

플라즈마 이온질화에 따른 STS 630의 기계적 특성과 세포독성에 관한 융합적 연구

황갑운

송원대학교 자연과학대학 교수

Mechanical Properties and cytotoxicity of nitrided 630 Stainless by ion nitriding

Gab-Woon Hwang

Professor, Division of Nature and Science, Songwon University

요 약 STS 630에 이온질화를 통한 기계적 특성 및 세포독성을 고찰하여 의료기구용으로 활용중인 STS 420 소재의 대체 가능성을 융합적으로 고찰하고자 하였다. STS 630 합금을 480°C에서 1시간 시효처리 후 온도, 시간, 압력, 질소투입량의 변화를 통하여 이온질화 최적조건을 선정하고, 미세조직, 경도, 인장강도 등 기계적 특성의 변화와 섬유아세포(IGF cell)를 이용한 MTT 세포독성 시험을 수행하였다. STS 630의 경도는 시험결과 400°C에서 질화시간 3시간 이상 일 때 시간에 따라 증가하며, 질소가스 투입량에 비례하여 질화층의 두께와 표면경도가 증가함을 알 수 있었다. STS 630의 인장강도는 시효처리와 이온질화에 의해 34%의 향상이 되었으며, 의료기구로서의 적합성을 확인하기 위하여 섬유아세포(IGF cell)를 이용한 MTT 세포독성 시험의 경우에는 대조군(STS 420)에서만 세포 독성이 관찰되고, STS 630의 경우에는 세포독성이 나타나지 않아 의료기구로서의 적합성은 있는 것으로 판단된다.

주제어 : 의공학융합, 스테인레스 630, 이온질화, 세포독성, 생체적합성

Abstract In this study, we have examined the possibility to improve the material properties and biocompatibility of the 630 stainless steel for the application of medical instruments. The evaluation of mechanical properties and biocompatibility of the 630 stainless steel were studied by aging, nitriding, SEM measurement, Vicker's hardness, tensile strength and MTT cytotoxicity using IGF cells, respectively. The results showed that the tensile strength and Vicker's hardness of 630 stainless steel was increased with aging and ion nitriding time. The cytotoxicities of the 630 stainless decreased compared with the 420 stainless on MTT cytotoxicity using IGF cells. Ion nitriding of 630 stainless led to an enhanced application of medical instruments and biocompatibility performance.

Key Words : Biomedical Engineering convergence, 630 Stainless, Ion nitriding, cytotoxicity, Biocompatibility

1. 서론

스테인레스강은 표층부에 부동태를 형성하여 녹슬지 않는 성질을 갖는 강으로서 주성분으로 Cr을 함유하는 특수강이며, 성분상으로는 Cr 계와 Cr-Ni 계로 대별되고

Cr 계는 페라이트(ferrite)계와 마르텐사이트(martensite) 계로 Cr-Ni 계는 오스테나이트(austenite)계로 구분된다.

스테인레스강의 수요는 저탄소의 것은 소입, 소려에 의해 우수한 기계적 성질이 얻어지는 것으로 내식성을 필요로 하는 기계구조용으로, C가 0.3% 이상의 것은 외

This study was supported by research fund from Songwon University 2019(A2019-28).

*Corresponding Author : Gab-Woon Hwang(gwhwang@songwon.ac.kr)

Received October 21, 2019

Revised November 11, 2019

Accepted November 20, 2019

Published November 28, 2019

과용 기구 등 내마모, 내식성 부품으로 사용되며 오스테나이트계 스테인레스강은 화학공업, 제지, 항공기용 등의 건축, 차량, 주방기구 등 특히 미려함이 요구되는 부분에 사용되고 있다. 또한 석출경화형의 고강도 스테인레스강도 점차 그 수요가 증가하여 각 방면에서 실용화되고 있으며 의료용 기구로는 STS 420, STS 440A 등이 사용되고 있다.

