

금속 임플란트 소재의 내마모성 향상을 위하여 적용되는 질소 이온주입 및 이온도금법의 한계

김철생

전북대학교 대학원 바이오나노시스템공학과, 전북대학교 공과대학 전자정보공학부
(2004년 3월 5일 접수, 2004년 4월 20일 채택)

Limitation of Nitrogen Ion Implantation and Ionplating Techniques Applied for Improvement of Wear Resistance of Metallic Implant Materials

Cheol-Sang Kim

Dept. of Bionanosystem Engineering, Graduate School, Chonbuk National University
Division of Electronics and Information Engineering, College of Engineering,
Chonbuk National University

(Received March 5, 2004. Accepted April 20, 2004)

요약 : 금속 임플란트 재료들의 마모저항을 향상시키기 위하여 질소 이온주입 및 이온도금 기술을 적용하였다. 질소 이온주입된 초내식성 스테인리스강(S.S.S)의 마모이온용출 특성을 S.S.S, 316L SS, TiN코팅된 316S SS와 비교 평가하기 위하여 탄소로 원자흡수분광분석기를 이용하여 시편들로부터 마모용출된 Cr과 Ni 이온량을 측정하였다. 또한, 저온아크증착법을 이용하여 TiN, ZrN, TiCN코팅된 Ti(Grade 2)원반의 마모저항을 비교하였고, 질소이온주입 및 질화물 코팅된 표면층의 화학적 조성은 SAES(scanning Auger electron spectroscopy)를 이용하여 분석하였다. 질소 이온주입된 S.S.S 표면으로부터 마모에 의하여 용출된 Cr과 Ni 이온량은 표면처리하지 않은 스테인리스강들에 비하여 크게 감소하였다. 그러나 인공고관절에 걸리는 하중조건 하에서 실행된 마모이온용출실험에서 이온에너지 100 KeV로 질소이온 주입된 표면층은 20만회 내에서 쉽게 제거되었다. 질화물 코팅된 Ti 시편들의 마모저항도 크게 향상되었고, 그 마모특성은 코팅층의 화학적 조성에 따라 크게 차이가 났다. 코팅두께 3 μ m의 코팅시편들 중 TiCN 코팅된 티타늄이 가장 높은 내마모 특성을 보였으나 같은 하중조건 하에서 disk(Ti)-on-disk 마모실험에서 그 질화물 코팅면들의 마모 무계감 소치는 1만회 아래에서 모두 Ti의 마모비와 유사하게 전환되었다. 본 실험으로부터 얻어진 연구결과에 의하면, 100 KeV 질소이온주입 및 두께 3 μ m의 질화코팅된 표면층의 경우 표면 경화층의 깊이가 충분치 않아 높은 하중을 받는 임플란트의 마찰부위에 사용하기에는 한계가 있음을 보였다.

Abstract : Nitrogen ion implantation and ion plating techniques were applied for improvement of the wear resistance of metallic implant materials. In this work, the wear dissolution 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 amounts of Cr and Ni ions worn-out from the specimens were investigated using an electrothermal atomic absorption spectrometry. Furthermore, the Ti(Grade 2) disks were coated with TiN, ZrN and TiCN by use of low temperature arc vapor deposition and the wear resistance of the coating layers was compared with that of titanium. The chemical compositions of the nitrogen ion implanted and nitride coated layers were examined with a scanning auger electron spectroscopy. It was observed that the metal ions released from the nitrogen ion implanted S.S.S surface were significantly reduced. From the results obtained, it was shown that the nitrogen ion implanted zone obtained with 100 KeV ion energy was easily removed within 200,000 revolutions from a wear dissolution testing under a similar load condition when applied to artificial hip joint. The remarkable improvement in wear resistance were confirmed by the nitrides coated Ti materials and the wear properties differ greatly according to the chemical composition of the coating layers. For specimens with the same coating thickness of about 3 μ m, TiCN coated Ti showed the highest wear resistance. However, after removing the coating layers, the wear rates of all nitrides coated Ti reverted to their normal rates of below 10,000 revolutions from Ti-disk-on-disk wear testing under the same load condition. From the results obtained, it is suggested that the insufficient depth of the 100 KeV N⁺ ion implanted zone and of the nitrides coated layers of 3 μ m are subject to restriction when used as frictional parts of load bearing implants.

Key words : Ion implantation, Nitrides coating, Titanium, Wear resistance, Metallic ion release

통신 저자 : 김철생, (561-756) 전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14,

전북대학교 공과대학 전자정보공학부

Tel : (063) 270-4284, Fax : (063) 270-4284

E-mail. chskim@chonbuk.ac.kr

서 론

금속매식재료의 부식저항, 내마모성 및 생체적합성을

향상시키기 위하여 다양한 표면변경 기술들이 응용되어 왔다[1-5]. 오스테나이트계 316L S.S, 코발트-크롬계 합금은 기계적 강도가 높고 대체적으로 부식저항도 커서 주로 정형의과용 체내고정장치들에 널리 사용되고 있는 생체재료이다. 이 합금들은 그들의 물리, 화학적 특성에 따라 인체 내에 선택적으로 사용하고 있으나, 이 소재의 인체 내 부식 또는 마모에 의해서 생성되는 니켈, 크롬, 코발트 등과 같은 독성 금속이온들의 골조직 또는 혈액 속으로의 유입은 그 양의 정도와 종류에 따라 차이 있지만 알리지, 국부염증 및 발암반응 등을 일으킬 뿐만 아니라 매식체 취약부에서의 부식진행은 매식체 파괴의 원인이 되기도 한다[6-10]. 금속이온의 용출은 다공성 혹은 거친 표면을 갖는 임플란트에서 크게 증가되고 마모파편(wear debris)이 형성될 때 더욱 증가된다[11]. 특히 경조직 대체재료의 경우 대부분의 변형된 금속이온들은 골 무기성분의 특징이온과 치환 또는 축적되어 골성장과 골 치유과정에 영향을 미친다[12,13].

