

# تأثیر شدت جریان الکتریکی پاشش پلاسمایی بر مشخصات پوشش کامپوزیتی تیتانیم- هیدروکسی آپاتیت

نرجس کوپایی و مرتضی تمیزی فر

دانشکده مهندسی مواد- دانشگاه علم و صنعت ایران-تهران

مهدی صالحی

دانشکده مهندسی مواد- دانشگاه صنعتی اصفهان

( دریافت مقاله : ۸۸/۱۰/۲۱ - پذیرش مقاله : ۸۹/۱/۲۱ )

## چکیده

هیدروکسی آپاتیت به علت خواص زیست سازگاری و هدایت استخوانی بالا به عنوان پوشش بر روی آلیاژ تیتانیم استفاده می شود. اما استحکام چسبندگی ضعیف بین هیدروکسی آپاتیت و آلیاژ تیتانیم باعث کاهش پایداری کاشتنی هایی استفاده شده در بدن به مدت طولانی می شود. در این پژوهش پودر کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-تیتانیم حاوی ۵۰ درصد وزنی تیتانیم به روش آسیابکاری تهیه و به عنوان ماده اولیه در پلازما اسپری به منظور ایجاد پوشش کامپوزیتی بر روی آلیاژ تیتانیم استفاده شد. همچنین تأثیر شدت جریان الکتریکی پاشش بر روی مشخصات پوشش کامپوزیتی بررسی شد. مشخصه یابی و ارزیابی پوشش کامپوزیتی، با استفاده از روش های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. همچنین ریز سختی پوشش ها نیز بررسی شد. نتایج حاصل از آزمون ها نشان داد که پوشش کامپوزیتی ایجاد شده در شدت جریان الکتریکی پاشش ۶۰۰ آمپر و فاصله پاشش ۱۰ سانتیمتر دارای بیشترین مقدار ریز سختی و استحکام چسبندگی است، علاوه بر آن، دارای بالاترین کیفیت سطح از نظر مقدار تخلخل و مورفولوژی سطح است.

واژه های کلیدی: پلازما اسپری، هیدروکسی آپاتیت، تیتانیم، آلیاژ Ti-6Al-4V، پوشش.

## The influence of current plasma spraying on the characteristics of titanium/hydroxyapatite composite coatings

N. Koupaei and M. Tamizifar,

Department of Material Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran

M. Salehi

Department of Material Engineering, Isfahan University of Technology

### Abstract

Plasma sprayed hydroxyapatite (HA) coating on titanium alloy substrate have been used extensively due to their excellent biocompatibility and osteoconductivity. However, the erratic bond strength between HA and Ti alloy has raised concern over the long-term reliability of the implants. In this study HA-Ti composite powder with 50 wt% Ti prepared by mechanical alloying and it was deposited on to Ti alloy by means of atmospheric plasma spraying. Also the influence of spraying current on the characteristics of the composite coatings was investigated. Structural characterization techniques including XRD and SEM were utilized to investigate the microstructure, morphology and phase composition of the coatings. Also microhardness of the composite coatings was studied. The investigation showed that the composite coating sprayed at a current of 600 A and a stand-off distance of 10 cm possessed the most value of microhardness and bond strength. Also it possessed the highest quality in terms of amount of porosity and the surface morphology.

**Keywords:** Plasma spray, Hydroxyapatite, Ti-6Al-4V alloy, Coating

**E-mail of corresponding authors:** narges\_koupaei@yahoo.com

## مقدمه

همواره پارامترهای پاشش تأثیر زیادی بر خواص پوشش دارد، تأثیر شدت جریان الکتریکی پاشش بر روی ریزساختار، ترکیب فازی و سختی پوشش بررسی شد.

