

FLOR İYONLARI İLAVE EDİLMİŞ NANO-KALSİYUM FOSFATLARIN MİKROYAPISININ ARAŞTIRILMASI

Aydın TAHMASEBİFAR^{*,*}, Serap GÜNGÖR^{**,**}, Zafer EVİS^{*,***}

* Mühendislik Bilimleri Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 06800, Ankara, Türkiye

** Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Van, 65080, Türkiye

* aydin.tahmasebifar@metu.edu.tr, ** sgungorgerid@gmail.com, *** evis@metu.edu.tr

(Geliş/Received: 27.12.2012; Kabul/Accepted: 06.11.2014)

ÖZET

Bu çalışmada, farklı kompozisyonlarda flor (F⁻) iyonları ilave edilmiş kalsiyum fosfatlar (CaP) çöktürme yöntemi ile üretilmiş ve mikroyapılarını incelemek için 1100°C'de 1 ve 5 saat sinterlenmiştir. Sinterleme zamanının uzatılması ile sinterlenmiş malzemelerin yoğunluklarının arttığı gözlemlenmiştir. Ana faz olarak β-üç kalsiyum fosfatın (TCP) varlığı Rietveld yöntemi tarafından belirlenen yapısal analizlerle belirlenmiştir. Ayrıca örneklerde önemli miktarda hidroksiapatit (HA) tespit edilmiştir. İyonların ilave edilmesiyle birim kafes hacmi küçülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları, iyonların eklenmesiyle daha küçük tanelerin oluştuğunu göstermiştir. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FTIR), karakteristik TCP bantlarına ek olarak, F⁻ iyonunun varlığını doğrulamıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyoseramikler; kalsiyum fosfatlar; katkılama; sinterleme

THE MICRO-STRUCTURAL INVESTIGATION OF NANO-CALCIUM PHOSPHATES DOPED WITH FLUORIDE IONS

ABSTRACT

In this study, fluoride (F⁻) doped calcium-phosphates (CaP) at various compositions were synthesized by a precipitation method and sintered at 1100°C for 1 and 5 h to investigate their microstructures. It was observed that densities of the sintered materials were increased by extending the sintering time. The structural analysis determined by Rietveld refinement proved the presence of β-tri-calcium phosphate (TCP) as the main phase. Also, a considerable amount of hydroxyapatite (HA) was detected in the samples. Unit cell volumes shrunk upon ions substitution. Scanning electron microscopy (SEM) results showed that addition of doping ions resulted in smaller grains. In Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), in addition to the characteristic bands of TCP, F⁻ ion substitution was confirmed.

Keywords: Bioceramics; calcium phosphates; doping; sintering

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Ortopedik uygulamalarda sağladıkları avantajlardan dolayı biyoseramiklerin kullanım alanları genişlemiştir [1,2]. Gelişmiş mekanik özelliklerinden dolayı alümina ve zirkonya gibi biyoseramikler, kemik minerallerine benzerliklerinden kaynaklanan mükemmel biyouyumluluklarından dolayı CaP'lar tercih edilmektedir [1,2].

CaP'lar biyoaktivite veya emilebilirlik oranlarına bağlı olarak çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Ancak TCP, zayıf mekanik

özelliklere sahip olmasına rağmen [3] iyi biyoyumluluğundan dolayı yaygın bir şekilde sert dokularda implant malzemesi olarak kullanılmaktadır.

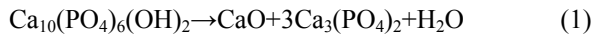
Fakat saf TCP, hücre çoğalmasının uyarılmasında ve kemik oluşumunda yeterince iyi değildir [4,5]. Ayrıca β-TCP, in vivo koşullar altında hızlı emilebilir ve yeni kemik oluşumuyla yer değiştirebilir [6]. Dolayısıyla β-TCP, periodontal kemik kusurları onarımı gibi uygulamalar için uygundur [6].

Doğal CaP'larda, Mg⁺² and Si⁺² gibi çeşitli iyonların bileşenleri bulunmaktadır. Ayrıca, TCP'ye eser

miktarda elementler ilave edildiğinde iyi biyoaktivite gösterdiği bildirilmiştir; bu nedenle, birçok çalışmada CaP'lara farklı elementler ilave edilmeye çalışılmıştır. Örneğin; Si⁴⁺ ilave edilmiş TCP'ler, kemik yenileme hızını arttırdığından biyobozunur malzeme olarak kullanılmaktadır [7].

HA'nın mikroyapısında buluna Ca²⁺ katyonunun yerine diğer katyonlar, örneğin Cu²⁺ geçebilmektedir [8]. Katyon katkı maddelerine ek olarak, termal kararlılığı ve biyolojik özellikleri geliştirmek için CaP'lara flor iyonları eklenmektedir [9]. Flor yüksek asidite direncinden dolayı CaP'larda çözünürlüğü ve bozunmayı azaltır [10]. Seeley ve ark., NaF ve CaO'in TCP'ye ilave edildiklerindeki etkiyi incelemişlerdir. Katkılı TCP'nin yoğunluğu, iyonların TCP'ye eklenmesiyle artmıştır [10]. %2 NaF ilave edilmiş TCP'nin yoğunluğu, %15 artış göstermiş ve aynı zamanda %2 NaF ve %0.5 Ag₂O ilave edilmiş TCP'nin yoğunluğu ciddi şekilde artmıştır. Saf TCP ile karşılaştırıldığında, katkılı numunelerin tane boyutları, tane sınırlarındaki sıvı faz oluşumundan ve yer değişimli kusurlardan dolayı artmıştır [10]. Ayrıca, saf TCP'nin NaF ilave edilmiş TCP'ye göre daha gözenekli yapısı vardır [10].

