

سنتز و بررسی خواص ریزساختاری، مکانیکی و زیست‌سازگاری داربست منیزیم-روی

زهرا سادات سیدرئوفی*

دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی مواد و متالورژی، کرج، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۱۰/۲۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۳/۳۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۱۰/۱۲

چکیده هدف از تحقیق حاضر سنتز و مطالعه ریزساختار و خواص مکانیکی داربست زیست تخریب پذیر Mg-Zn جهت کاربردهای ارتوپدی می باشد. بدین منظور، داربست‌های Mg-Zn حاوی سه و پنج درصد وزنی Zn با استفاده از ذرات اوره به میزان ۱۵،۲۵ و ۳۵ درصد حجمی توسط روش متالورژی پودر ساخته شدند و برای تعیین دمای بهینه نفجوشی، نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی در دماهای مختلف ۵۰۰، ۵۵۰، ۵۶۵ و ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. سپس ترکیب شیمیایی، ریزساختار و خواص مکانیکی داربست‌های ساخته شده تحت بررسی قرار گرفت. مطابق نتایج، اندازه میانگین ماکروتخلخل و میکروتخلخل های حاصل در داربست‌های ساخته شده به ترتیب در حدود ۲۰۰-۴۰۰ و کمتر از ۱۰۰ میکرون می‌باشد. نتایج نشان داد که تخلخل و حفرات موجود در نمونه‌ها به علت مناطق تمرکزدهنده تنش و کاهش سطح موثر قطعه در مقابل اعمال تنش خارجی، استحکام مکانیکی داربست‌ها را کاهش می‌دهند. هم‌چنین با افزایش درصد Zn از طریق سازوکار استحکام‌دهی محلول جامد و پختی، استحکام فشاری داربست‌های Mg-Zn افزایش یافت. نتایج حاصل از آنالیز SEM نیز نشان داد که با افزودن عنصر Zn، ترکیبات بین‌فلزی Mg_7Zn_3 و $MgZn$ می‌تواند تشکیل شود. نتایج آزمون پلاریزاسیون نشان داد که با افزودن پنج درصد وزنی Zn در مقایسه با نمونه‌های حاوی سه درصد وزنی به علت تشکیل ترکیبات بین‌فلزی بیشتر، مقاومت به خوردگی کاهش یافت. مطابق نتایج آزمون ارزیابی سمیت سلولی، میزان زیست‌پذیری داربست‌های حاوی سه درصد وزنی Zn، بالاتر از نمونه‌های حاوی پنج درصد وزنی Zn به دست آمد.

کلمات کلیدی: داربست زیست تخریب‌پذیر منیزیمی، Zn، استحکام مکانیکی، متالورژی پودر.

Synthesis and Study of Microstructure, Mechanical and Biocompatibility Properties of Mg-Zn Scaffolds

Zahra Sadat Seyedraoufi*

Islamic Azad University, Karaj Branch, Department of Materials Engineering, Karaj, Iran.

Abstract The aim of this research is to synthesize and study the microstructure and mechanical properties of biodegradable Mg-Zn scaffolds for orthopedic applications. For this purpose, Mg-Zn scaffolds containing 3 and 5 wt. % Zn were prepared using 15, 25 and 35 Vol% of urea by powder metallurgy and were subjected to heat treatment at different temperatures of 500, 550, 565, and 580 °C to determine the optimum sintering temperature. Then, the chemical composition, microstructure and mechanical properties of the scaffolds were investigated. According to the results, the average diameter of macro-pores and micro-pores in the scaffolds are about 400-200 and less than 100 μm, respectively. The results showed that the compressive strength of Mg-Zn scaffolds increases with decreasing porosity amount. In fact, the porosity in the sample reduces the mechanical strength of the scaffold due to the stress concentrating areas and the reduction of the effective surface of scaffold against external stresses. Also, by increasing the Zn content, the strength of the Mg-Zn scaffold increases through the strength of the solid solution and dispersion strengthening. However, in all of the made scaffolds, the compressive strength is in the range of compressive strength of the human body's bone. The results of the SEM micrographs also showed that, by adding Zn, the intermetallic compounds Mg_7Zn_3 and $MgZn$ could be formed. The results of polarization test showed that, by adding 5 wt.% of Zn in comparison with samples containing 3 wt%, due to the formation of more intermetallic compounds, the corrosion resistance decreased. According to the results of cytotoxicity measurement, the cell viability of scaffolds containing 3 wt% Zn was higher than those containing 5 wt% Zn.

Keywords: Magnesium Biodegradable Scaffold, Zn, Mechanical Strength, Powder Metallurgy.

*عهده دار مکاتبات

نشانی: کرج، انتهای رجایی شهر، تقاطع بلوار مودن و استقلال، مجتمع دانشگاهی امیرالمومنین، تلفن: ۰۲۶۳۴۴۱۸۱۴۳، دورنگار: ۰۲۶۳۴۴۱۸۱۵۶، پیام نگار:

z.seyedraoufi@kiaou.ac.ir

۱- مقدمه

یا برشی هستند؛ داربست‌های زیست‌تخریب‌پذیر فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴ و ۳].

کاشتنی‌های تیتانیومی که امروزه استفاده می‌شوند، دارای خاصیت زیست‌سازگاری هستند، اما بهتر است بعد از مرحله التیام بافت طی جراحی ثانویه از بدن خارج شوند که علاوه بر هزینه جراحی پیامدهای خاص خود مانند مشکلات جراحی را به همراه دارد. از سوی دیگر اگر از بدن خارج نشوند عدم انطباق مدول الاستیک آنها با استخوان منجر به توزیع غیر یکنواخت تنش و تمرکز تنش در بافت استخوانی اطراف کاشتنی می‌گردد که ایجاد خلل و فرج در بافت استخوان و در نهایت پوکی استخوان را در پی دارد. هم‌چنین حضور کاشتنی‌های تیتانیومی در بدن بیماران جوان رشد استخوان‌های آنها را محدود می‌کند. بنابراین تحقیق روی داربست‌های فلزی زیست‌سازگار تخریب‌پذیر با رفتار مکانیکی مشابه استخوان می‌تواند مفید باشد [۵-۸].

به‌تازگی منیزیم و آلیاژهای آن به عنوان یک فلز زیست‌سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر مورد توجه قرار گرفته‌اند. منیزیم در کنار خواص ذکر شده دارای چگالی نزدیک به استخوان و قابلیت جذب در بدن می‌باشد. قیمت پایین، استحکام ویژه بالا و مدول یانگ نزدیک به مدول یانگ استخوان که باعث بروز پدیده محافظت از تنش و توزیع یکنواخت تنش در بافت می‌گردد؛ منجر به جلب توجه منیزیم برای کاربردهای ارتوپدی شده است. از طرف دیگر زیست‌تخریب‌پذیری منیزیم منجر به حذف جراحی ثانویه به جهت خروج کاشتنی شده است [۸-۱۳].

از طرف دیگر منیزیم به‌طور طبیعی در بافت استخوان یافت می‌شود و برای متابولیسم بدن حیاتی و ضروری می‌باشد. منیزیم چهارمین یون فراوان در بدن انسان است به‌طوری‌که یک فرد با وزن هفتاد کیلوگرم در حدود یک مول منیزیم ذخیره دارد که حدود نیمی از آن در بافت استخوان انباشته شده است [۱۰ و ۱۴-۱۸].

