

세라믹스의 치과응용

Dental Application of Ceramics

연세대학교 치과대학 치과재료학교실 및 연구소

이용근 · 김경남

세라믹스는 그리스어 *keramos*에서 유래한 말로 흙으로 빚어 만든 재료를 의미한다. 세라믹스는 가장 오랜 역사를 갖는 재료로서 지구상에 흔히 존재하는 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , K_2O , Na_2O , MgO 와 같은 금속의 산화물을 이용하여 제조하는 재료이다. 도자기, 내화물, 유리, 시멘트 등의 전통 세라믹스가 일상생활에 널리 사용되어 왔으며, 근년 세라믹스 과학과 기술의 진보에 따라 새로운 기능을 갖는 세라믹스가 등장하게 되었는데, 이를 *new ceramics* 또는 *fine ceramics* 라 한다. *New ceramics*는 천연원료 대신 고순도의 원료를 사용하여 다양한 제조방법을 통하여 제조된 고기능성 세라믹스이다. 제조방법의 다양화로 조성범위도 전통적으로 사용하던 산화물 세라믹스 외에 SiC , Si_3N_4 , BN , B_4C 등의 비산화물 세라믹스까지 확대되었으며, 이에 따라 다양한 기능을 나타내게 되었다. 세라믹스는 열에 강하고, 화학적으로 안정할 뿐 아니라 표 1에 나타낸 바와 같이 전기절연성, 반도체성, 초전도성, 압전성, 강유전성, 자성, 광학적 투명성, 화학적 흡착성, 내방사선성 및 생체친화성 등의 다양한 기능을 갖고 있으며, 이중 생체친화성 및 우수한 역학적 성질 및 심미성으로 인해 치과에서 수복물, 필러, 골 대체재료, 치료재 등으로 다양하게 활용되고 있다. 전치부, 금관과 브릿지, 비니어, 인레이, 온레이 등 심미성을 중요시하는 수복물의 제작, 콤포짓 레진과 고무 인상재의 필러 등으로 사용되고 있으며, 우수한 생체활성으로 인해 골대체재로 사용되고 있다. 현재 임플란트 재료로 개발되고 있으며, 티타늄 임플란트의 표면에 세라믹스를 코팅하여 경조직과의 결합성을 증

진시키고 있다. 또한 세라믹스는 방사선요법 및 온열요법 등의 암치료용 재료로도 사용되고 있다. 이 밖에도 모형재, 매몰재, 연마재, 절삭재, 광택재 및 각종 위생기구로서 사용되는 등 치과분야에서 세라믹스의 활용범위는 무궁무진하며, 미래에 세라믹스는 치과에서 광범위하게 사용될 것으로 기대된다.

세라믹스의 특성

우수한 생체친화성

치아 및 인체의 뼈는 70% 이상이 무기물로 구성되어 있으며, 나머지는 collagen 등의 유기물로 이루어져 있다. 이중 무기물은 세라믹스의 일종인 인산칼슘 화합물이라는 것이 1926년 X선회절분석에 의해 발견되었다. 이러한 화학적 유사성으로 인해 조직 자극성, 혈전성, 발암성 등의 생체독성이 없어서 주위의 생체조직과 매우 우수한 생체친화성을 나타낸다. 세라믹스가 다른 재료에 비해 탁월한 생체친화성을 가지고 있다는 사실로 말미암아 생체재료로의 응용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 현재 금속 및 고분자 재료가 사용되고 있는 많은 분야로 확대 응용되고 있다.

생체활성

세라믹스 중 석고는 이미 100년 전부터 골충진제 및 골대체재로 사용되어 왔으며, 1960년대에 이르러 탄소가 인공 심장판막으로 사용되기 시작하였고, 1970년대에 이르러 알루미늄이 인공관절로 사용되기 시작하였다. 그러나, 무엇보다도 생체 세라믹스의 새로운 장을 연 것은 1971년 미국의 Hench가 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ 계 유리가 뼈와 붙는다는 사실을 발견하면

