



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0058357
(43) 공개일자 2008년06월25일

- (51) Int. Cl.
C22C 19/07 (2006.01) C22F 1/18 (2006.01)
C22F 1/16 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2008-7008136
(22) 출원일자 2008년04월04일
심사청구일자 2008년04월04일
번역문제출일자 2008년04월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2006/320689
국제출원일자 2006년10월11일
- (87) 국제공개번호 WO 2007/043688
국제공개일자 2007년04월19일
- (30) 우선권주장
JP-P-2005-00296848 2005년10월11일 일본(JP)
- (71) 출원인
도꾸리쯔교세이호징 가가꾸 기쥬쥬 신희 기꼬
일본 사이따마켄 가와구쨌시 혼쵸 4쵸메 1방 8고
- (72) 발명자
이시다 기요히토
일본 9800011 미야기켄 센다이시 아오바구 가미스
기 3쵸메 5-20
야마우찌 기요시
일본 9813211 미야기켄 센다이시 이즈미구 쵸오메
이가오카히가시3-3
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 성재동

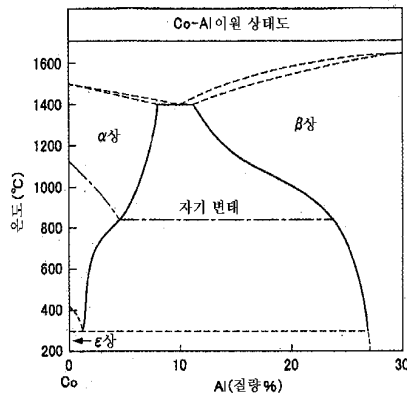
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) Co기 합금제 기능 부재 및 그 제조 방법

(57) 요약

Al : 3 내지 15 %의 Co-Al 이원계를 기본 조성으로 하고, f.c.c. 구조의 α 상과 β (B2)상이 서로 층상으로 중첩된 라멜라 조직을 갖는 Co기 합금이고, 표층에 있는 α 상, β 상 중 어느 하나를 선택 제거함으로써, 약액 보류능, 서방성, 생체 친화성 등에 유효한 다공질 표층역으로 개질되어 있다. 제3 성분으로서, Ni, Fe, Mn, Ga, Cr, V, Ti, Mo, Nb, Zr, W, Ta, Hf, Si, Rh, Pd, Ir, Pt, Au, B, C, P 중 1종 또는 2종 이상을 합계 : 0.001 내지 60 %의 범위에서 포함할 수 있다.

도1



(72) 발명자

가이누마 료오스께

일본 9811231 미야기켄 나포리시 테쿠라다 아자세
끼네 172-15

스또오 유우지

일본 9810943 미야기켄 센다이시 아오바쿠 구니미
4쵸메 4-1-205

오오모리 도시히로

일본 9800871 미야기켄 센다이시 아오바쿠 하찌망
3쵸메 2-9-208

특허청구의 범위

청구항 1

f.c.c. 구조의 α 상과 β (B2)상이 층 간격 : 100 μm 이하에서 층상으로 반복되는 라멜라 조직이 점유율 : 30 체적% 이상으로 분포되어 있는 Al : 3 내지 15 질량%의 Co-Al 이원 합금을 기재로 하고, α 상은 β (B2)상의 선택 제거에 의해 기재 표면이 다공질 표층역으로 개질되어 있는 것을 특징으로 하는 Co기 합금제 기능 부재.

청구항 2

제1항에 있어서, 질량비로 Al : 3 내지 15 % 이외에, Ni : 0.01 내지 50 %, Fe : 0.01 내지 40 %, Mn : 0.01 내지 30 %, Cr : 0.01 내지 40 %, Mo : 0.01 내지 30 %, Si : 0.01 내지 5 %, W : 0.01 내지 30 %, Zr : 0.01 내지 10 %, Ta : 0.01 내지 15 %, Hf : 0.01 내지 10 %, Ga : 0.01 내지 20 %, V : 0.01 내지 20 %, Ti : 0.01 내지 12 %, Nb : 0.01 내지 20 %, C : 0.001 내지 3 %, Rh : 0.01 내지 20 %, Pd : 0.01 내지 20 %, Ir : 0.01 내지 20 %, Pt : 0.01 내지 20 %, Au : 0.01 내지 10 %, B : 0.001 내지 1 %, P : 0.001 내지 1 %로부터 선택된 1종 또는 2종 이상을 합계로 0.001 내지 60 % 포함하고, 잔량부가 불가피적 불순물을 제외하고 Co의 조성을 갖는 Co기 합금을 기재로 하는 Co기 합금제 기능 부재.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 다공질 표층역이 기재 표면으로부터 500 nm 이상의 깊이를 갖고, 다공질화 전의 표면적에 대한 다공질 표층역의 표면적의 비가 1.5배 이상인 Co기 합금제 기능 부재.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 기재된 조성을 갖는 Co기 합금을 용해한 후, 1500 내지 600 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도역을 평균 냉각 속도 : 500 $^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 이하로 냉각함으로써, f.c.c. 구조의 α 상과 B2형의 β 상, L_{12} 형의 γ' 상, D_{019} 형의 석출물 및/또는 $M_{23}C_6$ 형의 탄화물이 층상으로 반복되는 라멜라 조직을 30 체적% 이상의 점유율로 생성시키고,

α 상 혹은 B2형의 β 상, L_{12} 형의 γ' 상, D_{019} 형의 석출물 및/또는 $M_{23}C_6$ 형의 탄화물 중 어느 한쪽을 Co기 합금 기재의 표층역으로부터 선택 제거하고, 다공질화 전의 표면적에 대한 다공질층의 표면적의 비가 1.5배 이상이 되도록 기재 표면으로부터 깊이 : 500 nm 이상을 다공질 표층역으로 개질하는 것을 특징으로 하는 Co기 합금제 기능 부재의 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 기재된 조성을 갖는 Co기 합금을 900 내지 1400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 용체화 처리한 후, 500 내지 900 $^{\circ}\text{C}$ 의 시효 처리로 f.c.c. 구조의 α 상과 B2형의 β 상, L_{12} 형의 γ' 상, D_{019} 형의 석출물 및/또는 $M_{23}C_6$ 형의 탄화물이 층상으로 반복되는 라멜라 조직을 금속 조직 전체에 대해 30 체적% 이상의 점유율로 생성시키고,

α 상 혹은 B2형의 β 상, L_{12} 형의 γ' 상, D_{019} 형의 석출물 및/또는 $M_{23}C_6$ 형의 탄화물 중 어느 한쪽을 Co기 합금 기재의 표층역으로부터 선택 제거하고, 다공질화 전의 표면적에 대한 다공질층의 표면적의 비가 1.5배 이상이 되도록 기재 표면으로부터 깊이 : 500 nm 이상을 다공질 표층역으로 개질하는 것을 특징으로 하는 Co기 합금제 기능 부재의 제조 방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 물리적 연마, 화학적 연마 또는 전기 화학적 연마로 α 상 혹은 B2형의 β 상, L_{12} 형의 γ' 상, D_{019} 형의 석출물 및/또는 $M_{23}C_6$ 형의 탄화물 중 어느 한쪽을 선택 제거하는 Co기 합금제 기능 부재의 제조 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은, 다양한 기능을 부여할 수 있는 다공질 표층을 갖는 Co기 합금제 기능 부재 및 그 제조 방법에 관한

것이다.

