

ساخت قطعات ایمپلنتی بیوکامپوزیت Ti-6Al-4V / HA-Zeolite نانو ساختار به روش آلیاژسازی مکانیکی و متالورژی پودر و بررسی خواص مکانیکی

حسن قیصری^{۱*}، ابراهیم کرمان^۲

* نویسنده مسئول: Gheisary@iauln.ac.ir

چکیده

واژه‌های کلیدی

تیتانیوم، هیدروکسی آپاتیت، زیولیت، آلیاژسازی مکانیکی، متالورژی پودر، نانو ساختار، بیوکامپوزیت

قطعات ایمپلنتی تیتانیومی به علت سبکی و مقاومت به خوردگی در محیط‌های بیولوژیکی و همچنین دانسیته تقریباً نزدیک به استخوان بدن کاربردهای پزشکی خاصی دارند. هیدروکسی آپاتیت به دلیل داشتن ترکیبات مشابه با استخوان و ایجاد امکان رشد بافت به درون تخلخل‌ها، و زیولیت به علت حضور یون Si که می‌تواند به عنوان جوانه زنی در آپاتیت سازی (استخوان‌سازی) عمل نماید، به عنوان یک بیوسرامیک زیست فعال مورد توجه است. هدف از این پژوهش بررسی شرایط آلیاژ سازی مکانیکی آلیاژ تیتانیوم Ti-6Al-4V و تاثیر درصد ترکیب سرامیکی (هیدروکسی آپاتیت-زیولیت با نسبت وزنی ۸۰ به ۲۰) در بیوکامپوزیت Ti-6Al-4V/HA-Zeolite بر روی خواص مکانیکی (استحکام مکانیکی و سختی) می‌باشد. ابتدا آپاتیت طبیعی گرفته شده از استخوان ران گوساله را با پودر زیولیت نانو ساختار مخلوط نموده و به آلیاژ تیتانیوم که به روش مکانیکی آلیاژ شده با نسبت های وزنی مختلف کامپوزیت و جهت متراکم سازی تحت عملیات حرارتی زینترینگ (۱۳۰۰ °C) به مدت ۱ ساعت تحت گاز خنثی آرگون) قرار داده شد. جهت بررسی خواص مکانیکی، آزمون اندازه گیری استحکام فشاری سرد و میکرو سختی ویکرز بر روی نمونه های متراکم شده انجام گرفت. از طرفی جهت بررسی ساختار فازی (XRD) و بررسی ریزساختار از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام گرفت. بررسی نتایج نشان می‌دهد که بهترین خواص مکانیکی در نمونه کامپوزیتی تیتانیومی محتوی ۲۰٪ وزنی ترکیب سرامیکی (HA-Zeolite) مشاهده گردید. بنابراین این کامپوزیت تیتانیومی می‌تواند به عنوان یک کاندیدای مناسب جهت مقاصد مهندسی پزشکی معرفی می‌گردد.

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد لنجان، گروه مهندسی مکانیک و مواد، اصفهان، ایران

۲- مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

۱- مقدمه

انسان کاربردهای مختلفی در زمینه پزشکی پیدانموده است که می توان به عنوان حمل کننده دارو در سیستمهای رهایش دارو، جهت ساخت داربست ها در ترمیم بافت های پوستی و غیره اشاره نمود [۱۰]. با پیشرفت در زمینه شناخت بافت استخوانی، درمان های جدیدی برای آسیب های استخوانی ارائه شد. یکی از بهترین آن ها، استفاده از مواد مصنوعی سنتز شده است. در همین راستا، با پیشرفت علوم زیستی، شناخت پروتئین ها و مولکول های کوچکتر و توانایی بررسی رفتار عملکرد سلولی، استفاده از عوامل زیست فعال مانند فاکتورهای رشد و سلول هایی مانند سلول های استخوان ساز (استئوبلاست) و سلول های بنیادی، نیز روشی برای درمان آسیب های استخوانی و غضروفی شناخته شد [۱۱]. هدف از این پژوهش بررسی شرایط آلیاژ سازی مکانیکی آلیاژ تیتانیم Ti-6Al-4V و تاثیر درصد ترکیب سرامیکی (هیدروکسی آپاتیت-زیولیت با نسبت وزنی ۸۰ به ۲۰) در بیوکامپوزیت نانو ساختار AL-6Ti-4V/HA-Zeolite بر روی خواص مکانیکی (استحکام مکانیکی و سختی) می باشد.

