

## 플라즈마 용사에 의한 다공성 초내식성 스테인리스강 코팅층의 생체내 매립용으로서의 특성에 미치는 후열처리의 영향

오 근 택 · 박 용 수  
연세대학교 금속공학과

### Effect of Post Heat Treatment on the Properties of the Porous Super Stainless Steel Coatings by the Plasma Spraying for the Biomedical Implant Applications

Keun Taek Oh and Yong Soo Park

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

Porous coating has been carried out for the improvement of the bone ingrowth, which was implanted into the human body as a substitute for the hard tissue. The prostheses will be provided with the bone ingrowth site by plasma spray coating the super stainless steel powder on the same substrate(S32050). Plasma sprayed specimens were heat-treated in the vacuum tube furnace at 1100°C, for 5, 10, 30, 120 min. The characteristics of post heat treated and as sprayed coatings were investigated. The changes in the surface roughness, corrosion resistance and microstructure were investigated, as function of the coating thickness and post heat treatment time. The cause of the damage on the corrosion resistance, the corroded site, and the predominant corrosion mechanism were found out by investigation of the microstructure of the specimens after the anodic polarization test. The decreasing rate of the passive current density, according to heat treatment time, was inversely proportional to the coating thickness. It meant that heat treatment time had to be longer with coating thickness, for the increase of the corrosion-resistance. Among the these factors which influence the corrosion properties, homogenization effect was dominant for the improvement of the corrosion-resistance, compared to the increase of surface area, and the effect of porosity.

*Keywords : S32050, Porous coating, Bone ingrowth, Implant, Post heat treatment, Corrosion resistance.*

### 1. 서 론

고관절 보철의 bone ingrowth에 의한 cementless fixation을 위한 다공성 금속코팅의 사용은 PMMA(Polymethylmethacrylate) bone cement

에 의한 고정법을 폭넓게 대체하고 있다.<sup>1)</sup> 그런데 그러한 금속 코팅의 장기간 사용시 금속이온 용출,<sup>2,3)</sup> 기계적 성질 저하, 모재의 강도 저하를 가져오게 된다.<sup>4,5)</sup> 그러므로 이러한 문제를 해결하기 위해서는 재료의 선택과 다공성 코팅법의

개선 등을 필요로 하게 된다.

다공성코팅층을 형성하는 방법에는<sup>6)</sup> porous powder/metal-made coating, sintered fiber and wire mesh coating 그리고 plasma spray coating법 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>7)</sup> 다공성 코팅층 형성방법으로는 앞의 두 방법보다는 적게 사용되고 있다. 그 이유는 표면이 불규칙하며 pore들이 균일하게 분포되어 있지 않다는 단점이 있지만 제작이 용이하고 코팅 제작시 모재의 변형이 없다는 장점이 있다.

본 실험에서는 plasma spraying process를 이용하여 초내식성 스테인리스강의 다공성 코팅층을 형성시켜 그 코팅층의 특성을 파악하고자 하였으며, 코팅층 두께를 변화시키면서 코팅층 특성을 알아 보고, 순철을 비교 모재로 하여 모재의 영향을 받지 않고 적합한 조건을 갖는 코팅 두께를 선정하고자 하였다.

플라즈마 용사법을 사용한 용사코팅은 as sprayed 상태로는 사용하기가 곤란하다. 생체재료 분야 이외에서도 거칠은 표면을 제거하기 위해 grinding이나 polishing을 한 후 사용하기도 하고 조성불균일을 제거하기 위해, 그리고 코팅층내에 존재하는 기공을 제거하기 위해 후처리 공정을 거쳐 사용한다.<sup>8)</sup> 본실험에서는 as sprayed 상태로는 코팅층의 내식성이 모재의 경우보다 많이 저하되어 생체재료로서의 요구조건을 만족시키지 못하고 있다. 이것은 체 내에서의 부식 저항성이 저하되어 중금속 이온의 용출로 인한 종양의 발생을 야기시킬수 있다. 내식성 향상을

위해 열처리를 행하면 표면거칠기 또는 코팅층내 기공의 손실을 가져오게 되므로, 실험을 통해 내식성의 향상과 더불어 표면거칠기의 감소를 최소화하는 적정 열처리 조건을 확립하고자 하였다. 열처리 실험을 통해 내식성 향상의 원인을 알아보고자 하였으며, 다공성 코팅층의 조성불균일, 표면조도로 인한 표면적 증가, 코팅층내의 기공으로 인한 공식 및 틈부식 등의 주된 부식 저항성의 감소의 원인을 확인하고자 하였다.

## 2. 실험방법

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.<sup>9)</sup> 본 실험에서는 현재 생체금속재료로 많이 사용되고 있는 내마모성이 낮은 Ti alloy와 주조시 결합발생이 많고, 연신율이 작은 Co-Cr alloy<sup>10)</sup>의 단점을 보완할 수 있는 Super Austenitic Stainless Steel (S32050)을 사용하여 생체재료로서의 적합성 여부를 판단하고자 하였다. Table 1에서는 사용된 S32050의 화학조성을 보여주고 있다.

S32050 모재는 용해 및 주조를 행하여 1180℃에서 2시간 동안 균질화 열처리 후 수냉하여 직경 15mm, 두께 5mm의 단추시편으로 제작하였

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
S32050 substrate	0.034	0.73	0.06	0.003	0.009	22.50	23.40	6.56	0.289	Bal.
S32050 powder	0.016	0.58	0.59	0.031	0.008	17.82	20.61	6.01	0.2	Bal.
mild steel	0.22	0.17	0.56	0.12	0.06	-	-	-	-	Bal.

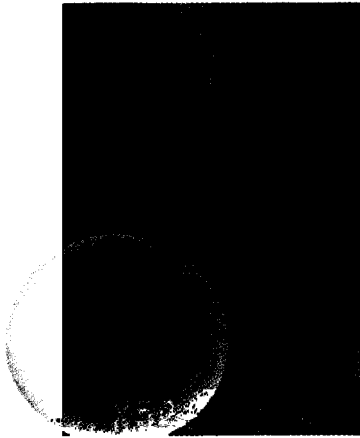


Fig. 1. SEM Photograph of the powder surface.

다. 코팅두께에 따른 모재의 영향을 고찰하기 위해 비교재로서 저탄소강을 선택하여 동일한 모양의 단추시편으로 제작하여 다공성 코팅을 행하였다.

