



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



DOKTORA TEZİ

ÜÇ BOYUTLU YAZICILAR için BİYOSERAMİK KOMPOZİT
TOZU ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU

Azade YELTEN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Suat YILMAZ

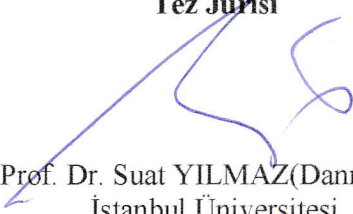
Haziran, 2017

İSTANBUL

Handwritten signature in blue ink.

Bu çalışma 19.06.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



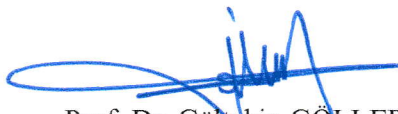
Prof. Dr. Suat YILMAZ(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



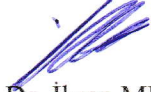
Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Cengiz KAYA
Sabancı Üniversitesi
Mühendislik ve Doğa Bilimleri
Fakültesi



Prof. Dr. Gültekin GÖLLER
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi



Doç. Dr. İlven MUTLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 37881 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Öğretim Üyesi Yetiştirme Programı ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

İnsan bir yolculuğa çıkarken kimi zaman heyecanlı, kimi zaman endişeli bazen de neşe içinde olabilmektedir. Ancak karşılaşılan olaylar kişinin ruh halini istediği yöne çekmekte serbesttir. Söz konusu yöne doğru gitmek ya da gitmemek kişinin elindedir. Bir karmaşa yumağından hasarsızca ya da minimum hasarla çıkmak ve optimumda seyreden bir akışın arkasında gizlenen aksaklığı çözümllemek de gene kişinin yorumlama ve düşünme gücüne bağlıdır. Doktora eğitimim hayatımda çıktığım en zorlu ama en sadık yolculuklarımdan biri oldu. Üzüntüyü, sevinci, mücadele etmeyi, hızlı ama doğru karar vermeyi bu süreçte bir arada yaşama fırsatını buldum. Pek çok kere sızlanmış olsam da doktora yaptığım için kendimi şanslı hissediyorum.

Çıktığım bu önemli yolculuk ve akademik hayatım boyunca desteğini ve değerli yönlendirmelerini benden esirgemeyen Danışmanım Prof. Dr. Suat YILMAZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmam süresince benimle candan ilgilenen ve hiç yalnız bırakmayan Doç. Dr. Aliye ARABACI'ya, laboratuvar olanaklarını cömertçe kullanmamı sağlayan Doç. Dr. İlven MUTLU'ya, cam harmanı ergitme ve su verme çalışmalarında beni yüreklendiren ve bilgilendiren Doç. Dr. Derya DIŞPINAR'a, biyoaktivite analizlerinde içtenlikle yardımcı olan Dr. Okşan KARAL YILMAZ'a, deneylerim sırasında pek çok kez danışıp fikrini ve yardımını aldığım Yüksek Kimyager Semih SEZER'e, başta Prof. Dr. Cengiz KAYA olmak üzere Tez İzleme Komitem Öğretim Üyelerine, Bölümümüz diğer Öğretim Üyelerine ve çalışma arkadaşlarıma, meslektaşım Hakan YILMAZ'a, laboratuvar çalışmalarımız sırasında abla-kardeş gibi arkadaşlık ettiğimiz Metalurji ve Malzeme Mühendisi Bediha ORBAY'a teşekkür etmek isterim.

Doktora yolculuğumda yaşadığım her anı, kah mutlu kah sıkıntılı, arkamdaki dağım ile paylaştım: “Ailem”. Canım Annem Ufuk, Babam Muhammet ve Ağabeyim Mustafa Berke YELTEN, bu çalışmanın gizli kahramanlarıdır. Onlara minnetle armağanım olsun...

Haziran 2017

Azade YELTEN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ.....	xiv
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xvi
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. HIZLI PROTOTİPLEME	4
2.2. HİDROKSİAPATİT (HA)	14
2.2.1. Hidroksiapatit (HA) Üretim Teknikleri	20
2.2.1.1. Yaş Kimyasal Çöktürme Yöntemi.....	20
2.2.1.2. Diğer Hidroksiapatit (HA) Üretim Yöntemleri.....	30
2.3. ALÜMİNA	31
2.3.1. Sol-Jel Yöntemi Kullanılarak Alümina Üretimi	33
2.3.1.1. Hidroliz Adımı	36
2.3.1.2. Peptizasyon Adımı.....	38
2.3.1.3. Jelleştirme/Kurutma Adımı.....	39
2.3.1.4. Isıl İşlem Adımı	40
2.3.2. Sol-Jel Yöntemi Kullanılarak Alümina Üretiminde Aşılamanın Önemi.....	41
2.4. BİYOAKTİF CAM.....	42
2.4.1. Biyoaktif Cam Üretimi	48
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	52
3.1. YAŞ KİMYASAL ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE HİDROKSİAPATİT (HA) TOZU ÜRETİMİ	52
3.1.1. Yaş Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Hidroksiapatit (HA) Tozu Üretimi için Gerçekleştirilen Ön Deneyler	52

3.1.2. Yaş Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Hidroksiapatit (HA) Tozu Üretimi için Gerçekleştirilen Esas Deneyler	56
3.2. SOL-JEL YÖNTEMİ İLE α -ALÜMİNA (α -Al ₂ O ₃) TOZU ÜRETİMİ	64
3.2.1. Sol-Jel Yöntemi ile α -Alümina (α -Al ₂ O ₃) Tozu Üretimi için Gerçekleştirilen Ön Deneyler.....	64
3.2.2. Sol-Jel Yöntemi ile α -Alümina (α -Al ₂ O ₃) Tozu Üretimi için Gerçekleştirilen Esas Deneyler	67
3.3. KLASİK ERGİTME-SU VERME YÖNTEMİ İLE BİYOAKTİF CAM TOZU ÜRETİMİ	71
3.4. ALÜMİNA-HİDROKSİAPATİT-BİYOAKTİF CAM KOMPOZİT YAPILARININ HAZIRLANMASI	74
3.5. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI	78
3.5.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi.....	78
3.5.2. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Işın (FT-IR) Analizi.....	78
3.5.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA).....	79
3.5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) Analizleri.....	79
3.5.5. % Açık Gözeneklilik, % Su Emme ve Bulk Yoğunluk Özelliklerinin Belirlenmesi	80
3.5.6. Mikrosertlik Testleri.....	81
3.5.7. Basma Mukavemeti Testleri	82
3.5.8. Fosfat Tamponlu Tuz Çözeltisi (PBS) Kullanılarak Yapılan Vücut Dışı (In-Vitro) Biyoaktivite Testleri	82
4. BULGULAR.....	84
4.1. FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİN KARAKTERİZASYONU	84
4.1.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi Sonuçları	84
4.1.1.1. Yaş Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilen Hidroksiapatit (HA) Tozlarına ait XRD Analizi Sonuçları	84
4.1.1.2. Sol-Jel Yöntemi ile Üretilen Alümina Tozlarına ait XRD Analizi Sonuçları	89
4.1.1.3. Klasik Ergitme-Su Verme Yöntemi ile Üretilen Biyoaktif Cam Tozlarına ait XRD Analizi Sonuçları	90
4.1.1.4. Alümina-Hidroksiapatit-Biyoaktif Cam Üçlü Kompozit Yapılarına ait XRD Analizi Sonuçları	91
4.1.2. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Işın (FT-IR) Analizi Sonuçları.....	92
4.1.2.1. Yaş Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilen Hidroksiapatit (HA) Tozlarına ait FT-IR Analizi Sonuçları	92
4.1.2.2. Sol-Jel Yöntemi ile Üretilen Alümina Tozlarına ait FT-IR Analizi Sonuçları	97

4.1.2.3. Klasik Ergitme-Su Verme Yöntemi ile Üretilen Biyoaktif Cam Tozlarına ait FT-IR Analizi Sonuçları	98
4.1.2.4. Alümina-Hidroksiapatit-Biyoaktif Cam Üçlü Kompozit Yapılarına ait FT-IR Analizi Sonuçları	99
4.1.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları	100
4.1.3.1. Yaş Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilen Hidroksiapatit (HA) Tozlarına ait DTA-TGA Sonuçları.....	100
4.1.3.2. Sol-Jel Yöntemi ile Üretilen Alümina Tozlarına ait DTA-TGA Sonuçları	104
4.1.3.3. Klasik Ergitme-Su Verme Yöntemi ile Üretilen Biyoaktif Cam Tozlarına ait DTA-TGA Sonuçları.....	106
4.1.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) Analiz Sonuçları	110
4.1.4.1. Yaş Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilen Hidroksiapatit (HA) Tozlarına ve Peletlerine ait SEM ve EDS Analiz Sonuçları.....	110
4.1.4.2. Sol-Jel Yöntemi ile Üretilen Alümina Tozlarına ait SEM ve EDS Analiz Sonuçları.....	116
4.1.4.3. Klasik Ergitme-Su Verme Yöntemi ile Üretilen Biyoaktif Cam Tozlarına ait SEM ve EDS Analiz Sonuçları.....	118
4.1.4.4. Alümina-Hidroksiapatit-Biyoaktif Cam Üçlü Kompozit Peletlerinin Kırık Yüzeylerine ait SEM ve EDS Analiz Sonuçları	121
4.1.5. % Açık Gözeneklilik, % Su Emme ve Bulk Yoğunluk Özelliklerine Yönelik Sonuçlar	122
4.1.5.1. HA Peletlerinin % Açık Gözeneklilik, % Su Emme ve Bulk Yoğunluk Özelliklerine Yönelik Sonuçlar	122
4.1.5.2. Alümina-Hidroksiapatit-Biyoaktif Cam Üçlü Kompozit Peletlerinin % Açık Gözeneklilik, % Su Emme ve Bulk Yoğunluk Özelliklerine Yönelik Sonuçlar	127
4.2. MEKANİK ÖZELLİKLERİN KARAKTERİZASYONU	143
4.2.1. HA Peletlerinin Mikrosertlik ve Basma Mukavemeti Test Sonuçları.....	143
4.2.2. Alümina-Hidroksiapatit-Biyoaktif Cam Üçlü Kompozit Peletlerinin Mikrosertlik ve Basma Mukavemeti Test Sonuçları	145
4.3. BİYOLOJİK ÖZELLİKLERİN KARAKTERİZASYONU	152
4.3.1. Fosfat Tamponlu Tuz Çözeltisi (PBS) Kullanılarak Yapılan Vücut Dışı (In-Vitro) Biyoaktivite Test Sonuçları	152
4.4. ÜÇ BOYUTLU (3B) YAZICI ÇALIŞMALARI	154
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	156
KAYNAKLAR.....	166
ÖZGEÇMİŞ	179

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

- Şekil 2.1:** Hızlı prototipleme tekniği ile kişiye özgü organ/doku üretimi için takip edilen işlem sırası; (a) görüntü alma, (b) görüntü işleme ve (c) hızlı prototipleme [1]. 6
- Şekil 2.2:** 3b yazıcı tekniği ile parça üretiminin şematik bir gösterimi [23]. 9
- Şekil 2.3:** Vücuda yerleştirilen farklı biyoseramik malzemelerin yüzeylerinde oluşması beklenen reaksiyon tabakası arayüzey kalınlıkları [37]. 16
- Şekil 2.4:** Soğutma hızına bağlı olarak cam oluşturuıcı sistemlerdeki hacimsel değişimler [109]. 43
- Şekil 2.5:** Sert veya yumuşak dokulara bağlanma yeteneği bakımından biyoaktif cam ve cam-seramik bileşimlerinin belirlendiği üçlü denge diyagramı [119,124]. 45
- Şekil 2.6:** Vücut benzeri sıvı içerisine daldırılmış biyoaktif cam yüzeyinde hidroksikarbona apatit (HCA) tabakasının oluşum aşamaları [110]. 47
- Şekil 2.7:** Biyoaktif camın vücut benzeri sıvı içerisindeki değişiminin şematik gösterimi [128]. 47
- Şekil 3.1:** Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile hidroksiapatit (HA) tozu üretimi prosesinde kullanılan deney düzeneğinin fotoğrafı. 57
- Şekil 3.2:** Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile HA tozlarının üretimi için uygulanan deneysel sürecin şematik gösterimi. 60
- Şekil 3.3:** Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile HA tozu üretimi prosesi kapsamında öğütme aşamasına kadar geçen süreçte uygulanan adımlar; (a) HA üretimi için kurulan deney düzeneği, (b) Kalsiyum fosfat çökeltilerinin dekantasyon işlemine alınmadan önceki görünümü, (c) Kurutma işleminden çıkan yarı yaş durumdaki çökeltilerin ısıtma işlemi uygulanmadan önceki görünümü, (d) 950 °C ve (e) 1250 °C’de ısıtma işlemi gören çökeltilerin görünümü. 63
- Şekil 3.4:** 1250 °C’de ısıtma işlemi gören HA çökeltilerini havan öğütücüde öğütme işlemi (a-d) ve elde edilen tozlardan hazırlanan silindirik peletler (e). 64
- Şekil 3.5:** Sol-jel yöntemi ile böhmite (AlOOH) solü üretimi için kurulan deney setinin fotoğrafı. 68

Şekil 3.6: Sol-jel yöntemi ile α -Al ₂ O ₃ tozlarının üretimi için uygulanan deneysel sürecin şematik gösterimi.	70
Şekil 3.7: (a-c) cam harmanının hazırlanması, (d-f) cam harmanını ergitme ve eriyiği ani soğutma aşamaları, (g-ı) ani soğutma sonucu elde edilen cam parçalarının havan öğütücüde toz formuna ulaştırılması.	74
Şekil 3.8: Üçlü kompozit peletlerinin oluşturulması sürecinde takip edilen adımlar; (a-b) kompozit tozu bileşenlerinin ayrı ayrı tartılması ve karıştırılması, (c-d) kompozit tozlarının şekillendirilmesinde kullanılan paslanmaz çelik kalıplar ve tek eksenli el presi, (e-f) preslenmiş ham peletlerin ölçekli görüntüleri, (g-h) peletlerin 1250 °C’de sinterlenmesi için kullanılan yüksek sıcaklık laboratuvar fırını ve peletlerin fırın içi yerleşim düzenine ait bir görüntü, (ı-j) sinterleme sonrası peletlerin ölçekli görüntüleri. ...	76
Şekil 3.9: FT-IR analizine girecek toz numune ile karıştırılarak hazırlanan KBr peletleri.	78
Şekil 3.10: % Açık gözeneklilik, % su emme ve bulk yoğunluk özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan ve hassas terazi ile uyumlu olarak çalışan yoğunluk ölçüm kitinin fotoğrafı.	81
Şekil 4.1: Yaş kimyasal çöktürme reaksiyonu sonrasında elde edilen ham HA tozlarına ait XRD analizi sonucu.	85
Şekil 4.2: 950 °C’de ısıtıl işlem görmüş HA toz gruplarına ait XRD analizi sonuçları.	85
Şekil 4.3: 950 °C’de ısıtıl işlem görmüş HA toz gruplarına ait XRD analizi sonuçlarının Miller indisli gösterimi (JCPDS kart numarası: 09-0432, Hydroxyapatite, syn., Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)).	86
Şekil 4.4: 1250 °C’de ısıtıl işlem görmüş HA toz gruplarına ait XRD analizi sonuçları.	86
Şekil 4.5: 1250 °C’de ısıtıl işlem görmüş HA toz gruplarına ait XRD analizi sonuçlarının Miller indisli gösterimi (JCPDS kart numarası: 09-0432, Hydroxyapatite, syn., Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)).	87
Şekil 4.6: SA-0, SA-3 ve SA-6 numunelerine ait XRD analizi sonuçlarının Miller indisli gösterimi (JCPDS kart numaraları: 71-1127 ve 73-1512, Corundum, Al ₂ O ₃).	89
Şekil 4.7: BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 numunelerine ait XRD analizi sonuçları.	90
Şekil 4.8: A3H3B1, A3H3B2 ve A3H3B3 üçlü kompozit yapılarına ait XRD analizi sonuçları (w: Whitlockite; a: Alümina; *: Sodyum kalsiyum silikat ve •: Anorthite fazını temsil etmektedir.).....	91

Şekil 4.9: Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile üretilen ve etüvde kurutulan ham HA tozlarına ait FT-IR analizi sonucu.	93
Şekil 4.10: HA30HD950, HA50HD950 ve HA85HD950 tozlarına ait FT-IR analizi sonuçları.	94
Şekil 4.11: HA30YD950, HA50YD950 ve HA85YD950 tozlarına ait FT-IR analizi sonuçları.	95
Şekil 4.12: HA30HD1250, HA50HD1250 ve HA85HD1250 tozlarına ait FT-IR analizi sonuçları.	96
Şekil 4.13: HA30YD1250, HA50YD1250 ve HA85YD1250 tozlarına ait FT-IR analizi sonuçları.	97
Şekil 4.14: SA-0, SA-3 ve SA-6 tozlarına ait FT-IR analizi sonuçları.	98
Şekil 4.15: BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 tozlarına ait FT-IR analizi sonuçları.	99
Şekil 4.16: A3H3B1, A3H3B2 ve A3H3B3 üçlü kompozit yapılarına ait FT-IR analizi sonuçları.	100
Şekil 4.17: Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile üretilen ve etüvde kurutulan ham HA tozlarına ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu.	101
Şekil 4.18: HA85HD950 numunesine ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu.	102
Şekil 4.19: HA30HD1250 numunesine ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu.	102
Şekil 4.20: HA85HD1250 numunesine ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu.	103
Şekil 4.21: Böhmit (AlOOH) fazına ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu.	104
Şekil 4.22: SA-0 numunesine ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu.	105
Şekil 4.23: SA-3 numunesine ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu.	105
Şekil 4.24: SA-6 numunesine ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu.	106
Şekil 4.25: BAG-1250 numunesine ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu (T _g : Camısı geçiş sıcaklığı, T _p : Kristalizasyon pik/tepe sıcaklığı, T _m : Erime/sıvılaşma sıcaklığı).	107

Şekil 4.26: BAG-1300 numunesine ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu (T_g : Camsı geçiş sıcaklığı, T_p : Kristalizasyon pik/tepe sıcaklığı, T_m : Erime/sıvılaşma sıcaklığı).....	109
Şekil 4.27: BAG-1350 numunesine ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu (T_g : Camsı geçiş sıcaklığı, T_p : Kristalizasyon pik/tepe sıcaklığı, T_m : Erime/sıvılaşma sıcaklığı).....	109
Şekil 4.28: HA tozlarına ait SEM görüntüleri (x20.000) (a) HA30HD950, (b) HA30HD1250, (c) HA30YD1250.....	111
Şekil 4.29: HA tozlarına ait SEM görüntüleri (a) HA30HD1250 (x50.000), (b) HA50HD1250 (x40.000), (c) HA85HD1250 (x50.000).....	112
Şekil 4.30: HA tozlarına ait SEM görüntüleri (x20.000) (a) HA30YD1250, (b) HA50YD1250, (c) HA85YD1250.....	113
Şekil 4.31: HA tozlarına ait SEM görüntüleri (x20.000) (a) HA85HD950, (b) HA85HD1250.....	114
Şekil 4.32: HA peletlerine ait üst yüzey SEM görüntüleri (a) HA30HD1250 (x5000), (b) HA30HD1250 (x10.000), (c) HA85HD1250 (x5000), (d) HA85HD1250 (x10.000).....	115
Şekil 4.33: HA peletlerine ait kırık yüzey SEM görüntüleri (a) HA30HD1250 (x4000), (b) HA30HD1250 (x20.000), (c) HA85HD1250 (x4000), (d) HA85HD1250 (x20.000).....	116
Şekil 4.34: Çekirdeklendirici olarak kullanılan öğütülmüş ticari α -alümina tozlarına ait SEM görüntüleri (a) (x5000), (b) (x20.000).	117
Şekil 4.35: Sol-jel yöntemi ile üretilmiş α -Al ₂ O ₃ tozlarına ait SEM görüntüleri (x50.000) (a) SA-0, (b) SA-3, (c) SA-6.	118
Şekil 4.36: BAG-1250 (a-b), BAG-1300 (c-d) ve BAG-1350 (e-f) parçalarına ait SEM görüntüleri.	119
Şekil 4.37: BAG-1250 tozlarına ait SEM görüntüleri (a) x10.000, (b) x20.000.	119
Şekil 4.38: BAG-1300 tozlarına ait SEM görüntüleri (a) x5000, (b) x20.000.	120
Şekil 4.39: BAG-1350 tozlarına ait SEM görüntüleri (a) x5000, (b) x50.000.	120
Şekil 4.40: Üçlü kompozit peletlerine ait kırık yüzey SEM görüntüleri (a) A3H3B1 (x5000), (b) A3H3B1 (x10.000), (c) A3H3B2 (x2500), (d) A3H3B2 (x5000).	122
Şekil 4.41: 1250 °C'de sinterlenmiş HA pelet gruplarının bulk yoğunluk değerleri.....	126

Şekil 4.42: 1250 °C’de sinterlenmiş HA pelet gruplarının % açık porozite değerleri.....	126
Şekil 4.43: 1250 °C’de sinterlenmiş HA pelet gruplarının % su emme değerleri.	127
Şekil 4.44: A1H1B1-A1H1B2-A1H1B3, A2H1B1-A2H1B2-A2H1B3 ve A3H1B1-A3H1B2-A3H1B3 numunelerinin ortalama bulk yoğunluk değerleri.....	139
Şekil 4.45: A1H1B1-A1H1B2-A1H1B3, A2H1B1-A2H1B2-A2H1B3 ve A3H1B1-A3H1B2-A3H1B3 numunelerinin ortalama % açık porozite değerleri.....	139
Şekil 4.46: A1H1B1-A1H1B2-A1H1B3, A2H1B1-A2H1B2-A2H1B3 ve A3H1B1-A3H1B2-A3H1B3 numunelerinin ortalama % su emme değerleri.	140
Şekil 4.47: A1H2B1-A1H2B2-A1H2B3, A2H2B1-A2H2B2-A2H2B3 ve A3H2B1-A3H2B2-A3H2B3 numunelerinin ortalama bulk yoğunluk değerleri.....	140
Şekil 4.48: A1H2B1-A1H2B2-A1H2B3, A2H2B1-A2H2B2-A2H2B3 ve A3H2B1-A3H2B2-A3H2B3 numunelerinin ortalama % açık porozite değerleri.....	141
Şekil 4.49: A1H2B1-A1H2B2-A1H2B3, A2H2B1-A2H2B2-A2H2B3 ve A3H2B1-A3H2B2-A3H2B3 numunelerinin ortalama % su emme değerleri.	141
Şekil 4.50: A1H3B1-A1H3B2-A1H3B3, A2H3B1-A2H3B2-A2H3B3 ve A3H3B1-A3H3B2-A3H3B3 numunelerinin ortalama bulk yoğunluk değerleri.....	142
Şekil 4.51: A1H3B1-A1H3B2-A1H3B3, A2H3B1-A2H3B2-A2H3B3 ve A3H3B1-A3H3B2-A3H3B3 numunelerinin ortalama % açık porozite değerleri.....	142
Şekil 4.52: A1H3B1-A1H3B2-A1H3B3, A2H3B1-A2H3B2-A2H3B3 ve A3H3B1-A3H3B2-A3H3B3 numunelerinin ortalama % su emme değerleri.	143
Şekil 4.53: 1250 °C’de sinterlenmiş HA pelet gruplarının ortalama maksimum basma mukavemeti değerleri.	144
Şekil 4.54: 1250 °C’de sinterlenmiş HA pelet gruplarının ortalama elastisite modülü değerleri.	144
Şekil 4.55: 1250 °C’de sinterlenmiş HA pelet gruplarının ortalama mikrosertlik değerleri.....	145
Şekil 4.56: İlave edilen aşılایıcı katkı malzemesinin sol-jel yöntemi ile üretilen alüminanın çekirdeklenme prosesi üzerindeki etkilerine yönelik bir gösterim. ..	146

Şekil 4.57: A1H1B1-A1H1B2-A1H1B3, A2H1B1-A2H1B2-A2H1B3 ve A3H1B1-A3H1B2-A3H1B3 numunelerinin ortalama maksimum basma mukavemeti değerleri.....	149
Şekil 4.58: A1H1B1-A1H1B2-A1H1B3, A2H1B1-A2H1B2-A2H1B3 ve A3H1B1-A3H1B2-A3H1B3 numunelerinin ortalama mikrosertlik değerleri. ...	149
Şekil 4.59: A1H2B1-A1H2B2-A1H2B3, A2H2B1-A2H2B2-A2H2B3 ve A3H2B1-A3H2B2-A3H2B3 numunelerinin ortalama maksimum basma mukavemeti değerleri.....	150
Şekil 4.60: A1H2B1-A1H2B2-A1H2B3, A2H2B1-A2H2B2-A2H2B3 ve A3H2B1-A3H2B2-A3H2B3 numunelerinin ortalama mikrosertlik değerleri. ...	150
Şekil 4.61: A1H3B1-A1H3B2-A1H3B3, A2H3B1-A2H3B2-A2H3B3 ve A3H3B1-A3H3B2-A3H3B3 numunelerinin ortalama maksimum basma mukavemeti değerleri.....	151
Şekil 4.62: A1H3B1-A1H3B2-A1H3B3, A2H3B1-A2H3B2-A2H3B3 ve A3H3B1-A3H3B2-A3H3B3 numunelerinin ortalama mikrosertlik değerleri. ...	151
Şekil 4.63: A3H3B3 kompozit peleti parçalarının PBS test çözeltisinde bekletme sonrasında yüzeylerine ait SEM görüntüleri (x20.000) (a) 7 gün bekletme, (b) 14 gün bekletme, (c) 21 gün bekletme.	152
Şekil 4.64: A3H3B3 kompozit pelet parçasının 14 gün PBS test çözeltisinde bekletme sonrasında yüzeyinden alınan EDS sonucu.....	154
Şekil 4.65: A3H3B3 kompozit pelet parçasının 21 gün PBS test çözeltisinde bekletme sonrasında yüzeyinden alınan EDS sonucu.....	154
Şekil 4.66: HA950 tozları kullanılarak 3b yazıcıdan baskısı alınan parçalar (beyaz renkte olanlar).	155

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Hızlı prototipleme yöntemlerinden bazıları [1,4,11,21].	12
Tablo 2.2: HA üretimi için uygulanabilen yöntemlerden bazıları [34,68,73,80-83].	31
Tablo 2.3: Ergitme-su verme 45S5 camına ait bazı özellikler [116].	51
Tablo 3.1: Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile HA tozu üretme kapsamında yapılan ön denemelerde hazırlanan numunelerin kodları ve proses parametrelerinin detayları.	56
Tablo 3.2: Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile HA tozu üretme deneyleri kapsamında elde edilen numunelerin kodları ve proses parametrelerinin detayları.	61
Tablo 3.3: Sol-jel yöntemi ile α -Al ₂ O ₃ tozu üretme kapsamında yapılan ön deneylerde hazırlanan numunelerin kodları ve proses parametrelerinin detayları.	66
Tablo 3.4: Hazırlanan alümina-hidroksiapatit-biyoaktif cam kompozit yapılarının numune gruplandırmasına yönelik özet gösterim.	75
Tablo 3.5: Hazırlanan alümina-hidroksiapatit-biyoaktif cam kompozit yapılarının numune kodları ve kodlara ait tanımlamalar.	77
Tablo 4.1: HA toz numune gruplarının ortalama kristal boyutu değerleri.	88
Tablo 4.2: 950 °C’de ısıtılma işlem görmüş HA toz gruplarına ait ortalama partikül boyutu ve ortalama (Ca/P) molar oranı özellikleri.	112
Tablo 4.3: 1250 °C’de ısıtılma işlem görmüş HA toz gruplarına ait ortalama partikül boyutu ve ortalama (Ca/P) molar oranı özellikleri.	113
Tablo 4.4: BAG1250 tozlarına ait EDS sonuçları.	119
Tablo 4.5: BAG1300 tozlarına ait EDS sonuçları.	120
Tablo 4.6: BAG1350 tozlarına ait EDS sonuçları.	121
Tablo 4.7: HA peletlerinin sinterleme öncesi fiziksel özellikleri.	123
Tablo 4.8: HA peletlerinin sinterleme sonrası fiziksel özellikleri.	124

Tablo 4.9: HA peletlerinin sinterleme öncesi (S.Ö.) ve sinterleme sonrası (S.S.) yoğunlukları.....	125
Tablo 4.10: 1250 °C’de sinterlenmiş HA pelet gruplarının Arşimet Prensibi uygulanarak belirlenen bulk yoğunluk, % açık porozite ve % su emme özellikleri.....	126
Tablo 4.11: Üçlü kompozit peletlerinin sinterleme öncesi fiziksel özellikleri.....	130
Tablo 4.12: Üçlü kompozit peletlerinin sinterleme sonrası fiziksel özellikleri.....	134
Tablo 4.13: Üçlü kompozit peletlerinin Arşimet Prensibi uygulanarak belirlenen ortalama bulk yoğunluk, ortalama % açık porozite ve ortalama % su emme özellikleri.....	138
Tablo 4.14: 1250 °C’de sinterlenmiş HA pelet gruplarının mekanik özellikleri.....	144
Tablo 4.15: Üçlü kompozit peletlerinin mekanik özellikleri.....	148

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
$^{\circ}\text{C}$	: Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi
D	: Kristal Boyutu
E	: Elastisite Modülü
K	: Kelvin Cinsinden Sıcaklık Birimi
K_a	: Asit Sabiti
k	: Scherrer Katsayısı
$k_{\text{çç}} (k_{\text{sp}})$	: Çözünürlük Denge Sabiti
M_A	: Askı Ağırlığı
M_D	: Doymuş Ağırlık
M_K	: Kuru Ağırlık
R	: İdeal Gaz Sabiti
(R)	: Su/ Başlangıç Malzemesi Molar Oranı
T	: Sıcaklık
T_g	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
T_m	: Erime Sıcaklığı
T_p	: Kristalizasyon Pik/Tepe Sıcaklığı
β	: Pikin Yarı Maksimumdaki Tam Genişliği
θ	: Difraksiyon Açısının Yarıları
λ	: Dalga Boyu
ρ_B	: Bulk Yoğunluk
ρ_{su}	: Suyun Yoğunluğu
σ_{max}	: Maksimum Basma Mukavemeti
ΔH_T	: Disosiyasyon Isısı

Kisaltmalar	Açıklama
AIP	: Alüminyum İzopropoksit
ASB	: Alüminyum Sekonder Bütoksit
BAG	: Bioactive Glass-Biyoaktif Cam

CAD	: Computer-Aided Design-Bilgisayar Destekli Tasarım
CAM	: Computer-Aided Manufacturing-Bilgisayar Destekli İmalat
CNC	: Computer Numerical Control-Bilgisayarlı Nümerik Kontrol
CT	: Computed Tomography-Bilgisayarlı Tomografi
DSC	: Differential Scanning Calorimetry-Diferansiyel Termal Kalorimetre
DTA	: Differential Thermal Analysis-Diferansiyel Termal Analiz
EDS	: Energy Dispersive Spectroscopy-Enerji Dağılım Spektrometresi
FDM	: Fused Deposition Modelling-Eriyik Yığılma Modelleme
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Işın Spektroskopisi
FWHM	: Full Width at Half Maximum-Pikin Yarı Maksimumdaki Tam Genişliği
HA	: Hidroksiapatit
HCA	: Hidroksikarbona Apatit
HD	: Hızlı Damlatma
HV	: Hardness Vickers-Vickers Sertliği
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MRI	: Magnetic Resonance Imaging-Manyetik Rezonans Görüntüleme
PBS	: Phosphate Buffered Saline-Fosfat Tamponlu Tuz Çözeltilisi
PE	: Polietilen
PTFE	: Politetrafloroetilen
RP	: Rapid Prototyping-Hızlı Prototipleme
SA	: Sol-Jel Alümina
SBF	: Simulated Body Fluid-Vücut Benzeri Sıvı
SEM	: Scanning Electron Microscope-Taramalı Elektron Mikroskobu
SFF	: Solid Free Form Fabrication-Katı Serbest Şekilli İmalat
SLS	: Selective Laser Sintering-Seçmeli Lazer Sinterleme
SÖ	: Sinterleme Öncesi
SS	: Sinterleme Sonrası
STL	: Stereolitografi
TCP	: Trikalsiyum Fosfat
TGA	: Thermogravimetric Analysis-Termogravimetrik Analiz
TTCP	: Tetrakalsiyum Fosfat
WCP	: Wet Chemical Precipitation-Yaş Kimyasal Çöktürme
XRD	: X-Ray Diffraction-X-Işını Difraksiyonu

YD : Yavaş Damlatma
3b : Üç Boyutlu
3d : Three Dimensional



ÖZET

DOKTORA TEZİ

ÜÇ BOYUTLU YAZICILAR için BİYOSERAMİK KOMPOZİT TOZU ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU

Azade YELTEN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Suat YILMAZ

Hızlı prototipleme teknolojisi, bilgisayar ortamında çizimi yapılmış bir parçanın elle tutulabilir bir formda hazırlanmasına dayanmakta olup tıp/biyomedikal, havacılık/uzay, otomotiv gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Özellikle biyomalzeme uygulamaları kapsamında kişiye özgü implant üretimi dikkat çekmektedir. Kişinin vücut anatomisine birebir uygun ölçülerde hazırlanan bir implant, hem yerleştirme operasyonu esnasında cerrahların karşılaşabileceği sorunları en aza indirmekte hem de hastanın implanta adaptasyon sürecini kolaylaştırmaktadır. Hızlı prototipleme yöntemlerinden biri olan üç boyutlu (3b) yazıcılar, toz katmanlarının bağlayıcı aracılığıyla birbiri üzerine eklenmesi esasına dayanmaktadır. 3b yazıcılarda kullanılan toz malzemenin şekil ve boyut karakteristikleri, baskısı alınacak parçanın çözünürlük ve yoğunlaşma özellikleri üzerine etki etmektedir. 3b yazıcılara şarj edilebilecek tozların çok miktarda ve ekonomik bir şekilde üretilmesi, söz konusu cihazlardan daha efektif olarak yararlanılmasına fırsat tanıyacaktır. Bu çalışmanın hedefinde de 3b yazıcılarda kullanılmaya aday biyoseramik kompozit tozlarının üretilmesi ve elde edilen malzemelerin fiziksel, kimyasal, mekanik ve biyolojik özelliklerinin incelenmesi yer almaktadır.

Doktora tezi kapsamında hidroksiapatit (HA), alümina ve biyoaktif cam biyoseramik malzemelerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. HA tozları, yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile üretilmiştir. 30 °C, 50 °C ve 85 °C reaksiyon sıcaklıkları; hızlı ve yavaş asit ilave hızı; 950 °C ve 1250 °C ısıtım sıcaklıkları dikkate alınan proses parametreleridir. Alümina (Al_2O_3) tozları, sol-jel metodu doğrultusunda; başlangıç malzemesi alüminyum izopropoksit miktarının ağırlıkça % 3'ü ve % 6'sı oranında alümina çekirdeklendirici katkısı yapılarak üretilmiştir. Biyoaktif cam tozları, klasik ergitme-su verme prosesi ile elde edilmiştir. Biyoaktif cam kompozisyonu olarak Prof. Larry Hench ve ekibinin geliştirdiği ağırlıkça % 45 SiO_2 , % 24,5 Na_2O , % 24,5 CaO ve % 6 P_2O_5 kimyasal bileşimine sahip Biyocam (45S5) tercih edilmiştir. Cam oluşturu harmanı eritmek için 1250 °C, 1300 °C ve 1350 °C olmak üzere üç farklı sıcaklık değerinde çalışılmıştır.

Alümina-HA-biyoaktif cam üçlü kompozit gruplarında yer alacak olan HA toz numunelerinin belirlenebilmesi için 1250 °C'de ısıtım gören HA tozlarından silindirik peletler preslenmiştir ve bu peletlere mikrosertlik ve basma mukavemeti testleri uygulanmıştır. 950 °C'de ısıtım gören HA tozları, elle dahi kolayca öğütülebilecek kadar mukavemetsiz oldukları için kompozit numunelerinde kullanılmaya uygun bulunmamıştır. 1250 °C'de ısıtım görmüş HA tozlarından şekillendirilen ve ardından 1250 °C'de sinterlenen peletlere, mekanik dayanım testlerinin yanı sıra % açık porozite, % su emme ve bulk yoğunluk tayini analizleri de yapılmış ve peletlerin ~ % 25 oranında açık poroziteye sahip olduğu anlaşılmıştır.

Ağırlıkça % 80 HA, % 10 alümina ve % 10 biyoaktif cam tozu içerecek şekilde hazırlanan üçlü kompozit tozları preslenerek silindirik peletler formuna şekillendirilmiş ve sonrasında 1250 °C'de sinterlenmiştir. Kompozit peletlerinin mekanik karakterizasyonu neticesinde ağırlıkça % 3 çekirdeklendirici katkılı $\alpha-Al_2O_3$ tozlarının bileşen olarak yer aldığı yapıların daha yüksek mikrosertlik ve basma mukavemeti özellikleri sunduğu ortaya çıkmıştır. Arşimet Prensibi doğrultusunda gerçekleştirilen testler, üçlü kompozit gruplarının % 30'a varan açık gözeneklilik taşıdığını göstermiştir. Gözenekliliğin yüksek olması üçlü kompozit malzemenin biyoaktivite davranışını da olumlu yönde etkilemiştir. Zira fosfat tamponlu tuz çözeltisi (PBS) içerisinde 37 °C'de 7, 14 ve 21 günlük bekletme sürelerinin sonunda kompozit parça yüzeyleri taramalı elektron mikroskopu ile incelenmiş ve yüzey üzerinde PBS çözeltisi içinde bekletme sürelerine bağlı olarak farklı tipte morfolojilere sahip birikmelerin olduğu gözlemlenmiştir. Söz konusu kümelenmiş Ca, P, Na ve Si zengini birikintilerin 21 gün sonunda tüm yüzeyi kapladığı ve malzemenin yüksek porozite içeriğinin de bu gelişmeyi desteklediği kanısına varılmıştır. Yüksek poroziteli ve vücut dışı (in-vitro) biyoaktivite davranışı umut vaat eden bu biyokompozit malzemenin, süngersi kemik dokusu gibi mekanik dayanım beklenmeyen yerlerde kullanılabileceği öngörülmektedir.

3b yazıcı uygulamaları, 950 °C'de ısıtım gören HA tozları kullanılarak gerçekleştirilmiş olup ~ 0,2-0,3 μm partikül boyutu ve küresele yakın partikül şekli faktörlerinin değişik geometrideki parçaların basımı için uygun olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Haziran 2017, 203 sayfa.

Anahtar kelimeler: Üç boyutlu yazıcılar, alümina, hidroksiapatit, biyoaktif cam.

SUMMARY

Ph.D. THESIS

PRODUCTION and CHARACTERISATION of BIOCERAMIC COMPOSITE POWDER for THREE DIMENSIONAL PRINTERS

Azade YELTEN

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Suat YILMAZ

Rapid prototyping technology is based on physically preparing an object that was digitally designed in computerized environment and can be used in various fields such as medicine/biomedical engineering, aviation/space and automotive industries. Especially patient-specific implant production draws attention among biomaterial applications. An implant which is prepared in one-to-one fitting dimensions with the body anatomy of the patient not only reduces the troubles to minimum that the surgeons may encounter during the implant settlement operation but also facilitates the adaptation period of the patient to the implant. Three dimensional (3d) printers, one of the rapid prototyping methods, depend on the principle of adding the powder layers on each with a binder. Particle shape and size characteristics of the powder material used in 3d printers can change the resolution and densification properties of the part to be printed. Economically production of the powders that can be deployed to 3d printers in large amounts will enable more efficient use of these devices. Thus, in this work, it is aimed to produce bioceramic composite powders and investigate their physical, chemical, mechanical and biological properties.

Hydroxyapatite (HA), alumina and bioactive glass bioceramic materials were synthesized within this PhD study. HA powders were produced by using the wet chemical precipitation technique. Reaction temperatures of 30 °C, 50 °C and 85 °C; rapid and slow acid addition rates; heat treatment temperatures of 950 °C and 1250 °C are the process parameters that were considered. Alumina (Al_2O_3) powders were produced through the sol-gel technique by adding seeding agents with the amounts of wt. 3 % and wt. 6 % of aluminum isopropoxide as the starting material. Bioactive glass powders were obtained by following the conventional melting-quenching process. Bioglass (45S5) with the wt. 45 % SiO_2 , 24,5 % Na_2O , 24,5 % CaO and 6 % P_2O_5 chemical ratio that was developed by Prof. Larry Hench and his team was preferred as the bioactive glass composition. The glass forming batch was melted at three different temperatures, 1250 °C, 1300 °C and 1350 °C.

In order to determine the HA powder groups that will take part in the alumina-HA-bioactive glass ternary composites, micro-hardness and compression strength tests were applied on the cylindrical pellets that were pressed using the HA powders heat treated at 1250 °C. Since the HA powders heat treated at 950 °C were found to have pretty low strength and can be ground even by hand easily, they were not used in the composite samples. Mechanical strength tests and as well as apparent porosity (%), water absorption (%) and bulk density determination analyses were performed. It is proved that the HA pellets possess ~ 25 % apparent porosity.

Ternary composite powders including wt. 80 % HA, 10 % alumina and 10 % bioactive glass were formed into cylindrical pellets by pressing first and then sintering at 1250 °C. Results of the mechanical characterization demonstrated that the composite samples where alumina powders with wt. 3 % seeding agent took part presented higher micro-hardness and compression strength properties. The tests conducted through the Archimedes Principle showed that the ternary composite samples have ~ 30 % apparent porosity. Surfaces of the composite samples which were kept in the phosphate buffered saline (PBS) solution at 37 °C for 7, 14 and 21 days were examined by using the scanning electron microscope. High porosity affected the bioactivity behavior of the ternary composite material positively because accumulations with different morphologies depending on the incubation times in the solution were observed. It is understood that the deposited Ca, P, Na and Si-rich layer coated the whole surface at the end of 21 days and the high porosity of the material also supports this development. It is anticipated that the obtained biocomposite material with high porosity and promising in-vitro bioactivity behavior can be used in applications where mechanical strength is not expected such as the spongy bone tissue.

3d printing experiments were carried out using the HA powders which were heat treated at 950 °C. It can be concluded that the particle sizes between ~ 0,2-0,3 μm and a spherical-like particle shape are present favorable conditions to print parts with different geometries.

June 2017, 203 pages.

Keywords: Three dimensional printers, alumina, hydroxyapatite, bioactive glass.

1. GİRİŞ

Günümüzde malzeme üretim teknolojilerine yönelik beklentiler giderek artmaktadır. Elde edilmesi hedeflenen bir parçanın hangi malzemeden yapıldığı, tasarımı, hitap edeceği uygulama alanları gibi unsurlarla birlikte imalat yönteminin ne olduğu da büyük önem taşımaktadır. Taleplere uygun özelliklerdeki ürünün en kısa sürede ve ekonomik bir şekilde hazırlanıp, gerekli olan tüm kalite-kontrol analizlerinden başarıyla geçtikten sonra kullanıma sunulabilmesi, hem üreticinin hem de tüketicinin en temel beklentileri arasındadır. Malzeme mühendisliği açısından düşünüldüğünde de ürünün uygulama alanına uygun kimyasal bileşimde, tasarımda, mekanik ve fiziksel özelliklere sahip, aynı zamanda olabilecek en makul maliyetle imal edilmesi prensibi geçerlidir. Son zamanlarda bahsi geçen faktörleri aynı anda büyük ölçüde karşılayan bir imalat teknolojisi dikkat çekmektedir: “*Hızlı Prototipleme*”.

Tasarımda özgürlüğün artırılması ve karmaşık şekil eldesi sırasında karşılaşılabilecek problemlere yönelik endişelerin azaltılmasını hedefleyen bu teknoloji, otomotiv, kalıp, inşaat gibi klasik endüstriyel alanların yanısıra biyomedikal, uçak/uzay gibi spesifik araştırma alanlarında da kendine yer edinmeye başlamış durumdadır. Özellikle tıp ve biyomedikal uygulamaları, hem teşhis hem de tedavi bağlamında hızlı prototipleme yöntemlerinin önemli odak noktalarından birisidir. Başta yapay organ/doku (yapay deri, yapay böbrek, kıkırdak, küçük kırıklar için kemik-sert doku parçaları, kan damarları, yumuşak dokular) gibi hayati önem taşıyan yapıların hazırlanabilmesi olmak üzere implant, protez gibi kişinin yaşam standartlarını iyileştirici ekipmanların üretilabiliyor olması da hızlı prototipleme yöntemlerinin yükselen bir değer olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca hücre büyütme ve geliştirme amaçlı farklı mimarideki skafoldların istenilen yapıda ve gözenekliliğe sahip olarak pratik bir şekilde elde edilebilmesi, hızlı prototipleme yöntemlerinin doku mühendisliği çalışmaları için de destekleyici bir rol üstlendiğini göstermektedir. Tüm bu uygulamaların temelinde kişiye özgü üretim esas alınmaktadır. Dolayısıyla implantın veya uzvun kişinin vücudunda yerleştirileceği bölge ile birebir uyumlu ölçü ve geometride hazırlanması mümkün olmaktadır [1-3]. Ancak bu noktada üç boyutlu yazıcılar, seçmeli lazer sinterleme, eriyik yığıma modelleme vb.

gibi farklı hızlı prototipleme yöntemlerinden hangisinin seçilmesi ve daha da hassas bir soru olarak ne tür bir şarj malzemesi ile baskı yapılması gerektiği önem kazanmaktadır. Doktora tez çalışmasında, sıkça çalışılan bir hızlı prototipleme tekniği olan üç boyutlu (3b) yazıcılarda kullanılmaya aday biyoseramik kompozit tozları üretilmiş ve özellikleri karakterize edilmiştir. Endüstride mevcut 3b yazıcı cihazları ele alındığında; cihazın orijinal şarj malzemesi olan toz ile çalışma zorunluluğu ürün çeşitliliğini ve uygulama alanlarını sınırlayıcı bir etkide bulunmaktadır. Bu bakımdan, ticari 3b yazıcı tozlarının özellikleri göz önünde bulundurularak toz sentezinin yapılması ya da elde edilen toz malzemenin modifiye edilerek 3b yazıcıda kullanıma uygun hale getirilmesi, üzerinde durulması gereken bir araştırma konusudur. Böylelikle hem aynı hızlı prototipleme cihazında değişik toz malzemelerden faydalanma olanağı doğacak hem de cihazın daha efektif bir şekilde çalışması mümkün olacaktır. Literatürde [4-7] 3b yazıcılara şarj edilebilecek toz malzemeler hakkında çalışmalara rastlanabilmekte olup çoğunlukla söz konusu tozların hazır olarak temin edilip denenmiş olduğu görülmüştür. Toz malzemeyi sentezleme ve sonrasında deneme aşamalarını içeren araştırmaların ise genellikle tek faza yönelik olduğu belirlenmiştir. Bu bakımdan matris fazı olarak hidroksiapatitin ve takviye bileşenleri olarak alümina ve biyoaktif cam biyoseramik malzemelerinin yer aldığı biyokompozit tozlarının hazırlanması doktora tezinin özgün yönünü oluşturmaktadır.

“*Genel Kısımlar*” başlıklı bölümde hidroksiapatit, alümina ve biyoaktif cam biyoseramik malzemeleri ayrı ayrı tanıtılmıştır. Hidroksiapatit (HA), kemik yapısının mineral bileşeni olup biyoaktif karakterde bir biyoseramik malzemedir. Alümina, genellikle yapısal seramik uygulamalarında kendini göstermekte olmasına rağmen biyoyumluluk ve kimyasal kararlılık özelliklerinin yüksek olmasından ötürü biyomalzeme çalışmalarında da sıkça kullanılmaktadır. Biyoaktif cam ise yüzey aktif ve biyoemilebilir bir biyoseramik malzeme olması nedeniyle yüksek biyoaktivite davranışı sergilemektedir [8]. Doktora tezi kapsamında söz konusu fazların üretimi için kullanılan yöntemler, avantaj-dezavantajları ve uygulanma prensipleri açısından daha önce gerçekleştirilmiş çalışma sonuçlarından örnekler sunularak detaylandırılmıştır. “*Malzeme ve Yöntem*” başlıklı bölümde, biyokompozit yapılarını meydana getirecek olan biyoseramik tozlarının üretim süreçleri ele alınmıştır. HA tozlarının sentezi için yaş kimyasal çöktürme tekniği, alümina tozlarının hazırlanması için sol-jel metodu ve

biyoaktif cam tozlarının elde edilmesi için ise klasik ergitme-su verme yöntemi uygulanmıştır. Her bir üretim sürecinin kendine ait proses parametreleri söz konusudur ve numune kodlamaları, bu proses parametreleri dikkate alınarak yapılmıştır. Üçlü kompozit tozlarının hazırlanması ve peletlerinin şekillendirilmesine yönelik bilgilere de bu bölümde yer verilmiştir. Ayrıca ürün tozlara ve peletlere uygulanan fiziksel, kimyasal, mekanik ve biyolojik karakterizasyon çalışmalarında kullanılan tekniklere, cihaz ve ekipmanlara dair açıklamalar da yine “*Malzeme ve Yöntem*” başlığı altında yer almaktadır. Sentezlenen her bir toz bileşeninin ve üçlü kompozit yapılarının karakterizasyon sonuçları “*Bulgular*” başlıklı bölümde sunulmuştur. X-Işını Difraksiyonu (XRD) analizleri, Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Işın (FT-IR) analizleri, Diferansiyel Termal Analiz-Termogravimetrik Analiz (DTA-TGA), Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılım Spektrometresi (SEM-EDS) analizleri, mikrosertlik testleri, basma mukavemeti testleri ve fosfat tamponlu tuz (PBS) çözeltisi içerisinde vücut dışı (in-vitro) biyoaktivite testlerine ait sonuçlar söz konusu bölümde değerlendirilmiştir. “*Tartışma ve Sonuç*” başlıklı bölümde, doktora tezi kapsamında elde edilen tüm sonuçlar maddeler halinde irdelenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. HIZLI PROTOTİPLEME

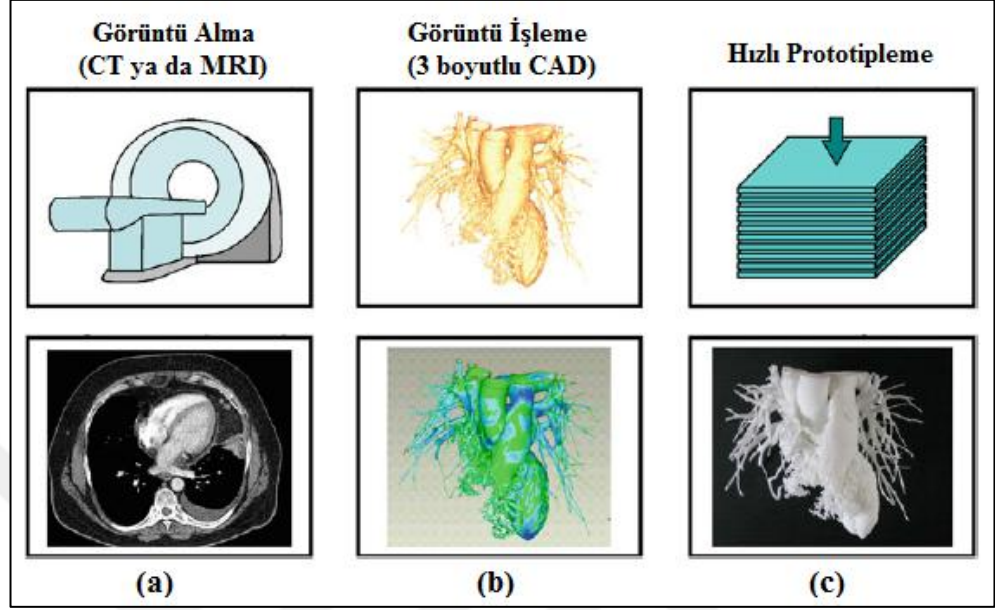
“*Prototip*” en sade ifadeyle “*örnek*” olarak tanımlanabilir. Prototip, iki boyutlu bir tasarımın 3b bir obje hale getirilmesi için hazırlanan bir ön ürün olarak düşünülebilir. Günümüzde bu amaçla; bilgisayar destekli tasarım (Computer-Aided Design, CAD) ve bilgisayar destekli imalat (Computer-Aided Manufacturing, CAM) yazılımları kullanılarak öncelikle parçanın dijital olarak tasarlanması sağlanmaktadır. Sonrasında ise parçanın bilgisayarlı nümerik kontrol (Computer Numerical Control, CNC) sistemlerinden faydalanılarak tasarımına uygun şekilde işlenip üretilmesi mümkün olmaktadır. “*Hızlı prototipleme*” (Rapid Prototyping, RP) teknolojisi, bilgisayar ortamında çizimi yapılmış bir parçanın fiziksel yani elle tutulabilir bir formda hazırlanabilmesi için kullanılmaktadır. Hayal edilip çizime dökülen tasarımların kısa bir süre içerisinde ve düşük maliyetlerle 3b hale kavuşturulması için pek çok sektörde RP sistemlerinden yararlanılmaktadır. Tıp, biyomedikal, inşaat, mimarlık, otomotiv söz konusu alanlardan birkaçı olarak sayılabilir. RP sistemlerinin kullanıldığı çalışma alanları çoğalmaktadır ancak henüz imalat sektöründeki uygulanabilirliği çok yaygın durumda değildir. Zira baskısı oluşturulması planlanan parçanın ebatları, mevcut hızlı prototipleme cihazlarının üretebileceğinden daha büyük olabilmektedir. Ayrıca her ne kadar metal, seramik ve plastik gibi farklı malzemelerin kullanılmasına imkan tanısa da sanayide söz sahibi malzeme çeşitliliği göz önünde bulundurulduğunda RP sistemlerinin ancak limitli bir malzeme yelpazesi olduğu görülmektedir [9,10].

RP, “*katı serbest şekilli imalat*” (Solid Freeform Fabrication, SFF) ya da “*eklemeli imalat*” (Additive Manufacturing) terimleri ile de adlandırılabilmektedir [4,11]. Eklemeli imalatın temelinde bir CAD programı ile çizilmiş olan tasarımın katmanlar halinde üst üste eklenerek 3b parçaların oluşturulması yer almaktadır. Prensip açısından eklemeli imalat, bu noktada CNC tezgahlardan ayrılmaktadır. CNC sistemlerinde, ulaşılması hedeflenen obje geometrisinin elde edilebilmesi için bütün halindeki yapıdan parça ayrılması yani işleme yapılması gerekmektedir. Dolayısıyla CNC tezgahlarında,

ayırılmalı ancak RP teknolojisinde eklemeli üretim mantığı esastır. RP sistemlerinin katmanları üst üste ekleyerek parçayı oluşturmaları pek çok uygulama alanında avantaj sağlamaktadır. Özellikle tıp ve biyomedikal ihtiyaçlarını kısa sürede ve hatasız olarak karşılaması RP teknolojisini giderek daha cazip kılmaktadır. Örneğin olası bir kemik kırığı durumunda, öncelikle kırık bölgenin bilgisayarlı tomografi (Computed Tomography, CT) veya manyetik rezonans görüntüleme (Magnetic Resonance Imaging, MRI) gibi medikal görüntüleme yöntemleri ile taraması yapılarak dijital veriler elde edilmekte ve sonrasında bu ham veriler, CAD programları ile işlenmektedir. Hazırlanan 3b CAD dosyası da RP sistemlerine aktarılarak birebir kırık bölge geometrisi ile uyumlu parçanın basımı yapılabilmektedir. Böylelikle, implant malzemesini kırık bölgeye yerleştirme operasyonu esnasında cerrahların karşılaşılabilecekleri sorunlar da minimum seviyeye indirilmiş olmaktadır. Ayrıca RP teknikleri sayesinde “*kişiye özgü*” (patient-specific) organ ve doku üretimi gerçekleştirilerek hastanın yeni organa/dokuya adaptasyon süreci de kolaylaştırılmaktadır [4,10]. Şekil 2.1’de kişiye özgü bir uzuv üretimi için takip edilen işlem sırası yer almaktadır. Söz konusu sıralamaya göre; (a) hasarlı ya da yenilenmesi gereken uzvun bulunduğu bölgenin CT ya da MRI yöntemleri ile görüntüsü alınır, (b) elde edilen bu ham görüntü CAD programlarında bölütleme ve görselleştirme uygulamalarından geçirilir ve (c) hazırlanan 3b CAD modeli uygun RP tekniği ve malzeme kullanılarak 3b katı parça halinde üretilir [1].

RP teknikleri, üretimde ekonomik yolla ön deneme yapma olanağı sunmaktadır. Böylelikle esas üretim sürecine geçmeden evvel parçada meydana gelmiş sorunların kaynağı tespit edilerek önlem alınabilmekte ya da gerçekleşmesi olası eksiklikler önceden fark edilip gerekli düzeltmeler yapılabilmektedir [9]. Ayrıca RP teknolojisinde sağlanan ilerlemeler, hastaya özgü kompleks geometrili implantların tasarım proseslerine hız kazandırmaktadır [12]. RP sistemleri, önceden planlama yapma şansı tanıdığı için cerrahlar, ön modellerin hazırlanması sayesinde karmaşık adımlardan oluşan implant operasyonlarını bir tür prova etme fırsatını yakalamaktadır. RP tekniklerinin sahip olduğu bu yüksek uygulanabilirlik potansiyeli, hastaya özgü kompleks şekilli implantların üretimini mümkün kılmasından dolayı hayati önem taşımaktadır [1]. RP yöntemleri, kişiye özgü organ/doku hazırlanmasının yanı sıra doku mühendisliği çalışmalarında da fonksiyon göstermektedir. Ayrıca gerçeği ile birebir uyumlu olarak modeli basılmış olan organlar ve kemik, doku gibi diğer vücut

bileşenleri, tıp öğrenimi gören öğrencilerin gerçek benzeri uzuvlar üzerinde çalışma imkanı tanımak suretiyle öğrenme ve uygulama becerisini arttırmaktadır.