백정기술

- <2> Co기 합금은, 내식성, 기계적 강도가 우수하므로 의료용 기구, 생체 재료, 내마모재 등 광범위한 용도로 사용되고 있다. 내식성이나 내산화성, α 상의 안정화, 재료 강화 등, 가일층의 특성 향상을 목표로 하여 Cr, Ni, Fe, Mo, C 등이 첨가되어, 고용 강화, 석출 강화, 가공 경화 등 다양한 강화법이 제안되고 있다.
- <3> 종래의 강화법은, 모두 α 단상 또는 제2상이 α 상에 연속 석출된 금속 조직을 전제로 하고 있다(문헌 1, 문헌 2). 제2상의 석출에 의해 고강도가 Co기 합금에 부여되지만, 사용 조건이나 세산화·소형화에 관한 요구가 가혹해지는 데 수반하여 한층 더 높은 강도가 필요해지고 있다.
- <4> 다른 합금계에서는 라멜라 조직에 의한 강화도 채용되고 있고, 대표적인 예가 철강 재료에서 볼 수 있는 펄라이트 변태이다. 펄라이트 변태에 의해 페라이트, 시멘타이트의 라멜라 조직이 형성되면, 철강 재료가 고강도화된다.
- <5> 라멜라 조직을 이용한 재질 강화는, 본 발명자들도 문헌 3에서 라멜라 조직화된 Cu-Mn-Al-Ni계 합금을 소개하고 있고, Co-Al 이원 합금의 라멜라 조직화도 문헌 4에서 보고되고 있다. Co-Al계 합금은, 미세 간극으로 연결된 α 상과 경질인 β 상이 반복되는 라멜라 조직을 가지므로, 세산화, 소형화되어도 필요 강도를 유지하는 기기의 소재로서 사용된다.
- <6> 문헌 1 : 일본 특허 공개 평7-179967호 공보
- <7> 문헌 2 : 일본 특허 공개 평10-140279호 공보
- <8> 문헌 3 : 일본 특허 공개 평5-25568호 공보
- <9> 문헌 4 : P.Zieba, Acta mater .Vol.46, No.1(1998) pp.369-377

발명의 상세한 설명

- <10> 본 발명자들은, 라멜라 조직을 갖는 Co기 합금의 우수한 특성을 활용하면서, 더욱 기능성을 높이는 방법을 다양하게 검토하였다. 그 결과, 라멜라 조직을 구성하는 α 상, β 상 중 어느 한쪽을 선택 제거하면, Co기 합금의 표층역이 다공질화되는 것을 해명하였다.
- <11> 본 발명은, 이러한 지견을 기초로 한 것으로, Co기 합금 표면에 있는 라멜라 조직으로부터 α 상 또는 β 상을 선택 제거함으로써, 각종 기능을 부여할 수 있는 다공질 표층으로 개질한 Co기 합금제 기능 부재를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <12> 본 발명의 Co기 합금제 기능 부재는, Al : 3 내지 15 질량%를 포함하고, f.c.c. 구조의 α 상과 B2형의 β 상이 층상으로 중첩하여 반복되는 라멜라 조직을 갖는 Co기 합금을 기재(基材)로 하고, α 상, β 상 중 어느 한쪽을 선택 제거함으로써 기재 표면을 다공질 구조로 개질하고 있다. 이하, 합금 성분의 함유량은 단순히 %로, 그 밖의 비율에 대해서는 체적%, 면적% 등으로 나타낸다.
- <13> Co-Al 이원 합금에서는, 응고 과정, 혹은 용체화 후의 시효 처리에서 f.c.c. 구조의 α 상과 B2형의 β 상이 서로 층상으로 중첩되는 라멜라 조직이 되어 석출된다. Co-Al의 이원계를 기본 조성으로 하지만, 필요에 따라서 제3 성분을 첨가해도 좋다.
- <14> 제3 성분에는, 표1의 1종 또는 2종 이상이 사용된다. 제3 성분은, 합계 : 0.001 내지 60 %의 범위에서 1종 또는 2종 이상이 첨가된다. 표1은, 첨가 가능한 제3 성분, 첨가량과 석출물의 관계를 나타낸다.

<15> 표1 : 제3 성분의 종류에 따른 첨가량, 생성되는 주된 석출물

원소명	첨가량	주된 석출물	원소명	첨가량	주된 석출물
Ni	0.01~50%	B2	Fe	0.01~40%	B2
Mn	0.01~30%	B2	Cr	0.01~40%	B2, M ₂₃ C ₆
Mo	0.01~30%	B2, D0 ₁₉	Si	0.01~5%	B2, C23
W	0.01~30%	B2, L1 ₂ , D0 ₁₉	Zr	0.01~10%	B2
Ta	0.01~15%	B2	Hf	0.01~10%	B2
Ga	0.01~20%	B2	V	0.01~20%	B2, Co ₃ V
Ti	0.01~12%	B2, L1 ₂	Nb	0.01~20%	B2, C36
C	0.001~3%	B2, M ₂₃ C ₆ , E2 ₁	Rh	0.01~20%	B2
Pd	0.01~20%	B2	Ir	0.01~20%	B2
Pt	0.01~20%	B2	Au	0.01~10%	B2
B	0.001~1%	B2	P	0.001~1%	B2

B2 : CsCl 형 β상 D0₁₉ : Ni₃Sn 형 L1₂ : AuCu₃ 형 γ'상
 E2₁ : CaO₃Ti 형 C23 : Co₂Si 형 C36 : MgNi₂ 형

<16>

<17> 제3 성분을 첨가한 계(系)에서는, L1₂형의 γ'상, D0₁₉형의 석출물, M₂₃C₆형의 탄화물 등이 α상 중에 생성되어, 라멜라 조직화된다. L1₂형의 γ'상, D0₁₉형의 석출물, M₂₃C₆형의 탄화물 등을 선택 제거하거나, 혹은 반대로 α상을 선택 제거하여 L1₂형의 γ'상, D0₁₉형의 석출물, M₂₃C₆형의 탄화물 등을 남길 때, 라멜라 조직에 유래하는 다공질 구조가 Co기 합금의 표면에 형성된다. 이하, L1₂형의 γ'상, D0₁₉형의 석출물, M₂₃C₆형의 탄화물 등을 β상으로 적절히 대표시켜 설명한다.

<18> 라멜라 조직은, 소정 조성으로 조제하여 용해한 Co기 합금을 응고하는 과정에서 생성된다. 통상의 주형에 주입한 Co기 합금을 냉각하는 이외에, 일 방향 응고나 브리지먼 노(Bridgman furnace) 등의 용액 성장 장치를 이용한 응고법도 채용 가능하다. 온도 : 900 내지 1400 °C에서 용체화 처리한 Co기 합금을 온도 : 500 내지 900 °C에서 시효 처리함으로써, f.c.c. 구조의 α상과 β(B2)상이 층상으로 반복되는 라멜라 조직을 얻을 수 있다.

<19> 라멜라 조직을 갖는 Co기 합금으로부터 α상 또는 β상을 선택 제거하면, 잔존상으로 셀 골격이 형성된 다공질 구조에 Co기 합금의 표면층이 개질된다. α상 또는 β상의 선택 제거에는, 물리적 연마, 화학적 연마, 전기 화학적 연마 등이 단독으로 혹은 조합하여 채용된다. 다공질이 된 Co기 합금의 표층에 다양한 물질을 함침, 흡착, 결합시키면, 그 물질에 따른 특성이 부여된다.

실시예

<22> 철강의 펄라이트 조직과 유사한 라멜라 조직화를 위해, 다양한 원소를 Co와 배합하여, 첨가 원소와 조직과의 관계를 조사·검토하였다. 그 결과, 불연속 석출물이 형성되도록 고용한(固溶限)이 고온역에서 크고 저온역에서 좁은 합금 성분이 라멜라 조직의 생성에 유효하고, 그 중에서도 특히 Al이 라멜라 조직에 효과적인 원소인 것을 발견하였다. 구체적으로는, 적량의 Al을 포함하는 Co-Al 이원 합금을 냉각·응고하는 과정에서 제어 냉각하거나, 혹은 시효 처리하면, f.c.c. 구조의 α상 매트릭스와 β(B2)상의 라멜라 조직이 된다.

