بکارگیری طراحی آزمایش تاگوچی و تعیین شرایط بهینه سنتز نانوپودر CaF_2 به روش رسوب شیمیایی

احسان شاه‌علی*[1] و رسول صراف مأموری[2]

[1] فارغ التحصیل کارشناسی ارشد گروه سرامیک دانشگاه تربیت مدرس

[2] دانشیار گروه سرامیک دانشگاه تربیت مدرس

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۹/۹/۱۵، تاریخ دریافت نسخهٔ اصلاح‌شده: ۱۳۹۱/۱۲/۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۱۲/۲

چکیده در این تحقیق برای سنتز نانوپودر فلوراید کلسیم از روش رسوب شیمیایی و با مواد اولیه $Ca(NO_3)_2$ و HF در محیط آبی استفاده شد. روش طراحی آزمایش تاگوچی به منظور پیداکردن شرایط بهینه برای تولید نانو پودر فلوراید کلسیم با اندازه ذرات کوچکتر به کار گرفته شد. آزمایش‌ها در محدوده دمایی ۳۰-۷۵ درجه سانتیگراد، سرعت همزدن ۳۰۰-۸۰۰ دور بر دقیقه، pH مابین ۳-۹، درجه فوق اشباع ۱-۴ و درجه استوکیومتری ۱-۱/۷۵ انجام شد. آرایه متعامد L16 شامل ۵ پارامتر در ۴ سطح انتخاب شد. شرایط بهینه به دست آمده از این تحقیق برای تولید پودر با کمترین اندازه ذرات عبارتست از دمای ۳۰ درجه سانتیگراد، سرعت همزدن ۸۰۰ دور بر دقیقه، pH برابر با ۱۰، درجه فوق اشباع ۴ و درجه استوکیومتری ۱/۲۵.

واژه‌های کلیدی: نانوپودرو فلوراید کلسیم. تاگوچی

Determination of optimum process condition for synthesis of CaF_2 nanopowder by precipitation method with experimental design of Taguchi's method

R. Sarraf Mamoori[1] and E. Shahali*[1]

[1] University of Tarbiat Modares

Abstract In this research, precipitation method using $Ca(NO_3)_2$ and HF as the primary materials were applied for synthesis of calcium fluoride nanopowder. Subsequently, Taguchi method was utilized for determining the optimum conditions for synthesizing CaF_2 nanopowders with minimum particle size. The experimental conditions were studied in the range of 30-75 °C for temperature, 300-800 rpm for stirring speed, 7-10 for pH, 1-4 for super saturate and 1-1.75 for stiochiometry degree. Orthogonal array (OA) L16 consisting of five parameters each with four levels, was chosen. The optimum conditions for synthesizing the calcium fluoride with the smallest particle size was achieved as temperature (30 °C), stirring rate (800 rpm), pH (10), super saturate (4) and stiochiometry degree (1.25).

Keyword: Nanopowder, Calcium fluoride, Taguchi

* عهده‌دار مکاتبات

نشانی: ماهشهر، دانشگاه تربیت مدرس

تلفن: ۰۹۱۲۶۴۰۰۹۲۴، دورنگار: -، پیام‌نگار: ehsan-shahali@yahoo.com

۱- مقدمه

فلورید کلسیم کاربردهای متنوعی در صنایع مختلف دارد یکی از کاربردهای مهم این ترکیب، استفاده از آن در فرآیند تولید فلورین و اسید فلوریدریک می‌باشد. از موارد استفاده دیگر می‌توان به کاربرد آن در صنایع شیشه به عنوان اپک کننده و کمک ذوب اشاره کرد. همچنین از فلورید کلسیم به عنوان ماده ترمولومینسانس نیز استفاده می‌شود که برای افزایش حساسیت، به این ماده ناخالصی‌هایی می - فزایند [۱].

یکی از مهمترین کاربردهای مهم پودر فلورید کلسیم در صنعت اندازه‌گیری پرتو یا به عبارتی پرتوسنجی است. تولید این پودر همانند بسیاری از پودرهای سرامیکی به روش‌های گوناگونی امکان پذیر است. عواملی چون اندازه و شکل ذرات، خلوص و یکنواختی پودر، از نیازمندیهایی است که برای رسیدن به آنها باید روش شیمیایی انتخاب گردد [۳ و۲].

