

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BİYOUYUMLU METALLERDEN LAZER ABLASYON
YÖNTEMİYLE NANOPARÇACIK ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

ZEYNEP KARAL

KOCAELİ 2020

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİYOUYUMLU METALLERDEN LAZER ABLASYON
YÖNTEMİYLE NANOPARÇACIK ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

ZEYNEP KARAL

Prof. Dr. Ersin KAYAHAN
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Özcan GÜNDOĞDU
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Ahmet Yavuz ORAL
Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniversitesi


.....

.....

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 06.02.2020

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında değerli görüş ve düşünceleriyle yardımcı olan sayın hocam Prof. Dr. Ersin KAYAHAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı gerçekleştirdiğim Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezinin kurulmasında, gelişmesinde emeği geçen herkese ve çalışmalarım da her zaman desteklerini yanımda hissettiğim Öğr. Gör. Levent CANDAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince desteklerini eksik etmeyen Bilimsel Araştırma Proje Birimi'ndeki iş arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde emeği olan aileme şükranlarımı sunarım.

Şubat - 2020

Zeynep KARAL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
GİRİŞ	1
1. BİYOMALZEMELER.....	3
1.1. Biyomalzemelerin Özellikleri.....	4
1.1.1. Korozyon direnci	4
1.1.2. Biyoyumluluk	4
1.1.3. İdeal mekanik özellik	5
1.1.4. İşlenebilirlik.....	5
1.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması	5
1.2.1. Kompozit biyomalzemeler	5
1.2.2. Polimerik biyomalzemeler.....	6
1.2.3. Seramik biyomalzemeler	6
1.2.4. Metalik biyomalzemeler	7
1.2.4.1. Titanyum	8
1.2.4.2. Paslanmaz çelik	11
1.2.4.3. Platin	12
2. NANOPARÇACIKLAR VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	13
2.1. Nanoparçacık	13
2.2. Nanoparçacık Üretim Yöntemleri.....	15
2.2.1. Katı faz dentezler.....	16
2.2.1.1. Mekanik öğütme.....	16
2.2.1.2. Litografi.....	17
2.2.2. Sıvı faz sentezler.....	18
2.2.2.1. Kopresipitasyon (coprecipitation).....	18
2.2.2.2. Sol-jel yöntemi	19
2.2.2.3. Mikroemülsiyonlar	21
2.2.2.4. Hidrotermal-solvotermal yöntemler.....	21
2.2.2.5. Mikrodalgalı sentezler (microwave-assisted synthesis).....	22
2.2.2.6. Sonokimyasal sentezler	23
2.2.2.7. Biyomimetik sentezler	24
2.2.3. Gaz faz sentezler.....	25
2.2.3.1. Katı öncüllerin kullanıldığı metotlar	25
3. NANOPARÇACIKLARIN KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	31
3.1. Zeta Potansiyeli.....	32
3.2. Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi.....	34
3.2. UV-Visible Spektrofotometresi	35
3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	35
3.4. EDX Analizi.....	36

4. DENEYSEL ÇALIŞMA	37
4.1. Nanoparçacıkların Üretimi.....	37
4.2. Nanoparçacık Analiz Yöntemleri	39
4.2.1. Boyut analizi.....	39
4.2.2. Zeta potansiyel ölçümü.....	40
4.2.3. Geçirgenlik ölçümleri.....	41
4.2.4. Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri.....	43
4.2.5. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi.....	47
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	48
KAYNAKLAR	50
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	54
ÖZGEÇMİŞ	55



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Biyomalzeme sınıfları	5
Şekil 1.2.	(a) Titanyum dış implantı (b) Ti6Al4V alaşımından yapılmış bir kalça protezi (c) Çelik- titanyum alaşımı fibula kırık tedavisi	11
Şekil 1.3.	Paslanmaz çelik (316L) kullanılarak üretilen biyomalzemeler	11
Şekil 2.1.	Nano skalada bazı maddelerin karşılaştırılması	13
Şekil 2.2.	Nanoparçacık üretim yöntemleri	15
Şekil 2.3.	Nanoparçacık sentez metotları	16
Şekil 2.4.	Mekanik öğütme nanoparçacık	17
Şekil 2.5.	Kopresipitasyon metoduyla Al ₂ O ₃ -e ₂ O ₃	19
Şekil 2.6.	Tipik bazı sol-jel yöntemi aşamaları	20
Şekil 2.7.	Metal veya metal oksit nanopartiküllerin misel ‘nano-odacıklar’da büyümesi	21
Şekil 2.8.	TNB öncülle iki farklı solvent kullanıldığında elde edilen nanopartiküllerin TEM imajları ve sentez sisteminin şematik diyagramı.....	22
Şekil 2.9.	Mikrodalgayla ZnO-cluster nanopartiküllerin, (a) üretim şeması, (b ve c) TEM (transmisyon-elektrom mikroskop) görüntüleri.....	23
Şekil 2.10.	Mezoporöz TiO ₂ ’in sonokimyasal oluşum mekanizması.....	24
Şekil 2.11.	Biyolojik yaratıcı sentezler	24
Şekil 2.12.	İnert gaz kondensasyonu şematik.....	26
Şekil 2.13.	(a) SrTiO ₃ substrat üzerinde YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} film elde edilmesi, (b) 7YBa ₂ Cu ₃ O ₇ FESEM görüntüsü, (c) 10YBa ₂ Cu ₃ O ₇ HRTEM görüntüsü.....	27
Şekil 2.14.	Kimyasal buhar kondensasyon yöntemi.....	28
Şekil 2.15.	(a) Tipik bir sprej piroliz sistemi, (b) solventin buharının her aşamadaki evrim mekanizması.....	28
Şekil 2.16.	Plazma sentezlerinin genel şeması	29
Şekil 2.17.	Gaz faz reaksiyonlarda partikül oluşum aşamaları; (a) termal metotla ve (b) mikrodalga plazma oluşumuyla	30
Şekil 3.1.	Nanoparçacıkların karakterizasyon parametreleri.....	32
Şekil 3.2.	Elektriksel çift tabaka zeta potansiyeli.....	33
Şekil 3.3.	Dinamik ışık saçılımı spektroskopisi cihazının yapısı	34
Şekil 4.1.	Lazerle nanomalzeme üretimi	38
Şekil 4.2.	Lazerle nanomalzeme üretimi için hazırlanan numune düzeneği	38
Şekil 4.3.	Biyouyumlu metal malzemelerden (316L, Ti6Al4V, Pt) su içerisinde üretilen nanoparçacıklar.....	38
Şekil 4.4.	Pt Yoğunluk-boyut	39
Şekil 4.5.	316 L Yoğunluk-boyut	40
Şekil 4.6.	Ti6Al4V Yoğunluk-boyut	40
Şekil 4.7.	Ti6Al4V Zeta potansiyel ölçümü	41
Şekil 4.8.	Pt Zeta potansiyel ölçümü	41
Şekil 4.9.	316 L Zeta potansiyel ölçümü.....	41
Şekil 4.10.	Transmitans analiz düzeneği (LATARUM)	42
Şekil 4.11.	Ti6Al4V, Pt, 316L geçirgenlik ölçümleri	42

Şekil 4.12. SEM analizi için numunelerin yüzeyi altın kaplanarak hazırlanması	43
Şekil 4.13. SEM	43
Şekil 4.14. Ti6Al4V nanoparçacıkların farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....	44
Şekil 4.15. Pt nanoparçacıkların farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....	45
Şekil 4.16. 316L nanoparçacıkların farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.17. Ti6Al4V nanoparçacıkların EDX analizi.....	47
Şekil 4.18. Pt nanoparçacıkların EDX analizi.....	47
Şekil 4.19. 316L nanoparçacıkların EDX analizi.....	47



TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Kortikal kemik ve metalik bazı malzemelerin mekanik özellikleri	7
Tablo 1.2. Titanyumun genel özelliklerinin bazı metalik malzemelerle karşılaştırılması.	8
Tablo 3.1. Nanomalzemelerin karakterizasyonu teknikleri.....	31
Tablo 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan Nd:YAG lazer parametreleri	37
Tablo 4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemelerin kütlesi	37
Tablo 4.3. Nano ZS90 cihazının özellikleri.....	39



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ag	: Gümüş
Au	: Altın
GPa	: Gigapaskal
nm	: Nanometre
Pt	: Platin
Ti6Al4V	: Titanyum Alaşımı
TNB	: Titanyum-n-bütoksit
316L	: Paslanmaz Çelik

Kısaltmalar

AFM	: Atomic Force Microscope (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
CVD	: Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
DLS	: Dynamic Light Scattering (Dinamik Işık Saçılması)
EDX	: Energy Dispersive X-ray (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi)
LATARUM	: Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi
Nd YAG	: Neodymium-Depod Yttrium Aluminium Garnet
PLA	: Pulsed Laser Ablation (Darbeli Lazer Ablasyonu)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
STM	: Scanning Tunneling Microscope (Taramalı Tünelleme Mikroskobu)
TEM	: Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
UHV	: Ultra High Vacuum (Ultra Yüksek Vakum)
XRD	: X-Ray Diffraction (X- Işını Kırınımı)

BİYOYUMLU METALLERDEN LAZER ABLASYON YÖNTEMİYLE NANOPARÇACIK ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Teknolojideki gelişmelere bağlı olarak tıp alanındaki ilerlemeler, biyoyumlu malzemeye ve aynı malzemenin farklı özelliklerinden yararlanabilmek için nanomalzemeye olan ihtiyacın arttığını ortaya koymaktadır. Biyoyumlu metal ve metal alaşımlı malzemeler, mikro ve nano boyutta farklı mekanik özellik, termal ve elektriksel iletkenlik göstermektedir. Genel olarak biyomalzemelerin, iyi korozyon dayanımı ve düşük sitotoksikite özelliğine sahip olması gerekmektedir. Bu çalışmada, biyoyumlu metallere Pt (Platin), Ti-6Al-4V (Titanyum alaşımı) ve 316L (Paslanmaz çelik) kullanılarak iyonize su içerisinde üretilen nanoparçacıkların karakterizasyonu incelenmiştir. Aşağıdan yukarı (Bottom-Up) nanoparçacık üretim tekniği kullanılarak atomik veya molekül boyuttaki yapılar kimyasal reaksiyon yoluyla büyütme işlemi yapılarak nanoparçacık elde edilir. Yukarıdan-aşağı (Top-Down) nanoparçacık üretim tekniğinde ise malzeme dışarıdan mekanik ve/veya kimyasal işlemlerle enerjiye maruz bırakılarak, numunenin nanoboyutlara kadar küçültülmesi işleminin sonucunda elde edilmektedir. Bu çalışmada nanoparçacık üretimi, yukarıdan-aşağı nanoparçacık üretim yöntemlerinden lazer ablasyon tekniğiyle; sıvı ortamda, biyoyumlu metallere Platin, Titanyum alaşımı ve Paslanmaz çelik kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Biyometal malzemelerden 532 nm dalga boyunda (ikinci harmonik), 140 mm numune odak uzaklığında, 1.37 kV, 250 mJ ve 30 dk ablasyon süresinde nanosaniye atımlı Nd:YAG lazer kullanılarak nanoparçacık üretilmiştir. Numunelerin farklı özelliklerinden dolayı farklı renklerde nanoparçacıklar elde edilmiştir. Üretilen metal nanoparçacıkların karakterizasyon işlemi için Dinamik Işık Saçılması (DLS), Zeta Potansiyel, Optik Soğurma ve Elektron Mikroskopu (SEM) yöntemleri kullanılmıştır. Spektroskopik çalışmalar neticesinde elde edilen nanoparçacık boyutlarının 100 nm-200 nm civarında olduğu ve zeta potansiyelinin Ti-6Al-4V (Titanyum alaşımı) -16 mV, Pt (Platin) -12,4 mV, 316L (Paslanmaz çelik) -13,2 mV olduğu tespit edilmiştir. Yapılan SEM incelemesi neticesinde parçacık boyutları küresel yapıdadır.

Anahtar Kelimeler: Absorbans, Biyoyumluluk, Lazer Ablasyon, Nanoparçacık Üretimi.

NANOPARTICLES PRODUCTION BY LASER ABLATION METHOD FROM BIOMETALS

ABSTRACT

Advances in medicine due to advances in technology indicate that the need for nanomaterials has increased to benefit from the biocompatible material and the different properties of the same material. Biocompatible metal and metal alloy materials show different physical properties as thermal and electrical conductivity in micro and nano size. In general, biomaterials must have good corrosion resistance and low cytotoxicity. In this study, the characterization of nanoparticles produced using biocompatible metals such as Pt (Platinum), Ti-6Al-4V (Titanium alloy) and 316L (Stainless steel) in ionized water was investigated. There are two types of nanomaterials production techniques one is bottom-up where atomic or molecular structures combining. Another production technique is the upper-down nanomaterials production technique, where the material is exposed to the energy by mechanical and/or chemical processes from the outside, and the sample is obtained as a result of the reduction of the sample up to nanosize. In our study, however, the laser ablation technique was used to produce nanoparticles from Pt, Ti alloy and 316 L steel as other production techniques. The laser ablation technique is known as a top-down method. The nanoparticles from the metals were produced at 532 nm wavelength (second harmonic), 140 mm focal length, 250 mJ, and 30 min ablation time using nano pulsed Nd: YAG laser. Due to the different optical of the nanoparticles, different colors of liquids were obtained. From the spectroscopic measurements Zeta potential of the nanoparticles are -16 mV, -12.4 mV, and -13.2 mV for Ti alloys Pt and 316 L, respectively. It was also given Scanning Electron Microscopy (SEM) measurements and find that the size of nanoparticles is around 100-200 nm and spherically.

Keywords: Absorbance, Biocompatibility, Laser Ablation, Nanoparticle Production.

GİRİŞ

Biyomalzeme bilimi teknolojidaki ilerlemelere bağlı olarak gelişmenin, yenilenmenin en çok ihtiyaç duyulduğu bilim dallarından biridir. Biyomalzemeler vücut ile direk ya da dolaylı olarak temas halindedirler. Biyomalzemelerin biyouyumluluk ile birlikte, kullanılan amaca bağlı olarak kimyasal, mekaniksel, elektriksel gibi özelliklerinin de beklentileri karşılaması gerekmektedir.

Biyomalzemeler teşhis, tedavi ve destek amacıyla çok uzun yıllar önce kullanılmaya başlanmıştır. Bilimsel olarak ifade edilmesi çok eski olmamasına rağmen, arkeolojik kazılarda elde edilen bilgilere göre Mısır mumyalarında yapay göz, burun, diş örneklerine rastlanmaktadır [1].

Biyouyumlu malzemeler ihtiyacı karşılamak üzere kompozit, polimer, seramik ve metalik malzeme olarak sınıflandırılır.

Mikro ve nano boyutlardaki malzemeler, farklı elektriksel ve termal iletkenlik özellikleriyle birlikte farklı mekanik özellikler de göstermektedirler.

Nano kelimesi Yunanca “cüce” anlamına gelmektedir. Nanomalzemeler boyut olarak metrenin milyarda biri boyutlarına sahip malzemelerdir. Nanometre boyutlarında uygulama teknolojileri nanoteknoloji olarak adlandırılmaktadır. Nanoteknolojinin kavram olarak temelleri 1959 yılında American Physical Society toplantısında ünlü fizikçi Richard P. Feynman tarafından atılmıştır [2]. Nano yapıdaki malzemelerin, yeni bir özellik ve farklı niteliklerinin ortaya çıkmasından dolayı çok fazla kullanım alanı sağlamaktadır. Nanomalzemeye olan ihtiyaç nanoteknolojilerin gelişmesini zorunlu hale getirmektedir. Nano terimi yeni olarak ifade edilse de yeni bir bilim olmadığını kanıtı MS 4. yüzyıl, Roma dönemine ait Lycurgus kupasıdır. Kupanın farklı ışık altında renk değiştirme özelliği bulunmaktadır. Tarihi İznik çinilerinin yüzyıllarca canlı, parlak ve derinlik özelliklerinin nanoboyutlu renklendiricilerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Nanoteknoloji sağlık, iş ticaret, giyim kıyafet, enerji, evre, uzay-havacılık, ev konut, bilgisayar-internet ve iletişim, ulaşım-otomotiv, robotik, gıda beslenme, savunma-guvenlik, eğitim, sanat-ku.ltur, spor eğlence gibi geniş kullanım alanına sahiptir. Nanoteknolojinin kullanım alanı çok geniş olduğundan ilerleyen teknolojinin gerisinde kalmamak için nanoteknolojiye b.yu.yk yatırımlar yapılmaktadır. ABD, in, Japonya, İsrail, Avustralya, Rusya, Tayvan, G.ney Kore gibi u.lkeler nanoteknolojiye yatırımlar yapmaktadırlar.

Nanoteknolojinin gelişmesiyle nanomalzeme u.retim yontemleri de geliştirilmiştir. Nanomalzeme u.retim yontemlerinden birisi olan lazer ablasyon yontemi de ozellikle biyomalzeme u.retiminde kullanılmaktadır. Biyomalzemelerin nano boyutlarda kullanımı teşhis, tedavi amaciyla pek çok cihazda, tıbbi malzemelerde, ilaçlarda, kremlerde kullanılmaktadır.

Bilimsel araştırmalarda; altın, g.muş ve platin gibi biyoyumlu metaller kullanılarak farklı dalga boylarındaki lazerlerle sıvı ortamda nanomalzeme u.retilmiştir. U.retilen nanomalzemelerin karakterizasyonu yapılmıştır [3].

Biyoyumlu nanomalzemelerin u.retimi, gelişimi ve analizlerinde kullanılan yontemler ilerleyen teknolojiye paralel olarak ilerleme g.stermektedir. Lazer teknolojilerinin ilerlemesi nanomalzeme u.retimini kolaylaştırmakta, nano incelemede kullanılan mikroskopların gelişmesi ise nanomalzemelerin analizine olanak sağlamaktadır. Nanoteknoloji disiplinler arası bir bilimdir. Nanoteknoloji fizik, kimya, biyoloji, matematik gibi temel bilimler işığında gelişimine devam etmektedir.

1. BİYOMALZEMELER

Biyomalzemeler, canlı dokularla direk veya da dolaylı olarak temas halinde olan malzemelerdir. Çağımızdaki teknolojik gelişmelerle birlikte biyomalzeme bilimi, önemli ilerlemeler kaydetmektedir. Tıp alanındaki uygulamalarda ve biyoteknoloji uygulamalarında biyomalzemeler kullanılmaktadır [4].

Biyomalzeme alanında son yıllarda büyük gelişmeler kaydedilse de doğal veya yapay malzemeler olarak çok uzun yıllar önce kullanılmaya başlanmıştır. Mısır mumyalarında yapay göz, burun, diş örneklerine rastlanmaktadır. Günümüzde biyoyumlu malzeme olarak kullanılan altın biyometalinin ise 2000 yıl öncesinde kullanıldığı bilgisine ulaşılmaktadır. Kemik implantlarında bakır ve bronz metallerinin kullanımı milattan önceye kadar uzanmaktadır. Bakırın vücudu zehirlediği yani biyoyumlu malzeme olmadığı görülmüş, fakat yerine kullanılacak malzeme bulunamadığından 19. yüzyıl ortalarına kadar kullanılmaya devam edilmiştir. 19. yüzyıl ortalarından itibaren biyomalzeme alanında büyük gelişmeler kaydedilmiştir [1].

Son yıllarda tıp teknolojisindeki gelişmeler, kullanılan malzemelere yönelik ihtiyacı karşılamak üzere biyomalzeme alanındaki gelişmeleri zorunlu hale gelmiştir. Biyomalzemeler dokularla temasına, temas süresine, etkileşimine, kullanılan malzemenin türüne bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar kullanılacak malzemenin ihtiyacı karşılamasına göre tercih edilmektedir. Biyomalzemelerin dokularla etkileşimlerine göre ise; biyoinert, biyobozunur, biyoaktif, biyotoleran olmak üzere 4 gruba ayrılır [5].

Biyoinert: Canlı sistemle herhangi bir tepkimeye girmezler. Alümina (Al_2O_3) ve Zirkonyum gibi malzemeler biyoinerte örnek verilebilir [6].

Biyoaktif: Etrafındaki dokular arasında kimyasal bağ kurarlar. Kurulan bağ, vücudun malzemeyi kabul etmesini sağlar. Cam-seramik, Kompozitler Hidroksiapatit ve Biyocam gibi malzemeler biyoaktif özelliği göstermektedir [6].

Biyoözünür: özünerek kendisini çevreleyen doku tarafından absorbe edilir. Trisodyum fosfat, Kalsiyum fosfat tuzları ve Polilaktik asit / Karbon kompozitleri gibi malzemelere biyoçözünür denir [6].

Biyotoleran: Bağ (fibröz) dokusundan meydana gelir. elik, kemik imentosu gibi malzemeler biyotolerana örnek olarak verilebilir [6].

1.1. Biyomalzemelerin Özellikleri

Biyomalzemeler, kullanım amacına yönelik farklı özelliklerinin yanında, biyomalzemelerin hepsi için olması gereken temel özellikler de vardır. Bu özellikler şunlardır;

- Korozyon direnci
- Biyouyumluluk
- İdeal mekanik özellik
- İşlenebilirlik

1.1.1. Korozyon direnci

Korozyon direnci, biyomalzemeler için en önemli özelliktir. Vücut sıvıları ve deri koroziif ortamdır. Biyometal malzemeler koroziif ortamlarda çok rahat korozyona uğramaktadır. Korozyon, malzemenin biyouyumluluğunu bozup alerjik reaksiyonlara neden olmaktadır. Özellikle biyometal malzemelerdeki biyouyumluluğu sağlayabilmek için bazı alaşımlar kullanılmaktadır [7].

1.1.2. Biyouyumluluk

Biyoyumluluk biyomalzemenin en önemli özelliğidir. Biyoyumluluk; kullanım süresi boyunca biyomalzemenin, vücut sistemlerine uygun yanıt verebilme, çevresinde bulunan dokuların normal çalışmasına engel olmayacak ve alerjik reaksiyon oluşturmama kabiliyeti olarak ifade edilmektedir. Biyoyumluluğu iyi olan malzemeler, metaller, seramikler, polimerler ve kompozitlerdir [7].

