

اعمال پوشش هیدروکسی اپاتایت اعمال شده بر زمینه Ti-6Al-4V به روش الکتروشیمیایی در دمای محیط

امیر پاشا^۱، حمیدرضا قاسمی منفرد راد^{۲*}، محسن صارمی^۳

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی مواد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران

^۲ استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران

^۳ دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران

* نویسنده مسئول: hghasemi@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۱/۰۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۵/۱۷

چکیده

استفاده از پوشش هیدروکسی اپاتایت $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ بر روی زمینه تیتانیومی به عنوان ماده جایگزین بافت سخت بدن امروزه در علم پزشکی و بیومواد بسیار متداول گشته است. در بین روش های اعمال این پوشش روش پوشش دهی الکتروشیمیایی دارای مزایای مختلفی می باشد که از جمله مهمترین آنها می توان به تحت کنترل بودن ریزساختار اشاره نمود. در این تحقیق پوشش هیدروکسی اپاتایت در دمای محیط با روش الکتروشیمیایی بر روی زمینه Ti-6Al-4V اعمال گردید. برای اعمال پوشش از محلول پوشش دهی $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ با pH برابر ۴/۱، ولتاژ پوشش دهی ۴ ولت و دانسیته جریان 4 mA/cm^2 در دمای محیط استفاده گردید. نمونه ها در دمای 55°C برای چهار ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. ریزساختار و ترکیب شیمیایی پوشش ها، قبل و بعد از عملیات حرارتی، توسط میکروسکوپ الکترونی SEM و XRD مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از ایجاد پوششی با ساختاری متراکم تر و افزایش در مقدار ترکیب هیدروکسی اپاتایت بعد از عملیات حرارتی می باشد.

کلمات کلیدی: بیومواد، هیدروکسی اپاتایت، پوشش دهی، روش الکتروشیمیایی، آلیاژ تیتانیوم.

Deposition of Hydroxyapatite Coating on Ti-6Al-4V Substrate by Electrochemical Method at Ambient Temperature

Amir Pasha¹, Hamidreza Ghasemi^{*2}, Mohsen Saremi³

¹ PhD Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran

² Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran

³ Associate Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran

* Corresponding Author: hghasemi@ut.ac.ir

Submission: December 25, 2011 Acceptance: August 07, 2012

Abstract

Hydroxyapatite coating on Ti substrate is being used more frequently as a bone replacement material. Several methods such as plasma spray, sol-gel, ion beam assisted deposition and electrochemical methods can be used for applying hydroxyapatite on Ti substrate. Controlling microstructure of the coating is one of the advantages of electrochemical methods. In this work hydroxyapatite coatings were applied by electrochemical method on Ti-6Al-4V substrate under a coating voltage of 4V and amperage of 4mAcm^{-2} . The coating bath contained $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ at a pH of 4.1. The samples were heat treated at 550°C for 4hr. The microstructure and the composition of the coatings were investigated by scanning electron microscope (SEM) and X-Ray diffraction (XRD) methods before and after the heat treatment. The results showed a more compact coating with an increased amount of hydroxyapatite after the heat treatment.

Keywords: nanocomposite coating, electrochemical deposition, TiO_2 nanoparticles, pulse current.

۱- مقدمه

جهت پوشش دهی استفاده گردید. از مهم ترین ویژگی های این دستگاه، توانایی ثابت نگه داشتن ولتاژ و یا آمپراژ اعمالی با تغییر پارامتر دیگر (ولتاژ و یا آمپراژ) می باشد. جدول ۱ پارامترهای پوشش دهی برای اعمال پوشش هیدروکسی اپاتایت را نشان می دهد. حمام پوشش دهی از ترکیب محلول 0.042 مولار نترات کلسیم $Ca(NO_3)_2$ و محلول 0.025 مولار آمونیم دی هیدروژن فسفات $(NH_4H_2PO_4)$ ، با pH در حد $4/1$ انتخاب گردید. تمام ترکیبات از محصولات شرکت مرک آلمان بوده و برای تهیه محلول نیز از آب مقطر استفاده گردید.

جدول ۱: پارامترهای پوشش دهی هیدروکسی اپاتایت

بر روی زمینه Ti-6Al-4V

منبع تغذیه	Prova 8000
ترکیب حمام	$0.025 \text{ M } (NH_4H_2PO_4) + 0.042 \text{ M } (Ca(NO_3)_2)$
ولتاژ	4 V
آمپراژ	4 mA/cm^2
pH	$4/1$
آند	پلاتین مربع شکل با اضلاع 20 میلی متر
کاتد	دیسک با قطر 35 mm از جنس Ti-6Al-4V
دمای حمام	دمای محیط
زمان پوشش دهی	40 دقیقه

برای پوشش دهی از آند پلاتین با درجه خلوص بالای 98% ، با اندازه $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ استفاده گردید. نمونه ها جهت پوشش دهی در یک بشر و به فاصله 2 سانتی متر از یکدیگر قرار داده شدند.

