

플라즈마 전해 산화처리된 Ti-6Al-4V합금의 표면특성에 미치는 울라스토나이트 코팅효과

고재은¹ · 이종국^{1,†} · 최한철^{2,†}

¹조선대학교 신소재공학과

²조선대학교 치과대학

(2023년 8월 05일 접수, 2023년 8월 10일 수정, 2023년 8월 11일 채택)

Effects of Wollastonite Coating on Surface Characteristics of Plasma Electrolytic Oxidized Ti-6Al-4V Alloy

Jaeun Go¹, Jong Kook Lee^{1,†}, Han Cheol Choe^{2,†}

¹Dept. of Materials Science and Engineering, Chosun University

²College of Dentistry, Chosun University

(Received August 05, 2023; Revised August 10, 2023; Accepted August 11, 2023)

Ti-6Al-4V alloys are mainly used as dental materials due to their excellent biocompatibility, corrosion resistance, and chemical stability. However, they have a low bioactivity with bioinertness in the body. Therefore, they could not directly bond with human bone. To improve their applications, their bone bonding ability and bone formation capacity should be improved. Thus, the objective of this study was to improve the bioinert surface of titanium alloy substrate to show bioactive characteristics by performing surface modification using wollastonite powder. Commercial bioactive wollastonite powder was successfully deposited onto Ti-6Al-4V alloy using a room temperature spray process. It was found that wollastonite-coated layer showed homogeneous microstructure and uniform thickness. Corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy was also improved by plasma electrolytic oxidation treatment. Its wettability and bioactivity were also greatly increased by wollastonite coating. Results of this study indicate that both plasma electrolytic oxidation treatment and wollastonite coating by room temperature spray process could be used to improve surface bioactivity of Ti-6Al-4V alloy substrate.

Keywords: Biocompatibility, Corrosion resistance, Wollastonite coatings, Plasma electrolytic oxidation, Room temperature spray process

현재 치과용 임플란트 소재로 사용되는 Ti-6Al-4V 합금은 고강도, 낮은 탄성계수, 내식성, 생체적합성 등이 우수하며, 우수한 가공성으로 가격이 저렴하여 치과용 임플란트를 비롯하여 각종 정형외과용 소재로 널리 사용되고 있다. 그러나 생체불활성 표면 특성 때문에 식립 후 골형성 및 골결합이 이루어지는 데 오랜 시간이 걸리기 때문에 임플란트 식립에 필요한 수술 및 치료 기간을 단축시키기 위해서는 빠른 골형성과 골결합을 이루는 임플란트 소재의 개발이 무엇보다도 중요하다. 또한 치과용 임플란트 생산에서는 빠른 공정뿐만 아니라 경제성, 생산성, 안정성 등이 요구된다.

최근 빠른 골형성과 골결합을 형성하는 임플란트를 제

작하기 위하여 불활성 표면의 임플란트를 생체활성 표면으로 바꾸는 표면개질 연구가 활발히 진행되고 있다. 생체 불활성 임플란트의 표면개질 방법으로는 표면조도를 향상시키는 방법과 생체활성 물질로 코팅하는 방법이 있으며 [4-6,8,9], 생체활성 세라믹 코팅 후 기존 재료와의 결합력을 높이기 위해 추가적인 열처리를 진행하는 경우가 많다.

본 연구에서는 Ti-6Al-4V 합금 표면에 우선적으로 PEO 처리를 행하여 높은 조도의 다공성 구조를 형성시킨 다음, 그 위에 생체활성 소재인 울라스토나이트 분말을 코팅하는 연구를 수행하였으며, 다공성 구조의 유지와 생체활성 물질의 코팅을 동시에 실현하도록 상온에서 코팅공정을 수행하는 상온분사공정을 채택하였다. 이와 더불어 다공성 구조의 Ti-6Al-4V 합금 표면에 Ca, P 등의 기능성 이온을 도핑시키고, 생체활성 울라스토나이트 코팅을 상온분사공정으로 동시에 진행하여 각 시편 간 생체활성도 차이를 비

[†]Corresponding author: hcchoe@chosun.ac.kr, jklee@chosun.ac.kr

고재은: 대학원생, 이종국: 교수, 최한철: 교수

Table 1. Type of Ti-6Al-4V alloy substrate by electrolyte composition and PEO treatment

Sample Name	Surface Treatment	Composition of electrolyte			Applied Voltage (V)	Duration (min)
		Calcium Acetate (g/L)	Calcium Glycerophosphate (g/L)	Phosphoric Acid 85.0% (mL/L)		
A	Polished-sample	-	-	-	-	-
B	1M H ₃ PO ₄	-	-	7.52	280	3
C	Ca/P	26.69	4.29	-	280	3

교하였다. 기판은 표면처리 및 도핑이온의 종류를 달리하여 사용하였으며, 코팅 전, 후 시편의 물리·화학적 특성, *in vitro* 시험을 통한 생체활성 향상을 평가하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 시편은 직경 10 mm, 두께 2 mm의 디스크 형태였으며, 상용 Ti-6Al-4V 합금을 사용하여 제작되었다. 표면 균질화를 위해 모든 시편의 표면은 SiC 연마지를 사용, 220번 부터 2000번까지 순차적으로 연마시켰으며, 티타늄 합금의 표면처리에 따른 생체활성도 및 물성을 비교하기 위하여 각기 다른 표면 특성을 갖는 세 종류의 기판을 준비하여 사용하였다. 우선 Ti-6Al-4V 합금의 표면에 PEO 처리를 수행하여 다공성 구조의 산화피막층을 형성시켰는데, 이전 연구를 통하여 얻은 조건인 표면처리 전압 280 V, 시간 3분으로 각각 PEO 처리를 실시하였다 [20,21]. 이온 도핑용 전해질은 Table 1에 나타낸 조성을 3차 증류수에 용해하여 제조하였으며, 다공성 기판 내 이온의 도핑은 각 전해질 용액의 농도를 달리하여 처리하였다. 기판의 종류는 Table 1에 표기한 것처럼 세 가지로 각각 구분하였으며, 표면처리유무와 도핑이온의 종류에 따라 분류하여 각각 제작하여 실험에 사용하였다.

