



## Sol-Gel법으로 HA코팅된 치과용 임플란트 합금의 표면특성

최한철\*, 고영무

조선대학교 치과대학 치과재료학교실 및 생체재료나노계면활성화센터

### Surface Characteristics of HA Coated Dental Implant Alloy by Sol-Gel Method

Han-Cheol Choe\*, Yeong-Mu Ko

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

(Received 25 July 2005 ; accepted 10 August 2005)

#### Abstract

Surface characteristics of HA(hydroxyapatite) coated dental implant alloy by Sol-Gel method were investigated using potentiostat, ICP, SEM, EDX, EPMA and surface roughness tester. Surface roughness of HA coated specimen by Sol-Gel showed higher than that of PVD coated specimen. Corrosion resistance increased in the order of 1% lactic acid, artificial saliva, 0.5% HCl and 0.9% NaCl solution. Amount of Ca element release was higher than that of V and P in the 0.5% HCl and 0.9% NaCl solution.

*Keywords* : Sol-Gel method, Hydroxyapatite, Corrosion Resistance, Dental Implant Alloy, Surface Roughness

## 1. 서 론

산업사회가 발달되면서 인간의 생체기능은 반대로 퇴화되거나 많은 수난을 겪는 현상들이 나타나고 있다. 또한 많은 자동차 사고와 산업현장에서의 사고로 뼈에 치명적인 손상을 입게 되어 생활에 어려움을 겪게 되는 빈도수가 증가일로에 있어 뼈나 치아 등이 손쉽게 치료되거나 재생되지 않는 특성을 감안한다면 심각한 문제이기 때문에 지금까지 손상된 치아나 뼈를 대체하는 재료로서 금속재료가 많이 이용되어 왔으나 금속재료는 치아나 뼈와의 성분 및 특성차이로 인하여 생체와의 친화성이 세라믹에 비하여 떨어지고, 부식을 일으키는 등 일부 문제점을 안고 있어 이를 해결하기 위한 방안으로 생체친화성이 우수한 세라믹 재료가 연구의 관심이 되고 있다.

70년대 이후 생체재료로서 세라믹재료에 대한 연

구와 관심이 고조되기에 이르렀는데<sup>1-3)</sup>, 뼈나 치아의 화학조성과 일치하는 apatite에 대하여 생체재료로서의 가능성과 합성법등에 대한 조사 결과를 발표하는 등 apatite는 물론  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , Wollastonite,  $CaO-P_2O_5$  계,  $MgO$ ,  $TiO_2$  등 많은 세라믹재료들이 연구의 대상이 되었다. 이들 세라믹재료는 인체의 뼈나 치아등과 부작용이 없이 생체친화성이 뛰어나며 강도특성도 뛰어 나는 등 생체재료로서의 가능성을 지니고 있는 것으로 보고되고 있다.

따라서 금속재료의 단점을 보완하고 세라믹의 장점을 최대한으로 이용하고자하는 복합재료의 연구<sup>4,5)</sup>가 활발해지고 있으며, 이러한 복합재료에 대한 연구가 생체재료 분야에도 많이 도입되고 있다. 가장 실현가능하고 용이한 방법으로 금속위에 세라믹을 코팅하는 복합재료 시스템이 연구대상으로 되고 있다. Breme 등<sup>6)</sup>은 솔-젤 방법으로 수산화인회석 솔을 합성하고 이 솔을 티타늄합금위에 침적방법으로 코팅처리한 후 열처리함으로써 생체용 복합재료에 대한 연구결과를 발표하고 있다. 또한 Yan 등<sup>7)</sup>은

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

bone bonding implants 용으로 티타늄위에 apatite를 코팅하는 연구결과를 발표하고 있으며, 김 등<sup>8)</sup>은 티타늄금속을 알칼리 수용액내에서 전처리 시간별, 알칼리수용액의 농도별, 그리고 알칼리 수용액의 온도별 변화 등에 따른 전처리를 한 후 apatite 결정의 형성에 미치는 영향을 조사한 연구결과를 발표하고 있다.