표 1. 세라믹스의 기능

기능		재료	응용
전기적 기능	절연성 강유전성 압전성 반도성	Al ₂ O ₃ , BeO BaTiO ₃ BaTiO ₃ , Pb(Zr,Ti)O ₃ SiC, BaTiO ₃ , ZrO ₂ 계 ZnO-Bi ₂ O ₃ 계, V ₂ O ₅ 계	IC기판, Package Condensor 진동자, 변성기 발열체, Thermistor Varistor
	초전도성 이온전도성	Li _{1+x} Ti _{2-x} O ₄ β -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ 계	초전도자석 고체전해질, 산소 sensor
자기적 기능		Zn-Mn Ferrite, Sr Ferrite	자심, 자기 Tape head, 자석
광학적 기능		Al ₂ O ₃ , MgO, Y ₂ O ₃ -ThO ₂ PLZT Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (F,Cl) ₂ :Sb ²⁺ ,Mn ²⁺	Na lamp 발광관, Laser 재료 전기광학재료 형광체
화학적 기능		SnO ₂ , ZnO, NiO MgCr ₂ O ₄ -TiO ₂ Al ₂ O ₃ , Cordierite Fe-Mn-Zn화합물-알루미늄산 석회	Gas sensor 습도 sensor 촉매담체 촉매
생체적 기능		Al ₂ O ₃ , Apatite, TCP, C, Bioglass	인공골, 인공치근
방사성 기능		UO ₂ , C, B ₄ C SiC, Li ₂ O	원자로 재료 및 연료 핵융합재료
흡음 기능		다공질 세라믹스, 세라믹 섬유	흡음판
열적 기능		ZrO ₂ 계, TiO ₂ 계 세라믹스	적외방사체
기계적 기능		Al ₂ O ₃ , TiC Si ₃ N ₄ , SiC PSZ	연마제, 절삭제 Turbine blade Dies, 공구, Knife

서부터이다. 이는 Bioglass라 명명되었으며, 이후 뼈와 붙는, 즉 생체활성이 있는 세라믹스에 관한 활발한 연구가 진행되어, Bioverit(SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-K₂O-MgO계 결정화유리), Ceravital(SiO₂-Na₂O-CaO-P₂O₅-K₂O-MgO계 유리), Cerabone(SiO₂-CaO-MgO-P₂O₅-CaF₂계 결정화유리)가 개발되었으며, 이중 Ivoclar사에서 개발된 Bioverit는 현재까지 치과용 세라믹스로 널리 사용되고 있다.

우수한 심미성

세라믹스는 색도 및 투명도 등의 광학적 성질이 자연치와 유사하고, 표면이 매끈하며, 사용 중의 색안정성이 뛰어나기 때문에 심미성을 원하는 많은 경우에 효과적으로 사용할 수 있는 재료이다. 성인환자의 비율이 증가함에 따라 심미성이 중요한 요인으로 되어 전치부의 경우 금속도재관이나 전부도재관으로 세라믹스가 사용되고 있으며, 장기간을 요하는 교정치

표 2. 각종 재료의 역학적 성질 비교

재료	인장강도(MPa)	압축강도(MPa)	탄성율(GPa)
Human bone	60-160	130-180	3-30
Human dentine	50-60	300-380	15-20
알루미나	270-500	3000-5000	380-410
지르코니아	500-650	206	195-210
아파타이트	40-300	300-900	80-120
Bioglass	20-350	800-1200	40-140
티타늄 합금	780-1050	450-1850	110
스텐레스 스틸	540-4000	1000-4000	200
PE	0.5-65	~80	3.5
PMMA	60-70	~230	0.15

료에 사용되는 교정용 브라켓을 제작하거나 교정용 재료에 세라믹스를 표면 코팅하여 심미성을 향상시키는 연구가 시도되고 있다.

우수한 화학적 내구성

세라믹스는 운모나 흑연과 같이 약한 van der Waals 결합을 하고 있는 물질을 제외하고는 대부분이 공유 결합과 이온결합이 혼재되어 있는 상태로서 두 결합의 비에 따라 세라믹스의 특성이 달라지게 된다. 이러한 강한 결합으로 인하여 세라믹스는 우수한 화학적 내구성을 나타내므로 습기가 많고 온도와 pH의 변화가 심한 구강내 조건에서도 쉽게 변질되지 않는다는 특징을 가지고 있다.

