

پوشش‌دهی هیدروکسی آپاتیت شبه استخوانی بر روی داربست زیست

تخریب‌پذیر Mg-Zn به روش رسوب‌دهی الکتریکی پالسی

خدیجه سنائی، حمیدرضا رضایی، شمس‌الدین میردامادی، زهرا السادات سیدرئوفی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

ksanaei2004@gmail.com

چکیده:

در این پژوهش، جهت افزایش زیست‌سازگاری، هیدروکسی آپاتیت کم کلسیم با ترکیب مشابه هیدروکسی آپاتیت‌های استخوانی بر روی داربست زیست تخریب‌پذیر Mg-2wt%Zn پوشش داده شد. بدین منظور، از طریق فرایند رسوب‌دهی الکتریکی پالسی، پوشش‌دهی انجام شد و مورفولوژی، ضخامت و ترکیب پوشش با استفاده از میکروسکوپ الکترونی رومی، آنالیز عنصری و طیف‌نگاری اشعه مادون قرمز مورد بحث و بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پوشش حاصله شامل هیدروکسی آپاتیت کم کلسیم با دو مورفولوژی سوزنی شکل و فلیکی شکل است. به علاوه آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز و طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس نشان می‌داد علاوه بر کلسیم، اکسیژن و فسفر، یون‌هایی نظیر منیزیم و کربنات در ترکیب وجود داشته است و نسبت اتمی کلسیم به فسفر بر روی هیدروکسی آپاتیت با مورفولوژی سوزنی شکل و فلیکی شکل به ترتیب ۱/۵۱ و ۱/۴۷ محاسبه گردید. از آنجایی که هیدروکسی آپاتیت‌های موجود در مینرال‌های استخوان، شامل هیدروکسی آپاتیت‌های سوزنی شکل است که کاملاً خالص نبوده بلکه شامل یون‌های Na^+ ، Mg^{2+} و HPO_4^{2-} است، لذا پوشش هیدروکسی آپاتیت تشکیل شده به جهت شباهت مورفولوژیکی و ترکیبی به هیدروکسی آپاتیت‌های استخوانی بدن انسان، می‌توان زمینه‌ای مناسب جهت رشد و چسبندگی سلول‌های استخوان ساز فراهم آورد و موجب تسریع فرایند التیام بافت استخوانی آسیب دیده گردد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳۱ فروردین ۱۳۹۴

پذیرش: ۲۰ شهریور ۱۳۹۴

کلید واژه:

داربست منیزیمی، پوشش‌دهی، هیدروکسی آپاتیت کم کلسیم، روش رسوب‌دهی الکتریکی پالسی

مواد بایو خنثی هنگامی که در بدن انسان کاشت می‌شوند، نمی‌توانند به طور مستقیم به بافت پیوند بیابند و توسط یک لایه نرم فیبروز محصور^۱ می‌شوند. این لایه بین استخوان و کاشتنی حایل ایجاد کرده که منجر به کاهش پایداری

۱- مقدمه

عملکردیک داربست فلزی به‌طور قابل توجه متأثر از خواص سطحی آن است. سطح داربست تشکیل بافت استخوانی جدید و تثبیت فیزیولوژیکی طولانی مدت را تضمین می‌کند.

¹ Encapsulated



آلیاژهای آن مقدور نیست. با این وجود روش‌های مختلفی همچون روش پاشش پلاسمایی^۱، روش رسوب‌دهی الکتروفوریتیک^۲، روش رسوب‌دهی الکتریکی شیمیایی^۳، روش زیست‌تقلیدی^۴، روش هیدروترمال^۵، روش سل ژل^۶ و ... برای پوشش‌دهی منیزیم و آلیاژهای آن مورد آزمایش قرار گرفته‌اند[۷]. در میان این روش‌ها فرایند رسوب‌دهی الکتریکی یک روش متداول به منظور پوشش‌دهی منیزیم و آلیاژهای آن و همچنین یک روش ساده برای کنترل مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش با استفاده از چگالی جریان، دما، زمان و سایر پارامترهاست[۸]. با این وجود در روش‌های رسوب‌دهی الکتریکی کاتدی سنتی، از آنجایی که یک پتانسیل ثابت مورد استفاده قرار می‌گیرد، یک پوشش غیر یکنواخت، متخلخل و غیر چسبیده حاصل می‌شود. دلایل اصلی شامل موارد زیر هستند: اولاً، به علت پدیده پلاریزاسیون غلظتی بر روی سطح کاتد، سرعت نفوذ یون‌ها از محلول به سطح فلز بسیار کند می‌شود و ثانیاً، در کاتد حباب‌های هیدروژن به علت احیا مولکول‌های آب تشکیل می‌گردد. به منظور حل این مشکلات بسیاری از پژوهشگران از جمله وانگ^۷ و همکارانش استفاده از جریان‌های پالسی در روش رسوب‌دهی الکتریکی را پیشنهاد داده‌اند[۹].