병원 등에서 환자의 질병 치료를 위한 수술 및 처치에 사용되는 기구는 주로 스테인레스강을 사용하며, 강도가 요구되는 경우 STS 420은 열처리와 고내식성이 요구되는 경우 STS 304, STS 316L 등은 경도가 요구되며 내식성이 요구되지 않는 경우 STS 440A 등을 사용하고 있으나, 고내식의 특성에도 불구하고 낮은 경도와 내마모 특성으로 인하여 사용의 한계를 지니고 있다[1-4].

이러한 고내식의 특성에도 불구하고 낮은 경도와 내마모 특성으로 인해 사용 분야에 한계를 지니고 있어, 표면성질의 개선을 통한 마모(abrasion), 국부 응력(local stress) 또는 피로(fatigue) 특성향상과 부품의 수명을 증대시키기 위한 침탄, 코팅, 쇼트피닝 및 질화 등의 다양한 표면처리 방법들이 연구되어지고 있다[5-8].

이 중에서도 질화를 통한 연구가 활발히 진행되고 있으며 질화를 통해 표면처리된 시편은 공정조건에 따라 형성되는 상이 Nitrogen Expanded 상과 CrN 상을 형성하게 된다[9-11].

질화기술에 관한 Bauer와 Voerman(1905), Hanemann(1913) 등의 연구는 실용화 되지 못하였고, 1923년 A. Fry에 의한 합금강에 대한 질화 연구가 실용화되기 시작하였으며, 최근에는 코팅 층의 밀착력 향상 등에 따라 복합열처리 이용에 많은 연구가 진행되고 있다[12].

질화의 종류는 저압질화, 가스질화, 염욕질화, 이온질화 등으로 크게 나눌 수 있으며, 이 중 본 연구에서 사용한 이온질화는 1944년 Benn에 의해 개발된 플라즈마 질화기술로 저압의 분위기에서 질소가스를 이온화한 후 음극의 피처리물 표면에 질소이온을 충돌시켜 질화 처리하는 방법이다[13]. 이온질화 공정에서는 가스 및 저압질화에 사용되는 암모니아(NH_3) 가스와 아산화질소(N_2O)를 사용하지 않고 저압의 분위기에서 글로방전(glow discharge)을 이용하여 질소가스를 이온화한 후 음극의 피처리물 표면에 충돌시켜 질화하는 방법으로서 가스량의 조절에 의해 다양한 특성을 지닌 상을 형성하는데 용이하며, 이온질화 공정온도는 $250^{\circ}C$ 에서 $600^{\circ}C$ 까지 가능하며 재료 내부조직의 변화 없이 질화할 수 있어 친환

경적 질화가 가능하다[14].

또한 스테인레스강에 대한 질화처리는 스테인레스강의 큰 마찰계수와 낮은 표면경도로 인해 유발되는 약한 내마모성을 개선하기 위한 방편으로 시행되고 있으나 질화 시 질소와의 결합력이 강한 Cr이 질화층 및 질화층 직하부에서 Cr-N으로 석출됨에 따라 내식성을 유지하는데 필요한 Cr의 함량의 최저한도인 11% 이하로 감소됨으로써 모재보다도 내식성이 저하되는 문제가 발생하며 석출경화계 스테인레스강 표면 대부분은 Fe_2O_3 와 Cr_2O_3 부동태 산화피막으로 이루어져 있는데, 시효(aging)를 실시하는 경우 표면의 산화막은 기존의 산화막과 달리 대부분 FeO로 변화된다. 따라서 질화처리 시 표면 산화막의 Cr 함량을 최대한 보존할 수 있는 방안 대처가 필요한 실정이다.

STS 630은 ARMCO 사에 의해 개발된 석출경화형 스테인레스강으로 마르텐사이트 기지 중에 Cu를 풍부하게 함유한 석출상이 미세하게 분산 석출하기 때문에 강화되며, $370^{\circ}C$ 이하에서 사용되는 구조재료 가운데 내식성과 내마모성, 고강도를 요구하는 구조용 부품에 주로 활용되고 있다[15].

