

Research Paper

Assessment of the biological performance of a Ti-6Al-4V/Ti double layer structure created through spark plasma sintering.

Alireza Sharifi¹, Sahar Mollazadeh Beidokhti², Jalil Vahdati Khaki^{3*}

1. MSc student of Materials Engineering, Department of Materials Engineering and Metallurgy, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran
2. Assistant prof. of Materials Engineering, Department of Materials Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran
3. professor, Department of Materials Engineering and Metallurgy, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

Received: 2024/00/00

Revised: 2024/00/00

Accepted: 2024/00/00

Use your device to scan and read the article online



DOI: [0.](#)

Keywords:

Titanium, porosity, spark plasma sintering, double layer structure, biological properties.

Abstract

Introduction: Titanium and grade five titanium alloys are commonly utilized in the production of artificial implants. The high Young's modulus of titanium compared to bone and the occurrence of allotropic transformation during fabrication, which results in residual stress, are some of the challenges faced by titanium implants. The key solution to address the issue of high Young's modulus is to create a porous structure, which comes with a significant reduction in other mechanical properties. If the spark plasma sintering (SPS) method can be used to prepare a titanium part in a way that controls the occurrence of allotropic transformation and the creation of porosity, it can be introduced as a comprehensive method for manufacturing bionatural artificial implants.

Methods: In this research, a core/shell bilayer structure (Ti-6Al-4V/Ti) was designed and fabricated. Sintering of the structure was performed using the SPS method, and powder particles with different morphologies were used to create dense and porous areas in the structure. Characterization of powder particles and the final sample was performed using optical microscopy, electron microscopy, X-ray diffraction phase analysis, and hardness testing. The biological behavior was evaluated by analyzing the changes in ion concentration in the biological simulator environment (SBF) using inductively coupled plasma spectroscopic analysis.

Findings: Examining the microstructure of the piece revealed that an allotropic transformation occurred solely in the core-shell interface region, where 18% of the α phase in this region was converted to β . The irregular morphology of the powder particles resulted in an average porosity of 3% in the shell region. The hardness test results indicated a reduction in hardness from HV430 in the core region to HV390 in the shell region, which is partially attributed to the presence of porosity. Storing the sample in SBF solution resulted in a decrease in ambient ion concentration and the formation of calcium phosphate precipitates with an average surface area of 6.2 μm on the piece's surface, particularly in porous areas.

Citation:

*Corresponding author: Jalil Vahdati Khaki

Address: Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

Tell: 05138805000

Email: Vahdati@um.ac.ir

Extended Abstract

Introduction

In recent decades, extensive research has focused on the utilization of metals in the production of artificial implants. Metals have garnered significant attention for their superior mechanical properties and exceptional ductility. A crucial challenge with metal application in biological contexts is their elevated Young's modulus compared to that of bone, leading to a stress shielding effect that can compromise bone strength. Numerous approaches have been suggested to mitigate Young's modulus, notably through the development of porous structures and composites.

Several methods have been explored for the fabrication of porous metal components, including the use of metal foams and the incorporation of volatile materials in the creation of porous metal structures. However, this study introduces a novel approach involving the formation of a two-layer structure (core/shell) with the chemical composition Ti-6Al-4V/Ti. This methodology aims to preserve structural integrity by introducing porosity, resulting in a final component with the desired mechanical properties for biological implant applications. The implementation of powder metallurgy processes facilitates the generation of porosity within the part. Furthermore, this method offers benefits such as enhanced dimensional precision and prevention of titanium's allotropic transformation through lower process temperatures and duration.

Findings and Discussion

In this study, a graphite mold was divided into two regions, core and shell, which were separated by a separating wall. Spherical Ti-6Al-4V powder was added in the core region, while irregular Ti powder was added in the shell region. The sample was characterized by evaluating the phases, residual porosity, hardness, and biological properties. X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning

electron microscopy (FE-SEM) were used to investigate the phases and particle shapes of the raw materials. Optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were used to investigate the microstructure, residual porosity, and chemical composition in the core, shell, and interface regions. The hardness in each region was measured using Vickers microhardness (HV). Simulated body fluid (SBF) was immersed to evaluate the biological properties. Changes in ion concentration in the SBF solution were analyzed using inductively coupled plasma spectroscopy (ICP). The sample surface was then evaluated using EDS and FE-SEM after exposure to SBF solution for thirty days. The core showed alpha phase with needle-like beta, while the shell showed alpha matrix phase with limited areas of beta. The shell region showed more residual porosity than the core, which resulted in a decrease in hardness in that region. After 30 days of exposure to SBF solution, calcium phosphate particles were observed on the sample surface.

Conclusion

The results demonstrate that employing the SPS method and irregular metal particles can improve both the mechanical and biological properties through limited allotropic transformation and the generation of porosity.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary.

Funding

This research was conducted with financial support from Ferdowsi University of Mashhad..

Authors' contributions

Design experiments and perform:

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

ارزیابی رفتار زیستی ساختار دولایه Ti/Ti-6Al-4V ساخته شده به روش پخت پلاسما جرقه‌ای (SPS)

علیرضا شریفی^۱، سحر ملازاده بیدختی^۲، جلیل وحدتی خاکی^{۳*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۲. استادیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۳. استاد، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

چکیده

مقدمه: تیتانیوم و آلیاژ گرید پنج تیتانیوم به طور گسترده در ساخت کاشتنی‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این وجود مدول یانگ بالای تیتانیوم در مقایسه با استخوان و وقوع استحاله آلترئوپیک در حین ساخت که باعث تولید تنش پسماند می‌گردد، از جمله مشکلات کاشتنی‌های تیتانیومی است. مهمترین راه‌کار برای رفع مشکل مدول یانگ، متخلخل کردن ساختار می‌باشد که با افت شدید سایر خواص مکانیکی همراه است. در صورتی که بتوان با استفاده از روش پخت پلاسما جرقه‌ای (SPS) قطعه تیتانیومی را به گونه‌ای تولید کرد که وقوع استحاله آلترئوپیک و ایجاد تخلخل در آن کنترل شده باشد، می‌توان آن را به عنوان روشی فراگیر برای ساخت کاشتنی‌های زیست خنثی معرفی کرد.

روش: در این پژوهش یک ساختار دولایه دارای هسته/پوسته (Ti-6Al-4V/Ti)، طراحی و ساخته شد. تفجوشی ساختار با استفاده از روش SPS انجام شد و به منظور ایجاد نواحی متراکم و متخلخل در ساختار از ذرات پودر با مورفولوژی‌های مختلف استفاده شد. مشخصه‌یابی ذرات پودر و نمونه نهایی به کمک میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ الکترونی، آنالیز فازیبی پراش اشعه ایکس و سختی سنجی انجام شد. ارزیابی رفتار زیستی نیز از طریق بررسی تغییرات غلظت یون‌های موجود در محیط شبیه ساز زیستی (SBF) و به وسیله آنالیز طیف سنجی پلاسمای جفت شده القائی صورت گرفت.

یافته‌ها: بررسی ریزساختار قطعه مشخص کرد استحاله آلترئوپیک به صورت محدود تنها در ناحیه فصل مشترک هسته با پوسته رخ داده و ۱۸٪ از فاز α ناحیه مذکور به β تبدیل شده است. به صورت میانگین ۳٪ تخلخل در ناحیه پوسته به دلیل مورفولوژی نامنظم ذرات پودر، وجود داشت. نتایج سختی سنجی کاهش سختی از ۴۳۰HV در ناحیه هسته به ۳۹۰HV در ناحیه پوسته را نشان داد که بخشی از این کاهش به حضور تخلخل مرتبط است. نگهداری نمونه در محلول SBF با کاهش غلظت یون‌های محیط و تشکیل رسوبات کلسیم فسفات با میانگین مساحت سطح $6/2 \mu m$ در سطح قطعه و به ویژه نواحی دارای تخلخل، همراه شد.

نتیجه‌گیری: استفاده از روش SPS برای تفجوشی تیتانیوم از وقوع استحاله آلترئوپیک در ساختار تا حد قابل قبولی جلوگیری می‌کند. ایجاد ساختاری دولایه برای یک کاشتنی می‌تواند ترکیبی از خواص مکانیکی و زیستی را داشته باشد، به گونه‌ای که تعدیل خواص مکانیکی و بهبود قابلیت تشکیل رسوبات زیستی از قابلیت‌های وجود ناحیه‌ای متخلخل و حفظ یکپارچگی و تأمین خواص مکانیکی از قابلیت‌های وجود ناحیه متراکم در ساختار است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۰/۰۰

تاریخ داوری: ۱۴۰۳/۰۰/۰۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۰/۰۰

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:
0

واژه‌های کلیدی:

تیتانیوم، تخلخل، پخت پلاسما جرقه‌ای، ساختار دولایه، خواص زیستی

* نویسنده مسئول: جلیل وحدتی خاکی

نشانی: دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

تلفن: ۰۵۱۳۸۸۰۵۰۰۰

پست الکترونیکی: Vahdati@um.ac.ir

۱- مقدمه

به لطف تحقیقات گسترده‌ای که طی چند دهه گذشته در حوزه‌های مهندسی بافت و مهندسی مواد صورت پذیرفته، امروزه استفاده از کاشتی‌های مصنوعی به منظور ترمیم و یا تعویض بافت‌های سخت آسیب دیده بدن انسان تبدیل به امری متداول شده است. از بین سه دسته اصلی مواد مهندسی (فلزات، پلیمرها و سرامیک‌ها)، فلزات به دلیل خواص مکانیکی عالی که ارائه می‌دهند بهترین انتخاب برای ساخت کاشتی‌های مصنوعی هستند. در بین مواد فلزی نیز تیتانیوم با توجه به قابلیت‌های ویژه از جمله نسبت استحکام به وزن بالا، مدول یانگ متوسط، مقاومت به خوردگی عالی و زیست سازگاری مطلوب به عنوان پرکاربردترین فلز در حوزه ساخت کاشتی‌های مصنوعی شناخته می‌شود (۱). با این وجود به کارگیری مواد فلزی از جمله تیتانیوم در محیط‌های زیستی با مشکل بالا بودن مدول یانگ فلز نسبت به مدول یانگ بافت زنده (استخوان و دندان) همراه است (۲). در واقع استخوان یک ماده طبیعی است که می‌تواند تحت شرایط بارگذاری رشد کند (۳). بر همین اساس هنگامی که یک ماده با مدول یانگ بالاتر در تماس با استخوان قرار می‌گیرد، انتقال بار مناسب به استخوان صورت نمی‌پذیرد و استخوان نیروی لازم برای بازیابی خود را دریافت نمی‌کند؛ که در نهایت موجب رشد نامناسب و تحلیل رفتن استخوان در فصل مشترک خود با فلز می‌گردد (۴). پژوهش‌هایی که تا به امروز انجام شده است تأکید بر کاهش مدول یانگ کاشتی از طریق ایجاد ساختارهای متخلخل فلزی دارد (۵). تاکنون روش‌های مختلفی برای ساخت یک قطعه متخلخل فلزی مورد مطالعه قرار گرفته است که از آن جمله می‌توان به ساخت فوم‌های فلزی و ساخت قطعات متخلخل فلزی به کمک مواد فرار اشاره کرد (۶). باندیوپادی^۱ و همکاران (۷) نشان دادند با ایجاد یک ساختار متخلخل فلزی، مدول یانگ ساختار می‌تواند بیش از ۴۰٪ کاهش یابد. اما در ساختارهای متخلخل سایر خواص مکانیکی از جمله استحکام فشاری کاهش چشمگیری را نشان می‌دهند.

هدف از پژوهش حاضر ارائه ساختاری نوین برای کاشتی مصنوعی زیست خنثی است، تا علاوه بر حفظ خواص مکانیکی مورد انتظار از یک کاشتی، به واسطه حضور کنترل شده نواحی متخلخل در ساختار، مدول یانگ تعدیل گردد. کاشتی مذکور به صورت یکپارچه ولی دولایه است، که از یک هسته متراکم و از یک پوسته متخلخل در برگیرنده هسته تشکیل شده است. برای ساخت قطعه دولایه مذکور، فلز Ti و آلیاژ Ti-6Al-4V به عنوان مواد اولیه انتخاب شدند. جدول ۱ خواص مکانیکی و ریزساختار آلیاژ Ti-6Al-4V را با CP-Ti مقایسه می‌کند. پودر آلیاژی Ti-6Al-4V با مورفولوژی کروی و خواص مکانیکی بالاتر نسبت به Ti، برای هسته ساختار دولایه و پودر CP-Ti با مورفولوژی نامنظم و اندازه ذرات بزرگتر نسبت به پودر آلیاژی، برای پوسته ساختار دولایه در نظر گرفته شد. هدف از انتخاب Ti-6Al-4V با مورفولوژی کروی بررسی قابلیت آن برای ایجاد ناحیه‌ای با خواص مکانیکی بالاتر و تخلخل کمتر است. از طرفی CP-Ti با مورفولوژی نامنظم و اندازه ذرات بزرگتر به منظور بررسی توانایی ساخت ناحیه‌ای با تخلخل بالا که بتواند مدول یانگ را کاهش دهد و نفوذ بافت زنده را بهبود بخشد، انتخاب شد. برای ساخت قطعه نیز روش پخت پلاسما جرقه‌ای^۲ (SPS) مورد استفاده قرار گرفت. در واقع در بین روش‌های متالورژی پودر، روش پخت پلاسما جرقه‌ای به دلیل دما و زمان کاری کمتر، اهمیت بیشتری دارد (۸). بنابراین از جمله متغیرهایی که مورد بررسی قرار گرفت، وقوع استحاله آلترئوپیک تیتانیوم طی فرآیند تفجوشی توسط روش پخت پلاسما جرقه‌ای است، که تأثیر مستقیم بر خواص مکانیکی قطعه دارد. در نهایت توانایی ساختار برای جذب یون‌های موجود در محلول شبیه ساز زیستی^۳ و تشکیل ترکیبات کلسیم فسفات بررسی شد.

جدول ۱- خواص مکانیکی و ریزساختار آلیاژهای تیتانیوم (۹)

آلیاژ	استحکام تسلیم (MPa)	استحکام کششی (MPa)	استحکام فشاری (MPa)	مدول یانگ (GPa)	ریزساختار
CP-Ti	۶۲۹	۷۸۵	۷۹۲-۹۹۲	۱۰۵	α
Ti-6Al-4V	۸۵۰-۹۰۰	۹۶۰-۹۷۰	۸۴۸-۱۰۸۰	۱۱۰	$\alpha+\beta$

³ Simulated body fluid¹ Bandyopadhyay² Spark Plasma Sintering

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- آماده سازی نمونه

در تحقیق حاضر، پودر آلیاژی Ti-6Al-4V (Hoganas، آلمان، میانگین اندازه ذرات $50\mu\text{m}$ ، خلوص ۹۹.۹٪) با مورفولوژی کروی به عنوان ماده اولیه برای ساخت ناحیه هسته و پودر فلزی Ti (GK، روسیه، میانگین اندازه ذرات $150\mu\text{m}$ ، خلوص ۹۸.۶۲٪) با مورفولوژی نامنظم برای ساخت ناحیه پوسته ساختار دولایه استفاده شد.

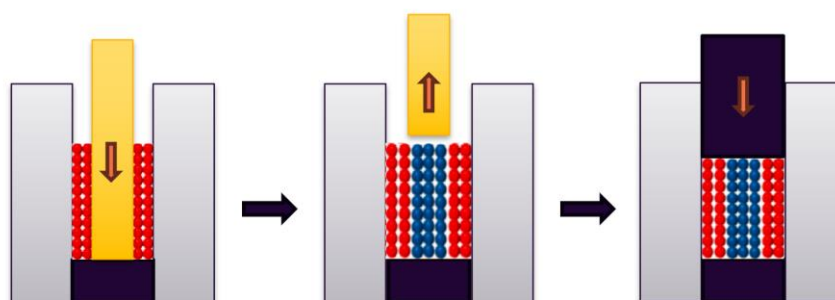
برای ساخت قطعه مورد بحث در ابعادی مشخص، ابتدا مقدار ماده اولیه مورد نیاز برای پر کردن قالب محاسبه شد. محاسبه تقریبی میزان پودر مورد نیاز در هر ناحیه با استفاده از چگالی نظری صورت پذیرفت. تمام ساختار دولایه به صورت یک دیسک با قطر ۲۰ mm و ارتفاع ۵ mm در نظر گرفته شد. منطقه هسته ساختار مذکور به صورت یک دیسک در مرکز قطعه، با قطری برابر با ۱۰ mm تعیین شد. بنابراین حجم کل ساختار، حجم ناحیه هسته و حجم ناحیه پوسته محاسبه گردید. در نهایت بر اساس رابطه چگالی و با جایگذاری مقادیر چگالی نظری و حجم، مقدار پودر مورد نیاز برای هر ناحیه به دست آمد. مقدار مواد اولیه محاسبه شده برای هر ناحیه از ساختار در جدول ۲ گزارش شده است.

مواد اولیه براساس مقادیر به دست آمده از رابطه چگالی، وزن گردید و سپس طی دو مرحله وارد قالب شد. نحوه پر کردن قالب مطابق شکل ۱ به این صورت بود که ابتدا یک استوانه پلاستیکی با قطر داخلی ۱۰ mm و قطر خارجی ۱۱ mm در مرکز قالب گرافیتی قرار گرفت و از

اطراف مهار گردید. پودر آلیاژی Ti-6Al-4V توسط استوانه مذکور وارد ناحیه مرکزی قالب شد، و سپس پودر CP-Ti وارد ناحیه اطراف استوانه خارجی گردید. با توجه به علامت داخل قالب، پودر CP-Ti با چند ضربه کوچک تمامی نواحی قالب را تا ارتفاع ۵ mm پر کرد. در مرحله آخر استوانه خارجی به آرامی از داخل قالب خارج شد و با وارد کردن چند ضربه آرام به قالب و اعمال فشار به پودر از طریق فک بالایی، سعی شد تا فضای خالی استوانه خارجی با ذرات پودر فلزی پر گردد. پس از اتمام فرآیند قالبگیری، قالب در دستگاه SPS قرار گرفت و عملیات تفجوشی آغاز شد. شکل ۲ نشان دهنده چرخه عملیات تفجوشی نمونه مورد بحث توسط دستگاه SPS است. مطالعات گذشته نشان داده است تفجوشی پودرهای CP-Ti و Ti-6Al-4V با استفاده از روش SPS و در شرایط کاملاً یکسان، باعث دستیابی به چگالی نسبی برابر برای هر یک از پودرهای تفجوشی شده CP-Ti و Ti-6Al-4V می‌شود (۱۰). بر همین اساس شرایط تفجوشی برای پودرهای CP-Ti و Ti-6Al-4V یکسان در نظر گرفته شد. بنابراین مقدار پهنه متغیرهای عملیات تفجوشی براساس نتایج مطالعات گذشته انتخاب گردید با این تفاوت که به منظور جلوگیری از استحاله آلترئوپیک تیتانیوم دمای تفجوشی به جای 1300°C به دمای 900°C کاهش یافت (۱۱). بنابراین مطابق شکل ۲ ذرات پودر فلزی در فشار ۵۰ MPa ابتدا با نرخ $100^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ تا دمای 900°C حرارت داده شدند. سپس برای مدت زمان ۷ دقیقه در این دما نگه داشته شدند تا عملیات تفجوشی انجام شود. در نهایت قطعه نهایی با نرخ $30^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ در محفظه دستگاه تا دمای محیط سرد گردید.

