

입자충전 초고분자량 폴리에틸렌의 마모특성 : 입자충전 방법의 효과

기 남 · 이진웅 · 윤호규* · 박홍조 · 곽순중 · 김준경 · 박 민†
한국과학기술연구원 고분자하이브리드연구센터, *고려대학교 재료공학과
(2002년 10월 4일 접수, 2002년 11월 12일 채택)

Effect of Mixing Process on the Wear Properties of UHMWPE/Kaolin Composite

Nam Ki, Geon-Woong Lee, Ho Gyu Yoon*, Hong Jo Park,
Soon Jong Kwak, Junkyung Kim, and Min Park†

Polymer Hybrid Research Center, KIST, Seoul 130-650, Korea

*Korea University, Division of Material Science & Engineering, Seoul 136-701, Korea

†e-mail: minpark@kist.re.kr

(Received October 4, 2002; accepted November 12, 2002)

요약: 본 연구에서는 상이한 방법을 통하여 제조된 초고분자량 폴리에틸렌 (ultra high molecular polyethylene, UHMWPE)/카올린 복합재료의 마모 특성에 대하여 살펴보았다. 카올린 입자는 중합 충전 (*in-situ* polymerization) 법과 분말 혼합법의 두 가지 상이한 방법을 통하여 UHMWPE와 복합화되었으며 특히 분말 혼합법에서는 입자상으로 구성된 두 재료의 혼합 방법에 따른 입자 분산 및 마모 특성에 대하여 분석하였다. 제조된 복합재료의 마모실험에서 입자 충전에 의하여 내마모성이 크게 향상되었는데 연삭마모가 지배적인 마모기구였으며, 중합충전법이 내마모성 향상에 있어 분말혼합법에 비하여 효과적이었다. 또한 충전된 입자의 분산 상태와 계면 특성이 내마모성 향상에 중요한 변수임을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT: In this study the wear behavior of ultra high molecular polyethylene (UHMWPE) filled with kaolin particles by different methods was investigated. UHMWPE/kaolin composites were prepared by two different methods: polymerization-filling and powder mixing. Particularly in a powder mixing method, particle dispersion and wear property according to powder mixing method were examined. It was found from wear test that filling of inorganic filler into UHMWPE by polymerization filling was more effective way than by powder mixing method in improving wear resistance of UHMWPE. It was also confirmed that abrasive wear was dominant wear mechanism and particle dispersion in the composite as well as interface property was an important factor in controlling the wear behavior of the resulting composites.

Keywords: wear, polymerization-filling, powder mixing, UHMWPE, kaolin.

서 론

현대 의료기술의 발달로 사고나 각종 질병에 의해 손상된 인체기관을 인공기관으로 대체하는 기술이 적극적으로 시도되어지고 있다. 따라서 인공기관을 구성하는 재료들의 생체 적합성 및 요구 물성을 충족하는 재료들에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

1950년대에 Makee와 Watson-Farrar에 의해 CoCr 합금으로 된 acetabulum과 femur을 개발한 것을 시작으로 인공관절의 역사는 시작되었으며, 1959년 Charney에 의해 poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)으로 만든 acetabulum과 금속으로 만든 femur가 제작되어진 이후로는 연골 재료로 고분자 물질을 사용하게 되었다.¹ 초창기 인공관절용 재료로 사용된 PTFE는 낮은 마찰계수와 화학적 불활성을 가지고 있으나, 내크립성이 약하고 연삭 마모에 의한 마모가 심하여 시술 후 수명이 2년에 불과하였다.² Charney는 내마모성에 문제가 있는 PTFE를 대체하기 위해 ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) 사용한 후 지금까지 연골재료로 사용되어지고 있다.³ Bradley 등에⁴ 의해 항복강도와 결정화도가 높고 사출성형이 가능한 polyacetal로 만든 acetabulum이 상품화되었는데 실제 인체 내에서 마모속도가 커서 수명이 5년 밖에 안되었다. 또한 탄소소염 강화 UHMWPE도 PolyTwoTM라는 상품명으로 상품화되기도 하였으나, 내마모성이 향상되지 않았고 피로 파괴에 의한 변형이 문제가 되었다.⁵

마모 현상은 동일 재료라 할지라도 환경에 따라 전혀 다른 마모 특성을 나타낸다. 이것은 그 재료가 처해있는 환경에 따라 마모의 메카니즘이 결정되고 그것에 따라 서로 상이한 마모 양상이 발생하기 때문이다.⁶ 따라서 소재의 내마모성 향상을 위해서는 마모 메카니즘의 파악이 중요하다. 마모의 메카니즘은 크게 응착 마모 (adhesive wear), 연삭 마모 (abrasive wear), 피로 마모 (fatigue wear), 화학적 작용에 의한 마모 (tribochemical wear)로 나눌 수 있다. 응착 마모는 일반적으로 매질과 매질 간의 상호작용에 의해 강한 접착력이 생성되어 강도가 약한 매질에서 강도가 강한 매질로 전이되는 현상이다. 연삭 마모는 접촉하는 두 물질의 경도의 차이가 큰 경우 발생하는데, 경도가 큰 물질에 의해서 경도가 작은 물질의 표면을 깎

