



مقایسه‌ی طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی قطعات متخلخل NiTi بدون پوشش و دارای پوشش آلومینای ایجاد شده توسط روش پلاسما اسپری

داریوش محمدیانی^۱، سید علیرضا حسینی^۱، سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۲

چکیده

آلیاژ NiTi به علت خواص منحصر به فرد حافظه‌داری و سوپرالاستیسیته و همچنین زیست‌سازگاری خوب و مقاومت به خوردگی بالا در زمینه‌ی پزشکی کاربردهای وسیعی پیدا کرده است. با وجود مزایای زیاد نایتینول، آزاد شدن یون نیکل از سطح ایمپلنت‌های ساخته شده از این ماده، می‌تواند مشکل‌زا باشد. بر این اساس بر روی قطعات ایمپلنت نایتینول پوشش‌های سرامیکی آلومینای زیست‌خشی اعمال و رفتار خوردگی و میزان آزادسازی یون نیکل بررسی شد. در این تحقیق قطعات متخلخل NiTi به روش متالورژی پودر از پودرهای عنصری تیتانیم و نیکل ساخته شد. سپس پوششی از جنس آلومینا به روش پاشش پلاسما بر روی سطح قطعات ایجاد شد. مورفولوژی و ضخامت پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و نوع فازهای موجود توسط پراش پرتو X بررسی شدند. خواص خوردگی قطعات توسط طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در محیط محلول شبیه سازی بدن (SBF) در شرایط دمایی بدن انسان (۳۷ °C) مطالعه شدند. نتایج نشان داد ضخامت پوشش آلومینا حدود ۷۵ میکرومتر است. مقایسه‌ی رفتار خوردگی قطعات پوشش داده شده و بدون پوشش نشان داد گرچه نرخ خوردگی قطعات پوشش داده شده توسط آلومینا افزایش پیدا کرده، اما استفاده از پوشش تا حد زیادی آزاد شدن نیکل را کاهش داده است، که به بهبود خواص زیست‌سازگاری ایمپلنت نایتینول کمک می‌کند. بنابراین اعمال پوشش سرامیکی آلومینای زیست‌خشی می‌تواند زیست‌سازگاری ایمپلنت نایتینول متخلخل با خواص مکانیکی مشابه استخوان بدن را بهبود دهد.

واژه‌های کلیدی: ایمپلنت، طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی، زیست‌سازگاری، نایتینول متخل

^۱ دانشجوی دکتری پژوهشگاه مواد و انرژی

^۲ استاد پژوهشگاه مواد و انرژی

مقدمه

آلیاژ NiTi به علت خواص منحصر به فرد حافظه‌داری و سوپرالاستیسیته و همچنین زیست‌سازگاری خوب و مقاومت به خوردگی بالا در زمینه‌ی پزشکی کاربردهای وسیعی پیدا کرده است [۱ و ۲]. در چند سال اخیر استفاده از قطعات NiTi متخلخل جهت جایگزینی بافت استخوانی مورد توجه قرار گرفته است. از آن جایی که NiTi مدول الاستیسیته نزدیک به بافت استخوان بدن دارد، می‌تواند گزینه‌ی مناسبی برای مواد جایگزین استخوان باشد [۳]. ساختار متخلخل با تخلخل باز، امکان رشد بافت استخوانی و انتقال مایعات حیاتی را در داخل داروست NiTi فراهم می‌کند. بدین ترتیب ارتباط مستحکمی بین ایمپلنت و بافت‌های استخوانی و غیراستخوانی مجاور ایجاد می‌شود که احتمال پس زدن ایمپلنت را توسط بدن کاهش می‌دهد. بدین منظور زیست‌سازگاری ایمپلنت‌های NiTi متخلخل در حالت‌های *in vivo* و *in vitro* بررسی شده است [۴].

قطعات NiTi متخلخل مورد استفاده در این پژوهش دارای خواص مکانیکی عالی و مطابق با استخوان هستند. استحکام نهایی اندازه‌گیری شده برای این قطعات در حالت تنش‌های کششی معادل ۲۷۵ MPa اندازه‌گیری شده است که با توجه به ساختار متخلخل (۴۰ درصد تخلخل) عدد قابل توجهی است. همچنین مدول الاستیسیته این قطعات حدود ۱۹/۸ GPa اندازه‌گیری شده است که بسیار به میزان گزارش شده برای استخوان کورتیکال انسان (۱۷-۱۲ MPa) مشابهت دارد و می‌تواند پدیده سایه‌دار شدن تنش را به میزان قابل توجهی محو نماید [۵].

