

Kolemanit ve diamonyum fosfatın farklı yüksek sıcaklıklarda oluşturduğu ürünlerin yapılarının karakterizasyonu

Gülnaz GÜNDOĞMAZ*, Halil GÜLER

Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 10145 Çağış, Balıkesir

Özet

Yapılan bu çalışmada; kolemanit ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$) ve diamonyum fosfat ($(NH_4)_2HPO_4$) bileşiklerinin $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ve $850\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat ısıtılması ile oluşan katı hal reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünlerin yapıları aydınlatılmıştır. Yapılan X-Işınları mineral analizi, FT-IR spektrumu ile yapılan DTA-TG analizleri ve çekilen SEM fotoğrafları EDX analizleri ile $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de oluşan ürünün bor içeren hidroksiapatit yapısında olduğu, $850\text{ }^\circ\text{C}$ 'de oluşan ürünün ise CaB_2O_4 ve BPO_4 yapısında olduğu tespit edilmiştir. Apatit yapısının PO_4 gruplarının tetrahedral yapıda olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kolemanit, Katı hal sentezi, Hidroksiapatit, X-Işını Kırınımı, FT-IR Analizi

Abstract

In this study, Calcium borohydroxyapatites was synthesized by solid state reaction of colemanite and diamonium phosphate at $850\text{ }^\circ\text{C}$ and $1200\text{ }^\circ\text{C}$. During the synthesis experiment at $1200\text{ }^\circ\text{C}$, calcium borohydroxyapatite and B_2O_3 was observed. When colemanite is added, phosphate and OH groups would be partially substituted by borate groups and new calcium borohydroxyapatite has been formed. CaB_2O_4 and BPO_4 were synthesized by same conditions at $850\text{ }^\circ\text{C}$. Samples was characterized by X-ray powder diffraction, FTIR spectra, DTA-TG analyses and SEM EDX analyses. The structure of apatite is based tetrahedral PO_4 groups.

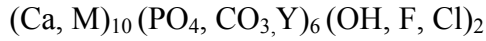
Key Words: Colemanite, Hydroxyapatite, Solid State Synthesis, X-ray Powder Diffraction, FTIR Analyses

* Gülnaz GÜNDOĞMAZ, gulnaz@balikesir.edu.tr

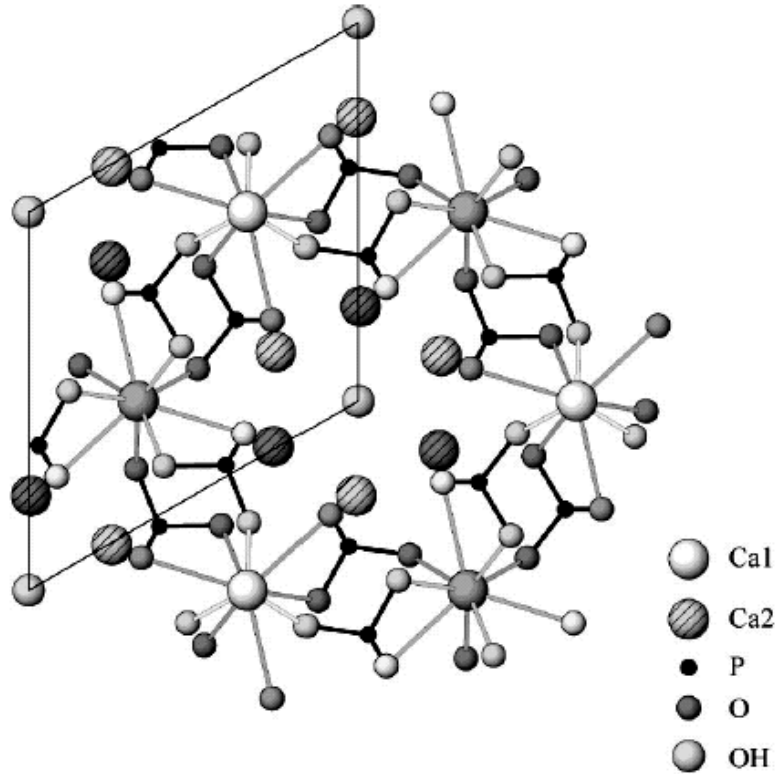
1. Giriş

Doğada bulunan boratlar çeşitli elementlerle bileşik oluşturmuştur. Kolemanit bir kalsiyum borat bileşiğidir. Biyomalzeme üretiminde özellikle kalsiyum fosfatlar ve biyoseramikler kullanılır. Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyoseramik türlerinden tekrar emilen biyoaktifler olarak α -TCP(α -trikalsiyum fosfat), β -TCP(β -trikalsiyum fosfat), OHAp(hidroksiapatit), FAp(flörapatit) en bilinen yapılardır. Kalsiyum fosfat oranı 1. 67 ise OHAp(hidroksiapatit) ve FAp(flörapatit), kalsiyum fosfat oranı 1. 50 ise TCP(trikalsiyum fosfat(α , β , γ)) yapıları elde edilmektedir. OHAp(hidroksiapatit) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, FAp(flörapatit) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, TCP(trikalsiyum fosfat) ise $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ olarak formüllendirilmiştir(1).

Çoğunlukla hekzagonal kristal yapıda, $P 63/m$ uzay grubu ile indekslenen ve diğer minerallerden (aquamarine, amethyst ve olivine gibi) ayırt edilebilen malzemeler APATİT olarak isimlendirilmektedir (2). Apatit, yapısında flor, klor, hidroksit ve karbonat olmasına göre aşağıdaki gibi adlandırılır: $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Fluorapatit, $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Klorapatit, $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Hidroksiapatit. Apatit yapısı aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Burada M (örneğin; Na^+ , K^+ , Mg^{2+} v. b.) yada (Sr, Li, Ba) Y gösterimi asit fosfatlar, HPO_4^{2-} , sülfatlar, boratlar, vanatlar v.b. olabilir. Apatitin kristal yapısının (0001) düzlemindeki görünüşü (Şekil 1. 1) verilmiştir. Latis bandındaki elementler latis parametrelerinde önemli değişimler sağlarken, yüzey bandındaki elementlerde ($\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ karbonat apatit) bu görülmez ancak kristal oranlardaki değişimler yapıya katkıda bulunur.



Şekil 1.1 Apatitin kristal yapısı (0001) düzlemindeki görünüşü (3).

Hidroksiapatit omurgalı organizmaların iskelet sistemlerinin başlıca yapı taşlarından biri olup, kemik ve diş yapısında bulunan en önemli kalsiyum fosfat mineralidir.

