

## Bone ingrowth 향상을 위해 플라즈마 용사된 초내식성 오스테나이트 스테인리스강의 다공성 코팅층에 대한 연구

오근택, 박용수

연세대학교 금속공학과

## A Study on Plasma Sprayed Porous Super Austenitic Stainless Steel Coating for Improvement of Bone Ingrowth

K. T. Oh and Y. S. Park

Dept. of Metallurgical Engineering, Yonsei University

### Abstract

The cementless fixation of bone ingrowth by porous coatings on artificial hip joint prostheses are replacing polymethylmethacrylate(PMMA) bone cement fixations. However, the major interests in the field of porous metal coating are environmental corrosivity accelerated by metal ion release, deterioration in the mechanical property of the coating, and the mechanical failure of the coatings as well as the substrate. Therefore, the selection of right materials for coatings and the development of porous coating techniques must be accomplished. Because of the existing problems in Ti and Ti alloys which are used extensively, this study is focused on the plasma spraying technique for coating on super stainless steel substrate. In order to determine the optimum conditions which satisfy the requirement for the porous coatings, under the plasma spraying, we selected the experimental parameters which extensively influenced on the characteristics of the coating through the pre-examination. Spray distance has been selected among 120, 160, and 200mm and primary gas flow rate among 70, 100, and 130 SCFH. Current and secondary gas(H<sub>2</sub>) flow rate was fixed at 400A, and 15 SCFH respectively.

To understand the characteristics of the coatings, surface morphology, cross-sectional microstructure, surface roughness, residual stress, and corrosion resistance were elucidated and the best conditions for the bone ingrowth improvement on artificial hip joint prostheses were found.

### 1. 서 론

고관절 보철의 bone ingrowth에 의한 cementless fixation을 위한 다공성 금속코팅의 사용은

PMMA bone cement에 의한 고정법을 폭넓게 대체하고 있다.<sup>1)</sup> 그런데 그러한 코팅의 관심사는 장기간 사용시 금속이온용출<sup>2, 3)</sup>, 코팅의 기계적 성질 저하, 코팅 뿐만 아니라 모재의 강도 저하를 가져

오게 된다<sup>4, 5)</sup>. 그러므로 이러한 문제를 해결하기 위해서는 재료의 선택과 다공성 코팅법의 개선 등을 필요로 하게 된다.

현재 생체금속 재료로 주로 사용되고 있는 재료는<sup>6)</sup> Ti, Ti alloy, Co-Cr alloy, 316L S.S로서 이 중 316L S.S는 내식성 문제로 사용을 점차 줄여가고 있으며, Ti, Ti alloy와 Co-Cr alloy는 제작, 가공이 어려우며 고가이고 Ti의 경우는 내마모성이 약하여 반복운동이 심한 부위에는 사용이 제한되고 있다. 이러한 문제점을 보완할 수 있는 초내식성 스테인리스강으로 기존 재료를 대체함으로써 내식성과 내마모성 향상으로 생체내 이식시 부식과 마모에 의한 금속이온용출을 최소화 할 수 있고, Ti alloy의 제작과 가공의 난점을 극복하고 국내기술로 제작이 가능해 경제적 잇점을 확보할 수 있다고 생각된다.

다공성코팅층을 형성하는 방법에는<sup>7)</sup> porous powder/metal-made coating, sintered fiber and wire mesh coating 그리고 plasma spray coating 법 등이 주로 사용된다. 앞선 연구자들에 의하면 sintered fiber and wire mesh coating이 뼈와의 결합력이 가장 강하지만 wire 또는 mesh의 springback현상이 발생하는 문제점이 있다고 보고하고 있다. Porous P/M coating은 구형의 분말을 성형, 소결하는 방법으로 뼈와의 우수한 결합을 보이고 있으나 소결온도에서 상온까지 냉각시 발생하는 문제점에 대한 고려가 필요하다.

Ti plasma sprayed coating은 Hahn과 Palich에 의해 처음 보고되었으나<sup>8)</sup> 다공성 코팅층형성방법으로는 앞의 두 방법보다는 적게 사용되고 있다.

그 이유는 표면이 불규칙하며 pore들이 균일하게 분포되어 있지 않다는 단점이 있지만 제작이 용이하고 코팅 제작시 모재의 변형이 없다.

본 실험에서는 plasma spraying process를 이용하여 초내식성 스테인리스강의 다공성 코팅층을 형성시켜 그 코팅층의 특성을 파악하고자 하였으며 pore size 측정과 이온용출실험등을 통하여 생체재료로서의 적합성 여부를 판단하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

금속생체재료는 인체내의 경조직 대체재료로 주로 사용되고 있어 체내에서의 금속이온용출이 적어야 하므로 우수한 내식성을 보유하고 있어야 한다. 그리고 인간은 지속적인 반복운동을 행하므로 피로에 대한 저항성이 높아야 하고 충격으로 인한 손상이 적어야 하므로 파괴인성이 높은 재료를 선택하여야 한다.

본 실험에서는 현재 생체금속재료로 많이 사용되고 있는 내마모성이 낮은 Ti alloy와 취성과, 제조가 곤란한 Co-Cr alloy의 단점을 보완할 수 있는 Super Austenitic Stainless Steel(S. A. S. S.)을 사용하여 생체재료로서의 적합성여부를 판단하고자 하였다.

Table 1에서는 사용된 S. A. S. S의 화학조성을 보여주고 있다.

