

# Koyun Hidroksiapatit-Alumina Kompozitine Kalsiyum Florür İlavesinin Etkisi

Süleyman Serdar Pazarlıoğlu<sup>1</sup>

Anıl Zorlu<sup>2</sup>

## Özet

Bu çalışmada ağırlıkça %0.5-2.5 aralığında olmak üzere kalsiyum florür ( $\text{CaF}_2$ ) ilavesinin koyun hidroksiapatit-%2.5alumina (KHA-2.5A) ikili sistemine etkileri incelenmiştir. KHA-2.5A ikili sisteminde elde edilen yoğunluk ( $2.990 \pm 0.003 \text{ g/cm}^{33}$  den  $2.995 \pm 0.064 \text{ g/cm}^{33}$  e), kısmi yoğunluk ( $\%94.294 \pm 0.125$ ' den  $\%94.546 \pm 1.020$ ' ye), sertlik ( $4.437 \pm 0.292 \text{ GPa}$ ' dan  $4.638 \pm 0.251 \text{ GPa}$ ' a), kırılma tokluğu ( $1.709 \pm 0.154 \text{ MPam}^{1/2}$ ' den  $1.832 \pm 0.277 \text{ MPam}^{1/2}$ ' e) ve basma mukavemeti ( $207.85 \pm 5.859 \text{ MPa}$ ' dan  $231.64 \pm 5.394 \text{ MPa}$ ' ya) özelliklerinin artan  $\text{CaF}_2$  ilavesi ile artırılabilirdiği belirlendi.

## 1. Giriş

Kemik, yara izi bırakmadan yenilenme ve yeniden şekillenme konusunda benzersiz bir yeteneğe sahip olup, hayati organların desteklenmesi ve korunması için gerekli mekanik stabiliteyi sağlar. Kemikğin kendine has bu yetenekleri olmasına rağmen, kırılmaya ve dejeneratif hastalıklara karşı hassastır. Kemik kırıldığında ve/veya restorasyona ihtiyaç duyulduğunda, transplantasyon ve/veya implantasyon yoluyla onarımı gerçekleştirilir. Transplantasyon yöntemi, konakçı bölgeye nakledilecek bir donörden kemik dokularının toplanmasını içerir. Ancak, bu yöntemin kullanımı maliyet, defektin boyutu, greftlerin mevcudiyeti, viral ve bakteriyel enfeksiyonlara eğilim de dahil olmak üzere donör dokularının potansiyel olarak zarar görmesi gibi hususlar nedeniyle karmaşıktır. Buna karşın implantasyon

1 Dr. Öğr. Üyesi, Marmara Üniversitesi, spazarlioglu@marmara.edu.tr, ORCID ID: 0000-0002-7870-8418

2 Mühendis, Konveyör Beyaz Eşya Cam Sanayii, anil.zorlu@konveyor.com, ORCID ID: 0000-0002-1967-2320

yöntemi, kolay bulunabilen, tekrarlanabilir ve güvenilir olan sentetik malzemelerin kullanımını içermektedir [1]. Bu malzemelerden birisi olan hidroksiapatit (HA) kemik apatit yapısına benzerliği ve osteokondüktivite özelliğine sahip olması nedeniyle kemik defektlerinin onarılmasında yaygın olarak kullanılmakta olup katı hal reaksiyonu, sulu kimyasal sentezleme ve hidrotermal çöktürme yöntemleri gibi çeşitli sentezleme yöntemleri ile üretilmektedir [2]. Ancak bu yöntemlerle elde edilen HA' ler biyolojik kaynaklı olarak üretilen HA' lardan daha düşük seviyede biyolojik özelliklere sahiptir. Bunun nedeni kemik onarımını hızlandıran bazı önemli eser elementleri yeterli seviyede olmak üzere içermemeleridir [3]. Bunun dışında HA' in bol miktarda bulunduğu kemiklerden ekstraksiyonu diğer yöntemlere oranla daha basit, daha ekonomik ve biyolojik güvenliği daha yüksektir. Bu türden ekstraksiyon için şu ana kadar üç yöntem rapor edilmiştir: 1) Kemik tozunun organik fazının, kemiğin 250°C' deki deiyonize suya daldırılmasıyla ortadan kaldırıldığı kritik altı su işlemi 2) 250°C sıcaklıkta %25 (ağırlık) konsantrasyonda sodyum hidroksit çözeltisinin içerisinde 5 saat süreyle bekletilme yoluyla üretimin sağlandığı alkalın hidrotermal hidroliz yöntemi ve 3) 500-1000°C aralığında farklı sürelerde ön işlem görmüş kemiklerin ısı işlemi (kalsinasyon) yoluyla [4]. Bu biyolojik kaynaklardan üretimi sağlanmış HA' lardan birisi olan koyun HA üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda şu sonuçlar elde edilebilmiştir: Nermin Demirkol ve diğerleri yapmış oldukları çalışmada koyun HA' ya ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında niobium oksit ilave etmiş ve 1000, 1100, 1200 ve 1300°C' lerde sinterleyerek, sinterleme sıcaklıkları ve niobium oksit ilavesinin koyun HA' in mikroyapısal ve mekanik özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. XRD analizleri neticesinde HA, Niobyum kalsiyum oksit, whitlockite, kalsiyum fosfat ve niobium oksit fazlarının oluştuğunu belirlemişlerdir. Yoğunluk testleri neticesinde, %5 oranında niobyum oksit ilavesi ile 2.13 gr/cm<sup>3</sup> ile 2.64 gr/cm<sup>3</sup> arasında değiştiğini, %10 oranında niobyum oksit ilavesi ile 2.19 gr/cm<sup>3</sup> ile 2.66 gr/cm<sup>3</sup> arasında değiştiğini, basma testleri neticesinde %5 oranında niobyum oksit ilavesi ile 31 MPa ile 80 MPa arasında, %10 oranında niobyum oksit ilavesi ile 58 MPa ile 88 MPa arasında değiştiğini, sertlik değerlerinin ise %5 oranında niobyum oksit ilavesi ile 49 ile 189 MPa arasında, %10 oranında niobyum oksit ilavesi ile ise 68 ile 165 MPa arasında değiştiğini belirlemişlerdir [5]. Nermin Demirkol ve diğerleri yapmış oldukları bir başka çalışmada koyun HA' e ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında magnezyum oksit ilavesi yapmış ve 1000, 1100, 1200 ve 1300°C' lerde sinterleyerek, sinterleme sıcaklıkları ve magnezyum oksit ilavesinin koyun hidroksiapatitin mikroyapısal ve mekanik özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. XRD analizleri neticesinde HA ve periclase fazlarının oluştuğunu belirlemişlerdir.