코팅용으로 사용된 생체활성 세라믹 분말은 상용 울라스토나이트 분말을 사용하였으며, 입자크기가 상온분사공정(RTSP)에 적합하도록 소결로에서 900 °C, 2시간 열처리를 승온속도 3 °C/min로 하여 노냉 후 분말로 사용하였다. 상온분사코팅은 Fig. 1과 같은 장비와 공정을 이용하여 행하였으며, 첫 번째 공정은 우선 울라스토나이트 분말을 에어로졸 챔버에 충전시킨 다음, 600 rpm의 회전으로 진동하면서 질소가스를 5 L/min 속도로 주입하여 분말 에어로졸을 형성시키는 단계인데, 적절한 조건의 분말 열처리로 에어로졸 형성이 양호하게 진행되었다. 코팅공정의 두 번째 단계는 에어로졸 상태의 울라스토나이트 입자들을 챔버 간 압력 차를 이용, 빠른 속도로 코팅 챔버내 기판 위로 이동시키는 과정인데, 이를 위하여 코팅하는 동안 코팅 챔버내 압력은 2-3 torr로 유지하였다. 세 번째 공정은 빠른 속도로 코팅챔버로 이동한 분말 입자가 기판과 충돌하면서 충돌 에너지에 의하여 기판에 집적되는 공정인데, 선행 실험 자료를 기반으로 노즐과 기판 간 분무거리를 5 mm로 제어하였다 [22,23]. 코팅층을 적절한 두께로 조절하기 위하여 코팅을 5회로 설정하여 반복적인 코팅을 실시하여

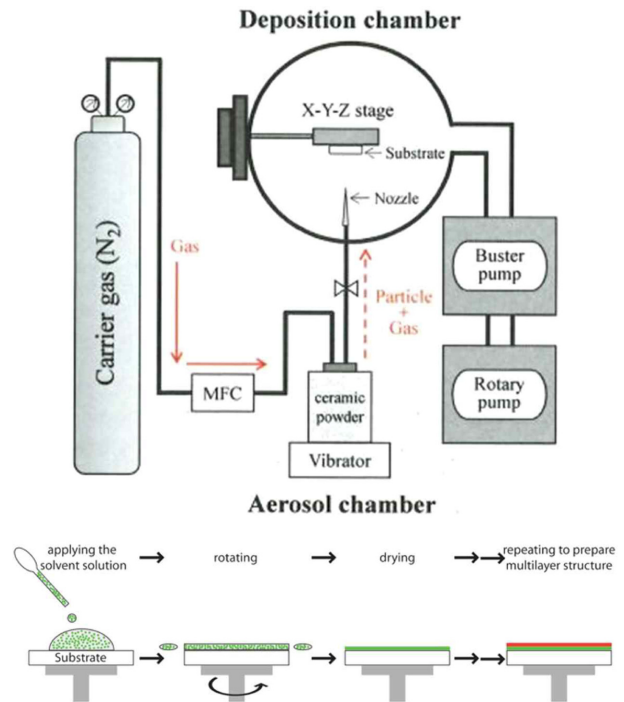


Fig. 1. Experimental instrument for room temperature spray coating of wollastonite on Ti-6Al-4V substrate

최종시편을 제작하였다. 전반적인 실험 공정도 및 상온분사코팅에 대한 공정변수를 Fig. 1과 2에 나타내었다.

울라스토나이트 코팅층이 형성된 Ti-6Al-4V 합금의 내식성을 조사하기 위하여 정전위차계를 이용하여 동전위분극곡선을 얻어 분석하였다. 이때 전해액은 ISO 생체실험규정에 따라 0.9% NaCl용액에서 사용하였으며 주사속도를 1.667 mV/min로 하여, -1500 ~ 1500 mV의 범위에서 실험을 진행하였으며 작업전극은 시편을, 보조전극은 고밀도탄소전극을, 기준전극은 포화칼로멜 전극을 각각 사용하였다. 울라스토나이트 코팅층 표면의 젖음성을 알아보기와 코팅 전 Ti-6Al-4V 합금 기판의 접촉각과 코팅 후 울라스토나이트 층의 접촉각을 각각 측정하여 비교 분석하였다. 울라스토나이트 코팅층의 생체활성도 향상을 확인하기 위하여 SBF 용액 내에 코팅 시편을 침지시켜 *in vitro* 시험을 진행하였다. 침적실험은 SBF 용액 속에 각각의 시편을 담근 후 항온조로 옮겨 진행하였으며, 온도는 36.5 ± 1 °C