با توجه به پلاریزاسیون کاتدی (که در قسمت بعدی بیشتر مورد بررسی قرار خواهد گرفت) که در محلول پوشش دهی بر روی آلیاژ زمینه انجام پذیرفت، ولتاژ پوشش دهی برابر چهار ولت و آمپراژ آن برابر چهار میلی آمپر بر سانتی متر مربع انتخاب گردید. عملیات پوشش دهی در دمای محیط و در مدت 40 دقیقه انجام پذیرفت. نمونه های پوشش دار برای بررسی ترکیب شیمیایی تحت آزمایش تفرق اشعه ایکس با

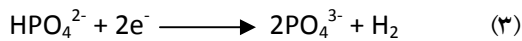
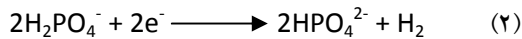
امروزه در جوامع بشری به دلیل رواج زندگی ماشینی و کاهش تحرک افراد، بالا رفتن سن با مشکلات ناشی از شکستگی و پوکی استخوان همراه می باشد؛ که باید به نحوی این نقیصه را جبران نمود. در سالیان اخیر برای یافتن ماده جایگزین بافت سخت بدن نظیر استخوان و یا دندان تلاش های زیادی انجام گرفته است. این مواد در دسته مواد زیستی قرار گرفته و به منظور بهبود کارایی بافت زنده، درون بدن و در تماس با بافت زنده بدن قرار می گیرند [۱]. این مواد بدون ایجاد مزاحمت برای بدن قابلیت قرار گرفتن در درون بدن را داشته، سمی نبوده، توسط بدن پس زده نمی شوند و در بهبود بیماری ها نقش عمده ای ایفا می نمایند [۳-۱].

برای جایگزینی بافت سخت بدن از پوشش هیدروکسی اپاتایت بر روی زمینه فلزی استفاده می گردد [۴-۷]. روش های مختلفی برای اعمال این پوشش، از جمله روش پاشش پلاسمایی، سل-ژل، پوشش دهی با پرتو یونی و چند روش دیگر وجود دارد [۸-۱۲]. یکی از روش هایی که به تازگی برای اعمال این پوشش مورد استفاده قرار گرفته است، روش الکتروشیمیایی می باشد [۱۳-۱۶]. بسته به نوع محلول، دما، جریان و ولتاژ پوشش دهی، پوشش به دست آمده خواص مختلفی خواهد داشت. در این تحقیق در دمای محیط پوشش هیدروکسی اپاتایت بر روی آلیاژ تیتانیوم اعمال گردید و ساختار و ترکیب آن مورد بررسی قرار گرفت.

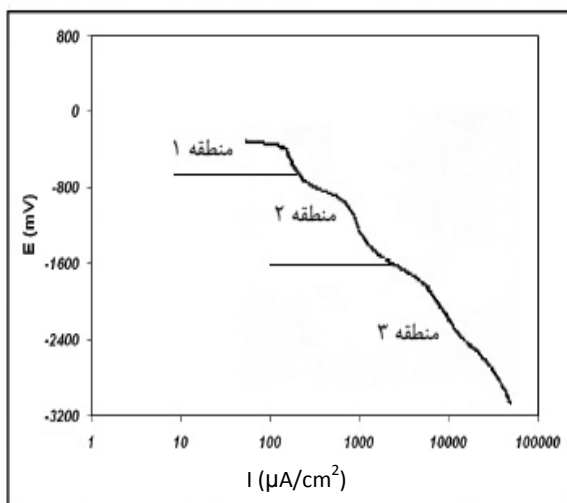
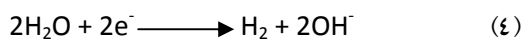
۲- مواد و روش تحقیق

برای اعمال پوشش هیدروکسی اپاتایت، زمینه از جنس Ti-6Al-4V که یکی از کاربردی ترین آلیاژهای تیتانیوم در علم بیومواد می باشد، انتخاب گردید و تحت آزمایش XRF قرار گرفت. نتایج آزمایش وجود 90% درصد تیتانیوم، 10% درصد آلومینیوم و چهار درصد وانادیم را در آلیاژ نشان داد. برای پوشش دهی، دیسک هایی از آلیاژ مذکور با ضخامت چهار تا پنج میلی متر و قطر 35 میلی متر توسط اره لنگ تهیه گردید. بعد از ماشین کاری، دیسک ها با سنباده شماره 180 سنباده زنی شدند. منبع تغذیه اتوماتیک مدل Prova 8000

در منطقه دوم واکنش احیای H_2PO_4^- و HPO_4^{2-} در ولتاژ $-۰/۴$ تا $-۱/۶$ ولت رخ می‌دهد.



در نهایت در منطقه سوم واکنش احیای آب در ولتاژ $-۱/۶$ تا $-۳/۰$ ولت رخ می‌دهد.



شکل ۱: نمودار پلاریزاسیون کاتدی Ti-6Al-4V در محلول پوشش دهی هیدروکسی اپاتایت در دمای محیط.