아 내거나 표면을 변형시키는 마모이며, micro-ploughing, micro-cutting, micro-cracking이 복합적으로 일어나는 것으로 보고되어 있다.^{7,8} 피로 마모는 반복적인 응력이 가해지면서 시편의 미세 구조가 서서히 바뀌는 과정을 말한다. 따라서 시료의 기계적 성질이 바뀌게 되며 지속적인 응력이 가해진 후에는 시료의 파괴가 일어난다. 반복적으로 가해진 접촉응력은 표면 하부 물질들의 피로를 가져오고 이에 따른 파괴로 마모입자가 발생한다. 화학적 작용에 의한 마모는 금속의 부식이나 화학적 작용에 의해 나타나는 마모 현상이다.⁹

UHMWPE는 다른 재료에 비해 좋은 내마모성과 내크립성 그리고 가공의 편리함과 인체 적합성 등으로 인해 그동안 인공관절의 연골부위 재료로써 널리 사용되어 왔다.^{10,11} 그러나 다양한 마모 메카니즘에 의해 연골 재료인 UHMWPE의 부피가 감소하여 초기 설계된 형상과 치수가 달라지게 되며 이러한 결과는 인체 내에서 자연스러운 관절 역할을 하기 어렵게 되고 이것은 뼈와 관절의 결합이 헐거워져서 관절의 수명을 단축시킨다.^{12,13} 또한 인체 내 시술 후 인공관절 접동부에서의 마모로 인해 마모 부산물인 마이크로 단위의 폴리에틸렌 가루들이 인체 내의 면역체계와 반응을 하여 인공관절 시술부 주위의 뼈가 부서지는 골무력증 (osteolysis)이 발생하는 문제가 발생한다.¹⁴ 이와 같은 문제점을 개선하기 위해서는 재료의 내마모성의 향상 특히 마모부피를 극단적으로 감소시켜야 한다. 본 연구에서는 이러한 문제들을 해결하기 위해서 새로운 무기입자를 충전재로 도입하여 인공관절 연골 부위의 내마모성을 향상시키고 여러 가지 마모 메카니즘에 의한 실제 마모량을 감소시킬 수 있는 고분자재료를 개발하고자 하며 이를 통해 인공고관절 비구소켓재료의 사용 수명을 연장하고자 한다. 무기입자로서 인체에 무해한 kaolin을 선정하였으며 입자의 충전방법에 따른 내마모성의 영향과 마모특성을 분석하였다.

실 험

실험재료. 입자 충전에 따른 내마모성의 상대적인 비교를 위해 일반적인 용도의 UHMWPE인 mipelon XM-220 (Mitsui chemical)를 사용하였는데 기본적

인 특성을 Table 1에 나타내었다. Mipelon은 평균 입자 직경이 약 30 μm 의 미세 입자로 구성되었으며 무기 입자와 혼합 및 분산을 용이하게 하기 위해 선정하였다. 무기입자로 Junsei사의 시약급 kaolin을 사용하였는데 이는 1~10 μm 의 입자 크기 분포를 갖는 판상 구조의 실리케이트계 무기 입자이다. 모든 시료는 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 진공 건조 후 사용하였다. 중합 충전 방식의 시료는 실험실 규모에서 kaolin 표면에 촉매를 담지하여 *in-situ* 중합방법에 의해 제조된 상태로 입수하였으며 GPC 측정에 의한 수평균 분자량은 대략 1.2×10^6 이다.

복합화 방법 및 마모시험 준비. 입자 충전 방식은 분산성을 고려하여 세 가지 방법을 사용하였다. 첫째는 습식 분말 혼합법으로 에탄올에 mipelon과 kaolin을 특정 조성비로 혼합하여 5시간 정도 교반한 후 kaolin 입자의 분산성 향상을 위해 초음파 진동기에서 30분간 처리를 하고 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 진공 오븐에서 24시간 건조 후 사용하였다. 두번째는 kaolin과 mipelon을 건식 혼합하였으며 미세 입자상으로 구성된 두개의 재료를 일정 중량비로 섞어 4000 rpm의 고속 스크류 회전 방식의 믹서에서 3분씩 3회 혼합하였다. 세 번째 방법은 중합 충전 방식에 의한 복합화 방법을 사용하였다.

모든 마모시험은 압축성형을 통하여 제조하였다. 각 시험의 압축성형은 $20 \times 20 \times 10$ (W×D×H, mm) 크기의 금형 내에서 온도 280 $^{\circ}\text{C}$, 압력 5 MPa에서 40분 간 등온성형 후 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 냉각하였다. 압축성형으로 얻어진 시험편은 초기 표면 거칠기를 동일하게 유지할 수 있도록 연마한 후 $20 \times 20 \times 8$ (W×D×H, mm)의 크기로 사용되었다. 균일한 초기 표

면상태를 유지하기 위해 모든 시험편은 동일조건으로 연마하였으며 연마 후 시험편의 표면 거칠기는 평균 1.325 μm 를 유지하였다.