플라즈마용사에 사용된 분말은 Fig. 1에서 보여주듯이 구형이었으며, 급냉으로 인한 수지상 정구조를 하고 있었다.<sup>11)</sup> 사용된 분말의 입도분포는 53~150 $\mu\text{m}$  사이에 분포되어 있었다. 분말은 분말 공급장치에 장입된 분말의 수분과 불순물 제거를 위하여 약 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 건조시켰다.

코팅층과 모재와의 밀착력 증가를 위해 모재 시편은 알루미늄나 그릿을 흡입식 노즐을 통해 수직으로 약 2분간 분사하였다. Grit blasting된 시편은 아세톤 용액에서 초음파세척을 약 10분간 수행한 후 건조하였고, 시편 holder에 장착한 후 플라즈마 건을 이용하여 다시 예열하였다.

플라즈마 용사코팅 조건은 전류는 500A, 전압 60V, 가스는 아르곤과 수소를 혼합하여 사용하였고(gas flow rate : Ar 62 l/min, H<sub>2</sub> 5.6 l/min), 용사거리는 135mm로 고정시켰다. 코팅층 두께변화에 대한 내식성의 변화를 보기 위하여 두께를 약 100, 160, 260, 560 $\mu\text{m}$ 로 변화시켰다. 모재가 코팅층에 미치는 영향을 알아보기 위하여 저탄소강에 대해서도 동일한 조건으로 코팅한 후 열처리를

행하였다. 코팅 후 코팅층의 열처리는 진공 열처리로를 이용하였으며, 1100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각 5분, 10분, 30분, 120분간 행한 후 공냉하였다.

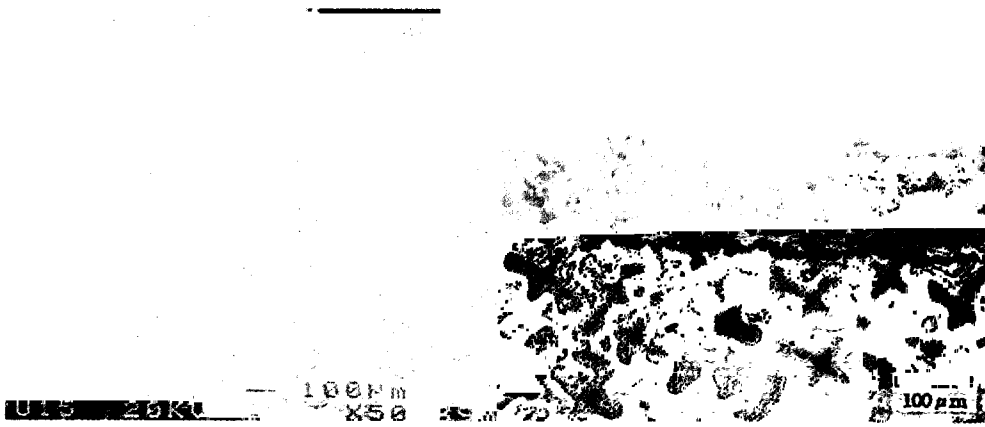
열처리 전후의 표면형상 관찰과 표면조도 측정(Surfest SV-600모델)을 행하였다. 두께 및 열처리 변수에 따른 코팅층의 화학조성의 변화를 측정하기 위하여 EDS를 이용하였다. 상변화를 알아보기 위하여 X선회절 분석을 사용하였다. 내식성을 알아보기 위하여 양극분극실험을 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

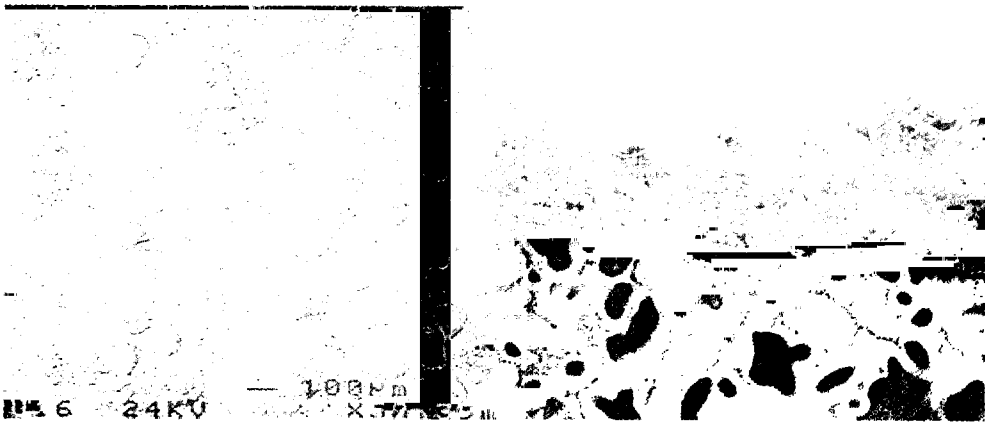
#### 3.1 코팅층 표면형상 및 구조관찰

플라즈마 용사 코팅층 형성을 위한 용사조건은 모든 시편에 대해 동일하게 하였고, 두께의 변화를 주기 위해 코팅시간을 증가시켰다. 코팅 표면의 형상은 변화가 없었으며, 용융후 급냉으로 인하여 코팅층 표면에 약간의 균열을 발견할 수 있었다. 이러한 금속분말의 용사코팅층의 균열은 세라믹 분말의 용사코팅에서 볼 수 있는 균열의 발생빈도나 크기에 비해 그영향은 미미하다 할 수 있다. 두께에 따른 표면 및 단면형상을 Fig. 2에서 보여주고 있다. 표면조도는 코팅두께가 증가함에 따라 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 형성된 코팅층의 두께는 100, 160, 260, 560 $\mu\text{m}$ 였다. 이코팅 두께에 대하여 각각 22.0, 24.0, 25.6, 28.2 $\mu\text{m}$ 의 평균거칠기(Ra)를 갖는 것으로 나타났다. Grit blasting된 모재의 표면은 2~3 $\mu\text{m}$ 의 평균거칠기를 가지고 있지만 플라즈마 용사된 분말이 용융되어 모재와 충돌하여 스플랫을 형성하며, 이렇게 형성된 코팅층에 연속적으로 용융된 분말이 충돌하면서 이전에 코팅된 표면의 형상에 따라 코팅되어 코팅층의 두께가 증가하게 되면 코팅층의 최외각 표면의 평균거칠기는 증가하게 된다고 생각된다.

