MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Koyun Hidroksiapatit-Ağırlıkça %2.5 Zirkonyum Oksit İkili Sistemine Ağırlıkça 0.5,1.5 ve 2.5 Oranlarında Lantanyum Oksit, Ytriyum Oksit ve Seryum Oksit İlavelerinin Etkilerinin İncelenmesi

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif SAATÇİOĞLU

(533321023)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Süleyman Serdar PAZARLIOĞLU

EŞ-DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Barkın BAKIR

İSTANBUL, 2025

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Koyun Hidroksiapatit-Ağırlıkça %2.5 Zirkonyum Oksit İkili Sistemine Ağırlıkça 0.5,1.5 ve 2.5 Oranlarında Lantanyum Oksit, Ytriyum Oksit ve Seryum Oksit İlavelerinin Etkilerinin İncelenmesi

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif SAATÇİOĞLU

(533321023)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Süleyman Serdar PAZARLIOĞLU
EŞ-DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Barkın BAKIR

İSTANBUL, 2025

TEŞEKKÜR

Çalışma hayatım içerisinde ben hep öğrenmeyi tercih ettim öğretirken öğrenmeyi, bildiklerimi ve tecrübelerimi paylaşmaya çalıştım. Öğrettikçe mutlu oldum ve bu benim çalışmalarımada yansıdığını gördüm. Bu çalışmamda bana en büyük katkısı olduğunu gerek hayat içerisinden verdiği dersleri ile gerekse çalışma destekleriyle öğrettiği bilgileriyle bir yokluktan var etme çabalarını umut eşiğinde canla başla çalışmamdaki bana verdiği huzur ve içtenliğe başta Sayın Danışman Dr. Süleyman Serdar Pazarlıoğlu Hocam'a çok teşekkür ediyorum. Yine çalışmalarımda katkısının büyük olduğunu gördüğüm yardımcı danışmanım Dr. Barkın Bakır Hocam'a çok teşekkür ediyorum. Her zaman benden desteklerini esirgemeyen yine yüksek lisans yapmam konusunda ve bugün mühendis olmamda büyük payı olan değerli Hocam Öğr. Gör. Tugay Şişman Hocam'a çok teşekkür ediyorum ve her zaman edeceğim. Cana yakınlığıyla bana karşı babacan tavrıyla hayatı öğrenmemde büyük etkisi olan değerli Hocam Doç. Dr. Ahmet Talat İnan'a ve Doç. Dr. Nazmi Ekren'e teşekkürlerimi her zaman borç bilirim. Çalışma dönemimde her zaman bana bilgi paylaşımında bulunan bilimsel düşüncelerini paylaşan Doç. Dr. Cihat Boyraz'a desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Hayatın ne getireceğini bilmeden bazen yol alıyoruz bendeki bazı güzellikleri kendimde bulmamı sağlayan hocalarım sayesinde; daha önce mezun olduğum lisedeki okulumda bu süreci öğretmenlik yaparak değerlendirmemde iş hayatım içerisinde kısa vadede olsada gelişimime katkısı olan sayın hocalarımdan Ömer Ağırbaş Hocam'a, Cemal Uludere Hocam'a, Gökhan Taşkın Hocam'a, Serkan Aslan Hocam'a, Bahadır Gündoğan Hocam'a, Tuncay Pire Hocam'a, İlyas Aydemir Hocam'a bölüm şefim Ubeyit Yeşilyurt'a ve diğer ekip arkadaşlarıma sağladıkları desteklerinden dolayı teşekkür ediyorum. Arkadaştan öte gördüğüm Marmara Üniversitesinden kazandığım biricik dostum Zeynep Kol'a zor zamanlarımda beni mutlu etmesi ve yanımda olduğu için çok teşekkür ediyorum.

Eğitim hayatım boyunca benim bugünlere gelmemde vesile olan çok değerli sevgili ailem annem Melda Saatçioğlu'na, babam İbrahim Cevat Saatçioğlu'na ve güzel kalpli kardeşim Mine Saatçioğlu'na sonsuz teşekkür ediyorum. Sevgili dayım Utku Büyük ve ailesine bana verdiği desteklerinden dolayı teşekkür ediyorum. Beni hiç yalnız bırakmayan benim değerli sevgili anneannem Ülviye Büyük'e bana sağladığı torun sevgisini içtenliğiyle her zaman görmem, bugünlere gelmem için verdiği öğütleri hep kulağımda küpe olarak yer aldığı gibi işlerimi güçde olsa bitirmeme destek olmasından dolayı sonsuz teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ÖZET iii
ABSTRACT iv
YENİLİK BEYANI v
SEMBOLLER vi
KISALTMALAR vii
ŞEKİL LİSTESİ viii
1. GİRİŞ 1
2. HİDROKSİAPATİTİN ÖZELLİKLERİ ve ÜRETİM YÖNTEMLERİ 2
2.1 Literatür Taraması 8
3. DENEYSEL İŞLEMLER 11
3.1 Koyun Hidroksiapatit ve Kompozitlerin Üretimi 11
3.2 Uygulanan Testler 12
3.3 Mikroyapısal İncelemeler 12
3.4 In-vitro Biyoaktivite Testi 12
3.5 Hücre kültürü Testi 12
3.6 İşlenebilirlik Testi 12
3.7 Kompozitlerin Sinterlenmesi 12
4. SONUÇ VE TARTIŞMA 13
4.1 İşlenebilirlik Testi 30
4.3 XRD Sonuçları 36
4.4 Mtt Testi Sem Görüntüleri 42
4.5 Kompozitlerin SBF Deneyi Sem Görüntüleri 45
4.6 Biyolojik Davranış Ölçüm Deney Grafikleri 65
DEĞERLENDİRME 68
KAYNAKÇA 75

ÖZET

Çalışmada, koyun kemiğinden elde edilen hidroksiapatit (HA) malzemeye ağırlıkça %2.5 zirkonyum malzemesi eklenerek ikili sistem oluşturulmuştur. Oluşturulan ikili sisteme lantanyum oksit, ytriyum oksit ve seryum oksit malzemelerin ilavesiyle üçlü sistem geliştirilmiştir. Koyun kemiğinden üretilen hidroksiapatit (KHA) üçlü sistem olarak üretilmiş malzemelerin sinterlenmesiyle testler yapılarak en uygun malzemelerin tayin edilmesi sağlanmıştır. Üçlü sistem olan KHA-ZrO_2-La karışımı için test sonuç grafiklerine göre yoğunluk testinde en yüksek yoğunluk değeri 1300°C'de 0,5La karışımı olup 2,956± 0,026 değerindedir. Kısmi yoğunluk değeri en yüksek 0,5La oranında 1300°C sıcaklıktaki 92,317±0,081 değerindedir. %3,827±0,092 olarak 0,5La oranı en iyi porozite değerine sahiptir. Mikrosertlik testine göre en yüksek sertlik 1300°C'de 0,5La oranı olarak 4,158±0,611 değerinde olmuştur. Kırılma tokluğu testinde 0,5L oranı 1250°C'de 1,85±0,12 olarak en yüksek değeri vermiştir. Kırılganlık indeks değerlerinde en yüksek kırılma dayanımına sahip olan 1100°C'de 0,5L 1,446±0,107 değerinde olandır. Basma dayanım değeri en fazla olan değeri 153,5±6,363 MPa olan 1250°C'deki 0,5La oranıdır. KHA-ZrO_2-Y_2O_3 karışımında yoğunluk test sonuçlarında en iyisi 2,5Y oranında 1300°C 3,019±0,0009 değeridir. En iyi kısmi yoğunluk ölçüm değeri 2,5Y oranı olarak değeri 94,345±0,283'tür. Porozite oranların ölçüm sonuçlarında en az porozite oranı 2,5Y oranında 1300°C'deki 3,157±0,227 değeridir. 2,5Y oranındaki en yüksek sertlik değeri 1300°C sıcaklıktaki 4,418±0,203 değeridir. Kırılma tokluğu değerlerinde en fazla 2,5Y oranında 2,018±0,248 1300°C'deki değeridir. Kırılma indeks değerlerinde en fazla dayanıklı malzeme 1100°C'de 0,5Y oranında 1,446±0,107 değeridir. Basma dayanımı en fazla olan oran 2,5Y 1300°C'de 171,5±6,405 MPa değeridir. KHA-ZrO_2-Ce karışımlarında yoğunluk test sonuçları 1,5Ce oranının 1300°C'deki 2,968±0,037 en iyi değerlere ulaştığını göstermektedir. Kısmi yoğunluğu en fazla olan 92,25±0,15 değerine sahip olan 1300°C 0,5Ce malzemesidir. Porozite değerlerinde en iyi sonuç 1300°C'de 0,5Y oranında 4,279±0,397 değeridir. Sertlik değerlerinde oranlar içerisinde en fazla değer 1250°C'deki 0,5Ce oranında 4,013±0,128 değerinde olandır . Kırılma tokluğunda 0,5Ce oranında; 1250°C'de 2,260±0,189 olarak en yüksek değeri vermiştir. Kırılganlık indeks değerlerine göre en iyi sonucu 0,973±0,214 olarak 0,5Ce oranıdır. Basma testi değerlerinde en iyi sonuç 1250°C'de 0,5Ce oranı olarak 161 MPa'dır. SBF testinde yapay vücut sıvısında bekletilen KHA-ZrO_2 ikili sisteme ve La_2O_3, Y_2O_3 ve Ce_2O_3 ilave edilen oluşan kompozitlere 1-28 gün olarak apatit kristalleri oluşturuldu.

Anahtar Kelimeler: Hidroksiapatit, kompozit, apatit, oksijen

ABSTRACT

In the study, a binary system was created by adding 2.5% zirconium material by weight to the hydroxyapatite (HA) material obtained from sheep bone. A ternary system was developed by adding lanthanum oxide, yttrium oxide and cerium oxide materials to the binary system created. Tests were performed by sintering the materials produced as a ternary system of hydroxyapatite (KHA) produced from sheep bone and the determination of the most suitable materials was provided. According to the test result graphs for the ternary system KHA-ZrO_2-La mixture, the highest density value in the density test was 0.5La mixture at 1300℃ and was 2.956±0.026. The partial density value was 92.317±0.081 at the highest 0.5La ratio at 1300℃. The 0.5La ratio has the best porosity value as 3.827±0.092%. According to microhardness test, the highest hardness was 4.158±0.611 at 1300℃ with 0.5La ratio. In fracture toughness test, 0.5L ratio gave the highest value as 1.85±0.12 at 1250℃. In brittleness index values, the one with the highest fracture strength is 0.5L at 1100℃ with 1.446±0.107 value. The highest compressive strength value is 153.5±6.363 MPa with 0.5La ratio at 1250℃. In KHA-ZrO_2-Y_2O_3, the best in density test results was 3.019±0.0009 at 1300℃ with 2.5Y ratio. The best partial density value is 94.345±0.283 as a 2.5Y ratio. In the measurement results of porosity ratios, the least porosity ratio is 3.157±0.227 at 1300℃ at 2.5Y ratio. The highest hardness value 2.5Y ratio is 4.418±0.203 at 1300℃. The maximum fracture toughness value is 2.018±0.248 at 1300℃ at 2.5Y ratio. The most durable material in fracture index values is 1.446±0.107 at 1100℃ at 0.5Y ratio. The ratio with the highest compressive strength is 171.5±6.405 MPa at 1300℃ 2.5Y ratio. Density test results in KHA-ZrO_2-Ce mixtures show that the 1.5Ce ratio reaches the best values of 2.968±0.037 at 1300℃. The 1300℃ 0.5Ce material has the highest partial density of 92.25±0.15. The best result in porosity values is 4.279±0.397 at 0.5Y ratio at 1300℃. The highest value among the ratios in hardness values is 4.013±0.128 at 0.5Ce ratio at 1250℃. In fracture toughness, the highest value was 2.260±0.189 at 0.5Ce ratio at 1250℃. According to the fragility index values, result is 0.973±0.214 at 0.5Ce ratio. The best result in compression test values is 161 MPa at 1250℃ as 0.5Ce ratio. In the SBF test, apatite crystals were formed in the composites formed adding La_2O_3, Y_2O_3 and Ce_3O_2 to the KHA-ZrO_2 binary system kept in artificial body fluid for 1-28 days.

Keywords: Hydroxyapatite, composite, apatite, oxygen

YENİLİK BEYANI

Bu çalışma literatürde var olan hidroksiapatit esaslı üçlü biyoseramikler arasında hiç çalışılmamış olup, koyun hidroksiapatit esaslı çalışmalarda insan vücudu için daha iyi sonuçların elde edilmesi sağlanmıştır.

SEMBOLLER

m: Kütle
v: Hacim
g/cm3 : Yoğunluk
MPa : Mega paskal
HV: Vickers sertlik değeri
GPa: Giga pascal
%: Yüzde
d: Yoğunluk
$\mu^{-1/2}$: Mikron

KISALTMALAR

HA: Hidroksiapatit
Ca: Kalsiyum
P: Fosfor
β-TCP: Beta trikalsiyum fosfat
α-TCP: Alfa trikalsiyum fosfat
Mg: Magnezyum
Na: Sodyum
K: Potasyum
Si: Silisyum
CaO: Kalsiyum oksit
KHA: Koyun hidroksiapatit
ZrO_2: Zirkonyum oksit
MgO: Magnezyum oksit
XRD: X-ışınları difraksiyonu
SEM: Taramalı elektron mikroskopu
SBF: Yapay vücut sıvısı
La_2O_3: Lantanyum oksit
Y_2O_3: Ytriyum oksit
Ce_2O3: Seryum oksit
Zr: Zirkonyum
La: Lantanyum
Y:Ytriyum
Ce: Seryum
OH^-: Hidroksil

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1 Koyun hidroksiapatit ve kompozitlerin üretimi şeması 11
Şekil 4.1 La_2O_3 ilaveli ve ilavesiz numunelerin a-) yoğunlaşma, b-) kısmi yoğunluk ve c-) porozite değerlerine göre yoğunlaşma davranışları 15

Şekil 4.2 Y_2O_3 ilaveli ve ilavesiz numunelerin a-) yoğunlaşma, b-) kısmi yoğunluk ve c-) porozite değerlerine göre yoğunlaşma davranışları..... 17
Şekil 4.3 Ce_2O_3 ilaveli ve ilavesiz numunelerin a-) yoğunlaşma, b-) kısmi yoğunluk ve c-) porozite değerlerine göre yoğunlaşma davranışları değiştir değerleri 19
Şekil 4.5 Y_2O_3 ilaveli ve ilavesiz numunelerin a-) sertlik, b-)kırılma tokluğu ve c-) kırılganlık indeksinin Y_2O_3 oranına ve sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi..... 24
Şekil 4.6 Ce_2O_3 ilaveli ve ilavesiz numunelerin a-) sertlik, b-) kırılma tokluğu ve c-) kırılganlık indeksinin Ce_2O_3 oranına ve sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi 27
Şekil 4.7 La_2O_3, Y_2O_3 ve Ce_2O_3 ilaveli ve ilavesiz numunelerin basma mukavemetlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi 29
Şekil 4.8 Matkapla delme işlemine tabi tutulan malzemelerin görünümü..... 30
Şekil 4.9 Matkapla delme sonrası numunelere ait optik mikroyapı görüntüleri ve kesme kuvvetlerinin değişimi..... 31
Şekil 4.10 KHA-ZrO_2 malzemelerin sem görüntüleri [43]. 32
Şekil 4.11 KHA-ZrO_2-La_2O_3 kompozitlerine ait sem görüntüleri 32
Şekil 4.12 KHA-ZrO_2-Y_2O_3 kompozitlerine ait sem görüntüleri 33
Şekil 4.13 KHA-ZrO_2-Ce_2O_3 kompozitlerine ait sem görüntüleri..... 34
Şekil 4.14 La_2O_3 ilaveli kompozitin XRD sonuçları..... 37
Şekil 4.15 Y_2O_3 ilaveli kompozitin XRD sonuçları..... 39
Şekil 4.16 Ce_2O_3 ilaveli kompozitin XRD sonuçları 41
Şekil 4.17 Kompozitlerin MTT SEM Görüntüleri 500µm..... 42
Şekil 4.18 Kompozitlerin MTT SEM Görüntüleri 300µm..... 43
Şekil 4.19 SBF çözeltisinde 7 gün bekletilen KHA-ZrO_2 kompozitin görüntüleri..... 45
Şekil 4.20 SBF çözeltisinde 14 gün bekletilen KHA-ZrO_2 kompozitin görüntüleri..... 46
Şekil 4.21 SBF çözeltisinde 21 gün bekletilen KHA-ZrO_2 kompozitin görüntüleri..... 47
Şekil 4.22 SBF çözeltisinde 28 gün bekletilen KHA-ZrO_2 kompozitin görüntüleri..... 48
Şekil 4.23 SBF çözeltisinde 7 gün bekletilen KHA-ZrO_2-La_2O_3 kompozitin görüntüleri 51
Şekil 4.24 SBF çözeltisinde 14 gün bekletilen KHA-ZrO_2-La_2O_3 kompozitin görüntüleri 52
Şekil 4.25 SBF çözeltisinde 21 gün bekletilen KHA-ZrO_2-La_2O_3 kompozitin görüntüleri 53
Şekil 4.27 SBF çözeltisinde 7 gün bekletilen KHA-ZrO_2-Y_2O_3 kompozitin görüntüleri. 56
Şekil 4.28 SBF çözeltisinde 14 gün bekletilen KHA-ZrO_2-Y_2O_3 kompozitin görüntüleri 57
Şekil 4.29 SBF çözeltisinde 21 gün bekletilen KHA-ZrO_2-Y_2O_3 kompozitin görüntüleri 58
Şekil 4.30 SBF çözeltisinde 28 gün bekletilen KHA-ZrO_2-Y_2O_3 kompozitin görüntüleri 59
Şekil 4.31 SBF çözeltisinde 7 gün bekletilen KHA-ZrO_2-Ce_2O_3 kompozitin görüntüleri 61
Şekil 4.32 SBF çözeltisinde 14 gün bekletilen KHA-ZrO_2-Ce_2O_3 kompozitin görüntüleri 62
Şekil 4.33 SBF çözeltisinde 21 gün bekletilen KHA-ZrO_2-Ce_2O_3 kompozitin görüntüleri 63
Şekil 4.34 SBF çözeltisinde 28 gün bekletilen KHA-ZrO_2-Ce_2O_3 kompozitin görüntüleri 64
Şekil 4.35 pH ölçümü 1-7 gün 65

Şekil 4.36 pH ölçümü 1-14 gün 65
Şekil 4.37 pH ölçümü 1-21 gün 66
Şekil 4.38 pH ölçümü 1-28 gün 66
Şekil 4.39 Hücre testi sonuçları..... 67

1. GİRİŞ

Biyomalzemeler biyometaller, biyopolimerler, biyoseramikler ve biyokompozitler olmak üzere 4 gruba ayrılırlar. Hidroksiapatit (HA), alerjik, kanserojen veya immünojenik reaksiyonlara neden olmayan ve hasara uğramış olan kemiklerin onarılmasında kullanılan bir biyoseramik malzemedir [1]. Ancak; gevrek karakterde olması, emilim oranının diğer kalsiyum fosfat bileşikleri olan beta ve alfa trikalsiyum fosfata oranla daha düşük olması nedeniyle insan vücudundaki kullanımı sınırlıdır [2]. Kullanım alanını geliştirmede kullanılan en yaygın yöntem ise insan vücuduna zarar vermeyecek olan diğer seramik malzemelerle ilave edilmesidir [3]. Literatürde bu bağlamda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Ancak, ilgili seramiklerle oluşturulan sistemlerde bozunum oranının arttığı, bozunma sıcaklığının bir hayli azaldığı, yapılan ilavelerle biyoaktivitesinin olumsuz yönde etkilendiği ve en önemlisi yeterli düzeyde mekanik gereksinimleri taşıyamadıkları belirlenmiştir. Bu olumsuz etkilerin oluşturulan ikili sistemlerin bir başka seramikle daha ilave edilerek giderilebildiği belirlenmiştir. Bu kapsamda bu çalışmada daha önceki çalışmamızda oluşturduğumuz koyun HA-zirkonyum oksit ikili sistemine ek olarak lantanyum oksit, yitriyum oksit ve seryum oksit ilaveleri yapılarak, bu ilavelerin etkileri incelenmiştir.

2. HİDROKSİAPATİTİN ÖZELLİKLERİ ve ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Kemik; içerisinde kolajen ile mineral fazların bulunduğu karmaşık ve gözenekli yapıya sahip olan nano kompozit bir yapıdır. HA kemiğin yapısının büyük bir kısmını oluşturur. Ancak; gevrek karakterde olması sebebi ile kullanımı sınırlıdır. Hasara uğramış kemiklerin onarımında otogreft ve allogreft gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ancak, bu yöntemlerde donör sayısının yetersiz olması, iyileşme süresinin uzun olması ve bazen de ikincil ameliyat gereksinimine ihtiyaç duyulması gibi problemlerle karşılaşılmaktadır. Seramik malzemelerin kullanımı aşınma direncini artırır ve osteoliz geliştirme riskini azaltır. Seramik malzemeler ayrıca kemiğin yeniden modellenmesi ve rejenerasyonunda osteoindüktif ve osteokondüktif etkiye sahiptirler ve kemik ile implant ara yüzey bölgesinde tutunumu sağladıklarından ve günlük aktiviteler nedeniyle oluşan dinamik gerilmeler nedeniyle oluşan mikro hareketlenmeyi minimize ederler, bu özellikleri nedeniyle de metalik biyomalzemelerin yüzeylerinde kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. HA esaslı implantların vücuttaki çözünme oranları bir dengeye dayanmakta olup, yavaş yavaş çözünürken bünyesinde bulunan kalsiyum ve fosfat iyonlarını salarak yeni kemik oluşumunu sağlamaktadır. HA' nın yapısı kemik ve dişlere kimyasal ve yapısal olarak benzerlik göstermektedir. Bu özellikleri arasında osteoiletkenlik ve osteoendüktivite bulunmakta olup, dental ve ortopedik implantlarda ortopedi için biyoaktif bir kaplama olarak da kullanılmaktadır. HA, osteoblastik hücrelerin HA içeren implantların yüzeyine yapışmasını ve çoğalarak kemik ile implant arasında biyolojik fiksasyonun oluşmasını sağlar [4]. Dünya genelinde kemik hasar durumuna bakıldığında, ilk iki sırada osteoporozite ve kemik kanseri yer almaktadır. Biyolojik sistemlerle etkileşim sırasında ciddi sorunların oluşması nedeniyle biyomalzemelerin üretim miktarı artmıştır. Biyomalzemeler sayesinde hasarlı dokuyu yeniden oluşturulması ve onarılması sağlanabilmektedir. Biyomalzemelerden; biyouyumlu olması, insan kemiği ile uyum sağlaması yani biyoaktif olması, osteoblast hücrelerin büyümesini sağlaması, osteokondüktif, osteoindüksiyon ve şişmeye neden olmaması istenmektedir. HA, biyolojik bakımından insan kemiğine uyumlu bir malzemedir. HA bünyesinde bulunan kalsiyum iyonları, hasarlı dokunun onarılmasına yardımcı olabilmektedir. Mikro gözenekli yapıda olmasından dolayı, hasarlı dokuda kemik oluşum sürecini hızlandırmaktadır. Hücre penetrasyonun iyi olmasından dolayı kemiğin büyümesini sağlamaktadır. Dünya genelinde her yıl 2.2 milyondan fazla kişinin hasara uğramış kemiklerinin onarılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Kazalardan veya çeşitli kemik kastalıklarından dolayı kemikte oluşan defektlerin onarılmasında kullanılan

ortopedik tedavilerde bazı problemler oluşabilmektedir. Bu nedenle implantların önemi her geçen gün artmakta olup, implant malzemelerin daha dayanıklı olması hayat kalitesini arttırabilmektedir. Teknolojinin ilerlemesiyle, koşulların farklılığına uyum sağlayabilecek yeni yeni malzemeler geliştirilmektedir. Kemiğin %70'i HA, %20'si kolajen, %10'u sudan oluşmaktadır. Kemik, HA ve tip 1 kolajen fibrillerden oluşan karmaşık bir sistemdir. Memelilerde bulunan HA'in kalsiyum fosfat oranı 1.67'den düşüktür ve hidroksil eksikliğinin olması karbonatça zengin bir apatitin olduğunu gösterir. Kalsiyum fosfatlar çözünürlük bakımından bileşenlerin oranlarına göre farklılıklar gösterir. HA, biyoseramik, termodinamik ve biyoaktif olarak vücuda etkili bir malzeme olmaktadır. Sentetik HA kimyasal formülü ve özellikleri nedeniyle kemiklerin ve dişlerin bileşenleriyle benzerlik göstermektedir. Bu nedenle, ilaç taşıyıcısı olarak doku mühendisliğinde kullanılmaktadır [5]. Seramik biyomalzemelerin tercih edilmesinin nedeni alerjik reaksiyonlara sebebiyet verme oranlarının düşük oranda olmasından dolayıdır [6]. Yeterli mekanik özelliklere sahip olması ve gözenekliliğin optimum düzeyde olması biyoaktivite özelliğini artırmaktadır [7]. HA, hemostatik özelliğiyle ve kemik iyileştirme fonksiyonlarının iyi olmasıyla da bilinir [8]. HA hegzagonal kafes yapısındadır ve bir birim hücresinde altı adet kalsiyum atomu, altı adet fosfat atomu ve hidroksil iyonları, bulunmaktadır. Hidroksil iyonlarının bulunması, yapısal sağlamlığın artmasını sağlar [9]. HA, biyolojik parçalanabilirliği, absorpsiyon özelliği, ucuzluğu bakımından birçok alanda kullanılır. Absorbe edebilme özelliğinden dolayı çevreye olumlu etkisi de bulunur. Bu nedenle HA, metal iyonların (ağır metallerin) uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır[10]. HA' nın biyomineralizasyon süreçlerinde canlı organizmaların aktifliğiyle parçalara ayrılabildiği bilinmektedir[6]. HA' nın hem sentetik hem de doğal kaynaklardan üretimi mevcuttur[11]. Endüstriyel veya biyomedikal uygulamalarda biyomalzemelerin kullanımında implant kullanılma sayısı gittikçe artmaktadır[12]. HA, ortopedik uygulamalarda sentetik malzemeler olarak kullanılmaktadır[7]. Diş minesinde bulunduğu için diş hekimliğinde biyoseramik olarak kullanılan biyomalzemedir. Kemiklerin yapısında ve diş dokularında bulunan HA, implant malzemesi olarak da kullanılmaktadır. HA, inorganik bir bileşen olarak bilinmektedir[8]. Kemik onarımında tabaka görevinde bulunarak implant malzeme olarak da kullanılmaktadır[10]. Ortopedi ve dişçilikte çok yaygın olarak kullanılan HA, mekanik dayanıklılığı ve gözeneklilik yapısından dolayı insan vücudu için önemlidir. HA, ortopedide kemik ikamesi olarak kullanılmasıyla kısmi kemik büyümesini ve kemikleri doldurmayı sağlar. Bu nedenle ortopedi ve diş implantlarında da kaplama

olarak kullanılması diş alanında da önemli olmuştur [6]. HA, doğal kalsiyum karbonattan da elde edildiğinden organik olmasıyla, sentetik HA' lara göre daha iyi özellikler sağlamaktadır. Atıklardan HA üretimi, hem daha az malzeme kullanımı hemde geri dönüştürülmesine olanak sağlaması nedeniyle hem ekonomik hem de sağlıklı sonuçlar elde edilmesine imkan sağlamaktadır [13]. Hayvan kemiklerinden doğal yöntemlerle üretilen HA, insan kemiklerinde doğallığı taklit ederek kemik oluşumunun artırılmasını sağlar. HA'nın üretimi için birçok yöntem bulunmaktadır. Bunlar; Sol jel yöntemi, mikro emülsiyon tekniği, kimyasal çöktürme, hidrotermal vb. gibi yaklaşımlar olarak bilinmektedir. Sentetik olarak üretilen HA' nın biyolojik özellikleri zayıftır. Doğal kaynaklardan HA sentezlenmesi biyolojik açıdan daha olumlu sonuçlar sağlamaktadır [14]. Yüksek kristalli ve tek fazda sentetik HA' nın üretimi için uzun sentez süresine, yüksek basınca ve yüksek sıcaklık ortamlarına ihtiyaç duyulmaktadır [15]. Sentetik yöntemler, bir temele dayanmakta olup kalsiyum ve fosfat iyonları arasında kimyasal reaksiyon oluşturularak hazırlanmaktadır. Sentetik HA' nın morfoloji, kristalize ve stokiyometrik kompozisyonların doğru oluşturulması için üretimde hazırlanma süreci önemli olmaktadır. Sol-jel ile yapılan HA üretiminde yüksek pH değerlerine ve yüksek sinterleme sıcaklıklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Sol-jel yöntemi ile yüksek kimyasal homojenlik sağlanabilmektedir. Fakat uzun zaman alması, maliyetli olması, karmaşık olması ve aynı zamanda düşük bir biyoaktiviteye sahip olmasından dolayı HA üretimlerinde daha çok doğal kaynaklardan yararlanılmaktadır [16]. Son yıllarda kemik ikame tedavisi için replasmanlara ihtiyaç duyulmuş, kazalardan kronik hastalıklardan dolayı ortaya çıkan doku mühendisliğinin osseointegrasyonu ve biyolojik aktiviteyi iyileştirmeye dayalı uygun biyomateryallerin biyomedikal alanında kullanımın önemi artmaktadır. İmplant malzemeler içerisinde polimerlerin kullanımı uygun olsada polimerlerin mekanik bakımından zayıf olmaları nedeniyle dezavantajları bulunmaktadır. Malzemenin uygulanabilirliğinin iyileştirilmesinde mekanik stabiliteyi artırmak ve mineralizasyon sürecinin sağlanması için seramik malzemelerin kullanımı avantajlı olmaktadır. Kemik doku mühendisliğinde doğal kemiklerin tercih edilmesinin sebebi; biyoaktivite işlevini arttırıcı olması, kemik restorasyonunda hücrelerin aktifleştirilmesini sağlaması, rejenerasyon hızının arttırmasıdır. Kemik iyileştirilmesinde doku fonksiyonlarının etkisinin arttırılması ve mekanik özellikleri yüksek iskeleler oluşturmak amaçlanmaktadır. Doku mühendisliğinin gereksinimlerinde biyouyumluluk en başta gelir. Bir iskele içerisinde tek bir malzeme kullanımı biyomalzemelerde bulunması gereken tüm özellikleri karşılamamaktadır. Yüksek yüzey alanı, uygun

mekanik özelliklerin sağlanması hücre adezyonunu artırır ve yeni dokuların oluşmasını sağlar. Ancak; biyoseramiklerin düşük tokluk ve kırılganlık özellikleri bulunmaktadır. Bu sorunların giderilebilmesi biyolojik olarak emilebilirliği yüksek biyoaktivite özelliğine sahip kompozit malzeme ile birleştirilmesiyle sağlanabilmektedir. Doku mühendisliğinde karmaşık gereksinimleri karşılamak için yapı iskelesi oluşturulmaktadır. Biyoaktif olarak kullanılan malzemeler biyomekanik kararlılığa, biyouyumluluğa, iyi işlenebilirliğe sahiptir. Kemik dokusu olarak seramik, metal ve polimerik malzemelerin yardımıyla güçlendirilmiş kompozit yapılar biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Kalsiyum fosfat malzemeleri, sert dokuların kimyasal özelliklerine benzer olduğu için iskelet sisteminde kullanılmaktadırlar. Bunun diğer nedenleri ise; biyouyumlu olmaları ve biyoaktivite özelliği nedeniyle immünojenik uygulamalarda toksik olmayan enflamatuar davranışlara sahip olmalarıdır. Kimyasal olarak sentezlenen HA' ların, dayanıklılık ve kararlılık bakımından zayıf özelliklerinden dolayı biyomedikal uygulamalarda kullanımı sınırlıdır. Bu nedenle HA sentezlemek için doğal biyoatıkların kullanılması önemli hale gelmiştir. Doğal kaynaklar olarak deniz kabuğu canlıları, yumurta kabuğu, domuz, sığır, koyun, deve, tavuk gibi organik kemik atıkları kullanılmaktadır. Kemik iskelelerinin polimerlerin kullanılması adaptif bozulmalara neden olmakta iken, biyoseramiklerde ise kuvvet ve biyoaktivite özellikleri bakımından başarılı sonuçlara ulaşılmaktadır. Biyoaktiviteyi artırmak amaçlı doğal kaynaklardan elde edilen iskelelerin gerekli özelliklerin sağlanmasında ideal malzemeyi seçmek büyük önem arz etmektedir [17]. Kemik dokusu kayıpları küresel olarak yaş ortalamaların artmasıyla yaşam kalitesini etkileyen güncel sorunlar olmaktadır. Geleneksel yöntemler kemik greftlerinin kemik rejenerasyonu için uygun bir teknoloji olarak görülmektedir. Ancak; kemik greftlerinde osteoindüktif özelliklerin olmaması durumunda patojen riski bulunmaktadır. HA içeriğinde yaklaşık %60 oranında kalsiyum ve fosfat iyonlarını bulundurması nedeniyle ilaç salınımını kontrol eden matrislerde osteokondüksiyonuna da önemli değer katmaktadır [18]. HA, doğal kemik formuna benzerliğinden dolayı kemiklere biyouyumlu ve Ca/P oranının 1.5±2.00 oranında olması diş tedavilerinde biyoseramik malzeme olarak ortopedik alanlarda kullanıma uyumludur [19]. Hızlı iyileşme olabilmesi için takviye elemanlarına ihtiyaç duyan HA, lifli bir ara tabaka oluşturularak üretilmektedir [20]19. Molar olarak Ca/P oranı 1.67 olması stokiyometrik olduğunu gösterir. Ca/P oranının 1,50-1,80 olmasındaki değişim stokiyometrik sapmaya neden olur. Hacimce kristal oranı yoğun olan HA monoklinik HA ve altıgen kristal sistemler halindedir. Monoklinik HA en düzenli hal olup stokiyometrik ve termodinamik

olarak çok yüksek sıcaklıklarda elde edilen kararlı HA formdur. Altıgen HA $P6_{3/m}$ kafes yapısındadır [21]. HA üretiminde kimyasal yöntem ve doğal yöntem kullanılmaktadır. Doğal yöntemlerde biyolojik kaynakların kalsinasyonuyla elde edilen HA hem maliyet fazlalığın önlenmesi hemde çevreye dostu olarak olumlu etki gösterir [22]. HA' nın bir diğer avantajıda daha küçük boyutlara indirgenebilmesidir. Bu şekilde yüksek yüzey alanına sahip kemik ikamesi uygulamaları yapılmaktadır. HA, sentetik üretim safhalarında yüksek saflıkta kimyasalların karışımıyla oluşturulmaktadır. Ancak; biyolojik uyumluluğu bakımından hücreler ile etkileşimlerinde olumsuz yönler içermektedir. HA yapısında sodyum, silikon, demir vb. gibi elementler veya karbonat mineraller HA içinde bulunduğu için safsızlık olarak kabul edilse de kemik büyümesinde ve biyolojik fonksiyonların desteklenmesinde sağlayıcı görev görürler [23] Doğal kaynaklardan HA üretimi için hayvan kemiklerinden koyun kemiği, inek kemiği kullanılabilir. Kemiklerin uyumluluğu kalsiyum fosfata dönüşmesiyle sağlanmaktadır. Doğal kemiklerden farklı olarak mercanları, deniz kabuklarını, sedef vb. gibi çok çeşitte HA üretimi için maddeler bulunmaktadır [24]. Hayvan kemiklerinin kullanımı ile elde edilen HA kemik aşılama veya diğer biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır [25,26]. Kemik-doku mühendisliğinde HA üretimi sırasında mekanik özellikleri iskelenin uyarlanılabilirliği için önemli olmaktadır. Kemik dokularının biyomineralizasyonunda; sitotoksisite etkisine ve mekanik stabilitesi de önemlidir [26]. Yüksek katma değerli biyomalzemelerin üretiminde fizikokimyasal ve mükemmel implant edilen malzemede uyumluluğun sağlanmasına yönelik ilgi her geçen gün artmaktadır [27]. HA, insan kemiği için önem taşımakta olup reaktif malzeme olarak klinik alanlarda kullanılmaktadır [28]. HA' nın mikro gözenekli olması doku mühendisliği alanında büyük ilgi görmesine neden olmuş ve dental ilaç salınımında adsorpsiyon özelliğinin iyi olması ve doku rejenerasyonu gibi özelliklerinden dolayı sayısız uygulamalarda kullanımına olan ilginin artmasını sağlamıştır. Pon-On ve diğerlerinin çalışmalarına göre üretilen HA, kemik iskelesi ve rejeneratif materyal kullanım potansiyeli olarak uygun görülmektedir. Hücre ile iyi osteoblast özelliği gösterdiğini kalsiyum açısından Ca/P oranının hidroksipatitle uyumlu olduğunu yaptıkları testlerle belirlemişlerdir [29]. Ferreira ve diğerleri çalışmalarında HA üretiminde sol-jel yöntemini uygulayarak zirkonya-HA biyoseramikleri oluşturmuşlardır [30].Figueiredo ve diğerleri yapmış oldukları çalışmalarında doğal hayvan kemiklerin kalsinasyonuyla HA üretimini sağlamışlardır [31]. Barua ve diğerleri biyoatık olarak keçi kemikleri kullanmışlardır. 700°C' de kalsine edilen kemiklerdeki β-TCP ve α-TCP

özelliklerin değişimi kalsine edilmemiş kemiklerdeki değişime göre %59.8 oranında bulunmuştur. 900°C sıcaklıkta dekompoze olmaya başlandığını belirtmişlerdir [32]. Atemni ve diğerleri yaptıkları çalışmalarında kemik tozlarının EDX testiyle Ca/P oranının istenen stokiyometrik değerlerde olduğunu belirtmişlerdir. HA üretimi için sığır, koyun ve tavuk kemiklerini farklı kalsinasyon sıcaklıklarına bağlı olarak kimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Bu kaynaklardan HA üretilebileceğini doğrulamışlardır [25]. Osuchukwu ve diğerleri kalsinasyon destekli olarak sol-jel yöntemi kullanmışlar sığır kemiği ve yayın balığı kemiğin kalsinasyonuyla iki farklı kemikten HA kompoziti oluşturmuşlardır. EDS testi yapılmış Ca/P oranı 1.67'den yüksek olup optimal biyouyumluluk sağlanabilmiştir ancak implant edilen bölgede kontrolsüz yeniden kemik oluşturabilme potansiyeli olduğu için % 1.538 Mg oranına sahip düşük kristal boyutuna 24.6 nm saf sığır kemik B100 HA'nın biyomedikal uygulamalarında kullanılabileceğini belirtmişlerdir [33]. Mondal ve diğerleri yaptıkları çalışmalarında balık pullarından HA sentezlemeyi amaç edinmişler ve iyi mekanik özellikler elde etmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda üretilen HA malzemelerinin toksik olmadığı belirlenmiş ve biyoaktif olarak değerlendirmişlerdir [26]. Venkatesan, J. ve diğerleri çalışmalarında kullanmış oldukları mürekkep balığının çoğunlukla kalsiyum karbonattan oluşmasından dolayı saf HA üretiminde fosforik asit eklemeleriyle üretimi gerçekleştirmişlerdir. Mürekkep balığının bu özelliğinden dolayı biyolojik kaynak olarak kullanımında sonuçlar olumlu olmuştur. Biyolojik uyumunu daha da artırmak için polimerik malzemelere ihtiyaç duymuşlar ve doku rejenerasyonu için daha iyi bir materyal elde edebilmişlerdir [34]. Patel ve diğerleri yaptıkları çalışmalarında yumurta kabuklarından HA sentezlemişlerdir. Sentezlenen HA' ya, taramalı bir elektron mikroskopla, X-ışını kırınımı, X-ışını spektroskopisi vb. testler uygulamışlardır. Yapılan çalışmaların sonucunda HA' nın sitotoksisite özelliği göstermediğini ve biyouyumluluğunun yüksek olduğu kanıtlanmışlardır. Düşük maliyetli olması sebebiyle yumurta kabuklarının yüksek katma değere sahip olduğunu belirtmişlerdir [27]. Esmaeilkhanian ve diğerleri çalışmalarında HA seramik tozlarının üretimi için hindi kemiklerini kullanmışlardır. 850°C'de kalsinasyondan sonra öğüterek X-ışının kırılımları ile karakterize etmişlerdir. Partiküllerin elementel analizini yapmışlardır [28]. Ofudje ve diğerleri biyoatık olarak domuz kemiğini kullanmışlar ve HA sentezlemişlerdir. Toz halindeki karışımları termogravimetrik analizle değerlendirmişlerdir. EDX analizi ile Ca ve P maddelerine ek olarak Na, K, Mg ve Si elementlerini belirlemiş ve biyomedikal uygulamalar için biyouyumlu olduğunu kanıtlamışlardır [35]. Ningrum ve diğerleri çalışmalarında HA

sentezlemek için yengeç kabuklarını kullanmışlardır. Yengeç kabuklarının içerisinde yüksek kalsiyum karbonat bulunmasından dolayı kalsine etmişlerdir. Kalsiyum karbonat içeriğini daha sonra HA sentezi için kullanılabilecek olan kalsiyum oksite (CaO)' ya dönüşmesiyle elde etmişlerdir. Kemik ikamesi için uygun bir sentezleme yöntemi olduğunu kanıtlamışlardır [36].