경량화에 의한 우수한 비강도

세라믹스의 밀도는 대부분 $2-4 \text{ g/cm}^3$ 으로 치과용 금속에 비해 3-10배 가벼워 단위질량당의 강도가 크기 때문에 환자가 이물감없이 편안함을 느낀다.

우수한 역학적 성질

구강내 조건은 따뜻하고 습기가 많기 때문에 균열 전파속도가 빨라서 파괴가 일어나기 쉬운 조건일 뿐만 아니라 음식물 저작시 큰 압력이 걸리게 되기 때문에 치과재료에 있어서 역학적 성질이 중요하다. 세라믹스는 강도와 경도가 우수하지만, 취성이 있어 깨지기 쉽기 때문에 현재 큰 압력이 걸리지 않는 전치부에 주로 사용되고 있으며, 세라믹스의 복합화로 역학적 성질이 개선되면 구치부까지 사용이 확대될 것으로 기대된다. 세라믹스의 다양한 기능을 표 1에, 각종 재료의 역학적 성질을 표 2에 나타내었다.

세라믹스의 제조공정

세라믹스의 특성은 출발원료의 조성, 결정구조, 결정입자의 크기 등의 원료 특성, 분체의 특성 및 성형, 소결 등의 제조공정에 따라 좌우되게 된다.

분쇄

분체의 성질은 입자의 크기, 형태 및 응집상태에 따라 크게 좌우된다. 이러한 입자의 형태적 특징은 생성 과정에 따라 달라지게 되므로 원하는 분체를 얻기 위해서는 분쇄방법의 선택이 중요하다. 미분체를 제조하는 가장 일반적인 방법은 분쇄기를 사용하여 고체를 세분화하는 방법이다. 즉, 압축, 충격, 전단력의 기계적인 힘에 의해 분체를 분쇄하는 방법이다. 분쇄는

약 3 mm 정도까지의 중간분쇄와 그 이하의 미분쇄로 대별할 수 있으며, 중간분쇄는 crushing roll, edge runner, hammer mill, impart pulverizer 등을 이용하여 행한다. 미분쇄에는 ball mill, attrition mill, jet mill 등의 방법이 있다. Ball mill은 수평축의 돌레로 회전하는 원통 속에 분쇄하는 입자와 분쇄매체 등을 넣어, 주로 내용물을 낙하전락할 때의 구의 강력한 충격력, 압축력 및 분쇄력에 의해서 분쇄하는 방법으로, 분쇄 속도는 분쇄매체와 분말의 상대적인 크기, 비중 및 경도에 의해서 결정되며, 비교적 입도분포범위가 넓은 분말을 얻을 수 있다. Attrition mill은 ball mill과 비슷하지만, 원통이 회전한다기 보다는 볼이 축에 매입된 교반봉으로 휘젓는 방법이다. 이 방법은 ball mill보다 분쇄속도가 빠르고, 더 작은 미세입자를 얻을 수 있으며, 분쇄물의 오염이 적다는 장점을 갖고 있다. Jet mill은 고속도 유체 내에서 입자들끼리 충돌시켜 입자를 분쇄하는 방법으로 유체로는 압축공기, 질소, 탄산가스, 과열증기, 물 또는 그 외의 기체나 액체가 이용된다. Jet mill은 입자크기를 조절할 수 있고, 오염도 최소화할 수 있을 뿐 아니라, 장치 크기에 따라 분쇄 능력도 시간당 수 g에서 수천 kg까지 조절할 수 있다.

성형

분체의 충전상태를 치밀하게 하여 분체간의 접촉 면적을 증대시킬 뿐 아니라 용도에 맞는 형상을 갖추게 하는 과정을 성형이라고 한다. 세라믹스의 성형에는 용도에 따라 주입법, 압출법, Press법, Rubber press법, Tape casting법, 사출성형법, Hot press법, HIP법 등의 여러 가지 방법이 사용되고 있으나, 성형체는 기공을 갖고 있어서 소결과정에서 수축을 일으키게 되기 때문에 수축을 되도록 적게 하고, 방향에 따른 수축의 차이가 적도록 성형하는 것이 중요하다. 또한 세라믹스는 대부분 점성이 없기 때문에 유기계 결합제, 윤활제, 해교제 등을 사용한다.