1.1.3. İdeal mekanik özellik

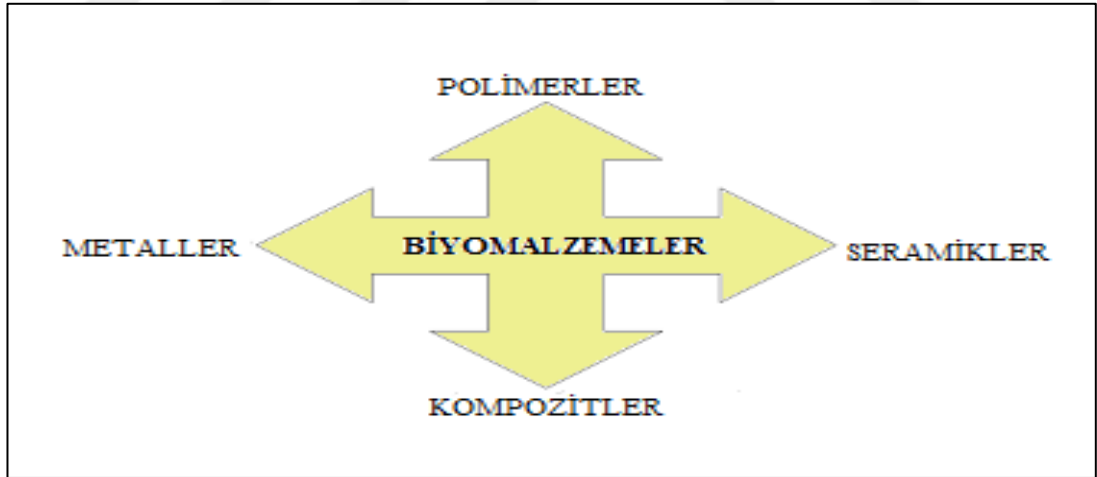
Biyouyumlu malzemelerin kullanım yerine ve istenilen hareket özelliğine ideal mekanik özellik denmektedir. Bu parametreler Dayanım (Mukavemet, Yük Taşıma), Sertlik (Aşınma Direnci Tokluk), Kırılma direnci yorulma (Çevrilmi Yük Altında Çalışma Direnci), Sürtünme (Yüksek Sıcaklıktaki Dayanım)'dir.

1.1.4. İşlenebilirlik

Biyomalzeme olarak ihtiyacı karşılayacak malzemenin, kolay şekil alabilme ve istenilen özellikte malzeme elde edilebilmesi özelliğine işlenebilirlik denmektedir. İşlenebilirlik özelliği biyomalzemelerde önemli bir kriterdir [7].

1.2. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeler biyolojik ve yapay malzemeler olarak kullanılmaktadır. Yapay olarak kullanılan biyomalzemeler metal, seramik, kompozit, polimer olarak sınıflandırılmaktadır [7]. Şekil 1.1'de biyomalzeme sınıfları gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Biyomalzeme sınıfları

1.2.1. Kompozit biyomalzemeler

Ortopedik uygulamalarda karşılaşılan en büyük sorunlardan birisi de kemikle seramik ya da metal implantın sertliklerinin birbirine uyuşmamasıdır. Malzemenin sertliğine bağlı olarak yük paylaşılmaktadır. Birbiri ile uyumlu sertlik derecesine sahip biyomalzemeler kemikte oluşacak deformasyonu önlemektedir. Sertlik derecesine

bağlı sorunları ortadan kaldırabilmek için liflerle desteklenmiş polimer kompozitler kullanılmaktadır [8].

1.2.2. Polimerik biyomalzemeler

Polimerler çok farklı şekil ve bileşimlerde üretilebilme özelliğine sahip biyomalzemelerdir. Bu malzemeler kemik onarımı ve dolgusunda, yara örtü malzemesi, diyaliz membranı, gözde kornea koruyucusu, üç boyutlu hücre kültürü, sinir hücre yenilenmesi gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Polietilen, Polimetilmetakrilat, Polietilenteraftalat, Poliüretan, Politetrafloroetilen, Silikon kauçuk, biyomedikal uygulamalarda en fazla kullanılan polimerik biyomalzemelerdir. Polimer biyomalzemeler kalp kapakçığı, sert doku implantı, diş kaplama ve dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır [7]. Mekanik olarak zayıf dayanımlı olmaları ve sterilizasyon esnasında özelliklerini kaybetmeleri biyomedikal uygulamalarında sorun oluşturmaktadır [8].

1.2.3. Seramik biyomalzemeler

Biyomedikal alanında kullanılan biyoseramikler çok kristalli yapıda seramik malzemelerdir. Bu malzemelere örnek olarak hidroksiapatit ve alümina verilebilir.

Biyoseramik malzemelerin biyolojik ortamla etkileşimine göre biyoinert ve biyoaktif olarak ikiye ayrılmaktadır. Biyoinert seramikler bağ oluşumuna izin vermezken, biyoaktif seramikler doku ve implant arasında kimyasal bağ oluşturmaktadır.

Yapısal olarak biyoseramikler, kalsiyum-fosfat, oksit ve cam seramikler olarak adlandırılmaktadır. Kalsiyum fosfat seramiklerinin en önemlileri Trikalsiyum Fosfat ve Hidroksiapatittir. Bu biyoaseramik malzemeler, ortopedik malzeme kaplaması ve dişçilikte implant yapımında, kulak, kalça, yüz kemiklerinde ve diz protezlerinde “kemik tozu” olarak kullanım alanı bulmaktadır.

Biyoseramik malzemeler, iskeletteki sert dokunun tamiri ve desteklenerek sağlamlaştırılmasında tercih edilmektedir. Biyoseramik malzemelerde en çok karşılaşılan sorun çekme dayanımları düşük ve kırılğan yapıda olmalarıdır. Biyoseramiklerin mekanik özellikleri iyi ve basma dayanımları yüksektir [9,10,11].

1.2.4. Metalik biyomalzemeler

Biyometal malzemelerin mekanik özellikleri, kırılma tokluğu, çekme ve yorulma dayanımı, seramik ve polimer malzemelere göre daha iyi olduğundan özellikle iskelet sisteminde kullanılmaktadır. Kortikal kemik ve metalik bazı malzemelerin mekanik özellikleri Tablo 1.1’de verilmiştir. Metal malzemeler yapay eklemler, kalça protezleri, diş implantlarının yanında teşhis, tedavi amaçlı kullanılan cihazların aksamı ve parçalarının yapımında kullanılmaktadır. EEG cihazının elektrotları altın biyometali kullanılarak yapılmaktadır.

Tablo 1.1. Kortikal kemik ve metalik bazı malzemelerin mekanik özellikleri [12, 17].

Malzeme	Max. Çekme Dayanımı (MPa)	Elastisite (Young) Modülü (GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa \sqrt{m})
316 L paslanmaz çeliği	540-1000	200	~ 100
Titanyum alaşımları	900	105-125	~ 80
NiTi alaşımı	1355	30-50	30-60
Kortikal kemik	130-150	10-30	2-12

İnsan vücudunda geliştirilip kullanılan ilk biyometal malzeme “Sherman Vanadyum çeliği” dir. Biyometal malzeme olarak altın, gümüş, titanyum, platin, demir, krom, kobalt, nikel, paslanmaz çelik (316L) gibi malzemeler kullanılmaktadır.

Metallerin biyouyumluluğundaki en büyük sorun korozyona uğramalarıdır. Metallerin çevreleriyle istenmeyen reaksiyona girerek bozunmasına korozyon denmektedir. İnsan vücudundaki kan ve hücre sıvısında, su, çözülmüş oksijen, hidroksit ve klorür gibi iyonlar bulunmaktadır. Vücut sıvılarının korozyon özelliğinden dolayı malzeme zayıflar ve ortama istenmeyen toksik madde salınımına sebep olur. Soy metal grubundaki metallerin korozyon dayanımları yüksektir.

Endüstrideki gelişmelerle birlikte 19. yüzyılda çelik malzemeler kemik kırığı tedavisinde levha ve vida olarak kullanılmaya başlanmıştır. Kemik kırığı tedavisinde kullanılan vida yöntemi ile daha önceki yöntemlere göre daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Biyometal malzeme olarak kullanılan karbon çeliğinin korozyon direnci düşük olduğundan bunun yerine vanadyum çeliği ve nikel tercih edilmiştir. Kullanılan biyometallerin, korozyona tümüyle dayanıklı olduğu söylenemez. Malzemenin düşük korozyon direncinin olması toksik etki oluşturmaktadır. Biyomalzemelerin geliştirilmesiyle elde edilen korozyon dirençleri güçlendirilmiş malzemeler

günümüzde paslanmaz çelik, titanyum, platin ve titanyum alaşımları olarak kullanılmaktadır.

Biyometal malzemelerin bazı dezavantajları vardır. Bunlar;

- Korozyona uğramaları
- Yüksek yoğunlukta olmaları
- Düşük biyouyumluluk
- Sert olmaları
- Alerjiye sebep olan metal iyonu salınımı

Bu sebeplerden dolayı biyometal malzemenin hafif olması, şekil alabilirliği, korozyon ve aşınma direnci, yorulma mukavemeti metal malzemenin kullanılabilirliğini belirlemektedir [12,13].

1.2.4.1. Titanyum

Titanyum element olarak, yerkabuğunun % 0,6'sını oluşturmaktadır. Yeryüzünde bulunan metaller arasında ise miktar olarak 9. sırada yer almaktadır. Bu element çok fazla miktarda bulunmasına rağmen, yüksek yoğunlukta az bulunur ve saf olarak bulunmaz. Üretimi zor ve fiyatı yüksektir [13,14]. Titanyumun genel özelliklerinin bazı metalik malzemelerle karşılaştırılması Tablo 1.2' de verilmiştir.

Tablo 1.2. Titanyumun genel özelliklerinin bazı metalik malzemelerle karşılaştırılması [7, 25].

Özellikler	Titanyum (Ti)	Nikel (Ni)	Alüminyum (Al)	Demir (Fe)
Erime Sıcaklığı (°C)	1670	1455	660	1538
Allotropik Dönüşüm Sıcaklığı (°C)	$\beta \rightarrow \alpha$, 882	-	-	$\gamma \rightarrow \alpha$, 912
Kristal Yapısı	HMK \rightarrow SPH	YMK	YMK	YMK \rightarrow HMK
Nispi Korozyon Direnci	Çok yüksek	Orta	Yüksek	Düşük
Nispi Oksijen Reaktivitesi	Çok yüksek	Düşük	Yüksek	Düşük
Nispi Fiyatı	Çok yüksek	Yüksek	Orta	Düşük
Elastik Modülü (Oda Sıcaklığında) [GPa]	115	200	72	215
Akma Mukavemeti [MPa]	1000	1000	500	1000
Yoğunluğu [gr/cm ³]	4,5	8,9	2,7	7,9

Saf titanyum toksik etki oluşturmaz. Ti6Al4V ve Ti6Al7Nb gibi Titanyum alaşımları da biyouyumluluk özelliği göstermektedir. Elde edilen Titanyum alaşımlarının korozyon dirençlerinin yüksek, yoğunluğunun kemiğe yakın olması ve vücut sıvılarıyla etkileşiminin olmamasından dolayı kalça ve kemik implant malzemelerinde, kalp kapakçıklarında kullanılmaktadır [15].

Titanyum, 1791'de William Grego tarafından İngiltere'de bulunmuştur. Titanyum ilk olarak 1952'de DC-7 uçağının kanatlarında bulunan bağlantı yerleri ve motor yanma odasında kullanılmıştır. Titanyum, uzay çalışmalarında, askeri araç gereçlerde, füze yapımında özgül dayanımın yüksek olduğundan pek çok alanda kullanılmıştır.

Günümüzde titanyum ve alaşımları biyouyumlu olduğu için biyomalzeme olarak tercih edilmektedir. Titanyumun işleme yöntemlerinin geliştirilmesiyle, biyomedikal aparatlar ve dental implantlarda kullanım olanağı sağlamaktadır [16].

Gelişen teknoloji ile üretilen Ti6Al4V titanyum kompoziti gibi alaşımlar, implant malzemelerinin gelişmesine katkıda bulunmuştur. Bu alaşımlar malzemenin biyouyumluluğunu artırır. Bu alaşımların aşınma direnci ve çentik yorulma dirençleri yüksektir, elastik modülleri düşüktür. Kompozit alaşımlı bu tip malzemeler implant uygulamalarında kullanılmaktadır [17].

Titanyum ve alaşımlarından yapılan implant malzemeler % 90 civarlarında hücre yaşatma oranına sahipken, paslanmaz çelikten yapılan implantların hücre yaşatabilme oranı % 10-20'dir. Bu oran ise titanyum ve alaşımlarından üretilen malzemelerin biyouyumluluklarını kanıtlamaktadır.

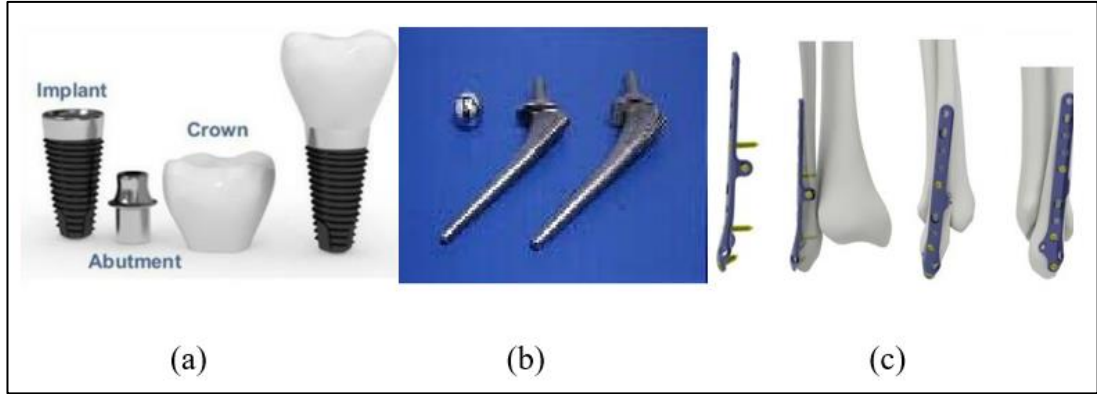
Titanyum ve alaşımlarının biyomalzeme olarak tercihleri şu şekilde sıralanır;

- Korozyon direncinin yüksek olması
- Biyouyumluluğunun iyi olması
- Korozif olmaması (alerji yapmaması)
- Kimyasal olarak etkileşiminin az olması
- Vücut içinde uzun süre kalabilmesi
- Manyetik özellikte olmaması
- Düşük yoğunlukta ve iyi mekanik özellikte olması [15]

Titanyum ve alaşımlarının korozyona karşı dirençlerinin yüksek olması ve vücut içerisinde durağan olmasının nedeni, yüzeyinde bulunan oksit tabakasıdır. Titanyum, organik yapı bulundurmeyen çözeltilerde 316L paslanmaz çelik ile benzer korozyon direnç özelliği gösterir. Canlı doku içerisinde bu direnç değişiklik göstermektedir. Paslanmaz çelik, canlı dokularla etkileşime girmektedir. Titanyum ve alaşımlarının, vücut sıvısında korozyon dayanımları yüksektir. Titanyum ve alaşımları vücut sıvısındaki protein yapılarını etrafına toplar ve bu alaşımlarının yüzey alanı, hücrelerin büyüme ve gelişmesine elverişli ortamlar meydana getirir [15].

Titanyum ve alaşımlarının yüzeyi kemik dokusuyla birleşme özelliği gösterir. Bu durum iyi uyum sağlama “osseointegrasyon” olarak ifade edilir. Titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde oksit tabaka bulunmaktadır. Kemik dokusuyla birleşimi bu tabaka sayesinde olmaktadır. Bu tabaka (TiO_2), su bulunan H^+ iyonunu tutar ve böylelikle yüzeyde OH^- grubu oluşur. Oluşan $TiOH$ ve apatit çekirdeklenerek kristalizasyon meydana gelir. Malzeme ile TiO_2 tabakası, üzerinde P ve Ca toplayarak canlı dokuyla birleşme meydana getirdiği savunulur. Bunun için, implantasyon işleminden önce titanyum yüzeyi oksitle kaplatılmaktadır [18, 19].

İmplant sektöründe yük taşıyıcı olarak kullanılan implantlarda, kemik ile implant arasında gerilme yoğunlaşması oluşmaktadır. Kemik ile gerilme yoğunlaşmasının kontrolü, implant olarak kullanılan malzemenin elastisite modülü ile yapılır. Kullanılacak biyomalzemenin elastisite modülünün kemiğinkine yakın olması tercih edilir. Şayet kullanılan biyomalzemenin elastisite modülü, kemiğinkinden yüksek ise kemiğe gerilme yoğunlaşması oluşturmakta ve fazla yük etki etmektedir. Yük taşıyıcı olarak kullanılan implantlarda malzeme olarak titanyum ve alaşımlarının kullanılması durumunda diğer malzemelere göre kemik ile gerilme yoğunlaşması daha düşük seviyede olmaktadır. Bu durum titanyum ve alaşımlarının bir avantajıdır. Bu avantaja ek olarak titanyum ve alaşımlarının yoğunluğu paslanmaz çelik ve Co-Cr alaşımlarına göre daha düşüktür. Şekil 1.2’de titanyum ve titanyum alaşım uygulamaları görülmektedir. Elastik modül oranına ilave olarak titanyum ve alaşımlarının yoğunluğu paslanmaz çelik ve Co-Cr alaşımlarından daha düşüktür. Titanyum ve titanyum alaşımlarının canlı dokularla uyumluluğu bilimsel deneylerle kanıtlanmıştır [20, 21, 22].



Şekil 1.2. (a) Titanyum diş implantı [23] (b) Ti6Al4V alaşımından yapılmış bir kalça protezi [24] (c) Çelik- titanyum alaşımı fibula kırık tedavisi [23]

1.2.4.2. Paslanmaz çelik

Krom oranı yüksek, karbon oranı düşük olan çelik türü paslanmaz çelik (316L) olarak adlandırılmaktadır. Bu çelik türü bileşiminde alaşım elementi olarak Azot, Nikel ve Molibden elementlerini de içerir. Paslanmaz çelik olarak kullanılması ve paslanmaması (korozyona uğramaması) için kimyasal içeriğinde en az % 12 oranında krom elementi bulunmalıdır. Martenzitik, Östenitik, Çökelme Sertleşmesi, Dublex (Çift Fazlı) ve Ferritik olarak özel isimlendirilen paslanmaz çelik ana grupları, sahip oldukları mekanik özelliklere ve içerdikleri alaşım elementlerine göre sınıflandırılmaktadır [27]. Paslanmaz çelikler vücutta genellikle kemik plaklarında ve vidalarında, kalça/eklem protezlerinde, diş implantlarında ve stentlerde kullanılmaktadır. Paslanmaz çelik (316 L) kullanılarak üretilen biyomalzemeler Şekil 1.3'de görülmektedir.



Şekil 1.3. Paslanmaz çelik (316L) kullanılarak üretilen biyomalzemeler [27]

Paslanmaz çelikler çekme, akma, yorulma mukavemetleri ve yüzde uzama bakımından üstün mekanik özelliklere sahiptir. Paslanmaz çelikler kolayca işlenebildiğinden ve ısı işleme tabi tutulabildiğinden üretiminde problem yaşanmaz ve bu yüzden de diğer

biyometal malzemelere göre daha ucuz, mekanik özellikler bakımından da diğerlerine göre daha üstündürler [28, 29]. 316L paslanmaz çeliğin elastisite modülünün yaklaşık 200 GPa, insan kemiğinin elastisite modülünün ise yaklaşık 10-15 GPa olması bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bu durum, implantların insan kemiğinden daha sert olmasına neden olur. Paslanmaz çeliklerin elastik modülleri yüksek olduğu için rijitlikleri de yüksek değerdedir [28, 30, 31]. İmplant uygulamalarında paslanmaz çeliğin dezavantajı gerilmeli korozyon ve aralık olaylarına hassas olmasıdır. Gerilmeli korozyon çatlama, uygulanan gerilmelerle beraber var olan korozyon ortamının birlikte yarattığı bir malzeme hasarıdır. Sadece yük veya ortam kendi başlarına hasar için yeterli olmayıp ancak iki unsur birleşince hasar ortaya çıkmaktadır [32].

1.2.4.3. Platin

Platin elementi periyodik tabloda simgesi Pt dir. Ağır, dövülebilir grimsi beyaz renkli yapıdadır. Bu element teknolojik açıdan önemli bir yere sahiptir [33]. Platin ve gruptaki soy metallerin korozyon dayanımı yüksektir. Platin mekanik olarak zayıftır. Bu biyometaller, kalp atışlarının başlamasını sağlayan, otonom merkezinde kullanılır. [1]. Platin ve platin ağırlıklı alaşımlarla ilgili oldukça fazla çalışma yapılmaktadır. Özellikle, platin ağırlıklı paladyum (PtPd), rodyum (Pt-Rh) ve nikel (Pt-Ni) bu tür alaşımlara örnek verilebilir [34, 35]. Platin ve platin tabanlı alaşımların maliyeti yüksek olmasına rağmen, özellikle fiziksel yapılarından dolayı sanayi ve teknolojinin birçok alanında tercih edilmektedirler. Alaşımlar elektronik, otomotiv, kristal büyütme, mücevher ve yarı iletken, gibi pek çok uygulamalı alanlarda kullanılmaktadır [36]. Saf platin yüksek erime sıcaklığından dolayı tıp, enerji ve uzay bilimleri ile otomotiv teknolojisinde tercih edilmektedir. Platin ve platin ağırlıklı metaller mükemmel işlenebilirlik özellikleri ve oda sıcaklığında paslanma gibi aşındırıcı etkilere karşı çok iyi mukavemet özelliğine sahiptirler. Bu özelliklerin tümü platin ve platin ağırlıklı alaşımları teknolojide önemli kılmakta ve günümüzde uygulama alanları daha da çok artarak gelişmektedir [37, 38]. Pt alaşımlarının pek çok avantajına rağmen birçok fiziksel özellikleri bilinmemektedir. Ayrıca nano boyutta davranışlarını deneysel olarak inceleyebilmek zordur ve manyetik özellikler, faz geçişleri gibi fiziksel süreçlere nano boyuttaki parçacıkların ya da atomik grupların etkisi hakkında bilgiler yetersizdir [39, 40].

