



YIG Katkılanmış Hidroksiapatit Kompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu

Fabrication and Characterisation of YIG Doped Hydroxyapatite Composites

Selim Demirci 

Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, TÜRKİYE
 Sorumlu Yazar / Corresponding Author : selim.demirci8@gmail.com

Öz

Bu çalışmada, itriyum demir garnet (YIG) katkılı hidroksiapatit (HAp) kompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. HAp, biyouyumluluğu ve osteojenik özellikleri ile bilinen bir biyoseramik malzeme olup, kemik doku mühendisliğinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak HAp'in düşük mekanik mukavemeti, bu malzemenin yük taşıyan uygulamalarda kullanımını kısıtlamaktadır. Bu eksiklikleri gidermek amacıyla HAp malzemesine YIG eklenerek, hem mekanik özelliklerin iyileştirilmesi hemde malzemeye manyetik özelliklerin kazandırılması hedeflenmiştir. Çalışmada, YIG tozları itriyum (Y) ve demir (Fe) tuzları kullanılarak sitrik asit yardımıyla sol-jel yöntemiyle sentezlenmiştir. Daha sonra, ticari HAp tozlarıyla elde edilen YIG tozları ağırlıkça % 1, 2 ve 3 oranlarda olacak şekilde karıştırılarak peletler elde edilmiştir ve bu peletler 1200°C'de 3 saat süreyle sinterlenmişlerdir. Üretilen kompozitler, termalgravimetrik analiz (TG/DTA), X ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Raman spektroskopisi, manyetik ve ıslatılabilirlik testleri ile karakterize edilmişlerdir. Ayrıca üretilen kompozitlerin mekanik özellikleri sertlik ölçümleriyle incelenmiştir. Elde edilen kompozitlerin hem manyetik özelliklerinde hem de mekanik özelliklerinde YIG miktarının artmasıyla belirgin iyileşmeler olduğu gözlenmiştir. Bu yeni kompozitler, biyomedikal uygulamalarda, özellikle kemik rejenerasyonu ve kanser tedavisinde kullanılmak üzere potansiyel vadetmektedir.

Anahtar Kelimeler: İtريyum demir Garnet (YIG), Hidroksiapatit (HAp), Biyoseramik Kompozitler

Abstract

In this study, the fabrication and characterization of Yttrium Iron Garnet (YIG) doped hydroxyapatite (HAp) composites were carried out. HAp is a bioceramic material known for its biocompatibility and osteogenic properties and is widely used in bone tissue engineering. However, the low mechanical strength and brittleness of HAp limit the use of this material in load-bearing applications. In order to overcome these deficiencies, it is aimed to improve both mechanical properties and magnetic properties of the material by adding YIG to HAp material. In the study, YIG powders were synthesized with the help of citric acid by sol-gel method using yttrium (Y) and iron (Fe) salts. Then, commercial HAp powders and YIG powders were mixed with 1, 2 and 3 wt. % of commercial HAp powders to obtain pellets and these pellets were sintered at 1200 °C for 3 hours. The produced composites were characterized by thermalgravimetric analysis (TG/DTA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, magnetic and wettability tests. In addition, the mechanical properties of the composites were analyzed by hardness measurements. Significant improvements in both the magnetic and mechanical properties of the obtained composites were observed with increasing YIG content. These new composites show potential for biomedical applications, especially for bone regeneration and cancer treatment.

Keywords: Yttrium iron Garnet (YIG), Hydroxyapatite (HAp), Bioceramic Composites

EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Bioceramic materials have been at the forefront of research in biomedical engineering due to their potential applications in bone tissue engineering and regenerative medicine. Among these materials, calcium hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp) stands out due to its chemical similarity to the mineral component of bone, making it highly biocompatible and osteoconductive. However, despite these advantageous properties, the intrinsic brittleness, low fracture toughness, and limited mechanical strength of HAp restrict its use in load-bearing applications. To overcome these limitations, researchers have explored the doping of HAp with various metallic and non-metallic ions to enhance its mechanical, chemical, and biological properties. In this study, we investigated the fabrication and characterization of Yttrium Iron Garnet (YIG) doped HAp

composites. YIG is a well-known magnetic material within the ferrite family, valued for its high magnetic permeability, low magnetic losses, and excellent thermal stability. These properties make YIG an ideal candidate for applications in magnetic resonance imaging (MRI), targeted drug delivery systems, and hyperthermia treatments. By integrating YIG into the HAp matrix, this study aims to develop a novel composite material that combines the biocompatibility HAp with the magnetic properties of YIG, potentially opening new avenues for advanced biomedical applications, particularly in the areas of bone regeneration and cancer treatment. In recent years, bioceramic materials have garnered significant interest in the fields of medicine and dentistry for a variety of applications.

Materials and Methods

YIG powders were synthesized with the help of citric acid by sol-gel method using $Y(NO_3)_3$ and $Fe(NO_3)_3$ salts, followed by a calcination process at 900°C. Then, these powders were mixed with commercial HAp powders in varying weight percentages (1%, 2%, 3%) using ball-milling and pressed into pellets, which were sintered at 1200°C for 3 hours. Characterization techniques included thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, and wettability testing.

