

인공 고관절 골두용 세라믹 복합재료에 대한 세라믹-세라믹 접촉 마멸 특성 분석

김 환 · 이권용*[†] · 김대준* · 이명현** · 서원선**

세종대학교 기계공학과
*세종대학교 의공학연구소
**요업(세라믹)기술원 신소재분석평가팀

Ceramic-Ceramic Wear of Zirconia/Alumina Composites for the Application of Total Hip Replacement

Hwan Kim, Kwon-Yong Lee*[†], Dae-Jun Kim*, Myong-Hyon Lee** and Won-Seon Seo**

Dept. of Mechanical Engineering, Sejong University

**Bioengineering Research Center, Sejong University*

***Advanced Material Analysis and Evaluation Team, KICET*

Abstract – The sliding wear behaviors of three different compositions of novel low temperature degradation-free zirconia/alumina (LTD-free Z/A) composites were examined in a ceramic-ceramic contact pair. The wear tests were performed by using a pin-on-disk type wear tester in a linear reciprocal sliding motion with a line contact in both dry and bovine serum lubricated conditions at room temperature. From the results of dry sliding wear tests, Z/A#1((5.3Y, 4.6Nb)-TZP/80 vol% Al₂O₃) showed the best wear resistance among three kinds of LTD-free Z/A composites. For the bovine serum lubricated sliding wear tests, wear was too little to be measured for all kinds of Z/A composites. These novel LTD-free Z/A composites having excellent wear resistance demonstrated a potential as the alternative materials for the ceramic-ceramic contact pairs of femoral head and acetabular liner in total hip replacement.

Key words – zirconia/alumina composite, wear, low temperature degradation free, ceramic-ceramic contact pair.

1. 서 론

인공 고관절 치환술은 1960년대 시작된 이래로 지금까지 매우 성공적으로 시술되고 있으며, 고관절치환 수술은 관절의 기능을 획기적으로 회복시킨다[1-2]. 고관절 치환에 사용되는 인공고관절의 수명은 주로 고관절 골두와 마찰을 일으키는 비구컵의 마멸율에 따라 결정된다. 인공 관절에 쓰이는 대표적인 생체재료들은 Ti 합금, Co-Cr 합금, PMMA bone cement, 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE), 세라믹 등이다. 이중 인공 고관절 치환술에서 femoral head의 재료로 주로 Co-Cr alloy를 사용하여 왔으며, 최근에 폴리에틸렌 비구컵과의 접촉

에서 마멸 입자의 생성을 줄이기 위한 노력으로 세라믹 골두를 개발하여 사용하고 있으며, 이에는 알루미늄과 파괴인성이 좋은 지르코니아를 사용한 골두가 개발되었다. 지르코니아는 서유럽에서 시술되는 연간 36만 건의 고관절 수술에서 약 20%에 해당하는 골두재료로 사용되며[3] 연간 15만에서 20만 건이 시술되는 미국에서는 약 6%가 지르코니아 골두로 사용되고 있다.

지르코니아 골두의 일반적인 조성은 97 mol% ZrO₂와 3 mol% Y₂O₃(3Y-TZP)으로 되어 있다. 그러나 이러한 조성을 갖는 지르코니아 골두의 생체안정성은 지르코니아의 저온열화에 의한 급격한 강도저하에 의해 의문이 제기되어 왔다[4-6]. 저온열화는 지르코니아를 100~300°C에서 장기간 열처리 시 정방정상에서 단사정상으로의 자발적인 상전이에 의해 일어나는 것으로 알

[†]주저자 · 책임저자 : kwonlee@sejong.ac.kr

려져 있다. 상기 온도 영역 외에도 생체조건에서 저온 열화가 일어날 수 있는데 이는 저온열화가 상전이에 관련된 동역학(kinetics)에 의해 결정되므로[7] 생체매식 후 체온 하에서 장기간에 걸쳐 일어날 수 있을 뿐만 아니라 저온열화가 수분 하에서 촉진됨으로[8] 체액이 있는 생체에서 발생할 수 있다.