<23> α상은 f.c.c.(면심 입방)의 결정 구조를 갖고, Co-Al 이원 상태로부터도 알 수 있는 바와 같이 Co에 Al이 고용된 상이며, 저온에서 h.c.p. 구조로 마르텐사이트 변태하는 경우도 있다. Co-Al 이원계에서 α상과 평형한 β상은 B2형 결정 구조를 갖고 있지만, 적량의 제3 성분을 첨가한 계에서는 L1₂형의 γ'상, D0₁₉형의 상, M₂₃C₆ 탄화물 등도 석출된다. 각종 석출물은, X선 회절, TEM 관찰 등으로 동정할 수 있다.

<24> 라멜라 조직은, α상과 정출상 또는 석출상이 층상으로 서로 중첩된 복상 조직이며, α상과 정출상 또는 석출상과의 층 간격(라멜라 간격)이 미세할수록 우수한 인성을 나타낸다.

<25> 라멜라 조직은, α' → α + β로 나타내어지는 불연속 석출에 의해 형성된다. α'상과 α상은 같은 상이지만,

계면에 농도 갭이 존재하고, 모상(母相)의 용질 농도는 변화되지 않는다. 도1의 Co-Al 이원계에서는, α 단상역에서 열처리하고, 그 후, 소정의 $\alpha + \beta$ 2상역에서 열처리를 하면 불연속 석출이 발생한다. 대부분의 불연속 석출에서는, 결정립계를 기점으로 하여 2상이 콜로니(colony)라 불리는 집단으로 되어 성장하고, α 상과 β 상이 층상으로 중첩하여 반복되는 라멜라 조직을 형성한다.

- <26> 라멜라 조직의 생성 메커니즘에 관해서는 다양한 설이 있다. 예를 들어,
- <27> ·입계에 석출된 석출물이 입계와는 비정합이고, 모상과는 정합 또는 반(半)정합이므로, 에너지의 불균형에 기인하여 입계가 석출물/입계의 계면 방향으로 이동하고, 입계 이동의 반복에 의해 라멜라 조직이 형성되는 설.
- <28> ·입계 이동이 발생하고, 그 과정에서 입계에 생성된 석출물이 가일층의 입계 이동에 의해 라멜라 조직이 되는 설.
- <29> 모상과 석출상의 계면 에너지, 왜곡 에너지, 응점의 차나 온도 등의 다양한 요소가 라멜라 조직화 반응에 관계되므로 생성 메커니즘의 해명은 복잡해지지만, 어쨌든 입계 반응형의 석출이다. 0.75 내지 0.8 T_m (T_m : 응점의 절대 온도) 부근을 경계로 하여 고온측에서는 체확산이 지배적, 저온측에서는 입계 확산이 지배적이 되는 일반 원칙을 전제로 하면, 입계 반응의 결과인 라멜라 조직의 형성에는 비교적 저온의 열처리가 필요하다고 할 수 있다. 그러나, 석출의 구동력(환언하면, 단상역으로부터의 과냉도)이 작으면 석출 반응이 완만해지므로, 과냉도를 어느 정도 크게 할 필요가 있다.
- <30> Co-Al 이원 상태도(도1)는, 자기 변태 온도 이하에서 α 상의 고용도가 크게 저하되고 있는 것을 나타내고 있다. Co-Al 이원 합금에서는, 자기 변태 온도를 경계로 α 상의 고용도가 대폭으로 변화되어, 고용도의 차가 고온역과 저온역에서 커져, 석출의 구동력이 증가하는 원인이 된다. 그 결과, 저온에서의 열처리에 의해 충분히 라멜라 조직을 형성할 수 있다.
- <31> 라멜라 조직은 공정(共晶) 반응에서도 생성되는 것이 알려져 있다. 공정 반응은 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 로 나타내어지고, Co-Al 이원계(도1)에서는 약 10 %의 Al을 포함하는 합금을 응고시키면 공정 반응이 일어난다. 공정 반응에서는 α 상, β 상이 동시에 정출하고, 응고면 전역에서 용질 원자가 확산되어 서로 인접한 2상이 동시에 성장하므로 라멜라 조직 혹은 봉상 조직이 형성된다. 양 상의 체적분률이 대략 동일한 경우에 라멜라 조직이 되고, 체적분률에 큰 차이가 있으면 봉상 조직이 되는 경향이 있다. 공정 조성의 Co-Al 합금에서는, 금속 조직이 형성되는 고온역에서 α 상과 β 상의 체적분률에 큰 차이가 없기 때문에, 라멜라 조직이 형성된다.
- <32> Co-Al 이원 합금에서는 발생하지 않지만, 제3 성분을 포함하는 계에서는 공석(共析) 반응이나 연속 석출에 의해서도 라멜라 조직이 형성된다. 통상의 연속 석출에서는 라멜라 조직은 얻을 수 없지만, 방향성을 가진 석출 반응이 진행되면 라멜라 조직이 되기 쉽다.
- <33> 라멜라 조직은 α 상, β 상이 주기적으로 반복되는 조직이며, 응고 과정에서 형성되는 라멜라 조직은 공정 반응에, 시효 처리에서 형성되는 라멜라 조직은 불연속 석출, 공석 변태 등에 의한 것이다. 연속 석출이라도, 방향성을 가진 석출을 촉진시키면 라멜라 조직이 형성되기 쉬워진다.
- <34> 층 간격 : 1 μm 이하의 라멜라 조직을 갖는 Co기 합금은, 기계적 강도가 높고, 다공질화 후에 높은 표면적 증가율을 나타낸다. 층 간격 : 1 내지 100 μm 에서는, 기계적 강도가 약간 저하되지만, 물질 침입이 용이한 사이즈의 포아(pore)가 다공질화 처리로 표층역에 형성된다. 포아 사이즈를 지배하는 층 간격은 응고 과정의 냉각 조건, 시효 처리 조건 등에 의해 제어할 수 있다. 포아 사이즈는, 기본적으로는 라멜라 조직의 층 간격에 의존하지만, 라멜라 조직에 따라서 10 nm 내지 100 μm 의 범위로 조정할 수 있다. 또한, 라멜라 조직 형성 후의 Co기 합금을 냉간 압연함으로써, 라멜라 조직의 층 간격을 좁힐 수 있어, 나아가서는 포아 사이즈가 작은 다공질 표층역을 형성할 수 있다.
- <35> 라멜라 조직을 갖는 Co기 합금을 물리적, 화학적 또는 전기 화학적으로 연마하여 α 상, β 상의 어느 한쪽을 선택 제거하면, 라멜라 조직의 골격을 유지한 다공질층이 표층에 형성된다. α 상, β 상의 선택 제거는 양 상의 물성적인 차이를 이용하여, 비교적 연질이고 화학적으로 귀(貴)한 α 상은 물리적 방법으로 제거되고, 비교적 경질이고 화학적으로 비(卑)한 β 상은 화학적 또는 전기 화학적 방법으로 제거되는 경향에 있다.
- <36> α 상, β 상의 선택 제거로 형성되는 다공질 표층역은, 당초의 기재 표면에 비교하여 표면적이 대폭으로 증가하고 있고, 연마 후에 잔류하고 있는 α 상 또는 β 상이 3차원적으로 얽힌 마이크로포아(micropore)를 갖고 있다. 이와 같은 특이한 다공질 구조는, 약제, 체내 조직, 유헤체 등의 재료 표면의 침입을 허용하여, 물질 보류능, 서방성(徐放性), 강결합성, 생체 친화성, 방열성, 촉매 활성 등의 기능을 Co기 합금에 부여한다.

