

## Evaluation of Biodegradability and Electrochemical Behavior of Magnesium Alloy - AZ31 Company with Bio-Nano Composite Membrane

Research Article

Farzad soleymani<sup>1</sup>

DOI: [10.22067/jmme.2022.78695.1074](https://doi.org/10.22067/jmme.2022.78695.1074)

### 1- Introduction

Bio-compatible metal materials such as stainless steel have played a fundamental role in the repair of damaged bones, but they have had problems such as not enough biological response and stabilization. In comparison to these materials, there are magnesium-based alloys that have better biological properties. However, a limitation for these alloys was their high reactivity and corrosion speed. On the other hand, the high reactivity of magnesium alloys in the corrosive environment was considered as an advantage in medical applications. In this research, the aim was to use nanocomposite membrane (polycaprolactone-chitosan-1% Baghdadite) to modify the surface of magnesium alloy AZ31 with low production cost.

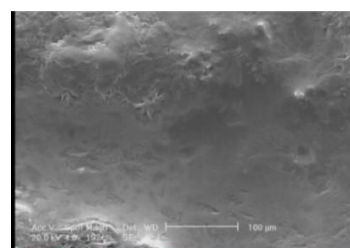
### 2-Experimental

In this research, polycaprolactone and chitosan polymer were used in order to apply a polymer membrane for the electrochemical modification of AZ31 magnesium alloy. Formic acid was used to dissolve chitosan and polycaprolactone. After complete dissolution, Baghdadite reinforcing nanoparticles were added to the solution. (Mechanical alloying method was used to prepare Baghdadite nano powder.). For this purpose, the raw materials of calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ), zirconium oxide ( $\text{ZrO}_2$ ) and silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ) were ground for 10 hours in a planetary mill.

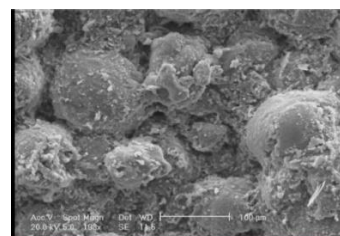
### 3- Results and discussion

As can be seen in (Figure 1a), the surface layer created as a result of the micro-spark oxidation process was full of porosity and cracks. The amount of defects can be reduced by applying polymer-ceramic composite membranes. According to (Figure 1c), the electrochemical current density and corrosion potential related to the AZ31 magnesium sample without any membrane was  $2 \times 10^{-3}$  amperes per square centimeter, and with the membrane, the electrochemical current density was  $3.4 \times 10^{-6}$  which has found a decrease in amperes per square centimeter. Also, the electrochemical potential for the AZ31 magnesium sample is reported to be 1.62 V, while an increasing trend in the electrochemical potential

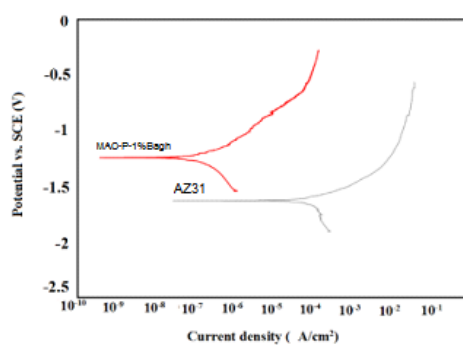
can be seen with the application of the composite membrane (polymer-Baghdadite). It can be concluded that the addition of 1 percent by weight of Baghdadite nanoparticles in the membrane leads to an improvement in the corrosion resistance.



(a)



(b)

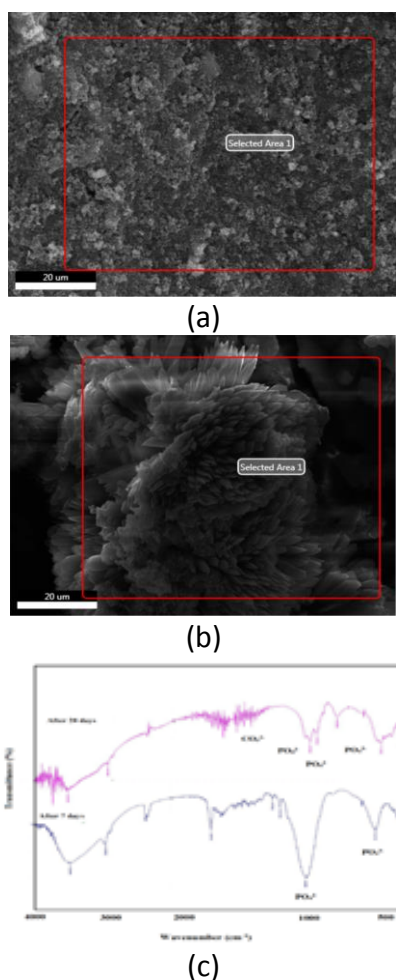


(c)

Figure 1 - Scanning electron microscope images of a) anodized AZ31 sample and b) sample with membrane - 1% Baghdadite. c) Polarization test results for sample with and without AZ31 coating

As can be seen in the image of the AZ31 magnesium sample, the amount of sediments formed on the surface was very low, while the application of the polymer membrane with Baghdadite reinforcing particles led to the formation of more sediments on the surface. The rosy layer on the samples is expected to be the bone-like apatite (Figure 2A Web). In order to confirm the chemical composition of the sediment layer formed on the sample, infrared spectroscopy was performed with FTIR. As can be seen in (Figure 2c), the stretching peaks related to the functional group  $O = C$  of the polyester group in polycaprolactone at  $1724\text{ cm}^{-1}$ , and chitosan at  $1654\text{ cm}^{-1}$  and  $1582\text{ cm}^{-1}$  have been observed. The presence of the characteristic peak at  $506\text{ cm}^{-1}$  is related to the absorption peak of the O-M bond, which proves the application of the polymer membrane on the magnesium substrate. Also, the peaks observed at  $1621\text{ cm}^{-1}$  and  $474\text{ cm}^{-1}$  belong to the hydroxyl group (O-H) in the structure of apatite.

and  $0.24\text{ mg/h/cm}^2$ , respectively. Also, the application of polymer-ceramic membrane leads to an increase in the surface roughness from  $\pm 0.34$   $3.546$  (magnesium sample AZ31) has become  $6.652\text{ }\mu\text{m} \pm 0.34$ .



**Figure 2 - Scanning electron microscope images a) AZ31 alloy b) Sample with membrane after 21 days of immersion. c) The pattern obtained from infrared spectroscopy of the sample with coating after 7 and 28 days of immersion.**

#### 4 -Conclusion

In this research, the polarization test results showed that the application of polymer-ceramic membrane improves the corrosion resistance and reduces the corrosion rate of AZ31 substrate by 1000 times in the physiological environment. At the end of the test, the corrosion rate of the magnesium sample with and without membrane is 0.14



ارزیابی رفتار زیست تخریب پذیری و الکتروشیمیایی آلیاژ منیزیم - آلومینیوم AZ31 با غشاء بایو نانو کامپوزیتی\*

فرزاد سلیمانی

DOI: 10.22067/jmme.2022.78695.1074

**چکیده** منیزیم و آلیاژهای آن با توجه به خواص مکانیکی نزدیک به بافت استخوان گزینه ای مناسب برای تولید ایمپلنت های ارتوپدی می باشد اما نرخ بالای خوردگی این مواد مانع اصلی بر سر راه کاربرد آنها به عنوان ایمپلنت های ارتوپدی است. یکی از روش های مطلوب برای کاهش نرخ خوردگی منیزیم و آلیاژ های آن در محیط های فیزیولوژی ایجاد غشاهای پلیمری-سرامیکی می باشد. هدف اصلی از تحقیق حاضر اعمال غشاء پلیمری پلی کاپرولاکتون - کیتوسان - ۱٪ بغدادیت به روش غوطه وری بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 آندایز شده به منظور بهبود مقاومت به خوردگی این آلیاژ است. نتایج از مون پلاریزاسیون نشان داد که اعمال غشاء پلیمری - سرامیکی سبب بهبود مقاومت به خوردگی و کاهش هزار برابری نرخ خوردگی زیر لایه AZ31 در محیط فیزیولوژی می شود. همچنین اعمال غشاء پلیمری - سرامیکی منجر به افزایش زبری سطح از  $3,046 \pm 0,34$ ، نمونه منیزیم AZ31 به  $6,652 \pm 0,34$  میکرومتر برای نمونه با غشاء پلیمری - سرامیکی شده است. به منظور ارزیابی توانایی تشکیل آپاتیت روی نمونه ها، از آزمون مایع شبیه ساز بدن (بافر فسفات) استفاده شد. نتایج نشان می دهد که تشکیل لایه آپاتیت روی سطح نمونه می تواند به عنوان معیاری از زیست تخریب پذیری در نظر گرفته شود.