در این پژوهش، هیدروکسی آپاتیت از طریق فرایند رسوب‌دهی الکتریکی پالسی بر روی داربست‌های Mg-Zn

کاشتنی می‌شود و پس از مدتی منجر به لقی داربست می‌گردد. پوشش‌دهی سطح کاشتنی‌های فلزی با مواد بیوسرامیک زیست‌فعال به نظر یک راه حل مؤثر برای افزایش خواص زیست‌فعالی مواد فلزی است[۱]. از سوی دیگر پوشش بیوسرامیکی مانعی در برابر خروج یون فلزی از کاشتنی بوده و از ورود محصولات خوردگی به بدن موجود زنده جلوگیری می‌کند[۲].

هیدروکسی آپاتیت با ترکیب $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ اولین ماده‌ای بود که به دلیل شباهت آن به بخش معدنی استخوان و دندان برای پوشش‌دهی کاشتنی‌های فلزی مورد استفاده قرار گرفت[۳]. هیدروکسی آپاتیت یک ماده زیست‌سازگار، زیست‌فعال و با خاصیت ترغیب‌کنندگی استخوان است[۴]. پوشش‌دهی رسوب هیدروکسی آپاتیت بر روی فلزات، آزادسازی یون‌ها را از پروتوزها محدود می‌کند، اصلاح سطح صورت گرفته و ترمیم و اتصال بافت به استخوان خصوصاً در زمان‌های اولیه پس از کاشت شتاب می‌گیرد[۵]. روش‌های صنعتی و آزمایشگاهی متعددی برای اعمال پوشش‌های هیدروکسی آپاتیت بر روی زیر لایه فلزی به کار برده شده است. اگرچه تاکنون تحقیقات پوشش‌دهی هیدروکسی آپاتیت بیشتر بر روی لایه‌های تیتانیومی و آلیاژهای آن متمرکز بوده است[۴،۶]. پوشش‌دهی هیدروکسی آپاتیت بر روی زیر لایه منیزیمی از طریق محلول‌های آبی مشکل است چرا که منیزیم در محلول‌های با pH پایین‌تر از ۱۱ به سرعت دچار خوردگی خواهد شد. همچنین به علت نقطه ذوب پایین منیزیم ($650^\circ C$) و قابلیت عملیات حرارتی ضعیف، امکان به‌کارگیری همه روش‌ها برای پوشش‌دهی منیزیم و

¹ Plasma Spray

² Electrophoretic Deposition; (EPD)

³ Electrodeposition

⁴ Biomimetic

⁵ Hydrothermal

⁶ Sol-Gel

⁷ Wang



سطح غوطه‌ور شدند. در پایان نمونه‌ها با آب دی‌یونیزه شسته و خشک شدند.

برای تهیه محلول الکترولیت، نترات کلسیم ۰/۰۴۲ مولار، فسفات دی‌هیدروژن آمونیوم ۰/۰۲۵ مولار و نترات سدیم ۰/۱ مولار در آب دی‌یونیزه کاملاً حل شدند. pH محلول الکترولیت نیز با افزودن تریس و اسید نیتریک رقیق شده و با بکارگیری دستگاه pH متر، بر روی ۵ تنظیم گردید [۹]. پارامترهای پالسی نیز مطابق شکل ۱ شامل چگالی جریان، سیکل وظیفه و زمان آبکاری که به ترتیب ۴۰ میلی‌آمپر بر سانتی متر مربع، ۰/۱ و ۱ میلی‌ثانیه است، پس از آماده سازی محلول و قرار دادن نمونه در کاتد و الکتروگرافیتی به عنوان آنُد، فرایند پوشش دهی به مدت ۶۰ دقیقه و در دمای $85 \pm 1^\circ\text{C}$ انجام شد. سپس نمونه‌ها از محلول خارج، با آب دی‌یونیزه شسته و در دمای محیط به مدت ۴ ساعت خشک شدند.