S. A. S. S모재는 용해 및 주조를 행하여 1180°C에서 2시간동안 균질화 열처리 후 수냉하여 직경 15mm, 두께 5mm의 원통형 시편으로 제작하였다.

Table 1. Chemical compositions of the powder and the substrate used on plasma spraying

원소	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Fe
S.A.S.S substrate	0.034	0.73	0.06	0.003	0.009	22.50	23.40	6.56	0.289	Bal
S.A.S.S powder	0.016	0.58	0.59	0.031	0.008	17.82	20.61	6.01	0.2	Bal

플라즈마용사에 사용된 분말은 Fig. 1에서 보여 주듯이 구형이었으며, 급냉으로 인한 dendritic 구조를 하고 있었다. 이는 gas atomization에 의해 제조된 분말로서 알루미늄 도가니를 이용하여 S. A. S 주조재를 1650℃까지 올려 용융하여 챔버 내의 노즐로 아르곤가스를 분사시켜 분말을 얻었다. 사용된 분말의 입도분포는 53~150 $\mu$ m 사이에 분포되어 있었다.

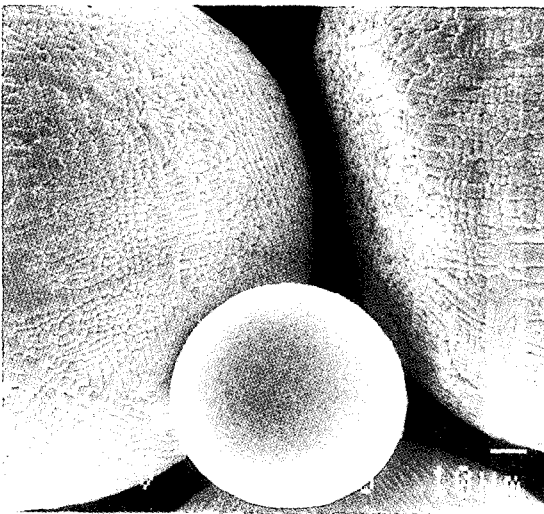


Fig. 1. SEM photograph of the powder used by plasma spray technique

플라즈마 용사 장치로서는 Perkin-Elmer사의 Metco장비를 사용하였다. 40kW의 출력을 공급하는 MCN Type의 전력공급기로 MBN type의 Gun에 전류를 공급하였고 4MP-dual powder공급기로 분말을 공급하도록 하였다. 플라즈마 용사 작업의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

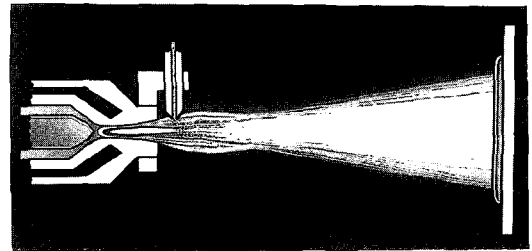


Fig. 2. Schematic of plasma spraying process

준비된 모재시편은 시편 holder에 장착한 후 플라즈마 용사 gun을 이용하여 예열시키고 이어서 분말공급을 시작하면서 코팅작업을 수행하였다. 이때 실험조건은 Table 2에 나타내었다. 전류를 400A로 고정시키고 N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 혼합기체를 사용하여 플라즈마를 발생시켰다. 이때 H<sub>2</sub> 의유속을 15 SCFH(Standard Cubic Feet per Hour)로 고정시키고 primary gas flow rate를 70, 100, 130

Table 2. Plasma spray parameters

시편 번호 \ 변수	Distance (mm)	Primary gas flow(N <sub>2</sub> )	Secondary gas flow(H <sub>2</sub> )	Current (A)
A1	120	70	15	400
A2	160	70		
A3	200	70		
B1	120	100	15	400
B2	160	100		
B3	200	100		
C1	120	130	15	400
C2	160	130		
C3	200	130		

SCFH로 변화시키면서 실험을 행하여 gas유속에 따른 코팅층 특성의 변화를 관찰하고자 하였으며, 또한 용사거리 즉 gun의 노즐로부터 모재까지의 거리를 변화시키면서 플라즈마와 대기와 분말등의 상호작용으로 인한 코팅층 형성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

이렇게 형성된 코팅층의 특성을 파악하기 위하여 코팅층 표면 형상과 단면 조직을 관찰하였으며, 코팅층 형성시 플라즈마와 대기중의 산소와의 반응등에 의한 화학조성과 상변화를 확인하기 위해 EDS와 XRD 분석을 행하였다. 기계적 성질 평가를 하기 위해 XRD에 의해 잔류응력을 측정하였다. 이때 실험조건은 Cu-K $\alpha$ 선을 사용하여 40kV, 45mA의 전압 전류를 사용하여 89-92° 구간을 분당 1°로 주사하였다. 회절면은 Fe-Ni( $\gamma$ )의 (311)면을 선택하였고  $\psi$  tilting을 0~35°까지 5°구간으로 8번의 실험을 행하였다.

생체재료로서의 사용 가능성을 확인하기 위해 코팅층의 내식성을 조사하였으며, bone ingrowth site로 작용하는 pore의 적정크기를 만족시킬 수 있는가를 평가하기 위해 표면조도측정을 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 표면형상 관찰결과

C조건의 경우 130 SCFH의 primary gas flow rate를 가진 경우로 유속이 빠르므로 flame내에서의 분말이동 속도도 빠르다. 현재까지 Plasma flame의 에너지 상태 해석이 이루어지지 않았으나 일반적으로 임계점 이하에서 즉 전류공급이 충분하다면 온도(에너지)가 높은 상태를 유지한다고 볼 수 있다.<sup>9)</sup> 결과적으로 유속이 빠르면, 용사거리가 가까울 경우 크기가 큰 분말의 용융이 불완전하여 C1과 같이 unmelted particle이 표면에 많이 존재하게 되고, 표면거칠기가 증가하게 된다.

A조건은 primary gas flow rate가 70 SCFH로서, 표면거칠기값은 A<sub>2</sub>가 가장 크고 A1과 A3가

비슷한 것으로 나타났다.