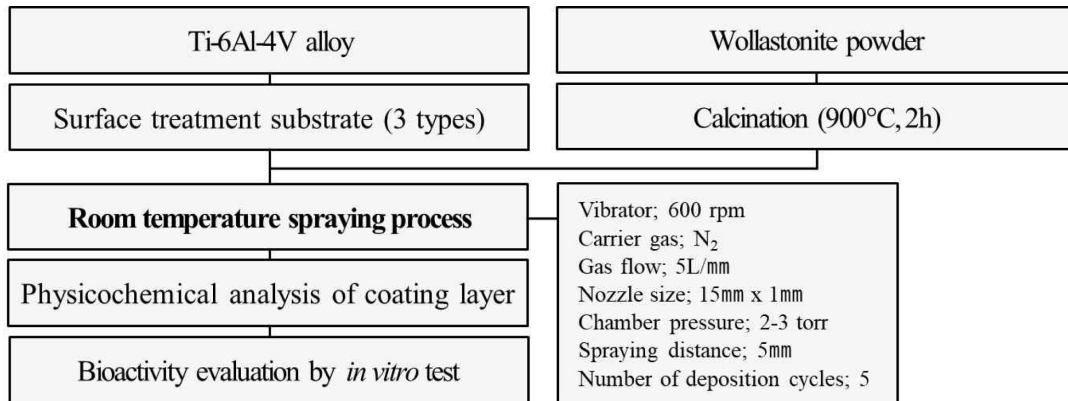


Fig. 2. Experimental procedure and characterization for coatings

로 제어하였다. 침적은 항온기 내에서 1, 3, 5, 7, 14일 간으로 나누어 진행하였는데, 시험 후 시편을 증류수에 세척한 다음, 전자현미경 분석과 상 조성을 분석하였다. 또한 코팅한 시편과 코팅하지 않은 시편 간의 미세구조, 상조성 분석을 통해 용해 및 석출에 의한 변화를 고찰하였으며, 이를 통하여 생체활성 향상도 및 SBF용액 내에서의 용해와 석출도를 시편 상호 간에 비교를 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

상용 울라스토나이트 분말을 구입한 후, 상온분사코팅에 적합한 입도를 갖도록 900 °C에서 2시간 열처리를 실시하였으며, 열처리 후 울라스토나이트 분말의 미세구조, 입도 분포 및 상분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 열처리 과정 중 울라스토나이트 분말 내에서 입성장이 진행되어 평균 5.3 μm의 입자크기와 넓은 입도분포를 나타내었는데, 1 μm이하의 입자들도 일부 존재하였다. 일반적으로 상온분사코팅 시 분말의 입자크기는 분말의 비중에 따라 다소 다르지만 대체적으로 2 ~ 6 μm 정도가 적합한 것으로 알려져 있으며 [24], 열처리한 분말의 입자크기는 상온분사공정에 비교적 적합한 범위를 유지하는 것으로 판단되었다. XRD 회절 분석 결과, 열처리한 울라스토나이트 분말은 대

부분 β상을 나타내었으며, 입자형상은 구입한 상용 분말이 불밀로 분쇄된 상태인 관계로 불규칙한 괴상 상태가 많았으며, 일부는 막대상, 판상 및 미립자 형태로 존재하였다.

코팅에 사용된 3종류의 Ti-6Al-4V 합금의 미세구조 및 표면 형상을 Fig. 4에 나타내었다. 표면처리 방법에 따라 미세구조 및 표면 형상을 달리하여 나타내었고, 단순 연마 공정만 행한 A 시편 기관의 경우에는 연마에 의한 스크래치가 다수 관찰되었으며, 비교적 표면조도가 낮은 평탄면을 보유하고 있었다. 반면에 인산 전해질 내에서 PEO 처리한 B 시편은 기관 표면 위에 다공성 구조가 발달하여 형성되었고, 미세한 입자들이 둘러싸 형성한 기공의 크기는 약 0.5 ~ 1 μm 크기를 나타내었다. 아세트산 칼슘 및 글리세로 칼슘 혼합 전해질 내에서 PEO 처리한 C 시편의 경우, B 시편과 같이 다공성 구조가 형성되었으나 표면이 매끄러우면서도 기공을 둘러싼 물질이 입자 간 구분이 없는 일체화된 상태로 존재하였으며, 형성된 기공의 크기는 약 0.5 ~ 1.2 μm 크기를 가지고 있었다.

A, B, C 시편의 표면거칠기를 AFM 사진으로부터 분석한 결과, Ra 값은 각각 0.07 μm, 0.32 μm, 및 0.24 μm로 나타났는데, PEO 처리한 시편에서 표면거칠기가 PEO 처리를 하지 않은 시편에 비해 약 3 ~ 5배 증가하였다.

상온분사공정으로 울라스토나이트 코팅을 수행한 후, 기관 위 코팅층의 표면 미세구조 및 형상을 전자현미경과 원

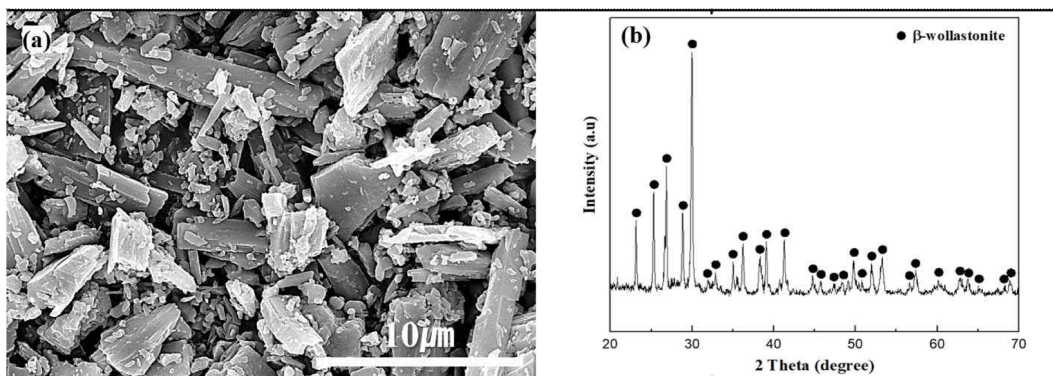


Fig. 3. Wollastonite powder for coating; (a) microstructure and (b) phase composition