금속 매식재료 중 티타늄 소재는 공기 중에 노출되면 매우 짧은 시간 내에 안정된 산화막이 형성되어 금속표면이 인체조직과 직접 닿지 않기 때문에 가장 조직적합성이 우수한 금속재료로 알려져 있다[14-16]. 그러나 생체재료에 많이 쓰이는 순수 티타늄 및 그의 합금(Ti6Al4V)은 부식에는 강하나 마모저항이 약하여 관절 마찰부위 소재로는 사용이 부적합하고 전단강도가 낮은 문제점이 있어 큰 전단력을 받는 임플란트 소재로는 사용이 제한적이다. 티타늄 소재도 골조직과 이물반응(foreign body reaction)을 일으켜 직접적인 골결합이 형성되지 않는 것으로 알려져 있고, 순수티타늄에 비하여 높은 기계적 강도를 갖는 티타늄 합금의 경우도 알루미늄, 바나듐과 같은 합금원소 이온이 용출되어 거부반응을 일으킨다고 보고되고 있다[17].

이러한 금속재료들의 문제점들을 해결하기 위하여 다양한 세라믹스들이 생체재료로 응용되어 왔다. 알루미늄, 지르코니아(ZrO_2)와 같은 생체불활성 산화물과 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 탄화물, 질화물과 같은 생체불활성 세라믹스가 인공관절의 마찰부위, 인공치근, 스킨버튼, 골수복재 등에 응용되어 왔다. 이러한 생체불활성 세라믹스는 사용 용도에 따라 초고밀도로 제조하여 마모저항 또는 물리적 강도를 높이거나 다공성으로 만들어 골성장 유도능을 높이는 연구가 진행되어 왔다. 이러한 다양한 불활성 바이오 세라믹들이 개발되어 임플란트 소재로 응용되고 있으나 세라믹의 특성상 충격에 약하여 하중지지대(load bearing member) 또는 저작(mastication)력을 받는 인공치근의 소재에는 제한적으로 사용되고 있다. 고밀도 생체불활성 세라믹스 중 주로 내마모성 소재로 인공관절과 같은 마찰부위에 널리 사용되고 있는 알루미늄은 규소와 같은 미소량의 불순물이 존재할 경우 물분자의 침투에 의한 부식성 표면열화(surface deterioration)가 발생할 수 있고, 이러한 표면결함은 크랙형성의 시발점이 되어 마모를 가속하거나 매식체 파괴의 원인이 되기도 한다[18-21].

이러한 물리적인 취약함을 극복하기 위하여 생체재료의 모체는 요구되는 강성을 보유하면서 재료의 표면의 화학적 조성변경에 의한 부식 및 마모저항을 높이기 위하여 반도체, 특수 공구 등과 같은 산업분야에서 널리 사용하고 있는 이온주입법(ion implantation) 또는 세라믹코팅기술과

같은 표면경화기술들이 적용되어 왔다[22-27]. 최근 바이오 세라믹 박막의 제조방법으로 이온도금법(ion plating), 물리적 증착법(physical vapor deposition), 플라즈마 분사법(plasma spraying), 화학적 증착법(chemical vapor deposition)과 같은 여러 방법들이 응용되었다. 생체불활성 코팅은 일반적으로 인체 내에서 금속재료에 비해 거부반응을 일으키지 않고 높은 마모저항이 요구되는 인공장치나 보조장치에 응용되어 왔다. 특히 TiN, ZrN과 같은 질화물(nitrides) 코팅층은 티타늄에 비하여 내마모성과 부식저항이 매우 높고 알루미늄, 지르코니아와 같은 산화물에 비하여 균질한 코팅면을 얻기가 용이하여 다양한 경조직 대용 임플란트 외에도 인공관막과 같은 순환계 인공장치에도 적용하고 있다[21,26].

이 중 이온도금법(ionplating)은 코팅층의 결합력이 매우 높고 고진공 중에서 플라즈마를 이용함으로써 잉여 부산물이 발생하지 않아 고순도의 코팅층을 얻을 수 있어 생체재료로의 적용이 매우 유망하다. 일반적으로 이온도금에 의해 형성된 막은 진공증착이나 습식도금에 비하여 결합력이 50-100배 높고 내마모성이 뛰어나 치아용 그라인더, 골천공용 드릴과 같은 의료용 수술기구 소재로 사용하고 있다[25]. 티타늄소재에 이온도금법을 이용하여 TiN을 코팅한 후 순수 티타늄과 비교한 결과 TiN 코팅된 티타늄이 훨씬 우수한 파괴 강도, 모재와의 높은 결합력 및 낮은 마모도를 보이며, 세포독성검사에서도 순수 티타늄과 큰 차이가 없이 양호한 결과를 얻었다고 보고되었다[21].