تیتانیوم که یکی از دو جزء اصلی نایتینول است، در دسته‌ی مواد مقاوم و تقریباً خنثی برای بافت بدن طبقه‌بندی می‌شود. تیتانیوم یک لایه‌ی اکسیدی پایدار روی سطح خود ایجاد می‌کند که این لایه در شرایط محیطی مختلف، تیتانیوم را از خوردگی محافظت می‌کند. به علاوه تیتانیوم می‌تواند در محیط بیولوژیکی یک لایه‌ی محافظ غنی از فسفات کلسیم روی سطح خود ایجاد نماید. ذرات به وجود آمده از ایمپلنت‌های تیتانیومی اکثراً شامل اکسیدهای تیتانیوم هستند که از لایه‌های پسیو ایجاد می‌شوند. اما عنصر نیکل که جزء دیگر نیتینول است، سمی بوده و به ایجاد حساسیت در محیط بدن تمایل دارد. البته این که نیکل یک عنصر اساسی برای انسان است نباید نادیده گرفته شود، زیرا یک رژیم ۶۰۰-۱۶۰ میلی گرم نیکل در روز برای بدن مورد نیاز است. بیشتر نیکل اضافی بدن از راه مدفوع، ادرار و عرق خارج می‌شود. نیکل یکی از ترکیبات ساختاری در ساختار پروتئین‌های فلزی است. افزایش نیکل در خون باعث افزایش رادیکال‌های اکسیژن و تخریب DNA می‌شود که در نهایت عدم فعالیت ژن‌های مقاوم در برابر رشد تومورها را به دنبال دارد [۳]. همچنین آزادسازی نیکل روی چگونگی چسبندگی سلول‌های استخوان‌ساز و تکثیر سلول‌ها روی سطح نایتینول تأثیر گذار است [۶]. یکی از محدودیت‌هایی که برای این آلیاژ لحاظ می‌شود، آزاد شدن یون نیکل از سطح ایمپلنت‌های ساخته شده از این ماده است. از این رو حجم زیادی از مطالعات و بررسی‌ها بر روی مهندسی سطح و خوردگی این آلیاژ صورت گرفته است [۶]. به همین دلیل جهت جلوگیری از آزاد شدن نیکل از سطح قطعات NiTi استفاده از پوشش‌های زیست‌خنثی و زیست فعال بسیار مورد توجه قرار گرفته است. ضمن این که با افزایش سطح تماس در اثر وجود حفرات، مشکل آزاد شدن یون نیکل در قطعات متخلخل تشدید خواهد شد. نشان داده شده است که مقاومت به خوردگی نایتینول با افزایش میزان تخلخل‌ها کاهش می‌یابد [۷]. در پژوهش‌های صورت گرفته تا کنون روش‌های متعددی برای کاهش آزادسازی یون نیکل از سطح قطعات NiTi پیشنهاد شده است. از آن جمله می‌توان به اکسیداسیون کنترل شده سطح، کاشت یونی، عملیات حرارتی سطح، استفاده از پوشش‌های زیست‌خنثی به روش PVD و ... اشاره کرد که بررسی‌ها در محیط‌های شبیه‌سازی بدن انجام گرفته است [۸-۱۰].

در اين تحقيق پوشش سراميكي آلومينايي به عنوان عامل بازدارنده ي آزادسازي يون نيكل مورد استفاده قرار گرفت. تركيب Al_2O_3 از نظر شيميايي بسيار پابدار بوده و اثر منفي روي بافت‌هاي موجود زنده ندارد و از اين نظر يک ماده زيست خشي محسوب مي‌شود. نشان داده شده است که استفاده از پوشش‌هاي زيست خشي Al_2O_3 مي‌تواند آزاد شدن نيكل از سطح داراي پوشش را به يک هفتم حالت بدون پوشش کاهش دهد [۱۱]. همچنين آلومينا داراي نقطه‌ي ذوب و جوش بالا است و از اين نظر قابليت مناسبي براي فرآيند پاشش پلاسما دارد. همچنين روش پاشش پلاسمايي به دليل ايجاد لايه‌هاي چسبنده و خواص سايشي بسيار عالي جزء روش‌هاي بسيار پرطرفدار جهت پوشش‌دهي قطعات است.

از آن جايي که اين آلياژ در محيط بدن قرار مي‌گيرد لازم است خواص خوردگي و به تبع آن زيست سازگاري آن توسط آزمون‌هاي خوردگي مورد بررسي قرار گيرد. در اين زمينه مقالاتي در ارتباط با بررسي رفتار خوردگي NiTi به صورت بالک (غير متخلخل) انجام گرفته است. اما در زمينه ي بررسي رفتار خوردگي قطعات متخلخل NiTi مطالعات محدودی صورت گرفته است. بر اين اساس بر روي قطعات ايمپلنت نايئينول متخلخل، پوشش سراميكي آلوميناي زيست خشي به روش پاشش پلاسما اعمال شد و رفتار خوردگي به روش طيف نگاري امپدانس الکتروشيميايي بررسي شد.

