

Development and Evaluation of Zn²⁺ Co-Substituted β-Tricalcium Phosphate Bioceramics

Hannane Taheri¹, Samaneh Nikpar¹, Rahim Naghizade², Hamidreza Rezaie^{3*}, Maryam Salehi⁴

¹ MSc Student, School of Materials and Metallurgical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Tehran, Iran.

² Associate Professor, School of Materials and Metallurgical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Tehran, Iran.

³ Professor, School of Materials and Metallurgical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Tehran, Iran.

⁴ Assistant Professor, School of Materials and Metallurgical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Tehran, Iran.

*Corresponding Author's Email: hrezaie@iust.ac.ir (Hamidreza Rezaie)

Paper History:

Received: 2026-02-23

Revised: 2026-05-17

Accepted: 2026-06-14

Keywords:

β-Tricalcium Phosphate (β-TCP),
Zn²⁺ Substitution,
Ion co-Substitution,
Precipitation Method,
Bioceramics

Abstract β-Tricalcium phosphate (β-TCP) is a widely studied calcium phosphate phase due to its well-defined crystal structure and its ability to accommodate ionic substitution within the lattice. In this work, β-TCP powders were synthesized via a controlled precipitation route, followed by partial substitution of Ca²⁺ with Zn²⁺ to examine the influence of Zn incorporation on phase formation and structural evolution. The formation of the β-TCP phase and the absence of detectable secondary phases were verified using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and thermal analysis. The results show that Zn²⁺ substitution induces measurable changes in the diffraction features consistent with lattice modification and is accompanied by increased crystallinity and improved microstructural uniformity. Overall, the findings demonstrate that controlled Zn²⁺ incorporation provides an effective approach for tuning the structural and physicochemical characteristics of β-TCP powders.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2026.577674.1360>

URL: https://www.jamt.ir/article_245800.html

1. INTRODUCTION

Calcium phosphate systems have been extensively investigated as a versatile class of inorganic materials due to their compositional diversity, phase transformations, and the wide range of physicochemical behaviors that can be achieved through controlled processing (Bohner et al., 2020). These materials are commonly categorized into ceramics and cementitious systems. Calcium phosphate ceramics are typically produced through sintering routes using phases such as hydroxyapatite (HA) and α- or β-tricalcium phosphate (β-TCP), whereas calcium phosphate cements (CPCs) are formulated as reactive powder–liquid systems capable of hardening in situ via dissolution–precipitation mechanisms (Nikpar, Khavandi, et al., 2025; Sinusaite et al., 2020). From a materials engineering perspective, key parameters such as setting time, rheological behavior of the paste, and post-hardening mechanical performance are critical for evaluating the processing–structure–property relationships of CPCs (Sainz et al., 2023). The final phase assemblage obtained in CPCs systems is highly sensitive to reaction conditions, particularly pH, which governs the thermodynamic stability and kinetic pathways of calcium phosphate precipitation. At pH values above 4.2, hydroxyapatite formation is generally favored, whereas under more acidic conditions, brushite (CaHPO₄·2H₂O) or monetite (CaHPO₄) becomes the predominant reaction product (Zhang et al., 2024). These phases exhibit

distinct stability profiles and transformation behavior; HA is comparatively stable, while brushite and monetite are metastable under a range of aqueous environments and may undergo faster dissolution or phase conversion depending on the chemical conditions (Bohner et al., 2020). Consequently, precise control of reaction chemistry and phase evolution remains a central challenge in tailoring the structural and physicochemical characteristics of calcium phosphate cement systems.

2. MATERIALS AND METHODS

Zinc-substituted β-TCP powders were synthesized via a controlled wet-chemical precipitation method using analytical-grade reagents and deionized water. The Ca/P molar ratio was fixed at 1.5 to favor β-TCP formation (Bohner et al., 2020). Calcium and zinc nitrate solutions were gradually added to a diammonium hydrogen phosphate solution, while the pH was maintained between 10 and 11 using diluted ammonium hydroxide to ensure complete precipitation (Pejchalová et al., 2021). The suspension was aged for 24 h, filtered, washed, and dried at 100 °C, followed by calcination at 700 °C for 3 h (Bohner et al., 2020). Phase composition and structural features were evaluated using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and Scanning Electron Microscopy (SEM).

2.1. Synthesis of β-TCP Cement

Please cite this article as: Taheri, H., Nikpar, S., Naghizade, R., Rezaie, H., & Salehi, M. (2026) Development and Evaluation of Zn²⁺ Co-Substituted β-Tricalcium Phosphate Bioceramics. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 15, No. 1, 27-37. [in Persian]. <https://doi.org/10.30501/jamt.2026.577674.1360>



Undoped β -TCP powder was synthesized using calcium nitrate tetrahydrate and ammonium phosphate as precursors. Calcium nitrate tetrahydrate (7 g) was dissolved in 70 mL of deionized water, while ammonium phosphate (2 g) was dissolved in 40 mL of deionized water under magnetic stirring at 500 rpm. The phosphate solution was gradually added to the calcium solution, and the pH was adjusted from approximately 6 to 10 by the dropwise addition of aqueous ammonia. The resulting precipitate was dried at 50 °C for 24 h, washed under vacuum to remove residual ammonia, and dried again at 50–60 °C. After grinding, the powder was calcined at 700 °C at a heating rate of 5 °C·min⁻¹ to obtain the final β -TCP powder.

2.2. Preparation of Zn-Substituted β -TCP

Zinc-substituted β -TCP powders were prepared using a controlled precipitation method. Aqueous solutions of calcium nitrate and zinc nitrate were gradually added to a diammonium hydrogen phosphate solution, while the pH was maintained between 10 and 11 using diluted ammonia to ensure complete precipitation (Bohner et al., 2020). The resulting suspension was aged at room temperature for 24 h, then filtered, washed, and dried at 100 °C for 12 h, followed by calcination at 700 °C for 12 h. The Zn²⁺ substitution level was fixed at $x = 0.02$ in the Ca_{3-x}Zn_x(PO₄)₂ composition, and the samples were designated as C1 (undoped) and C2 (Zn-substituted) (Sainz et al., 2023). Table 1 presents the naming convention for the synthesized β -TCP Powders.

Table 1. Nomenclature of Precipitation-Synthesized β -TCP Powders

No.	Sample Code	Sample	Zn Substitution Level (x) in Ca _{3-x} Zn _x (PO ₄) ₂	Ca/P Molar Ratio
1	C1	β -TCP	0.00	1.5
2	C2	β -TCP Zn	0.02	1.5

2.3. Phase Identification

Phase identification of the synthesized powders was carried out using XRD with a Bourestnik DRON-8 diffractometer equipped with Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406$ Å), operated at 40 kV and 30 mA. Diffraction patterns were recorded over the 2 θ range of 10–60° at a scanning rate of 2°·min⁻¹. The obtained data were analyzed using reference patterns from the JCPDS database to confirm the formation of the β -TCP phase and detect any possible secondary phases (Sainz et al., 2023). Finally, the nominal chemical composition of the β -TCP powders was designed according to the objectives of this study, with the substitution of Ca²⁺ by Zn²⁺ fixed at $x = 0.02$ and the Ca/P molar ratio maintained at 1.5 to ensure the formation of the β -TCP phase (Zhang et al., 2024).

2.4. In Vitro Degradation Evaluation

The in vitro degradation behavior of undoped and Zn-substituted β -TCP cements was evaluated by immersion in simulated body fluid (SBF) at 37 ± 1 °C. The degradation rate was determined based on the percentage of weight loss calculated from the difference between the initial and final weights of the samples after defined immersion periods.

2.5. Characterization of hydrogels

The microstructure of the samples was analyzed using SEM (VEGA-II, TESCAN, Czech Republic). Compressive mechanical properties, swelling behavior, biodegradation, and cytotoxicity were also assessed in this study. Compressive strength was then determined using a uniaxial compressive testing machine (DBBP-50, Bong Shin, Korea).