در دهه‌های اخیر، با توجه به خواص فوق‌العاده‌ای که مواد نانومتری از خود ارائه می‌دهند، همواره رسیدن به ذرات ریزتر و دست‌یابی به تکنولوژی نانو تقریباً هدف اکثر پروژه‌های تحقیقاتی بوده و می‌باشد. در این پروژه نیز سعی شده با کنترل پارامترهای موثر در واکنش‌های شیمیایی و بخصوص فرآیند رسوب‌دهی پودرهای ریزتری به‌دست آید [۴].

هدف اصلی این تحقیق را می‌توان تولید پودر فلورید کلسیم با خواص مورد مصرف قرص‌های پرتوسنجی، یعنی اندازه ذرات در حد نانومتر و خلوص بالا دانست و به همین منظور با علم به این مطلب که مواد در مقیاس نانومتری خواص مناسب‌تری خواهند داشت، تصمیم گرفته شد نانو پودر فلورید کلسیم تولید گردد.

۲- روش آزمایش

در ابتدا برای شروع آزمایش میزان نیترات کلسیم با توجه به میزان فوق اشباع آن وزن گردید و در آب مقطر به طور کامل حل شد. میزان اسید فلوریدریک با توجه به درجه استوکیومتری و میزان اشباع وزن و آماده واکنش شد. در ادامه pH محلول‌ها توسط pH متر اندازه گیری شده و برای رسیدن به pHهای قلیایی و افزایش pH نسبت به pH اولیه، از محلول آمونیاک رقیق شده و همچنین برای رسیدن به pH کمتر از pH محلول و اسیدی، از اسید نیتریک رقیق شده استفاده گردید.

سپس دمای مورد نیاز بر روی حمام ثابت تنظیم شده و محلول آماده شده در داخل آن قرار داده شد. دستگاه همزن مکانیکی بر روی سرعت مورد نظر تنظیم و داخل محلول نیترات کلسیم قرار داده شد. در نهایت پس از برقراری کامل دمای مورد نظر محلول اسید فلوریدریک اضافه و واکنش به مدت ۳ دقیقه ادامه پیدا کرد.

برای جداسازی پودرهای تولیدی و انجام آنالیزهای مورد نیاز محلول آماده شده در سرعت ۲۵۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۸ دقیقه سانتریفیوژ شدند. پودرهای تهیه شده با آب مقطر شستشو داده و دوباره سانتریفیوژ شدند. سپس پودرها در آون (خشک کن) در دمایی حدود $50\ ^{\circ}C$ به مدت ۵ ساعت قرار داده و سپس پودر نهایی برای آنالیز XRD فرستاده شد.

برای تهیه نمونه برای انجام آنالیز SEM، مقدار کمی از پودر مورد نظر در آب مقطر ریخته و در دستگاه اولتراسونیک قرار داده و برای مدت زمان ۵-۱۰ دقیقه اولتراسونیک شدند تا طی این عمل پودرهای آگلومره ضعیف و به هم چسبیده از هم جدا شوند. پس از آن یک قطره از محلول آماده شده بر روی پایه قرار داده و به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور نگهداری شد تا آب تبخیر شده و در نهایت برای انجام آزمایش SEM ارسال شد.

نیترات کلسیم آزمایشگاهی (Merck)، اسید فلوریدریک (Merck)، آمونیاک (Merck) و اسید نیتریک (Merck) مورد استفاده قرار گرفت.

در جدول ۱ پارامترهای مؤثر برگزیده و سطوح مختلف آنها مشاهده می‌شود.

