

بررسی رفتار خوردگی منیزیم خالص تجاری و آلیاژ منیزیم-کلسیم به عنوان مواد کاشتنی زیست تجزیه پذیر در محلول های فیزیولوژیک

سروش عامری بدشتی*^۱، عبدالله افشار^۲، ناصر ورهرام^۳

^۱ دانش آموخته کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

^۲ استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^۳ دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: soroush_ameri@srbiau.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۳/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۱۲/۲۱

چکیده

منیزیم فلزی با زیست سازگاری بالا و ماده ای ضروری برای فرایندهای سوخت و ساز بدن انسان می باشد که به دلیل خواص مکانیکی مطلوبی که در مقایسه با پلیمرهای زیست تجزیه پذیر دارد، در سال های اخیر جهت ساخت مواد کاشتنی خود جذب شونده در بدن انسان مورد مطالعه قرار گرفته است. در این تحقیق، یک آلیاژ منیزیمی کلسیم دار (Mg-1.74Ca) به همراه منیزیم خالص تجاری در شرایط کاملاً مشابه ریخته گری شده و ترکیب شیمیایی و فازهای موجود در آنها توسط دستگاه کوانتومتر، آنالیز XRD و میکروسکوپ نوری شناسایی شدند. سپس رفتار خوردگی این مواد در دو محلول فیزیولوژیک مختلف (محلول های SBF و هنک) توسط تکنیک پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و مورفولوژی سطح مواد با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفت. این تحقیق نشان داد افزودن کلسیم به منیزیم به عنوان عنصر آلیاژی تمایل به تشکیل پوشش فسفات کلسیم-منیزیم را در سطح آن افزایش می دهد و در نتیجه زیست سازگاری آلیاژ را افزایش خواهد داد، اما به دلیل تشکیل پیل های گالوانیک میکروسکوپی بین اتم های منیزیم (کاتد) و اتم های کلسیم و همچنین فاز بین فلزی Mg_2Ca (آند)، سرعت خوردگی آلیاژ تشدید خواهد شد. همچنین مشاهده شد که رفتار خوردگی آلیاژهای منیزیمی کلسیم دار تا حد زیادی به نحوه پراکندگی فاز بین فلزی Mg_2Ca وابسته است.

کلمات کلیدی: خوردگی منیزیم، آلیاژهای زیست تجزیه پذیر، آزمون پلاریزاسیون، پیل های گالوانیک میکروسکوپی.

Evaluation of corrosion Behavior of Commercially Pure Magnesium and Magnesium-Calcium Alloy as Biodegradable Magnesium Implant Materials in Physiological Solutions

Soroush Ameri Bedashti¹, Abdollah Afshar², Naser Varahram³

¹. M.Sc. in Corrosion engineering of Material Science and Engineering Department, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran

². Professor, Department of Material Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

³. Associated Professor, Department of Material Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

* Corresponding Author: soroush_ameri@srbiau.ac.ir

Submission: May 23, 2011 Acceptance: March 11, 2012

Abstract

Magnesium is a metal with high biocompatibility and a necessary material for human body metabolism that because its desirable mechanical properties compared with Biodegradable polymers, has been studied at recent years for production of biodegradable materials at human body. In this study, calcium containing magnesium alloy and commercial pure magnesium was casting in the same terms and their chemical composition and phases was reconnoitered by Quantometer device, XRD analysis and optical microscopy. Then corrosion behavior of these materials was investigated by tafel polarization technique in two simulated body fluid solutions (SBF and Hank solutions) and the surface morphology of materials was studied with scanning electron microscopy. This research showed that adding calcium to magnesium as an alloying element increase the formation of calcium-magnesium phosphate layer but due to formation of microscopic galvanic cells between magnesium atoms (cathode) and calcium atoms and Mg₂Ca intermetallic phase (anode), the corrosion rate of alloy will be increased. Also observed that corrosion behavior of calcium containing magnesium alloys largely depended on dispersion mode of Mg₂Ca intermetallic phase.

Keywords: Corrosion of Magnesium, Biodegradable Alloys, Polarization Test, Microscopic Galvanic Cells.

۱- مقدمه

است، به طور طبیعی نیز در بافت استخوان یافت می‌شود. چهارمین کاتیون فراوان در بدن انسان، یون منیزیم است که این امر غیرسمی بودن این فلز در بدن انسان را نشان می‌دهد. همچنین به سبب وجود منیزیم در بافت استخوان، این فلز اثر تحریک کننده‌گی بر روی رشد یک بافت جدید استخوانی را دارد [۵ و ۴]. در مقایسه با سایر بیوموادها [۴] آلیاژهای منیزیمی مدول الاستیک پایین تری دارند، اما استحکام تسلیم آنها بالا می‌باشد که این آلیاژها را در مقابل تنش مقاوم نموده است. خواص مکانیکی منیزیم نزدیک به خواص استخوان می‌باشد. نزدیک بودن این خواص مانع از ایجاد اثرات متقابل تنش مانند تمرکز تنش خواهد شد. این امر زمانی که از ایمپلنت‌های فلزی برای تقویت استخوان استفاده می‌شود رخ خواهد داد. همچنین در حین فرایند تجزیه شدن آلیاژ در بدن انسان، سطح آن با پوششی از کلسیم فسفات منیزیم دار پوشیده می‌شود و بافت جدید استخوانی بر روی آن شروع به تشکیل می‌کند. این امر نشان دهنده زیست سازگاری بالای منیزیم و آلیاژهای آن در بدن انسان است [۶].

علی‌رغم آنچه که گفته شد، سرعت خوردگی بالای منیزیم و آلیاژهای آن در محیط‌های آبی به ویژه محیط‌هایی که حاوی یون کلر می‌باشند، مانند محلول‌های بدن انسان و پلاسما خون، استفاده از این فلز را جهت کاربردهای پزشکی محدود می‌نماید. نرخ بالای آزاد شدن گاز در سطح ایمپلنت و همچنین تجزیه زودتر از موعد آن موجب می‌شود که ایمپلنت قادر به انجام وظیفه خود در بدن نباشد و در بدن در اثر تنش‌های موجود شکسته شود. بنابراین می‌توان گفت مهم‌ترین مشکلی که در استفاده از منیزیم و آلیاژهای آن در بدن انسان وجود دارد، نرخ خوردگی و زوال بیولوژیکی بالای آنها می‌باشد [۷]. همچنین به دلیل مدول الاستیک پایین منیزیم خالص، استفاده از این ماده در محیط بدن به ویژه در کاربردهای ارتوپدی که ایمپلنت تحت تاثیر تنش می‌باشد در عمل امکان پذیر نیست. لذا بایستی عنصر یا عناصری به عنوان عناصر آلیاژی به منیزیم اضافه شوند تا استحکام آن را افزایش دهند [۶].

مواد فلزی همواره نقش اساسی را به عنوان بیومواد جهت کمک به ترمیم یا جایگزینی بافت‌های مختلف بدن ایفا نموده‌اند. فلزات، قابلیت بیشتری جهت تحمل تنش و نیرو را در مقایسه با سرامیک‌ها و مواد پلیمری دارا می‌باشند که این امر به سبب استحکام مکانیکی و چقرمگی^۱ شکست بالای آنها است. بیوموادهای فلزی که استفاده از آنها رایج است اغلب از جنس فولادهای زنگ‌نزن، تیتانیوم، آلیاژهای کبالت-کروم و آلیاژهای نیکل-تیتانیوم می‌باشند. این مواد دارای محدودیت‌هایی برای کاربرد در بدن انسان هستند. نخستین محدودیت آنها دارا بودن قابلیت تولید و آزادسازی یون‌های سمی یا ذرات جامد در بدن انسان به سبب فرایندهای خوردگی و سایش می‌باشد که موجب کاهش زیست‌سازگاری و از بین رفتن بافت خواهد شد. علاوه بر این، مدول الاستیک این دسته از بیوموادها با بافت بدن مطابقت ندارد که این امر موجب ایجاد اثرات حفاظت تنشی^۲ می‌گردد و می‌تواند کاهش تحریک رشد استخوانی و تغییر شکل آنها و کاهش پایداری ایمپلنت را به دنبال داشته باشد. از طرف دیگر، بیوموادهای فلزی رایج که در محیط بدن استفاده می‌شوند، به اشکال مختلف مثل صفحات، پیچ‌ها و اتصالات به منظور حفاظت از شکست استخوان مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مواد بایستی به سبب پایدار بودنشان توسط یک عمل جراحی ثانویه، بعد از آن که بافت به مقدار کافی بهبود یافت، خارج گردند. تکرار عمل جراحی، هزینه‌های درمان بیمار را افزایش داده، روند بهبود بیماری را کند می‌کند و آثار نامطلوب بعدی را نیز به دنبال خواهد داشت [۳-۱].