Şekil 2.1: Hızlı prototipleme tekniği ile kişiye özgü organ/doku üretimi için takip edilen işlem sırası; (a) görüntü alma, (b) görüntü işleme ve (c) hızlı prototipleme [1].

RP yöntemlerine dayalı uygulamalar gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Söz konusu yöntemler, pek çok imalat sektörü için kritik öneme sahip parçaları kolaylıkla üretme olanağı sunmaktadır. RP tekniklerinden günümüzde makine parçası imalatı, ulaşım sanayi, dekorasyon, tasarım çalışmaları ve özellikle biyomedikal uygulamalar olmak üzere değişik alanlarda aktif olarak yararlanılmaktadır. 3b yazıcı tekniği, biyomalzeme üretimi dışında otomotiv, makina, uçak ve uzay sanayi gibi sektörlerde de stratejik hassasiyette ve geometride parça hazırlanması konusunda kendine yer edinmeye başlamıştır. Türkiye'de 3b yazıcı tekniği ile malzeme eldesinin, dünyadaki eğilimler dikkate alındığında hızla artacağı öngörülmektedir. Böylelikle farklı endüstriyel amaçlara hizmet edecek malzemelerin yerli olanaklarla üretilmesinin ülkemize de büyük ekonomik katkı sağlaması beklenmektedir. Hızlı prototipleme tekniklerinin avantajları, aşağıda maddeler halinde ifade edilmiştir [13]:

- ✓ Hastaya özgü (patient-specific) biyomalzeme üretimi gerçekleştirilebilmektedir,
- ✓ Üretimi yapılacak parça tasarımında şekil ve boyut özgürlüğü sunmaktadır,

- ✓ Farklı boyutlara ve şekillere sahip gözeneklerin kontrollü olarak oluşturulması ve yapı içerisinde dağıtılması mümkün olmaktadır,
- ✓ Toksik bağlayıcı ve solvent kullanımı söz konusu değildir,
- ✓ Parça ölçülerinde kesinlik-doğruluk sağlamakta ve parçanın tekrar üretilebilirlik kapasitesini yüksek kılmaktadır.

Eklemeli ya da diğer ifadeyle katmanlı üretim teknolojilerinde; skafold mimarisi ileri seviyede kontrol edilebilmekte olup 3b yazıcı sistemi ile yoğun veya gözenekli seramik parçalar üretilebilmektedir. SFF teknikleri, skafold matris mimarisini şekil, boyut, gözeneklerin birbirleriyle bağlantılı olması, geometri gibi unsurlar bakımından kesin olarak tasarlama ve kontrol etme şansı sunmaktadır [14,15]. Katmanlı üretim teknolojileri içinde 3b yazıcı sistemlerinin diğerlerine göre en önemli üstün yönlerinden biri de kullanılan malzeme çeşitliliğinin geniş olmasıdır. Metal, seramik veya polimer tozları 3b yazıcı sistemlerinde başlangıç malzemesi olarak seçilebilmektedir. Kısmen ekonomik bir metot oluşu ve yüksek çalışma sıcaklıkları gerektirmemesi de 3b yazıcı tekniğinin olumlu yönleridir [15].

RP yöntemlerinin temel prensibi, malzemeyi katmanlar halinde üst üste yığarak üç boyutlu bir parça elde edebilmektir. Klasik üretim yöntemlerinde ise talaş kaldırmada olduğu gibi ana malzemeden fazla olan kısımlar uzaklaştırılmaktadır [16]. Dolayısıyla 3b yazıcı tekniği, çalışma yaklaşımı bakımından geleneksel üretim metotlarının tersi özellikler sergilemektedir. Zira 3b yazıcıda parça, toz katmanlarının üst üste ilave edilmesi ile oluşturulmakta iken parçaların geleneksel üretim yolları ile elde edilebilmesi için fazlalık konumundaki bileşenlerin yapıdan ayrılması gerekmektedir [3]. Geleneksel imalat metotlarında, parçayı oluşturabilmek için ayrı ayrı birden fazla bileşenin bir araya getirilmesi ve montaj edilmesi gerekmekte iken 3b yazıcı yöntemi kullanıldığı takdirde objenin tek parça halinde ve tek seferde ortaya çıkarılması söz konusudur [17]. Bu durum, talaş kaldırma yani işlenebilme özelliğinin zayıf olması nedeniyle seramik parçalar için daha da önem kazanmaktadır.

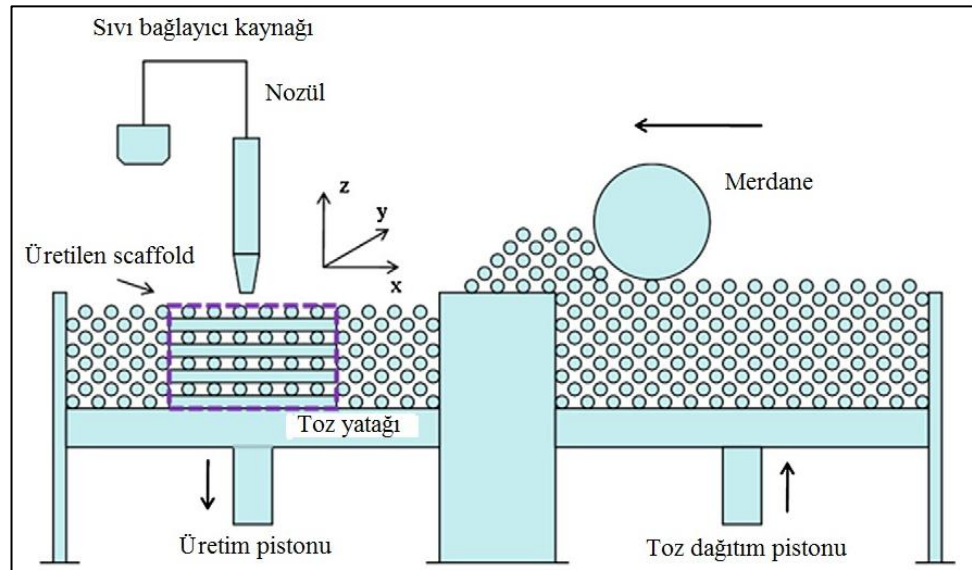
3b yazıcı tekniği, Micheal J. Cima ve ekibi tarafından 1993 yılında icat edilmiş ve patentlendirilmiş olup klasik mürekkep püskürtmeli yazıcı teknolojisine dayanmaktadır [11]. 3b yazıcı cihazının temel prensibi, iki boyutlu ince toz tabakalarının birbirine

yapışması suretiyle kompleks şekilli 3b parçaların elde edilmesidir [18]. Üretim mekanizmasında, her katman bir sonraki katmanın altlığı görevini görmektedir. 3b parçaların boyutsal hassasiyeti ve toz besleme ünitesi bilgisayar kontrollü olduğundan, yapının homojen ve her bölgesinde aynı kimyasal özellikleri sergileyen bir durumda olması sağlanmaktadır [19]. 3b yazıcı tekniğinde toz tabakalarının birbirine tutunabilmesi için bağlayıcılardan faydalanılmaktadır. Kullanılan bağlayıcının toz tabakaları arasına rahatlıkla yayınabilmesi için yeterli akışkanlığa sahip olması gerekmektedir [12]. Böylelikle gevşek durumdaki toz partikülleri birbirlerine adhesiv bir bağlayıcı yardımıyla tutunarak ham mukavemet kazanırlar. Parça nihai mukavemetine ise ancak toz bileşimine uygun olarak belirlenen bir sinterleme sıcaklığında yapılan ısı işlem sonrasında erişmektedir [4]. 3b yazıcı sistemleri esasında, tozun depolanmış olduğu bir besleme yatağı, üzerine katman katman parça inşa edilecek olan bir biriktirme yatağı, toz yayıcı aksam (merdane) ve toz püskürtücü bir üfleç (nozül) bileşenlerinden oluşmakta olup 3b yazıcı tekniği ile parça üretiminde genel olarak takip edilen başlıca proses aşamaları aşağıda özetlenmiştir [11,12,20,21]:

- a)** Parçanın 3b geometrisini birebir yansıtan CAD modeli hazırlanır.
- b)** Baskı işleminde kullanılacak olan tozun bileşim, tane boyutu, tane şekli, ıslanabilirlik vb. özellikleri belirlenir.
- c)** Toza uygun (akışkanlık-yayınma-tutunma kabiliyeti açısından) bağlayıcı seçilir.
- d)** Yazıcı kafasının püskürtme hızı, püskürtülen tabakanın kalınlığı, damla başına ne kadar bağlayıcı püskürtüldüğü vb. baskı parametrelerinin optimizasyonu yapılır.
- e)** CAD datasına bağlı olarak yazıcının püskürtücü kafası, altlık üzerine ilk toz katmanını homojen bir şekilde püskürtür.
- f)** Toz yatağının üzerine damlacıklar halinde bağlayıcı püskürtülür ve toz partiküllerinin bağlayıcı tarafından ıslatılması sağlanır.

- g)** Katman, yazıcının hassas merdanesinden geçerek düzeltilir; ardından ikinci katman püskürtülerek işleme devam edilir. Böylelikle katmanlar üst üste biriktirilerek 3b parça şekillendirilir.
- h)** Baskı prosesi sonrası işlemler (bağlayıcıyı kurutma, 3b parçayı sinterleme, bağlanmamış durumdaki tozlardan arındırma vb.) gerçekleştirilerek parçanın mekanik özellikleri iyileştirilir. Sinterleme işlemi, faz dönüşümleri gibi kimyasal ve büzülme gibi yapısal değişimlerin gerçekleşmesinde de etkili olmaktadır.

Çözünürlük, parçadaki en küçük ayrıntının belirginliği adına bir ölçü olarak ifade edilebilmektedir. Yüksek çözünürlük ise 3b yazıcıdan çıkan parçadaki en küçük seviyedeki ayrıntıların dahi daha belirgin ve ayırt edilebilir olması şeklinde tanımlanabilmektedir. Uniform ve ince toz partiküllerinin kullanımı, 3b parçanın ince katmanlar ile oluşturulmasını ve oldukça yüksek çözünürlüğe sahip olmasını sağlamaktadır. Bu durum, çok daha ince detaylar içeren parçaların basılmasında etkili bir faktördür [11]. Genellikle 3b yazıcılardan (önce tozu sonra bağlayıcıyı püskürtme) çıkan parçalardaki çözünürlük maksimum 200 μm iken 3b plotter'dan (bağlayıcı içinde disperse edilmiş toz süspansiyonunu püskürtme) elde edilen parçalardaki çözünürlük değeri maksimum 250 μm olarak belirtilmektedir [18,22]. Şekil 2.2'de 3b yazıcı tekniği ile parça üretiminin şematik bir gösterimi yer almaktadır.



Şekil 2.2: 3b yazıcı tekniği ile parça üretiminin şematik bir gösterimi [23].

Toz partiküllerinin boyutu, şekli ve akışkanlığı gibi parametreler, baskı prosesini doğrudan etkileyen faktörler olarak bilinmektedir. Literatürdeki bazı çalışmalarda, farklı partikül boyutlarının 3b yazıcıdan elde edilen ham parçanın mukavemeti üzerinde önemli bir etkisi olduğu vurgulanmaktadır. Özellikle de artan partikül boyutları ile ham mukavemetin düşüş gösterdiği belirtilmektedir [24]. İnce ve uniform partiküller, daha iyi akışkanlık sağlayarak parçayı oluşturan toz katmanlarının daha ince olarak inşa edilmesinde ve yüksek çözünürlüğe sahip 3b parçaların üretilmesinde rol oynamaktadır. İri partiküllerin oluşturduğu bir toz yatağı ise parça ölçülerindeki kesinliğin düşük olmasına neden olmaktadır zira en ince tabaka kalınlığını ve çözünürlüğü belirleyen unsur bu durumda en iri partiküllerdir. Tozların düşük akışkanlık davranışı sergilemesi, ham durumdaki yani sinterleme işlemi uygulanmamış 3b parçadan gevşek, yapıya tutunamamış haldeki tozların uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Küresel tozlar, iyi bir akışkanlık davranışı; öğütülmüş/düzensiz şekilli tozlar ise zayıf akışkanlık ve partiküller arası yüksek sürtünme davranışı göstermektedir. Küresel partiküllerin birbirleriyle temasta bulundukları nokta/alan daha az olduğu için yoğunlaşma bu alanların miktarı ile sınırlanmaktadır. Bahsi geçen durum, tozun akış özellikleri için olumlu bir etki yaratmaktadır zira sürtünme zayıftır. Ancak partiküllerin temas alanı az olduğu için yoğunlaşma açısından bu durum bir eksiklik oluşturmaktadır. Öğütülmüş/düzensiz şekilli tozlarda ise aglomerelerin/topakların birbirleriyle olan yakın teması sonucu yoğunlaşma daha iyi olmaktadır [11,18,22,25].

Toz partikül boyutu, 3b parçayı oluşturan tabakaların kalınlığını belirlemede rol oynamaktadır [12,15]. Daha yüksek boyutsal kesinliğe ulaşmak için toz özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir [22]. Uniform toz partiküllerinin 3b yazıcıdan basılan parçalar için sağladığı avantajlar arasında daha ince toz tabakaları oluşturabilme, daha kompleks ayrıntıları sergileyebilme, artan sinterlenme kabiliyeti ve düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olma gibi unsurlar yer almaktadır. Küçük partikül boyutları, partiküller arasında daha efektif bir şekilde boyun bağı oluşturmada dolayısıyla sinterleşme yoğunlaşmasında etkili bir faktördür. Böylelikle, 3b yazıcıdan çıkan ve ardından sinterlenen parçanın mukavemeti, ince toz partiküllerinin kullanımı durumunda daha yüksek olmaktadır [20]. Katman kalınlığı ile 3b yazıcıdan çıkan parçanın mekanik mukavemeti birbiriyle bağlantılıdır. Tabaka kalınlığındaki azalma, 3b parçanın deforme olmaması yani toz yatağının stabilitesinin korunması açısından kritik

bir etkidir ve yüzey pürüzlülüğünün düşük olmasını sağlamaktadır [4]. Literatürdeki tipik tabaka kalınlığı ise genellikle $\sim 100 \mu\text{m}$ olarak ifade edilmiş olup $25 \mu\text{m}$ 'ye kadar inen toz tabakası kalınlıklarına yönelik denemeler mevcuttur. Teorik olarak toz tabaka kalınlığı azaldıkça, 3b yazıcıdan çıkan parçanın çözünürlüğü iyileşmektedir. Diğer yandan tabaka kalınlığını arttırmak, parça geometrisindeki kesinlik ve parça ölçülerinin netliği üzerinde olumlu bir etki yaratmaktadır [22,26].

3b yazıcıdan çıkan parçada, yüksek çözünürlük elde edilebilmesi için kullanılan toz malzemenin yanısıra bağlayıcının özellikleri de önem kazanmaktadır. Bağlayıcı, 3b yazıcıda basılan parçanın ham mukavemetine etki eden temel faktörlerden biridir. Bağlayıcının toz yatağına düşmesi diğer bir deyişle damlama hızı dikkate alınması gereken bir parametre olarak işaret edilmektedir [11,24]. Damla hacmi, yazıcı kafasındaki nozülün (üflecin) ucundan çıkan her bir bağlayıcı damlasının hacmi olarak tanımlanmaktadır. Bağlayıcı damla hacmi; toz tabaka kalınlığı, bağlayıcı doygunluk yüzdesi ve tozun paketlenme kabiliyeti gibi özelliklere bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Bağlayıcı doygunluk yüzdesi ise damla hacmine, toz tabakasının paketlenme verimine ve bağlayıcı viskozitesine bağlıdır. Bağlayıcının tabakalar arasında kolaylıkla nüfuz edip iyi bir bağlanma sağlayacak kadar akışkan ancak bağlanma yüzeyi dışına taşmayacak/sızmayacak kadar da viskoz olması gerekmektedir [12,24]. Çok fazla damlatma, gereksiz miktarda bağlayıcının yayılmasına ve baskı çözünürlüğünün azalmasına neden olmaktadır. Az damlatma durumu ise tabakalar arasında bağlanmanın yetersiz dolayısıyla ham parçanın mekanik mukavemetinin düşük olmasına yol açmaktadır [4,12]. Toz yatağının bağlayıcı tarafından yeterince ıslatılabilir olması da baskı netliğini ve yazıcıdan çıkan parçanın ham mukavemetini etkileyen bir diğer kritik faktördür [11]. 3b yazıcıdan baskı işlemi sonrasında ham mukavemet kazanmış olarak çıkan parçanın genellikle hacimce % 30-75'ini hammadde olan tozun, % 10'unu bağlayıcı maddenin ve geri kalan kısmı ise boşlukların oluşturduğu belirtilmektedir [20].

Tablo 2.1'de hızlı prototipleme yöntemlerinden bazıları uygulama esasları, avantajları ve dezavantajları bakımından ele alınmıştır. 3b parçanın hızlı prototipleme teknikleri ile oluşturulabilmesi için ışık etkisi, ısı etkisi veya bağlayıcı gibi unsurlardan yararlanılabilmektedir. Söz konusu çalışma koşullarına bağlı olarak yöntemin olumlu ve

olumsuz yönleri de değişmektedir. Kullanılan malzeme çeşitliliği, maliyet, üretim sonrası işlem uygulama gerekliliği vb. hususlar hızlı prototipleme tekniğinin çalışma prensibi ile doğrudan ilgilidir.

Tablo 2.1: Hızlı prototipleme yöntemlerinden bazıları [1,4,11,21].

Yöntem	Uygulama Esasları	Avantajları	Dezavantajları
Stereolitografi (SLA)	* Işık etkisi kullanılır. * Fotopolimer malzemelerin ultraviyole (UV) ışın yardımıyla sertleştirilmesi esasına dayanmaktadır.	* Ürün ölçülerinde sağlanan netlik çok iyidir. * Büyük boyutlu parçaların üretimi mümkündür.	* Ürün mukavemeti orta seviyededir. * Ürünün askıda kalan kısımları için destek yapısı gerekmektedir. * Fotopolimer malzeme için uygundur.
Seçmeli Lazer Sinterleme (SLS, Selective Laser Sintering)	* Isı etkisi kullanılır. * Toz formundaki termoplastik, metal, seramik veya cam gibi çeşitli malzemelerin güçlü bir lazer yardımıyla kaynaştırılması esasına dayanmaktadır.	* Büyük boyutlu parçaların üretimi mümkündür. * Kullanılabilecek malzeme çeşidi fazladır. * Ürünün mekanik özellikleri iyidir. * Ürünün askıda kalan kısımları için destek yapısı gerekmez.	* Pahalı bir yöntemdir. * Ürün yüzeyi pürüzlüdür. * Çalışma sıcaklıkları yüksektir. * Ürün yapısında sıkışmış toz kalabilir.
Eriyik Yığılma Modelleme (FDM, Fused Deposition Modelling)	* Kalıp kullanılır. * Fiber formundaki termoplastik malzemenin ısıtılması ve bir nozülден ekstrüde edilerek katman katman biriktirilmesi esasına dayanmaktadır.	* Ekonomik bir yöntemdir. * Ürün mukavemeti yüksektir. * Ürünün askıda kalan kısımları için destek yapısı gerekmez. * Toz sıkışma riski yoktur.	* Yavaş bir yöntemdir. * Çalışma sıcaklıkları yüksektir. * Termoplastik polimerler için uygundur.
Üç Boyutlu Yazıcı	* Bağlayıcı kullanılır. * Toz malzemenin katmanlar halinde üst üste serilmesi ve bu katmanların bir bağlayıcı tabakası aracılığıyla birbirine tutunması esasına dayanmaktadır.	* Ekonomik bir yöntemdir. * Kısa sürede ürün elde edilebilmektedir. * Birden fazla malzeme ile çalışılabilir. * Ürünün askıda kalan kısımları için destek yapısı gerekmez.	* Ürün ölçülerindeki netlik diğer metotlara göre daha düşüktür. * Ürünün ham mukavemeti düşüktür. * Partiküller arası bağlanma zayıf olduğu için boşta kalan tozun uzaklaştırılması zordur. * Ürün yapısında sıkışmış toz kalabilir.

Bağlayıcılar, sertleştirme mekanizması uygulayarak parçaya ham mukavemet kazandırır ve parçayı, yapısındaki gevşek tozları uzaklaştırma ve sinterleme gibi baskı sonrası işlemlere hazırlar. Seramik tozları ile 3b yazıcı sistemlerinde yapılan çalışmalarda

genellikle fosforik asit, sitrik asit gibi asit bağlayıcılar ya da polimerik bağlayıcılar kullanılmaktadır. Bazı çalışma koşullarında ise seramik tozları, su esaslı bir organik bağlayıcı ile karıştırılmak suretiyle bir tür çamur haline getirilmekte ve belirli katman kalınlıkları (örneğin 0,1 mm) oluşturacak şekilde püskürtülmektedir [5,11,12,22,25,27]. Fosforik asit, laktik asit ve sitrik asit gibi bağlayıcıların kalsiyum fosfat esaslı tozların katılaşmasına/sertleşmesine (sertleşme sürelerine) etkisi araştırılmakta olan konular arasındadır [7].

3b yazıcıdan çıkan parçanın ham mukavemeti, 2 temel faktöre dayanmaktadır; birbirleriyle komşu tabakalar arasında kurulmuş olan bağların mukavemeti ve birbirleriyle komşu toz partikülleri arasındaki bağların mukavemeti. Ham mukavemetteki 3b parçanın mekanik özellikleri, bağlayıcının toz partiküllerine adsorpsiyonuna ve parçayı oluşturan toz tabakalarının birbirleriyle yeterince kaynaşmış olmasına bağlıdır. Bağlayıcının etkisi kimi durumda toz partikülleri arasında yapışma, kimi durumda ise toz partikülleri ile bağlayıcı arasında gerçekleşen bir kimyasal reaksiyon ve buna bağlı olarak meydana gelen kristalizasyon şeklinde görülebilmektedir. Seramik tozları söz konusu olduğunda, birinci yaklaşıma göre seramik tozları pasif halde kalmakta iken ham mukavemeti sağlama görevini tamamen kullanılan bağlayıcı madde üstlenmektedir. İkinci yaklaşımda ise su bazlı çimento/bağlayıcı fonksiyon göstermektedir. Bu durumda bağlayıcı, toz partikülleri üzerinde çözücü bir etki göstermek suretiyle yeni kristallerin ve sıkı bir ağ yapısının oluşmasını sağlamaktır. 3b yazıcıdan baskısı alınan parçanın ham mukavemeti üzerinde bağlayıcı maddenin yanısıra hammadde tozunun nitelikleri de önemli bir rol oynamaktadır. Örneğin 3b yazıcı çalışmalarında sıkça denenmekte olan kalsiyum fosfat esaslı seramik tozlarında, kalsiyum/fosfor (Ca/P) molar oranı ve malzemenin bazikliği, tozların çözünürlüğünü ve emilebilirliğini etkilediği için parçanın yazıcıdan çıktıktan sonraki mukavemeti açısından dikkate alınmalıdır [11].

Seramik tozlarının kullanıldığı proseslerde genellikle küçük partikül boyutları tercih edilmektedir. Küçük boyuttaki partiküllerin paketlenme kabiliyeti daha iyidir ve daha yüksek sinterleşme yoğunlukları sağlamaktadır. 3b yazıcı teknikleri ise bu noktada, geleneksel seramik malzeme üretim prensiplerinden ayrılmaktadır. 3b yazıcı proseslerinde, partiküller daha gevşek bir şekilde paketlenmiş ve her bir partikül

birbiriyle adhesiv bir bağlayıcı yardımıyla bağlantı kurmuş durumdadır. Baskı sonrasında yapılan sinterleme işlemi esnasında toz partiküllerinin sıkı bir düzen kazanması ve birbirleri arasında boyun oluşturmaları daha limitlidir. Çünkü iki partikül arasında boyun oluşumu için elverişli temas yüzey alanı, partiküller arasına serilmiş olan bağlayıcı tabakası tarafından sınırlandırılmaktadır. Böylelikle yaklaşık % 50 oranlarında gözenekliliğe sahip 3b yapıların üretimi mümkün olmaktadır [4].

3b yazıcılar, özellikle gözenek şekli, gözenek çapı ve gözenekler arası bağlantı gibi parametrelerin önem kazandığı skafold (iskele) üretimi uygulamalarında da göze çarpmaktadır. Gözeneklilik, doku büyümesini hızlandırmaya ve implant-kemik ara yüzeyinde mekanik kilitlenmeyi iyileştirmeye yardımcı olmaktadır. Dolayısıyla gözenek morfolojisini ve boyutlarını doğru olarak ayarlama ve kompleks geometrilerin birebir ölçü kontrolünü sağlama yönlerinden ötürü 3b yazıcı tekniği faydalı bir proses olarak nitelendirilebilmektedir [12].

2.2. HİDROKSİAPATİT (HA)

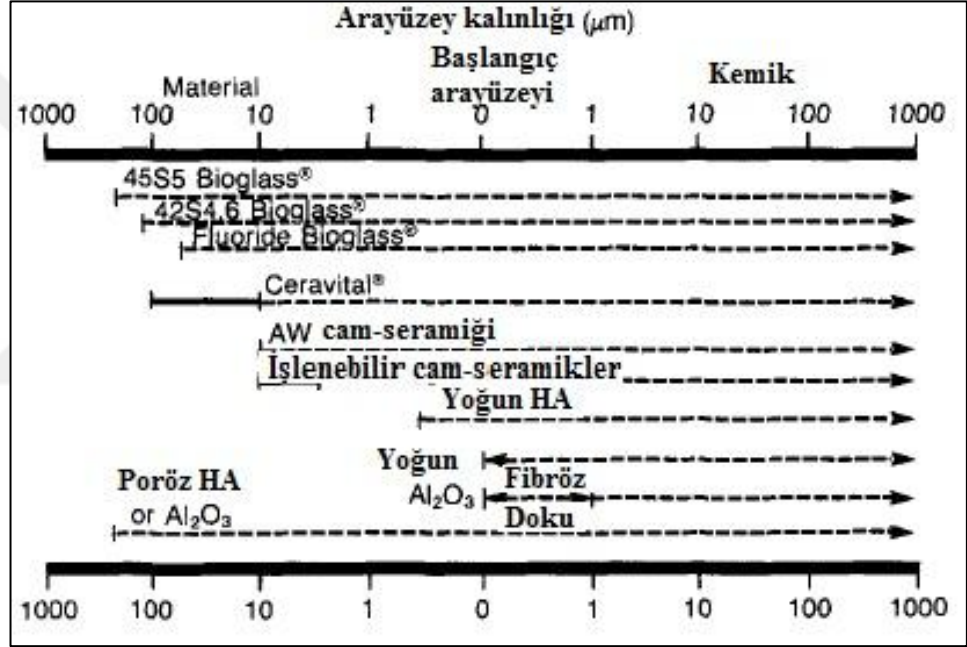
Biyomalzemeler, herhangi bir kaza, hastalık vb. faktörlerden ötürü yaralanan, işlevi azalan ya da tamamen kaybedilen doku ve/veya organların onarılarak iyileştirilmesi veya yenilenmesi amacıyla kullanılan sentetik veya doğal kaynaklı malzemeler şeklinde tanımlanabilmektedir. Biyomalzemeler temelde metalik biyomalzemeler, biyoseramikler, polimerik biyomalzemeler ve biyokompozit malzemeler olmak üzere 4 grupta toplanabilmekte olup söz konusu grup sayısı yeni üretim yöntemlerinin geliştirilmesine bağlı olarak artmaktadır. Hidroksiapatit (HA , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), biyoseramik malzemeler sınıfında yer alan biyoaktif nitelikte ve hekzagonal kristal yapısına sahip bir seramik malzemedir. Biyoaktif seramik malzemeler, doku ile biyokimyasal bağlar kurarak kaynaşma gösterebilmektedir. Böylelikle sert ya da yumuşak dokuların onarılması veya yenilenmesi malzeme ile dokunun birbirine yapışmak suretiyle bütünleşmesi doğrultusunda gerçekleşmektedir. HA , kimyasal formülünden de görüldüğü üzere bir kalsiyum fosfat (CaP) minerali olup apatit bileşik ailesinde yer almaktadır. $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F})_2$ ise apatit minerallerinin genel kimyasal formülüdür. Biyomalzeme uygulamalarında, birbirine benzeyen kristal yapıları taşıyan

ancak farklı kimyasal bileşimlerdeki whitlockite ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), florapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) gibi apatit bileşiklerine sıkça rastlanmaktadır [8,28-30].

CaP esaslı kristaller, doğal kemik ve doğal diş minesi gibi sert dokularda inorganik faz olarak bulunmakta olup HA ile hem kimyasal hem de kristalografik olarak benzerlik ve uyum sergilemektedir. Kemik, organik ve inorganik olmak üzere 2 kısımdan oluşan bir tür kompozit yapı olarak ifade edilebilmektedir. Kemiğin organik kısmı büyük ölçüde kollajen, proteinler, hücre ve bir miktar sudan meydana gelmiştir. Kemiğin inorganik kısmı, kemik yapısının $\sim 70\%$ 'ine denk gelmekte olup yaklaşık 5-20 nm genişlik ve 60 nm yükseklik ölçülerindeki iğne benzeri morfolojiye sahip CaP esaslı kristallerden oluşmaktadır. Kemik yapısında bulunan kollajen kemiğe hem darbe sönümleme, tokluk ve esneklik gibi özellikler kazandırmaktadır, hem de kemiğin ihtiyaç duyduğu minerallerin depolanması için bir matris görevi görmektedir. CaP kristalleri ise kemiğe gerekli mukavemeti ve yoğunluğu sağlama rolünü üstlenmektedir [30-34]. Stokiyometrik HA yapısındaki kalsiyum ve fosfor elementlerinin miktarları sırasıyla ağırlıkça $\sim 39,9\%$ ve $\sim 18,5\%$ olup yetişkin bir bireyin kemik yapısındaki kalsiyum (ağ. $\% 34,8$) ve fosfor (ağ. $\% 15,2$) içeriğine yakın değerler taşımaktadır. Söz konusu bu durumdan ötürü HA'nın biyomedikal uygulamalarda kullanımına yönelik çalışmalar güncel kalmaktadır. Öyle ki HA, hem sentetik üretim prosesleri doğrultusunda hem de doğal kaynaklardan (sığır kemikleri, yumurta kabukları, mercan kayalıkları vb.) faydalanılarak elde edilebilmektedir. Ayrıca yoğun veya poröz yani gözenekli HA yapılarının hazırlanması ya da farklı altlık malzemelerinin üzerine süspansiyon, toz veya jel formundaki HA'nın kaplanması ve kimi durumlarda da HA'nın bir kompozit malzeme bileşeni olarak yer alması, karşılaşılan araştırma alanlarından birkaçı olarak sayılabilmektedir [8,30-32].

HA, hücre ve doku büyümesini ve gelişimini destekleyen bir malzemedir ve bu özelliği sayesinde "*osteokondüktif*" kavramıyla beraber anılmaktadır. HA implant malzemesi olarak vücuda yerleştirildiği zaman herhangi bir toksik etkiye ya da iltihaplanmaya yol açmaksızın yüzeyinde bir apatit tabakası oluşturmaktadır. Bu tabaka, kemik benzeri bir yapıya sahiptir ve vücut dokularıyla bağ kurulmasını sağlamaktadır. Yüksek oranda gözeneklilik içeren HA yapısı, sert doku hücrelerinin büyüüp çoğalması ve gelişerek zamanla dokuyu meydana getirebilmesi için ihtiyaç duyulan kaynakların difüzyonuna

yardımcı olmaktadır. Birbirleriyle bağlantı halinde olan gözenekler arasındaki kanallar, doku büyümesini destekleyen iyonlarca zengin vücut sıvılarının taşınması ve malzemenin tüm yüzeylerine kolaylıkla ulaşabilmesi için potansiyel alan sağlamaktadır [28,30,31,34-36]. Şekil 2.3'te farklı biyoseramik malzemelerin vücuda yerleştirildikleri zaman oluşması beklenen reaksiyon tabakası arayüzey kalınlıkları kıyaslanmıştır. Biyoaktif camların, biyoaktif cam-seramiklerin, poröz HA ve poröz Al_2O_3 biyoseramik malzemelerinin vücuda yerleştirildikleri taktirde kemik dokuları ile biyokimyasal bağlar kurmak suretiyle bir reaksiyon arayüzey tabakası oluşturma noktasında yoğun HA ve yoğun Al_2O_3 biyoseramik malzemelerine göre daha başarılı olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 2.3: Vücuda yerleştirilen farklı biyoseramik malzemelerin yüzeylerinde oluşması beklenen reaksiyon tabakası arayüzey kalınlıkları [37].

Stokiyometrik HA yapısındaki (Ca/P) molar oranı 1,67'dir ancak bu oran, "biyolojik apatit" terimiyle tanımlanan doğal kemik, doğal diş minesi ve mercan kayalığı, yumurta kabuğu gibi diğer doğal kaynaklardaki HA yapılarının sahip olduğu (Ca/P) molar oranından farklılık göstermektedir. Sentetik yollarla üretilen HA, yüksek safiyetteki kimyasal malzemelerden yola çıkılarak belirli proses parametrelerinin dikkate alınmasıyla hazırlanmaktadır ve böylelikle stokiyometrik HA sentezlenmektedir. Ancak doğal kemikteki ve diş minesindeki HA ve diğer CaP esaslı doğal kaynaklardan türetilerek elde edilen HA söz konusu olduğu zaman yapıda iyon eksikliği ya da farklı

iyonların birbirlerinin yerini alması gibi değişik durumlar ortaya çıkabilmektedir. Florapatit fazı, $(OH)^-$ iyonu ile F^- iyonunun yer değiştirmesi ile meydana gelmektedir. F^- iyonunun yanısıra CO_3^{2-} , Mg^{+2} , Na^+ , Cl^- gibi iyonlar da HA yapısında yer alabilmektedir. Ca^{+2} iyonunun yerine Na^+ , K^+ gibi monovalent; Mg^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Pb^{+2} gibi divalent ya da trivalent katyonlar da gelebilmektedir. Bu durum, kalsiyum eksikliğine işaret etmekte olup bahsi geçen tipteki apatit mineralleri “*hidroksikarbona apatit (hydroxycarbonate apatite, HCA)*” ismiyle anılmaktadır [29,31,38-42].

Her ne kadar HA üretim prosesleri oldukça bazik bir ortamda (max. pH 10) gerçekleştiriliyor olsa da HA'nın, pH değeri 4,2'den yüksek olan sulu çözeltilerde kararlılığını koruduğu belirtilmektedir [43,44]. Kalsiyum ve fosfor miktarının stokiometrik HA düzeninden farklı olması halinde meydana gelen apatit bileşiğinin (Ca/P) molar oranı doğal olarak değişmektedir. Bu durum da mineralin kimyasal kararlılığını yani asidik ya da bazik ortamlarda göstereceği çözünme davranışını etkilemektedir. Öyle ki stokiometrik HA 1,67 değerindeki (Ca/P) molar oranı ile diğer apatit ailesi bileşiklerine göre çok daha iyi kristallığe ve vücut sıvılarına karşı kararlılığa sahip bir mineral olarak bilinmektedir. Farklı iyonların orijinal HA kristal yapısına girmesi, latis hatalarının oluşmasına neden olmaktadır. Böylelikle de orijinal HA kristal yapısı bozularak zayıflamakta ve (Ca/P) molar oranı 1,67'den daha yüksek ya da daha düşük olan apatit bileşikler meydana gelmektedir. Söz konusu bu bileşiklerin kimyasal açıdan kararlılıkları HA'ya göre daha zayıf olduğu için vücut sıvılarında çözünme eğilimi artma ya da azalma gösterebilmektedir.

HA, kimyasal stabilite bakımından asidik ortama karşı bazik ortama göre çok daha duyarlıdır ve çözünme göstermektedir. Bu noktada CaP esaslı mineraller için (Ca/P) limit molar oranı, biyolojik sıvılarda çözünme eğilimi ve buna bağlı olarak biyomalzeme uygulamalarında tercih edilme faktörleri dikkate alınarak (1/1) şeklinde belirtilmektedir. (Ca/P) molar oranının (1/1)'den yüksek olması halinde mineralin vücut sıvısı gibi koroziv birçok bileşen (enzimler, çözünmüş iyonlar vb.) içeren bir ortamda çözünme davranışı zayıflamakta iken (Ca/P) molar oranı (1/1)'den düşük olduğu takdirde mineralin çözünme davranışı artmaktadır. Ancak (Ca/P) molar oranı 1,5 olan trikalsiyum fosfat (whitlockite) gibi bazı apatit bileşikler de biyoemilebilirlik yani vücut sıvılarının etkisiyle çözünerek dokularla kaynaşma beklentisi taşıyan çeşitli

biyomalzeme uygulamalarında sıkça kullanım alanı bulmaktadır. Özetle, CaP esaslı minerallerin dental ve ortopedi uygulamalarında fonksiyon gösterebilmeleri adına 1,67 (Ca/P) molar oranı optimum olmakla birlikte 1,50-2,00 arasında değişen (Ca/P) molar oranları da implatın işlev göstereceği durumun koşulları göz önünde bulundurularak kabul görebilmektedir [45].

HA, yüksek biyoaktivite davranışına sahip olsa da mekanik özellikler yönünden ele alındığında kırılma tokluğunun (yoğun formdaki HA için $\sim 1 \text{ MPa.m}^{1/2}$) zayıf ve yük taşıma kabiliyetinin düşük olması nedenlerinden ötürü tek başına bir komponent olarak kullanılma durumu oldukça kısıtlanmaktadır. Dolayısıyla HA genellikle; yükü karşılama beklentisi olmayan implantlar, sert dokulardaki kırık bölgeler için dolgu malzemesi, doku mühendisliği çalışmaları için yüksek poroziteli skafoldlar, biyoaktivite sergileme kabiliyeti olmayan ancak biyouyumlu ve mukavemetli altlık malzemeleri (Ti-6Al-4V alaşımı gibi) üzerinde yeni kemik dokularının oluşumunu sağlayacak osteokondüktif yüzey niteliğinde kaplama, dental implantlar için ilaç taşıyıcı, CaP çimentosu ya da bir kompozit malzeme bileşeni olarak fonksiyon gösterebilmektedir. Özellikle gözenekli HA üretimini esas alan araştırmalar giderek yaygınlaşmaktadır. Malzeme bünyesindeki gözenekler, dokunun parçanın merkezine doğru büyüyebilmesi için potansiyel verimli alanlar konumundadır. Porozite, vücut sıvılarının malzemeyle temas eden yüzey alanının artmasını sağlar. Gözeneklilik, hücrelerin ve hormonlar, antibiyotikler, enzimler vb. gibi çeşitli farmakolojik maddelerin tutunarak yeni dokunun oluşup gelişmesini destekleyen iyonların difüzyonunu kolaylaştıran çok önemli bir faktördür. Her ne kadar gözenekli HA implant malzemeleri, biyolojik yönden olumlu sonuçlar sunuyor olsa da mekanik mukavemet özelliklerinin artan porozite miktarına bağlı olarak düştüğü de göz ardı edilmemesi gereken bir sonuçtur [34,45-50].

Sinterlenmiş ve iyi kristalize olmuş yoğun yapıdaki HA'nın mekanik mukavemet ve vücut sıvılarında çözünme direnci, yüksek poroziteli HA ile kıyaslandığında çok daha yüksektir. Bu durumdaki HA implantları, vücuda yerleştirilme operasyonundan yıllar sonra dahi bozunma göstermeden kalabilmektedir [30,31,36,49,51-53]. HA'nın yoğun bir yapı kazanabilmesi amacıyla sinterleme işleminin yapılması önem taşımaktadır. Ancak sinterleme sıcaklığının kritik bir değer olan 1300 °C'yi aşmamasına dikkat edilmesi gerekmektedir. 1300 °C'nin üzerinde gerçekleştirilen ısı işlemler sonucunda

HA'nın termal stabilitesini kaybetmek suretiyle öncelikle kristal suyunun uzaklaştığı oksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$) fazına dönüşme ve sonrasında da trikalsiyum fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ve tetrakalsiyum fosfat ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$) fazlarına parçalanma riski söz konusudur. Yüksek sinterleme sıcaklıklarının yanısıra kalsiyum eksik ya da iyon yer değiştirmelerinin olduğu bir kristal yapı taşıması veya farklı bileşenlerle bir arada bulunması da HA'nın dekompoze olma eğilimini arttırmaktadır. Stokiyometrik olmayan HA'nın sinterlenmesi durumunda; (Ca/P) molar oranı 1,67'nin üstünde olan yapılar için CaO fazının oluşumu, (Ca/P) molar oranı 1,67'nin altında olan yapılar için ise trikalsiyum fosfat fazının oluşumundan söz edilebilmektedir [42,54,55].

Yüksek sinterleme sıcaklıkları, her ne kadar iyi bir yoğunlaşma için istenilen bir koşul olsa da tane büyümesine yol açarak HA'nın mekanik özelliklerini zayıflatır. Stokiyometrik olmama durumu ise (Ca/P) molar oranının 1,67'den sapma göstermesine neden olduğu için HA'nın termal yönden kararlılığını azaltmaktadır. HA'nın farklı komponentler ile beraber bulunduğu sistemlerde de benzer şekilde kararlılığın azalma durumu dikkate alınarak daha düşük sinterleme sıcaklıklarının tercih edilmesi gerekmektedir. HA'nın yer aldığı kompozit malzeme sistemlerinde genleşme ve büzülme etkisine bağlı olarak gerilimler ve dolayısıyla çatlaklar meydana gelebilmektedir. Zira HA diğer seramik malzemeler ile kıyaslandığında kısmen daha büyük bir termal genleşme katsayısına ($\alpha = 16,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) sahiptir ve özellikle kompozit sistemlerinde genleşme farklılıkları göz önünde bulundurularak uygun sinterme sıcaklığının ve süresinin belirlenmesi önem taşımaktadır [32,40,46,56].

HA nanokristal, toz, granül, kaplama tabakası, bulk yapı, fiber vb. gibi farklı formlarda kullanım alanı bulmaktadır. HA üretimi için çeşitli yöntemler geliştirilmiş olup bu tekniklerin modifikasyonuna yönelik araştırmalar halen devam ettirilmektedir [33,44,45,47,48,55,57-62]. Temelde HA sentetik başlangıç kimyasal malzemelerinden faydalanılarak elde edilebildiği gibi sığır kemikleri, yumurta kabukları, mercan kayalıkları, midye kabukları gibi kalsiyum içeriği yüksek doğal kaynaklardan da türetilmektedir. Hayvan kemiklerinden türetilen HA'dan hastalık bulaşma riski, söz konusu doğal kaynaklardan sentezlenen HA'nın insan sert dokusu iyileştirme uygulamalarında kullanımını zorlaştırmaktadır [30,63-65]. Başlıca güncel HA üretim teknikleri Bölüm 2.2.1'de kısaca ele alınmıştır.

2.2.1. Hidroksiapatit (HA) Üretim Teknikleri

HA üretim tekniklerini yaş metotlar ve kuru metotlar olarak 2'ye ayırmak mümkündür. Yaş metotlar grubuna yaş kimyasal çöktürme tekniği, sol-jel prosesi, kalsiyum fosfatların hidrolizi ve hidrotermal yöntem girmektedir. Mekanokimyasal karıştırma, katı-hal reaksiyonları gibi yöntemler ise kuru metotlar sınıfında yer almaktadır. HA tozu elde edebilmek için sayılan metotların dışında daha birçok üretim yöntemi mevcuttur. Doğal kaynakları kullanarak HA tozu hazırlamak da alternatif bir üretim yolu olarak karşımıza çıkmaktadır. Her ne kadar farklı prosesler takip etmek suretiyle HA fazını üretmek mümkün olsa da dikkate alınması gereken faktör tüm yöntemler için aynıdır: Doğru proses parametreleri ile çalışmak. Çünkü her üretim tekniğinin kendine ait değişik çalışma koşulları söz konusudur. Proses parametrelerinin değişkenliği, ürün özelliklerinin değişkenliğine yol açmaktadır. Bu durumda ürün HA'nın saflığı, stokiyometrisi, tane şekli, tane boyutu, tane boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı, kristallliği, topaklanma eğilimi, yüzey pürüzlülük durumu, porozite miktarı, yoğunluğu, mekanik mukavemeti gibi pek çok özelliğinin aslında üretim prosedürünün gerçekleştirildiği deney şartlarına bağlı olduğunu vurgulamak gerekmektedir. HA üretim deneylerinin yapıldığı koşulların doğru ve net olarak belirlenip sabitlenebilmesi, hem deneylerin tekrar edilebilirliğini sağlamakta, hem de ürün özellikleri hakkında güvenilir bilgi sahibi olunmasını mümkün kılmaktadır. Sentezlenen HA'nın nihai özellikleri, fonksiyon göstermesi hedeflenen biyomalzeme uygulaması için anahtar niteliktedir. Örneğin; gözenekli HA ile yoğun formdaki HA'nın en yalın olarak mekanik dayanım açısından birbirinden farklı amaçlardaki talepleri karşılaması beklenmektedir [34,67-69].

2.2.1.1. Yaş Kimyasal Çöktürme Yöntemi

Yaş kimyasal çöktürme yöntemi (wet chemical precipitation method) ya da diğer adlarıyla "yaş çöktürme yöntemi", "kimyasal çöktürme yöntemi" veya "sulu çöktürme yöntemi" HA tozu üretimi için en sık kullanılan proseslerden birisidir. Yöntemin CaP esaslı malzemelerin çökeltilmesine yönelik uygulanması 1939 yılında Rathje'nin ve 1963 yılında Hayek ve Newesely'nin yaptığı çalışmalara dayanmaktadır [47]. 1976 yılında da Jarcho ve çalışma arkadaşları tarafından yoğun yapıda polikristalin HA üretimi gerçekleştirilmiştir [70].

Yaş kimyasal çöktürme tekniğinde esas prensip, kalsiyum ve fosfor kaynağı çözeltilerin reaksiyonuna bağlı olarak CaP esaslı ürünün çekirdeklenerek büyümesi ve zamanla çökmesidir. HA'nın çökmesi, çekirdeklenme ve büyüme olmak üzere iki temel adımı kapsamaktadır. Çekirdeklenme, doymuş bir çözelti içerisindeki moleküllerin rastgele bir araya gelerek agregaları oluşturması olarak tanımlanmaktadır ancak bu agregalar, çökmek için yeterince büyük değildir. Tane büyümesinin devam etmesiyle birlikte genişleyen agregalar çökmeye aday yapıları oluşturur. Çekirdeklenme hızı, başlangıç malzemesi çözeltilerinin aşırı doymuşluk durumuna bağlıdır. Aşırı doymuşluk durumu yüksek olan bir çözeltide çekirdeklenme, tane büyümesinden çok daha hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu durum, çok küçük partiküllerin askıda kalmış olduğu bir süspansiyon ve dolayısıyla küçük boyutlardaki çökeltiler ile sonuçlanmaktadır. Yaş kimyasal çöktürme tekniği ile HA tozu üretme prosedürünün temelinde, çekirdeklenme prosesine ivme kazandırılabilmesi için aşırı doymuş olarak hazırlanmış başlangıç çözeltilerinin reaksiyonu neticesinde Ca^{+2} ve PO_4^{-3} iyonlarının birlikte çökertilmesi yer almaktadır [62].

Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile HA üretimi, Randolph ve Larson ile Rodriguez ve diğ. [67] tarafından ortaya konulan “çekirdeklenme-agregatlaşma-aglomerasyon-büyüme (nucleation-aggregation-agglomeration-growth)” mekanizmasıyla özetlenmektedir. Söz konusu bu mekanizmaya göre öncelikle nanometre mertebesindeki kristalitler çekirdeklenir ve büyüyerek kristal formuna ulaşırlar. Nanokristaller, geniş olan yüzey alanlarını daraltıp serbest yüzey enerjisini minimize etmek amacıyla birbirlerine fiziksel olarak tutunmak suretiyle agregatları oluştururlar. Agregat formundaki yapılar, aşırı doymuş haldeki süspansiyonun da etkisiyle büyümeye devam ederek kararlı durumdaki aglomereler (topaklar) haline gelirler. Aglomerelerin büyümeyi sürdürmesi sonucunda mikron-altı boyutlardaki ayrı ayrı partiküller meydana gelir. Son olarak mikron-altı partikül aglomerelerinin bir araya gelmesiyle mikron boyutlarına erişmiş partiküllerin gelişimi söz konusudur [58,61,67,71].

Kimyasal çöktürme işleminin kaynağında aşırı doymuş bir çözelti ve aşırı doymuşluğun neden olduğu yüksek çekirdeklenme hızı olgusu bulunmaktadır. Çökelen kristaller, bahsedilen hızlı çekirdeklenme prosesinden ötürü genellikle pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Pürüzlü yüzeyler, kristallerin büyüebilmesi için uygun koşulları sağlamaktadır.

Pürüzlü yüzeyler üzerine moleküllerin tutunup birikmesi sayesinde kristallerin büyüme hızı da artış göstermektedir. Kristal büyüdükçe yüzeyi daha pürüzsüz ve düzgün bir hale gelmektedir. Böylelikle kristal büyüme hızı giderek azalmaktadır. Çünkü moleküllerin girintisi çıkıntısı olmayan pürüzsüz yüzeyler üzerine tutunup yapışması daha zordur [42,60].

HA'nın çöktürme vasıtasıyla kristalizasyonu, asit-alkali reaksiyonu sonucunda oluşan başlangıç çekirdekçigi üzerine; reaksiyon ve yaşlanma prosesleri boyunca HA moleküllerinin birikmesine dayanmaktadır. Yaşlandırma süresi uzadıkça kristalizasyon dengeye ulaşana dek kristaller büyümeye devam etmektedir. Çöktürülen HA partiküllerine uygulanan kalsinasyon benzeri ısı işlemler de hem çekirdeklenmeye hem de kristal büyümesine destek verdiği için partiküllerin kristalligini iyileştirmektedir. Çöktürme yoluyla hazırlanan HA tozlarının genellikle küçük partikül boyutu, düşük kristallik ve biyokimyasal aktiviteler için potansiyel yüzey alanı özellikleri sergilediği belirtilmektedir ancak üretim sürecinde dikkate alınan proses değişkenlerinin ürün özellikleri üzerinde farklı etkileri olmaktadır [58,60,61,67,71].

Yaş kimyasal çöktürme prosesi kapsamında uygulanan deneysel prosedür adımları sırasıyla şu şekilde tanımlanabilir [34,41,68,69,72,73]:

1. Başlangıç malzemeleri (HA üretimi için kalsiyum kaynağı ve fosfor kaynağı olan yüksek safiyetteki kimyasal maddeler) arasında reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, reaktan ilave hızı ve/veya sırası gibi parametreler göz önünde bulundurularak gerçekleşen reaksiyon,
2. Bu reaksiyon doğrultusunda oluşan ürünün çökelme safhası,
3. Yaşlandırma-olgunlaştırma (aging-ripening) şeklinde adlandırılan çökelti fazının gelişip büyüme evresi,
4. Çökelti katı faz ile çökelti üzerinde askıda kalan sıvı fazı birbirinden ayırmak için filtrasyon işleminin uygulanması,
5. Ayrılan katı kısmın yani çökelti fazının yıkanması,
6. Yıkanan çökeltinin kurutulması,

7. Kurutulan çöktürlerin ısıı işleme tabi tutulması [48,74].

Yaş kimyasal çöktürme yöntemiyle HA üretimi, aşağıda maddeler halinde bahsedilmiş olan avantajlarından ötürü yaygın bir şekilde tercih edilmektedir:

- ✓ Çok miktarda ürün elde etmek mümkündür. Bu durum, proses değişkenlerinin, sentezlenen ürün özellikleri üzerine önemli ölçüde etkisi olduğu için tek seferde çok miktarda ve aynı özelliklere sahip HA'nın üretilebilmesi açısından fayda sağlamaktadır [48].
- ✓ Yaş kimyasal çöktürme tekniğiyle HA üretimi için kurulan deney seti ve faydalanan kimyasallar ile diğer ekipmanlar, ekonomik olarak nitelendirilebilecek bir maliyete sahiptir. Bu noktada elde edilen ürün miktarı da önem kazanmaktadır. Üretilen HA miktarı ile deneysel süreç maliyeti orantılandığında; yöntem, harcanana karşılık kazanılan bakımından endüstriyel ölçekte makul bir seviyedir [47,48,59,69].
- ✓ Benzer şekilde yaş kimyasal çöktürme tekniği kapsamında HA üretimi için takip edilen deneysel prosedür, uygulama zorluğu açısından diğer metotlara nazaran daha pratik olup standart iş güvenliği tedbirleri yeterli olmaktadır [43,59,68,70].
- ✓ Yaş kimyasal çöktürme reaksiyonu sırasında açığa çıkan yan ürün sudur. Dolayısıyla yöntem, kullanılan başlangıç malzemeleri ve açığa çıkan yan ürünler bakımından değerlendirildiğinde insan sağlığına zarar verici bir etki göstermemektedir. Ayrıca deneysel prosedür kapsamında gerçekleştirilen işlemlerde ürünün kirlenme ihtimali diğer HA üretim metotlarına göre çok daha düşüktür [33,43,45,47,48,58,72,75].
- ✓ Yaş kimyasal çöktürme tekniği doğrultusunda HA üretimi için asit ve alkali başlangıç malzemeleri arasındaki reaksiyon kısmen düşük sıcaklıklarda (< 100 °C) meydana gelmektedir. Ancak oda sıcaklığında gerçekleşen bir asit-alkali reaksiyonu ile 90 °C'de gerçekleşen bir asit-alkali reaksiyonu sonucunda elde edilen tozların boyutsal ve morfolojik özelliklerinin birbirinden farklı olabileceği de göz ardı edilmemelidir [55].

Yaş kimyasal çöktürme yönteminin yukarıda irdelenmiş olan avantajlarıyla beraber üzerinde durulması gereken bazı dezavantajları da söz konusudur. Çok miktarda ürünü bir seferde üretme olanağı, stokiyometrik HA bileşimini elde etme noktasında sıkıntılara yol açabilmektedir. Öyle ki daha evvel gerçekleştirilen çalışmalarda, sulu sistemlerden çöktürme yoluyla sentezlenen HA'nın genellikle kalsiyum eksikliği gösterdiği ifade edilmektedir. Bu durumun önüne geçilebilmesi için başlangıç malzemelerinin safiyeti ve empürite içerikleri, başlangıç çözeltilerinin konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, asit reaktan ilave hızı, reaksiyon süspansiyonunun nihai pH değeri, yaşlandırma süresi, ısıtma işlem sıcaklığı vb. proses parametrelerinin netleştirilmesi gerektiğinin altı çizilmektedir [67,70,71,76].

Sulu sistemlerden çöktürme yoluyla HA üretiminin en zor tarafı, özellikleri net olarak tanımlanabilir bir ürün elde etmektir. Bu durum, doğal olarak söz konusu ürünün tekrar üretilebilirliğini sınırlamaktadır. Başlangıç hammaddelerinin (Ca/P) molar oranı, asit reaktanın sisteme ilave ediliş hızına bağlı olarak değişen pH değeri, reaksiyon sıcaklığı gibi çöktürme prosesi parametrelerinin kesin bir şekilde kontrol edilmesinde aksaklıkların ya da yetersizliklerin olması; stokiyometri, kristallik, morfoloji vb. özellikler açısından birbirinden farklılık gösteren ürünlerin meydana gelmesine yol açmaktadır. Salma ve diğ. [47], 9-11 gibi yüksek pH değerlerinin HA fazı oluşumunu desteklediğini ancak düşük pH değerlerinin (pH=6) ise β -trikalsiyum fosfat (β -TCP) fazını kararlı hale getirdiğini ifade etmişlerdir. Bazı pH değerlerinde çözünürlük düşmekte ve ortamda yoğunluğu artmış olan (OH^-) iyonları, hidroksillenmiş CaP fazlarının çökmesini desteklemektedir [59]. Sonuç olarak çöktürülen malzemenin proses parametrelerine bağlı olarak değişen kompozisyon, kristallik ve mikroyapı gibi özelliklerinden vücut dışı (in-vitro) ve vücut içi (in-vivo) biyoaktivite davranışı da etkilenmektedir. Özellikle CaP esaslı malzemelerde, vücut sıvıları ile temas halinde olan yüzey alanının daralması ya da genişlemesi malzemenin biyobozunurluğu üzerinde belirleyici bir rol oynamaktadır [76].

Yaş kimyasal çöktürme reaksiyonlarıyla sentezlenen HA'da en sık karşılaşılan problem fazın stokiyometrik olmamasıdır. Stokiyometrik olmayan HA ise termal yönden kararsızlık göstermekte olup (Ca/P) molar oranının 1,67'nin altında ya da üstünde olmasına bağlı olarak TCP ya da kalsiyum oksit (CaO) fazlarına dekompoze olma

eğilimindedir. Genellikle stokiyometrik olmayan HA'nın hekzagonal; stokiyometrik HA'nın ise monoklinik kristal yapısında olduğu kabul edilmektedir. Hekzagonal formdaki HA'nın aşırı doymuş çözeltilerden 25-100 °C reaksiyon sıcaklıklarında çöktürülmek suretiyle; monoklinik HA'nın ise hekzagonal formdaki HA'nın 850 °C civarında ısıtılma işlemiyle elde edildiği bilgisi mevcuttur [42].

