

치과 금속 교정용 초내식성 스테인리스강 가공재의 특성

오근택 · 김영식* · 김경남

연세대학교 치과대학 치과생체재료공학교실 및 연구소
*안동대학교 신소재공학부

Properties of Wrought Super Stainless Steels for Skeletal Anchorage System in Orthodontic Clinic

Keun-Taek Oh, Young-Sik Kim* and Kyoung-Nam Kim

Department/Research Institute of Dental Biomaterials and Bioengineering, College of Dentistry,
Yonsei University, Seoul 120-752, Korea

*School of Advanced Materials Engineering, Andong National University, Andong 760-749, Korea

Abstract : When stainless steels are used in the human body, the nickel ion released from the alloys over a short or long term can cause such adverse effects as allergies, dermatitis, asthma. Although the higher the corrosion resistance of stainless steels and the lower the nickel content, the better it is for the human body, since nickel has an essential role in the stabilization of the austenitic phase and the corrosion resistance of stainless steels, it is difficult to remove nickel completely. In this regard, the purpose of this study was to investigate corrosion resistance, cytotoxicity and mechanical properties of super stainless steels, and upon this basis, to evaluate their potential for orthodontic applications. Super austenitic stainless steels had higher content of nickel (17~20 wt%) than super duplex stainless steels (7~10 wt%) or super ferritic stainless steels (lower than 3 wt%). Super austenitic and duplex stainless steels had nitrogen content of above 0.2 w%. These steels had high Mo or W contents of which synergistic effect together with N increases localized corrosion resistance. In terms of hardness, super stainless steels exhibited higher value than 316L S. S. and two times higher than cp Ti (grade II). Austenitic and duplex stainless steels exhibited better mechanical properties. Super stainless steels exhibited low passive current density ($3\sim4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) and similar potentiodynamic polarization behaviors among themselves. Thus, these steels are considered to have high corrosion resistance in the human body-simulated solution. Pitting corrosion occurred in 316L S. S. A3 containing the highest nickel content, as well as SAF2507 exhibited none cytotoxicity, and the others, slightly. This indicates that the cytotoxicity has no direct relation with nickel content itself in these alloys. Super stainless steels with both high corrosion resistance and good biocompatibility are expected to be used for orthodontic applications by virtue of the passive film attribute enhanced by synergistic effect of Mo+N or by high addition effect of Cr+W.

(Received May 9, 2003)

Key words : Super stainless steels, Nickel content, Passive film, Corrosion resistance, Cytotoxicity, Biocompatibility, Orthodontic application

1. 서 론

일반적으로 생체금속재료는 생체적합성 뿐만 아니라 기계적인 특성인 높은 강도 및 연신율, 낮은 탄성계수, 높은 파괴저항성 등을 요구하고 있고, 또한 제조 및 성형의 용이성도 요구되고 있다. 생체금속재료의 생체적합성은 필연적으로 내식성과 깊은 관련이 있다. 즉, 내식성이 낮다는 것은 인체 내에서 전기화학적 인 과정에 의해 합금원소의 이온들이 주위 생체조직으로 유입되어 독성을 발할 수 있음을 의미한다. 생체적합성이 가장 우수한 것으로 알려진 Ti와 Ti 합금은 인체 내 매식 시 매식체와 골의 계면에 collagen 침투의 형성 유무에 따라 생체내성 또는 생체 불활성을 갖는 것으로 보고되고 있다¹⁾. B. Kasemo는 매식체와 골조직사이의 모든 상호작용은 단범위(대략적으로 원자범위)에서 일어나는 물리화학적 힘에 의해 일어난다고 하였고, 화학적인 상

호작용은 표면 산화물의 특성에 의해 결정되고, 금속의 화학적 특성에 의해 결정되는 것이 아니라고 발표하였으며, Ti의 경우 성공적인 결과를 가져온 인자는 그 산화물의 화학적 불활성, 높은 유전상수, 특정한 생화학적인 특성들이 복합적인 작용으로 결론지었다²⁾.

현재 사용되고 있는 생체금속재료로는 스테인리스강(SS), Ni-Ti 합금, Ni-Cr 합금, Co-Cr 합금, Ti 및 그 합금 등이 있다. 최근에 316L SS는 내식성 문제로 생체금속재료로의 사용을 점차 줄여가고 있으며, Ti 및 그 합금과 Co-Cr 합금은 제작 및 가공이 어려우며 고가이고 또한 Ti는 강도 및 내마모성이 약하여 반복운동 및 진동이 심한 부위에는 사용이 제한되고 있다. 초기 bone screw & plate는 스테인리스강으로 만들어졌으며 이후 체내 염증반응이 적은 Co-Cr 합금이 사용되다가 최근에는 조직 친화성이 뛰어나고 물성이 좋은 Ti를 일반적으로 사용하고 있다. 그러나 Ti screw는 head 부위에서의 파절을 유발시키기 쉬우며, 치료시 효과적으로 사용하기 위해 몇 가지 디자인을 head 부위에 적용하고자 할 경우에는 Ti의 낮은 강도 및 성형

Corresponding author: Kyoung-Nam Kim
[Tel.: 82-02-361-8060; E-mail: kimkn@yumc.yonsei.ac.kr]

성으로 인하여 많은 어려움이 있다. 또한 지금까지 사용되어져 온 316L SS는 체내에 사용될 경우 인체 내에서의 낮은 내식성 때문에 금속 이온의 장·단기적 용출이 문제시되는데, 이때 용출되는 여러 가지 이온들 중 특히 니켈 이온의 용출에 의한 알러지 반응은 일종의 항원-항체 반응으로 알려져 있고³⁾, 또한 과민 반응, 접촉성 피부염, 천식 등을 야기하며 중등도의 세포 독성을 나타낸다고도 알려져 있다^{4,5)}. 따라서 이러한 문제점을 보완할 수 있는 초내식성 스테인리스강으로 기존 재료를 대체함으로써 파괴저항성과 내식성의 향상으로 인체 내 사용 시 부식, 마모, 진동 등과 같은 현상에 의한 파괴 및 금속이온 용출을 최소화할 수 있어 생체재료로서의 안정성을 확보할 수 있다고 생각된다.

초내식성 스테인리스강들(Super stainless steels)은 인체 내에서 부식에 의한 이온 용출을 최소화할 수 있는 우수한 내식성을 갖는 합금 조성범위를 갖는다. N과 Mo 또는 W 등의 강력한 상승작용⁶⁻⁸⁾으로 표면에 매우 두껍고 치밀한 부동태막을 생성하여 Ti와 유사한 내식성을 나타내며, Ti와 그 합금보다 우수한 기계적 성질 및 좋은 성형성을 보여준다. 본 연구에서 제조한 초내식성 스테인리스강으로는 A3, A2502(초내식성 오스테나이트계 스테인리스강), SFSS X2와 X5(초내식성 페라이트계 스테인리스강), D2700, D2300(초내식성 듀플렉스계 스테인리스강)가 있다.

치과 금속 교정용 장치를 고내식, 고강도 재료인 초내식성 스테인리스강을 이용해 기존 치료 장치의 문제점을 보완하여 우수한 생체적합성을 갖는 치료 장치를 제조하고자 한다. 초내식성 스테인리스강의 기계적 특성, 내식성 및 세포 친화성에 관하여 Ti와 상용 스테인리스강인 316L SS과 SAF2507을 대조군으로 비교, 연구하고자 한다.

2. 재료 및 방법

연구 재료

본 연구에 사용된 초내식성 스테인리스강들을 표 1에 제시하였다. 316L SS와 SAF2507은 각 제조업체로부터 구입하였고, A3, A2502, D2700, D2300, SFSS X2, SFSS X5는 대기 유도용해로에 용해하여 주괴를 제조한 후 균질화 열처리를 수행하였다. 본 연구에 사용된 재료는 열간 압연을 통해 두께 2 mm로 제작한 후 이 판재를 다시 냉간 압연하여 1 mm 두께 판재로 제작하였다. 이 판재를 실험시편 크기로 절단하였고 그 시편들의 절반은 소둔 열처리를 수행하였다. 따라서 냉간 압연만 시

행한 8종(지금부터 (C)로 나타냄)과 냉간 압연을 거쳐 소둔 열처리를 한 8종(지금부터 (CA)로 나타냄)이 실험에 사용되었다. 이중 316LSS와 SAF2507은 본 연구에서 제작된 초내식성 스테인리스강들의 비교제로 사용하였고, 구강외과 및 교정용 miniplate의 주재료인 Ti(GradeII, Allegheny, USA)도 비교제로 사용하였다.