Önceki çalışmalarda 1100°C'de sinterlenmiş HA'ların çok yüksek bir kristal yapıya sahip olduğu görülmüştür. Geleneksel HA'lar genellikle 1100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sinterlenmeleri neticesinde ikincil fazlara (kalsiyum oksit ve TCP) ayrışmaya (Denklem 1) başlarlar [11]:



Yüksek sıcaklıklarda malzemeler sinterlendiğinde daha çabuk bozunup istenmeyen ikincil fazlar oluşmakta ve homojen olmayan tane boyutlarına sahip tanecikler elde edilmektedir. Bu çalışmada, flor F⁻ iyonları nano CaP'lara ilave edilmiştir. Flor (F⁻) iyonları ilave edilmiş CaP'lar, çöktürme yöntemiyle ve 1100°C de 1 ve 5 saat sinterlenerek sentezlenmiştir. Önceki çalışmalarda malzemeler 1100°C'de 1 saat sinterlendikten sonra saf HA'da herhangi bir ikincil faz içermeden üretilmiştir bu çalışmaların sonucunda sinterleme süresi 1 ve 5 saat olarak seçilmiş ve sürenin etkisine bakılmıştır. Sinterlenmiş numuneler, yoğunluk, X-ışını kırınımı (XRD), Taramalı electron mikroskopu (SEM), ve Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FTIR) ile incelenmiştir.

2. DENEYSEL YÖNTEMLER (EXPERIMENTAL METHODS)

Son yıllarda pek çok farklı metot kullanılarak değişik boyutlarda nano kristalli HA elde edilmiştir. Çöktürme yöntemi Doremus ve ark. tarafından geliştirilmiş olup, bu metot ile sitokiyometrik ve nano tane boyutlarına sahip HA üretimi mümkün olmuştur [12]. Çöktürme metodunda, Ca/P oranı 1,667 olacak

şekilde kalsiyum nitrat ve amonyum hidrojen fosfat kimyasalları belli molar oranlarda ve pH değeri 11-12 olacak şekilde bazik ortamda amonyum hidroksit eklenerek bir solüsyon oluşturulur [13]. Bu kimyasalların belli bir süre karıştırılması neticesinde, çok sıkı yapıli filtre kağıtları ile bu solüsyon filtrelenir ve filtre kağıtı üzerinde kalan ıslak tortu (kek) elde edilmektedir. Bu kek 200°C sıcaklıkta kurutularak içerisinde bulunan fiziksel su uzaklaştırılır. Kurutulmuş olan kekin 1100°C'de 1 saat sinterlenmesi sonucunda saf HA herhangi bir ikincil faz içermeden üretilebilmektedir. Ayrıca bu sinterleme işlemi neticesinde yoğunluğu HA'nın teorik yoğunluğu olan 3.156 g/cm³'e yakın yüksek yoğunlukta HA'nın üretilmesi mümkündür.

Bu çalışmada CaP'lar çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. 0,6M Ca(NO₃)₂•4H₂O ve 0,4M (NH₄)₂HPO₄, Ca/P oranını 1,5'a ayarlamak için öncü maddeler olarak kullanılmıştır. Karışımın pH değerini 11-12 seviyelerinde tutmak için NH₄OH sıvısı eklenmiştir. Çözelti gece boyunca karıştırıldıktan sonra ıslak bir kek elde edilene kadar ince filtre kağıdından filtrelenmiştir. Islak kek 200°C'de kurutulduktan sonra 1100°C de 1 ve 5 saat sinterlenmiştir.

Flor ilaveli CaP'ların elde edilmesinde, saf CaP'ların sentezinde kullanılan ve yukarıda belirtilen öncü maddelere ek olarak, NH₄F de kullanılmıştır. Diamonyum hidrojen fosfat çözeltisinin içerisine amonyum flor eklenmiştir. Bundan sonra her iki çözelti aynı prosedür ile karıştırılmış ve elde edilen karışımlar birbirleriyle karıştırılıp filtre edildikten sonra 200°C de kurutularak, 1100°C de 1 ve 5 saat sinterlenmiştir. Tablo 1'de görüldüğü gibi, flor içeriğine göre beş farklı kompozisyonda saf ve katkıli CaP'lar hazırlanmıştır.

Tablo 1. Saf ve katkıli CaP'ların tanımı ve bileşimleri (Description and compositions of pure and doped CaP's).

Numune Adı	Mol % F ⁻
CaP	0
CaP0,5F	0,5
CaP1F	1
CaP2,5F	2,5
CaP5F	5

Malzemelerin yoğunluğu (ρ) Arşimet yöntemiyle ölçülmüştür. Aşağıdaki formül, numunelerin yoğunluğunu hesaplamak için kullanılmıştır:

Tablo 2. 1100°C’de 1 ve 5 saat sinterlenmiş saf ve katkılı CaP’ların tane boyutları (Grain sizes of pure and doped CaP’s sintered at 1100°C for 1 and 5h).