소결

소결은 고체 입자의 집합체인 성형체가 응집 이하의 가열에 의해 치밀한 강도를 갖는 다결정체로 전이하는 현상으로 세라믹스의 제조공정에 있어서 가장 중요한 과정이어서 소결 과정의 제어가 세라믹스의 최종 특성을 결정한다고 해도 과언이 아니다. 즉 표면적이 큰 분말 성형체가 가열에 의해 표면적이 아주 작은 소결체로 바뀌어 열역학적으로 안정한 상태로 전

환되는 현상이다. 이러한 소결방법에는 고상소결 외에 액상을 형성시켜 소결온도를 낮춰주는 액상소결, 고온에서 원료를 직접 반응시키는 반응소결 및 성형과 소결을 동시에 행하여 소결성이 나쁜 물질을 균일하게 소결할 수 있는 hot pressing과 hot isostatic pressing이 있다.

결정화유리 공정

분쇄, 성형 및 소결과정을 거치는 일반적인 세라믹스의 제조과정은 치과재료와 같이 정밀한 작업을 요하는 경우에는 성형이 용이하지 않고, 소결 후에 수축이 일어난다는 단점을 지니고 있다. 이와는 반대로 열처리 과정 후에 성형할 수 있는 방법이 결정화유리 공정이다. 융점 이상의 온도로 가열한 후 급냉하여 유리를 제조한 후, 핵생성 및 결정성장과정을 통하여 유리 matrix에 결정상이 분산된 복합체를 얻는 방법이다. 유리의 우수한 성형성을 이용하여 lost wax technique을 이용하여 원하는 형태의 치아를 용이하게 만들 수 있다는 장점을 갖고 있을 뿐 만 아니라, 핵생성 및 결정성장과정의 제어를 통하여 원하는 결정의 크기 및 분율을 조절할 수 있어서 세라믹스 소결체보다 우수한 역학적 성질을 갖는 물질의 제조가 가능하다. 이러한 장점 때문에 Dicor(Comning), IPS Empress(Ivoclar), In-Ceram(Vita) 등의 치과용 도재로서 널리 사용되고 있다.

치과용 생체세라믹스의 종류

생체 불활성 세라믹스

생체 내에서 미반응성의 섬유조직을 형성하는 세라믹스를 말한다.

1) 알루미나 (Al_2O_3)

알루미나는 치아와 유사한 색조를 지니고 있어서 세라믹스 중에서 최초로 심미적 치관수복재로 사용되었다. 이후 내마모성과 생체내 안정성의 우수함이 밝혀져 단결정 및 다결정 알루미나를 이용한 인공복관절의 두개골, 족관절, 어깨, 손가락 등의 관절 등으로 광범위하게 사용되고 있다. 알루미나는 내화학적 및 기계적 성질이 우수하며, 생체 내에서의 용출이 거의 없으나, 생체불활성이고, 가공 및 성형이 어렵다는 단점이 있다.

2) 지르코니아 (ZrO_2)

최근 지르코니아를 인공 복관절 두개골에 응용하여 임상에 사용하기 시작하고 있으므로 비교적 가까운 장래에 생체재료로서 사용될 가능성이 있다. 지르코니아는 내화학적과 기계적 물성은 매우 우수하지만, 상변태로 인한 강도저하가 우려되며, 비싸다는 단점이 있다.

3) 카본 (C)

카본은 내화학적과 생체친화성이 우수하여 임플란트에 사용되어 왔으나, 기계적 성질과 성형성의 문제점으로 현재는 거의 사용되고 있지 않다.

생체 활성 세라믹스

생체조직과 직접 결합하는 세라믹스를 말하며, 이는 금속 및 고분자재료 등의 기타 재료에서 찾아볼 수 없는 생체세라믹스의 고유한 특성이다.