۲- مواد و روش انجام آزمایش

۲-۱- مواد اولیه

مواد مورد استفاده در این پژوهش زیولیت نانو ساختار و پودر فلزات تیتانیم، آلومینیوم و وانادیم می باشد، که در جدول ۱-۲ آورده شده است. همچنین هیدروکسی آپاتیت نانو ساختار گرفته شده از استخوان ران گوساله که در ذیل به روش تهیه آن اشاره شده است جز مواد اولیه می باشد.

جدول (۱) مشخصات مواد اولیه

مواد	شرکت سازنده	خلوص	اندازه ذرات nm
Ti	Merck	۹۹/۵	۵۰
V	Merck	۹۹/۷	۷۰
AL	Merck	۹۹/۶	۶۵
Zeolite	Daijoon	۹۹/۴	۸۵

تیتانیوم و آلیاژهای آن بطور وسیع در صنایع و پزشکی استفاده می شوند. بدلیل دانسیته پایین، مدول الاستیسیته، استحکام ویژه پایین و مقاومت به خوردگی خوب از آلیاژهای تیتانیوم استفاده می شود. در میان انواع تیتانیومها، آلیاژهای Ti-6AL-4V بدلیل عملکرد مکانیکی فشاری خوب کلریدهای وسیعی دارند. در سالهای اخیر گزارشات زیادی مبنی بر استفاده آلیاژهای تیتانیوم نانو ساختار و فوق ریزدانه به علت بهبود خواص مکانیکی بطور مکرر استفاده شده اند [۱-۶]. فرآیند متالورژی پودر بعلاوه حذف مرحله ماشینکاری، پایین آمدن هزینه تولید و دسترسی به ساختار ریزدانه جهت تولید قطعات ایمپلنتی تیتانیومی کاربرد وسیعی پیدا نموده است [۷]. هیدروکسی آپاتیت $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ از جمله بیوسرامیک هایی می باشند که کاربرد وسیعی در ارتوپدی و جراحی ریشه دندان یافته اند که به دلیل شباهت این مواد از نظر ساختار کریستالی و شیمیایی با بافت معدنی استخوان می باشد. همچنین به دلیل ابعاد نانومتری آپاتیت استخوان و خواص بهتر مواد نانومتری نسبت به مواد مشابه میکرومتری، نانو مواد در ساختار مواد زیستی-پزشکی مورد توجه قرار گرفته اند. نسبت سطح به حجم بالای این مواد باعث تحریک چسبندگی پروتئین های ویژه، افزایش فعالیت زیستی قبل از چسبیدن سلول ها بر سطح کاشتنی، کنترل رفتار سلولی و ایجاد بازسازی بافت می شوند. از طرفی با افزایش مساحت مرزدانه در ساختارهای نانومتری نسبت به ساختارهای درشت دانه تر، به دلیل افزایش مرزدانه، خواص مکانیکی بهبود می یابد [۸ و ۹]. زیولیت دارای ساختار متخلخل ای از کریستال های آلومینو سیلیکاتی هیدراته می باشد. این ترکیب سرامیکی بعلاوه زیست سازگاری مناسب با بدن

دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد با الگوی پراش با استفاده از لامپ Cu-K α با طول موج $\lambda=1/5406$ A در بازه $70 < 2\theta < 20$ درجه، گام $0/02$ و زمان هر گام ۱ ثانیه به دست آمد.

