

## 질소이온주입된 초내식성 스테인리스강의 마모부식 특성

강선화<sup>1</sup>, 김철생<sup>2</sup>

건국대학교 의과대학 의공학학과

### Wear Corrosion Behaviour of Nitrogen Ion Implanted Super Stainless Steel

Sunhwa Kang and Cheolsang Kim

Department of Biomedical Engineering, College of Medicine, Kon Kuk University

The wear corrosion behaviour of a nitrogen ion implanted super stainless steel (S.S.S, 22Cr - 20Ni - 6Mo - 0.25N) was compared with those of S.S.S, 316L SS and TiN coated 316L SS. The Cr and Ni amounts worn out from the materials were investigated using an electrothermal atomic absorption spectrometry. We observed that the Cr dissolution rate of the S.S.S was similar to that of 316L SS, however, the Ni release of the S.S.S was greater than 316L SS. The metal ions released from the nitrogen ion implanted S.S.S surface were significantly reduced. The wear corrosion behaviour of the stainless steels was not correlated with the results shown by a static metal ion release test.

#### 서론

인공장기 및 체내외 고정장치에 사용되고 있는 금속매식재료의 물리적 특성과 부식문제 때문에 발생하는 매식체 파괴 및 인체내 거부반응에 대한 연구 보고가 많으며 이 매식체들의 생체적합성 향상을 위해 여러 측면에서 연구되어 왔다[1-3]. 현재 사용되고 있는 금속생체재료들은 그들의 표면특성 특히 부동태표면층이 인체내에서 비교적 불활성하나 그 정도는 단지 소량의 독성금속이온들의 지연된 유출을 의미하며 금속의 절대적인 불활성은 기대할 수 없다. 또한 경조직 대체재료의 경우 대부분의 변형된 금속이온들은 골 무기성분의 특정이온과 치환 또는 축적되어 골성장, 골 치유과정에 영향 미친다.

316L Stainless Steel (316L S.S)등 오우스테나이트계 스테인레스강은 제작의 용이성과 경제적인 장점이 있고 대체적으로 부식저항도 커서 1926년 생체재료 분야에 응용된 이래 지금까지도 인공관절, 접골용 금속판, 금속핀, 장력선 등에 널리 사용되고 있는 합금 중의 하나이다. 이 소재의 인체내 부식에 의해서 생성되는 니켈, 크롬과 같은 독성 금속이온들의 골조직 또는 혈액속으로의 유입은 그 양의 정도와 종류에 따라 차이이지만 정상적인 신진대사(Metabolism)에 영향주게 되어 알레르기, 국부염증 및 발암반응 등을 일으킬 뿐만아니라 매식체의 취약부에서의 부식은

마모와 함께 매식체 파괴의 원인이 되기도 한다[4-6].

그외 생체재료에 많이 쓰이는 티타늄 및 그의 합금 (Ti - 6Al - 4V)은 부식에는 강하나 마모저항이 약하여 관절 마찰부위 소재로는 사용이 부적합하고 경제적인 고려가 필요하다. 코발트-크롬계 합금 역시 불충분한 연성 및 독성반응의 문제가 있으며 대체재료로서 귀금속 외 카본, 알루미늄, 인산칼슘화합물 등의 바이오세라믹스들이 개발되고 있으나 충격에 약하여 그의 용도는 한정적이다. 따라서 보다 부식에 강하고 내마모성 및 물리적 강도가 우수한 금속매식재료의 개발이 요구되고 있다.

이러한 배경에서 생체재료의 모체는 요구되는 강성을 보유하면서 재료의 표면조성변경에 의한 부식 및 마모저항을 높이기 위하여 이온주입법 (Ion implantation)을 응용하였다[7]. 본 연구에서는 국내에서 개발된 초내식성 스테인레스강 (Super stainless steel, S.S.S) 및 질소이온주입된 S.S.S의 마모부식 특성을 고찰하였으며, 소재로부터 용출된 금속이온농도를 탄소로 원자흡수분광분석기를 이용하여 조사하였다[8].

#### 실험재료 및 방법

시편은 내경 10 mm, 높이 5mm의 S.S.S (22Cr-20Ni-6Mo-0.25N-0.04C-bal.Fe), 316L SS (18Cr-10Ni-2.5Mo-0.03C-bal.Fe)를 환봉으로 가공한 후 외과용 매식체 (Surgical implant)를 위한 ASTM 규정에 따라 연마, 부동태화 및 세척을 실시하였다. 연구된 소재는 316 L SS, S.S.S, 질소이온주입된 S.S.S 및 TiN코팅된 316 L SS를 비교평가 하였다. 침적용액은 마모시간이 길어 부식에 의한 금속이온용출을 적게하기 위하여 EDTA를 첨가하지 않은 HBSS (Hank's Balanced Salt Solution)을 사용하였다.

질소이온주입조건은 이온에너지 100 KeV, 전류 밀도 40  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 시편온도 250°C, 이온 조사량  $5 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>로 하였다. TiN 코팅은 10<sup>-4</sup> torr 질소진공분위기

에서 전자빔용융에 의한 진공증착법을 사용하였으며 Ti와 N의 비를 1:1로 300-400°C에서 약 3 μm 두께로 코팅하였다 (Nachi Co, Japan).

