



## Ti-8wt.%Ta-3wt.%Nb합금의 산화특성 및 생체안정성

이도재, 이경구\*, 박범수, 이광민, 박상원<sup>a</sup>

전남대학교 공과대학 신소재공학부, 전남대학교 치과대학 보철학교실

### Oxidation Properties and Biocompatibility of Ti-8wt.%Ta-8wt.%Nb Alloy

Doh-Jae Lee, Kyung-Ku Lee\*, Bum-Su Park, Kwang-Min Lee, Sang-Won Park<sup>a</sup>

Dept. of Metallurgical Engineering, Chonnam National University

<sup>a</sup>Dept. of Prosthodontics, School of Dentistry, Chonnam National University

(Received 4 January 2006 ; accepted 2 February 2006)

#### Abstract

The oxidation behavior and Biocompatibility of pure Ti and Ti-8Ta-3Nb alloy were studied in dry air atmosphere. The specimens showed that Ti-8Ta-3Nb alloy had higher oxidation resistance than pure Ti at 650°C. Cytotoxicity test also revealed that moderate oxidation treatment lower cell toxicity and Ti-8Ta-3Nb alloy showed better results compared with pure Ti. The weight gains during the oxidation increase rapidly at temperature above 600°C.

*Keywords : Biomaterials, Oxidation, Cytotoxicity test*

## 1. 서 론

타이타늄 합금은 해수 및 대기 분위기에서 다른 금속에 비해 내식성이 우수하고, -200°C에서 600°C 온도 범위에서 비강도(강도/비중)가 어떠한 공업용 합금보다 높은 특성을 가지고 있다. 이런 특성을 이용한 군수분야에서는 전차, 장갑차, 잠수함, 전투기 등의 부품에 민수분야에서는 커넥팅 로드 등의 자동차 부품, 항공 우주분야의 엔진, 블랙박스등, 화학공장의 반응용기, 배관등, 발전설비의 열교환기, 압축기 부품 등에 관심을 모으고 있으나 고온에서 급격한 산화반응과 공구에 들러붙는 특성을 가지고 있어 가공이 어려운 재료로 알려져 있다<sup>1,2)</sup>. 또한 Ti 및 Ti합금은 인공관절이나 치과용 임플란트 등의 생체재료로 널리 사용되고 있는데, 이는 합금의 비중이 낮으며 다른 생체재료에 비해 뼈조직의 탄성률과 가장 유사하고, 표면에 안정한 산화피막인 TiO<sub>2</sub>를 형성하여 인체내에서도 내식성이 우수하며, 금

속이온의 용출 특성, 골조직과의 결합 특성등 생체 적합성이 우수하며 응력부식 균열이 없다는 장점 때문이다<sup>2)</sup>. 현재 생체용 재료로 널리 사용되고 있는 타이타늄 합금은 고순도 Ti Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb 합금 등이 있으며, 이 합금 중 일찍이 우주항공 재료로 개발되었던 Ti-6Al-4V 합금이 순수 타이타늄에 비해 피로강도가 높으면서도 타이타늄과 유사한 골유착 특성(bio adhesion), 높은 비강도 및 우수한 내식성 때문에 가장 널리 이용되어 왔다<sup>3,4)</sup>. 그런데 최근 연구에 따르면 합금원소인 알루미늄이 신경계통과 정신질환을 유발하고 바나듐은 강한 세포독성으로 인해 주위 조직이나 세포에 축적되어 치명적인 손상을 유발할 수 있다고 보고되고 있어 생체 안정성에 대한 문제가 제기되고 있다<sup>5-10)</sup>.

본 연구에서는 Ti 합금의 표면에 특성이 우수한 산화막을 형성시킬 목적으로 Ti에 세포독성이 지적되지 않은 Ta, Nb을 합금원소를 첨가하여 새로운 Ti-8Ta-3Nb 합금을 제조하였으며, 이 합금 및 현재 생체재료로 널리 쓰이고 있는 고순도 Ti을 산화시켰을 때 표면에 형성되는 산화 막의 특성을 비교

\*Corresponding author. E-mail : lee3398@lycos.co.kr

조사하였다. 합금은 진공 아크로에서 용해하여 균질화 열처리하였으며, 용체화 처리 및 시효처리 후 미세조직을 관찰하였고, XRD와 SEM 및 TGA를 통해 산화 거동 및 산화 막을 분석하였다. 또한 제조된 표면이 생체안정성에 미치는 영향을 관찰하기 위해 L929세포를 사용하여 세포안정성을 시험하였다.

