



치과용 Ti-6Al-4V 합금 골 고정판 표면에 형성된 나노튜브의 부식거동

김원기^a, 이충환^b, 정재현^b, 최한철^{a*}

조선대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 생체재료나노계면활성화센터
 조선대학교 치의학전문대학원 보철학교실

Corrosion Behavior of Nanotube Formed on the Bone Plate of Ti-6Al-4V Alloy for Dental Use

Won-Gi Kim^a, Chung-Hwan Lee^b, Chae-Heon Chung^b, Han-Cheol Choe^{a*}

^aDepartment of Dental Materials & Research Center of Nano-Interface Activation for Biomaterials, School of Dentistry, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

^bDepartment of Prosthodontics, School of Dentistry, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received January 10, 2010 ; revised February 10, 2010 ; accepted February 27, 2010)

Abstract

Titanium and titanium alloys are widely used for orthopedic and dental implants for their superior mechanical properties, low modulus, excellent corrosion resistance and good biocompatibility. In this study, corrosion behaviors of nanotube formed on the bone plate of Ti-6Al-4V alloy for dental use have been investigated. TiO₂ nanotubes were formed on the dental bone plates by anodization in H₃PO₄ containing 0.6 wt % NaF solution at 25°C. Electrochemical experiments were performed using a conventional three-electrode configuration with a platinum counter electrode and a saturated calomel reference electrode. Anodization was carried out using a scanning potentiostat (EG&G Co, Model 263A USA), and all experiments were conducted at room temperature. The surface morphology was observed using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and energy dispersive x-ray spectroscopy(EDS). The corrosion behavior of the dental bone plates was examined using potentiodynamic test(potential range of -1500~2000 mV) in a 0.9% NaCl solution by potentiostat (EG&G Co, PARSTAT 2273. USA). The inner diameter of nanotube was about 150~180 nm with wall thickness of about 20 nm. The interspace of nanotube to nanotube was 50 nm. The passive region of the nanotube formed bone plates showed the broad range compared to non-nanotube formed bone plates. The corrosion surface of sample was covered with corrosion products.

Keywords : Dental bone plate, Nanotube structure, Corrosion behavior, Anodization

1. 서 론

골 고정판은 정형외과용, 치과용등 여러 가지가 있으며 특히 교통사고 시 턱관절 등의 파절시 Ti 골 고정판을 많이 사용되고 있으며 그 형태 또한 굴곡형태와 직선형태 등과 같이 시술상황에 맞도록 여러 가지 양상의 것이 있다.

이때 사용되는 재료는 주로 Cp-Ti 또는 Ti-6Al-4V 합금을 사용하며 Ti는 반응성이 높아 산소와 쉽

게 결합하여 표면에 TiO, TiO₂ 및 Ti₂O₃와 같은 산화피막을 표면에 형성함으로써 뛰어난 부식저항성과 생체적합성을 가지며 독성이 없고 탄성계수가 골과 비슷하여 골과 임플란트 경계면에서 응력분산에 유리한 성질 등 물리적, 기계적 성질이 뛰어나 외과용 임플란트 재료나 골 고정판 재료로 가장 많이 사용되는 재료이다^{1,2)}. 이러한 이유에도 불구하고 골절된 뼈와 골 고정판사이의 접합문제가 중요시 되고 있다. 치과 구강 악안 면에 사용되는 골 고정판은 간단하고 복잡한 두개안면 골 질환을 안정화시키기 위하여 다양한 형태로 만들어 지고 있으

*Corresponding author. E-mail : hcchoe@chosun.ac.kr

며 주로 Cp-Ti로 제조된 것이 많이 사용되고 있다³⁾. 이는 수술 후 제거하지 않기 때문에 골과의 생체적 합성이 요구되기 때문이다. 그러나 복잡한 형태의 골 고정판은 무게를 감소시켜야 하고 강도를 증가시켜야 하는 문제가 있다. 골 고정판의 가공은 거의 다이를 이용하여 프레스로 가공하며 이를 이용하여 해결할 수 있다. 이와 함께 생체적합성을 개선하기 위하여 저 탄성계수 합금이 개발되고 있으며 골 고정판의 표면처리가 필요하다⁴⁻⁸⁾.