منیزیم، فلزی استثنایی و منحصر به فرد می‌باشد که به سبب چگالی پایین و استحکام مطلوبی که دارد، مورد توجه در کاربردهای پزشکی است. منیزیم به سبب غیرمغناطیسی بودن، قابلیت ماشین‌کاری بالا و قابلیت دمتری در پرتوسنجی اتمی، فلزی مناسب برای کاربردهای پزشکی است. منیزیم علاوه بر آنکه برای متابولیسم بدن ضروری

^۱. Toughness

^۲. Stress shielding

شدند. سپس عملیات چربی‌گیری در استون انجام شد و نمونه‌ها پس از شست‌وشو با اتانول، با دمش هوای گرم خشک شدند. محلول‌هایی که جهت انجام مطالعات خوردگی مورد استفاده قرار گرفتند، دو محلول فیزیولوژیک SBF و Hank بود که پس از ساخت و بافر کردن در pH بدن انسان (۷/۴)، ترکیب شیمیایی آنها مطابق جدول (۳) بود.

برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون، از یک سل با آرایش سه الکترودی استفاده شد. الکترود مرجع در این آزمون، کالومل اشباع (SCE) بود و از یک میله پلاتینی به عنوان الکترود کمکی استفاده شد. دمای محلول‌ها در تمامی آزمون‌ها در دمای 37 ± 1 درجه سانتی‌گراد مطابق با دمای بدن انسان ثابت نگاه داشته شد. حجم محلول در تمامی آزمون‌ها ۲۵۰ میلی‌لیتر بود. برای انجام آزمون‌ها از یک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات ۲۷۳A ساخت شرکت EG&G استفاده شد. سرعت جاروب پتانسیل در آزمون پلاریزاسیون ۰/۵ میلی‌ولت بر ثانیه و محدوده پتانسیل ۲۵۰ میلی‌ولت در شاخه کاتدی و ۱ ولت در شاخه آندی بوده است. نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون توسط نرم‌افزار Corview مورد مطالعه قرار گرفت.

به منظور بررسی مورفولوژی سطحی آلیاژها، آزمون غوطه‌وری برای هر دو نمونه انجام شد. نمونه‌ها به مدت ۱۲۰ ساعت در محلول SBF غوطه‌ور شدند. نسبت حجم نمونه‌های غوطه‌ور شده به حجم محلول ۰/۰۱ انتخاب شد.

پس از خارج کردن نمونه‌ها از محلول، لایه سطحی آنها توسط میکروسکوپ الکترونی ساخت شرکت LEO و آنالیز عنصری EDAX مورد مطالعه قرار گرفت. سپس به منظور مطالعه مورفولوژی خوردگی در سطح نمونه‌ها، لایه سطحی و محصولات خوردگی با استفاده از محلول $200 \text{ g/L CrO}_3 + 10 \text{ g/L AgNO}_3$ از سطح نمونه‌ها برداشته شد و نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی ساخت شرکت Philips مدل XL30 و آنالیز عنصری EDAX بررسی شدند.

افزودن کلسیم به عنوان عنصر آلیاژی به منیزیوم با هر دو مکانیزم محلول جامد و رسوب‌سختی، استحکام منیزیوم را افزایش می‌دهد. همچنین این فلز می‌تواند به عنوان یک اصلاح کننده دانه عمل نماید و موجب افزایش استحکام شود. در آلیاژهای دوتایی Mg-Ca، فاز Mg_2Ca تشکیل می‌گردد که حضور این فاز در صورت عملیات حرارتی مناسب می‌تواند به افزایش استحکام آلیاژ منجر شود. کلسیم فراوان‌ترین ماده معدنی در بدن انسان است. این مقدار معادل یک تا ۱/۱ کیلوگرم از وزن هر انسان می‌باشد که این مقدار اساساً در استخوان‌ها و دندان‌ها ذخیره شده است. حد نرمال این عنصر در سرم خون ۲/۱-۴/۸ میکروگرم در لیتر است و لذا احتمال مسمومیت بدن توسط یون‌های کلسیم بسیار اندک می‌باشد [۸].

۲- روش تحقیق

منیزیوم خالص تجاری و آلیاژ منیزیوم حاوی ۱/۷ درصد کلسیم توسط فرایند ریخته‌گری در قالب دائمی (فلزی) تولید شدند. ترکیب شیمیایی نمونه‌ها توسط دستگاه کوانتومتری آرون (ARUN) ساخت کشور انگلستان با گستره اندازه‌گیری ۹ عنصر بررسی شد که در جدول (۱) گزارش شده است.

به منظور تعیین فازهای بوجود آمده در آلیاژ Mg-1.74Ca پس از ریخته‌گری، نمونه‌ها توسط دستگاه XRD ساخت شرکت STOE مدل STADI MP با لامپ $\text{CuK}\alpha$ و طول موج تابش ۱/۵۴۰۵۶ آنگستروم عمل کننده در ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA آنالیز شدند. در این آزمون، روبش در محدوده 2θ از 90° - 10° و با اندازه گام ۰/۰۵ درجه انجام شد. نتایج این آزمون با استفاده از نرم‌افزار Xpert آنالیز شد. همچنین ریزساختار نمونه‌ها توسط میکروسکوپ نوری ساخت شرکت Olympus مورد بررسی قرار گرفتند. محلول‌های اچ مورد استفاده در بررسی ریزساختاری در جدول (۲) آورده شده است.

به منظور انجام مطالعات خوردگی، نمونه‌ها توسط دستگاه برش با صفحه SiC بریده شده و تا سنباده شماره ۲۰۰۰ پولیش

جدول ۱: ترکیب شیمیایی نمونه‌های آزمایش

سیلیسیم	برلیوم	نیکل	مس	کلسیم	منگنز	روی	آلومینیوم	منیزیم	
۰/۰۲۰۱	<۰/۰۰۰۱	<۰/۰۱	<۰/۰۰۳	۰/۰۰۳۲	۰/۰۲۶۸	۰/۰۲۳۵	<۱/۰۰	Balance	منیزیم خالص تجاری
۰/۰۴۷۱	<۰/۰۰۰۱	<۰/۰۱	۰/۰۳۵	۱/۷۴	۰/۰۶۷۴	۰/۰۲۲۱	<۱/۰۰	Balance	Mg-1.74Ca

جدول ۲: محلول‌های اچ مورد استفاده و ترکیب شیمیایی آنها

ترکیب	نام محلول
۵ mL Acetic Acid, ۹۵ mL Water	استیک اسید
۱ mL HNO ₃ , ۲۰ mL Acetic Acid, ۶۰ mL Ethylene Glycol, ۱۹ mL Water	استیک گلیکول