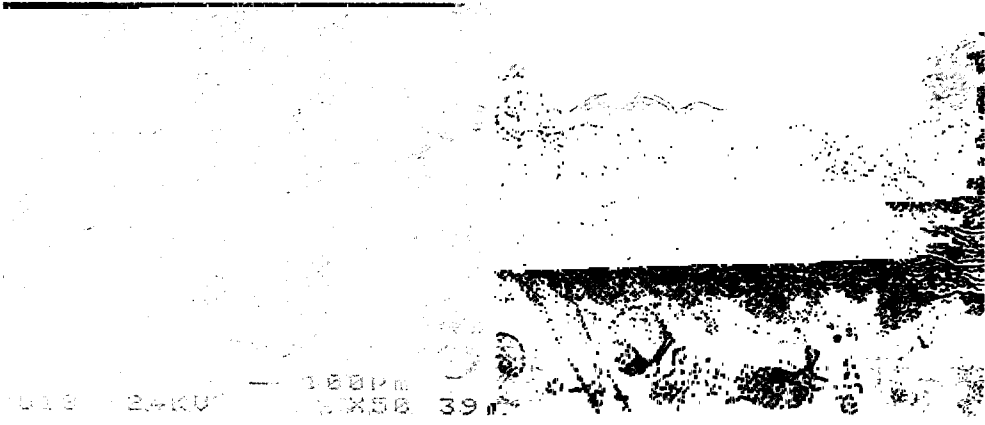
본 실험은 다공성 코팅층을 형성시키기 위해 플라즈마 용사 코팅법을 도입하였다. 이방법은



(a) 100 μm



(b) 160 μm



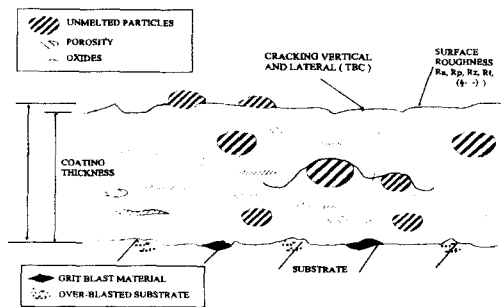
(c) 260 μm

불규칙한 표면의 형상과 고온의 플라즈마 불꽃에 의해 분사된 분말은 evaporation, decomposi-

tion, oxidation 등으로 인해 조성의 변화를 동반할 수 있어, 선택된 재료의 특성 저하를 가져



(d) 560 μm



(e) Typical microstructure of plasma spray coating (by A. R. Nicoll)

Fig. 2. Surface Morphology and cross-sectional microstructure of porous coatings.

오게 된다. 이를 제어하기 위해 열처리를 통한 코팅층의 특성을 향상시키고자 하였다. 그러나 이렇게 제작된 시편을 체내에 매식시 bone in-growth site를 제공하기 위해서는 일정수준의 표면 거칠기를 가져야 한다.<sup>12)</sup> 그래서 코팅층 특성, 즉 내식성의 향상을 최대화하고, 다공성 코팅으로서의 기능을 갖출수 있는 조건을 찾기 위해 적절한 열처리 조건을 예비실험을 통해 선택하였다. 1100℃의 진공 열처리로에서 열처리 시간을 증가시킴에 따라 코팅층 표면의 조도와 기공도의 감소를 볼 수 있다. Fig. 3에서 100 μm의 코팅두께를 갖는 시편에 대한 열처리 시간변화에 따른 표면형상의 변화를 보여주고 있다. 이 두께에서는 5분까지는 표면거칠기 변화가 없었고, 코팅두께 160 μm의 경우 1100℃에서 5분,

10분 열처리 후에는 표면거칠기가 거의 변화가 없었고, 30분 후, 2시간 후에는 표면의 형상이 상당히 완만하게 변화되었음을 알 수 있었다. 표면형상의 주사전자현미경사진의 결과를 정량화하기 위해 표면조도를 측정하였다. 열처리 시간에 따른 표면거칠기 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 코팅두께에 따른 거칠기 감소 정도가 다르기는 하지만, 일반적으로 10분 열처리까지는 열처리 전과 후의 거칠기가 비슷하지만, 30분 열처리 후에는 표면거칠기가 크게 감소하는 것을 볼 수 있었다. 표면거칠기의 현저한 감소를 막기 위해서는 10분의 열처리시간이 적합하다고 판단된다. 그리고 코팅두께에 따른 시간의 고려도 필요하다고 하겠다.