- <37> 기체에 사용하는 Co기 합금은, Al : 3 내지 15 %의 Co-Al 이원계를 기본으로 한다. Al은, 정출상이나 석출상의 형성에 필수적인 성분으로, 3 % 이상에서 목표로 하는 β(B2)상의 생성이 확실해진다. 그러나, 15 %를 초과하는 과잉량의 Al이 포함되면, 매트릭스가 β상이 되어, α상, β상의 주기적 반복을 갖는 라멜라 조직의 비율이 현저히 저하된다. 바람직하게는, 4 내지 10 %의 범위에서 Al 함유량을 선정한다.
- <38> Ni, Fe, Mn은, α상의 안정화에 유효한 성분으로, 연성의 향상에 기여한다. 그러나, 과잉 첨가는 라멜라 조직의 생성에 악영향을 미친다. Ni, Fe, Mn을 첨가하는 경우, Ni : 0.01 내지 50 %(바람직하게는, 5 내지 40 %), Fe : 0.01 내지 40 %(바람직하게는, 2 내지 30 %), Mn : 0.01 내지 30 %(바람직하게는, 2 내지 20 %)의 범위에서 각각의 함유량을 정한다.
- <39> Cr, Mo, Si는 내식성의 향상에 유효한 성분이지만, 과잉 첨가는 연성의 현저한 열화를 초래한다. Cr, Mo, Si를 첨가하는 경우, Cr : 0.01 내지 40 %(바람직하게는, 5 내지 30 %), Mo : 0.01 내지 30 %(바람직하게는, 1 내지 20 %), Si : 0.01 내지 5 %(바람직하게는, 1 내지 3 %)의 범위에서 함유량을 선정한다.
- <40> W, Zr, Ta, Hf는 강도 향상에 유효한 성분이지만, 과잉 첨가는 연성의 현저한 열화를 초래한다. W, Zr, Ta, Hf를 첨가하는 경우, W : 0.01 내지 30 %(바람직하게는, 1 내지 20 %), Zr : 0.01 내지 10 %(바람직하게는, 0.1 내지 2 %), Ta : 0.01 내지 15 %(바람직하게는, 0.1 내지 10 %), Hf : 0.01 내지 10 %(바람직하게는, 0.1 내지 2 %)의 범위에서 함유량을 선정한다.
- <41> Ga, V, Ti, Nb, C는 석출물, 정출물의 생성을 촉진시키는 작용을 나타내지만, 과잉 첨가하면 금속 조직 전체에 대한 라멜라 조직의 점유 비율이 저하되는 경향을 나타낸다. 첨가하는 경우, Ga : 0.01 내지 20 %(바람직하게는, 5 내지 15 %), V : 0.01 내지 20 %(바람직하게는, 0.1 내지 15 %), Ti : 0.01 내지 12 %(바람직하게는, 0.1 내지 10 %), Nb : 0.01 내지 20 %(바람직하게는, 0.1 내지 7 %), C : 0.001 내지 3 %(바람직하게는, 0.05 내지 2 %)의 범위에서 각각의 함유량을 선정한다.
- <42> Rh, Pd, Ir, Pt, Au는 X선 조영성, 내식성, 내산화성의 개선에 유효한 성분이지만, 과잉 첨가하면 라멜라 조직의 생성이 억제되는 경향을 볼 수 있다. 첨가하는 경우, Rh : 0.01 내지 20 %(바람직하게는, 1 내지 15 %), Pd : 0.01 내지 20 %(바람직하게는, 1 내지 15 %), Ir : 0.01 내지 20 %(바람직하게는, 1 내지 15 %), Pt : 0.01 내지 20 %(바람직하게는, 1 내지 15 %), Au : 0.01 내지 10 %(바람직하게는, 1 내지 5 %)의 범위에서 함유량을 선정한다.
- <43> B는 결정립 미세화에 유효한 성분이지만, 과잉량의 B가 포함되면 연성이 현저히 저하된다. 첨가하는 경우, 0.001 내지 1 %(바람직하게는, 0.005 내지 0.1 %)의 범위에서 B 함유량을 선정한다.
- <44> P는 탈산에 유효한 성분이지만, 과잉량의 P가 포함되면 연성이 현저히 저하된다. 첨가하는 경우, 0.001 내지 1 %(바람직하게는 0.01 내지 0.5 %)의 범위에서 P 함유량을 선정한다.
- <45> 소정 조성으로 조정된 Co기 합금을 용해한 후, 주조하여 냉각하면, 응고시에 f.c.c. 구조의 α상과 β(B2)상이 라멜라 조직을 형성하면서 정출한다. 라멜라 간격은, 성장 속도를 v로 하면 $v^{-1/2}$ 에 비례하므로, 냉각 속도에 의해 성장 속도(v), 나아가서는 라멜라 간격을 제어할 수 있다. 구체적으로는, 냉각 속도가 빠를수록 성장 속도(v)가 크고 라멜라 간격이 미세화된다. 느린 냉각 속도에서는 결정 성장이 진행되어 층 간격이 넓어진다. 주조재라도 충분히 만족할 수 있는 특성을 얻을 수 있지만, 열간 가공, 냉간 가공, 왜곡 제거 어닐링 등에 의해 특성을 개선하는 것도 가능하다. 주조제는, 필요에 따라서 단조, 열간 압연을 경유하여, 냉간 가공, 인발 등의 가공에 의해 목표 사이즈의 판재, 선재, 관재 등으로 성형된다.
- <46> 어떠한 경우도, 금속 조직 전체에 차지하는 라멜라 조직의 비율을 30 체적% 이상으로 함으로써, 라멜라 조직에 유래하는 고강도, 고인성 등의 특성이 부여된다. 응고 과정에서의 제어 냉각 또는 시효 처리 중 어느 것으로 라멜라 조직화하는 경우라도, f.c.c. 구조의 α상과 β(B2)상의 상 간격을 100 μm 이하로 하는 것이 라멜라 조직에 기인하는 특성을 활용하는 데 있어서 유효하다. 100 μm를 초과하는 상 간격에서는, 라멜라 조직의 특성, 나아가서는 다공질화된 표층역의 특성을 충분히 발휘할 수 없다.
- <47> 응고 과정에서 라멜라 조직을 생성시키는 경우, 용해된 Co기 합금을 주조 응고시킴으로써, f.c.c. 구조의 α상과 β(B2)상이 서로 중첩된 라멜라 조직을 형성하면서 정출한다. 안정적인 라멜라 조직화에는, 1500 내지 600 ℃의 온도역을 평균 냉각 속도 : 500 ℃/분 이하(바람직하게는, 10 내지 450 ℃/분)로 응고 냉각시키는 것이 바람직하다. 주조재로도 충분히 만족할 수 있는 특성을 얻을 수 있지만, 주조 후에 열간 가공, 냉간 가공, 왜곡 제거 어닐링 등을 실시함으로써 특성 개선이 도모된다.

