

# Bioactivity enhancement of zirconia substrate by surface coating of diopside bioceramics using sol-gel method

Hyunjung Park and Jong Kook Lee<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials and Engineering, Chosun University, Gwangju 61452, Korea

(Received September 27, 2022)

(Revised September 29, 2022)

(Accepted October 7, 2022)

**Abstract** Diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) is known to have high bioactivity as well as excellent mechanical properties. In this study, we tried to improve the bioactivity of zirconia ceramics by surface coating of diopside and its bioactivity was investigated through an *in vitro* test. Surface coating on zirconia substrate was prepared by sol-gel method using a diopside sol which was prepared by dissolving  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  in ethanol with a fixed molar ratio and then hydrolysis. To examine the bioactivity of diopside coating, we examined the surface dissolution and the precipitation of new hydroxyapatite particles through *in vitro* test in SBF (Simulated Body Fluid) solution. Dense and thick diopside coating layers could be fabricated on zirconia substrate by sol-gel method. Also, we confirmed that they contained high bioactivity from the *in vitro* test, indicated the precipitation of hydroxyapatite particles after the 14 days immersion in SBF solution. In addition, we checked that the bioactivity of diopside coated layers was dependent on the repeated coating cycle and coating thickness.

**Key words** Bioactive, Diopside, Sol-gel coating, Apatite precipitation

## 솔젤법에 의한 다이옵사이드 생체 세라믹의 표면코팅 및 지르코니아 기판의 생체활성 증진

박현정, 이종국<sup>†</sup>

조선대학교 첨단소재공학과, 광주, 61452

(2022년 9월 27일 접수)

(2022년 9월 29일 심사완료)

(2022년 10월 7일 게재확정)

**요약** 다이옵사이드( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ )는 생체활성이 높을 뿐만 아니라 우수한 기계적 성질도 보유한 물질로 알려져 있다. 본 연구에서는 지르코니아 세라믹스의 생체활성을 향상시키기 위하여 지르코니아 기판 표면에 다이옵사이드를 솔젤법으로 코팅하고 *in vitro* 시험을 통해 지르코니아 기판의 생체활성 증진을 고찰하였다. 코팅용 다이옵사이드 솔은  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  및  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 를 각각의 몰비로 에탄올에 용해한 후 가수분해시켜 제조하였다. 다이옵사이드 코팅에 의한 생체활성 증진을 고찰하기 위하여 SBF 용액 내에서 *in vitro* 시험을 진행하였는데, 침적초기에는 주로 코팅층 다이옵사이드 입자들의 표면용해가 관찰되었고, 새로운 하이드록시아파타이트 입자의 석출은 14일 침적시편에서 주로 관찰되었다. *In vitro* 시험 시 SBF(Simulated Body Fluid) 용액에 대한 다이옵사이드 코팅층의 용해와 기판 표면에 석출되는 하이드록시아파타이트 층의 양과 형태는 코팅횟수와 코팅층 두께에 의존하였다.

### 1. 서론

3 mol% 이트리아로 안정화된 정방정계 지르코니아 다결정체(3Y-TZP, 3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia

polycrystals) 세라믹은 기계적, 생물학적 및 광학적 특성이 우수하여 기계구조 재료나 생체소재로 널리 사용되고 있다. 또한 3Y-TZP 세라믹은 내식성, 심미성 및 생체적합성 등이 우수하여 치아용 임플란트 재료로서 많은 장점을 가지고 있어 치과용 지주대, 고정체 및 크라운 소재로 활용되고 있다[1-5]. 그러나 우수한 생체적합성에도 불구하고 지르코니아 소재는 전반적으로 생체불활성을

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: jklee@chosun.ac.kr

갖고 있어 직접적인 뼈 결합을 원하는 모든 치과용 임플란트 및 의료용 소재로 확장하여 적용하는데 한계가 있는 것으로 알려져 있다[6-8].

치과용 지르코니아 임플란트의 생체불활성을 개선하는 방법으로는 산 처리 및 샌드블라스팅에 의한 표면처리 방법과 생체활성 물질 코팅에 의한 표면개질 방법이 주로 연구되고 있다[7,9]. 그 중에서도 생체활성 물질 코팅에 의한 표면개질 방법은 표면 균열이나 표면결합 생성 없이 지르코니아의 생체불활성을 개선시킬 수 있는 방법인데, 코팅소재에 따른 코팅층의 결합도나 생체 반응성이 달라 각 소재에 대한 장단점 파악과 이에 따른 맞춤형 활용이 다양하게 강구되고 있다.

지르코니아 세라믹의 생체불활성을 개선시키는 대표적인 표면 코팅재료는 하이드록시아파타이트(Hydroxyapatite) 및 삼인산칼슘(Tricalcium phosphate)과 같은 인산칼슘계 세라믹스와 울라스토나이트(Wollastonite) 및 다이옥사이드와 같은 실리케이트계 세라믹스가 있다[10-12].