Asit-alkali başlangıç malzemeleri arasında gerçekleşen nötralizasyon reaksiyonu sonucunda üretilen HA tozlarının partikül boyutu, şekli, yüzey alanı vb. özellikleri asit reaktanın sisteme ilave edilme hızına ve reaksiyon sıcaklığına karşı oldukça duyarlıdır. Asit reaktanın sisteme ilave edilme hızı, üretilen HA'nın safiyetini belirlemede etkili olan parametrelerden biridir. Ayrıca asit ilave hızı ile sistemin nihai pH değeri ve CaP süspansiyonunun kararlılığı birbiriyle doğrudan bağlantılı kavramlardır. [33,48]. Başlangıç çözeltilerinin bazikliği, nihai süspansiyonun pH değeri, başlangıç malzemelerinin sisteme dahil edilme sırası ve yeterli uzunluktaki yaşlandırma süreci, iyi kristallenmiş HA'nın hazırlanabilmesi için diğer pek çok proses parametresiyle birlikte özellikle dikkat edilmesi gereken faktörlerdir. Çekirdeklenme ve büyüme hızı, üretilen malzemedeki kristalin fazların gelişmesi açısından belirleyici bir rol üstlenmektedir ve söz konusu çekirdeklenme-büyüme süreci, çöktürülmesi hedeflenen her faz için başlangıç malzemelerinin reaksiyona girme hızına ve dolayısıyla süresine bağlı olarak değişmektedir. Bu noktada, yaşlandırma ya da diğer bir tanımla olgunlaştırma periyodu önem kazanmaktadır [43,59,71]. Amorf HA fazının oluşması için gerçekleşen reaksiyonların tamamlanması ve kristalin HA fazının gelişebilmesi için en az 5 günlük bir yaşlandırma sürecine ihtiyaç duyulduğu ifade edilmektedir. Daha kısa süreli yaşlandırma periyodu sonucunda HA ile birlikte diğer kalsiyum fosfat fazlarının da tespit edildiğine işaret edilmektedir ki bu durum, elde edilen ürünün safiyeti açısından olumsuz bir etkidir [59].

Asit ve alkali başlangıç malzemeleri arasında gerçekleşen reaksiyonun sıcaklığı, asit reaktan ilave hızı ve yaşlandırma/olgunlaştırma süresi sentezlenen HA tozlarının partikül şekli ve boyutu üzerinde söz sahibidir. Reaksiyon sıcaklığı, monokristalin ya da polikristalin yapı elde etme husunda etkili olup genellikle düşük reaksiyon sıcaklıklarında sentezlenen HA partiküllerinin monokristalin yapıda olduğu

bildirilmektedir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça, üretilen HA tozlarının kristal boyutu artmaktadır [33,43,45,54].

Artan partikül boyutu, küçük boyutlardaki aglomerasyon oluşumlarına neden olmaktadır çünkü iri partiküllerin topaklanmaya açık spesifik yüzey alanı azdır. Literatürde reaksiyon sıcaklığının çökeltilebilir fazın özellikleri üzerindeki etkilerine yönelik pek çok çalışma mevcuttur ve araştırmalar detaylandırılarak devam etmektedir. Çöktürme reaksiyon sıcaklığı arttıkça çökelti morfolojisinin küresele yaklaştığına dikkat çekilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda çökeltilebilir kristallerin küresel bir morfoloji ve uniform bir tane şekli kazanmalarından ötürü spesifik yüzey alanları azalmaktadır. Küçük boyutlardaki HA kristallerinin çöktürülmesi işlemi, yüksek pH ve kısa reaktan ilave süresi gibi faktörlerle desteklenerek hazırlanan aşırı doymuş reaksiyon çözeltilerine dayanmaktadır. Artan asit-alkali reaksiyon sıcaklığı, çöktürülen HA kristallerinin morfolojisini iğneselden çok daha düzgün bir partikül şekli olan küresele doğru değiştirmektedir. Yani reaksiyon sıcaklığı arttıkça çöktürülen HA kristallerinin şekil faktörü (partikül uzunluğu (L) / partikül genişliği (l)) daha küçük değerlere gerilemektedir. Reaksiyon sıcaklığının artması, çöktürülen HA partiküllerinin yüzey düzgünlüğünü yani pürüzsüzlüğünü de iyileştirmektedir. Özellikle implant üzerine kaplama tozu olarak kullanılması hedeflenen partiküllerin daha iyi akışkanlığa ve yüzey karakteristiklerine sahip olması beklenildiği için küresel şekilli, uniform ve iyi kristallenmiş HA partiküllerinin çöktürülmesi önem kazanmaktadır [42,69,71,77].

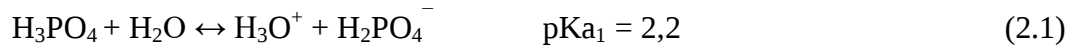
Lazic ve diğ. [54], 22 °C'de çökttikleri kristallerin küçük iğneler formunda; 75 °C ve 90 °C gibi daha yüksek sıcaklık değerlerinde çökeltilebilir kristallerin ise yuvarlak şekilli olduğunu belirtmiştir. Salma ve diğ [47], 20 °C ve 45 °C gibi düşük sentezleme sıcaklıklarının iğneye benzer morfolojiye sahip küçük kristallerin oluşumunu desteklediğini ancak daha yüksek sentezlene sıcaklıklarında (70 °C) küresele yakın şekilli daha iri kristallerin meydana geldiğini ifade etmiştir. Kumar ve diğ. [77], x-ışını difraksiyonu (XRD) spektrumundaki artan pik şiddeti ve daralan pik genişliklerini değerlendirdiklerinde; reaksiyon sıcaklığı arttıkça (40 °C, 80 °C ve 100 °C) çökeltilebilir HA partiküllerinin kristalit boyutunun ve dolayısıyla kristalliklerinin de arttığı yargısına varmışlardır. 40 °C'de çöktürülen partikül morfolojisinin iğnemsisi, 80 °C'de çöktürülen partikül morfolojisinin piramide benzer ve 100 °C'de çöktürülen partikül morfolojisinin

Kuralı'na göre belirli bir sıcaklıktaki sinterleme hızı, tozun partikül boyutunun karesi ile ters orantılıdır. Dolayısıyla küçük boyutlardaki uniform HA partiküllerinin sinterlenme kabiliyeti, aynı sinterleme sıcaklığı şartında, daha iri ve düzensiz morfolojideki HA partiküllerine göre daha iyidir. Uniform ve küçük partiküllerin daha fazla yüzey alana sahip olması, katı hal sinterlemesi için itici güç oluşturmaktadır. Böylelikle malzemenin sinterlenme yoğunluğunun ve mekanik özelliklerinin daha yüksek olması beklenmektedir. Küçük kristallerin daha fazla yüzey alanına sahip olmalarından ötürü, iri kristallere göre çok daha iyi biyoaktivite davranışı gösterdiği de bilinmektedir [42,54,69,72,79].

Pang ve Bao [60], asit-alkali reaksiyon sıcaklığı arttıkça (15 °C - 99 °C) çöktürülen HA partiküllerinin daha iyi kristallik gösterdiğini bulmuşlardır. X-ışını difraksiyonu (XRD) sonuçlarına göre yüksek reaksiyon sıcaklıklarında çöktürülmüş olan partiküller, daha sivri ve dar difraksiyon pikleri vermektedir ki bu durum da kristallığın arttığına işaret etmektedir. Benzer şekilde reaksiyon sıcaklığı arttıkça daha büyük yapıdaki, kalın ve kısa kristallerin çöktürülmüş olması da araştırmacıların bulguları arasındadır. Daha düşük sıcaklıklarda sentezlenmiş olan partiküller daha ince ve uzun bir morfolojiye sahip olarak tanımlanmıştır. Söz konusu bu partiküller, topaklanma eğilimi göstermekte iken iri partiküllerin aglomerasyon eğilimi zayıftır. Artan sentezleme sıcaklığına bağlı olarak düzensiz şekil morfolojisinden düzenli şekil morfolojisine gerçekleşen geçişin sebebi, çöktürülen HA partiküllerinin iyileşen kristallik özelliklerine dayandırılmıştır.

Çöktürme reaksiyon sıcaklığının yanısıra asit reaktanın alkali reaktana ilave ediliş hızı da elde edilen CaP fazının bileşimini ve morfolojisini belirlemede önemli bir paya sahiptir. Ürünün kompozisyonunu kontrol altında tutabilmek ve bileşim heterojenliğini önlemek için asit ilave hızının düşük bir değerde olması gerekmektedir. Böylelikle saf ve iyi kristallenmiş HA partiküllerinin sentezlenmesi mümkün olmaktadır. Asit damlatma hızının düşük ve süresinin yeterince uzun (60 dakika ve üzeri) tutulması halinde iri ve iyi kristallenmiş HA partiküllerinin oluştuğu belirtilmektedir. Ancak farklı asit damlatma hızlarına yönelik çalışmalar da yapılmış olup araştırmalar günümüzde halen sürdürülmektedir. Asit-alkali reaksiyonu sonucunda ulaşılan pH değeri, asit ilave hızıyla doğrudan ilişkili olup sistemde reaksiyona girmeden kalan kalsiyum kaynağı (örneğin Ca(OH)_2) olup olmadığı dolayısıyla çöktürülen fazın safiyeti hakkında bilgi

vermektedir. Bu durum, reaksiyon ortamının pH değeri ile açıklanabilmektedir. Asit reaktan, alkali reaktan çözeltisine/süspansiyonuna çok hızlı bir şekilde ilave edildiği takdirde reaksiyon ortamının pH'ı aniden düşmektedir. Yaş kimyasal çöktürme yöntemi doğrultusunda kalsiyum kaynağı kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) süspansiyonuna fosfor kaynağı ortofosforik asit (H_3PO_4) çözeltisi ilave edilmektedir [33,42,43,45,47,48,75-78]. Fosforik asit üç protonlu bir asit olup suda üç kademede iyonlaşmaktadır. Bahsi geçen kademeler ve her birinde geçerli olan asit sabiti (pK_a) değerleri aşağıda yer almaktadır [42,78]:



Sistemin pH değeri, pK_a değerinden daha yüksek olduğu takdirde La Chatelier prensibine bağlı olarak asidin disosiyasyonu gerçekleşecektir. Aksi halde tekrar birleşme durumu söz konusu olacaktır. Dolayısıyla asit reaktanın alkali reaktana çok hızlı bir şekilde ilave edilmesi sonucunda pH değerinin aniden düşmesi, fosforik asitin tamamen iyonlaşmasına engel olmaktadır. Sistemde yeterli miktarda PO_4^{3-} iyonu bulunmaması halinde HA fazının oluşumundan ödün verilmektedir. PO_4^{3-} iyonunun eksikliği, bir miktar kalsiyum kaynağı başlangıç malzemesinin ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) sistemde reaksiyona girmeden kalmasına neden olmaktadır [78]. Bouyer ve diğ. [78], asit (H_3PO_4) ilave hızının çok yüksek (2400 ml/dk) olduğu durumda sentezleme reaksiyonuna bağlı olarak gerçekleşen faz oluşumlarının yavaşladığını ve sistemde bir miktar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'nin reaksiyona girmeden kaldığını ifade etmişlerdir. Asit ilave hızının 100 ml/dk'nın altında ayarlandığı denemelerde ise HA oluşum hızının % 100'e yakın olduğunu vurgulamışlardır. Hızlı asit ilavesinin çöktürülen HA kristallerine uzamış olarak tanımlanabilecek bir morfoloji kazandırdığını ortaya koymuşlardır.

Angelescu ve diğ. [34], asit (H_3PO_4) çözeltisinin alkali bileşen çözeltisine ilave hızının stokiometrik HA elde etme konusunda büyük rol oynadığının altını çizmişlerdir. Hızlı ilave durumunda (10 ml/dk) asit damlatma işleminin sonlarına doğru aniden düşen pH değerinden ötürü β -TCP ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) gibi ikincil fazların oluşma ihtimaline değinmişlerdir. Asit-alkali reaksiyonu sonucunda çökelen fazların kimyasal bileşimi,

sistemin pH değeriinde meydana gelen değışimlerden doğrudan etkilenmektedir. 10 ml/dk şeklinde uygulanan asit ilave hızı, pH değeriinin aniden 7'nin altına inmesine ve H_3PO_4 'ün tamamen disosiyeye olamamasına yol açmıştır. H_3PO_4 'ün iyonlarına tamamen ayrışamaması halinde HA fazının çökelebilmesi için gerekli olan fosfat (PO_4^{3-}) iyonu miktarı yetersiz kalmaktadır. Söz konusu iyon eksikliği, kalsiyum eksik HA'nın yanısıra $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ ve CaO gibi istenmeyen yan fazların oluşması ile sonuçlanmaktadır. Araştırmacılar, HA üretimini etkileyen bir diğer parametrenin de asit-alkali reaksiyon sisteminin karıştırılma hızı olduğunu belirtmişlerdir. Stokiyometrik ve iyi kristallik özelliklerine sahip HA'nın elde edilmesi için yeterli karıştırma hızının seçilmesi gerekmektedir. Araştırmacılar, 300 rpm gibi düşük karıştırma hızlarının iyon bileşimi bakımından heterojen bir reaksiyon ortamına neden olduğunu ifade etmişlerdir. Söz konusu heterojenlik, reaksiyon ortamında lokal olarak (PO_4^{3-}) iyon konsantrasyonunun artması ve pH değeriinde ani düşüş şeklinde kendini göstermektedir. Böylelikle TCP gibi çözünme kararlılığı daha düşük olan fazlar çökelmektedir.

2.2.1.2. Diğer Hidroksiapatit (HA) Üretim Yöntemleri

HA üretimi için yaş kimyasal çöktürme yöntemi dışında uygulanan diğer metotlardan bazıları Tablo 2.2'de özetlenmiştir. HA üretim metotlarını genel olarak yaş ve kuru şeklinde ayırmak mümkündür. Sentezlenen HA tozunun safiyeti, partikül şekli, partikül boyutu, kristallik vb. özellikleri; kullanılan üretim yöntemine bağlı olarak değişmektedir. Öyle ki sol-jel prosesi ile yüksek safiyette HA tozu elde edilebilmektedir ancak mekanokimyasal metod doğrultusunda üretilen HA tozları yöntem gereği kirlenme riski taşımaktadır. Bazı HA üretim tekniklerinin daha maliyetli olması da uygulanabilirlik açısından kısıtlayıcı olmaktadır. Pek çok faktör göz önünde bulundurularak değerlendirme yapıldığı takdirde yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile HA tozu üretimi makul bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır.

Tablo 2.2: HA üretimi için uygulanabilen yöntemlerden bazıları [34,68,73,80-83].

Yöntem	Uygulama Esasları	Avantajları	Dezavantajları
Hidrotermal Metod	*Yaş üretim *Çözücü olarak su kullanılır. *Reaksiyonlar, sızdırmaz bir reaktör içerisinde gerçekleştirilir. *Reaksiyon sıcaklığı, 120-200 °C aralığındadır.	*Proses parametrelerine bağlı olarak yüksek kristallikte ürün sentezleme şansı *Partikül morfolojisini kontrol altında tutma olanağı *Çevre dostu proses	*Yüksek basınç altında çalışma gerekliliği *Pahalı ekipman kullanımı *Kristal büyüme hızının yüksek olması
Mekanokimyasal Metod	*Kuru üretim *Toz malzeme, farklı tiplerdeki değirmenlerde öğütülmektedir. *Bilyaların çarpışma enerjisinden faydalanılır. *Mekanik enerji, kimyasal dönüşümler için kullanılmaktadır.	*Nanoboyutta malzeme üretim şansı *Çevre dostu proses *Pratik yöntem *Ekonomik ekipman	*Ürünün kirlenme riski *Uzun proses süreleri *Partikül morfolojisini kontrol etme zorluğu *Aglomerasyon oluşum ihtimali *Kalıntı gerilim riski
Sol-Jel Metodu	*Yaş üretim *Hidroliz, peptizasyon, yaşlandırma/kurutma ve ısıtma adımlarından oluşan deneysel prosedür söz konusudur.	*Düşük reaksiyon sıcaklıkları *Safiyeti yüksek, moleküler düzeyde ürün elde etme şansı *Pratik şekilde nano boyutlu partikül sentezleme olanağı *Poröz veya yoğun ürün hazırlama şansı	*Maliyetli başlangıç malzemeleri *Ürünün kristallik, morfoloji vb. özellikleri proses parametrelerinin hassas kontrolüne bağlıdır.
Mikrodalga Işınlama Destekli Sentez Metodu	*Kuru üretim *İleri teknoloji yöntem *Ca ve P esaslı hammadde karışımının mikrodalga ışınlamada kısa süre bekletilmesine dayanmaktadır.	*Nanoboyutta malzeme üretim şansı *Daha kısa üretim süresi *Dar partikül boyutu dağılım aralığı *Yüksek safiyette, homojen ve uniform morfolojide toz ürün elde etme şansı	*Yüksek çalışma sıcaklıkları *Isıtma hızı/ısıtma miktarı kontrolünün zorluğu *Kısmen maliyetli metod

2.3. ALÜMİNA

Alümina (alüminyum oksit, Al_2O_3) elektrik ve ısı yalıtım malzemesi, refrakter malzemesi, kimyasal kararlılık ve korozyon dayanımı sağlayan malzemeler, katalizör malzemesi gibi ileri teknoloji uygulama alanlarında kullanılan bir yapısal seramiktir [8,29,31,56,84-89]. Alümina, biyomedikal çalışmalarda da yaygın olarak fonksiyon göstermektedir. Alümina, biyoinert yani vücut dokuları ile biyokimyasal bağlar kuramayan ancak herhangi bir iltaplanmaya, alerjik ya da kanserojen etkiye yol açmayan, biyouyumluluğu oldukça yüksek bir biyoseramiktir. Sertlik ve mukavemet

özelliklerinin iyi olması ve vücut sıvılarına karşı sergilediği yüksek kimyasal kararlılık, alüminanın biyomalzeme uygulamaları için tercih edilebilirliğini arttırmaktadır. α - Al_2O_3 (korundum), hekzagonal sıkı paket (HSP) yapıya sahiptir ve alüminanın sonuncu geçiş fazı olup aynı zamanda termodinamiksel olarak kararlı durumdaki tek kristal fazıdır. γ -, δ - ve θ - Al_2O_3 fazları, alüminanın sıcaklık artışına bağlı olarak meydana gelen metastabil dönüşüm/geçiş fazları ya da diğer bir tanımla polimorflarıdır. Yüksek poroziteye sahip olmalarından ötürü geçiş alümina fazları, α - Al_2O_3 fazına göre daha fazla yüzey alanı sergilemektedir. Geçiş alümina fazları bu özellikleri doğrultusunda bilhassa adsorban, katalizör ve filtrasyon membranı gibi uygulamalarda kullanım şansı bulmaktadır [90-92].

α - Al_2O_3 fazı yüksek sertlik (> 2000 Vickers), yüksek yoğunluk ($3,90 \text{ g/cm}^3$), yüksek basma mukavemeti ($\sim 4000 \text{ MPa}$), yüksek elastisite modülü ($\sim 380 \text{ GPa}$), yüksek aşınma direnci, yüzey pürüzlülük-düzgünlük özelliklerinin iyi ve yüzeyinin hidrofilik yani ıslatılabilir karakterde olması, iyi yorulma dayanımı, korozyon (asidik veya bazik) ortamlara karşı yüksek kararlılık ve dayanım, yüksek sıcaklıklara karşı dayanım, düşük termal genleşme katsayısı ($\sim 9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), zayıf ısı ve elektrik iletkenliği özellikleri sayesinde ortopedik ve dental biyomalzeme taleplerine çok yönlü bir şekilde cevap verebilmektedir [8,29,31,56,84-89]. Ancak düşük çekme mukavemeti ve düşük kırılma tokluğu özellikleri nedeniyle α - Al_2O_3 'ün yük taşıyıcı ya da darbe sönümleyici uygulamalardaki kullanımı kısıtlanmaktadır.

α - Al_2O_3 fazının üretimi geleneksel olarak Bayer Prosesi ile gerçekleştirilebilmektedir. Sol jel yöntemi ve çöktürme teknikleri ise α - Al_2O_3 fazını elde etmek için takip edilebilecek ileri teknoloji üretim metotları olarak karşımıza çıkmaktadır. Bayer Prosesi, bünyesinde “Gibsit” (α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ veya $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), “Böhmit” (γ - AlOOH veya $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve “Diasporit” (β - AlOOH veya $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) minerallerini barındıran boksit cevherlerinden yola çıkarak α - Al_2O_3 fazına doğru uzanan daha kapsamlı ve ekstraktif üretim temelli bir süreçtir. Çeşitli cevher zenginleştirme işlemlerinden geçirilen boksit cevherlerinin NaOH çözeltisinde liç edilmesi, çözündürme aşamasından çıkan çözeltinin katı-sıvı ayırımına alınması, ayırmadan gelen katı kısmın filtrasyona gönderilmesi ve sıvı kısmın yani temiz $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ çözeltisinin katı $\text{Al}(\text{OH})_3$ ile aşılması ve hidroksit katısıyla birlikte çökeltmesi, çökelen karışımın filtre edilip

yıkanması sonucunda temiz $\text{Al}(\text{OH})_3$ katısının elde edilmesi ve son olarak $\text{Al}(\text{OH})_3$ katısına 1200-1300 °C’de kalsinasyon ısıl işleminin uygulanması neticesinde saf α -alümina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) fazının hazırlanması Bayer Prosesi’nin özetidir [8,93].

2.3.1. Sol-Jel Yöntemi Kullanılarak Alümina Üretimi

Sol (solution/çözelti)-jel (gelation/jelleşme) tekniği, kimyasal çöktürme gibi yaş üretim yöntemlerinden biridir. 1 nm (10 Å) ile 1 µm (10⁴ Å) arasında boyutlara sahip partiküllerin sıvı bir matris içerisinde çözünmeyip homojen olarak dağıldıkları yani askıda kaldıkları sistem “*kolloid*” olarak tanımlanmaktadır. Kolloid sistemler, dağılan yani disperse faz ve dağıtıcı faz yani matris fazı şeklinde adlandırılan iki bileşenden oluşmaktadır. Ana faz bünyesinde dağıtılan disperse faz katı, sıvı veya gaz formda olabilmektedir [8,94,95]. Sol-jel teknolojisinin temeli olan sol de bir kolloid sistemidir ve katı partiküllerin sıvı ana faz içerisinde homojen olarak dağılıp askıda kalmasıyla elde edilmektedir. Dolayısıyla sol ile çözelti kavramlarının birbiriyle karıştırılmaması gerekmektedir. Çözelti tamamen homojen bir yapıdır ve partiküllerin çözücü içerisinde atomik ve/veya moleküler düzeyde çözünmek suretiyle dağılmasıyla meydana gelmektedir. Bu bakımdan çözelti, tek faz özelliği sergilemektedir. Ancak sol tıpkı çözelti gibi homojen bir görünüme sahip olsa da tek faz özelliği gösterememektedir. Öyle ki santrifüj yani savurma etkisiyle sol, kendisini oluşturan disperse partikül ve dağıtıcı matris fazı bileşenlerine ayrılabilirken çözelti için ayrılma durumu söz konusu değildir. Benzer bir yaklaşımda sol ile çözeltinin ışığı geçirmesi açısından da bulunulabilmektedir. Çözelti ışığa maruz bırakıldığı takdirde çözeltiden geçen ışık huzmeleri gözle fark edilememektedir ancak ışık altındaki bir solden geçen ışık huzmelerini ayırt etmek mümkündür [95].

Kolloid sistemlerinde askıda kalan partiküllerin üzerinde elektrostatik kuvvetler, yüzey enerjisi, Van der Waals bağları, moleküllerin adsorbsiyonu gibi faktörler etkili olmaktadır. Söz konusu katı partiküllerin Brown Hareketi (zig-zag hareketi) yaptığı ve Brown hareketi hızının askıda kalma durumu olan tanelerin boyutu ve miktarı ile ters orantılı olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla tane boyutu büyüdükçe ve miktarı arttıkça Brown hareketinin daha zor gerçekleştiği söylenebilir. Disperse fazın matris fazı içerisinde çökelme göstermeksizin homojen olarak dağılıp askıda kalabilmesi, dağılan taneciklerin elektrostatik olarak aynı yükle yüklenmeleri ve böylelikle birbirlerini

itmelerine dayanmaktadır. Katı partiküllere tutunmak suretiyle elektriksel olarak yüklenmelerini sağlayan ise matris fazındaki iyonlardır. Partiküllerin ana faz bünyesinde çökelmeden kararlı olarak kalması, partiküller ile matris fazının birbirlerinin tersi yönde elektriksel yük taşımasından kaynaklanmaktadır [8,94].

Sol-jel tekniği ile elde edilmiş silikaya (SiO_2) yönelik ilk araştırmalar 1840'larda kaydedilmiş olup sol-jel kaplamaların temelleri 1960'lı yıllarda atılmıştır. Sol-jel metodu üzerine yapılan çalışmalar özellikle 1990'larda hız kazanmış olup günümüzde de ilgi odağı olmaya devam etmektedir. Yapısal seramik malzemelerin sentezlenmesi, fonksiyonel kaplama uygulamaları, ileri seramik tozlarının hazırlanması gibi pek çok geleneksel kullanım dışı alanda sol-jel teknolojisinden faydalanılmaktadır. Toz, nanopartikül, monolitler, kaplamalar, ince filmler, membranlar, lifler/fiberler, hibrit yapılar, nanokompozit yapılar, amorf yapılar, gözenekli yapılar sol-jel yöntemi kullanılarak elde edilmesi mümkün olan ürün formlarıdır [8,94,96-98]. Sol-jel teknolojisiyle hazırlanan ürün formu çeşitliliğinin bu denli geniş olması, doğal olarak kullanım sahası alternatiflerini de çoğaltmaktadır [8,94,98,99]:

- İleri teknoloji seramik, polimer, kompozit malzemelerinin üretimi (alümina, zirkonya, silika vb. seramik tozları, optik ve iletkenlik uygulamaları için geliştirilmiş özel camlar vb.)
- Aşınmaya dayanıklı ve mekanik mukavemeti yüksek malzemeler ve kimyasal kararlılık sağlayan, ıslatılma ya da ıslanmama kabiliyeti kazandıran kaplama uygulamaları (yoğun seramik malzemeler, ince filmler ve kaplamalar, polimer, cam ve metalik malzemeler üzerine koruyucu kaplamalar, kolay temizlenebilir yüzeyler, yüzeye tutunmayı sağlayıcı ya da önleyici kaplamalar)
- Katalizör uygulamaları (enzimatik katalizörler, gözenekli membranlar, kromatografi malzemeleri, mikro ölçekteki filtrasyon/ayırım sistemleri)
- Optik uygulamaları (ışın soğurucu-emici kaplamalar, suyu geçirmeyen/kolay akıtan veya leke tutmayan camlar ya da yüzey kaplamaları, dekoratif kaplamalar, optik sensörler, renkli, saydam, fotokromik camlar ya da yüzey kaplamaları, fiber optik malzemeler)

- Biyomalzeme uygulamaları (ortopedik ve dental implantlar, dolgu malzemeleri, kontakt lensler, biyokatalizörler, ilaç dağıtım kapsülleri, biyosensörler, biyoaktif camlar ve cam-seramikler)
- Termal uygulamalar (ısıdan ve ateşten koruyucu malzemeler, poröz/köpük malzemeler, sıcaklık sensörleri, yalıtım amaçlı malzemeler)
- Elektrik-elektronik uygulamaları (iletken filmler, ferroelektrik filmler ve kaplamalar, elektrokromik filmler ve kaplamalar, transparant iletkenler, çok komponentli filmler)

Sol-jel teknolojisinin fonksiyon gösterdiği alan yelpazesinin böylesine geniş olması pek çok avantaj sunmasından kaynaklanmaktadır. Söz konusu olumlu yönler aşağıda maddeler halinde ele alınmıştır [8,94,97,98,100]:

- ✓ Çevre dostu bir metot olup üstün özellikli malzeme üretimini hedeflemektedir. Her ne kadar yöntem kısmen maliyetli olarak betimlense de elde edilen ileri teknoloji üründen beklenen fayda, hammadde ve ekipman maliyetini karşılamaktadır.
- ✓ Nano boyutlu tozların ve nanokompozit yapıların üretilmesi mümkündür.
- ✓ Düşük reaksiyon sıcaklıklarında çalışılıyor olmasından ötürü enerji sarfıyatı ve kayıpları minimum düzeyde kalmaktadır.
- ✓ Deneysel prosedür sonucunda sentezlenen ürünün safiyeti çok yüksektir.
- ✓ Başlangıç malzemelerinin moleküler düzeyde homojen bir şekilde karıştırılmasını sağlamaktadır.
- ✓ Toz, nanopartikül, monolitler, kaplamalar, ince filmler, membranlar, lifler/fiberler, hibrit yapılar, nanokompozit yapılar, amorf yapılar, gözenekli yapılar gibi farklı morfolojiye sahip ürünler hazırlanabilmektedir.
- ✓ Ürün tane boyutu, tane şekli, gözenek çapı, kaplama kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü vb. özellikler; reaksiyon sıcaklığı, kullanılan peptizleştiricinin tipi

ve miktarı, jelleştirme süresi gibi proses parametrelerini hassas bir şekilde kontrol altında tutmak suretiyle modifiye edilebilmektedir.

- ✓ Geleneksel üretim yöntemleriyle elde edilmesi zor olan kimyasal bileşimler daha pratik bir şekilde ve stokiyometrik olarak üretilmektedir.

Sol-jel teknolojisi, yüksek nitelikli malzeme üretme konusunda birçok fayda sağlamakla birlikte birtakım kısıtlayıcı unsurları da beraberinde getirmektedir [8,94,97,98,100]:

- ❖ Başlangıç malzemelerinin ve bazı deneysel ekipmanların maliyetli olması,
- ❖ Deneysel prosedürün çok adımlı ve dolayısıyla görece uzun olması,
- ❖ Aynı anda çok miktarda ya da fazla sayıda ürün hazırlanmasına uygun bir metod olmaması,
- ❖ Kristallik, morfoloji, porozite vb. ürün özelliklerinin deney şartlarının hassas kontrolüne bağlı olması,
- ❖ Elde edilen üründe olası kalıntı maddelerin (bakiye karbon ya da hidroksil gibi) bulunması nedeniyle optik, iletkenlik, elektriksel, işlenebilme vb gibi malzeme özelliklerinin istenmeyen yönde değişmesi.

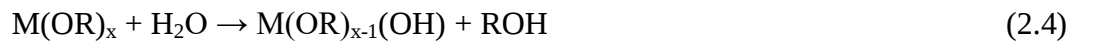
2.3.1.1. Hidroliz Adımı

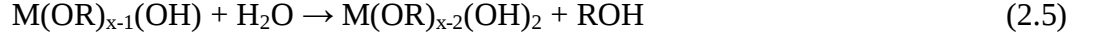
Sol-jel prosesi hidroliz, peptizasyon/kondenzasyon, jelleştirme/kurutma ve ısıtma işlem olmak üzere dört temel aşamadan oluşan bir süreçtir. Hidroliz yani su ile parçalamak, sol-jel prosesinin ilk adımıdır. Başlangıç malzemesinin homojen bir şekilde hidroliz edilebilmesi için kullanılan su miktarı, yeterli hatta başlangıç malzemesinden fazla olmalıdır. Hidroliz reaksiyonuna girecek olan başlangıç malzemeleri metalik alkoksitler veya metalik tuzlar olabilmektedir. Organometalik bileşikler olarak da adlandırılmakta olan alkoksitler (silisyum ve fosfor alkoksitler hariç) daha hızlı ve homojen bir şekilde hidrolize oldukları için metalik tuzlara göre daha fazla tercih edilmektedir. $M(OR)_x$ metal alkoksitlerin genel kimyasal formül gösterimi olup M, bir metali; R, bir alkol grubunu ve x, metalin bileşikteki değerliğini ifade etmektedir. Metalik tuzların genel kimyasal formül gösterimi ise M_xN_y şeklindedir. M, bir metali; N, bir anyon grubunu; x, anyon grubunun bileşikteki değerliğini ve y ise metalin bileşikteki değerliğini temsil

etmektedir. Klorürler, sülfatlar, asetatlar ve nitratlar metalik tuzlar grubunda yer almaktadır. Organik çözücülerdeki çözünme kabiliyetlerinin zayıf olması metalik tuzların sol-jel yöntemindeki kullanılabilirliğini sınırlamaktadır. Öyle ki hidroliz ortamında tam olarak çözünme göstermeyen metalik tuzlar, jelleştirme/kurutma aşamasında çözücü sıvının buharlaşıp uzaklaşmasıyla zamanla çökelmekte ve ortaya çıkan üründe heterojenliğe neden olmaktadır. Sol-jel prosesinin esas hedeflerinden biri de yüksek safiyette ürün hazırlamaktır. Bu bakımdan başlangıç malzemesinden kaynaklanabilecek olası bir safsızlık ya da heterojenlik durumu, amaç-sonuç uyumsuzluğu yaratacağı için kesinlikle dikkat edilmesi gereken bir husustur [8,95].

Kullanılan başlangıç hammaddelerinin yüksek safiyette olması proses sonucunda hazırlanan ürünün safiyetine doğrudan etki etmektedir. Dolayısıyla herhangi bir empürite içeriği olmayan analitik kalite kimyasal başlangıç malzemeleri ile çalışmak sol-jel teknolojisinin maliyetli tarafı olup aynı zamanda dikkatle uyulması gereken ana şartlarından birisidir. Metalik alkoksitlerden safiyet dışında beklenen bir diğer önemli özellik ise suda hızlı ve kolay çözünebilir olmasıdır. Alüminyum sekonder bütoksit (ASB, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$) gibi metal alkoksitler havadaki nem ile dahi hidroliz olabildiği için kullanılacak olan alkoksit başlangıç malzemesinin deneysel prosedürü zorlaştırmayacak ancak beklentileri de yerine getirecek özelliklerde olması gerekmektedir. Alüminyum izopropoksit (AIP, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) metal alkoksiti hem suda kolay hidrolize edilebilirliği hem de neme karşı duyarlılığının daha kontrollü olmasından ötürü sol-jel yöntemi doğrultusunda alümina fazı üretiminde sıkça kullanılmaktadır. Alüminyum nitrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) metalik tuzu da ASB ve AIP dışında faydalanılan bir diğer başlangıç malzemesidir [8,94,95].

Kullanılan başlangıç malzemesinin türü ne olursa olsun hidroliz edildiği su miktarı ve buna bağlı olarak (su/başlangıç malzemesi) molar oranı (R) göz önünde bulundurulması gereken unsurlardır. (R) değeri, hidroliz reaksiyonu üzerinde etkili olan önemli bir parametredir. Sol-jel yöntemiyle alümina fazı üretimi hakkında daha evvel yapılan çalışmalar incelendiğinde; ideal (R) değerinin 100 olarak belirlendiği anlaşılmaktadır. Bir $\text{M}(\text{OR})_x$ metal alkoksit başlangıç malzemesi için tipik hidroliz reaksiyonları, sırasıyla Eşitlik 2.4'te, 2.5'te ve 2.6'da gösterilmiştir [8,101].





2.3.1.2. Peptizasyon Adımı

Hidroliz reaksiyonunun kısa sürede verimli bir şekilde gerçekleşebilmesi için dışarıdan bir destek uygulanabilmektedir. Söz konusu destek asidik ya da bazik bir katalizörden faydalanmaktır. Asidik katalizör H^+ iyonu etkisi, bazik katalizör ise OH^- iyonu etkisi sağlayarak hidroliz reaksiyonlarının hızlanmasına yardımcı olmaktadır. Her ne kadar hidroliz işlemi asidik ya da bazik peptizasyon ajanları kullanılmadan tamamlanabilse de işlem süresinin uzaması, yöntemin avantajlarını sınırlayacaktır. Bu bakımdan hidroliz reaksiyonları esnasında doğru asidik ya da bazik katalizörü uygun konsantrasyonda ve miktarda ilave etmek suretiyle peptizasyon adımının uygulanması gerekmektedir. HNO_3 , HCl , CH_3COOH çalışmalarda sıkça rastlanılan asit katalizörler olup NH_3 de bazik bir katalizör olarak tercih edilmektedir. Kullanılan peptizleştiricinin türü ne olursa olsun işlemin temel amacı, katı partiküllerin sol içerisinde herhangi bir çökelti durumu yaratmaksızın homojen olarak dağılmasını sağlamaktır. Sol bünyesindeki partiküller belirli bir elektriksel yük taşıdıkları zaman çökme eğilimi göstermeyip matris yapısında homojen olarak dağılma yoluna gitmektedir. Söz konusu dağılma mekanizmasında, peptizasyon işlemi için devreye sokulan asit veya baz elektrolitler etkili olmaktadır. Bu noktada, peptizasyon katalizörünün katılmasının yanısıra yeterli sıcaklık, süre ve karıştırma koşullarının da yerine getirilmesi önem taşımaktadır. Reaksiyon sıcaklığının ihtiyaç duyulan değerden daha düşük olması hidroliz ve peptizasyon adımlarının yavaşlamasına neden olmaktadır [8,95,102-104].

Peptizleştirme için kullanılan asit veya baz katalizörün hidroliz edilen başlangıç malzemesinin metali ile kompleks oluşturmaması gerekmektedir. Genelde kullanılan peptizleştirici ajanlar kuvvetli olmak durumundadır. Öyle ki asidik veya alkali çözeltiler, düşük konsantrasyonda hazırlanmış olsa bile partiküllerin sol içerisinde homojen olarak dağılmasını mümkün kılabilmelidir. Peptizasyon sırasında hem partiküllerin homojen dispersiyonu hem de yapının kondenzasyonu yani yoğunlaşması sağlanmaktadır. Kondenzasyon, sol viskozitesinin artışı ve buna bağlı olarak polimerik bir ağ yapısının yani jelleşmenin gelişmesine işaret etmektedir. Kondenzasyon diğer bir deyişle yoğunlaşma prosesi, alkol ve su kondenzasyonu şeklinde adlandırılan 2

kademede meydana gelmektedir. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının birbirleriyle dengede yürümesi gerekmekte olup bir metal alkoksitin (M-OR) hidroliz reaksiyonu, alkol kondenzasyonu (alkoksilasyon) ve su kondenzasyonu (oksolasyon) reaksiyonları sırasıyla eşitlik 2.7’de, 2.8’de ve 2.9’da verilmiştir [8,95].



Peptizasyon için kullanılan katalizörlerin tipi ve miktarı, elde edilen sol üzerinde farklı etkiler göstermektedir. Özellikle partikül şekli ve boyutu ile katalizör miktarı birbirleriyle bağlantılı unsurlardır. Örneğin asit katalizör miktarındaki artış düzensiz şekilli, uniform olmayan partiküllerin oluşmasına yol açmaktadır. Peptizleştirici olarak asit katalizör ilavesi yapıldığı taktirde uzun, lineer polimer zincirlerinden oluşan bir yapı ve alkali katalizörlerden faydalanıldığı zaman ise dallanmış, karışık durumdaki polimer zincirlerinden oluşan bir yapı meydana gelmektedir [8,95,102].

2.3.1.3. Jelleştirme/Kurutma Adımı

Hidroliz ve peptizasyon reaksiyonlarının dengeli ve eş zamanlı olarak gerçekleşmesi sonucunda jel oluşumu için gerekli olan koşullar sağlanmış olunmaktadır. Söz konusu koşullar, hidroliz reaksiyonları sırasında açığa çıkan uçucu maddelerin zamanla uzaklaşıyor olması ve alkol ile su kondenzasyonu reaksiyonlarıyla birlikte polimerik bir ağ şebekesinin oluşmaya başlaması şeklinde açıklanabilmektedir. Polimerleşme, çözücü durumdaki matris fazının kısmen katı bir ağ tabakasıyla sarılıp hapsedilmesidir. Bahsi geçen olay, jel yapısının oluşum mekanizmasıdır. Sol-jel prosesi ile üretilen ağ yapısındaki jel malzemeler birer polimerizasyon ürünüdür. Jel halindeki malzemelerde, polimer zincirleri birbirlerine daha az miktarda ve daha zayıf kimyasal bağlar ile bağlanmış durumdadır. Jeller, bir çözücü içerisinde çözünmez ancak çözücü, jele nüfuz ederek jelin şişmesini sağlar. Dolayısıyla jel ne katı ne de sıvı olarak tanımlanabilir. Jel yapısındaki sıvının, katı polimerik bir ağ şebekesi tarafından çevrelendiği bir kolloid sistemdir ve kurutma yoluyla sıvı uzaklaştırıldığı taktirde geriye katı iskelet kalmaktadır. Katı ya da sıvı olarak karakterize edilemeyen jel yapısı, kendine ait fiziksel ve mekanik özellikler taşımaktadır. Sıvı gibi akışkan değildir; viskozitesi sıvıdan çok

daha yüksektir. Belirli bir rijitliğe sahiptir ancak yapısında sıvı içeriği olduğu için aynı zamanda esnek durumdadır. Kurutma gibi bir etki ile bünyesindeki sıvı (su buharı, alkol, diğer çözücüler vb.) uzaklaştıkça jelin ağırlık kaybı, büzülme miktarı, mukavemeti ve yoğunluğu artmaktadır [8,95].

Polimerik ağ iskeletini oluşturan sıvı faz ile katı faz birbirinden herhangi bir etkiden ötürü molekül düzeyinde dahi ayrıldığı taktirde jel yapısı bozulmakta olup sol-jel metodunun dezavantajlarından biri de çatlaksız jel yapısı bütünlüğü elde etmede karşılabilecek zorluklardır. Jelin belirli bir sıcaklıkta kurutulmasındaki amaç, sıvı fazın uzaklaştırılması ve geriye yalnızca katı malzemenin bırakılmasıdır. Kurutma işlemi sırasında sıvı faz ile buhar fazı arasında yüzey gerilimi farkından doğabilecek kapiler basınç etkisi, olası çatlakların meydana gelmesine yol açmaktadır. Böylelikle çatlaksız, mekanik özellikleri iyileştirilmiş bir jel yapısına dönüşüm ihtimali kısıtlanmaktadır. Dolayısıyla jel bünyesindeki çözücüyü/suyu buharlaştırma işleminin kontrollü bir şekilde yapılması, çatlaksız ve yoğun formda malzeme üretebilmek adına sol-jel teknolojisinin anahtar bir koşulu olarak ifade edilebilmektedir [8,95].

2.3.1.4. Isıl İşlem Adımı

Isıl işlem kurutulmuş ve ham mukavemet kazanmış jel yapısının esas mukavemetini edinebilmesi için uygulanmaktadır ve sol-jel prosesinin son adımıdır. Isıl işlem, kurutma sıcaklıklarından daha yüksek değerlerde gerçekleştirilmekte olup jel yapısında kurutma aşamasından sonra halen bulunabilecek olası çözücülerin ve suyun tamamen uçurulmasını ve toz, fiber gibi farklı morfolojilerdeki nihai ürünün hazırlanmasını hedeflemektedir. Jel yapısına tatbik edilen ısıl işlem, bir sinterleme prosedürü olarak düşünülmemelidir. Sinterleme, partiküllerin ısı etkisiyle birbirlerine yaklaşması ve aralarında bir boyun bağı oluşturmaları, buna bağlı olarak da partiküller arası boşlukların ortadan kalkması prensibine dayanmaktadır. Sol-jel prosesinde ise jel yapısındaki katı ağ iskeleti içerisine hapsolmuş olan sıvının uzaklaştırılması doğrultusunda partiküller birbirine yaklaşma ve yoğun bir yapı oluşturma fırsatı bulmaktadır. Sol-jel yöntemi ile alümina fazı üretiminde, hidroliz ve peptizasyon aşamalarından $AlOOH$ solü olarak çıkan ve ardından genellikle 100-110 °C civarında uygulanan jelleştirme işleminden böhmit jeli şeklinde elde edilen yapı, ısıl işlem görerek birtakım allotropik dönüşümler geçirmektedir. Söz konusu dönüşümler gama (γ), delta (δ), teta (θ) ve alfa (α)- Al_2O_3

fazları sıralamasını takip etmektedir. AlOOH jelinden başlamak suretiyle, ısıtma işlem sıcaklığının artışına dayalı olarak, öncelikle 450-500 °C’de metastabil γ -Al₂O₃ fazına; 750-850 °C’de metastabil δ -Al₂O₃ fazına; 1000-1100 °C’de metastabil θ -Al₂O₃ fazına ve son olarak 1100-1300 °C’de stabil α -Al₂O₃ fazına dönüşüm meydana gelmektedir [8,90-92,94,95,105].

2.3.2. Sol-Jel Yöntemi Kullanılarak Alümina Üretiminde Aşılamanın Önemi

Sol-jel metodunda hidroliz ya da peptizasyon aşamalarında aşılama bir tanımla çekirdeklendirici kullanılabilir. Sol-jel yöntemi, homojen çekirdeklenme mekanizmasını esas almaktadır. Hidroliz-peptizasyon, jelleştirme ve ısıtma işlem reaksiyonları doğrultusunda ilk çekirdeğin oluşması ve büyüyerek çekirdek haline gelmesi, sonrasında etrafına yeni meydana gelen çekirdekleri toplaması şeklinde devam eden bir gelişme süreci hakim olmaktadır. Çekirdeklenme prosesini ivmelendirebilmek için aşılama katkılarından faydalanabilmektedir. Aşılama katkıları, potansiyel heterojen çekirdeklenme bölgeleri görevi görmektedir. Aşılama katkısının yapıldığı durumlarda, ilk çekirdeğin üzerinde büyüyüp gelişebileceği yüzeyler sistemde hali hazırda bulunmakta olduğu için yeni bir yüzey oluşturmak adına daha düşük bir aktivasyon enerjisi gerekmektedir. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan AlOOH (böhmit) solüne α -Al₂O₃ çekirdeklendirici katkısının etkileri aşağıda maddeler halinde ele alınmıştır [90-92,106-107]:

- ✓ Aşılama katkıları, yarı-kararlı θ -Al₂O₃ geçiş fazından kararlı α -Al₂O₃ fazına dönüşümün gerçekleşebilmesine elverişli düşük enerjili çoklu çekirdeklenme/büyüme bölgeleri oluşturmaktadır.
- ✓ Dönüşüm kinetiğini yükseltmek suretiyle çekirdeklenme için gerekli olan dönüşüm sıcaklığını ve dolayısıyla enerji bariyerini düşürür. Kumagai ve Messing [106], ağırlıkça % 0,15 α -Al₂O₃ çekirdeklendirici katkısının bile dönüşüm sıcaklığını düşürdüğünü ve teorik alümina yoğunluğuna yakın yoğunluk değerlerine ulaştıklarını ortaya koymuşlardır. Bagwell ve Messing [91], aşılama ilavesinin çekirdeklenme süresini de kısalttığını ve çekirdeklendirici ilaveli sistemlerde 1050 °C ısıtma işlem sıcaklığında dahi dönüşüm prosesinin daha kısa sürdüğünü belirtmişlerdir.

- ✓ Aşılavıcı katkısı, çekirdeklenme sonucu oluşan ve ardından büyüyen tanelerin daha iyi yoğunlaşmasını mümkün kılmaktadır. Chandradass ve diğ. [90], bilyalı değirmende öğütüp kullandıkları $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aşılavıcının sol-jel prosesi doğrultusunda eş eksenli uniform tanelerden oluşan ve yoğun bir mikroyapı sağladığını bildirmişlerdir.

2.4. BİYOAKTİF CAM

Cam, pratik olarak viskozitesi çok yüksek ($\sim 10^{15}$ Poise) inorganik bir sıvı şeklinde tanımlanabilmektedir. Cam malzemeler SiO_2 , CaO , Na_2O gibi oksitlerin bir araya getirilip ergitilmesi ve oluşan eriyiğin kristallenmeye fırsat tanımaksızın aniden soğutulması sonucunda elde edilen rijit yapılardır. Şekil 2.4'te cam oluşturunca eriyiğin soğutulma hızına bağlı olarak sistemde meydana gelen hacimsel değişimleri gösteren hacim-sıcaklık grafikleri yer almaktadır. Cam kendisini meydana getiren atomların kovalent bağla bağlandığı ve uzun mesafeli istif düzeni göstermeyen yani amorf bir malzemedir. Söz konusu bu düzensiz yapı, oda sıcaklığında termodinamiksel olarak kararsız olup akışkanlığı da çok düşüktür. Dolayısıyla atomlar arası belirli bir yerleşme düzeninin sağlanması esasına dayanan kristalizasyon mekanizması devreye girememektedir. Camın düzensiz ağ yapısını SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 gibi cam/ağ oluşturunca oksitler inşa etmektedir. Ağ yapısını kuran Si-O-Si bağlarının arasına Na^+ gibi farklı bir iyonun girmesiyle ağ şebekesi bozulmaktadır. Bu durum, cam kompozisyonunda Na_2O , K_2O , Li_2O , CaO , MgO ve PbO gibi ağ modifiye edici oksitlerin bulunması halinde gerçekleşmektedir. Bahsi geçen ağ modifiye edici oksitler, camın ergime sıcaklığını da düşürücü yönde etki etmektedir [108].

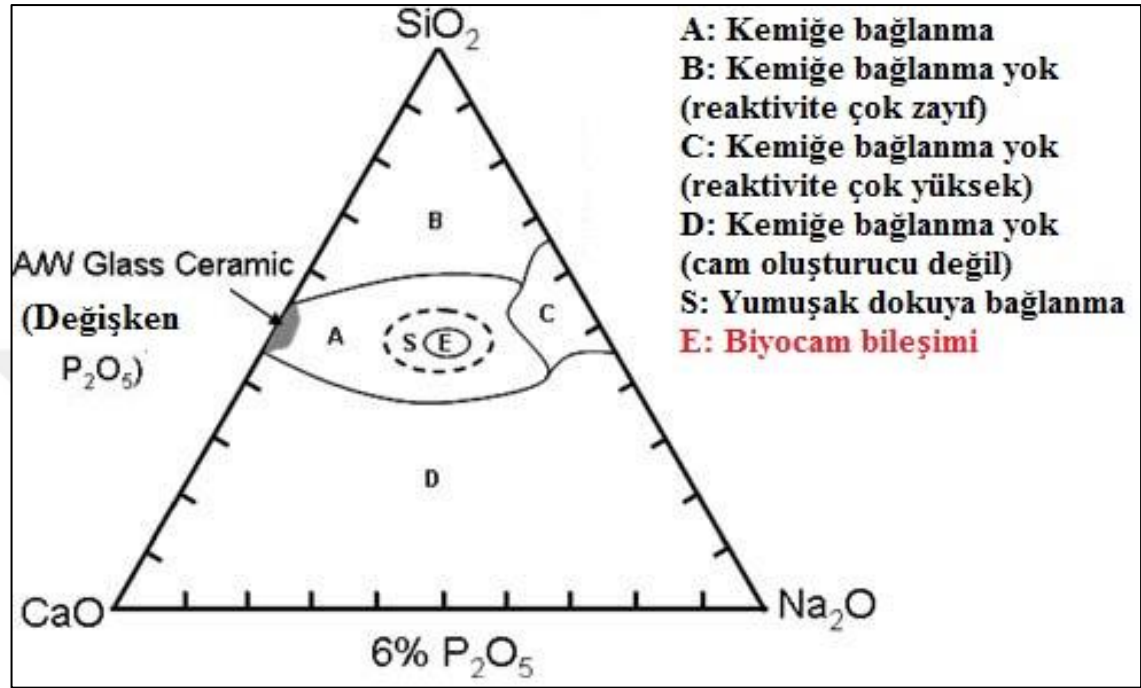
Biyoaktif camlar, biyoseramikler sınıfında yer alan biyoaktif ve aynı zamanda biyoemilebilir olarak betimlenen bir malzeme türüdür. Biyoaktif camlar, yüzey aktif malzemelerdir ve sahip oldukları özel bileşim, malzemeye kemik ile bağ kurma yeteneği sağlamaktadır. Biyoaktivite kavramının temelinde; malzeme yüzeyinde CaP esaslı bir yüzey aktif tabakanın oluşması yer almaktadır. Biyoaktif malzemeler üzerinde kemik benzeri apatit tabakasının oluşumu Si-OH, Ti-OH, Zr-OH, Nb-OH, Ta-OOH, -COOH ve PO_4H_2 gibi fonksiyonel gruplar tarafından desteklenmektedir. Dokuların malzemeye bağlanma hızı, biyoaktif camların kompozisyonuna bağlı olarak

sırasında mikroporların doldurulması amacıyla sinterlemeyi destekleyici olarak fonksiyon gösterebilmektedir [109-111, 116, 118].

Biyoaktif camlar, bileşimlerinde silisyum, sodyum, kalsiyum ve fosfor oksitlerini bir arada barındıran malzemelerdir. Biyocam, Prof. Dr. Larry Hench ve çalışma ekibi tarafından geliştirilmiş ve “*Bioglass®*” adı verilmiş olan ticari bir üründür. Biyocam, Na_2O - CaO - SiO_2 - P_2O_5 sisteminden elde edilen biyobozunabilir özellikte bir malzemedir. Biyocamın temel bileşeni olan SiO_2 , ağ yapısını oluşturucu rolünü üstlenmektedir. Na_2O ve CaO , modifiye ediciler/ağ kırıcılar olarak sistemde yer almaktadır. Biyocam “45S5” kısaltmasıyla tanınmakta olup S, camın SiO_2 bileşenini; 45, SiO_2 bileşeninin ağırlıkça yüzdesini; 5 ise ağırlıkça ($\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$) oranını ifade etmektedir. 45S5 camını pencere ya da mikroskop camları gibi geleneksel sodyum-kalsiyum-silika camlarından ayıran spesifik özellikler; görece düşük silika içeriği (molce % 60’dan az), yüksek Na_2O ve CaO içeriği ve yüksek ($\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$) oranı olarak vurgulanabilmektedir. [116, 117, 119-123].

Biyocamın bileşimi % mol cinsinden % 46,1 SiO_2 - % 24,4 Na_2O - % 26,9 CaO - % 2,6 P_2O_5 ; ağırlıkça % cinsinden % 45 SiO_2 - % 24,5 Na_2O - % 24,5 CaO - % 6 P_2O_5 şeklindedir. Şekil 2.5’teki SiO_2 - CaO - Na_2O üçlü denge diyagramı üzerinde cam malzemelerin bileşime göre biyoaktivite davranışlarının sınıflandırmasına yer verilmiştir. Biyocam, yüksek Ca içeriği ile diğer klasik cam bileşimlerinden (soda-kireç-silika camı için ağırlıkça % 15 Na_2O - % 10 CaO - % 70 SiO_2 ; sodyum borosilikat camı için ağırlıkça % 5 Na_2O - % 15 B_2O_3 - % 80 SiO_2) ayrılmakta olup kemik benzeri doku oluşumunu destekleyici yani osteojenik özellikleri oldukça iyidir. Bu durum, fosfat camlarının yüksek biyoaktivite davranışı sergilemelerinden ziyade vücut sıvıları içerisinde hızlı bir şekilde çözünmelerinden kaynaklanmaktadır. Biyocamın vücut sıvılarında çözünmesi neticesinde açığa çıkan kalsiyum iyonları vb. ürünler implant üzerinde kemik benzeri dokunun gelişmesinde doğrudan etkili olmaktadır. 45S5 dışında S53P4 (molce % 53,8 SiO_2 - % 21,8 CaO - % 22,7 Na_2O - % 1,7 P_2O_5) ve 13-93 (molce % 54,6 SiO_2 - % 22,1 CaO - % 6 Na_2O - % 1,7 P_2O_5 - % 7,9 K_2O - % 7,7 MgO) terimleriyle anılan farklı bileşimlerdeki biyoaktif cam türleri de mevcuttur. S53P4 ve 13-93 camları, 45S5’e göre daha fazla SiO_2 içeriğine sahip oldukları için vücut sıvıları içerisindeki emilim/çözünme yetenekleri daha azdır. SiO_2 cam iskeletini oluşturan yani

cam yapıcı temel bir bileşen olduğundan cam bileşimindeki yüzdesinin artması, malzemenin kimyasal kararlılığını da arttırmakta ve vücut sıvıları gibi koroziv ortamlardaki çözünürlüğünü azaltmaktadır [116, 119-123].



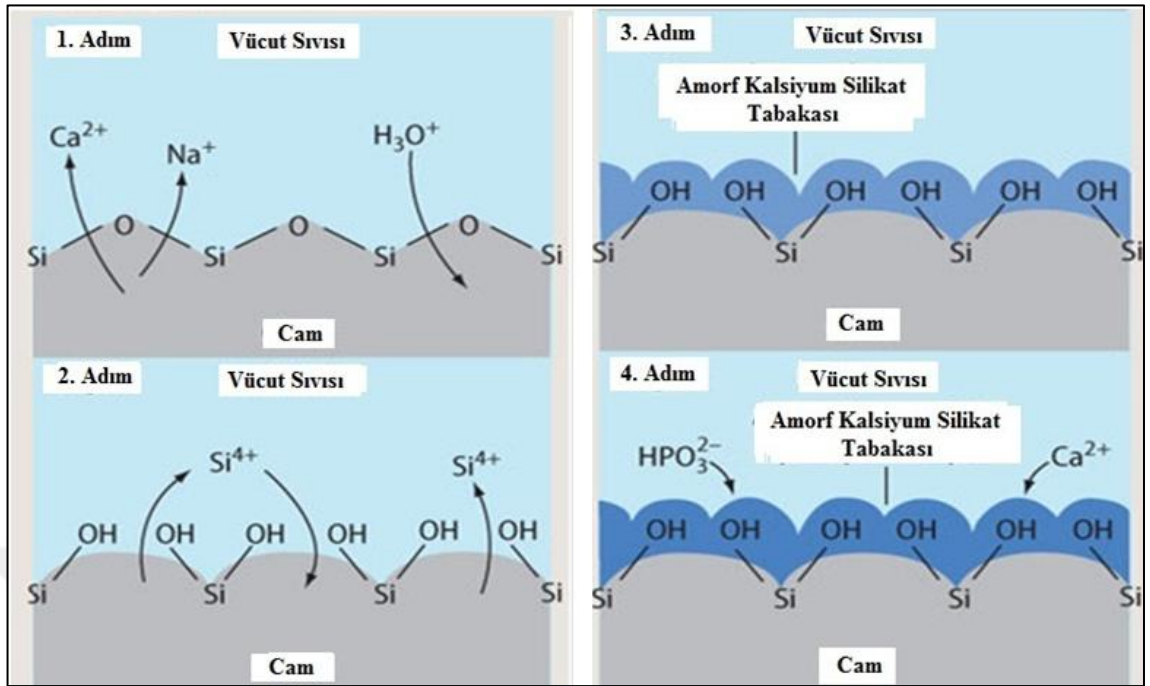
Şekil 2.5: Sert veya yumuşak dokulara bağlanma yeteneği bakımından biyoaktif cam ve cam-seramik bileşimlerinin belirlendiği üçlü denge diyagramı [119,124].