- <48> 열처리로 라멜라 조직을 생성시키는 경우, 용체화, 시효 처리의 공정을 경유한다.
- <49> 냉간 가공된 Co기 합금을 온도 : 900 내지 1400 °C에서 용체화 처리하면, 냉간 가공까지의 공정에서 도입된 왜곡을 제거하여 석출물이 매트릭스에 고용되어 재질이 균질화된다. 용체화 온도는, 재결정 온도보다 충분히 높게 설정할 필요가 있으므로, 900 °C 이상에서 용점(1400 °C) 이하의 범위(바람직하게는, 1000 내지 1300 °C)에서 선정된다.
- <50> 용체화 처리 후, 온도 : 500 내지 900 °C에서 시효 처리하면, f.c.c. 구조의 α 상 매트릭스에 β (B2)상이 층상 석출된 라멜라 조직이 형성된다. 층상 석출을 촉진시키기 위해 시효 온도를 충분한 확산이 발생하는 500 °C 이상으로 하지만, 900 °C를 초과하는 고온 가열에서는 결정 격자상 또는 결정 격자간 위치를 차지하면서 원자가 점프하여 확산되는 체확산(격자 확산) 지배로 되어, 입계 반응에서 형성되는 층상 석출물과는 다른 형태로 석출물이 형성되기 쉬워진다. 그로 인해, 500 내지 900 °C(바람직하게는, 550 내지 750 °C)의 범위에서 시효 온도를 선정한다. 시효 처리에 앞서, 라멜라 조직 형성을 촉진시키기 위해 냉간 가공해도 좋다. 일반적으로, 시효 온도를 낮추면 층 간격이 미세해지고, β (B2)상을 비롯한 석출물의 체적분율이 증가한다. 층 간격의 미세화는, 시효 시간의 단축에 의해서도 달성된다.
- <51> 또한, 라멜라 조직이 형성된 Co기 합금을 냉간 가공하면, 라멜라 조직이 가공 방향을 따라 신장하여, 조직 미세화, 가공 경화가 한층 더 진행되므로, 고강도가 부여된다. 강도 향상에 유효한 냉간 가공에는 압연, 신선, 스웨이징 등이 있고, 가공률 : 10 % 이상에서 냉간 가공의 영향을 볼 수 있지만, 과잉의 가공률은 가공 설비에 큰 부담을 주므로, 가공 설비의 능력에 따라서 가공률의 상한이 정해진다.
- <52> 주조시의 제어 냉각, 시효 처리의 어느 것에 의한 경우에도, 가열 조건을 제어하여 급속 조직 전체에 차지하는 라멜라 조직의 비율을 30 체적% 이상으로 함으로써, 라멜라 조직에 유래하는 고강도, 고인성 등의 특성이 부여된다. 또한, f.c.c. 구조의 α 상과 β (B2)상의 상 간격을 100 μm 이하로 하면, 라멜라 조직에 기인하는 특성을 유효 활용할 수 있다.
- <53> 응고 냉각에 의한 라멜라 조직화에서는 층 간격이 비교적 커지고, 시효 처리에 의한 라멜라 조직화에서는 미세한 층 간격으로 α 상 매트릭스, β (B2)상이 반복되는 라멜라 조직이 형성된다. 그래서, 응고 냉각에 의한 라멜라 조직화, 시효 처리에 의한 라멜라 조직화를 조합할 때, 조대 라멜라 조직, 미세 라멜라 조직을 함께 갖는 복합 조직으로 하는 것도 가능하다.
- <54> 라멜라 조직을 갖는 Co기 합금은, 우수한 기계적 특성을 활용하여 다양한 용도로 사용할 수 있지만, 본 발명에서는 라멜라 조직을 구성하는 α 상, β 상 중 어느 한쪽을 선택 제거함으로써 표층역을 다공질화하고 있다. 다공질 표층역은, 라멜라 조직의 골격을 유지하고, 선택 제거된 α 상 또는 β 상의 흔적이 마이크로포어로 되어 있다. 라멜라 조직에 대응하여 포아 사이즈가 정해지므로, Co기 합금계 기능 부재의 용도에 맞는 포아 사이즈를 얻을 수 있도록 응고 냉각 조건이나 열처리 조건에 의해 β (B2)상의 석출 상태나 층 간격을 제어하는 것이 바람직하다.
- <55> 화학 연마나 전해 연마에는, 염산, 질산, 인산, 젖산, 불산, 아세트산, 과염소산, 암모니아, 염화철(III), 염화구리(II), 황화구리, 산화크롬(VI), 이암모늄테트라클로로요프레이트(II), 이황화갈륨, 이불화수소암모늄, 글리세린, 과산화수소, 옥살산, 메탄올, 에탄올로부터 선택된 약액, 혼합 약액, 수용액 등이 연마액으로서 사용된다.
- <56> 화학적 연마에서는, 라멜라 조직을 갖는 Co기 합금을 연마액에 침지함으로써, α 상, β 상 중 어느 한쪽을 선택 제거한다. 연마 온도, 연마 시간은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 기재 표면으로부터 깊이 : 500 nm 이상의 표층역이 다공질화되도록 연마 조건을 선정한다.
- <57> 전기 화학적 연마에서는, 라멜라 조직을 갖는 Co기 합금을 양극으로 하여 연마액에 침지하고, 전기 화학적 반응으로 α 상, β 상 중 어느 한쪽을 선택 제거한다. 음극에는, 스테인리스강, 백금 등의 내식성이 우수한 재료가 사용된다. 전해 조건은 특단의 제약을 받는 것은 아니지만, 기재 표면으로부터 깊이 : 500 nm 이상의 표층역이 다공질화되도록 전압, 전류, 연마 온도, 연마 시간 등을 정하는 것이 바람직하다.
- <58> 물리적 연마에서는, 각 상의 경도차를 이용하여 α 상, β 상 중 어느 한쪽을 선택 제거한다. 구체적으로는, 아르곤 이온 빔을 조사하는 이온 밀링, 갈륨 이온 빔을 이용한 집속 이온 빔 조사, 블래스트 등을 채용할 수 있다.

<59> 표2 : α상, β(B2형)상의 선택 제거에 유효한 처리 조건

	연마 수단	처리액	처리 조건
β상	화학 연마	HCl-HNO ₃ 혼산욕	25°C, 30분 침지
		염산욕	25°C, 30분 침지
		FeCl ₃ -HCl 염산욕	25°C, 30분 침지
		EtOH-HNO ₃ 혼산욕	25°C, 30분 침지
	전해 연마	FeCl ₃ -HCl 염산욕	양극 전해, 15분 전류 밀도 : 10~60A/dm ²
		인산욕	양극 전해, 15분 전류 밀도 : 10~60A/dm ²
EtOH-HNO ₃ 혼산욕		양극 전해, 15분 전류 밀도 : 10~60A/dm ²	
α상 처리 연마	이온 밀링	Ar 가스, 3~5keV 30μA	
	수렴 이온 빔 조사	감속 이온 빔, 30kV 10nA	
	에어 블래스트	알루미늄	

<60>

<61> 제3 성분의 첨가에 의해 생성된 L1₂형의 γ'상, DO₁₉형의 상, M₂₃C₆ 탄화물 등을 선택 제거하는 경우, 석출상이 α상보다 화학적으로 비(卑)한 경우, 화학적 연마, 전기 화학적 연마에 의해 석출상을 선택 제거할 수 있고, 화학적으로 귀(貴)한 경우, 화학적 연마, 전기 화학적 연마에 의해 α상을 선택 제거할 수 있다. 또한, 석출상이 α상보다 연질인 경우, 물리적 연마에 의해 석출상을 선택 제거할 수 있고, 경질인 경우, 물리적 연마에 의해 α상을 선택 제거할 수 있다.

<62> 다공질 표층역의 기능을 유효 활용하는 데 있어서는, 기재 표면으로부터 500 nm 이상의 깊이에 이르는 표층역의 다공질화가 바람직하다. 다공질 표층역의 깊이는, 사용하는 처리액의 종류, 농도, 처리 시간 등에 의해 적절하게 조정할 수 있다. 500 nm에 이르지 않는 깊이에서는, 다공질화에 의한 충분한 효과를 얻을 수 없지만, 지나치게 깊어도 연마의 부하에 맞는 효과를 얻을 수 없으므로, 다공질 표층역의 최대 깊이를 800 μm 정도로 하는 것이 바람직하다.

<63> α상 또는 β상을 선택 제거한 흔적이 마이크로포아가 되지만, 마이크로포아의 사이즈는 라멜라 조직의 층 간격을 반영하여 100 μm 이하로 되어 있어, 물질의 저류, 서방, 생체와의 친숙함 등에 적합한 사이즈이다. 물론, 주조시의 응고 냉각 조건, 시효 처리 조건, 시효 처리 공정에 이르기까지의 제조 이력 등에 의해 라멜라 조직을 미세화하면, 그에 따라서 마이크로포아도 미세해진다. 시효 처리 후의 냉간 가공도 라멜라 조직의 미세화에 유효한 수단이다.

<64> 게다가, 다공질 표층역이 라멜라 조직의 Co기 합금으로 지지되어 있으므로, 고강도, 내마모성, 내열성 등 Co기 합금 본래의 특성도 활용되고, 각종 기능을 부여 가능한 다공질 구조에 표층이 개질되어 있는 것과 아울러, 각종 기계·기구, 의료용 기구·공구, 촉매 담체, 기능성 재료 등 광범위한 용도로의 전개를 기대할 수 있다.

