

# Zirkonyum Oksitin Koyun Hidroksiapatite Etkisi

Süleyman Serdar Pazarlıoğlu<sup>1</sup>

Hasan Gökçe<sup>2</sup>

## Özet

Bu çalışmada, farklı oranlarda %3yttria stabilize zirkonyum oksit ( $ZrO_2$ ) ilavesinin atık koyun femur kemiklerinden elde edilmiş olan hidroksiapatite (KHA) etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 4 farklı kompozit hazırlandı ve preslendikten sonra 1100-1300°C arasında 4 saat süre ile sinterlendi. Saf koyun hidroksiapatit için artan sinterleme sıcaklıkları ile yoğunluk, kısmi yoğunluk, sertlik ve kırılma indeksi artarken, en yüksek yatay ( $8.23 \pm 0.28$  MPa) ve dikey basma ( $82.48 \pm 5.50$  MPa) mukavemeti ve kırılma tokluğu ( $0.70 \pm 0.11$  MPam<sup>1/2</sup>) 1200°C’ de elde edildi. Saf KHA’ in 1300°C’ de sinterlenmesi beta trikalsiyum fosfat ( $\beta$ -TCP), alfa trikalsiyum fosfat ( $\alpha$ -TCP) ve kalsiyum oksit (CaO) fazlarına dekompoze olmasına neden olmuştur. Bu sıcaklık için saf KHA’ daki dekompoze olma oranı %4.1 olarak hesaplandı. KHA- $ZrO_2$  kompozitlerinde dekompoze olma oranı, artan sinterleme sıcaklığı ve  $ZrO_2$  oranı ile %48.1’ e kadar artmıştır. KHA- $ZrO_2$  kompozitlerinde iki farklı kalsiyum zirkonat ( $CaZr_4O_9$  ve  $CaZrO_3$ ) fazı dedekte edilmiş olup, bu kompozitlerde dekompozisasyonun artışının  $CaZrO_3$  fazından kaynaklandığı kanaatine varılmıştır. 1200°C’ de sinterlenen KHA-2.5 $ZrO_2$  kompozitinin KHA- $ZrO_2$  kompozitleri içerisinde en iyi özelliklere sahip olduğu belirlendi. Bu kompozitin kırılma tokluğu  $1.25 \pm 0.08$  MPam<sup>1/2</sup>, dikey ve yatay basma mukavemeti değerleri ise  $122.0 \pm 2.12$  MPa ve  $11.21 \pm 0.42$  MPa’ dır. Ancak; KHA- $ZrO_2$  kompozitinin yetersiz kırılma tokluğu özelliği nedeniyle insan vücudunda yüke dayanım gerektirmeyen uygulamalarda kullanılması önerilmektedir.

- 1 Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Recep Tayyip Erdoğan Külliyesi, Maltepe Yerleşkesi, 34854 Maltepe/İstanbul
- 2 İstanbul Teknik Üniversitesi, Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Üretim Teknolojiler Uygulama Araştırma Merkezi, 34469 Maslak, İstanbul

## 1. Giriş

Günümüz dünyasında iskelet sistemi ile ilgili kemik hastalıkları ve yaralanmaları sıkça görülmektedir. Femur ve tibia kemiği, yük nedeniyle strese girer ve kırılır ve/veya yaralanır. Bu durum, kemikle benzer özelliklere sahip biyomalzemelerin üretilmesine yönelik araştırmaların artmasına neden olmuştur (Dasharath ve Mansoor, 2021: 45). Kalsiyum fosfat tribazik olarak ta adlandırılmakta olan hidroksiapatit (HA), mükemmel biyouyumluluk özelliği nedeniyle son yirmi yıllık dönem içerisinde implant malzemesi olarak ilgi görür hale gelmiştir (Ramesh ve Muralithran, 2000: 26). Bu sebeple çeşitli kimyasal yöntemlerle üretimi üzerine araştırmalar yapılmış ve sol-jel (Baladi ve diğerleri, 2023: 16), çöktürme (Murtaza ve Ashgar Abidi, 2014: 30), mikro emülsiyon (Lin ve diğerleri, 2007: 61), katı hal reaksiyonu (Cao ve diğerleri, 2005: 40) ve hidrotermal (Lee ve diğerleri, 2020: 29) sentezleme gibi yöntemlerle farklı boyutlarda (nano ve mikro) ve şekillerde (küresel, iğnemsiz, köşeli vb. gibi) olmak üzere üretilebildiği belirlenmiştir. Ancak; belirtilen yöntemlerle üretimi gerçekleştirilen HA'lerin kemikle benzer nitelikte Ca/P molar oranına sahip olamadıkları ve kemiğin biomimetik yapısına uygun  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  ve  $\text{F}^-$  gibi elementleri içermedikleri belirtilmiştir (Pon-On ve diğerleri, 2016: 62). Bu sebeple doğal kaynaklardan üretilebilirliği üzerine çalışılmış ve doğal kaynaklardan üretilen HA'lerin, mevcut element bileşimleri, faz yapıları, kimyasal bileşimleri ve biyoaktivite özelliklerinin kemikle uyumlu olduğu belirlenmiştir (Lohwongwatana ve diğerleri, 2021: 47). Doğal kaynaklardan birisi de atık koyun kemikleridir (Sartoretto ve diğerleri, 2016: 24) ve insan kemiği ile makroyapı olarak benzerlik özelliğine sahip olması nedeniyle biyomedikal uygulamalarda kullanımı bakımından uygundur (Li ve diğerleri, 2015: 3). Bununla birlikte gerek kimyasal gerekse biyolojik kaynaklardan üretilen HA'lerin düşük kırılma tokluğu ve kırılabilirliği gibi özellikleri nedeni ile kemik rejenerasyonu uygulanmalardaki kullanımı sınırlıdır. Bu sınırlamayı giderebilmek HA'nın biyouyumluluğunu azaltmaksızın mekanik özelliklerinin geliştirilmesi ile sağlanabilmektedir (Chandu ve diğerleri, 2023: 296). Bu amaçla kullanılan malzemelerden birisi zirkonya ( $\text{ZrO}_2$ ) olup,  $\text{ZrO}_2$ 'nin sığır HA (Rujjanagul ve diğerleri, 2013: 39), mercan HA (Harabi ve diğerleri, 2012: 9) ve sentetik HA'lere (Pujiyanto ve diğerleri, 2015: 827) ilavesinin pozitif etkilere neden olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni **Tablo 1**'de görüleceği üzere;  $\text{ZrO}_2$ 'nin HA'ye oranla daha yüksek mekanik özelliklere sahip olması ve HA- $\text{ZrO}_2$  kompozitlerinde oluşan ara fazlar nedeniyle tane büyümesinin minimize edilebilmesi (Evis ve diğerleri, 2009: 29) ve  $\text{ZrO}_2$ 'nin polimorfik dönüşümünün kırılma tokluğunda artışa katkıda bulunmasıdır (Yılmaz ve diğerleri, 2016: 42).