Grup Numarası	Numune Adı	1 saat için ortalama tane boyutları (nm)	5 saat için ortalama tane boyutları (nm)
1	TCP	1305	3055
3	TCP0,5F	849	1000
	TCP1F	724	3055
	TCP2,5F	315	1444
	TCP5F	682	1583
4	TCP0,5A10,5F	374	416
	TCP2,5A11F	401	849
	TCP2,5A12,5F	248	819
	TCP2,5A15F	603	861

$$\text{Yoğunluk (g/cm}^3\text{)} = (\text{wt}_{(\text{hava})} - \rho_{(\text{su})}) / (\text{wt}_{(\text{hava})} - \text{wt}_{(\text{su})}) \quad (2)$$

$\rho_{(\text{su})}$; suyun yoğunluğu (deneylerde distile edilmiş saf su kullanılmıştır).

XRD, Rikagu DMAX 2200 cihazı, numunelerin faz ve kafes parametrelerinin varlığının ve miktarlarının araştırılmasında kullanılmıştır. XRD analizi, numuneler üzerinde 40 kV/40 mA’da Cu-K α radyasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler 2 θ değerleri 2.0°/dak tarama hızıyla taranmıştır. XRD sonuçları, kırınım yüzeylerinin pozisyonlarının belirlenmesi için JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standartları) dosyaları ile karşılaştırılmıştır.

Rietveld yöntemi, genellikle kristal malzemelerin karakterizasyonunu belirlemede kullanılmaktadır. Rietveld metodu ile nicel faz analizi, düzlemlerin yerinin belirlenmesi, kristal boyutu, gerilme analizi, kristal ve amorf faz yüzdesi tayini yapılabilmektedir. Toz numunelerde XRD ile karakterize edilmektedir. Elde edilen piklerin yüksekliği, genişliği ve pozisyonları malzemenin iç-yapısı hakkında bilgi vermektedir. Bu çalışmada Rietveld analiz yöntemi ile numunelerdeki HA ve TCP faz yüzdeleri belirlenmiştir. β -TCP fazının kristal yapısı rhombohedral düzeninde olmakla beraber birim hücre R3Ch uzay kümesinde bulunup, birim hücre parametreleri $a = 10,41\text{Å}$, $c = 37,35\text{Å}$ ve $\gamma = 120^\circ$ dir. Seeley’in çalışmasında β -TCP’nin kafes parametreleri altgen (hegzagonal) şeklinde belirtilmiş ve ardışık yaklaşım yöntemi ile hesaplanmıştır [10]. β -TCP’nin birim hücre hacmi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır [14]

$$V = 0.866. (a^2).c \quad (3)$$

V (Å^3) birim hücre hacmi, a ve c Angstrom cinsinden altgen kafes parametreleridir. Örneklerdeki bağların varlığı FTIR ile incelenmiştir. Öncelikle, numuneler havan ve tokmak kullanılarak toz haline gelene kadar öğütülmüştür. Potasyum bromür (KBr) üretilmiş olan seramik tozuna ağırlık oranı 1/300 olacak şekilde karıştırılmıştır. Elde edilen toz karışım şeffaf peletler elde etmek için 200 MPa basınç altında soğuk preslenmiştir. Spektrum kayıtları BioRad FTS 175C

ile 512 tarama kullanılarak 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} arasında uygulanmıştır.

Sinterlenmiş numunelerin ortalama tane boyutu SEM ile belirlenmiştir. SEM analizi 20 kV voltajında QUANTA 400F tarafından gerçekleştirilmiştir. Sinterlenmiş numunelerin tane boyutlarının (Tablo 2) belirlenmesi için kesme yöntemi uygulanmıştır [15].

3. BULGULAR ve TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

Tablo 3’de 1100°C de 1 ve 5 saat sinterlenmiş saf ve katkılı CaP’ların bağıl yoğunlukları verilmiştir. Örneklerin tümü sinterleme sonrasında yüksek bağıl yoğunluk (%85 üzeri) göstermiştir. HA ve β -TCP’nin teorik yoğunlukları sırasıyla 3,156 ve 3,07 g/cm 3 ,dür. Örnekler arasında CaP0.5F en yüksek yoğunluğa sahiptir; fakat katkılı örneklerde F $^-$ iyon miktarlarının artırılıp 1 saat sinterlenmesi, yoğunluklarının azalmasına neden olmuştur. Bu sonuçlar araştırma ile tutarlılık sergilemiştir, çünkü F $^-$ iyonlarının katılması malzemelerinin yoğunluğunu azaltmıştır [16]. CaP’lara F $^-$ iyonları ilave edildiğinde, sinterleme sıcaklıklarında sentezlenen malzemelerde yüksek kimyasal ve termal kararlılık sergileyen FHA oluşumu sonucunda, F $^-$ iyonlarının katılması malzemelerin yoğunluğunu azaltmakta ve bozunma oranının azalmasından dolayı yoğunluk azalmıştır. Tablo 3’de görüldüğü gibi, CaP5F dışında katkılı malzemelerin yoğunluğu F $^-$ konsantrasyonunun artmasıyla azalmıştır.

