



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0094039
(43) 공개일자 2016년08월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61C 8/00 (2006.01) C22C 1/02 (2006.01)
C22C 16/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61C 8/0012 (2013.01)
C22C 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0015092
(22) 출원일자 2015년01월30일
심사청구일자 2015년01월30일

(71) 출원인
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)
(72) 발명자
김정석
광주광역시 남구 봉선로 37, 103동 1801호 (주월동, 봉선로광명메이루즈)
(74) 대리인
특허법인아이엠

전체 청구항 수 : 총 8 항

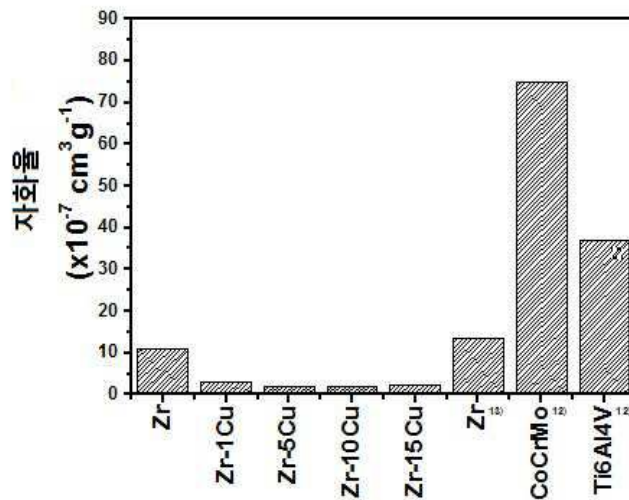
(54) 발명의 명칭 저자화율을 갖는 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물 및 그 제조방법에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 저자화율을 갖게 되어 임플란트 소재로 사용될 수 있는 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물 및 그 제조방법에 의하면 자화율이 매우 낮아 자기공명영상(MRI) 촬영시 인공결함이 거의 발생하지 않는 효과가 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류
C22C 16/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 LINC-2014-21

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 산학협력선도대학(LINC) 육성사업 산학공동기술개발과제

연구과제명 자동차용 파워트레인 소재의 정밀 수명평가 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 조선대학교 산학협력단

연구기간 2014.07.01 ~ 2015.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

구리(Cu) 0.5-15 중량% 및 지르코늄(Zr) 잔부를 포함하는 저자화율을 갖는 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

Zr상과 CuZr₂상의 2상 조직으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 저자화율을 갖는 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

1×10^{-8} 내지 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 의 범위에서 일정 자화율을 갖는 것을 특징으로 하는 저자화율을 갖는 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 지르코늄-구리 이원계 합금 조성을 갖는 임플란트에 사용되는 임플란트 소재.

청구항 5

구리(Cu)를 0.5-15 중량%의 범위에서 포함하는 지르코늄-구리 이원계 합금이 되도록 원료를 아크용해로에서 용해하여 용탕을 얻는 용해공정; 및

상기 용탕을 주조하여 잉곳을 얻는 주조공정;을 포함하는 것을 특징으로 하는 저자화율을 갖는 지르코늄-구리 이원계 합금의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 용해공정은 아르곤분위기의 수냉형 구리도가니를 구비한 아크용해로에서 수행하는 것을 특징으로 하는 저자화율을 갖는 지르코늄-구리 이원계 합금의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 지르코늄-구리 이원계 합금은 Zr상과 CuZr₂상의 2상 조직으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 저자화율을 갖는 지르코늄-구리 이원계 합금의 제조방법.

청구항 8

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 지르코늄-구리 이원계 합금은 1×10^{-8} 내지 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 의 범위에서 일정 자화율을 갖는 것을 특징으로 하는 저자화율을 갖는 지르코늄-구리 이원계 합금의 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물 및 그 제조방법에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 저자화율을 갖게 되어 임플란트 소재로 사용될 수 있는 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 금속재료는 살균 및 소독공정에 있어 우수한 생화학특성과 안정성을 나타내므로 바이오소재산업에 매우 중요한 역할을 하고 있다. 이러한 금속재료는 다양한 산업분야에 사용되고 있는데 치과용 특히, 구강 임플란트용 소재로도 많이 사용되고 있다. 예를 들어, 금, 스테인레스강, 코발트-크롬합금, 티타늄합금 등과 같은 소재는 현재 매우 잘 알려진 구강 임플란트용 금속소재이다. 순수 티타늄과 Ti₆Al₄V합금은 상업적으로 가장 널리 사용되어지고 있는 금속이고, 이들 합금은 매우 우수한 부식저항성과 뼈와의 높은 생체친화성을 갖기 때문에 현재 치과용 임플란트, 뼈, 인공조인트의 골내 보정물 등으로 사용되고 있다.

