

پوشش هیدروکسی آپاتیت بر روی آلیاژ حافظه دار NiTi به روش الکتروفوریتیک

حسین ملکی قلعه، جعفر خلیل علافی و ویدا خلیلی

مرکز تحقیقات مواد پیشرفته و فرآوری مواد معدنی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

مهدی جاویدی

بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

(دریافت : ۸۹/۱۲/۱۶ - پذیرش : ۹۰/۲/۲۴)

چکیده

در این پژوهش پودر هیدروکسی آپاتیت بعنوان یک سرامیک زیستی به روش الکتروفوریتیک بر روی آلیاژ حافظه دار نیکل-تیتانیوم پوشش داده شد. محلول سوسپانسیون مورد استفاده n-butanol و تری اتانول آمین بود. عملیات رسوبگذاری در ولتاژهای مختلف ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ولت در زمانهای متفاوت ۱ تا ۵ دقیقه در ولتاژ ثابت بر روی کاتد انجام گرفت. پس از رسوبگذاری به منظور خشک کردن آهسته، نمونه‌ها در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. پس از آن وزن و ضخامت پوشش‌ها اندازه‌گیری شد. سپس عملیات تفجوشی نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در کوره تحت اتمسفر آرگون در دمای 800°C انجام شد. از تفرق اشعه ایکس (XRD) جهت شناسایی فازها و از SEM برای بررسی های ریز ساختاری و مورفولوژیکی پوشش‌ها استفاده شد. ترکیب شیمیایی پوشش نیز با استفاده از آنالیز تفکیک انرژی (EDX) بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که در ولتاژ ۳۰ ولت و زمانهای پایین‌تر پس از تفجوشی، می‌توان به یک پوشش پیوسته، یکنواخت و بدون ترک رسید. همچنین با افزایش زمان رسوبگذاری، وزن و ضخامت نمونه‌ها افزایش یافته است. روش ارائه شده در این تحقیق می‌تواند بعنوان یک روش جایگزین برای پوشش‌های زیست‌فعال در مقایسه با سایر روش‌های رسوبگذاری مانند پوشش دهی سل-ژل و پلاسما باشد.

واژه های کلیدی: هیدروکسی آپاتیت، الکتروفوریتیک، آلیاژ حافظه دار نیکل-تیتانیوم.

Electrophoretic deposition of hydroxyapatite on NiTi shape memory alloy

H. Maleki-Ghaleh, J. Khalil-Allafi and V. KHALILI

Research Center for Advanced Materials and Mineral Processing, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz

M. Javidi

Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz

(Received 6 March 2011, accepted 14 May 2011)

Abstract

In this study, hydroxyapatite powders as a bioceramic were coated on NiTi shape memory alloy by electrophoretic method. Suspension solution used as a mixture of n-butanol and tri ethanol amine (TEA). Deposition was carried out at different applied voltages of 20, 30 and 40 volts in different times from 1 to 5 minutes and constant voltage on the cathode. After deposition, the samples were dried at room temperature for 24 hours. Then weight and thickness of coating were measured. Ultimately the samples were sintered at 800°C in argon atmosphere for 2 hours. X-ray diffraction (XRD) and SEM were used for phase identification and morphological examining of coating consecutively. Composition of coating was analysed by Energy Dispersive X-ray (EDX). The results showed that a uniform, continuous and crack-free coating can be achieved at 30 volt and at shorter time after sintering. Moreover an increase in the deposition period, caused an increase in the weight and thickness of the deposition. The technique presented in this research can be a replacement technique for bioactive coatings in comparison with other techniques such as sol-gel and plasma spray coating.

Keywords: Hydroxyapatite, Electrophoretic Deposition, NiTi Shape Memory Alloy

E-mail of corresponding author: hossein_maleki64@yahoo.com

مقدمه

آلیاژ حافظه دار نیکل تیتانیوم در اواخر ۱۹۷۰ میلادی برای کاربردهای پزشکی معرفی شدند. خواص منحصر به فردی از جمله اثر حافظه داری، سوپر الاستیسیته، مدول الاستیک نسبتاً پایین، استحکام فشاری مناسب، مقاومت به خوردگی، خستگی بالا و زیست سازگاری خوب منجر به تنوع کاربرد آنها در وسایل پزشکی، ایمپلنت های ارتوپدی، ایمپلنت های دندان، مفاصل مصنوعی و ابزار جراحی شده است [۱-۳]. ایمپلنت های ارتوپدی مناسب علاوه بر دارا بودن خاصیت زیست سازگاری بایستی زیست فعال نیز باشند. در حال حاضر دو گروه عمده از مواد زیست فعال برای کاربردهای دندانپزشکی و ارتوپدی وجود دارند که عبارتند از: بایوگلس (Bio glass) و هیدروکسی آپاتیت (HA) [۴ و ۱].