최근에 나노구조를 가진 표면에서 골세포의 부착과 증식에서 우수한 특성이 보고되어 나노단위의 표면처리에 관심을 갖기 시작하였다⁹⁻¹¹⁾. 또한 임플란트 표면과 결합하는 골 조직은 유기물과 무기물로 구성되어 나노 구조화 되었으며, 무기질은 주로 수산화인회석(hydroxyapatite) 형태이고 거의 20~40 nm 길이의 결정체로 이루어져 있기 때문에 나노단위의 구조를 형성하는 것이 골 유착에 유리하다고 보고하였다¹²⁻¹⁴⁾. 나노단위의 튜브를 형성하기 위한 표면처리방법 중 하나가 전기화학적 양극산화법(anodizing)을 이용하는 것이다¹⁵⁻²²⁾. 현재 고전압에서 인산(H_3PO_4)과 황산(H_2SO_4)을 전해액으로 하여 마이크로 크기의 다공성 구조를 형성하는 다양한 실험이 진행되고 있으며, 최근 불화물용액(fluid solution)을 이용하여 저전압에서 생물학적으로 유용한 나노튜브 구조를 만드는 연구가 진행 중²⁰⁾이다. 이를 통하여 순수 Ti, Zr, Ta, Hf, Nb 등과 같은 생체적합성이 우수한 원소를 이용하여 나노튜브를 제조하고 전압, 시간, 전해액 내의 F^- 이온 농도 및 pH와 같은 다양한 나노튜브형성 변수를 이용하여 튜브길이 및 크기를 조절할 수 있다고 보고되고 있다^{20,23-32)}. 이들 보고에 의하면 전압이 증가함에 따라 직경과 길이가 증가하였고, pH 및 시간이 증가함에 따라 길이는 증가하였으나 직경의 변화는 없는 것을 알 수 있었다. 이러한 연구를 기초로 하여 골 고정판에 나노튜브의 적용이 필요하게 되었다.

따라서 본 연구에서는 치과용 골 고정판인 Ti-6Al-4V합금을 사용하여 전기화학적 방법인 양극산화법으로 나노튜브를 구조를 형성하고 그 표면의 부식특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편 준비 및 표면관찰

본 연구에서는 Ti-6Al-4V 합금에 그림 1과 같은 치과용 골 고정판을 제조하여 사용하였다. 모든 치과용 골 고정판의 표면특성을 관찰하기 위해 FE-SEM(field-emission scanning electron microscopy)



Fig. 1. The bone plates used in this study.

과 EDS(energy dispersive x-ray spectroscopy) 분석을 시행하였다.

2.2 치과용 골 고정판의 나노튜브 형성

그림 2는 치과용 골 고정판 표면에 나노튜브를 형성하기 위한 장치 모식도로 일반적인 3극 배열을 이용하여, 작업전극(working electrode)에 시편을 보조전극(counter electrode)에 백금을 연결하였고 기준전극은 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. 작업전극과 기준전극 간의 거리는 약 2 mm, 작업전극과 보조전극 사이는 약 5 mm로 유지하였고 전원 공급 장치로 potentiostat (Model 362, EG&G, U.S.A)을 이용하여 일반적인 양극산화와는 달리 F^- 이온에 의하여 국부적으로 침식을 유발시키기 위하여 10 V의 정전압을 유지한다. 25°C에서 2시간 동안 양극산화를 실시하였다. 전해액은 증류수에 1M H_3PO_4 와 0.6 wt % NaF를

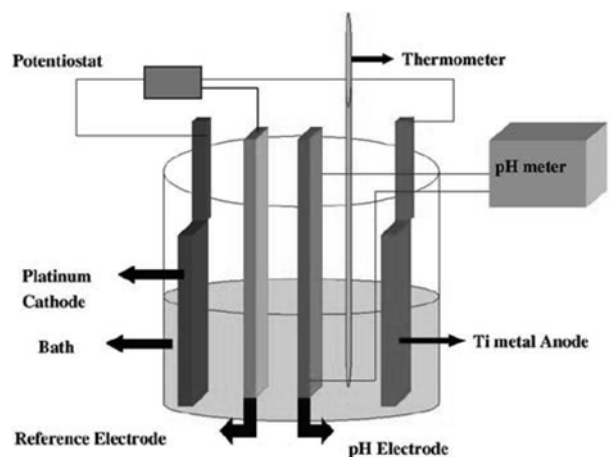


Fig. 2. Schematic diagram of the anodizing apparatus for nanotube formation.