1) 아파타이트 및 인산칼슘 화합물

수산화 아파타이트는 화학적으로 뼈와 가장 유사한 조성으로 이루어져 있으며, 생체친화성이 가장 뛰어난 생체 세라믹스로 알려져 있다. 뼈 내에 매입되면 새로운 뼈의 형성이 촉진되는 것으로 알려져 있다. 그러나, 기계적 물성이 기대치에 미치지 못하여 현재는 주로 금속재료의 표면코팅에 사용되고 있다. 실제로 인체의 뼈는 아파타이트 외에 tricalcium phosphate [TCP, $(Ca)_3(PO_4)_2$], octacalcium phosphate [OCP, $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$] 등의 여러 가지 인산칼슘 화합물의 혼합물이어서 이들 각 화합물 간의 복합화에 관한 연구도 진행되고 있다.

2) 유리 및 결정화 유리

유리는 주로 용융법에 의해 제조되기 때문에 아파타이트 등의 재료에 비해 경제적이며, 생체활성이 있어 주위의 뼈조직과도 화학적으로 결합을 한다. 또한 열처리에 의해 미세 결정을 석출시킴으로써 복합화에 의한 우수한 기계적 물성을 나타낸다는 특성이 있다.

세라믹스 복합재료

우수한 기계적 물성을 나타내는 알루미나 및 지르코니아는 생체불활성이며, 아파타이트 및 생체유리는 기계적 물성이 그에 비해 떨어지기 때문에 복합화에 의한 기계적 물성의 향상이 시도되고 있다. 생체유리

를 알루미늄이나 등에 코팅하는 방법, 입자분산 강화형 복합재료, 섬유 및 휘스커 강화형 복합재료 등이 시도되고 있다.

세라믹스의 치과 응용

치과용 도재

도재는 반투명성과 강도면에서 인접치아 구조와 조화를 이루는 심미성 때문에 도재 인공치, 도재 전장관, 도재-금속 계속가공의치, 비니어, 인레이에 사용되고 있다.

임플란트

부식저항과 생체친화성이 우수한 티타늄이 임플란트 재료로 사용되고 있다. 이러한 티타늄 임플란트에 골의 성장을 유도하고 계면의 접착력을 향상시키기 위하여 아파타이트 등의 세라믹 분말을 코팅하여 사용하고 있다. 또한 알루미늄 및 사파이어가 임플란트 재료로 연구되고 있다.

골대체재료

인체의 뼈는 아파타이트 구조를 지니고 있어서 아파타이트를 골대체재료로 사용하기 위한 연구가 지속되어 왔다. 그러나, 실제로 인체의 뼈는 아파타이트 외에 TCP, OCP 등의 다양한 화합물과 각종 이온들이 첨가되어 있어서 아파타이트를 단독으로 골대체재료로 사용하는 데에는 제한이 있으며, 또한 기계적 물성이 충분하지 않다는 문제점이 있어서, 아파타이트 외에 A-W 결정화 유리, Bioverit, CPG(Calcium Phosphate Glass) 등이 골대체재료로 기대되고 있다.

컴포짓 레진, 콤포머 및 인상재의 충전재

컴포짓 레진은 BIS-GMA, 우레탄 다이메타크릴레이트 등의 레진에 세라믹 분말이 포함되어 있다. 이러한 세라믹 충전재로는 석영, 유리 및 콜로이드 실리카가 사용되고 있다. 최근 치아우식용으로 각광받고 있는 불소방출 콤포머도 충전재로 사용된 유리 분말로부터 불소가 방출되는 것이다. 또한 실리콘 고무인상재 등의 인상재에도 적절한 흐름성과 기계적 성질을 만족시키기 위하여 석영, 알루미늄 등의 세라믹 분말을 포함하고 있다.

치과용 시멘트

치과용 시멘트는 법랑질이나 상아질 수복용과 치아에 다양한 종류의 수복물과 장치를 붙이는데 사용되는 접합용으로 사용된다. 수복용으로는 규산 시멘트, 글라스 아이오노머 시멘트, 산화아연 유지놀 시멘트가 사용되며, 접착용으로는 인산아연 시멘트, 규소인산아연 시멘트, 폴리카복실레이트 아연 시멘트, 글라스 아이오노머 시멘트, 레진 시멘트가 사용된다.

