

بررسی ریزساختاری هیدروکسی آپاتیت پوشش داده شده بر سطح کامپوزیت‌های دو بعدی کربنی

اسماعیل صلاحی^۱، ایمان مباشرپور^۱، شیرین طباطبایی^۲، محمد مهدی ستوده‌نیا^۱

^۱ پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

^۲ دانشکده فنی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد میبد

e-salahi@merc.ac.ir

چکیده: کامپوزیت‌های کربن-کربن دسته‌ای از مواد کربنی و سنتزی شامل یک زمینه کربنی با الیاف کربن تقویت شده هستند. هیدروکسی آپاتیت یکی از مواد زیست سازگار است که اصلی‌ترین بخش معدنی استخوان را تشکیل می‌دهد و کاربرد گسترده‌ای به‌عنوان ایمپلنت دارد. به دلیل استحکام کم و تردی ذاتی، هیدروکسی آپاتیت را برای بهبود خواص مکانیکی، بر روی مواد استحکام و انعطاف پذیری بالا، مانند فلزات و... پوشش می‌دهند. در این پژوهش، هیدروکسی آپاتیت بر روی کامپوزیت کربن-کربن که خود نیز به‌عنوان یک بیوسرامیک شناخته شده است نشانده شد. این کار توسط روش غوطه‌وری صورت پذیرفت. نمونه‌های گوناگونی با این دوغاب پوشش و با برنامه حرارتی مناسب، خشک و در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، عملیات حرارتی شد. از روش پراش پرتو ایکس (XRD) برای شناسایی فازی کمک گرفته شد. پس از انجام عملیات حرارتی نیز ضخامت پوشش و ریزساختار آن به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشاهده شد. نتایج نشان می‌دهد که عمده‌ترین فاز موجود در پوشش اعمال شده، هیدروکسی آپاتیت و در زمینه گرافیت است. با یک بار غوطه‌وری نمونه‌ها در دوغاب بهینه، پس از انجام عملیات حرارتی، پوششی در حدود ۵۰ میکرومتر تشکیل می‌شود.

کلمات کلیدی: پوشش دهی، کامپوزیت کربن-کربن، هیدروکسی آپاتیت، غوطه‌وری.

۱- مقدمه

در عمل تمایل زیادی به استفاده از مواد "زیست فعال" در عرصه جراحی وجود دارد. مواد زیست فعال، موادی هستند که قابلیت تشویق برای تشکیل استخوان و همچنین بافت نرم در فصل مشترک آن‌ها وجود داشته باشد [۱ و ۲]. عنصر کربن، بهترین ماده از نظر تطابق با بدن در بین کلیه مواد شناخته شده است. این ماده با استخوان‌ها، خون و بافت‌های نرم سازگار است. در نگاه اول به نظر می‌رسد که هزینه بالای تهیه کامپوزیت کربن-کربن در مقایسه با رقبای دیگر خود، شامل قطعات فلزی و پلیمری، باعث محدودیت زیاد استفاده از این دسته مواد در کاربردهای بیولوژیک می‌شود. ولی باید توجه کرد که ممکن است یک صفحه فلزی صلب بارها برای ترمیم اندام شکسته استفاده شود. چنین قطعاتی زمانی که به یک استخوان بلند، مانند استخوان ران محکم چسبانده می‌شوند، به حتم منجر به توزیع تنش خواهد شد. ثابت کشسان استخوان تا حد زیادی کمتر از یک صفحه فولادی با همان سطح مقطع می‌باشد. یک صفحه ساخته شده از فلزات، باعث انتقال حدود ۹۰٪ فشار شده و در نتیجه سبب ایجاد پوکی در استخوان زیرین خود خواهد شد. بنابر این لازم است که چنین صفحاتی پیش از جوش خوردن و ترمیم محل شکستگی، هر چه زودتر از بدن خارج شوند. بنابراین بهبود نیافتن کامل عیب، به احتمال قریب به یقین، باعث شکستگی دوباره آن عضو به‌طور خود بخودی در زمان‌های آتی خواهد شد. به همین دلیل، اگر چه فلزات، استحکام و چقرمگی لازم برای استفاده در مراحل ترمیم را دارند، ولی این خواص کافی به نظر نمی‌رسد. با توجه به هزینه‌های گزاف عمل‌های جراحی، بیماران ترجیح می‌دهند که از عمل جراحی دوباره پرهیز کنند [۱ و ۲]. کامپوزیت‌های کربن - کربن را می‌توان به گونه‌ای