شکل یا ویژگی سطحی و ترکیب عناصر موجود در پوشش با بکارگیری یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (TSCAN-VEGA, Czech) با ولتاژ شتاب دهنده ۳۰ کیلوولت که مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس^۲ نیز بود، انجام شد. آنالیز طیف‌نگاری با پرتو مادون قرمز^۳ از سطح نمونه‌های پوشش‌داده شده نیز توسط یک دستگاه (SHIMADZU-8400S) بدست آمد. بدین منظور و برای نمونه‌سازی، پودرهای حاصل از پوشش‌دهی با پودر برماید پتاسیم^۴ مخلوط شدند و طیف‌سنجی مادون قرمز در بازه مشخص ۴۰۰۰-۳۰۰ (cm⁻¹) ثبت گردید.

¹ Scanning Electron Microscope (SEM)

² Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

³ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

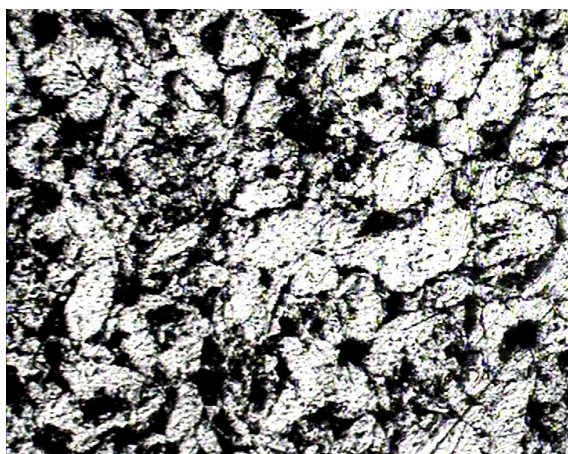
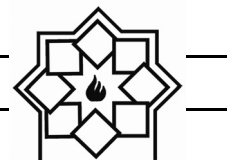
⁴ Potassium bromide

پوشش داده شد. سپس مورفولوژی و ترکیب پوشش از طریق یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی که مجهز به آنالیز عنصری نیز بود و یک دستگاه آنالیز طیف‌سنجی با اشعه مادون قرمز بحث و بررسی گردید.

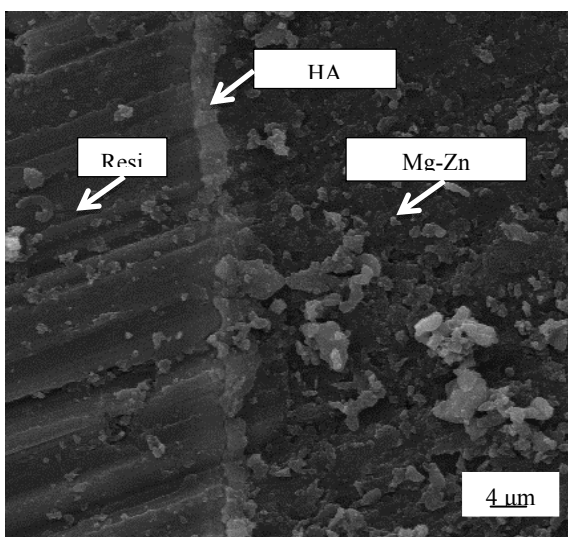
۲- فعالیت‌های تجربی

ابتدا پودر منیزیم، پودر روی (۲٪ وزنی) و پودر کربامید (۵ درصد حجمی) به مدت ۲ ساعت مخلوط شدند. سپس مخلوط پودری در قالب استوانه‌ای شکل به قطر ۱ سانتی‌متر ریخته شده و با دستگاه پرس تک محوره تحت فشار ۲۰۰ مگاپاسکال پرس گردید. در نهایت نمونه‌ها در کوره تیوبی مقاومتی و تحت شرایط گاز آرگون (درصد خلوص 99.99%) زینتر شدند.