연구 방법

본 연구에 사용된 합금의 성분 분석을 위해 에너지 분산 분석기(EDS, Kevex Superdry, Kevex instruments, USA)를 사용하여 Fe, Cr, Ni, Mo, Si, W의 원소 함량을 측정하였다. 그리고 불순물 원소 C, S, O, N의 성분 분석은 CS와 NO 분석기(CS-200, TC-300, LECO, St. Joseph, MI, USA)를 이용하여 하였다. 상 분석을 위해 Cu target의 K α 선을 이용하여 scan range 30~100 $^{\circ}$, scan rate 4 $^{\circ}$ /min으로 X-선 회절 분석기(D-Max Rint 240, Rigaku Co., Japan)를 사용하여 분석하였다. 페라이트 분율을 측정하기 위하여 페라이트의 자성을 이용한 페라이트측정기로 페라이트 분율을 측정하였다. 또한 미세 조직을 관찰하기 위하여 각 시편을 SiC 연마지로 #2000번까지 연마하고 알루미늄 페이스트(0.05 μ m)를 이용하여 더욱 미세하게 연마한 후 오스테나이트계와 페라이트계 스테인리스강은 전해에칭(10% oxalic acid)으로, 듀플렉스계 스테인리스강은 무라카미 에칭용액(10 g K₃Fe(CN)₆, 10 g KOH, 100 ml water)으로 에칭한 후, 광학현미경으로 관찰하였다. 기계적 특성을 비교하기 위해 미소 비커스 경도 측정기(MXT- α 7E model, Matsuzawa Seiki Co., Japan)를 이용하여 1000 g 하중으로 10회씩 측정하여 평균을 구하였다.

생체 내에서의 내식성을 평가하기 위해 체액을 모방한 Hanks' Balanced Salt Solution(HBSS)(표 2)을 37 $^{\circ}$ C로 유지시키면서 동전위 분극 시험을 행하였다. 인공체액이 담긴 반응조에 시편을 잠입하고 Potentiostat(Model 263, EG&G, Perkin Elmer Instruments, Connecticut, USA)에 연결하였고, corrosion cell은 보조 전극(auxiliary electrode)으로 2개의 고밀도 탄소 전극, 기준 전극(reference electrode)으로 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. -600 mV의 음극 전류 하에서 10분간 강제 환원을 거쳐 시편 표면의 불순물 및 산화물을 제거하고 다시 10분간 개방 전위 하에서 안정화 후 -600 mV(SCE)부터 양극 방향으로 초당 1 mV의 속도로 1600 mV(SCE)까지 동전위 분극 시험을 하였다.

세포 독성 실험을 위해 각 재료 당 시편을 4개씩을 모든 편

Table 1. Classification of various stainless steels used in this study

Stainless Steels	Phase Classification
316LSS	Austenitic Stainless Steel
A3	Super-austenitic Stainless Steel
A2502	Super-austenitic Stainless Steel
SFSS X2	Super-ferritic Stainless Steel
SFSS X5	Super-ferritic Stainless Steel
SAF2507	Super-duplex Stainless Steel
D2700	Super-duplex Stainless Steel
D2300	Super-duplex Stainless Steel

Table 2. Constituents of Hanks' Balanced Salt Solution(HBSS)

Constituent	Concentration(g/l)
KCl	0.40
KH ₂ PO ₄	0.06
NaCl	8.005
Na ₂ H ₂ PO ₄	0.048
D-Glucose	1.005
Phenol Red	0.01
EDTA	1.5 mM
Distilled Water	1000 ml

을 SiC 연마지로 #2000번까지 연마하고 agar와의 접촉 면적이 1 cm²가 되도록 가공하여 ethylene oxide gas로 멸균한 후 멸균 증류수로 세척하였다. 양성 대조군은 구리 합금(NPG, Albadent, USA)을 사용하였고 음성 대조군은 Polyethylene을 사용하였다. α -MEM 배지에서 쥐의 섬유세포인 L-929 cell을 배양하여 부유액을 만들고 petri dish에 세포 부유액 10 ml를 첨가한 다음 24시간 동안 배양하였다. α -MEM 배지를 제거하고 45~50°C의 Eagle's agar medium 10 ml를 각각의 petri dish에 첨가하여 30분간 실온에서 방치하였다. Eagle's agar medium이 고체화된 후 중앙에 neutral red vital stain 용액 10 ml를 천천히 첨가하여 염색약이 전면에서 퍼지게 한 다음, 30분간 방치하였다. 염색약을 제거한 즉시 시편을 한천에 밀착되도록 얹은 후 37°C, 5% CO₂의 배양기에서 24시간 동안 배양하였다. Petri dish를 백지 위에 놓고 탈색 범위의 크기를 관찰하여 Zone index를 구하고, inverted phase contrast microscope(CK2, Olympus, Japan)로 탈색된 부위에서 세포가 사멸된 비율을 계산하여 lysis index를 구하였다. 시편 4개의 zone index 및 lysis index를 평균하여 response index(ISO 7405:1997(E))를 구하였다.

3. 결 과

각 재료의 성분을 표 3에 나타내었다. 초내식성 오스테나이트계 스테인리스강은 약 17~20% 정도의 높은 니켈함량을 보였고, 듀플렉스계 스테인리스강이 약 7~10% 정도의 니켈 함량을 보였고, 페라이트계 스테인리스강은 약 3% 이하의 니켈함량을 보였다. 또한 오스테나이트계와 듀플렉스계 스테인리스강이 0.2% 이상의 높은 질소 함량을 보였다. 이들 초내식성 스테인리스강들은 국부 부식에 대한 저항성을 높이기 위해 Mo이 첨가되어 있고, 특히 SFSS X2와 X5, D2700, D2300은 다른 합금과 달리 텅스텐이 첨가되어 있음을 알 수 있다.

XRD를 이용하여 각 시편들의 상을 확인한 결과를 그림 1에 나타내었다. 316LSS, A3, A2502는 (111), (200), (220), (311)면을 확인하여 안정한 오스테나이트 상을 가지고 있음을 알 수 있었고, SFSS는 (110), (200), (211)면을 확인하여 안정한 페라이트 상을 가지고 있음을 알 수 있었다. SAF2507, D2700, D2300은 오스테나이트 상과 페라이트 상의 혼합 조직으로써 회절선에서 오스테나이트 상과 페라이트 상의 두 상을 확인할 수 있었다. 열처리한 시편과 열처리하지 않은 시편을 비교한 결과 열처리한 시편에서 회절선의 강도가 약간 증가하였다. 또한 페라이트측정기로 페라이트 분율을 측정된 결과를 표 4에 나타내었

다. 냉간 압연 상태 및 냉간 압연 후 열처리한 오스테나이트계 스테인리스강 모두에서 페라이트가 측정되지 않았고, 듀플렉스 스테인리스강은 강 종에 따라 페라이트 분율이 다르게 나타났고 열처리 후 페라이트 분율이 증가하였다. 또한 페라이트 스테인리스강은 열처리 전에는 페라이트 분율이 낮게 나타났으나 열처리 후 페라이트 분율이 100%에 가깝게 나타났다. 그림 2에서 스테인리스강들의 미세조직 사진을 나타내었다. 316LSS는 냉간 압연한 상태에서 변형된 오스테나이트 결정립들을 보여주고 있고 열처리한 시편의 경우는 오스테나이트 결정립들과 어닐링 쌍정이 관찰되었다. 그러나 A3는 미세 조직이 명확히 나타나지 않았고, A2502는 오스테나이트 결정립이 중앙부위에서 관찰되었다. 듀플렉스 스테인리스강들은 2상의 공존을 확연히 보여주고 있으며 밝게 보이는 오스테나이트 조직과 어둡게 보이는 페라이트 조직으로 각 조직이 교번하여 나타나고 있다. 열처리의 유무와 강종에 따라 두상의 분율이 다르게 나타나는 것을 볼 수 있다. 열처리를 수행한 경우 페라이트의 분율이 증가하는 것으로 나타났다.