마모시험. 가장 일반적인 마모시험 방법은 핀과 원반을 이용한 방법이다. 이 중에서 원반 회전 방식의 마모시험장치는 마찰력의 측정이 비교적 쉽고 구동방식 간단하여 널리 쓰이고 있다.¹⁵ Figure 1은 여러 가지 방식의 pin-on-disk 마모시험기의 개략도이다. 본 실험에서는 (b) polymer pin-on-metal disk 방식의 시험 방법을 사용하였다.

본 실험에 사용된 마모시험 장치는 Figure 2에서 보는 바와 같이 단면이 20×20 mm인 시험편 2개를 회전 금속판 위에 대칭된 위치에서 일정한 압력으로 눌러주고, 시험 시료에 접촉되어 있는 회전판이 전기 모터의 힘에 의해 일정한 속도로 회전함으로써 회전판과 시험시료 간 접촉에 의해 마모가 발생된다. 시료와 직접 접촉되는 회전판은 지름이 지름 77 mm, 두께 8 mm인 금속 디스크형태로 몸체로부터 교환할 수 있도록 가공하여 매 실험마다 새로운 금속 디스크를 사용하였다. 금속 디스크는 베어링장을 사용하였으며, 초기 표면거칠기는 2 μm 가 되도록 기계 가공하여 사용하였다. 회전하는 금속 디스크와 시험편의 접

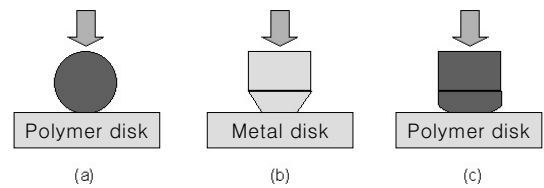


Figure 1. Schematic outline of various wear test method with pin-on-disk. (a) metal ball-on-polymer disk, (b) polymer pin-on-metal disk, and (c) metal pin-on-polymer disk.

Table 1. Basic Properties of UHMWPE

property	unit	test method	mipelon XM-220
molecular weight	$\times 10^6$ (AU)	ASTM D4020	2.0
density	g/cm^3	ASTM D1505	0.94
tensile strength at break	MPa	ASTM D638	44.0
elongation at break	%	ASTM D638	350
flexural modulus	MPa	ASTM D790	-
friction coefficient	-	ASTM D1894	0.2
melting point	$^{\circ}\text{C}$	ASTM D2117	136
mean particle size	μm		30



Figure 2. Photographs of wear test machine.

측면에서 온도의 간접적인 추정을 위해 비접촉식 적외선 복사 온도계를 사용하였다.

마모 시편에 가해진 하중은 35.42 kg으로 일정하게 유지하였으며, 각각의 2개의 시편에 가해진 압력의 합은 0.43 MPa이다. 회전속도로부터 시료에 가해진 선속도는 0.51 m/sec이며 24시간 회전시켰을 때 미끄럼 거리 (sliding distance)가 약 44 Km이다. 마모시험시의 온도는 28~30 °C, 습도는 40~45%로 유지하였다.

마모시험이 끝난 시료의 마모된 표면, 상대제인 금속 디스크의 표면, 마모 부스러기는 SEM과 광학현미경으로 관찰하고 마모량을 측정하였다.

마모량의 측정. 마모량의 측정에는 여러 가지 방법이 있다. 독일 규격 DIN50321에 따르면 직접적인 방법이나 상대적인 방법에 의해 마모량 측정이 가능

하다. 직접적인 측정 방법으로는 시편의 형상 변화, 시편의 질량 변화, 마모되어 떨어져 나간 재료의 부피를 측정하는 방법이 있으나 마모량이 적은 시험에 적용하기는 어렵다. 즉 초기 마모는 그 양이 적으므로 길이 변화나 질량 변화의 측정을 통해서 마모량을 구하는 것이 쉽지 않다. 마모량이 적을 때의 마모량 측정을 위해 고안된 방법으로 시편 표면에 압입 흔적을 만들어서 시험하는 방법이 있다. 그러나 오차를 줄이려면 전체적으로 마모가 보다 많이 발생하도록 하는 것이 유리하다. 부피 변화량이나 길이 변화량은 마모 결과와 직접적인 관계가 있는 값이긴 하지만 마모된 형상에 따라서는 측정이 어려워진다. 즉 마모 부분의 형상 측정 결과로부터 부피의 측정은 그 형상이 단순하지 않는 한 복잡하고 시간이 걸린다. 그러나 마모의 형상이 단순하다면 측정이 용이하고 따라

