

## بررسی اثر ترکیب بر رفتار زینتر پذیری، تبلور و خواص مکانیکی شیشه

### سرامیک‌های تخریب پذیر سیستم $P_2O_5-CaO-R_2O-R'O$

ارشیا خسرویانی، واهاک کاسپاری مارقوسیان، بیژن افتخاری یکتا

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

beftekhari@iust.ac.ir

**چکیده:** شیشه‌های کلسیم فسفاتی در سیستم  $P_2O_5-CaO-R_2O-R'O$  با نسبت بالای  $Ca/P$  ( $\geq 1$ ) با روش فریت کردن تهیه شدند. زینتر و تبلور شیشه‌ها در محدوده دمایی ۱۲۰۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. جهت شناسایی فازهای بلورین از آزمون‌های حرارتی افتراقی (DTA) و پراش پرتو ایکس (XRD) بهره گرفته شد. شیشه سرامیک‌های حاصله دارای فازهای بلوری  $\beta-Ca_3(PO_4)_2$  و  $\beta-Ca_3P_2O_7$  در ناحیه پیروفسفات و اورتوفسفات و نیز مقادیر متفاوتی فاز شیشه بودند. برای بررسی ریزساختار از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. نتایج به دست آمده از آزمون استحکام خمشی سه نقطه‌ای حاکی از آن است که شیشه سرامیک‌های مزبور دارای پتانسیل لازم برای جایگزینی و بازسازی بافت استخوانی، در مواضع تحت بار کم، می‌باشند.

**کلید واژه:** شیشه، شیشه سرامیک، کلسیم فسفات، استحکام خمشی، بازسازی.

## ۱- مقدمه

جایگزینی استخوان معمولاً به دلیل صدمه استخوان در اثر ضربه، بیماری یا جراحی صورت می‌گیرد. برخی از راه‌حل‌ها استفاده از پیوندهای اتوگرافت (پیوند خود فرد به فرد)، آلوگرافت (پیوند از فرد دیگر به فرد) و زنوگرافت (پیوند از گونه دیگر به گونه دیگر) می‌باشد. حتی این گونه پیوندها نیز دارای محدودیت‌هایی از جمله انتقال بیماری، عدم دسترسی به محل دهنده عضو و مشکلات آناتومیکی می‌باشد. با توجه به محدودیت‌هایی که پیوندهای بیولوژیک دارد، استفاده از مواد سنتزی که می‌تواند فلزی، سرامیکی، پلیمری و کامپوزیتی باشد برای پیوند استخوان پیشنهاد شد [۱-۳,۹].

طول عمر بیماران به طور پیوسته در حال افزایش است. نیاز به ترمیم استخوان در مدت طولانی، ایمپلنت‌ها را از جانشینی<sup>۱</sup> به بازسازی<sup>۲</sup> سوق داده است. به عبارت دیگر جایگزین‌های سنتزی باید بتوانند منجر به تشویق ترمیم استخوان و نیز حمایت بافت جدید ایجاد شده، شوند [۴]. با توجه به موارد فوق نیاز شدیدی به ساخت بیو سرامیک‌هایی است که با استخوان اتصال برقرار کرده و به فعالیت سلول‌ها بدون هیچ گونه سمیت کمک می‌کنند [۲]. بسیاری از شیشه‌های سیلیسی به عنوان ایمپلنت‌های طولانی‌مدت به دلیل خاصیت غیرقابل حل بودن، در بافت‌های سخت و نرم استفاده می‌شوند اما هنوز نوع واکنش سیلیس و بافت در طولانی‌مدت ناشناخته باقی

