

تأثیر دما بر سختی و خواص ریز ساختاری نانوکامپوزیت‌های هیدروکسی آپاتیت / زیر کونیا - آلومینا

اسماعیل صلاحی^۱، مریم علیدوستی^۲، صلاح‌الدین ایصافی^۱، ایمان مباشرپور^۱

^۱ پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، ^۲ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

Kesalahi@yahoo.com

چکیده: سینتر دو مرحله‌ای (Two-step sintering) به منظور جلوگیری از رشد ذرات، در تهیه نانوکامپوزیت‌های هیدروکسی آپاتیت / آلومینا - زیر کونیا مورد استفاده قرار گرفت. اندازه متوسط ذرات در نمونه‌های دارای چگالی نزدیک به چگالی تئوری از طریق سینتر مرسوم و متداول (Conventional sintering) در حدود ۴۰۰ nm بود. با استفاده از سینتر دو مرحله‌ای، اندازه نهایی ذرات (۲۰۰ nm) نسبت به نمونه‌های سینتر شده به روش مرسوم و متداول نصف شد. از طرف دیگر، اثر سینتر دو مرحله‌ای بر سختی و مقدار فاز تری کلسیم فسفات (TCP) تشکیل شده در نانوکامپوزیت‌های هیدروکسی آپاتیت / آلومینا - زیر کونیا بررسی شد. با استفاده از روش سینتر دو مرحله‌ای در دمای ۱۲۰۰ (درجه سانتی‌گراد) و ۲۲ (درجه سانتی‌گراد)، در نمونه‌های 9H-3Z-7A، 9H-5Z-5A و 9H-7Z-3A به ترتیب سختی‌های ۳۲۵، ۳۲۷ و ۳۲۰ HV و چقرمگی‌های شکست ۱/۹۱، ۱/۹۵ و ۱/۸۹ به دست آمد. سختی‌های به دست آمده در نمونه‌های سینتر دو مرحله‌ای سه برابر و چقرمگی‌های شکست آن‌ها تقریباً ۲ برابر نمونه‌های سینتر شده به روش معمول بود. همچنین در نمونه‌های سینتر دو مرحله‌ای، طبق نتایج پراش پرتو ایکس، کمترین مقدار تری کلسیم فسفات (TCP) تشکیل شده است.

کلید واژه: سینتر دو مرحله‌ای، سختی، خواص ریز ساختاری، نانوکامپوزیت‌های هیدروکسی آپاتیت / آلومینا - زیر کونیا.

۱- مقدمه

هیدروکسی آپاتیت $[HAp; Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ به دلیل خاصیت زیست سازگاری و زیست فعالی عالی که دارد، یکی از زیست سرامیک‌هایی است که بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است. اگرچه هیدروکسی آپاتیت (HAp) از نظر شیمیایی، شبیه قسمت‌های غیرآلی استخوان است اما به دلیل خواص مکانیکی ضعیفی که دارد، مانند چقرمگی شکست و استحکام پایین، نمی‌تواند به عنوان ماده کاشتنی مورد استفاده قرار بگیرد [۱ و ۲]. نانوکامپوزیت‌ها، به دلیل استحکام خمشی عالی که در مقایسه با کامپوزیت‌های با اندازه ذرات بزرگ دارند، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. نانوکامپوزیت‌های برپایه HAp، به دلیل بهبود خصوصیات مکانیکی و بیولوژیکی، پتانسیل بالایی برای جایگزینی به جای استخوان پیدا کرده‌اند [۱]. برای آنکه عوامل استحکام دهنده و تقویت کننده در کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی بهتر اثر کنند، باید شرایط زیر مهیا باشد [۱ و ۲]:

(۱) استحکام و ثابت کشسان فاز دوم باید بیشتر از ماده زمینه باشد (۲) استحکام سطح مشترک بین زمینه و فاز دوم نه خیلی ضعیف و نه خیلی قوی باشد. برای یک استحکام سطح مشترک بهینه هیچ واکنش شدیدی نباید بین زمینه و فاز دوم اتفاق افتد.