محتوای معدنی بافت سختی همچون استخوان، عاج دندان و مینای دندان، هیدروکسی آپاتیت یا شبه کلسیم فسفات شناخته شده است. هیدروکسی آپاتیت با فرمول شیمیایی $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ به دلیل داشتن ترکیب شیمیایی مشابه با بافت استخوان طبیعی بدن و زیست سازگاری بالا، به طور وسیعی در کاربردهای دندان پزشکی و پزشکی به کار می رود [۵ و ۱۰]. با این حال از محدودیت های HA استحکام مکانیکی ضعیف آنها می باشد. بنابراین پوشش HA بر روی ایمپلنت فلزی برای کاربردهای ارتوپدی و دندانپزشکی، جهت بدست آوردن خصوصیات زیست فعالی و استحکام مکانیکی بالا پیشنهاد می شود [۵]. روش های متعددی برای پوشش HA بر روی ایمپلنت های فلزی بکار می رود که شامل پلاسما اسپری، سل ژل، لیزر، زیست تقلیدی، کند و پاش مگنترونی و پوشش دهی الکتروفورسیس می باشد [۱-۵]. مزایای روش EPD نسبت به سایر روش های پوشش دهی، سادگی، کنترل ضخامت، یکنواختی پوشش، دمای پایین فرآیند، پایین بودن هزینه تجهیزات، پوشش دهی زیرلایه با شکل های گوناگون و پیچیده، خلوص بالای رسوب گذاری، عدم تغییر فاز در طی فرآیند پوشش دهی، تولید فیلم نازک به شکل کامپوزیت می باشد [۱-۶]. فرآیند پوشش دهی الکتروفورسیس اساساً شامل دو مرحله است: الکتروفورسیس

ورسوب گذاری. الکتروفورسیس شامل حرکت ذرات باردار معلق در مایع به سمت الکتروود با بار مخالف تحت میدان الکتریکی در سوسپانسیون می باشد [۱]. رسوب گذاری لخته شدن و چسبیدن ذرات بر روی الکتروود است [۱]. مورفولوژی پوشش حاصل از الکتروفورسیس را می توان با بهینه کردن شرایط پوشش و اندازه و شکل پودر سرامیکی کنترل نمود. با افزایش زمان پوشش دهی و افزایش ولتاژ ضخامت پوشش افزایش می یابد [۵].

محدودیت عمده EPD در فرآیند پوشش دهی، سست بودن پیوند ذرات در پوشش تر می باشد، که این مشکل با گرم کردن ایمپلنت های حاوی پوشش در دمای بالا و یا تف جوشی بر طرف می شود، به عبارت دیگر با عملیات تف جوشی پوشش تر متراکم می شود [۵].

هدف از این پژوهش بدست آوردن یک پوشش یکنواخت، پیوسته و بدون ترک HA بر روی زیر لایه NiTi است.

مواد و روش تحقیق

سنتز پودر هیدروکسی آپاتیت

پودر انتخاب شده برای این تحقیق، پودر HA طبیعی بود که برای تهیه پودر در ابتدا استخوان گاو، در هوا توسط شعله در محدوده دمایی ۳۵۰ تا ۴۵۰ درجه سانتیگراد سوزانده شد. پودر سیاه حاصل در کوره ای با محدوده دمایی ۶۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی شد. پودر سیاه طی فرآیند عملیات حرارتی به پودر کریستالی سفید HA تبدیل شد. عملیات ریز کردن ذرات پودر در آسیاب گلوله ای به مدت ۲ ساعت انجام شد [۷].

تهیه سوسپانسیون و زیرلایه

سوسپانسیون با افزودن ۱۰ گرم پودر HA به ۱۰۰ میلی لیتر n - بوتانول تهیه می شود. پراکنده ساز بکار برده شده تری اتانول آمین (TEA) بود که به میزان ۲ میلی لیتر در لیتر به سوسپانسیون افزوده شد. سوسپانسیون حاصل بمدت ۳۰ دقیقه در پراکنده ساز آلتراسونیک قرار گرفته و پس از آن بلافاصله برای EPD استفاده می شد. پودر HA در سوسپانسیون

خواص

به منظور تعیین خلوص فازی پودر HA و پوشش‌های ایجاد شده، از دستگاه XRD نوع D8-Advance ساخت شرکت Bruker کشور آلمان استفاده شد. جهت بررسی مورفولوژی سطحی پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Cam Scan MV2200 ساخت شرکت Vega Tescan کشور چک، استفاده شد. به منظور جلوگیری از باردار شدن سطح نمونه‌ها و به علت هدایت الکتریکی پایین پوشش‌ها، ابتدا آنها با لایه بسیار نازکی از طلا پوشش داده شدند. برای آنالیز عنصری از دستگاه EDX که SEM به آن مجهز شده بود، استفاده گردید.