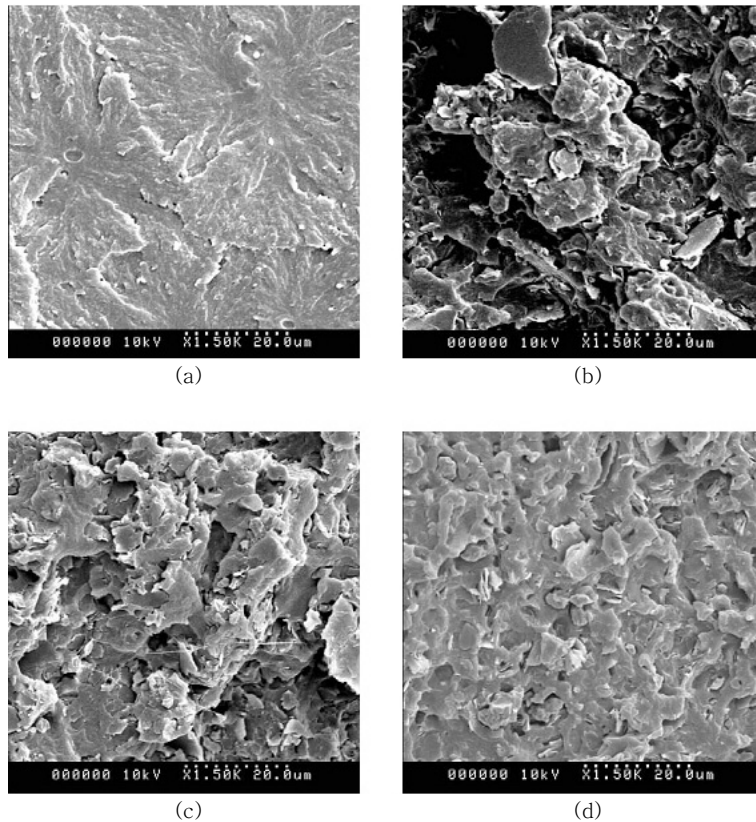


Figure 3. SEM Photographs of fracture surface before wear test. (a) neat resin, (b) dry powder blend(15 wt%), (c) wet powder blend(15 wt%), and (d) polymerization filling(15 wt%).

서 결과를 쉽게 얻을 수 있다. 이번 실험에서는 시편의 모양이 육면체이며 마모가 되는 부분의 형상도 정사각형으로 단순하였으므로 복잡하고 측정이 어려운 상황이 아니었다. 따라서 마모의 양을 측정하는데 있어서 마모되어 떨어져 나간 부피를 직접 계산하여 시편에 따른 마모량의 상대 비교를 하였다. 마모 시편은 시험 전 충분히 청결유지를 하였는데, 모든 시편을 초음파 세척기에서 충분히 세척하여 시편 표면에 먼지를 제거한 후 길이를 측정하였다. 각 시편의 길이는 0.001 mm의 오차 범위 내에서 서로 다른 부위를 5회 측정하였다.

결과 및 고찰

입자 충전 복합재료의 분산성. 입자 충전 복합재료의 분산성 평가를 위해 각각의 혼합방법에 따른 시편을 액체 질소에서 냉각 파괴한 후 파단면을 관찰하였다. UHMWPE와 kaolin은 모두 고체 입자상으로 존재하므로 혼합 방법에 따라 분산정도가 매우 달라지게 된다. 각 혼합방법에 따른 시편의 단면을 Figure 3에 나타내었다. 분말 혼합 방법에서 사용된 건식과 습식 단면결과를 (b)와 (c)에 보여주고 있으며 중합 충전 단면을 (d)에서 보여주고 있다. 무기입자를 단순 기계적 혼합한 시편 (b)에서 입자의 뭉침현상이 많이 발견되었고 그 형상도 매우 불규칙하며 계면이 좋지 않음이 관찰되었다. 습식 혼합 방법(c)에서 상대적으로 입자들의 분산이 우수하며 계면특성도 개선되고 있음을 알 수 있다. 반면 중합 충전 방식(d)에서는 무기입자의 분산과 계면이 매우 우수함을 알 수 있다. 이와 같이 동일한 함량의 무기입자를 혼합할 때 복합화 방법에 따른 분산성 및 모폴로지의 차이가 마모특성에 많은 영향을 미칠 것으로 판단된다.

Polymer Pin-on-Metal Disk 시험의 마모 메커니즘. 금속과 고분자 접촉에서는 일반적으로 두 물질 간의 상호작용이 약하다. 따라서 이 두 물질이 접촉되어 있는 접촉부에서 고분자 물질의 응착 마모를 유도할 정도의 강한 접착력이 형성되지 않는다. 실험 중 고분자가 금속에서 발생하는 산화나 부식 등의 화학적 작용에 영향을 받을 수 있을 것으로 생각되지만 본 시험에서는 기계적인 연삭에 의해 주로 마모가 진행되었다고 판단되며 상대적으로 응착 마모나 화학적

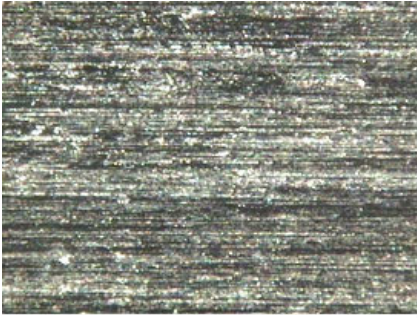
Table 2. Surface Roughness of Counter Metal Disk

	roughness, R_a (μm)
standard counter material	2.0
neat	1.1
powder blending 30 wt%	1.2
polymerization filling 30 wt%	1.2
polymerization filling 50 wt%	0.5

