



10th ICERS Congress

1st International Conference on Advanced Ceramics



This is to certify that **Ms. Sahar Mollazadeh** has presented a paper entitled:

بررسی تاثیر ترکیب شیمیایی شیشه پایه بر رفتار تبلور و زیست سازگاری شیشه - سرامیک های آپاتیت - مولایت

in **10th Congress of the Iranian Ceramic Society & First International Conference on Advanced Ceramics**. This paper is co-authored by **B. Eftekhari Yekta, J. Javadpour, A. Youssefi, T.S. Jafarzadeh and M. Mehrju.**

Prof. Farhad Golestanifard
Chairman
President of Iranian Ceramic society

Dr. Mohammad Ali Bahrevar
Scientific Chairman

Dr. Mohammad Mahdi Hadavi
Co-Chair
Director of Materials & Energy Research Center

بررسی تاثیر ترکیب شیمیایی شیشه پایه بر رفتار تبلور و زیست سازگاری شیشه - سرامیک های آپاتیت - مولایت

سحر ملازاده بیدختی^۱، بیژن افتخاری یکتا^۲، جعفر جوادپور^۲، عباس یوسفی^۳، طاهره سادات جعفر زاده کاشی^۴، مرتضی مهرجو

۱) استادیار، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی، مشهد، ۲) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ۳) دکتری، مرکز تحقیقات پرتاووس، شرکت لعاب مشهد، ۴) دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

چکیده

زیست سازگاری، استحکام بالا، مقاومت سایشی و شیمیایی بهینه و زیبایی قابل قبول، تمامی موارد بسیار مهمی هستند که منجر موفقیت کلینیکی شیشه سرامیک های کلینیکی شده اند. هدف مطالعه حاضر بررسی تاثیر افزودن مقادیر جزئی اکسیدهای TiO_2 , ZrO_2 , BaO به شیشه های پایه آپاتیتی و مطالعه تغییرات ریزساختاری و بیولوژیکی این شیشه ها در اثر تغییرات ترکیبات به وجود آمده است. دمای شیشه ای شدن و رفتار تبلور شیشه های موجود به کمک DTA مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات به وجود آمده در ترکیب شیشه پایه در اثر افزودن TiO_2 , ZrO_2 , BaO منجر به تغییر دمای تبلور و مورفولوژی کریستال های آپاتیت گردید. نتایج DTA نشان داد که BaO و TiO_2 منجر به کاهش دمای تبلور میگردد در حالیکه ZrO_2 دمای تبلور را افزایش داد. بررسی نتایج XRD نشان داد که فازهای آپاتیت و مولایت فازهای اصلی تبلور یافته در کلیه نمونه های مورد مطالعه بود. به منظور بررسی سمیت نمونه ها از MTT استفاده گردید. نتایج این بررسی نشان داد که کلیه نمونه ها از زیست سازگاری کافی برخوردار بودند.

کلمات کلیدی: آپاتیت - مولایت، شیشه سرامیک، ریزساختار

مروری بر منابع مطالعاتی

استفاده از شیشه های کلسیم فلئورو آلومینو سیلیکاتی در زمینه های پزشکی و دندان پزشکی به عنوان مثال در ساخت سیمانهای گلاس یونومر در سالهای اخیر بسیار مورد توجه بوده است. مطالعات صورت گرفته در مورد رفتار تبلور این شیشه ها نشان می دهد در این مواد با رعایت ترکیب مناسب معمولا فازهای فلئوروآپاتیت و مولایت متبلور می شوند. با توجه به اینکه فاز آپاتیت فاز معدنی اصلی دندان و استخوان می باشد شیشه سرامیک های آپاتیتی در سال های اخیر زمینه های تحقیقاتی بسیار وسیعی را به خود اختصاص داده اند. مقدار قابل توجه فلورین در این شیشه ها منجر به کاهش ضریب شکست نور می گردد و خواص نوری و شفافیت قابل توجهی را به آن ها می بخشد. علاوه بر این، قابلیت رهایش فلئور در این دسته از مواد، می تواند همچون سدی در برابر پوسیدگی های دندانی عمل کند. مولایت فازی با خواص مکانیکی بسیار عالی، پایداری شیمیایی مناسب و ضریب هدایت حرارتی پایین می باشد. علی رغم تحقیقات گوناگون در مورد پایداری شیمیایی و استحکام خمشی این شیشه سرامیک ها و همچنین امکان استفاده از این مواد به عنوان یک پوشش زیست سازگار تاکنون تحقیقات مشخصی در مورد اثر افزودنی های مختلف بر نحوه جوانه زنی، رشد، مقدار و مورفولوژی فازهای کریستالین در این سیستم ها انجام نشده است. در تحقیق حاضر، با توجه به نقش مثبت TiO_2 و ZrO_2 در بهبود پایداری شیمیایی و خواص مکانیکی شیشه های سیلیکاتی از مقادیر اندک این دو اکسید به صورت جداگانه در ترکیب شیشه پایه استفاده گردید. علاوه بر این با توجه به تاثیر سیلیس و اکسید باریم در بهبود جوانه زنی و رشد فاز مولایت، ترکیب های شیشه ای حاوی مقادیر اضافی سیلیس و اکسید باریم نیز تهیه شد. هدف اولیه در مطالعه اخیر، بررسی اثر عملیات حرارتی و نوع افزودنی بر نحوه تشکیل فازهای آپاتیت و مولایت و تغییر مورفولوژی آنها بود. فرض کار بر این مبنا است که با بهینه نمودن ترکیب شیمیایی اولیه و عملیات حرارتی مناسب بتوان ترکیب فازهای نهایی و مورفولوژی آنها را به گونه ای مناسب کنترل نمود و از آنها در جهت ساخت ترمیم دندانی بهره جست.