Tablo 1 HA ve ZrO<sub>2</sub> seramiklerin mekanik özellikleri

Özellik	HA (Al-Sanabani ve diğerleri, 2013: 1)	ZrO <sub>2</sub> (Madfa ve diğerleri, 2014: 5)
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	3.156	6.05
Sertlik (HV)	500-800	1200
Basma mukavemeti (MPa)	100-900	2000
Kırılma tokluğu (MPam <sup>1/2</sup> )	1	7-10
Elastite modülü (GPa)	70-120	210

Koyun HA ile ilgili literatürde bulunan çalışmalardan, Koyun HA için en yüksek yoğunluk değerinin  $2.719 \pm 0.086$  g/cm<sup>3</sup>, sertlik değerinin  $125.2 \pm 6.3$  HV ve basma mukavemeti değerinin ise  $145.98 \pm 43.78$  MPa olarak 1300°C’de sinterlenmesi neticesinde elde edildiği bildirilmiştir (Akyurt ve diğerleri, 2012: 493-494). Ancak; belirtilen bu özelliklerin insan vücudunda yük dayanım bakımından yetersiz olduğu ve femur kemiğinden daha düşük sertlik (480 HV) ve basma mukavemeti (100-230 MPa) değerine sahip olduğu belirlenmiştir (Pazarlıoğlu ve diğerleri, 2023: 67). Koyun HA’nın insan vücudunda kullanılabilirliğini ve güvenilirliğini artırabilmek amacı ile ağırlıkça %5 ve 10 oranlarında olmak üzere magnezyum oksit (MgO), niobyum oksit (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), %5Wallostanite (W)-%5Ticari Saflıkta Cam (TSC) ve biyoaktif cam (BC) ile takviyelendirilmeleri gerçekleştirilmiş olup ilgili çalışmalara ait elde edilen sonuçlar **Tablo 2’** de olduğu üzere özetlenmiştir. Ancak; **Tablo 2’** de verilen bilgilerden görüleceği üzere, oluşturulan kompozitlerin yukarıda femur kemiği için belirtilen nitelikleri karşılamadığı ve kırılma tokluğu ile ilgili araştırmaların yapılmadığı belirlenmiştir.

Tablo 2 Koyun HA esaslı biyoseramiklere ait veriler

Sıcaklık (°C)	Kompozit	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Sertlik (HV)	Basma mukavemeti (MPa)	Kaynakça
1000		2,11	72	32	
1100	%5	2,17	89	51	
1200	MgO	2,57	165	70	(Demirkol ve diğerleri,
1300		2,96	263	109	2012: 493-
1000		2,13	79	42	494)
1100	%10	2,26	106	63	
1200	MgO	2,72	212	71	
1300		2,99	458	116	
1000		2,13	52	31	
1100	%5	2,21	84	39	
1200	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,44	163	59	(Demirkol ve diğerleri,
1300		2,64	214	80	2012: 121)
1000		2,19	89	58	
1100	%10	2,26	107	62	
1200	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,55	183	72	
1300		2,66	298	88	
1000		2,38	77	58	
1100	%5W-%5TSC	2,57	101	72	(Demirkol ve Turan,
1200		2,73	181	81	2019:5)
1300		2,81	197	94	
1000		2,15	165,33	60,47	
1100	%5BC	2,36	374,00	72,26	
1200		2,61	1272,66	78,21	
1300		2,65	1612,00	99,14	(Ekren,
1000		2,13	488,00	33,26	2017: 18)
1100	%10BC	2,35	612,33	38,70	
1200		2,45	774,33	52,44	
1300		2,51	1310,66	63,14	

Bu çalışmada ağırlıkça %1, 2,5, 5 ve 10 oranlarında ZrO<sub>2</sub> ilavesinin koyun HA' in mikroyapısal ve mekanik özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla gerek takviyesiz koyun HA gerekse ZrO<sub>2</sub> ilaveli kompozitler 1100, 1150, 1200, 1250 ve 1300°C sıcaklıklarda 4 saat süre ile sinterlenmiştir.

## 2. Deneysel İşlemler

Bu çalışmada matris malzemesi olarak kullanılan hidroksiapatit, atık koyun femur kemiklerinin 800°C sıcaklıkta 2 saat kalsinasyonu ile üretildi. Kalsinasyon işlemi sonrası hazırlanan koyun HA yapıları seramik havanlarda 63-45 μ aralığına öğütüldü. Bu aşamadan sonra ağırlıkça %1, 2,5, 5 ve 10

oranlarında %3Yitriya Stabilize ZrO<sub>2</sub> (Sigma Aldrich, %99.9 saflıkta, 5  $\mu$  ortalama tane boyutunda) ilave edildi ve 180 dev/dak hızda 2 saat süre ile homojenize edilerek koyun HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitleri oluşturuldu. Oluşturulan karışımlar KHA-1Z (Koyun HA-%1ZrO<sub>2</sub>), KHA-2.5Z (Koyun HA-%2.5ZrO<sub>2</sub>), KHA-5Z (Koyun HA-%5ZrO<sub>2</sub>) ve KHA-10Z (Koyun HA-%10ZrO<sub>2</sub>) olacak şekilde kodlandı. Bu aşamadan sonra oluşturulan kompozitler ve saf koyun HA British 7253 standartına uygun olacak şekilde 350 MPa basınçta 11 $\pm$ 0,2 mm  $\phi$ ında ve 11 $\pm$ 0,2 mm boyunda olacak şekilde peletlendi ve sırasıyla 1100, 1150, 1200, 1250 ve 1300°C' de 4 saat süre ile 5°C/dak. ısıtma ve soğutma rejimlerinde sinterlendi. Sinterleme işlemleri sonrası Arşimet yöntemi ile destile su ortamında olmak üzere yoğunluk (Eşitlik 1), porozite (Eşitlik 2) ve kısmi yoğunluk (Eşitlik 3) değerleri ölçüldü. Hazırlanan karışımların teorik yoğunlukları karışım formülü ile belirlenmiş olup, KHA-1Z için 3,171 g/cm<sup>3</sup>, KHA-2.5Z için 3,194 g/cm<sup>3</sup>, KHA-5Z için 3,234 g/cm<sup>3</sup> ve KHA-10Z için 3,316 g/cm<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır.

$$d = \frac{mk}{ms - ma} \quad \text{E.1}$$

$$p = \left( \frac{ms - mk}{ms - ma} \right) \times 100 \quad \text{E.2}$$

$$dk = \frac{d}{dt} \quad \text{E.3}$$

$d$ : Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>),  $p$ : porozite (%),  $dk$ : Kısmi yoğunluk (%),  $dt$ : Teorik yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)  $mk$ : Kuru ağırlık (g),  $ms$ : Sudaki ağırlık (g),  $ma$ : Askıdaki ağırlık (g)

Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri için Future Tech FM300 marka sertlik cihazında sırası ile 200 gram yük 20 san. ve 300 gram yük 10 saniye süre ile 10<sup>3</sup> ar adet ölçüm alınarak Eşitlik 4 ve 5' e göre gerçekleştirildi. Kırılma indeksi değerleri ise HV/K<sub>ic</sub> oranından hesaplanmıştır (Li ve diğerleri, 2017: 6).

$$HV = 0.0018544(P/d^2) \quad \text{E.4}$$

$$K_{ic} = 0.203(c/a)^{-1.5}(HV)(a)^{0.5} \quad \text{E.5}$$

$HV$ : Sertlik değeri (MPa),  $P$ : Uygulanan kuvvet (N),  $d$ : Ortalama iz  $\phi$ apı (mm<sup>2</sup>),  $K_{ic}$ : Kırılma tokluğu (MPam<sup>1/2</sup>),  $c$ =Oluşan çatlağın, sertlik izinin merkezine uzaklığı (m),  $a$ : Sertlik ölçümünde oluşan izin yarısı (m)