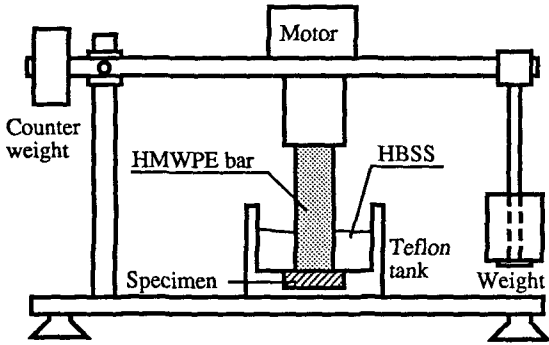


그림 1. 제작된 마모시험기의 구조  
Fig. 1. Schematic of the wear tester

시편은 표면변경된 면만이 노출되도록 테플론 용기밀면 중앙에 밀착고정시켜 제작된 마모시험기에 고정하였다(그림 1). 마모시험기는 모터 회전축에 지름 10 mm의 고밀도 폴리에틸렌봉과 시편의 중심이 일치하도록 제작하였다. 시편에 가해진 하중은 체중 약 60 Kg인 사람이 한다리로 섰을 경우 대퇴관절에 전달되는 응력을 계산하여 8 Kg으로 하였다. rpm 200으로 각 시편당 10, 20, 40만 회전 후 마모부식에 의하여 용출된 금속이온 양을 측정하였다.

용액속에 용출된 미소량의 금속이온을 측정하기 위하여 극미량 (ppb정도) 무기원소분석에 사용되고 있는 탄소로 원자흡수분광분석기 (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometer, GFAAS, GBS Scientific Equip. PTY LTD, Model 902, Australia)를 이용하였고, 열분해탄소 코팅된 튜브 (Pyrolytically coated graphite tube)와 원자화효율을 높이기 위하여 플랫폼 (Platform)을 사용하였다. 스테인리스강에 함유된 주독성 금속원소인 니켈, 크롬의 용출농도를 측정하였으며, 시료의 측정전에 대조용액 (Control solution, Junsei Chemical Co, Japan)에 의한 Calibration을 실시하였다. 매 기간별로 7개의 시료를 측정하여 평균값을 통계처리 하였다.

결과 및 고찰

초기 10만 회 연마의 경우 모든시편에서 크롬의 용출은 없었고 S.S.S와 316L SS로부터 용출된 크롬량은 큰 차이를 보이지 않았다. 질소이온주입된 S.S.S로부터 마모용출된 크롬이온은 20만 회까지 측정 한계 이내에 있었으나 그 이후 급격히 증가하여 40만 회 연마 후 316L, S.S.S와 거의 동일한 양 (약 10ng/ml)이 검출되었다 (그림 2 A). 1주부터 8개월 동안 정적 금속이온용출 실험에서 얻어진 결과에 의하면 S.S.S가 316L SS보다

현저하게 적은 크롬양이 용출되었고 그 양은 8개월 후 약 6 ng/ml 이었던 것과 비교하면[11], 부동태화에 의해서 형성된 안정된 산화크롬 표면층 (Stable chromium oxide surface layer)이 고밀도폴리에틸렌과 마찰시 쉽게 파손될 수 있음을 의미한다. S.S.S의 질소이온주입된 표면층 두께는 이온에너지 100 KeV에서 수천 Å이므로 이온주입효과는 주입된 치밀조직에서만 얻을 수 있었다.

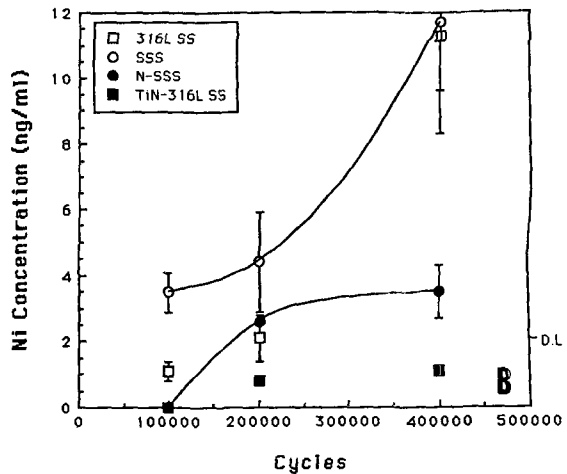
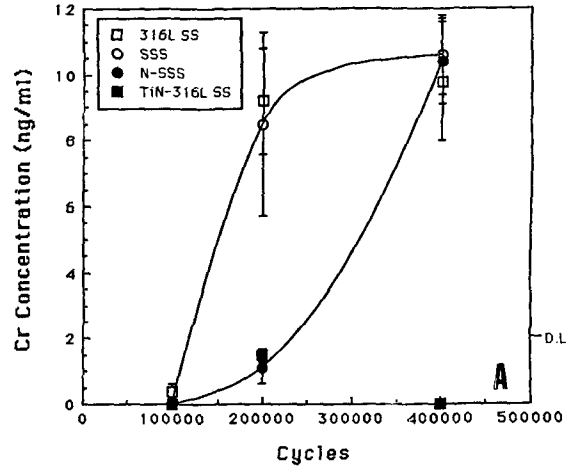


그림 2. Hank's solution내에 마모 용출된 Cr, Ni 농도  
Fig. 2. Concentration of Cr and Ni released by wear in Hank's balanced salt solution.