이 중 인산칼슘계 세라믹스는 인체의 뼈와 성분이 유사하여 골 결합성은 우수하지만 생체 내에서 용해 등 반응성이 느리고, 골 형성 능력이 떨어져 빠른 수복이 요구되는 곳에는 활용에 한계점을 가지고 있다[13-15]. 반면에 울라스토나이트 등 실리케이트계 세라믹스는 우수한 생체활성을 가지고 있지만, 분해속도가 너무 빨라 반응열이 발생할 수 있으며, 인체 내에서의 기계적 강도가 다소 낮은 것으로 알려져 있다[16]. 최근에 이에 대한 대체재로 휘석 광물 중 하나인 다이옥사이드 세라믹이 생체활성 소재로 연구되고 있는데, 다이옥사이드는  $\text{CaO-SiO}_2$  기반광물에 Mg를 포함하는 광물로 울라스토나이트에서 나타나는 빠른 생체 반응성을 다소 개선할 수 있는 것으로 보고되고 있다[17,18]. 최근의 보고에 의하면 다이옥사이드의 소결체는 인회석보다 빠르게 뼈 조직에 결합하면서도 분해 속도는 상대적으로 느리며[18,19], *in vitro* 조건 하에서 우수한 굽힘 강도 및 파괴 인성을 가지고 있는 것이 확인되었다.

인공 뼈 및 치아용 임플란트의 코팅재료로 다이옥사이드 생체 세라믹스의 장점이 높은 것으로 인식되고 있는 가운데[18], 다이옥사이드 코팅을 위한 많은 증착공정이 보고되고 있다[20-23]. 그 중에서도 분자 스케일의 혼합으로 인하여 물리적 및 화학적인 균질성이 매우 높고, 공정설비가 비교적 적게 필요한 솔젤 공정이 실험실 차원에서 많은 각광을 받고 있다[24]. 특히, 솔젤 공정에 스펀코팅을 활용하는 방법은 복잡한 형상 부품의 표면코팅 및 균일한 코팅층을 형성하는데 매우 용이하며, 낮은 온도에서도 합성하여 코팅층을 제작하는 것이 가능하다.

본 연구에서는 지르코니아 세라믹스의 생체활성을 증진시키기 위하여 생체 활성 다이옥사이드 솔을 제조한 후, 지르코니아 기판 위에 스펀코팅으로 다이옥사이드 솔의

증착층을 형성하고, 겔화 과정 및 열처리를 거쳐 부착능이 우수한 코팅층을 형성시키고자 하였다. 또한 코팅층을 SBF 용액에 침적시켜 생체활성을 분석하는 *in vitro* 시험을 통하여 지르코니아 기판의 생체불활성을 증진시키고자 하였다. 마지막으로 다이옥사이드 코팅층의 생체활성에 대한 솔 조성 및 코팅층 두께에 대한 영향을 분석하여 최적의 미세구조, 조성 및 코팅공정을 확보하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 출발원료 및 코팅공정

디스크 형태의 코팅용 지르코니아 기판의 출발 원료로는 3 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  안정화 지르코니아(TZ-3Y, Tosoh. co., Japan) 분말을 사용하였다. 이 분말을 몰드에 넣고, 일축 가압하여 성형체 디스크를 만든 후, 20 MPa의 압력으로 20분간 정수압 성형하여 치밀한 성형체를 제작하였다. 최종적인 기판은 성형체를 1450°C에서 2시간 동안 소결하여 얻었는데, 밀도가 매우 높고 미세구조적으로 균질하였다.

코팅용 다이옥사이드 솔은  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  및  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ (TEOS, Tetraethylorthosilicate)를 출발원료로 사용하여 제작하였다. 먼저  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 주어진 몰비로 용매인 에탄올 150 mL에 각각 녹여 농도를 0.25 mol/L로 조절한 다음, 혼합과 함께 격렬하게 교반하였다. 균질하게 혼합된 용액에 0.5 mol/L 농도인 TEOS를 주어진 몰비로 첨가한 후, 상온에서 24시간 동안 교반하여 최종 코팅용 다이옥사이드 솔을 제조하였다.

지르코니아 기판 위 다이옥사이드 표면코팅은 스펀코터를 사용하여 제작하였는데, 솔로 코팅한 후 겔화시켜 고상의 코팅층을 형성시켰다. 우선 지르코니아 기판을 스펀코터에 고정된 후, 30초 동안 회전시키면서 다이옥사이드 솔 5방울을 기판에 적하하였다. 코팅된 다이옥사이드 솔은 지르코니아 기판과 함께 70°C에서 10분 동안

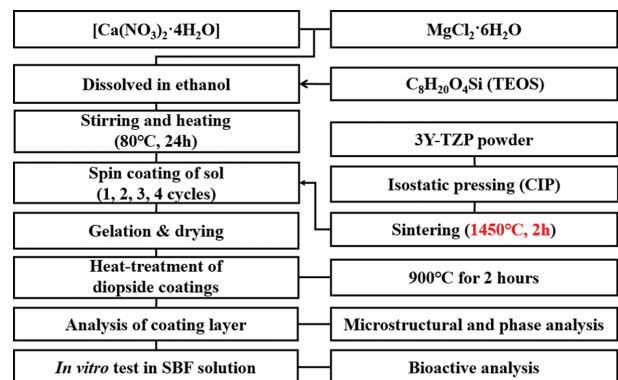


Fig. 1. Experimental procedure for the diopside coating on zirconia substrate by sol-gel method.