<65> 예를 들어, 최근 의료 분야에서 사용되기 시작한 약제 용출 스텐트(stent)는, 스텐트에 약제를 도포하여 환부에 유치하고, 약제의 용출을 일정 기간 계속함으로써 환부의 세포 증식, 나아가서는 재협착을 예방하고 있다. 종래의 약제 용출 스텐트에서는, 약제를 배합한 폴리머를 스텐트에 적재하고, 또한 스텐트 표면을 폴리머 코팅함으로써 약제의 확산을 억제하고 있다. 그러나, 폴리머에 기인하는 염증 반응이나 과민성 반응 등의 부작용이 우려되어, 약제의 용출(서방) 제어에는 약제 밀도, 폴리머 재질 등의 선정이 필요해진다. 이에 대해, 표층을 다공질화한 Co기 합금에서는, 코팅 보조재의 필요없이 약제를 스텐트 표면에 직접 도포할 수 있어, 다공질층에 의한 약제 도포량의 증가나, 표면 형상에 유래한 서방성 제어도 가능해진다.

<66> 또한, 인공뼈로서의 용도에서는, 마이크로포아 내에 생체 조직이 침입하고, 다공질 표층역과 견고하게 결합하여, 내식성, 강도, 생체 친화성이 우수한 Co기 합금으로 표층역이 지지되므로, 매우 안정된 상태에서 생체 내에 매립되고, 게다가 뼈의 재생을 촉진한다. 또한, 다공질 표층역을 아퍼타이트(Apatite)로 수식하면, 생체 조직과의 결합이 보다 견고해진다.

<67> 계속해서, 도면을 참조하면서 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다.

<68> (제1 실시예)

- <69> 다양한 비율로 Al을 첨가한 Co-Al 이원 합금(표3)을 용해하여 주조하였다. 시험 번호 7 내지 시험 번호 9에서는, 응고·냉각 과정에서 생성되는 주조 조직 그대로 하였다. 시험 번호 1 내지 시험 번호 6, 시험 번호 10에서는, 열간 압연을 거쳐서 판 두께 : 1 mm까지 냉간 압연하고, 용체화 : 1200 ℃ × 15분, 시효 : 600 ℃ × 12 시간의 열처리로 냉연판을 라멜라 조직화하였다.
- <70> 각 Co-Al 합금판을 현미경 관찰하여 β(B2)상의 석출 상태를 조사하였다. 또한, 각 Co-Al 합금판의 SEM상을 화상 처리하여, 라멜라 조직의 면적 비율로부터 환산된 체적비율, 층 간격을 구하였다.
- <71> 또한, SUJ-2를 상대재로 하여 대월식(大越式) 마모 시험기를 이용하여 마모량을 측정하여, 비마모량 : 1×10^{-6} mm³/kg 이하를 ◎, $(1.0 \text{ 내지 } 5.0) \times 10^{-6}$ mm³/kg을 ○, $(5.0 \text{ 내지 } 10) \times 10^{-6}$ mm³/kg을 △, 10×10^{-6} mm³/kg 이상을 ×로 하여 내마모성을 평가하였다.
- <72> 표3의 조사 결과에서 볼 수 있는 바와 같이, Al 함유량을 3 내지 15 %의 범위로 유지한 시험 번호 2 내지 시험 번호 6의 Co-Al 합금에서는, f.c.c. 구조의 α상과 β(B2)상이 서로 중첩된 라멜라 조직으로 되어 있었다. 그 결과, 시험 번호 5의 Co기 합금을 SEM 관찰한 도2에서 볼 수 있는 바와 같이, 명확한 라멜라 조직이 생성되었다.
- <73> 시험 번호 7, 시험 번호 8의 Co-Al 합금에서는, 응고 과정의 정출 반응에서 f.c.c. 구조의 α상과 β(B2)상이 반복되는 라멜라 조직으로 되어 있다. 시험 번호 7에 비교하여 냉각 속도가 느린 시험 번호 8에서는 층 간격이 확대되어 있었다.
- <74> 한편, Al 함유량이 3 % 미만인 시험 번호 1 합금에서는, β(B2)상의 석출이 불충분하고, 실질적으로는 α단상의 조직이었다. 반대로 15 %를 초과하는 과잉량의 Al을 포함하는 시험 번호 9, 시험 번호 10에서는, 매트릭스가 β(B2)상이 되어, 주조 응고, 시효 처리의 어떠한 경우도 라멜라 조직의 비율이 매우 저하되었다.
- <75> SEM상의 화상 처리에서 구한 라멜라 조직의 면적 비율로부터 환산된 체적비율, 층 간격을 표 3에 함께 나타낸다.
- <76> Co-Al 합금의 기계 강도, 내마모성도 라멜라 조직의 생성 여하에 따라서 변화였다. 라멜라 조직이 전체면에 형성된 Co-Al 합금에서는, 내마모성이 우수하고 고강도화되어 있었다. 이에 대해, β(B2)상의 석출이 불충분한 Co-Al 합금에서는 인장 강도, 내력이 열화되고, 매트릭스가 β(B2)상이 된 Co-Al 합금에서는 파단 연신이 부족하여 연성이 결여되어 있었다.

<77> 표3 : Al 함유량, 제작 조건이 금속 조직, 특성에 미치는 영향

시험 번호	Al 함유량 (%)	라멜라 조직의 제작 조건	금속 조직			0.2%내벽 (MPa)	인장 강도 (MPa)	파단 연신 (%)	대마모상
			석출 형태	라멜라 조직의 점유율(체적%)	층 간격 (nm)				
1	1.9	열처리	석출 없음	0	—	141	315	11.2	×
2	3.8	"	층상	45	315	398	624	6.3	○
3	4.8	"	"	74	277	718	1020	4.6	○
4	5.9	"	"	98	248	805	1150	3.0	◎
5	6.9	"	"	100	190	928	1221	2.1	◎
6	8.0	"	층상+외상	85	123	878	1087	1.4	◎
7	9.5	응고 냉각 I	층상	100	2800	764	991	1.8	○
8	9.5	응고 냉각 II	"	100	12000	712	879	1.0	○
9	16.0	응고 냉각 I	B상+외상+α상	0	—	680	660	0.2	○
10	16.0	열처리	B상+α상	0	—	667	711	0.4	○

열처리: 용제화 : 1200°C×15분 → 시효 : 600°C×12시간
 응고 냉각 I 은, 1500~600°C 의 온도역할 평균 냉각 속도 200°C/분으로 냉각
 응고 냉각 II 는, 1500~600°C 의 온도역할 평균 냉각 속도 50°C/분으로 냉각

<78>

<79> 라멜라 조직화된 Co기 합금(번호 5)을 액은 : 25 °C의 산액(FeCl₃ : HCl : H₂O = 10 g : 25 ml : 100 ml)에 침지하고, 스테인리스강을 음극으로 하여 직류 전원으로부터 전류 밀도 : 30 A/dm²로 통전함으로써 전해 연마하였다.

<80> 15분의 전해 연마 후에 연마액으로부터 Co기 합금을 끌어올려 건조하고, Co기 합금 표면을 SEM 관찰하였다. 도 2의 (b)에서 볼 수 있는 바와 같이, 선택 용출한 β(B2)상의 흔적이 미세한 공동으로 된 다공질층이 Co기 합금의 표면에 생성되어 있었다.

<81> 확대 SEM상[도 2의 (c)]을 기초로 다공질 표층역을 계측한 결과, Co기 합금의 표층으로부터 28 μm의 깊이까지 다공질화되어, 전해 연마 후에 남은 α상으로 다공질층의 골격이 형성되어 있는 것을 알 수 있었다. 표 3의 시험 번호 1 내지 시험 번호 10의 Co기 합금에 대해, 마찬가지로 SEM상으로부터 구한 다공질층의 깊이를 표 4에 나타낸다.