عملیات زینترینگ در دو مرحله انجام گرفت: مرحله اول در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و به منظور خروج کربامید و زینترینگ اولیه ذرات که به مدت ۴ ساعت انجام شد. مرحله دوم در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد که به منظور زینترینگ نهایی داربست (منیزیم-روی) که به مدت ۲ ساعت انجام گرفت. سپس نمونه‌ها در کوره تا دمای محیط سرد شدند. بدین ترتیب نمونه‌های سیلندری شکل Mg-2wt% Zn با ۵ درصد حجمی کربامید که به روش متالورژی پودر ساخته شده بود، به عنوان زیر لایه جهت پوشش‌دهی مورد استفاده قرار گرفتند. قبل از شروع فرایند ابتدا نمونه‌ها با کاغذ سنباده از ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ سنباده‌زنی شدند. سپس به منظور پاکسازی سطح از چربی و آلودگی، به مدت ۱۰ دقیقه در آستون و با استفاده از دستگاه اولتراسونیک شسته شدند. در مرحله بعد نمونه‌ها در محلول نایتال به مدت ۱۰ ثانیه جهت فعالسازی

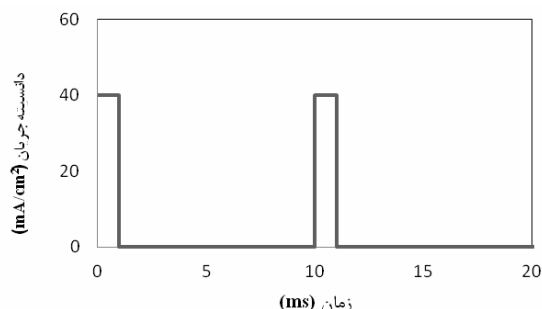


شکل ۲- تصویر میکروسکوپ نوری داربست Mg-2wt% Zn با ۵٪ عامل تخلخل‌زا؛ زینتر شده در دمای ۵۵۰°C.



شکل ۳- تصویر SEM از مقطع عرضی پوشش سنتز شده بر روی داربست Mg-2wt% Zn

در شکل ۴ تصاویر الکترون روبشی و آنالیز عنصری از سطح پوشش مشاهده می‌شود. مطابق شکل ۴ (الف) و (ب) که در دو بزرگنمایی به ترتیب ۱۰۰۰ و ۴۰۰۰ برابر گرفته شده است، مشاهده می‌شود که پوشش دهی به صورت یکنواخت انجام شده است. بر این اساس مورفولوژی پوشش به دو صورت دیده می‌شود، (۱) مورفولوژی سوزنی شکل که عمود



شکل ۱- موج جریان پالسی مورد استفاده در فرایند رسوب‌دهی الکتریکی پالسی

۳- نتایج و بحث

توزیع تخلخل‌ها در داربست Mg-2wt% Zn قبل از فرایند پوشش دهی در تصویر میکروسکوپی با بزرگنمایی ۴۰۰ برابر در شکل ۲ نشان داده شده است. در داربست سنتز شده بر اثر خروج عامل تخلخل‌زا دو نوع تخلخل قابل تمایز است؛ (۱) ماکروتخلخل‌ها که با توجه به درصد و اندازه عامل تخلخل‌زا تعیین می‌گردند (۲) میکروتخلخل‌ها که در اثر انقباض حجمی پودر منیزیم و رویش کل گرفته‌اند. همچنین این تصاویر نشان می‌دهند که توزیع حفرات یکسان بوده و اندازه ماکروتخلخل‌ها بین ۲۰۰ الی ۴۰۰ و میکروتخلخل‌ها ۱ الی ۱۰ میکرون است.

در شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مقطع عرضی نمونه پوشش دهی شده نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود پوشش به ضخامت ۲ الی ۴ میکرومتر بر روی داربست منیزیم-روی تشکیل شده و این پوشش به خوبی به زیر لایه چسبیده است. در ضمن رزین مورد استفاده در مانت سرد که برای ثابت نگهداشتن پوشش در برش عرضی نمونه مورد استفاده قرار گرفته شده بود، در این تصویر مشخص است.