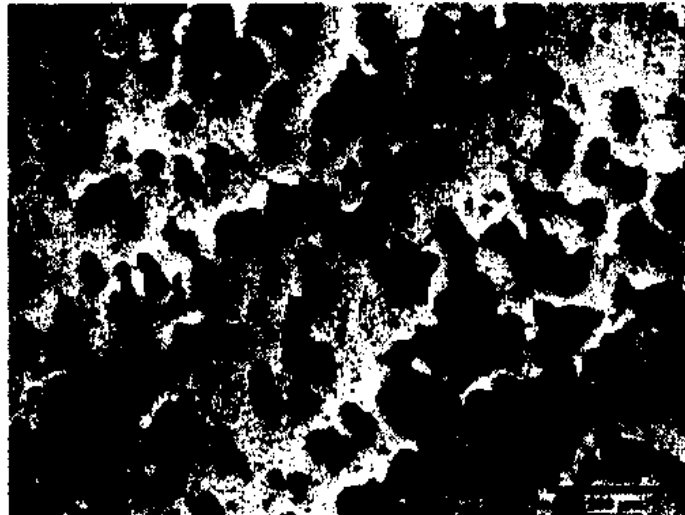
مواد و روش تحقيق

در اين تحقيق قطعات NiTi متخلخل به روش متالورژي پودر از پودرهاي عنصري تيتانيوم (خلوص ۹۹/۹۹٪ و سايز زير $50 \mu m$) و نيكل (خلوص ۹۹/۱٪ و سايز زير $10 \mu m$) ساخته شدند. پودرهاي عنصري نيكل و تيتانيوم با درصد اتمي برابر با هم مخلوط شده و پس از آن نمونه‌ها توسط پرس هيدروليک تک محوره با فشار 750 MPa فشرده شدند. در نهايت نمونه‌ها در کوره خلاء بالا به مدت ۲ ساعت در دماي $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ زيرتر شدند. پوسته ي اکسيدي چسبنده موجود بر روي سطح نمونه‌ها پس از آن توسط دستگاه سايش جرقه‌اي (Spark erosion) سمباده و پودر آلومينا پوليش شدند تا سطح اکسيدي چسبنده ايجاد شده حذف گردد و سطح متخلخل روي نمونه‌ها ظاهر شود. پودر آلومينا براي پوشش‌دهي به روش پاشش پلاسما با اندازه $50 \mu m$ استفاده شد. سپس پوشش توسط دستگاه ساخت شرکت Metco آمريکا مدل 3MB بر روي سطح قطعات ايجاد گرديد. مورفولوژي و ضخامت پوشش توسط ميكروسکوپ الکتروني رويشي CamScan MV2300 ساخت انگلستان و نوع فازهاي موجود توسط دستگاه پراش پرتو X، Unisantic XMD300 (GmbH) بررسي شدند. خواص خوردگي قطعات در شرايط دمائي بدن انسان ($37 \text{ }^\circ\text{C}$) در محيط محلول شبيه‌سازي بدن (SBF) با $\text{pH}=7.4$ توسط طيف نگاري امپدانس الکتروشيميايي با استفاده از دستگاه Autolab PGSTAT30 بررسي شد. همچنين آزادسازي يون نيكل براي نمونه‌هاي داراي پوشش و بدون پوشش پس بررسي خوردگي توسط آناليز ICP مطالعه و مقايه گرديد.