۲-۵- تعیین اندازه کریستال

استفاده از عرض پیک موجود در الگوی پراش پرتو ایکس در نصف ارتفاع، یکی از روش های تعیین اندازه دانه می باشد، که به روش شرر موسوم است. شرر سهم کرنش شبکه را در پهن شدن پیک در نظر نگرفت و تمام پهن شدگی ذاتی را مربوط به ریز شدن دانه ها فرض کرد و رابطه (۱) را پیشنهاد داد:

$$t=0.9\mu/\beta\cos\theta \quad (1)$$

که در آن t اندازه دانه ها، λ طول موج مورد استفاده (برای تیوب مس برابر $1/5406$ A)، β عرض پیک انتخاب شده در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ زاویه پیک بر حسب درجه است. به منظور بالا بردن دقت و حذف خطا در اندازه گیری پهنای پیک در نصف ارتفاع از نرم افزار Sigmas Plot که یک نرم افزار برای رسم نمودار پراکنش و برازش منحنی است، استفاده شد. برای محاسبه اندازه کریستالیت ها از پیک تفرق موجود در زاویه $2\theta =$

۲-۶- زینترینگ (تف جوشی)

جهت متراکم سازی نمونه های فشرده شده از عملیات حرارتی تف جوشی در محیط خنثی آرگون در 2604 درجه سانتیگراد که نسبت به پیک های مجاور خود قابل تفکیک و از شدت بالایی برخوردار است، استفاده شد. این پیک که مشخص کننده دسته صفحات (۰۰۲) می باشد؛ بیانگر رشد کریستال در امتداد محور c ساختار بلورین هیدروکسی آپاتیت است.

۲-۲- روش تهیه هیدروکسی آپاتیت طبیعی NHA

جهت تامین هیدروکسی آپاتیت به عنوان مواد اولیه از استخوان ران گاو استفاده گردید که استخوان ها به ابعاد دو سانتیمتری در آورده و به مدت ۲ ساعت می جوشانیم و عملیات چربی زدایی را انجام میدهم سپس برای ۲ ساعت در خشک کن در دمای 110 درجه سانتیگراد قرار میدهم و سپس نمونه های استخوان چربی زدایی شده در سه دمای 750 ، 850 و 950 درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت قرارداده شد. پس از انجام عملیات حرارتی نمونه ها پودر شده و آزمایش پرتو X یا XRD را انجام میدهم. با استفاده از رابطه شرر و نتایج XRD به اندازه گیری کریستالهای HA پرداخته شد که بر اساس آن نمونه ای که بر اساس آن نمونه ای که در 850 درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت عملیات حرارتی شده بود و دارای اندازه کریستال حدود 30nm بود که به عنوان پودر هیدروکسی آپاتیت نانو ساختار (نانو کریستال) جهت پوشش دهی بر روی نمونه های فلزی تیتانیومی انتخاب گردید.

۲-۳- تهیه پودر آلیاژی تیتانیوم به روش آلیاژ سازی مکانیکی

در این روش عناصر وانادیم V و آلومینیوم AL در فلز تیتانیوم Ti وارد می شود و آلیاژ Ti-6AL-4V تهیه می گردد. در این فرایند 5 گرم پودر محتوی 90 درصد وزنی تیتانیوم، 6 درصد وزنی آلومینیوم و 4 درصد وزنی وانادیوم وارد کاب (محفظه) آسیا می گردد و با نسبت گلوله به پودر $100/5$ گرم و سرعت چرخش 600 دور بر دقیقه در مدت زمانهای 2 ، 4 ، 6 ساعت به آسیا کاری توسط آسیا پراثرژی گلوله ای سیاره ای پرداخته شد.