Biyocamın düşük mekanik özellikler sergilemesi ancak mükemmel bir biyoaktifliğe sahip olması, araştırmacıları biyoaktif camlardan yüzey modifikasyonunu sağlamak amacıyla kaplama veya kompozitlerde biyoaktif faz olarak faydalanmaya yönlendirmiştir. Biyoktif cam kaplamalar, kemiğe bağlanmalarını sağlamak suretiyle implantların kararlılıklarını iyileştirmektedir. Bununla birlikte cam kaplama uygulamalarında, kaplama malzemesi cam ile üzerine kaplama yapılacak olan altlık malzemesinin (Ti ya da benzeri bir metal) termal genleşme katsayılarının birbiriyle uyumlu yani yakın olması çok dikkat edilmesi gereken bir husustur. Aksi taktirde metal ile kaplama birbirine tam olarak yapışmadığı için kullanım sırasında kaplamanın metalden ayrılması söz konusu olacaktır. Kaplamalar hakkında üzerinde durulması gereken bir diğer nokta da kaplama kalitesinin iyi olması için sinterleme işlemine ihtiyaç duyulduğu ancak 45S5'in sinterleme sıcaklıklarında kristalize olmasıdır. Dolayısıyla cam-seramik malzeme oluşumunu önleyebilmek adına sinterleme sıcaklığının camın kristalizasyon (T_c) sıcaklığının altında tutulması gerekmektedir.

Biyocam kimyasal yapısının K_2O , MgO gibi farklı bileşenlerce modifiye edilmesi sonucunda termal genleşme katsayısı kaplama koşullarına uygun hale getirilebilmektedir [110,116].

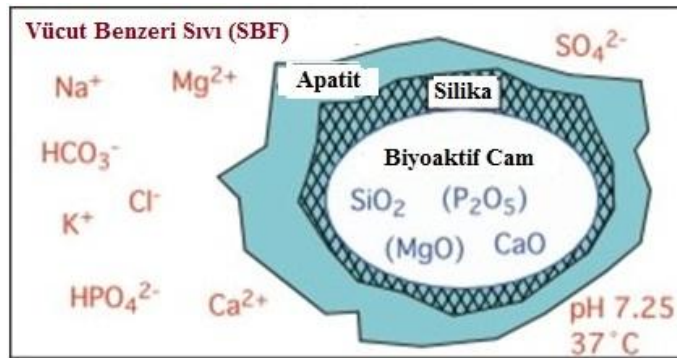
Biyoaktif cam malzemenin vücut benzeri bir sıvı içerisine daldırılması ile gerçekleşen reaksiyonlar, yüzey aktif bir reaksiyon tabakasının (HCA) oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Biyoaktif cam malzemenin yüzeyinde biriken HCA tabakasının oluşum aşamaları Şekil 2.6'da görsel olarak anlatılmıştır. Bu proses başlıca 3 aşamada incelenmektedir; sırasıyla liç (anyon-katyon değişimi), çözünme ($Si-O$ bağlarının kırılması) ve çökelme (amorf CaP esaslı partiküllerin çökmesi ve ardından atomistik olarak zenginleşerek kristallenmesi). Malzeme yüzeyinde öncelikle silika esaslı jel benzeri bir tabakanın oluşumu, ardından amorf CaP tabakasının meydana gelmesi ve zamanla tüm malzeme yüzeyine yayılması, son olarak da amorf CaP tabakasının kristalize olması sonucu hidroksikarbona apatit (HCA) katmanı gelişmektedir. Liç adımında vücut benzeri sıvıda bulunan H^+ ve H_3O^+ gibi iyonlar biyoaktif cam ile etkileşime girmektedir. Cam malzemeden çözeltiye (Na^+ , Ca^{+2}) ve çözeltiden de cam malzemeye (H^+ , H_3O^+) karşılıklı olarak iyon değişimi gerçekleşmektedir. Kırılmış olan $Si-O$ bağları, çözünme aşamasında yerlerini oluşan $Si-O-H$ bağlanmalarına bırakmaktadır [110,114,117,118,124,125].

Cam malzemeden vücut benzeri sıvıya (simulated body fluid, SBF) geçen iyonlar, bir müddet sonra sıvıyı doygunluk seviyesine ulaştırmakta ve çözünen miktarın fazlası, CaP esaslı amorf çekirdekler halinde silika jel tabakasının üzerine (yastık tabakası) birikmeye başlamaktadır ki bu aşama çökelme olarak nitelendirilmektedir. Çökelen çekirdekler, zamanla belirli bir doğrultuda büyümek ve uzayıp yayılmak suretiyle kristal özellik kazanmakta ve silika jel tabakası da kaybolmaktadır. Böylelikle biyoaktif camın vücut sıvısıyla etkileşimleri sonucunda malzemenin yüzeyinde sert dokuya benzer bir yapı oluşmaktadır. Biyoaktif camların en önemli özelliği, vücut sıvıları ile temas ettikleri zaman malzeme yüzeyinde bahsi geçen kemik dokusu benzeri HCA tabakasını oluşturabilme yetenekleridir. HCA tabakası sayesinde malzemenin vücut dokularına bağlanması ve dokunun büyüüp gelişmesi mümkün olmaktadır [110,114,117,118,124,125].



Şekil 2.6: Vücut benzeri sıvı içerisinde daldırılmış biyoaktif cam yüzeyinde hidroksikarbona apatit (HCA) tabakasının oluşum aşamaları [110].

Biyoaktif camların vücut sıvıları ile teması durumunda camın zamanla çözünmesine bağlı olarak açığa çıkan iyonlar, sıvının kimyasal bileşimini ve pH değerini değiştirmektedir. Cam ağ yapısının çözünerek silika zengini bir jel tabakasının oluşumunu sağlaması ve ardından bu jel tabakasının üzerine apatit benzeri bir tabakanın birikme prosesi Şekil 2.7’de görsel olarak sunulmuştur.



Şekil 2.7: Biyoaktif camın vücut benzeri sıvı içerisindeki değişiminin şematik gösterimi [128].

SiO₂'nin yer aldığı reaksiyonlar, implantasyonun veya fizyolojik çözelti ile temasın olduğu ilk birkaç dakika içerisinde meydana geldiği için çok hızlı bir şekilde gelişmektedir. Dolayısıyla silika esaslı camları biyoaktivite davranışı yüksek

malzemeler haline getiren unsur aslında söz konusu proseslerin oldukça seri bir şekilde gerçekleşmesidir. Böylelikle hem kemiğin minerallenme hızı artmaktadır hem de iskelet gelişimi desteklenmektedir [125-127]. Vücut sıvısı (in-vivo) ya da vücut benzeri sıvı (in-vitro) içerisindeki biyoaktif cam malzemenin yüzeyinde HCA tabakasının oluşum ve gelişim süreci aşağıda basamaklar halinde özetlenmiştir [116,117,124]:

1. Biyoaktif cam malzemedan vücut (benzeri) sıvısına Ca^{+2} ve/veya Na^+ iyonlarının geçişi ve sıvıdan cam malzemeye H^+ iyonlarının geçişi ve böylelikle cam malzeme yüzeyinde silanol (Si-OH) bağlarının oluşması ilk adımdır. Katyon salınmasıyla vücut sıvısının pH değeri yükselmekte ve cam malzemenin yüzeyinin yakınında silika bakımından zengin ve katyonca fakir bir bölge oluşmaktadır.
2. Vücut (benzeri) sıvısının pH değerinin lokal olarak yükselmesine yol açan OH^- iyonları, Si-O-Si bağlarını kırarak cam yapısını meydana getiren silika ağını bozmaktadır. Çözeltiye $\text{Si}(\text{OH})_4$ geçişi gerçekleşirken cam malzeme-sıvı arayüzeyinde ise daha fazla silanol (Si-OH) kalmaktadır. Si-OH gruplarının cam yüzeyi yakınında yoğunlaşmasına bağlı olarak silika zengini tabaka yeniden gelişmektedir.
3. Ca^{+2} ve PO_4^{3-} iyonları, vücut (benzeri) sıvısından silika zengini tabakayı geçerek cam malzeme yüzeyine göç eder ve böylelikle silika zengini tabakanın üzerinde Ca ve P elementlerince zengin amorf CaP ($\text{CaO-P}_2\text{O}_5$) film tabakası oluşmaktadır.
4. Son olarak vücut (benzeri) sıvısından $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ film yapısına OH^- ve CO_3^{2-} iyonlarının taşınmasıyla CaP tabakası zamanla kristalize olup HCA tabakasına dönüşmektedir.

2.4.1. Biyoaktif Cam Üretimi

Biyoaktif cam üretimi için klasik ergitme-su verme metodu ve sol-jel tekniği olmak üzere iki temel proses kullanılmaktadır. Söz konusu bu yöntemler karşılaştırmalı olarak aşağıda maddeler halinde ele alınmıştır [114,116,124,122,123,129,130]:

Klasik ergitme-su verme metodu, cam bileşimini oluşturan oksitlerin -platin krezeller içerisinde- $1250\text{ }^\circ\text{C}$ ve üzeri sıcaklık değerlerinde eritilmesi ve ardından monolit ya da çubuk formuna erişmek için grafit kalıplarda ve toz ya da granül halinde ürün elde edebilmek için ise soğuk su/buzlu su ortamında su verme yani ani soğutma işlemlerini

kapsamaktadır. Biyoaktif camlar 1250-1550 °C sıcaklık aralığında erimekte olup eriyik camın viskozitesi, bileşiminde bulunan alkali oksitlerden ötürü farklı ergitme sıcaklıklarında kontrol altında tutulabilmektedir.

Sol-jel teknolojisi ise Bölüm 2.3.1’de anlatıldığı üzere klasik ergitme-su verme metoduna göre daha çok adımın uygulanması gereken kimyasal bir prosestir. Ergitmeye göre çok daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşen hidroliz reaksiyonları, hidroliz süreciyle birlikte yürüyen peptizasyon/polimerleşme reaksiyonları, yaş jelin kurutulması ve ısıtım işlem görmesi (cam yapısı için ~ 600 °C) sol-jel prosesinin temel aşamalarıdır. 58S (molce % 60 SiO₂ - % 36 CaO - % 4 P₂O₅), 77S (molce % 80 SiO₂ - % 16 CaO - % 4 P₂O₅) ve 70S30C (molce % 70 SiO₂ - % 30 CaO) sol-jel yöntemi ile üretilen ve en sık karşılaşılan biyoaktif cam bileşimleridir.

Biyoaktif sol-jel camlarının % SiO₂ içeriği, biyoaktif ergitme-su verme camlarına göre daha fazladır. Kemik dokusunun gelişme hızı, camın SiO₂ içeriği arttıkça düşme göstermektedir. Zira cam ağının sağlamlığı, bileşimdeki SiO₂ içeriğine ve camın ağ yapısını kırıcı/modifiye edici katyonların olup olmamasına bağlıdır. Biyoaktif cam bileşiminde Na⁺ gibi ağ yapısını modifiye edici iyonların bulunması, camın emilirliliğini/çözünürlüğünü arttırmakta ve biyoaktivite mekanizmasına hız kazandırmaktadır.

Sol-jel camları genellikle nano-ölçekte gözeneklilik sergilemektedir. Kurutma aşaması sırasında alkol, su ve diğer sıvı yan ürünlerin uzaklaştırılmasına bağlı olarak meydana gelen hacimsel büzölmeler, çatlaksız monolit formunda ürün hazırlanmasını zorlaştırmaktadır. Ancak klasik ergitme-su verme camları daha yoğundur.

Molce % 60 ve üzerinde SiO₂ içeriğine sahip olan biyoaktif ergitme-su verme camlarının biyoinert olduğu ve kemik dokusuyla bağ kuramadıkları bilinmektedir. Ancak sol-jel camları molce % 90 SiO₂ içeriğine kadar biyoaktif karakter kazanabilmektedir. Her ne kadar 58S camının SiO₂ içeriği daha düşük olduğu için 77S camına göre daha hızlı degrade olsa da hem 77S ve hem de 58S camlarının vücut benzeri sıvılardaki emilimi, 45S5 partiküllerinden daha fazladır. Söz konusu durum, biyoaktif sol-jel camlarının nanoporozite içeriğinden ve porozite sayesinde artan spesifik yüzey alanından kaynaklanmaktadır. Nitekim biyoaktif sol-jel cam

partiküllerinin hasarlı doku bölgesinde kullanıldığı zaman implant çevresinde iyon salımına bağlı olarak meydana gelen ilk pH artışı, 45S5 partiküllerinin kullanıldığı duruma göre daha fazladır. Benzer şekilde sol-jel camının nanoporozite ve yüksek spesifik yüzey alanı özellikleri, Ca^{+2} iyonlarının açığa çıkışını ivmelendirmektedir.

Biyoaktif sol-jel camlarının molce % 90 SiO_2 içeriğine kadar biyoaktif davranış sergileyebilmesinde, malzemenin nanoporoz bir yapıda olmasının yanısıra cam iskeletini meydana getiren ağ şebekesinin biyoaktif ertitme-su verme camlarına göre daha zayıf olması da etkili bir faktördür. Söz konusu durum, H^+ iyonunun silika (Si-O-Si) ağını bozması ve ağ şebekesini zayıflatmasından kaynaklanmaktadır. Sol-jel prosesinin kurutma ve ısıtım aşamalarında ıslak jel yapısındaki su büyük ölçüde uzaklaştırılmaktadır. Ancak bir miktar hidroksil (OH^-) cam bünyesindeki nano-gözenek duvarlarına tutunmuş olarak kalabilmektedir. Dolayısıyla cam bileşimi $-\text{OH}$ gruplarını da içermektedir ve ağ şebekesi bu şekilde modifiye olmaktadır. Ağ şebekesindeki zayıflık ve nanoporozite, molce yüksek silika içeriklerine rağmen biyoaktif sol-jel camlarının vücut içerisindeki emilim hızının ve biyoaktivitesinin yüksek olmasını sağlamaktadır.

Biyoaktif sol-jel camları, biyoaktif ertitme-su verme camlarına göre daha az bileşen içermektedir. Biyoaktif ertitme-su verme camlarında, biyoaktif sol-jel camlarından farklı olarak yer alan Na_2O , cam harmanının ertitme sıcaklığını düşürme rolünü üstlenmektedir. Ayrıca Na_2O camın çözünürlüğünü de arttırmaktadır ki bu durum biyoaktivite davranışını da olumlu yönde etkilemektedir. Biyoaktif sol-jel camlarında ise yaklaşım daha farklıdır. Sol-jel prosesi kapsamında ertitme işlemi olmadığı için cam kompozisyonunda Na_2O bileşenine gerek duyulmamaktadır. Bununla birlikte biyoaktif sol-jel camları gözenekli bir yapıya ve dolayısıyla daha fazla yüzey alanına sahiptir. Yüksek gözeneklilik ve yüzey alanı, camın çözünürlüğünü hızlandırmakta ve biyoaktivite davranışını arttırmaktadır.

45S5 ve S53P4 cam partiküllerine sinterleme ısıtım işlemi uygulandığı zaman kısmen ya da tamamen kristallenerek “cam-seramik” adı verilen ve biyoaktif camlara göre mekanik dayanımı daha yüksek olan malzemeler oluşmaktadır. Sinterleme işlemi sırasında cam partikülleri, camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üzerindeki sıcaklık değerlerinde tutulmaktadır. Bu durumda, camın akış eğilimi artmakta olup partiküller temas

noktalarından birleşme yoluna gitmektedir. Camın amorf yapısını koruyabilmesi, partiküllerin sıcaklık etkisiyle bir araya gelip birleşerek kararlı ve kristalize bir düzen oluşturmamalarına bağlıdır. Dolayısıyla sinterleme sıcaklığı, camın kristalizasyon sıcaklığının (T_c) üzerinde olmamalıdır. T_g ile T_c arasındaki sıcaklık farkı “*sinterleme aralığı-sintering window*” olarak adlandırılmaktadır. Cam malzemenin bileşimi ve doğal olarak silika ağ yapısının durumu, sinterleme aralığının genişliğini ya da darlığını belirleyen faktörlerdir. 45S5 ve S53P4 biyoaktif camlarının sinterleme aralığı çok dar olduğu için kristalizasyon olmaksızın sinterlenmeleri oldukça zor bir prosestir. Benzer şekilde, fiber formundaki biyoaktif cam ürünlerinin kristalizasyon meydana gelmeden elde edilmesi, klasik eriyik eğirme yöntemi ile kolay sağlanabilecek bir sonuç değildir.

Sinterleme aralığı, bileşim ve biyoaktivite kavramları arasında önemli bir ilişki tanımlanmaktadır. Sinterleme aralığı, cam bileşiminde K_2O , MgO ve Al_2O_3 gibi farklı ağ modifiye ediciler bulunduğu taktirde genişlemektedir. Bu tip ağ yapısını bozan ya da değiştiren bileşenler, kristalizasyon için gerekli olan aktivasyon enerjisini yükseltmektedir. Cam kompozisyonundaki SiO_2 içeriğinin artması da cam ağ şebekesini sağlamlaştırdığı için camın kristallenme eğilimini azalmaktadır. Bu durum, camın çözünübilirliğine ve biyoaktivitesine de düşüş yönünde etki etmektedir. Tablo 2.3’te klasik ergitme-su verme yöntemi ile elde edilen Biyocam-45S5 malzemesine ait bazı özelliklere yer verilmiştir.

Tablo 2.3: Ergitme-su verme 45S5 camına ait bazı özellikler [116].

Özellik	Değer
Yoğunluk	2,7 g/cm ³
Ağ Bağlanırlığı (Network Connectivity, N_c)	2,12
Camsı Geçiş Sıcaklığı	538 °C
Kristalizasyon Başlangıç Sıcaklığı	677 °C
Termal Genleşme Katsayısı	15,1 x 10 ⁻⁶ 1/°C
Elastisite Modülü	35 MPa

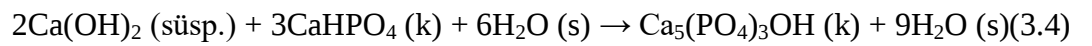
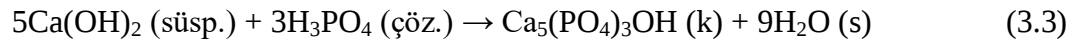
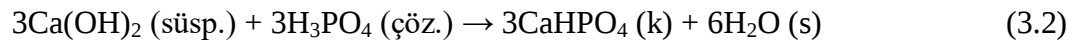
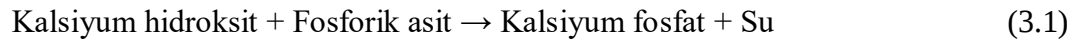
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. YAŞ KİMYASAL ÇÖKTÜRME YÖNTEMİ İLE HİDROKSİAPATİT (HA) TOZU ÜRETİMİ

Sentetik hidroksiapatit (HA) tozlarının üretimi, yaş kimyasal çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. HA tozlarının üretimi için yapılan deneyler, kurulan deney setinin modifiye edilmesi bakımından iki gruba ayrılmıştır. Bölüm 3.1.1’de anlatılan deney seti, Bölüm 3.1.2’de modifiye edilmiş ve Al₂O₃-HA-biyoaktif cam kompozitlerinde yer alan HA tozları, revize edilen deney seti kullanılarak üretilmiştir.

3.1.1. Yaş Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Hidroksiapatit (HA) Tozu Üretimi için Gerçekleştirilen Ön Deneyler

Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile HA tozu üretimi için yapılan ön denemelerde, kalsiyum kaynağı başlangıç malzemesi olarak kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂, ACS Reagent, ≥ 95 %, Sigma-Aldrich); fosfor kaynağı başlangıç malzemesi olarak ise ortofosforik asit (H₃PO₄, ACS Reagent, ≥ 85 ağı. % suda, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Ca(OH)₂ ve H₃PO₄ başlangıç malzemelerinden faydalanılarak yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile HA sentezinde gerçekleşen temel reaksiyon ve meydana gelmesi olası reaksiyonlar (3.1)-(3.4)’de verilen eşitliklerde ifade edilmiştir [44,47,58,70,74,131,132]:



Yaş kimyasal çöktürme yolu ile HA tozlarının üretimi için gerçekleştirilen ön denemelerde sırasıyla aşağıdaki adımlar uygulanmıştır:

1. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonu hazırlanmış ve yeterli homojenitenin elde edilebilmesi için çözelti 1 saat ısıtıcı manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Oda sıcaklığı, 50-60 °C ve 70-80 °C reaksiyonun gerçekleştirildiği çalışma sıcaklıklarıdır. Bazı deneme gruplarında çözelti, su banyosu içerisinde ısıtılmış ve çözeltinin belirli bir sıcaklık aralığında kalması sağlanmıştır. Ancak bu yolun sıcaklığın sabit tutulması açısından verimli olmadığı gözlemlenmiştir. Zira atmosfer ortamındaki beher içerisinde yapılan bir ısıtma işlemi, çözeltinin her noktasının aynı ölçüde ısınmasına ve her yerinde aynı sıcaklık değerinin sağlanmasına engel olmaktadır. Isıtıcı manyetik karıştırıcı üzerine oturtulan cam beherin ısıtıcı tablayla temas eden kısmı çok ısınmakta iken çözeltinin hava ortamına yakın olan yüzeyi daha düşük sıcaklık değerlerine sahip olmaktadır. Bu durum da asit-baz reaksiyonu için belirli bir sıcaklıktan ziyade ancak bir sıcaklık aralığı tanımlamayı zorunlu kılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı, yaş kimyasal çöktürme yöntemi için çok önemli bir parametre olup elde edilen HA kristallerinin monokristalin ya da polikristalin olma durumuna, tane şekli ve tane boyutu özelliklerine etki etmektedir. Dolayısıyla sıcaklığın sabit bir değerde tutulamaması ve bir aralıkta değişim göstermesi, üretilen tozların morfolojik özellikleri hakkında doğru yorum yapmayı zorlaştırmıştır.

2. H_3PO_4 çözeltisi hazırlanmış ve halen karıştırılmakta olan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonuna damlatma hunisi yardımıyla yavaş ve hızlı olarak tanımlanan damlatma hızlarıyla ilave edilmiştir. Damlatma hızı takibinin standart bir damlatma hunisi vasıtasıyla yeterince net olmadığı belirlenmiştir. Asit çözeltisinin ilave ediliş hızı (ml/dk), çözeltinin reaksiyon sonucundaki pH değerini etkilemektedir. Damlatma hızı değeri, HA tozlarının çekirdeklenme ve büyüme mekanizması üzerinde rol oynayan bir parametre olmasından ötürü sabit tutulmak durumundadır.

3. Literatürde [43,45,47,62,70], HA sentezi için ortam bazikliğinin önemli olduğu vurgulanmaktadır. Çözelti pH'nın 10-11 değerlerine ulaşabilmesi için çözeltiye birkaç damla amonyum hidroksit (Sulu amonyak çözeltisi, NH_4OH , Ammonia solution 25 % for analysis, Merck) katılmıştır. Oluşan fazları değerlendirmek ve karşılaştırma yapabilmek amacıyla bazı deney gruplarında ise NH_4OH ilave edilmeden çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ancak reaksiyon sıcaklığı ve asit damlatma hızı sabit tutulmadığı için NH_4OH katkısının etkisi net olarak anlaşılamamıştır.

4. NH_4OH ilavesi sonrasında çözelti, bir müddet daha karıştırılmış ardından stabilize olabilmesi için yaşlanmaya bırakılmıştır. Yaşlandırma için ayrılan sürenin sonunda filtrasyon aşaması uygulanmıştır. Buhner hunisi ve vakum pompası kullanılarak filtre edilen çökeltiler, NH_4OH 'ten kaynaklanabilecek olası iyon kirliliklerini uzaklaştırmak amacıyla birkaç kez saf sudan geçirilmiştir ve adından çökelti, tekrar yaşlanmaya bırakılmıştır.

5. Filtrasyon aşamasından çıkan ve yaşlandırılan çökelti, kurutma amacıyla $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat etüvde bekletilmiştir. Genel olarak tüm çökelti örneklerinde kurutma sonrasında belirgin bir büzülme ve bazı çökelti örneklerinde ise renk değişimleri gözlemlenmiştir.

6. Kurutulan numune, ısıtılma işlemi alınmadan önce seramik bir havan ve tokmak yardımıyla toz haline gelinceye dek öğütülmüştür. Kurutulmuş numuneler genel olarak değerlendirildiğinde; çökelti parçaları kırılğan bir yapıya sahiptir ve kısmen zorlanmadan öğütülmüştür.

7. Alümina krozeler içerisine konulan öğütülmüş tozlar, Nabertherm marka LHT 08/17 model yüksek sıcaklık laboratuvar fırını kullanılarak $900\text{ }^\circ\text{C}$ ve $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat ısıtılma işlemi görmüştür. Isıtma ve soğutma hızı, tüm denemelerde $10\text{ }^\circ\text{C/dakika}$ 'dır. Isıtılma işleminden çıkan tozlara X-Işını Difraksiyonu (XRD) analizi uygulanmıştır. Analiz sonuçları, elde edilen fazın hidroksiapatit olduğunu göstermiştir.

Yaş kimyasal çöktürme yönteminde daha önce belirtildiği üzere etkili olan pek çok parametre mevcuttur. Sistemin pH değeri, asit çözeltisinin damlatılma hızı, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı vb. söz konusu parametreler arasında yer almaktadır. Ön denemeler kapsamında; kalsiyum kaynağına damla damla fosfor kaynağını ilave etme yönteminin yanısıra H_3PO_4 çözeltisine $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonunu bir anda ilave ederek de çöktürme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Literatürde [59], yaş kimyasal çöktürme yöntemiyle HA üretiminde etkili olan faktörlerden birinin de başlangıç malzemesi kaynaklarının ilave sırası olduğu belirtilmektedir. Ancak bu faktör hakkında çok fazla çalışma ve dolayısıyla veri mevcut olmadığı için doktora tezi kapsamında yapılan ön denemelerde incelenmiştir. Başlangıç malzemelerinin ilave sırası değiştirilerek yaş kimyasal çöktürme yolu ile HA tozlarının üretimi için uygulanmış olan adımlar sırasıyla aşağıda ifade edilmiştir:

1. Öncelikle fosfor kaynağı olan 0,3 M 100 ml H_3PO_4 asit çözeltisi hazırlanmış ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmaya başlanmıştır.
2. Sonrasında kalsiyum kaynağı olan 0,5 M 100 ml $Ca(OH)_2$ süspansiyonu hazırlanmış ve yeterli homojenitenin elde edilebilmesi için bir müddet karıştırılmıştır.
3. Hazırlanan $Ca(OH)_2$ süspansiyonu, halen karışmakta olan H_3PO_4 asit çözeltisine tek bir seferde cam baget üzerinden akıtmak suretiyle ilave edilmiştir. Literatürde [43,45,47,62,70], HA kristallerinin efektif olarak çöktürülebilmesi için ihtiyaç duyulan pH değerinin 9'un üzerinde olduğu belirtilmektedir. Çözelti pH'ını yükseltebilmek adına çözeltiye birkaç damla NH_4OH çözeltisi katılmıştır. Oluşan fazları değerlendirmek ve karşılaştırma yapabilmek amacıyla bazı denemelerde NH_4OH ilave edilmeden de çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir.
4. NH_4OH ilavesi sonrasında çözelti, bir müddet daha karıştırılmış ardından stabilize olabilmesi için yaşılanmaya bırakılmıştır. Yaşılandırma için ayrılan sürenin sonunda filtrasyon aşaması uygulanmıştır. Buhner hunisi ve vakum pompası kullanılarak filtre edilen çökeltiden, NH_4OH 'ten kaynaklanabilecek olası iyon kirliliklerini uzaklaştırmak amacıyla birkaç kez saf su geçirilmiştir ve ardından çökelti, tekrar yaşılanmaya bırakılmıştır.
5. Filtrasyon aşamasından çıkan ve yaşılandırılan çökelti, kurutma amacıyla 110 °C'de 2 saat etüvde bekletilmiştir. Genel olarak çökelti örneklerinde kurutma sonrasında belirgin bir büzülme gözlemlenmiştir.
6. Kurutulan numuneler, ısıtma işlemi alınmadan önce seramik bir havan ve tokmak yardımıyla toz haline gelinceye dek öğütülmüştür. Alümina krozeler içerisine konulan öğütülmüş tozlar, Nabertherm marka LHT 08/17 model yüksek sıcaklık laboratuvar fırını kullanılarak 900 °C'de 1 saat ısıtma işlemi görmüştür. Isıtma ve soğutma hızı, tüm denemelerde 10 °C/dakika'dır. Isıtma işleminden çıkan tozlara X-Işını Difraksiyonu (XRD) analizi uygulanmıştır. Analiz sonuçları, elde edilen fazın hidroksiapatit olduğunu göstermiştir.

Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile HA tozu üretimi için gerçekleştirilen ön denemelerde uygulanan çalışma koşullarının bir kısmı Tablo 3.1'de özetlenmiştir.

Numune kodlarında yer alan “WCP”, “wet chemical precipitation (yaş kimyasal çöktürme)” yönteminin baş harflerinin kısaltması olarak kullanılmıştır.

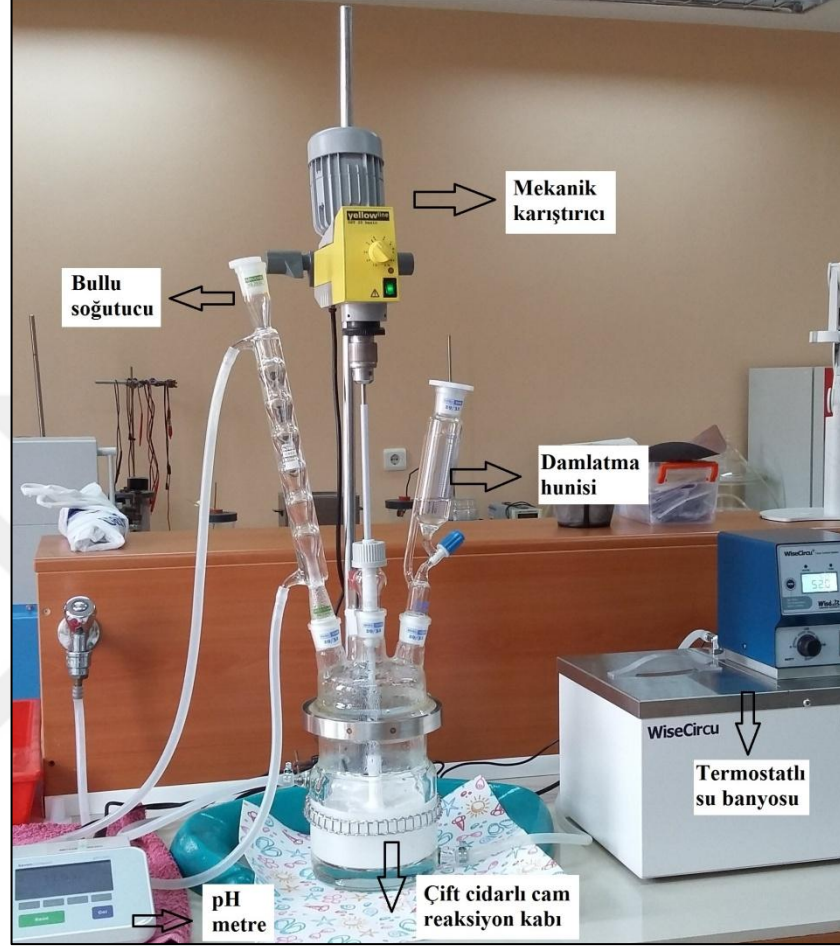
Tablo 3.1: Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile HA tozu üretme kapsamında yapılan ön denemelerde hazırlanan numunelerin kodları ve proses parametrelerinin detayları.

Numune Kodu	Çalışma Koşulları
D-WCP1	Oda sıcaklığı reaksiyon sıcaklığı, hızlı asit damlatma hızı, birkaç damla NH_4OH ilavesi
D-WCP2	Oda sıcaklığı reaksiyon sıcaklığı, yavaş asit damlatma hızı, birkaç damla NH_4OH ilavesi
D-WCP3	Oda sıcaklığı reaksiyon sıcaklığı, hızlı asit damlatma hızı, NH_4OH ilavesi yok
D-WCP4	Oda sıcaklığı reaksiyon sıcaklığı, yavaş asit damlatma hızı, NH_4OH ilavesi yok
D-WCP5	50-60 °C (su banyosu ortamı) reaksiyon sıcaklığı, hızlı asit damlatma hızı, bir miktar NH_4OH ilavesi
D-WCP6	50-60 °C (su banyosu ortamı) reaksiyon sıcaklığı, hızlı asit damlatma hızı, NH_4OH ilavesi yok
D-WCP7	50-60 °C (su banyosu ortamı) reaksiyon sıcaklığı, yavaş asit damlatma hızı, NH_4OH ilavesi yok
D-WCP8	70-80 °C (su banyosu ortamı) reaksiyon sıcaklığı, hızlı asit damlatma hızı, bir miktar NH_4OH ilavesi
D-WCP9	70-80 °C (su banyosu ortamı) reaksiyon sıcaklığı, hızlı asit damlatma hızı, NH_4OH ilavesi yok
D-WCP10	70-80 °C (su banyosu ortamı) reaksiyon sıcaklığı, yavaş asit damlatma hızı, bir miktar NH_4OH ilavesi
D-WCP11	70-80 °C (su banyosu ortamı) reaksiyon sıcaklığı, yavaş asit damlatma hızı, NH_4OH ilavesi yok

3.1.2. Yaş Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Hidroksiapatit (HA) Tozu Üretimi için Gerçekleştirilen Esas Deneyler

Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile HA tozu üretimi için yapılan ön denemelerde, kurulan deney setinin pH ve sıcaklık gibi çok önemli deney parametrelerinin stabil tutulmasında yetersiz kaldığı tespit edilmiştir. Bu duruma bağlı olarak da karakterizasyon sonuçları açısından güvenilir ve objektif yorum yapma imkanı kısıtlanmıştır. Dolayısıyla Şekil 3.1’deki fotoğrafta yer alan deney seti kurulmuş ve HA üretim prosesi uygulanmıştır. Kapalı sistem ile çalışmak suretiyle atmosferden

reaksiyona dahil olabilecek olası gaz (CO_2 vb.) miktarının da minimum düzeye indirilmesi hedeflenmiştir.



Şekil 3.1: Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile hidroksiapatit (HA) tozu üretimi prosesinde kullanılan deney düzeneğinin fotoğrafı.

Şekil 3.1’de görülen deney seti aşağıda maddeler halinde tanımlanmıştır:

✓ Ca kaynağı kalsiyum hidroksit- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ACS Reagent, $\geq 95\%$, Sigma-Aldrich) süspansiyonunun hazırlanması ve daha sonra P kaynağı olan fosforik asit- $\text{H}_3(\text{PO}_4)$ (ACS Reagent, ≥ 85 ağırlık % suda, Sigma-Aldrich) çözeltisi ile karıştırılması işlemleri, çift cidarlı bir cam reaksiyon kabı içerisinde gerçekleştirilmiştir. Çift cidarlı cam reaksiyon kabı, sıcaklığın çözeltinin her yerinde aynı olabilmesini sağlamaktadır.

✓ Reaksiyon sıcaklığının belirlenen değerlerde sabit tutulabilmesi işlevini termostatlı/sirkülasyonlu su banyosu yerine getirmektedir. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suda kısmen çözünme gösteren bir tuzdur ve çözünürlüğü sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Literatürde

[77], $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'nin 25 °C'deki çözünürlük denge sabiti ($k_{\text{çç}}$ ya da k_{sp}) değeri $6,6 \times 10^{-6}$, Ca^{+2} ve 2OH^- iyonlarına (ayrışma) disosiyasyon ısısı (ΔH_T) -17,88 kJ/mol olarak belirtilmektedir. Dolayısıyla reaksiyon sıcaklığı arttıkça çözelti pH'nın daha düşük değerlerde olması beklenmektedir. k_{sp} değerleri eşitlik 3.5'te verilmiş olan Van't Hoff denkleminde [77] faydalanılarak 30 °C reaksiyon sıcaklığı için $5,86 \times 10^{-6}$, 50 °C reaksiyon sıcaklığı için $3,775 \times 10^{-6}$ ve 85 °C reaksiyon sıcaklığı için $\sim 1,97 \times 10^{-6}$ şeklinde hesap edilmiştir. Eşitlikte yer alan R değeri ideal gaz sabitini temsil etmekte olup 8,314 J/mol.K olarak alınmıştır. T ise Kelvin (K) cinsinden reaksiyon sıcaklık değerini göstermektedir. Yapılan çöktürme deneyleri sırasında söz konusu sıcaklık-pH farklılıkları belirgin şekilde gözlemlenmiştir.

$$\ln \frac{k_{\text{sp}}}{k_{\text{sp}}^0} = \frac{\Delta H_T}{R} \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \quad (3.5)$$

- ✓ $\text{H}_3(\text{PO}_4)$ çözeltisinin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonuna hızlı ya da yavaş damlatma hızlarında ilave edilebilmesi için basınç borulu damlatma hunisi kullanılmıştır.
- ✓ Reaksiyon sırasındaki pH ve sıcaklık değişimleri, pH metre ve onunla uyumlu olarak çalışan pH elektrodu ile periyodik aralıklarla kaydedilmiştir.
- ✓ Bullu soğutucu, ısınma sırasında kaybedilen suyun geri kazanılması için su girişi-çıkışı görevini görmektedir.
- ✓ Reaksiyon çözeltisi, mekanik karıştırıcı ile karıştırılmakta olup asidik ve bazik başlangıç malzemelerine karşı dayanıklı ve tepkisiz kalmasından ötürü politetrafloroetilenden (PTFE) yapılmış bir karıştırıcı shaftı kullanılmıştır.

Yaş kimyasal çöktürme yöntemi doğrultusunda üretilen HA tozlarının proses değişkenlerine karşı çok hassas olduğu bilinmektedir. Elde edilen HA tozlarının özelliklerinin, doktora tezinin temelini oluşturan alümina-HA-biyoaktif cam kompozitlerinin özellikleri üzerine olan etkisini inceleyebilmek adına farklı proses parametrelerinin denenmesi öngörülmüştür. Bu bakımdan HA üretimi prosesi kapsamında 3 farklı parametre ile çalışılmıştır. Söz konusu proses parametreleri; asit-alkali reaksiyon sıcaklığı (30 °C, 50 °C ve 85 °C), asit başlangıç malzemesi damlatma

hızı (hızlı damlatma-HD ve yavaş damlatma-YD) ve ısı işlem sıcaklığı (950 °C ve 1250 °C) olarak belirlenmiştir.

Yaş kimyasal çöktürme yolu ile HA tozlarının üretimi Şekil 3.2’de şematik olarak ele alınmış olup deneysel süreçte uygulanan adımlar sırasıyla aşağıda anlatılmıştır:

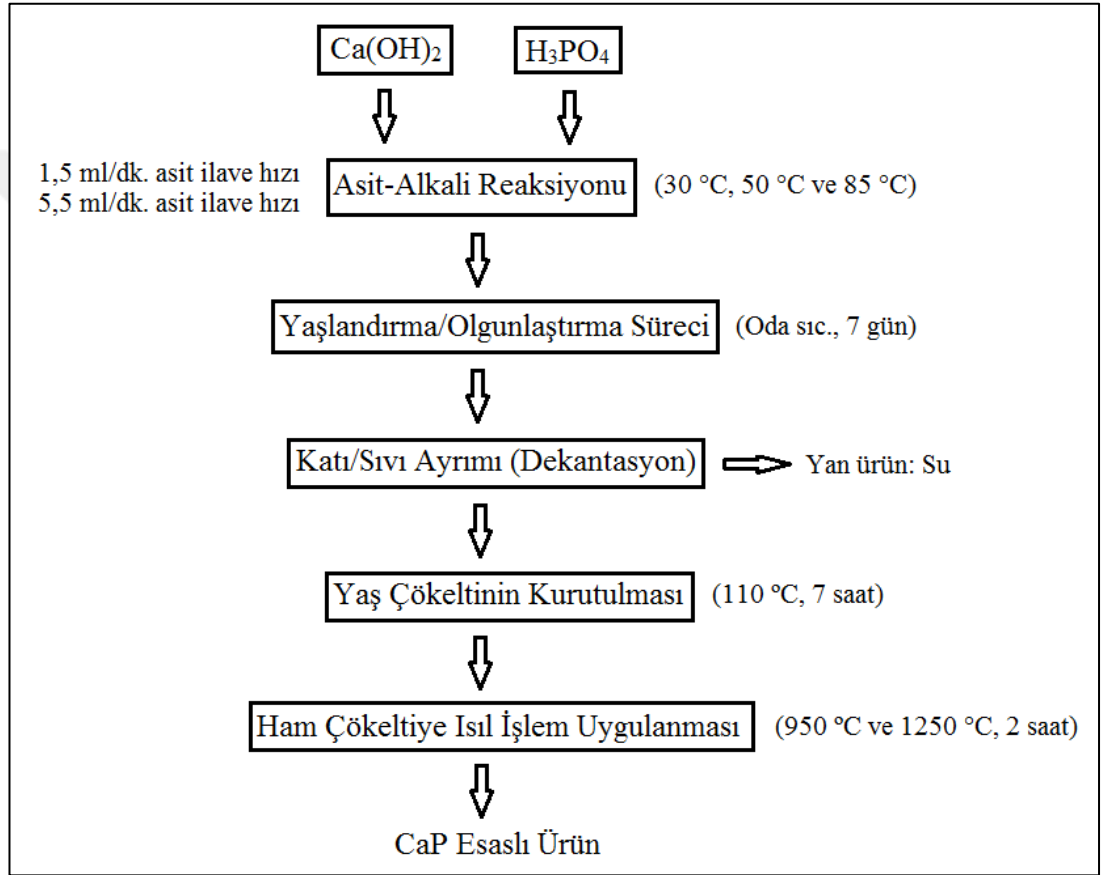
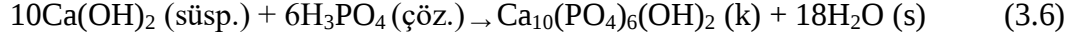
1. Stokiyometrik HA’nın taşıdığı (Ca/P: 1,67) molar oranı ile uyumlu olacak şekilde hesap edilmiş konsantrasyona (2,2 M) sahip Ca(OH)_2 süspansiyonu hazırlanmış ve yeterli homojenitenin elde edilebilmesi için süspansiyon 1 saat mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Yellow Line OST 20 Basic marka/modelli mekanik karıştırıcının karıştırma hızının seviyesi her denemede aynı olacak şekilde (level 4) ayarlanmıştır.

2. Stokiyometrik (Ca/P: 1,67) molar oranı ile uyumlu olacak şekilde hesap edilmiş konsantrasyona (1,33 M) sahip H_3PO_4 çözeltisi hazırlanmış ve halen karıştırılmakta olan Ca(OH)_2 süspansiyonuna basınç borulu damlatma hunisi vasıtasıyla yavaş ve hızlı olarak tanımlanmış damlatma hızlarıyla ilave edilmiştir. Yavaş damlatma (YD) için ~1,5 ml/dak damlatma hızı (5,5 saat toplam damlatma süresi); hızlı damlatma (HD) için ise ~5,5 ml/dak damlatma hızı (1,5 saat toplam damlatma süresi) söz konusudur. Damlatma işlemi süresince alkali süspansiyonu-asit çözeltisi reaksiyon karışımında meydana gelen pH ve sıcaklık değişimleri düzenli olarak pH metreden okunmuştur. Damlatma aşaması sona erdiğinde, karıştırma işlemine yavaş damlatma durumu için 0,5 saat; hızlı damlatma durumu için ise 3,5 saat daha devam edilmiştir.

3. Reaksiyon için tanınan sürenin sona ermesinin ardından yavaş yavaş oluşmaya başlayan katı-sıvı ayrımının belirginleşmesi ve çökelmenin tamamen gerçekleşebilmesi adına yaşlandırma sürecine geçilmiştir. Çökelek ve reaksiyon yan ürünü olan sıvı, ertesi gün çift cidarlı cam reaksiyon kabından ayrı bir behere alınarak 7 gün beklemeye bırakılmıştır.

4. Yaşlandırma için ayrılan sürenin sonunda dekantasyon (katı/sıvı ayrımı) aşamasına geçilmiştir. Alkali-asit reaksiyonu sırasında pH’ı 9’un üzerinde tutmak amacıyla NH_4OH ilavesi yapılmamış olduğundan detaylı bir filtrasyon ve saf suyla yıkama sürecinden ziyade pratik bir dekantasyon işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla başka bir behere dökülen reaksiyon yan ürünü olan sıvının pH değeri, pH metre ve elektrodu yardımıyla ölçülerek hızlı asit damlatma parametresi geçerli olan örnekler için 6,70-7,00

ve yavaş asit damlatma parametresi geçerli olan örnekler için ise 6,90-7,04 olarak tespit edilmiştir. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile $\text{H}_3(\text{PO}_4)$ arasında meydana gelen alkali-asit reaksiyonu, Eşitlik 3.6'da gösterilmiştir. Sulu amonyak çözeltisinin kullanılmaması ve buna bağlı olarak filtrasyon ve yıkama işlem serisine gerek duyulmaması sayesinde deneysel prosedür kısaltılmıştır [33,34,42,43,45,47,48,69,73,75-78]:



Şekil 3.2: Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile HA tozlarının üretimi için uygulanan deneysel sürecin şematik gösterimi.

5. Dekantasyon sonrasında sıvı fazdan ayrılmış olan çökelti, yapısında kalmış olabilecek çözücülerin bir miktar kurutulup uçurulması amacıyla etüvde 7 saat, 110 °C'de bekletilmiştir ve etüvün ısısında soğuması sağlanmıştır. Böylelikle çökelti yarı-yaş olarak tabir edilebilecek bir yapı kazanmıştır.

6. Kurutulan çökeltiler, alümina krozelere yerleştirilerek 950 °C ve 1250 °C’de 2 saat Nabertherm marka LHT 08/17 model yüksek sıcaklık laboratuvar fırınında ısıtma işlemi tabi tutulmuştur. Isıtma ve soğutma hızı, tüm denemelerde 10 °C/dakika’dır.

7. Isıl işlemde çıkan HA numuneleri, seramik bir havan ve tokmak yardımıyla toz haline gelinceye dek manüel olarak öğütülmüştür. Kurutulmuş numuneler genel olarak değerlendirildiğinde; 950 °C’de ısıtma işlemi görmüş olan örneklerin havan ve tokmak ile çok kolay bir şekilde öğütüldükleri ancak 1250 °C’de ısıtma işlemi görmüş olan örneklerin havan ve tokmak ile öğütülme işlemi için oldukça sert ve darbeye karşı mukavemetli oldukları dolayısıyla kolayca öğütülemedikleri gözlemlenmiştir. Bu bakımdan 950 °C’de ısıtma işlemi görmüş olan örnekler, porselen havanda; 1250 °C’de ısıtma işlemi görmüş olan örnekler ise havan öğütücüsünde (mortar grinder) öğütülmüştür. Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile üretimi yapılan HA tozlarının proses değişkenlerine göre kodlamaları ve tanımlamaları Tablo 3.2’de sunulmuştur.

Tablo 3.2: Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile HA tozu üretme deneyleri kapsamında elde edilen numunelerin kodları ve proses parametrelerinin detayları.

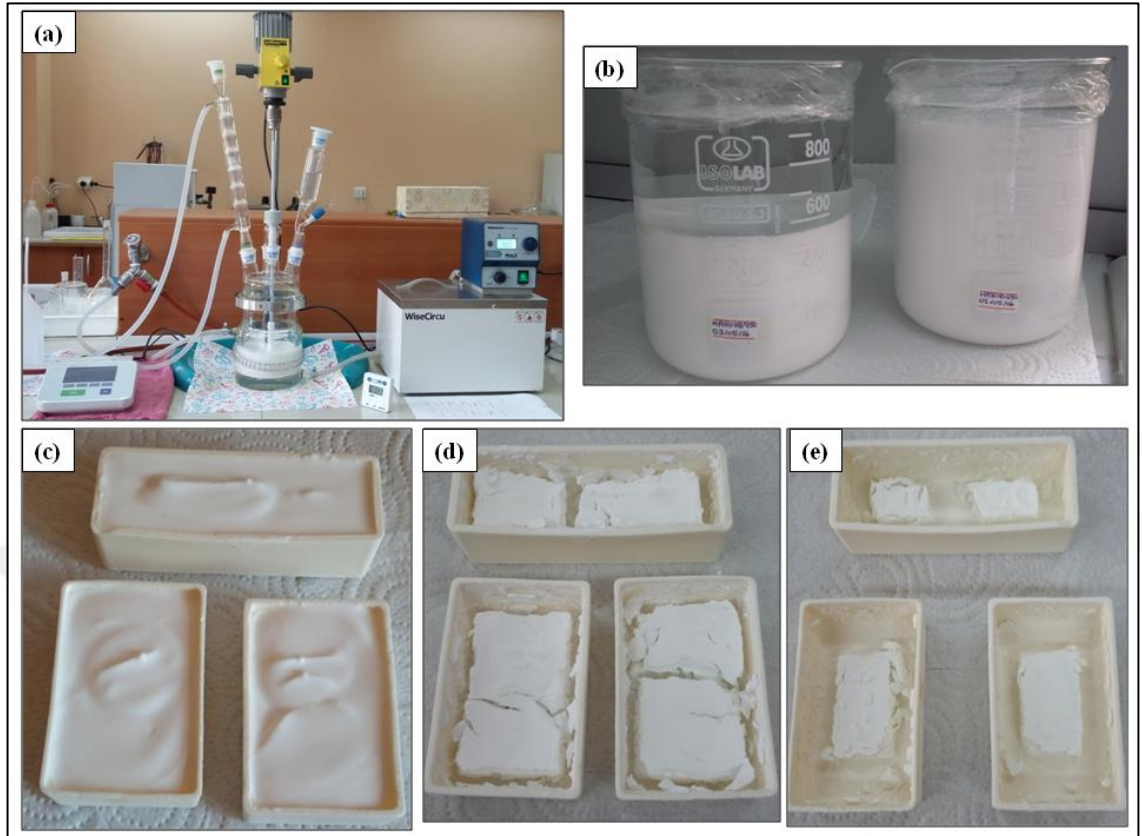
Numune Kodu	Sıcaklık (°C)	Asit Damlatma Hızı	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)
HA30YD950	30	Yavaş	950
HA30HD950	30	Hızlı	950
HA30YD1250	30	Yavaş	1250
HA30HD1250	30	Hızlı	1250
HA50YD950	50	Yavaş	950
HA50HD950	50	Hızlı	950
HA50YD1250	50	Yavaş	1250
HA50HD1250	50	Hızlı	1250
HA85YD950	85	Yavaş	950
HA85HD950	85	Hızlı	950
HA85YD1250	85	Yavaş	1250
HA85HD1250	85	Hızlı	1250

Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile HA tozu üretimi prosesi kapsamında öğütme aşamasına kadar geçen süreçte uygulanan adımlar Şekil 3.3 (a-e)’de fotoğraflarla özetlenmiştir. (a)’da HA üretimi için kullanılan deney düzeneği görülmektedir. (b)’de çöktürme reaksiyonu sonrası ayrı bir beherde yaşılmaya bırakılan kalsiyum fosfat

çökeltilerinin dekantasyon işlemine alınmadan önceki görüntüleri yer almaktadır. Çökelti reaksiyon yan ürünü olan su ile birlikte iki ayrı faz olarak ayırt edilmektedir. Bununla beraber yaşlanma periyodu süresince çökeltme reaksiyonunun devam ettiği yani zamanla kalsiyum fosfat çökeltisinin üzerinde biriken reaksiyon yan ürünü olan su miktarının arttığı (b)'deki numunelerden açıkça anlaşılmaktadır. Kurutulan çökelti ısı işleme girmeden önceki görünümü (c)'de, 950 °C'de ısı işlem gördükten sonraki görünümü (d)'de ve 1250 °C'de ısı işlem gördükten sonraki görünümü ise (e)'de yer almaktadır. Isıl işlem sıcaklığı dikkate alındığında; 1250 °C'de ısı işlem gören çökelti örnekleri ile kıyaslandığında çok daha mukavemetli oldukları gözlemlenmiştir.

1250 °C'de ısı işlem görmüş olan HA numunelerinin 950 °C'de ısı işlem görmüş olan HA örneklerine göre oldukça sert ve mukavemetli olmasından ötürü alümina-HA-biyoaktif cam kompozitlerinin hazırlanması için 1250 °C'de ısı işlem gören HA numuneleri kullanılmıştır. Tablo 3.1'de belirtildiği üzere 1250 °C'de ısı işlem gören 6 grup HA toz numunesi mevcuttur. Bu toz grupları arasından mekanik özellikleri en iyi olan 3 HA toz grubunun alümina-HA-biyoaktif cam kompozitleri için HA bileşeni olarak seçilmesine karar verilmiştir. Söz konusu seçim için basma mukavemeti test sonuçlarının değerlendirilmesinin uygun olacağı düşünülmüştür. Zira HA, gevrek ve kırılgan yapıda bir biyoseramik malzeme olduğu için en iyi basma dayanımı sonuçlarını sergileyen HA numunelerinin kullanılmasının kompozit örneklerinin mekanik özellikleri açısından da faydalı olabileceği öngörülmüştür.

1250 °C'de ısı işlem görmüş her bir HA grubu, öncelikle porselen havan ve tokmak yardımıyla küçük parçalara ayrılmıştır. Söz konusu bu küçük parçalar, havan öğütücüde basınç ve sürtünme etkisine bağlı olarak önce ufalanmış ve zamanla da toz haline getirilmiştir. Öğütme süresi, her 10 g toz numune için 10 dakika olarak uygulanmıştır. Öğütme işleminin daha homojen bir şekilde yapılabilmesi amacıyla her 10 g toz numune için 1 ml etanol kullanılarak yaş ortamda çalışılmıştır. Öğütmeden çıkan tozlar yapıda kalmış olabilecek tüm etanolün uçurulması hedefiyle 110 °C'ye ısıtılmış etüvde 1 saat kurutulmuştur. Etüvden çıkarılan tozlar, 20 dakika oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.3: Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile HA tozu üretimi prosesi kapsamında öğütme aşamasına kadar geçen süreçte uygulanan adımlar; (a) HA üretimi için kurulan deney düzeneği, (b) Kalsiyum fosfat çökeltilerinin dekantasyon işlemine alınmadan önceki görünümü, (c) Kurutma işleminden çıkan yarı yaş durumdaki çökeltilerin ısıtma işlemi uygulanmadan önceki görünümü, (d) 950 °C ve (e) 1250 °C’de ısıtma işlemi gören çökeltilerin görünümü.

Preslenmeye hazır durumdaki HA tozları, MSE Teknoloji marka tek eksenli manuel el presi ve paslanmaz çelik kalıplar kullanmak suretiyle ISO 13779-1 (International Organization for Standardization, Implants for Surgery-Hydroxyapatite-Part 1: Ceramic Hydroxyapatite) standardı [133] uyarınca boy/çap (h/d) oranı ~1,5 olan silindirik peletler haline şekillendirilmiştir. Presleme kademesinde, toz numuneye 2-2,2 ton arasında yük uygulanmıştır. Ham mukavemetteki HA peletleri, esas mukavemetlerini kazanabilmeleri için 1250 °C’de 1 saat Nabertherm marka LHT 08/17 model yüksek sıcaklık laboratuvar fırınında sinterlenmiştir. Tutma sıcaklığına ısıtma ve tutma sıcaklığından oda sıcaklığına soğutma hızı 10 °C/dak’dır. Her bir peletin sinterleme işlemi öncesi ve sonrası çap ve yükseklik değerleri dijital kumpas ve kütle değerleri ise hassas terazi yardımıyla belirlenmiştir. Sinterlenmiş HA peletlerine uygulanan basma mukavemeti test sonuçları ve basma mukavemeti testinden çıkan parçaların kırık yüzeylerine ait mikroyapı görüntüleri Bulgular kısmında sunulmuştur. Yaş kimyasal

çöktürme yöntemi ile HA tozu üretimi prosesi kapsamında öğütme ve silindirik pelet hazırlama işlemleri Şekil 3.4 (a-e)'te fotoğraflarla özetlenmiştir. 1250 °C'de ısıtılma işlemi görmüş HA numunelerinin havan öğütücüsünde öğütülmeden önceki görünümü (a-b)'de, öğütüldükten sonraki görünümü ise (c-d)'de verilmiştir. (e)'de basma mukavemeti testi için hazırlanan silindirik formdaki pelet numunelerin ölçekli fotoğrafı yer almaktadır.



Şekil 3.4: 1250 °C'de ısıtılma işlemi gören HA çökeltilerini havan öğütücüsünde öğütme işlemi (a-d) ve elde edilen tozlardan hazırlanan silindirik peletler (e).

3.2. SOL-JEL YÖNTEMİ İLE α -ALÜMİNA (α -Al₂O₃) TOZU ÜRETİMİ

Saf α -alümina (α -Al₂O₃) tozlarının üretimi, sol-jel yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. α -Al₂O₃ tozlarının üretimi için yapılan deneyler, kullanılan başlangıç malzemeleri ve kurulan deney setinin modifiye edilmesi bakımından iki gruba ayrılmıştır. Bölüm 3.2.1'de anlatılan deney seti, Bölüm 3.2.2'de modifiye edilmiş ve Al₂O₃-HA-biyoaktif cam kompozitlerinde yer alan α -Al₂O₃ tozları, revize edilen deney seti kullanılarak sentezlenmiştir.