جدول ۳: غلظت یون‌ها در دو محلول فیزیولوژیک

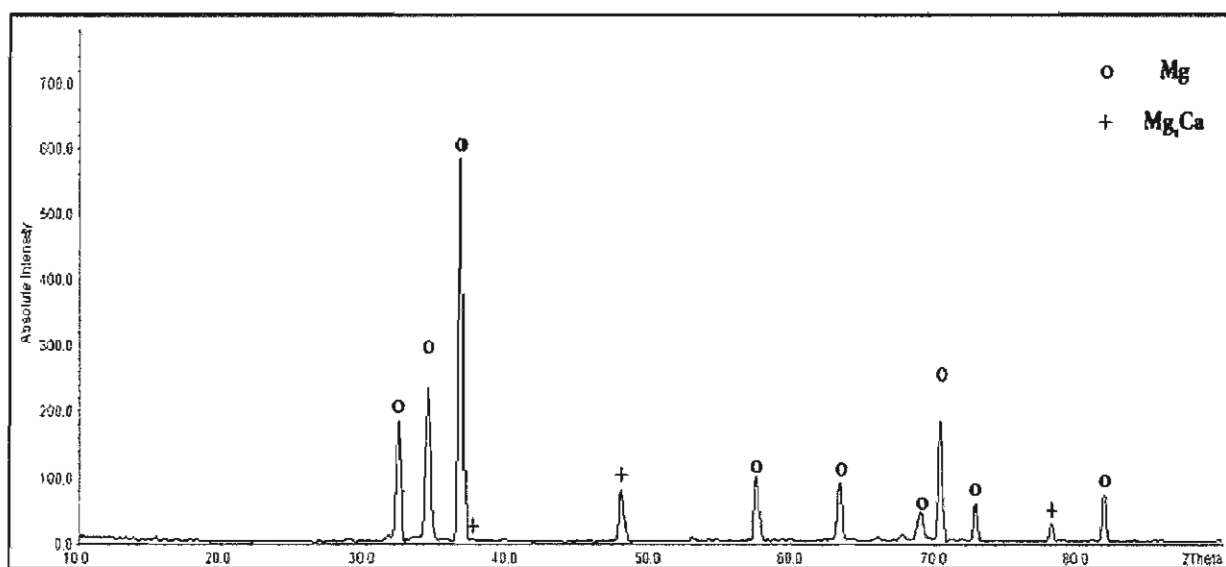
PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	Cl^-	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	Na^+	یون (میلی مول در لیتر)
۰/۷۸	۰/۸۷	۴/۱۷	۱۴۴/۶۲	۰/۸۷	۱/۲۶	۵/۳۷	۱۴۱/۶	محلول Hank
۱/۰۰	۰/۵	۴/۲۰	۱۴۷/۸۰	۱/۵۰	۲/۵۰	۵/۰۰	۱۴۲/۰۰	محلول SBF

۳- نتایج و بحث

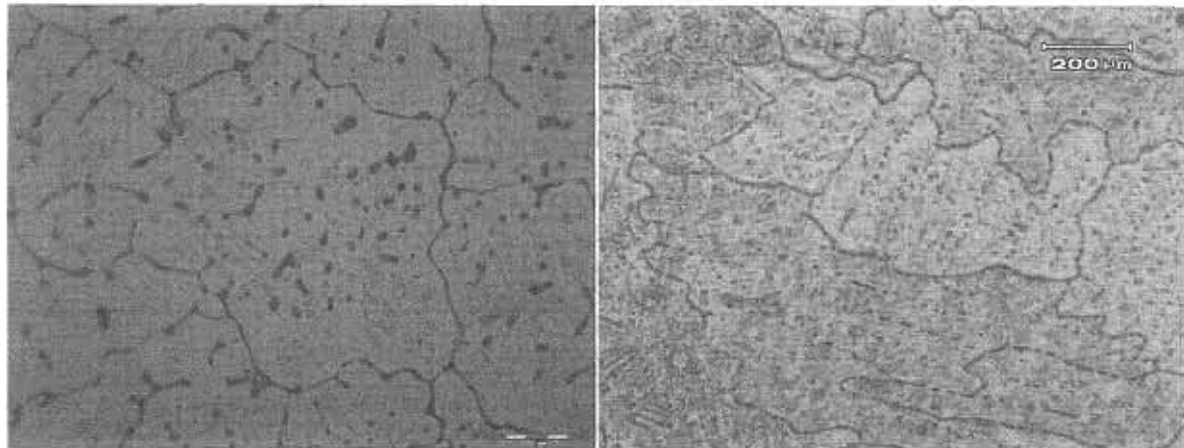
۳-۱- بررسی‌های ریزساختاری

میکروسکوپی از ریزساختار منیزیم خالص تجاری و آلیاژ Mg-1.74Ca را نشان می‌دهد. در شکل (۲ ب) می‌توان دید که فاز Mg₂Ca در مرز دانه‌های آلیاژ Mg-1.74Ca راسب شده است.

شکل (۱) آنالیز تفرق اشعه x آلیاژ Mg-1.74Ca را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، آلیاژ Mg-1.74Ca ترکیبی از فاز محلول جامد منیزیومی و فاز بین‌فازی Mg₂Ca می‌باشد. شکل (۲) نیز تصویر



شکل ۱: آنالیز XRD از آلیاژ Mg-1.74Ca.

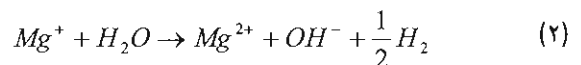


شکل ۲: ریزساختار نمونه‌های آزمایش، الف) منیزیوم خالص تجاری (اچ شده در محلول استیک اسید)، ب) آلیاژ Mg-1.74Ca (اچ شده در محلول استیک گلیکول).

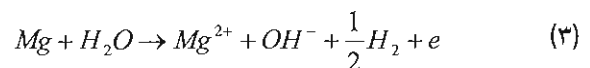
۲-۳- زیست‌سازگاری و مکانیزم خوردگی مواد

زمانی که منیزیوم یا آلیاژهای آن در محیط آبی قرار می‌گیرند، بعد از گذشت مدت زمانی بر روی آنها یک لایه محافظ ایجاد خواهد شد. منیزیوم، فلزی فعال می‌باشد و در pH حدود ۷/۴ که همان pH بدن انسان است خورده می‌شود. زمانی که کمتر از یک ساعت از غوطه‌وری منیزیوم در محیط خورنده می‌گذرد، واکنش‌های زیر اتفاق می‌افتند [۹-۱۱]:

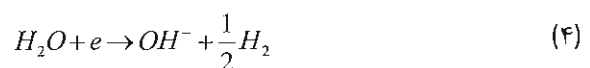
در آند، دو واکنش (۱) و (۲) اتفاق خواهند افتاد:



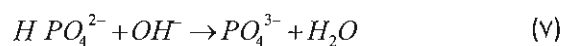
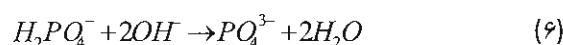
یون Mg^{+} یک یون نیمه پایدار است. این یون به آسانی به Mg^{2+} اکسید می‌شود که این واکنش اکسایش با آزاد شدن گاز هیدروژن همراه می‌باشد. به طور کلی واکنش آندی کل مطابق واکنش (۳) است. نکته مهم پدیده آزاد شدن آندی گاز هیدروژن است که این پدیده تنها مخصوص منیزیوم و آلیاژهای آن می‌باشد [۹ و ۱۱].



در نواحی کاتدی، واکنش (۴) رخ خواهد داد و واکنش (۵) واکنش کلی را بیان می‌نماید. بنابراین منیزیوم فلزی به لایه $Mg(OH)_2$ تبدیل خواهد شد.



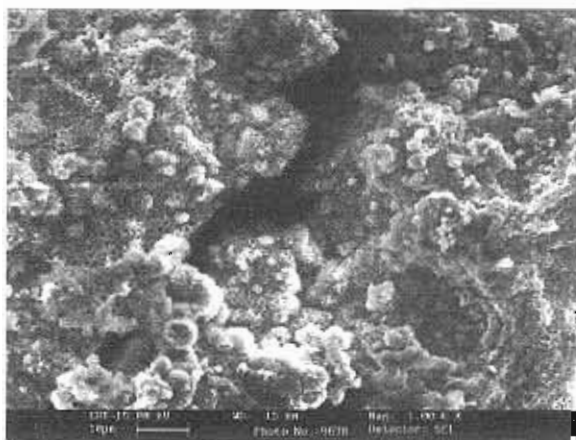
در محلول‌های فیزیولوژیک و به طور کلی محیط بدن انسان، $Mg(OH)_2$ به تعدادی از مولکول‌های آب متصل می‌گردد تا ایجاد هیدروکسید منیزیوم آبدار یا $Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$ نماید. انحلال منیزیوم فلزی همراه با واکنش آزاد شدن هیدروژن و افزایش pH در مجاورت محل کاشت ایمپلنت می‌باشد. اساساً غلظت OH^{-} در مجاورت سطح زیرلایه افزایش پیدا می‌کند. سپس واکنش‌های (۶) و (۷) اتفاق خواهند افتاد.



