

بررسی تأثیر عملیات حرارتی بر ترکیب شیمیایی و مورفولوژی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت غیراستوکیومتری سنتز شده به روش شیمی تر

مهران صولتی هاشجینⁱ؛ آزاده گودرزیⁱⁱ؛ فتح ... مضطرزادهⁱⁱⁱ

چکیده

در مقاله حاضر، تهیه نانوذرات هیدروکسی آپاتیت به روش شیمی تر در شرایط بهینه گزارش شده است. تغییرات فازی و مورفولوژی و اندازه ذرات رسوب حاصل با تکنیک‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مطالعه شد. نتایج تحقیق نشان داد که در نانوذرات نیمه بلورین هیدروکسی آپاتیت تهیه شده به روش شیمی تر، بر اثر عملیات حرارتی تا دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، رشد محسوسی در اندازه ذرات به چشم نمی‌خورد؛ در حالی که همراه با افزایش یکنواختی در شکل ذرات، بلورینگی آنها نیز به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. در دماهای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و بالاتر، ساختار هیدروکسی آپاتیت غیراستوکیومتری دچار دگرگونی فازی و قسمتی از آن تبدیل به بتا-تری‌کلسیم فسفات می‌شود. در بالای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، ذرات سینتر می‌شوند و به هم جوش می‌خورند.

کلمات کلیدی

هیدروکسی آپاتیت، کلسیم فسفات، سنتز، نانوذرات، عملیات حرارتی

Effect of Thermal Treatment on Composition and Morphology of Wet Chemically Synthesized Non-Stoichiometric Hydroxyapatite Nano Particles

M. Solati-Hashjin, A. Goudarzi, F. Moztarzadeh

ABSTRACT

In this study, nano particles of non-stoichiometric hydroxyapatite (HAp) were wet chemically prepared in optimized conditions. Phase transformation, morphology and particle size of resultant powders were examined by XRD and SEM. Results revealed that in semi-crystalline nano particles obtained by wet chemical synthesis, there is no obvious change in morphology and particle size by thermal treatment up to 600 °C, while the homogeneity has increased and a great enhancement in crystallinity has been observed. In temperatures more than 900 °C, a phase transformation to beta-tricalcium phosphate occurs due to non-stoichiometry of HAp structure. Simultaneously, the particles are partially sintered and grain boundaries can be recognized in a vivid micro-structure.

KEYWORDS

Hydroxyapatite, Calcium Phosphate, Synthesis, Nano-Particle, Thermal Treatment

ⁱ استادیار دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیر کبیر: solati@aut.ac.ir

ⁱⁱ دانشجوی کارشناسی ارشد بیومتریال، دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیر کبیر: azadehgoudarzi2@gmail.com

ⁱⁱⁱ استاد دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیر کبیر: moztarzadeh@aut.ac.ir



هیدروکسی‌آپاتیت به روش شیمی تر گزارش شد. در این تحقیق به بررسی رفتار حرارتی از نظر استحاله فازی، تغییرات مورفولوژی و اندازه ذرات پودر تهیه شده به روش مذکور پرداخته شده است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- سنتز نانو ذرات هیدروکسی‌آپاتیت

برای تهیه نانو ذرات هیدروکسی‌آپاتیت به روش رسوب‌گیری شیمیایی، از محلول‌های آبی نمک‌های نیترات کلسیم چهارآبه (Merck Prolabo 22 384.298) و دی‌آمونیم هیدروژن فسفات (Merck Prolabo 21 306.293) به ترتیب به عنوان منبع یون کلسیم و یون فسفات استفاده شد. بر پایه تحقیقات قبلی [۲۳]، شرایط بهینه برای سنتز هیدروکسی‌آپاتیت مشخص شده بود. pH محلول‌ها با استفاده از محلول یک مولار آبی هیدروکسید سدیم (Merck No. 6498) بر روی ۱۱ تنظیم شد؛ سپس محلول فسفات به آرامی و به صورت قطره‌قطره به محلول کلسیم افزوده شد. واکنش مواد اولیه با یکدیگر در حدود یک ساعت به طول انجامید. سوسپانسیون حاصل به مدت ۲۲ ساعت در دمای محیط نگهداری شد؛ بعد از جداسازی رسوب با سانتریفوژ، رسوب جمع‌آوری شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت و در ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۲ ساعت خشک شد. توده به دست آمده با هاون دستی به پودر نرم تبدیل شد.