2.1 Literatür Taraması

Literatürde koyun kemiklerinden HA üretilebileceği doğrulanmış olup, ilgili çalışmalardan koyun HA' nın tıpkı diğer biyolojik kaynaklardan elde edilen HA' lar gibi yeterli olmayan mekanik özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir [37]. Bu nedenle çeşitli malzemelerle takviyelendirilmiş ve şu değerler elde edilmiştir. Demirkol ve diğerleri 750°C sıcaklıkta kalsine ederek ürettikleri KHA' e ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında niobyum oksit ilave etmişler ve ilgili kompozitler için 2.66 g/cm^{3}' lük yoğunluk, 88 MPa' lık basma mukavemeti ve 298 HV' lik sertlik elde etmişlerdir [38]. Demirkol ve diğerleri KHA' e ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında magnezyum oksit ilave etmişler ve ilgili kompozitler için 2.99 g/cm^{3}' lük yoğunluk, 116 MPa' lık basma mukavemeti ve 458 HV' lik sertlik elde etmişlerdir [39]. Pazarlıoğlu KHA'e ağırlıkça %1-10 aralığında olmak üzere alumina ilave etmiş ve ilgili kompozitler için 2.95±0.00 g/cm^{3}' lük yoğunluk, %94.29±0.12'lik kısmi yoğunluk, 207.85±5.85 MPa' lık basma mukavemeti, 3.56±0.18 $\mu^{-1/2}$' lik kırılgan indeksi ve 4.43±0.29 GPa' lık sertlik elde etmiştir[40]. Karip ve diğerleri 700°C' de kalsine ederek ürettikleri KHA' e ağırlıkça %1-10 aralığında perlit (ZrO_2-MgO-P_2O_5) ilave etmiş ve ilgili kompozitler için 2.4 g/cm^{3}' lük yoğunluk ve 302 HV' lik sertlik elde etmişlerdir [41]. Ekren, ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında biyocam ilaveli KHA için 1612±80 HV' lik sertlik, 2.65±0.31 g/cm³' lük yoğunluk ve 99.14 MPa'lık basma mukavemeti elde etmiştir [42]. Pazarlıoğlu ve Gökçe, KHA-ağırlıkça %1-10ZrO_2 kompozitlerinde en yüksek mekanik özelliklerin; yoğunluk için 2.97±0.01 g/cm^{3} ile KHA-1ZrO_2' ye, porozite için en düşük %2.17±0.57 ile KHA-1ZrO_2' ye, kısmi yoğunluk için % 93.68±0.56 ile KHA-1ZrO_2' ye, sertlik için 4.01±0.22 GPa ile KHA-2.5ZrO_2' ye, kırılma tokluğu için 1.25±0.08 MPam$^{1/2}$ ile KHA-2.5ZrO_2' ye ve basma mukavemeti için 122.0±2.12 MPa ile KHA-2.5ZrO_2' ye ait olduğunu bildirmiştir [43].

ZrO_2 ilavesiyle HA'in kırılganlığının azaltılabileceği, ancak; bozunma sıcaklığının 750°C' ye kadar düşmesine neden olduğu belirtilmiştir [44]. ZrO_2 ilaveli KHA için belirtilen bu olumsuz etkilerin giderilebilmesi ve düşük mekanik güvenilirliliğinin artırılabilmesi, tıpkı diğer HA-ZrO_2 ikili sistemlerinde olduğu üzere üçüncül bir seramik malzeme ile takviyelendirilerek giderilebileceği kanaatine varılmıştır. Örneğin; HA' e

lantanyum oksit (La_2O_3) ilavesinin, hücre kültürü incelemeleri neticesinde hücre çoğalmasını ve farklılaşmasını sağlayarak osteoblast proliferasyonunu artırabildiği belirlenmiştir. Ayrıca; La_2O_3 ilavesi ile antimikrobiyel özellikte kazandırılabilmektedir [45]. HA' e ağırlıkça %0.1, %0.2, %0.3 ve %0.5 oranlarında La_2O_3 eklenmesiyle en yüksek yoğunluk değerinin %0.5 HA-La_2O_3 karışım olduğu belirlenmiştir. Basma mukavemeti 108,89 MPa olarak ölçülmüştür. MTT testi neticesinde La_2O_3' ün sitotoksik olmadığı belirlenmiştir [46]. La_2O_3 ilavesinin HA' in HA' deki tane büyümesini engellediği ve dolayısıyla mukavemette artışa katkı sağladığı belirlenmiştir [47, 48]. Wang ve diğerleri çalışmalarında hidrotermal yöntemiyle HA'e La ilave edilerek LaHA üretmişler ve polydopamine (PDA) ajanıyla yüzeyini kaplamışlardır. LaHA@PDA malzemesinde antibakteriyel etkinin, LaHA ve HA13'e göre sitotoksik olmadığını belirtmişlerdir. Yaptıkları in-vitro testinde LaHA@PDA malzemesinin osteoblast hücrelerin proliferasyonunu sağlamasında La^{+3} iyonun etkisi olduğunu kanıtlamışlardır [49]. Sych ve diğerleri yaptıkları çalışmalarında %5, %10 ve %15 La_2O_3 ilave edilerek boron katkılı HA biyocam üretmişlerdir. Çalışmalarında La_2O_3'ün miktarı arttıkça sinterlenme esnasında cam viskoz özelliğinin arttığını poroz yapılarını azaltabileceğini kanıtlamışlardır. Mikrosertlik (121-364 HV) ve basma dayanım (25-110 MPa) viskoz davranışından dolayı artırdığını belirlemişlerdir [50]. Bozkurt ve diğerleri çalışmalarında HA'ya ağırlıkça %(2.5, 5, 10) La_2O_3 ilave ederek tane boyutlarının mekanik dayanımlarını nasıl etkilediğini araştırmışlardır. HA-%2.5La_2O_3 tane boyutlarında büyüme olduğunu gözenekliliğin azalttığını belirtmişlerdir. 1300°C'de sinterlenen HA-%2.5La_2O_3 mikrosertlik değerinin sinterleme sıcaklığıyla artabileceğini kanıtlamışlardır. Ancak basma dayanımının 1100°C'de sinterlenen HA-%5La_2O_3 yüksek olduğunu sıcaklıkla azalabileceğini belirtmişlerdir [51]. Oktar ve diğerleri sığır kemiklerinden HA üretimi yapmışlardır. HA'nın mekanik özelliklerinin %0.25, %0.5, %1 La_2O_3 ilavesiyle miktar arttıkça mekanik dayanımların artabileceğini kanıtlamışlardır. Mikrosertlik de en düşük %0.25La_2O_3 ilaveli kompozit olurken basma dayanımı en düşük %0.5La_2O_3 ilaveli kompozit olmuştur [52]. Ytriyum oksit (Y_2O_3) kübik kafes yapıdadır [53]. ve ZrO_2' e ilavesi ile stabilizasyonunu sağlar [48]. ZrO_2' in esaslı kompozitlerin dayanıklılığınıda artırmaktadır. Y_2O_3 2.400-2680°C arasında erimektedir. Yüksek yoğunlukta sinterlenebilirler, bu nedenle dayanımları yüksek olmaktadır. Dielektrik özelliklerine sahiptir. XRD test sonuçlarına göre yoğunluğu 5.06 gr/cm^3' tür. [54]. Saf ZrO_2 oda sıcaklığında monoklinik kafes yapısındadır. 1173°C' de tetragonal, 2370°C' de ise kübik kafes yapısındadır. Bu dönüşümler, ZrO_2' de iç gerilmelere ve dolayısıyla çatlamaya

neden olur. Dental uygulamalarda da kullanılan ZrO_2 içerisinde molce %3 oranında Y_2O_3 ilave edilerek çatlama önlenebilmiştir. Y_2O_3 ile stabilize edilen ZrO_2 esaslı malzemelerde tetragonal ZrO_2, oda sıcaklığında tetragonal kristal halinde yarı kararlıdır [55]. Dental uygulamalarda esas olan estetikliktir ve ZrO_2 implantlarla bu sağlanabilmektedir [48]. Cotes ve diğerleri çalışmalarında ZrO_2 tabanlı diş uygulamalarında kullanılan biyoseramiklerin davranışlarını incelemişlerdir. ZrO_2 dönüşüm mekanizmasını belirlemek için mekanik çevrim, termal çevrim, termomekanik çevrim, otoklav ve suda depolama yöntemlerini uygulamışlardır. Çalışmaları sonucunda Y_2O_3 ilaveli ZrO_2 (Y-TZP) tetragonal fazdaki stres anında monoklinik faza dönüşmesinden dolayı farklı uygulamalarla ZrO_2'in diş için Y_2O_3 ile stabilize edilebildiğini kanıtlamışlardır. [56]. Gündüz ve diğerleri sığır kemiklerinden HA eldesiyle ağırlıkça %0.5 ve %1 Y_2O_3 ilave ederek Y_2O_3 malzemenin sinterlenme esnasında viskos akışın sonucunda 1200°C'de mekanik dayanımın iyileştirdiğini 1300°C'de mukavemetin azalmaya başladığını belirtmişlerdir. Y_2O_3 miktarının sinterlenmede etkisinin olmadığını kanıtlamışlardır[57]. ZrO_2' nin stabilizasyonunu sağlayan malzemelerden birisi daha olan seryum oksit (Ce_2O_3) kübik kafes yapısına sahiptir. Yüksek sertlik, oksijen depolama ve yüksek kırılma tokluğu özelliği vardır. Ce_2O_3' in biyolojik aktivitesi yüksektir[58]. Kaur ve diğerleri sentetik üretim olarak sol-jel yöntemiyle HAp kristalleri Ce_2O_3 üzerinde sentezlemişlerdir. Çalışmalarında az miktardaki Ce_2O_3 oranlarına göre Ce_2O_3 oranlarının artmasıyla degredasyon oranının azaldığını ve kimyasal stabiliteyi sağladığını bununla birlikte Ce_2O_3 oranının artmasıyla Hap büyüme oranının azaldığını söylemektedirler[59]. Mutlu ve diğerleri çalışmalarında kitosan ilaveli HA matris malzemesini sprey ile kurutma yöntemiyle üretmişlerdir. Pazarlıoğlu, yaptığı çalışmada ticari saflıkta HA'ya ağırlıkça %0.5, %1.5, %2.5 oranlarında Ce_2O_3 ilave ederek mekanik değerlerin en iyi özellikte olanı 1100°C'de sinterlenen HA-0.5Ce_2O_3 kompozit olduğunu belirlemiştir. HA-0.5Ce_2O_3 malzemenin 7, 15 ve 30 günlük in vitro testi sonucunda β-TCP faz içerdiğini belirtmiştir [60].

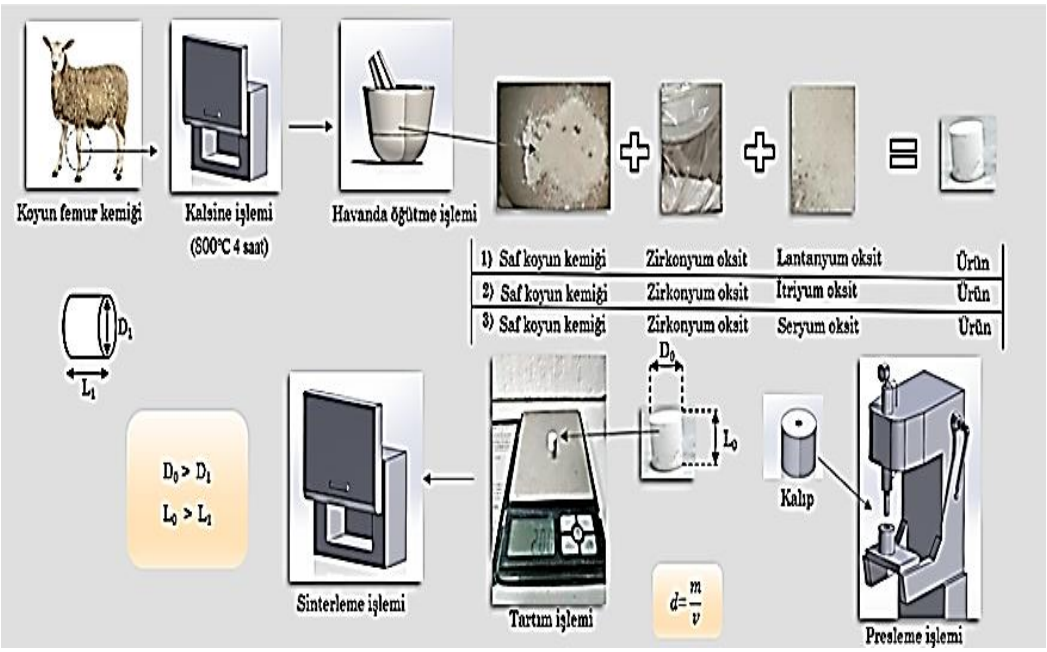
Belirtilen bu nedenlerden dolayı bu çalışmada KHA-ZrO_2 sistemine La_2O_3, Ce_2O_3 ve Y_2O_3 ilaveleri yapılmış ve bu ilavelerin ne gibi etkileri olduğu araştırılmıştır.

3. DENEYSEL İŞLEMLER

Bu çalışmada matris malzemesi olarak kullanılan koyun HA, eklem kısımları kesilmiş atık koyun femur kemiklerinin haşlanıp, sodyum hidroksit çözeltisinde yeterli süre bekletilmesi sonrası 800℃ sıcaklıkta 4 saat süreyle kalsine edilmesiyle üretilmiştir. Bu işlem sonrası, kalsine edilmiş olan kemikler seramik havanda dövülmüş ve 63 μm' a kadar öğütülmüştür. Daha sonra KHA-ağırlıkça %2.5 ZrO_2 sistemine sırasıyla %0.5 %1.5 ve %2.5 oranlarında La_2O_3, Y_2O_3 ve Ce_2O_3 tozları ilave edilerek 180 dev/dak hızda 2 saat süreyle homojenize edilmiştir. Oluşturulan karışımlar etüve konularak 60℃ sıcaklıkta bekletilerek tam kurutma sağlanmıştır.

3.1 Koyun Hidroksiapatit ve Kompozitlerin Üretimi

Karışımlar sırasıyla KHA-2.5Z-0.5La (Koyun HA-%2.5ZrO_2-%0.5La_2O_3), KHA-2.5Z-1.5La (Koyun HA-%2.5ZrO_2-%1.5La_2O_3), KHA-2.5Z-2.5La (Koyun HA-%2.5ZrO_2-%2.5La_2O_3), KHA-2.5Z-0.5Y (Koyun HA-%2.5ZrO_2-%0.5Y_2O_3), KHA-2.5Z-1.5Y (Koyun HA-%2.5ZrO_2-%1.5Y_2O_3), KHA-2.5Z-2.5Y (Koyun HA-%2.5ZrO_2-%2.5Y_2O_3), KHA-2.5Z-0.5Ce (Koyun HA-%2.5ZrO_2-%0.5Ce_2O_3), KHA-2.5Z-1.5Ce (Koyun HA-%2.5ZrO_2-%1.5Ce_2O_3), KHA-2.5Z-2.5Ce (Koyun HA-%2.5ZrO_2-%2.5Ce_2O_3) isimlendirilmiştir. Oluşturulan karışımlar daha sonra 350 MPa basınçta baskı uygulanarak boy oranları 1:1 olacak şekilde peletler haline getirilmiştir. Son olarak ise 1100℃, 1150℃, 1200℃, 1250℃ ve 1300℃ sıcaklıklarda 4 saat süre ile 5°C/dak. sinterleme yapılmıştır.



Şekil 3.1 Koyun hidroksiapatit ve kompozitlerin üretimi şeması

3.2 Uygulanan Testler

Sinterlenen numunelerin yoğunlaşma davranışları ve içerdiği gözenek oranları Arşimet yöntemi ile destile suda belirlenmiştir. Basma mukavemeti ölçümleri 2 mm hızda olmak üzere Devotrans marka test cihazında gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin sertlik ölçüm testi 200 gr kuvvet uygulanarak 20 sn bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Kırılma tokluk ölçümü 300 gr kuvvet uygulanarak 10 sn bekletildikten sonra oluşan çatlak uzunlukların boyutlarının ölçümü alınarak yapılmıştır. İlgili testler Future Tech FM-301 marka cihazda gerçekleştirilmiştir.

3.3 Mikroyapısal İncelemeler

Malzemelerin yüzey morfolojisini ve iç yapısını görüntülemek için SEM (Scanning Electron Microscope) cihazı kullanıldı. Malzemelerin yapısındaki fazların oranlarını belirlemek için XRD testi yapılmıştır.

3.4 In-vitro Biyoaktivite Testi

SBF yapay vücut sıvısı pH:7.25 olacak şekilde hazırlandı. Malzemeler yapay vücut sıvısı içinde 37°C sıcaklıkta bekletilerek 1 gün aralıkla sıvı değişimi yapıldı. Malzemelerin yüzeyinde apatit kristalleri oluşumunu gözlemlemek için 7-14-21-28 gün yüzey aktifliğini pH kontrolünden ortalamaları alınarak yapıldı.

3.5 Hücre kültürü Testi

Malzemelerin hücre ile uyumlu olduğu belirlenmesi için yapılmıştır. Malzemelere osteoblast hücreleri eklenerek 1, 4 ve 7 gün olucak şeklinde hücre canlılığı testi yapılmıştır.

3.6 İşlenebilirlik Testi

Malzemeler alüminyum plaka üzerine yapıştırılarak sabitlenmiş şeklinde bırakılmıştır. Daha sonra plaka dinanometre cihazına bağlantı noktasında bağlanmıştır. Ardından dinanometreye bağlanan plaka CNC dikey freze tezgahına bağlanmıştır. CNC freze tezgahında ayarlamalar yapılarak malzemeye delme işlemi uygulanacaktır. Ayarlamalar devir, ilerleme hızı, hız, kesici takım malzemesi ucu şeklindedir. İşlemler makine üzerinde devir olarak 775 dev/dk olmakla hızı 7,3 dev/dak, ilerleme hızı 50 mm/dk olarak ayarlanmıştır. Kesici takım 3mm çapında karbür parmak freze olarak seçilmiştir. İşlemler yaklaşık 3 dk sürmüştür.

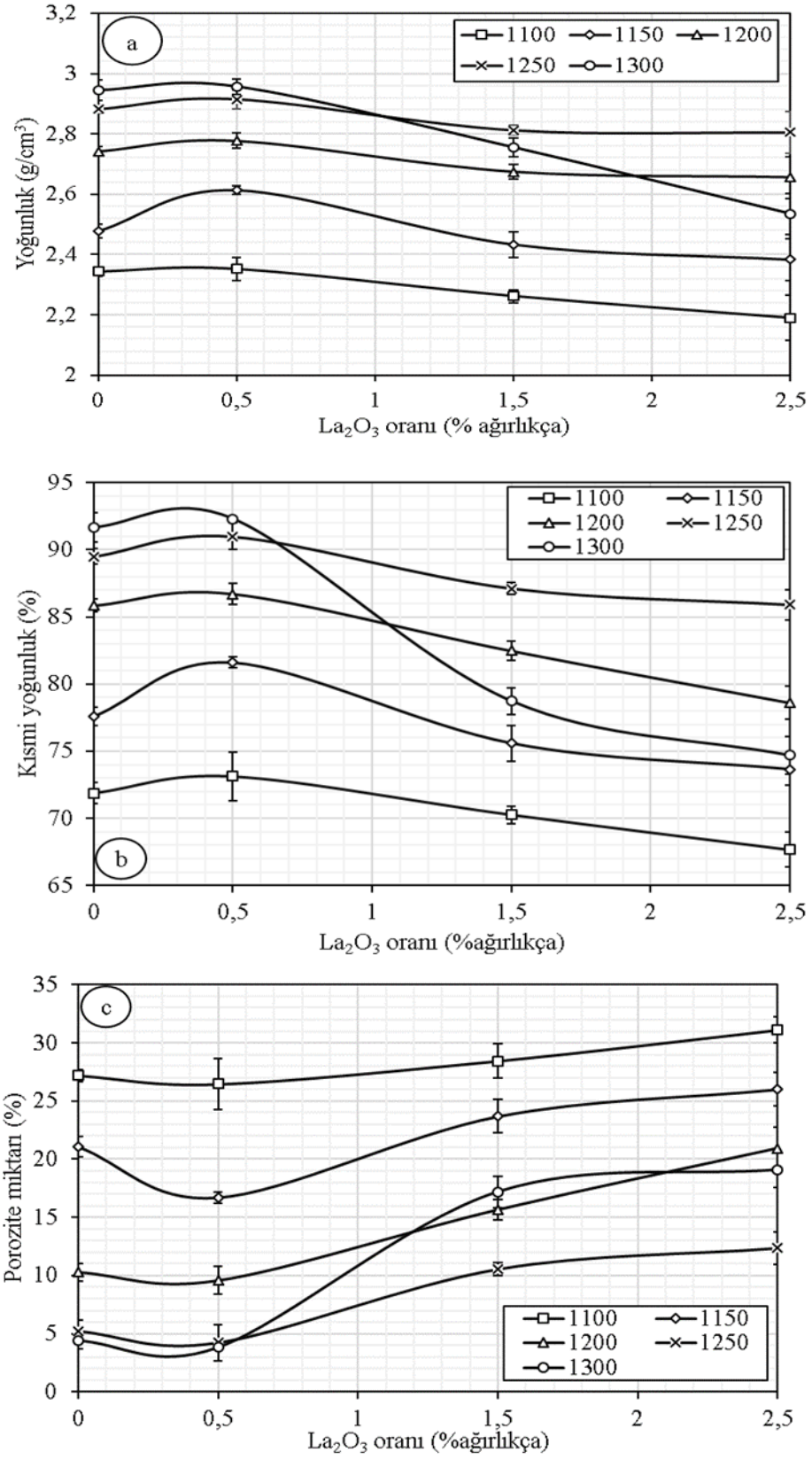
3.7 Kompozitlerin Sinterlenmesi

Numuneler sinterleme cihazında rejim hızı 5°C/dk olarak 1100°C-1300°C sıcaklıklar arasında fırınlanmıştır. Numunelerin kompozit yapılarının değişmemesi önemlidir. Kompozit yapıda malzemelere yüksek sıcaklıklar uygulanmasıyla daha rijit malzemeler haline gelebilmektedirler. Malzemenin iç yapısındaki taneciklerin boğumlanmasıyla taneciklerin birleşmesi ve boşluklu yapıların azalmasıyla kısmi yoğunluğun artması sağlanmaktadır. Teorik yoğunluğundan sinterleme yoğunluğunun fazla olması, malzemelerin sinterlenebilme kabiliyetlerinin artış oranının yüksek olduğunu göstermektedir. İyi bir sinterlenme olup olmadığını değerlendirmek için SEM cihazı ve XRD test sonuçlarına bakmak gerekmektedir. Tüm bu işlemlerin doğru olması için malzemelerin iç yapısının birbirleriyle uyumlu olması beklenmektedir. Bu nedenle karışımların içeriği önemlidir.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

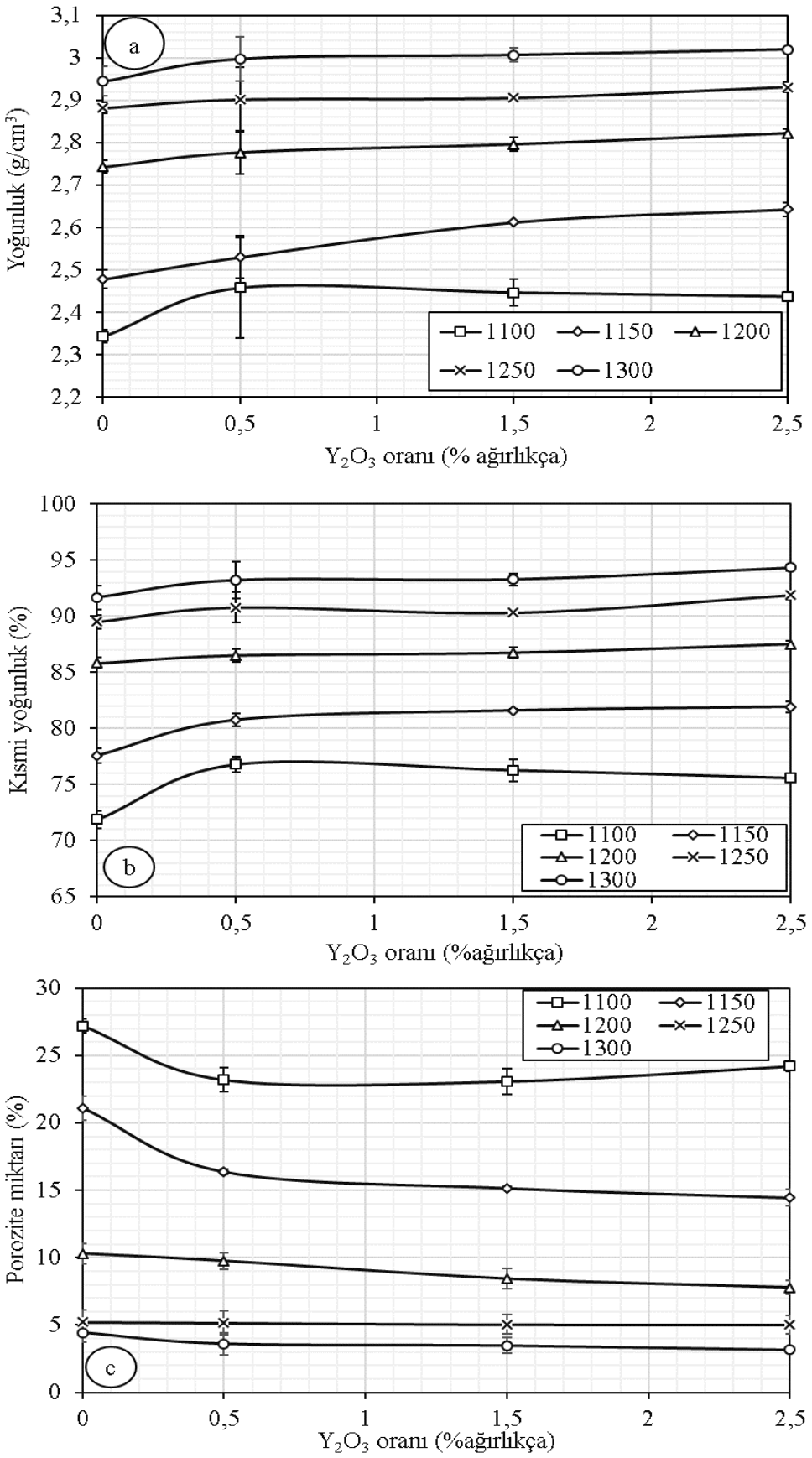
Şekil 4.1' de La_2O_3 ilaveli ve ilavesiz numunelerin yoğunlaşma davranışlarının sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi verilmiştir. La_2O_3 ilavesiz numunelerin yoğunlaşma davranışı artan sıcaklıkla artış göstermiştir. Bu grup için kısaca şu veriler elde edilmiştir. 1100°C için; yoğunluk: 2.343±0.015 g/cm^3, kısmi yoğunluk: %71.883±0.786, porozite: %27.203±0.518, 1150°C için; yoğunluk: 2.478±0.021 g/cm^3, kısmi yoğunluk: %77.578±0.682, porozite: %21.100±0.886, 1200°C için; yoğunluk: 2.742±0.015 g/cm^3, kısmi yoğunluk: %85.849±0.481, porozite: %10.300±0.5759, 1250°C için; yoğunluk: 2.882±0.012 g/cm^3, kısmi yoğunluk: %89.508±0.586, porozite: %5.212±0.933 ve 1300°C için; yoğunluk: 2.944±0.034 g/cm^3, kısmi yoğunluk: %91.676±1.071, porozite: %4.414±0.713. %0.5, 1.5 ve 2.5 La_2O_3 ilaveli numunelerin sıcaklık artışıyla yoğunlaşma davranışı da artış göstermiştir. Tüm sinterleme sıcaklkıklarında %0.5 La_2O_3 ilaveli numunelerin yoğunluk değerinin %1.5 ve %2.5 La_2O_3 oranlarına göre daha yüksek olduğu, 1100°C'de 2.351±0.038' den 1300°C' de 2.956±0,026' ya ulaştığı belirlendi. %1.5 La_2O_3 ilaveli numuneler için 1100°C' de 2.262±0.021' den, 1250°C' de 2.812±0.015'e kadar artmış, ancak; 1300°C'de 2.755±0.032' e düşmüştür. Bunun nedeni malzemenin belli bir sıcaklıktan sonra dekompoze olması sonucu atomların dizilişlerinde hatalar olması fazladan gözenek oluşmasından olabilmektedir [64]. Aynı şekilde %2.5 La_2O_3 ilaveli numuneler için; 1100°C' de 2.190±0,074' den 1250°C' de 2.805±0,068' ya kadar çıkmış olup 1300°C'de 2.535±0.067' e kadar gerilemiştir. Sinterleme işlem sonrasında teorik yoğunluk değerine yaklaşılmasıyla kısmi yoğunluğunun artmasını beraberinde getirmektedir. Kısmi

yoğunluk grafiği (b)'de %0.5 La_2O_3 ilaveli numunelerin; 1100℃' de %73.119±1,840' dan 1300℃'de %92.317±0.081'e kadar artış olmakta bu durum sinterlemenin iyi olduğunu ve iç yapısında çatlakların oluşmadığını göstermektedir. %1.5 La_2O_3 ilaveli numunelerin; 1100℃'de %70.265±0.653' ten 1250℃' de %87.124±0.474' e kadar arttığı, ancak; 1300℃' de dekompoze olan malzemenin %78.740±1.002 değerine düştüğü söylenebilir. %2.5 La_2O_3 ilaveli numunelerin; 1100℃' den 1250℃' ye artış gösterdiği ve %67.661±1.293' ten %85.903±1.111' e çıktığı, 1300℃' de ise %74.689±1.426' ya gerilmiştir. Malzemelerin az porozlu yapıda olması sinterlemenin doğru yapılmasına bağlıdır. Sinterlenme esnasında cam viskoz özelliğin arttığını poroz yapılarını azaltabileceğini doğru şekilde yapıldığı belirtilmiştir [65]. Porozite miktarı grafiği (c)' de görüleceği üzere; %0.5 La_2O_3 ilaveli numunelerin porozite değerlerinin 1100℃' de %26.461±2.173' den %3.827±0.092'ye kadar azalmış, %1.5 La_2O_3 ilaveli numunelerin 1100℃' den (%28.449±1.497) 1250°C' ye (%10.539±0.540) kadar azalmış, 1300℃' de ise %17.189±1.336' ya kadar artmıştır. %2.5 La_2O_3 ilaveli numuneler, %1.5 La_2O_3 ilaveli numunelerle benzer bir rejim göstermiş, yani; 2,5La 1100℃-1250℃ aralığında porozite miktarı azalmış (%31.107±1.096' dan %12.353±1.367' ya kadar) ve 1300°C sıcaklıkta artış göstererek %19.086±1.542' ye çıkmıştır. Kısaca özetlemek gerekirse artan La_2O_3 oranıyla KHA-2.5Z-L üçlü sistemlerin yoğunlaşma davranışını azalmış, bu üçlü sistem için %1.5 ve %2.5 oranlarında La_2O_3 ilavelerinde en iyi yoğunlaşabilme davranışları 1250°C sıcaklıkta sağlanabilmiştir. La_2O_3'ün miktarı arttıkça sinterlenme esnasında cam viskoz özelliğinin arttığını poroz yapılarını azaltabileceğini kanıtlamışlardır [50]. HA-%2.5La_2O_3 tane boyutlarında büyüme olduğunu gözenekliliğin azalttığını belirtmişlerdir [51]. Bu nedenle HA'nın %0.25, %0.5, %1 La_2O_3 ilavesiyle miktar arttıkça yoğunluk artmaktadır [52].



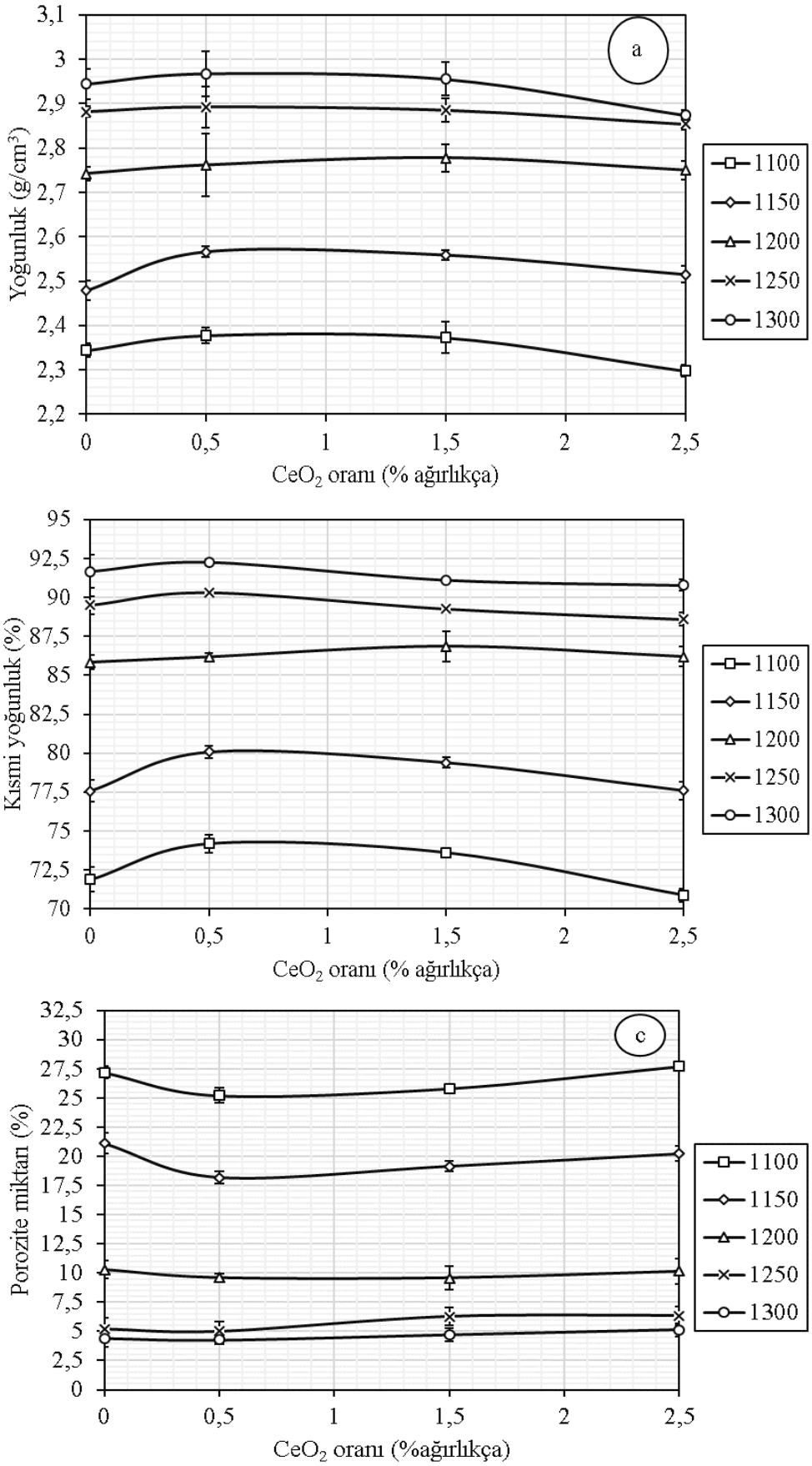
Şekil 4.1 La_2O_3 ilaveli ve ilavesiz numunelerin a-) yoğunlaşma, b-) kısmi yoğunluk ve c-) porozite değerlerine göre yoğunlaşma davranışları

Şekil 4.2 Y_2O_3 ilaveli ve ilavesiz numunelerin yoğunlaşma davranışlarının sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişimini göstermektedir. İlgili şekilden görüleceği üzere; 1100ºC haricinde artan sıcaklık ve artan Y_2O_3 oranına bağlı olarak KHA-2.5Z-Y üçlü sistemlerinin yoğunlaşma davranışı artış göstermiş ve ayrıyeten tüm sinterleme sıcaklıklarında Y_2O_3 ilavesi KHA-2.5Z ikili sisteminin yoğunlaşma davranışının artışına katkı sağlamıştır. Yoğunluk ölçüm grafiği (a)' da görüleceği üzere; artan Y_2O_3 oranına bağlı olarak 1100℃' de yoğunluk: 2.458±0.119' dan 2.437±0.011 g/cm^3' e, kısmi yoğunluk: %76.799±0.726' dan %75.587±0.357' ye gerilemiş, porozite oranı ise; %23.208±1.840' dan %24.205±0.402' ye artmıştır. %0.5 oranında Y_2O_3 ilaveli numuneler için yoğunluk 1300℃' de 2.997±0.052 g/cm^3' e, %1.5 oranında Y_2O_3 ilaveli numuneler için 3.006±0.016 g/cm^3' e, %2.5 oranında Y_2O_3 ilaveli numuneler için ise 3.019±0.000 g/cm^3 değerlerine ulaşmıştır. Bunun sebebi malzemenin kendisinin yoğunluk değerlerini yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmasından kaynaklı ve oluşturduğu fazlardandır ($CaYP_7O_{20}$, $CaZr_4O_9$, YP_3O_9 ve YPO_4). Y_2O_3 ilaveli ZrO_2 (Y-TZP) tetragonal fazdaki stres anında monoklinik faza dönüşmesinden dolayı farklı uygulamalarla ZrO_2'in diş için Y_2O_3 ile stabilize edilebildiğini kanıtlamışlardır. [56]. Buna göre malzemenin kırılmaya karşı strese tepki olarak ortaya fazlar çıkmaktadır. Bu fazlar malzemenin özelliklerini belirlemektedir. Y_2O_3 ile stabilize edilen ZrO_2 esaslı malzemelerde tetragonal ZrO_2, oda sıcaklığında tetragonal kristal halinde yarı kararlıdır [55]. Dental uygulamalarda esas olan estetikliktir ve ZrO_2 implantlarla bu sağlanabileceği belirtilmektedir [48]. Kısmi yoğunluk grafiği (b)'de; %0.5 oranında Y_2O_3 ilaveli numuneler için kısmi yoğunluk değeri 1100ºC' ye kıyasla 1300ºC yaklaşık %21.38 oranında artış ile 93.233±1.650' ye, %1.5 oranında Y_2O_3 ilaveli numuneler için kısmi yoğunluk değeri %22.29 oranında artış ile 93.294±0.526' ya ve %2.5 oranında Y_2O_3 ilaveli numuneler için kısmi yoğunluk değeri %24.81 oranında artış ile 94.345±0.283' e çıkmıştır. Viskoz davranış sebebiyle ZrO_2 dönüşüm mekanizmalarında Y2O3 ile stabilize edildiği için sinterlenebilir olma özelliği oranlar arttıkça artmaktadır [56]. 1100℃' de %0.5 oranında Y_2O_3 ilaveli numuneler için %23.208±0.876 olarak ölçülen porozite miktarı 1300ºC' de 3.612±0.820'ye, %1.5 oranında Y_2O_3 ilaveli numuneler için; %23.086±0.946' dan, %3.472±0.590' a ve %2.5 oranında Y_2O_3 ilaveli numuneler için; %24.205±0.402' den %3.157±0.227' ye kadar gerilemiştir. Y_2O_3 malzemenin sinterlenme esnasında yoğunluk artışıyla viskos davranış sonucunda kısmi yoğunluk artabileceğini ve porozite miktarın azaldığını belirtilmiştir [57].