이러한 이온주입 기술 또는 표면경화 코팅기술들이 생체재료, 특히 인공관절과 같은 마찰부위에서는 임상적으로 괄목할만한 결과가 보고되지 않고 있다. 본 연구에서는 질소 이온주입된 스테인리스강 및 TiN, ZrN, TiCN 이온도금된 티타늄소재 표면의 화학적 조성과 마모특성을 분석하여 이 기술들이 인공관절 등과 같은 마찰부위 소재로의 사용될 때 예측되는 문제점에 대하여 고찰하였다.

재료 및 방법

표면의 화학적 조성 분석

질소 이온주입된 스테인리스강, 티타늄 표면에 TiN, ZrN 코팅된 시편들은 Scanning Auger Electron Spectroscopy(SAES, PHI-670, PHI, U.S.A)를 이용하여 얻어진 Depth profile로부터 표면층의 화학적 조성비를 조사하였다. 사용된 SAES의 실험조건은 진공도 10^{-9} torr, Electron beam energy 5KeV, Electron beam current density $0.4\mu A/100 \times 100 \mu m^2$ 으로 분석하였으며, Ar sputtering rate는 질소 이온주입된 S.S.표면은 약 $100 \text{ \AA}/\text{min}$, 질소 이온도금된 Ti소재의 경우는 약 $200 \text{ \AA}/\text{min}$ 로 하였다. SAES의 스펙트럼으로부터 각 원소의 화학적 조성을 계산하는데 사용한 원소들의 각 원자로부터 전이(transition)되어 발생된 Auger electron들과 Auger 운동에너지는 Table 1에 있다. 이 특정 Auger 운동에너지를 갖는 각 원소의 스펙트럼의 Peak height로부터 Atomic concentration을 계산하여 표면층의 화학적 조성비를 계산하였다.

표 1. SAES depth profiling에 사용된 각 원소들의 Auger transition과 운동에너지
Table 1. Auger transition and kinetic energy of each element used for SAES depth profiling

Elements	C	N	O	Fe	Cr	Ni	Ti	Zr
Auger Transition	KVV	KVV	KVV	L ₃ VV	L ₃ M _{2,3} V	L ₃ VV	LMM	MNN
Kinetic Energy(eV)	~270	~380	~510	~700	~527	~844	~418	~145

마모 이온용출실험

시편은 내경 10mm, 높이 5mm의 316L SS(18Cr-10Ni-2.5Mo-0.03C-bal.Fe, ASTM F138), S.S.S(Super stainless steel, 22Cr-20Ni-6Mo-0.25N-0.04C-bal.Fe)를 원반형으로 가공한 후 외과용 매식체(surgical implant)를 위한 ASTM 규정에 따라 0.3 μ m까지 연마한 후, 부동태화 및 세척을 실시하였다[28,29]. 연구된 소재는 316L SS, S.S.S, 질소 이온주입된 S.S.S(N/S.S.S) 및 TiN 코팅된 S.S.S(TiN/S.S.S)를 비교평가 하였다. 마모에 의한 이온용출 특성만을 비교하기 위하여 침적용액은 마모시간이 길어 부식에 의한 금속이온용출을 최소화할 수 있도록 EDTA를 첨가하지 않은 HBSS(Hank's Balanced Salt Solution)을 사용하였다.

질소이온주입조건은 S.S.S시편 표면에 수직방향으로 이온에너지 100KeV, 전류밀도 40 μ A/cm², 시편온도 250 $^{\circ}$ C 이하, 조사시간 30분, 이온 조사량 5 $\times 10^{17}$ ions/cm²로 주입하였다. 316L SS 표면에 TiN 코팅방법은 뒤에 설명될 마모도 시험 시편과 동일한 방법으로 제작하였다.

시편은 표면변경된 면만이 노출되도록 테플론 용기 밑면 중앙에 밀착시켜 제작된 마모시험기에 고정하였다(그림 1). 마모시험기는 모터 회전축에 지름 10mm의 고밀도폴리에틸렌(high molecular polyethylene, HMWPE)봉과 시편의 중심이 일치하도록 제작하였다. 시편에 가해진 하중은 체중 약 60Kg인 사람이 한 다리로 섰을 경우 대퇴관절두에 전달되는 용력을 계산하여 8Kg으로 하였다. rpm200으로 각 시편마다 10, 20, 40만 회전 후 마모에 의하여 용출된 금속이온 양을 측정하였다.

용액 속에 용출된 미소량의 금속이온을 측정하기 위하여 극미량(ppb정도) 무기원소 분석에 주로 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[30]. 스테인리스강에 함유된 주 합금 원소인 니켈, 크롬의 농도를 측정하였으며, 시료의 측정 전에 대조용액(control solution, Junsei Chemical Co, Japan)에 의한 Calibration을 실시하였다. 매 기간별로 7개의 시료를 측정하여 평균값을 통계처리 하였다.

TiN/Ti, ZrN/Ti, TiCN/Ti의 마모도 시험

본 실험은 마모용출실험과 동일한 방법으로 상용화된 순수티타늄(Grade 2, ASTM F67) 원반형 시편을 제작, 세

척한 후 티타늄 표면에 이온도금법중의 하나인 저온아크 이온증착법(low temperature arc vapor deposition system, LTAVD)을 이용하여 TiN, ZrN, TiCN 코팅층을 형성시켰다. 그림 2에 사용된 저온아크증착장치의 모식도를 보여주고 TiN, ZrN, TiCN 코팅의 실험조건은 진공도 10⁻⁶ torr, 코팅온도 300 $^{\circ}$ C에서 수행하였으며 코팅두께는 약 3 μ m 정도로 하였다.