3. RESULTS AND DISCUSSION

XRD analysis confirmed the formation of phase-pure β -TCP at a calcination temperature of 700 °C, with no detectable secondary phases, indicating that higher temperatures primarily influence crystallinity rather than phase composition. Zinc substitution preserved the β -TCP structure while inducing slight peak shifts toward higher 2 θ values, which can be attributed to lattice contraction caused by the smaller ionic radius of Zn²⁺, along with a reduction in crystallite size (Fig. 1) (Bohner et al., 2020).

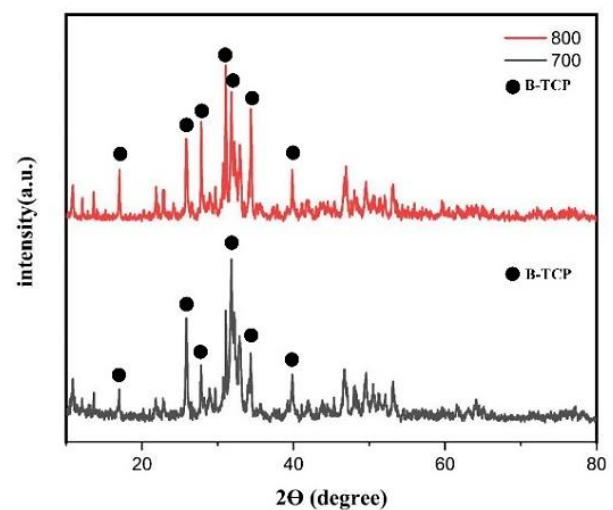


Figure 1. Comparison of XRD patterns of β -TCP powders calcined at 700 °C and 800 °C.

FTIR spectra further verified the stability of the β -TCP phase after calcination, showing characteristic phosphate vibrational bands along with minor carbonate and hydroxyl groups, suggesting limited surface carbonation without phase alteration (Figs. 2 and 3) (Sainz et al., 2023).

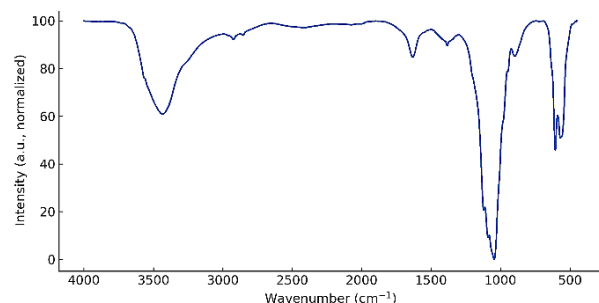


Figure 2. FTIR spectra of β -TCP.

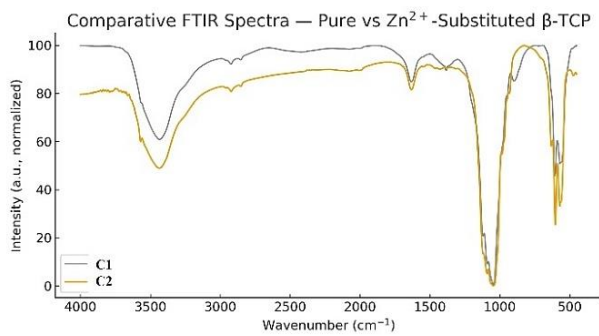


Figure 3. FTIR spectra of Zn-substituted β -TCP.

SEM observations revealed that Zn incorporation led to a more compact and homogeneous microstructure with finer crystallites, providing increased surface area and enhanced nucleation sites. Overall, the combined structural and microstructural results demonstrate that Zn substitution effectively improves the crystallinity, surface characteristics, and early bioactivity potential of β -TCP without compromising its phase stability (Figs. 4 and 5).

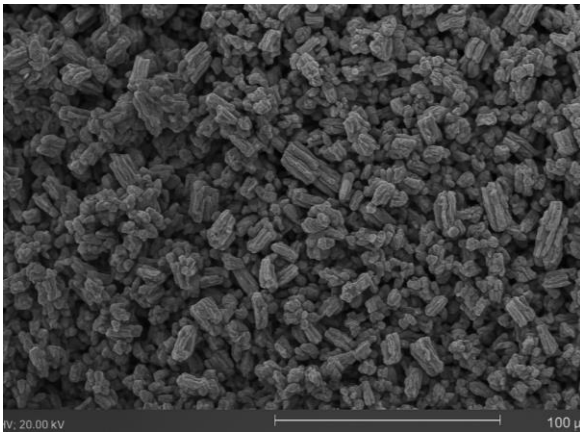


Figure 4. The SEM micrograph of the Zn-substituted β -TCP cement after 1 day of SBF immersion.

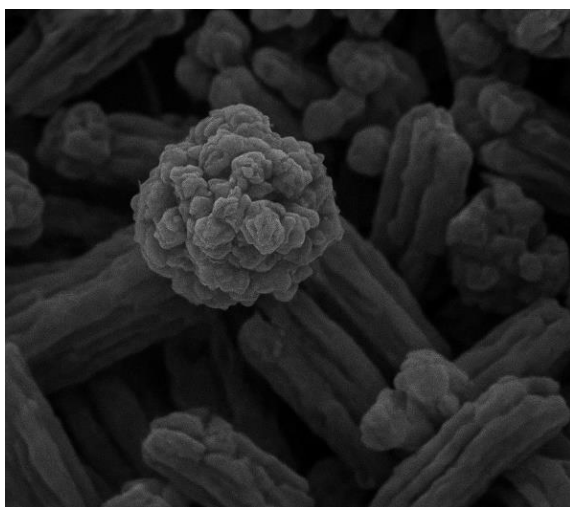


Figure 5. Magnified view showing spherical apatite clusters formed on Zn- β -TCP surface after immersion in SBF for 1 day.

4. CONCLUSION

Pure and Zn²⁺-substituted β -TCP powders were successfully synthesized via a controlled chemical precipitation route followed by calcination at 700 °C.

XRD confirmed the formation of phase-pure β -TCP under the applied processing conditions, while the Zn²⁺-substituted compositions exhibited slight peak shifts toward higher 2θ values, consistent with lattice contraction resulting from the incorporation of the smaller Zn²⁺ ion into Ca²⁺ sites. FTIR further verified the preservation of the characteristic phosphate vibrational bands of β -TCP, indicating that the fundamental structural framework remained intact after substitution and thermal treatment. In addition, immersion in an ion-containing aqueous medium, SBF, revealed surface precipitation behavior consistent with dissolution-reprecipitation processes, with the Zn²⁺-substituted samples exhibiting a denser and more uniform surface product layer compared to pure β -TCP. Overall, the results demonstrate that controlled Zn²⁺ incorporation provides an effective strategy for tuning the phase stability, lattice characteristics, and surface reactivity of β -TCP powders, offering a robust pathway for engineering their physicochemical properties through ionic substitution.