نتایج و بحث

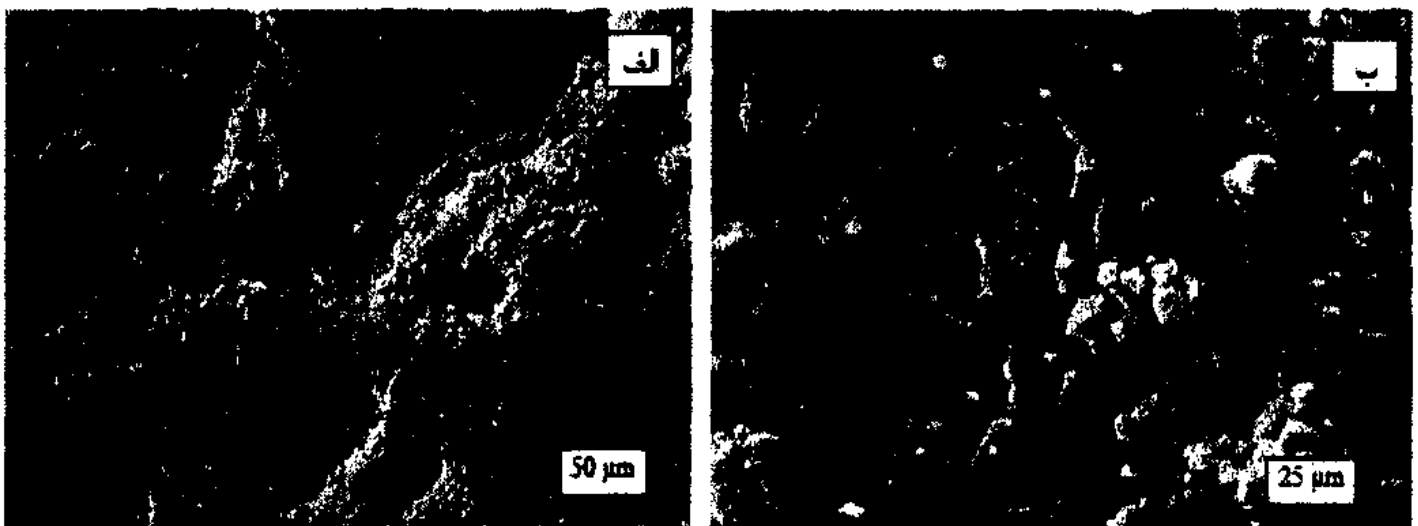
۱- بررسی ریزساختاری و مورفولوژیکی

میکروگراف نمونه‌ی نایتینول زیتتر شده پس از عملیات پولیش در شکل ۱ نشان داده شده است. میزان تخلخل نمونه به روش پردازش تصویری حدود ۴۰ درصد برآورد گردید. این میزان تخلخل باعث ایجاد تشابه در خواص مکانیکی نمونه‌ها با خواص مکانیکی استخوان می‌شود [۱۲].



شکل ۱: میکروگراف نمونه‌ی نایتینول زیتتر شده پس از عملیات پولیش.

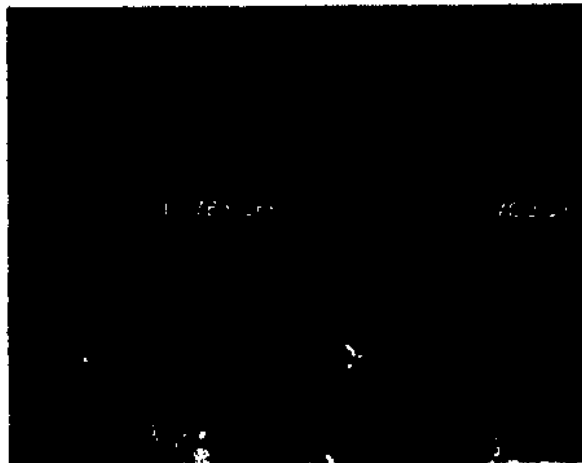
پس از اعمال پوشش مورفولوژی آن توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد که در شکل ۲ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که پوشش ایجاد شده پوششی متخلخل است که این تخلخل مربوط به فرآیند پاشش پلاسمایی است. تخلخل پوشش ایجاد شده نیز یکی از مزایای این پوشش در زیست‌سازگاری آن محسوب می‌شود. ضخامت پوشش آلومینا نیز به روش سطح مقطع توسط SEM حدود ۷۵ میکرومتر اندازه‌گیری شد. این پوشش کل سطح نمونه را پوشانده و تماس بین سطح نمونه NiTi و محیط را از بین می‌برد و چسبندگی مناسبی بر روی سطح نمونه دارد.



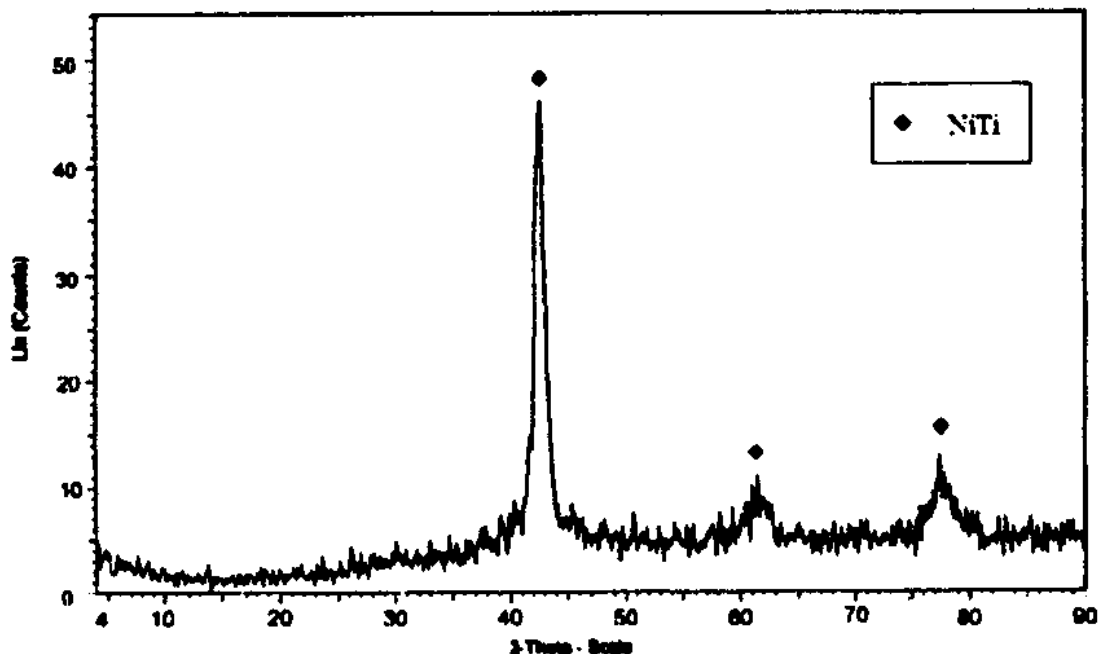
شکل ۲: (الف و ب) مورفولوژی پوشش آلومینای ایجاد شده به روش پاشش پلاسما بر روی قطعات نایتینول متخلخل.