جدول ۲- مشخصات مقدار ماده مورد نیاز برای هر ناحیه از ساختار دولایه (۱۲)

ناحیه	ترکیب شیمیایی ماده	چگالی (p)	حجم (v)	جرم (m)
		(gr/cm ³)	(cm ³)	(gr)
هسته	Ti-6Al-4V	۴/۴۳	۰/۳۹۲	۱/۷۴
پوسته	Ti	۴/۵۱	۱/۱۷۷	۵/۳۱



شکل ۱- مراحل پر کردن قالب گرافیتی دستگاه SPS

سطح نمونه و بررسی تغییرات سطحی از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) استفاده شد.

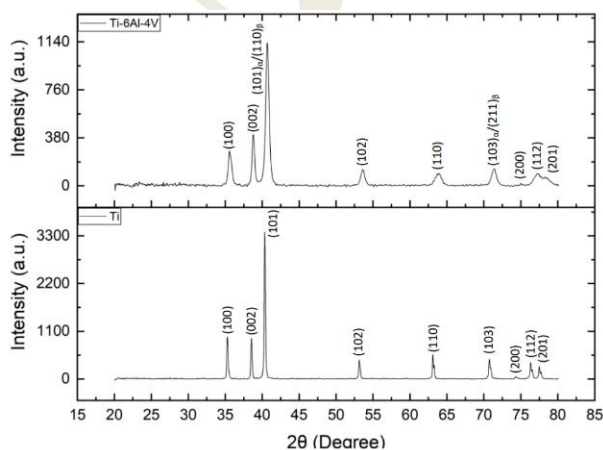
لازم به ذکر است محاسبه درصد تخلخل موجود در ناحیه پوسته، میزان فاز β در ناحیه فصل مشترک و مساحت سطح ذرات کلسیم فسفات با استفاده از نرم افزار تجزیه و تحلیل تصویر ImageJ صورت گرفت.

۳- نتایج

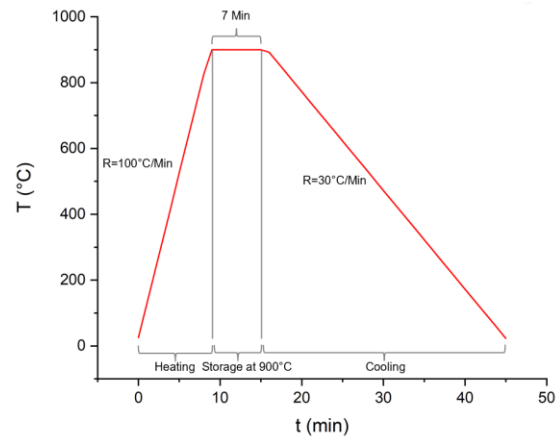
۳-۱- مواد اولیه

۳-۱-۱- بررسی فازی

در شکل ۳ نتایج الگو پراش اشعه ایکس مواد اولیه نشان داده شده است. همانطور که مشخص است الگو پراش Ti (ICDD 00-001-) 1198 پیک های مربوط به فاز α را نشان می دهد. بررسی الگو پراش اشعه ایکس پودر آلیاژی Ti-6Al-4V (ICDD 00-044-1294) نشان می دهد پیک های به دست آمده نسبت به نمونه Ti به صورت جزئی به زاویای بالاتر انتقال پیدا کرده و همچنین از شدت پیک ها کاسته شده است؛ که دلیل این موضوع حضور عناصر آلیاژی و کاهش اندازه ذرات می باشد. در واقع با ورود عناصر آلیاژی به ساختار، اتم های جدید در ساختار میزبان قرار خواهند گرفت و جایگزین برخی از اتم های میزبان می شوند. این پدیده باعث انقباض و یا انقباض ساختار و در ادامه انتقال الگو پراش به زاویای کمتر و یا بیشتر می گردد. از طرف دیگر هر چقدر اندازه ذرات کوچکتر شود در واقع نسبت اتم های بی نظم در سطح ذره به اتم های منظم در مرکز ذره افزایش پیدا می کند. این ریز ساختار سطحی نامنظم در سطح ذرات در واقع شبکه بلوری ساختار را تحت تأثیر قرار می دهد و به طور مستقیم بر پراش اشعه ایکس تأثیر گذاشته و باعث گسترش و کاهش شدت پیک ها می شود. علاوه بر این در الگو پراش اشعه ایکس آلیاژهای تیتانیوم $\alpha+\beta$ ، زاویه پراش مربوط به فاز α بسیار نزدیک به β است (۱۴). بنابراین در آلیاژ Ti-6Al-4V که فاز زمینه α بوده و پیک اصلی مربوط به α است، پیک β با α تداخل پیدا کرده و تشخیص آن به صورت پیک مجزی دشوار است.



شکل ۳- الگو پراش اشعه ایکس ذرات پودر فلزی Ti و Ti-6Al-4V



شکل ۲- چرخه زینترینگ نمونه دولایه در دستگاه SPS

۲-۲- مشخصه یابی

بررسی فازی مواد اولیه با استفاده از آزمون پراش اشعه ایکس انجام شد. این کار با استفاده از پراش سنج اشعه ایکس GNR، تابش $\text{Cu-K}\alpha$ در شرایط ۴۰ kV و ۳۰ mA صورت پذیرفت. پس از تفجوشی پودرهای فلزی و تبدیل به یک قطعه بالک، نمونه مذکور تحت عملیات متالوگرافی قرار گرفت. با توجه به اینکه تیتانیوم یک فلز نرم است، عملیات متالوگرافی از سمباده ۶۰۰ شروع و تا ۲۰۰۰ ادامه پیدا کرد. در مرحله آخر نیز پولیشکاری و حکاکی با محلول Keller صورت پذیرفت. برای بررسی ریز ساختار مواد اولیه و نمونه تفجوشی شده، و همچنین میزان تخلخل باقی مانده در هر ناحیه از ساختار دولایه، از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. در نهایت برای اثبات تغییر ترکیب شیمیایی و مقایسه خواص مکانیکی دو ناحیه هسته و پوسته و تأثیر میزان تخلخل باقی مانده، آزمون میکرو سختی سنجی ویکرز تحت بار اعمالی ۵۰۰ gr انجام شد.

اما برای بررسی خواص زیستی، نمونه ساخته شده ابتدا توسط دستگاه سیم برش به قطعات مساوی تقسیم شد و سپس طی بازه زمانی ۱ تا ۳۰ روز هر یک از قطعات به طور جداگانه در محلول شبیه ساز زیستی و داخل دستگاه گرمخانه قرار گرفتند. حجم محلول SBF مورد نیاز براساس روش کوکوبو و طبق رابطه ۲-۱ تعیین شد (۱۳).

$$\frac{S_a}{10} = V_s (1 - 2)$$

در رابطه فوق V_s حجم محلول SBF مورد نیاز بر حسب ml و S_a مساحت تمامی سطوح نمونه بر حسب mm^2 است. پس از خروج هر یک از قطعات نمونه از محیط شبیه ساز، محلول SBF مربوط به آن قطعه توسط دستگاه طیف سنج جرمی پلازما جفت شده القائی (ICP) مورد ارزیابی قرار گرفت تا میزان تغییرات غلظت یون در محیط مشخص شود. در نهایت به منظور بررسی ترکیبات تشکیل شده بر روی