<sup>1</sup> replacement  
<sup>2</sup> regeneration

مانده است [۵] و شک و شیشه‌ای در مورد اثر حضور طولانی مدت سیلیس در آزمایش‌های درون تنی<sup>۱</sup> وجود دارد [۶]. در میان تمام بیوسرامیک‌ها، کلسیم فسفات‌ها بهترین انتخاب برای ترمیم استخوان می‌باشند زیرا که دارای ترکیب مشابهی با استخوان هستند [۲]. شیشه‌های کلسیم فسفاتی به عنوان جایگزین استخوان به کار برده می‌شوند. کلسیم و فسفر موجود در آنها دو جزء اصلی بافت استخوانی می‌باشند، گرچه که یون‌های دیگری مانند  $Na^+$ ،  $K^+$ ،  $Mg^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$  و  $Str^{2+}$  نیز حضور دارند [۷]. ساخت شیشه‌های کلسیم فسفاتی با نسبت بالای  $CaO/P_2O_5$  ( $> 1/2$ ) در ناحیه پیرو و اورتوفسفات دارای اهمیت بالایی است زیرا تبلور حجمی این شیشه‌ها منجر به تولید شیشه‌های سرامیک‌هایی می‌شود که شامل فازهای زیست فعالی مانند  $\beta$ -DCP و  $\beta$ -TCP است [۸]. اما تهیه شیشه‌های کلسیم فسفاتی با نسبت مولی بالا  $CaO/P_2O_5$  (بیش از  $1/2$ ) به روش ذوب سنتی به دلیل نیاز به دمای ذوب بالا و تمایل به تبلور، دشوار است [۱۰-۷]. ساخت شیشه‌های فسفاتی در ناحیه پیرو و اورتوفسفات ( $CaO/P_2O_5 \approx 2$  یا ۳) تنها با افزودن مقادیر زیادی از اکسیدهایی مانند  $TiO_2$  و  $Na_2O$  و  $MgO$  امکان‌پذیر می‌شود [۸، ۱۱]. فازهای بلوری ایجاد شده حاوی این اکسیدها ممکن است خواص زیست فعالی مطلوبی از خود نشان ندهند [۸]. ساختار شیشه فسفاتی بصورت  $Q^n$  تعریف می‌شود که در آن n تعداد اکسیژن‌های اتصال دهنده (BO) به ازای هر تترا هدرتون  $PO_4^{3-}$  می‌باشد. تترا هدرتون فسفاتی با سه تا BO، دو تا BO، یک BO و هیچ BO به صورت  $Q^3$ ،  $Q^2$ ،  $Q^1$  و  $Q^0$  تعریف می‌شود.  $Q^1$  با نام پیروفوسفات و  $Q^0$  به اورتوفسفات معروف هستند [۱۲]. هدف از این پژوهش ساخت شیشه سرامیک کلسیم فسفاتی با نسبت بالای  $CaO/P_2O_5$  جهت جایگزینی استخوان آسیب دیده است. سیستم سه تایی  $P_2O_5$ -CaO- $Na_2O$  که تنها شامل عناصر موجود در بدن انسان است، به دلیل سادگی سیستم، مورد بررسی قرار گرفت و از  $R'O$  در بررسی‌های آتی استفاده خواهد شد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- ساخت شیشه

در این پژوهش، برای ساخت شیشه سرامیک‌های فسفاتی، ترکیبات پیشنهادی مطابق با جدول ۱ استفاده گردید. با توجه به فرمولاسیون ذکر شده، مواد اولیه برای ساخت شیشه‌های پایه عبارت بودند از کربنات کلسیم ( $CaCO_3$ , Merck, 1.02069)، اکسید فسفر ( $P_2O_5$ , Merck, 1.00540) و کربنات سدیم ( $Na_2CO_3$ , Merck, 1.06398).

جدول ۱- درصد مولی اکسیدهای موجود در ترکیب هریک از شیشه‌ها

Ca/P	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	اکسید کد نمونه
1	-	33/3	66/6	CP1
1	7	31	62	CP1N
1/12	7	28/5	64/1	CP1/12

<sup>1</sup> invivo

<sup>2</sup> Di-calcium phosphate = calcium pyrophosphate (CPP) =  $(Ca_2P_2O_7)$

<sup>3</sup> Tri- calcium phosphate ( $Ca_3(PO_4)_2$ )

<sup>4</sup> Bonding Oxygen

جهت ساخت هریک از شیشه‌ها، مواد اولیه با ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۱ گرم توزین، مخلوط و همگن گردید. پس از اختلاط، آمیزها درون بوتله‌های آلومینایی مناسب، در کوره الکتریکی مدل ATRA (Jumo Dicon ۱۷۰۰) ذوب گردید. که برای بهتر شدن شیشه‌های حاصل از ذوب، از فرآیند ذوب مجدد استفاده شد. به عبارت دیگر بعد از اولین ذوب، تمام مذاب بعد از سرد شدن خرد شده و دوباره ذوب گرفته شد. این امر منجر به گرفتن مذابی روان‌تر و شیشه‌ای تر گشت.

دمای کوره برای ذوب شیشه‌های CP۱، CP۱N و CP۱/۱۲ به ترتیب ۱۳۷۰°C، ۱۲۵۰°C و حدود ۱۴۵۰°C بود. مذاب‌ها برحسب نیاز به مدت ۱۵ الی ۳۰ دقیقه در دمای ذوب نگهداری شدند.

برای جلوگیری از متبلور شدن، مذاب حاصله توسط غلتک فولادی سریعاً فریت شد.

## ۲-۲- آنالیز حرارتی (STA)

به منظور انجام آنالیز حرارتی نمونه‌ها و تعیین دماهای مشخصه، هریک از شیشه‌ها تا دانه‌بندی زیر ۷۵µm نرم شدند. دستگاه آنالیز حرارتی مورد استفاده STA (NETZSCH Geratebau) ساخت کشور آلمان با شرایط اتمسفر هوا و سرعت گرمایش ۱۰°C/min بود.

## ۲-۳- ساخت شیشه سرامیک

نمونه‌های قرص شکل به قطر ۱۵mm در قالب فولادی با فشار ۴۰MPa تهیه و توسط کوره Exction ۱۲۰۰، با سرعت گرمایش ۱۰°C/min عملیات حرارتی شدند. زمان عملیات حرارتی برای تمام نمونه‌ها ۲ ساعت در نظر گرفته شد.