شکل های ۴ الگوی پراش اشعه X برای نمونه‌ی بدون پوشش (نایتینول متخلخل حاصل از فرآیند متالورژی پودر) را نشان می‌دهد.

همانطور که در الگوی پراش نایتینول قبل از پوشش‌دهی مشاهده می‌شود تنها فاز NiTi-B2 در ساختار وجود دارد. می‌توان نتیجه گرفت که میزان سایر ترکیبات بین فلزی در ساختار بسیار کم است که این یکی از مزایای استفاده از روش متالورژی پودر است، زیرا در روش ذوبی تولید نایتینول، معمولاً سایر ترکیبات بین فلزی تشکیل می‌شوند. عدم وجود سایر ترکیبات بین فلزی موجب افزایش همگنی نایتینول شده و در نتیجه به بهبود رفتار خوردگی کمک می‌کند.



شکل ۳: ضخامت پوشش آلومینای ایجاد شده به روش پاشش پلاسما بر روی قطعات نایتینول متخلخل.

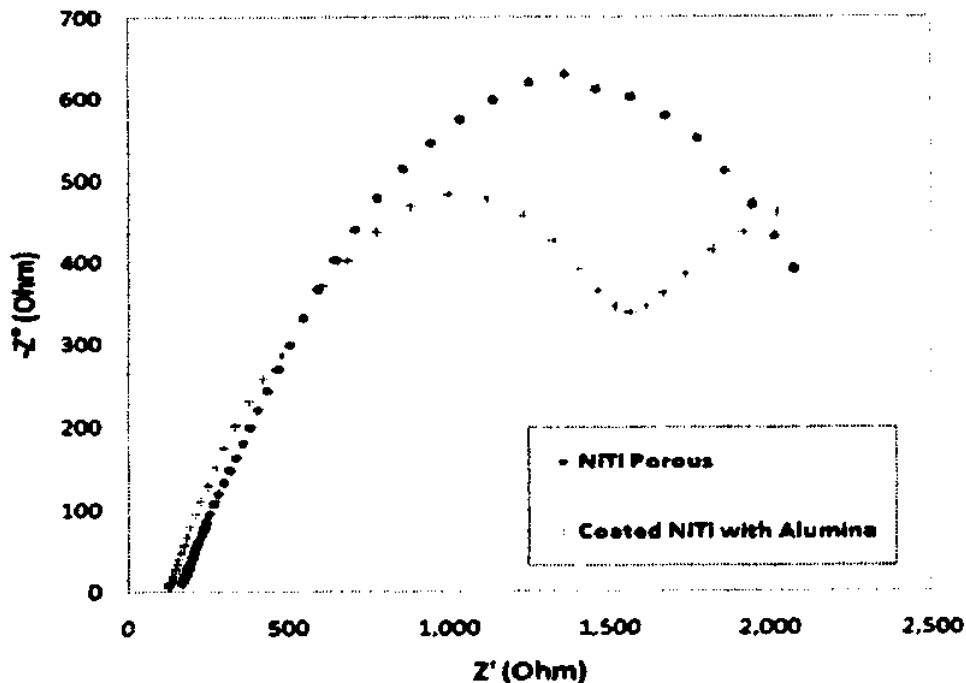


شکل ۴: الگوی پراش پرتو X قطعات نایتینول متخلخل بدون پوشش.

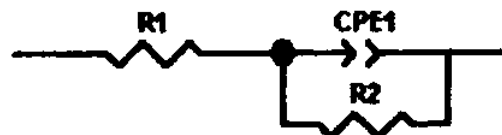
ضمناً پیک‌های نیکل و تیتانیوم در ساختار مشاهده نمی‌شود و کاملاً حذف شده‌اند. پس می‌توان نتیجه گرفت که نیکل به صورت عنصری در ساختار وجود ندارد و کل نیکل موجود در دمای زینتر نفوذ کرده و با اتم‌های تیتانیوم تشکیل باندهای فلزی داده‌اند.