## مواد و روش تحقیق

آلیاژ تیتانیم (Ti-6Al-4V) به عنوان زیر لایه ماده کاشتنی برای تهیه نمونه های مورد نظر جهت اجرای آزمون های آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفت. نمونه هایی از آلیاژ تیتانیم به شکل استوانه به قطر ۲۵/۴ میلیمتر برای مشخصه یابی ساختاری، شناسایی و آنالیز پوشش هیدروکسی آپاتیت- تیتانیم، ارزیابی استحکام چسبندگی و سختی پوشش استفاده شد. نمونه های تهیه شده پس از آماده سازی سطحی، با ذرات  $Al_2O_3$  با مش ۳۶، ذره پاشی شد. سپس نمونه ها در استون شستشو داده شد و با آب مقطر تمیز و برای مطالعات بعدی خشک شد.

پودر کامپوزیتی که در فرآیند پاشش مورد استفاده قرار گرفت، به روش آسیابکاری تهیه شد. آسیابکاری در دستگاه آسیاب گلوله ای سیاره ای انجام شد. محفظه ها استوانه ای شکل و از جنس زیرکینا بود. همچنین گلوله های آسیاب جهت به حداقل رساندن سایش از جنس زیرکینا انتخاب شد. به منظور کاهش آلودگی در سیستم، نسبت وزن گلوله به پودر ۲۰ به ۱ در نظر گرفته شد. درصد وزنی تیتانیم مورد استفاده در پودر کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- تیتانیم ۵۰ درصد در نظر گرفته شد. به منظور تولید پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- تیتانیم از دستگاه پلازما اسپری اتمسفری (APS) ساخت شرکت متالیزیشن استفاده شد. شرایط پاشش مورد استفاده در جدول (۱) آمده است.

آزمون های آزمایشگاهی مشتمل بر مشخصه یابی ساختاری، شناسایی و آنالیز پودر کامپوزیتی و پوشش های به وجود آمده در شدت جریان های مختلف پاشش و همچنین ارزیابی سختی و استحکام چسبندگی پوشش حاصله می باشد. تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) برای شناسایی ساختار پودر کامپوزیتی و فازهای پوشش ها مورد استفاده قرار گرفت.

تیتانیم و آلیاژهای آن به علت غیر سمی بودن، زیست سازگاری عالی، مقاومت خوردگی خوب، مدول یانگ و چگالی پایین تر نسبت به سایر بیومواد فلزی ترجیح داده می شوند [۱] و به طور گسترده به عنوان کاشتنی های دندان و ارتوپدی استفاده می شوند [۲]. اما تیتانیم از لحاظ بیولوژیکی خنثی است و لایه  $TiO_2$  که به خودی خود بر روی سطح تیتانیم تشکیل می شود به اندازه کافی بیواکتیو نیست تا بتواند تشکیل لایه آپاتیت را بر روی سطح تحریک کند [۴،۳]. یکی از نیازهای ضروری کاشتنی های مصنوعی، برقراری پیوند با استخوان و تشکیل لایه آپاتیت بر روی سطح آنهاست، اما توانایی تیتانیم بدون پوشش برای برقراری پیوند با استخوان بسیار ضعیف است [۵،۶]. در جهت رفع این مشکل مطالعات و بررسی های زیادی انجام شده است. یکی از این روش ها ایجاد پوشش هیدروکسی آپاتیت (HA) از طریق فرآیند پلازما اسپری بر روی سطح تیتانیم می باشد [۷]. اما پوشش ایجاد شده اغلب به علت اختلاف زیاد خواص فیزیکی و حرارتی بین هیدروکسی آپاتیت و زیرلایه تیتانیم، از زیرلایه جدا می شود [۸] و از آنجا که پوشش باید قویاً به زیرلایه فلزی پیوند داشته باشد تا صحت کاشتنی حفظ شود و نیز انتقال صحیح بار از کاشتنی به استخوان اطراف به سهولت فراهم شود [۹] در نتیجه جراحی کاشتنی با شکست روبرو می شود.