## ۲-۴- شناسایی فازهای بلورین

جهت اطمینان از آمورف بودن شیشه‌های اولیه و نیز شناسایی فازهای بلورین ایجاد شده طی عملیات حرارتی، از دستگاه پراشگر پرتو ایکس XRD (Philips pw ۱۸۰۰) استفاده گردید.

## ۲-۵- بررسی زینترپذیری نمونه‌ها

بعد از عملیات حرارتی نمونه‌ها در دماهای مختلف، جهت تعیین دمای بهینه زینترپذیری، از روش ارشمیدسی استفاده شد [۱۳]. هم‌چنین برای گزارش چگالی نسبی نمونه‌ها، از دستگاه هلیوم پیکنومتری (Accupyc - micromeritics- ۱۳۳۰) جهت تعیین چگالی حقیقی پودر استفاده شد.

## ۲-۶- بررسی ریزساختار

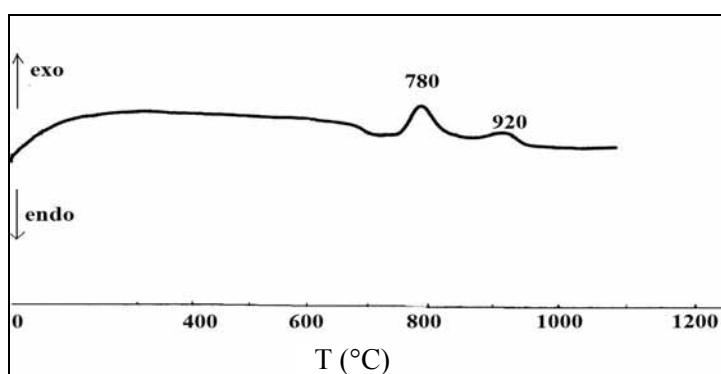
ریزساختار شیشه سرامیک‌های حاصله توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (VEGA/ XMU TESCAN)، پس از پوشش‌دهی نمونه‌ها با لایه نازک طلا، بررسی شد.

## ۲-۷- خواص مکانیکی

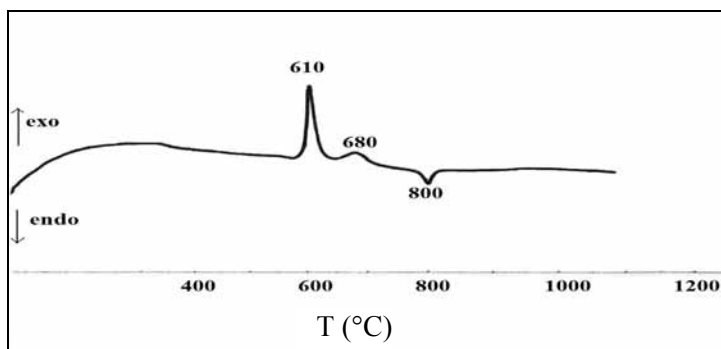
برای تعیین استحکام خمشی نمونه‌ها، از آزمون سه نقطه‌ای استفاده شد. در این روش اندازه نمونه‌ها ۳۰×۴×۳mm، فاصله دو تکیه‌گاه ۱۵mm و سرعت اعمال بار ۰/۱mm/min بود [۱۰].

### ۳- نتایج و بحث

چون ترکیب CP۱/۱۲ پیش از عملیات حرارتی متبلور شد و احتمال می‌رفت که در مرحله بعد، زینتر آن به خوبی انجام نشود، شیشه CP۱ به نسبت ۵۰٪ وزنی کل آمیز، به CP۱/۱۲ اضافه شد و بررسی‌های بعدی بر روی این کامپوزیت (Mix) نیز انجام شد. شکل ۱ نمودار آنالیز حرارتی (DTA) شیشه CP۱ و شکل ۲ نیز نمودار آنالیز حرارتی شیشه CP۱N را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل‌ها، همان‌طور که انتظار می‌رفت با اضافه نمودن Na<sub>2</sub>O دمای پیک‌های تبلور کاهش می‌یابد. در شیشه CP۱ در دمای ۷۸۰°C فازهای β-TCP و β-CPP متبلور شده و در ادامه عملیات حرارتی در دمای ۹۲۰°C فازهای α-TCP و α-CPP در کنار فازهای قبلی دیده می‌شوند. در شیشه CP۱N در دمای ۶۱۰°C فازهای β-TCP و γ,β-CPP تبلور یافتند و در دمای ۶۸۰°C فاز γ-CPP به α-CPP تبدیل شده است.



