

Zirkonya İlave Edilmiş Hidroksiapatitlerin Yoğunluk ve İç Yapı İncelemeleri

Zafer Evis

Engineering Sciences Department, Middle East Technical University, Ankara, 06531, Turkey
Phone: +90 (312) 210-4450; Fax: +90 (312) 210-4462, evis@metu.edu.tr

Özet—Zirkonya ilave edilmiş hidroksiapatitler çöktürme yöntemi ile üretilmiş ve 1100°C ve 1300°C’lerde 1 saat havada sinterlenmişlerdir. Zirkonya ilave edilmiş hidroksiapatitlerde 3-kalsiyum fosfat gibi ikincil fazlar oluşmuştur. Ayrıca, zirkonya eklenmiş hidroksiapatitlerin kafes parametrelerindeki farklılıkların sebebi, hegzagonal kristal yapısına ilave edilmiş olan bazı Zr^{4+} iyonlarıdır. Saf hidroksiapatitin teorik yoğunluğuna ulaşması için sinterleme sıcaklığı olarak 1100 °C yeterli olurken, zirkonya ilave edilmiş hidroksiapatitlerde, yoğun malzeme üretimi için 1100 °C’den yüksek sinterleme sıcaklıkları gerektiği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler— Biyoseramikler; Hidroksiapatit, Zirkonya; Sinterleme

Abstract—Zirconia added hydroxyapatites were synthesized by a precipitation method and sintered in air at 1100°C and 1300°C for 1 hour. Secondary phases such as tri-calcium phosphates were formed in zirconia added hydroxyapatites. Moreover, lattice parameters of zirconia added hydroxyapatites were changed because of the presence of Zr^{4+} ions in the crystal structure. Although density of pure hydroxyapatite can reach to the theoretical density after the sintering at 1100 °C, zirconia added hydroxyapatites should be sintered above 1100 °C to obtain high densities.

Index Terms—Bioceramics; Hydroxyapatite, Zirconia; Sintering

I. INTRODUCTION

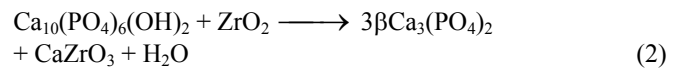
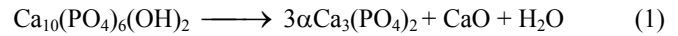
Hidroksiapatit (HA, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), vücudun yük taşımayan bölgelerinde implant yada metal implantlar için kaplama malzemesi olarak sıkça kullanılmaktadır. HA, insan vücudu ile mükemmel biyouyumluluğu nedeniyle çoğunlukla sert doku implantı olarak kullanılmaktadır. Kırılgan olmasından dolayı, HA’dan yapılan implantların kullanım alanları yük taşımayan bölgelerle sınırlıdır. Oksit yapıdaki seramikler ile HA karıştırılarak oluşturulan kompozitlerde, HA’nın biyouyumluluğundan, oksit seramiklerin (alumina, zirkonya) ise yüksek mukavemetinden yararlanılmak istenmiştir.

Oksit seramik ilave edilmiş HA’lar, 1100 °C’den 1400 °C’ye sinterlendiğinde, istenmeyen ikincil fazlara ayrıldığı görülmüştür (örneğin α -tri kalsiyum fosfat (TCP)) [1, 2]. Sinterleme sırasında su buharının varlığı ise, HA fazından OH⁻ bağlarının çıkarılmasını en aza indirgeyerek, malzemeyi

yüksek sıcaklıklarda kararlı hale getirmiştir. HA’lara, az miktarda Na^+ , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , F^- gibi iyonlar ya da Y^{3+} , CaF_2 gibi üçüncü bir seramik malzeme eklenmesi, yüksek sıcaklıklardaki bozunmalara karşı daha dayanıklı hale getirilmiştir [3-5].