건조하였는데, 코팅층의 두께를 제어하기 위해 건조 후 코팅횟수를 2, 3, 4회 각각 반복하여 수행하였다. 지르코니아 기판에 대한 코팅층의 치밀한 부착과 조밀한 코팅층 형성을 위하여 전기로 내에서 900°C에서 2시간 동안 열처리를 진행하였다. 다이옥사이드 코팅층 제작을 위한 상세한 실험공정도는 Fig. 1에 나타내었다.

## 2.2. 코팅층 분석 및 SBF 용액 내 *in vitro* 시험

열처리가 끝난 후, 지르코니아 기판 위에 형성된 다이옥사이드 코팅층은 고분해능 X선 회절분석기(High Resolution X-ray Diffractometer, X'pert Pro MRD, PANalytical. co., Netherlands) 및 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope,

S-4800, Hitachi. co., Japan) 분석을 통하여 상 조성 및 미세구조 변화를 관찰하였다. 또한 반복적인 코팅횟수에 따른 다양한 두께의 다이옥사이드 코팅층의 표면 미세구조, 코팅층 두께, 화학적 조성변화를 에너지 분산형 분광기(Energy Dispersive Spectrometer, ISIS310, Horiba. ltd., Japan) 및 XRD를 사용하여 분석하였다. 생체활성을 분석하기 위한 코팅층의 *in vitro* 시험은 pH 7.4의 SBF 용액 내에 침적하여 진행하였는데, 다이옥사이드 코팅 시편을 SBF 용액에 침적시킨 후 36.5°C의 항온기에 넣고, 침적시간에 따른 상 분석 및 미세구조 분석을 통하여 다이옥사이드 코팅층의 생체활성을 조사하였다. 침적기간은 최대 14일 동안으로 하였으며, 침적한 후 다이옥사이드 코팅층의 표면용해와 새로운 하이드록시아파타이트 입자의 석출을 중심으로 생체활성을 분석하였다.

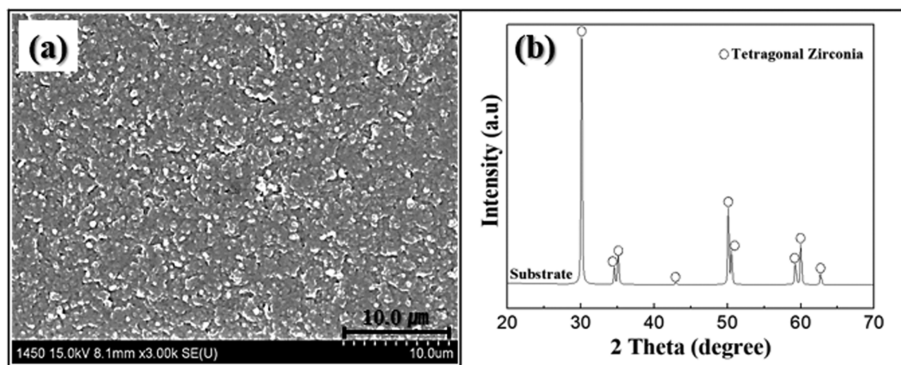


Fig. 2. Sintered characteristics of the 3Y-TZP substrate; (a) surface microstructure and (c) phase composition.

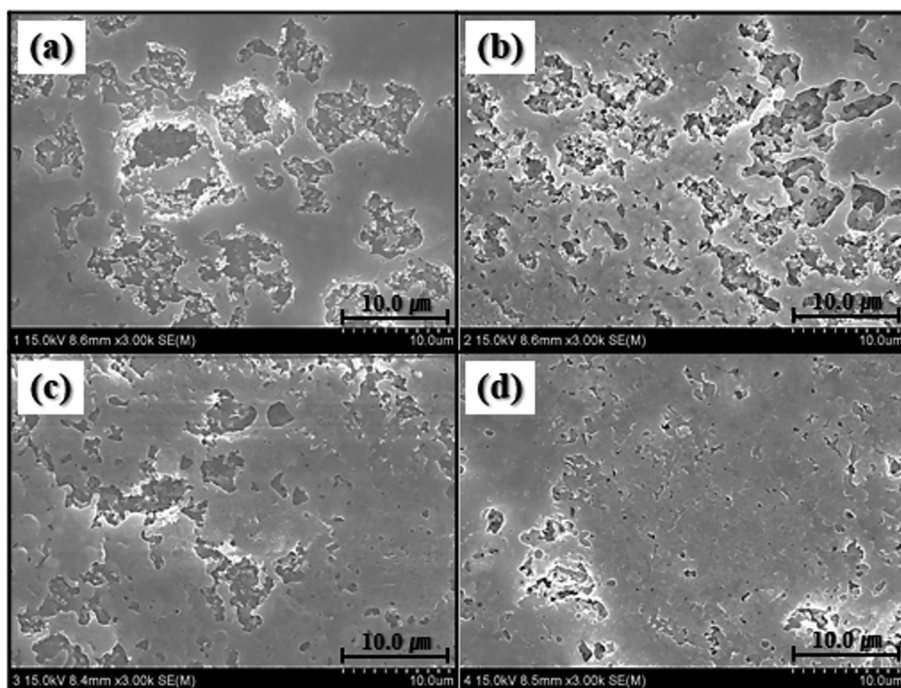


Fig. 3. Surface microstructure of diopside-coated layer on 3Y-substrate with repeated-coating cycle; (a) 1 cycle, (b) 2 cycles, (c) 3 cycles and (d) 4 cycles.

