

Atıf İçin: Özen M, Daş R, Açıkgöz A, Aktaş B, Demircan G, Hançer L N, Balak M V, 2022. Grafen-Si₃N₄ Takviyeli Hidroksiapatit Nanokompozitlerin Mekanik ve Yapısal Özellikleri. İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(2): 978-989

To Cite: Özen M, Daş R, Açıkgöz A, Aktaş B, Demircan G, Hançer L N, Balak M V, 2022. Mechanical and Structural Properties of Graphene-Si₃N₄ Reinforced Hydroxyapatite Nanocomposites. Journal of the Institute of Science and Technology, 12(2): 978-989

Grafen-Si₃N₄ Takviyeli Hidroksiapatit Nanokompozitlerin Mekanik ve Yapısal Özellikleri

Mustafa ÖZEN¹, Ruken DAŞ¹, Abuzer AÇIKGÖZ^{1*}, Bülent AKTAŞ¹, Gökhan DEMİRCAN¹,

Levent Nazım HANÇER², Mehmet Vehbi BALAK¹

ÖZET: Hidroksiapatitin (HA) kemik ve dişlerin inorganik yapısına benzerlik gösterdiği bilinmektedir. Fakat düşük mekanik özelliklere sahip olduğu için saf haldeki HA'nın kemik-diş implantlarında kullanımı sınırlıdır. Bu sorunun üstesinden gelmek için çeşitli biyo seramikler kullanılarak kompozit oluşturulabilir. Bu çalışmada HA'ya farklı miktarlarda grafen ve sabit miktarda Si₃N₄ takviye edilmesiyle yüksek mekanik dayanıma sahip ve biyoyumlu yeni bir kompozit malzeme üretilmesi amaçlanmıştır. Farklı miktarlarda takviye oranlarına sahip 5 farklı Hidroksiapatit- Silisyum Nitrür- Grafen biyokompozitler tek eksenli pres yardımıyla pellet haline getirilmiş ve nihai mukavemeti kazanması içinde 1100 °C sıcaklıkta 2 saat sinterlenmiştir. Numunelerin yoğunlukları Arşimet prensibine göre belirlenmiş, mikro yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir ve oluşan fazlar XRD analizi ile tespit edilmiştir. Ayrıca numunelerin sertlikleri Microvickers ile ölçülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda HA'ya grafen ve Si₃N₄ takviye edilmesiyle sertlik ve yoğunluk değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca SEM görüntülerinde kırılma tokluğunu arttıran mekanizmalar gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyomalzeme, hidroksiapatit, kompozitler, mekanik özellikler, sertlik

Mechanical and Structural Properties of Graphene-Si₃N₄ Reinforced Hydroxyapatite Nanocomposites

ABSTRACT: It is known that hydroxyapatite is similar to the inorganic structure of bones and teeth. However, the use of pure HA in bone-tooth implants is limited because it has low mechanical properties. To overcome this problem, composites can be formed with various bio-ceramics. In this study, it was aimed to produce a new biocompatible composite material with high mechanical strength by adding different amounts of graphene and a constant amount of Si₃N₄ to HA. 5 different Hydroxyapatite-Silicon Nitride-Graphene bio composites with different reinforcement ratios were turned into pellets with the help of a single-axis press and sintered at 1100 °C for 2 hours to gain final strength. The densities of the samples were determined according to the Archimedes principle, the microstructure was analysed by scanning electron microscopy (SEM) and the formed phases were determined by XRD analysis. In addition, the hardness of the samples was measured with Microvickers. As a result of the studies, it was determined that the hardness and density values increased by adding graphene and Si₃N₄ to HA. In addition, mechanisms that increase fracture toughness were observed in SEM images.

Keywords: Biomaterial, hydroxyapatite, composites, mechanical properties, hardness

¹ Mustafa ÖZEN ([Orcid ID: 0000-0002-0282-9387](https://orcid.org/0000-0002-0282-9387)), Ruken DAŞ ([Orcid ID: 0000-0001-7423-7711](https://orcid.org/0000-0001-7423-7711)), Abuzer AÇIKGÖZ ([Orcid ID: 0000-0002-2648-3560](https://orcid.org/0000-0002-2648-3560)), Bülent AKTAŞ ([Orcid ID: 0000-0002-9396-1534](https://orcid.org/0000-0002-9396-1534)), Gökhan DEMİRCAN ([Orcid ID: 0000-0002-9579-6878](https://orcid.org/0000-0002-9579-6878)), Mehmet Vehbi BALAK ([Orcid ID: 0000-0002-1374-2199](https://orcid.org/0000-0002-1374-2199)), Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye

²Levent Nazım HANÇER ([Orcid ID: 0000-0001-9171-097X](https://orcid.org/0000-0001-9171-097X)), Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İzmir Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Abuzer AÇIKGÖZ, e-mail:a.abuzer@harran.edu.tr

GİRİŞ

Çeşitli nedenlerle meydana gelen kemik ve diş hasarlarının tedavisinde cerrahi ve biyomalzeme uygulamaları gibi çeşitli yöntemler oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Gunduz ve ark., 2014). Cerrahi yöntemlerde kullanılan altın gibi malzemeler standart olarak kabul edilen allogreft (aynı türün farklı kişiler arasında yapılan doku aktarımı) ve otogreft (kişinin kendisinden alınıp, başka bir bölgesine aktarılan doku) tedavileri için kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemlerin çeşitli dezavantajları mevcuttur. Bu dezavantajlar arasında; doku transferi yapacak donörün az bulunması, immün yanıtın oluşması ve patojenlerin aktarımıyla birlikte greft uygulanan alanda enfeksiyon meydana gelmesi gibi nedenler sayılabilir. Bu tedavi yöntemlerinin olumsuz etkileri, biyomalzemelerin araştırılmasına ve gelişimine yol açmıştır (Gao ve ark., 2006).

Yapısında çeşitli organik ve inorganik bileşikleri bulunduran kemik dokularının mekanik yüklere karşı dayanım gücü yüksektir (Goodman, Yao, Keeney, ve Yang, 2013). Kemik grefti olarak kullanılması hedeflenen malzemelerin; biyouyumlu, yüksek mukavemet ve aşınma direnci gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir. Biyoseramikler tüm bu özellikleri yerine getirebilecek gereksinimlere sahip olması nedeniyle biyomedikal uygulamalarda iyi bir alternatif malzeme potansiyeline sahiptirler (Precnerová ve ark., 2015).