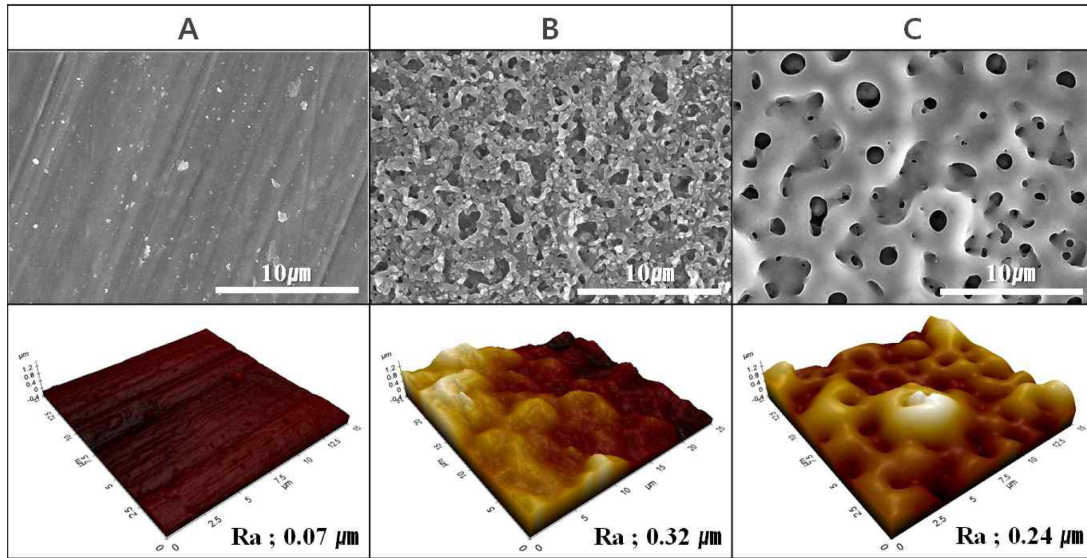


Fig. 4. Surface microstructure and morphology of Ti-6Al-4V alloy substrate after various surface treatment(A: simple polishing, B: PEO treatment, C: PEO(Ca+P) treatment)

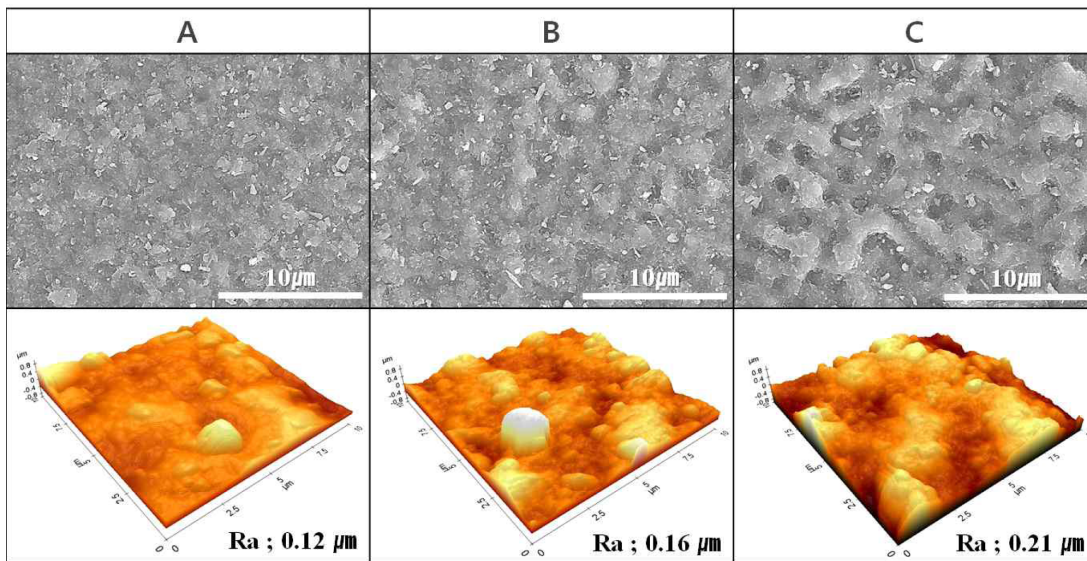


Fig. 5. Surface microstructure and morphology of wollastonite-coated layer formed on Ti-6Al-4V alloy substrate by room temperature spray processing(A: simple polishing, B: PEO treatment, C: PEO(Ca+P) treatment)

자현미경으로 관찰하여 Fig. 5에 나타내었다. 세 종류의 기관 모두에서 울라스토나이트 코팅층이 균질하게 잘 형성되었고, 상층 표면에서는 그물 형태의 구조를 이루면서 입자들이 증착되었다. 각 기관에 형성된 코팅층의 표면거칠기 값을 분석한 결과, 코팅 전 시편 표면과 비교하여 단순 연마한 A 시편에서는 2배정도 증가하였고, 반면에 PEO 처리한 B 시편에서는 절반 정도로 감소하였고, C 시편에서는 약간 감소하였다. 아마도 B 시편에서는 PEO 처리로 형성된 많은 미세기공이 울라스토나이트 분말의 코팅으로 사라지고, 기관의 요철이 적은 상태에서 상대적으로 평탄한 코팅층이 형성되었기 때문에 표면조도가 크게 감소한 것

으로 판단된다.