Results and Discussion

The TG-DTA results revealed a significant mass loss in the temperature range of 200-400°C, attributed to the evaporation of moisture and the decomposition of organic residues. This was followed by a more gradual mass loss up to 800°C, indicating the slightly formation of a thermally stable phase. The XRD patterns of the YIG powders showed sharp and intense peaks, confirming the formation of highly crystalline YIG. In the YIG-doped HAp composites, the characteristic peaks of HAp were observed alongside those of YIG, with some variations in peak intensity and position, suggesting an interaction between YIG and the HAp matrix. The SEM images showed a dense microstructure with well-sintered grains, and the EDS analysis confirmed the presence of YIG and HAp elements in the composites. Raman spectroscopy further confirmed the successful incorporation of

YIG into the HAp matrix, with the detection of specific Raman peaks corresponding to both HAp and YIG phases. The wettability tests demonstrated that all the YIG-doped HAp composites had contact angles below 90°, indicating a hydrophilic surface. This property is beneficial for biomedical implants as it promotes better cell attachment and tissue integration. Additionally, the magnetic and hardness measurements showed a significant increase in the magnetic and hardness values of the composites with higher YIG content, indicating improved mechanical properties.

Conclusion

The YIG-doped HAp composites synthesized in this study exhibit a unique combination of enhanced mechanical strength, improved thermal stability, and favorable magnetic properties, while maintaining the biocompatibility of HAp. These composites have the potential to be used in a wide range of biomedical applications, including bone regeneration, where the magnetic properties of YIG could be leveraged for advanced therapeutic techniques such as magnetic hyperthermia and targeted drug delivery. The successful integration of YIG into the HAp matrix not only enhances the material's mechanical properties but also introduces new functionalities, making it a promising candidate for future research and development in the field of bioceramics.

1. Giriş

Son yıllarda biyoseramik malzemeler, tıbbi ve diş hekimliği alanında çeşitli uygulamalarda büyük ilgi görmektedir. Özellikle kalsiyum hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, HAp), osteojenik özellikleri, biyouyumluluğu, kemik dokularla güçlü bir bağ oluşturma kapasitesi ve insan vücudunda doğal olarak bulunması nedeniyle biyomedikal uygulamalarda araştırmacılar tarafından kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Bu malzeme esas olarak kemik iyileştirme uygulamalarında kullanılmıştır. Sentetik HAp, kemik dokusu mühendisliğinde mükemmel sonuçlar sunsa da, malzemenin zayıf mekanik mukavemeti, düşük kırılma tokluğu ve kırılabilirliği, yük taşıma uygulamaları için uygun olmadığını göstermektedir. Bu dezavantajları aşmak için, sentezlenen HAp'nın osteokondüktivitesi başta olmak üzere fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerini artırmak için çeşitli yöntemler üzerinde çalışılmıştır. Bu sebeple, saf HAp malzemelerin sahip olduğu özellikleri geliştirmek için çeşitli metal veya metal olmayan iyonları veya bunların kompozitleri ile zenginleştirilmektedir [1-3]. Örneğin, Stasys ve arkadaşları [4] çinko (Zn) ve krom (Cr) katkılı HAp malzemesini sol-jel yöntemiyle üretmişlerdir. Bu katkılanmış Zn ve Cr elementlerin sinterlenebilirlik, faz saflığı ve morfolojik özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Önerilen sentez yöntemi, %7'ye kadar Zn ve Cr ile katkılanmış monofazik kalsiyum HAp hazırlamak için uygun bir yol sunmaktadır. Bu basit sentez yaklaşımı, tıpta olası uygulamalar için yüksek derecede homojen Zn ve Cr katkılanmış HAp biyoseramikleri elde etmek için uygulanabilir bir yol sunmuştur.

İtriyum demir garnet (YIG), ferrit ailesine ait manyetik bir malzeme olup, yüksek manyetik geçirgenlik ve düşük manyetik kayıplar gibi özelliklere sahiptir. Bu özellikler, YIG'nin biyomedikal uygulamalarda, özellikle manyetik rezonans görüntüleme (MRI) kontrast maddesi, hedefe yönelik ilaç taşıma sistemleri ve hipertermi tedavisi gibi alanlarda kullanılmasını sağlamaktadır [5,6]. Örneğin, Liming ve ekibi [7] Gd^{3+} iyonları ile katkılanmış YIG kristallerinin magneto-optik özelliklerini araştırmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda Gd^{3+} iyonları ile

katkılanmış YIG kristallerin doyma manyetizasyonunu 14.4 emu/g, geçirgenliğini ise %70'in üzerinde rapor etmişlerdir.

YIG katkılı HAp kompozitlerin yenilikçi malzeme olarak geliştirilmesi, hem biyouyumluluk sağlamak hem de manyetik özellikler eklemek için kullanılabilir. Bu malzemeler, kemik iyileştirme sürecini izlemek ve hızlandırmak için manyetik alanların kullanılmasını mümkün kılabilir. Diğer yandan, biyomedikal uygulamalarda, YIG katkılı HAp kompozitlerinin kullanımı, özellikle kanser tedavisinde hipertermi uygulamaları ve manyetik tanı yöntemlerinde büyük potansiyel taşıdığı düşünülmektedir. Bu kapsamda ilk kez YIG katkılanmış HAp kompozitlerin üretilmesi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmesi bu çalışmanın yenilikçi yönü olacaktır. Üretilen kompozitlerin karakterizasyonu termal analiz (TG-DTA), X ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Raman spektroskopisi gibi cihazlar kullanılarak gerçekleştirildi. Ayrıca, ısılatılabilirlik testi deneyleri de gerçekleştirilmiştir. Böylece bu çalışma, YIG katkılı HAp kompozitlerin gelecekte ileri tıbbi uygulamalarda kullanılabilirliğini ortaya koymayı amaçlamaktadır.

