

## بررسی اثر زیر کونیا پایدار شده بر ساختار نانو کامپوزیت شیشه-سرامیک کلسیم فسفاتی/زیر کونیا

میثاق عزیزیان، سید محمود ربیعی، سلمان نوروزی

گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی بابل

rabiee@nit.ac.ir

**چکیده:** نانو کامپوزیت همگن شیشه-سرامیک کلسیم فسفاتی/زیر کونیا پایدار شده توسط ایتیریم با استفاده از روش سل-ژل تهیه گردید. تاثیر مقادیر مختلف زیر کونیا بر روی ریزساختار نانو کامپوزیت تولید شده مورد بررسی قرار گرفت. بعد از عملیات حرارتی شیشه تولید شده به روش سل-ژل در دمای  $700^{\circ}\text{C}$ ، فاز هیدروکسی آپاتیت با اندازه دانه‌ای در محدوده نانومتر تشکیل شده است. با افزایش مقدار زیر کونیا و تعویض یونی زیر کونیا با کلسیم، حجم سلول واحد هیدروکسی آپاتیت افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش مقدار افزودنی مقدار فاز کریستالی نیز افزایش یافته است.

**کلید واژه:** سل-ژل، نانو کامپوزیت، زیر کونیا، شیشه-سرامیک.

### ۱- مقدمه

استفاده از سرامیک‌های زیستی به منظور جایگزینی یا تعمیر برخی اعضا و قسمت‌های آسیب دیده (استخوان‌ها، دندان‌ها، برخی بافت‌های نرم، دریچه قلب و...) از دیرباز بسیار مرسوم بوده است [۱ و ۲]. استفاده از سرامیک‌های زیست فعال به دلیل خواص زیستی مناسب در مقایسه با فلزات و پلیمرها به سرعت در حال افزایش است [۳]. از میان سرامیک‌های زیستی، شیشه و شیشه-سرامیک‌ها در سیستم  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  گروه وسیعی از مواد زیستی می‌باشند که کاربردهای بالینی گسترده‌ای دارند [۴]. شیشه‌های زیستی هنگامی که در بدن قرار می‌گیرند به راحتی با سیال‌های فیزیولوژیکی واکنش داده و تشکیل یک پیوند قوی با بافت‌های نرم و سخت در حین فعالیت سلولی می‌دهند [۱]. اما به‌طور کلی شیشه‌ها به دلیل چقرمگی شکست پایین موادی تردی بوده و نسبت به ترک بسیار حساس عمل می‌کنند. با تبدیل شیشه به شیشه-سرامیک، چقرمگی شکست افزایش می‌یابد، اما همچنان این دسته از مواد نسبت به ترک حساس باقی می‌مانند. ایجاد تنش سطحی فشاری به واسطه تعویض یونی و ساخت کامپوزیت شامل شیشه-سرامیک و فاز ثانویه تقویت کننده، از روش‌های بهبود چقرمگی شیشه-سرامیک می‌باشد [۵]. تحقیقات گسترده‌ای در جهت تولید کامپوزیت‌های پایه شیشه-سرامیک و فاز تقویت کننده صورت گرفته است [۶]. اخیراً زیر کونیا پایدار شده با ایتیریم به دلیل خواص مکانیکی و زیست سازگاری مناسب به طور گسترده‌ای در کاربردهای پزشکی مورد توجه قرار گرفته است [۷].

شیشه‌ها می‌توانند به دو روش ذوبی و سل-ژل تولید شوند. اما روش سل-ژل به دلیل دمای تولید پایین‌تر، خلوص و همگنی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۸ و ۹]. شیشه‌های زیست سازگار تولیدی به روش سل-ژل در مقایسه با شیشه‌های تولیدی به روش ذوبی با ترکیب مشابه زیست سازگارتر می‌باشند. افزایش خاصیت زیست سازگاری به دلیل تخلخل‌هایی با ابعاد