نتایج و بحث

شکل‌های ۱ و ۲ وزن پوشش و ضخامت پوشش را به ترتیب در ولتاژهای ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ولت برای زمانهای ۱ تا ۵ دقیقه نشان می‌دهند که در ولتاژهای اعمالی، وزن رسوبگذاری با گذشت زمان افزایش می‌یابد. دلیل این مطلب را میتوان به این صورت بیان نمود که با گذشت زمان ذرات بیشتری درون سوسپانسیون به سطح الکتروود با بار مخالف رسیده و بر روی زیر لایه رسوب می‌کنند. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش ولتاژ فرآیند الکتروفوریک، وزن و ضخامت پوشش ایجاد شده در زمانهای یکسان بیشتر خواهد شد. افزایش ولتاژ از طرفی سبب افزایش نیروی اعمالی بر ذرات در میدان الکتریکی شده و در نتیجه ذرات بیشتری به سطح الکتروود

بصورت مثبت باردار می‌شود و تحت اثر میدان الکتریکی به سمت کاتد حرکت نموده و در نهایت بر روی کاتد رسوب استفاده می‌کند.

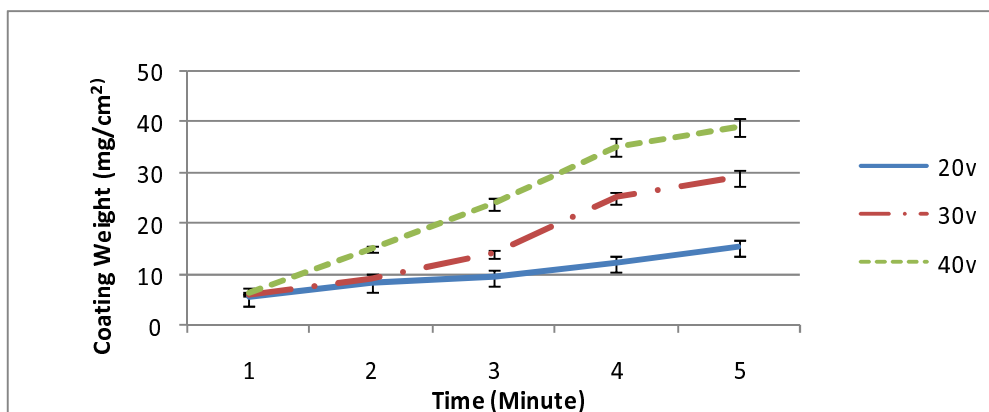
تهیه سلول الکتروفوریک و نمونه

سلول الکتروفوریک، از یک بشر ۱۵۰ میلی لیتری مجهز به نگهدارنده (برای ثابت نگه داشتن موقعیت الکتروودها)، گرافیت به عنوان آنود با ابعاد $50 \times 20 \times 30$ میلی‌متر و نمونه NiTi به عنوان کاتد با سطح مقطع ۱ سانتیمتر مربع تشکیل شده بود که فاصله بین الکتروودها ۸ میلی‌متر بود.

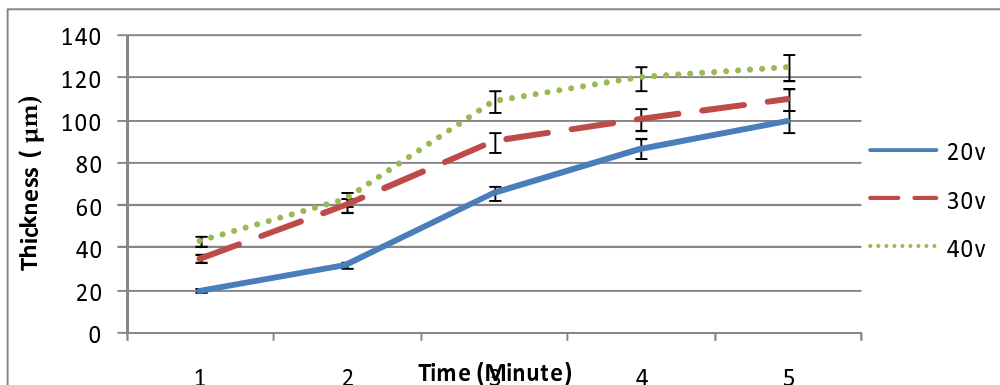
سطح نمونه‌ها پس از عملیات سمباده زنی تا مش ۱۰۰۰، پولیش و سپس بمدت نیم ساعت در استون در حمام آلتراسونیک جهت چربی زدایی قرار گرفتند و پس از آن با آب مقطر شستشو داده شدند و پس از خشک کردن نمونه‌ها، وزن شدند.

