

**KATI-HAL YÖNTEMİYLE ÇİNKO KATKILI NANOBOYUTTA
HİDROKSİAPATİT ÜRETİMİNDE KALSİNASYON VE ÇİNKO
ORANININ ETKİSİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

VEDAT ATAK

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
TEMMUZ- 2019**

**KATI-HAL YÖNTEMİYLE ÇİNKO KATKILI NANOBOYUTTA
HİDROKSİAPATİT ÜRETİMİNDE KALSİNASYON VE ÇİNKO
ORANININ ETKİSİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

VEDAT ATAK

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**




**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**Danışman
Doç. Dr. Önder ALBAYRAK**

**MERSİN
TEMMUZ- 2019**

ONAY

Vedat ATAK tarafından Doç. Dr. Önder ALBAYRAK danışmanlığında hazırlanan "Kati-hal yöntemiyle çinko katkılı nanoboyutta hidroksiapatit üretiminde kalsinasyon ve çinko oranının etkisinin belirlenmesi" başlıklı çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından 8 Temmuz 2019 tarihinde yapılan Tez Savunma Sınavı sonucunda oy birliği ile Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Görevi	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Doç. Dr. Önder ALBAYRAK (Danışman)	
Üye	Doç. Dr. Ahmet ÇAKAN	
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Mehmet İPEKOĞLU	

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20/09/2019 tarih ve 2019-36/144 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, tablo ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

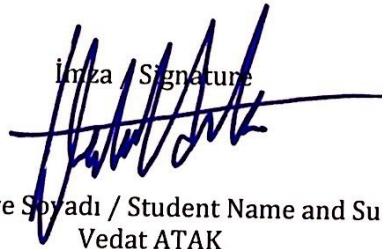
- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
 - Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
 - Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
 - Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi
- beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific Works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or an other university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

08/01/2019

İmza / Signature


Öğrenci Adı ve Soyadı / Student Name and Surname
Vedat ATAĞ

ÖZET

KATI-HAL YÖNTEMİYLE ÇİNKO KATKILI NANOBOYUTTA HİDROKSİAPATİT ÜRETİMİNDE KALSİNASYON VE ÇİNKO ORANININ ETKİSİNİN BELİRLENMESİ

Hidroksiapatit (HA) yüksek biyoyumluluğu ve kimyasal açıdan kemik ile benzerliği nedeniyle tıp alanında yaygın olarak kullanılan implant malzemelerindedir. Bu tez çalışması kapsamında, HA'nın sunmuş olduğu avantajlara antibakteriyel etkiyi eklemek amacıyla yapılmakta olan çinko katkısının yapı ve mekanik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda; HA tozlara yapılan kalsinasyon işleminin ayrıca çinko katkısının etkisinin belirlenmesi amacıyla çalışma yapılmıştır. Kalsine edilmiş ve kalsine edilmemiş HA tozlarına ağırlık % 0, 1, 2 ve 4 ZnO eklenerek elde edilen numuneler pelet haline getirilmeleri ardından 1100 °C sıcaklıkta 4 saat sinterlenmişlerdir. Sinterleme sonrası elde edilen numunelere, X ışını difraksiyonu, Fourier transform kızıl ötesi spektroskopisi analizleri, yoğunluk ölçümleri, taramalı elektron mikroskobu incelemesi, mikrosertlik ve basma testi yapılmış olup, yapılan kalsinasyon işleminin ve kullanılan çinko katkı oranının HA bozunması üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucu, HA tozlarının kalsinasyon işlemine tabi tutulmadan kullanılmasının, ayrıca çinko katkısı olarak ağırlık %1 tercih edilmesinin mekanik özellikler açısından avantaj sağlayacağı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidroksiapatit, Çinko, Kalsinasyon, Sinterleme, Mekanik özellikler, Basma dayanımı.

Danışman: Doç. Dr. Önder ALBAYRAK, Mersin Üniversitesi, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

DETERMINATION OF THE EFFECT OF CALCINATION AND ZINC RATE IN ZINC ADDITIVE NANO SIZED HYDROXYAPATITE PRODUCTION WITH SOLID-STATE METHOD.

Hydroxyapatite (HA) is one of the most widely used implant materials in the medical field due to its high biocompatibility and its chemical similarity with bone. To advance the advantages of HA, zinc addition has been studied in literature to get antibacterial activity on HA. In this thesis, the effects of zinc addition and also the calcination process performed on HA powders on structural and mechanical properties were investigated. The samples obtained by adding 0, 1, 2 and 4 wt.% ZnO to calcined and uncalcined HA powders were pressed to get pellets and sintered at 1100 °C for 4 hours. The obtained samples after sintering were subjected to X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectrograph analysis, density measurements, scanning electron microscopy observation, microhardness and compression tests. It is determined that calcination process on HA powders and zinc additive do not have a significant effect on HA degradation. It was also determined that the use of HA powders without calcination process and the preference of 1 wt.% zinc additive would be advantageous in terms of mechanical properties.

Keywords: Hydroxyapatite, Zinc, Calcination, Sintering, Mechanical properties, Compressive strength.

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Önder ALBAYRAK, Department of Mechanical Engineering, University of Mersin.

TEŞEKKÜR

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım "Katı-Hal Yöntemiyle Çinko Katkılı Nanoboyutta Hidroksiapatit Üretiminde Kalsinasyon ve Çinko Oranının Etkisinin Belirlenmesi" konulu tez çalışmamda, değerli yorumlarıyla tezime yön veren tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Önder ALBAYRAK'a teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	ii
ONAY	iii
ETİK BEYAN	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x-xi
KISALTMALAR ve SİMGELER	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. Hidroksiapatit	3
2.2. Hidroksiapatitin Özellikleri	5
2.3. Hidroksiapatit Hazırlama Teknikleri	6
2.4. Hidroksiapatit Üretiminde Katkı Maddesi Eklenmesi	7
3. MATERYAL ve YÖNTEM	40
3.1. Katı Hal Yöntemi Kullanılarak Katkısız ve ZnO Katkılı HA Tozunun Karıştırılarak Pelet Haline Getirilmesi	40
3.2. Karakterizasyon	43
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	47
4.1. XRD	47
4.2. FTIR	50
4.3. Yoğunluk	51
4.4. SEM	53
4.5. Mikrosertlik	55
4.6. Basma Testleri	56
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	58
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	62

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Apatitlerin bileşimi ve fiziksel özellikleri	3
Tablo 2.2. HA hazırlama teknikleri	6
Tablo 4.1. Sinterleme sonrası numunelerin yoğunluk ve standart sapma tablosu	52
Tablo 4.2. Sinterleme sonrası numunelerin mikrosertlik ve standart sapma tablosu	55
Tablo 4.3. Sinterleme sonrası numunelerin basma dayanımı ve standart sapma tablosu	56



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Diş minesini, diş kemiği ve kemiğin X-ışını kırınım modeli	4
Şekil 2.2. Sentezlenmiş HA ve biyoaktif cam tozlarının XRD analizi	7
Şekil 2.3. Ağ. % 20 biyoaktif cam numunesinin SBF'de ıslatma önce ve sonrası XRD analizi	8
Şekil 2.4. Ağ. % 20 biyoaktif cam numunesinin SBF'de ıslatma önce ve sonrası FTIR spektrumu	9
Şekil 2.5. 100 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulan HA tozlarının XRD spektrumları	10
Şekil 2.6. 1100 °C sıcaklıkta sinterlenen HA tozlarının XRD spektrumları	10
Şekil 2.7. a) 100 °C'de, b) 200 °C'de ve c) 300 °C'de kalsine edilmiş ZnO nanopartiküllerin XRD grafiği	11
Şekil 2.8. Sentezleme aşamasında ağ. %0-2 B kullanılarak elde edilen toz numunelerin sinterleme öncesi XRD spektrumları	12
Şekil 2.9. Sentezleme aşamasında ağ. %0-2 B kullanılarak elde edilen toz numunelerin sinterleme öncesi FTIR spektrumları	13
Şekil 2.10. Farklı B oranları kullanılarak sentezlenen numunelerin 1200°C'de 2 saat sinterlenmesi sonrası XRD spektrumları	14
Şekil 2.11. Sentezleme aşamasında ağ. %2 B kullanılarak elde edilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterleme sonrası XRD spektrumları	14
Şekil 2.12. Sentezleme aşamasında ağ. % 0-2 B kullanılarak elde edilen numunelerin 1000°C'de sinterlenmesi sonrası FTIR spektrumları	15
Şekil 2.13. Ağ. % 0-2 oranlarında B kullanılarak sentezlenen tozların XRD spektrografisi	16
Şekil 2.14. (a) Ağ. % 0.5 oranında B kullanılarak sentezlenen tozların sinterleme öncesi ve sonrasında (b) Ağ. % 0-2 oranlarında B kullanılarak sentezlenen tozların 1100 °C'de 2 saat süreyle sinterleme sonrası FTIR spektrografileri	17
Şekil 2.15. Katı-hal yöntemiyle sentezlenen HA numunelerin ilgili XRD paternleri	18
Şekil 2.16. Katı-hal yöntemiyle sentezlenen HA numunelerin ilgili FTIR spektrumları	19
Şekil 2.17. Zr/Mg, Zr/Sr ve Zr/Zn malzemeleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle sentezlenen HA numunelerin XRD paternleri	20
Şekil 2.18. Zr/Mg, Zr/Sr ve Zr/Zn malzemeleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle sentezlenen HA numunelerin FTIR spektrografileri	21
Şekil 2.19. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan saf HA ve ZnO katkılı HA numunelerin XRD paternleri	22
Şekil 2.20. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan saf HA ve çinko katkılı HA numunelerin FTIR spektrumları	23
Şekil 2.21. CaHA'in monoklinik ve hekzagonal pdf dosyalarıyla 150 °C'de kurutulmuş çökeltilerin XRD grafiği	24
Şekil 2.22. CaHA ve metal katkılı HA numunelerin XRD paterni	24
Şekil 2.23. Bir sol-jel mikrodalga destekli metot ile hazırlanan CaHA'in FTIR spektrumu	25
Şekil 2.24. Metal katkılı HA ve CaHA'in FTIR spektrografisi	25
Şekil 2.25. Katkısız ve çinko katkılı farklı tanecik büyüklüklerinde HA/GP tozlarının FTIR spektrografileri	26
Şekil 2.26. Katkısız ve çinko katkılı farklı tanecik büyüklüklerinde HA/GP tozlarının XRD paternleri; (a) Zn: HA/GP, (b) 1ZnHA/GP, (c) 5ZnHA/GP, (d) 10ZnHA/GP, (e) 20ZnHA/GP	27
Şekil 2.27. a) HA, b) Zn granüllerinin kalsinasyon öncesi ve sonrası XRD paternleri	28
Şekil 2.28. a) HA, b) Zn granüllerinin FTIR spektrografileri	28
Şekil 2.29. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki örneklerin (500-900 °C): (a) %15 Zn; (b) %10. Zn; (c) % 5 Zn tanecik boyutunda XRD paternleri	29
Şekil 2.30. 900 °C kalsinasyon sıcaklığında % 2- 5-10-15 oranında tanecik boyutunda Zn-katkılı HA örneklerin XRD paternleri	30

	Sayfa
Şekil 2.31. 900 °C kalsinasyon sıcaklığında % 2- 5-10-15 oranında tanecik boyutunda Zn-katkılı HA örneklerin FTIR spektrografileri	30
Şekil 2.32. Hekzagonal HA yapısı bulunan sentezlenmiş örneklerinin XRD paternleri	31
Şekil 2.33. HA örneklerinin FTIR spektrografileri	32
Şekil 2.34. HA numunelerinin XRD deseni	33
Şekil 2.35. HA'in önce (a) ve ezilip,1250 °C'de sinterleme sonrası (b) FTIR spektrografisi	34
Şekil 2.36. Nötrleştirme yöntemiyle üretilen Zn ve Cu katkılı HA numunelerin XRD paterni	35
Şekil 2.37. Nötrleştirme yöntemiyle üretilen Zn ve Cu katkılı HA numunelerin FTIR spektrografisi	36
Şekil 2.38. HA, Z25, A15 ve HA örneklerin XRD paternleri	37
Şekil 2.39. HA, Z25, A15 ve HA örneklerin FTIR spektrografileri	38
Şekil 3.1. HA tozun 100 nm büyüklüğünde SEM görüntüsü	40
Şekil 3.2. HA ve ZnO'nun metal kalıp içerisine konulması	41
Şekil 3.3. Sentezlenen tozların tek eksenli preste sıkıştırılarak şekil verilmesi	41
Şekil 3.4. Kalıptan çıkarılan peletler	42
Şekil 3.5. Sinterleme için fırına konulan peletler	42
Şekil 3.6. Sinterlenen peletlerden örnek bir grup	43
Şekil 3.7. Sinterlenen peletlerin mikrometre ile ölçümü	44
Şekil 3.8. Sinterlenen peletlerin basma testleri	45
Şekil 3.9. XRD cihazı	45
Şekil 3.10. SEM cihazı	46
Şekil 3.11. FTIR cihazı	46
Şekil 4.1. Ağ. % 0, 1, 2 ve 4 ZnO katkılı kalsine edilmemiş HA numunelerin XRD spektrumları	47
Şekil 4.2. Ağ. % 0, 1, 2 ve 4 ZnO katkılı kalsine edilmiş HA numunelerin XRD spektrografisi	48
Şekil 4.3. Ağ. % 0 ZnO katkılı kalsine edilmiş ve edilmemiş HA numunelerin XRD spektrografisi	48
Şekil 4.4. Ağ. % 1 ZnO katkılı kalsine edilmiş ve edilmemiş HA numunelerin XRD spektrografisi	49
Şekil 4.5. Ağ. % 2 ZnO katkılı kalsine edilmiş ve edilmemiş HA numunelerin XRD spektrografisi	49
Şekil 4.6. Ağ. % 4 Zn katkılı kalsine edilmiş ve edilmemiş HA numunelerin XRD spektrografisi	49
Şekil 4.7. Ağ. % 0 -4 ZnO katılarak elde edilen kalsine edilmemiş numunelerin 1100 °C'de 4 saat sinterleme öncesi FTIR spektrografisi	50
Şekil 4.8. Ağ. % 0 -4 ZnO katılarak elde edilen kalsine edilmiş numunelerin 1100 °C'de 4 saat sinterleme öncesi FTIR spektrografisi	51
Şekil 4.9. Kalsine edilmiş ve edilmemiş HA'e, ağırlıkça % 0, 1, 2 ve 4 oranında ZnO katkısı sonrası numunelerin 1100 °C'de 4 saat süreyle sinterleme sonrası yoğunluk ölçümleri	52
Şekil 4.10. Ağ. % 0, 1, 2 ve 4 ZnO katkılı kalsine edilmemiş (UC) ve kalsine edilmiş (CA)HA numunelerin 10KX büyütme SEM yüzey görüntüsü	53
Şekil 4.11 Ağ. % 0, 1, 2 ve 4 ZnO katkılı kalsine edilmemiş (UC) ve kalsine edilmiş (CA)HA numunelerin 50KX büyütme SEM yüzey görüntüsü	54
Şekil 4.12. Kalsine edilmiş ve kalsine edilmemiş HA'e, ağırlıkça % 0, 1, 2 ve 4 oranında ZnO katkısı sonrası 1100 °C'de 4 saat sinterlenmiş numunelerin mikrosertlik ölçümleri	55
Şekil 4.13. Kalsine edilmiş ve kalsine edilmemiş HA'e, ağırlıkça % 0, 1, 2 ve 4 oranında ZnO katkısı sonrası 1100 °C'de 4 saat sinterlenmiş numunelerin basma dayanımları	56

KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simge	Tanım
HA	Hidroksiapatit
ZnO	Çinkooksit
CA	Kalsine edilmiş
UC	Kalsine edilmemiş
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
FTIR	Fourier transform kızıl ötesi
XRD	X ışını difraksiyonu
SBF	Simule vücut sıvısı
MPa	Mega pascal
β -TCP	Beta trikalsyum fosfat
Ağ.	Ağırlıkça
Nm	Newton metre
nm	Nanometre
mm	Milimetre
cm	Santimetre
gr	Gram

1. GİRİŞ

Kemik ve implant arasında kuvvetli bir bağ meydana getirmesinin yanında kemik yapıya uyum göstermesi ve implant malzemesi olarak kullanıldığında, implantın kemiğe daha kısa sürede ve istikrarlı bir şekilde tutunması ile kemik oluşumunu hızlandırması gibi faydaları biyomalzemeler arasında hidroksiapatiti (HA), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ön plana çıkarmaktadır. Yüksek biyouyumluluğu ve kimyasal bakımdan kemiğe olan benzerliğide HA'nın biyomalzeme olarak tercih edilme sebeplerindedir [1,2]

HA üretiminde katı-hal, kimyasal çöeltme, sprej-piroliz, hidrotermal sentez, emulsiyon işlemleri, sol jel ve mekanokimyasal yöntem gibi birbirinden farklı faydaları ve kolaylıkları olan değişik üretim yöntemleri kullanılabilmektedir. Hidroksiapatit üretiminde izlenen yöntemin seçiminde maliyet, sadelik, yöntemin uygulanmasıyla ortaya çıkan kalite sonuçları belirleyici olmaktadır [1,2].

HA üretiminde ortaya çıkan ürünün istenilen özelliklerde üretilebilmesi maksadıyla çeşitli katkı maddeleri üretim aşamasında farklı yöntemlerle hidroksiapatite katılabilir. Bu katkı maddelerinin seçimi, üretim sonrası üründen beklenen davranış şekline göre değişmektedir. Bu tip katkı maddelerinin seçimleri örnek olarak, antibakteriyel aktivite için Ag, Zn, Cu, Mg ve kemik oluşumu sürecini hızlandırmak için B gösterilebilir.

HA'nın vücutta kolay kabul edilmesini sağlayan yüksek biyouyumluluğu; aynı anda farklı bir biyolojik yapı olan bakterilerin üremesine müsait ortamı da oluşturmaktadır. İmplantasyon sonrasında, vücuda yerleştirilen implantta ortaya çıkabilecek bakteriyel faaliyetin kontrol edilmesi ve engellenmesi, implantın başarısı bakımından önem arz etmektedir. HA'ya üretim safhasında antibakteriyel özellik kazandırılabilmesi, yüksek biyouyumluluk ve antibakteriyel niteliğin aynı zamanda gösterilebileceği HA apatit elde edilmesini de mümkün kılmaktadır [38]. Antibakteriyel nitelik kazandırılması maksadıyla üretim safhasında ilave edilen antibakteriyel katkıların aynı zamanda elde edilen HA'nın mekanik nitelikleri üzerinde de etkisi olduğu literatürde ifade edilmektedir [3,4].

Bu tez çalışmasında, antibakteriyel nitelikte nano boyutta HA elde edilmesi amacıyla ticari olarak temin edilen yarı kalsine edilmiş HA'ya, katı hal yöntemiyle çinkooksit (ZnO) ilave edilerek peletler üretilmiştir. HA'ya uygulanan kalsinasyon işleminin ve sonrasında yapılan sinterleme işleminin, üretilen peletler üzerinde ortaya koyduğu değişimler vasıtasıyla peletlerin içeriğinde kullanılan tozun dane boyutu, morfolojisi, kararlılık ve sinterlenebilirlik üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sinterleme işlemi sonrasında üretilen numunelerin yoğunlukları tespit edilmiş, kalsine edilmiş ve edilmemiş numunelerin yoğunluk değerlerindeki değişim ortaya konulurken, üretilen peletlerin mikrosertlik ve mekanik özellikleri tespit edilmiştir (mekanik özellikler ile ilgili testler, üretilen tozlar kullanılarak hazırlanan peletler üzerinde yapılmıştır).

Çalışmalar esnasında, çinko oksit katkı nano boyutta HA üretimi “katı-hal” yöntemiyle yapılmış olup; tez çalışması kapsamında öngörülen belli başlı aşamalar aşağıda sunulmuştur:

- Kalsinasyon etkisinin belirlenmesi amacıyla; HA tozlarının kullanım öncesi 850 °C sıcaklıkta yarısı 4 saat süreyle kalsine edilmiştir.
- Katı hal yöntemi kullanılarak üretilen çinko katkı HA numunelerde, çinko oranının mekanik özellikler ve yapı üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla farklı ZnO oranları kullanılarak (ağırlıkça % 0, 1, 2 ve 4 oranlarında), tek eksenli preste 100 MPa bası altında peletler hazırlanmıştır.
- Elde edilen peletler 1100 °C sıcaklıkta 4 saatsüreyle sinterlenmiştir.
- Elde edilen numuneler üzerinde, X-ışını difraksiyonu (XRD), Fourier transform kızıl ötesi (FTIR) analizleri, yoğunluk, Taramalı elektron mikroskobu (SEM) tespitleri, mikrosertlik ve basma testleri yapılmış olup; çinko oranı ve kalsinasyon işleminin ayrı ayrı ve bütünlük etkisi incelenmiştir.

Bu çalışmaların ışığında çinko katkı HA üretiminde kalsinasyon ve çinko oranının etkisine yönelik olarak varılan sonuçlar ortaya konulmuştur.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Hidroksiapatit

Biyomalzemeler, insan vücudundaki doku ya da organların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan malzemeler olup; metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere dört ana gruba ayrılırlar. Bunların arasında yer alan biyoseramikler içinde yer alan HA, yüksek biyouyumluluğu ve kimyasal açıdan kemiğe benzerliği nedeniyle biyomalzemeler arasında ön plana çıkmaktadır.

HA, apatit seramik ailesinin bir üyesidir. "Apatit" terimi, aldatma veya yanıltma anlamına gelen yunanca "apatê" kelimesinden türemiştir. Form ve renginin aldatıcılığı nedeniyle böyle adlandırılmıştır. Kolajen ve polisakaritler gibi organik bileşenlerden yoksun olmasına rağmen, kimyasal olarak doğal kemiğe benzer olduğu için yapay kemik olarak kullanılmaktadır. HA, çeşitli implant formlarını (katı ve gözenekli) üretmek ve metal implantlar üzerine kaplama yapmak amacıyla elde edilmektedir [5].

Apatit kaynaklarından ilki biyolojik, diğeri ise temel mineral bileşenleri karbonat fluoroapatit olan fosfat kaya ile fosforit gibi mineral tortularından oluşan tortul bir kayadır. Kemik ve dişler, vücutta yükün çoğunu destekleyen HA benzeri bir mineral bileşen içerir. Mine, dentin ve kemiğin kimyasal bileşim, kristal yapısı ve diğer özellikleri Tablo 2.1.'de özetlenmiştir.

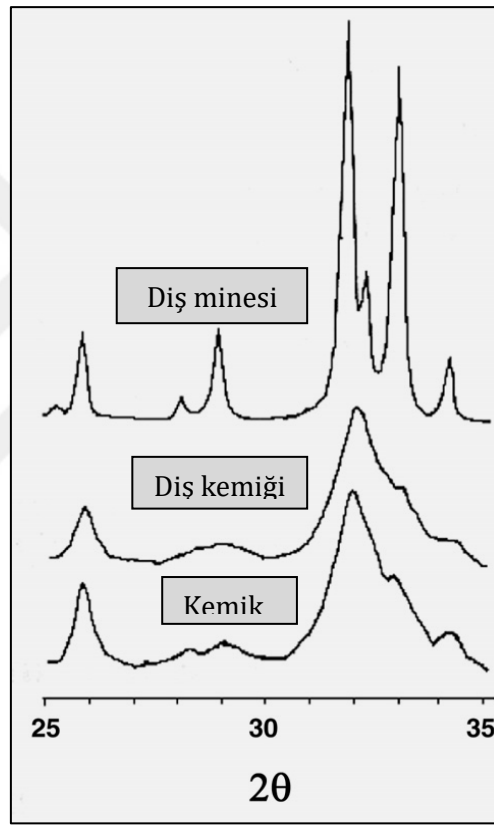
Tablo 2.1. Apatitlerin insan vücudundaki kompozisyonu ve fiziksel özellikleri[6]

Kompozisyon	Diş minesini	Diş kemiği	Kemik
Calcium	36.5	35.1	34.10
Phosphorous	17.7	16.9	15.2
(Ca/P) molar	1.63	1.61	1.71
Sodium	0.5	0.6	0.9
Magnesium,	0.44	1.23	0.72
Potassium, K ⁺	0.010	0.05	0.03
Carbonate	3.5	5.6	7.4
Fluoride,	0.01	0.06	0.03
Chloride	0.30	0.01	0.13
Pyrophosphate	0.022	0.10	0.07
Toplam inorganik (mineral)	97.0	70.0	65.0
Toplam organik	1.5	20.0	25.0
Abzorbe edilen H ₂ O	1.5	10.0	10.0
Kafes parametreleri			
a-ekseni	0.9441	0.9421	0.941
c-ekseni	0.610100	0.610107	0.6109
"Kristalinite endeksi"	70~75	33~37	33~37
Kristal boyutu (nm)	0.13X0.03	0.020X0.004	0.025X0.003
Ateşleme ürünleri (1000°C)	E-TCMP*+HA	E-TCMP*+HA	HA + CaO

*Biyolojik sistemlerde E-TCMP = Mg, E-tricalcium phosphat veya whitlockite ile değiştirilir. E-TCP her zaman Mg ile değiştirilir.

Yukarıdaki tabloda yer alan ağırlık analizleri kızıl ötesi metodu yardımıyla küllenmemiş bir örnek üzerinde çalışılarak elde edilmiştir. Sadece CO₃ için küllenmiş örnekler temel alınmıştır. “Kristalinite endeksi”, mineral OH⁻ apatit içerisinde 100 göstergesi temel olarak alınarak, tutarlıdan tutarsıza doğru saçılma oranına göre belirlenmiştir [7,8].

İmplant yapmak için deorganize kemik ve bazı deniz mercanları (poritler) kullanılır [5,9-12]. Şekil 2.1.'de diş minesi, diş kemiği ve kemik için x-ışını kırınım desenleri, gösterilmektedir. Diş minesi, daha büyük kristalitlerden ve mineral fazın daha yüksek kristalleşmesinden dolayı, diş kemiği ve kemiğin aksine keskin ve iyi tanımlanmış bir desene sahip olduğu görülebilmektedir (Tablo 2.1.).



Şekil 2.1. Diş minesi, diş kemiği ve kemiğin X-ışını kırınım modeli[13]

HA'yı yapmak için mevcut metotlar içerisinde, en çok çalışılan ve ticari olarak kullanılan metotlardan biriside hidrotermal teknik olarak ortaya çıkmaktadır. Kalsiyum HA seramik, genellikle asidik olmayan koşullar altında çökeltme veya hidrolizle elde edilen apatitlerden hazırlanır ve ardından 950 ila 1300 °C arasındaki sıcaklıklarda sinterlenir[14].

HA seramik ayrıca dikalsiyum fosfat dihidrat (DCPD, CaHPO₄·2H₂O), dikalsiyum fosfat susuz (DCPA, CaHPO₄) hidroliz ürünlerinin sinterlenmesiyle veya oktasalsiyum fosfatın (OCP, Ca₁₀H₂(PO₄)₆·5H₂O) basit çözeltilerinde veya oktakalsiyum fosfatın CaCO₃ fosfat çözeltilerinde de hazırlanabilir [7].

2.2. Hidroksiapatitin Özellikleri

Biyomalzemeler arasında HA, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ biyoyumluluğunun yüksek seviyede olması ile kemikle kimyasal açıdan benzerliği dolayısıyla öne çıkmaktadır. İmplant malzemesi olarak kullanılması durumunda, implantın kemiğe daha hızlı ve kararlı tutunması, kemik ile implant arasında güçlü bir bağ oluşturması ve kemik yapıya uyum sağlaması gibi avantajları bulunmaktadır [2,3]. HA vücutta toz halde dolgu malzemesi olarak kullanılmasının yanı sıra sinterlenmiş biçimiyle de kullanılmakta olduğundan dolayı; sinterleme sonrasındaki mekanik özellikleri ve kararlılığı önem arz etmektedir. HA'in biyokimyasal ve mekanik özellikleri kemik ve dişlerle aynıdır [15].