Basma deneyleri Devotrans Universal test cihazında (5 kN) 2 mm/dak.<sup>3</sup> lık hızda olmak üzere, yanal ve dikey olarak gerçekleştirilmiştir. Yanal (Sharafeddin ve diğerleri, 2019: 22) ve dikey basma mukavemeti değerlerinin belirlenmesinde sırasıyla Eşitlik 6 ve 7 kullanılmıştır.

$$Bd = \frac{F}{A_0} \quad \text{E.6}$$

$$By = \frac{2F}{\pi Dh} \quad \text{E.7}$$

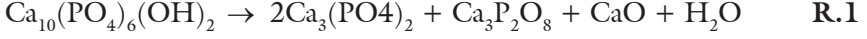
*Bd*: Dikey basma mukavemeti (MPa), *By*: Yatay basma mukavemeti (MPa), *F*: Kırılma kuvveti (N), *A<sub>0</sub>*: Kesit alanı (mm<sup>2</sup>), *D*: Numune çapı (mm), *h*: Numune yüksekliği (mm)

Hazırlanan karışımlar ve saf koyun HA' lerin sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak içerdiği fazların türü ve oranları, 20-50° lik 2θ aralığında olmak üzere Philips X'Pert marka XRD cihazı ile belirlendi. Sinterlenen numunelerin yüzey morfolojileri ve tane boyutu değerleri Zeiss M10 marka taramalı elektron mikroskobunda x10000' lik büyütme oranında belirlendi.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

**Tablo 3** hazırlanan kompozitler ve takviyesiz KHA' e ait mekanik özellikleri ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişimini göstermektedir. Saf KHA için artan sinterleme sıcaklıkları ile yoğunluk (2.16±0.03 g/cm<sup>3</sup> ten 2.98±0.02 g/cm<sup>3</sup> e), kısmi yoğunluk (68.58±0.74' ten 94.48±0.64' e), sertlik (0.93±0.15' ten 3.90±0.27' e) ve kırılma indeksi (1.70±0.27 μ<sup>-1/2</sup> den 7.10±0.52 μ<sup>-1/2</sup> e) arttığı ancak en yüksek dikey (82.48±5.50 MPa) ve yatay (8.23±0.28 MPa) basma mukavemeti ile kırılma tokluğu (0.70±0.11 MPam<sup>1/2</sup>) değerlerinin 1200°C' de elde edildiği belirlendi. Belirtilen bu durumların meydana gelmesinin iki nedeni vardır. **Şekil 1'** de görüldüğü üzere; saf KHA' nın 1250 ve 1300°C' lik sıcaklıklarda sinterlenmesi neticesinde ortalama tane boyutu değerlerinin 1200°C' deki ortalama tane boyutu değerine oranla bir hayli artış göstermesidir. HA seramiklerde yoğunlaşabilme davranışı 1200°C' de, 1100 ve 1150°C' ye göre daha yüksektir; ancak, 1200°C' nin üzerinde gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinde her ne kadar yoğunlaşabilme davranışı artış gösterse de, tanelerde büyümeye ve mekanik özelliklerde azalmaya neden olmaktadır (Mazaheri ve diğerleri, 2009: 471). Hall-Petch eşitliği (Juang ve Hon, 1996: 17),  $\sigma_f = \sigma_o + kd^{-1/2}$  ( $\sigma_f$ : *Kopma mukavemeti*, *k* ve  $\sigma_o$ : *Malzeme sabiti*, *d*: *Ortalama tane boyutu*), ve artan tane boyutu ile birlikte **Şekil 2'** de görüleceği üzere, HA seramiklerin beta trialsiyum fosfat (β-TCP) fazlarına ilaveten alfa

trikalsiyum fosfat ( $\alpha$ -TCP) ve kalsiyum oksit (CaO) fazlarını içerecek şekilde ve **Reaksiyon 1**'de görüldüğü üzere dekompoze olması (Zhang ve diğerleri, 2007, 101) mukavemet artan tane boyutu nedeni ile belirli bir değerin üzerine çıktığında azalmaktadır.

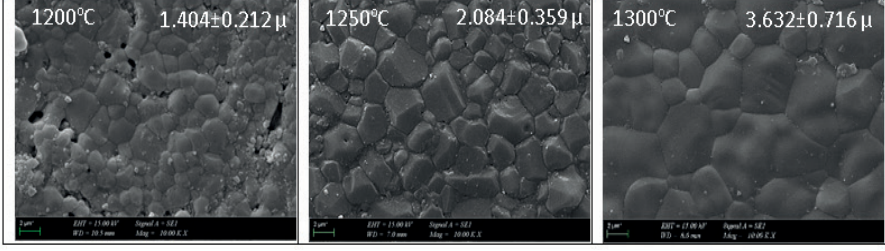


HA seramiklerde yoğunlaşabilme davranışı ile tane boyutundaki artış artan sinterleme sıcaklığı ile artmaktadır (Chang ve diğerleri, 2012: 9), ancak; yoğunlaşabilme davranışı artan sıcaklığa ek olarak dekompoze olma oranının artması porozitenin de artmasına neden olmaktadır (Bose ve diğerleri, 2013: 33). Bu durum bu çalışmada matris malzemesi olarak kullanılan KHA' de de gözlemlenmemiştir. Bunun sebebi; sinterleme sıcaklığı 1300°C' ye artırıldığında KHA' deki dekompoze olma oranının %4.1' de kalmasıdır. Bu sebeple, porozite miktarı artan sinterleme sıcaklığı ile %30.66±1.76' den %2.17±0.81' e kadar düşmüştür. KHA' in 1200°C' de sinterlenmesinde porozite oranı %11.86±1.29 olup, bu sıcaklıkta en iyi mekanik özelliklerin elde edilmesi ana faz olan HA' e ilaveten %2.2 oranında olmak üzere  $\beta$ -TCP fazını ihtiva etmesidir. HA seramiklerin 1300°C civarındaki karasız yapısı OH- iyonlarının salınım hızını artırmakta ve buharlaşmaları esnasında tane içlerine yayılmış gaz boşluklarının oluşmasına sebep olmaktadır (Przekora ve diğerleri, 2023: 24). Bu sebeple özellikle bu sıcaklıkta yüksek oranda dekompoziasyonun görüldüğü HA seramiklerde tane büyümesi ile birlikte mekanik özelliklerde azalmaya neden olur (Taş ve diğerleri, 1997: 8). Benzer davranış sığır (Kusrini ve Sontang, 2012: 81) ve hindi (Pazarlıoğlu ve diğerleri, 2014: 24) gibi biyolojik kaynaklardan üretilmiş HA' lerde de gözlemlenmiştir. Ancak; HA+ $\beta$ -TCP fazının bir arada bulunması gerek biyolojik gerekse mekanik özellikler bakımından pozitif etkiye neden olur (Jackson ve diğerleri, 2004, 254-256). Bunun temel nedeni,  $\beta$ -TCP' ın HA'e oranla vücutta daha yüksek oranda emilme oranının yaklaşık olarak 10 kat daha fazla olması (Zhao ve diğerleri, 2014: 40) ve kırılma tokluğunun HA' e oranla daha yüksek oranda olmasıdır (Laasri ve diğerleri, 2012: 340). Ancak; HA+ $\beta$ -TCP birlikteliğinde  $\beta$ -TCP oranının %5' in üzerine çıkması, HA' nın belli bir kısmının  $\alpha$ -TCP ve CaO fazlarına dönüşmesine neden olmakta ve bu dönüşüm neticesinde oluşan  $\alpha$ -TCP ve CaO fazlarının mekanik özelliklerinin gerek HA gerekse  $\beta$ -TCP' a oranla daha düşük olması ve HA esaslı biyokompozitlerin vücut içi kararlılıklarında azalmaya neden olması söz konusudur (Janačković ve diğerleri, 2010: 36).