۲-۲- عملیات حرارتی پودر

پودر به دست آمده از مرحله قبل، در بوته آلومینایی داخل کوره الکتریکی آزمایشگاهی به مدت یک ساعت در دماهای ۴۵۰، ۶۰۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. اتمسفر کوره هوای معمولی بود و هیچ گونه تمهیدات خاصی اعمال نگردید. در مرحله بعد، نمونه‌های حرارت‌دیده بررسی شدند.

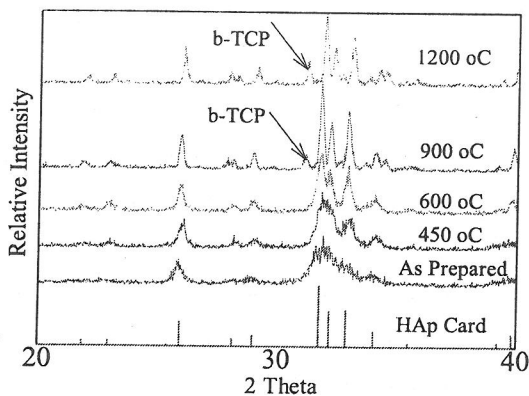
۲-۳- آنالیز فازی و بررسی مورفولوژی

ترکیب شیمیایی و میزان بلورینگی پودرها به روش پراش پرتو ایکس (XRD) و با دستگاه پراش‌سنج مدل D4 ساخت شرکت بروکر (Bruker) با استفاده از پرتو $\text{CuK}\alpha$ مس با طول موج 0.15406 نانومتر در 40 کیلو ولت و 30 میلی‌آمپر بررسی شد. محدوده زوایای مورد مطالعه 20 - 40 درجه با اندازه گام برابر با 0.02 بود.

مورفولوژی و اندازه ذرات پودرها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس مطالعه شد.

هیدروکسی‌آپاتیت، پایدارترین عضو خانواده فسفات‌های کلسیم در دما و pH بدن انسان است [۱]. این ماده معدنی دارای شبکه هگزاگونال و فرمول شیمیایی $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ است که به دلیل تطابق ساختاری و شیمیایی آن با فاز معدنی بافت سخت بدن انسان (استخوان و دندان)، از زیست‌سازگاری بسیار مطلوبی برخوردار است و کاربردهای گسترده‌ای در حوزه پزشکی دارد [۲]-[۳]. به عنوان مثال می‌توان به کاربردهایی نظیر جایگزینی استخوان [۴]، سیمان استخوان و دندان [۵]-[۷] و مهندسی بافت استخوان [۸]-[۱۰]، مواد دندان‌تری می [۱۱]، مواد پیشگیری کننده از آسیب‌های دندان [۱۲]، سیستم‌های ره‌ایش دارو [۱۳]، پوشش‌دهی کاشتنی‌های فلزی به ویژه تیتانیوم [۱۴] و ساخت بیوسنسورها [۱۵] اشاره کرد.