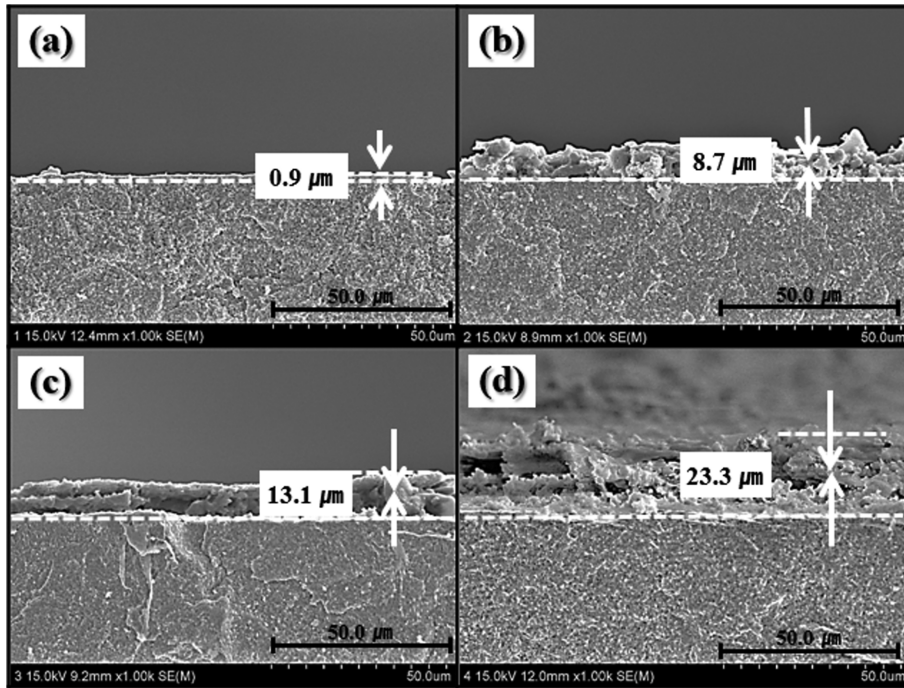


Fig. 4. Perpendicular microstructure of diopside-coated layer with repeated-coating cycle; (a) 1 cycle, (b) 2 cycles, (c) 3 cycles and (d) 4 cycles.

### 3. 결과 및 고찰

소결된 지르코니아 기판의 표면 미세구조 및 상 조성을 Fig. 2에 나타내었다. 1450°C로 2시간 소결된 3Y-TZP 지르코니아 기판은 치밀하고 균질한 구형의 입자로 구성되어 있는데, 분석결과 99%의 소결 밀도와 0.3 μm 크기의 입자크기를 가지고 있다. 상 분석 결과 지르코니아 기판은 모든 입자가 정방정상으로 구성되어 있으며, 단사정상이나 입방정상은 관찰되지 않았다.

솔젤/스핀 코팅으로 지르코니아 기판 위에 형성시킨 후, 열처리한 다이옵사이드 코팅층의 미세구조를 코팅 횟수에 따라 Fig. 3에 나타내었다. 1회 코팅한 시편의 경우, 지르코니아 기판의 전체 면적 중 일부분만 다이옵사이드 코팅층으로 덮여 있으며, 코팅층 형성이 안된 모퉁 부분에서는 지르코니아 입자들이 일부 관찰되었다. 코팅 횟수가 증가할수록 지르코니아의 기판에 형성된 다이옵사이드 코팅층의 피복 면적은 점차적으로 증가하였는데, 제일 코팅 횟수가 많은 4회 코팅 시편에서는 다이옵사이드 코팅층이 지르코니아 기판의 모든 면적을 덮고 있었다. 따라서, 코팅 횟수가 반복하여 증가할수록 지르코니아 기판 상에 코팅된 다이옵사이드의 적층 면적이 증가하고, 코팅층의 피복도도 증가하는 것으로 분석되었다.

코팅 횟수에 따른 다이옵사이드 코팅층의 미세구조 및 두께를 Fig. 4에 나타내었다. 기판 위에 적층된 다이옵사이드의 코팅층은 비교적 균질한 두께와 미세조직을 나타내었지만, 높은 횟수의 반복 코팅으로 형성된 두꺼운

코팅층에서는 코팅층 내부와 기판과의 경계면에서 일부 큰 기공이 관찰되었으며, 이에 따라 1, 2회 코팅한 시편의 코팅 단면층은 비교적 치밀한 구조를 나타낸 반면에 4회 코팅한 시편의 코팅 단면층을 살펴보면 적층에 대한 부착성이 떨어지면서 전체적인 치밀도나 균질성이 낮은 미세구조를 형성하였다. 반복적 코팅횟수에 따른 코팅층의 두께를 측정된 결과 코팅횟수 증가에 따라 급격히 증가하였는데, 1회 코팅에서의 0.9 μm 두께가 4회 코팅에서는 23.3 μm의 두께로 크게 증가하였다. 아마도 평활한