۳-۱-۲- بررسی شکل ذرات

۳-۲- ساختار دولایه

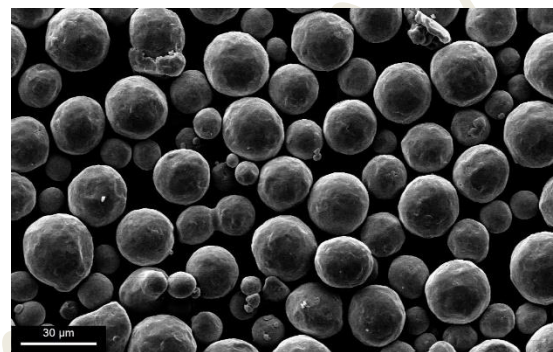
۳-۲-۱- بررسی ریزساختار

شکل‌های ۶ و ۷ تصاویر میکروسکوپ نوری از ناحیه هسته، پوسته و فصل مشترک ساختار دولایه تفجوشی شده را نشان می‌دهند. مطابق تصاویر ۶-الف و ۶-ب ناحیه هسته ساختار به صورت دو فازی $\alpha + \beta$ بوده، که فاز β با مورفولوژی سوزنی شکل در زمینه α قرار گرفته است. در واقع وجود مقادیر کنترل شده از عنصر پایدار کننده β (V) باعث شده است که فاز β بتواند تا زیر دمای استحاله آلتروپیک تیتانیوم پایدار بماند. تصاویر ۶-پ و ۶-ت نیز نشان‌دهنده ریزساختار ناحیه پوسته است. ناحیه پوسته به صورت تک فاز α بوده و استحاله آلتروپیک تیتانیوم در این ناحیه رخ نداده است. اما بررسی فصل مشترک هسته با پوسته ساختار در شکل ۷، نشان می‌دهد استحاله آلتروپیک برای تیتانیوم موجود در فصل مشترک و نواحی نزدیک به فصل مشترک رخ داده است و فاز β در زمینه α تشکیل شده است. با توجه به اینکه از نظر ترمودینامیکی وقوع استحاله α به β برای تیتانیوم در دمای 882°C امکان پذیر است، بنابراین حضور فاز β در ساختار تیتانیوم با توجه به دمای تفجوشی (900°C) قابل قبول است. اما نکته‌ای که وجود دارد این می‌باشد که مدت زمان عملیات تفجوشی در روش SPS کوتاه بوده (۷ دقیقه) و از نظر سینتیکی احتمال وقوع استحاله کاهش پیدا می‌کند. از طرفی استحاله آلتروپیک تنها در نواحی محدود به فصل مشترک رخ داده است؛ بنابراین می‌توان حضور فاز β در ناحیه فصل مشترک را به نفوذ عناصر آلیاژی پایدار کننده β از نواحی با غلظت بیشتر (هسته) به نواحی با غلظت کمتر (پوسته) نسبت داد. اما در رابطه با عملکرد فاز β در ساختار و مقایسه آن با فاز α می‌توان گفت با توجه به اینکه فاز α دارای شبکه بلوری HCP و تنها ۳ سیستم لغزش است، در مقایسه با فاز β که دارای شبکه بلوری BCC با ۴۸ سیستم لغزش بوده، قابلیت تغییر فرم کمتر و استحکام بالاتری دارد. در نتیجه حضور فاز β در زمینه α ناحیه هسته و پوسته، ترکیبی از چقرمگی و استحکام مناسب را فراهم می‌آورد. اما طی استحاله آلتروپیک در تیتانیوم ناحیه پوسته و تبدیل شبکه از HCP به BCC، تعداد اتم‌های هر سلول واحد از ۶ به ۲ و ضریب تراکم اتمی از ۷۴٪ به ۶۸٪ تغییر می‌کند که این موضوع با تغییر حجم و ایجاد تنش در ساختار همراه است (۱۵). در واقع اگر به صورت تئوری اتم‌ها به صورت کره سخت در نظر گرفته شوند، مطابق رابطه (۲-۲) تغییرات حجم در ساختار قابل محاسبه است (۱۶).

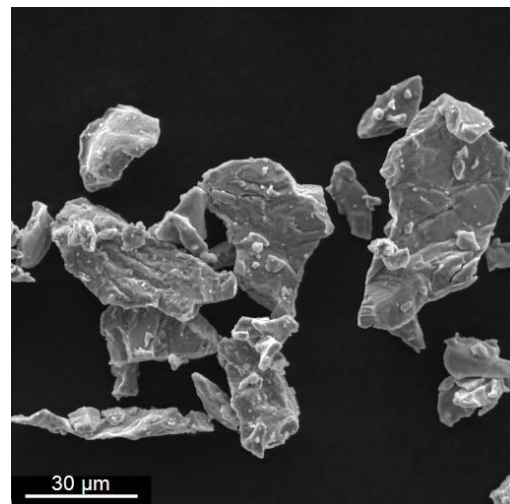
$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\frac{N_\alpha}{N_\beta} V_\beta - V_\alpha}{V_\alpha} \times 100 \quad (2-2)$$

در رابطه فوق N تعداد اتم موجود در سلول واحد و V حجم سلول واحد است. با قرار تعداد اتم (۶ و ۲) و حجم سلول واحدهای HCP و BCC ($v_\beta = a^3, \sqrt{3}a = 4r$) و ($v_\alpha = \frac{6\sqrt{3}}{4}a^2c, \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}, a = 2r$) در رابطه (۲-۲)، افزایش ۸/۸۷٪ حجم برای وقوع استحاله آلتروپیک تیتانیوم به دست می‌آید.

شکل ۴ و ۵ به ترتیب مربوط به تصاویر ذرات پودر Ti-6Al-4V و پودر آلیاژی Ti است. با توجه به تصاویر ارائه شده ذرات پودر Ti دارای مورفولوژی شاخواری و نامنظم هستند. ذرات پودر آلیاژی نیز یک مورفولوژی کروی با سطوح صاف را نشان می‌دهند که به واسطه اصطکاک کمتر بین ذرات پودر تأثیر مستقیم بر افزایش چگالی انباشت، کاهش فضای خالی بین ذرات و بهبود تفجوشی نمونه دارد. در مقابل اما میانگین اندازه ذرات پودر آلیاژی کوچکتر از پودر Ti است که می‌تواند باعث اصطکاک بیشتر بین ذرات و کاهش چگالی انباشت شود.



شکل ۴- تصویر SEM از ذرات پودر Ti-6Al-4V



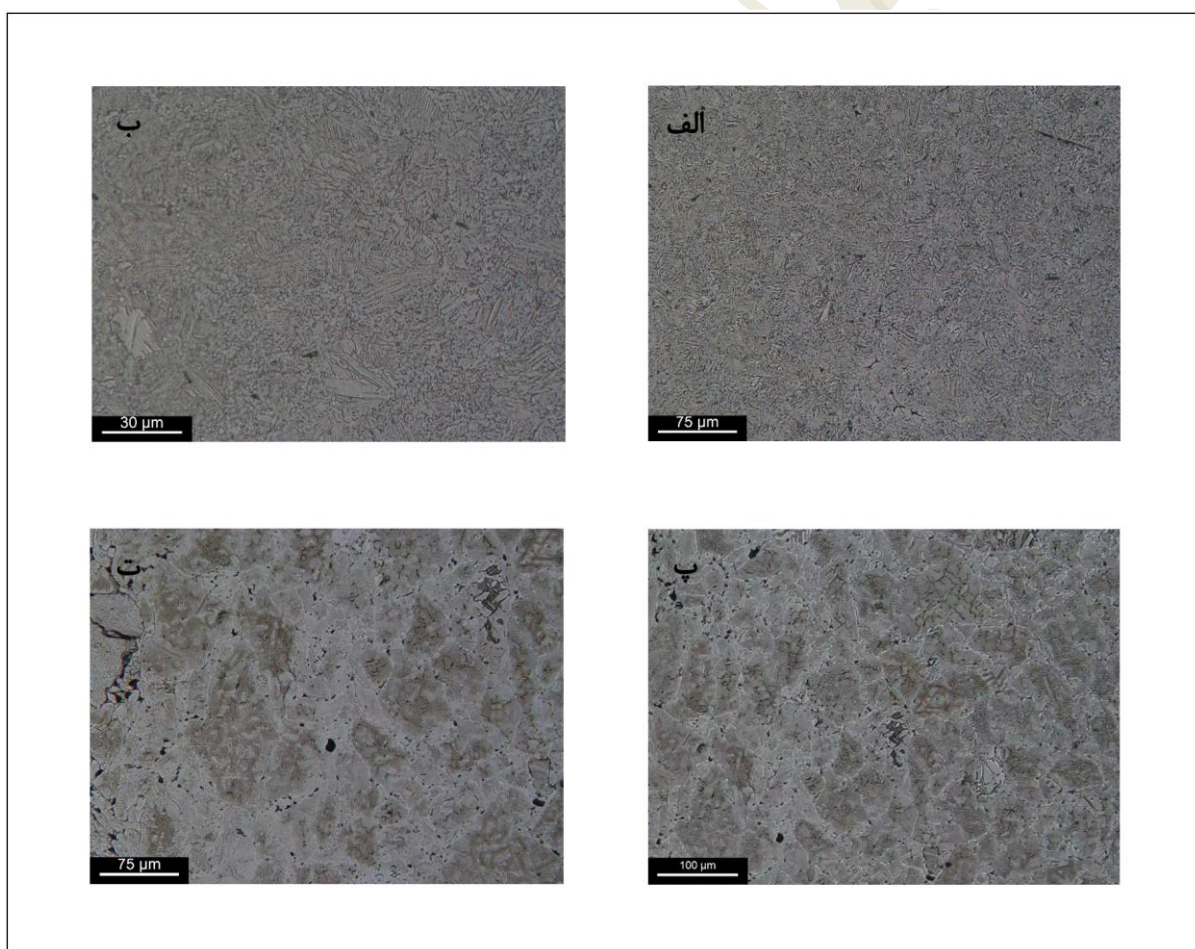
شکل ۵- تصویر FE-SEM از ذرات پودر Ti

بوده و فضای خالی ناشی از خروج استوانه جدا کننده ناحیه هسته با پوسته، در فرآیند قالبگیری به خوبی پر شده است.