또한, SEM을 통한 표면형상은 표면거칠기 측정결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 유속이 같은 조건에서는 A1(120mm)은 용사거리가 짧아 가장 빠른 시간에 모재에 충돌하므로 splash현상 발생으로 표면층에 작은 파편의 입자들이 많이 존재한다. 그러므로, 표면거칠기값이 낮게 나타난다. A2(160mm)는 용사거리 증가로 인해 유속이 떨어지게 되고 또한 대기중의 노출시간이 길어 온도도 낮아 큰 입자의 완전 용융이 이루어지지 않았으며 입자속도가 낮아 splash 현상이 없어 표면에 큰 입자들이 존재하여 Ra가 증가한다. A3는 200mm용사거리로서 비행시 산소흡착으로 인한 표면구조의 변화가 있었고 옹고시 작은 입자표면에 많은 hole들이 발생하였으며 전체 표면에 균열을 보이고 있다. 이는 flame의 온도와 유속이 낮아 flame내의 체류시간이 길어도 대기중의 냉각, flame의 영향에 의한 모재까지의 가열온도가 낮아 냉각속도가 빨라 발생한 것으로 생각된다.

B조건은 100 SCFH로 역시 표면거칠기 측정결과와 표면형상 결과가 일치하고 있다. 용사거리 증가에 따라 옹고시 진행되어 모재 충돌시 변형정도가 작고 모재의 냉각 효과가 커서 표면이 거친 형상을 하고 있다. B3의 경우 A3와 마찬가지로 입자표면에 산화물로 보이는 생성물이 보이고 많은 hole들과 균열이 발생된 것을 볼 수 있다.

표면형상, 단면조직 관찰 결과를 정량화하기 위해 표면 거칠기를 측정해 상호 비교를 해 보았다. 이들의 결과가 Fig. 3에 나타내었으며, 각 조건에 대해 변화가 심한 것은 용사시 각 변수간의 복잡한 상호작용에 의해 단순한 변화로 예상하기 힘들기 때문이다. 표면이 rough한 전형적인 플라즈마 용사 코팅층의 특성을 보이고 있으며 용사거리 증가에 따른 기체와의 충돌로 인한 입자표면에 hole이 발생하였다. 비행시간이 길어 냉각수축에 의한 균열, 대기중의 산소흡착으로 인한 산화물 형성을 보이기도 한다.

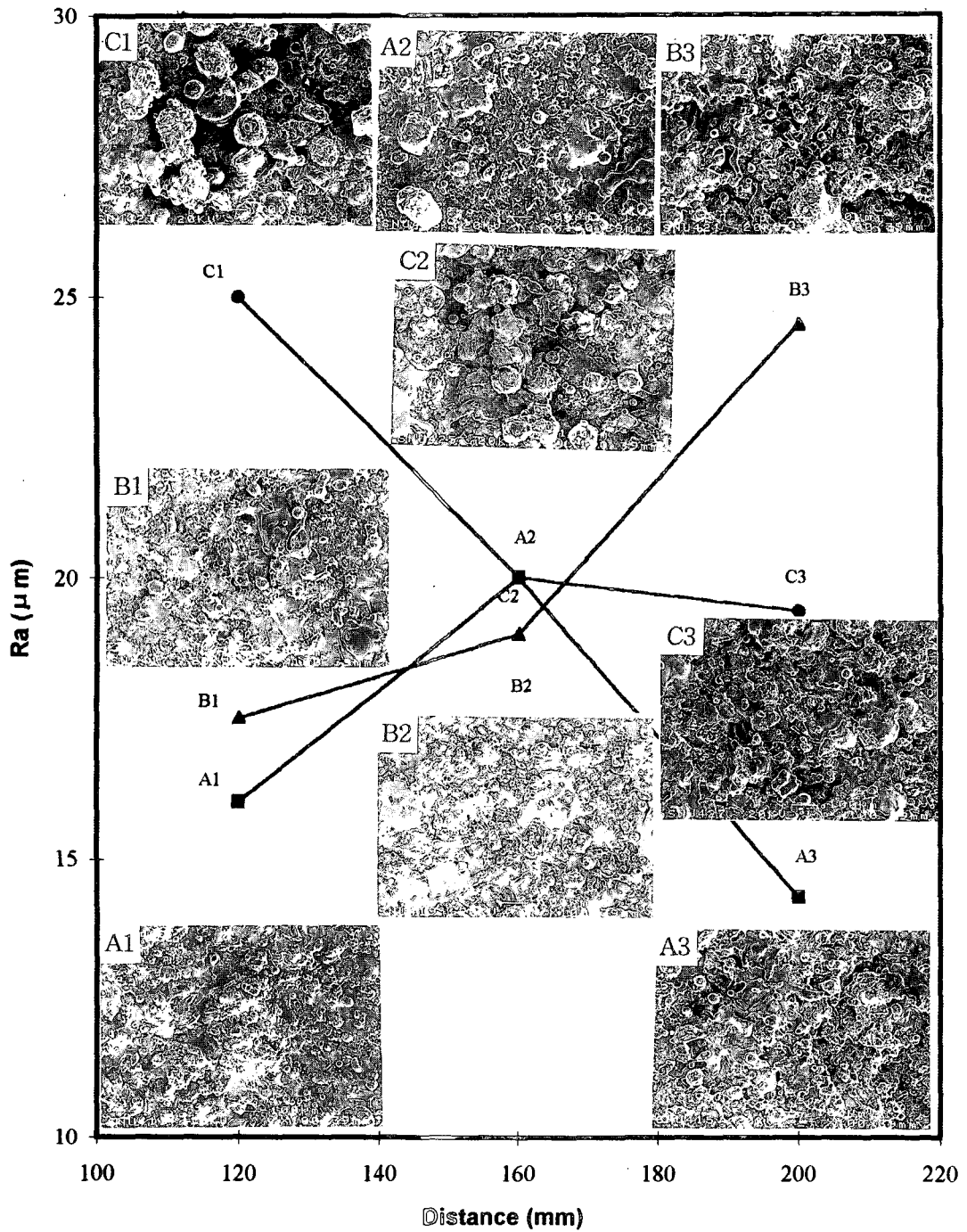


Fig. 3. Results of morphology and surface roughness(Ra) of porous coatings

### 3.2 단면조직 관찰결과

표면 형상 관찰과 표면 거칠기 측정 결과에서 B3와 C1조건이 다른 조건에 비해 두드러진 용사층 특성을 보여 이를 Fig. 4에 나타내었다. 이러한 코팅층 특성은 앞에서의 표면형상관찰 결과에서 설명되었다.