REFERENCES

1. Böhner, M., Santoni, B. L. G., & Döbelin, N. (2020). β -tricalcium phosphate for bone substitution: Synthesis and properties. *Acta Biomaterialia*, 113, 23–41. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.06.022>
2. Nikpar, S., Khavandi, A., Javadpour, J., & Rezaie, H. R. (2025). Investigation of the Effects of Hydroxyapatite Particles and Carbon Nanotubes on the Mechanical and Biological Properties of Chitosan/Gelatin Composites. *Journal of Advanced Materials and Technologies*. <https://doi.org/10.30501/jamt.2025.500143.1317>
3. Pejchalová, L., Roleček, J., & Salamon, D. (2021). Why freeze-casting brings different phase composition of calcium phosphates? *Open Ceramics*, 7, 100161. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100161>
4. Sainz, M. A., Serena, S., & Caballero, A. (2023). Synthesis and properties of Zn and Zn–Mg-doped tricalcium phosphates obtained by Spark Plasma Sintering. *Ceramics International*, 49(12), 19569–19577. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.104>
5. Sinusaite, L., Popov, A., Antuzevics, A., Mazeika, K., Baltrunas, D., Yang, J.-C., Hornig, J. L., Shi, S., Sekino, T., Ishikawa, K., Kareiva, A., & Zarkov, A. (2020). Fe and Zn co-substituted beta-tricalcium phosphate (β -TCP): Synthesis, structural, magnetic, mechanical and biological properties. *Materials Science and Engineering: C*, 112, 110918. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110918>
6. Zhang, L., Li, Z., Lu, T., He, F., & Ye, J. (2024). Preparation and properties of porous calcium phosphate ceramic microspheres modified with magnesium phosphate surface coating for bone defect repair. *Ceramics International*, 50(5), 7514–7527. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.055>



مقاله‌ی کامل پژوهشی

توسعه و ارزیابی بیوسرامیک‌های β -تری‌کلسیم فسفات با جانشینی هم‌زمان یون رویحنانه طاهری^۱، سمانه نیک‌پر^۱، رحیم نقی‌زاده^۲، حمیدرضا رضایی^۳، مریم صالحی^۴^۱دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده‌ی مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران^۲دانشیار، دانشکده‌ی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران^۳استاد، دانشکده‌ی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران^۴استادیار، دانشکده‌ی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

چکیده در این پژوهش، پودرهای β -تری‌کلسیم فسفات (β -TCP) به روش رسوب‌دهی کنترل‌شده سنتز شد و اثر جانشینی یون Zn^{2+} ($x = 0/02$) بر ویژگی‌های ساختاری و ریزساختاری آن بررسی شد. الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) تشکیل فاز خالص β -TCP را تأیید کردند. محاسبات انجام‌شده براساس معادله‌ی شرر و پیک (۲۱۱) نشان داد که اندازه‌ی بلورک از حدود $2/0$ نانومتر در نمونه‌ی خالص به $3/0$ نانومتر در نمونه‌ی حاوی Zn^{2+} افزایش یافته است. همچنین، جابه‌جایی پیک مشخصه از $31/36^\circ$ به $31/72^\circ$ بیانگر ایجاد تغییرات ساختاری ناشی از جانشینی یونی در شبکه‌ی بلوری است. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) حضور گروه‌های فسفاتی مشخصه را تأیید کرد و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تغییر در یکنواختی و ریخت‌شناسی ذرات را نشان داد. در مجموع، نتایج حاکی از آن است که جانشینی کم‌مقدار Zn^{2+} می‌تواند به‌عنوان رویکردی مؤثر برای تنظیم ویژگی‌های بلوری و ریزساختار β -TCP در فرایند سنتز رسوبی کنترل‌شده استفاده شود.

تاریخچه‌ی مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۴/۱۲/۰۴

بازنگری: ۱۴۰۴/۰۲/۲۷

پذیرش قطعی: ۱۴۰۵/۰۳/۲۴

کلیدواژه‌ها:

 β -تری‌کلسیم فسفات (β -TCP)،جانشینی یون Zn^{2+}

بیوسرامیک‌ها،

فسفات‌های کلسیم

<https://doi.org/10.30501/jamt.2026.577674.1360>URL: https://www.jamt.ir/article_245800.html

۱- مقدمه

ریزساختار، اندازه‌ی بلورک و میزان تخلخل قرار دارد. از این رو، کنترل هم‌زمان ساختار بلوری و تحول ریزساختار یکی از چالش‌های اساسی در مهندسی این دسته از مواد است (Bohner et al., 2020; Sinusaite et al., 2020). تغییرات جزئی در ترکیب شیمیایی یا مسیر سنتز می‌تواند به تغییر در پارامترهای شبکه، میزان بلورینگی، توزیع اندازه‌ی ذرات و رفتار فیزیک و شیمیایی منجر شود؛ عواملی که در مقیاس میکرو و نانو نقش تعیین‌کننده‌ای در عملکرد نهایی این مواد دارند (Nikpar et al., 2025a; Sainz et al., 2023). از میان فازهای متعدد فسفات کلسیم، β -TCP به دلیل ساختار بلوری مشخص، حضور جایگاه‌های کلسیمی با محیط‌های هماهنگی متفاوت و قابلیت پذیرش جانشینی یونی مورد توجه گسترده قرار گرفته است. β -TCP در سامانه‌ی سه‌تایی $CaO-P_2O_5-H_2O$ به‌عنوان فازی

از میان فازهای متعدد فسفات کلسیم، β -تری‌کلسیم فسفات (β -TCP) به دلیل ساختار بلوری مشخص، وجود جایگاه‌های کلسیمی با محیط‌های هماهنگی متفاوت و قابلیت پذیرش جانشینی یونی، مورد توجه گسترده قرار گرفته است (Schröter et al., 2020). β -TCP در سامانه‌ی سه‌تایی $CaO-P_2O_5-H_2O$ به‌عنوان فازی با پایداری حرارتی مناسب شناخته می‌شود و تغییرات ریزساختاری آن در پاسخ به تغییر ترکیب یا شرایط فرآوری می‌تواند الگوهای مهمی از رفتار سینتیکی و ترمودینامیکی مواد فسفاتی را آشکار سازد (Vallejos Baier et al., 2019). همچنین، ویژگی‌های مکانیکی و پایداری ساختاری سرامیک‌های مبتنی بر فسفات کلسیم به‌شدت تحت‌تأثیر

*عهده‌دار مکاتبات: حمیدرضا رضایی

نشانی: ایران، تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده‌ی مهندسی مواد و متالورژی

پیام‌نگار: hrezaie@iust.ac.ir

پایداری حرارتی مناسب شناخته می‌شود و تغییرات ریزساختاری آن در پاسخ به تغییر ترکیب یا شرایط فرآوری می‌تواند الگوهای مهمی از رفتار سینتیکی و ترمودینامیکی مواد فسفاتی آشکار کند (Pejchalová et al., 2021; Zhang et al., 2024). علاوه بر این، ویژگی‌های مکانیکی سرامیک‌های مبتنی بر فسفات کلسیم غالباً تحت تأثیر ریزساختار و میزان تخلخل قرار دارد و در نتیجه کنترل هم‌زمان ساختار بلوری و ریزساختار یکی از چالش‌های محوری در مهندسی این دسته از مواد است (Maslova et al., 2023).

یکی از راهبردهای مؤثر برای تنظیم ساختار و ریزساختار β -TCP بهره‌گیری از جانشینی یونی است؛ رویکردی که از طریق ایجاد تغییر در تعادل بار الکتریکی، کرنش شبکه‌ای و انرژی آزاد تشکیل فاز می‌تواند بر پایداری فازی، رفتار حرارتی و مسیرهای رشد بلوری تأثیرگذار باشد (Copete et al., 2024). در میان یون‌های جانشین، یون روی (Zn^{2+}) به دلیل اختلاف شعاع یونی در مقایسه با Ca^{2+} و توانایی تأثیرگذاری بر محیط‌های هماهنگی شبکه اهمیت ویژه‌ای دارد (Sainz et al., 2023). مطالعات پیشین نشان داده‌اند که حضور Zn^{2+} می‌تواند بر تشکیل فاز، پایداری بلوری، نرخ رشد بلورها و یکنواختی ریزساختار اثرگذار باشد (Nikpar et al., 2026; Sainz et al., 2023). با این حال، اثر مقادیر کم و کنترل‌شده‌ی جانشینی Zn^{2+} بر پارامترهای شبکه و پهن‌شدگی پیک‌های پراش، به‌ویژه در مسیرهای سنتزی مبتنی بر رسوب‌دهی کنترل‌شده، تاکنون به صورت نظام‌مند بررسی نشده است. از سوی دیگر، وابستگی این تغییرات به شرایط فرایندی و سطح جانشینی ضرورت انجام مطالعات تجربی دقیق را برجسته می‌سازد (Sainz et al., 2023).