ساخت و ارزیابی نمونه های شیشه - سرامیکی:

مواد اولیه:

فرمول شیمیایی شیشه پایه استفاده شده شامل $\frac{4}{5}$ درصد مولی SiO_2 ، $\frac{3}{5}$ درصد Al_2O_3 ، $\frac{1}{5}$ درصد P_2O_5 ، $\frac{3}{5}$ درصد CaF_2 و $\frac{2}{5}$ درصد CaO بود. در این تحقیق از سیلیس همدان اسیدشویی شده، هیدروکسید آلومینیوم (Merck)، فلورید کلسیم (Merck)، اسید فسفریک (Riedel De Haune)، کربنات کلسیم (Merck)، کربنات باریم (Merck) و اکسید تیتانیوم و زیرکونیوم (Sigma Aldrich) استفاده شد. جدول ۱-۳ آنالیز شیمیایی شیشه های انتخاب شده را نشان می دهد. ترکیب شیمیایی شیشه های تهیه شده که به صورت G, GS, GZ, GB و GT کد گذاری شده اند در این جدول ارائه شده است.

جدول ۱. آنالیز شیمیایی شیشه های مختلف.

کد نمونه ها	G	GS	GZ	GB	GT
درصد وزنی اکسیدهای استفاده شده					
SiO ₂	۲۴	۲۴	۲۴	۲۴	۲۴
Al ₂ O ₃	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰
CaO	۹/۸۰	۹/۸۰	۹/۸۰	۹/۸۰	۹/۸۰
CaF ₂	۲۱/۶۰	۲۱/۶۰	۲۱/۶۰	۲۱/۶۰	۲۱/۶۰
P ₂ O ₅	۱۸/۷۰	۱۸/۷۰	۱۸/۷۰	۱۸/۷۰	۱۸/۷۰
TiO ₂	----	----	----	----	۳
BaO	----	----	----	۳	----
ZrO ₂	----	----	۳	----	----
Excess SiO ₂	----	۱۷	----	----	----

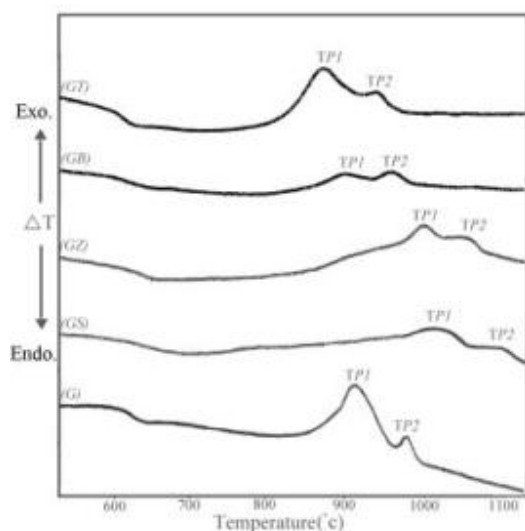
مواد اولیه پس از توزین با توجه به ترکیب شیمیایی و دمای ذوب، درون بوته آلومینایی و در کوره الکتریکی در محدوده دمایی ۱۵۵۰-۱۴۰۰°C ذوب گردیدند. مذاب بدست آمده در قالب های فولادی پیش گرم شده تخلیه گردید. نمونه های شیشه ای سرد شده به منظور انجام عملیات تنش زدایی در کوره ای دیگر با نرخ ۱۰°C/min تا دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد گرم شدند و پس از نگهداری به مدت ۲ ساعت در این دما، درون کوره به طور طبیعی سرد گردیدند.