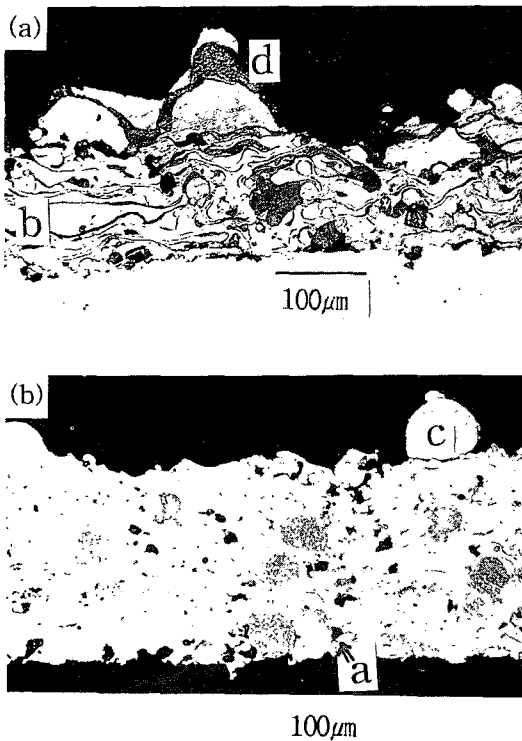


Fig. 4. Cross-sectional photograph of the microstructure of the coatings

- (a) Primary gas flow rate 100 SCFH, spray distance 200mm  
 (b) 130 SCFH, 120mm  
 a. pore  
 b. splat surrounded by oxide band  
 c. unmelted particle  
 d. surface oxide layer

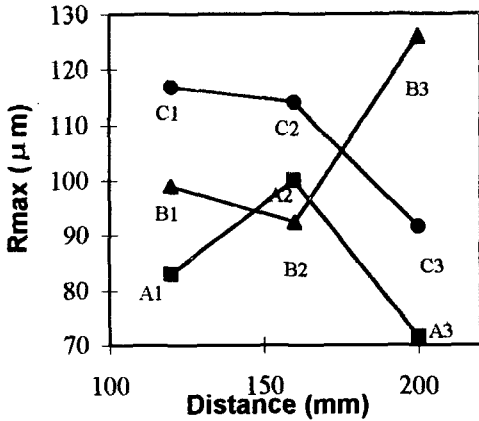
용사층의 전형적인 구조를 하고 있다. 즉 분말입자의 모재와의 충돌로 또는 이미 증착된 코팅층과의 충돌로 인한 splat구조와 이 splat사이의 산소와의 반응생성물인 띠 모양의 산화물층, 코팅층 표

면에 두드러진 산화물층과 코팅층 내부의 unmelted particle과 pore들이 분포되어 있는 구조를 가지고 있다. 이는 A. R. Nicoll<sup>(10)</sup>이 제안한 용사 코팅층의 형상 모델과 거의 유사한 특성을 가지고 있다.

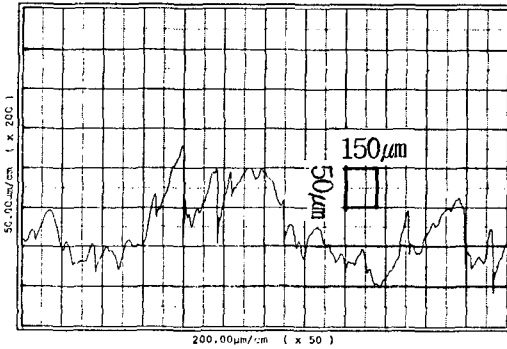
사용된 분말중 크기가 비교적 큰 분말이 변형이 적거나 불안전 용융된 상태로 코팅되었으며 표면부에 산화물층이 두꺼운 것은 연속적인 고온분말이 모재에 충돌하여 형성된 splat표면의 산화물과 기공형성으로 인한 모재로의 열 방출이 감소되어 코팅층 표면의 온도가 상승되고, 용사작업의 중단과 동시에 최외각 표면의 냉각이 시작되면 대기중에 노출된 코팅 상층부가 대기중의 산소 또는 수분과 반응하여 산화물층을 형성하는 것으로 생각된다.<sup>(11)</sup>

### 3.3 표면거칠기 측정결과

표면거칠기 값은 표면형상과 단면조직관찰결과와 비교하여 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. Image analyzer에 의한 porosity측정 결과 약 10%의 기공도를 갖으므로 분말소결에 의해 제조된 다공성코팅의 30~50%의 수준에는 훨씬 못미치는 것으로 생각된다. 하지만 플라즈마용사층의 bone ingrowth의 필수조건인 pore를 거칠기로 대체한 S.Oki et al<sup>(2)</sup>의 결과, 즉 폭150µm, 깊이 50µm를 인용하여 본 실험에서도 코팅층 내부의 pore보다는 Rmax값으로 대체해보았다. Fig. 5에서 보여주듯이 S. Oki et al 이 제안한 폭 150µm, 깊이 50µm의 조건을 모두 만족시키는 것으로 생각된다. Fig. 5a에서 플라즈마 용사된 코팅층의 Rmax값이 A3의 경우 70µm로 가장 낮은 값을 나타내었는데, 이 결과도 뼈의 성장을 유도할 수 있으므로 모든 시편이 요구조건을 만족시키는 것으로 생각된다. 그러나 이 조건을 만족시키는 것만이 중요한 것이 아니고 단위면적당 이러한 크기의 opening이 얼마나 많이 존재하느냐 하는 것이 더욱 중요한 문제이다.