Apatite와 같은 세라믹재료가 인체에 미치는 부작용이 없이 생체친화성이 뛰어나며 강도가 우수하는 등 생체재료로서의 뛰어난 특성을 지니고 있음에도 불구하고 생체재료로서 이용에 제한을 받는 가장 큰 이유 중의 하나가 금속과의 계면결합에 문제가 있기 때문이다. 이러한 계면결합 문제가 해결되면 치과용 임플란트로서 뿐만 아니라 외과용 생체재료로서의 광범위한 응용이 기대되고 있다고 할 수 있다. 이러한 중요성을 인식한 일부 연구 보고서들이 발표<sup>6)</sup>되고 있다. Yan 등<sup>7)</sup>은 bone bonding implants 용으로 티타늄위에 apatite를 코팅한 실험결과를 발표한바 있으며, 김 등<sup>8)</sup>은 티타늄 금속위에 apatite를 코팅하여 apatite 결정의 형성에 미치는 영향을 조사한 결과를 발표하고 있다. 본 연구에서는 apatite를 금속위에 코팅하는 방법으로 솔 내에 금속을 침적시켜 들어올리는 dip coating 방법을 이용하여 임플란트재료로 사용되는 Ti-6Al-4V합금에 코팅하고자 한다. 먼저 apatite 솔에 대한 합성 조건의 변화, 즉 솔의 농도변화, 가수분해 조건, 첨가한 촉매량의 변화 등에 따른 apatite 결정의 생성에 영향을 미치기 때문에 이를 검토하고, 한편으로는 합성된 apatite 젤의 하소조건, 소성특성, 물리적특성, 화학적특성 및 열팽창특성등 기본 물성변화를 가져오기 때문에 이에 대한 고찰도 필요하다. 또한 가수분해 조건, 농도, 온도변화 및 제조된 코팅 솔의 숙성 조건의 변화 등에 따른 코팅 솔의 점도 변화량, 응력과 변형 관계를 이용한 솔의 유동특성 변화 등을 조사하여 apatite 결정이 잘 코팅될 수 있는 인자를 찾아 그 표면특성을 조사하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편의 제조

시편의 제조는 표 1과 같은 합금이 되도록 하여 먼저 코팅에 앞서 임플란트재료를 제조하였으며 합금의 조직은 거의 입계의 형상이나 2차상은 발견되지 않았다. 따라서 부식시험시 입계상이 존재함으로써 소양극(small anode)-대음극(large cathode)<sup>9)</sup>으로 작용하여 부식이 가속화되는 양상은 나타나지

Table 1. The electrolytes solutions used

Code	Electrolytic solutions	pH
1	0.9% NaCl	5.34
2	1% lactic acid	2.36
3	0.05% HCl	2.01
4	modified Fusayama,s artificial saliva <sup>18)</sup>	5.16

않았다.

### 2.2 coating sol의 합성

Sol-Gel 방법으로 티타늄합금 위에 세라믹 성분인 SiO<sub>2</sub>를 코팅하기 위하여 출발원료로서 SiO<sub>2</sub> 성분의 전구체인 Tetraethylorthosilicate(이하 TEOS라 약함) Alkoxide를 사용하였다. 용매는 순도 99%의 ethanol(이하 EtOH), 가수분해를 위한 초순수, 그리고 가수분해 반응 촉진을 위한 촉매<sup>10)</sup>로써 특급의 HCl를 사용하였다.

반응용기는 300 ml 2구 flask에 환류 냉각기를 부착하여 사용하였으며, 용액의 온도조절이 편리한 heating mantle을 이용하여 자석 각반기로 각반하면서 진행시켰다.

Coating sol의 합성은 TEOS:H<sub>2</sub>O:EtOH:HCl의 몰비율이 1:2:6:0.0007이 되도록 양을 조절하여 dip coating에 적합한 선형체인의 분자사슬 구조<sup>11)</sup>가 형성되도록 하였다. 합성순서는 먼저 TEOS를 용매에 고루 분산시키기 위하여 절반의 EtOH와 30분간 상온에서 각반시킨 후 용액의 온도를 60°C로 조절하였다. 용액을 자석 각반기로 잘 각반하면서 별도의 비이커를 이용하여 나머지 절반의 EtOH에 가수분해에 필요한 H<sub>2</sub>O와 HCl를 함께 넣고 잘 혼합한 용매를 서서히 적하시키면서 가수분해 반응을 진행시켰다. 가수분해 반응을 약 1시간 이상 충분히 진행시킨 뒤 용액의 온도를 상온으로 내렸다. 이 용액을 비이커에 담아 밀봉시켜서 24시간 이상 숙성시켜서 coating sol로 이용하였다.