울라스토나이트 코팅층이 형성된 시편의 내식성을 분석하기 위하여 부식실험을 실시하였는데, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. PEO 처리한 시편에서는 산화물층이 형성되면서 전체적으로 부식전위가 높아졌으며, 이에 따라 부식속도는 느려지는 것을 확인하였다. 또한 부동태화 영역을 분석한 결과, 전위가 증가함에 따라 전류밀도가 일정하게 유지되었는데, 이는 티타늄 표면의 산화막이 안정한 상태로 유지되기 때문이었다 [25,26]. 세 가지 시편에서 나타난 부식 거동을 종합적으로 분석한 결과, 내식성은 B 시편이 가장 우수한 것으로 판단되었다.

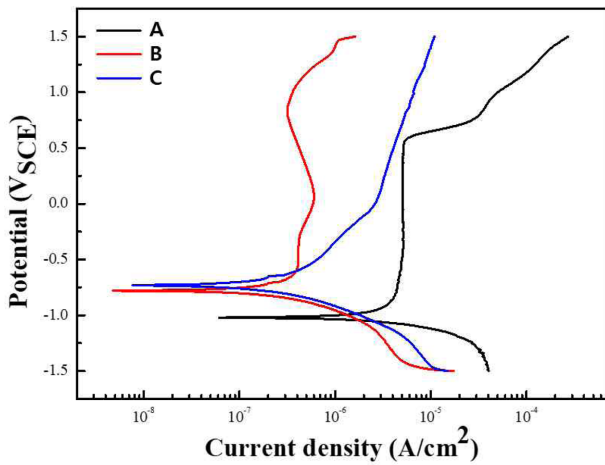


Fig. 6. Corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy substrate after wollastonite coating by room temperature spray processing(A: simple polishing, B: PEO treatment, C: PEO(Ca+P) treatment)

Fig. 7에는 기판별로 측정된 접촉각의 변화를 나타내었으며, 울라스토나이트 코팅층을 형성한 결과 세 기판 모두에서 접촉각이 크게 감소하였다. 좀더 구체적으로 살펴보면, Table 2와 같이 단순 연마한 A 시편 기판의 코팅 전 접촉각은 $58.48 \pm 1.90^\circ$ 였으나 울라스토나이트 코팅층을 형성한 후에는 접촉각이 $30.04 \pm 2.59^\circ$ 로 크게 감소하였고, 인산에서 PEO 처리한 B 시편은 코팅 전 접촉각이 $52.41 \pm 3.63^\circ$ 에서 코팅 후 $29.22 \pm 1.07^\circ$ 로 역시 크게 감소하였다. Ca와 P를 동시에 도핑하여 PEO 처리한 C 시편에서도 접촉각이 코팅 전 $44.91 \pm 2.84^\circ$ 에서 울라스토나이트 코팅

후에는 $24.04 \pm 1.16^\circ$ 로 크게 감소하였다. 일반적으로 표면 거칠기가 증가하면 젖음성이 감소하는 경향이 있는데, 울라스토나이트 코팅층을 형성한 세 시편에서도 표면거칠기가 증가할수록 접촉각이 감소함을 나타내었다. 전체적으로 Ti-6Al-4V 기판 위에 울라스토나이트 코팅층을 형성시킬 경우, 표면거칠기가 대체로 감소하였음에도 불구하고 젖음성은 증가하였는데, 이는 울라스토나이트 소재 자체의 높은 친수성과 젖음성, 그리고 물에 대한 높은 용해도 때문에 나타난 것으로 판단되었다.

울라스토나이트 코팅층을 갖는 Ti-6Al-4V 기판의 생체 활성도를 분석하기 위하여 SBF용액 내에서 *in vitro* 시험을 14일간 진행하였다. 코팅공정을 수행하기 전 표면처리 기판과 울라스토나이트 코팅층을 형성한 기판을 동시에 SBF 용액에 침적하여 표면 미세구조 변화를 전자현미경으로 비교하여 관찰하였는데, 침적기간 경과 후 각 기판의 미세구조를 Fig. 8과 Fig. 9에 각각 나타내었다.

표면처리만 진행한 기판의 시편을 SBF용액 내 14일 침적한 시편의 경우, A 시편에서는 새로운 입자의 석출이 전혀 나타나지 않은 반면에, PEO처리한 B와 C 시편에서는 부분적으로 하이드록시아파타이트로 추정되는 미립자들이 소량 석출하였다(Fig. 8의 둥근 원안 표시 부분). 석출된 입자들은 수 나노크기의 아주 작은 입자들로 구성되어 있었으며, 그 양도 극히 미미하였다. 반면에 울라스토나이트를 표면에 코팅한 시편에서는 14일 동안 SBF 용액 내 침적에 의하여 모든 시편의 표면 위에 새로운 입자의 석출이 다량 관찰되었다. 전체적으로 *in vitro* 시험 동안 새로운 입자의 석출물을 비교하였을 때, 울라스토나이트 코팅 시편에서 석출물의 양과 입자크기가 크게 증가하였다.