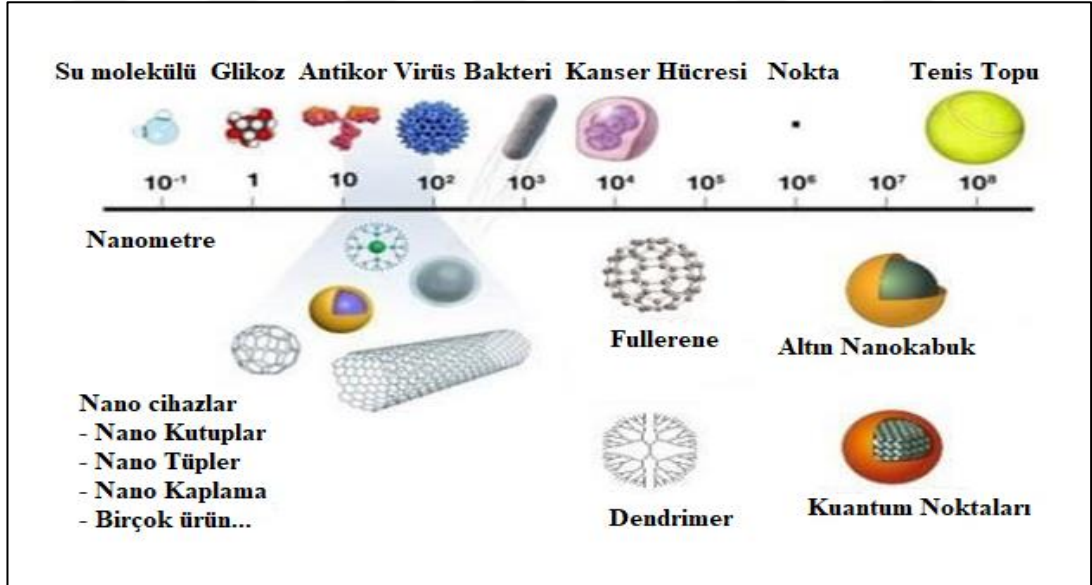
2. NANOPARÇACIKLAR VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ

2.1. Nanoparçacık

3 boyutun her birinde de nano ölçekte üretilen parçacıklara nanoparçacık denir. Şekil 2.1.'de nano skalada bazı maddelerin karşılaştırılması verilmiştir. Nanomalzemelerin boyutları nano ölçekte (1 nm-100 nm) olduğundan malzemelerin hacimsel yapılarına oranla dikkat çekici yüksek özellikler göstermektedir.

Nanoparçacıkların özellikleri;

- 1 nm-100 nm tane boyutu
- Kimyasal olarak çok aktif malzemelerdir
- Yüzey alanları büyüktür
- Geniş uygulama alanları vardır
- Optik, elektrik, mekanik ve manyetik özelliklerdir.



Şekil 2.1. Nano skalada bazı maddelerin karşılaştırılması [41]

Nano yapıdaki bir malzemenin iletkenliği, yapısına fazladan atom eklenmesiyle farklılık göstermektedir. Aynı şekilde, nanoparçacıkların bağ yapıları da farklı olabilmekte; mekaniksel olarak malzeme zayıflarken veya güçlenirken, farklı elektriksel iletkenlik gösterebilmektedir. Örneğin;

- Nano-altının ergime noktası düşüktür.
- Nano-gümüş anti-mikrobik, anti-bakteriyel nitelikler sergilemekte ve ilk yardım uygulamalarında yara bandı olarak kullanılmaktadır.
- Nano-bakır elektriksel iletkenliğini kaybederek yalıtkan hale gelmektedir.
- Nanomalzeme yapılarda elmas kadar sert olabilen alüminyum kadar hafif yapılar elde edilebilir.
- Nano-kompozitler ısı iletkenlik, ısıyı elektriğe çevirebilme özelliği kazanmakta, radyasyon kalkanı ve wireless iletişimde kullanılmaktadır.
- Nano-sensörlü sistemlerle birlikte malzeme kendi kendini onarabilme (self-healing) özelliği kazanmakta ve yapı inşaat, otomotiv, tekstil endüstrisi, tıp teknolojisinde yaygın olarak kullanım alanı oluşturmaktadır [2].

Nanoteknoloji ve bilimin gelişmesinde nano boyutta ölçüm yapabilen cihazların büyük etkisi olmuştur. Taramalı elektron mikroskobu, Geçirimli Elektron Mikroskobu, Taramalı Sonda Mikroskobu, Atomik Kuvvet Mikroskobu, Yakın Alan Taramalı Optik Mikroskop, Saçılma Yöntemleri ve Taramalı Tünel Mikroskobu nano boyutta ölçüm yapılabilen cihazlardır. Nanoparçacıkların kullanımının tercih edilmesi ve özelliklerinin yüksek olması bu parçacıkların boyutlarından çok kontrol edilebilir şekillere sahip olmaları ve morfolojinin etkisi oldukça büyüktür. Yüzey ve ara yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla yüzey aktif maddeleri kullanılır. Bu katkı maddeleriyle parçacıkların yüzeyi şarj edilebilir ve parçacıklar arasındaki toplanmaya engel olunabilir. Bir nanoparçacığın oluşma süreci ve kullanım süresi düşünülerek kompleksli kompozisyonların da rahatça sentezi yapılabilir [42].

Nano-ölçekte maddenin, makro ölçekteki maddeye göre üç ana alanda farklılıkları şunlardır;

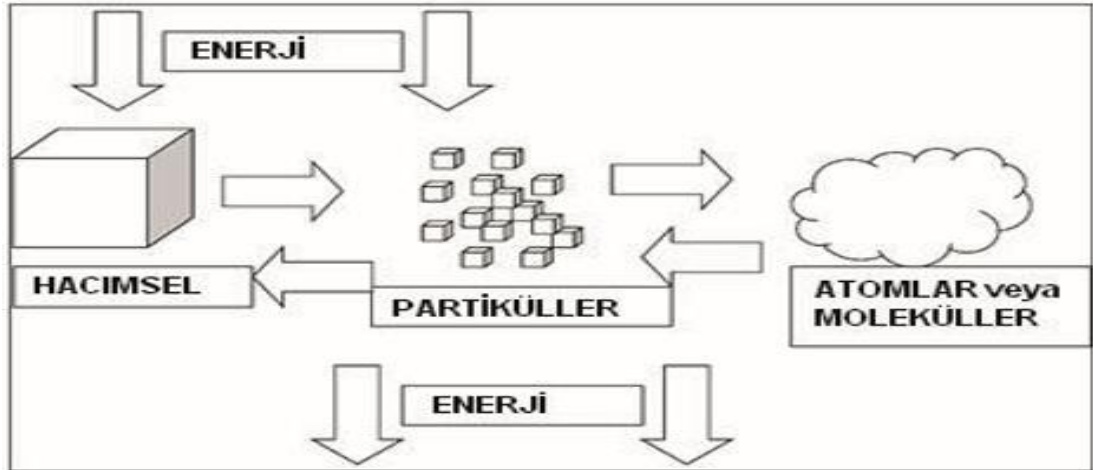
- Nano-ölçekte, yüzey alanının hacme oranı büyük artış göstermektedir. Buna “Yüzey Alanı Etkisi” denir.
- Nano-ölçekte, maddenin hareketi ve enerjisi klasik mekanik modelleme ile tanımlanamaz durumdadır. Bu ölçekte kullanılan geçerli modelleme “Kuantum Mekaniği”dir.
- Nano-ölçekte yerçekimsel kuvvetler ihmal edilebilir seviyede son derece düşüktür ve artık nano-ölçekte baskın olan kuvvet elektromanyetik kuvvetlerdir.

Temelde bu farklılıklara dayalı olarak Nanoteknoloji Teorisini dört esasa dayalı olarak özetleyebiliriz.

- Yüzey Alanı Etkisi
- Kuantum Mekanığı
- Elektromanyetik Kuvvetler
- Rastgele Brownian Hareket

2.2. Nanoparçacık Üretim Yöntemleri

Aşağıdan yukarı (Bottom Up) ve yukarıdan aşağı (Top Down) olarak iki şekilde nanoparçacık üretimi yapılmaktadır. Nanoparçacık üretim yöntemleri Şekil 2.2’de görülmektedir.

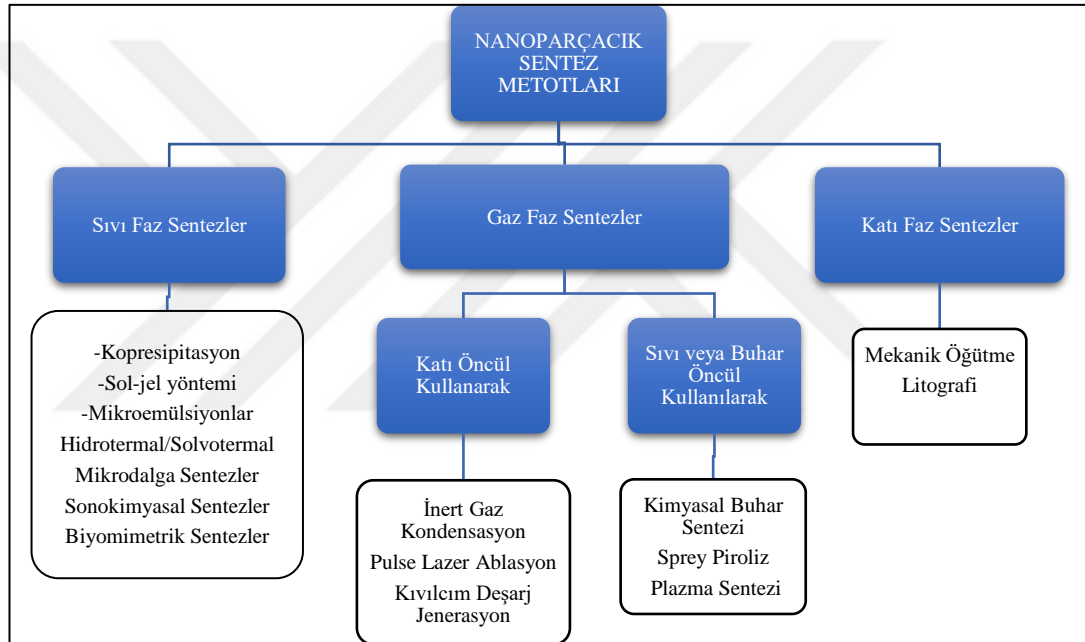


Şekil 2.2. Nanoparçacık üretim yöntemleri [43]

Yukarıdan aşağıya nanoparçacık üretimi, malzemeye dışarıdan mekaniksel veya kimyasal işlemler ile enerji uygulanması neticesinde malzemenin nano boyutlara inebilecek kadar küçük parçalara bölünmesi yöntemidir. Yukarıdan aşağıya nanoparçacık üretim yöntemine mekanik öğütme ve aşındırma örneği verilebilir. Bu teknikler geleneksel öğütme işlemlerinden çok daha fazla enerji tüketirler. Bu nedenle yüksek hız değirmenleri olarak da ifade edilirler.

Aşağıdan yukarıya yaklaşımda yer alan yöntemler, malzemenin moleküler boyutlu yapısını kimyasal reaksiyonlarla arttırarak parçacık oluşumunun meydana getirilmesi esasına dayanır. Nanoparçacık sentez metotları Şekil 2.3’de görülmektedir. Gaz

yoğunlaştırma tekniği nano-kristal, metal ve metal alaşımlarının elde edilmesinde kullanılan ilk metottur. Bu metot aşağıdan yukarıya üretim yapılarak oluşturulmaktadır. Aşağıdan yukarı üretim yöntemlerinden en çok bilinen üretim yöntemleri kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol jel ve sprej piroliz üretim yöntemleridir. Nanoparçacık elde edilmesinde kullanılan yöntemler fiziksel veya kimyasal olarak da iki ayrı sınıfa ayrılabilir. Mekanik enerji kullanılarak, fiziksel özelliklerin ön plana çıkarıldığı yöntemlere fiziksel metot, kimyasal reaksiyonların meydana geldiği yöntemlere ise kimyasal bazlı metot olarak sınıflandırılmaktadır [43].



Şekil 2.3. Nanoparçacık sentez metotları [44]

2.2.1. Katı faz sentezler

2.2.1.1. Mekanik öğütme

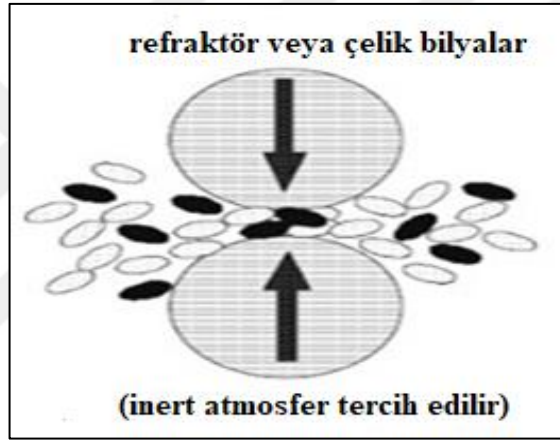
Mekanik öğütme, yukarıdan aşağı nanoparçacık üretim yöntemlerindedir. Bu metotla nanoparçacık, plastik bozulma neticesinde ortaya çıkan kaba taneciklerin yapısal deformasyonu ile oluşur. Şekil 2.4’de mekanik öğütme nanoparçacık sentez metodu görülmektedir.

Bu yöntem basit ve ucuzdur. Her çeşit malzemenin ve nano-kristal yapıdaki malzemelerin üretiminde en çok tercih edilen bir üretim yöntemidir.

Bu üretim yönteminin uygulamasında, öğütme esnasında ortamdaki kirlenmeler nano-kristal mikroyapısının olumsuz etkileneceği göz önünde bulundurularak dikkat edilmesi gerekmektedir.

Mekanik aşındırma işleminde enerjisi yüksek olan karıştırıcı değirmenler veya küresel yapıdaki bilyeler kullanılmaktadır. Bilyelerden toz halindeki malzemeye enerji geçişi, bilyelerin adedine, boyutuna, dönme hızına, öğütme süresine, bilye/toz kütlelerine ve öğütmenin yapıldığı atmosfere bağlı olarak değişmektedir.

Mekanik öğütme işlemiyle yapılan üretim yöntemiyle, elementel veya kompaund tozları, amorf veya nano-kristalin alaşım partikülleri, üretilebilir [44].



Şekil 2.4. Mekanik öğütme ile nanoparçacık üretim yöntemi

2.2.1.2. Litografi

Litografik üretim yönteminde, özel ekipmanlara ihtiyaç duyulmaz. Ancak bir ana şablon hazırlanması gerekmektedir. Fotolitografi en çok kullanılan üretim yöntemlerinden birisidir; çiplerde ve 100 nm'den daha küçük yapıdaki, partiküllerin üretiminde kullanılan bir sentez yöntemidir.

Örnek olarak, oksitlenmiş bir silikon devre levhası 1 mm kalınlıkta foto-dirençli bir tabakayla örtülür; UV ışına maruz bırakıldığında fotokimyasal reaksiyon gerçekleştiğinden foto-direnç maddede polimer zincirler kopar ve polimerik madde bozunur. Developpe çözeltisi içerisinde devre levhası karıştırılır. UV ışının etki alanı devre levhasından uzaklaştırılır.

Elektron demeti litografisi ve X-ışını litografisi teknikleri Fotolitografiye alternatif yöntemlerdendir. Elektron-demeti litografisi yöntemiyle üretim için; Polimer filme elektronlarla patern kaydedilmesi gerekmektedir. Sapma etkileri, elektronların dalga boyu sebebiyle büyük ölçüde azalacağından, rezolasyon çok gelişmiş ve yüksektir. Bu yöntem yavaş ve pahalıdır.

X-ışını litografisi yönteminde ise, X-ışınlarının dalga boyları kısa olduğundan, çok düşük seviyede difraksiyon etkileri oluşmaktadır. Konvansiyonel lensler, ışınların odaklanması için yeterli değildir, radyasyon lensleri ise sistemde maskeleme amacıyla kullanılan malzemeleri tahrip ederek bozmaktadır.

Baskı, kalıplama, presleme tekniklerinde mekanik prosesler (foton ve elektronlar yerine) yaygın olarak kullanılan litografi metotlarıdır. Polimerler kullanıldığı için bu metotlara, yumuşak litografi metotları denir.

2.2.2. Sıvı faz sentezler

Sıvı faz üretimde 'ıslak kimya rotası' takip edilir. Sıvı faz ve buhar faz sentezlerinde partikül oluşum mekanizması, aynı özelliktedir. Tipik gaz yoğunlaşmasında tane boyutu ve kristal şekli kontrol edilmesi kolay olmasa da bu özellikler sol-jel ve solvotermal sentezlerde büyümeyi sınırlayan organik ligandlar kullanılarak kontrol edilebilir.

2.2.2.1. Kopresipitasyon (coprecipitation)

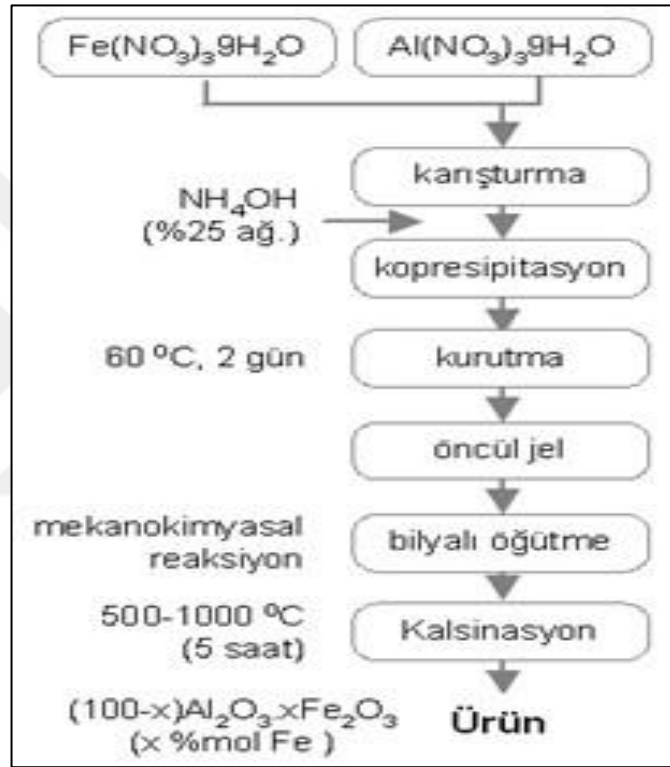
Çekirdek oluşumu, büyüme ve/veya aglomerizasyon işlemleri eş zamanlı olarak coprecipitation (CP) reaksiyonlarında meydana gelir. Aşırı doygunluk koşulları altında, genellikle çözünmeyen parçacıklar oluşur.

Fazla sayıda küçük partiküller çekirdek oluşumunun anahtar aşamasında meydana gelmektedir. Oswald olgunlaşması veya agregasyonu gibi ikincil süreçler, ortaya çıkan ürünün boyutunu, özelliklerini ve morfolojisini önemli ölçüde etkiler. Çökmenin sağlanabilmesi, genellikle kimyasal bir reaksiyon neticesinde oluşan süper saturasyon (doygunluk) gerekli olmaktadır.

Tipik kopresipitasyon yöntemleri, metallerin (sulu çözeltilerden, indirgeme ile susuz çözeltilerden, elektrokimyasal indirgeme ve metal organik öncüllerin bozunması),

oksitlerin (sulu ve susuz çözeltilerden) ve metal kalgonidlerin (moleküler öncüllerin reaksiyonları ile) elde edilmesini içerir. Mikrodalga/sonikasyon kopresipitasyon metodları da uygulanabilir.

Kopresipitasyon metoduyla Al_2O_3 - Fe_2O_3 bileşiklerin sentezi Şekil 2.5’de gösterilmiştir. Kristalin fazların (ör. manyetit, Hematit) oluşumu, dönüşüm sıcaklığı, kristalit boyutu, spesifik yüzey alanı, doku parametresi, demir oksidin manyetik özellikleri, bileşenlerin oranına ve ısıl işleme bağlı olarak değişir.



