있다.
- [0043] 이식편 또는 장신구에 있어서, 양극산화에 의한 표면 층의 생성 전에 상기 물질의 표면을 고도로 연마하는 것이 바람직할 수 있다. 이식편의 경우, 고도로 연마된 표면은, 상기 이식편이 골과 접촉하는 경우 임의의 국소적 석회화 경향성을 감소시킨다. 연마된 표면은 또한 최소의 프레팅(fretting) 또는 마모를 갖는 표면 위에서 근육 및 조직의 평활한 이동을 가능하게 한다. 적합한 연마는 공지된 기술, 예를 들면, 기계적 또는 화학적 연마 및/또는 전해연마에 의해 달성될 수 있다.
- [0044] 상기 금속 물체는 초기에 연마하여 매우 평활한 표면을 제공할 수 있다. 티탄 합금은 아세트산을 사용하거나 또는 질산과 불산의 혼합물을 사용하여 전해연마할 수 있다. 또는, 상기 물질은, 일렉트로리니싱(electrofinishing)이라고 할 수 있는, 애노드성 패시베이션과 기계적 연마의 조합으로 처리할 수 있으며, 상기 공정은 표면 조도를 보호하는 산화물을 제거하며, 이 시점에서 상기 표면은 이어서 전기화학적으로 재-패시베이션하여 경면-평활성 피니쉬를 생성한다. 황산과 혼합된 질산, 수산화나트륨, 인산나트륨, 아세트산, 또는 질산나트륨과 혼합된 수산화나트륨을 포함하는, 다양한 전해질이 이러한 목적에 적합하다. 그릿 블라스팅(grit blasting) 또는 쇼트 블라스팅(shot blasting) 또는 쇼트 피닝(shot peening)과 같은 기술이 또한 표면을 제조하는 데 사용될 수 있다(예를 들면, 살생물성 이온 부하 후 플라즈마 분무에 의한 수산화인회석의 후속적인 적용을 위해, 국소화 골 부착을 자극하기 위해). 또한, 상기 표면은 티탄으로 분무 피복되어 거친 표면이 제공될 수 있다.
- [0045] 상기 금속 물체의 표면의 연마 또는 기타 처리 후에, 위에서 기재한 바와 같이, 표면 개질 또는 전환이 발생할 수 있다. 수화된 금속 산화물 물질(몇몇 인산염을 포함할 수 있음)은 양극산화 및 이후의 화학적 환원에 의해 형성된다. 살생물성 금속 화학종은 이어서 산화물 및/또는 인산염 매트릭스로 흡수된다. 상기 살생물성 금속 화학종은 이온, 예를 들면, 은 이온(또는 Cu^{++})의 형태일 수 있고, 이들 이온은 이온 교환에 의해 산화물 및/또는 인산염 매트릭스에 의해 흡수될 수 있다. 팔라듐, 백금 또는 루테튬의 양이온도 유사한 방법으로 흡수될 수 있었다. 필요한 경우, 산화물 또는 인산염 표면 피막 내에서, 부착된 은, 백금 또는 팔라듐 이온은 이어서 금속으로 전환될 수 있거나, 부착된 루테튬 이온은 불용성 RuO_2 로 전환될 수 있었으며, 이러한 반응은 화학적으로 또는 전기화학적으로 또는 광에 의해 수행된다.
- [0046] 본 발명은 첨부한 도면 및 비제한적인 예로서만 제시되는 본 발명의 양태를 참조하여 추가로 설명한다.
- [0047] 도 1은 환원 기술의 함수로서의 은 부하량 그래프를 나타낸다.
- [0048] 상기 이식편은 우선 세정할 수 있다. 상기 세정 공정은 우선 액체 상으로서 아세톤(또는 기타 탈기 용매)을 사용하여 초음파 세정에 의해 수행한 다음, 새로운 아세톤(또는 기타 용매)으로 린싱하고 이어서 탈이온수 또는 기타 적합한 린싱 용액으로 린싱할 수 있다. 상기 금속 물질은 이어서 수산화나트륨(또는 기타 알칼리성 세정제) 1M 수용액 중에서 세정한 다음, 탈이온수 중에서 린싱할 수 있다. 수득한 세정된 금속 물질은 이어서 인산 수용액과 접촉시킨다. 상기 인산의 농도는 바람직하게는 0.1 내지 5M, 보다 통상적으로는 1 내지 3M, 예를 들면, 2M(또는 용액 약 20중량%)의 범위이다. 상기 이식편은 15 내지 150V, 보다 통상적으로는 50 내지 150V, 예를 들면, 100V의 전압을 사용하여 양극산화시킨다. 이러한 범위는 또한 장신구에 적용할 수 있다.
- [0049] 상기 양극산화된 표면 층을 거쳐 기관 내로의 구덩이들 또는 구덩이 형성된 영역들의 목적하는 성장이 달성될 때까지, 상기 전압은 바람직하게 유지한다. 바람직하게는, 양극산화 동안 상기 표면에 걸친 전류 밀도가 모니터링된다. 초기 필름 성장 기간 동안의 적합한 전류 밀도 한계는 통상적으로 약 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 이고, 상기 전압은 상기 이식편 위에 잘 양극산화된 표면을 생성하는 최대 상수 값으로 상승한다. 상기 전위는 1개 단계에서 이의 최대 값까지 인가할 수 있거나, 단계적으로, 예를 들면 30V로부터 80 내지 100V로 인가할 수 있다. 또는, 상기 전위는 0.1 내지 10V/s, 바람직하게는 0.2 내지 5V/s, 이상적으로는 0.5 내지 2V/s의 조절된 속도로 이의 최대 값까지 선형적으로 증가할 수 있다. 목적하는 양극산화도(degree of anodising)는 통상적으로 상기 이식편의 표면적 1cm^2 당 2 내지 5C의 전하가 통과한 후 수득된다. 바람직하게는, 양극산화 공정은 0.25 내지 6시간, 예를 들