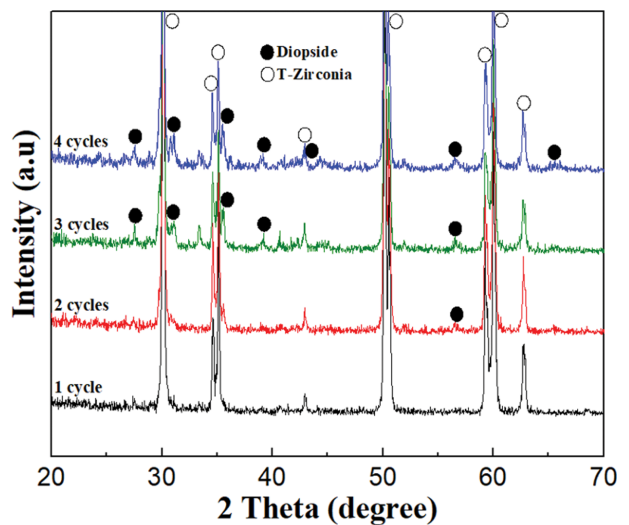


Fig. 5. Phase composition of diopside-coated layer on zirconia substrate with repeated-coating cycle.

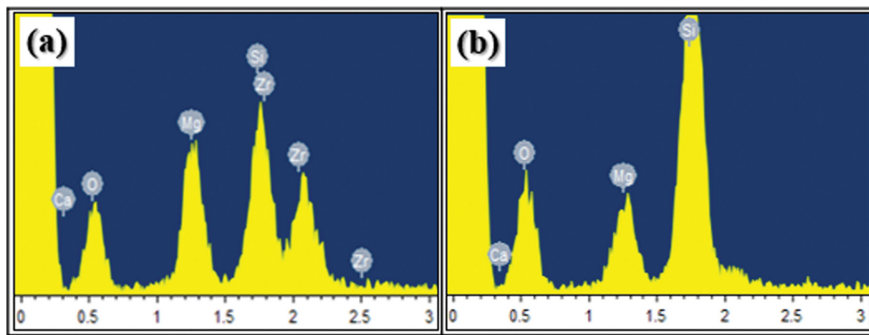


Fig. 6. Element composition of diopside-coating layer with repeated-coating cycle; (a) 1 cycle and (b) 4 cycles.