واژه های کلیدی کیتوسان، پلی کاپرولاکتون، غشاء، آلیاژ منیزیم، زیست تخریب پذیری، بافر فسفات.

**Evaluation of Biodegradability and Electrochemical Behavior of Magnesium-Aluminum Alloy AZ31 with Bio-Nanocomposite Membrane**

Farzad Soleymani

**Abstract** Magnesium and its alloys are a suitable option for the production of orthopedic implants due to their mechanical properties close to bone tissue, but the high rate of corrosion of these materials is the main obstacle to their use as orthopedic implants. One of the best methods to reduce the corrosion rate of magnesium and its alloys in physiological environments is to create polymer-ceramic membranes. The main purpose of the present research is to apply polycaprolactone-chitosan-1% Baghdadite polymer membrane by immersion method on anodized AZ31 magnesium alloy in order to improve the corrosion resistance of this alloy. The results of the polarization test showed that the application of polymer-ceramic membrane improves the corrosion resistance and reduces the corrosion rate of the AZ31 sublayer by a thousand times in the physiological environment. Also, the application of polymer-ceramic membrane has led to an increase in the surface roughness from  $3.546 \pm 0.34$ , AZ31 magnesium sample to  $6.652 \pm 0.34$  micrometers for the sample with polymer-ceramic membrane. In order to evaluate the ability of apatite formation on the samples, the body simulating liquid test (phosphate buffer) was used. The results show that the formation of apatite layer on the surface of the sample can be considered as a measure of biodegradability.

**Key Words** chitosan, polycaprolactone, membrane, magnesium alloy, biodegradability, phosphate buffer.

\* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۶/۱۶ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۹/۲۶ می باشد.

## مقدمه

مواد فلزی زیست سازگار از قبیل فولاد زنگ نزن، آلیاژ تیتانیوم و آلیاژ کبالت - کروم نقش اساسی به عنوان کاشتنی برای ترمیم یا جایگزینی استخوان های آسیب دیده ایفا کرده اند اما این کاشتنی ها با گذشت زمان مشکلاتی نظیر سایش، شل شدن، عدم دریافت پاسخ و تثبیت مناسب بیولوژیکی، عدم استخوان سازی، عدم پایداری مکانیکی، کاهش تحرک مفصل، وجود درد و در نهایت شکست را به دنبال داشته اند در نتیجه اجرای عمل جراحی مجدد لازم خواهد بود بنابراین، تلاش های زیادی برای ساخت کاشتنی های زیست تخریب پذیر برای ترمیم استخوان انجام گرفته است [1,2]. در طول چهار دهه گذشته، بیو مواد گوناگونی توسعه یافته و با موفقیت به عنوان مواد پیوند استخوان به کار گرفته شده اند از جمله موادی که برای پیوند استخوان به کار رفته اند، کلسیم فسفات ها و پلی لاکتیدها بودند که خواص مکانیکی مناسبی نداشته اند. در مقایسه با این مواد، آلیاژ های پایه منیزیم قرار داشتند که نسبت به کلسیم فسفات ها و پلی لاکتیدها خواص بهتر و نزدیک تری به استخوان طبیعی داشته اند [3,4] با وجود استحکام بالای آلیاژ منیزیم، یک محدودیت جدی برای این آلیاژها سرعت خوردگی و واکنش پذیری بالای آن بود. به همین خاطر تلاش های چشم گیری برای بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژهای منیزیم انجام گرفته است از طرف دیگر واکنش پذیری بالای آلیاژ های منیزیم در محیط خورنده به عنوان یک مزیت در کاربردهای پزشکی به خصوص در کاشتنی های زیست تخریب پذیر مورد استفاده در مهندسی بافت استخوان محسوب می شد. زیرا با زیست تخریب پذیری کنترل شده این آلیاژها شرایط برای ترویج رشد استخوان فراهم می شد [5] البته لازم به ذکر است که در صورتی می توان منیزیم یا آلیاژ های آن را به عنوان یک کاشتنی زیست تخریب پذیر به حساب آورد که اولاً نرخ تحلیل و تخریب شدن آن متناسب با نرخ ترمیم شدن استخوان باشد و ثانياً محصولات خوردگی ایجاد شده حاصل از تحلیل یافتن منیزیم یا الیاز های آن قابل پذیرش توسط بدن باشد [6] تحقیقات اخیر نشان می دهد که تقاضای زیادی برای طراحی آلیاژ منیزیم با سرعت خوردگی کنترل شده و توانایی رسوب لایه آپاتیت شبه استخوانی روی سطح، به منظور ترویج رشد استخوان در بدن وجود دارد [7]. رویکرد جدید برای افزایش طول عمر کاشتنی های فلزی، اعمال غشاء با ساختار نانو بر روی سطوح این کاشتنی ها می باشد. بر این اساس از مواد عایق همچون سرامیک ها، پلیمر ها و یا کامپوزیتی از این مواد استفاده می شود

اما اعمال این غشاءهای سرامیکی بر روی سطح همواره همراه با ترک و تخلخل بوده است. لذا خوردگی به صورت حفره ای در آلیاژ رخ می دهد [8-6]. در یکی از تحقیقات انجام شده در زمینه غشاءهای پلیمری، آلیاژ منیزیم AZ31 را با استفاده از روش الکتروروسی با پلیمر پلی کاپرولاکتون غشاء دهی کردند. نتایج نشان داد که زیرلایه AZ31 غشاء داده شده با نانو فیبر پلی کاپرولاکتون مقدار تخریب و زیست سازگاری سطح آلیاژ AZ31 را به مقدار قابل توجهی بهبود داده است. همچنین نتایج کشت سلولی، نشان داد که میزان زنده ماندی و تکثیر سلولی بر روی سطح نمونه های غشاء داده شده، نسبت به نمونه AZ31 بدون غشاء بیشتر است. دلیل این امر کنترل در رهایش یون Mg در محیط اطراف کاشتنی بوده و در نتیجه منجر به بهبود شرایط خوردگی در محیط فیزیولوژیک بدن شده است [9] اما بزرگترین ضعف این نوع از غشاءها کم بودن زیست فعالی آنها بوده در نتیجه اتصال کاشتنی به بافت میسر نمی شود. بنابراین کامپوزیتی از این مواد شرایط بهتری از لحاظ زیست فعالی و زیست سازگاری برای کاشتنی فراهم می کند [10,11] در بیشتر اصلاح سازی های سطحی انجام شده روی آلیاژهای منیزیم، بهبود خواص زیست سازگاری، مکانیکی و خوردگی غشاء با هزینه های تولید کم و قابلیت تولید در مقیاس صنعتی کمتر مورد توجه قرار گرفته است [12-14] در این پژوهش هدف، به کار گیری غشاء نانو کامپوزیتی (پلی کاپرولاکتون - کیتوسان - ۱٪/بغدادیت) جهت اصلاح سازی سطح آلیاژ منیزیم AZ31 از لحاظ بهبود خواص زیستی و خوردگی، با هزینه تولید پایین، سرعت بالا و امکان استفاده در مقیاس صنعتی بوده است.