## 2. 실험방법

실험에 사용된 고순도 Ti 및 Ti-8Ta-3Nb 합금은 99% 이상의 순도를 지닌 각각의 원소를 무게비로 장입하여 소모식 진공 아크용해로(Consumable Vacuum Arc Furnace)에서 시료를 제조하였으며, 균질화처리 및 열간가공한 시편을 각각 미세조직, 산화특성에 관한 실험을 수행하였다.

본 연구를 위해 판상형태의 ASTM grade 2 고순도-Ti을 사용하였으며 시료 표면의 두꺼운 산화피막과 불순물을 제거하기 위해 5%HF+95% $H_2O$ 용액에서 5분간 산세(pickling)한 후 흐르는 물에 씻어내고 알코올 용액에서 초음파 세척하였다. Nb은 칩형태의 시료를 사용하였으며, 고용점 금속인 Ta의 경우 용해를 더욱 용이하게 하기 위해 얇은 박판형태의 칩을 사용하였다. 선택된 합금조성은 비소모성 아크로에서 균일한 합금으로 얻기 위하여 8회 이상 뒤집어 재용해를 실시하였으며, 용해된 합금은 용해 전후  $10^{-3}$ g까지 측정하여 합금의 무게변화가 0.2% 이하인 것만 선택하여 시료로 사용하였다. 제조된 합금은 탄소발열체 진공로를 이용하여 1,050°C에서 24시간동안 균질화 열처리를 실시하였으며, 균질화 열처리 후 노냉을 실시하였다. 냉각이 완료된 시료는 산화를 방지하기 위해 304스테인리스강 튜브에 진공 봉입하여 1000°C에서 단면감소를 50%까지 압연을 실시하였다. 압연된 시료는 압연방향과 수직인 방향에 대하여 절단한 후 산화실험에 사용하였다.

온도에 따른 산화 후 표면에 생성된 산화피막의 조성과 특성을 알아보기 위해 관찰로를 이용하여 400°C, 550°C, 650°C의 온도에서 등온산화를 30분간 실시하였다. 산화 시험시 노내에 유입되는 공기 중의 수분은 산화양상에 큰 영향을 미칠 수 있으므로 제올라이트(zeolite)가 충전된 건조탑에 공기를 통과시켜 수분을 제거하였다. 노내 공기 유입량은 약 10 l/min의 조건으로 일정하게 하였으며 산화 후 공랭하였다. 산화표면의 형상과 성분은 주사전자현미경을 이용해 관찰하고, 산화물의 구조는 XRD로 분석하였다. 산화 및 합금조성에 따른 내식성은 동전위분극시험법으로 측정하였으며, 미리 공기를 제

거한  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 생리식염수용액(deaerated 0.9% NaCl solution) 내에서 평가하였다. 세포독성 시험은 L929 섬유아세포(fibroblast)의 세포독성을 관찰하였으며, 세포는 10% 우태아혈청(fetal bovine serum)을 포함하는 Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM)에 37°C, 5%  $\text{CO}_2$  조건의 배양기에서 배양하였고 세포가 80% 정도 증식되면 세포수를 측정하였다.

## 3. 결 과

그림 1은 비소모성 아크 용해법에 의해 제조된 고순도 Ti 및 Ti-8Ta-3Nb 합금을 1050°C의 진공분위기중에 24시간 동안 유지하여 균질화 열처리를 실시한 사진(a, b)과 압연을 50%로 진공열간 압연한 후의 미세조직 사진(c, d)이다. 그림 1-(a, c)의 Ti의 경우 판상의  $\alpha$ 상이 방향성을 가지고 배열된 전형적인 Ti의 미세조직인 Widmanstätten조직을 나타내며 Ta와 Nb가 첨가된 Ti-8Ta-3Nb 합금의 경우(b, d)에는 기지에 백색의 침상형태인  $\alpha$ 상이 미세하게 존재함을 알 수 있다.

그림 1-(b, d)에서 새로운 합금 제조를 위해 첨가된 Ta와 Nb는  $\beta$ 상 안정화 원소이며, Nb의 경우  $\beta$ 상에서  $\alpha$ 상으로 상변태가 일어날 때에 변태속도의 차이에 따른 국부적인 조성적 불균일로 인해 Nb의 농도가 증가하여  $\beta$ 상의 생성이 열역학적으로 안정하게 되며, Ta의 경우에는  $\beta$ 변태 온도를 낮추어서 열역학적으로 초기  $\beta$ 상의 잔류를 용이하게 하는 것으로 알려져 있다<sup>11)</sup>. 이러한  $\beta$ 안정화 원소에 의해 Ti 합금의 미세조직 상에 침상이 나타나며, 침상인