۲-۴- مطالعه ساختاری (آنالیز فازی) XRD

مشخصه یابی فازی مواد پودری و نمونه ها توسط آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD, Philips X 133) موجود در

۲-۷- کامپوزیت سازی

در این مرحله، پودر آلیاژی تیتانیوم را با مخلوط پودر سرامیکی HA-Zeolite را با به نسبت‌های صفر و ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی را به مدت ۰/۵ ساعت توسط دستگاه آسیا مکانیکی گلوله ای سیاره ای پراثرژی با سرعت ۶۰۰ دور بر دقیقه و نسبت گلوله به پودر ۲۰ (گلوله‌های آلومینیایی) به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط شد و جهت کامپوزیت نمودن تحت عملیات حرارتی زینترینگ (۱۳۰۰ درجه سانتیگراد بمدت ۱ ساعت) قرار داده شد. شایان ذکر است مخلوط پودر هیدروکسی (HA-Zeolit) شامل ۸۰٪ وزنی پودر هیدروکسی آپاتیت و ۲۰٪ وزنی زئولیت می باشد.

۲-۸- نمونه سازی

جهت بررسی خواص مکانیکی، نمونه هایی به قطر ۱۰ میلیمتر و ارتفاع ۲۰ میلیمتر جهت اندازه گیری استحکام فشاری سرد (CCS) تهیه گردید. به منظور تهیه این نمونه ها نیروی اعمالی ۱۰۰۰ Mpa است که توسط پرس هیدرولیکی انجام گردید.

درجه حرارت ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت استفاده گردید

۲-۹- اندازه گیری استحکام فشاری (CCS)

بررسی خواص مکانیکی با اندازه گیری استحکام فشاری سرد (CCS) توسط دستگاه هیدرولیکی فشاری STM150 انجام گردید. نمونه‌های استوانه‌ای با اندازه گیری قطر آنها و توسط فرمول زیر استحکام مکانیکی فشاری آنها اندازه گیری شد.

$$CCS = 4 F / \pi D^2 \quad (2)$$

F حداکثر نیروی اعمالی (نیروی اعمالی شکست فشاری)

بر حسب نیوتن

D: قطر نمونه ها بر حسب میلیمتر

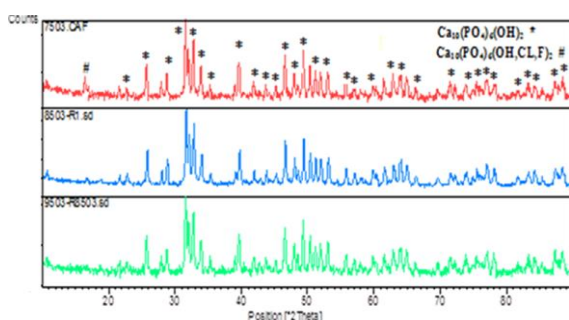
۲-۱۰- اندازه گیری میکرو سختی

از متداول ترین آزمون های ریزسختی سنجی است. اصول روش آزمایش ریزسختی ویکرز مانند آزمون ویکرز استاندارد است با این تفاوت که به جای نیروی فرورونده چند کیلوگرمی، نیروها در حد گرم هستند. این آزمون ها روی میکروسکوپ‌های متالورژیکی، که برای این کار طراحی شده اند، انجام می شوند. فرورونده هر نقطه اثر کوچک روی صفحه یک عدسی شیئی مخصوص جاسازی شده است. سطح نمونه آزمایش، پرداخت و بسیار براق شده و برای مطالعات میکروگراف اچ می شوند. مشاهده قطعه ها زیر میکروسکوپ با بزرگنمایی ۲۰۰ تا ۲۰۰۰، امکان متمرکز کردن عدسی روی دانه های مجزای ماده و فروکردن هرم الماسی با نیروی کم، در آن نقطه را فراهم می سازد. نیروی مورد استفاده معمولاً بین ۱ تا ۱۰۰ گرم است. پس از آن قطر لبه مربع شکل فرورفتگی به دقت اندازه گیری و طبق روش آزمون ویکرز محاسبه می شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج پراش پرتو ایکس نمونه پودری NHA

نتایج پراش پرتو ایکس استخوان‌های حرارت دیده در دماهای مختلف در شکل (۱) آورده شده است.