۲- بررسی رفتار خوردگی

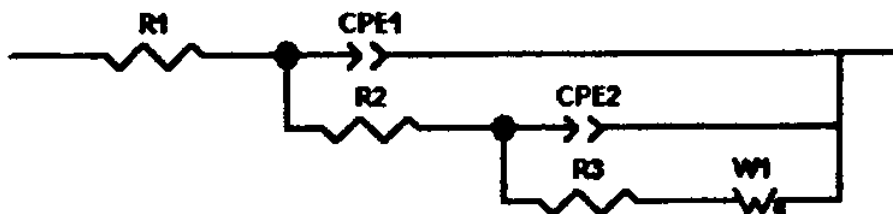
شکل ۵ منحنی نایکوئیست طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی قطعات پوشش داده شده و بدون پوشش در محیط شبیه-سازی بدن انسان در دمای 37°C را نشان می‌دهد. برای انجام عملیات تطبیق (fitting) از نرم افزار ZView استفاده گردید. شکل ۶ مدار معادل مورد استفاده برای نمونه‌ی نایتینول متخلخل بدون پوشش را نشان می‌دهد که یک مدار رندلز است. شکل ۷ نیز مدار معادل نمونه نایتینول پوشش داده شده با آلومینا را نشان می‌دهد. این مدار دارای پیچیدگی نسبی است و از دو مدار رندلز تودرتو استفاده شده که به دلیل مشاهده‌ی پدیده‌ی نفوذ از جزء واربرگ نیز استفاده شده است. اطلاعات حاصل از EIS نیز بر اساس مدارهای استفاده شده در جدول ۱ ارایه شده است. بر اساس نتایج و منحنی نایکوئیست ملاحظه می‌شود که مقاومت محلول (RS) در هر دو نمونه با توجه به این که دو نمونه در محلول SBF بررسی شدند، تقریباً مشابه هستند.



شکل ۵: منحنی‌های امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های نایتینول متخلخل بدون پوشش و نایتینول دارای پوشش Al_2O_3 .



شکل ۶: مدار معادل استفاده شده در EIS مربوط به نایتینول بدون پوشش.

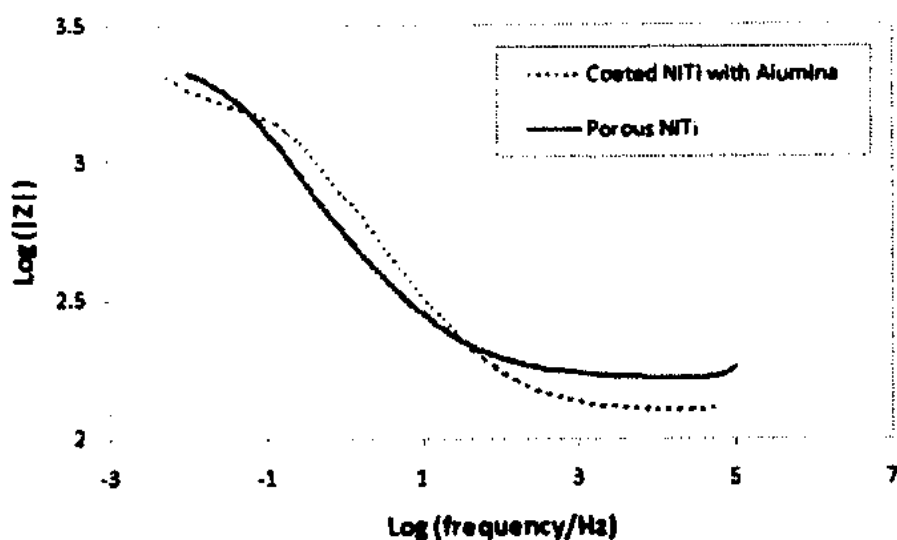


شکل ۷: مدار معادل استفاده شده در EIS مربوط به نایتینول دارای پوشش سرامیکی آلومینا.