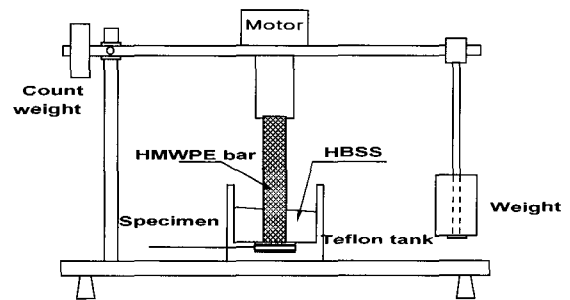


그림 1. 제작된 마모시험기의 모식도
Fig. 1. Schematic diagram of manufactured wear tester

마모이온용출실험과 동일한 크기와 형상을 갖는 Ti, TiN/Ti, ZrN/Ti, TiCN/Ti 4종류의 시편간의 마모도를 비교하기 위해서 모터회전축에 마모이온용출 실험과는 달리 고밀도 폴리에틸렌 봉 대신 티타늄 봉을 사용하였으며, 시편의 표면이 티타늄 봉과 완전한 접촉이 이루어지도록 고정하였다. 티타늄 봉의 회전수는 200rpm으로 500, 1000, 2000, 4000, 8000, 12000, 20000 회전을 시킨 후 각 시편의 무게감소량(weight loss)을 전자저울을 이용하여 측정하였다.

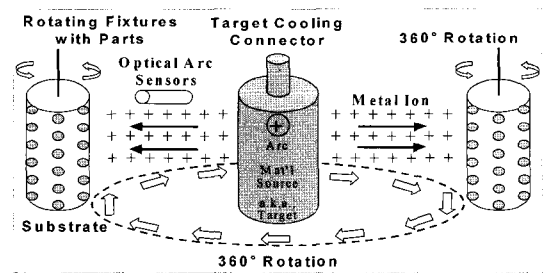
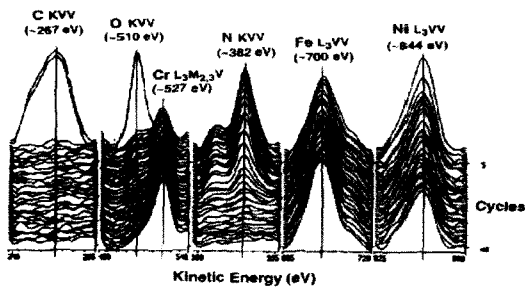


그림 2. 티타늄 표면에 TiN, ZrN 코팅을 위하여 사용된 저온 아크이온증착 시스템의 모식도
Fig. 2. Schematic diagram of a low temperature arc vapor deposition system used for TiN and ZrN coating on titanium surface

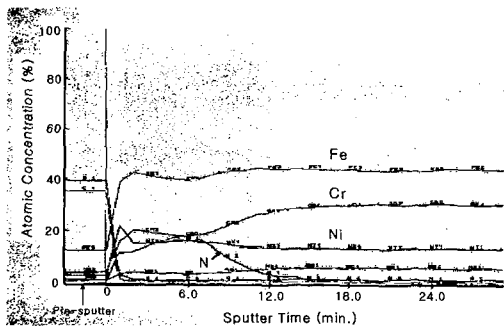
결과 및 고찰

표면의 화학적 조성 분석

질소 이온주입된 S.S.S 표면에서의 질소를 포함한 주 합금원소들의 SAES spectra와 Depth profile을 그림 3에 나타내었다. 질소이온 Depth profile은 이온주입 중에 S.S.S 표면에서 발생하는 Sputtering 때문에 Skewed Gaussian 분포를 나타냈으며, 100KeV 이온에너지, 이온 조사량 5×10^{17} ions/cm²으로 주입시 약 600Å의 깊이에서 최대 20 at.%가 주입되었다. S.S.S 표면에 질소이온 주입된 최대 깊이는 약 1500Å이었다.



(a)



(b)

그림 3. 질소 이온주입된 S.S.S 표면의 SAES spectra(a)와 depth profiles(b)
Fig. 3. SAES spectra(a) and depth profiles(b) of a nitrogen ion implanted S.S.S surface layer

TiN/Ti와 ZrN/Ti 표면의 SAES 분석결과를 그림 4와 5에 나타내었다. TiN 코팅층의 경우 Ti과 N의 조성비가 Sputtering time 90분까지 균등한 조성비를 갖고 있고, 화학적 조성비가 약 50 : 50임을 확인할 수 있었다. 이론적으로 TiN의 결정구조는 그 조성비에서 가장 안정된 FCC(face centered cubic)구조를 갖는 것으로 알려져 있다. TiN 코팅층과 Ti 계면에서 산소의 분포도는 Skewed Gaussian 분포를 보여 주고 있었고 그 계면에서 코팅면과 모재 내부로 깊게 확산되어 있음을 볼 수 있었다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 TiN/Ti의 SAES Spectra의 Ti LMM

Peak에서 TiN층과 Ti 모재 사이의 Auger 운동에너지가 약 2eV 차이 남을 확인하였다.

