

# 생체용 316LVM 스테인레스강 개발에 관한 연구

신명철 · 이규환 · 이한구

= Abstract =

## Study on the 316LVM Stainless Steel for Surgical Implant Materials

Myung-Chul Shin, Kyu-Hwan Lee, Han-Koo Lee\*

The 316LVM stainless steel that is widely used in surgical implant has been studied. The objective of this study is to develop the domestic production of the surgical implant materials. In the work, the metallurgical phenomena, physical and chemical properties and biocompatibility of the materials are investigated. According to the experimental observation, corrosion resistance is strongly depended on the  $\delta$ -ferrite structure and passive film, and mechanical properties are mainly depended on the cold reduction ratio. The  $\delta$ -ferrite structure is minimized in the 16.6% Cr and 14%Ni contents, and yield strength is 104 kg/mm<sup>2</sup> at 45% cold reduction. Biocompatibility is excellent in the mouse body test for six weeks.

### 1. 서 론

파손되거나 골절된 뼈를 대신하여 인체에 사용되는 생체용 금속재료에는 크게 일시주입금속(temporary implants)과 영구주입금속(permanent implants)으로 나눌 수 있다. 일시주입금속은 주로 골절된 뼈의 고착에 사용되는 금속으로 대부분 스테인레스강 316LVM이 차지하고 있으며, 영구주입금속은 대체용 주입기구에 사용되는 코발트-크롬 합금이 주류를 이루고 있다. Fraker와 Ruff<sup>1)</sup>에 의하면 전체 생체용 주입 재료 중 약 75%가 스테인레스강 316LVM이 사용되고, 20% 정도가 코발트-크롬 합금이 사용되며 나머지는 티타늄합금, 탄탈륨 등으로 제조되고 있다.

금속이 생체주입용으로 사용되려면 우수한 기계적 성질을 가지고 있어야 할 뿐만 아니라 인체 내에서 부식되지 않아야 하고 독성이 없는 등의 생체적응성(bio-

compatibility)이 뛰어나야 한다. 따라서 공업용 금속 재료로는 불충분하고 이를 위하여 특별히 제조된 고급 소재를 필요로 하며, 아울러 이의 제조를 위하여는 고도의 기술 수준을 요한다. 이러한 원인으로 국내에서 연간 약 32억원 정도의 인체주입금속의 수요가 있으나 전량 고가로 수입되고 있는 실정이다. 이중 재질로는 스테인레스강 316LVM이 80% 이상을 점유하고 있으며, 스테인레스강 중에서도 선이나 봉형으로 사용되는 제품이 85%를 넘고 있다.

생체주입금속의 국산화를 위한 연구로 국내에서 소재 자체는 외국에서 수입해와서 bone plate와 bone screw를 제조하기 위한 금속의 가공 연구가 수행된 바 있다. 그러나 본 연구는 소재 자체를 국산화하기 위한 연구로서 적정원소를 배합하여 합금을 용해하고, 단조, 인발하여 생체용 재료로서 손색이 없는 소재를 만들어내는 것이 주목적이었다.

### 2. 실험 방법

#### (1) 합금의 조성결정 및 진공용해

ASTM F138-76에 의하면 Cr과 Ni, Mo의 경우 각 성분비의 범위가 주어져 있다. 이 범위는 합금이 용해시

<1982. 11. 29 접수>

한국과학기술원 재료시험실

Materials Testing Lab., Korea Advanced Institute of Science and Technology

\* 서울대학교 의과대학 정형외과학교실

\* Department of Orthopedic Surgery, College of Medicine, Seoul National University

발생되는 성분상의 변화를 허용해 주는 것처럼 보이거나 delta ferrite는 조성에 따라 민감하게 발생되므로 상기 조성 범위내에서도 조성을 적절히 조절하여야 한다. 각 합금 원소들이 delta ferrite를 형성시키는 상대적인 경향은 Thielemann<sup>2)</sup> 등의 연구에 의하면 Table 1과 같다.

표 1. 각 원소들의 delta ferrite를 형성시키는 영향  
Table 1. Delta ferrite formability of elements.

Element	C	Ni	Mn	Ti	Si	Cr	Mo	Cr
Relativity	-40	-3	-2	+7.2	+5.2	+4.5	+4.2	+1

+; ferrite increaser

-; ferrite decreaser

Cr, Mo, Si의 순서로 delta ferrite를 형성시키는 경향이 증가하고 있으며, Mn, Ni, C의 순서로 delta ferrite를 감소시키는 경향이 증가하고 있다. 316L의 경우 내식성의 향상을 위하여 Mo이 첨가될 뿐만 아니라 탄소의 량도 극히 적으므로 delta ferrite의 형성 가능성이 상당히 높다. 따라서 delta ferrite의 형성을 막기 위하여 delta ferrite를 형성시키는 원소는 될 수 있는 한 적게, delta ferrite를 감소시키는 원소는 될 수 있는 한 많이 첨가되어야 한다. 따라서 ferrite 형성 원소인 Cr, Mo, Si 등은 될 수 있는 한 억제하고 austenite 안정화 원소인 Mn, Ni 등은 될 수 있는 한 많이 첨가되어야 한다. Hammond<sup>3)</sup>에 의하면 ferrite 형성 원소들을 Cr 당량으로, austenite 안정화 원소들을 Ni 당량으로 표시하여 상온에서 가공용 스테인레스강에 존재하는 ferrite의 양을 Fig. 1과 같이 예측할 수 있다고 하였다. 이 때 Cr 당량과 Ni 당량은 아래와 같은 식으로 표시된다.

$$\text{Cr 당량} = \%Cr + 1.5\%Si + \%Mo$$

표 2. 시제품의 합금 조성(장입된 조성, wt%)

Table 2. Nominal compositions of melted alloys (wt%)

Alloy No.	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Cr Equi- valent	Ni Equi- valent
ASTM 규격*	1급 0.08 max 2급 0.03 max	2.00 max	0.025 max	0.01 max	0.75 max	17~20	12~14	2~4		
1	—	1.6	—	—	0.6	17	14	2.5	20.4	15.7
2	—	1.6	—	—	0.6	17	12	2.5	20.4	13.7
3	—	1.6	—	—	0.6	20	14	2.5	23.4	15.7
4	—	1.6	—	—	0.6	20	12	2.5	23.4	13.7

\* Special quality

+ Cr Equivalent =  $\%Cr + 1.5 \times \%Si + \%Mo$

++ Ni Equivalent =  $\%Ni + 30 \times (C + N) + 0.5 \times \%Mn$ . 탄소와 질소의 최대량을 0.03%로 하여 당량계산함.

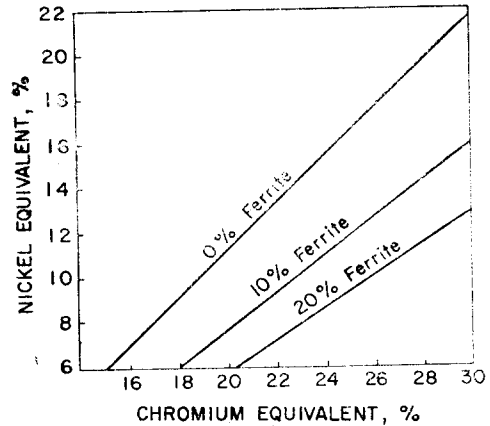


그림 1. 상온에서의 Cr 당량과 Ni 당량에 따른 ferrite의 존재량[Cr 당량 =  $\%Cr + 1.5\%Si + \%Mo$ , Ni 당량 =  $\%Ni + 3d\%C + ND + 0.5\%Mn$ ].