Table 1. The condition of nanotube formation

Electrolyte	1 M H_3PO_4 + 0.6 wt% NaF
Working electrode	Samples
Counter electrode	Pt rod
Reference electrode	SCE
Applied voltage	10 V

첨가하여 표 1과 같이 제조하였다. 양극산화 후 시편은 전해액에서 꺼내어 흐르는 물에 약 20분 동안 세척한 후 증류수에 30분간 침적시킨 후 건조하였다. 나노튜브를 형성한 각 시편은 스크래치 방법으로 기질 층과 나노튜브 층을 분리한 다음 FE-SEM을 이용하여 표면을 관찰하였다.

2.3 전기화학적 시험

실험 합금의 부식 특성을 전기 화학적 방법을 통해 정량적으로 평가하기 위해 동전위시험을 행하였다. 시편을 SiC 연마지를 이용하여 2000 grit까지 습식연마 후, Al₂O₃ 분말을 이용하여 1.0 μm, 0.3 μm 미세연마한 후 분극거동을 확인하기 위하여 PARSTAT 2273(EG&G, USA)을 이용하여 0.9% NaCl 전해액에서 1.667 mV/sec의 주사속도로 동전위 분극시험을 실시하였다. 각 시편은 아세톤, 알콜 및 증류수 순서로 초음파 세척 후 건조시켜 시험하였고, 각각의 전극으로서 작업전극은 시편을, 보조전극은 고밀도 탄소전극을 사용했으며, 기준전극은 포화감홍전극을 각각 사용하였다. -1500 mV(SCE)의 음극전류 하에서 10분간 인위적으로 환원을 시키는 동시에 Ar 가스를 주입하여 교반함으로써 산화물 및 용존산소를 제거하였다. 실험에 사용된 전해질 용액의 조성은 표 2와 같이 사용하였으며 용액의 온도는 구강 내 환경과 동일하게 36.5±1°C로 일정하게 유지하여 사용하였다. 용존산소를 제거하기 위해 실험 시작 30분 전부터 Ar 가스를 유입하여 실험이 끝날 때까지 유지시켜 주었다. 동전위시험은 -1500 mV(SCE)~2000 mV(SCE)의 범위로 전위를 가하여 시험을 행하였다. 전기화학시험 후 각 시편의 표면은 FE-SEM과 EDS를 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 골 고정판 표면

그림 3은 골 고정판을 주사전자현미경으로 관찰한 것이며 기계적 가공으로 인한 표면의 거칠기가

Table 2. The condition of potentiodynamic test

Potentiodynamic test	Solution	0.9 NaCl
	Working electrode	Samples
	Counter electrode	High density graphite electrode
	Reference electrode	SCE
	Scan rate	1.667 mV/s
	Temp.	36.5±1°C

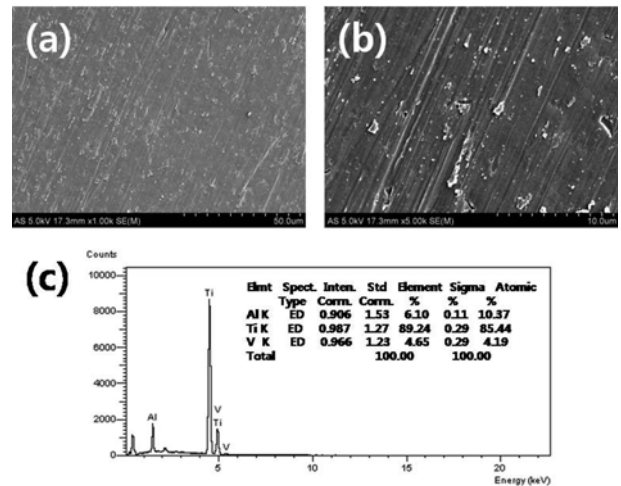


Fig. 3. FE-SEM micrographs and EDS peaks showing the morphology of bone plates. (a) low magnification (X1000), (b) high magnification (X5000), (c) EDS.