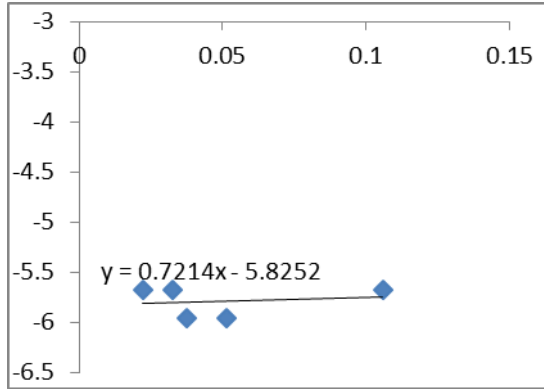
شکل (۱) الگوی پراش پرتوی ایکس استخوان حرارت دیده

بعد از اعلام نظر داوران، در صورت تأیید اولیه برای همانطوریکه شکل (۱) ملاحظه می‌گردد دو نمونه که در

آید. محاسبات مربوط در زیربهمراه شکل ۳ آورده شده است.

$$\ln B = \ln(k\lambda / l) + \ln(1/\ln t) \implies$$

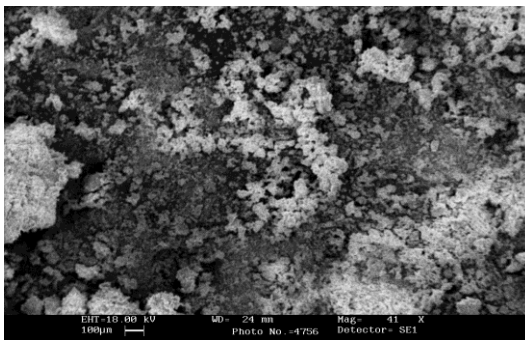
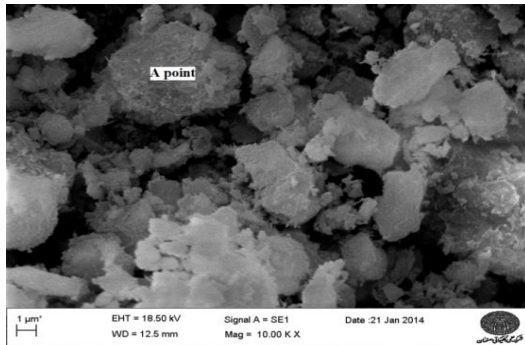
$$(3) \quad x, -5.8252 = \ln(0.8 * 1.54 \text{ \AA}^2) / L, L = 340 \text{ \AA} = 34 \text{ nm}$$



شکل (۳) نمودار $\ln B$ بر حسب $\ln(1/\cos\theta)$ بر اساس داده های XRD نمونه هیدروکسی آپاتیت طبیعی بدست آمده در ۸۵۰ به مدت ۳ ساعت

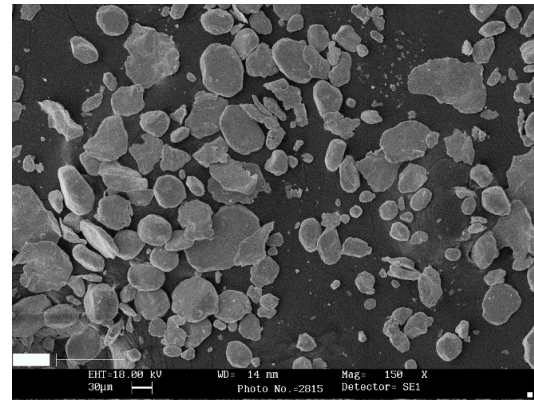
۳-۳- مشخصه یابی پودر زئولیت

در شکل شماره ۴ دو تصویر از میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر زئولیت نشان داده شده است.



شکل (۴) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM پودر زئولیت

دمای ۷۵۰ حرارت دیده شد. تجزیه حرارتی کامل صورت نگرفته است و در کنار فاز HA مقداری فاز فسفات کلسیم دیگر نیز مشاهده می گردد. ولی در دو نمونه هایی که در دمای ۸۵۰ و ۹۵۰ به مدت ۳ ساعت حرارت دیده اند فقط فاز HA مشاهده می گردد. ولی به علت پایین بودن دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد و ریزتر بودن کریستال ها نسبت به دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد، این دما جهت تجزیه حرارتی استخوان و تهیه HA انتخاب گردید. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر هیدروکسی آپاتیت طبیعی (NHA۸۵۰۳) در شکل (۲) نمایش داده شده است.