در این فرایند، یون‌های مثبت Ca^{2+} به سمت کاتد تیتانیومی حرکت نموده و می‌توانند با آنیون‌های OH^- و PO_4^{3-} بر روی سطح آلایژ زمینه واکنش دهند. به این منظور و با توجه به مطالب مطرح شده در مرجع ۱۹ در مورد تئوری DLVO، که برای انجام مناسب واکنش‌های کاتدی نیاز به حضور OH^- می‌باشد از دانسیته جریان‌های ۱ تا ۲۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع برای پوشش‌دهی استفاده گردید. این آمپراژ معادل ولتاژ در ناحیه سوم منحنی پلاریزاسیون می‌باشد. آمپراژهای مختلف در این محدوده ولتاژ برای پوشش‌دهی امتحان گردید. در این قسمت از تحقیق شکل ظاهری قطعه و همچنین چسبندگی قطعه به زمینه به عنوان دو فاکتور مهم برای قبول یا عدم قبول پوشش اعمالی در نظر گرفته شد. با تغییر ولتاژ و آمپراژ در نهایت در ولتاژ ۴ ولت و آمپراژ ۴ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع در مدت زمان ۴۰ دقیقه، پوشش

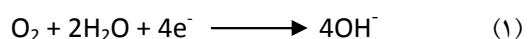
دستگاه Philips Xtert قرار گرفتند. همچنین برای بررسی ریزساختار پوشش از میکروسکوپ الکترونی مدل Camscan MV2300 استفاده گردید. ضخامت پوشش‌ها توسط دستگاه سنجش ضخامت بر پایه جریان گردابی مدل Electrometer 345 اندازه‌گیری گردید. برای بررسی ترکیب‌های موجود در پوشش و دمای دگرگونی آنها، نمونه‌ها با دستگاه^۱ TG/DTA مدل Plsda 1500 آزمایش گردیدند. نتایج حاصل از این آزمایش دمای عملیات حرارتی لازم برای پوشش را تعیین نمود.

برای عملیات حرارتی با توجه به نتایج آزمایش TG/DTA، نمونه‌ها تحت اتمسفر محیط به مدت چهار ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد در کوره قرار گرفتند. بعد از اتمام سیکل عملیات حرارتی، نمونه‌ها دوباره به وسیله دستگاه‌های SEM و XRD مورد بررسی قرار گرفتند تا تفاوت ساختار و ترکیب قبل و بعد از عملیات حرارتی در پوشش‌ها مشخص گردد.

۳- نتایج و بحث

برای تعیین ولتاژ و آمپراژ مناسب در محلول پوشش‌دهی، آلایژ زمینه تحت پلاریزاسیون کاتدی در دمای محیط قرار گرفته و نتیجه حاصل به عنوان معیار برای تعیین ولتاژ قرار گرفت. نمودار پلاریزاسیون کاتدی Ti-6Al-4V در محلول پوشش‌دهی هیدروکسی اپاتایت در دمای محیط را که در شکل ۱ نشان داده شده است را می‌توان به سه منطقه تقسیم نمود. با توجه به پتانسیل‌های هر منطقه می‌توان واکنش‌های احتمالی را که در هر منطقه رخ می‌دهد مورد بررسی قرار داد. نتایج حاصل از آزمایش پلاریزاسیون مشابه نتایج سایر محققین در این زمینه می‌باشد [۱۷ و ۱۸].

واکنش‌های رخ داده در هر منطقه را می‌توان به صورت زیر مشخص نمود. در منطقه یک فرایند احیای اکسیژن رخ می‌دهد (پتانسیل مدار باز این واکنش $-۰/۴$ ولت می‌باشد). این واکنش به صورت ارائه شده در معادله ۱ می‌باشد:

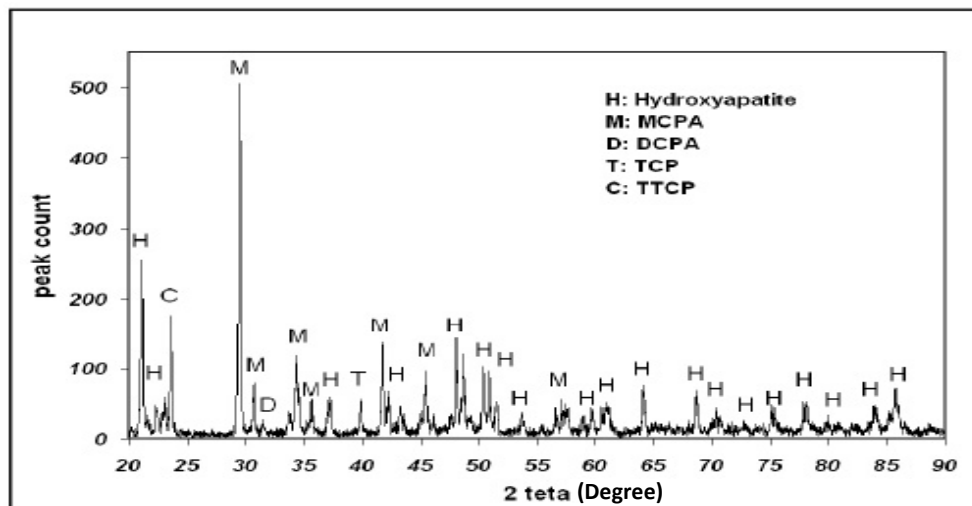


^۱ Thermo Gravimetry/Derivative Thermal Analysis

با کیفیت ظاهری مناسب به دست آمد. در زمان‌های کمتر از این مقدار پوشش نمی‌توانست کل سطح نمونه را بپوشاند و در زمان‌های بیشتر از این زمان نیز بر روی برخی از قسمت‌های پوشش ایجاد شده ذرات جدید پوشش می‌نشست که این ذرات چسبندگی بسیار کمی به پوشش قبلی داشته و به راحتی از پوشش جدا می‌شدند. این ذرات همچنین سبب عدم یکنواختی پوشش نیز می‌گردیدند.