(۳) ضریب انبساط حرارتی (CTE) فاز دوم نباید تفاوت زیادی با زمینه داشته باشد. در غیر اینصورت، پس از فشرده شدن^۱، در خلال سرمایش، ریزترک‌ها در اطراف فاز دوم پدید آمده و به‌طور جدی خصوصیات فیزیکی ماده کامپوزیتی را تخریب می‌کنند.

(۴) در حوزه بیومواد، زیست سازگاری، عامل استحکام دهنده دیگر عامل مهمی است که باید در نظر گرفته شود. زیرکونیا به دلیل استحکام و چقرمگی شکست بالایی که دارد معمولاً به عنوان یک عامل تقویت کننده و استحکام دهنده برای بسیاری از سرامیک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. زیست خنثایی^۲ هم از دیگر مزایای ZrO_2 است. هرچند، واکنش شدید بین HAp و ZrO_2 که باعث تشکیل تری کلسیم فسفات (TCP) و ZrO_2 کاملاً پایدار می‌شود، یک خاصیت نامطلوب به شمار می‌رود. آلومینا هم که به عنوان یک ماده زیست خنثی طبقه بندی می‌شود، به‌طور وسیعی به عنوان یک عامل استحکام بخش به HAp مورد بررسی قرار گرفته است [۴ و ۲]. عامل دیگر برای کنترل خصوصیات مکانیکی HAp، اندازه نهایی ذرات نمونه‌هایی است که دارای چگالی نزدیک به چگالی تئوری هستند [۲].

Wang و Chen یک تکنیک جدید سینتر دو مرحله‌ای را برای Y_2O_3 توسعه دادند که روشی به منظور رسیدن به سرامیک‌های نانوذره با فشرده‌گی بالا است. عناصر کلیدی در این روش عبارتند از [۵ و ۳]:

- ۱- رسیدن به دمای بالای T_1 برای هدایت کردن نخستین مرحله سینتر
- ۲- رسیدن به چگالی بحرانی $p \geq 75\% T.D$ برای ناپایدار کردن تخلخل‌ها و حفرات
- ۳- دمای پایین T_2 به منظور هدایت کردن مرحله دوم سینتر که در طول آن فقط فشرده‌گی اتفاق می‌افتد و هیچ رشد دانه‌ای صورت نمی‌گیرد

به‌طور کلی روش پخت مرسوم و متداول، توانایی تهیه سرامیک‌های کاملاً فشرده با دانه‌های فوق‌العاده ریز را ندارد. پخت پلاسما (SPS) و پرس گرم دو روش امید بخش برای تهیه سرامیک‌های نانوساختار هستند ولی روش SPS بسیار گران قیمت بوده و احتیاج به لوازم گران قیمتی دارد [۶].

در مقاله حاضر، سینتر دو مرحله‌ای برای ساخت نانو کامپوزیت‌های $HAp/Al_2O_3-ZrO_2$ به کار گرفته شده است.

۲- فعالیت‌های آزمایشگاهی

به‌منظور تهیه نانو بلورهای هیدروکسی‌آپاتیت از روش انحلال و رسوب استفاده شد. در این روش از $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Analar No. 10305) و $(NH_4)_2HPO_4$ (Merck No. 1205) به عنوان مواد اولیه و از محلول آمونیاک به عنوان تنظیم کننده pH استفاده شد. آلومینای مورد استفاده از شرکت D-12489, Berlin و زیرکونیا از شرکت Nabond چین خریداری شدند. به منظور تهیه کامپوزیت‌های هیدروکسی‌آپاتیت-زیرکونیا-آلومینا، پودر هیدروکسی‌آپاتیت با مقادیر مختلفی از آلومینا و زیرکونیا (طبق جدول ۱) از طریق سایش تر بالمیل در اتانول با استفاده از گلوله‌های آلومینایی، به صورت همگن مخلوط شده و سپس در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. سپس از این مخلوط همگن، نمونه قرص‌هایی با قطر ۱ سانتی‌متر و ارتفاع ۱ میلی‌متر تهیه شده؛ که ابتدا از طریق پرس معمولی با فشار پرس ۶۰ MPa و سپس از طریق پرس هم محور یا ایزواستاتیک با فشار پرس ۱۵۰ MPa پرس شدند.