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر هیدروکسی آپاتیت طبیعی (NHA8503)

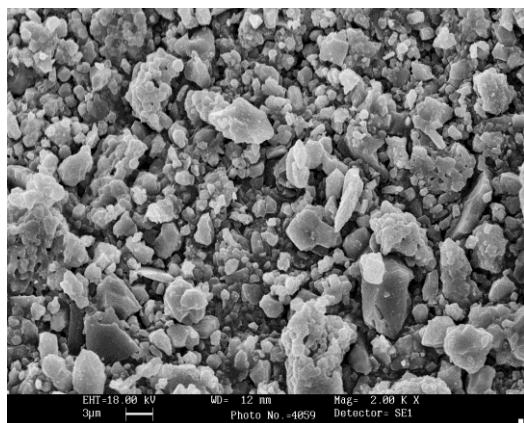
۳-۲- اندازه گیری قطر کریستالها

جهت اندازه گیری متوسط قطر کریستال ها (دانه ها) از روش اصلاح شده شرر استفاده گردید [۱۲]. در این روش با رسم نمودار $\ln B$ بر حسب $\ln(1/\cos\theta)$ با استفاده از اطلاعات پیک های پراش پرتو ایکس XRD، می توان متوسط اندازه کریستال ها را با دقت بالاتر از روش میانگین-گیری روش شرر بدست آورد. با توجه به معادله نمودار-

شکل (۳) عرض از مبدا $5/8252$ می باشد. که برابر با $\ln(K\lambda/L)$ می باشد. با توجه به اینکه مقادیر طول موج $1/54$ آنگسترم و K فاکتور شکل $0/89$ می باشد، لذا مقدار اندازه کریستال (L) برابر 34 نانومتر بدست می

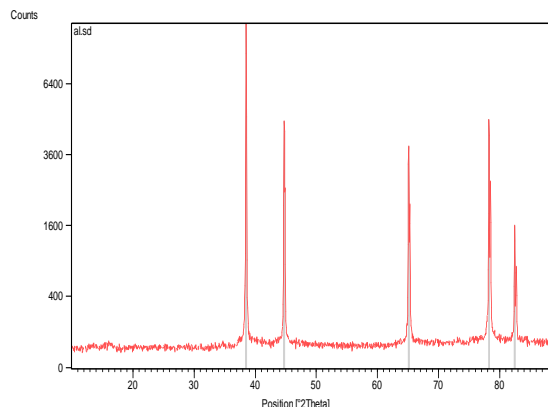
۳-۴- مشخصه یابی پودر فلزات

در تصویر اویزرزیر الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پودری از آلومینیوم، تیتانیوم و وانادیوم به منظور فاز یابی و سمت پودر در اشکال (۵)، (۶) و (۷) نمایش داده شده است که پیک های بدست آمده نشانگر فلز مورد نظر هستند.



شکل (۸) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مخلوط مواد اولیه

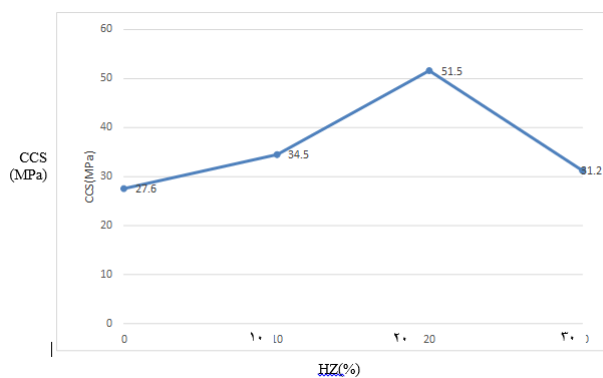
همانطوریکه ملاحظه می گردد موفولورژی ذرات شامل کروی و غیر کروی می باشد. که مربوط به ذرات فلزی و سرامیکی می باشد.