Yoğunluk testleri neticesinde, %5 oranında magnezyum oksit ilavesi ile 2.11 gr/cm<sup>3</sup> ile 2.96 gr/cm<sup>3</sup> arasında değiştiğini, %10 oranında magnezyum oksit ilavesi ile 2.13 gr/cm<sup>3</sup> ile 2.99 gr/cm<sup>3</sup> arasında değiştiğini, basma testleri neticesinde %5 oranında magnezyum oksit ilavesi ile 32 MPa ile 109 MPa arasında, %10 oranında magnezyum oksit ilavesi ile 42 MPa ile 116 MPa arasında değiştiğini, sertlik değerlerinin ise %5 oranında magnezyum oksit ilavesi ile 72 ile 263 HV arasında, %10 oranında magnezyum oksit ilavesi ile ise 79 ile 458 MPa arasında değiştiğini belirlemiştirler [6]. Ümit Karacaylı ve diğerleri, koyun femur kemiklerini 850°C sıcaklıkta kalsine ederek ürettikleri Koyun HA' yı 1000-1300°C arasında 4 saat süre ile sinterlemişler ve sinterleme sonrası koyun HA' ya ait mekanik özellik değerlerinin yoğunluk için 2.019-2.861 gr/cm<sup>3</sup>, basma mukavemeti değerlerinin 30.1-180.7 MPa, sertlik değerlerinin ise 95-331 HV arasında değiştiğini belirtmişlerdir [7]. Nazmi Ekren, yapmış olduğu çalışmada koyun HA' nın üretimi için koyun femur kemiklerini 850 °C sıcaklıkta kalsine etmiş ve üretmiş olduğu koyun HA' ya ağırlıkça %5 ve %10 oranlarda 45S5 biyocamı katmıştır. Koyun HA ve 45S5 biyocamından oluşturduğu kompozitleri 1000-1300°C arasında 4 saat boyunca açık atmosfer ortamında sinterlemiş ve sinterlemiş olduğu numuneler ait mekanik özellik değerlerinin KHA-%5 45S5 için 2.15-2.65 gr/cm<sup>3</sup> (yoğunluk değerleri), 60.47-99.14 MPa (basma dayanımı değerleri), 165.33-1612 HV (sertlik değerleri) arasında, KHA-%10 45S5 için ise 2.13-2.35 gr/cm<sup>3</sup> (yoğunluk değerleri), 33.26-63.14 MPa (basma dayanımı değerleri), 488-1310 HV (sertlik değerleri) arasında değiştiğini ve artan sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak bu değerlerin arttığını belirtmiştir [8]. Pazarhoğlu ve Gökçe yapmış oldukları çalışmada ağırlıkça %1, 2.5, 5 ve 10 oranlarında %3yttria stabilize zirkonyum oksit ilavesinin koyun hidroksiapatite etkisini incelenmiştir. Saf koyun hidroksiapatit için artan sinterleme sıcaklıkları ile yoğunluk, kısmi yoğunluk, sertlik ve kırılma hızı indeksinin arttığını, en yüksek yatay (8.23±0.28 MPa) ve dikey basma (82.48±5.50 MPa) mukavemeti ile kırılma tokluğu (0.70±0.11 MPam<sup>1/2</sup>) değerlerinin 1200°C' de elde edildiğini belirtmişlerdir. Saf koyun hidroksiapatitin 1300°C' de sinterlenmesi neticesinde beta trikalsiyum fosfat (β-TCP), alfa trikalsiyum fosfat (α-TCP) ve kalsiyum oksit (CaO) fazlarına dekompoze olduğunu bulmuşlardır. Bu sıcaklık için saf koyun hidroksiapatitteki dekompoze olma oranının %4.1 olduğunu belirtmişlerdir. Koyun hidroksiapatit-zirkonyum oksit kompozitlerinde dekompoze olma oranının, artan sinterleme sıcaklığı ve ZrO<sub>2</sub> oranı ile %48.1' e kadar arttığı ve bu kompozitlerde iki farklı kalsiyum zirkonat (CaZr<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ve CaZrO<sub>3</sub>) fazının dedekte edildiğini belirtmişlerdir. 1200°C' de sinterlenen koyun hidroksiapatit-2.5zirkonyumoksit kompozitinin 1.25±0.08 MPam<sup>1/2</sup> lik

kırılma tokluğu,  $122.0 \pm 2.12$  MPa ve  $11.21 \pm 0.42$  MPa'lık dikey ve yatay basma mukavemeti ile en yüksek özelliklere sahip olduğunu bildirmişlerdir [9]. Pazarlıoğlu, yapmış olduğu çalışmada ağırlıkça %1, 2.5, 5 ve 10 oranlarında alümina ilavesinin koyun hidroksiapatite etkisini incelenmiştir.  $Al_2O_3$  ilaveli koyun hidroksiapatitin dekompoze olma oranının artan  $Al_2O_3$  ve sinterleme sıcaklığı ile %60.1'e arttığını ve ilgili kompozitler içerisinde %2.5 oranında  $Al_2O_3$  ilavesi ve  $1200^\circ C$ 'de gerçekleştirilen sinterleme ile  $1.70 \pm 0.15$  MPa $m^{1/2}$ 'lik kırılma tokluğu, basma  $207.85 \pm 5.85$  MPa'lık basma mukavemeti değerlerine ulaşılabilirdiğini belirtmiştir. Bunun dışında koyun hidroksiapatit için kırılma indeksi artan sıcaklıkla arttığını ve  $1.70 \pm 0.27$ 'den  $7.10 \pm 0.50 \mu^{-1/2}$ 'ye ulaştığını,  $Al_2O_3$  ilaveli numularda maksimum değer olarak  $3.56 \pm 0.18 \mu^{-1/2}$ 'lik kırılma indeksi elde edildiği ve 28 günlük daldırma süresi sonunda koyun hidroksiapatitin yüzeyinin büyük bir kısmının, SHA-2.5 $Al_2O_3$  kompozitinin yüzeyine ise tamamının apatit tabakası ile kaplandığını bildirmiştir [10]. Literatürde sentetik HA- $Al_2O_3$  ikili sistemine ilave bir ek malzeme eklenerek, HA- $Al_2O_3$  sistemlerinin mekanik güvenilirliklerinin artırılabilirliği ve hatta dekompozisasyon oranlarının azaltılabileceği belirtilmiştir ve bu bağlamda kullanılan malzemeler şunlardır:  $Y_2O_3$  [11,12], Biyocam [13],  $La_2O_3$  [14],  $AlF_3$ ,  $MgF_2$  ve  $CaF_2$  [15]. Bu ilaveler içerisinde kalsiyum florür ( $CaF_2$ ) HA bünyesinde bulunan  $OH^-$  in yüksek sıcaklıklarda kararsız davranış sergileyerek sistemden uzaklaşmasını engellemesi nedeniyle dekompoze olma oranının azalmasına en fazla etkisi olan malzemedir, ancak ilave oranının ağırlıkça %5'in altında tutulması gerekir. Aksi takdirde belirtilen bu pozitif etkisi azalmaktadır [16].

Bu sebeple bu çalışmada KHA-%2.5 $Al_2O_3$  sistemine maksimum ağırlıkça %2.5 oranında olmak üzere  $CaF_2$  ilave edilerek,  $CaF_2$ 'ün KHA-%2.5 $Al_2O_3$  ikili sisteminin sinterlenebilme, fiziksel ve mekanik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Bu bağlamda hazırlanan ikili ve üçlü sistemler 5 farklı sıcaklıkta 4 saat boyunca sinterlenmiş ve yoğunluk, porozite, kısmi yoğunluk, sertlik, kırılma tokluğu, basma ve kırılma indeksi incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Oluşan fazlar ve türleri ile sinterlenmiş ikili ve üçlü sistemlerde meydana gelen mikroyapısal değişimler taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiştir.

## 2. Deneysel İşlemler

Bu çalışmada ilk olarak Ref [10]'da açıklandığı üzere, koyun hidroksiapatit-2.5alümina (KHA-2.5A) ikili sistemi üretildi ve takriben üç farklı x $CaF_2$ -KHA-2.5A kompoziti (x= ağırlıkça %0,5, ağırlıkça %1,5 ve ağırlıkça %2,5) hazırlanıp, hazırlanan karışımlar zirkonya bilya ve etil alkol ilavesiyle 2 saat boyunca 180 rpm' de bilyalı öğütme cihazı kullanılarak homojenize

edildi. Hazırlanan karışımlardaki  $\text{CaF}_2$  oranına bağlı olarak oluşturulan üçlü sistemler sırasıyla KHA-2.5A-0.5C, KHA-2.5A-1.5C ve KHA-2.5A-2.5C olarak kodlanmıştır. Bu aşamadan sonra homojenize edilen kompozit karışımları,  $105^\circ\text{C}$ ' de yeterli süre bekletilerek kurutulduktan sonra  $350 \text{ MPa}$ ' da peletlenerek  $11.00 \pm 0.2 \text{ mm}$  boyutlarında yükseklik ve uzunlukta ham mamüller elde edildi ve sinterleme işlemi öncesi kurutuldu. Sinterleme işlemi  $1100, 1150, 1200, 1250$  ve  $1300^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda  $4^{\text{er}}$  saat süre ile gerçekleştirildi. Yoğunluk, porozite ve kısmi yoğunluk ölçümleri destile suda Arşimet Yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Sertlik ölçümlerinden önce sinterlenen numunelerden birer adetinin yüzeyi  $800\text{-}5000$  mesh aralığında olmak üzere zımparalanmış,  $0.5\mu^{\text{m}}$  luk elmas pasta ile parlatılmış ve Future Tech FM 301 marka mikrosertlik cihazında  $200$  gram yük altında  $20$  saniye bekletilerek  $10$  farklı noktadan sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Kırılma tokluğu ölçümleri  $300$  gram yük altında  $10$  saniye süre ile gerçekleştirilmiş ve Formül 1 kullanılarak ölçülmüştür. Kırılma indeksi hesaplamalarında Formül 2 kullanılmıştır.