مهندسی کرد که دارای خواص مکانیکی مشابه با استخوان باشند، در نتیجه نیاز به خارج کردن آن پیش از تکمیل مرحله ترمیم نخواهد بود [۲۰]. از اوایل دهه ۱۹۸۰ تهیه کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت تقویت شده با فیبرهای کربنی برای بازسازی ساختمان استخوان آغاز شد. در این پژوهش‌ها، سازکار واکنش متقابل بین لایه‌ای بین هیدروکسی آپاتیت و فیبرهای کربنی، به کمک تکنیک‌هایی چون XPS, TEM, SEM مطالعه شدند. نتایج نشان می‌دهند که کامپوزیت‌های هیدروکسی آپاتیت تقویت شده با فیبرهای کربن که با یک لایه β -TCP پوشش داده شده‌اند، خواص بیومکانیکی بهتری را در مقایسه با کامپوزیت‌های با فیبرهای بدون پوشش نشان می‌دهند. می‌توان اشاره کرد که وجود پوشش β -TCP، سبب پدید آمدن خاصیت آب دوستی (هیدروفیلیک) بر سطح فیبرهای کربن می‌شود که به شدت قدرت پیوند بین لایه‌ای را با چسبیدن به شبکه HAP تشویق می‌کند. به عبارت دیگر پوشش β -TCP به عنوان یک بین لایه‌ای در میان HAP و فیبر کربن می‌تواند شیب تنش گرمایی را در فاز HAP کاهش دهد، که در این صورت از ترک خوردن قطعه در هنگام سرمایش از دمای سینتر جلوگیری می‌کند. بنابراین سبب بالا رفتن خواص مکانیکی این دسته از کامپوزیت‌ها می‌شود [۳]. کامپوزیت‌های کربن-کربن، مواد زیست سازگاری هستند، اما فعالیت بیولوژیکی ضعیف آن‌ها برای کاربردهای پزشکی، نیاز به افزایش دارد. از طرف دیگر هیدروکسی آپاتیت، توانایی برقراری اتصال مستقیم به بافت استخوان و برقراری پیوند شیمیایی با بافت طبیعی استخوان را داراست. در توانایی پیوند شیمیایی مستقیم با استخوان، یک تفاوت چشمگیر بین هیدروکسی آپاتیت و سایر مواد و آلیاژهای زیست سازگار مورد استفاده در جراحی، مانند کامپوزیت‌های کربن-کربن وجود دارد. به خاطر خواص مکانیکی پایین بدنه‌های هیدروکسی آپاتیتی خالص، فقط می‌توان آن را ایمپلنت‌های بدون بار استفاده کرد. به نظر می‌رسد که پوشش دهی کامپوزیت‌های کربن-کربن با هیدروکسی آپاتیت، فکر مناسبی برای حل مشکل عدم فعالیت بیولوژیکی کامپوزیت کربن-کربن و همچنین خواص مکانیکی پایین بدنه‌های سینتر شده هیدروکسی آپاتیت باشد [۴ و ۵]. پوشش هیدروکسی آپاتیت به طور معمولی با روش پلاسما اسپری تولید انجام شده، اما روش پلاسما اسپری مشکلاتی مانند ایجاد پوشش نایکنواخت روی سطوح متخلخل را دارد. همچنین به خاطر دمای بالای مورد استفاده در این تکنیک، پتانسیل دگرگون شدن فازهای کلسیم فسفاتی پوشش داده شده و کامپوزیت‌های کربن-کربن (زیر لایه) دیده می‌شود. در نتیجه دیگر روش‌های رسوب نشانی، مانند سل-ژل، کندوپاش لیزری و روش‌های گوناگون الکتروشیمیایی پیشنهاد شده است. در پژوهش‌های امروزه، روش‌های سل-ژل و الکتروفوریتیک برای رسوب نشانی هیدروکسی آپاتیت بر روی فلز و انواع مواد کربنی، مانند فایبرهای کربنی، نانوتیوب‌های کربنی، کامپوزیت‌های کربن-کربن و... استفاده شده‌اند [۶-۹].