Zirkonya yüksek mekanik mukavemeti, tokluğu ve insan vücudu ile etkileşiminin olmaması nedeniyle, HA’nın ikincil fazı olarak birçok özelliğini geliştirmiştir. HA-zirkonya kompozitleri iki farklı yöntemle üretilebilmektedir. Birinci yöntemde, kalsiyum fosfat ve zirkonya tozları karıştırılır ve soğuk preslenir. Daha sonra yüksek sıcaklıklarda, farklı ortamlarda sinterlenir [2, 5-9]. İkinci yöntemde ise, HA-zirkonya kompozitleri, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, kalsiyum nitrat ve amonyum fosfat çözeltileri kullanılarak çöktürme yöntemi ile HA ve zirkonya kristallerine dönüştürülür [10-12].

Saf HA, 1300 °C’nin üstündeki sıcaklıklarda TCP gibi ikincil fazlarına bozunmaya başlamasına rağmen, ikincil faz oluşumları zirkonyanın varlığında, 1300 °C’nin altında başlamaktadır [5, 8, 13]. Bu bozunma reaksiyonlarından ikisi şöyle gösterilebilir [5, 13]:



Zirkonya varlığında 1. reaksiyonda oluşan kalsiyum oksit, hem 2. reaksiyonda gösterildiği gibi $CaZrO_3$ oluşturabilir, hem de zirkonya içinde çözünerek, kalsiyum ile stabil hale getirilmiş zirkonya oluşturabilir. Saf zirkonyanın oda sıcaklığındaki kararlı yapısı monoklinikdir. İkinci durumda ise, monoklinik zirkonya yerine, tetragonal ve kübik zirkonya oda sıcaklığında korunur.

Yaklaşık 1125 °C üzerindeki sıcaklıklarda, β -TCP ($Ca_3(PO_4)_2$) daha düşük yoğunluğa sahip olan α -TCP’ye dönüşür. β -TCP ve α -TCP’nin teorik yoğunlukları 3.07 g/cm³ ve 2.86 g/cm³’dür.

Bu çalışmanın amacı zirkonya ilave edilmiş HA’lar çöktürme metodu ile üretilmiş ve yüksek sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Sinterlenen seramiklerin yoğunlukları Arşimet metodu ile ölçülmüştür. Fazlar ve hegzagonal kafes parametreleri ise x-ışını kırınımı (XRD) metodu ile belirlenmiştir.

II. MATERYAL VE METOT

Saf HA ve zirkonya eklenmiş HA’lar çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir [14,15].

HA sentezinde, öncelikle 0.5M Ca(NO₃)₂·4H₂O ve 0.3M (NH₄)₂HPO₄ ayrı ayrı saf su içinde çözülmüştür. Sitokiyometrik HA üretmek için, hazırlanan bu çözeltilerdeki Ca/P oranının 1.67 olması gerekmektedir. Karışımın pH değerini 11-12 seviyelerinde tutmak için, iki çözeltiliye de NH₄OH sıvısı eklenmiştir. Daha sonra devamlı olarak karıştırılan amonyum fosfat çözeltisinin içine kalsiyum nitrat çözeltisi damla damla eklenmiştir. Karışma hızının artması çözeltinin süt gibi bir yapı kazanmasına neden olmuştur. HA çözeltisini oda sıcaklığında 2-3 saat karıştırdıktan sonra, karışım 90 °C'ye ısıtılarak, 1 saat bu sıcaklıkta karıştırılmıştır. Daha sonra oluşan çözelti oda sıcaklığında bir gün boyunca karıştırılmaya bırakılmıştır. Bir sonraki aşamada ise, çözelti kalan amonyağın malzemeden uzaklaştırılması için tekrar tekrar yıkanmıştır ve 0.2 µm gözenekli filtre kağıdı kullanılarak süzümüştür. Süzülen ıslak kek fırında 60-90 °C'de gece boyunca kurutulmuştur. Böylece fazla su atılmıştır. Son olarak kurutulmuş kek, 1100 °C'de ya da 1300 °C'de 1 saat sinterlenmiştir.