خوردگی در محیط‌های الکتریکی و آبی از نقاط ضعف منیزیم می‌باشد. خوردگی درون‌تنی^۴ کاشتنی‌های پایه منیزیم منجر به تشکیل یک اکسید غیرسمی و محلول خواهد شد که به صورت محصول واکنش خوردگی به‌همراه اوره از بدن

مهندسی بافت، یکی از جدیدترین روش‌های جایگزینی بافت استخوانی از دست رفته است. مهم‌ترین رویکرد در مهندسی بافت جداسازی سلول خاص از بیمار و رشد کنترل شده آنها در داربست است. در مهندسی بافت ابتدا یک ماده متخلخل به عنوان زمینه خارج سلولی یا داربست برای رشد سلول‌ها تهیه شده و سپس عوامل رشد بر روی آن قرار می‌گیرد. داربست ایده‌آل داربستی است که مشابه زمینه خارج سلولی بافت باشد و بتواند همانند یک قالب در سه‌بعدی عمل نماید که سلول‌ها به آن چسبیده و تکثیر و مهاجرت نمایند و توانایی انجام وظایف خود را داشته باشند. روش ساخت داربست‌های فلزی نقش مهمی در خواص آنها به‌ویژه خواص مکانیکی ایفا می‌کند [۱]. روش‌های متعددی جهت ساخت داربست‌های فلزی مانند ریخته‌گری، مدل‌سازی سریع^۱، ذوب پرتو الکترونی^۲، مدل موم از بین‌رونده^۳، متالورژی پودر و ... وجود دارد. متالورژی پودر، یکی از روش‌های ساده برای ساخت داربست‌های فلزی می‌باشد. با این روش، ساختاری با تخلخل‌های همگن و یکنواخت می‌توان ایجاد کرد. با انتخاب مناسب اندازه، شکل و میزان ماده تخلخل‌زا می‌توان خواص مکانیکی داربست فلزی را کنترل نمود و اندازه تخلخل‌ها نیز در این روش توسط اندازه ذرات ماده نگه‌دارنده تعیین می‌شود. تنها دشواری این روش، حذف مقدار بالای مواد نگه‌دارنده از مخلوط متراکم شده می‌باشد [۲ و ۱].

مهم‌ترین ویژگی این داربست‌ها زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری آنها است. به‌طور کلی موادی که برای ساخت داربست‌های زیست‌سازگار در مهندسی بافت استفاده می‌شوند، شامل فلزات و آلیاژهای آنها، سرامیک‌ها، پلیمرها و کامپوزیت‌ها می‌باشند. داربست‌های زیست‌تخریب‌پذیر سرامیکی قابلیت پیوند با استخوان دارند، حال اگر داربست‌های پلیمری مدنظر باشند انعطاف‌پذیری آنها شاخص می‌گردد که استحکام کششی پایین آنها نسبت به فلزات استفاده از آنها را تحت‌الشعاع قرار می‌دهد. لذا برای کاربردهای ارتوپدی مانند مفاصل ران و زانو که تحت بارگذاری‌های پیچشی، خمشی و

¹ Rapid prototyping

² Electron beam melting

³ Sacrificial wax model

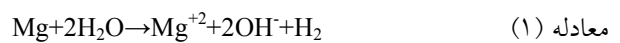
تخلخل و اندازه آنها بر خواص مکانیکی مواد کاشتنی موثر است. کاهش تخلخل و اندازه حفرات منجر به افزایش مدول یانگ و تحمل بیشینه تنش می‌شود. قابل ذکر است منیزیم متخلخل خواصی نزدیک به استخوان اسفنجی دارد.

ون^۳ و همکاران نشان دادند که افزودن Zn به آلیاژ ریختگی Mg-Ca روی خواص مکانیکی سطحی و مقاومت به خوردگی این آلیاژ موثر است. این عملیات، سختی سطح و مقاومت در برابر خوردگی را افزایش می‌دهد و می‌تواند مدول یانگ آلیاژ را به بافت استخوانی نزدیک کند [۱۶]. همچنین تحقیقات نشان داده است که وجود رسوبات ثانویه بزرگ و با کسر حجمی زیاد در آلیاژ، سرعت خوردگی را افزایش می‌دهد [۲۴-۲۶].

تحقیقات انجام شده در ارتباط با داربست‌های منیزیمی نشان داده است که نیکل (Ni) موجود در آلیاژهای تجاری برای سلول‌های استخوان‌ساز مضر است و آلومینیوم (Al) موجود در تمام مواد پایه منیزیمی منجر به آسیب شدید سیستم عصبی و در نهایت جنون و آلزایمر می‌شود. به نظر می‌رسد داربستی برای استفاده مناسب می‌باشد که دارای عناصر بی‌ضرر برای بدن مانند Zn، Ca و فسفر (P) باشد. افزودن روی (Zn) می‌تواند از طریق استحکام‌دهی محلول جامد و تشکیل رسوب منجر به افزایش استحکام کاشتنی گردد [۱۱، ۱۳ و ۱۹].

همان‌گونه که در ارتباط با اهمیت مهندسی بافت و درمان شکستگی استخوان ذکر گردید، ساخت داربست‌های سه‌بعدی منیزیم از اهمیت بسزایی برخوردار است. در صورت استفاده از این داربست‌ها، سلول‌های استخوان‌ساز می‌توانند هم‌زمان با رهایش یون منیزیم در بدن، خود را به درون داربست رسانده و در سراسر آن گسترش یابند تا بافتی یکپارچه با استخوان حاصل شود. استفاده از عناصر آلیاژی یا اعمال پوشش مناسب با مواد زیست‌سازگار دو راه‌حل مناسب برای کاهش نرخ خوردگی می‌باشد. منیزیم حاوی Zn سرعت تخریب آهسته‌تری نسبت به منیزیم خالص در محیط درون‌تنی دارد. لذا تحقیق روی داربست‌های پایه منیزیمی حاوی Zn که برای بدن مشکلی ایجاد نکند، می‌تواند موضوعی جالب باشد. در تحقیق حاضر، نقش میزان Zn و تخلخل‌ها در رفتار مکانیکی داربست Mg-Zn بررسی شده است تا منجر به

خارج می‌شود. حضور کاشتنی منیزیم در بدن منجر به اثر مضاعف در رشد بافت استخوانی جدید می‌گردد. منیزیم در محیط فیزیولوژیک بدن که حاوی درصد بالایی یون کلر با متوسط pH (۷/۵) می‌باشد، سریع خورده شده و خواص مکانیکی مورد انتظار از آن قبل از بهبود کامل استخوان کاهش پیدا می‌کند. در حین پدیده مخرب خوردگی، گاز هیدروژن از منیزیم تولید می‌شود که بسیار بیشتر از میزانی است که بافت میزبان توانایی پذیرش و جذب آن را داشته باشد. زمانی که منیزیم در معرض یک محلول آبی قرار می‌گیرد، واکنش (۱) اتفاق می‌افتد [۹، ۱۷، ۱۳ و ۱۹-۲۱]:



به‌طور کلی بیومواد برپایه منیزیم باید دارای ویژگی‌های زیر باشند [۱۱-۱۶]:

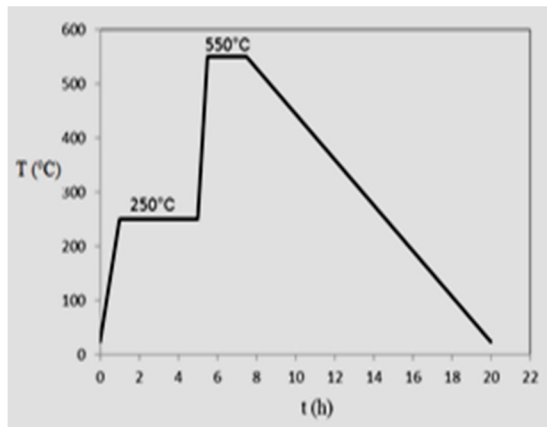
الف) استحکام کافی (براساس نوع کاربرد)،
ب) سرعت تخریب متناسب با سرعت التیام بافت مورد نظر؛ و