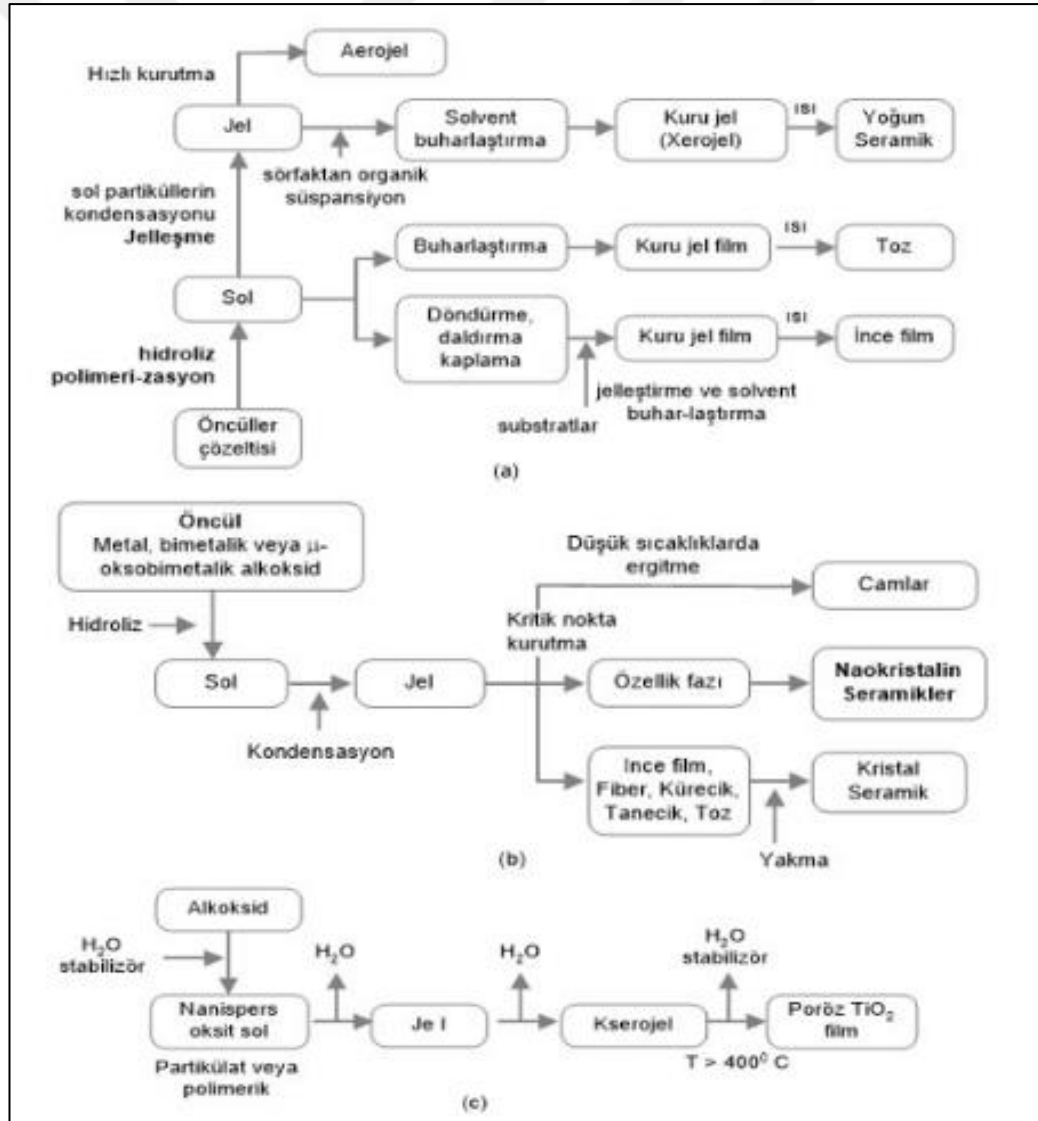
Şekil 2.5. Kopresipitasyon metoduyla Al_2O_3 - e_2O_3 bileşiklerin sentezi

2.2.2.2. Sol-jel yöntemi

Islak ve kimyasal teknik olan sol-jel yöntemi, kimyasal bir çözelti (çözelti sol) veya koloidal tanecikler (nano skala partiküller için sol) kullanılarak entegre bir ağ yapısı (jel) elde edilir. Bu işlemde, önce çözelti içinde katı parçacıklar içeren kararlı bir sol hazırlanır ve daha sonra bu sol polimerizasyon veya polikondensasyon reaksiyonu ile jel oluşturulur. Jel kurutulurken içerdiği sıvı faz uzaklaştırılır. Son aşamada, jellerin yoğunlaşması ve ayrışması için yüksek sıcaklık uygulanır; jel örgü yapısındaki gözenekler çöker ve artık organik kirleticiler çıkarılır.

Sol-jelin iki aşaması vardır; sol ve jel. Sol, bir sıvı fazda katı parçacıkların kolloidal bir süspansiyonudur, jel ise fazlar arasında oluşan bağlantılı bir ağ yapısından oluşur. Sol-jel işlemi iki temel reaksiyondan oluşur: (1) hidroliz ve (2) kondensasyon (veya polikondensasyon). Gerçekleşen her iki reaksiyonda da partikül metalik sollar yerine polimerik (1 nm'den daha büyük oksit tanecikler içermeyen) sollar elde edilir. Hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları çok-aşamalı olup sırasıyla meydana gelmektedir.

İnorganik, organik tuzlar veya metal alkoksitler sol-jelin öncülleri olabilir. Metal (Si, Ti, Zr, Al, B...) alkoksit öncüllerle çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Yukarıda verilen eşitliklere benzeyen yollar takip edilerek, reaksiyonlar meydana gelir. Şekil 2.6a, 2.6b ve 2.6c'de tipik sol-jel üretim aşamaları şematik olarak görülmektedir.

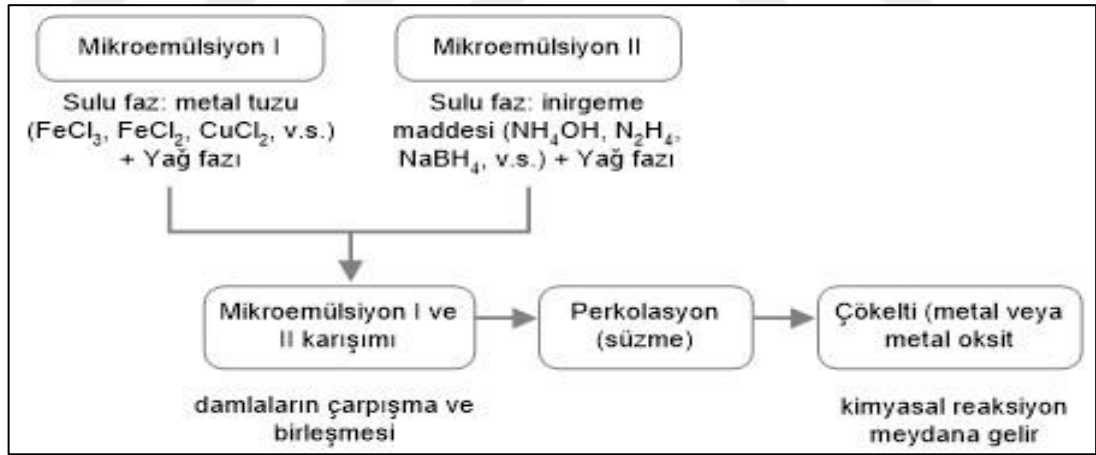


Şekil 2.6. Tipik bazı sol-jel yöntemi aşamaları

2.2.2.3. Mikroemülsiyonlar

Mikroemülsiyonlar yapısal ortamdaki üretim yöntemlerinden olup; berrak, kararlı, su, yağ ve sürfaktandan oluşan izotropik sıvı karışımlardan oluşur. Yapısal ortam mikroemülsiyon olabilir; su nano-damlalarında nanopartiküller veya metal tuzu ve indirgeyici madde içeren iki ayrı mikroemülsiyon karıştırılarak metal oksit veya metal nanopartiküller elde edilmesi örnek olarak verilebilir.

Matris formdaki yapılar (moleküler elekler, miseller/mikroemülsiyonlar, jeller, polimerler, zeolitler, tabakalı katılar ve camlar gibi) büyüme için gerekli “nano-odacıklardır. Şekil 2.7’de farklı komponentler içeren iki mikroemülsiyonun karıştırılması yapılmaktadır. Misellerin çarpışmaları ve bir araya gelmeleri reaktantların yer değiştirmelerine neden olur. Bu miseller arası yer değiştirme prosesi (10 μ s - 1 ms) partikül büyüme mertebesinde ve “misellar nanoreaktör” olarak ifade edilen yapılar maddelerin difüzyonundan daha yavaş olarak meydana gelmektedir. Perkolasyon işlemini etkileyen faktörlerden biri olan damlacıklar arasındaki çekici etkileşimin önemi büyüktür.

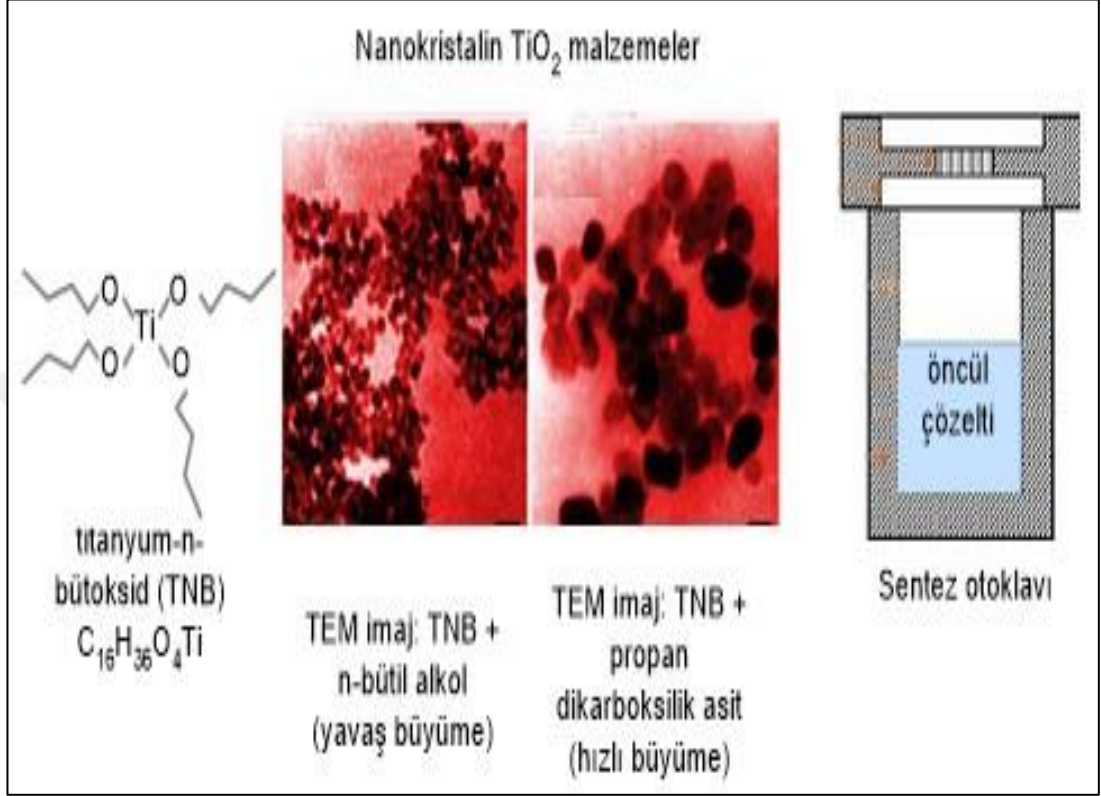


Şekil 2.7. Metal veya metal oksit nanopartiküllerin misel ‘nano-odacıklar’da büyümesi

2.2.2.4. Hidrotermal-solvotermal yöntemler

Nanopartiküllerin solvotermal sentezinde, parçacıkların kristallik ve boyut dağılımı tam olarak kontrol edilebilir. Sıcak bir solventte (örneğin, n-bütül alkol gibi) birincil malzeme çözünür. Reaksiyonlar bir otoklavda, çözücünün kaynama noktasının üzerindeki sıcaklıklarda ve akım basıncında gerçekleştirilir. İşlemden kullanılan çözücü suya 'hidrotermal' denir.

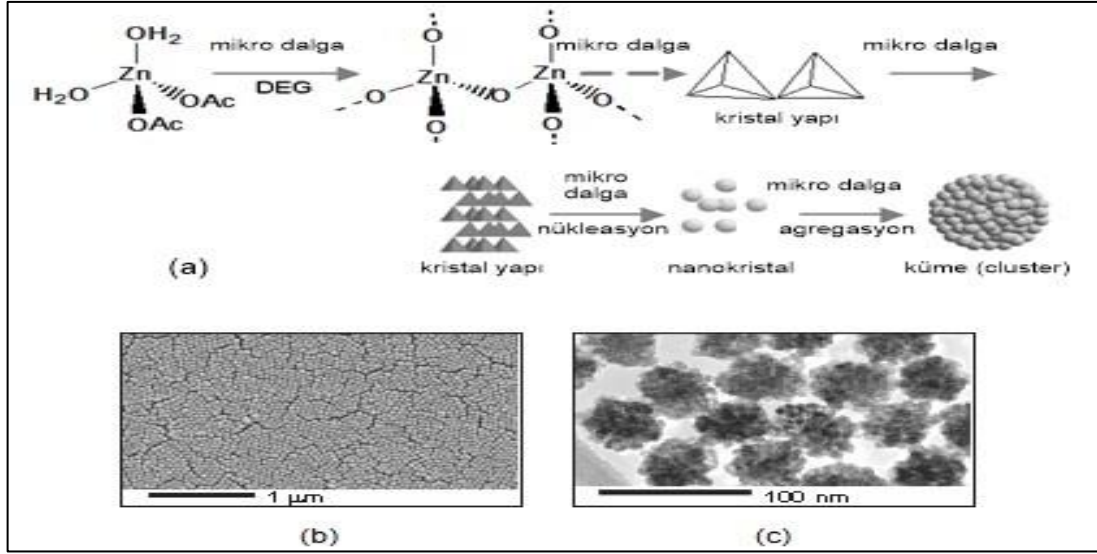
Örneğin, öncül olarak titanyum-n-bütoksit (TNB) $C_{16}H_{36}O_4Ti$, çözücü olarak da propandikarboksilik asidin ve n-bütül alkol ve kullanıldığı solvotermal süreçlerde TEM analizlerinde Şekil 2.8’de görüldüğü gibi farklı nano-kristalin TiO_2 elde edilmektedir.



Şekil 2.8. TNB öncülle iki farklı solvent kullanıldığında elde edilen nanopartiküllerin TEM imajları ve sentez sisteminin şematik diyagramı

2.2.2.5. Mikrodalgalı sentezler (microwave-assisted synthesis)

Mikrodalgaların, frekansları 300 MHz-300 GHz aralığındaki elektromagnetik enerjilerdir. Çoğunlukla uygulamalarda 2.45 GHz frekans tercih edilir. Malzeme ve mikrodalga (MW) arasındaki etkileşim iki özel mekanizmadan oluşur. Bu iki özel mekanizma dipol etkileşimleri ve iyonik iletileridir. Her iki mekanizma da hedef malzeme bileşenleri ile mikrodalgaların hızla titreşen elektrik alanı arasında etkili bir bağlantı gerektirir. Dipol etkileşimleri polar moleküller ile oluşur. Bir molekülün kutup uçları yeniden yönlendirilir ve mikrodalganın titreşimli elektrik alanı ile titreşmeye başlar; ısı moleküler çarpışmalar ve sürtünmeler ile serbest bırakılır. Genel olarak, bir molekülün polaritesi ne kadar yüksek olursa, mikrodalga alanla bağlantı o kadar verimli olur.



Şekil 2.9. Mikrodalgayla ZnO-cluster nanopartiküllerin, (a) üretim şeması, (b ve c) TEM (transmisyon-elektrom mikroskop) görüntüleri

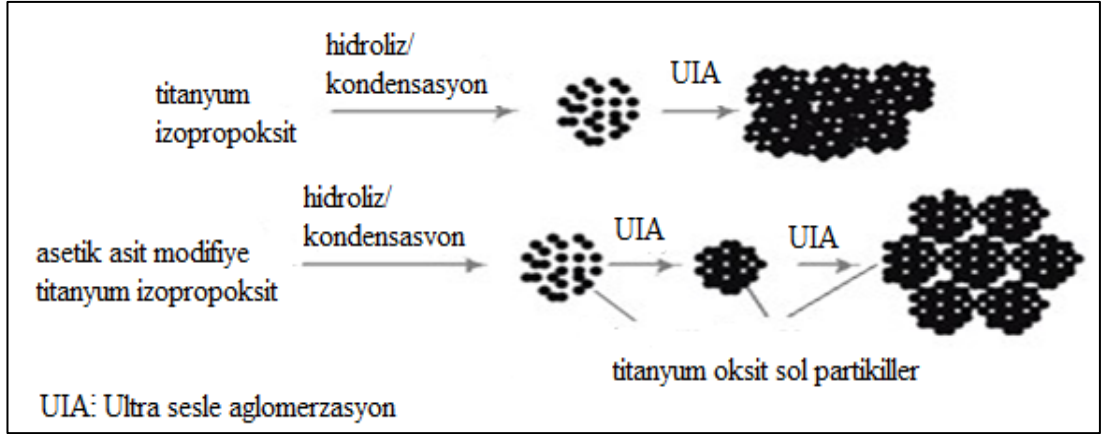
Mikrodalga hızlı ısıtma yöntemi çözeltilerde metalik nano yapıların sentezinde uygulanır. Nano yapıların sentezlerine Au, Pt, Ag, ve AuPd gibi metaller örnek olarak verilebilir. Sadece küresel nanopartiküller değil, aynı zamanda tek kristalin poligonale levha, boru, tel, levha, çubuk gibi malzemeler de mikrodalga ısıtma ile birkaç dakika içinde üretilebilir. Nano yapının boyutları ve morfolojisi, çeşitli deneysel parametreleri değiştirerek (örneğin, sürfaktan polimerin konsantrasyonu, çözücü, reaksiyon sıcaklığı ve metalik tuz vb.) kontrol edilebilir.

Geleneksel yağ banyosu ısıtma yöntemiyle karşılaştırıldığında, MW tarafından üretilen nanokompozitlerin boyutları daha küçüktür, kristalleşme derecesi daha yüksektir ve boyut dağılımı daha dardır. ZnO nanopartiküllerin mikrodalga üretimi Şekil 2.9'da örnek olarak verilmiştir.

2.2.2.6. Sonokimyasal sentezler

Ultrason ışınları kabarcıkların oluşmasına, aniden çökmesine ve akustik kaviteasyon yoluyla bir sıvıda büyümesine neden olur. Lokalize sıcak noktaların sebebi kabarcıkların, çok yüksek basınç (~20 MPa) ve sıcaklıkta (~5000 K) çökmesidir.

Sonokimyasal metot, tehlikeli olmayan, yüksek reaksiyon hızına sahip ve çok küçük metal partiküller sentezi yapılabilen bir yöntemdir. Örnek olarak Mezoporöz TiO₂'in sonokimyasal oluşumu Şekil 2.10'da gösterilmiştir.

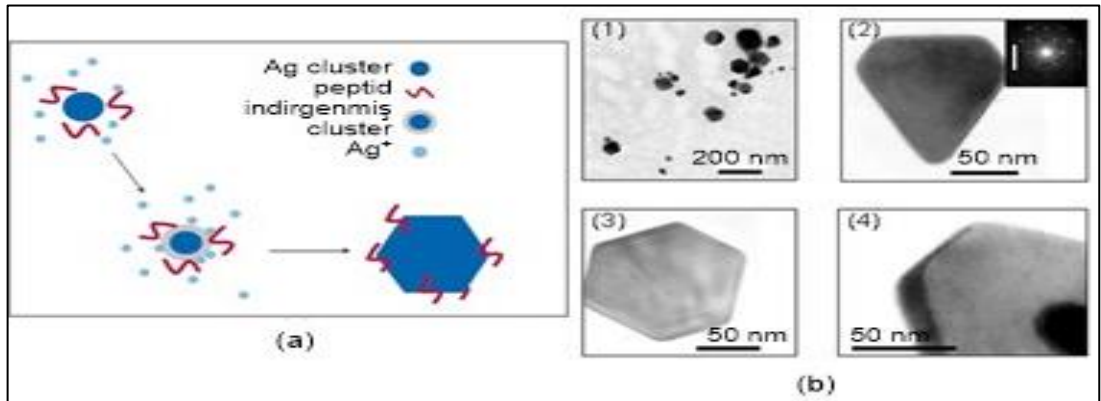


Şekil 2.10. Mezoporöz TiO₂'in sonokimyasal oluşum mekanizması

2.2.2.7. Biyomimetik sentezler

Bu malzemeler nanometre seviyelerinden makroskopik seviyelere kadar karmaşık hiyerarşik organizasyonlar sergilemektedir. Doğayı tanıyarak, öğrenerek ve taklit ederek nanomimariyi ortaya koyabilmek için stratejiler geliştirerek yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Biyomimetik (taklit) veya biyoinspired (yaratıcı) prosesler, işlemler, sulu ortam, oda sıcaklığı ve nötr pH gibi yumuşak koşullarda meydana gelir. Biyolojik yaratıcı sentezler, hassas malzeme kimyası teknikleri ile hiyerarşik yapı ve mükemmel fonksiyonlara sahip nanoyapılı malzeme sistemleri oluşturur. Şekil 2.11'de (a) gümüş-bağlayıcılı peptidlerden gümüş kristal formasyonu, (b) biyosentetik Ag nanopartiküllerin (1) kristal morfolojisi, (2, 3) a g nanopartiküller, (4) levha kalınlığını gösteren uç yaratıcı sentezler görülmektedir.



Şekil 2.11. Biyolojik yaratıcı sentezler

2.2.3. Gaz faz sentezler

Nanopartiküllerin üretiminde uygulanan gaz faz sentezleri, süper doygunluğun elde edilmesinde kullanılan öncül fazına ve enerji kaynağına göre gruplara ayrılmaktadır.

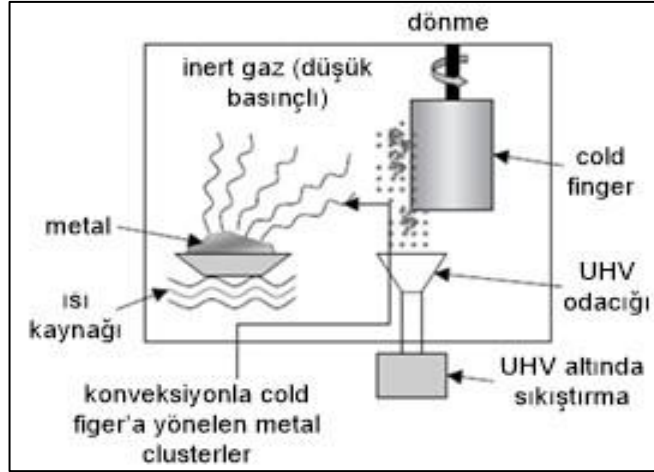
- Katı öncüllerin kullanıldığı metotlar: homojen çekirdeklenme için gerekli olan aşırı doygunluk, malzemenin bir gazda buharlaştırılması ve daha sonra gazın soğutulması ile elde edilir.
- Sıvı veya buhar öncüllerin kullanıldığı metotlar: Bu yöntemlerde, parçacıkların homojen çekirdeklenmesi için gerekli olan aşırı doygunluk, kimyasal reaksiyon ile elde edilir. Kimyasal öncüller ısıtılır ve / veya gaz faz reaksiyonları ile karıştırılır, bu da gaz fazında aşırı doygunluk durumuna neden olur.