HA'in bildirilen mekanik özelliklerinde geniş bir çeşitlilik vardır[16]. Jarcho ve çalışma arkadaşları [16] sentezlenen HA'in tamamen yoğunlaştırılmış polikristal örneklerinin sırasıyla 917 ve 196 MPa'lık ortalama basma ve çekme kuvvetlerine sahip olduğunu bildirmişlerdir. Kato ve çalışma arkadaşları [17], 30 kgf/mm²'lik bir sıkıştırma, 15 kgf/mm²'lik bükülme dayanımlarını ve 350 kgf/mm² Vickers sertliğini not etmişlerdir.

Ultrasonik girişim ve rezonans frekans teknikleriyle ölçülen elastik HA modülü değerlerinde bazı değişiklikler olsa da, ölçüm tekniğine bağlı olarak, HA'in mineralleşmiş dokulardan daha yüksek bir elastik modülü olduğu açıktır. Bu düşünce hattı boyunca, göreceli olarak daha az miktarda organik materyalin (çoğunlukla kolajen) kemik ve dentinden daha yüksek elastik bir modüle sahip olan emaye içinde bulunduğu gerçeği de, sert dokunun mineral kısmının HA'ten yapıldığının bir kanıtıdır.

HA, seramiklerin in vivo iyonlaşmaya girebileceğini ve çözünme hızının, kristallik derecesi, kristalit büyüklüğü, işleme koşulu (sıcaklık, basınç ve kısmi su dahil) gibi birçok faktöre bağlı olabileceğini gösteren biyoaktif malzeme olarak kabul edilir(baskı ve gözeneklilik). HA, asidik bir çözelti içinde çözünürken, bir alkalın içinde çözülmez ve damıtılmış suda hafifçe çözünür. Elektrolit ilavesiyle damıtılmış sudaki çözünürlük artar. Ayrıca, HA'in çözünürlüğü, amino asitlerin, proteinlerin, enzimlerin ve diğer organik bileşiklerin varlığında değişir. Bu çözünürlük özellikleri, HA'in dokularla biyoyumluluğu ve diğer bileşiklerle kimyasal reaksiyonu ile yakından ilgilidir. Bununla birlikte, çözünürlük oranı şekil, gözeneklilik, kristal boyutu, kristallik ve kristalit boyutundaki farklılıklara bağlıdır.

Sinterlenmiş HA'in çözünürlüğü çok düşük olup; çözünürlük oranı deri altı dokuda 0.1 mg/yıl olarak belirtilmiştir [18]. HA, proteinler, lipitler ve diğer inorganik ve organik türler ile aktif olarak reaksiyona girer.

HA'in sert dokularla doğrudan kimyasal bağlanma özelliği [11,19-21] mükemmel biyoyumluluğuna en ilginç örnek olarak ortaya çıkmaktadır [17]. Hench ve çalışma arkadaşları [22], biyocam yüzeyinde epitaksiyel HA kristal büyümesi bildirmişlerdir (0.254 mm kalınlığında

bir amorf kalsiyum ortofosfat tabakası yayıldıktan sonra 0.32 cm kalınlığında)[23,24]. HA'in kristalleşmesinin XRD analizi, in vivoda mineral kristalleri için gözlemlenen boyutla aynı aralıkta olan yaklaşık 20 nm'lik ortalama bir kristal büyüklüğü göstermiştir [25].

2.3. Hidroksiapatit Hazırlama Teknikleri

HA üretiminde, kimyasal sentez (kimyasal çöeltme), sol-jel, sprej-piroliz, hidrotermal sentez, emülsiyon işlemi ve mekanokimyasal yöntem gibi birçok yöntem kullanılmasına karşın, bunlar içinde kimyasal sentez işlemlerin sadeliği, düşük işlem sıcaklığı, ürün kalitesi ve verim açısından en öne çıkarılır[8].

İmplantlarda kullanılmak üzere HA seramiklerinin mekanik özelliklerini iyileştirmek için büyük çaba harcanmıştır. Birçok araştırmacı, iyi mekanik özelliklere sahip yarı saydam HA elde etmek için sıcak presleme ve kalsinasyonla birlikte filtre edilmiş kek benzeri HA çöeltleri kullanmıştır. Kalsine edilmiş tozlar birikme eğilimindedir ve ayrıca bileşimlerinde bir miktar heterojenliğe sahiptir. Ek olarak, yüksek yoğunlaştırma için gerekli olan yüksek kalsinasyon sıcaklığı (1100~1200 °C) tane boyutunun artmasına neden olabilir. Bu nedenle HA çöeltlerini neredeyse tamamlanmış kristalli forma dönüştürmek için daha düşük sıcaklık (200 °C) ve basınç (2 MPa) gereklidir [6,9,17,26]. Çeşitli HA hazırlama teknikleri aşağıda sunulmuştur.

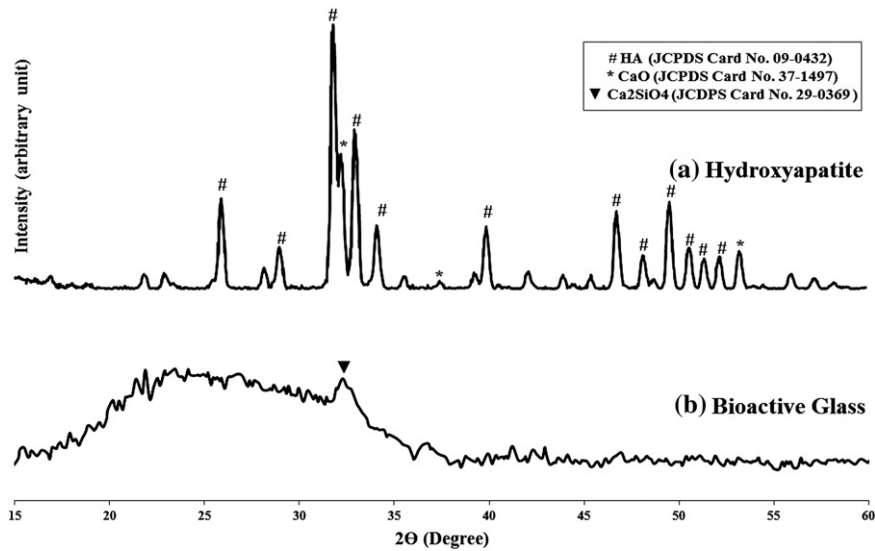
Tablo 2.2. HA hazırlama teknikleri [7]

Teknik	Başlangıç Materyalleri	Yapay Durumlar	Yorumlar
Katı-hal	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$	Genellikle 900~1300 °C, su buharı akışıyla	Ca/P=1.67, iri tanecik boyutu, düzensiz formlar, homojen değil
Yaş-kimyasal	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$	R.T.~100 °C pH:7~12	Ca/P < 1.67, düşük düzensiz kristaliteli, ince yöntem, homojen değil
Hidro-termal	Yaş-kimyasal	100~200°C(1~2MPa)	Ca/P = 1.67,
HA, Diğer	300~600°C(1~2kbar) Kalsiyum fosfatlar, tohumlama	Homojen, ince	Tek veya büyük kristaller
Jel büyümesi	Jel + $\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	R.T.~60°C pH:7~10	Büyük monetit, OCP, küçük Hap
Eriyik büyümesi	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{PO}_4^{3-} + \text{CaF}_2, \text{CaCl}_2$	1650 °C	Kafes gerilimli büyük kristaller
Akış büyümesi	Akışkan olarak $\text{CaF}_2, \text{CaCl}_2$ Akışkan olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$	1325°C(FAp,ClAp)HA	Küçük kafes gerilimli büyük kristaller

2.4.Hidroksiapatit Üretiminde Katkı Maddesi Eklenmesi

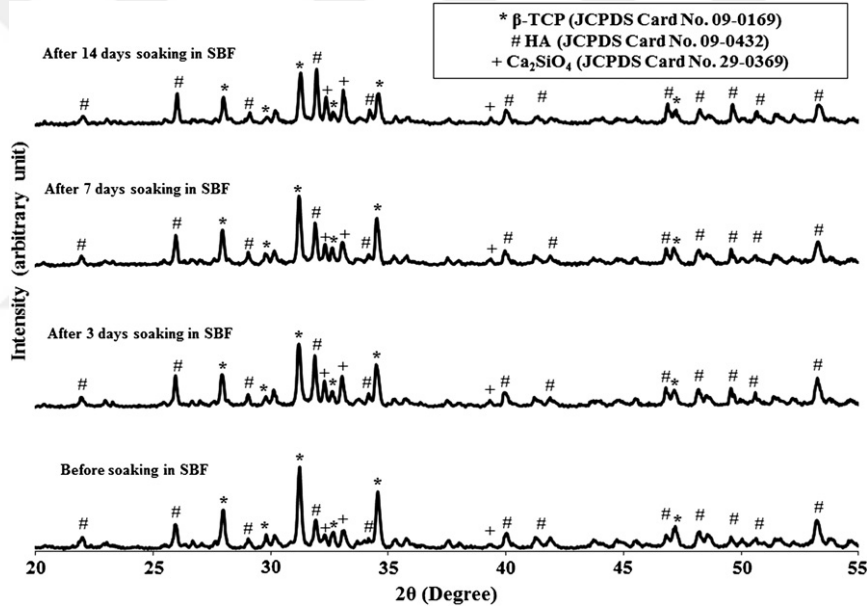
Mekanik özelliklerini geliştirmek, kemik oluşumunu hızlandırmak gibi farklı nedenlerle HA'e üretim aşamasında eklenen B, Ag, Cu, Mg gibi katkıların, üretilen tozun mekanik özelliklerini iyileştirdiği ve kemik oluşumunu hızlandırıcı etkisi olduğu, ZnO katkılı HA numunelerinin ZnO katkılı olmayan HA numunelerine göre antibakteriyel aktivitesinin daha yüksek olduğu literatürde belirtilmiştir [15]. Katkılı HA üretiminde yaş ve katı-hal yöntemiyle yapılan farklı üretim metotları kullanılmaktadır. Literatürde mevcut katkılı HA üretimi ve üretim aşamasında kullanılan farklı parametrelerin yapısal veya mekanik etkisini inceleyen çalışmaların bazıları aşağıda sunulmuştur. Bu çalışmada ise kalsine edilmiş HA'e ZnO katkısının yapılmasının kalsine edilmemiş HA'e ZnO katkısından farklılıkları ortaya konulurken, her iki karışım içinde 1100 °C olan aynı sinterleme sıcaklığı ve 4 saatlik sinterleme süresi kullanılmıştır. Bu konuda yapılmış ilgili çalışmalardan aşağıda kısaca bahsedilmiştir.

Ashuri ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada [26] HA matrisine biyoaktif cam tozu ilave etmenin, karışımın mekanik özelliklerine etkilerini basma testi sonuçlarını temel alarak incelemişlerdir. Bu araştırmada sol-jel yöntemiyle elde edilen biyoaktif cam tozları (64SiO₂-26CaO-5MgO-5ZnO) ve ağırlık % 30'a kadar değişen oranlarda cam tozları ilave edilen HA tozlarıyla karışım hazırlamışlardır. Aşağıda yer alan Şekil 2.2.'deki XRD grafiğinde yer alan doğrusal temel çizgisi ve keskin tepeler, yapı içerisinde HA bulunduğunu doğrulamaktadır. Şekilden, nerdeyse tamamen saf HA oluşumu ve diğer kalsiyum fosfat kirliliklerinin olmadığı da görülmektedir. Ayrıca ikincil CaO fazı da tespit edilmiştir.



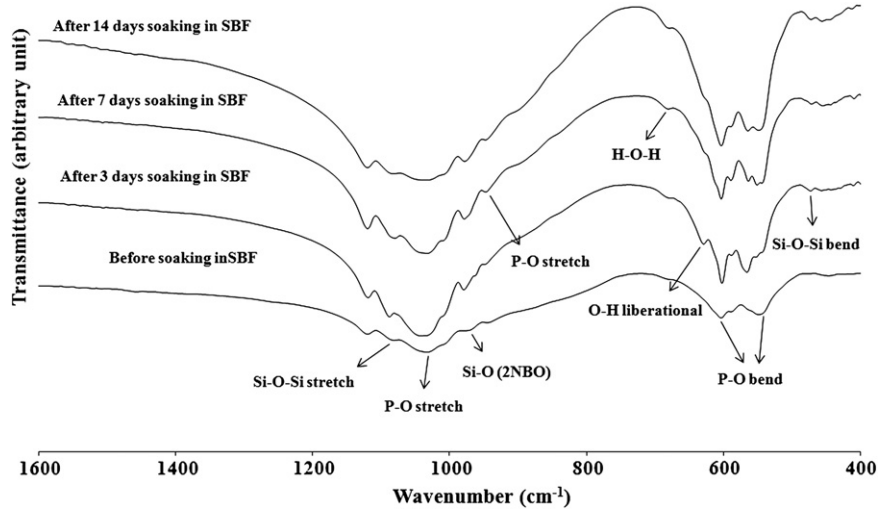
Şekil 2.2. Sentezlenmiş HA ve biyoaktif cam tozlarının XRD analizi [26].

İçerisinde HA tozlarının bileşenlerinden oluşan karışımın sinterlenmesiyle hazırlanan biyoseramik temelli kompozit üzerinde çalışılmıştır. En yüksek basma dayanımına sahip olan numuneye, apatit oluşturma kabiliyeti ve çözünme davranışının incelenmesi amacıyla SBF kullanılarak in-vitro test yapılmıştır. SBF içerisinde 14 gün tutulduktan sonra numunenin basınç dayanımının % 65 azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, kompozitin yüzey morfolojisi SEM kullanılarak gözlemlenmiştir. Ağırlıkça % 20 biyoaktif cam numunesinin SBF içerisinde ıslatma önce ve sonrası aşağıda yer alan XRD analizinde (Şekil 2.3.), karakterize edilen fazların kıyaslandığı HA β -TCP ve Ca_2SiO_4 ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu şekil HA ve β -TCP fazlarının numunenin SBF’de ıslatma öncesi ve sonrasında da bulunduğunu göstermektedir. HA tepesinin keskinliği SBF içerisinde 3. ve 7. gün ıslatma sonrası apatit çökeltme formasyonu nedeniyle artmaktadır. Neyski biyoaktif cam içerisindeki magnezyumun çökelmiş apatit yapıyla 14 gün sonra yer değiştirmesiyle azalmakta ve SBF içerisindeki apatit çözünme oranı artmaktadır [26].



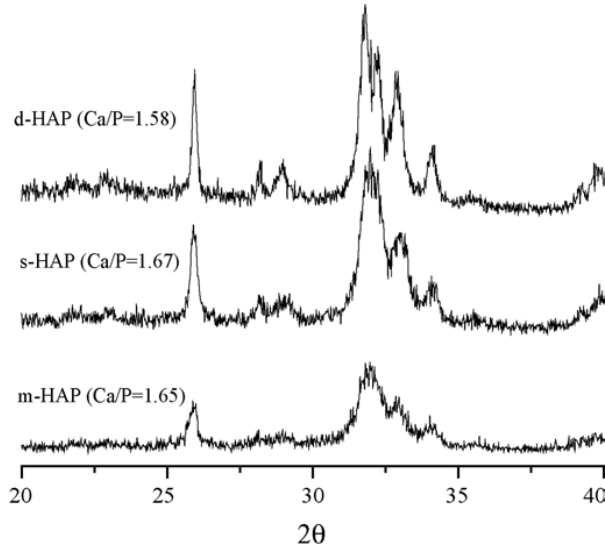
Şekil 2.3. Ağ. % 20 biyoaktif cam numunesinin SBF’de ıslatma önce ve sonrası XRD analizi [26].

Aşağıda yer alan öğütülmüş ağ. % 20 biyoaktif cam toz numunesinin FTIR spektrumu (Şekil 2.4) incelemesi ile kompozit yapıda SBF içerisinde ıslatma öncesi ve sonrası kimyasal bağlar ortaya konulmaktadır. Basma testleri sonuçlarına göre SBF’de ıslatma sonrası basma dayanımı, yapı içerisinde bulunan β -TCP nedeniyle azalmaktadır. HA’in XRD paternindeki β -TCP varlığının ortaya çıkma sebebi olarak kompozite uygulanan ısıl işlem olarak görünmektedir. Kompozit kompozisyonları içerisindeki en yüksek basma dayanımı SBF’de ıslatma öncesi numunelerde görülmekte, ıslatma sonrası % 65’e kadar azalmasına yapı içerisinde β -TCP bozunması neden olmaktadır [26].



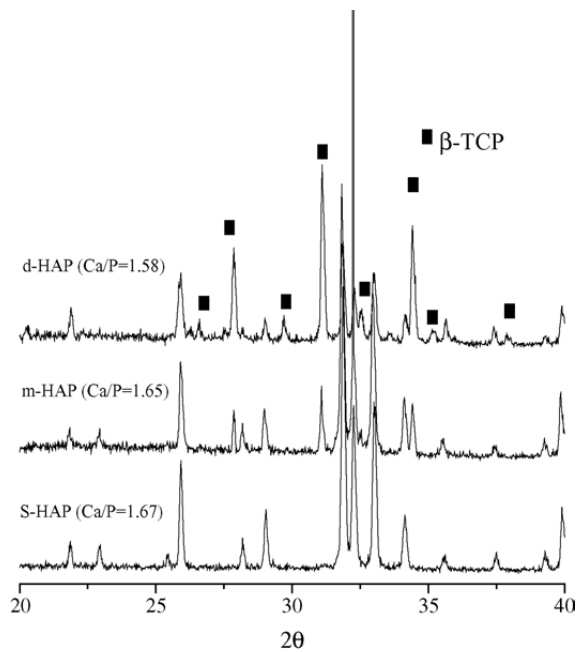
Şekil 2.4. Ağ. % 20 biyoaktif cam numunesinin SBF 'de ıslatma önce ve sonrası FTIR spektrumu [26].

Mostafa çalışmasında [27] HA'in özellikle kemik ve diş gibi sert dokuların içerisinde toz halde dolgu malzemesi olarak, sinterlenmiş biçimiyle doğrudan ve vücuda yerleştirilen metal implantların kaplanmasında kullanılabildiğini ortaya koymuştur. Kemik büyümesi arzu edilen şartlarda gözenekli, mekanik dayanımın öne çıktığı şartlarda ise yoğun yapıda HA tercih edilmektedir. 100 °C sıcaklıkta ve 1100 °C sıcaklıkta kimyasal çökeltilmeyle hazırlanan iki farklı yöntemin numuneleri ve mekanokimyasal reaksiyon yöntemiyle hazırlanan numunelerin kimyasal analiz, yüzey alan ölçümleri, lazer difraksiyon, XRD ve SEM vasıtalarıyla karakterizasyonu yapılmıştır. Aşağıda (Şekil 2.5.)100 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulmuş HA tozlarının XRD spektrumları analizi neticesinde, HA dışında ikincil başka bir faz oluşmadığı tespit edilmiştir. HA tozunun Ca/P oranı, ısıl kararlılıkların ve özellikleri belirlemenin en önemli parametresidir. Kimyasal analiz sonuçlarına göre HA tozunun Ca/P oranı ile stokiometrik HA'nın teorik değerleri uyuşmaktadır. Düşük pH ile hazırlanan HA, Ca/P oranı 1.58 olmasından Ca açısından oldukça yetersizken ıslak mekanokimyasal yöntemle Ca/P oranı 1.65 olan HA üretilmektedir(Şekil 2.6.). Böylece Ca/P oranlarının 1,67 ile 1,58 arasında değiştiği, kimyasal kompozisyon, kristalanabilirlik ve yaşlanma karakterlerinin ise hazırlama şartlarına bağlı olduğu görülmüştür [27].



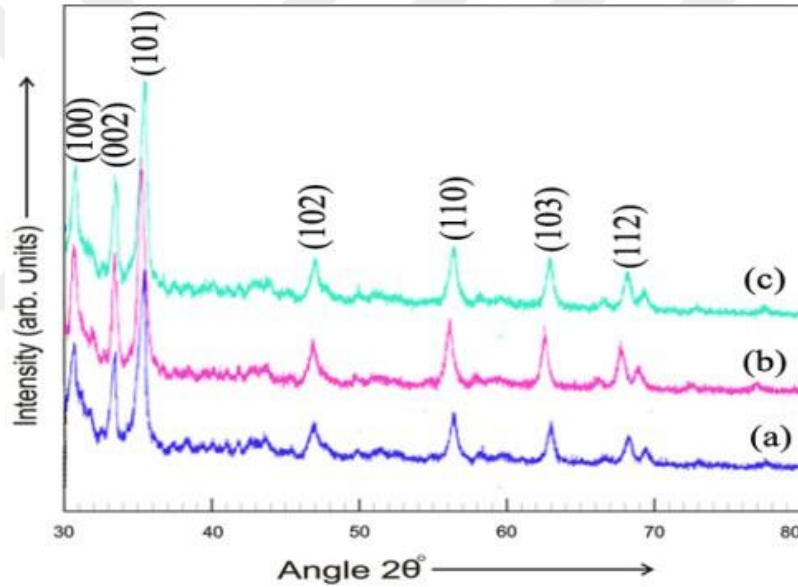
Şekil 2.5. 100 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulan HA tozlarının XRD spektrumları [27].

1100 °C sıcaklıkta sinterlenen HA tozlarının aşağıda (Şekil 2.6.) XRD spektrumunda HA tozlarının termal stabilitesinin farkını ortaya çıkartan paternler görülmektedir. Asit yardımıyla $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ önceliğinde mekanokimyasal metotla sentezlenen HA tozları kafesleri, Ca yetersizliğiyle bağlantılı olarak kısmen β -TCP'a dönüşmektedir. Yaş mekanokimyasal yöntemle üretilen HA'nın nanokristalleri çoğunlukla mikrometre mertebesi altında homojen ince parça büyüklüğü dağılımlı olarak toplanmaktadır. 100 °C sıcaklıkta yaş yöntemle hazırlanana kıyasla düşük sıcaklıkta yüksek sinterleme yoğunluğu elde etmek HA tozunun sinterleme özelliklerini değiştirir. Mekanokimyasal sentezle HA tozlarından hazırlanan seramiklerin daha iyi yoğunlaşma, homojen mikro yapı ve gelişmiş mekanik özellikler gösterdiği bulunmuştur.



Şekil 2.6. 1100 °C sıcaklıkta sinterlenen HA tozlarının XRD spektrumları [27].

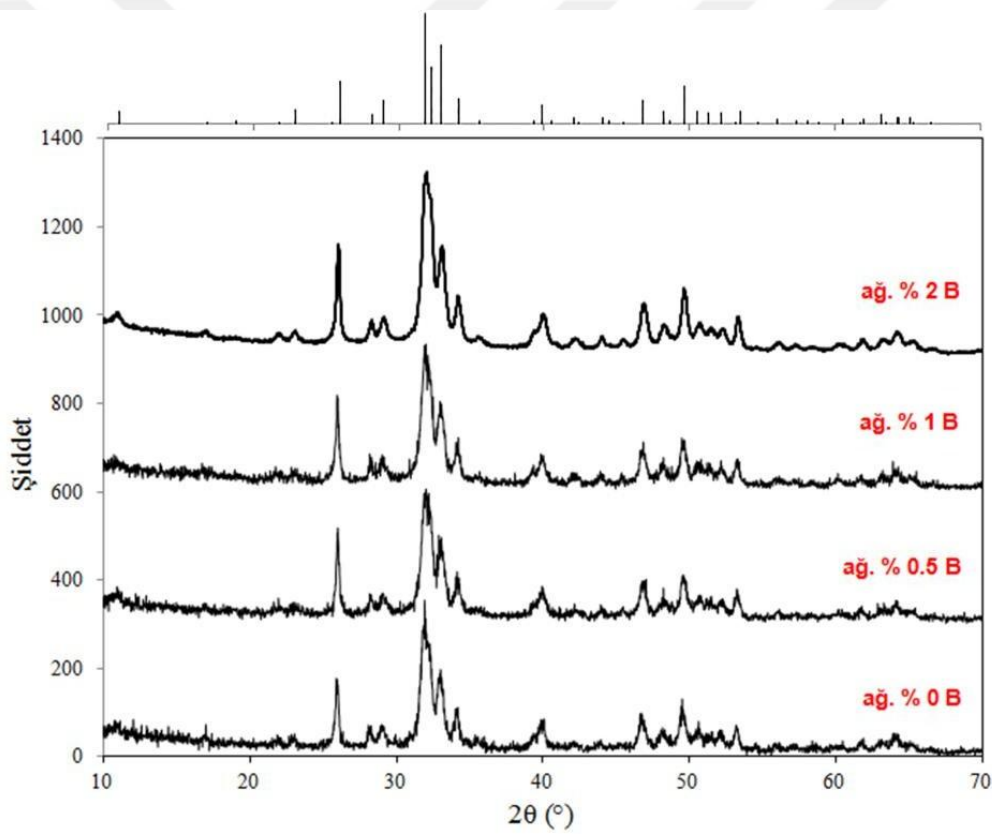
Ashraf ve arkadaşları çalışmalarında [28] ZnO nanopartiküllerini sol-jel yöntemiyle HA sentezlemek için kullanmışlardır. Kalsinasyonun yapısal ve optik özelliklerine etkisini incelemek için üç farklı sıcaklıkta (100-200-300 °C) kalsinasyon gerçekleştirmişlerdir. XRD ve değişken açı spektroskopikelpisometre kullanılarak yapısal ve optik özelliklerini inceleyerek kalsinasyon sıcaklığının arttırılmasıyla iletim değerlerinin yükseldiğini ortaya koymuşlardır. XRD sonuçları saf altıgen würzit ZnO oluşumunu göstermekte ve kalsinasyon sıcaklığı yükseldikçe kristalit boyutu (24-17nm) azalmaktadır. ZnO nano parçacıkların, bu benzersiz ve yeni özelliklerinden dolayı optoelektronikte büyük ilgi gördüğünü çalışmalarında anlatmışlardır. Kalsinasyon sıcaklığında daha fazla artış ile kristalit boyutu (17 nm'den 19.5 nm'ye) yükselmiştir. Bant aralığı değerleri, kalsinasyon sıcaklığında artış ile birlikte yükselmiştir [28]. Aşağıda (Şekil 2.7.) 100, 200 ve 300 °C'de kalsine edilmiş ZnO nanopartiküllerinin XRD grafikleri görülmektedir.



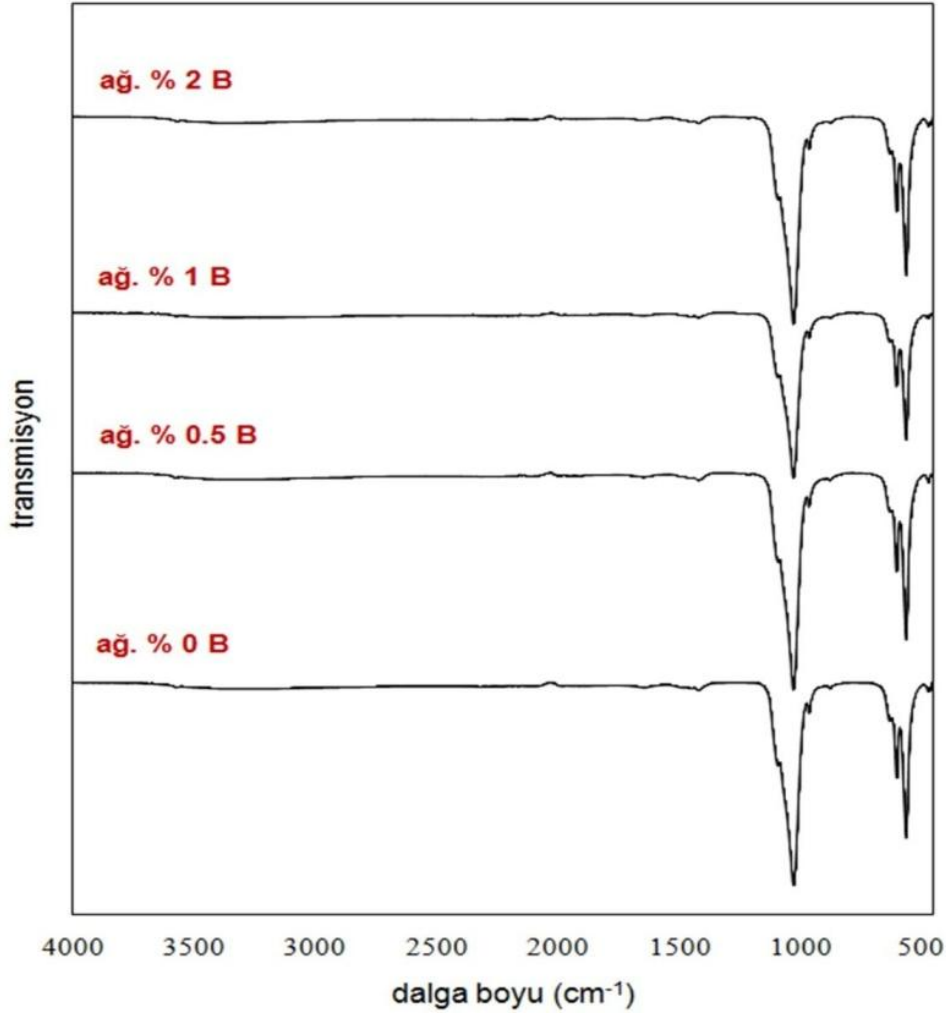
Şekil 2.7. a) 100 °C, b) 200 °C, c) 300 °C'de kalsine edilmiş ZnO nanopartiküllerin XRD grafiği [28].