ج) زیست‌سازگاری مناسب

همان‌طور که بیان شد، سرعت خوردگی بالا در محیط بدن و تولید گاز هیدروژن از معایب بیومواد برپایه منیزیم می‌باشد. اگر بتوان این عوامل را از طریق آلیاژسازی، کامپوزیت سازی، عملیات حرارتی و یا پوشش‌دهی کنترل کرد، منیزیم ماده بسیار مناسبی برای کاربردهای ارتوپدی و مهندسی بافت استخوان می‌باشد. در تحقیق انجام شده توسط لی^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۸ [۲۲]، این نتیجه حاصل شد که آلیاژ دوتایی Mg-Ca با ساختاری متشکل از فازهای α (Mg) و Mg₂Ca می‌تواند به عنوان یک آلیاژ مناسب در کاربردهای ارتوپدی استفاده شود. نتایج تحقیق نشان داد که مقدار کلسیم (Ca) و فرآیند گرم‌کاری بر خواص مکانیکی آلیاژ اثرگذار است. انعطاف پذیری و استحکام با افزایش مقدار Ca کاهش و با انجام کار گرم افزایش یافت. تشکیل فاز Mg₂Ca منجر به افزایش نرخ خوردگی می‌گردد که با انجام کار گرم این نرخ کاهش پیدا می‌کند. عدم تشکیل سرم منیزیم و سمی نبودن آن نشان داد که این آلیاژ ساخته شده از آلیاژ تیتانیوم زیست‌سازگاری مناسب تری دارد. ون^۲ در سال ۲۰۰۴ میلادی [۲۳] نشان داد که میزان

¹ Li
² Wen

قرار گرفتند. مرحله اول تفجوشی به جهت حذف ذرات اوره در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت چهار ساعت و رسیدن به نمونه‌های متخلخل و مرحله دوم جهت تفجوشی نهایی ذرات، تعیین دمای بهینه تفجوشی و بهبود استحکام در دماهای ۵۰۰، ۵۵۰، ۵۶۵ و ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت انجام شد. لازم به ذکر است که هر دو مرحله عملیات حرارتی تفجوشی تحت اتمسفر خنثی گاز آرگون انجام شد. تصویر چرخه دو مرحله‌ای عملیات حرارتی تفجوشی در شکل ۱ نشان داده شده است. نام‌گذاری نمونه‌ها براساس درصد وزنی Zn و درصد حجمی اوره مورد استفاده در جدول (۲) انجام شده است.



شکل ۱. تصویر شماتیک چرخه عملیات حرارتی.

پس از تفجوشی وزن و حجم تمامی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد و با تقسیم وزن بر حجم نمونه‌های متخلخل، چگالی ظاهری نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. درصد تخلخل کلی نمونه‌های متخلخل توسط سنجش وزنی طبق رابطه (۲) اندازه‌گیری شد [۲۷]:

$$\Pi = (1 - \rho / \rho_s) \times 100 \quad \text{معادله (۲)}$$

که در آن ρ_s چگالی Mg-Zn و ρ چگالی ظاهری نمونه Mg-Zn متخلخل می‌باشد.

جهت بررسی ریزساختاری نمونه‌ها توسط پوساب شماره ۳۲۰ تا ۲۵۰۰ سنباده و پولیش شدند. نمونه‌ها توسط محلول نایتال خریداری شده از نمایندگی شرکت مرک^۱ آلمان فوق‌رقیق مورد حکاکی قرار گرفتند. برای بررسی ریزساختار، توزیع و اندازه تخلخل‌ها از میکروسکوپ نوری (OM) مدل

گسترش مواد فلزی زیست‌سازگار و زیست‌تخریب‌پذیری که نه تنها برای بدن مضر نبوده بلکه مفید نیز می‌باشند، در مهندسی بافت استخوان شود. با توجه به اینکه استفاده از آلیاژ منیزیم بدون حضور عناصر مضر برای بدن مانند نیکل و آلومینیوم که در آلیاژهای تجاری منیزیم وجود دارند، اهمیت بسیار دارد، در این تحقیق سعی شد با روش متالورژی پودر آلیاژ منیزیم- روی ساخته شود و میزان بهینه تخلخل و دمای بهینه تفجوشی برای دستیابی به خواص مکانیکی و زیست‌سازگاری به‌طور هم‌زمان بررسی شود که در سایر تحقیقات به آن پرداخته نشده است. هدف از این تحقیق یافتن میزان بهینه Zn، تخلخل و اندازه حفرات جهت دستیابی به خواص مکانیکی مناسب برای ماده زیست‌تخریب‌پذیر Mg-(x) Zn است.

۲- روش تحقیق

جهت سنتز و ساخت داربست زیست‌تخریب‌پذیر Mg-Zn(x) از پودرهای منیزیم خالص، روی خالص و کربامید (اوره) خالص به عنوان ذرات تخلخل‌زای تهیه شده از شرکت مرک آلمان استفاده شد. اطلاعات مربوط و ویژگی هر یک از پودرها در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. مشخصات پودرهای استفاده شده در این تحقیق.

شماره سریال محصول خریداری شده از شرکت مرک	خلوص %	اندازه (μm)	پودر
818506	۹۷	<۱۰۰	Mg
108789	۹۹	<۴۵	Zn
108486	۹۹	۴۰۰-۲۰۰	اوره

در گام نخست هر یک از پودرها با درصد‌های مختلف در یک ظرف شیشه‌ای ایزوله کیسوله و سپس به مدت دو ساعت در دستگاه آسیاکاری سیاره‌ای مدل NARYA-MPM 2*250H ساخت شرکت امین آسیا با هم مخلوط شدند. نمونه‌های مخلوط شده توسط یک دستگاه پرس هیدرولیک تک محوره در یک قالب استوانه‌ای به قطر ۱۰ mm تحت فشار ۲۰۰MPa فشرده شدند. نمونه‌های متراکم شده توسط یک ترازوی دقیق دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۱ گرم اندازه‌گیری و جهت فرآیند تفجوشی تحت یک عملیات حرارتی دو مرحله‌ای

^۱ Merck

فسفات هیدروژن سدیم، 0.305 g.l^{-1} کلرید منیزیم دو آبه، 0.1 g.l^{-1} 0.367 کلرید کلسیم دو آبه، 0.071 g.l^{-1} سولفات سدیم و 0.1 g.l^{-1} 6.057 تریس استفاده شد.