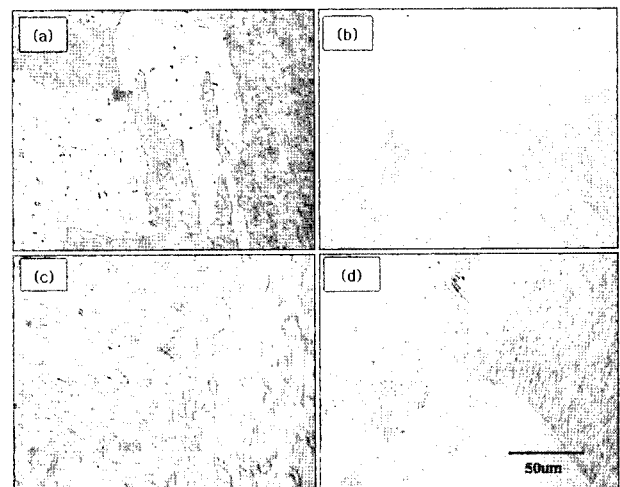


Fig. 1. Optical microstructures of Ti (a, c) and Ti-8Ta-3Nb alloy (b, d). All specimens were homogenization treated at 1050°C (a, b) and hot rolling (c, d)

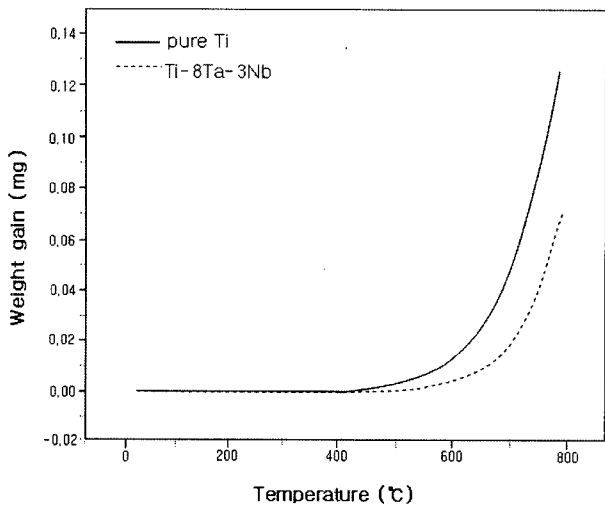


Fig. 2. TGA curves of Ti alloys as a function of oxidation temperature.

$\alpha$ 상의 크기와 폭,  $\alpha$ 상과  $\beta$ 상의 부피분율은 재료의 강도와 연성 등 물성에 영향을 미치며, 침상  $\alpha$ 상의 크기가 작을수록 인장 강도와 피로특성이 우수하고,  $\beta$ 상이  $\alpha$ 결정립 계면에서 void의 형성에 의한 파괴를 저지하여 creep 강도, 파괴인성을 향상시키는 것으로 알려져 있다<sup>12)</sup>.

그림 2는 Ti 및 Ti-8Ta-3Nb 합금을 5°C/min.의 승온 속도로 공기 중에서 가열하여 열분석 실험을 행한 결과이다. 그림에서 상온으로부터 약 400°C까지는 질량의 변화가 거의 나타나지 않아 두 합금 모두 400°C 이하에서는 산화에 대한 저항성을 지니고 있음을 알 수 있으며, Ti 및 Ti-8Ta-3Nb 합금의 경우 500°C 이상에서 시료의 질량이 서서히 증가하다가 650°C 이상부터 급격히 증가하는데 Ti-8Ta-