با توجه به کاربردهای اشاره شده، تهیه پودر هیدروکسی‌آپاتیت، چه به عنوان منبع اولیه‌ای برای ساخت قطعات و چه به صورت ماده اولیه‌ای به عنوان فاز دوم در کامپوزیت‌ها از چند دهه پیش مورد توجه دانشمندان علم مواد و بیومواد قرار گرفته است [۱۶]. روش‌های سنتز هیدروکسی‌آپاتیت را به طور کلی می‌توان به سه دسته اصلی تقسیم کرد: روش‌های شیمی تر، هیدروترمال و سنتز حالت جامد. از بین این روش‌ها، با توجه به سادگی و کم‌هزینه بودن نسبی، توجه بیشتری نسبت به روش شیمی تر معطوف شده است [۱۷]-[۱۹]. نکته مهم‌تری که باعث شده است این روش در سالهای اخیر به طور عمده مورد استفاده قرار بگیرد، توجه چشمگیر به ویژگی‌های ماده است وقتی که ابعاد آنها به مقیاس نانومتر تقلیل یابد. در روش شیمی تر، به دلیل آنکه واحدهای اولیه برای سنتز هیدروکسی‌آپاتیت یون‌های محلول کلسیم و فسفات با ابعاد زیر نانومتر هستند [۲۰]، با کنترل شرایط بیرونی می‌توان اندازه ذرات به دست آمده را با تقریب مناسبی تعیین کرد. در مورد هیدروکسی‌آپاتیت، هنگامی که ابعاد در مقیاس نانومتری قرار می‌گیرد، به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم، حلالیت آن در محیط آبی افزایش می‌یابد؛ به عبارت دیگر، توانایی جذب شدن در محیط فیزیولوژیک یا خاصیت زیست‌تخریب‌پذیری آن؛ که یکی از محدودیت‌های این ماده برای استفاده در داربست‌های زیست‌تخریب‌پذیر است، افزایش می‌یابد [۲۱]. از دیگر موارد محدود کننده برای کاربرد هیدروکسی‌آپاتیت، مشکلات سینترکردن این ماده سرامیکی است که با کاهش اندازه ذرات در مقیاس نانومتری، می‌توان سینترپذیری پودری را که به دست می‌آید، بهبود بخشید [۲۲]. در کارهای قبلی [۲۳]-[۲۴] شرایط بهینه تهیه نانوذرات



شکل (۱): الگوهای پراش پرتو ایکس، از پایین به بالا: کارت استاندارد هیدروکسی آپاتیت (JCPDS ۹-۴۳۲)، رسوب خشک شده، پودرهای کلسینه شده در دماهای ۴۵۰، ۶۰۰، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد

سانتی‌گراد به بالا انتخاب شد.

همان طور که اشاره شد، میزان بلورینگی در رسوب اولیه به دست آمده از روش شیمی تر کم است. وجود قله‌های پهن و ناواضح در الگوی پراش مؤید این نکته است. در واقع برای بیان میزان بلورینگی معیاری فراگیر و مورد توافق همگان وجود ندارد. شاخص‌های پیشنهاد شده در منابع کاملاً قراردادی هستند. یکی از این قراردادها در مورد بلورینگی هیدروکسی آپاتیت را لرنر (Lerner) و همکاران تدوین کرده‌اند [۲۷].

- ۱- کلسیم فسفات آمورف: هیچ قله‌ی در الگوی پراش پرتو ایکس قابل تشخیص و تفکیک نباشد.
- ۲- قله‌های پهن مربوط به صفحات (۲۱۱)، (۱۱۲)، (۳۰۰)، (۲۰۲) و (۰۰۲) مشخص باشد.
- ۳- تمام قله‌های یادشده به علاوه نشانه‌های ضعیفی از قله‌های مربوط به صفحات (۲۱۰) و (۱۰۲) مشخص باشد.
- ۴- بلورینگی کامل.

با توجه به این تعریف، رسوب به دست آمده از شیمی تر در این تحقیق، در درجه دوم بلورینگی قرار می‌گیرد. پودر کلسینه شده در ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد از درجه سوم به شمار می‌رود و پودرهای کلسینه شده در دماهای بالاتر، بلورینگی کامل دارند.