2. Materyal ve Metot

2.1. YIG ve YIG katkılı HAp kompozitlerin üretilmesi

YIG tozlarının sentezi için $Y(NO_3)_3$ (Aldrich, %99.9), $Fe(NO_3)_3$ (Merck, %99.9), sitrik asit monohidrat (Merck, %99.9) başlangıç kimyasalları kullanılmıştır. $Y(NO_3)_3$ ve $Fe(NO_3)_3$, $[Y^{3+}]/[Fe^{3+}]$ mol oranı 3/5 olacak şekilde deiyonize suda tamamen çözölmüştür. Y^{3+} ve Fe^{3+} içeren sulu çözelti daha sonra sitrik asit içine dökölmüştür. Sitrik asit ile toplam metal katyonların molar oranı 1:1 olacak şekilde karışım oluşturuldu. Amonyum hidroksit sulu formda karışımlara eklenmiş ve çözeltilerin pH'ı yaklaşık 10 olacak şekilde ayarlanmıştır. Karışımlar 600 rpm'de karıştırılmış ve jel oluşturmak için yavaşça 110 °C'de buharlaştırılmıştır. Jeller, kserojel oluşturmak için 200 °C'de 24 saatten fazla süreyle kurutulmuştur. Son olarak, kserojel tozlar YIG elde etmek için 900 °C'de 3 saat boyunca hava ortamında kalsine edilmiştir. Sonra öğütücü değirmen kullanılarak daha ince toz haline getirildi. Elde edilen YIG tozları ağırlıkça % 1, % 2 ve % 3

oranında ticari HAp (6.55 μm) tozlarıyla bilyalı öğütücü yardımıyla 24 saat boyunca homojen şekilde karıştırıldı. Tek eksenli el presi kullanılarak 1 cm çapında peletler elde edildi. Daha sonra bu peletler 1200 °C'de 3 saat sinterlendi. Elde edilen kompozitler YIG miktarlarına göre sırasıyla No-1, No-2 ve No-3 şeklinde isimlendirilmiştir.

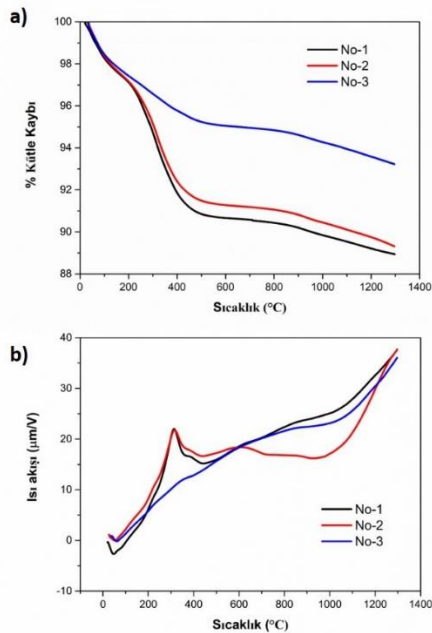
2.2. Malzeme Karakterizasyonu

Termal gravimetrik ve differansiyel termal analizleri (TG/DTA) Perkin Elmer marka STA 8000 model cihaz aracılığıyla gerçekleştirildi. X ışını kırınımı (XRD) analizleri Rigaku marka ULTIMA 3-Rint 2200/PC model cihazı kullanılarak analiz edildi. Taramalı elektron mikroskopi (SEM) incelemeleri Carl Zeiss 300 VP marka ve model cihaz ile gerçekleştirildi. Üretilen kompozitlerin elementel analizi enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile incelenmiştir. Raman spektroskopisi analizi Renishaw Invia marka Raman sistemiyle gerçekleştirildi. Elde edilen kompozit peletlerin yoğunlukları ASTM C373-14a standartına göre Arşimet yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Üretilen kompozitlerin manyetik özellikleri (manyetik histerezis eğrileri) Lake Shore 7304 model Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM) cihazı kullanılarak ± 15 kOe manyetik alanda oda sıcaklığında tespit edilmiştir. Bunlara ilaveten, üretilmiş olan kompozit peletlerin sertlik değerleri Shimadzu HMV-2 marka mikrosertlik cihazıyla 200 g yük altında 10 sn bekleme süresiyle ölçülmüştür. Her bir kompozit malzemeden 5 ölçüm alınıp bu değerlerin ortalaması alınmıştır. Kompozitlerin temas açısı Theta Lite marka optik tansiyometre cihazıyla ölçülmüştür.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. TG/DTA Karakterizasyonu

Üretilen kompozit peletlerin TG ve DTA analizleri Şekil 1'de sunulmuştur. Şekil 1(a)'daki grafikte görüldüğü gibi, her üç numune yaklaşık 200-400 °C aralığında hızlı bir kütle kaybı yaşamakta, bu da muhtemelen numunedeki organik bileşiklerin veya suyun buharlaşmasını veya parçalanmasını temsil eder [8-9].



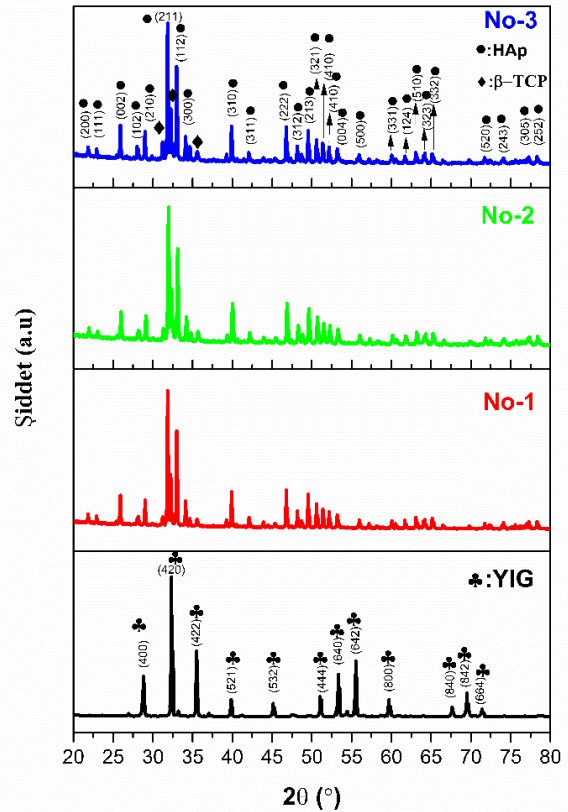
Şekil 1. Hazırlanan üç farklı kompozitin TG ve DTA grafikleri.