جدول ۱. پارامترهای مؤثر برگزیده و سطوح مختلف آنها

پارامتر	سطح (۱)	سطح (۲)	سطح (۳)	سطح (۴)
دما (درجه سانتیگراد)	۳۰	۴۵	۶۰	۷۵
pH	۳	۵	۷	۹
سرعت هم زدن (دور بر دقیقه)	۳۰۰	۴۰۰	۶۰۰	۸۰۰
درجه فوق اشباع	۱	۲	۳	۴
درجه استوکیومتری	۱	۱/۲۵	۱/۵	۱/۷۵

با استفاده از نرم افزار Minitab 15 طراحی آزمایش‌ها انجام شد. با توجه به تعداد پارامترها و سطوح ذکر شده، نرم‌افزار فوق آرایه (۴۵) L۱۶ را به عنوان جدول طراحی آزمایش‌ها ارائه کرد.

۳- نتایج و بحث

پودرهای نهایی حاصل از آزمایش‌های طراحی شده به روش تاگوچی مورد آنالیز XRD قرار گرفت و سپس اندازه متوسط ذرات توسط میانگین اندازه ۱۰۰۰ ذره در تصاویر SEM به دست آمد (جدول ۲).

با استفاده از نرم افزار Minitab 15 اثرات پارامترهای اصلی (دما، سرعت همزدن، pH، درجه فوق اشباع و درجه استوکیومتری) بر روی اندازه ذرات به دست آمد که نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است. همچنین حداکثر میزان تغییراتی که هر پارامتر به وجود آورده ذکر گردیده است.

در جدول ۳ مشاهده می‌شود که دمای محلول مهمترین پارامتر برای کنترل واکنش بوده و تغییر دمای واکنش بیشترین اثر را بر اندازه ذرات داشته و در مقایسه با سایر پارامترها میزان تغییراتی را که ایجاد کرده است حداکثر بوده است. پارامترهای غلظت یون فلوئور، pH و سرعت همزدن به ترتیب از نظر حداکثر میزان اثر کمترین تأثیر را بر کنترل اندازه کریستالیت در حین واکنش داشته‌اند.

با توجه به نتایج مربوط به جدول ۳ تأثیر پارامترهای اصلی بر روی اندازه ذرات فلورید کلسیم تولید شده به صورت زیر خواهد بود.

الف) تأثیر دما

با افزایش دما، اندازه ذرات پودر فلورید کلسیم افزایش یافته است [۵و۶]. علت این امر این است که در حین افزایش دما هر دو عامل جوانه‌زنی و رشد افزایش می‌یابد و

از این دو عامل هر کدام سرعت بیشتری داشته باشد کنترل کننده اندازه ذرات پودر سنتز شده می‌باشد [۷]. به عبارت دیگر در سرعت‌های بیشتر جوانه‌زنی اندازه ذرات کوچک‌تر و در سرعت‌های بیشتر رشد اندازه ذرات بزرگتر می‌شوند. در ابتدا تعداد جوانه‌های تشکیل شده در محلول افزایش یافته و در ادامه با توجه به بالا بودن دما و افزایش سرعت رشد میزان انتقال مواد به سطح مشترک جوانه در حال رشد افزایش می‌یابد و در نهایت سرعت رشد سطحی ذرات افزایش خواهد یافت. به عبارت دیگر در حالتی که دما افزایش یافته سرعت رشد در محلول بسیار زیادتر از حالت دمای پایین بوده است.

جدول۲. اندازه ذرات پودرهای فلوربد کلسیم تولید شده بر اساس روش تاگوچی

آزمایش	دما (درجه سانتیگراد)	H	سرعت هم زدن (rpm)	فوق اشباع	درجه استوکیومتری	اندازه ذرات (nm)
۱	۳۰	۳	۳۰۰	۱	۱	۳۵
۲	۳۰	۵	۴۰۰	۱/۲۵	۲	۲۹
۳	۳۰	۷	۶۰۰	۱/۵	۳	۲۹
۴	۳۰	۹	۸۰۰	۱/۷۵	۴	۳۰
۵	۴۵	۳	۴۰۰	۱/۵	۴	۳۳
۶	۴۵	۵	۳۰۰	۱/۷۵	۳	۴۷
۷	۴۵	۷	۸۰۰	۱	۲	۳۳
۸	۴۵	۹	۶۰۰	۱/۲۵	۱	۳۱
۹	۶۰	۳	۶۰۰	۱/۷۵	۲	۵۷
۱۰	۶۰	۵	۸۰۰	۱/۵	۱	۴۲
۱۱	۶۰	۷	۳۰۰	۱/۲۵	۴	۴۱
۱۲	۶۰	۹	۴۰۰	۱	۳	۴۲
۱۳	۷۵	۳	۸۰۰	۱/۲۵	۳	۴۲
۱۴	۷۵	۵	۶۰۰	۱	۴	۴۷
۱۵	۷۵	۷	۴۰۰	۱/۷۵	۱	۶۱
۱۶	۷۵	۹	۳۰۰	۱/۵	۲	۴۵