در حین فرایند آبکاری گزارش شده است. بدین صورت که یون‌های Na^+ و Mg^+ می‌توانند مکان‌های یون Ca^{2+} و یون CO_3^{2-} نیز می‌تواند مکان‌های PO_4^{3-} و یا OH^- را اشغال کند که در این صورت ترکیب هیدروکسی آپاتیت تشکیل شده شباهت بیشتری به هیدروکسی آپاتیت‌های معدنی استخوان دارد و موجب افزایش سرعت چسبندگی سلولی هیدروکسی آپاتیت و در نتیجه ترویج رشد استخوان می‌گردد [۱۰]. تحقیقات نشان داده است که انحلال هیدروکسی آپاتیت خالص با نسبت استوکیومتریک Ca/P برابر $1/67$ در بدن انسان بسیار کم است؛ اما هیدروکسی آپاتیت کم کلسیم قابلیت انحلال بیشتری دارد و از این رو پس از کاشت در بدن انسان، موجب رسوب بیشتر آپاتیت‌های جدید شبه استخوانی خواهد شد [۹، ۱۰، ۱۴، ۱۵].

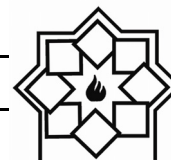
آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز از پوشش سنتز شده در شکل ۵ دیده می‌شود. در این تصویر پیک‌های موجود در 559 و 586 و 1026 (cm^{-1}) مربوط به یون فسفات (PO_4^{3-}) است و پیک‌های ضعیف موجود در 854 (cm^{-1}) که پیوند HPO_4^{2-} مربوط به فاز دی کلسیم فسفات دی هیدرات^۳ را نشان می‌دهد، بیان کننده کم مقدار بودن این فاز است. همچنین یک پیک مشابه بین 1600 و 1700 (cm^{-1}) وجود دارد که مربوط به H_2O است که در اثر جذب رطوبت موجود در نمونه و یا پودر برماید پتاسیم پدید آمده است. به‌علاوه پیک‌های موجود در 2285 ، 2848 و 2925 مربوط به فاز دی کلسیم فسفات دی هیدرات است و پیوند 3425 مربوط به یون OH^- بوده و پیک‌های بین 1400 و 1500 (cm^{-1})، مربوط به یون کربنات می‌باشند. وجود یون کربنات به دلیل

بر سطح زیر لایه رشد کرده‌اند و ۲) مورفولوژی فلیکی شکل که به صورت گل‌های سفید کاملاً متمایز، دیده می‌شوند. مورفولوژی سوزنی شکل، مشابه هیدروکسی آپاتیت‌های استخوانی بوده و به جهت شباهت مورفولوژیکی و هندسی می‌تواند شرایط لازم برای ترغیب عملکرد سلول‌های استخوان ساز (رشد، چسبندگی سلول و رسوب کلسیم) را فراهم آورد. همچنین مورفولوژی سوزنی نسبت به مورفولوژی صفحه‌ای و یا تیغه‌ای، سطح بیشتری برای رسوب کلسیم و فسفر در محیط SBF فراهم می‌آورد [۱۰، ۱۱]. از سوی دیگر رشد نامنظم کریستال‌ها در کنار هم، یک ساختار میکرو متخلخل را به وجود آورده است که می‌تواند برای رشد استخوان سودمند باشد، چرا که تخلخل‌های بالای 75 میکرومتر، محل‌هایی برای تثبیت سلول‌ها به شمار می‌روند. از این رو بیو مواد دارای تخلخل بهینه، به سلول‌ها اجازه رشد به داخل این فضاهای خالی را داده و به التیام بافت آسیب دیده سرعت می‌بخشد [۱۲، ۱۳]. برطبق آنالیز عنصری در شکل ۴ (ج) و (د) که به ترتیب از نقاط آلفا و بتا در شکل (۴-ب) گرفته شده است، نشان می‌دهد که پوشش شامل عناصر اکسیژن، کلسیم، فسفر و منیزیم است. همچنین نسبت اتمی Ca/P بر روی میله‌ها (α) و نقاط فلیکی شکل (ب)، به ترتیب $1/51$ و $1/47$ بوده که هر دو این مقادیر کمتر از نسبت اتمی Ca/P در هیدروکسی آپاتیت استوکیومتریک^۱ که $1/67$ است، می‌باشد. لذا پوشش حاصله هیدروکسی آپاتیت کم کلسیم^۲ (نسبت اتمی Ca/P بین $1/33$ الی $1/65$) نامیده شد. علت کم‌تر بودن این نسبت، جانشینی سایر یون‌ها در شبکه کریستالی هیدروکسی آپاتیت