[0003] 최근 자기공명이미지(magnetic resonance imaging; MRI)는 의료용 이미징진단기술로 널리 사용되고 있고, 정형수술이나 뇌수술분야에서 매우 중요한 진단기술이 되었다. 의료용 이미징진단기술은 신체의 기능이나 해부를 조사하는데 방사선사진을 사용하게 되는데, MRI 기술은 병원에서 의료진단이나 병원균을 찾아 내고 추적하는데 이온화된 방사선을 환자에게 노출시키지 않고 사용되는 기술이다.

[0004] 치과용 임플란트는 구강 캐비티나 외상학에 있어 현대적 시술법으로서 보철결합의 재건에 사용된다. 이러한 치과용 임플란트에서 환자의 안전 확보에 관심이 집중되고 있으며, MRI 사용에 있어서도 그 이미지의 상질에 관심이 높아지고 있는 실정이다.

[0005] 하지만 치과용 임플란트에 사용되는 스테인레스강, 크롬-코발트합금 그리고 티타늄합금 등의 금속기 임플란트는 MRI장비상의 강한 자기장내에서 자화가 되어 결국 이미지상에 인공결함을 생성하게 되는 문제점이 발생하게 된다. 이러한 이미지상의 인공결함은 자기 자화율과 밀접한 관련이 있는데, 자화율에 의한 인공결함은 체내에 있는 금속 즉, 티타늄, 코발트, 스테인레스강에 의해 나타나게 된다.

[0006] 따라서 MRI진단에 있어서 자화율에 의한 인공결함을 발생시키지 않는 임플란트용 합금 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 등록특허번호 제10-0434810호(2004.05.27. 등록)
 (특허문헌 0002) 공개특허번호 제10-2014-0049591호(2014.04.25. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명자들은 이러한 문제점을 해결하기 위하여 연구 노력한 결과 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물 및 그 제조방법을 개발함으로써 본 발명을 완성하였다.

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 저자화율을 가지며 임플란트 소재로 사용될 수 있는 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 저자화율을 갖는 지르코늄-구리 이원계 합금의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 실시예는 구리(Cu) 0.5-15 중량% 및 지르코늄(Zr) 잔부를 포함하는

저자화율을 갖는 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물을 제공한다.