شکل ۱- نمودار آنالیز حرارتی نمونه CP۱

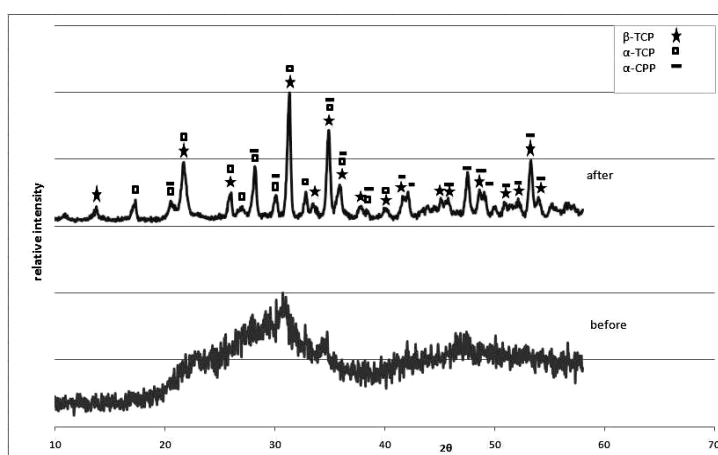


شکل ۲- نمودار آنالیز حرارتی نمونه CP۱N

با استفاده از روش ارشمیدسی، دمای بهینه زینتر برای شیشه سرامیک‌ها تعیین شد. دمای بهینه زینتر شیشه سرامیک‌های CP۱، CP۱N، CP۱/۱۲ و نمونه مخلوط به ترتیب ۱۲۰۰، ۹۰۰، ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بود. همچنین میزان زینتر پذیری این شیشه سرامیک‌ها در دمای بهینه زینتر به ترتیب ۷۳، ۸۴، ۸۲ و ۷۸ درصد تعیین شد. نمونه CP۱ دارای کمترین مقدار چگالی توده‌ای، بیشترین مقدار تخلخل باز و کمترین میزان انقباض در بین تمام نمونه‌ها است که این به معنی زینتر نشدن CP۱ تا دمای ۱۲۰۰ درجه می‌باشد. بنابراین از انجام دیگر آزمایش‌ها بر روی این نمونه خودداری شد. CP۱/۱۲ با وجود تبلور یافتن پیش از عملیات حرارتی، از لحاظ زینترپذیری رفتار نسبتاً مطلوبی از خود نشان داد. همچنین

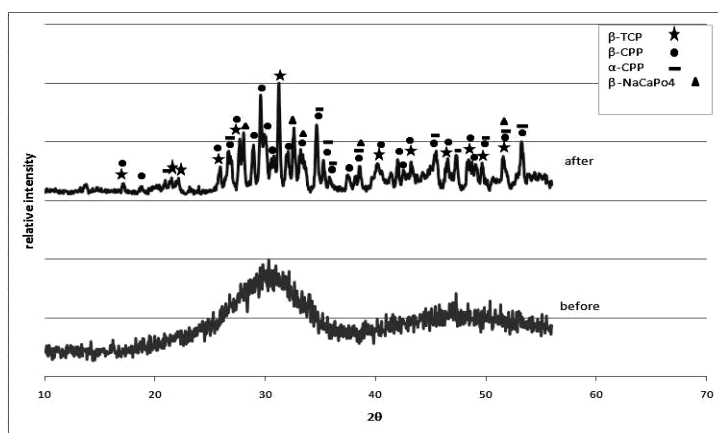
افزودن CP1/12 به CP1 منجر به بهبود خواص زینترپذیری CP1 گشته و حتی دمای زینتر را کاهش داده است (در نمونه مخلوط). با وجودی که انتظار می‌رود شیشه در نقش کمک ذوب ظاهر شود و زینترپذیری را بهبود بخشد، اما شیشه CP1 به دلیل دیرگداز بودن قادر به ایفای نقش به عنوان کمک زینتر، در نمونه مخلوط نبود.

شکل ۳ الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه CP1 را قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. گفته شده است که ساخت شیشه با نسبت مولی  $Ca/P > 0.75$  در سیستم دوتایی  $CaO-P_2O_5$  با روش ذوب‌گیری سنتی انجام‌پذیر نمی‌باشد مگر با حضور اکسیدهای فلزی دیگر مانند  $TiO_2$  [۱۱]. با توجه به شکل ۳، شیشه فسفاتی در سیستم دوتایی  $CaO-P_2O_5$  با نسبت مولی  $Ca/P=1$  با موفقیت در دمای  $1370^\circ C$  ساخته شد. در دمای  $1200^\circ C$  سه فاز آلفا کلسیم پیروفسفات ( $\alpha$ -CPP)، آلفا و بتا تری کلسیم فسفات  $\alpha, \beta$ -TCP دیده می‌شود.