Figure 1. TG and DTA graphs of three different composites.

500 °C ile 600 °C arasındaki kütle kaybının HAp'nın gözeneklerinde absorbe olmuş olan az miktardaki suyun uzaklaşmasından kaynaklandığı söylenebilir. DTA analizinde yaklaşık 600 °C sıcaklıkta gözlemlenen değişim bunu desteklemektedir. Kütle kaybı 800 °C'ye kadar azalmaya devam eder, ancak 800 °C'den sonra kütle kaybının yavaşladığı gözlemlenmektedir. Fakat kütle kaybının çok azda olsa devam ettiği görülmektedir. Bu durumun HAp'nın CaO ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ yapılarına ayrışmasından kaynaklandığı söylenebilir [10]. No-1 ve No-2 numuneleri No-3 kompozitine göre daha fazla kütle kaybı göstermektedir. Şekil 1(b)'deki grafikte 200-400 °C arasında tüm numuneler için gözlemlenen pikler, kütle kaybına neden olan suyun buharlaşması ve organik bileşiklerin yanmasından kaynaklanmaktadır. 600 °C ve 1000 °C civarlarında gözlemlenen piklerin sırasıyla absorbe olmuş suyun uzaklaşması ve HAp'nın termal bozunması sonucu olduğu vurgulanabilir [10].

3.2. XRD Karakterizasyonu

Sentezlenen YIG tozlarının ve kompozitlerin XRD spektrumu Şekil 2'de gösterilmiştir. Şekil 2'de görüldüğü gibi sentezlenen YIG tozlarının fazına ait karakteristik piklerin oldukça keskin ve yoğun olduğu görülmektedir. Bu, numunenin yüksek kristalin yapıya sahip olduğunu gösterir. Elde edilen XRD piklerinin dar olması, büyük olasılıkla numunenin nispeten büyük kristalit boyutlarına sahip olduğunu gösterir [11].



Şekil 2. Sentezlenen tozların ve kompozitlerin XRD analizleri.

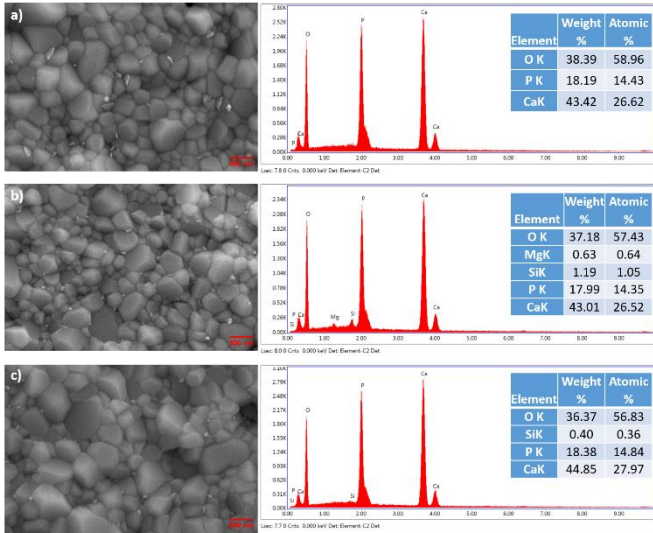
Figure 2. XRD analyses of the synthesised powders and composites.

Ayrıca, Şekil 2'de YIG katkılı HAp kompozitlerin XRD analizleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere her üç kompozit numunede HAp fazına ait karakteristik pikler gözlemlenmiştir. Piklerin keskin ve şiddetli olduğu görülmektedir. Bu pikler HAp kompozitlerin yüksek kristallik derecesi olduğunu göstermektedir [12]. No-1 numunesinde HAp pikleri daha

şiddetliyen, No-2 ve No-3 numunelerinde YIG katkısının artmasıyla HAp piklerin şiddeti bir miktar azaldığı gözlemlendi. Bunlara ilaveten β -tricalcium phosphate (TCP) yapısına ait küçük pikler gözlemlenmiştir [13]. β -TCP piklerinin şiddetinin YIG miktarıyla arttığı görülmektedir.

3.3. SEM ve EDS Analizi

Sinterleme sonrası YIG katkı HAp kompozitlerin mikroyapıları ve EDS analizleri Şekil 3'de verilmiştir. Tane şekilleri ve boyutları her bir kompozit malzemeler için benzerlik göstermektedir. Şekil 3(a) No-1 kompozitini temsil ederken Şekil 3(b) ve (c) sırasıyla No-2 ve No-3 kompozitlerini temsil etmektedir. Tüm kompozit numunelerin eş eksenli mikroyapıya sahip olduğu görülmektedir. Üretilen No-1 kompozitinin ortalama tane boyutu yaklaşık olarak 514 nm iken No-2 kompozitinin ortalama tane boyutu ise 501 nm olarak ölçülmüştür. No-3 numunesinin ortalama boyutu ise 475 nm olarak hesaplanmıştır. SEM resimleri incelendiğinde üretilmiş olan kompozitlerin çok iyi sinterlendiği ve sinterleme esnasında gözeneklerin ortadan kaybolduğu açıkça görülmektedir. Buda çok yüksek yoğunluğa ulaşıldığının göstergesidir. 1200 °C sıcaklıkta 3 saat süreyle sinterlenen numuneler için Arşimed prensibiyle sırasıyla % 98.76, % 98.65 ve % 98.84'lük maksimum yoğunluklar ölçülmüştür. Bu yoğunluk değerleri literatür çalışmalarıyla örtüşmektedir [14]. Sentezlenen YIG katkı HAp kompozitlerin mikroyapılarına ilaveten EDS analizleri de Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. Üretilen kompozitlerin SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları (a) No-1, (b) No-2, (c) No-3.