암치료용 유리

세라믹스, 특히 유리는 위에서 열거한 수복용 재료뿐 아니라 암을 치료하는데도 중요한 역할을 하고 있어서 치료용 재료로서 사용이 가능하다. 암을 치료하는데는 수술, 화학요법, 면역요법, 방사선요법, 온열요법 등이 있는데, 이중 방사선요법과 온열요법에서 유리가 사용될 수 있다. 방사선을 체외로부터 조사하면 체내의 환부를 유효하게 조사할 수 없을 뿐 만 아니라, 정상조직에도 손상을 주게 될 위험이 있으므로, 최근 $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 계 유리를 사용하여 체내의 환부를 유효하게 조사시킬 수 있는 방법이 제시되고 있다. 또한 종양부위는 정상세포에 비해 열에 약하기 때문에 $42-45^{\circ}C$ 로 가열하면 소멸하게 된다. 따라서 종양부를 이러한 온도로 가온하는 온열요법은 부작용이 없는 효과적인 치료방법으로 기대되고 있으며, $Fe_2O_3-SiO_2-CaO$ 유리를 제조한 후 열처리를 통하여 유리 내에 magnetite 결정을 석출시켜 온열요법의 seed로 사용할 수 있다.

모형재

석고산물은 모델, 석고 모형 및 다이를 제작하기 위하여 치과에서 널리 사용되고 있다. 석고는 이수석고 형태의 천연광물을 열처리하여 반수석고의 형태로 사용하고 있으며, 열처리 과정에 따라 α 형과 β 형으로 구분된다. α 형이 β 형보다 우수한 물성을 나타내며, 입자의 형태 및 크기분포에 따라 혼수비가 달라져 최종물성에 영향을 미치게 된다.

매몰재

치과 주조용 매몰재로는 석고계와 인산염계 세라믹이 사용된다. 석고계는 주조온도가 낮은 귀금속 합금에 사용되며, 인산염계 매몰재는 주조온도가 비교적

높은 금속-세라믹 수복물 합금에 사용된다.

연마, 절삭 및 광택재

세라믹스는 경도가 크기 때문에 연마, 절삭 및 광택 재료로도 사용된다. 금강사, 산화알루미늄, 규산화지르코늄, 석류석, 규조토 등이 그 예이다.