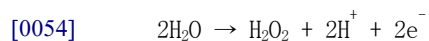
면, 2 내지 4시간의 기간에 걸쳐 수행된다. 적합한 전하는 약 3.5coulomb/cm²일 것이다.

[0050] 이렇게 양극산화된 이식편의 표면은 산화티탄, 구덩이들 또는 구덩이 형성된 영역들을 포함하는 경질 층을 포함한다. 상기 구덩이들 및/또는 구덩이 형성된 영역들은 산화티탄을 함유하는 것으로 사료되고, 또한 가용성 티탄 화합물을 함유할 것이다. 상기 구덩이들은 통상적으로 0.14μm의 패시브 층을 관통하여(100V에서) 기관 내로 2 내지 3μm 이하의 깊이 및 5μm 이하의 직경을 갖는다. 상기 구덩이들은 표면적의 약 5 내지 20%, 바람직하게는 10% 미만을 점유한다. 그러나, 인가된 전압 및 처리 시간 길이에 따라, 구덩이들에 대한 깊이 및 직경 범위가 존재하는데, 예를 들면, 깊이는 1 내지 5μm, 보다 통상적으로는 1 내지 4μm의 범위일 수 있고, 직경은 어디든지 0.1 내지 20μm, 보다 통상적으로는 1 내지 10μm, 또는 1 내지 5μm일 수 있고, 상기 범위는 이식편의 표면에 걸쳐 변화할 수 있다.

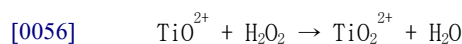
[0051] 양극산화 동안 전압은 이식편이 위치하는 전해질 용액에 인가한다. 상기 금속의 표면의 패시베이션이 발생하여, 이로부터 티탄 금속 기관과 일체화된 물질이 생성된다. 전압의 초기 인가 동안, 통상적으로 전위는 2.5 내지 10mA/cm²의 범위일 수 있는 전류 제한기를 사용하여 조절하지만, 그보다 높은 수준이 사용될 수 있다. 전류 제한 기간 동안 전원으로부터 공급된 인가된 전위는 산화물 필름의 두께가 성장함에 따라 점진적으로 증가한다. 상기 전압은 소정의 한계까지 증가하고, 이는 상기 금속의 표면 물질에 필요한 특성들에 따라 선택된다. 전압 한계, 예를 들면, 100V에 이르는 경우, 상기 전류는 낮은 수준, 예를 들면, 1mA/cm² 미만으로 다시 떨어지고, 이러한 전류 수준의 강하는 패시베이션이 발생하였음을 나타낸다. 패시베이션이 발생하면, 상기 전압은 패시베이션된 금속 표면의 표면 가공을 허용하도록 유지되고, 이 단계 동안 구덩이들이 상기 표면에 형성된다. 전압 수준, 및 전압의 인가를 위해 선택된 시간은, 표면에 요구되는 구덩이들의 범위(coverage) 및 치수에 따라 선택될 수 있어, 금속 표면의 정밀한 표면 가공을 가능하게 한다.