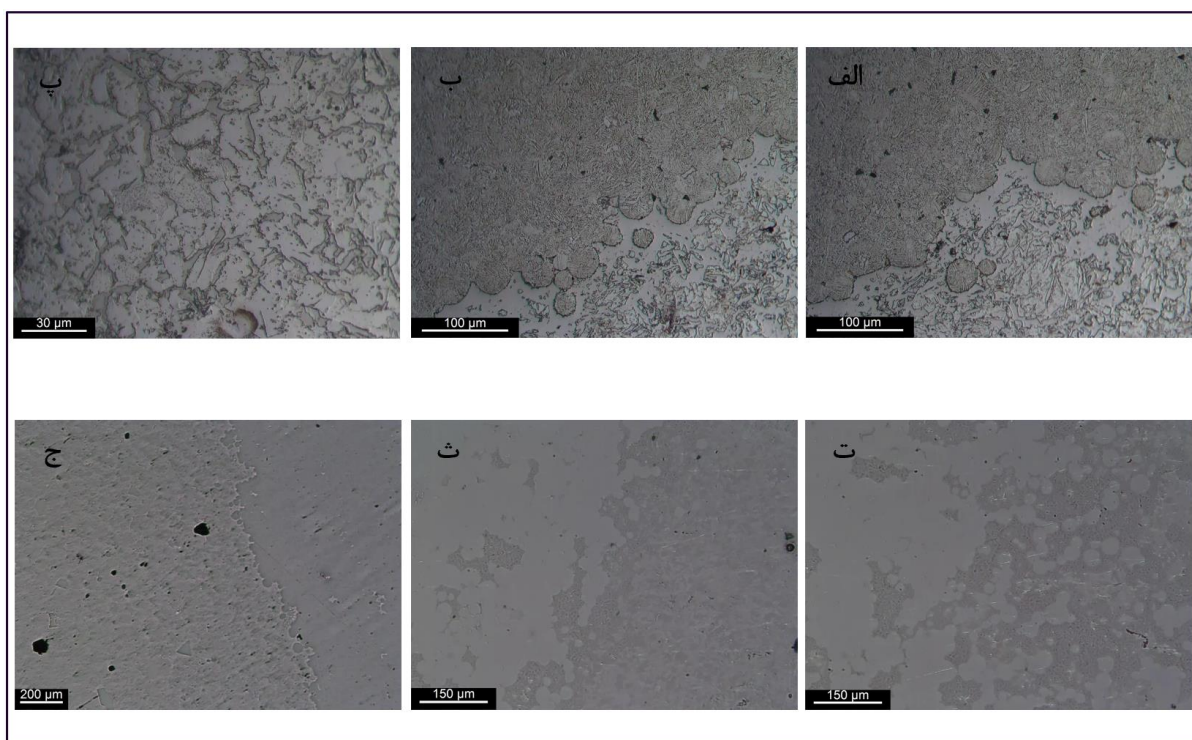
شکل ۸ نتایج مربوط به آزمون طیف سنجی انرژی پراش پرتو ایکس (EDS) ساختار دولایه است. نتایج آزمون عناصر تشکیل دهنده هر ناحیه از ساختار مذکور را تعیین می‌کند. با توجه به داده‌های به دست آمده حضور Al که پایدار کننده فاز α و V که پایدار کننده فاز β می‌باشد در ناحیه هسته مشخص است (۱۷).

لازم به ذکر است بر اساس نتایج تجزیه و تحلیل تصاویر میکروسکوپ نوری میزان فاز β در ناحیه هسته و فصل مشترک هسته با پوسته به ترتیب ۲۵٪ و ۱۸٪ محاسبه شد. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت در بازه دمایی 900°C استحاله آلتروپیک α به β به صورت محدود و تنها در ناحیه نزدیک به هسته رخ می‌دهد که می‌تواند باعث بهبود چقرمگی گردد هر چند که با تغییر حجم جزئی در ساختار نیز همراه است.

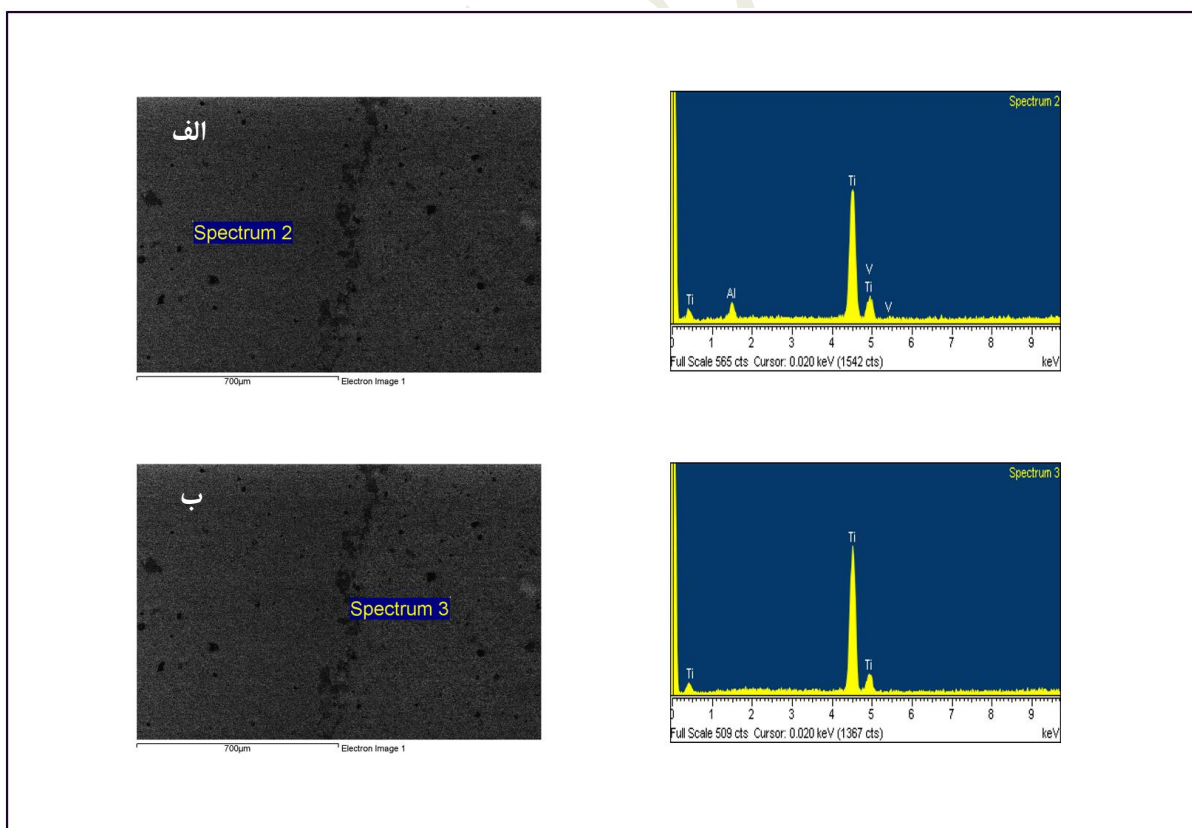
شکل ۷-ت تا ۷-ج ریز ساختار فصل مشترک هسته با پوسته را قبل از عملیات حکاکی نشان می‌دهد. تصاویر به خوبی نشان می‌دهد بین ناحیه هسته با پوسته اتصال کاملی برقرار شده و از طرفی توزیع بخشی از ذرات پودر آلیاژی با شکل کروی در ناحیه فصل مشترک قابل مشاهده است. این موضوع نشان می‌دهد علاوه بر اینکه ترکیب در ساختار به تدریج تغییر پیدا کرده است، فرآیند قالبگیری موفقیت آمیز



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ نوری از الف-پ) پوسته ت-ج) هسته ساختار دولایه



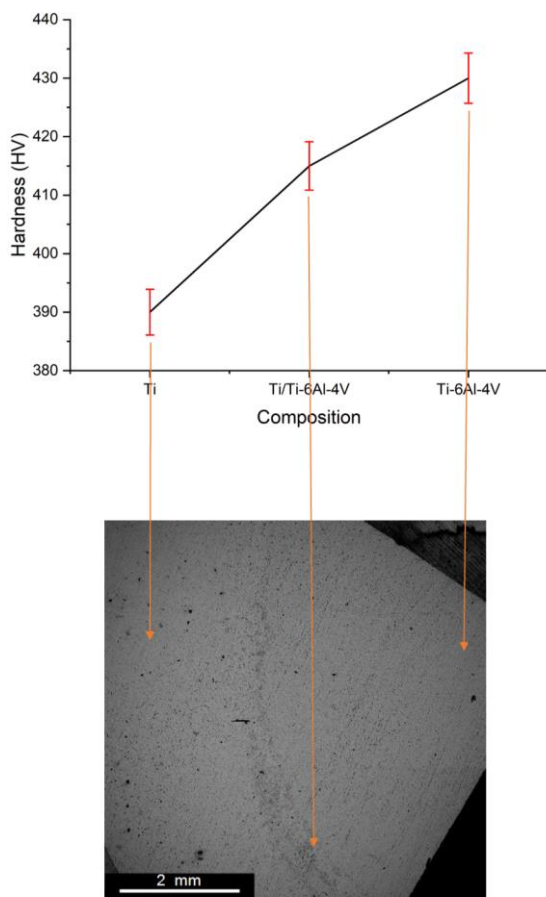
شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ نوری از فصل مشترک ساختار دولایه



شکل ۸- نتایج EDS (الف) هسته ب) پوسته ساختار دولایه

۳-۲-۲- سختی سنجی

شکل ۱۰ نتایج میکرو سختی سنجی نمونه دو لایه را که به منظور مقایسه خواص مکانیکی هر ناحیه انجام شد، نشان می‌دهد. با توجه به نتایج به دست آمده مشاهده می‌شود با حرکت از سمت پوستره ساختار دولایه به طرف هسته، سختی در ساختار افزایش می‌یابد. دلیل این امر بر می‌گردد به این موضوع که Ti-6Al-4V به واسطه حضور عناصر آلیاژی و تشکیل محلول جامد نسبت به Cp-Ti مقاومت بیشتری در برابر تغییر شکل دارد (۹). علاوه بر این وجود تداخل باقی مانده بیشتر در ناحیه پوستره ساختار دولایه نسبت به هسته، باعث تسهیل تغییر فرم پلاستیک در نمونه و افت سختی می‌گردد.