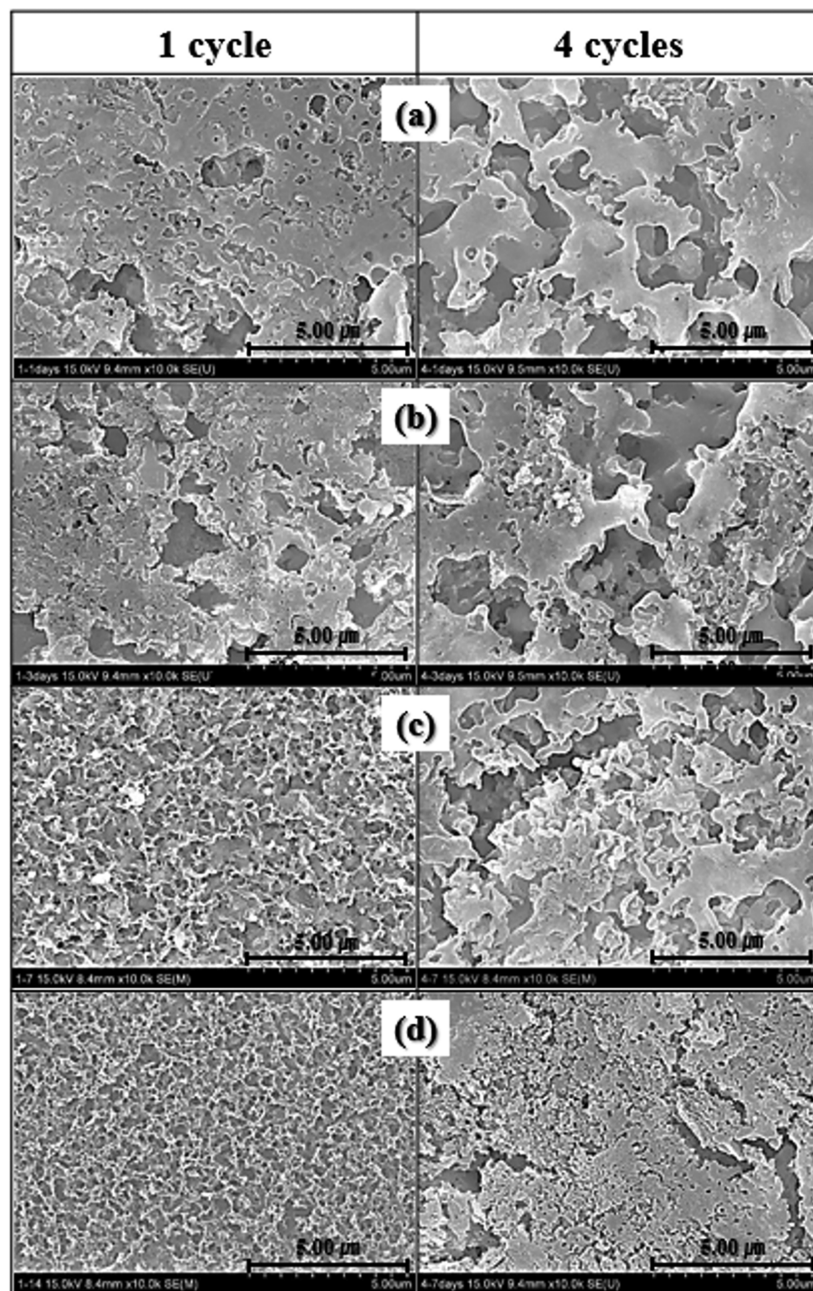


Fig. 7. Microstructural change of diopside-coating layer after *in vitro* test in SBF solution in specimens fabricated by 1 and 4 repeated-coating cycle. Immersion period in SBF solution was (a) 1 day, (b) 3 days, (c) 7 days and (d) 14 days, respectively.

지르코니아 기판이 코팅에 의하여 표면 거칠기가 점차 증가하고, 이로 인하여 스펀코팅 시 다이옥사이드 솔의 유동성 감소가 나타나기 때문에 상대적으로 코팅층 두께가 점차적으로 크게 증가하는 것으로 보여진다.

3Y-TZP 기판 위에 형성된 다이옥사이드 코팅층의 상 조성을 XRD로 분석하였는데, 코팅횟수에 따른 상 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 1회 코팅한 시편의 경우, 코팅된 다이옥사이드의 층이 얇아 대부분의 피크가 지르코니아 상 만을 나타내고 있으며, 미세조직 사진과는 달리 XRD 분석에서는 다이옥사이드 상이 관찰되지 않았다. 코팅 횟수가 2회 이상으로 증가하면서 다이옥사이드의 피크가 점차 관찰되었는데, 코팅 횟수가 증가할수록 다이옥사이드의 피크도 비례하여 증가하였다. 그림에서 보듯이, 4회 코팅한 시편에서는 뚜렷한 다이옥사이드 피크가 가장 크게 관찰되었고, 대부분의 다이옥사이드 피크가 확인되었다. 1회와 4회 코팅된 지르코니아 기판의 표면을 EDS로 상 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었는데, 코팅층의 두께 차이에 따라 1회 코팅 시편에서는 대부분의 Zr 피크와 함께 미세한 Ca, Mg, Si 피크가 관찰된 반면에 4회 코팅 시편에서는 Zr 피크는 사라지고, Ca, Mg, Si 피크만 관찰되었다.

Figure 7에는 1회 및 4회씩 다이옥사이드로 코팅된 지르코니아 기판을 사용, SBF 용액에서 14일 동안 침적시킨 후, 전자현미경으로 시편의 표면 미세구조를 관찰한 결과를 나타내었다. 생체소재 연구에서 SBF 용액 내에 시료를 침적하여 수행하는 *in vitro* 시험은 생체소재의 생체활성 및 생체적합성 평가에서 매우 중요하며, 시험 결과는 생체소재의 적합성을 판단하는 근거나 지표가 되기도 한다.

사진에서 보듯이, *in vitro* 시험 후 미세구조 변화는 코팅층의 두께 및 침적시간의 증가에 따라 크게 변화하였다. 1회 코팅한 시편의 경우 *in vitro* 시험 1~3일 간 SBF 용액에 침적한 초기에서는 주로 코팅층 입자들의 표면용해만 관찰된 반면에, 침적을 7, 14일 처리한 시편에서는 다이옥사이드 코팅층 표면에 새로운 입자들이 석출하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 입자들은 EDS 분석결과, SBF 용액에서 형성되어 석출된 하이드록시아파타이트 입자인 것을 확인하였다. 침적 후 14일이 지난 시편의 코팅층 표면에는 수 nm 크기의 막대상 입자들이 스폰지 형상으로 시편 면적 전체를 균질하게 덮고 있었다. 반면에 4회 코팅으로 두꺼우면서도 다공성 구조를 형성한 다이옥사이드 코팅 시편에서는 1회 코팅 시편에 비하여 하이드록시아파타이트 입자 석출에 필요한 침적 시간이 더 긴 것으로 관찰되었다. 4회 코팅한 시편의 경우 사진에서 보듯이 열처리 시 빠른 입성장으로 입자크기가 대체적으로 크고, 코팅 형성층의 비표면적도 낮아져 SBF 용액 내 용해속도가 낮아지고 이로 인하여 하이

드록시아파타이트 입자의 재석출에 더 많은 시간이 필요한 것으로 판단되었다. 결과적으로 1회 다이옥사이드 솔을 코팅한 지르코니아 시편의 표면에서 *in vitro* 시험 시 짧은 시간 내 하이드록시아파타이트 입자의 석출이 가장 많이 관찰되었다.