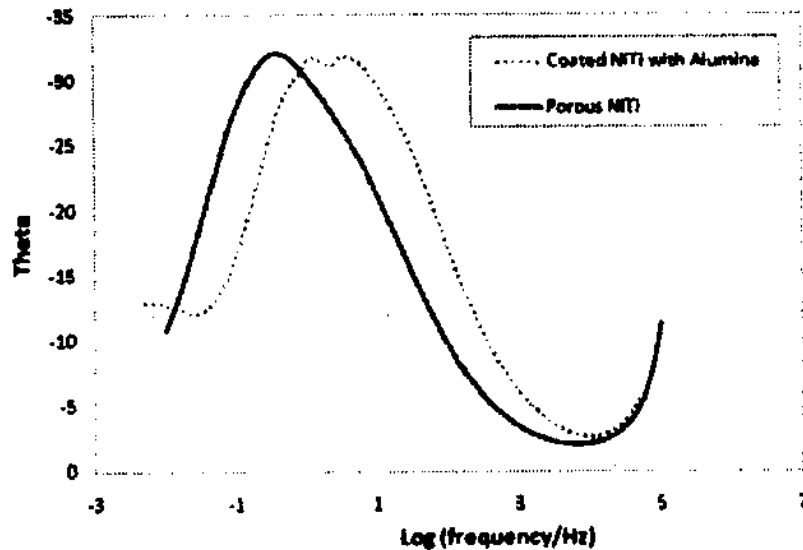
مقاومت به خوردگي نمونه پوشش داده شده توسط آلومينا (Rcoat) در مقايسه با مقاومت انتقال بار (Rch) که در فرآيند خوردگي نايپينول بدون پوشش کنترل کننده است، کاهش يافته که اين خود محدوديتي در استفاده از اين پوشش زيست خشي محسوب مي شود. مقادير ظرفيت لايه ي دو گانه براي هر دو نمونه اختلاف محسوسي ندارند. منحنی های نشان داده شده در شکل های ۸ و ۹ که به ترتيب منحنی های بد و بد-خاز هستند نیز نتایج قبل را تأیید کرده و نشان دهنده ی افت رفتار خوردگي پوشش آلومينا نسبت زير لايه نايپينول است

جدول ۱. اطلاعات حاصل از نرم افزار ZView پس از عمليات fitting منحنی ها بر اساس مدارهای معادل ارایه شده

نایپینول متخلخل دارای پوشش	نایپینول متخلخل بدون پوشش	نمونه متغیرها
۱۲۳/۱	۱۶۴/۹	Rs (R1)
۰/۰۰۰۲۸۲۴	۰/۰۰۰۷۵۰۵۴	CPE1-T
۰/۵۶۷۷۲	۰/۵۴۳۱۵	CPE1-P
۱۶۴۴	۲۶۵۸	Rct (R2)
۰/۰۰۰۳۳۱۶۶	—	CPE1-T
۰/۵۶۷۷۲	—	CPE1-P
۱۸۹/۴	—	Rcoat (R3)
۴/۴۱۳ e5	—	W1-R
۴/۱۹۶۷ e5	—	W1-T
۰/۷۲۶۰۳	—	W1-P



شکل ۸: منحنی های بد نمونه های نایپینول متخلخل بدون پوشش و نایپینول دارای پوشش Al_2O_3 .



شکل ۹: منحنی‌های بد-فاز نمونه‌های نایتینول متخلخل بدون پوشش و نایتینول دارای پوشش Al_2O_3 .

۳- بررسی آزادسازی یون نیکل

اگرچه نیکل به شکل ترکیب بین فلزی با اتم‌های Ti پیوندهای فلزی قوی دارد، اما آزاد شده نیکل در نتیجه‌ی خوردگی قطعات نایتینول در محیط بدن به‌ویژه در مکان‌هایی که خوردگی همراه با سایش باشد، اجتناب ناپذیر است. میزان آزادسازی نیکل در قطعات نایتینول وابسته به استوکیومتری NiTi دارد که می‌تواند بین ۴۹ تا ۵۲٪ اتمی تغییر کند. به‌خصوص در مورد آلیاژهای سوپرالاستیک NiTi این مسئله جنبه حادتری دارد. وجود سایر ترکیبات بین فلزی نظیر Ni_3Ti ، Ti_2Ni و حتی نیکل به‌صورت فلزی (که در اثر ستر ناقص پودرهای عنصری اولیه در فرآیند متالورژی پودر باقی مانده) نیز می‌تواند باعث افزایش خوردگی و آزاد شدن یون نیکل از سطح شود.

همچنین قطعات نایتینول تولیدی به دلیل ساختار متخلخل سطح تماس مؤثر زیادی با بافت اطراف دارند. به همین دلیل میزان آزادسازی نیکل در این شرایط تشدید می‌شود. نتایج حاصل از آزمایش ICP بر روی محلول‌های شبیه سازی بدن پس از بررسی خوردگی در جدول ۲ ذکر شده است.

مشاهده می‌شود اعمال پوشش سرامیکی آلومینا بر روی قطعات نایتینول به میزان بسیار زیادی مشکل آزادسازی یون نیکل را بهبود بخشیده و تقریباً از آزاد شدن این ماده سمی در محیط شبیه سازی بدن ممانعت به عمل آورده است. نتایج ICP مشاهدات قبلی مبنی بر پوشاندن کامل سطح قطعه توسط آلومینا و همچنین چسبندگی مناسب پوشش به سطح نمونه را تأیید می‌نماید.