ZrN/Ti의 경우 TiN/Ti과 유사한 Profile을 보여주고 있으나 동일한 코팅조건 아래 TiN에 비하여 Zr과 N의 조성비의 차이가 크고 조성비의 균일성이 떨어지는 것으로 나타났다. 이온도금의 특성상 발생하는 이온포격에 의한 ZrN과 Ti 계면에서의 뚜렷한 혼합층(mixing layer)을 확인할 수 있었으며 산소는 Ti 모재 내부로의 확산이 뚜렷하여 코팅면과 모재사이의 접착력 문제가 없는 것으로 사료된다. ZrN/Ti 표면에서 얻어진 SAES Spectra에서 볼 수 있듯이 ZrN-Ti 계면(interface)에서 얻은 C KVV peak의 Energy shift가 확인되었고, Zr MNN peak 또한 최외각 표면에서 Zr과 결합하는 산소 또는 미량의 오염물인 탄소에 의하여 변화하는 Auger 운동에너지 값을 보여 주고 있다(그림 5). 코팅표면에 있는 C와 N의 KVV Peak(세정된 시편에서 일반적으로 나타나는 Peak)와 그 계면에 내재하여 있는 KVV Peak들의 Energy shift는 각각 약 5 eV, 2 eV로써 그 계면에 Ti 또는 Zr과 탄화물 또는 질화물 상태로 결합상태에 있음을 확인하였다[14]. Zr MNN Peak에서도 코팅면의 최외각 표면에서 대부분 산소와 결합하고 있는 Zr과 ZrN 코팅면의 Zr의 MNN Peak사이에 약 6eV의 뚜렷한 Energy shift를 보여 주었다. TiN과 ZrN 코팅두께를 결정짓는 계면까지 도달하는데 걸리는 Sputtering time은 TiN의 경우 약 90분, ZrN은 75분 정도 걸렸으며, 이 차이는 TiN과 ZrN의 Sputtering rate의 차에 의한 것으로 여겨진다. 일반적으로 코팅층의 밀도, 경도와 마모도가 높은 재료일수록 Sputtering rate가 낮은 것으로 알려져 있다. 이러한 코팅면의 표면분석에 의하여 얻어진 결과는 뒤에 설명될 두 재료간의 마모시험 결과와도 일치함을 알 수 있었다.

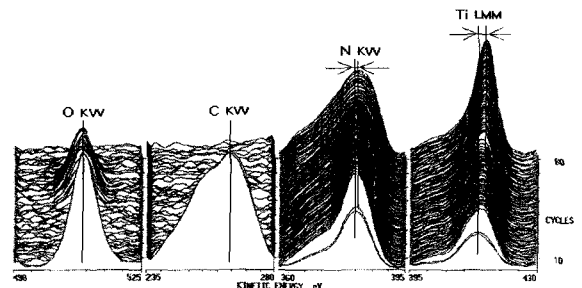


그림 4. TiN 이온도금된 Ti표면의 SAES spectra와 depth profiles.
Fig. 4. SAES spectra and depth profiles of TiN ionplated Ti surface layer

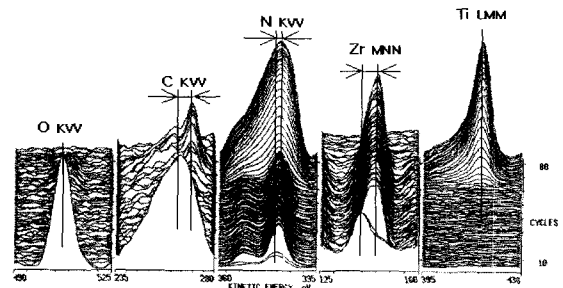


그림 5. ZrN 이온도금된 Ti표면의 SAES spectra와 depth profiles.
Fig. 5. SAES spectra and depth profiles of ZrN ionplated Ti surface layer

마모 이온용출량

표 2. Hank's balanced salt solution에서 크롬과 니켈의 평균 마모용출량(괄호 안은 표준편차)

Table 2. Means and standard deviations (in parentheses) of Cr and Ni dissolution products released by wear process in Hank's balanced salt solution (ng/ml)

Cycles		100,000	200,000	400,000
316L SS	Cr	0.4 (0.2)	9.2 (1.6)	9.8 (1.8)
	Ni	1.1 (0.3)	2.1 (0.7)	11.3 (1.7)
S.S.S	Cr	nd	8.5 (2.8)	10.6 (1.2)
	Ni	3.5 (0.6)	4.4 (1.5)	11.7 (3.4)
N ion implanted S.S.S	Cr	nd	1.1 (0.5)	10.4 (1.3)
	Ni	nd	2.6 (0.1)	3.5 (0.8)
TiN coated 316L SS	Cr	nd	nd	nd
	Ni	nd	nd	1.1 (1.2)

Table 2에서 볼 수 있듯이 초기 10만 회 연마의 경우 모든 시편에서 크롬의 용출은 거의 없었고 질소 이온주입된 S.S.S로부터 마모용출된 크롬이온은 20만 회 까지 측정 한계 이내에 있었으나 그 이후 급격히 증가하여 40만 회 연마 후 316L, S.S.S와 거의 동일한 양(약 10ng/ml)이 검출되었다. 1주부터 8개월 동안 정적 금속이온용출실험에서 얻어진 결과에 의하면 S.S.S가 316L SS보다 현저하게 적은 크롬양이 용출되었고 그 양은 8개월 후 약 6ng/ml 이었던 것과 비교하면[32], 부동태화에 의해서 형성된 안정된 산화크롬 표면층이 고밀도 폴리에틸렌과 마찰시 쉽게 파손될 수 있음을 의미한다.