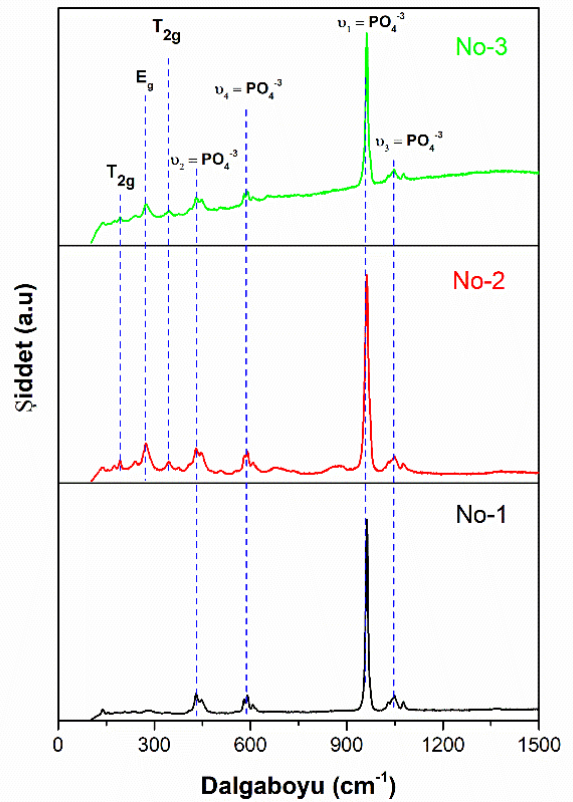
Figure 3. SEM images and EDS analysis results of the produced composites (a) No-1, (b) No-2, (c) No-3.

EDS analizlerinde görüleceği üzere HAp malzemesinin oluştuğu ana elementler olan Ca, P ve O elementleri gözlemlenmiştir. No-2 ve No-3 kodlu numunelerde Si ve Mg gibi elementlerde gözlemlenmiştir. Fakat bu elementlerin oranları neredeyse ihmal edilebilecek seviyede olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar literatür çalışmasıyla uyumludur [15].

3.4. Raman Spectrum Analizi

Şekil 4'de üretilmiş olan YIG katkı HAp kompozitlerin Raman spektrumları verilmiştir. Şekil 4'de görüldüğü üzere HAp'nin Raman spektrumunda tipik olarak dört farklı fosfat titreşimi gözlemlenmiştir. Bu tipik dört farklı spektrumlar simetrik gerilme, üçlü yozlaşmış asimetrik gerilme, üçlü yozlaşmış bükülme ve ikili yozlaşmış bükülme titreşimleri olarak ifade

edilmektedir [16,17]. Tetrahedral fosfat grubunun simetrik gerilme (ν_1) titreşimi yaklaşık olarak 959 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Fosfat grubunun yozlaşmış asimetrik gerilme modu (ν_3) 1047 cm^{-1} 'de gözlenirken, fosfat grubunun üçlü yozlaşmış bükülme modu (ν_4) ise yaklaşık olarak 581 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Son olarak fosfat grubunun ikili yozlaşmış bükülme titreşim modu (ν_2) ise yaklaşık olarak 427 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Farklı oranlarda YIG katkıları ile hazırlanmış olan HAp kompozitlerin 959 cm^{-1} civarındaki piklerin şiddetlerinde farklılık gözlemlenmiştir. Bu farklılığın üretilmiş olan HAp kompozitlerin sahip olduğu kristalinitesindeki farklılıktan kaynaklandığı düşünülmektedir [18]. Bunlara ilaveten Şekil 4'de yaklaşık olarak 197 cm^{-1} , 272 cm^{-1} ve 350 cm^{-1} civarında No-2 ve No-3 kodlu numuneler için Raman pikleri gözlenmiştir. Bu piklerin YIG malzemesinin ilavesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 197 cm^{-1} , 272 cm^{-1} ve 350 cm^{-1} dalgalı boylarında gözlemlenen T_{2g} , E_g ve T_{2g} modlar YIG yapısındaki serbest FeO_4 tetrahedronunun iç bantları ile ilişkili olduğu düşünülmektedir [19].



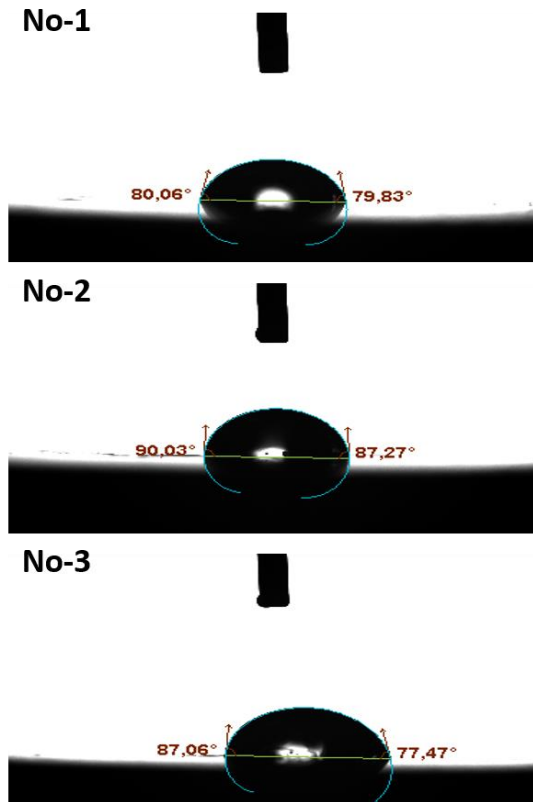
Şekil 4. Sentezlenen YIG katkı HAp kompozitlerin Raman spektrumları.