부여되었다. 전체적인 골 고정판 표면을 보면 깨끗하고 매우 매끄럽게 보이지만 표면에 기계적 가공에 의한 스크래치가 다량 형성되었으며 거칠기가 부여되었음을 알 수 있었다. 이러한 스크래치는 생체 내에서 산화물의 형성이 어려울 경우 구강 내에서 Cl⁻ 이온에 의한 유해한 금속원소의 용출을 유발할 수 있어 이로 인하여 골 유착¹⁰⁾이 저해되는 결과를 초래할 수도 있다. 표면에서 EDS분석한 결과 골 고정판을 구성하고 있는 Ti, Al 및 V의 성분이 잘 검출되고 있음을 보이고 있다.

3.2 초 규칙화 나노튜브 형성된 골 고정판 표면

그림 4는 골 고정판 표면에 1 M H₃PO₄+0.6 wt % NaF 전해액을 제조하여 10 V에서 120분 동안 양극산화 처리를 한 후 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 골 고정판의 전체 표면에서 균일하게 잘 형성되었음을 알 수 있다. 즉 평평한 면에서 양극산화에 의해 미세기공이 무수히 형성되었음을 알 수 있다(그림 4(a)). 고 배율로 관찰한 결과, 대부분의 나노튜브는 원형의 형태를 가졌고 나노튜브 직경은 약 150~180 nm를 나타냈다(그림 4(b)). 또한 나노튜브의 wall 두께는 약 20 nm이며 나노튜브와 나노튜브 사이의 간격은 약 50 nm를 나타냈다. 나노튜브의 크기는 세포의 성장에 영향을 미치며 40 nm 이내의 크기에서는 골 성장이 활성화되고 그 보다 큰 크기에서는 세포가 부착할 수 있는 면을 제공할 수 있다. 이러한 직경의 조절은 합금의 성분, 전압, pH, F⁻ 이온의 농도, 튜브형성시간 등이 크게 영향을 미친 것으로 보고되었다^{26,27)}. 본 실험에서도 변수를 달리하여 이러한 나노튜브의 크기를 조절할 수 있

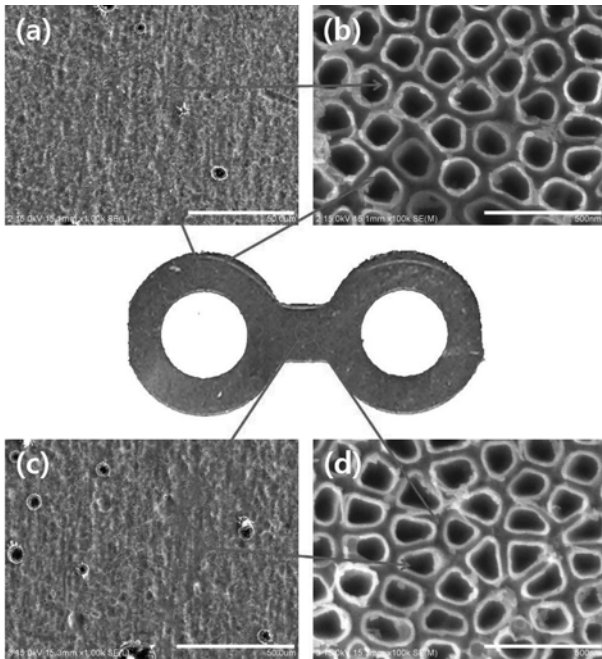


Fig. 4. FE-SEM showing the top-view images of nanotube formed on the bone plate surfaces at 10 V for 120 min. in 1 M H_3PO_4 + 0.6 wt % NaF solution at 25°C. (a),(c) low magnification (X1000) and (b),(d) high magnification (X100000).