ب) تاثیر سرعت هم‌زدن

با افزایش سرعت هم‌زدن اندازه ذرات کاهش یافته است. سرعت هم‌زدن نقش بسیار مهمی در اندازه ذرات رسوبی دارد [۸]. معمولاً در سرعت‌های بسیار پایین ذرات تمایل به ته‌نشینی بیشتری دارند و لذا شرایط تجمع و آگلومره شدن آنها بیشتر فراهم می‌گردد و ذرات درشت‌تر می‌شوند. از طرف دیگر در سرعت‌های بسیار بالا احتمال

چسبیدن ذرات به دیواره راکتور وجود دارد که به طور کلی تشکیل ذرات را منتفی می‌نماید [۹].

اما در فاصله ۳۰۰ تا ۸۰۰ دور بر دقیقه که در این پژوهش استفاده شده با افزایش سرعت از ۳۰۰ به ۸۰۰ دور بر دقیقه، اندازه ذرات کاهش یافته است. علت این امر این است که با افزایش سرعت هم زدن به هنگام انجام واکنش ها، از آگلومره شدن ذرات و همچنین رشد افراطی ذرات که نتیجه وجود گرادیان غلظتی و عدم یکنواختی ترکیب به طور موضعی است، جلوگیری به عمل می‌آید [۱۰]. بنابراین سرعت هم‌زدن ۸۰۰ دور بر دقیقه مناسب‌ترین سرعت در این پژوهش تشخیص داده شد.

جدول ۳. تاثیر پارامترهای اصلی بر روی اندازه کریستالیت پودر فلورید کلسیم (بر حسب نانومتر)

دما (درجه سانتیگراد)	۳۰/۷۵	۳۶/۰۰	۴۵/۵۰	۴۸/۷۵	۱۸
درجه استوکیومتری	۳۹/۲۵	۳۵/۷۵	۳۷/۲۵	۴۸/۷۵	۱۳
سرعت هم زدن (rpm)	۴۲/۰۰	۴۱/۲۵	۴۱/۰۰	۳۶/۷۵	۵/۲۵
pH	۴۱/۷۵	۴۱/۲۵	۴۱/۰۰	۳۷/۰۰	۴/۷۵
فوق اشباع	۴۲/۲۵	۴۱/۰۰	۴۰/۰۰	۳۷/۷۵	۴/۵۰

ج) تاثیر pH

با افزایش pH، اندازه ذرات کاهش یافته است. علت این امر مربوط می شود به رقابت بین تشکیل CaF_2 و $Ca(OH)_2$ در pH های بالاتر. همانگونه که واضح است افزایش pH شرایط را برای تشکیل $Ca(OH)_2$ فراهم می‌نماید به خصوص در pH های بالاتر از ۱۰ فقط $Ca(OH)_2$ رسوب می‌کند [۵]. بنابراین قبل از رسیدن به pH=۱۰ رقابت یون‌های OH^- و F^- برای تشکیل $Ca(OH)_2$ یا CaF_2 سبب می شود که میزان CaF_2 در محلول ناچیز بوده و همین امر سبب جلوگیری از آگلومره شدن آن ها می‌شود و در نهایت ذرات CaF_2 ریزتر می‌شوند [۱۱].