Hidroksiapatit malzemeler (HA, Ca₁₀(OH)₂(PO₄)₆), kemik ve dişlerin inorganik bileşenleriyle benzer yapıda olan, mükemmel osteoiletkenlik ve osteoindüktivite gösteren biyoseramiklerdir. Dental ve ortopedi alanlarında implant olarak kullanılan ve biyoaktif özellik gösteren HA kemik büyümesini teşvik edici özelliklere sahiptir (Bonfield, Grynpas, Tully, Bowman, ve Abram, 1981; Goodman ve ark., 2013; M. Li ve ark., 2018). Bununla birlikte saf haldeki HA, düşük kırılma tokluğu, gerilme mukavemeti ve aşınma direnci gibi zayıf mekanik özelliklere sahiptir (V. Silva ve Lameiras, 2000; Oktar, Sayrak, Özsoy, ve Heybeli, 2001; Valério ve ark., 2004; M. Li ve ark., 2018; Nosrati, Sarraf-Mamoory, Ahmadi, ve Canillas Perez, 2020). HA'nın zayıf olan mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için çeşitli takviye malzemeleri kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan takviye malzemeleri; polietilen (PE) (Bonfield ve ark., 1981), alüminyum oksit (Al₂O₃) (Ramires, Romito, Cosentino, ve Milella, 2001), titanyum dioksit (TiO₂) (Ramires ve ark., 2001), yitrium katkılı zirkonya (YSZ) (J. Li, Liao, ve Hermansson, 1996), karbon nanotüpler (CNTs) (Lahiri, Singh, Keshri, Seal, ve Agarwal, 2010), grafen (M. Li ve ark., 2018), silisyum nitrür (Si₃N₄) (Precnerová ve ark., 2015) ve biyocam (45S5) malzemelerdir (Goller, Demirkıran, Oktar, ve Demirkesen, 2003). Bu takviye malzemeleri ve HA'nın birleştirilmesiyle yüksek mekanik özelliklere sahip ve biyouyumluluk özelliğini koruyan yeni bir kompozit malzeme elde edilebilir (Erkmen, Genc, ve Oktar, 2007).

Grafen, altıgen bal peteği örgüsüne bağlı tek bir karbon atomu katmanı olup yüksek mekanik özelliklere sahip malzemelerdir. Geniş yüzey alanına sahip ve iyi biyouyumluluk özelliği gösteren grafen bazlı kompozitler kök hücrelerin farklılaşmasını indükleyebildiğinden dolayı kemik onarımını desteklemektedir (Lee ve ark., 2011; Nayak ve ark., 2011; Crowder ve ark., 2013; Yoon ve ark., 2014). Takviye malzemesi olarak az miktarda grafen kullanılarak hazırlanan kompozit malzemelerin yüksek esneklik ve mekanik özelliklere sahip olduğu görülmüştür (M. Li ve ark., 2018).

Diğer takviye malzemeleriyle kıyaslandığında daha iyi biyouyumluluk ve yüksek mekanik özellikler gösterdiği için daha fazla tercih edilmektedir (Shin ve ark., 2016; Qu ve ark., 2018; Nie ve ark., 2019).

Yapılan son çalışmalarda grafen takviyeli HA kompozitlerin toz, kaplama ve doku iskelesi formunda hazırlanabileceği araştırılmıştır (Rodríguez-Lorenzo, Benito-Garzón, Barroso-Bujans, ve Fernández, 2009). Ayrıca bazı çalışma sonuçlarına göre HA'lara grafen eklenerek oluşturulan

kompozitlerin biyolojik özelliklerinin artmasının yanında iyi mekanik özellikler gösterdiği de tespit edilmiştir (Baradaran ve ark., 2014; S. Wang, Zhang, Wang, Sun, ve Sun, 2017). Grafenin takviye malzemesi olarak fazla miktarda eklenmesi ise bağıl yoğunluğu azaltacağından dolayı mekanik özellikleri düşürmektedir (Nosrati, Mamoori, Le, ve Bünge, 2019). Grafen ve türevleri ile hazırlanan HA kompozitlerin çatlak köprüleme ve çatlak sapması gibi kırılma tokluğunu artırıcı özellikler gösterdikleri için saf HA malzemesine göre daha iyi kırılma tokluğu değerlerine sahiptirler (Lahiri, Ghosh, ve Agarwal, 2012).

Silisyum nitrür (Si₃N₄), yüksek kırılma tokluğu, sertlik (Dusza ve Sajgalik, 1995) ve mükemmel aşınma direncine sahip oksit olmayan seramik biyomalzemelerdir. Sahip oldukları yüksek mekanik özelliklerinden dolayı kalça-diz implantlarında metal alaşımların yerine kullanılmaktadırlar. (Bal ve ark., 2008; Guedes e Silva ve ark., 2008; Bal ve Rahaman, 2012). Bu malzemeler kimyasal olarak stabil yapıda olup biyoinert özellik göstermektedir. Ayrıca biyoaktivitesi yüksek olan HA ile kompozit malzeme oluşturmalarında biyomedikal uygulamalar için daha geniş alanda uygulama potansiyeline sahiptirler (C. C. G. Silva, Rigo, Marchi, Bressiani, ve Bressiani, 2008). Ayrıca bu malzemeler insan osteoblast hücrelerinin çoğalmasını desteklediğinden dolayı implantların yapı malzemelerini oluşturmaktadırlar (Mazzocchi ve Bellosi, 2008; Webster, Patel, Rahaman, ve Bal, 2012; Bal ve Rahaman, 2012; Catauro, Bollino, Papale, Ferrara, ve Mustarelli, 2015;).

Bu çalışmanın amacı düşük mekanik özelliklere sahip olan HA'ya farklı miktarlarda grafen ve sabit miktarda Si₃N₄ takviye edilmesiyle yüksek mekanik özellikli ve biyoyumlu yeni bir kompozit malzeme üretmektir. Farklı miktarlarda takviye oranlarına sahip 5 farklı HA/Si₃N₄/Grafen biyokompozitler üretilmiş ve bu biyo kompozitlerin fiziksel, mekanik ve mikroyapı özellikleri belirlenmiştir. Malzemenin mikroyapı özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile, oluşan fazlar XRD analizi ile, mekanik özellikler sertlik ölçümleri ile değerlendirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen kompozitlerden mekanik açıdan en uygun olanının biyomedikal uygulamalar için belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Malzemelerin Hazırlanması

