

## Synthesis of TCP-HA biphasic compositions: Evaluation of temperature and Ca/P ratio on the type and amount of phases

S. Hesaraki<sup>1</sup>, M. Hafezi<sup>2\*</sup>, K. Rajabi Monavar<sup>3</sup>, H. Mohammadi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Associate Professor, Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran, s-hesaraki@merc.ac.ir

<sup>2\*</sup> Assistant Professor, Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran  
<sup>3</sup> BS, Pardis pajoohesh Fannavaran Yazd, BT Center, Yazd Science and Technology Park (YSTP), Yazd, Iran, rajabi.mforugh@gmail.com

<sup>3</sup> M.Sc, Pardis pajoohesh Fannavaran Yazd, BT Center, Yazd Science and Technology Park (YSTP), Yazd, Iran, hosseinmohican@gmail.com

---

### Abstract

In this research, effect of temperature and calcium to phosphorus (Ca/P) ratio of raw materials on the type and the amounts of formed phases were investigated by solid state method. Calcium carbonate and dicalcium phosphate were provided as raw materials and mixed with different percentages in a way that final (Ca/P) ratio was between 1.50 to 1.67 in different batches. Then each of these mixtures was heated at temperatures of 800 to 1200 ° C for 3 hours. Phases were identified with XRD technique and quantitative assessment of phases was evaluated by RIR method and Chung relation. Results showed that in all relations and desired temperatures sintered below 1100 ° C beta tri-calcium phosphate is the dominant phase and hydroxyapatite present as second phase in the composition. In samples which sintered at 1200° C, beta TCP is transferred significantly to alpha TCP. In samples with Ca/p ratio: 1.62, 1.67, hydroxyapatite is dominant phase at 1200° C.

**Key words:** Bioceramics, Tricalcium phosphate, Hydroxyapatite, Bone, Ca/P ratio.

---

\* Corresponding author

Address: Nanotechnology and Advanced Material Departments, Materials and Energy Research Center P.O.Box316-31787, Karaj, I.R. Iran

Tel: +982636280040

Fax: +982636280024

E-mail: mhafezi@merc.ac.ir

## سنتز ترکیبات دو فازی تری کلسیم فسفات - هیدروکسی آپاتیت به روش واکنش حالت جامد: بررسی اثر درجه حرارت و نسبت Ca/P مواد واکنشگر بر نوع و مقدار فازهای تشکیل یافته

سعید حصارکی<sup>۱</sup>، مسعود حافظی اردکانی<sup>۲\*</sup>، کلثوم رجیبی منور<sup>۳</sup>، حسین محمدی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشیار، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته پژوهشگاه مواد و انرژی، البرز، ایران، s-hesaraki@merc.ac.ir

<sup>۲</sup> استادیار، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته پژوهشگاه مواد و انرژی، البرز، ایران.

<sup>۳</sup> دانش آموخته کارشناسی، سرامیک، شرکت پردیس پژوهش فناوران یزد، مرکز بیوتکنولوژی پارک علم و فناوری یزد، یزد، ایران

rajabi.mforugh@gmail.com

<sup>۴</sup> دانش آموخته کارشناسی ارشد، بیومواد، شرکت پردیس پژوهش فناوران یزد، مرکز بیوتکنولوژی پارک علم و فناوری یزد، یزد، ایران