۲- فعالیت‌های تجربی

در ابتدا نمونه‌های کربن-کربن دو بعدی که از طریق تلقیح با رزین آماده شده بودند، تهیه شد. خواص مکانیکی این نمونه‌های آماده شده که دارای ابعاد $۲۵ \times ۵ \times ۳$ میلی‌متر می‌باشند توسط دستگاه Instron مدل ۱۱۹۶ بررسی شد. نتایج نشان دهنده این امر بود که استحکام سه نقطه‌ای این نمونه‌ها در حدود ۸۰ MPa است. در ادامه، پودر هیدروکسی آپاتیت، تحت عنوان محصول Merck BP, E 341 جهت انجام فرایند پوشش دهی خریداری شد. برای پوشش دهی به روش غوطه‌وری، در ابتدا نیاز به یک دوغاب پایدار از جنس هیدروکسی آپاتیت است. بدین منظور، با توجه به فعالیت‌های انجام شده پیرامون پایدار سازی دوغاب هیدروکسی آپاتیت، دوغابی با درصد مشخص از ماده جامد و تائرون به عنوان ماده روانساز تهیه شد [۱۰]. در فرایند پوشش دهی، ابتدا نمونه‌های کامپوزیت کربن-کربن توسط آب مقطر شسته و سپس به صورت افقی به مدت یک ثانیه در دوغاب قرار گرفته و سپس خارج شده و بر روی یک صفحه کاشی در آون در دمای محیط (۲۵°C) خشک شدند. جهت پوشش دهی بر سطح کامپوزیت کربن-کربن، با توجه به فعالیت‌های

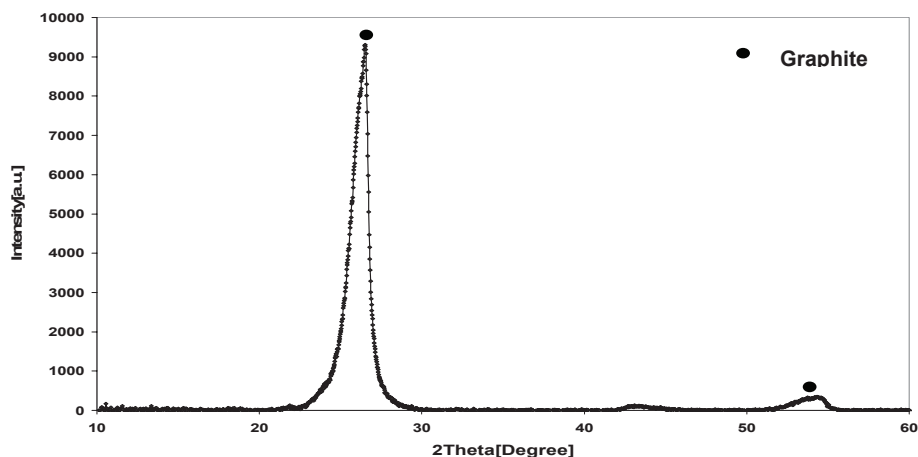
انجام شده، از دوغاب دارای ۱۶/۶ درصد وزنی ماده جامد استفاده شد [۱۱]. در ادامه با استفاده از دوغاب بهینه، جهت پوشش‌دهی نمونه‌هایی شامل یک بار فرایند غوطه‌وری تهیه و در دمای محیط خشک و سپس در یک کوره تیوبی با حداکثر دمای کاری 1200°C عملیات حرارتی انجام شد. کوره، مجهز به ریزپردازنده‌ای برای برنامه‌ریزی و اجرای منحنی گرمایش بود. نمونه‌های مورد نظر، در یک قایقک آلومینایی قرار گرفته و مطابق با برنامه آزمایش‌ها در محدوده 100°C تا 450°C با سرعت گرمایش $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ حرارت داده شدند. مدت زمان قرارگیری در بیشینه دما (450°C) ۱ ساعت بوده و عملیات سرمایش نیز در همین کوره صورت گرفته تا قطعات به دمای محیط برسند. برای تعیین فازهای موجود در زیرلایه و مطالعه فازی پوشش، از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. الگوهای پراش پرتو ایکس، با دستگاه پراش پرتو ایکس Siemens تحت ولتاژ 30Kv و جریان 25mA انجام شد. در تمام آزمایش‌ها، از پرتو ایکس αCuK با طول موج $1.5404\text{\AA}$ استفاده شد. زمان اقامت در هر گام یک ثانیه، اندازه گام 0.2° درجه و محدوده روبش $60-10^{\circ}$ درجه انتخاب شد. فازهای موجود با مقایسه زاویه پراش پیک‌های XRD و میزان شدت مربوط با مقادیر ارایه شده در کارت‌های ASTM شناسایی شدند. برای بررسی سطح مقطع، به منظور تعیین ضخامت و مورفولوژی ذرات پوشش ایجاد شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) Cambridge استفاده شد. در مورد میکروسکوپ الکترونی روبشی ولتاژ کاری این دستگاه 25kV می‌باشد. برای نمونه سازی به وسیله دستگاه پراکنش، روی سطح مورد نظر روکش طلا داده می‌شود. با استفاده از تصاویر به‌دست آمده، اندازه متوسط ضخامت پوشش تعیین و تغییرات آن بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