### 2.3 Ti-6Al-4V합금표면에 코팅

기관인 Ti-6Al-4V 합금은 ethanol과 acetone으로 초음파 세척기를 사용하여 3회 이상 세척한 후 100°C로 건조하여 상온으로 냉각시켜 사용하였다. 30시간 이상 숙성된 sol에 티타늄 기관을 침적한 후 drawing speed가 5.2 cm/min의 일정 속도로 끌어올리고 급격한 건조를 피하기 위해 5초 이상 머무른 후 알루미늄 plate 위에 올려서 100°C의 건조기에서 30분 이상 건조시켰다. 건조된 시편을 tube furnace에 넣고 10°C/min의 승온속도로 800°C까지 가열한 다음 자연 냉각시켰다.

2.4 코팅조직관찰 및 성분분석

Ti-6Al-4V합금과 apatite를 코팅한 표면의 조직을 관찰하기 위하여 광학현미경과 주사전자현미경, EDX, EPMA 등을 사용하여 코팅조건에 따른 기지 조직 및 과단면의 변화를 관찰하며 시료미세부의 상변화는 EDX를, 생성상의 확인에는 EPMA 분석을 행하였다.

2.5 도금피막의 거칠기시험

각각의 시편의 표면거칠기를 측정하기 위하여 표면조도측정기(Surfcorder SE 1700, Kosaka lab. Ltd., Tokyo, Japan)를 사용하여 부식실험을 하기 전의 시편의 표면조도와 부식을 시킨 후의 표면조도를 측정하였다. 표면조도측정기의 stylus는 시편 표면의 중앙을 가로질러 일직선으로 이동하게 하였으며 표면조도의 평균값( $R_a$ ), 곡선의 정상에서 밑 부분까지의 평균 높이(average peak-to valley height,  $R_z$ )<sup>12)</sup> 및 곡선의 정상에서 밑 부분까지의 최대 높이(maximum peak-to valley height,  $R_{max}$ )를 주어진 곡선상에 10곳에서 측정하였다.

2.6 부식실험

① 시편준비 : 시편은 상기 코팅된 임플란트재료를 10×10 mm<sup>2</sup> 크기로 시편을 준비하였다.

② 동전위법에 의한 양극분극시험 : 시편의 표면을 거칠기에 따른 양극거동을 조사하기 위하여 시험을 행하기전에 Ar gas를 용액에 충분히 흘려보내 용존산소를 제거하고 potentiostat을 이용하여 표 2와 같이 0.9% NaCl을 포함한 인공타액, 1% lactic acid 및 0.05%HCl 용액에서 100 mV/min의 주사속

Table 2. Chemical Composition of Ti-6Al-4V Alloy

Elements	Al	C	Fe	V	H	N	O	Ti
wt%	6.38	0.02	0.01	4.20	0.003	0.03	0.13	bal.

도로 분극시험을 하였다.

2.7 용출된 원소 정량분석

전기화학적 부식반응으로 인하여 용출된 원소량을 측정하기 위하여 유도결합 플라즈마 방출 분광기(Inductively coupled plasma emission spectroscopy, ICP, Model: 38 plus, Jobin Yvon Co., Paris, France)를 사용하여 각각의 용액을 600 ml로 하여 부식시험한 후 일정량을 측정하여 용출될 수 있는 각각의 원소를 분석하였으며 Ti, Al, V, Ca, P 등을 정량분석하였다.