(a)



(b)

Fig. 5. Results of surface roughness  
 (a) Rmax  
 (b) Roughness data(C1, 120mm, 130SCFH)

### 3. 4 화학조성 분석결과

EDS를 이용하여 다공성 코팅층의 조성변화를 관찰하였다. 산소는 정량분석이 불가능하므로 조건에 따른 peak의 강도 변화를 상대적으로 비교분석하였다. Cr, Ni, Mo, Fe의 원소는 peak의 강도에 대한 보정과 중첩되는 peak들의 구분을 위해 이들 요소들의 관계를 나타내는  $C=kZAF$ 보정법을 이용하여 정량 분석을 행하였다. A, B, C 세 조건 모두 용사거리가 증가함에 따라 산소의 peak강도가 높아지고 있으며 Cr의 함량도 마찬가지로 증가하

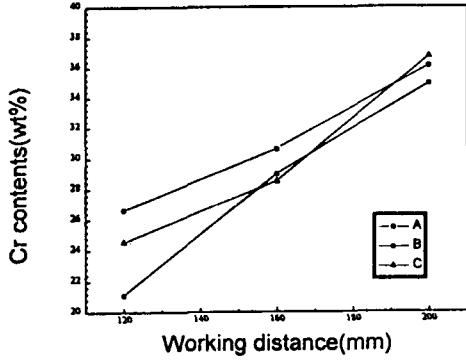
고 있다. 하지만 Ni, Mo, Fe의 함량은 감소하고 있다.

이 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 산소 peak의 강도가 모재와 gun사이의 거리가 증가할수록 증가하고 있다. 이는 분말입자가 모재까지 비행하는 거리가 증가함에 따라 대기중에 노출되는 시간이 길기 때문이다. Primary gas flow rate가 빠를수록 산소함량이 대체적으로 높은 것을 볼 수 있으나, B3 조건은 예외적으로 C조건에 비해 기체 유속이 낮지만 산소의 peak이 가장 높고, 크롬의 양도 또한 가장 높은 것으로 나타났다. 이것은 단면조직사진에서 관찰된 두꺼운 산화물층의 결과를 가져왔다.

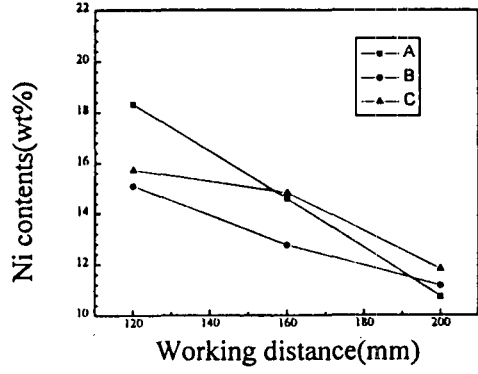
용사거리 증가에 따라 Cr의 함량은 증가하고 Ni, Fe, Mo의 함량은 감소하였다. 산소와의 친화도가 높은 Cr이 산화물을 코팅층 표면에 형성하므로써 조성분석결과 산소와 Cr의 함량이 증가하는 것으로 생각할 수 있다. Ni, Fe, Mo는 상대적으로 코팅층 표면에서 감소하는 결과를 보여주고 있다.

이러한 결과들을 확인하기 위해 코팅층 표면과 내부의 point detection과 line profiling을 행하였고 산화물의 존재형태를 관찰하기 위해 XRD분석을 행하였다. 그 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. EDS에 의한 point detection은 Fig. 7에 보이는 것과 같이 표면부에 산화물, splat 그리고 그 결과 A부분 즉 산화물은 46%Cr-50%Fe-4%Ni의 조성을 나타내었고 B, C 부분 즉 splat과 unmelted particle은 사용된 분말의 조성과 거의 동일한 조성을 나타내었다. 표면부에서의 많은 산화물층은 플라즈마 코팅층으로부터의 모재로의 열전달이 코팅층이 두꺼워짐에 따라 모재위로의 열전달 효율이 떨어져 마지막 코팅층의 온도가 높고 코팅층 냉각시 대기중에 노출시간이 길기 때문에 대기중의 수분과 산소와 반응하므로써 산화물층이 두껍게 나타난 것으로 생각된다.

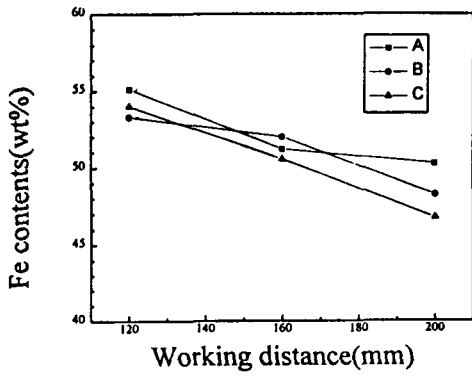
용사거리 증가에 따라 비행시 대기중에 노출시간이 증가함에 따라 코팅층 내의 splat사이의 산화물층의 두께가 증가하여 모재로의 열 전달 효율이 감