3.2.1. Sol-Jel Yöntemi ile α -Alümina (α -Al₂O₃) Tozu Üretimi için Gerçekleştirilen Ön Deneyler

Sol-jel yöntemi ile saf α -alümina (α -Al₂O₃) üretimi için yapılan ön denemelerin ilk etabında, başlangıç malzemesi olarak alüminyum sekonder bütoksit (ASB, Al(OC₄H₉)₃, 97 %, Aldrich) metal alkoksiti kullanılmıştır. ASB, atmosferik koşullarda oldukça

viskoz bir sıvıdır. Havadaki neme karşı çok duyarlıdır ve kolayca hidrolize olmaktadır. Ön deneyler sırasında; ASB'nin tartılması ve peptizleştirici ile reaksiyonu aşamalarında hızlı hidrolize olup kristalleşmesinden ötürü sıkıntılar yaşanmıştır. ASB'nin saf suya aktarılabilmesi için cam pipetle, plastik damlalıkla ve enjektörle denemeler yapılmış ancak her 3 yolda da malzemenin bir kısmı havada kristallenmiş ve kullanılması mümkün olmamıştır.

Sol-jel yöntemi ile saf α -alümina (α -Al₂O₃) üretimi için yapılan ön denemelerin ikinci etabında, başlangıç malzemesi olarak alüminyum izopropoksit (AIP, Al(OC₃H₇)₃, ≥ 98 %, Aldrich) metal alkoksiti kullanılmıştır. AIP'nin havadaki neme karşı duyarlılığı ASB'ye göre daha düşüktür ancak su ortamında oldukça hızlı hidrolize olmaktadır. Üretim prosesi kapsamında, peptizasyon aşamasında HCl, HNO₃ gibi sıkça tercih edilen asit katalizörlerin yerine alüminyum nitrat nonahidrat (Al(NO₃)₃.9H₂O, extra pure, Merck) tercih edilmiştir. Böylelikle hem sisteme giren alüminyum miktarını arttırmak hem de daha az asit kullanımını sağlamak hedeflenmiştir. Bölüm 2.3.1.1'de anlatıldığı üzere ASB alkoksiti ve Al(NO₃)₃.9H₂O metalik tuzu başlangıç malzemesi olarak kullanılabilir. Ancak AIP'nin başlangıç alkoksit malzemesi ve Al(NO₃)₃.9H₂O'nun ise peptizasyon aracı olarak fonksiyon gösterdiği az sayıda çalışma [134,135] mevcuttur. Söz konusu başlangıç malzemelerinden faydalanmak suretiyle α -Al₂O₃ tozu üretimi için gerçekleştirilen ön denemelerde uygulanan aşamalar aşağıda sırasıyla ifade edilmiş olup Tablo 3.3'te ön deneylerde hazırlanan numunelerin kodları ve proses parametrelerinin detayları yer almaktadır:

1. İlk olarak AIP ve Al(NO₃)₃.9H₂O, ayrı beherler içerisinde saf suda çözündürülmüştür. Çözeltiler hazırlanırken literatürde belirtilen (NO₃⁻/Al⁺³) molar oranı dikkate alınmış ve 0,5 ile 2 arasında değişen oranların denemesi yapılmıştır. Çözündürme işlemi sırasında çözeltiler, su banyosu içerisinde 85 °C'ye ısıtılmıştır ve hedef sıcaklığa ulaşıldığında (Al(NO₃)₃.9H₂O) çözeltisi tek bir seferde AIP çözeltisine ilave edilmiştir.
2. Çözeltiler, kıvamlaşma gözlemleninceye dek karıştırılmıştır. Jelleşme tamamlanınca ısıtmaya son verilmiştir ve çözelti yaşılmaya bırakılmıştır. Yaşılandırılan jel, etüvde 110 °C'de kurutma işlemine alınarak rijitlik kazanması ve yapıda kalmış olabilecek uçucuların tamamen uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Tablo 3.3: Sol-jel yöntemi ile α -Al₂O₃ tozu üretme kapsamında yapılan ön deneylerde hazırlanan numunelerin kodları ve proses parametrelerinin detayları.

Numune Kodu	Çalışma Koşulları
D-SA1	ASB + (Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O), 85 °C çalışma sıcaklığı, 80-85 °C'de 45 dakika jelleştirme, 125 °C'de 2 saat kurutma
D-SA2	ASB + (Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O), (NO ₃ ⁻ /Al ⁺³) molar oranı: 1,0 85 °C çalışma sıcaklığı, 80-85 °C'de 45 dakika jelleştirme 110 °C'de 3 saat kurutma
D-SA3	ASB + (Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O), (NO ₃ ⁻ /Al ⁺³) molar oranı: 1,0 85 °C çalışma sıcaklığı, 110 °C'de 2,5 saat kurutma
D-SA4	ASB + (Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O), (NO ₃ ⁻ /Al ⁺³) molar oranı: 1,5 85 °C çalışma sıcaklığı, 80-85 °C'de 45 dakika jelleştirme 110 °C'de 2 saat 20 dakika kurutma
D-SA5	AIP + (Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O), (NO ₃ ⁻ /Al ⁺³) molar oranı: 1,5 85-90 °C çalışma sıcaklığı, 90-95 °C'de 1 saat jelleştirme 110 °C'de 3 saat kurutma
D-SA6	AIP + (Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O), (NO ₃ ⁻ /Al ⁺³) molar oranı: 1,0 85-90 °C çalışma sıcaklığı, 85-87 °C'de 40 dakika jelleştirme 110 °C'de 2 saat 20 dakika kurutma
D-SA7	AIP + Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O), (NO ₃ ⁻ /Al ⁺³) molar oranı: 1,0 85-90 °C çalışma sıcaklığı, 85-87 °C'de 40 dakika jelleştirme 110 °C'de 3 saat 20 dakika kurutma
D-SA8	AIP + (Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O), (NO ₃ ⁻ /Al ⁺³) molar oranı: 1,0 85-90 °C çalışma sıcaklığı, 85-90 °C'de 40 dakika jelleştirme 110 °C'de 2 saat 20 dakika kurutma
D-SA9	AIP + (Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O), (NO ₃ ⁻ /Al ⁺³) molar oranı: 0,6 85-87 °C çalışma sıcaklığı, 85-90 °C'de 20 dakika jelleştirme 110 °C'de 2 saat 20 dakika kurutma
D-SA10	AIP + (Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O), (NO ₃ ⁻ /Al ⁺³) molar oranı: 0,5 85-87 °C çalışma sıcaklığı, 85-90 °C'de 1,5 saat jelleştirme 110 °C'de 2 saat 20 dakika kurutma
D-SA11	AIP + (Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O), (NO ₃ ⁻ /Al ⁺³) molar oranı: 0,86 85-87 °C çalışma sıcaklığı, 85-90 °C'de 20 dakika jelleştirme 110 °C'de 2 saat 20 dakika kurutma
D-SA12	AIP + (Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O), (NO ₃ ⁻ /Al ⁺³) molar oranı: 1,2 85-87 °C çalışma sıcaklığı, 85-90 °C'de 30 dakika jelleştirme 110 °C'de 2 saat 20 dakika kurutma

3. Etüvde kurutulan numuneler, ısıtma işlemi uygulanmadan önce seramik bir havan ve tokmak yardımıyla toz haline gelinceye dek öğütülmüştür. Öğütülen tozlar, alümina krozelere yerleştirilerek 1300 °C'de 1 saat Nabertherm marka LHT 08/17 model yüksek

sıcaklık laboratuvar fırınında ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Isıtma ve soğutma hızı, 10 °C/dakika olarak ayarlanmıştır. Isıtma işleminden çıkan tozlara X-Işını Difraksiyonu (XRD) analizi uygulanmıştır. Analiz sonuçları, elde edilen fazın alümina olduğunu göstermiştir.

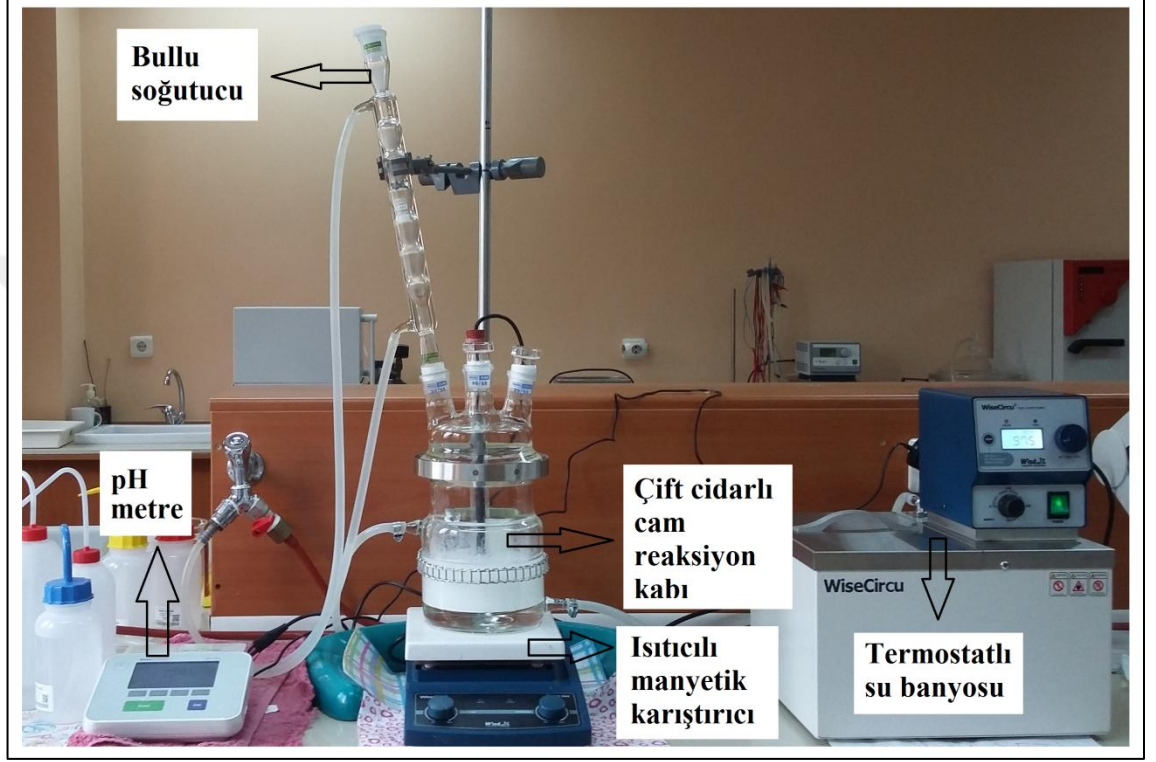
Tablo 3.3'ten de görüldüğü üzere AIP ve $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ başlangıç malzemesi kombinasyonu için çalışma parametreleri kesin olarak belirlenememiş ve ancak düşük verimle üretim yapılabilmektedir. Dolayısıyla peptizasyon aracı olarak $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ yerine konsantrasyon ve kullanılması gereken miktar bakımından kontrolü daha net bir şekilde sağlanabilen hidroklorik asit (HCl) ile çalışılmasına ve alüminyum kaynağı olarak ise AIP metal alkoksitinin kullanılmasına karar verilmiştir.

3.2.2. Sol-Jel Yöntemi ile α -Alümina (α - Al_2O_3) Tozu Üretimi için Gerçekleştirilen Esas Deneyler

Tez çalışması kapsamında üretilen kompozit tozlarının biyoinert seramik bileşeni alüminadır ve alümina üretimi için sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Daha evvel yapılan çalışmalar [8] neticesinde; sol-jel prosesiyle üretimi gerçekleştirilen alümina tozlarının yeterince yüksek basma mukavemeti değerleri göstermediği belirlenmiştir. Dolayısıyla sol-jel yaklaşımının temeli olan çekirdeklenme mekanizmasını destekleyici bir katkının yapılması uygun bulunmuştur. Bu amaçla Bölüm 2.3.2'de anlatıldığı üzere α - Al_2O_3 aşılama tozu kullanılarak çekirdeklenme işleminin aktive edilmesi öngörülmüştür. Sol-jel yöntemi ile böhmit (AlOOH) solü üretimi için kurulan ve Şekil 3.5'te fotoğrafı sunulan deney seti ile ilgili detaylar aşağıda maddeler halinde ifade edilmiştir:

- ✓ Başlangıç malzemesinin hidrolizi ve peptizasyon işlemleri, çift cidarlı cam reaksiyon kabı içerisinde gerçekleştirilmiştir. Çift cidarlı cam reaksiyon kabı, sıcaklığın çözeltinin her yerinde aynı olabilmesini sağlamaktadır.
- ✓ AIP'nin hidroliz reaksiyonu sıcaklığının (90 °C) sabit tutulabilmesi işlevini termostatlı/sirkülasyonlu su banyosu yerine getirmektedir.
- ✓ Reaksiyon sırasındaki pH ve sıcaklık değişimleri, pH metre ve onunla uyumlu olarak çalışan pH elektrodu ile periyodik aralıklarla kaydedilmiştir.

- ✓ Bullu soğutucu, ısınma sırasında kaybedilen suyun geri kazanılması için su girişi-çıkışı görevini görmektedir.
- ✓ Reaksiyon çözeltisi, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla sürekli olarak karıştırılmıştır.



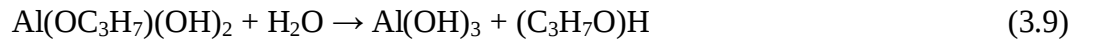
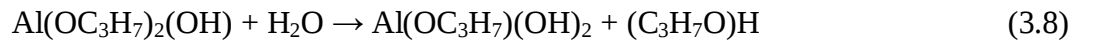
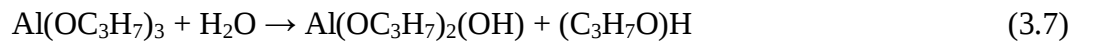
Şekil 3.5: Sol-jel yöntemi ile böhmit (AlOOH) solü üretimi için kurulan deney setinin fotoğrafı.

Sol-jel yöntemi ile alümina tozlarının üretimi Şekil 3.6’da şematik olarak ele alınmış olup deneysel süreçte uygulanan adımlar sırasıyla aşağıda anlatılmıştır:

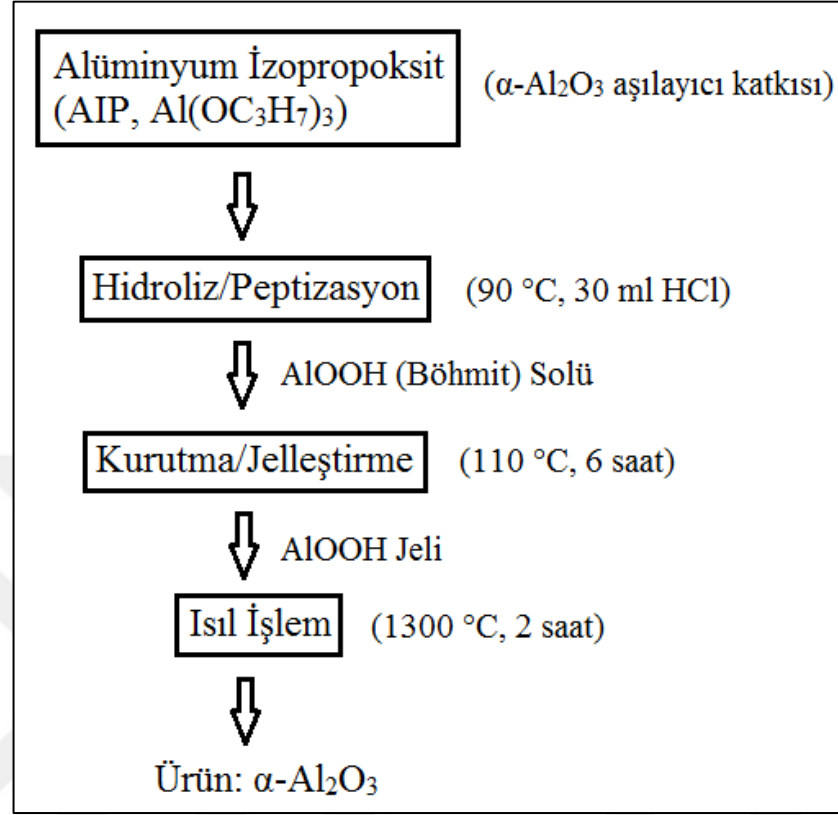
1. Öncelikle başlangıç hammaddesine hidroliz işlemi uygulanmıştır. Tez çalışması kapsamında alümina eldesi için başlangıç malzemesi olarak Bölüm 3.2.1’de ifade edildiği üzere alüminyum izopropoksit (AIP, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $\geq 98\%$, Aldrich) tercih edilmiştir. AIP kolaylıkla hidroliz olabilen ve sık kullanılan bir metal alkoksit olup sol-jel prosesi ile alümina üretiminde kısa sürede verimli sonuçlar sunmaktadır. Yoldaş [8,101] prensibine bağlı kalınarak hidroliz reaksiyonu için ihtiyaç duyulan su ile hidroliz edilecek başlangıç malzemesi yani AIP miktarı arasındaki molar oran $[\text{n}(\text{H}_2\text{O})/\text{n}(\text{AIP})]$ 100 olarak ayarlanmıştır. 0,278 mol AIP’yi hidroliz edebilmek için 500 ml saf su kullanılmıştır. Aşılacağı görevini üstlenen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Aluminiumoxid 90

aktiv neutral, (0,063-0,200 mm), (70-230 mesh ASTM), Merck) tozu hidroliz edilen AIP başlangıç malzemesinin ağırlıkça miktarının % 0'ı, % 3'ü (1,7 g) ve % 6'sı (3,4 g) oranlarında AIP tozuna katılarak karıştırılmıştır. Aşıl原因ıcı α -Al₂O₃ tozu reaksiyon sistemine dahil edilmeden evvel her 1 g için 3 dakika olacak şekilde porselen havanda elle öğütölerek inceltölmüştür. Peptizasyon aracı olarak hidroklorik asit (HCl, 37 % puriss, Riedel-de Haën) çözeltisinden yararlanılmıştır. Hidroliz ve peptizasyon reaksiyonları Şekil 3.5'te görölün deney setinde bir arada sürdürölümüştür.

2. AIP başlangıç malzemesinin hidrolizi sonucunda “*Böhmite (AlOOH)*” fazı oluşmaktadır. Açığa çıkan ROH yapıları, buharlaşarak reaksiyon ortamından ayrılmaktadır. AIP'nin hidroliz reaksiyonu için 90 °C'de çalışılmıştır. Literatürde [8,101,102,104], 80 °C'nin altındaki sıcaklık değölerinde çalışıldığında (3.7)-(3.9) reaksiyonları uyarınca “*Bayerite (Al(OH)₃)*” fazının oluştuğu ve bu fazın daha sonra peptize edilemediği için alümina üretiminde sıkıntı yarattığı belirtilmektedir. Termostatlı su banyosu yardımıyla 90 °C'ye ısıtılan ve söz konusu sıcaklıkta çift cidarlı cam reaksiyon kabı içerisinde sabit tutulan saf suya α -Al₂O₃ aşıl原因ıcı ile karıştırılmış AIP tozu yavaş yavaş ilave edilmiştir. AIP ve α -Al₂O₃ aşıl原因ıcı tozunun katı-katı olarak birlikte karıştırılıp aynı anda saf suya ilave edilmesi sayesinde çekirdekletirici tozun çökölme durumunun da önünde geçölmüştür. Hammaddenin suya katılma işleminden sonra 1 saat karıştırma yapılmıştır.



Peptizasyon aracı olarak 3M'lık toplamda 30 ml HCl çözöltesi, halen hidroliz edilmekte olan AIP çözöltesine 30 dakika aralıklarla ilave edilmiştir ve (3.10) reaksiyonu neticesinde AlOOH solü hazırlanmıştır. AlOOH solü, α -Al₂O₃ aşıl原因ıcı katkısının olmadığı durumda yarı saydam bir görölümüne sahiptir ancak katkı yapılan deneylerde beyaz renk bir görölüm kazanmaktadır. Beyaz rengin tüm çözöltide hakim olması ve çift cidarlı cam reaksiyon kabının dibinde çököltilerin olmaması aşıl原因ıcının homojen olarak dağıtıldığını göstermiştir. Hazırlanan AlOOH solü, ertesi gün ayrı bir behere aktarılmıştır.



Şekil 3.6: Sol-jel yöntemi ile $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tozlarının üretimi için uygulanan deneysel sürecin şematik gösterimi.

3. AlOOH solları ısıtma işlemi görmeyen önce bir ön kurutma diğer bir tanımla jelleştirme aşamasına alınmıştır. Bu amaçla, katkı ve katkısız AlOOH solları, 110 °C’de 6 saat etüvde tutulmuştur. Böylelikle AlOOH sollarının yapısında kalmış olabilecek çözücülerin ve uçucu bileşenlerin (metal alkoksit bünyesindeki ROH grupları) büyük ölçüde uzaklaştırılmasıyla kısmen rijitlik kazanmaları sağlanmıştır.

4. AlOOH jelleri, alümina krozelere yerleştirilerek 1300 °C’de Nabertherm marka LHT 08/17 model yüksek sıcaklık laboratuvar fırınında ısıtma işlemi görmüştür. 1300 °C’ye ısıtma ve 1300 °C’den soğutma hızı 10 °C/dak olup bu sıcaklıkta tutma süresi ise 2 saattir. 1300 °C, alümina fazının tek kararlı formu olan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ’e (korundum) dönüşüm için gerekli olan limit sıcaklık değeri olarak bilinmektedir [8].

5. Isıtma işlemi sonrası elde edilen beyaz renkteki düzensiz şekilli tozlar, havan öğütücü kullanılarak öğütülmüştür. Öğütme süresi, her 10 g toz numune için 20 dakika şeklinde

uygulanmak suretiyle çok ince tozlar elde edilmiştir. Üretilen tozların kodlaması, % ağırlıkça α -Al₂O₃ aşılama miktarı göz önünde bulundurularak yapılmıştır. “SA-0” α -Al₂O₃ aşılama katkısı yapılmamış olan, “SA-3” kullanılan AIP başlangıç malzemesi miktarının ağırlıkça % 3’ü ve “SA-6” ise kullanılan AIP başlangıç malzemesi miktarının ağırlıkça % 6’sı oranında α -Al₂O₃ aşılama katkısı yapılarak üretilen α -Al₂O₃ örneklerini temsil etmektedir.

3.3. KLASİK ERGİTME-SU VERME YÖNTEMİ İLE BİYOAKTİF CAM TOZU ÜRETİMİ

Biyoaktif cam tozlarının üretimi, klasik ergitme-su verme (conventional melt-quenching) yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Biyoaktif cam malzeme kompozisyonu olarak ağırlıkça % 45 SiO₂, % 24,5 CaO, % 24,5 Na₂O ve % 6 P₂O₅ içeriğine sahip olan “45S5 (Biyocam-Bioglass®)” seçilmiştir. Biyoaktif cam malzemelerin üretimi; toz bileşenlerin karıştırılması, harmanın ergitilmesi ve eriyiğe su verme olmak üzere üç temel aşamadan oluşmaktadır. 45S5 biyocam kimyasal bileşimini elde edebilmek için yüksek safiyetteki silika (SiO₂, 99,8 %, Aldrich), kalsiyum karbonat (CaCO₃, Reagent Plus, Sigma-Aldrich), sodyum karbonat (Na₂CO₃, Reagent Plus, ≥ 99,5 %, Sigma-Aldrich) ve sodyum fosfat (Na₃PO₄, 96 %, Aldrich) kullanılmıştır [125,129]. Klasik ergitme-su verme yöntemi ile biyoaktif cam tozlarının üretimi için uygulanan adımlar sırasıyla aşağıda anlatılmıştır:

1. Öncelikle söz konusu cam harmanı bileşenlerinden ne miktarda kullanılması gerektiğine dair hesaplamalar yapılmıştır. Bu amaçla; ergitme sırasında meydana gelen (3.11) ile (3.12)’deki kalsinasyon reaksiyonları ile (3.13)’teki parçalanma reaksiyonu dikkate alınmıştır.



2. Yukarıda verilmiş olan reaksiyonlara bağlı olarak yapılan hesaplamalar sonucunda; 100 g biyoaktif cam tozunun elde edilebilmesi için 43,1726 g CaCO₃, 28,4555 g

Na_2CO_3 , 13,86 g Na_3PO_4 ve 45 g SiO_2 kullanılması gerektiği belirlenmiştir. Diğer bir deyişle, 100 g cam ürün için hazırlanması gereken toplamda 130,4881 g toz cam harmanına ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak toz hammaddeleri karıştırmak için kullanılan turbula karıştırıcının hazne hacmi göz önünde bulundurularak 13,0488 g'lık harmanlar ile çalışılmıştır. Söz konusu miktar, 100 g ürünün 1/10'una denk gelmektedir. Böylelikle her bir parti toz karışımında 4,31726 g CaCO_3 , 2,8455 g Na_2CO_3 , 1,386 g Na_3PO_4 ve 4,5 g SiO_2 mevcuttur. Deneyler esnasında; yapılan tartımlar ile hesap edilen teorik miktarlar arasında 0,0397-0,001 g değerinde tartım farklarının olduğu tespit edilmiştir. Bu duruma kullanılan SiO_2 tozlarının çok ince partiküllü olmasının, uçuşma göstermesinin ve çok hızlı bir şekilde nem kaptığı için tartım sırasında sapmalara yol açmasının neden olduğu düşünülmektedir. Hassas terazideki ölçümlerin mümkün olduğunca seri tamamlanması ve tartımların sık sık tekrar edilmesiyle bahsedilen madde kayıplarının önüne geçilmeye çalışılmıştır.

3. 13,0488 g'lık her bir cam harmanı, olası kirlenmelerin önlenmesi adına ağız sıkıca kapanan polietilen (PE) kaplar içerisinde turbula karıştırıcı kullanılarak 20 dakika karıştırılmıştır.

4. Cam harmanını ergitme işlemi 1250 °C, 1300 °C ve 1350 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Ergitme işlemi için camın soğutma prosesine uygun tasarımıdaki, Lenton Furnaces marka UAF 15/10 model ve kapağı önden yukarı doğru açılan, S tipi (90% Pt - 10% Rh-Pt) ısı çifti (thermocouple) kontrollü kül fırını kullanılmıştır. Olası kirlenmelerin engellenebilmesi için cam harmanı, % 100 platinden yapılmış kroze içerisinde ergitilmiştir. Kroze her bir denemede krozenin yaklaşık 3/4'ünü dolduracak kadar ~ 4,35 g harman tozu konulmuştur. Hedef sıcaklığa ulaşma hızı her bir ergitme işleminde takip edilmiş olup 1250 °C için 19 dakika, 1300 °C için 21 dakika ve 1350 °C için 24 dakika olarak belirlenmiştir. Ergitme sıcaklığındaki tutma süresi ise 3 saattir.

5. Cam harmanı eriyiğini ani soğutmak yani cam eriyiğine su vermek için buzlu soğuk su hazırlanmıştır. Buzlu soğuk su ortamının sıcaklığı, cam eriyiği dökülmeden önce (~ 4,5-5 °C) ve sonra (~ 6-7 °C) termometre ile ölçülmüştür ve her deneme için benzer değerler tespit edilmiştir. Ergitme süresi sonunda kül fırınından birkaç saniye içerisinde çıkarılan platin kroze, doğrudan buzlu soğuk suya daldırılmış ve buzlu soğuk sudan

alınan krozenin dibine kısmen yapışık vaziyette cam fazının oluştuğu görülmüştür. Söz konusu cam fazı, spatül yardımıyla hafif darbelerle kazınarak ayrılmış ve saklamaya alınmıştır. Ergitme-su verme prosesi sonucunda bir denemede elde edilen cam ürün miktarı 3,2-3,5 g arasındadır. Numune kodlamaları ergitme sıcaklığı (1250 °C, 1300 °C ve 1350 °C) dikkate alınarak yapılmış ve örnekler “**BAG-1250**”, “**BAG-1300**” ve “**BAG-1350**” şeklinde tanımlanmıştır. Kodlamadaki BAG, bioactive glass (biyoaktif cam) teriminin kısaltmasını temsil etmektedir.

6. Cam harmanını ergitme ve ardından ani soğutmayı takiben üretilen biyoaktif cam parçaları, havan öğütücü kullanılarak öğütülmüştür. Öğütme süresi, her 10 g toz numune için 30 dakika şeklinde uygulanmak suretiyle biyoaktif cam tozları hazırlanmıştır.

Tüm deneyler sırasında gerekli iş güvenliği önlemleri (yüksek sıcaklığa dayanıklı maske-kıyafet, yanmaz örtü vb.) sağlanmış olup cam harmanını ergitme-su verme deneyleri için kullanılan çalışma ortamı ve biyoaktif cam tozlarını elde etme sürecine ait fotoğraflar Şekil 3.7 (a-ı)’de sunulmuştur. (a)’da cam harmanını oluşturan toz haldeki hammaddeler, (b)’de hammaddelerin karıştırıldığı turbula karıştırıcı, (c)’de platin kroze içerisine konulan cam harmanı, (d)’de cam harmanının ergitildiği platin krozenin kül fırınından çıkarılma anı, (e-f)’de ani soğutma amacıyla buzlu soğuk suya atılmış ve taban kısmında cam fazı meydana gelmiş olan platin kroze, (g)’de platin kroze tabanından ayrılan cam parçaları, (h)’de cam parçalarını öğütmek için kullanılan havan öğütücü ve (ı)’da havan öğütücüde öğütüldükten sonra elde edilen cam tozları görülmektedir. BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 numunelerine ait karakterizasyon sonuçları Bulgular kısmında anlatılmıştır.

Ergitme işlemi için kullanılan platin kroze periyodik aralıklarla (genellikle 3 ergitme çalışması sonunda) temizlenmiştir. Bu amaçla, platin krozeye yapışmış durumdaki kirlilikleri kapatacak miktarda sodyum karbonat (Na_2CO_3) kroze içerisine yaydırılarak konulmuştur. 1000 °C’de 45-50 dakika beklemek suretiyle Na_2CO_3 ’ün ergimesi sağlanmış olup eriyik kül fırınından çıkarıldığı gibi çelikten yapılmış bir kaba dökülmüştür. Döküm sonrasında platin kroze, içerisine yapışmış olarak kalan Na_2CO_3 parçalarının ayrılması için kaynar su ile temizlenmiştir. Son olarak platin kroze, tüm kirliliklerden arındırılmış bir duruma ulaşması için sıcak seyreltik HCl çözeltisi

içerisinde bir müddet bekletilmiştir. Sonrasında bolca su ile durulanan ve saf sudan geçirilen platin kroze, kurularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.7: (a-c) cam harmanının hazırlanması, (d-f) cam harmanını ergitme ve eriyiği ani soğutma aşamaları, (g-i) ani soğutma sonucu elde edilen cam parçalarının havan öğütücüde toz formuna ulaştırılması.

3.4. ALÜMİNA-HİDROKSİAPATİT-BİYOAKTİF CAM KOMPOZİT YAPILARININ HAZIRLANMASI

Alümina-hidroksiapatit-biyoaktif cam toz bileşenlerinden oluşan üçlü kompozitlerin meydana getirilmesi için uygun miktarlarda tartılan tozları karıştırma, presleme ve ardından sinterleme işlemleri takip edilmiştir. Üçlü kompozit yapılarını oluşturan α - Al_2O_3 , HA ve biyoaktif cam bileşenlerine ait numune grupları Tablo 3.4'te özet halinde verilmiştir.

Her bir üçlü kompozit grubu için ağırlıkça % 80 HA, % 10 α -Al₂O₃ ve % 10 biyoaktif cam içeren 10 g miktarında toz karışımları hazırlanmış ve olası kirlenmelerin önüne geçebilmek için karıştırma işlemleri PE kaplar içerisinde yapılmıştır. Karıştırma işlemi için turbula karıştırıcıdan faydalanılmış olup her bir 10 g'lık kompozit tozu için 20 dakika karıştırma süresi tanınmıştır. Karıştırılmış ve preslenmeye hazır durumdaki kompozit tozları, MSE Teknoloji marka tek eksenli manuel el presi ve paslanmaz çelik kalıplar kullanmak suretiyle 2 g kütleyle sahip silindirik peletler haline şekillendirilmiştir. Presleme kademesinde, kompozit tozlarına 2-2,2 ton arasında yük uygulanmış olup her bir kompozit yapı grubu için boy/çap (h/d) oranı 1,1-1,2 arasında değişen 5 adet pelet üretilmiştir. Presleme işlemi sonrasında ham mukavemet edinen üçlü kompozit peletleri, esas mukavemetlerini kazanabilmeleri için 1250 °C'de 1 saat Nabertherm marka LHT 08/17 model yüksek sıcaklık laboratuvar fırınında sinterlenmiştir. Tutma sıcaklığına ısıtma ve tutma sıcaklığından oda sıcaklığına soğutma hızı 10 °C/dak'dır. Her bir peletin sinterleme işlemi öncesi ve sonrası çap ve yükseklik değerleri dijital kumpas ve kütle değerleri ise hassas terazi yardımıyla belirlenmiştir. Üçlü kompozit peletlerinin oluşturulma süreci Şekil 3.8 (a-f)'de fotoğraflarla özetlenmiş olup Tablo 3.5'te hazırlanmış kompozit yapılarına ait numune kodları ile tanımlamaları detaylı olarak sunulmuştur.

Tablo 3.4: Hazırlanan alümina-hidroksiapatit-biyoaktif cam kompozit yapılarının numune gruplandırmasına yönelik özet gösterim.

Hidroksiapatit (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂) numune grupları	Alümina (α -Al ₂ O ₃) numune grupları			Biyoaktif cam numune grupları
	SA-0 (A1)	SA-3 (A2)	SA-6 (A3)	
HA30YD1250 (H1)	A1-H1-B1 A1-H1-B2 A1-H1-B3	A2-H1-B1 A2-H1-B2 A2-H1-B3	A3-H1-B1 A3-H1-B2 A3-H1-B3	BAG-1250 (B1)
HA50HD1250 (H2)	A1-H2-B1 A1-H2-B2 A1-H2-B3	A2-H2-B1 A2-H2-B2 A2-H2-B3	A3-H2-B1 A3-H2-B2 A3-H2-B3	BAG-1300 (B2)
HA85HD1250 (H3)	A1-H3-B1 A1-H3-B2 A1-H3-B3	A2-H3-B1 A2-H3-B2 A2-H3-B3	A3-H3-B1 A3-H3-B2 A3-H3-B3	BAG-1350 (B3)



Şekil 3.8: Üçlü kompozit peletlerinin oluşturulması sürecinde takip edilen adımlar; (a-b) kompozit tozu bileşenlerinin ayrı ayrı tartılması ve karıştırılması, (c-d) kompozit tozlarının şekillendirilmesinde kullanılan paslanmaz çelik kalıplar ve tek eksenli el presi, (e-f) preslenmiş ham peletlerin ölçekli görüntüleri, (g-h) peletlerin 1250 °C’de sinterlenmesi için kullanılan yüksek sıcaklık laboratuvar fırını ve peletlerin fırın içi yerleşim düzenine ait bir görüntü, (ı-j) sinterleme sonrası peletlerin ölçekli görüntüleri.

Tablo 3.5: Hazırlanan alümina-hidroksiapatit-biyoaktif cam kompozit yapılarının numune kodları ve kodlara ait tanımlamalar.

Kompozit Yapı Kodu	Kodun Tanımlaması
A1H1B1	SA0 - HA30YD1250 - BAG1250
A1H1B2	SA0 - HA30YD1250 - BAG1300
A1H1B3	SA0 - HA30YD1250 - BAG1350
A1H2B1	SA0 - HA50HD1250 - BAG1250
A1H2B2	SA0 - HA50HD1250 - BAG1300
A1H2B3	SA0 - HA50HD1250 - BAG1350
A1H3B1	SA0 - HA85HD1250 - BAG1250
A1H3B2	SA0 - HA85HD1250 - BAG1300
A1H3B3	SA0 - HA85HD1250 - BAG1350
A2H1B1	SA3 - HA30YD1250 - BAG1250
A2H1B2	SA3 - HA30YD1250 - BAG1300
A2H1B3	SA3 - HA30YD1250 - BAG1350
A2H2B1	SA3 - HA50HD1250 - BAG1250
A2H2B2	SA3 - HA50HD1250 - BAG1300
A2H2B3	SA3 - HA50HD1250 - BAG1350
A2H3B1	SA3 - HA85HD1250 - BAG1250
A2H3B2	SA3 - HA85HD1250 - BAG1300
A2H3B3	SA3 - HA85HD1250 - BAG1350
A3H1B1	SA6 - HA30YD1250 - BAG1250
A3H1B2	SA6 - HA30YD1250 - BAG1300
A3H1B3	SA6 - HA30YD1250 - BAG1350
A3H2B1	SA6 - HA50HD1250 - BAG1250
A3H2B2	SA6 - HA50HD1250 - BAG1300
A3H2B3	SA6 - HA50HD1250 - BAG1350
A3H3B1	SA6 - HA85HD1250 - BAG1250
A3H3B2	SA6 - HA85HD1250 - BAG1300
A3H3B3	SA6 - HA85HD1250 - BAG1350

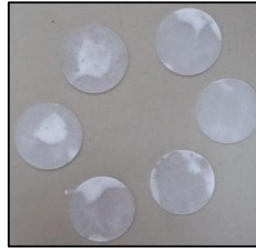
3.5. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

3.5.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi

Yaş kimyasal çöktürme yöntemiyle üretilen HA tozlarının, sol-jel tekniğiyle sentezlenen α -Al₂O₃ tozlarının, klasik ergitme-su verme yoluyla elde edilen biyoaktif cam tozlarının ve üç bileşenli kompozit tozlarının kimyasal faz analizi için X-Işını Difraksiyonu (XRD) analizleri uygulanmıştır. XRD analizleri için Rigaku D/Max-2200/PC marka cihaz ve monokromatik Cu-K α ışını kullanılmıştır.

3.5.2. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Işın (FT-IR) Analizi

Yaş kimyasal çöktürme yöntemiyle üretilen HA tozlarının, sol-jel tekniğiyle sentezlenen α -Al₂O₃ tozlarının, klasik ergitme-su verme yoluyla elde edilen biyoaktif cam tozlarının ve üç bileşenli kompozit tozlarının moleküler bağ özelliklerini karakterize edebilmek için Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Işın (FT-IR) analizleri gerçekleştirilmiştir. FT-IR analizleri için Perkin Elmer marka Spectrum 100 model FT-IR Spektrometresi kullanılmıştır. FT-IR analizi yapılacak olan numuneler, KBr (potasyum bromür) pelet/disk yöntemi doğrultusunda çok ince peletler formunda hazırlanmıştır. Peletler oluşturulurken 1'e 100 oranı dikkate alınmış ve her bir pelet için 0,001 g numune ile 0,1 g KBr karıştırılmıştır. Agat havan içerisinde öğütülerek kaynaşmaları sağlanan numune ve KBr toz karışımları, paslanmaz çelik kalıp ve manuel el presi yardımıyla 8 MPa basınç altında 2 dakika tutulmak suretiyle çok ince şeffaf pelet formuna getirilmiştir. Analizler, 4000-400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiş olup her bir numune çekimi için 9 tarama yapılmıştır [51,59]. FT-IR analizine girecek numune ile karıştırılarak hazırlanan KBr peletlerinin görünümü Şekil 3.9'daki fotoğrafta verilmiştir.



Şekil 3.9: FT-IR analizine girecek toz numune ile karıştırılarak hazırlanan KBr peletleri.

3.5.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA)

Yaş kimyasal çöktürme yöntemiyle üretilen HA tozlarının, sol-jel tekniğiyle sentezlenen α -Al₂O₃ tozlarının ve klasik ergitme-su verme yoluyla elde edilen biyoaktif cam tozlarının termal açıdan analizi, Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) sistemlerinden yararlanılarak yapılmıştır. DTA-TGA analizleri için TA marka SDT Q600 model DTA-TGA cihazı kullanılmıştır. Numunelerin yerleştirildiği alümina krezeler silindirik şeklinde olup 6.6×10^{-3} m çap, 4.2×10^{-3} m yükseklik ve 5×10^{-4} m et kalınlığına sahiptir. Alümina krezeler cihaza üstü açık olarak konulmuştur. Referans maddesi tüm DTA analizleri için aynı boyut ölçülerini taşıyan içi boş ve kapaksız alümina krezelerdir. Deneylerde başlangıç sıcaklığı, oda sıcaklığıdır. Ulaşılan maksimum sıcaklık ise HA85HD950 numunesi hariç tüm denemelerde 1250 °C olarak tanımlanmıştır. HA85HD950 örneği için analiz 950 °C’de yapılmıştır. DTA-TGA karakterizasyonuna alınan örneklerin miktarı, numuneye bağlı olarak 25 mg ile 60 mg arasında değişmektedir. Analizler, kuru hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Gaz akış hızı 100 ml/dakika ve ısıtma hızı 10 °C/dakika olarak uygulanmıştır.

3.5.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) Analizleri

Yaş kimyasal çöktürme yöntemiyle üretilen HA tozlarının, sol-jel tekniğiyle sentezlenen α -Al₂O₃ tozlarının, klasik ergitme-su verme yoluyla elde edilen biyoaktif cam tozlarının ve üç bileşenli kompozit tozlarının morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca HA peletlerine ve üç bileşenli kompozit peletlerine uygulanan basma mukavemeti testleri sonucunda açığa çıkan parçaların kırık yüzey morfolojileri de SEM analizi yapılarak incelenmiştir. SEM analizleri için FEI marka Quanta 450 FEG ve Jeol marka JSM 5600 model SEM cihazları kullanılmıştır. Karbon ve bakır altlıklar üzerine yerleştirilen numunelerin yüzeyleri, iletkenliğin sağlanabilmesi için SC7620 Sputter Coater kaplama ünitesinde altın-palladyum (% 60 Au - % 40 Pd) karışımı ile kaplanmıştır. SEM ile mikroyapı karakterizasyonu yapılan bölgelerin elementel analiz taraması için SEM ile uyumlu olarak çalışan EDAX ve IXRF Systems (550i) marka yarı-kantitatif Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) sistemlerinden faydalanılmıştır.

3.5.5. % Açık Gözeneklilik, % Su Emme ve Bulk Yoğunluk Özelliklerinin Belirlenmesi

Malzemelerin gözenekliliği, mekanik özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Aynı zamanda ısı iletimi-yalıtımı, kimyasal kararlılık (korozyon) gibi yönler açısından da porozitenin farklı etkileri olabilmektedir. Bu bakımdan, malzemenin kullanım koşullarının doğru bir şekilde belirlenebilmesi için gözeneklilik değerinin tespiti önem taşımaktadır. % Açık gözeneklilik, % su emme ve bulk yoğunluk özellikleri Arşimet Prensibi doğrultusunda tayin edilebilmektedir. Prensip, pelet formundaki yapının bünyesinde yer alan açık gözeneklerin su ile doldurulması ve yoğunluk hesabı yapılırken katı hacminin yanısıra açık gözenek hacminin de dikkate alınmasına dayanmaktadır [8].

Sinterlenmiş HA ve üç bileşenli kompozit peletlerinin % açık gözeneklilik, % su emme ve bulk yoğunluk özelliklerinin belirlenebilmesi için suda kaynatma yöntemi takip edilmiştir. Sinterlenmiş HA peletleri için numune grubu başına 1 örnek; üçlü kompozit peletleri için ise numune grubu başına 3 örnek test edilmiştir. Test numuneleri öncelikle hassas terazide tartılarak kuru haldeki ağırlık değerleri (M_K) bulunmuştur. Ardından, sinterlenmiş peletler, tüm numunelerin rahatça kaynama etkisine maruz kalabileceği genişlikte ve içi saf su ile doldurulmuş bir kaba bütün yüzeyleri homojen olarak saf suyla temas halinde olacak şekilde daldırılmıştır. Isıtıcılı manyetik karıştırıcının üzerine yerleştirilmiş kabın üstü elverişli bir kaynama ortamı sağlanabilmesi adına kapalı tutulmuş ve kaynama boyunca kaybedilen saf su, kaynamış saf su ilavesinde bulunularak belirli aralıklarla tolare edilmiştir. Kaynamanın yaratacağı kapiler basınç etkisiyle numune bünyesindeki gözeneklerin suyla dolması hedeflenmiştir. 2 saatlik kaynama süresi sonunda, saf su içerisindeki numuneler soğumaya bırakılmıştır. Saf suyun sıcaklığı oda sıcaklığına ulaştığında; numuneler, nemli bir bez üzerine tek tek aktarılmıştır ve yüzeylerindeki su filmi yine nemli bez yardımıyla hafifçe giderilmiştir. % Açık gözeneklilik, % su emme ve bulk yoğunluk özelliklerinin belirlenebilmesi için AND marka GR 200 model hassas terazi ile uyumlu olarak çalışan AND AD-1653 Yoğunluk Ölçüm Kiti kullanılmıştır. Şekil 3.10'da söz konusu kit ile yapılan ölçümlere yönelik bir görüntü yer almaktadır. Nemli bez ile yüzeylerindeki su filmi alınmış olan numuneler, yoğunluk ölçüm kitinin kuru haznesine konularak su emmiş yani doymuş ağırlık (M_D) değerleri okunmuştur. Numuneler suya daldırılmış vaziyetteki delikli

hazneye konularak suyun kaldırma kuvveti etkisinin dikkate alındığı saf su ortamındaki ağırlıkları belirlenmiş ve böylelikle askı ağırlığı (M_A) değerleri elde edilmiştir.



Şekil 3.10: % Açık gözeneklilik, % su emme ve bulk yoğunluk özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan ve hassas terazi ile uyumlu olarak çalışan yoğunluk ölçüm kitinin fotoğrafı.

% Açık gözeneklilik, % su emme ve bulk yoğunluk hesaplarını yapabilmek için sırasıyla (3.14), (3.15) ve (3.16) eşitliklerinden faydalanılmıştır [8].

$$\% \text{ Açık (Görünür) Porozite} = [(M_D - M_K) / (M_D - M_A)] \times 100 \quad (3.14)$$

$$\% \text{ Su Emme} = [(M_D - M_K) / M_K] \times 100 \quad (3.15)$$

$$\text{Bulk Yoğunluk } (\rho_b) = [M_K / (M_D - M_A)] \times \rho_{su} \quad (3.16)$$

M_A : Askı ağırlığı (g)

M_D : Doymuş ağırlık (g)

M_K : Kuru ağırlık (g)

ρ_b : Bulk yoğunluk (g/cm^3)

ρ_{su} : Suyun yoğunluğu (1 g/cm^3)

3.5.6. Mikrosertlik Testleri

Sinterlenmiş HA ve üç bileşenli kompozit peletlerinin mikrosertlik ölçümleri, Future Tech marka FM-310e model mikrosertlik test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Ölçümler, Vickers mikrosertlik modunda yapılmıştır. Ölçüm öncesinde pelet yüzeyi üzerinde dikdörtgen şeklinde bir alan belirlenip kurşun kalem ile boyanmış olup ölçüm sonrası oluşacak izin zeminden kolayca ayırt edilebilir olması sağlanmıştır. Her bir pelet yüzeyi için 5 farklı noktadan ölçüm alınmıştır. Ölçüm başına 200 g yük 15 saniye uygulanmıştır.

3.5.7. Basma Mukavemeti Testleri

Sinterlenmiş HA ve üç bileşenli kompozit peletlerinin basma mukavemeti testleri, Devotrans marka DVT FU model universal test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın maksimum yük kapasitesi 50 kN'dur. Testler esnasında kafa hızı 2 mm/dak ve basma test mesafesi 75 mm olarak ayarlanmıştır. Testlerin yapıldığı ortam sıcaklığı ~ 20 °C olup nem oranı ~ % 80'dir.

3.5.8. Fosfat Tamponlu Tuz Çözeltisi (PBS) Kullanılarak Yapılan Vücut Dışı (In-Vitro) Biyoaktivite Testleri

Fosfat tamponlu tuz çözeltisi (Phosphate Buffered Saline, PBS) sodyum klorür (NaCl), sodyum fosfat (Na_2HPO_4), potasyum klorür (KCl) ve potasyum fosfat (KH_2PO_4) içerikli pH'ı 7,4 olan bir tampon çözeltisidir. Çözeltinin ozmolaritesi ve iyon konsantrasyonu vücut sıvısı ile uyumlu yani izotonik olduğu için biyolojik araştırmalarda sıkça tercih edilmektedir. PBS çözeltisinin hücreler üzerinde toksik bir etkisi yoktur [136].

PBS biyoaktivite testlerinde, basma mukavemeti testi uygulanan üçlü kompozit numunelerinden açığa çıkan düzgün yüzeyli pelet parçaları kullanılmıştır. A3H3B3 kodlu kompozit grubu, test numunesi olarak seçilmiştir. 0,01 M PBS çözeltisi, 1 paket Sigma P-5368 (0,138 M NaCl; 0,0027 M KCl; 0,0018 M KH_2PO_4 ; 0,01 M Na_2HPO_4) ürün kodlu PBS tozunun oda sıcaklığındaki 1 litre saf su içerisinde çözündürülmesiyle elde edilmiştir. Hazırlanan PBS çözeltisi buzdolabında saklanmıştır.

Birbiriyle benzer geometride üç kompozit pelet parçası, her birine 20 ml PBS çözeltisi konulan cam şişeler içerisine SEM incelemesi yapılacak olan yüzeyleri üstte kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Cam şişelerin kapakları gevşek olarak kapatılmış ve sıcaklığı 37 °C olan etüve konulmuştur. Örneklerin PBS çözeltisi içerisinde bekletilme süreleri 7 gün, 14 gün ve 21 gün olarak ayarlanmıştır. Cam şişelerdeki PBS çözeltileri, 48 saatte bir tazelemek amacıyla yeni çözelti ile değiştirilmiştir. Örnekler yeni çözelti içerisine

yerleştirilmeden önce birkaç kez saf su ile yıkanmıştır. Bekletme süreleri sonunda PBS çözeltisinden çıkarılan örnekler yine birkaç defa saf sudan geçirildikten sonra kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan örneklerin st yüzeyleri, CaP esaslı yapı biriktirme/oluşturma davranışını karakterize edebilmek adına SEM ve EDS analizleri uygulanarak incelenmiştir.



4. BULGULAR

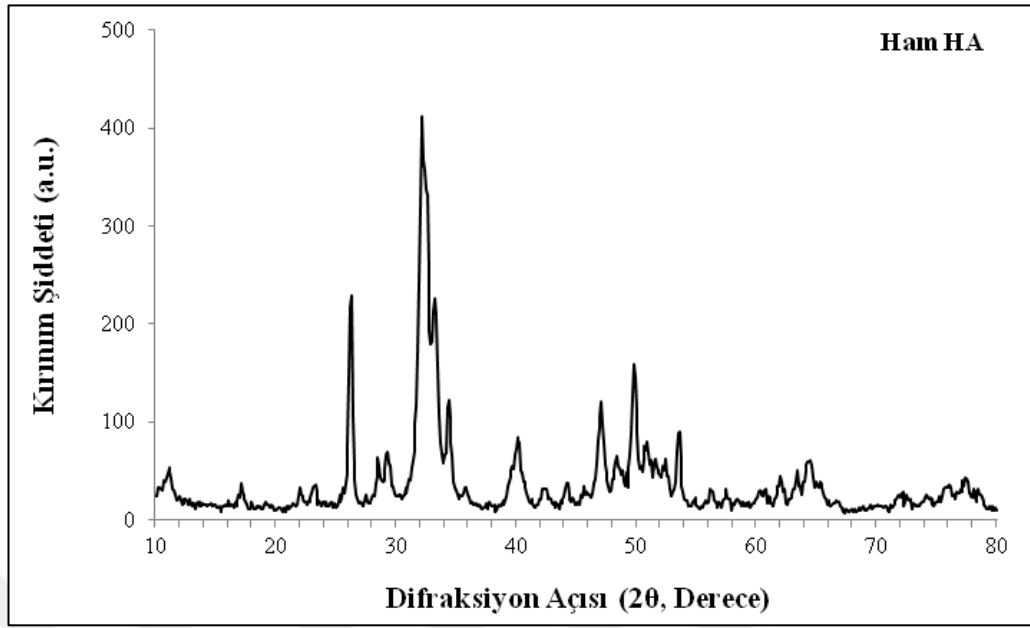
4.1. FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİN KARAKTERİZASYONU

4.1.1. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi Sonuçları

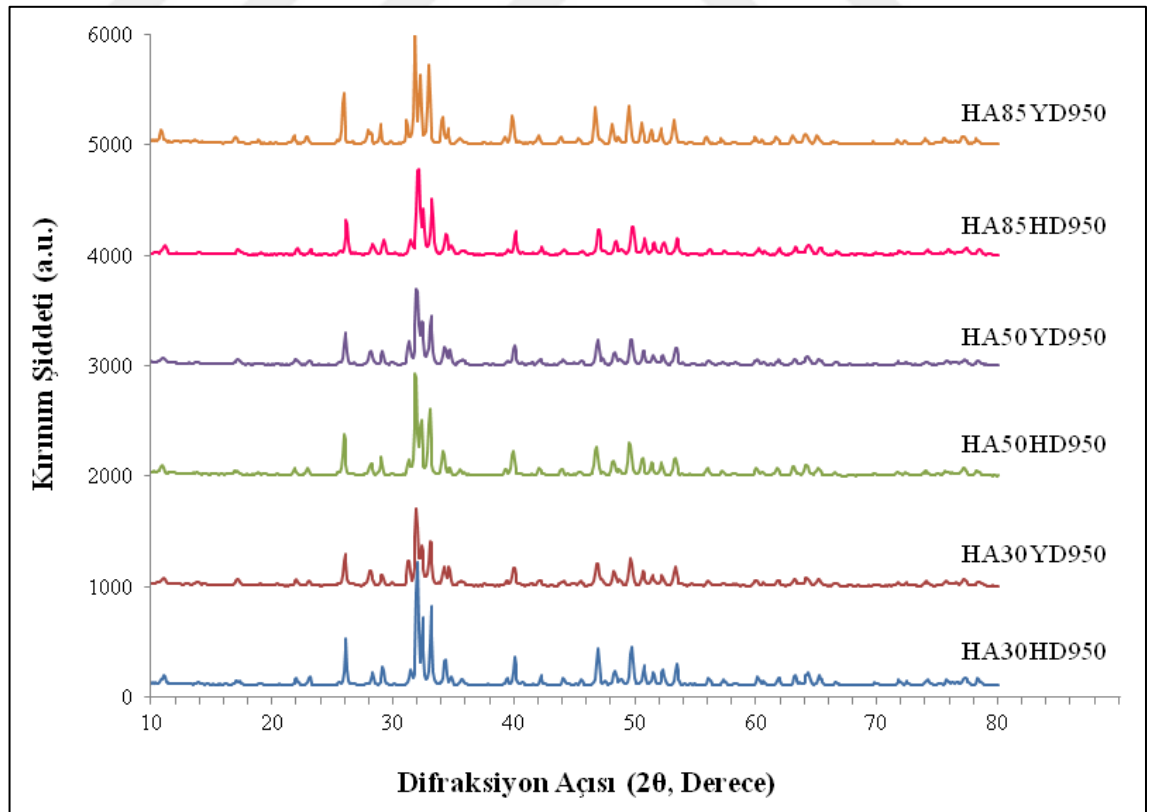
4.1.1.1. Yaş Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilen Hidroksiapatit (HA) Tozlarına ait XRD Analizi Sonuçları

Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile elde edilen ham yani ısıtıl işlem görmemiş hidroksiapatit (HA) tozlarına ait XRD analizi sonucu Şekil 4.1’de sunulmuştur. 950 °C’de ısıtıl işlem görmüş HA30HD950, HA30YD950, HA50HD950, HA50YD950, HA85HD950 ve HA85YD950 kodlu HA tozlarının XRD analizi sonuçları Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.3’te ise aynı tozların XRD paterni, HA fazına ait piklerin yoğun olduğu 20-60 derece difraksiyon açısı aralığı dikkate alınarak çizilmiş olup Miller indisleri de gösterilmiştir. 1250 °C’de ısıtıl işlem görmüş HA30HD1250, HA30YD1250, HA50HD1250, HA50YD1250, HA85HD1250 ve HA85YD1250 kodlu HA tozlarına ait XRD analizi sonuçları Şekil 4.4’te yer almaktadır. Şekil 4.5’te ise aynı tozların XRD paterni, HA fazına ait piklerin yoğun olduğu 20-60 derece difraksiyon açısı aralığı dikkate alınarak çizilmiş olup Miller indisleri de işaretlenmiştir. XRD paterninde yer alan piklerin difraksiyon konumları ve şiddet değerleri tüm örneklerde, 09-0432 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) kart numaralı hekzagonal kristal yapısına sahip ve uzay grubu P63/m olan sentetik Hidroksiapatit (HA, syn., $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) fazının söz konusu olduğunu ortaya koymuştur.