었으며 튜브의 직경을 150 nm로 조절하여 표면의 내식성을 평가하였다. 또한 나노튜브가 형성된 표면에서 기계적인 가공에 의한 흔적이 사라지고 치밀한 TiO_2 의 산화막에 나노튜브가 형성되어 내식성이 크게 향상될 수 있음을 예측할 수 있다. 이러한 표면에 형성된 미세기공 형태인 나노튜브는 골 조직과의 결합을 촉진하고 산화피막이 형성되어 표면층이 생화학적 장점을 갖는 보호피막으로 작용하여 골 고정판으로서 우수한 특성을 제공할 수 있다.³³⁾ 즉 골 고정판 표면에 나노튜브가 존재할 때 표면에서 결합조직의 견고한 부착이 일어나고³⁴⁾ 골 조직과의 접촉 확대와 골 고정판의 표면 거칠기가 우수한 골 유착을 유도할 때 골 고정판 표면의 거칠기와 다공질 층의 형성은 골 조직과 골 고정판 사이의 결합력을 증가시킬 것으로 생각된다.

3.3. 나노튜브형성된 골 고정판 부식특성

그림 5는 치과용 골 고정판을 나노튜브형성한 경우와 형성하지 않은 경우의 시편을 $36.5 \pm 1^\circ C$ 의 0.9% NaCl 용액에서 동전위 분극시험을 통하여 얻은 양극분극곡선이다. 내식성을 평가하기 위한 동전위 분극시험은 용액과 금속표면이 접촉할 때 표면에 있는 이온이 이온화 경향에 의해 형성되는 부식전위를 측정할 수 있으며 미세한 전위에 의해 합금표면에 부식을 일으키고, 그때 형성되는 부식생성물에

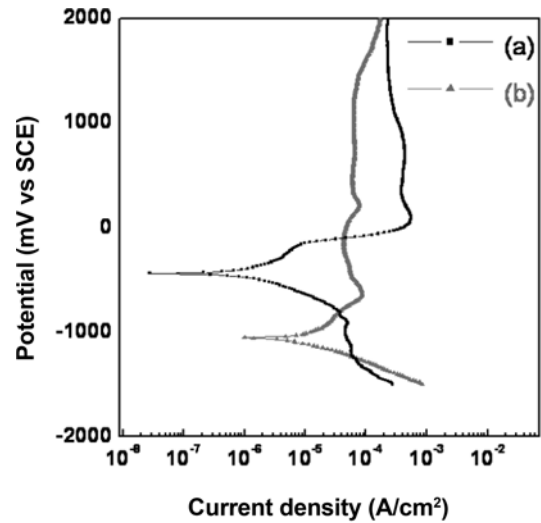


Fig. 5. Anodic polarization curves of bone plates after potentiodynamic test in 0.9% NaCl solution at $36.5 \pm 1^\circ C$. (a) as-received, (b) nanotube formed.

의해 나타나는 전류차단을 인지함으로써 금속이 용액내로 용출되어 전해액과 어떤 반응이 나타나는가를 정량적으로 나타낼 수 있다. 그림에서 알 수 있듯이 나노튜브가 형성되지 않는 골 고정판의 부식 전류밀도(I_{corr}) 값은 $1.704 \times 10^{-6} A/cm^2$ 를, 구강 내 전위에 해당하는 300 mV(SCE)에서 나타나는 전류밀도($I_{300mV(SCE)}$) 값은 $3.901 \times 10^{-4} A/cm^2$ 를 각각 나타내었다. 또한 부식전위(E_{corr}) 값은 -440 mV를 부동태 형성전위(E_{pp}) 값은 100 mV(SCE)를 부동태형성 전류밀도(I_{pp}) 값은 $5.502 \times 10^{-4} A/cm^2$ 를 나타내었다. 이에 반해 나노튜브가 형성된 골 고정판의 부식 전류밀도(I_{corr}) 값은 $1.624 \times 10^{-5} A/cm^2$, 구강 내 전위에 해당하는 300 mV(SCE)에서 나타나는 전류밀도($I_{300mV(SCE)}$) 값은 $6.630 \times 10^{-5} A/cm^2$ 를 나타내었고 부식전위(E_{corr}) 값은 -1050 mV(SCE), 초기 부동태형성전위(E_{pp}) 값은 -630 mV(SCE), 초기 부동태형성 전류밀도(I_{pp}) 값은 $8.698 \times 10^{-5} A/cm^2$ 를 나타내었다. 여기에서 알 수 있듯이 나노튜브가 형성된 시편의 경우 형성되지 않은 시편에 비해 부식전위(E_{corr})가 크게 낮아지고 부식전류밀도(I_{corr})는 높아져 내식성이 감소하는 경향을 보이는데 이러한 이유는 양극 산화 처리로 인한 나노튜브 기공이 다량 발생하여 부식이 발생하기 쉽도록 자리를 제공한 것으로 생각된다. 그러나 나노튜브가 형성된 시편의 부동태 형성영역의 범위가 나노튜브형성하지 않은 것에 비하여 매우 넓게 나타나고 부동태영역의 전류밀도가 크게 감소하여 안정한 TiO_2 산화막이 나노튜브처리 과정인 2시간 동안 두껍게 형성되어 안정한 부동태 피막을 형성한 것으로 생각된다.³⁵⁾ 동전위 분극시험을 통해 알아본 부식전위(E_{corr}), 부식전류밀도(I_{corr}),