چ) تاثیر درجه استوکیومتری

با توجه به واکنش تشکیل فلورید کلسیم از مواد اولیه اسید فلوریدریک و نیترات کلسیم در حالت ایده‌آل به ازای هر مول نیترات کلسیم دو مول اسید فلوریدریک لازم است که درجه استوکیومتری واکنش در حالت ایده‌آل یک می‌باشد به علت اینکه تمام واکنش‌ها از حالت نرمال تبعیت نمی‌کنند میزان اسید فلوریدریک را با ضریب‌های مشخص شده افزایش داده شد، که حاصل افزایش درجه استوکیومتری، افزایش میزان اسید فلئوریدریک به اندازه ضریب مشخص شده در جدول طراحی تاگوچی، ضربدر عدد ۲ که ضریب استوکیومتری واکنش می‌باشد. با افزایش درجه استوکیومتری افزایش غلظت یون F^- افزایش یافته و اندازه ذرات فلورید کلسیم تا درجه استوکیومتری ۱/۲۵ کاهش یافته است. علت این امر مربوط به غلظت بالاتر ماده HF در محلول و حضور بیشتر F^- در محیط می باشد. F^- بیشتر سبب می شود تا گرادیان غلظتی بین F^- و Ca^{++} بیشتر شده و تعداد جوانه‌های اولیه نیز بیشتر شود. در درجه‌های استوکیمتری بالاتر از ۱/۲۵ احتمال جوانه‌زنی غیرهمگن بیشتر است. این جوانه‌زنی غیرهمگن باعث بزرگ شدن اندازه ذرات پودرهای تهیه شده می‌گردد.

ح) تاثیر درجه فوق اشباع

با توجه به اینکه حلالیت نیترات کلسیم در آب ۱۲۱gr/L می‌باشد با افزایش میزان حلالیت آن درجه فوق

اشباع با توجه به ضریب آن بالا می‌رود [۱۲]. با افزایش میزان درجه فوق اشباع اندازه ذرات کاهش یافته است [۱۳]. این امر به دلیل وجود سایت‌های جوانه‌زنی فراوان‌تر هنگام رسوب‌دهی است که باعث می‌شود مکانیزم جوانه‌زنی بر رشد غلبه کرده و تعداد جوانه‌ها بسیار بیشتر از وقتی باشد که غلظت محلول اولیه کمتر است[۱۴]. در واقع در حالتی که غلظت محلول کم باشد، به علت کم بودن محل‌های مناسب برای جوانه‌زنی، کریستال‌های تشکیل شده با انتقال مواد از مناطق غنی به مناطق فقیر از یون به رشد خود ادامه می‌دهند [۱۶]، اما با وجود محل‌های مناسب برای جوانه‌زنی، به جای انجام شدن فرآیند انتقال و به هم پیوستگی ذرات، عمل به هم پیوستن ذرات بصورت بسیار موضعی اتفاق خواهد افتاد و به جای میزان رشد زیاد، میزان جوانه‌زنی بسیار بالا رفته و سبب ریز شدن ذرات تشکیل شده می‌شود [۱۵].

خ) بررسی شرایط بهینه با روش تاگوچی

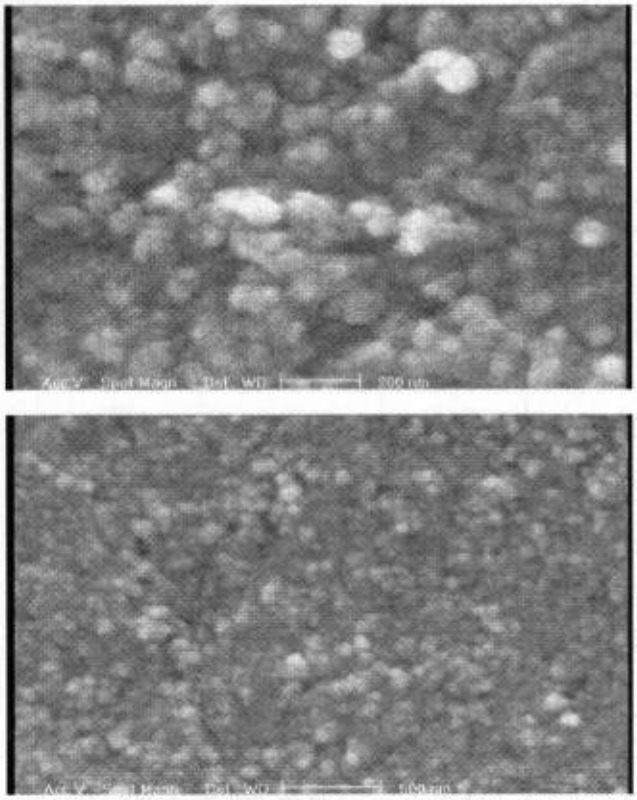
با استفاده از نرم افزار Minitab15 شرایط بهینه تولید نانو پودر فلورید کلسیم به دست آمد. در جدول ۴ شرایط بهینه تولید پودر با کمترین اندازه ذرات نشان داده شده است. همچنین با استفاده از این نرم افزار اندازه ذرات برای نانو پودر تهیه شده از انجام واکنش با شرایط بهینه تخمین زده شد که نتیجه آن نیز در جدول ۴ آورده شده است.