بررسی رفتار تبلور و ریزساختار نمونه های شیشه ای بدست آمده:

دمای انتقال به شیشه (T_g) و رفتار تبلور هر یک از شیشه های بدست آمده با استفاده از آنالیز حرارتی افتراقی (Shimadzu DTA 60) مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی نوع فازهای متبلور شده، هر نمونه به مدت ۳ ساعت و با سرعت ۱۰ °C/min در دماهای مختلف در بازه دمایی ۷۸۰ °C تا ۱۲۰۰ °C تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. نوع فازهای متبلور شده در هر نمونه به کمک پراش پرتو ایکس (Philips XPert HighScore Pro و Siemens-D500) مورد بررسی قرار گرفت. ریزساختار نمونه های شیشه سرامیکی حاصله و نوع مورفولوژی فازهای متبلور شده نیز به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips XL-30) مجهز به آنالیز EDS بررسی شد.

بحث و نتیجه گیری

شکل ۱ نتایج آنالیز DTA ترکیبات متفاوت را نشان می دهد. براساس این نمودارها، درجه حرارت تبلور مربوط به تمامی ترکیبات بررسی شده (TP1 و TP2) در جدول شماره ۲ خلاصه شده است. همانگونه که نتایج این آنالیز نشان می دهد، درحالی که اکسیدهای ZrO_2 و SiO_2 منجر به افزایش دماهای نامبرده شده می گردند، افزودنی های TiO_2 و BaO ، این دماها را کاهش می دهند. شکل های ۲، ۳ و ۴ نتایج آنالیز اشعه ایکس نمونه های شیشه های عملیات حرارتی شده در دماهای متفاوت را نشان می دهند. شکل ۲ قسمت b نشان می دهد که عملیات حرارتی در دمای $870^{\circ}C$ در نمونه های G، GZ، GS و منجر به تبلور فاز فلئورآپاتیت در این نمونه ها می گردد. مقایسه قسمت b تصویر ۲ و شکل ۳ نشان می دهد عملیات حرارتی در دمای $870^{\circ}C$ منجر به تبلور فاز مولایت در شیشه های GB و GT شده است. این فاز در نمونه های G و GZ پس از عملیات حرارتی در دمای $970^{\circ}C$ ظاهر می شود. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۴ نمونه GS به دماهای بالاتری برای جوانه زنی و رشد مولایت احتیاج دارد. به گونه ای که فاز مولایت در این نمونه در دمای $1100^{\circ}C$ متبلور می شود. بر اساس این نتایج فازهای آپاتیت و مولایت تنها فازهای متبلور در کلیه نمونه ها هستند. عملیات حرارتی نمونه GT در دماهای بیشتر از $970^{\circ}C$ منجر به کاهش شدت پیک مولایت در این نمونه می گردد. به نظر می رسد حل شدن فاز مولایت در زمینه شیشه ای علت اصلی تغییرات مشاهده شده باشد. با افزایش دمای عملیات حرارتی در سایر نمونه ها شدت پیک فاز مولایت افزایش می یابد. همانگونه که انتظار می رود افزایش مقدار سیلیس و یا افزودن زیرکونیا به ترکیب شیشه در نمونه های GS و GT منجر به افزایش درجه حرارت تبلور و دمای شیشه ای شدن در این نمونه ها می گردد. در حالی که اکسید باریوم و تیتانیوم دماهای مذکور را کاهش می دهند. این رفتار را می توان ناشی از افزایش ویسکوزیته شیشه در نتیجه کاهش تعداد اکسیژن های غیر پل زن و افزایش استحکام میدان یونی ناشی از حضور مقادیر اضافی سیلیس و یا اکسید زیرکونیا دانست [۱۵-۱۱]. در مقابل حضور اکسیدهای تیتانیوم و باریوم منجر به کاهش تعداد اکسیژن های پل زن و در نتیجه کاهش ویسکوزیته شیشه می گردد [۲۱-۱۶].