Fig. 1. Constitution of stainless steels at ambient temperature[Cr equivalent =  $\%Cr + 1.5\%Si + \%Mo$ ; Ni equivalent =  $\%Ni + 30(\%C + N) + 0.5\%Mn$ ].

$$\text{Ni 당량} = \%Ni + 30\%C + 0.5\%Mn$$

Fig. 1에서 위의 두 당량에 해당되는 지역에서는 delta ferrite가 형성되지 않음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 시제품의 조성을 Table 2와 같이 변화시켜 제조하였다. 12~14% 범위까지 허용하는 니켈은 규격의 상한선 가까이에, 17~20% 범위까지 허용하는 크롬은 규격의 하한선 가까이에 두고, 타 원소는 외국 제품과 비슷한 수준으로 첨가하였다. 아울러 규격내의 조성 중에서도 합금 원소가 delta ferrite의 형성에 어떤 영향을 미치는가 확인하기 위하여 Table 1과 같이 니켈과 크롬의 양을 변화시켜 이들의 영향도 조사하

였다.

이때 사용된 합금원소들은 규격에서 P나 S등의 불순물 제한이 심하고 진공 용해에서는 이들이 제거되지 않기 때문에 고순도의 원료를 사용하였다. 철은 순도 99.95%의 전해질, 니켈은 순도 99.97% 이상의 전해 니켈, 크롬은 순도 99.2% 이상의 전해 크롬, 몰리브데늄은 순도 99.9%의 전해 몰리브데늄을 소결한 팬텟을 그리고 망간 및 실리콘은 Mn 90%의 페로망간과 Si 85%의 페로실리콘을 사용하였다. 탄소는 펄 수 있는 한 적어야 하므로 용해시 실제 장입은 하지 않았다. 그러나 장입 원소중 크롬내에 0.02%의 탄소가 존재하고 니켈 중에 0.01%의 탄소가 불순물로서 존재하고 있으므로 이 큰 진공용해시 탄소비등(carbon boiling)에 의한 용탕의 탈산을 기대하였다. 합금의 용해에 사용된 진공유도 용해로는 ULVAC-FM (일본제)진공유도 용해로였으며 도가니는 5kg 용량의 마그네시아(MgO) 도가니를 사용하였다. 문헌<sup>3)</sup>에 의하면 합금 원소의 장입은 비교적 반응성이 적으며 탄소 함량이 많은 원소를 냉간에서 장입하여 용해를 시작하고 반응성이 심한 원소는 탄소에 의한 탈산이 끝난 후 열간에서 장입한다. 이때 탄소는 CO gas로 비등되어 용탕을 탈산시키므로 반응성이 심한 원소의 산화를 막을 수 있기 때문이다.

그러나 본 S.S 316L 과 같은 저탄소가 필수적인 합금계에서는 탄소비등에 의한 탈산은 기대할 수 없으므로, 가능한 한 고진공에서 용해를 시작하여 합금 원소의 산화를 막았다. 본 연구에서는 비교적 산화가 덜되는 철과 니켈 몰리브데늄은 냉간에서 장입하고 산화가 심하며 진공내에서 평형 증기압이 낮아 증발하기 쉬운 크롬은 양이 너무 많아 1/3 정도는 냉간에서 장입하고 나머지 2/3는 열간에서 장입하였다. 냉간 장입이 끝난 후 진공을 뽑아 진공이  $3 \times 10^{-3}$  Torr.이하가 되었을때 용해를 시작하였으며, 크롬을 장입하기 전에 페로망간과 페로실리콘으로 탈산한후, 용탕을 방치하여 불순물로 들어 있는 0.02% 정도의 탄소를 boiling 효과로 감소시키는 방안을 꾀하였다. 이 때 Pt-Rh의 열전대로 용탕의 온도를 측정하여 1550°C를 출탕온도로 정했다.

조피에 사용된 주형은 주철제로 주형의 크기는 6×6×16.5cm 이었으며 주형 벽의 두께는 2.5cm였다. 주형의 형상은 윗면이 밑면보다 넓게 경사 구배를 주어 용강이 밑으로부터 응고후 강피가 주형에서 용이하게 빠져 나올 수 있게 하였다. 조피시 강피의 표면 상태를 양호하게 해주고 주형과 용강이 응착되지 않도록 주형의 내부 및 저부엔 이형제인 terrapaint를 도포하였다. 용강을 주형에 주입할 때에는 초기의 응고 속도를 느리게 하기 위하여 주형을 약 300°C로 예열하였으나

본 진공용해로는 진공내에서 예열할 수 있는 장치가 없어서 상당한 냉각이 일어났으리라 사려된다. 따라서 가급적 도가니와 주형과의 간격을 좁히시켜 용탕이 찬 주형에 떨어져 비산되지 않도록 하였으며 용강의 흐름을 교란이 없는 정상류 상태로 주입하여 조피의 표면을 깨끗이 하도록 노력하였다.

## (2) 단조, 냉간 인발 및 열처리

강피는 표피를 면삭하여 용체화처리를 시킨 후에 열간에 단조하여 봉재를 만들었다. 본 시편의 경우 두께가 50mm 정도여서 1100°C에서 120분간 용체화 처리를 했다. 용체화 처리가 끝난 합금은 0.5ton drop hammer로 소정의 형태로 단조하였다. 단조 도중 시편의 온도가 930°C 이하로 떨어지면 단조성이 떨어지 다시 로에 넣어 승온시킨후 단조하였다. 단조는 처음에는 각봉 형태로 단조한 후에 최종에  $\phi 15$ mm 정도의 환봉으로 단조했다.

소정의 형태로 단조가 끝난 시편은 다시 승온하여 1100°C로 가열후 흐르는 물에 급냉하였다. 단조가 끝난 시편은 단조시 표면에 발생된 흠이나 스케일을 제거하기 위하여  $\phi 13$ mm의 봉으로 선반 가공하여 일반용 시편으로 하였다.

Stainless steel의 경우 주로 직경 12.7~0.051mm까지의 선재가 냉간에서 인발되며 다이 재료로는 12.7~0.71mm까지는 WC 재다이가 널리 사용되거나 이보다가는 선의 인발에는 다이아몬드재 다이가 사용된다.

열처리 않고 한번 pass로 감소시킬 수 있는 단면 수축율은 single block형의 기재로는 7개의 다이를 사용하여 25~30%가 가능하며, continuous형의 기재로는 17개의 다이를 사용하여 80%까지 가능하다.

인발할 때 윤활제로는 알칼리계통, copper계통, lead계통 혹은 수지계통의 피막을 입혀 인발을 행하여야 인발이 가능하다.

본 연구에서는 single block 형태인 draw bench을 사용하여 인발을 행하였으며 윤활은 수지계통의 피막인 일본 Makoto사의 MR-5(제품명, 점도 20경략형)와 유막형의 MF-3을 사용하여 이중 윤활방식으로 heavy duty drawing을 행하였다.

30%정도 인발 후에는 1100°C에서 2.5~3분/mm간 중간 아닐링을 하였다. 이때 분위기는 암모니아 가스 분위기였다.