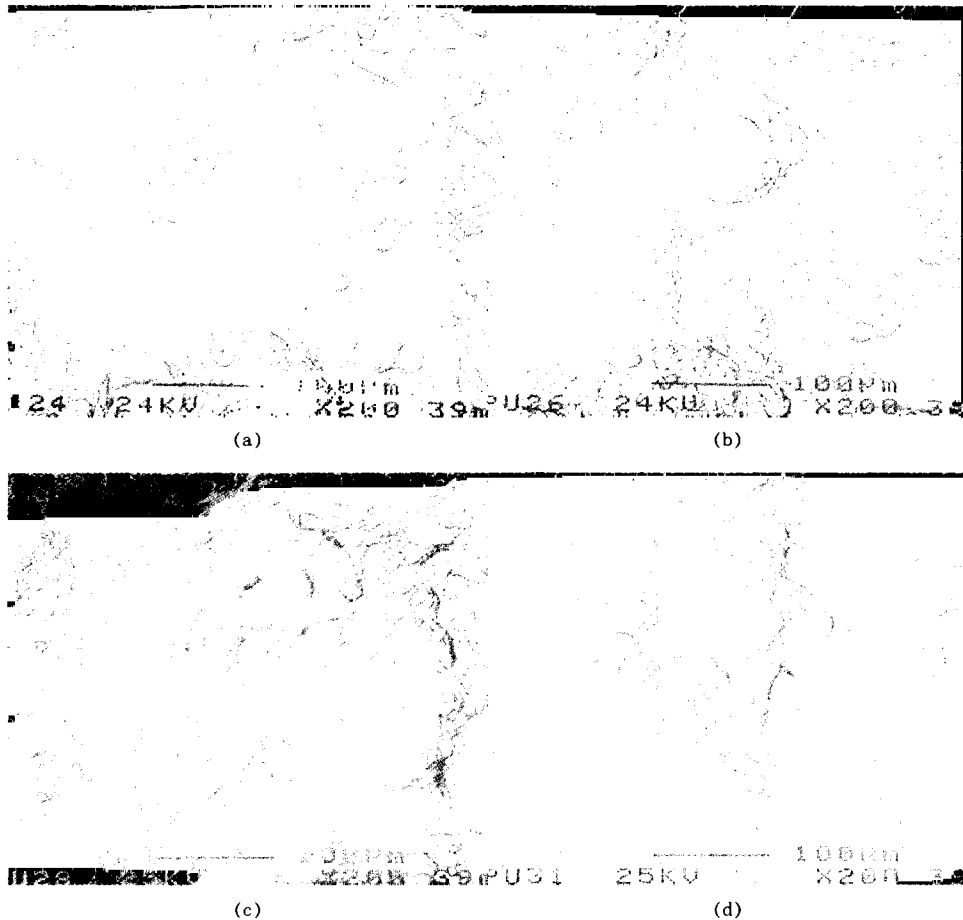


Fig. 3. Surface SEM photographs of porous 100µm thickness coating with post heat treatment time. (a) 5min, (b) 10min, (c) 30min, (d) 2hr.

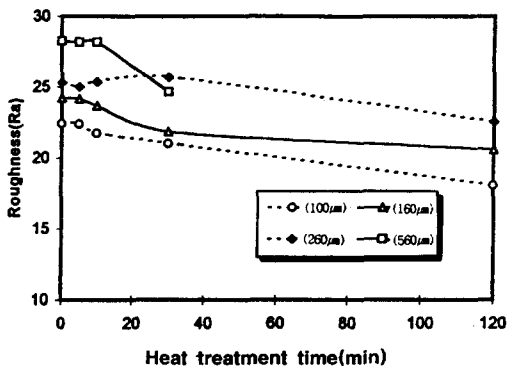


Fig. 4. Roughness results(Ra) of coating with heat treatment time(min).

### 3.2 코팅층의 조성변화

에너지 분산 분석기를 이용하여, 다공성 코팅층의 열처리 전과 후의 코팅층의 조성변화를 관찰하였다. 코팅층 표면에 대해서 EDS 성분분석 결과, 열처리 시간이 증가함에 따라 Si과 Cr의 양은 증가하였고, Mo, Fe, Ni는 감소하였다. 이 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 열처리를 하지 않은 코팅층의 조성도 사용된 분말에 비해 Si과 Cr의 양이 증가하였다. 이러한 현상은 코팅층 표면에서의 Cr, Si의 산화물의 형성 빈도 및 그 양이 증가했다는 것을 의미한다. 플라즈마 용사

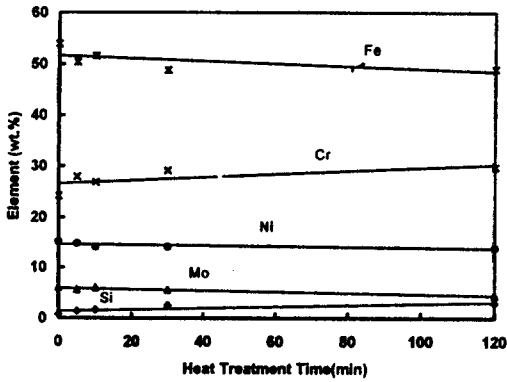


Fig. 5. Results of EDS analysis on the coating surface.

에 의해 분사된 분말이 고온의 플라즈마 불꽃에 체류하여 주위의 대기와 반응하고, 이는 코팅층을 구성하는 입자의 표면을 산화물로 감싸게 해

준다. 그리고 코팅층 내부보다 표면쪽으로 갈수록, Cr과 Si의 양이 증가하는 현상이 두드러졌다. 그 이유는 플라즈마 불꽃과 용융된 입자에 의한 열이 이미 형성된 코팅층을 통해 모재로 전달되는 과정이, 코팅층이 두꺼워짐에 따라 모재로의 열전달 효율이 떨어져 최외각 코팅층의 온도가 높고, 코팅층 냉각시 대기중에 노출시간이 길기 때문에 대기중의 수분과 산소와 반응하므로써 산화물층이 두꺼워졌기 때문이라 생각된다.<sup>13)</sup> 이러한 현상을 더욱 자세히 확인하기 위해 열처리전 단면조직에 대한 EDS mapping을 행하였다. Fig. 6은 단면조직에 대한 성분농도분포를 보여주고 있다. 단면조직은 unmelted or partially melted particles, splat, 락모양의 산화물이 보이는데,<sup>14)</sup> 이 산화물은 Fe-Cr계 산화물로

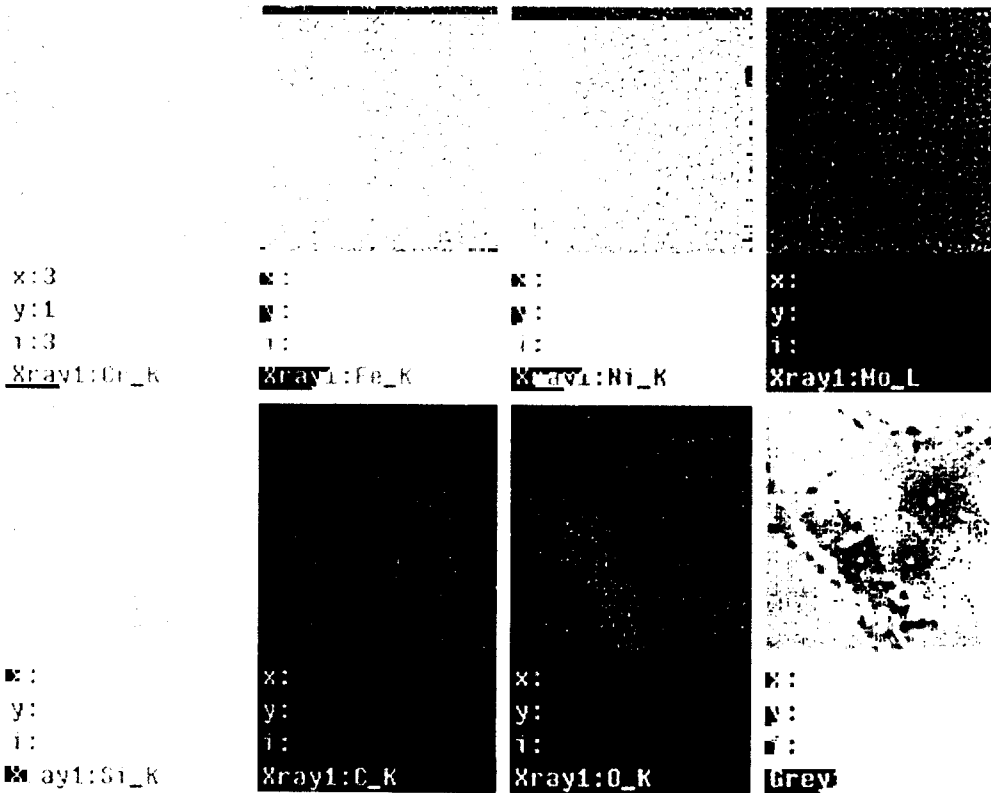


Fig. 6. EDS Scan Mapping of cross-sectional microstructure of porous coating.