نانومتری و افزایش سطح است که موجب افزایش سرعت انحلال و تسریع مکانیسم‌های زیست سازگاری می‌شود [۱۰]. در سال‌های اخیر مواد زیستی با ساختاری در محدوده نانومتری بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. از مزایای دست یابی به ساختاری در محدوده نانومتری می‌توان به بهبود خواص مکانیکی بر طبق رابطه Hall-Petch [۱۱] و افزایش چسبندگی سلول‌های استخوان ساز و کاهش مرگ سلولی اشاره کرد. همچنین واکنش پذیری بالای این سطوح افزایش معدنی شدن آپاتیت را در سطح آن‌ها به همراه داشته و سبب تثبیت سریع‌تر کاشتنی در محیط بدن خواهد شد [۱۲].

هدف از این پژوهش بررسی اثر زیرکونیا بر ریز ساختار نانو پودر کامپوزیت شیشه-سرامیک کلسیم فسفاتی/ زیرکونیا پایدار شده توسط ایتیریم به روش سل-ژل می‌باشد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

ابتدا ۰/۰۶۴ مول تری اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به عنوان منبع تامین کننده  $\text{SiO}_2$  به آهستگی در مقدار معینی از اسید نیتریک با غلظت ۰/۲ مولار مخلوط گردید. در ادامه ۰/۰۰۵ مول تری اتیل فسفات (TEP) به صورت قطره قطره به محلول در حال هم خوردن اضافه شده و جهت انحلال کامل، به مدت ۴۵ دقیقه محلول بر روی دستگاه همزن در حال هم خوردن باقی ماند. سپس مقدار ۰/۰۳۱ مول از پودر کلسیم نیترات دارای چهار مولکول آب در مدت یک ساعت به محلول اضافه شد. تمامی مواد اولیه از خلوص بالایی برخوردار بوده و از شرکت مرک آلمان تهیه گردید.

به منظور دستیابی به ساختاری در محدوده نانومتری پلی اتیلن گلیکل (PEG, Merck) با جرم مولکولی ۴۰۰۰ و با نسبت PEG/TEOS=۰/۰۱ به محلول اضافه شده و به مدت یک ساعت تحت هم زدن قرار گرفت. زیرکونیا کلراید ( $\text{ZrCl}_4$ ) از شرکت مرک و نیترات ایتیریم هگزا هیدرات تهیه شده از شرکت داجونگ به عنوان منابع زیرکونیا و ایتیریم مورد استفاده قرار گرفتند. هر کدام از این دو ماده به طور جداگانه در آب ۵۰ درجه سلیسیوس حل شده و با یکدیگر مخلوط گشته و سپس مقادیر مختلف زیرکونیا پایدار شده با ۵ درصد مولی ایتیریم به سل اولیه اضافه می‌گردد (جدول ۱).

جدول ۱- مشخصات شیشه سرامیک‌های زیست فعال با درصد‌های مختلف از زیرکونیا پایدار شده با ایتیریا

| نمونه   | ترکیب   |
|---------|---|
| BG-0YSZ | شیشه- سرامیک زیست فعال بدون افزودنی             |
| BG-2YSZ | شیشه- سرامیک با ۲ درصد وزنی زیرکونیا پایدار شده |
| BG-4YSZ | شیشه- سرامیک با ۴ درصد وزنی زیرکونیا پایدار شده |
| BG-6YSZ | شیشه- سرامیک با ۶ درصد وزنی زیرکونیا پایدار شده |

سرانجام سل حاصل به خشک کن با دمای  $40^\circ\text{C}$  منتقل گردید تا سل خشک شده و تبدیل به ژل گردد. سرانجام کامپوزیت پودری به منظور عملیات حرارتی در کوره با اتمسفر هوا قرار گرفت. با توجه به آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) در محدوده  $100-120$  و  $200-220$  درجه سلیسیوس به دلیل خروج مواد فرار، سرعت گرمایش  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  بوده است. در سایر محدوده دمایی، سرعت گرمایش برابر با  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  بوده است. نمونه‌ها در دمای  $700$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت باقی مانده و سپس تا دمای محیط در کوره سرد شدند.