Figure 4. Raman spectra of synthesised YIG doped HAp composites.

3.5. Islatabilirlik Özellikler

Sentezlenen YIG katkı HAp kompozitlerin ıslanabilirliğini değerlendirmek için temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5'de ilgili kompozitlerin temas açısı ölçümleri gösterilmiştir. Her numunenin üzerine Şekil 5'de görüldüğü üzere bir mikropipet yardımıyla eşit hacimde su damlatılarak bir damla oluşturuldu ve yüzeye yayılması için 10 sn beklenmiştir. YIG katkı HAp kompozitlerin temas açısı ölçümlerine göre, incelenen tüm numuneler 90°'den küçük temas açısı değerleri göstermektedir. Bu kompozitlerin yüzeylerinin hidrofilik bir karaktere sahip olduğunu göstermektedir. 90°'den küçük açılar hücre tutunması ve yayılması için elverişlidir [20]. Şekil 5'de de

görülebileceği gibi en yüksek temas açısı değerleri No-2 kodlu numune için 87.27° olarak kaydedilmiştir. No-3 kodlu numune için elde edilen temas açısı 77.47° olarak ölçülmüştür. Bu numuneler arasında ölçülen en düşük temas açısı değeridir. No-1 kodlu numune için temas açısı değeri 79.83° olarak ölçülmüştür. Temas açısı ölçümleri incelendiğinde YIG malzemenin HAp yapısına farklı oranlarda katkılanması ıslatılabilirlik özelliklerinde sınırlı bir gelişmeye imkan sağlamıştır. İmplant edilebilir biyomalzemeler için, konakçıda alerjik reaksiyona neden olmadan osseointegrasyonu destekleyen daha yüksek bir ıslatılabilirliğin (düşük temas açısı) istendiği iyi bilinmektedir [21]. ıslatılabilirlik arttıkça diğer bir ifadeyle temas açısı değerleri düştükçe implant malzemenin yüzeyinde ilgili canlı dokunun oluşması kolaylaşır ve iyileşme hızlanmaktadır. Bu bağlamda bu çalışmada da görüldüğü gibi YIG katkılanmasıyla ıslatılabilirlikte bir iyileşme gözlemlendi. Aynı zamanda HAp malzemesi kemik dokusu mühendisliğinde mükemmel sonuçlar sunsa da, malzemenin zayıf mekanik mukavemeti, düşük kırılma tokluğu ve kırılabilirliği, yük taşıma uygulamaları için uygun olmadığını bilinmektedir. HAp malzemesine katkılanmış olan YIG malzemesi yardımıyla sertlikte bir artış meydana geldiği gözlemlendi. Buradan da anlaşıldığı üzere katkılama ile HAp malzemesinin mukavemet veya sertliklerinin artırılabilirliği görülmüştür. Tüm bu bulgular ışığında YIG katkılı HAp kompozitler biyoseramik uygulamalar için gelecek vadeden malzemeler olarak düşünülebilir.



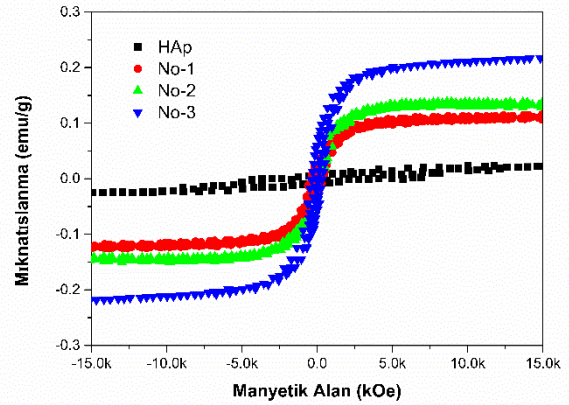
Şekil 5. Sentezlenen YIG katkılı HAp kompozitlerin temas açısı ölçümleri.

Figure 5. Contact angle measurements of synthesised YIG doped HAp composites.

3.6. Manyetik Özellikler

Saf HAp ve YIG katkılı HAp nanokompozitlerin manyetik davranışı VSM kullanılarak analiz edilmiştir. Şekil 6'da nanokompozitler için manyetik histeresis eğrileri gösterilmiştir.

Üretilen HAp, No-1, No-2 ve No-3 sinterlenmiş peletlerin doygunluk mıknatıslanma (M_s) değerleri sırasıyla 0.024, 0.12, 0.14 ve 0.22 emu/g olarak belirlenmiştir. Şekil 6'da görüldüğü üzere kompozit yapılarıdaki YIG miktarı arttıkça mıknatıslanma özelliğinin arttığı gözlemlendi. Saf HAp malzemesinin göstermiş olduğu doygunluk mıknatıslanma değeri çok düşüktür. HAp'nın manyetik özellik göstermediği anlamına gelmektedir [22]. İlave, elde edilen sonuçlar YIG miktarının artmasıyla üretilen kompozitlerin paramanyetik özelliklerinin arttığını göstermektedir. Aynı zamanda üretilen malzemelerin koersivite değerleri ise No-1, No-2 ve No-3 kompozitleri için sırasıyla yaklaşık olarak 800, 400 ve 200 Oe olarak belirlenmiştir. YIG eklenmesiyle koersivitenin 800 Oe'den 200 Oe'ye düşmesi süperparamanyetizmaya işaret etmektedir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur [1,23]. No-1, No-2 ve No-3 kompozitlerin farklı manyetik özelliği, bunlardan seçilecek malzemenin istenen biyomedikal uygulama için kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 6. Sentezlenen YIG katkılı HAp kompozitlerin manyetik özellikleri.