$$K_{\text{IC}} = 0.203(c/a)^{-1.5}(H_V)(a)^{0.5} \quad (\text{E.1})$$

Burada;  $K_{\text{IC}}$  kırılma tokluğu ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ),  $c$  indentasyon sonrası oluşan izin merkezinin oluşan çatlağın uç kısmına olan mesafe (m),  $H_V$  sertlik ( $\text{MPa}$ ) ve  $a$  indentasyon izinin merkezinden diğer ucuna olan uzaklığı (m).

$$BI = (HV/K_{\text{IC}}) \quad (\text{E.2})$$

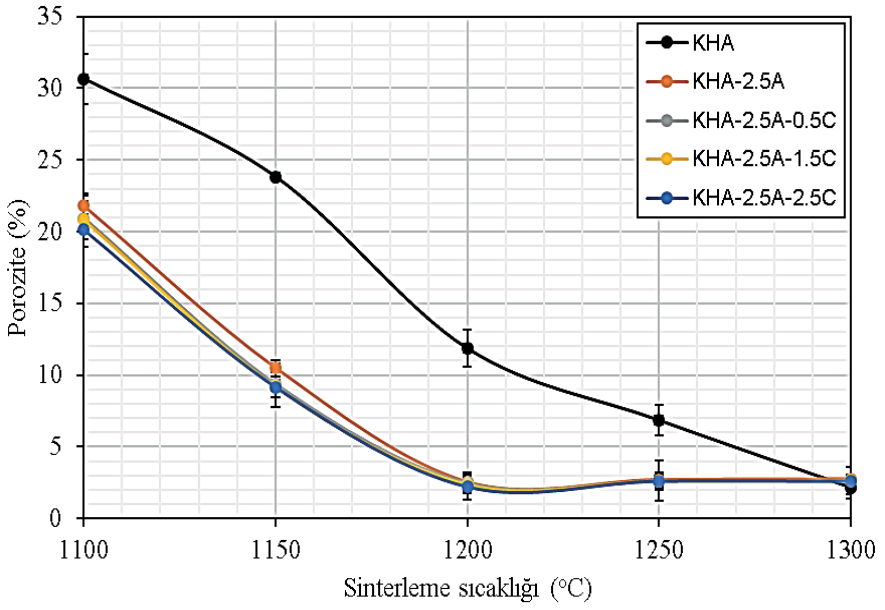
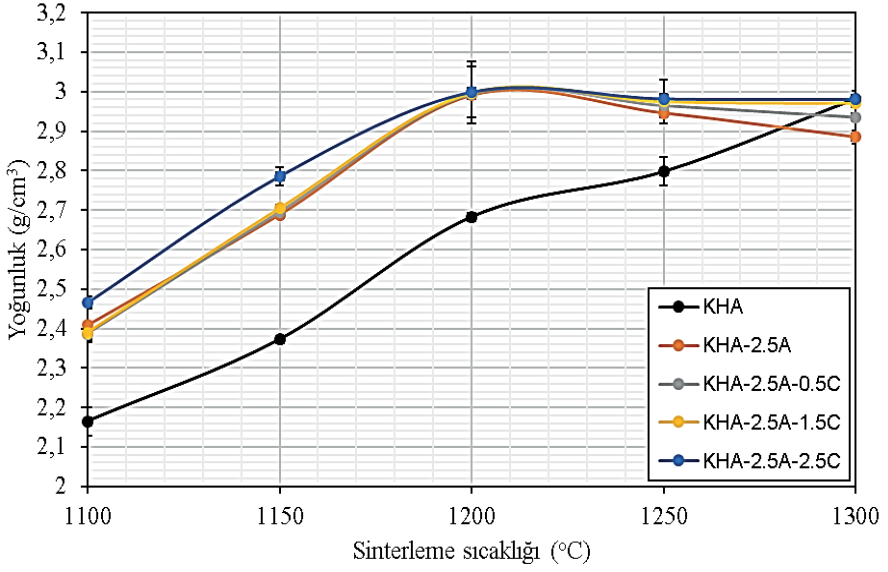
Burada;  $B$  kırılma indeksi,  $H_V$  sertlik ve  $K_{\text{IC}}$  kırılma tokluğudur.

Basma deneyleri  $2 \text{ mm/dakika}$  hızda ve  $5^{\text{er}}$  adet numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemi sonrası, sinterlenmiş olan numunelerden basma testine tabii tutulanlar seramik havanda ezilerek toz haline getirildi ve toz haline getirilmiş olan numuneler,  $20\text{-}60^\circ$  lik  $2\theta$  aralığında Philips X'Pert marka XRD cihazında  $0.02^\circ$  lik ilerleme hızı ile analiz edildi. Sinterleme sıcaklıklarına ve yapılan ilavelere bağlı olarak mikroyapısal değişimler Zeiss-Evo | MA10 marka SEM cihazında tespit edildi.

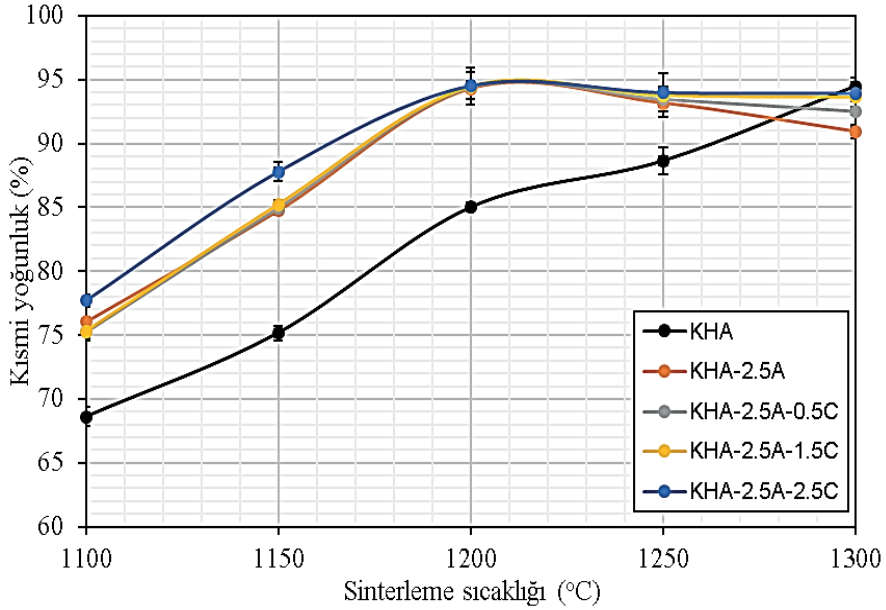
### 3. Sonuçlar ve Tartışma

**Şekil 1** KHA ve kompozitlere ait fiziksel özelliklerin sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişimini göstermektedir. Artan sinterleme sıcaklığı ile KHA'nın yoğunluk ( $2.164 \pm 0.035 \text{ g/cm}^3$  den  $2.982 \pm 0.020 \text{ g/cm}^3$  e) ve kısmi yoğunluğu ( $\%68.584 \pm 0.747$  den  $\%94.488 \pm 0.645$  e) artmış, porozite oranı ise  $\%30.669 \pm 1.760$  dan  $\%2.174 \pm 0.814$  e gerilemiştir. KHA-2.5A için en yüksek yoğunluk ( $2.990 \pm 0.003 \text{ g/}$