## (3) 금속조직 시험, 결정 입계 부식에민화시험 및 기계적 성질 시험

ASTM F138-76에서 요구하고 있는 ferrite 존재 여

부 및 비금속 개재물, grain size 등을 측정하기 위하여 통상의 금속조직 조사방법으로 시료를 bakelite 에 mounting 한 후 SiC 연마지에 #120, 240, 400, 600 순서로 grinding 하고 6 micron, 1 micron 의 다이아몬드 paste 에서 polishing 한 후 0.05micron 의 gamma alumina 로 최종 polishing 하였다.

비금속 개재물은 최종 소둔 처리가 끝난 시료를 polishing 후 ASTM E45 의 practice A 에 의해 측정하였다.

Ferrite 의 존재 여부를 조사하기 위하여 polishing 된 시편을 부식시켜 현미경으로 관찰하였으며 이때 사용된 부식액은 HNO<sub>3</sub>-Acetic acid 로 10ml HNO<sub>3</sub>, 10ml acetic acid, 15ml HCl, 2-5drops glycerol 조성의 용액이었다.

Grain size 측정을 위하여는 10wt% oxalic acid 용액을 사용하여 전해 부식시킨 후 ASTM E112 의 twinned grains 에 대한 평균입도 측정법을 이용하여 grain size 을 측정하였다.

입계부식 예민화 시험은 ASTM E262 방법 E 로 시험하였다. 본 방법은 스테인레스강의 결정입계 부식성을 조사하는 시험방법으로 특정 부식용액(방법 A 는 10% oxalic acid, 방법 E 는 copper sulphate sulfuric acid) 에 polishing 된 스테인레스강을 부식시켜 부식된 조직을 관찰함으로써 입계 부식의 여부를 판정한다.

만일 부식된 조직에서 입계 사이가 완전히 부식되어

5~10 분간 전해 부식시키면 step structure 가 관찰된다. 따라서 본 연구에서도 시편을 본 용액에서 전해 부식시켜 step structure 를 관찰하였다.

기계적강도 및 연신율의 측정은 규격에서 요구되는 ASTM A370 법으로 행하였다. 이때 항복강도는 0.2% offset 항복강도를 구하였다.

### 3. 실험결과 및 검토

#### (1) 진공용해시 각 합금 원소의 회수율

진공용해가 끝난 시편의 조성을 분석하여 각 합금원소의 회수율을 조사한 결과 Table 3 과 같았다.

탄소는 장입되지 않았는데도 상당량 존재하였다. 이는 크롬, 니켈 등에서 불순물이 들어 있던 탄소가 진공용해시 충분히 정련되지 않아 나타난 것으로 사려된다.

각 성분 원소의 회수율은 니켈, 몰리브데늄 등의 비교적 산화가 적은 원소들은 회수율이 100%로 진공용해시 손실이 발생되지 않았으나, 산화가 심한 원소나 증발되기 쉬운 금속은 그 회수율이 낮았다. 그 순서는 Cr, Si, Mn 의 순서로 각각 그 회수율이 97.6%, 91.7% 83.1%였다.

#### (2) Delta ferrite 의 형성에 미치는 조성 및 열처리 의 영향

Delta ferrite 가 존재하게 되면 내부부식성이 급격히

표 3. 각 합금 원소의 회수율(1번 합금의 경우)  
Table 3. Chemical compositions of No.1 alloy.

Element	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo
Added amount	—	1.6	—	—	0.6	17	14	2.5
Analysis value	0.026	1.33	0.005	0.01	0.55	16.6	14	2.5
Yield(%)	—	83.13	—	—	91.7	97.6	100	100

분명한 도랑(ditch) 형태를 나타내면 불합격으로 판정하고, 입계에서 완전한 도랑이 발견되지 않거나 입계 사이에서 계단(step)이 관찰되는 조직을 나타내면 합격으로 판정한다. 규격에서 요구되는 방법 E 는 방법 A 에 불합격한 시편에 대하여 행하는 정밀시험으로 방법 A 에서 합격된 시편은 방법 E 를 시험하지 않고 합격판정을 한다.

따라서 본 연구에서도 먼저 방법 A 로 시험하여 입계에 민감도를 관찰하였다. 방법 A 로 10% oxalic acid 용액에서 1A/cm 의 전류밀도로 1.5분간 전해 부식시켜 그 조직을 관찰한 결과 전해 시편에서는 부식이 발생되지 않았다. 규격에 의하면 부식이 발생되지 않을 경우 10% ammonia persulfate ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 로 1A/cm

떨어지므로 delta ferrite 의 형성을 막기 위하여는 규격의 조성내에서 니켈과 크롬의 양이 조절되어야 한다.

ASTM 규격 내의 조성중에서 Table 4 와 같이 니켈과 크롬의 당량을 변화시켜 delta ferrite 의 거동을 조사한 결과 photo 1 과 같았다. Photo 1 은 단조가 끝난 시료를 다시 1050°C 에서 40분간 annealing 처리한 후의 사진이다.

각 시료의 조성 차이를 쉽게 알 수 있도록 ( ) 내에 낮은 크롬의 양을 뒀는 니켈의 양을 high 와 low 의 약자 H,L 로 표시하였다.

Photo 1 의 (a) 는 1번시료 (LH) 의 조직사진으로 austenite 기지에 검은 비금속 개재물들이 보이고 있다. 이는 용액에서 형성된 금속산화물들로 규격의 허용

표 4. 각 합금의 실제 크롬당량 및 니켈당량  
Table 4. Chromium and nickel equivalent of alloys.

Element	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cr Equivalent	Ni Equivalent	Remark
Alloy No. 1 0.026	1.33	0.55	16.6	14	2.5	19.93	16.23	(LH)
2* 0.026	1.33	0.55	16.6	12	2.5	19.93	14.23	(LL)
3* 0.026	1.33	0.55	19.52	14	2.5	22.85	16.23	(HH)
4* 0.026	1.33	0.55	19.52	12	2.5	22.85	14.23	(HL)

1번의 조성은 실제분석 값

\* 2, 3, 4의 조성은 표 10의 회수율을 이용하여 계산된 값임.

○ ( ) 내의 앞은 Cr의 양 뒤는 니켈의 양을 나타내며 L은 low H는 high를 나타낸다.

범위내에 들어간다. 산화물 외의 판상(delta ferrite)은 관찰되지 않았다.

Photo (b)의 경우는 2번시료 (LL)의 조직으로 검게 보이는 산화물 부분 외에도 구형의 밝은 ferrite들이 소량 나타나고 있다. 이는 2번시료 (LL)의 경우 크롬의 양은 1번시료 (LH)와 같은 양이나 austenite 안정화 원소인 니켈의 양이 상대적으로 적으므로 delta ferrite가 형성된 것으로 판단된다.

Photo (c)는 3번시료 (HH)의 조직으로 길게 늘어난 섬(elongated islands) 모양의 delta ferrite가 상당량 존재하고 있음을 알 수 있다. Austenite 안정화 원소인 니켈이 상당량들어 있어도 ferrite 형성 원소인 크롬의 양이 많으면 역시 delta ferrite가 형성된다는 것을 알 수 있었다.

Photo (d)는 4번시료 (HL)의 조직으로 독립된 섬 모양의 많은 delta ferrite가 형성되어 있음을 알 수 있다.