بر این اساس، در پژوهش حاضر، پودرهای β -TCP به روش رسوب‌دهی کنترل‌شده سنتز و بخشی از یون‌های Ca^{2+} با Zn^{2+} با نسبت جانشینی $x = 0.102$ جایگزین شدند (Dong et al., 2024). این مقدار به صورت هدفمند به‌عنوان سطحی کم و پایدار انتخاب شد تا بدون ایجاد فازهای ثانویه، اثر خالص Zn^{2+} بر تشکیل فاز، تغییرات پارامترهای شبکه و تحول ریزساختار ارزیابی شود (O'Neill et al., 2017). نوآوری این مطالعه در تمرکز بر جانشینی کم‌مقدار Zn^{2+} در مسیر سنتزی کنترل‌شده و تحلیل کمی تغییرات ساختاری براساس جابه‌جایی قله‌های

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

کلیه‌ی مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از گرید آزمایشگاهی و محصول شرکت مرک (Merck, Germany) تهیه شدند. کلسیم نیترات چهارآبه ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) و دی‌آمونیم هیدروژنفسفات ($(NH_4)_2HPO_4$) به ترتیب به‌عنوان منابع یون‌های کلسیم و فسفات استفاده شدند. همچنین، روی نیترات شش‌آبه ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) به‌عنوان پیش‌ساز Zn^{2+} به کار رفت. برای تنظیم و کنترل pH از محلول آمونیاک و اسید نیتریک استفاده شد. در تمامی مراحل آزمایش، آب دی‌یونیزه به‌عنوان حلال به کار گرفته شد. نسبت مولی Ca/P برابر ۱/۵ در نظر گرفته شد تا شرایط استوکیومتری مناسب برای تشکیل فاز β -TCP فراهم شود (Bohner et al., 2020).

۲-۲- سنتز سیمان بتاتری کلسیم فسفات

برای تولید حدود ۵ گرم از سیمان β -TCP بدون افزودنی نیترات روی، از ۷ گرم نیترات کلسیم چهارآبه در ۷۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه و ۲ گرم آمونیم فسفات در ۴۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه استفاده شد که تحت هم‌زدن توسط همزن مغناطیسی SH-130V (کره، Vison Scientific) با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه حل شد. محلول فسفات تدریجاً به محلول کلسیم اضافه شد. pH با افزودن قطره‌ای آمونیاک به آن تا عدد ۱۰ تنظیم شد. رسوبات به‌دست‌آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه‌ی سلسیوس خشک شدند. سپس، با استفاده از پمپ خلأ (Kawaki, V-40JP)،

1. X-ray diffraction

2. Fourier transform infrared spectroscopy

3. Scanning electron microscopy

تحلیل شدند تا تشکیل فاز β -TCP تأیید و وجود هرگونه فاز ثانویه احتمالی بررسی شود.

۲-۴-۲- مطالعه ریزساختار

ریزساختار و اندازه‌ی حفرات سیمان‌های تهیه‌شده با استفاده از دستگاه SEM (مدل II-VEGA، شرکت TESCAN، جمهوری چک) تحت ولتاژ شتاب‌دهنده‌ی ۱۰ یا ۲۰ کیلوولت بررسی شد. بر این اساس، نمونه‌ها در راستای افقی شکسته شدند و برای جلوگیری از تجمع الکترون‌ها در سطح با لایه‌ی نازکی از نقره پوشش داده و با میکروسکوپ الکترونی مطالعه شدند. به منظور کمی‌سازی تغییرات ریخت‌شناختی، تحلیل تصاویر SEM با استفاده از نرم‌افزار ImageJ انجام شد.

۲-۴-۳- مطالعه FTIR

به منظور شناسایی گروه‌های عاملی و بررسی باندهای ارتعاشی مرتبط با یون‌های فسفات در نمونه‌های تهیه‌شده، از FTIR استفاده شد. طیف‌ها با دستگاه FTIR مدل ALPHA (Bruker, Germany) در بازه‌ی عدد موجی 4000 تا 400 cm^{-1} و ثبت شدند. نمونه‌ها پس از خشک‌سازی کامل با پودر KBr مخلوط و به صورت قرص شفاف فشرده تهیه شدند.

۲-۴-۴- ارزیابی رفتار تخریب برون‌تنی

به منظور بررسی رفتار تخریب برون‌تنی نمونه‌های C1 و C2، آزمون غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی‌شده مایع بدن (SBF) انجام شد. نمونه‌ها با ابعاد مشخص تهیه شده و، پس از خشک‌سازی اولیه، وزن اولیه‌ی آن‌ها (W_0) با ترازوی دیجیتال با دقت 0.0001 گرم اندازه‌گیری شد. سپس، نمونه‌ها در حجم معینی از محلول SBF در دمای 37 ± 1 درجه‌ی سلسیوس و در بازه‌های زمانی مشخص (نظیر ۳، ۷ روز) غوطه‌ور شدند. پس از خشک‌سازی، وزن نهایی نمونه‌ها (W_t) اندازه‌گیری شد. میزان تخریب برون‌تنی نمونه‌ها براساس درصد کاهش وزن محاسبه شد (معادله‌ی ۱) (Nikpar et al., 2025b):

$$\text{Water loss [\%]} = \frac{W_0 - W_D}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

تایوان) شست‌وشو داده شدند تا آمونیاک باقی‌مانده حذف شود و دوباره به مدت ۲۴ ساعت در ۵۰ تا ۶۰ درجه‌ی سلسیوس خشک شدند. پس از خشک شدن، رسوب با استفاده از هاون عقیق پودر شد و در دمای ۷۰۰ درجه‌ی سلسیوس با نرخ گرم شدن ۵ درجه‌ی سلسیوس / دقیقه در کوره (AZAR, L11F، ایران) کلسینه شد تا پودر نهایی β -TCP حاصل شود.

۲-۳- آماده‌سازی نمونه با افزودنی نترات روی

پودرهای β -TCP جانشین‌شده با یون روی به روش رسوبی کنترل‌شده سنتز شدند. در این روش، محلول‌های آبی کلسیم نترات و روی نترات به صورت تدریجی به محلول دی‌آمونیم هیدروژن فسفات اضافه شدند. مقدار pH سامانه واکنش با استفاده از محلول رقیق آمونیاک در بازه‌ی ۱۰ تا ۱۱ تنظیم و ثابت نگه داشته شد تا رسوب‌دهی کامل فسفات کلسیم ممکن شود (Bohner et al., 2020; Dridi et al., 2021). سوسپانسیون به‌دست‌آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط پیرسازی و سپس صاف شد، چندین مرتبه با آب دی‌یونیزه شست‌وشو داده شد و در نهایت برای ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس خشک شد. پودر خشک‌شده به منظور دستیابی به ساختار بلوری پایدار به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه‌ی سلسیوس کلسینه شد. مقدار جانشینی یون Zn^{2+} در فرایند سنتز $X = 0.02$ انتخاب شد و ساختار شیمیایی ماده مطابق فرمول $\text{Ca}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2$ تنظیم شد تا ترکیب نهایی به‌درستی پایدار شود (Uskoković & Rau, 2017). نمونه‌ی فاقد افزودنی و نمونه‌ی حاوی افزودنی روی به ترتیب با کدهای C1 و C2 نام‌گذاری شد (جدول ۱).