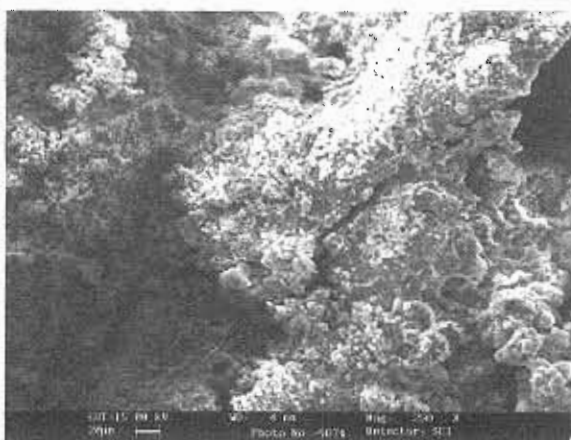
ثابت حلالیت (K_{sp}) کلسیم فسفات ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) و منیزیوم فسفات ($Mg_3(PO_4)_2$) به ترتیب 1.6×10^{-58} و 1.04×10^{-24} است که بسیار کمتر از K_{sp} سایر محصولات ایجاد شده می‌باشد. بنابراین PO_4^{3-} به طور ترجیحی با Ca^{2+} و Mg^{2+} اتصال برقرار کرده و ترکیب سفید رنگی از $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ و $Mg_3(PO_4)_2$ تشکیل خواهد شد. سپس ترکیبات سفید رنگ به سطح لایه $Mg(OH)_2$ می‌چسبند. تشکیل این لایه و چسبیدن ذرات به سطح منیزیوم و آلیاژهای منیزیومی را به وضوح می‌توان در شکل (۳) که پس از ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری نمونه منیزیوم خالص تجاری و

جدول (۳) آنالیز عنصری (EDAX) مربوط به سطح نمونه ها (شکل (۳)) پس از ۱۲۰ ساعت غوطه وری در محلول SBF را نشان می دهد. نتایج این آزمون از این لایه نشان می دهد که لایه مذکور، آپاتایت منیزیوم دار است که طی مدت ۱۲۰ ساعت در سطح منیزیوم فلزی راسب شده است. بالا بودن غلظت کلر در سطح نمونه منیزیومی و لایه راسب شده در سطح آن به دلیل این است که نمونه ها پس از خارج شدن از محلول قابل شست و شو نبودند، زیرا در این صورت حجم زیادی از پوشش راسب شده در سطح آنها از بین می رفت.

آلیاژ Mg-1.74Ca در محلول SBF توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از آن تهیه شده است، مشاهده نمود. در آغاز غوطه وری، نمونه ها در نواحی خاصی (مانند عیوب سطحی و مرزهای دانه) به طور ترجیحی شروع به حل شدن می کنند و فیلم $Mg(OH)_2$ را ایجاد می نمایند. بنابراین در سطح فلز یک سری حفرات ایجاد شده و ذرات سفید رنگ در این حفرات قرار می گیرند. تشکیل این رسوبات در سطح منیزیوم خالص تجاری و آلیاژ Mg-1.74Ca در شکل (۳) نشان داده شده است.

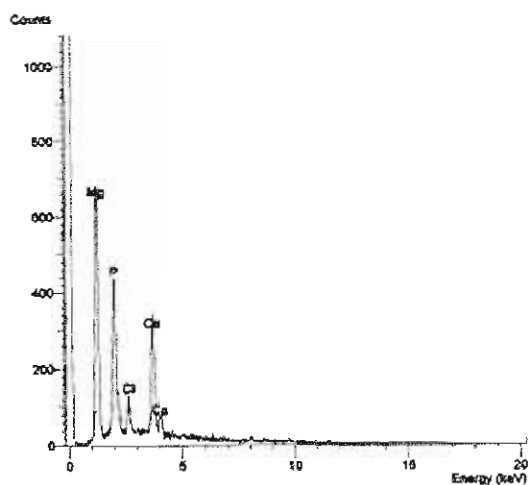


(ب)

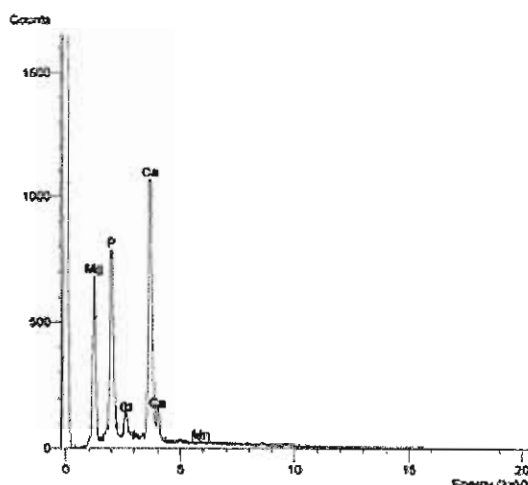


(الف)

شکل ۳: تصویر SEM از لایه فسفات کلسیم-منیزیوم راسب شده در سطح نمونه های آزمایش پس از ۱۲۰ ساعت غوطه وری در محلول SBF، (الف) منیزیوم خالص تجاری، (ب) آلیاژ Mg-1.74Ca.



(ب)



(الف)

شکل ۴: آنالیز EDS از سطح نمونه های منیزیومی پس از غوطه وری در محلول SBF به مدت ۱۲۰ ساعت، (الف) منیزیوم خالص تجاری، (ب) آلیاژ Mg-1.74Ca.

آنالیز دیده نشده است. بنابراین می توان گفت افزودن کلسیم به منیزیوم به عنوان عنصر آلیاژی، تشکیل لایه فسفات کلسیم- منیزیوم را در سطح فلز در محیط‌های فیزیولوژیک تسریع نموده و مقدار تشکیل این لایه را نیز در مقایسه با منیزیوم خالص تجاری بیشتر می کند.

۳-۳- مورفولوژی خوردگی مواد

۳-۳-۱- منیزیوم خالص تجاری

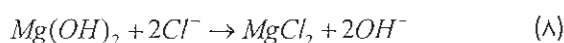
لایه هیدروکسید منیزیوم در سطح ایمپلنت طی سه مرحله رشد خواهد نمود:

مرحله اول: Mg^{2+} در فصل مشترک زیر لایه و لایه، به داخل لایه نفوذ کرده تا در سطح خارجی آن تشکیل $Mg(OH)_2$ را بدهد.

مرحله دوم: الکترولیت (محلول SBF) به داخل لایه محافظ نفوذ کرده تا در سطح داخلی لایه تشکیل $Mg(OH)_2$ را بدهد.

مرحله سوم: Mg^{2+} به سمت سطح خارجی لایه نفوذ کرده و در این ضمن، الکترولیت به سمت سطح داخلی لایه نفوذ می کند.