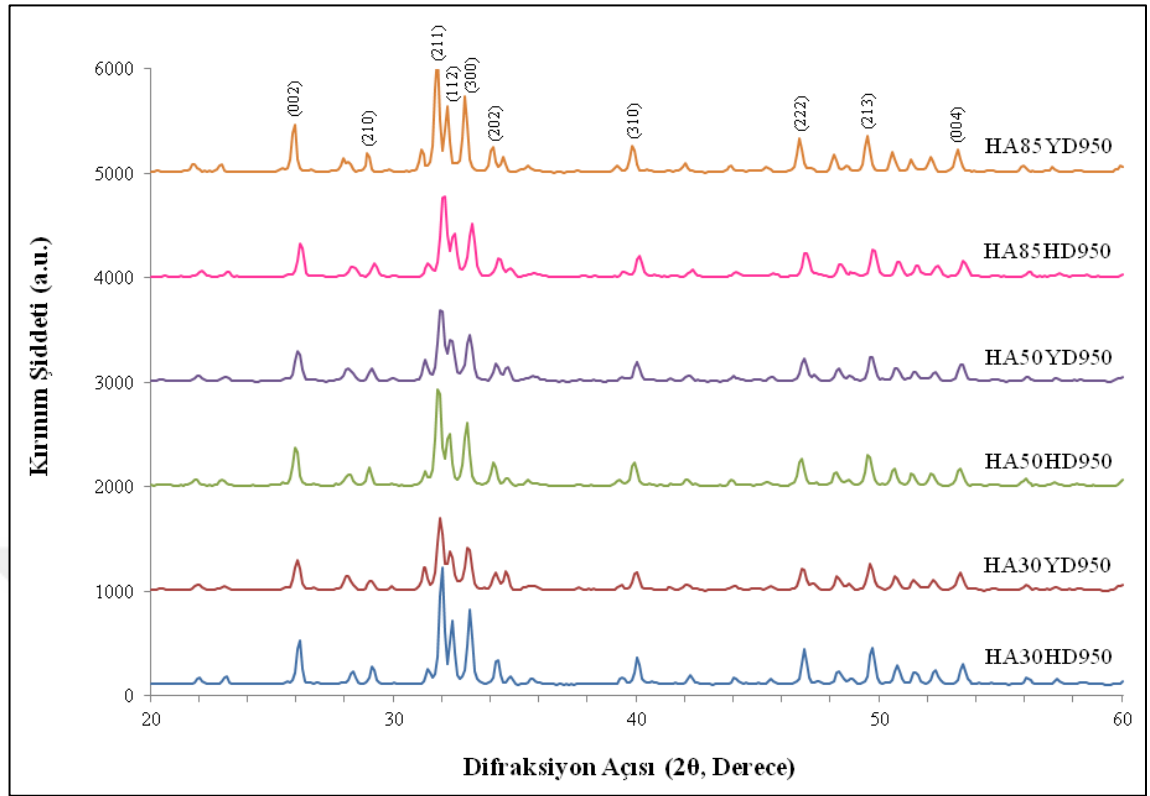
XRD spektrumları incelendiğinde, ısıtıl işlem sıcaklığına göre pik genişliklerinin değiştiği görülmektedir. 1250 °C’de ısıtıl işlem gören HA tozları, 950 °C’de ısıtıl işlem uygulanmış HA tozlarına göre çok daha keskin ve dar pikler oluşturmuştur. Bu durum üzerinde; artan ısıtıl işlem sıcaklığına bağlı olarak tanelerin büyümesi ve kristalliklerinin iyileşmesi faktörlerinin etkili olduğu düşünülmektedir. Büyümüş ve gelişmiş kristaller, XRD paternlerinde ince, dar ve sivri uçlu pikler şeklinde kendini göstermektedir.



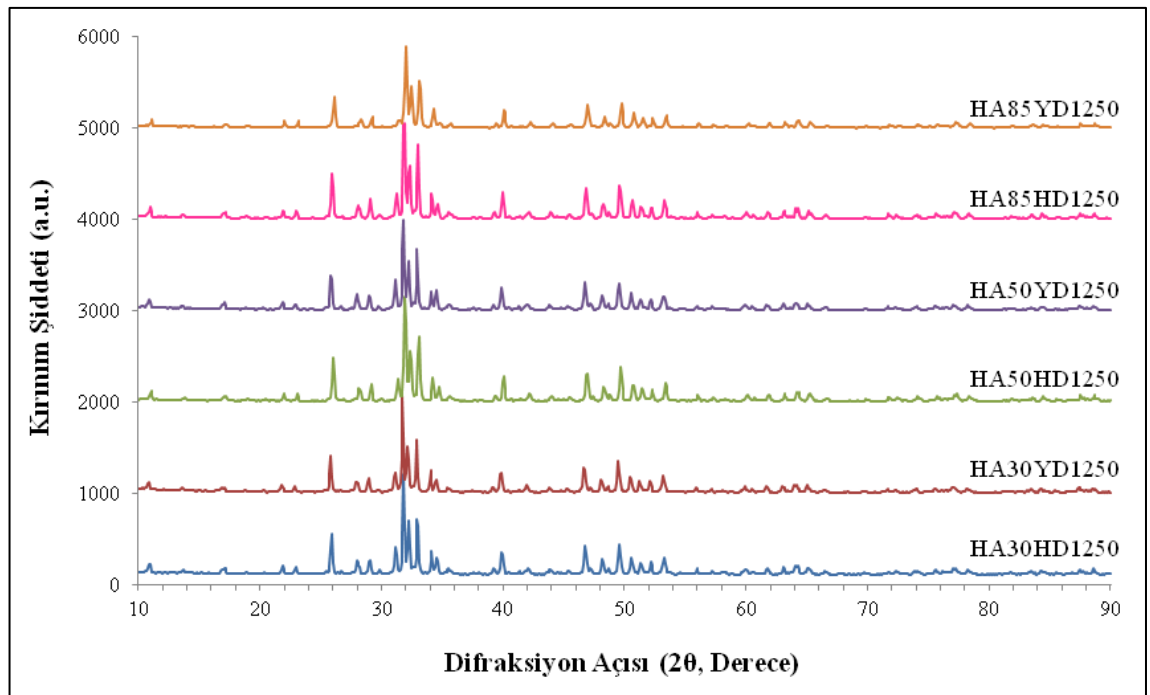
Şekil 4.1: Yaş kimyasal çöktürme reaksiyonu sonrasında elde edilen ham HA tozlarına ait XRD analizi sonucu.



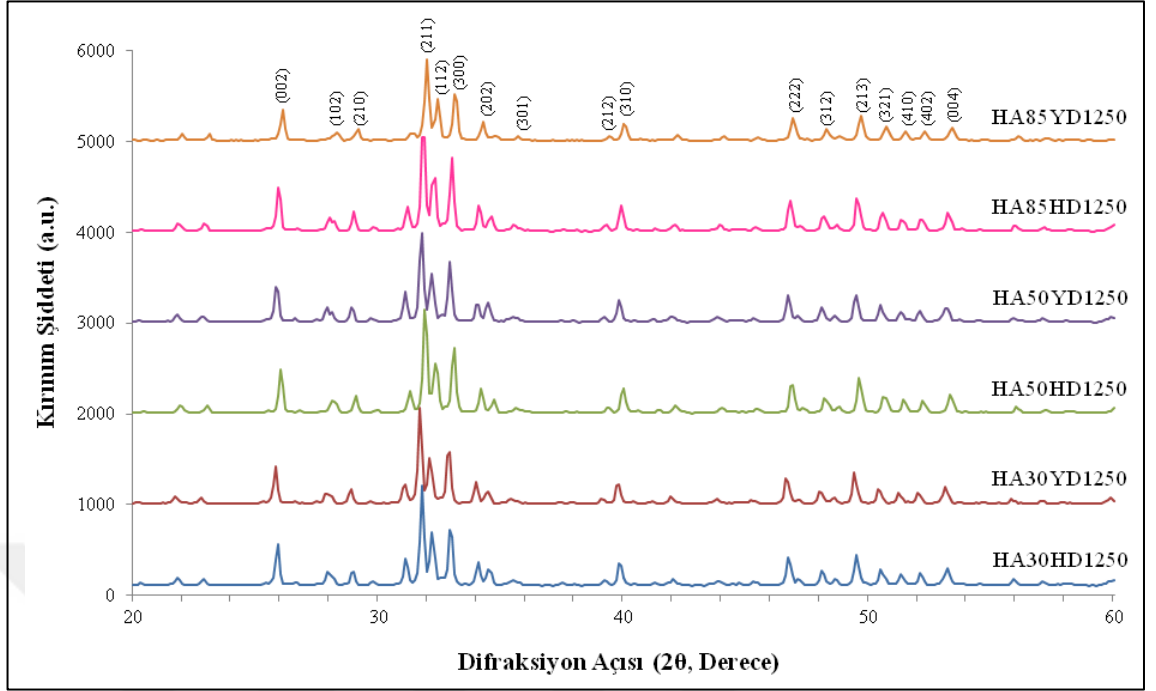
Şekil 4.2: 950 °C’de ısıtılmış HA toz gruplarına ait XRD analizi sonuçları.



Şekil 4.3: 950 °C’de ısıt işlem görmüş HA toz gruplarına ait XRD analizi sonuçlarının Miller indisli gösterimi (JCPDS kart numarası: 09-0432, Hydroxyapatite, syn., $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$).



Şekil 4.4: 1250 °C’de ısıt işlem görmüş HA toz gruplarına ait XRD analizi sonuçları.



Şekil 4.5: 1250 °C’de ısıtılmış HA toz gruplarına ait XRD analizi sonuçlarının Miller indisli gösterimi (JCPDS kart numarası: 09-0432, Hydroxyapatite, syn., $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$).

Şekil 4.3’ten fark edildiği üzere, HA fazına işaret eden piklerden en şiddetli olan ilk üç pik, birbiriyle iç içe geçmiş diğer bir tanımla birleşik bir görünüm taşımaktadır. Piklerin birbirinden tamamen bağımsız olarak belirginleşmesi, tanelerin daha iyi kristalize olma ve büyüme şansı bulunduğu 1250 °C’de ısıtılmış HA örneklerinde geçerli olan bir sonuçtur. Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlenen HA tozlarının kristal boyut değerleri Eşitlik 4.1’de verilmiş olan Scherrer Formülü’nden faydalanılarak hesap edilmiştir [137]. Her bir örnek için XRD paternindeki en şiddetli ilk 3 pike ait veriler kullanılmış ve bu verilere bağlı kalınarak yapılan hesaplamalar sonucunda bulunan kristal boyutu değerlerinin ortalaması alınmıştır. Tablo 4.1’de HA tozlarının ortalama kristal boyutu değerleri sunulmuştur.

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (4.1)$$

D = Kristal boyutu

k = 0,9 olarak alınan Scherrer katsayısı

λ = Analiz cihazının kullandığı ışının dalga boyu (Cu- K_α için: 0,154056 nm)

β (FWHM) = Pikin yarı maksimumdaki tam genişliğinin radyan cinsinden değeri

θ = Difraksiyon açısının (2θ) yarısı

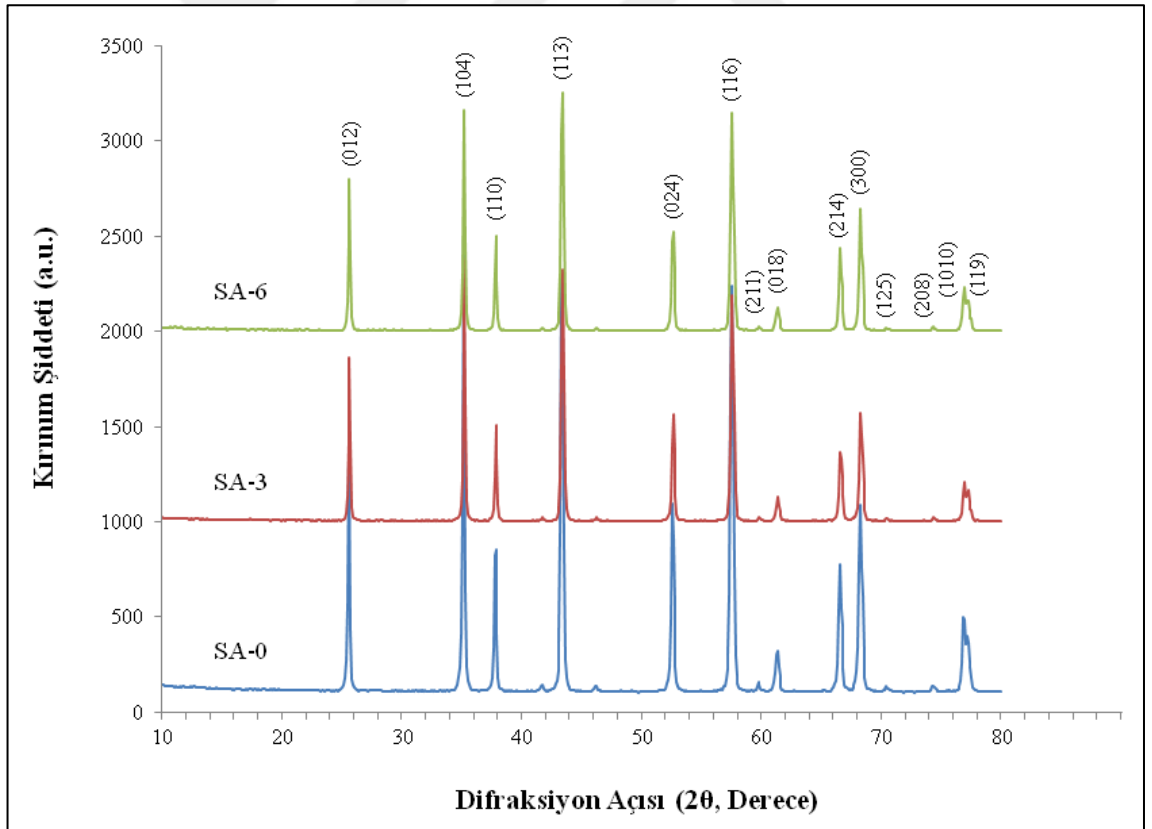
Tablo 4.1: HA toz numune gruplarının ortalama kristal boyutu değerleri.

Numune Kodu	Ortalama Kristal Boyutu (nm)
Ham HA	17,81
HA30HD950	35,68
HA30YD950	27,73
HA50HD950	30,62
HA50YD950	28,42
HA85HD950	27,80
HA85YD950	38,93
HA30HD1250	42,20
HA30YD1250	42,00
HA50HD1250	36,75
HA50YD1250	41,00
HA85HD1250	39,00
HA85YD1250	38,70

Tablo 4.1'e dikkat edildiğinde ham HA'nın kristal boyutunun ısıtma işlemi uygulanan örneklerle kıyasla oldukça düşük olduğu görülmektedir. Ham yani çöktürme ve ardından etüvde kurutma aşamalarından geçirilerek elde edilen tozlar, kristallenmenin gelişme sürecini tamamlamamış olduğu için küçük boyutlu kristallerden oluşmaktadır. Ancak 950 °C ve 1250 °C'de ısıtma işlemi gören ve farklı proses parametreleri gözetilerek sentezlenen tüm HA örneklerinin daha iri kristallerden meydana gelmiş olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon ya da diğer bir ifadeyle çöktürme sıcaklığının etkisi özellikle 950 °C'de ısıtma işlemi görmüş örneklerde daha belirgin olmuştur. Asit reaktan ilave hızının yavaş olduğu deney koşulunda, çöktürme reaksiyon sıcaklığı arttıkça kristal boyutunda da artış gözlemlenmiştir. Yavaş damlatma hızı, CaP partiküllerinin çekirdeklenip büyüebilmesi için sürenin yeterli olmasını sağlamaktadır. Böylelikle kısa sürede çok ama küçük kristallerden ziyade daha iri ve gelişmiş az sayıda kristalden söz edilebilmektedir. Artan reaksiyon sıcaklığı da kristal büyümesini destekleyen bir diğer faktördür.

4.1.1.2. Sol-Jel Yöntemi ile Üretilen Alümina Tozlarına ait XRD Analizi Sonuçları

Sol-jel yöntemi ile elde edilen SA-0, SA-3 ve SA-6 kodlu alümina örneklerine ait XRD analizi sonuçları Şekil 4.6’da verilmiştir. XRD spektrumu üzerinde Miller indisleri de belirtilmiştir. XRD paterninde yer alan piklerin difraksiyon konumları ve şiddet değerleri yapının Korundum (Al_2O_3) fazını temsil ettiğini ortaya koymuştur. Her üç faz da hekzagonal kristal yapısına sahip ve uzay grubu R-3c (No-167) olan 71-1127 (birim hücre parametreleri a: 4,7406 Å; b: 4,7406 Å; c: 12,9326 Å) ve 73-1512 (birim hücre parametreleri a: 4,75049 Å; b: 4,75049 Å; c: 12,97028 Å) JCPDS kart numaralı “Corundum, Al_2O_3 ” fazının karakteristik piklerini sergilemiştir. XRD sonuçlarında, neredeyse çizgi görünümündeki keskin ve sivri uçlu pikler tüm örneklerin çok iyi kristallenmiş olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca patern üzerinde tanımlanamamış herhangi başka bir pikin olmaması da 1300 °C’de uygulanan ısıtma işlemi bağli olarak böhmite fazından kararlı $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazına dönüşümün tamamlandığını göstermektedir.

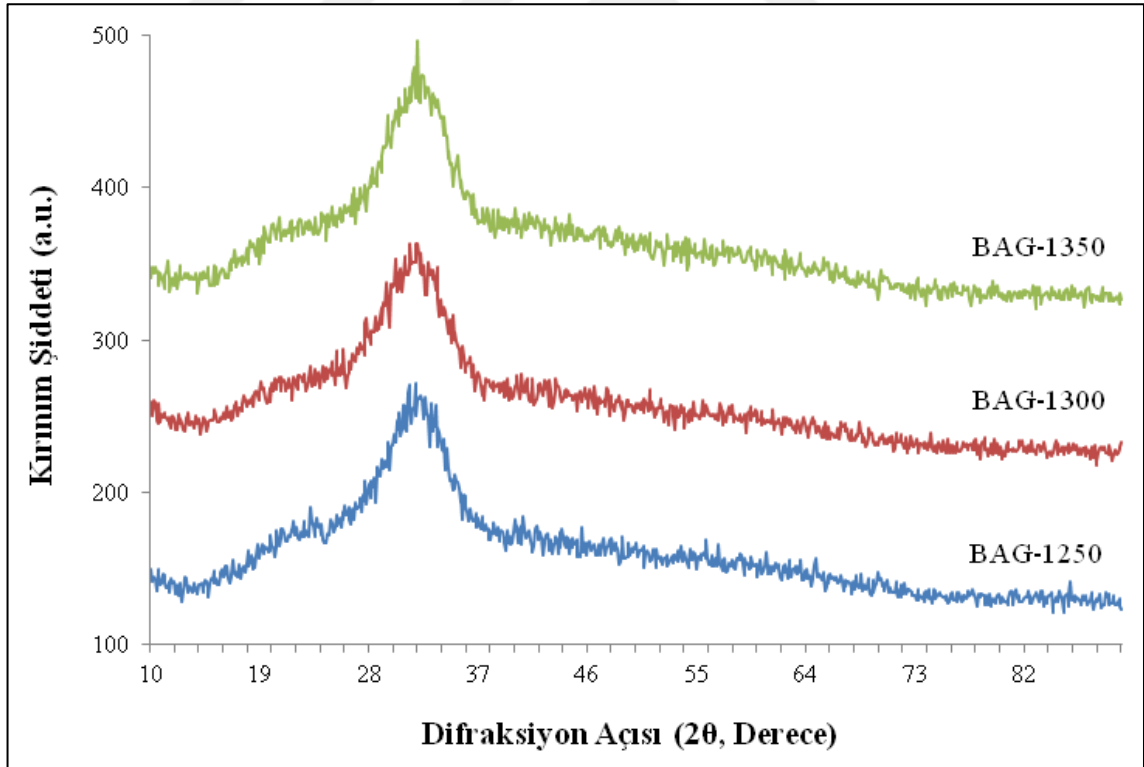


Şekil 4.6: SA-0, SA-3 ve SA-6 numunelerine ait XRD analizi sonuçlarının Miller indisli gösterimi (JCPDS kart numaraları: 71-1127 ve 73-1512, Corundum, Al_2O_3).

Scherrer Formülü [137] dikkate alınarak yapılan hesaplamalar doğrultusunda kristal boyutu, α -Al₂O₃ çekirdeklendirici katkısız SA-0 numunesi için 35,16 nm; α -Al₂O₃ çekirdeklendirici katkılı SA-3 ve SA-6 numuneleri için ise sırasıyla 37,54 nm ve 34,86 nm bulunmuştur. Sonuçlardan, sol-jel yöntemi ile nanometre mertebesinde kristal boyutlarına sahip ve saf α -Al₂O₃ tozlarının sentezlenmiş olduğu anlaşılmaktadır.

4.1.1.3. Klasik Ergitme-Su Verme Yöntemi ile Üretilen Biyoaktif Cam Tozlarına ait XRD Analizi Sonuçları

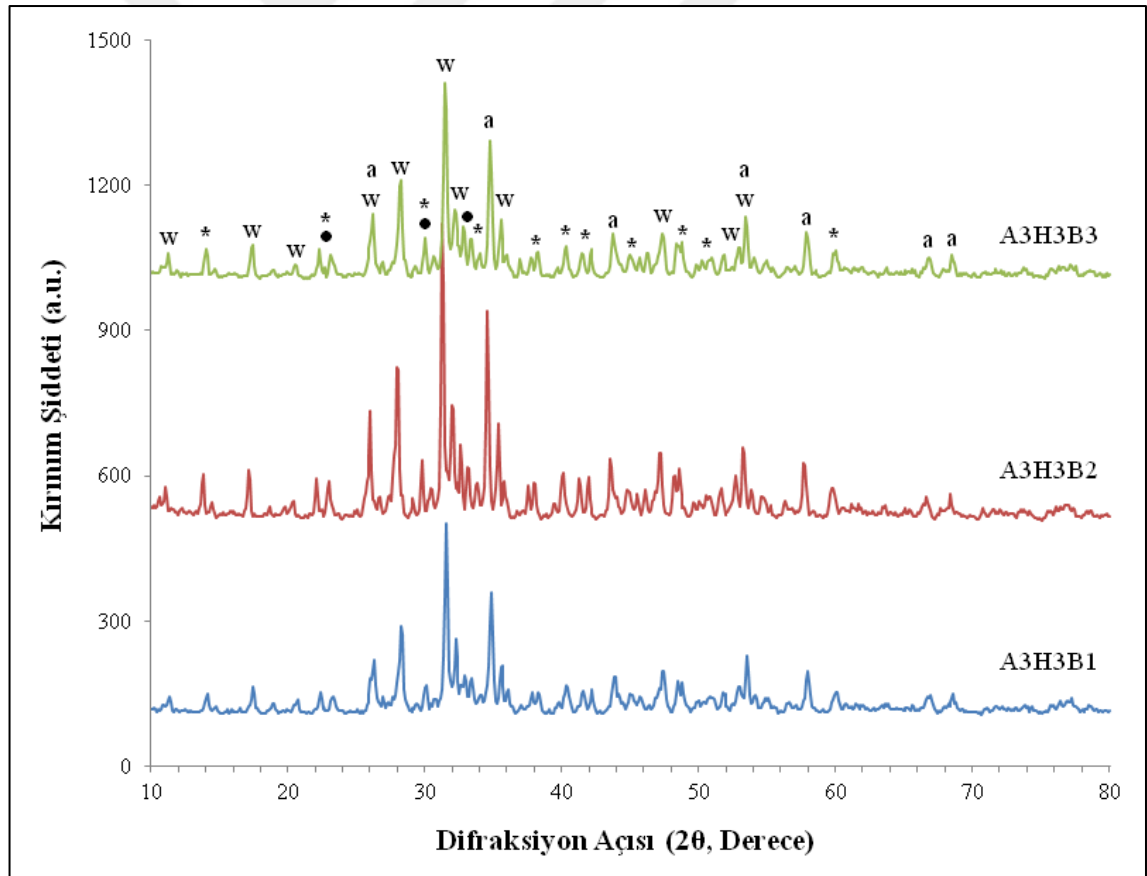
Klasik ergitme-su verme yöntemi ile elde edilen BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 biyoaktif cam numunelerine ait XRD analizi sonuçları Şekil 4.7’de yer almaktadır. Ergitme ve ardından su verme işlemlerinden çıkan ürünün silikat esaslı cam malzeme olduğu XRD paterninin tipik dalga görünümünden fark edilmektedir. Spektrum üzerinde herhangi bir kristal yapıya ait bir pikin bulunmaması, üretilen malzemenin amorf yapıda olduğuna işaret etmektedir [114,117].



Şekil 4.7: BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 numunelerine ait XRD analizi sonuçları.

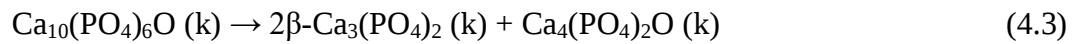
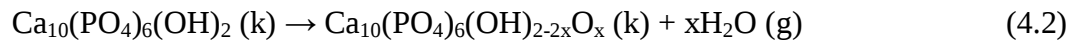
4.1.1.4. Alümina-Hidroksiapatit-Biyoaktif Cam Üçlü Kompozit Yapılarına ait XRD Analizi Sonuçları

Alümina-hidroksiapatit-biyoaktif cam üçlü kompozit yapılarının (A3H3B1, A3H3B2 ve A3H3B3) 1250 °C’de gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonrasındaki faz analizine yönelik XRD paternleri Şekil 4.8’de sunulmuştur. Analiz sonuçlarından üçlü kompozit peletlerinin 1250 °C’deki sinterleme işleminden sonra yapıda; hekzagonal kristal yapılı Whitlockite (β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, β -TCP, JCPDS no: 73-1140), hekzagonal kristal yapılı Corundum (Al_2O_3 , JCPDS no: 71-1127 ve 73-1512), Sodyum kalsiyum silikat ($\text{Na}_8\text{Ca}_3\text{Si}_5\text{O}_{17}$, $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ ve $\text{Na}_4\text{Ca}_8\text{Si}_5\text{O}_{20}$, sırasıyla JCPDS no: 10-0053, 12-0671 ve 30-1174) ve triklinik kristal yapılı Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, JCPDS no: 86-1706) fazlarının bulunduğu belirlenmiştir. Söz konusu fazlara ait pikler w, a, * ve • sembelleri ile patern üzerinde işaretlenmiştir.



Şekil 4.8: A3H3B1, A3H3B2 ve A3H3B3 üçlü kompozit yapılarına ait XRD analizi sonuçları (w: Whitlockite; a: Alümina; *: Sodyum kalsiyum silikat ve •: Anorthite fazını temsil etmektedir.)

Kompozit peletlerinin sinterleme işlemi sonrasında yapılan faz analizleri, yapıda artık HA fazının olmadığını göstermektedir. HA'nın yüksek sıcaklıktaki faz dönüşümleri, dehidroksilasyon ve parçalanma şeklinde iki kademedен oluşmaktadır. Dehidroksilasyon, HA'nın yapısındaki (OH⁻) iyonlarını sıcaklığın etkisiyle kaybetmesidir. Dehidroksilasyon prosesi, 800 °C'nin altında yavaş olarak gerçekleşmekte olup 800-950 °C sıcaklık aralığında hız kazanmaktadır. Aynı sıcaklık aralığında dehidroksilasyona parçalanma prosesi de eşlik etmeye başlamaktadır. Eşitlik 4.2'de verilen dehidroksilasyon sonucunda “Oksiapatit” (Ca₁₀(PO₄)₆O) formuna ulaşan HA, 800-1350 °C sıcaklık aralığında uygulanan bir ısıtıl işlem/sinterleme sırasında; eşitlik 4.3'teki reaksiyon uyarınca biyoemilebilir bir biyoseramik olan β-TCP (β-Trikalsiyum fosfat, Whitlockite, Ca₃(PO₄)₂) ve TTCP (Tetrakalsiyum fosfat, Ca₄(PO₄)₂O) fazlarına dekompoze olmaktadır. TTCP ve α-TCP fazlarının 1300 °C ve üzerinde ortaya çıktığı belirtilmektedir [138-140]. Şekil 4.8'de sunulmuş olan XRD analiz sonucunda da TTCP fazına rastlanmamıştır. Zira üçlü kompozit peletleri 1250 °C'de sinterlenmiştir. Ancak HA fazı, β-TCP fazına ayrılmış durumdadır. Kompozit peletleri bünyesindeki HA'nın sinterlenme esnasında dekompoze olma davranışı, alümina ve biyoaktif cam gibi farklı fazlar ile bir arada bulunmasına bağlı olarak stokiometrik düzeninin bozulması ve dolayısıyla parçalanma eğiliminin artması şeklinde yorumlanmıştır. XRD paternlerinde porselen üretim endüstrisinde kullanılmasının yanısıra poröz olmasından ötürü biyomalzeme uygulamaları için ayrı bir önem taşıyan ve biyoemilebilir olarak karakterize edilen anorthite fazı da tespit edilmiştir [141-143].

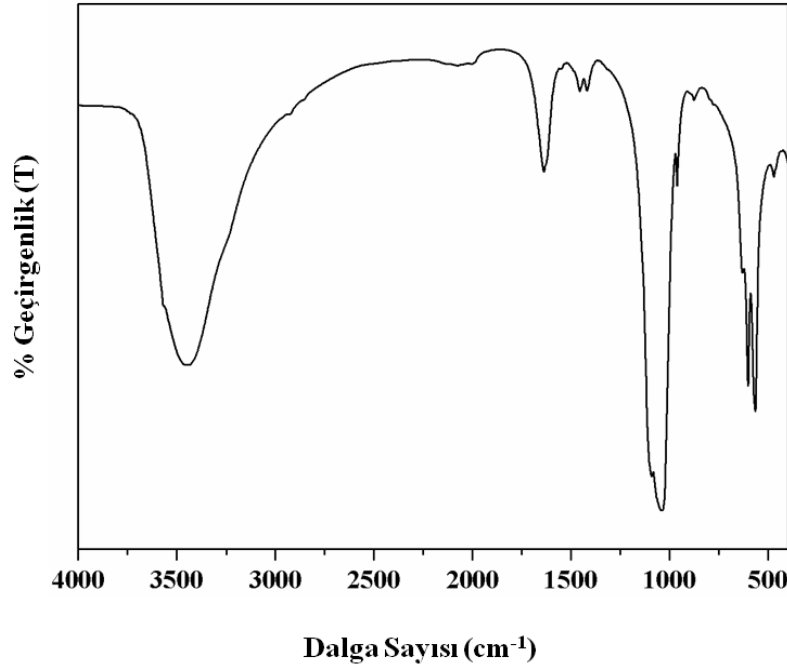


4.1.2. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Işın (FT-IR) Analizi Sonuçları

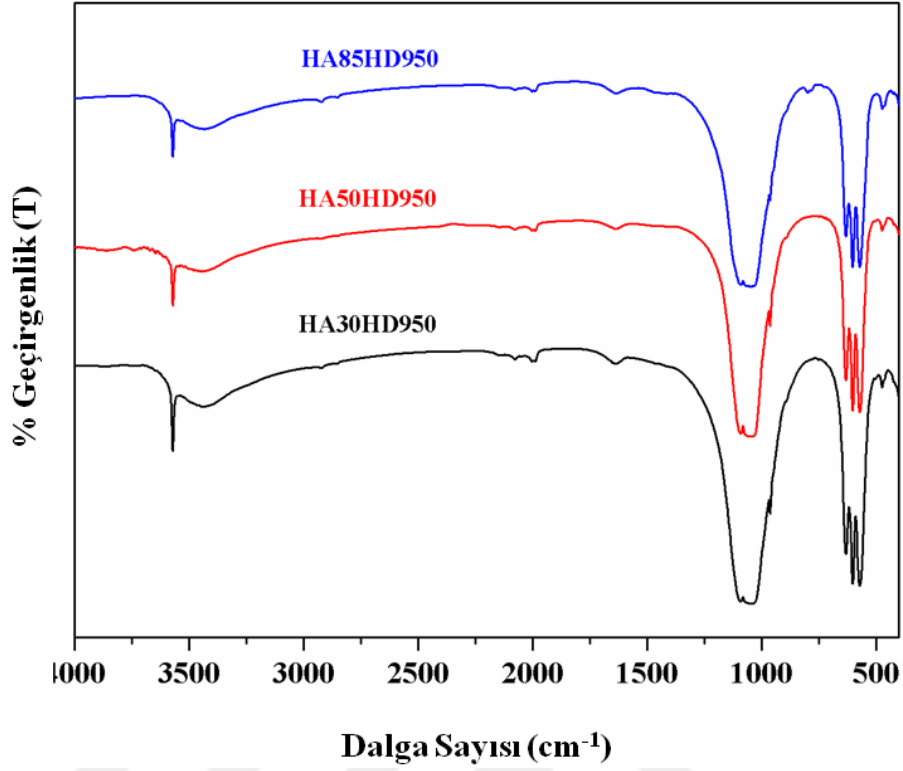
4.1.2.1. Yaş Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilen Hidroksiapatit (HA) Tozlarına ait FT-IR Analizi Sonuçları

Yaş kimyasal çöktürme yöntemi doğrultusunda farklı proses parametreleri dikkate alınarak üretilen HA tozlarına uygulanan FT-IR analizleri malzemenin moleküler bağ özelliklerini anlamaya yardımcı olmuştur. Şekil 4.9'da yaş kimyasal çöktürme yöntemi

ile üretilen ve etüvde kurutulan ham HA çökeltisine ait FT-IR spektrumu yer almaktadır. 3500 cm^{-1} ve 1640 cm^{-1} dalga sayısında göze çarpan derin pikler, ham HA tozlarında bulunan bol miktardaki sudan kaynaklanan sırasıyla gerilim ve eğilme titreşimlerine atfedilmiştir. Bahsi geçen H_2O kaynaklı pik şiddetlerinin $950\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtıl işlem görmüş HA tozlarının FT-IR eğrilerinde son derece azaldığı görülecektir. Ham HA tozlarında, stokiyometrik HA molekül yapısındaki tipik bağ titreşimlerinden ötürü ortaya çıkması beklenen piklerin net olarak gelişmediği fark edilmektedir. Şekil 4.10'da HA30HD950, HA50HD950 ve HA85HD950; Şekil 4.11'de ise HA30YD950, HA50YD950 ve HA85YD950 tozlarına ait FT-IR spektrumları sunulmuştur. Sonuçlarda stokiyometrik HA tozlarını temsil eden karakteristik pikler görülmektedir. Tüm numunelerde $3569\text{-}3570\text{ cm}^{-1}$ 'de ve $631\text{-}635\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan sivri pikler, HA'nın molekül yapısındaki (OH^-) iyonlarına ait sırasıyla gerilim ve eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [43,45,47,59,144]. Spektrumlarda artan reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak (OH^-) iyonlarının gerilim titreşimlerine ait pik boyunda kısalma gözlemlenmektedir. Bu durum, çöktürme sıcaklığı arttıkça kalsiyum kaynağı başlangıç malzemesi olan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'nin çözünürlüğü düştüğü için stokiyometrik HA elde etmenin zorlaşması şeklinde yorumlanmıştır [77].

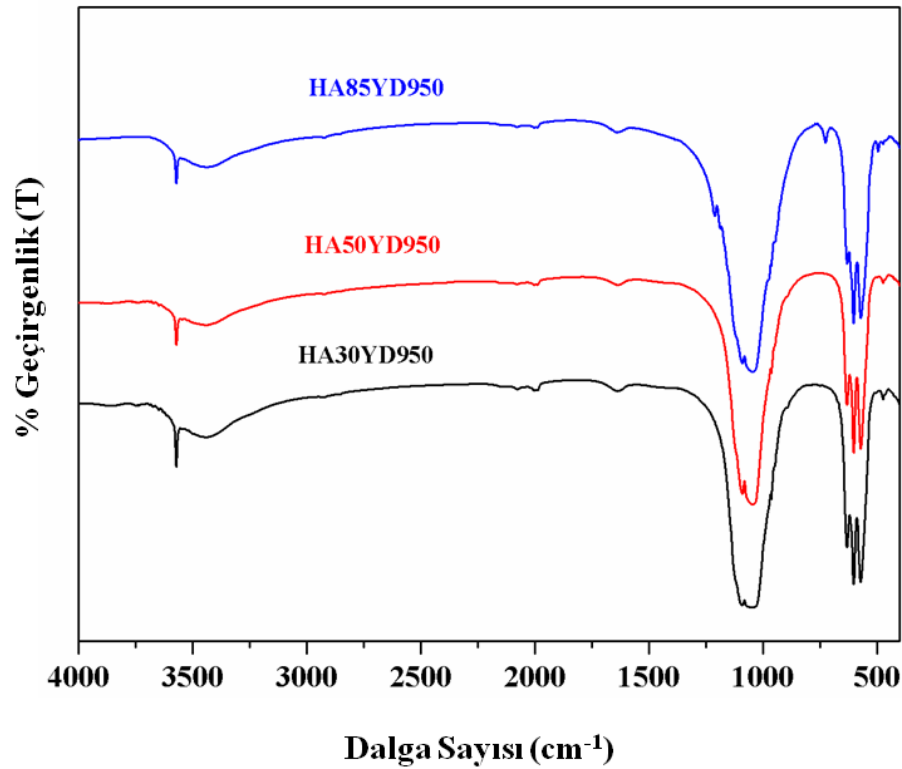


Şekil 4.9: Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile üretilen ve etüvde kurutulan ham HA tozlarına ait FT-IR analizi sonucu.



Şekil 4.10: HA30HD950, HA50HD950 ve HA85HD950 tozlarına ait FT-IR analizi sonuçları.

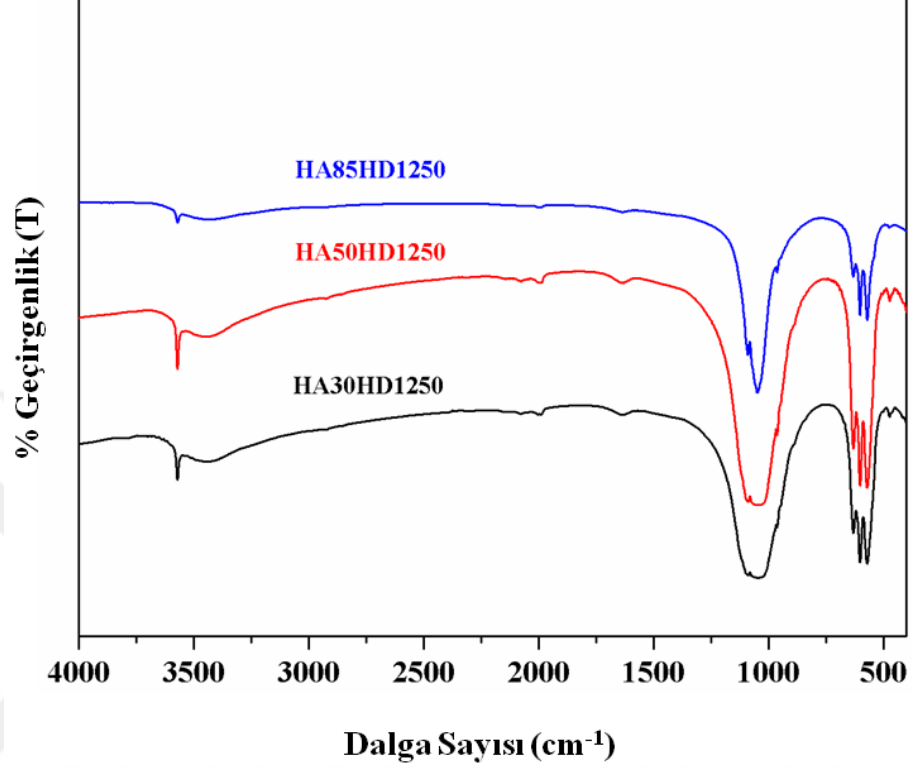
3421-3438 cm^{-1} arasında değişen dalga sayısında ayırt edilen geniş gerilim bandı ve 1631-1641 cm^{-1} arasında değişen dalga sayısında görülen daha kısa ve dar eğilme bandı HA tozlarının üretim aşamasında absorbe olan ve genel olarak malzeme yüzeyine tutunmuş suya atfedilmiştir [43-45,51]. (PO_4^{3-}) iyonlarına ait karakteristik bantlar HD950 spektrumunda 1093-1101 cm^{-1} , 1040-1044 cm^{-1} , 960-967 cm^{-1} , 602-605 cm^{-1} , 567 cm^{-1} ve 472-476 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde görülmüştür. 1093-1101 cm^{-1} , 1040-1044 cm^{-1} ve 960-967 cm^{-1} 'de ortaya çıkmış olan küçük omuzlar, HA yapısındaki (PO_4^{3-}) iyonlarının gerilim titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 602-605 cm^{-1} , 567 cm^{-1} ve 472-476 cm^{-1} 'deki keskin pikler, HA yapısındaki (PO_4^{3-}) iyonlarının eğilme titreşimlerine dayanmaktadır. YD950 spektrumu için de (PO_4^{3-}) iyonlarının karakteristik bantları benzer dalga sayılarında tespit edilmiş olup 1090 cm^{-1} , 1042-1048 cm^{-1} , 959 cm^{-1} , 600-605 cm^{-1} , 566-568 cm^{-1} ve 470-472 cm^{-1} olarak belirlenmiştir [43-45,51,77]. HD950 numuneleri için yapılan iyon-titreşim tanımlamaları, YD950 numuneleri için de geçerlidir.



Şekil 4.11: HA30YD950, HA50YD950 ve HA85YD950 tozlarına ait FT-IR analizi sonuçları.

Şekil 4.12’de HA30HD1250, HA50HD1250 ve HA85HD1250; Şekil 4.13’te ise HA30YD1250, HA50YD1250 ve HA85YD1250 tozlarına ait FT-IR spektrumu sunulmuştur. Sonuçlarda 950 °C’de ısıtılmış HA tozları ile benzer pikler yer almaktadır. Söz konusu pikler, stokiometrik HA tozlarını temsil eden karakteristik H_2O , (OH^-) ve (PO_4^{3-}) titreşimlerinden ileri gelmektedir. Tüm numunelerde $3569\text{--}3572\text{ cm}^{-1}$ ’de ve $631\text{--}637\text{ cm}^{-1}$ ’de ortaya çıkan sivri pikler HA’nın molekül yapısındaki (OH^-) iyonlarına ait sırasıyla gerilim ve eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Özellikle Şekil 4.12’deki spektrumda artan reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak (OH^-) iyonlarının gerilim titreşimlerine ait pik şiddetinde azalma gözlemlenmiş olup HA85HD1250 örneğinde belirgin bir hal almıştır. Artan çöktürme sıcaklığına bağlı olarak kalsiyum kaynağı başlangıç malzemesi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ’nin çözünürlüğünün düşmesi, bu durum üzerinde etkili bir faktör olarak düşünülmektedir [77]. Ayrıca asit reaktan ilavesinin hızlı olması da H_3PO_4 ’ün tamamen iyonlaşmasını zorlaştırdığı için ortama sağlanan PO_4^{3-} iyonu miktarı bakımından eksikliğe yol açabilmektedir. Dolayısıyla HA85HD1250 numunesinin FT-IR eğrisinde görülen 3569 cm^{-1} ’deki (OH^-) pik şiddetinin diğer örneklere nazaran daha az olmasına yüksek çöktürme reaksiyon

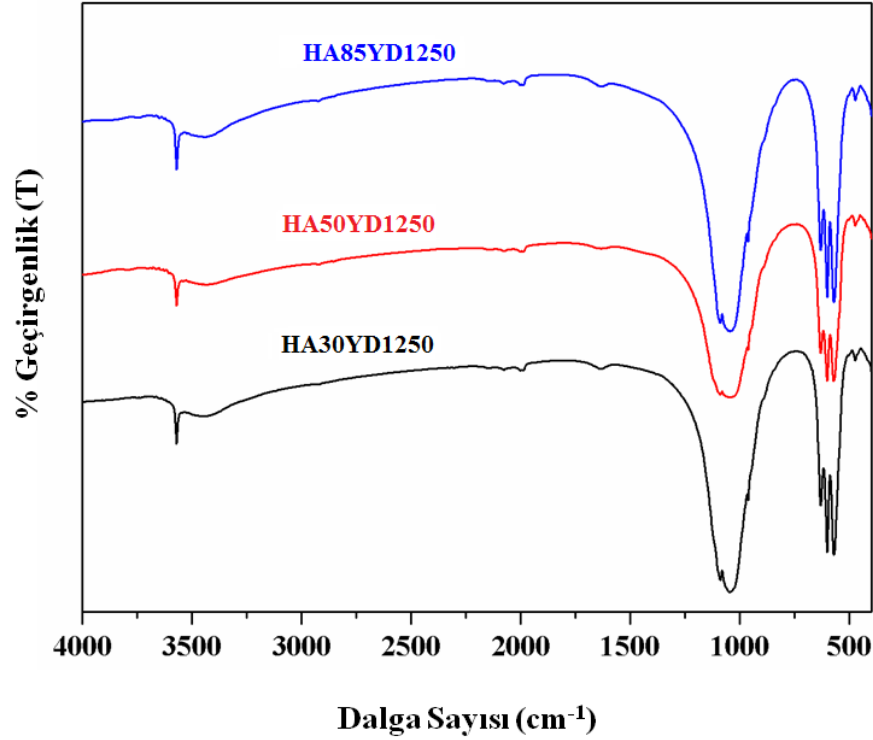
sıcaklığı ve hızlı asit reaktan ilavesi parametrelerinin neden olduğu böylelikle stokiometrik HA elde etmenin zorlaştığı düşünülmektedir.



Şekil 4.12: HA30HD1250, HA50HD1250 ve HA85HD1250 tozlarına ait FT-IR analizi sonuçları.

3432-3448 cm^{-1} arasında değişen dalga sayısında ayırt edilen geniş gerilim bandı ve 1629-1636 cm^{-1} arasında değişen dalga sayısında görülen daha kısa ve dar eğilme bandı HA tozlarının üretim aşamasında absorbe olan ve genel olarak malzeme yüzeyine tutunmuş suya atfedilmiştir. Bahsi geçen H_2O bantlarına yaş yöntemlerle sentezlenen HA tozlarının FT-IR eğrilerinde tipik olarak rastlanmaktadır [43-45,51]. (PO_4^{3-}) iyonlarına ait karakteristik bantlar HD1250 spektrumunda 1086-1095 cm^{-1} , 1041-1047 cm^{-1} , 960-964 cm^{-1} , 600-604 cm^{-1} , 567 cm^{-1} ve 470-473 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde görülmüştür. 1085-1095 cm^{-1} , 1041-1047 cm^{-1} ve 960-964 cm^{-1} 'de ortaya çıkmış olan küçük omuzlar, HA yapısındaki (PO_4^{3-}) iyonlarının gerilim titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 600-604 cm^{-1} , 567 cm^{-1} ve 470-473 cm^{-1} 'deki keskin pikler, HA yapısındaki (PO_4^{3-}) iyonlarının eğilme titreşimlerine dayanmaktadır. YD1250 spektrumu için de (PO_4^{3-}) iyonlarının karakteristik bantları benzer dalga sayılarında tespit edilmiş olup 1086-1095 cm^{-1} , 1043 cm^{-1} , 960 cm^{-1} , 600-605 cm^{-1} , 572 cm^{-1} ve 468-470 cm^{-1}

olarak belirlenmiştir [43-45,51,77]. HD1250 için yapılan iyon-titreşim tanımlamaları, YD1250 numuneleri için de geçerlidir. Çöktürme reaksiyonları atmosfere kapalı çift cidarlı cam reaksiyon kabı içerisinde gerçekleştirildiği için CO₂ gazı adsorpsiyonunun büyük ölçüde önüne geçilmiştir. Dolayısıyla spektrumda (CO₃²⁻) iyonuna ait herhangi belirgin bir pik gözlemlenmemiştir.

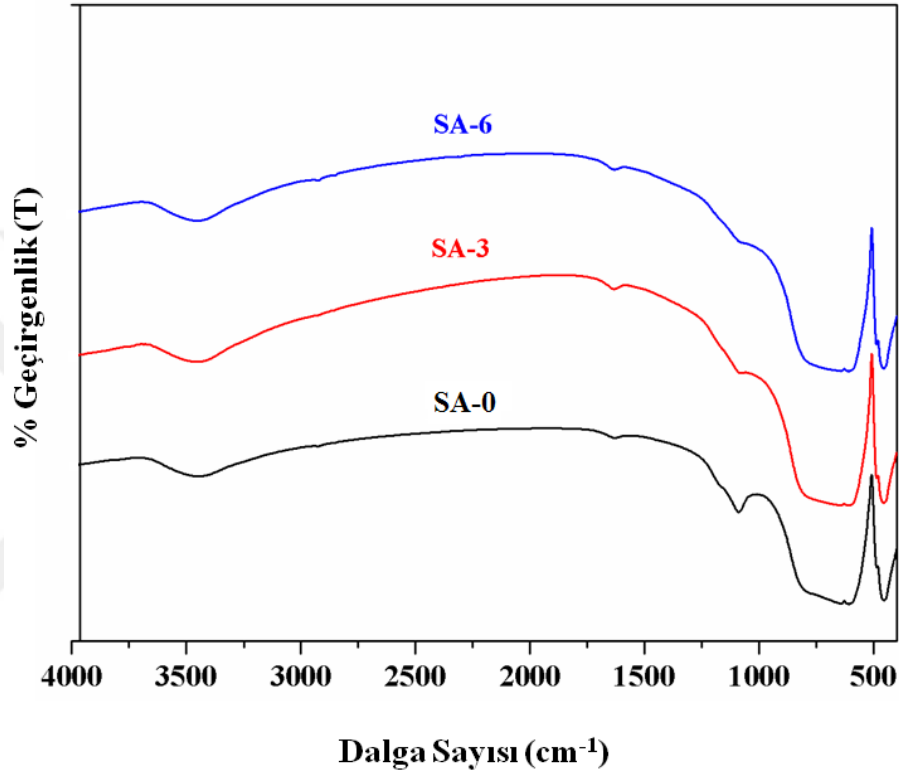


Şekil 4.13: HA30YD1250, HA50YD1250 ve HA85YD1250 tozlarına ait FT-IR analizi sonuçları.

4.1.2.2. Sol-Jel Yöntemi ile Üretilen Alümina Tozlarına ait FT-IR Analizi Sonuçları

Sol-jel yöntemi ile üretilen α -Al₂O₃ tozlarına uygulanan FT-IR analizleri malzemenin moleküler bağ özelliklerini anlamaya yardımcı olmuştur. Şekil 4.14'te SA-0, SA-3 ve SA-6 tozlarına ait FT-IR spektrumu sunulmuştur. 3443-3458 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında yer alan kısa ve geniş bant suya atfedilmiştir. DTA/TGA analizleri, 1300 °C'de uygulanan ısıtma işlemi sonucunda elde edilen alümina fazının ~ % 0,15 oranında ağırlık kaybı sergilediğini ortaya koymuştur. Dolayısıyla söz konusu dalga sayısı aralığında yer alan bandın malzeme bünyesindeki ya da malzemeye adsorbe olmuş sudan ziyade FT-IR analizi için pelet hazırlama işleminde kullanılan KBr tuzunun nem kapmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Spektrumun azalan dalga sayılarında

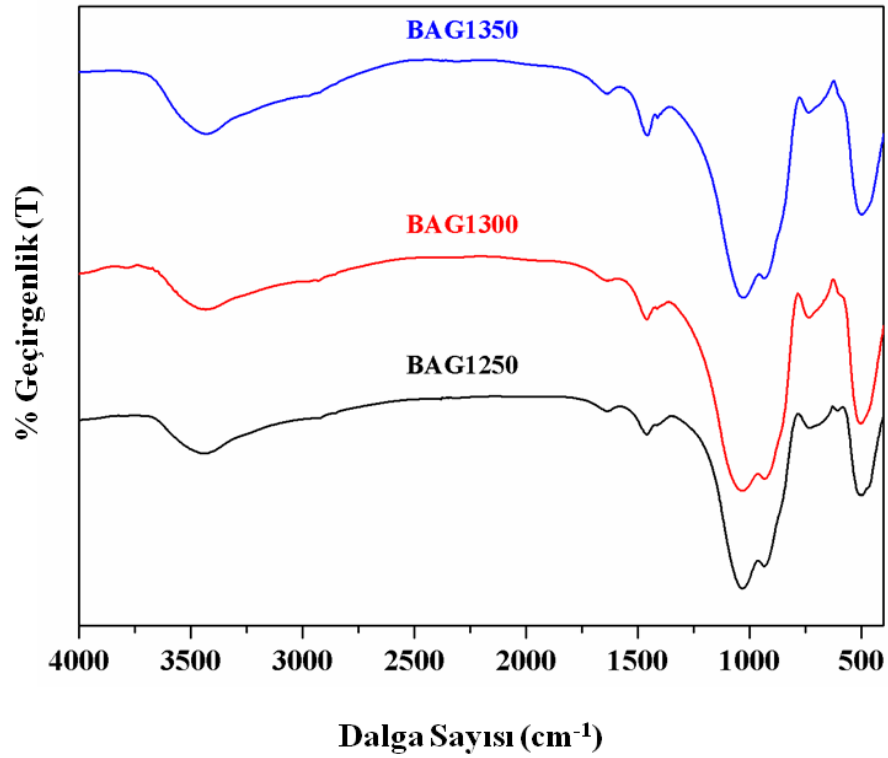
beklenildiği üzere metal-oksijen bağları kendini göstermektedir. Sentezlenen tozların XRD faz analizi ile korundum yani $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ten ibaret olduğu sonucu ve FT-IR spektrumundaki piklerin konumu birbirini desteklemektedir. Her üç örnekte de $504\text{-}505\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında göze çarpan sivri pik, Al-O bağlarının eğilme titreşimlerini temsil etmektedir [145-146].



Şekil 4.14: SA-0, SA-3 ve SA-6 tozlarına ait FT-IR analizi sonuçları.

4.1.2.3. Klasik Ergitme-Su Verme Yöntemi ile Üretilen Biyoaktif Cam Tozlarına ait FT-IR Analizi Sonuçları

Klasik ergitme-su verme yöntemi ile üretilen biyoaktif cam tozlarına uygulanan FT-IR analizleri malzemenin moleküler bağ özelliklerini anlamaya yardımcı olmuştur. Şekil 4.15'te BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 tozlarına ait FT-IR spektrumu sunulmuştur. Her üç ürün grubu için de benzer eğriler elde edilmiş olup karakteristik biyoaktif cam pikleri gözlemlenmektedir. $3423\text{-}3440\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında göze çarpan derin ve geniş pik ve $1633\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ arasında değişen dalga sayısındaki daha dar ve kısa pik malzemeye adsorbe olmuş sırasıyla H_2O gerilim ve H_2O eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [72].



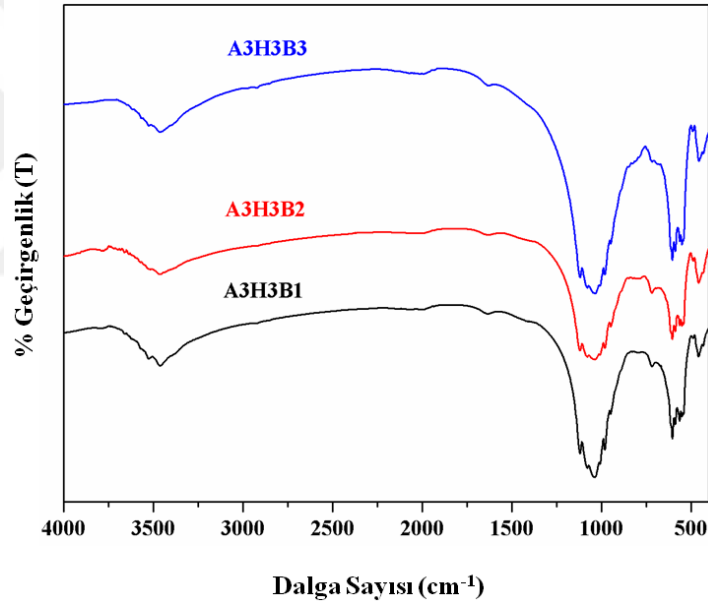
Şekil 4.15: BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 tozlarına ait FT-IR analizi sonuçları.

1023-1031 cm^{-1} 'deki derin pik Si-O-Si gerilim titreşimlerini temsil etmektedir. 923-926 cm^{-1} 'de ayırt edilen küçük pik, Si-O bağlarının gerilim titreşimlerinden; 490-498 cm^{-1} dalga sayısı aralığında yer alan derin pik ise Si-O-Si eğilme titreşimlerinden ileri gelmektedir [115,117,129,123]. Genel olarak amorf silika camlarında görülen Si-O-Si ve Si-O bantlarının yanısıra 1457-1463 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ortaya çıkmış olan pik de dikkat çekmektedir. Cam harmanını oluşturan bileşenlerde C içeriği bulunmamaktadır. Dolayısıyla FT-IR eğrilerindeki C-O titreşimlerine ait piklere, ergitme-su verme prosesi ve ardından uygulanan havan öğütücüde öğütme işlemleri esnasında atmosferden yapıya adsorbe olan CO_2 'nin yol açtığı düşünülmektedir.

4.1.2.4. Alümina-Hidroksiapatit-Biyoaktif Cam Üçlü Kompozit Yapılarına ait FT-IR Analizi Sonuçları

Alümina-hidroksiapatit-biyoaktif cam üçlü kompozit yapılarının (A3H3B1, A3H3B2 ve A3H3B3) 1250 $^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonrasındaki moleküler bağ analizine yönelik FT-IR eğrileri Şekil 4.16'da sunulmuştur. Sonuçlarda dikkat çeken önemli nokta; HA950 ve HA1250 toz gruplarına ait FT-IR eğrilerinde 3569-3572 cm^{-1} dalga sayısında göze çarpan sivri ve şiddetli pikin ortadan kalkmış olmasıdır. Söz

konusu pik, HA'nın molekül yapısındaki (OH^-) iyonlarına ait gerilim titreşimlerinden kaynaklanmakta olup 1250 °C'de yapılan sinterleme işlemi sonrasında alınan FT-IR sonuçlarında görülmemektedir. Kompozit peletlerinin sinterlenmesi sırasında HA'nın dehidroksilasyona uğrayarak önce oksiapatit ve sonrasında da dekompoze olarak whitlockite fazlarına dönüşmesi sonucunda stokiometrik HA'nın kimyasal formülünde yapısal (OH^-)'ı temsil eden gerilim ve eğilme ($631\text{-}637\text{ cm}^{-1}$) titreşimlerinden bahsetmek artık mümkün değildir. Özellikle 3570 cm^{-1} dalga sayısı civarında ayırt edilen sivri pik, yerini $3521\text{-}3464\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında belirlenen H_2O bandına ait gerilim titreşimlerine bırakmıştır. Ayrıca kompozit tozlarına ait FT-IR eğrilerinde, Si-O ve P-O bağ titreşimlerine atfedilen küçük omuzlar ve pikler birbirlerine yakın dalga sayılarında belirlemektedir.