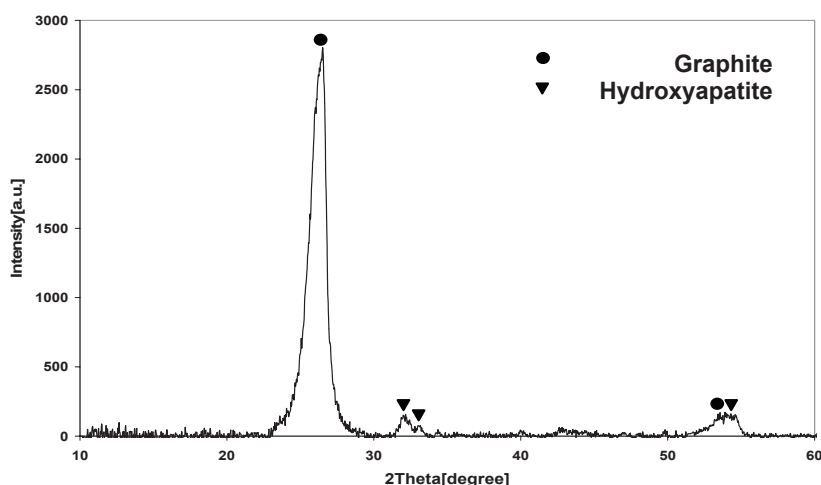
در شکل ۱، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه کامپوزیت کربن-کربن دو بعدی بدون انجام عملیات پوشش دهی مشاهده می‌شود. با توجه به این الگو، مشاهده می‌شود که فاز موجود گرافیت است. در حقیقت زیرلایه مورد استفاده، یک کامپوزیت کربن-کربن دو بعدی ساخته شده از الیاف گرافیتی است. در شکل ۲، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه کامپوزیت کربن-کربن پوشش یافته با یک بار غوطه‌وری در دوغاب و عملیات حرارتی شده در دمای 450°C درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است. با توجه به این الگو، علاوه بر شناسایی پیک‌های گرافیت که از وجود زیرلایه کامپوزیتی کربن-کربن می‌باشد، پیک‌های فاز کلسیم فسفات هیدروکسی آپاتیت نیز مطابق با شماره کارت ASTM09-0432 قابل شناسایی هستند که این موضوع بر تشکیل لایه کلسیم فسفات هیدروکسی آپاتیتی بر زیرلایه کامپوزیت کربن-کربن دو بعدی دلالت دارد. همچنین با توجه به شدت پیک‌های الگوی پراش مشاهده می‌شود که در نمونه بدون پوشش، شدت پیک گرافیت بسیار زیاد است ولی در نمونه پوشش یافته با دوغاب هیدروکسی آپاتیت، به دلیل وجود لایه پوششی، از شدت پیک زیرلایه یا همان پیک فاز گرافیت کاسته شده و از طرف دیگر پیک‌های فاز هیدروکسی آپاتیت پدیدار گشته است. برای بررسی مورفولوژی لایه تشکیل شده و اندازه‌گیری ضخامت لایه‌های پوشش یافته بر روی کامپوزیت کربن-کربن که با یک بار غوطه‌وری پوشش یافته و پس از خشک شدن در دمای محیط، توسط یک کوره تیوبی تا دمای 450°C مورد عملیات حرارتی قرار گرفته از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. تصاویر تهیه شده از سطح مقطع نمونه‌ها بوده که با یک تیغه الماسه برش داده شده‌اند. شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کامپوزیت کربن-کربن پوشش یافته با دوغاب بهینه، با یک‌بار غوطه‌وری، پس از انجام عملیات حرارتی می‌باشد. با توجه به این تصویر، باید توجه کرد که ضخامت لایه تشکیل شده در حدود 50 میکرومتر است.