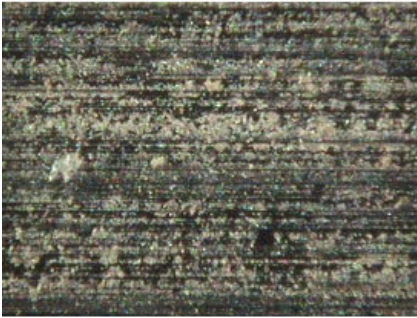
작용에 의한 마모의 기여는 적을 것으로 예측된다. Table 2는 상대 재료인 금속 디스크 표면의 거칠기를 마모시험 전후에 대해 측정한 결과를 나타내고 있다. 금속 디스크의 초기 표면 거칠기는 2.0 μm 로 일정하게 유지하였으나 마모시험이 진행되면서 표면의 돌기들에 의해 연삭 마모가 일어나고 발생된 마모 입자가 돌기 사이의 골에 채워져 표면 거칠기가 감소한 것으로 추정된다. Figure 4는 금속 디스크 표면의 모습을 보여주고 있다. 마모가 진행됨에 따라 금속 디스크 표면의 골을 시편에서 박리된 물질이 메우고 있음을 알 수 있다. 이는 마모 메커니즘이 초기 연삭 마모에서 일정 시간 후에는 응착 마모로 전이될 수 있음을 의미하며 마모 시험시간에 따른 각 시편의 마모량을 측정함으로써 마모 메커니즘을 규명하였다. Figure 5는 시편의 마모량을 10시간까지 시간대 별로 나타낸 결과이다. 처음 3시간 내에 가장 많은 마모가 일어나는 것을 알 수 있다. 이는 금속 디스크 표면의 거칠기에 의한 연삭 마모 현상으로 설명할 수 있다. 일정 시간 뒤에는 마모량이 급격하게 줄어들어 그 상태를 유지하는데 이것은 먼저 기술한 바와 같이 마모 초기 상대재료의 거칠기에 의해 연삭 마모가 일어나고 여기에서 발생한 마모 입자가 금속 디스크의 표면을 채우고, 상대재료의 거칠기가 감소되어 마모의 양이 감소되어지는 것이다. 그림에서 세가지 시편 모두 시간에 따른 마모의 경향은 유사한 반면 입자가 충전됨에 따라 그 절대량이 감소함을 알 수 있다. 시편들의 시간대 별 마모의 양은 초기 2시간에서 3시간 사이에서 가장 많이 일어나는 것으로 관찰되었다. 그 다음은 마모 상대재의 거칠기의 감소로 인해 마모량이 감소됨을 관찰할 수 있다. 그러나 이러한 마모량의 감소들이 시료의 충전방법에 따라 상이한 모습을 보이고 있다. 입자가 응집되어 있는 경우 응집체 내부에는 기공이 존재하며 계면이 분리된 상태로 존재하게 된다. 이는 마모시험에서 매우 취약한 부분이

되며 입자 분산 정도에 따라 시간별 마모 정도가 달라짐을 보여주고 있다. 고분자 단독 시편의 경우 초기 마모 부피가 매우 크고 상대재의 거칠기가 감소한 이후에는 마모 부피가 감소하지만 여전히 높은 마모량을 보이고 있다. 이는 마모에 의한 접촉부의 온도 상승에 의해 마모가 촉진되는 것으로 판단된다. 반면

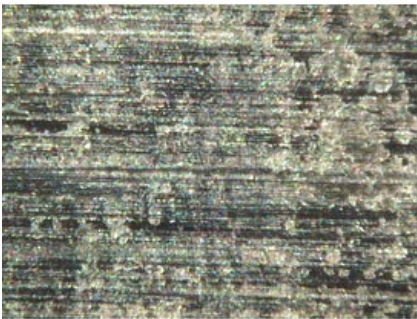
중합 충전된 시료는 초기 마모가 늦게 발생하고 일정 부분 마모가 발생한 후에는 마모량이 매우 적은 독특한 현상을 보여주고 있다. 이는 초기 연삭 마모에서 응착 마모로의 전이가 발생함을 의미하며 분산성이 좋은 입자 충전시 마모량이 최소화되는 응착 마모 메카니즘이 가능함을 보여주고 있다.



(a)



(b)



(c)

Figure 4. Optical microscopes for surface roughness of metal disk. (a) before test, (b) after test for wet blending(15 wt%), and (c) after test for polymerization filling(15 wt%).