۲-۴-۲- مشخصه‌یابی

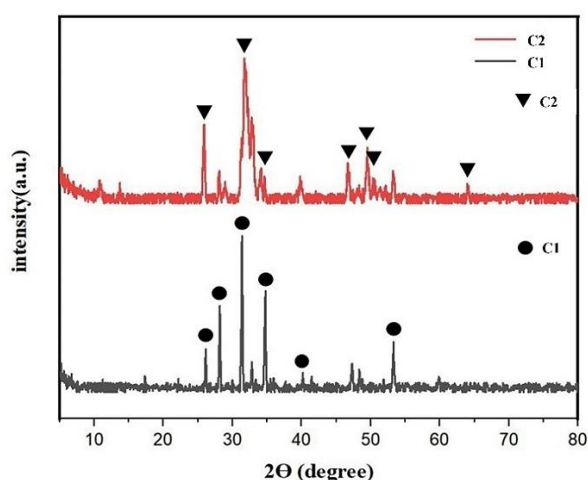
۲-۴-۱- شناسایی فازی

برای شناسایی فازهای بلوری پودرهای تولیدشده از XRD با استفاده از دستگاه DRON-8 Bouvestnik مجهز به تابش Cu K α با طول موج $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ و شرایط عملیاتی ۴۰ کیلوولت و ۳۰ میلی‌آمپر استفاده شد. داده‌های به‌دست‌آمده با استفاده از الگوهای مرجع موجود در پایگاه داده JCPDS

جدول ۱. نام‌گذاری ترکیبات شیمیایی پودرهای β -TCP سنتز شده به روش رسوبی

ردیف	کد نمونه‌ها	نمونه	میزان جانشینی Zn (x) در $\text{Ca}_{3-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_2$	نسبت مولی Ca/P	فرمول شیمیایی
۱	C1	β -TCP	۰/۰۰	۱/۵	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
۲	C2	β -TCP_Zn	۰/۰۲	۱/۵	$\text{Ca}_{2.98}\text{Zn}_{0.02}(\text{PO}_4)_2$

ناشی از حضور Zn^{2+} سازگار باشد (Sainz et al., 2023). همچنین، در محدوده‌ی تشخیص XRD، پیک مشخصی مربوط به فازهای ثانویه نظیر ZnO مشاهده نشد که بیانگر عدم تشکیل فاز بلوری مجزای حاوی روی در نمونه است (Sinusaite et al., 2020).



شکل ۱. مقایسه‌ی الگوهای XRD نمونه‌های β -TCP در حضور و عدم حضور جانشینی یون Zn

۲-۳- بررسی ریزساختار نمونه‌ها با SEM پس از غوطه‌وری در SBF

شکل ۲ درصد کاهش وزن نمونه‌های C1 و C2 را پس از ۳ و ۷ روز غوطه‌وری در محلول SBF نشان می‌دهد. نتایج بیانگر آن است که با افزایش زمان غوطه‌وری، هر دو نمونه افزایش قابل توجهی در میزان کاهش وزن از خود نشان دادند که حاکی از رفتار زیست‌تخریب‌پذیر کنترل‌شده‌ی این سیمان‌ها است (Baino & Yamaguchi, 2020). با این حال، نمونه‌ی C2 در هر دو بازه‌ی زمانی، به‌ویژه در روز هفتم، کاهش وزن کمتری از نمونه‌ی خالص C1 نشان داد. این موضوع را می‌توان به افزایش پایداری شبکه‌ی بلوری و کاهش حلالیت فاز β -TCP بر اثر جانشینی یونی Zn^{2+} نسبت داد که به بهبود مقاومت در برابر تخریب در محیط شبیه‌سازی شده فیزیولوژیک منجر شده است (Kamitakahara et al., 2022).

۲-۴-۵- استحکام فشاری

خواص مکانیکی فشاری سیمان‌های β -TCP خالص و جانشین‌شده با Zn^{2+} با استفاده از دستگاه آزمون استحکام فشاری تک‌محوره (مدل DBBP-50، شرکت Shin Bong، کره جنوبی) اندازه‌گیری شد. برای تهیه‌ی نمونه‌ها، پودرهای کلسینه‌شده با محلول اسید فسفریک حاوی اسید سیتریک مخلوط و در قالب‌های استوانه‌ای با قطر 6 ± 0.2 میلی‌متر و 12 ± 0.2 میلی‌متر ریخته شدند. نمونه‌ها پس از ۲۴ ساعت نگهداری در دمای ۳۷ درجه‌ی سلسیوس، از قالب خارج، به مدت ۵ دقیقه در استون غوطه‌ور و سپس در دمای ۵۰-۶۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت ۲ ساعت خشک شدند استحکام فشاری (σ_c) براساس نسبت بیشینه نیروی شکست (F_{max}) به سطح مقطع اولیه‌ی نمونه‌ی (A) مطابق رابطه‌ی (۲) محاسبه شد (Evdokimov et al., 2023):

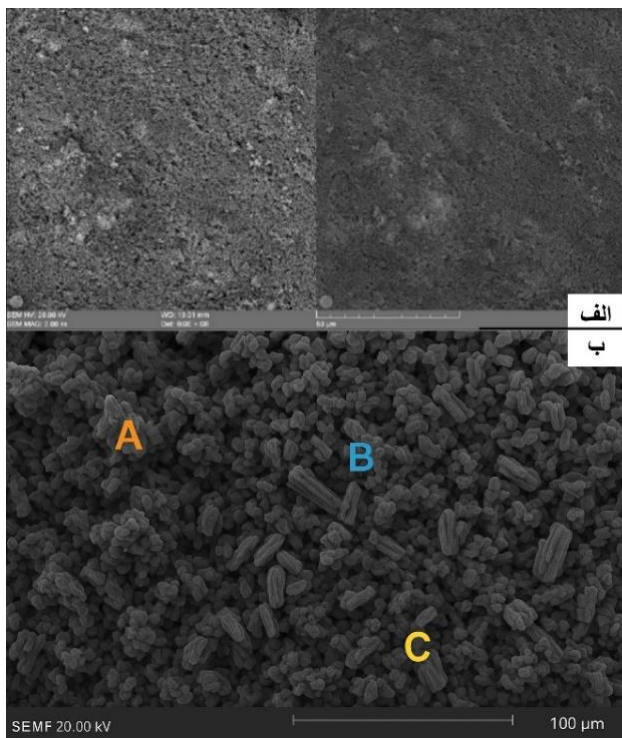
$$\sigma_c = \frac{F_{max}}{A} \quad (2)$$

۳- نتایج و بحث

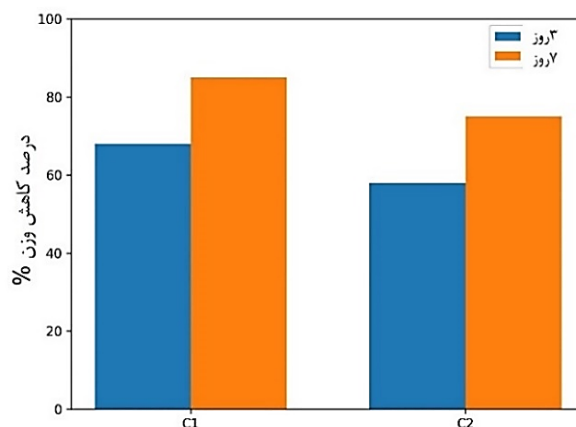
۳-۱- رفتار تبلور اثر جانشینی یون روی بر رفتار تبلور β -TCP
نتایج XRD به‌دست‌آمده با مطالعات مشابه در زمینه‌ی سنتز و مشخصه‌یابی فازهای TCP همخوانی دارد و نشان می‌دهد مسیر رسوب‌دهی شیمیایی و عملیات حرارتی می‌تواند تشکیل فاز و ویژگی‌های ساختاری را به‌طور مؤثر کنترل کند (Güben et al., 2020). الگوهای XRD نمونه‌های C1 و C2 در بازه‌ی زاویه‌ای ۱۰-۸۰ درجه ثبت شدند (شکل ۱). نتایج آزمون XRD نشان می‌دهد که هر دو نمونه پیک‌های شاخص β -TCP را مطابق با کارت مرجع JCPDS No. 09-0169 دارا هستند و فاز غالب در هر دو حالت، β -TCP است.