¹ densification

² bioinertness

جدول ۱- ترکیبات کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/زیرکونیا-آلومینا

نمونه	هیدروکسی آپاتیت	زیرکونیا	آلومینا	علامت اختصاری
۱	۹۰wt%	۱wt%	۹wt%	9H-1Z-9A
۲	۹۰wt%	۳wt%	۷wt%	9H-3Z-7A
۳	۹۰wt%	۵wt%	۵wt%	9H-5Z-5A
۴	۹۰wt%	۷wt%	۳wt%	9H-7Z-3A
۵	۹۰wt%	۱۰wt%	-	9H-10Z-0A
۶	۹۰wt%	-	۱۰wt%	9H-0Z-10A
۷	۱۰۰wt%	-	-	-

در این پژوهش نمونه‌های بدست آمده از روش پرس هم محور در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت به منظور پخت معمولی و در دماهای ۹۵۰، ۱۰۰۰، ۱۰۵۰، ۱۱۰۰، ۱۱۵۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱۵ دقیقه در هر دما به منظور به دست آوردن دمای T_1 در روش پخت دو مرحله ای، سینتر شدند. سپس نمونه‌های شکل داده شده توسط پرس هم محور، به منظور دستیابی به دمای T_2 در روش پخت دو مرحله‌ای در دمای ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان‌های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ساعت سینتر شدند.

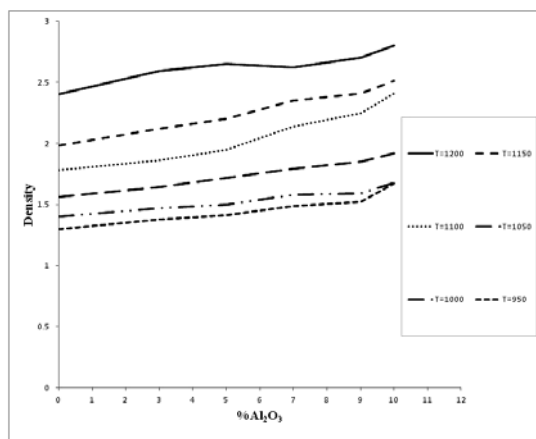
۳- نتایج و بحث

۳-۱- سینتر دو مرحله‌ای کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/زیرکونیا/آلومینا

شکل ۱ تغییرات چگالی نسبت به درصد زیرکونیا/آلومینا را در دماهای مختلف برای تعیین دمای اول (T_1) در روش سینتر دو مرحله‌ای نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود، در دماهای ۹۵۰، ۱۰۰۰، ۱۰۵۰، ۱۱۰۰ و ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد چگالی نمونه‌ها کمتر از ۷۵٪ چگالی تئوری است و مناسب دمای T_1 نیستند، اما در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، مشاهده می‌شود که چگالی نمونه‌های 9H-7Z-3A، 9H-5Z-5A و 9H-3Z-7A دارای چگالی‌های بالای ۷۵٪ چگالی تئوری هستند. پس دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ماندگاری ۱۵ دقیقه برای مرحله اول سینتر (T_1) انتخاب شد. روش پخت دو مرحله‌ای، یک روش پخت غیرفشاری و غیر معمول است. از مهمترین خصوصیات این روش، آن است که در مرحله دوم، یک فشردگی ادامه‌دار^۱ وجود دارد اما در مرحله نهایی به‌طور کامل از رشد دانه جلوگیری می‌شود [۳]. سرامیک‌های نانوساختار را می‌توان از این روش به دست آورد. در مرحله اول، نمونه‌ها از دمای اتاق تا دمای بالا (T_1) با سرعت ۳۰-۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه (وابسته به نوع ماده) حرارت می‌بینند. سپس با سرعت ۵۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به دمای کمتر (T_2) کاهش می‌یابد و در این دما تا زمانی که بیشترین چگالی به دست آید که معمولاً احتیاج به زمان‌های ۴۰-۱۰ ساعت دارد، نگه‌داشته می‌شوند. در مرحله دوم، فشرده شدن اتفاق می‌افتد. از طرف دیگر در این مرحله رشد دانه‌ای صورت نمی‌گیرد. مشخص شده است که یک چگالی کمینه که به عنوان چگالی بحرانی (p^*) نامیده می‌شود لازم است که در مرحله اول باید به آن رسید تا بتوان در مرحله دوم بدون ایجاد رشد