د) نتایج حاصل از انجام آزمایش در شرایط بهینه

نتیجه آنالیز SEM نانو پودر تهیه شده از انجام واکنش ها در شرایط بهینه یعنی دمای ۳۰ درجه سانتیگراد، pH=۱۰، سرعت همزدن ۸۰۰rpm، درجه استوکیومتری ۱/۲۵ و درجه فوق اشباع ۴ در شکل ۱ نشان داده شده است. اندازه ذرات به دست آمده از SEM برای نمونه حاضر برابر ۱۷nm محاسبه شد. بنابراین اندازه ذرات در این آزمایش تقریبا با مقدار مورد انتظاری که نرم افزار توسط روش تاگوچی پیش بینی کرده بود (جدول ۴)، تفاوت چندانی ندارد.

جدول ۴. شرایط بهینه تولید پودر فلورید منیزیم

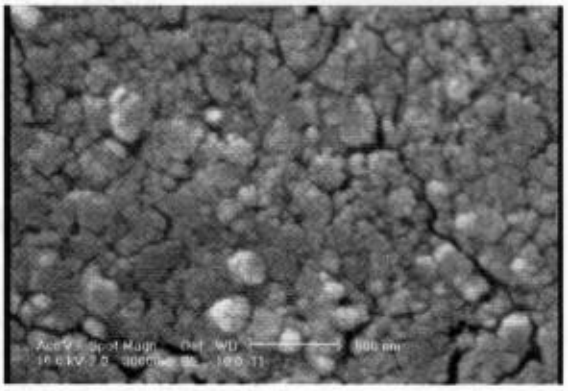
ردیف	پارامتر	مقدار	سطح
۱	دما (درجه سانتیگراد)	۳۰	۱
۲	سرعت هم زدن (rpm)	۸۰۰	۴
۳	PH	۹	۴
۴	درجه استوکیومتری	۱/۲۵	۲
۵	فوق اشباع	۴	۴
۶	اندازه ذرات پیش بینی شده (nm)	۱۷	



شکل ۱: تصاویر SEM از نمونه تهیه شده در شرایط بهینه الف) بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ و ب) بزرگنمایی ۶۰۰۰۰

همچنین در شکل ۲ الف و ب تصاویر SEM پودر تهیه شده در شرایط بهینه و به همراه ماده افزودنی اتیلن گلیکول به میزان ۰/۱ میلی‌لیتر نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده

می شود ذرات حاصل تقریباً کروی و از یکنواختی مناسبی برخوردارند و ماده افزودنی باعث کاهش اندازه ذرات در شرایط بهینه شده است و لذا سنتز نانو پودر CaF_2 بدیینوسیله تایید می-گردد.