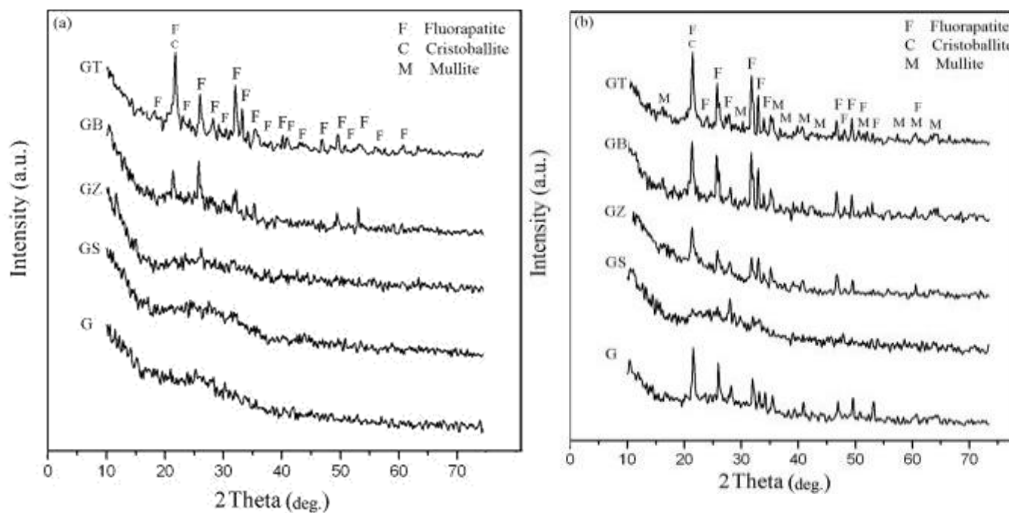


جدول ۲. دمای تبلور ترکیبات شیشه

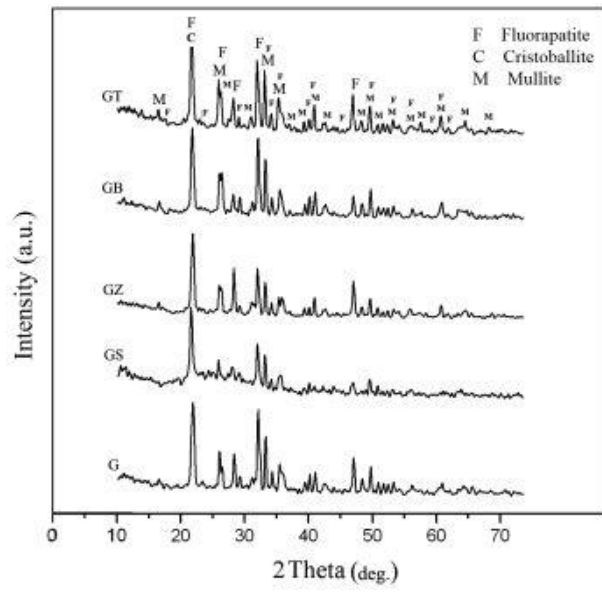
Glass composition	TP1	TP2
GT	$875^{\circ}C$	$950^{\circ}C$
GB	$900^{\circ}C$	$960^{\circ}C$
GZ	$1000^{\circ}C$	$\approx 1050^{\circ}C$
GS	$\approx 1015^{\circ}C$	$\approx 1105^{\circ}C$
G	$915^{\circ}C$	$975^{\circ}C$