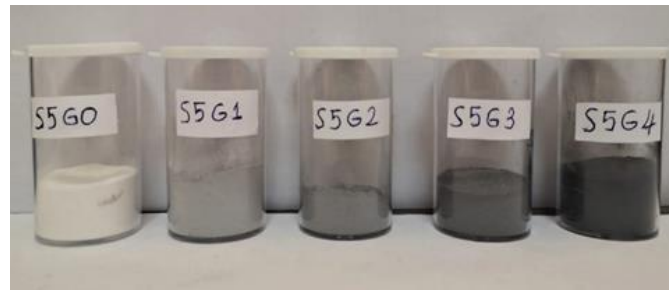
Bu çalışmada ana matris malzemesi olarak hidroksiapatit mikro partikülleri (%99.5, 40-50 µm, Nanografi Nanoteknoloji A.Ş., Türkiye), sabit oranlarda Silisyum nitrür (Si₃N₄) nanopartikülleri (%99.5, 20-35 nm, Nanografi Nanoteknoloji A.Ş., Türkiye) takviye elemanı olarak grafen nanoplakalar (%99.9, 3 nm kalınlık, 1.5 µm çap, Nanografi Nanoteknoloji A.Ş., Türkiye) kullanılmıştır. Bu malzemeler ile farklı oranlarda kompozit numuneler elde edilmiş ve deneysel çalışmalar yapılmıştır. Karşımlar ve kodlamalar Çizelge 1'de verilen oranlara (ağırlıkça) göre hazırlanmıştır.

Çizelge 1. Hazırlanan biyokompozitlerin kimyasal kompozisyonları

Numune kodu	Hidroksiapatit	Si ₃ N ₄	Grafen
S5G0	95	5	0
S5G1	94.75	5	0.25
S5G2	94.5	5	0.5
S5G3	94	5	1
S5G4	92	5	3

Çalışmadaki en önemli kısımlardan biri seramik kompozisyonu oluşturan tozların homojen karışımıdır. Bunun için literatürde nano ve mikron büyüklüğündeki tozların karışımı için önerilen dual karıştırma (ultrasonik ve manyetik karıştırıcının aynı anda kullanılması) yapılmıştır (Demircan ve ark.,

2020; Demircan ve ark., 2021). Birinci aşamada grafen katkısız numune için belirlenen miktardaki HA mikro partikülleri ve Si₃N₄ nanopartikülleri 250 ml etil alkol içerisinde eklendi ve dual karıştırma modunda 2 saat boyunca karıştırıldı. Buna ilaveten ikinci aşamada grafen katkılı numuneler için belirlenen miktarda grafen nanoplakaların tartımı yapıldı ve 150 ml etil alkol içerisinde dual karıştırma ile 1 saat boyunca karıştırıldı. Grafen katkılı kompozitlerin üretiminde birinci aşamada elde edilen süspansiyon ile ikinci aşamada elde edilen süspansiyon birleştirilerek 1 saat daha dual karıştırma yapıldı. Daha sonra süspansiyonlar 120 °C etüv fırında 24 saat kurutuldu. Son olarak kurutulan tozların öğütülmesi ve karıştırılması için 1/10 hacminde bilye kullanılarak 475 dev dk⁻¹ karıştırma hızında bilyeli değirmen kullanıldı. Elde edilen kompozit tozlar Şekil 1’de verilmiştir. Seramikleri şekillendirmek için her bir toz karışımından 3 gr tartılmış ve tek yönlü manuel pres yardımıyla 32 mm çapındaki çelik kalıplarda 40 MPa basınç uygulanarak pelletler üretilmiştir.



Şekil 1. Farklı miktarlarda takviye oranlarına sahip 5 farklı HA/ Si₃N₄ /Grafen karışımlar



Şekil 2. Kompozit numunelerin üretim aşamaları

Daha sonra pelletler sinterleme fırınına (MSE Fırını) alınmıştır. Öncelikle kalıpların yağlamasında kullanılan çinko stearat'ın buharlaşması için fırın 5 °C/dk ısıtma hızında 400 °C'ye kadar ısıtılmıştır. 60 dakika bu sıcaklıkta bekletildikten sonra nihai sinterleme için sıcaklık aynı ısıtma hızında 1100 °C'ye çıkarılmıştır ve 2 saat bekletildikten sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Çalışmada kullanılan ekipmanların resimleri Şekil 2’de verilmiştir. Şekil 2’de 1 ve 2 numara süspansiyonları, 3 numara dual karıştırma yöntemini, 4 numara etüv fırını, 5 numara bilyalı değirmeni, 6 numara izostatik presi, 7 numara pelletten çıkarılan numuneyi, 8 numara sinterleme fırını göstermektedir.

HA/Si₃N₄/Grafen Kompozitlerin Karakterizasyonu

Sinterleme işleminden sonra üretim aşaması tamamlanan HA/Si₃N₄/Grafen kompozit numunelerin analizleri yapılmıştır. Kompozit numunelerin mikro yapılarını incelemek ve sertlikleri ölçmek için yüzey hazırlama işlemi yapılmıştır. Pellet numunelerin yüzeyi 320, 600, 1000 ve 1200

gritlik zımparalar ile zımparalanmış ve daha sonra parlatma keçelerine 1 ve 3 µm elmas solüsyon pastalar sürülmüş ve yüzeyler parlatılmıştır. Yüzeyleri zımparalanan ve parlatılan numuneler etil alkol ile temizlenmiştir.

Yoğunluk Ölçümü

Tüm numunelerin yoğunlukları Arşimet metodu ile ölçülmüştür. Yoğunluk ölçümü yapılırken her bir parametre için beş farklı numuneden alınan değerlerin ortalamaları kullanılmıştır. Arşimet prensibinde katıların yoğunluğu ölçülürken numune önce havada tartılır, daha sonra yoğunluğu bilinen daldırma sıvısı olarak saf suda tartılır. Numunenin yoğunluğu (ρ) şu şekilde hesaplanır;

$$\rho = \frac{w_a}{w_a - w_b} \times \rho_{dw} \quad (1)$$

Burada ρ_{dw} ; distile suyun yoğunluğunu, W_a ; numunenin havadaki ağırlığı, W_b ; numunenin saf su içindeki ağırlığını ifade etmektedir.

Numunelerin teorik yoğunluğu ise şu şekilde hesaplanır;

$$D_t = [(\%W_{HA} \times D_{HA}) + (\%W_{Si_3N_4} \times D_{Si_3N_4}) + (\%W_{grafen} D_{grafen})] \quad (2)$$

Burada D_t ; Numunenin teorik yoğunluğu (gr/cm^3), D_{HA} ; Hidroksiapatit yoğunluğu (gr/cm^3), $D_{Si_3N_4}$; Silisyum Nitrür yoğunluğu (gr/cm^3), D_{grafen} ; Grafen yoğunluğu (gr/cm^3), $\%W_{HA}$; Ağırlıkça Hidroksiapatit yüzde oranı, $\%W_{Si_3N_4}$; Ağırlıkça Silisyum Nitrür yüzde oranı, $\%W_{grafen}$; Ağırlıkça Grafen yüzde oranını ifade etmektedir. Ölçülen yoğunluk değerleriyle teorik yoğunluk değerlerin oranlanmasıyla Bağlı yoğunluk (%) değerleri elde edilmektedir.