نگاهی به پژوهش ها نشان می دهد مشکل بحرانی که مربوط به پوشش هیدروکسی آپاتیت پلازما اسپری شده بر روی آلیاژ تیتانیم می باشد پیوند ضعیف پوشش با زیرلایه فلزی است که در جهت رفع این مشکل تلاش های زیادی صورت گرفته است. یک روش برای افزایش استحکام چسبندگی پوشش هیدروکسی آپاتیت به آلیاژ تیتانیم، استفاده از فاز تقویت کننده یعنی فاز دوم در پوشش هیدروکسی آپاتیت و ایجاد پوشش کامپوزیتی می باشد [۱۰-۱۳]. در این پژوهش تیتانیم به عنوان فاز تقویت کننده و ثانویه استفاده شد و پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت/تیتانیم از طریق فرآیند پلازما اسپری بر روی آلیاژ تیتانیم ایجاد شد. به علت اینکه

جدول ۱. پارامترهای پاشش پلاسمایی برای پوشش دهی پودر کامپوزیتی ساخته شده به روش آسیابکاری

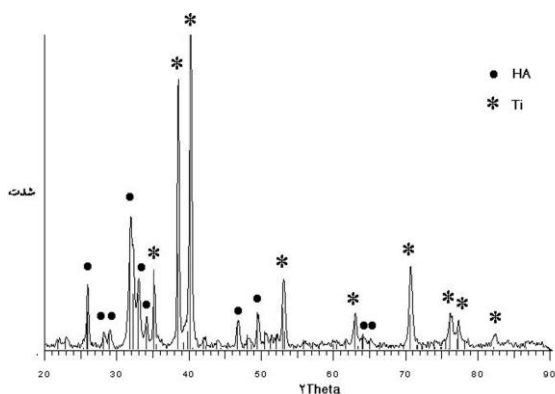
زاویه تفنگ پاشش تا نمونه	۹۰ درجه
فاصله تفنگ پاشش تا نمونه	۱۰ سانتیمتر
گاز حامل	ارگون
گاز کمکی	ارگون
جریان الکتریکی تفنگ پاشش	۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ آمپر
ولتاژ	۳۰ ولت

هیدروکسی آپاتیت و تیتانیم شناخته شده در کارت های ASTM به شماره های (۰۹-۰۴۳۲) و (۴۴-۱۲۹۴) مطابقت بسیار خوبی مشاهده شد.

مورفولوژی پودر هیدروکسی آپاتیت و تیتانیم مورد استفاده در فرآیند آسیابکاری به ترتیب در شکل های ۲ الف و ۲ ب مشاهده می شود. همانطور که ملاحظه می شود ذرات به اشکال نامنظم هندسی وجود دارند. در شکل ۳ مورفولوژی و مقطع عرضی ذرات پودر کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- تیتانیم پس از ۵۰ دقیقه آسیابکاری مشاهده می شود. با مشاهده مقطع عرضی مشخص شد که ذرات تیتانیم و هیدروکسی آپاتیت در هم نفوذ کرده و ساختار همگنی تشکیل شده است (شکل ۳ ب).

#### ترکیب فازی و میزان بلورینگی پوشش کامپوزیتی

شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس پوشش های ایجاد شده در سه شدت جریان الکتریکی متفاوت پاشش (۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ آمپر) را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود شدت پیک های فاز هیدروکسی آپاتیت و تیتانیم در مقایسه با پودر



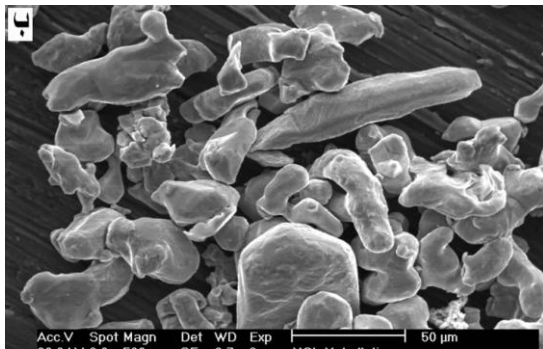
شکل ۴. الگوی پراش پرتو ایکس از پودر کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- تیتانیم پس از ۵۰ دقیقه فعال سازی مکانیکی