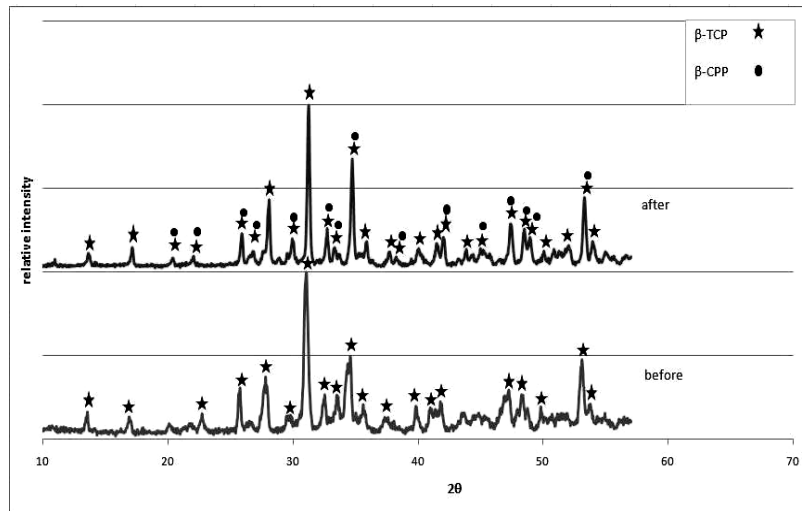
شکل ۳- الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه CP1 قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت

شکل ۴ الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه CP1N را در حالت شیشه‌ای و پس از عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد که در دمای  $900^\circ C$ ، فاز شیشه‌ای موجود در ساختار خمیری شده و جریان می‌یابد. در این حالت احتمال تبلور فاز سدیمی مانند  $\beta-NaCaPO_4$  وجود دارد. در شیشه سرامیک CP1N فاز اصلی  $\beta$ -CPP و فاز جزئی  $\beta$ -TCP است.



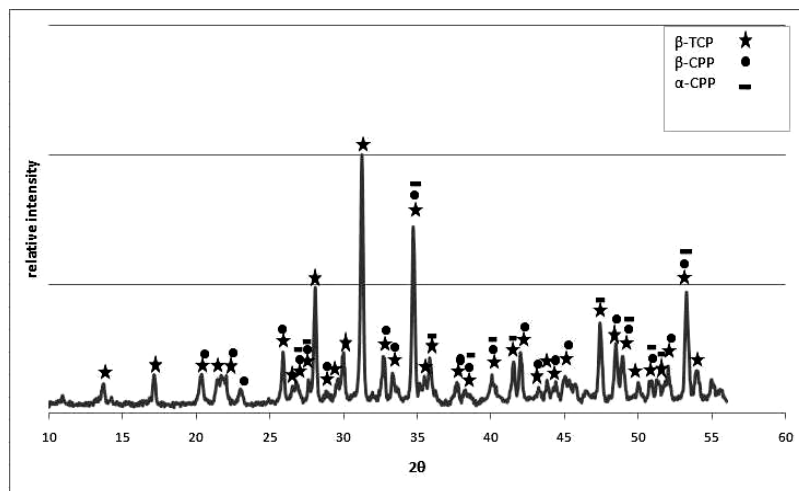
شکل ۴- الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه CP1N قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه CP۱/۱۲ قبل و بعد از عملیات حرارتی در شکل ۵ مشاهده می‌گردد. نمونه CP۱/۱۲ بلافاصله بعد از ذوب و بدون هیچگونه عملیات حرارتی متبلور شد که با توجه به XRD آن، این فاز  $\beta$ -TCP تشخیص داده شد. در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  دو فاز  $\beta$ -TCP و  $\beta$ -CPP وجود دارد. در CP۱/۱۲ فاز اصلی،  $\beta$ -TCP است.



شکل ۵- الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه CP۱/۱۲ قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد

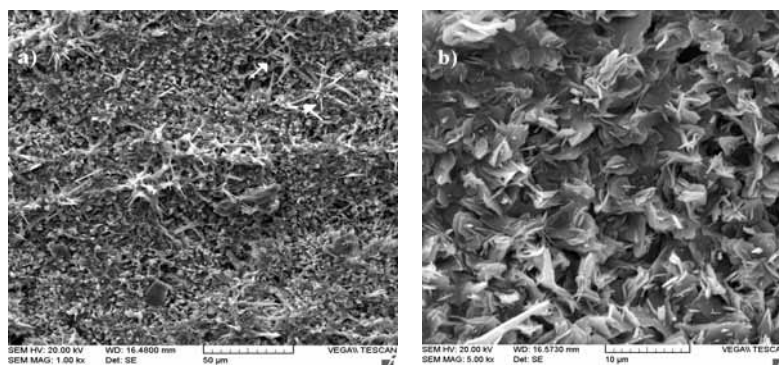
شکل ۶ مربوط به الگوی پراش پرتو ایکس نمونه مخلوط<sup>۱</sup> است که ترکیبی از CP۱ و CP۱/۱۲ می‌باشد. در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  علاوه بر دو فاز  $\beta$ -TCP و  $\beta$ -CPP، فاز  $\alpha$ -CPP هم متبلور شده است. در نمونه مخلوط فاز غالب  $\beta$ -TCP می‌باشد ولی مقدار آن از CP۱/۱۲ کمتر است.