cm<sup>3</sup>) ve kısmi yoğunluk (%94.294±0.125) değerleri 1200°C’ de elde edilmiş, ancak; artan sıcaklıkla yoğunluğu 2.885±0.017 g/cm<sup>3</sup> ve kısmi yoğunluğu ise %90.961±0.540’ e gerilemiştir. KHA-2.5A için 1100°C’ de %21.814±0.691 olarak ölçülen porozite oranı 1200°C’ de %2.533±0.426’ ya kadar gerilemiş, ancak; artan sıcaklıkla sırasıyla %2.701±0.413 ve %2.746±0.180’ e artmıştır. Bu artışın nedeni, dekompoze olma oranındaki artıştır (**Şekil 5**). CaF<sub>2</sub> ilaveli numunelerin yoğunluk ve kısmi yoğunluk değerleri tüm sinterleme sıcaklıkları için artan CaF<sub>2</sub> oranı ile artmış, ancak; tıpkı KHA-2.5A kompozitinde olduğu gibi bu kompozitler içinde en yüksek yoğunluk ve kısmi yoğunluk değerleri 1200°C’ de elde edilmiştir. CaF<sub>2</sub> ilaveli numunelerin fiziksel özellikleri artan sıcaklıklarla ve artan CaF<sub>2</sub> oranı ile tıpkı sentetik HA-hacimce %20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> [17] ve sentetik HA-hacimce %20ZrO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> [18] üçlü sistemlerinde olduğu gibi artmıştır. Ağırlıkça %2.5CaF<sub>2</sub> ilavesi ile sentetik HA-%40TiO<sub>2</sub> ikili sistemine ait yoğunlaşma oranında artırılabilceği belirtilmiştir [19]. KHA-2.5A-C sisteminde en yüksek yoğunluk ve kısmi yoğunluk değerleri KHA-2.5A-2.5C’ ye ait olup, sırasıyla 2.999±0.064 g/cm<sup>3</sup> ve %94.546±1.020 olarak ölçülmüştür. Azalan CaF<sub>2</sub> ilavesi ile bu değerler sırasıyla 2.994±0.008 g/cm<sup>3</sup> ve %94.413±0.272’ ye kadar gerilemiştir. Ancak bu değerlerden görüleceği üzere KHA-2.5A için elde edilen en yüksek yoğunluk ve kısmi yoğunluğunda CaF<sub>2</sub> ilavesiyle artış sağlanabildiği görülmektedir. KHA-2.5A-C sistemi için en yüksek yoğunluk ve kısmi yoğunluk değerlerinin 1250°C’ de 2.982±0.006 g/cm<sup>3</sup> ve %94.007±0.193, 1300°C’ de ise 2.981±0.002 g/cm<sup>3</sup> ve %93.966±0.071 olduğu belirlendi. KHA-2.5A-C üçlü sisteminden KHA-2.5A-0.5C için 1100°C’ de ölçülen %20.921±0.309 porozite oranı 1200°C’ de %2.502±0.711’ e kadar gerilemiş ancak 1250 ve 1300°C’ de sırasıyla %2.627±0.430 ve %2.644±0.929’ a artmıştır. KHA-2.5A-1.5C için 1100°C’ de %20.805±1.88 olan porozite oranı 1200°C’ de %2.366±0.214’ e kadar gerilemiş ancak 1250 ve 1300°C’ de sırasıyla %2.617±0.489 ve %2.639±0.373’ e artmıştır. KHA-2.5A-2.5C için 1100°C’ de %20.135±0.696 olarak ölçülen porozite oranı 1200°C’ de %2.211±0.882’ ye kadar gerilemiş ancak 1250 ve 1300°C’ de sırasıyla %2.611±0.592 ve %2.604±0.245’ e artış göstermiştir.





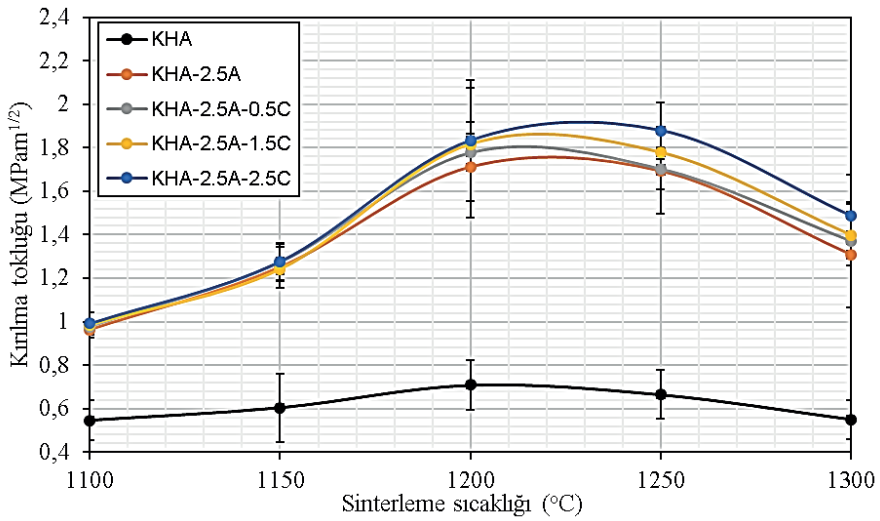
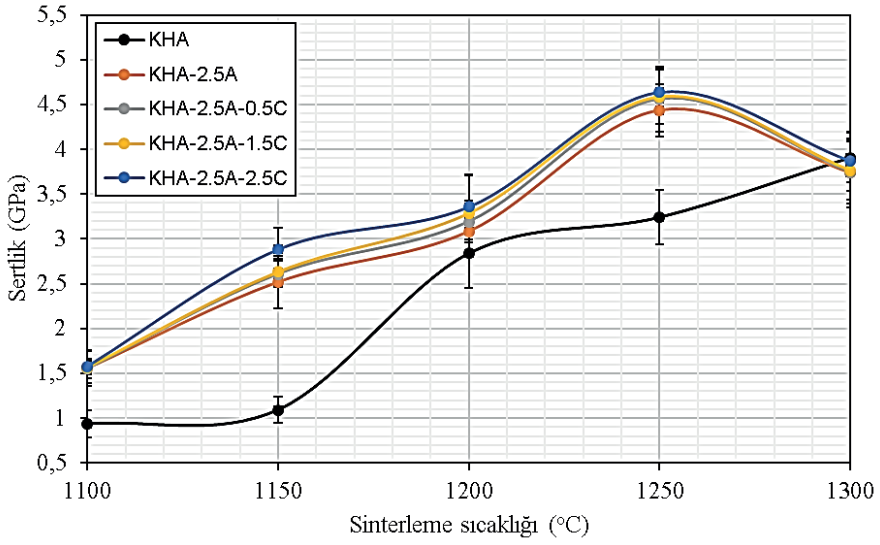


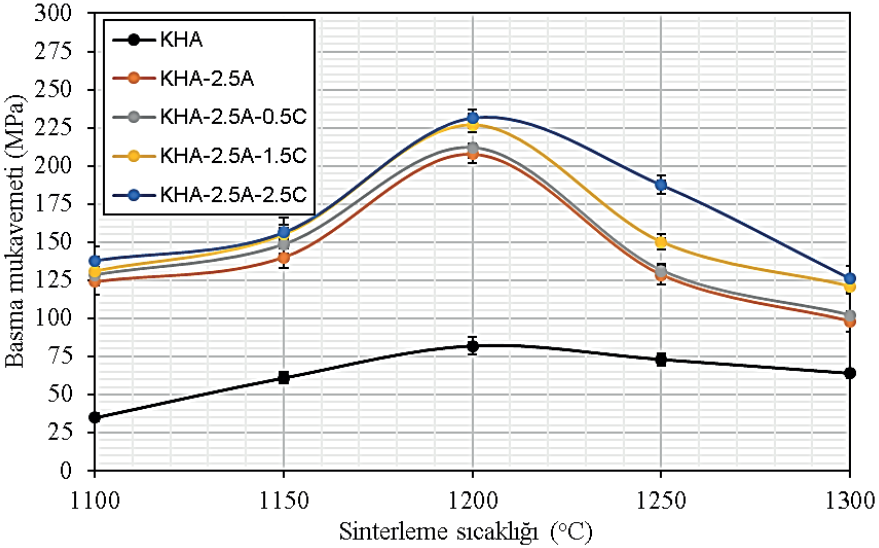
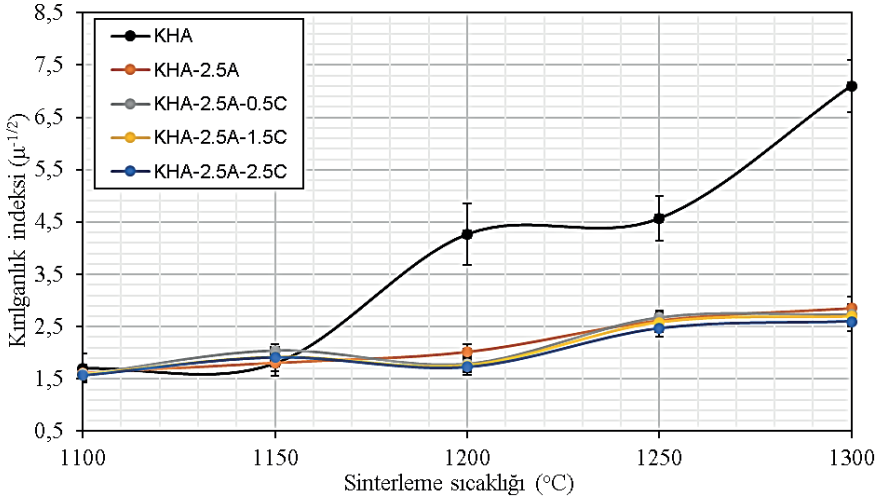
Şekil 1 KHA ve kompozitlere ait fiziksel özelliklerin sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişimi

Şekil 2 KHA ve kompozitlere ait mekanik özelliklerin sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişimini göstermektedir. Saf KHA'nın sertliği artan sıcaklıkla artış göstermiş ve  $0.933 \pm 0.151$  GPa'dan  $3.906 \pm 0.276$  GPa'ya çıkmıştır. Bununla birlikte saf KHA için en yüksek sertlik ve kırılma tokluğu değerleri  $1200^\circ\text{C}$ 'de ölçülmüş olup, sırasıyla  $0.708 \pm 0.116$  MPam<sup>1/2</sup> ve  $82 \pm 5.507$  MPa olarak hesaplanmıştır. Ancak artan sıcaklıkla saf KHA'ya ait sertlik ve kırılma tokluğu değerleri  $1300^\circ\text{C}$ 'de  $0.550 \pm 0.090$  MPam<sup>1/2</sup> ve  $64 \pm 3.055$  MPa'ya kadar gerilemiştir. Kırılmalık indeksi ise tıpkı sertlik verilerinde olduğu üzere artan sinterleme sıcaklığı ile artmış ve  $1.708 \pm 0.277$   $\mu^{-1/2}$  den  $7.101 \pm 0.502$   $\mu^{-1/2}$  e kadar yükselmiştir. KHA-2.5A ve CaF<sub>2</sub> ilaveli numunelerin sertlikleri  $1250^\circ\text{C}$ 'ye kadar artış göstermiş, ancak  $1300^\circ\text{C}$ 'de azalmıştır. KHA-2.5A için en yüksek sertlik  $4.437 \pm 0.292$  GPa iken, KHA-2.5A-C kompozitleri için ise artan CaF<sub>2</sub> ile sırasıyla  $4.560 \pm 0.360$  GPa,  $4.589 \pm 0.311$  GPa ve  $4.638 \pm 0.251$  GPa olarak ölçülmüştür. CaF<sub>2</sub> ilaveli numuneler için elde edilen en yüksek sertlik değeri, kemik içi kullanımlar için planlanan implantlarda aranan 4.8 GPa'lık sertlik değerine daha yakın olduğu belirlenmiştir [20]. KHA-2.5A'nın  $1100^\circ\text{C}$ 'de ölçülen  $0.962 \pm 0.034$  MPam<sup>1/2</sup> lik kırılma tokluğu  $1200^\circ\text{C}$ 'de  $1.709 \pm 0.154$  MPam<sup>1/2</sup> a kadar artmış,  $1250$  ve  $1300^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda ise sırasıyla  $1.691 \pm 0.197$  MPam<sup>1/2</sup> ve



1.308±0.241 MPam<sup>1/2</sup>'ye gerilemiştir. Benzer davranış CaF<sub>2</sub> ilaveli numuneler içinde gözlemlenmiş ancak KHA-2.5A' ya ait en yüksek kırılma tokluğu değeri artan CaF<sub>2</sub> oranı ile 1.832±0.277 MPam<sup>1/2</sup> a çıkmıştır. KHA-2.5A-C üçlü sisteminde elde edilen bu değer in altında yatan temel etken Şekil 4' de ve Tablo 1' de görüleceği üzere ortalama tane boyutundaki azalma ile ilgilidir. KHA-2.5A-C üçlü sistemi için ölçülen en yüksek kırılma tokluğunun HA-Zn-F (1.23±0.16 MPam<sup>1/2</sup> [21]) üçlü sisteminden daha yüksek nano HA-Y-F (2.1 MPam<sup>1/2</sup> [22]) üçlü sisteminden ise daha düşük olduğu belirlendi. Bununla birlikte insan vücudunda kullanım için yeterli kırılma tokluğu değerine yani 2-12 MPam<sup>1/2</sup> aralığında olmadığı gözlemlendi [23]. KHA-2.5A' nın basma mukavemeti artan sinterleme sıcaklıklarına göre sırasıyla 124±8.653, 140±7.312, 207.85±5.859, 128.5±6.532 ve 98±6.603 MPa olarak ölçülmüştür. CaF<sub>2</sub> ilaveli numunelerin basma mukavemeti artan sinterleme sıcaklığı ile sırasıyla KHA-2.5A-0.5C için 128.5±2.121, 148.5±0.707, 212±2.132, 131.2±4.725 ve 102±1.527 MPa, KHA-2.5A-1.5C için 131±8.082, 155±6.027, 227±5.135, 150±5.033 ve 121±5.131 MPa, KHA-2.5A-2.5C için ise 138±9.218, 156.48±9.834, 231.64±5.394, 187.5±6.169 ve 126±8.493 MPa olarak ölçülmüştür. Belirtilen bu değerlerden görüleceği üzere KHA-2.5A sistemine CaF<sub>2</sub> ilavesi tüm sinterleme sıcaklıklarında basma mukavemetinde artışa ve insan vücudundaki kullanımının basma yükü etkisi altında daha güvenli hale gelmesine katkıda bulunmuştur. KHA-2.5A ve KHA-2.5A-C kompozitlerine ait kırılma indeksi değerlerinin saf KHA' ya kıyasla 1200°C ve üzerinde gerçekleştirilen sinterleme işlemleri neticesinde bir hayli düşüş gösterdiği belirlenmiştir. Saf KHA için sırasıyla 1200, 1250 ve 1300°C' de ölçülen 4.268±0.581, 4.570±0.429 ve 7.101±0.502  $\mu^{-1/2}$  lik kırılma indeksi değerleri, KHA-2.5A ikili sisteminde 2.015±0.157, 2.622±0.158 ve 2.857±0.221  $\mu^{-1/2}$  ye kadar gerilemiştir. KHA-2.5A-C üçlü sisteminde ise bu değerler, KHA-2.5A-0.5C için 1.795±0.114, 2.676±0.134 ve 2.727±0.114, KHA-2.5A-1.5C için 1.761±0.134, 2.581±0.176 ve 2.690±0.184, KHA-2.5A-2.5C için ise sırasıyla 1.7932±0.160, 2.467±0.162 ve 2.7598±0.178  $\mu^{-1/2}$  olarak ölçülmüştür. Belirtilen bu değerler flor ilaveli HA' den bir hayli düşük olup (7.6  $\mu^{-1/2}$  [24]), karbon fiber takviyeli HA (2.59  $\mu^{-1/2}$  [25]) ve en önemlisi işlenebilir biyoseramiklerde aranan kırılma indeksi (4.3  $\mu^{-1/2}$  [26]) ile uyumludur. Bunun nedeni; CaF<sub>2</sub> ilavesinin HA seramiklerin daha kararlı hale gelmesine ve dolayısıyla kırılma dayanımının azalmasına katkıda bulunmasıdır [27].