[0052] 기공들/구덩이들이 상기 금속의 표면에 형성되면, 상기 금속 표면의 표면 가공을 또한 사용하여 상기 금속의 구덩이들 중의 살생물성 이온의 부하를 증가시킬 수 있다. 구덩이들이 형성되면, 금속 또는 이의 합금에 후속적인 전압 변화, 예를 들면, 티탄의 경우, 20V, 30V 또는 75V가 인가되는 단계(b) 동안 표면 가공이 존재할 수 있고, 이러한 전압 변화로, 표면에 결함이 존재하거나 작은 구덩이들의 국소적 영역이 존재하는 영역의 표면의 파손이 발생할 수 있다. 전압 변화는, 상기 구덩이들의 벽이 전기활성을 유지하도록 한다는 사실로 인한 직접 확장 및 심화에 의해, 표면에 존재하는 구덩이/결함이 성장하도록 유발할 수 있다.

[0053] 티탄을 포함하는 이식편의 고전압 양극산화 동안, 다음 식에 따라 반도체 전극과의 계면에서 물의 산화를 통하여 과산화수소가 생성된다:



[0055] 이는, 다음 반응을 통하여, 보호성 양극산화 피막을 통한 구덩이들에서의 붕괴에 의해 생성된 TiO^{2+} 에 의해 착화되어 매우 가용성인 착체 TiO_2^{2+} (퍼옥시-티타닐)를 형성할 수 있다:

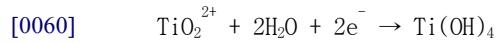


[0057] 상기 산화티탄 착체는 상기 금속의 표면에서 상기 구덩이 내에 잔존한다(상기 표면이 린성 또는 교반되지 않는 한). 요구되는 포맷으로의 구덩이들의 패시베이션 및 생성이 완료되면, 상기 금속 물체는 화학적 환원제로 처리시켜 퍼옥시-티타닐을 $Ti(OH)_4$ (수화 티타니아 또는 HTiO)로 전환시킨다.

[0058] 양극산화 후, 화학적 환원이 발생한다. 본 발명에 대하여, 화학적 환원 단계에서 사용하기에 적합한지 알아보기 위해 몇 가지 화학적 환원제들이 시험되었다. 이를 수행하기 위해 몇몇 연마된 Ti6Al4V 합금 시험 디스크를 트레디드 컨택트(threaded contact)에 설치하고, 아세톤 중에서 초음파 세정하였다. 7개의 디스크를 사용하였고, 상기 디스크들을 탈이온수(DI 수) 중에서 린성하고, 1M NaOH 중에서 초음파 세정하고, DI 수 중에서 다시 린성한 다음; 20℃에서 2.1M H_3PO_4 중에서, 전압을 0.5V/s로 15V까지 증가시키고, 재개하고, 전압을 0.5V/s로 100V까지 상승시키고 100V로 10분 동안 유지시키고, 전압을 20V로 강하시키고 20분 동안 유지시키므로써, 양극산화시킨다. 샘플 3, 5 내지 8을 연결을 끊고, 샘플 5 내지 8을 환원제 용액 범위에서 침지용 전해질로부터 제거하고; 샘플 3을 전해질에 침지된 약한 강 전극(mild steel electrode)에 4분 동안 연결시키는 한편(-0.66V AgCl/Ag에 상당함), 샘플 1 내지 2를 전기화학적으로 유도된 환원 단계(-0.45V(AgCl/Ag)의 부전압을 2분 동안 인가)로 처리하였다. 샘플 5 내지 8은 최소의 용액 교란으로 KBr, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, $NaNO_2$ 및 Na_2SO_3 의 0.1M 환원

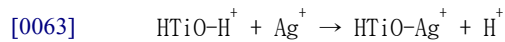
제 용액으로 7분 동안 침지시켰다. 이어서, 모든 샘플들을 제거하고, DI 수 중에서 린성한 후, 교반된 0.1M AgNO₃에 1시간 동안 은 부하량하에 침지시켰다. 상기 샘플들로부터 은을 추출하고 ICP-MS를 사용하여 이를 검정함으로써, 은 검정을 수행하였다.