Mg^{2+} و الکترولیت زمانی که در داخل لایه به هم می رسند، درون لایه سطحی تشکیل $Mg(OH)_2$ را می دهند. طی این فرایند، مقدار pH در مجاورت فیلم سطحی افزایش پیدا کرده که در نتیجه آن، ذرات سفید رنگ بیشتری راسب خواهند شد. در این مرحله رشد فیلم آهسته خواهد بود، زیرا پدیده نفوذ به آهستگی صورت می گیرد. با افزایش زمان غوطه‌وری، لایه سطحی متراکم تر و نفوذ یون‌ها در داخل فیلم محدود می گردد. در نتیجه فیلم نمی تواند مجدداً رشد کند. انحلال و تشکیل لایه سطحی، تعادل دینامیکی را در این مرحله حفظ خواهد نمود. با افزایش بیشتر زمان غوطه‌وری، عوامل خوردنده بیشتری مانند Cl^- بر روی سطح فیلم تجمع نموده تا تعادل دینامیکی آن را بر هم بزنند. در این حالت واکنشی که انجام آن ممکن به نظر می رسد عبارت است از [۱۲]:



جدول ۳: آنالیز عنصری از سطح نمونه منیزیومی پس از

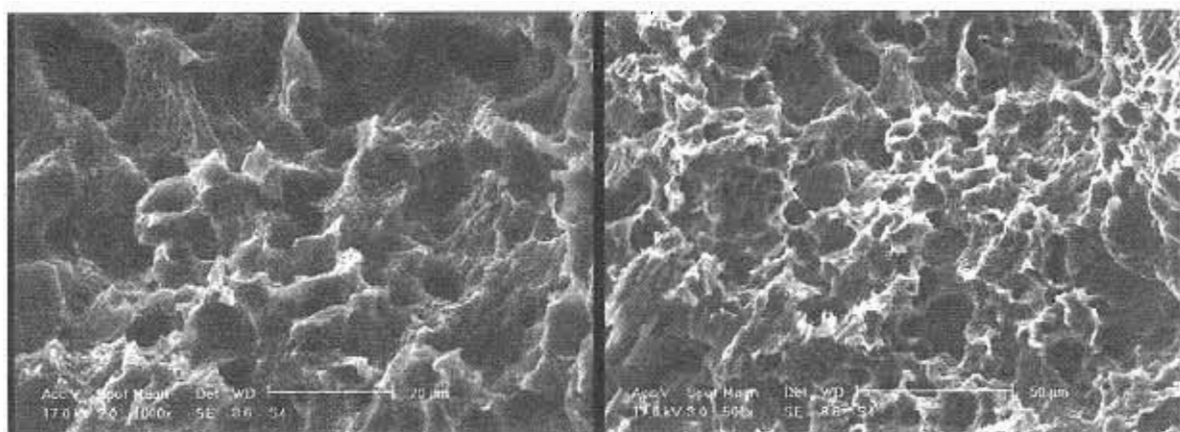
غوطه‌وری در محلول SBF به مدت ۱۲۰ ساعت

سطح مورد بررسی	نام عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
منیزیوم خالص تجاری	منیزیوم	۴۴/۰۳	۵۳/۰۹
	کلسیم	۲۴/۹۲	۱۸/۲۲
	فسفر	۲۵/۳۰	۲۳/۹۴
	کلر	۵/۷۵	۴/۷۵
آلیاژ Mg-1.74Ca	منیزیوم	۲۸/۸۷	۳۶/۵۵
	کلسیم	۴۳/۸۱	۳۴/۸۵
	فسفر	۲۴/۰۴	۲۴/۷۴
	کلر	۴/۲۸	۳/۸۵

لذا نمونه‌ها پس از خروج از محلول به طور مستقیم با دم‌ش هوای گرم خشک شدند و کلر موجود در سطح آنها به دلیل درصد بالای حضور این یون در محلول SBF می‌باشد. لازم به ذکر است حضور یون کلر نشان‌دهنده راسب شدن نمک NaCl در سطح نمونه‌ها نمی‌باشد، زیرا آنالیز EDS حضور عنصر سدیم را در سطح آلیاژ نشان نداد. کلر به صورت ترکیب $MgCl_2$ در لایه سطحی وجود دارد. با مقایسه ترکیب لایه تشکیل شده در سطح منیزیوم خالص تجاری و آلیاژ Mg-1.74Ca می‌توان دریافت که حضور کلسیم به عنوان عنصر آلیاژی در منیزیوم، می‌تواند تشکیل لایه کلسیم فسفات در سطح ایمپلنت منیزیومی در محیط فیزیولوژیک را تسریع نماید. با توجه به این نکته که تمامی پارامترهای آزمایش از قبیل مشخصات محلول، نسبت حجم آلیاژ به محلول، زمان غوطه‌وری و... برای هر دو نمونه کاملاً یکسان بوده است می‌توان گفت افزودن کلسیم به آلیاژهای منیزیومی، تمایل به تشکیل لایه رسوبات کلسیم فسفات را در سطح ایمپلنت افزایش می‌دهد. همچنین از مقایسه درصد فسفر در سطح دو نمونه می‌توان دریافت که در سطح آلیاژ منیزیوم-کلسیم حجم بیشتری از لایه فسفات کلسیم- منیزیوم راسب شده است، زیرا فسفر تنها به صورت ترکیب فسفات کلسیم یا منیزیوم در لایه راسب شده وجود دارد و پیک مربوط به عنصری دیگر که با فسفر تشکیل ترکیب سوم را بدهد در

در جایی که غلظت یون کلر در محلول بدن از ۱۵۰ میلی‌مول در لیتر فراتر رود اجتناب ناپذیر است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت حضور یون کلر در محلول خورنده موجب خوردگی‌های موضعی، به‌خصوص خوردگی حفره‌ای در منیزیوم خالص خواهد شد. شکل (۵) مورفولوژی خوردگی سطح منیزیوم خالص را پس از ۵ روز غوطه‌وری در محلول SBF نشان می‌دهد. این تصویر که توسط الکترون‌های ثانویه به ترتیب در بزرگنمایی‌های ۵۰۰ (الف) و ۱۰۰۰ (ب) از سطح نمونه منیزیومی گرفته شده است، حفرات خوردگی را در سطح به وضوح نشان می‌دهد.

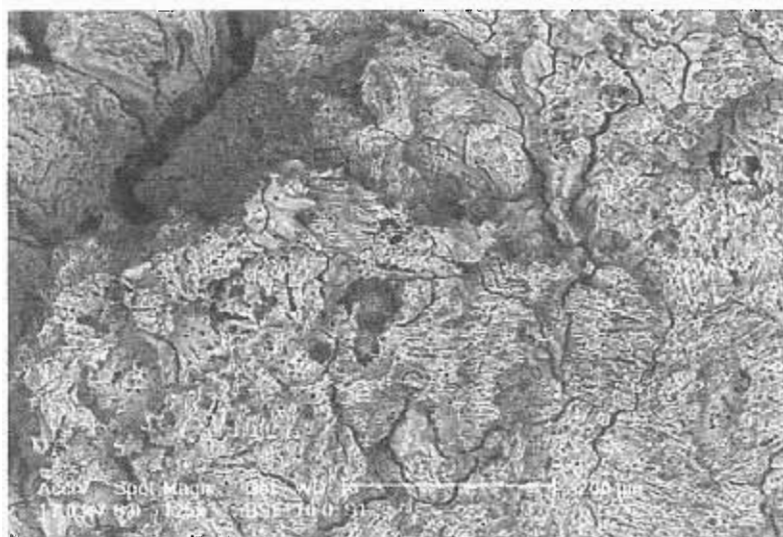
در این زمان، سرعت انحلال فیلم از سرعت تشکیل آن سریع‌تر می‌باشد و به تدریج از ضخامت فیلم کاسته خواهد شد. در مراحل ابتدایی، ذرات فسفات فراوانی در مناطقی که منیزیوم به طور ترجیحی حل شده است راسب می‌شوند. محیط خورنده، سطح آلیاژ را به طور ترجیحی مورد تهاجم قرار می‌دهد تا باعث ایجاد حفرات خوردگی شود. سرانجام، آلیاژ منیزیوم زیرلایه به تدریج با افزایش زمان غوطه‌وری تجزیه می‌شود [۹-۱۱]. زمانی که غلظت یون کلر در محیط از ۳۰ میلی‌مول در لیتر فراتر رود، هیدروکسید منیزیوم شروع به تبدیل شدن به منیزیوم کلراید می‌کند. بنابراین خوردگی حفره‌ای ایمپلنت‌های منیزیومی که در بدن کاشته می‌شوند،



(ب)

(الف)

شکل ۵: تصویر SEM از حفرات خوردگی در سطح منیزیوم خالص تجاری پس از ۱۲ ساعت غوطه‌وری در محلول SBF.



شکل ۶: تصویر SEM از مورفولوژی خوردگی در سطح آلیاژ Mg-1.74Ca پس از ۵ روز غوطه‌وری در محلول SBF.