Hidroksiapatite benzer diğer apatitlere örnek florapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ve klorapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ verilebilir. Apatit yapıdaki OH^- grupları F^- ve Cl^- iyonları ile yer değiştirmişlerdir. Apatit yapısı değişikliklere çok ilgilidir. Hidroksiapatitin bu gibi iyonlarla yer değiştirmesi halinde kristal yapı örgüsü parametreleri, morfoloji, kristal yapı, termal şartlar ve çözünürlükte bir çok önemli değişiklik meydana gelir. CO_3^{2-} iyonlarının her biri teorik olarak hidroksil (OH^-) yada fosfat (PO_4^{3-}) grupları ile yer değiştirirler. Buna A-tipi yada B-tipi katılma denir. CO_3^{2-} iyonunun PO_4^{3-} grubu ile yer değiştirmesi B-tipi katılmadır (4).

Tekrar emilen kalsiyum fosfat seramiklerinin (trikalsiyumfosfat, TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) fonksiyonu mineralize bir kemik modeli yapısı için doğal kemik yapısı sonuçlarına çok yakındır.

Groot ve arkadaşları yüksek sıcaklıkta sentetik HA_p Ca/P oranını yaklaşık 1.67 olacak şekilde 1200°C 'de sinterlemişlerdir(5). Yine Groot ve arkadaşları 1200°C 'de HA_p 'daki OH^- gruplarını kaybederek oksiapatit oluşturmuş, tekrar yüksek sıcaklıkta ısıttığında ise α -TCP, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_7$ fazlarını elde etmiştir(6).

Hidroksiapatit tam olarak kemikteki aynı mineral karışımından üretilmemektedir. Kemik içeriği florlanmış ve karbonatlanmış hidroksiapatitten oluşur. Constanz ve arkadaşları(7) dahllite olarak adlandırılan bir tür karbonat apatit sentezlemişlerdir.

Hidroksiapatitlerde borun yapı ve sentez karakterizasyonu katı hal yöntemiyle yüksek sıcaklıklardaki fırınlar kullanılarak yapılmış, apatit yapısının tetrahedral PO_4 gruplarından oluştuğu, bor eklendiğinde ise borat grupları tarafından fosfat ve OH^- grupları yer değiştirerek yeni kalsiyum borhidroksiapatit bileşiğinin geçerli bir stokiyometrisi önerilmiştir. $\text{Ca}_{10} \{(\text{PO}_4)_{6-x} (\text{BO}_3)_x\} \{(\text{BO}_3)_y (\text{BO}_2)_z (\text{OH})_{2-3y-z}\}$ P/B oranı=7.22 olduğunda bor atomları apatitik yapıda, P/B=11 iki fazlı borhidroksiapatit ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ yapılarında olup P/B=7.22 olduğunda ise $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ gözlenmiştir. IR, Raman, Kütle NMR ile yapılan deneylerde borun BO_2^- grupları ile olan yapısının apatitik, BO_3^- grupları ile PO_4 ve OH^- gruplarının ayrılmasıyla AB tipi borhidroksiapatit yapılarında oldukları belirlenmiştir(8).

Nadir toprak borfosfat bileşiklerinin kristal yapısı $\text{Ln}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ (Ln=La, Nd, Gd, Ny) X-Işınları kırınım spektroskopisi titreşim tekniklerine bakılarak araştırılmıştır(9,10).

Bor fosfatlar kullanılarak çeşitli metal fosfatların hazırlanması için yapılan çalışmada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve BPO_4 'ın 900°C 'de 7 saat ısıtılmasıyla $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (yaklaşık 75 %) yapısı elde edilmiştir(11).

$10 \text{CaO} \cdot (6-x)\text{PO}_2 \cdot 5x \text{BO}_{1.5} \cdot t \text{H}_2\text{O}$ ($x=0, 0.3, 0.5$) bileşikleri %1 Ce^{+3} iyonu katılmış olarak ilk kez sentezlenmiş; bu bileşikler atmosferin havası azaltılarak katı hal reaksiyonu ile hazırlanmıştır(12).

İto ve arkadaşları $\text{Ca}_{9.5+0.5x}[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{BO}_3)_x][(\text{BO}_2)_{1-x} \text{O}_x]$ stokiyometrisi ile $\text{P}3^-$ uzay grubundaki apatitik yapıya karar vermişlerdir(13,14).

Yapılan çalışmada farklı iki sıcaklıkta kolemanit kullanılarak bor içeren apatitli yapıların oluşunu incelenmiştir. Çalışmada kolemanit kullanılmasının nedeni boroksit içeriğinin yüksek olması, borat rezervi olarak ekonomik değere sahip olması, yurdumuzda Kırka hariç tüm borat bölgelerinde egemen olarak bulunması, bileşiminde Ca zenginliğinden dolayı ilk ken boratların kalsiyum boratlar olmasıdır. Sıcaklık düştükçe apatit yapısı yerine kalsiyum borat ve borfosfat yapılarının oluştuğu grlmştir.

2. Materyal ve yöntem

2.1. Materyallerin temini ve hazırlanması

Çalışmada kullanılan kolemanit Balıkesir Bigadiç bölgesinden temin edilmiş olup gözle görülen safsızlıklar elle temizlendikten sonra bir havanda ezilerek oğtlmştir. Kolemanitle birlikte diamonyum fosfat yüksek sıcaklıkta ısıtmada; C₆H₆O₁₄ (mannitol), NaOH ve HCl bor tayini için; HNO₃ ise Atomik Absorbsiyon Spektrometresinde metal analizi(Ca tayini için) kullanılmıştır.

2.2. Kullanılan cihazlar

X-ışını toz difraksiyon ołmleri, CuK α (λ =1. 54059 Å, 30 mA, 40 kV), radyasyonunda, PW1964 pozisyonundaki dedektör ile Philips X'Pert Pro marka X- ışını toz difraktometreleri ile elde edilmiştir. FT-IR spektrumları Perkin Elmer spektrum BX 2 FT-IR sistem spektrofotometresiyle 4000-400 cm⁻¹ aralığında ołlmřtir. Paletler KBr ile hazırlanmıştır. Diferansiyel termal analiz ołmleri (DTA) 20-25 °C(K/min) /1300°C aralığında NETZSCH STA 409 PC/PG Germany cihazında azot atmosferinde yapılmış simultane şekilde termogravimetrik analiz (TGA) aynı cihazda azot atmosferinde aynı sıcaklık aralıkları ve değerinde gerçekleştirilmiştir. SEM fotoğrafları, ZEISS SUPRATM 50 VP Germany (1,5 kV 1,3 nm ve 1 kV 2,1nm'lik lens dedektörlerine sahip) ekilmiřtir. EDX mikroanaliz sistemi bilgisayar kontrollü, dijital işlemcili olarak ve bor-uranyum arası tüm elementleri kapsayacak şekilde (10 μm 5,055keV) yapılmıştır. AAS(Atomik Absorbsiyon Spektrometresi) ołmleri Unicam 929 AA Spectrometer ATI Unicam cihazında, λ =422,7nm, Band Pass 0,5nm olarak gaz basıncı 18 bar, hava basıncı 30 bar asetilen-hava karışımı kullanılarak yapılmıştır. Yüksek sıcaklık fırınları olarak Carbolite Furnaces HTC 1600, Nüve MF 140 kullanılmıştır. Etüv olarak Nüve KD 285 kullanılmıştır. Madde tartımları için Shimadzu Terazi kullanılmıştır. Ayrıca porselen krozeler, havanlar kullanılmıştır. Cam malzemelerden beher, huni, baget, erlen, saat camları kullanılmış olup süzgeç kağıtları ve çeşitli spatllerde kullanılan araçlardandır.