[0059] 환원시, 수화 티타니아는 다음식에 따라서 형성된다:



[0061] 상기 환원은, 상기 이식편에 대한 역(부)전압(reverse(negative) voltage)을 인가하여 전기화학적으로 수행할 수 있고, 상기 부전압은, 2.1M 인산을 전해질로서 사용하는 경우, 바람직하게는 Ag/AgCl 표준 기준 전극에 대하여 -0.2 내지 -0.7V이다. 이러한 전압 범위는, 수 용매(water solvent)의 전기분해를 피하기에 충분히 낮다. 부식성 금속(예: 철)을 사용한 화학적 환원은 전기화학적 환원과 유사하고, 또한 이식편에 부전압을 가하지만, 외부 전지 또는 전원을 사용하지는 않는다.

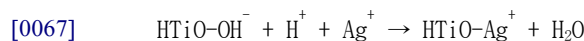
[0062] 상기 은 용액은 은 농도가 0.001 내지 10M, 예를 들면, 0.01 내지 1.0M, 예를 들면, 0.1M 또는 그 정도의 범위인 질산은 수용액이다. 산 환경으로부터의 처리된 표면이 후속적으로 0.1M AgNO₃ 용액(pH ~4) 중에 위치하는 경우, 이어서 이온-교환 반응이 발생할 수 있다.



[0064] 상기 처리된 이식편은 은의 함량이 0.1 내지 100μg/cm², 0.5 내지 40μg/cm², 보다 통상적으로는 2 내지 20μg/cm²일 수 있다. 상기 은은 초기에 주로 이온 형태로 존재하지만, 광-환원의 결과로서 수화 티타니아 흡착 매트릭스 내에 분산된 금속의 원자 클러스터로 적어도 부분적으로 전환될 수 있다. 통상적으로, ~0.3 내지 1μg/cm²가 경질 패시브 층에 흡착되며, 잔여물은 수화 티타니아 충전된 구덩이 내에 저장된다.

[0065] 수화 티타니아는 질산은인 AgNO₃ 용액과 접촉시 은 양이온과 같은 양이온으로 충전될 수 있는 무기 이온-교환 매질이며, 이로부터 증가된 수준의 은이 발생한다. 수화 티타니아는 또한 은 양이온의 금속 화학종으로의 광환원용 촉매로도 공지되어 있으며, 이로부터 몇몇 흡착된 이온 은의 흡착제 매트릭스 내의 분산된 금속성 은으로의 전환이 발생할 수 있다.

[0066] 환원제 용액이 알칼리성인 경우, HTiO는 여기에 흡착 하이드록실을 가질 것이다. 그 결과, AgNO₃ 용액은 Ag₂O의 침전을 피하도록 약한 산성(pH < 7)일 필요가 있을 것이다.



[0068] 다음 표 1은 양극산화 및 은 부하 데이터의 요약을 나타낸다. 단위 면적당 제시된 값은 미시적 표면적(침자 m) 및 기하학적 표면적(침자 g)을 기초로 계산된 것이다.

표 1

[0069]

디스크	1	2	3	5	6	7	8
	EC 환원		Fe 접촉	KBr	Fe(II)	NaNO ₂	Na ₂ SO ₃
Ag 검정 (μg/디스크)	10	13	17	16	8.7	21	7.9
μg/cm ² -m	2.42	2.91	3.89	3.81	1.89	4.16	2.03
μg/cm ² -g	3.38	4.41	5.72	5.34	2.93	7.05	2.68

[0070] 상기 데이터는 도 1에 도시되어 있으며, 도 1에서는 기재된 실험적 조건하에 최고 은 부하량이 NaNO₂에서 발견되고, 이에 근접하게 그 다음은 Fe 접촉, KBr, 이어서 비교용으로 사용된 전기화학적 환원(EC)임을 알 수 있다. Fe(II)나 Na₂SO₃ 중 어느 것도 NaNO₂만큼 효과적이지 않았다. Ag 부하량이 증가되는 경우, 샘플은 광학 전자 현미경하에 관측시 어두운 영역을 갖는다.

[0071] Fe 환원 전극을 사용하면 환원 전에 양극산화용 전해질로부터 샘플을 옮길 필요가 없음이 또한 주목된다. 이는, 전해질로부터의 제거 및 개별적인 환원제로의 침지시 상기 이식편의 표면에서 생성된 임의의 퍼옥시-티타

닐의 손실을 최소화시킬 것이고, 표면에서 생성된 HTiO₂의 재고의 감소를 발생시켜, 후속적인 이온-교환에 의해 보다 작은 Ag 부하량을 발생시킬 것이다. 즉, 이로 인해, 전해질로부터 이를 제거함으로써 표면에서 퍼옥시-티타닐을 세척하지 않게 되지만, 전해질은 부식에 의해 생성된 철의 양이온(아연 환원 전극이 사용되는 경우에는 아연의 양이온)으로 점차 오염되게 될 것이다. 이러한 오염은, 염 다리에 의해 샘플과 접촉한 전해질로부터의 부식성 금속과 접촉한 전해질을 분리함으로써 방지할 수 있거나, 음이온 선택적 막과 같은 이온 선택적 막에 의해 방지할 수 있었다.