۲-۳-۳- آلیاژ Mg-1.74Ca

شکل (۶) تصویر گرفته شده توسط الکترون‌های ثانویه از سطح خورده شده آلیاژ Mg-1.74Ca را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، خوردگی در مرز دانه‌های آلیاژ Mg-1.74Ca در مقایسه با خود دانه‌ها با شدت بیشتری رخ داده است. همچنین مرز دانه‌ها در اثر خوردگی دچار تخریب شده‌اند، در حالی این تخریب در درون دانه‌ها جزئی‌تر است. همچنین آثار خوردگی حفره‌ای به‌طور وسیع مانند آنچه در منیزیم خالص تجاری رخ داده بود (شکل (۵)) مشاهده نمی‌شود. بنابراین می‌توان گفت افزودن کلسیم به منیزیم به‌عنوان عنصر آلیاژی، آن را مستعد به خوردگی مرز دانه‌ای می‌کند. اما به‌منظور یافتن دلیل این امر، بایستی مقایسه‌ای میان شکل‌های (۲ ب) و (۶) انجام داد. در شکل (۲ ب) می‌توان مشاهده نمود که به دلیل فرایند انجماد آلیاژ، مرزهای دانه در آلیاژ Mg-1.74Ca غنی از فاز بین‌فلزی Mg_2Ca می‌باشد. این فاز به‌طور پیوسته در سرتاسر مرز دانه‌ها در آلیاژ تشکیل شده است. همچنین با بررسی شکل (۶) نیز مشخص شد که در طی مدت ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری آلیاژ Mg-1.74Ca در محلول SBF این مرز دانه‌ها در آلیاژ بودند که با شدت بیشتری خورده شده‌اند. لذا می‌توان گفت خوردگی مرز دانه‌ای در آلیاژ Mg-1.74Ca ارتباط مستقیمی با حضور این فاز در مرز دانه‌ها و پیل‌های گالوانیکی موضعی دارد.

حال این سوال مطرح می‌شود که فاز Mg_2Ca خود در محلول فیزیولوژیک انحلال یافته و خورده شده است، یا اینکه خوردگی فاز محلول جامد فلزی در اطراف این فاز موجب خروج آن از مرز دانه‌های فلز شده است. نتایج مطالعات انجام شده نشان داد بر طبق آزمایش‌های صورت گرفته توسط جانگ و سایرین، فاز Mg_2Ca در مقایسه با فاز زمینه منیزیومی در محلول فیزیولوژیک تمایل بیشتری برای خورده شدن دارد، اما وی در مورد پتانسیل الکتروشیمیایی این فاز نسبت به منیزیم گزارشی بیان نکرده است [۱۳]. در تحقیقی دیگر که توسط سادوهلز و دیگران انجام شد، وی به‌طور دقیق و با اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی نشان داد که

پتانسیل الکتروشیمیایی فاز Mg_2Ca در مقایسه با منیزیم آندی‌تر بوده و Mg_2Ca از لحاظ الکتروشیمیایی فازی فعال‌تر نسبت به منیزیم است [۱۴]. وی گزارش کرد پتانسیل خوردگی فاز بین‌فلزی Mg_2Ca در محلول یک مولار نمک سدیم کلراید (۱/۷۵) - ولت نسبت به الکتروود مرجع کالومل اشباع) از پتانسیل خوردگی منیزیم خالص در همین محلول (۱/۶۵) - ولت نسبت به الکتروود مرجع کالومل اشباع) آندی‌تر است [۱۳]. لذا با توجه به این نتایج می‌توان گفت علت خوردگی مرز دانه‌ای در آلیاژ منیزیم-کلسیم در این تحقیق، ابتدا راسب شدن فاز فعال‌تر Mg_2Ca در مرز دانه‌ها طی فرایند انجماد و سپس، تشکیل پیل‌های گالوانیک با زمینه فلزی دانه‌های اطراف خود است که در این پیل‌ها فلز Mg_2Ca (مرز دانه) نقش آند را ایفا نموده و با سرعت بیشتری خورده می‌شود. لذا می‌توان گفت زمانی که آلیاژ Mg-1.74Ca در محیط فیزیولوژیک قرار گیرد، فاز Mg_2Ca که در مرز دانه‌ها قرار دارد، با شدت و سرعت بیشتری در مقایسه با فاز زمینه منیزیومی دچار خوردگی می‌شود و در نتیجه آلیاژ دچار خوردگی مرز دانه‌ای خواهد شد.

برای جلوگیری از این امر بایستی آلیاژ مطابق با یک دستورالعمل مشخص تحت عملیات حرارتی قرار گیرد تا پراکندگی فاز Mg_2Ca در زمینه آلیاژ به نحو دلخواه و مطلوبی اصلاح شود. بنابر آنچه گفته شد، به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت زمانی که آلیاژ منیزیم-کلسیم در محیط فیزیولوژیک قرار می‌گیرد، کلسیم به‌عنوان عنصری که از لحاظ الکتروشیمیایی از منیزیم فعال‌تر است، از سطح آلیاژ خارج خواهد شد. به‌منظور درک بهتر این موضوع می‌توان به شکل (۷) و جدول (۴) توجه نمود. نتایج آنالیز عنصری از سطح خورده شده آلیاژ Mg-1.74Ca در این شکل و جدول نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود سطح خورده شده آلیاژ منیزیومی حاوی ۱/۷۴ درصد کلسیم پس از مدت زمان ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری تنها دارای ۰/۶۷ درصد کلسیم است که مشخص نیست همین مقدار کلسیم به‌چه صورتی در سطح وجود دارد. طبق نتایج گزارش شده از تحقیق جانگ و سایرین، زمانی که آلیاژ منیزیم-کلسیم در

به دلیل حضور غلظت بالای یون کلر، واکنش (۸) با سرعت بیشتری در سطح فلز در مقایسه با محلول هتک رخ می دهد. بنابراین انحلال لایه هیدروکسیدی در سطح منیزیم در محلول SBF با نرخ سریعتری در مقایسه با محلول هتک رخ می دهد.

درواقع می توان علت کمتر بودن سرعت خوردگی منیزیم را در محلول هتک در مقایسه با محلول SBF در تفاوت میان غلظت آنیون های مهاجم به ویژه یون کلر در دو محلول دانست. جدول (۵) مشخصه های خوردگی الکتروشیمیایی منیزیم خالص تجاری که از منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک این ماده استخراج شده است را نشان می دهد. نقطه pp همان نقطه زانویی است. همان طور که در این جدول مشخص است، افزایش آنیون های مهاجم به ویژه یون کلر در محلول خورنده، قدرت حفاظت کنندگی لایه هیدروکسیدی را با حل کردن این لایه کاهش می دهد که این امر در منحنی های پلاریزاسیون با کاهش در β قابل مشاهده است.

همچنین با مشاهده شکل (۸) می توان دریافت که به طور کلی سرعت خوردگی آلیاژ Mg-1.74Ca در هر دو محلول فیزیولوژیک SBF و هتک از سرعت خوردگی منیزیم خالص تجاری بیشتر می باشد. در واقع می توان گفت افزودن کلسیم به منیزیم خالص تجاری باعث شده است تا نرخ خوردگی آن افزایش پیدا کند. علت این امر تشکیل پیل های میکروسکوپی گالوانیک است که تشکیل این پیل ها موجب تسریع در نرخ خورده شدن عناصر آلیاژی و سپس فلز پایه شده و در نتیجه خوردگی الکتروشیمیایی آلیاژ را تسریع می نماید. همچنین همان طور که در این دو شکل می توان ملاحظه نمود، پتانسیل خوردگی (E_{corr}) آلیاژ Mg-1.74Ca نسبت به منیزیم خالص تجاری در هر دو محلول فیزیولوژیک، مقادیر فعال تری دارد که این امر به دلیل حضور عنصر فعال کلسیم به عنوان عنصر آلیاژی در زمینه فلزی منیزیم است. حضور این عنصر باعث شده است تا پتانسیل خوردگی آلیاژ به سمت مقادیر فعال تر انتقال داده شود. به منظور ارزیابی بهتر رفتار خوردگی آلیاژ Mg-1.74Ca،

مجاورت محلول فیزیولوژیک قرار می گیرد، مقداری از کلسیم عنصری صرف تشکیل فاز CaO در سطح خواهد شد و بنابراین نمی توان با قاطعیت عنوان کرد که تمامی این ۰/۶۷ درصد کلسیم گزارش شده، به صورت آلیاژی در زمینه فلزی قرار دارد. بنابراین آنچه که می توان از نتایج گزارش شده در شکل (۷) و جدول (۴) بدان پی برد، تخلیه سطح آلیاژ از عنصر کلسیم به مرور زمان است که علت این امر را بایستی در تشکیل پیل های گالوانیکی موضعی دانست.