따라서, 본 연구는 새로이 개발된 내저온열화 특성을 갖는 지르코니아/알루미나 복합체를 골두와 비구컵 재료로 사용하기 위한 검증으로, 세 가지 종류의 지르코니아/알루미나 복합체로 제작된 disk와 cylinder 시편을 사용하여 dry 상태와 관절 내에서의 윤활상태를 소혈청을 사용하여 모사한 윤활상태 하에서 마멸 특성을 각각 평가하고 비교하였다.

2. 재료 및 실험방법

2-1. 시편

Pin-on-disk 마멸실험용 disk 시편과 cylinder 시편을 저온열화가 일어나지 않는 세 가지 조성의 지르코니아/알루미나 복합체로 제작하였으며, 세 가지 복합체의 조성을 Table 1에 나타내었다.

각 분말을 지름 77 mm 금속몰드를 이용하여 disk형 시편으로 1차 성형한 후 140 MPa의 압력으로 정수압 성형하였다. 제조된 시편은 산술표면조도(Ra)가 0.03 μm 이하가 되도록 경면 가공하였다. Cylinder 시편은 disk 시편과 같은 방법으로 제작하되 지름 1 cm, 길이 9 mm 수직원통형 cylinder로 가공하여 사용하였다.

2-2. 실험 방법

같은 종류의 disk 시편과 cylinder 시편을 세척, 건조 시킨 후 Pin-on-disk 마멸실험 장치(Fig. 1)의 지그에 장착한 후 마멸실험을 실시하였다.

마멸실험은 세 가지 종류의 지르코니아/알루미나 복합체에 대해서 각각 준비된 cylinder 시편이 disk 시편에 대하여 선접촉(line contact)을 이루어 직선왕복 미끄럼(Linear reciprocal sliding)의 기구학적 운동 하에

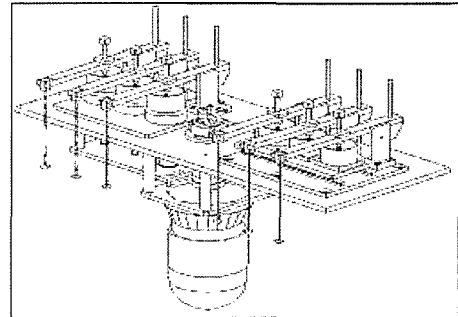


Fig. 1. Pin-on-disk wear taster.

서 수행하였다. Dry 상태 하에서의 모든 마멸 실험은 상온, 상압에서 실시하였다. 75 N의 contact load가 정하중에 의하여 일정하게 가해지고, 직선왕복 운동이 1 Hz의 주기로 각각의 트랙에서 1×10^4 cycles, 2×10^4 cycles, 3×10^4 cycles 및 4×10^4 cycles 동안 지속되었으며, 각 cycle당 10 mm의 거리를 이동하도록 설정하였다. 각각의 트랙에서 정해진 cycles의 실험이 끝난 뒤 wear track과 떨어져 나온 마멸입자 형성모양을 디지털 카메라로 촬영을 하고, Confocal microscope로 wear track의 depth profile을 측정하였다. 또한, wear track 표면을 SEM으로 관찰하여 세 가지 복합체 재질의 마멸에 의한 surface damage를 비교하였다.

Sodium azide 용액을 섞은 소 혈청을 윤활액으로 사용한 윤활 상태 하에서의 실험은 상온, 상압에서 실시하였다. Dry 상태에서 부가된 75 N 하에서는 마멸이 발생하지 않았다. 따라서 접촉하중을 증가시켜 150 N, 225 N의 두 가지 contact load를 사용해서 실험을 실시하였다. 실험장치의 설정은 직선왕복 운동이 1 Hz의 주기로 각각의 트랙에서 2×10^4 cycles, 4×10^4 cycles, 6×10^4 cycles 및 8×10^4 cycles 동안 수행되었으며, 각 cycle당 10 mm의 거리를 이동하도록 설정하였다. 각각의 트랙에서 정해진 cycles의 실험이 끝난 뒤 wear track을 optical microscope로 관찰하였고 윤활액에 섞여 있는 wear debris들을 관찰하였다. Wear track의 depth profile은 Confocal microscope로 관찰하고, wear track 표면의 damage는 SEM으로 촬영한 뒤 분석하였다.