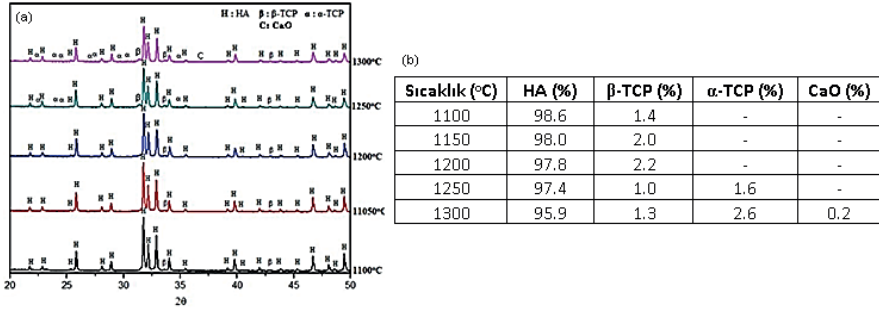
**Tablo 3 KHA ve KHA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinin özelliklerinin ZrO<sub>2</sub> oranlarına ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişimi**

Sıcaklık (°C)	Özellik	KHA	KHA-1Z	KHA-2.5Z	KHA-5Z	KHA-10Z
1100	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	2.16±0.03	2.24±0.02	2.34±0.01	2.29±0.02	2.26±0.01
1150		2.37±0.00	2.44±0.03	2.47±0.02	2.43±0.02	2.42±0.01
1200		2.68±0.01	2.77±0.03	2.74±0.01	2.68±0.02	2.64±0.03
1250		2.79±0.03	2.91±0.03	2.88±0.01	2.85±0.03	2.85±0.00
1300		2.98±0.02	2.97±0.01	2.94±0.03	2.92±0.02	2.84±0.03
1100	Porozite (%)	30.66±1.76	27.80±0.86	27.20±0.51	28.81±0.49	29.15±0.67
1150		23.83±0.11	21.35±1.10	21.10±0.88	23.92±0.89	25.94±0.11
1200		11.86±1.29	7.49±0.90	10.30±0.75	13.83±0.72	18.19±1.17
1250		6.85±1.04	3.22±0.25	5.21±0.93	7.92±0.41	9.89±0.36
1300		2.17±0.81	2.17±0.57	4.41±0.71	5.37±0.49	10.48±1.22
1100	Kısmi yoğunluk (%)	68.58±0.74	70.87±0.84	71.88±0.78	70.67±0.65	69.89±0.62
1150		75.15±0.55	77.01±0.85	77.57±0.68	75.15±0.71	73.17±0.62
1200		84.99±0.35	87.54±0.68	85.84±0.48	83.03±0.25	79.83±0.66
1250		88.63±1.08	91.76±0.96	89.50±0.58	88.25±0.48	86.91±0.43
1300		94.48±0.64	93.68±0.56	91.67±1.07	91.05±0.71	85.82±1.05
1100	Sertlik (GPa)	0.93±0.15	0.88±0.12	1.02±0.07	0.99±0.05	0.94±0.13
1150		1.09±0.14	1.40±0.28	1.64±0.08	1.08±0.04	1.03±0.11
1200		2.83±0.38	2.60±0.28	2.96±0.32	2.07±0.30	1.84±0.34
1250		3.24±0.30	3.78±0.19	3.85±0.15	2.85±0.33	2.46±0.31
1300		3.90±0.27	3.84±0.20	4.01±0.22	3.52±0.27	3.08±0.26
1100	Kırılma tokluğu (MPam <sup>1/2</sup> )	0.54±0.09	0.64±0.00	0.70±0.03	0.54±0.02	0.53±0.03
1150		0.60±0.15	0.66±0.12	0.72±0.08	0.68±0.11	0.60±0.01
1200		0.70±0.11	0.92±0.15	1.04±0.12	0.91±0.17	0.84±0.04
1250		0.66±0.10	0.74±0.19	1.25±0.08	1.03±0.13	0.98±0.22
1300		0.55±0.09	0.67±0.20	0.75±0.15	0.56±0.16	0.54±0.18
1100	Kırılmalık indeksi (μ <sup>-1/2</sup> )	1.70±0.27	1.37±0.19	1.45±0.11	1.58±0.10	1.71±0.25
1150		1.80±0.24	2.12±0.43	2.28±0.11	1.82±0.07	1.76±0.18
1200		4.26±0.58	2.82±0.30	2.84±0.43	2.27±0.33	2.18±0.40
1250		4.57±0.42	5.10±0.26	3.06±0.12	2.76±0.32	2.49±0.31
1300		7.10±0.52	5.69±0.30	5.33±0.30	5.63±0.49	6.24±0.47
1100	Dikey basma muk. (MPa)	35.14±2.51	38.00±4.24	53.50±3.53	46.00±2.82	39.00±3.61
1150		61.08±3.51	67.50±2.12	79.00±1.41	75.50±5.65	72.00±4.94
1200		82.48±5.50	87.90±4.67	105.5±3.53	97.50±2.12	88.00±3.55
1250		73.55±4.04	98.50±4.94	122.0±2.12	113.5±3.53	103.5±5.31
1300		64.27±0.55	108.0±5.65	118.0±2.82	90.00±5.65	78.50±3.43
1100	Yatay basma muk. (MPa)	3.02±0.48	3.06±0.31	5.34±0.24	3.60±0.42	3.33±0.11
1150		4.02±0.38	3.94±0.35	7.09±0.25	4.94±0.29	4.69±0.26
1200		8.23±0.28	5.58±0.37	9.30±0.30	8.80±0.39	8.57±0.41
1250		5.59±0.65	7.69±0.40	11.21±0.42	9.19±0.69	9.08±0.38
1300		5.36±0.46	7.90±0.34	10.50±0.56	6.42±0.43	5.53±0.24





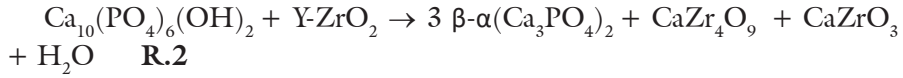
Şekil 1 1200, 1250, ve 1300°C'lik sıcaklıklarda sinterlenen Safkoyun HA'ya ait SEM mikroyapı görüntüleri



Şekil 2 Safkoyun HA'nın sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak içerdiği fazlar ve fazların oranını gösteren (a) XRD, (b) Rietveld analizi verileri