به منظور بررسی رفتار حرارتی شیشه تولید شده آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) در هوا تا دمای  $900^{\circ}\text{C}$  با سرعت گرمایش  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  صورت گرفت. آنالیز ساختاری و فازی شیشه تولید شده با روش سل-ژل توسط آنالیز پرتو ایکس (XRD) در محدوده زاویه‌ای  $2\theta < 70^{\circ}$  با گام  $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  انجام گرفت. اندازه دانه‌ها توسط رابطه شرر محاسبه شده است [۴].

$$t = 0.9\lambda / \beta \cos\theta$$

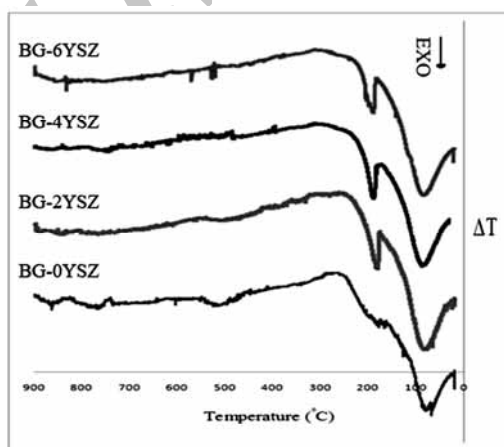
که در آن  $t$  اندازه دانه،  $\lambda$  طول موج ( $1/5406$  آنگستروم)،  $\beta$  عرض پیک انتخاب شده در نصف ارتفاع و  $\theta$  زاویه پیک می‌باشد. پارامتر شبکه هیدروکسی آپاتیت موجود در شبکه شیشه-سرامیک توسط رابطه‌های استاندارد موجود مابین فاصله بین صفحه‌ای و پارامتر شبکه هگزاگونال محاسبه گردید. حجم سلول واحد هیدروکسی آپاتیت نیز توسط رابطه زیر محاسبه گردید [۹] که  $a$  و  $c$  ثوابت شبکه در سیستم هگزاگونال می‌باشند.

$$V = 2/589a^2c$$

شیشه-سرامیک تولید شده توسط طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) در محدوده  $4000-400\text{cm}^{-1}$  مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین جهت بررسی بیشتر مورفولوژی پودر تولید شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد.

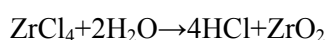
### ۳- نتایج و بحث

کنترل دما در فرآیند تولید تاثیرات زیادی را بر روی خواص نهایی پودر تولید شده و همچنین پیشرفت واکنش‌ها دارد. به همین منظور رفتار حرارتی پودر تولید شده توسط آنالیز حرارتی افتراقی مورد بررسی قرار گرفت. دو پیک گرمازا در محدوده دمایی  $100-120^{\circ}\text{C}$  و  $500^{\circ}\text{C}$  درجه سلسیوس در نمونه BG-0YSZ مشاهده می‌شود. با افزودن یون زیرکونیا پایدار شده، پیک نسبتاً پهن در  $500^{\circ}\text{C}$  درجه سلسیوس از بین رفته و پیک تیز در محدوده  $220-200^{\circ}\text{C}$  درجه سلسیوس ظاهر شده است. این پیک‌ها می‌تواند به دلیل سوختن و خروج مواد آلی و آب باشد.



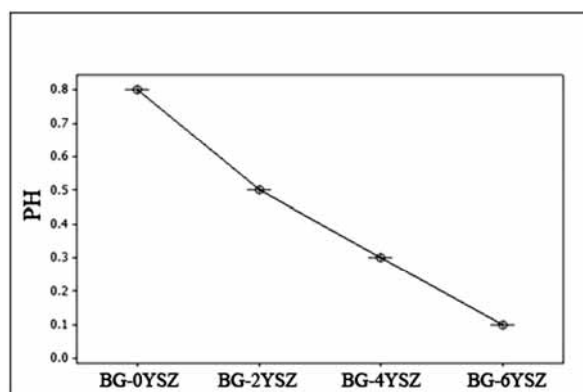
شکل ۱- نمودار DTA ژل خشک شده

هنگامی که زیرکونیا کلراید با آب گرم مخلوط می‌گردد، طبق واکنش منجر به آزاد شدن اسید کلریک می‌گردد:

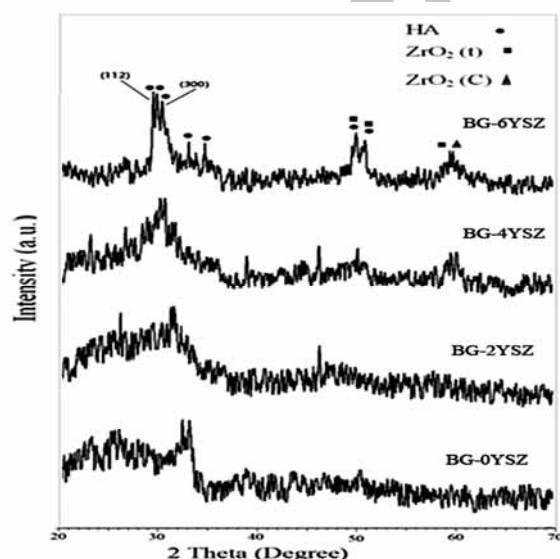


تغییرات pH در سل (شکل ۲) موجب کاهش شدید زمان ژل شدن و در نتیجه منجر به خارج نشدن بخشی از مواد فرار در داخل

خشک کن می‌گردد. در نمونه بدون زیرکونیا، بخشی از مواد فرار در خشک کن خارج شده و بنابراین پیکی در محدوده ۲۰۰ درجه سلسیوس مشاهده نشده است. با سوختن بخشی از مواد فرار در نمونه‌های با زیرکونیا، در محدوده دمایی ۲۰۰ درجه سلسیوس و ایجاد حرارت، انرژی لازم برای خروج دیگر مواد فرار فراهم شده و بنابراین واکنشی در محدوده دمایی ۵۰۰ درجه سلسیوس در نمونه‌های با افزودنی دیده نمی‌شود. به دلیل اینکه گازها هنگام خروج از نمونه از فرصت کافی برخوردار باشند، سرعت گرمایش در محدوده دمایی ۱۰۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس در حد امکان کم انتخاب گردید.



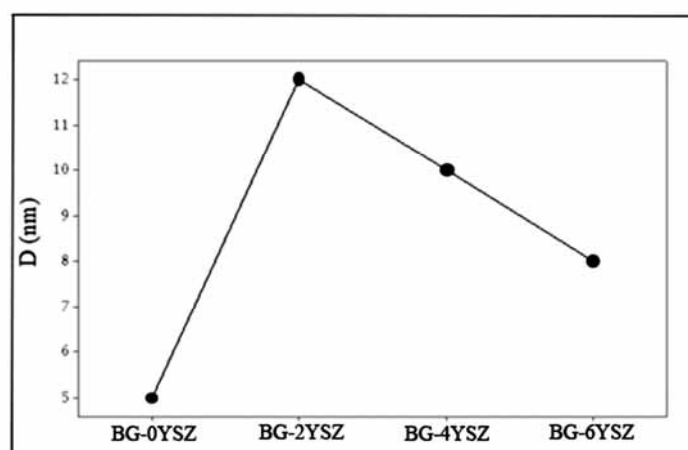
شکل ۲- تغییرات pH سل بر حسب تغییرات مقدار زیرکونیا



شکل ۳- الگوی XRD پودرهای شیشه-سرامیک تهیه شده به روش سل-ژل

الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۳) حضور فازهای هیدروکسی آپاتیت، زیرکونیای تتراگونال و مکعبی را نشان می‌دهد. به طور کلی، هیدروکسی آپاتیت جز دسته سرامیک‌های زیست فعال بوده و دارای خواص زیستی مناسبی می‌باشد و در حدود ۷۰٪ از فاز معدنی استخوان را تشکیل می‌دهد [۱۳]. شدت کم پیک هیدروکسی آپاتیت در نمونه BG-0YSZ بیانگر این نکته است که بخش عمده فاز تشکیل دهنده در این نمونه بعد از عملیات حرارتی در ۷۰۰ درجه سلسیوس همچنان به صورت آمورف باقی مانده است. شکل ۴ تغییرات اندازه دانه هیدروکسی آپاتیت را در نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد (پیک‌های (۳۰۰) و (۱۱۲)).