Table 1. Compositions of LTD-free Z/A composites

시 편	조 성
Z/A #1	(20 vol%(5.3Y,4.6Nb)-TZP/80 vol% Al ₂ O ₃)
Z/A #2	(80 vol%(5.3Y,4.6Nb)-TZP/20 vol% Al ₂ O ₃)
Z/A #3	(80 vol%(3.0Y, 1.6Nb, 3.6Ce)-TZP/20 vol% Al ₂ O ₃)

3. 실험결과 및 고찰

3-1. Dry 마멸실험

세 가지 지르코니아/알루미나 복합체의 dry 마멸 실험 이후, disk 시편에 형성된 debris의 발생 정도를

Table 2. Degrees of debris formation on each composite disk specimen during wear test duration

Number of cycle	시 편		
	Z/A #1	Z/A #2	Z/A #3
1×10^4 cycles	debris (無)	debris (小)	debris (無)
2×10^4 cycles	debris (無)	debris (中)	debris (小)
3×10^4 cycles	debris (無)	debris (大)	debris (中)
4×10^4 cycles	debris (無)	debris (大)	debris (大)

Table 2에 정리하였다.

각 시편 별로 debris의 유무를 살펴보면, Z/A #1의 경우에는 본 실험에서 사용 되어진 모든 cycle 수에 대해서 debris가 발생하지 않았으며 약간의 scratch만이 관찰되었다. 그리고, Z/A #3는 처음 1×10^4 cycles에서는 debris가 거의 없었지만 cycle 수가 증가할수록 debris의 발생도 많아지는 것을 알 수 있었다. 반면, Z/A #2의 경우에는 모든 cycle 수에서 debris가 발생하였으며 그 양도 cycle 수의 증가에 따라서 매우 많아지는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 Table 1의 여러 경우에 대한 한 예로 각 시편의 wear track과 debris의 형성모양을 보여주는 digital camera 사진이다. Z/A #1 시편 위에서는 wear track이 관찰되지 않았으며 debris도 관찰되지 않았다. Z/A #2 시편 위에서는 wear track이 분명하게 직사각

형 모양으로 관찰되고 많은 양의 debris가 좌우 wear track edge에 쌓여있는 것이 관찰되었다. Z/A #3 시편 위에서도 wear track이 직사각형 모양으로 관찰되었으나 Z/A #2 시편에 비하여 상대적으로 적은 debris가 발생하여 좌우 wear track edge에 쌓여있는 것이 관찰되었다.

Dry 마멸실험 후 세 가지 복합체 disk 시편을 대상으로 wear track의 수직방향 depth profile을 관찰하기 위해서 Confocal microscope를 이용하여 Z/A #1의 4×10^4 cycles, Z/A #2의 3×10^4 cycles, Z/A #3의 2×10^4 cycles의 wear track을 대상으로 측정 한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Z/A #1의 wear track에서는 약간의 scratch 외에는 깊이와 폭을 확인할 수 없었다. 이것은 wear track과 원래 표면의 차이가 거의 없다는 것을 뜻하는 것으로서 Z/A #1은 마멸실험으로 인한 Damage가 거의 없었다고 할 수 있다. Z/A #2와 Z/A #3를 비교해 보면 Z/A #2의 wear track이 Z/A #3의 wear track 보다 깊이와 폭이 큰 것이 확인되었다.