در مقایسه‌ی دو الگو، پیک شاخص (۲۱۱) در نمونه‌ی جانشین‌شده با Zn^{2+} نسبت به نمونه‌ی خالص جابه‌جایی جزئی نشان می‌دهد (برای مثال، از حدود $36^\circ/31^\circ$ به $37^\circ/31^\circ$) که می‌تواند با تغییرات پارامترهای شبکه و یا ایجاد کرنش شبکه‌ای

یون Zn^{2+} باشد (Sainz et al., 2023; Vallejos Baier et al., 2019). نمونه C2 دارای توزیع گسترده‌تر اندازه‌ی ذرات و دامنه‌ی تغییرات بزرگ‌تری از نمونه C1 است که بیانگر افزایش ناهمگنی ریزساختاری در حضور یون Zn^{2+} است.



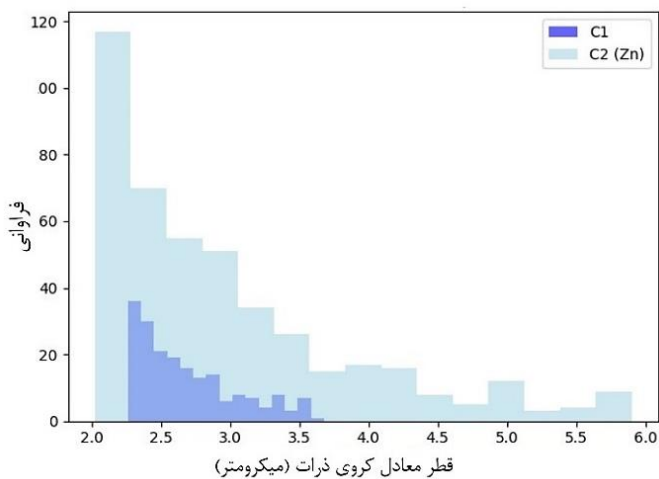
شکل ۳. تصاویر SEM پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول SBF در دمای ۳۷ درجه‌ی سلسیوس: (الف) نمونه C1 و (ب) نمونه C2



شکل ۲. درصد کاهش وزن نمونه‌های C1 و C2 را پس از ۳ و ۷ روز غوطه‌وری در محلول SBF

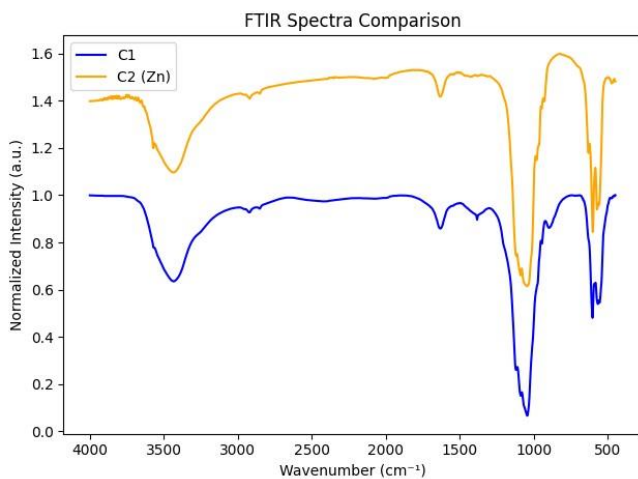
تصاویر SEM و مقایسه‌ی توزیع اندازه‌ی ذرات نمونه C1 و C2 پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول SBF در دمای ۳۷ درجه‌ی سلسیوس به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ ارائه شده است. در نمونه C1، سطح دارای بافتی نسبتاً زیر و متخلخل است و نشانه‌هایی از آغاز مکانیسم انحلال - بازرسوب‌گذاری در فصل مشترک جامد - محلول مشاهده می‌شود (Wang et al., 2025). همچنین، آرایش نسبتاً سست ذرات و گسستگی پوشش سطحی می‌تواند نشان‌دهنده‌ی غالب بودن مرحله‌ی انحلال اولیه در مقایسه با مرحله‌ی رشد و هم‌پیوستگی رسوبات در زمان ۲۴ ساعته باشد. در مقابل، نمونه C2 پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری سطحی متراکم‌تر با تجمعات ریزدانه و ساختارهای میله‌ای شکل را نشان می‌دهد. افزایش تراکم تجمعات سطحی می‌تواند نشان‌دهنده‌ی تغییر در سینتیک فرایندهای بین‌سطحی در حضور Zn^{2+} باشد (جدول ۲). از دیدگاه فیزیک و شیمی سطح، جانشینی یونی می‌تواند با ایجاد ناهمگنی‌های موضعی در انرژی سطح و تغییر در شرایط هسته‌زایی، بر فرایند انحلال - بازرسوب‌گذاری اثرگذار باشد (Lotsari et al., 2018; Vallejos Baier et al., 2019; Wang et al., 2025).

نتایج نشان داد که میانگین اندازه‌ی ذرات در نمونه C1 برابر با 0.36 ± 2.69 میکرومتر و مقدار D50 برابر با 2.58 میکرومتر است. در نمونه C2، میانگین اندازه ذرات به 0.91 ± 2.97 میکرومتر و مقدار D50 به 2.73 میکرومتر رسید (جدول ۳). افزایش انحراف معیار در نمونه C2 بیانگر توزیع گسترده‌تر اندازه‌ی ذرات و افزایش ناهمگنی ریزساختاری است که می‌تواند ناشی از تغییر در سینتیک رشد بلوری در حضور



شکل ۴. مقایسه‌ی توزیع اندازه‌ی ذرات استخراج‌شده از تصاویر SEM برای نمونه‌های C1 و C2 پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در SBF

در حدود 1390 cm^{-1} مشاهده شد که به حضور گروه‌های کربنات (CO_3^{2-}) نسبت داده می‌شود. همچنین، باند پهن واقع در ناحیه 3400 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی پیوند O-H مربوط به مولکول‌های آب جذب شده بر سطح نمونه‌ها است. حضور این گروه‌ها می‌تواند به کربناته شدن سطحی، جذب رطوبت محیطی یا جانشینی جزئی یون‌های کربنات در شبکه‌ی فسفات‌ی مربوط باشد (Hammerli et al., 2021; Uskoković, 2020). در نمونه C1 نیز، حضور مقادیر ناچیز کربنات می‌تواند ناشی از تشکیل نواحی هیدروکسی آپاتیت با کمبود کلسیم در مجاورت فاز β -TCP باشد.