따라서 본 연구에서는 기존의 의료기구용 STS 420의 단점을 보완하고 경도 및 내마모 특성을 향상시킬 수 있으며, STS 630을 의료기구용으로서 활용성을 고찰하기 위하여 STS 630합금에 플라즈마 이온질화 표면처리를 수행하여 이에 따른 STS 630의 미세조직, 경도, 인장강도 등 기계적 특성의 변화 및 세포독성을 관찰하여 의료용기구로서 활용성을 고찰하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 시편 제작

의료기구용으로 사용 중인 STS 420의 단점을 보완하고 경도 및 내마모성을 가진 고내식 특성을 부여하기 위한 STS 630 합금의 활용성 평가를 위한 표면처리 조건을 고찰하기 위하여 대조군으로 STS 420과 기계적 특성을 비교하였다. 인장시험편은 KS B0802(KS B0801 14A호) 규격의 표준시험편을 제작하였고, 플라즈마 이온질화 처리에 따른 경도 시험을 위하여 KS B0811(Hv) 규격의 표준시험편을 제작한다. 경도시험을 위하여 제작한 시험편과 같은 규격의 시험편을 제작하여 용출시험과 세포독성 시험에 사용하였다.

2.2 시험방법

2.2.1 플라즈마 이온질화

플라즈마 이온질화 시 낮은 유지온도를 설정하여 진행 함으로써 Cr 산화막을 유지하여 부식 특성의 저하가 이루어지지 않는 공정개발을 필요로 한다.

질화공정을 시행하기 전에 모든 시편을 15분 동안 알코올 초음파 세정으로 불순물을 제거하고 온도구간별로 STS 630의 시효(aging)처리를 시행한 후 챔버 내부를 He-N₂의 혼합가스 분위기에서 플라즈마 질화 공정을 실시하였다. 시효(aging)처리는 일반적으로 480°C에서 1시간일 때 최고의 경도가 얻어지며 과시효(overaging)하면 강도는 저하하고 인성이 개선되는 것으로 보고되고 있다[15].

최고 경도를 얻을 수 있는 시효처리 조건으로 시효처리 후 1시간 동안 노냉을 유지한 후 플라즈마 이온질화를 하였으며, 플라즈마 이온질화는 온도, 시간, N₂가스 투입량별로 구분하여 질화공정 조건을 선정하였다.

2.2.2 전자현미경 미세조직 관찰

조직관찰은 KS D0274 시험방법의 의하여 수행하였으며, 질화처리 후 시편의 단면과 표면을 관찰하기 위하여 JSM-7000F를 이용하여 SEM 측정을 하여 질화층 표면을 관찰하였다. 단면은 시편을 절단한 후 1 μ m 알루미늄분말로 연마하였으며 시편의 에칭은 Ethanol 85%, Nitric acid 5%, Hydrochloric acid 10% 용액을 혼합 제조 하였으며, 40°C, 100RPM에서 10분간 실시하여 에칭에 의한 질화층의 두께를 확인하였다.

2.2.3 경도 측정

질화에 따른 경도 변화를 확인하기 위하여 KS B0811(Hv) 규격의 표준시험편을 제작하여 질화공정 조건 선정에 의해 확립된 조건으로 플라즈마 이온질화 처리를 통한 표면경도를 측정하여 STS 420 대조군과 비교하였다.

2.2.4 인장시험

인장시편은 KS B0802(KS B0801 14A호, 단면적 19.63mm²) 규격의 표준시험편으로 가공하여 질화조건 선정에 의해 확립된 질화조건에 따라 질화처리를 시행한 후 만능인장시험기를 이용하여 시험을 수행하였다. 시험 조건은 최대하중 5 ton, 인장속도는 0.5mm/min로 상온에서 실시하였다.