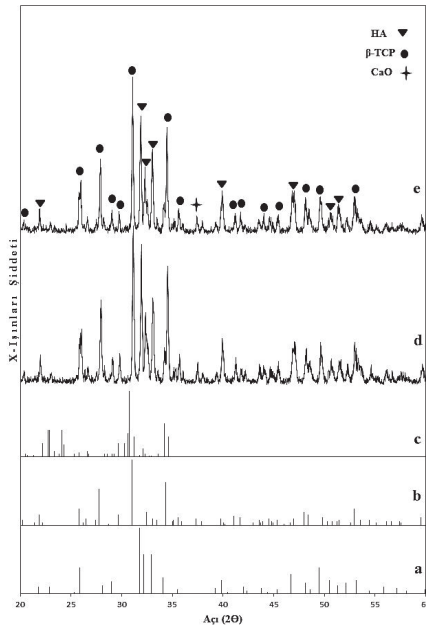
Şekil 1’de 1100°C de 1 ve 5 saat sinterlenmiş saf CaP’ların XRD yapıları verilmiştir. Şekil 1’e göre, HA ve β -TCP içeren bifazik malzemeler bulunmaktadır. Örneklerimizde, TCP’nin sitokiyometrik Ca/P oranı 1,5 olmasına rağmen, başlangıç kimyasallarında Ca/P oranı 1,5 olan TCP ve HA içeren bifazik malzemeler vardır. Bu muhtemelen bizim kullandığımız sentez yönteminde (çöktürme yöntemi) çözelti karıştırılırken yüksek pH değerinden kaynaklanmaktadır. Kwon ve ark. çalışmalarında da belirttikleri gibi pH değerinin artması sonucunda Ca/P oranında artmakta bunun sonucunda bifazik malzemeler ortaya çıkmaktadır [17].

Tablo 3. 1100°C'de 1 ve 5 saat sinterlenmiş saf ve katkılı CaP'ların yoğunlukları (Densities of pure and doped CaP's sintered at 1100°C for 1 and 5h).

Numune Adı	1 saat sinterlenmiş numunenin yoğunluğu, (g/cm ³)	1 saat sinterlenmiş numunenin bağıl yoğunluğu (g/cm ³)	5 saat sinterlenmiş numunenin yoğunluğu, (g/cm ³)	5 saat sinterlenmiş numunenin bağıl yoğunluğu, (g/cm ³)
CaP	2,64	85,9	2,8	91,2
CaP0,5F	2,99	99,3	2,88	93,8
CaP1F	2,92	95,1	2,94	95,7
CaP2,5F	2,64	85,9	2,80	91,2
CaP5F	2,80	91,2	2,94	95,7

Önceki çalışmalar, β -TCP'nin çöktürme yöntemiyle direk olarak sentezlenemeyeceğini göstermişlerdir [7]. Sentezlenmiş olan kalsiyum-eksik-apatit 750°C'de ısı işleme maruz kaldığında β -TCP'ye ayrıştığı bildirilmiştir [7]. Buna ek olarak, sinterleme süresinin artması TCP gibi ikincil fazların miktarlarında artışa yol açmıştır [18].

XRD datalarına, faz miktarlarını belirlemek için Rietveld analizi uygulanmıştır. GSAS programının yardımı ile, 1 saat sinterlenmiş CaP'nin ikincil fazı %39 ile β -TCP iken ana fazı %61 ile HA olduğu belirlenmiştir. 5 saat sinterlenmiş CaP'nin ana fazı %55 ile β -TCP iken ikincil fazı HA'dır. HA'nın ısı işlem sonunda β -TCP'ye ayrıştığını söylemek mümkündür. Bu sonuç Douard ve ark.'nın sonuçlarıyla bağlantılıdır [7].



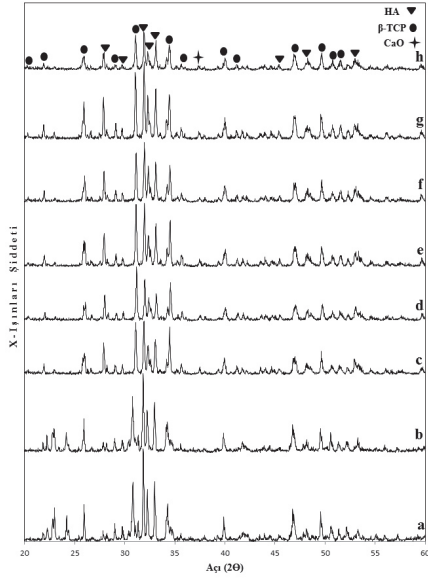
Şekil 1. XRD yapıları a) Standart HA (JCPDS#9-432); b) Standart β -TCP (JCPDS#9-169); c) Standart α -TCP (JCPDS#9-348); d) CaP (1 saat sinterlenmiş); e) CaP (5 saat sinterlenmiş) (XRD patterns of a) Standard HA (JCPDS#9-432); b) Standard β -TCP (JCPDS#9-169); c) Standard α -TCP (JCPDS#9-348); d) CaP (sintered for 1h); e) CaP (sintered for 5h)).