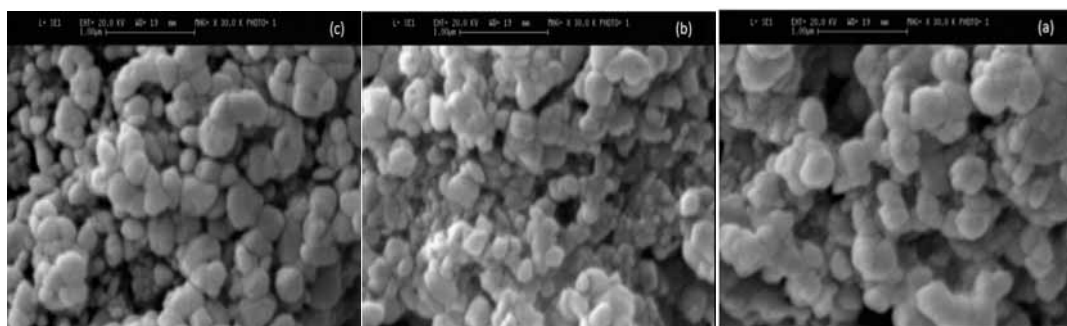
¹ continued densification

دانه، به چگالی کامل دست یافت. این چگالی مستقل از دما (T_p) و زمانی است که در مرحله دوم وجود دارد و مقدار آن باید حداقل در حدود ۷۰-۷۵٪ چگالی تئوری باشد. همچنین یک پنجره دمایی برای T_p وجود دارد که این پنجره دمایی است که رسیدن به چگالی کامل بدون هیچ رشد دانه را امکان پذیر می‌سازد. محدوده پایین این پنجره، دمایی است که معمولاً خیلی کمتر از دمایی است که برای پخت معمولی برای رسیدن به چگالی کامل استفاده می‌شود [۷،۳].



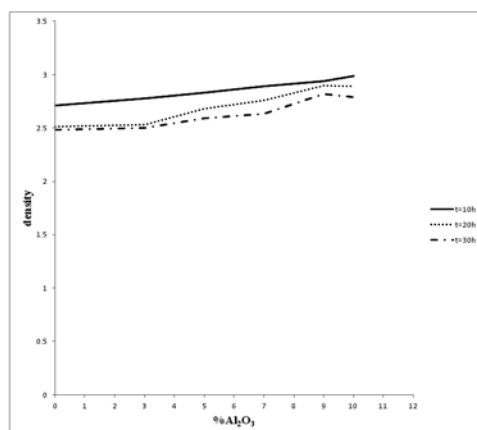
شکل ۱- چگالی نمونه‌ها در دماهای ۹۵۰، ۱۰۰۰، ۱۰۵۰، ۱۱۰۰، ۱۱۵۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ دقیقه ماندگاری

شکل ۲ (a، b و c) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، SEM مربوط به نمونه‌های سینتر شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه را نشان می‌دهد. می‌توان نتیجه گرفت که رشد دانه کمتر از ۲۰۰ nm است. همچنین مشاهده می‌شود که ذرات به صورت تقریباً مجزا هستند و در کنار هم قرار گرفته‌اند. تخلخل‌های مشاهده شده هم به دلیل خروج آب ناشی از انجام واکنش‌ها، بخصوص به دلیل انجام واکنش هیدروکسی‌آپاتیت با زیرکونیا و خروج بخار آب ناشی از انجام این واکنش است [۴].