2.2.3.1. Katı öncüllerin kullanıldığı metotlar

2.2.3.1.1. İnert gaz kondensasyon (IGC)

İnert gaz yoğuşmalı sentezinde, kaynak substratlar inert bir gaz atmosferinde buharlaştırılır ve oluşan nanotüpler soğuk bir substrat üzerine alınır. İnert gaz yoğuşması fiziksel buhar biriktirme işlemidir. Kimyasal buhar biriktirme (CVD), yöntemine katalitik bir işlem eklendiğinde ifade edilir. CVD’de, gaz fazdaki elemanlar yüksek sıcaklıklarda (~500-1000 °C) reaksiyona girerler veya termal olarak ayrışma gerçekleşir.

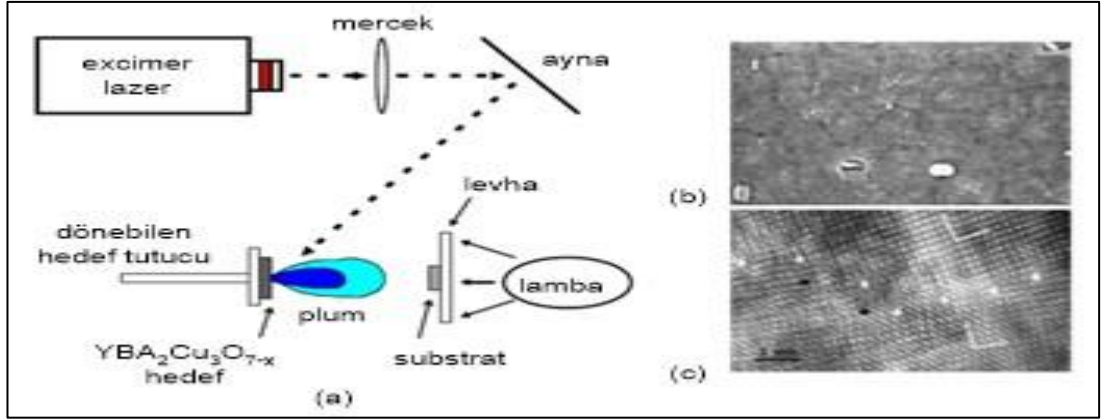
Bu teknikle Fe, Ga, Mg, Ni, Al, Co, Cr, Cu, v.s., gibi çok sayıda metal nanotozları üretilebilir. Proses bir ultra yüksek vakum odacığında (inert gaz atmosferinde) gerçekleştirilir, nanopartiküller “cold finger” olarak isimlendirilen sıvı nitrojen doldurulmuş döner bir silindir üzerinde biriktirilir. Şekil 2.12’deki şematik diyagramda gösterildiği gibi, nanopartiküller, buharlaşma kaynağının hemen üstündeki sıcak bölgedeki odadaki sıcak buhar ve soğuk atıl gaz atomları arasındaki etkileşimler ile oluşturulur. Bu yöntem oksitlere ve metallere uygulanabilir [44].



Şekil 2.12. İnerit gaz kondensasyonu şematik görünümü (UHV: ultra yüksek vakum)

2.2.3.1.2. Pulse lazer ablasyon

Kısa-yoğun lazer darbeleri ile yüzeyden madde uzaklaştırma işlemi PLA olarak adlandırılır. Yüzeyden metal atomları koparma işlemi denge durumundan uzak bir yapıda gerçekleşen bir işlemdir ve termal veya termal olmayan mekanizmalara dayanmaktadır. Bu nedenle, lazer ablasyon terimi esas olarak, süreçte yer alan temel süreçler içinde önemli bir model sunması nedeniyle tercih edilir. PLA üretim yöntemi termal, fotofiziksel ve fotokimyasal ablasyon olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Bu kategorilerden birincisi termal (pyrolitik) ablasyon, lazer uyarımlı ısıtma ve buharlaştırmaya dayalı üretimdir. İkincisi fotokimyasal (fotolitik) lazer ablasyon yöntemi hem direk moleküler ayrışma hem de safsızlıklar ve bozukluk üzerinden dolaylı enerji aktarımıyla termal olmayan bağ kırılması sisteminden oluşmaktadır ve üçüncüsü ise fotofiziksel ablasyon yönteminde, ablasyon oranını termal olmayan uyarımlar belirler. Bu sistemde, elektron eşik çifti, elektronik olarak uyarılmış örnekler, enerji transferinden önce yüzeyden uzaklaşır. LA tekniği sert, kırılğan ve ısıya duyarlı maddelerin işlenmesinde ve ince film üretiminde oldukça güçlü bir analitik yöntemdir. Ablasyon oranı, atım başına sökülen tabaka kalınlığı ya da atım başına ortalama ablasyon hızıyla ölçülür. Bu nicelik, ısı veya optik işleme derinliği, buharlaşma entalpisi, foton enerjisi, lazer akısı, odak noktasındaki demet genişliği, iç basınç gibi parametrelere bağlıdır [45].



Şekil 2.13. (a) SrTiO_3 substrat üzerinde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film elde edilmesi, (b) $7\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ FESEM görüntüsü, (c) $10\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ HRTEM görüntüsü [45]

Pulse lazer ablasyon yöntemine tipik bir örnek olarak süper iletken $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film elde edilmesi gösterilebilir (Şekil 2.13). Yüksek güçlü bir lazer hedef malzemeye odaklanır; atomlar, moleküller ve topaklar bulutu oluşur. Yeni bir teknik olan pulse lazer ablasyon metodu; basittir (kolay ve hızlı), oksijen ve diğer reaktif gazlarla uyumludur.

2.2.3.1.3. Kıvılcım deşarj jenerasyon

Metallerin buharlaştırılması, metalden yapılan elektrotların, inert gaz atmosferinde kopma voltajına ulaşıncaya kadar elektrikle yüklenerek yapılır; az miktarda metal, kıvılcım oluşturan elektrotlardan buharlaşırken, çok azı nanopartiküllere dönüşür.

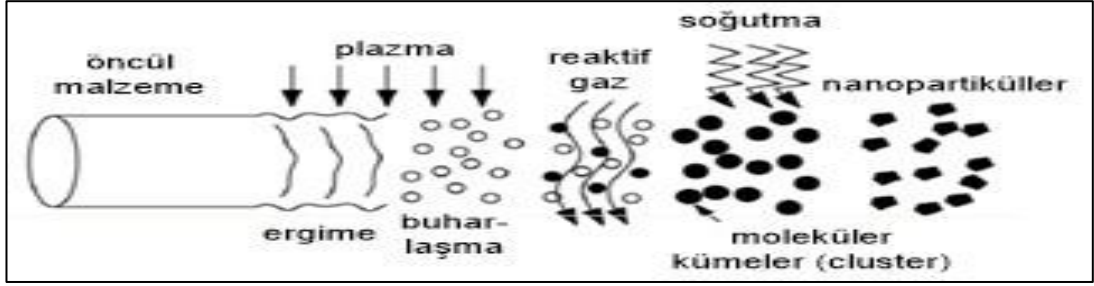
2.2.3.2. Sıvı veya buhar öncüllerin kullanıldığı metotlar

Sıvı veya buhar öncüllerinin kullanıldığı çeşitli üretim yöntemleri vardır. Bunlardan bazıları şunlardır;

2.2.3.2.1. Kimyasal buhar sentezi

Kimyasal buhar sentezi yöntemine kimyasal buhar yoğunlaşması (CVC) da denir. Kimyasal buhar sentezi, özellikle buhar fazında parçacık çekirdeklenmesinin meydana gelebileceği koşullar altında, buhar fazı öncüllerini sıcak duvarlı bir reaktörde tutarak nanopartiküllerin elde edildiği bir üretim yöntemidir. Bu yöntemde, reaktör duvarlarında ince bir film şeklinde çökelmenin olduğu kimyasal buhar depozisyon (CVD) metodundan en önemli farklılığı çekirdeklenmenin buhar fazda

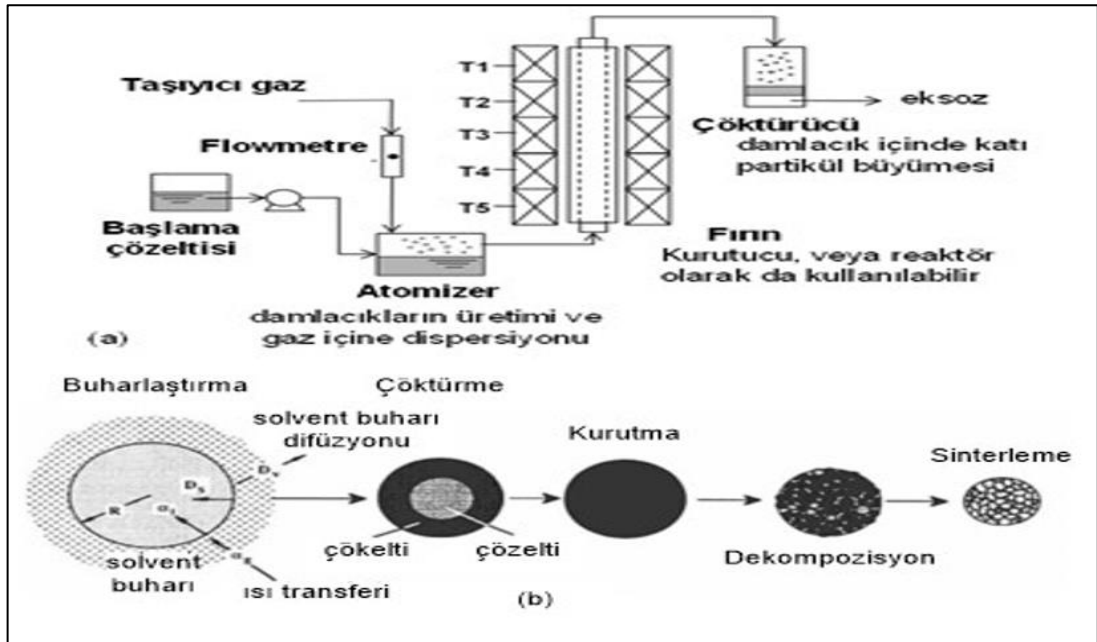
gerçekleşmesidir; öncülün reaktörde bırakılma süresine göre film veya partikül elde edilir. Bazı bırakılma sürelerinde her iki tür de üretilebilir. CVC, birçok nanopartikül türünün elde edilmesine izin veren ve CVD yöntemine göre avantajlara sahip esnek bir üretim yöntemidir. Çevresel koşullarda, birincil malzeme katı, sıvı veya gaz olabilir. Birincil malzeme reaktöre verildiğinde gaz halinde olmak zorundadır (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Kimyasal buhar kondensasyon yöntemi

2.2.3.2.2. Sprey piroliz

Sprey piroliz bir aerosol üretim yöntemidir; çözelti, bir taşıyıcı gazdaki (bir atomizer ile) damlacıklar halinde dağıtılır, daha sonra bir kurutma odasına (fırın) püskürtülür; oda, bir taşıyıcı olarak kullanılan çözücünün buharlaşma sıcaklığından daha sıcaktır. Elde edilen katı partiküller bir çöktürücü yardımıyla toplanır (Şekil 2.15).

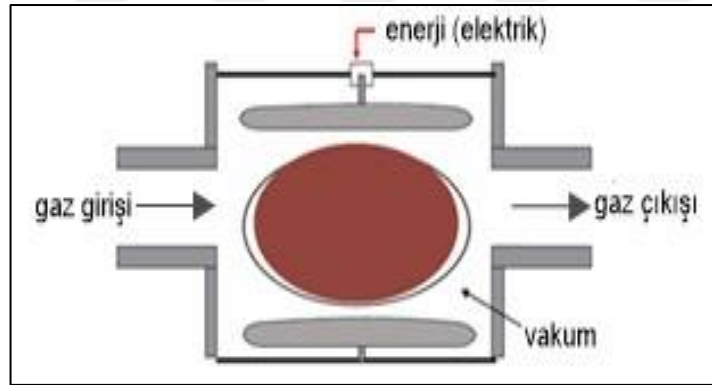


Şekil 2.15. (a) Tipik bir sprej piroliz sistemi, (b) solventin buharının her aşamadaki evrim mekanizması

GaN nanopartikülleri elde etmek için başlangıç malzemesi olan galyum nitrat (Ga_2O_3) üretimi, sprey pirolizinin tipik bir örneği olarak gösterilebilir. Nanopartiküller GaN mavi ışık giderme ve lazer diyotları, yüksek hızlı alan etkili transistörler, UV fotodetektörleri ve malzeme gibi alanlarda yüksek potansiyele sahip yüksek hızlı elektronikler. Lazer piroliz / fototermal sentez lazer enerji absorpsiyonu, prekürsörü ısıtarak reaksiyon ve homojen çekirdeklenmeyi başlatmak için alternatif bir sentez yöntemidir. Bu yöntem, sadece gaz (veya gazın bir kısmı) ısıtıldığı için lokalize ısıtma ve hızlı soğutma gibi avantajlara sahiptir. Isıtma genellikle Kızılötesi lazer ile yapılır. Puls lazeriyle elde edilen SiC nanopartiküller tipik bir örnek olarak verilebilir.

2.2.3.2.3. Plazma sentezleri

Maddenin 4. Haline (Katı \Rightarrow Sıvı \Rightarrow Gaz \Rightarrow Plazma) plazma denir. İyonize gaz olan plazma, eşit miktarda negatif ve pozitif yüke sahiptir. Tozlu plazma, partiküller (partikül malzeme) içeren plazmadır. Partikül malzemenin sentezlerinde bu plazma çeşidi kullanılmaktadır. Şekil 2.16' da plazma sentezlerinin genel şeması görülmektedir.



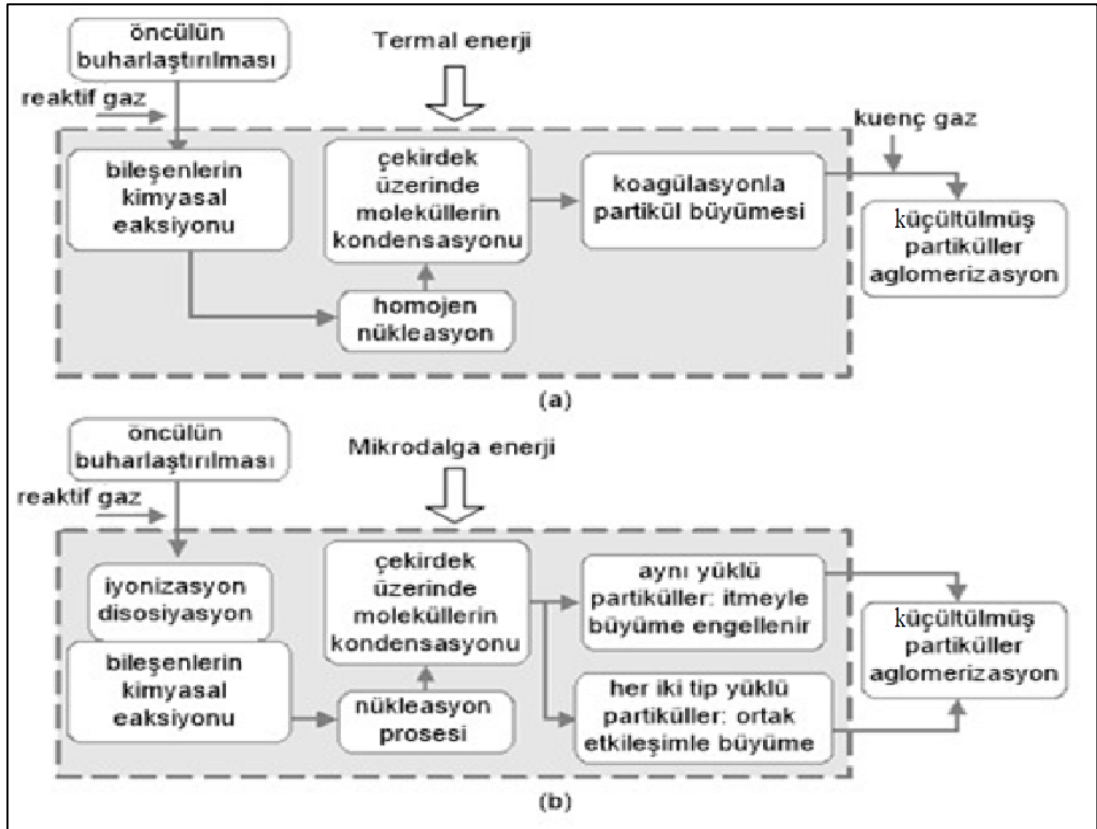
Şekil 2.16. Plazma sentezlerinin genel şeması

Termal Plazma Sentez: Termal plazmalar termodinamik denklemlerle karakterize edilir; iyonların, elektronların ve diğer nötr elementlerin sıcaklıkları (enerjileri) aynıdır. Termal plazma sentezine, öncüler eklenerek aşırı doygunluk ve parçacık çekirdeklenmesini sağlayacak reaksiyonların indüklemesi sağlanır. Aşırı doygunluk ve çekirdeklenmesi sağlanan parçacıklar bozularak atomlarına ayrışır; bu parçacıklar reaksiyona girerler ve soğutulduklarında ise yoğunlaşırlar. Soğutma işlemi soğuk bir gazla yapılabilir. Nanofaz sert kaplamalar için TiC ve SiC nanopartiküller termal plazma yöntemiyle sentezlenmiştir.

Mikrodalga Plazma Sentezi: Mikrodalga plazma yöntemi bir gaz fazı üretim yöntemidir. Bu yöntemin başlangıç maddesi ise buharlaştırılmış bir öncüdür. Mikrodalga plazma sentezi, serbest elektronlar nedeniyle kimyasal olarak çok reaktif bir ortamdır; kimyasal reaksiyonlar çok kolay gerçekleşir.

Şekil 2.17.'de termal enerji (a) ve mikrodalga enerji (b) ile yapılan gaz faz reaksiyonlarının şeması verilmiştir. Reaksiyonlar incelendiğinde de görüldüğü gibi her iki yöntemde de buharlaştırılmış öncül ve reaktif gaz eklenerek başlatılır.

Mikrodalga plazmadaki partikül oluşum basamakları, disosiyasyonla ve bileşenlerin iyonizasyonu ile sağlanır (Şekil 2.17. b). Nükleasyon, partiküllerin üretimindeki kritik basamaktır. Partiküllerin boyutları plazmadaki çekirdeklerin adedine göre değişiklik gösterir [44].



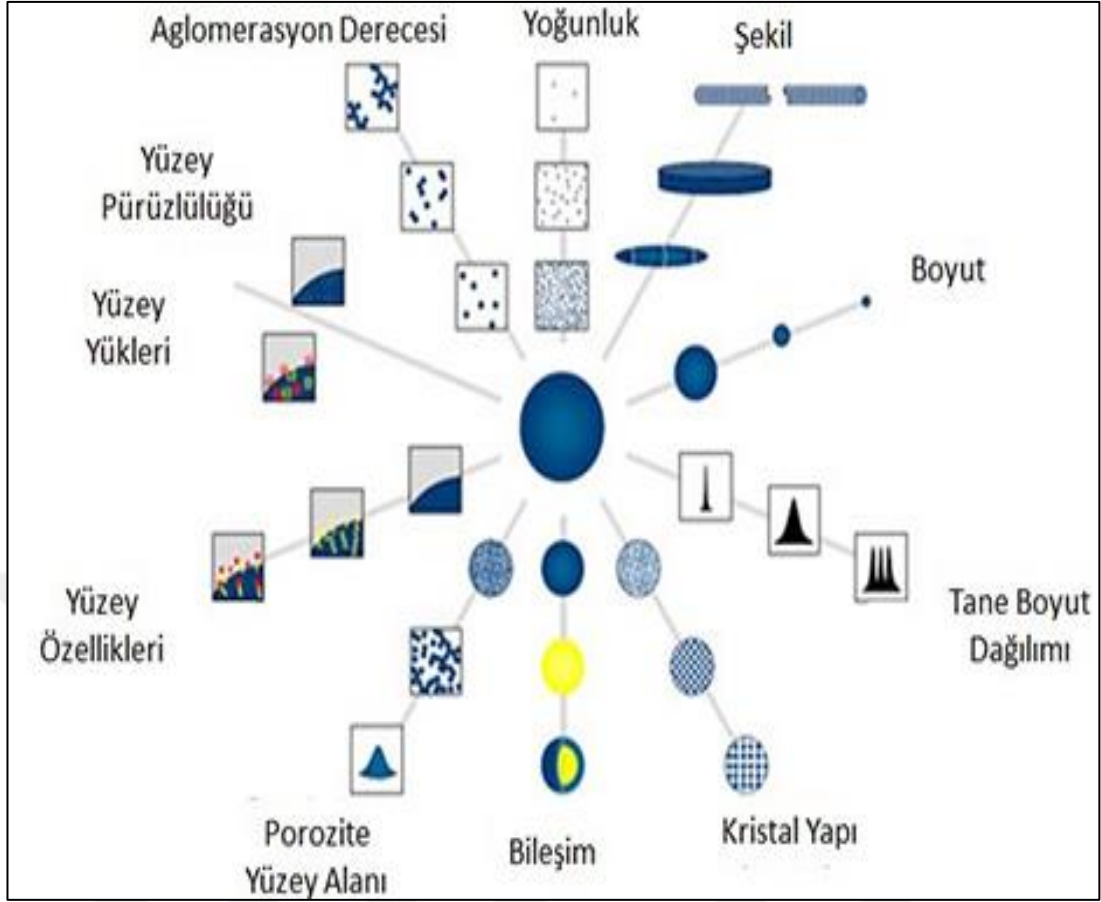
Şekil 2.17. Gaz faz reaksiyonlarda partikül oluşum aşamaları; (a) termal metotla ve (b) mikrodalga plazma oluşumuyla

3. NANOPARÇACIKLARIN KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Nano boyutlarda üretilen malzemelerin, analizlerinde kullanılan farklı tekniklerle değişik karakterizasyon parametreleri incelenir. Tablo 3.1’de Nanoparçacıkların karakterizasyon teknikleri gösterilmiştir. Nanoparçacıkların karakterizasyonu Şekil 3.1. parametrelere göre incelenmektedir.