<82> 다공질층의 생성은 라멜라 조직을 갖는 Co기 합금의 전해 연마에서 볼 수 있는 특유의 현상으로, 라멜라 조직이 없는 시험 번호 1, 시험 번호 9, 시험 번호 10에서는 이와 같은 명확한 다공질층이 검출되지 않았다.

<83> 계속해서, 전해 연마한 Co기 합금의 표면적을 SEM상의 화상 해석에 의해 산출하고, 전해 연마되어 있지 않은 Co기 합금의 표면적에 대한 비율로서 표면적비를 산출하였다.

<84> 표 4의 조사 결과에서 볼 수 있는 바와 같이, 라멜라 조직을 갖는 Co기 합금을 전해 연마하면, 표층역이 다공질화되어 마이크로포어를 포함하고, 표면적이 대폭으로 증가하는 것이 확인되었다. 한편, 라멜라 조직이 없는 Co기 합금에서는, 전해 연마 후에 표층이 다공질화되지 않았다.

<85> 표4 : 전해 연마 후에 생성된 다공질 표층역

시험 번호	깊이 (μm)	공극률 (%)	표면적비	시험 번호	깊이 (μm)	공극률 (%)	표면적비
1	0	0	1.0	6	22	15	30.1
2	10	12	8.1	7	3	20	4.0
3	19	16	29.3	8	5	20	2.4
4	28	25	41.0	9	0	0	1.0
5	28	36	43.9	10	0.1	<1	1.1

<86>

<87> (제2 실시예)

<88> 제1 실시예에서 표면적비가 큰 다공질층이 생성된 시험 번호 5의 Co-Al 합금을 예로 들어, 용체화 처리, 시효 처리의 온도 조건이 β(B2)상의 층상 석출, 나아가서는 다공질층의 형태에 미치는 영향을 조사하였다. 다공질층의 형성에는, 제1 실시예와 같은 전해 연마를 채용하였다.

<89> 표5의 조사 결과에서 볼 수 있는 바와 같이, 용체화 온도 : 900 내지 1400 °C, 시효 온도 : 500 내지 900 °C에서 β(B2)상의 층상 석출이 촉진되고, 전해 연마 후에 표면적비 : 5.9 이상의 다공질층이 Co기 합금 표면으로부터 깊이 : 5 μm 이상의 표층역에 형성되었다.

<90> 500 °C 미만의 시효 온도에서는, β(B2)상의 생성·성장이 불충분하여 라멜라 조직화되지 않았으므로, 전해 연마 후에 Co기 합금 표면이 다공질화되지 않았다. 900 °C를 초과하는 시효 온도에서는 β(B2)상이 층상 석출되지 않고, 전해 연마된 Co기 합금은 표면으로부터 깊이 : 100 nm까지가 표면적비 : 1.2에 그쳐, 필요 기능을 부여하기에는 불충분한 다공질 구조였다. 또한, 용체화 온도가 900 °C에 도달하지 않으면, 석출물이 충분히 고용되지 않고 시효 처리되므로, 석출물의 잔사에 의해 라멜라 조직의 생성이 저해되어, 전해 연마된 Co기 합금의 표면은 다공질화되지 않고 조면화(粗面化)되어 있었다. 반대로, 1400 °C를 초과하는 고온에서 용체화 처리한 경우, 부분 용융에 의해 생성된 액상에 유래하는 피상의 석출물이 생성되어 있어, 다공질화에 적합하지 않은 표면 상태였다.

<91> 표5 : 열처리 조건이 Co-6.9 질량% Al 합금의 금속 조직, 전해 연마로 생성되는 다공질 표층역의 형태에 미치는 영향

시험 번호	용체화 처리		시효 처리		석출 형태	금속 조직			다공질 표층역의 형태		
	(°C)	(분)	(°C)	(시)		라벨라 조직의 침유율(계적%)	층 간격 (μm)	깊이 (μm)	공극률 (%)	표면적비	
11	800	120	600	12	분상+증상	15	275	0.1	1	1.2	
12	950	120	600	12	증상+분상	74	155	9	21	10.5	
13	1200	15	400	48	석출 없음	0	-	-	-	1.0	
14	1200	15	500	48	분상	65	71	26	39	21.1	
15	1200	15	600	12	"	100	120	28	36	43.9	
16	1200	15	900	6	증상+분상	33	215	5	16	5.9	
17	1200	15	1000	12	분상	0	-	0.1	1	1.2	
18	1350	15	600	12	증상	100	132	30	35	42.9	
19	1440	15	600	12	피상+증상	5	255	0.2	1	1.0	

<92>

<93> (제3 실시예)

<94> 1200 °C × 15분의 용체화 처리 → 600 °C × 12시간의 시효 처리에서 Al : 6.9 %의 Co-Al 합금을 라벨라 조직화한 후, 전해 연마 또는 화학 연마에 의해 Co기 합금 표층으로부터 β(B2)상을 선택 제거하였다.

<95> 전해 연마에서는, 전해액으로서 H₂O : H₃PO₄ = 3 ml : 2 ml를 이용하는 전해 연마 I, FeCl₃ : HCl : H₂O = 10 g : 5 ml : 100 ml를 이용하는 전해 연마 II, FeCl₃ : HCl : H₂O = 10 g : 25 ml : 100 ml를 이용하는 전해 연마 III를 채용하였다. 어떠한 화학 연마도, 음극에 스테인리스강을 이용하여 액온을 25 °C, 전류 밀도를 30 A/dm², 침지 시간을 15분으로 설정하였다.

<96> 화학 연마에서는, 산액에 HCl : HNO₃ = 3 ml : 1 ml를 이용하는 화학 연마 I, HCl : H₂O = 1 ml : 4 ml를 이용하는 화학 연마 II, FeCl₃ : HCl : H₂O = 10 g : 25 ml : 100 ml를 이용하는 화학 연마 III, EtOH : HNO₃ = 100 ml : 20 ml를 이용하는 화학 연마 IV를 채용하였다. 어떠한 화학 연마라도 액온을 25 °C, 침지 시간을 30분으로 설정하였다.

<97> 연마 후의 Co기 합금에 대해, 제1 실시예와 마찬가지로 다공질층의 형태 및 특성을 조사하였다. 표6의 조사 결과에서 볼 수 있는 바와 같이, 연마법의 여하에 상관없이 같은 특성의 다공질층이 형성되는 것을 알 수 있었다. 다공질층이 깊을수록 표면적비가 커지고 있어, 어떠한 경우라도 1.5 이상의 표면적비였다. 또한 β상의 선택 제거에 의해 다공질 표층역을 형성하는 경우, 잔존하는 α상으로 다공질 골격이 형성되므로, 다공질층역이 연결되고 연성이 풍부하여, 포아 사이즈가 작고 다공질층의 깊이가 커지는 경향에 있었다.

<98> 표6 : 연마 수단에 따른 다공질층의 형태(β 상을 선택 제거한 경우)

시험 번호	연마 방법	다공질 표층역의 형태		
		깊이(μm)	공극률(%)	표면적비
20	전해 연마 I	1	30	2.1
21	" II	5	34	10.1
22	" III	28	36	43.9
23	화학 연마 I	4	36	8.5
24	" II	1.5	33	4.0
25	" III	0.8	31	2.2
26	" IV	0.6	31	1.7

<99>

<100> (제4 실시예)

<101> 제3 실시예와 같은 시효 처리에 의해 라멜라 조직화한 Co-6.9 % Al 합금을 물리 연마하여, Co기 합금 표층으로부터 α 상을 선택 제거하였다.

<102> 물리 연마 I에서는, 아르곤 가스를 이용하여 30 μA 로 4시간 이온 밀링하였다.

<103> 물리 연마 II에서는, 갈륨 이온 빔을 이용하여 30 kV, 10 nA로 집속 이온 빔을 조사하였다.