Figure 6은 시간에 따른 시편들의 온도 변화를 관찰한 것이다. 각각의 시편들은 모두 10시간 이내의 시간대에서 급격한 온도의 상승을 보인 후 그 뒤로는 안정되어 가는 경향을 보였다. 그리고 고분자 단독의 경우 측정되어진 온도가 무기입자가 충전된 시편들 보다 높은 것을 관찰할 수 있다. 이는 열전도도가 높은 무기물을 첨가하여 복합재료의 열전도도를 증가시켜 나타난 결과로써, 이는 무기 충전재를 첨가함으로써 재료의 기계적 물성을 증가시킬 뿐만 아니라 재료의 내부 잠열을 줄일 수 있는 효과를 가져온다. 내부 잠열은 고분자 내 사슬 유동성의 증가를 가져올

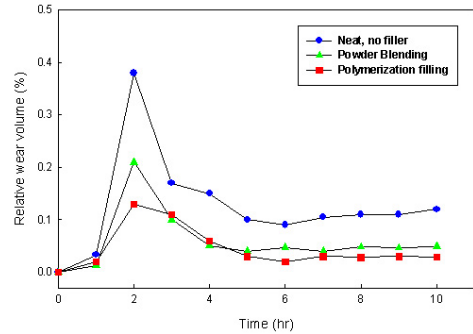


Figure 5. Experimental relative wear volume for various specimens by the test time.

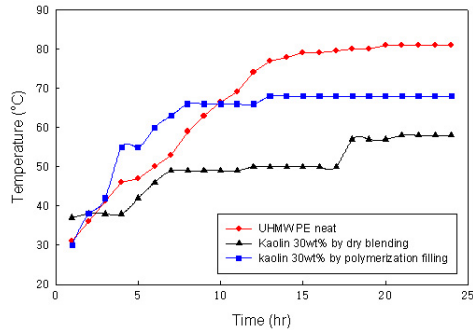


Figure 6. Measured temperature profile for various specimens by the test time.

가능성이 있으며 이것은 마모의 진행에 악영향을 미친다. 또한 중합 충전 시편이 분말 혼합된 시편보다 높은 온도를 나타내었다. 이는 입자 충전 방식의 차이에서 기인한 것으로 판단된다. 중합 충전 방식의 시료는 kaolin의 표면으로부터 중합되어져 나온 폴리에틸렌에 둘러 쌓여 있는 구조이다. 따라서 중합 충전 방식의 시료가 마모되어지는 마찰면에서의 마찰열에 의한 온도 상승은 어느 정도 고분자 단독의 경우와 비슷하다고 말할 수 있다. 그러나 무기 입자 충전에 따른 열전도도 개선으로 전체적으로는 단독 고분자 대비 낮은 온도 분포를 보이는 것으로 판단된다.

UHMWPE/Kaolin 복합재료의 내마모성. 고분자 단독 및 입자 충전 복합재료의 내마모성 평가를 위해 polymer pin-on-metal disk 방식의 마모시험을 행하였다. 이는 베어링강으로 만들어진 금속 디스크 위에 피시험 시료들을 일정한 하중(0.43 Mpa)으로 접촉시킨 후 금속 디스크 판을 회전 운동시켜 마모량을 측정하는 시험법이다. 접촉면의 온도 상승을 억제하기 위해 회전 속도를 두가지로 하였다. 고분자 단독 시편과 kaolin이 30 wt%로 충전된 시편들을 24시간 및 저속 48시간 마모시험 후 마모 부피 측정 결과를 Figure 7에 나타내었다. 일정 시간 후의 절대 마모량 비교에서 UHMWPE 단독시편 대비 분말 혼합이나 중합 충전 방식이 매우 우수한 내마모 특성을 보여주었으며 중합 충전 방식에서 최소의 마모량이 관측되었다. 회전 속도 0.51 m/min의 경우 고분자 단독 시편에서 매우 많은 마모 부피를 보여주고 있으며 이는

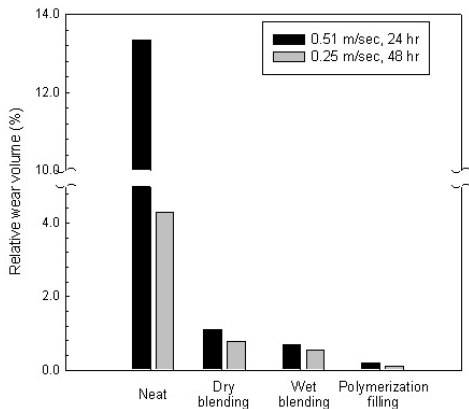


Figure 7. Experimental relative wear volume for various specimens by the test method.

접촉면 온도 상승에 따른 마모 촉진 현상으로 판단된다. 회전 속도를 감소시켜 48시간 마모시험에서는 큰 폭의 마모 부피 감소를 보여주고 있다. 본 연구에 사용된 mipelon이 인공관절용 제품이 아닌 일반 용도의 제품이지만 입자 충전에 의해 절대 마모량이 획기적으로 개선된 것은 주목할 만한 결과라고 할 수 있다. 이는 입자 충전에 의해 시편 표면의 경도가 향상되고 이로부터 복합 마모 메카니즘이 적용되는 polymer pin-on-metal disk 시험에서 상대적인 마모량이 감소하는 것으로 판단된다. 또한 입자의 충전 방식에 있어서도 분산성 및 계면특성에 따라 마모 정도가 달라짐을 알 수 있다. 즉 건식 혼합, 습식 혼합, 중합 충전의 순으로 절대 마모량이 감소하였으며 이로부터 피마모 재료의 표면경도 증가, 입자 분산성 개선, 계면특성의 개선 등으로부터 내마모성 향상이 가능함을 알 수 있다.