각 시편들의 미소경도를 측정한 결과는 그림 3과 같다. 모든 초내식성 스테인리스강들은 열처리한 시편과 열처리하지 않은 시편 모두 316LSS 보다 높은 경도를 갖는 것으로 나타났다. 또한 초내식성 스테인리스강들은 열처리한 시편이 열처리하지 않은 시편보다 낮은 경도를 나타내었다. 열처리된 시편과 비교하더라도 cp Ti (grade II)보다는 2배 이상의 경도를 갖는 것으로 나타났다. 오스테나이트계 스테인리스강이 다른 스테인리스강보다 다소 높은 경도값을 갖는 것으로 나타났고, 듀플렉스 스테인리스강들은 비교적 높은 경도값을 갖는 것으로 나타났고, 다음은 페라이트계 스테인리스강이 높은 경도값을 보였다. 그러나 A3와 A2502의 경우는 오스테나이트계 스테인리스강임에도 불구하고 높은 경도값을 갖는 것으로 나타났다.

각 시편들에 대하여 인체내의 체액을 모방한 HBSS에서의 동전위 분극시험 결과를 그림 4에 나타내었고 분극실험 후 시편의 표면 사진을 그림 5에 나타내었다. 먼저 cp Ti (grade II)의 부동태 전류밀도는 -250~1000 mV(SCE) 범위에서 약 6.6 μ A/cm² 정도로 일정하게 나타났다. 초내식성 스테인리스강들은 모두 비슷한 동전위 분극곡선을 나타내었다. 이 초내식성 스테인리스강들의 0~500 mV(SCE) 전위사이에서 부동태 전류밀도는 3~4 μ A/cm² 정도로 나타났으며 전위가 증가할수록 전류밀도가 약간씩 증가하는 경향을 보여주었다. 또한 500 mV(SCE) 전위에서 1000 mV(SCE) 정도까지 20 μ A/cm² 정도의 전류밀도를 나타내었다. 그러나 316LSS는 500 mV(SCE)의 전위까지는 다른

Table 3. Chemical compositions of various stainless steels (wt%)

Types	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	W	C	N	O	S
316LSS	0.81	18.33	2.23	63.14	13.02		2.48		0.03891	0.01832	0.00286	0.00306
A3	0.49	25.88	0.94	50.74	17.09		4.86		0.03472	0.38180	0.02619	0.00411
A2502	1.04	26.31	1.80	45.77	20.07		5.01		0.01005	0.38510	0.00902	0.00064
SFSS X2	1.61	28.49	1.02	55.97	2.92		0.08	9.91	0.01604	0.00130	0.05470	0.00260
SFSS X5	1.42	23.29	0.89	62.38	3.31		3.16	5.54	0.00904	0.00092	0.02769	0.00370
SAF2507	0.48	25.42	0.76	61.80	7.42		4.12		0.03878	0.22830	0.01800	0.00365
D2700	0.75	27.06	-	58.36	9.32	0.99	2.78	0.74	0.04219	0.40750	0.02597	0.00169
D2300	0.99	22.96	-	61.85	9.67	0.05	3.20	1.37	0.03901	0.22310	0.01917	0.00157

초내식성 스테인리스강과 유사한 동전위 분극곡선을 나타내었으나 500 mV(SCE)이상에서 공식에 의해 부동태 피막이 파괴되

는 현상을 보여주었다. 또한 열처리한 시편과 열처리하지 않은 시편의 동전위 분극곡선을 비교한 결과 열처리한 시편이 좀 더

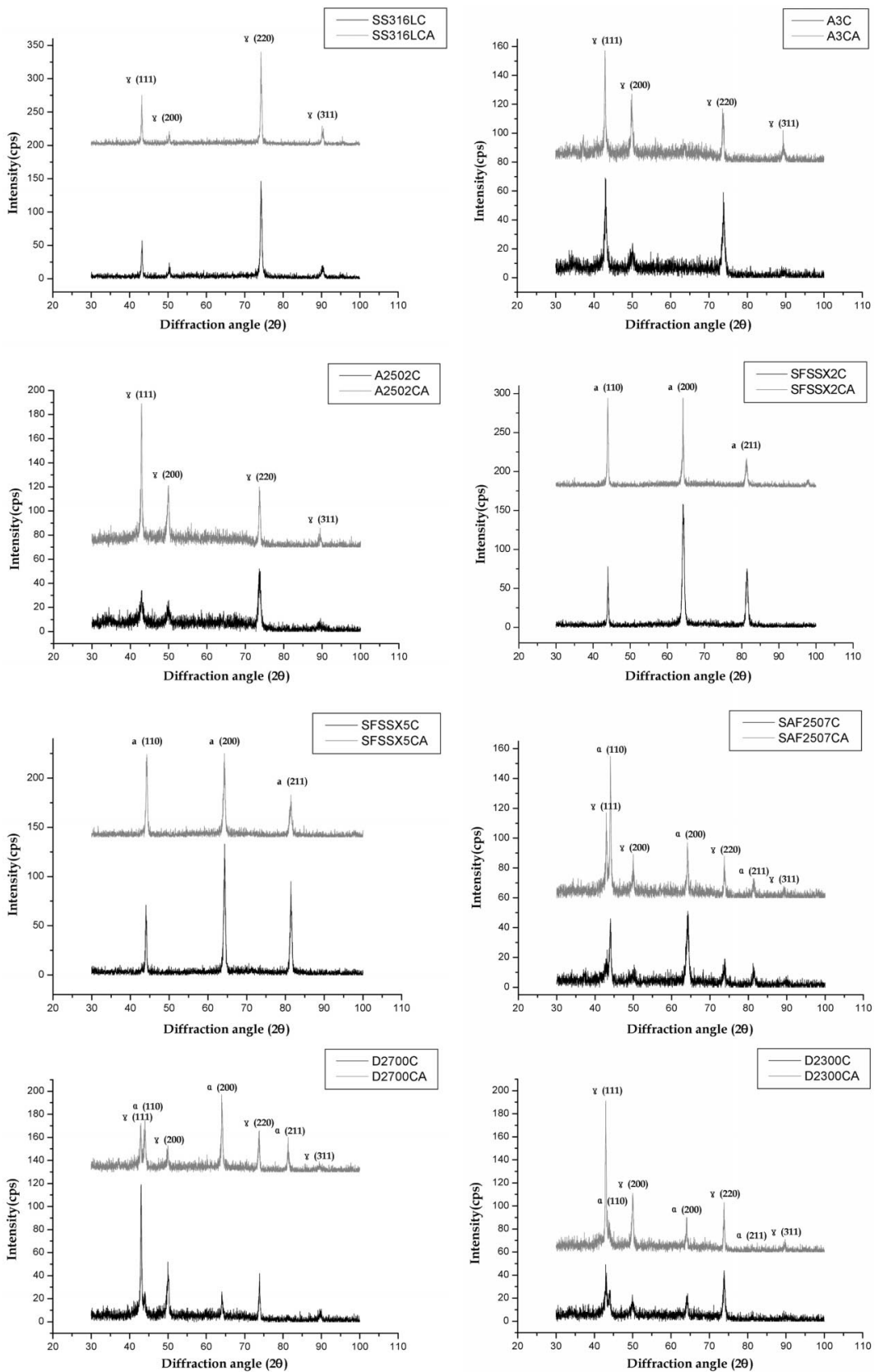
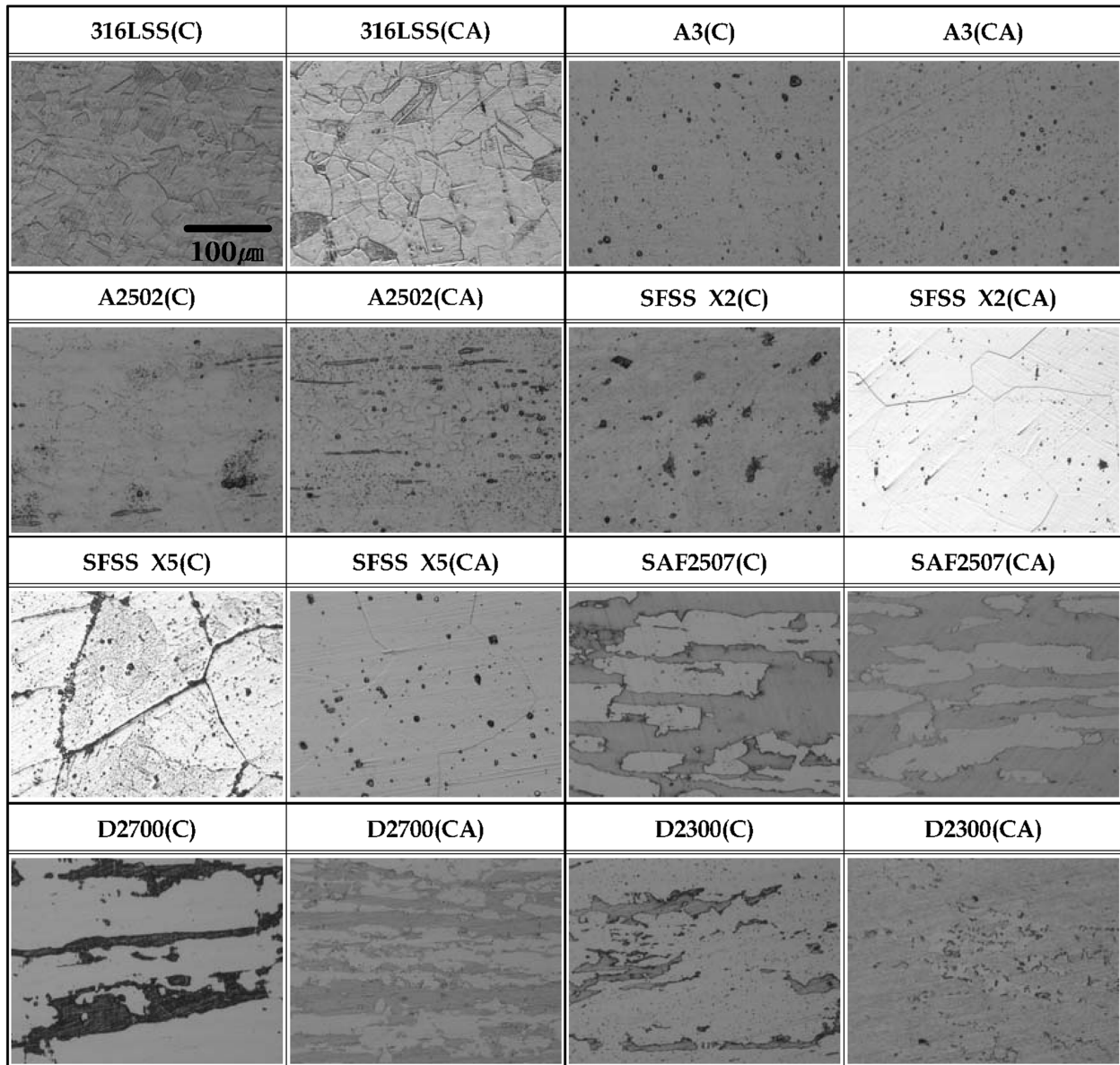