Ayrıca kalsinasyon sıcaklığı, ZnO nanopartiküllerinin iletimi üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. ZnO nanopartiküllerinde nispeten yüksek transmisyon değeri gözlenmiştir. 300 ° C'de kalsine edilen numune için % 78 ile maksimum iletim gözlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının, nanopartiküllerin kristalit boyutunu etkilediği tespit edilmiş, kalsinasyon sıcaklığında 300 ° C'ye yükselme ile kristalit boyutunda azalma gözlenmiştir[28].

Albayrak ve Uğurlu çalışmalarında [15] HA'in vücutta toz halde dolgu maddesi olarak kullanılmasının yanında sinterlenmiş biçimiyle de kullanılmakta olmasından dolayı; sinterleme sonrasındaki mekanik özellikleri ve kararlılığının önemli olduğunu vurgulamışlardır. Farklı oranlarda B katkılı HA'e farklı sinterleme sıcaklıkları uygulanmasının faz oluşumu, faz kararlılığı, sinterlenebilirlik, yoğunlaşma ve mekanik özellikler (basma testi ve mikrosertlik) üzerindeki etkilerini çalışmalarında incelemişlerdir. Bu çalışmada yüksek biyo uyumluluğa sahip hidroksiapatitin (HA'nın) ve borun (B'nin) kemik oluşumunu hızlandırıcı etkisinin birleştirilmesi düşüncesinden yola çıkarak asit-baz metoduyla B katkılı HA üretimini amaçlamışlardır. Sentezleme aşamasında kullanılan farklı B oranlarının sinterleme öncesi tespitleri içeren XRD spektrumları (Şekil 2.8.) ve FTIR spektrumları(Şekil 2.9.) aşağıda gösterilmiştir.

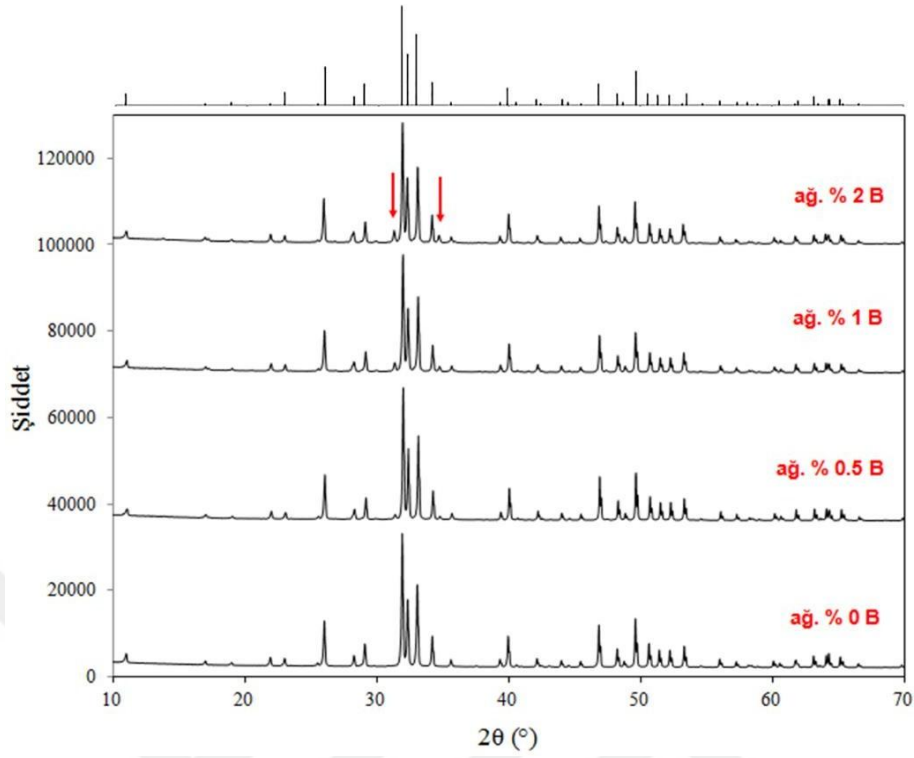


Şekil 2.8. Sentezleme aşamasında ağ. %0-2 B kullanılarak elde edilen toz numunelerin sinterleme öncesi XRD spektrumları [15].

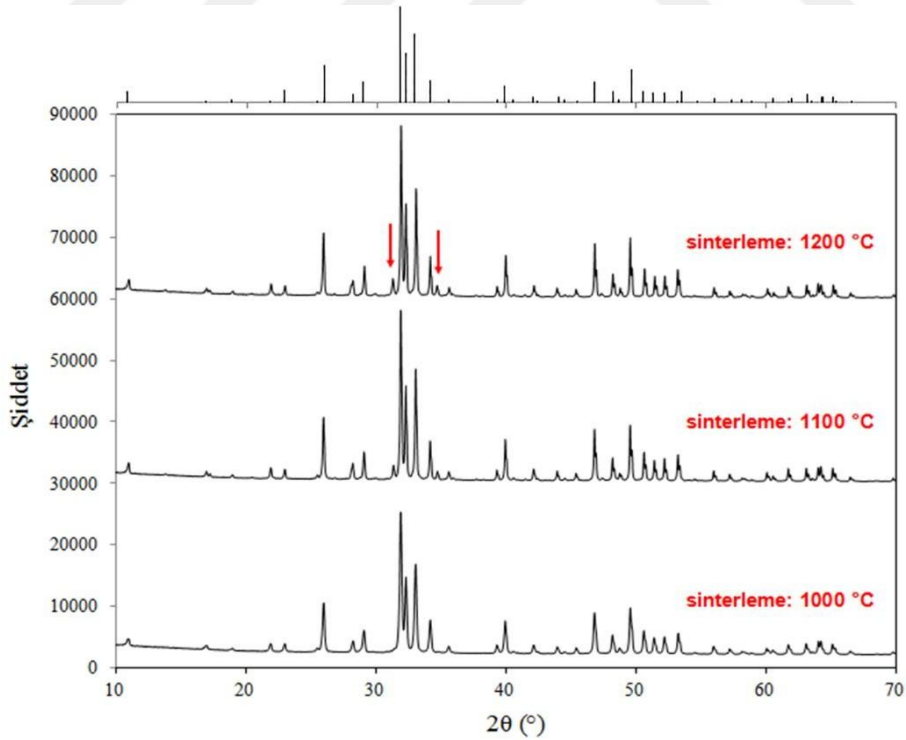


Şekil 2.9. Sentezleme aşamasında ağ. %0-2 B kullanılarak elde edilen toz numunelerin sinterleme öncesi FTIR spektrumları [15].

Sinterleme aşamasında kullanılan farklı sinterleme sıcaklıklarının neticeleri aşağıdaki şekillerde görülmektedir. Çalışmalarının neticesinde, SEM görüntülerinden sentezleme aşamasında kullanılan B oranının parçacık boyutu ve morfolojisi üzerinde bir etkisi bulunmadığını belirlemişlerdir. Farklı oranlarda B kullanılarak sentezlenen tozların XRD (Şekil 2.10. ve Şekil 2.11.) spektrumlarında görülen piklerin HA ile uyumlu olduğunu, belirgin bir yan faza rastlanılmadığını anlatmışlardır [15]. Ürettikleri B katkılı HA tozları karışımında borun HA yapıya sinterleme sonrası dahil olduğunu belirlemişlerdir. Katkısız ve farklı oranlarda B katkısı kullanılarak sentezlenip pelet haline getirilen numunelerde, sinterleme sıcaklığı ile birlikte yoğunluk, mikrosertlik ve basma dayanımları değerlerinde artmıştır. Sentezleme aşamasında kullanılan B oranındaki artış ile yoğunluk ve mikro sertlik değerlerinde azalma olduğu tespit edilmiştir. Çalışma neticesinde elde edilen veriler, istenilen yoğunluk, sertlik ve basma dayanımına sahip B katkılı HA üretebilmek için kullanılacak B oranı ve sinterleme sıcaklığı hakkında bilgiler ortaya koymuşlardır [15].

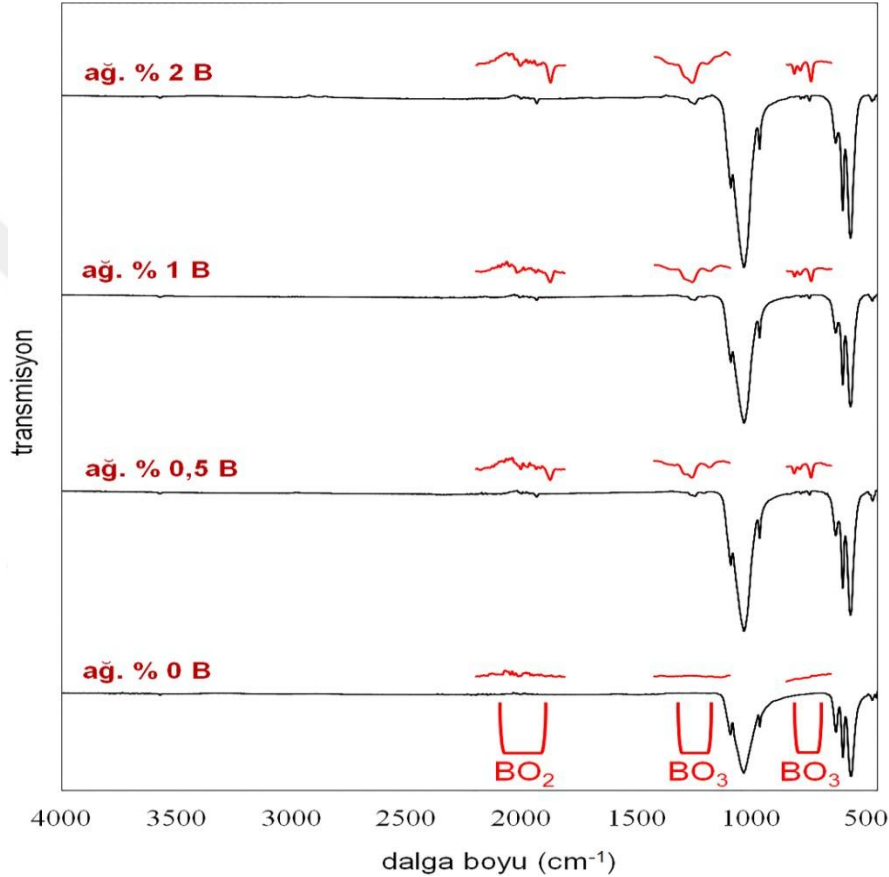


Şekil 2.10. Farklı B oranları kullanılarak sentezlenen numunelerin 1200°C'de 2 saat sinterlenmesi sonrası XRD spektrumları [15].



Şekil 2.11. Sentezleme aşamasında ağ. %2 B kullanılarak elde edilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterleme sonrası XRD spektrumları [15].

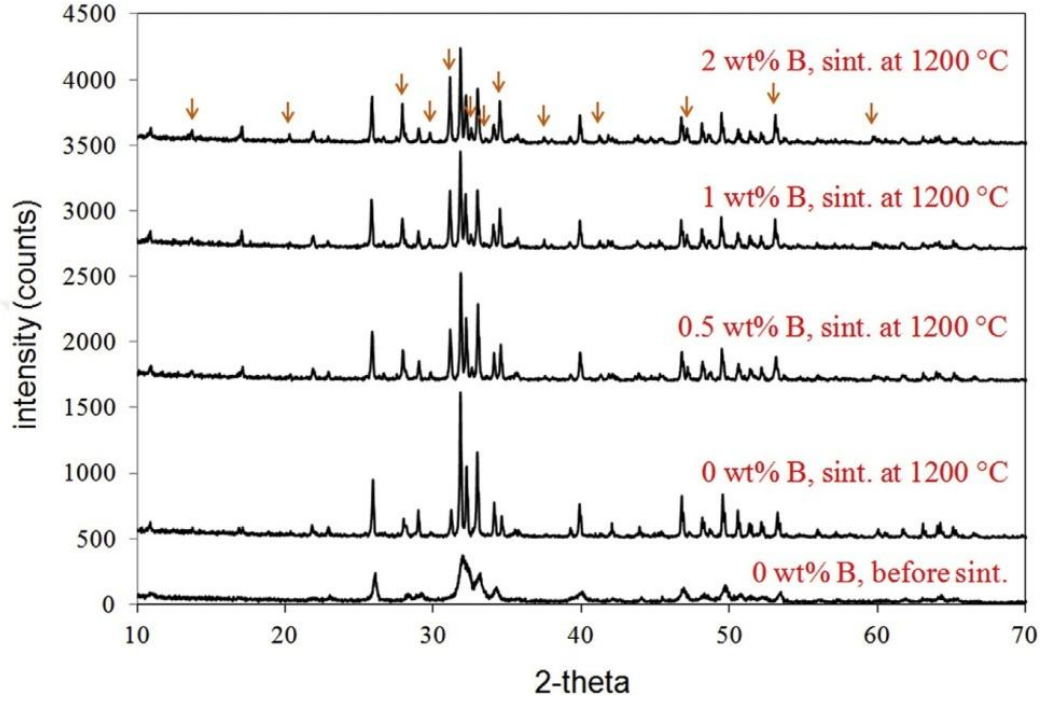
Farklı oranlarda B katkısı kullanılarak (ağ. % 0,5-2 B) sentezlenen tozlardaki fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla yapılan FTIR analizleri (Şekil 2.12.) yapılmıştır. HA ile ilgili olarak fosfat ve hidroksil bantlarına ait dalga boylarındaki pik oluşumları, ayrıca B ile ilgili olarak BO_2^- ve BO_3^- bantlarına ait dalga boyları incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda sinterlenme sonrası (1000, 1100 ve 1200°C'de 2 saat) yapılan analizlerde, sinterleme sıcaklığındaki ve/veya B oranındaki artışın, HA bozunmasını bir miktar tetikleyip, yapıda ortaya çıkan β -TCP oluşumunu bir miktar arttırdığı belirlenmiştir[15].



Şekil 2.12. Sentezleme aşamasında ağ. % 0-2 B kullanılarak elde edilen numunelerin 1000°C'de sinterlenmesi sonrası FTIR spektrumları[15].

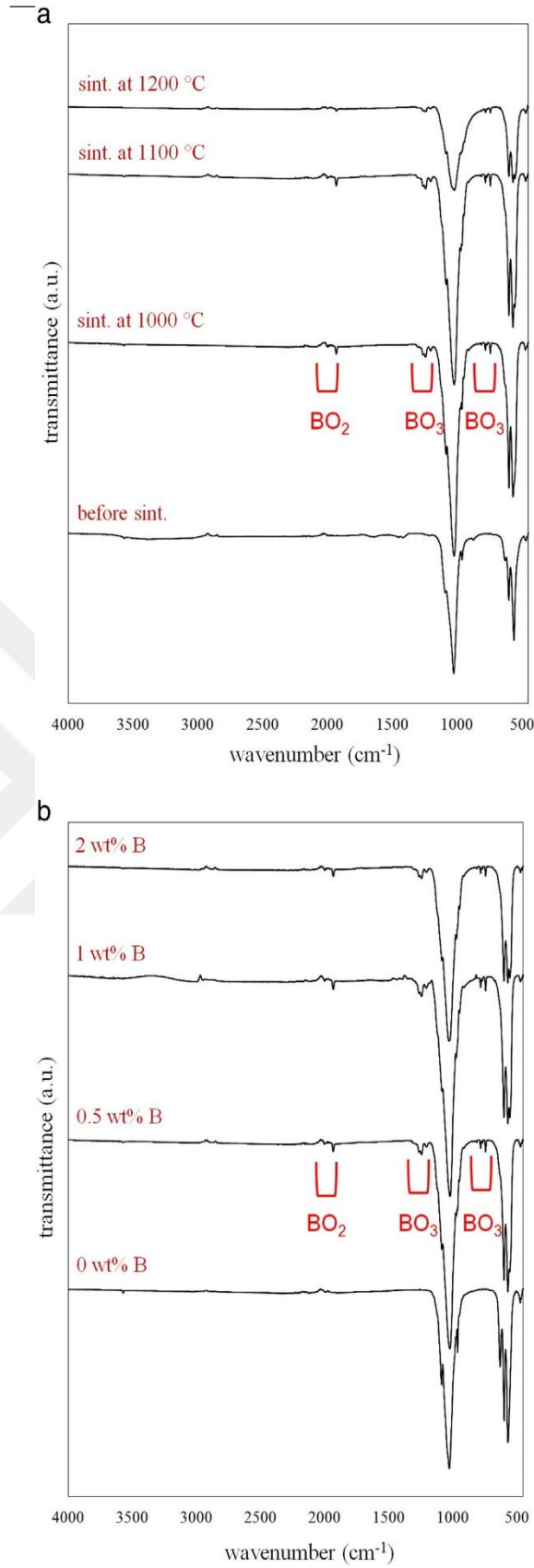
Katkısız ve farklı oranlarda B katkısı kullanılarak sentezlenip pelet haline getirilen numunelerde, sinterleme sıcaklığı ile birlikte yoğunluk, mikrosertlik ve basma dayanımları değerlerinde artış olduğu tespit edilmiştir. Sentezleme aşamasında kullanılan B oranındaki artış ile sinterleme sıcaklığından bağımsız olarak yoğunluk ve mikrosertlik değerlerinde azalma olduğu belirlenmiştir. SEM görüntülerinden, sıcaklığın artmasıyla daha yoğun bir yapı görüldüğü, B oranında artma ile yapıdaki boşlukların arttığı yoğunluğun azaldığı, sertlik değerlerinin arttığı görülmüştür. Sinterleme sıcaklığındaki artış ile numunelerin basma dayanımları artmıştır[15].

Albayrak çalışmasında [29] farklı bor oranları ile değişik sinterleme sıcaklıklarının bifazik kalsiyum fosfat biyoseramikle trikalsiyum fosfat oranları üzerinde etkilerini incelemiştir. Sinterleme öncesi ve sonrasında çift fazlı kalsiyum fosfat biyoseramik ile trikalsiyum fosfat oranlarını tespit etmek için HA yapısındaki B formasyonu XRD spektrumu (Şekil 2.13.), FTIR spektrografisi (Şekil 2.14.) yardımıyla incelenmiştir.



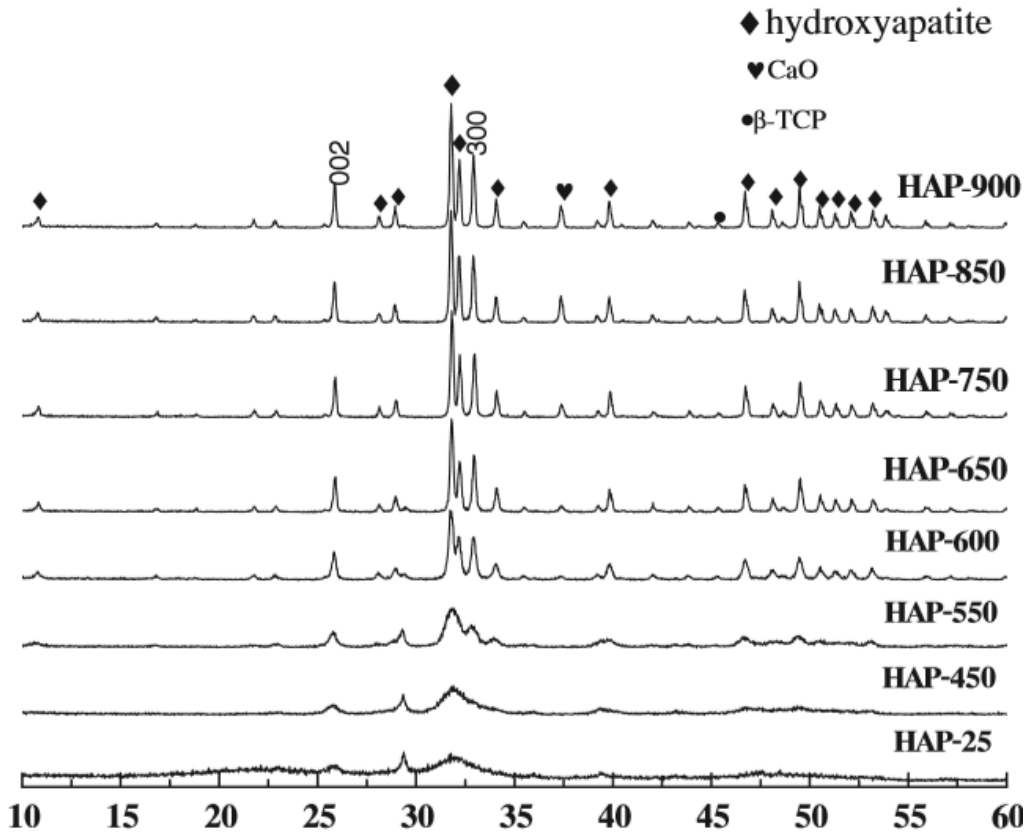
Şekil 2.13. Ağ. % 0-2 oranlarında B kullanılarak sentezlenen tozların XRD spektrografisi [29].

Sentezlenen karışımda, bor katkılı bifazik kalsiyum fosfat biyoseramiklerin sinterleme aşaması sonrasında değişik oranlarda çift fazlı kalsiyum fosfat biyoseramikle, tri kalsiyum fosfattan meydana gelen karışımın elde edildiğini ortaya koymuştur. SEM görüntüleri kullanılarak, elde edilen çökeltilerin parçacık büyüklükleri ve morfolojileri incelenmiştir. Elde edilen tozların sinterlenebilirliğini tanımlayabilmek için peletler hazırlanmış ve sinterlenmiştir. Yoğunluk oranları hesaplanarak SEM görüntüleriyle ilişkilendirilmiştir. Ayrıca sinterlenen örneklerin Vickers mikrosertlik dereceleri belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar bor katkılı hidroksiapatit tozların, sinterleme aşaması sonrası yapıda çift fazlı kalsiyum fosfat biyoseramikle tri kalsiyum fosfattan oluşan şekilde elde edildiğini doğrulamıştır. Çökeltme aşamasında kullanılan bor katkısının çift fazlı kalsiyum fosfat biyoseramikle beta tri kalsiyum fosfat oluşumunu arttırdığı ancak sinterlenebilirlik, yoğunluk ve mikrosertliği bozduğunu göstermiştir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça örneklerdeki beta tri kalsiyum fosfat içeriği, yoğunluk ve mikrosertlik iyileşirken sinterlenebilirliği de ilerlemiştir. B katkısı artınca yoğunluk, sinterlenebilirlik ve mikrosertlik bozulmuştur.



Şekil 2.14. (a) Ağ. % 0.5 oranında B kullanılarak sentezlenen tozların sinterleme öncesi ve sonrasında (b) Ağırlıkça % 0-2 oranlarında B kullanılarak sentezlenen tozların 1100 °C'de 2 saat sinterleme sonrası FTIR spektrografileri [29].

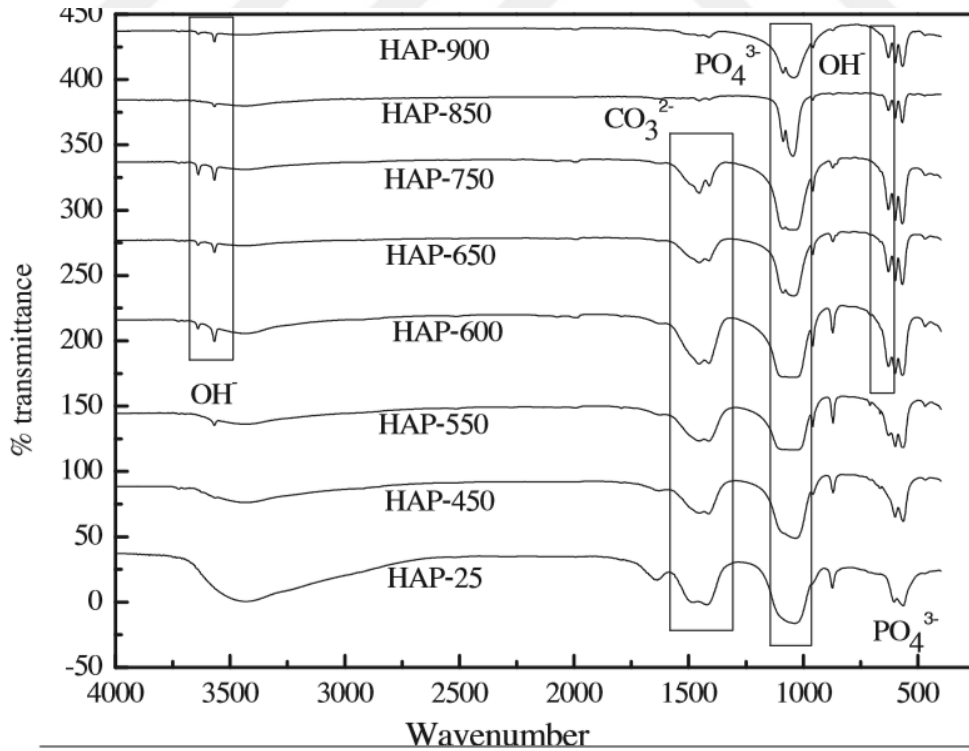
Guo ve çalışma arkadaşları çalışmalarında [30] oda sıcaklığında katı-hal yöntemiyle diamonyum fosfat, kalsiyum nitrat tetrahidrit ve sodyum bi karbonat ile hidroksiapatiti sentezlemişlerdir. Ortaya çıkan örneklerin kristalanabilirliği, parçacık büyüklüğü ve morfolojisi XRD spektrumları (Şekil 2.15.), SEM görüntüleri, FTIR spektrografileri (Şekil 2.16.) ve termoyerçekimetre /difransiyel termal analiz (TG-DTA) kullanılarak karakterize edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının HA fazın kompozisyonu ve kristalanabilirlik üzerine etkileri incelenmiştir. Farklı örneklerin XRD paternleri HA formasyonunda sıcaklığın önemli rol oynadığını göstermiştir. Elde edilen parçacıklar, altıgen bir kafes yapısında HA'nın karakteristik tepe formasyonları ve kalsinasyon sıcaklığı 600 °C olduğunda başka hiçbir kristal fazın mevcut olmadığını göstermiştir [30]. Saf ve homojen yapıda HA'nın katı-hal yöntemiyle üretilebildiği görülmüştür. HA'in kristalografik davranışının, biyolojik apatitin XRD paternine benzer olduğu da görülebilir. Sentezlenen HA tozları, kristallik ve yapısal morfoloji bakımından doğal olarak oluşan kemik apatitine yapı olarak benzerdir. Numunelerin kırınım tepe noktaları düzlemleri, kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla yoğunlaşır, ayrıca tepe noktalarının genişlikleri, HA tozlarının kristalliğindeki bir artışa işaret ederek daha dar hale gelir.



Şekil 2.15. Katı-hal yöntemiyle sentezlenen HA numunelerin XRD paternleri [30].