참고 문헌

- Agathopoulos S, Nikolopoulos P, Salomoni A, Tucci A, Stamenkovic I (1996). Preparation and properties of binary oxide bioceramics. *J Mater Sci Mater Med* 7:629-636.
- Choi J-W, Kong Y-M, Kim H-E (1998). Reinforcement of hydroxyapatite bioceramics by addition of Ni₃Al and Al₂O₃. *J Am Ceram Soc* 81:1743-1748.
- Dee KC, Bizios R (1996). Mini-review : Proactive biomaterials and bone tissue engineering. *Biotech Bioeng* 50:438-442.
- Galletti PM (1996). Biomaterials availability in the US. *J Biomed Mater Res* 32:289-291.
- Gatti AM, Valdre G, Tombesi A (1996). Importance of microanalysis in understanding mechanism of transformation in active glassy biomaterials. *J Biomed Mater Res* 31:475-480.
- Gibson IR, Best SM, Bonfield W (1999). Chemical characterization of silicon-substituted hydroxyapatite. *J Biomed Mater Res* 44:422-428.
- Hench LL (1989). Bioceramics and the origin of life. *J Biomed Mater Res* 23:685-703.
- Hontsu S, Nakamori M, Tabata H, Ishih J, Kawai T (1996). Pulsed laser deposition of bioceramic hydroxyapatite thin films on polymer materials. *Jpn J Appl Phys* 35:L1208-L1210.
- Höland W (1997). Biocompatible and bioactive glass-ceramics-state of the art and new directions. *J Non-Cryst Solids* 219:192-197.
- Hulbert SF (1990). The use of ceramics in medicine. *Bioceramics* 3:1-17.
- Hukins DW, Leahy JC, Mathias KJ (1999). Biomaterials : defining the mechanical properties of natural tissues and selection of replacement materials. *J Mater Chem* 9:629-636.
- Kivrak N, Tas AC (1998). Synthesis of calcium hydroxyapatite-tricalcium phosphate(HA-TCP) composite bioceramic powders and their sintering behavior. *J Am Ceram Soc* 81:2245-2252.
- Layrolle P, Ito A, Tateishi T (1998). Sol-gel synthesis of amorphous calcium phosphate and sintering into microporous hydroxyapatite bioceramics. *J Am Ceram Soc* 81:1421-1428.
- Lee Y-K, Choi SY (1996). Crystallization and properties in Fe₂O₃-CaO-SiO₂ glasses. *J Am Ceram Soc* 79:92-996.
- Lee Y-K, Choi SY (1997). Controlled nucleation and crystallization in Fe₂O₃-CaO-SiO₂ glass. *J Mater Sci* 32:431-436.
- Liu D-M (1996). Control of pore geometry on influencing the mechanical property of porous hydroxyapatite bioceramics. *J Mater Sci Lett* 15:419-421.
- Lopes MA, Monteiro FJ, Santos JD, Serro AP, Saramago B (1999). Hydrophobicity, surface tension, and zeta potential measurements of glass-reinforced hydroxyapatite composites. *J Biomed Mater Res* 45:370-375.
- Nishizawa K, Suzuki T, Kawamoto Y, Toriyama M, Yokogawa Y, Nagata F, Tai Y, Kameyama T (1998). Surface modification of bioceramics by silane coupling agent and their evaluation. *J Ceram Soc Jpn* 106:709-714.
- Olesen PT, Steenberg T, Christensen E, Bjerrum (1998). Electrolytic deposition of amorphous and crystalline zinc-calcium phosphates. *J Mater Sci* 33:3059-3063.
- Oonishi H, Hench LL, Wilson J, Sugihara F, Tsuji E, Kushitani S, Iwaki H (1999). Comparative bone growth behavior in granules of bioceramic materials of various sizes. *J Biomed Mater Res* 44:31-43.
- Pena J, Vallet-Regi M, Roman JS (1997). TiO₂-polymer composites for biomedical applications. *J Biomed Mater Res* 35:129-134.
- Rezkalla As, Jones DW, Clarke DB, Hall GC (1996). Crystallization of experimental bioactive glass compositions. *J Biomed Mater Res* 32:119-124.
- Sim CP, Cheang P, Liang MH, Khor KA (1997). Injection moulding of hydroxyapatite composites. *J Mater Proc Tech* 69:75-78.
- Soten I, Ozin GA (1999). Porous hydroxyapatite-dodecylphosphate composite film on titania-titanium substrate. *J Mater Chem* 9:703-710.
- Suchanek W, Yoshimura M (1998). Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. *J Mater Res* 13:94-117.
- Suzuki T, Nishizawa K, Yokogawa Y, Nagata F, Kawamoto Y, Kameyama T (1996). Time-dependent variation of the surface structure of bioceramics in tissue culture medium and the effect on adhesiveness of cells. *J Ferment Bioeng* 3:226-232.
- Tian D, Dubois P (1997). A novel biodegradable and biocompatible ceramer prepared by the sol-gel process. *Chem Mater* 9:871-874.
- Toyama T, Tasue T, Arai Y (1998). Preparation of hardened hydroxyapatite bodies from amorphous calcium phosphate. *J Ceram Soc Jpn* 106:984-988.
- Watson JT (1996). Biomaterials and medical implant science : Present and future perspectives : A summary report. *J Biomed Mater Res* 32:143-147.

Yamashita K, Arashi T, Kitagaki K, Yamada S, Umegaki T (1994). Preparation of apatite thin films through rf-sputtering from calcium phosphate glasses. *J Am Ceram Soc* 77:2401-2407.

Zreiqat H, Evans P, Howlett CR (1999). Effect of surface chemical modification of bioceramic on phenotype of human bone-derived cells. *J Biomed Mater Res* 44:389-396.