Figure 8은 마모 시험 후 마모 표면에 대한 SEM의 관찰 결과이다. 분말 혼합법으로 제조한 시편의 마모면(b, c)에서는 마모에 의하여 발생한 것으로 추정되는 미세한 마모 입자(kaolin)가 관찰되는데 반하여 중합 충전법으로 제조한 시편의 파단면(d)에서는 비록 모폴로지는 상이하지만 마모 입자는 관찰되지 않고 있다.

입자 함량별 마모특성. 무기 입자 충전에 따라 UHMWPE의 내마모성 향상을 확인하였으며 이로부터 입자 함량에 따른 마모시험을 수행하였다. 시험편 준비는 동일한 방법으로 수행하였으며 함량별 시험 결과를 Figure 9에 정리하였다. 충전된 무기 입자의 함량에 따라 내마모성의 향상이 관찰되었다. 다음 식은 재료의 경도와 마모량을 관련짓는 Holm 식으로 시험재료의 경도 변화로부터 상대 마모량을 예측할 수 있다.⁶

$$W = kLd/H$$

여기서, H 는 경도, k 는 실험상수, L 은 수직하중, d 는 미끄럼거리이다. 그림에서 입자의 혼입에 따라 경도가 증가하고 이는 상대 마모량의 감소 즉, 내마모성이 향상된다. 그림에서 점선은 시편의 표면경도 측정결과를 이용하여 Holm 식을 도입한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 Holm 식의 예측보다 훨씬 큰 폭의 내마모성 증가를 나타내는데 이로부터 입자 분

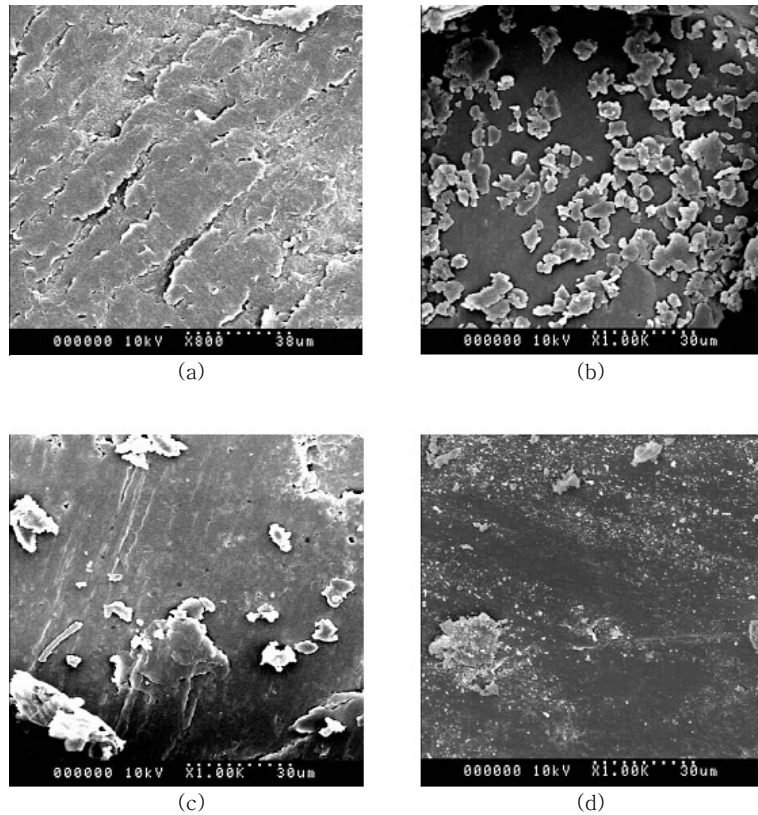


Figure 8. SEM photographs of various specimens after wear test. (a) neat resin, (b) dry powder blend(15 wt%), (c) wet powder blend(15 wt%), and (d) polymerization filling(15 wt%).

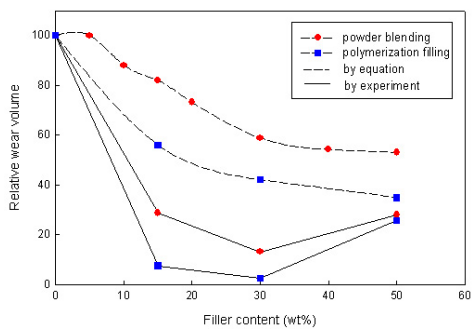
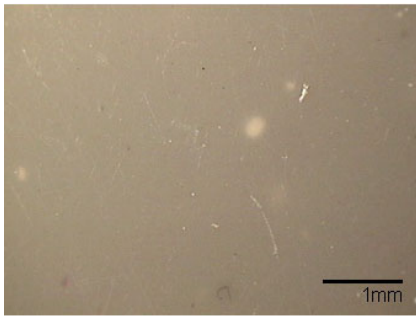


Figure 9. Predicted and experimental relative wear volume based on materials' hardness.