코팅층의 표면 형상 변화를 관찰하기 위해 *in vitro* 시험

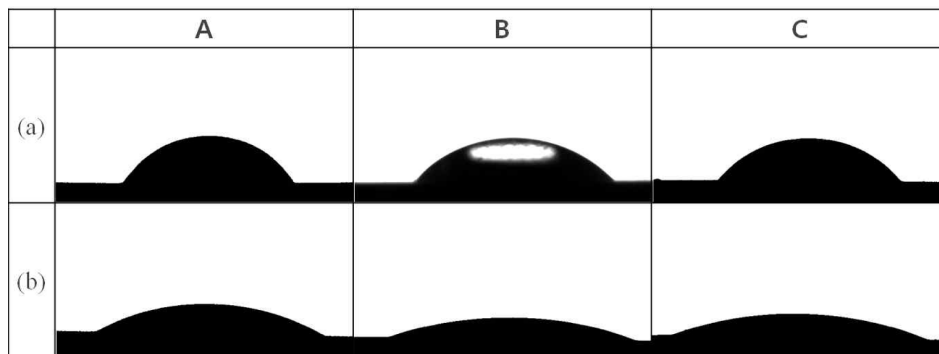


Fig. 7. Wetting morphology (a) before and (b) after wollastonite-coated on Ti-6Al-4V alloy substrate by room temperature spray processing (A: simple polishing, B: PEO treatment, C: PEO(Ca+P) treatment)

Table 2. Wetting angles before and after wollastonite-coated on Ti-6Al-4V alloy substrate by room temperature spray processing; A: simple polishing, B: PEO treatment, C: PEO(Ca+P) treatment

		Sample name		
		A	B	C
Contact angle ($^\circ$)	Before coating	58.48 ± 1.90	52.41 ± 3.63	44.91 ± 2.84
	After coating	30.04 ± 2.59	28.22 ± 1.07	24.04 ± 1.16

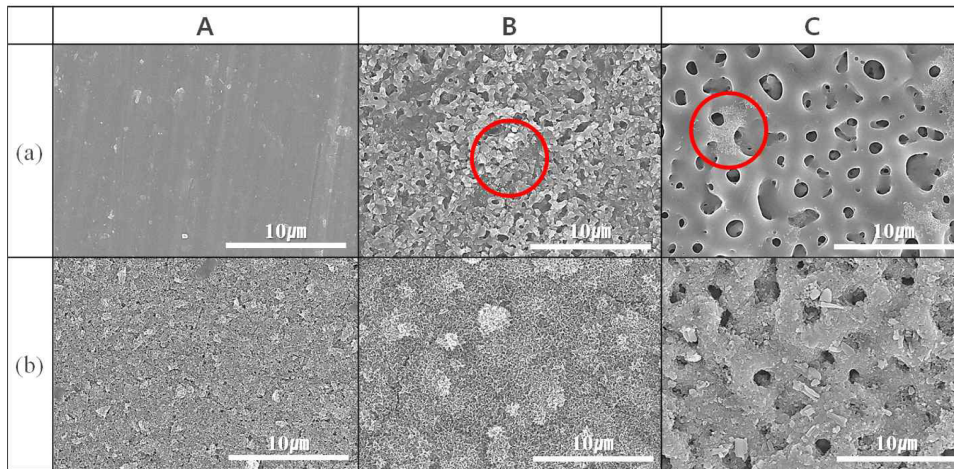


Fig. 8. Surface microstructure (x5.0k) after 14 days immersion in SBF solution; (a) substrate before coating, (b) wollastonite-coated on Ti-6Al-4V alloy substrate by room temperature spray processing (A: simple polishing, B: PEO treatment, C: PEO (Ca+P) treatment)

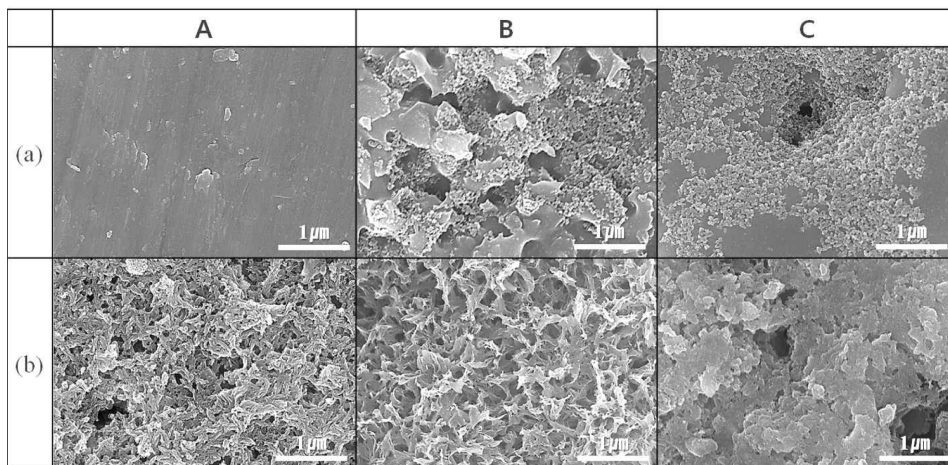


Fig. 9. Surface microstructure (×30.0 k) after 14 days immersion in SBF solution; (a) substrate before coating, (b) wollastonite-coated on Ti-6Al-4V alloy substrate by room temperature spray processing (A: simple polishing, B: PEO treatment, C: PEO (Ca+P) treatment)

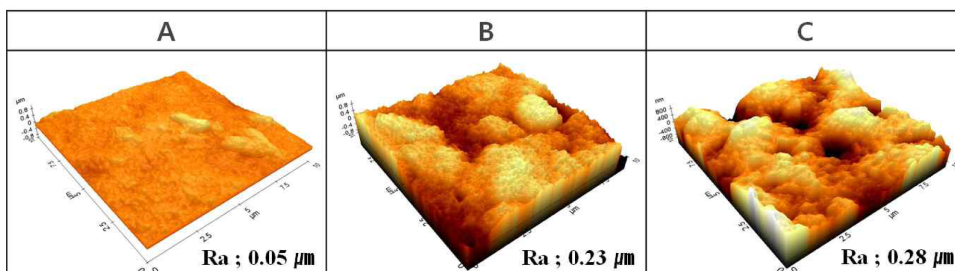


Fig. 10. Surface morphology of wollastonite-coated layer after immersion of 14 days in SBF solution (A: simple polishing, B: PEO treatment, C: PEO (Ca+P) treatment)