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مربوط به نمونه‌های 9H-3Z-7A (a)، 9H-5Z-5A (b)، 9H-7Z-3A (c) در مرحله اول سینتر

شکل ۳ نمودار تغییرات چگالی براساس درصد زیرکونیا/ آلومینا در زمان‌های مختلف نگهداری در دمای T_p (۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) در مرحله دوم سینتر را نشان می‌دهد. در این شکل دیده می‌شود که نمونه‌هایی که در زمان ۱۰ ساعت در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شده‌اند دارای چگالی بیش‌تر از ۸۰٪ هستند، پس این زمان، زمان مناسب برای پخت در مرحله دوم در دمای T_p است.



شکل ۳- نمونه‌های سینتر شده در دمای $T_2 = 1100^\circ\text{C}$ به مدت ۱۰، ۲۰ و ۳۰ ساعت

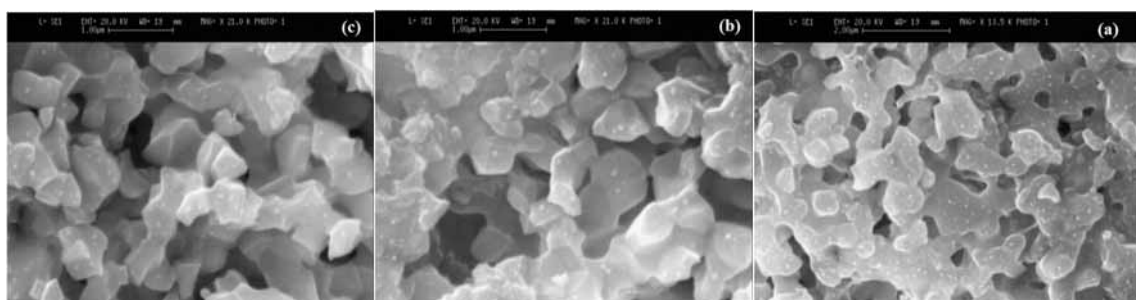
در روش سینتر دو مرحله‌ای برای مواد نانوساختار، یک دمای بحرانی مرحله دوم وجود دارد که سبب پدید آمدن یک ریزساختار کاملاً فشرده، بدون رشد شدید دانه می‌شود. دماهای کمتر از دمای بحرانی، به‌طور کلی توانایی هر نوع بهبود قابل توجه در فشردگی حتی پس از نگهداری در یک زمان طولانی را ندارد. در دماهای کمتر از دمای بحرانی، نفوذ سطحی به‌عنوان عامل رشد دانه، تنها سازکار فعال است که هیچ کمکی به فشردگی نمی‌کند [۶]. برای رسیدن به چگالی بالا و فشردگی بدون رشد دانه چشمگیر، نفوذ مرزهای دانه باید به‌صورت فعال باقی بماند در حالی که باید از مهاجرت مرزهای دانه جلوگیری شود. از جمله مهمترین سازکارهایی که برای کاهش حرکت مرزدانه وجود دارد، کشیدگی نقطه سه‌گانه^۱ است. بنابراین برای جلوگیری از رشد سریع دانه، لازم است که حرکت مرزهای دانه کاهش یابد. رشد دانه، شامل یک رقابت بین حرکت مرزدانه و حرکت اتصال^۲ است. برای اینکه دومی کاهش یابد، بخصوص در دماهای پایین که اتصالات بیشتر بی‌حرکت هستند، باید کشیدگی اشاره شده اتفاق افتد [۷۶]. جلوگیری از رشد دانه، در این کار پژوهشی، با دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۰ ساعت قابل دسترس است چرا که نفوذ مرزدانه توأم با کشیدگی نقطه سه‌گانه در دماهای کم (۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد)، یک ریزساختار کاملاً فشرده را با یک اندازه دانه ثابت فراهم می‌کند. مقدار بالای چگالی‌های نهایی به‌دست آمده توسط روش سینتر دو مرحله‌ای را می‌توان ناشی از کاهش فشار گازهای به دام افتاده درون ریزحفرات در دماهای پایین (T_2 برابر با ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) دانست به‌طوری که کاهش فشار گاز نمی‌تواند از انتقال جرم ناشی از سازکارهای نفوذ جلوگیری کند [۵].