در حالیکه با افزایش مقدار زیرکونیا شدت پیک‌های هیدروکسی آپاتیت افزایش پیدا کرده است، اندازه دانه از حدود ۵ نانومتر در BG-0YSZ به حدود ۱۲ نانومتر در BG-2YSZ رسیده است (شکل ۴). به طور کلی، با حضور زیرکونیا به عنوان افزودنی عیوب بیشتری تولید گشته و مراکز جدید جوانه‌زنی شکل گرفته و جوانه‌زنی از همگن به ناهمگن تبدیل شده و جوانه‌زنی و رشد توسعه پیدا می‌کند. با افزایش بیشتر در مقدار زیرکونیا، اندازه دانه هیدروکسی آپاتیت کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر زیرکونیا از رشد دانه‌های هیدروکسی آپاتیت جلوگیری می‌کند. جدول ۲ پارامتر شبکه و حجم سلول واحد هیدروکسی آپاتیت محاسبه شده به وسیله آنالیز پرتو ایکس را نشان می‌دهد.



شکل ۴- تغییرات اندازه دانه هیدروکسی آپاتیت در نمونه‌های مختلف

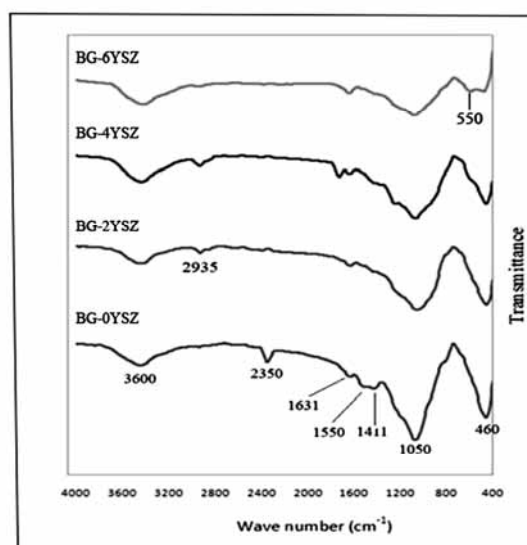
جدول ۲- مقادیر ثابت شبکه و حجم شبکه HA در نمونه‌های مختلف.

| نمونه   | a (Å) | c (Å) | حجم شبکه HA (Å <sup>2</sup> ) |
|---------|-------|-------|-------------------------------|
| BG-0YSZ | ۸/۰۱  | ۵/۹۵  | ۹۸۸/۳۵                        |
| BG-2YSZ | ۸/۴۵  | ۶/۱   | ۱۱۲۷/۶۵                       |
| BG-4YSZ | ۸/۷۴  | ۶/۳۱  | ۱۲۴۷/۹۱                       |
| BG-6YSZ | ۸/۸۱  | ۶/۴   | ۱۲۸۶/۰۱                       |

یون  $Zr^{2+}$  می‌تواند جایگزین یون  $Ca^{2+}$  در شبکه هیدروکسی آپاتیت شود. شعاع یون  $Zr^{2+}$  و  $Ca^{2+}$  به ترتیب برابر با ۰/۲۱ و ۰/۱ نانومتر می‌باشد [۹]. پس به دلیل این اختلاف در شعاع یونی، حجم سلول واحد هیدروکسی آپاتیت افزایش می‌یابد. جان‌شینی مولکولی می‌تواند موجب تغییرات در فاصله بین صفحات و در نتیجه تنش پس‌ماند شود. تنش پس‌ماند سبب تغییر مکان و پهن شدن پیک‌ها در آنالیز اشعه ایکس خواهد شد. همچنین پهنای پیک با اندازه دانه نیز رابطه داشته و اندازه دانه کمتر سبب پهن شدن پیک می‌گردد [۱۴]. در نمونه‌هایی با ۲ درصد وزنی زیرکونیا به دلیل مقدار کم افزودنی هیچ پیک مرتبط با زیرکونیا مشاهده نمی‌شود.