Zirkonya ilave edilmiş HA'larda çöktürme yöntemi ile üretilmiştir. ZrOCl₂·8H₂O, saf su içerisinde çözdürülüp, pH değeri 11-12 seviyelerinde ayarlanmıştır. Daha sonra bu çözelti damla damla amonyum fosfat çözeltisine eklenmiştir. Son olarak kalsiyum nitrat çözeltisi azar azar hazırlanan karışıma eklenmiştir. Sitokiyometrik HA sentezindeki gibi, Ca/P oranı 1.67'de tutulmuştur. Zirkonya eklenmiş HA'ları üretmek için, çözeltiliye her 100 mol Ca(NO₃)₂·4H₂O için sırasıyla 2,5, 5 ve 7,5 mol ZrOCl₂·8H₂O eklenmiştir. Üretilen 4 adet malzemenin isimleri şöyledir: HA (saf HA), 2.5ZrHA, 5ZrHA ve 7.5ZrHA. Diğer bütün işlemlerde HA sentezi örnek alınmıştır.

Malzemelerin yoğunlukları (ρ) Arşimet yöntemi ile belirlenmiştir. Örneklerin yoğunluklarını hesaplamak için aşağıdaki formüller kullanılmıştır. Sıvı olarak su kullanılmıştır.

$$Yoğunluk\left(\frac{gm}{cm^3}\right) = \frac{Wt(hava)}{Wt(hava) - Wt(sıvı)} \times \rho_{sıvı} \quad (3)$$

Zirkonya ilave edilmiş HA'ların yoğunlukları ise aşağıdaki formülle hesaplanmıştır (bileşenler H (HA), T (α veya β TCP), Z (ZrO₂)).

$$Yoğunluk\left(\frac{gm}{cm^3}\right) = \frac{1}{\left(\frac{W_{(H)}}{\rho_{tr(H)}} + \frac{W_{(T)}}{\rho_{tr(T)}} + \frac{W_{(Z)}}{\rho_{tr(Z)}}\right)} \quad (4)$$

W: X ışını kırınımı hesaplamalarından elde edilen %ağırlık oranlarıdır.

Malzemelerin hegzagonal kafes parametreleri (a ve c) ve fazların tayini için XRD yöntemi uygulanmıştır. XRD, Scintag XRD cihazı (Sunnyvale, CA, ABD) kullanılarak 50 kV ve 30 mA'da Cu-Kα radyasyonu ile numunelere uygulanmış, 2θ değerleri 20° ve 50° olacak şekilde dakikada 1 derece hızla her numune taranmıştır. XRD 2θ açı konumları sayesinde, saf ve zirkonya ilave edilmiş HA'lar için hegzagonal birim kafes parametreleri iterasyon yöntemi ile hesaplanmıştır. Her bir birim hücrenin hacmi $V = 2.589a^2c$ formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Fazların içeriklerini belirlemek için, XRD tepe

konumları ICDD (The International Centre for Diffraction Data) dosyaları ile karşılaştırılmıştır.

HA (W_H) ve α ya da β-TCP (W_T) malzemelerinin % ağırlık oranları aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır [16].

$$W_H = \frac{(R/R_0)(1 - W_Z)}{1 + (R/R_0)} \quad (5)$$

Bu formülde $R = \frac{I_H}{I_T}$, HA ve TCP fazlarının en yüksek tepe

noktası yüksekliklerinin oranını belirtirken, $R_0 = \frac{I_H}{I_T}$, α ve β

saf fazlarının en yüksek tepe noktalarının yüksekliklerinin oranını göstermektedir.

R₀, HA ve TCP tozlarının çeşitli oranlarda karıştırılarak, karışımdaki bu iki faz için, en yüksek XRD tepesi için hesaplanan düzlem yoğunluklarının ölçülmesi ile bulunmuştur. Bu değerler, HA & β-TCP ve HA & α-TCP karışımları için 5. formül kullanılarak hesaplandığında, W_Z=0 olduğu durumlarda, sırasıyla 1.755 and 2.127 R₀ değerleri kullanılarak bulunmuştur. W_Z kompozit içerisindeki ZrO₂ fazının ağırlık yüzdesini göstermektedir.