초기 부동태형성전위(E_{pp}), 초기 부동태형성전류밀도(I_{pp}) 및 구강 내 전위 300 mV(SCE)의 전류밀도값($I_{300mV(SCE)}$)을 표 3에 나타내었다. 전반적으로 구강 내에서의 전류밀도는 크게 감소한 것으로 나타나고 있다.

Table 3. Corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (I_{corr}), current density ($I_{300mV(SCE)}$), primary passive potential (E_{pp}) and primary passive current density (I_{pp}) of nanotube surface formed on the bone plate after potentiodynamic test in 0.9 % NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$

Data	As-received	Nanotube formed
I_{corr} (A/cm^2)	1.704×10^{-6}	1.624×10^{-5}
$I_{300mV(SCE)}$ (A/cm^2)	3.901×10^{-4}	6.630×10^{-5}
E_{corr} (mV)	-440	-1050
I_{pp} (A/cm^2)	5.502×10^{-4}	8.698×10^{-5}
E_{pp} (mV)	100	-630

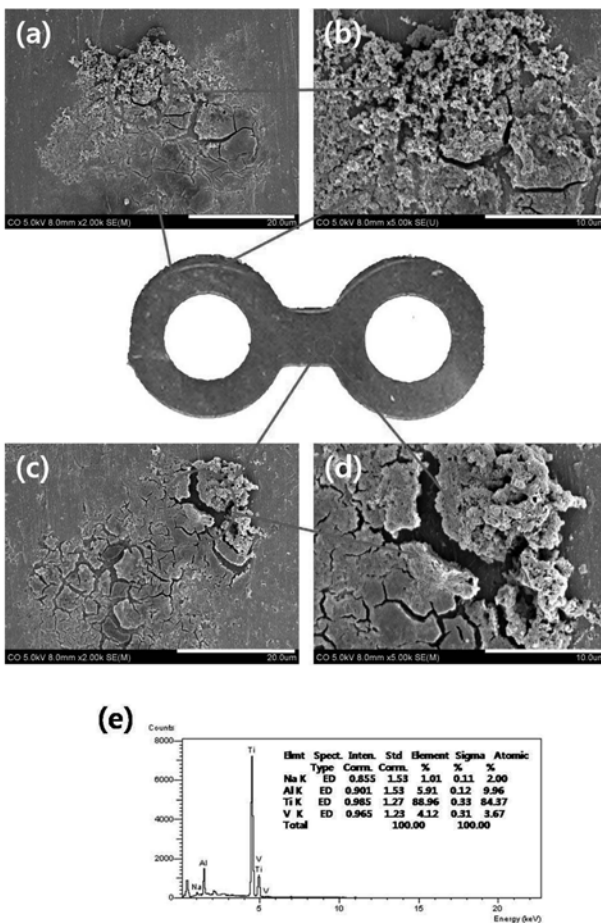


Fig. 6. FE-SEM micrographs and EDS peaks showing the corrosion morphology of bone plates after corrosion test in NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$. (a),(c) low magnification (X2000), (b),(d) high magnification (X5000), (e) EDS.