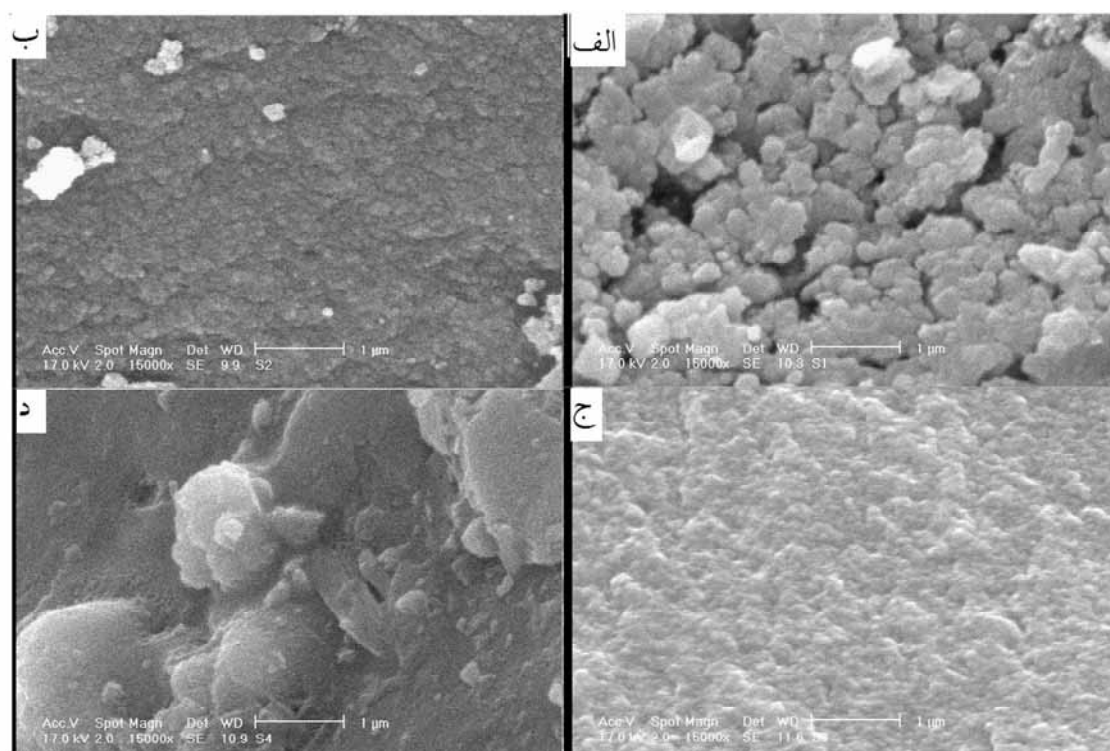
شکل ۵ طیف سنجی IR شیشه سرامیک‌های تهیه شده به روش سل-ژل را نشان می‌دهد. باند در محدوده  $460\text{ cm}^{-1}$  مطابق با Si-O-Si است که در تمامی نمونه‌ها قابل مشاهده می‌باشد. با توجه به اینکه در آنالیز پرتو ایکس هیچ گونه پیکی مرتبط با سیلیس بلوری مشاهده نشد، در حالیکه نتایج حاصل از طیف سنجی مادون قرمز حضور گروه‌های سیلیسی را نشان می‌دهند، می‌توان نتیجه