후 침적기간 경과 후 AFM 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 사진에서 보듯이 B 시편의 경우 코팅층 내 큰 입자들이 침적기간 중 용해되어 크게 감소하였고, 이로 인하여 표면 평탄화가 일부 진행되었다. 반

면에 새로운 입자들의 석출에 의한 작은 크기의 입자 형상이 모든 표면에 걸쳐 관찰되었다. C 시편의 경우에는 침적기간 경과 후, 기관의 미세구조와 동일한 다공성 구조가 표면에 다시 나타남을 확인하였다. 이는 용해로 인하여 코

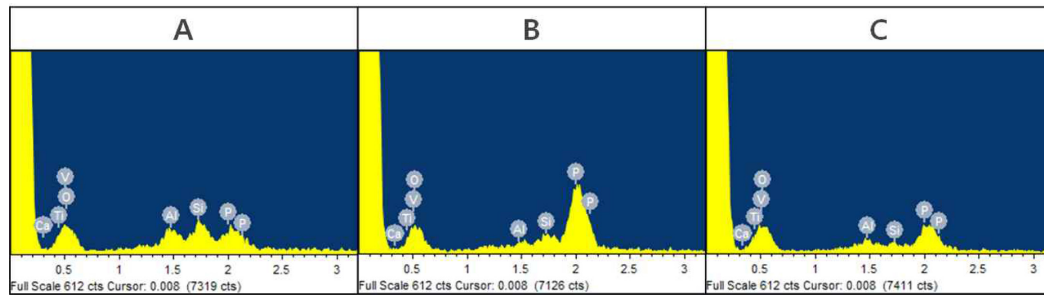


Fig. 11. EDS analysis of wollastonite-coated layer after immersion of 14 days in SBF solution(A: simple polishing, B: PEO treatment, C: PEO(Ca+P) treatment)

팅 전 기관의 형태가 일부 드러난 것으로 판단되었다. 각 시편에서 표면거칠기 변화를 측정된 결과, 입자들의 표면 용해에 의해 A 시편에서는 크게 감소한 반면에, B와 C 시편에서는 용해와 재석출로 인하여 거칠기가 증가하는 경향을 나타내었다.

SBF 용액 내에서 14일간 침적 후, 코팅층 위에 석출된 새로운 입자들의 조성을 분석하기 위하여 EDS로 조성 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 세가지기관의 코팅층 표면에서 침적기간 경과 후, 기관 및 코팅층 조성에 없는 P 성분의 피크가 관찰되었는데, 이는 *in vitro* 시험 동안 울라스토나이트 코팅층 표면에 새로운 하이드록시아파타이트 입자가 다량 석출되기 때문인 것으로 판단되었다. 석출물 입자의 성장이 가장 컸던 B 시편의 표면에서 P의 피크가 가장 크게 증가하였으며, 전체적으로 울라스토나이트 코팅에 의해 Ti-6Al-4V 합금 기관의 생체활성이 크게 향상된 것으로 판단되었다.

4. 결론

플라즈마 전해 산화처리된 Ti-6Al-4V합금의 표면특성에 미치는 울라스토나이트 코팅효과를 조사한 결과, 상온분사공정에 의해 모든 기관 위에는 그물 구조를 갖는 울라스토나이트 코팅층이 균질한 형태로 형성되었으나 기관 형태에 따라 미세구조가 다소 변화하였다. PEO 처리를 실시한 경우 처리하지 않은 Ti-6Al-4V 기관에 비하여 내식성이 증가하였으며, 울라스토나이트 코팅을 실시한 기관에서는 표면 젖음성과 조도가 증가하였다. SBF용액 내에서 *in vitro* 시험을 통하여 생체물성을 확인한 결과, 침적기간 중 표면 용해와 새로운 하이드록시아파타이트 입자가 석출하여 PEO 처리 후, 울라스토나이트를 코팅한 시편의 표면에서 생체활성이 높게 나타났다. 결과적으로, PEO 처리와 울라스토나이트 상온분사 코팅은 기관의 표면조도를 높이고, 내식성, 젖음성이 우수하여 생체활성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

감사의 글

이 연구는 한국연구재단의 기초연구실지원사업(과제번호: 2021R1A4A1030243)과 중견연구지원사업(과제번호:2023R1A2C1005748)으로 수행되었음.