2.8 부식표면 관찰

각각의 시편을 4종의 전해액에서 부식을 시킨 후에 부식으로 인한 금속조직의 변화를 조사하기 위하여 주사전자현미경과 금속현미경(metallurgical microscope, Olympus, Tokyo, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 HA도금층과 표면특성

그림 1은 sol-gel법을 사용하여 HA를 코팅한 표면을 SEM을 사용하여 150배(a)와 500배(b)로 관찰한 사진이다. 여기에서 보면 HA를 sol-gel법으로 코팅한 경우는 표면에서 코팅피막에 균열이 발생되고 있으며 코팅이 균일하게 된 양상을 보이거나 연속적으로 불규칙한 결정의 접합상태를 하며 배열되어 있음을 알 수 있다. 1차로 전체면에 코팅이 이루어지고 그 결정표면에서 2차로 성장이 이루어진 것으로 보인다. 이는 생체적합상에서 우수한 특성을 보일 것으로 생각되나 접착성에서 전자빔진공증착에 의한 것 보다 뒤질 것으로 생각된다. 그림 2는 표면에서 성분의 변화를 line-scan을 이용하여 조사한

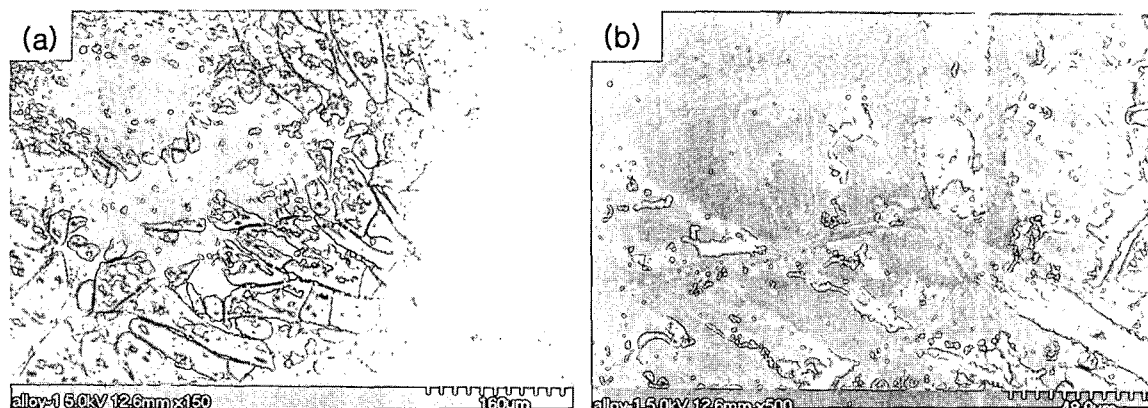


Fig. 1. SEM micrographs showing surface of HA coated Ti-6Al-4V alloy-1 by sol-gel method; (a) ×150, (b) ×500.

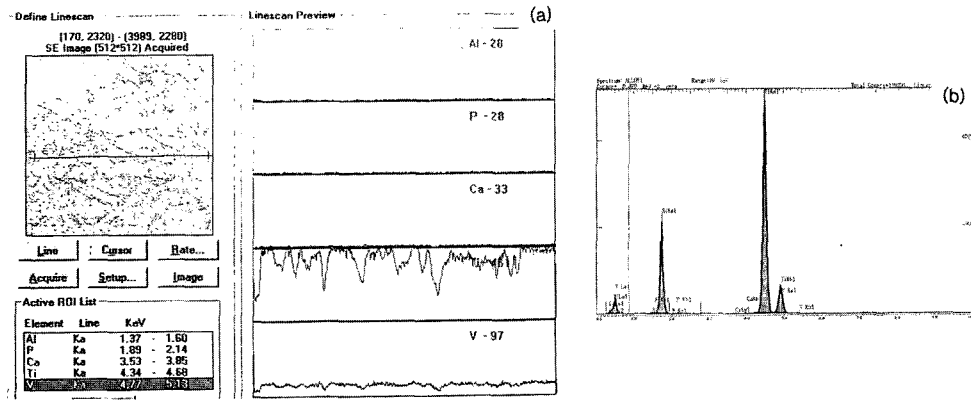


Fig. 2. Line profiles (a) and EDX (b) of surface of HA coated Ti-6Al-4V alloy-1 by sol-gel method.