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of various stainless steels.

Table 4. Ferrite phase fractions(%) of various stainless steels

Stainless Steels	316LSS	A3	A2502	SFSS X2
As cold rolled	–	–	–	59.2±1.57
As annealed after cold rolling				100±0
Stainless Steels	SFSS X5	SAF2507	D2700	D2300
As cold rolled	76.5±0.60	36.3±0.59	39.88±0.89	14.2±0.11
As annealed after cold rolling	99.3±1.36	43.3±0.83	44.8±0.96	13.4±0.13

**Fig. 2.** Microstructural photographs of various stainless steels (×200).

낮은 부동태 전류밀도를 나타내었으나 큰 차이는 보이지 않았다. 위 곡선으로부터 정리된 측정치들을 표 5에 제시하였다. 부동태 전류밀도는 0 mV(SCE)에서 측정하였다. 대체적으로 모든 시편들이 이 구간에서 일정한 전류밀도를 보이고 있다. 1600 mV

까지 분극 실험 후 시편의 표면 형상을 보면 대부분이 과부동태 영역까지 진행된 실험 때문에 표면에 점 형태의 부식이 발생된 것으로 나타났다. 그러나 SFSS X2, SAF2507과 D2300 그리고 Ti은 표면이 비교적 깨끗한 표면을 보이는 것으로 나타

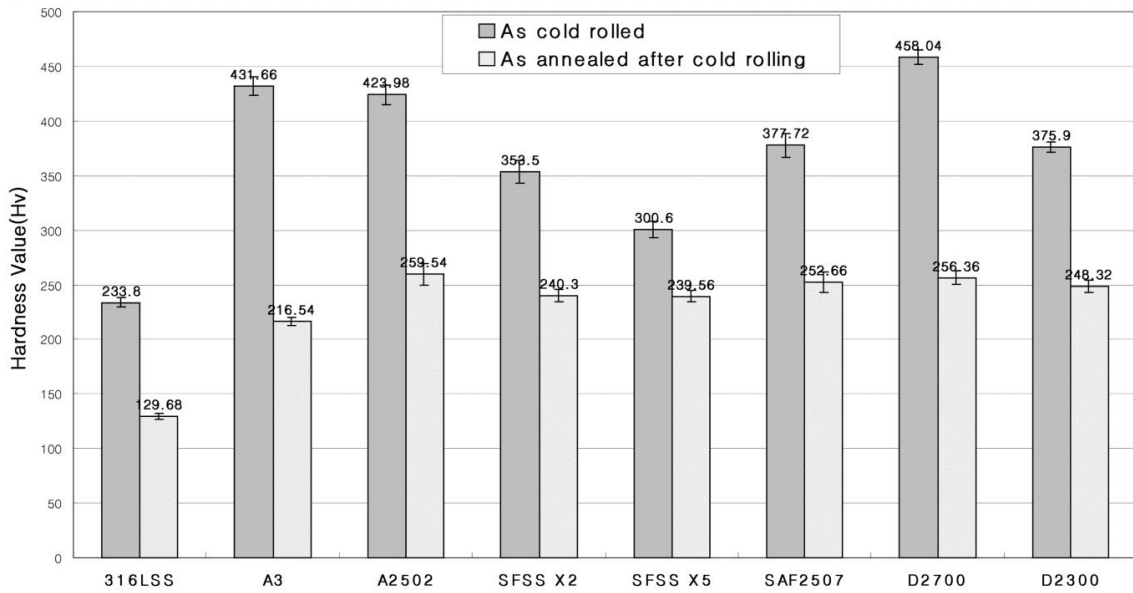


Fig. 3. Micro vickers hardness values of various stainless steels.

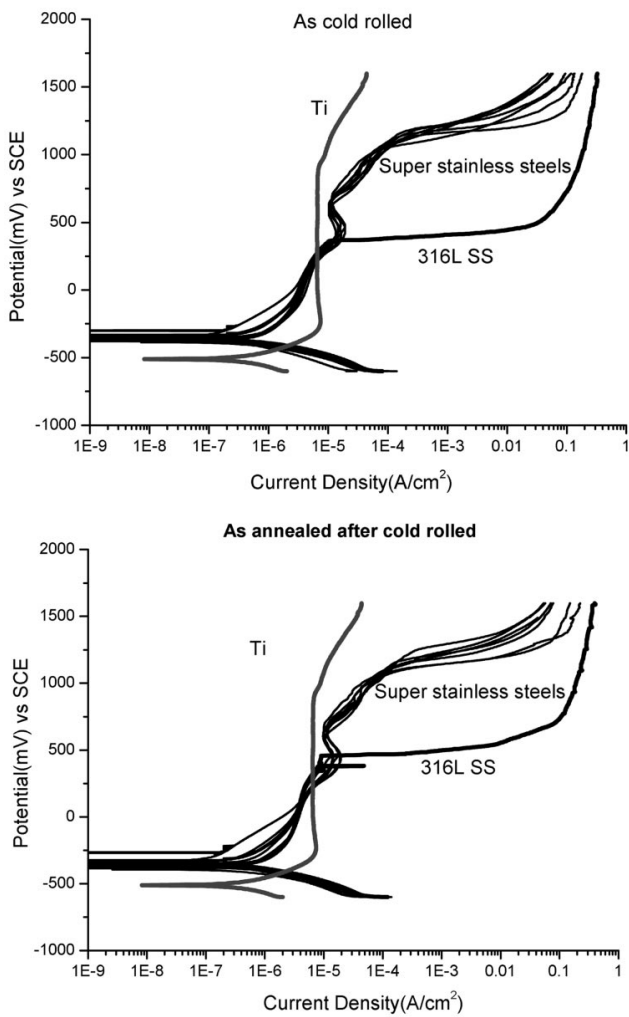


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves of various stainless steels in HBSS at 37°C.