همچنین مشاهده می‌شود که لایه ایجاد شده، دارای تخلخل‌های زیاد و درشتی بوده و فرایند سینتر کردن، به‌خوبی صورت نگرفته است. این امر از یک رو باعث کاهش استحکام پوشش و مقاومت کم آن شده ولی از

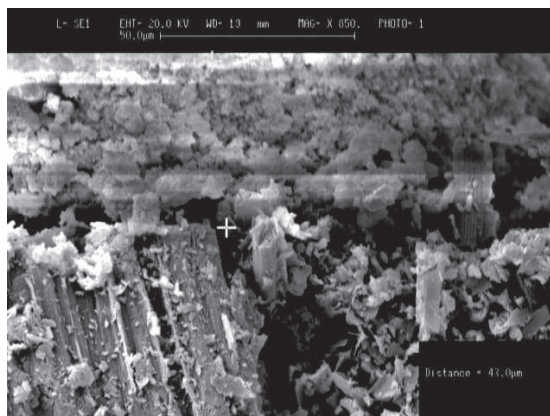
طرف دیگر وجود تخلخل‌هایی در اندازه میکرومتر، باعث تشویق استخوان سازی توسط بافت بدن در کاشتنی‌ها می‌شود. همچنین با توجه به فصل مشترک پوشش و زیرلایه در شکل ۳ می‌توان حدس زد که سازکار اتصال پوشش به زیرلایه از نوع مکانیکی بوده و درگیری سطوح زیرلایه با ذرات پوشش باعث اتصال پوشش می‌شود.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس کامپوزیت کربن-کربن دو بعدی پیش از انجام عملیات پوشش‌دهی

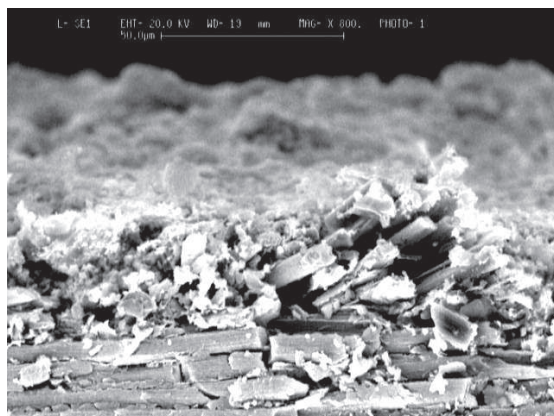


شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس کامپوزیت کربن-کربن دو بعدی پوشش یافته به‌روش غوطه‌وری (نمونه یک‌بار غوطه‌وری شده در دوغاب ۱۶/۶٪ وزنی، عملیات حرارتی شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد)