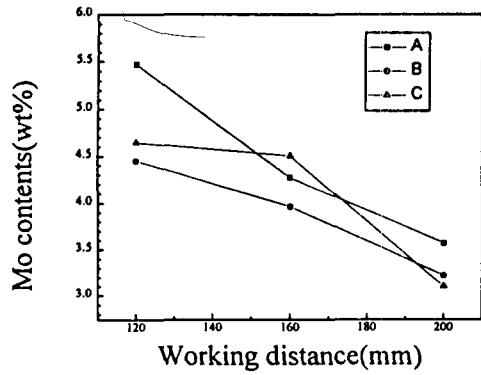
(a) Cr contents



(b) Ni contents

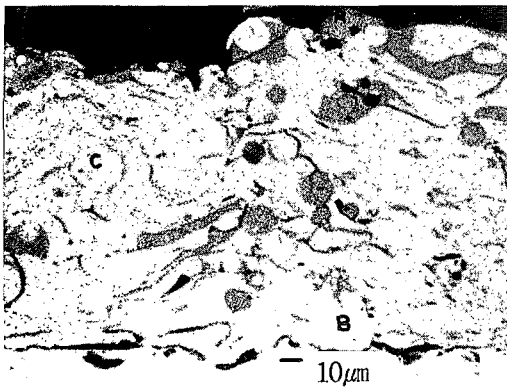


(c) Fe contents



(d) Mo contents

Fig. 6. Results of chemical composition changes of coating surface



(wt%)

	Fe	Cr	4
A	50	46	19
B	60	21	19
C	61	20	

Fig. 7. Chemical composition of the internal coating



소하여 표면부에서의 온도 증가로 인한 크롬의 휘발산화물 코팅층 냉각시 대기와의 반응에 의해 철과 크롬으로 구성된 산화물이 증가하는 것으로 생각된다. Primary gas flow rate의 변화는 플라즈마의 에너지 상태와 flame의 길이상에도 변화를 가져온다. 예상컨대 C조건 즉 130SCFH의 유속이 에너지가 가장 높아 120mm의 용사 거리에서 조성 변화가 가장 심한 것으로 생각된다.

XRD분석 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 표면층에서  $\gamma$ (Fe, Ni) phase가 주를 이루고 있으며 Texture coefficient를 계산해 본 결과 (111)면이 우선성장 방위임을 알 수 있었고, 앞의 조성 결과에서도 예상했던 바와 같이  $Fe_3O_4$ 와  $FeCr_2O_4$ 의 산화물이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이산화물은  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  등이 혼합된 구조로서  $Fe_3O_4$ 와  $FeCr_2O_4$  산화물 peak이 겹쳐서 나타난다.

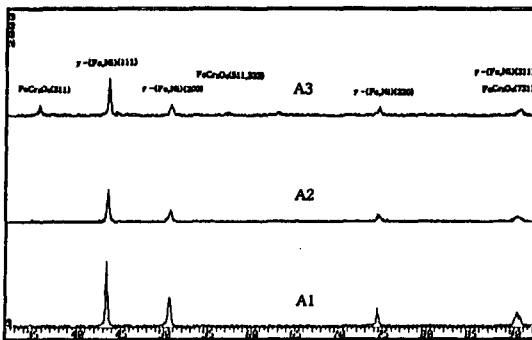


Fig. 8 Results of phase identification of the coating by XRD

Primary gas flow rate가 같은 조건에서 용사거리 증가에 따라 산화물 peak이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 대기중에서의 용융분말의 노출시간이 길어짐에 인한 것으로 생각된다. 이들 현상에 대한 더욱 자세한 연구가 필요하며, 플라즈마 flame에 대한 plasma physics, 열전달, 물질이동, 대기와의 반응 등의 실험변수에 대한 체계적인 연구가 진행되어야 할 것이다.

### 3.5 잔류응력 측정 결과

플라즈마 용사코팅층에서 잔류응력은 가장 중요한 코팅층 특성 중의 하나로 인정되어 왔다. 잔류응력은 코팅된 부품의 변형 그리고 코팅층 자체의 spallation 또는 균열을 발생시키기도 한다. 게다가 밀착력, 열충격에 대한 저항성, thermal cycling에서의 수명, 침식저항성과 같은 코팅기능에 큰 영향을 주기도 한다.<sup>13)</sup>

본 실험에서는 잔류응력을 XRD에 의한  $\sin^2\psi$  method 이용하여 간접적으로 코팅층의 기능을 예상하고자 하였다. 플라즈마 용사시 코팅층에 발생하는 응력의 원인을 크게 세가지로 분류하면 첫번째는 모재온도까지 급속냉각함에 따라 각각의 용사된 splat의 수축으로 인한 quenching stress로서 항상 splat 내부에는 인장응력이 존재한다. 두번째는 모재와 코팅층이 동시에 냉각됨에 따른 열팽창계수차에 의한 열응력으로서 코팅층의 열팽창계수가 모재보다 크면 코팅층에 인장응력이 발생하고, 코팅층의 열팽창계수가 크면 압축응력이 발생하게 된다. 마지막으로 고상 상변태에 의한 부피변화에 의한 응력의 발생을 들 수 있다. 여기에서는 고상 상변태로 인한 부피변화에 의한 응력을 무시하면 코팅층의 최종응력을 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>14)</sup>

$$\sigma_r(T_0) = \left[ \frac{\sigma_s(T_s)}{E_s(T_s)} + (\alpha_s - \alpha_0)(T_s - T_0) \right] E_0(T_0)$$

오른쪽항변의 첫번째항은 quenching stress factor이고 두번째항은 thermal stress factor이다.  $T_s$ 는 모재의 증착온도이고  $T_0$ 는 대기온도이다.  $\alpha_0$ 와  $\alpha_s$ 는 코팅층과 모재의 열팽창계수이다.