- [0013] 바람직한 실시예에 있어서, 저자화율을 갖는 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물은 Zr상과 CuZr₂상의 2상 조직으로 이루어진다.
- [0014] 바람직한 실시예에 있어서, 저자화율을 갖는 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물은 1×10^{-8} 내지 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 의 범위에서 일정 자화율을 갖는다.
- [0015] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 다른 실시예는 상기 지르코늄-구리 이원계 합금 조성을 갖는 임플란트에 사용되는 임플란트 소재를 제공한다.
- [0016] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 또 다른 실시예는 구리(Cu)를 0.5-15 중량%의 범위에서 포함하는 지르코늄-구리 이원계 합금이 되도록 원료를 아르곤해로에서 용해하여 용탕을 얻는 용해공정; 및 상기 용탕을 주조하여 잉곳을 얻는 주조공정;을 포함하는 것을 특징으로 하는 저자화율을 갖는 지르코늄-구리 이원계 합금의 제조방법을 제공한다.
- [0017] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 용해공정은 아르곤분위기의 수냉형 구리도가니를 구비한 아르곤해로에서 수행한다.
- [0018] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 지르코늄-구리 이원계 합금은 Zr상과 CuZr₂상의 2상 조직으로 이루어진다.
- [0019] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 지르코늄-구리 이원계 합금은 1×10^{-8} 내지 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 의 범위에서 일정 자화율을 갖는다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명은 다음과 같은 우수한 효과를 갖는다.
- [0021] 먼저, 본 발명의 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물 및 그 제조방법에 의하면 자화율이 매우 낮아 자기공명영상(MRI) 촬영시 이미지상의 인공결함이 거의 발생하지 않는 효과가 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물에 의하면 저자화율을 가지므로 임플란트 소재로 사용될 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물의 상태도(phase diagram), 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 지르코늄-구리 이원계 합금의 미세조직을 보여주는 사진, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 지르코늄-구리 이원계 합금의 XRD 분석 사진, 도 4는 구리 합금의 첨가량에 따른 지르코늄-구리 이원계 합금의 자화율의 변화를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명에서 사용되는 용어는 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어를 선택하였으나, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있는데 이 경우에는 단순한 용어의 명칭이 아닌 발명의 상세한 설명 부분에 기재되거나 사용된 의미를 고려하여 그 의미가 파악되어야 할 것이다.
- [0025] 이하, 첨부한 도면에 도시된 바람직한 실시예들을 참조하여 본 발명의 기술적 구성을 상세하게 설명한다.
- [0026] 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐 동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.
- [0027] 본 발명에 따른 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물은 구리(Cu)가 0.5 내지 15 중량% 범위에서 포함되어 있으며, 나머지 잔부가 지르코늄(Zr)으로 구성되는 지르코늄-구리 이원계 합금이며, 저자화율의 특성을 갖는다.
- [0028] 본 발명에 따른 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물은 Zr상과 CuZr₂상의 2상 조직으로 이루어지며, 매우 낮은 자화율을 갖게 되는데 1×10^{-8} 내지 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 의 범위의 저자화율을 갖게 된다. 이러한 본 발명에 따른 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물은 극저자화율을 가지며, MRI 촬영시 이미지상에 발생하는 인공결함은 무시할 정도

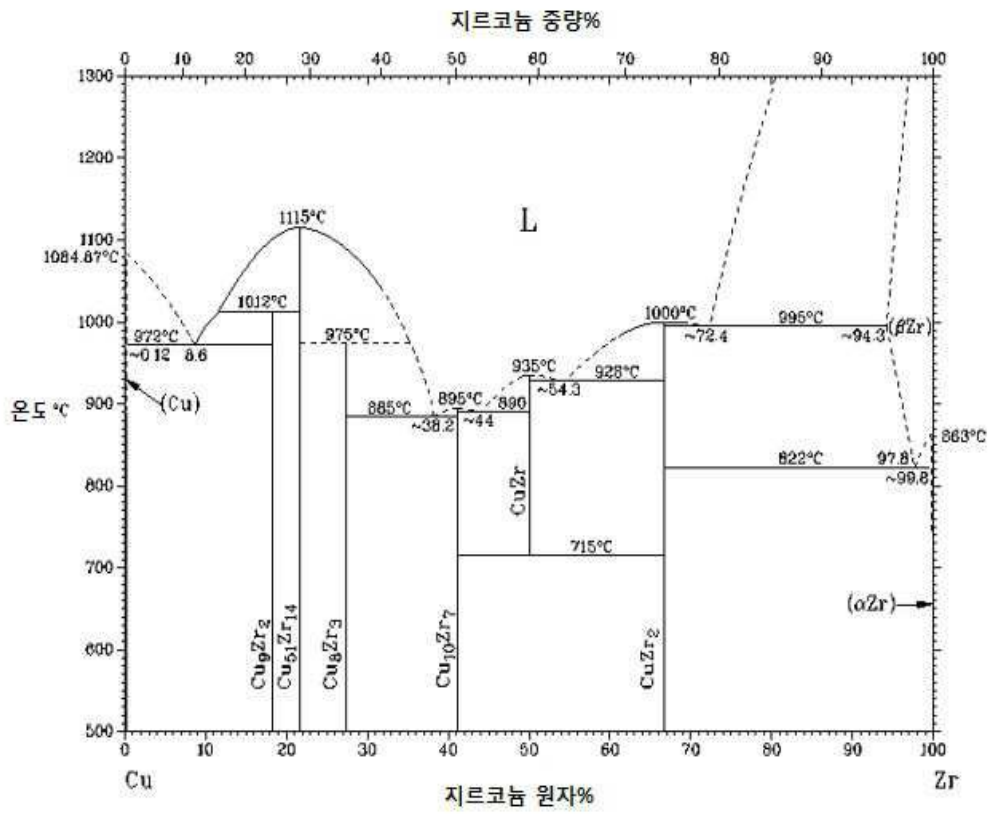
로 작게 되어 치과용 임플란트 소재로 사용될 수 있다.