2.2.5 세포독성시험

STS 630을 의료기구용으로서의 사용뿐만 아니라 의료용 임플란트로서의 활용가능성을 예측하기 위하여 인체의 조직과 접촉하게 되었을 때 골막(periosteum)이나 골막 주위의 근육세포에 대한 영향을 분석하기 위하여 IGF(섬유아세포)를 선정하여 세포독성 시험을 실시하였다. 세포독성 시험은 대조군과 STS 420 및 STS 630을 480°C 시효처리 및 STS 630을 480°C 시효처리한 후 400°C에서 5시간 이온질화 한 3개의 시편을 이용한 XTT assay(세포독성시험)에 따른 결과를 비교분석하였다. 시험절차는 시편을 10% FBS media에 넣고 24시간 상온에서 immersion한 후 24hr 동안 시편에 노출된 media를 이용하여 섬유아세포(IGF cell) seeding, seeding된 cell을 24hr incubation 후 MTT assay 순으로 실행하였다.

3. 시험결과 및 고찰

3.1 플라즈마 이온질화 조건 선정

STS 630을 480°C에서 시효처리한 후 플라즈마 이온질화 조건을 설정하기 위하여 온도, 시간, 질소(N₂)가스 투입량을 각각 달리하여 질화처리를 하였으며, 질화처리 온도 350°C에서 500°C 까지 50°C 간격으로 5시간 동안 질화처리 한 결과 Fig. 1과 같이 400°C에서 가장 큰 경도 값을 보이고 있으며, 질소(N₂)가스 투입량에 대한 시험결과도 Fig. 2와 같이 질소가스의 투입량이 많을수록 경도 값이 상승함을 알 수 있었다. 또한 공정시간을 결정하기 위하여 최대 경도 값인 400°C에서 2시간에서 5시간까지 1시간 간격으로 질화처리 한 결과 Fig. 3과 같이 질화처리 시간이 길수록 큰 경도 값을 보이고 있다.

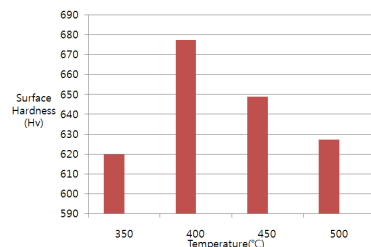


Fig. 1. Surface hardness of 630 stainless according to nitride temperature at 4.5 torr

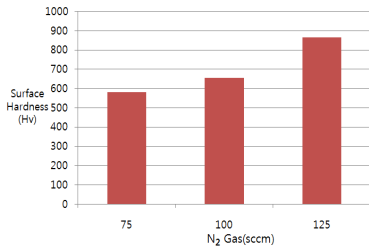


Fig. 2. Surface hardness of 630 stainless according to the volume of N₂ gas[sccm] at 4.5 torr and 40 0°C

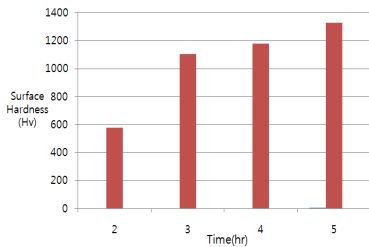


Fig. 3. Surface hardness of 630 stainless according to process time at 4.5 torr, 400°C and H₂:N₂=375:125

위의 결과에 따라, 본 연구에서는 시효처리 된 STS 630에 대한 플라즈마 이온질화 최적조건을 유지온도 400°C, 질화시간 5hr, 압력 4.5Torr, 질소(N₂)가스 투입량 125sccm으로 하여 미세조직 및 물성에 관한 시험을 하였다.

3.2 플라즈마 이온질화 처리에 따른 STS 630 질화층의 두께

시효처리에 의한 조직관찰 결과는 Fig. 4와 같이 STS 420의 경우 열처리 전에 비해 입자(grain) 크기가 작아지고 많이 늘어나면서 강화되는 결정립 미세화 강화 형태를 확인하였으며, STS 630는 480°C 시효(aging) 열처리 후 조직관찰 결과 모상에 석출물이 생성됨을 확인 할 수 있었다. 또한 STS 630의 시효 온도가 530°C 이상일 경우 과시효(overaged) 상태가 되어 용해성이 증가되어 석출물이 소멸되었고 표면경도가 하향되는 원인을 확인할 수 있었다.