ضخامت پوشش‌ها اندازه‌گیری گردید و برای قسمت‌های مختلف پوشش، ضخامتی در حدود $60 \pm 10 \mu\text{m}$ به دست آمد. بعد از اینکه پوشش یکنواخت و با چسبندگی مناسب به دست آمد، بررسی ساختار پوشش به وسیله XRD انجام گرفت. نتایج حاصل از XRD در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است، دو پیک عمده مربوط به فاز MCPA در تصویر دیده می‌شود و بقیه پیک‌ها بیشتر مربوط به فاز هیدروکسی اپاتایت و برخی از فازهای دیگر نظیر TCP و TTCP نیز در پوشش دیده می‌شوند. در جدول ۲ نام و ترکیب شیمیایی این ترکیب‌ها به همراه علائم

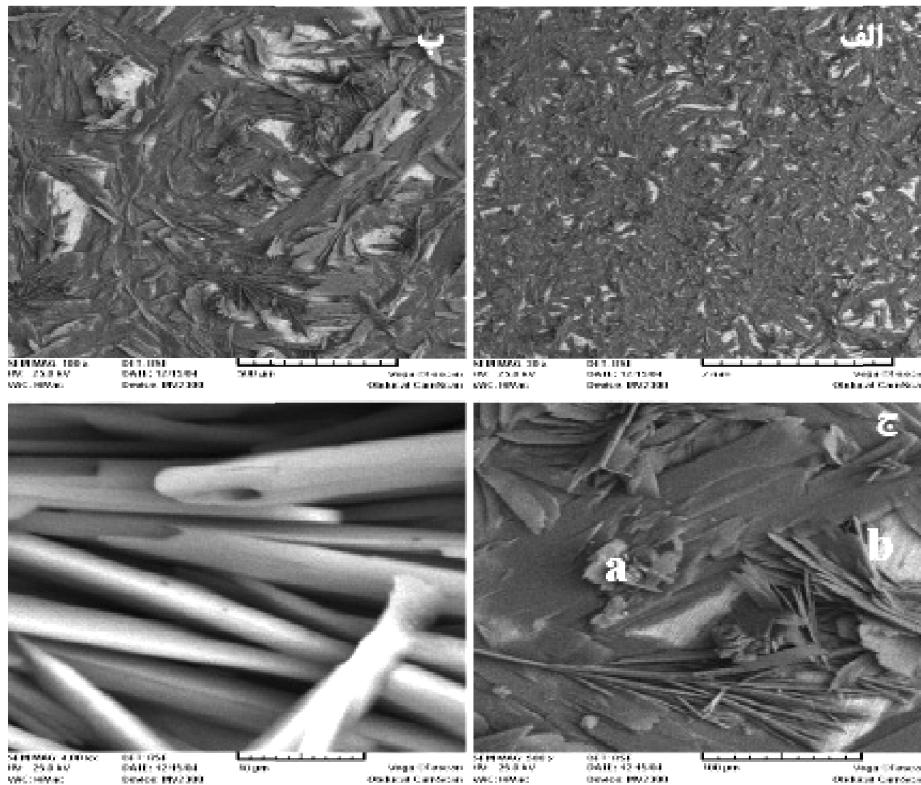
اختصاری آنها نشان داده شده است. این پیک‌ها با توجه به استانداردهای مربوط به تفرق اشعه ایکس به شماره‌های ۴۳۲-۹، ۱۳۸۱-۷۰، ۰۱۶۹-۹ و در نهایت ۱۳۷۹-۷۰ مشخص گردیده است. با توجه به اینکه پیک‌های مربوط به هیدروکسی اپاتایت در این پوشش دیده می‌شود به نظر می‌رسد پوشش‌دهی با موفقیت انجام پذیرفته است. البته در این پوشش‌ها برخی از دیگر ترکیبات کلسیم فسفات نیز دیده می‌شود. نمونه‌ها برای بررسی‌های میکروسکوپی به وسیله دستگاه SEM مورد مطالعه قرار گرفت. در شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشش هیدروکسی اپاتایت ایجاد شده در ولتاژ ۴ ولت و جریان 4 mA/cm^2 در بزرگنمایی‌های مختلف نشان داده شده است. در شکل مشخص است که پوشش تقریباً کل سطح را به صورت یکنواخت پوشانیده است. ساختار پوشش بیشتر حالت تیغه‌ای داشته و این تیغه‌ها بر روی یکدیگر رشد نموده‌اند. پوشش با ساختار کریستالی می‌تواند بیان‌گر تشکیل پوشش هیدروکسی اپاتایت بر روی زمینه می‌باشد [۱۷ و ۱۸].



شکل ۲: نتایج آزمایش XRD بر روی نمونه پوشش داده شده در شرایط بهینه.