*In vitro* 시험 후 침적시간에 따른 XRD 상 분석 결과, 전자현미경 사진에서는 다량의 하이드록시아파타이트가 관찰되었지만 XRD 분석에서는 새로운 상의 피크가 관찰되지 않아 EDS 분석을 통해 새로운 상의 존재를 확인하였다. 지르코니아 기판 위에 다이옥사이드 솔을 1회 및 4회 코팅한 시편으로 *in vitro* 시험을 진행하면서 침적시간 별로 상 조성 변화를 EDS 분석으로 관찰하였는데, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 1회 코팅한 시편의 경우 1, 3일 침적 후에는 다이옥사이드와 지르코니아 성분만 분석된 반면에 7, 14일 침적에서는 P 성분 피크가 확인되었다. 따라서 전자현미경 사진에서 보았듯이 *in vitro* 시험 초기에서는 지르코니아 기판에 코팅된 다이옥사이드 코팅층의 용해가 주로 일어나고, 이후에는 새로

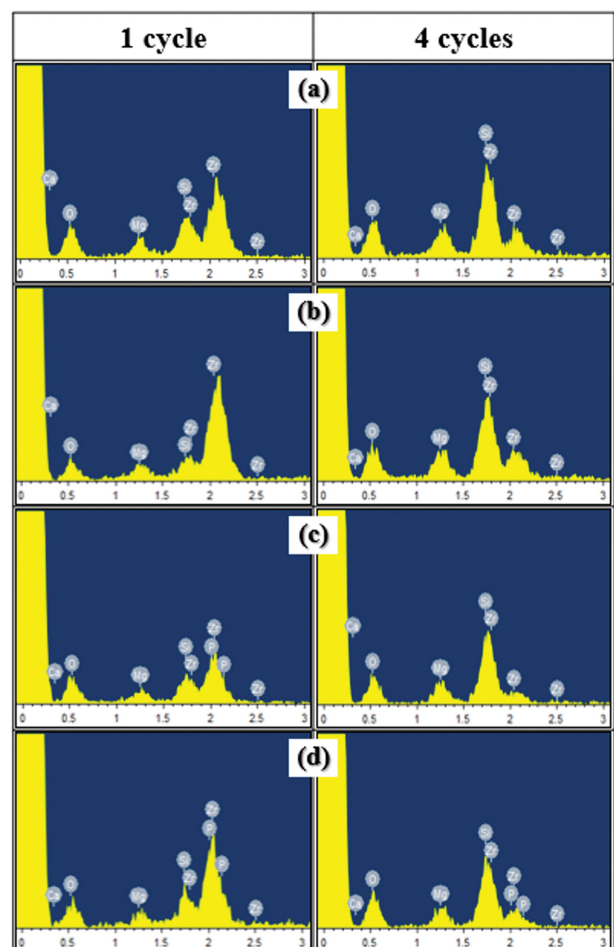


Fig. 8. Element composition of diopside-coating layer after *in vitro* test in SBF solution in specimens fabricated by 1 and 4 repeated-coating cycle. Immersion period in SBF solution was (a) 1 day, (b) 3 days, (c) 7 days and (d) 14 days, respectively.

운 하이드록시아파타이트 입자가 점차적으로 석출되어 코팅층 표면에 부착된 것으로 분석되었다. 반면에, 4회 다이옥사이드 솔을 코팅한 시편에서는 14일 침적한 경우에만 미량의 P 성분 피크가 관찰되었는데, 전자현미경으로 분석 결과와 유사한 것으로 판단하였다.

#### 4. 결 론

생체불활성인 지르코니아 기관의 생체활성을 증진시키고자 생체활성이 우수하여 인공 뼈 소재로 개발 중인 실리케이트계 다이옥사이드 세라믹을 솔젤법으로 표면 코팅한 후, *in vitro* 실험을 통하여 생체활성도 증진을 확인하였다. 코팅용 다이옥사이드 솔을 제작한 후 솔젤/스핀 코팅으로 지르코니아 기관 위에 증착한 결과, 기관 위에 형성된 다이옥사이드 코팅층의 미세구조, 적층 면적, 치밀도 및 두께는 코팅 횟수에 크게 의존하였다. 코팅 두께는 1회 코팅 0.9  $\mu\text{m}$ 에서 4회 코팅 시 최대 23.3  $\mu\text{m}$ 까지 증가하였는데, 상 조성, 미세구조 및 *in vitro* 시험에서의 생체활성도 평가에 가장 큰 의존도를 나타내었다. 반복되는 코팅 횟수가 증가할수록 코팅층의 피복도, 두께, 입자크기는 점차 증가한 반면에, 코팅층의 치밀도는 다소 감소하였다. SBF 용액 내 *in vitro* 시험 결과 다이옥사이드가 코팅된 모든 지르코니아 시편에서 표면 용해와 하이드록시아파타이트의 석출을 관찰하였는데, 석출 시기 및 양은 코팅횟수에 따라 변화하였다. 전반적으로 다이옥사이드를 두껍게 코팅한 시편보다는 얇고 치밀하게 1회 코팅한 시편에서 하이드록시아파타이트 입자의 표면 석출이 활발하게 진행되는 것으로 분석되었다. 본 연구에서는 다이옥사이드의 표면코팅을 통하여 생체불활성 지르코니아 기관의 생체활성도가 증진하는 결과를 확인하였으며, 이러한 결과는 지르코니아 소재를 이용한 치아용 임플란트 및 인공 뼈의 성능을 향상시키고 그 활용성을 크게 넓힐 것으로 사료되었다.