hosseinmohican@gmail.com

### چکیده

در این تحقیق اثر درجه حرارت و همچنین نسبت کلسیم به فسفر مواد اولیه بر نوع و مقدار فازهای تشکیل شده از روش سنتز به صورت واکنش حالت جامد بررسی شده است. کربنات کلسیم و دی کلسیم فسفات به عنوان مواد اولیه تهیه و با نسبتهای مختلف طوری مخلوط شدند که نسبت نهایی کلسیم به فسفر در بچ های مختلف بین ۱/۵۰ تا ۱/۶۷ بود. سپس هر یک از این مخلوطها در دمای ۸۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت حرارت دهی شدند. شناسایی فازها با روش *XRD* و ارزیابی کمی فازهای موجود در هر نمونه با روش *RIR* و استفاده از رابطه چانگ *Chung* انجام شد. نتایج نشان داد که در تمام نسبتها و دماهای مورد ارزیابی کمتر از ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد بتا تری کلسیم فسفات فاز غالب است و هیدروکسی آپاتیت به عنوان فاز دوم در ترکیب حضور دارد. در نمونه هایی که در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد حرارت دهی شدند فاز بتا تری کلسیم فسفات به مقدار قابل توجهی به آلفا تبدیل می شود و در نمونه هایی که نسبت *Ca/P* در آنها ۱/۶۲ و ۱/۶۷ است هیدروکسی آپاتیت فاز اصلی تشکیل دهنده ماده سنتز شده در این دما است.

کلیدواژگان: بیوسرامیکها، تری کلسیم فسفات، هیدروکسی آپاتیت، استخوان، نسبت کلسیم به فسفر.

\*عهده دار مکاتبات

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، کدپستی: ۳۱۶-۳۱۷۸۷

تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۲۴، پیام نگار: mhafezi@merc.ac.ir

## ۱- مقدمه

مواد سرامیکی کلسیم فسفاتی به دلیل شباهت ترکیبی و ساختاری با بخش غیرآلی استخوان از درصد موفقیت زیادی در ترمیم آسیب‌های بافت سخت برخوردار هستند [۱،۲]. در میان کلسیم فسفات‌ها از هیدروکسی آپاتیت و تری کلسیم فسفات به طور وسیعی در ترمیم نقیصه‌های ایجاد شده در بافت سخت استفاده می‌شود [۳]. علی‌رغم زیست‌سازگاری عالی، این دو ماده نقیصی نیز دارند. سرعت تخریب هیدروکسی آپاتیت پس از کاشت در بدن برای تشکیل بافت استخوانی بهینه بسیار کم است. بتا تری کلسیم فسفات وقتی در معرض سیالات فیزیولوژیک قرار می‌گیرد سرعت زیست‌تخریب‌پذیری خیلی زیادی دارد و یون‌های کلسیم و فسفات را خیلی سریع آزاد می‌کنند [۴،۵]؛ در نتیجه ناحیه سطحی مناسب برای تشکیل سلول‌های استخوانی کاهش می‌یابد و کاربردهای بالینی آن‌ها محدود می‌شود. هیدروکسی آپاتیت تک فازی پایدار است؛ اما زیست‌تخریب‌پذیر و جایگزین مناسبی برای بافت سخت نیست [۶]. بتاتری کلسیم فسفات در مقایسه با هیدروکسی آپاتیت استحکام مکانیکی خیلی کمی دارد؛ بنابراین ترکیب این دو ماده می‌تواند ضعف یکدیگر را پوشش دهد. باید توجه داشت که نسبت کلسیم به فسفر باعث تخریب‌پذیری متفاوت در این دسته از مواد می‌شود [۷]. جراحان ارتوپد ترجیح می‌دهند از موادی استفاده کنند که به مرور زمان در بدن جذب شده و جایگزین بافت آسیب دیده شود، از اینرو سرامیک‌های کلسیم فسفاتی دو فازی طراحی شدند. سرامیک‌های کلسیم فسفاتی دو فازی سرعت زیست‌تخریب‌پذیری را کنترل می‌کنند [۸]. در این سرامیک - که از دو فاز تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت تشکیل شده است [۹] - هیدروکسی آپاتیت به عنوان فاز زیست‌فعال با قابلیت تشویق استخوان‌سازی و تری کلسیم فسفات به عنوان فاز قابل حل - که می‌تواند با بافت جدید جایگزین شود - عمل می‌کنند. اما آنچه در مورد یک کاشتنی قابل جذب اهمیت زیادی دارد سرعت جذب آن است که باید مطابق با سرعت تشکیل بافت جدید (جایگزین شدن بافت جدید) باشد؛ بنابراین کنترل مقادیر هر یک از فازهای موجود