Şekil 4.2 Y_2O_3 ilaveli ve ilavesiz numunelerin a-) yoğunlaşma, b-) kısmi yoğunluk ve c-) porozite değerlerine göre yoğunlaşma davranışları

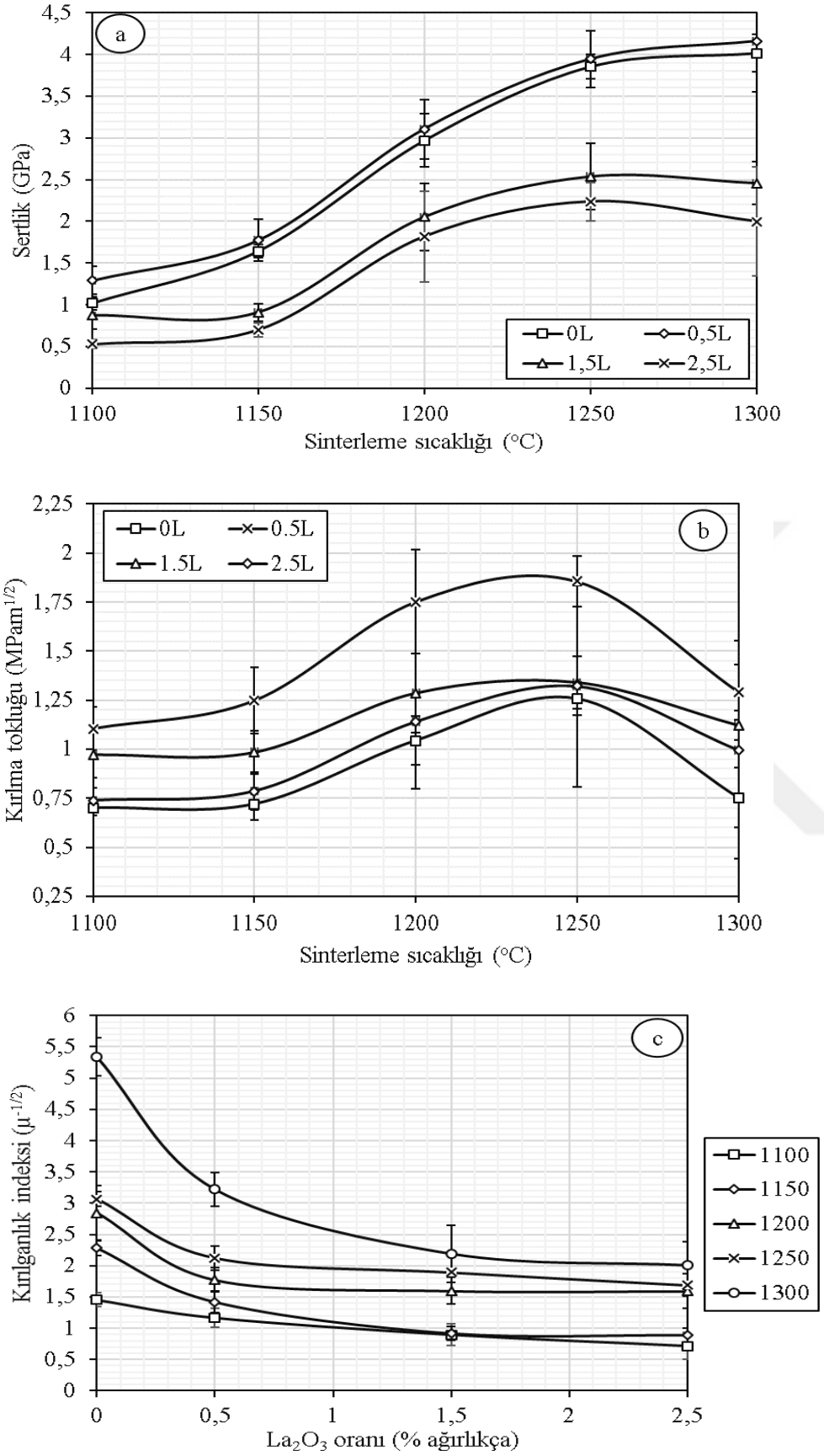
Şekil 4.3 Ce_2O_3 ilaveli ve ilavesiz numunelerin yoğunlaşma davranışlarının sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişimini göstermektedir. Ce_2O_3 ilavesi tıpkı KHA-2.5Z' de olduğu gibi artan sıcaklıkla yoğunlaşmanın artmasına katkı sağlamış olup; %0.5 oranında Ce_2O_3 ilaveli numuneler için yoğunluk; 1100℃' de 2.377±0.018 iken 1300℃' de 2.955±0.051 g/cm^3' e, %1.5 Ce_2O_3 için; 1100℃' de 2.372±0.035 iken 1300℃' de 2.967±0.037 g/cm^3' e, %2.5 Ce_2O_3 için; 1100℃' de 2.297±0.013 iken 1300℃'de 2.874±0.011 değerine ulaşmıştır. Ce^{+4} iyonları arttıkça $PO4^{3-}$ bağlarını hidroksiapatit yapısında azaltmış ve hidroksiapatitin kristalliğini azaltmıştır [66]. Buna göre oranlar arttıkça yoğunluğun azaldığı söylenebilmektedir. Kısmi yoğunluk değerleri yoğunluktaki artışa paralel olarak artmış ve %0.5 Ce_2O_3 için; 1100℃'de %74,20±0,57 iken, 1300℃' de %92.257±0.159' a, %1.5 Ce_2O_3 için; 1100℃' de %73.632±0.109 iken 1300℃' de %91.114±0.115' e ve %2.5 Ce_2O_3 için ise; 1100℃'de %70.903±0.425 iken 1300℃' de %90.775±0.365' e çıkmıştır. %1'den Ce oranı fazla ise poroz yapısının artmasından dolayı kısmi yoğunluğun düşebildiği belirlenmiştir [67]. Porozite miktarı grafiği (c)' de %0.5 Ce_2O_3 için; 1100℃' de %25.216±0.643 iken 1300℃' de %4.279±0.397' ye, %1.5 Ce_2O_3 için; 1100℃' de %25.828±0.132 iken 1300℃'de %4.714±0.556' ya, %2.5 Ce_2O_3 için; 1100℃' de %27.735±0.254 iken 1300℃' de %5.132±0,561' e gerilemiştir. Ham malzemenin tane boyutunun 20µm olduğunu tane boyutlarının Ce_2O_3 katılmasıyla tane boyutlarının biraz artırdığını 5-25µm olduğunu porozite miktarın azaldığını belirtmişlerdir [61]. Bu değerlerden de görüleceği üzere, KHA-2.5Z-C üçlü sistemlerinde en iyi yoğunlaşma ağırlıkça %0.5 Ce_2O_3 ile sağlanmış ve artan Ce_2O_3 oranına bağlı olarak yoğunlaşabilme davranışları azalmıştır.



Şekil 4.3 Ce_2O_3 ilaveli ve ilavesiz numunelerin a-) yoğunlaşma, b-) kısmi yoğunluk ve c-) porozite değerlerine göre yoğunlaşma davranışları değiştir değerleri

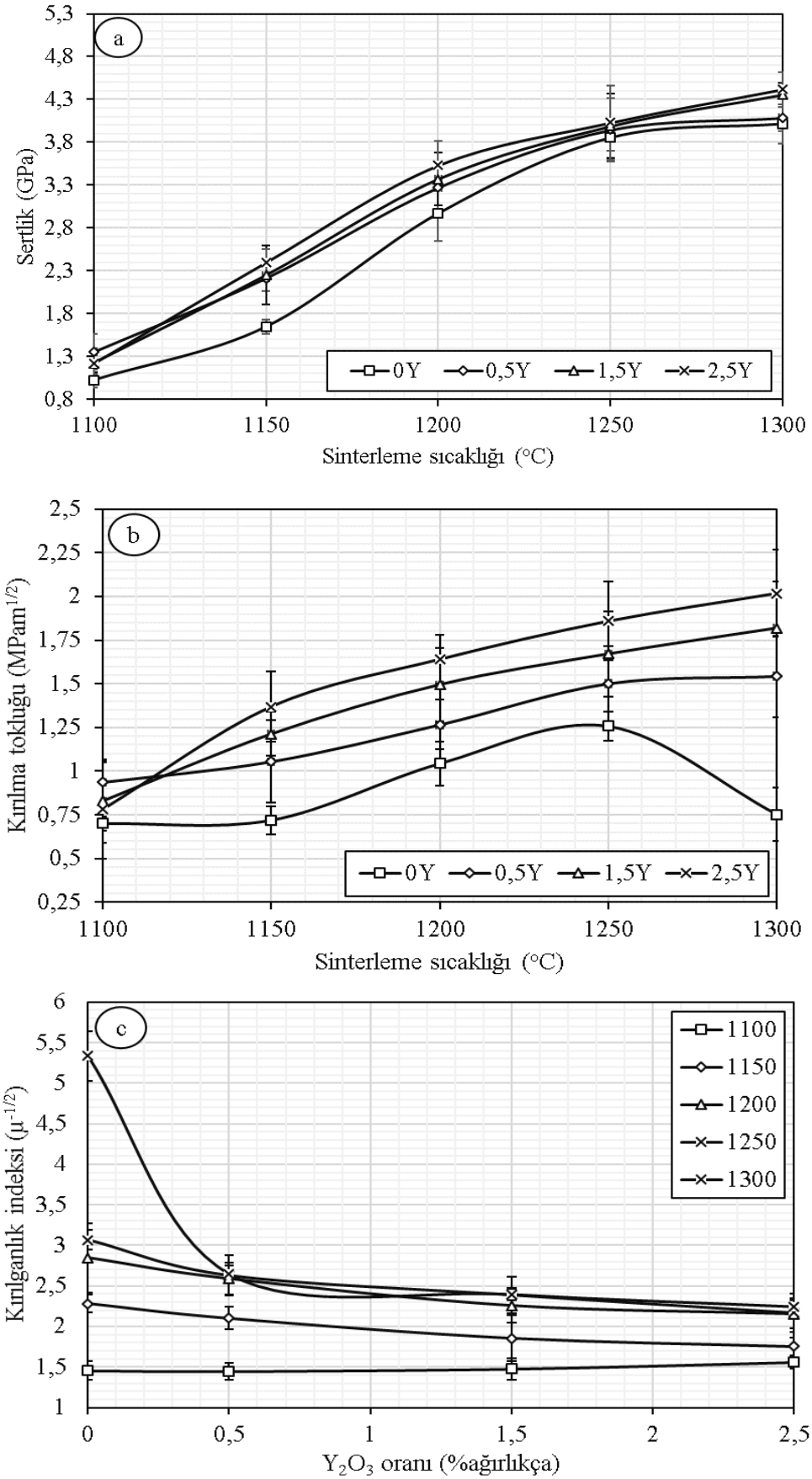
Şekil 4.4 La_2O_3 ilaveli ve ilavesiz numunelerin a-) sertlik, b-) kırılma tokluğu ve c-) kırılganlık indeksinin La_2O_3 oranına ve sinterleme sıcaklığına bağlı değişimini göstermektedir. La_2O_3 ilavesiz numunelerin sertliği artan sıcaklıkla artış göstermiş ve 1.020±0.078 GPa' dan 4.015±0.228 GPa' a çıkmıştır. ZrO_2 ilaveli HA malzemelerinde saf HA göre 1000°C sıcaklıkta sertlik değerlerinde azalma olduğunu değerin 1.31 GPa'dan %5 zirkonya ilavesiyle 0.91 GPa kadar düştüğü belirlenmiştir [68]. Bu çalışmada %2.5 ZrO_2 kullanılmış olup değerler artmıştır. Bunun nedeni La_2O_3 malzemenin içeriğinde oksijen afinetisinin artışıyla gözeneklerin artmasıdır. Bununla birlikte camsı özelliğinden dolayı kristalliği artırmasından kaynaklanmaktadır. Hidrotermal yöntemiyle HA–ZrO_2–CNT kompozit oluşumunda %1 ve %5 CNT ilavesiyle sentetik saf HA göre sertlik değerlerin arttığını belirtmişlerdir. Bu değerler sırasıyla % 36.8 ve 66.67% artış göstermektedir [69]. Sertlikteki artışa paralel olarak, kırılganlık indeksi değerleri de artmıştır ve 1.445±0.112 $\mu^{-1/2}$' den 5.335±0.303 $\mu^{-1/2}$' a çıkmıştır. 1250°C' ye kadar artan sıcaklıkla kırılma tokluğu artış göstermiş ve 0.701±0.039 $MPam^{1/2}$' den 1.257±0.084 $MPam^{1/2}$' a kadar artmış, ancak; 1300°C' de yaklaşık %41 oranında azalarak 0.752±0.151 $MPam^{1/2}$' a gerilemiştir. Malzemenin kırılma tokluğu sıcaklıkla artmaktadır. Ancak malzeme içerisinde oluşan β-TCP fazın 1300°C sıcaklıkla α-TCP fazına dönüşmesiyle dekompoze olmaktadır [71, 72]. La_2O_3 ilaveli numuelerin sertliği artan La_2O_3 oranına bağlı olarak azalmıştır. Şöyle ki; artan La_2O_3 oranına bağlı olarak 1100 °C' de 1.290±0.168 GPa' dan 0.529±0.050 GPa' a, 1150 °C' de 1.773±0.253 GPa' dan 0.702±0.084 GPa' a, 1200 °C' de 3.105±0.355 GPa' dan 1.817±0.541 GPa' a, 1250 °C' de 3.943±0.337 GPa' dan 2.235±0.230 GPa' a ve 1300 °C' de 4.158±0.611 GPa' dan 1.998±0.652 GPa' a kadar gerilemiştir. Belirtilen değerlerden görüleceği üzere KHA-2.5Z ikili sisteminin sertliğinin tüm sinterleme sıcaklıkları için yalnızca %0.5 oranında La_2O_3 ilavesi ile artırılabilmiştir. %1.5 ve %2.5 oranlarında La_2O_3 ilaveli numunelerde en yüksek sertlik değerlerine 1250°C sıcaklıkta ulaşılmış (KHA-2.5Z-1.5L için 2.537±0.398 GPa, KHA-2.5Z-2.5L için 2.235±0.230 GPa olarak ölçülmüştür), ancak her iki oran için 1300°C'de sinterleme sertliklerinde (KHA-2.5Z-1.5L için 2.458±0.257 GPa' ya, KHA-2.5Z-2.5L için 1.998±0.652 GPa' ya) azalmaya neden olmuştur. La_2O_3 oksijen afinitesi yüksek olduğundan miktarı arttıkça oksijen miktarları artmakta tanelerin büyümesini engellediği için yoğunluk azalmaktadır buna bağlı olarak sertlik değerleri düşmektedir [48]. Her ne kadar %0.5 oranında La_2O_3 ilavesi ve artan sıcaklıkla sertlik artsa da kırılma tokluğu olarak en yüksek değere 1.855±0.127 $MPam^{1/2}$ ile 1250°C' de ulaşılabilmiştir. 1300°C' de ise

1.291±0.141 $MPam^{1/2}$’ a gerileme olmuştur. Benzer davranış diğer KHA-2.5Z-L sistemlerinde de gözlemlenmiştir ve artan La_2O_3 oranına bağlı olarak ilgili üçlü sistem için kırılma toklukları 1250ºC’ de sırasıyla 1.339±0.135 $MPam^{1/2}$ ve 1.322±0.514 $MPam^{1/2}$ olarak ölçülmüştür. 1300ºC’ de artan La_2O_3 oranına bağlı olarak 1.122±0.076 $MPam^{1/2}$ ve 0.995±0.556 $MPam^{1/2}$ olarak ölçülmüştür. Ancak; La_2O_3 ilaveli numunelerin tüm sıcaklıklar için kırılma tokluğu değerleri KHA-2.5Z ikili sisteminden fazla çıkmıştır. Mikrosertlik değerlerin sıcaklıkla artmaya devam etmesi yapısının silikat cam formunda olmasından dolayıdır. La^{3+} iyonların oksijen salmasıyla SiO2–Al2O3–B2O3–MgF2–CaF2 malzemelerde aralıklar doldurulur ve LaO7 oluşarak mukavemet sağlanabilmektedir [70]. La_2O_3 ilaveli numunlerin kırılganlık indeksi artan sıcaklıkla artmış ve KHA-2.5Z-0.5L için 1.169±0.152 $\mu^{-1/2}$’ den 3.220±0.273 $\mu^{-1/2}$’ a, KHA-2.5Z-1.5L için 0.896±0.166 $\mu^{-1/2}$’ den 2.190±0.459 $\mu^{-1/2}$’ a ve KHA-2.5Z-2.5L için 0.716±0.211 $\mu^{-1/2}$’ den 2.006±0.377 $\mu^{-1/2}$’ a artmıştır. Bu değerlerden de görüleceği üzere; La_2O_3 ilavesi ile KHA-2.5Z ikili sisteminin artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak ölçülen kırılganlık indeksi değerlerinde %43.99 ila %62.38 arasında olmak üzere azalma sağlanmıştır.



Şekil 4.4 La2O3 ilaveli ve ilavesiz numunelerin a-) sertlik, b-) kırılma tokluğu ve c-) kırılganlık indeksinin La2O3 oranına ve sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi

Şekil 4.5 Y_2O_3 ilaveli ve ilavesiz numunelerin a-) sertlik, b-)kırılma tokluğu ve c-) kırılganlık indeksinin Y_2O_3 oranına ve sinterleme sıcaklığına bağlı değişimini göstermektedir. 1100°C'de artan Y_2O_3 oranıyla sertlik 1.352±0.210 GPa' dan 1.216±0.135 GPa' a, kırılma tokluğu 0.935±0.113 $MPam^{1/2}$' den 0.780±0.282 $MPam^{1/2}$' ye gerilemişken kırılganlık indeksi 1.446±0.107 $\mu^{-1/2}$' den 1.559±0.082 $\mu^{-1/2}$' ye artmıştır. Kırılma tokluğu azalırken sertlik değeride azalmakta ancak başlangıçta sertlik değeri arttığı gözlemlenmektedir. Bunun nedeni Y_2O_3 malzemesinin 400-800°C aralığında tetragonal fazdan uzaklaşmaya başlamasıdır. Y_2O_3 tetragonal fazdan kübik yapıya geçiş sırasında difüzyon sonucu çatlak oluşmasıyla kırılma tokluğu ve sertlik değerlerinde azalmalar meydana gelmiştir. HA-Y_2O_3 ikili sisteminde sertlik değerlerinde artma görülebilirken ZrO_2 malzemesinin 1100°C'de monoklinik faza dönüşmesidir. ZrO_2 malzemesi çatlak oluşumuna direnç gösterdiğinde iç çatlaklar oluşturmasındandır [73]. Ancak; artan sıcaklık ve artan Y_2O_3 oranıyla sertlik ve kırılma tokluğu artmış ve sırasıyla 4.418±0.203 GPa' a ve 2.018±0.248 $MPam^{1/2}$' ye çıkmışken, kırılganlık indeksi artan sıcaklık ve artan Y_2O_3 oranıyla artış gösterirken, aynı sıcaklıktaki kırılganlık indeksi değerleri artan Y_2O_3 oranıyla azalma göstermiştir. KHA-2.5Zr-Y üçlü sisteminin 1300°C sıcaklıktaki kırılganlık indeksinin maksimum 2.647±0.101 $\mu^{-1/2}$, minimum ise 2.245±0.103 $\mu^{-1/2}$ olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu değerlerden görüleceği üzere HA-2.5Zr ikili sistemine Y_2O_3 ilavesi, tüm sinterleme sıcaklıkları için mekanik özelliklerin artmasına katkı sağlamıştır. Bunun sebebi kırılma tokluğun, Y_2O_3'in artan sıcaklıkla tetragonal fazdan kübik faza dönüşümüyle yapısında oluşan empüritelerden dolayı çatlamalarla dayanıklığının azaldığı belirtilmektedir. Aynı şekilde konsantrasyon değerleri arttıkça sertlik değerlerin arttığı vurgulanmaktadır. Bu nedenle sıcaklıkırılganlık indeks değerleri artmaktadır. [72,74]

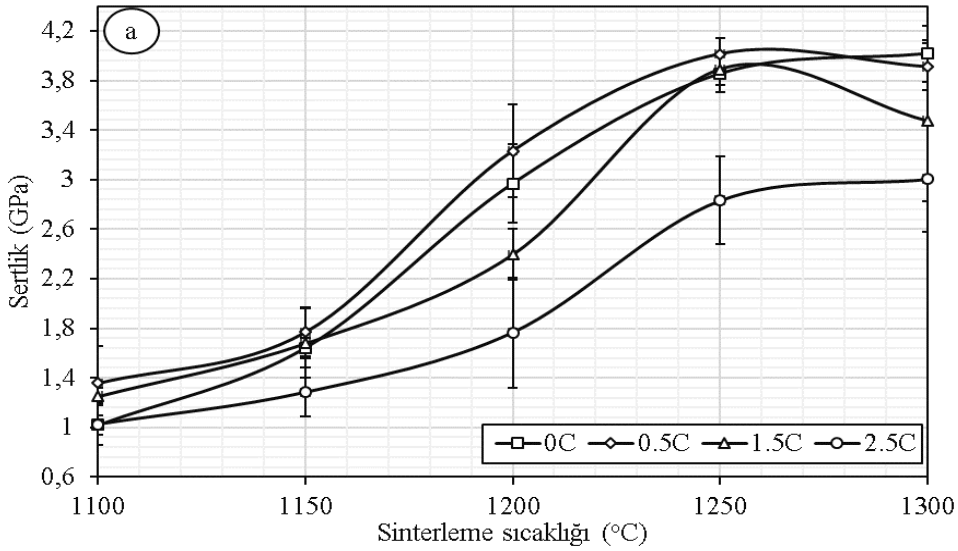


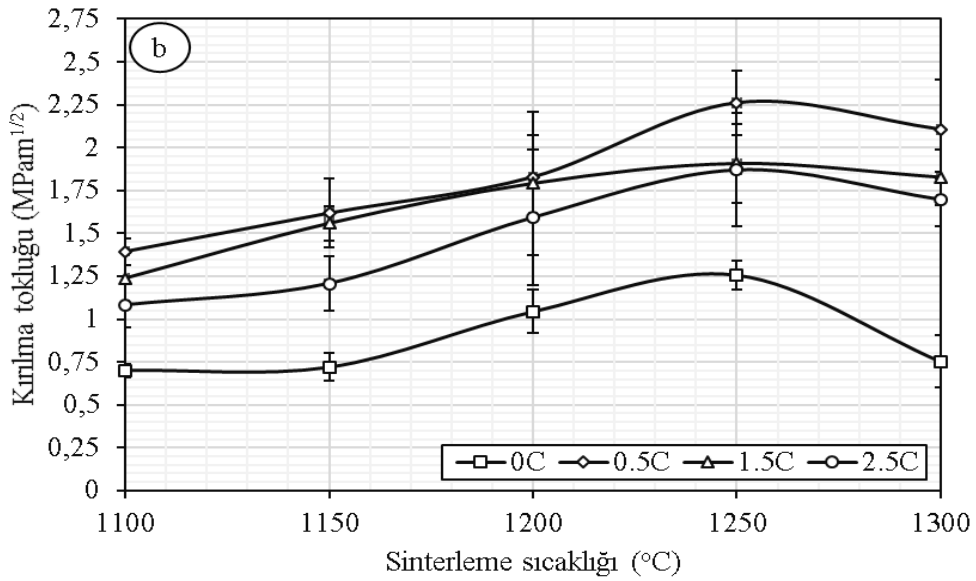
Şekil 4.4 Y_2O_3 ilaveli ve ilavesiz numunelerin a-) sertlik, b-)kırılma tokluğu ve c-) kırılganlık indeksinin Y_2O_3 oranına ve sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi

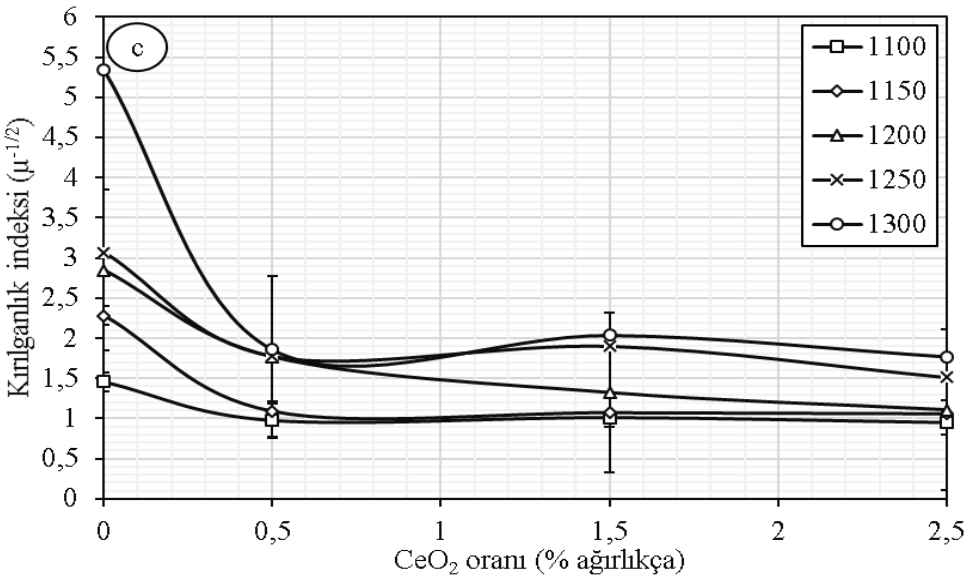
Şekil 4.6 Ce_2O_3 ilaveli ve ilavesiz numunelerin a-) sertlik, b-)kırılma tokluğu ve c-) kırılganlık indeksinin Ce_2O_3 oranına ve sinterleme sıcaklığına bağlı değişimini göstermektedir. Ağırlıkça %0.5 ve 1.5 oranlarında Ce_2O_3 ilaveli numulerin sertlik ve kırılma tokluğu değerleri 1250°C sıcaklığa kadar artmış ve sırasıyla KHA-2.5Zr-0.5C için 1.357±0.298 GPa' dan 4.013±0.128 GPa' a, KHA-2.5Zr-1.5C için 1.251±0.070 GPa' dan 3.889±0.125 GPa' a çıkmış, ancak; 1300°C' de sinterleme her iki üçlü sistemin sertliğinde azalmaya ve 3.910±0.187 GPa' a ile 3.474±0.651 GPa' a gerilemelerine neden olmuştur. KHA-2.5Zr-2.5C üçlü sisteminin sertliği artan sıcaklıkla artış göstererek 1.025±0.167 GPa' dan 3.005±0.424 GPa' a çıkmıştır, ancak; KHA-2.5Zr-C üçlü sistemlerinde artan Ce_2O_3 oranı ile her bir sinterleme sıcaklığında azalma göstermiştir. Ce_2O_3 malzemesi ilavesiyle oluşan üçlü sistemlerde 1300°C sıcaklıkta sertliğin azaldığını fakat 1250°C'ye kadar artmıştır. Ce_2O_3 saf HA ikili sistem içinde saf HA tanelerin büyümesini durdurur. Bu nedenle mikroçatlaklar oluşmaktadır. Sertlik değerlerini her bir sıcaklıkta yapıda oluşan HA, Ce_2O_3, β-TCP, α-TCP, CaO, Ca0.167Ce0.7PO4 ve Ca19Ce(PO4)14 fazların etkileriyle termal genleşme kat sayılarının farkından dolayı azaltmaktadır [74]. KHA-2.5Zr ikili sisteminin sertliğinin 1300°C hariç diğer sıcaklıklarda ağırlıkça %0.5Ce_2O_3 ilavesi faydalı olmuştur. Ce_2O_3 malzemesi kırılma tokluğunun ve sertlik değerleri yüksektir. Ce_2O_3 fazla oranda katılırsa çatlaklar meydana gelebileceği için az miktarda Ce_2O_3 yeterlidir. Ce_2O_3 ilaveli numunelerin kırılma toklukları 1250°C' ye kadar artıp (KHA-2.5Zr-0.5C için 1.394±0.077 MPam$^{1/2}$' den 2.260±0.189 MPam$^{1/2}$' ye, KHA-2.5Zr-1.5C için 1.239±0.148 MPam$^{1/2}$' den 1.907±0.230 MPam$^{1/2}$' ye ve KHA-2.5Zr-2.5C için 1.081±0.128 MPam$^{1/2}$' den 1.870±0.329 MPam$^{1/2}$' ye), 1300°C'de artan Ce_2O_3 oranına bağlı olarak sırasıyla 2.106±0.288 MPam$^{1/2}$, 1.828±0.162 MPam$^{1/2}$ ve 1.697±0.159 MPam$^{1/2}$' ye gerilemiştir. Belirtilen bu değerlerden görüleceği üzere; artan Ce_2O_3 oranına bağlı olarak aynı sinterleme sıcaklıkları için kırılma tokluğu değerleri azalmıştır. Ancak; Ce_2O_3 ilavesi KHA-2.5Zr ikili sisteminin kırılma tokluğunun artmasına katkı sağlamıştır, KHA-2.5Zr-C üçlü sistemine ait en yüksek kırılma tokluğu değerinin KHA-2.5Zr ikili sistemine göre yaklaşık %79 oranında daha fazla olduğu belirlenmiştir. Saf HA monoklinik dönüşüme zorlandığından kırılma toklukları artmıştır. Kırılma tokluk değerlerinde artış malzemenin sıcaklığa karşı direnç oluşturmasıyla ilgilidir. Termal genleşme anizotropisi ile tanelerin yönelim davranışları arasındaki mesafe artmaktadır. Oluşan gerilimle taneler arasında boşluklar arttığı için mikroçatlaklar oluşmuştur. Kırılma tokluk değerleri her oranda bir önceki oranlara göre

sıcaklıkla azalmıştır [74].

Ce_2O_3 ilaveli numunelerin kırılganlık indeksi değerlerinin artan sıcaklıkla arttığı ve sırasıyla KHA-2.5Zr-0.5C için 0.973±0.214 $\mu^{-1/2}$' den 1.856±0.089 $\mu^{-1/2}$' ye, KHA-2.5Zr-1.5C için 1.010±0.056 $\mu^{-1/2}$' den 2.038±0.065 $\mu^{-1/2}$' ye ve KHA-2.5Zr-2.5C için 0.947±0.154 $\mu^{-1/2}$' den 1.770±0.250 $\mu^{-1/2}$' ye çıktığı belirlendi. Belirtilen bu değerlerden de görüleceği üzere KHA-2.5Zr-C üçlü sistemlerinde en yüksek kırılganlık indeksi değerleri ağırlıkça %1.5 oranında Ce_2O_3, en düşük kırılganlık indeksi değerleri ise ağırlıkça %2.5 oranında Ce_2O_3 ilavesinde sağlanmıştır. Ayrıyeten Ce_2O_3 ilavesinin KHA-2.5Zr ikili sisteminde tüm sinterleme sıcakları için elde edilen kırılganlık indeksi değerlerinden bir hayli düşük olduğu görüldü.



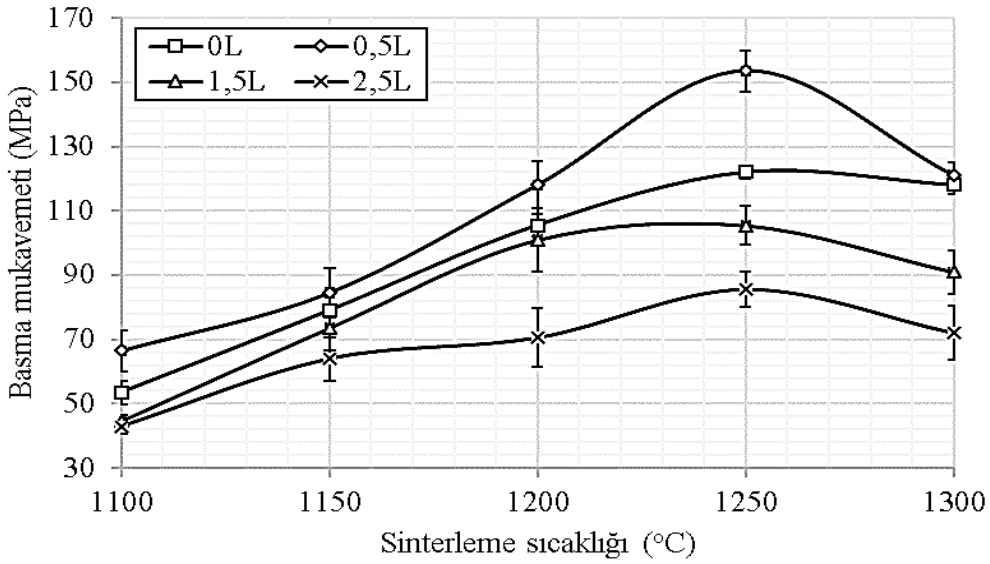


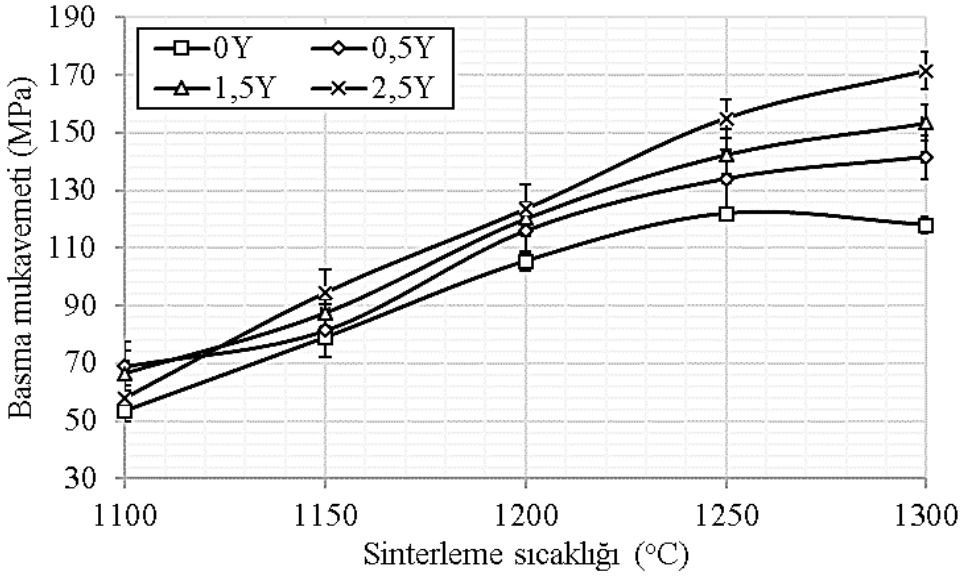


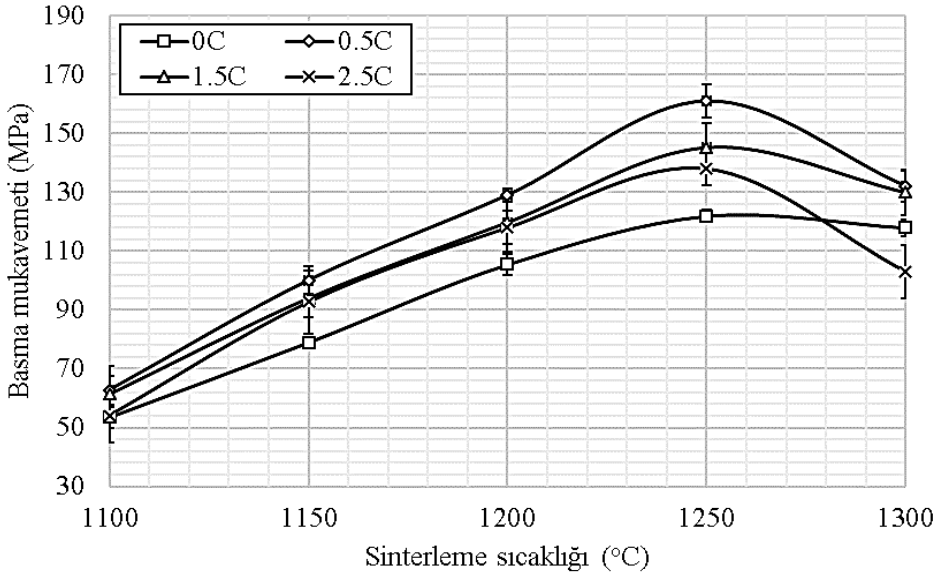
Şekil 4.5 Ce_2O_3 ilaveli ve ilavesiz numunelerin a-) sertlik, b-) kırılma tokluğu ve c-) kırılganlık indeksinin Ce_2O_3 oranına ve sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi

Şekil 4.7 La_2O_3, Y_2O_3 ve Ce_2O_3 ilaveli ve ilavesiz numunelerin basma mukavemetlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimini göstermektedir. KHA-2.5Zr ikili sisteminin basma mukavemeti 1250^oC' ye kadar artmış (53.5±3.535 MPa' dan 122±2.121 MPa' ya), ancak; 1300oC' de %3.27' lik azalma ile 118±2.828 MPa' ya gerilemiştir. HAp/%20 ZrO_2 211.4 MPa[75], %60ZrO_2/%40HAp 450 MPa ve %40ZrO_2/%60HAp 300 MPa[76], 130,20 ± 6,22 MPa olarak ölçülmüş ve 1300°C sıcaklıkta tane yapısında transgranüler tanelerin intergranüler hale gelerek iç yapısında mikroçatlak boyutun artmasından dolayı basma dayanımların azaldığı belirlenmiştir [77]. Bu çalışmadada basma dayanım sonuçları 1300°C'de azalmaya başlamıştır. KHA-2.5Zr-L üçlü sistemlerinde de benzer davranış; yani 1250^oC' ye kadar basma muklavemetinde artış ile 1300^oC' de basma mukavemetinde azalma gözlemlenmiştir. Ancak, %1.5 ve %2.5 oranlarında La_2O_3 ilavesi tüm sinterleme sıcaklıkları için KHA-2.5Zr ikili sistemine ait basma mukavemeti değerlerinde azalmaya neden olmuştur. Bu aşamada oluşturulan ikili sistemlerdeki mukavemet değerlerine La_2O_3 ilavesiyle mukavemetin artması sağlanmıştır. Çünkü yapıda sıcaklığın etkisiyle La_2O_3 oksijen atomlarını salmasıyla hidroksil yapıya dönüşür. Bu şekilde yapının viskos akışı sağlanarak porların kapanması sağlanır [78]. KHA-2.5Zr-L üçlü sistemlerinde en yüksek basma mukavemeti değerleri ağırlıkça %0.5 oranında La_2O_3 ilavesi ile sağlanabilmiştir. %0.5 La_2O_3 ilavesiyle saf HA tanelerin büyümesi engellenerek istenmeyen fazlar uzaklaştırılması yeterli olmuştur [51]. KHA-2.5Zr-0.5L üçlü sistemeine ait basma mukavemeti değerleri artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak şu

şekildedir: 66.5±6.636 MPa, 84.5±7.778 MPa, 118±7.313 MPa, 153.5±6.363MPa ve 121±4.242 MPa. KHA-2.5Zr-1.5L ve KHA-2.5Zr-2.5L üçlü sistemlerine ait en yüksek basma mukavemeti değerlerinin sırasıyla 105.5±6.020 MPa ve 85.5±5.506 MPa' dır. Bu değerlere rağmen [79], daha yüksek basma mukavemeti elde edilmiştir. Y_2O_3 ilavesinin tüm sinterleme sıcaklıklarında KHA-2.5Zr ikili sistemine ait basma mukavemeti değerlerinde artışa katkı sağladığı belirlenmiştir. Ayrıyeten artan Y_2O_3 oranına bağlı olarak KHA-2.5Zr-Y üçlü sistemlerinin (1100°C hariç) artış gösterdiği ve KHA-2.5Zr ikili sistemininin 1300oC' de sinterlenmesi 1250°C' de elde edilen basma mukavemetine kıyasla azalmaya neden olmuşken, Y_2O_3 ilavesinin bu durumu engellediği belirlendi. Yapılan basma deneyleri neticesinde; KHA-2.5Zr-0.5Y' nin basma mukavemetinin artan sıcaklıkla 69±8.485 MPa' dan 141.5±7.778 MPa' ya, KHA-2.5Zr-1.5Y' nin 66.5±7.778 MPa' dan 153.5±6.363 MPa' ya ve KHA-2.5Zr-2.5Y' nin 58±4.242 MPa' dan 171.5±6.405 MPa' ya çıktığı belirlendi. KHA-2.5Zr-C üçlü sistemlerinde basma mukavemeti KHA-2.5Zr ikili sisteminde olduğu gibi 1250oC' ye kadar artmış (KHA-2.5Zr-0.5C için 62.64±4.949 MPa' dan 161±5.656 MPa' ya, KHA-2.5Zr-1.5C için 61.32±9.504 MPa' dan 145.29±8.386 MPa' ya ve KHA-2.5Zr-2.5C için 54.08±49.192 MPa' dan 138±5.656 MPa' ya) ve 1300oC' de azalarak sırasıyla KHA-2.5Zr-0.5C için 132±5.435 MPa' ya, KHA-2.5Zr-1.5C için 130±7.810 MPa' ya ve KHA-2.5Zr-2.5C için 103±9.192 MPa' ya gerilemiştir. Bunun nedeni birincisi termal genleşme katsayılarındaki farklılıklarından dolayı ikincisi soğutma sırasında ortaya çıkan gerilim gevşemeleriyle ara faz sınırlarında çatlamalar görülür. [80] Ce_2O_3 ilavesi ile KHA-2.5Zr ikili sistemine ait en yüksek basma mukavemeti değerinde yaklaşık %31.96 oranında artış sağlanmıştır. Basma dayanımı Al (368MPa) iken Ce_2O_3 katıldığında bu değer 395 MPa olmuştur. Kompozit malzemeler takviyelendirilerek dayanımları artmaktadır. Matris ve parçacıklar olarak çalışmalarında Ce_2O_3 takviye malzemesi, Al ise matriks malzemedir. Ce_2O_3 malzemesinin yapısının sert olmasından yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. Dislokasyon davranışlarında enerjinin artmasıyla dislokasyon halkaları belirginleşir ve artan sıcaklıkla basma dayanımı yükselmeye başlar. Kalıntı dislokasyonlar oluşana kadar devam eder [81].