#### 감사의 말

본 연구는 2022년도 조선대학교 연구비 지원에 이루어졌음.

#### References

[ 1 ] I. Denry and J.R. Kelly, "State of the art of zirconia for dental applications", *Dent. Mater.* 24 (2008) 299.  
 [ 2 ] R.B. Osman and M.V. Swain, "A critical review of dental implant materials with an emphasis on titanium ver-

sus zirconia", *Materials (Basel)*. 8 (2015) 932.  
 [ 3 ] Z. Özkurt and E. Kazazoğlu, "Zirconia dental implants: a literature review", *J. Oral. Implantol.* 37 (2011) 367.  
 [ 4 ] R.B. Osman, M.V. Swain, M. Atieh, S. Ma and W. Duncanl, "Ceramic implants (Y-TZP): are they a viable alternative to titanium implants for the support of overdentures? A randomized clinical trial", *Clin. Oral. Implant. Res.* 25 (2014) 1366.  
 [ 5 ] M. Hisbergues, S. Vendeville and P. Vendeville, "Zirconia: Established facts and perspectives for a biomaterial in dental implantology", *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.* 88 (2009) 519.  
 [ 6 ] M. Dehestani, L. Ilver and E. Adolfsson, "Enhancing the bioactivity of zirconia and zirconia composites by surface modification", *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.* 100B (2012) 832.  
 [ 7 ] F.H. Schünemann, M.E. Galárraga-Vinueza, R. Magini, M. Fredel, F. Silva, J.C.M. Souza, Y. Zhang and B. Henriques, "Zirconia surface modifications for implant dentistry", *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* 98 (2019) 1294.  
 [ 8 ] D.W. Suh, Y.K. Kim and Y.J. Yi, "A review of biocompatibility of zirconia and bioactivity as a zirconia implant: In vivo experiment", *J. Korean Acad. Prosthodont.* 57 (2019) 88.  
 [ 9 ] G. Soon, B. Pingguan-Murphy, K.W. Lai and S.A. Akbar, "Review of zirconia-based bioceramic: Surface modification and cellular response", *Ceram. Int.* 42 (2016) 12543.  
 [ 10 ] M. Guazzato, M. Albakry, L. Quach and M.V. Swain, "Influence of grinding, sandblasting, polishing and heat treatment on the flexural strength of a glass-infiltrated alumina-reinforced dental ceramic", *Biomater.* 25 (2004) 2153.  
 [ 11 ] D. Arcos and M. Vallet-Regi, "Substituted hydroxyapatite coatings of bone implants", *J. Mater. Chem. B.* 8 (2020) 1781.  
 [ 12 ] Z. Chen, J. Zhai, D. Wang and C. Chen, "Bioactivity of hydroxyapatite/wollastonite composite films deposited by pulsed laser", *Ceram. Int.* 44 (2018) 10204.  
 [ 13 ] M. Jarcho, "Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics", *Clin. Orthop. Relat. Res.* 157 (1981) 259.  
 [ 14 ] P. Ducheyne and Q. Qiu, "Bioactive ceramics: the effect of surface reactivity on bone formation and bone cell function", *Biomater.* 20 (1999) 2287.  
 [ 15 ] L. Yubao, Z. Xingdong and K.d. Groot, "Hydrolysis and phase transition of alpha-tricalcium phosphate", *Biomater.* 18 (1997) 737.  
 [ 16 ] K. Lin, W. Zhai, S. Ni, J. Chang, Y. Zeng and W. Qian, "Study of the mechanical property and *in vitro* biocompatibility of CaSiO<sub>3</sub> ceramics", *Ceram. Inter.* 31 (2005) 323.  
 [ 17 ] C. Wu and J. Chang, "Degradation, bioactivity, and cytocompatibility of diopside, akermanite, and bredigite ceramics", *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.* 83 (2007) 153.  
 [ 18 ] N.Y. Iwata, G.H. Lee, S. Tsunakawa, Y. Tokuoka and N. Kawashima, "Preparation of diopside with apatite-forming ability by sol-gel process using metal alkoxide and metal salts", *Coll. Surf. B. Biointerfaces.* 33 (2004) 1.  
 [ 19 ] H. Ghomi, R. Emadi and S.H. Javanmard, "Fabrication

- and characterization of nanostructure diopside scaffolds using the space holder method: Effect of different space holders and compaction pressures”, *Mater. Des.* 91 (2016) 193.
- [20] J.S. Kim, “Tendency of PVD coating technology on Metal cutting tools”, *J. Korean Soc. Precis. Eng.* 18 (2001) 11.
- [21] X. Wang, M. Wang, H. Song and B. Ding, “A simple sol-gel technique for preparing lanthanum oxide nanopowders”, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2261.
- [22] M.H. Fathi and A. Hanifi, “Evaluation and characterization of nanostructure hydroxyapatite powder prepared by simple sol-gel method”, *Mater. Lett.* 61 (2007) 3978.
- [23] A.E. Alecu, C.C. Costea, V.A. Surdu, G. Voicu, S.I. Jinga and C. Busuioc, “Processing of calcium magnesium silicates by the sol-gel route”, *Gels.* 574 (2022) 8.
- [24] P. Choudhury and D.C. Agrawal, “Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium substrates”, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 360.