شکل ۶- الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه مخلوط بعد از عملیات حرارتی در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت

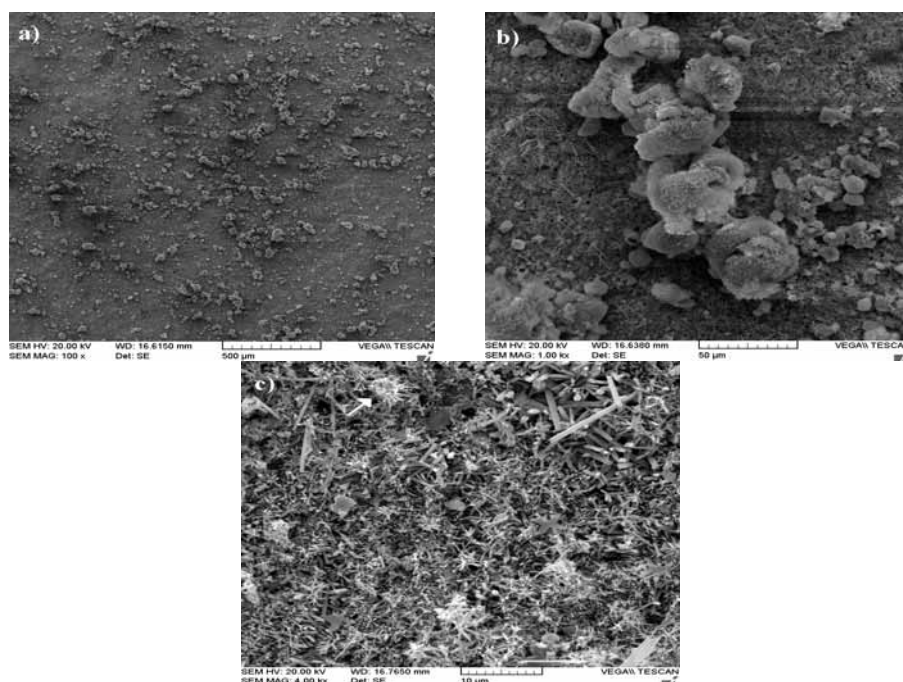
شکل ۷ ریزساختار سطح مقطع نمونه CP۱ را پس از اچ کردن نشان می‌دهد. که فاز سوزنی، معرف CPP و فاز ورقه‌ای معرف TCP می‌باشد.

<sup>۱</sup> Mix



شکل ۷- ریزساختار سطح مقطع نمونه CP1 پس از اچ کردن، (a) بلورهای سوزنی شکل CPP با فلش مشخص شده‌اند؛ (b) بلورهای صفحه‌ای شکل TCP پراکنده شده در سطح

در شکل ۸ ریزساختار سطح مقطع CP1N بعد از عملیات اچ نشان داده شده است. روی سطح، ذراتی ظاهر شده است که فاقد فسفر می‌باشد (شکل ۸a, b). این ذرات می‌تواند بعد از حل شدن شیشه در اسید و آزاد شدن یون‌های  $Ca^{2+}$  و واکنش با یون‌های حمله کننده به سطح (مانند  $OH^-$ )، بر روی سطح رسوب کرده باشد (بصورت  $CaO_2$ ). بعد از اچ، بلورها بصورت سوزنی و پولک یا صفحه مانند<sup>۱</sup> نمایان شده‌اند (شکل ۸c).

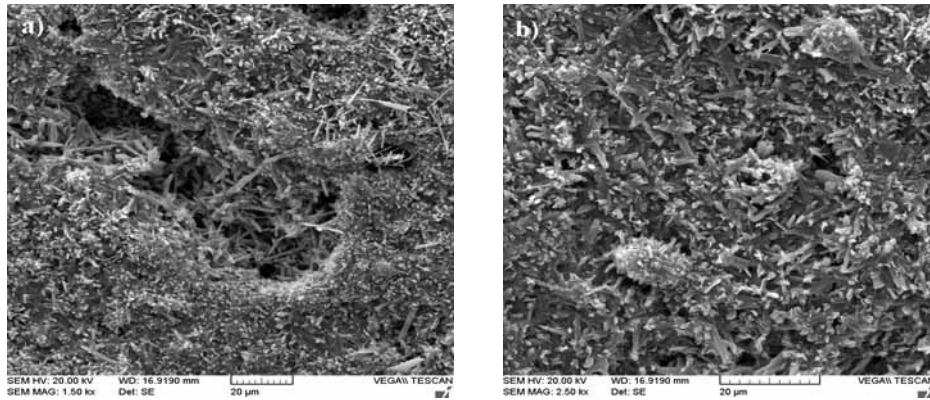


شکل ۸- ریزساختار سطح مقطع نمونه CP1N پس از اچ کردن، (a) ذرات ظاهر شده روی سطح؛ (b) ذرات ظاهر شده روی سطح با بزرگنمایی بیشتر؛ (c) بلورهای سوزنی CPP در کنار بلورهای صفحه‌ای شکل TCP که با فلش نشان داده شده است

در تصاویر اچ شده نمونه CP1/۱۲ (شکل ۹) مشاهده می‌شود که ذرات سوزنی به مقدار کمتری در سطح پراکنده شده و بیشتر در تخلخل‌ها دیده می‌شود. پس می‌توان نتیجه گرفت که در CP1/۱۲ بلورهای CPP، که سوزنی‌ها معرف آن هستند، کمتر از سایر