S.S.S가 316L SS보다 초기 20만 회 까지 2배 정도의 많은 니켈이온이 마모용출 되었으며 40만 회에서 거의 동일한 양을 나타냈다. 질소 이온주입된 S.S.S는 크롬과 마찬가지로 S.S.S에 비하여 현저히 적은 양의 니켈이 검출되었으며 40만 회 까지 마모저항 특성을 보였다. 이 현상은 S.S.S에 주입된 질소의 영향으로 상승효과를 유발하여 Fe, Cr, Mo이 피막의층으로 이동하여 다량의 치밀한 크롬 또는 철의 질소화합물을 형성하기 때문인 것으로 설명되었다[33]. 또한 질소는 스테인리스강에서 편석된 질화물을 형성함에 따라 수소와 결합하여 암모니아를 형성함으로써 매식체-조직액 계면에서의 pH를 증가시켜 부식진행을 차단해 주는 효과가 있는 것으로 보고되어 있다[31].

S.S.S의 질소이온 주입된 표면층 두께는 이온에너지 100 KeV에서 약 1500Å이므로 이온주입효과는 주입된 치밀조직에서만 얻을 수 있으므로 인공관절과 같은 마찰부위 소재에 적용되는 표면경화 기술로는 한계가 있다고 사료된다. 20만 회에 이온주입된 S.S.S층이 파괴되는 시점으로 간주하면 인공고관절 치환술 후 환자가 하루에 약 5000회의 운동으로 가정하면 6개월 이내에 질소 이온주입층이 마모될 수 있음을 의미한다.

TiN 코팅된 316L SS는 40만회 실험까지 코팅이 벗겨지지 않아 크롬, 니켈 모두 검출되지 않았다. 인공고관절의 대퇴두 소재로 이 기술을 적용할 경우 20년간 견딜 수 있으려면 치환 수술 후 하루에 5000회 기준으로 계산하면 약 3500만 회 정도 까지 코팅층이 마모되지 않아야 된다. 따라서 HMWPE과 시편과의 마모용출실험으로는 한계가 있어 Ti 봉과 마찰시 발생하는 마모도 실험을 수행하여 비교평가 하였다.

TiN, ZrN, TiCN 코팅된 티타늄의 마모저항

티타늄과 TiN, ZrN, TiCN 코팅된 티타늄의 마모특성을 비교한 결과를 그림 6에 나타내었다. 마모저항도는 TiCN/Ti, TiN/Ti, ZrN/Ti, 순수 Ti 순서로 나타났다. 질화물 코팅된 티타늄 코팅면의 내마모성은 코팅층의 밀착력, 화학적 조성, 두께, 코팅층의 밀도 등과 밀접한 관계가 있다. 순수 티타늄의 경우 표면 부동태화에 의해서 형성된 안정된 산화티타늄 표면층이 파손된 후 쉽게 마모되는 양상을 보인 반면 질화물 코팅된 티타늄의 경우 그 초경 피막이 손상될 때까지 무게감소량은 거의 없었다. 초경 피막이 손상된 후로 연마 회전수에 대한 무게감소량은 거의 직선적으로 증가하였으며 그 무게감소비(μg/cycle)를 나타내는 마모율은 코팅하지 않은 Ti과 동일한 양상을 보여 주었다. ZrN의 경우 SAES Spectra에서 설명하였듯이 Zr과 N의 조성비의 차이가 크고 조성비의 균일성이 떨어져 TiN보다 마모저항이 훨씬 낮게 나타났다. HMWPE-Metal 사이의 마찰과는 달리 Ti-TiN/Ti 또는 Ti-ZrN/Ti의 경우 마찰계수가 높아 약 3μm의 표면경화 코팅층이 파괴되는 마찰회전수는 ZrN layer는 약 4,000회, TiN layer는 약 6,000회 정도 밖에 걸리지 않았다. TiCN 코팅된 티타늄의 경우 ZrN에 비하여 약 2배, TiN에 비하여 약 1.3배 높은 마모저항을 나타냈다.

이온주입법은 효과가 있는 이온들을 금속표면에 주입시켜 마모저항을 높이고 표면을 세라믹 층으로 만들어 줌으로써 뼈와 접촉 시 유해반응을 줄여주는 표면변경기술로 응용되어 왔다. Williams 등은 티타늄 합금으로 된 인공고관절(hip joint prosthesis) 표면에 질소 또는 탄소이온을 주입시켜 마모율을 크게 감소시켰고 여러 수술기구에도 적용하여 왔다[16]. 이온주입방법을 생체재료에 응용하여 주입된 이온들과 생체재료 표면사이에서 일어나는 화학적 메카니즘을 규명하고, 주어진 이온에너지에 대한 이온분포도 연구를 통하여 임플란트의 사용용도에 따라 요구되는 표면경화 깊이를 조절할 수 있는 방법 및 재료표면에 균일한 이온분포를 얻기 위한 이온 에너지변환 설계 등에 관한 연구가 진행되어 왔다. 또한 이 기술은 바이오세라믹 코팅 후 흔히 발생하는 크랙형성과 낮은 접착력과 같은 문제가

결론

없고, 고용도 한계량을 넘고 비중이 큰 원소로 된 표면층 형성이 가능하며 상온에서 주입할 수 있어 여러 생체재료에 응용하여 왔다[24].