¹ Stoichiometry

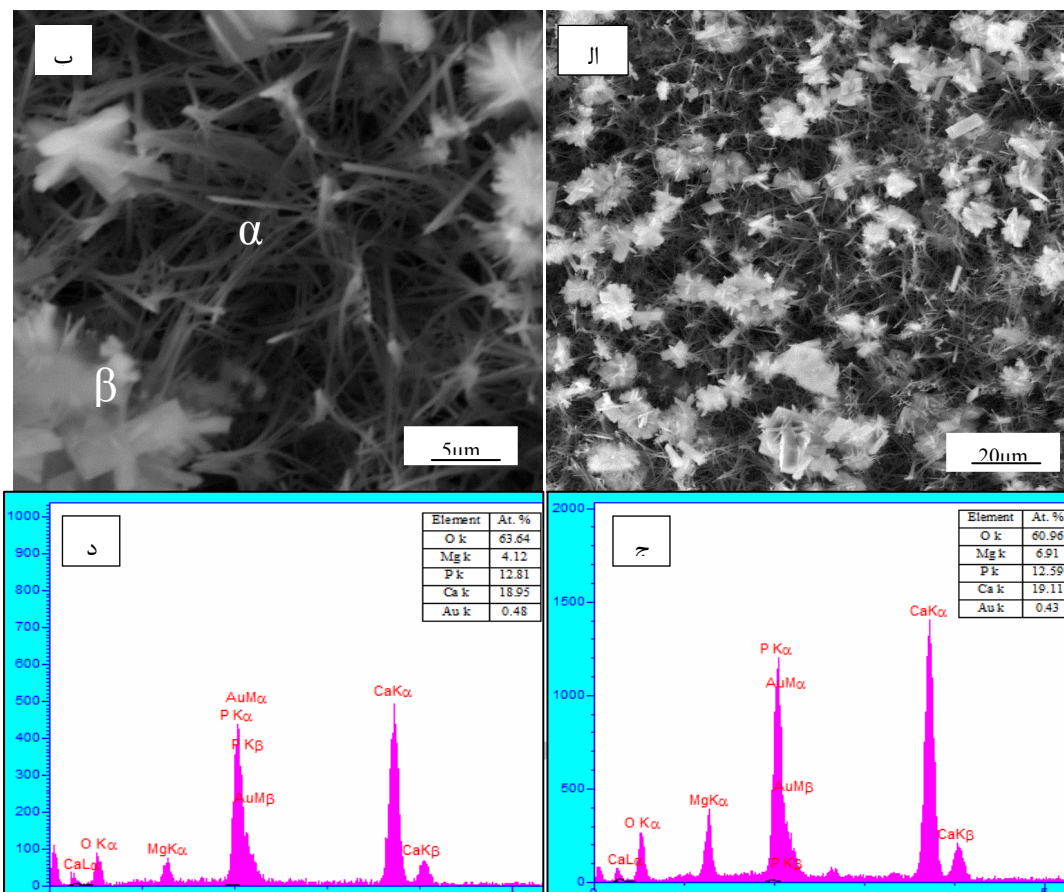
² Calcium deficient HA (CDHA)

³ Dicalcium phosphate dehydrate (DCPD)

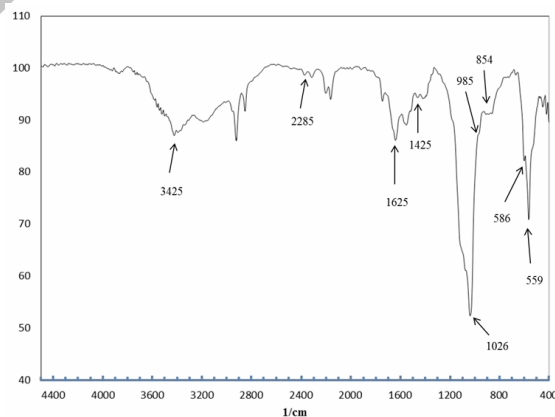


هیدروکسی آپاتیت شده و در شبکه کریستالی هیدروکسی آپاتیت وارد گردد [۱۰]