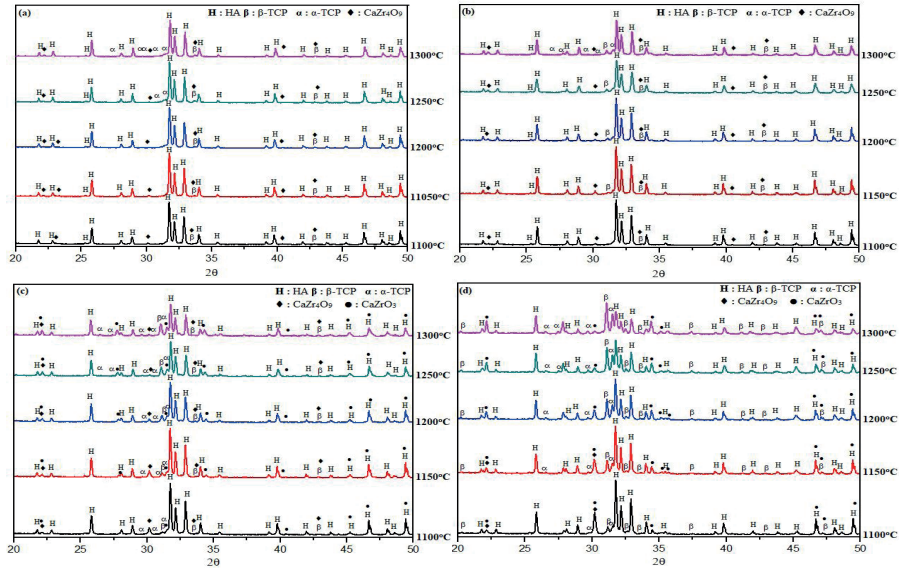
Bu çalışmada β-TCP oranının %5' in altında altında olması nedeniyle saf KHA' in kısmi yoğunluğu artan sıcaklıkla %68.58±0.74' den %94.48±0.64' e kadar artış göstermiştir. Ancak; koyun HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinde artan ZrO<sub>2</sub> oranı ile 1250°C' de sinterlenmiş KHA-10Z kompoziti için %86.91±0.43' e kadar gerilemiştir. Bu kompozitin 1300°C' de sinterlenmesi kısmi yoğunluk değerinin %85.82±1.05' e, porozite oranını ise %9.89±0.36' dan %10.48±1.22' ye artmasına neden olmuştur. Bunun nedeni; Şekil 3 (d)' de ve Tablo 4' de görüleceği üzere, ana faz olan HA' in toplamda %48.1' lik kısmının β-TCP ve α-TCP fazlarına dekompoze olmasıdır. Sentetik (Castkova ve diğerleri, 2016: 36) ve/veya biyolojik kaynaklardan (Miecznik ve diğerleri, 2016: 42) üretilmiş HA' lere ağırlıkça %10 oranında ZrO<sub>2</sub> ilave edilerek oluşturulan kompozitlerde de benzer davranışın meydana geldiği belirtilmiştir. Tablo 4' de görüleceği üzere artan ZrO<sub>2</sub> oranı KHA bünyesinde bulunan ve ana faz olan HA' in dekompoze olma oranında artışa neden olmuştur. Ancak; saf KHA' da tespit edilen CaO fazı KHA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinde meydana gelmediği belirlendi. Bunun nedeni; Reaksiyon 2' de görüleceği üzere, HA' deki Ca<sup>+2</sup> iyonunun ZrO<sub>2</sub> ile

CaZr<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ve/veya CaZrO<sub>3</sub> fazlarını meydana getirmesidir (Lazar ve diğerleri, 2008: 591-593).



1300°C' de sinterleme HA oranının KHA-1Z' de %5' nin, KHA-2.5Z' de %5.3, KHA-5Z' de %26.8' nin, KHA-10Z' de %48.1' nin β-TCP ve/veya α-TCP fazlarına dekompoze olmasına neden olmuştur. KHA-5Z ve KHA-10Z kompozitlerinde dekompoze olma oranlarının diğer sıcaklıklarda da KHA-1Z ve KHA-2.5Z kompozitlerinden daha yüksek oranda olduğu görülmektedir. Bunun nedeni CaZrO<sub>3</sub> fazının oluşumudur. CaZrO<sub>3</sub> fazının oluşumunun HA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinde dekompoze oranını artırdığı Paluszkiwicz ve diğerleri tarafından onaylanmıştır (Paluszkiwicz ve diğerleri, 2004: 704). KHA-5Z ve KHA-10Z kompozitlerine ait yoğunlaşılabilir oranı bu sebeple KHA-1Z ve KHA-2.5Z kompozitlerine oranla daha düşüktür. Çünkü, HA' nın kendisinden daha düşük yoğunluk değerlerine sahip olan β-TCP (3.07 g/cm<sup>3</sup>) ve/veya α-TCP (2.86 g/cm<sup>3</sup>) (Hong ve diğerleri, 2002: 23) fazlarına dekompoze olma oranları, KHA-1Z ve KHA-2.5Z kompozitlerine oranla KHA-5Z ve KHA-10Z kompozitlerinde daha fazladır. Bu sebeple KHA-1Z için 2.24±0.02 g/cm<sup>3</sup> ten 2.97±0.01 g/cm<sup>3</sup> e, KHA-2.5Z için ise 2.34±0.01 g/cm<sup>3</sup> den 2.94±0.03 g/cm<sup>3</sup> e çıktığı belirlendi. Kısmi yoğunluk değerleri göz önüne alındığında benzer davranış görüldü. KHA-ZrO<sub>2</sub> kompozitleri içerisinde en yüksek kırılma tokluğu değerinin 1.25±0.08 MPa m<sup>1/2</sup> ile 1250°C' de sinterlenmiş olan KHA-2.5Z kompozitine ait olduğu ve bu değer in saf KHA' dan (0.70±0.11 MPam<sup>1/2</sup>) yaklaşık %78 oranında daha fazla olduğu belirlendi. KHA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinde en yüksek sertlik (4.01±0.22), dikey (122.0±2.12 MPa) ve yatay (11.21±0.42 MPa) basma mukavemeti değerlerinde KHA-2.5Z kompozitine ait olduğu belirlendi. Bu durum üç temel nedenin olabileceği kanaatine varıldı. Bunlardan birincisi; **Tablo 4'** te görüleceği üzere, KHA-2.5Z kompozitinde CaZr<sub>4</sub>O<sub>9</sub> fazının oluşmasıdır. Benzer fazın KHA-1Z kompozitinde de oluşmasına rağmen KHA-2.5Z kompozitinde daha iyi mekanik özelliklerin elde edilmesinin nedeni; ağırlıca %1 oranında ZrO<sub>2</sub> ilavesinin HA matrisinde meydana gelen tane büyümesini baskılayamamasıdır (Ferreira ve diğerleri, 2022: 48). İkincisi; **Şekil 4'** te görüleceği üzere, KHA-2.5Z kompozite ait ortalama tane boyutu değerlerinin diğer KHA-Z kompozitlerine oranla daha düşük olmasıdır. Üçüncüsü ise; KHA-5Z ve KHA-10Z kompozitlerinde varlığı tespit edilen CaZrO<sub>3</sub> fazının HA ve ZrO<sub>2</sub> malzemelerinin sinterlenmesi esnasında tane sınırları boyunca ayrılmaya (Dhaliwal ve diğerleri, 2022: 59), heterojen dağılımlı tane oluşumlarına (Silva, A.P. ve diğerleri, 2019:

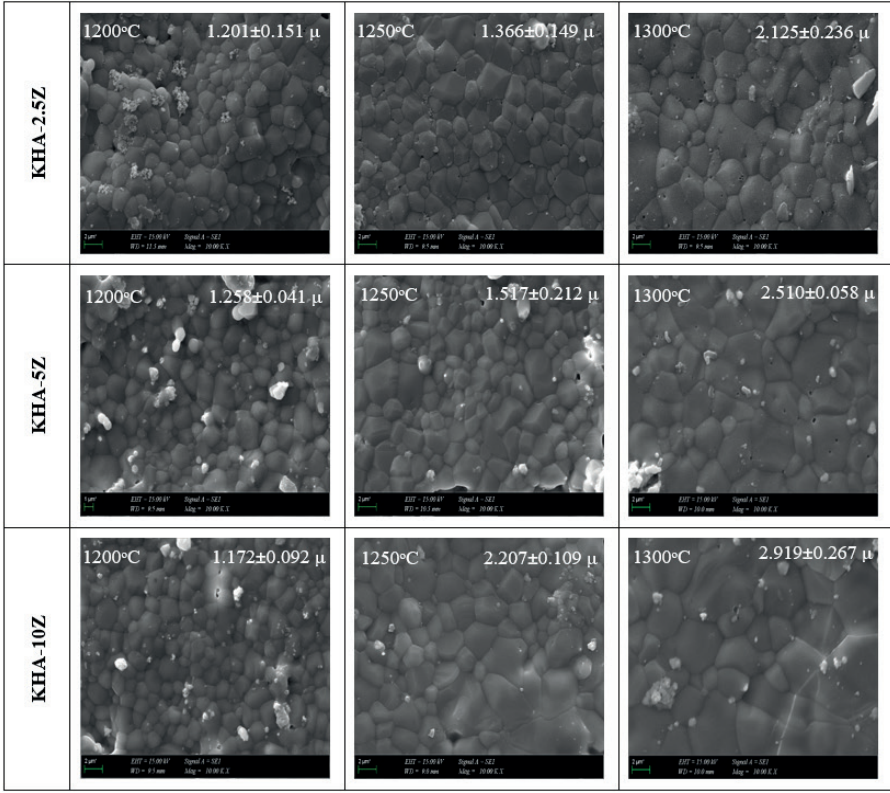
45) ve mikroçatlak (Silva, V.V. ve diğerleri, 2001: 61) oluşumuna neden olmasındır. Belirtilen bu durumlar **Şekil 4'** te görüleceği üzere, KHA-5Z ve KHA-10Z kompozitleri içinde gözlemlenmiştir. HA-ZrO<sub>2</sub> tane sınırlarında ayrışmalar ve mikroçatlak oluşumları toplam kesit alanında azalmaya neden olduklarından dolayı basma testleri esnasında oluşan kuvvetlerin etkisi ile kırılmayı kolaylaştırdıklarından dolayı ( KHA-5Z ve KHA-10Z kompozitlerinde dikey ve yatay basma mukavemeti değerleri KHA-1Z ve KHA-2.5Z kompozitlerine oranla daha düşüktür. Mikroçatlakların oluşum nedenlerinden bir diğeri de ana faz olan HA ile kıyaslandığında dekompozisasyon nedeni ile oluşan  $\beta$ - ve  $\alpha$ -TCP fazlarının termal genişleme katsayılarının uyumsuzluğudur (Miao ve diğerleri, 2004: 30). Ancak bu kadar olumsuzluklara rağmen, tüm KHA-Z kompozitlerinde saf KHA ile kıyaslandığında daha yüksek oranda dikey ve yatay basma mukavemeti değerlerinin elde edildiği belirlendi. Bunun iki nedeni vardır. Bunlardan birincisi; KHA-Z kompozitlerinde oluşan CaZr<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (5.16 g/cm<sup>3</sup>, Marxreiter ve diğerleri, 1990: 25) ve CaZrO<sub>3</sub> (4.78 g/cm<sup>3</sup>) (Elbelghitti ve diğerleri, 1995: 51) fazlarının ana faz olan HA ve dekompozisasyon sonucu oluşan  $\beta$ - ve  $\alpha$ -TCP fazlarına oranla daha yüksek teorik yoğunluk değerlerine sahip olmasıdır. İkincisi ise; belirtilen gerek takviye malzemesi olarak kullanılan ZrO<sub>2</sub> gerekse CaZr<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (180 GPa) (Khor ve diğerleri, 2004: 182) ve CaZrO<sub>3</sub> (164 GPa) (Hou, 2008: 403) fazlarının elastite modülü değerlerinin  $\beta$ - (162 GPa) (Chicot ve diğerleri, 2013: 3) ve  $\alpha$ - (80 GPa) (Ayed ve diğerleri, 2013: 141) TCP' den daha yüksek oranda olmasıdır. Kırılma tokluğu değeri incelendiğinde gerek KHA, gerekse KHA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinde artan sinterleme sıcaklığı ile artış gösterdiği belirlendi. Saf KHA için  $1.70 \pm 0.27 \mu^{-1/2}$  den  $7.10 \pm 0.52 \mu^{-1/2}$  ye artış göstermiş olup, saf KHA için en iyi yatay ve dikey basma mukavemeti ile kırılma tokluğu değerlerinin elde edildiği 1200°C' de  $4.26 \pm 0.58 \mu^{-1/2}$  olduğu belirlendi. KHA-2.5Z için ise  $3.06 \pm 0.12 \mu^{-1/2}$  olarak belirlendi.



Şekil 3 (a) KHA-1Z, (b) KHA-2.5Z, (c) KHA-5Z ve (d) KHA-10Z kompozitlerine ait XRD analizleri

Tablo 4 KHA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinde oluşan fazlar ve Rietveld analizi ile belirlenmiş oranları

Kompozit	Sıcaklık (°C)	Kimyasal Bileşim (%)				
		HA	β-TCP	α-TCP	CaZr <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	CaZrO <sub>3</sub>
KHA-1Z	1100	98.0	1.0	-	1.0	-
	1150	97.6	1.5	-	0.9	-
	1200	96.9	2.4	-	0.7	-
	1250	95.9	2.6	1.0	0.5	-
	1300	94.8	2.1	2.9	0.2	-
KHA-2.5Z	1100	98.6	0.8	-	0.6	-
	1150	96.8	1.6	-	1.6	-
	1200	95.5	2.6	-	1.9	-
	1250	94.2	3.6	-	2.2	-
	1300	92.4	2.8	2.5	2.3	-
KHA-5Z	1100	95.0	0.7	0.7	2.2	1.4
	1150	94.0	1.2	0.8	2.1	1.9
	1200	82.5	12.9	1.0	1.2	2.4
	1250	79.4	17.1	1.5	0.5	3.0
	1300	68.8	24.4	2.4	-	4.4
KHA-10Z	1100	84.8	6.4	2.2	4.1	2.5
	1150	78.5	13.0	2.5	1.5	4.5
	1200	63.3	27.8	2.6	-	6.3
	1250	54.0	33.9	3.8	-	8.3
	1300	41.9	43.4	4.7	-	10



*Şekil 4 1200-1300°C sıcaklık aralıklarında sinterlenen KHA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerine ait SEM mikroyapı görüntüleri*

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışma neticesinde aşağıda belirtilen sonuçlara ulaşılmıştır.

- o KHA' in artan sıcaklıkla yoğunlaşabilme davranışı ve sertliği artmakta iken, en iyi dikey ve yatay basma mukavemeti ile kırılma tokluğu değerleri 1200°C' de elde edilmiştir.

- o KHA' in 1300°C' de sinterlenmesi neticesinde toplam dekompoze olma oranı %4.1' e çıkmıştır.

- o Artan sinterleme sıcaklığı ve ZrO<sub>2</sub> oranına bağlı olarak KHA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinin dekompoze olma oranı %48.1' e çıkmıştır.