세 가지 복합체의 2×10^4 cycles과 4×10^4 cycles dry 마멸실험 이후, 각 disk 시편에 형성된 wear track 표면의 손상 정도를 SEM을 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Z/A #1의 경우, 2×10^4 cycles과 4×10^4 cycles 이후에 surface damage에 큰 차이가 없으며, digital camera 촬영에서는 볼 수 없었던 시편 가공 과정에서 발생한 듯한 defect와 마멸에 의한 작

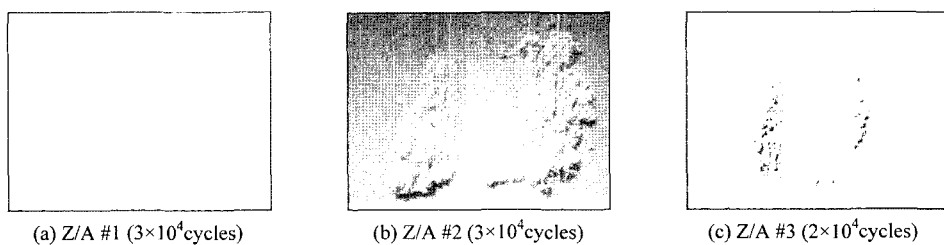


Fig. 2. Digital photographs showing wear track and debris formation on each composite disk specimen.

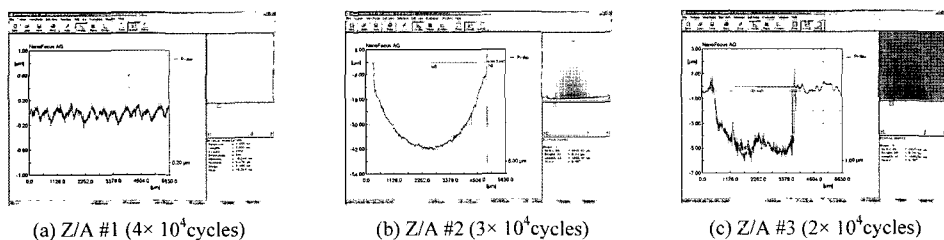


Fig. 3. Depth profile of wear track formed on each composite disk specimen observed by a confocal microscope.

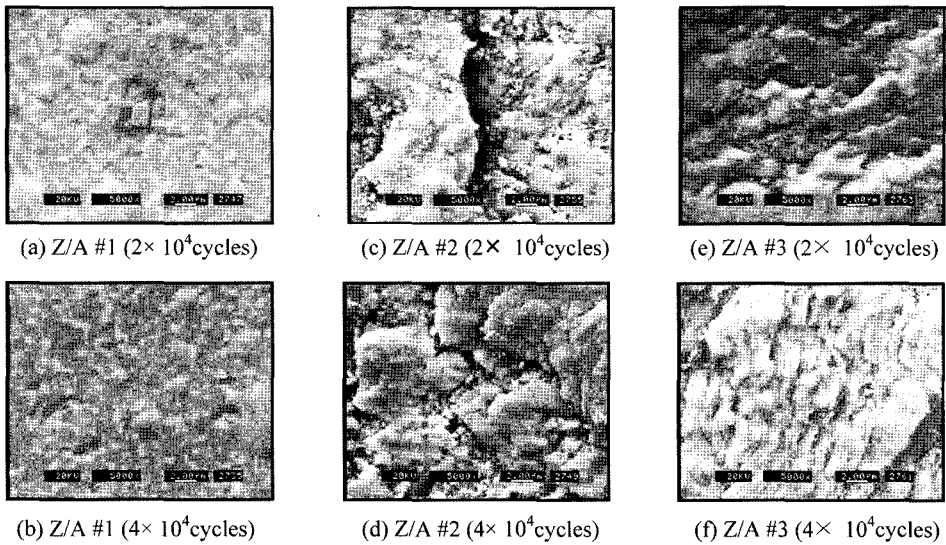


Fig. 4. SEM photographs showing surface damage and debris formation on each worn surface of composite disk specimen tested in a dry condition.