۴-۳- مطالعات الکتروشیمیایی خوردگی

شکل های (۸) و (۹) منحنی های پلاریزاسیون منیزیم خالص تجاری و آلیاژ Mg-1.74Ca را به ترتیب در محلول های فیزیولوژیک SBF و هتک نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشخص است، رفتار خوردگی هر دو نمونه در دو محلول SBF و هتک متفاوت می باشد. در محلول SBF خوردگی نمونه منیزیم خالص به صورت یکنواخت است و اثری از تشکیل لایه های سطحی در آن دیده نمی شود، اما در محلول هتک، یک نقطه زانویی^۱ در شاخه آندی منحنی پلاریزاسیون به وضوح مشخص می باشد. همان طور که مشاهده می شود در این نقطه چگالی جریان خارج شده از سطح به یکباره افزایش پیدا کرده و شیب شاخه آندی به شدت کاهش می یابد. اگر به شکل شاخه آندی قبل از رسیدن به پتانسیل زانویی (E_{pp}) دقت شود، می توان فهمید که در سطح فلز قبل از رسیدن به این نقطه یک لایه نیمه پایا و شبه روین^۲ تشکیل می شود و نقطه زانویی در واقع نقطه شکست این لایه می باشد.

ماهیت لایه مذکور همان هیدروکسید منیزیم آب دار است که در قسمت های قبلی به چگونگی تشکیل آن اشاره شد. با نگاه مجدد به جدول (۱) می توان به دلیل این تفاوت رفتار پی برد. همان طور که نشان داده شد، غلظت یون کلر در محلول SBF بیشتر از محلول هتک است و بنابراین هنگامی که لایه $Mg(OH)_2$ در سطح ماده در این محلول تشکیل می شود،

^۱. Knee Point

^۲. Plateau passive

باعث تسریع در تشکیل لایه مذکور در سطح فلز شده و طول عمر آن را نیز بالا ببرد. بنابراین احتمالاً باید گفت علت تشکیل شدن این لایه در سطح آلیاژ منیزیوم-کلسیم و تشکیل نشدن آن را در سطح منیزیوم خالص تجاری، افزایش غلظت یون کلسیم در محلول به سبب وارد شدن یون های کلسیم ناشی از خوردگی آلیاژ می باشد. با بررسی رفتار منحنی های پلاریزاسیون مربوط به آلیاژ Mg-1.74Ca و منیزیوم خالص تجاری در محلول هنک مشاهده می شود منیزیوم خالص تجاری که در نقطه زانویی، لایه شبه روین آن تخریب شده و چگالی جریان خارج شده به یکباره افزایش پیدا می کند، اما زمانی که پتانسیل آلیاژ Mg-1.74Ca از پتانسیل شکست لایه سطحی فراتر می رود (نقطه زانویی)، نرخ چگالی جریان خروجی از آن دستخوش تغییر ناگهانی نخواهد شد و شیب شاخه آندی پس از عبور از نقطه زانویی تغییر آنچنانی نمی کند.

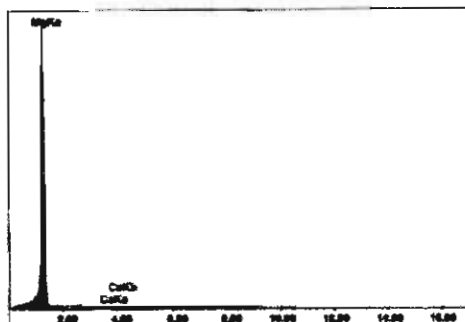
مشخصه های خوردگی الکتروشیمیایی آن در جدول (۵) آورده شده است. همان طور که در شکل (۸) مشخص است، در محلول SBF، در سطح آلیاژ Mg-1.74Ca برخلاف منیزیوم خالص تجاری یک لایه نیمه پایا و شبه روین تشکیل می شود. علت تشکیل این لایه را احتمالاً می توان به آزاد شدن نرخ بالایی از یون های Ca^{2+} مربوط دانست که منجر به از بین رفتن تعادل این یون در محلول شده و تشکیل لایه فسفات منیزیوم-کلسیم را در سطح آلیاژ تسریع می کند. سانگ و دیگران در مطالعات خود نشان دادند که تشکیل و طول عمر آن به سه عامل بستگی دارد [۱۱]:

۱. غلظت یون آنیون های مهاجم به ویژه یون کلر

۲. pH محلول

۳. نرخ تشکیل لایه $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$ در سطح

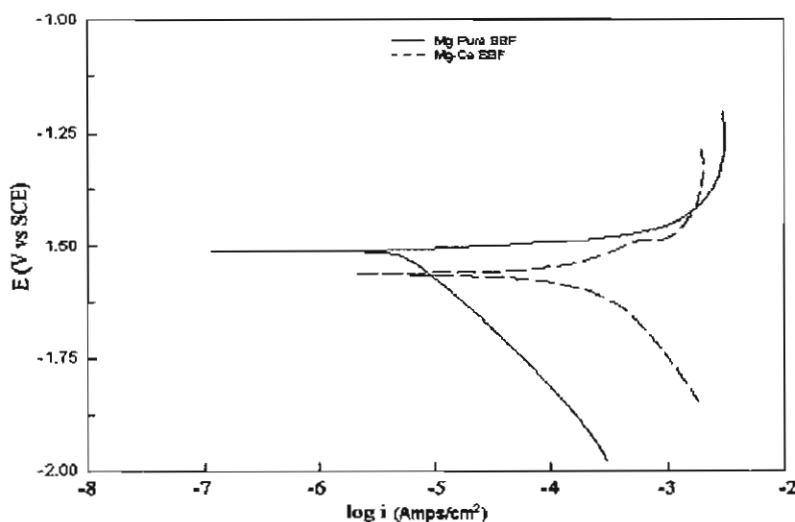
برهم خوردن تعادل یون کلسیم در محلول فیزیولوژیک اگر به صورت افزایش غلظت این یون در محلول باشد، می تواند



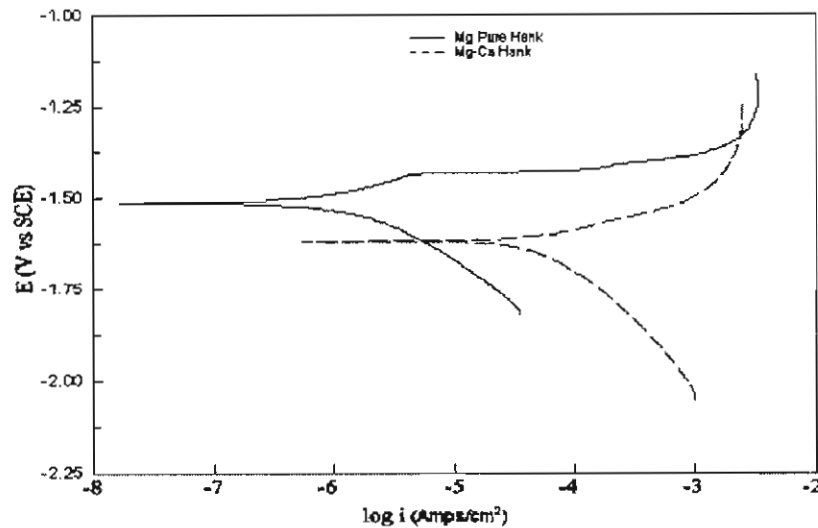
جدول ۴: نتایج بدست آمده از آنالیز عنصری EDAX در مقطعی از سطح خورده شده در شکل (۶)

نام عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
منیزیوم	۹۹/۳۳	۹۹/۵۹
کلسیم	۰/۶۷	۰/۴۱

شکل ۷: آنالیز عنصری EDS از مقطعی از سطح خورده شده در شکل (۶)



شکل ۸: منحنی های پلاریزاسیون منیزیوم خالص تجاری و آلیاژ Mg-1.74Ca در محلول فیزیولوژیک SBF.