- [0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 지르코늄-구리 이원계 합금 조성물의 상태도(phase diagram)로서, 본 발명에서는 지르코늄과 CuZr_2 상의 이원계 합금에 주목하였다.
- [0030] Zr계 합금은 생체친화성과 무독성의 특징을 가지고 있고, Cu는 항바이러스성 소재로 잘 알려져 있을 뿐만 아니라 특히, 낮은 자화율을 가진 재료이므로 본 발명에서는 Zr-Cu 이원계합금을 아크구조하여 임플란트소재의 활용 가능성을 연구하였다. 비정질의 Cu-Zr 이원계 합금은 10 내지 80 at.% 지르코늄(Zr)이 포함되면 나타난다는 연구결과가 보고되었으며, 이러한 비정질상은 초전도특성이 있는 것으로 보고되었다.
- [0031] 따라서, 본 발명에서는 Zr-xCu (x=0, 1, 5, 10, 15 wt.%)의 이원계합금을 제조하여 초전도성을 갖는 비정질 합금의 생성을 피하였으며, 저융점(약 822℃ 이하)의 Zr-Cu 이원계합금을 제조하였다.
- [0032] 이때, Zr-Cu 이원계합금을 제조하는 방법으로서 다양한 방법을 사용할 수 있으나, 본 발명에서는 아크용해 방법을 사용하였다. 먼저, 구리(Cu)를 0.5-15 중량%의 범위에서 포함하는 지르코늄-구리 이원계 합금이 되도록 원료를 아크용해로에서 용해하는 용해공정을 통해 용탕을 얻어내고, 이어서 상기 용탕을 구조하여 잉곳을 얻어낸 다음, 절삭, 연마, 에칭 등 적절한 가공공정을 통해 저자화율의 지르코늄-구리 이원계 합금을 제조할 수 있다.
- [0033] [실시예]
- [0034] Zr-Cu 이원계합금은 Zr(99.9 wt.%)과 Cu(무산소동_99.99 wt.%)을 이용하여 아크용해 방법을 통해 제작하였다. 이때 Cu의 중량%를 각각 0, 1, 5, 10, 15 중량%로 조절하여 Zr-Cu 이원계합금을 제작하였다. 합금의 잉곳은 약 60g 정도로 준비하였으며, 아르곤(Ar)분위기의 아크용해로에서 수냉형 구리도가니를 이용하여 잉곳을 제조하였다. 각각의 잉곳은 7번 반복하여 뒤집으면서 합금원소들이 균질하게 용해되도록 조절하였다.
- [0035] Zr-Cu 이원계합금의 미세조직의 분석을 위해서 제조된 잉곳에서 합금시편으로 사용할 부분을 기계적 방법을 사용하여 절단(길이 7mm, 폭 5mm, 두께 1mm)하였고, 에폭시레진을 이용하여 마운팅하였다. 얻어진 합금시편은 기계적연마를 위해 연마지에서 연마를 수행하고난 후, 알루미늄 0.05 μm 에서 최종 연마를 수행하였다. 연마된 합금시편의 표면은 45ml의 질산과, 10ml의 황산 에칭액에서 담가서 약 7초간 화학에칭을 수행하여 준비하였다.
- [0036] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 지르코늄-구리 이원계 합금의 미세조직을 보여주는 사진이고, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 지르코늄-구리 이원계 합금의 XRD 분석 사진이며, 도 4는 구리 합금의 첨가량에 따른 지르코늄-구리 이원계 합금의 자화율의 변화를 나타내는 그래프이다.
- [0037] 이때, 합금시편의 표면 미세조직은 광학현미경(OM, Zeiss: Axio Vert. A1)을 이용하여 관찰하였고, 각 상들의 위치에 대한 원소분석은 전자탐침미소분석기(EPMA, Shimadzu: 1600)를 이용하여 분석하였다. 그리고, 합금시편의 결정구조분석은 X선 회절기(XRD, Rigaku: X' pert PRO MPD)를 이용하여 상분석을 하였는데, 단결정의 Cu-K α 를 40kV와 30mA를 이용하여 회절피크를 얻었다. 합금시편의 벌크밀도는 밀도측정기(Matsuhaku: MH-124S)를 이용하여 ASTM C20-78에 준하여 측정하였다. 마지막으로, 자기히스테리시스곡선은 진도시료자속계(VSM, Lake shore: 74046)를 이용하여 측정하였다. 유도전압은 합금시편의 자기모우멘트에 비례하여 전자석에 부착된 픽업 코일을 통해 얻었고, 외부전자기장에서 측정하여 히스테리시스곡선을 얻었으며, 이를 통해 각각의 합금시편의 자화율을 측정하였다.
- [0038] 도 2(a)는 순수한 Zr의 대표적인 단상인 α -Zr상을 보여주고 있는데, 바구니모양과 층상의 라멜라 미세조직을 나타내고 있음을 알 수 있다.
- [0039] 도 2(b)는 Zr-1wt%Cu 합금시편의 미세조직을 보여주고 있는데, 순수한 Zr에 1wt%의 구리를 첨가함에 따라 바구니모양의 구조는 매우 국부적으로 남아있고, 층상의 라멜라 미세조직이 현저하게 발달한 구조를 나타내고 있음을 알 수 있다. 특히, 층상간격이 매우 미세하게 나타남을 알 수 있다.
- [0040] 도 2(c)는 Zr-5wt%Cu 합금시편의 미세조직을 보여주고 있는데, 순수한 Zr에 5wt%의 구리를 첨가함에 따라 바구니모양의 조직과 층상 라멜라 미세조직은 사라지고, 분명한 2상조직으로 발전하였음을 알 수 있다. 즉, Zr-5wt%Cu 합금시편은 밝은 회색으로 나타나는 CuZr_2 상과 어두운 부분의 Zr상으로 발전하였다. 주로 CuZr_2 상은 Zr상의 경계를 이루며 결정립계를 형성하였음을 알 수 있다.