## مواد و روش ها

### ساخت نانو پودر بغدادیت

به منظور تهیه نانو پودر بغدادیت از روش آلیاژسازی مکانیکی استفاده شد. در این روش مواد اولیه کلسیم کربنات ( $\text{CaCO}_3$ )، اکسید زیرکونیوم ( $\text{ZrO}_2$ ) و اکسید سیلیسیم ( $\text{SiO}_2$ ) (تمام مواد مصرفی ساخت شرکت مرک آلمان و با خلوص ۹۹ درصد می باشد) با نسبت استوکیومتری ۳:۱:۲ با یکدیگر مخلوط شدند و به مدت ۱۰ ساعت در آسیاب سیاره ای با انرژی بالا با نسبت گلوله به پودر ۱۰:۱ آسیاب شد. محفظه آسیاب و گلوله ها از جنس زیرکونیا انتخاب شدند و پودر حاصله در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد به مدت سه ساعت کلسینه شد [15].

جدول ۱ ترکیب شیمیایی الیاژ منیزیم AZ31 (درصد وزنی)

Mg	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	عنصر AZ31
Bal	3.05	0.82	0.4	0.02	0.003	0.001	0.002	درصد وزنی

ASTM G5 انجام شد قبل از انجام آزمایش های الکتروشیمیایی نمونه ها به مدت ۳۰ دقیقه برای رسیدن به شرایط پایدار در محلول SBF غوطه ور شدند. نمونه AZ31 به عنوان نمونه کاری، پلاتین به عنوان الکتروکد کمکی و کالومل اشباع به عنوان الکتروکد مرجع در مدار قرار گرفتند. پلاریزاسیون از پتانسیل ۲۵۰ - میلی ولت تا ۲۵۰ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و با سرعت اسکن ۰.۳ میلی ولت بر ثانیه انجام گرفت [17]. آزمایش امپدانس طبق استاندارد ASTM G 106، در محدوده فرکانس ۱۰ میلی هرتز تا ۱۰۰ کیلو هرتز و ولتاژ متناوب با مشخصه موج قله تا قله ۵ میلی ولت به دست آمد.

**بررسی رفتار زبری سنجی نمونه ها.** برای ازمون زبری سنجی نمونه ها از دستگاه زبری سنجی دیجیتال پرتابل مدل TR100 استفاده شد. دستگاه های زبری سنجی مقدار Ra و Rz و دیگر موارد را به صورت خودکار اندازه گیری می کنند. مزیت استفاده از دستگاه های دیجیتال نسبت به دستگاه های با سوزن روبشی عدم آسیب رساندن به سطح قطعه یا غشاء است.

**بررسی ترکیبات فازی غشاهای پلیمری.** در جهت تایید حضور نانو ذرات بغدادیت درون غشا ها از آنالیز پراش پرتو ایکس با استفاده از لامپ CuK $\alpha$  با طول موج  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$  در Step Size  $2\theta < 40$ ،  $20 < 2\theta < 0.05$  : استفاده گردید پیک های بدست آمده با استفاده از نرم افزار X-Pert و اطلاعات موجود در کارت های استاندارد بررسی شد.

**بررسی میکروسکوپ الکترونی روبشی.** به منظور بررسی مورفولوژی سطح نمونه ها و تخلخل های موجود در غشاهای مختلف، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به کار گرفته شد. برای آماده سازی، نمونه ها به ابعاد  $3 \times 2$  سانتی متر تهیه، و تحت جریان ۱۰ میلی آمپر با طلا غشاء داده شد و پس از آن تحت ولتاژ ۱۰ تا ۱۵ کیلو ولت سه عکس از نقاط مختلف نمونه ها گرفته شد.

## آماده سازی الیاژ منیزیم

در این تحقیق از الیاژ منیزیم AZ31 با ترکیب شیمیایی ذکر شده در جدول یک استفاده گردید شمش اولیه تا ضخامت ۲ میلی متر نورد گرم شد و برای یک نواخت شدن ساختار به مدت سه ساعت در دمای ۴۵۰ سانتی گراد آنیل گردید سپس از ورق حاصل نمونه هایی با ابعاد  $3 \times 2$  سانتی متر بریده و عملیات آماده سازی سطح بر روی آنها انجام شد به این ترتیب که نمونه ها با سنباده شماره ۱۸۰ تا ۱۲۰۰ پولیش شد و به منظور چربی زدایی و خارج کردن هرگونه آلودگی، به مدت ۱۰ دقیقه در الکل در دستگاه التراسونیک قرار گرفت.

## عملیات غشاء دهی

### اعمال غشاء پلیمری - سرامیکی

در این پژوهش از پلیمر پلی کاپرولاکتون و کیتوسان به منظور اعمال غشاء پلیمری جهت اصلاح سازی الکتروشیمیایی الیاژ منیزیم AZ31 استفاده شد. به این منظور نسبت وزنی ۷۰٪ از پلی کاپرولاکتون و ۳۰٪ کیتوسان انتخاب شد [16]. به منظور انحلال کیتوسان و پلی کاپرولاکتون (نسبت ۵ به ۳) از اسید فرمیک استفاده شد و به مدت ۸ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. پس از انحلال کامل، نانو ذرات تقویت کننده بغدادیت (۱٪ وزنی) به محلول اضافه شد، سپس به منظور توزیع بهتر ذرات بغدادیت، محلول به مدت ۳۰ دقیقه تحت جریان امواج آلتراسونیک (S-JP ۰۱۰) قرار داده شد. سپس نمونه ها با روش غوطه وری غشاء داده شدند و به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۵ درجه سانتی گرد قرار گرفتند تا خشک شوند.

## ارزیابی غشاء های اعمالی

**بررسی رفتار خوردگی نمونه ها.** محیطی که آزمایش خوردگی در آن انجام شد، محلول شبیه سازی شده بدن با ترکیب ذکر شده در جدول (۲) بود سطحی برابر با  $1 \times 1$  سانتی متر در معرض محیط خوردنده قرار گرفت و آزمایش الکتروشیمیایی توسط دستگاه پتانسیو استات EG&G مدل G5 273A، طبق استاندارد

تهیه شده در بطری‌های ریخته شد پس از قرار گیری نمونه‌ها درون بطری‌ها در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد در درون حمام بن ماری قرار گرفتند و پس از مدت زمان ۷، ۱۴، ۲۱ و ۲۸ روز از محلول خارج شدند [20]. میزان تخریب پذیری نمونه‌ها طبق (رابطه ۱) محاسبه گردید.

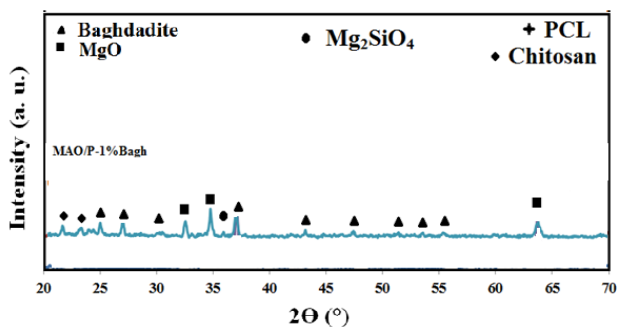
$$(1) \quad \text{درصد تخریب پذیری} = \frac{(W_2 - W_1)}{W_1} \times 100$$

$W_2$  و  $W_1$  به ترتیب وزن نمونه‌ها قبل و بعد از غوطه‌وری در آب است. به منظور تبدیل تغییرات وزنی به سرعت خوردگی می‌توان از (رابطه ۲) استفاده کرد که در آن CR سرعت خوردگی با واحد میلی‌گرم بر ساعت،  $W$  کاهش وزن نمونه با واحد میلی‌گرم،  $A$  سطح اولیه نمونه در معرض محیط خورنده با واحد سانتی متر مربع و  $t$  زمان غوطه‌وری با واحد ساعت می‌باشد [21].

$$(2) \quad CR = W/At$$

### نتایج و بحث

شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه AZ31 در حضور غشاء پلیمری همراه با یک درصد بغدادیت در تطابق خوبی با کارت‌های استاندارد منیزیم، منیزیم اکسید (JCPDS ۰۱-۰۷۷-۲۳۶۴) و فورستریت (JCPDS: 01-085-1364) است. همچنین پیک‌های مربوط با کارت استاندارد بغدادیت (1854-۰۰-۰۴۷) و JCPDS در زوایای ۳۰-۳۳ درجه مشاهده می‌شود که نشان دهنده حضور ذرات بغدادیت در غشاء است. پیک‌های حاصل از الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه با غشاء پلیمری با ترکیب پلی‌کاپرولاکتون 70 (٪ وزنی)-کیتوسان (30٪ وزنی) حضور پیک‌های پلی‌کاپرولاکتون و کیتوسان را در زوایای ۲۱/۶ و ۲۳ درجه نشان می‌دهد.