در این پژوهش جهت بررسی میزان تکثیر سلولی (MTT)، ابتدا 1×10^4 سلول به همراه 100 میکرولیتر محیط کشت درون هر چاهک پلیت کشت سلولی 96 چاهکی ریخته شد و سپس به مدت 24 ساعت در انکوباتور تحت دمای 37°C قرار گرفت تا سلولها به کف پلیت بچسبند. پس از اطمینان از چسبیدن سلولها، محیط کشت روی سلولها را تا حد امکان خارج کرده و 90 میکرولیتر عصاره گرفته شده از هر نمونه به همراه 10 میکرولیتر FBS به هر چاهک کشت افزوده شد و سلولها برای مدت 24 ساعت دیگر در مجاورت این عصارهها قرار گرفتند. سپس محیط کشت خارج شد و 100 میکرولیتر MTT با غلظت 0.5 میلی گرم میلی لیتر در هر چاهک ریخته شد و به مدت چهار ساعت در انکوباتور قرار گرفت. پس از گذشت چهار ساعت، محلول روی سلولها خارج و ایزوپروپانول به آنها اضافه شد تا بلورهای بنفش رنگ ایجاد شده حل شود. جهت انحلال بهتر رسوب MTT، پلیت به مدت 15 دقیقه بر روی دستگاه مخلوطکن قرار گرفت. سپس مقدار غلظت ماده حل شده در ایزوپروپانول با استفاده از دستگاه الیزاریدر (STAT FAX 2100, USA) در طول موج 545 نانومتر محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

در جدول (۳) درصد تخلخل نهایی نمونههای B پس از فرآیند تفجوشی در دماهای مختلف ارائه شده است. همان طور که ملاحظه می شود با افزایش درصد اوره، خروج آن از نمونهها با سهولت بیشتری در حین فرآیند تفجوشی انجام شده و در نتیجه درصد اوره تخلیه شده افزایش می یابد. به علاوه در تمامی دماهای تفجوشی، درصد تخلخل نهایی نمونهها از میزان اوره استفاده شده بیشتر می باشد که از انقباض و کاهش حجم در طول فرآیند تفجوشی ناشی شده است که در مورد نمونههایی با 35 درصد اوره این اختلاف ناچیز می باشد. همچنین مشاهده می شود که با افزایش دمای تفجوشی، درصد تخلخل نهایی نمونهها به جز نمونه حاوی 15 درصد

ML7100 و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TSCAN-VEGA ساخت کشور چین با فیلامان تنگستن و ولتاژ کاری 30KV مجهز به آنالیز پراکندگی اشعه ایکس (EDS) استفاده شد. همچنین جهت تعیین ترکیب شیمیایی به صورت عنصری بر روی نمونهها آنالیز EDS انجام شد.

جدول ۲. نحوه نام گذاری نمونهها براساس درصد وزنی Zn و درصد حجمی اوره.

Zn (wt. %)	Carbamide (vol. %)	کد نمونه
3	15	A1
3	25	A2
3	35	A3
5	15	B1
5	25	B2
5	35	B3

استحکام فشاری نمونههای متخلخل پس از تفجوشی نهایی بر طبق استاندارد ASTM ($H/D=1-3$) با استفاده از دستگاه آزمون استحکام مدل SANTAM (STM-20) ساخت ایران، با سرعت 0.3 mm.s^{-1} اندازه گیری شد. در مورد هر پارامتر، سه بار آزمون تکرار و میانگین سه داده در تحلیل نهایی گزارش شد.

مقاومت خوردگی داربستها در داخل محلول سیال شبیه سازی شده با بدن (SBF)^۱ از طریق آزمون خوردگی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک خطی با استفاده از یک دستگاه AUTOLAB پتانسیواستات مدل PGSTAT302N ساخت کشور هلند اندازه گیری شد. از یک سل سه الکترودی برای انجام آزمون الکتروشیمیایی استفاده شد. نمونه به عنوان الکترود کاری قرار گرفت. الکترود کمکی از جنس پلاتین و الکترود مرجع نیز از جنس کالومل (Ag-AgCl) ساخته شده بود. مساحت الکترود کاری - سطحی از نمونه که در تماس با محلول SBF قرار داشت، 88 cm^2 بود. آزمون خوردگی در دمای 37°C به مدت 90 min انجام شد. pH محلول SBF نیز به کمک HCl و تریس بر روی 7.4 تنظیم شد. جهت ساخت محلول SBF از 6.546 g.l^{-1} کلرید سدیم، 2.268 g.l^{-1} کربنات هیدروژن سدیم، 0.373 g.l^{-1} کلرید پتاسیم، 0.142 g.l^{-1}

¹ Stimulated Body Fluid

و از طریق مکانیزم استحکام‌دهی پختی، استحکام آلیاژ را بالا خواهد برد [۲۸]. مقایسه نتایج استحکام فشاری نمونه‌های A و B نشان می‌دهد که دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، دمای بهینه جهت تف‌جوشی نمونه‌ها برای دستیابی به استحکام مکانیکی بالاتر می‌باشد و Zn می‌تواند باعث بهبود استحکام مکانیکی آلیاژ منیزیم شود. به‌طور کلی نتایج نشان می‌دهد که استحکام فشاری نمونه‌ها در محدوده استحکام فشاری استخوان طبیعی (۲-۱۸۰ MPa) می‌باشد [۲۷].

جدول ۴. استحکام فشاری نمونه‌های تف‌جوشی شده در دماهای مختلف.

کد نمونه	استحکام فشاری (MPa)			
	دمای تف‌جوشی			
	500°C	550°C	565°C	580°C
A1	41.4±0.2	58.7±0.3	52.3±0.2	48.1±0.2
A2	25.8±0.1	39.4±0.4	31.5±0.1	27.2±0.1
A3	17.5±0.5	22.8±0.2	21.3±0.3	19.7±0.1
B1	45.6±0.1	62.5±0.2	54.3±0.2	50.1±0.1
B2	27.1±0.3	42.8±0.1	35.6±0.1	30.4±0.5
B3	20.4±0.4	33.6±0.1	27.2±0.2	24.1±0.1

شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های B₁، B₂ و B₃ تف‌جوشی شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در تمامی نمونه‌ها دو نوع ماکرو و میکروتخلخل حضور دارد. اندازه میکروتخلخل‌ها کمتر از ۱۰۰ میکرون و اندازه ماکروتخلخل‌ها نیز در حدود ۲۰۰-۴۰۰ میکرون می‌باشد. با توجه به اینکه اندازه بهینه تخلخل‌ها جهت رشد و تکثیر سلول‌ها، به‌طور تقریبی ۲۰۰-۵۰۰ میکرون می‌باشد [۳۰]، بنابراین این تخلخل‌ها می‌توانند جهت چسبندگی، رشد و تکثیر سلول‌های استئوبلاست و نیز خون‌رسانی و رگ‌سازی مناسب باشند.

از طرفی همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد اوره، میزان حفرات بسته و مجزا، کاهش و حفرات باز افزایش یافته است و با توجه به نتایج می‌توان نتیجه گرفت که نمونه حاوی ۲۵ درصد حجمی اوره (B₂) از لحاظ اندازه و توزیع حفرات مناسب‌تر می‌باشد. قابل ذکر است از آنجا که منیزیم، فلزی با سختی بالا نمی‌باشد، بنابراین ممکن است بخشی از میکروتخلخل‌های موجود در طی فرآیند آماده‌سازی یعنی

اوره، به علت سهولت بیشتر خروج اوره تغییر محسوسی نمی‌کند.

جدول ۳. درصد تخلخل نهایی نمونه‌های B پس از فرآیند تف‌جوشی در دماهای مختلف.