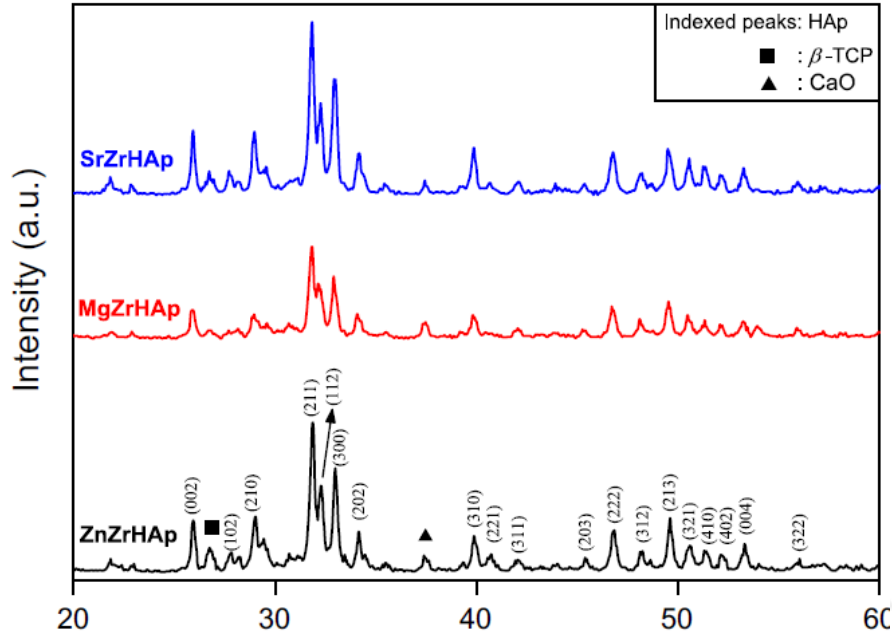
FTIR spektrum analizi, farklı kalsinasyon sıcaklığının HA'nın hidroksil ve fosfat grupları gibi farklı fonksiyonel gruplar üzerindeki etkisini ölçmek için hazırlanan ve ısı işlem görmüş teknikleri incelemek için kullanılmıştır. Bu FTIR spektrumlarında HA için fosfat ve hidroksit emilim tepe noktaları görülmüştür. Mevcut absorpsiyon spektrumları, CO₂ gruplarının HA yapısında hem PO₃ hem de OH gruplarını ikame ettiklerini göstermektedir. Kalsine etme sıcaklığının artmasıyla ortaya çıkan ürünlerin parçacık boyutunda küçük bir değişiklik meydana geldiği görülmüştür. HA numunelerinin partikül ebadı ve kristalit ebadı aynı büyüklükte olmadığı elde edilen partiküllerin tekli kristal yerine kristal topaklanmasına karşılık geldiği görülmüştür.

Sonuç olarak HA tozları, oda sıcaklığında katı-hal reaksiyonu ile hammadde olarak diamonyum fosfat, kalsiyum nitrat ve sodyum bikarbonat kullanılarak sentezlendi. Sonuçlar kalsinasyon sıcaklığının ortaya çıkan HA partiküllerinin boyut ve şeklini kontrol etmede kritik olduğunu göstermiştir. Kalsine etme sıcaklığı 600 °C'nin altında olduğunda, HAP partiküllerinin toplanması kolaydı ve partikül morfolojisi belirsizdi. Kalsine etme sıcaklığı 600 °C'den yüksek olduğunda, ortaya çıkan ürünlerin XRD analizi, stokiyometrik HAP'a benzer şekilde tek bir kristal fazı ortaya çıkardı. Dolayısıyla, kalsinasyon sıcaklığının artmasının, HA'nın kristalleşmesine fayda sağladığı belirtilmiştir [30].



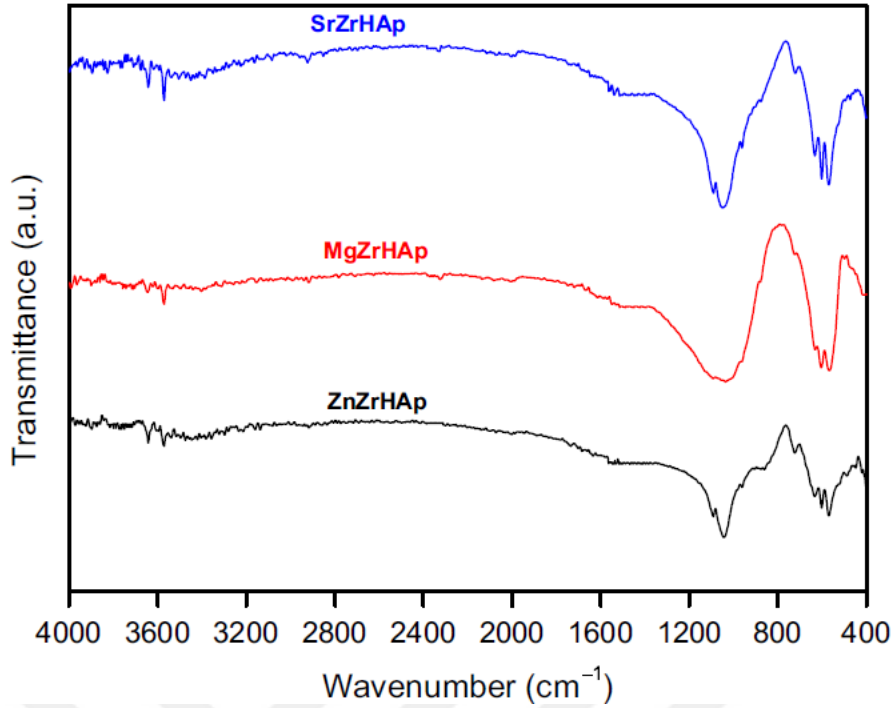
Şekil 2.16. Katı-hal yöntemiyle sentezlenen HA numunelerinin FTIR spektrumları [30].

Kaygılı ve Keser çalışmalarında [31] sol-jel yöntemiyle Zr/Mg, Zr/Sr ve Zr/Zn malzemeleriyle, yüksek kristalanabilirliğe sahip HA örnekleri hazırlamışlar ve XRD, FTIR, SEM ve EDX analizleri yardımıyla bu örnekleri karakterize etmişlerdir. Sentezlenen numunelerin aşağıda yer alan (Şekil 2.17.), XRD analizleri yüksek kristalli yapıya işaret etmektedir. HA'nın temel fazı incelenen tüm numunelerde gözlemlenirken β -TCP'in küçük fazları ve CaO az miktarda tespit edilmiştir[31].



Şekil 2.17. Zr/Mg, Zr/Sr ve Zr/Zn malzemeleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle sentezlenen HA numunelerin XRD paternleri[31].

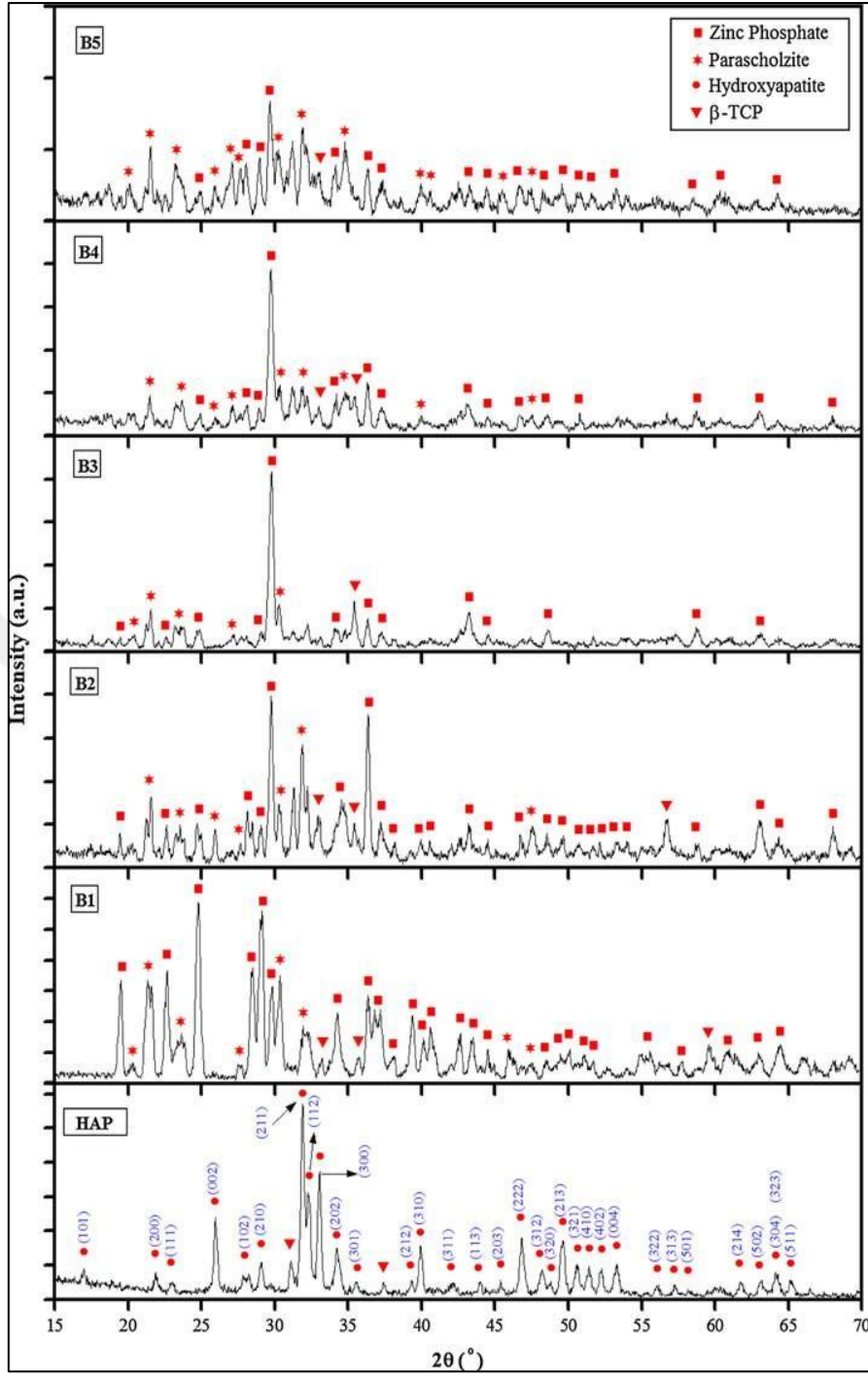
FTIR analizlerinde(Şekil 2.18.) bantların keskinlikleri HA örneklerinin iyi kristalize olduklarını doğrulamaktadır. Numunelerin morfolojileri yardımcı katkıların türüne göre değişkenlik göstermektedir. Kristalanabilirlik boyutlarının her iki kafes yapısı parametrelerini etkilediği gösterilmiştir. SEM sonuçlarına göre, hazırlanan örneklerin farklı büyüklük ve şekilde ince taneli olduğu gözlenmiştir. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi EDX analizleri, sentezlenen örneklerde kirlenme olmadığını ve öğütme oranlarının $(Ca+Zr+Mg)/P$, $(Ca+Zr+Sr)/P$ ve $(Ca+Zr+Zn)/P$ için 1.68, 1.65 ve 1.69 olarak bulunduğunu 1.67 stokiyometrik değerine eşit olduğunu ortaya çıkarmıştır. Sonuç olarak düşük miktarlarda β -TCP ve CaO fazları içeren Zr/Mg, Zr/Sr ve Zr/Zn ortak katkılı HA örnekleri sol-gel yöntemiyle başarılı bir şekilde sentezlenip XRD, FTIR, SEM ve EDX ile incelenmiştir. HA'nın karakteristik titreşim modlarına ait olan bantlar, FTIR spektrumlarından tüm örnekler için tespit edilmiştir. Numunelerin morfolojileri yardımcı katkı tipi ile değişmektedir [31].



Şekil 2.18. Zr/Mg, Zr/Sr ve Zr/Zn malzemeleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle sentezlenen HA numunelerin FTIR spektragrafileri [31].

Kaygılı ve Tatar çalışmalarında [32] çinko katkısının HA biyoseramiklerin fiziksel özellikleri ve mikro yapıları üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan saf HA ve çinko katkılı HA'nın ortalama kristalit yapısı, faz kompozisyonu ve kristalizasyon derecesi XRD spektrofisiyardımıyla tespit edilmiştir. Saf HA ve çeşitli Zn konsantrasyonları tarafından üretilen biyoseramik örneklerin XRD desenleri Şekil 2.19.'da görülmektedir. Zn'nin molar oranının artmasıyla birlikte, HA zirveleri ortadan kalkmış ve çinko fosfat bazlı zirveler XRD düzeninde görülmüştür. Zn ilavesiyle üretilen numunelerde HA'ya benzemeyen yeni fazların oluştuğu görülebilir. XRD paternleri analizinde, Zn katkısının artışıyla tepe sayısında ve netliğinde belirgin değişiklikler olduğu görülmüştür[32].

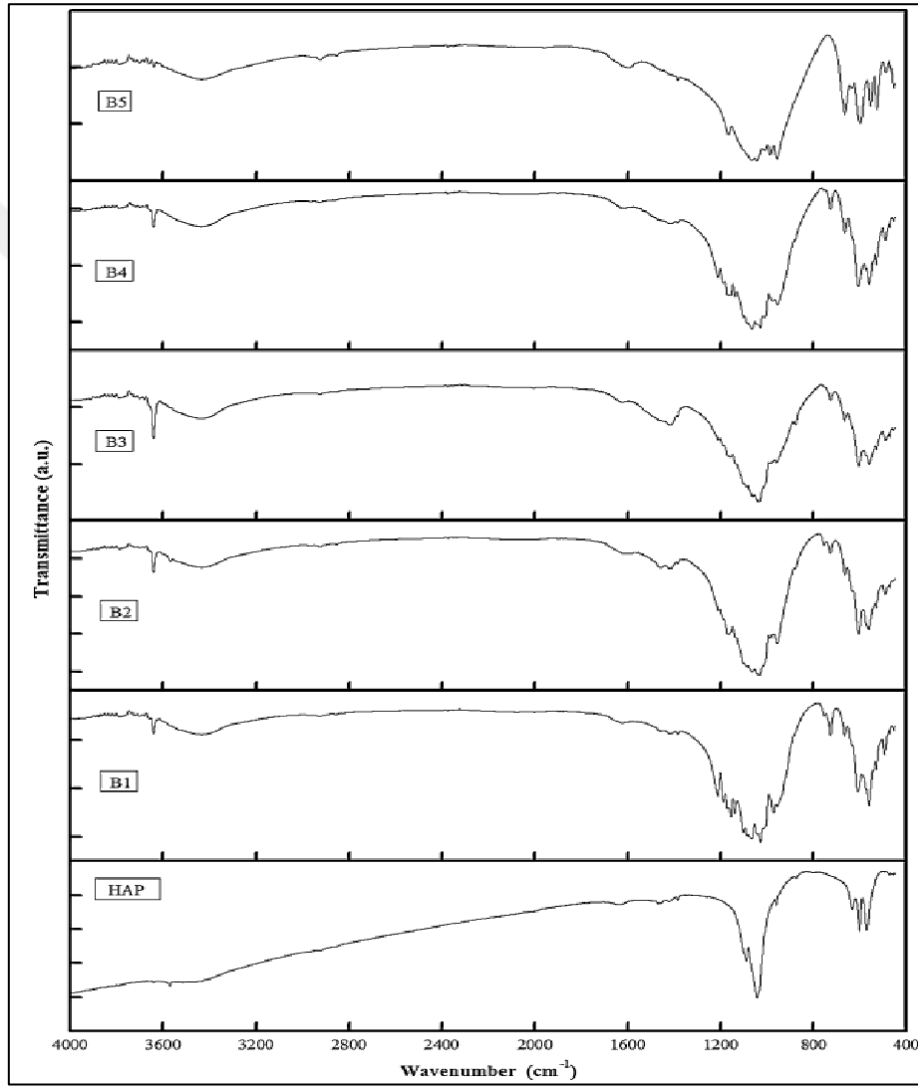
Bütün biyoseramik örneklerinin (29-46 nm.) aralığında oluştuğu görülmüştür. Örneklerin fonksiyonel gruplarının tespiti için FTIR spektrofisi (Şekil 2.20.) kullanılmıştır. Biyoseramiklerin diyalektik özellikleri, diyalektik empedans spektrometresi metodu ile incelenmiş ve yüzey morfolojileri SEM ile analiz edilmiştir. Arşimet metoduyla örneklerin yoğunluğu ölçüldüğünde çinkonun tanecik oranındaki artış ile örneklerin yoğunluğunu arttırdığı görülmüştür. Tüm örnekler için, çinko katkılı içerik artışına aksi yönde kristalizasyon derecesi azalmıştır. HA içerisindeki çinko oranı artışıyla beraber kristalizasyon, faz kompozisyonu, diyalektik özellikler ve mikro yapılar da değişimler gözlemlenmiştir [32].



Şekil 2.19. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan saf HA ve ZnO katkılı HA numunelerin XRD paternleri [32].

Numunelerin aşağıda yer alan FTIR spektrografisiyle (Şekil 2.20.) kimyasal analizleri yapılmıştır. HA örneğinin FTIR spektrumunda hidroksil ve fosfat gruplarına ait keskin zirveler, iyi kristalleşmiş apatit yapısını doğrulamakta ve XRD sonuçlarını desteklemektedir. HA numunesine kıyasla, Zn katkılı numuneler için bu tepe noktalarının keskinliği azalır. Ek olarak, karbonat grubunun germe ve bükme modlarına karşılık gelen bantlar elde edilmiştir [32].

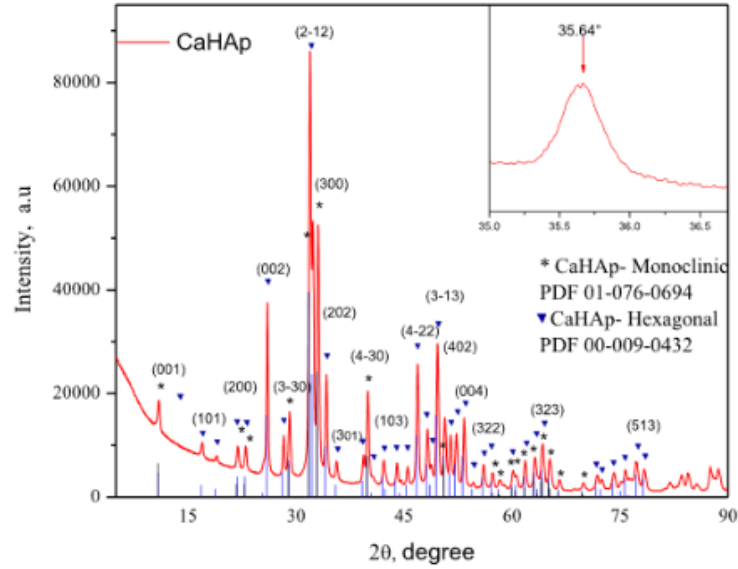
Zn katkılı örneklerin yoğunluk değerlerinin, HA'ya eklenen Zn katkısının molar oranının artmasıyla yükseldiği görülmektedir. HAP örneğinin FTIR spektrumu, orijinal hidroksiapatit yapı ile mükemmel uyum içindedir. Tüm numuneler ağırlıklı olarak fosfat ve hidroksil gruplarına sahiptir ve FTIR spektrumundaki fosfat zirveleri, XRD analizi ile elde edilen fosfat bazlı fazları destekler. Sonuç olarak, bu çalışmada kristal yapısı, dielektrik, yoğunluk, kimyasal ve mikro yapı dahil olmak üzere incelenen tüm özelliklerin Zn'nin molar oranından etkilendiği görülmektedir.



Şekil 2.20. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan saf HA ve çinko katkılı HA numunelerin FTIR spektrumları [32].

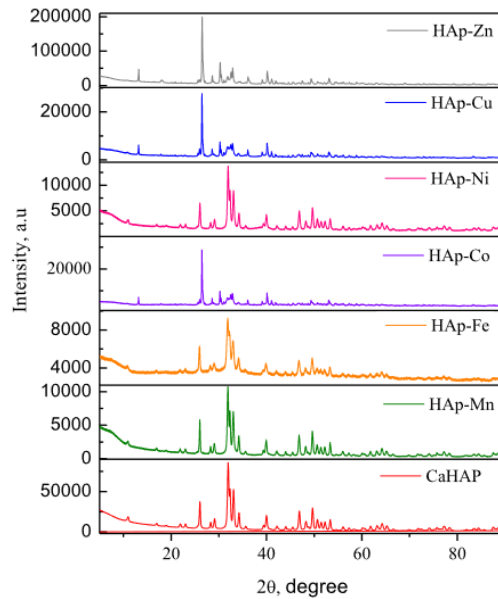
Robles-Aguila ve arkadaşları çalışmalarında [33] sol jel metoduyla kalsiyum ve fosfor bileşenlerinden düşük sıcaklıkta hidro termalle destekleyerek kalsiyum hidroksiapatit elde etmişler, kalsiyum hidroksiapatit yapının fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini iyileştirmek için metal iyonları yapıya dahil etmenin başarılı bir yol olduğunu göstermişlerdir.

Metal iyon birleştirmeleri CaHA çözeltisi ve nitrat tuzları yerini tutan bileşenlerle yapılmıştır. Yapısal ve karışımsal değişiklikleri ortadan kaldırmak için, metal iyonları katkılı HA tozları XRD ve FTIR ile karakterize edilmiştir. CaHA'nın toz paternlerinin XRD spektrografisinde (Şekil 2.21.) CaHA fazları tespit edilmiştir. Sonuçlar hekzagonal faz paterniyle uyumludur [33].



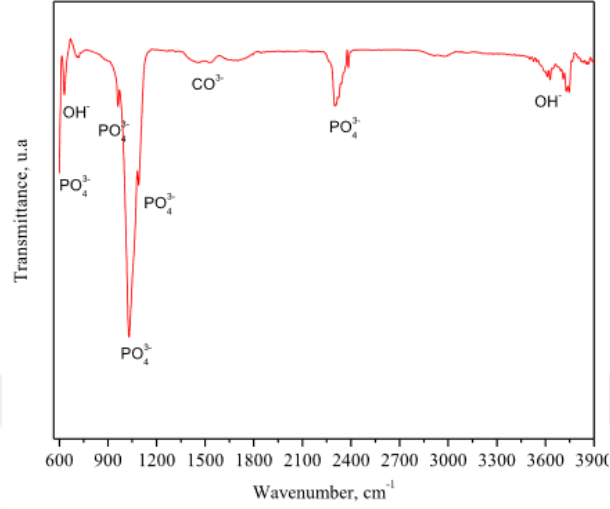
Şekil 2.21. CaHA'nın monoklinik ve hekzagonal pdf dosyalarıyla karşılaştırılmış 150 °C'de kurutulmuş çökeltilerin XRD grafiği [33].

CaHA ve metal katkılı HA'nın toz paternlerinin XRD spektrografisinde (Şekil 2.22.) saf ve katkılı HA örneklerinin yapılarında, sadece hekzagonal faz yapısı tespit edilmiştir. Co, Cu ve Zn katkılı içeriklerde monoklinik faz tepeleri tespit edilmiştir [33].

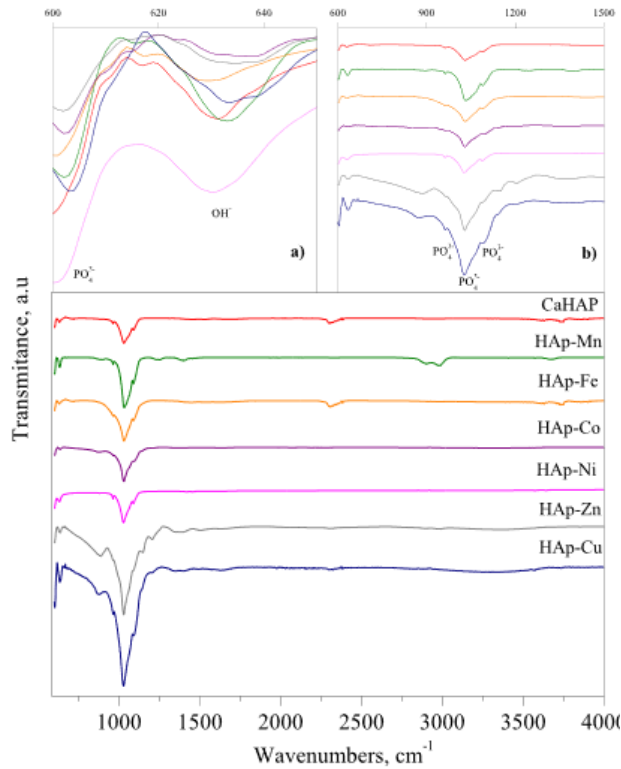


Şekil 2.22. CaHA ve metal katkılı HA numunelerin XRD paterni [33].

Sol-jel mikro dalga destekli metot ile hazırlanan CaHA'nın FTIR spektrografisi (Şekil 2.23.) metal katkılı HA ve CaHA'nın FTIR spektrografisi (Şekil 2.24.)'de gösterilmiştir. Küçük resimlerde OH⁻ hidoksil grubunun genişlemesinin ve geçiş iyonlarıyla katkılanmasına bağlı olarak fosfat bağı gösterilir [33].



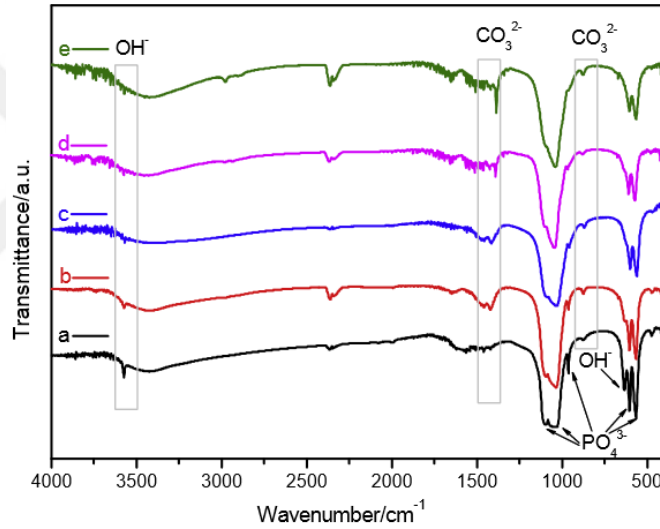
Şekil 2.23. Bir sol-jel mikro dalga destekli metot ile hazırlanan CaHA'nın FTIR spektrumu[33].



Şekil 2.24. Metal katkılı HA ve CaHA'nın FTIR spektrografisi [33].

CaHA'in kristal tozları ve geçiş iyonu katkılı HA mikro dalga destekli modifiye sol-jel yöntemiyle 150 °C'de sentezlenerek CaHA için hekzagonal faz yapısı tespit edilmiştir.