은 debris들이 관찰되었다. Z/A #2의 경우, 2×10^4 cycles 이후에 표면이 깨지고 층이 지면서 debris들이 발생하는 것이 관찰되었으며, 4×10^4 cycles 이후에는 층이 벗겨진 부분이 연속적인 미끄럼 접촉아래에서 으깨지면서 마치 구름 모양의 여러 층이 형성되는 것이 관찰되었다. 이 과정에서 많은 양의 debris가 발생하고 연속적인 미끄럼 접촉아래에서 damage가 축적되어 wear track의 depth profile이 점점 깊어지는 것으로 사려된다. Z/A #3의 경우, 2×10^4 cycles 이후에 Z/A #2와는 달리 large crack 형성보다는 상대적으로 작은 crack 들이 표면에 생기고 층이 저서 으깨지면서 물결 모양의 여러 층이 형성되는 것이 관찰되었으며, 4×10^4 cycles 이후에는 물결 모양의 간격이 좁아지고 여러 층이 촘촘하게 겹쳐지면서 damage가 축적되고 상대적으로 적은 debris가 발생하는 것으로 관찰되었다. 이는 Fig. 3에서 Z/A #2 보다 적은 depth profile이 측정된 것과 같은 맥락의 결과로 볼 수 있다.

이상의 dry 마멸실험 결과로부터 세 가지 세라믹 복합체에 대한 ceramic-ceramic 마멸 특성을 종합하여 보면 알루미늄이 80% 함유된 Z/A #1이 가장 좋은 마멸 저항성을 보였으며, 이는 알루미늄 함량이 커서 상대적으로 경도가 크고 100% 알루미늄에서 쉽게 발생하는 grain boundary failure가 인성이 좋은 지르코니아와 복합체를 형성하면서 debris 발생을 억제하여 좋은 마멸 저항성을 갖게 된 것으로 여겨진다.

3-2. 윤활 마멸실험

하중에 따른 마멸특성 영향평가에 있어서 dry 상태에서의 마멸실험 하중조건과 같은 75 N의 하중을 가하였으나 윤활 상태의 실험조건에서는 마멸이 관찰되지 않았다. 따라서 실제 사용조건과 큰 차이가 나는 150 N과 225 N의 하중을 가하고 지속 시간도 두배로 하여 마멸실험을 수행하였다.

윤활 마멸 실험 후의 마멸양은 정량화 할 수 없을 만큼 작은 양이었지만 debris 발생을 확인하기 위하여 150 N과 225 N의 하중 하에서 8×10^4 cycles 이후 각각의 시편들에 대한 소 혈청 윤활액 sample을 겹쳐놓은 slide glass 사이에 넣고 광학현미경으로 관찰한 결과, 모든 복합체에 대한 윤활액 내에서 미세한 양의 particle 형상 debris가 관찰되었으며 포함된 debris의 양은 서로서로 비슷하였다. 그러나 debris들이 엉겨 붙어 있을 수 있기 때문에 debris의 크기나 형상에 대한 비교는 의미가 없었다.

마멸 실험이 끝난 후 각각의 disk 시편에 대하여 150 N, 225 N의 두 가지 Contact load 하에서 8×10^4 cycles 후 wear track을 육안과 광학현미경으로 관찰하였으나 wear track이 분명하게 형성되지 않았다. 광학현미경 관찰로는 분명하게 형성되지 않은 wear track의 depth profile을 Confocal microscope로 관찰해 보았으나 wear track에서의 depth profile과 원래 표면의 profile 차이가 Confocal microscope의 오차 범위보다 작아서 측

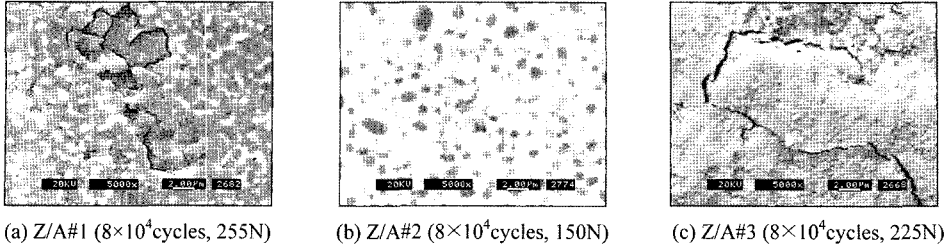


Fig. 5. SEM photographs showing surface damage and debris formation on each worn surface of composite disk specimen tested in a lubricated condition.