고용화 처리를 하면 단조시 서빙으로 형성되었던 산화물의 양은 현저히 줄어드나 delta ferrite는 줄어들지 않는다.

이상의 결과를 정리하여 보면 delta ferrite는 규격 내의 조성이라도 손쉽게 발생되며 열처리에 의하여도 완전히 제거되지 않는다. 따라서 ferrite 형성원소인 크롬은 규격의 하한선 가까이로 하여야 하며, austenite 안정화 원소인 니켈은 규격의 상한선 가까이로 합금의 조성을 조절하여야 delta ferrite가 없는 합금을 제조할 수 있다.

(3) 조성에 따른 기계적 성질 및 결정입도 (grain size)의 변화

S-pin (steinmannpin) 및 K-wire (kirschner wire) 제조를 위하여 Table 4의 합금들을 단조 및 고용화열 처리를 행한 후 13mm의 봉재로 면삭 가공하여 WC die로 냉간인발하였다. 냉간인발시 봉의 단면이 30%

감소되면 중간소둔 열처리를 행하고 계속 인발을 해나간 뒤 2.8mm에서 최종 소둔열처리를 행하고 이들의 기계적 성질 및 입도를 조사하였다.

이들의 기계적 성질과 현미경 조직을 Table 5와 photo 2에 표시하였다.

표 5. 각 합금의 최종 소둔상태에서의 기계적 성질 및 결정입 크기

Table 5. Mechanical properties and grain size of alloys (annealed State).

Alloy No.	Tensile Strength (kg/mm <sup>2</sup> )	0.2% offset Yield Strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Grain size
1(LH)	62.6	24.1	57	7
2(LL)	62.5	23.3	56	6
3(HH)	65.7	28.7	53.6	9
4(HC)	66.4	27.3	52.8	8

ASTM F138-76에 의하면 소둔 상태의 인장강도는 49kg/mm<sup>2</sup>, 항복강도는 17.3kg/mm<sup>2</sup>, 연신율은 40% 이상이어야 한다. 각 시료들은 Table 5에서 알 수 있듯이 모두 규격 내의 값을 가지고 있다.

동일한 조건으로 열처리 되었는데도 각 합금의 입도는 photo 2에서 보듯이 서로 다르다. 입도의 크기는 시료 번호 2, 1, 4, 3의 순서로 감소하였으며 항복강도는 이 순서로 증가하고 있었다.

시료 2, 3, 4의 경우 조성과 기계적 성질, 입도 모두 규격내에 들었으나 photo 1에서 보듯이 delta ferrite가 존재하므로 생체용 금속 재료로는 부적당하다. 다만 1번 시료만이 모든 조건을 충족시키고 있다.

(4) Steinmann pin과 Kirschner wire의 제조

Zimmer사 제품의 S-pin과 K-wire의 기계적 성질을 보면, S-pin의 경우 그 직경에 상관없이 항복강도가 104kg/mm<sup>2</sup>, 인장강도가 120kg/mm<sup>2</sup> 정도였으나 K-wire의 경우는 직경에 따라 그 값들이 변화하고 있으며 그 값도 S-pin보다 월등히 높다.

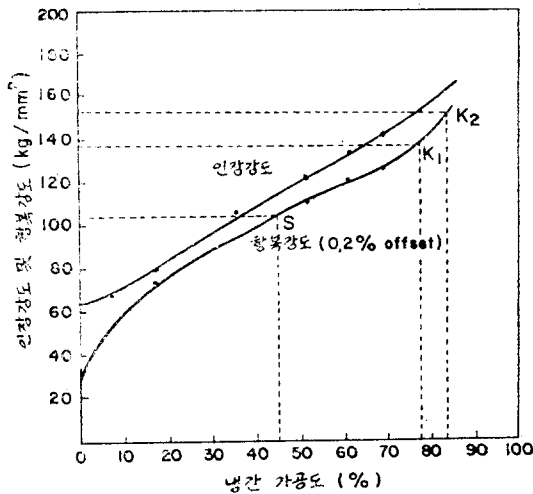


그림 2. 1번 시료(시제품)의 냉간 가공에 따른 인장 및 항복강도변화(φ 2.8mm의 소둔제를 인발한 경우임).

Fig. 2. Mechanical properties according to cold reduction ratio(φ 2.8mm of No.1 alloy).

Table 5에서 316L의 경우 소둔 상태에서 인장강도가 62.6kg/mm<sup>2</sup> 항복강도가 24.1kg/mm<sup>2</sup> 연신을 57% 정도이므로 상기의 기계적 성질을 내기 위하여는 높은 냉간 가공도가 필요하게 된다.

316L의 냉간 가공도에 따른 기계적 성질의 변화를 조사하기 위하여 최종 소둔 처리가 끝난 직경 2.8mm의 선재를 냉간 인발하여 이들의 기계적 성질을 측정하였다. 가공도에 따른 항복강도는 Fig. 2와 같다. 항복강도는 냉간가공량이 적은 초기에는 지수적으로 증가하다가 직선 부위가 나타나며 냉간가공량이 많은 부위에는 다시 직선을 벗어나 증가하고 있었다.

S-pin이 가지고 있는 항복강도(104kg/mm<sup>2</sup>)를 내기 위하여는 Fig. 2에서 알 수 있듯이 약 45%의 냉간 가공도(Fig.의 S점)를 필요로 하고 있다. 아울러 K-wire 중 직경 1.5mm를 138.3kg/mm<sup>2</sup> 정도의 항복강도를 가지려면 77%의 냉간 가공도(K1점)를 필요하고 직경 0.9mm짜리가 153.3kg/mm<sup>2</sup>의 항복강도를 가지려면 83%(K2점)의 냉간 가공도를 필요하게 된다(여기서 냉간가공도는 인발재의 단면감소율을 나타내고 있다).

이상에서 알 수 있듯이 적당한 강도를 지니는 S-pin이나 K-wire를 제조하기 위하여는 최종 소둔 처리되어야 할 선의 직경을 필요한 냉간가공도에 의하여 역 계산하여야 한다. 예로써 2mmφ의 S-pin을 제조하기 위하여는 45%의 냉간가공도가 나오는 2.69mmφ의 소둔선재가 필요하다. 즉 2.69mmφ로 최종 소둔된 선을

45%의 냉간가공도 만큼 인발하면 104kg/mm<sup>2</sup>의 항복강도를 가진 2mm 선재를 만들 수 있다. 그러나 실제 S-pin이나 K-wire 제조시 표면의 심변형층(severe deformation)이 전해연마로 제거된다. 이 양은 예비시험 결과 직경의 5~10% 정도에 해당하였다. 따라서 2mm 직경의 S-pin 제조를 위하여 2.1~2.2mm의 선이 필요하다. 따라서 45% 냉간 가공된 2.1~2.2mm의 wire를 만들려면 초기 소둔 상태의 직경은 2.83~2.96mm가 되어야 한다.

이를 다시 정리하면 2.83~2.96mm에서 소둔처리된 선을 45% 냉간 인발하여 2.1~2.2mm의 선을 만들고 이를 직경의 5~10% 전해연마하면 항복강도 104kg/mm<sup>2</sup>을 갖는 직경 2.0mm의 S-pin을 제작할 수 있다. S-pin이나 K-wire는 앞에서 잠시 전해연마를 행한다는 것을 언급하였다. 전해연마를 행하여야 하는 이유는 다음과 같다. S-pin이나 K-wire는 공히 심한 냉간인 발생태이므로 그 표면 부위는 심한 변형층이나 다이 혼적분이 남아있게 된다. 이는 주입금속의 내부식성을 현저하게 떨어뜨려 pitting corrosion이나 crevice corrosion 등을 일으킨다. 따라서 이들은 반드시 전해연마로 제거시켜야 한다<sup>6,7)</sup>.