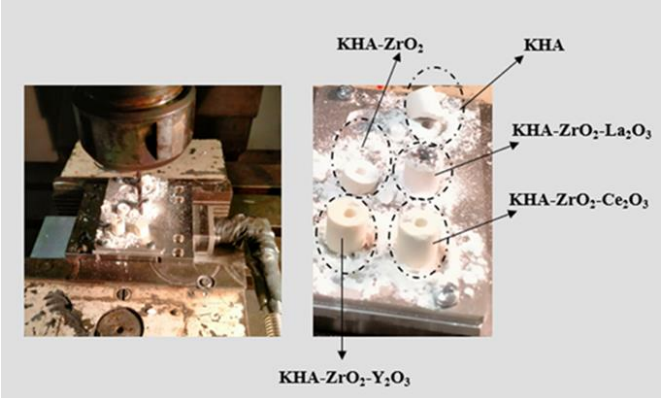




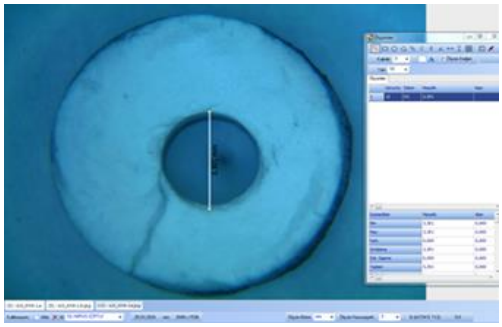
Şekil 4.6 La_2O_3, Y_2O_3 ve Ce_2O_3 ilaveli ve ilavesiz numunelerin basma mukavemetlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi

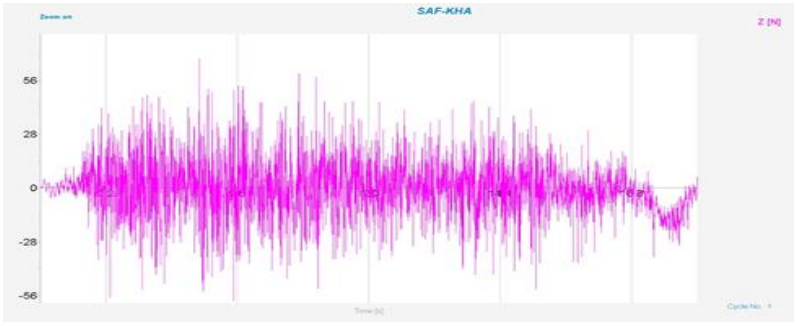
4.1 İşlenebilirlik Testi

Şekil 4.8' de görüldüğü üzere matkapla delme işlemi sonrası saf KHA ve KHA-2.5ZrO_2' nin kırıldığı belirlendi. Saf KHA Şekil 4.9'da görüldüğü üzere kuvvet değeri en fazla 67,35N'a ulaşmıştır. Yaklaşık 16,8 sn'de delme işlemi tamamlanmıştır. Malzemenin stabil bir şekilde kuvvetleri karşılayamadığı görülmekte direnç yükselsede etkilenmesi daha fazla olmuştur. 16,8 sn'de malzemenin kırıldığı söylenebilmektedir. Malzemenin sert yapısından dolayı ilk başlarda kırılma meydana gelmemiş sonlara doğru malzemenin kırıldığı görülmektedir. KHA-ZrO_2 malzemesinde ilk başta 6. sn'de kırılma olmuş malzeme kuvvete karşı direnç oluşturmaya devam etmiş ve 16.sn'de kırılma oluşarak işlem tamamlanmıştır. Malzeme en fazla 47,52 N değerine 10.sn'de ulaşmış görülmektedir. KHA-ZrO_2-La_2O_3 malzemesi grafiktende anlaşılacağı gibi kırılma görülmemektedir. Malzemede, kesici takıma uygulanan kuvvete karşı direnç oluşmuş malzemenin kırılmaya karşı tepkisi yüksek olmuştur. Bu nedenle malzemede delme sırasında herhangi bir kırılma olmamış ve işlem uzun sürmüştür. Malzemenin delinmesi 10.sn'de bitmiş olup malzeme en fazla direnci malzemede uygulanan kuvvete karşılık 10.sn'de 31,16N olarak göstermiştir. Grafiktende malzemenin kuvvetlere karşı tepkilerin devam ettiği görülmekte ve herhangi bir kırılma görülmemektedir. KHA-ZrO_2-Y_2O_3 malzemesinde en yüksek direnç kuvveti 22.22 N değeridir. Grafikte malzemenin kırılmadığı 15.sn'de malzemenin direnç kuvvetleri arttığı ve kesici takıma karşı direnç kuvvetlerin 15 ve 20.sn aralığında yoğun olduğu görülmektedir. Saf KHA-ZrO_2-Ce_2O_3 malzemesi kırılmadan stabil bir şekilde kuvveti karşılayabildiği görülmektedir. Malzeme 10.sn'de delinmeye başlamış 20.sn'de malzemeden Z^+ yönünde uzaklaşırken malzemede tepki kuvvetleri artmıştır. Malzemenin 30.sn'de delindiği ve 20-25.sn'de malzemenin işlem sonunda en yüksek tepki kuvveti 129N'a ulaşmaktadır. Herhangi bir kırılma meydana gelmemiştir.

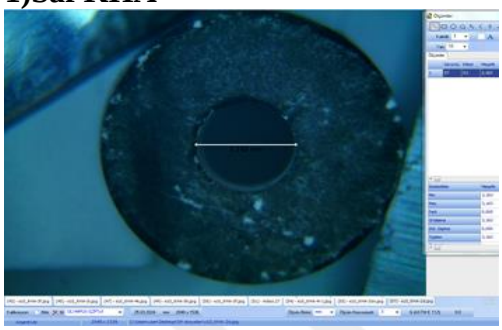


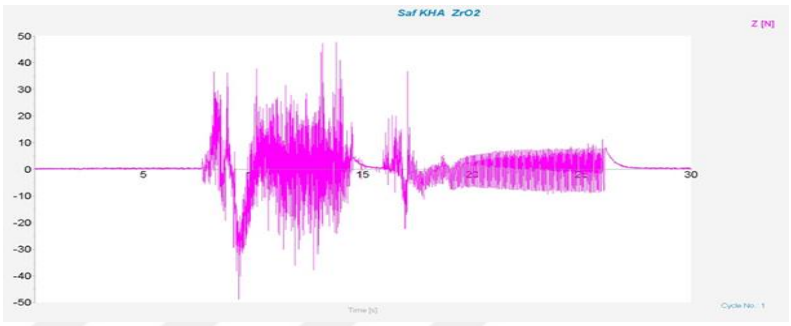
Şekil 4.7 Matkapla delme işlemine tabi tutulan malzemelerin görünümü



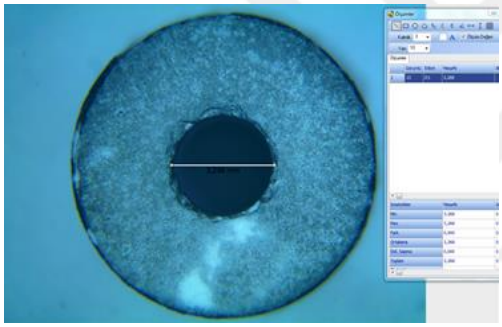


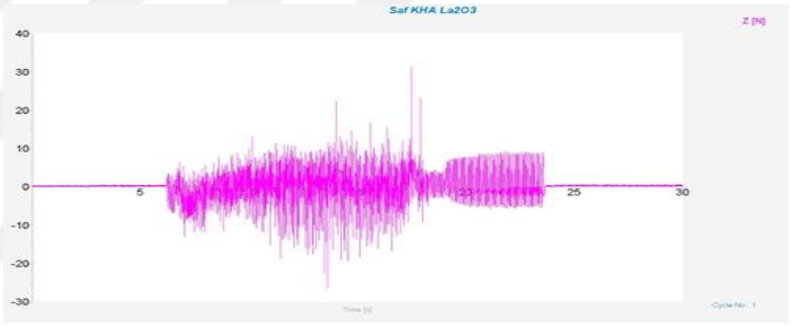
1)Saf KHA



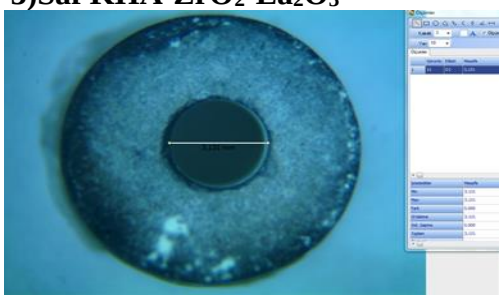


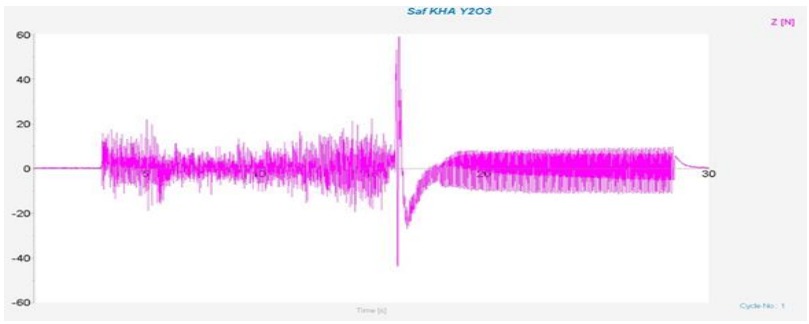
2)Saf KHA-ZrO_2



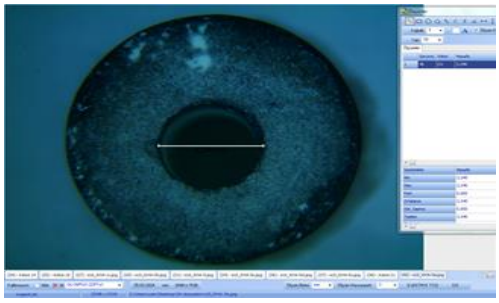


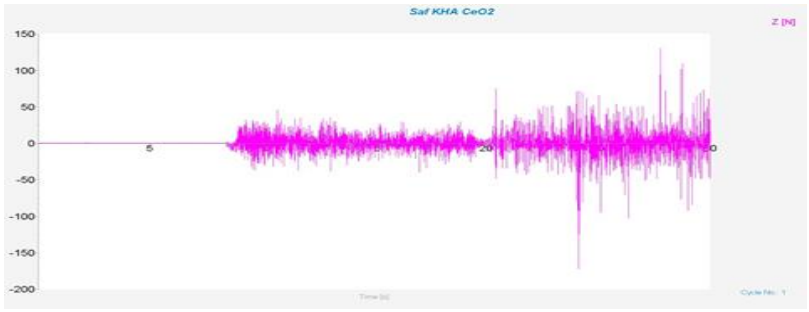
3)Saf KHA-ZrO_2-La_2O_3





4)Saf KHA-ZrO_2-Y_2O_3

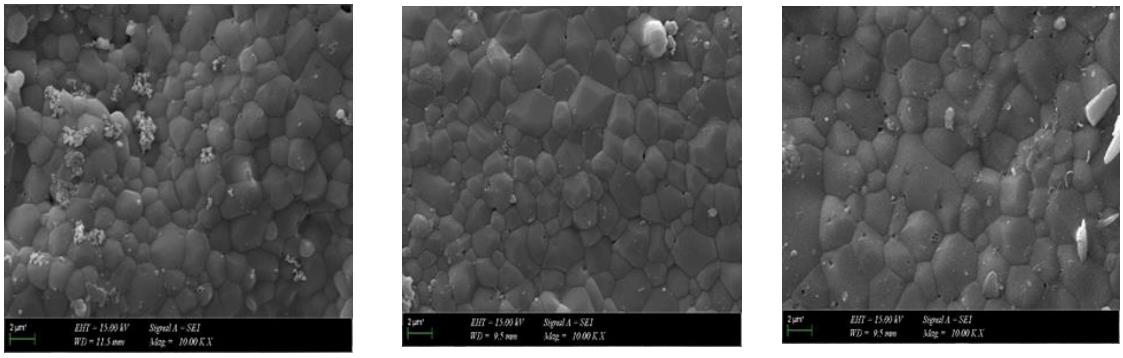




5)Saf KHA-ZrO_2-Ce_2O_3

Şekil 4.8 Matkapla delme sonrası numunelere ait optik mikroyapı görüntüleri ve kesme kuvvetlerinin değişimi

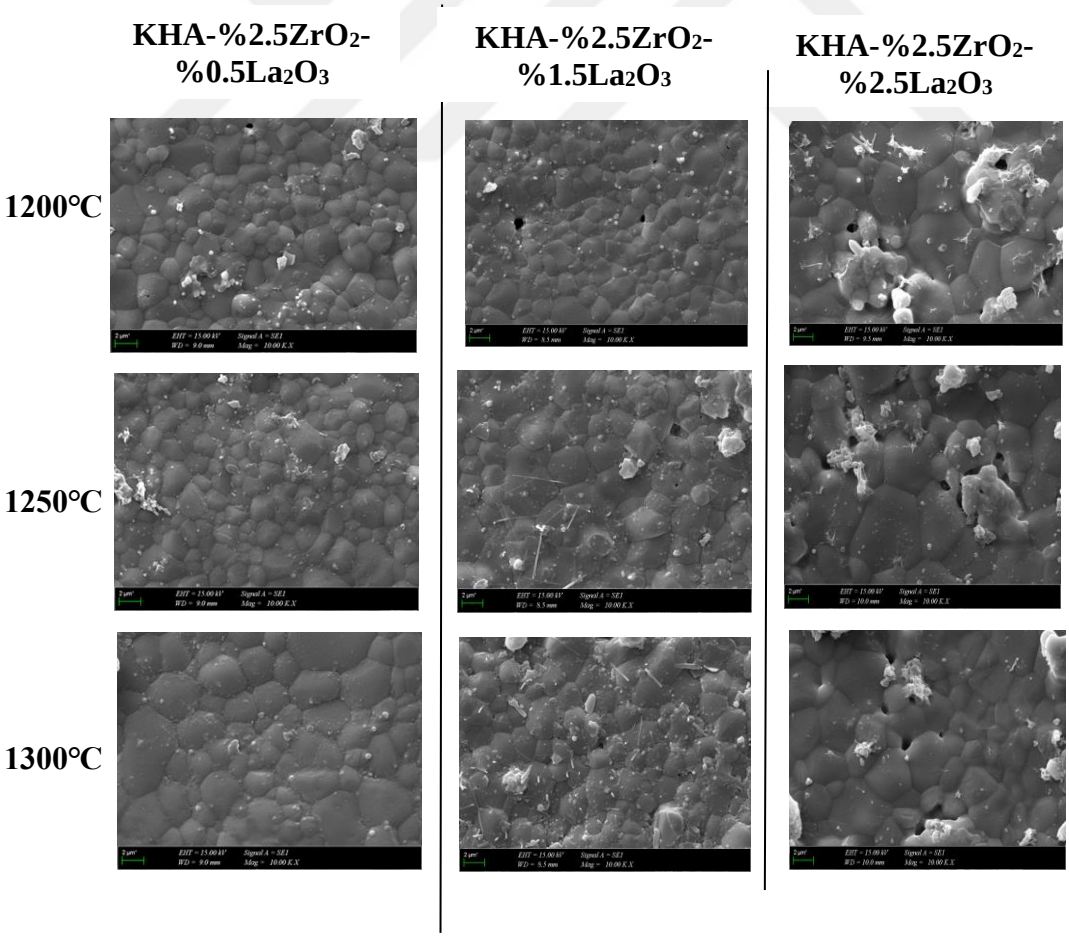
KHA-%2.5ZrO2



1200°C **1250°C** **1300°C**

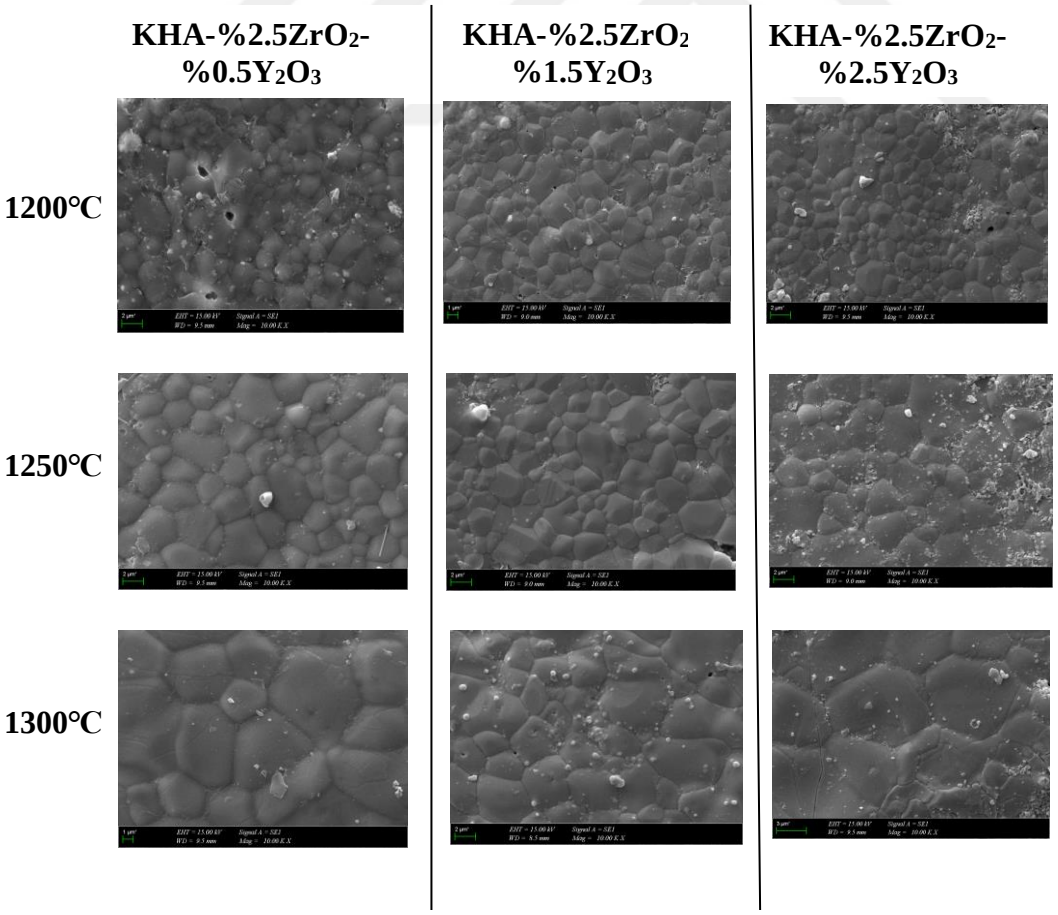
Şekil 4.9 KHA-ZrO_2 malzemelerin sem görüntüleri [43].

KHA-ZrO2 malzemelerin sem görüntüleri **şekil 4.10**'da verilmektedir. 1200°C'de 1,201±0,151, 1250°C'de 1,366±0,149, 1300°C'de 2,125±0,236 değerlerindedir.



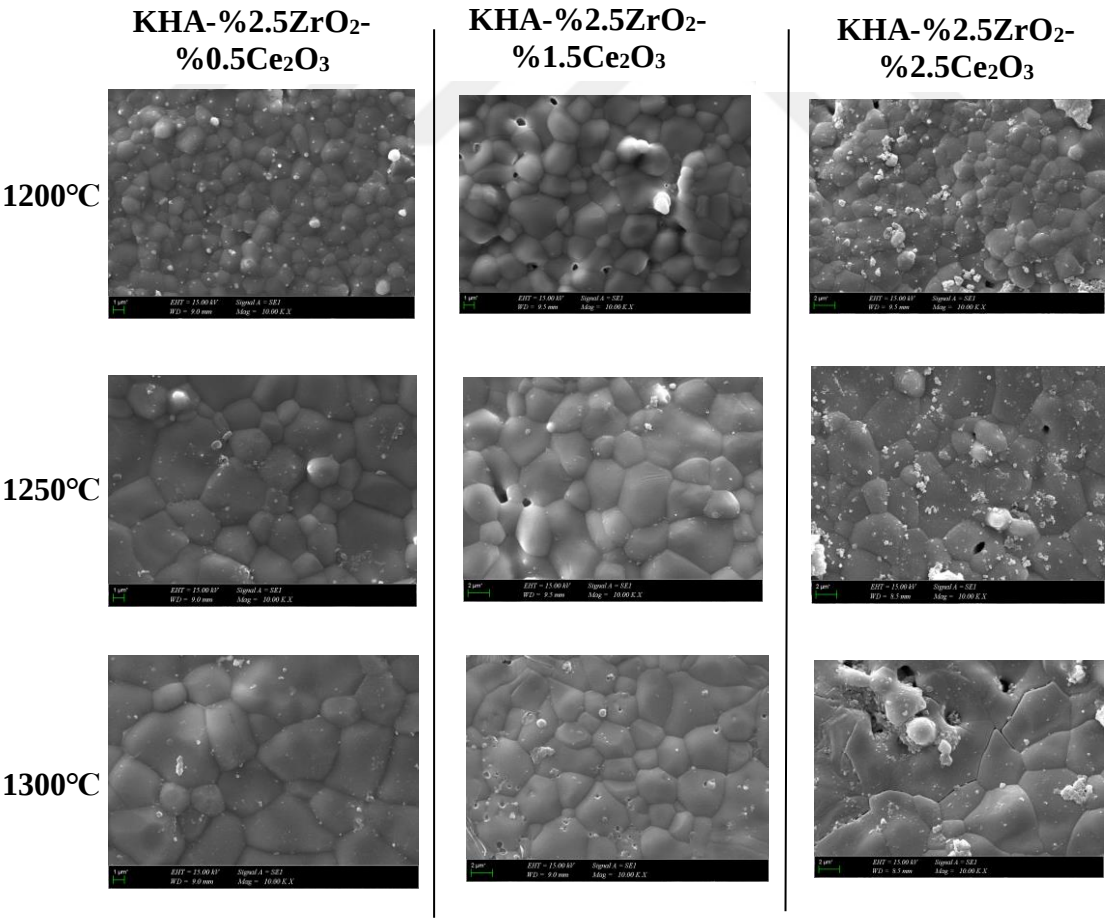
Şekil 4.10 KHA-ZrO_2-La_2O_3 kompozitlerine ait sem görüntüleri

La_2O_3 oranlarına göre mikroyapılarındaki değişim **şekil 4.11**'de görülmektedir. %0,5La oranı 1200℃'de mikroyapıda tane boyutları 1,38±0,10 değerinde olmaktadır. 1250℃'de 1,31±0,14 şeklinde azalmaktadır. Bunun sebebi yapısında oluşan oksijen atomların birikmesiyle boşluklu yapıların artmasından kaynaklı olabilmektedir. Ancak 1300℃'de mikroyapıda tanelerde büyüme görülmektedir. Bu değer 2,23±0,31 olarak belirlenmiştir. Sıcaklıkla tanelerin büyümesi artmıştır. Boşlukların kısmende olsa kapandığı söylenebilmektedir. %1,5La oranında tane boyutları 1200℃'de 2,33±0,24 değerine gelmektedir. Ancak taneler büyümeye devam etsede 1300℃ sıcaklıkta tane boyutlarında azalmalar olmuştur. Bu değer 1,66±0,34 olarak belirlenmiştir. %0,5La oranına göre 1200℃ ve 1250℃'de tane boyutlarında bir miktar artış olsada 1300℃'de %1,5La oranında tane boyutlarında azalma görülmektedir. Bu durum tanelerin sıkışmış olabileceğini göstermektedir. %2,5La oranında 1200℃'de tane boyutlarında artış görülmekte bu değer 2,31±0,16 boyutlarına çıkmıştır. %0,5 ve %1,5La oranlarına göre en fazla tane boyut değerine sahip olmuştur. Diğer oranlara göre 1250℃ ve 1300℃'de sırasıyla 2,76±0,49 ve 2,80±0,49 olarak artmıştır.



Şekil 4.11 KHA-ZrO_2-Y_2O_3 kompozitlerine ait sem görüntüleri

Şekil 4.12'de 1200℃, 1250℃ ve 1300℃ sıcaklıklarda mikroyapılarında farklılaşma görülmektedir. %0,5Y oranında tane boyutları 2,08±0,23 değerindeyken sıcaklık arttıkça tanelerde büyümeler olmaktadır. Boyutların değerleri 1250℃'de 2,45±0,43 iken 1300℃'de 4,66±0,91 değerlerine ulaşmıştır. %1,5Y oranına sahip olan 1200℃'de 1,47±0,08 değerlerindedir. 1250℃'de tanelerin boyutlarında artış olduğu görülmektedir. Bu değer 2,05±0,41'e gelmiştir. 1200℃'de %2,5Y mikroyapısında %0,5Y gibi yaklaşık 2,02±0,29 tane boyutlarına sahiptir. 1250℃'de taneler büyümeye devam etmektedir değerler 2,43±0,11 olarak belirlenmiştir. 1300℃'de tanelerde büyüme görülmekte ve değer 3,59±0,82'ye ulaşmaktadır. 1200℃'de oranlar arttıkça tane boyutlarında %0,5Y'ye göre %1,5 ve %2,5Y oranlarında tane boyutlarında azalmalar gözlemlenmiştir. 1250℃'de %1,5Y oranında %0,5Y'a göre tane boyutlarında azalma görülürken %2,5Y aynı sıcaklıkta tane boyutlarında artış olmaktadır. 1300℃'de en yüksek tane boyutuna sahip %0,5Y olurken oranlar arttıkça tane boyutlarında azalmalar olmaktadır.

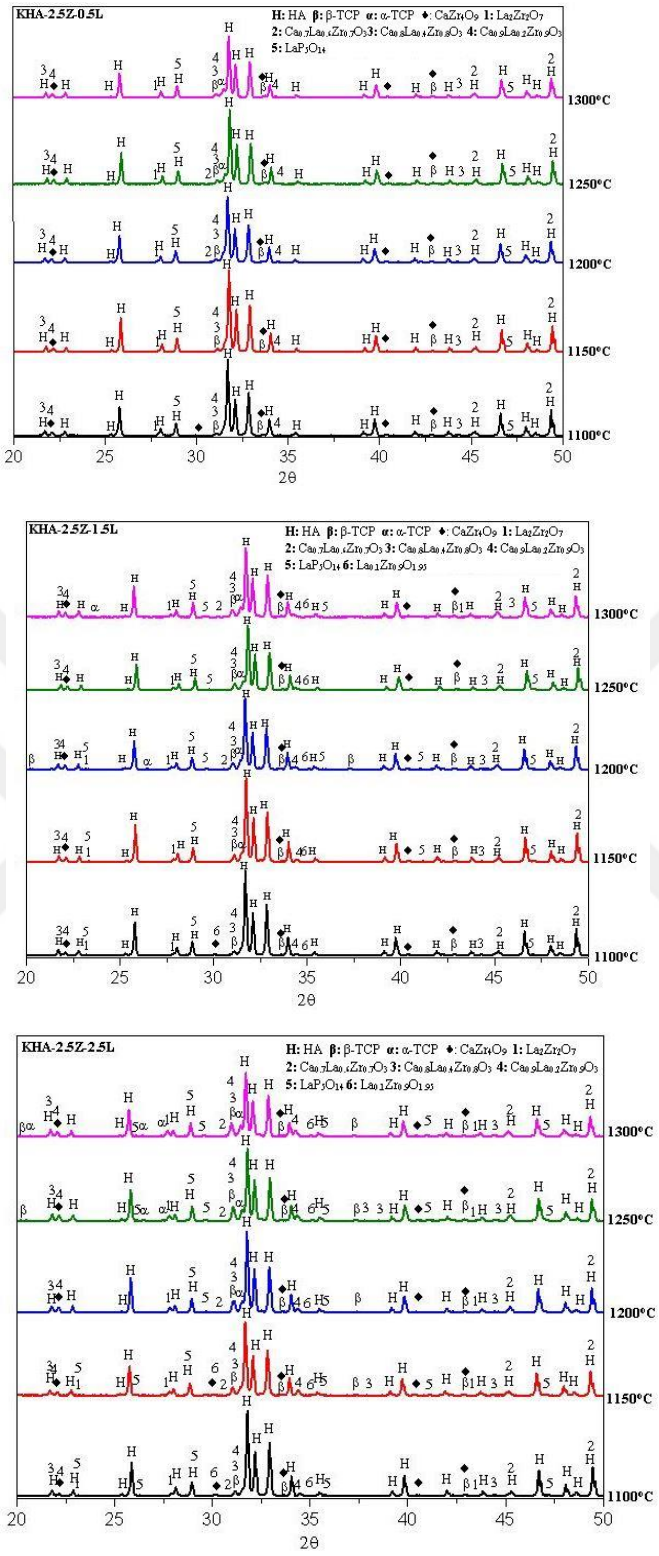


Şekil 4.12 KHA-ZrO_2-Ce_2O_3 kompozitlerine ait sem görüntüleri

Şekil 4.13'te 1200℃'deki %0.5 Ce tane boyutları 2,19±0,07 değerindedir. Mikroyapıda görüldüğü üzere Ce oranları arttıkça HA fazı azalarak %1,5 Ce ve %2,5 Ce oranlarında taneler büyümeye başlamıştır. %1,5 Ce 2.46±0,20 kadar tanelerde büyüme görünmektedir. %2.5 Ce bu değerler 2,49±0,13 boyutlarına ulaşmıştır. 1250℃'de %0,5 Ce tane boyutlarında 1200℃'ye göre artış görülmektedir. Tane boyutları 3,19±0,29 artmıştır. Ce oranların artmasıyla tanelerde aynı sıcaklıkta büyümeler görülmektedir. %0,5 Ce oranında tane boyutları %1,5 Ce ve %2,5 Ce oranlarına göre daha düşük değerde kalmaktadır. %1,5 Ce oranında tane boyutları artmakta değer 2,94±0,47 ulaşmış olup %2,5 Ce oranında tane boyutlarında %0,5 Ce oranına göre tane boyutlarında artış olsada içerisindeki fazlar nedeniyle boşluklar artarak tanelerin büyümesi azalmaya başlamış ve değer 3,63±0,65 olmaktadır. 1300℃'de taneler iyice belirgin olmaya başlamış olup %0,5Ce oranına sahip olan 3,65±0,54 değerine sahiptir. Sıcaklık değeri aynı iken Ce oranları arttıkça tane boyutlarında artış olması beklenirken %1,5 Ce oranına sahip olan 3,78±0,30 ulaşmış ancak %2,5Ce oranında mikroyapısındaki taneler zayıflamış ve boyutları 3,04±0,59 değerine gelmiştir. Genel olarak sıcaklık arttığında tanelerde büyümeler oldukça boşlukların kapandığı görülmekte ve tane sınırları artmıştır. Tanelerde dislokasyonlar oluşarak boşlukların sıcaklıkla giderildiği ancak 1300℃ ve 1250℃'lerde %2,5Ce oranlarında tane boyutları bir önceki oranlara göre değerlerinde azalmalar görülmektedir.

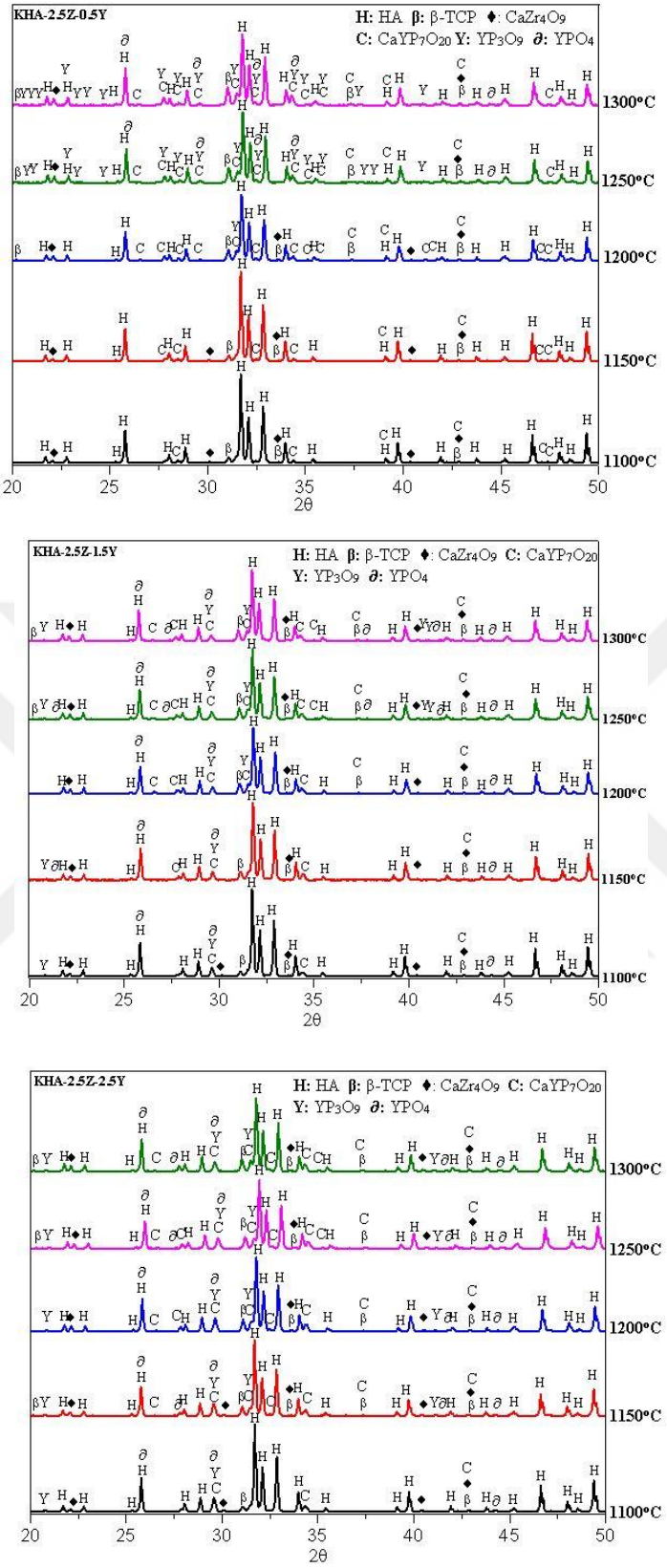
4.3 XRD Sonuçları

Şekil 4.14'te KHA-Zr-La karışımında 0,5La oranında HA fazının en fazla olduğu sıcaklık 1100℃'de %98 oranı malzemede ihtiva etmektedir. Sıcaklık değeri arttıkça HA faz oranları azalmaktadır. 1100℃'de HA %98'den 1300℃'ye kadar en düşük yüzde olarak %93 oranına kadar düşmüştür. Bununla birlikte faz değişimleri sıcaklık arttıkça görülmektedir. β-TCP fazı 1100℃'de %0,7 miktarında bulunurken 1300℃'ye kadar artarak en son %2,5 miktarında bulunmaktadır. CaZr4O9 fazı 1300℃'de %0,6 miktar olarak bulunmaktadır. LaP5O14 fazı sıcaklıkla artış olmakta bu durum yapıda boşluklu yapıların oluşmasına neden olmaktadır. α-TCP fazı 1250℃ ve 1300℃'de görülmektedir. Yapının sertliğini artırmaktadır. Oranlar sırasıyla %0,2 ve %0,8 değerlerindedir. %1,5La oranında HA fazı sıcaklık artarken azalmıştır. Değeri %96 iken 1300℃'de %86,5 değerinde olup azalmalar görülmektedir. Bunun nedeni HA kaybolmasıyla yapısında farklı fazların oluşarak malzemenin özelliklerinin ortaya çıkmasıdır. β-TCP fazı yapıya mukavemet kazandırırken α-TCP fazı malzemeyi sertleştirmektedir. α-TCP ve β-TCP fazları sıcaklık artarken ortaya çıkmaktadır. 1100℃'den itibaren β-TCP fazı görülürken α-TCP fazı oluşmamıştır. β-TCP fazı 1100℃'de %1,7'den 1300℃'ye kadar %5,4 oranına ulaşmıştır. Malzemenin tokluğunu artırmakta ve malzemeye mukavemet kazandırmaktadır. CaZr4O9 fazı 1100℃'den %0,2'den 1150℃'ye kadar %0,3 olmaktadır. Ancak 1200℃'de faz oranı %0,3 olarak aynı kalırken 1250℃'de %0,2'ye ve 1300℃'ye kadar %0,1'e kadar düşmüştür. LaP5O14 fazı 1300℃'de %1,8 oranındadır. α-TCP fazı 1100℃'den sonra oluşmaya başlamış 1150℃'den itibaren 1300℃'ye kadar sırasıyla %0,3'den %1,8'e kadar artmaya devam etmiştir. 0,5La oranında herhangi bir sıcaklıkta La0,1Zr0,9O1,95 fazı oluşmamışken 1,5La oranında sıcaklık artarak oranlarında artış sağlanmaktadır. 1100℃'de %0,1'den 1300℃'ye kadar %0,5 miktarına çıkmaktadır. 2,5La oranı HA fazının sıcaklıkla kaybolduğunu değerlerin 1100℃'de %93,8 iken 1300℃'de %81,6 olmaktadır.