تیوب به کار رفته پرتو  $k_{\alpha}$  مس با طول موج ۱/۵۴۰۶ آنگستروم را تأمین می کند. پس از حصول الگوی پراش پرتو ایکس پودر کامپوزیتی و پوشش ها، فازها و اجزای سازنده آن مشخص و تعیین گردید. میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA/TESCAN برای مطالعه ریزساختار، مورفولوژی سطح پوششها و مقطع عرضی پوشش ایجاد شده بکار رفت. ارزیابی استحکام چسبندگی پوشش کامپوزیتی ایجاد شده در شدت جریان ۶۰۰ آمپر مطابق با استاندارد ASTM C-633 انجام شد. طبق این استاندارد از قطعه استوانه ای به قطر ۲۵/۴ میلیمتر که یکی دارای پوشش کامپوزیتی و دیگری فاقد آن بود، استفاده شد. سپس دو قطعه استوانه ای با چسب اپوکسی (3M) SW-2219 که دارای استحکام بالایی است، به یکدیگر اتصال داده شد. دو قطعه متصل شده توسط دستگاه آزمون کشش (Zwick Z1005) تا زمانی که دو قطعه از هم جدا شود تحت نیروی عمودی و با نرخ ۱ میلیمتر بر دقیقه کشیده شد. در این تست سه نمونه مورد آزمایش قرار گرفت و میانگین نتایج به عنوان استحکام چسبندگی پوشش گزارش شد. همچنین ریز سختی پوشش توسط دستگاه ریز سختی سنجی ویکرز Buehler تحت بار ۵۰ گرم و در زمان ۱۵ ثانیه انجام شد. برای هر نمونه ۱۰ بار مقدار ریز سختی محاسبه شد و میانگین نتایج به عنوان سختی پوشش گزارش شد.

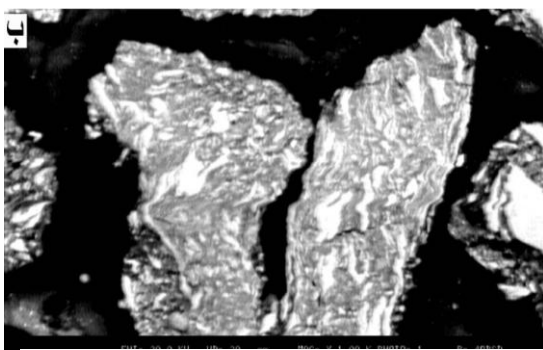
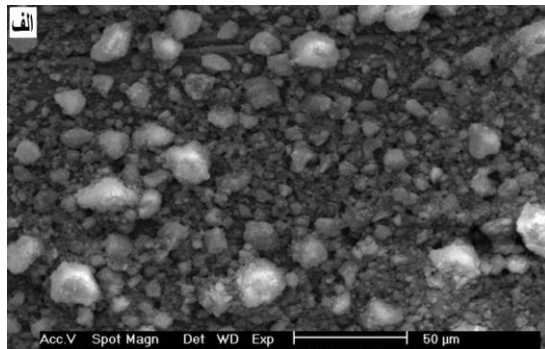
#### نتایج و بحث

#### آنالیز و مورفولوژی پودر کامپوزیتی تهیه شده به روش آسیابکاری

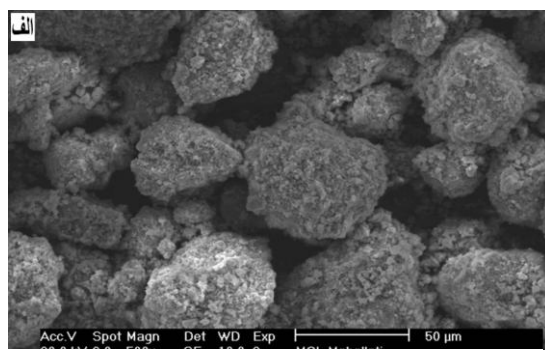
شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس از پودر کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- تیتانیم را پس از ۵۰ دقیقه فعال سازی مکانیکی نشان می دهد. با مقایسه این الگو با الگوهای