آن است که در حین فرایند آبکاری گاز دی اکسید کربن موجود در هوا، می‌تواند جایگزین گروه‌های آنیونی در



شکل ۴- پوشش HA تشکیل شده بر روی داربست Mg-Zn، (الف) SEM بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر، (ب) SEM بزرگنمایی ۴۰۰۰ برابر، (ج) EDS از نقطه α ، (د) EDS از نقطه β



شکل ۵- آنالیز FTIR از پوشش هیدروکسی آپاتیت سنتز شده بر روی داربست Mg-Zn



کلسیم با مورفولوژی سوزنی شکل و فلیکی شکل بر روی داربست‌های Mg-Zn تشکیل شده است. همچنین با بررسی‌های آنالیز عنصری مشاهده شد که هیدروکسی آپاتیت کم کلسیم با مورفولوژی غالب سوزنی شکل (تیغه‌ای شکل) و با نسبت اتمی Ca/P برابر ۱/۵۱ (از قسمت سوزنی شکل) و ۱/۴۷ (از قسمت فلیکی شکل) بر روی داربست‌های منیزیمی پوشش داده شده است. مورفولوژی سوزنی شکل نسبت به مورفولوژی فلیکی شکل که ضخامت بیشتری دارند، سطح بیشتری را برای رسوب کلسیم-فسفاتی‌های شبه استخوانی پس از کاشت در بدن انسان فراهم می‌کند. به علاوه آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز و طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس نیز حضور یون‌های دوپ شده کربنات و منیزیم را در ساختار هیدروکسی آپاتیت حاصله تأیید می‌کنند. از آنجایی که کنترل عملکرد سلول‌های استخوان ساز (چسبندگی، تکثیر و رسوب کلسیم) به مورفولوژی و ترکیب شیمیایی داربست بسیار وابسته است، لذا داربست منیزیمی پوشش‌دهی شده با هیدروکسی آپاتیت شبه استخوانی می‌تواند به عنوان یک گزینه مناسب در کاربردهای مهندسی بافت استخوان مطرح گردد.

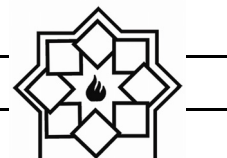
مراجع

- [1] A. D. Nouri, P. Hodgson, C. Wen, 'Biomimetic porous titanium scaffolds for orthopedic and dental applications', vol. 21, p 415-451, (2010).
- [2] L. L. Hench, L. Wilson, 'An introduction to Bio ceramics', London, (1993).
- [3] م. ح. فتحی، و. مرتضوی، کاربرد پوشش‌های بیوسرامیکی ایمپلنت‌ها، نشر ارکان، (۱۳۸۱).
- [4] M. S. Kim, J. J. Ryu, Y. M. sung, 'One-step approach for nano-crystalline

لذا نتایج آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز از پوشش، تشکیل فاز هیدروکسی آپاتیت به عنوان فاز اصلی و فاز کم مقدار دی کلسیم فسفات دی هیدرات نشان می‌دهد و القا یون‌های متفاوت در ساختار هیدروکسی آپاتیت را تأیید می‌کند. از سوی دیگر پژوهش‌های سایر محققین نشان داده است که هیدروکسی آپاتیت‌های موجود در بافت‌های استخوان طبیعی بدن انسان نیز کاملاً خالص نیست، بلکه یون‌های Mg^{2+} ، Na^+ ، HPO_4^{2-} و CO_3^{2-} در ساختار آن القا شده است. بنابراین به منظور بهبود زیست سازگاری هیدروکسی آپاتیت تشکیل شده، کنترل دقیق پارامترهای رسوب‌دهی و القای یون‌های مناسب می‌تواند مفید واقع گردد [۱۰، ۱۱، ۱۶]. به علاوه با مقایسه نتایج آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز و طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس، مشخص شد که این پوشش مشخصاً یک پوشش هیدروکسی آپاتیت کم کلسیم است که مکان‌های شبکه‌ای آن با یون‌هایی همچون Mg^{2+} ، CO_3^{2-} ، HPO_4^{2-} و غیره جایگزین شده است و این امر سازگار با این مطلب است که چرا نسبت اتمی Ca/P در پوشش حاصل شده کمتر از مقدار تئوریک آن (۱/۶۷) بوده است. اگرچه انحلال و خاصیت ترغیب‌کنندگی رشد استخوان هیدروکسی آپاتیت کم کلسیم نسبت به هیدروکسی آپاتیت استوکیومتریکی در محیط درون بدن بیشتر است و در نتیجه پوشش‌دهی با هیدروکسی آپاتیت کم کلسیم نسبت به هیدروکسی آپاتیت استوکیومتریکی می‌تواند موجب تسریع فرایند التیام بافت آسیب دیده گردد.