قرارداد دیگری نیز که برای کمی کردن میزان بلورینگی توسط Pang و همکاران به کار رفته، استفاده از معادله زیر است [۲۸]:

$$X_c = 1 - (V_{112/300} / I_{300}) \quad (1)$$

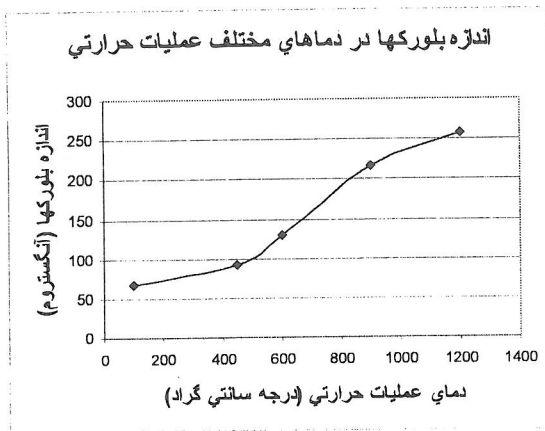
سطح نمونه‌ها به روش لایه‌نشانی فیزیکی (PVD) پوشش طلا داده شد.

۳- نتایج و بررسی

۳-۱- نتایج پراش پرتو ایکس

الگوهای به دست آمده برای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها و همچنین الگوی استاندارد پراش پرتو ایکس برای هیدروکسی آپاتیت (مطابق با کارت JCPD 9-432)، در شکل (۱) مشاهده می‌شوند. شناسایی فازی این الگوها مشخص می‌کند که در نمونه خشک شده و نمونه‌های کلسینه شده در ۴۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، فقط فاز هیدروکسی آپاتیت حضور دارد. در پودرهای کلسینه شده در ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، علاوه بر هیدروکسی آپاتیت، قله‌های مربوط به فسفات کلسیم دیگری نیز دیده می‌شود که به ویتلوکیت یا بتاتری کلسیم فسفات (β -TCP) مربوط است. قله‌های اصلی الگوی تری کلسیم فسفات، در بیشتر زوایا با قله‌های هیدروکسی آپاتیت مشابه است؛ اما قله‌های مربوط به شدت‌های ۱۰۰ و ۶۵ متناظر با صفحات (۰ ۲ ۱۰) و (۲۲۰) که در روی شکل با پیکان نمایش داده شده‌اند، وجه تمایز این دو الگو به شمار می‌روند. با توجه به ارتفاع نسبی قله‌ها، مشاهده می‌شود که درصد تری کلسیم فسفات در نمونه حرارت داده شده در ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر است. این امر ناشی از استحاله فازی بخش غیراستوکیومتری هیدروکسی آپاتیت به بتا-تری کلسیم فسفات می‌باشد. بر طبق دیاگرام تعادلی فاز، هیدروکسی آپاتیت استوکیومتری تا دمای حدود ۱۳۶۰ درجه سانتی‌گراد پایدار است که البته دمای انجام استحاله به رطوبت نسبی محیط نیز بستگی دارد. مهم‌ترین دلیل تبدیل هیدروکسی آپاتیت به تری کلسیم فسفات در دمای زیر ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، وجود ساختار غیراستوکیومتری است [۲۵]. کاهش قابل توجه اندازه ذرات نیز در تسهیل این استحاله می‌تواند مؤثر باشد.

دیگر نکته قابل ذکر در مورد ترکیب شیمیایی رسوب به دست آمده این است که با توجه به مواد اولیه مصرفی، امکان حضور ترکیبات فرعی نظیر نیترات آمونیم در کنار هیدروکسی آپاتیت وجود دارد. این ترکیبات در الگوی پراش پرتو ایکس ظاهر نمی‌شوند؛ ولی با روش‌های دیگر آنالیز نظیر طیف‌سنجی فرورسرخ قابل تشخیص هستند. کتان (Kannan) و همکاران [۲۶]، نشان دادند که یون نیترات با کلسینه کردن تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، از سیستم حذف نمی‌شود. از این رو، دمای کلسینه کردن از ۴۵۰ درجه



شکل (۳): اندازه بلورک‌های به دست آمده از فرمول شرر

در هر حال، با در نظر گرفتن میزان صحت داده‌های موجود، مقایسه اعداد به دست آمده می‌تواند به درک کیفی روند تغییرات اندازه بلورک‌ها با افزایش دما کمک کند.