- o KHA' ya ağırlıkça %2.5 oranında ZrO<sub>2</sub> ilavesi ile KHA' nın mekanik özelliklerinde büyük oranlarda artışlar sağlanabilmiştir.

- o KHA-2.5ZrO<sub>2</sub> kompozitinin gerek diğer KHA-ZrO<sub>2</sub> kompozitlerinden gerekse saf KHA' dan daha iyi özellikleri olmasına rağmen, insan vücudunda yüke dayanım gerektiren uygulamalarda kullanılması önerilmemektedir.

## Kaynakça

- Akyurt, N., Yetmez, M., Karacayli, U., Gunduz, O., Agathopoulos, S., Gökçe, H., Öveçoğlu, M.L., Oktar, F.N. A New Natural Biomaterial: Sheep Dentine Derived Hydroxyapatite, *Key Engineering Materials*, 493-494, 281-286.
- Al-Sanabani, J.S., Madfa, A.A. Al-Sanabani, F.A. (2013). Application of calcium phosphate materials in dentistry, *International Journal of Biomaterials*, Article ID 876132.
- Ayed, F.B., Bouslama, N., Yvon Chevalier, Y., Bouaziz, J. (2013). Influence of the sintering temperature on Young's modulus and the shear modulus of tricalcium phosphate-fluorapatite composites evaluated by ultrasound techniques, *Materials Chemistry and Physics*, 141, 289-297.
- Baladi, M. Amiri, M., Mohammadi, P., Mahdi, K.S., Golshani, Z., Razavi, R., Salavati-Niasari, M. (2023). Green sol-gel synthesis of hydroxyapatite nanoparticles using lemon extract as capping agent and investigation of its anticancer activity against human cancer cell lines (T98, and SHSY5), *Arabian Journal of Chemistry*, 16, 104646-104658.
- Bose, S., Dasgupta, S. Tarafder, S., Bandyopadhyay, A. 2013). Effect of grain size on mechanical, surface and biological properties of microwave sintered hydroxyapatite, *Materials Science and Engineering C* 33, 2846-2854.
- Cao, J.M., Feng, J., Deng, S.G., Chang, X., Wang, J., Liu, J.S., Lu, P., Lu, H.X., Zheng, M.B., Zhang, F., Tao, J. (2005). Microwave-assisted solid-state synthesis of hydroxyapatite nanorods at room temperature, *Journal of Materials Science*, 40, 6311-6313.
- Castkova, K., Hadraba, H., Matousek, A., Roupcova, P., Chlup, Z., Novotna, L., Cihlar, J. (2016). Synthesis of Ca,Y-zirconia/hydroxyapatite nanoparticles and composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 36, 2903-2912.
- Chandu, B., Sekhar Boyapati, P.C., Srinivas, K. (2023). Green synthesis of graphene-hydroxyapatite nanocomposites with improved mechanical properties for bone implant materials, *Materials Chemistry and Physics*, 296, 127331-127339.
- Chang, J., Lin, K., Chen, L. (2012). Fabrication of dense hydroxyapatite nanobioceramics with enhanced mechanical properties via two-step sintering process, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 9(3), 479-485.
- Chicot, D., Tricoteaux, A., Lesage, J., Leriche, A., Descamps, M., Rguiti-Constantin, E. (2013). Mechanical properties of porosity-free beta tricalcium phosphate ( $\beta$ -TCP) ceramic by sharp and spherical indentations, *New Journal of Glass and Ceramics*, 3, 16-28.

- Dasharath, S.M., Mansoor, P. (2021). Synthesis and characterization of wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ )/titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) and hydroxyapatite (HA) ceramic composites for biomedical applications fabricated by spark plasma sintering technology, *Materials Today: Proceedings*, 45, 332-337.
- Dhaliwal, A.S., Kumar, A., Kumar, P. (2022). Phase transformation behavior of Ca-doped zirconia sintered at different temperatures, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 59, 370-382.
- Demirkol, N., Meydanoglu, O., Gokce, H., Oktar, F.N., Kayali, E.S. (2021). Comparison of mechanical properties of sheep hydroxyapatite (SHA) and commercial synthetic hydroxyapatite (CSHA)-MgO composites, *Key Engineering Materials*, 493-494, 588-593.
- Demirkol, N., Oktar, F.N., Kayali, E.S. (2012). Mechanical and microstructural properties of sheep hydroxyapatite (SHA)-niobium oxide composites, *Acta Physica Polonica A*, 121(1), 274-276
- Demirkol, N., Turan, M. (2019). Production and characterization of ternary sheep hydroxyapatite (SHA)-wollastonite (W)-commercial inert glass (CIG) biocomposite, *Research on Engineering Structures and Materials*, 5(2), 167-174.
- Ekren, N. (2017). Reinforcement of sheep-bone derived hydroxyapatite with bioactive glass, *Journal of Ceramic Processing Research*, 18(1), 64-68.
- Elbelghitti A.A., Elmarzouki A., Boukhari A., Holt, E.M. (1995):  $\sigma$ -dibarium pyrophosphate, *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, 51, 1478-1481
- Evis, Z., Usta, M., Kutbay, I. (2009). Improvement in sinterability and phase stability of hydroxyapatite and partially stabilized zirconia composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 621-628.
- Ferreira, C.R.D., Santiago, A.A.G., Vasconcelos, R.C.D., Paiva, F.F., Pirih, F.Q., Araújo, A. A., Motta, F.V., Bomio, M.R.D. (2022). Study of microstructural, mechanical, and biomedical properties of zirconia/hydroxyapatite ceramic composites, *Ceramics International*, 48, 12376-12386.
- Harabi, A., Mezahi, E.Z., Oudadesse, H., Gal, Y.L. Effect of  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  additions on process and kinetics of bone like apatite formation on sintered natural hydroxyapatite surfaces, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 9(3), 529-540.
- Hong, K.S., Ryu, H.S., Youn, H.J., Chang, B.S., Lee, C.K., Chung, S.S. (2002). An improvement in sintering property of  $\beta$ -tricalcium phosphate by addition of calcium pyrophosphate, *Biomaterials*, 23, 909-914.
- Hou, Z.F. (2008). Ab initio calculations of elastic modulus and electronic structures of cubic  $\text{CaZrO}_3$ , *Physica B*, 403, 2624-2628.
- Jackson, L.E., Barralet, J.E., Wright, A.J. (2004). Rietveld analysis in sintering studies of Ca-deficient hydroxyapatite, *Key Engineering Materials*, 254-256, 297-300.