그러나 생체재료에 적용하는데 있어 이 기술의 제한점으로는 이온주입된 매식재료들의 인체 내 부식 메카니즘이 아직 규명되어 있지 않고 한정된 이온주입 깊이 때문에 영구적으로 매식하는 마찰상태에 있는 임플란트에 적용하는데는 문제가 있다. 인공관절의 경우 치환 후 20년 이상 운동에 의하여 마멸되지 않도록 마찰부위의 두터운 표면 경화층을 요구한다. 이러한 문제들을 해결하기 위하여 Dearnaley 등은 이온빔혼합법(Ion beam mixing)을 정형외과용 매식체에 이용하기도 하였다[25]. 생체조직과 적합성이 좋은 재료를 코팅한 후 주로 불활성 또는 활성 이온을 매우 강한 이온에너지로 주입시켜 코팅층과 기저금속의 계면에서 두 재료를 물리, 화학적으로 혼합시켜 표면은 생체불활성 세라믹 층을 형성시키고, 매식체 내부는 물리적 강도가 높은 금속재료를 사용하여 큰 하중을 받는 부위에 사용하고 있다. 따라서 질소이온주입의 경우 장기간 안정한 표면층을 얻기 위해서는 매우 높은 이온에너지로 주입해야 되며 이온주입량에 대한 인체 내 부식 및 마모 메카니즘에 대한 세밀한 연구가 요구된다.

생체불활성 질화물 코팅기술 또한 다양한 금속매식재료들에 적용되어 왔으나 그 표면층의 내마모성이 한계가 있어 하중을 크게 받지 않은 임플란트 재료로 주로 응용되어 왔다. 인공관절과 같은 마찰부위 소재로 장기간 사용하기 위해서는 코팅층의 두께를 매우 크게 해야 되는 문제점이 있다. 코팅층을 수십 μm 정도의 두터운 층을 형성하는 데는 코팅층의 밀착력과 균일성을 유지하기가 어렵고, 임플란트 표면처리에 드는 제작비용을 고려해야 하는 문제점이 있다. 본 연구 결과, 티타늄소재의 경우도 내마모성을 크게 향상시킬 수 있음을 확인하였으나 인체 내에 사용하기 위해서는 이 소재의 내식성, 생체적합성 등에 관한 체계적인 연구가 필요하다.

질소 이온주입된 초내식성 스테인리스강과 TiN, ZrN, TiCN 이온도금된 티타늄소재들의 표면의 화학적 조성과 마모특성들을 고찰하여 이 표면경화기술들이 인공관절 등과 같은 임플란트의 마찰부분 소재로의 사용시 예측되는 문제점에 대하여 조사하고 보완점을 제시하였다. 질소이온주입된 스테인리스강 주입표면층 두께는 이온에너지 100 KeV에서 약 1500Å 정도로서 인공고관절에 걸리는 하중조건 하에서 20만 회에 이온주입된 S.S.S층이 파괴되어 낮은 이온에너지(1MeV이하)를 이용한 이온주입법은 임플란트 마찰부위 소재에 적용되는 표면경화 기술로는 한계가 있음을 확인하였다. 생체불활성 소재로 알려진 질화물 코팅된 티타늄의 내마모성은 코팅층의 화학적 조성에 따라 크게 차이났고, 특히 금속과 마찰시 3 μm 정도 두께의 코팅층은 10,000회 이내에서 모두 마모되었다. 그 마모저항도는 TiCN/Ti, TiN/Ti, ZrN/Ti, 순수 Ti 순서로 나타났고 그 중 TiCN 코팅된 티타늄의 경우 ZrN에 비하여 약 2배, TiN에 비하여 약 1.3배 높게 내마모성을 크게 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 따라서 이러한 생체불활성 질화물 코팅된 금속임플란트 재료들을 인공관절과 같은 마찰부위 소재로 안전하게 사용하려면 내마모성 향상을 위한 새로운 표면처리 방법의 개발과 함께 체내의 생체적합성에 관한 체계적인 연구가 요구된다.

참고 문헌

1. B. Kasemo, "Biological surface science", Solid State & Materials Science, No. 3, pp. 451-459, 1998
2. M. Yoshinari, Y. Oda, H. Ueki and S. Yokose, "Immobilization of bisphosphonates on surface modified titanium", Biomaterials, Vol. 22, pp. 709-715, 2001
3. P. Ducheyne, P.D. Bianco and C.S. Kim, "Bone tissue ingrowth enhancement by calcium phosphate coatings on porous titanium alloys: the effect of shielding metal dissolution product", Biomaterials, Vol. 13, pp. 617-624, 1992
4. K.E. Hwang and C.S. Kim, "Interface characteristics changed by heat treatment of Ti materials with hydroxyapatite", Material Science and Engineering C, Vol. 23, pp. 401-405, 2003
5. K. Shin and C.S. Kim, "Quantitative analysis by EQCN of alkanethiol absorbed on modified titanium surfaces", Material Science and Engineering C, Vol. 2, pp. 407-411, 2003
6. N.J. Hallab, J.J. Jacobs, A. Skipor, K. Mikecz and J.O. Galante, "Systemic metal-protein binding associated with total joint replacement arthroplasty", J. Biomed. Mat. Res., Vol. 49, No. 3, pp.353-361, 2000
7. 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
8. A. McNamara and D.F. Williams, "The response to the

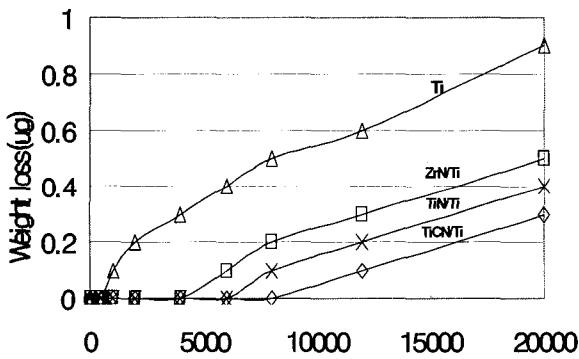


그림 6. HBSS내에서 티타늄, TiN, ZrN 코팅된 티타늄 시편의 마모실험 후 얻어진 무게감소량의 변화

Fig. 6. Variations of weight loss obtained by wear process for the Ti, TiN and ZrN coated Ti specimens in Hank's balanced salt solution