Mikrosertlik Ölçümü

Numunelerin sertlik ölçümleri Şekil 3'de gösterilen sertlik test cihazı ile 5 kg'lık yük 15 saniye boyunca uygulanarak ve malzeme üzerinde iz oluşturularak tespit edilmiştir. Her bir kompozit için 5 farklı bölgeden izler oluşturulmuş ve ortalama Vickers sertlik değerleri SEM (taramalı elektron mikroskopu) cihazı yardımıyla belirlenmiştir.



Şekil 3. Vickers sertlik test cihazı

XRD Analizleri

Hazırlanan numunelerin faz analizi X-Işını kırınımı tekniği ile CuK_α ($\lambda=1.5405\text{\AA}$) radyasyonunda Rigaku-Dmax 2000 model X ışını kırınım (XRD) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Numuneler sürekli tarama modunda 2θ açısında 10 ile 90° aralığında $0.02^\circ/\text{dak}$ tarama hızında yapılmıştır.

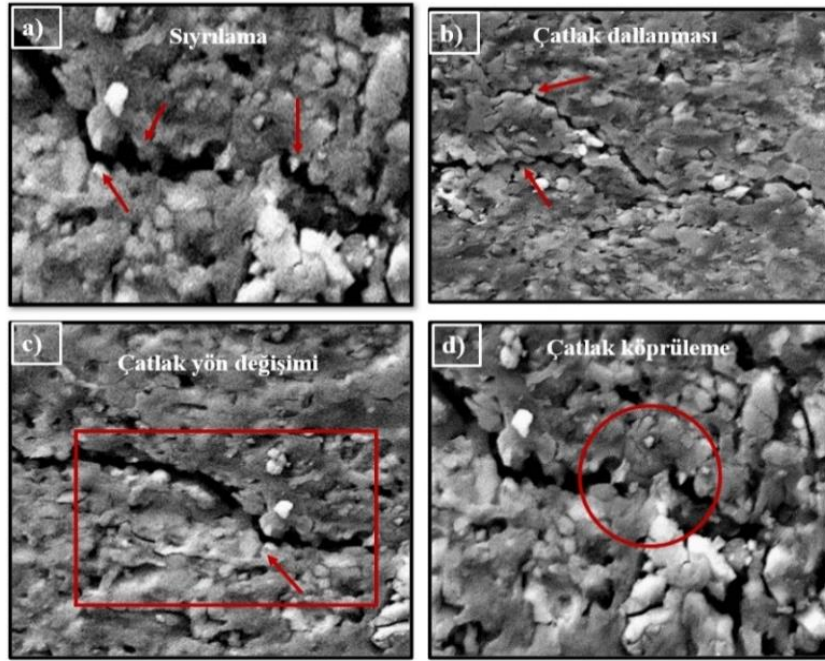
SEM Analizleri

Seramik kompozitlerin mikro yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Yapılan tüm test ve analizlerden elde edilen sonuçlar değerlendirilerek, HA/Si₃N₄/Grafen kompozit numunelerin mekanik özellikleri ortaya konularak, HA içerisindeki malzeme katkı oranlarının optimum miktarlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, saf HA malzeme ile karşılaştırılarak, Si₃N₄ ve Grafen malzemelerinin saf HA malzemesine kazandırdığı özellikler yorumlanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

HA/Si₃N₄/Grafen kompozitlerin kırılma mekanizması, çatlak ve SEM analizi

HA/Si₃N₄/Grafen kompozit numunelerinin kırılma tokluğu hakkındaki bilgiler Şekil 4'te gösterilen SEM görüntülerine göre değerlendirilmiştir. Numenlere uygulanan 5 kg yük seramiklerin tamamında sertlik izlerinin ucunda çatlaklar oluşturmamıştır. Buna bağlı olarak kırılma tokluğu değerleri de sağlıklı bir şekilde elde edilemediğinden değerler burada paylaşılmamıştır. Ancak oluşan çatlaklardan toklaştırma mekanizmaları analiz edilmiştir. Şekil 4'te gösterilen (a) çatlak dallanması (b), çatlak yön değişimi (c), çatlak köprüleme (d) gibi toklaştırma mekanizmaları gözlemlenmiştir. Şekil 5.'de ayrıca numunelerin SEM yüzey görüntüleri verilmiştir.