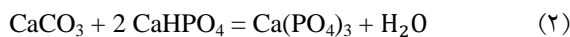
در ترکیب سیستم دوفازی تری کلسیم فسفات - هیدروکسی آپاتیت از اهمیت زیادی برخوردار است. روش‌های گوناگونی برای سنتز و کنترل هر یک از فازهای تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت به عنوان سیستمی دو فازی وجود دارند که از آن جمله می‌توان به رسوب هم‌زمان و روش اسید باز اشاره کرد که در مقالات گوناگونی بررسی شده‌اند [۱۰،۱۱]. در مطالعه‌ای چانگ-وون<sup>۱</sup> و همکاران او با روش رسوب هم‌زمان ترکیب دو فازی هیدروکسی آپاتیت-تری کلسیم فسفات را سنتز و سیلیکون را وارد ساختار کردند. آن‌ها نشان دادند این ماده توانایی ایجاد لایه‌ای جدیدی از آپاتیت را روی سطح دارد [۱۲]. در تحقیق دیگری سوپیان<sup>۲</sup> و همکاران او با روش سل-ژل ترکیب دو فازی هیدروکسی آپاتیت - تری کلسیم فسفات را سنتز و یون منگنز را وارد ساختار آن کردند [۱۳]. آن‌ها نشان دادند با اضافه شدن یون منگنز بلورینگی پودرها افزایش یافت. در تحقیق دیگری مانجوبالا<sup>۳</sup> و همکاران با روش ریزموج یا مایکروویو ترکیب تری کلسیم فسفات-هیدروکسی آپاتیت را سنتز کردند و نشان دادند با تغییر نسبت هیدروکسی آپاتیت به کلسیم فسفات می‌توان به خواص مطلوبی در ترکیب کلسیم فسفات دو فازی دست یافت [۱۴]. در تحقیق بعدی پنا<sup>۴</sup> و همکاران او با روش ترکیب مایع ترکیب دو فازی هیدروکسی آپاتیت- تری کلسیم فسفات را سنتز کردند و نشان دادند که پایداری بتا تری کلسیم فسفات با این روش افزایش می‌یابد [۱۵]. اما یکی از روش‌های مهم برای سنتز ترکیبات دو فازی تری کلسیم فسفات - هیدروکسی آپاتیت روش سنتز حالت جامد است که در آن مواد اولیه کلسیم و فسفر پس از ترکیب فیزیکی (مخلوط شدن) در دماهای ۸۰۰-۱۳۰۰ درجه سانتیگراد حرارت‌دهی می‌شوند و ترکیبات کلسیم فسفاتی مانند هیدروکسی آپاتیت و تری کلسیم فسفات به عنوان محصول واکنش ایجاد می‌شوند [۱۶]. تاکنون در تحقیقاتی ترکیبات دو فازی بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت با روش‌های سل-ژل و واکنش حالت جامد سنتز شده‌اند [۱۷،۱۸]؛ اما در این تحقیقات عوامل مؤثر بر میزان فازهای نهایی ایجاد شده مثل دما و نسبت کلسیم به فسفر در روش

<sup>1</sup>Chang-Won<sup>2</sup>Sopyan<sup>3</sup>Manjubala<sup>4</sup>Pena

مرکز بین‌المللی داده‌های انکسار است.  $I^{rel}$  شدت پیک مورد استفاده در محاسبات است و در صورتیکه پیک بیشینه هر فاز استفاده شود مقدار آن برابر ۱ است. در این تحقیق مقدار  $I^{rel}$  برابر ۱ و تشخیص فازها و تعیین مقدار نسبت شدت انکسار با استفاده از کارت‌های مرکز بین‌المللی داده‌های انکسار شماره ۰۰۶۱۹۱ برای بتا تری کلسیم فسفات، ۰۳۴۴۵۷ برای هیدروکسی آپاتیت، ۰۳۱۰۴۶ برای دی کلسیم فسفات و کارت با شماره ۰۳۵۹-۲۹ برای تعیین آلفا تری کلسیم فسفات استفاده شد.