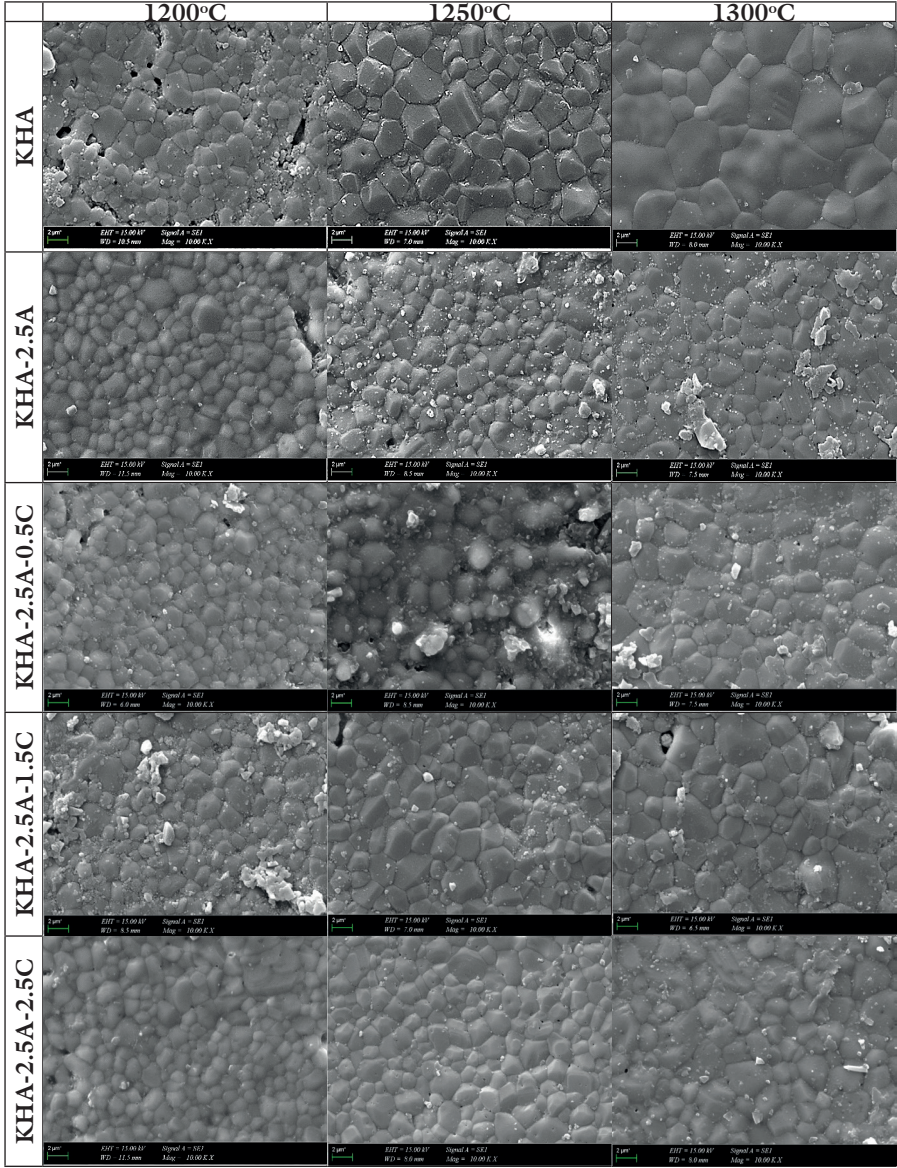




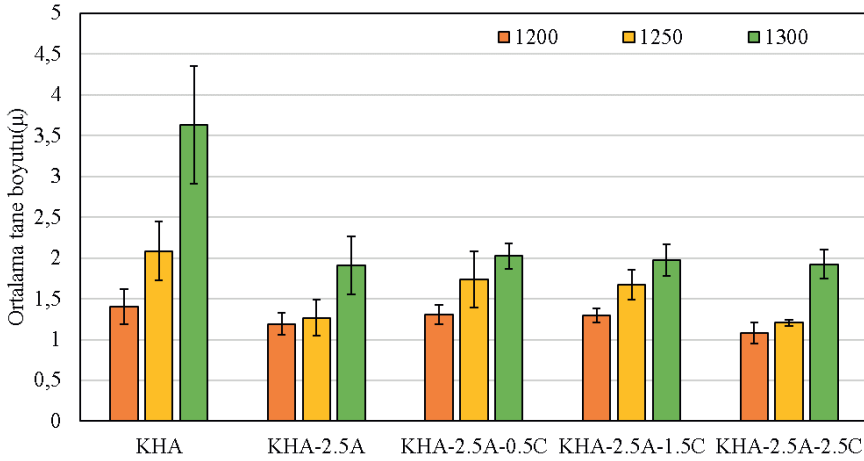
Şekil 2 KHA ve kompozitlere ait mekanik özelliklerin sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişimi

Şekil 3 1200, 1250 ve 1300°C sıcaklıkta sinterlenen saf KHA ve kompozitlerin SEM görüntülerini ve Şekil 4 belirtilen sıcaklıklar için ortalama tane boyutlarını göstermektedir. Şekil 3' te görüleceği üzere saf KHA ve kompozitlerin 1200°C' de sinterlenmesi bir miktar gözeneklilik içermekle birlikte, artan sinterleme sıcaklığı ile saf KHA' ya ait tanelerde büyümeler, KHA-2.5A kompozitinde ise tane sınırlarında ve/veya

tane içlerinde dekompozisasyonu nedeni ile oluşan gaz boşluklarının oluşturduğu gözenekler bulunmaktadır. Bu durum literatürde bulunan ve  $Al_2O_3$  takviyeli HA' lar tarafından da doğrulanmıştır [28]. Ancak bu yapılar rağmen, Şekil 4' te görüleceği üzere, KHA-2.5A için belirtilen sıcaklıklardaki ortalama tane boyutlarının saf KHA' ya oranla daha düşük olduğu yani  $Al_2O_3$  ilavesi ile KHA' nın sinterlemenin etkisi ile oluşan tane büyümesinin azaltılabildiği belirlendi. Saf KHA için ortalama tane boyutları sırasıyla  $1.404 \pm 0.212$ ,  $2.084 \pm 0.359$  ve  $3.632 \pm 0.716 \mu$ , KHA-2.5A için ise  $1.194 \pm 0.132$ ,  $1.268 \pm 0.222$  ve  $1.911 \pm 0.355 \mu$  olarak ölçülmüştür. KHA-2.5A ikili sisteminin saf KHA' ya oranla daha düşük ortalama tane boyutuna sahip olması Şekil 6' da görülen ara fazlar ve  $Al_2O_3$ ' ün, HA' ya kıyasla daha düşük termal genleşme katsayısına sahip olması ile ilgilidir (HA:  $13.6 \times 10^{-6}/K$  [29],  $Al_2O_3$ :  $8.3 \times 10^{-6}/K$  [30]).  $CaF_2$  ilaveli numunelerden KHA-2.5A-0.5C için ortalama tane boyutları 1200, 1250 ve 1300°C sıcaklıklarda sinterleme sonrası sırasıyla  $1.305 \pm 0.120$ ,  $1.737 \pm 0.348$  ve  $2.026 \pm 0.157 \mu$ , KHA-2.5A-1.5C için  $1.297 \pm 0.089$ ,  $1.677 \pm 0.183$  ve  $1.977 \pm 0.193 \mu$ , KHA-2.5A-2.5C için ise  $1.107 \pm 0.128$ ,  $1.206 \pm 0.034$  ve  $1.924 \pm 0.178 \mu$  olarak ölçülmüştür. Belirtilen değerlerden görüleceği üzere artan  $CaF_2$  oranı ile KHA-2.5A' ya ait ortalama tane boyutlarında azalma yani tane küçültücü etkinin artması söz konusudur. Bunun iki nedeni vardır: Birincisi; Reaksiyon 1' de görüleceği üzere flor apatit yapısının oluşumu ile dekompoze olma oranının azalmasıdır. İkincisi ise; azalan dekompozisasyon nedeni ile HA' ya kıyasla daha yüksek termal genleşme katsayısına sahip  $\beta$ -TCP ( $15 \times 10^{-6}/K$  [31]) taneciklerinin büyüme oranlarının baskılanmasıdır.