Tablo 3.1. Nanoparçacıkların karakterizasyon teknikleri

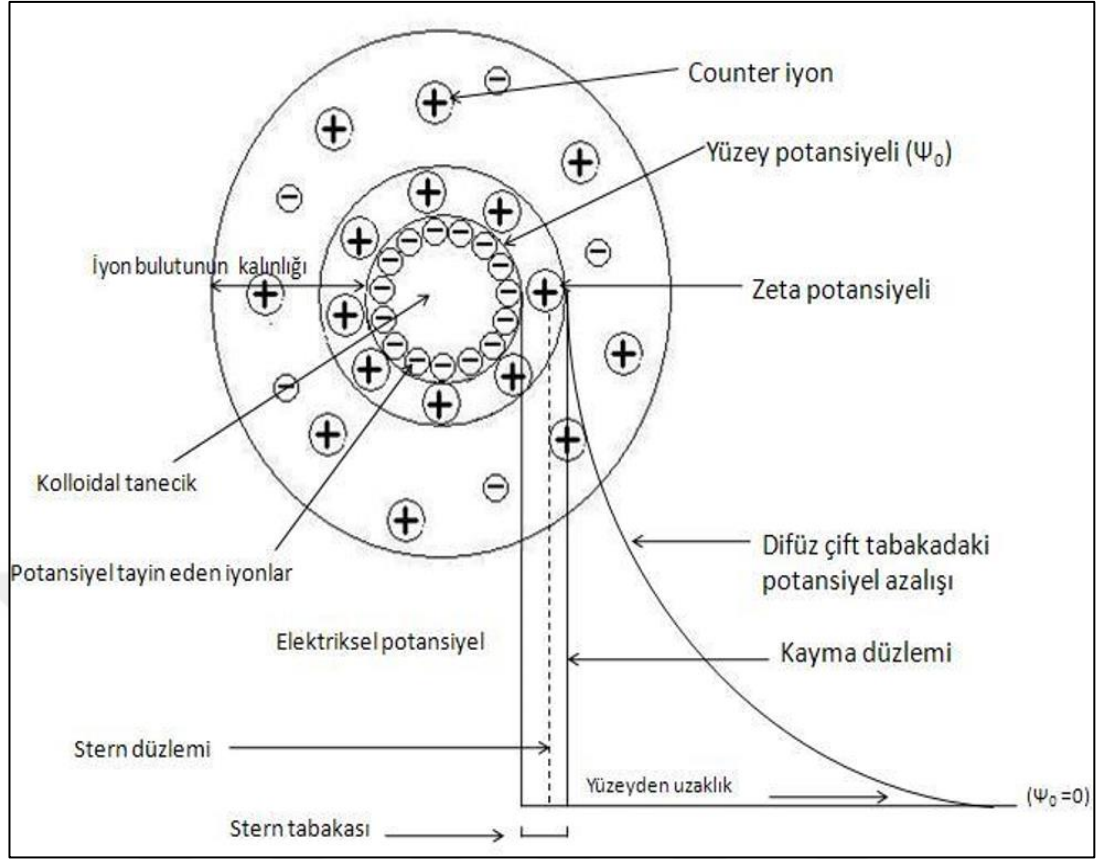
Teknik	Karakterizasyon Parametreleri
Dinamik ışık saçılımı (DLS) parçacık analizi	Sıvı ortam içerisinde dağıtılmış nanoparçacıkların boyutu ve boyut dağılımlarının belirlenmesi
Zeta potansiyel analizi	Sıvı ortam içerisinde dağıtılmış nanoparçacıkların yüzey yüklerini belirlenmesi
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	Morfoloji ve yüzey analizi
Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	Boyut, şekil, morfoloji, iç yapı gibi analizler
Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	Şekil ve yüzey morfoloji analizi
Taramalı tünelleme mikroskobu (STM)	Atomik boyutta yüzey analizi ve modifikasyonu
Lazer taramalı eş odaklı mikroskobu (LSCM)	Özellikle biyolojik malzemelerde 3 boyutlu morfolojik analiz
Brunauer- Emmett-Teller (BET) tekniği	Yüzey alanı, gözeneklilik boyutu ve dağılımı, adsorplama kapasiteleri
X-Işını Kırınımı (XRD)	Kristal yapı ve faz analizi, ortalama kristalit boyutu
X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	Elementel ve kimyasal bağlar hakkında bilgiler ve yüzeysel kimyasal kompozisyon analizi
Fourier dönüşüm infared spektroskopisi (FTIR)	Kimyasal kompozisyon analizi
Diferransiyel taramalı kalorimetre (DSC)	Termal analiz ve faz dönüşüm



Şekil 3.1. Nanoparçacıkların karakterizasyon parametreleri [46]

3.1. Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli, taneler arasındaki itme veya çekme değerinin ölçüsüdür. Belli bir yüke sahip taneler, süspansiyon içinde bulunan karşı yükteki iyonları çeker, sonuçta, yüklü tanenin yüzeyinde güçlü bir bağ yüzeyi oluşur ve daha sonra da yüklü tanenin yüzeyinden dışa doğru yayılmış bir yüzey oluşur. Yayılmış bu yüzey içerisinde “kayma yüzeyi” diye adlandırılan bir sınır bulunur. Yüklü tane ve onun etrafında bulunan iyonların kayma yüzey sınırına kadar olan kısım tek bir parça olarak hareket eder. Kayma yüzeyinde oluşan potansiyele zeta potansiyeli denir. Zeta potansiyeli hem tanenin yüzey yapısından hem de içinde bulunduğu sıvının içeriğinden değişim göstermektedir. Zeta potansiyel ölçümüyle, dağılma mekanizmaları ile ilgili ayrıntılı bilgiye ulaşılır ve elektrostatik dağılma kontrolünün anahtarı durumundadır. Polar sıvılardaki tanelerin davranışını, yüzeylerindeki elektrik yükü ile değil, Zeta potansiyel değerleri ile belirlenir.



Şekil 3.2. Elektriksel çift tabaka zeta potansiyeli

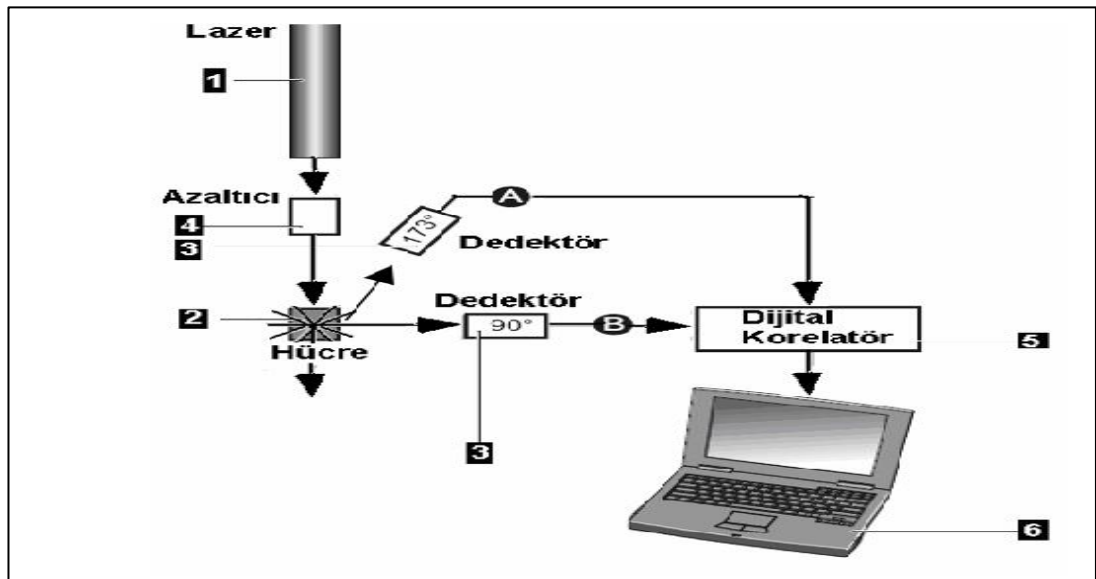
Çimento, agrega, kil vb. su ortamına yerleştirildiğinde, suda başka iyonlar olmasa bile, katı yüzey, katıdan suya geçen H^+ ve OH^- iyonları nedeniyle pozitif veya negatif bir elektrik yükü kazanır ve çevredeki su, çeşitli iyonlar içeren bir çözelti durumu alır. Coulomb yasasına göre, mineral yüzeye zıt olarak işaretlenmiş iyonlar mineral yüzey tarafından çekilir. Böylece, çözeltideki bazı iyonların yoğunluğu katı yüzey etrafında artarken, bazılarının yoğunluğu ise azalır. Yüzey yakınında yüzeye zıt yüklü iyonlar toplanarak, yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışacaklardır. Şekil 3.2’de elektriksel çift tabaka zeta potansiyeli gösterilir. Katı-sıvı ara yüzeyinde yani yüzeye yakın toplanan bu iyonlara dengeleyici iyonlar (counter ions) denmektedir. Çoğu zaman iyonlar, elektrostatik çekim kuvvetleri tarafından kolloidal parçacığın yüzeyine adsorbe (tutulma) edilir. Bu, ilk adsorpsiyon tabakasında bir yüzey yükü veya yüzey potansiyelinin oluşmasına izin verir. Oluşan yüzey yükü yaklaşan iki parçacık arasındaki itme kuvvetinin oluşmasına ve karşı iyonların kolloidal parçacık tarafından çekilmesine sebep olabilir.

Betonun veya şartlandırılmış zemin malzemesinin genel davranışını, mikro boyuttaki etkileşimler ve olaylar etkiler. Zeta potansiyel ölçümü, bu boyutun davranış modelini tanımlamak, anlamak ve kontrol etmek için kolay ve etkili bir parametredir.

Zeta potansiyelinin ölçülmesinin en önemli sebebi tanecik etrafındaki çift tabakanın büyüklüğünü bilmesidir. Kolloidal sistemlerin birçok önemli özelliklerinin anlaşılması, kontrol edilmesi ve tanecikler üzerindeki potansiyelin ya da elektriksel yükün belirlenmesi zeta potansiyeli ile sağlanır. Dispersiyon ve agregasyon süreçlerini anlamak için de zeta potansiyeli çok önemlidir. Zeta potansiyelinin büyüklüğü agregat oluşumunu önler, böylece kolloidal süspansiyonlar kararlı hale gelir [47].

3.2. Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi

Dinamik ışık saçılımı (DLS), başka bir ifadeyle foton korelasyon spektroskopisinde (PCS) tek dalga boyundan meydana gelen lazer ışını kullanılır. Tanecik boyut analizi yapılmak istenilen numune sıvı ortamda uygun konsantrasyonda dağıtılır. Tek bir dalga boyundan oluşan lazer ışını numune üzerine gönderilir. Taneciklerin saçtığı belirli açıdaki (çoğunlukla 90° veya 173°) ışık dedektör tarafında toplanır. Dedektör çıkışındaki korelatör ile ışık saçılımının şiddetine ait korelasyon fonksiyonundaki farklılıklardan polidispersite indeksi ve ortama tanecik boyutu elde edilir. Dinamik ışık saçılımı spektroskopisinin yapısı Şekil 3.3.'de görülmektedir.



Şekil 3.3. Dinamik ışık saçılımı spektroskopisi cihazının yapısı [48]

3.2. UV-Visible Spektrofotometresi

UV- Visible Spektrofotometrede, iki farklı ışık kaynağının kullanımı UV ve görünür bölgede çalışma olanağı sağlamaktadır. Oluşan ışık demetleri prizmadan geçirilerek dalga boylarına ayrılır. Monokromatik (tek dalga boyu) ışın bir ayna yardımıyla iki eşit paçaya ayrılır. Ayrılan bu demetlerden biri sadece çözücü içeren UV geçirgen bir küvetten geçirilir (Kör). İkincisi ise eşdeğer küvetle, aynı çözücüde madde oluşturulmuş çözeltiliden geçirilir. Bu metot, küvet ve çözücünden meydana gelebilecek farkı ortadan kaldırmaktadır. Ölçümden kaynaklanabilecek hataları ortadan kaldırarak ölçüm sonuçlarının daha güvenilir olmasını sağlamaktadır. Sadece çözücü bulunan küvetten geçen ışık şiddetine I_0 , numunenin bulunduğu küvetten geçen ışık şiddetine I denir. I_0 ve I ışık şiddetleri dedektörlerle okunur. Dedektörlerle okuma işlemi hem UV (200 nm-400 nm), hem de görünür bölge (400 nm-800 nm) ışınları için taranarak sonuç elde edilmektedir. Işığın geçme miktarı transmittans $T=I/I_0$, absorbans ise $A= \log I_0/I$ olarak değerleri dijital ortamda hesaplanarak grafik haline gelmektedir.

3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu SEM, (Scanning Electron Microscope) odaklanmış elektron demetinin numune yüzeyini tarayarak görüntü elde edilmesi prensibine dayanmaktadır. Elektron mikroskoplarında elektron kaynağı olarak elektron tabancası kullanılmaktadır. Elektron tabancası, volfram ve flaman telden oluşmaktadır. Flaman tele uygulanan voltaj sonucunda telin sıcaklığı 2700°K kadar yükselebilmekte ve telden elektron salınımı gerçekleşmektedir. Elektronların telden salınımının gerçekleşmesi için tele uygulanan akımı da arttırmak gerekmektedir. Salınan elektronların tekrar tel üzerine düşmemesi ve numunenin yüzeyine doğru hareketlerini hızlandırmak için anot plaka bulunur. Anot plakası aracılığıyla yönlendirilmiş elektronlar kondansatör, mercek ve objektiften sırayla geçmektedir. Kullanılan mercekler elektromanyetik özellik göstermektedir. Mercek elektron demeti, kondansatörde yoğunlaştırılarak objektif merceğe iletilir. Objektif mercek de elektron demetini numunenin üzerine odaklar. Sistemde bulunan gaz moleküllerinin salınan elektronlarla etkileşimini önlemek için yapılan bütün işlemler vakum ortamında gerçekleştirilir.

Taramalı elektron mikroskobu tıp, inşaat, biyoloji, yerbilimi ve malzeme, arkeoloji bilimi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

3.4. EDX Analizi

EDX (Energy Dispersive X-ray) analizi, taramalı elektron mikroskobuyla gerçekleştirilen bir tekniktir. EDX analizi, incelenen numunenin görüntüsü ve elementel durumu hakkında bilgi vermektedir. İncelemek üzere numune üzerine elektron demeti gönderilerek analiz işlemi yapılmaktadır. Elektron demeti şeklinde gönderilen yüksek enerjili elektronlar, numune yüzeyinden elektronların kopmasını sağlamaktadır. Kopan elektronlar iç yörüngeden kopmuş ise atomik olarak kararlılığı devam ettirebilmek için dış yörüngede bulunan elektronlar iç yörüngede oluşan boşlukları doldururlar. Elektronların kaybettiği enerji x-ışını olarak oluşmaktadır. Yayılan x-ışını elektronik algılayıcılarla algılanmaktadır. Bu veriler kullanılarak dijital ortamda pikler oluşturur ve elementel analiz elde edilir. Elementlerin oluşturdukları pikler altlarında oluşan alanla orantılıdır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Nanoparçacıkların Üretimi

Bu çalışmada, Pt, Ti6Al4V, 316L biyoyumlu metallere nanoparçacık, lazer ablasyon yöntemiyle üretilmiştir. Kullanılan deney parametreleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Nanoparçacık üretimi için kullanılan deneysel parametreler

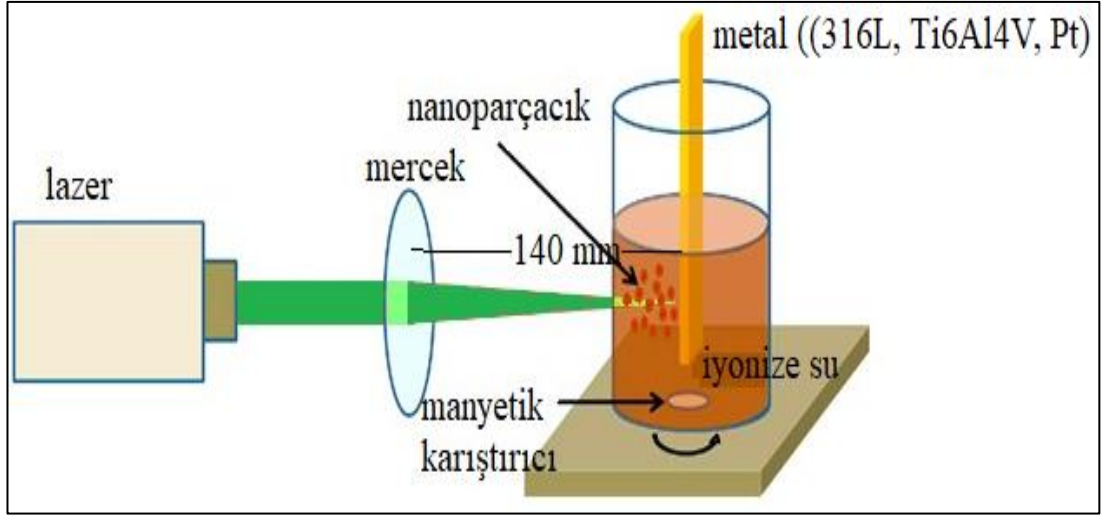
Dalga Boyu	Enerji	Güç	Ablasyon zamanı	Numune Odak Uzaklığı
532 nm	1.32 kV	250 mJ	30 dk	140 mm

Nanoparçacık üretimi öncesinde kullanılacak cam küvetler (üretim hücresi) izopropil alkol (İPA) ile temizlenmiştir. Daha sonra 60°C’deki etüvde kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan küvetlerin hacimleri 10 ml olup, içerisine kullanılacak metal malzeme ve 8 ml iyonize su ilave edilmiştir. Üretilen nanoparçacıkların iyonize su içerisindeki homojenliğini sağlayabilmek için manyetik karıştırıcı (balık) kullanılmıştır. Tasarlanan deneysel düzenek Şekil 4.1’de verilmiştir. Kullanılan metallere kütleleri Tablo 4.2’de ki gibidir.

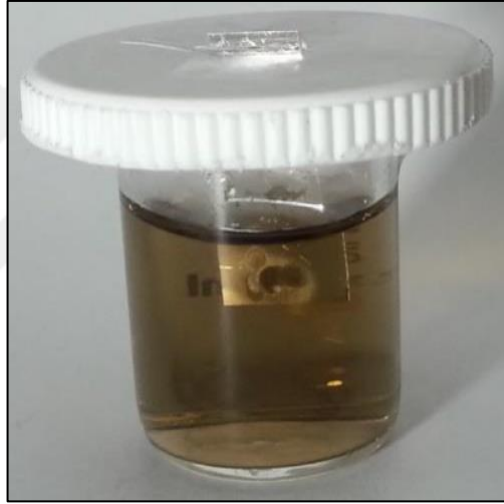
Tablo 4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemelerin kütlesi

Malzeme	Paslanmaz Çelik (316 L)	Titanyum Alaşımı (Ti6Al4V)	Platin (Pt)
Kütle	2.0036 g	5.8501 g	0.4374 g

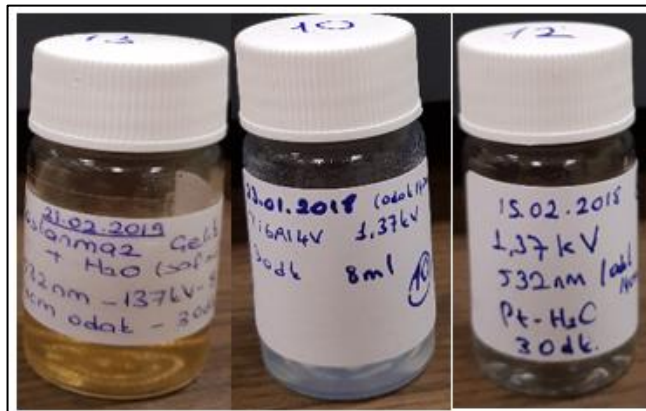
Tablo 4.2’den anlaşılacağı üzere farklı kütlerdeki numuneler kullanılmıştır. Lazerle nanomalzeme üretimi için hazırlanan numune düzeneği hazırlanarak iyonize su içerisindeki metallere lazer atımları sırasında sabit kalabilmesi ve iyonize suyun taşmasını önlemek amacıyla cam üretim hücresi üzerindeki kapağa numune yerleştirilmiştir (Bknz. Şekil 4.2.). Her numune için aynı deneysel parametreler tekrarlanmıştır. Şekil 4.3’de Biyoyumlu metal malzemelerden (316L, Ti6Al4V, Pt) iyonize su içerisinde üretilen nanoparçacıklar gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Lazerle nanomalzeme üretimi [49]



Şekil 4.2. Lazerle nanomalzeme üretimi için hazırlanan numune düzeneği



Şekil 4.3. Biyoyumlu metal malzemelerden (316L, Ti6Al4V, Pt) su içerisinde üretilen nanoparçacıklar

4.2. Nanoparçacık Analiz Yöntemleri

4.2.1. Boyut analizi

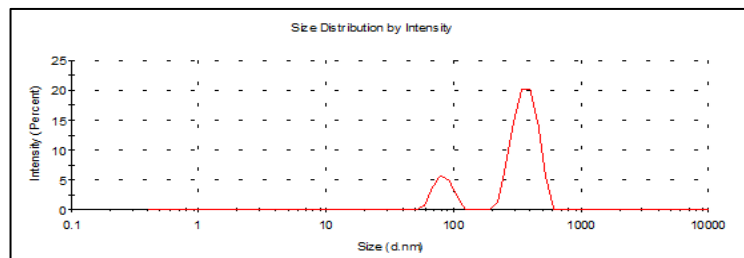
Biyouyumlu metal malzemeler kullanılarak, iyonize su içerisinde Nd:YAG lazerle üretilen nanomalzeler Nano ZS90 cihazıyla Dynamic light scattering (DLS) parçacık boyut analizi tekniği kullanılarak, nanoparçacıkların boyut ve boyut dağılımlarının sonucu elde edilmiştir.

Lazer ışığı parçacığının saçılma açısı parçacık boyutuna bağlı olduğundan parçacıkların boyundaki azalma saçılma açısını logaritmik olarak arttırır. Büyük boyutlardaki parçacıkların saçılma açıları düşük, saçılan lazer ışığının şiddeti yüksektir. Parçacık boyutları küçüldükçe saçılma açısı yükselir ve saçılan lazer ışığının şiddeti düşer. Saçılma açısı ve saçılan lazer ışık şiddeti ölçülerek elde edilen sayısal sonuçlar dijital ortama aktarılarak grafik haline getirilmiştir. Tablo 4.3’de Nano ZS90 cihazının özellikleri verilmiştir.