شکل ۱ منحنی الگوی پراش پرتو ایکس نمونه منیزیمی AZ31 با غشاء پلی‌کاپرولاکتون - کیتوسان - ۱٪ بغدادیت

**تعیین گروه‌های عاملی در غشا های پلیمری - سرامیکی.** برای بررسی پیوند های موجود در غشا های پلیمری-سرامیکی، از روش طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR) در محدوده  $400\text{Cm}^{-1}$  -  $2400\text{Cm}^{-1}$  و با نرخ روبش  $2\text{Cm}^{-1}$  استفاده شد.

**آزمون ارزیابی زیست فعالی غشاء ها.** محلول شبیه سازی شده بدن بر اساس روشی که بوهنر و همکارانش [18,19] ارائه دادند، آماده شد. در این روش به هیچ عنوان نیازی به گرفتن pH محلول شبیه سازی شده بدن در حین ساخت آن و ثابت نگه داشتن این عدد در  $7/4$  - pH نمی باشد.

برای تهیه محلول شبیه سازی بدن ابتدا دو بشر ۱۰۰۰ میلی لیتری تهیه، و درون هر کدام به تفکیک ۸۰۰ میلی لیتر آب مقطر ریخته، و با کمک استیرر دمای هرکدام از بشر به ۳۷ درجه سانتی‌گراد رسانده شد، سپس مقدار  $0/16$  میلی لیتر اسید کلریدریک نیم مولار به هر یک از دو بشر به صورت جداگانه همزمان اضافه گردید. و بعد از آن، به ترتیب نمک‌ها به بشرها اضافه شد (جدول ۲).

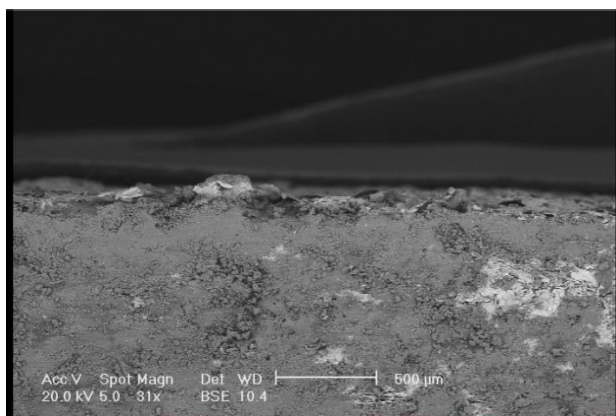
جدول ۲ مقادیر نمک‌های اضافه شده به هر یک از سل‌های A و B [18]

نمک‌ها	مقادیر اضافه شده به سل A	مقادیر اضافه شده به سل B
HCl (1 molar)	۰/۱۶۰ml	۰/۱۶ml
NaCl	۸/۰۳۵g	۸/۰۳۵g
KCl	۰/۴۵۰g	-
$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	۰/۴۶۲g	-
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	۰/۶۶۲g	-
CaCl <sub>2</sub>	-	۰/۵۸۴g
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۰/۱۴۴g	-
NaHCO <sub>3</sub>	۰/۷۱۰g	-

به منظور انجام آزمون زیست تخریب پذیری از محلول بافر فسفات (PBS) (buffered saline) با ترکیب شیمیایی و مقدار (NaCl ۸ گرم و KCl ۰/۲ گرم و  $Na_2HPO_4$  ۱/۲۴ گرم و  $KH_2PO_4$  0.24 گرم) استفاده شد.

نمونه‌ها قبل از قرارگیری در محلول، با ترازوی با دقت ۴ رقم اعشار وزن شدند و سپس ۱۰ میلی لیتر محلول بافر فسفات

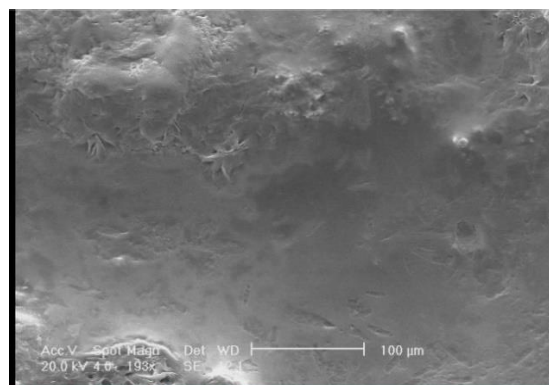
بدین ترتیب با اعمال غشاء‌های کامپوزیتی پلیمری-سرامیکی می‌توان این تخلخل‌ها را کاهش داد و در نتیجه زمان لازم جهت نفوذ الکترولیت خورنده به زیر لایه افزایش پیدا می‌کند. روش‌های متفاوتی برای بهبود انحلال فلزات و رفتار زیست‌سازگاری آنها پیشنهاد شده است که ایجاد غشاء‌های پلیمری-سرامیکی از جمله این روش‌های بهبود است. تا کنون انواع گوناگونی از غشاء‌های زمینه پلیمری برای بهبود خواص منیزیم و آلیاژهای آن مورد تحقیق قرار گرفته است که شامل پلیمرهایی مانند پلی‌کاپرولاکتون، ژلاتین، کیتوسان، هیالورونیک اسید و ... است. عموماً به منظور بهبود خواص بیولوژیکی و چسبندگی غشاء پلیمری، از ذرات تقویت‌کننده سرامیکی در غشاء استفاده می‌شود. از جمله بیوسرامیک‌های مورد استفاده در غشاء می‌توان به آلومینا، زیرکونیا، سیلیس، هیدروکسی آپاتیت، فورستریت، انستاتیت، بغدادیت و شیشه‌های زیستی اشاره کرد [22] همانطور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود اعمال غشاء پلیمری همراه با ۱٪ بغدادیت منجر به پر شدن تخلخل‌ها و ترک‌های سطحی ناشی از آندایز شده است. حضور ذرات بغدادیت بدون هیچ‌گونه آگلومره شدن در سطح نمونه‌ها قابل مشاهده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه منیزیمی با غشاء پلیمری ۱-٪ بغدادیت در شکل (۳) نشان داده شده است. غشاء پلیمری اعمالی با ذرات تقویت‌کننده بغدادیت به صورت یک لایه نازک، تمامی سطح را فرا گرفته و ضخامتی مناسبی را دارا می‌باشد.



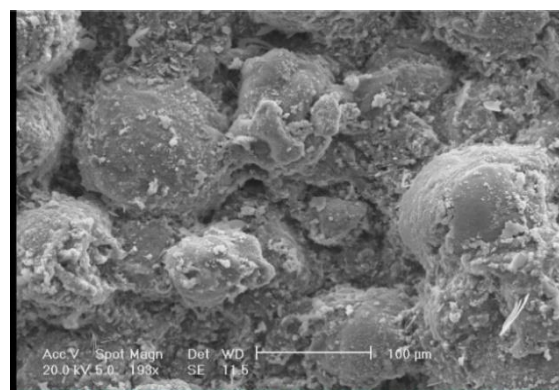
شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه AZ31 با غشاء پلیمری - یک درصد بغدادیت

نتایج مربوط به زبری سطح (آنالیز پروفیلومتری)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به سطوح نمونه‌ها در اثر اعمال فرایند اکسیدان میکروجرقه و غشاء پلیمری پلی‌کاپرولاکتون (70٪ وزنی) - کیتوسان (30٪ وزنی) در حضور ۱٪ وزنی بغدادیت به ترتیب در شکل (۲-الف و ب) نشان داده شده است. همانطور که در تصویر شکل (۲-الف) دیده می‌شود، لایه سطحی ایجاد شده در اثر اعمال فرایند اکسیداسیون میکروجرقه پر از تخلخل و ترک بوده که منحصراً به دلیل آزاد شدن حباب‌های گازی و تنش‌های حرارتی است [22]. ایجاد چنین لایه‌ای از رسیدن محلول خورنده به زیر لایه تا حد زیادی جلوگیری می‌کند. اما الکترولیت از لایه متخلخل خارجی می‌تواند به زیرلایه برسد و در نتیجه در نهایت منجر به خوردگی الکتروشیمیایی زیرلایه شود [23]. بدین جهت اعمال این نوع غشاء به تنهایی نمی‌تواند منجر به بهبود رفتار خوردگی آلیاژهای منیزیمی شود.