گرفت که بخش عمده‌ای از اکسید سیلیسیم موجود در تمامی نمونه‌ها به صورت آمورف باقی مانده است. باند پیوندی در  $1100-1000\text{ cm}^{-1}$  متعلق به گروه  $\text{PO}_4^{3-}$  است در حالی که باند در  $1631\text{ cm}^{-1}$  وجود آب بین شبکه‌ای را نشان می‌دهد که از ویژگی‌های فاز هیدروکسی آپاتیت می‌باشد [۱۵]. با افزایش مقدار زیرکونیا شدت باندها در  $1411\text{ cm}^{-1}$  و  $1550-1500\text{ cm}^{-1}$  که به ترتیب بیانگر وجود گروه‌های  $\text{CO}_3^{2-}$  و  $\text{NH}_2$  است، کاهش می‌یابد، تا اینکه در نمونه BG-6YSZ ناپدید می‌شوند. با افزودن زیرکونیا کلراید و کاهش زمان ژل شدن، فرصت کافی برای خروج مواد فرار در خشک کن داده نشده است. با خروج این دسته از مواد و سوختن آن‌ها در دمای  $200$  درجه سانتیگراد، انرژی لازم برای خروج آن‌ها فراهم می‌شود. باند در  $500-600\text{ cm}^{-1}$  در نمونه BG-6YSZ متعلق به گروه فسفات است. تجربه نشان داده است که پیک دو تایی خمشی فسفات که در فاصله اعداد موج  $500-600\text{ cm}^{-1}$  قرار دارد با افزایش بلورینگی کلسیم فسفات مورد مطالعه تمایل بیشتری برای دو شاخه شدن می‌یابد [۱۶].



شکل ۵- طیف سنجی IR پودرهای شیشه-سرامیک تهیه شده به روش سل-ژل

وجود جایگزینی کربنات در آپاتیت با استفاده از آنالیز طیف سنجی فرورسرخ قابل تشخیص است. جایگزینی نوع B در مورد کربنات (جایگزینی  $\text{CO}_3^{2-}$  به جای  $\text{PO}_4^{3-}$ ) با وجود باندی در محدوده  $1500-1400\text{ cm}^{-1}$  قابل تشخیص است [۴]. وجود  $\text{CO}_3^{2-}$  در  $1411\text{ cm}^{-1}$  به این دلیل است که کربنات مواد آلی بطور کامل پیرولیز نشده و ممکن است در ساختار هیدروکسی آپاتیت حل شده باشد. در مجموع، کربنات آپاتیت می‌تواند از  $\text{CO}_2$  موجود در هوا یا آزاد سازی الکیل‌ها شکل گیرد. به طور کلی کربنات آپاتیت از خواص زیستی بهتری نسبت به هیدروکسی آپاتیت برخوردار می‌باشد [۹]. همچنین تغییرات باندها در محدوده  $2500-2200\text{ cm}^{-1}$  در طیف سنجی متعلق به  $\text{CO}_2$  می‌باشد. از طرف دیگر باند در  $2935\text{ cm}^{-1}$  متعلق به گروه  $\text{CH}_2$  می‌باشد که در نمونه‌های BG-2YSZ و BG-4YSZ پدیدار شده‌اند. در حالیکه در نمونه BG-6YSZ هیچگونه باندهای مرتبط با کربن مشاهده نمی‌گردد که بیانگر این نکته است که تمامی کربن در حین فرآیند عملیات حرارتی از نمونه خارج شده است. در تمامی نمونه‌ها هیچگونه باند جذبی مبنی بر حضور  $\text{ZrO}_2$  وجود ندارد، که این می‌تواند به دلیل همپوشانی  $\text{CaO-Zr-O}$  و  $\text{ZrO}_2$  با باندهای O-H باشد [۹].



شکل ۶- تصویر SEM پودرهای تولید شده الف) BG-0YSZ ب) BG-2YSZ ج) BG-4YSZ د) BG-6YSZ

شکل ۶ مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات کامپوزیت پودری را نشان می‌دهد. پودر کامپوزیتی شامل ذرات بسیار ریز بوده و با افزایش زیرکونیا پودری همگن و یکنواخت با تخلخل‌های کمتری حاصل می‌گردد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نانو پودر کامپوزیتی شیشه-سرامیک/زیرکونیا پایدار شده با ایتیریم با موفقیت به روش سل-ژل تولید گردید. پس از عملیات حرارتی در ۷۰۰ درجه سلسیوس، فاز هیدروکسی آپاتیت با اندازه ذراتی در محدوده نانومتر رشد کرده است. با افزودن زیرکونیا مقدار فاز کریستالی افزایش پیدا کرده و همچنین به دلیل جانشینی زیرکونیا در شبکه هیدروکسی آپاتیت، حجم سلول واحد هیدروکسی آپاتیت افزایش پیدا کرده است.