رشد اندازه بلورک‌ها با افزایش دمای عملیات حرارتی در شکل (۳) نشان داده شده است. همان گونه که در شکل مشخص است اندازه بلورک‌ها با افزایش دما به طور غیرخطی افزایش می‌یابد.

۳-۲- نتایج مطالعات میکروسکوپی

در شکل (۴)، تصاویر میکروسکوپی نمونه‌های خشک‌شده، کلسینه‌شده در ۴۵۰ و کلسینه‌شده ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد مقایسه شده‌اند. تنها فاز موجود در این سه نمونه هیدروکسی‌آپاتیت است. بزرگنمایی هر سه تصویر یکسان است و خط مقیاس نشان داده شده معرف ۵۰۰ نانومتر است. ذرات در هر سه نمونه مورفولوژی تقریباً کروی شکل دارند. همان گونه که مشاهده می‌شود همگنی و یکنواختی در نمونه کلسینه شده در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بسیار بیشتر از دو نمونه دیگر است؛ در عین حال، ذرات نسبتاً درشت‌تر شده‌اند.

شکل (۵)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه حرارت‌دیده در ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، ذرات پودر در نتیجه عمل سینتر به یکدیگر جوش خورده و ریزساختاری با دانه‌هایی به اندازه تقریباً یک میکرومتر ایجاد شده است (خط مقیاس برابر ۱ میکرومتر است). با توجه به اینکه ساخت قطعات هیدروکسی‌آپاتیت معمولاً در درجه‌حرارت‌های بالاتر از ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرد [۲۲]، ریزساختار حاصل از حرارت دادن نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت حاکی از امکان سینتر سرامیک‌های آپاتیتی در دمای کمتر از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد است.

که در آن، I_{300} شدت قله مربوط به صفحه (۳۰۰)، $V_{112\ 300}$ شدت دره موجود بین قله (۱۱۲) و (۳۰۰) و X_c درصد بلورینگی است. درصد‌های مختلف بلورینگی به دست آمده برای نمونه‌های تهیه شده در این تحقیق در شکل (۲) مشاهده می‌شوند. این اعداد تا حدود زیادی با دسته بندی لرنر تطابق دارند.

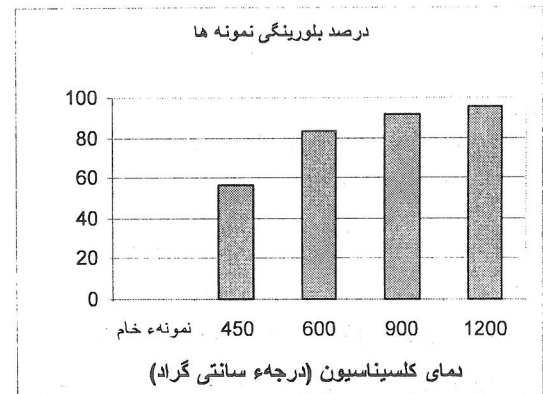
میزان بلورینگی با افزایش دمای عملیات حرارتی افزایش یافته است که امری قابل پیش‌بینی محسوب می‌شود؛ زیرا به علت افزایش دما، جابه‌جایی‌های اتمی در جهت تشکیل بلور کامل‌تر (که از نظر ترمودینامک دارای پایداری بیشتری است) پیش می‌رود.