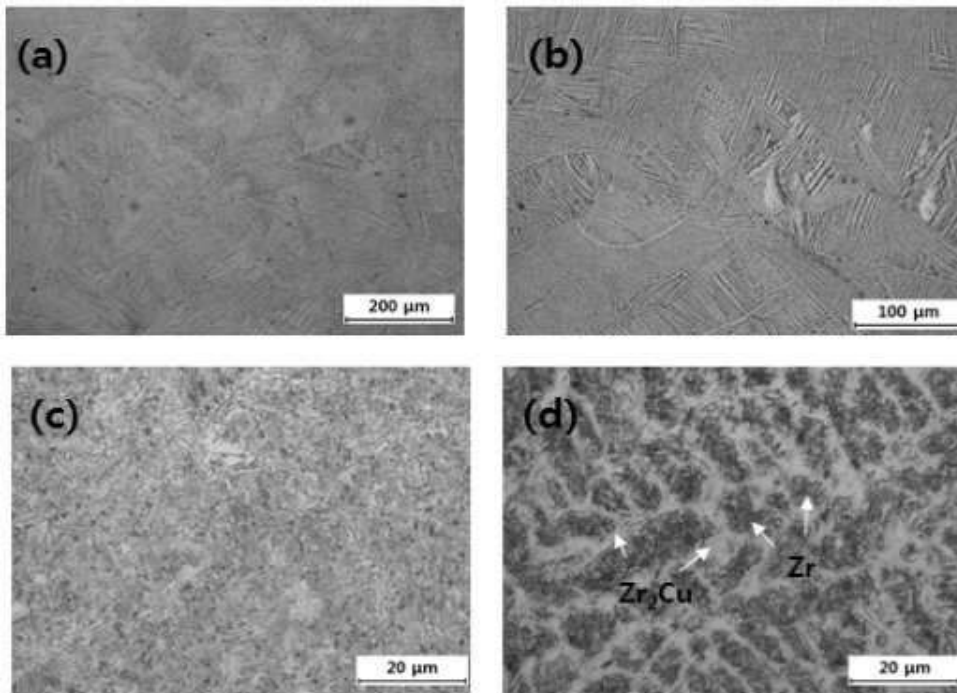
- [0041] 도 2(d)는 Zr-10wt%Cu 합금시편의 미세조직을 보여주고 있다. 순수한 Zr에 5wt%의 구리를 첨가함에 따라 나타나는 분명한 2상조직은 10wt% 이상의 합금시편에서는 더욱 분명하게 구분되었다. 이는 CuZr₂상의 분율이 크게 증가되었기 때문인 것으로 보이는데, 과장분산분광기로 분석한 CuZr₂상의 화학적 조성이 66.1Zr33.9Cu mol%로 분석되었는바 조성적으로도 매우 일치하는 결과를 보였다.
- [0042] 도 3을 참조하면, 구리가 첨가되지 않은 순수한 Zr에서는 α-Zr상에 해당하는 회절피크들만이 관찰되었음을 알 수 있으며, 구리가 첨가될 수록 CuZr₂ 회절피크들이 확연하게 나타나게 됨을 알 수 있다. 또한, CuZr₂ 회절피크의 강도 역시 크게 증가함을 알 수 있었다. 이러한 금속간화합물(CuZr₂)은 정방정 MoSi₂형 결정구조를 갖는데, CuZr₂상의 분율을 이미지분석기를 통해 측정된 결과 15wt% Cu의 합금시편의 경우 40%의 면적분율을 차지하여 CuZr₂상분율이 크게 증가하였음을 알 수 있었다.
- [0043] 도 4를 참조하면, 순수 지르코늄에 대한 자화율은 기존에 보고되어진 자기자화율($10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)과 매우 유사한 수치를 나타내었음을 알 수 있다.
- [0044] 한편, Zr-1wt%Cu 합금시편의 경우 자화율이 순수한 지르코늄에 비해 약 70% 정도 감소하였고, Zr-5wt%Cu 합금시편의 경우 자화율이 약 80% 정도 감소하였음을 알 수 있었다. 즉, 구리가 1 내지 15wt% 함유된 Zr-Cu 이원계 합금의 자화율은 약 $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 정도의 극저화율을 갖게 됨을 알 수 있으며, 이러한 극저화율을 갖는 합금을 이용하여 임플란트소재로 사용하였을 경우 MRI 촬영의 이미지상에 나타나는 인공결함은 무시해도 좋을 만큼 아주 적게 나타나게 된다.
- [0045] 한편, 임플란트 소재로 주로 사용되고 있는 소재 예를 들어, CoCrMo, Ti₆Al₄V의 자화율과 비교하여 보아도, 구리가 1 내지 15wt% 함유된 Zr-Cu 이원계 합금의 자화율이 현저하게 낮음(약 1/10 정도)을 알 수 있다.
- [0046] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명은 바람직한 실시예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