Table 5. Passive current densities and zero current potentials of various stainless steels

Specimen	Passive Current Density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Zero Current Potential (mV (SCE))
316LSS	C	3.42
	CA	3.54
A3	C	3.06
	CA	2.98
A2502	C	3.04
	CA	3.05
SFSS X2	C	3.36
	CA	1.97
SFSS X5	C	4.24
	CA	3.34
SAF2507	C	3.82
	CA	3.82
D2700	C	2.58
	CA	3.37
D2300	C	3.50
	CA	3.15
Ti	6.58	-510

났다. 316LSS(CA)는 공식의 발생으로 피트의 크기가 다른 스테인리스강에 비해 크게 성장되었음을 알 수 있다.

Agar overlay test에 의한 세포독성시험 결과는 표 6과 같다. 세포독성시험의 시편으로는 열처리한 시편을 사용하였다. 모든 초내식성 스테인리스강들은 none 또는 slight의 미약한 반응지수를 나타내었으며, 그 중 A3와 SAF2507이 가장 낮은 반응지수를 나타내었다.

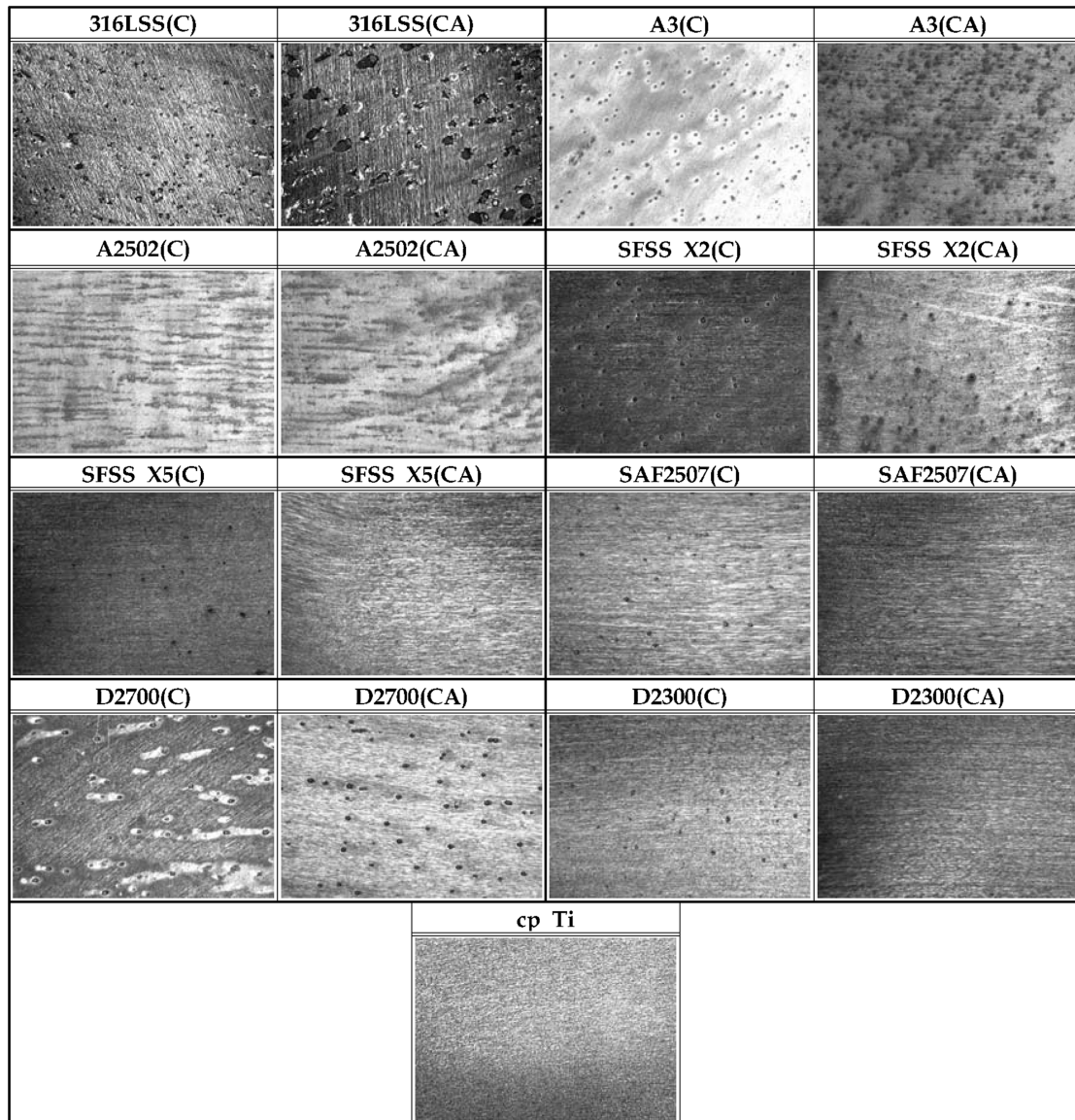


Fig. 5. Surface micrographs of various stainless steels and cp titanium after potentiodynamic polarization test.

Table 6. Cytotoxicity of various stainless steels

Sample	Zone Index	Lysis Index	Response Index	Cytotoxicity (grade)
316LSS(CA)	1	0	1/0	slight (1)
	2	0	1/0	slight (2)
A3(CA)	0	0	0/0	none (0)
	0	0	0/0	none (0)
A2502(CA)	2	0	1/0	slight (2)
	2	0	1/0	slight (2)
SF2(CA)	2	0	1/0	slight (2)
	2	0	1/0	slight (2)
SF5(CA)	1	0	1/0	slight (1)
	1	0	1/0	slight (1)
SAF2507(CA)	0	0	0/0	none (0)
	0	0	0/0	none (0)
D2300(CA)	1	0	1/0	slight (1)
	1	0	1/0	slight (1)
D2700(CA)	2	1	1/1	slight (2)
	1	0	1/0	slight (1)

4. 고찰

최근 치아 고정 영역에서 매우 활발히 응용되기 시작한 골내 고정시스템(SAS, skeletal anchorage system)의 miniscrew와 miniplate는 고정 치료시 장치에 대한 환자의 협조도에 의존하지 않고도 확실한 고정원을 얻을 수 있고 삽입과 제거가 용이하며 삽입 즉시 고정력을 가할 수 있는 등의 장점이 있어 많은 관심을 모으고 있다⁹⁾. 현재 miniplate의 소재로는 대개 조직 친화성이 뛰어나고 물성이 좋은 Ti를 사용하고 있다. Ti는 뛰어난 생체 적합성과 내식성의 장점이 있으나, 비틀림 등의 변형 응력에 대한 강도가 낮고 성형 가공성이 떨어지며 용해, 주조가 어렵고 고가라는 단점이 있다^{10,11)}. 고정 치료시의 고정원으로 사용하기 위한 miniplate의 경우라면 두께가 얇으면서도 충분한 강도를 필요로 하고, 제각기 다른 골면의 굴곡에 맞게 약간의 굽힘(bending)을 용이하게 할 수 있는 성형성이 요구되며, 특히 교정학 분야에서의 골내 고정의 효과적인 응용을 위한 골내 고정원의 적절한 디자인을 위해 특정한 형태를 부여하고자 할 경우에는 티타늄의 이러한 단점들이 주된 장애 요소로 작용하게 된다.

현재 사용되고 있는 고정용 장치 중 금속으로 제작되는 것으로는 밴드, 선재, 브라켓 등을 들 수 있다. 현재 대부분의 금속 브라켓은 오스테나이트계 스테인리스강으로 제작되고 있는데^{12,13)}, Deguchi 등은 티타늄을 이용한 브라켓을 시험 제작하여 연구하였고¹⁴⁾ Platt 등은 듀플렉스계 스테인리스강을 고정용 브라켓 제조에 사용하기 위하여 연구한 바 있다¹⁵⁾. 또한 추 등은 초내식성 오스테나이트계 스테인리스강으로 시험 제작한 브라켓의 생체 적합성과 내식성, 물리적 성질을 연구하여 그 우수성을 증명한 바 있다¹⁶⁾. 현재까지 개발된 초내식성 스테인리스강은 초내식성 오스테나이트계 스테인리스강¹⁷⁾, 초내식성 듀플렉스계 스테인리스강¹⁸⁾, 초내식성 페라이트계 스테인리스강¹⁹⁾으로 분류할 수 있다.