3Nb 합금보다 Ti가 급속히 산화됨을 알 수 있다. 또한 800°C에서 Ti-8Ta-3Nb 합금의 중량 증가는 0.07 mg/cm<sup>2</sup>인데 반해 Ti의 경우는 0.13 mg/cm<sup>2</sup>으로 약 두배의 산화에 따른 중량증가가 나타남을 알 수 있다. 산화가 시작되는 온도에서의 산화거동은 전형적인 완만한 포물선 법칙을 따름을 알 수 있는데 이는 산화거동이 확산에 의해 지배될 때 나타나는 현상으로 시간에 따른 무게 변화의 식은  $\{(\Delta W/A)^2 = K_p \cdot t\}$  ( $\Delta W$ : 무게증가, A: 시편의 표면적,  $K_p$ : 비례상수, t: 산화시간)로 나타낼 수 있다<sup>13)</sup>. 여기서 비례상수로 주어지는  $K_p$ 는 parabolic rate constant로 산화속도를 나타낸다. 식의 관계로부터 steady state 영역(CP Ti : 80 min., Ti-8Ta-3Nb : 100 min. 이후)에서의 parabolic rate constant( $K_p$ )를 최소자승법으로 구하여 보면 고순도 Ti의 경우  $3.05 \times 10^{-11}$  g<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup>·sec, Ti-8Ta-3Nb의 경우  $1.18 \times 10^{-11}$  g<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup>·sec 정도의 매우 낮은  $K_p$  값을 가짐을 알 수 있었다. 이와 같은 결과를 통하여 전반적으로 Ti에 비해 Ti-8Ta-3Nb 합금의 내 산화성이 우수함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Ti-8Ta-3Nb 합금의 경우 내 산화성 원소인 Nb가 산화속도를 늦추는 역할을 한 것으로 생각되며, 이는 Ti 합금에 Ta나 Nb가 첨가될 경우 산화 중량 증가를 감소시킬 수 있다는, 여러 연구자들의<sup>14,15)</sup> 연구 결과와 유사한 결과를 나타냈다.

그림 3은 고순도 Ti 및 Ti-8Ta-3Nb 합금을 각각 400°C~650°C의 온도에서 30분 동안 공기 중에서 산화시킨 표면의 SEM 사진으로 Ti의(a,b,c) 경우, 온도가 증가하면서 표면에 생성되는 산화물의 결정립의 변화는 크게 변화는 없었으며, 650°C에서는 결

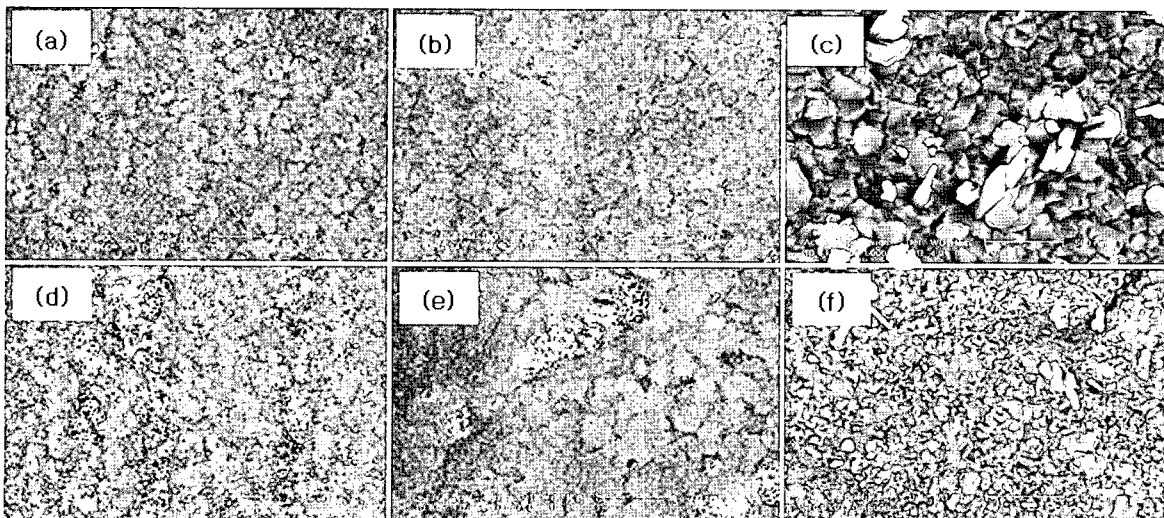


Fig. 3 SEM micrographs of Ti (a, b, c) and Ti-8Ta-3Nb (d, e, f) alloys oxidized at 400°C (a, d), 550°C (b, e) and 650°C (c, f) for 30 min.

정립의 성장 속도의 차에 의해 표면이 더 거칠어지는 것을 볼 수 있다. Ti-8Ta-3Nb합금의(d,e,f) 경우에도 온도상승에 따른 결정립 성장의 양상이 나타나지만 고순도 Ti에 비해 현저히 감소하였음을 알 수 있고 550°C에서도 400°C와 큰 차이를 나타내지 않았다. 따라서 온도상승에 따른 산화거동은 고순도 Ti 보다 Ti-8Ta-3Nb 합금이 상대적으로 더 안정하다는 것을 알 수 있다. 그림 2의 열분석결과에서 고순도 Ti의 경우 650°C 이상에서 급격한 산화가 발생된 것과 일치하며, Ti-8Ta-3Nb합금의 경우에는 첨가원소인 Ta, Nb의 산화저항성에 따라 열분석 결과나 산화시킨 표면에도 산화가 심하게 진행되지 않았음을 알 수 있다.