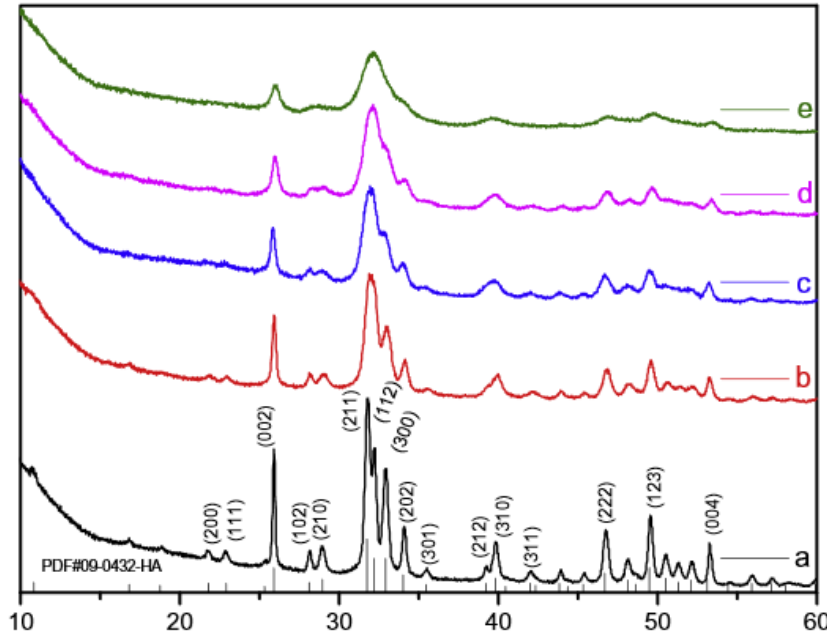
Yuan ve çalışma arkadaşları, çalışmalarında [34] ilk defa bir kap içerisinde çinko katkılı HA/grafen karışımını hidrotermal uygulamayla başarılı bir şekilde sentezleyerek deneysel analiz ve yoğunluk fonksiyon teorisi hesaplamasıyla incelemiş olduklarını belirttiler. HA kristal yapısı içerisinde farklı (Hacmen % 0, 1, 5, 10, 20) çinko oranlarının HA kristal yapısı, morfolojisi ve bileşimlerin karışımı incelenmiştir. Elde edilen katkılı bileşimler FESEM ile analiz edilerek karakterize edilmiş olup EDX, XRD, FTIR, SEM ve raman spektroskopu ile de teyit edilmişlerdir. Katkısız ve çinko katkılı farklı tanecik büyüklüklerinde FTIR spektrografileri (Şekil 2.25.)ve XRD paternleri (Şekil 2.26.) aşağıda gösterilmiştir. Çeşitli Zn fraksiyonlu Zn katkılı HA / GP kompozitlerinin FTIR spektrumları katkısız HA / GP spektrumunda O-H bandına karşılık gelen 3400 ila 3500 cm^{-1} arasında değişen geniş bantlar gösterilmektedir.



Şekil 2.25. Katkısız ve çinko katkılı farklı tanecik büyüklüklerinde HA/GP tozlarının FTIR spektrografileri;(a)Zn: HA/GP, (b)1ZnHA/GP, (c)5ZnHA/GP, (d) 10ZnHA/GPve (e)20ZnHA/GP [34].

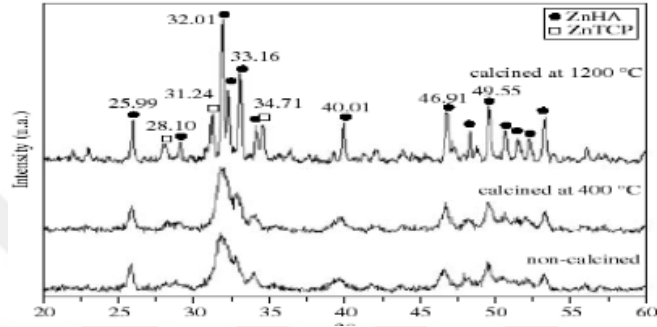
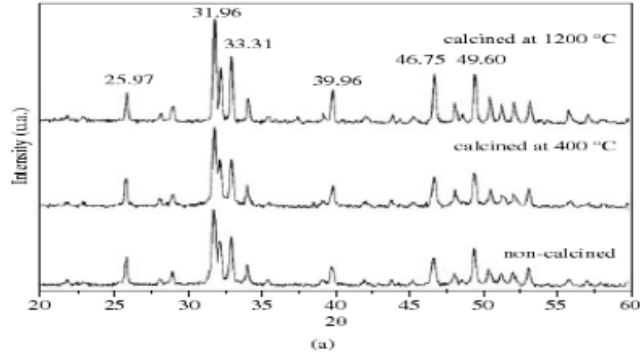
Çinko katkılı HA'nın yoğunluk fonksiyonu teorisi hesaplamaları HA kristal kafes içerisindeki çinko yer değişimlerinin OH^- grubunun C ekseninde çinko iyonlarına doğru uzaklaşmasına sebep olduğunu ve PO_4^{3-} grubuna yaklaştığını göstermiş, OH^- grubu ve PO_4^{3-} grubu arasında hidrojen bağı oluşmuştur. Çinko katkılı HA/grafen karışımının morfolojisi çinko katkılı HA taneciklerinin hacmen %1 çinko oranında tanecik bölmesi katkıyla grafen yüzeye yakından yapıştığını % 5-20 arasındaki çinko katkılı HA'nın ise grafen yüzey tutunmasının açıkça zayıflamasına neden olduğunu göstermiştir [34].

XRD paternleri (Şekil 2.26.), yeni grafen ve Zn katkılı HA bileşiklerinde meydana gelen yapısal değişiklikleri izlemek için kullanılmıştır. Kristal düzlemlerde yüksek yoğunluklu HA zirveleri görülmektedir. Katkısız HA/GP ile karşılaştırıldığında, XRD zirveleri % 1 ila 20 Zn konsantrasyonarasında daha geniş ve daha az hassastır. Apatitin kristallenmesiyle tutarlı bir şekilde artan Zn fraksiyonunun belirgin şekilde azaldığı gösterilmektedir. Zn içeriği % 20'ye ulaştığında, apatit yapısı artık tutunamayıp şekilsiz ve belirsiz hale gelmiştir. XRD'deki GP tepe noktalarının bulunmaması, GP'nin katmanlı yapı ve üç boyutlu düzensiz atom dizileri ile ilgilidir.



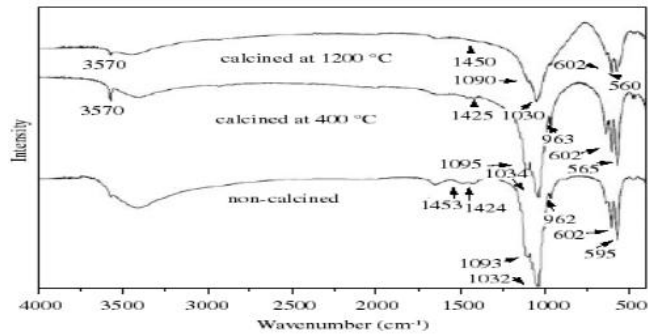
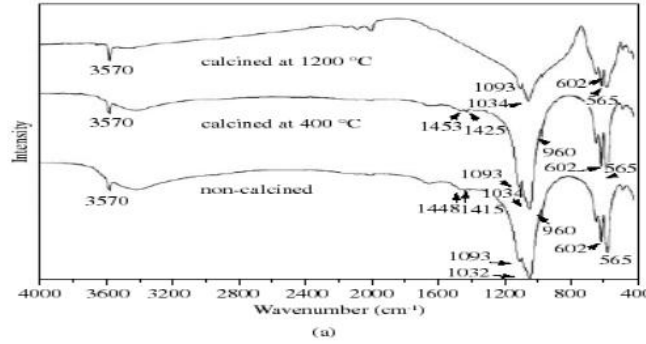
Şekil 2.26. Katkısız ve çinko katkılı farklı tanecik büyüklüklerinde HA/GP tozlarının XRD paternleri; (a)Zn: HA/GP, (b)1ZnHA/GP, (c)5ZnHA/GP, (d) 10ZnHA/GPve (e)20ZnHA/GP [34].

Norhidayu ve çalışma arkadaşları çalışmalarında [35] amonyum solüsyon ve üre ham madde olarak kullanılarak, HA ile hacmen % 2.5, %10 ve %15 oranında çinko sentezlemiş ve elde edilen tozlar FESEM, XRD (Şekil 2.27), FTIR (Şekil 2.28.), TG/DTA parçacık boyutu analiziyle karakterize etmişlerdir. Faz analizleri, XRD tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kalsine edilmemiş HA granüllerinin XRD paterni, muhtemelen çinko ikamesi nedeniyle daha yüksek açılara küçük bir kayma ile stokiyometrik HA ile iyi korelasyon göstermiştir. Kalsine edilmemiş Zn-granülleri, kırılma tepe noktalarının düşük yoğunluğa sahip olduğu ve nispeten geniş olduğu için düşük kristalli HA olarak tanımlanmıştır. Çalışmada 500 °C ile 900 °C arasında değişen kalsinasyon sıcaklıkları uygulanmış, 700 °C yakın kalsinasyon sıcaklığında çinko katkılı HA tozları yüksek saflıkta elde edilmiştir. 700 °C yakın kalsinasyon sıcaklıklarında yüksek kristalin tozları elde edilmiştir. Artan kalsinasyon sıcaklıklarında ve azalan çinko eklenmesi hallerinde birbirinden ayrı parçacıklar daha fazla büyümüşlerdir [35].



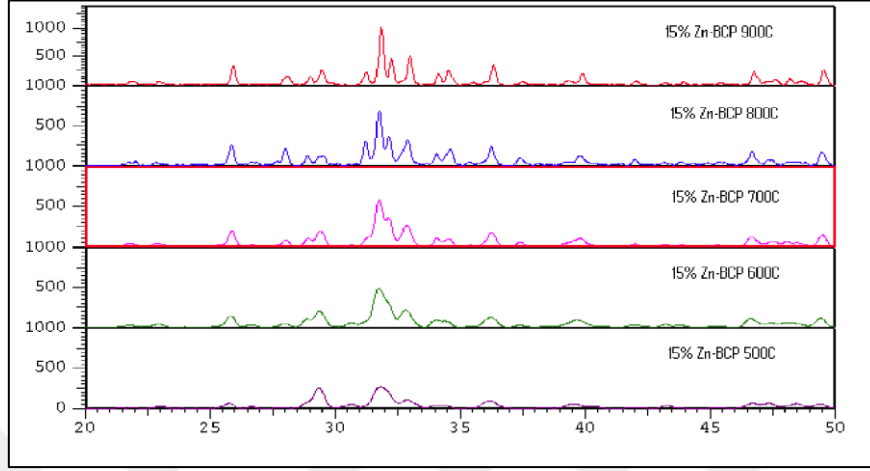
Şekil 2.27. a) HA, b) Zn granüllerinin kalsinasyon öncesi ve sonrası XRD paternleri [35].

Kızılötesi spektroskopide ise, HA granüllerinin ve Zn granüllerinin spektrumları (Şekil 2.28.), farklı bağıl yoğunluklara sahip benzer bantlar sunmaktadır.

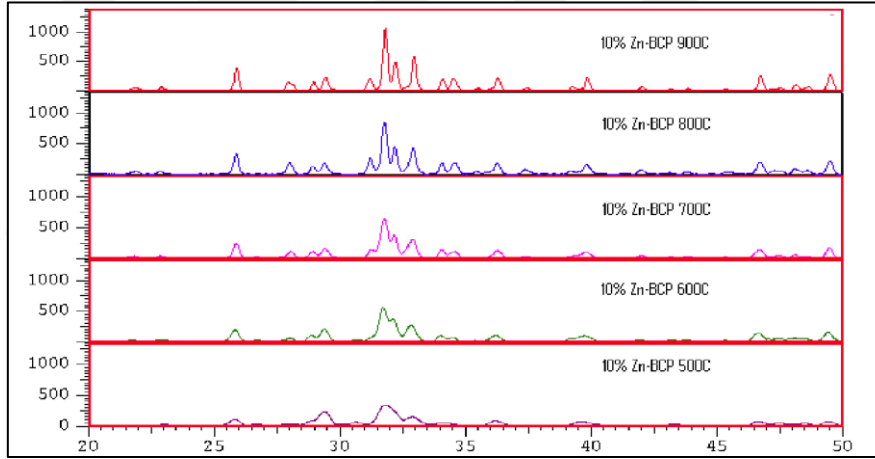


Şekil 2.28. a) HA, b) Zn granüllerinin FTIR spektrografileri [35].

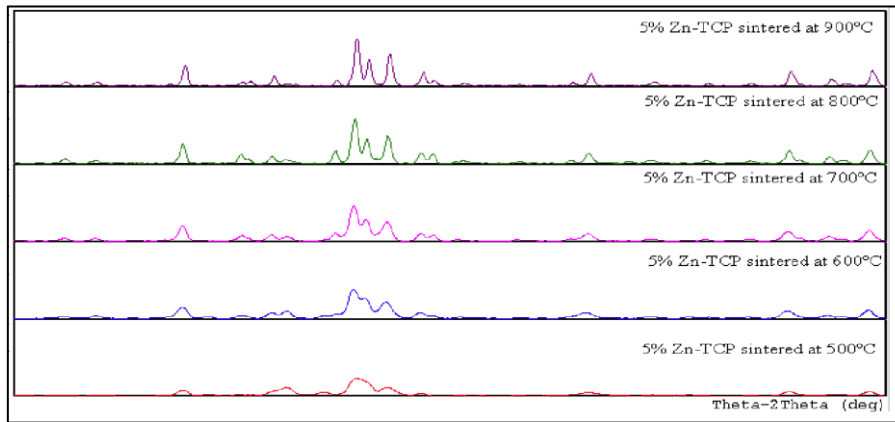
Farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki (500-900 °C) örneklerin farklı tanecik boyutunda XRD paternleri Şekil 2.29.'da gösterilmiştir. Ayrıca FTIR analizleri artan çinko katkısının HPO_4 bağlarını azaltırken O-H bağlarını azalttığını göstermiştir[35].



(a)



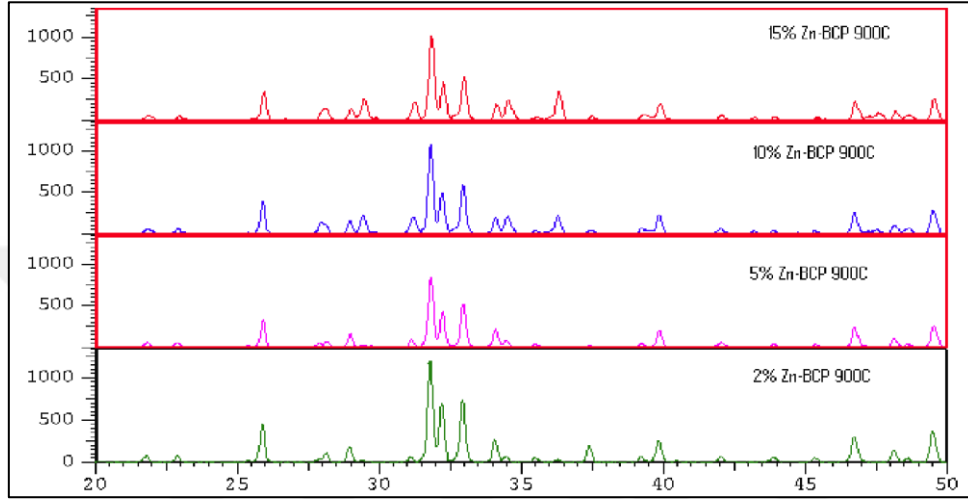
(b)



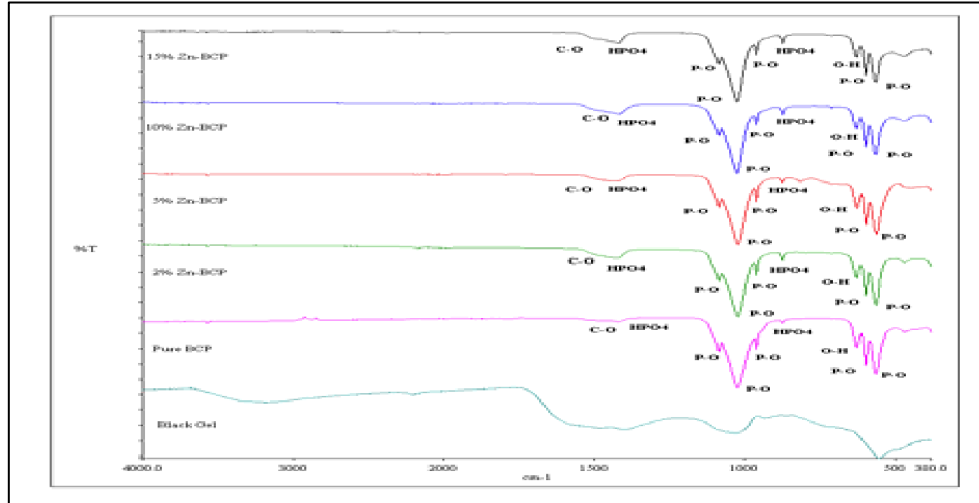
(c)

Şekil 2.29. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki örneklerin (500-900 °C): (a) %15 Zn; (b) %10. Zn; (c) % 5 Zn tanecik boyutunda XRD paternleri[35].

HA'nın yüksek biyo uyumluluğu ve biyoaktivitesi nedeniyle kemik yerine metalik protez kaplamalarında yaygın şekilde kullanıldığını ve HA'nın biyoyumluğunu arttırmak için çinko katkısı kullanıldığını anlatmışlardır. Kalsiyum fosfat yapısına çinko eklemenin kalsiyum fosfat implantların mekanik yapısını iyileştirdiğinden bahsetmişlerdir. 900 °C kalsinasyon sıcaklığında farklı oranlarda tanecik boyutunda Zn-katkılı HA örneklerin XRD paternleri (Şekil 2.30.) ve FTIR grafikleri (Şekil 2.31. ve 2.32.)'de aşağıda gösterilmiştir.



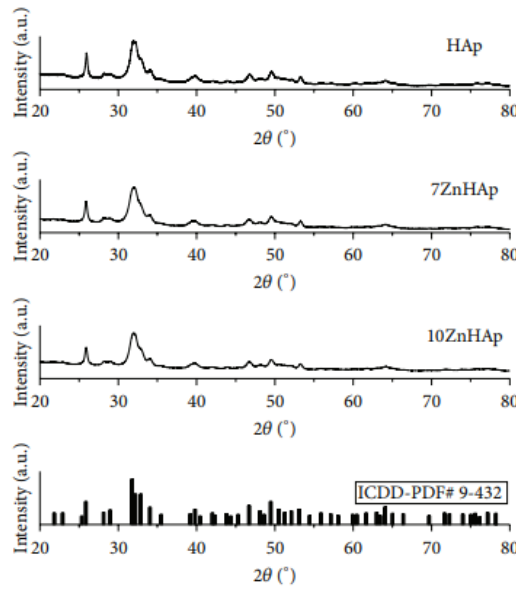
Şekil 2.30. 900 °C kalsinasyon sıcaklığında %2, 5, 10, 15 oranında tanecik boyutunda Zn-katkılı HA örneklerin XRD paternleri [35].



Şekil 2.31. 900 °C kalsinasyon sıcaklığında %2, 5, 10, 15 oranında tanecik boyutunda Zn-katkılı HA örneklerin FTIR spektrografileri[35].

FTIR analizi bir miktar karbonatın HA'nın düşük sıcaklıkta işleme sırasında yapıya dahil edildiğini göstermektedir.

Popa ve çalışma arkadaşları çalışmalarında [36] biyolojik uygulamalardaki potansiyel kullanımlar için çinko katkılı HA nanopartikülerinin farklı çinko oranlarında fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerini araştırmışlardır. HA, 7ZnHA VE 10ZnHA sentezlenmiş örneklerin XRD paternlerinde(Şekil 2.32.) hegzagonal yapıda eşsiz bir faz bulunmuştur. Kırınım zirvelerinin genişliği apatit kristalinitesindeki ve parçacık boyutundaki azalmaya bağlanmaktadır. “a” ve “c” kafes parametrelerinin değerleri, numunelerde Zn konsantrasyonu arttığında azalmıştır. Öte yandan, ortalama kristalit boyutu Zn ikamesi ile azalmıştır.

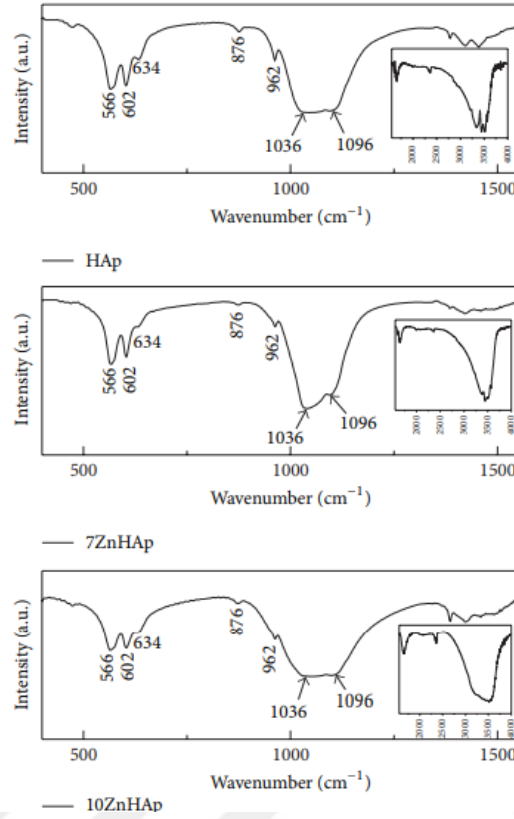


Şekil 2.32. Hegzagonal HA yapısının bulunan sentezlenmiş örneklerin XRD paternleri [36].

Aşağıda yer alan FTIR spektragrafisinde (Şekil 2.33.) HA'nın karakteristik fonksiyon gruplarıyla uyumlu olduğu görülmektedir. Çinko yoğunluğu arttığında zirvelerin azalması yoğunlaşmaktadır. Bu davranış, çinko içeriğinin artması ile örnek kristalinitelerin azaldığını göstermektedir. Bunun yanında fosfat gruplarının farklı germe ve bükülme modlarına bağlanmaktadır[36].

Yaptıkları çalışmanın devamında test edilen konsantrasyona çinko katkısının hücre yapısında bulunan DNA'ların toksitesini uyarmadığını çıkarsamışlardır. Morfoloji, boyut, kompozisyonlar ve HA içerisine çinko katılması SEM, TEM, FTIR, Raman saçıntısı, XPS ile karakterize etmişlerdir. Çinko katkılı HA nanoparçacıklarının sitotoksitesi E.koli bakterisi ve G2 insan hücrelerinde denenmiştir. Sonuçlar çinko katkılı HA nanoparçacıklarının 18-25 nm. arasında ortalama çaplara sahip hafif uzayan morfolojilere sahip olduklarını göstermiştir. Diğer taraftan temel elementlerin (Kalsiyum, fosfor, çinko ve oksijen) HA tozlarında düzgün ve homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmüştür. Üstelik FTIR ve Raman analizlerinde tespit

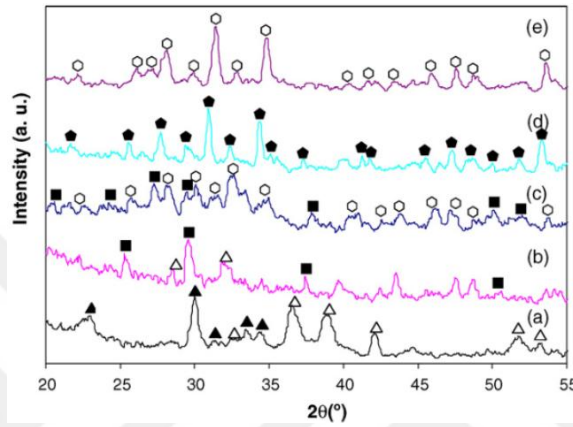
edilen fosfat, karbonat ve hidroksil grupları, çinko katkılı HA nanoparçacıklarının sentezlenmesiyle uygun HA yapıya sahip olduklarını doğrulamışlardır [36].



Şekil 2.33. HA örneklerinin FTIR spektrografileri [36].

Pramanik ve arkadaşları çalışmalarında [37] katı-hal tepkime yöntemi ile HA'nın çeşitli biyomedikal uygulamalar için potansiyel bir materyal olmasından yola çıkarak, sentezlemek için bir çalışma yapmışlardır. Numuneler, muhteviyatların karıştırılması ve daha sonra soğuk sıkıştırılmış peletlerin 500 ila 1250 °C arasındaki çeşitli sıcaklıklarda sinterlenmesi ile hazırlanmıştır. Numunelerin yapısal karakterizasyonu için X-ışını kırınımı, termo-gravimetrik ve diferansiyel termal analiz ve FTIR spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır. HA'nın Monetit fazının sinterlenmemiş toz içinde olduğu bulunmuştur. 1250 °C'ye kadar ısıtıldıktan sonra, numuneler 1250 °C'de sinterleme sonrası son yapısı bir tri kalsiyum fosfat (TCP) olmak üzere çeşitli yapısal dönüşümlere tabi tutulur. Numunelerdeki çeşitli kimyasal grupların mevcudiyeti Fouriertransform kızılötesi spektrometri kullanılarak analiz edildiğinde sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. Mekanik testler, soğuk presleme sırasında artan sıkıştırma basıncının, gözenekliliğin azaltılmasıyla sinterlenmiş ürünün mekanik mukavemetini arttırdığını göstermiştir. Daha önce aynı sıcaklıkta sinterlenmiş olan 1250 °C'de peletlerin yeniden sentezlenmesinden sonra sıkıştırma, gerilme ve eğilme mukavemeti, yığın modülü (sıkıştırmada) ve mikrosertlik değerlerinin iyileştiği görülmüştür. Ayrıca sentezlenen HA'nın

mekanik özelliklerinin doğal ürünlerle karşılaştırıldığında daha iyi olduğu bulunmuştur. HA numunelerinin aşağıda yer alan XRD spektragrafisinde (Şekil 2.34.) karıştırılmış ve kurutulmuş ama sinterlenmemiş numunelerle farklı sıcaklıklarda sinterlenen numuneler yer almaktadır. Buradan farklı tozların bir arada karıştırıldığında, HA'nın altıgen hegzagonal yapısını oluşturduğu görülmektedir. Kristalit boyutu 50- 70 nm arasında bulunmuştur. Farklı HA numunelerin yapılan analizlerinde bulunan farklı fazların farklı kristal sistemlerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür [37].

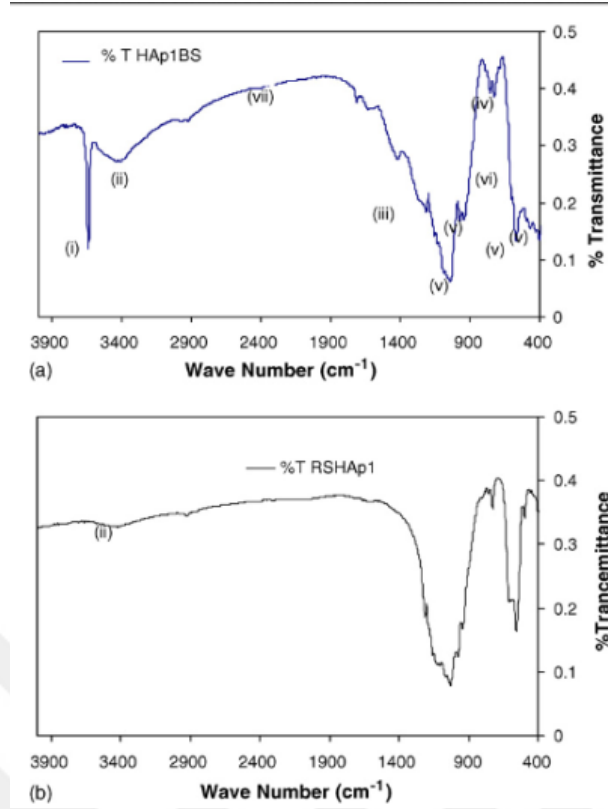


Şekil 2.34. HA numunelerinin XRDdeseni [37]

Yukarıda yer alan şekilde (a) ilk sinterlemeden önce apatit tozu; (b) apatit peletin 500 °C'de ilk sinterlemesi; (c) apatit peletin 800 °C'de ilk sinterlemesi; (d) 135 MPa'da peletlenmiş HA'nın 1250 °C'de ilk sinterlemesi; ve (e) ikinci kez sinterlenmiş ve yeniden işlenmiş HA tozu sembollerinin gösterimi görülmektedir [37].