دیگر موضوع حائز اهمیت، اندازه بلورک‌ها (crystallites) است که تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر خواص مکانیکی ماده دارد. برای محاسبه اندازه بلورک‌ها از فرمول شرر استفاده شد [۲۹]:

$$t = \frac{0.91\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2)$$

که در آن، λ طول موج اشعه ایکس بر حسب آنگستروم، B پهنای باند در نصف ارتفاع بیشینه قله بر حسب رادیان و θ_B زاویه پراش آن صفحه ای است که محاسبات بر روی آن انجام می‌شود. در اینجا، از صفحه (۰۰۲) به دلیل مستقل بودن و تیز بودن پیک متناظر با آن استفاده شد. نتایج به دست آمده برای نمونه‌ها در شکل (۳) آورده شده است.

محدوده‌ای از اندازه بلورک‌ها، که فرمول شرر در آن صادق است، ۵۰۰-۱۰۰۰ آنگستروم می‌باشد. در محدوده‌های ۵۰۰-۱۰۰۰ آنگستروم، هر چند می‌توان از این فرمول استفاده کرد، صحت آن منوط به استفاده از تکنیک‌های تجربی دقیق‌تری است [۲۹].



شکل (۲): درصد بلورینگی نمونه‌ها بر اساس رابطه (۱)

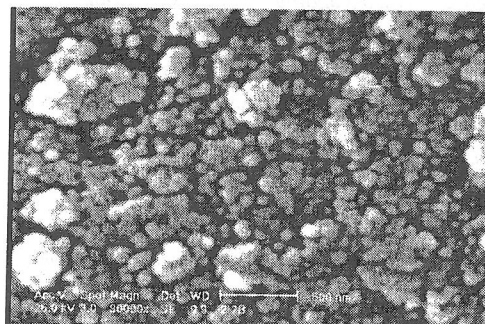
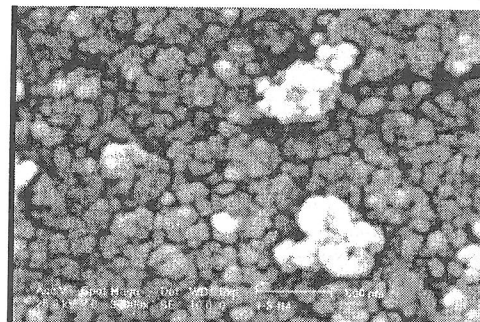
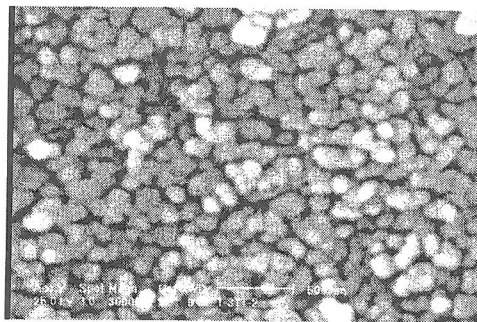
نانومتر قرار داشت. اندازه بلورکها با استفاده از روش شرر در حدود ۷ نانومتر تعیین شد.

حرارت دادن رسوب به دست آمده در محدوده ۴۵۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داد که میزان بلورینگی نمونه‌ها با افزایش دما، از حدود ۵۷ درصد در ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به حدود ۹۵ درصد در ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته است. مطالعات پراش پرتو ایکس نشان داد که در دماهای بالاتر از ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، بخش غیراستوکیومتری هیدروکسی‌آپاتیت بر اثر استحاله فازی به بتا-تری‌کلسیم‌فسفات تبدیل می‌شود.