F⁻ ilave edilmiş numunelerin XRD yapıları (Şekil 2), HA ve aynı zamanda β -TCP'nin JCPDS standart dosyalarıyla eşleşmektedir. F⁻ iyonlarının miktarı arttıkça pik şiddetlerinin yoğunluğu artmıştır. Ayrıca, yüksek miktarda F⁻ iyonları ile piklerin daralması sonucunda kristal miktarı artmıştır. β -TCP fazının miktarı Tablo 4'te görüldüğü gibi F⁻ ilave edilmiş numunelerin sinterleme süresinin uzatılmasıyla artmıştır. Dahası, bu sonuçlar HA'nın β -TCP'ye ayrışmasını kontrol etmek için optimum miktarda F⁻ iyonlarının kullanılmasının etkili olabileceğini ortaya koymuştur. Numunelerin pik şiddetlerinin yoğunluğu, sinterleme zamanı ve F⁻ içeriğinin artmasıyla artmıştır. Pik şiddetlerinin yoğunluğundaki bu artış, örneklerdeki TCP fazının artışına işaret ediyor olabilir, çünkü F⁻ iyonları apatit yapının kristalinitesini değiştirmektedir [16]. Ayrıca, β -TCP yüzdesi F⁻ iyon miktarının artmasıyla azalmıştır, bu Gross ve ark. araştırması ile ilintilidir [16].

Tablo 4. 1100°C'de 1 ve 5 saat sinterlenmiş F⁻ ilave edilmiş CaP'larda HA ve TCP fazlarının varlığı (Presence of HA and TCP phases in F⁻ doped CaP's sintered at 1100°C for 1 and 5h).

Numune Adı	1 saat sinterlenmiş numunedeki TCP yüzdesi	1 saat sinterlenmiş numunedeki HA Ağırlık Fraksiyonu Yüzdesi	5 saat sinterlenmiş numunedeki TCP yüzdesi	5 saat sinterlenmiş numunedeki HA Ağırlık Fraksiyonu yüzdesi
CaP0,5F	50,2	49,8	52,1	47,9
CaP1F	52,3	47,7	55,2	44,8
CaP2,5F	55,8	44,2	57,9	42,1
CaP5F	42,0	58,0	49,5	50,6

Tablo 5'de numunelerin altgen kafes parametreleri ve birim hücre hacmi özetlenmiştir. Saf CaP'ların hem altgen kafes parametreleri, hem de birim hücre hacimleri sinterleme zamanı uzatıldığında azalmaktadır. Sinterleme süresi uzatıldığında CaP2.5F dışında katkılı malzemelerin kafes parametreleri azalmıştır. Ayrıca, diğer örneklerde 'a' ve 'c' kafes parametrelerinde bir azalma görülmüştür. TCP'ye F⁻ iyonları ilave edildiğinde birim hücre hacminde daralma beklenmektedir, çünkü F⁻ iyonlarının boyutu OH⁻ iyonlarından daha küçüktür. F⁻'ün etkin iyonik yarıçapı 1,33Å iken OH⁻'in iyonik yarıçapı 1,37Å'dır [19]. Flor iyon konsantrasyonu arttığında her iki kafes parametrelerinin azaldığı bildirilmiştir [20]. Buna ek olarak, OH⁻ iyonları Ca⁺² üçgeninin merkezinde 'c' eksenı boyunca yerleşmiştir, bu nedenle ilave edilen F⁻ iyonları 'c' eksenı boyunca bulunmaktadır. Ayrıca, F⁻ iyonları OH⁻ iyonlarından daha elektronegatifdir [16]. Bu nedenle, F⁻ miktarının artırılması F⁻ ve Ca⁺² iyonları arasındaki elektronegatif farkın artmasına neden olmuştur. Sonuç olarak, Ca⁺² ve F⁻ iyonları arasındaki çekim artmıştır. Bu nedenle, bu iyonlar arasındaki mesafenin azalması 'a' ekseninde bir azalmaya neden olmuştur.

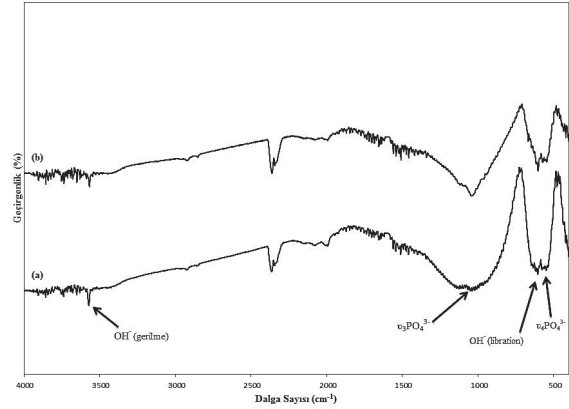


Şekil 2. XRD yapıları a) CaP_{0,5}F (1 saat sinterlenmiş); b) CaP_{0,5}F (5 saat sinterlenmiş); c) CaP₁F (1 saat sinterlenmiş); d) CaP₁F (5 saat sinterlenmiş); e) CaP_{2,5}F (1 saat sinterlenmiş); f) CaP_{2,5}F (5 saat sinterlenmiş); g) CaP₅F (1 saat sinterlenmiş); h) CaP₅F (5 saat sinterlenmiş) (XRD patterns of a) CaP_{0,5}F (sintered for 1h); b) CaP_{0,5}F (sintered for 5h); c) CaP₁F (sintered for 1h); d) CaP₁F (sintered for 5h); e) CaP_{2,5}F (sintered for 1h); f) CaP_{2,5}F (sintered for 5h); g) CaP₅F (sintered for 1h); h) CaP₅F (sintered for 5h)).

Şekiller 3 ve 4’de numunelerin FTIR spektrumları verilmiştir. Şekil 3’e göre 571 cm⁻¹ deki PO₄³⁻ grup bandı ν₄, 990-1099 cm⁻¹ deki ve 3-misli derecede dejenere olmuş O-P-O eğilme modu ν₃, 3-misli derecede dejenere olmuş P-O gerilme modu belirlenmiştir. HA’dan gelen OH⁻ gerilme 3572 cm⁻¹ de görülmektedir. Ayrıca, düşük yoğunluklu pik şiddetleri 4000 ile 3500 cm⁻¹ dalga sayıları aralığında açıkça görülmektedir. Bu nedenle, örneklerin yapısında eser miktarda su bulunmaktadır [21].