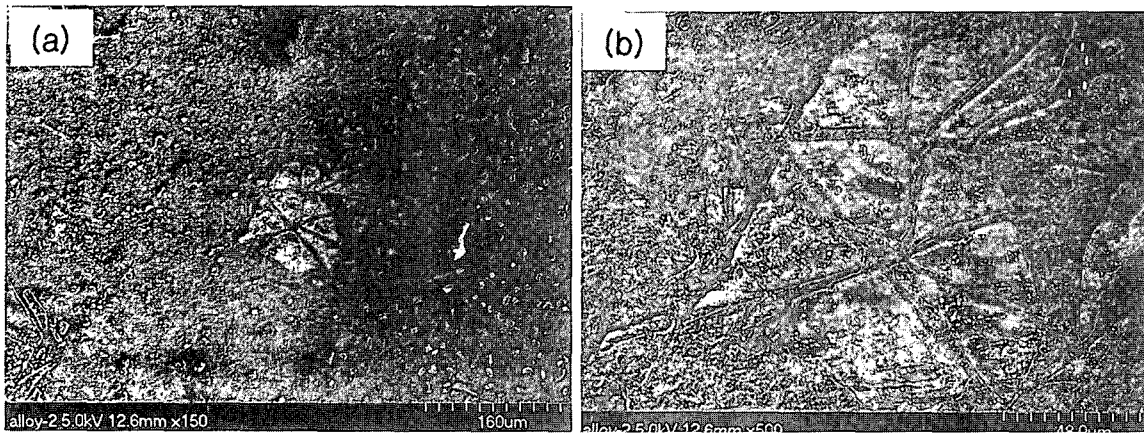


Fig. 3. SEM micrographs showing surface of HA coated Ti-6Al-4V alloy-2 by sol-gel method; (a)  $\times 150$ , (b)  $\times 500$

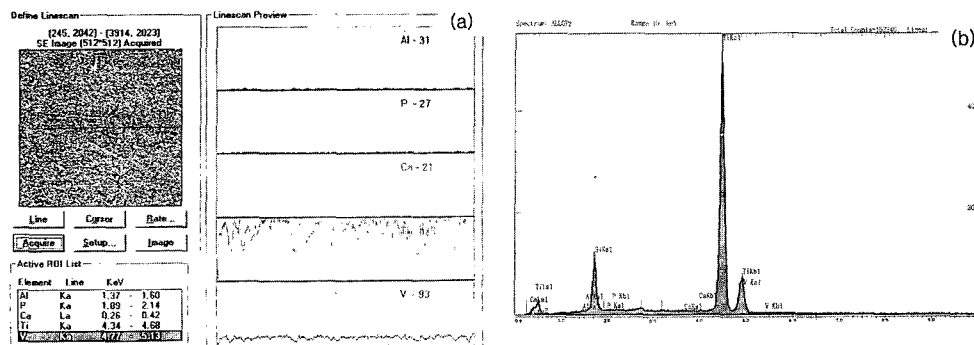


Fig. 4. Line profiles(a) and EDX(b) of surface of HA coated Ti-6Al-4V alloy-2 by sol-gel method.

결과 Ti 함량의 변화만이 관찰되는데 HA로 두껍게 코팅된 부분에서는 Ti의 함량이 크게 감소한 것을 알 수 있다. 이를 확인하기 위하여 코팅면의 골부분에서 즉, Ti함량이 높게 나타나는 곳에서 EDX분석을 행한 결과 Ti함량이 높게 나타남으로써 이를 확인할 수 있다. 그림 3과 4는 다른 시편을 선택하여 같은 방법으로 조사한 결과 그림 1과 2에서와 같은 결과임을 확인할 수 있었다.

표 3은 코팅된 표면의 거칠기를 표면조도측정기

Table 3. The values of surface roughness test

Samples	$R_a$	$R_z$	$R_{max}$
Sol-gel	1.5023	10.233	25.45
PVD법 HA	1.378	9.237	19.84
Sand blasted	5.934	37.05	75.15

(Surfcorder SE 1700, Kosaka lab. Ltd., Tokyo, Japan)를 사용하여 코팅된 표면과 blasting된 시편의 표면조도를 측정하였다. 표 3에서 보면 표면조