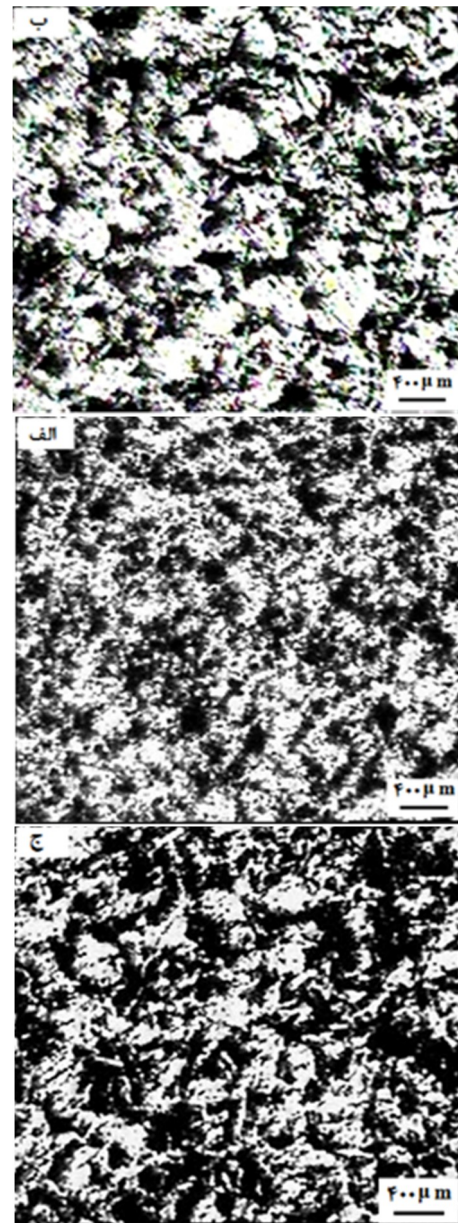
تخلخل نهایی %	دمای تف‌جوشی (°C)	اوره %
۲۲,۵	۵۵۰	۱۵
۲۳,۴۹	۵۶۵	۱۵
۲۰,۵۲	۵۸۰	۱۵
۲۹,۹۷	۵۵۰	۲۵
۲۹,۳۲	۵۶۵	۲۵
۲۹,۷۶	۵۸۰	۲۵
۳۶,۴۹	۵۵۰	۳۵
۳۵,۵۸	۵۶۵	۳۵
۳۵,۶۴	۵۸۰	۳۵

نتایج حاصل از آزمون فشار نمونه‌های A و B تف‌جوشی شده در جدول (۴) ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در تمام دماهای تف‌جوشی با افزایش میزان تخلخل، استحکام فشاری نمونه‌ها کاهش یافته است. در واقع تخلخل و حفرات موجود در نمونه، سطح موثر قطعه در مقابل اعمال تنش خارجی را کاهش داده و بنابراین استحکام مکانیکی نمونه کاهش می‌یابد. به‌علاوه حفرات نقش تمرکز دهنده تنش را داشته و منافذ به عنوان جایگاه‌های شروع ترک عمل می‌کنند [۲۷]. هم‌چنین مشاهده می‌شود که میزان استحکام فشاری نمونه‌ها با افزایش دمای تف‌جوشی کاهش می‌یابد که می‌تواند به علت درشت شدن دانه‌ها و یا رسوبات تشکیل شده در حین فرآیند تف‌جوشی در دماهای بالا باشد [۲۸ و ۲۹]. مشاهده می‌شود که استحکام فشاری نمونه‌های B بیشتر از استحکام فشاری نمونه‌های A می‌باشد. تحقیقات نشان داده است که عنصر Zn در منیزیم محلول بوده و بیشتر به عنوان یک استحکام‌دهنده از طریق محلول جامد استفاده می‌شود. هم‌چنین با افزودن Zn، چگالی نیز افزایش می‌یابد [۲۹]. در صورتی که میزان Zn، ۱-۲ wt.% باشد، به‌طور عمده در زمینه حل می‌شود که می‌تواند استحکام آلیاژ را از طریق مکانیزم استحکام‌دهی محلول جامد افزایش دهد و با توجه به انحلال نسبی Zn در Mg، چنانچه میزان Zn در حدود دو درصد باشد، ترکیبات بین‌فلزی Mg-Zn از زمینه رسوب می‌کند

مشاهده می‌شود با افزایش درصد اوره، میزان حفرات بسته و مجزا، کاهش و حفرات باز افزایش یافته است و با توجه به نتایج می‌توان نتیجه گرفت که نمونه حاوی ۲۵ درصد حجمی اوره (B_2) از لحاظ اندازه و توزیع حفرات مناسب‌تر می‌باشد. قابل ذکر است از آنجا که منیزیم، فلزی با سختی بالا نمی‌باشد، بنابراین ممکن است بخشی از میکروتخلخل‌های موجود در طی فرآیند آماده‌سازی یعنی مرحله سنباده‌زنی و پولیش شکل گرفته باشند و میکروتخلخل ناشی از فرآیند تف‌جوشی نباشند.

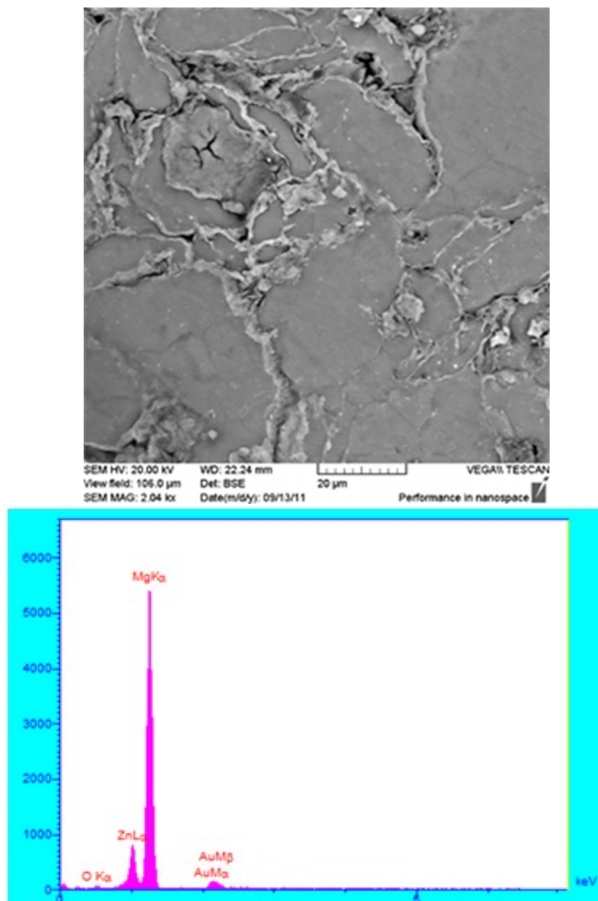
شکل (۳) تصاویر نوری نمونه‌های B_1 تف‌جوشی شده در دماهای ۵۰۰، ۵۵۰، ۵۶۵ و ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. اندازه تخلخل‌های موجود در شکل (۴) کمتر از ۲۰۰ میکرون می‌باشد که شامل میکروتخلخل‌های کمتر از ۱۰۰ میکرون و ماکروتخلخل‌های بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ میکرون می‌باشند. با توجه به اینکه جهت نشان دادن تغییرات اندازه دانه‌ها با افزایش دمای تف‌جوشی از بزرگنمایی بالا استفاده شده است ارائه شده حضور ندارند. با توجه به تصاویر مشاهده می‌شود که افزایش دمای تف‌جوشی منجر به درشت شدن دانه‌های زمینه شده است و بنابراین کاهش استحکام فشاری نمونه‌ها با افزایش دمای تف‌جوشی می‌تواند ناشی از درشت شدن زمینه نیز باشد. ریزساختار نمونه‌های تف‌جوشی شده نیز نتایج استحکام فشاری را تایید می‌کند که دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد دمای بهینه تف‌جوشی می‌باشد. در شکل (۴)، تصویر SEM نمونه B_2 تف‌جوشی شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و آنالیز EDS از مرز دانه منیزیم (موقعیت مشخص شده روی تصویر SEM) ارائه شده است. این آنالیز نشان داد که این نقطه از مرز دارای ۱۹٫۹۱ درصد وزنی Zn و ۱۸٫۷۳ درصد وزنی منیزیم می‌باشد که با مقایسه با نمودار دوتایی این دو عنصر [۳۰]، می‌توان احتمال داد که این رسوبات، Mg_7Zn_3 می‌باشند. همچنان که تحقیقات نیز نشان می‌دهد در دماهای بالاتر از ۵۳۰ درجه سانتی‌گراد، رسوبات $MgZn$ ، Mg_7Zn_3 و دیگر ترکیبات بین‌فلزی از دو عنصر منیزیم و Zn تشکیل می‌شود [۳۱]. شکل (۵) آنالیز توزیع عنصری نمونه B_2 تف‌جوشی شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. با توجه به شکل توزیع یکنواخت ذرات منیزیم و Zn را می‌توان مشاهده کرد.