شکل ۵. طیف‌های FTIR مربوط به C1 و C2

۳-۴- استحکام فشاری

خواص مکانیکی فشاری نمونه‌های سیمانی سنتز شده با استفاده از آزمون فشاری تک‌محوره بررسی شد. نتایج آزمون استحکام فشاری در شکل ۶ ارائه شده است. نمونه C1 استحکام فشاری حدود ۱۵ مگاپاسکال از خود نشان داد که با توجه به ماهیت ترد این ماده و تأثیر تخلخل‌های ریزساختاری بر تمرکز تنش قابل انتظار است (Copete et al., 2024). در مقابل، نمونه C2 افزایش محسوسی در استحکام فشاری نشان داد و مقدار آن به حدود ۲۲ مگاپاسکال رسید. حضور Zn^{2+} می‌تواند با ایجاد تغییرات ساختاری ناشی از جانشینی یونی، تغییر سینتیک رشد بلوری و تأثیر بر تجمع ذرات، باعث توزیع یکنواخت‌تر تنش و کاهش تمرکز آن شود که این عوامل بهبود خواص مکانیکی را تسهیل می‌کنند. جانشینی یون Zn^{2+} معمولاً موجب کاهش اندازه‌ی بلورها و توزیع یکنواخت‌تر تنش در ساختار

جدول ۲. ویژگی‌های ریزساختاری مشاهده شده در تصویر SEM نمونه‌ی β -TCP حاوی روی پس از یک روز غوطه‌وری در SBF

ناحیه	ویژگی ریخت‌شناختی	توضیح
A	خوشه‌های تجمع‌یافته	تجمع مترآم ذرات ریز β -TCP و تشکیل آگلومره‌های فشرده شده
B	بلورهای میله‌ای شکل	افزایش بلورینگی ناشی از افزودن یونی Zn با توجه به بلورهای کشیده β -TCP و رشد یکنواخت
C	نواحی متخلخل	مراحل اولیه‌ی حل شدن و رسوب‌گذاری در محلول SBF با توجه به فواصل بین‌ذره‌ای

جدول ۳. مقایسه‌ی پارامترهای آماری اندازه‌ی ذرات استخراج شده از تصاویر SEM

نمونه	تعداد ذرات تحلیل شده	میانگین (μm)	انحراف معیار	D50 (μm)
C1	۱۹۳	۲/۶۹	۰/۳۶	۲/۵۸
C2	۴۴۲	۲/۹۷	۰/۹۱	۲/۷۳

۳-۳- آنالیز FTIR

به منظور بررسی دقیق‌تر اثر جانشینی یون روی بر تشکیل فاز و پیوندهای شیمیایی، FTIR بر روی نمونه‌های سنتز شده پس از مرحله‌ی کلسیناسیون انجام شد. نتایج FTIR نشان داد که موقعیت باندهای جذبی اصلی در تمامی نمونه‌ها تغییر قابل توجهی نداشته است. با این حال، تفاوت‌های جزئی در شدت پیک‌ها مشاهده شد که می‌تواند نشان‌دهنده‌ی تغییرات خفیف در ساختار سطحی و تعداد گروه‌های عاملی باشد (Bohner et al., 2020). طیف‌های FTIR (شکل ۵) تأیید می‌کنند که فاز غالب در تمامی نمونه‌ها β -TCP است و هرگونه فاز ثانویه‌ی احتمالی عمدتاً شامل ترکیبات فسفات‌ی دارای گروه‌های PO_4^{3-} است (Hammerli et al., 2021). باندهای مشخص مشاهده شده در حدود 560 cm^{-1} و 604 cm^{-1} به ارتعاشات خمشی گروه‌های فسفات نسبت داده می‌شوند، در حالی که باندهای جذبی واقع در محدوده‌ی 960 cm^{-1} ، 1030 cm^{-1} و 1090 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن یون‌های PO_4^{3-} هستند که تشکیل فاز β -TCP را تأیید می‌کنند (Bohner et al., 2020; Hammerli et al., 2021). علاوه بر این، یک باند جذبی ضعیف

عملیات حرارتی به‌کاررفته، شواهدی از تشکیل فازهای ثانویه نظیر α -TCP یا هیدروکسی‌آپاتیت مشاهده نشد. جابه‌جایی جزئی پیک‌های XRD به سمت زوایای θ بالاتر در نمونه‌های جانشین‌شده بیانگر ورود مؤثر Zn^{2+} به جایگاه‌های کلسیمی و انقباض شبکه‌ی بلوری ناشی از اختلاف شعاع یونی Zn^{2+} و Ca^{2+} است. طیف‌های FTIR نیز با نمایش باندهای ارتعاشی شاخص گروه‌های فسفاتی مربوط به β -TCP و حضور جذب‌های ضعیف کربناتی، یکپارچگی ساختاری نمونه‌ها را پس از سنتز و کلسیناسیون تأیید کردند. بررسی‌های ریزساختاری و سطحی پس از غوطه‌ورری در محیط آبی یون‌دار استاندارد نشان داد فرایندهای انحلال - بازرسوب‌گذاری در سطح نمونه‌ها رخ می‌دهد و جانشینی Zn^{2+} با افزایش تراکم مراکز هسته‌زایی و یکنواختی بیشتر محصولات رسوبی، سینتیک واکنش‌های بین‌سطحی را به‌طور محسوسی تحت‌تأثیر قرار می‌دهد. در مجموع، یافته‌های این مطالعه نشان می‌دهد جانشینی کنترل‌شده یون Zn^{2+} در β -TCP ضمن حفظ فاز β -TCP موجب تغییرات قابل‌توجه در پارامترهای شبکه، افزایش بلورینگی و تحول ریزساختار سطحی می‌شود و می‌تواند به‌عنوان رویکردی مؤثر برای مهندسی ساختار و کنترل ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی در سامانه‌های فسفات کلسیم مطرح شود.

سپاسگزاری

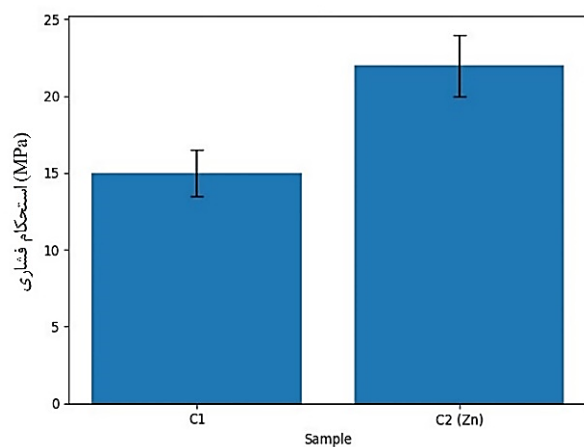
نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از همکاری آزمایشگاه‌های دانشگاه علم و صنعت ایران که با فراهم‌سازی تجهیزات آزمایشگاهی و حمایت‌های لازم نقش مؤثری در انجام این پژوهش ایفا کردند صمیمانه قدردانی و سپاسگزاری کنند.

منابع

- Baino, F., & Yamaguchi, S. (2020). The Use of Simulated Body Fluid (SBF) for Assessing Materials Bioactivity in the Context of Tissue Engineering: Review and Challenges. *Biomimetics*, 5(4), 57. <https://doi.org/10.3390/biomimetics5040057>
- Bohner, M., Santoni, B. L. G., & Döbelin, N. (2020). β -tricalcium phosphate for bone substitution: Synthesis and properties. *Acta Biomaterialia*, 113, 23-41. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.06.022>

می‌شود که این عوامل در مجموع به ارتقای خواص مکانیکی منجر می‌شوند (Pelletier et al., 2010).

مقادیر به‌دست‌آمده در این مطالعه با گزارش‌های موجود در ادبیات علمی مقایسه شد. در مطالعات پیشین، استحکام فشاری سیمان‌ها و سرامیک‌های مبتنی بر β -TCP معمولاً در بازه‌ی ۱۰ تا ۲۵ مگاپاسکال گزارش شده است که به ترکیب، تخلخل و شرایط فرآوری وابسته است (Kamitakahara et al., 2022; Liu et al., 2017; Lotsari et al., 2018). مقدار استحکام فشاری حدود ۱۵ مگاپاسکال برای نمونه‌ی C1 در محدوده‌ی مقادیر گزارش‌شده برای β -TCP متخلخل قرار دارد. افزایش استحکام به حدود ۲۲ مگاپاسکال در نمونه‌ی C2 نیز با گزارش‌های مربوط به تأثیر یون‌های جانشین بر بهبود خواص مکانیکی سازگار است (Copete et al., 2024). در مجموع، نتایج این پژوهش از نظر استحکام فشاری و رفتار تخریب در محدوده‌ی داده‌های گزارش‌شده در مطالعات پیشین قرار داشته و جانشینی Zn^{2+} نقش معناداری در تنظیم هم‌زمان ریزساختار و خواص مکانیکی ایفا کرده است.