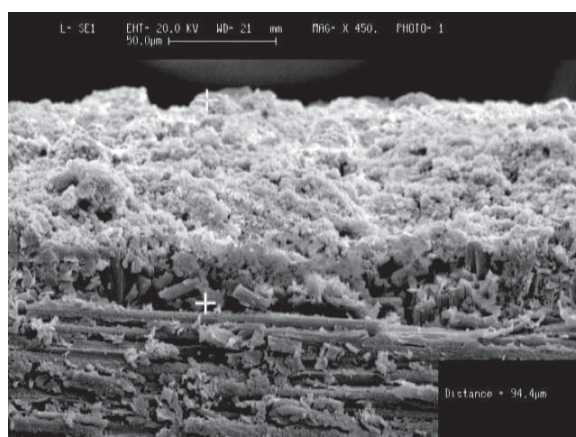


شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فصل مشترک پوشش هیدروکسی آپاتیت و کامپوزیت کربن-کربن (نمونه یک‌بار غوطه‌وری شده، پس از انجام عملیات حرارتی در دمای ۴۵۰°C)

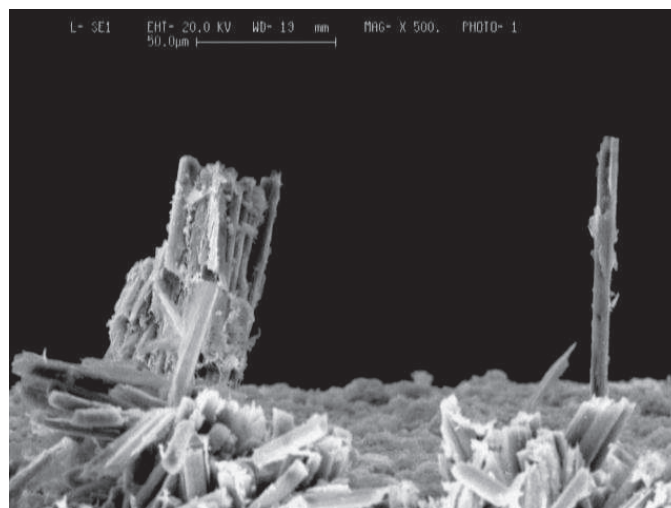
روشن است که خواص مکانیکی پوشش، وابسته به استحکام سطح مشترک دو فاز است که ارتباط نزدیکی با ویژگی سطحی فیبرهای کربن و هیدروکسی آپاتیت دارد. هیدروکسی آپاتیت آبدوست است، در حالی که فیبرهای کربنی آبگریز هستند. پس پیوند نزدیک بین HAP و فیبرهای کربن سخت بوده و دلیل آن تفاوت مهم خواص سطحی آنهاست. ضریب انبساط حرارتی فیبرهای کربنی و هیدروکسی آپاتیت به ترتیب 1×10^{-6} و $11/6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ است. تفاوت عمده ضریب انبساط حرارتی فیبرهای کربنی و هیدروکسی آپاتیت، سبب بروز مشکلاتی در سرمایش پس از سینتر می شود، از جمله به وجود آمدن ترک در شبکه و حتی خرابی کامل کامپوزیت. همانطور که در شکل های ۴ تا ۷ نشان داده شده است، به دلیل وجود این اختلاف در ضریب انبساط حرارتی و همچنین تفاوت رفتار سطحی لایه پوششی و زیرلایه، مشکلات عمده ای در کیفیت پوشش به وجود می آید و چسبندگی نامناسب پوشش به زیرلایه، خروج الیاف کربنی از پوشش و تخریب آن پیش خواهد آمد. در شکل ۴ چسبندگی نامناسب پوشش به زیرلایه، به دلیل تفاوت در رفتار سطحی آبدوست و آبگریز بودن هیدروکسی آپاتیت و فیبرهای کربنی است. در شکل های ۵ و ۶ بیرون زدگی و تخریب پوشش به دلیل اختلاف ضریب انبساط حرارتی زیاد بین هیدروکسی آپاتیت و فیبرهای کربنی دیده می شود. در شکل ۷ نیز دیده می شود که الیاف کربنی که در موقعیت عمود بر روی سطح قرار می گیرند، نقاطی هستند که مستعد به عدم پذیرش پوشش می باشند. این امر را می توان به دلیل افزایش بیشتر انبساط در جهت طولی، در مقایسه با سطح مقطع فیبرهای کربنی نسبت داد. در حقیقت با افزایش دما، افزایش طول نسبت به افزایش سطح مقطع بیشتر بوده و در نتیجه فیبرها از سطح پوشش داده شده بیرون می زنند.