جدول ۲: ترکیب‌های مختلف کلسیم-فسفات مورد استفاده در صنعت بیومواد به همراه علائم اختصاری آنها

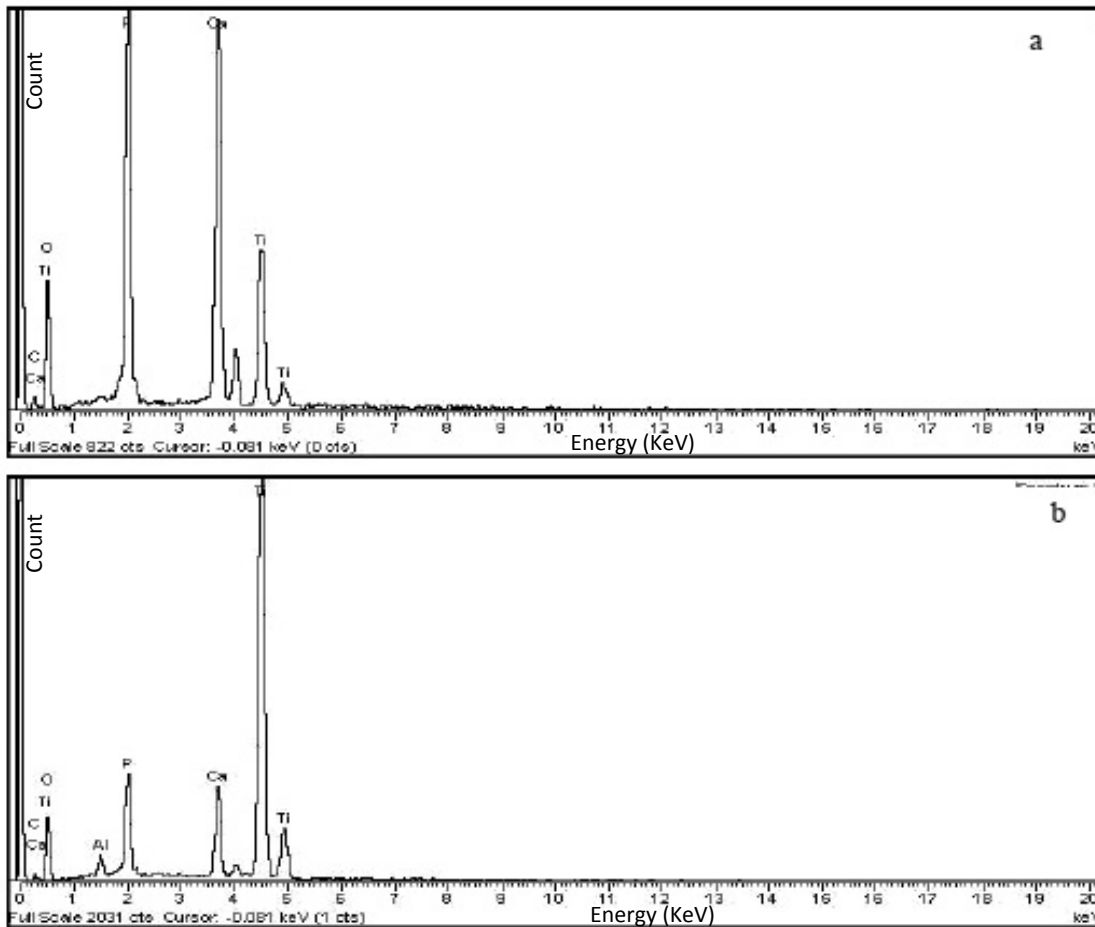
Phase	Abbreviation	Formula
Tetra calcium phosphate	TTCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$
Tricalcium phosphate (alpha and beta)	α/β -TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Hydroxyapatite	HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Monocalcium phosphate, anhydrous	MCPA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
Dicalcium phosphate, anhydrous	DCPA	CaHPO_4
Dicalcium phosphate, dihydrous	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Octa calcium phosphate	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Amorphous calcium phosphate	ACP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



شکل ۳: تصاویر SEM پوشش HA تشکیل شده بر روی آلیاژ زمینه در ولتاژ و تراز ۴ ولت و آمپراژ ۴ میلی آمپر بر سانتی متر مربع در بزرگنمایی های مختلف، در تصویر (ج) مناطق a و b مشخص شده است. منطقه تیغه ای a در بزرگنمایی بالاتر در شکل (د) نشان داده شده است.

بنابراین می توان بیان نمود که یک لایه نازک و هموار از پوشش در ابتدا تشکیل گردیده و سپس روی آن لایه تیغه ای شکل تشکیل شده است. در شکل ۴ نتیجه آنالیز دو نقطه مشخص شده، با علائم a و b در شکل ۳-ج، آورده شده است. همان طور که دیده می شود در آنالیز مربوط به قسمت a پیک عناصر پوشش مانند کلسیم و فسفر بسیار زیاد و مشخص می باشد. البته در این آنالیز هم پیک تیتانیوم دیده می شود. در آنالیز قسمت b با اینکه میزان عناصر پوشش کم می باشد، اما باز هم در این قسمت پوشش وجود دارد و می توان بیان نمود که در برخی از قسمت ها ضخامت پوشش کمتر از بقیه قسمت ها می باشد. با توجه به این نتایج به نظر می رسد که پوشش از دو لایه تشکیل مختلف شده باشد. به نحوی که در حین پوشش دهی در قسمت زیری یک لایه نسبتاً هموار از پوشش و بر روی آن یک لایه با ساختار تیغه ای شکل به وجود آمده است.