تف جوشی

به منظور افزایش میزان چسبندگی، تراکم و کاهش تخلخل پوشش‌تر، نمونه‌های پوشش داده شده پس از اینکه به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک شدند در یک کوره تحت اتمسفر گاز خنثی (آرگون) در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت تف جوشی شدند. نرخ گرمایش ۲ درجه سانتیگراد بر ثانیه انتخاب شد و پس از تف جوشی در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد نمونه‌ها تحت محیط گاز خنثی در کوره سرد شدند.



شکل ۱. منحنی‌های تغییرات وزن واحد سطح پوشش نسبت به زمان پوشش دهی در ولتاژهای مختلف.



شکل ۲. منحنی های تغییرات ضخامت پوشش نسبت به زمان پوشش دهی در ولتاژهای مختلف

که ثابت دی الکتریک محیط سوسپانسیون، ϵ_2 ثابت گذردهی دی الکتریک خلاء، ϵ_0 پتانسیل زتا سوسپانسیون، η ویسکوزیته محلول و $F(Ka)$ تابع هنری بوده که بین ۱ تا ۱/۵ می باشد. از رابطه (۲) می توان دریافت که افزایش پتانسیل زتای سوسپانسیون، موبیلیته EPD را افزایش می دهد که افزایش پتانسیل زتای ذرات در سوسپانسیون با افزایش غلظت تری اتانول آمین (به عنوان عامل پراکنده ساز) امکان پذیر است. به همین منظور به مقدار ۲۰ میلی لیتر TEA به ازای یک لیتر حلال در کار حاضر افزایش داده شد.

در رابطه (۱) U_{dep} متناسب با مقاومت رسوب است که با افزایش ضخامت رسوب افزایش می یابد و از طرفی با گذشت زمان میزان غلظت ذرات در سوسپانسیون کم می شود که در نهایت طبق رابطه (۱)، کاهش نرخ رسوبگذاری پس از گذشت زمان را خواهیم داشت.

شکل ۳ تغییرات دانسیته جریان با ولتاژ اعمالی و زمان رسوبگذاری طی فرآیند رسوب گذاری الکتروفوریتیک را نشان می دهد.

رابطه جریان، رسانایی و میدان الکتریکی توسط رابطه ۳ بیان می شود [۹].

$$\Lambda = \frac{j}{E S} \quad \text{رابطه (۳)}$$

بطوری که Λ رسانایی سوسپانسیون بر حسب $S m^{-1}$ و I جریان بر حسب آمپر و E میدان الکتریکی بر حسب $V m^{-1}$ و S سطح الکتروود بر حسب m^2 می باشد.

رسیده و در آنجا رسوب می کنند. از طرف دیگر افزایش ولتاژ سبب می شود تا ذرات درشت تر که در سوسپانسیون وجود دارند، بر روی زیرلایه، رسوب کنند که در نهایت وزن پوشش هم افزایش می یابد. شیب منحنی ها با افزایش زمان رسوبگذاری کاهش می یابد که بیانگر کاهش نرخ رسوب گذاری در زمانهای بالاتر است. این موضوع را می توان با استفاده از سینتیک فرآیند الکتروفوریتیک تشریح نمود.