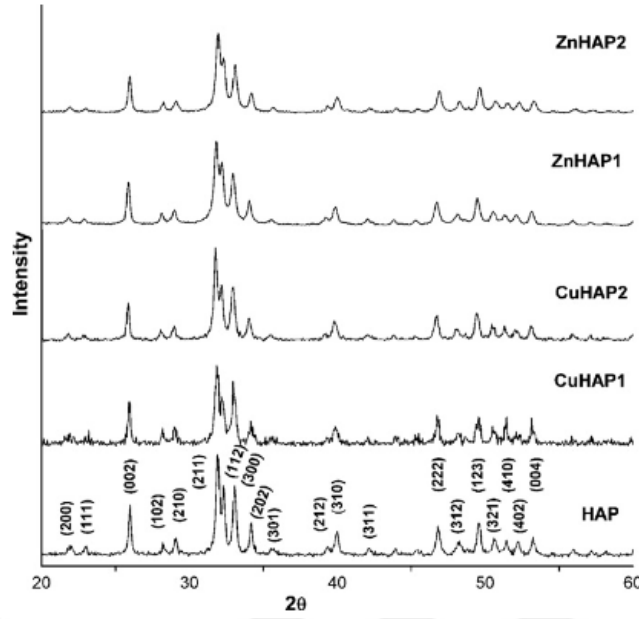
FTIR spektrografilerinde (Şekil 2.35.), sinterlenmemiş HA spektrumunda, yaklaşık 3400 cm^{-1} 'deki geniş bant, emilen hidrata karşılık gelmekte ve 3570 ve 3670 cm^{-1} arasındaki keskin tepe, kafes OH^- iyonlarının germe titreşimine bağlanmaktadır. Bu zirvelerin her ikisi de, V numunesinde görülmez ve hidratlanmış grupların ortadan kalktığını ve yapısal değişikliğe işaret eder. 400-1900 cm^{-1} arasında P- O- H ve HPO_4^{2-} gruplarını temsil eden birkaç küçük tepe vardır ve bu tepeler 1250 °C'de sinterlendikten sonra kaybolmuştur. Yeniden işlenmiş ve yeniden sinterlenmiş HA malzemelerinin, ortalama tane büyüklüğü yaklaşık 7-8 μm olan iyi bağlanmış tane yapısı sergilediği görülebilir. FTIR sonuçları, örneklerde mevcut olan kimyasal grupların literatürde sunulanlarla iyi eşleştiğini göstermiştir [37].

Yeniden sinterlenen örnekte önemli bir tanecik büyümesi gözlenmemiştir. Her iki örnekte de yüzey porozitesi görülmüştür. HA'nın Vickers mikro sertliğinin ikinci kez sinterleme ile marjinal olarak iyileştirdiği bulunmuştur.



Şekil 2.35. HA'nın önce (a) ve ezilip, 1250 °C'de sinterleme sonrası (b) FTIR spektrografisi [37].

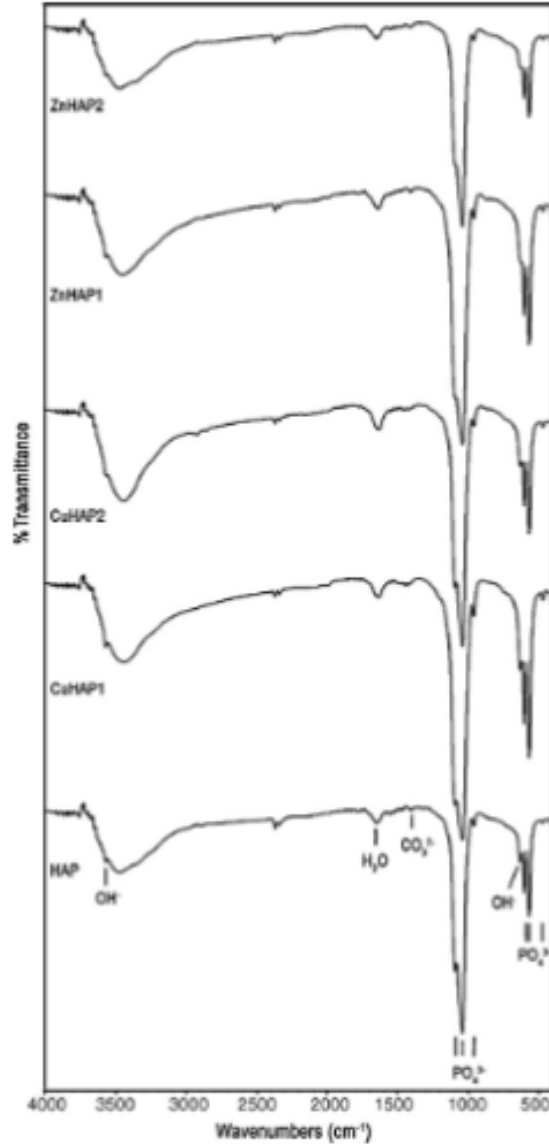
Stanic ve çalışma arkadaşları çalışmalarında [4] bakır ve çinko katkılı HA nanotozların sentezi, karakterizasyonu ve antimikrobiyal aktivitesi üzerine çalışmışlardır. HA bazlı antimikrobik malzemelerin çok çeşitli tıbbi uygulamalarda potansiyel olarak cazip olduğundan bahisle bakır ve çinko katkılı HA sentezinin nütürleştirme yöntemi ile yapıldığını anlatmışlardır. Bu yöntem, CuO veya ZnO'nun H₃PO₄ çözeltisine eritilmesi ve monofazik ürün elde etmek için yavaşça Ca(OH)₂ süspansiyonuna eklenmesinden oluşur. XRD, SEM, TEM ve FTIR spektrumlarından karakterizasyon çalışmaları, tüm numunelerin parçacıklarının nano boyutta olduğunu ve herhangi bir belirgin kristal safsızlık içermediğini göstermiştir. Kantitatif elemental analiz, bakır ve çinko iyonlarının HA'ye tam olarak dahil edildiğini göstermiştir. Katkılı HA tozlarının patojen bakteri kökenleri escherichiacoli, staphylococcusaureus ve patojen maya candidaalbicans'a karşı antimikrobiyal etkileri katı ve sıvı ortamda test edilmiştir. Sıvı ortamlardaki kantitatif testler sonucunda, bakır ve çinko katkılı numunelerin, test edilen tüm suşlar için canlı hücre redüksiyon kabiliyetine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. XRD spektrografisi (Şekil 2.36.), örneklerin saf apatit fazına sahip olduğunu ve keskin tepe noktalarının iyi kristalize olduklarını onayladığını göstermektedir. Kafes parametreleri a ve c, ZnHA2 numunesi için a parametresi hariç, artan katkılı kısım ile azalmıştır. Katkılı tüm örneklerde, birim hücre hacminde hafif artışlar gözlenmiştir [4].



Şekil 2.36. Nötrleştirme yöntemiyle üretilen Zn ve Cu katkılı HA numunelerin XRD paterni [4].

SEM ve TEM analizleri, tüm numunelerin parçacıklarının nano boyutta ve bileşimde homojen olduğunu göstermiştir. Kimyasal analiz bakır ve çinko iyonlarının katkılı HA örneklerine tam olarak uyum sağladığını göstermektedir. CuHA₂ örnekleri, agar difüzyon testinde *E. coli* ve *C. albicans* üzerinde antimikrobiyal bir etki olduğunu açıkça göstermiştir. Sıvı madde ortamındaki antimikrobiyal testlerin sonuçları, metal katkılı HA örneklerinin tüm mikroorganizma türlerinin canlı hücrelerde azalma gösterdiğini ortaya koymaktadır. Antimikrobiyal testlerin sonuçlarına göre, materyallerin antimikrobiyal etkinliğinin, metal iyonlarının türleri ve miktarlarının yanı sıra mikroorganizma suşunun bir fonksiyonu olduğuna karar verilebilir [4].

Böylece, hazır metal katkılı hidroksiapatit nanoparçalar, kemik kusurları ve ortopedik cerrahide implantların kaplanması, cilt enfeksiyonlarının tedavisi için, mikrobiyolojik olarak kirli su için, ayrıca polimer katkısı ve genel amaçlı olarak antimikrobiyal malzemeler olarak uygulanabilir olduğunu ortaya koymuşlardır. FTIR spektrumları (Şekil 2.37. HA yapısına karşılık gelen bantları göstermektedir. Spektrum, absorbe edilmiş su, hidroksil ve fosfat türlerinin karakteristik bantlarını göstermektedir [4].

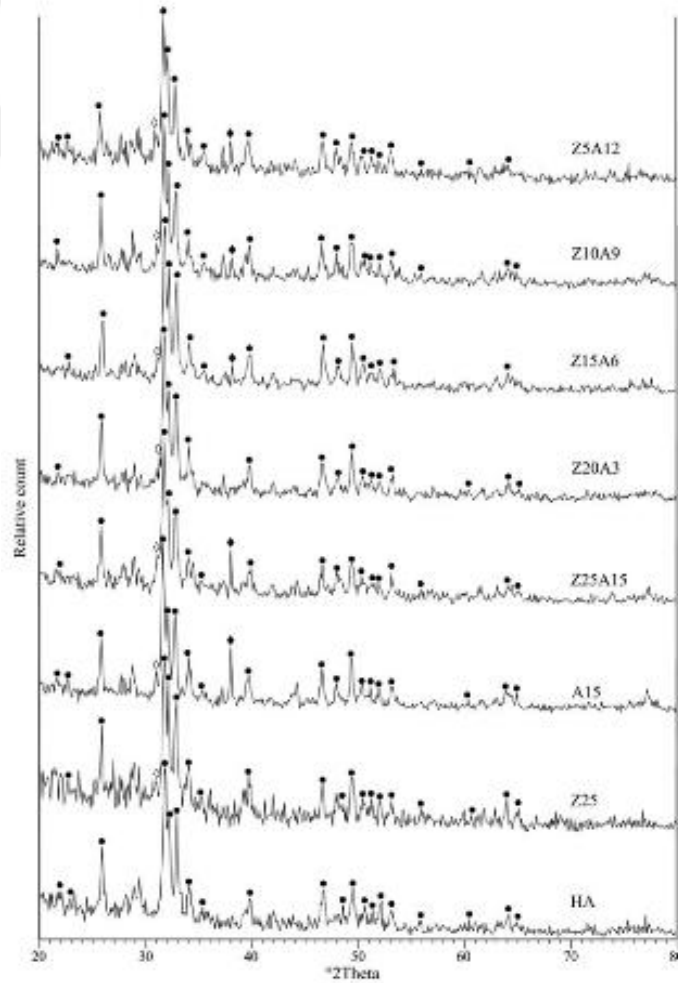


Şekil 2.37. Nötrleştirme yöntemiyle üretilen Zn ve Cu katkılı HA numunelerin FTIR spektrografisi [4].

Samani S. ve çalışma arkadaşları çalışmalarında [2], fosfor pentoksit ve kalsiyum nitrat, fosfor ve kalsiyum öncüleri olarak kullanarak sol-jel yöntemiyle HA kaplanmasını çalışmışlardır. HA yapısında kalsiyumun yerine çinko nitrat ve gümüş nitrat kullanılmıştır. Sol-jel türevli Zn-, Ag- ve (ZnAg) katkılı HA kaplamaların Metisiline dirençli *Staphylococcus aureus*'e karşı in vitro antibakteriyel evrimini incelemişlerdir. Bir baz konsantrasyonu olarak, ağırlıkça % 1.5 Ag ve % 2.5 Zn kullanılan çalışma esnasında Ag'in ağırlıkça yüzdesi, % 0.3 oranında artırılıp, Zn içeriği ağırlıkça % 0.5 oranında azaltılmıştır. Sentezlenen malzemelerin faz analizi ve kimyasal bağları XRD ve FTIR analizleri yardımıyla incelenmiştir. Ag ve Zn katkılı örneklerin metisilin dirençli *Staphylococcus aureus*'a (MRSA) karşı antibakteriyel aktivitesi, plaka sayma yöntemi ile değerlendirilmiştir [2].

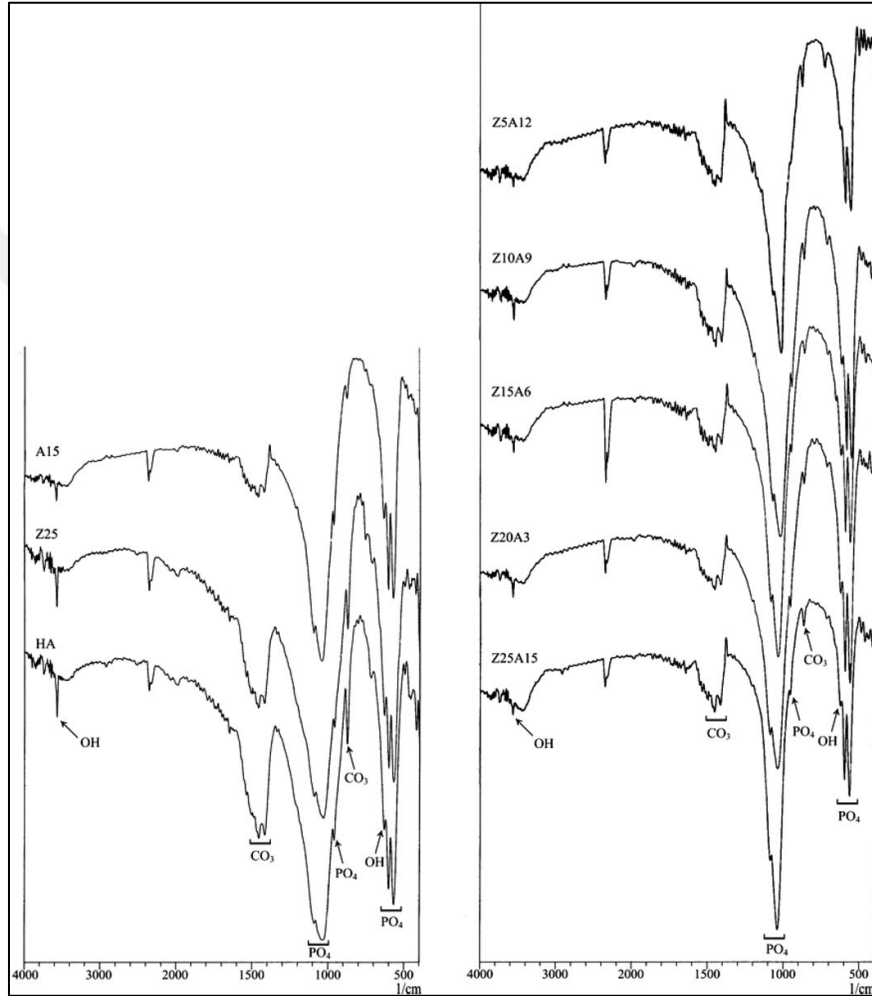
XRD ve FTIR sonuçları, HA bileşiğinin oluşumunu kanıtlarken, koloni sayımı gümüş ve çinko iyonlarının MRSA'nın çoğalmasını ve büyümesini önlediğini göstermiştir. İlginç bir şekilde, metal iyonlarının birlikte bulunması, kaplamaların antibakteriyel etkinliğini artırır ve kombine etki, her biri tek başına uygulandığında bireysel etkilerin toplamından daha büyük olduğu görülmüştür. Genel olarak, Zn^{2+} ve Ag^+ iyonlarının MRSA'ya karşı antibakteriyel aktiviteleri arasında sinerji önerilebilir. Böylece, hücre toksisitesi azalırken antibakteriyel aktivitede herhangi bir azalma olmadan biyoyumluluk artışı belirtilmiştir [2].

XRD spektragrafisinde (Şekil 2.38.) $CaCO_3$, CaO , $Ca_2P_2O_7$ ve $CaHPO_4$ gibi istenmeyen fazlar saptanmamıştır. Ayrıca, b-TCP hariç diğer kalsiyum fosfat bileşimleri gözlenmemiştir. Ag fazına atanan Ag^+ iyonlar içeren numunelerin XRD modellerinde $\sim 38.2^\circ$ de yeni bir zirve ortaya çıkmış ancak çinko içeren fazlar tespit edilmemiştir. Ca^{2+} iyonlarından daha yüksek veya düşük yarıçaplı metal iyonlarının eklenmesinin HA yapısını bozabileceği, bazı yapı parçalarının HA ile karşılaştırıldığında c-ekseni ve a-ekseni bağ uzunluğunu arttıran b-TCP yapısına benzerliğinin artmasına yol açabileceği tespit edilmiştir [2].



Şekil 2.38. HA, Z25, A15 ve (Zn+Ag)-Hap örneklerin XRD paternleri [2].

XRD ve FTIR'in mikroyapı ve yüzey morfolojisi sonuçları, HA yapısının başarılı bir şekilde oluşturulduğunu, elde edilen sonuçların ASTM verileri ile iyi bir uyumu olduğunu göstermiştir. FTIR spektrografisi (Şekil 2.39.) hidroksil ve fosfat bantlarını göstermektedir. Yaklaşık 3000–3600 cm^{-1} civarında geniş bant, HA ile birlikte su veya hidratlanmış katmanla ilişkilendirilebilir. CO_3^{2-} gruplarının varlığı, çözeltide CO_2 'nin çözülmesine yol açan atmosferde numune hazırlığından ve oluşmuş CO_3^{2-} 'ün PO_3^4 bölgelerine yerleştirilmesinden kaynaklanmaktadır [2].



Şekil 2.39. HA, Z25, A15 ve (Zn + Ag)-HA örneklerin FTIR spektragrafileri [2].

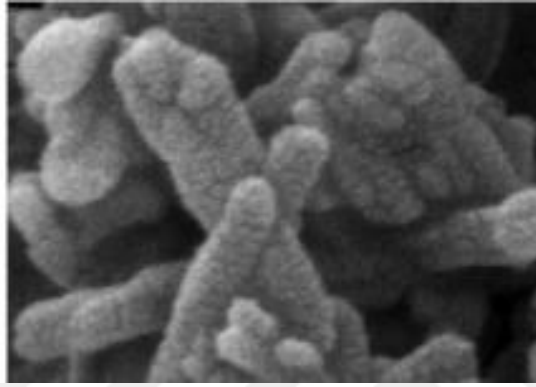
Bu çalışmaların neticesinde XRD ve FTIR testleri, HA yapısının oluşumunu kanıtlamış, hem Zn^{2+} hem de Ag^+ iyonlarının HA yapısına dahil edilmesi, geliştirilmiş yüzey spesifikasyonları ve ağırlıkça % 1.0 Zn -0.9 Ag bileşiminin daha iyi yüzey özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir. Koloni sayımına bakıldığında ise saf HA kaplama yüzeyindeki bakteri kolonisinin 60 dakika sonra bile anlamlı olarak azalmadığı görülmüştür. Ca^{2+} için Zn^{2+} ve Ag^+ 'nin bağımsız olarak yerine kullanılması MRSA kolonilerini azaltmaya ve gümüşün güçlü antibakteriyel özellikleri nedeniyle daha büyük etkiye neden olmuştur [2].

Bakteriyel koloniler 60 dakika sonra hem metal iyonları hem de ağırlıkça % 1.5 Zn -% 0.6 Ag bileşimi içererek önemli ölçüde azalmıştır. Kompozisyonun, tüm sentezlenmiş örnekler arasında en düşük koloni sayısına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, Zn- ve Ag-HA kaplamalarından daha fazla antibakteriyel aktivite elde etmek, hem Zn- hem Ag-HA kaplamalarından daha fazla antibakteriyel aktiviteye, ikame edilmiş metal iyonları arasında sinerjizme neden olmaktadır[2].



3. MATERYAL ve YÖNTEM

Çalışma kapsamında ticari olarak temin edilen ve SEM görüntüsü Şekil 3.1.'de gösterilen HA (Alfa Aesar, 36731, Calcium phosphate tribasic) ve çinko oksit (Alfa Aesar, 45849, zinc oxide, 40-100 nm parçacık boyutlu) tozları kullanılmış olup; kullanım öncesinde, kalsinasyon etkisinin belirlenmesi amacıyla HA tozlarının yarısı kalsine edilmiştir. "Katı hal yöntemi kullanılarak katkısız ve çinko katkılı HA eldesi" ve "Karakterizasyon" başlıkları altında yapılan işlemler aşağıda sunulmuştur.



Şekil.3.1. HA tozun 100 nm büyüklüğünde SEM görüntüsü.

3.1. Katı Hal Yöntemi Kullanılarak Katkısız ve ZnO Katkılı HA Tozunun Karıştırılarak Pelet Haline Getirilmesi

Çalışma kapsamında kullanılan ticari olarak temin edilmiş HA'nın yarısı 850 °C sıcaklıktaki fırında (Protherm, Plf 130/45, Alserteknik, Türkiye) 4 saat kalsine edilmiştir. HA (kalsinasyon öncesi ve sonrası) ve ZnO belirli miktarlarda tartılarak her bir pelet için ayrı kaplar içerisinde olacak şekilde ayrılmıştır. Katkısız ve ağırlıkça % 0,1,2 ve 4 oranında ZnO katkılı, toplam ağırlığı 1 gr. olacak şekilde tozlar karıştırılmıştır ve her bir pelet için ayrı cam beherler içerisine konulmuştur. Bahse konu tozlar daha sonra sertleştirilmiş metal kalıp içerisine yerleştirilerek (Şekil 3.2.) tek eksenli pres (manuel pres, MSE teknoloji, Türkiye) vasıtasıyla 100 MPa basınç uygulanarak (Şekil 3.3.) 2 dakika sıkıştırılmak suretiyle yaklaşık 10 mm çapında 8.5 mm yüksekliğinde peletler üretilmiştir (Şekil 3.4.). Bu şekilde toplam 250 adet pelet üretilmiştir. Bu peletler daha sonra katkı oranına göre ayrı gruplar halinde 1100 °C sıcaklıkta 4 saat sinterlenmişlerdir (ısıtma hızı: 300 °C /saat) (Şekil 3.5.). Bu aşamalar aşağıda resimlerle de detaylı olarak anlatılmıştır.



Şekil 3.2. HA ve ZnO'nun metal kalıp içerisine konulması.



Şekil 3.3. Sentezlenen tozların tek eksenli preste sıkıştırılarak şekil verilmesi.

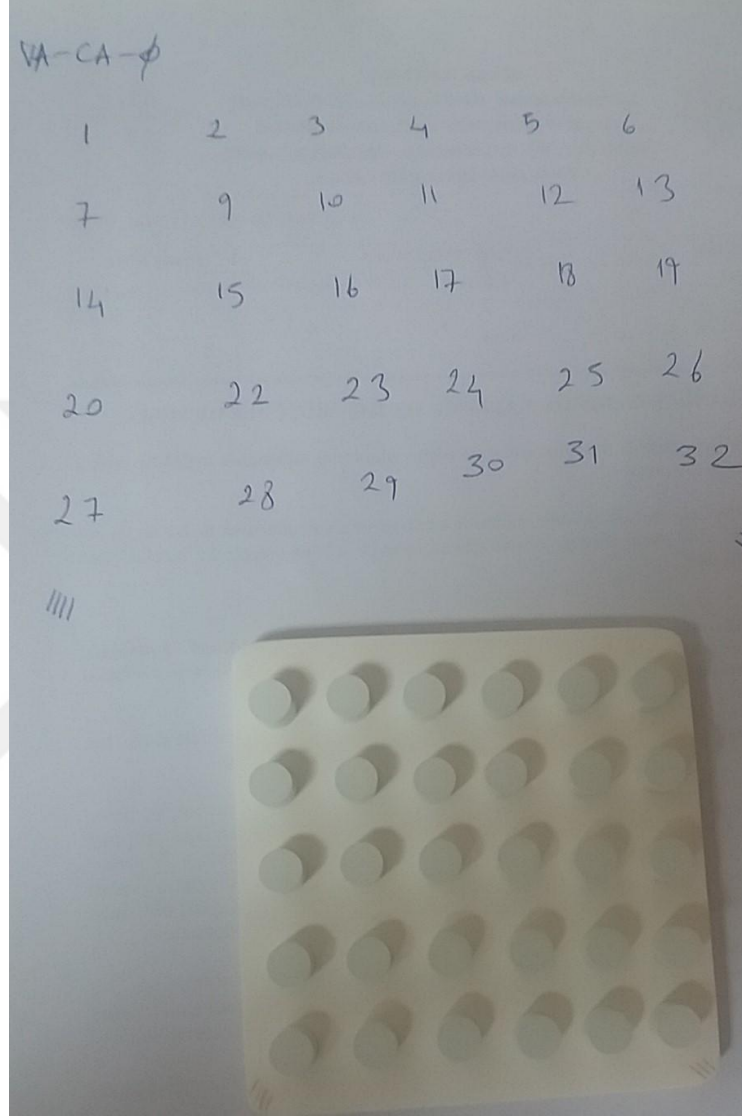


Şekil 3.4. Kalıptan çıkarılan peletler.



Şekil 3.5. Sinterleme için fırına konulan peletler.

Peletler saatlik 300 °C artışla 220 dakikada 1100 °C sıcaklığa ulaşan fırında, ayrı gruplar halinde 4 saat süreyle sinterlenmiştir (Şekil 3.6.). Sinterleme sonrası fırının soğutma hızı da saatte 300 °C olarak uygulanmıştır.



Şekil 3.6. Sinterlenen peletlerden örnek bir grup.

3.2. Karakterizasyon

Çalışma kapsamında karışım yapılan tozların pelet haline getirilmesi sonrası karakterizasyonunu sağlamak maksadıyla, sinterleme öncesi (Şekil 3.7.) mikrometre (Mitutoyo marka, Japonya) ile boyut ölçümleri yapılarak elde edilen hacim değerleriyle ve analitik terazi kullanılarak elde edilen kütle ile yoğunlukları hesaplanmıştır. Sinterleme sonrası mikrometre ve analitik terazi ile ölçümler tekrar edilerek, elde edilen kütle ve hacim değerleriyle sinterleme sonrası yoğunlukları hesaplanmış ayrıca standart sapma değerleri belirlenerek yoğunluk hesaplarıyla birlikte tablo haline getirilmiştir.

Yoğunluk hesabı için ağırlıkça % 0, 1 ve 4 Zn katkılı numunelerden 33'er, ağırlıkça % 2 Zn katkılı numunelerden ise 26'şar adet numuneden alınan değerler kullanılmıştır.



Şekil 3.7. Sinterlenen peletlerin mikrometre ile ölçümü.

Mikrosertlik ölçümünü hazırlık maksadıyla, seçilen numunelerin yüzeyine az bir miktar yağ damlatılıp 1 dk. süre ile kurummasını beklemeye müteakip kurşunkalemin A4 kağıdı yüzeyine sürtülmesiyle oluşan karbon grafitte, numunenin yağlı yüzeyi sürtülerek numuneler ölçüme hazırlanmıştır.

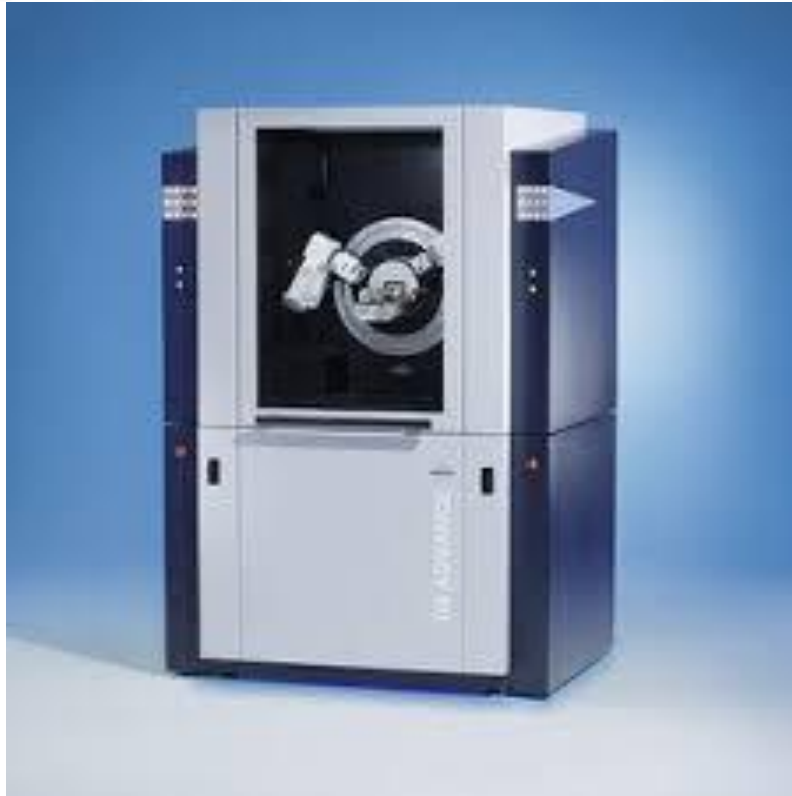
Dahasonra kalsinasyon ve çinko oranının sertlik üzerinde etkisini belirlemek amacıyla mikrosertlik ölçüm cihazıyla (Tronic marka dijital mikrosertlik ölçüm cihazı DHV-1000) ölçüm yapılmıştır. Vickers mikrosertlik ölçüm yöntemiyle 300 gr 15 saniye süreyle seçilen numune bası altında tutularak her bir parametreden en az 8 defa ölçüm yapılmış ve standart sapma hesaplanarak mikrosertlik değeri ile tablo haline getirilmiştir.