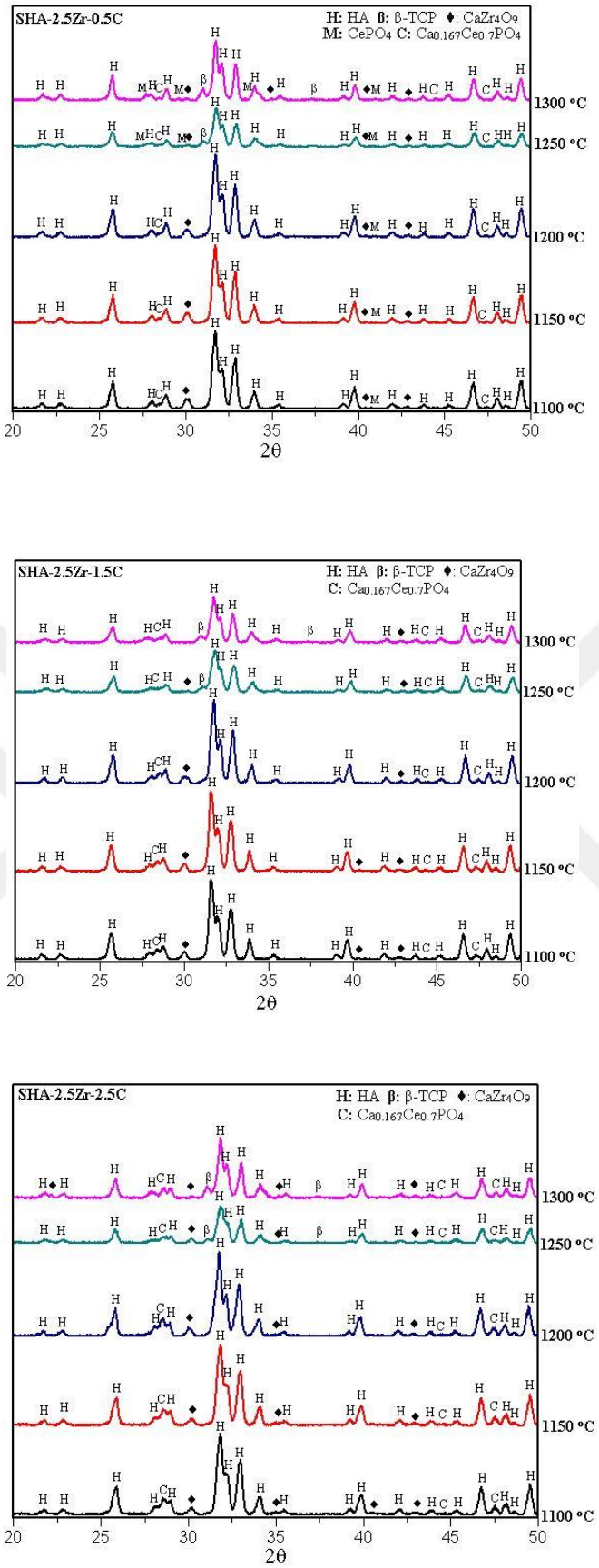
Şekil 4.13 La_2O_3 ilaveli kompozitin XRD sonuçları

Şekil 4.15'te KHA-Zr-Y karışımında HA faz 0,5Y oranında sıcaklıkla azalmış olup 1100℃'de %96,4'den %89,9 değerlerine düşmüştür. CaYP7O20 fazı 1100℃'de %0,3'ten 1300℃'de %1,7'ye ulaşmıştır. CaZr4O9 fazı 1100℃'de %0,6'dan %1'e kadar 1200℃'ye kadar çıkmış ancak 1250℃ ve 1300℃'de faz oranları azalmıştır. 1250℃'de %0,7'ye düşerek 1300℃'de %0,5'e kadar düşmektedir. 1100℃'de β-TCP fazı görülmekte %2,7 değerinde, 1300℃'ye kadar %5,6 değerinde olmaktadır. YP3O9 fazı 1250℃'de ve 1300℃'de görünmektedir. Sırasıyla %0,3 ile %0,9 değerlerinde olmaktadır. YPO4 fazı 1250℃'den 1300℃'ye kadar %0,2'den %0,4'e ulaşmaktadır. 1,5Y oranında HA fazının %97'den %93,4'e kadar düşmektedir. CaYP7O20 %0,1'den %0,6'ya çıkmaktadır. CaZr4O9 1100℃'de %0,4'ten 1300℃'ye kadar %0,8'e kadar çıkmaktadır. β-TCP fazı 1100℃'de %2,2'den 1300℃'de %3,4'e kadar artmaktadır. YP3O9 fazları 1100℃'den %0,2'den %1,0'e 1300℃'ye kadar artmaktadır. YPO4 fazı %0,1'den %0,8'e kadar çıkmıştır. 2,5Y oranı 1100℃'de HA fazın azalmasıyla diğer oranlarda olduğu gibi farklı fazlar ortaya çıkmaktadır. Bunlar; CaYP7O20, CaZr4O9, β-TCP, YP3O9 ve YPO4 fazlarıdır. CaYP7O20 fazı 1100℃'den 1300'ye sırasıyla %0,1'den %0,4'ye ulaşmıştır. CaZr4O9 fazında %0,3'ten %0,9'a kadar 1100℃'den 1300℃'ye kadar çıkmaktadır. β-TCP fazı 1100℃'de %1,4'ten %3,8'e kadar 1300℃'de görülmektedir. YP3O9 fazı 1100℃'den 1300℃'ye kadar %0,3'ten %0,9 olarak artmaktadır. YPO4 fazında değerler 1100℃'de %0,5'ten 1300℃'de %2,2'ye kadar artmaktadır. KHA-2,5Z 1100℃'de %98,6 HA en yüksek yoğunluğa sahipken %0,8 β-TCP fazı 1250℃'de %3,6'ya ulaşmış ve 1300℃'de β-TCP fazı azalmış ilgili sıcaklıkta α-TCP fazı oluşmuştur. KHA-2,5Z karışımında CaZr4O9 fazı sıcaklıkla artmıştır. HA fazı sıcaklık arttıkça azalmış ve β-TCP fazı artış göstermiştir.



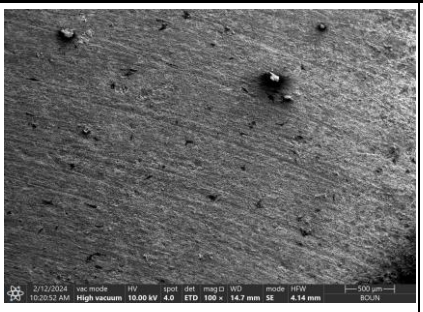
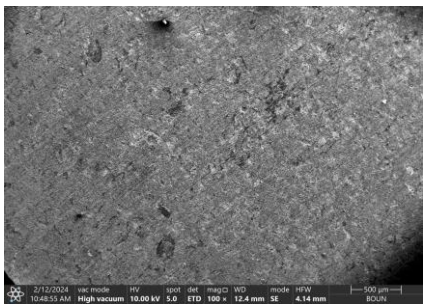
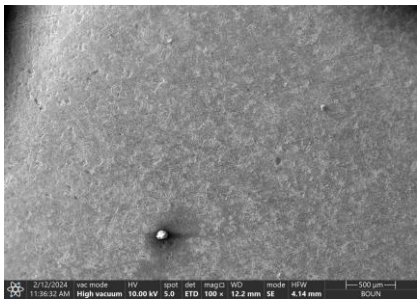
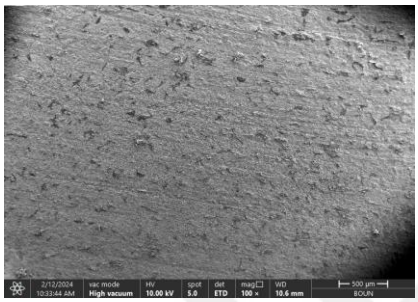
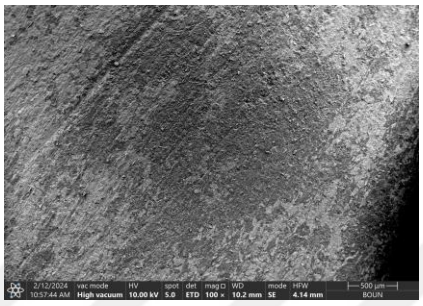
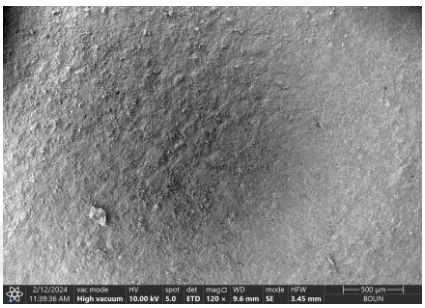
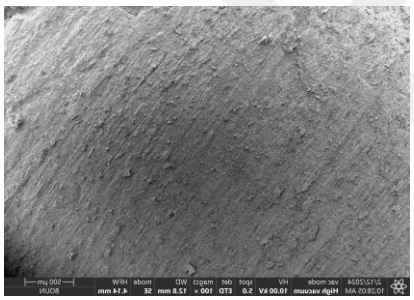
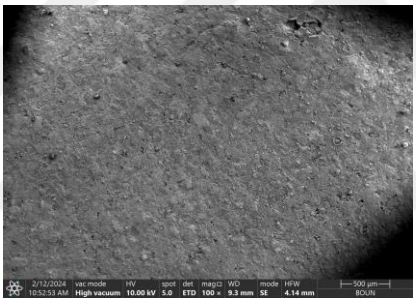
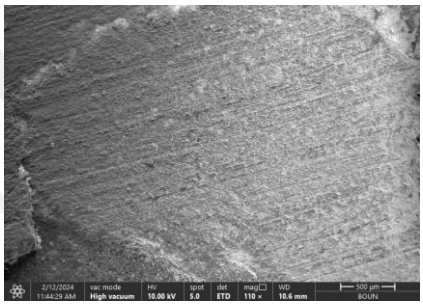
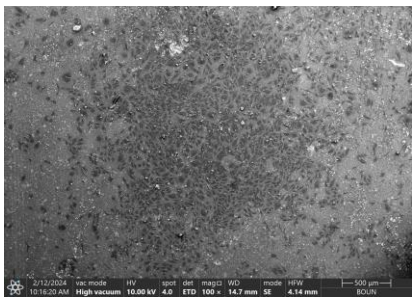
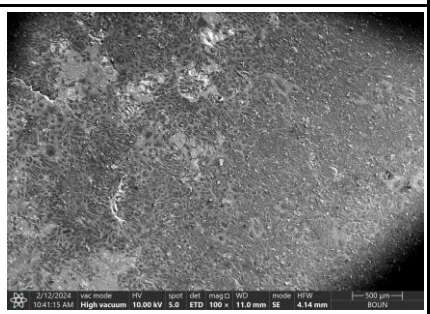
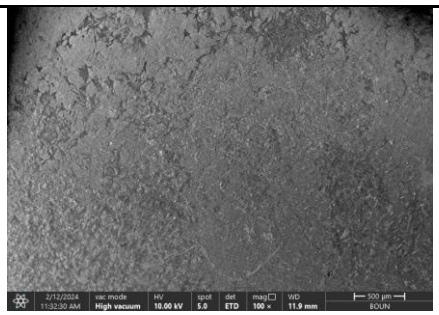
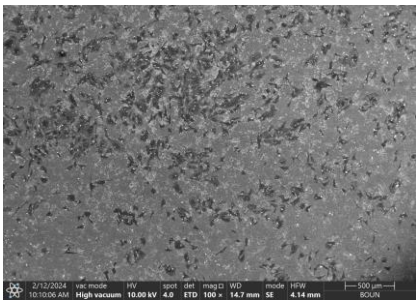
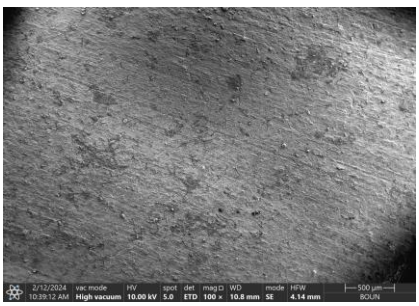
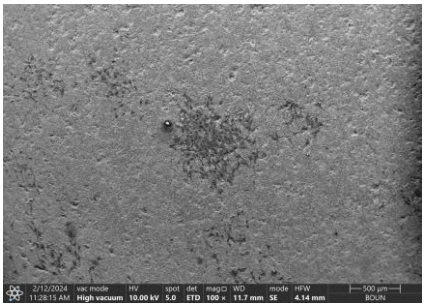
Şekil 4.14 Y_2O_3 ilaveli kompozitin XRD sonuçları

Şekil 4.16'da KHA-2,5Z-0,5C sıcaklıkla HA fazı azalmış ve 1100℃'den 1200℃'ye kadar CaZr4O9 ve CePO4 fazları artmaya devam etmiştir. Bu değerler sırasıyla %0,4'den %0,9'a, %0,2'den %0,8'e şeklindedir. 1250℃'de β-TCP fazı oluşmuş ancak CaZr4O9 ve CePO4 fazları oluşmaya devam etmiştir. 1300℃'de α-TCP fazında artış görülmüş ve CaZr4O9 ve CePO4 fazların miktarı artarak aynı değere %1,8'e ulaşmıştır. KHA-2,5Z-1,5C sıcaklıkla HA fazın azaldığı CaZrO9 ve Ca0,167Ce0,7PO4 fazların sıcaklıkla arttığı görülmekte bu durum 1100℃'den 1200℃'ye kadar devam ederken 1250℃'de β-TCP fazı oluşmuş ve artan sıcaklıkla oranında artış görülmektedir. KHA-2,5Z-2,5C karışımında α-TCP fazı 1250℃'de oluşmaya başlamış sıcaklık yükseldikçe artış olmuştur. Bu değerler %3,2'den %5,7'ye olmakta, 1100℃'den 1300℃'ye CaZr4O9 ve Ca0,167Ce0,7PO4 fazının sıcaklık değeri arttıkça faz oranların arttığı görülmektedir.

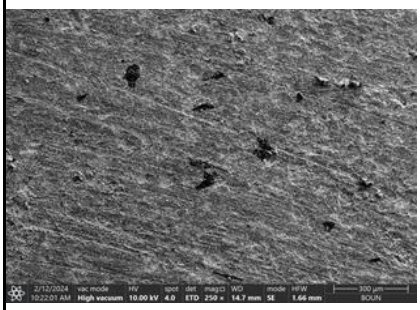
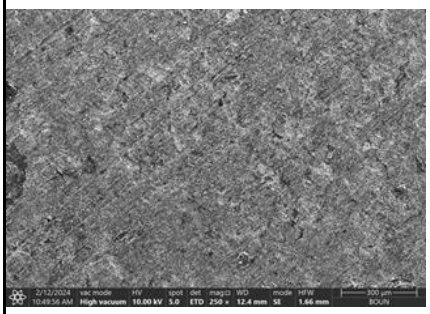
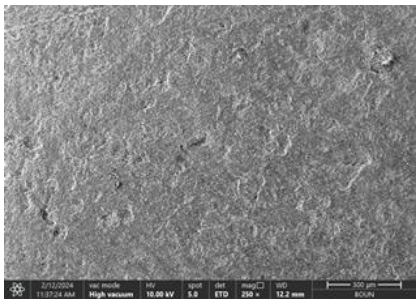
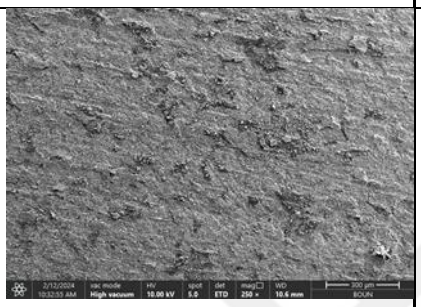
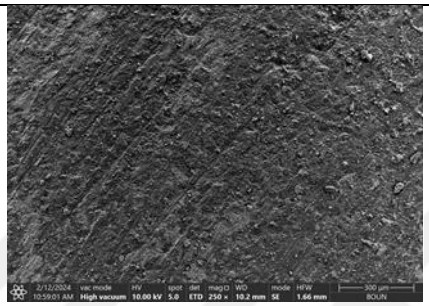
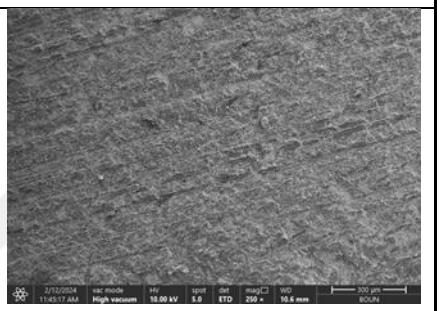
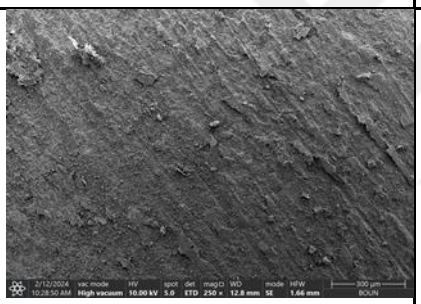
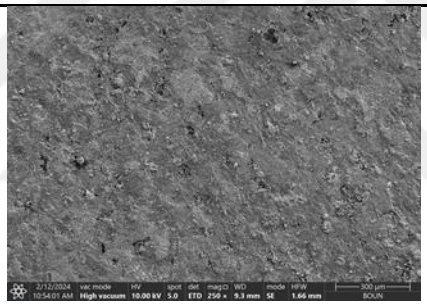
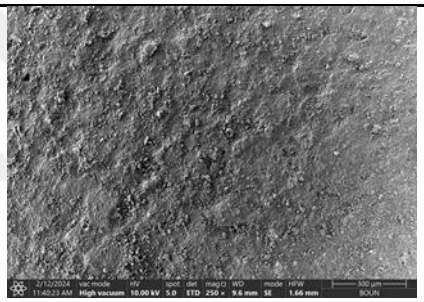
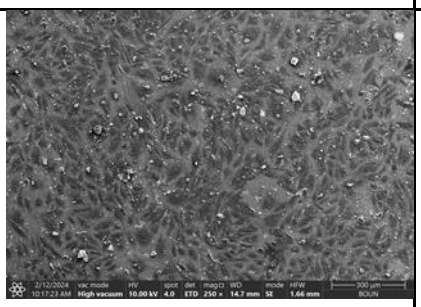
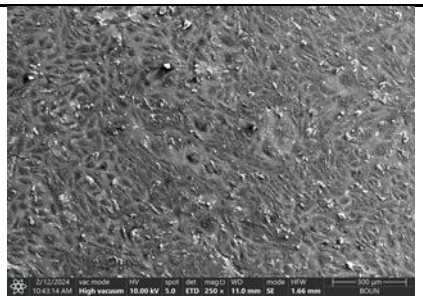
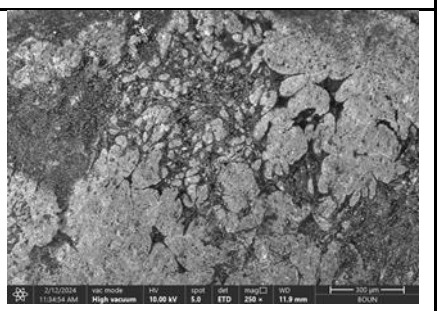
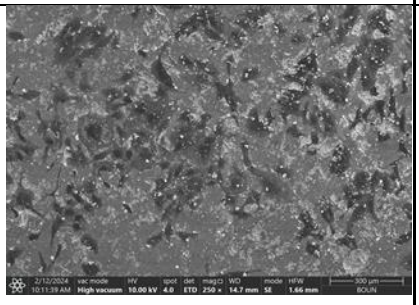
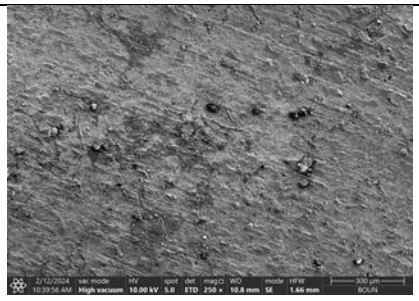
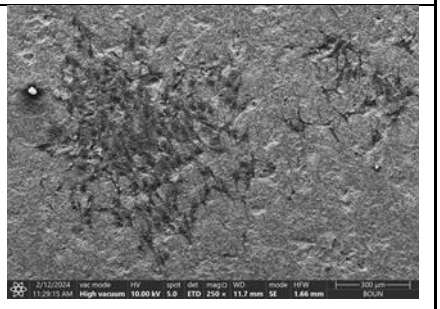


Şekil 4.15 Ce_2O_3 ilaveli kompozitin XRD sonuçları

4.4 Mtt Testi Sem Görüntüleri

	1	4	7
1200°C KHA x100			
1250°C KHA-ZrO_2 x100			
1250°C KHA-ZrO_2 La_2O_3 x100			
1300°C KHA-ZrO_2-Y_2O_3 x100			
1250°C KHA-ZrO_2-Ce_2O_3 x100			

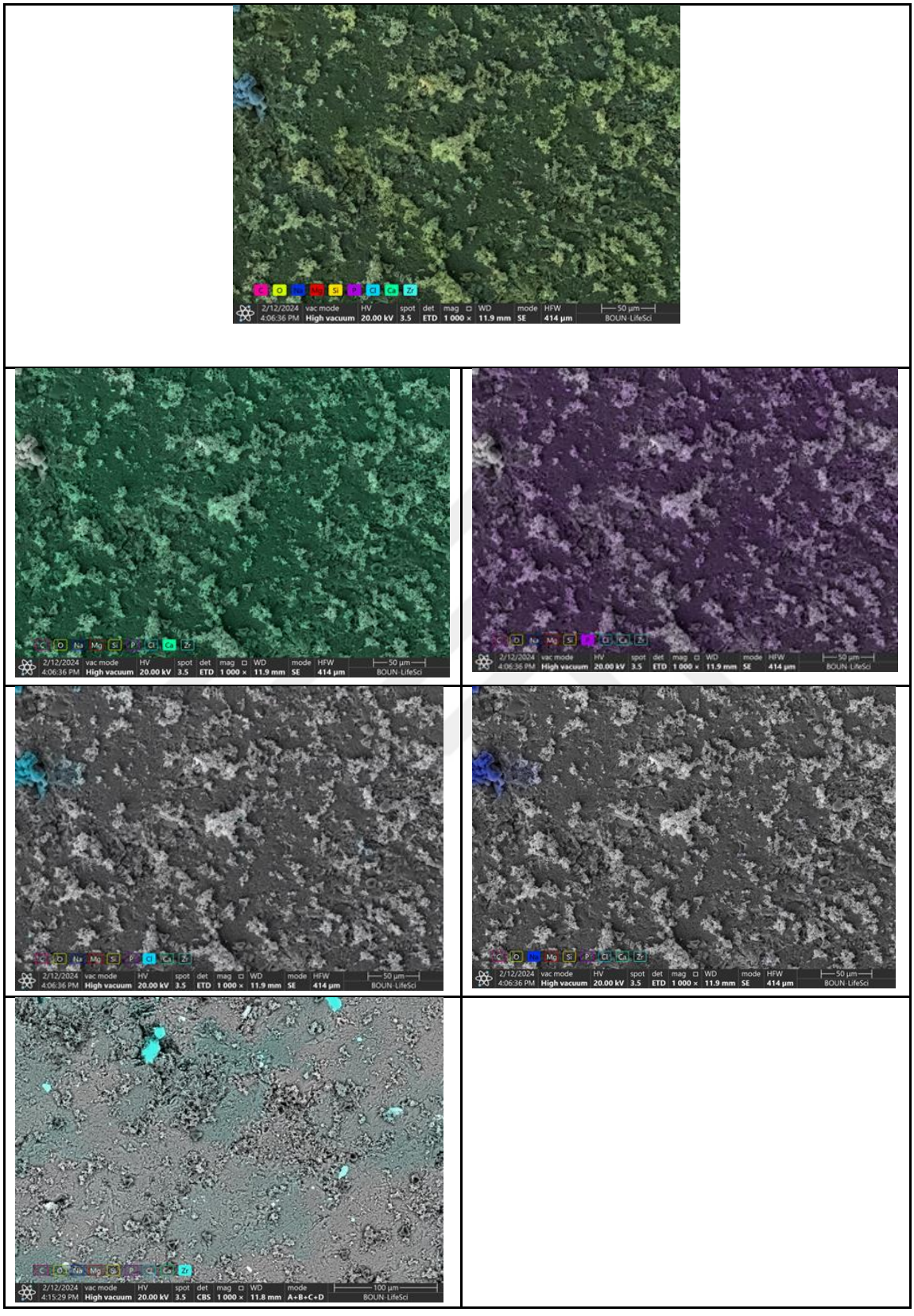
Şekil 4.16 Kompozitlerin MTT SEM Görüntüleri 500µm

	1	4	7
1200°C KHAx250			
1250°C KHA-ZrO_2 x250			
1250°C KHA-ZrO_2-La_2O_3 x250			
1300°C KHA-ZrO_2-Y_2O_3 x100			
1250°C KHA-ZrO_2-Ce_2O_3 x250			

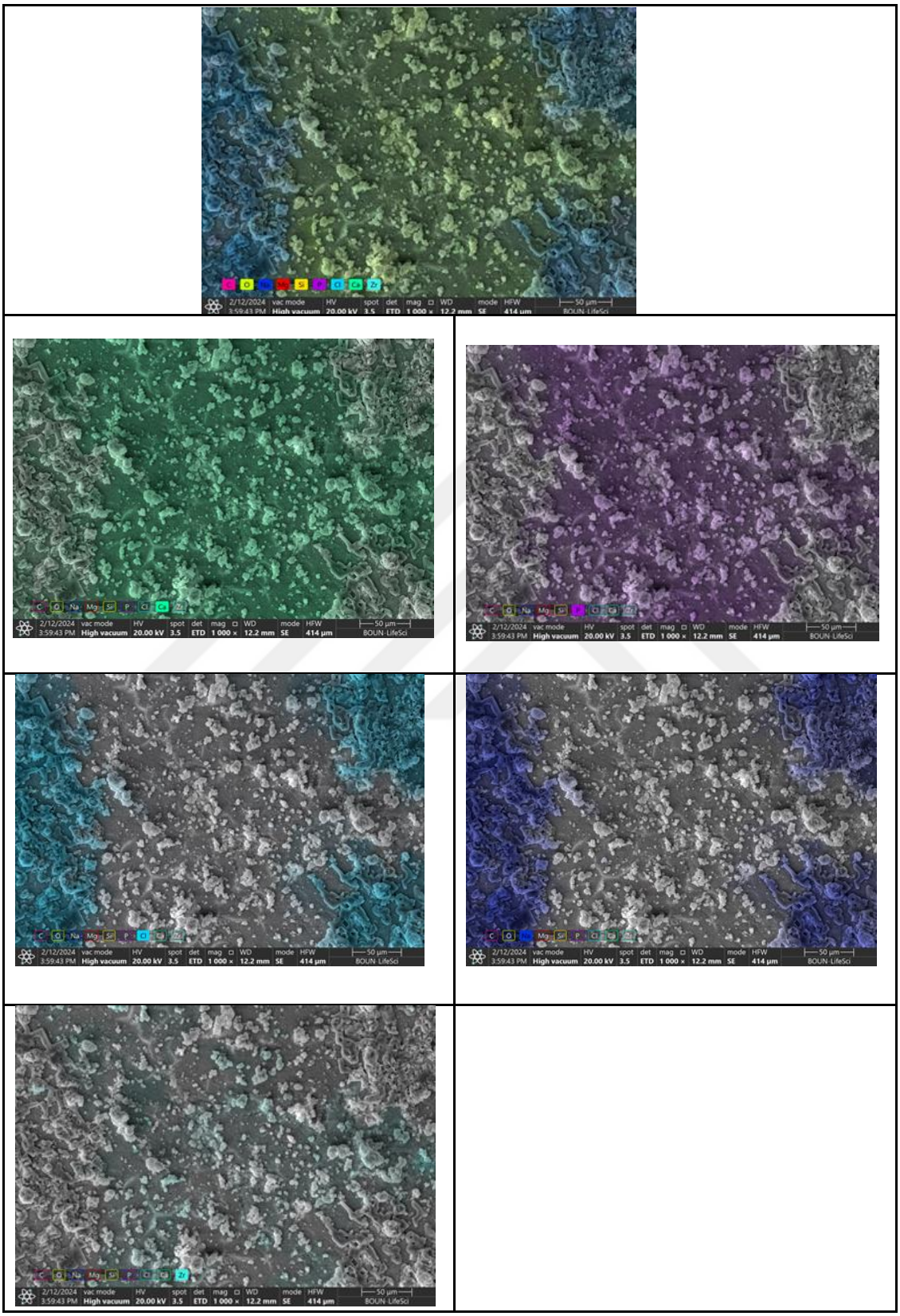
Şekil 4.17 Kompozitlerin MTT SEM Görüntüleri 300µm

Hücreler β-TCP yapısının oluşmuş KHA malzemesinin yüzeyinde yeterli beslenebileceği ortam bulduğundan **şekil 4.17'ye** göre 1200℃ KHA x100 büyütme 1.gün'e ait malzemede görüldüğü üzere hücreler alanlara dağılma göstermiştir. 1200℃ KHA x100 büyütme 4.gün'e bakıldığında hücrelerin azaldığı görülmektedir. 1200℃ KHA x100 büyütme 7.gün'e ait görüntüde hücrelerin kaybolduğu görülmektedir. KHA ile zirkonyum oksit ilaveli olan kompozitlerin hücrelere yeterli bir ortam görülmemektedir. KHA içerisinde apatit kristalleri bulundurması ve yapısındaki hidrojen atomlarının fosfatla birleşmesiyle zirkonyum oksit oksijen atomlarını hidratlayarak su moleküllerini oluşturmuştur. α-TCP oluşumu meydana gelmesiyle çözünme hızı artmıştır bu nedenle fazla oksijen açığa çıkmasından dolayı pH dengesinde bozulma olmuştur. Hücrelerin 1250℃ KHA-ZrO_2 x100 büyütme 1.gün'e ait görüntüde 1 gün sonrasında hücrelerin olduğu görülmektedir. 1250℃ KHA-ZrO_2 x100 büyütme 4.gün'e ait görüntüde hücrelerin proliferasyonun azaldığı görülmektedir. **Şekil 4.18**'e göre 1250℃ KHA-ZrO_2 x120 büyütme 7.gün'e ait resimde hücrelerin 7 gün sonrasında az miktarda artış olduğu görülmektedir. KHA-ZrO_2-La_2O_3 kompozitinde hücreler yapısında lantan ve oksijen elementleri bulunduğundan beslenebilmektedir. Hücreler 1250℃ KHA-ZrO_2-La_2O_3 x100 büyütme 1.gün'e ait görselde hücreler ekildikten 1 gün sonra hücreler görülmektedir. 1250℃ KHA-ZrO_2-La_2O_3 x100 büyütme 4.gün'e ait görüntüde hücrelerin 1.gün'e göre azaldığı görülmektedir. 1250℃ KHA-ZrO_2-La_2O_3 x110 büyütme 7.gün'e ait görselde hücrelerin çoğaldığı görülmektedir. Bunun nedeni malzemenin yoğunluğunun fazla olmasından dolayı oksijen miktarında artış olmasından dolayıdır. 1300℃ KHA-ZrO_2-Y_2O_3 x100 büyütme 1.gün'e ait 1 gün sonrasında hücrelerin fazla olduğu görselde görülmektedir. Kompozit malzemenin içeriğinde α-TCP fazının fazla olmasından dolayı hücrelerin beslenmesi azaldığından 1300℃ KHA-ZrO_2-Y_2O_3 x100 büyütme 4.gün'e ait görselde hücrelerin azaldığı görülmektedir. 1300℃ KHA-ZrO_2-Y_2O_3 x100 büyütme 7.gün'e ait görselde hücrelerde bir miktar artış sağlandığı gözükmektedir. Bu durum oksijen miktarıyla ilgili olmaktadır. 1250℃ KHA-ZrO_2-Ce_2O_3 x100 büyütme 1.gün hücrelerde çoğalma meydana gelmiştir. 1250℃ KHA-ZrO_2-Ce_2O_3 x100 büyütme 4.gün'e ait görselde hücrelerde azalma görülmektedir. Bunun nedeni malzemenin yoğun olmasından dolayı oksijen hücrelere karşılanamamıştır. CePO4 fazı oluştuğundan malzeme biyoaktivitesini yitirmiştir. 1250℃ KHA-ZrO_2-Ce_2O_3 x100 büyütme 7.gün'e ait görüntüde hücrelerin arttığı görülmektedir.