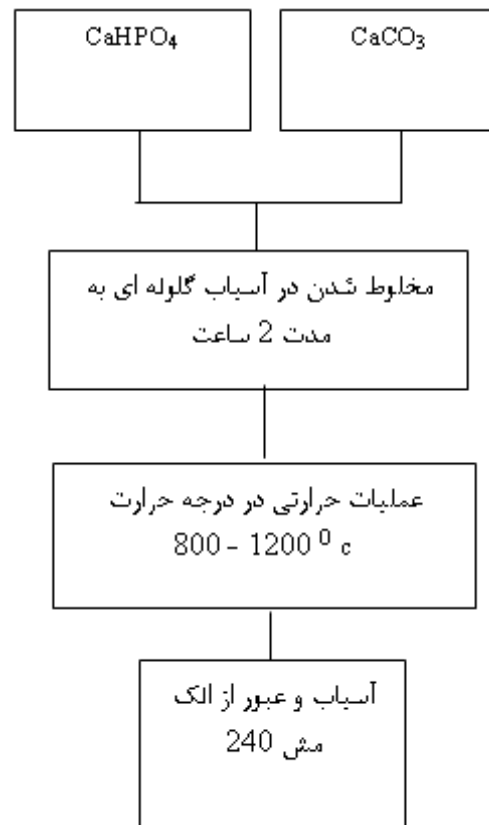
## ۲- نتایج و بحث

در شکل (۲) الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به ترکیبات به دست آمده در نسبت‌های مختلف کلسیم به فسفر و درجه حرارت‌های مختلف نشان داده شده است. در تمامی ترکیبات وقتی دما ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد است هنوز مقادیری هرچند ناچیز از مواد اولیه واکنش نکرده، یعنی کلسیم فسفات و کلسیم اکسید، در ترکیب قابل ردیابی است. فاز غالب تشکیل شده در تمام ترکیبات به استثنای ترکیباتی که در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد حرارت‌دهی شده‌اند بتا تری کلسیم فسفات است. با توجه به الگوهای پراش اشعه ایکس در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد پیک‌ها از شدت نسبی کمی برخوردارند؛ که این مسأله به معنی کامل نشدن واکنش و عدم تشکیل بتا- تری کلسیم فسفات با بلورینگی زیاد است. افزایش درجه حرارت باعث افزایش میزان بتا- تری کلسیم فسفات در اثر تکامل واکنش حالت جامد زیر می‌شود:



مقادیر هر یک از فازهای تشکیل شده و روند تغییرات هر یک از فازها با تغییر نسبت کلسیم به فسفر و درجه حرارت به ترتیب در جدول (۱) و شکل (۳) ارائه شده است. در حالتی که نسبت کلسیم به فسفر برابر ۱/۵۰، یعنی نسبت استوکیومتری فاز تری کلسیم فسفات است، در دمای ۱۰۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد، بتا- تری کلسیم فسفات تنها محصول واکنش است که در ترکیب مشاهده می‌شود؛ اما با افزایش دما از ۱۱۰۰ به ۱۲۰۰ فاز آلفا- تری کلسیم فسفات نیز در ترکیب

سنتز سیستم دوفازی به روش حالت جامد بررسی شده‌اند، بنابراین در این تحقیق به بررسی دو عامل مهم و اساسی یعنی نسبت کلسیم به فسفر مواد اولیه مورد استفاده و اثر درجه حرارت بر رفتار تشکیل فازهای نهایی سیستم‌های تری کلسیم فسفات-هیدروکسی آپاتیت پرداخته می‌شود.



شکل (۱)- روندنمایی از سنتز ترکیبات کلسیم فسفاتی دوفازی به روش حالت جامد.