شکل ۲. تصویر SEM از نمونه تهیه شده در شرایط بهینه به همراه ماده افزودنی

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانو ذرات فلورید کلسیم با استفاده از روش رسوب شیمیایی و به کمک طراحی آزمایش تاگوچی تولید گردیده است و نتایج ذیل، از این تحقیق حاصل شده است:

۱. با افزایش دما از ۳۰ به ۷۵ درجه سانتیگراد اندازه ذرات افزایش یافت؛

۲. با افزایش سرعت همزدن از ۳۰۰ به ۸۰۰ دور بر دقیقه اندازه ذرات کاهش یافت.

۳. با افزایش pH از ۳ به ۹ سبب کاهش اندازه ذرات گردید.

۴. با افزایش درجه استوکیومتری از ۱ به ۲۵/۱ اندازه ذرات کاهش و با افزایش از ۲۵/۱ تا ۷۵/۱ اندازه ذرات افزایش یافت.

۵. با افزایش فوق اشباع از ۱ تا ۴ اندازه ذرات کاهش یافت.

۶. شرایط بهینه حاصل از سنتز نانو پودر فلورید کلسیم عبارت بود از دمای $30^{\circ}C$، سرعت همزدن ۸۰۰ rpm، pH برابر با ۹، درجه استوکیومتری ۱/۲۵ و درجه فوق اشباع ۴.

مراجع

1. Patnaik, P., Ph.D, *Handbook of Inorgani Chemicals*, New York, McGraw-Hill. (2003) 164-165.
2. Arshak, K., Korostynska, O., "Advanced Materials and Techniques for Radiation Dosimetry", London, *British Library Cataloguing*. (2006) 63-67.
3. Palmer, R. C., Blasé, E. F. and Poirier V., "A Coprecipitation Technique for the Preparation of Thermoluminescent, Manganese-Activated Calcium luoride for Use in Radiation Dosimetry", *Intematlonal Journal of Applied Radiation and Isotopes*. 16 (1965) 737-745.
4. Becher P. F. and Freiman, S. W., "*Crack Propagation in Alkaline-Earth Fluorides*" Journal of Applied Physics. 49(7) (1978) 3779-3783.
5. Richerson, D. W., "Modern Ceramic Engineering; Properties, Processing and Use in Design" 2nd ed, chapter 2-3 (1992).
6. Chen, Y., Fitzgerald, J., Chadderton LT. & Chaffron L., *Journal of Metastable and nanocrystalline Material*. 2-6 (1999) 375-80
7. Pierard, N., Fonesca, A., Konya, Z., Willems, I., Van Tenderloo G. & Nagy JB., Chem. *Phys.* Letters. 335 (2001) 1-8.
8. Scholz, G., Do rfel, I., Heidemann, D., Feist, M., Sto¨ sser, R., "Nanocrystalline CaF_2 particles obtained by high-energy ball milling" *Journal of Solid State Chemistry*. 179 1119–1128 (2006).
9. Masuda, H., Higashitani K. and Yoshida, H., "Powder Technology Handbook 3rd Edittion, Boca Raton", *CRC Press Taylor & Francis Group*, chapter 2 (2006) 239-242.
10. Kowalski, Z., "Methods OF Utilisation OF Waste Calcium Fluoride Slurry", *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii.* 31 (1997) 157–164.
11. Terry, A., Ring, *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*, Salt Lake City, Utah, ACADEMIC PRESS, INC. (2006) 340-343.
12. Groß, U., Ru¨diger, S., Kemnitz, E., "Alkaline earth fluorides and their complexes", *A solegel fluorination study*, Solid State Sciences. 9, 12 June (2007).
13. Onoda, G.Y. and Hench, L.L., "Ceramic Processing Before Firing", John Wiley and Sons, New York. (1938) 130-139.

14. Misra, D.N., "Interaction of Citric or Hydrochloric Acid with Calcium Fluorapatite", *Precipitation of Calcium Fluoride Journal of Colloid and Interface Science*. 220 (1999) 387–391.
15. Limin, S., Laurence, C., Chow "Preparation and properties of nano-sized calcium fluoride for dental applications" *American Dental Association Foundation Paffenbarger Research Center*, Polymers Division , National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. USA (2008) 20899-8546.
16. Han, J.S., Mulcahy, D.E., Yu, A.B., *Sensors and Actuators*. B 61 (1999) 83-91.