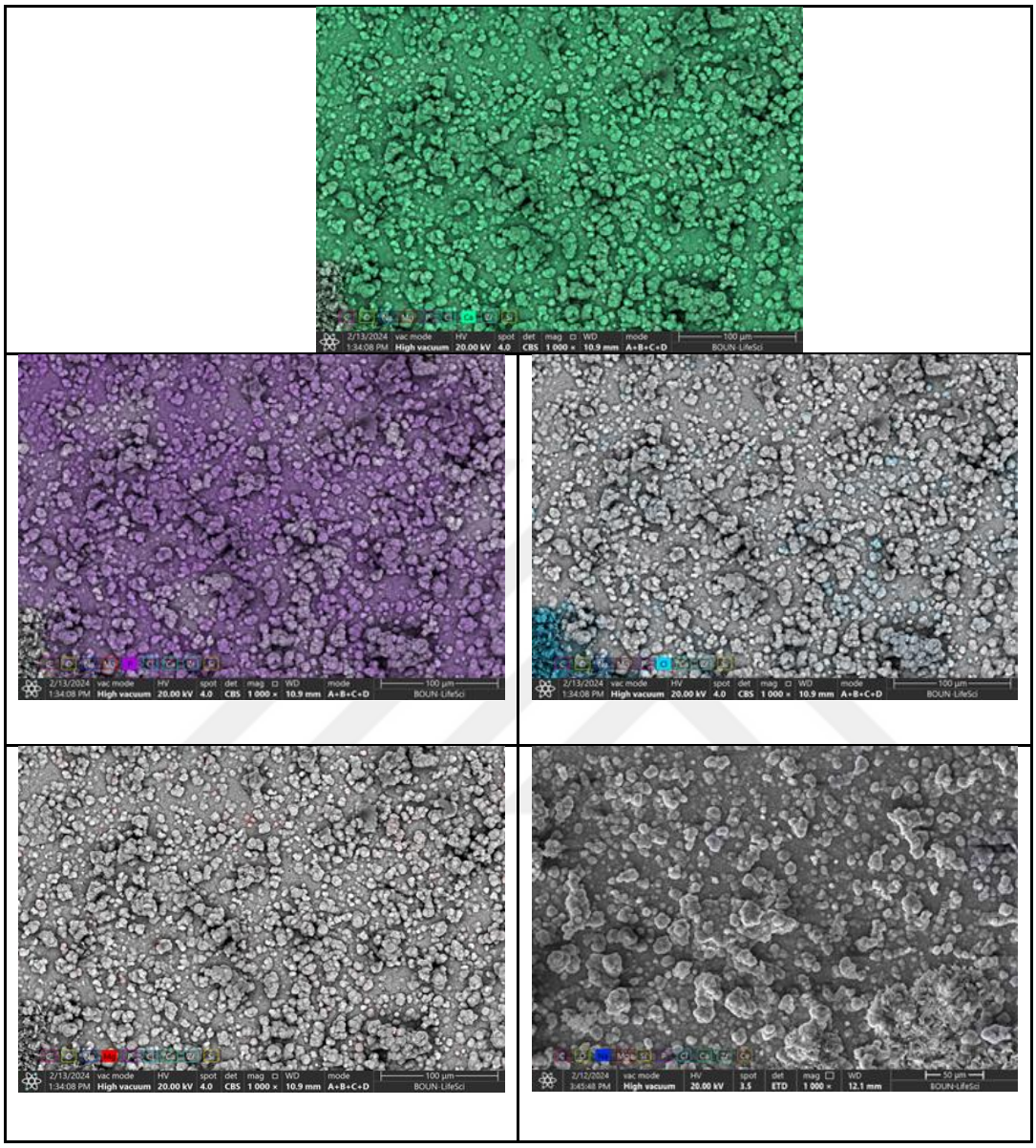
4.5 Kompozitlerin SBF Deneyi Sem Görüntüleri



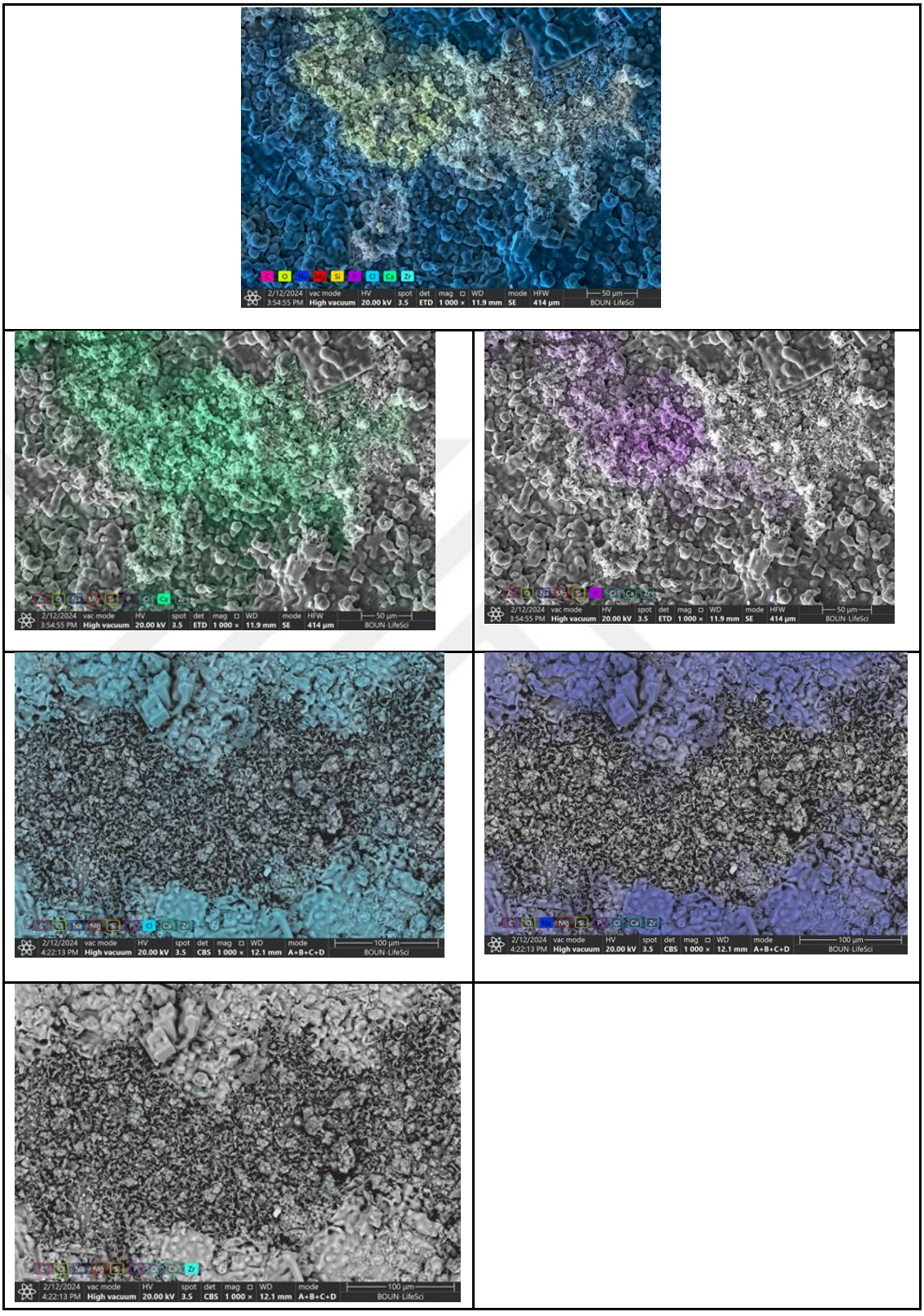
Şekil 4.18 SBF çözeltisinde 7 gün bekletilen KHA-ZrO_2 kompozitin görüntüleri



Şekil 4.19 SBF çözeltisinde 14 gün bekletilen KHA-ZrO_2 kompozitin görüntüleri



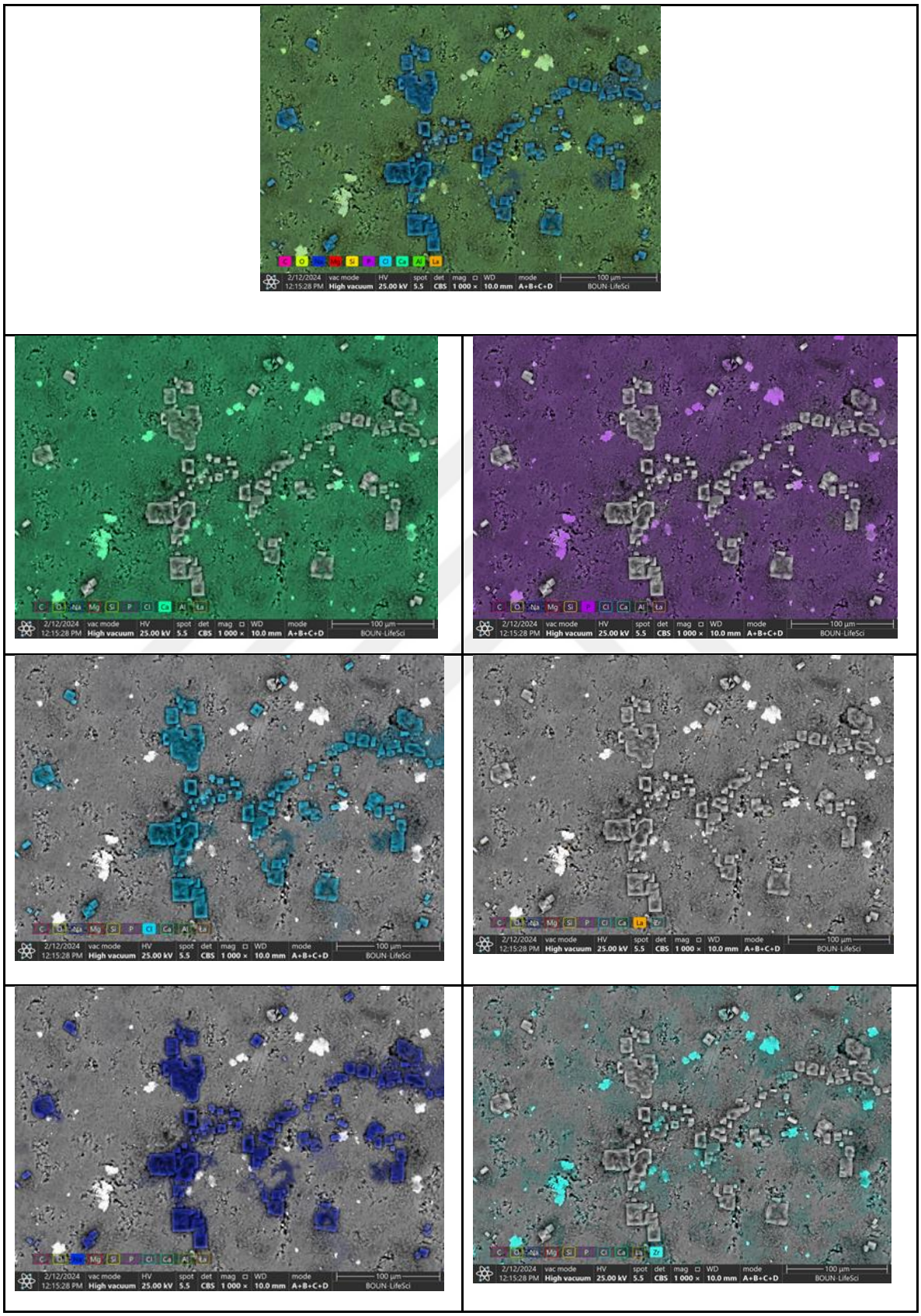
Şekil 4.20 SBF çözeltisinde 21 gün bekletilen KHA-ZrO_2 kompozitin görüntüleri



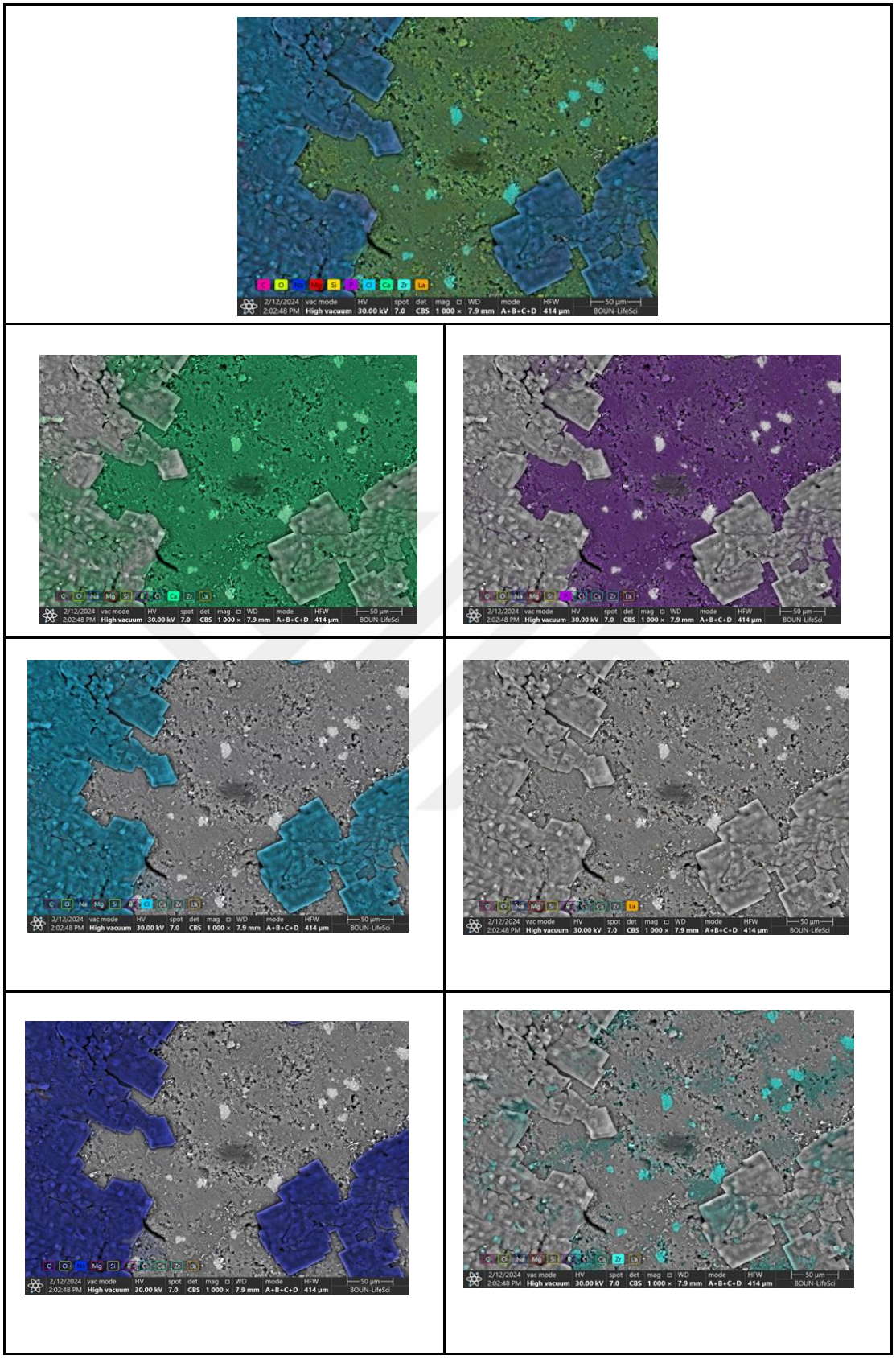
Şekil 4.21 SBF çözeltisinde 28 gün bekletilen KHA-ZrO_2 kompozitin görüntüleri

Porozite oranların artması hücrelerin çoğalmasına iyi bir ortam sağlamaktadır. Tane boyut azalarak β-TCP fazın %4,6 olduğu α-TCP fazın %1,8 olduğu görülmektedir. KHA-2,5Z 1250℃'de porozite değeri 5,212±0,933 olurken 1,5La malzeme oranında KHA-2,5Z ile karşılaştırıldığında 1250℃ sıcaklıkta en iyi porozite oranı %10,539±0,540 olarak bulunmuştur. **Şekil 4.19**'daki KHA-2,5Z Ca/P oranı 7. günde 2,34 iken 1,5La malzeme ilaveli olarak Ca/P oranı 2,05 olarak belirlendi. **Şekil 4.20**'deki KHA-2,5Z 14.günde 2,57 değerindeyken 1,5La oranı Ca/P oranı 3,51 değerindedir. **Şekil 4.21**'deki KHA-2,5Z'de Ca/P oranı 21.günde 2,52 olarak değerinde belirlenirken 1,5La ilaveli malzemede Ca/P oranı 0,06 olmaktadır. **Şekil 4.22**'de 28. günde KHA-2,5Z kompozitinde Ca/P oranı 6,38 iken 1,5La oranı 0,01 Ca/P değerine sahiptir. pH değerleri 7, 14, 21 ve 28.günde ortalamaları şu şekildedir; 1,5La oranında pH değerleri ortalama 7.günde 7,172, 14.günde 7,154, 21.günde 7,104 olarak ve 28.günde 7,033 olarak belirlenmiştir. **Şekil 4.19** ve **şekil 4.20**'de görüldüğü üzere apatit kristallerin 7.gün oluştuğu ve 14. günde apatit kristallerin yoğun olduğu görülmektedir. 21 ve 28. günlerde Ca/P oranların azaldığı ancak apatit kristallerin 21.günde azaldığı 28.günde arttığı görülmektedir. Bunun nedeni oluşan fazların oksijeni dengeleyebilmesinden β-TCP fazının oluşumuyla apatit kristallerin oluşumunun artmasından sağlanmaktadır. Sıcaklık 1250℃'de KHA-2,5Z oranında biyoaktiviteyi etkileyen CaZrO9 fazı %2,2 değerinde olmaktadır. 1250℃'deki 1,5La oranına sahip malzemede CaZrO9 fazı %0,2 değerinde olmaktadır. Bu değer azaldığından biyoaktifliği artırmaktadır. Hücre testine göre 1250℃'de %1,5La ilaveli malzemelerde 1.gün ve 4.günde hücrelerde azalma olurken 7.günde hücrelerde artış görülmektedir. Bunun nedeni yapısındaki fazlardan oluşan oksijen değerlerin yüksek miktarda olmasından kaynaklı olabilmektedir. KHA-2,5Zr'de 1250℃'deki porozite oranı 5,212±0,933 olmaktadır. 1,5 La porozite değerleri 1100℃'de %28,449±1,497 iken 1300℃'de %17,189±1,336 değerlerine gelmiştir. KHA-2,5Zr'ye göre porozite oranları yüksek olması tane boyutları azaldığını fazla oksijen olmasından hücrelerin çoğaldığı görülmektedir. LaP5O14 oranın %1,8 olup malzemede sertlik sağlayacağından 1250℃'deki oluşan malzemede çatlaklar oluşabildiğinden 1,5L oranın oksijen oranını yükseltebilmektedir. **Şekil 4.23**'de SBF çözeltisi içerisinde 7 gün bekletilen kompozitin görüntüsü bileşenler ile verilmektedir. Apatit kristallerin oluştuğu görülmekte ve Ca, P, Cl, La, Na ve Zr elementleri oluşarak osteoblast hücrelerin çoğalması için ortam oluşturduğu görülmektedir. Bu 1250℃'de sinterlemenin etkisiyle tane boyutları artarak β-TCP fazı meydana gelmiştir. 1250℃ %1,8 oranında α-TCP fazı oluşarak çatlamaların

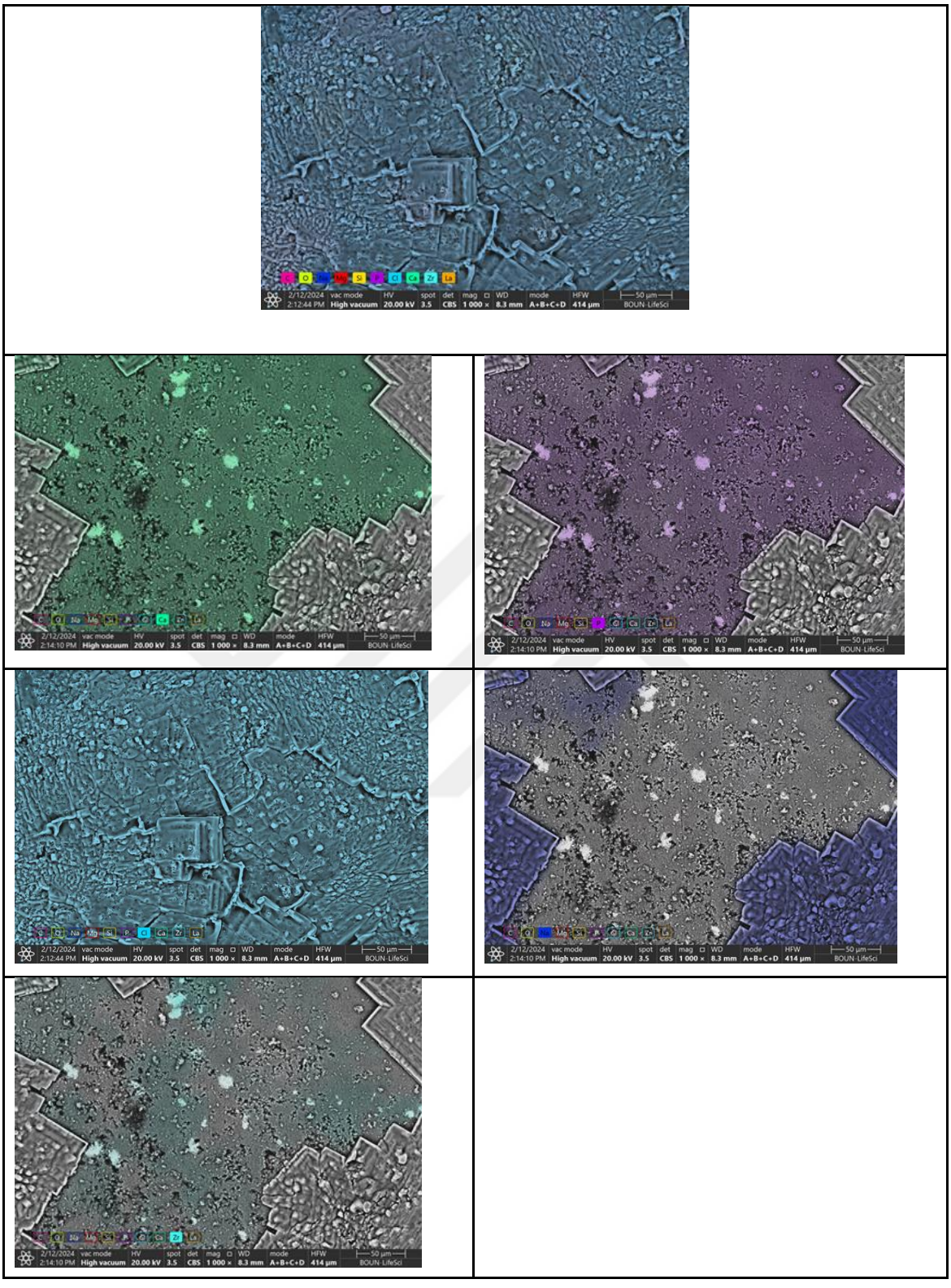
olmasına neden olduğundan görülen apatit kristallerin boyutu değişkenlik göstermektedir. 7. günde oluşan apatit kristallerin boyu 14, 21 ve 28 günde oluşan boyutlara göre küçüktür. **Şekil 4.24**'te apatit kristallerin boyutunun arttığı görülmektedir. **Şekil 4.25**'de apatit kristallerin 21. günde bölge şeklinde alan kapladığı görülmektedir. **Şekil 4.26**'te En fazla yoğunluk olarak apatit kristallerin oluşumu 28.günde olmuştur.



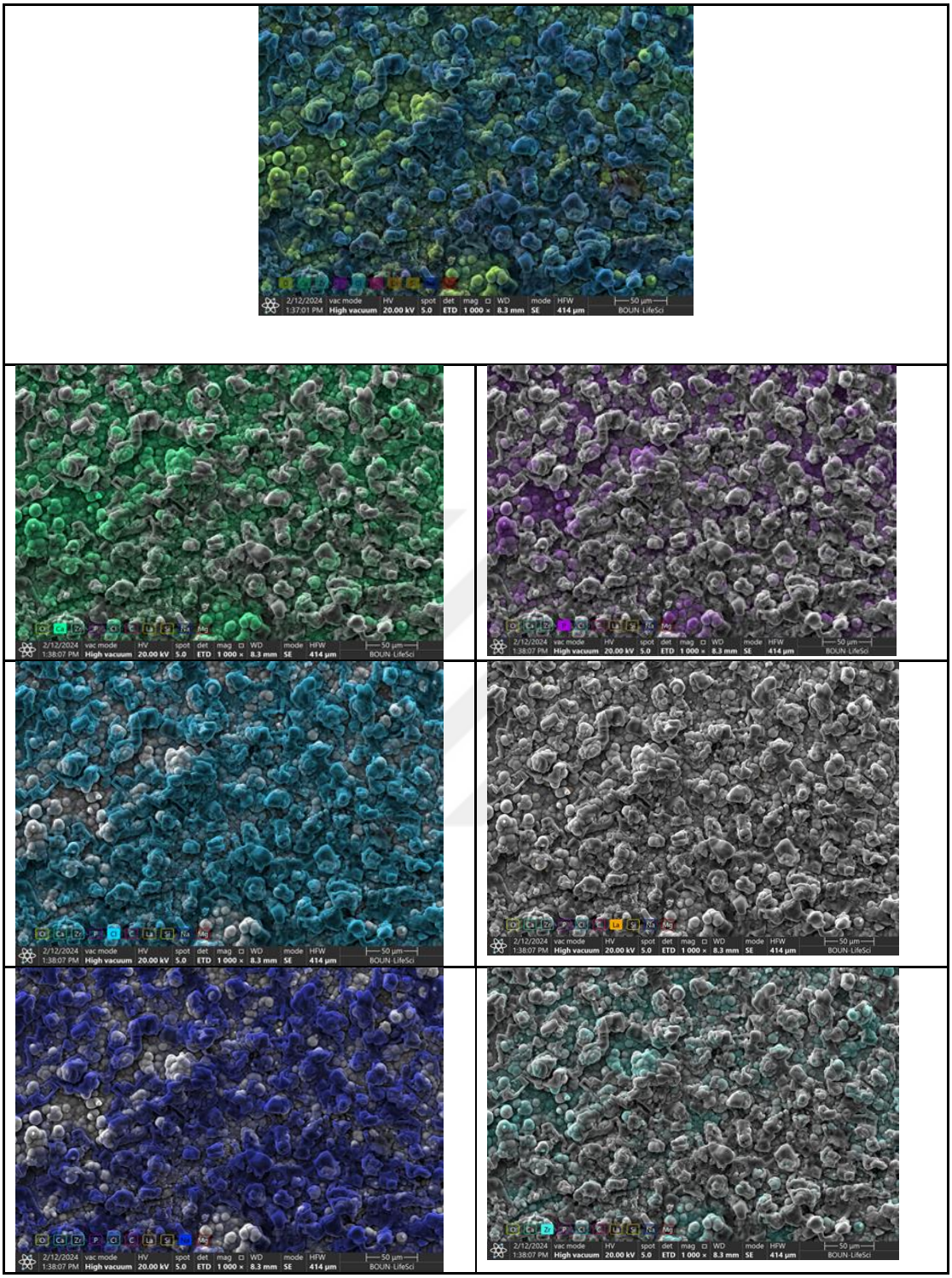
Şekil 4.22 SBF çözeltisinde 7 gün bekletilen KHA-ZrO_2-La_2O_3 kompozitin görüntüleri



Şekil 4.23 SBF çözeltisinde 14 gün bekletilen KHA-ZrO_2-La_2O_3 kompozitin görüntüleri

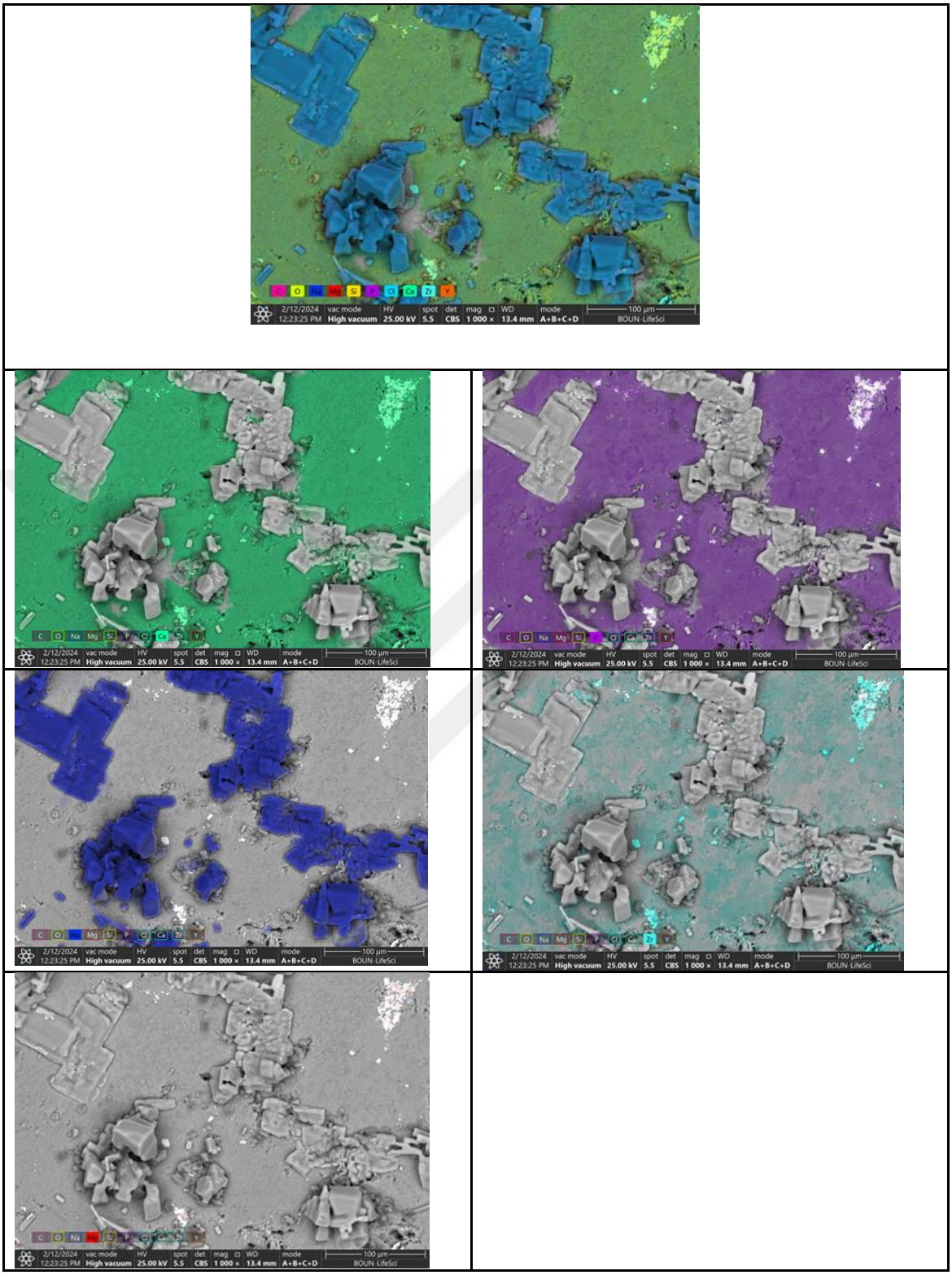


Şekil 4.24 SBF çözeltisinde 21 gün bekletilen KHA-ZrO_2-La_2O_3 kompozitin görüntüleri

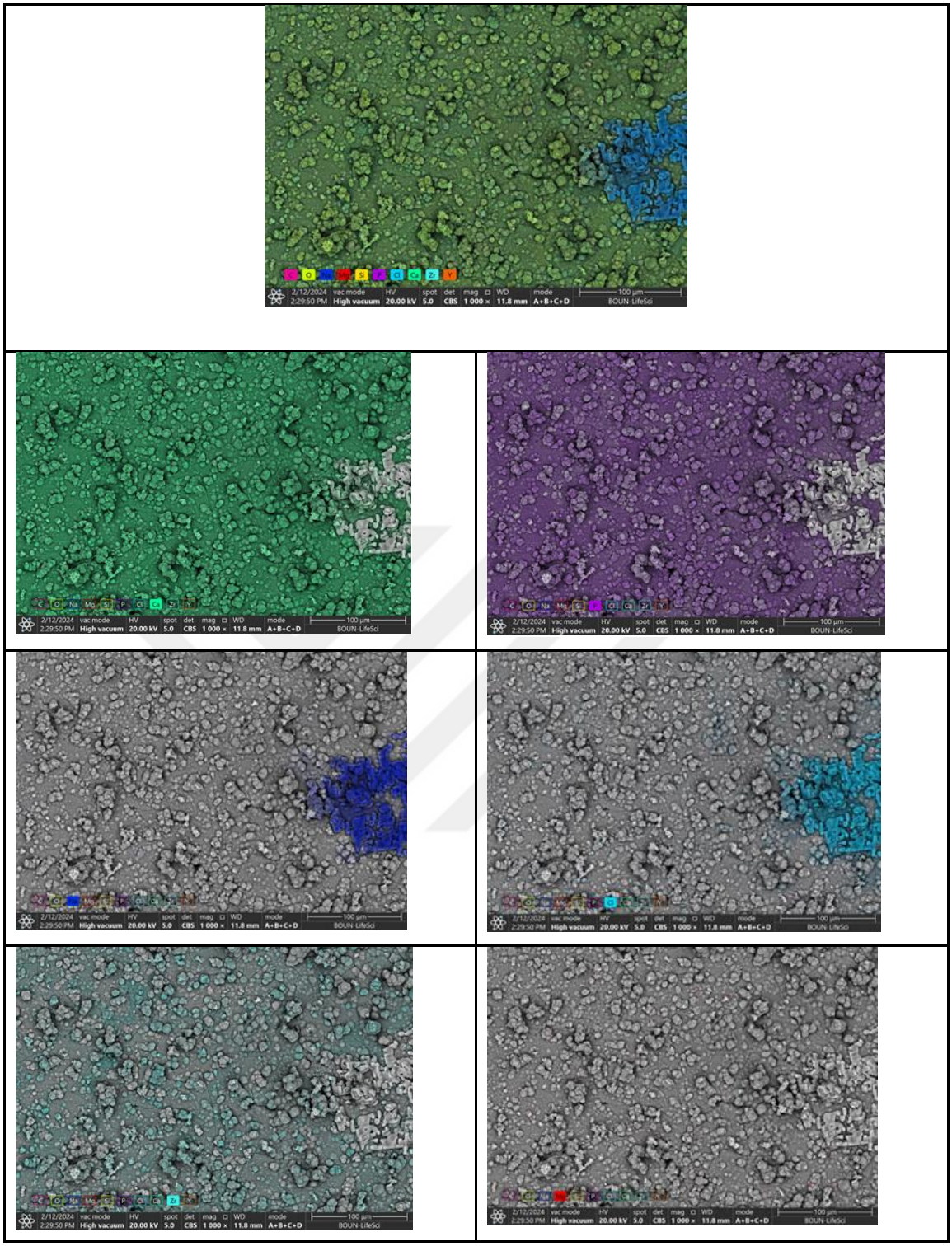


Şekil 4.26 SBF çözeltisinde 28 gün bekletilen KHA-ZrO2-La2O3 kompozitin görüntüleri

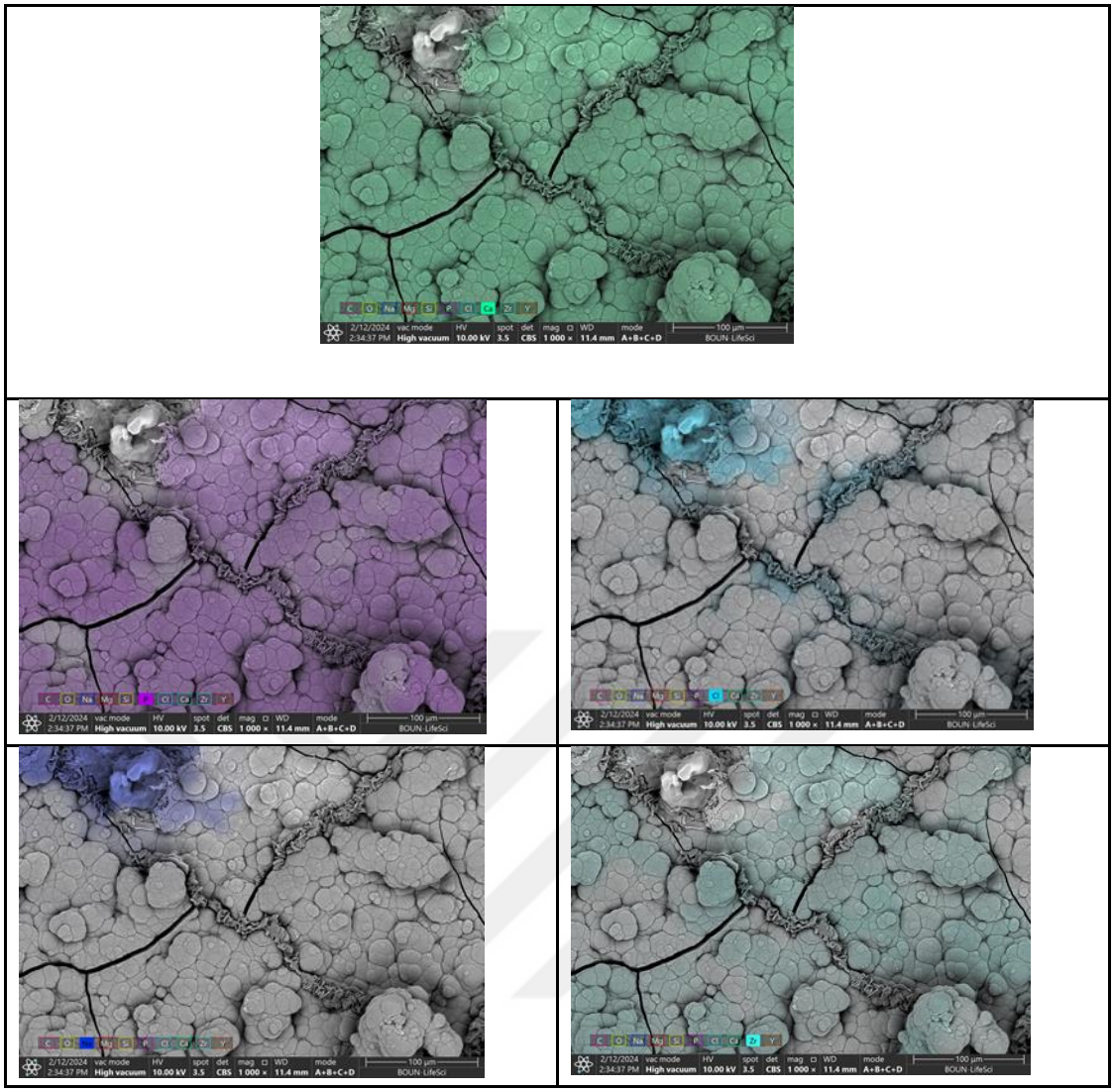
KHA-2,5Z Ca/P oranı 1250℃ olarak 7. günde 2,34 iken 2,5Y oranındaki Ca/P oranı 1300℃'de 2,12 olarak belirlendi. KHA-2,5Z 1250℃ sıcaklıkta 14.günde 2,57 değerindeyken 2,5Yoranı 1300℃'de Ca/P oranı 3,65 değerdedir. KHA-2,5Z'de 1250℃'de Ca/P oranı 21.günde 2,52 olarak değerinde belirlenirken 1300℃'de 2,5Y ilaveli malzemede Ca/P oranı 2,56 değerinde olmaktadır. 28. günde KHA-2,5Z kompozitinde 1250℃ Ca/P oranı 6,38 iken 2,5Y oranı 1300℃'de 2,77 Ca/P değerine sahiptir. 2,5Y oranında pH değerleri ortalama olarak 7.günde 7,183, 14.günde 7,166, 21.günde 7,131 olarak ve 28.günde 7,077 olarak belirlenmiştir. Hücre test sonuçlarına göre Y_2O_3 ilaveli malzemelerde 1.gün hücrelerde azalma olurken 4.gün hücrelerde artış olmuştur. 2,5Y 1300℃'deki oranda porozite değerleri %24,205±0,402'den %3,157±0,227'ye kadar düşmektedir. 2,5Y malzemesinde KHA-2,5Zr'ye göre 1300℃'de porozite oranları azalmıştır. Azalan porozite oranlarının 1300℃'de β-TCP fazın fazla olduğu ancak α-TCP fazın oluşmadığı görülmektedir. Tane boyutları artmakta porozite oranlarını düşürerek oksijen boşluklarını kapatmıştır. Hücrelerin önceki güne artması fazlardan kaynaklanmaktadır. Bu fazlardan %2,2 YPO4 oluşması yapıya sertlik kazandırırken YP3O9 malzemenin biyoaktifliğini artırmaktadır. KHA-2,5Z oranı 1250℃'de β-TCP fazı %3,6 iken 2,5Y 1300℃'de en fazla %3,8 olarak β-TCP fazı bulunmaktadır. SBF'ye göre pH değişimleri sıvı içerisine salınan iyon değişimleri ile olmaktadır. Ca/P oranların artması hücrelerin yaşamsal alanlarını artırmaktadır. %2,5Y oranında porozite oranların tane boyutları artmasıyla azalmıştır. β-TCP fazının oluşumuyla apatit kristallerin oluşumu artmıştır. YPO4 oranın 1300℃'de %2,2 olduğundan malzemede sertlik sağlayacağından 1300℃'de sinterlenen malzemede çatlaklar oluşabildiğinden YPO4 oranın oksijen oranını artırabilmektedir. KHA-2,5Z oranında CaZr4O9 fazı 1250℃'de %2,2 değerindeyken 2,5Y oranı 1300℃'de CaZr4O9 fazının %0,9 olarak azaldığı bu nedenle biyoaktifliğin yüksek olduğunu göstermektedir. Apatit kristallerin oluşması için gereken fazların oluştuğu bu nedenle biyoaktif özellik kazandığı anlaşılmaktadır. Hücre testi verilerine göre hücrelerin ilk 4 günde azalırken 7.günde artmasının nedeni β-TCP fazın biyoaktifliği sağlamasından kaynaklanmaktadır. **Şekil 4.28**'de görüldüğü üzere apatit kristallerin boyutunun 14.gün ve **şekil 4.30**'da 28.günlerde azaldığı ancak **şekil 4.27**'te 7.günde oluşan apatit boyutların **şekil 4.29**'daki 21.günde oluşan apatit boyutuna göre küçük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni Ca/P oranın aşırı yüksek olmasından apatit kristallerin azalmasına neden olmuştur. Apatit kristallerin en yüksek olduğu gün 21.günde olmaktadır.