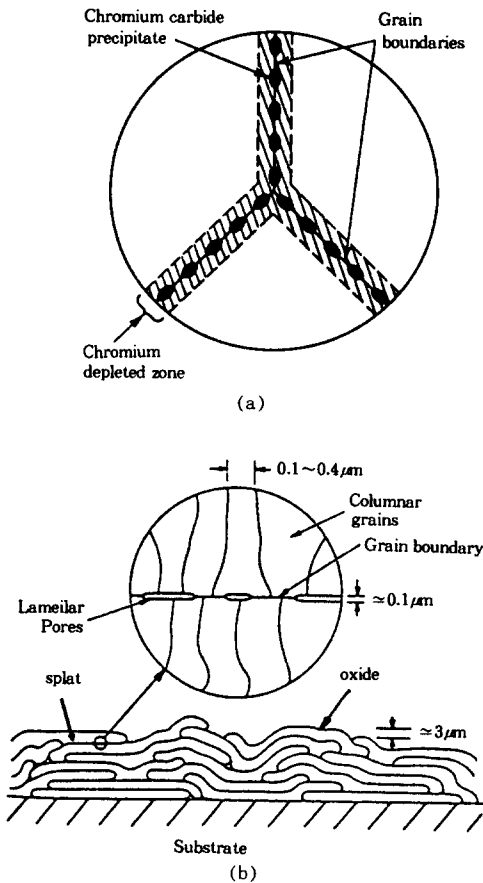


Fig. 7. (a) Diagrammatic representation of grain boundary in sensitized stainless steel and (b) structure of a plasma sprayed coating.

생각되며, 이부분에는 다른 부분에 비해 Si과 Cr이 상대적으로 많이 분포되어 있음을 알 수 있다. 열처리에 따른 코팅층 표면에서의 Cr과 Si의 증가는 코팅층 표면이 산소와 반응하여 산화물 형성이 용이하여 이러한 결과를 가져온 것으로 생각된다. 열처리 시간 증가에 따른 양극 분극 실험 결과를 보면 코팅층 표면의 산화물이 증가함에도 불구하고, 내식성의 향상을 가져온 것을 보면, 산화물의 형성이 내식성의 저하에 미치는 영향은 미미하다 할 수 있겠다. 일반적으로 스테인리스강의 경우 크롬 산화물의 형성으로 인한 크롬 고갈지역의 발생으로 갈바닉 효

과가 커서 부식저항성이 감소하여 입계부식을 야기시킨다고 생각하고 있다.<sup>15)</sup> 하지만 플라즈마 용사의 경우 코팅층의 구조는 입계부식이 발생하는 부위와 기하학적으로 다른 양상을 하고 있다. 플라즈마 용사 코팅층은 완전용융된 입자의 외곽을 크롬 산화물이 감싸고 있어 부식에 대한 저항성을 높여 주고 있으나, 입계부식의 경우는 입계 사이에 불연속적인 크롬산화물이 존재하여 부식저항성이 감소한다는 것이 그 차이점이라 하겠다. 플라즈마 용사 코팅층은 표면의 크롬 산화물에 의한 부식저항성의 감소를 가져온다고 생각치 않는다. Fig. 7에 코팅층 단면 조직과 입계부식의 기하학적 차이를 보여주고 있다. 코팅층은 불규칙한 모양의 입자들로 구성되었고, 이들의 외곽을 불연속 또는 연속적으로 산화물을 형성하고 있으며, 내부의 기공들, 조성불균일 등이 존재하여 코팅층의 내식성에 미치는 가장 중요한 인자를 찾기 어렵다.

EDS분석 결과 변화된 조성은 어떠한 상을 형성시켰는 지를 알아보기 위해 XRD분석을 행하였다. 표면층에서  $\gamma(\text{Fe, Ni})$  phase가 주를 이루고 있으며 Texture coefficient를 계산해 본 결과 (111)면이 우선성장 방위임을 알 수 있었고, 앞의 조성 결과에서도 예상했던 바와 같이  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 와  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 의 산화물이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이산화물은  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  등이 혼합된 구조로서  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 와  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  산화물 peak이 겹쳐서 나타난다. 열처리 시간이 증가함에 따라 이러한 산화물의 양도 증가하는 것으로 나타났다.

### 3.3 열처리 시간에 따른 단면조직변화

열처리 시간 증가에 따른 코팅층의 조직변화를 관찰하기 위해 단면을 연마후 aqua regia etchant로 에칭후 광학현미경을 이용하여 단면조직을 관찰하였다. Fig. 8에서 160 μm의 코팅두께를 갖는 시편에 대한 열처리 후의 단면조직 사진을 보여주고 있다. 코팅에 사용된 분말은 Fig. 1에서 보듯이 dendritic 구조를 가지고 있