شکل (۵) الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) پودر آلومینیوم

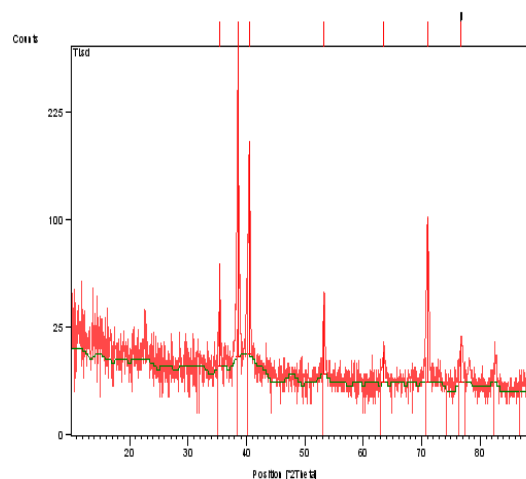
۳-۵- نتایج استحکام فشاری سرد (CCS)

شکل (۹) نتایج استحکام فشاری سرد نمونه های فلزی و کامپوزیتی را نشان می دهد.

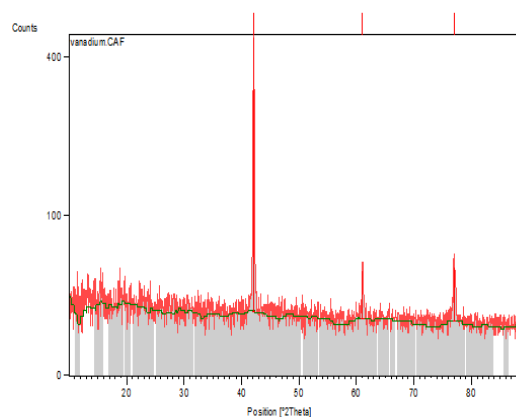


شکل (۹) استحکام فشاری سرد نمونه های کامپوزیتی محتوی درصد های مختلف مخلوط سرامیکی (HZ) HA-Zeolite

همانطوریکه ملاحظه می گردد هرچه میزان فاز سرامیکی HZ در نمونه های کامپوزیتی افزایش می یابد، استحکام مکانیکی افزایش و بهبود می یابد. با توجه به بالا بودن خواص فشاری مواد و ترکیبات سرامیکی و بالا بودن دمای زیترینگ (1300°C) جوش و اتصالات بین ذرات سرامیکی و فلزی خوبی برقرار شده و شده و این موضوع



شکل (۶) الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) پودر تیتانیم



شکل (۷) الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) پودر وانادیم

۳- اندازه کریستالهای فاز HA، در پودر NHA حدود ۳۴ نانومتر می باشد. در واقع پودر هیدروکسی آپاتیت طبیعی (NHA)، از نوع نانو کریستال یا نانو ساختاری می باشد.

مراجع:

- [1] Semenova I.P., Raab G.I., Saitova L.R., Valiev R.Z., The effect of equal-channel angular pressing on the structure and mechanical behavior of Ti-6Al-4V alloy, *Material Science Engineering*, vol. ۳۸۷-۳۸۹, 2004, pp. 805-808.
- [2] Zhrebtsov S., Kudryavtsev E., Kostjuchenko S., Malysheva S., Salishchev G., Strength and ductility-related properties of ultrafine grained two-phase titanium alloy produced by warm multiaxial forging, *Material Science Engineering*, Vol.536, 2012, pp. 190-196.
- [3] Sergueeva A.V., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Mukherjee A.K., Advanced mechanical properties of pure titanium with ultrafine grained structure, *Scripta Materialia*, vol. 45, 2001, pp.747-752.
- [4] Yoshimura H., Nakahigashi J., Superplasticity and its Application of Ultra-Fine Grained Ti-6Al-4V Alloy Obtained through Protium Treatment, *Materials Transactions*, vol. 43, 2002, pp. 2768-2772.
- [5] He G., Eckert J., Löser W., Shultz L., Novel Ti-base nanostructure-dendrite composite with enhanced plasticity, *Nature Materials*, vol. 2, 2003, pp. 33-37.
- [6] Valiev, in: Zhu Y.T., Varyukhin V. (Eds.), Nanostructured Materials by High-Pressure Severe Plastic Deformation, *Nato Science Series II*, Springer, Netherlands, 2006, pp. 259-263.
- [7] T.M.T. Godfrey, A. Wisbey, P.S. Goodwin, K. Bagnall, C.M. Ward-Close, *Material Science Engineering*, vol. 282, 2000, pp. 240-250.