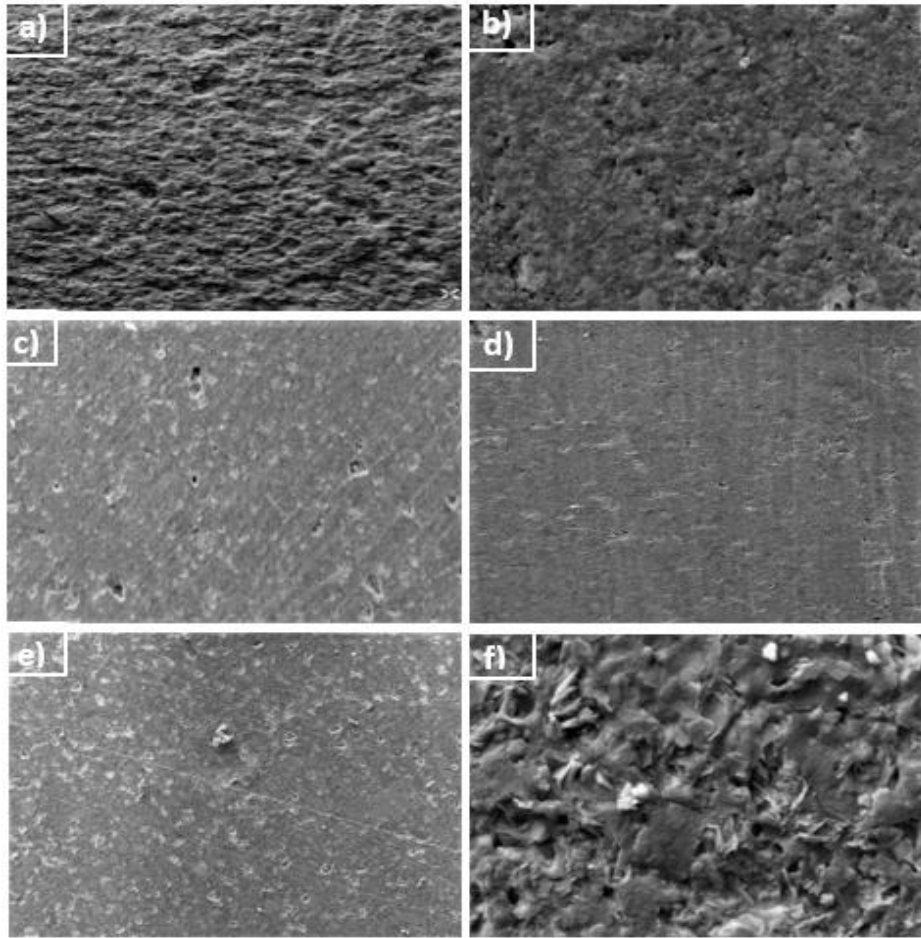


Şekil 4. Karakteristik toklaştırma mekanizmaları: a) Sıyılma b) çatlak dallanması c) çatlak yön değiştirmesi d) çatlak köprüleme

Toklaştırma mekanizmaları malzemelerin kırılma tokluğunun arttığını gösteren öncü bilgilerden biridir. Grafen ve türevleri ile hazırlanan HA kompozitleri çatlak köprüleme ve çatlak sapması gibi kırılma tokluğunu artırıcı özellikler gösterdikleri için saf HA malzemesine göre daha iyi kırılma tokluğuna sahip olduğu bilinmektedir (Lahiri ve ark., 2012). Literatürde toklaştırma mekanizmalarıyla ilgili benzer örnekler çeşitli çalışmalarda da yer almaktadır. Walker ve ark. Si₃N₄+Grafen malzemeleriyle yeni bir kompozit malzeme geliştirmişlerdir. Kompozit malzemenin yüzeyine 20 kg'lık yük uygulayarak kırılma tokluğunu incelemişlerdir. SEM sonuçlarına göre grafen plakaların çatlak köprüleme, sıyılma, çatlak sapması gibi çeşitli toklaştırma mekanizmalarının oluşmasını sağlayarak malzemenin sertliğini arttırdığı tespit edilmiştir (Walker, Marotto, Rafiee, Koratkar, ve Corral, 2011).

Kvetkova ve ark. çeşitli oranlarda Si₃N₄+Grafen Kompozit malzemeleri üreterek kompozitlerin kırılma çizgilerinin ve kırılma yüzeylerinin fraktografik incelemesini yapmışlardır. Üretilen bu kompozit malzeme üzerinde grafen farklı toklaştırma mekanizmaları oluşmasını sağlamıştır. Oluşan başlıca toklaştırma mekanizmaları; çatlak dallanması, çatlak sapması ve çatlak köprülenmesidir (Kvetková ve ark., 2013). Bu çalışmada bulunan sonuçlar ile Walker ve Kvetkova'nın bulduğu sonuçlar çok iyi bir uyum sağlamaktadır.

HA/Si₃N₄/Grafen nano kompozitlerin morfolojisini analiz etmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Sinterlenmiş numunelerin yüzey morfolojileri Şekil 5'de gösterilmiş olup, eklenen grafenin kompozit numunelerin yüzeyindeki gözenekleri azalttığı görülmektedir. Numunelerin gözeneklerindeki azalma mekanik özelliklerin özellikle sertliğin artmasının temel sebeplerinden bir tanesidir. Ayrıca grafen bazlı nano tabakalar, matris malzemesi ile artan temas alanı sağlayan yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir (M. Li ve ark., 2013). Grafenin yüksek Young modülü ve esnekliği nedeniyle, grafen tane sınırlarının etrafına yerleşebilir ve bu durum da matris içerisinde mekanik yapışma ve kilitleme etkisi oluşturmaya beklenmektedir (P. E. Wang ve Chaki, 1993; Zhao ve ark., 2013). Şekil 5-f'de görüldüğü gibi grafen nano plakaları tane sınırlarına yerleşmiş ve matrisin hizalanmasını sağlamıştır. Ayrıca mekanik kilitleme ve yapışma mekanizmalarının olduğu da görüntülerden anlaşılmaktadır.

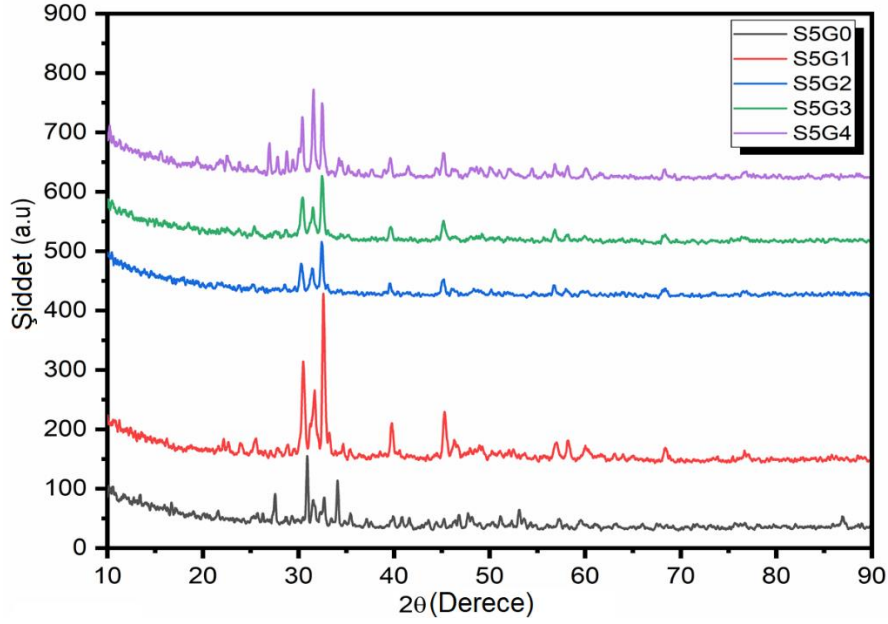


Şekil 5. SEM yüzey görüntüleri a) S5G0 b) S5G1 c) S5G2 d) S5G3 e) S5G4 f) SEM mikroyapı (S5G3)