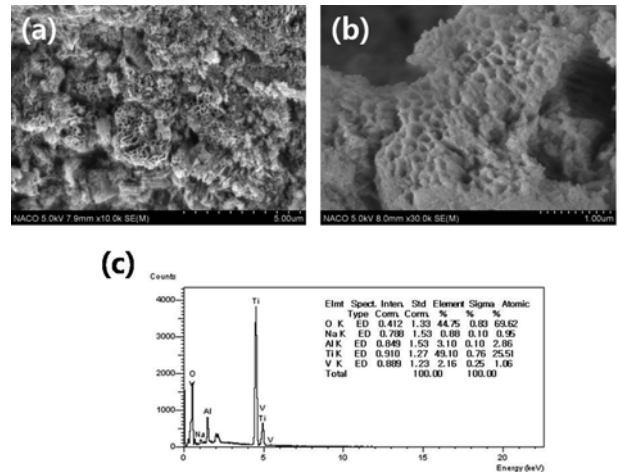


Fig. 7. FE-SEM micrographs showing the corrosion morphology of nanotube formed bone plates after corrosion test in NaCl solution at $36.5\pm 1^\circ\text{C}$. (a) low magnification (X1000), (b) high magnification (X30000), (c) EDS.

3.3 나노튜브형성된 골 고정판의 부식표면

그림 6 및 7은 동전위분극시험한 후 표면을 그대로 보존하여 건조기로 건조시킨 후 주사전자현미경으로 관찰한 모습으로 표면에 부식생성물이 발생하였음을 관찰할 수 있었고 이는 EDS분석을 통하여 확인할 수 있었다. 그림 6은 나노튜브가 형성되지 않는 시편을 0.9% NaCl에서 동전위분극시험 후 표면에서 검출된 성분으로 Ti, Al, V 및 Na가 나타나 표면에서 주로 NaCl로 구성된 부식생성물임을 확인할 수 있었다. 그림 7은 나노튜브가 형성된 시편을 0.9% NaCl에서 동전위분극시험 후 관찰한 사진으로 나노튜브의 끝부분에서 대부분 부식생성물이 형성되었음을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 치과용 골 고정판 표면에 양극산화법을 이용하여 나노튜브를 형성한 후 표면의 미세구조 및 전기화학적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 골 고정판을 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 골 고정판 표면을 보면 깨끗하고 매우 매끄럽게 보이지만 표면에 기계적 가공에 의한 스크래치가 다량 형성되었으며 EDS 분석한 결과, 골 고정판을 구성하고 있는 Ti, Al 및 V의 성분이 검출되었다.
2. 주사전자 현미경으로 관찰한 결과, 치과용 골 고정판 표면에 형성된 나노튜브형상은 원형으로 형성되었고 내경은 약 150~180 nm 범위였으며, wall의 두께는 약 20 nm로 나타났으며 나노튜브와 나

노튜브 사이의 간격은 약 50 nm를 나타냈다.

3. 나노튜브가 형성된 시편의 부동태형성영역의 범위가 나노튜브형성하지 않은 것에 비하여 매우 넓게 나타나고 부동태영역의 전류밀도가 크게 감소하여 안정한 부동태피막을 형성하였다.

4. 나노튜브가 형성되지 않는 시편에서 부식시험 후 표면에서 검출된 성분으로 Ti, Al, V 및 Na가 검출되어 표면에 부식생성물이 형성되었고 나노튜브 형성된 시편은 나노튜브의 끝부분에서 부식생성물이 형성되었다.