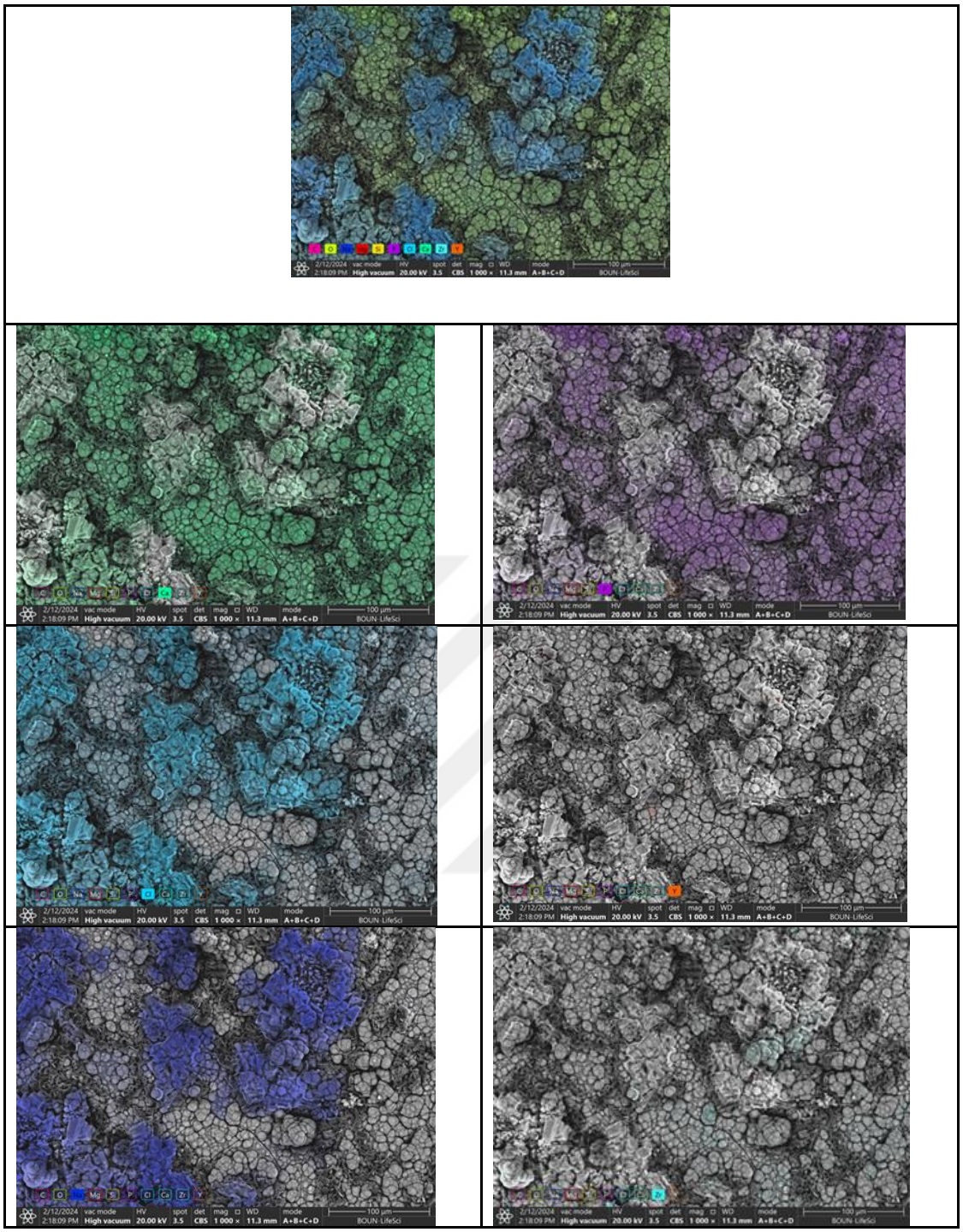
Şekil 4.25 SBF çözeltisinde 7 gün bekletilen KHA-ZrO_2-Y_2O_3 kompozitin görüntüleri



Şekil 4.26 SBF çözeltisinde 14 gün bekletilen KHA-ZrO_2-Y_2O_3 kompozitin görüntüleri



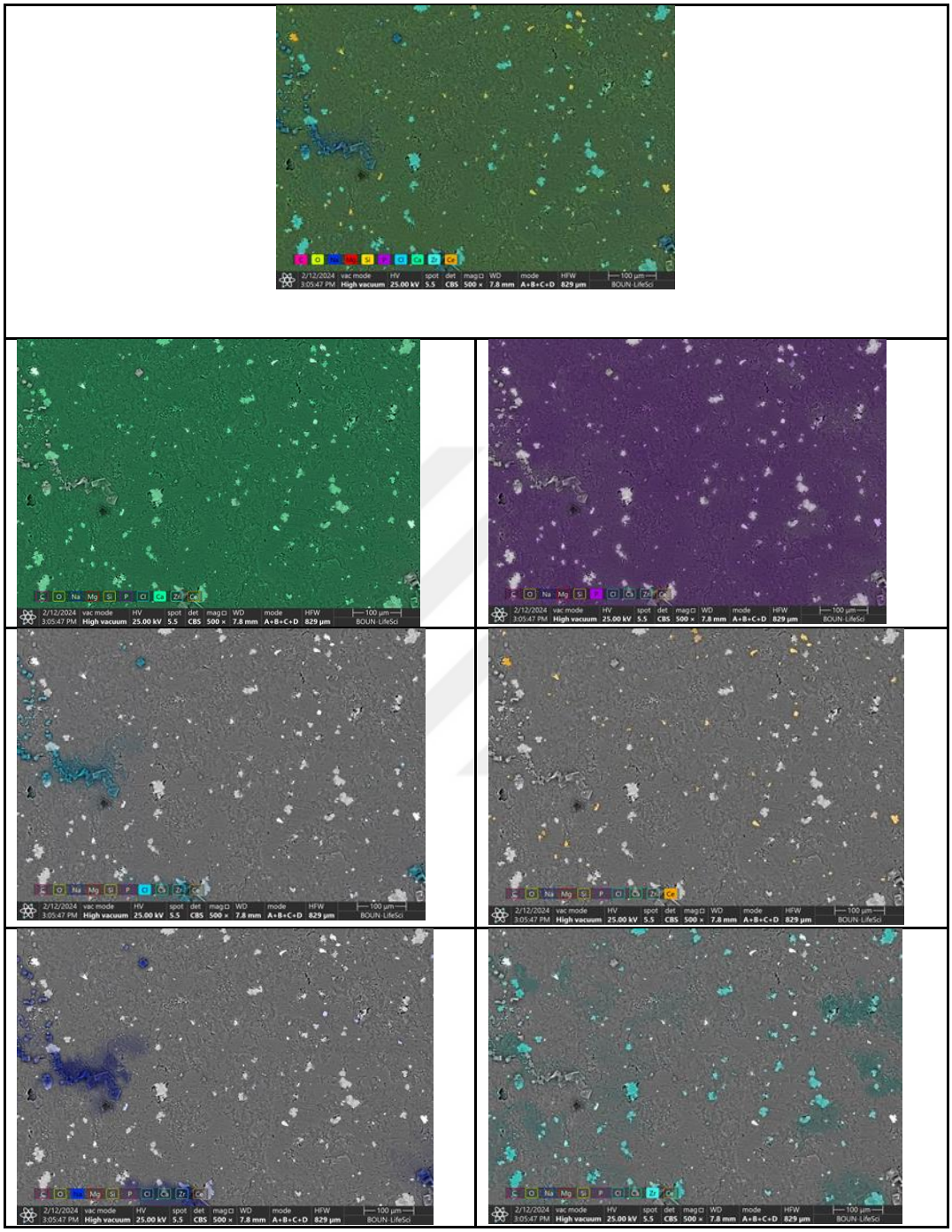
Şekil 4.27 SBF çözeltisinde 21 gün bekletilen KHA-ZrO_2-Y_2O_3 kompozitin görüntüleri



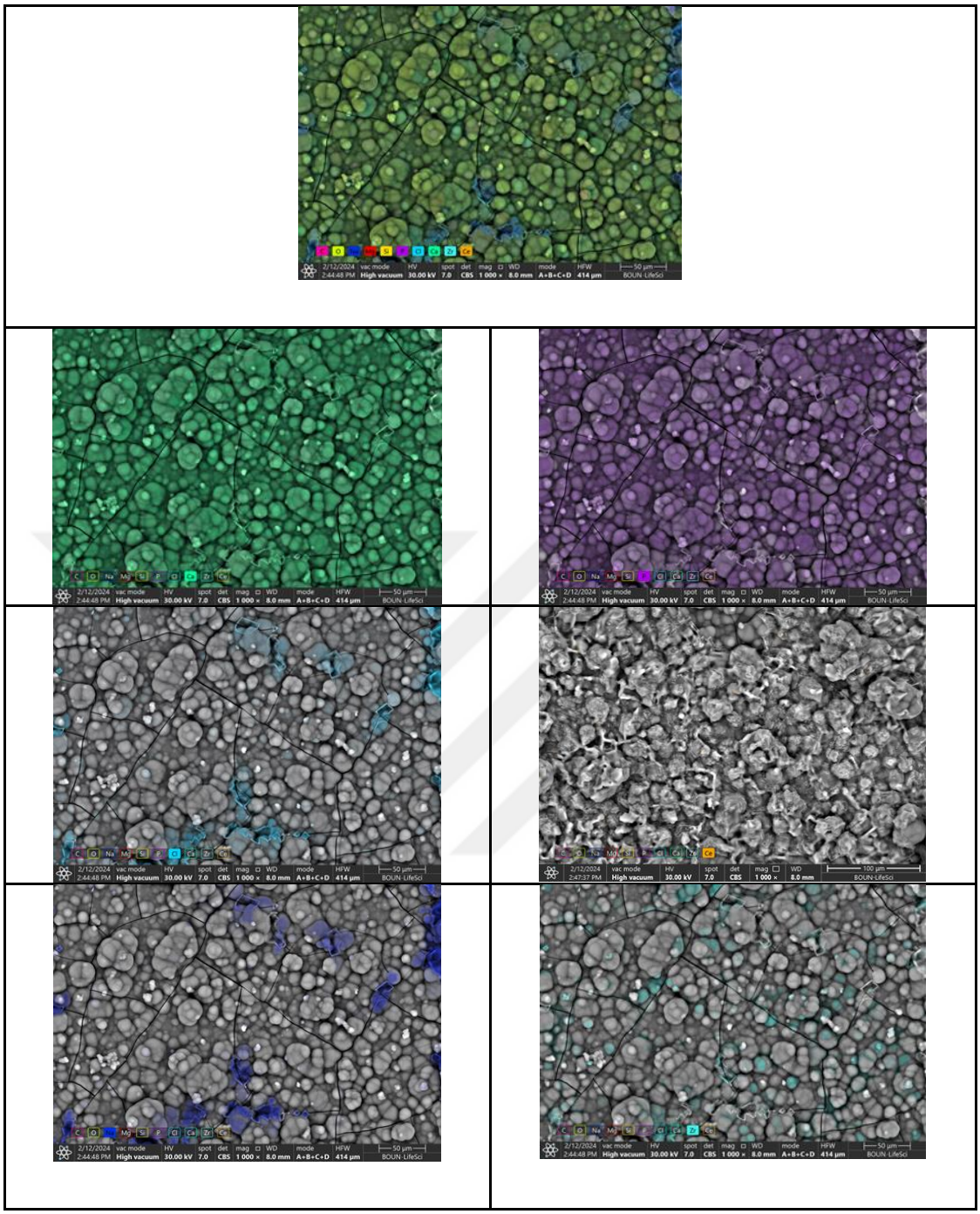
Şekil 4.28 SBF çözeltisinde 28 gün bekletilen KHA-ZrO_2-Y_2O_3 kompozitin görüntüleri

0,5 Ce malzeme oranında KHA-2,5Z ile karşılaştırıldığında 1250°C sıcaklıkta en iyi porozite oranları bulunmuştur. KHA-2,5Z Ca/P oranı 7. günde 2,34 iken 0,5 Ce malzeme ilaveli olarak Ca/P oranı 1,70 olarak belirlendi. KHA-2,5Z 14.günde 2,57 değerindeyken 0,5Ce oranı KHA ilaveli malzemede Ca/P oranı 2,61 değerindedir. KHA-2,5Z'de Ca/P oranı 21.günde 2,52 olarak değerinde belirlenirken 0,5Ce ilaveli malzemede Ca/P oranı 0,38 olmaktadır. 28. günde KHA-2,5Z kompozitinde Ca/P oranı 6,38 iken 05Ce oranı 2,20 Ca/P değerine sahiptir. 0,5Ce oranında pH değerleri ortalama 7.günde 7,104, 14.günde 7,057, 21.günde 7,060 olarak ve 28.günde 7,031 olarak belirlenmiştir. Hücre test sonuçlarına göre Ce_2O_3 ilaveli malzemelerde 1.gün hücrelerde artış olurken 4.gün hücrelerde azalma olmuştur. Bunun nedeni yapısında yoğunlaşmanın artmış olduğu ve gerekli oksijen depolanmadığından olmaktadır. KHA-2,5Zr'de 1250°C'deki porozite oranı 5,212±0,933 olmaktadır. 0,5 Ce porozite değerleri 1100°C'de %25,216±0,643 iken 1300°C'de %4,279±0,397 değerlerine gelmiştir. 1250°C'deki porozite 5,019±0,857 olduğundan KHA-2,5Zr'ye göre porozite oranları düşük olması tane boyutları arttığı için oksijen değerleri azaldığından fazla oksijen olmamasından hücrelerin çoğalmadığı azaldığını göstermektedir. β-TCP fazının oluşumuyla apatit kristallerin oluşumu artmıştır. Sıcaklık 1250°C'de β-TCP fazı %1,4 değerinde olmaktadır. CePO4 oranın %1,8 olup malzemede sertlik sağlayacağından 1250°C'deki oluşan malzemede çatlaklar oluşabildiğinden CePO4 oranın oksijen oranını yükseltebilmektedir. KHA-2,5Z oranında CaZr4O9 fazı 1250°C'de %2,2 değerindeyken 0,5Ce oranı 1250°C'de CaZr4O9 fazının %1,2 olarak azaldığı bu nedenle biyoaktifliğin yükseldiğini göstermektedir. Apatit kristallerin oluşması için gereken fazların tam oluşmadığı bu nedenle biyoaktif özellik gösteremediği anlaşılmaktadır. **Şekil 4.31**'de SBF çözeltisi içerisinde 7 gün bekletilen kompozitin görüntüsü bileşenler ile verilmektedir. En fazla Ce atomu %76 olarak belirlenmiştir. Oksijen değeri ağırlıkça %10.9 olmuştur. 1250°C-1300°C'de tane boyutları sinterlemenin etkisiyle artarak α-TCP fazı meydana gelmiştir. Bu nedenle oksijen boşlukları kapandığından porozite oranları azalmaktadır. Bir diğer nedeni malzemede CePO4 oranın artmasından dolayı yapıya sertlik kazandırarak belli bir sıcaklıkta dislokasyonlar artarak gerilmelere yol açtığından çatlamalar oluşabilmektedir. Oluşan CePO4 fazı malzemenin kırılganlığını azaltmıştır. CaZr4O9 fazı Ce oranların artışına göre oluşarak biyoaktiviteyi azaltmaktadır. **Şekil 4.32**'de görülen apatit kristallerin boyutu değişkenlik göstermektedir. 14. günde oluşan apatit kristallerin boyu 7.günde oluşan boyutlara göre küçüktür. En fazla apatit kristallerin oluşumu 14.günde olmuştur.

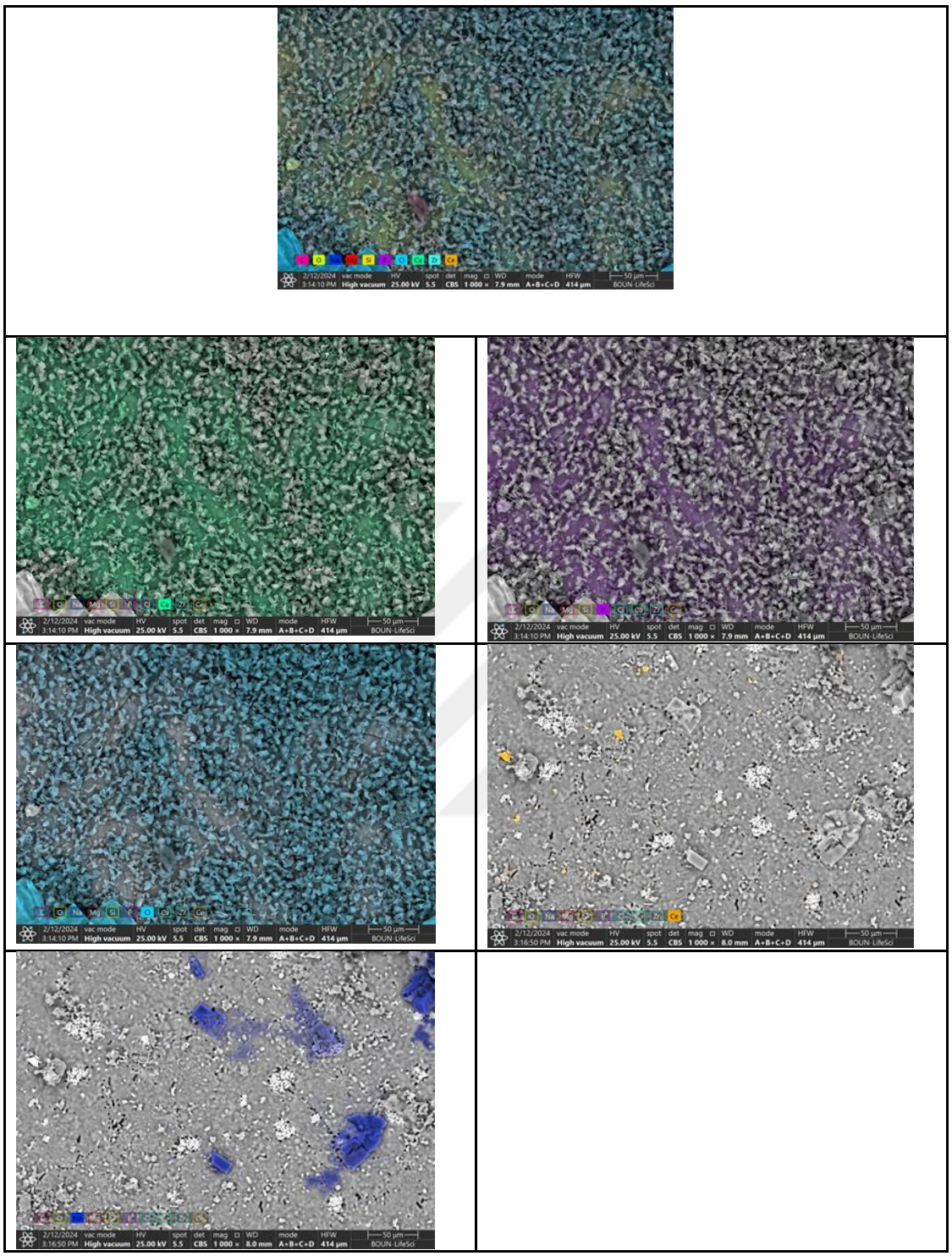
Şekil 4.33'te 21. gün ve 28.günde **şekil 4.34**'de görüldüğü üzere apatit kristallerin boyutu azalmıştır.



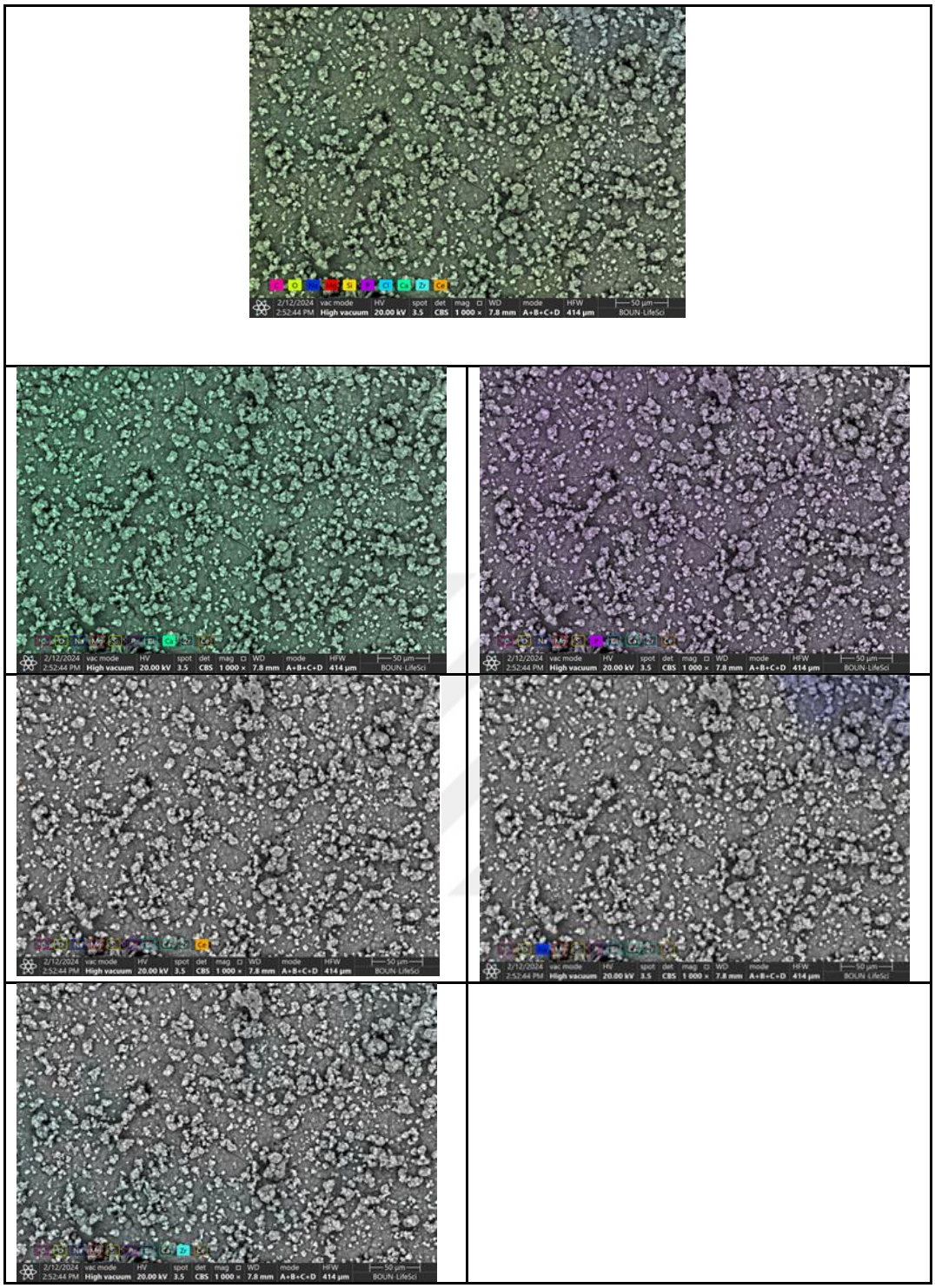
Şekil 4.29 SBF çözeltisinde 7 gün bekletilen KHA-ZrO_2-Ce_2O_3 kompozitin görüntüleri



Şekil 4.30 SBF çözeltisinde 14 gün bekletilen KHA-ZrO_2-Ce_2O_3 kompozitin görüntüleri

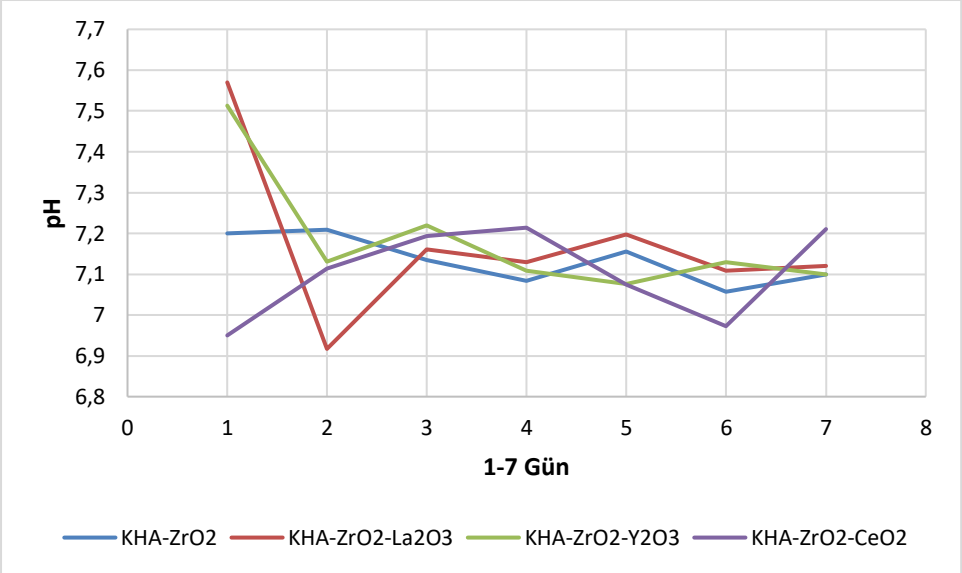


Şekil 4.31 SBF çözeltisinde 21 gün bekletilen KHA-ZrO_2-Ce_2O_3 kompozitin görüntüleri

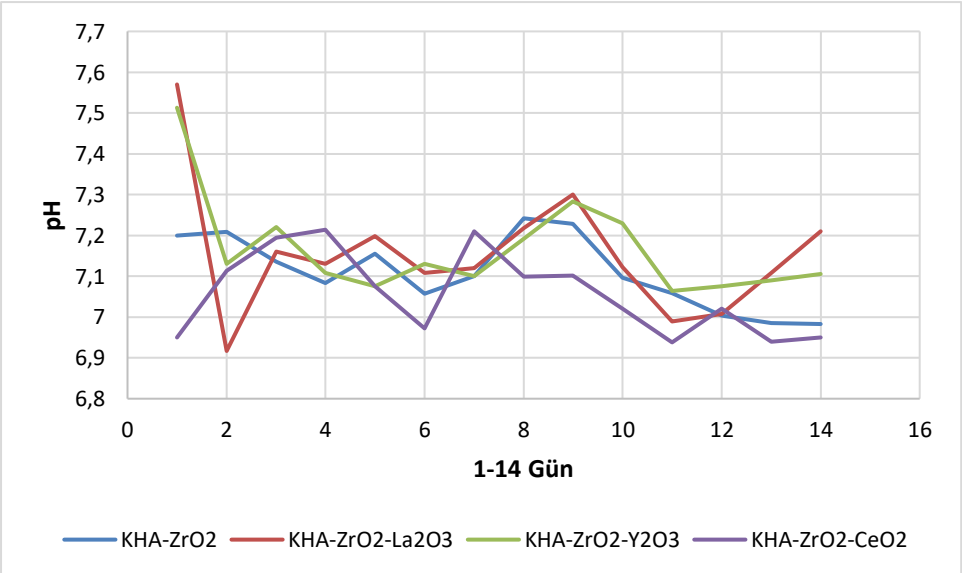


Şekil 4.32 SBF çözeltisinde 28 gün bekletilen KHA-ZrO_2-Ce_2O_3 kompozitin görüntüleri

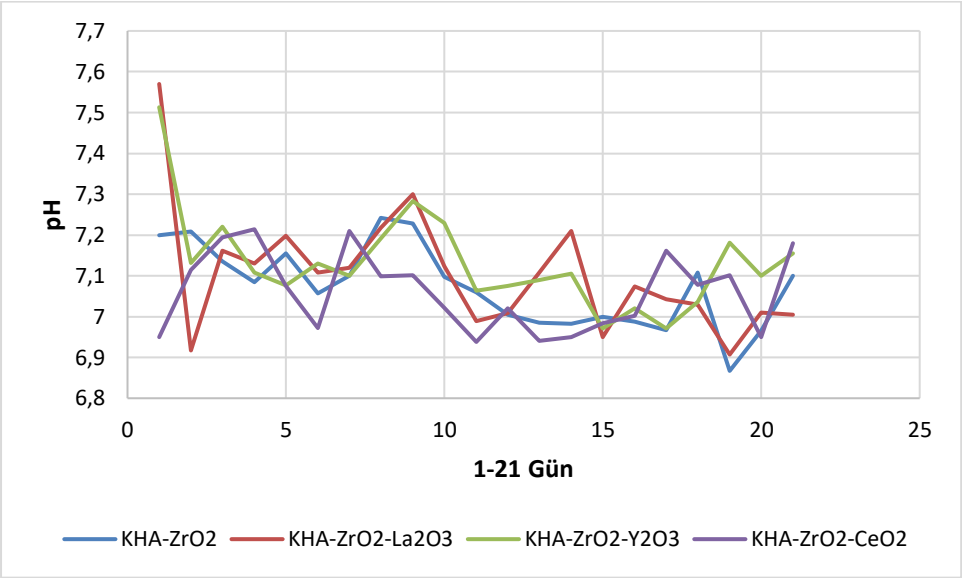
4.6 Biyolojik Davranış Ölçüm Deney Grafikleri



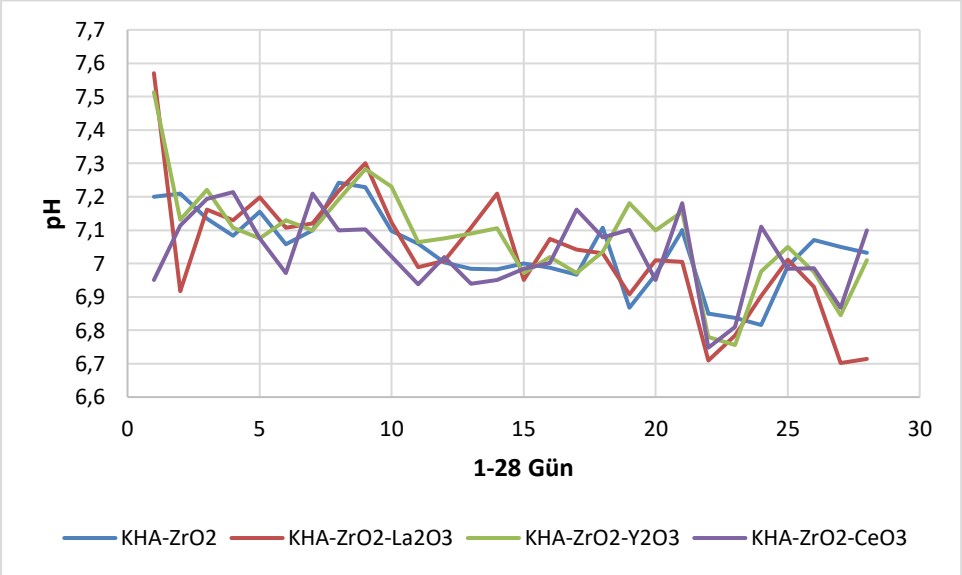
Şekil 4.33 pH ölçümü 1-7 gün



Şekil 4.34 pH ölçümü 1-14 gün

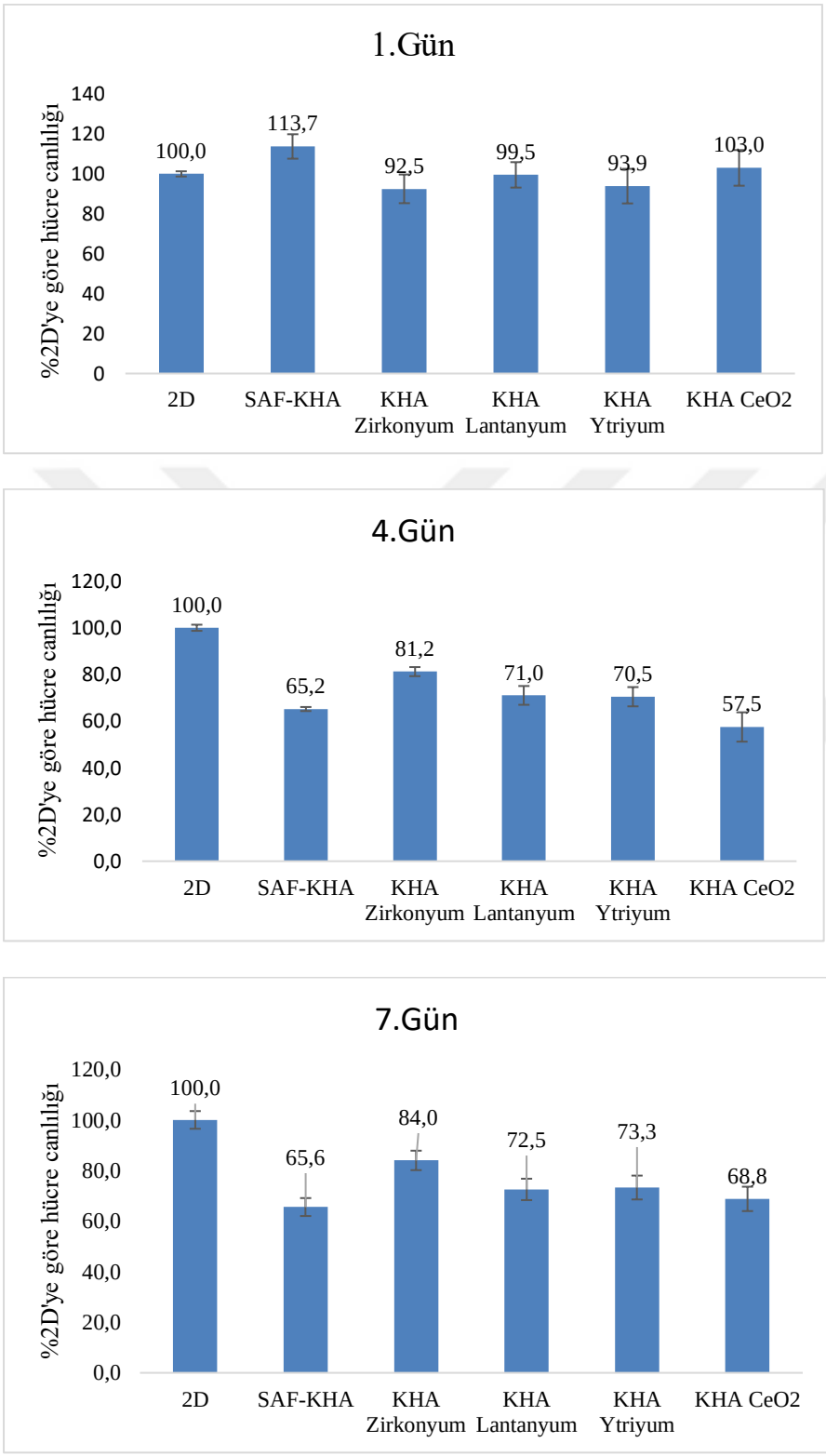


Şekil 4.35 pH ölçümü 1-21 gün



Şekil 4.36 pH ölçümü 1-28 gün

4.7 Hücre Testi Sonuçları



Şekil 4.37 Hücre testi sonuçları

DEĞERLENDİRME

1) Yoğunluk test sonuçlarına göre KHA-2.5ZrO_2 malzemesinin yoğunluk değerleri 2.34±0.015'ten 2.94±0.030 gr/cm3 olmuştur. Yoğunluk değerlerinin arttığı belirlenmiştir.

2) Porozite oranların belirlendiği test sonuçlarında KHA-2.5ZrO_2 malzemesi %27.20±0.51'den %4.14±0.71'e düşmüştür. KHA-2.5ZrO_2 malzemesinin kısmi yoğunluk değerleri yapılan testlere göre %71.88±0.78'den %91.67±1.07'ye çıkmış olduğu belirlenmiştir. KHA-2.5ZrO_2 malzemesinin sertlik testine göre sertlik değerleri 1.02±0.07'den 4.01±0.22'ye artmıştır.

3) KHA-2.5 ZrO_2 malzemesinin kırılma tokluk değerleri 0.70±0.03'ten 0.75±0.15 MPam1/2'ye artmıştır. Kırılma indeksi sonuçlarına göre KHA-2.5 ZrO_2 malzemesinin 1.45± 0.11'den 5.33±0.30 μ-1/2 olarak belirlenmiştir. Basma testleri sonuçları verilmiştir ve 53.5±3.53'ten 118±2.82'ye yükseldiği belirlenmiştir.

8) La_2O_3 ilave edilerek yoğunluk testine ait verilerde görüldüğü üzere KHA-2.5ZrO_2-0.5La_2O_3 kompozit malzemesinin yoğunluğu 2.35±0.03'ten 2.95±0.02'ye artmıştır. Yoğunluk değerlerinin artmasının nedeni malzemelerin içerisinde bulunan fazların farklı bileşenlere sahip olmasından dolayıdır.

9) Yoğunluk testine bakıldığında sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak en düşük orandaki KHA-2.5Z-0.5L kompozit malzemesinin %0.5 La_2O_3 oranında yoğunluk değerinin en yüksek malzeme olduğu görülmektedir. Diğer yapılan çalışmalarda 0.5 La_2O_3 miktarı katıldıkça yoğunluk değeri artmış ancak miktarların artmasına göre yoğunluk değerleri azalmaya başladığı görülmektedir.

10) La_2O_3 malzemesinin oranı arttıkça yoğunluk değerlerinin KHA-2.5Z-1.5L ve KHA-2.5Z-2.5L kompozit malzemelerinde düştüğü görülmektedir. La_2O_3 miktarı KHA kompozitine ağırlıkça 0.5, 1.5 ve 2.5 gr şeklinde eklenirse yoğunluk değerlerinin değişebileceği görülmüştür.

11) KHA-2.5Z-0.5L porozite değerlerinin %26.46±2.17'den %3.82±0.09 belirlenmiş porozite değerlerinde azalma olduğu görülmektedir. Kısmi yoğunluk değerinin arttığı görülmektedir %73.11±1.84'ten %92.31±0.08'e çıkmıştır. KHA-2.5Z-0.5La sertlik değeri 1.29±0.16'dan 4.15±0.61'e çıktığı görülmektedir. KHA-2.5Z-0.5La kırılma tokluk değeri 1.10±0.11'den 1.29±0.14 MPam1/2 olduğu belirlenmiştir. Kırılma indeks değeri KHA-2.5Z-0.5La malzemesinin verilen değerlerden 1.16±0.15'ten 3.22±0.27 μ-1/2 olduğu anlaşılmıştır. Basma testi sonuçlarından KHA-2.5Z-0.5La malzemesine ait

değerler 66.5±6.36'dan 121±4.24MPa'a kadar çıkmıştır.

12) KHA-2.5Z-1,5La 1100-1300 derecede yoğunluk değeri verilmiş 2,26±0.02'den 2.75±0.03g/cm3'e çıkmıştır. porozite değerlerinin test sonuçlarına göre KHA-2.5Z-1.5La kompozitinde %28.44±1.49'dan %17.18±1.33'e azaldığı görülmektedir. Kısmi yoğunluk değeri KHA-2.5Z-1.5La verilere bakıldığında 70.26±0.65'dan 78.74±1.00'e çıkmıştır. KHA-2.5Z-1.5La sertlik değeri 1100-1300 derece arasında 0.87±0.16'dan 2.45±0.25'e çıkmıştır. KHA-2.5Z-1.5La malzemesinin sıcaklık değerleriyle orantılı olarak kırılma tokluğu 0,97±0.12'den 1.12±0.07 MPa m1/2'ye çıkmıştır. KHA-2.5Z-1.5La kompozitinde kırılma indeksi değeri 0.89±0.16'dan 2.19±0.45 olduğu yapılan testlerle belirlenmiştir. Basma testi verilerine göre KHA-2.5Z-1.5La malzemesi 44.5±2.12'den 91±6.82MPa çıkmıştır.