전해액 및 전해 조건은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 용액(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 41 wt%, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 45wt%, H<sub>2</sub>O 14wt%)으로 전류밀도 200~350A/ft<sup>2</sup>, 온도 80~100°C의 조건이 적당하다. 전해연마시간은 일반 bone plate나 screw와 같이 최종면이 기계 가공면일 경우 5~10분 정도로 충분하나 S-pin, K-wire의 경우는 표면 변형층의 깊이가 상당히 깊으므로 직경의 5~10%까지 연마하여야 한다. 전해연마시 특히 주의하여야 할 점은 잘 교반되지 않거나 전류밀도가 적합하지 않으면 최종 연마면이 거울과 같은 광택이 발생되지 않는다. 이는 내부식성에 큰 영향을 주므로 잘 조절되어야 한다.

한편 스테인레스강이 부식되지 않는 가장 큰 원인은 표면에 부동태 피막이 형성되어 부식이 안으로 진행되지 않는다는 사실 때문이다. 부동태막은 자연적으로 생성되어지기도 하나 이는 불균일하여 부식의 위험이 따른다. 따라서 인위적으로 표면을 부동태화시키는 조치가 필요하다. 본 연구에서는 30vol%의 질산용액을 사용하였으며 상온에서 30분간 전해연마된 S-pin 및 K-wire를 침적시켜 부동태 처리를 행하였다.

#### (5) 시제품과 외국 제품의 물성비교

앞에서 제작한 시제품(직경 2mm의 S-pin과 0.9mm의 K-wire)을 여러가지 규격에서 요구하는 바에 따라 물성을 측정하여 외국제품과 비교하였다.

먼저 기계적 강도는 Table 6 과 같았다. 시제품의 경우 항복강도는 외국제품과 같은 값을 나타냈으나 인장강도와 연신율은 약간 떨어지고 있다.

표 6. 외국제품과 시제품의 기계적 성질  
Table 6. Mechanical properties of zimmer wire and developed wire.

	Tensile strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Yield strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)
S-pin(Zimmer)	119.8	104	11
(2mm)(KAIST)	116.5	104	9
K-wire(Zimmer)	183.0	153.3	추정불가
(0.9mm)(KAIST)	164.0	153.0	"

이는 시제품의 경우 외국 제품에 비하여 비금속 개재물이 약간 많았기 때문으로 사려된다. 실제 비금속 개재물의 사진을 촬영한 결과 photo 3 과 같았다. 비교를 위하여 a)는 공업용 316L 로서 100배에서 관찰된 것이고 b)는 Zimmer 사의 3.8mm S-pin 에 존재하는 비금속 개재물들로 400배에서 관찰된 것이다. c)는 시제품 2mm S-pin 의 비금속 개재물들로 역시 400배에서 관찰한 것이다.

시제품의 경우 100배의 배율로 비금속 개재물의 양을 직접 방법으로 측정된 결과 Al.0, Bl.0, Cl.0, Dl.5 로 규격내의 값을 가지고 있었으나 Zimmer 사 제품보다는 많았다.

45% 냉간 가공을 받은 S-pin 의 현미경조직을 비교해본 결과 photo 4 와 같았다. 이들은 서로 유사한 조직을 보이고 있다. 두조직은 모두 냉간 가공에 의하여 형성된 twin 과 martensite 들로 구성되어 있으며 200 배로 관찰한 시제품과 100배로 관찰한 시제품의 입자 크기가 서로 유사하다. 이는 시제품의 입도가 보다 미세하다는 것을 뜻한다. 결정입자가 미세한 재질은 피로강도와 내식성이 우수한 것으로 알려져 있다.

입체부식에민화 시험 결과는 photo 5 와 같다.

본 사진은 두(수입제 및 개발) 시료가 모두 입체부식예민화 시험에서 정해진 oxalic acid 에서 부식되지 않아 다시 10% ammium persulfate 용액에서 1A/cm<sup>2</sup> 의 조건으로 5-10분간 전해 부식시킨 조직 사진이다. 두 시료 모두 step structure 를 나타내고 있어 내식성이 우수함을 보여주고 있다.

(6) 생체 적합성

쥐의 뼈와 살 속에 시료를 6주간 주입후 생체 및 재질변화를 조사하였다. 상세한 시험방법은 이 한구 등의 시험방법과 같이 하였다<sup>8)</sup>. 생체적합성에는 금속에

대한 생체의 반응인 조직반응과 생체에 대한 금속의 반응인 부식성으로 나눌 수 있다<sup>9)</sup>. Laing<sup>10)</sup>은 금속부근의 조직반응중 적합한 경우는 주로 섬유 원세포의 조직반응, 부적합 경우는 다핵세포, 소구형세포, 거대세포 등이 보이고 심히 부적합한 경우는 피사조직이 보인다고 하였으며, 금속에서 떨어진 곳에는 근육이 걸쳐 조직과 지방조직으로 대체되는 곳이 있다고 하였다. 이상과 같은 관점에서 생체조직을 조사한 결과 photo 6 에서 보는 바와 같이 다핵세포나, 소구형세포와 같은 부적합한 조직이 발견되지 않았으며 적합한 상태로 판명되었다.

한편 생체속에서 금속 재질이 나타나는 변화는 다음과 같은 변화를 들 수 있다.

1) 금속 표면의 변색(tarnishing) : 부식 환경인 생체속에서는 대부분의 금속의 표면이 변색하여 금속 본래의 광택을 잃는다. 나타나는 현상은 옥안으로 관찰할 때 옅은 황색이나 옅은 흑색으로 변한다.

옥안으로 관정이 가능하다.

2) Pitting corrosion : 스테인레스강에서 흔히 나타나는 현상으로 인체와 같이 염분(Cl)이 존재하는 환경 하에서는 스테인레스강 표면에 형성된 불활성 피막을 파괴하여 미세한 부식공을 형성한다.

100배 정도의 현미경하에서 쉽게 관찰된다.

3) Stress corrosion cracking : 본 시료와 같이 냉간가공을 받아 잔응력을 많이 내재하고 있는 스테인레스강에 흔히 나타나는 현상으로 특히 염소(Cl<sup>-</sup>)이온이 함유된 분위기 하에서 미세한 균열을 형성한다.

100배 정도의 현미경하에서 쉽게 관찰된다.

4) General corrosion : 부식분위기 하에서 금속 표면에 전반적으로 부식이 일어나는 현상

옥안으로 관찰되며 100배 정도의 현미경으로 더욱 뚜렷이 확인된다.

이상과 같은 관점에서 생체실험 후의 시료를 조사한 결과 아래 Table 7 과 같은 결과를 얻었다.

표 7. 6주 생체시험 후 금속 표면상태  
Table 7. Wire surface state after six weeks implantation in mouse body.