References

1. K. Hayashi, T. Inadome, H. Tsumura, T. Mashima and Y. Sugioka, Bone-implant interface mechanics of in vivo bio-inert ceramics, *Biomaterials*, **14**, 1173 (1993). Doi: [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(93\)90163-V](https://doi.org/10.1016/0142-9612(93)90163-V)
2. Q. Fu, Y. Hong, X. Liu, H. Fan and X. Zhang, A hierarchically graded bioactive scaffold bonded to titanium substrates for attachment to bone, *Biomaterials*, **32**, 7333 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.06.051>
3. H. Sato, K. Yamada, G. Pezzotti, M. Nawa and S. Ban, Mechanical properties of dental zirconia ceramics changed with sandblasting and heat treatment, *Dental Materials Journal*, **27**, 408 (2008). Doi: <https://doi.org/10.4012/dmj.27.408>
4. R. Gruber, E. Hedbom, D. D. Bosshardt, R. Heuberger and D. Buser, Acid and alkali etching of grit blasted zirconia: Impact on adhesion and osteogenic differentiation of MG63 cells in vitro, *Dental Materials Journal*, **31**, 1097 (2012). Doi: <https://doi.org/10.4012/dmj.2012-107>
5. H. C. Lai, L. F. Zhuang, Z. Y. Zhang and X. Liu, Evaluation of soft-tissue alteration around implant-supported single-tooth restoration in the anterior maxilla: the pink esthetic score, *Clinical Oral Implants Research*, **20**, 247 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0501.2008.01522.x>
6. M. Khodaei, M. Meratian, O. Savabi, M. Fathi and H. Ghomi, The side effects of surface modification of porous titanium implant using hydrogen peroxide: Mechanical properties aspects, *Materials Letters*, **178**, 201 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.210>
7. D. Chopra, A. Jayasree, T. Guo, K. Gulati and S. Ivanovski, Advancing dental implants: Bioactive and therapeutic modifications of zirconia, *Bioactive Materials*, **13**, 161 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.10.010>
8. E. Pecheva, L. Pramatarova, D. Fingarova, T. Hikov, I. Dineva, Z. Karagyozova and S. Stavrev, Advanced materials for metal implant coatings, *Journal of Optoelectron-*

- ics and Advanced Materials*, **11**, 1323 (2009).
9. S. Overgaard, Calcium phosphate coatings for fixation of bone implants: Evaluated mechanically and histologically by stereological methods, *Acta Orthopaedica Scandinavica*, **71**, 1 (2000). Doi: <https://doi.org/10.1080/000164700753759574>
 10. M. S. Zafar, I. Farooq, M. Awais, S. Najeeb, Z. Khurshid and S. Zohaib, G. Kaur, Chapter 11 - Bioactive surface coatings for enhancing osseointegration of dental implants, Ed., (Woodhead Publishing, United Kingdom, 2019) p. 313, Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102196-5.00011-2>
 11. R. Z. LeGeros and J. P. LeGeros, Calcium phosphate bioceramics: Past, Present and Future, *Key Engineering Materials*, **240**, 3 (2003). Doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.240-242.3>
 12. A. Carradò and N. Viart, Nanocrystalline spin coated sol-gel hydroxyapatite thin films on Ti substrate: Towards potential applications for implants, *Solid State Sciences*, **12**, 1047 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.solidstate-sciences.2010.04.014>
 13. W. Suchanek, and M. Yoshimura, Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants, *Journal of Materials Research*, **13**, 94 (1998). Doi: <https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0015>
 14. J. Go and J. K. Lee, Improvement of bioactivity on zirconia substrate by wollastonite slurry/spin coating, *Journal of Ceramic Processing Research*, **23**, 292 (2022). Doi: <https://doi.org/10.36410/jcpr.2022.23.3.292>
 15. M. Navarro, A. Michiardi, O. Castaño, J. A. Planell, Biomaterials in orthopaedics, *Journal of The Royal Society Interface*, **5**, 1137 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1098/rsif.2008.0151>
 16. J. Xie, X. Yang, H. Shao, J. Ye, Y. He, J. Fu, C. Gao and Z. Gou, Simultaneous mechanical property and biodegradation improvement of wollastonite bioceramic through magnesium dilute doping, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, **54**, 60 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.09.012>
 17. H. C. Li, D. G. Wang and C. Z. Chen, Effect of sodium oxide and magnesia on structure, in vitro bioactivity and degradability of wollastonite, *Materials Letters*, **135**, 237 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.177>
 18. S. H. Ahn, D. S. Seo and J. K. Lee, Fabrication of dense β -wollastonite bioceramics by $MgSiO_3$ addition, *Journal of Ceramic Processing Research*, **16**, 548 (2015). Doi: <https://doi.org/10.36410/jcpr.2015.16.5.548>
 19. R. Garvie and P. Nicholson, Phase analysis in zirconia systems, *Journal of the American Ceramic Society*, **55**, 303 (1972). Doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb11290.x>
 20. S. G. Lim and H. C. Choe, Bioactive apatite formation on PEO-treated Ti-6Al-4V alloy after 3rd anodic titanium oxidation, *Applied Surface Science*, **484**, 365 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.096>
 21. J. I. Kang, M. K. Son, H. C. Choe and W.A. Brantley, Bone-like apatite formation on manganese-hydroxyapatite coating formed on Ti-6Al-4V alloy by plasma electrolytic oxidation, *Thin Solid Films*, **620**, 126 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.07.088>
 22. Y. H. Yun and J. K. Lee, Wollastonite coating on zirconia substrate by room temperature spray processing, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **59**, 393 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1007/s43207-021-00180-y>
 23. J. K. Lee, S. Eum, J. Kim, K. H. Hwang, Fabrication of wollastonite coatings on zirconia by room temperature spray process, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **16**, 1996 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11963>
 24. J. Akedo, Room temperature impact consolidation (RTIC) of fine ceramic powder by aerosol deposition method and applications to microdevices, *Journal of Thermal Spray Technology*, **17**, 181 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11666-008-9163-7>
 25. H. C. Choe, J. U. Kim, S. K. Park, Effects of Mo content on surface characteristics of dental Ni-Ti alloys, *Corrosion Science and Technology*, **22**, 64 (2023). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2023.22.1.64>
 26. Y. S. Kim, Synergistic effect of nitrogen and molybdenum on localized corrosion of stainless steels, *Corrosion Science and Technology*, **9**, 20 (2010). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2010.9.1.020>