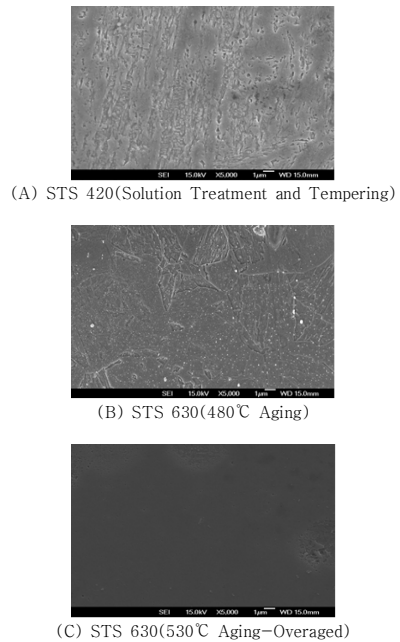


Fig. 4. Result of surface texture

KS D0274 시험방법의 의한 질화층 표면관찰 및 분석은 JSM-7100F를 이용하여 SEM 측정을 하여 질화층 표면을 관찰 분석하였으며, 시험결과는 Fig. 5와 같이 대조군인 STS 420의 평균 질화층 깊이는 22.1μm이고, STS 630은 평균 32.3μm 질화층 깊이를 확인할 수 있었다.

이러한 결과는 STS 420 기지면의 경우 조대한 slip으로 인해 전위밀도가 높아져 강화되는 마르텐사이트 조직이 강화 형태를 확인 할 수 있었으며, STS 630 기지면에서는 석출물에 의하여 응력이 유발되어 전위이동을 억제하여 강화되는 석출경화 형태를 확인 할 수 있었다.

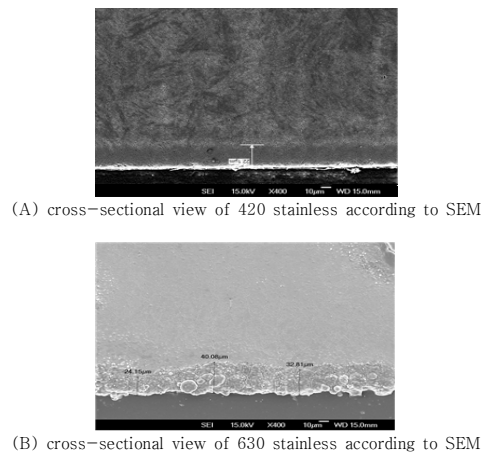


Fig. 5. Result of the depth of nitride layer

3.3 플라즈마 이온질화 처리 후 질화된 시편의 기계적 특성 변화

3.3.1 경도시험 결과

질화온도에 따라 형성된 질화층의 표면경도는 Fig. 6 과 같이 분석되었다.

시효(aging)처리에 따른 경도 값은 유의미한 차이를 볼 수 없었으나, 플라즈마 질화처리를 실시하여 약 50% 이상의 경도가 향상됨을 확인할 수 있었으며, STS 630 은 480°C에서 시효처리 후 선정된 플라즈마 이온질화 조건으로 질화처리를 하였을 때 가장 높은 경도 값을 보이고 있음을 알 수 있었다.

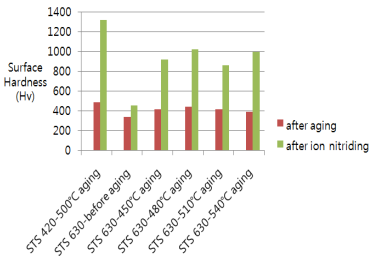


Fig. 6. Vicker's Hardness of 630 stainless before and after ion nitride[Hv].

3.3.2 인장시험 결과

KS B0802(KS B0801 14A호, 단면적 19.63mm²) 규격의 표준인장시험편으로 480°C에서 1hr 시효(aging) 후 400°C에서 5hr 플라즈마 이온질화를 시행한 후 인장시험을 통한 강도 변화를 고찰하였다.

플라즈마 질화처리 전 1062.71MPa에서 후 1421.63MPa로 인장강도 향상을 확인할 수 있었으며, 플라즈마 질화처리를 통한 34%의 인장강도 향상효과를 Fig. 7과 같이 확인하였다.