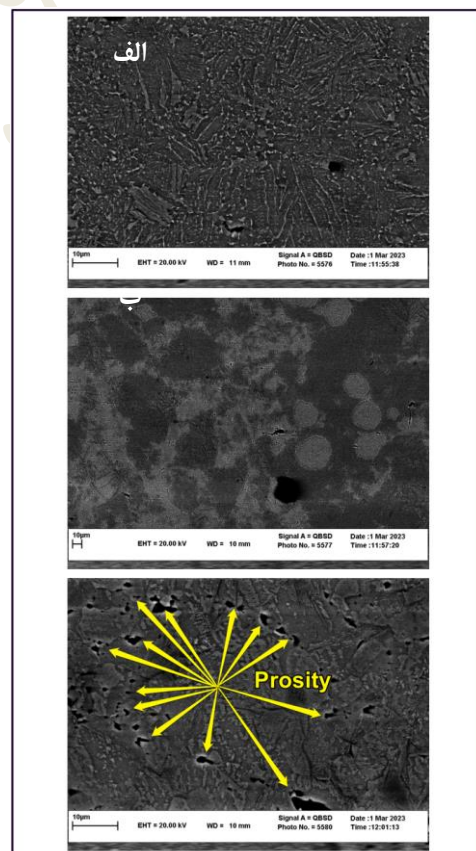


شکل ۱۰- نتایج میکرو سختی ویکرز از سطح نمونه دولایه

۳-۲-۳- خواص زیستی

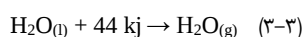
شکل ۱۱ مربوط به بررسی تغییر غلظت عناصر سازنده نمونه در محیط شبیه ساز زیستی است. بر اساس نتایج آنالیز ICP برای یون های Ti و V هیچ گونه رهائش یونی ثبت نشده است. با توجه به اینکه رهائش یون V در محیط بدن می‌تواند باعث سمیت شود، بنابراین حضور V در ترکیب تیتانیوم آلیاژی مشکلی از نظر زیستی ایجاد نمی‌کند (۱۹). در

شکل ۹ نشان دهنده تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح ساختار دولایه است. تصویر ۹ الف-پ به ترتیب نشان دهنده مورفولوژی β سوزنی در زمینه α ناحیه هسته، فصل مشترک هسته/پوستره و ناحیه تک فاز α در پوستره است. نکته قابل توجه این می‌باشد که در ناحیه پوستره نسبت به هسته میزان تداخل باقی مانده قابل توجهی وجود دارد. در واقع با توجه به اینکه ذرات پودر Ti دارای مورفولوژی نامنظم هستند، به واسطه اصطکاک و درگیری مکانیکی که بین ذرات پودر به وجود می‌آید، باعث می‌شود فضای خالی بین ذرات پودر قابل توجه باشد و کمترین چگالی انباشت نسبت به سایر اشکال پودرهای فلزی حاصل گردد (۱۸). همین مسئله باعث می‌شود تفجوشی و اتصال ذرات پودر به صورت کامل صورت نپذیرد و تداخل باقی مانده در ناحیه پوستره با ذرات نامنظم نسبت به ناحیه هسته با ذرات کروی بیشتر باشد. نتایج تجزیه و تحلیل تصاویر میکروسکوپ الکترونی ناحیه پوستره مشخص کرد به طور میانگین در این ناحیه ۳٪ تداخل باقی مانده وجود دارد. این موضوع نشان می‌دهد اگر چه که هم شکل نامنظم ذرات و هم کاهش اندازه ذرات به واسطه ایجاد اصطکاک بین ذرات منجر به کاهش چگالی انباشت پودر و در نهایت تداخل باقی مانده بیشتر در ساختار می‌گردد، اما شکل ذرات پودر تأثیرگذاری بیشتری دارد به گونه‌ای که با انتخاب ذراتی با شکل کروی که بیشترین چگالی انباشت را نسبت به سایر اشکال پودر ارائه می‌دهند، می‌توان از تأثیر اندازه دانه بر چگالی انباشت و تداخل باقی مانده چشم پوشی کرد.



شکل ۹- تصاویر SEM از (الف) هسته (ب) فصل مشترک (پ) پوستره ساختار دولایه

اکسیداسیون تیتانیوم به راحتی و به صورت موضعی گرمای مورد نیاز برای تبخیر آب محیط شبیه ساز و افزایش غلظت عناصر را تأمین می‌کند.



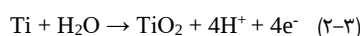
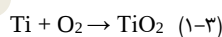
اما بررسی روند کلی نمودارها به ویژه در بازه زمانی ۷ تا ۳۰ روز نشان می‌دهد مقادیر مختلفی از هر پنج یون Ca ، Mg ، Na ، K و P توسط قطعه جذب شده است، که این جذب یون نشان دهنده رسوب ترکیبات مختلف بر روی سطح نمونه است. به طور خاص جذب یون‌های Ca و P حائز اهمیت بیشتری است. با توجه به اینکه بافت معدنی مغز استخوان یک ترکیب کلسیم-فسفات است، در نتیجه جذب یون‌های Ca و P توسط نمونه شرایط را برای رسوب ترکیبات کلسیم-فسفات فراهم می‌کند (۲۳).

شکل ۱۲ و ۱۳ به ترتیب نشان دهنده نتایج EDS و تصاویر FE-SEM از سطح نمونه بعد از قرار گیری در محلول SBF به مدت ۳۰ روز است. مطابق تصاویر و نتایج EDS، یون‌های Ca و P توانسته‌اند توسط قطعه از محیط شبیه ساز زیستی جذب شوند و رسوبات کلسیم-فسفات را طی بازه ۳۰ روزه روی سطح تشکیل دهند. تجزیه و تحلیل تصاویر FE-SEM مشخص کرد میانگین مساحت سطح ذرات تشکیل شده بر روی سطح $6/2 \mu\text{m}$ است.

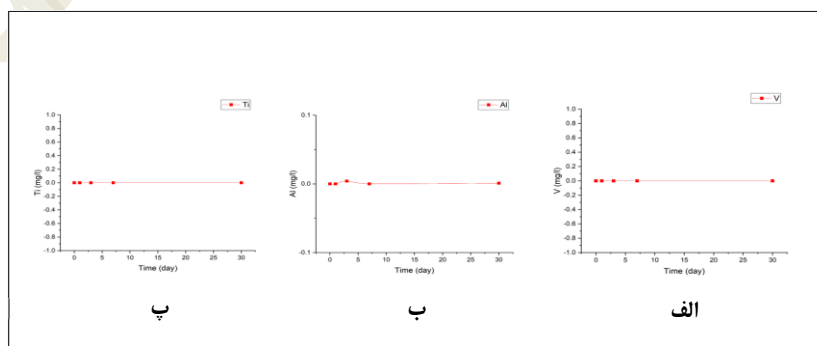
در واقع وان نورت^۱ (۲۴) بیان کرد لایه TiO_2 که بر روی سطح تشکیل می‌شود دارای دو نوع گروه هیدروکسیل اسیدی و بازی است. گروه‌های هیدروکسیل اسیدی به عنوان مکان‌های تبادل کاتیون و گروه‌های هیدروکسیل بازی به عنوان مکان‌های تبادل آنیون عمل می‌کنند. بنابراین با قرارگیری تیتانیوم در محیط شبیه ساز زیستی، یون‌های کلسیم می‌توانند با گروه‌های اسیدی و مولکول‌های فسفات با گروه‌های بازی اتصال برقرار کنند و شرایط برای تشکیل و رشد ترکیبات کلسیم-فسفات فراهم می‌گردد.

رابطه با تغییرات یون Al هم مقادیر ثبت شده ناچیز و قابل صرف نظر کردن است.