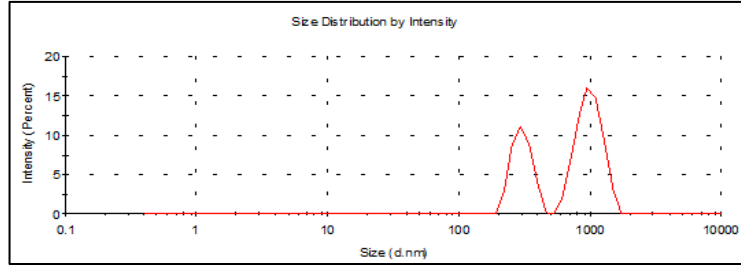
Tablo 4.3. Nano ZS90 cihazının özellikleri

Özellikler	Nano ZS90
Ölçme Aralığı	2nm-2µm
Ölçme Tekniği	90° kırmızı lazer saçınımı
Ölçme için gerekli minimum örnek miktarı	% 2 den az katı içeren, 2cm ³ sıvı örnek
Yapılan Testler	Boyut Dağılımı ve Zeta Potansiyel Ölçümü

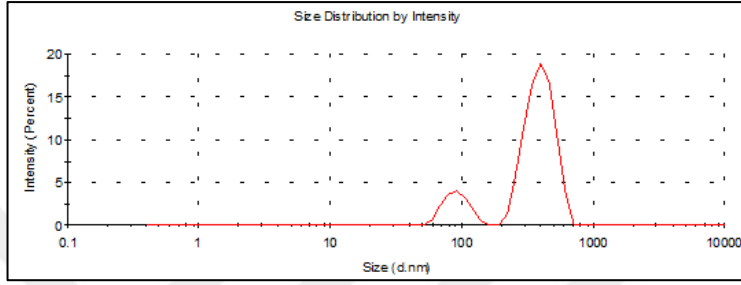
Deneysel çalışmalar sırasında, nanoparçacıklarda topaklanma (aglomerasyon) sorunu olmuştur. Saf su içerisinde topaklanan ve büyük boyuta ulaşan parçacıkların çökmesini sağlayabilmek için nanoparçacık içeren sıvılar 2500 devirde 2 dk boyunca santrifüj edilmiştir. Elde edilen boyut dağılımları Şekil 4.4, 4.5, 4.6’daki gibidir.



Şekil 4.4. Pt'nin yoğunluk-boyut grafiği



Şekil 4.5. 316 L'nin yoğunluk-boyut grafiği

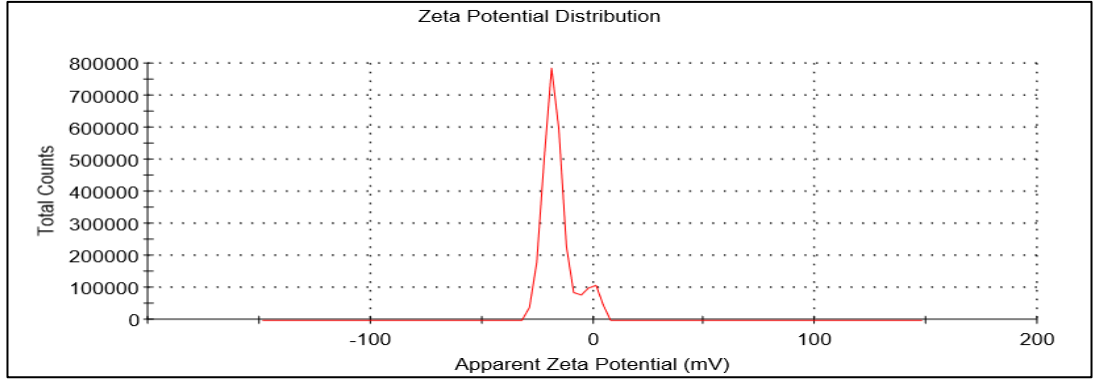


Şekil 4.6. Ti6Al4V'nin yoğunluk-boyut grafiği

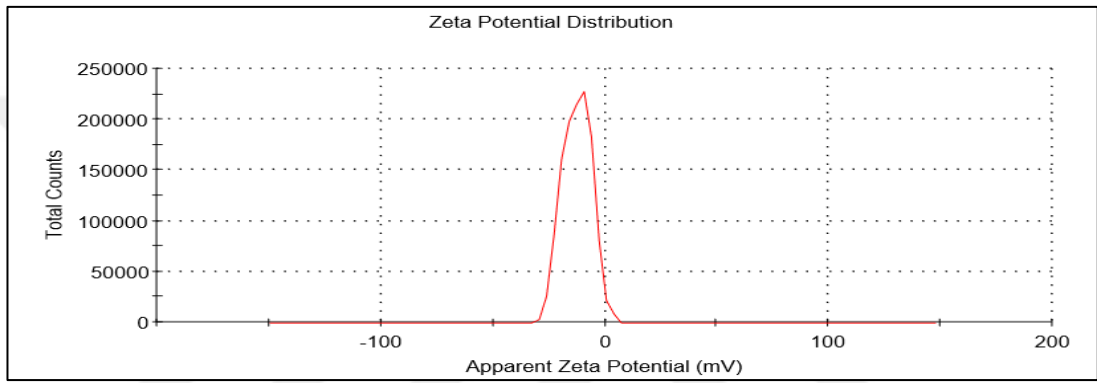
Şekil 4-6'dan da anlaşılacağı üzere elde edilen nanoparçacıkların boyutları 100nm-200nm arasındadır. Grafiklerde görünen ve daha büyük parçacıkları içeren pik santrifüjden kaynaklanan nanoparçacıkların ayrışmasını içermektedir. Bir başka ifadeyle üretim esnasında makro boyutlarda da parçacık oluşmuştur.

4.2.2. Zeta potansiyel ölçümü

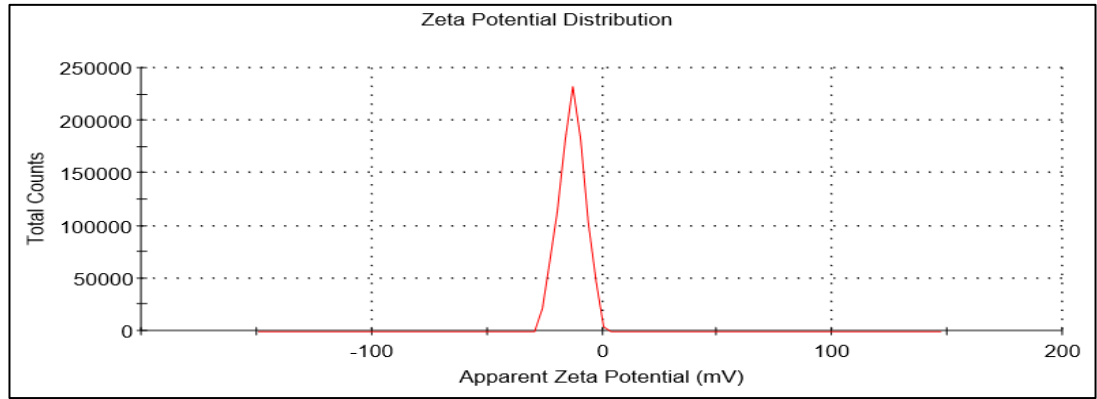
Nanoparçacıkların alanı başına düşen yük dağılımları (zeta potansiyel) ölçülmüştür. Zeta potansiyel, numune içerisindeki parçacıkların birbirlerini itme ve çekme değerinin ölçüsüdür. Zeta potansiyel değeri pH değerindeki değişime göre farklılık göstermektedir. Zeta potansiyel ölçümlerindeki sıfır noktası, izoelektrik nokta olup Ph'nin en kararsız olduğu noktadır. Bir süspansiyonun kararlı kalabilmesi için zeta potansiyel değerlerinin ± 30 mV'den büyük olması istenmektedir. Zeta potansiyelinin artı değerlerde olması ise toksikolojik etkiler oluşturmaktadır. Biyoyumlu metal parçacıklardan oluşan nanoparçacıkların eksi zeta potansiyel değerinde olduğu görülmektedir. Zeta potansiyeli etkileyen diğer bir faktör ise sıcaklıktır. Hazırlanan numuneler aynı koşullarda zeta potansiyel ölçümleri yapılarak sonuçlar elde edilmiştir. Üretilen parçacıkların Zeta potansiyel değerleri Şekil 4.7-9'da verilmiştir.



Şekil 4.7. Ti6Al4V'nin Zeta potansiyel ölçümü



Şekil 4.8. Pt'nin Zeta potansiyel ölçümü



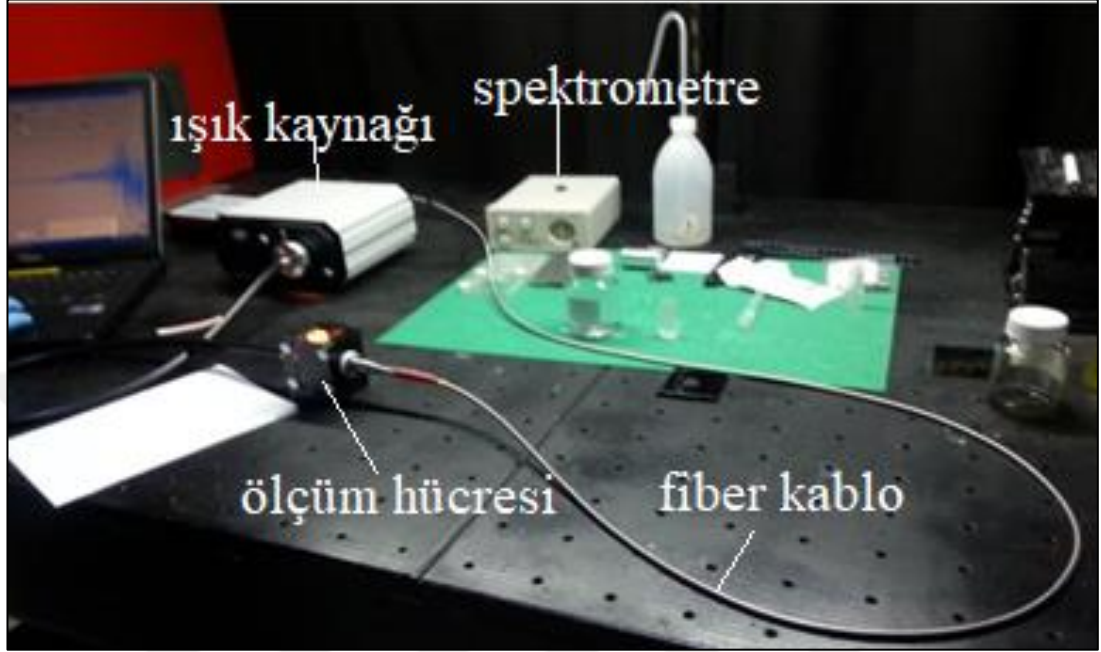
Şekil 4.9. 316 L'nin Zeta potansiyel ölçümü

Her üç nanoparçacıkların potansiyel değerlerinin eksi değerde olması kullanılan metallerin toksik etki oluşturmayacağı anlamına gelmektedir.

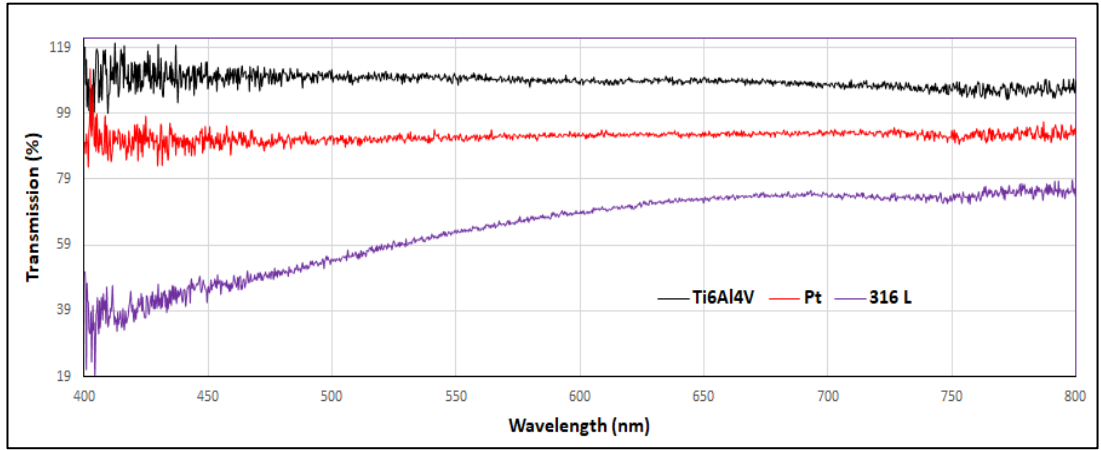
4.2.3. Geçirgenlik ölçümleri

Nanoparçacıkların görünür bölgede optik geçirgenliği Şekil 4.10'da verilen düzenek kurularak LATARUM'da yapılmıştır. Elde edilen soğurma spektrumları ise Şekil

4.11'de verilmiştir. Geçirgenlik ölçümlerinde sistem kararlılığı için ışık kaynağı ölçümden 5 dakika açık halde tutuldu. Soğurma spektrumları Ocean marka spektrometre kullanılarak gerçekleştirildi.



Şekil 4.10. Transmittans analiz düzeneği (LATARUM)



Şekil 4.11. Ti6Al4V, Pt, 316L geçirgenlik ölçümleri

Üretilen numunenin geçirgenlik ölçümlerini yapabilmek için ilk olarak kullanılacak olan küvet temizlendi. Küvetin içinde ve dışında bulunabilecek ölçüm değeri sonuçlarını etkileyebilecek tozlardan arındırıldı. Kuartz küvetin soğurma etkisini ortadan kaldırmak için başlangıçta boş halinde (nanoparçacık yokken) soğurma spektrumları alındı. Sonraki ölçüm ise kuartz küvete iyonize su içerisindeki nanoparçacıklar konularak ölçüm alındı.

Geçirgenlik ölçümleri her bir numune için tekrarlandı. Şekil 4.11' den elde edilen sonuçlara göre 316L için yaklaşık olarak 400nm-620nm dalga boyu arasında geçirgenlik azalmaktadır. Pt ve Ti6Al4V'un ise 400nm-800nm arasında geçirgenliği yüksektir.

4.2.4. Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri

Taramalı elektron mikroskobuyla (SEM) analizleri yapılacak iyonize su içerisindeki nanoparçacıklar, cam lamel üzerine enjektör yardımıyla damlatılıp 60°C etüvde kurutularak hazırlandı. Lamel üzerine damlatma işlemi on kez tekrarlanmıştır. SEM analizlerinde numunelerde daha iyi görüntü alabilmek için Şekil 4.12'deki gibi numunelerin üstü altın kaplanmıştır.



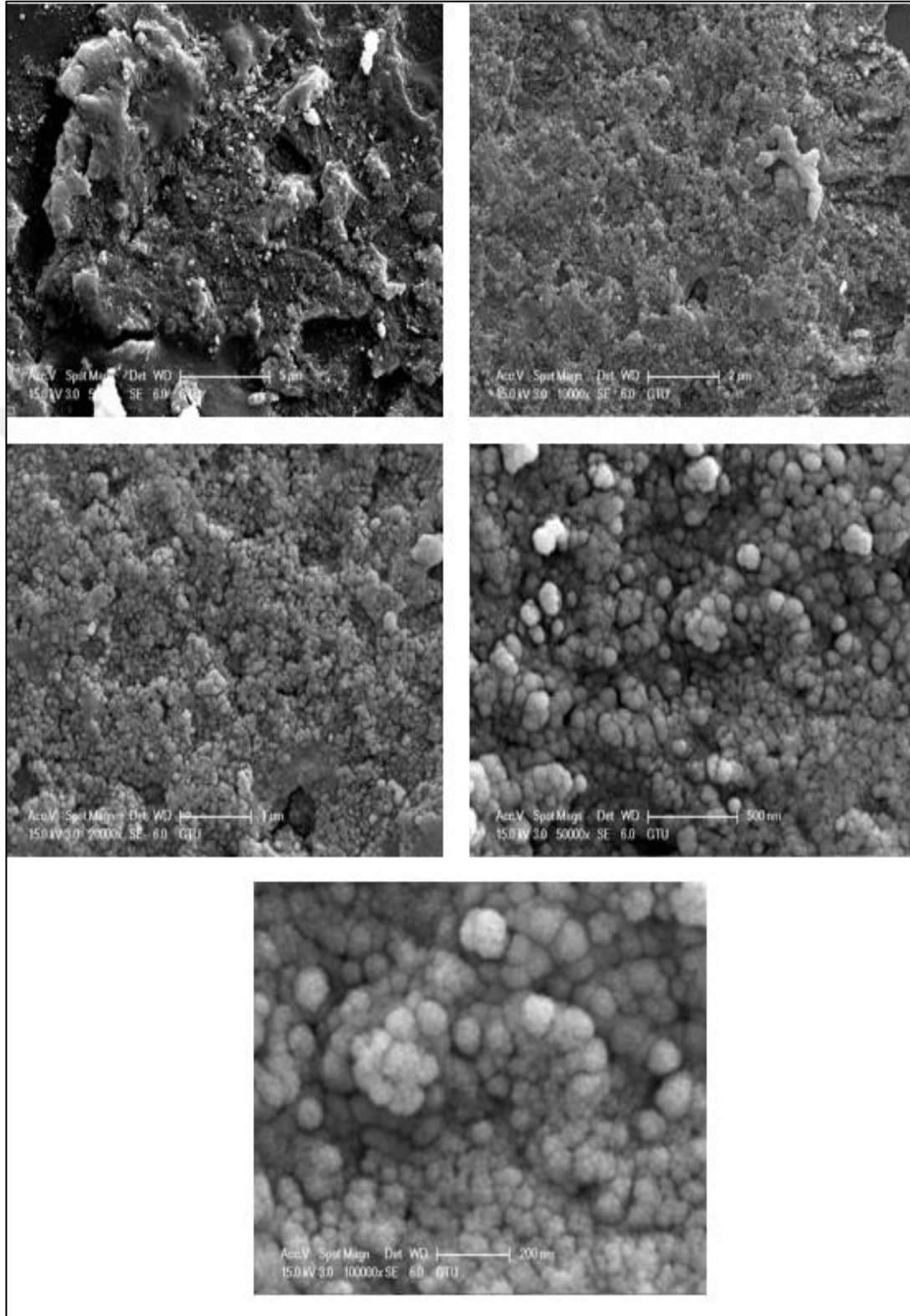
Şekil 4.12. SEM analizi için numunelerin yüzeyi altın kaplanarak hazırlanması

Nanoparçacıkların SEM analizlerinde Şekil 4.13'de verilen SEM cihazı kullanılmıştır.



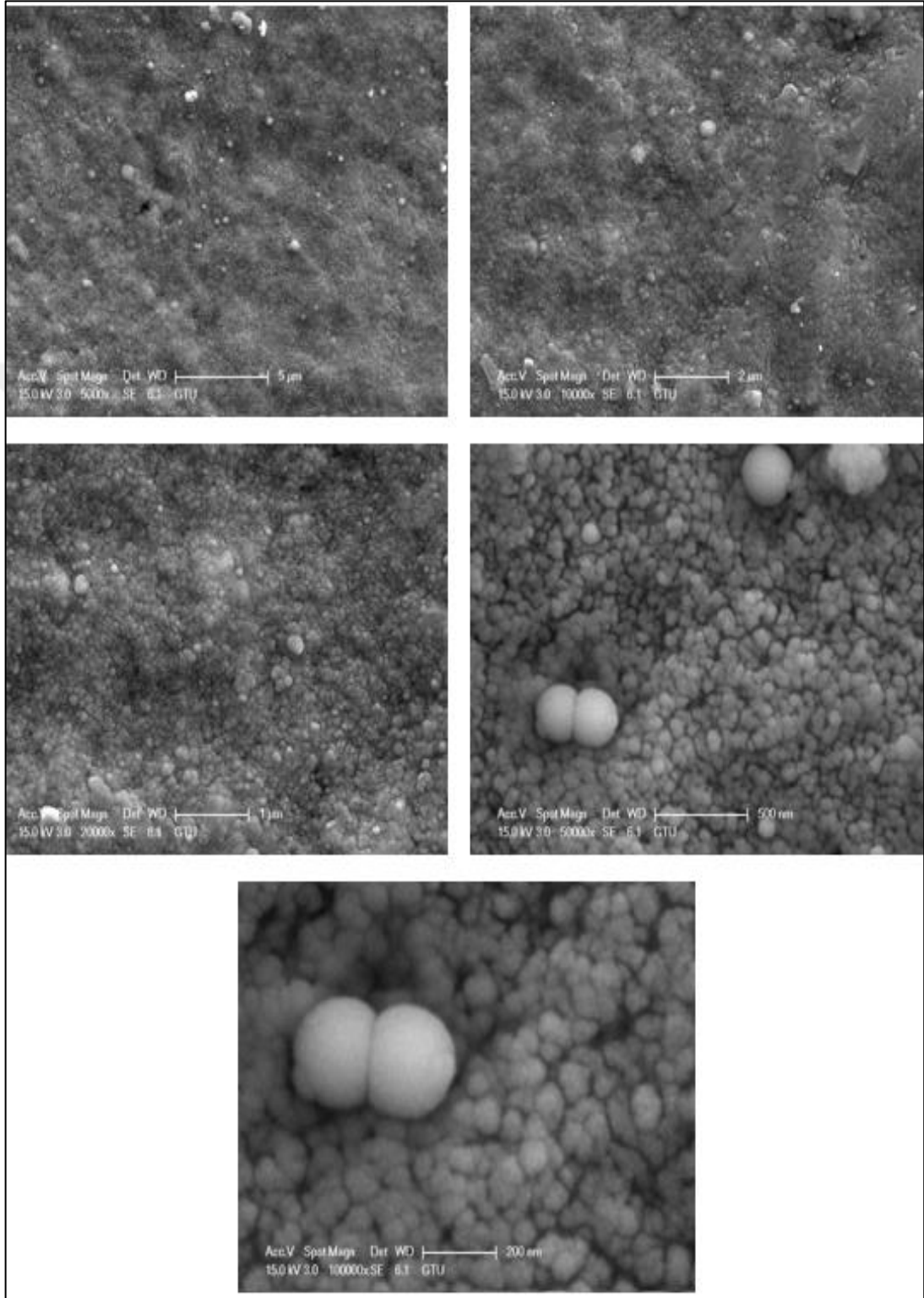
Şekil 4.13. Kullanılan SEM cihazı (Gebze Teknik Üniversitesi)

Ti6Al4V'un farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Şekil 4.14'de verilmiştir.