شکل ۵ (d، e و f)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، SEM نمونه‌های پخته شده در دماهای T_1 برابر با ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه و T_2 برابر با ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت را نشان می‌دهد. با مقایسه شکل ۵ با شکل ۴ (a، b و c) که مربوط به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، SEM نمونه‌های هیدروکسی‌آپاتیت-زیرکونیا-آلومینای پخت شده به‌روش مرسوم و متداول^۳ (۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان ۲ ساعت) است، مشاهده می‌شود که رشد دانه بسیار کمی در نمونه‌های پخت دو مرحله‌ای شده در مرحله آخر پخت وجود دارد در حالی که در نمونه‌های پخت معمولی شده دیده می‌شود که رشد دانه بسیار زیادی در مرحله آخر پخت صورت می‌گیرد که همین امر باعث ساختار دانه‌ای درشت در آن شده است.

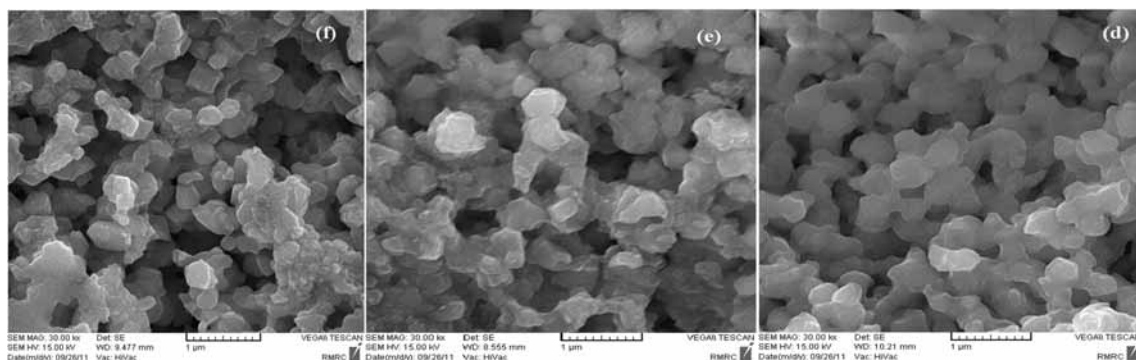
¹ triple-point drag

² Junction

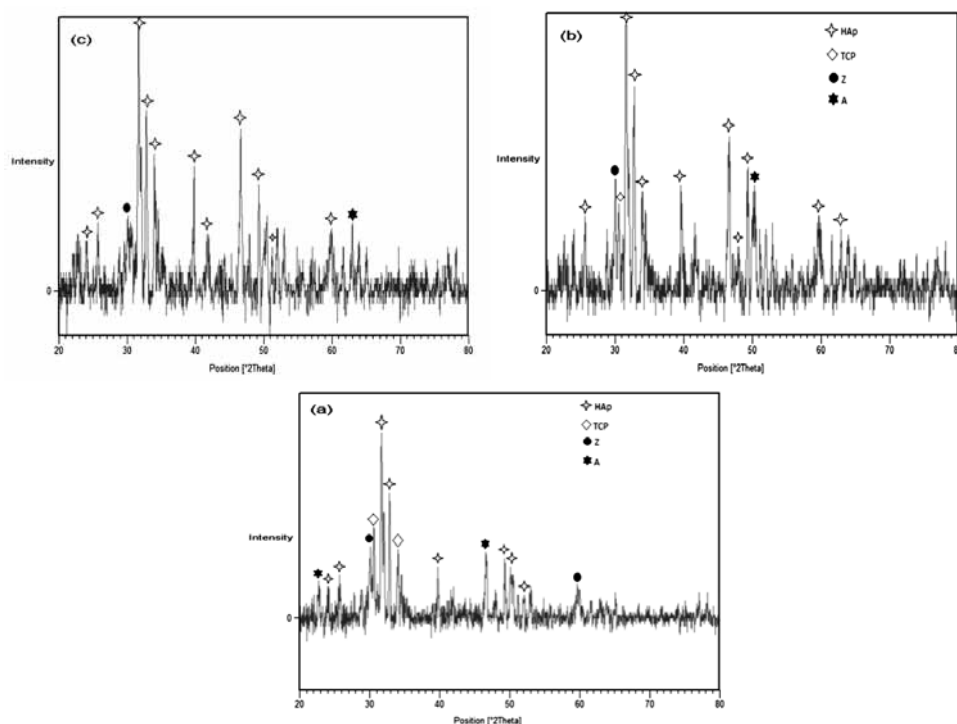
³ Conventional sintering



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مربوط به نمونه‌های 9H-7Z-3A(a), 9H-5Z-5A(b) و 9H-3Z-7A(c) سینتر شده به روش سینتر مرسوم و متداول