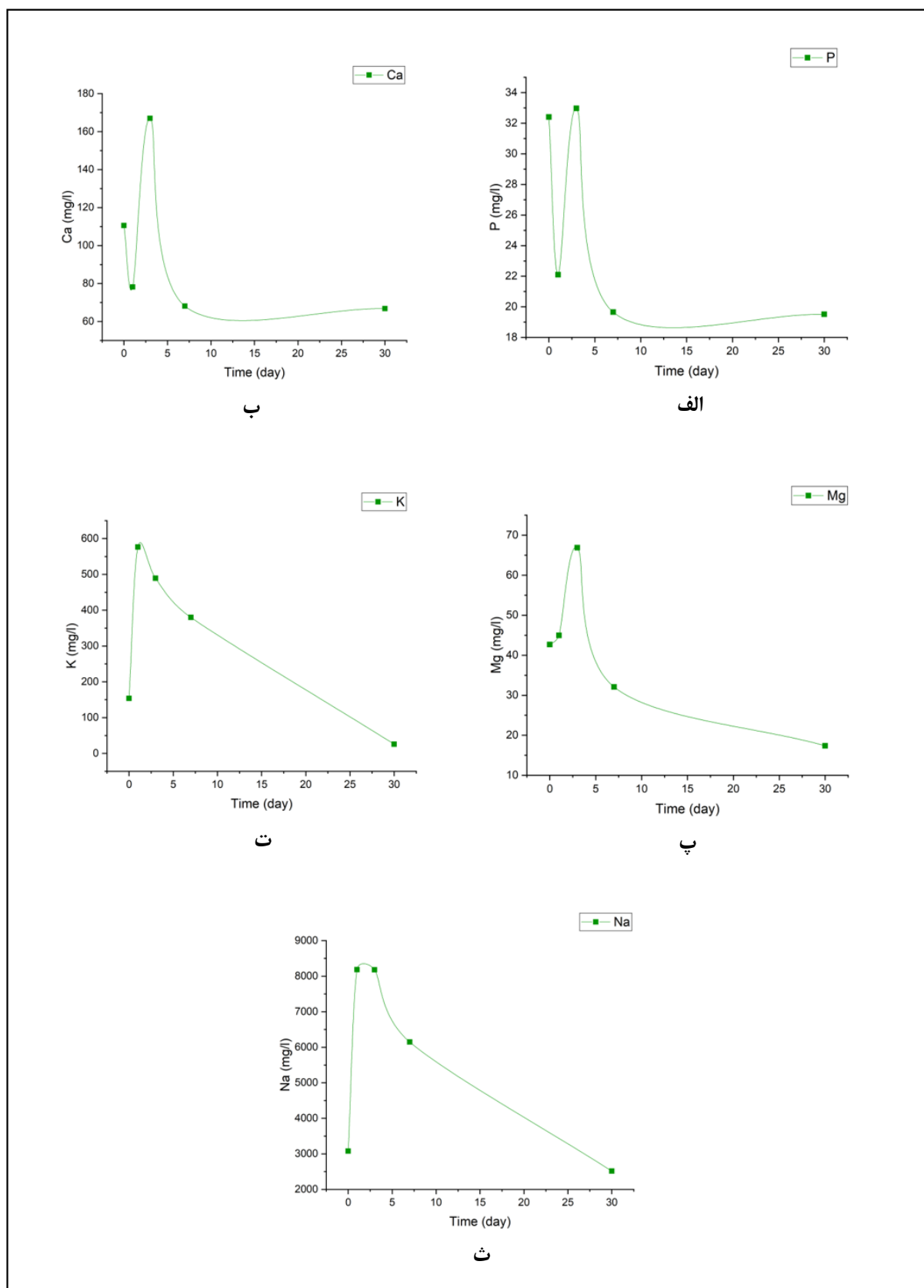
نتایج ICP در شکل ۱۲ نشان دهنده تغییر غلظت یون‌های موجود در محلول SBF در بازه زمانی ۳۰ روزه است. مطابق نتایج به دست آمده، در بازه زمانی ۱ تا ۷ روز برای یون‌های Ca ، K ، Mg و Na روند متناوبی از تغییر غلظت در محلول SBF رخ داده است. از آن جایی که تمامی یون‌های مورد بررسی مربوط به محیط شبیه ساز است و در ابتدا رهاشی از طرف قطعه وجود ندارد، انتظار نمی‌رود غلظت یون‌ها از مقدار اولیه موجود در محیط بیشتر گردد. اما مشاهده می‌شود که در بازه زمانی ۷ روزه و در برهه‌هایی خاص از زمان، غلظت از مقدار اولیه بیشتر گردیده است. برای وقوع این پدیده سه حالت را می‌توان در نظر گرفت. به نظر می‌رسد بخشی از آب موجود در محیط با ورود به تخلخل‌های نمونه، همراه با نمونه از محیط شبیه ساز خارج می‌شود. از طرفی بخشی از آب محیط شبیه ساز می‌تواند تحت شرایط دمایی محیط گرمخانه تبخیر گردد و غلظت عناصر موجود در محیط بالا برود. علاوه بر این تیتانیوم دارای پتانسیل کاهش استاندارد $1/6 \text{ V}$ بوده که این موضوع نشان دهنده این می‌باشد که تیتانیوم یک فلز بسیار واکنش پذیر است. بنابراین هنگامی که تیتانیوم در معرض محیطی همانند محیط شبیه ساز زیستی قرار می‌گیرد، اکسید شدن با ۲ الکترون ظرفیت به آسانی به الکترون‌های ظرفیت تیتانیوم متصل می‌شود و مطابق واکنش (۱-۳) و (۲-۳) روی سطح تیتانیوم یک لایه اکسیدی تشکیل می‌دهد (۲۰).



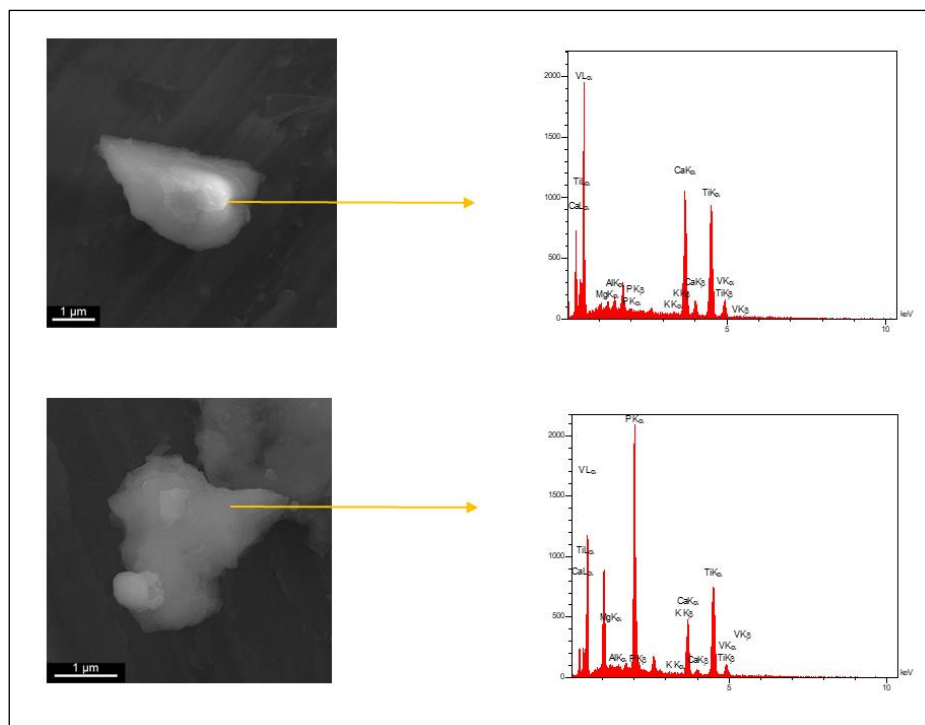
واکنش (۱-۳) یک واکنش به شدت گرمازا است که آنتالپی تشکیل 944 KJ/mol دارد (۲۱). از طرفی مطابق با واکنش (۳-۳) برای تبخیر یک مول آب 44 KJ/mol انرژی لازم است (۲۲). بنابراین واکنش



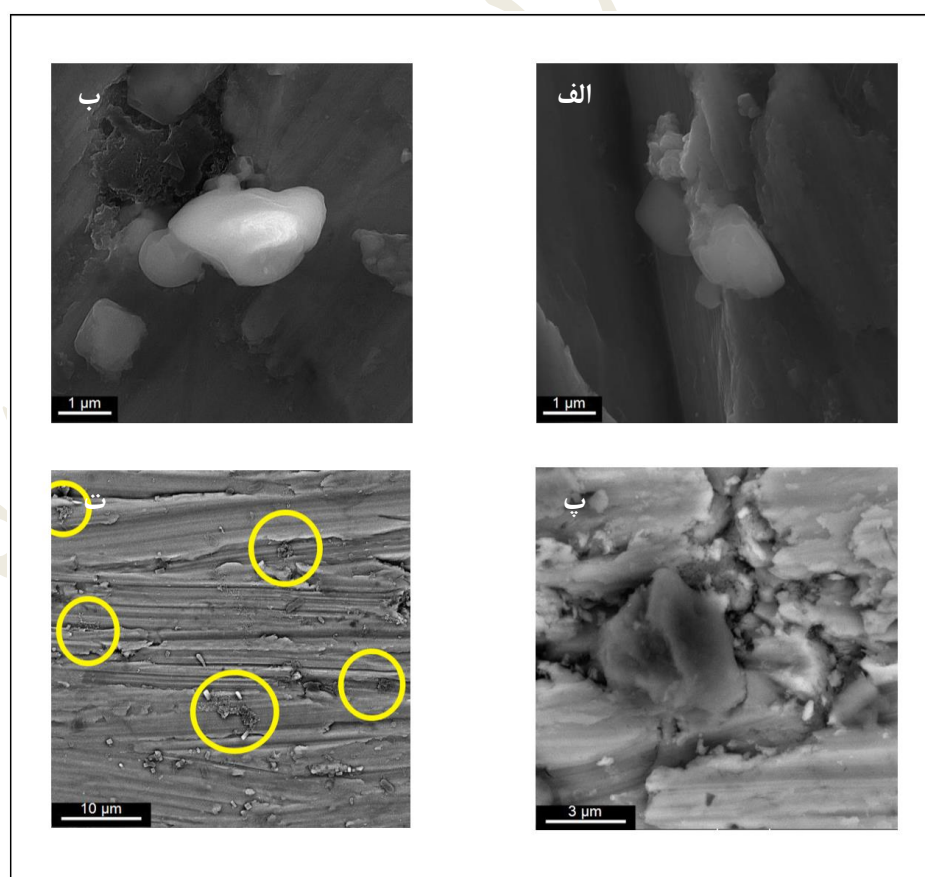
شکل ۱۱- نتایج تغییر غلظت یون‌های الف) V ب) Al پ) Ti در محیط SBF