스테인리스강은 균일부식보다는 공식 같은 국부부식이 문제시 되고 있기 때문에 이를 정량화 시킨 PRE(Pitting Resistance Equivalent) 값이 내식성 평가에 있어 커다란 중요성을 갖는다. PRE 값은 초기 Garner가 도출한 Cr 당량으로 알려진 실험식 (%Cr+3.3%Mo)²⁰⁾으로부터 질소의 함량 증가가 부동태 피막을 크게 강화시킨다는 것이 알려지면서 Cr, Mo 이외에도 질소의 영향이 고려된 새로운 PRE 식들이 제안되었다²¹⁻²²⁾. Renner 등에 의하면 PRE=Cr+3.0Mo+12.8N, Truman은 PRE=Cr+3.0Mo+16N, Kitada는 PRE=Cr+3.0Mo+27N, Herbsleb는 PRE=Cr+3.3Mo+30N이라고 제안하였고, Gümpel과 Michel 등에 의해 검증된 결과는 질소의 영향이 30일 때 실험적 결과와 잘 일치하였다고 하였다²⁰⁻²²⁾. 이러한 식을 이용하여 PRE number가 40 이상인 합금을 초내식성 스테인리스강(Super stainless steel or High performance stainless steel)으로 정의하고 일반 스테인리스강보다 공식 및 튜부식에 대한 높은 저항성 및 높은 강도를 갖는 합금을 일컫는다⁶⁻⁸⁾.

본 연구에서는 Herbsleb가 제안한 식을 이용하여 각 스테인리스강의 조성에 대해 PRE number를 결정해 보았다. 텅스텐이 첨가된 합금의 경우는 PREW=Cr+3.3(Mo+0.5W)+30N²³⁾ 식을 이용하였다(표 7). 오스테나이트계 스테인리스강인 A3와 A2502가 PRE 53 이상의 값을 보였고, 듀플렉스계 스테인리스강인 D2700(PREW 49.67), SAF2507(PRE 45.87)과 D2300(PREW

Table 7. PRE or PREW values of various stainless steels

Types	PRE or PREW
316LSS	27.06
A3	53.37
A2502	54.40
SFSS X2	45.14
SFSS X5	42.89
SAF2507	45.87
D2700	49.67
D2300	42.47

42.47)이 약 40~50 정도의 PRE 또는 PREW 값을 보였다. 페라이트계 스테인리스강인 SFSS X2는 45.14 그리고 X5는 42.89의 PREW 값을 보였다. 초내식성 스테인리스강의 공식 저항지수가 316LSS보다 높게 나타난 것은 공식 저항성이 크게 향상될 수 있다는 것을 의미한다. 모두 초내식성 스테인리스강의 범주에 속하는 공식저항 지수 값을 보였다. 오스테나이트, 듀플렉스 스테인리스강의 경우에 공식저항성은 Cr, Mo, W, N가 영향을 크게 미치고 특히, Mo와 N간의 상승효과가 있다고 판단된다. 페라이트계 스테인리스강은 Mo와 W의 상승효과¹⁹⁾ 즉 Mo는 부동태 피막 중에서 molybdate 이온으로 존재하고 W은 tungstate ion(WO₄²⁻)로 존재하여 2극성 모델에 의거한 상승효과가 나타날 수 있다.

316LSS에서 약 2~3% 첨가함으로써 내식성 향상에 크게 기여하는 원소임이 밝혀진 이래로 Mo의 첨가로 내식성을 향상시키려는 시도가 많아져서 오스테나이트계 스테인리스강의 경우에는 약 6% 가량 첨가하여 내식성을 크게 향상시켰다. MoO₄²⁻ 이온이 이온 선택성에 기초를 둔 2극성 모델과 point defect model, 금속간 화합물 형성 모델, 안정한 Mo 산화물 형성 모델 등 여러 이론들이 알려져 있다²⁴⁻³⁷⁾. 질소는 침입형 원소로서 오스테나이트 상에 고용되어 공식저항성을 향상시키는 것으로 보고되고 있다. 질소의 영향에 대해서는 수소이온의 흡수에 따른 pH 상승효과, 부동태 피막에 질소원소의 농축, 질화물 형성 등에 의한 내식성 향상에 대해 보고되고 있다³⁸⁻⁴¹⁾. 특히, 질소는 Mo와 함께 존재할 때 상승작용에 의해 내식성을 현저하게 증가시킨다고 알려져 있으며, 질소가 부동태 피막 중에 NO₃⁻, NO₂⁻ 등과 같은 Nitro-oxyanion이 형성되어 Mo으로부터 만들어진 Molybdate 이온과 함께 작용하여 2극성 효과를 증진시켜 상승효과가 나타난다고 하였다⁴²⁾. 또한 입계에 석출되는 탄화물의 생성을 억제하여 입계부식 저항성을 증가시킨다고 알려져 있다⁶⁻⁸⁾. 텅스텐은 오스테나이트계 스테인리스강에 첨가 시 낮은 pH 영역에서 안정한 WO₃의 부동태 피막을 형성하여 내식성에 기여하고 Mo과 유사한 화학적 성질을 가지고 있어, Mo를 대체하여 스테인리스강에 첨가될 경우 공식 저항성을 향상시키며 그 효과는 Mo의 약 1/2 정도로 보고되고 있다. 텅스텐은 표면에 안정한 산화물을 형성함으로써 내식성을 향상시키기보다는 다른 산화물과의 반응에 의해 내식성을 향상시킨다고 보고되고 있다⁴³⁻⁴⁷⁾. 한편 위에서 언급된 Mo와 W의 상승효과¹⁹⁾가 있다는 보고도 있다.

본 연구에 사용된 스테인리스강 중 316LSS를 제외한 대부분이 23% 이상의 크롬 함량을 갖는 것으로 나타났다. 이는 크롬

이 얇은 산화 피막을 형성함으로써 산화나 부식을 억제하는 필수적인 원소이기 때문에 일반 범용 스테인리스강에 비해 높은 크롬 함량이 첨가되었기 때문이다. 그리고 Mo이 대부분 첨가되었고 A3와 A2502가 높은 Mo 함량을 보였고, SFSS X2가 가장 낮은 함량을 보이고 있다. 본 연구에 사용된 합금은 부동태 피막의 공식 저항성을 향상시키기 위해 316LSS보다 높은 함량의 Mo가 첨가되었음을 알 수 있었다. W의 경우는 SFSS X2(9.91%)와 SFSS X5(5.54%)에 비교적 많이 함유되어 있고, D2700, D2300에 2% 이하의 W이 함유되어 있었다. 페라이트 스테인리스강인 SFSS X2는 Mo 대신 W을 첨가하였고, Mo의 첨가량에 비해 높게 첨가되었는데 이는 앞에서 설명한 바와 같이 Mo의 내식성 향상 효과의 반 정도인 W의 효과를 반영하였기 때문으로 생각된다. SFSS X5는 3.16%Mo와 5.54%W을 함유하고 있고, 약 6%Mo 함량에 준하여 설계된 합금으로 생각된다. 질소는 오스테나이트 안정화 원소로서 오스테나이트 상에 집중적으로 분포되기 때문에 오스테나이트계 스테인리스강들(A3(0.38%), A2502(0.39%))과, 듀플렉스계 스테인리스강들(SAF2507 (0.23%), D2700(0.41%), D2300(0.22%))이 0.2% 이상의 높은 질소 함량을 보였다. 페라이트계 스테인리스강에는 질소의 고용량이 극소량이기 때문에 첨가하지 않았다. 질소를 함유한 합금은 동시에 Mo를 함유하고 있어 질소와 Mo의 상승효과에 의해 부동태 피막이 강화되어 높은 내식성을 가질 것으로 판단된다. 본 연구에 사용된 스테인리스강들은 여러 원소의 다량 첨가로 인해 내식성에 치명적인 해를 가하는 석출물들의 억제 효과를 갖기 위해 탄소의 함량을 낮게 설정하였으며, 이로 인해 탄소의 함량이 대부분이 0.04% 이하로 나타났다.