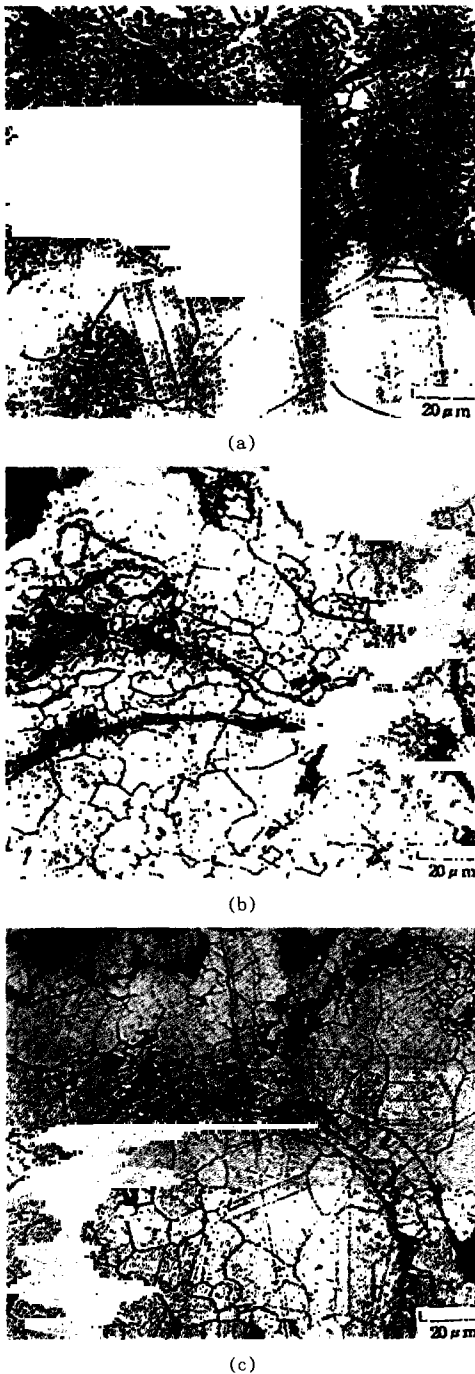


Fig. 8. Cross-sectional Microstructure of porous 160 $\mu\text{m}$  thick coating with post heat treatment time. (a) 5min, (b) 10min, (c) 30min.

었다. Fig. 2(b)의 단면조직사진을 보면, 코팅후 불완전 용융의 분말의 경우 그 조직을 그대로 유지하고 있으며, 완전용융에 의해 형성된 스플랫은 columnar 구조를 갖는 것으로 보고되고 있다.<sup>16,17)</sup> 그리고 산화물층을 확인할 수 있으며, 코팅층 내부에 존재하는 기공을 볼 수 있다. 열처리를 행한 경우 불완전 용융된 입자들과 스플랫이 결정입계를 이루고 있으며, Cr-Mo rich phase로 생각되는 부분이 결정입계에 island 형태로 존재하는 것을 볼 수 있다. 열처리 시간이 증가함에 따라 모든 조직에서의 결정화가 더욱 진행되어 결정성장이 일어나고 있음을 확인할 수 있다. 모재뿐만 아니라 결정립내에 어닐링 쌍정을 확인할 수 있는데, 이는 고속으로 용사된 입자가 모재 또는 이미 코팅된 층에 고속으로 충돌하므로써 도입된 소성변형이 어닐링에 의해 나타난 것으로 생각된다. Fig. 9는 260 $\mu\text{m}$ 의 코팅두께를 갖는 시편에 대한 단면조직사진이다. Fig. 8과 마찬가지로 결정화와 결정성장이 이루어지고 있다. 하지만 160 $\mu\text{m}$ 의 코팅두께를 갖는 시편에 비해 결정화 속도가 느린 것으로 생각된다. 코팅두께가 증가함에 따라 열처리 시간의 증가를 요구한다. Fig. 10은 플라즈마 용사코팅후 시편의 내식성을 저하시키는 원인을 규명하고자 열처리전의 시편에 대한 양극분극실험후의 단면조직사진을 보여주고 있다. 부식이 발생된 부위가 불완전 용융된 interdendritic boundary에서 부식이 진행되고 있음을 알 수 있다. 이 결과로부터 부식의 전파과정을 유추할 수 있다. Interdendritic structure는 interdendritic boundary에 핵편석 (coring)이라고 하는 Cr-Mo rich phase가 존재한다.<sup>18)</sup> 그주변은 상대적으로 Cr, Mo 고갈 지역이 되기 때문에 갈바닉 부식을 일으키게 되어 이지역이 부식에 가장 취약한 부분이 된다. 플라즈마 용사시 대기중에서 용사되기 때문에 용융된 입자에 산화물층이 형성되는데, 고속으로 기지 금속에 충돌하여, 스플랫 상태로 용착될 때, 일부 산화물층이 손상을 입어 부식환경에

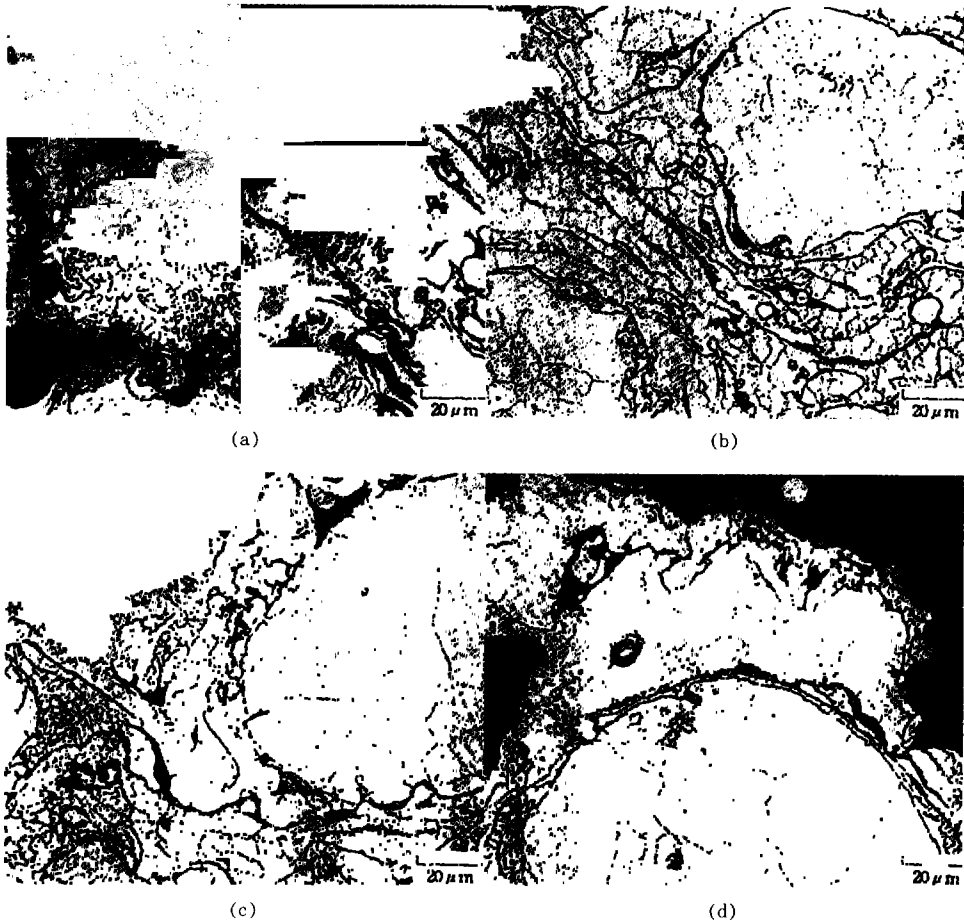


Fig. 9. Cross-sectional microstructure of porous 260 $\mu$ m thick coating with post heat treatment time. (a) as sprayed, (b) 5min, (c) 30min, (d) 2hr.