منجر به تقویت خواص مکانیکی کامپوزیت زمینه فلزی تیتانیوم، با ازدیاد مخلوط سرامیکی HZ گردیده است. البته علت کاهش استحکام مکانیکی در نمونه محتوی ۳۰٪ وزنی مخلوط سرامیکی HZ، می تواند به خاطر بالابودن فاز سیلیکاتی که منجر به ایجاد مناطق شیشه ای و نهایتاً افت خواص مکانیکی باشد.

HZ: مخلوط سرامیکی هیدروکسی آپاتیت - زئولیت با نسبت وزنی ۸۰٪ و ۲۰٪ می باشد.

۳-۶- نتایج میکروسختی

مقایسه نسبت سختی نمونه ها برحسب ویکرز (VHN) در جدول ۲ آمده است. که نشان دهنده سختی قابل قبول در کامپوزیتی با درصد های مختلف تیتانیوم می باشد.

جدول (۲) میکروسختی (ریزسختی) نمونه های کامپوزیتی تیتانیوم

درصد تیتانیوم کامپوزیت	۰%	۱۰%	۲۰%	۳۰%
میکروسختی	520VHN	541VHN	560VHN	554VHN

افزایش میکروسختی در نمونه های کامپوزیتی (به میزان ۱۰٪) بخاطر ازدیاد فاز سرامیکی که نسبت به فلز دارای سختی بالاتری می باشد، است.

۴- نتیجه گیری

۱- جهت تهیه پودر هیدروکسی آپاتیت طبیعی (NHA) از استخوان ران گوساله استفاده شده که در عملیات حرارتی ۸۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت بر روی قطعات استخوانی مناسب می باشد

۲- بالاترین خواص مکانیکی (استحکام فشاری سرد) به میزان ۵۱/۵ Mpa در نمونه کامپوزیتی محتوی ۲۰٪ مخلوط سرامیکی هیدروکسی آپاتیت - زئولیت بدست آمده که حدود ۲ برابر نمونه تیتانیومی می باشد.

[8] Ertorer O., Zúñiga A., Topping T., Moss W., Lavernia E.J., Enhanced tensile strength and high ductility in cryomilled commercially pure titanium, *Scripta Materialia*, vol. 60, 2009, pp. 586-589.

[۹] سادات شجاعی م. ، هیدروکسی آپاتیت: نانوذرات معدنی استخوان، سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی، ۱۳۸۹.

[۱۰] سلیمانی شایسته ی. / قاسمی ا.، معرفی و کاربرد هیدروکسی آپاتیت (Interpore) در بیماریهای پریدنتال، جهاد دانشگاهی (دانشگاه تهران، دانشکده دندانپزشکی)، ۱۳۷۱.

[11] Bonfield W., Gibson I.R., Process for the preparation of magnesium and carbonate substituted hydroxyapatite, *Patent Application* No. WO 99/32400, 1999.

[12] Kharaziha M., Fathi M.H., Improvement of mechanical properties and biocompatibility of forsterite bioceramic addressed to bone tissue engineering materials, *Journal of Mechanical Behavior Biomed Material*, vol.3, 2010, pp. 530-735.

[13] Monshi A., Foroughi M.J., Monshi M.R., Modified sherrer equipment and survey of another equipments, *Patent Application*, No. WO 99/32400, 1999.