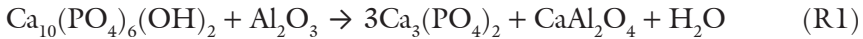


Şekil 3 1200, 1250 ve 1300°C sıcaklıkta sinterlenen saf KHA ve kompozitlerin SEM görüntüleri



Şekil 4 1200, 1250 ve 1300°C sıcaklıkta sinterlenen saf KHA ve kompozitlerin ortalama tane boyutlarının değişimi

Şekil 5 Saf KHA, KHA-2.5A ve KHA-2.5A-C kompozitlerine ait XRD analizlerini göstermektedir. Saf KHA'nın 1100°C' den itibaren  $\beta$ -TCP, 1250°C' den itibaren ise  $\beta$ -TCP' ye ek olarak  $\alpha$ -TCP' ye dekompoze olduğu görülmektedir. Benzer durum sığır [32], domuz [33] ve tavuk [34] gibi biyolojik ve hatta sentetik HA [35]' lar içinde doğrulanmıştır. Bunun nedeni HA'nın yüksek sıcaklıktaki kararsızlığı ile ilgilidir. Saf KHA' da dedekte edilen  $\alpha$ -TCP KHA-2.5A ve KHA-2.5A-C kompozitlerinde dedekte edilmemiş olup, ilgili kompozitlerden KHA-2.5A' da HA ve  $\beta$ -TCP' ye ilave olarak  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ve  $\text{Ca}_4\text{Al}_5\text{O}_{13}$  fazları dedekte edildi.  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  fazının oluşumu Reaksiyon 1' de görüleceği üzere gerçekleşmektedir [15].



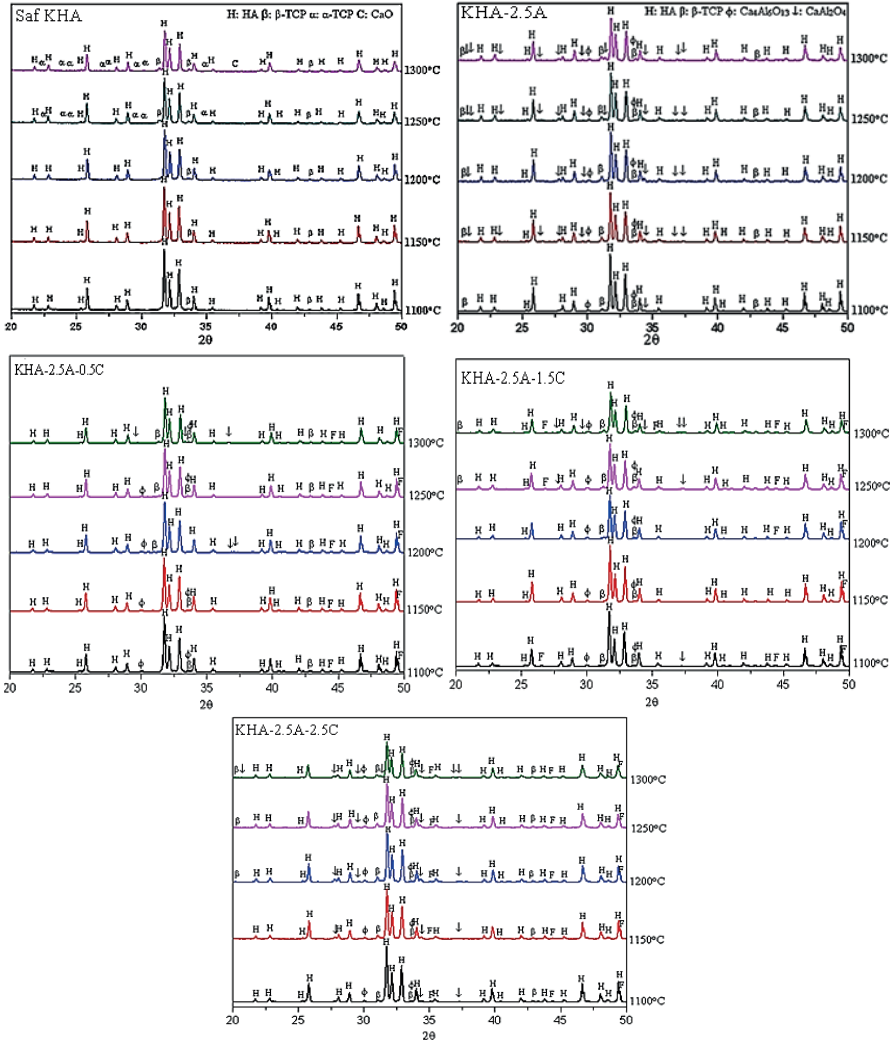
KHA-2.5A-C kompozitlerinde ise bu fazlara ek olarak flor apatit (F) fazı dedekte edildi. F fazının dedekte edilmesinin nedeni Reaksiyon 2' de görüleceği üzere florür iyonunun HA içerisindeki  $\text{OH}^-$  ile yer değiştirmesidir [15].



Stokiyometrik HA, P21/b monoklinik bir yapıya sahipken, doğada diğer iyonlarla çok sayıda yer değiştirme nedeniyle P63/m altıgen yapısı ortaya çıkar. FA, P63/m' lik altıgen bir yapıya sahiptir. Birim hücre a ve c' nin parametreleri her iki mineralde de benzerdir ve HA için sırasıyla a = 9.43, c = 6.88 ve FA için sırasıyla a = 9.37, c = 6.87' dir [36]. HA ile karşılaştırıldığında FA çok daha yüksek termal ve kimyasal stabiliteye



sahiptir ve 1400°C' ye kadar kararlıdır [37]. FA, bünyesinde bulunan florürün HA' in biyoçözünürlüğünü artırması, basma mukavemetini artırması ve tek başına HA' e kıyasla HA+FA yapısının bir arada bulunması kemik dokularının uyarılmasını daha fazla artırdığından dolayı son zamanlarda büyük ilgi görmektedir [38].  $\text{Ca}_4\text{Al}_5\text{O}_{13}$  fazının oluşumunun Reaksiyon 2' de görüldüğü üzere CaO' nun  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile reaksiyona girmesi ile ilgili düşünülmektedir.



Şekil 5 Saf KHA, KHA-2.5A ve KHA-2.5A-C kompozitlerine ait XRD analizleri



## **Değerlendirme**

Bu çalışmada atık kalsiyum florür ilavesinin koyun hidroksiapatit-%2.5alumina ikili sistemine etkisi incelenmiştir. Yapılan incelemeler neticesinde artan kalsiyum florür ilavesiyle koyun hidroksiapatit-%2.5alumina ikili sisteminin fiziksel ve mekanik özelliklerinde artışların sağlanabileceği en optimum özelliklerin 1200°C de sinterleme ile sağlanabildiği belirlendi. Ancak oluşturulan üçlü sistemlerde elde edilen en yüksek kırılma tokluğu değeri nedeniyle koyun hidroksiapatit-alumina-kalsiyum florür sisteminin yüksek oranda yüke dayanım gerektiren uygulamalarda kullanımından kaçınılması gerektiği belirlendi.

## Kaynakça

- [1] S. Ramesh, K. L. Aw, R. Tolouci, M. Amiriyar, C.Y. Tan, M. Hamdi, J. Purbolaksono, M. A. Hassan, W.D. Teng, Sintering properties of hydroxyapatite powders prepared using different methods, *Ceramics International*, 39[1], (2013), 111-119.
- [2] C. Kothapalli, M. Wei, A. Vasiliev, M.T. Shaw, Influence of temperature and concentration on the sintering behavior and mechanical properties of hydroxyapatite, *Acta Materialia*, 52, (2004), 5655-5663.
- [3] S. Aarthy, D. Thenmuhil, G. Dharunya, P. Manoha, Exploring the effect of sintering temperature on naturally derived hydroxyapatite for bio-medical applications, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, (2019), 30:21.
- [4] E. Hosseinzadeh, M. Davarpanah, N.H. Nematı, S.A. Tavakoli, Fabrication of a hard tissue replacement using natural hydroxyapatite derived from bovine bones by thermal decomposition method, *International Journal of Organ Transplantation Medicine*, 5[1], (2014), 23-31.
- [5] N. Demirkol, F.N. Oktar, E.S. Kayali, Influence of niobium oxide on the mechanical properties of hydroxyapatite, *Key Engineering Materials*, 529-530, (2013), 29-33.
- [6] N. Demirkol, O. Meydanoglu, H. Gokce, F.N. Oktar, E.S. Kayali, Comparison of mechanical properties of sheep hydroxyapatite (SHA) and commercial synthetic hydroxyapatite (CSHA)-MgO composites, *Key Engineering Materials*, 493-494, (2012), 588-593.
- [7] U. Karacaylı, O. Gunduz, S. Salman, L.S. Ozyegin, S. Agathopoulos, F.N. Oktar, Effect of sintering temperature on mechanical properties and microstructure of sheep-bone derived hydroxyapatite (SHA), 13<sup>th</sup> International Conference on Biomedical Engineering. IFMBE Proceedings, Vol. 23. Springer, Berlin, Heidelberg (2008).
- [8] N. Ekren, Reinforcement of sheep-bone derived hydroxyapatite with bioactive glass, *Journal of Ceramic Processing Research*, 18[1], 2017, 64-68.
- [9] S.S. Pazarhoğlu, H. Gokce, The effect of zirconium oxide on sheep hydroxyapatite, *Composite Materials with Different Engineering Approaches- I*, Yalçın Boztoprak (ed), Özgür Publications, (2023), 69-86, DOI: <https://doi.org/10.58830/ozgur.pub131>
- [10] S.S. Pazarhoğlu, Alumina ilavesinin koyun hidroksiapatitin özelliklerine etkisi, *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 12[3], (2023), 118-127.
- [11] S. Pazarhoğlu, S. Salman, Effect of yttria on thermal stability, mechanical and in vitro bioactivity properties of hydroxyapatite/alumina composite, *Journal of Ceramic Processing Research*, 20[1], (2019), 99-112.