[0072] 금속 기판, 특히, 비(non)티탄계 물질, 예를 들면, Nb, Ta, Zr 및 이들의 합금에 대하여, 화학적 환원제를 사용하는 것은 후속적인 살생물 흡착 전에, 수화 금속 산화물 흡착제 매질을 표면으로 도입하는 유용한 방법일 수 있다. 상기 흡착제는 이로부터의 이식편이 예를 들면 지르코늄인 금속을 기재로 하지만, 비용 효율성을 위해, 티타니아가 바람직하게 사용된다.

[0073] 상기 양극산화 공정은 광학 간섭 효과로 인한 상이한 색상의 외형을 가질 수 있는 경질 표면을 형성한다. 초기 양극산화 단계 과정에서, 표면 색상은 금색으로부터 자색, 청색을 거쳐 무색, 녹색, 황색, 오렌지색 및 최종적으로 적색/자색까지 변화한다. 100V에서의 양극산화는 약 140nm의 필름 두께를 생성한다. 전압을 변화시키면 양극산화 범위를 변경시켜 경질 표면의 두께를 변경시킬 수 있고, 이는 차례로 형성된 색상에 영향을 미친다. 상이한 전압은, 예를 들면 2.0M 인산 중에서 생성된 색상을 변경시키고, 약 20V, 35V 이하는 금속, 예를 들면, 이식편 또는 장신구에 청색을 생성한다. 상이한 착색 제품을 가지면, 상이한 미적 효과를 제공할 뿐만 아니라, 이식편과 같은 제품이 확인될 수 있도록 허용하며, 예를 들면, 1가지 목적의 또는 하나의 제조업자로부터의 이식편은, 상기 이식편이 색상 코딩되어 제거되거나 대체되어야 하는 경우 개업의가 이식편을 특정 타입을 갖는 것으로 확인하고 그 다음 이를 동일한 타입의 또 다른 이식편으로 대체시킬 수 있도록, 색상 코딩될 수 있다. 장신구의 경우, 상이한 색상들은 상이한 정도의 관심을 제공하고, 이는 티탄계 장신구에 특히 적용 가능하다.

[0074] 체액에 노출되는 동안 양극산화된 층으로부터의 은 화학종의 느린 침출이 존재하여, 상기 금속 물체에 근접한 미생물, 예를 들면, 박테리아, 효모 또는 진균의 성장이 억제되는 것으로 사료된다. 상기 침출은, 상기 금속 물체에서의, 은의 상기 금속 물체를 접촉하는 체액 중의 나트륨과의 이온 교환에 의해 주로 수행되는 것으로 사료된다. 국소화 산소 수준에 의한 금속성 은의 이온 화학종으로의 산화와 같은 기타 메카니즘이 또한 발생하여, 미생물의 성장 또는 생물막(biofilm) 형성을 사멸시키거나 억제하는 방향으로 나갈 수 있는 방출 은 이온을 생성할 수 있다.

[0075] 위에서 기재된 본 발명의 방법은, 양극산화용 전해질로의 처리를 수반하는 금속 물체 범위의 제조에 사용될 수 있다. 특히, 본 발명은 티탄으로 형성되거나 티탄 합금인 금속 제품, 및 지르코늄, 니오브, 탄탈 또는 이의 합금의 제품에 대한 용도들을 갖는다.

[0076] 살생물성 금속으로서의 은에 대한 본 명세서에서의 언급은 기타 살생물성 금속들, 예를 들면, 구리, 금, 백금, 팔라듐 또는 이들의 혼합물에도 단독으로 적용하거나 또는 기타 살생물성 금속(들)과 함께 적용할 수 있는 것으로 이해해야 한다.

[0077] 또한, 상기 살생물성 물질이 도입되면, 골 증진 물질, 예를 들면, 수산화인회석은, 상기 금속 이식편 위에 피복될 수 있는 것으로 파악된다.

[0078] 본 발명의 개별적인 양태가 논의되어 있지만, 개별적인 양태의 조합이 청구되고 설명된 본 발명의 영역 내에 속함을 이해하여야 한다.

도면

도면1