شکل ۱. نتایج آنالیز DTA نمونه های شیشه

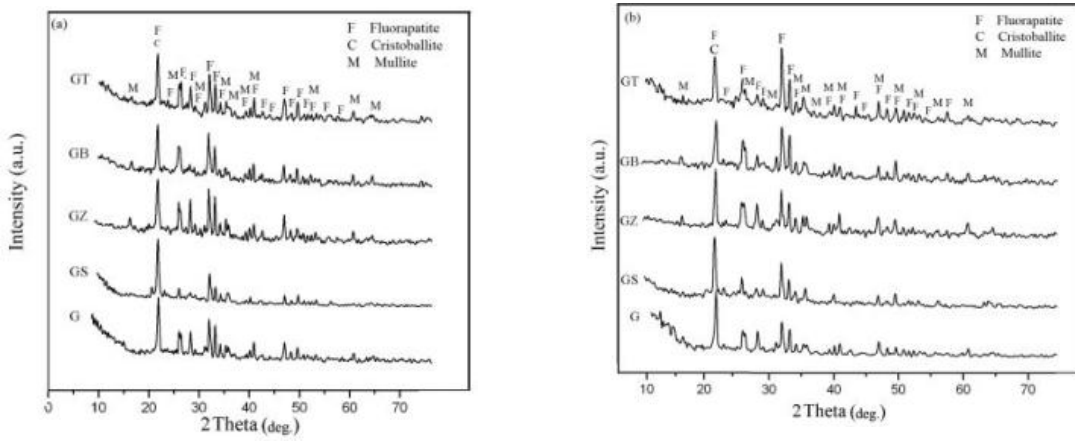
ریزساختار کلیه شیشه‌ها پس از عملیات حرارت در دماهای گوناگون به وسیله SEM مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ قسمت‌های a و b تصاویر ریزساختاری شیشه G را به ترتیب پس از عملیات حرارتی به مدت زمان ۳ ساعت در دماهای 1100°C و 970°C نشان می‌دهد. تصویر ۵ قسمت a نشان می‌دهد که عملیات حرارتی در دمای 970°C منجر به تبلور کریستال‌های استوانه‌ای شکل آپاتیت و مولایت با حداکثر طول $5\ \mu\text{m}$ در این نمونه می‌گردد. بر اساس تصویر ۵ قسمت b عملیات حرارتی در دمای 1100°C منجر به تغییر در مورفولوژی این کریستال‌ها می‌گردد. در حقیقت پس از عملیات حرارتی در این دما کریستال‌ها در زمینه شیشه‌ای حل می‌گردند. شکل ۶ قسمت‌های a و b تصاویر ریزساختاری شیشه GS را به ترتیب پس از عملیات حرارتی به مدت زمان ۳ ساعت در دماهای 1100°C و 970°C نشان می‌دهد. بر اساس این تصاویر مورفولوژی کروی کریستال‌های آپاتیت و مولایت در این نمونه مستقل از دمای عملیات حرارتی می‌باشد. شکل ۷ و ۸ قسمت‌های a و b تصاویر ریزساختاری شیشه‌های GB و GZ را به ترتیب پس از عملیات حرارتی به مدت زمان ۳ ساعت در دماهای 1100°C و 970°C نشان می‌دهد. بر اساس این تصاویر عملیات حرارتی در دمای 970°C در این نمونه‌ها منجر به تبلور فازهای کریستالین با ابعاد $5\ \mu\text{m}$ الی $10\ \mu\text{m}$ در این نمونه‌ها می‌گردد. فازهای متبلور مورفولوژی خود را پس از عملیات حرارتی در دمای 1100°C حفظ می‌نمایند. علاوه بر این طول تقریبی فازهای متبلور شده پس از عملیات حرارتی در این دما به ترتیب در نمونه‌های GB و GZ تا حدود $20\ \mu\text{m}$ و $50\ \mu\text{m}$ در این نمونه‌ها می‌گردد. شکل ۹ قسمت a تصویر ریزساختاری شیشه GT را پس از عملیات حرارتی به مدت زمان ۳ ساعت در دماهای 780°C نشان می‌دهد. بر اساس نتایج XRD و EDAX فازهای کروی متبلور شده در این دما ذرات اولیه فلونئورآپاتیت می‌باشند. تصویر ۹ قسمت b نشان می‌دهد که عملیات حرارتی به مدت ۳ ساعت در دمای 970°C منجر به تغییر مورفولوژی این ذرات می‌گردد. پس از این دما فازهای متبلور مورفولوژی میله‌ای شکل با ابعاد تقریبی $5\ \mu\text{m}$ خواهند داشت. براساس نتایج EDAX ذراتی با این مورفولوژی می‌توانند مربوط به فازهای آپاتیت و مولایت باشند. عملیات حرارتی در دماهای بالاتر منجر به حل شدن این فازها در زمینه شیشه‌ای می‌گردد. نتایج SEM نتایج XRD را تایید مینماید. مورفولوژی متفاوت فازهای بلورین در نمونه GS در مقایسه با سایر نمونه‌ها را می‌توان به ویسکوزیته بالاتر این نمونه به علت مقادیر بالاتر سیلیس ارتباط داد. فازهای متبلور با مورفولوژی کروی در نمونه GT که در دمای پایین عملیات حرارتی شده نیز دیده شدند.



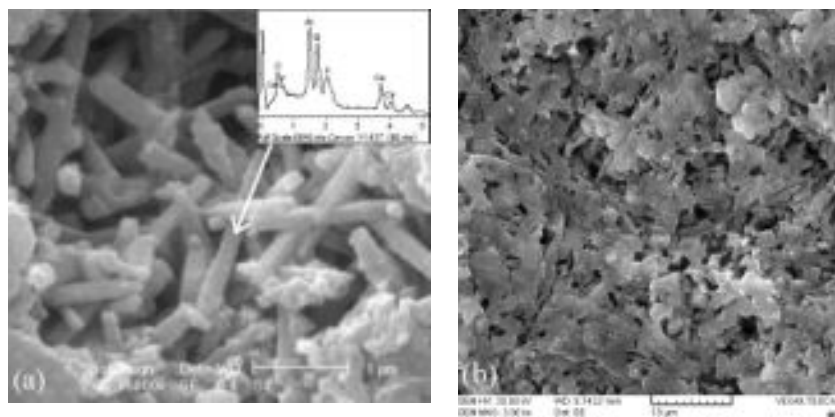
شکل ۲. نتایج XRD نمونه‌های شیشه عملیات حرارتی شده به مدت ۳ ساعت در دماهای (a) 780°C و (b) 970°C