2.3. Yöntem

Bor içeren apatitli yapıların sentezi için literatürlerde yüksek sıcaklıkta ısıtma, mikrodalga ve hidrotermal yöntemler kullanılmıştır. Burada kullanılan yöntem yüksek sıcaklıkta ısıtmadır. Ayrıca metal tayini için Atomik Absorbsiyon Spektrometresi, zelti ortamında da bor analizi yapılmıştır.

2.3.1. Yüksek sıcaklıkta ısıtma yöntemi

Reaksiyon denklemine göre maddeler mol oranlarına uygun olarak tartılmıştır. Tartılan maddeler havanda ezilerek oğtlmş, oğtlen karışımdan uygun tartımlar alınarak

krozeye konmuş, 1200 °C’de ve 6 saat süreyle ısıtılmıştır. Oluşan malzemeler havanlarda dövülerek mümkün olduğunca toz haline getirilmiştir.

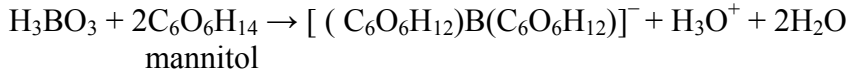
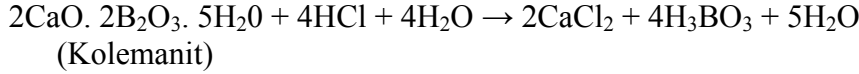
2.3.2. AAS (Atomik Absorbsiyon Spektrometresi) ile metal analizi

Elde edilen ürünlerden belirli miktarlar alınarak HNO₃-H₂O karışımında çözülmüştür. 40 ml’ye saf su ile seyreltilmiştir. Bu çözeltiden uygun seyreltmeler yapılarak metal analizleri AAS spektrometrede yapılmıştır

2.3.3. Bor analizleri

Kolemanit minerali için bor tayini çözelti ortamında aşağıdaki gibi yapılmıştır.

B₂O₃ tayini için; tam olarak 1 gr. madde tartılmış ve bir behere alınmıştır(250 ml.). Daha sonra 120 ml. saf su ilave edilerek ve kaynatılmadan bir ısıtıcı üzerinde yarım saat yaklaşık 100⁰ C’de ısıtılarak çözünmesi sağlanmıştır. CaO, Na₂O’ ler sulu ortamda çözününce Ca(OH)₂, NaOH’te dönüşürler(çözeltinin pH’sı 8,5-9). Sonra sıcak çözeltiye 5M HCl’den 2 ml. ilave edilerek ortam asidik hale getirilmiştir(bor oksitin tamamı borik aside dönüşür). Sonra asidin aşırısı metil kırmızısı indikatör kullanılarak(1-2 damla) 0,5 M NaOH ile geri titre edilmiş ve ortamda borik asit kalmıştır. Sonra yaklaşık 6 gr Mannitol katılarak ve tekrar 0,5 M NaOH ile titre edilmiştir. Harcanan NaOH’ten bor oksit miktarı hesaplanmıştır. B₂O₃ miktarın hesaplanması şu şekilde yapılmıştır;



1 mol borik asit 1 mol hidronyum iyonu verdiği için, açığa çıkan hidronyum iyonu NaOH ile titre edilmiştir.

3. Deneysel kısım

Verilen reaksiyon denklemlerine göre maddeler mol oranlarına göre tartıldı. Tartılan maddeler, havanda homojen bir karışım elde edilinceye kadar ezilerek öğütüldü. Öğütülen karışım porselen krozeye konularak Carbolite Furnaces HTC 1600 markalı bir kül fırında 1200°C’de ve 850°C’de 6 saat süre ile ısıtıldı. Oluşan malzemeler havanda öğütülerek gerekli analizler yapıldı. Kolemanit kullanılarak yüksek sıcaklıklarda ısıtma yöntemi ile yapılan deneylerin parametreleri Tablo 3. 1’de verilmiştir.

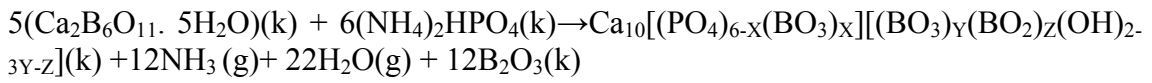
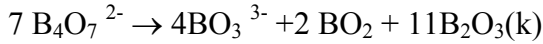
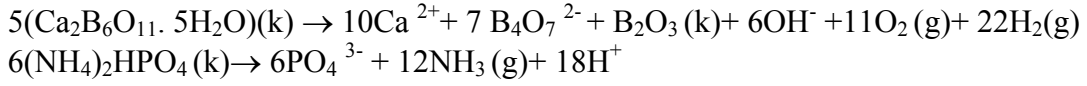
Tablo 3. 1 Kolemanit Kullanılarak Yüksek Sıcaklıklarda Isıtma Yöntemi İle Yapılan Deneylerin Parametreleri

Reaksiyon Sıcaklığı	Başlangıç Reaktifleri	Madde Oranları (Sırasıyla)	Reaksiyon Süresi
850 °C	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ · 5H ₂ O + (NH ₄) ₂ HPO ₄	5:6	6 saat
1200 °C	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ · 5H ₂ O + (NH ₄) ₂ HPO ₄	5:6	6 saat

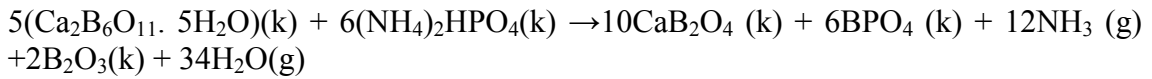
4. Sonuçlar

Yapılan çalışmada bor içeriği fazla bir kalsiyum borat türü olan kolemanit kullanılmış, kolemanitte bulunan bor elementi yüksek sıcaklıkta etkileşim sonucu oluşan apatit yapısını oluşturmak için reaksiyona girmiş, bor içeren hidroksiapatitli yapı elde edilmiştir. Sıcaklık 850 °C'ye düştüğünde ise CaB₂O₄, BPO₄ yapıları elde edilmiştir.

Aşağıda bor içeren hidroksiapatitli yapının olası reaksiyon denklemi verilmiştir.