(الف)



(ب)

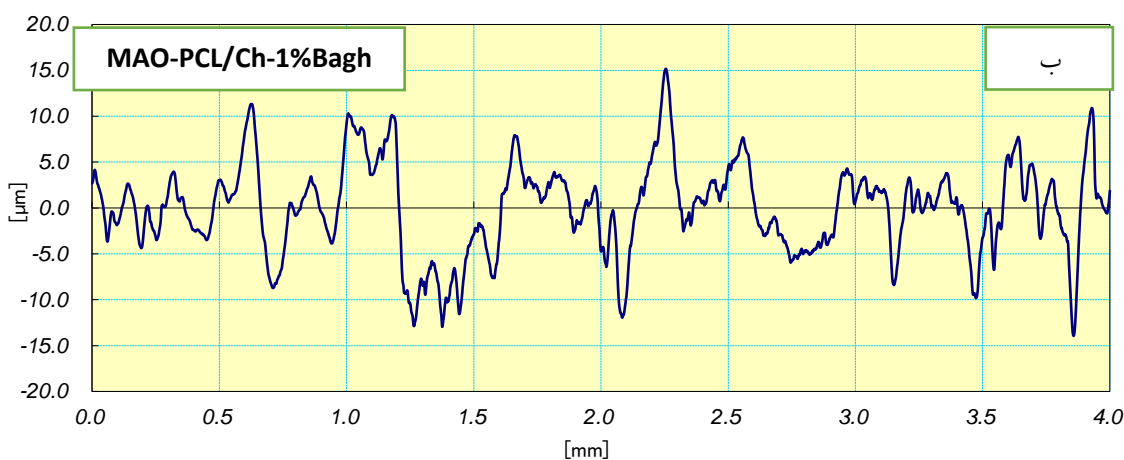
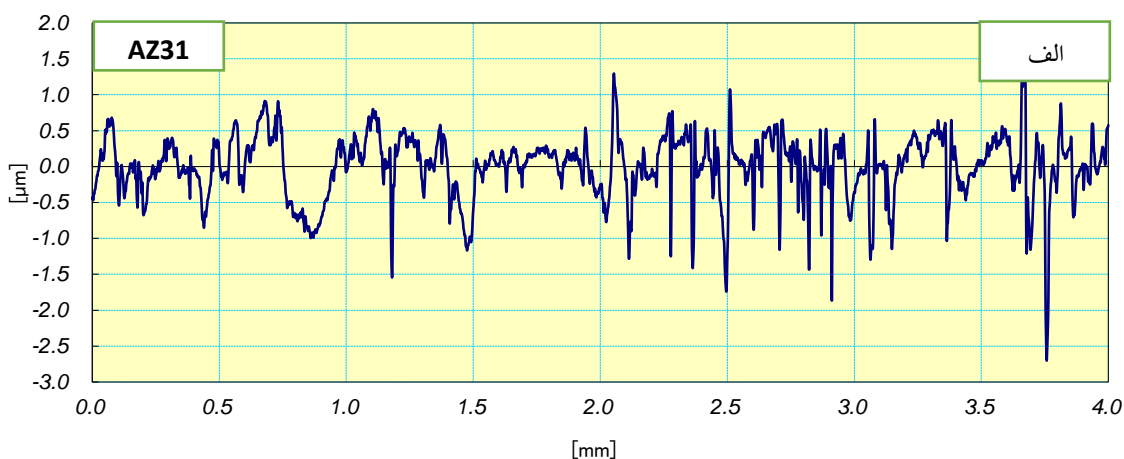
شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی: (الف) نمونه AZ31 آندایز شده و (ب) نمونه با غشاء پلیمری پلی‌کاپرولاکتون-کیتوسان - یک درصد بغدادیت

بغدادیت منجر به افزایش زبری سطح شده و سطح ناهموار و متخلخلی را ایجاد می کند که مناسب جهت تثبیت زیستی، چسبندگی اولیه و رشد بافت خواهد بود [24].

به منظور بررسی سرعت و مقاومت به خوردگی الکتروشیمیایی نمونه های منیزیم AZ31 و نمونه های با غشاء پلیمر پلی کاپرولاکتون - کیتوسان 1% - بغدادیت از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی و ارزیابی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول شبیه ساز بدن و بافر فسفات استفاده شد.

منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی در شکل (۵) می تواند معیاری از سرعت خوردگی الکتروشیمیایی نمونه ها قبل و بعد از غشاء دهی باشد. به طور کلی گفته می شود که هرچه چگالی جریان الکتروشیمیایی پایین تر و پتانسیل خوردگی بالاتر باشد مقاومت به خوردگی نمونه بیشتر خواهد بود.

مربوط به نمونه منیزیم AZ31 و نمونه با غشاء پلیمری با ذرات تقویت کننده بغدادیت در شکل (۴-الف و ب) نشان داده شده است. نتایج حاصل از آزمون زبری سنجی (تصاویر آنالیز پروفیلومتری) نشان می دهد که اعمال غشاء پلیمر پلی کاپرولاکتون - کیتوسان 1% - بغدادیت بر روی زیرلایه منجر به افزایش زبری سطح از ۳,۵۴۶ میکرومتر به ۶,۶۵۲ میکرومتر شده است. یکی از مهمترین نکات کلیدی در مورد غشاءهای اعمالی روی ایمپلنت های فلزی آن است که بافت بتواند به داخل غشاء نفوذ کند و در نتیجه پیوند مناسبی بین کاشتنی و بافت حاصل شود و این در صورتی امکان پذیر است که زبری سطح غشاءها مناسب باشد و در نتیجه بافت بتواند به غشاء بچسبید. سطح مقطع نمونه AZ31 بدون هیچ گونه عملیات سطحی زبری به عنوان زیرلایه نداشته است. در حالی که افزودن نانو ذرات



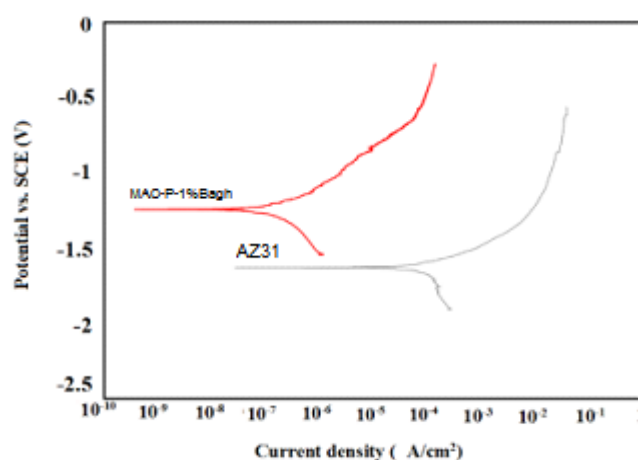
شکل ۴ نمودار زبری سنجی: (الف) سطح نمونه منیزیمی AZ31. (ب) آلیاژ منیزیم AZ31 با غشاء



پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس اندازه‌گیری شد. نتایج خوردگی نشان می‌داد که نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه غشاء داده شده با کلاژن کراس لینک شده به سمت راست جا به جا شده بود که نشان می‌داد غشاء پلیمری باعث کاهش نرخ خوردگی نمونه غشاء داده شده، شده است. نتایج حاصل از طیف سنجی امپدانس نشان می‌داد که زیر لایه AZ31 غشاء داده شده با کیتوسان دارای مقاومت بالاتری نسبت به زیر لایه بدون غشاء می‌باشد. نتایج خوردگی نشان می‌دهد که نمونه غشاء داده با کیتوسان (AZ31G6) دارای بالاترین مقاومت در برابر خوردگی می‌باشد و سینتیک الکتروشیمیایی را به میزان قابل ملاحظه‌های بهبود داده است. از مقایسه نتایج این تحقیق با تحقیق انجام شده توسط پزو و همکاران می‌توان به این نتیجه رسید که اعمال غشاء کامپوزیتی پلی کاپرو لاکتون - کیتوسان - ذرات بغدادیت حدوداً ۱۰۰۰ برابر بیشتر توانسته سرعت خوردگی را کاهش دهد. شکل (۶-الف و ب) به ترتیب تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه منیزیم AZ31 و نمونه با غشاء پلیمر پلی کاپرولاکتون - کیتوسان ۱% بغدادیت بعد از ۲۱ روز غوطه‌وری در (بافر فسفات) نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر نمونه منیزیم AZ31 دیده می‌شود میزان رسوب تشکیل شده بر روی سطح بسیار کم بوده است، در حالی که اعمال غشاء پلیمری با ذرات تقویت کننده بغدادیت منجر به تشکیل بیشتر رسوبات بر روی سطح بوده است. این لایه روسویی بر روی نمونه‌ها انتظار می‌رود همان آپاتیت شبه استخوانی باشد.

با توجه به شکل (۵) چگالی جریان الکتروشیمیایی و پتانسیل خوردگی ((Icorr) E corr) مربوط به نمونه منیزیم AZ31 بدون هیچ غشای  $2 \times 10^{-3}$  آمپر بر سانتی متر مربع بوده و با اعمال غشاء چگالی جریان الکتروشیمیایی  $3.4 \times 10^{-6}$  به بر آمپر سانتی متر مربع کاهش پیدا کرده است. همچنین پتانسیل الکتروشیمیایی برای نمونه منیزیم AZ31 -۱,۶۲- ولت گزارش شده است در صورتی که با اعمال غشاء کامپوزیتی (پلیمر- بغدادیت) روند افزایشی در پتانسیل الکتروشیمیایی دیده می‌شود. با توجه به نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی می‌توان به این نتیجه رسید که افزودن یک درصد وزنی نانوذرات بغدادیت در غشاء منجر به ایجاد تخلخل و ترک در غشاء نشده و در نتیجه بهبود در مقاومت به خوردگی در این نمونه‌ها در مقایسه با نمونه منیزیم AZ31 بدون غشاء مشاهده می‌شود. پارامترهای حاصل از آزمون پلاریزاسیون (نمودار تافل) در جدول (۳) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تغییر در شیب کاتدی و آندی در اثر اعمال غشاء پلیمری - سرامیکی نشان دهنده تغییر در مکانیزم‌های واکنش‌های کاتدی و آندی بوده است. در واقع اعمال این نوع از غشاء، نوع خوردگی حفره دار شدن که برای آلیاژ منیزیم AZ31 اتفاق افتاده است را تغییر داده و حفره دار شدن برای نمونه حاوی غشاء اتفاق نیفتاده است.

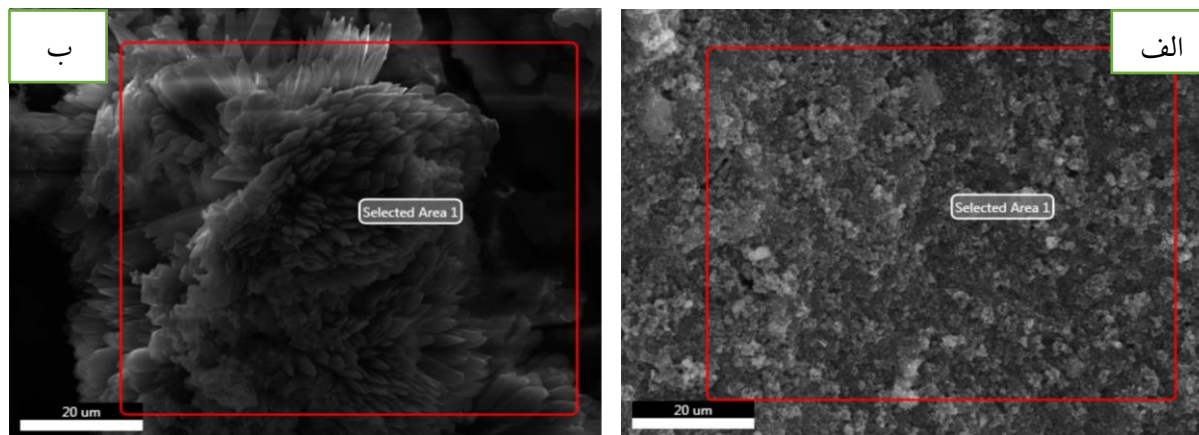
در سال ۲۰۱۸ پزو و همکارانش [25] به منظور کنترل خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31، کیتوسان را با گنیپن کراس لینک کردند و روی سطح آن غشاء دادند. نقش کیتوسان در کاهش نرخ خوردگی زیر لایه AZ31 به کمک پلاریزاسیون



شکل ۵ منحنی آزمون خوردگی پلاریزاسیون مربوط به نمونه AZ31 و نمونه با غشاء پلیمر پلی کاپرولاکتون- کیتوسان - یک درصد بغدادیت

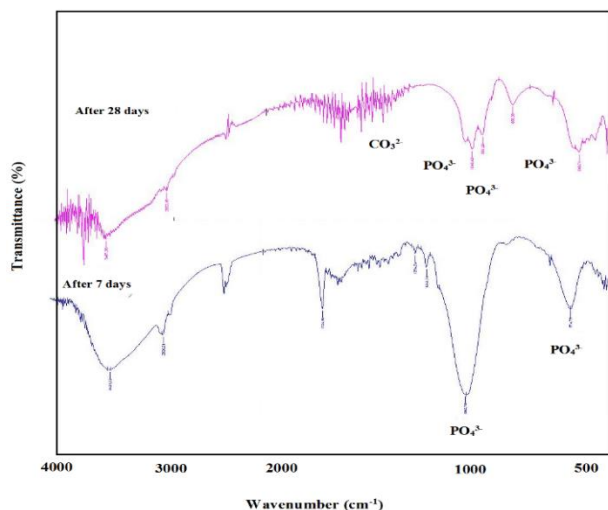
جدول ۳ پارامترهای حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های AZ31 و MA-PCL CH 1% Bagh

نمونه	شیب Tafel کاتدی (mV/decade)	شیب Tafel انودی (mV/decade)	پتانسیل خوردگی (V vs. SCE)	شدت جریان خوردگی (A/Cm <sup>2</sup> )	مقاومت پلاریزاسیون (Ωcm <sup>2</sup> )	بهره حفاظت خوردگی (Z)
آلیاژ منیزیم AZ31	-576	697	-1.62	2×10 <sup>-3</sup>	3.9×10 <sup>-3</sup>	-
AZ31 با غشاء MAO-PCL/CH-1%Bagh	-250	252	-1.25	3.2×10 <sup>-6</sup>	2.8×10 <sup>-6</sup>	96



شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی: (الف) آلیاژ AZ31، (ب) نمونه با غشاء پلیمری پلی کاپرولاکتون - کیتوسان - ۱ درصد بغدادیت پس از ۲۱ روز غوطه وری در مایع شبیه سازی بدن

نمونه ها، پیک های کشتی دو قلوبی مربوط - به گروه فسفاتی در 1083 cm و ۱۰۶۱ دیده می شود.