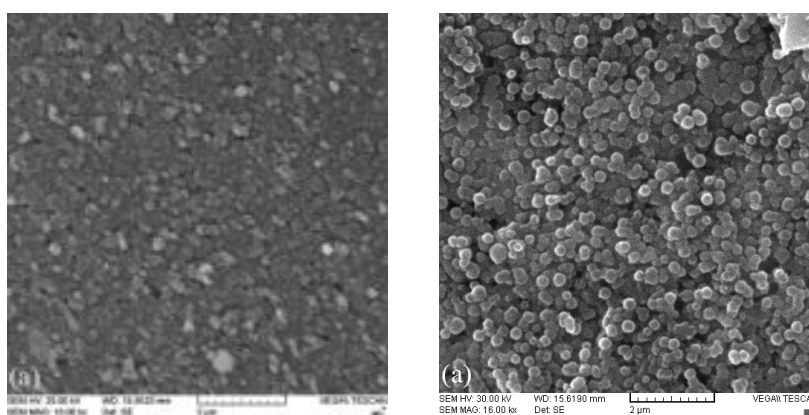
شکل ۳. نتایج XRD نمونه های شیشه عملیات حرارتی شده به مدت ۳ ساعت در دمای 970°C



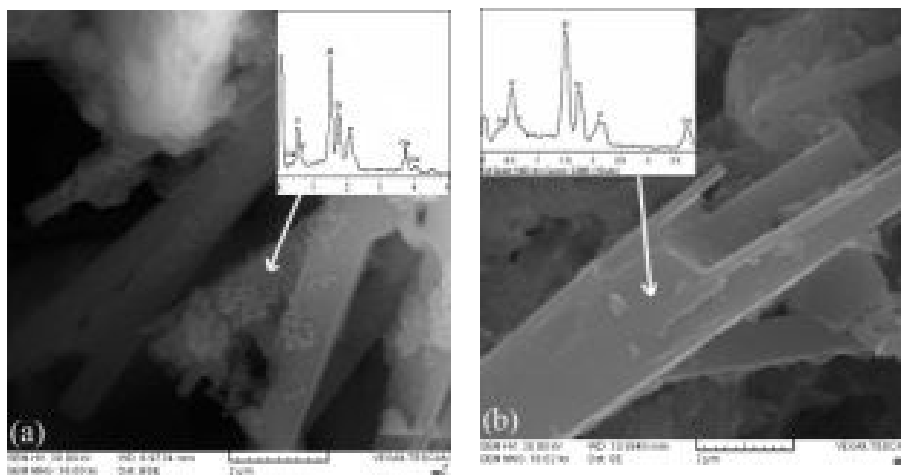
شکل ۴. نتایج XRD نمونه های شیشه عملیات حرارتی شده به مدت ۳ ساعت به ترتیب در دماهای (a) 1100°C و (b) 1200°C



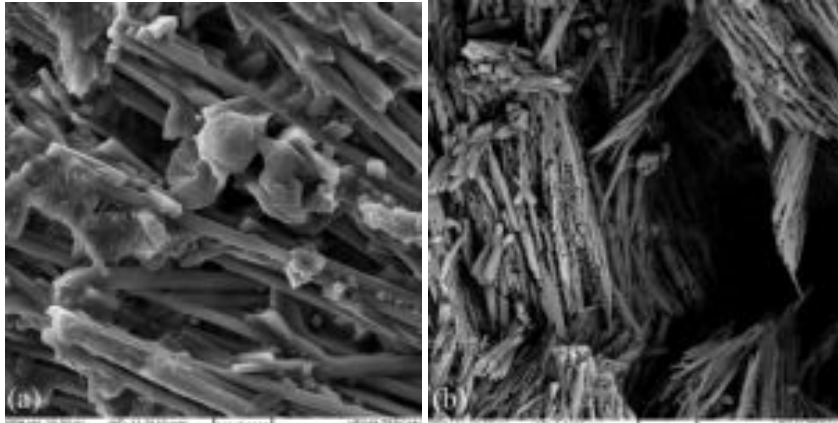
شکل ۵. تصاویر SEM نمونه G پس از عملیات حرارتی در دماهای (a) 970°C و (b) 1100°C