مرحله سنباده‌زنی و پولیش شکل گرفته باشند و میکروتخلخل ناشی از فرآیند تف‌جوشی نباشند.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های B تف‌جوشی شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، (الف) B_1 ، (ب) B_2 و (ج) B_3 .

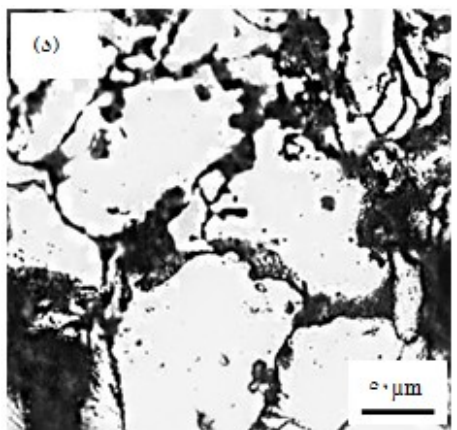
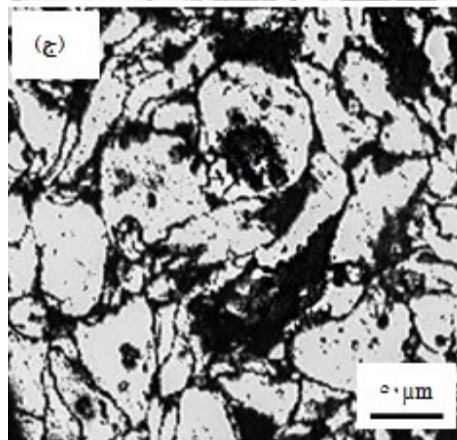
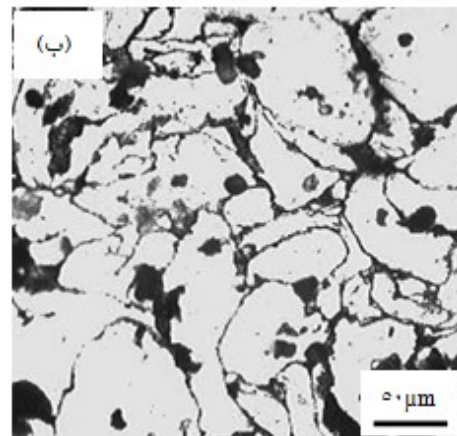
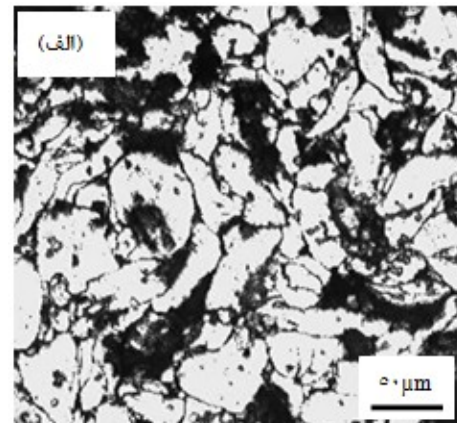
همان‌طور که مشاهده می‌شود در تمامی نمونه‌ها دو نوع ماکرو و میکروتخلخل حضور دارد. اندازه میکروتخلخل‌ها کمتر از ۱۰۰ میکرون و اندازه ماکروتخلخل‌ها نیز در حدود ۲۰۰-۴۰۰ میکرون می‌باشد. با توجه به اینکه اندازه بهینه تخلخل‌ها جهت رشد و تکثیر سلول‌ها، به‌طور تقریبی ۲۰۰-۵۰۰ میکرون می‌باشد [۳۰]، بنابراین این تخلخل‌ها می‌توانند جهت چسبندگی، رشد و تکثیر سلول‌های استئوبلاست و نیز خون‌رسانی و رگ‌سازی مناسب باشند. از طرفی همان‌طور که



شکل ۴. (الف) تصویر SEM و (ب) آنالیز EDS نمونه B₂ تفجوشی شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد.

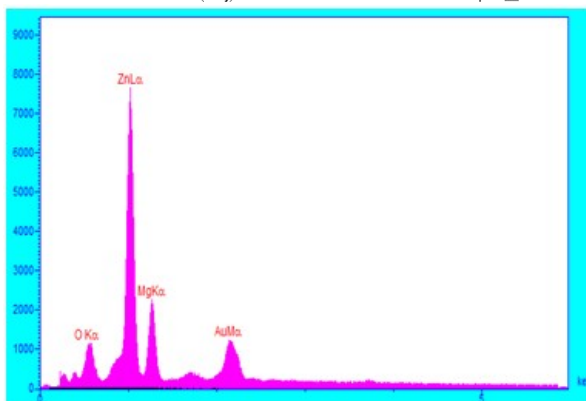
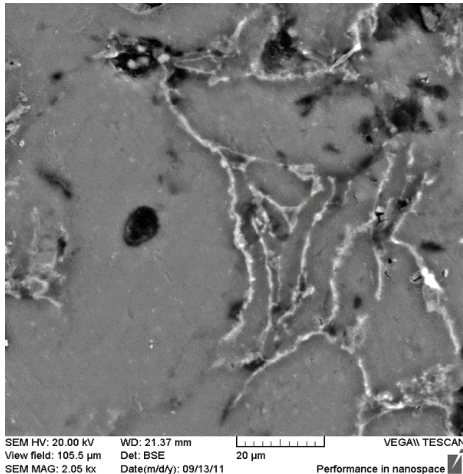
تصویر SEM نمونه B₂ تفجوشی شده در دمای ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد و آنالیز EDS از مرزخانه منیزیم (موقعیت مشخص شده روی تصویر SEM) در شکل (۶) نشان داده شده است. این آنالیز نشان داد که این نقطه از مرز دارای ۴۳٫۰۴ درصد وزنی Zn و ۱۶٫۶۷ درصد وزنی منیزیم می‌باشد که با مقایسه با نمودار دوتایی این دو عنصر [۳۱]، می‌توان احتمال داد که این رسوبات، MgZn می‌باشند.

منحنی پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نمونه‌های منیزیم-روی با ۲۵ درصد حجمی اوره و حاوی سه و پنج درصد وزنی روی در SBF در شکل (۷) نشان داده شده است. مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و چگالی جریان خوردگی (I_{corr}/cm^2) از این منحنی‌ها استخراج و در جدول (۵) نشان داده شده است. به‌طور کلی منحنی پلاریزاسیون کاتدی، تولید گاز هیدروژن را از طریق احیای آب و منحنی پلاریزاسیون آندی، انحلال منیزیم را نشان می‌دهد. گزارش شده است که افزودن Zn در آلیاژ منیزیم می‌تواند در تشکیل لایه پسیو و

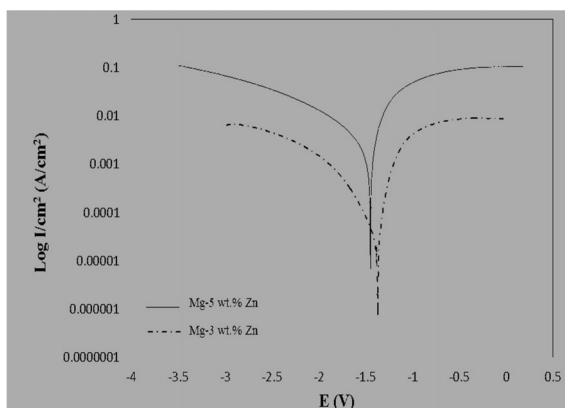


شکل ۳. تصاویر نوری نمونه‌های B₁ تفجوشی شده در دماهای مختلف، (الف) ۵۰۰، (ب) ۵۵۰، (ج) ۵۶۵ و (د) ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد.