- Janačkovic, D., Veljović, D., Zalite, I., Palcevskis, E., Smiciklas, I., Petrovic, R. (2010). Microwave sintering of fine grained HAP and HAP/TCP bio-ceramics, *Ceramics International*, 36, 595-560.
- Juang, H.Y., Hon, M.H. (1996). Effect of calcination on sintering of hydroxyapatite, *Biomaterials*, 17, 2059-2064.
- Khor, K.A., Li, H., Kumar, Cheang, R.P. (2004). Characterization of hydroxyapatite/nano-zirconia composite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spray process, *Surface and Coatings Technology*, 182, 227-236.
- Kusrini, E., Sontang M. (2012). Characterization of x-ray diffraction and electron spin resonance: Effects of sintering time and temperature on bovine hydroxyapatite, *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 118-125.
- Laasri, S., Taha, M., Hlil, E.K., Laghzizil, A., Hajjaji, A. (2012). Manufacturing and mechanical properties of calcium phosphate biomaterials, *Comptes Rendus Mecanique*, 340, 715-720.
- Lazar, D. R. R., Cunha, S.M., Ussui, V., Fancio, E., de Lima, N.B., Bressiani, A.H.A. (2008). Influence of synthesis route on phase formation and sinterability of hydroxyapatite-zirconia composites, *Materials Science Forum*, 591-593, 722-727.
- Lohwongwatana, B., Khamkongkao, A., Boonchuduang, T., Klysubun, W., Amonpattaratkit, P., Chunate, H., Tuchinda, N., Pimsawat, A., Daengsakul, S., Suksangrat, P., Sailuam, W., Vongpramate, D., Bootchanont, A. (2021). Sintering behavior and mechanical properties of hydroxyapatite ceramics prepared from Nile Tilapia (*Oreochromis niloticus*) bone and commercial powder for biomedical applications, *Ceramics International*, 47, 34575-34584.
- Lee, T.C., Mohd Pu'ad, N.A.S., Abdul Haq, R.H., Mohd Noh, H., Abdullah, H.Z., Idris, M.I. Synthesis method of hydroxyapatite: A review, *Materials Today: Proceedings*, 29, 233-239.
- Li, Y.C., S.K., Li, L., Qin, L., Wang, X.L., Lai, Y.X. (2015). Bone defect animal models for testing efficacy of bone substitute biomaterials, *Journal of Orthopaedic Translation*, 3, 95-104
- Li, S., Wang, H., Cui, B., Li, J., Lin, Y., Liu, D., Li, M. (2017). Mechanical properties and biocompatibility of polymer infiltrated sodium aluminum silicate restorative composites, *Journal of Advanced Ceramics*, 6(1), 73-79.
- Lin, K., Chang, J., Cheng, R., Ruan, M. Hydrothermal microemulsion synthesis of stoichiometric single crystal hydroxyapatite nanorods with mono-dispersion and narrow-size distribution, *Materials Letters*, 61, 1683-1687.
- Madfa, A.A., Al-Sanabani, E.A., Al-Qudami, N.H., Al-Sanabani, J.S., Amran, A.G. (2014). Use of zirconia in dentistry: An overview, *The Open Biomaterials Journal*, 5, 1-9.



- Marxreiter, H., Boysen, H., Frey, F., Schulz, H. (1990). The structure of the  $\phi_1$  phase  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  in calcium stabilized zirconia, *Materials Research Bulletin*, 25, 435-442.
- Mazaheri, M., Haghghatzadeh, M., Zahedi, A.M., Sadrnezhaad, S.K. (2009). Effect of a novel sintering process on mechanical properties of hydroxyapatite ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 471, 180-184.
- Miao, X., Chen, Y., Guo, H., Khor, K.A. (2004). Spark plasma sintered hydroxyapatite-yttria stabilized zirconia composites, *Ceramics International*, 30, 1793-1796.
- Miecznik, J.B., Haberko, K., Sitarz, M., Bućko, M.M., Macherzyńska, B., Lach, R. (2016). Natural and synthetic hydroxyapatite/zirconia composites: A comparative study, *Ceramics International*, 42, 1126-11135.
- Murtaza, Q., Asghar Abidi, S.S. (2014). Synthesis and Characterization of Nano-hydroxyapatite Powder Using Wet Chemical Precipitation Reaction, *Journal of Materials Science and Technology*, 30(4), 307-310.
- Paluszkiwicz, C., Rapacz-Kmita, A., Śłoarczyk, A., Paszkiewicz, Z. (2004). Phase stability of hydroxyapatite-zirconia (HAp-ZrO<sub>2</sub>) composites for bone replacement, *Journal of Molecular Structure*, 704, 333-340.
- Pazarlıoğlu, S.S., Atas Bakdemir, S., Gokce, H. (2023). Evaluation of the potential of barium zirconate on the sinterability and properties of bovine hydroxyapatite, *Ceramics Silikáty*, 67(1), 120-134.
- Pazarlıoğlu, S.S., Gokce, H., Ozyegin, S., Salman S. (2014). Effect of sintering on the microstructural and mechanical properties of meleagris gallopova hydroxyapatite, *Bio-Medical Materials and Engineering*, 24, 1751-1769.
- Pon-On, W., Suntornsaratoon, P., Charoenphandhu, N., Thongbunchoo, J., Krishnamra, N., Tan, I.M. (2016). Hydroxyapatite from fish scale for potential use as bone scaffold or regenerative material, *Materials Science and Engineering C* 62, 183-189.
- Przekora, A., Trzaskowska, M., Vivcharenko V. (2023). The impact of hydroxyapatite sintering temperature on its microstructural, mechanical, and biological properties, *International Journal of Molecular Science*, 24, 5083. <https://doi.org/10.3390/ijms24065083>
- Pujianto, E., Laksono, P.W., Laksono, S. (2013). Sintering behavior and diametral tensile strength properties of hydroxyapatite-zirconia composites, *Materials Science Forum* 827, 87-90.
- Ramesh, S., Muralithran, G. (2000). The effects of sintering temperature on the properties of hydroxyapatite. *Ceramics International*, 26, 221-230.
- Rujijanagul, G., Kantana, W., Jarupoom, P., Pengpat, K., Eitssayeam, S., Tunkasiri, T. (2013). Properties of hydroxyapatite/zirconium oxide nanocomposites, *Ceramics International*, 39, 379-382.

- Sartoretto, S.C., Uzeda, M.J., Miguel, F.B., Nascimento, J.R., Ascoli, F., Calasans-Maia, M.D. (2016). Sheep as an experimental model for biomaterial implant evaluation, *Acta Ortopédica Brasileira*, 2016, 24(5), 262-266.
- Sharafeddin, F., Karimi, S., Jowkar, Z. (2019). Evaluation of the effect of micro-hydroxyapatite incorporation on the diametral tensile strength of glass ionomer cements, *Journal of Conservative Dentistry*, 22(3), 266-269.
- Silva, A.P., Vassal, M.E., Nunes-Pereira, J., Miguel, S.P., Correia, I.J. (2019). Microstructural, mechanical and biological properties of hydroxyapatite CaZrO<sub>3</sub> biocomposites, *Ceramics International*, 45, 8195-8203.
- Silva, V.V., Lameiras, E.S., Domingues, R.Z. (2001). Microstructural and mechanical study of zirconia-hydroxyapatite (ZH) composite ceramics for biomedical applications, *Composites Science and Technology*, 61, 301-310.
- Taş, A.C., Korkusuz, F., Timuçin, M., Akkaş, N. (1997). An investigation of the chemical synthesis and high-temperature sintering behaviour of calcium hydroxyapatite (HA) and tricalcium phosphate (TCP) bioceramics, *Journal of Materials Science: Materials In Medicine*, 8, 91-96.
- Yilmaz, B., Khoshsima, S., Tezcaner, A., Evis, Z. (2016). Structural, mechanical and biological properties of hydroxyapatite zirconia-lanthanum oxide composites, *Ceramics International*, 42, 15773-15779.
- Zhang, J., Tanaka, H., Ye, F., Jiang, D., Iwasa, M. (2007) Colloidal processing and sintering of hydroxyapatite. *Materials Chemistry and Physics*, 101, 69-76.
- Zhao, J., Zhao, J., Chen, J.H., Wang, X.H., Han, Z., Li, Y. (2014). Rietveld refinement of hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic materials prepared by solution combustion method, *Ceramics International*, 40, 3379-3388.