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات پودر الف) هیدروکسی آپاتیت ب) تیتانیم مورد استفاده در فرآیند آسیابکاری



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات پودر کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- تیتانیم پس از ۵۰ دقیقه آسیابکاری (الف) مورفولوژی ب) مقطع عرضی



اکسید تیتانیم کاهش یافته است. مطالعات پژوهش گران در سال های اخیر نشان داده است وجود فاز پروسکایت نه تنها زیست سازگاری را کاهش نمی دهد بلکه هنگامی که از آن به عنوان پوشش بر روی زیرلایه فلزی از جنس تیتانیم استفاده شد، مشاهده گردید این پوشش تشکیل لایه کلسیم- فسفات را بر روی سطح خود تسریع بخشیده و در نتیجه باعث بهبود فیکساسیون بیولوژیکی تیتانیم در بدن شده است [۲]. از مزایای دیگر تشکیل فاز پروسکایت، عدم حضور اکسید کلسیم (CaO) در پوشش حاضر می باشد. اکسید کلسیم (CaO) در محیط فیزیولوژی تشکیل  $Ca(OH)_2$  می دهد. این امر باعث افزایش pH محیط اطراف کاشتنی می گردد. افزایش pH، سازگاری زیستی کاشتنی را کاهش می دهد و از تشکیل استخوان در اطراف کاشتنی جلوگیری می کند [۱۴].

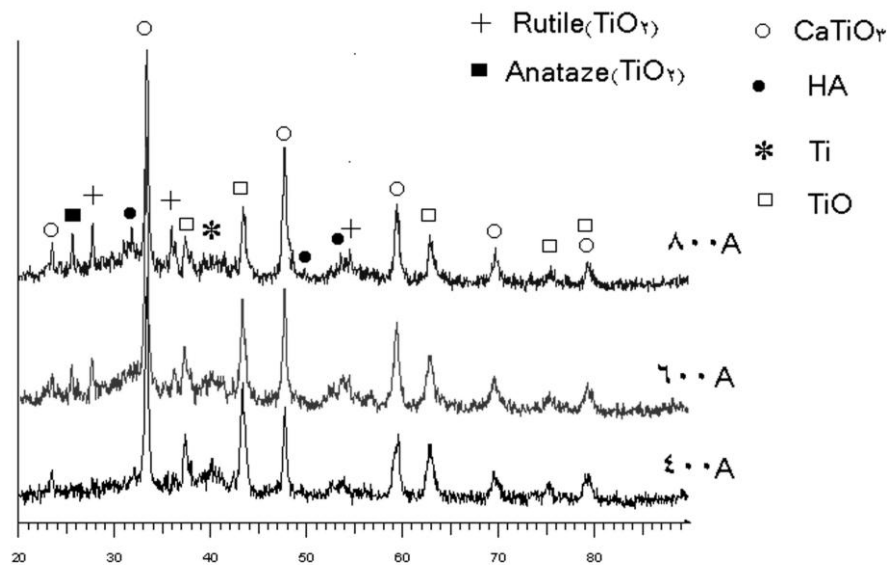
#### مورفولوژی پوشش کامپوزیتی

شکل ۵ مورفولوژی پوشش ایجاد شده در سه شدت جریان پاشش ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ آمپر را نشان می دهد. در شدت

کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-تیتانیم آسیابکاری شده به شدت تضعیف شده است.