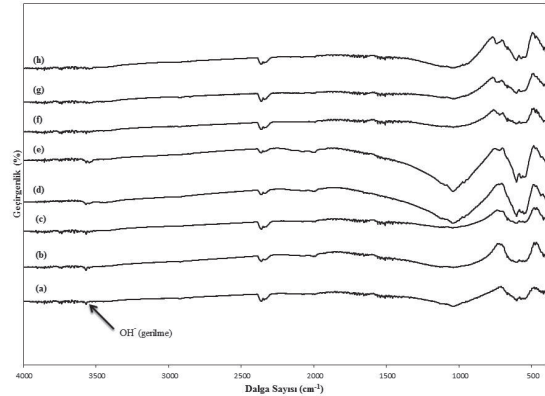
Tablo 5. 1100°C’de 1 ve 5 saat sinterlenmiş saf ve katkılı CaP’larda β-TCP fazının kafes parametreleri (Lattice parameters of β-TCP phase in pure and doped CaP’s sintered at 1100°C for 1 and 5h).

1 saat sinterlenmiş Numune Adı	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	ΔV(Å ³)
CaP	10,4106	37,4238	3512,5	0
CaP _{0,5} F	10,3761	37,3120	3478,8	-33,7
CaP ₁ F	10,3661	37,2120	3462,8	-49,7
CaP _{2,5} F	10,3650	37,2509	3465,7	-46,8
CaP ₅ F	10,3654	37,2305	3464,1	-48,4
5 saat sinterlenmiş Numune Adı	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	ΔV(Å ³)
CaP	10,3637	37,2510	3464,8	-47,7
CaP _{0,5} F	10,3710	37,2889	3473,2	-39,3
CaP ₁ F	10,3610	37,1989	3458,2	-54,3
CaP _{2,5} F	10,3696	37,2527	3468,9	-43,6
CaP ₅ F	10,3626	37,2398	3463,1	-49,4



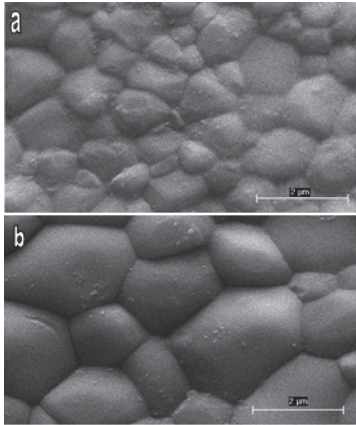
Şekil 3. FTIR yapıları a) CaP (1 saat sinterlenmiş); b) CaP (5 saat sinterlenmiş) (FTIR patterns of a) CaP (sintered for 1h); b) CaP (sintered for 5h)).

Şekil 4’de göre, F⁻ iyon miktarı %2,5’e arttırıldığında, katkılı numunelerde ayrılmış OH⁻ serbest bantlarının pik şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Halbuki, CaP₅F’nin pik şiddetinin yoğunluğu azalmıştır. 3570 cm⁻¹ civarında bulunan hidroksil bandı CaP₅F’nin en düşük yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir, bu nedenle hidroksil bandın yoğunluğu F⁻ miktarının artmasıyla azalmıştır. Bunun sonucu olarak, F⁻ iyon içeriğinin artmasıyla OH⁻ pik şiddetinin yüksekliği azalmıştır. Bu nedenle, F⁻ iyonlarının OH⁻ grubunun yerini aldığı söylenebilir. Bu sonuçlar Azami ve ark. araştırması ile ilişkilidir; 605cm⁻¹ de ν₄PO₄³⁻ (O-P-O) nün yoğunluğunun bükülmesinin arttığı, 565 cm⁻¹ de florlama derecesinin artmasıyla bükülmenin azaldığını ispatlamışlardır [22]. Şekil 4’te görüldüğü gibi F⁻ miktarının artmasıyla OH⁻ gerilme bandı (3570 cm⁻¹) etrafında pik şiddetinin yoğunluğu azalmış ve aynı zamanda ilgili pik (3548 cm⁻¹) sağa doğru kaymıştır.



Şekil 4. FTIR yapıları a) CaP_{0,5}F (1 saat sinterlenmiş); b) CaP_{0,5}F (5 saat sinterlenmiş); c) CaP₁F (1 saat sinterlenmiş); d) CaP₁F (5 saat sinterlenmiş); e) CaP_{2,5}F (1 saat sinterlenmiş); f) CaP_{2,5}F (5 saat sinterlenmiş); g) CaP₅F (1 saat sinterlenmiş); h) CaP₅F (5 saat sinterlenmiş) (FTIR patterns of a) CaP_{0,5}F (sintered for 1h); b) CaP_{0,5}F (sintered for 5h); c) CaP₁F (sintered for 1h); d) CaP₁F (sintered for 5h); e) CaP_{2,5}F (sintered for 1h); f) CaP_{2,5}F (sintered for 5h); g) CaP₅F (sintered for 1h); h) CaP₅F (sintered for 5h)).