참고문헌

1. D. M Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, Titanium in Medicine, Springer (2001) 317.
2. H. C. Choe, Y. M. Ko, Materials Science Forum, 475-479 (2005) 2287.
3. M. I. Jones, I. R. McColl, D. M. Grant, K. G. Parker, T. L. Parker, Diamond and Related Materials, 8 (1999) 457.
4. V. S. Saji, Y. H. Jeong, H. C. Choe, Corros. Sci. Tech., 8 (2009) 139.
5. Y. U. Kim, J. Y. Cho, H. C. Choe, Corros. Sci. Tech., 8 (2009) 162.
6. Y. H. Jeong, H. C. Choe, Y. M. Ko, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 41 (2008) 57.
7. W. G. Kim, H. C. Choe, Y. M. Ko, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 41 (2008) 69.
8. T. H. Kim, G. H. Park, M. K. Son, W. G. Kim, S. H. Jang, H. C. Choe, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 41 (2008) 226.
9. G. Gianluca, A. Luigi, A. B. Giovanni, C. Umberto, G. Rosalba, F. Milena, N. A. Nicolò, M. Lucia, R. Lia, G. Roberto, Biomaterials 25 (2004) 5583.
10. J. W. Thomas, U. E. Jeremiah, Biomaterials, 25 (2004) 4731.
11. T. O. Paulo, N. Antonio, Biomaterials, 25 (2004) 403.
12. J. W. Thomas, U. E. Jeremiah, Biomaterials, 25 (2004) 4731.
13. T. O. Paulo, N. Antonio, Biomaterials, 25 (2004) 403.
14. J. D. Bronzino, Biomedical Engineering Handbook. 'CRC' Press (1995) 274.
15. J. Zhao, X. Wang, R. Chen, L. Li, Solid. State. Communication, 134 (2005) 705.
16. J. M. Macak, H. Tsuchiya, P. Schmuki, Angew. Chem. Int. Ed., 44 (2005) 2100.
17. J. M. K. Sirotna, P. Schmuki. Electrochimica Acta, 50 (2005) 3679.
18. R. Beranek, H. Hildebrand, P. Schmuki. Electrochemical Solid-State Letters, 6 (2003) B12.
19. H. Tsuchiya, J. M. Macak, L. Taveira, E. Balaur, A. Ghicov, K. Sirotna, P. Schmuki, Electrochemistry Communications, 7 (2005) 576.
20. G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, C. A. Grimes. J. Mater. Res., 18 (2003) 2588.
21. S. Kaneco, Y. Chen, P. Westerhoff, J. C. Crittenden, Scripta Materialia, 56 (2007) 373.
22. B. Yang, M. Uchida, H. M. Kim, X. Zhang, T. Kokubo, Biomaterials, 25 (2004) 1003.
23. D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, E. C. Dickey, J. Maer. Res., 16 (2001) 3331.
24. W. G. Kim, H. C. Choe, Y. M. Ko, W. A. Brantley, NSTI-Nanotech, 1 (2008) 462.
25. H. S. Kim, D. R. Min, K. K. Lee, K. M. Lee, S. W. Park, D. J. Lee, J. Kor. Res. Soc. Dent. Mater., 33 (2006) 163.
26. W. G. Kim, H. C. Choe, Y. M. Ko, W. A. Brantley, Thin Solid Films, 517 (2009) 5033.
27. W. G. Kim, H. C. Choe, Y. M. Ko, J. Kor. Phys. Soc., 3 (2009) 1036.
28. H. S. Kim, K. M. Lee, D. J. Lee, S. W. Park, K. K. Lee, J. Kor. Mater. Res., 17 (2007) 6.
29. S. H. Jang, H. C. Choe, Y. M. Ko, W. A. Brantley, Thin Solid Films, 517 (2009) 5038.
30. V. S. Saji, H. C. Choe, Corros. Sci., 51 (2009) 1658.
31. V. S. Saji, H. C. Choe, W. A. Brantley, Acta Biomaterialia, 5 (2009) 2303.
32. Y. H. Jeong, K. Lee, H. C. Choe, Y. M. Ko, W. A. Brantley, Thin Solid Films, 517 (2009) 5365.
33. P. P. Binon, D. Weir, L. Watanabe, L. Walker, Chicago, Quintessence, (1992).
34. A. F. Recum, Biomaterials, 9 (1990) 297.
35. H. M. Jung, J. C. Shin, W. G. Kim, Y. H. Jeong, B. H. Kim, H. C. Choe, Y. M. Ko, J. Kor. Res. Soc. Dent. Mater., 35 (2008) 369.