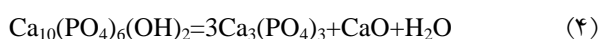
برای تعیین مقدار هر یک از فازهای موجود در ترکیب به صورت کمی از روش نسبت شدت انکسار و معادله چانگ<sup>۵</sup> (رابطه ۱) بهره گرفته شد [۸].

$$X_{\alpha} = \frac{I_{(hkl)\alpha}}{RIR_{\alpha} I_{(hkl)\alpha}^{rel}} \left[ \frac{1}{\sum_{j=1}^{\#phase} (I_{(hkl)'j} / RIR_j I_{(hkl)'j}^{rel})} \right] \quad (1)$$

در رابطه فوق  $X_{\alpha}$  مقدار یکی از فازها است که در اینجا  $\alpha$  نامیده شده است و  $j$  فاز یا فازهای دیگر موجود در ترکیب هستند.  $I_{(hkl)\alpha}$  شدت پیک مربوط به صفحه (hkl) فاز  $\alpha$  است و نسبت شدت انکسار آلفا عدد مربوط به نسبت شدت پیک فاز  $\alpha$  به فاز کوراندوم در کارت‌های استاندارد

<sup>5</sup>Chung

برخوردار است به طوری که هر قدر نسبت کلسیم به فسفر به استوکیومتری هیدروکسی آپاتیت یعنی ۱/۶۷ نزدیک می‌شود مقدار بیشتری هیدروکسی آپاتیت در ترکیب به وجود می‌آید. همچنین در محدوده دمایی ۸۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتیگراد به نظر می‌رسد در دمای بیشتر، افزایش مقدار فاز بتا-تری‌کلسیم فسفات در ترکیب پودر دو فازی به عنوان نیروی محرکه‌ای برای کاهش مقدار هیدروکسی آپاتیت و تجزیه آن به تری‌کلسیم فسفات و کلسیم اکسید عمل می‌کند (پیک کلسیم اکسید در زاویه ۳۷/۵ درجه ظاهر شده است) [۵]:



همانطور که اشاره شد مقدار فاز آلفا-تری‌کلسیم فسفات نیز با افزایش نسبت کلسیم به فسفر افزایش می‌یابد. بنابراین می‌توان گفت در مواردی که نسبت کلسیم به فسفر ۱/۵۰، ۱/۵۳ و ۱/۵۷ است، افزایش فاز آلفا-تری‌کلسیم فسفات در دمای ۱۲۰۰ با افزایش نسبت کلسیم به فسفر به دلیل تجزیه هیدروکسی آپاتیت به آلفا-تری‌کلسیم فسفات است. نکته مهم دیگری -که البته در این تحقیق بررسی نشده است- زمان حرارت‌دهی است که مستقیماً با سینتیک استحاله‌های فازی اشاره شده در ارتباط است که موضوع تحقیق بعدی این گروه خواهد بود.

### ۳- نتیجه‌گیری و جمع‌بندی

با توجه به نتایج بدست آمده، مقدار هیدروکسی آپاتیت و تری‌کلسیم فسفات موجود در ترکیب سیستم‌های دو فازی که به روش حالت جامد سنتز می‌شوند، به شدت به درجه حرارت سنتز و نسبت کلسیم به فسفر مورد استفاده در بیج اولیه وابسته است. دماهای مناسب برای رسیدن ترکیبات دو فازی در محدوده ۹۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتیگراد قرار دارد و در دمای بیشتر پلی‌مرف دیگر آلفا-تری‌کلسیم فسفات ظاهر می‌شود. در مواردی که نسبت کلسیم به فسفر ۱/۶۲ و ۱/۶۷ است، افزایش دمای حرارت‌دهی باعث افزایش درصد فاز هیدروکسی آپاتیت می‌شود؛ ولی وقتی نسبت کلسیم به فسفر کمتر از ۱/۶ است افزایش دما باعث کاهش هیدروکسی آپاتیت می‌شود.