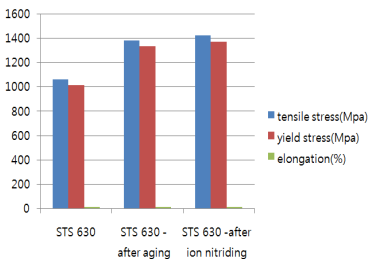


Fig. 7. Tensile stress of 630 stainless before and after ion nitride

3.4 플라즈마 이온질화 처리 후 질화된 시편의 생체 적합 특성

STS 420과 STS 630 시편을 10% FBS 용액에 24시간 상온에서 담금법으로 침적한 시편에 24hr 배양한 섬유아세포(IGF cell)를 이용하여 MTT 측정된 결과 Fig. 8과 같이 시편 3군 모두 세포 독성은 보이지 않았으며, 시편 3군 모두 30~40% 정도의 세포 성장이 관찰되었다.

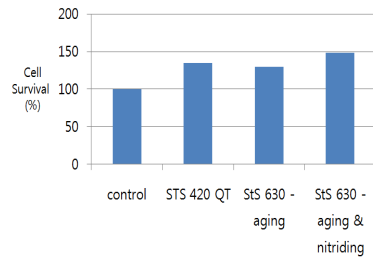


Fig. 8. Cell survival result of cytotoxicity(MTT assay) after IGF cell immersion at 24hr incubation of cell seeding

3.5 결과 고찰

본 연구는 의료시술용 기구의 소재로 쓰이고 있는 STS 420의 내식성, 내마모성 등을 보완하기 위한 STS 630 소재를 선정과 열처리 및 플라즈마 질화처리 공정을 통해 의료용 기구의 기계적, 물리적 특성 향상을 위한 연구로서 시효처리 및 플라즈마 이온질화 공정을 확립할 수 있었다. 또한 연구결과로서 STS 630의 미세조직, 경도, 인장강도 등 기계적 특성의 향상과 세포독성을 관찰하여 의료용기구로서 활용성을 확인할 수 있었다.

1. 480°C에서 1시간 시효처리 후 이온질화 조건은 400°C에서 3시간 이상 이온질화 시 질화시간 및 질소가스 투입량에 비례하여 질화층의 두께와 표면경도가 증가함을 알 수 있었다.
2. STS 630의 이온질화 조건은 480°C에서 1시간 시효처리 후 400°C에서 5시간 동안 이온질화 할 경우 Vicker's 경도가 가장 크게 나타남을 알 수 있었으며, 시효처리 한 경우에 비해 2.3배 정도의 경도가 증가함을 확인하였다.
3. 동일한 조건으로 질화처리 후 인장강도는 열처리 전에 비해 34%, 시효처리에 비해 2.9% 정도 증가하여 STS 630의 이온질화 효과는 열처리 전에 비해 크게 향상되나, 시효처리에 비해 크지 않음을 알 수 있었다.

4. 의료기구로서의 적합성을 확인하기 위하여 섬유아 세포(IGF cell)를 이용한 MTT 세포독성 시험의 경우에는 초음파 세척한 대조군(STS 420)에서만 세포 독성이 관찰되어 의료용 기구로서의 적합성이 미흡하나, 본 실험의 목적인 STS 630의 경우에는 세포독성이 나타나지 않아 의료기구로서의 적합성은 있는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서 강도가 요구되는 의료기구용 STS 420의 단점을 보완하고, 경도 및 내마모 특성을 향상시켜 의료용기구로서 활용성 고찰하기 위하여 STS 630 소재에 이온질화 공정변수로 질화온도, 질화시간에 대한 실험을 진행하여 소재특성을 비교, 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

STS 630의 이온질화 조건에 따라 경도의 향상은 유의미한 결과를 얻을 수 있었으나, 인장강도의 차이는 시효처리에 비해 이온질화가 크지 않음을 알 수 있었다. 또한 의료기구로서의 적합조건인 세포독성이 나타나지 않아 의료기구로서의 적합성을 확보한 것으로 판단할 수 있다.