XRD Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil 6, farklı miktarlarda grafen içeren sinterlenmiş numunelerin XRD modellerini göstermektedir. Kırınım modelleri incelendiğinde ana piklerin HA'dan olduğu net bir şekilde görülmektedir (JCPDS PDF No. 9-432). Bununla beraber α -tri kalsiyum fosfat (α -TCP) fazları (JCPDS PDF No. 29-359, $2\theta = 30.71, 22.89$ ve 34.21) tüm numunelerde gözlemlenmiştir. Öte yandan, β -TCP'nin en yüksek üç zirvesi (en yüksek tepe: $2\theta = 30.9$, ikinci en yüksek tepe: $2\theta = 34.37$ ve üçüncü en yüksek tepe: $2\theta = 27.77$, JCPDS PDF No. 9-169) her numunede gözlemlenmemiştir. XRD analizi, sinterleme sırasında yavaş işleme koşulları ve düşük sinterleme sıcaklığı ($1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) nedeniyle HA'nın

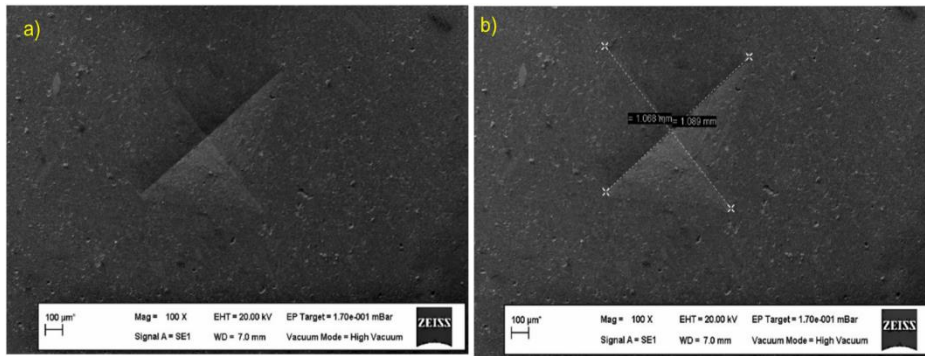
β -TCP'ye çok az ayrışmasının meydana geldiğini göstermektedir. Ayrıca kırınım modellerinde Si₃N₄ fazları (JCPDS PDF No.73-1210) belirgin bir şekilde gözlemlenmiştir.



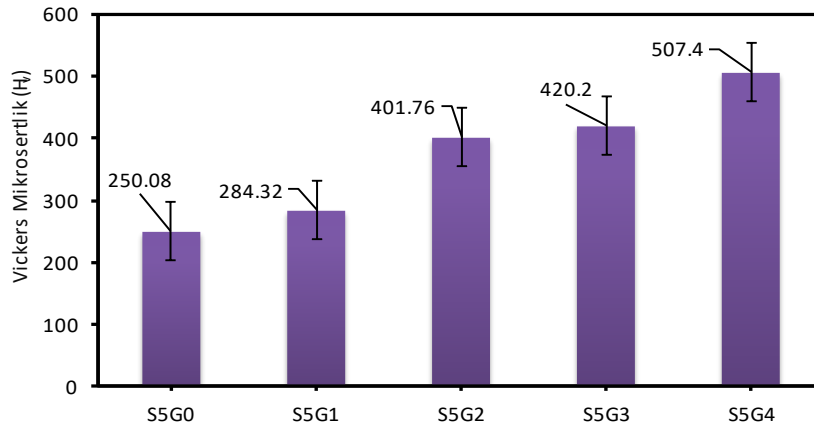
Şekil 6. Numunelerin XRD spektrumları

Vickers Mikrosertlik Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Pellet haline getirilmiş 1 100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş olan numunelerin Vickers mikrosertlik ölçümleri mikrosertlik test cihazı ile 5 kg'lık kuvvet 15 saniye boyunca uygulanarak malzeme üzerinde izler oluşturularak (Şekil 7.) tespit edilmiştir. Tüm kompozitler için 5'er numune üzerinde 5'er farklı bölgeden izler oluşturulmuş ve ortalama Vickers sertlik değerleri SEM cihazı yardımıyla belirlenerek Şekil 8'de gösterilmiştir. Mikrosertlik değerlerine göre Grafen takviye oranı arttıkça sertlik değerlerinin artma eğiliminde olduğu gözlenmektedir. Özellikle S5G4 numunesinde grafen miktarının artmasına bağlı olarak sertlik değerinin diğer numunelere göre en yüksek değerde olduğu görülmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda da HA'ya grafen ve türevlerinin eklenmesiyle biyokompozitlerin mekanik özelliklerinde artış sağlandığı tespit edilmiştir (M. Li ve ark., 2013; Zanin ve ark., 2013). Ayrıca literatürde Si₃N₄'ün HA'larda takviye malzemesi olarak kullanılmasıyla kompozitin sertlik değerlerinin ve kırılma tokluklarının saf HA'ya göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Nordström, Yokobori Jr, Yokobori, ve Aizawa, 1998; C. C. G. Silva ve ark., 2008).



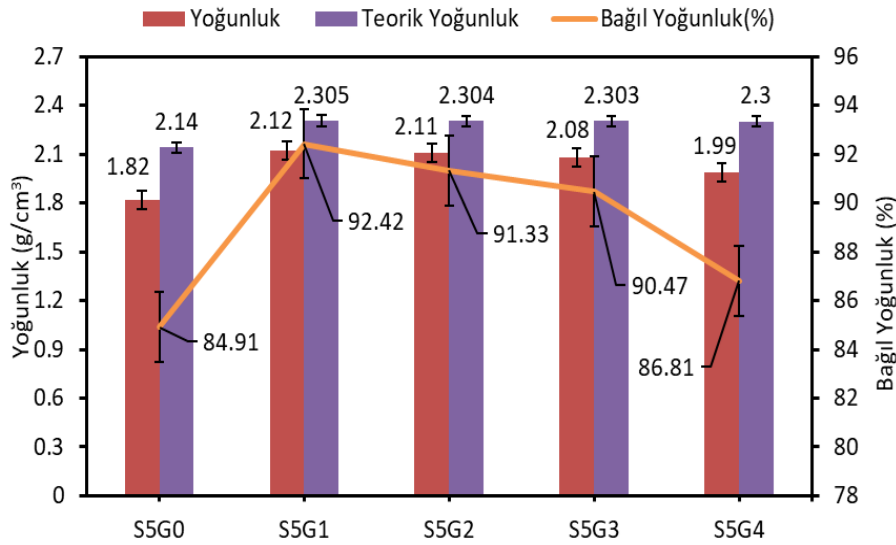
Şekil 7. Numunene yüzeyinde iz oluşumu (a) oluşturulan iz (b) sertlik değerinin ölçülmesi



Şekil 8. Vickers mikro sertlik değerleri

Yoğunluk Ölçümlerinin Değerlendirilmesi

Yoğunluk hesabında her bir parametre için en az 5 farklı kompozit numuneden alınan değerlerin aritmetik ortalaması alınmıştır. Yoğunluk ölçümleri 1 100 °C sıcaklıkta sinterlenen tüm numuneler için Arşimet metodu kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 9’da gösterilmiştir. Grafiğe göre grafen katkı miktarı arttıkça kompozitin yoğunluk değeri önce artış göstermiştir. Fakat daha sonra yoğunluk değerlerinde yavaş yavaş azalma meydana gelmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda 1 000 °C üzerindeki sıcaklıklarda sinterlenen Hidroksiapatitin, trikalsiyum fosfata ayrışmasından kaynaklı yoğunluğunda az miktarda düşüş yaşandığı bilinmektedir (P. E. Wang ve Chaki, 1993).