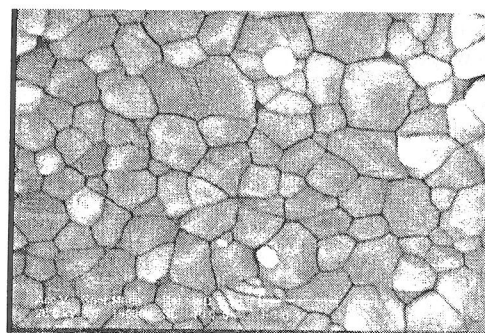
به علاوه، حرارت دادن نمونه‌ها در دماهای بالاتر از ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به جوش خوردن ذرات پودر به یکدیگر نیز منجر می‌شود که این موضوع می‌تواند حاکی از امکان‌پذیر بودن سینتر سرامیک‌های آپاتیتی نانو ساختار در دمای کمتر از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد باشد.

۵- مراجع

- [۱] Koutsopoulos S.; "Kinetic Study on the Crystal Growth of Hydroxyapatite", *Langmuir*, 17, pp 8092-8097 2001.
- [۲] Orlovskii, V. P.; Komlev, V. S.; Barinov, S. M.; "Hydroxyapatite and Hydroxyapatite-Based Ceramics", *Inorganic Materials*, Vol. 38, No. 10 pp 973-984, 2002.
- [۳] Hench L. L., "Bioceramics: From Concept to Clinic", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, pp 1487-510, 1991.
- [۴] Chris Arts, J. J.; Verdonshot, Nico; Schreurs, Berend W.; Buma, Pieter; "The use of a bioresorbable nanocrystalline hydroxyapatite paste in acetabular bone impaction grafting", *Biomaterials*, 27, pp 1110-8 2006.
- [۵] Carey, L. E.; Hockin, H.K. Xu; Simon Jr., Carl G.; Takagi, Shozo; Chow, Laurence C.; "Premixed rapid-setting calcium phosphate composites for bone repair", *Biomaterials* 26, pp.5002-5014, 2005.
- [۶] Nemati, R.; Solati-Hashjin, M.; Salahi, E.; Moztarzadeh, F.; Marghussian, V.; "Preparation and Properties of an Apatitic Calcium Phosphate Cement", *cfi/Ber. DKG Vol.82 No.8*, pp.E47-E51, 2005.
- [۷] صولتی‌هشجین، مهران؛ نعمتی، رقیه؛ ساخت سیمان استخوان آپاتیتی و بررسی خواص کاربردی آن؛ فصلنامه *سرامیک*، سال اول، شماره یک، ص. ۲۲ تا ۳۰ (۱۳۸۴).
- [۸] Kazemzadeh-Narbat, M.; Orang, F.; Solati-Hashjin, M.; Goudarzi, A.; "Fabrication of porous hydroxyapatite-gelatin composite scaffolds for bone tissue engineering", *Iranian Biomedical Journal*, Vol.10, No.4, pp.215-223 (2006).
- [۹] Weia, G.; Ma, P. X.; "Structure and properties of nano-hydroxyapatite/polymer composite scaffolds for bone tissue engineering", *Biomaterials* 25, pp 4749-4757 2004.



شکل (۴): مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به ترتیب از پایین: نمونه خشک‌شده، کلسینه شده در ۴۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد (خط مقیاس ۵۰۰ نانومتر).



شکل (۵): ریزساختار نمونه حرارت دیده در ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد

۴- نتیجه‌گیری

پودر هیدروکسی‌آپاتیت به روش رسوب‌گیری از محلول آبی نمک‌های کلسیم و فسفات سنتز شد. مطابق مطالعات میکروسکوپ الکترونی، اندازه ذرات در محدوده ۲۰۰-۲۶۰