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مربوط به نمونه‌های سینتر شده به روش سینتر دومرحله‌ای



شکل ۶- الگوهای پراش پرتو ایکس XRD مربوط به نمونه‌های 9H-7Z-3A (a), 9H-5Z-5A (b) و 9H-3Z-7A (c) سینتر شده به روش سینتر دومرحله‌ای

شکل ۶ (a, b و c) الگوهای پراش پرتو ایکس، XRD نمونه‌های سینتر شده به روش دو مرحله‌ای را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود هر چه مقدار زیرکونیا بیشتر می‌شود، مقدار تری کلسیم فسفات (TCP) تشکیل شده نیز افزایش می‌یابد. بگونه‌ای که نمونه 9H-7Z-3A نسبت به نمونه‌ی 9H-5Z-5A و این نمونه نسبت به 9H-3Z-7A دارای مقدار تری کلسیم فسفات (TCP) بیشتری است.

۳-۲- سختی کامپوزیت‌های هیدروکسی‌آپاتیت-زیرکونیا-آلومینا

جدول ۲ نشان‌دهنده خصوصیات مکانیکی کامپوزیت هیدروکسی‌آپاتیت/ زیرکونیا-آلومینا سینتر شده به دو روش سینتر دو مرحله‌ای و سینتر به روش متداول و مرسوم است.

جدول ۲- ریزسختی نمونه‌های سینتر شده به دو روش سینتر دو مرحله‌ای و سینتر متداول و مرسوم

نمونه	روش سینتر			
	سینتر دو مرحله‌ای		سینتر به روش متداول و مرسوم	
	Tow-step sintering (TSS)		Conventional sintering (CS)	
	سختی (HV)	چقرمگی شکست	سختی (HV)	چقرمگی شکست
9H-3Z-7A	۳۲۵	۱/۹۱	۱۰۰	۱/۰۱
9H-5Z-5A	۳۲۷	۱/۹۵	۹۹	۱/۰۶
9H-7Z-3A	۳۲۰	۱/۸۹	۹۵	۱/۰۹