13) KHA-2.5Z-2,5La 1100-1300 derecede yoğunluk değeri 2,19±0.07 g/cm3'ten 2,53±0.06 g/cm3'e ulaşmıştır. KHA-2.5Z-2.5La kompozitinde porozite değerlerinin azaldığı görülmektedir. KHA-2.5Z-2.5La malzemesinin kısmi yoğunluk değeri 67.66'dan 74.68'e çıkmıştır. KHA-2.5Z-2.5La sertlik değeri 1100-1300 derece arası 0.52'den 1.99'a çıkmıştır. KHA-2.5Z-2.5La kırılma tokluğu değerlerinin sıcaklık değerleriyle orantılı olarak 0,73'ten 0.99 MPa m1/2 olduğu belirlendi. KHA-2.5Z-2.5La kompozitin kırılma indeksi verileri 0.71±0.21'den 2.00±0.37'ye artmıştır. Basma testi sonuçlarına göre KHA-2.5Z-2.5La malzemesinin 43±2.48'den 72±8.48'e çıkmıştır.

14) KHA-2.5Z-0.5Y malzemesinin yoğunluk değeri 2.45 g/cm3 ten 2.99 g/cm3'e çıkmıştır. KHA-2.5Z-0.5Y malzemesi incelendiğinde 23.20±0.87'den 3.47±0.59'a porozite değerlerinde azalma olduğu görülmektedir. KHA-2.5Z-0.5Y kısmi yoğunluk değeri 76.79±0.72'den 93.23±1.65'e ulaşmıştır. KHA-2.5Z-0.5Y sertlik değeri 1.35±0.21'den 4.08±0.15'e çıkmıştır. KHA-2.5Z-0.5Y sıcaklık değerleriyle orantılı olarak kırılma tokluğu 0,93±0.11'den 1,54±0.23 MPa m1/2'ye yükselmiştir. KHA-2.5Z-0.5Y malzemesinin kırılma indeksi test sonuçlarına göre 1.44±0.10'dan 2.64±0.10'a artmıştır. KHA-2.5Z-0.5Y basma testinde 69±8.48'den 141.5±7.77 olarak değerler görülmektedir.

15) KHA-2.5Z-1.5Y malzemesi 1100-1300 derecede yoğunluk değeri 2,44±0.03 g/cm3'ten 3.00±0.01 g/cm3'e çıkmıştır. KHA-2.5Z-1.5Y kompozitinde 23.08±0.94'ten 3.47±0.59'a düşerek porozite değerlerinin azaldığı görülmektedir. Kısmi yoğunluk değeri KHA-2.5Z-1.5Y 76.28±0.99'dan 93.29±0.52'ye çıkmıştır. KHA-2.5Z-1.5Y sertlik değeri 1100-1300 derece arası 1.22±0.10'dan 4.35±0.14'e çıktığı anlaşılmaktadır. Kırılma tokluğu KHA-2.5Z-1.5Y malzemesi sıcaklık değerleriyle

orantılı olarak 0,82'den 1.81 MPa m1/2'ye çıkmıştır. KHA-2.5Z-1.5Y malzemesinin kırılma indeksi değerleri 1.47±0.13'den 2.39±0.07 olarak verilmiştir.

16) KHA-2.5Z-2,5Y 1100-1300 derecede yoğunluk değeri 2,43 g/cm3'ten 3,01 g/cm3'e ulaşmıştır. KHA-2.5Z-2.5Y kompozitinde porozite değerlerinin 24.20±0.40'dan 3.15±0.22'ye azaldığı görülmektedir. Kısmi yoğunluk değeri KHA-2.5Z-2.5Y 75.58±0.35'den 94.34±0.28'e çıkmıştır. KHA-2.5Z-2.5Y sertlik değeri 1100-1300 derece arasında 1.21±0.13'den 4.41±0.20'ye çıkmıştır. KHA-2.5Z-2.5Y sıcaklık değerleriyle orantılı olarak kırılma tokluğu 0,78±0.28'den 2.01±0.24 MPa m1/2'ye çıkmıştır. KHA-2.5Z-2.5Y kırılma indeksi değeri 1.55±0.08'den 2.24±0.10 olduğu bulunmuştur. KHA-2.5Z-2.5Y basma testinde değerler 58±4.24'den 171.5±6.40'a yükselmiştir.

17) KHA-2.5Z-0.5Ce porozite değerlerinin %25.21±0.64'den %4.27±0.39'a belirlenmiş porozite değerlerinde azalma olmuştur. KHA-2.5Z-0.5Ce kısmi yoğunluk değerinin arttığı görülmektedir %74.20±0,57'den %92.25±0.15'e çıkmıştır. KHA-2.5Z-0.5Ce sertlik değeri 1.35±0.29'dan 3.91±0.18'e çıkmıştır. KHA-2.5Z-0.5Ce kırılma tokluk değeri 1.39±0.07'den 2.10±0.28 MPam1/2 olduğu belirlenmiştir. Kırılma indeks değeri KHA-2.5Z-0.5Ce malzemesinin verilen değerlerden 0.97±0.21'den 1.85±0.08 μ-1/2 olduğu bulunmuştur. Basma testinde KHA-2.5Z-0.5Ce malzemesine ait değerler 62.64±4.94'den 132±5.43 MPa'a kadar çıkmıştır.

18) KHA-2.5Z-1.5Ce ait yoğunluk değeri 2.37±0.003'ten 2.96±0.003 g/cm3'tür. KHA-2.5Z-1.5Ce malzemesinin porozite değerlerindede azalış %25.82±0.13'ten %4.71±0.05 olacak şeklinde görülür. Kısmi yoğunluk değeri KHA-2.5Z-1.5Ce malzemesine ait %73.63±0.10'dan %92.11±0.11 aralığındadır. KHA-2.5Z-1.5Ce malzemesinin sertlik değeri 1.25±0.07'den 3.47±0.65 şeklindedir. KHA-2.5Z-1.5Ce kırılma tokluğu değerlerinin sinterlenme sıcaklıklarına göre 1.23±0.14'den 1.82±0.16 MPa m1/2 olduğu belirlendi. KHA-2.5Z-1.5Ce kompozitin kırılma indeksi verileri 1.01±0.05'ten 2.03±0.06'ya artmıştır. Basma testi sonuçlarına göre KHA-2.5Z-1.5Ce malzemesinin basma dayanımı 61.32±9.50'den 130±7.81'e çıkmıştır.

19) KHA-2.5Z-2,5Ce yoğunluk değeri 2.29±0.01'den 2.87±0.01g/cm3'e çıkmıştır. Porozite değerlerine göre KHA-2.5Z-2.5Ce kompoziti %27.73±0.25'ten %5.13±0.56'ya azaldığı görülmektedir. Kısmi yoğunluk değeri KHA-2.5Z-2.5Ce malzemesine ait verilere bakıldığında 70.90±0.42'den 91.77±0.36'ya artmıştır. KHA-2.5Z-2.5Ce sertlik değeri 1100-1300 derece arasında 1.02±0.16'dan 3.00±0.42'ye çıkmıştır. KHA-2.5Z-2.5Ce malzemesinin kırılma tokluğu 1.08±0.12'den 1.69±0.15

MPa m1/2'ye çıkmıştır. KHA-2.5Z-2.5Ce kompozitinde kırılma indeksi değeri 0.94±0.15'ten 1.77±0.25 olduğu yapılan testlerle belirlenmiştir. Basma testi verilerine göre KHA-2.5Z-2.5Ce malzemesi 54.08±9.19'dan 103±9.19 MPa çıkmıştır.

20) Ytriyum oksit miktarının 2.5 gr olarak koyun HA kompozitine ilavesiyle yoğunluk değeri KHA malzemesine ve KHA kompozit malzemesine göre Y_2O_3 miktarlarında 0.5, 1.5 ve 2.5 oranlarında malzemelere katılmasıyla yoğunluk değerleri artmıştır.

21) Ytriyum oksit malzemesinin erime sıcaklığı yüksek olmasından dolayı dayanıklı bir malzemedir. Yüksek yoğunlukta sinterlenebilen malzeme olduğundan yoğunluk değerleri Y_2O_3 miktarı fazla katılmasıyla artmaya başlamıştır. Sinterleme sıcaklıkları arttıkçada yoğunluk değerleri artmıştır. Bu nedenle en yüksek yoğunluk değerine sahip olan malzeme KHA-2.5Z-2.5Y'dir. KHA kompozit malzemelerinde Y_2O_3 miktarı az katıldıkça yoğunluk değerleri düşmektedir. KHA en düşük yoğunluk değerine sahip olduğu görülmektedir. Bunun sebebi malzemenin kendisinin yoğunluk değerlerini yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmasından kaynaklı ve oluşturduğu fazların özelliklerinden kaynaklı olabilmektedir mekanik olarak özelliklerinin yüksek olmasından kaynaklı olabilmektedir. Oluşan fazlar HA, CaYP7O20, CaZr4O9, β-TCP, YP3O9, YPO4 fazlarıdır. YP3O9 ve YPO4 fazları 1200°C'den sonra oluşmuşlardır. En yüksek oranda HA bulunmaktadır.

22) Ce_2O_3 malzemesinin KHA kompozitine zirkonyum ilave edilmesiyle yoğunluk değerlerinin KHA kompozit KHA-2.5Z olan malzemenin yoğunluk değerlerinin yüksek olduğu görülüyor özellikle 1200°C 2.74 g/cm3 daha sonra Ce_2O_3 malzemesinin ilavesiyle sinterleme sıcaklıklara göre 1200°C de sırasıyla KHA-2.5Z-0.5C, KHA-2.5Z-1.5C, KHA-2.5Z-2.5C 2.76 gr/cm3, 2,77 gr/cm3, 2,75 gr/cm3 yoğunluk değerleri görülmektedir. Yoğunluk değerleri sıcaklıkla birlikte artış göstermiştir. Ce_2O_3 de ilavelerin artması burada yoğunluğunu biraz düşürmekte aynı sıcaklık altında fakat normal kendi içerisinde yoğunluğunun belli bir malzemede sıcaklıkları yükseldikçe artış gösterdiği gözükmektedir. Bunun sebebi Ce_2O_3 malzemesinin sert bir malzeme olması ve burada tane sınırlarının zayıflamasıyla bu malzemeler içerisinde kırılmalar mevcut olabileceği için ayriyeten o kırılma esnasında oksijen ortaya çıkacağından dolayı Ce_2O_3 miktarı arttıkça yoğunluğu düşürmekte olduğunu görmekteyiz. Fakat sıcaklıklara baktığımız zaman sıcaklık yükseldikçe Ce_2O_3 miktarına bağlı olarak yoğunluk değerleri artmış olmaktadır.

23) 1100℃ ve 1150℃'de KHA-Z'ye kıyasla daha yüksek yoğunluklar elde edilmişken, artan Ce_2O_3 ile azalmıştır. Tüm sıcaklıklarda Ce_2O_3 ilavesiyle KHA-Z'nin yoğunluğunun artması sağlanmıştır. Ancak 1200℃'nin altında artan Ce_2O_3 oranıyla yoğunluklar azalmıştır. (1100℃'de 2,377-0,018'den 2,297-0,013 g/cm3'e, 1150℃'de 2,565-0,012'den 2,514-0,018 g/cm3'e). Bunun sebebi Ce_2O_3 oranların artmasıyla artan sıcaklıkla sinterlenebilme davranışının azalmasıdır. Bunun bir diğer nedeni XRD de oluşan fazlar; Ca-Ce-P-O-Zr, KHA'nın bozunma oranını etkilemiş olabilir. Oluşan fazların HA ile benzer kafes yapılarında olmasından α-TCP, β-TCP, ($Ca_3Ce(PO_4)_3$), CaO fazlarının oluşmasından dolayıdır. Çalışmamızda 1200℃ ve üzerinde ise artan Ce_2O_3 oranı ile yoğunluk azalırken %1.5 Ce_2O_3 oranlarında yoğunluk değerleri artış gösterebilmiştir. (1200℃'de 2,761-0,070'ten 2,750-0,021 gr/cm3'e, 1250℃'de 2,892-0,046 gr/cm3'ten 2,854-0,013gr/cm3'e, 1300℃'de 2,955-0,005 gr/cm3'ten 2,874-0,011 gr/cm3'e). En iyi yoğunluk değeri 1300℃'de 2,944-0,034 gr/cm3 %1,5 Ce_2O_3 oranında elde edilmiştir. Bunun nedeni Ce_2O_3 oranı arttıkça stabiliteyi artırdığını bu nedenle taneleraası ayrılmaya neden olduğunu ve yer değiştirmeyi zorlaştırdığını bu nedenle bozunma davranışını etkilemiş olabilmektedir.

24) Artan sıcaklıkla gözenekler azalmıştır. KHA-Z için %27,203-0,518'den %4,414-0,713'e, KHA-2.5Z-0,5C için %25,216-0,643'ten %4,279-0,397'ye, KHA-2.5Z-1.5C için 25,828-0,132'den 4,715-0,055'e, KHA-2.5Z-2.5C için 27,735-0,255'ten 5,132-0,561 değerlerine gerilemiştir. Artan Ce_2O_3 oranı ile gözenek oranları artış göstermiştir. Ce_2O_3 oranının artmasıyla yoğunlaşma davranışı azalmıştır. (1100℃'de %25,21±0,643'ten %27,735±0,255'e, 1150℃'de %18,181±0,519'dan %20,23±0,647'e, 1200℃'de %9,587±0,394'ten %10,149±1,049'a, 1250℃'de %5,019±0,185'ten %6,353±0,801'e, 1300℃'de %4,27±0,397'den %5,132±0,561'e) Ce_2O_3 oranı arttıkça dekompozisyon artmış olmasıdır. Çünkü OH- grubunun HA bünyesinden uzaklaşması gözenekliliğin artmasına neden olmuştur.

25) KHA-Z'nin artan sıcaklıkla kısmi yoğunlukları artmıştır (1100℃'de 71,883±0,786'dan 1300℃'de 91,676±1,071'e). KHA-Z'ye göre Ce_2O_3 oranları arttıkça kısmi yoğunluklar artmaya devam etmiştir. 1200℃'nin altında kısmi yoğunluk, artan Ce_2O_3 oranıyla azalırken (1100℃'de 74,204±0,579'dan 70,903±0,425'e 1150C'de 80,086±0,376'dan 77,604±0,579'a), 1200℃'de artış görülmüştür. (86,191±0,219'dan 86,861±0,650). Bunun nedeni Ce_2O_3 malzemesinin sinterleme sıcaklığıyla etkisinin olmayışıdır.

26) 1200℃ altında Ce_2O_3 arttıkça KHA-Z'ye göre kısmi yoğunluk artarken 1100℃'de

2,5 Ce_2O_3 oranında kısmi yoğunluk azalmıştır. Gözeneklilik fazla olduğu için sinterlenmesi zorlaşmıştır. Sinterlenebilmede 1300°C'de %0,5 Ce_2O_3 oranı en yüksek kısmi yoğunluk değerlerini göstermiştir. Bunun nedeni sinterleme davranışların iyileştirilme yöntemlerinden kaynaklanabilir. Yoğunlaşmanın artmasıyla HA'in kristalliliğinin azalması ve çözünmenin artışı olabilmektedir.

27) 1200°C'nin üstünde Ce_2O_3 oranı arttıkça kısmi yoğunluk azalmıştır (1250°C'de 90,286±0,233'ten 89,611±0,422'ye, 1300°C'de 92,257±0,159'dan 91,775±0,365'e). Sinterleme sıcaklık artışıyla mikroçatlakların oluşmasından dolayı kısmi yoğunluk değerleri düşmüş olabilir. Zirkonyanın sıcaklıkla tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşmesiyle ilave edilen metal oksitli bileşenle yapıda bozulmaya malzemede çatlakların oluşmasının termal etkisiyle sonuçlanabilmektedir.

28) 1100°C-1300°C sıcaklıklarda KHA-Z'nin sertlik değerlerinde 1,020±0,078'den 4,015±0,228'e artış görülmüştür. Ce_2O_3 oranların artmasıyla sertlik değerlerin KHA-Z'ye göre azaldığı görülmektedir (1100°C 1,357±0,298'den 1,025±0,167'ye, 1150°C'de 1,769±0,195'ten 1,283±0,198'e, 1200°C'de 3,231±0,372'den 1,766±0,444'e, 1250°C'de 4,013±0,128'den 2,832±0,356'ya, 1300°C'de 3,910±0,187'den 3,005±0,424'e). Bunun sebebi öğütme sırasında bazı impürüteler olabileceğinden homojen olmamasından kaynaklı olabilir. Bununla birlikte sıcaklık artışıyla yoğunlaşmanın azalmasından dolayı olabilir. Ce_2O_3 miktarının fazla olmasında sinterleme davranışlarını olumsuz etkilemektedir. Çünkü serya miktarı arttıkça HA'in kristalliği azalır bu nedenle malzemede aktivasyon enerjisinin düşmesiyle difüzyon artışı olmaktadır ve malzeme dekompoze olmaya başlayacaktır. Yapılan yöntem çeşitliliğiyle sinterleme davranışların iyileştirilmesiyle mekanik özelliklerin artışı sağlanabilmektedir.

29)1100C-1250C sıcaklıklarda Ce_2O_3 oranları arttıkça işlenebilirliği KHA-Z'ye göre azalmıştır. Ce_2O_3 oranları artarken kırılganlık indeksi azalmıştır. 0,5 Ce_2O_3 ve 1,5 Ce_2O_3 oranlarında KHA-Z'ye göre kırılganlık indeksi azaldığı görülür. 2,5 Ce_2O_3 oranında kırılganlık indeks değerleri düşmektedir. 1300°C sıcaklıkta 1,5 Ce_2O_3 ve 0,5 Ce_2O_3 oranlarındaki kırılganlık indeksi 2,5 Ce_2O_3 oranına göre yüksektir. Bunun nedeni sertlik değerlerinin değişkenlik göstermesi olabilir.

30)Ce_2O_3 oranları arttıkça basma mukavemetleri azalmıştır. %0.5, %1.5, %2.5 oranlarında sırasıyla 1100°C'de 62,64±4,94; 61,32±9,50; 54,08±9,19; 1150°C'de 100±4,74; 94±6,36; 92,67±10,69; 1200°C'de 129±2,12; 119,81±10,01; 117,96±5,65; 1250°C'de 161±5,65; 145,29±8,38; 138±5,65; 1300°C'de 132±5,43; 130±7,81; 103±9,19 değerleri belirlenmiştir. Ce_2O_3 oranların artmasıyla basma mukavemetlerinde

KHA-Z ye göre artış görülürken 1300℃ sıcaklıklarda basma mukavemetlerinde azalmalar görülmektedir. KHA-Z'ye göre Ce_2O_3 oranların artışıyla basma mukavemetleri sıcaklıklara bağlı artmıştır. 0,5 Ce_2O_3 oranında sinterleme sıcaklığıyla yüksek basma mukavemetleri elde edilmiş ancak Ce_2O_3 miktarın artmasıyla değerlerde azalmalar görülmüştür. Bunun nedeni yoğunluk miktarlarıyla ilgili olabilir.

KAYNAKÇA

[1] Hu, Y., X, M. (2004) Comparison of hydroxyapatite ceramics and hydroxyapatite /borosilicate glass composites prepared by slip casting. Ceramics International, 1787-1791.

[2] Qu, H., Wei, M. (2006) The effect of fluoride contents in fluoridated hydroxyapatite on osteoblast behavior. Acta Biomaterialia, 2, 113-119.

[3] Putlayev, V., Veresov, A., Pulkin, M., Soin, A., Kuznetsov, V. (2006) Siliconsubstituted hydroxyapatite ceramics (Si-HAp): densification and grain growth through the prism of sintering theories. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 37, 416-421.

[4] Ielo, I., Calabrese, G., Luca, G. D., and Conoci, S. (2022) Recent Advances in Hydroxyapatite-Based Biocomposites for Bone Tissue Regeneration in Orthopedics. Int. J. Mol. Sci, 23, 9721.

[5] Gomes, D. S., Santos, A. M. C., Neves, G. A., Menezes, R. R. (2019) A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine. Cerâmica, 65, 282-302.

[6] Szcześ, A., Hołysz, L., Chibowski, E. (2017) Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications. Advances in Colloid and Interface Science, 321-330.

[7] Dubey, D. K., Tomar, V. (2009) Role of hydroxyapatite crystal shape in nanoscale mechanical behavior of model tropocollagen–hydroxyapatite hard biomaterials. Materials Science and Engineering C, 29, 2133–2140.

[8] Pokhrel, S. (2018) Hydroxyapatite: Preparation, Properties and Its Biomedical Applications. Advances in Chemical Engineering and Science, 8, 225-240.

[9] Munir, M. U., Salman, S., Ihsan, A., Elsaman, T. (2022) Synthesis, Characterization, Functionalization and Bio-Applications of Hydroxyapatite Nanomaterials: An Overview. International Journal of Nanomedicine, 17, 1903–1925.

[10] Biedrzycka, A., Skwarek, E., Hanna, U. M. (2021) Hydroxyapatite with magnetic core: Synthesis methods, properties, adsorption and medical applications. Advances in Colloid and Interface Science, 291.

[11] Mucalo, M.R. (2015) Animal-bone derived hydroxyapatite in biomedical applications. Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications, 307-342.

[12] Youness, R. A., Saleh, H. A., Taha, M. A. (2023) Microstructure and Elastic Properties of Hydroxyapatite/Alumina Nanocomposites Prepared by Mechanical Alloying Technique for Biomedical Applications. Biointerface Research in Applied Chemistry, 4, 395.

[13] Borciani, G., Fischetti, T., Ciapetti, G., Montesissa M., Baldini, N., Graziani, G. (2023) Marine biological waste as a source of hydroxyapatite for bone tissue engineering applications. Ceramics International, 49, 1572–1584.

[14] Vijayaraghavan P., Rathi, M.A., Almaary, K. S., Alkhattaf F. S., Elbadawi Y. B., Chang S. W., Ravindran B. (2022) Preparation and antibacterial application of hydroxyapatite doped Silver nanoparticles derived from chicken bone. Journal of King Saud University – Science, 34, 101749.

[15] Jang, J. H., Oh, B., Lee, E. J. (2021) Crystalline hydroxyapatite/graphene oxide complex by low-temperature sol-gel synthesis and its Characterization. Ceramics International, 47, 27677-27684.

[16] Gutierrez, C. F. R., Restrepo, S. M. L., Real, A. D., Mondragón, M. A. (2017) Effect of the temperature and sintering time on the thermal, structural, morphological, and vibrational properties of hydroxyapatite derived from pig bone. Ceramics International, 43, 7552-7559.

[17] Radulescu, D. E., Neacsu, I. A., Grumezescu, A. M., Andronescu, E. (2022) Novel Trends into the Development of Natural Hydroxyapatite-Based Polymeric Composites for Bone Tissue Engineering. Polymers, 14.

[18] Mohan, N., Palangadan, R., Fernandez, F. B., Varma, H. (2018) Preparation of hydroxyapatite porous scaffold from a ‘coral-like’ synthetic inorganic precursor for use as a bone substitute and a drug delivery vehicle. Materials Science & Engineering C, 92, 329-337.

[19] Kweh, S.W.K., Khor, K.A., Cheang, P. (1999) The production and characterization of hydroxyapatite (HA) powders. Journalf of Materials Processing Technology, 373-377.

[20] Lee, E. J., Kim, H. E. (2006) Production of Hydroxyapatite/Bioactive Glass Biomedical Compositesby the Hot-Pressing Technique. Communications of the American Ceramic Society, 89, 3593–3596.

[21] Kiani, D., Baltrusaitis, J. (2021) Surface chemistry of hydroxyapatite for sustainable n-butanol production from bio-ethanol. Chem Catalysis, 1, 782–801.

[22] Hammood, A. S., Hassan, S. S., Alkhafagy, M. T., Jaber, H. L. (2019) Effect of calcination temperature on characterization of natural hydroxyapatite prepared from carp fish bones. SN Applied Sciences, 1, 436.

[23] Ramesh, S., Loo, Z.Z., Tan, C.Y., Chew, W. J. K., Ching, Y.C., Tarlochan, F., Chandran, H., Krishnasamy, S., Bang, L.T., Sarhan, A. A. D. (2018) Characterization of biogenic hydroxyapatite derived from animal bones for biomedical applications. Ceramics International, 44, 9, 10525-10530.

[24] Oktar, F. N., Unal, S., Gunduz, O., Nissan, B. B., Macha, I. J., Akyol, S., Duta, L., Ekren, N., Altan, E., Yetmez, M. (2022) Marine-derived bioceramics for orthopedic, reconstructive and dental surgery applications. Journal of the Australian Ceramic Society 59, 57–81.

[25] Atemni, I., Ouaf, R., Hjouji, K., Mehdaoui, I., Ainane, A., Ainane, T., Taleb, M., Rais, Z. (2023). Extraction and characterization of natural hydroxyapatite derived from animal bones using the thermal treatment process. Emergent Materials, 6, 551–560.

[26] Mondal, B., Mondal, S., Mondal, A., Mandal, N. (2016) Fish scale derived hydroxyapatite scaffold for bone tissue engineering. Materials Characterization, 121, 112-124.

[27] Patel, D. K., Kim, M. H., Lim, K.T. (2019) Synthesis and Characterization of Eggshell-Derived Hydroxyapatite Bioceramics. Journal of Biosystems Engineering, 44, 128–133.

[28] Esmaeilkhanian, A., Sharifianjazi, F., Abouchenari, A., Rouhani, A., Parvin N., Irani, M. (2019) Synthesis and Characterization of Natural Nano-hydroxyapatite Derived from Turkey Femur-Bone Waste. Applied Biochemistry and Biotechnology, 189, 919–932.

[29] Pon-On, W., Suntornsaratoon, P., Charoenphandhu, N., Thongbunchoo, J., Krishnamra, N., Tang, I. M. (2016) Hydroxyapatite from fish scale for potential use as bone scaffold or regenerative Material. Materials Science and Engineering: C, 1, 183-189.

[30] Ferreira, C.R.D., Santiago, A.A.G., Vasconcelos, R.C., Paiva, D.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.

[31] Figueiredo, M., Fernando, A., Martins, G., Freitas, J., Judas, F., Figueiredo, H. (2010) Effect of the calcination temperature on the composition and microstructure of hydroxyapatite derived from human and animal bone. Ceramics International, 36, 2383–2393.

[32] Barua, E., Das, A., Pamu, D., Deoghare, A. B., Deb, P., Lala, S. D., Chatterjee, S. (2019) Effect of thermal treatment on the physico-chemical properties of bioactive hydroxyapatite derived from caprine bone bio-waste. Ceramics International, 45.

[33] Osuchukwu, O.A., Salihi, A., Abdullahi, I., Obada, D.O. (2022) Synthesis and characterization of sol–gel derived hydroxyapatite from a novel mix of two natural biowastes and their potentials for biomedical applications. Materials Today: Proceedings, 62, 4182-4187.

[34] Venkatesan, J., Rekha P. D., Anil, S., Bhatnagar, I., Sudha, P. N., Dechsakulwatana, C., Kim, S. K., Shim, M. S. (2018) Hydroxyapatite from Cuttlefish Bone: Isolation, Characterizations, and Applications. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 23, 383-393.

[35] Ofudje, E. A., Rajendran, A., Adeogun, Idowu, M. A., Kareem, S. O., Pattanayak, D. K. (2018) Synthesis of organic derived hydroxyapatite scaffold from pig bone waste for tissue engineering applications. Advanced Powder Technology, 29, 1-8.

[36] Ningrum, E. O., Pratiwi, E. L., Shaffitri, I. L., Putra, A. F. P., Karisma, A. D., Suprapto, S. (2021) Production of bone implant filaments from blue crab shells (Portunus pelagicus) in various synthesis conditions and blending ratios of hydroxyapatite (HAp)-polycaprolactone (PCL). International Bioprocessing Association Subject Conference, 4th-5th August, Yogyakarta, Indonesia.

[37] Triyono, J., Prawira, S. E., and Triyono, T. (2019) The Effect of Calcination Temperature to Mechanical Properties of Sheep Hydroxyapatite. The 1st International Conference on Health, Technology and Life Sciences, 10-20 March.

[38] Demirkol, N., Oktar, F. N., Kayali, E. S. (2012) Influence of Niobium Oxide on the Mechanical Properties of Hydroxyapatite. Key Engineering Materials, 529-530.

[39] Demirkol, N., Meydanoglu, O., Gokce, H., Oktar, F. N., Kayali, E. S. (2011) Comparison of Mechanical Properties of Sheep Hydroxyapatite (SHA) and Commercial Synthetic Hydroxyapatite (CSHA)-MgO Composites. Key Engineering Materials, 493-494, 588-593.

[40] PAZARLIOĞLU, S. S. (2023) The Effect of Alumina Additive on the Properties of Sheep Hydroxyapatite. Turkish Journal of Nature and Science, 12[3], 118-127.

[41] Erdoğan K., Muratoğlu, M. (2021) A study on using expanded perlite with hydroxyapatite: Reinforced bio-composites. Journal of Engineering in Medicine, 235(5) 574–582.

[42] Nazmi E. (2017) Reinforcement of sheep-bone derived hydroxyapatite with bioactive glass. Journal of Ceramic Processing Research, 18, 1, 64-68.

[43] Pazarlıoğlu, S. S., Gökçe, H. (2023) Zirkonyum Oksitin Koyun Hidroksiapatite Etkisi. Composite Materials with Different Engineering Approaches, ss.69-86.

[44] HEIMANN, R. B., VU, T. A. (1997) Effect of CaO on thermal decomposition during sintering of composite hydroxyapatite–zirconia mixtures for monolithic bioceramic implants. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, 16, 437–439.

[45] N. Akyurt, M. Yetmez, U. Karacayli, O. Gunduz, S. Agathopoulos, H. Gökçe, M.L. Öveçoğlu, F.N. Oktar (2012) A New Natural Biomaterial: Sheep Dentine Derived Hydroxyapatite Key Engineering Materials Vols 493-494.

[46] Gautam, C.R., Kumar, S., Mishra, V. K., Biradar, S. (2017) Synthesis, structural and 3-D architecture of lanthanum oxide added hydroxyapatite composites for bone implant applications: Enhanced microstructural and mechanical properties. Ceramics International, 43, 14114-14121.

[47] Khoshsima, S., Yilmaz, B., Tezcaner, A., Evis, Z. (2016) Structural, mechanical and biological properties of hydroxyapatite-zirconia-lanthanum oxide composites. Ceramics International, 42, 15773-15779.

[48] Pazarlioglu, S., Salman, S. (2019) Effect of lanthanum oxide additive on the sinterability, physical/mechanical, and bioactivity properties of hydroxyapatite-alpha alumina composite. Journal of the Australian Ceramic Society, 1-14.

[49] Wang, C., Liu Y., Zhang, Y., Song, Y., Chen, Q., Cai, A., Guo, H., Zhang, P. (2023) Synthesis, photothermal effects, and antibacterial properties of lanthanum-doped hydroxyapatite. Ceramics International, 49.

[50] Sych, O., Gunduz, O., Pinchuk, N., Stan, G. E., Oktar F. N. (2016) Tissue Engineering Scaffolds from La_2O_3-Hydroxyapatite\Boron Glass Composites. Journal of The Australian Ceramic Society, 52 [2], 103 – 110.

[51] Bozkurt, Y., Pazarlioglu, S., Gokce, H., Gurler, I., Salman, S. (2014) Hydroxyapatite Lanthanum Oxide Composites. Proceedings of the 4th International Congress, April 24-27, Fethiye, Turkey.

[52] Oktar, F.N., Ozyegin, S. Meydanoglu O., Aydin, H., Agathopoulos, S., Rocha, G., Sennaroglu, B., Kayali, S. (2006) Sintering Effect on Mechanical Properties of Composites of Hydroxyapatite Lanthanum Oxide (HA-La_2O_3). Key Engineering Materials, 101-104.

[53] CURTIS, C. E. (1956) Properties of Yttrium Oxide Ceramics. Journal of The American Ceramic Society, 40, 8.

[54] Benetti, P., Pelogiaa, F., Valandro, L, F., Bottino, M. A., Bonac, A. D. (2011) The effect of porcelain thickness and surface liner application on the fracture behavior of a ceramic system. Academy of Dental Materials, 27, 948-953.

[55] Zeng, W., Xiao, J., Yao, L., Wei, Y., Zuo, J., Li, W., Ding, J., He, Q. (2022) Lanthanum doped zirconium oxide-nanocomposite as sensitive electrochemical platforms for Tenofovir detection. Microchemical Journal, 183.

[56] Cotes, C., Arata, A., Melo, R. M., Bottino, M. A., Machado, J. P.B., Souzac, R. O.A. (2014) Effects of aging procedures on the topographic surface, structural stability, and mechanical strength of a ZrO_2-based dental ceramic. dental materials, 30, 396–404.

[57] Gunduz, O., Daglilar, S., Salman, S., Ekren, N., Agathopoulos S., Oktar, F.N. (2008) Effect of Yttria-doping on Mechanical Properties of Bovine Hydroxyapatite (BHA). Journal of Composite Materials, 42, 1281.

[58] Goharshadi, E. K., Samiee, S., Nancarrow, P. (2011) Fabrication of cerium oxide nanoparticles: Characterization and optical properties. Journal of Colloid and Interface Science, 356, 473-480.

[59] Kaur, P., Singh, K.J., Yadav, A. K., Kaur, S., Kaur, R., Kaur, S. (2020) Growth of bone like hydroxyapatite and cell viability studies on Ce_2O_3 doped $CaO–P_2O_5–MgO–SiO_2$ bioceramics. Materials Chemistry and Physics, 243, 122352.

[60] PAZARLIOĞLU, S. (2019) Hydroxyapatite/Cerium Oxide Composites: Sintering, Microstructural, Mechanical and In-vitro Bioactivity Properties. Int. J. Adv. Eng. Pure Sci., 4, 295-304.

[61] Mutlu, B., Çaylak, S., Duman, S. (2022) Incorporation of cerium oxide into hydroxyapatite/chitosan composite scaffolds for bone repair. Processing and Application of Ceramics, 16, 207–217.

[62] Demirkol, N., Oktar, F.N., Kayali, E.S., (2012). Mechanical and Microstructural Properties of Sheep Hydroxyapatite (SHA)–Niobium Oxide Composites. ACTA PHYSICA POLONICA. Proceedings of the International Congress on Advances in Applied Physics and Materials Science, 121.

[63] Brzezińska-Miecznik, J., Haberko, K., Sitarz, M., Bućko, M. M., Macherzyńska, B., Lach, R., (2016). Natural and synthetic hydroxyapatite/zirconia composites: A comparative study. Ceramics International.

[64] CHEVALIER, J. and GREMILLARD, L., (2008). Bioceramics and their clinical applications. Zirconia ceramics. INSA-Lyon, France

[65] Liu, D., Li, Y., Liu, C., Li, B., (2023). Porous Lanthanum-Zirconium phosphate with superior adsorption capability of fluorine for water treatment. Journal of Colloid and Interface Science. 636, 588-601.

[66] Ciobanu, G., Harja, M., (2019). Cerium-doped hydroxyapatite/collagen coatings on titanium for bone implants. Ceramics International. 45

[67] Nisar, A., Iqbal, S., Rehman, M. A. U., Mahmood A., Younas, M., Hussain, S. Z., Tayyaba, Q., Shah, A., (2023). Study of physico-mechanical and electrical properties of cerium doped hydroxyapatite for biomedical applications. Materials Chemistry and Physics. 299

[68] Curran, D. J., Fleming T. J., Towler, M. R., Hampshire, S., (2010). Mechanical properties of hydroxyapatite–zirconia compacts sintered by two different sintering methods. J Mater Sci: Mater Med. 1109–1120.

[69] Musharavati., F., Jaber, F., Nasor, M., Sarraf, M., Nezhad, E. Z., Uzun, K., Ma Y., S., Bae, Singh, R., Chowdhury, M., E.H., (2023). Micromechanical properties of

hydroxyapatite nanocomposites reinforced with CNTs and ZrO_2. Ceramics International. 49.

[70] Hou, G., Cao, L., Zhang, C., Xia, J., Li, G., (2018). Improving mechanical strength of La_2O_3 and ZrO_2 co-doped silicate glasses for touch screen Functional. Materials Letters Vol. 11

[71] Gunduz, O., Gode, C., Ahmad, Z., Gokce, H., Yetmez, M., Kalkandelen, C., Sahin, Y.M., Oktar, F.N., (2014). Preparation and evaluation of cerium oxide-bovine hydroxyapatite composites for biomedical engineering applications. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. 70–76.

[72] Wang, P. E., Chaki, T. K., (1993). Sintering behaviour and mechanical properties of hydroxyapatite and dicalcium phosphate. Journal of Materials Science: Materials in Medicine.150-158

[73] Boniecki, M., Librant, Z., Wajler, A., Wesolowski, W., Weglarz, H., (2012). Fracture toughness, strength and creep of transparent ceramics at high temperature Ceramics International. 4517–4524.

[74] Pazarlıoğlu S., (2019). Hydroxyapatite/Cerium Oxide Composites: Sintering, Microstructural, Mechanical and In-vitro Bioactivity Properties. Int. J. Adv. Eng. Pure Sci. 295-304.

[75] Kumar, V. A., Raju, P. R. M., Ramanaiah, N., Siriyala, R., (2018). Effect of ZrO_2 content on the mechanical properties and microstructure of HAp/ZrO_2 nanocomposites. Ceramics International. 44.

[76] Matsumoto T, J., An, S. H., Ishimoto, T., Nakano, T., Matsumoto, T., Imazato, S., (2011). Zirconia–hydroxyapatite composite material with micro porous structure. Dental Materials. 205-212.

[77] Pazarlıoglu, S., Salman, S., (2017). Sintering effect on the microstructural, mechanical, and in vitro bioactivity properties of a commercially synthetic hydroxyapatite. J Aust Ceram Soc 53, 391–401.

[78] Abermann, S., Henkel, C., Bethge, O., Pozzovivo, G., Klang, P., Bertagnolli, E., (2010). Stabilization of a very high-k crystalline ZrO_2 phase by post deposition annealing of atomic layer deposited ZrO_2/La_2O_3 dielectrics on germanium. Applied Surface Science 256, 5031–5034.

[79] Impact of B2O3 and La_2O_3 addition on structural, mechanical and biological properties of hydroxyapatite Khoshsima, S., Alshemary, A. Z., Tezcaner, A., Surdem, S., Evis, Z.,

(2018). Processing and Application of Ceramics. 143–152.
[80] Velgosova, O., Nagy, S., Besterci, M., Puchy, V., (2020) Microstructure and fracture mechanism of Cu-Y_2O_3 composite. Kovove Mater. 58, 363–369.

[81] Mohammed, H., Reddy, M, P., Ubaid, F., Shakoor, Mohamed, A., A, M, A., (2018). Structural and mechanical properties of Ce_2O_3 reinforced Al matrix nanocomposites. Advanced Materials Letters. 602-605.