تیغه های کریستالی به وجود آمده در جهات مختلف رشد نموده اند و به عنوان مثال می توان به منطقه a در شکل ۳-ج اشاره نمود. همان طور که دیده می شود در برخی از مناطق بین این تیغه ها مناطقی همانند منطقه b در شکل ۳-ج وجود دارد. این مناطق می تواند مربوط به خاصیت سرامیکی پوشش و عدم هدایت الکتریکی در پوشش باشد. برای این امر دو دلیل وجود دارد؛ اول اینکه همان طور که قبلاً اشاره شد، یکی از واکنش های کاتدی انجام گرفته بر روی سطح در حین پوشش دهی، واکنش تولید OH^- بر روی سطح می باشد. برای انجام این واکنش احتیاج به سطح فلزی می باشد که جریان را از خود عبور دهد. دوم اینکه OH^- تشکیل شده باید به سطح پوشش آمده با یون Ca^{2+} واکنش دهد، بنابراین پوشش نمی تواند در همه جا با ضخامت بالا تشکیل شود و احتیاج به مناطقی برای عبور جریان و عبور یون ها می باشد [۱۸ و ۲۰]. آنالیزهای انجام شده نشان می دهد که در مناطق حفره مانند (منطقه b در شکل ۳-ج) نیز عناصر پوشش وجود دارند،

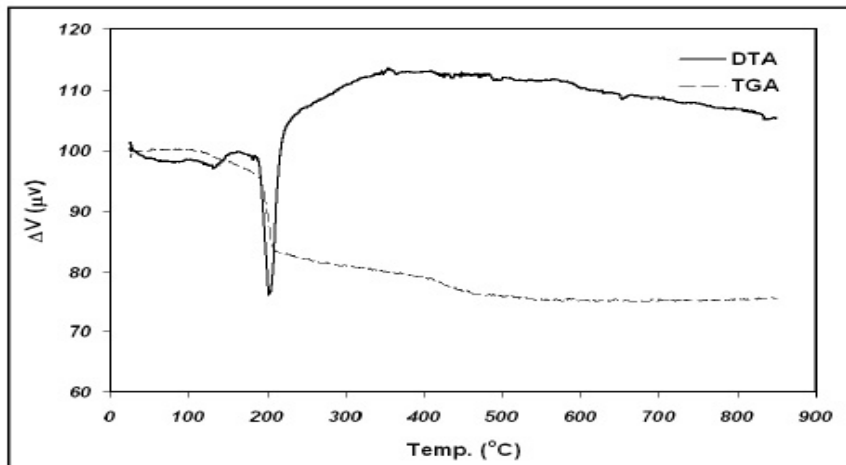


شکل ۴: نتیجه آنالیز دو منطقه نشان داده شده در شکل (۱-ج) با علائم a و b.

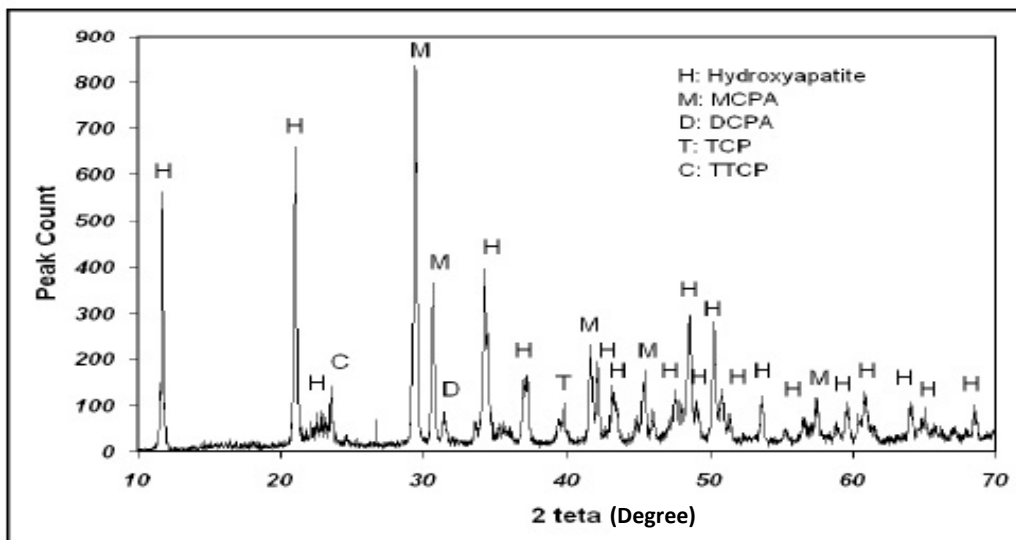
می‌باشند کاسته شده و بر شدت پیک هیدروکسی‌آپاتایت افزوده شده‌است.