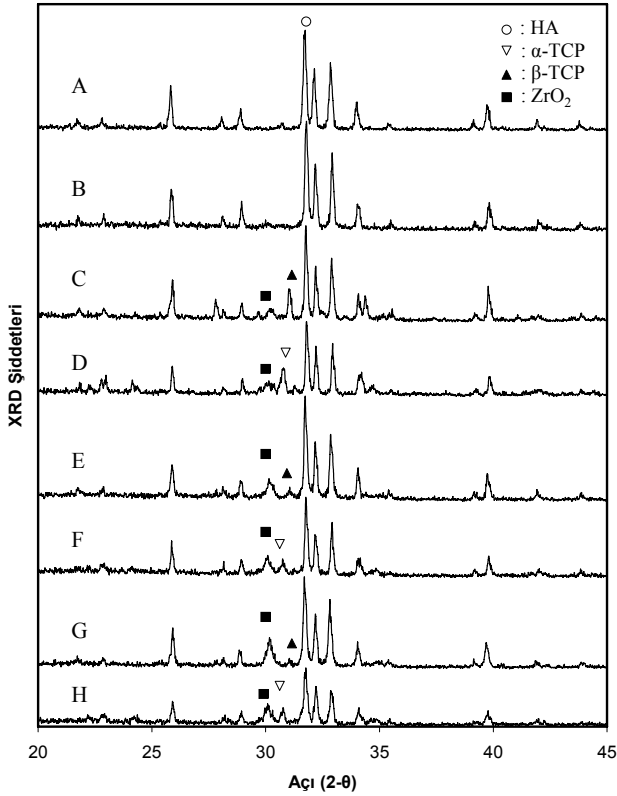
III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada üretilmiş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş olan malzemelerin (HA, 2.5ZrHA, 5ZrHA, 7.5ZrHA), Arşimet metodu ile belirlenen yoğunlukları Tablo 1'de gösterilmiştir. Arşimet yöntemi ile ölçülen yoğunluklar, 1100°C'de sinterlenen örneklerin 1300°C'de sinterlenenlere göre daha yoğun olduklarını göstermiştir. Bunun HA'ın kendisinden daha düşük yoğunluklu TCP'ye bozunmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Ayrıca sinterleme sıcaklığı 1100 °C den 1300 °C ye çıkarıldığında β-TCPnin α-TCP e dönüşümü, yoğunluk değerlerindeki düşüşün nedeni olabilir. Arşimet yönteminde toluen kullanıldığı zaman, elde edilen gözeneklilik sonuçları su kullanımına göre daha doğru değerler verdiği bilinmektedir.

TABLO 1. SAF VE ZIRKONYA EKLENMİŞ HA'LARIN YOĞUNLUK VE GÖZENEKLİLİK SONUÇLARI

Numune Adı	Sinterleme sıcaklığı (°C)	Teorik Yoğunluk (g/cm ³)	Arşimet Metodu ile Yoğunluk (g/cm ³)	% Gözenek Miktarı
HA	1100	3,156	-	-
HA	1300	3,156	-	-
2.5ZrHA	1100	3,169	2,859	9,8
2.5ZrHA	1300	3,085	2,972	3,6
5ZrHA	1100	3,228	3,040	5,8
5ZrHA	1300	3,164	3,077	2,8
7.5ZrHA	1100	3,270	3,092	5,4
7.5ZrHA	1300	3,174	2,939	7,4

Seramiklerin içindeki fazlar X ışını kırınımı yöntemi ile belirlenmiştir. X ışını kırınımı modelleri Şekil 1’de gösterilmiştir. ZrO_2 ’nin HA içindeki ağırlık yüzdesinin artması (%2.5’den %7.5’a), HA fazının şiddetinin azalmasına ve üçüncül fazların oluşmasına neden olmuştur. Bu örnekler 1100°C’de sinterlendiğinde, bir kısım HA’nın β -TCP’ye dönüşmesinden, β -TCP fazını oluşturduğu gözlemlenmiştir. 1300°C’de yapılan sinterleme işleminden sonra, bütün β -TCP, α -TCP’ye dönüşmüştür. ZrO_2 için gözlemlenen XRD kırınımı tepeleri CaO eklenmiş tetragonal ZrO_2 ’ye aittir.