شکل ۶. نمودار میله‌ای نمایشی مقایسه‌ی استحکام فشاری نمونه‌های C1 و C2 داده‌ها به صورت میانگین \pm انحراف معیار (n = ۲) گزارش شده‌اند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پودرهای β -TCP خالص و جانشین‌شده با Zn^{2+} با موفقیت به روش رسوب‌دهی شیمیایی و به دنبال آن کلسیناسیون در دمای ۷۰۰ درجه‌ی سلسیوس سنتز شدند. نتایج XRD تشکیل فاز β -TCP را به‌عنوان فاز بلوری غالب تأیید کرد و، در شرایط سنتز و

- 16 O'Neill, R., McCarthy, H. O., Montufar, E. B., Ginebra, M.-P., Wilson, D. I., Lennon, A., & Dunne, N. (2017). Critical review: Injectability of calcium phosphate pastes and cements. *Acta Biomaterialia*, 50, 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.11.019>
- 17 Pejchalová, L., Roleček, J., & Salamon, D. (2021). Why freeze-casting brings different phase composition of calcium phosphates? *Open Ceramics*, 7, 100161. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100161>
- 18 Pelletier, M. H., Lau, A. C. B., Smitham, P. J., Nielsen, G., & Walsh, W. R. (2010). Pore distribution and material properties of bone cement cured at different temperatures. *Acta Biomaterialia*, 6(3), 886–891. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.09.016>
- 19 Sainz, M. A., Serena, S., & Caballero, A. (2023). Synthesis and properties of Zn and Zn–Mg-doped tricalcium phosphates obtained by Spark Plasma Sintering. *Ceramics International*, 49(12), 19569–19577. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.104>
- 20 Schröter, L., Kaiser, F., Stein, S., Gbureck, U., & Ignatius, A. (2020). Biological and mechanical performance and degradation characteristics of calcium phosphate cements in large animals and humans. *Acta Biomaterialia*, 117, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.09.031>
- 21 Sinusaitė, L., Popov, A., Antuzevics, A., Mazeika, K., Baltrunas, D., Yang, J.-C., Hornig, J. L., Shi, S., Sekino, T., Ishikawa, K., Kareiva, A., & Zarkov, A. (2020). Fe and Zn co-substituted beta-tricalcium phosphate (β-TCP): Synthesis, structural, magnetic, mechanical and biological properties. *Materials Science and Engineering: C*, 112, 110918. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110918>
- 22 Uskoković, V. (2020). Visualizing different crystalline states during the infrared imaging of calcium phosphates. *Vibrational Spectroscopy*, 108, 103045. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103045>
- 23 Uskoković, V., & Rau, J. V. (2017). Nonlinear oscillatory dynamics of the hardening of calcium phosphate bone cements. *RSC Advances*, 7(64), 40517–40532. <https://doi.org/10.1039/C7RA07395J>
- 24 Vallejos Baier, R., Benjumedá Wijnhoven, I., Iribarra del Valle, V., Millán Giovanetti, C., & Vivanco, J. F. (2019). Microporosity Clustering Assessment in Calcium Phosphate Bioceramic Particles. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 7. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00281>
- 25 Wang, D., Ji, X., Wang, J., Chen, Z., Li, H., & Chen, C. (2025). Microstructure and properties of calcium phosphate cement modified with high crystalline tetracalcium phosphate. *MRS Communications*, 15(6), 1527–1533. <https://doi.org/10.1557/s43579-025-00849-z>
- 26 Zhang, L., Li, Z., Lu, T., He, F., & Ye, J. (2024). Preparation and properties of porous calcium phosphate ceramic microspheres modified with magnesium phosphate surface coating for bone defect repair. *Ceramics International*, 50(5), 7514–7527. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.055>
- 3 Copete, H., López, E., & Baudin, C. (2024). Synthesis and characterization of B-type carbonated hydroxyapatite materials: Effect of carbonate content on mechanical strength and in vitro degradation. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 63(4), 255–267. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2023.12.001>
- 4 Dong, W., Matsukawa, Y., Long, Y., Hayashi, Y., Nakamura, J., Suzuki, K., & Ohtsuki, C. (2024). Revised method for preparation of simulated body fluid for assessment of the apatite-forming ability of bioactive materials: proposal of mixing two stock solutions. *RSC Advances*, 14(52), 38660–38667. <https://doi.org/10.1039/D4RA07739C>
- 5 Dridi, A., Riahi, K. Z., & Somrani, S. (2021). Mechanism of apatite formation on a poorly crystallized calcium phosphate in a simulated body fluid (SBF) at 37 °C. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 156, 110122. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110122>
- 6 Evdokimov, P. V., Tikhonova, S. A., & Putlyaev, V. I. (2023). Mechanical Properties of Graded Macroporous Calcium Phosphate Ceramics of Tailored Architecture. *Inorganic Materials*, 59(9), 1012–1018. <https://doi.org/10.1134/S0020168523090054>
- 7 Güben, E., Arıcı, Ş., Bayır, D., Bozdağ, E., & Ege, D. (2020). Preparation of calcium phosphate/carboxymethylcellulose-based bone cements. *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials*, 9(3), 155–163. <https://doi.org/10.1680/jbibr.19.00053>
- 8 Hammerli, J., Hermann, J., Tollan, P., & Naab, F. (2021). Measuring in situ CO₂ and H₂O in apatite via ATR-FTIR. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 176(12), 105. <https://doi.org/10.1007/s00410-021-01858-6>
- 9 Kamitakahara, M., Asahara, K., & Matsubara, H. (2022). Calcium phosphate cements comprising spherical porous calcium phosphate granules: synthesis, structure, and properties. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 10(4), 731–738. <https://doi.org/10.1080/21870764.2022.2123514>
- 10 Liu, D., Šavija, B., Smith, G. E., Flewitt, P. E. J., Lowe, T., & Schlangen, E. (2017). Towards understanding the influence of porosity on mechanical and fracture behaviour of quasi-brittle materials: experiments and modelling. *International Journal of Fracture*, 205(1), 57–72. <https://doi.org/10.1007/s10704-017-0181-7>
- 11 Lotsari, A., Rajasekharan, A. K., Halvarsson, M., & Andersson, M. (2018). Transformation of amorphous calcium phosphate to bone-like apatite. *Nature Communications*, 9(1), 4170. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06570-x>
- 12 Maslova, L. Yu., Krut'ko, V. K., Musskaya, O. N., Safronova, T. V., & Kulak, A. I. (2023). Formation of Biomimetic Apatite on Calcium Phosphate Foam Ceramic in a Concentrated Model Solution. *Inorganic Materials: Applied Research*, 14(2), 392–396. <https://doi.org/10.1134/S2075113323020314>
- 13 Nikpar, S., Khavandi, A., Javadpour, J., & Rezaie, H. R. (2025a). Investigation of the Effects of Hydroxyapatite Particles and Carbon Nanotubes on the Mechanical and Biological Properties of Chitosan/Gelatin Composites. *Journal of Advanced Materials and Technologies*. <https://doi.org/10.30501/jamt.2025.500143.1317>
- 14 Nikpar, S., Rezaie, H. R., Khavandi, A., & Javadpour, J. (2025b). Enhancement of Mechanical and Biological Properties of Chitosan/Gelatin Composite Hydrogels With Hydroxyapatite and Functionalized Carbon Nanotube Reinforcements. *Polymer Engineering & Science*. <https://doi.org/10.1002/pen.27285>
- 15 Nikpar, S., Rezaie, H. R., Khavandi, A., & Javadpour, J. (2026). Synergistic Tri-Modal Reinforcement of Chitosan–Gelatin Hydrogels with Hydroxyapatite, Functionalized Carbon Nanotubes, and Zinc Oxide for Superior Mechanical and Biological Performance. *Results in Materials*, 100907. <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2026.100907>