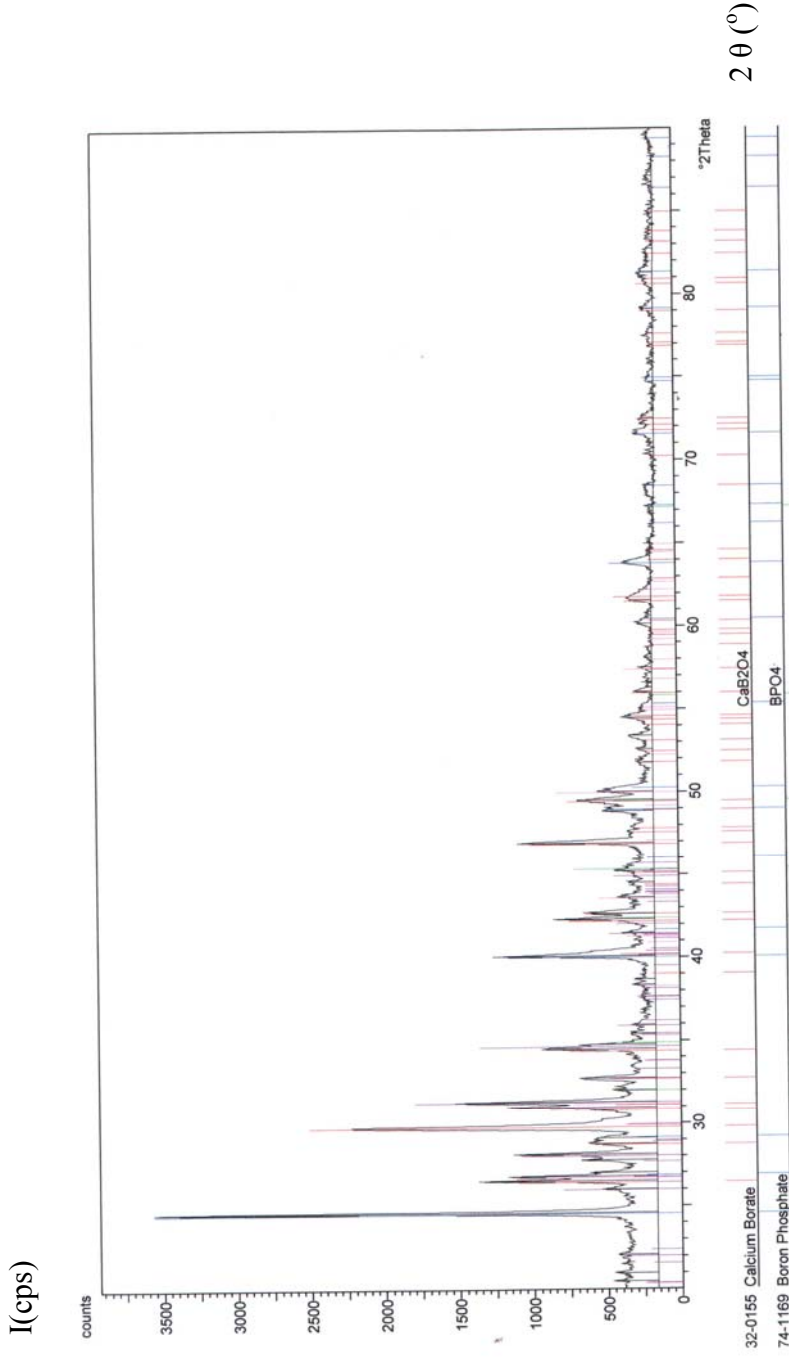
850 °C'de yapılan çalışmanın olası reaksiyon denklemi şu şekilde yazılabilir;



Öncelikle 850 °C'de yapılan çalışmanın X-ışını toz difraksiyon desenleri (şekil 4. 1) ve FT-IR grafiği (şekil 4. 2) görülmektedir. Ayrıca 850 °C'de yapılan çalışmanın X-ışını toz difraksiyon verileri (Tablo 4. 1) ile aynı çalışmanın FT-IR spektrum verileri (Tablo 4. 2) verilmiştir.

Tablo 4. 1 850 °C'deki Deneyin X-ışını Toz Difraksiyon Verileri

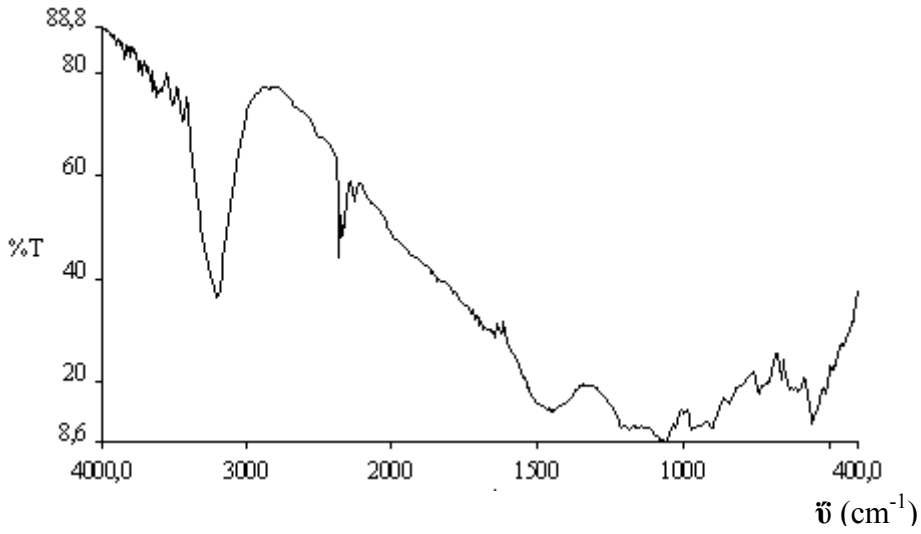
d(Å) deneysel	d(Å) JCPDS Kart No: 32- 0155 CaB ₂ O ₄ (8)	d(Å) JCPDS Kart No: 74- 1169 BPO ₄ (11)
3. 62	3. 00	3. 62
3. 00	3. 37	2. 25
2. 90	1. 93	1. 85
3. 36	2. 14	1. 46
2. 60	2. 60	1. 81
2. 25	1. 84	3. 01
1. 93	2. 12	1. 32
3. 18	3. 11	1. 18
2. 14	2. 90	1. 26
1. 84		



Şekil 4.1. 850 °C'de yapılan deneyin x-ışınları toz difraksiyon desenleri

Tablo 4.2. 850 °C’deki deneyin FT-IR spektrum verileri

Titreşimler	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)
$\nu_{\text{gerilme}}(\text{OH})$	3441,3648
$\nu_3(\text{PO}_4)$	1062
$\nu_3(\text{PO}_4)$	1653
$\nu_1(\text{PO}_4)$	970
$\nu_{\text{eğilme}}(\text{OH})$	668
$\nu_s(\text{POP}), \nu_s(\text{BOP})$	745
$\nu_4(\text{BO}_4)$	610
$\nu_4(\text{PO}_4)$	558
$\nu_1(\text{BO}_4)$	980