S.S.S가 316L SS보다 초기 20만회까지 2배정도의 많은 니켈량이 마모용출 되었으며 40만 회에서 거의 동일한 양을 나타냈다. 질소이온주입된 S.S.S는 크롬과 마찬가지로 S.S.S에 비하여 현저히 적은량의 니켈이 검출되었으며 40만회 까지 마모저항 특성을 보였다 (그림 2 B). 이 현상은 S.S.S에 주입된 질소의 영향으로 상승효과를 유발하여 Fe, Cr, Mo이 피막외층으로 이동하여 다량의 치밀한 크롬 또는 철의 질소화합물을 형성하기 때문인 것으로 추정된다. 또한 질소는 스테인리스강에서

편석된 질 화물을 형성함에 따라 수소와 결합하여 암모니아를 형성함으로써 매식체-조직액 계면에서의 pH를 증가시켜 부식진행을 차단해 주는 효과가 있는 것으로 보고되어 있다[9,10].

TiN 코팅된 316L SS는 40만 회 실험까지 코팅이 벗겨지지 않아 크롬, 니켈 모두 검출되지 않았다. 인공 고관절의 대퇴두소재로 이 기술을 적용할 경우 10-20년 간 견딜 수 있는 코팅두께의 설계가 요구되고 일부분 코팅시 기저 합금과 발생할 수 있는 전기화학적 부식에 대한 세밀한 연구가 필요하다.

최근 몇몇 연구팀에서 고질소 오우스테나이트계 초내식성 스테인리스강을 생체재료에 응용하고 있고, 본 논문에서 연구된 S.S.S 또한 전기화학적 부식실험에서 티타늄과 유사한 높은 부식저항 특성이 보고되었으나 이 소재에 함유된 20% Ni 때문에 마모부식 특히 독성 니켈이온 용출 특성에서 문제점이 발생하였다. 따라서 인공관절의 마찰부분 또는 접골용금속판의 금속판-나사 계면 등 마찰상태에 있는 부분은 효과 있는 이온주입 또는 코팅기술이 적용되어야 할 것으로 사료된다. 또한 질소이온주입의 경우 장기간 안정한 표면층을 얻기 위해서는 높은 이온에너지로 주입해야 되며 이온주입량에 대한 인체내 부식 및 마모 메카니즘에 대한 세밀한 연구가 요구된다. 이 소재들의 독성반응 및 동물실험에 의한 조직학적 조사가 실시 중에 있다.

[8] S. Lugowski et al., The determination of Al, Cr, Co, Fe, and Ni in whole blood by electrothermal atomic absorption spectroscopy, *J. Biomed. Mater. Res.*, 21, 657-674 (1987)

[9] Y. S. Park, "Effects of N, Mo, Ni and Mn on the pitting resistance of stainless steels," Inetrim Report, Corrosion Science Groop, Brookhaven Nat. Lab, 1980

[10] Y. S. Kim and Y. S. Park, "The effect of nitrogen addition on the pasivity of stainless steel,"(written in Korean), *J. of Corrosion*, vol. 18, pp97, 1989

[11] C.S Kim and G. Khang, "In-vitro metal ion release behaviour of a super stainless steel," 8th Int. Conf. on Biomed. Eng., 1994, Singapore

### 참고문헌

- [1] H. G. French, S. D. Cook and R. J. Haddad, Jr., "Correlation of tissue reaction to corrosion in osteosyntic devices," *J. Biomed. Mat. Res.*, vol.18, pp. 817-828, 1984
- [2] A. McNamara and D. F. Williams, "The response to the intramuscular implantation of pure metals," *Biomaterials*, vol. 2, pp. 33-40, 1981
- [3] P. Ducheyne, P. D. Bianco and C. S. Kim, "Bone tissue growth enhancement by calcium phosphate coatings on porous titanium alloys: the effect of shielding metal dissolution product," *Biomaterials*, vol. 13, pp. 617-624, 1992
- [4] H. F. Hildebrand, C. veron and P. Martin, "Nickel, chromium, cobalt dental alloys allergic reactions: an overview," *Biomaterials*, vol. 10, pp. 545-548, 1989
- [5] S. A. Brown and J. P. Simpson, "Plates and screws," *J. Biomed. Mat. Res.*, vol. 15, pp. 867-878, 1981
- [6] M. B. Mayor, K. Merrit and S. A. Brown, "Metal allergy and the surgical patient," *The american J. of Surgery*, vol.139, pp. 477-479, 1979
- [7] 김 철생, "생체재료 평가기술(1)", *측정표준*, 13(4), 20-25 (1990)
- [8] C. R. Clayton, "Modification of metallic corrosion by ion implantation," *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 182/183, 865-873, 1981