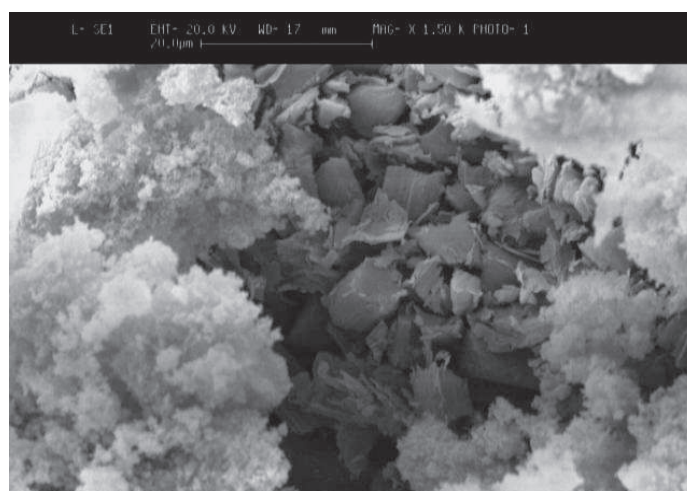
شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از چسبندگی نامناسب پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده بر زیرلایه (نمونه یکبار غوطه وری شده، پس از انجام عملیات حرارتی در دمای 450°C)



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از بیرون زدگی فیبرهای کربنی در پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده بر زیرلایه (نمونه یکبار غوطه وری شده، پس از انجام عملیات حرارتی در دمای 450°C)



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از بیرون زدگی فیبرهای کربنی در پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده بر زیرلایه (نمونه یکبار غوطه‌وری شده، پس از انجام عملیات حرارتی در دمای 450°C)



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از بیرون زدگی فیبرهای با جهت عمودی در پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده بر زیرلایه (یکبار غوطه‌وری، پس از انجام عملیات حرارتی در دمای 450°C)

برای غلبه بر مشکل استحکام پیوند ضعیف سطح مشترک Hap و فیبرهای کربنی، از اصلاح شیمیایی برای تغییر خواص سطحی فیبرهای کربنی استفاده می‌شود. برای انجام عملیات اصلاح شیمیایی، فیبرها یا کامپوزیت‌های کربن-کربن در محلول‌های اسیدی شامل اسید نیتریک، اسید هیدروکلریک، اسید فسفریک و... یا ترکیبی از این محلول‌های اسیدی قرار می‌گیرند تا سطح آن‌ها سونش (اچ) شده و در نتیجه فعالیت سطحی بیشتر شود. در مقایسه با فیبرهای کربنی که عملیات اصلاح سطحی نشده‌اند، بیشینه طیف فیبرهای عملیات شده به سمت پهنه‌های انرژی بالاتری جابه‌جا می‌شوند و ترکیب آن‌ها بر سطح انرژی بالاتری و به صورت بهتری توسعه می‌یابد که نشان دهنده آن است که سطح فیبرهای کربنی به شدت aliphatic است و در سطح فیبرها گروه‌های عامل بسیاری مثل فنل‌ها، کربونیل‌ها و کربوکسیل‌ها وجود دارد. وجود گروه‌های عامل بر سطح فیبرهای کربنی، به عنوان یک سطح فعال، سبب می‌شوند که به راحتی بر سطح کلسیم فسفات‌ها بچسبند که این امر به طور شگفت‌انگیزی استحکام پیوند مشترک را بین Hap و فیبرهای کربنی بهبود می‌دهد [۳]. راه حل دیگری که برای رفع مشکل چسبندگی نامناسب هیدروکسی آپاتیت بر روی فیبرها در هنگام انجام عملیات حرارتی و سرمایش پس از آن می‌توان پیشنهاد کرد، استفاده از یک لایه میانی، بین هیدروکسی آپاتیت و کامپوزیت کربن-کربن است. همانطور که اشاره شد، اختلاف ضریب انبساط

حرارتی بین هیدروکسی آپاتیت و فیبرهای کربنی، زیاد است. می‌توان با استفاده از ماده‌ای که ضریب انبساط حرارتی آن، بین این دو ماده بوده و خواص زیست سازگاری آن‌ها را نیز حفظ کند، این مشکل را کاهش داده و پوشش مناسب‌تری ایجاد کرد.