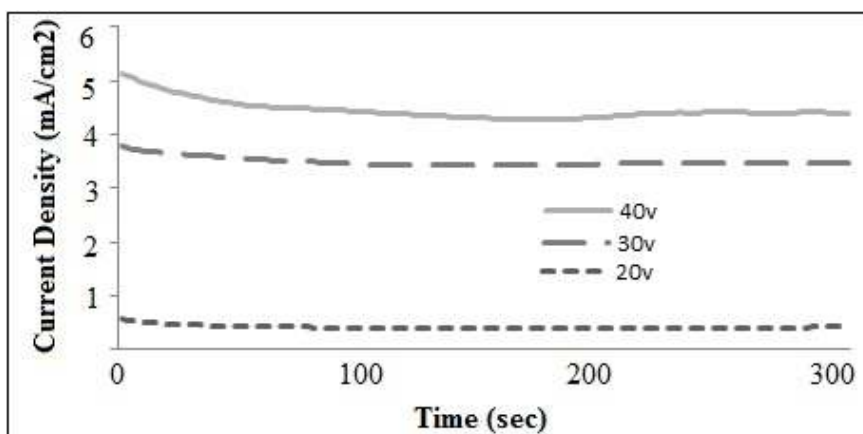
بر طبق نظریه زیتومیرسکی وزن رسوب در فرآیند الکتروفوریتیک متناسب با غلظت سوسپانسیون، ولتاژ اعمالی، زمان رسوبگذاری و تغییرات غلظت ذرات در سوسپانسیون در طی رسوب گذاری در فرآیند الکتروفوریتیک می باشد. وزن ایجاد شده در فرآیند رسوبگذاری الکتروفوریتیک را می توان با رابطه ۱ بیان نمود [۶].

$$W = \frac{C \mu U t}{d} \quad \text{رابطه (۱)}$$

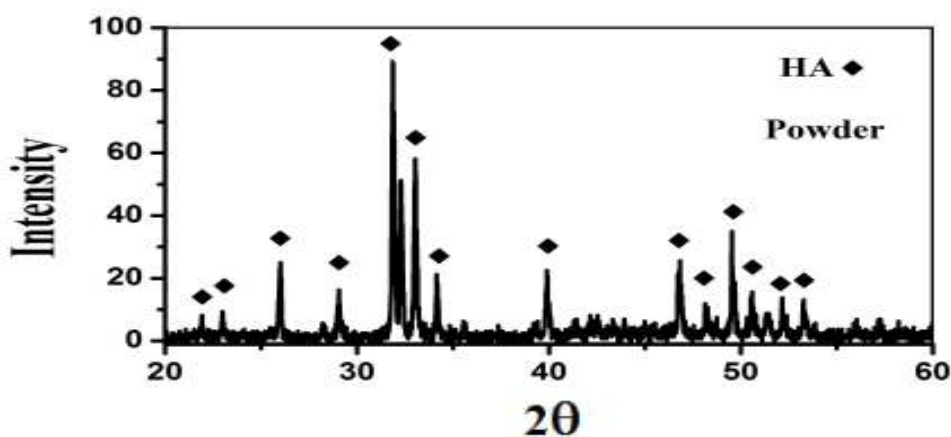
در این رابطه، C غلظت ذرات در سوسپانسیون، μ موبیلیته ذرات درون سوسپانسیون، $U = U_{ap} - U_{dep}$ بطوری که U_{ap} ولتاژ اعمالی در فرآیند الکتروفوریتیک و U_{dep} افت ولتاژ بدلیل مقاومت پوشش می باشد، t زمان رسوبگذاری و d فاصله بین دو الکتروود در فرآیند الکتروفوریتیک است.

موبیلیته ذرات کلئیدی جامد در سوسپانسیون μ توسط رابطه ۲ بیان می شود [۸].

$$\mu = \frac{2 \epsilon \epsilon_0 \epsilon F(Ka)}{3 \eta} \quad \text{رابطه (۲)}$$



شکل ۳. منحنی های تغییرات چگالی جریان نسبت به زمان پوشش دهی در ولتاژهای مختلف.



شکل ۴. الگوی پراش XRD پودر HA طبیعی تولید شده.