그림 4는 고순도 Ti 및 Ti-8Ta-3Nb 합금을 800°C 온도에서 산화시간 5, 20, 60 min에 따른 표면의 상 변화 관찰을 위해 XRD 분석한 결과이다. 그림 4-(a)에서 Ti의 경우 rutile상의  $\text{TiO}_2$  피크가 나타났으며 Ti가 산소와 쉽게 반응하여 표면에 형성된 것을 알 수 있다. 그림 4-(b)는 Ti-8Ta-3Nb합금의 산화시간에 따른 XRD 피크로서 그림에서 첨가원소로 첨가된 Ta나 Nb화합물은 나타나지 않았는데, 이는 표

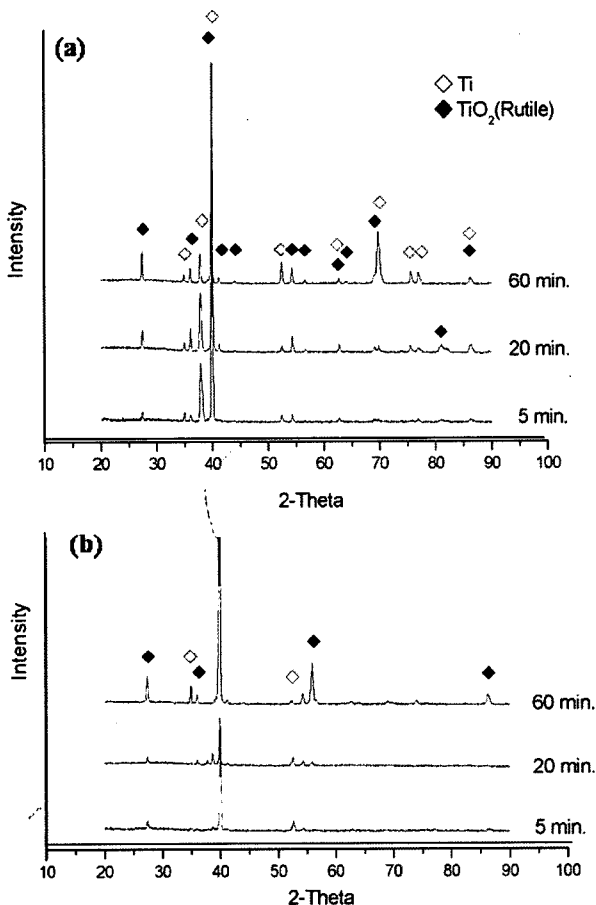


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Ti (a) and Ti-8Ta-3Nb alloy (b) oxidized at 650°C for 5, 20, and 60 min.

면 산화층에는 Ta만이 소량 고용되기 때문에 판단된다. 일반적으로 Ti를 산화시켰을 때 생성되는 산화물은 산소 분압이나 온도에 따라 열역학적으로 안정한  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  등을 고려할 수 있으나 본 실험의 XRD 결과로부터 얻어진 Ti계 산화물은  $\text{TiO}_2$  뿐이었는데, 이는 Hurlen<sup>16)</sup>이 산소분압을  $10^{-2}$ ~760 mmHg까지 변화시키면서 산화한 결과 생성된 산화물이  $\text{TiO}_2$ (rutile)뿐이라는 결과와도 일치하며 그 외의 많은 연구자들도 같은 결과를 보고하였다<sup>17,18)</sup>.

그림 5는 고순도 Ti과 Ti-8Ta-3Nb 합금의 산화거동을 좀 더 세부적으로 확인하기 위하여 내산화성 온도로 추정되는 650°C에서 120시간 산화 후 생성된 산화피막의 단면을 관찰한 결과이다. 그림에서 Ti의 산화막 두께인 3.5  $\mu\text{m}$ 에 비하여 Ti-8Ta-3Nb 합금의 산화피막은 약 1.3  $\mu\text{m}$ 으로 산화에 대한 저항성을 지니고 있음을 알 수 있었으며, 또한 Ti의 경우는 산화막이 다공성을 지니고 있으나 Ti-8Ta-3Nb 합금은 치밀한 양상을 나타내었다. 이상과 같이 산화피막을 관찰한 결과 Ti-8Ta-3Nb 합금의 경우 고순도 Ti보다 우수한 내산화 특성을 가지는 안정한 산화층이 형성된다는 것을 판단할 수 있다.