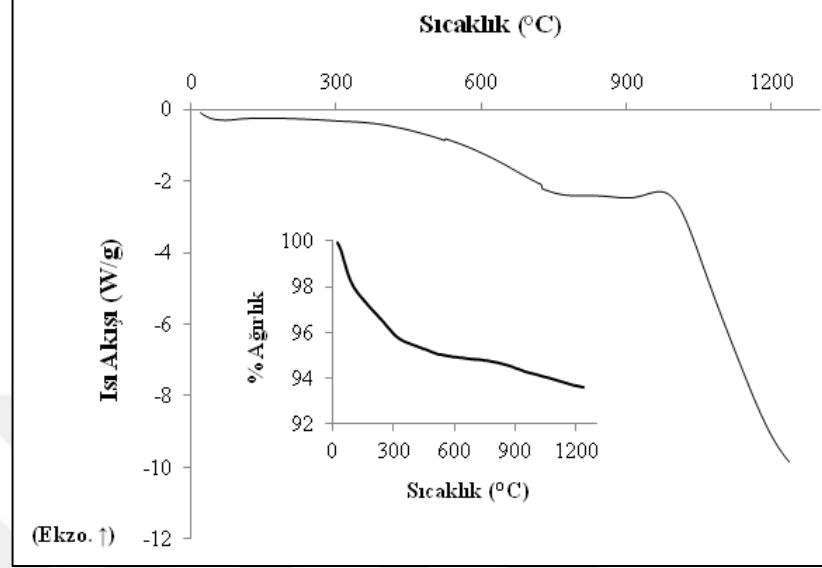
Şekil 4.16: A3H3B1, A3H3B2 ve A3H3B3 üçlü kompozit yapılarına ait FT-IR analizi sonuçları.

4.1.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

4.1.3.1. Yaş Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilen Hidroksiapatit (HA) Tozlarına ait DTA-TGA Sonuçları

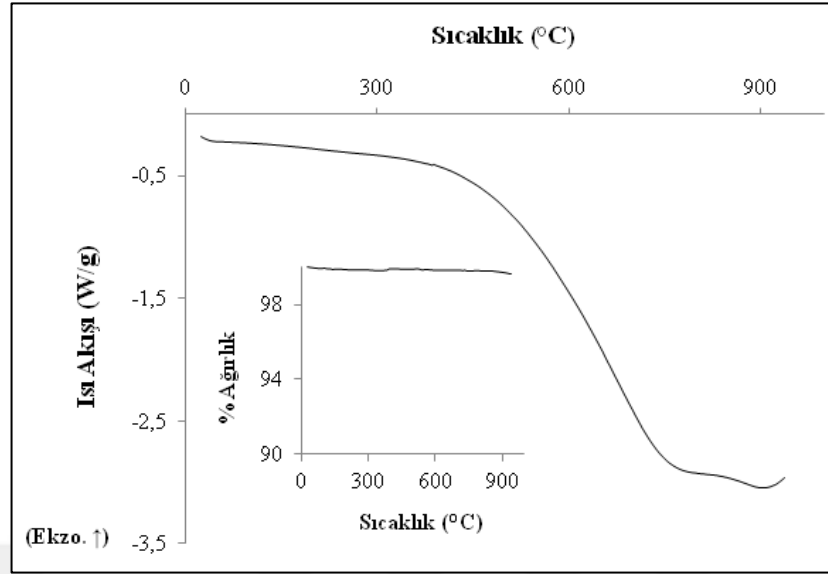
Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile üretilen ve etüvde kurutulan ham HA tozlarına ait DTA-TGA eğrisi Şekil 4.17'de; 950 °C'de ısıtılma işlemi görmüş olan HA85HD950 numunesine ait DTA-TGA eğrisi Şekil 4.18'de; 1250 °C'de ısıtılma işlemi görmüş

HA30HD1250 ve HA85HD1250 numunelerine ait DTA-TGA eğrileri ise sırasıyla Şekil 4.19'da ve Şekil 4.20'de yer almaktadır.

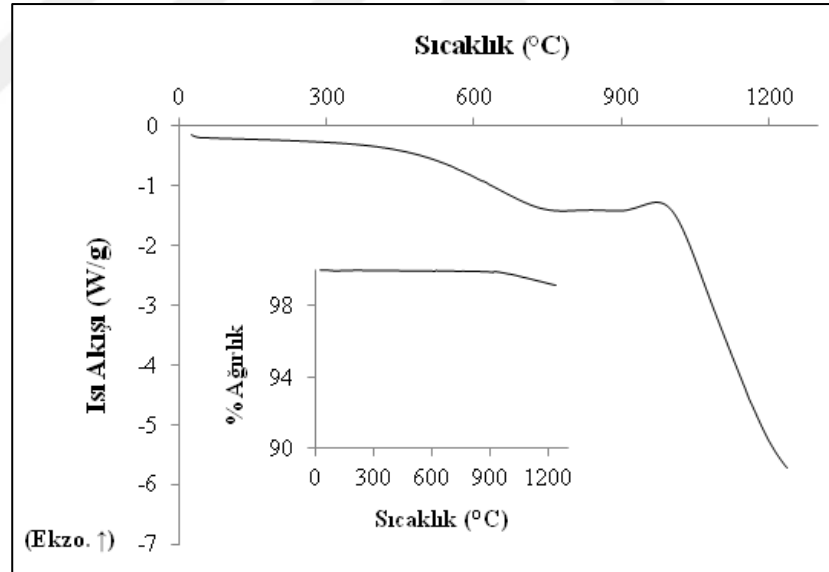


Şekil 4.17: Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile üretilen ve etüvde kurutulan ham HA tozlarına ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu.

Isıl işlem görmemiş HA örneğinin ağırlık azalışı ile ısı işlem görmüş olan HA örneklerinin ağırlık azalışı değerleri kıyaslandığında büyük bir fark olduğu görülmektedir. Kurutulmuş HA örneği için % 6,538; HA85HD950 numunesi için % 0,3998; HA30HD1250 numunesi için % 0,8439 ve HA85HD1250 numunesi için ise % 1,009 oranında ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Kurutulmuş HA örneğinde ağırlık kaybının 100-530 °C sıcaklık aralığında etkin olduğu gözlemlenmiştir. Isıl işlem uygulanmamış yalnızca kurutulmuş olan HA örneğinde daha fazla ağırlık azalışı beklenen bir durumdur. Çünkü sulu sistemler doğrultusunda sentezlenen ürünler, kurutma aşamasından bulamaç kıvamında çıkmakta ve bünyesinde bol miktarda su tutmaktadır. Malina ve diğ. [46], Ca(OH)_2 ve H_3PO_4 başlangıç malzemelerini kullanarak yaş kimyasal olarak çöktürüp kuruttukları ham HA tozlarının suyun desorpsiyonu ve HA'nın kısmen dehidroksilasyonuna bağlı olarak % 10,52 oranında ağırlık azalışı kaydettiğini vurgulamışlardır.



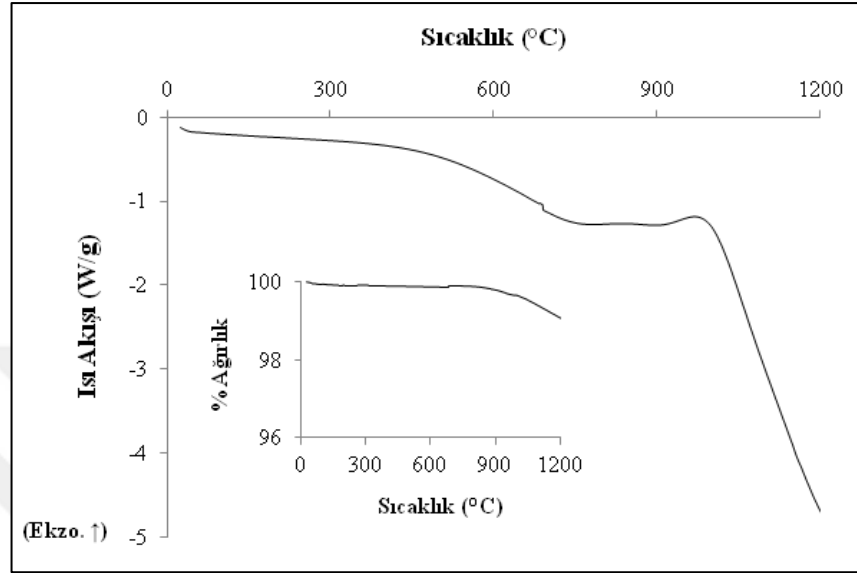
Şekil 4.18: HA85HD950 numunesine ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu.



Şekil 4.19: HA30HD1250 numunesine ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu.

Lazic ve diğ. [54], yaş yöntemle hazırladıkları HA tozlarının DTA/TGA eğrilerinde 200 °C'ye kadar meydana gelen ağırlık azalışını (% 2-2,52) adsorbe olmuş suyun buharlaşması ve 200-650 °C arasındaki ağırlık kaybını ise gözenek veya tane çeperlerine tutunmuş olan suyun uzaklaşması şeklinde yorumlamışlardır. Pang ve Bao [60], yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile ürettikleri HA tozlarının kalsinasyon öncesi ve sonrası termal davranışını karakterize etmişlerdir. DTA/TGA sonuçlarından; 1 saat (~ %

7,6 kayıp) ve 96 saat (~ % 6 kayıp) yaşlandırma yapılan ancak ısıl işlem görmeyen HA örneklerinin 650 °C'de 6 saat kalsine edilen (~ % 1 kayıp) HA örneklerine göre çok daha fazla miktarda ağırlık kaybı gösterdiğini ortaya koymuşlardır.

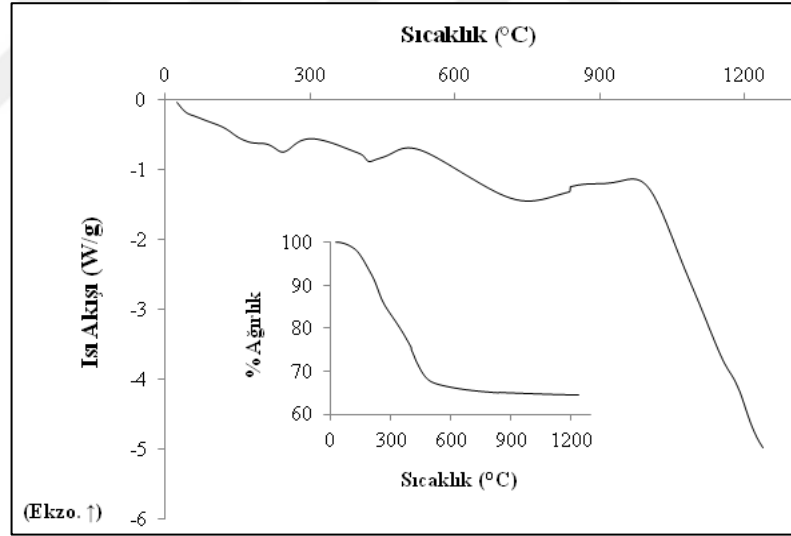


Şekil 4.20: HA85HD1250 numunesine ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu.

HA'nın 800 °C'nin altında yavaş dehidroksilasyon; 800-1350 °C arasında ise hızlanmış dehidroksilasyon gösterdiği bilinmektedir. Her ne kadar literatürde [46,50] HA'nın termal kararlılığını koruyabilmesi için kritik sıcaklık noktası olarak 1350 °C belirtilse de ürünün hazırlanma koşulları, stokiometrisi ve kristallliği gibi özelliklerine bağlı olarak parçalanma sıcaklığı daha düşük değerlere çekilebilmektedir. Çöktürülüp kurutulmuş HA örneğinin DTA-TGA eğrisinde 980 °C'den itibaren ağırlık azalışının çok düşük seviyelerde olduğu dikkate alınarak ham HA çöktürmelerinin iyi kristallenmiş HA tozlarına dönüştürülebilmesi için ısıl işlem sıcaklıkları olarak 950 °C ve 1250 °C seçilmiştir. Nitekim özellikle HA30HD1250 ve HA85HD1250 numunelerinin çok az miktarda ağırlık azalışı sergilemiş olması, HA'nın 1250 °C gibi yüksek bir ısıl işlem sıcaklığında parçalanmadan kalabildiğine işaret etmektedir. Ayrıca 1250 °C'de ısıl işlem görmüş HA toz gruplarının XRD sonuçları da tespit edilen fazlar arasında HA'nın parçalanma ürünleri olan TCP, TTCP veya CaO fazlarına rastlanmadığını ve hakim olan fazın HA olduğunu desteklemiştir.

4.1.3.2. Sol-Jel Yöntemi ile Üretilen Alümina Tozlarına ait DTA-TGA Sonuçları

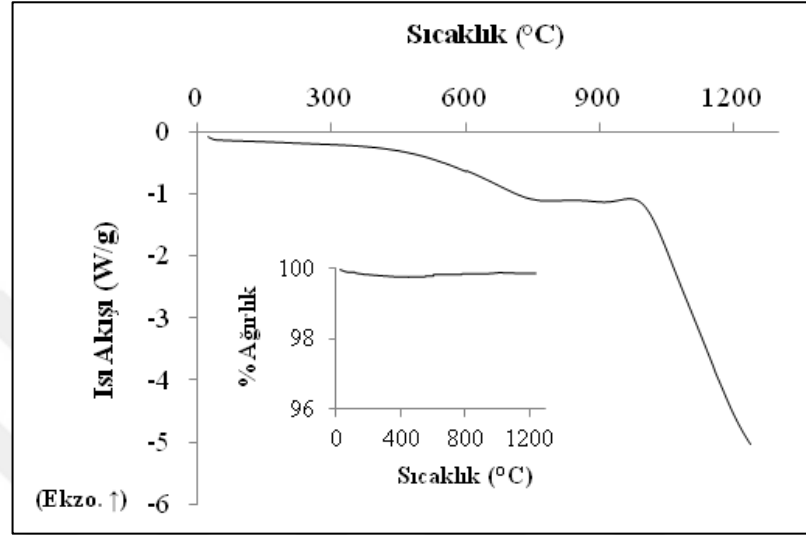
Sol-jel yönteminin hidroliz ve peptizasyon aşamaları sonucunda hazırlanan böhmit (AlOOH) solüne ait DTA-TGA eğrileri Şekil 4.21’de yer almaktadır. Solün termal incelemesi için içerisine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ çekirdekendirici katkısı yapılmamış AlOOH numunesinden bir parça alınıp $110\text{ }^\circ\text{C}$ ’de etüvde tutulmuştur. Tamamen kuruyan örnek etüvden çıkarılarak cam baget yardımıyla hafifçe öğütülmüştür. Kurutulan AlOOH , saydam bir görünüme ve yapraksı bir morfolojiye sahiptir. DTA eğrisinde, AlOOH fazının metastabil $\gamma\text{-}$, $\delta\text{-}$ ve $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ geçiş fazlarına ve stabil $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazına dönüşümlerini gösteren ekzotermik yöndeki kristalizasyon pikleri görülmektedir. AlOOH fazının dehidrasyonu topotaktik karakterdedir yani sıcaklığa bağlı olarak öncelikle metastabil geçiş fazlarına ve son olarak kararlı $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazına doğru devam eden seri dönüşümler, orijinal kristal yapıda herhangi bir bozulma olmaksızın meydana gelmektedir [90,106,107].



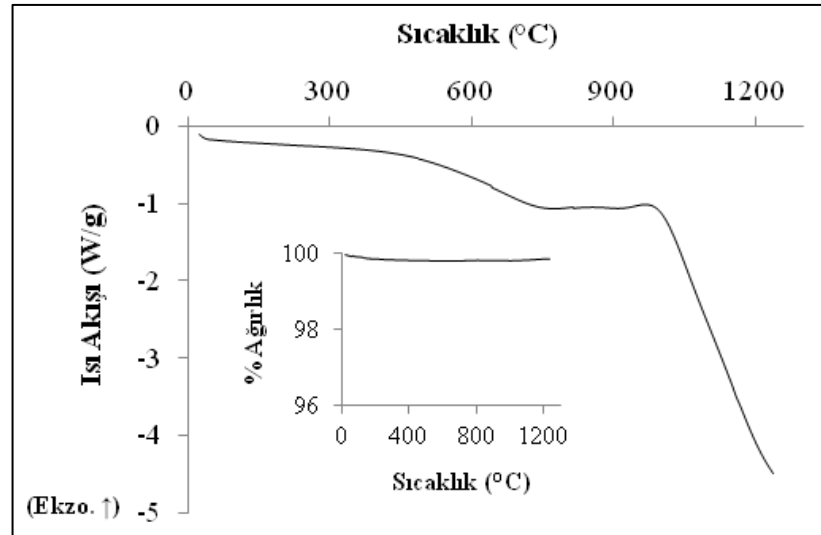
Şekil 4.21: Böhmit (AlOOH) fazına ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu.

450-500 $^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında yarı-kararlı $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ geçiş fazına dönüşüm ile başlayan süreç, 750-850 $^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ geçiş fazına ve 1000-1100 $^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ise $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ geçiş fazına dönüşüm ile devam etmektedir. $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ geçiş fazının kararlı $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazına dönüşümü, çekirdeklenme-büyüme mekanizmasına dayanmakta olup $\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ ’de gerçekleşmektedir. Böylelikle iyi kristallenmiş ve yoğunluk kazanmış $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazı elde edilmektedir [90,106,107]. Şekil 4.21’deki TGA eğrisinden AlOOH fazının dehidrasyonuna bağlı ağırlık kaybının $\sim \% 35$ oranında

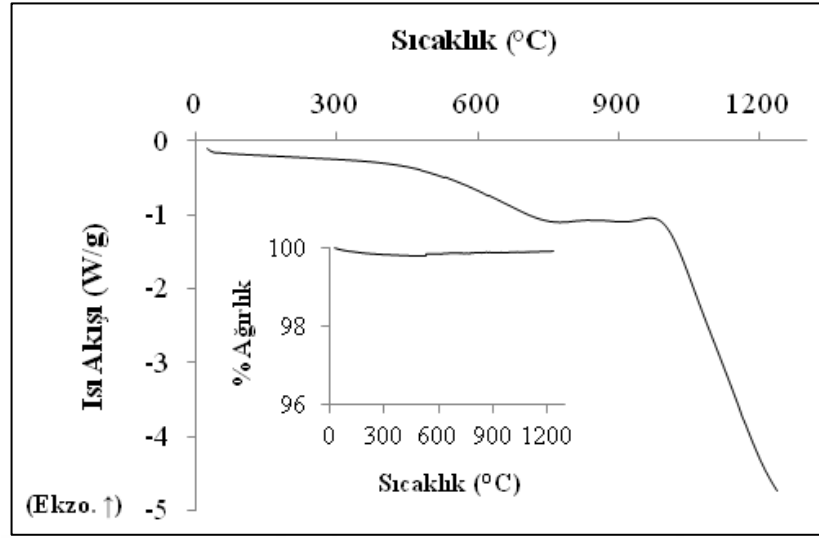
olduğu anlaşılmaktadır. Ağırlık kaybı eğrisinin ~ 600 °C'den itibaren stabil bir gidişat gösterdiği görülmektedir. Topotaktik dönüşümlere dayanan ağırlık kaybının giderek azalması ve kararlı α -Al₂O₃ fazı oluşum (1200-1300 °C) sıcaklıklarına yaklaştıkça stabil kalması beklenen bir durumdur.



Şekil 4.22: SA-0 numunesine ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu.



Şekil 4.23: SA-3 numunesine ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu.



Şekil 4.24: SA-6 numunesine ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu.

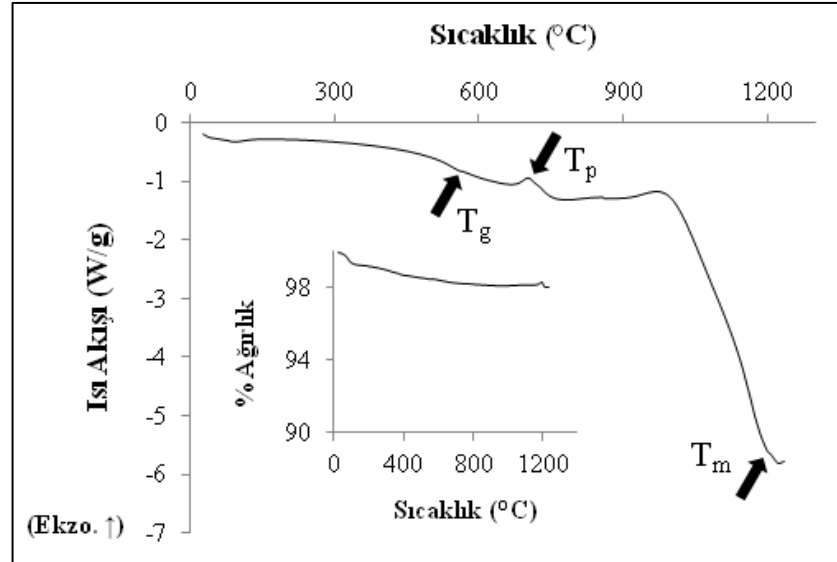
Şekil 4.22’de, 4.23’te ve 4.24’te sırasıyla SA-0, SA-3 ve SA-6 numunelerine ait DTA-TGA eğrileri verilmiştir. TGA sonuçlarına göre SA-0 numunesi için % 0,1365; SA-3 numunesi için % 0,0885 ve SA-6 numunesi için ise % 0,1282 ağırlık azalışı söz konusudur. Belirtilen kayıplar malzeme yüzeyine tutunmuş nemin uzaklaşması şeklinde yorumlanmış olup ihmal edilecek düzeydedir. Bu durum, her üç örnekte de α -Al₂O₃ fazının elde edilmesi ile uyumlu bir veridir. Öyle ki α -Al₂O₃ yüksek sıcaklık koşulları altında stabil kalan bir malzemedir.

4.1.3.3. Klasik Ergitme-Su Verme Yöntemi ile Üretilen Biyoaktif Cam Tozlarına ait DTA-TGA Sonuçları

Klasik ergitme-su verme yöntemi ile üretilen biyoaktif cam tozları olan BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 numunelerine ait DTA-TGA eğrileri sırasıyla Şekil 4.25’te, 4.26’da ve 4.27’de verilmiştir. Her bir grafik üzerinde örneğin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristalizasyon pik/tepe sıcaklığı (T_p) ve erime/sıvılaşma sıcaklığı (T_m) değerleri oklar ile işaret edilmiştir. Cam oluşturucu eriyiğin aşırı soğutulmasına bağlı olarak kristal haldeki katı yerine amorf yapıdaki cam malzemenin oluşumu camsı geçiş sıcaklığında (T_g) başlamaktadır. T_g camın kimyasal bileşimine ve haliyle eriyiğin soğutulma hızına bağlıdır. Eriyiği soğutma hızı arttıkça, T_g değeri de artmaktadır. Bu bakımdan eriyikten cam malzemeye dönüşüm prosesi, zamana bağlı bir olaydır ve T_g cama uygulanmış olan tüm termal işlemlerden etkilenmektedir. Ayrıca kullanılan metot

da (DTA, DSC-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre, Dilatometre vb.) T_g değerini belirlemede önemli olan unsurlardan birisidir [147].

Termal analiz testleri sırasında uygulanan ısıtma hızı da T_g değerini belirlemede etkili bir faktördür. Literatürde aynı biyoaktif cam kompozisyonu için farklı T_g değerlerine rastlanılmaktadır. Bretcanu ve diğ. [148], 5 K/dk ile 30 K/dk arasında değişen ısıtma hızları için ortalama partikül boyutu $<5 \mu\text{m}$ olan ticari 45S5 tozlarının DTA eğrilerini elde etmişler ve ısıtma hızı arttıkça T_g değerinin de yükselme (505°C 'den 553°C 'ye) yönünde bir eğilim gösterdiğini bildirmişlerdir. Isıtma hızı arttıkça endotermik cam oluşum piki daha da belirginleşip çukur görünümü almaktadır. Araştırmacıların 10 K/dk ısıtma hızı kullanarak ulaştıkları DTA eğrisi BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 örneklerinin DTA eğrileri ile uyumludur. Majhi ve diğ. [149], farklı oksit katkılarının 45S5 camının T_g değeri üzerindeki etkilerini incelemiş ve katkısız 45S5 camının T_g değerini 515°C olarak kaydetmişlerdir. Lefebvre ve diğ. [117], ergitme-su verme prosesi doğrultusunda ürettikleri 45S5 örneklerine uyguladıkları DTA analizleri sonucunda; 550°C 'deki temel T_g değerinin yanısıra literatürde detaylı olarak ele alınmamış 850°C 'de ikinci bir T_g değeri daha gözlemlediklerini ifade etmişlerdir.



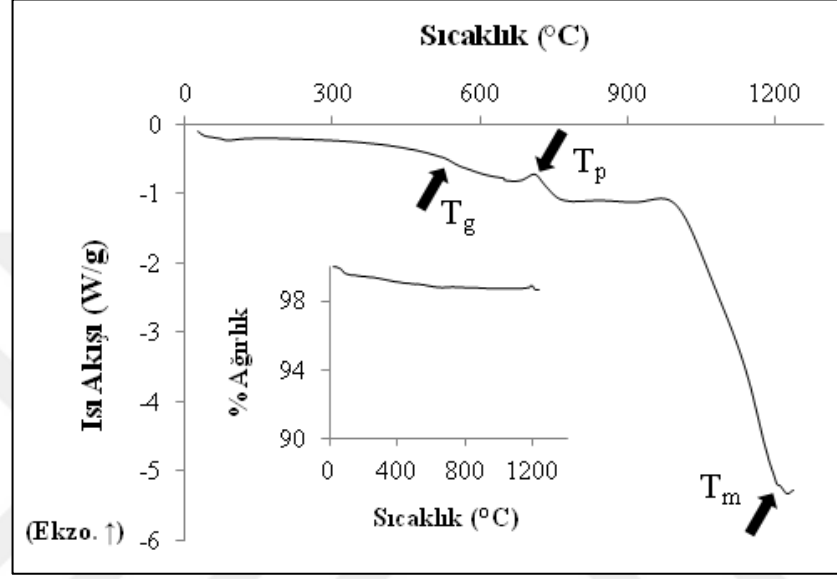
Şekil 4.25: BAG-1250 numunesine ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu (T_g : Camsız geçiş sıcaklığı, T_p : Kristalizasyon pik/tepe sıcaklığı, T_m : Erime/sıvılaşma sıcaklığı).

BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 numunelerinin DTA eğrilerinde $\sim 500-650$ °C arasında gözlemlenen geniş endotermik pik cam oluşum aşamasını temsil etmektedir. T_g sıcaklığı BAG-1250 numunesi için ~ 525 °C, BAG-1300 numunesi için ~ 535 °C ve BAG-1350 numunesi için ~ 550 °C olarak belirlenmiştir. Cam oluşum piklerinin enlemesine yayılmış olması T_g sıcaklığı için net bir değer saptanmasını zorlaştırmıştır. Diğer taraftan T_g değerine, cam harmanı eriyiğine suda su verme sonucunda cam partiküllerinin elde edilmesi prosesinden ziyade biyoaktif camların ısıtma işlemlerinde özellikle dikkat edilmesi gerekmektedir. Zira biyoaktif camlar, ısıtma işleme maruz bırakıldığında kolaylıkla kristallenme eğilimindedir ve camın T_g ile sinterlenme sıcaklığı değerlerinin kesin olarak bilinmesi önem taşımaktadır [108,147].

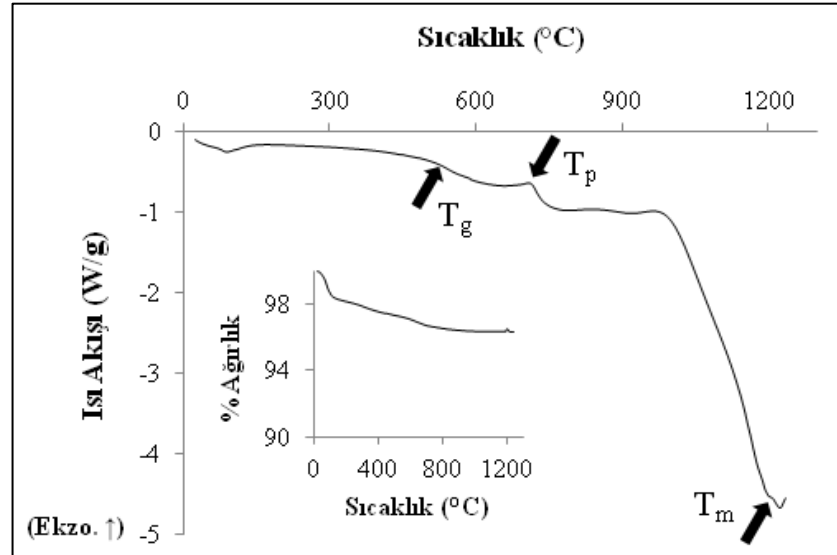
Kristalizasyon prosesinin pik ya da diğer bir ifadeyle tepe noktası olan T_p değeri, DTA eğrilerindeki belirgin ekzotermik piklerden rahatlıkla tespit edilmiş olup BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 numuneleri için sırasıyla 696 °C, 705 °C ve 707 °C olarak belirlenmiştir. Ergitme-su verme prosesi doğrultusunda ürettikleri 45S5 camı ile çalışan Chatzistavrou ve diğ. [115] ve Majhi ve diğ. [149]; T_p için sırasıyla 700 °C ve 719 °C değerlerini bildirmişlerdir. Bretcanu ve diğ. [148], inceledikleri ticari 45S5 tozları için T_p değerini 664 °C olarak bulmuşlardır. Mirhadia ve Mehdikhanib [150] ise Al_2O_3 katkısının ergitme-su verme 45S5 camı üzerindeki etkilerini araştırmıştır. DTA yorumlarında, T_g değerlerini sayısal olarak vermemiş ve yalnızca T_p değerlerine değinmiş olup katkısız 45S5 örneği için T_p 'nin 710 °C olduğunu ifade etmişlerdir.

DTA eğrilerinden okunan bir diğer önemli sıcaklık değeri de cam malzemenin erime/sıvılaşma (T_m) noktasıdır. Ergime olayı, eğrilerde derin bir endotermik pikin başlangıcı şeklinde kendini göstermektedir. Chatzistavrou ve diğ. [115], 45S5 bileşimindeki cam malzemenin ergime sıcaklığının $1100-1250$ °C arasında olduğunu, Bretcanu ve diğ. [148] ticari 45S5 tozlarının ergime prosesinin $1150-1180$ °C sıcaklık aralığında başladığını ve Lefebvre ve diğ. [117] de cam harmanını ergitme-su verme prosesi ile ürettikleri 45S5 tozlarının $1070-1278$ °C sıcaklık aralığında eridiğini ortaya koymuşlardır. T_m değeri, BAG-1250 örneği için 1197 °C; BAG-1300 örneği için 1199 °C ve BAG-1350 örneği için ise 1193 °C olarak belirlenmiştir. Söz konusu verilerden her üç cam grubu için de seçilmiş olan ergitme sıcaklığının homojen bir eriyik elde edilebilmesi açısından yeterli ve aynı zamanda literatür bilgisi ile de uyumlu olduğu

anlaşılmaktadır. TGA sonuçlarına göre BAG-1250 örneği için % 1,967; BAG-1300 örneği için % 1,354 ve BAG-1350 örneği için ise % 3,689 oranında ağırlık azalışı gerçekleşmiştir. Yüksek sıcaklıklarda numunenin kütlesi sabit olup düşük sıcaklıklarda görülen ağırlık azalışı, üretim prosesinden gelen ve/veya malzemeye adsorbe durumdaki serbest suyun buharlaşıp yapıdan uzaklaşması şeklinde yorumlanmıştır [115,117].



Şekil 4.26: BAG-1300 numunesine ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu (T_g : Camı geçiş sıcaklığı, T_p : Kristalizasyon pik/tepe sıcaklığı, T_m : Erime/sıvılaşma sıcaklığı).



Şekil 4.27: BAG-1350 numunesine ait DTA (dıştaki grafik) ve TGA (içteki grafik) sonucu (T_g : Camı geçiş sıcaklığı, T_p : Kristalizasyon pik/tepe sıcaklığı, T_m : Erime/sıvılaşma sıcaklığı).

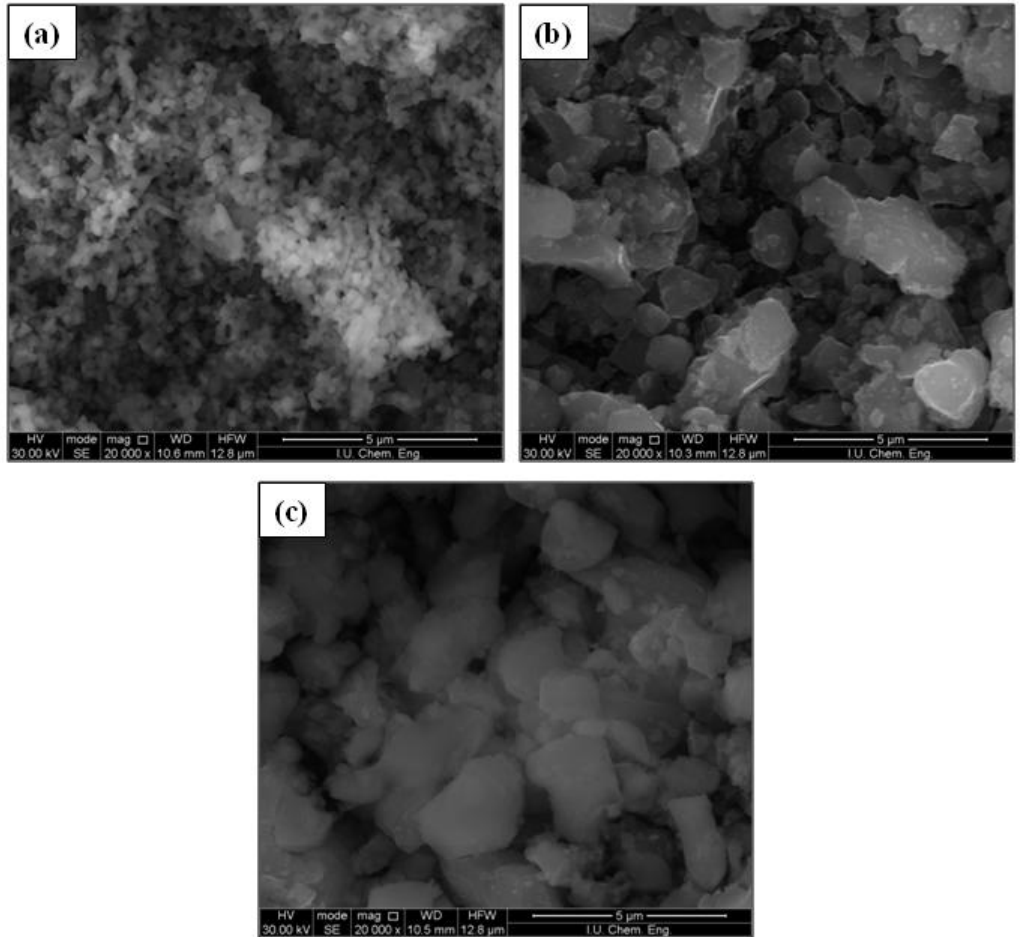
4.1.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) Analiz Sonuçları

4.1.4.1. Yaş Kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilen Hidroksiapatit (HA) Tozlarına ve Peletlerine ait SEM ve EDS Analiz Sonuçları

Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş HA toz gruplarına ait SEM görüntüleri Şekil 4.28-4.31’de sunulmuştur. Şekil 4.28 incelediğinde HA30YD950 tozlarının HA30HD1250 ve HA30YD1250 tozlarından dikkat çekecek şekilde daha küçük olduğu gözlemlenmektedir. Bu durumun temelinde ısıtma işlem sıcaklığı yer almaktadır. Isıtma işlem sıcaklığı 950 °C’den 1250 °C’ye çıkartıldığında partiküller irileşmekte ve tane sınırları netleşmektedir. Isıtma işlem sıcaklığının yükseltilmesi, tanelerin gelişmesinde etkili olmuştur. Bahsi geçen durum, HA tozlarının mekanik özelliklerine de yansımıştır. Öyle ki ham HA çökeltilerinin 950 °C ve 1250 °C’de ısıtma işlem gördükten sonra sahip oldukları mekanik dayanım farklılıkları herhangi bir teste dahi ihtiyaç duyulmadan ayırt edilecek kadar belirgin durumdadır. 950 °C’de ısıtma işlem uygulanmış çökeltiler, havan ve tokmak yardımıyla elle manuel olarak rahatlıkla öğütülebilmektedir. Ancak 1250 °C’de ısıtma işleme tabi tutulmuş HA çökeltilerinin küçük parçalara ayrılabilmesi için öncelikle havan ile tokmak ve sonrasında da inceltilebilmesi için havan öğütücünün kullanılması gerekmiştir. 950 °C’de yapısındaki su uzaklaşmış olan HA partikülleri, birbirleriyle bağlantı kurmamış ve gevşek halde bulunmaktadır. Tanelerde büyüme ve gelişme söz konusu değildir. SEM görüntülerinde de kümelenmiş halde bir arada yer alan ufak ve olgunlaşmamış partiküller göze çarpmaktadır.

HA çökeltilerinin 1250 °C’de ısıtma işlem görmesi halinde artık partiküllerin irileşmesi, tane sınırlarının ortaya çıkması, kristallenmenin gelişmesi ve yapının sıkılaşması söz konusudur. Yüksek sıcaklığın etkisiyle partiküller birbirine yaklaşmakta ve aralarında boyun bağları oluşturarak çökeltilerin daha yüksek mekanik özellikler kazanmasını sağlamaktadır. 950 °C’deki ısıtma işlem neticesinde birbirleriyle bağlantı halinde olmayan küçük ve tam anlamıyla kristallenmeye fırsat bulamamış olan partiküller, 1250 °C’deki ısıtma işlem sonucunda yerlerini olgunlaşmış ve iyi kristallenmiş tanelere bırakmaktadır. Dolayısıyla alümina-hidroksiapatit-biyoaktif cam üçlü kompozitlerinde 1250 °C’de ısıtma işlem gören HA tozlarının kullanılması uygun görülmüş ve kompozit malzemenin mekanik özellikleri üzerinde olumlu bir etkisi olacağı düşünülmüştür.

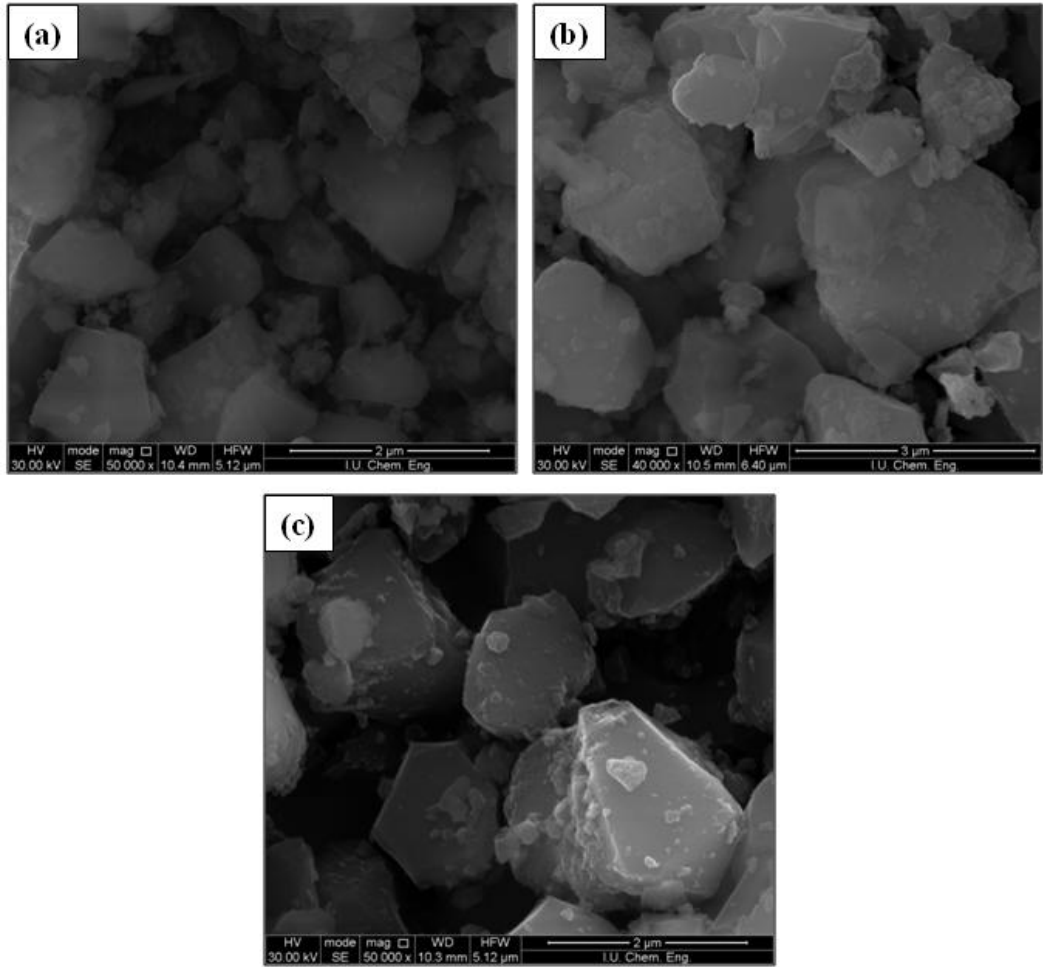
Tablo 4.2’de 950 °C’de ısıtıl işlem görmüş HA toz gruplarına ait partikül boyutu ve (Ca/P) molar oranı özelliklerine yer verilmiştir. Tablo 4.3’te ise 1250 °C’de ısıtıl işlem görmüş HA toz gruplarına ait partikül boyutu ve (Ca/P) molar oranı özellikleri ele alınmıştır. EDS oranları, tozun farklı noktalarında tarama yapmak ve tespit edilen değerlerin ortalamasını almak suretiyle belirlenmiştir. Bazı tarama noktalarında stokiyometrik HA (Ca/P: 1,67) molar oranı bazı bölgelerde ise daha yüksek veya düşük (Ca/P) molar oranı değerleri bulunmuştur. EDS verilerinden, 950 °C’de gerçekleştirilen ısıtıl işlemin her ne kadar HA tozu üretme konusunda başarılı olsa da söz konusu molar oranı tozun genelinde sağlama noktasında 1250 °C işlem sıcaklığının daha etkin olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum, kristallenmenin 1250 °C’de daha iyi gerçekleşmiş olmasına atfedilmiştir.



Şekil 4.28: HA tozlarına ait SEM görüntüleri (x20.000) (a) HA30HD950, (b) HA30HD1250, (c) HA30YD1250.

Tablo 4.2: 950 °C’de ısıtılmış HA toz gruplarına ait ortalama partikül boyutu ve ortalama (Ca/P) molar oranı özellikleri.

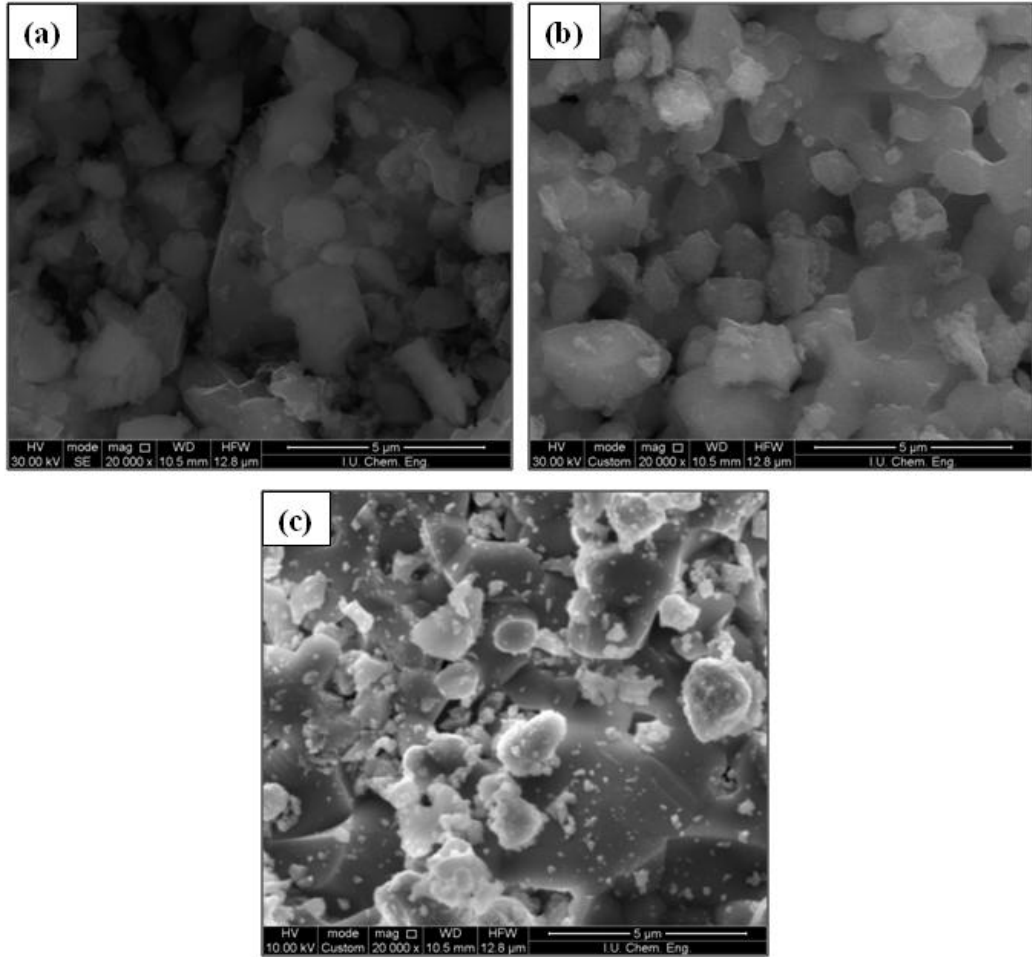
Numune Kodu	Ortalama Partikül Boyutu (SEM) (µm)	Ortalama (Ca/P) Molar Oranı (EDS)
HA30HD950	0,20	1,58
HA30YD950	-	1,50
HA50HD950	-	1,52
HA50YD950	-	1,50
HA85HD950	0,48	1,54
HA85YD950	-	1,54



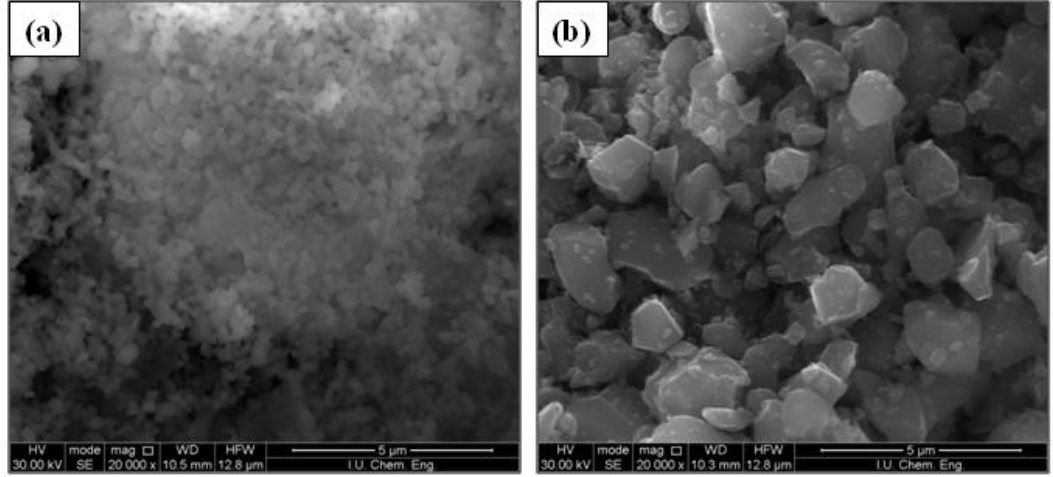
Şekil 4.29: HA tozlarına ait SEM görüntüleri (a) HA30HD1250 (x50.000), (b) HA50HD1250 (x40.000), (c) HA85HD1250 (x50.000).

Tablo 4.3: 1250 °C’de ısıt işlem görmüş HA toz gruplarına ait ortalama partikül boyutu ve ortalama (Ca/P) molar oranı özellikleri.

Numune Kodu	Ortalama Partikül Boyutu (SEM) (μm)	Ortalama (Ca/P) Molar Oranı (EDS)
HA30HD1250	1,23	1,68
HA30YD1250	1,17	1,70
HA50HD1250	1,60	1,77
HA50YD1250	1,11	1,74
HA85HD1250	1,25	1,69
HA85YD1250	1,50	1,75



Şekil 4.30: HA tozlarına ait SEM görüntüleri (x20.000) (a) HA30YD1250, (b) HA50YD1250, (c) HA85YD1250.



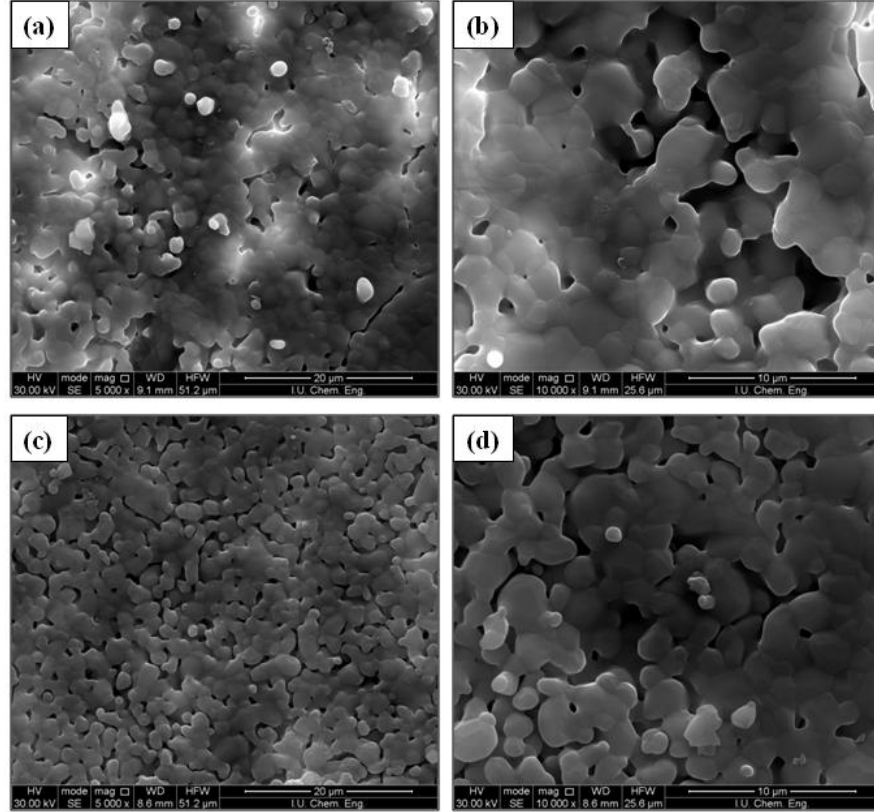
Şekil 4.31: HA tozlarına ait SEM görüntüleri (x20.000) (a) HA85HD950, (b) HA85HD1250.

Ortalama partikül boyutu değerleri, 950 °C’de ısıtılmış tozlar ile 1250 °C’de ısıtılmış tozlar arasında belirgin bir farkın olduğuna işaret etmektedir. Isıl işlem görmüş tozlar arasında belirgin bir farkın olduğuna işaret etmektedir. Isıl işlem sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen tane büyüme ve gelişmesinden ötürü bahsi geçen fark beklenen bir sonuçtur. Ancak çöktürme sıcaklığına ve asit damlatma hızına dayalı olarak partikül boyutunda meydana gelen değişimler, giderek artma ya da giderek azalma şeklinde bir eğilim göstermediği için söz konusu faktörlerin partikül boyutu üzerine etkisi konusunda net bir karar vermek mümkün olmamıştır. Bununla birlikte partikül boyutlarının birbirine yakın değerlerde olduğu belirlenmiştir. HA toz gruplarının partikül şekli genel olarak değerlendirildiğinde küresele yakın olarak tanımlanabilmektedir. Özellikle 1250 °C’de ısıtılmış örnekler göz önünde bulundurulduğunda; çöktürme reaksiyon sıcaklığı arttıkça partikül şeklinin küresele daha da yaklaştığı ve uniform bir morfolojiye sahip olduğu gözlemlenmektedir. Dolayısıyla asit-alkali reaksiyon sıcaklığının partiküllerin daha iyi kristallenmek suretiyle düzenli bir şekil kazanmasında rol oynadığı düşünülmektedir.

Literatürde [42,44,45,74] oda sıcaklığında çöktürülen HA tozlarının iğnesel/çubuksu morfolojide olduğunu belirten araştırmalar mevcut olsa da bu çalışmada, dikkate alınan proses parametreleri doğrultusunda sentezlenen HA tozlarında iğne-benzeri şekle sahip partiküllere rastlanmamıştır. pH’ı 9-10 değerlerinde sabitlemek adına sulu amonyak (NH_4OH) çözeltisinin kullanılmaması ve yaşlandırma ya da diğer bir tanımla çökelti olgunlaştırma süresinin 1 hafta olarak uygulanması gibi faktörler sayesinde oda

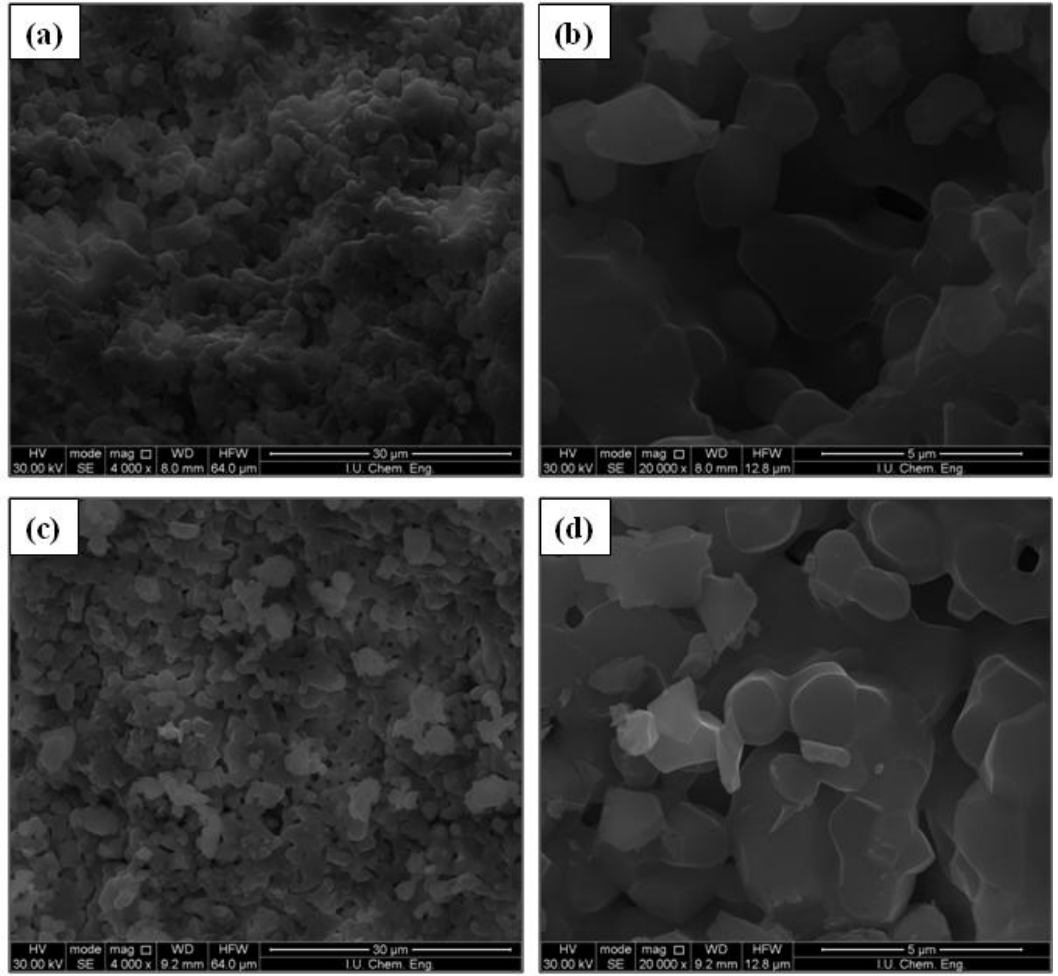
sıcaklığında gerçekleştirilen çökeltme reaksiyonları sonucunda da küresele yakın partikül morfolojisi elde edilebileceği öngörülmüştür.

Şekil 4.32’de 1250 °C’de sinterlenen HA peletlerine ait üst yüzey SEM görüntüleri sunulmuştur. SEM görüntülerinden gözlemlenebileceği üzere taneler arasında bağ oluşumları ve akabinde birleşmeler gerçekleşmiştir. Şekil 4.32 (c)’de yapıya homojen olarak dağılmış gözenekler hakim durumdadır. Şekil 4.32 (d)’de birkaç partikülün birbirine yapışması sonucunda partiküller arasında kalmış olan kapalı porlar göze çarpmaktadır. Bölüm 4.1.5.1’de verilen % açık gözeneklilik sonuçları da SEM görüntülerini desteklemektedir. Yüzeylerin genelinde fark edilen taneler arası birleşme eğilimine, Şekil 4.32 (a)’da seçilen boyun bağlarının kurulamadığı ince bir çizgi şeklinde uzanan hatlar ve açık-kapalı gözenekler eşlik etmektedir. 30 °C ve 85 °C çöktürme sıcaklıklarının her ikisi için de küresele yakın partikül şekli pelet üst yüzey görüntülerinden açıkça anlaşılmaktadır.