علت کاهش شدت پیک ها ناشی از سرد شدن سریع ذرات در حین پاشش پلاسمایی هیدروکسی آپاتیت-تیتانیم بر سطح آلیاژ تیتانیم می باشد. همچنین فازهای جدیدی از قبیل فاز پروسکایت ( $CaTiO_3$ ) و اکسید تیتانیم ( $TiO$ ) در هر سه شدت جریان تشکیل شد. در شدت جریان ۶۰۰ و ۸۰۰ آمپر علاوه بر فازهای ذکر شده، فازهای روتایل ( $TiO_2$ ) و آناتاز ( $TiO_2$ ) به علت افزایش دمای ذرات موجود در پلاسمای تشکیل شد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش شدت جریان الکتریکی پاشش شدت پیک اکسید تیتانیم کاهش پیدا کرده است و به شدت پیک های روتایل و آناتاز افزوده شده است.

فاز جدید پروسکایت ( $CaTiO_3$ ) از واکنش بین اکسید تیتانیم ( $TiO_2$ ) و اکسید کلسیم (CaO) ناشی از تجزیه حرارتی هیدروکسی آپاتیت حاصل شده است. با افزایش شدت جریان، اکسید تیتانیم ( $TiO_2$ ) و اکسید کلسیم (CaO) بیشتری تشکیل می شود و در نتیجه شدت پیک فاز پروسکایت با افزایش شدت جریان، افزایش و شدت پیک



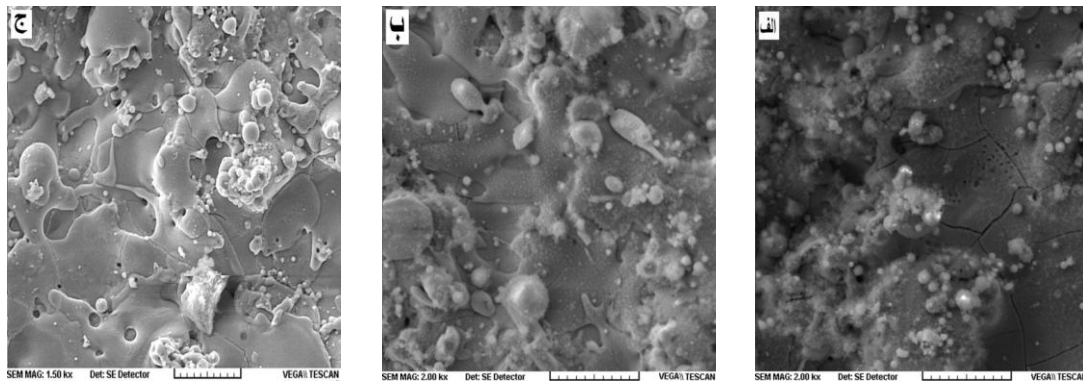
شکل ۴. مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش های ایجاد شده در سه شدت جریان الکتریکی متفاوت پاشش (۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ آمپر)

#### خواص مکانیکی پوشش کامپوزیت

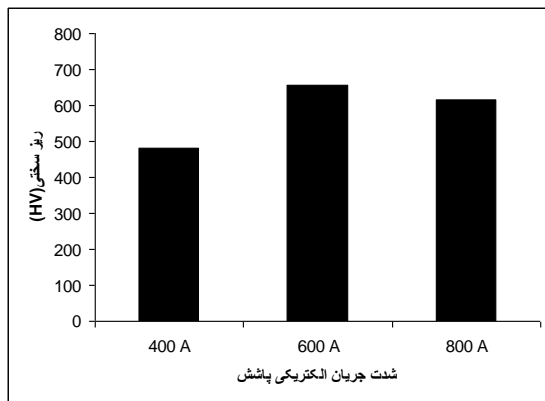
تأثیر شدت جریان الکتریکی پاشش بر روی ریزسختی پوشش در شکل ۶ مشاهده می شود. در شدت جریان پاشش ۶۰۰ آمپر، میزان میکروسختی به حداکثر مقدار خود رسیده است. خواص مکانیکی پوشش از جمله ریزسختی آن، به شدت متأثر از ریزساختار پوشش است. پوشش ایجاد شده در شدت جریان الکتریکی ۶۰۰ آمپر عاری از ترک و تخلخل است در صورتی که در پوششهای ایجاد شده در شدت جریانهای پاشش ۴۰۰ و ۸۰۰ آمپر ترکهای ریزی مشاهده شد و وجود همین ترکها باعث کاهش ریز سختی پوشش شده است.