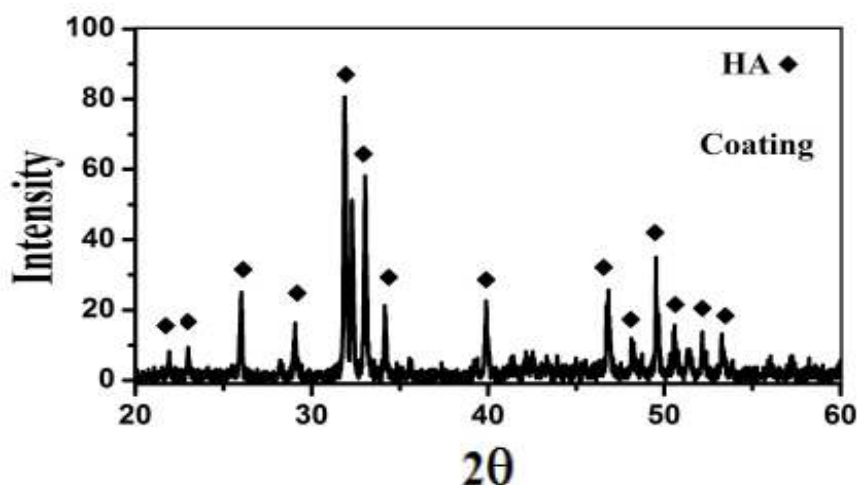
HA نمونه حاوی ترک و نمونه بدون ترک را نشان می دهد. در طیف آورده شده در شکل ۶ حضور ۴/۱ درصد نیکل و ۶/۵ درصد تیتانیوم در پوشش مشاهده می شود. حضور این عناصر را می توان بدلیل غیر یکنواخت بودن و ترک دار بودن پوشش توجیه نمود که این مطلب در تایید تصویر SEM شکل ۸ است. بطوری که در طیف آورده شده در شکل ۷ میزان حضور نیکل و تیتانیوم صفر می باشد که نشان دهنده یک پوشش یکنواخت و بدون ترک از HA می باشد که این مطلب در تایید تصویر SEM شکل ۹ است.

شکل های ۸ و ۹ میکروساختار سطح نمونه های پوشش داده شده به ترتیب در ولتاژ ۳۰ ولت، زمان ۲ دقیقه و ولتاژ ۵۰ ولت و زمان ۳ دقیقه، بعد از عملیات تف جوشی را نشان می دهند. نمونه های پوشش داده شده در ولتاژ ۳۰ ولت و زمان ۲ دقیقه (بعد از عملیات تف جوشی) یک پوشش یکنواخت و

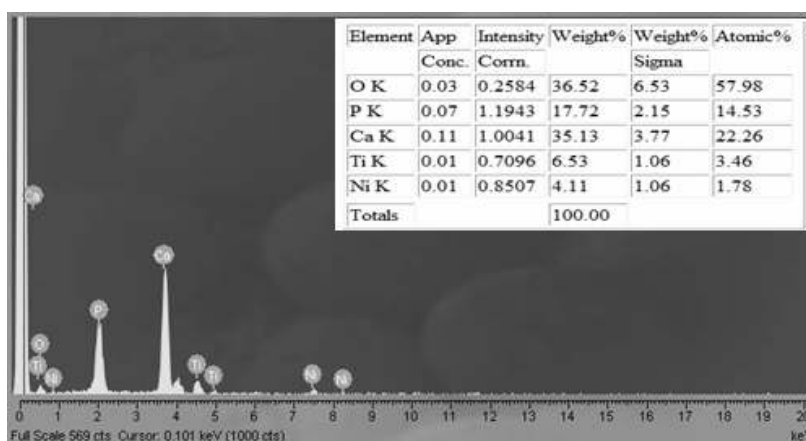
از رابطه (۳) می توان دریافت که دانسیته جریان به دلیل کاهش میدان الکتریکی با گذر زمان، کاهش می یابد. کاهش رسانایی بدلیل کاهش یونها در سوسپانسیون با گذر زمان و کاهش میدان الکتریکی بدلیل کاهش ولتاژ ناشی از افزایش ضخامت پوشش است.

قبل از فرآیند پوشش دهی، پودر HA توسط XRD جهت بررسی خلوص فاز و ساختمان طبیعی آنالیز شد. شکل ۴ و ۵ بترتیب الگوی XRD پودر سنتز شده HA و پودر HA پوشش داده شده بر روی زیر لایه پس از عملیات تف جوشی (نمونه پوشش داده شده در ولتاژ ۳۰ ولت و زمان ۲ دقیقه) می باشد. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، پودر بطور کامل با پودرهای HA (استاندارد) همسان بوده و فازهای دیگری مشاهده نشد.

شکل های ۶ و ۷ به ترتیب آنالیز تفکیک انرژی برای پوشش



شکل ۵. الگوی پراش XRD پوشش HA بر روی زیرلایه نایتینول.