Item	KAIST Developed wire		Zimmer wire	
	Muscle	Bone	Muscle	Bone
Tarnishing	no	no	no	no
Pitting Corrosion	no	no	no	no
Stress Corrosion Cracking	no	no	no	no
General Corrosion	no	no	no	no

#### 4. 결 론

생체주입용 스테인레스 316LVM 합금을 진공 용해 및 냉간 인발하여 S-pin (Steinmann pin) 및 K-wire (Kirschner wire)를 제작한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 성분 원소와 열처리 방법의 조절로 입계탄화물이 형성되지 않고, delta ferrite가 존재하지 않는 내식성이 뛰어난 재질을 얻을 수 있었다.

2. 장입 원료의 염선과 진공용해 결과 비금속 재질의 양이 ASTM F138-76 규격내인 Al.0, Bl.0, Cl.0, Dl.5의 청정한 강을 만들 수 있었다.

3. 시제품의 평균 결정립 크기는 ASTM No7 (0.03 mm)로서 사제품의 No6 (0.04mm)보다 미세하였다. 결정립이 미세할수록 각종 물리적 성질 특히 재질의 피로 강도가 향상된다.

4. S-pin의 항복강도(45% 냉간인발상태)는 104kg/mm<sup>2</sup>, K-wire의 항복강도(80% 냉간인발상태)는 153.3 kg/mm<sup>2</sup>로 Zimmer의 104kg/mm<sup>2</sup>, 153kg/mm<sup>2</sup>과 같은 수준의 기계적 강도를 나타냈다.

5. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 용액에서 직경의 5—10% 정도를 전해 연마하여야 인발시 형성된 표면의 심한 냉간변형층을 제거할 수 있으며 전해 연마 후 부동태처리를 하여 30vol% HNO<sub>3</sub> 용액에서 30분간(상온) 침적하여 내식성이 우수하고 균일한 부동태 피막을 얻을 수 있었다.

6. 시제품의 생체적 합성은 적합한 상태였다.

#### 참 고 문 헌

- 1) A.C. Fraker and A.W. Ruff: *Metallic Surgical Implants: State of the Art, J. of Metals, May, 22-27 (1977).*
- 2) R.H. Thielemann: *A.S.T.M. Proc., 40, 788 (1940).*
- 3) C.M. Hammond: *A.S.T.M. S.T.P. 48, 369 (1965).*
- 4) O. Winkler, etc, *Vacuum Metallurgy, 517-642 (1972).*
- 5) D. Peckner and J.M. Bernstein: *Handbook of Stainless Steel, 28-1 (1977).*
- 6) E.J. Sutow: *The Influence of Electropolishing on the Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel, J. Biomed. Mater. Res., 14, 587-595 (1980).*
- 7) J.R. Cahoon, R.N. Holte: *Corrosion Fatigue of Surgical Stainless Steel in Synthetic Physiological Solution, J. Biomed. Mater. Res., 15, 137-145 (1981).*
- 8) 이한구·정민영·전재영·안광환·신명철·이규환: *최신의학, 25, 623 (1982).*
- 9) J.O. Galante, P.G. Laing, E. Lantenschlager: *Biomaterials, ICL XXIV, AAOX, 1 (1975).*
- 10) P.G. Laing: *Compatibility of Biomaterials, Orthop. Clin. North Am. 4, 249 (1974).*



사진1. 단조후 1,050°C, 40분간 아닐링한 후의 조직, ×400

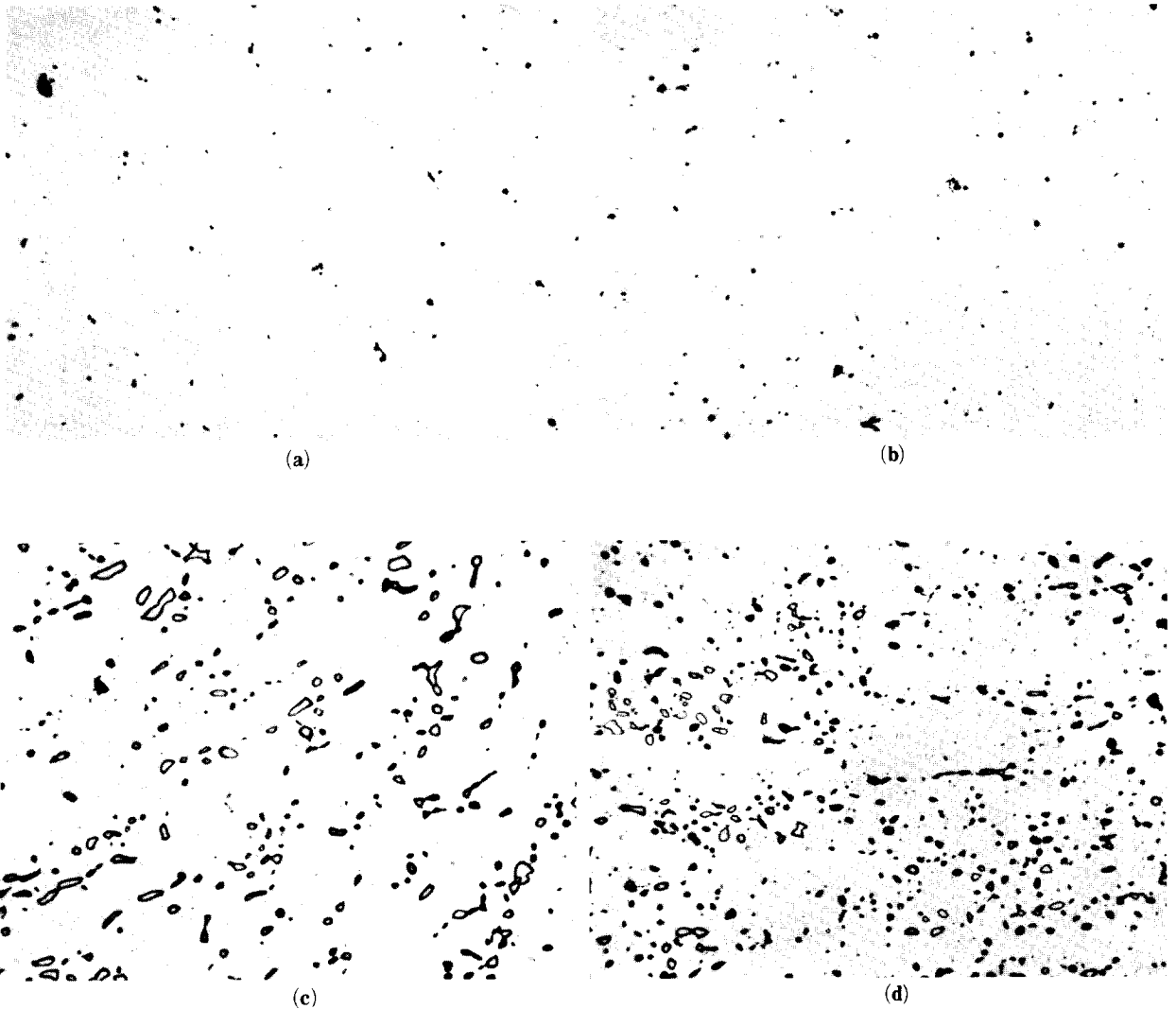
HNO<sub>3</sub>-Acetic acid 부식

(a) 1 번조성 (LH), (b) 2 번조성 (LL), (c) 3 번조성 (HH), (d) 4 번조성 (HL)

Photo. 1. Annealed micro structures of

(a) alloy No. 1 (LH) (b) alloy No. 2 (LL) (c) alloy No. 3 (HH) (d) alloy No. 4 (HL).