도면

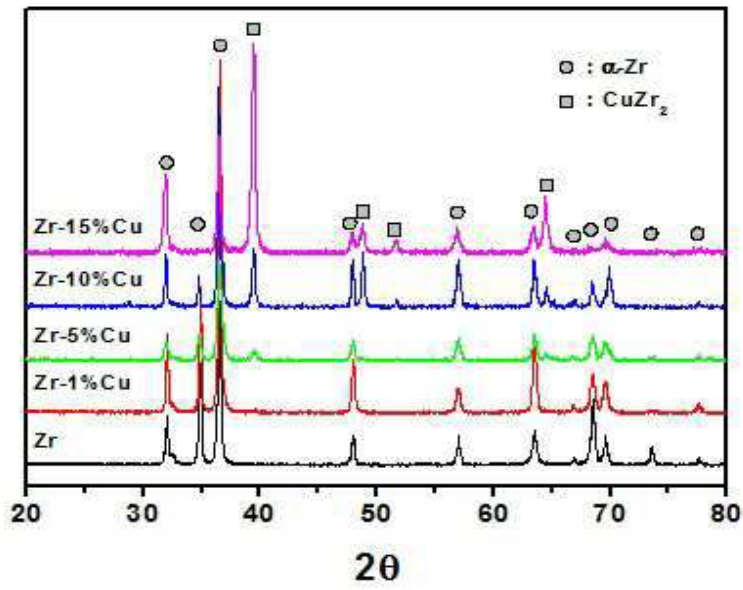
도면1



도면2



도면3



도면4