Pelet halindeki numunelerin basma testleri ise 10 ton yük kapasitesi olan universal test cihazı (Zwick/Roell Z100, Almanya) yardımıyla dakikada 5 mm. travers hızıyla her karışım için en az 15 numune kullanılarak deney yapılmıştır.



Şekil 3.8. Sinterlenen peletlerin basma testleri.

Üretimi yapılan tozların sinterleme sonrası kristal faz analizlerini gerçekleştirmek, meydana gelen ana fazı tespit etmek ve yan faz meydana gelip gelmediğini araştırmak amacıyla X ışını kırınımı (Bruker marka XRD cihazı, ABD) analizi yapılmıştır. XRD analizleri 10° - 70° 2θ aralığında $0,02^{\circ}$ adım aralığında yapılmıştır.



Şekil 3.9. XRD cihazı.

Değişen oranlarda ZnO katkısıyla ile HA toz karışım hazırlanması aşamalarında kullanılmasının, parçacık boyutuyla morfolojisi, mikroyapı ve sinterlenebilirlik üzerine etkilerinin tespiti maksadıyla taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) hazırlanan numuneler incelenmiştir.



Şekil 3.10. SEM cihazı.

ZnO katkısının değişen oranlar ile karışım hazırlanması aşamalarında kullanılmasının, kalsinasyon ve sinterlemenin fonksiyonel gruplar üzerinde etkisinin belirlenmesi amacıyla Fourier transform kızılötesi spektrografi ölçümleri yapılmıştır.

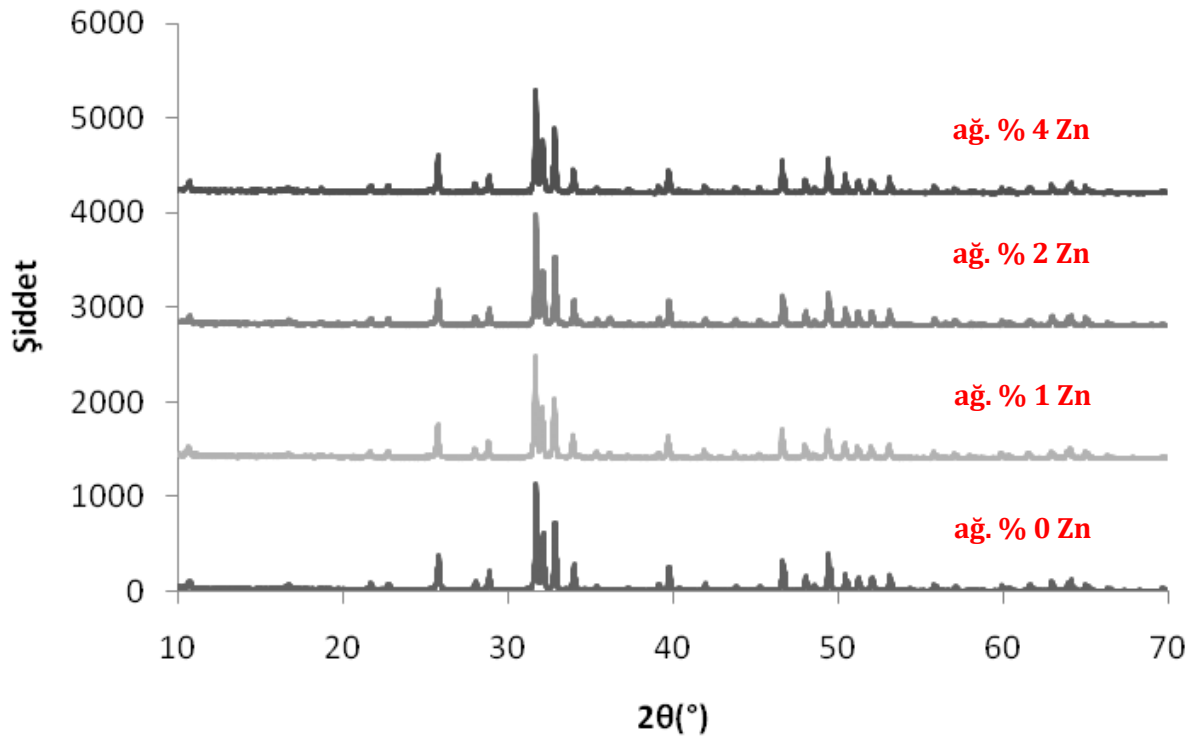


Şekil 3.11. FTIR cihazı.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. XRD

Katı hal yöntemiyle Zn katkılı HA üretiminde Zn oranı artışının ve kalsinasyon işleminin, faz oluşumu ve bozunma üzerinde etkisinin incelenmesi amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. Kalsine edilmemiş HA numunelerinde Zn katkı oranının etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan XRD analizlerinin neticeleri aşağıda (Şekil 4.1.) olarak sunulmuştur.

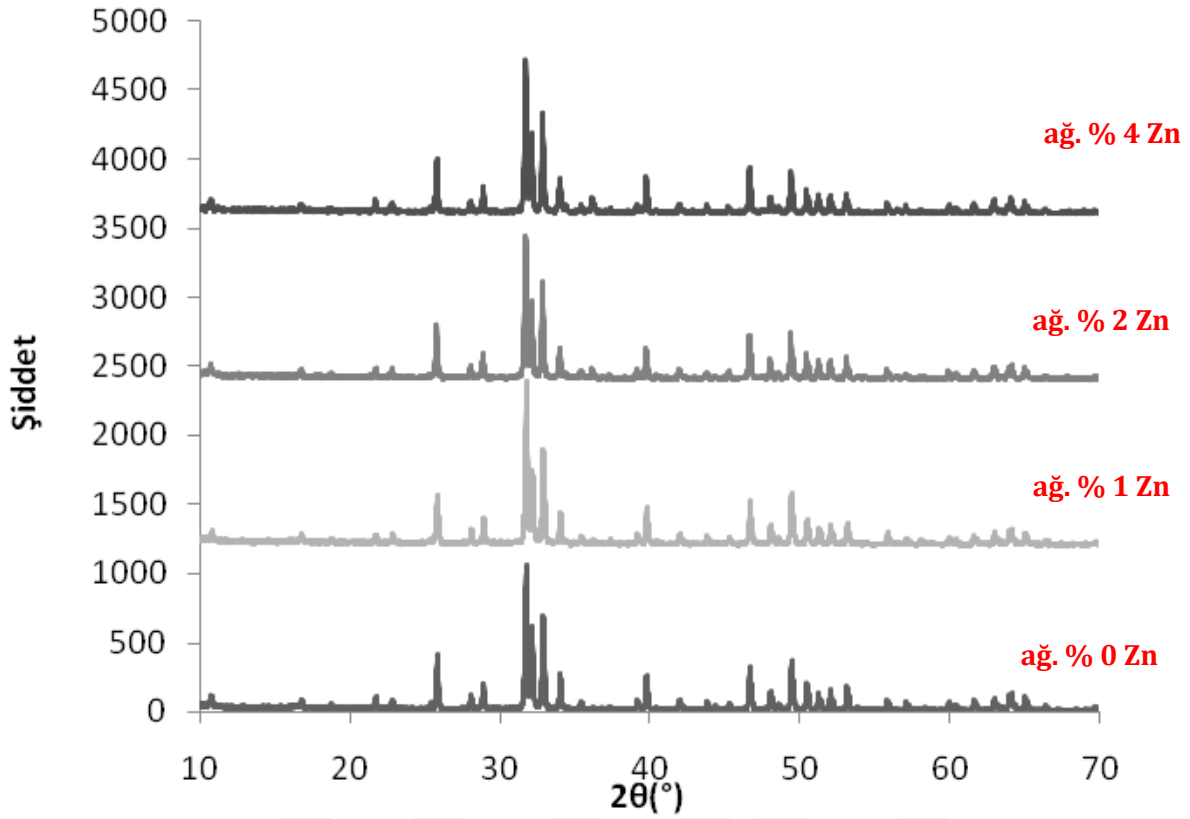


Şekil 4.1. Ağ. % 0, 1, 2 ve 4 ZnO katkılı kalsine edilmemiş HA numunelerin XRD spektrumları

Şekil 4.1.'de görüldüğü üzere ağ. % 0, 1, 2 ve 4 ZnO katkılı kalsine edilmemiş HA numunelerin 1100 °C'de 4 saat sinterleme sonrası XRD spektrumlarından, HA yapıda belirgin bir bozunmaya rastlanmamıştır. Katkı oranının ana faz olan HA üzerinde veya yan faz oluşumu üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı görülmektedir.

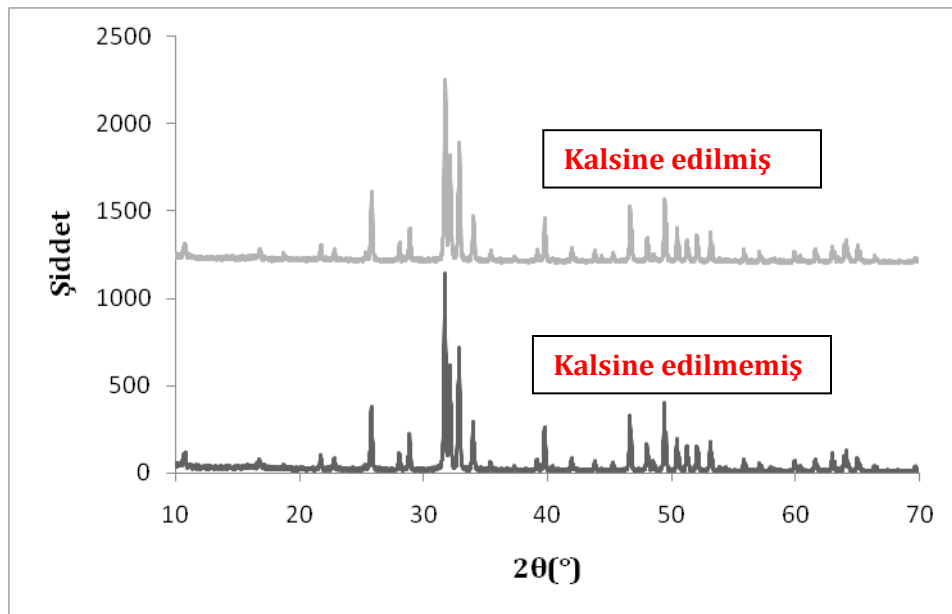
Kalsine edilmiş HA numunelerinde ZnO katkı oranının etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan XRD analizlerinin neticeleri, aşağıda (Şekil 4.2.) sunulmuştur.

Kalsine edilmiş ve edilmemiş katkısız HA numunelerinde XRD analizlerinin neticeleri, aşağıda karşılaştırmalı olarak (Şekil 4.3.) sunulmuştur. Kalsine edilmiş ve edilmemiş % 1, 2 ve 4 ZnO katkılı HA numunelerinde katkı oranının faz oluşumuna etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan XRD analizlerinin neticeleri aşağıda karşılaştırmalı olarak (Şekil 4.4.), (Şekil 4.5.) ve (Şekil 4.6.) sunulmuştur.

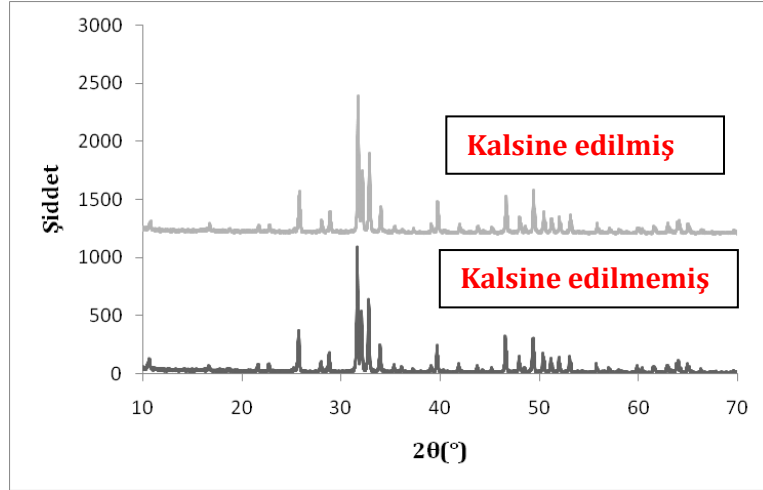


Şekil 4.2. Ağ. % 0-1-2 ve 4 ZnO katkılı kalsine edilmiş HA numunelerin XRD spektrografisi.

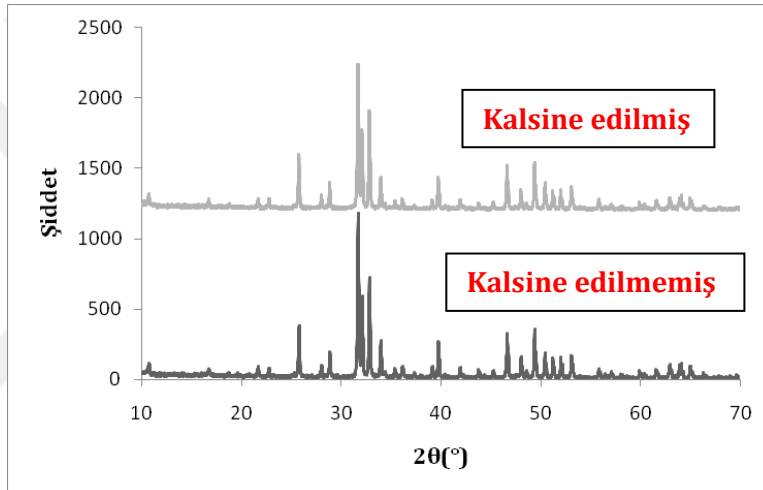
Şekil 4.2.'de görüldüğü üzere ağ. % 0, 1, 2 ve 4 ZnO katkılı kalsine edilmiş HA numunelerin 1100 °C'de 4 saat sinterleme sonrası XRD spektrumlarından, HA yapıda belirgin bir bozunmaya rastlanılmamıştır. Katkı oranının ana faz olan HA üzerinde veya yan faz oluşumu üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı görülmektedir.



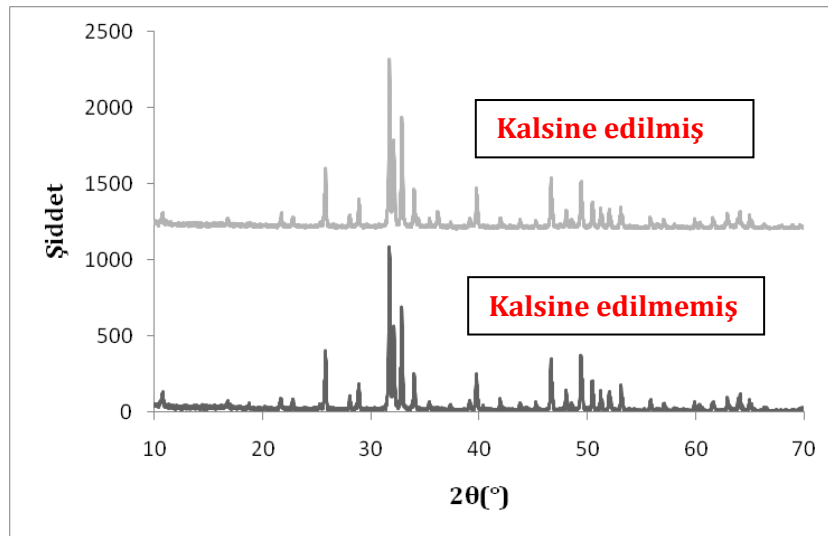
Şekil 4.3. Ağ. % 0 ZnO katkılı kalsine edilmiş ve edilmemiş HA numunelerin XRD spektrografisi.



Şekil 4.4. Ağ. % 1 ZnO katkılı kalsine edilmiş ve edilmemiş HA numunelerin XRD spektrografisi.



Şekil 4.5. Ağ. % 2 ZnO katkılı kalsine edilmiş ve edilmemiş HA numunelerin XRD spektrografisi.

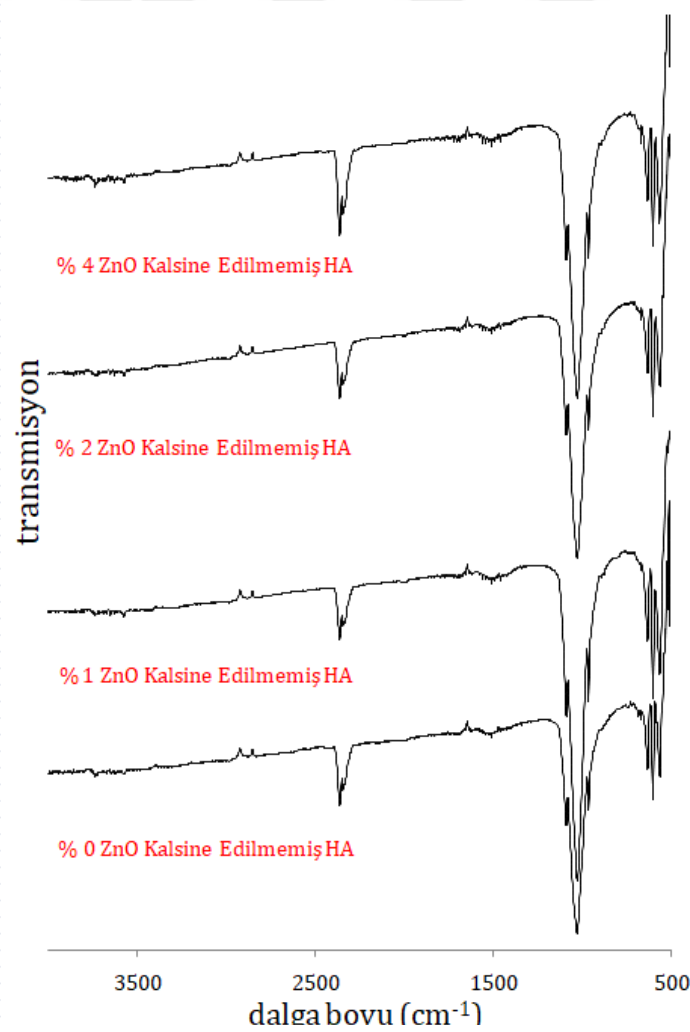


Şekil 4.6. Ağ. % 4 ZnO katkılı kalsine edilmiş ve edilmemiş HA numunelerin XRD spektrografisi.

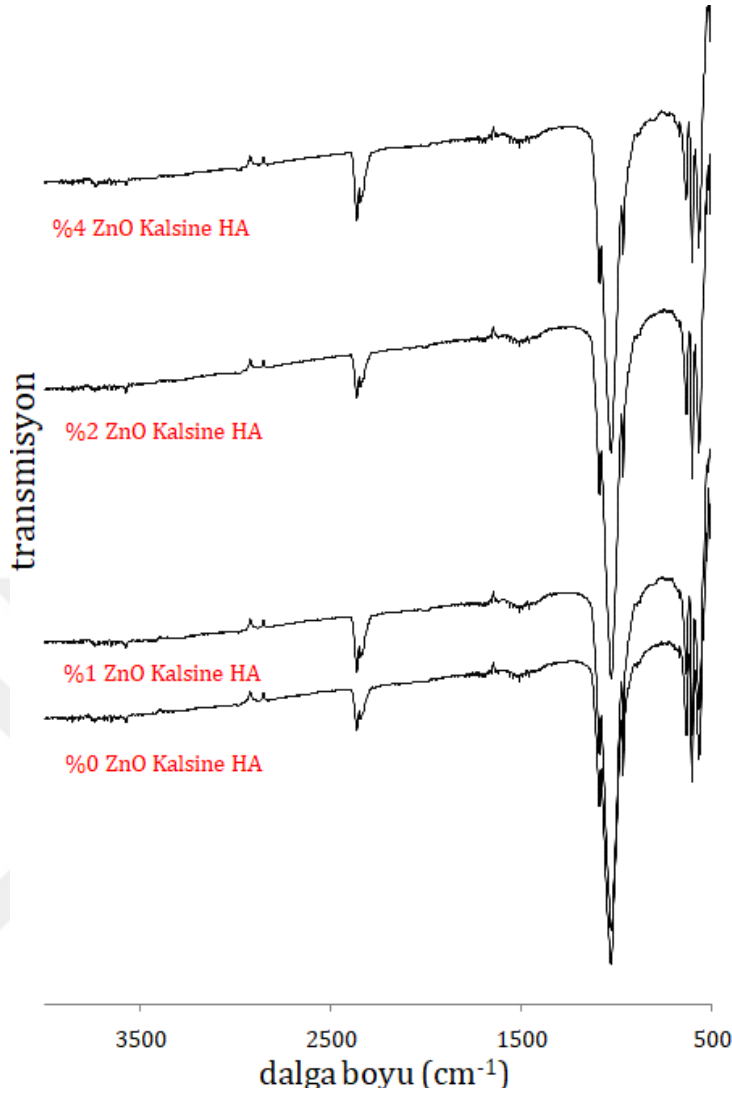
Yukarıda yer alan şekillerden (Şekil 4.3.), (Şekil 4.4.), (Şekil 4.5.) ve (Şekil 4.6.) 1100 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile yapılan sinterleme işlemi sonrasında elde edilen XRD spektrografilerinde; bu sıcaklıkta kalsinasyon işleminin yan faz oluşumu üzerinde belirgin etki göstermediği; ZnO oranı değiştikçe farklı bir pik oluşmadığı, pik boyutlarında belirgin bir değişim olmadığı görülmektedir. Yüksek sinterleme sıcaklıklarında sonucun değişebileceği öngörülmesine karşın 1100 °C sinterleme sıcaklığında HA yapıda belirgin bir bozunma olmadığı belirlenmiştir.

4.2. FTIR

Katı hal yöntemiyle ZnO katkılı HA üretiminde, ZnO oranı artışının ve kalsinasyon işleminin, yapıda bulunan PO_4^{3-} ve OH-fonksiyonel gruplar üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla kalsine edilmemiş ve kalsine edilmiş HA'e farklı oranlarda ZnO eklenerek elde edilen numunelere ait FTIR spektrumları (Şekil 4.7.) ve (Şekil 4.8.)'de sunulmuştur.



Şekil 4.7. Ağ. %0-4 ZnO katılarak elde edilen kalsine edilmemiş numunelerin 1100 °C'de 4 saat sinterleme öncesi FTIR spektrografisi.



Şekil 4.8. Ağ. %0-4 ZnO katılarak elde edilen kalsine edilmiş numunelerin 1100 °C’de 4 saat sinterleme öncesi FTIR spektrografisi.

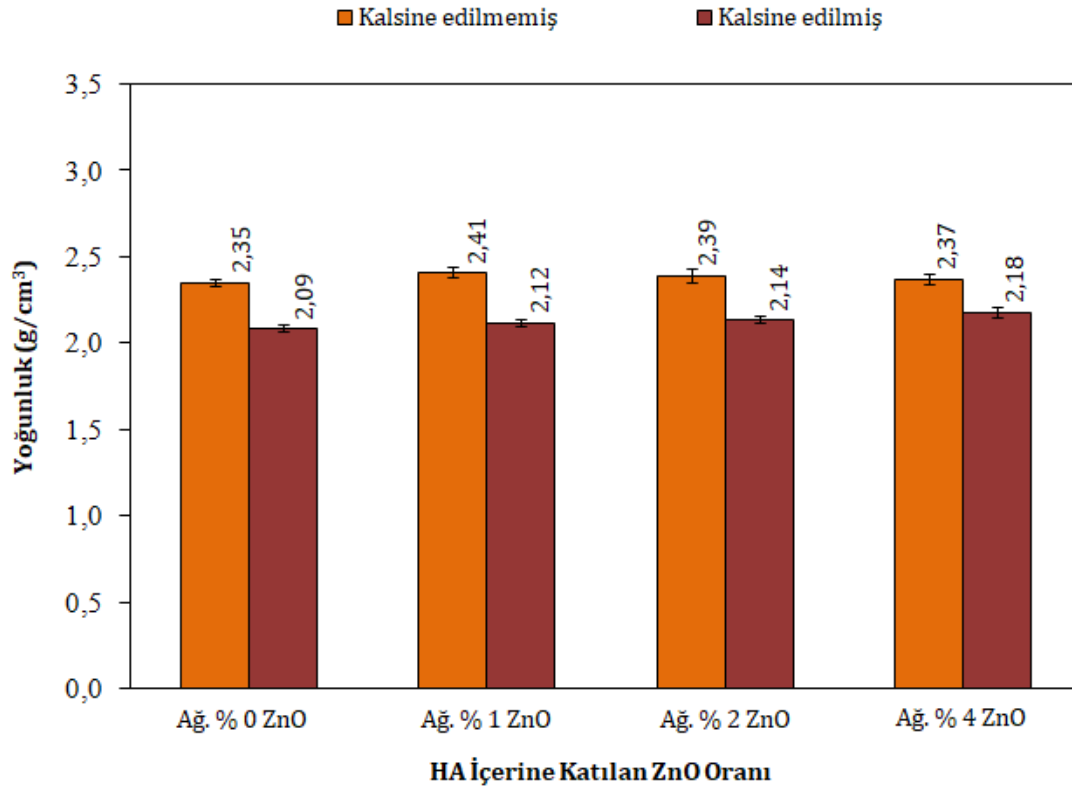
Elde edilen FTIR spektrumlarının literatür ile karşılaştırılmasında yapıda PO_4^{3-} ve OH fonksiyonel grupları bulunduğu, FTIR sonuçlarının XRD’yi desteklediği belirlenmiştir. 1100 °C sıcaklıkta 4 saat yapılan sinterleme işlemi sonrasında elde edilen numunelerin FTIR spektrumlarında kalsinasyon işlemine ve çinko oranına bağlı olarak belirgin bir fark oluşmadığı belirlenmiştir.

4.3. Yoğunluk

Sinterleme sonrası çinko katkılı kalsine edilmiş HA ile çinko katkılı kalsine edilmemiş HA numunelerde yapılan ölçümler neticesinde elde edilen yoğunluk değerlerinin aritmetik ortalaması ve standart sapması (Tablo 4.1.) ve (Şekil 4.9.) aşağıda sunulmuştur.