(×400, HNO<sub>3</sub>-Acetic acid etched).



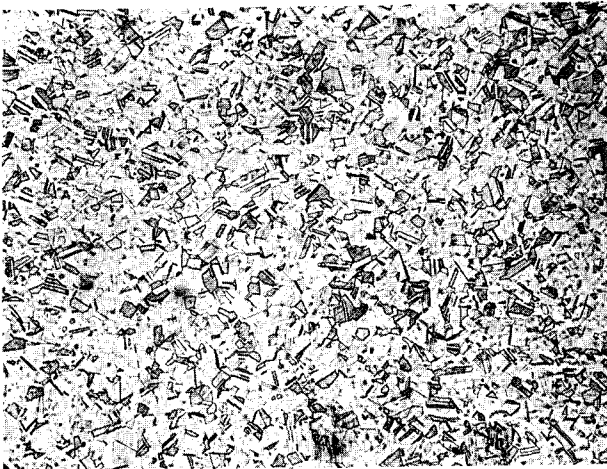
□ 신·이·이 논문 사진부도 및 설명(2) □

사진 2. 최종 아닐링 열처리후의 현미경조직,  $\times 100$ . 10% oxalic acid에서 전해부식

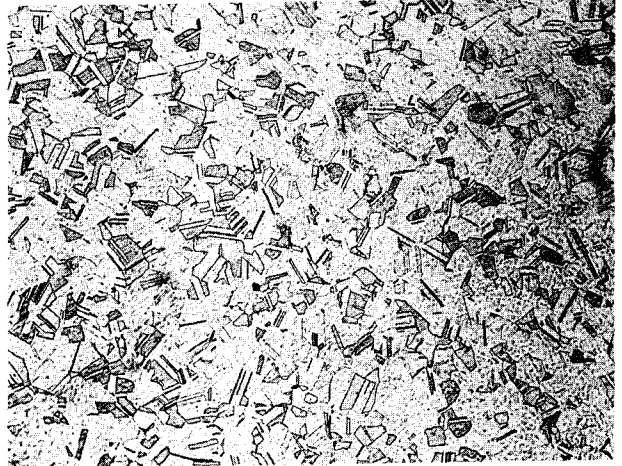
- (a) 1번시료 ASTM grain size 7번, (b) 2번시료 ASTM grain size 6번,  
(c) 3번시료 ASTM grain size 9번, (d) 4번시료 ASTM grain size 8번.

Photo. 2. Final annealed microstructure and ASTM grain size of each composition.  
( $\times 100$ , 10% oxalic acid electro-etched)

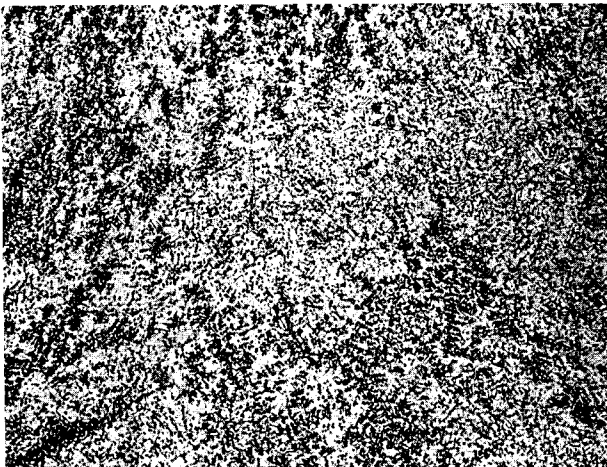
- (a) alloy No.1(LH), ASTM grain size 7 (b) alloy No.2(LL), ASTM grain size 6  
(c) alloy No.3(HH), ASTM grain size 9 (d) alloy No.4(HL), ASTM grain size 8



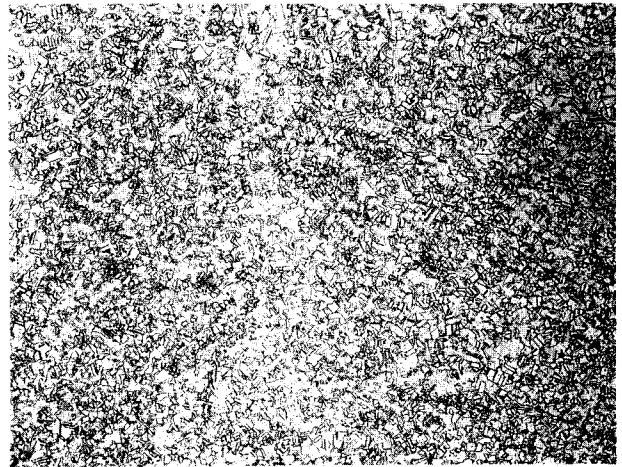
(a)



(b)



(c)



(d)

□ 신·이·이 논문 사진부도 및 설명(3) □

**사진 3.** 공업용 스테인레스 강관 및 외국제품 시제품의 비금속 개재물들

(a) 공업용 스테인레스 강관  $\times 100$ , (b) Zimmer 사제품  $\times 400$ , (c) 시제품  $\times 400$

**사진 4.** 시제품과 외국제품의 현미경 조직사진, 10% oxalic acid에 전해부식

(a) 시제품(1번시료) S-Pin( $\phi 2.0\text{mm}$ )  $\times 200$ ,

(b) 외국제품(Zimmer사) S-Pin( $\phi 2.0\text{mm}$ )  $\times 100$

**Photo. 3.** Non metallic inclusions in

(a) Air melted commercial stainless steel pipe,  $\times 100$

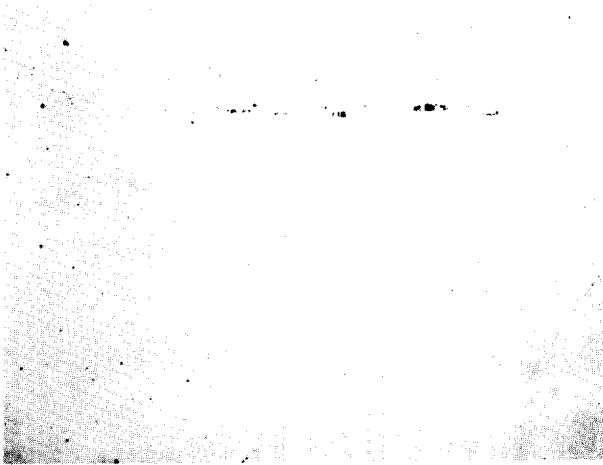
(b) Zimmer product,  $\times 400$

(c) KAIST-developed product,  $\times 400$

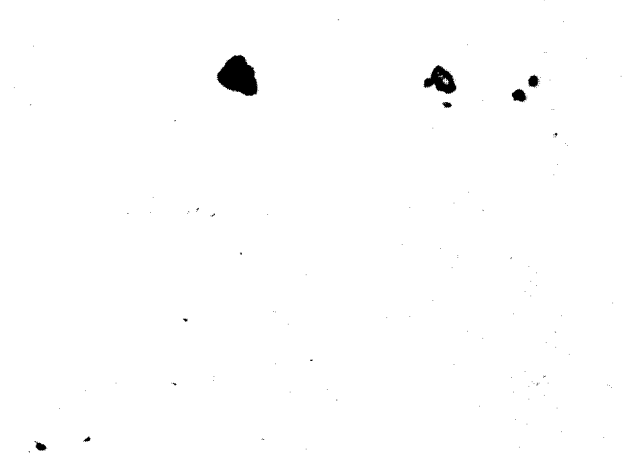
**Photo. 4.** Microstructure of final products.