본 연구결과를 의료용 기구에 적용하기 위해서는 의료기구 종류에 따른 등급별 품목허가 조건과 이에 따른 적용방안이 검토되어야 할 것으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] K. Park, D. Kim, K. Kim, S. Cho, K. Takagi & H. Kwon. (2019). Semisolid State Sintering Behavior of Aluminum-Stainless Steel 316L Composite Materials. *Powder Metallurgy Materials(Basel)*. 12(9). E1473. DOI : 10.3390/ma12091473.
- [2] L. Y. Huang & M. C. Yang. (2006). Hemocompatibility of layer-by-layer hyaluronic acid/heparin nanostructure coating on stainless steel for cardiovascular stents and its use for drug delivery. *J Nanosci Nanotechnol*, 6(9-10),3163-70.
- [3] T. I. Otani, L. A. Whiteside, S. E. White & D. S. McCarthy. (1993). Effects of femoral component material properties on cementless fixation in total hip arthroplasty. A comparison study between carbon composite, titanium alloy, and stainless steel. *J Arthroplasty*, 8(1), 67-74.
- [4] J. A. Sorensen, M. J. Engelman, T. Daher & A. A.

Caputo. (1990). Altered corrosion resistance from casting to stainless steel posts. *J Prosthet Dent*.3(6), 630-7.

- [5] Ministry of Science and ICT. (2016). *Study on surface modification of texture changed duplex stainless steel sheet in salt bath nitriding*.
- [6] H. Y. On, J. H. Kong, M. J. Kim, S. J. Park, C. Y. Kang & J. H. Sung. (2010). Low temperature tensile properties of high temperature gas-nitrided duplex stainless steel. *Journal of the Korean society for heat treatment* 23(3), 263-268
- [7] H. C. Choe, H. J. Lee & Y. W. Jeong. (2005). Corrosion and Oxidation Behaviors of Ion-nitrided Tool Steels. *J. of the Korean Institute of Surface Engineering*, 38(3), 126-135
- [8] S. W. Son & W. B. Lee. (2018). Surface Hardening and Wear Properties of AISI 410 Martensitic Stainless Steel by High & Low Temperature Gaseous Nitriding. *J. of the Korean Institute of Surface Engineering*, 51(4), 249-255
- [9] Y. Eom, B. J. Lee, K. S. Nam, S. D. Kwon & H. S. Kwon. (2001). Computer Simulation for the Growth of Cr-nitride Formed on Electroplated Cr during Ion-Nitriding. *J. of the Korean Institute of Surface Engineering*, 34(3), 231-239
- [10] G. Park. (2013). *Microstructural characteristics and mechanical behavior of post-plasma ion nitrided HVOF sprayed stainless steel coating*. Hanyang University.
- [11] H. J. Park, S. Y. Lee, S. C. Yang, S. S. Kim & J. G. Han. (1998). Studies on the formation of CrN surface layer by chromizing and plasma nitriding. *J. of the Korean Institute of Surface Engineering*, 31(6), 334-344
- [12] J. S. Park. (1997). Tribological Characteristics of Plasma Ion Nitriding Surface Treatment. Dept. of Machinery and Electricity Metallurgy Division, *Korean Tribology Society*. 13(1), 589-602
- [13] F. Sanchette, E. Damond, M. Buvron, L. Henry, P. Jacquot, N. Randall & P. Alers. (1997). *Surface and Coating Technology*, 94-95, 261-267
- [14] H. J. Park. (2012). *Characterization of S-phase layer of austenite stainless steel nitrided by using plasma nitriding*. Hanyang University
- [15] Crucible Co., Ltd. (1978). *Steel Data for Buyers & Metallurgists*, Masan : KTSS.

황 갑 운(Gab-Woon Hwang)

[정회원]



- 1994년 2월 : 전남대학교 기계공학과(공학박사)
- 2008년 8월 : 전북대학교 치의학과(치의학박사)
- 1998년 3월 ~ 현재 : 송원대학교 자연과학대학 교수
- 관심분야 : 구조해석, 생체재료

· E-Mail : gwhwang@songwon.ac.kr