Tablo 4.1.Zn katkılı HA numunelerin sinterleme sonrası yoğunluk ve standart sapma tablosu

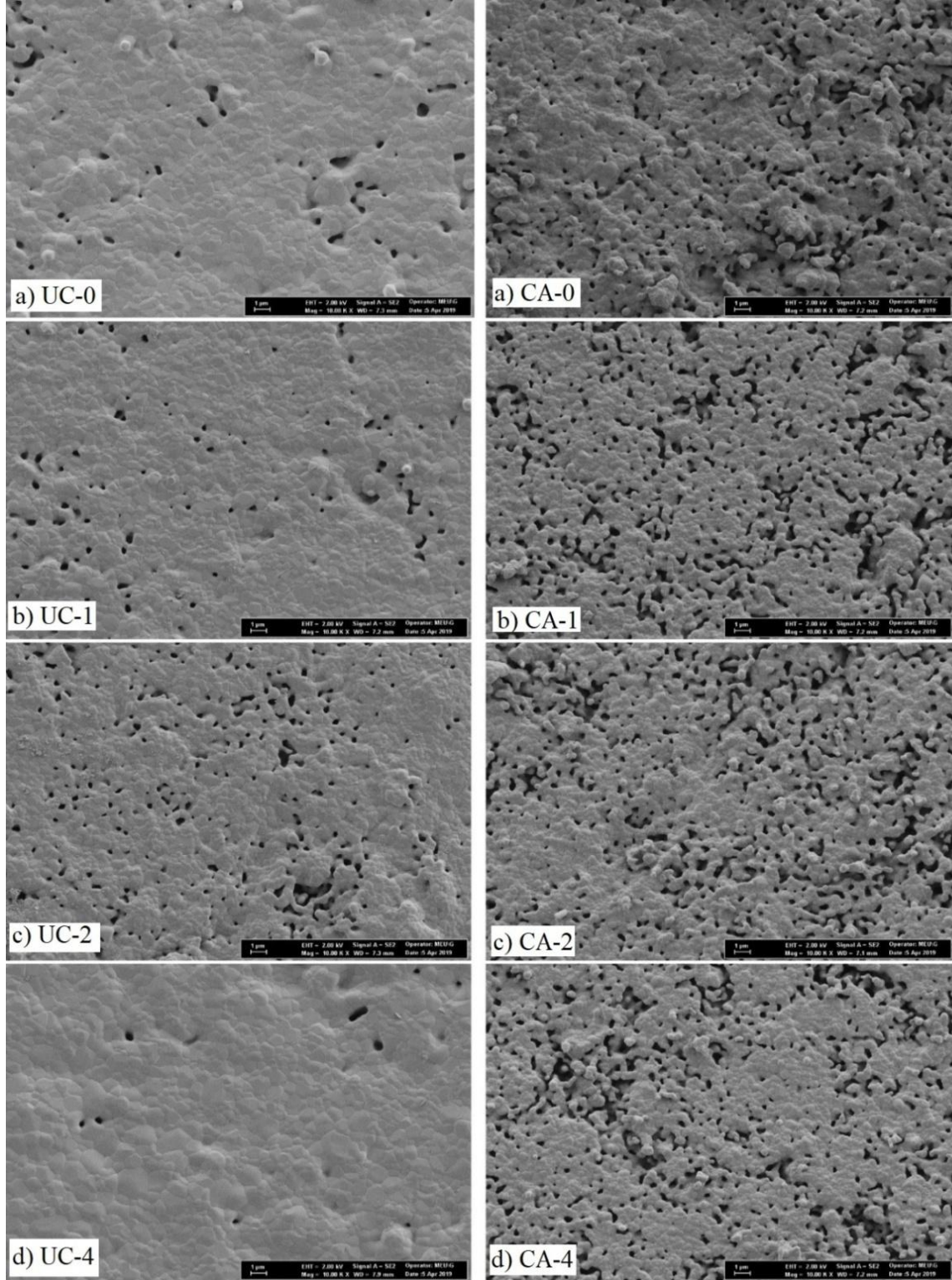
ZnO Oranı (Ağırlıkça)	Kalsine edilmemiş HAYoğunluk ortalaması + standart sapma	Kalsine edilmiş HAYoğunluk ortalaması + standart sapma
% 0	2,35 ± 0,02	2,09 ± 0,02
% 1	2,41 ± 0,03	2,12 ± 0,02
% 2	2,39 ± 0,04	2,14 ± 0,02
% 4	2,37 ± 0,03	2,18 ± 0,03

**Şekil 4.9.** Kalsine edilmiş ve kalsine edilmemiş HA'e, ağırlıkça % 0-1-2 ve 4 oranında ZnO katkısı sonrası numunelerin 1100 °C'de 4 saat süreyle sinterleme sonrası yoğunluk ölçümleri.

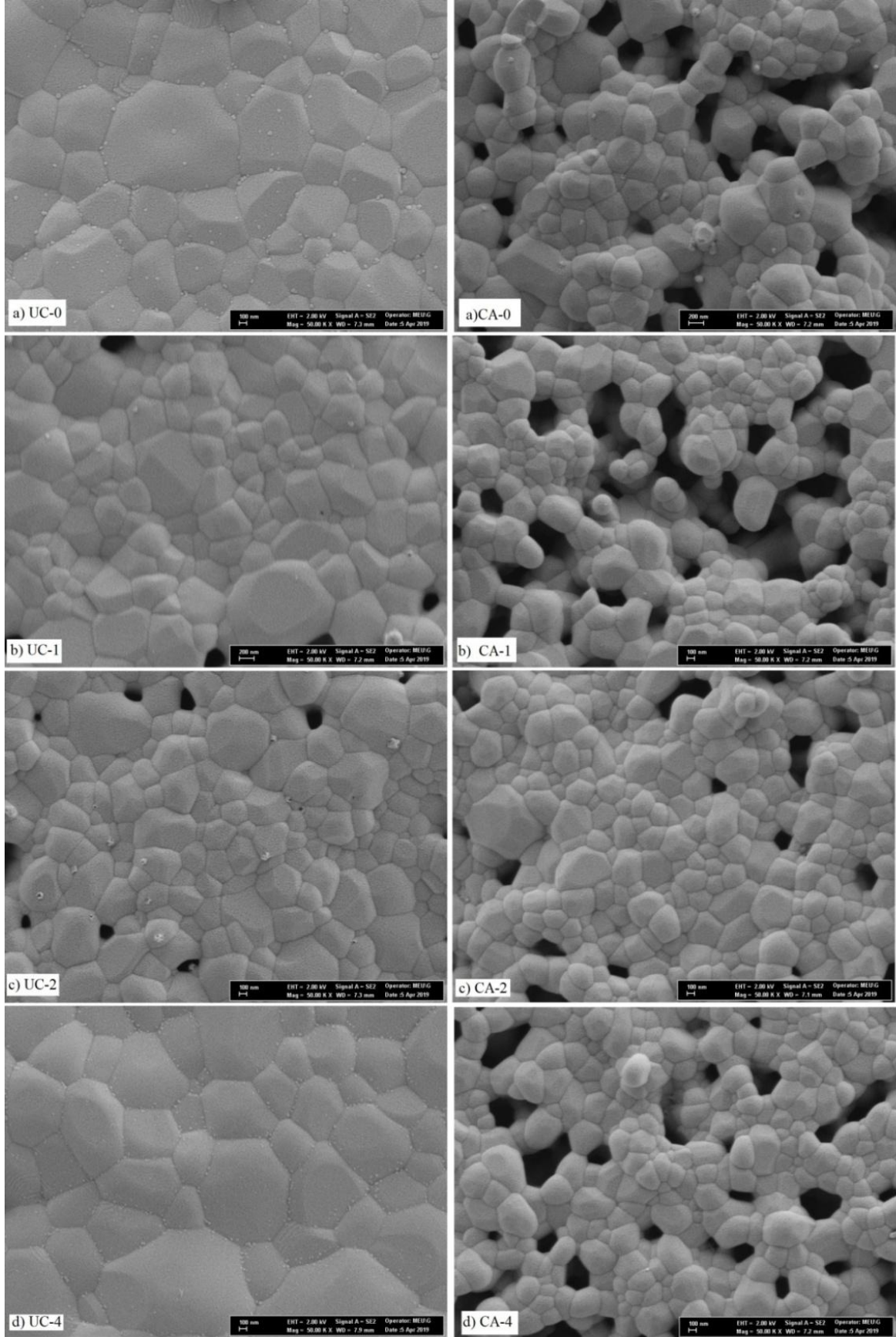
1100 C'de 4 saat sinterleme sonucunda elde edilen numunelerin yoğunluk ölçümlerinde ağ %0-4 aralığında yapılan ZnO katkısının yoğunluk üzerinde belirgin bir etki yaratmadığı belirlenmiştir. Buna karşın kalsinasyon işleminin yoğunluk üzerinde değişim yarattığı; kalsine edilen numunelerin yoğunluk değerlerinin kalsine edilmeyen HA kullanılarak elde edilen numunelere göre daha düşük oldukları belirlenmiştir. Kalsinasyon işlemi esnasındaki parçacık boyut artışı ve yüzey alanı azalmasının paketleme yoğunluğunu düşürdüğü; bu nedenle kalsine edilen numunelerin sinterleme sonrasında yoğunluklarının daha düşük olduğu kanaatine varılmıştır.

4.4. SEM

Sinterlenmiş numunelerin farklı büyütme kullanılarak yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri aşağıda (Şekil 4.10.), (Şekil 4.11.) sunulmuştur.



Şekil 4.10. Ağ. % 0, 1, 2 ve 4 Zn katkılı kalsine edilmemiş (UC) ve kalsine edilmiş (CA) HA numunelerin 10KX büyütme SEM yüzey görüntüsü.



Şekil 4.11. Ağ. % 0, 1, 2 ve 4 Zn katkılı kalsine edilmemiş (UC) ve kalsine edilmiş (CA) HA numunelerin 50KX büyütme SEM yüzey görüntüsü.

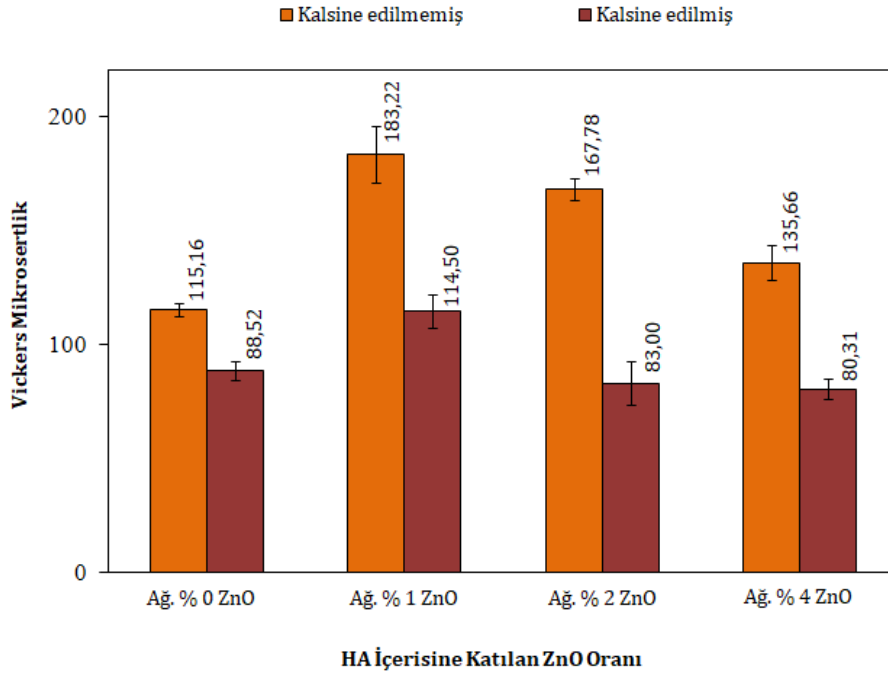
Sinterleme sonrası numunelerin SEM yüzey görüntüleri, yoğunluk ölçümleri ile birbirlerini destekler niteliktedir. SEM görüntülerinden, çinko oranının boşluk oluşumu, dolayısıyla yoğunluk üzerinde bariz bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. (Şekil 4.10.) ve (Şekil 4.11.)’de kalsine edilmiş numunelerdeki boşluk oranının daha fazla olduğu dolayısıyla yoğunluklarının kalsine edilmemiş olanlara göre daha az oldukları belirlenmiştir.

4.5. Mikrosertlik

Çinko katkılı kalsine edilmiş HA ile çinko katkılı kalsine edilmemiş HA numunelerin sinterleme sonrası mikrosertlik ölçümleri neticesinde elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması ve standart sapması aşağıda (Tablo 4.2.), (Şekil 4.12.) sunulmuştur.

Tablo 4.2. Sinterleme sonrası ZnO katkılı HA numunelerin mikrosertlik ve standart sapma tablosu

Zn Oranı (Ağırlıkça)	Kalsine edilmemiş HA mikrosertlik ortalaması + standart sapma	Kalsine edilmiş HA mikrosertlik ortalaması + standart sapma
% 0	115,16 ± 3,11	88,52 ± 4,22
% 1	183,22 ± 12,56	114,50 ± 7,02
% 2	167,78 ± 4,70	83,00 ± 9,50
% 4	135,66 ± 7,70	80,31 ± 4,44



Şekil 4.12. Kalsine edilmiş ve kalsine edilmemiş HA’ye, ağırlıkça % 0, 1, 2 ve 4 oranında ZnO katkısı sonrası 1100 °C’de 4 saat sinterlenmiş numunelerin mikrosertlik ölçümleri.

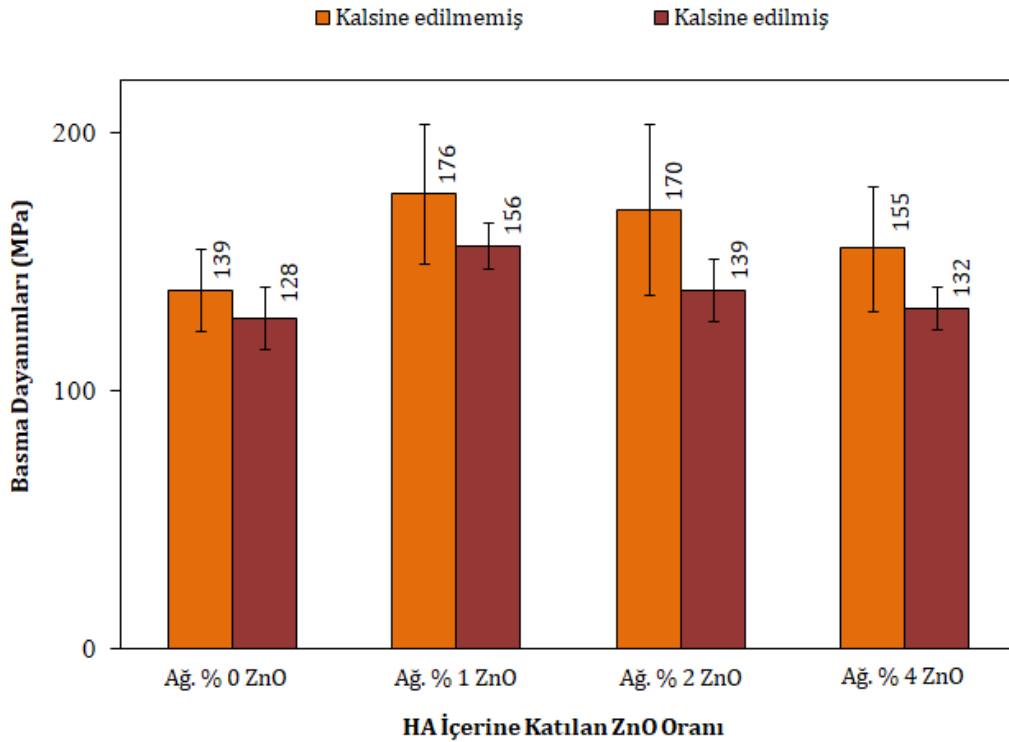
Mikrosertlik ölçümleri kalsine edilmemiş HA kullanılarak üretilen numunelerin sertlik değerlerinin kalsine edilen numunelere göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca ZnO katkısının kalsinasyon işleminden bağımsız olarak ağırlıkça %1'e kadar sertlik değerini arttırdığı, ağırlıkça %2 ve 4 ZnO katkısında sertlik değerinde düşüş olduğu görülmektedir.

4.6. Basma Testleri

Çinko katkılı kalsine edilmiş HA ile çinko katkılı kalsine edilmemiş HA numunelerin sinterleme sonrası basma testleri sonucunda elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması ve standart sapması aşağıda (Tablo 4.3.) ve (Şekil 4.13.) sunulmuştur.

Tablo 4.3. Sinterleme sonrası ZnO katkılı HA numunelerin basma dayanımları ve standart sapma tablosu

ZnO oranı (ağırlıkça)	Kalsine edilmemiş HA basma dayanımları ort. \pm standart sapma (MPa)	Kalsine edilmiş HA basma dayanımları ort. \pm standart sapma (MPa)
% 0	139 \pm 16	128 \pm 12
% 1	176 \pm 27	156 \pm 9
% 2	170 \pm 33	139 \pm 12
% 4	155 \pm 24	132 \pm 8



Şekil 4.13. Kalsine edilmiş ve kalsine edilmemiş HA'ye, ağırlıkça % 0, 1, 2 ve 4 oranında ZnO katkısı sonrası 1100 °C'de 4 saat sinterlenmiş numunelerin basma dayanımları.

Basma testi sonuçları ile mikrosertlik sonuçları birbirlerini destekler nitelikte olup; kalsine edilmemiş HA kullanılarak üretilen numunelerin basma dayanımlarının kalsine edilen numunelere göre daha yüksek olduğunu belirlenmiştir. Ayrıca ZnO katkısının kalsinasyon işleminden bağımsız olarak ağırlık %1'e kadar basma dayanımını arttırdığı, ağırlık %2 ve 4 ZnO katkısında basma dayanımında düşüş olduğu görülmektedir.



5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Katı-hal yöntemiyle nano boyutta çinko katkılı HA üretiminde, HA tozlara uygulanan kalsinasyon işleminin ve çinko katkı oranının yapı ve mekanik özellikler üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışma kapsamında; kalsine edilmiş ve kalsine edilmemiş HA'e ağırlık % 0, 1, 2 ve 4 oranında ZnO katkısı yapılarak numuneler elde edilmiştir. Elde edilen numuneler 1100 °C'de 4 saat yapılan sinterleme işlemi ardından XRD ve FTIR analizi, SEM değerlendirmesi, yoğunluk ölçümü, mikrosertlik ve basma testine tabii tutulmuşlardır.

XRD analizlerinden çinko oranının HA bozunması üzerinde etkisi olmadığı; tüm numunelerde sinterleme sonrası elde edilen yapının HA olduğu; belirgin bir yan faz oluşmadığı belirlenmiştir. Katkı işlemi öncesi HA tozlara yapılan kalsinasyon işleminin pik boyutlarına ve yan faz oluşumuna belirgin bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır.

Sinterleme sonrası yapılan yoğunluk ölçümleri sonucunda; çinko oranının yoğunluk üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı; buna karşın kalsinasyon işleminin yoğunluk üzerinde değişim yarattığı; kalsine edilen numunelerin yoğunluk değerlerinin kalsine edilmeyen HA kullanılarak elde edilen numunelere göre daha düşük oldukları belirlenmiştir.

Sinterlenmiş numunelerin SEM yüzey görüntüleri yoğunluk ölçümleri ile tutarlı olup; çinko oranının boşluk oluşumu, dolayısıyla yoğunluk üzerinde bariz bir etkisi olmadığı, çinko katkısı öncesi HA tozlara yapılan kalsinasyon işleminin yoğunluğu azalttığı belirlenmiştir.

Mikrosertlik ölçümleri kalsine edilmemiş HA kullanılarak üretilen numunelerin sertlik değerlerinin kalsine edilen numunelere göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca ZnO katkısının ağırlık %1'e kadar sertlik değerini arttırdığı, ağırlık %2 ve 4 ZnO katkısında sertlik değerinde ise düşüş olduğu görülmektedir.

Basma testi sonuçları ile mikrosertlik sonuçları birbirleri ile uyumlu olup; kalsine edilmemiş HA kullanılarak üretilen numunelerin basma dayanımlarının kalsine edilen numunelere göre daha yüksek olduğunu belirlenmiştir. Ayrıca ZnO katkısının ağırlık %1'e kadar basma dayanımını arttırdığı, ağırlık %2 ve 4 ZnO katkısında basma dayanımında düşüş olduğu tespit edilmiştir.

Elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucu, HA tozlarının kalsinasyon işlemine tabii tutulmadan kullanılmalarının, ayrıca çinko katkısı olarak ağırlık %1 tercih edilmesinin mekanik özellikler açısından avantaj sağlayacağı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1]. Afshar A.,Ghorbani M.,Saeri M.R.,Ehsani N. AndSorrell C.C.,“Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite”,*Materials and Design*,24, 197-202,(2003).
- [2]. Samani S., Hossainlipour M.,Tamizifar M. And Rezaie H. R.,“In vitro antibacterial evaluation of sol–gel-derived Zn-,Ag- and (Zn + Ag)-doped hydroxyapatite coatings against methicillin resistant staphylococcus aureus”, *Society for Biomaterials*, 1-9 (2012).
- [3]. Ipekoglu M. and Altıntaş S., “Sintering naturally hydroxyapatite with boronoxide addition” 20th International Conference on Composites/NanoEngineering, Spain, 1-6, (2005).
- [4]. Stanic V., Dimitrijevic S., Antic-Stankovic H., Mitric M., Jokic B., Plecas I. And Raicevic S., “Synthesis,characterization and antimicrobial activity of copper and zinc- doped hydroxyapatite nanopowders”, *Applied Surface Science*, 256, 6083–6089, (2010).
- [5]. McConell D. Apatite: its crystal chemistry, mineralogy, utilization, and biologic occurrence. Berlin: Springer-Verlag (1973).
- [6]. Park J. , *Bioseramics Properties, Characterization and Applications*, 187-201, 2008.
- [7]. LeGeros RZ. , *Calcium phosphates in oral biology and medicine*. In *Monographs in Oral Sciences*, Vol. 15, pp. 151–201. Ed H Myers. Basel: Karger, (1991).
- [8]. LeGeros RZ. , *Crystallographic studies of the carbonate substitution in the apatite structure*. New York: New York UP, (1967).
- [9]. Andrew C. , Bassett CAL, Hurley LA, Stinchfield FE. , The fate of long-term anorganic bone implants. *Transp Bull* **29**: 51–55, (1962).
- [10]. Chiroff RT. , White EW, Weber JN, Roy DM., Tissue in growth of replamine for implants. *J Biomed Mater Res Symp* **6**: 29–45, (1975).
- [11]. Holmes R. , Bone regeneration within a coralline hydroxyapatite implant, *Plast. Reconstr. Surg.* 63: 626-633, (1979).
- [12]. Losee FL. , Hurley LA. , Bone treated with ethylenediamine as a successful foundation material in cross-species bone grafts. *Nature*, **177**: 1032–1033, (1956).
- [13]. LeGeros RZ. , *Biological and synthetic apatites*. In *Hydroxyapatite and related materials*, pp. 3–28. Ed PW Brown, B Constantz. Boca Raton, FL: CRC Press, (1994).
- [14]. Ha S-W. Mayer J. Wintermantel E. Micro-mechanical testing of hydroxyapatite coatings on carbon fiber reinforced thermoplastics. In *Bioceramics*, Vol. 6, pp. 489–493. Ed P Ducheyne, D Christiansen. Oxford: Pergamon, (1993).
- [15]. Albayrak Ö., Uğurlu M., "Bor katkılı hidroksiapatit üretimi ve karakterizasyonu: Bor oranı ve sinterleme sıcaklığının yapı ve mekanik özellikler üzerinde etkisi", *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 31: 749-761, 2016.
- [16]. Jarcho M., Bolen C. , Thomas M., Bobick J. , Kay J., Doremus H., Hydroxyapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form. *J Mater Sci* **11**: 2027–2035, (1976).
- [17]. Kato K, Aoki H, Tabata T, Ogiso M., Biocompatibility of apatite ceramics in mandibles. *Bio-mater MedDevices Art of Organs*7: 291–297, (1979).
- [18]. Katz JL, Harper A. , *Calcium phosphates and Apatites*. In *Encyclopedia of materials science*, pp. 474–481. Ed MB Beaver. Oxford: Pergamon Press, (1986).
- [19]. Decheyne P. ,de Groot K., In vivo surface activity of a hydroxyapatite alveolar bone substitute, *J. Biomed Mater Res.* 15: 441-445, (1981).

- [20]. Monroe E, Votaya W, Bass B, McMullen J. New calcium phosphate ceramic material for bone and tooth implants. *J Dent Res***50**: 860–861, (1971).
- [21]. Niwa S, Sawai K, Takahashie S, Tagai H, Ono M, Fukuda Y. Experimental studies on the implantation of hydroxyapatite in the medullary canal of rabbits. In *Transactions of the first world biomaterials congress*, p. 4.10.4. Chichester: Wiley, (1980).
- [22]. Hench L, Splinter R, Allen W. , Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *J Biomed Mater Symp***2**: 117–141,(1971).
- [23]. Albee FH, Morrison HF. , Studies in bone growth-triple calciumphosphate as a stimulus to osteogenesis. *Ann Surg***71**: 32–39, (1920).
- [24]. Heughebaert M, LeGeros RZ, Gineste M, Guilhem A, Bone G. Physico-chemical characterization of deposits associated with HA ceramics implanted in nonosseous sites. *J Biomed Mater Res*.**22**: 254–268, (1988).
- [25]. Eanes E, Posner A. , Kinetics and mechanisms of conversion of non-crystalline calcium phosphat etocrystalline hydroxyapatite. *Trans NY Acad Sci* **28**: 233–241, (1965).
- [26]. Ashuri M., Moztarzadeh F., Nezafati N., Hamedani A.A. and Tahriri M.,“Development of a composite based on hydroxyapatite and magnesium and zinc-containing sol-gel- derived bioactive glass for bone substitute applications”,*Materials Science and Engineering C*,**32**, 2330–2339,(2012).
- [27]. Mostafa N. Y., “Characterization, thermal stability and sintering of hydroxyapatite powders prepared by different routes”, *Materials Chemistry and Physics*,**94**,333-341, (2005).
- [28]. Ashraf R., Riaz S., Kayani Z. N., Naseem S., "Effect on calcination properties of ZnO nanoparticles", *Materials Today Proceedings*, **2**: 5468-5472, 2015
- [29]. Albayrak Ö.,"Structural and mechanical characterization of boron doped biphasic calcium phosphate produced by wet chemical method and subsequent thermal treatment", *Mater. Charact.*, **113**, 82-89, 2016.
- [30]. Guo X., Yan H., Zhao S., Zhang L., Li Y., Liang X., " Effect of calcining temperature on particle size of hydroxyapatite synthesized by solid-state reaction at room temperature", *Advanced Powder Technology* **24**:1034-1038, 2013.
- [31]. Kaygılı Ö., Keser S., " Zr/Mg, Zr/Sr and Zr/Znco-doped hydroxyapatites: Synthesis and characterisation", *Ceramics International* **42**:9270-9273, 2016.
- [32]. Kaygılı Ö., Tatar C., "The investigation of some physical properties and microstructure of Zn-doped hydroxyapatite bioceramics prepared by sol-gel method", *J. Sol-Gel Technol.* **61**: 296-309, 2012.
- [33]. Robles-Aguila M. J., Reyes-Avendano J. A., Mendoza M. E.," Structural analysis of metal doped (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) calciumhydroxyapatite synthesized by sol-gel microwave-assisted method", *Ceramics International*, **43**: 12705-12709, 2017.
- [34]. Yuan Q., Wu J., Qin C., Xu A., Zhang Z. , Lin Y., Chen Z., Lin S., Yuan Z., Ren X., Zhang P., "One-pot synthesis and characterization of Zn-doped hydroxyapatite nanocomposites", *Materials Chemistry and Physics* **199**: 122-130, 2017.
- [35]. Norhidayu D., Sopyan I., Ramesh S., "Development of Zinc doped hydroxyapatite for bone implant applications", *International conference on construction and building technology*, 1-15, 2008.
- [36]. Popa C. L., Deniaud A., Michaud-Soret I., Guegan R., Motelica-Heino M., Predoi D., "Structural and biological assesment of Zinc doped hydroxyapatite nanoparticles", *Journal of nanomaterials*, 1-10, 2016.

- [37]. Pramanik S., Agarwal A. K., Rai K. N., Garg A., "Development of high strength hydroxyapatite by solid-state-sintering process", *Ceramics International*, 33: 419-426, 2007.
- [38]. Muatz R, Bauermiester A. . A method of bone maceration: results in animal experiments. *J Bone Joint Surg*39 A:153–166, (1957).



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı :Vedat ATAK

Doğum Tarihi :01.05.1974

E-mail :20142228@mersin.edu.tr

Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Gemi İnşaatı ve Gemi Makineleri Mühendisliği	Deniz Harp Okulu	1993- 1997
Yüksek Lisans	İş Sağlığı ve Güvenliği	Mersin Üniversitesi	2014-2017
Yüksek Lisans	Makine Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2015- 2019

Görevler :

Görev Ünvanı	Görev Yeri	Yıl
Yönetici	M.S.B.	1997-

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. ATAK V., KÖSE E., The Survey of Case Studies About The Noise Exposures Exposed By Ships' Engine Rooms' Employees in The Scope of The Regulation on The Protection of Risks to Noise Exposures for Employees, International Journal of Natural and Engineering Sciences,Vol.11 (2): 47-65, 2017.