پوشش‌ها بعد از عملیات حرارتی نیز با میکروسکوپ الکترونی مورد مشاهده قرار گرفتند. شکل ۷ نشان می‌دهد که ساختار پوشش بعد از عملیات حرارتی تفاوت چندانی با ساختار نشان داده شده در شکل ۳ که مربوط به قبل از عملیات حرارتی می‌باشد، ندارد. البته در این شکل دیده می‌شود که بعد از عملیات حرارتی بدون تغییر در ساختار تیغه‌ای شکل، تا اندازه‌ای پوشش متراکم‌تر گردیده‌است. این امر می‌تواند یکی دیگر از مزایای عملیات حرارتی پوشش باشد؛ به نحوی که با انجام عملیات حرارتی هم بر میزان هیدروکسی‌آپاتایت تشکیل شده افزوده می‌شود و هم پوشش متراکم‌تر می‌گردد.

نمونه‌ها برای بررسی تغییرات فازی و به‌دست آمدن دمای عملیات حرارتی تحت آزمایش TG/DTA قرار گرفتند. نتایج این آزمایش در شکل ۵ نشان داده شده‌است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود در دمای حدود 200°C یک واکنش گرماگیر همراه با یک پیک کاهش وزن شدید در پوشش دیده می‌شود. با توجه به ترکیب‌های موجود در پوشش قبل از انجام آزمایش TG/DTA (شکل ۲) به نظر می‌رسد این واکنش، واکنش آب‌گیری برخی از ترکیبات موجود در پوشش باشد؛ به نحوی که نتایج آزمایش XRD بعد از انجام عملیات حرارتی در دمای 550°C به مدت ۴ ساعت در اتمسفر معمولی که در شکل ۶ نشان داده شده‌است نیز انجام واکنش آب‌گیری برخی از ترکیبات را تأیید می‌نماید. در این شکل دیده می‌شود که از شدت پیک ترکیبات MCPA و DCPA که ترکیبات دارای آب تبلور



شکل ۵: نتیجه آزمایش TG/DTA انجام گرفته بر روی پوشش HA.



شکل ۶: نتایج آزمایش XRD بر روی نمونه پوشش داده شده در شرایط بهینه بعد از انجام عملیات حرارتی در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت.

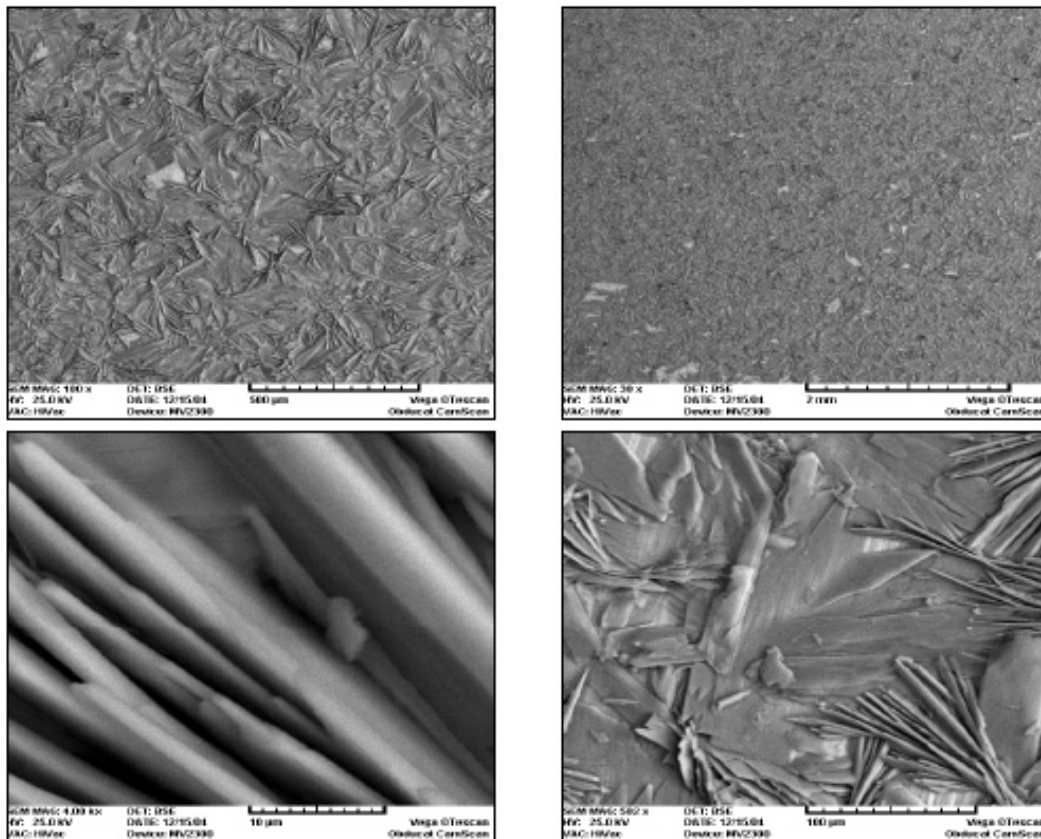
۴- نتیجه گیری

برخی از ترکیبات موجود در پوشش در این دما گرفته می‌شود. بعد از عملیات حرارتی از شدت این ترکیبات کاسته شده و بر شدت هیدروکسی اپاتایت افزوده می‌گردد. همچنین عملیات حرارتی باعث ایجاد پوشش متراکم‌تر بر روی زمینه تیتانیومی می‌گردد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از زحمات آقایان مهندس مظفر رحیمی و مهندس سید روح‌الله حسینی به جهت همکاری‌های ایشان در انجام آزمایش‌ها نهایت تشکر را دارند.