۴ - نتیجه‌گیری

در این پژوهش یافته‌ها نشان داد که هیدروکسی آپاتیت کم



- phosphate coatings on Mg-1.0Ca alloy', Science press, Vol 20, pp 655-659, (2010).
- [13] A. Seyfoori, Sh. Mirdamadi, A. Khavandi, Z. SeyedRaufi, 'Biodegradation behavior of micro-arc oxidized AZ31 magnesium alloys formed in two different electrolytes', Applied Surface Science, Vol 261, pp 92-100 (2012).
- [14] H. Wang, Sh. Guan, Y. Wang, H. Liu, H. Wang, Li.Wang, 'In vivo degradation behavior of Ca-deficient hydroxyapatite coated Mg-Zn-Ca alloy for bone implant application', Colloids and Surfaces, Vol 88, pp 254-259, (2011).
- [15] N. Dumelie, H. Benhayoune, D. Richard, D. Laurent-Maquin, G. Balossier, 'In vitro precipitation of electrodeposited calcium-deficient hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V substrate', Materials characterization, Vol 59, pp 129-133, (2008).
- [16] X. J.Zhang, D. Y. Lin, X. H. Yan, X. X.Wang, 'Evolution of the magnesium incorporated amorphous calcium phosphate to nano-crystallized hydroxyapatite in alkaline solution', Journal of Crystal Growth, Vol 336, pp 60-6, (2011).
- hydroxyapatite coating on titanium via micro-arc oxidation', Electrochemistry Communications, Vol 9, pp 1886-1891 (2007).
- [5] L. Guo, H. Li, 'Fabrication and characterization of thin nano-hydroxyapatite coating on titanium', Surface and Coatings Technology, Vol 185, pp 268-274, (2004).
- [6] Y. W. Song, D. Y. Shan, E. H. Han, 'Electrodeposition of hydroxyapatite coating on AZ91D magnesium alloy for biomaterial application', Materials Letters, Vol 62, pp 3276-3279, (2008).
- [7] M. Tomozawa, S. Hiramoto, 'Growth mechanism of hydroxyapatite coatings formed on pure magnesium corrosion behavior of the coated magnesium', Applied Surface Science, Vol 257, pp 8253-8257, (2011).
- [8] H. Zhuang, Y. Han, A. Feng, 'Preparation, mechanical properties and in vitro biodegradation of porous magnesium scaffolds', Materials Science and Engineering C, Vol 28, pp 1462-1466, (2008).
- [9] H. X. Wang, S. K. Guan, X. Wanga, C. X. Ren, L.G. Wang, 'In vitro degradation and mechanical integrity of Mg-Zn-Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process', Acta Biomaterialia, (2010).
- [10] C. Wen, Sh. Guan, L. Peng, Ch. Ren, X. Wang, Zh. Hu, 'Characterization and degradation behavior of AZ31 alloy surface modified by Bone-like hydroxyapatite for implant applications', Applied Surface Science, Vol 255, pp 6433-6438, (2008).
- [11] H. K. Renato, P. Camata, Sh. Chowdhury, Y. K. Vohra, 'In vitro dissolution and mechanical behavior of c-axis preferentially oriented hydroxyapatite thin films fabricated by pulsed laser deposition', Acta Biomaterialia, (2010).
- [12] Z. H. Chun-yan, Z. Rong-chang, Ch. Rong-shi, 'Preparation of calcium