Şekil 9. Katkı oranlarına göre numunelerin yoğunluk değerleri

SONUÇ

Hidroksiapatit düşük mekanik özelliklere sahip olduğundan dolayı saf halde kemik-diş implant malzemesi olarak kullanılma alanları sınırlıdır. Buna istinaden bu çalışma kapsamında düşük mekanik özelliklere sahip olan HA’ya farklı miktarlarda grafen ve sabit miktarda Si₃N₄ takviye edilerek yüksek mekanik özellikli ve biyouyumlu olması amaçlanarak yeni bir kompozit malzeme üretilmiştir. Üretilen bu kompozitlerin fiziksel, mekanik, mikroyapı özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Her kompozit numune için HA’ya %5 sabit katkı oranı olacak şekilde Si₃N₄ ilave edilmiştir. Ayrıca her numuneye sırasıyla %0, 0.25, 0.5, 1 ve 3 katkı oranlarında grafen ilave edilerek sırasıyla

S5G0, S5G1, S5G2, S5G3 ve S5G4 kodlama işlemi uygulanmıştır. Manuel pres ile pellet şekline getirilen numunelerin yoğunluk testi sonuçlarına göre, grafen miktarının artmasıyla yoğunluk değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Kompozit yapıdaki grafen takviye malzeme miktarındaki artıştan dolayı, kompozit malzemelerin sertlik değerleri önemli ölçüde artmıştır. Tüm bu sonuçlara göre biyomedikal alanında kemik-diş implantı olarak kullanılması amaçlanan HA/Si₃N₄/Grafen kompozit numunelerden fiziksel, mekanik ve mikroyapı özellikleri sonucuna dayanarak en uygun kompozit malzemenin S5G4 olduğu sonucuna varılmıştır. S5G0 numunesinin ise en düşük mekanik özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. İleri ki çalışmalarda bu malzemelerin biyoaktivitelerini değerlendirmek için in vitro-in vivo biyouyumluluk testlerinin ayrıca yapılması amaçlanmaktadır.

TEŞEKKÜR

Yazar Ruken DAŞ Biyomalzeme ve Doku Mühendisliği alt alanında 100/2000 YÖK Doktora Bursiyeridir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler

KAYNAKLAR

- Bal B S, Khandkar A, Lakshminarayanan R, Clarke I, Hoffman A A, Rahaman, M N, 2008. Testing of silicon nitride ceramic bearings for total hip arthroplasty. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 87(2), 447-454.
- Bal B S, Rahaman M, 2012. Orthopedic applications of silicon nitride ceramics. *Acta biomaterialia*, 8(8), 2889-2898.
- Baradaran S, Moghaddam E, Basirun W J, Mehrali M, Sookhakian M, Hamdi M, Alias Y, 2014. Mechanical properties and biomedical applications of a nanotube hydroxyapatite-reduced graphene oxide composite. *Carbon*, 69, 32-45.
- Bonfield W, Grynpas M, Tully A, Bowman J, Abram J, 1981. Hydroxyapatite reinforced polyethylene--a mechanically compatible implant material for bone replacement. *Biomaterials*, 2(3), 185-186.
- Catauro M, Bollino F, Papale F, Ferrara C, Mustarelli P, 2015. Silica-polyethylene glycol hybrids synthesized by sol-gel: Biocompatibility improvement of titanium implants by coating. *Materials Science and Engineering: C*, 55, 118-125.
- Crowder S W, Prasai D, Rath R, Balikov D A, Bae H, Bolotin K I, Sung H J, 2013. Three-dimensional graphene foams promote osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells. *Nanoscale*, 5(10), 4171-4176.
- Demircan G, Kisa M, Ozen M, Acikgoz A, 2021. Quasi-Static Penetration Behavior of Glass-Fiber-Reinforced Epoxy Nanocomposites. *Mechanics of Composite Materials*, 1-14.
- Demircan G, Kisa M, Özen M, Açıkgöz A, Aktaş B, Ali Kurt M, 2020. A bio-based epoxy resin from rosin powder with improved mechanical performance. *Emerging Materials Research*, 9(4), 1076-1081.
- Dusza J, Sajgalik P, 1995. Fracture toughness and strength testing of ceramic composites. *Handbook of advanced materials testing*(A 95-20351 04-23), New York, Marcel Dekker, Inc.(Materials Engineering., 9, 399-435.
- Erkmen Z, Genc Y, Oktar F, 2007. Microstructural and mechanical properties of hydroxyapatite-zirconia composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(9), 2885-2892.