노출되면 이부분이 부식에 취약한 부분이 된다. 양극분극실험 후의 단면조직사진에서도 볼 수 있듯이 불완전 용융된 입자의 산화물층이 손상되어 이부분으로 부터 부식이 전파되었다는 것을 알 수 있다. 한편 불완전 용융된 입자 주변에 고속으로 충돌하여 융착된 스플랫은 에칭을 하여도 결정립에 나타나지 않다가 열처리가 진행됨에 따라 결정립을 보이고 있다.

### 3.4 양극분극실험결과

모재인 초내식성 스테인리스강에 대한 양극분극실험결과가 Fig. 11에 나타나 있다. 37 $^{\circ}$ C의

hank 용액에서 bulk의 초내식성 스테인리스강은 부동태피막의 생성으로 전류밀도가 약 5~10  $\mu$ A로 우수한 내식성을 보이고 있으며, 약 900mV에서 산소발생으로 인하여 전류밀도가 증가한다. 모재의 경우와 비교하여 100 $\mu$ m의 코팅층의 열처리 전과 1100 $^{\circ}$ C에서 10분 열처리후의 코팅층의 양극분극곡선도 나타났다. 안정한 부동태 구간이 존재하지 않으므로 임의의 전위인 300mV에서의 전류를 표시해 보고 코팅층의 내식성을 비교해보고자 하였다. 플라즈마 용사 코팅층의 특징인 급냉용고 조직과 표면 거칠기와 기공도의 복합적인 영향을 받아서 부동태 전류



(a)



(b)

Fig. 10. Cross-sectional microstructure of porous 100  $\mu\text{m}$  thick coating. (a) as sprayed, (b) after APT.

가 모재보다 1000배 가량 증가하는 것을 관찰할 수 있었고, 이는 부식속도가 아주 빠르다는 것을 알려준다. 단면과 표면의 형상에서 알 수 있듯이 수많은 기공들과 불규칙한 표면 구조에 의해 반응표면적이 상대적으로 증가하였으며, 용액이 기공속으로 침투함으로써 정체되어 있는 지역도 존재하기 때문이라 생각한다. 그러나 1100°C에서 10분간 열처리한 경우 300mV에서의 전류밀도가 모재와 5  $\mu\text{A}$  정도로 급격히 줄어들어 내식성의 급격한 향상을 보였다. 초내식성 스테인리스강 모재위에 코팅한 시편의 경우, 내

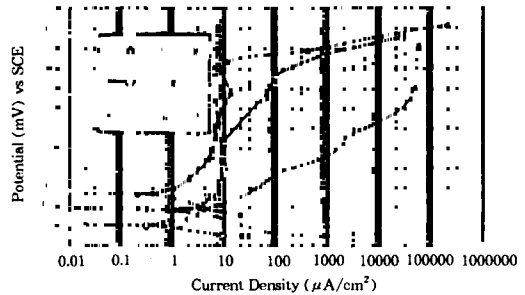


Fig. 11. Anodic polarization curves of 100  $\mu\text{m}$  thick coating and super stainless steel in deaerated Hank's solution at 37 °C.

식성의 차이는 거의 없었으나, 두께가 증가할수록 내식성이 감소하는 경향을 보였다. 즉, 코팅 두께가 가장 얇은 경우가 내식성이 가장 우수하였고, 두께가 증가할수록 내식성이 감소하였으며, 탄소강위에 코팅한 시편의 경우에는 이와 반대로 두께가 증가할수록 부식저항성이 증가하였으며, 두께가 560  $\mu\text{m}$ 인 경우, 260  $\mu\text{m}$ 의 코팅층의 분극곡선과 크게 다르지 않았다. 이러한 결과로부터 용사코팅한 코팅층의 내식성은 공공의 연속성을 갖는 다공성 코팅층의 특성 때문에 모재의 영향을 받음을 알 수 있고, 두께가 260  $\mu\text{m}$  이상이 되면 양극분극 곡선이 유사한 경향을 보이는 것으로 볼 때, 코팅 두께의 증가는 공공의 연속성이 감소되어 모재의 영향을 적게 받는다. 코팅된 모재 시편이 내식성에 영향을 미치지 못하는 임계 두께는 260  $\mu\text{m}$  이상임을 알 수 있다.

Fig. 12의 5분 열처리 경우 100  $\mu\text{m}$ 의 코팅층의 내식성 증가가 가장 두드러졌다. 상대적으로 가장 두꺼운 코팅층의 경우 부식 저항성의 증가는 크지 않았다. Fig. 13에서 10분 열처리후 100  $\mu\text{m}$ 와 160  $\mu\text{m}$ 의 코팅층의 급격한 내식성의 증가에 비해 560  $\mu\text{m}$ 의 코팅층은 5분 열처리에서와 마찬가지로 내식성의 큰 증가는 없었다. Fig. 14에서 30분 열처리에서 560  $\mu\text{m}$ 의 코팅층이 다른 조건과 유사한 내식성을 보였는데, 이렇게 두꺼운 코팅층은 열처리 시간 경과에 따른 내식성의 증

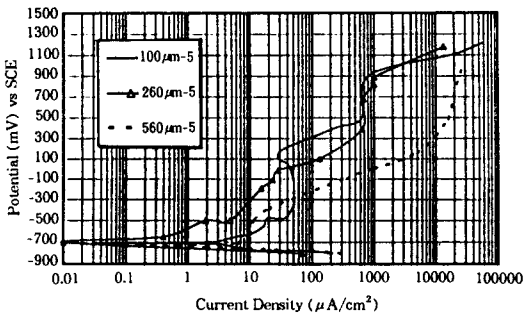


Fig. 12. Anodic polarization curves of 100, 260, 560 μm thick coating after 5min heat treatment in deaerated Hank's solution at 37 °C.