شکل ۹: منحنی های پلاریزاسیون منیزیم خالص تجاری و آلیاژ Mg-1.74Ca در محلول فیزیولوژیک Hank.

جدول ۵: نتایج حاصل از منحنی های پلاریزاسیون منیزیم خالص تجاری و آلیاژ Mg-1.74Ca در دو محلول فیزیولوژیک

نمونه	نام محلول	E_{corr} (V)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	i_{corr} (A.cm ⁻²)	C.R (mpy)	I_{pp} (A.cm ⁻²)	E_{pp} (V)
منیزیم خالص تجاری	SBF	-۱/۵۱۰۶	۱۵/۸۳۱	-۱۷۹/۹	$۴/۶۶۲ \times 10^{-۶}$	۸/۴۰	-	-
	Hank	-۱/۵۱۴۳	۵۴/۱۳	-۴۷/۴۱۸	$۳/۵۰۶۵ \times 10^{-۷}$	۰/۶۳	$۴/۵۶ \times 10^{-۶}$	-۱/۴۳۰
Mg-1.74Ca	SBF	-۱/۵۵۹۲	۷۶/۲۲۷	-۱۱۲/۰۶	$۹/۰۲۷۴ \times 10^{-۵}$	۱۶۲	$۱/۸۸ \times 10^{-۶}$	-۱/۴۸۸
	Hank	-۱/۶۲۱۹	۵۶/۰۱۱	-۱۱۴/۱۲	$۲/۶۰۸ \times 10^{-۵}$	۴۷	$۲/۰۲ \times 10^{-۶}$	-۱/۵۶۲۵

این امر ممکن است به این دلیل باشد که لایه سطحی در آلیاژ Mg-1.74Ca ماهیت مقاومتری در برابر انحلال در محلول فیزیولوژیک دارد و به یکباره دچار شکست در مقیاس وسیع نمی شود. همان طور که گفته شد، سرعت خوردگی منیزیم خالص تجاری در محلول SBF از محلول هنک بیشتر است. سرعت خوردگی منیزیم خالص تجاری در محلول SBF، ۱۳/۳ برابر سرعت خوردگی همین ماده در محلول هنک بود. با مقایسه منحنی های پلاریزاسیون آلیاژ Mg-1.74Ca در دو محلول SBF و هنک و همچنین اطلاعات استخراج شده از این منحنی ها در جدول (۵) مشاهده می شود این مسئله در مورد آلیاژ Mg-1.74Ca نیز مشابه منیزیم خالص تجاری است، با این تفاوت که شدت آن کمتر از منیزیم خالص است. با مقایسه سرعت های خوردگی آلیاژ Mg-1.74Ca در دو

محلول فیزیولوژیک می توان گفت که سرعت خوردگی این آلیاژ در محلول SBF، ۳/۴۵ برابر سرعت خوردگی همین آلیاژ در محلول هنک می باشد. علت این امر به تفاوت غلظت یون ها بخصوص آنیون Cl^- در دو محلول می باشد. به دلیل حضور غلظت بالاتر یون کلر در محلول SBF لایه سطحی که شامل هیدروکسید منیزیم و همچنین فسفات کلسیم- منیزیم است با سرعت بالاتری حل می شود و در نتیجه فلز زیرلایه بیشتر در معرض محلول خورنده قرار می گیرد.

۴- نتیجه گیری

الف) افزودن کلسیم به منیزیم به عنوان عنصر آلیاژی باعث افزایش سرعت خوردگی آن در محیط های فیزیولوژیک خواهد شد که میزان تسریع خوردگی آلیاژ رابطه مستقیمی با

این امر ممکن است به این دلیل باشد که لایه سطحی در آلیاژ Mg-1.74Ca ماهیت مقاومتری در برابر انحلال در محلول فیزیولوژیک دارد و به یکباره دچار شکست در مقیاس وسیع نمی شود. همان طور که گفته شد، سرعت خوردگی منیزیم خالص تجاری در محلول SBF از محلول هنک بیشتر است. سرعت خوردگی منیزیم خالص تجاری در محلول SBF، ۱۳/۳ برابر سرعت خوردگی همین ماده در محلول هنک بود. با مقایسه منحنی های پلاریزاسیون آلیاژ Mg-1.74Ca در دو محلول SBF و هنک و همچنین اطلاعات استخراج شده از این منحنی ها در جدول (۵) مشاهده می شود این مسئله در مورد آلیاژ Mg-1.74Ca نیز مشابه منیزیم خالص تجاری است، با این تفاوت که شدت آن کمتر از منیزیم خالص است. با مقایسه سرعت های خوردگی آلیاژ Mg-1.74Ca در دو

بیشتری پیدا می‌کند و با افزایش غلظت یون کلر در محلول، خوردگی گالوانیک میکروسکوپی در سطح آلیاژ تسریع خواهد شد.

ج) راسب شدن فاز Mg_2Ca در مرز دانه‌های آلیاژ منیزیوم-کلسیم می‌تواند عامل وقوع خوردگی مرزدانه‌ای در آلیاژ باشد.

نحوه پراکندگی فازهای بین‌فلزی و ترکیب شیمیایی محلول فیزیولوژیک دارد.

ب) در محلول‌های حاوی آنیون‌های مهاجم و خورنده مانند یون کلر در غلظت‌های بالاتر، اثر پیل‌های گالوانیکی میکروسکوپی که در واقع عامل تسریع خوردگی آلیاژ حاوی کلسیم در مقایسه با منیزیوم خالص تجاری هستند، نمود

مراجع

1. Y. H. Yun, Zh. Dong, Biodegradable Mg Corrosion and Osteoblast Cell Culture Studies, Vol 29, No. 6, 2009, pp. 1814-1821.
2. B. Denkena, A. Lucas, "Biocompatible Magnesium Alloys as Absorbable Implant Materials- Adjusted Surface and Subsurface Properties by Machining Processes", *Annals of the CIRP* (56), 2007, pp 113-116.
3. H. X. Wang, 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* (6), 2010, pp1743-1748.
4. M.P. Staiger, A. M. Pietak, "Magnesium and its Alloys as Orthopedic Biomaterials: A Review", *Biomaterials*, 2006, pp 1728-1734.
5. W. He, K. Yang, "Effect of Y on the bio-corrosion behavior of extruded Mg-Zn-Mn alloy in Hank's solution", *Material Science and Engineering* (30), 2010, pp 167-174.
6. M.P. Staiger, A. M. Pietak, "Magnesium and its Alloys as Orthopedic Biomaterials: A Review", *Biomaterials*, 2006, pp 1728-1734.
7. F. Witte, F. Beckmann, "In vivo corrosion and corrosion protection of magnesium alloy LAE442", *Acta Biomaterialia*, Vol 6, No. 5, 2010, pp 1792-1799.
8. F. Witte, N. Hort, "Degradable biomaterials based on magnesium corrosion", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol 12, No. 3, 2008, pp 63-72.
9. Y. Song, D. Shan, "Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid", *Materials Science and Engineering*, Vol 29, No. 3, 2009, pp. 1039-1045.
10. Y. Wang, M. Wei, "Corrosion process of pure magnesium in simulated body fluid", *Materials Letters*, Vol 62, No. 14, 2008, pp 2181-2184.
11. W. D. Mueller, M. L. Nascimento, "Critical discussion of the results from different corrosion studies of Mg and Mg alloys for biomaterial applications", *Acta Biomaterialia* (6), 2010, pp 1749-1755.
12. F. Witte, T. Calliess, "Degradable synthetische Implantat materialien", 2008.
13. Jung J. Y., Ahn J. P., "TEM study of in-vitro corrosion on biodegradable Mg-10%Ca binary alloy", 2nd Symposium on Biodegradable Metals, 2010, pp 131-136.
14. Sudholz A. D., Birbilis N., "Electrochemical Properties of Intermetallic Phases and Common Impurity Elements in Magnesium Alloys", *Electrochemical and Solid-State Letters* 14(2), 2011, pp C5-C7.