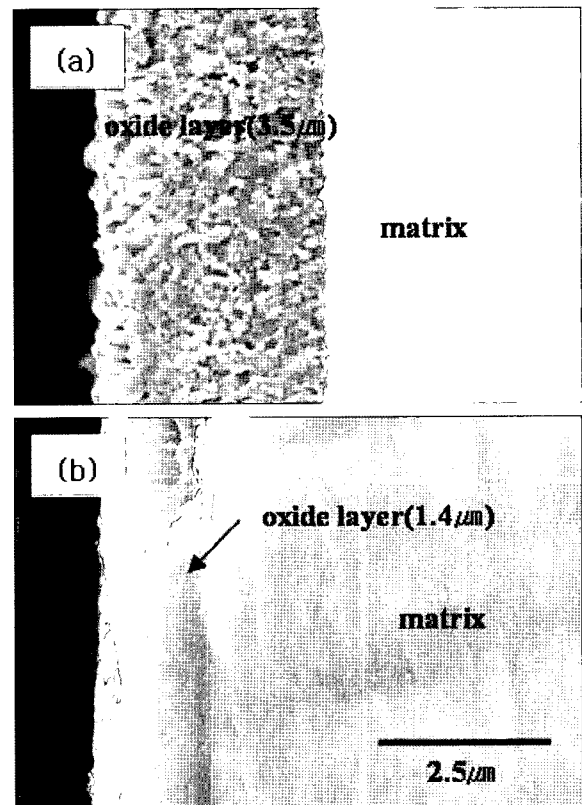


Fig. 5. Cross sectioned SEM micrographs of Ti (a) and Ti-8Ta-3Nb alloy (b) oxidized at 650°C for 120 min.

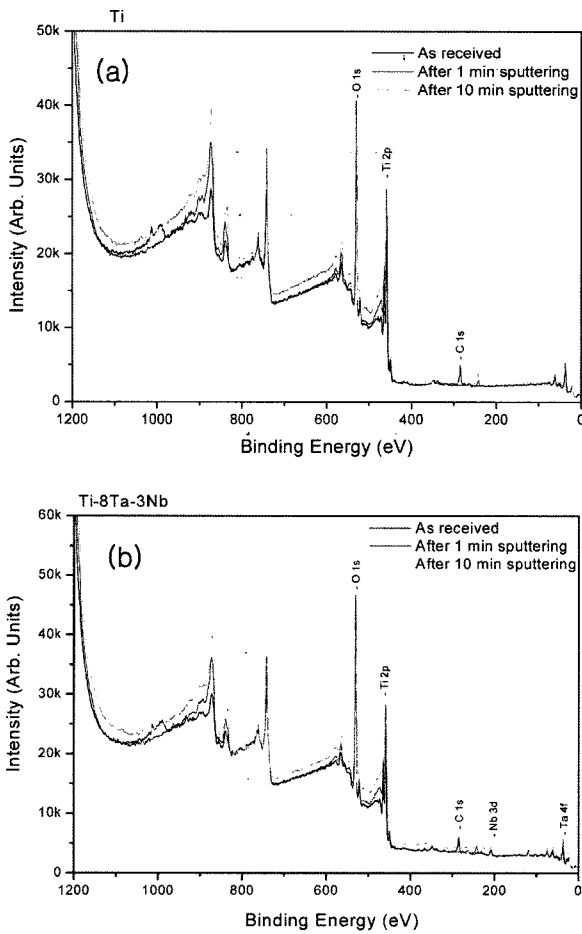


Fig. 6. ESCA results of Ti (a) and (b) Ti-8Ta-3Nb alloy (b) oxidized at 650°C for 30 min.

그림 6은 표면에 형성된 산화층의 정확한 분석을 위해 ESCA 분석한 결과이다. 일반적으로 스펙트라의 형태와 위치의 차이는 원소의 전자결합에너지 차이에 의해 나타나는 것으로 동일한 원소일지라도 화학적 상태에 따라 스펙트라가 다르게 나타난다. 그림에 나타난 피크는 금속상태일 때의 결합에너지 (binding energy(eV))와 차이를 보이고 있는데, 이는 시료 표면에 형성된 Ti가 공기 중의 산소와 결합하여 산화물이 되면서 원자궤도 결합 에너지가 변하였기 때문이다. 일반적으로 Ti이 금속상태일 때의 결합에너지는 454 eV며 산화물 상태일 경우에는 TiO가 455 eV, TiO<sub>2</sub>는 458.9 eV로 나타나는데, 그림에 나타난 바와 같이 표면에 형성된 Ti은 결합에너지가 458.7 eV로 TiO<sub>2</sub>의 산화물 상태임을 알 수 있으며, pure Ti에서는 TiO<sub>2</sub>가, Ti-8Ta-3Nb 합금에서는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 함께 나타났다.