Şekil 4.2. 850 °C’de Yapılan deneyin FT-IR spektrumu

1200 °C’de elde edilen ürün hekzagonal yapıdadır. $a=9.5966$ ve $c=6.9737$ olup maksimum pik 2. 86433 Å (2 1 1) olarak bulunmuştur. Oluşan bileşiğin bor hidroksiapatit ve B_2O_3 içeren bir yapı olduğunu, kısaca JCPDS Kart no:06-634 hekzagonal yapıda B_2O_3 “d” değerleri ile elde edilen yapının “d” değerlerinin çakışması ispatlamaktadır. Yapıyı karşılaştırma amacıyla hekzagonal yapıda, $P6_3/m$ uzay grubundaki standart bir hidroksiapatit yapısı olan JCPDS 09-0432 numaralı kartın “d” değerleri incelenmiştir. JCPDS 09-0432 numaralı kartın hücre parametreleri $a=9.418$ ve $c=6.884$ olarak verilmiştir. $[\text{A}(1)_2][\text{A}(2)_3](\text{BO}_4)_3 \text{X}$ apatitlerinin $P6_3/m$ uzay grubunda bulunan çeşitli yapılarının a ve c hücre parametreleri verilmektedir (Tablo 4. 3) (15-25).

Tablo 4.3. $[A(1)_2][A(2)_3](BO_4)_3 X$ apatitleri ($P6_3/m$) hücre parametreleri

Mineral Adı	Formül	Hücre Parametreleri(Å)	Kaynaklar
	$Na_{6.35}Ca_{3.65}(SO_4)_6F_{1.65}$	$a = 9.4364 (21), c = 6.9186(16)$	[15] Piotrowski, Kahlenberg & Fischer (2002)
Carocolite (high)	$Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$	$a = 9.810 (20), c = 7.140 (20)$	[16] Schneider (1967)
Florapatit	$Ca_5(PO_4)_3F$	$a = 9.363 (2), c = 6.878 (2)$	[17] Sudarsanan et al. (1972)
Klorapatit	$Ca_5(PO_4)_3Cl$	$a = 9.5902 (6), c = 6.7666 (2)$	[18] Kim et al. (2000); Hendricks et al. (1932)
Bromapatit	$Ca_5(PO_4)_3Br$	$a = 9.761 (1), c = 6.739 (1)$	[19] Elliot et al. (1981); Kim et al. (2000)
iyotapatit	$Ca_{15}(PO_4)_9IO_2$	$a = 9.567, c = 20.758$	[20] Alberius-Henning, Lidin & Petrůček (1999)
	$Ca_5(CrO_4)_3OH$	$a = 9.683, c = 7.010$	[21] Wilhelmi & Jonsson (1965)
Tourneaurite	$Ca_5(AsO_4)_3Cl$	$a = 10.076 (1), c = 6.807 (1)$	[22] Wardojo & Hwu (1996)
Hedyphane	$Ca_2Pb_3(AsO_4)_3Cl$	$a = 10.140 (3), c = 7.185 (4)$	[23] Rouse et al. (1984)
	$Sr_5(PO_4)_3Cl$	$a = 9.877 (0), c = 7.189 (0)$	[24] Noëtzold et al. (1994)
	$Sr_5(PO_4)_3OH$	$a = 9.877 (0), c = 7.189 (0)$	[25] Sudarsanan & Young (1972)

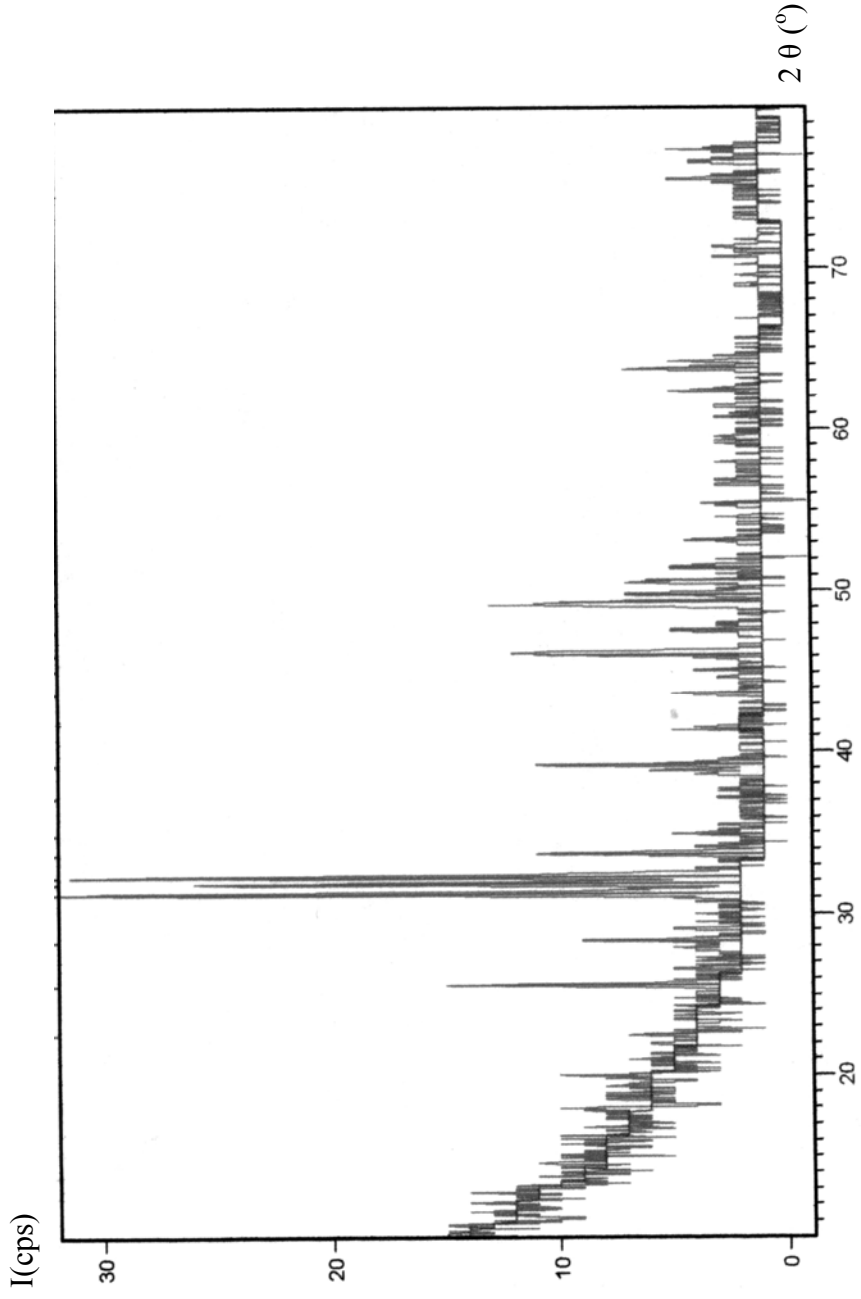
Saf borik asit ve bor oksitin XRD grafiklerindeki maksimum “d” değerleri (Tablo 4. 4) borik asit için JCPDS 30-0199 ve JCPDS 09-0335 numaralı kartların değerleri triklinik yapıda 3. 18Å, bor oksit için JCPDS 06-0297 numaralı kartın değerleri kübik yapıda 3. 21Å, JCPDS 06-0634 numaralı kartın değerleri hekzagonal yapı için 2. 09Å’dur. 1200 °C’de yapılan deneyin X-ışınları toz difraksiyon desenleri (Şekil 4. 5) ve X-ışınları toz difraksiyon verilerinin “d” değerleri Å birimi olarak (Tablo 4. 5) verilmiştir.