- Dorozhkin, S. V.; "A Review on the Dissolution Models of Calcium Apatites", Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials pp. 45-61, 2002.
- Murugan, R.; Ramakrishna, S.; "Aqueous mediated synthesis of bioresorbable nanocrystalline hydroxyapatite", Journal of Crystal Growth, 274, pp. 209-213, 2005.
- Raynaud, S.; Champion, E.; Bernache-Assollant, D.; Thomas, P.; "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio II. Calcination and sintering", Biomaterials 23, pp. 1073-1080 2002.
- صولتی‌هشجین، مهران؛ تاثیر روش سنتز پودر بر ریزساختار و خواص هیدروکسی آپاتیت، رساله دکتری، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۷۶.
- Mobasherpour, I.; Solati-Hashjin, M.; Kazemzadeh, A.; "Synthesis of Nanocrystalline Hydroxyapatite By Using Precipitation Method," Journal of Alloys and Compounds, Vol. 430, No.1-2, pp.330-333, 2007.
- Solati-Hashjin, M.; Moztaarzadeh, F.; Salahi, E.; "Thermal Stability of Stoichiometric and Non-stoichiometric Hydroxyapatite Powders," Book of Abstracts of 9th CIMTEC World Forum on New Materials, June 14-19 Florence, Italy, p.271, 1998.
- Kannan, S.; Lemos, I. A. F.; Rocha, J. H. G.; Ferreira, J. M. F.; "Synthesis and characterization of magnesium substituted biphasic mixtures of controlled hydroxyapatite/b-tricalcium phosphate ratios", Journal of Solid State Chemistry 178 pp. 3190-3196 2005.
- Lerner, E.; Sarig, S.; Azoury, R.; "Enhanced Maturation of Hydroxyapatite From Aqueous Solution Using Microwave Irradiation", J. Mater. Sci. Mater. Med., 2, pp 138-141, 1991.
- Pang, Y. X.; Bao, X.; "Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles", Journal of the European Ceramic Society, 23, pp. 1697-1704 2003.
- Cullity, B. D.; "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley publication, London, 1959 (p. 94 and (p. 262).
- Ge, Z.; Baguenard, S.; Lim, L. Y.; Wee A.; Khor, E.; "Hydroxyapatite-chitin materials as potential tissue engineered bone substitutes", Biomaterials 25, pp 1049-1058 2004.
- Jones, F. H.; "Teeth and bones: application of surface science to dental materials and related biomaterials", Surface science reports 42, pp 75-205, 200.
- Onum, K.; Yamagishi, K.; Oyane, A.; "Nucleation and growth of hydroxyapatite nanocrystals for nondestructive repair of early caries lesions", Journal of Crystal Growth 282, 199-207, 2005.
- Joosten, U.; Joist, A.; Gosheger, G.; Liljenqvist, U.; Brandt, B.; von Eiff, C.; "Effectiveness of hydroxyapatite-vancomycin bone cement in the treatment of Staphylococcus aureus induced chronic osteomyelitis", Biomaterials 26, pp 5251-5258 2005.
- Yang, Y.; Kim, K. H.; Ong, J. L.; "A review on calcium phosphate coatings produced using a sputtering process—an alternative to plasma spraying", Biomaterials 26, pp 327-337, 2005.
- Yang, L.; Wei, W.; Gao, X.; Xia, J.; Tao, H.; "A new antibody immobilization strategy based on electrodeposition of nanometer-sized hydroxyapatite for label-free capacitive immunosensor", Talanta, Vol 68, Issue 1, pp 40-46, 2005.
- Murugan, R.; Ramakrishna, S.; "Development of nanocomposites for bone grafting", Composites Science and Technology, Vol 65, Issues 15-6 pp 2385-2406, 2005.
- Raynaud, S.; Champion, E.; Bernache-Assollant, D.; Thomas, P.; "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. :Synthesis, characterisation and thermal stability of powders", Biomaterials 23, pp 1065-1072 2002.
- Yanga, Z.; Jianga, Y.; Wang, Y.; Maa, L.Y.; Li, F.; "Preparation and thermal stability analysis of hydroxyapatite derived from the precipitation process and microwave irradiation method", Materials Letters, 58, pp.3586- 3590 2004.
- Liu, Y.; Hou, D.; Wang, G.; "A simple wet chemical synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods", Materials Chemistry and Physics 86 pp.69-73, 2004.