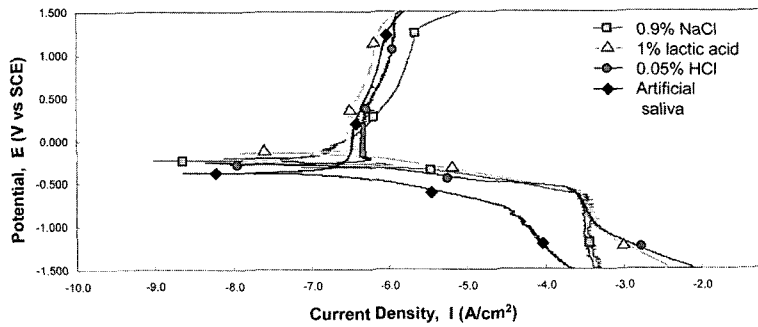


Fig. 5. The polarization curves of HA coated Ti-6Al-4V alloy by sol-gel method in 4 kinds electrolytic solutions.

도의 평균값( $R_a$ ), 곡선의 정상에서 밑부분까지의 평균 높이(average peak-to valley height,  $R_z$ ) 및 곡선의 정상에서 밑부분까지의 최대 높이(maximum peak-to valley height,  $R_{max}$ ) 값이 sol-gel법으로 코팅한 경우가 1.5023을 나타내어 blasting을 한 경우(5.93의  $R_a$ )보다 낮지만 진공증착한 HA코팅 표면보다는 높은 표면조도를 나타내어 거칠기가 높게 나타남을 알 수 있다.

3.2 부식특성

그림 5는 Ti-6Al-4V합금을 sol-gel방법으로 HA를 코팅한 표면을 양극분극의 거동차이를 조사하기 위해 0.9% NaCl, 1% lactic acid, 0.05% HCl 및 인공타액의 4가지 수용액에서 전기화학적 방법으로 부식시험을 한 결과이다.

Ti-6Al-4V합금을 sol-gel방법으로 HA를 코팅한 표면을 0.9% NaCl용액에서 양극분극시험 후 얻은 곡선의 경우를 살펴보면 1% lactic acid에서 보다 부식전위가 약간 낮아진 경향을 보였으며 표면에 부동태 피막을 형성하지 못함으로  $Cl^-$ 에 의하여 심하게 침식받고 있음을 분극곡선상의 부동태피막 형성 영역에서 알 수 있었다. 이는 앞의 조직사진에서도 관찰 했듯이 코팅이 된 부분에서도 골 부분이  $Cl^-$ 에 의하여 부식이 되었기 때문으로 생각된다. 부식 전위( $E_{corr}$ )를 비교하여 고찰해보면 2용액에서 약 -200 mV로 높게 나타나고 1번 용액, 3번 용액 및 4번 용액의 순으로 부식전위가 낮아지는 양상을 보인다. 그러나 부동태전류밀도는 1번 용액, 3번 용액, 4번 용액 및 2번 용액순으로 감소함을 보이는데  $Cl^-$  이온이 함유된 경우 거의 부동태피막에 불안정한 형태를 보인다.

Ti-6Al-4V합금을 sol-gel방법으로 HA를 코팅한 표면을 1% 젖산 용액에서 양극분극시험한 곡선의 경우는 전체적으로 모든 곡선이 0.9% NaCl 용액에서 보다 왼쪽으로 이동하였음을 알 수 있었다. 분극곡선에서 보면 1% 젖산( $C_3H_6OH_3$ )용액에서는 부동태

피막이 형성되고 다시  $COOH^-$ 에 의한 피막의 파괴가 이루어지다가 다시 표면에서 부식생성물을 형성하여 전위의 증가에 따라 전류밀도값이 일정한 경향을 보였다. 부동태 피막이 파괴되는 전위를 공식전위(pitting potential)이라고 하며<sup>13)</sup> 0.9% NaCl 용액에서는 공식전위가 나타나나 1% 젖산 용액에서는 안정한 부동태 피막을 높은 전위에서도 유지함으로써 내식성이 4가지 용액 중에서 가장 우수함을 보였다.

Ti-6Al-4V합금을 sol-gel방법으로 HA를 코팅한 표면을 0.05% HCl 용액에서 양극분극시험한 곡선의 경우는 0.9% NaCl 용액보다는 부동태영역이 왼쪽에 있으나 0.9% NaCl 용액과 유사한 분극형태를 보였으며 1% 젖산보다는 오른쪽으로 훨씬 이동하고 있으며 활성화영역이 나타나지 않고 바로 부동태피막을 형성하고 있는 것이 0.9% NaCl과 다르다.