مشاهده می‌شود که ریزسختی ویکرز و چقرمگی شکست نمونه‌های سینتر شده به روش دو مرحله‌ای بیشتر از نمونه‌هایی است که به روش رایج و معمول سینتر شده‌اند. چقرمگی شکست با استفاده از مقدار K_{IC} محاسبه شده است. مقدار K_{IC} با استفاده از روش اندازه‌گیری مستقیم طول ترک به‌دست آمده است [۶]. در هر دو روش سینتر، مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار Al_2O_3 و کاهش مقدار ZrO_2 ، ریزسختی ویکرز افزایش می‌یابد. زیرا که هر چه مقدار ZrO_2 بیشتر می‌شود، مقدار واکنش بین HAp و ZrO_2 افزایش می‌یابد که در نتیجه میزان تخلخل ناشی از خروج آب بیشتر شده و باعث کاهش خواص مکانیکی می‌شود [۴]. طبق جدول ۲ دیده می‌شود که بیشترین مقدار ریزسختی مربوط به نمونه‌ی 9H-3Z-7A که مقدار آن برابر است با ۳۲۵ (HV) است. از طرف دیگر سختی، تحت تأثیر دمای سینتر شدن است. در نتیجه در روش سینتر دو مرحله‌ای، چون دمای سینتر و زمان ماندگاری کمتر است، پس سختی بیشتری نسبت به روش سینتر متداول و مرسوم دارد. همچنین چگالی هم بر سختی تأثیر می‌گذارد که در نتیجه همین امر باعث سختی بیشتر نمونه‌های سینتر شده به روش سینتر دو مرحله‌ای نسبت به روش سینتر متداول و مرسوم شده است. از جمله مهمترین و مؤثرترین علت افزایش سختی، ریزساختار است که چون روش سینتر دو مرحله‌ای دارای ریزساختار ریزتری نسبت به روش سینتر معمولی دارد پس سختی بیشتری نیز دارد [۸، ۷، ۶].

سازکار تصفیه مرز دانه^۱ یکی از هدف‌های مهم در بهبود خصوصیات مکانیکی سرامیک‌هاست. تحقیقات مختلفی در دسترس است که یک استحکام فوق‌العاده و چقرمگی شکست بالایی برای ریزساختارهای ریز در مقایسه با ریز ساختارهای درشت را گزارش می‌کنند [۸،۷۶].

۴- نتیجه‌گیری

نمونه‌های سینتر شده به‌روش دو مرحله‌ای دارای چگالی بالاتری^۲ نسبت به نمونه‌های سینتر شده به‌روش معمولی و رایج هستند. به‌منظور رسیدن به نمونه‌های با چگالی و فشردگی بالا، با استفاده از روش سینتر دو مرحله‌ای، دمای سینتر کمتری احتیاج است. سختی نمونه‌های سینتر شده به‌روش سینتر دو مرحله‌ای بیشتر از نمونه‌های سینتر شده به‌روش متداول و مرسوم است. بیشترین سختی و چقرمگی شکست در نمونه‌های سینتر شده به‌روش دو مرحله‌ای مربوط به نمونه 9H-3Z-7A است یعنی نمونه دارای ۷٪ آلومینا، ۳٪ زیرکونیا و ۹۰٪ هیدروکسی‌آپاتیت.

مراجع

1. B. Viswanath and N. Ravishankar, "Interfacial reactions in hydroxyapatite/alumina nanocomposites", Scripta Materialia, 55: 863-866 (2006).
2. Y. M. Kong, S. Kim and H. E. Kim., "Reinforcement of Hydroxyapatite Bioceramics by Addition of ZrO₂ Coated with Al₂O₃", J. Am. Ceram. Soc. 82[11]: 2963-68 (1999).
3. X. H. Wang and I. W. Chen, "Sintering of Nanoceramics", (New York: CRC Press, 2006).
4. Mobasherpour, M. Solati Hashjin, S. S. Razavi Toosi and R. Darvishi Kamachali, "Effect of the addition ZrO₂-Al₂O₃ on nanocrystalline hydroxyapatite bending strength and fracture toughness", Ceram.Inter. 35: 1569-1574 (2009).
5. M. Mazaheri, A. M. Zahedi and S. K. Sadrnezhad, "Two-step sintering of ZnO compacts: Effect of Temperature on Densification and grain growth", J.Am.Ceram.Soc. 91: 56-63 (2008).
6. Mazaheri. M, Haghighatzadeh. M, Zahedi. A. M, Sadrnezhad. S. K, "Effect of a novel sintering process on mechanical properties of hydroxyapatite ceramics ". J. Alloy. Comp., 471: 180-184 (2009).
7. Wang. X. H, Chen. I. W, "Handbook of Nano". Taylor & Francis Group, LLC.
8. Wang. Ch. Jen, Huang. Ch. Y, Wu.Y.Ch, "Two-step sintering of fine Alumina-Zirconia ceramics", Ceramics International, Article in press.

¹ grain refining

² High density