초내식성 스테인리스강들은 내식성 향상을 위해 다량의 크롬 함량이 첨가되어 있고, 공식 저항성 향상시키기 위해 Mo와 W 그리고 N 등이 일반 스테인리스강보다 다량 첨가되어 있음을 알 수 있다. 이러한 합금 원소의 다량 첨가는 고용 강화효과에 의해 강도의 향상을 가져온 것으로 생각된다. 이들 합금의 상들을 결정 짓는 중요한 요소가 니켈 당량으로 볼 수 있고, 특히 니켈 함량이 초내식성 스테인리스강의 종류에 따라 다른 것을 볼 수 있다. 이들 스테인리스강에서는 니켈이라는 독성을 가진 원소를 소량 포함하고 있으므로 이 원소가 이온용출이 일어나면 인체에 좋지 않은 영향을 줄 수 있다. Lugowski 등⁴⁸⁾에 의하면 니켈은 동물과 인간에게 독성 물질로 작용하며 호흡계와 비강의 발암 물질이라 하였다. Majjer와 Smith^{12,13)}는 교정 장치로부터의 금속 이온 유리에 영향을 미칠 수 있는 인자들로 재료의 내식성, 금속의 납작이나 용접, 이종 금속간에 의한 갈바닉 부식, 치태 내 미생물 대사에 의한 상호 작용, 장치의 표면적, 표면 연마 정도 등을 고려할 수 있다고 보고하였으며, 다양한 물리적, 화학적 환경에서 금속 유리량의 측정에 관한 여러 연구 결과들이 있다⁴⁹⁻⁵¹⁾. 대부분의 연구에서는 브라켓 등의 교정용 금속 장치의 부식이나 부식 산물의 유리가 임상적으로 문제가 되지 않는다고 보고된 바 있다⁵²⁻⁵⁴⁾. 한편으로는 금속 보철물을 장착하는 환자에서 합금에 대한 과민 반응을 보일 수 있다는 논쟁이 시작되면서^{55,56)}, 스테인리스강으로 제조된 브라켓의 니켈 이온이 유리 또는 구강 내 연조직과의 접촉으로 니켈에 대한 과민 반응을 유발할 수 있다는 보고가 있다⁵⁷⁾. 특히 교정 장치에서 비록 적은 양만이 유리되더라도 장기적인 접촉으로 과민

반응이 나타날 수 있고 수 년 후에 증상이 발현될 수 있으므로⁵⁸⁾ 이에 대한 장기적 연구가 필요하다. Grimsdottirs 등⁵⁹⁾에 의하면 교정용 금속 브라켓 사용 시 니켈이 유리되어 니켈 과민 반응 환자에서 알러지 반응을 일으킬 수 있다고 하였다. Schriver⁶⁰⁾는 교정 치료 중의 심한 치은염이 비위생적인 구강 관리 뿐 아니라 장치로 인한 접촉성 과민 반응에 의한 것일 수도 있다고 하였다. 그러나 교정 장치가 이러한 반응을 야기한다는 명확한 증거를 제시한 연구는 없었으며, 여전히 논의의 대상이다⁶¹⁾. 초내식성 스테인리스강의 이온용출 실험 결과를 인용하면^{62,63)}, 니켈의 용출량은 극히 미량이었으며 탄소로 원자흡광 분광기의 분해능 이하로 검출되었다. 이때 스테인리스강의 니켈 함유량과 무관한 결과를 얻었다. 위 합금들이 인체 내 사용 시 니켈의 유리량이 극소량이 될 것으로 사료된다. 만약 스테인리스강이 우수한 내식성을 가지고 있으면서 니켈을 적게 함유하고 있다면, 이는 니켈의 유리에 대한 우려를 불식시킬 수 있을 것으로 사료된다. 본 연구에서 사용된 듀플렉스와 특히 페라이트 스테인리스강이 낮은 니켈 함량을 보이므로 인체에 사용될 때 부작용을 최소화할 수 있을 것으로 생각된다.

세포독성 실험 결과로부터 모든 초내식성 스테인리스강들은 none 또는 slight의 미약한 반응지수를 나타내었으며, 그 중 A3와 SAF2507이 가장 낮은 반응 지수를 나타내었다. 이는 Ni을 다량 함유하고 있는 A3가 반응지수가 가장 낮게 나타난 이유는 부동태 피막의 안정성과 관련이 있는 것으로서 합금의 니켈 함유량보다는 부동태 피막의 안정성이 이온 용출과 세포독성에 깊이 관련되어 있는 것을 의미한다. 그리고 SAF2507이 공식저항 지수가 오스테나이트계보다 낮은데도 불구하고 세포독성을 보이지 않은 이유는 재료의 안정성 및 재현성이 높기 때문인 것으로 판단된다. 본 연구에서 사용된 합금은 실험실적으로 제조된 것으로서 상용 스테인리스강에 비해 안정성이 떨어지는 단점이 있을 수 있다.

생체금속재료-조직의 계면을 고려할 때⁶⁴⁾, 항상 금속의 표면 산화물과 금속 그 자체의 특성은 동일하지 않다는 것은 일반적 특징이다. 금속의 표면은 산화물로 덮여 있어 생체조직과의 반응은 표면산화물의 특성에 의해 좌우된다. 금속표면의 산화물은 특정 두께를 갖고 있으며, 금속원자와 산소의 농도 구배를 갖고 있어, 비화학적양론, 결정구조의 변화, 많은 결함을 갖는 산화물을 형성하게 된다. 이러한 결과에 의해 산화물은 넓은 범위의 높은 유전상수를 갖게 된다. Ti 산화물의 높은 유전상수는 다른 금속 매식재와 Ti를 구별하는 중요한 인자일 것이다. 표면산화물의 두께를 조사해 보면, 산화물 두께는 대기 중에 노출되었을 때보다 골 내에 존재할 때 더 빨리 증가하는 것을 알 수 있다. 이 때 발생할 수 있는 부식은 보호성 산화물층의 용해의 가능성을 제시하고 있다. 이 현상은 금속체의 큰 문제를 일으킬 수 있다. Ti의 경우는 아주 느린 속도로 진행되는데 이는 피막의 안정성 때문이라 생각된다. 본 연구에서 사용한 초내식성 스테인리스강들은 기존 일반 스테인리스강보다 부동태 피막의 안정성이 향상되어 Ti과 마찬가지로 인체 내에서 매식재와 같이 장기간 매식되는 재료로서도 사용이 가능하고, 약 6개월~1년 6개월 정도 사용되고 제거되는 치과 금속 교정용 판재의 제작에 있어 적합한 재료라고 판단된다.

결론적으로 생체금속재료의 생체적합성은 합금의 기지 조성이

중요한 것이 아니라 합금의 부동태에 따라 결정되는 것으로 판단된다. 니켈을 가장 많이 함유하고 있는 A3가 세포 독성에서 가장 낮은 결과를 보인 것은 합금의 내식성을 결정짓는 부동태 피막에 의해 좌우된다고 판단된다. 따라서 초내식성 스테인리스강들은 사용 목적에 따라 생체 금속재료로서 충분한 조건을 만족시키는 것으로 사료된다.

5. 결 론

1. 초내식성 오스테나이트계 스테인리스강들이 높은 니켈함량 (17~20%)을 보였고, 다음은 듀플렉스 스테인리스강(약 7~10%) 이, 페라이트계 스테인리스강은 약 3% 이하의 니켈함량을 보였다. 오스테나이트와 듀플렉스 스테인리스강이 0.2% 이상의 높은 질소 함량을 보였다. 이들 초내식성 스테인리스강들은 국부 부식에 대한 저항성을 높이기 위해 Mo 또는 W이 첨가되어 있었다.

2. 초내식성 스테인리스강들은 316LSS 보다 높은 경도값을 보였고, cp Ti(grade II)보다는 2배 이상의 경도를 나타내고 있다. 오스테나이트와 듀플렉스 스테인리스강이 높은 기계적 특성을 갖는 것으로 판단된다.

3. 초내식성 스테인리스강들은 낮은 부동태 전류밀도(3~4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)를 보였고, 동일한 양상의 동전위 분극 곡선을 보인 것으로 보아 인공 체액에서의 내식성이 우수한 것으로 나타났다. 316LSS는 공식이 발생되었다.

4. 모든 초내식성 스테인리스강들은 none 또는 slight의 미약한 반응지수를 나타내었으며, 그 중 A3와 SAF2507이 가장 낮은 반응 지수를 나타내었다.