Şekil 1. X ışını kırınımı sonuçları; 1100 °C’de ve 1300 °C’de sinterlenmiş saf HA (A ve B); 2.5ZrHA (C ve D); 5ZrHA (E ve F); 7.5ZrHA (G ve H).

XRD sonuçlarından elde edilen tepelerin konumlarına göre kafes parametreleri belirlenmiştir. ZrO_2 ağırlık yüzdesinin artışı, kafes hacmini artırmıştır. Bu sonuçlar Tablo-2’de gösterilmiştir. ZrO_2 ağırlık yüzdesi arttıkça, HA’nın kafes parametreleri değişmiştir. Sinterleme sıcaklığı 1100°C’den 1300 °C’ye çıkarıldığında, zirkonya ilave edilmiş HA’lar için a değerlerinin azaldığı, c değerlerinin ise arttığı gözlemlenmiştir.

TABLO 2. SAF VE ZİRKONYA EKLENMİŞ HA’LARIN HEKZAGONAL KAFES PARAMETRELERİ

Numune Adı	Sinterleme sıcaklığı (°C)	Kafes Parametreleri (Å)		Hacim (Å ³)	ΔHacim (Å ³)
		a	c		
HA	1100	9,418	6,884	1586,3	-
2.5ZrHA	1100	9,435	6,883	1591,9	5,6
2.5ZrHA	1300	9,420	6,888	1588,0	1,6
5ZrHA	1100	9,442	6,888	1595,2	8,8
5ZrHA	1300	9,430	6,890	1591,7	5,4
7.5ZrHA	1100	9,457	6,879	1598,1	11,7
7.5ZrHA	1300	9,433	6,885	1591,6	5,3

Bu çalışmanın amacı zirkonya eklenmiş HA’ların sinterlenme kabiliyetlerini ve oluşan ikincil fazların araştırılmasıdır. Bu seramiklerin, 1100°C’de yada 1300°C’de sinterlendiğinde, sinterleme sırasında β -TCP, α -TCP gibi ikincil fazlara bozunduğu gözlemlenmiştir.

Saf HA, 1100°C’de sinterlendiğinde yoğunluk değerleri yüksek çıkmasına rağmen, zirkonya ilave edilmiş HA’lar aynı sıcaklıkta sinterlendiği zaman gözenekliliğinin belirgin bir şekilde arttığı Tablo 1’de görülmektedir. Bunun nedeni TCP gibi ikincil fazların varlığı ya da ZrO_2 ’nin varlığı olabilir. Bu bileşikler HA’nın sitokiyometrisini değiştirmektedir. Bu malzemesi, TCP fazının oluşumunu daha yüksek ağırlık yüzdesine sahip diğer zirkonya içeren HA’lardan fazla desteklemektedir. Zr^{4+} ve Ca^{2+} katyonları arasındaki yük farkının çok olmasından dolayı Zr^{4+} katyonunun Ca^{2+} ’un yerine geçmesi zordur. Fakat Zr^{4+} katyonu yük benzerliklerinden dolayı kolaylıkla P^{5+} katyonunun yerine geçebilir [15]. HA’ye eklenen ZrO_2 daha büyük kafes parametrelerinin oluşmasına neden olmuştur. Çünkü Zr^{4+} (0.59 Å) iyonu P^{5+} (0.17 Å) iyonundan daha büyük bir iyon yarıçapına sahiptir. Sinterleme sıcaklığı 1100°C’den 1300°C’ye çıkarıldığında, HA, α -TCP’ye bozunmasına rağmen, XRD çalışmalarına göre, CaO oluşumuna rastlanmamıştır. CaO ’in zirkonya fazında çözünerek, CaO ilave edilmiş tetragonal ZrO_2 oluşturduğu bilinmektedir. , HA’nın bozunması ve HA & zirkonya arasındaki reaksiyonu, Reaksiyonlar 1 ve 2 temsil etmektedir.