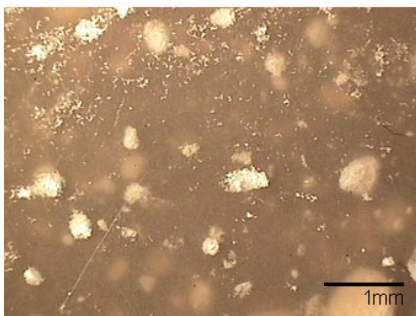
산 복합체의 내마모성의 예측에는 계면특성과 같은 다른 인자들의 고려가 필요함을 알 수 있다.

충전된 무기 입자의 함량에 따라 내마모성이 향상

되었으나 50 wt%로 고충전된 시편에서는 오히려 내마모성의 감소가 관찰되었다. 이는 고충전계에서 입자 분산이 용이하고 얇고 응집된 입자들 사이의 공극으로 인해 마모 단면이 쉽게 분리되어 전체 마모량을 증가시키는 현상으로 설명할 수 있다. Figure 10은 압축성형한 시편의 외관을 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 kaolin 입자 함량 증가에 따라 시편 단면의 뭉침현상이 급격하게 증가하며 이를 개선하기 위해서는 혼합방법의 극단적인 변화가 필요할 것으로 보인다. 습식 혼합 및 중합 충전 방법 모두에서 유사한 입자뭉침 현상이 발견되었으며 이러한 결함들이 마모량을 증가시키는 요인으로 판단된다. 이상과 같이 입자 분산계에서 내마모성은 분산성과 계면특성이 가장 큰 영향을 미치며 고충전계에서는 특히 입자 분산을 고려해야 함을 알 수 있다.



(a)



(b)

Figure 10. Optical microscopes of surface of specimens for various filler contents. (a) 30 wt% at wet blending and (b) 50 wt% at wet blending.

결 론

무기 입자(kaolin)를 충전한 UHMWPE 복합재료의 마모 특성에 대하여 평가하였다. 혼합방법은 분산성을 극대화하기 위한 분말 습식 처리 후의 분말 혼합 방식과 무기 입자 표면에 촉매를 담지시켜 *in-situ* polymerization을 행하는 중합 충전을 시행하였다. 고분자 복합재료-금속간의 접촉면에서의 마멸에 의한 마모 시험에서 연삭 마모가 지배적인 마모 기구였으며 미 충전계의 경우 온도 상승에 의한 응착 마모

의 기여도 상당할 것으로 예상된다. 입자 충전에 의하여 분말 혼합 방식, 중합 충전 방식의 순으로 내마모성이 크게 향상되었다. 이러한 획기적 내마모성의 증가는 입자 충전에 따른 경도 증가 및 접촉면의 열 전달 개선 등의 요인과 입자의 분산성 및 계면특성에 의한 영향으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. J. Charney, "Low Friction Principle", in "Low Friction Arthroplasty of The Hip: Theory and Practice", Springer-Verlag, Berlin, 1979.
2. W. Waugh, *J. Biomed. Mater. Res.*, **11**, 157 (1977).
3. A. A. Eddin and S. M. Kurtz, *J. Arthroplasty*, **15**, 321 (2000).
4. G. W. Bradley, M. A. R. Freem, M. A. Tuke, and H. A. McKellop, *Clin. Mater.*, **14**, 127 (1993).
5. T. M. Wright, C. M. Rimnac, P. M. Faris, and M. Bansal, *J. Bone Joint Surg.*, **70-A**, 1312 (1988).
6. J. F. Archard, *J. Appl. Phys.*, **24**, 981 (1953).
7. K. Friedrich, "Friction and Wear of Polymer Composites," Composite Materials Series 1, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1985.
8. K. Hokkirigawa and K. Kato, *Wear*, **123**, 241 (1988).
9. N. P. Suh, *Wear*, **25**, 111 (1973).
10. S. Affatato, B. Bordini, C. Fagnano, P. Taddei, A. Tinti, and A. Toni, *Biomaterials*, **23**, 1439 (2002).
11. G. Lewis, *Biomaterials*, **22**, 371 (2001).
12. A. Wang, D. C. Sun, C. Stark, and J. H. Dum-bleton, *Wear*, **181-183**, 241 (1995).
13. A. P. D. Elfick, S. L. Smith, S. M. Green, and A. Unsworth, *Wear*, **249**, 517 (2001).
14. T. P. Schmalzried, M. Jasty, and W. H. Harris, *J. Bone Joint Surg.*, **74-A**, 849 (1992).
15. D. G. Bellow and N. S. Viswanath, *Wear*, **162-164**, 1048 (1993).