تری‌کلسیم فسفات و بتا-تری‌کلسیم فسفات است. این درحالی است که در دمای ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد هیدروکسی آپاتیت به عنوان فاز دوم در ترکیب پودر حضور دارد. تشکیل هیدروکسی آپاتیت از طریق واکنش زیر قابل تصور است:



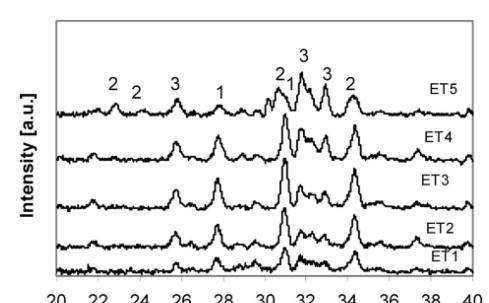
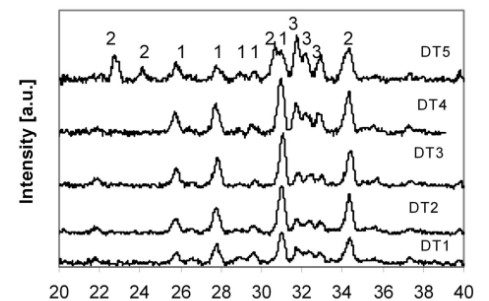
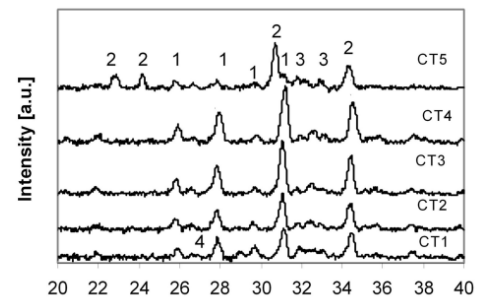
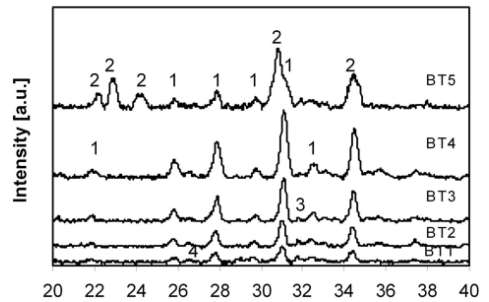
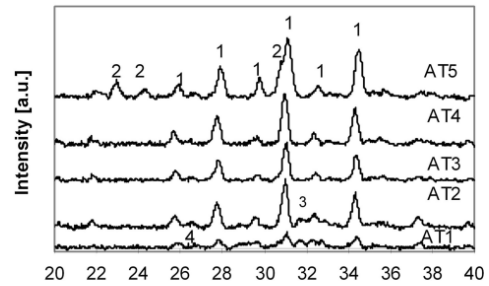
هیدروکسی آپاتیت با افزایش دما به تدریج محو شده است.

برای محاسبه کمی فازهای موجود در ترکیب هر یک از پودرهای سنتز شده از روش نسبت شدت انکسار و معادله چانگ استفاده شده است. این معادله از آن جهت قابل استفاده است که اولاً تمام فازهای موجود در ترکیب مواد سنتز شده، شناخته شده هستند و فاز ناشناخته‌ای در ترکیب وجود ندارد و ثانیاً هیچ فاز آمورفی در ترکیب نمونه‌ها وجود ندارد. در غیر اینصورت معادله مذکور برای تعیین مقدار فازها مناسب نیست.

در تمام نسبت‌های کلسیم به فسفر در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد، فاز آلفا-تری‌کلسیم فسفات مشاهده می‌شود؛ اما مقدار این فاز نسبت به فاز بتا-تری‌کلسیم فسفات با افزایش مقدار کلسیم به فسفر افزایش می‌یابد به طوری که به عنوان مثال در حالتی که نسبت کلسیم به فسفر ۱/۵۰ است حدود ۳۹ درصد ترکیب و وقتی این نسبت ۱/۵۷ است ۶۵ درصد ترکیب را فاز آلفا-تری‌کلسیم فسفات تشکیل داده است.