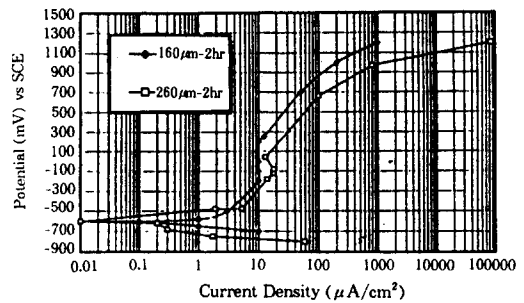


Fig. 15. Anodic polarization curves of 160, 260 μm thick coating after 2hr heat treatment in deaerated Hank's solution at 37 °C.

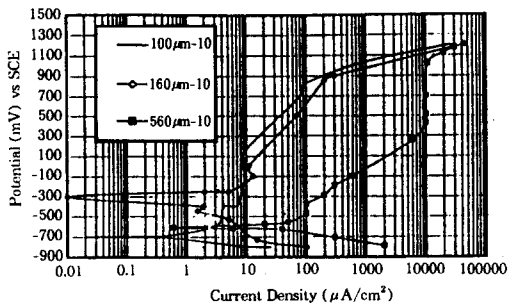


Fig. 13. Anodic polarization curves of 100, 160, 560 μm thick coating after 10min heat treatment in deaerated Hank's solution at 37 °C.

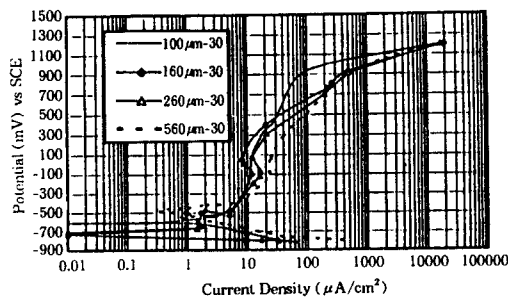


Fig. 14. Anodic polarization curves of 100, 160, 260, 560 μm thick coating after 30min heat treatment in deaerated Hank's solution at 37 °C.

가 속도가 가장 느렸다. 즉 모재 금속의 내식성이 우수하고 코팅층의 내식성이 낮은 경우, 코팅층의 두께가 증가할수록 내식성의 증가를 위

해서는 더욱 긴 열처리 시간이 요구된다는 것을 의미한다.

Fig. 15는 2시간 동안 열처리한 시편에 대한 양극분극실험 결과를 나타내고 있다. 코팅층의 급냉응고조직의 균질화와 표면조도의 감소가 복합적으로 작용하여 내식성의 향상은 한계치에 달해 안정화되었음을 알 수 있지만, 모재의 부식저항성보다 약간 떨어지는 이유는 대기중 용사 코팅시 형성되었던 산화물 피막은 사라지지 않고 깨진 틈 사이로 여전히 국부 부식처를 제공하기 때문이라 생각한다. 모재가 탄소강인 경우는 금속모재의 낮은 내식성으로 인해 코팅두께가 가장 두꺼운 경우가 가장 모재의 영향을 적게 받아서 열처리 시간이 증가하더라도 가장 우수한 내식성을 나타낸다.

#### 4. 결 론

1) Bone ingrowth 향상을 목적으로 플라즈마 용사 코팅법을 이용하여 초내식성 스테인리스강의 분말을 동일모재에 다공성 코팅을 형성시킨 후 열처리를 행하였다. 열처리한 시편은 양극분극시험에서 전류밀도가 상당히 감소하여 내식성의 향상을 가져왔다.

2) 열처리 전 부식의 주된 개시 지역은 산화물이 손상을 입은 지역이며, 부식의 전파는 용

사된 분말의 불완전용융된 입자(partially melted and unmelted particles)의 수지상정경계를 따라 일어났다.

3) 열처리 후 내식성의 향상 원인은 표면거칠기 또는 표면에서의 조성불균일에 의한 영향보다는 interdendritic 구조를 갖는 불완전 용융 입자와 스플렛의 균질화 효과 때문이라 생각된다.

4) 내식성 향상을 위한 열처리 시간은 코팅층의 두께증가에 따라 증가하였다. 즉 코팅층 두께가 증가할수록 열처리에 의한 코팅층의 전류밀도의 감소양이 작았다.

5) 코팅두께가 100, 160 $\mu\text{m}$ 인 경우, 1100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분 열처리시 표면조도의 큰 저하없이 내식성이 향상되었다.

## References

1. H. Luckey, E. G. Lamprecht, M. J. Walt, *J. of Biomed. Mater. Res.* **26**, 557 (1992).
2. L. C. Lucas, J. Lemons, J. Lee, and P. Dale, *Trans. Soc. Biomater.* **8**, 80 (1985).
3. S. Margolian, R. M. Pilliar, and G. C. Weatherly, *Trans. Soc. Biomater.* **4**, 82 (1981).
4. F. S. Georgette, S. D. Cook, H. B. Skinner, A. M. Weinstein, and R. Yapp, *Trans. Soc. Biomater.* **6**, 6 (1983).
5. P. Ducheyne, E. Aernoudt, P. DeMeester, M. Martens, *J. Biomechanics*, **11**, 297 (1973).
6. R. M. Pilliar, *J. of Biomed. Mater. Res.* **21**, 1 (1987).
7. H. Harn and W. Palich, *J. Biomed. Mater. Res.*, **4**, 571 (1970).
8. L. Pawlowski, "The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings", p. 53, John Wiley & Sons, Chichester, England (1995).
9. Y. C. Hyun, *Handbook of New Materials*, Sehwa, p. 394 (1990).
10. D. F. Williams, "Biocompatibility of Clinical Implant Materials", Vol. 1, p. 99, CRC Press Inc. (1981).
11. F. V. Lenel, *Powder Metallurgy*, Princeton, N. J. p. 51 (1980).
12. S. Oki, S. Gohda, T. Shomura, T. H. Kimura, and T. Yosioka, *Proceedings of the 4th National Thermal spray conferences*, 4 (1991).
13. K. T. Oh and Y. S. Park, *J. of the Korean Institute of Surface Eng.* **29**, 81 (1996).
14. A. R. Nicoll, *Surf. and Coatings Technol.* **30**, 223 (1987).
15. M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd ed., p. 73 McGraw-Hill, N.Y. USA (1987).
16. R. Mcpherson, *Surf. and Coatings Technol.*, **39/40**, 173 (1989).
17. R. Mcpherson and B. V. Shafer, *Thin Solid Films*, **97**, 201 (1982).
18. M. G. Pujar, U. K. Mudali, R. K. Dayal, and T. P. S. Gill, *Corrosion*, **48**, 579 (1992).