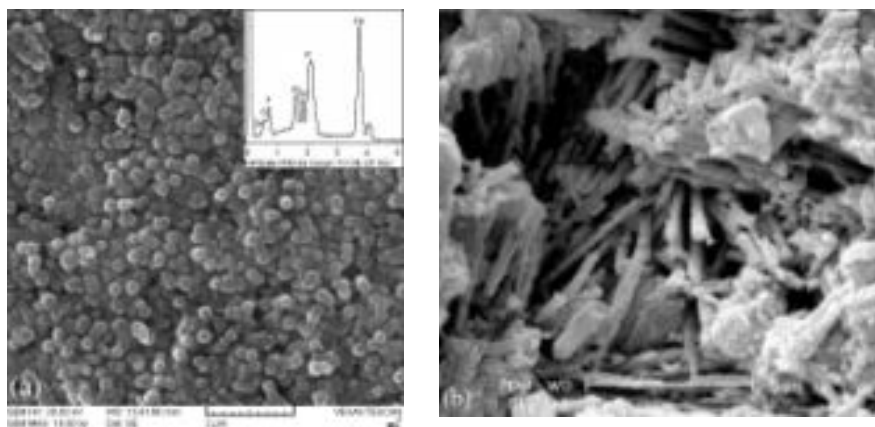
شکل ۶. تصاویر SEM نمونه GS عملیات حرارتی شده به مدت ۳ ساعت به ترتیب در دماهای (a) 970°C و (b) 1100°C



شکل ۷. تصاویر SEM نمونه های (a) GZ و (b) GB عملیات حرارتی شده به مدت ۳ ساعت در دمای 970°C

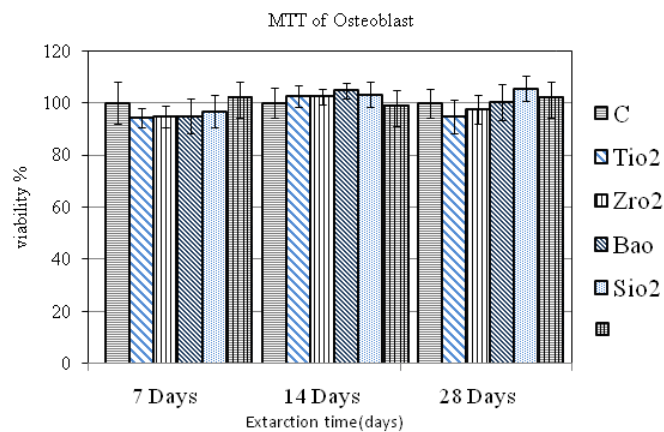


شکل ۸. تصاویر SEM نمونه های GZ (a) و GB (b) عملیات حرارتی شده به مدت ۳ ساعت در دمای 1100°C



شکل ۹. تصاویر SEM نمونه GT عملیات حرارتی شده در دماهای (a) 780°C و (b) 970°C

شکل ۱۰ نتایج آنالیز MTT نمونه های تهیه شده را نشان میدهد. نتایج این آنالیز بر این امر دلالت میکند که کلیه شیشه - سرامیک های تهیه شده زیست سازگار بوده و تغییرات ترکیبی به کار گرفته شده منجر به ایجاد سمیت در این نمونه ها نشده است.



شکل ۱۰. نتایج آنالیز MTT نمونه های تهیه شده در زمانهای متفاوت

افزودن اکسیدهای تیتانیوم، زیرکونیم، باریوم و مقادیر اضافی سیلیس به ترکیب شیشه پایه منجر به تغییراتی در دمای تبلور فازهای غالب و مورفولوژی این فازها گردید. در حالیکه TiO_2 و BaO منجر به کاهش دمای تبلور فازهای آپاتیت و مولایت گردیدند، مقادیر اضافی سیلیس و زیرکونیا دمای تبلور این فازها را افزایش دادند. فازهای آپاتیت و مولایت در اکثر نمونه ها مورفولوژی میله ای شکل داشتند. نتایج MTT نشان دهنده زیست سازگاری کلیه نمونه ها بود.