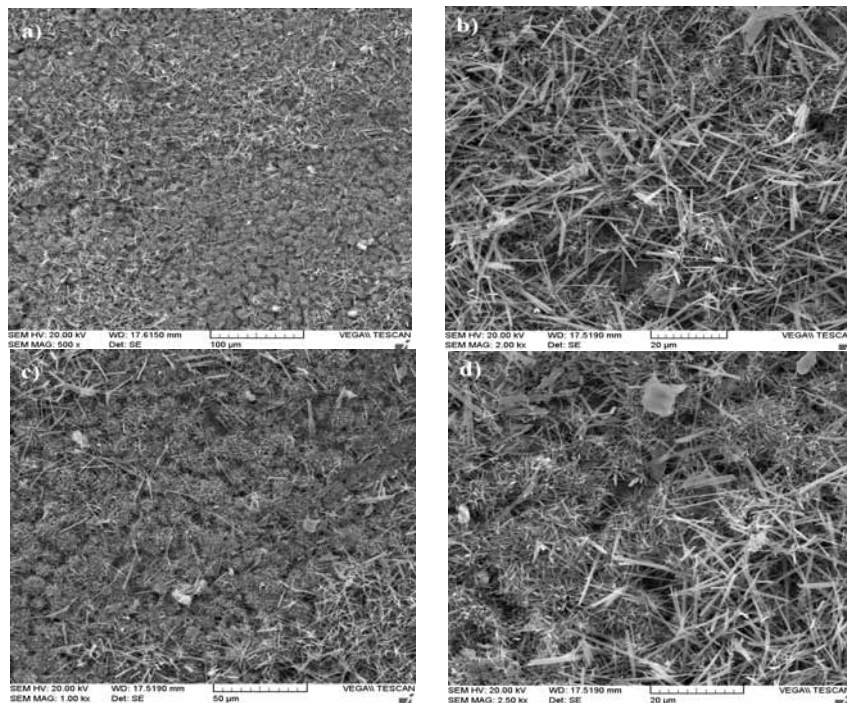
<sup>۱</sup> flake

نمونه‌ها تبلور یافته است. اما سطح (شکل ۹b)، تقریباً مشابه با سطح CP۱ (شکل ۷b) بوده و معرف TCP است. این فاز سرتاسر نمونه CP۱/۱۲ را پر کرده است.



شکل ۹- ریزساختار سطح مقطع نمونه CP۱/۱۲ پس از اچ کردن، (a) بلورهای سوزنی در داخل تخلخل؛ (b) بلورهای صفحه‌ای شکل TCP در سطح

در تصاویر اچ شده نمونه مخلوط (شکل ۱۰) مقدار سوزنی‌ها بیشتر از CP۱/۱۲ شده است. اما ساختار اچ شده با تمام ساختارهای قبلی متفاوت است. دیگر از پولک یا صفحه‌ها مربوط به فاز TCP خبری نیست و به جای آن جزیره‌هایی دیده می‌شود که سطح آن‌ها بصورت سوزنی است. این سوزنی‌های ریز می‌تواند فاز کلسیم فسفات‌ای باشد که در اثر واکنش یون‌های کلسیم و فسفر آزاد شده از شیشه در اثر انحلال، مجدداً بر روی سطح با ترکیب جدیدی رسوب کرده‌اند و روی صفحات TCP را پوشانده‌اند.



شکل ۱۰- ریزساختار سطح مقطع نمونه مخلوط پس از اچ کردن، (a) ریزساختار در بزرگنمایی کم؛ (b) بلورهای سوزنی شکل، (c) جزیره‌های تشکیل شده روی سطح؛ (d) جزیره‌ها و بلورهای سوزنی شکل در کنار هم



نتایج مربوط به استحکام خمشی سه نقطه‌ای شیشه سرامیک‌های CP1N، CP1/12 و مخلوط در جدول ۲ آورده شده است. برای بررسی تاثیر فشار بر زینترپذیری و استحکام شیشه سرامیک‌ها در دمای ثابت، نمونه‌ها تحت دو فشار ۴۰MPa و ۱۰۰MPa [۹] و [۱۰] تهیه شدند. همانطور که انتظار می‌رفت افزایش فشار سبب افزایش استحکام خمشی شیشه سرامیک‌ها شده است.