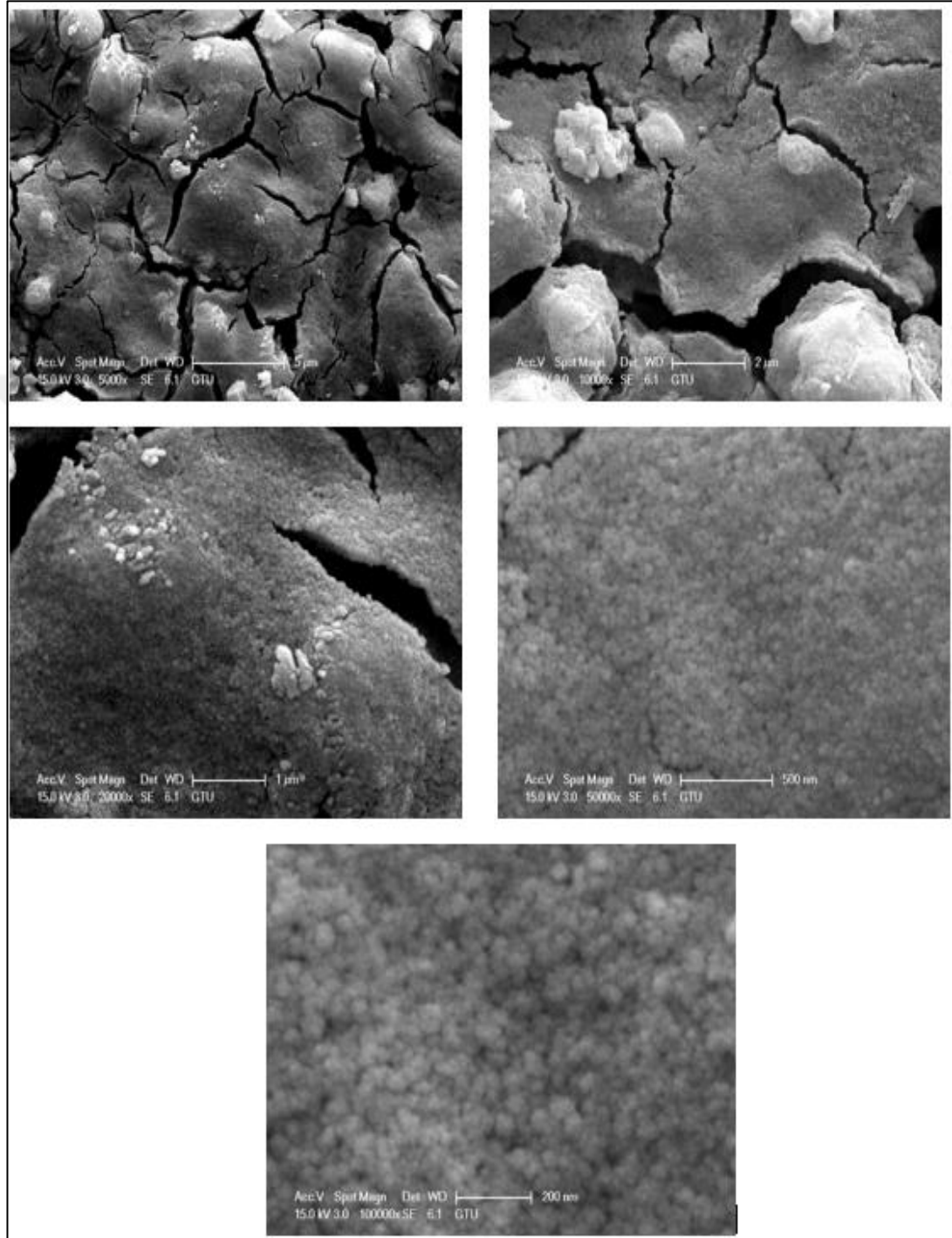
Şekil 4.14. Ti6Al4V nanoparçacıkların farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

Platin nanoparçacıkların taramalı elektron mikroskopuyla yapılan farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.15’de verilmiştir.



Şekil 4.15. Pt nanoparçacıkların farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

Paslanmaz çelik nanoparçacıkların taramalı elektron mikroskopuyla yapılan farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.16'de görülmektedir

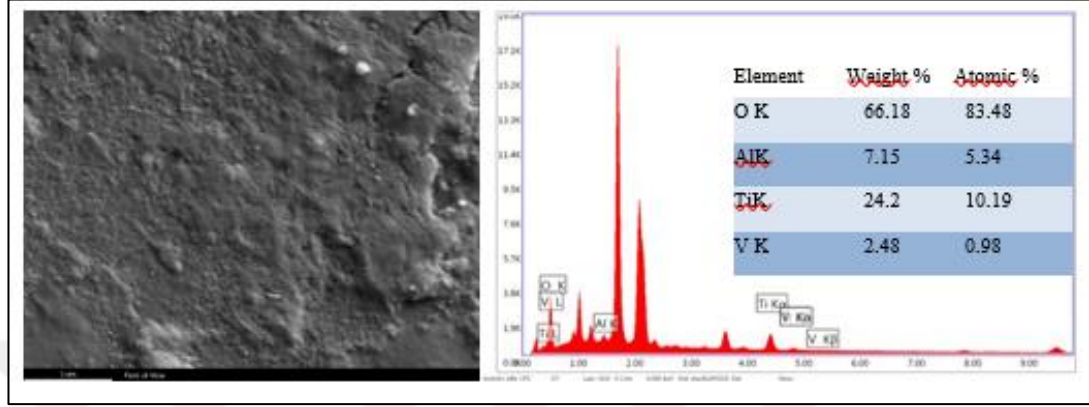


Şekil 4.16. 316L nanoparçacıkların farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

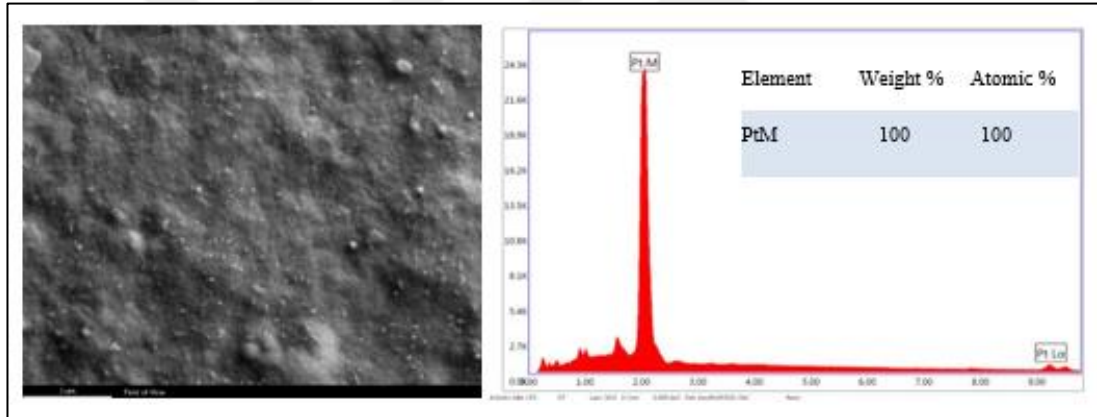
Şekil 4.14-16'dan da anlaşılacağı üzere elde edilen nanoparçacıklar nanoboyutlarda olup küresel şekillidir.

4.2.5. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi

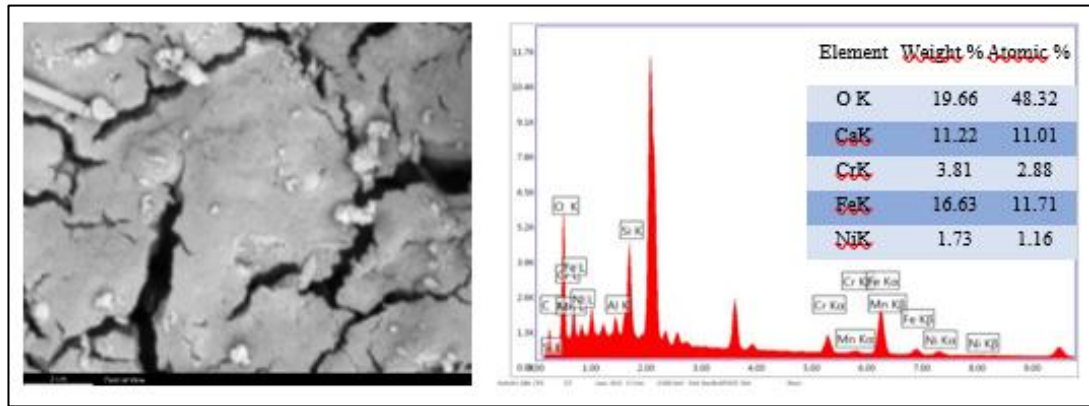
Nanoparçacıkların elementer analizlerini görmek için ayrıca EDX (Energy Dispersive X-ray) analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.17-19'da verilmiştir.



Şekil 4.17. Ti6Al4V nanoparçacıkların EDX analizi



Şekil 4.18. Pt nanoparçacıkların EDX analizi



Şekil 4.19. 316L nanoparçacıkların EDX analizi

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada lazer ablasyon yöntemiyle biyouyumlu metallere Ti6Al4V, Pt ve 316L kullanılarak nanoparçacıklar üretilmiş ve elde edilen nanoparçacıkların spektroskopik analizleri yapılmıştır. Nanoparçacık üretimi için Nd:YAG lazerin ikinci harmoniği (532 nm) ve lazer ablasyon yöntemi kullanılmıştır.

Lazer ablasyon yönteminde üretim parametreleri olarak Nd:YAG lazerin dalga boyu 532nm (ikinci harmonik), enerjisi 1.32 kV, gücü 250mJ, ablasyon süresi 30 dakika ve mercekle odak uzaklığı 140 mm olarak seçilmiştir. İyonize su içerisinde üretilen nanoparçacıkların renklerinin Ti6Al4V için açık gri, Pt için siyah ve 316L için sarı renk olduğu görülmüştür.

DLS analizlerine göre üretilen nanoparçacıkların boyutlarının yaklaşık olarak Ti6Al4V için 90nm, Pt için 80nm ve 316L için 200nm boyutlarında küresel şekilde olduğu görülmüştür.

Ti6Al4V, Pt ve 316L nanoparçacıklarının zeta ölçümleri sonucunda zeta potansiyellerinin Ti6Al4V için -16mV, Pt için -12.4mV ve 316L için -13.2mV olarak bulunmuştur. Zeta potansiyel değerleri toksik olmayan malzemelerde eksi değerde olduğundan elde edilen sonuçlara göre elde edilen nanoparçacıkların biyouyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Nanoparçacıkların soğurma spektrum analizleri sonucunda elde edilen tüm nanoparçacıkların görünür bölgede yüksek bir geçirgenliğe sahip oldukları fakat 316L'den elde edilen nanoparçacıklarının 400nm-620nm dalgaboyu arasında daha fazla soğurmaya sahip olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan SEM ve DLS incelemeleri neticesinde küresel şekilli nanoparçacıklar elde edilmiştir ve elde edilen bu nanoparçacıkların boyutları 80nm-200nm civarındadır.

Sonuç olarak yapılan bu tez çalışmasıyla; Nd: YAG lazer cihazı kullanılarak lazer ablasyon yöntemiyle nanoparçacık üretiminin yapılabileceği gösterilmiştir. Üretilen

nanoparçacıkların yoğunluk-boyut, yüzey yükleri, elementel analizleri, morfoloji, yüzey analizleri yapılarak karakterize edilmiştir.

Nanoparçacıkların, biyomedikal uygulamalardaki invaziv ve non-invaziv olarak kullanılacağı düşünülmektedir. Biyomedikal alanında, ortopedik uygulamalarda, ilaç, krem, tıbbi cihazlarda kullanılan elektrot ve probların yapımı gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Üretilen nanoparçacıkların biyomedikal alanında kullanılan biyouyumlu olmayan malzemelerin yüzeyi kaplanarak biyouyumlu özellikte malzeme üretiminde kullanılabilir.

Bu çalışmanın devamı olarak elde edilen nanoparçacıkların biyomedikal alanındaki uygulamaları araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Gümüşderelioğlu M., Bilim Teknik, *Yeni Ufuklar*, 2002, (7), 2.
- [2] Baykara T., *Nanoteknolojiler Dünyasına Doğru*, Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık Tic. Ltd. Şti, Ankara, 2016.
- [3] Vural H. A., Soy Metal Nanoparçacıkların Darbeli Lazer Ablasyon Yöntemiyle Sıvılarda Üretimi ve İnce Film Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Bilkent Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2012, 313522.
- [4] Zitter H., Plenk H., The Electrochemical Behaviour of Metallic Implant Materials as an Indicator of Their Biocompatibility, *Biomedical Materials Research*, 1987, **21**(7), 881-96.
- [5] Gümüşderelioğlu M., Tıbbın Geleceği Biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik Dergisi*, 2002, 2-4.
- [6] Dee K.C., Puleo D.A., Bizios, R., *An Introduction To: Tissue Biomaterial Interactions*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2003.
- [7] <http://hdl.handle.net/11527/9296> (Ziyaret Tarihi: 29 Aralık 2019)
- [8] Ayhan H., Biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik*, Temmuz 2002, 2-1.
- [9] Dee K.C., Puleo D.A., Bizios R., *An Introduction to: Tissue Biomaterial Interactions*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2003.
- [10] Hin T.S., *Engineering Materials for Biomedical Applications*, World Scientific, Singapore, 2004.
- [11] Demirkıran H., Biyocam Takviyeli Hidroksiapatit Kompozitlerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2003,142823.
- [12] Songur F., Ti6Al4V ELI Alaşımı Üzerine Nanokompozit TiO₂:n-HA Kaplamaların PEO Yöntemi ile Büyütülmesi; Yapısal-Korozyon-Biyoaktivite Özelliklerinin Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2015, 392116.
- [13] Leyens C., Peters M., *Titanium and Titanium Alloys*, John Wiley, Weinheim, 2003.
- [14] Sıcakyüz Ö., Titanyum ve Titanyum Alaşımlarının Anodik Oksidasyon Davranışı ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 252461.

- [15] Yalçın B., Toz Metalurjisi Yöntemiyle İmal edilen Titanyum Alaşımli İmplantların Temel Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2007, 200076.
- [16] İçdem C., Saf Titanyum ve Ti6Al, Ti6Al7Nb Alaşımlarının Akışkan Yatak Ortamında Termal Oksidasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 252003.
- [17] Long M., Rack H.J., Titanium Alloys in Total Joint Replacement – A Materials Science Perspective, *Biomaterials*, 1998, **19**, 1621-1639.
- [18] Wanga X.X., Yan W., Hayakawa S., Tsurub K., Osaka A., Apatite Deposition on Thermally and Anodically Oxidized Titanium Surfaces in a Simulated Body Fluid, *Biomaterials*, 2003, **24**, 4631-4637
- [19] Kasuga T., Kondo H., Nogami M., Apatite Formation on TiO₂ in Simulated Body Fluid, *Journal of Crystal Growth*. 2002, **235**, 235-240.
- [20] Akdaş Y.F., Termal Oksidasyon Yöntemi ile Cp-Ti ve Ti6Al4V Alaşımının Yüzey Modifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006, 172142.
- [21] Agins H.J., Alcock N.W., Bansal M., Metallic Wear in Failed Titaniumalloy Total Hip Replacements, a Historical and Quantitative Analysis, *J Bone Joint Surg Am.*, 1988, **70** (3), 347-56.
- [22] Shamblen J.E., Redden T.K., Air Contamination and Embrittlement of Titanium Alloys, Editors: Jaffee R.I., Promisel N.E., *The Science, Technology And Application of Titanium*, 199-208, Pergamon Press, London, 1968.
- [23] <https://image1.slideserve.com/2374959/biyomalzemelerin-kullan-m-alanlar1-1.jpg> (Ziyaret Tarihi: 30 Aralık 2019)
- [24] www.materials.qmul.ac.uk/casestud/implants (Ziyaret Tarihi: 30 Aralık 2019)
- [25] Lütjering G., Williams C., *Titanium*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2003.
- [26] Mavi A., Uzun G., Dupleks 1.4462 Paslanmaz Çeliğin Tornalanmasında Kesme Parametrelerinin İşlenebilirlik Üzerine Etkisi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi - Bölüm C: Tasarım ve Teknoloji*, 2017, **5** (3), 177-184.
- [27] Kumtepe, E., 316 L İmplant Malzeme Yüzeyinin Biyouyumluluk Özelliklerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2015, 408491.
- [28] Yılmaz Y., Biyomalzeme Olarak Kullanılan Titanyum Alaşımlarının Mekanik Davranışları ve Korozyon Özellikleri Üzerine Isıl İşlemin Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2019, 572433.

- [29] Mutlu B., Kurt M., Kırık Kemik Tedavilerinde Kullanılan Fiksatorlerin Mekanik Özellikleri ve Üç Değişik Malzemeden Yapılmış Halka Tipi Fiksatorlerin Mekanik Testleri, *Mühendis ve Makine*, 2005, **543** (46), 29-38.
- [30] Gür A.K., Taşkın M., Metalik Biyomalzemeler ve Biyouyum, *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları Dergisi*, 2004, **2**,106-13.
- [31] Güven Ş.Y., Biyouyumluluk ve Biyomalzemelerin Seçimi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 2014, **2**(3), 303-311.
- [32] Wright T.M., Li S., Biomaterials. Editors: Buckwalter JA, Einhorn TA, Simon SR, *Orthopaedic Basic Science*, 2nd ed., American Academy of Orthopaedic Surgeons, Rosemont, 2000.
- [33] Garbacz H., Mizera J., Laskowski Z., Gierej M., Microstructure and Mechanical Properties of a Pt–Rh Alloy, *Powder Technology*, 2011, **208**, 488-490.
- [34] Luyten J., De Keyser J., Wollants P., Creemers C., Construction of Modified Embedded Atom Method Potentials for The Study of The Bulk Phase Behaviour in Binary Pt–Rh, Pt–Pd, Pd–Rh and Ternary Pt–Pd–Rh Alloys, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2009, **33**, 370-376.
- [35] Ren D. M., Qin J.H., Wang J.B., Tsong T., Oscillatory Compositional Depth Profiles in Surface Segregation of a Pt-Rh Alloy, *Physical Review B*, 1993, **47**, 3944-3946.
- [36] Yuge K., Seko A., Kuwabara A., Oba F., Tanaka I., First-Principles Study of Bulk Ordering and Surface Segregation in Pt-Rh Binary Alloys, *Physical Review B*, 2006, **74**, 174-202.
- [37] Dereli G., Cagin T., Uludogan M., Tomak M., Thermal and Mechanical Properties of PtRh Alloys, *Philosophical Magazine Letters*, 1997, **75**, 209- 217.
- [38] Lu K., Nanocrystalline Metals Crystallized From Amorphous Solids: Nanocrystallization, Structure, and Properties, *Materials Science and Engineering*, 1996, **16**, 161-221.
- [39] Humphreys F.J., Hatherly, M., *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, The Boulevard, Langford Lane Kidlington, Oxford, UK., 2004.
- [40] Schmelzer J.W.P., On the Determination of The Kinetic Pre-Factor in Classical Nucleation Theory, *Journals of Non-Crystalline Solids*, 2010, **356** (52), 2901-2907.
- [41] <https://www.muhendisbeyinler.net/nano-malzeme-nedir/> (Ziyaret Tarihi: 30 Aralık 2019)

- [42] Katı H., Sol-jel Metodu ile ZnO-Cdo Nanomalzemelerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2019, 572299.
- [43] http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi150/d150_3138.pdf (Ziyaret Tarihi: 30 Eylül 2019)
- [44] http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/9_76.html (Ziyaret Tarihi: 30 Eylül 2019)
- [45] Bäuerle D., *Laser Processing and Chemistry*, Springer, 1996.
- [46] <https://cdn.bartın.edu.tr/metalurji/d7ee7cd9-f063-4669-8e1c-393503ed6ffb/nanomalzemelerini4nanomalzemelerinikarakterizasyonu.pdf> (Ziyaret Tarihi: 30 Ekim 2019)
- [47] <http://www.iksa.com.tr/pdf/zeta.pdf> (Ziyaret Tarihi: 30 Ekim 2019)
- [48] Tokay B., Nanotanelerden Silikat-1 Sentezinin Mekanizmasının Araştırılması, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 223716.
- [49] Xu X, Duan G, Li Y, Liu G, Wang J, Zhang H, Dai Z, Cai W., Fabrication of Gold Nanoparticles By Laser Ablation in Liquid and Their Application For Simultaneous Electrochemical Detection of Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, *CS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6** (1), 65-71.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Damar Z., Kayahan E., Biyouyumlu Metallerden Lazer Ablasyon Yöntemiyle Nanoparçacık Üretimi ve Karakterizasyonu, *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 26-28 Nisan 2019.



ÖZGEÇMİŞ

1980, İzmit doğumlu olan Zeynep KARAL, ilk, orta ve lise öğrenimini İzmit'te, tamamladı. Haziran 2001'de Kocaeli Üniversitesi, Köseköy Meslek Yüksekokulu, Biyomedikal Cihaz Teknolojisi bölümünden mezun oldu. Şubat 2015'de Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2007-2010 yılları arasında Trakya Üniversitesi'nde Biyomedikal Teknikeri olarak, 2010-2015 yılları arasında Erciyes Üniversitesi, Klinik Mühendisliği Araştırma ve Uygulama Merkezinde Biyomedikal Teknikeri olarak görev yaptı. 2015 yılından itibaren Kocaeli Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Biriminde görev yapmaktadır.