۴- نتیجه‌گیری

با استفاده از نتایج آنالیزهای به دست آمده می‌توان گفت که با یک بار غوطه‌وری نمونه‌ها در دوغاب بهینه پس از عملیات حرارتی پوششی در حدود ۵۰ میکرومتر تشکیل می‌گردد. نتایج آنالیز فازی نشان داد که با پوشش‌دهی هیدروکسی آپاتیت بر روی کامپوزیت کربن-کربن و انجام عملیات حرارتی تا دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد، هیچ‌گونه فاز کلسیم فسفاتی دیگری در حد تشخیص دستگاه آنالیز فازی تشکیل نشده است. عمده عیوب موجود در پوشش ایجاد شده در انجام عملیات حرارتی در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد عبارتند از چسبندگی نامناسب لایه به زیرلایه و درگیری مکانیکی قابل قبول بین لایه و زیرلایه و بیرون زدگی فیبرهای کربنی. با توجه به نتایج، این عیوب را می‌توان ناشی از رفتار گوناگون سطحی و اختلاف زیاد ضریب انبساط حرارتی لایه و زیرلایه دانست.

مراجع

1. Hugh O. Pierson, "Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes". NOYES publication U.S.A (1993).
2. E. Fitzer., "The future of carbon/carbon composite". Carbon. 25, (2), P.163, (1986).
3. H. Suping, H. Baiyun, Z. Kechao, L. Zhiyoy, "Effects of coatings on the mechanical properties of carbon fiber reinforced HAP composites" materials letters. 58, pp 3582-3585, (2004).
4. A. Stocha, A. Brozeka, S. Błazewicza, W. Jastrzebskia, J. Stochb, A. Adamczyka, I. Roja, "FTIR study of electrochemically deposited hydroxyapatite coatings on carbon materials", Journal of Molecular Structure 651-653, p.p389-396,(2003).
5. Y. Q. Zhai, K. Z. Li, H. J. Li, C. Wang, H. Liu, "Influence of NaF concentration on fluorine-containing hydroxyapatite coating on carbon/carbon composites", Materials Chemistry and Physics 106, p.p 22-26,(2007).
6. A. Li, K. Sun, W. Dong ,D. Zhao, "Mechanical properties, microstructure and histocompatibility of MWCNTs/HAP biocomposites", Materials Letters 61 p.p1839-1844, (2007).
7. T. Fu, J. L Zhao, K. W. Xu, "The designable elastic modulus of 3-D fabric reinforced biocomposites", Materials Letters 61 p.p330-333, (2007).
8. J. L. Sui, M. S. Li, Y. P. Lua, Y. Q. Bai, "The effect of plasma spraying power on the structure and mechanical properties of hydroxyapatite deposited onto carbon/carbon composites" Surface & Coatings Technology 190 p.p287- 292, (2005).
9. L. Zhao, L. Gao, "Novel in situ synthesis of MWNTs-hydroxyapatite composites", Carbon 42 p.p423-460, (2004).

۱۰. "ساخت قطعات هیدروکسی آپاتیت به روش ریخته گری دوغابی"، تورج نویزی، پروژه کارشناسی ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی به راهنمایی دکتر اسماعیل صلاحی، دکتر اصغر کاظمزاده و استاد مشاور مهندس مهران غفاری (۱۳۸۷).

۱۱. "بررسی لایه نشانی هیدروکسی آپاتیت بر روی کامپوزیت کربن-کربن با استفاده از روش غوطه‌وری" اسماعیل صلاحی، ایمان مباشرپور، شیرین طباطبایی، محمد مهدی ستوده نیا، مجموع مقالات هفتمین کنگره سرامیک، شیراز، (۱۳۸۸).