تشکیل بیشتر ترکیبات بین‌فلزی در زمینه منیزیم باشد. در واقع می‌توان این‌گونه بیان کرد که ترکیبات بین‌فلزی به عنوان مکان‌های میکروکاتدی و زمینه منیزیم به عنوان مناطق میکروآندی عمل می‌کنند [۲۹]. با افزایش بیشتر Zn، رسوبات بیشتر و در نتیجه مکان‌های میکروکاتدی بیشتری تشکیل خواهد شد. در نتیجه واکنش‌های خوردگی بیشتری بر روی این مناطق صورت گرفته و منجر به مقاومت به خوردگی کمتر خواهد شد.

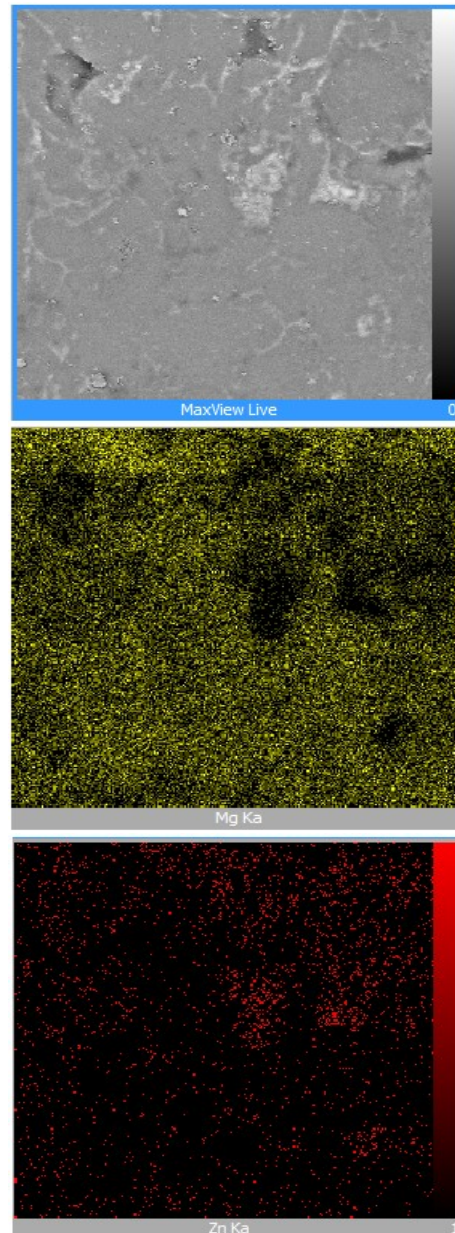


شکل ۶. (الف) تصویر SEM و (ب) آنالیز EDS نمونه B₂ تف‌جوشی شده در دمای ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۷. منحنی پلاریزاسیون داربست‌های حاوی سه و پنج درصد وزنی Zn

محافظه هیدروکسید منیزیم (Mg(OH)₂) مفید باشد، غنی شدن Zn بر روی لایه سطحی می‌تواند واکنش‌های آندی را به تأخیر انداخته و آلیاژ را از خوردگی بیشتر حفاظت کند [۲۸ و ۳۲].



شکل ۵. آنالیز عنصری نمونه B₂ تف‌جوشی شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد.

به‌طور کلی نمونه‌های حاوی Zn نسبت به منیزیم خالص دارای مقادیر پتانسیل خوردگی بالاتر و چگالی جریان خوردگی پایین‌تر می‌باشند و می‌توان بیان کرد که با افزودن عنصر Zn، سرعت خوردگی منیزیم کاهش یافته و منجر به افزایش مقاومت به خوردگی شده است. افزایش چگالی جریان و کاهش پتانسیل خوردگی در نمونه‌های حاوی پنج درصد نسبت به نمونه‌های حاوی سه درصد Zn، می‌تواند ناشی از

پروتئین‌ها و آمینواسیدهای موجود در مایع خارج سلولی در اولین دقایق کاشت کاشتنی منیزیم در موضع آسیب دیده بر روی سطح کاشتنی قرار گرفته و منجر به افزایش پتانسیل خوردگی و در نتیجه کاهش سرعت خوردگی منیزیم می‌شوند [۳۳].

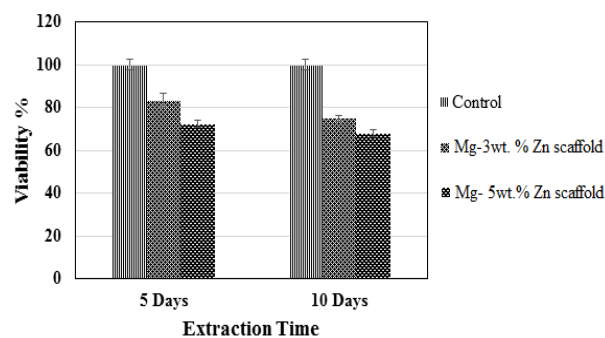
مراجع

1. Capek, J., Vojtech, D., Properties of porous magnesium prepared by powder metallurgy, *Materials Science and Engineering C*, 33 (2013) 564-569.
2. Ryan, G., Pandit, A., Panagiotis, D., Apatsidis, P., Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications, *Biomaterials*, 27 (2006) 2651-2670.
3. Blitterswijk, C., Thomsen P., Tissue Engineering, Elsevier, *Academic Press*, (2008).
4. Hut, D., Scaffolds in Tissue Engineering Bone and Cartilage, *Biomaterials*, 21 (2000) 2529-2543.
5. Alvarez, K., Nakajima, H., Metallic Scaffold for Bone Regeneration, *Materials*, 2 (2009) 790-832.
۶. پارک، ج. بو. و برانزینو، ج. د.، ترجمه رفیعی‌نیا، م. و بنکدار، ش.، بیومتریال‌ها: اصول و کاربردها، انتشارات دانشگاه امیرکبیر، (۱۳۸۶).
۷. پارک، ج. بو. و لیکز، ر. اس، ترجمه فتحی، م.ج. و مرتضوی، و. س.، خواص و کاربرد پزشکی بیومواد فلزی، انتشارات ارکان، (۱۳۸۳).
8. Temenoff, J.S., Mikos, A.G., Injectable Biodegradable Materials for Orthopedic Tissue Engineering, *Biomaterials*, 21 (2002) 2405-2412.
9. Stieger, M.B., Piteak, A.M., Magnesium and its Alloys an Orthopedic Biomaterials, *Biomaterials*, 27 (2007) 1728-1734.
10. Gu, X.N., A Review on Magnesium Alloys as Biodegradable Materials, *Materials Science China*, 4 (2) (2010) 111-115.
11. Yun, Y., Dong, Z., Yang, D., Schulz, M. N., Shanov, V., Biodegradable Mg Corrosion and Osteoblast Cell Culture Studies, *Materials Science and Engineering C*, 29 (2009) 1814-1821.
12. Witte, F., The History of Biodegradable Magnesium Implants: A Review, *Acta Biomaterialia*, 6 (2010) 1680-1692.
13. Zhang, S., Li, J., Song, Y., Zhao, C., Zhang, X., Xie, C., Zhang, Y., Tao, H., He, Y., Jiang, Y., Bian, Y., In Vitro Degradation, Hemolysis and MC3T3 Cell Adhesion of Degradable Mg-Zn Alloy, *Materials Science and Engineering C*, 29 (2009) 1907-1912.
14. Sang, G., A Possible Biodegradable Magnesium Implant Material, *Advanced Engineering Materials*, 9 (4) (2007) 298-302.
15. Tan, L., Gong, M., Zheng, F., Zhang, B. Study on Compression Behavior of Porous Magnesium Used as Bone Tissue Engineering Scaffold, *Biomedical Material*, 4 (2009) 1-7.
16. Willumeit, R., Fischer, j., Feyerabend, F., Hort, N., Bismayer, U., Heidrrach S., Mihailova, B., Chemical Surface Alternation of Biodegradable Magnesium Exposed to Corrosion Media, *Acta biomaterialia*, 7