그림 7은 고순도 Ti 및 Ti-8Ta-3Nb 합금에 대해 모의 생체환경에서의 부식특성을 평가하기 위하여 체액과 유사한 0.9% NaCl 용액에서 동전위분극시험 방법으로 측정된 양극분극 곡선이다. 그림에서

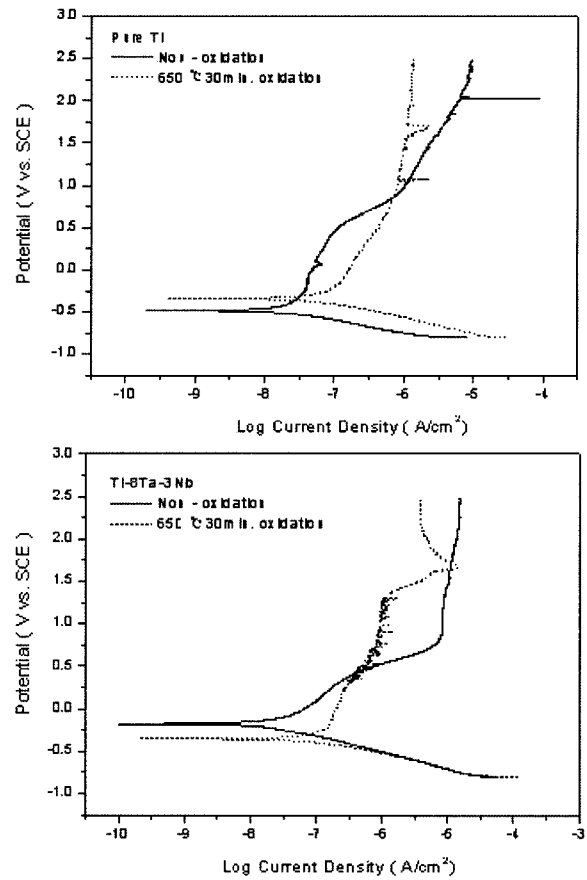


Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves of Ti alloys in 0.9% NaCl. (a) CP Ti and (b) Ti-8Ta-3Nb alloy.

알 수 있듯이, 산화처리를 하면 내식성이 개선되었다. 산화처리를 한 고순도 Ti 및 Ti-8Ta-3Nb 합금은 2500 mV 부근의 전위까지도 급격한 부동태 파괴를 보이지 않아 대단히 안정된 부동태피막이 형성되었음을 확인할 수 있으나 산화시키지 않은 고순도 시편의 경우 2100 mV에서 공식이 일어나 부식된 것을 알 수 있었다. 고순도 Ti과 Ti-8Ta-3Nb 합금을 비교했을 때 큰 차이점을 찾을 수가 없었으나 두 시편 모두 650°C에서 30분 동안 산화막을 형성시킨 시편의 경우 본 실험에서 설계한 합금이 고순도 Ti에 비해 전류밀도가 낮아져 내식성이 향상됨을 확인할 수가 있고 또한 이 합금은 산화막을 형성시키지 않은 경우에도 공식을 나타내지 않아 합금원소의 첨가가 Ti의 용출을 효과적으로 억제한다는 것을 알 수 있다.

그림 8은 시편 추출액에 대해 MTT(3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2, 5-diphenyltetrazolium bromide)를 처리하여 세포의 Mitochondria Innermembrane에 존재하는 Succinate dehydrogenase의 활성도를 측정함으로써 세포의 생존율을 비교한 것으로 산화처리하지 않은 시편의 경우 고순도 Ti은 80.76%의 생존

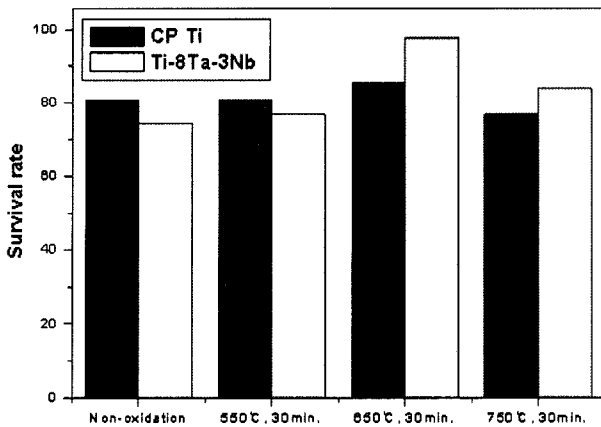


Fig. 8. Cytotoxicity of oxidized specimens by MTT assay.