Ti-6Al-4V합금을 sol-gel방법으로 HA를 코팅한 표면을 변형 인공타액 용액에서 양극분극시험한 곡선의 경우에는 0.05% HCl 용액보다 분극곡선이 약간 왼쪽으로 이동하여 내식성이 우수함을 보였다. 그러나 1% 젖산 용액보다는 약간 오른쪽에 있지만 공식전위나 부식전위가 낮아져 내식성이 감소함을 알 수 있다. 이는 인공타액의 성분 중에 KCl이나 NaCl에서 나오는  $Cl^-$ 가 도금피막층을 쉽게 침식하기 때문으로 사료되었다.

용액의 종류에 따른 분극곡선을 살펴 본 결과를 종합해보면 Ti-6Al-4V합금을 sol-gel방법으로 HA를 코팅한 표면에서 2, 4, 3, 1 순으로 내식성이 감소함을 알 수 있으며  $Cl^-$ 가 많이 함유될수록 쉽게 부식됨을 보였다.

그림 6은 Ti-6Al-4V합금을 sol-gel방법으로 HA를 코팅한 표면을 1번(a)과 4번(b)용액에서 부식시험후 SEM을 이용하여 촬영한 사진으로 내식성이 크게 감소되었던 0.9%NaCl에서 부식시험한 후의 사진을 보면 경계부위에서 부식되어 있는 모습을 보인다. 그러나 (b)의 경우는 인공타액에서 부식시험한 것

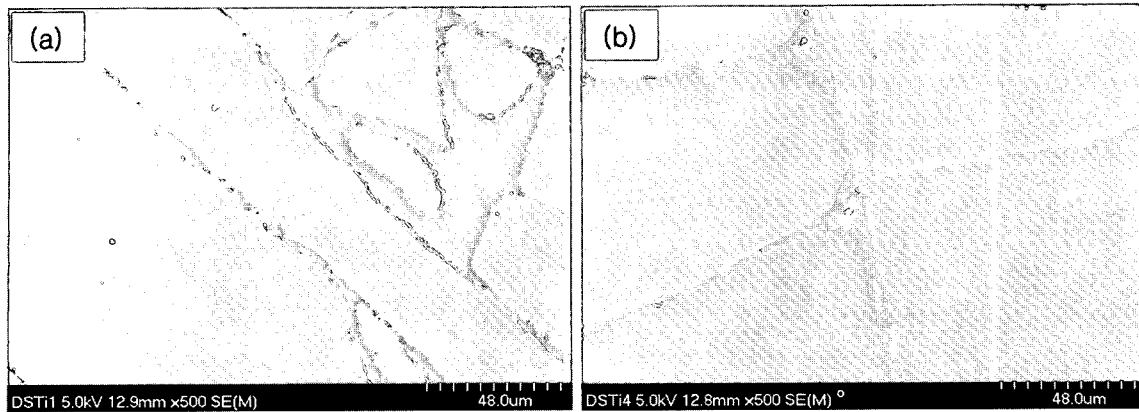


Fig. 6. SEM micrographs showing corrosion surface of HA coated Ti-6Al-4V alloy by sol-gel method after corrosion test in 0.9% NaCl (a) and artificial saliva solutions (b).

Table 4. Amount of elements released after electrochemical corrosion test

Samples	Solution	Released Element (ppm)				
		Ti	Al	V	Ca	P
Sol-gel HA Coated Ti-6Al-4V	1	-	-	0.0775	1.529	trace
	2	-	-	0.0228	0.3238	-
	3	-	-	0.0688	1.203	trace
	4	-	-	0.0523	0.9424	-

으로 표면이 거의 부식되지 않았음을 확인할 수 있어 분극곡선과 잘 일치함을 보인다. 또한 표면에 부식생성물이 다량 생성되어 있음을 알 수 있다.