Tablo 4.4. B(OH)₃ ve B₂O₃'n d(Å) değerleri

d(Å)B(OH) ₃ JCPDS Kart No:30-199 (Triklirik)	d(Å) B ₂ O ₃ JCPDS Kart No:06-297 (Kübik)	d(Å)B(OH) ₃ JCPDS Kart No:09-335 (Triklirik)	d(Å) B ₂ O ₃ JCPDS Kart No:06-634 (Hekzagonal)
3. 18	3. 21	3. 18	2. 09
6. 05	6. 08	6. 04	2. 78
5. 91	2. 26	5. 91	2. 22
3. 14	2. 92	4. 60	3. 41
1. 59	2. 60	4. 21	1. 71
3. 02	2. 49	4. 06	1. 40
2. 95	1. 98	3. 52	1. 19
2. 92	1. 88	3. 03	1. 17
2. 64	0. 94	2. 95	1. 13
4. 21	0. 86	2. 92	1. 07
2. 84	1. 68	2. 84	1. 92
2. 72	1. 60	2. 72	1. 82
2. 23	1. 41	2. 64	1. 52
4. 79	1. 07	2. 56	2. 16
4. 60		2. 53	1. 55
4. 06		2. 50	1. 42
2. 56		2. 30	1. 34
2. 50		2. 23	1. 32
2. 55		2. 10	1. 30
2. 25		2. 04	1. 26
2. 10		1. 95	1. 25
2. 09		1. 90	1. 13
5. 00		1. 89	3. 75
1. 64		1. 69	1. 87
2. 29		1. 67	1. 23

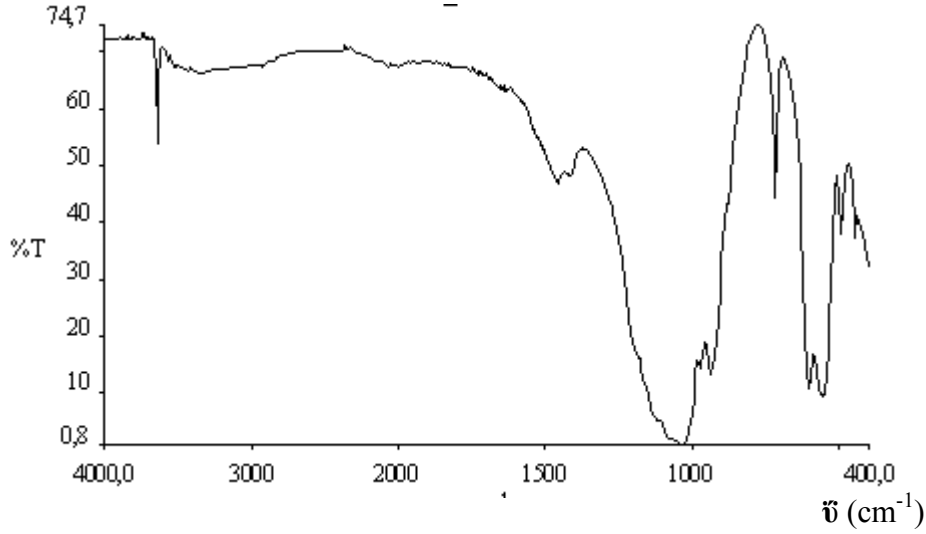
Tablo 4.5. 1200 °C'deki deneyin X-ışınları toz difraksiyon verileri

I deneysel	d (Å) deneysel	Sin²θ deneysel	h k l deneysel	d (Å) B₂O₃ JCPDS 06-634
100.00	2.864	0.07233	2 1 1	
98.45	2.770	0.07732	3 0 0	2.78
79.35	2.808	0.07524	1 1 2	
39.47	3.474	0.04916	0 0 2	3.41
33.38	2.298	0.11235	3 1 0	2.22
31.39	1.968	0.15319	2 2 2	
31.03	2.656	0.08410	0 2 2	
29.47	1.847	0.17392	3 2 1	
20.21	3.147	0.05991	2 1 0	
19.95	1.829	0.17736	2 3 1	
16.90	1.801	0.18292	1 4 0	
15.11	1.459	0.27873	5 1 1	
13.57	1.909	0.16281	1 3 2	
13.53	1.773	0.18874	4 0 2	
11.28	1.723	0.19986	0 0 4	1.71
9.13	2.572	0.08969	2 1 2	
8.95	1.487	0.26833	3 2 3	
8.69	1.657	0.21609	2 3 2	
7.75	1.231	0.39154	3 0 5	
7.64	3.942	0.03818	1 1 1	
7.19	2.006	0.14744	4 0 1	
6.79	2.418	0.10148	1 3 0	
6.53	2.068	0.10873	2 1 2	2.09
5.89	1.324	0.33847	4 0 4	
5.43	1.241	0.38519	4 3	
4.44	3.580	0.05730	1 0 2	
4.10	4.150	0.03430	2 0 0	
3.46	8.310	0.00859	1 0 0	



Şekil 4.5. 1200 °C’de yapılan deneyin X-ışınları toz difraksiyon desenleri

1200 °C’de yapılan deneyin FT-IR spektrumu (Şekil 4. 6), ve 1200 °C’de yapılan deneyin FT-IR spektrum verileri (Tablo 4. 6) verilmiştir.