#### مراجع

1. J. Chevalier and L. Gremillard, "Ceramics for medical application: A picture for the next 20 years", J. Eur. Ceram. Soc., 29: 1245-1255 (2009).
2. X. Chatzistavrou, O. Tsigkou, H. D. Amin, K. M. Paraskevopoulos, V. Salih and A. R. Boccaccini, "Sol-gel based fabrication and characterization of new bioactive glass-ceramic composites for dental application", J.Eur. Ceram. Soc. 32: 3051-3061 (2012).

3. L. L. Hench, "Sol-gel materials for bioceramics applications", *Curr. Opin. Solid. St. Mat. Sci.* 2: 604-610 (1997).
4. N. Nabian, M. Jahanshahi and S. M. Rabiee, "Synthesis of nano-bioactive glass-ceramic powders and its in vitro bioactivity study in bovine serum albumin protein", *J. Mol. Struct.*, 998: 37-41 (2011).
5. F. H. Margha, S. A. M. Abdel-Hameed, N. A. Ghonim, S. A. Ali, S. Kato, S. Satokawa and T. Kojima, "Crystallization behaviour and hardness of glass ceramic rich in nanocrystals of ZrO<sub>2</sub>", *Ceram. Int.* 35: 33-1137 (2009).
6. M. Ashuri, F. Moztarzadeh, N. Nezafati, A. Ansari Hamedani, M. Tahriri, "Development of a composite based on hydroxyapatite and magnesium and zin-containing sol-gel-derived bioactive glass for bone substitute application", *Mater. Sci. Eng. C.*, 32: 2330-2339 (2012).
7. K. Yoshida, K. Hashimoto, Y. Tanoda, S. Udagawa and T. Kanazawa, "Fabrication of structure-controlled hydroxyapatite/zirconia", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26: 515-518 (2006).
8. W. Cao and L. L. Hench, "Bioactive materials", *Ceram. Int.*, 22: 493-507 (1996).
9. S. Salehi and M. H. Fathi, "Fabrication and characterization of sol-gel derived hydroxyapatite/zirconia composite nanopowders with various yttria contents", *Ceram. Int.*, 36: 1659-1667 (2010).
10. R. Boccaccini and J. E. Gough, "Tissue engineering using ceramics and polymers", (Woodhead publishing in materials, 2007).
11. H. Li, K. A. Khor, R. Kumar and P. Cheang, "Characterization of hydroxyapatite nano-zirconia composite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spray process", *Surf. Coat. Tech.*, 182: 227-236 (2004).
12. L. L. Hench and J. Eilson, "An introduction to bioceramics", (World scientific publishing Co, 1993).
13. Balamurugan, G. Balossier, S. Kannan and S. Rajeswari, "Elaboration of sol-gel derived apatite films on surgical grade stainless steel for biomedical application", *Mater. Lett.* 60: 2288-2293 (2006).
14. L. Gan, J. Wang and R. M. Pilliar, "Evaluating interface strength of calcium phosphate sol-gel derived thin films to Ti6Al4V substrate", *Biomaterials*, 26: 189-196 (2005).
15. Balamurugan, G. Balossier, S. Kannan, J. Michel, J. Faure and S. Rajeswari, "Electrochemical and structural characterisation of zirconia reinforced hydroxyapatite bioceramic sol-gel coatings on surgical grade 316L SS for biomedical applications", *Ceram. Int.*, 33: 605-614 (2007).
16. J. D. Termine and A. S. Posner, "infra-red determination of the percentage of crystallinity in apatitic calcium phosphates", *Nature.*, 211 [5046]: 268-270 (1996).