شکل ۱۲- نتایج تغییر غلظت یون‌های الف (P ب Ca پ Mg ت K ث Na در محیط SBF



شکل ۱۲- نتایج EDS از ذرات تشکیل شده بر روی سطح نمونه دولایه پس از قرار گیری در محیط SBF



شکل ۱۳- تصاویر FE-SEM از سطح نمونه دولایه پس از قرار گیری در محیط SBF

بررسی تصاویر ۱۳ الف-پ مشخص می‌کند تخلخل‌های موجود در ساختار به دلیل زبری بیشتر به عنوان موقعیت‌های مناسب برای تشکیل ترکیبات کلسیم-فسفات عمل کرده‌اند. به طور دقیق‌تر می‌توان گفت با افزایش زبری سطح کاشتنی علاوه بر اینکه سطح تماس با محیط افزایش می‌یابد، باعث می‌شود هسته اولیه ذرات کلسیم فسفات تشکیل شده بر روی سطح به دلیل ایجاد درگیری مکانیکی با نواحی زبر، پایداری بیشتری داشته و به آسانی از سطح جدا نشوند. بر همین اساس به عنوان مکان‌های پایداری برای رشد رسوبات کلسیم فسفات عمل می‌کنند. تصویر ۱۳ ت نیز نشان می‌دهد ترکیبات تشکیل شده در بخش‌هایی از سطح نمونه مورفولوژی بلوری به خود گرفته‌اند که این امر ناشی از تبدیل فاز کلسیم فسفات آمورف به بلوری طی روند تشکیل ترکیبات نزدیک به بافت مغز استخوان است (۲۳).

۵- نتیجه گیری

در مطالعه حاضر یک ساختار یکپارچه دولایه برای کاشتنی‌های مصنوعی زیست خنثی طراحی و ساخته شد. ساختار مورد بحث شامل هسته متراکم Ti-6Al-4V و پوسته Ti متخلخل است. این مطالعه ترکیبی از خواص مکانیکی مناسب به واسطه حضور آلیاژ Ti-6Al-4V و بهبود خواص زیستی (کاهش مدول یانگ و افزایش نفوذ بافتی) ناشی از حضور Ti متخلخل را در قالب یک ساختار دولایه برای کاشتنی‌های مصنوعی مورد بررسی قرار داد. با توجه به داده‌های به دست آمده می‌توان گفت:

۱. با به کارگیری دما و زمان کاری کمتر فرآیند تفجوشی به واسطه استفاده از روش پخت پلاسما جرقه‌ای، می‌توان وقوع استحاله آلترئوپیک تیتانیوم را محدود کرد. بر این اساس با ایجاد فاز β به صورت محدود می‌توان چقرمگی را افزایش و تنش پسماند ناشی از تغییر حجم را به حداقل مقدار ممکن رساند.

۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی و داده‌های به دست آمده از آزمون سختی سنجی تأیید می‌کند به واسطه حضور ذرات پودر فلزی با مورفولوژی نامنظم شاخواری، میزان تخلخل باقی مانده بیشتری در ناحیه پوسته نسبت به ناحیه هسته با مورفولوژی کروی باقی می‌ماند. از طرفی مشخص شد تأثیر مورفولوژی ذرات بر اصطکاک بین ذره‌ای، چگالی انباشت و در نهایت میزان تخلخل باقی مانده در قطعه، بیشتر از اندازه ذرات است.

۳. نتایج ICP و تصاویر FE-SEM توانایی ساختار در جذب یون و تشکیل ترکیبات کلسیم-فسفات بر روی سطح را تأیید کردند و مشخص شد در نواحی از سطح با میزان زبری بیشتر، از جمله تخلخل‌ها، میزان ذرات کلسیم-فسفات تشکیل شده بیشتر است.

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

حامی مالی

این پژوهش با حمایت مالی دانشگاه فردوسی مشهد از پروژه‌های کارشناسی ارشد انجام شد.

مشارکت نویسندگان

انجام آزمایش‌ها: علیرضا شریفی
تحلیل داده‌ها و نتایج: جلیل وحدتی خاکی، سحر ملازاده بیدختی، علیرضا شریفی
نگارش نهایی: علیرضا شریفی

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

References

1. Bandyopadhyay, A., Mitra, I., Goodman, S. B., Kumar, M., & Bose, S. (2023). Improving biocompatibility for next generation of metallic implants. *Progress in materials science*, 133, 101053.
2. Verma, R. P. (2020). Titanium based biomaterial for bone implants: A mini review. *Materials Today: Proceedings*, 26, 3148-3151.
3. Tandon, B., Blaker, J. J., & Cartmell, S. H. (2018). Piezoelectric materials as stimulatory biomedical materials and scaffolds for bone repair. *Acta biomaterialia*, 73, 1-20.
4. Niinomi, M., & Nakai, M. (2011). Titanium-based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone. *International journal of biomaterials*, 2011(1), 836587.
5. Shahzamanian, M. M., Banerjee, R., Dahotre, N. B., Srinivasa, A. R., & Reddy, J. N. (2023). Analysis of stress shielding reduction in bone fracture fixation implant using functionally graded materials. *Composite Structures*, 321, 117262.
6. Marin, E., Fedrizzi, L., & Zagra, L. (2010). Porous metallic structures for orthopaedic applications: a short review of materials and

- technologies. *European Orthopaedics and Traumatology*, 1, 103-109.
7. Bandyopadhyay, A., Espana, F., Balla, V. K., Bose, S., Ohgami, Y., & Davies, N. M. (2010). Influence of porosity on mechanical properties and in vivo response of Ti6Al4V implants. *Acta biomaterialia*, 6(4), 1640-1648.
 8. Suárez, M., Fernández, A., Menéndez, J. L., Torrecillas, R., Kessel, H. U., Hennicke, J., ... & Kessel, T. (2013). Challenges and opportunities for spark plasma sintering: a key technology for a new generation of materials. *Sintering applications*, 13, 319-342.
 9. Trevisan, F., Calignano, F., Aversa, A., Marchese, G., Lombardi, M., Biamino, S., ... & Manfredi, D. (2018). Additive manufacturing of titanium alloys in the biomedical field: processes, properties and applications. *Journal of applied biomaterials & functional materials*, 16(2), 57-67.
 10. Lu, J. F., Zhang, Z. H., Liu, Z. F., & Wang, F. C. (2015). Sintering mechanism of Ti-6Al-4V prepared by SPS. *Applied Mechanics and Materials*, 782, 97-101.
 11. Chaudhari, R., & Bauri, R. (2014). Microstructure and mechanical properties of titanium processed by spark plasma sintering (SPS). *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 3, 30-35.
 12. Osman, R. B., & Swain, M. V. (2015). A critical review of dental implant materials with an emphasis on titanium versus zirconia. *Materials*, 8(3), 932-958.
 13. Kokubo, T., & Takadama, H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. *Biomaterials*, 27(15), 2907-2915.
 14. Kaschel, F. R., Vijayaraghavan, R. K., Shmeliov, A., McCarthy, E. K., Canavan, M., McNally, P. J., ... & Celikin, M. (2020). Mechanism of stress relaxation and phase transformation in additively manufactured Ti-6Al-4V via in situ high temperature XRD and TEM analyses. *Acta Materialia*, 188, 720-732.
 15. Leyens, C., & Peters, M. (Eds.). (2006). *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. Wiley-vch.
 16. Callister Jr, W. D., & Rethwisch, D. G. (2020). *Materials science and engineering: an introduction*. John Wiley & sons.
 17. Jackson, M. J., Kopac, J., Balazic, M., Bombac, D., Brojan, M., & Kosel, F. (2016). Titanium and titanium alloy applications in medicine. *Surgical tools and medical devices*, 475-517.
 18. German, R. M. (1994). Powder metallurgy science. (No Title).
 19. Ghosh, S. K., Saha, R., & Saha, B. (2015). Toxicity of inorganic vanadium compounds. *Research on Chemical Intermediates*, 41, 4873-4897.
 20. Park, Y. J., Song, H. J., Kim, I., & Yang, H. S. (2007). Surface characteristics and bioactivity of oxide film on titanium metal formed by thermal oxidation. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 18, 565-575.
 21. Chen, Y., Yang, W., Zhan, H., Zhang, F., Huo, Y., Zhao, Y., ... & Gu, Y. (2016). Tailorable burning behavior of Ti14 alloy by controlling semi-solid forging temperature. *Materials*, 9(8), 697.
 22. Gaskell, D. R., & Laughlin, D. E. (2017). *Introduction to the Thermodynamics of Materials*. CRC press.
 23. Rahaman, M. N., Day, D. E., Bal, B. S., Fu, Q., Jung, S. B., Bonewald, L. F., & Tomsia, A. P. (2011). Bioactive glass in tissue engineering. *Acta biomaterialia*, 7(6), 2355-2373.
 24. Van Noort, R. (1987). Titanium: the implant material of today. *Journal of Materials Science*, 22, 3801-3811.