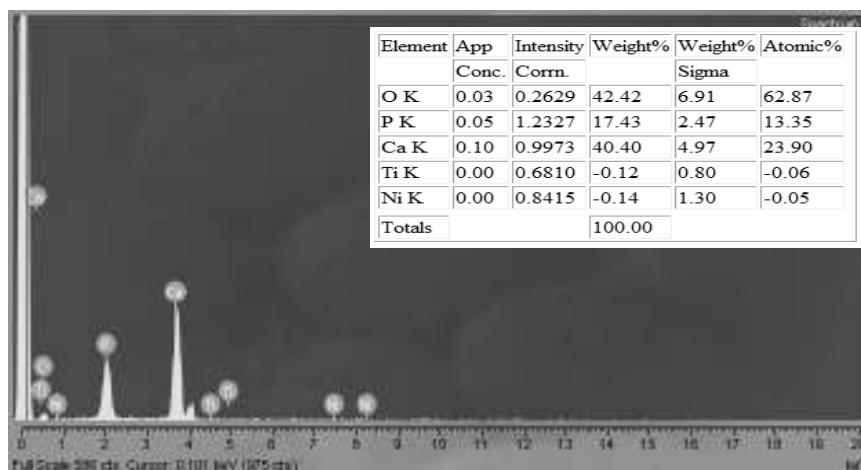
شکل ۶. آنالیز تفکیک انرژی برای پوشش هیدروکسی آپاتیت نمونه حاوی ترک.

پوشش های ضخیم بیشتر نمایان می شوند. با اعمال نرخ پایین گرمایش و سرمایش در طی مرحله تف جوشی، می توان از ترک ناشی از تنش حرارتی جلوگیری نمود [۶]. بنابراین در این تحقیق نرخ گرمایش $2 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ تنظیم و نمونه ها در کوره (تحت اتمسفر خنثی) سرد شدند. اضافه نمودن تری اتانول آمین (TEA) به سوسپانسیون به عنوان عامل پراکنده ساز و متصل کننده ذرات از تشکیل ترک (قبل از مرحله تف جوشی) جلوگیری می نماید. نظر به اینکه نمونه پوشش داده شده در ولتاژ ۵۰ ولت و زمان ۳ دقیقه به دلیل تخلخل های ریزی که بر روی سطح پوشش موجود است یک امتیاز محسوب می شود چراکه باعث رشد هر چه بیشتر سلولهای استخوانی و بهم پیوستگی و پایداری مکانیکی فصل مشترک بین استخوان محاطی و پوشش زیرلایه می شود [۶].

و بدون ترک است. درحالیکه نمونه پوشش داده شده در ولتاژ ۵۰ ولت و زمان ۳ دقیقه، حاوی ترک بر روی سطح می باشد که می تواند به دلیل ضخامت بالای پوشش باشد. تشکیل حفرات در ولتاژ اعمالی بالا طی فرآیند پوشش دهی الکتروفورنیک به علت تشکیل هیدروژن در کاتد، در پوشش افزایش می یابد.

این حفرات سبب ترک خوردن پوشش طی مرحله تف جوشی می شوند. انقباض و ترک، طی فرآیند تف جوشی به دلیل متراکم شدن پوشش، افزایش می یابد. این حفرات سبب ترک خوردن پوشش طی مرحله تف جوشی می شوند.

انقباض و ترک، طی فرآیند تف جوشی بدلیل متراکم شدن پوشش و تنش های حرارتی ناشی از تفاوت ضریب انبساطی سرامیک و زیر لایه فلزی رخ می دهد [۶]. ترکها در



شکل ۷. آنالیز تفکیک انرژی برای پوشش هیدروکسی آپاتیت نمونه بدون ترک.

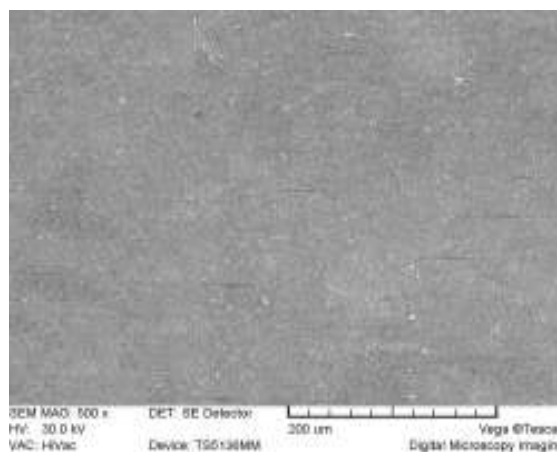
در ضمن عملیات تف جوشی تحت اتمسفر خنثی از اکسید شدن فصل مشترک جلوگیری کرده و باعث می شود فاز HA به فازهای دیگر کلسیم فسفات تجزیه نشود [۶].