율을 보였으며 Ti-8Ta-3Nb 합금에서는 74.55%로 고순도 Ti 보다 낮은 생존율을 보였으나 650°C로 산화처리 한 시편의 경우 Ti-8Ta-3Nb 합금이 97.85%로 생존율이 더 높았다. 고순도 Ti 및 Ti-8Ta-3Nb 합금의 경우에는 650°C의 산화온도까지는 세포 생존율이 증가되었으며, 반면에 고순도 Ti의 경우는 산화막을 형성시키면 오히려 세포 생존율이 낮아지는 양상을 보여주고 있다. 이러한 결과로부터 Ti-8Ta-3Nb 합금에 산화막을 형성시키면 기존 생체재료로 사용되는 고순도 Ti보다 세포안정성이 높음을 알 수 있으며, 이러한 사실로 미루어 이 합금이 생체 내에 식립되었을 때 골 유착 형성에 유리하리라 생각되며 금속에 대한 결합조직의 부착 및 증식가능성이 더 클 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

VAR 법으로 제조한 Ti-8Ta-3Nb 합금과 현재 생체용 재료로 사용되고 있는 Ti을 비교하여, 미세조직 및 산화특성을 분석한 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 제조된 합금의 미세조직 분석결과 pure Ti 경우에는 Widmanstätten조직을 나타냈으며, Ti-8Ta-3Nb 합금의 경우에는  $\beta$ 상의 기지에 백색의 침상형태인  $\alpha$ 상이 미세하게 존재함을 알 수 있었다.
- 2) TGA분석 결과 Ti은 600°C, Ti-8Ta-3Nb 합금은 700°C 이상에서 급격한 산화가 진행되었다.
- 3) 공기중 650°C에서 120분간 산화시킨 결과 산화층의 두께는 Ti-8Ta-3Nb합금은 1.3  $\mu\text{m}$ , Ti은

3.5  $\mu\text{m}$ 가 형성되었다.

4) XRD, XPS 분석결과 Ti 합금의 공기 중에서의 산화에 따른 생성물은 pure Ti은  $\text{TiO}_2$ 상이, Ti-8Ta-3Nb 합금은  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 상이 형성되었다.

5) 표면에 산화막을 형성시킨 CP Ti 및 Ti-8Ta-3Nb 합금과 그렇지 않은 시편 모두 세포독성은 나타나지 않았으며, MTT 분석결과 650°C 이상에서 30 min. 산화시킨 경우 CP Ti 보다 Ti-8Ta-3Nb 합금이 더 우수한 세포생존율을 보였다.

#### 참고문헌

1. J. S. Lee, Bull. of the Korean Inst. of Met. & Mater, 7 (1994) 236.
2. Y. T. Lee, Bull. of the Korean Inst. of Met. & Mater, 8 (1995) 286.
3. K. Bordji, J. Y. Jouzeau, Biomaterials, 17 (1996) 929.
4. A. N. Petrunko, V. M. Anokhin, Titanium 95 Science and Technology, 2, (1995) 1816.
5. T. Ahmed, M. Long, J. Silvestri, C. Ruiz, H. J. Rack, Titanium 95 Science and Technology, 2 (1995) 1760.
6. S. G. Steinemann, Corrosion of Surgical Implants in-vivo and on-vitro Tests, Evaluation of Biomaterials, John Wiley & Sons Ltd., (1980) 1.
7. J. P. Landsberg, B. McDonald, F. Watt, Nature (London), 360 (1992) 65.
8. S. Yumoto, Internation Journal of PIXE, World scientific Publishing Company, 2 (1992) 493.
9. G. Farrar, Lancet, 335, (1990) 747.
10. K. A. Winship, Adverse Drug React. Toxicol. Rev., 11 (1992) 123.
11. M. A. Daeubler, D. Helm, G. Lutjering, Titanium '95 Science and Technology, (1995) 709.
12. H. J. Cho, J. H. Lee, K. J. Material Research, 4 (1994) 626.
13. K. M. Lee, High Temperature Properties of Dispersion Strengthened Al-Ti Alloys by Mechanical Alloying, Hanyang University Ph.D Thesis (1991) 78.
14. L. Peiyng, Surface and Coatings Tech. 89 (2000) 128.
15. M. Yoshihara, K. Miura, Intermetallic 3 (1995) 357.
16. T. Hurlen, J. Inst. Metals, 89 (1960) 128.
17. J. Black, G. Hastings, Handbook of Biomaterial Properties, Chapman & Hall (1998) 135.
18. R. J. Hanrahan, Oxid. Met., 47 (1997) 3.