جدول ۲- استحکام خمشی سه نقطه‌ای شیشه سرامیک‌ها

CP1N	CP1/12	Mix	نمونه
30/33±4/67	15/08±3/59	51/59±1/45	$\sigma$ (40)MPa
41/21±5/54	22/95±1/47	55/54±2/47	$\sigma$ (100)MPa

با وجود اینکه چگالی نسبی به ترتیب در نمونه‌های مخلوط، CP1/12 و CP1N افزایش می‌یابد، اما استحکام خمشی در نمونه مخلوط بیشترین و در نمونه CP1/12 کمترین می‌باشد. در مقایسه دو نمونه مخلوط و CP1N می‌توان استحکام خمشی مناسب در نمونه مخلوط را به حضور فاز TCP بیشتر در ساختار نسبت به CP1N ربط داد. همانگونه که در پژوهش‌های قبلی گفته شده است فاز  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> در داخل شیشه سرامیک می‌تواند باعث بهبود خواص مکانیکی می‌شود [۱۴] و [۱۵] و [۱۶]. با مقایسه استحکام خمشی سه نقطه‌ای به دست آمده از شیشه سرامیک‌های پژوهش حاضر با استحکام خمشی شیشه سرامیک‌های پژوهش آقای Kasuga [۹] و [۱۰]، در شرایط یکسان، استنباط می‌شود که شیشه سرامیک‌های حاصله دارای خواص مکانیکی ضعیفی بوده و باید بصورت ایمپلنت در مکان‌هایی در بدن که تحت بار زیاد قرار ندارند (مانند جمجمه و گوش) استفاده شوند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

شیشه فسفاتی در سیستم دوتایی CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> با نسبت مولی Ca/P=۱ با موفقیت در دمای ۱۳۷۰°C ذوب شد. شیشه سرامیک حاصل از این ترکیب، بدترین زینترپذیری را داشت ولی با افزودن Na<sub>2</sub>O به ساختار، زینترپذیری بهبود یافت. مقدار فاز بتاتری کلسیم فسفات با افزایش کلسیم در نمونه‌ها افزایش و فاز بتا پیروکلسیم فسفات کاهش یافت. بیشترین استحکام خمشی سه نقطه‌ای، ۵۱/۵۹±۱/۴۵ مگاپاسکال می‌باشد که کاربرد این شیشه سرامیک‌ها را در ترمیم استخوان‌هایی که تحت بار نیستند، میسر می‌سازد.

#### مراجع

1. Brydone, A. S., D. Meek, and S. Maclaine, "Bone grafting, orthopaedic biomaterials, and the clinical need for bone engineering". *Journal of Engineering in Medicine*, 2010. 224: p. 1329-1343.
2. Verma, S., "Microwave synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite and comparison of its biomechanical properties with TiO<sub>2</sub> structures", in *Mechanical, Materials and Aerospace Engineering 2005*, Central Florida.
3. Bolarinwa, A. O., "The formulation of a bioresponsive ceramic bone replacement", in *School of Chemical Engineering 2010*, Birmingham.

4. Hench, L. L., J. R. Jones, P. Sepulveda "Bioactive materials for tissue engineering scaffolds." p. 3-24.
5. Rajendran, V., et al., "Physicochemical studies of phosphate based  $P_2O_5-Na_2O-CaO-TiO_2$  glasses for biomedical applications". Journal of Non-Crystalline Solids, 2007. 353: p. 77-84.
6. Elbatal, H. A., E. M. A. Khalil, and Y. M. Hamdy, "In vitro behavior of bioactive phosphate glass-ceramics from the system  $P_2O_5-Na_2O-CaO$  containing titania". Journal of Ceramics International, 2009. 35: p. 1195-1204.
7. Zhang, Y. and J. D. Santos, "Microstructural characterization and in vitro apatite formation in  $CaO-P_2O_5-TiO_2-MgO-Na_2O$  glass-ceramics ". Journal of European Ceramic Society, 2001. 21: p. 169-175.
8. Karakassides, M. A., A. Saranti, and I. Koutselas, "Preparation and structural study of binary phosphate glasses with high calcium and/or magnesium content". Journal of Non-Crystalline Solids, 2004.347: p. 69-79.
9. Kasuga, T., "Bioactive calcium pyrophosphate glasses and glass-ceramics".Journal of Acta Biomaterialia, 2005. 1: p. 55-64.
10. Kasuga, T., et al., "Bioactive ceramics prepared by sintering and crystallization of calcium phosphate invert glasses". Journal of Biomaterials, 1999. 20: p. 1415-1420.
11. Silva, A. M. B., et al., "Structural characterization of  $TiO_2-P_2O_5-CaO$  glasses by spectroscopy". Journal of European Ceramic Society 2010. 30: p. 1253-125.
12. Marikani, A., et al., "Synthesis and characterization of calcium phosphate based bioactive quaternary  $P_2O_5-CaO-Na_2O-K_2O$  glasses". Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. 354: p. 3929-3934.
13. ASTM, "Standard test Mmethod for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products", 2006.
14. zheng, w., "Preparation and characterisation of tri-calcium phosphate scaffold with tunnel-like macro-pores for bone tissue engineering", in environment and engineering 2011, Queensland.
15. Yu, X., et al., "Bioactive pyrophosphate glass/beta-tricalcium phosphate composite with high mechanical properties". Journal of Materials Science and Engineering, 2008. 28: p. 1138-1143.
16. Viswanath, B., et al., "Mechanical properties of tricalcium phosphate single crystals grown by molten salt synthesis". Journal of Acta Biomaterialia, 2008. 4: p. 1448-1454.