نتیجه گیری

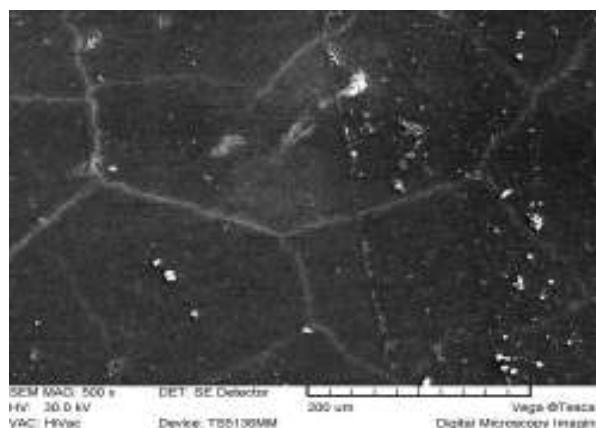
- ۱- ضخامت و وزن پوشش با افزایش ولتاژ اعمالی و زمان رسوبگذاری در طی فرآیند EPD افزایش می یابد.
- ۲- شدت جریان در فرآیند EPD طی ولتاژ ثابت با گذشت زمان کاهش می یابد.
- ۳- نتایج نشان می دهد که نمونه پوشش داده شده در ولتاژ ۳۰ ولت و زمان ۲ دقیقه، یک پوشش یکنواخت و بدون ترک بعد از عملیات تف جوشی است.
- ۴- با کاهش ولتاژ ضخامت رسوب و میزان تخلخل رسوب کاهش می یابد و منجر به یک پوشش یکنواخت می شود.
- ۵- تغییر فاز هیدروکسی آپاتیت به فازهای دیگر کلسیم فسفات، زمانی که عملیات تف جوشی در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد رخ دهد، صورت نمی گیرد.

تشکر و قدر دانی

از مسئولین آزمایشگاه خوردگی، متالوگرافی، XRD و SEM جناب آقای علیرضا نقی زاده و آقای محمد حسین ظریف به دلیل همکاری در این پژوهش تشکر و قدر دانی می شود.



شکل ۸. میکروساختار سطح نمونه پوشش داده شده در ولتاژ ۳۰ ولت و زمان ۲ دقیقه.



شکل ۹. میکروساختار سطح نمونه پوشش داده شده در ولتاژ ۵۰ ولت و زمان ۳ دقیقه.

منابع

1. D. Krause, B. Thomas, Ch. Leinenbach, D. Eifler, E. J. Minay, A. R. Boccaccini, *The electrophoretic deposition of Bioglass particles on stainless steel and Nitinol substrates*, Surface & Coatings Technology, 200 (2006) 4835 – 4845.
2. A. R. Boccaccini C. Peters J. A. Roether. Eifler S. K. Misra E. J. Minay, *Electrophoretic deposition of polyetheretherketone (PEEK) and PEEK/Bioglass coatings on NiTi shape memory alloy wires*, Journal of Materials Science, 41 (2006) 8152-8159
3. A. O. Lobo, J. O. Otubo, J. T. Matsushima, E. J. Corat, *Rapid obtaining of Nano Hydroxyapatite Bioactive Films On NiTi Shape Memory Alloy by Electrodeposition Process*, Journal of Materials Engineering and Performance, 20 (2010) 1059-9495.
4. A. R. Boccaccini, S. Keim, R. Ma, Y. Li and I. Zhitomirsky, *Electrophoretic deposition of biomaterials*, Journal of the Royal Society Interface. *Interfac*, 7 (2010) 209-227.
5. X. Feng Xiao and R. Fang Liu, *Effect of suspension stability on electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings*, Materials Letters, 60 (2006) 2627-2632.
6. S. V. Dorozhkin, *Bio ceramics of calcium orthophosphates*; Biomaterials, 31(2010) 1465-1485.
7. M. Javidi, S. Javadpour, M. E. Bahrololoom and J. Ma, *Electrophoretic deposition of natural hydroxyapatite on medical grade 316L stainless steel*, Materials Science and Engineering C, 28 (2008) 1509-1515.
8. M. E. Bahrololooma, M. Javidi, S. Javadpour and J. Ma, *Characterisation of natural hydroxyapatite extracted from bovine cortical bone ash*, Journal of Ceramic Processing Research, 10 (2009) 129-138.
9. I. Zhitomirsky, *Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects*, Advances in Colloid and Interface Science, 97 (2002) 279-317.
10. S. Dor, S. Rühle, A. Ofir, M. Adler, L. Grinis and A. Zaban, *The influence of suspension composition and deposition mode on the electrophoretic deposition of TiO₂ nanoparticle agglomerates*, Colloids and Surfaces A, 342 (2009) 70-75.