후 기

이 논문은 2003년도 두뇌한국 21 사업 연세대학교 의과학 사업단 및 한국과학재단 MRC 프로그램(R13-2003-013)에 의하여 지원되었음.

REFERENCES

- K. A. Gross and C. C. Berndt, *2nd Plasma-Technik Symposium* 3, 159 (1991).
- B. Kasemo, *J. prosth. dent.* **49**, 832 (1983).
- P. Haudrechy, B. Mantout and A. Frappaz, *Contact Dermatitis* **37**, 113 (1997).
- J. R. Fisher and G. A. Rosenblum, *J. Am. Med. Assoc.* **248**, 1065 (1982).
- J. K. Bass, H. Fine and G. J. Cisneros, *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.* **103**, 280 (1993).
- G. P. Halada, D. Kim and C. R. Clayton, *Corrosion* **52**, 36 (1996).
- R. D. Willenbruch, C. R. Clayton, M. Oversluizen, D. Kim and C. Lu, *Corrosion Science* **31**, 179 (1990).
- I. Olefjord and C. R. Clayton, *ISIJ International* **31**, 134 (1991).
- R. Kanomi, *J. Clin. Orthod.* **31**, 763 (1997).
- P. Ducheyne, G. Willems, M. Martens and J. Helsen, *J. Biomed. Mater. Res.* **18**, 293 (1984).
- S. J. Lugowski, D. C. Smith, A. D. McHugh and J. C. Loon, *J. Biomed. Mater. Res.* **25**, 1442 (1991).
- R. Maijer and D. C. Smith, *Am. J. Orthod.* **81**, 43 (1982).
- R. Maijer and D. C. Smith, *Am. J. Orthod.* **90**, 195 (1986).
- T. Deguchi, M. Ito, A. Obata, Y. Koh, T. Yamagishi and Y. Oshida, *J. Dent. Res.* **75**, 1491 (1996).
- J. A. Platt, A. Guzman, A. Zuccar, D. W. Thornburg, B. F. Rhodes and Y. Oshida, *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.* **112**, 69 (1997).
- S. U. Choo, in *Application of super stainless steel to orthodontic bracket* (Ph. D. Thesis), Yonsei Univ., South Korea (1998).
- Y. S. Kim, in *A study on effects of nitrogen and molybdenum additions on passivity of stainless steels* (Ph. D. Thesis), Yonsei Univ., South Korea (1990).
- H. S. Park, in *A study on the effect of phase composition on the corrosion resistance of duplex stainless steels* (Ph. D. Thesis), Yonsei Univ., South Korea (1999).
- Y. S. Kim and J. Kim, *Gordon Research Conference on Aqueous Corrosion*, p. 1-23 (1998).
- E. Alfonsson and R. Quarfort, *Acom*, **1**, 92 (1992).
- M. O. Speidel and R. M. Redrazzoli, *Materials Performance* **59** (1992).
- T. Ujiro, K. Yoshioka and O. Hashimoto, in *Proceedings of international conference on stainless steels* p. 86 (1991).
- H. Okamoto, *Applications of Stainless Steels* **92**, 360 (1986).
- K. Sugimoto and Y. Sawada, *Corrosion* **32**, 347 (1976).
- Y. M. Kolotyarkin and V. M. Knyazheva, in *Passivity of Metals* (eds., R. Frankenthal and J. Kruger), p. 678, The Electrochemical Society, Princeton, USA (1978).
- I. Olefjord, *Mater. Sci. Eng.* **42**, 161 (1980).
- R. Goetz and D. Landolt, *Acta Electrochim.* **27**, 1061 (1982).
- A. Irhzo, Y. Segui, N. Bui and F. Dabosi, *Corrosion* **42**, 141 (1986).
- A. Guenbour, J. Faucheu and A. Ben Bachi, *Corrosion* **44**, 214 (1988).
- P. I. Marshall and G. T. Burstein, *Corrosion Science*, **24** 463 (1984).
- R. C. Newman, *Corrosion Science* **25**, 331 (1985).
- Y. S. Kim, *Metals and Materials* **4**, 183 (1998).
- K. Hashimoto, K. Asami and K. Teramoto, *Corrosion Science* **19**, 3 (1979).
- Y. M. Kolotyarkin, *Electrochim. Acta* **25**, 89 (1980).
- J. N. Wanklyn, *Corrosion Science* **21**, 211 (1981).
- Y. M. Kolotyarkin and V. M. Knyazheva, in *Passivity of Metals* (eds., R. Frankenthal and J. Kruger), p. 479, The Electrochemical Society, Princeton, USA (1978).
- C. R. Clayton and Y. C. Lu, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 2465 (1986).
- K. Oozawa and N. Okato, in *Passivity and its breakdown on iron and iron-based alloys*, p. 135, NACE, Houston, USA (1976).
- R. C. Newman, Y. C. Lu, R. Bandy and C. R. Clayton, in *Proceedings of the Ninth International Congress on Metallic Corrosion*, p. 394, National Research Council, Toronto, Canada (1984).
- T. A. Mozhi, K. Nishimoto, B. E. Wilde and W. A. T. Clark, *Corrosion* **42**, 197 (1986).
- M. O. Speidel, in *Proceedings of the International Conference on High Nitrogen Steels HNS'88* (eds., J. Foct and A. Hendry), p. 251, The Institute of Metals, London, UK (1989).
- Y. S. Kim, Y. S. Park, B. Mitton, and R. Latanision, *Proceedings of the symposium on critical factors in localized corrosion III* (eds. R.G. Kelly, G.S. Frankel, P.M. Natishan, and R.C. Newman), p. 89, The Electrochemical Society, USA

- 1999
43. A. Irhzo, in *Third Cycle* (Ph. D. Thesis), Institute National Polytechnique, Toulouse, France (1981).
 44. N. Bui, A. Irhzo, F. Dabosi and Y. Limouzin-Maire, *Corrosion* **39**, 491 (1983).
 45. K. Ogura and T. Ohama, *Corrosion* **40**, 47 (1984).
 46. J. Gluszek, G. B. Freeman, J. Baron and J. Kubicki, *Corrosion* **41**, 527 (1985).
 47. H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto, *Corrosion Science* **33**, 225 (1992).
 48. S. Lugowski, D. C. Smith and J. C. Loon, *J. Biomed. Mater. Res.* **21**, 657 (1987).
 49. H. Y. Park and Y. R. Shearer, *Am. J. Orthod.* **84**, 156 (1983).
 50. N. R. Gjerdet and H. Herø, *Acta Odontol. Scand.* **45**, 409 (1987).
 51. M. Berge, N. R. Gjerdet and E. S. Erichsen, *Acta Odontol. Scand.* **40**, 75 (1982).
 52. R. D. Barrett, S. E. Bishara and J. K. Quinn, *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.* **103**, 8 (1993).
 53. S. E. Bishara, R. D. Barrett and M. I. Selim, *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.* **103**, 115 (1993).
 54. H. Kerosuo, G. Moe and E. Kleven, *Angle Orthod.* **65**, 111 (1995).
 55. C. Romaguera, J. Vilaplana and F. Grimalt, *Contact Dermatitis* **21**, 204 (1989).
 56. E. Temesvari and I. Racz, *Contact Dermatitis* **18**, 50 (1988).
 57. C. L. Dunlap, S. K. Vincent and B. F. Baker, *J. Am. Dent. Assoc.* **118**, 449 (1989).
 58. N. H. Rickles, *Oral Surg.* **33**, 744 (1972).
 59. M. R. Grimsdottirs, A. Hessten-Pettersen and A. Kullmann, *Biomaterials* **15**, 1157 (1994).
 60. W. R. Schriver, *Oral Surg.* **42**, 578 (1976).
 61. E. Spiechowicz, O. Glantz and T. Axell, *Contact Dermatitis* **10**, 206 (1984).
 62. K. T. Oh, C. J. Hwang, Y. S. Park and K. N. Kim, *J. Electroche. Soc.* **149**, B387 (2002).
 63. K. T. Oh, C. J. Hwang, Y. S. Park and K. N. Kim, *J. Electroche. Soc.* **149**, B414 (2002).
 64. E. J. Sutow and S. R. Pollack, in *Biocompatibility of Clinical Implant Materials* (ed., D. F. Williams), p. 45, CRC Press, FA, USA (1981).