Austenitic stainless steel porous coating의 경우 모재와 코팅층의 재질이 동일하므로 열팽창계수의 차이가 거의 없다고 가정하면, 우변의 열응력인자를 무시해도 될 것으로 생각된다. 이는 S. Kuroda와 T. W. Clyne의 실험결과에서 보여준 바와 같이 공공들이 열팽창계수에 영향을 미치지 못한

다는 결과에 근거한 것이다. 그러므로 본실험에서 XRD에 의한 잔류응력 측정 결과는 Fig. 9에 나타내었으며, quenching stress에 의한 효과가 지배적인 것으로 생각된다. 그렇다면 최대켄칭응력이 이론적 계산에 의하면  $\sigma_0 = \alpha_s \Delta T E_0$ 의 식에 의해 스테인리스강의 경우 약 4 GPa정도에 달하는 것으로 340 MPa의 항복강도를 훨씬 넘는 것으로 나타났다. 그리고 본실험에서 측정된 응력값의 범위를 훨씬 넘는 것으로 나타났다. 이는 응력이완 기구에 의해 코팅층자체에서 이완된 것으로 생각된다. 응력이완 기구로 제시된 것들은 edge relaxation, through-thickness yielding, interfacial sliding, microcracking, creep 등이다.

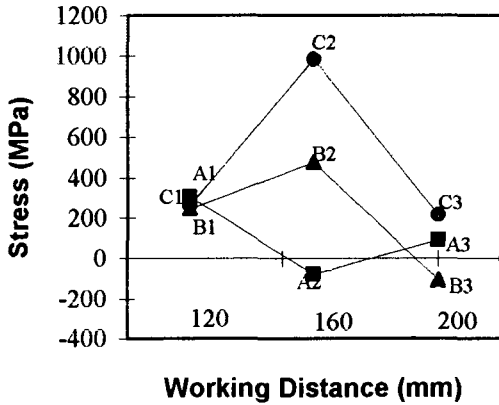


Fig. 9. Results of the residual stress measurement by XRD  $\sin 2\psi$  method

Fig. 10의 표면형상 관찰 결과에서 보여주듯이 코팅층 표면에 균열이 발생하였으며, 위에서 제시한 응력이완기구 이외에도 공공내에 응력이 축적된 것으로 생각된다. 응력계산에서 상변화에 의한 부피변화로 인한 응력발생은 고려하지 않았지만 표면에 산화물로 생각되는 생성물이 존재하는 것을 알 수 있다. 고로 XRD에 의해 측정된 잔류응력의 결과는 최종적으로 코팅층에 남아있는 평균응력으로 간주할 수 있다. 측정결과 A2와 B3조건을 제외하고 모두 인장응력을 나타내었고, 그 절대값의 크기는 실험조건, 코팅층두께, 증착온도, 그리고 응력

이완등의 작용에 의해 차이를 보이는 것으로 생각된다. 이러한 응력측정 결과를 더욱 자세히 분석하여 코팅기능 또는 수명을 예측할 수 있어야 할 것이다.

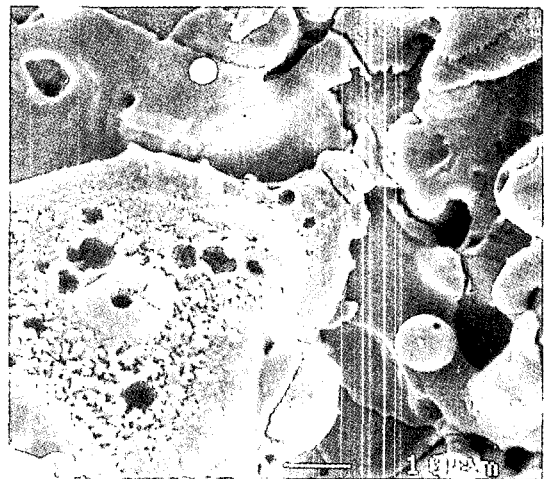


Fig. 10. Surface morphology of the coating (Primary gas flow rate 70SCFH, spray distance 200mm, mag. x 1000)

### 3.6 내식성 평가 결과

다공성 코팅의 시편의 양극분극 시험을 인간의 체액과 유사한 Hank's solution에서 36℃의 온도로 실험을 행하였다. 그결과와 Fig. 11에 나타내었다. 양극분극곡선상에서 부동태 구간이 존재하는 시편도 있지만, 다공성 코팅층의 특수한 구조로 인하여 부동태 전류밀도가 모재보다 1,000~10,000배까지 증가하는 것을 관찰할 수 있었고, 이는 부식속도가 아주 빠르다는 것을 알려준다. 단면과 표면의 형상에서 알 수 있듯이 수많은 기공들과 불규칙한 표면구조에 의해 반응 표면적이 상대적으로 증가하였으며, 용액이 기공속으로 침투함으로써 정체되어 있는 지역도 존재하기 때문이라 생각된다. 그리고 조성분석결과에서도 코팅층 표면의 조성이 사용한 분말의 조성과 차이를 보여주고  $Fe_3O_4$ 와  $FeCr_2O_4$ 의 산화물의 생성으로 주변지역의 Cr의 고갈지역 발생, 조성불균일 등으로 인하여 mild한 분

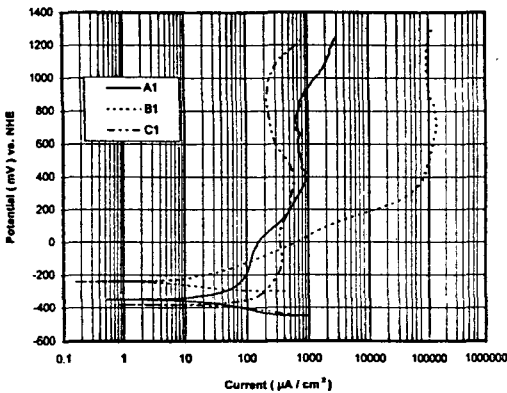


Fig. 11. Curves of Anodic polarization test of plasma spray coatings (spray distance 120mm)

위기인 Hank's solution에서도 부식양상이 심하게 나타나는 것으로 생각된다.