جدول ۲: غلظت یون نیکل در محلول SBF پس از انجام آزمون پلاریزاسیون Tafel

نایتینول دارای پوشش آلومینا	نایتینول متخلخل بدون پوشش	نمونه
۰/۵	۲۵	غلظت یون نیکل در محلول SBF (ppm)

همچنين وجود تخلخل در پوشش نيز موجب نفوذ يون نيكل از پوشش به محلول نشده است. گرچه وجود تخلخل در پوشش زيست سازگاري پوشش و چسبندگي بافت را بهبود مي دهد، در آزادسازي يون نيكل نقش مؤثري ندارد.

نتيجه گيري

1. نايٲينول حاصل از فرآيند متالورژي پودر داراي تخلخلي حدود 40٪ است كه هم خواص مكانيكي مطلوب و مشابه بافت استخوان دارد و هم وجود اين ميزان تخلخل زيست سازگاري اين ماده را افزايش داده است.
 2. عدم وجود تركيبات بين فلزي و ناخالصي در نايٲينول حاصل از فرآيند متالورژي پودر يكي از مزايای اين روش توليد براي توليد ايمپلنت است.
 3. پوشش آلوميناى زيست خنثى ايجاد شده به روش پاشش پلاسمايى به دليل طبيعت فرآيند پاشش پلاسمايى، پوشش داراي تخلخل و زبري سطح است كه مي تواند در افزايش زيست سازگاري اين ماده مؤثر باشد.
 4. گرچه مقاومت به خوردگي پوشش آلوميناى نسبت به نايٲينول متخلخل کاهش يافته است، اما اعمال پوشش سراميكي آلومينا بر روي قطعات نايٲينول به ميزان بسيار زيادي مشكل آزادسازي يون نيكل را بهبود بخشيده و تقريباً از آزاد شدن اين ماده سمى در محيط شبيه سازي بدن ممانعت به عمل آورده است.
- بنابراين با توجه به بررسي هاي انجام شده در اين پژوهش، يكي از روش هاي بهبود رفتار خوردگي ايمپلنت هاي ساخته شده از جنس نايٲينول و همچنين کاهش مشكل آزاد سازي يون نيكل اين قطعات، استفاده از پوشش سراميكي زيست خنثى ايجاد شده به روش پاشش پلاسمايى است.

مراجع

1. T. Duerig, A. Pelton, and D. Stockel, "An overview of Nitinol medical applications," *Materials Science and Engineering: A*, 273–275, 1999, 149–160.
2. B. Morgan, Medical shape memory alloy applications—the market and its products, *Materials Science and Engineering A*, 378, 2004, 16–23.
3. Kujala and Sauli, Biocompatibility and biomechanical aspects of nitinol shape memory metal implants, Department of Surgery, Department of Anatomy and Cell Biology, 2003, University of Oulu press, Finland.
4. Antia Kapnen, "Biocompatibility of orthopaedic implants on bone forming cells", 2002, Department of Anatomy and Cell Biology and Biocenter Oulu, University of Oulu,
5. Christian Greiner, Scott M. Oppenheimer, David C. Dunand, "High strength, low stiffness, porous NiTi with superelastic properties", *Acta Biomaterialia*, vol.1, pp. 705–716, 2005.
6. A. Bansiddhi, T.D. Sargeant, S.I. Stupp, D.C. Dunand, "Porous NiTi for bone implant: A review," *Acta Biomaterialia*, 4, 2008, 773-782.
7. Y.W. Gu, B.Y. Tay, C.S. Lim and M.S. Yong, "Biomimetic deposition of apatite coating on surface-modified NiTi alloy", *Biomaterials*, 26, 2005, 6916–6923.
8. F. Sun, K.N. Sank, J.L. Brash, I. Zhitomirsky, Surface modifications of Nitinol for biomedical applications, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 67, 2008, 132–139.
9. N. Figueira, T.M. Silva, M.J. Carmezim, J.C.S. Fernandes, Corrosion behaviour of NiTi alloy, *Electrochimica Acta*, 54, 2009, 921–926.
10. Svetlana A. Shabalovskaya, "Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material", *Bio-Medical Materials and Engineering*, 12, 2002, 69–109.
11. J.L. Xu, F. Liu, F.P. Wang, D.Z. Yu, L.C. Zhao, "Formation of Al₂O₃ coatings on NiTi alloy by micro-arc oxidation method," *Current Applied Physics*, 9, 2009, 663–666.
12. S.K. Sadrnezhad, S.A. Hosseini, "Fabrication of porous NiTi-shape memory alloy objects by partially hydride titanium powder for biomedical applications," *Materials and Design*, 30, 2009, 4483–4487.