REFERENCES

- ¹ C. M. Gorman, R. G. Hill, Heat-pressed ionomer glass-ceramics. Part I: an investigation of flow and microstructure, *Dent. Mater* **19**, 320–326 (2003).
- ² W. Holland, V. Rheinberger, S. Wegner, M. Frank, Needle – like apatite – leucite glass – ceramic as a base material for the veneering of metal restorations in dentistry, *J. Mater. Sci : Mater in Medicine* **11**, 11 – 17(2000).
- ³ L. Montazeri, J. Javadpour, M. A. Shokrgozar, S. Bonakdar, S. Javadian, Hydrothermal synthesis and characterization of hydroxyapatite and fluorhydroxyapatite nano-size powders, *Biomedical Mater* **5**, 1– 8(2010).
- ⁴ K. T. Stanton, R. G. Hill, Crystallisation in apatite-mullite glass–ceramics as a function of fluorine content, *J. Crystal Growth* **275**, e2061–e2068 (2005).
- ⁵ K. Stanton, R. Hill, The role of fluorine in the devitrification of $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--CaF}_2$ glasses, *J. Mater. Sci* **35**, 1–6 (2000).
- ⁶ M. D. O'Donnell, N. Karpukhina, A.I. Calver, R.V. Law, N. Bubb, A. Stamboulis, R.G. Hill, Real time neutron diffraction and solid state NMR of high strength apatite–mullite glass ceramic, *J. Non-Crys. Solids* **356**, 2693–2698 (2010).
- ⁷ R. Hill, A. Calver, Real-Time nucleation and crystallization studies of a fluorapatite glass–ceramics using small-Angle neutron scattering and neutron diffraction, *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 763–768 (2007).
- ⁸ K. T. Stanton, K. P. O'Flynn, S. Kiernan, J. Menuge, R. Hill, Spherulitic crystallization of apatite–mullite glass-ceramics: Mechanisms of formation and implications for fracture properties, *J. Non-Crys. Solids* **356**, 1802–1813(2010).
- ⁹ A. Clifford, R. Hill, A. Rafferty, P. Mooney, D. Wood, B. Samuneva, S. Matsuya, The influence of calcium to phosphate ratio on the nucleation and crystallization of apatite glass-ceramics, *J. Mater. Sci. Mater in Medicine* **12**, 461– 469 (2001).
- ¹⁰ C. M. Gormana, R. G. Hill, Heat-pressed ionomer glass–ceramics. Part II. Mechanical property evaluation, *Dent. Mater.* **20**, 252 – 261(2004).
- ¹¹ B. Eftekhari Yekta, P. Alizadeh, L. Rezazadeh, Synthesis of glass-ceramic glazes in the $\text{ZnO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ system, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 2311–2315(2007).
- ¹² M. Rezvani, The effect of complex nucleating agent on the physical and chemical properties of $\text{Li}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ glass ceramic, *Iran. J. Mater. Sci. & Engin.* **7**, 8 – 16(2010).
- ¹³ T. Wakasugi, R. Ota, Nucleation behavior of $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$ glasses with small amount of additive, *J. Non-Crys. Solids* **274**, 175–180 (2000).
- ¹⁴ M. G. Garsia, J. L. Cuevas, C. A. Gutierrez, J. C. Angeles, J. F. Fuentes, Study of a mixed alkaline–earth effect on some properties of glasses of the $\text{CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ System, *Boletin Sociedad Espanola de Ceramica* **46**, 153–162 (2007).

- ¹⁵ Y. M. Sung, J. W. Ahn, Sintering and crystallization of off-stoichiometric BaO-Al₂O₃-2SiO₂ glasses, *J. Mater. Sci* **35**, 4913 – 4918 (2000).
- ¹⁶ S. D. Matijasevic, V. D. Zivanovic, M. B. Tosic, S. R. Grujic, J. N. Stojanovic, J. D. Nikolic, S. V. Zdrale, Crystallization behaviour of Li₂O-Nb₂O₅-SiO₂ glass containing TiO₂, *Process. Appl. Ceram.* **5**, 223–227 (2011).
- ¹⁷ E. S. Lim, B. S. Kim, J. H. Lee, J. J. Kim, Effect of BaO content on the sintering and physical properties of BaO-B₂O₃-SiO₂ glasses, *J. Non-Crys. Solids* **352**, 821–826 (2006).
- ¹⁸ J. E. Shelby, Properties of alkali - alkaline earth metaphosphate glasses, *J. Non-Crys. Solids* **263&264**, 271 – 276 (2000).
- ¹⁹ S. Baghshahi, M.P. Brungs, C. C. Sorrell, H. S. Kim, Surface crystallization of rare-earth aluminosilicate glasses, *J. Non-Crys. Solids* **290**, 208 – 215 (2001).
- ²⁰ P. F. Becher, M. J. Lance, M. K. Ferber, M. J. Hoffmann, R. L. Satet, The influence of Mg substitution for Al on the properties of SiMeRE oxynitride glasses, *J. Non-Crys. Solids* **333**, 124–128 (2004).
- ²¹ Y. Zhang, J.D. Santos, Crystallization and microstructure analysis of calcium phosphate-based glass ceramics for biomedical applications, *J. Non-Crys. Solids* **272**, 14 – 21 (2000).
- ²² Q. Xiang, Y. Liu, X. Sheng, X. Dan, Preparation of mica-based glass-ceramics with needle-like fluorapatite, *Dent. Mater.* **23**, 251–258 (2007).
- ²³ C. Moiescu, C. Jana, C. Rüssel, Crystallisation of rod-shaped fluoroapatite from glass melts in the system SiO₂-Al₂O₃-CaO-P₂O₅-Na₂O-K₂O-F⁻, *J. Non-Crys. Solids* **248**, 169–175 (1999).