플라즈마 용사법을 이용하여 얻은 다공성 코팅층 특성에 의해 코팅층 내부에 균일한 분포를 갖는 기공을 얻기 힘들며, 내부에 존재하는 기공들은 내식성을 저하시키게 되므로 치밀하게 이루어지고 표면 쪽으로 굴곡이 심한 표면 거칠기를 갖을 때 뼈조직의 성장을 유도할 수 있고 내식성의 저하를 크게 줄일 수 있다고 생각된다. 코팅층의 내식성 평가 결과중에서 A1과 C1조건, 즉 용사거리가 120mm로 가까운 시편의 경우는 다른 조건에 비해 우수한 내식성을 보이며, S. Oki et al에 의해 연구된 Ar (13.6kPa) plasma sprayed Ti coating의 양극 분극 곡선 결과와 비슷한 내식성을 보이는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

인공고관절 시스템에서 스텐, 메탈컵의 뼈와의 cementless fixation의 한 방법으로 다공성 코팅을 행함으로써 bone ingrowth 향상을 도모하고자 하였다. 본 실험에서는 다공성 코팅을 행하기 위해 플라즈마 용사 장치를 사용하였으며, 이로부터 얻은 결과는 다음과 같다.

1) 플라즈마 용사 코팅층의 표면형상은 표면이 거칠고 불규칙적이며, 용사거리 증가에 따라 표면층 입자에 hole이 발생하였고, 코팅층에 균열이 존재하였다. Hole의 발생은 비행시 기체입자와의 충돌에 의한 기체의 흡착과 냉각에 의한 탈기현상으로 보인다. 대기중에 노출된 시간이 길어져 입자의 냉각수축에 의해 발생한 응력이 균열발생을 유발시켜 이를 통하여 응력이 이완되는 것으로 생각된다. 그리고 대기중의 산소흡착으로 인한 산화물의 형성을 관찰할 수 있었으며, 이 현상 또한 코팅층의 응력에도 영향을 미쳤을 것으로 생각된다.

2) 표면거칠기 측정 결과 표면형상 관찰 결과와 일치하였으며, 각 조건에 따른 용융, 냉각정도의 변화가 예측 곤란하였다. 플라즈마 용사시 플라즈마의 열적상태, 분말의 용융거동 등을 정확히 파악하기 위해서는 체계적인 실험이 요구된다. 초내식성 스테인리스강의 경우 표면거칠기 측정결과, 직경 150µm, 깊이 50µm의 공공을 요구하는 bone ingrowth site로서의 조건을 만족시키는 것으로 생각된다. 단면미세조직 관찰결과에서도 코팅층 내부에 splat, unmelted particle, 공공, 산화물로 구성된 전형적인 용사코팅층 구조를 보였다.

3) 코팅표면층 성분분석 결과 용사거리 증가에 따라 산소와 크롬의 함량이 증가하였고, Ni, Mo, Fe함량은 감소하였다. Point detection에 의한 성분분석 결과는 표면층에서만 조성변화가 심하고 코팅층 내부의 splat과 unmelted particle의 조성은 변화하지 않았다. 이는 플라즈마로부터의 열전달이 증착시간이 길어짐에 따라 코팅층의 온도를 상승시켜 최종코팅층에서의 산화물 형성을 야기시키는 것으로 생각된다. 이때 생성된 산화물은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 확인되었다. 산화방지를 위해 VPS, LPPS 장치를 이용해야 할 것이다.

4) 초내식성 스테인리스강의 다공성코팅층의 응력은 A3와 B3를 제외하고 모두 인장응력을 나타내었으며 재료의 항복응력을 넘는 것도 있었다. 이

는 quenching stress에 의해 발생되어, edge relaxation, through-thickness yielding, interfacial sliding, crack 등에 의한 응력이완 기구에 의해 최종적으로 코팅층에 존재하는 잔류응력으로 생각할 수 있다. 이들 잔류응력의 절대값들의 차이는 발생된 응력의 이완정도에 따른 것으로 생각된다.

5) 다공성 코팅의 내식성 평가결과 내식성이 저하되는 이유는 많은 기공들과 불규칙한 표면구조에 의해 반응 표면적이 상대적으로 증가하였으며, 용액의 기공속에서의 정체, 코팅층의 조성불균일때문이라 생각된다. 그러나 내식성의 저하는 다공성 코팅층의 특징이다. 본실험에서 용사거리가 가까운 코팅층의 경우 S. Oki가 연구한 Ti 코팅층의 내식성과 비슷한 결과를 얻을 수 있었다.

### 참 고 문 헌

1. H. Luckey et al, J. of Biomed. Mater. Res. Vol. 26, (1992) 557-575
2. L. C. Lucas et al, Trans. Soc. Biomater. 8, (1985) 80
3. S. Margolian et al, Trans. Soc. Biomater. 4, (1981) 82
4. F. S. Geogette et al, Trans. Soc. Biomater. 6, (1983) 6
5. P. Ducheyne et al, J. Biomechanics, 11, (1973) 297-307
6. 현영창, 신소재핸드북, 세화, (1990) 394-403
7. R. M. Pilliar, J. of Biomed. Mater. Res. Vol. 21, No A1, (1987) 1-33
8. H. Harn et al, J. Biomed. Mater. Res., 4, (1970) 571-577
9. A. Vardelle et al, Plasma Chem. & Plasma Process, (1982) 255-291
10. A. R. Nicoll, Surf. Coating Technol. 30, (1987) 223
11. N. El-Kaddah et al, Metall. Trans. B, Vol 15B, (1984) 59
12. S. Oki et al, Proceedings of the 4th National Thermal spray conference, (1991) 4-10
13. R. C. Hendricks et al, Ceram. Eng. Sci. Proc., 4, (1983) 802
14. S. Kuroda et al, Thin Solid Films, 200, (1991) 49