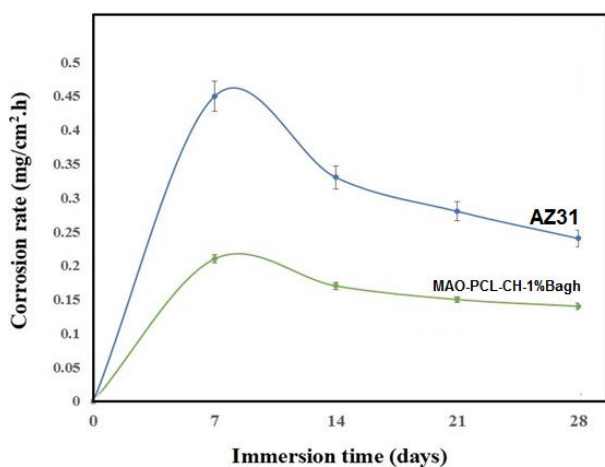
شکل ۷ نتایج حاصل از تغییرات pH برای نمونه های منیزیم AZ31 و نمونه با غشاء پلیمری پلی کاپرولاکتون - کیتوسان - ۱% بغدادیت در زمان های ۷ و ۲۸ روز غوطه وری

در بررسی رفتار خوردگی آلیاژ های فلزی که در زمینه پزشکی کاربرد دارند آزمون غوطه وری استفاده می شود به این

به منظور تایید ترکیب شیمیایی لایه رسوبی تشکیل شده بر روی نمونه با غشاء از آزمون طیف سنجی فروسرخ با تبدیل فوری انجام شد. همان طور که در شکل (۷) مشاهده می شود، پیک های کشتی مربوط به گروه عاملی O = C در ۱۷۲۴ cm دیده می شود. پیک های مشخصه کشتی در ۱۱۹۳ و ۱۱۱۰۱ cm مربوط به حرکت کشتی نامتقارن پیوندهای C - O - C و O - O = C - C است. پیک های مشخصه مربوط به پلیمر - کیتوسان در ۱۵۸۲ و ۱۶۵۴ cm مشاهده شده است که نشان دهنده حضور کیتوسان در ترکیب پلیمری غشاء است. پیک مشخصه در ۵۰۶ cm مربوط به پیک جذبی پیوند O - M است. حضور این پیکها موفقیت آمیز بودن اعمال غشاء پلیمری بر زیر لایه منیزیمی را به اثبات می رساند [26] همانطور که در تصویر دیده می شود پیک های مشاهده شده در ۱۶۲۱ و ۴۷۴ cm متعلق به گروه هیدروکسیل (O - H) در ساختار آپاتیت است. پیک های مشخصه گروه فسفات در بازه ۹۰۰ - ۱۱۰۰، ۴۰۰ - ۶۰۰ cm که نمایان شده است گواه رسوبات آپاتیت بر روی نمونه است. همچنین پیک مربوط به حضور کربنات در ساختار آپاتیت در ۱۴۲۰ cm مشاهده شد [27] با توجه به طیف FTIR مربوط به ۷ و ۲۸ روز غوطه وری مربوط به تمامی

(۹) آورده شده است با توجه به محاسبات نتایج سرعت خوردگی مشاهده می شود برای نمونه های، بدون غشاء، پس از ۷ روز غوطه وری در محلول بافر فسفات سرعت خوردگی ۰/۴۵ میلی گرم بر ساعت بر سانتی متر مربع می باشد ولی سرعت خوردگی برای نمونه منیزی با غشاء کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون - کیتوسان - یک درصد بغدادیت حدوداً ۰/۲۱ میلی گرم بر ساعت بر سانتی متر مربع است .

با توجه به اینکه محصولات خوردگی بر سطح نمونه رسوب می کنند این رسوبات باعث می شود که سرعت خوردگی بعد از ۷ روز به تدریج کاهش پیدا کند و این روند کاهش تا پایان زمان آزمایش ۲۸ روز ادامه داشته باشد . با توجه به منحنی ها مشاهده می شود نهایتاً در پایان آزمایش (۲۸ روز) سرعت خوردگی نمونه منیزی بدون غشاء ۰/۲۴ میلی گرم بر ساعت بر سانتی متر مربع و سرعت خوردگی برای نمونه منیزی با غشاء کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون - کیتوسان - یک درصد بغدادیت بعد از ۲۸ روز غوطه وری، ۰/۱۴ میلی گرم بر ساعت بر سانتی متر مربع کاهش یافته است.



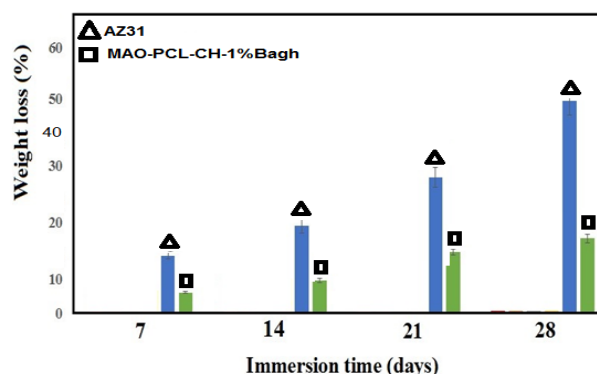
شکل ۹ منحنی های سرعت خوردگی برای نمونه منیزی بدون غشاء و نمونه منیزی با غشاء، در زمان های مختلف غوطه وری در محلول بافر فسفات

### نتیجه گیری

در این تحقیق با موفقیت غشاء نانوکامپوزیتی پلی کاپرولاکتون- کیتوسان - ۱٪ بغدادیت بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 آندایز شده به روش کاملاً اقتصادی غوطه وری، اعمال شد . نتایج از مومن پلاریزاسیون نشان داد که اعمال غشاء پلیمری - سرامیکی سبب

صورت که نمونه ها برای مدت زمان های طولانی در محلول بافر فسفات PBS و شبیه سازی شده بدن SBF در زمان های مختلف در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد و  $pH = 7.14$  غوطه ور می شوند با توجه به اینکه در اثر فرایند خوردگی محصولات حاصل از خوردگی روی سطح خوردگی رسوب می کنند به منظور انجام محاسبات دقیق تر و خطای کمتر قبل از اینکه نمونه ها با ترازوی ( با دقت ۴ رقم اعشاری ) وزن شوند .

در شکل (۸) نتایج بدست آمده از تست زیست تخریب پذیری برای نمونه های آلیاژ AZ31 و نمونه ای با غشاء کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون - کیتوسان - یک درصد بغدادیت آورده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده نمونه های منیزی بدون غشاء در تمام زمان هایی که در محلول بافر فسفات غوطه ور بوده بالاترین کاهش وزن را دارند به طوری که این نمونه ها بعد از اتمام زمان آزمایش یعنی پس از ۲۸ روز غوطه وری ۵۰ درصد از وزن خود را از دست داده است . در صورتی که مشاهده می شود با اعمال غشاء کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون - کیتوسان - یک درصد بغدادیت بر روی سطح نمونه منیزی در تمام مدت زمان های آزمایش به طور قابل ملاحظه ای این میزان کاهش وزن کم شده است . به گونه ای که این مقدار برای نمونه منیزی با غشاء کاهش تقریباً ۴۰ درصدی نسبت به نمونه بدون غشاء داشته است .