(a) KAIST-developed product (composition 1), S-Pin( $\phi 2.0\text{mm}$ )  $\times 200$

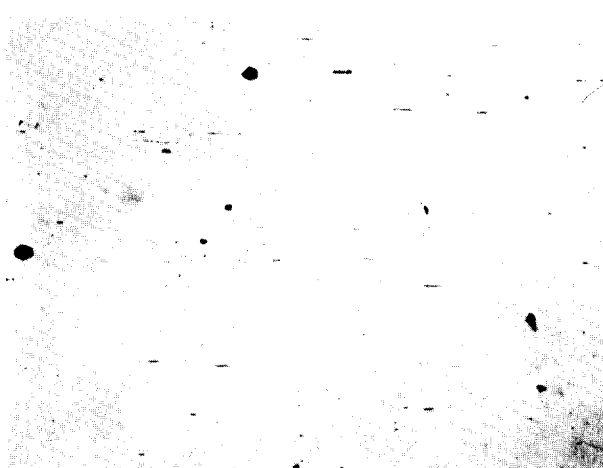
(b) Zimmer S-Pin( $\phi 2.0\text{mm}$ )  $\times 100$



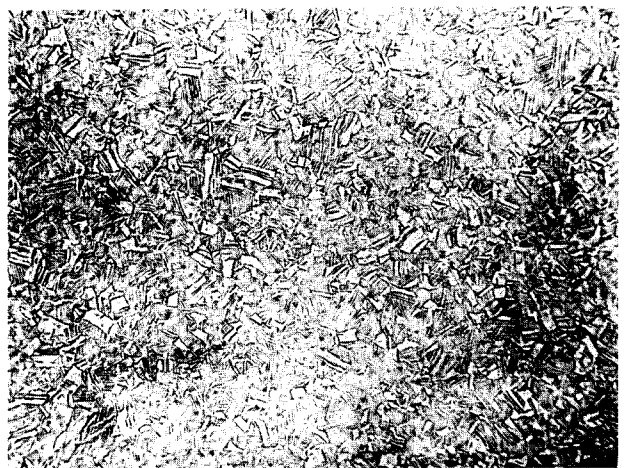
3-(a)



3-(b)



3-(c)



4-(a)

□ 신·이·이 논문 사진부도 및 설명(4) □

**사진 5.** 입계부식 예민화 시험결과 모두 acceptable etched structure를 나타내고 있다. 10% ammonium persulfate 용액에서 1 A/cm<sup>2</sup> 조건으로 5~10분간 부식함

(a) 시제품 ×200, (b) 수입소재 ×200

**사진 6.** 시제품 제 6주 생체실험후 내측의 섬유 조직과 외측의 골조직(Hematoxylin -Eosin ×200).

**Photo. 5.** Results of intergranular corrosion test.

(a) KAIST-developed specimen, ×200,

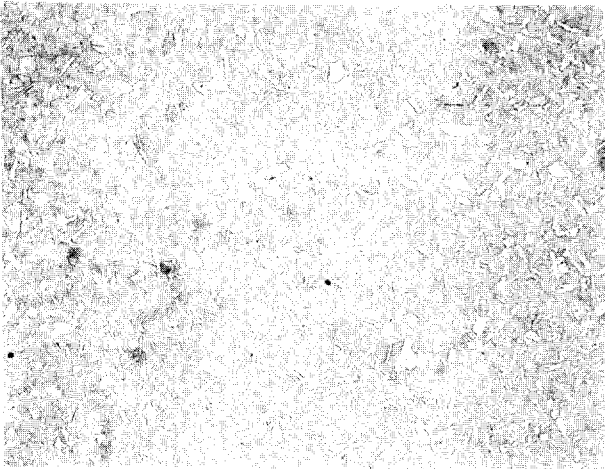
(b) Zimmer product ×200.

Both specimens show acceptable etched structure.

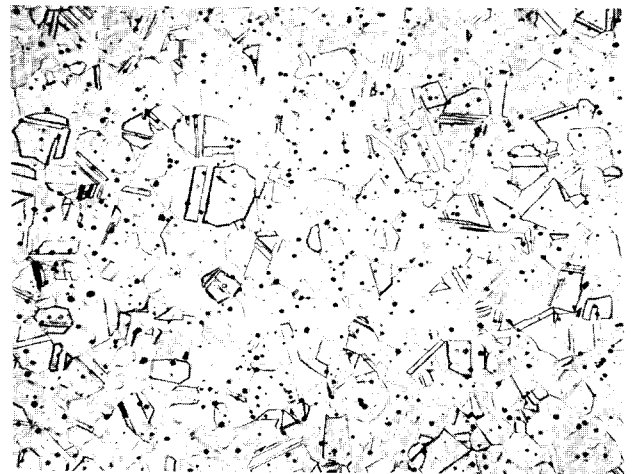
(Test condition; 10% ammonium persulfate solution, 1 A/cm<sup>2</sup>, 5~10min)

**Photo. 6.** Microphotograph of the tissue and bone in contact with a developed-specimen (Hematoxylin-Eosin, ×200).

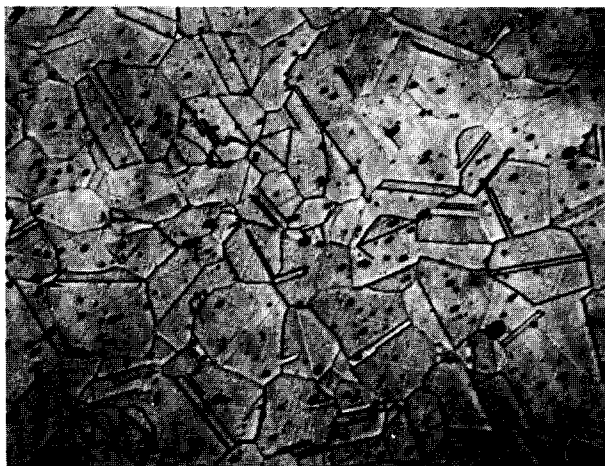
after 6 weeks implantation in mouse.



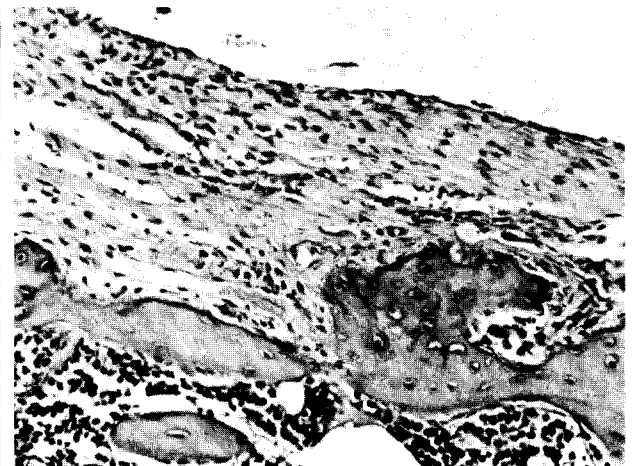
4-(b)



5-(a)



5-(b)



6