- [12] A. Özer, K.E. Öksüz, The effect of yttrium oxide in hydroxyapatite/aluminum oxide hybrid biocomposite materials: Phase, mechanical and morphological evaluation, *Materialwiss. Werkstofftech*, 50, 2019, 1382-1390.
- [13] A. Yelten, S. Yilmaz, A novel approach on the synthesis and characterization of bioceramic composites, *Ceramics International*, 45, (2019), 15375-15384.
- [14] S. Pazarlioglu, S. Salman, Effect of lanthanum oxide additive on the sinterability, physical/mechanical, and bioactivity properties of hydroxyapatite-alpha alumina composite, *Journal of the Australian Ceramic Society*, 55, (2019), 1195-1209.
- [15] Z. Evis, R.H. Doremus, Effect of  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  and  $\text{MgF}_2$  on hot-pressed hydroxyapatite-nanophase alpha-alumina composites, *Materials Research Bulletin*, 43, (2008), 2643-265.
- [16] L.S. Ozyegin, F.N. Oktar, S. Agathopoulos, S. Salman, Y. Bozkurt, N. Eruslu, Improvement of microstructure of bovine hydroxyapatite (BHA) by doping with calcium fluoride, *Key Engineering Materials*, 330-332, 2007, 43-46.
- [17] H.W. Kim, Y.H. Koh, S.B. Seo, H.E. Kim, Properties of fluoridated hydroxyapatite-alumina biological composites densified with addition of  $\text{CaF}_2$ , *Materials Science and Engineering C*, 23, (2003), 515-521.
- [18] H.W. Kim, Y.J. Noh, Y.H. Koh, H.E. Kim, H.M. Kim, Effect of  $\text{CaF}_2$  on densification and properties of hydroxyapatite-zirconia composites for biomedical applications, *Biomaterials*, 23, (2002) 4113-4121.
- [19] I. Kutbay, B. Yilmaz, Z. Evis, M. Usta, Effect of calcium fluoride on mechanical behavior and sinterability of nano-hydroxyapatite and titania composites, *Ceramics International*, 40[9], (2014), 14817-14826.
- [20] T. Kokubo, H.M. Kim, M. Kawashita, Novel bioactive materials with different mechanical properties, *Biomaterials*, 24, (2013), 2161-2175.
- [21] I. Uysal, F. Severcan, A. Tezcaner, Z. Evis, Co-doping of hydroxyapatite with zinc and fluoride improves mechanical and biological properties of hydroxyapatite, *Progress in Natural Science: Materials International*, 24, (2014), 340-349.
- [22] B. Basar, A. Tezcaner, D. Keskin, Z. Evis, Improvements in microstructural, mechanical, and biocompatibility properties of nano-sized hydroxyapatites doped with yttrium and fluoride, *Ceramics International*, 36, (2010), 1633-1643.
- [23] E. S. Akpan, M. Dauda, L. S. Kuburi, D.O. Obada., A facile synthesis method and fracture toughness evaluation of catfish bones-derived hydroxyapatite. *MRS Advances*, 5, (2020), 1357-1366.
- [24] A. Bianco, I. Cacciotti, M. Lombardi, L. Montanaro, E. Bemporad, M. Sebastiani, F-substituted hydroxyapatite nanopowders: Thermal stability,

- sintering behaviour and mechanical properties, *Ceramics International*, 36, (2010), 313-322.
- [25] X. Zhao, X. Chen, Z. Gui, J. Zheng, P. Yang, A. Liu, S. Wei, Z. Yang, Carbon fiber reinforced hydroxyapatite composites with excellent mechanical properties and biological activities prepared by spark plasma sintering, *Ceramics International*, 46[17], (2020), 27446-27456.
- [26] S. Pazarlioglu, O. Algan, A.M. Isikogullari, H. Gokce, The effect of lanthanum addition on the microstructure and mechanical properties of Mg-modified hydroxyapatite ceramics, *Processing and Application of Ceramics*, 15[3], (2021), 226-237.
- [27] K.A. Gross, K.A. Bhadang, Sintered hydroxyfluorapatites. Part III: Sintering and resultant mechanical properties of sintered blends of hydroxyapatite and fluorapatite, *Biomaterials*, 25, (2004), 1395-1405.
- [28] M. Aminzare, A. Eskandari, M.H. Baroonian, A. Berenov, Z. Razavi Hesabi, M. Taheri, S.K. Sadrnezhad, Hydroxyapatite nanocomposites: Synthesis, sintering and mechanical properties, *Ceramics International*, 39, (2013), 2197-2206.
- [29] E.S. Thian, N.H. Loh, K.A. Khor, S.B. Tor, Microstructures and mechanical properties of powder injection molded Ti-6Al-4V/HA powder, *Biomaterials*, 23, (2002), 2927-2938.
- [30] Z.C. Wang, Y.J. Ni, J.C. Huang, Fabrication and characterization of HAP /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating on titanium substrate, *Journal of Biomedical Science and Engineering*, 1, (2008), 190-194.
- [31] D.S. Seo, J.K. Lee, Dissolution-Resistance of Glass-Added Hydroxyapatite Composites, *Metals and Materials International*, 15[2], (2009), 265-271.
- [32] M.K. Herliansyah, M. Hamdi, A. Ide-Ektessabi, M.W. Wildan, J.A. Toque, The influence of sintering temperature on the properties of compacted bovine hydroxyapatite, *Materials Science and Engineering C*, 29, (2009), 1674-1680.
- [33] C.F. Ramirez-Gutierrez, S.M. Londoño-Restrepo, A. del Real, M.A. Mondragón, M.E. Rodríguez-García, Effect of the temperature and sintering time on the thermal, structural, morphological, and vibrational properties of hydroxyapatite derived from pig bone, *Ceramics International*, 43[10], (2017), 7552-7559.
- [34] S.L. Bee, Z.A.A. Hamid, Characterization of chicken bone waste-derived hydroxyapatite and its functionality on chitosan membrane for guided bone regeneration, *Composites Part B: Engineering*, 163[15], (2019), 562-573.
- [35] D. Malina, K. Biernat, A. Sobczak-Kupiec, Studies on sintering process of synthetic hydroxyapatite, *Acta Biochimica Polonica*, 60[4], (2013), 851-855.

- [36] K. Pajor, L. Pajchel, J. Kolmas, Hydroxyapatite and Fluorapatite in Conservative Dentistry and Oral Implantology-A Review. *Materials* (Basel). 2019 Aug 22;12(17):2683. doi: 10.3390/ma12172683
- [37] S. Djouallah, H. Belhouchet, A. Kenzour, D. Kherifi, Sintering behavior of fluorapatite-based composites produced from natural phosphate and alumina, *Ceramics International*, 47[3], (2021), 3553-3564.
- [38] D. Kherifi, H. Belhouchet, S. Ramesh, K.Y.S. Lee, A. Kenzour, S. Djouallah, M.K.G. Abbas, Y.H. Wong, S. Ramesh, Sintering behaviour of fluorapatite-silicate composites produced from natural fluorapatite and quartz, *Ceramics International*, 47[12], (2021), 16483-16490.