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada, saf ve zirkonya ilave edilmiş hidroksiapatitler laboratuvar ortamında üretilmiş ve sinterlenmişlerdir. Zirkonya ilave edilmiş HA’ların yoğunlukları, sinterleme sıcaklığına göre ve zirkonya nin miktarına göre farklılıklar göstermiştir. Ayrıca, zirkonya ilave edilmiş HA’ların hekzagonal kafes hacimleri saf HA’ya göre daha büyük çıkmıştır. Bu ise zirkonya ilave edilmiş HA’larda ikincil fazların ve Zr^{4+} iyonlarının bulunduğunu işaret etmektedir.

V. KAYNAKLAR

- [1] Ji, H., Marquis, P.M., "Sintering behavior of hydroxyapatite reinforced with 20 wt % Al_2O_3 " *Journal of Materials Science* 28, 1941-1945, (1993).
- [2] Matsuno, T., Watanabe, K., Ono, K., Koishi, M., "Preparation of laminated hydroxyapatite / zirconia sintered composite with the gradient composition" *Journal of Materials Science Letters*, 17, 1349-1351, 1998

- [3] Basar, B., Evis, Z., "Structural investigation of nano hydroxyapatite doped with Y^{3+} and F^- ions" *Materials Science and Technology*, 25, 794-798, 2009
- [4] Kijkowska, R., Lin, S., LeGeros, R. Z., "Physico-chemical and thermal properties of chlor-, fluor-, and hydroxyapatites". editörler: Brown, S., Clarke, I., ve Williams, P., *Bioceramics*, Trans Tech Publications, İsviçre, 14, 31-34., 2002.
- [5] Kim, H. W., Noh, Y. J., Koh, Y. H., Kim, H. E., Kim, H. M., "Effect of CaF_2 on densification and properties of hydroxyapatite-zirconia composites for biomedical applications" *Biomaterials*, 23, 4113-4121, 2002.
- [6] Li, J., Liao, H., Hermansson, L. "Sintering of partially-stabilized zirconia and partially-stabilized zirconia - hydroxyapatite composites by hot isostatic pressing and pressureless sintering" *Biomaterials*, 17, 1787-1790, 1996.
- [7] Takagi, M., Mochida, M., Uchida, N., Saito, K., Uematsu, K. "Filter cake forming and hot isostatic pressing for TZP-dispersed hydroxyapatite composite" *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 3, 199-203, 1992.
- [8] Rao, R.R., Kannan, T.S., "Synthesis and sintering of hydroxyapatite - zirconia composites" *Materials Science and Engineering C*, 20, 187-193, 2002.
- [9] Heimann, R.B., Vu, T.A., "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, 1997.
- [10] Ahn, E.S., Gleason, N.J., Nakahira, A., Ying, J.Y. "Nanostructure processing of hydroxyapatite-based bioceramics" *Nano Letters*, 1-3, 149-153, 2001.
- [11] Wu, J., Yeh, T. "Sintering of hydroxyapatite - zirconia composite materials" *Journal of Materials Science*, 23, 3771-3777, 1988.
- [12] Ioku, K., Yoshimura, M., Somiya, S., "Microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite ceramics with zirconia dispersion prepared by post-sintering" *Biomaterials*, 11, 57-61, 1990.
- [13] Chang, E., Chang, W.J., Wang, B.C., Yang, C.Y. "Plasma spraying of zirconia- reinforced hydroxyapatite composite coatings on titanium. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8, 193-200, 1997.
- [14] Jarcho, M., Bolen, C.H., Thomas, M.B., Babock, J., Kay, J.F., Doremus, R.H., "Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form" *Journal of Materials Science*, 11, 2027-2035, 1976.
- [15] Evis, Z., "Reactions in hydroxylapatite-zirconia composites" *Ceramics International*, 33, 987-991, 2007.
- [16] Cullity, B.D. "*Elements of x-ray diffraction*", 2. baskı, Addison-Wesley, Reading, MA, Bölüm 14-10, 1978.