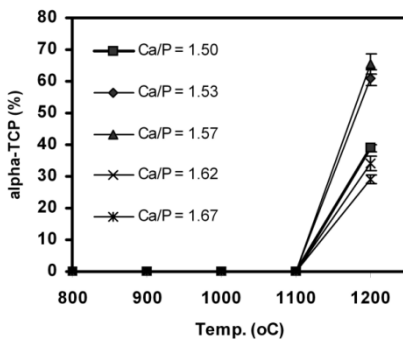
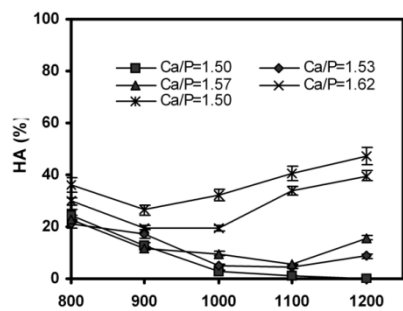
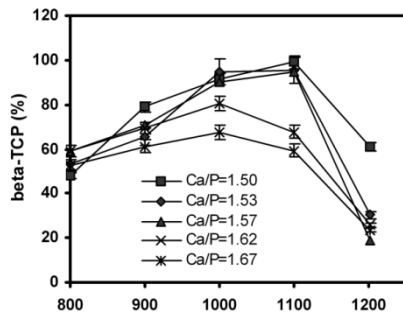
نکته قابل توجه دیگر آن است که با افزایش نسبت کلسیم به فسفر مقدار فاز هیدروکسی آپاتیت تشکیل شده در دمای ۱۱۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد و در نسبت کلسیم به فسفر ۱/۶۷ پودری که در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد حرارت‌دهی شده، غالباً از هیدروکسی آپاتیت تشکیل شده است؛ اما در مورد سایر دماها یعنی ۸۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتیگراد با افزایش دما مقدار هیدروکسی آپاتیت کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج مقادیر هر یک از فازهای ایجاد شده علاوه بر نسبت اولیه کلسیم به فسفر تابع درجه حرارت نیز هستند. در مورد تشکیل هیدروکسی آپاتیت در سیستم دو فازی، نسبت کلسیم به فسفر از اهمیت زیادی

AT5, AT4, AT3, AT2, AT1  
 BT5, BT4, BT3, BT2, BT1  
 CT5, CT4, CT3, CT2, CT1  
 DT5, DT4, DT3, DT2, DT1  
 ET5, ET4, ET3, ET2, ET1



Ca/P	T <sub>1</sub> =۱۱۰۰	T <sub>2</sub> =۱۱۰۰	T <sub>3</sub> =۱۱۰۰	T <sub>4</sub> =۱۱۰۰	T <sub>5</sub> =۱۲۰۰
۱.۵۰	۴۸-۲۵*	۷۹-۱۳	۹۲-۴	۹۹-۱	۶۱-۰-۳۹**
۱.۵۳	۵۴-۲۱	۶۶-۱۷	۹۵-۵	۹۵-۵	۳۰-۹-۶۱
۱.۵۷	۲۳-۵۹	۷۱-۱۲	۹۰-۱۰	۹۵-۶	۱۹-۱۶-۶۵
۱.۶۲	۲۳-۵۹	۶۹-۲۰	۸۱-۱۹	۶۸-۳۴	۲۶-۴۰-۳۵
۱.۶۷	۵۲-۳۶	۶۱-۲۶	۶۸-۳۲	۵۹-۴۱	۲۳-۴۷-۲۹

\* عدد سمت چپ مربوط به بتا تری کلسیم فسفات و عدد سمت راست مربوط به هیدروکسی آپاتیت است.  
 \*\* عدد آخر (پایین در ستون ۱۲۰۰) مربوط به آلفا تری کلسیم فسفات است.



شکل (۳) - روند تغییرات کمی هریک از فاز های موجود در پودرهای کلسیم فسفاتی سنتز شده با تغییر درجه حرارت و همچنین تغییر نسبت کلسیم به فسفر در ترکیب اولیه.