پوشش هیدروکسی اپاتایت در دمای محیط به صورت یکنواخت بر روی زمینه Ti-6Al-4V در ولتاژ ۴ ولت و جریان 4 mA/cm^2 و در مدت زمان ۴۰ دقیقه تشکیل گردیده است. نتایج آنالیز XRD حاکی از وجود فاز هیدروکسی اپاتایت و برخی دیگر از سایر ترکیبات کلسیم- فسفر می‌باشد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشش حاکی از تشکیل پوشش دولایه با ضخامت‌های مختلف بر روی سطح زمینه می‌باشد که لایه دوم پوشش ساختار تیغه‌ای شکل دارد. نتایج آزمایش TG/DTA نشان می‌دهد که در دمای 200°C یک واکنش گرماگیر در پوشش رخ می‌دهد که به نظر می‌رسد آب تبلور



شکل ۷: تصاویر SEM پوشش HA تشکیل شده در شرایط پهنه، بعد از عملیات حرارتی در بزرگنمایی‌های مختلف.

مراجع

1. A. Rahmy, M. Therein and C. Doyle, "Hydroxyapatite-coated acetabular components", Journal of Bone and Joint Surgery, 2001, pp. 817-825.
2. E. Verne, E. Bona, E. Angelini, F. Rosalbino and P. Appendino, "Correlation between microstructure and properties of biocomposite coatings", Journal of the European Ceramic Society, 2002, Vol.22, pp. 3215-2323.
3. D. C. Greenspan, "Bioactive ceramic implant materials", Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1999, Vol.4, pp. 389-393.
4. W. Suchanek and M. Yoshimura, "Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as a hard tissue replacement implants", Journal of Materials Research, 1997, Vol.13, No.1, pp. 94-117.
5. M. Komath, H.K. Varma and R. Sivakumar, "On the development of an apatitic calcium phosphate bone cement", Bulletin of Materials Science, 2000, Vol.23, No.2, pp. 135-140.
6. J. B. Park, and R.S. Lakes, Biomaterials: an Introduction, 2nd ed., Plenum Press, New York, 1992.
7. L. L. Hench and T. Kokubo, "Properties of bioactive glasses and glass-ceramics", in Handbook of biomaterials properties, Edited by: J. Black and G. Hastings, First edition, Chapman and Hall Company, New York, 1998, pp. 355-363.
8. B. Y. Chou and E. Chung, "Microstructural characterization of plasma-sprayed hydroxyapatite-10 wt% ZrO₂ composite coating on titanium", Biomaterials, 1999, Vol.20, pp.1823-1832.

9. C. F. Feng, K. A. Khor, E. J. Liu and P. Chenang, "Phase transformation in plasma sprayed hydroxyapatite coatings", *Journal of Scripta Materialia*, 2000, Vol.42, pp.103-109.
10. A. Balamurugan, S. Kannan and S.R. Ajeswari, "Bioactive sol-gel hydroxyapatite surface for biomedical applications-in vitro study", *Journal of Trends Biomaterials Artificial Organs*, 2002, Vol.16, No.1, pp. 18-22.
11. K. Hwang, J. Song, B. Kang and Y. Park, "Sol-gel derived hydroxyapatite films on alumina substrates", *Surface and Coating Technology*, 2000, Vol.123, pp. 252-255.
12. T. N. Kim, Q.L. Feng, Z.S. Luo, F.Z. Cui and J.O. Kim, "Highly adhesive hydroxyapatite coatings on alumina substrates prepared by Ion-beam assisted deposition", *Surface and Coating Technology*, 1998, Vol.99, pp. 20-23.
13. L. Aries, A. Jalama, A. Laouini and J. Roy, "Preparation and characterization of electrochemically deposited ceramic coating on stainless steel", *Journal of Surface Engineering*, 1998, Vol.14, No.3, pp. 235-239.
14. N. Asaoka, S. Best, J.C. Knowles and W. Bonfield, "Characterization of hydroxyapatite precipitated from different reactants", in proceeding of Bio ceramics, edited by: J. Wilson, L. Hanch and D. Greenspan, Elsevier, New York, 1995, Vol.8, pp. 331-395.
15. M. Manso, C. Jimenez, C. Morant, P. Herrero and J. Duaret, "Electrodeposition of hydroxyapatite coatings in basic condition", *Biomaterials*, 2000, Vol.21, pp. 1755-1761.
16. S. Ban and Sh. Maruno, "Morphology and microstructure of electrochemically deposited calcium phosphates in a modified simulated body fluid", *Biomaterials*, 1998, Vol.19, pp. 1245-1253.
17. S. K. Yen, C. M. Lin, "Cathodic reaction of electrolytic hydroxyapatite coating on pure titanium", *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 2002, Vol.77, pp. 70-76.
18. M. C. Kuo and S. K. Yen, "The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature", *Journal of Materials Science and Engineering C*, 2002, Vol. 20, pp. 135-160.
19. I. Zhitomirsky, "Cathodic electro deposition of ceramic and organ ceramic materials, Fundamental aspects", *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, Vol.97, pp. 279-317.