Figure 6. Magnetic properties of synthesised YIG doped HAp composites.

3.7. Mekanik Özellikler

Üretilmiş olan kompozitlerin sertlik değerleri her bir No-1, No-2 ve No-3 kodlu kompozitler için beş farklı ölçüm sonucunda ortalama değerler alınarak sırasıyla 126 ± 5 HV, 151 ± 7 HV ve 190 ± 25 HV olarak ölçülmüştür. Elde edilmiş olan sertlik değerlerin literatürde yapılan çalışmalarla uyumlu olduğu değerlendirilmiştir [24].

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, itriyum demir garnet (YIG) ile katkılanmış hidroksiapatit (HAp) kompozitlerinin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Üretilen YIG katkılı HAp kompozitleri TG/DTA, XRD, SEM, Raman spektroskopisi, manyetik özellikleri, sertlik değerleri ve ıslatılabilirlik testleri gibi kapsamlı bir karakterizasyon işlemine tabi tutulmuştur. TG/DTA analizleri, kompozitlerin $200-400^\circ\text{C}$ arasında hızlı bir kütle kaybı yaşadığını ve 800°C 'den sonra nispeten termal olarak kararlı sayılabilecek yapı oluştuğunu göstermiştir. XRD analizleri, üretilmiş olan kompozitlerin genelde HAp fazına ait piklere sahip olduğunu ayrıca YIG miktarının artmasıyla β -TCP yapısının oluştuğunu göstermektedir. SEM analizleri, kompozitlerin yoğun bir mikro yapıya sahip olduğunu ve sinterleme sırasında gözeneklerin büyük ölçüde ortadan kalktığını göstermiştir. No-1, No-2 ve No-3 kodlu kompozitlerin ortalama tane boyutları yaklaşık olarak 514 nm, 501 nm ve 475 nm olarak ölçülmüştür. Raman spektroskopisi, YIG ve HAp fazlarına ait spesifik Raman zirvelerinin varlığını doğrulamış, bu da YIG'nin HAp yapısına başarılı bir şekilde entegre olduğunu

göstermektedir. Islatılabilirlik testleri ise, YIG katkılı HAP kompozitlerinin hidrofilik bir yüzey karakteristiği sergilediğini ve bu özelliğin biyomedikal implant uygulamaları için faydalı olabileceğini göstermiştir. Yapılan sertlik ölçümleri, YIG katkı oranının artmasıyla birlikte kompozitlerin sertlik değerinde belirgin bir artış olduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, YIG'nin HAP matrisine eklenmesiyle malzemenin mekanik özelliklerinin iyileştirilebileceğini ve bu sayede HAP'in yük taşıyan biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirliğinin artırılabilirliğini göstermektedir. Son olarak üretilmiş olan malzemelerin manyetik özelliklerinin YIG miktarının artmasıyla arttığı ve paramanyetik özellik gösterdiği belirtilmiştir. Bu çalışmada elde edilen bulgular, YIG katkılı HAP kompozitlerinin, hem mekanik özelliklerinde hem de manyetik özelliklerinde iyileşmeler sunarak, özellikle kemik rejenerasyonu, manyetik hipertermi ve hedefe yönelik ilaç taşıma gibi ileri biyomedikal uygulamalarda önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Gelecekte, bu tür kompozitlerin klinik uygulamalarda kullanımı üzerine daha fazla araştırma yapılması önerilmektedir. Ayrıca, farklı oranlarda ve yapısal modifikasyonlarla YIG katkısının HAP üzerindeki etkilerinin daha detaylı incelenmesi, bu malzemelerin biyomedikal alandaki kullanım potansiyelini daha da artırabilir.

Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur. Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Kaynaklar