- intramuscular implantation of pure metals*," *Biomaterials*, Vol. 2, pp. 33-40, 1981
9. H.F. Hildebrand, C. Veron and P. Martin, "Nickel, chromium, cobalt dental alloys allergic reactions: an overview", *Biomaterials*, Vol. 10, pp. 545-548, 1989
 10. 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
 11. F.W. Sunderman Jr., S.M. Hopfer, I. Swift, W.N. Rezuze, L. Zubka, P. Highman, B. Edwards, M. Folcik and H.R. Gosling, "Cobalt, chromium, and nickel concentrations in body fluids patients with porous-coated knee or hip prostheses", *J. Orthopaed. Res.*, Vol. 7, pp. 307-315, 1989
 12. P. D. Bianco, P. Ducheyne and J.M. Cuckler, "Local accumulation of titanium released from a titanium implants in the absence of wear", *J. Biomed. Mater. Res.*, Vol. 31, pp. 227-234, 1996
 13. C. Norman, "Inhibition of apatite formation by titanium and vanadium ions", *J. Biomed. Mater. Res.:Applied Biomaterials*, Vol. 23, pp. 13-22, 1989
 14. B. Kasemo, "Biocompatibility of titanium implants surface science aspects", *J. Prosthet. Dent.*, Vol. 49, pp. 832-837, 1983
 15. M.J. Donachie, Jr., "Corrosion resistance", in : *Titanium : A technical guide*, ASTM, pp. 124-130, 2000
 16. D.F. Williams, in: D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen(Eds.), *Titanium in medicine*, Springer, pp.13-24, 2001
 17. K.E. Healy and P. Ducheyne, "Passive dissolution kinetics of titanium in vitro", *J. Biomed. Mater. Res.*, Vol. 4, pp. 117-126, 1993
 18. C.S. Kim and M.J. Song, "Bioceramics for hard tissue replacements", *Bulletin of the KIEEME*, Vol. 14, No. 3, pp. 36-43, 2001
 19. C.S. Kim and P. Ducheyne, "Compositional variations in the surface and interface of calcium phosphate ceramic coatings on Ti and Ti-6Al-4V due to sintering and immersion", *Biomaterials*, Vol. 12, No. 5, pp. 461-469, 1991
 20. C.S. Kim and P. Ducheyne, "Bioactivity of calcium phosphate ceramic coatings on metallic implants", *J. Biomed. Eng. Res.*, Vol. 11, No. 1, pp. 5-11, 1990
 21. D.M Grant, "Biocompatibility and mechanical properties of low temperature deposited quaternary(Ti,Al,V)N coatings on Ti6Al4V titanium alloy substrates", *J. of Materials science: Materials in Medicine*, Vol. 7, pp. 579-584, 1996
 22. C.R. Clayton, "Modification of metallic corrosion by ion implantation", *Nuclear Instruments and Methods*, Vol. 182/183, pp. 865-873, 1981
 23. T. Miyano and H. Kitamura, "Coating on the cutting edge of an electric shaver by ion beam assisted deposition", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 65, pp. 179-183, 1994
 24. J.C. Collision, "Recent trends in surface treatment using ion beam process", *Vacuum*, Vol. 37, pp. 35-39, 1987
 25. G. Dearnaley, "Ion Implantation and Ion assisted coating for Wear Resistance in Metal", *Surf. Eng.*, Vol. 2, pp. 215-221, 1986
 26. N. Huang, Y. Chen, G. Cai, Z. Wang, G. Yiao and X. Liu, "Research on the fatigue behavior of titanium based biomaterial coated with titanium nitride film by beam enhanced deposition", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 88, pp. 127-131, 1996
 27. B. Rother, T. Lunow and G. Leonhardt, "Interface strength of titanium nitride coatings on hardened high-speed steel", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 71, pp. 229-232, 1995
 28. G.T. Oh, C.S. Kim, G. Khang and Y.S. Park, "Hydroxyapatite coated super stainless steel(S 32050) implants for Biomedical applications", *Biomaterials Research*, Vol. 3, No. 1, pp. 13-20, 1999
 29. Standard practice for surface preparation and marking of metallic implant materials, *Annual Book of ASTM standards*, 2001
 30. S. Lugowski, "The determination of Al, Cr, Co, Fe, and Ni in whole blood by electrothermal atomic absorption spectroscopy", *J. Biomed. Mater. Res.*, Vol. 21, pp. 657-674, 1987
 31. Y.S. Park, "Effects of N, Mo, Ni and Mn on the pitting resistance of stainless steels", *Inetrim Report*, Corrosion Science Group, Brookhaven Nat. Lab, 1980
 32. C.S Kim, J.S. Park, E. Her and G. Khang, "In-vitro metal ion release behaviour and cytotoxicity of a super stainless steel", *J. Biomed. Eng. Res.*, Vol. 17, No. 1, pp. 11-18, 1996
 33. Y.S. Kim and Y.S. Park, "The effect of nitrogen addition on the pasivity of stainless steel", *J. of Corrosion*, Vol. 18, pp. 97-102, 1989