- Gao Y, Cao W L, Wang X Y, Gong Y D, Tian J M, Zhao N M, Zhang X F, 2006. Characterization and osteoblast-like cell compatibility of porous scaffolds: bovine hydroxyapatite and novel hydroxyapatite artificial bone. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 17(9), 815-823.
- Goller G, Demirkıran H, Oktar F N, Demirkesen E, 2003. Processing and characterization of bioglass reinforced hydroxyapatite composites. *Ceramics international*, 29(6), 721-724.
- Goodman S B, Yao Z, Keeney M, Yang F, 2013. The future of biologic coatings for orthopaedic implants. *Biomaterials*, 34(13), 3174-3183.
- Guedes e Silva C C, König Jr B, Carbonari M J, Yoshimoto M, Allegrini Jr S, Bressiani J C, 2008. Tissue response around silicon nitride implants in rabbits. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 84(2), 337-343.
- Gunduz O, Gode C, Ahmad Z, Gökçe H, Yetmez M, Kalkandelen C, Oktar F, 2014. Preparation and evaluation of cerium oxide-bovine hydroxyapatite composites for biomedical engineering applications. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 35, 70-76.
- Kvetková L, Duszová A, Kašiarová M, Dorčáková F, Dusza J, Balázs C, 2013. Influence of processing on fracture toughness of Si₃N₄+ graphene platelet composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(12), 2299-2304.
- Lahiri D, Ghosh S, Agarwal A, 2012. Carbon nanotube reinforced hydroxyapatite composite for orthopedic application: a review. *Materials Science and Engineering: C*, 32(7), 1727-1758.
- Lahiri D, Singh V, Keshri A K, Seal S, Agarwal A, 2010. Carbon nanotube toughened hydroxyapatite by spark plasma sintering: microstructural evolution and multiscale tribological properties. *Carbon*, 48(11), 3103-3120.
- Lee W C, Lim C H Y, Shi H, Tang L A, Wang Y, Lim C T, Loh K P, 2011. Origin of enhanced stem cell growth and differentiation on graphene and graphene oxide. *ACS nano*, 5(9), 7334-7341.
- Li J, Liao H, Hermansson L, 1996. Sintering of partially-stabilized zirconia and partially-stabilized zirconia—hydroxyapatite composites by hot isostatic pressing and pressureless sintering. *Biomaterials*, 17(18), 1787-1790.
- Li M, Wang Y, Liu Q, Li Q, Cheng Y, Zheng Y, Wei S, 2013. In situ synthesis and biocompatibility of nano hydroxyapatite on pristine and chitosan functionalized graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(4), 475-484.
- Li M, Xiong P, Yan F, Li S, Ren C, Yin Z, Zheng Y, 2018. An overview of graphene-based hydroxyapatite composites for orthopedic applications. *Bioactive Materials*, 3(1), 1-18.
- Mazzocchi M, Belloso A, 2008. On the possibility of silicon nitride as a ceramic for structural orthopaedic implants. Part I: processing, microstructure, mechanical properties, cytotoxicity. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19(8), 2881-2887.
- Nayak T R, Andersen H, Makam V S, Khaw C, Bae S, Xu X, Pastorin G, 2011. Graphene for controlled and accelerated osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells. *ACS nano*, 5(6), 4670-4678.
- Nie C, Ma L, Li S, Fan X, Yang Y, Cheng C, Zhao C, 2019. Recent progresses in graphene based bio-functional nanostructures for advanced biological and cellular interfaces. *Nano Today*, 26, 57-97.
- Nordström E, Yokobori Jr A, Yokobori T, Aizawa Y, 1998. Fracture toughness of hydroxyapatite/mica composite, packed hydroxyapatite, alumina ceramics, silicon nitride and carbide. *Bio-medical materials and engineering*, 8(1), 37-43.
- Nosrati H, Mamoory R S, Le D Q S, Bünger C E, 2019. Preparation of reduced graphene oxide/hydroxyapatite nanocomposite and evaluation of graphene sheets/hydroxyapatite interface. *Diamond and Related Materials*, 100, 107561.
- Nosrati H, Sarraf-Mamoory R, Ahmadi A H, Canillas Perez M, 2020. Synthesis of graphene nanoribbons—hydroxyapatite nanocomposite applicable in biomedicine and theranostics. *Journal of Nanotheranostics*, 1(1), 6-18.

- Oktar F, Sayrak H, Ozsoy S, Heybeli N, 2001. Histological study on a novel bone graft substitute: Human derived tooth-hydroxyapatite compared with coralline hydroxyapatite. Paper presented at the 2001 Conference Proceedings of the 23rd Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society.
- Precnerová M, Bodišová K, Frajkorová F, Galusková D, Nováková Z V, Vojtaššák J, Šajgalík P, 2015. In vitro bioactivity of silicon nitride–hydroxyapatite composites. *Ceramics International*, 41(6), 8100-8108.
- Qu Y, He F, Yu C, Liang X, Liang D, Ma L, Wu J, 2018. Advances on graphene-based nanomaterials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 90, 764-780.
- Ramires P, Romito A, Cosentino F, Milella E, 2001. The influence of titania/hydroxyapatite composite coatings on in vitro osteoblasts behaviour. *Biomaterials*, 22(12), 1467-1474.
- Rodríguez-Lorenzo L M, Benito-Garzón L, Barroso-Bujans F, Fernández M, 2009. Synthesis and biocompatibility of hydroxyapatite in a graphite oxide matrix. Paper presented at the Key Engineering Materials.
- Shin S R, Li Y-C, Jang H L, Khoshakhlagh P, Akbari M, Nasajpour A, Khademhosseini A, 2016. Graphene-based materials for tissue engineering. *Advanced drug delivery reviews*, 105, 255-274.
- Silva C C G, Rigo E C d S, Marchi J, Bressiani A H d A, Bressiani J C, 2008. Hydroxyapatite coating on silicon nitride surfaces using the biomimetic method. *Materials Research*, 11, 47-50.
- Silva V, Lameiras F, 2000. Synthesis and characterization of composite powders of partially stabilized zirconia and hydroxyapatite. *Materials Characterization*, 45(1), 51-59.
- Valério P, Oktar F N, Ozyegin L, Goller G, Goes A, Leite M F, 2004. Biocompatibility evaluation of dentine, enamel and bone derived hydroxyapatite.
- Walker L S, Marotto V R, Rafiee M A, Koratkar N, Corral E L, 2011. Toughening in graphene ceramic composites. *ACS nano*, 5(4), 3182-3190.
- Wang P E, Chaki T, 1993. Sintering behaviour and mechanical properties of hydroxyapatite and dicalcium phosphate. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 4(2), 150-158.
- Wang S, Zhang S, Wang Y, Sun X, Sun K, 2017. Reduced graphene oxide/carbon nanotubes reinforced calcium phosphate cement. *Ceramics International*, 43(16), 13083-13088.
- Webster T J, Patel A A, Rahaman M, Bal B S, 2012. Anti-infective and osteointegration properties of silicon nitride, poly (ether ether ketone), and titanium implants. *Acta biomaterialia*, 8(12), 4447-4454.
- Yoon H H, Bhang S H, Kim T, Yu T, Hyeon T, Kim B S, 2014. Dual roles of graphene oxide in chondrogenic differentiation of adult stem cells: cell-adhesion substrate and growth factor-delivery carrier. *Advanced Functional Materials*, 24(41), 6455-6464.
- Zanin H, Saito E, Marciano F R, Ceragioli H J, Granato A E C, Porcionatto M, Lobo A O, 2013. Fast preparation of nano-hydroxyapatite/superhydrophilic reduced graphene oxide composites for bioactive