شکل ۸ میزان کاهش وزن نمونه منیزی AZ31، و نمونه با غشاء MAO-PCL-CH-1%Bagh در زمان های مختلف غوطه وری در محلول بافر فسفات در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد

نتایج بررسی محاسبات سرعت خوردگی برای نمونه منیزی AZ31 بدون غشاء و نمونه منیزی با غشاء کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون - کیتوسان - یک درصد بغدادیت در شکل

بهبود مقاومت به خوردگی و کاهش 1000 برابری نرخ خوردگی زیرلایه AZ31 در محیط فیزیولوژی می‌شود. همچنین اعمال غشاء پلیمری - سرامیکی منجر به افزایش زبری سطح از  $0/34$   $\pm 3,546$  (نمونه منیزیم AZ31) به  $6,652 \pm 0/34$  میکرومتر شده است. بررسی میکروساختار غشاء های پلیمری - سرامیک اعمالی نشان از ایجاد یک غشاء بدون ترک و تخلخل با مناسبترین زبری سطح بر روی زیرلایه منیزیم AZ31 آندایز شده بوده است که منجر به بهبود مقاومت به خوردگی و کاهش نرخ خوردگی این آلیاژ شده است. اعمال غشاء بر روی سطح آلیاژ منیزیم AZ31 منجر به جلوگیری از خوردگی حفره ای در غشاء شده است و محصولات خوردگی برای این نمونه ها به جای هیدروکسید منیزیم ناپایدار در محیط حاوی Cl، به ترکیبات کلسیم - فسفاتی تغییر کرده است که پایداری بیشتری در این محیط داشته و به

بهبود مقاومت به خوردگی و کاهش 1000 برابری نرخ خوردگی زیرلایه AZ31 در محیط فیزیولوژی می‌شود. همچنین اعمال غشاء پلیمری - سرامیکی منجر به افزایش زبری سطح از  $0/34$   $\pm 3,546$  (نمونه منیزیم AZ31) به  $6,652 \pm 0/34$  میکرومتر شده است. بررسی میکروساختار غشاء های پلیمری - سرامیک اعمالی نشان از ایجاد یک غشاء بدون ترک و تخلخل با مناسبترین زبری سطح بر روی زیرلایه منیزیم AZ31 آندایز شده بوده است که منجر به بهبود مقاومت به خوردگی و کاهش نرخ خوردگی این آلیاژ شده است. اعمال غشاء بر روی سطح آلیاژ منیزیم AZ31 منجر به جلوگیری از خوردگی حفره ای در غشاء شده است و محصولات خوردگی برای این نمونه ها به جای هیدروکسید منیزیم ناپایدار در محیط حاوی Cl، به ترکیبات کلسیم - فسفاتی تغییر کرده است که پایداری بیشتری در این محیط داشته و به

## مراجع

- [1] E. M. Christenson, K. S. Anseth, J. J. V. D. Bueckner, C. K. Chan, B. Ercan, J. A. Jansen, C. T. Laurencin, W. J. Li, R. Murugan, L. S. Nair, S. Ramakrishna, Tuan, R. S. "Nanobiomaterials application in orthopedics", *Journal of Orthopedic Research*, vol. 25, pp. 11-22, 2006.
- [2] L. Ghorbanian, R. Emadi, S.M. Razavi, H. Shin, and A. Teimouri, "Fabrication and characterization of novel diopside/silk fibroin nanocomposite scaffolds for potential application in maxillaofacial bone regeneration", *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 58, pp. 275-280, 2013.
- [3] Y. Xin, T. Hu, and P.K. Chu, "In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: a review", *Acta biomaterialia*, Vol. 7, Pp.1452-1459, 2011.
- [4] J.G., Siler, and J. Johnson, "Liac crest autogenous bone grafting: donor site complications", *Journal South Orthopedic Association*, vol. 9, pp. 91-97, 2000.
- [5] Y. Tabata, "Recent progress in tissue engineering", *Drug Discovery Today*, vol. 6, pp. 483-487, 2001.
- [6] M. Saini, Y. Singh, P. Arora, V. Arora, and K. Jain, "Implant biomaterials: comprehensive review", *World Journal of Clinical Cases: WJCC*, vol. 3, pp. 52-57, 2015.
- [7] K.S. Katti, "Biomaterials in total joint replacement", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 39, pp. 133-142, 2004.
- [8] A. Zomorodian, M. P. Garcia, T. Moura e Silva, J. Fernandes, M. H. Fernandes, and M. F. Montemor, "Corrosion resistance of a composite polymeric coating applied on biodegradable AZ31 magnesium alloy", *Acta Biomaterialia*, vol. 9, pp. 8660-8670, 2013.
- [9] T. Hanas, T.S. Kumar, G. Perumal, and M. Doble, "Tailoring degradation of AZ31 alloy by surface pre-treatment and electrospun PCL fibrous coating", *Materials Science and Engineering: C*, vol. 65, pp. 43-50, 2016.
- [10] D. Zhao, F. Witte, F. Lu, J. Wang, J. Li, and L. Qin, "Current status on clinical applications of magnesium based

- orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective", *Biomaterials*, vol. 112, pp. 287-302, 2017.
- [11] D. Bian, W. Zhou, J. Deng, Y. Liu, W. Li, and X. Chu, "Development of magnesium-based biodegradable metals with dietary trace element germanium as orthopaedic implant applications", *Acta biomaterialia*, vol. 64, pp. 421-436, 2017.
- [12] N. Li, and Y. Zheng, "Novel magnesium alloys developed for biomedical application: a review", *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 29, pp. 489-502, 2013.
- [13] Y. Chen, Z. Xu, C. Smith, and J. Sankar, "Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants", *Acta biomaterialia*, vol. 10, pp. 4561-4573, 2014.
- [14] S. Najeeb, Z. Khurshid, J.P. Matinlinna, F. Siddiqui, M. Z. Nassani, and K. Baroudi, "Nanomodified peek dental implants: Bioactive composites and surface modification-A review", *International journal of dentistry*, pp. 261-271, (2015).
- [15] S. Sadeghzade, F. Shamoradi, R. Emadi, and F. Tavangarian, "Fabrication and characterization of baghdadite nanostructured scaffolds by space holder method", *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 68, pp. 1-7, (2017).
- [16] Q. Z. Chen, I. D. Thompson, and A. R. Boccaccini, "45S5 Bioglass-derived glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering", *Biomaterials*, vol. 27, pp. 2414-2425, 2006.
- [17] H. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, A. Ismail, M. Aziz, M. Kasiri-Asgarani, and E. Akbari, et al., "Synthesis of a novel nanostructured zinc oxide/baghdadite coating on Mg alloy for biomedical application: In-vitro degradation behavior and antibacterial activities", *Ceramics International*, vol. 43, pp. 14842-14850, 2017.
- [18] A. Golshirazi, M. Kharaziha, and M. Golozar, "Polyethylenimine/Kappa Carrageenan: "Micro-arc Oxidation Coating for Passivation of Magnesium Alloy", *Carbohydrate Polymers*, vol. 167, pp. 185-195, 2017.
- [19] T. Hanas, T.S. Kumar, G. Perumal, and M. Doble, "Tailoring degradation of AZ31 alloy by surface pre-treatment and electrospun PCL fibrous coating", *Materials Science and Engineering: C*, vol. 65, pp. 43-50, 2016.
- [20] P.N. Chavan, M. m. Bahir, R. u. Mene, M. P. Mahabole, and R. S. Khairnar, "Study of nanobiomaterial hydroxyapatite in simulated body fluid: formation and growth of apatite", *Materials Science and Engineering :B*, vol. 168, pp 224-230, 2010.
- [21] S. Sadeghzade, F. Shamoradi, R. Emadi, and F. Tavangarian, "Fabrication and characterization of baghdadite nanostructured scaffolds by space holder method", *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 68, pp. 1-7, 2017.
- [22] M. Razavi, M. Faith, O. Savabi, B. H. Beni, D. Vashae, and L. Tayebi, "Surface microstructure and in vitro analysis of nanostructured akermanite (Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) coating an biodegradable magnesium alloy for biomedical applications", *Colloids and Surfaces B:Biointerface*, vol.117, pp 432-440, 2014.
- [23] Y. Zhang, and C. W. Yan, "Development of anodic film on Mg alloy AZ91D", *Surface and Coatings Technology*", vol. 201, pp. 2381-2386, 2006.
- [24] F. Brusciotti, D. Snihirova, H. Xue, M. Montemor, S. Lamaka, and M. Ferreira, "Hybrid epoxy-silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy", *Corrosion Science*, vol. 67, pp. 82-90, 2018.

- [25] L. d. Y. Pozzo, T. F. da Conceição, A. Spinelli, N. Scharnagl and A.T. Pires, "Chitosan coatings crosslinked with genipin for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy sheets", *Carbohydrate polymers*, vol. 181, pp. 71-77, 2018.
- [26] M. Kong, X. Chen, K. Xing, and H. Park, "Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: a state of art review", *International Journal of Food Microbiology*, vol. 144, no. 1, pp. 51-63, 2010.
- [27] F. Tavangarian, and R. Emadi, "Nanostructure effects on the bioactivity of forsterite bioceramic", *Material Letter*, vol. 65, pp. 740-743, 2011.