- [1] Sarath, C.V., Da, R.K., Jongjun, K., Honglae, S., Sung, Y.Y. 2019. Controlled nanoparticle synthesis of Ag/Fe co-doped hydroxyapatite system for cancer cell treatment, *Materials Science & Engineering C*, Cilt. 98, s. 311-323. DOI: 10.1016/j.msec.2018.12.148
- [2] Idil, U., Bengi, Y., Zafer E. 2021. Zn-doped hydroxyapatite in biomedical applications, *Journal of the Australian Ceramic Society*, Cilt. 57, s. 869-897. DOI: 10.1007/s41779-021-00583-4
- [3] Erdem, U., Dogan, D., Bozer, B. M., Turkoz, M. B., Yıldırım, G., Metin, A. U. 2022. Fabrication of mechanically advanced polydopamine decorated hydroxyapatite/polyvinyl alcohol bio-composite for biomedical applications: In-vitro physicochemical and biological evaluation, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Cilt. 136, s. 105517. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2022.105517
- [4] Stasys, T., Kunio, I., Rimantas, R., Aivaras, K. 2020. Zinc and chromium co-doped calcium hydroxyapatite: Sol-gel synthesis, characterization, behaviour in simulated body fluid and phase transformations, *Journal of Solid State Chemistry*, Cilt. 284, s. 121202. DOI: 10.1016/j.jssc.2020.121202.
- [5] Rushikesh, F., Varun, S., Papori, S., Borah, J.P., Lalit, M.P. 2020. Yttrium iron garnet for hyperthermia applications: Synthesis, characterization and in-vitro analysis, *Materials Science and Engineering: C*, Cilt. 116, s. 111163. DOI: 10.1016/j.msec.2020.111163
- [6] Ying, L., Haibo, Y., Jianfeng, Z., Fen, W. 2010. Magnetic and Dielectric Properties of YIG/HDPE Composites for High-Frequency Applications, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, Cilt. 59, s. 570-576. DOI: 10.1080/00914031003760675
- [7] Liming, D., Dongling, Y., Zujian, W., Rongbing, S., Xifa, L., Xiaoming, Y., Chao, H. 2024. Effect of Gadolinium Addition on Magnetic and Magneto-Optical Properties of Yttrium Iron Garnet Crystal, *Crystal Growth & Design*, Cilt. 24, s. 4437-4442. DOI: 10.1021/acs.cgd.4c00098
- [8] Chia, Y.O., Mohd, H., Singh, R. 2007. Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone, *Ceramics International*, Cilt. 33, s. 1171-1177. DOI: 10.1016/j.ceramint.2006.04.001
- [9] Aymen, A., Jamel, B. 2022. Preparation and Microstructural Characterization of Natural Hydroxyapatite Extracted from Animal Bones, *JOM*, Cilt. 74, s. 3119-3132. DOI: 10.1007/s11837-022-05364-3
- [10] Hassan, N., Rasoul, S.M., Mohammad, H.K., Maria, C.P., Mahdieh, S., Reza, Z.E., Reza, F. 2020. Characterization of hydroxyapatite-reduced graphene oxide nanocomposites consolidated via high frequency induction heat sintering method, *Journal of Asian Ceramic Societies*, Cilt. 8, s. 1296-1309. DOI: 10.1080/21870764.2020.1842119
- [11] Tamás, U. 2004. Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening, *Scripta Materialia*, Cilt. 51, s. 777-781. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2004.05.007
- [12] Miriam, M. Ramón, T., Adolfo I. F. 2020. Reactivity of Ca and P precursors to form hydroxyapatite and its influence on the properties of the obtained powders, *Ceramics International*, Cilt. 46, s. 27860-27865. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.07.284
- [13] Aiyah, S.N., Mustafa, F.K., Shather, A.H., Haider, A. A., Mustafa, M. 2024. Silver and magnesium co-doped β -TCP nanoparticles as potential materials for bone tissue engineering, *Applied Physics A*, Cilt. 130, s.242. DOI: 10.1007/s00339-024-07395-w
- [14] Chee, H.L., Andanastuti, M., Chou, Y.T., Masfueh, R., Noor, F. A. 2014. Sintering of Hydroxyapatite/Yttria Stabilized Zirconia Nanocomposites under Nitrogen Gas for Dental Materials, *Advances in Materials Science and Engineering*, Cilt. 2014. DOI: 10.1155/2014/367267
- [15] Songlin, D., Pei, F., Chengde, G., Tao, X., Kun, Y., Cijun, S., Shuping, P. 2015. Microstructure Evolution and Mechanical Properties Improvement in Liquid-Phase-Sintered Hydroxyapatite by Laser Sintering, *Materials*, Cilt. 8, s. 1162-1175. DOI: 10.3390/ma8031162
- [16] Sandra, M.L.R., Cristian, F.R.G., Alicia, R., Efrain, R.R., Mario, E. R. G. 2016. Study of bovine hydroxyapatite obtained by calcination at low heating rates and cooled in furnace air, *Journal of Materials Science*, Cilt. 51, s. 4431-4441. DOI: 10.1007/s10853-016-9755-4
- [17] Sandra, M.L.R., Luis, F.Z.O., Rodrigo, J.C., Maria, A.M., Mario, E.R.G. 2019. Effect of the crystal size on the infrared and Raman spectra of bio hydroxyapatite of human, bovine, and porcine bones, *The Journal of Raman Spectroscopy*, Cilt. 50, s. 1120-1129. DOI: 10.1002/jbm.b.35118
- [18] Govindan, S.K., Gopal, K., Easwaradas, K.G., Evgeny, K., Nguyen, V.M., Mikhail, V.G., Denis, K. 2018. Size and morphology-controlled synthesis of mesoporous hydroxyapatite nanocrystals by microwave-assisted hydrothermal method, *Ceramics International*, Cilt. 44, s. 11257-11264. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.03.170
- [19] Susneha, T., Someshwar, P. & Prasad, N.V. 2024. Electrical, magnetic, and Raman spectroscopic studies on Bi-modified YIG ceramics. *J Mater Sci: Mater Electron*, Cilt. 35, s. 968. DOI: 10.1007/s10854-024-12655-9
- [20] Noam, E., Sharon, S., Irena, S., Dafna, B., Daniel, A., Gil, R. 2009. The effect of surface treatment on the surface texture and contact angle of electrochemically deposited hydroxyapatite coating and on its interaction with bone-forming cells, *Acta Biomaterialia*, Cilt. 5, s. 3178-3191. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.04.005
- [21] Cosmin, M.C., Alina, V., Mihaela, D., Diana, M.V. 2018. Influence of deposition temperature on the properties of hydroxyapatite obtained by electrochemical assisted deposition, *Ceramics International*, Cilt. 44, s. 669-677. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.09.227
- [22] Zheng, P.Y., Xue, Y.G., Chun, J.Z. 2010. Recyclable Fe_3O_4 /hydroxyapatite composite nanoparticles for photocatalytic applications, *Chemical Engineering Journal*, Cilt. 165, s.117-121. DOI: 10.1016/j.cej.2010.09.001
- [23] Subha, B., Varun, P.P., Ravichandran, K., Sankara, N.N., Suresh, S., Suriati, P., Faruq, M., Hamad, A. A., Prasanna, K.O., Won, C.O. 2021. Influence of iron doping towards the physicochemical and biological characteristics of hydroxyapatite, *Ceramics International*, Cilt. 47, s. 5061-5070. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.10.084
- [24] Junfeng, N., Jian, Z., Xiaoguang, H., Lin, W., Guizhen, L., Jiping, C. 2019. Effect of TiO_2 doping on densification and mechanical properties of hydroxyapatite by microwave sintering, *Ceramics International*, Cilt. 45, s. 13647-13655. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.04.007