표 4는 부식시험 후 600 ml의 전해액에서 일정량을 채취하여 시편표면으로부터 용출된 원소량을 ICP 분석기를 통하여 조사한 결과이다. sol-gel에 의하여 HA 코팅된 Ti-6Al-4V합금에서 용출량은 Ca가 가장 많았고 V이었으나 P의 원소는 거의 검출되지 않았다. 특히 0.9% NaCl 용액에서 용출량이 많고 0.5%HCl에서 그 다음 용출량을 나타냈다. 또한 2번 용액에서 가장 용출량이 낮아 분극곡선과 부식 사진과 잘 일치하는 경향을 보였다.

#### 4. 결 론

Sol-Gel법으로 HA코팅된 치과용 임플란트 합금의 표면특성을 조사하기 위하여 Ti-6Al-4V합금을 제조하고 표면에 sol-gel법을 이용하여 HA를 코팅하고 4종의 전해액에서 전기화학적 부식을 시킨 후 이들의 부식양상, 용출원소의 양, 표면조도 및 금속 표면을 관찰 비교해서 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) HA를 sol-gel법으로 코팅한 경우 표면에서 코팅피막에서 균열이 발생되고 불규칙한 결정의 집합 상태로 배열하며 그 결정표면에서 2차로 성장이 이루어진다.

2) 코팅된 표면의 거칠기는 sol-gel법으로 코팅한 경우가 1.5023을 나타내어 blastering을 한 경우(5.93의 Ra) 보다 낮지만 진공증착한 HA코팅 표면보다는 높은 표면조도를 나타내어 거칠기가 높게 나타난다.

3) Ti-6Al-4V합금을 sol-gel방법으로 HA를 코팅한 표면에서 내식성은 1% lactic acid, 인공타액, 0.5%HCl, 0.9%NaCl순으로 내식성이 감소한다.

4) Ti-6Al-4V합금을 sol-gel방법으로 HA를 코팅한 표면을 SEM으로 관찰한 결과, 0.9%NaCl에서 부식 시험한 경우 경계부위에서 부식되며 인공타액에서 부식 시험한 표면은 거의 부식되지 않고 부식생성물이 다량 생성된다.

5) 부식시험 후 시편표면으로부터 용출된 원소량은 Ca가 가장 많고 V가 검출되며 P의 원소는 거의 용출되지 않는다. 특히 0.9% NaCl용액과 0.5%HCl 용액에서 용출량이 많게 나타난다.

이상의 결과로 Ti-6Al-4V합금을 sol-gel방법으로 HA를 코팅한 표면을 여러 가지 생체실험 등을 통하여 처리하면 치과용 임플란트에 응용될 것으로 생각된다.

#### 참고문헌

1. Hubertus Spiekermann, Implantology, Thieme,

- (1995) 11.
2. H. Monma, T. Kamiya, J. Mater. Sci., 22 (1987) 4247.
  3. T. Kanzawa, M. Kobayashi, J. Ceram. Soc. of Jpn., 104 (1996) 284.
  4. T. Kitsugi, T. Nakamura, M. Oka, Y. Senaha, T. Goto, J. Biomedical Mater. Res., 30 (1996) 261.
  5. J. Fillaggi, R. M. Pilliar, R. Yakubovich, G. Shapiro, J. Biomedical Mater. Res., 33 (1996) 225.
  6. J. Breme, Y. Zhou, L. Groh, Biomaterials, 16 (1995) 239.
  7. W. Q. Yan, T. Nakamura, K. Kawanbe, S. Nishigochi, M. Oka, T. Kokubo, Biomaterials, 18 (1997) 1185.
  8. H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, T. Nakamura, J. Ceram. Soc. of Jpn., 105 (1997) 111.
  9. J. Y. Park, H. C. Choe, K. H. Kim, J. of the Korean Institute of Metals and Materials, 37 (1999) 1087.
  10. M. Nogami, Y. Moriya, J. Non-Cryst. Solids, 37 (1980) 191.
  11. K. Kamiya, S. Sakka, T. Mizutani, Yogyo-Kyokai-shi, 86 (1978) 552.
  12. DIN Standard 4768 : Ermittlung der Rauheitsmessgrößen  $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_{max}$  mit elektrischen Tastschnittgeräten. Grundlagen, (1974).
  13. H. C. Choe, Y. M. Ko, C. H. Chung, J. Y. Shin, E. S. Kim, S. W. Choi, H. S. Jung, J. Kor. Res. Soc. for Dent. Mat., 26 (1999) 359.