استحکام چسبندگی پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- تیتانیم ایجاد شده بر روی آلیاژ تیتانیم توسط پلاسما اسپری در شدت جریان الکتریکی پاشش ۶۰۰ آمپر، حدود ۴۱/۷ مگا پاسکال ارزیابی شد، در صورتی که استحکام چسبندگی پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده بر روی آلیاژ تیتانیم توسط پلاسما اسپری حدود ۱۰/۷ مگا پاسکال ارزیابی شده است. با افزودن تیتانیم خالص به هیدروکسی آپاتیت و ایجاد پوشش کامپوزیتی، ذرات تیتانیم موجود در پوشش با زیرلایه تیتانیمی پیوند فلزی برقرار کرده است و در نتیجه تشکیل پیوند فلزی باعث افزایش استحکام چسبندگی پوشش حاصله شده است.

جریان ۴۰۰ آمپر تمام ذرات برخورد کننده به زیر لایه تیتانیمی نتوانسته اند به خوبی ذوب شوند و در نتیجه همانطور که در شکل ۵ الف مشاهده می شود پوشش حاصل دارای مقداری تخلخل و ریز ترک است. وجود ریز ترک ها ناشی از تنش های حرارتی و تنش های باقیمانده در پوشش است. با افزایش شدت جریان الکتریکی پاشش از ۴۰۰ به ۶۰۰ آمپر، ذرات هیدروکسی آپاتیت و تیتانیم در طی عبور از تفنگ پاشش پلاسمایی تحت تأثیر دمای بالاتری واقع می شوند و ذرات به صورت کاملاً ذوب شده در می آیند در نتیجه ذرات برخورد کننده به سطح زیرلایه بر روی هم انباشته شده و پوشش عاری از ترک و تخلخل حاصل شده است (شکل ۵ ب). با افزایش بیشتر شدت جریان الکتریکی پاشش، به علت گرمایش بیش از حد لایه نشانه شده، ترکهای سطحی زیادی در پوشش به وجود آمده است (شکل ۵ ج). دلیل عمده ایجاد این ترک ها ناشی از وجود تنش های حرارتی و تنش های پسماند در پوشش می باشد. سرد شدن سریع ذرات مذاب یا نیمه مذاب بعد از قرار گرفتن بر روی زیر لایه باعث به وجود آمدن تنش های ناشی از انقباض حرارتی و تنش های پسماند در پوشش حاصل می شود.



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مورفولوژی پوشش کامپوزیتی حاصل از پاشش پلاسمایی در شدت جریان الکتریکی (الف) ۴۰۰ (ب) ۶۰۰ (ج) ۸۰۰ آمپر



شکل ۶. تغییرات ریز سفتی پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-تیتانیم تحت تأثیر شدت جریان های الکتریکی پاشش مختلف

### نتیجه گیری

بررسی های انجام شده در این تحقیق با هدف ایجاد پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-تیتانیم توسط فرآیند پلاسماسپری و ارزیابی و مشخصه یابی پوشش و تأثیر شدت جریان الکتریکی پاشش بر روی ترکیب فازی، مورفولوژی و ریزسختی پوشش، نتایج زیر را نشان داده است:

۱- ذرات تیتانیم خالص پس از مخلوط شدن با HA و پاشش باعث بهبود استحکام چسبندگی شده است.

۲- تفرق سنجی به کمک اشعه ایکس (XRD) روی پوشش های ایجاد شده در سه شدت جریان ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ آمپر حضور فاز جدید پروسکایت را در پوشش ها نشان داد. با افزایش شدت جریان، شدت پیک این فاز افزایش و شدت پیک اکسید تیتانیم کاهش پیدا کرده است و به شدت پیک های روتایل و آناتاز افزوده شده است.