정이 불가능 하였다. 이들 분석 결과를 토대로 세 가지 세라믹 복합체를 대상으로 한 윤활 마멸실험에서는 미세한 양의 debris가 발생하였으나, 세 가지 복합체 간의 마멸 차이가 아주 미세한 것으로 판단된다.

윤활 마멸실험 이후, 각 disk 시편에 형성된 wear track 표면의 손상 정도를 SEM을 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Z/A #1의 경우, grain boundary를 따라 미세한 균열이 생기고 이들 균열이 서로 연결되어 grain loosening을 일으키는 것으로 사려되며, Z/A #2의 경우, 미세 균열의 발생이나 연결 없이 pitting에 의하여 grain들이 떨어져 나온 것으로 관찰되었고, Z/A #3의 경우, macro-scale의 균열이 발생하고 균열 주위에서 debris가 관찰되었다. 윤활 마멸 실험에서는 세 가지 복합체 모두 우수한 마멸 저항성을 보였다. 그러나, 미세한 양이라도 debris의 발생을 피할 수는 없었던 것으로 사려된다.

4. 결 론

본 논문에서 제조된 내저온열화 특성을 갖는 세 가지 지르코니아/알루미나 복합체 Z/A #1, Z/A #2, Z/A #3를 대상으로 같은 재질 간 선 접촉의 dry 상태에서 Pin-on-disk 마멸실험 결과는 Z/A#1이 가장 좋은 마멸 저항성을 갖는 것으로 나타났다. 또한, 소혈청을 이용한 윤활 마멸실험 결과는 세 가지 지르코니아/알루미나 복합체 조성 모두에서 과도한 하중에서도 측정이 불가능 할 정도의 매우 적은 마멸양이 발생할 정도로 매우 우수한 마멸 저항성이 관찰되었다. 본 연구의 결과를 바탕으로 실험된 모든 복합체 조성은 매우 우수한 마멸 저항 특성을 가지며, 이들은 기존의

인공 고관절 골두 및 비구컵 재료를 대체하여 마멸양을 줄임으로써 수명을 연장시킬 수 있는 가능성을 지닌 것으로 사려된다.

후 기

본 연구는 산업자원부 차세대신기술개발사업(N11-A08-1402-03-1-3)으로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. 김대준, "생체세라믹스," 한국세라믹스연감 2000, 월간세라믹스, pp. 169-175, 2000.
2. 김대준, "생체불활성 세라믹스," 세라미스트 3(3), pp. 32-38, 2000.
3. J. Briggs., "Engineering Ceramics in Europe and The USA," Enceram, UK, 1999.
4. FDA: "Recall of zirconia ceramic femoral heads for hip implants," Sep. 13, 2001.
5. FDA: "Steam Re-sterilization causes deterioration of zirconia ceramic heads of total hip prosthesis," Jun. 5, 1997.
6. I.C. Clarke, B. Ben-Nissan, P.A. Williams and A. Gustafson., "Abstract Book of 104th Ann. Meeting of the Am. Ceram. Soc.," *The American Ceramic Society, USA*, pp. 73 2002.
7. D.-J. Kim, H.-J. Jung and D.-H. Cho, "Phase transformations of Y₂O₃ and Nb₂O₅ doped tetragonal zirconia during low temperature aging in air," *Solid State Ionics*, Vol. 80, pp. 67, 1995.
8. S. Lawson, "Environmental Degradation of zirconia Ceramics," *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 15, pp. 485. 1995.