<104> 물리 연마 III에서는, 입경 : 1.2 μm 의 알루미늄나 연마재를 이용하여 에어 블래스트하였다.

<105> 연마 후의 Co기 합금에 대해, 제1 실시예와 마찬가지로 다공질층의 형태 및 특성을 조사하였다. 표7의 조사 결과에서 볼 수 있는 바와 같이, 연마법의 여하에 상관없이 같은 특성의 다공질층이 형성되는 것을 알 수 있었다. 다공질층이 깊을수록 표면적비가 커지고 있어, 어떠한 경우라도 1.5 이상의 표면적비였다. 본 예에서는, 비교적 경질인 β 상에 의해 다공질 구조의 골격이 형성되므로, 얻어진 다공질층역은 경질이고 강도가 높아, 포아 사이즈가 크고 다공질층의 깊이가 작아지는 경향에 있었다.

<106> 표7 : 연마 수단에 따른 다공질층의 형태(α 상을 선택 제거한 경우)

시험 번호	연마 방법	다공질 표층역의 형태		
		깊이(μm)	공극률(%)	표면적비
27	물리 연마 I	0.6	36	1.6
28	" II	0.5	30	1.5
29	" III	0.7	38	1.8

<107>

<108> (제5 실시예)

<109> Co-Al 합금에 첨가하는 제3 성분이 기계적 성질, 라멜라 조직, 나아가서는 다공질 표층역의 생성, 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 라멜라 조직은, 표8, 표9의 Co기 합금을 1200 $^{\circ}\text{C}$ \times 15분으로 용체화한 후, 600 $^{\circ}\text{C}$ \times 24시간의 시효 처리로 형성하였다. 다공질 표층역은, $\text{FeCl}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 10 \text{ g} : 25 \text{ ml} : 100 \text{ ml}$ 를 전해액에 이용하여, 30 A/dm^2 의 양극 전해에 의해 α 상 또는 석출상을 선택 제거함으로써 형성하였다.

<110> 부식 시험에서는, 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 PBS(-) 용액을 이용한 애노드 분극 시험에 의해 0 V vs SCE에서의 부동태 유지 전류 밀도를 측정하여, 부동태 유지 전류 밀도가 0.05 A/m^2 이하를 \odot , 0.05 내지 0.1 A/m^2 를 \circ , 0.1 내지 0.3 A/m^2 를 \triangle , 0.3 A/m^2 이상을 \times 로 하여 내식성을 평가하였다.

<111> 표8, 표9의 조사 결과에서 볼 수 있는 바와 같이, 어떠한 시험에서도 라멜라 조직, 다공질 표층역이 형성되고, 표면적비가 증가하였다. 특히, 본 발명에서 규정한 제3 성분을 적량 첨가하면, 연성이나 내식성의 향상을 확인할 수 있었다.

<112> 표8 : 제3 성분의 첨가가 라멜라 조직, 다공질 표층의, 내식성에 미치는 영향

(용체화 : 1200°C×15분 → 시효 : 600°C×24시간)

시험 번호	합금 조성(질량%, 잔량부는 Ca)	라멜라 조직				다공질 표층의 형태			내식성
		식출상	식출 형태	침유율 (체적%)	층 간격 (nm)	깊이 (nm)	공극률 (%)	표면적비	
30	Al Ni : 21.6	B2	층상	100	288	19	24	22.4	○
31	Ni : 19.7, Cr : 19.4	B2	"	65	349	10	24	7.4	◎
32	Fe : 10.1	B2	"	100	235	23	31	30.6	○
33	Mn : 20.0	B2	"	100	243	29	35	37.8	○
34	Cr : 19.1	B2	"	46	297	13	12	9.3	◎
35	Fe : 10.3, Cr : 19.2	B2	"	100	136	17	29	30.3	◎
36	Mo : 19.3	B2, D0 ₁₉	"	77	166	15	15	30.5	◎
37	W : 24.6	D0 ₁₉ , L1 ₂	층상 + 판상	97	145	19	18	16.1	○
38	Zr : 1.6	B2	층상	70	261	15	14	22.4	○
39	Ti : 6.2	B2	"	90	300	12	17	17.2	○
40	Hf : 3.1	B2	"	69	216	16	13	25.6	○
41	Ca : 6.2	B2	"	100	188	21	23	30.2	○

<114> 표9 : 제3 성분의 첨가가 라멜라 조직, 다공질 표층의, 내식성에 미치는 영향

시험 번호	합금 조성(원량%, 전량부는 Co)		라멜라 조직				다공질 표층의 형태			내식성
	Al	제3 성분	식출상	식출 형태	전유율 (체적%)	층간격 (nm)	깊이 (μm)	공극률 (%)	표면적비	
42	4.9	V : 9.3	B2	층상	71	276	12	10	12.1	○
43	3.8	Ti : 7.5	B2, L1 ₂	층상+핀상	95	313	6	33	4.9	○
44	4.7	Nb : 8.1	B2	층상	84	248	19	20	21.0	○
45	4.7	Ni : 20.5, Mo : 8.4, C : 0.1	B2, MoCo	층상+핀상	49	181	3	10	2.7	○
46	7.2	Re : 10.6, C : 0.7	B2, B2 ₁	"	44	180	4	9	2.2	○
47	4.7	Rh : 5.4	B2	층상	49	316	4	10	3.1	◎
48	4.7	Pd : 5.6	B2	"	62	304	5	11	3.9	◎
49	4.5	Ir : 9.7	B2	"	45	403	2	6	2.7	◎
50	4.3	Pt : 15.6	B2	"	60	319	4	10	5.6	◎
51	4.5	Au : 9.9	B2	"	60	295	6	11	7.1	◎
52	7.0	Ni : 21.6, B : 0.04	B2	"	100	268	17	21	22.9	○
53	6.9	P : 0.02	B2	"	74	255	18	16	30.1	○

(용제화 : 1200℃×15분→시효 : 600℃×24시간)

<115>

산업상 이용 가능성

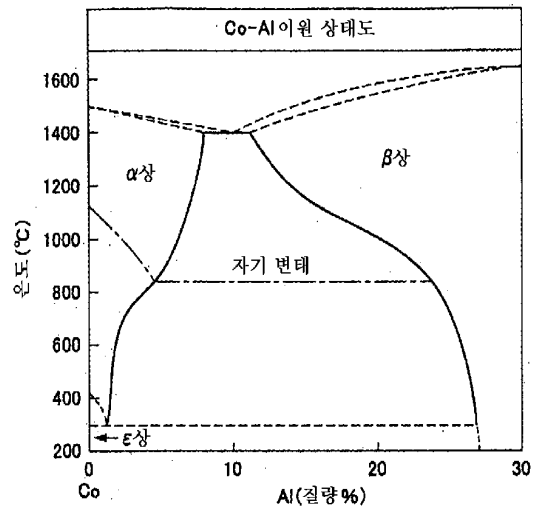
<116> 이상에 설명한 바와 같이, 라멜라 조직을 갖는 Co-Al 합금의 표층으로부터 α상 또는 β(B2)상을 선택 제거하여 다공질화함으로써, 물질 보류능, 서방성, 강 결합성, 생체 친화성, 방열성, 촉매 활성 등의 기능이 부여된다. 게다가, Co기 합금 본래의 우수한 내식성, 라멜라 조직에 기인하는 고강도, 내마모성도 활용되므로, 약제 용출 스텐트, 카테터 등의 의료용 기구, 인공뼈, 인공 치근 등의 생체 재료, 촉매 담체, 선택 흡착상(吸着床), 히트 싱크나 베어링 등으로서 요긴해진다.

도면의 간단한 설명

- <20> 도1은 라멜라 조직의 생성 메커니즘을 설명하기 위한 Co-Al 이원 상태도.
- <21> 도2는 Co-Al 이원 합금으로 생성된 라멜라 조직이 전해 연마에 의해 다공질화된 것을 나타내는 SEM상.

도면

도면1



도면2