Şekil 4.6. 1200 °C’deki deneyin FT-IR spektrumu

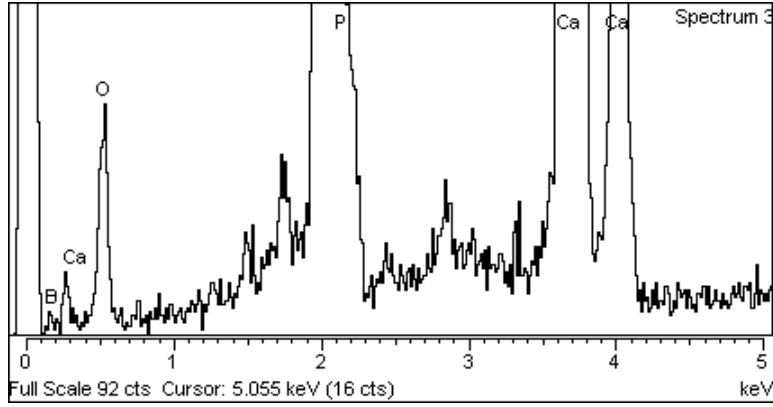
Tablo 4.6. 1200 °C’deki deneyin FT-IR spektrum verileri.

Titreşimler	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)
$\nu_{\text{gerilme}}(\text{OH})$	3534
$\nu_3(\text{BO}_2)$	1464
$\nu_3(\text{PO}_4)$	1165,1111
$\nu_3(\text{PO}_4)$	1044
$\nu_1(\text{PO}_4)$	984
$\nu_{\text{eğilme}}(\text{OH})$	638
$\nu_2(\text{BO}_3)$	751
$\nu_4(\text{PO}_4)$	560

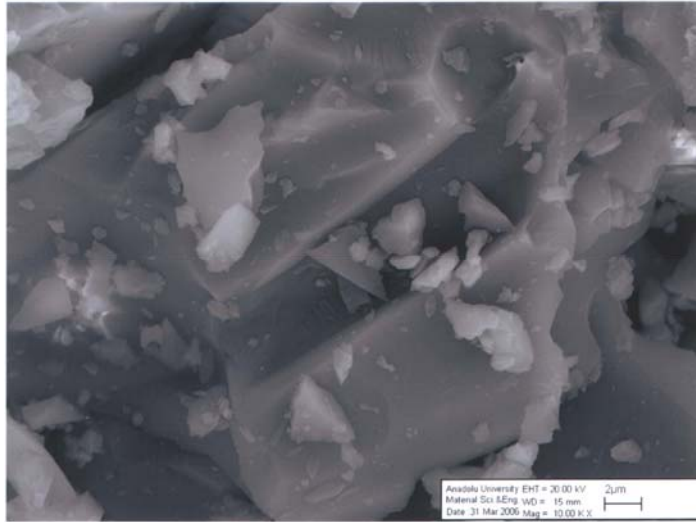
Literatürlerde (8) bu konuda yapılan FT-IR yorumlarında ise pik değerleri şu şekilde verilmiştir. 1322- 2355 cm⁻¹ zayıf piki BO₂⁻ grubunun B-O asimetrik gerilme titreşimine aittir. 1314, 819, 751 cm⁻¹ pikleri sırası ile BO₃³⁻ grubuna ait asimetrik gerilme ν_3 , simetrik eğilme ν_2 titreşimlerine aittir. Karakteristik OH grubuna ait titreşim bantları 638, 3534 cm⁻¹ eğilme ve gerilme titreşimlerine aittir. B₂O₃’ün Ca(OH)₂ ile yer değişimi Ternane ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (8). Yapının içindeki B₂O₃ içeriği arttıkça FT-IR spektrumunda $\nu_3(\text{BO}_3)$ 1280, 1228 cm⁻¹ bantlarının oluştuğunu gözlemişlerdir. Apatitli yapı oluştuğunda ise bu bant aralığı 1253, 1304 cm⁻¹ yükselmektedir.

EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) analizi sonucunda yapıdaki elementlerin atomsal ve ağırlık yüzdeleri tespit edilmiş olup P/B oranı 17. 57 olarak bulunmuştur. Ternane ve arkadaşları P/B oranını 7. 22 olmasının tam bir apatitik yapı, P/B oranı 7. 22’den küçük olması halinde ise Ca₃(BO₃)₂ yapısının oluştuğunu, P/B oranının 11 ve üzerinde olduğu durumlarda ise iki fazlı bor hidroksiapatit yapısını elde etmişlerdir (8). Bu çalışmada elde edilen P/B oranının 17. 57 olarak bulunmasının, ürünün iki fazlı bir sisteme sahip olduğu, yapıdaki bor hidroksiapatit ve B₂O₃ varlığı ile desteklenmektedir.

EDX analiz sonuçları (Şekil 4. 7) verilmektedir. SEM (Scanning Electron Microscope) fotoğrafı (Şekil 4. 8) verilmiştir. SEM fotoğrafları EHT=20. 00 kV'de WD=15mm'de 2μm ve 10μm büyüklüklerde çekilmiŐtir. Yapılan EDX analizinden yapıda Ca, P, O ve B varlığı anlaŐılmıŐtır.

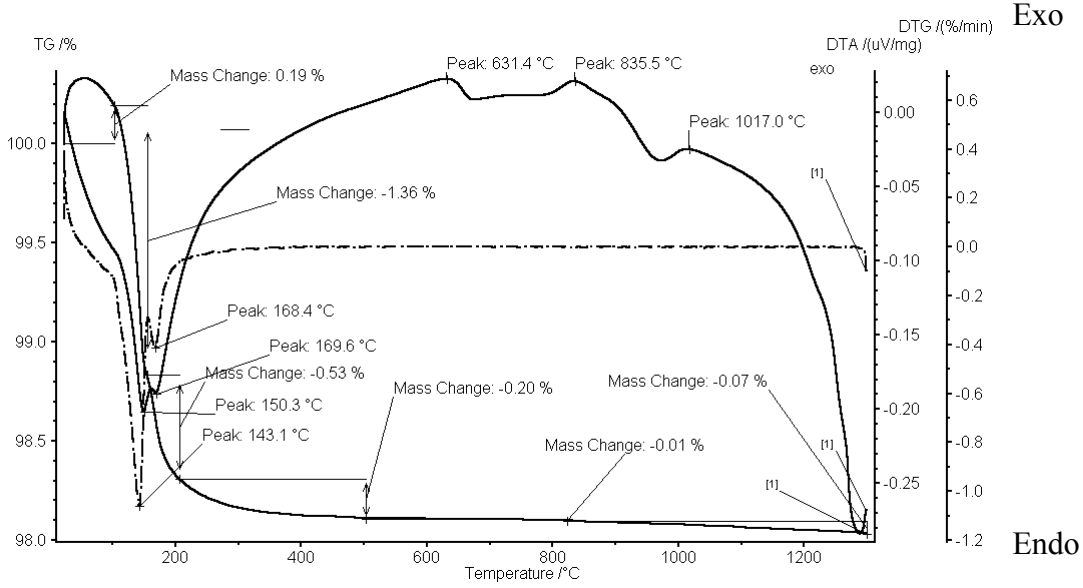


Şekil 4.7. 1200 °C'deki deneyin EDX analizi grafiği



Şekil 4.8. 1200 °C'deki deneyin SEM fotoğrafı (2μm)