Şekiller 5 ve 6'da numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 5'e göre, saf CaP'nin yapısı yoğundur ve ayrıca saf CaP'nin tane boyutu sinterleme zamanı uzatılarak arttırılmıştır. Apatit tanecik boyutlarının katkı maddeleri ve sıcaklık miktarı arasında bir ilişkisi vardır [20]. Sinterleme sıcaklığı arttıkça apatitlerin tane boyutları artmıştır [23]. Ayrıca, HA'nın tane yapısı 900 ve 1100°C'de sinterledikten sonra nano boyutlu olmalarına karşın, 1300°C'de sinterledikten sonra boyutlarda ciddi bir büyüme vardır [23]. Şekil 5'e göre, sinterleme süresinin uzatılmasının numunelerin tane boyutları üzerinde önemli etkisi vardır. β -TCP'nin tane boyutundaki artış; çekirdeklenme, kümelenme, topaklanma ve büyüme mekanizması ile açıklanabilir [24].



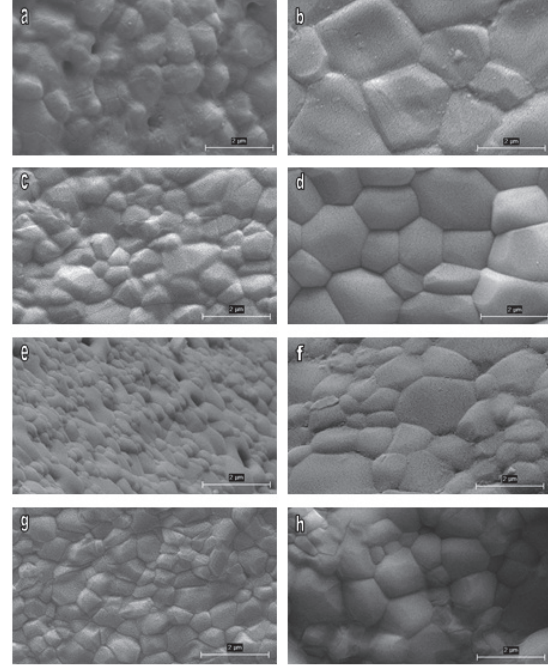
Şekil 5. SEM görüntüleri a) CaP (1 saat sinterlenmiş); b) CaP (5 saat sinterlenmiş) (SEM images of a) CaP (sintered for 1h); b) CaP (sintered for 1h)).

Numunelerin tane boyutları, F⁻ oranının artması ile artmıştır (Şekil 6). HA'ya Y³⁺ ve F⁻ iyonlarının ilave edilmesiyle, HA'nın TCP'ye ayrışmasının engellendiğini ve bunun yoğunluk artışıyla sonuçlandığı bildirilmiştir [23]. Bu nedenle, F⁻ iyonlarının HA'nın ayrışmasını önlemesinden dolayı numunelerin yoğunlukları üzerinde pozitif etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. OH⁻ ve F⁻ iyonları arasında bağ oluşması yoğunlaşma oranını ve tane büyümesini etkiler [16]. F⁻ iyonlarının HA'nın β -TCP'ye ayrışmasını azalttığını ispatlayan bu olay Kim ve ark. araştırmalarıyla korelasyon içindedir [9].

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada numuneler, saf ve katkılı CaP'ların mikroyapısının araştırılması için çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Örnekler 1 ve 5 saat 1100°C'de sinterlenmiştir. F⁻ iyonları ilave edilmiş numunelerin yoğunluklarında azalma görülmüş, fakat sinterleme süresinin artmasıyla CaP0.5F dışındaki numunelerin yoğunlaşması artmıştır. Rietveld refinement ile yapılan yapısal analizler, β -TCP'nin ana faz olarak varlığını ortaya koymuştur. Ayrıca, numunelerde önemli miktarda HA tespit edilmiştir. Bu, farklı karışımlar ile HA/ β -TCP bifazik kompozit oluşumuyla sonuçlanmıştır. F⁻ miktarının arttırılması,

Ca²⁺ ve F⁻ iyonları arasındaki çekim artmıştır. Bu nedenle, bu iyonlar arasındaki mesafenin azalması 'a' ekseninde bir azalmaya neden olmuştur. F⁻ iyon içeriğinin artmasıyla OH⁻ pik şiddetinin yüksekliği azalmıştır. Bu nedenle, F⁻ iyonlarının OH⁻ grubunun yerini aldığı söylenebilir.



Şekil 6. SEM görüntüleri a) CaP0,5F (1 saat sinterlenmiş); b) CaP0,5F (5 saat sinterlenmiş); c) CaP1F (1 saat sinterlenmiş); d) CaP1F (5 saat sinterlenmiş); e) CaP2,5F (1 saat sinterlenmiş); f) CaP2,5F (5 saat sinterlenmiş); g) CaP5F (1 saat sinterlenmiş); h) CaP5F (5 saat sinterlenmiş) (SEM images of a) CaP0,5F (sintered for 1h); b) CaP0,5F (sintered for 5h); c) CaP1F (sintered for 1h); d) CaP1F (sintered for 5h); e) CaP2,5F (sintered for 1h); f) CaP2,5F (sintered for 5h); g) CaP5F (sintered for 1h); h) CaP5F (sintered for 5h)).