۳- تغییر شدت جریان الکتریکی پاشش به دلیل تغییر دمای ذرات برخورد کننده به زیرلایه و تنش های حرارتی باعث تغییراتی در مورفولوژی پوشش شده است. در شدت جریان الکتریکی پاشش ۶۰۰ آمپر پوششی عاری از ترک و تخلخل حاصل شده است.

۴- با افزایش شدت جریان پاشش از ۴۰۰ به ۶۰۰ آمپر به علت تشکیل پوشش متراکم تر، سختی پوشش افزایش یافته است و با افزایش بیشتر شدت جریان پاشش، به علت گرمایش بیش از حد لایه نشانده شده و به علت ایجاد ترک های سطحی ناشی از تنش های حرارتی در پوشش، سختی پوشش کاهش یافته است.

منابع

1. W. Xue, X. Liu, X. Zheng and Ch. Ding , *Plasma-sprayed diopside coatings for biomedical applications*, Journal of Surface & Coatings Technology, 185(2004)340-345.
  2. N. Ohtsu, K. Sato, A. Yanagawa, K. Saito, Y. Imai, T. Kohgo, A. Yokoyama, K. Asami and T. Hanawa, *CaTiO<sub>3</sub> coating on titanium for biomaterial application- Optimum thickness and tissue response*, Journal of Biomedical Materials Research, 10(2006)304-31.
  3. D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart and J. Breme, *Preparation of TiO<sub>2</sub> layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization*, Journal of Biomedical Materials Research, 59(2001)18-28.
  4. K. Seog Hwang, Y. Hwang Lee, B. An Kang and S. Bok Kim, *Effect of annealing titanium on in vitro bioactivity*, Journal of Materials Science, Materials in medicine, 14(2003)521-529.
  5. T. Kokubo, H.M. Kim, M. Kawashita and T. Nakamura, *Bioactive metals : preparation and properties*, Journal of Materials Science, Materials in Medicine , 15(2004)99-107.
  6. T. Kokubo, *Apatite formation on surfaces of ceramics, metals and polymers in body environment*, Journal of Acta Mater, 46(1998)2519-2527.
  7. J. M. Gomez-Vega, A. P. Tomsia, G. W. Marshall and S. J. Marshall, *Bioactive glass coatings with hydroxyapatite and bioglass particles on Ti-based implants. I. processing*, Journal of Biomaterial, 21(2000)105-111.
  8. C. Y. Yang, B. C. Wang, E. Chang and B. C. Wu, *The influences of plasma spraying parameters on the characteristics of hydroxyapatite coatings: a quantitative study*, Journal of Materials. Science, Materials in Medicine, 6(1995)249-257.
۹. محمد حسین فتحی و وجیه السادات مرتضوی، کاربرد پرشکی پوشش های بیوسرامیکی ایمپلنت ها، (۱۳۸۱)، انتشارات ارکان.
10. A. Bishop, C.Y. Lin , M. Navaratnam, R. D. Rawling and H. B. Mcshane , *A functionally gradient material produced by a powder metallurgical process*, Journal of Materials Science Letter, 12(2001)174-179.
  11. X. B. Zheng, J. Shi, X. Liu and C. X. Ding, *Developments of plasma-sprayed biomedical coatings*, Journal of Ceramic Processing Research ,2(2001)174-179.
  12. J. W. Choi, Y. M. Kong, H. E. Kim and I.S.Lee, *Reinforcement of hydroxyapatite bioceramic by addition of Ni<sub>3</sub>Al and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* , Journal of American Ceramic Society , 81(2005)1743-1748.
  13. H. Li, K.A. Khor and P. Cheang , *Titanium dioxide reinforced hydroxyapatite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spray*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 23(2002)85-91.
  14. KA Hing, IR Gibson, PA Revell, SM Best and W Bonfield, *Influence of phase purity on the in vivo response to hydroxyapatite*, Journal of Key Engineering Materials, 192-195(2001)373-376.