جدول ۵. پارامترهای الکتروشیمیایی نمونه‌های حاوی سه و پنج درصد وزنی Zn حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون.

نمونه	E_{corr} (V)	I_{corr}/cm^2 (A/cm ²)
Mg-3wt.% Zn scaffold	-۱,۳۲۷	$۷,۵۸۹ \times 10^{-۳}$
Mg-5wt.% Zn scaffold	-۱,۴۶۵	$۴,۶۴۱ \times 10^{-۳}$

شکل (۸) نمودار میزان زیست‌پذیری سلول‌های MG63 که به مدت پنج و ۱۰ روز در محلول عصاره‌گیری با رقت ۵۰٪ در حضور داربست‌های حاوی سه و پنج درصد وزنی Zn با میزان تخلخل حدود ۳۰ درصد حجمی، قرار گرفتند را نشان می‌دهد. مطابق نتایج نمودار مشاهده می‌شود که نمونه حاوی پنج درصد Zn، سمیت بیشتر و میزان زیست‌پذیری کمتری نسبت به داربست حاوی سه درصد وزنی Zn نشان داد.



شکل ۸. میزان زیست‌پذیری سلول‌های استئوبلاست در محلول عصاره‌گیری با رقت ۵۰٪ در نمونه‌های مختلف به مدت پنج و ۱۰ روز.

در محیط فیزیولوژیک بدن، میزان pH برابر ۷/۴۴ می‌باشد و سلول‌ها در این pH، بهترین عملکرد را نشان می‌دهند. از آن‌جا که تغییرات pH پس از غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول SBF نشان می‌دهد، در روزهای اول غوطه‌وری، میزان pH محلول به سرعت بالا رفته و در روز دهم به حدود ۹/۵ می‌رسد و در این pH، علائم حیاتی سلول کم خواهد شد. مطابق استاندارد ISO 10993-5: 2009، کاهش میزان زیست‌پذیری سلولی بیش از ۷۰٪، به عنوان اثر سمیتی در نظر گرفته می‌شود. با توجه به میزان زیست‌پذیری داربست‌ها، می‌توان بیان کرد که نمونه‌ها، زیست‌سازگار محسوب می‌شوند. به‌طور کلی سرعت خوردگی منیزیم در داخل بدن بسیار کمتر از محیط برون‌تن می‌باشد. تحقیقات نشان داده است که

33. Hornberger, H., Virtanen, S., Boccaccini, A.R., Biomedical coatings on magnesium alloys – A review, *Acta Biomaterialia*, 8 (2012) 2442-2455.
17. Hornberger, H., Virtanen, S., Boccaccini, A.R., Biomedical Coatings on Magnesium Alloys – A Review, *Acta Biomaterialia*, 8 (7) (2012) 2442-2455.
18. Wen, C., Guan, S., Peng L., Ren, Ch., Wang, X., Hu, Z., Characterization and Degradation Behavior of AZ31 Alloy Surface Modified by Bone-like Hydroxyapatite for Implant Applications, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 6433–6438.
19. Xin, Y., Hu, T., Chu, P.K., In Vitro Studies of Biomedical Magnesium Alloys in a Simulated Physiological Environment: a Review', *Acta Biomaterialia*, 7 (4) (2011) 1452-1459.
20. Zhang, S., Li, J., Song, Y., Zhao, C., Zhang, X. Influence of Dicalcium Phosphate Dehydrate Coating on the in Vitro Degradation of Mg-Zn Alloy, *Fronts Materials Science*, 4 (2) (2011) 116-119.
21. Zhang, C. Y., Zeng, R. C., Liu, C. Long, Gao, J.C., Comparison of Calcium Phosphate Coatings on Mg–Al and Mg–Ca Alloys and Their Corrosion Behavior in Hank's Solution, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010) 3636–3640.
22. Li, Z., Gu, X., lou, S., zheng, Y., The Development of Binary Mg-Ca Alloys for Use as Biodegradable Materials within Bone, *Biomaterials*, 29 (2008) 1329-1344.
23. Wen, C.E., Yamada, Y., Shimojima, K., Chino, Y., Hosokawa, H., Mabuchi, M., Compressibility of Porous Magnesium Foam: Dependency on Porosity and Pore Size, *Materials Letters*, 58 (2004) 357-360.
24. Gunde, P., High Strength Magnesium Alloys for Degradable Implant Applications, *Materials Science and Engineering A*, 528 (2010) 1047-1054.
25. Atrens, A., Lie, M., Abidin, N.I.Z., Corrosion Mechanism Applicable to Biodegradable Magnesium Implants, *Materials Science and Engineering B*, 176 (2011) 1609-1636.
26. Witte, F., Hort, N., Vogt, C., Cohen, S., Kianer, K.U., Willumeit, R., Feyerabend, F., Degradable Biomaterials Based on Magnesium Corrosion, *Current Opinion in Solid State and Material Science*, 12 (2008) 63-72.
27. Zhuang, H., Han, Y., Feng, A., Preparation, mechanical properties and in vitro Biodegradation of Porous Magnesium Scaffolds, *Materials Science and Engineering C*, 28 (2011) 1462–1466.
28. Dong-song, Y., Er-lin, Z., Song-yan, Z., Effect of Zn on Mechanical Property and Corrosion Property of Extruded Mg-Zn-Mn Alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18 (2008) 763-768.
29. Zhang, E., Yin, D., Xu, L., Yang, L., Yang, K., Microstructure, Mechanical and Corrosion Properties and Biocompatibility of Mg–Zn–Mn Alloys for Biomedical Application, *Materials Science and Engineering C*, 29 (2009) 987-993.
30. Wen, C.E., Mabuchi, M., Yamada, Y., Shimojima, K., Chino, Y., Asahina, T., Processing of Biocompatible Porous Ti and Mg, *Scripta Materialia*, 45 (2001) 1147-1153.
31. Deng, C.J., Wong, M.L., Formation of MgO and Mg–Zn Intermetallics in an Mg-Based Composite by in Situ Reactions, *Composites: Part A*, 36 (2005) 551–557.
32. Krawiec, H., Stanek, S., Vignal, V., Lelito, J., Suchy, J. S., The Use of Microcapillary Techniques to Study the Corrosion Resistance of AZ91 Magnesium Alloy at the Microscale, *Corrosion Science*, 53 (2011) 3108-3113.