DTG ve TG kütle deĐiŐimleri %0. 19, %-1. 36 %-0. 53, %-0. 20, %-0. 01, %0. 07 olarak bulunmuştur. Kütle kayıpları 143. 1 °C ve 168. 4 °C'lerde olmuştur. Bu sonuç adsorbe eden bir yapının ortamda varolduğunu göstermektedir (26). Çünkü kolemanit 400 °C'de sudan ayrıŐmaktadır. Kolemanit bu sıcaklıkta yaklaşık 1/3 oranında suyunu kaybetmiŐtir. DTA ekzotermik pikleri 1017 °C, 835. 5 °C, 631. 4 °C, 169. 6 °C, 150. 3 °C'lerdedir. Sonuç olarak soğuma esnasında ağırlık geri kazanılmıŐtur. Raynaud ve arkadaşları (27) 1000-1450 °C'lerde geniŐ bir endotermik etkinin sonucu HAp'ın dehidroksilasyonunun karakteristiği olduğunu söylemiŐlerdir. 1200 °C'de elde edilen ürünün DTA-TG grafiği (Şekil 4. 9) verilmiştir.



Şekil 4.9. 1200 °C'deki deneyin DTA-TG grafiği

Sonuç olarak OH kanallarına lineer BO_2^- grupları yerleşerek borat gruplarının süstitüsyonuna sebep olmuştur. BO_3^{3-} grupları PO_4 ve OH ile yerdeğştirerek AB tipi apatit oluşumuna sebep olmuştur. BO_3^{3-} borat bölgelerinin aralığı BO_2^- 'den küçük ise OH⁻yonları BO_2^- ile yerdeğştirir. BO_2^- ve BO_3^{3-} miktarlarındaki azalma bileşiğin bor içeriğinin azaldığını gösterir(8). 1200 °C yüksek sıcaklıkta bor içeren hidroksiapatit yapısı oluşurken, sıcaklık 850 °C'ye düştüğünde apatit yapısının oluşmadığı, yerine kalsiyum borat ve borfosfat yapılarının oluştuğu bulunmuştur.

Kaynaklar

- [1] Maria Vallet-Regi. **J. Chem. Soc. , Dalton Trans. , 97-108, (2001).**
- [2] Averbuch M. T. ,& Durif A. P. , “Topics in Phosphate Chemistry”, Word Scientific Publication, London, (1996)
- [3] Ivanova T. I. , Frank-Kamenetskaya O. V. , Kol'tsov A. B. , and Ugolkov V. L. “Crystal Structure of Calcium-Deficient Carbonated Hydroxyapatite” **Journal of Solid State Chemistry. 160: 340-349, (2001)**
- [4] N. Leroy and E. Bres. “Structure and substitutions in fluorapatite” **European Cells E. and Materials 36-48,(1994)**
- [5] Yuan H. , Kurashina K. , de Bruijn J. D. , Li Y. , de Groot K. , Xingdong Zhang . **Biomaterials. 20 :1799, (1999)**
- [6] Klein CP. , de Blicke-Hogervorst JM, Wolke JG, de Groot K. “Studies of the solubility of different calcium phosphate ceramic particle in vitro”. **Biomaterials;11(7):509-12, (1990)**
- [7] Constantz, B. , et al. “Skeletal repair by in-situ formation of the mineral phase of bone”,**Science, 67: 1796-1799, (1995).**
- [8] Ternane R. , Cohen-Adad M. Th. , Panczer G. , Goutaudier C. , Massiot D. , Trabelsi-Ayedi M. , Kbir-Arighui N. , Florian P. “Introduction of boron in hydroxyapatite: synthesis and structural characterization”. **Journal of Alloys and Compounds 333 : 62-71(2002)**

- [9] Shi Y. , Liang J. , Guo Y. , Yang J. , Zhuang W. , Rao G. . **J. Alloys Comp.** 242:118, (1996)
- [10] (Shi Y. , Liang J. , Guo Y. , Yang J. , Zhuang W. , Rao G. . **J. Solid State Chem.** 129:45, (1997)
- [11] Vasovic D. D. and Stajakovic D. R. , Zec . S. P. . **Materials Research Bulletin**, 32 (6): 779-784, (1997)
- [12] Ternane R. , Cohen-Adad M. Th. , Panczer G. , Goutaudier C. , Dujardin C. , Boulan G. , Kbir-Ariguib N. , Trabelsi-Ayedi M. . “Structural and luminescent properties of new Ce³⁺ doped calcium borophosphate with apatite structure”. **Solid State Sciences** , 4:53-59, (2002)
- [13] İto A. ,. Aoki H., Akao M, Miura N. , Otsuka R. , Tsutsumi S. , **J. Ceram. Soc. Jpn.** 96(3): 305, (1988)
- [14] İto A. , Aoki H. , Akao M. , Miura N. , Otsuka R. , Tsutsumi S. , **J. Ceram. Soc. Jpn.** 96(6). 707, (1988)
- [15] Piotrowski, A. , Kahlenberg, V. , Fischer, R. X. , Lee, Y. & Parize, J. B. , **Am. Mineral.** 87: 715-720, (2002).
- [16] Schneider, W. N. **Jahrb. Mineral. Monatash.** 284-289, (1967)
- [17] Sudarsanan, K. , Mackie, P. E. & Young, R. A. **Mater. Res. Bull.** 7: 1331-1338, (1972).
- [18] Kim, J. Y. , Fenton, R. R. , Hunter, B. A. & Kennedy, B. J. **Aust. J. Chem.** 53: 679-686, (2000).
- [19] Elliot, J. C. , Dykes, E. & Mackie, P. E. **Acta Cryst. B** 37: 435-438, (1981).
- [20] Alberius-Henning, P. , Landa-Canovas, A. R. , Larddon, A. -K. & Lidin, S. **Acta Cryst. B**55: 170-176, (1999).
- [21] Wilhelmi, K. A. & Jonsson, O. **Acta Chem. Scand.** 19: 177-184, (1965).
- [22] Wardojo, T. A. & Hwu, S-J. **Acta Cryst. C**52: 2959-2960, (1996).
- [23] Rouse, R. C. , Dunn, P. J. & Peacor, D. R. **Am. Mineral.** 920-927, (1984).
- [24] NoËtzold, D. , Wulff, H. & Herzog, G. J. **Alloys Compd.** 215: 281-288, (1994).
- [25] Sudarsanan, K. & Young, R. A. **Acta Cryst. B**28: 3668-3670, (1972)..
- [26] Elliot J. C. , “Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, Studies in Inorganic Chemistry”, **Elsevier**, 18:(1994)
- [27] Raynaud S. , Champion E. , Bernache-Assollant D. , Thomas P. “Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders”. **Biomaterials** 23:1065-1072, (2002)