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Besta, S.M., Porterb, A.E., Thiana, E.S. ve Huang, J., "Bioceramics: Past, present and for the future", **J. Eur. Ceram. Soc.**, Cilt 28, 1319–1327, 2008.
2. Shackelford, J.F., **Advanced Ceramics**, Cilt 1, Bioceramics, Overseas Publishers Association, NJ, A.B.D., 19-34, 1999.
3. Kalita, S.J., Bhardwaj, A ve Bhatt, H.A., "Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering" **Mater. Sci. Eng. C**, Cilt 27, 441–449, 2007.
4. Ni, S. ve Chang, J., "In vitro degradation, bioactivity, and cytocompatibility of calcium silicate, dimagnesium silicate, and tricalcium phosphate bioceramics", **J. Biomater. App.**, Cilt 24, 139-158, 2009.
5. Descamps, M., Richart, O., Hardouin, P., Hornez, J.C. ve Leriche, A., "Synthesis of macroporous β -tricalcium phosphate with controlled porous

- architectural”, **Ceram. Inter.**, Cilt 34, 1131-1137, 2008.
6. Sanosh, K.P., Chu, M.C., Balakrishnan, M.C., Kim, T.N. ve Cho, S.J., “Sol-gel synthesis of pure nanosize β -tricalcium phosphate crystalline powders”, **Current Appl. Phys.**, Cilt 10, 68-71, 2010.
 7. Douard, N., Detsch, R., Ghodsina, R.C., Damia, C., Deisinger, U. ve Champion E., “Processing, physico-chemical characterisation and in vitro evaluation of silicon containing β -tricalcium phosphate ceramics”, **Mater. Sci. Eng. C**, Cilt 31, 531-539, 2011.
 8. Evis, Z., “Cu⁺² eklenmiş hidroksiapatitlerin yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi ve iç yapı incelemesi”, **Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University**, Cilt 24, No 4, 569–573, 2009.
 9. Kim, H.W., Noh, Y.J., Koh, Y.H. ve Kim, H.E., “Enhanced performance of fluorine substituted hydroxyapatite composites for hard tissue engineering”, **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, Cilt 14, 899-904, 2003.
 10. Seeley, Z., Bandyopadhyay, A. ve Bose S., “Tricalcium phosphate based resorbable ceramics: influence of NaF and CaO addition”, **Mater. Sci. Eng. C**, 28, 11-17, 2008.
 11. Kalita, S.J., Bhardwaj, A. ve Bhatt, H.A., “Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering”, **Mater. Sci. Eng. C**, Cilt 27, 441–449, 2007.
 12. Jarcho, M., Bolen, C.H., Thomas, M.B., Bobick, J., Kay, J.F. ve Doremus, R.H., “Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form”, **J. of Mater. Sci.** 11, 2027-2035, 1976.
 13. Evis, Z. ve Doremus, R.H., “Hot-pressed hydroxylapatite/monoclinic zirconia composites with improved mechanical properties”, **J. of Mater. Sci.** Cilt 42, 2426-2431, 2007.
 14. Cullity, B. D., **Elements of X-ray Diffraction, Second Edition**, Addison-Wesley Publishing Company, MA, A.B.D., 1978.
 15. Hilliard, J.E., “Estimating grain size by the intercept method”, **Metal Progress Data Sheet**, 99-102, 1964.
 16. Gross, K.A. ve Rodriguez, L.M., “Sintered hydroxyfluorapatites, part I: Sintering ability of precipitated solid solution powders”, **Biomater.**, Cilt 25, 1375-1384, 2004.
 17. Kwon, S., Jun, J., Hong, S. ve Kim, H., “Synthesis and dissolution behavior of b-TCP and HA/b-TCP composite powders”, **J. of Eur. Ceram. Soc.** Cilt 23, 1039–1045, 2003.
 18. Descamps, M., Hornez, J. C. ve Lerich, A., “Effect of powders stoichiometry on the sintering of β -tricalcium phosphate”, **J. Eur. Ceram. Soc.**, Cilt 27, 2401-2406, 2007.
 19. Wang, P.E. ve Chaki, T.K., “Mechanical properties of sintered calcium phosphates, bioceramics: Materials and Applications”, edited by G. Fischman, A. Clare, L. Hench, **Ceram. Trans.**, Cilt 48, 225-234, 1995.
 20. Shannon, R.D., “Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, **Acta Crystallographica Section A**, Cilt 32, 751-767, 1976.
 21. Jha, L.J., Best, M., Knowles, J.C., Rehman, I., Santos, J.D. ve Bonfield, W., “Preparation and characterization of fluoride substituted apatites”, **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, Cilt 8, 185-191, 1997.
 22. Slosarczyk, A., Paluszkiwicz, C., Gawlicki, M. ve Paszkiewicz, Z., “The FTIR spectroscopy and QXRD studies of calcium phosphate based materials produced from the powder precursors with different Ca/P ratios”, **Ceram. Inter.**, Cilt 23, 297-304, 1997.
 23. Azami, M., Jalilifiroozinezhad, S., Mozafari, M. ve Rabiee, M., “Synthesis and solubility of calcium fluoride/hydroxy-fluorapatite nanocrystals for dental application”, **Ceram. Inter.**, Cilt 37, 2007-2014, 2011.
 24. Basar, B., Tezcaner, Keskin, D. ve Evis, Z., “Improvements in microstructural, mechanical, and biocompatibility properties of nano-sized hydroxyapatites doped with yttrium and fluoride”, **Ceram. Inter.**, Cilt 36, 1633-1643, 2010.