شکل (۲) - الگوی پراش اشعه ایکس از ترکیبات کلسیم فسفاتی سنتز شده با نسبت کلسیم به فسفر مختلف در مواد اولیه در دماهای مختلف. ۱- بتا- تری کلسیم فسفات، ۲- آلفا- تری کلسیم فسفات، ۳: هیدروکسی آپاتیت، ۴: کلسیم فسفات. در نامگذاری ها T<sub>1</sub>=۸۰۰

- [13] Sopyan I., Ramesh S., Effects of manganese doping on properties of sol-gel derived biphasic calcium phosphate ceramics; *Ceramics International*, 2011; 37: 3703–3715.
- [14] Manjubala I., Sivakumar M., In-situ synthesis of biphasic calcium phosphate ceramics using microwave irradiation; *Materials Chemistry and Physics*, 2001; 71: 272–278.
- [15] Pen˜ J.A., Vallet-Regı M., Hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic materials prepared by a liquid mix technique; *Journal of the European Ceramic Society*, 2003; 23: 1687–1696.
- [16] 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*, 2002; 23: 1065–1072.
- [17] Chen J., Wang Y., A simple sol-gel technique for synthesis of nanostructured hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic powders; *Materials Letters*, 2011; 65: 1923–1926.
- [18] Ramachandra R., Roopa H.N., Solid state synthesis and thermal stability of HAP and HAP – b-TCP composite ceramic powders; *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1997; 8: 511 – 518.

#### ۴- سپاسگزاری

بدینوسیله از زحمات آقای مهندس حبیبی کاربر محترم دستگاه دیفراکتومتر به خاطر تهیه الگو های پراش اشعه ایکس تشکر و قدردانی بعمل می آید.

#### ۵- مراجع

- [1] Costantino P.D, Friedman C.D, Synthetic bone graft substitutes; *Otolaryngol Clin North Am*, 1994; 27: 1037-1074.
- [2] Chohayeb A.A, Chow L.C, Tsaknis P., Evaluation of calcium phosphate as a root canal sealer-Filler material; *J Endodont*, 1987; 13: 384-387.
- [3] Joshi A.P., Plain J., Alkalay R.N., Schwardt J., Glazer P.A., Enhancement of spinal fusion using calcium phosphate-based graft substitutes; *The spine J*, 2002; 2: 26-27.
- [4] Hsu C.K, The preparation of biphasic porous calcium phosphate by the mixture of  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCO}_3$ ; *Mater Chem Phys*, 2003; 80: 409-420.
- [5] Nezahat K., Cuneyt T., Synthesis of calcium hydroxyapatite tricalcium phosphate (HA-TCP) composite bioceramic powders and their sintering behavior; *J Am Ceram Soc*, 1998; 81: 2245-2252.
- [6] Tas A.C., Korkusuz F., Timucin M., Akkas N., An investigation of the chemical synthesis and high temperature sintering behavior of calcium hydroxyapatite (HA) and tricalcium phosphate (TCP) bioceramics; *J Mater Sci: Mater Med*, 1997; 8: 91-96.
- [7] Reyes J.P., Celorico J.R., Dela Cuesta L.C., Filio J.M., Daan L.G., Bernardo S.T., Abano J.M., Bioceramic Orbital Plate Implant; *J Mater online*, 2005; 1: 1-7.
- [8] Chung F.H., Quantitative interpretation of X-ray diffraction patters. I. Matrix-flushing method of quantitative multicomponent analysis; *J Appl Crystallography*, 1974; 7: 519-525.
- [9] Chen J., A simple sol-gel technique for synthesis of nanostructured hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic powders; *J Materials Letters*, 2011; 65: 1923–1926.
- [10] Pen˜ J.A., Vallet-Regı M., Hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic materials prepared by a liquid mix technique; *J European Ceramic Society*, 2003; 23: 1687–1696.
- [11] Victoria E.C., Gnanam F.D., Synthesis and characterisation of biphasic calcium phosphate; *Trends Biomater. Artif. Organs*, 2002; 16: 12– 14.
- [12] Song C.W., Kim T.W., Kim D.H., Jin H.H., Hwang K.H., Lee J.K., Park H.C., Yoon S.Y., In situ synthesis of silicon-substituted biphasic calcium phosphate and their performance in vitro; *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2012; 73: 39–45.