Şekil 4.32: HA peletlerine ait üst yüzey SEM görüntüleri (a) HA30HD1250 (x5000), (b) HA30HD1250 (x10.000), (c) HA85HD1250 (x5000), (d) HA85HD1250 (x10.000).

Şekil 4.33'te HA30HD1250 ve HA85HD1250 peletlerinin basma mukavemeti testi sonrasındaki kırık yüzey SEM görüntüleri sergilenmiştir. Görüntüler incelendiğinde kırılmanın taneler arasından (intergranüler) tipte meydana geldiği kanısına varılmaktadır. Kırılma sonrası mikroyapı görüntüleri, birleşmiş partiküllerin arasında kalan boşluk bölgelerini açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Bilhassa Şekil 4.33 (b)'de ve (d)'de dikkat çeken partiküller arasındaki boyun bağlarının basma yükü etkisiyle çoğunlukla deforme olmadan kalmış olması, pelet kırılma mekanizmasının büyük ölçüde porozite kaynaklı olduğu yorumuna yönlendirmiştir.

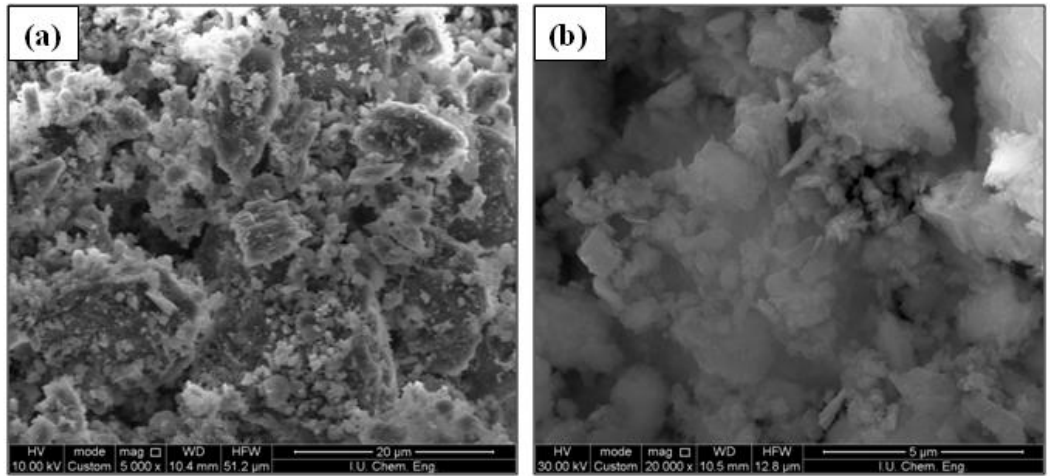


Şekil 4.33: HA peletlerine ait kırık yüzey SEM görüntüleri (a) HA30HD1250 (x4000), (b) HA30HD1250 (x20.000), (c) HA85HD1250 (x4000), (d) HA85HD1250 (x20.000).

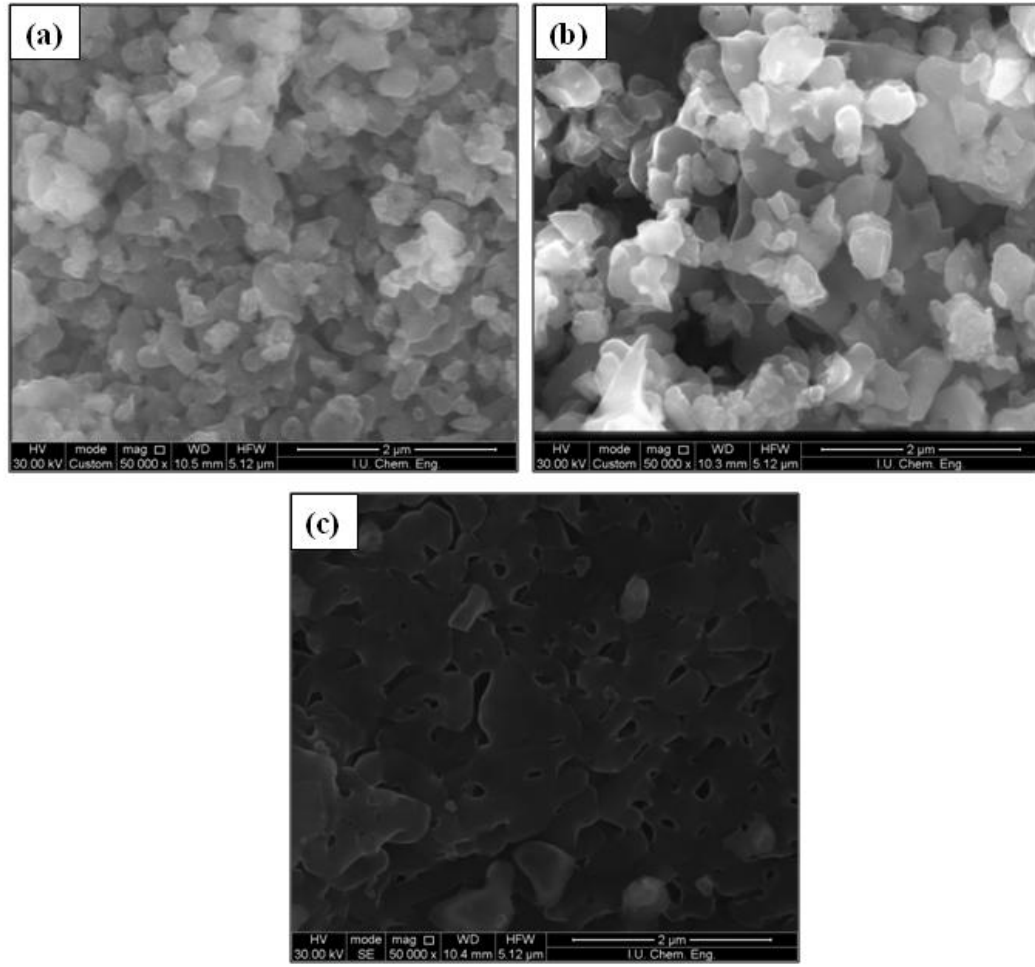
4.1.4.2. Sol-Jel Yöntemi ile Üretilen Alümina Tozlarına ait SEM ve EDS Analiz Sonuçları

Şekil 4.34'te çekirdeklendirici olarak kullanılan öğütülmüş α -Al₂O₃ tozlarının SEM görüntüleri yer almaktadır. Çekirdeklendirici α -Al₂O₃ tozlarının partikül şekli için net

olarak bir tanım yapmak mümkün olmamakla birlikte topaklanma eğilimi gösterdikleri anlaşılmaktadır. Şekil 4.35'te ise sol-jel yöntemi doğrultusunda üretilmiş çekirdeklendirici katkısız SA-0 ve ağı. % 3 çekirdeklendirici katkılı SA-3 ve ağı. % 6 çekirdeklendirici katkılı SA-6 tozlarına ait SEM görüntülerine yer verilmiştir. Örneklerin ortalama partikül boyutu $\sim 0,4 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiş olup partiküllerin her üç toz örneğinde de keskin köşeleri, girintili ve çıkıntılı bölgeleri olmayan uniforma yakın bir morfoloji taşıdığı görülmektedir. Daha önce yapılmış çalışmalarda [8,151] sol-jel metodu kullanılarak sentezlenen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ partiküllerinin iğnesel bir morfoloji sergilediği bildirilmiştir. Bahsi geçen durumun tozların mekanik özellikleri üzerinde olumsuz yönde bir etkisi olduğu ifade edilmiş olup bu çalışmada, bilhassa SA-3 ve SA-6 tozlarının çekirdeklendirici faktörüne bağlı olarak daha iyi mekanik dayanım göstermesi hedeflenmiştir. Şekil 4.35 (c)'deki SEM görüntüsünden ağı. % 6 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ çekirdeklendirici katkılı partiküllerin birbirleriyle daha iyi bağ kurabildiği ancak yapıda irili ufaklı gözeneklerin yayılmış durumda olduğu gözlemlenmektedir. Sol-jel metodu ile üretilen malzemelerde gözeneklilik genelde karşılaşılan bir sonuçtur zira proses kademeleri boyunca sistemden suyun ve alkol gruplarının uzaklaşması söz konusudur. EDS analizleri, elementel olarak yaklaşık ağı. % 60 Al ve % 40 O içeriğinin sağlandığını doğrulamıştır.



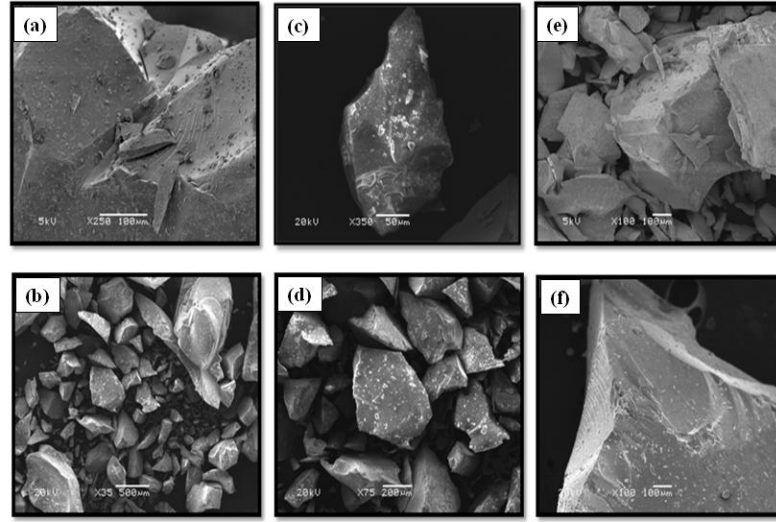
Şekil 4.34: Çekirdeklendirici olarak kullanılan öğütülmüş ticari α -alümina tozlarına ait SEM görüntüleri (a) (x5000), (b) (x20.000).



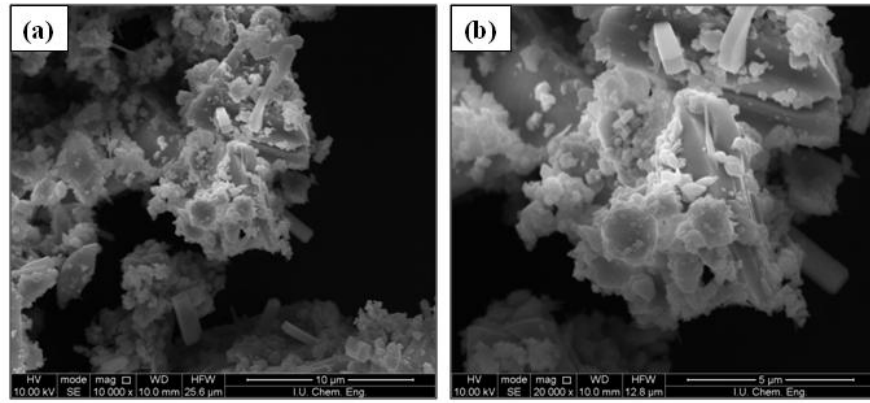
Şekil 4.35: Sol-jel yöntemi ile üretilmiş α -Al₂O₃ tozlarına ait SEM görüntüleri (x50.000) (a) SA-0, (b) SA-3, (c) SA-6.

4.1.4.3. Klasik Ergitme-Su Verme Yöntemi ile Üretilen Biyoaktif Cam Tozlarına ait SEM ve EDS Analiz Sonuçları

Klasik ergitme-su verme yöntemi kullanılarak üretilen biyoaktif cam parçalarına ait düşük büyütme SEM görüntüleri Şekil 4.36'da yer almaktadır. Havan ve tokmak yardımıyla çok ufak parçalara ayrılmış cam numunelerinin yüzey karakteristikleri incelendiğinde yüzeyin düz ve gözeneksiz olduğu anlaşılmaktadır. Sol-jel tekniği ile elde edilen biyoaktif cam tozlarının tipik özelliği gözenekli bir yapıya sahip olmasıdır. Bu durumun temelinde proses aşamaları boyunca sistemden uzaklaşan suyun ve uçucu grupların bıraktığı boşlukların olduğu belirtilebilir. Ancak klasik ergitme-su verme camları, bu açıdan sol-jel camlarından ayrılmaktadır ve mikron altı olarak tanımlanabilecek poroziteye sahip bir yapı taşımaktadır [116].



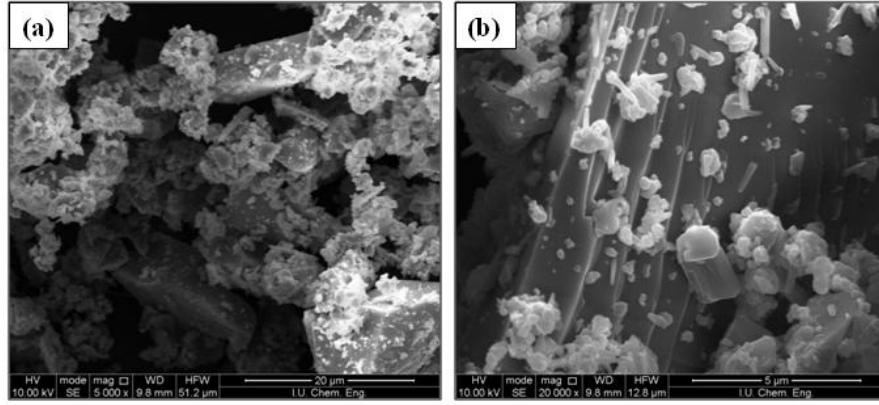
Şekil 4.36: BAG-1250 (a-b), BAG-1300 (c-d) ve BAG-1350 (e-f) parçalarına ait SEM görüntüleri.



Şekil 4.37: BAG-1250 tozlarına ait SEM görüntüleri (a) x10.000, (b) x20.000.

Tablo 4.4: BAG1250 tozlarına ait EDS sonuçları.

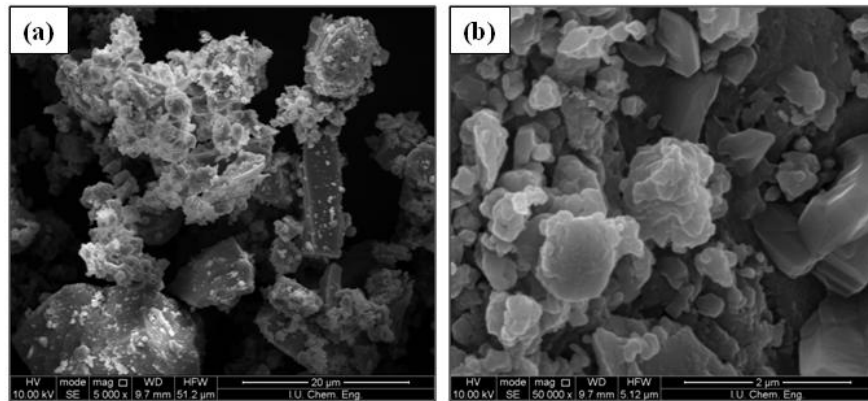
Element	45S5	BAG-1250
	Orijinal Değer (% ağı.)	Ort. Deneysel Değer (% ağı.)
Ca	17,50	20,30
Na	18,00	17,21
O	41,00	38,60
P	2,62	2,66
Si	21,00	21,54



Şekil 4.38: BAG-1300 tozlarına ait SEM görüntüleri (a) x5000, (b) x20.000.

Tablo 4.5: BAG1300 tozlarına ait EDS sonuçları.

Element	45S5	BAG-1300
	Orijinal Değer (% ağı.)	Ort. Deneysel Değer (% ağı.)
Ca	17,50	17,00
Na	18,00	18,55
O	41,00	40,00
P	2,62	2,24
Si	21,00	22,26



Şekil 4.39: BAG-1350 tozlarına ait SEM görüntüleri (a) x5000, (b) x50.000.

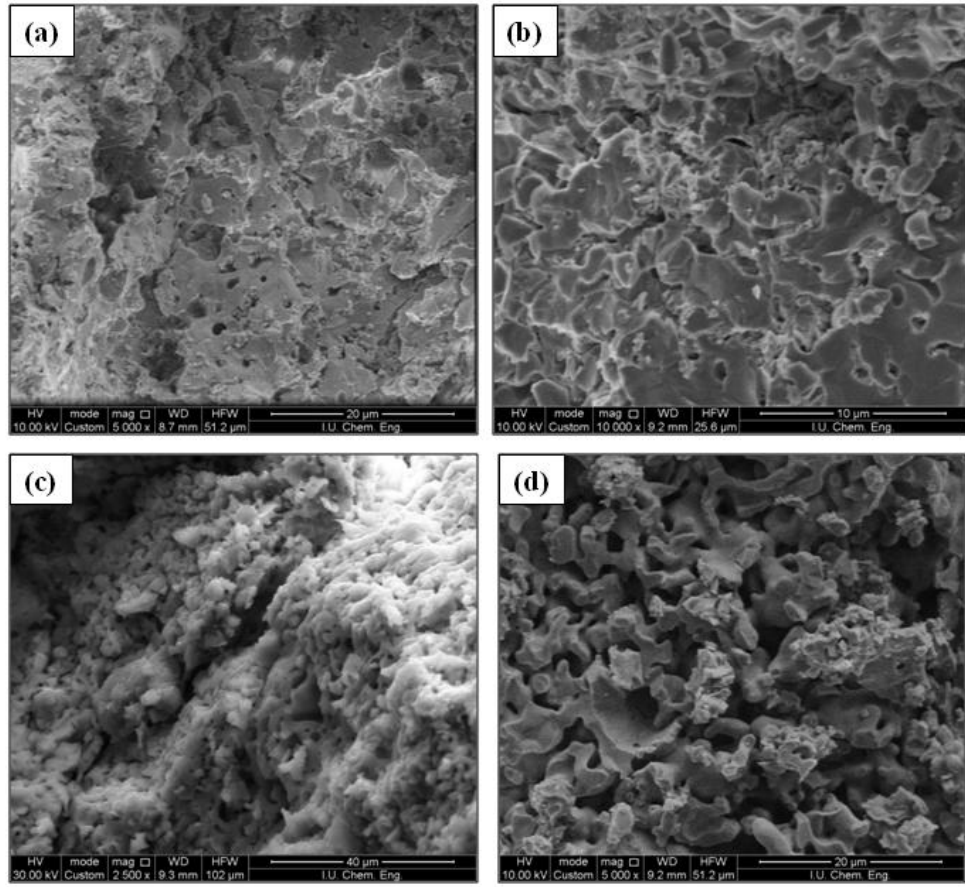
Tablo 4.6: BAG1350 tozlarına ait EDS sonuçları.

Element	45S5	BAG-1350
	Orijinal Değer (% ağı.)	Ort. Deneyisel Değer (% ağı.)
Ca	17,50	19,80
Na	18,00	17,00
O	41,00	39,00
P	2,62	2,00
Si	21,00	22,50

BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 tozlarına ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.37’de, 4.38’de ve 4.39’da; söz konusu tozların EDS sonuçları ise sırasıyla Tablo 4.4’te, 4.5’te ve 4.6’da sunulmuştur. SEM görüntülerinden, cam tozlarının birbiri üzerine yerleşmiş ve aglomereler oluşturmuş düzensiz şekilli partiküller ile birlikte çubuksu yapıda partiküller de içerdiği fark edilmektedir. Cam oluşturu harmanın üç farklı sıcaklıkta ergitilerek ürün elde edilmesinin kimyasal bileşim bakımından en homojen ergitmeyi sağlamada hangi sıcaklığın daha etkili olduğunu anlamaya yardımcı olacağı düşünülmüştür. Nitekim EDS sonuçları kıyaslandığında; 1300 °C’de yapılan ergitme ve sonrasında su verme işlemleri doğrultusunda üretilen BAG-1300 tozlarının BAG-1250 ve BAG-1350 tozlarına nazaran 45S5 malzemesinin elementel bileşimine daha yakın olduğu belirlenmiştir.

4.1.4.4. Alümina-Hidroksiapatit-Biyoaktif Cam Üçlü Kompozit Peletlerinin Kırık Yüzeylerine ait SEM ve EDS Analiz Sonuçları

A3H3B1 ve A3H3B2 üçlü kompozit peletlerinin basma mukavemeti testi sonrasında açığa çıkan parçalarından alınan kırık yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.40’da verilmiştir. Tüm görüntülerde özellikle göze çarpan nokta, mikroyapının yüksek miktarda gözeneklilik sergiliyor olmasıdır. Benzer görüntüler ile HA peletlerinin kırık yüzey SEM analizlerinde de karşılaşılmış olması, kompozit yapılarındaki porozite miktarının HA peletlerindeki gözeneklilik içeriğine yakın olduğuna atfedilmiştir. Tanelerin birbirleriyle bağlantı kurduğu sınırlar ve bu birleşmeler sonucunda tane içinde hapsolan gözenekler açık olarak ayırt edilebilmektedir. Söz konusu gözlemden yola çıkılarak kırılmanın tıpkı HA peletlerinde olduğu gibi HA’nın matris fazını oluşturduğu üçlü kompozit peletlerinde de taneler arası karakterde gerçekleştiği belirtilebilir.



Şekil 4.40: Üçlü kompozit peletlerine ait kırık yüzey SEM görüntüleri (a) A3H3B1 (x5000), (b) A3H3B1 (x10.000), (c) A3H3B2 (x2500), (d) A3H3B2 (x5000).

4.1.5. % Açık Gözeneklilik, % Su Emme ve Bulk Yoğunluk Özelliklerine Yönelik Sonuçlar

4.1.5.1. HA Peletlerinin % Açık Gözeneklilik, % Su Emme ve Bulk Yoğunluk Özelliklerine Yönelik Sonuçlar

Basma mukavemeti testi için ISO 13779-1 standardına [133] uygun olarak hazırlanan HA peletlerinin 1250 °C'deki sinterleme işlemi öncesi ve sonrası fiziksel özelliklerine sırasıyla Tablo 4.7 ve 4.8'de yer verilmiştir. HA peletlerinin sinterleme öncesi ve sonrası bulk yoğunluk verileri ise Tablo 4.9'da detaylandırılmıştır. Sinterleme işlemi sonrasında HA peletlerinin bulk yoğunluk değerlerinde beklenildiği üzere artış gözlemlenmektedir. Ancak HA'nın teorik yoğunluğu ($3,156 \text{ g/cm}^3$) [44,62,67,71] göz önünde bulundurularak yapılan hesaplamalar, peletlerde sinterleme sonrası dahi maksimum ~ % 73 oranında relatif yoğunluk sağlanabildiğini göstermiştir ki bu durum yapının ~ % 27 oranında porozite içerdiğine işaret etmektedir.

Tablo 4.7: HA peletlerinin sinterleme öncesi fiziksel özellikleri.

Numune Kodu	Çap (d) (mm)	Yükseklik (h) (mm)	Kütle (M) (g)	(h/d) Oranı
HA30HD1250-1	10,256	15,223	2,7200	1.484
HA30HD1250-2	10,150	15,183	2,6400	1.495
HA30HD1250-3	10,200	15,373	2,6900	1.507
HA30HD1250-4	10,193	15,130	2,6400	1.484
HA30HD1250-5	10,200	15,393	2,6900	1,509
HA30HD1250-6	10,230	15,206	2,6500	1,486
HA30YD1250-1	10,180	15,823	2,6400	1,554
HA30YD1250-2	10,226	15,866	2,6600	1,551
HA30YD1250-3	10,200	15,843	2,6700	1,553
HA30YD1250-4	10,190	15,770	2,6300	1,547
HA30YD1250-5	10,316	15,826	2,6400	1,534
HA30YD1250-6	10,233	15,833	2,6300	1,547
HA50HD1250-1	10,243	16,143	2,6200	1,576
HA50HD1250-2	10,210	16,040	2,6400	1,571
HA50HD1250-3	10,210	16,116	2,6300	1,578
HA50HD1250-4	10,210	16,173	2,6800	1,584
HA50HD1250-5	10,210	16,230	2,6600	1,589
HA50HD1250-6	10,200	16,150	2,6800	1,583
HA50YD1250-1	10,193	16,026	2,6031	1,572
HA50YD1250-2	10,216	16,116	2,6033	1,577
HA50YD1250-3	10,190	16,173	2,6078	1,587
HA50YD1250-4	10,213	16,253	2,6200	1,591
HA50YD1250-5	10,196	16,193	2,6195	1,588
HA50YD1250-6	10,206	16,290	2,6350	1,596
HA85HD1250-1	10,190	16,056	2,6031	1,575
HA85HD1250-2	10,203	16,163	2,6033	1,584
HA85HD1250-3	10,220	16,173	2,6200	1,582
HA85HD1250-4	10,210	16,143	2,6091	1,580
HA85HD1250-5	10,210	16,033	2,6109	1,570
HA85HD1250-6	10,203	16,143	2,6140	1,582
HA85YD1250-1	10,163	15,160	2,6041	1,491
HA85YD1250-2	10,250	15,183	2,6023	1,481
HA85YD1250-3	10,220	16,166	2,6288	1,581
HA85YD1250-4	10,166	15,330	2,6040	1,507
HA85YD1250-5	10,200	15,030	2,6200	1,473
HA85YD1250-6	10,196	15,183	2,6088	1,489

Tablo 4.8: HA peletlerinin sinterleme sonrası fiziksel özellikleri.

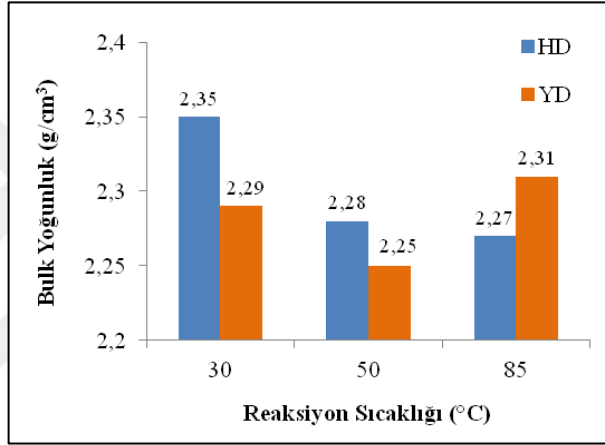
Numune Kodu	Çap (d) (mm)	Yükseklik (h) (mm)	Kütle (M) (g)	(h/d) Oranı
HA30HD1250-1	9,853	14,790	2,6139	1,500
HA30HD1250-2	9,870	14,886	2,5975	1,500
HA30HD1250-3	9,876	14,960	2,6242	1,514
HA30HD1250-4	9,836	14,690	2,6075	1,493
HA30HD1250-5	9,856	14,940	2,6256	1,515
HA30HD1250-6	9,976	14,753	2,6082	1,478
HA30YD1250-1	9,836	15,283	2,5962	1,550
HA30YD1250-2	9,893	15,360	2,6017	1,550
HA30YD1250-3	9,823	15,320	2,5954	1,560
HA30YD1250-4	9,746	15,150	2,5907	1,550
HA30YD1250-5	9,856	15,303	2,6044	1,550
HA30YD1250-6	9,830	15,300	2,6034	1,550
HA50HD1250-1	9,886	15,526	2,5898	1,570
HA50HD1250-2	9,750	15,320	2,5862	1,570
HA50HD1250-3	9,843	15,150	2,5922	1,540
HA50HD1250-4	9,726	15,486	2,5977	1,590
HA50HD1250-5	9,850	15,516	2,6046	1,570
HA50HD1250-6	9,863	15,430	2,5884	1,560
HA50YD1250-1	9,863	15,443	2,5890	1,560
HA50YD1250-2	9,823	15,530	2,5757	1,580
HA50YD1250-3	9,810	15,573	2,5900	1,580
HA50YD1250-4	9,816	15,743	2,6069	1,600
HA50YD1250-5	9,900	15,636	2,6002	1,580
HA50YD1250-6	9,786	15,720	2,6156	1,600
HA85HD1250-1	9,853	15,406	2,5878	1,560
HA85HD1250-2	9,730	15,510	2,5881	1,590
HA85HD1250-3	9,893	15,600	2,6073	1,576
HA85HD1250-4	10,076	15,493	2,5956	1,530
HA85HD1250-5	9,860	15,426	2,5858	1,560
HA85HD1250-6	9,863	15,456	2,6009	1,560
HA85YD1250-1	9,896	14,790	2,5896	1,490
HA85YD1250-2	9,886	14,836	2,5896	1,500
HA85YD1250-3	9,960	14,836	2,5878	1,489
HA85YD1250-4	9,970	14,830	2,5910	1,487
HA85YD1250-5	9,856	14,656	2,5983	1,487
HA85YD1250-6	9,986	14,870	2,5945	1,489

Tablo 4.9: HA peletlerinin sinterleme öncesi (S.Ö.) ve sinterleme sonrası (S.S.) yoğunlukları.

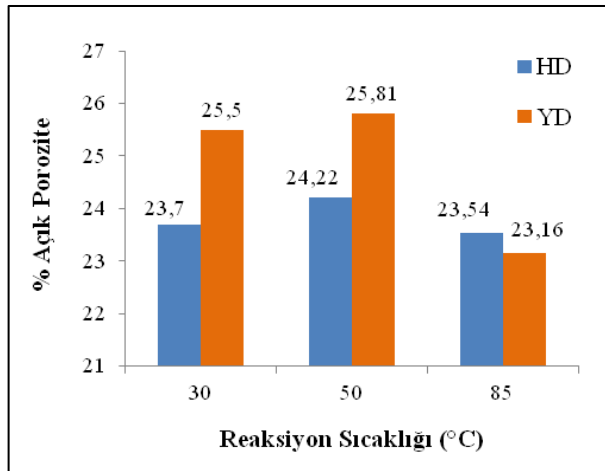
Numune Kodu	S. Ö. bulk yoğunluk (g/cm ³)	S. Ö. ortalama bulk yoğunluk (g/cm ³)	S. Ö. ortalama (%) relatif yoğunluk	S. S. bulk yoğunluk (g/cm ³)	S. S. ortalama bulk yoğunluk (g/cm ³)	S. S. ortalama (%) relatif yoğunluk
HA30HD1250-1	2,160	2,142 (en yüksek ve en düşük değerler ihmal edilmiştir.)	67,87	2,320	2,300 (en yüksek ve en düşük değerler ihmal edilmiştir.)	72,87
HA30HD1250-2	2,150			2,282		
HA30HD1250-3	2,140			2,300		
HA30HD1250-4	2,140			2,336		
HA30HD1250-5	2,140			2,300		
HA30HD1250-6	2,120			2,262		
HA30YD1250-1	2,050	2,038	64,57	2,236	2,235	70,81
HA30YD1250-2	2,040			2,200		
HA30YD1250-3	2,060			2,235		
HA30YD1250-4	2,045			2,292		
HA30YD1250-5	1,990			2,230		
HA30YD1250-6	2,020			2,242		
HA50HD1250-1	1,970	2,005	63,53	2,174	2,226	70,53
HA50HD1250-2	2,010			2,262		
HA50HD1250-3	1,990			2,250		
HA50HD1250-4	2,020			2,258		
HA50HD1250-5	2,000			2,200		
HA50HD1250-6	2,030			2,197		
HA50YD1250-1	1,990	1,976	62,61	2,195	2,193	69,48
HA50YD1250-2	1,970			2,190		
HA50YD1250-3	1,978			2,200		
HA50YD1250-4	1,968			2,188		
HA50YD1250-5	1,980			2,160		
HA50YD1250-6	1,978			2,212		
HA85HD1250-1	1,988	1,979	62,70	2,200	2,191	69,42
HA85HD1250-2	1,970			2,240		
HA85HD1250-3	1,975			2,170		
HA85HD1250-4	1,975			2,100		
HA85HD1250-5	1,990			2,197		
HA85HD1250-6	1,980			2,200		
HA85YD1250-1	2,117	2,098	66,47	2,270	2,258	71,54
HA85YD1250-2	2,078			2,275		
HA85YD1250-3	1,982			2,250		
HA85YD1250-4	2,093			2,240		
HA85YD1250-5	2,133			2,324		
HA85YD1250-6	2,105			2,228		

Tablo 4.10: 1250 °C’de sinterlenmiş HA pelet gruplarının Arşimet Prensibi uygulanarak belirlenen bulk yoğunluk, % açık porozite ve % su emme özellikleri.

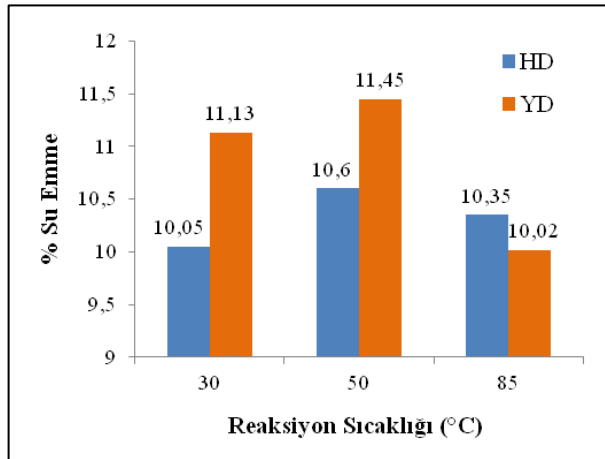
Numune Kodu	Bulk Yoğunluk (ρ_b , g/cm ³)	% Açık Porozite	% Su Emme
HA30HD1250	2,35	23,70	10,05
HA30YD1250	2,29	25,50	11,13
HA50HD1250	2,28	24,22	10,60
HA50YD1250	2,25	25,81	11,45
HA85HD1250	2,27	23,54	10,35
HA85YD1250	2,31	23,16	10,02



Şekil 4.41: 1250 °C’de sinterlenmiş HA pelet gruplarının bulk yoğunluk değerleri.



Şekil 4.42: 1250 °C’de sinterlenmiş HA pelet gruplarının % açık porozite değerleri.



Şekil 4.43: 1250 °C’de sinterlenmiş HA pelet gruplarının % su emme değerleri.

HA peletlerinin Arşimet Prensibi uygulanarak belirlenen bulk yoğunluk, % açık porozite ve % su emme özelliklerine yönelik sonuçlar Tablo 4.10’da ve Şekil 4.41-4.43’te ele alınmıştır. Hesaplanan relatif yoğunluk değerlerinin de işaret ettiği gibi HA peletleri, ~ % 23-26 arasında açık porozite içeriğine sahiptir. Peletlerin % su emme değerleri de % açık porozite verileri ile uyumludur. Söz konusu sonuçlar yaş kimyasal çöktürme tekniği ile üretilen tozların poröz bir yapı sergilediğini göstermektedir. Bu durum üzerinde proses parametreleri açısından kesin bir yorum yapmak tüm HA gruplarında benzer bulk yoğunluk ve % açık porozite değerleri elde edilmiş olduğu için mümkün değildir. Ancak yaş kimyasal çöktürme metodu da tıpkı sol-jel prosesi gibi çekirdeklenme-büyüme mekanizmasına [42] dayandığı için oluşturulan çekirdeklerin büyüyüp gelişme veriminin, üretilmesi hedeflenen malzemenin gözenekliliği üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir.

4.1.5.2. Alümina-Hidroksiapatit-Biyoaktif Cam Üçlü Kompozit Peletlerinin % Açık Gözeneklilik, % Su Emme ve Bulk Yoğunluk Özelliklerine Yönelik Sonuçlar

30 - 50 - 85 °C’de ısıtılmış HA tozları, ağırlık % 0 - % 3 - % 6 oranlarında aşılama yapılmış α -Al₂O₃ tozları ve 1250 - 1300 - 1350 °C ergitme prosesi sıcaklığında elde edilen biyoaktif cam tozlarından oluşan kompozit peletlerinin 1250 °C’de gerçekleştirilen sinterleme işlemi öncesi ve sonrası fiziksel özellikleri sırasıyla Tablo 4.11 ve 4.12’de detaylandırılmıştır. 1250 °C’de sinterlenmiş üçlü kompozit peletlerinin Arşimet Prensibi uygulanarak belirlenen ortalama bulk yoğunluk, ortalama % açık porozite ve ortalama % su emme özellikleri ise Tablo 4.13’te sunulmuştur. Şekil 4.44 ile

Şekil 4.46 arasında verilmiş olan grafiklerde HA30YD1250 bileşeni sabit olmak suretiyle SA-0, SA-3 ve SA-6 numuneleri ile BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 numunelerinin ortalama bulk yoğunluk, ortalama % açık porozite ve ortalama % su emme özellikleri üzerindeki etkileri ele alınmıştır. Şekil 4.47 ile Şekil 4.49 arasında verilmiş olan grafiklerde HA50HD1250 bileşeni sabit olmak suretiyle SA-0, SA-3 ve SA-6 numuneleri ile BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 numunelerinin ortalama bulk yoğunluk, ortalama % açık porozite ve ortalama % su emme özellikleri üzerindeki etkileri ele alınmıştır. Şekil 4.50 ile Şekil 4.52 arasında verilmiş olan grafiklerde HA85HD1250 bileşeni sabit olmak suretiyle SA-0, SA-3 ve SA-6 numuneleri ile BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 numunelerinin ortalama bulk yoğunluk, ortalama % açık porozite ve ortalama % su emme özellikleri üzerindeki etkileri ele alınmıştır.

30 - 50 - 85 °C'de ısıtılmış HA tozları, % 0 - % 3 - % 6 oranlarında aşılama yapılmış α -Al₂O₃ tozları ve 1250 - 1300 - 1350 °C ergitme prosesi sıcaklığında elde edilen biyoaktif cam tozlarından oluşan kompozit peletlerinin 1250 °C'de gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonucunda 2,18-2,21 g/cm³ arasında değişen bulk yoğunluğu değerlerine sahip olduğu görülmüştür. 27 farklı üçlü kompozit grubu genel olarak değerlendirildiğinde; bulk yoğunluğunun ağırlıklı olarak 2,20 g/cm³ değerinde olduğu belirlenmiştir. Kompozit malzemelerin yoğunluk değeri, "*Karışım Kuralı*" uygulanmak suretiyle yaklaşık olarak hesap edilebilmektedir [152]. Al₂O₃-HA-biyoaktif cam üçlü kompozit malzemesinin yoğunluk değeri, karışım kuralı dikkate alınarak ~ 3,16 g/cm³ bulunmuştur. Bu durumda, üretilmiş olan üçlü kompozit yapılar için % 69,62 relatif yoğunluk değeri söz konusudur. Nitekim Arşimet Prensibi doğrultusunda, 27 grup üçlü kompozit örneğinin ~ % 28-30 arasında değişen % açık porozite içeriğine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Saf HA'dan hazırlanan peletlerin ~ % 23-26 oranında açık porozite içerdiği göz önünde bulundurulduğunda; üçlü kompozit örneklerinde % açık porozite miktarında az miktarda bir artış olduğu anlaşılmaktadır. Bahsi geçen artışın ham kompozit peletlerinin esas mukavemetlerini kazanabilmesi amacıyla yapılan sinterleme işlemi esnasında kompozit bileşenlerinin orijinal kimyasal yapılarını kaybetmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Öyle ki XRD sonuçlarında da değinildiği üzere bir adet üçlü kompozit peletinin ağırlıkça % 80'ini oluşturarak matris fazı rolünü üstlenen HA, 1250 °C

sinterleme sıcaklığında parçalanma gösterip yerini whitlockite (β -TCP) biyoemilebilir fazına bırakmıştır. Saf HA'nın DTA/TGA sonuçları ise yapının 1250 °C işlem sıcaklığına kadar kararlılığını koruma yönünde bir davranış sergilediğini ancak ~ 950 °C'den itibaren zayıf da olsa dehidroksilasyon eğiliminde olduğunu ortaya koymuştur. Sinterleme sonrasında üçlü kompozit yapılarının faz analizinde CaP esaslı bileşen olarak HA yerine artık β -TCP'nin yer alması, HA'nın α -Al₂O₃ ve biyoaktif cam bileşenleri ile bir arada bulunduğu kompozit sisteminde stokiometrik yapısının bozulmasından ötürü termal kararlılığını koruyamadığına ve ısı etkisiyle parçalandığına işaret etmektedir.



Tablo 4.11: Üçlü kompozit peletlerinin sinterleme öncesi fiziksel özellikleri.

Kompozit Numune Kodu	Çap (mm)	Yükseklik (mm)	Kütle (g)	(h/d) Oranı	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Ortalama Bulk Yoğunluk (g/cm ³)
A1-H1-B1 (1)	10,230	11,900	1,9989	1,163	2,043	2,040 (en yüksek ve en düşük değerler ihmal edilmiştir.)
A1-H1-B1 (2)	10,230	11,913	1,9961	1,164	2,038	
A1-H1-B1 (3)	10,256	11,826	1,9941	1,153	2,041	
A1-H1-B1 (4)	10,230	11,886	1,9909	1,161	2,030	
A1-H1-B1 (5)	10,223	11,840	1,9865	1,158	2,044	
A1-H1-B2 (1)	10,230	11,916	1,9934	1,164	2,035	2,047
A1-H1-B2 (2)	10,216	11,886	1,9921	1,163	2,044	
A1-H1-B2 (3)	10,193	11,920	1,9951	1,169	2,051	
A1-H1-B2 (4)	10,220	11,893	1,9981	1,163	2,048	
A1-H1-B2 (5)	10,200	11,860	1,9988	1,162	2,062	
A1-H1-B3 (1)	10,220	11,750	1,9795	1,149	2,053	2,049
A1-H1-B3 (2)	10,250	11,780	1,9816	1,149	2,038	
A1-H1-B3 (3)	10,243	11,763	1,9842	1,148	2,047	
A1-H1-B3 (4)	10,216	11,826	1,9856	1,157	2,048	
A1-H1-B3 (5)	10,226	11,760	1,9845	1,150	2,054	
A1-H2-B1 (1)	10,216	12,126	1,9964	1,186	2,008	2,013
A1-H2-B1 (2)	10,243	12,160	1,9969	1,187	1,992	
A1-H2-B1 (3)	10,230	11,940	1,9936	1,167	2,031	
A1-H2-B1 (4)	10,250	12,080	1,9983	1,178	2,004	
A1-H2-B1 (5)	10,240	11,830	1,976	1,155	2,028	
A1-H2-B2 (1)	10,283	12,160	2,0118	1,182	1,992	2,008
A1-H2-B2 (2)	10,210	12,163	2,006	1,191	2,014	
A1-H2-B2 (3)	10,200	12,326	2,0161	1,208	2,001	
A1-H2-B2 (4)	10,253	12,143	2,0154	1,184	2,010	
A1-H2-B2 (5)	10,160	12,253	2,0276	1,206	2,041	
A1-H2-B3 (1)	10,186	12,070	2,0106	1,184	2,044	2,040
A1-H2-B3 (2)	10,183	12,050	2,0082	1,183	2,046	
A1-H2-B3 (3)	10,183	12,226	2,0182	1,200	2,026	
A1-H2-B3 (4)	10,183	12,126	2,0169	1,190	2,042	
A1-H2-B3 (5)	10,210	11,990	1,9977	1,174	2,035	
A1-H3-B1 (1)	10,183	11,860	1,9959	1,164	2,066	2,046
A1-H3-B1 (2)	10,213	11,950	1,9939	1,170	2,036	
A1-H3-B1 (3)	10,226	12,030	2,0017	1,176	2,025	
A1-H3-B1 (4)	10,190	11,886	1,9946	1,166	2,057	
A1-H3-B1 (5)	10,203	11,986	2,0066	1,174	2,047	

Tablo 4.11 (devam): Üçlü kompozit peletlerinin sinterleme öncesi fiziksel özellikleri.

Kompozit Numune Kodu	Çap (mm)	Yükseklik (mm)	Kütle (g)	(h/d) Oranı	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Ortalama Bulk Yoğunluk (g/cm ³)
A1-H3-B2 (1)	10,213	12,016	1,9989	1,176	2,030	2,035 (en yüksek ve en düşük değerler ihmal edilmiştir.)
A1-H3-B2 (2)	10,216	11,990	2,0013	1,173	2,036	
A1-H3-B2 (3)	10,260	12,053	2,000	1,174	2,007	
A1-H3-B2 (4)	10,196	12,036	2,006	1,180	2,041	
A1-H3-B2 (5)	10,193	11,973	1,9960	1,174	2,042	
A1-H3-B3 (1)	10,196	12,026	2,0050	1,179	2,041	2,028
A1-H3-B3 (2)	10,200	12,140	2,0084	1,190	2,024	
A1-H3-B3 (3)	10,223	12,136	2,0145	1,187	2,022	
A1-H3-B3 (4)	10,196	12,110	2,0100	1,187	2,032	
A1-H3-B3 (5)	10,220	12,030	2,0015	1,177	2,028	
A2-H1-B1 (1)	10,216	11,860	1,9991	1,160	2,056	2,061
A2-H1-B1 (2)	10,190	11,793	1,9957	1,157	2,075	
A2-H1-B1 (3)	10,213	11,803	1,9963	1,155	2,064	
A2-H1-B1 (4)	10,123	12,096	2,0015	1,194	2,055	
A2-H1-B1 (5)	10,080	12,080	1,9910	1,198	2,065	
A2-H1-B2 (1)	10,073	12,213	2,0014	1,212	2,056	2,074
A2-H1-B2 (2)	10,060	12,103	2,0008	1,203	2,079	
A2-H1-B2 (3)	10,083	12,156	2,0032	1,205	2,063	
A2-H1-B2 (4)	10,070	12,076	2,0032	1,199	2,082	
A2-H1-B2 (5)	10,080	12,000	1,9993	1,190	2,087	
A2-H1-B3 (1)	10,060	12,130	1,9973	1,205	2,071	2,071
A2-H1-B3 (2)	10,060	12,173	2,0042	1,210	2,071	
A2-H1-B3 (3)	10,076	12,116	2,0020	1,202	2,072	
A2-H1-B3 (4)	10,060	12,156	2,0012	1,208	2,071	
A2-H1-B3 (5)	10,083	12,006	1,9834	1,190	2,068	
A2-H2-B1 (1)	10,056	12,483	1,9999	1,241	2,017	2,020
A2-H2-B1 (2)	10,063	12,386	1,9988	1,230	2,029	
A2-H2-B1 (3)	10,083	12,403	1,9974	1,230	2,016	
A2-H2-B1 (4)	10,060	12,486	2,0000	1,241	2,015	
A2-H2-B1 (5)	10,060	12,316	2,0016	1,224	2,044	
A2-H2-B2 (1)	10,090	12,326	1,9973	1,221	2,026	2,022
A2-H2-B2 (2)	10,056	12,390	1,9993	1,232	2,031	
A2-H2-B2 (3)	10,083	12,340	1,9906	1,223	2,020	
A2-H2-B2 (4)	10,063	12,393	1,9929	1,231	2,021	
A2-H2-B2 (5)	10,103	12,506	1,9897	1,237	1,984	

Tablo 4.11 (devam): Üçlü kompozit peletlerinin sinterleme öncesi fiziksel özellikleri.

Kompozit Numune Kodu	Çap (mm)	Yükseklik (mm)	Kütle (g)	(h/d) Oranı	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Ortalama Bulk Yoğunluk (g/cm ³)
A2-H2-B3 (1)	10,060	12,313	1,9931	1,223	2,036	2,034 (en yüksek ve en düşük değerler ihmal edilmiştir.)
A2-H2-B3 (2)	10,056	12,240	1,9906	1,217	2,047	
A2-H2-B3 (3)	10,053	12,406	1,9929	1,234	2,023	
A2-H2-B3 (4)	10,063	12,363	1,9920	1,228	2,025	
A2-H2-B3 (5)	10,070	12,310	2,0023	1,222	2,042	
A2-H3-B1 (1)	10,053	12,160	1,9973	1,209	2,069	2,060
A2-H3-B1 (2)	10,063	12,126	1,9887	1,205	2,062	
A2-H3-B1 (3)	10,086	12,173	1,9937	1,206	2,049	
A2-H3-B1 (4)	10,060	12,280	1,9932	1,220	2,042	
A2-H3-B1 (5)	10,056	12,020	1,9767	1,195	2,070	
A2-H3-B2 (1)	10,060	12,196	1,9941	1,212	2,057	2,057
A2-H3-B2 (2)	10,056	12,240	1,9931	1,217	2,050	
A2-H3-B2 (3)	10,063	12,116	1,9905	1,204	2,065	
A2-H3-B2 (4)	10,063	12,246	1,9907	1,216	2,044	
A2-H3-B2 (5)	10,083	11,926	1,9728	1,182	2,071	
A2-H3-B3 (1)	10,080	12,060	1,9947	1,196	2,072	2,060
A2-H3-B3 (2)	10,096	12,220	1,9906	1,210	2,034	
A2-H3-B3 (3)	10,070	12,113	1,9929	1,202	2,065	
A2-H3-B3 (4)	10,076	12,126	1,9927	1,203	2,061	
A2-H3-B3 (5)	10,090	12,146	1,9952	1,203	2,054	
A3-H1-B1 (1)	10,076	12,056	1,9939	1,196	2,074	2,074
A3-H1-B1 (2)	10,083	12,210	2,0011	1,210	2,052	
A3-H1-B1 (3)	10,06	12,150	1,998	1,207	2,068	
A3-H1-B1 (4)	10,083	12,030	2,000	1,193	2,082	
A3-H1-B1 (5)	10,086	12,030	2,0004	1,192	2,081	
A3-H1-B2 (1)	10,06	12,100	1,9949	1,202	2,074	2,060
A3-H1-B2 (2)	10,07	12,063	1,9932	1,197	2,074	
A3-H1-B2 (3)	10,063	12,146	1,9924	1,207	2,062	
A3-H1-B2 (4)	10,07	12,160	1,9934	1,207	2,058	
A3-H1-B2 (5)	10,043	12,200	1,9951	1,214	2,064	
A3-H1-B3 (1)	10,046	12,113	1,9922	1,205	2,075	2,060
A3-H1-B3 (2)	10,056	12,213	1,9933	1,214	2,055	
A3-H1-B3 (3)	10,063	12,113	1,9943	1,203	2,070	
A3-H1-B3 (4)	10,06	12,190	1,9926	1,211	2,056	
A3-H1-B3 (5)	10,06	12,153	1,9940	1,208	2,056	

Tablo 4.11 (devam): Üçlü kompozit peletlerinin sinterleme öncesi fiziksel özellikleri.

Kompozit Numune Kodu	Çap (mm)	Yükseklik (mm)	Kütle (g)	(h/d) Oranı	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Ortalama Bulk Yoğunluk (g/cm ³)
A3-H2-B1 (1)	10,063	12,480	1,9906	1,240	2,005	2,010 (en yüksek ve en düşük değerler ihmal edilmiştir.)
A3-H2-B1 (2)	10,060	12,473	1,9908	1,239	2,008	
A3-H2-B1 (3)	10,060	12,423	1,9944	1,234	2,019	
A3-H2-B1 (4)	10,083	12,560	1,9910	1,245	1,985	
A3-H2-B1 (5)	10,080	12,306	1,9923	1,220	2,028	
A3-H2-B2 (1)	10,093	12,513	1,9921	1,239	1,989	2,000
A3-H2-B2 (2)	10,060	12,563	1,9917	1,248	1,994	
A3-H2-B2 (3)	10,076	12,540	1,9986	1,244	1,998	
A3-H2-B2 (4)	10,080	12,330	1,9941	1,223	2,026	
A3-H2-B2 (5)	10,076	12,273	1,9910	1,218	2,034	
A3-H2-B3 (1)	10,080	12,380	1,9945	1,228	2,018	2,017
A3-H2-B3 (2)	10,076	12,456	1,9959	1,236	2,009	
A3-H2-B3 (3)	10,086	12,373	1,9919	1,226	2,015	
A3-H2-B3 (4)	10,076	12,383	1,9951	1,228	2,020	
A3-H2-B3 (5)	10,060	12,390	1,9945	1,231	2,025	
A3-H3-B1 (1)	10,063	12,250	1,9956	1,217	2,048	2,045
A3-H3-B1 (2)	10,086	12,213	1,9948	1,210	2,044	
A3-H3-B1 (3)	10,083	12,203	1,9971	1,210	2,049	
A3-H3-B1 (4)	10,060	12,276	1,9935	1,220	2,043	
A3-H3-B1 (5)	10,093	12,093	1,9791	1,198	2,045	
A3-H3-B2 (1)	10,073	12,220	1,9984	1,213	2,052	2,048
A3-H3-B2 (2)	10,060	12,290	1,9970	1,221	2,044	
A3-H3-B2 (3)	10,083	12,230	1,9961	1,212	2,044	
A3-H3-B2 (4)	10,063	12,196	1,9997	1,212	2,061	
A3-H3-B2 (5)	10,083	12,170	1,9903	1,207	2,048	
A3-H3-B3 (1)	10,060	12,196	1,9979	1,212	2,061	2,059
A3-H3-B3 (2)	10,050	12,260	1,9995	1,220	2,056	
A3-H3-B3 (3)	10,060	12,140	1,9960	1,206	2,068	
A3-H3-B3 (4)	10,060	12,203	1,9975	1,213	2,059	
A3-H3-B3 (5)	10,073	12,190	2,0000	1,210	2,058	

Tablo 4.12: Üçlü kompozit peletlerinin sinterleme sonrası fiziksel özellikleri.

Kompozit Numune Kodu	Çap (mm)	Yükseklik (mm)	Kütle (g)	(h/d) Oranı	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Ortalama Bulk Yoğunluk (g/cm ³)
A1-H1-B1 (1)	9,986	11,603	1,9688	1,162	2,166	2,175 (en yüksek ve en düşük değerler ihmal edilmiştir.)
A1-H1-B1 (2)	9,973	11,616	1,9673	1,164	2,168	
A1-H1-B1 (3)	9,963	11,526	1,9654	1,156	2,187	
A1-H1-B1 (4)	9,943	11,630	1,9636	1,169	2,174	
A1-H1-B1 (5)	9,960	11,500	1,9568	1,154	2,184	
A1-H1-B2 (1)	9,963	11,586	1,9659	1,163	2,176	2,1810
A1-H1-B2 (2)	9,943	11,583	1,9636	1,165	2,183	
A1-H1-B2 (3)	9,963	11,563	1,9654	1,160	2,180	
A1-H1-B2 (4)	9,950	11,603	1,9677	1,166	2,181	
A1-H1-B2 (5)	9,946	11,540	1,9591	1,160	2,185	
A1-H1-B3 (1)	9,950	11,423	1,9423	1,148	2,186	2,1860
A1-H1-B3 (2)	9,953	11,476	1,9457	1,153	2,180	
A1-H1-B3 (3)	9,943	11,446	1,9470	1,151	2,190	
A1-H1-B3 (4)	9,943	11,490	1,9477	1,155	2,183	
A1-H1-B3 (5)	9,950	11,446	1,9484	1,150	2,190	
A1-H2-B1 (1)	9,920	11,786	1,9695	1,188	2,162	2,1760
A1-H2-B1 (2)	9,903	11,720	1,9675	1,183	2,180	
A1-H2-B1 (3)	9,903	11,600	1,9634	1,171	2,197	
A1-H2-B1 (4)	9,913	11,730	1,9683	1,183	2,174	
A1-H2-B1 (5)	9,940	11,496	1,9415	1,156	2,176	
A1-H2-B2 (1)	9,900	11,770	1,9684	1,188	2,172	2,1480
A1-H2-B2 (2)	9,923	11,820	1,9675	1,191	2,152	
A1-H2-B2 (3)	9,916	11,896	1,9697	1,199	2,144	
A1-H2-B2 (4)	9,926	11,936	1,9718	1,202	2,134	
A1-H2-B2 (5)	9,903	11,940	1,9760	1,205	2,148	
A1-H2-B3 (1)	9,900	11,746	1,9681	1,186	2,176	2,1680
A1-H2-B3 (2)	9,906	11,676	1,9600	1,178	2,178	
A1-H2-B3 (3)	9,900	11,893	1,9682	1,201	2,150	
A1-H2-B3 (4)	9,913	11,776	1,9691	1,188	2,166	
A1-H2-B3 (5)	9,920	11,676	1,9513	1,177	2,162	
A1-H3-B1 (1)	9,940	11,630	1,9625	1,170	2,174	2,1500
A1-H3-B1 (2)	9,970	11,713	1,9598	1,174	2,143	
A1-H3-B1 (3)	9,973	11,770	1,9630	1,180	2,135	
A1-H3-B1 (4)	9,963	11,660	1,9598	1,170	2,156	
A1-H3-B1 (5)	9,963	11,720	1,9670	1,176	2,152	

Tablo 4.12 (devam): Üçlü kompozit peletlerinin sinterleme sonrası fiziksel özellikleri.

Kompozit Numune Kodu	Çap (mm)	Yükseklik (mm)	Kütle (g)	(h/d) Oranı	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Ortalama Bulk Yoğunluk (g/cm ³)
A1-H3-B2 (1)	9,926	11,730	1,9640	1,181	2,163	2,173 (en yüksek ve en düşük değerler ihmal edilmiştir.)
A1-H3-B2 (2)	9,906	11,656	1,9665	1,176	2,189	
A1-H3-B2 (3)	9,926	11,713	1,9666	1,180	2,170	
A1-H3-B2 (4)	9,913	11,713	1,9700	1,181	2,180	
A1-H3-B2 (5)	9,923	11,663	1,9573	1,175	2,170	
A1-H3-B3 (1)	9,916	11,690	1,9655	1,178	2,177	2,152
A1-H3-B3 (2)	9,940	11,790	1,9651	1,186	2,147	
A1-H3-B3 (3)	9,926	11,830	1,9664	1,191	2,148	
A1-H3-B3 (4)	9,913	11,776	1,9659	1,188	2,163	
A1-H3-B3 (5)	9,930	11,730	1,9417	1,181	2,137	
A2-H1-B1 (1)	9,973	11,586	1,9647	1,161	2,170	2,176
A2-H1-B1 (2)	9,963	11,546	1,9643	1,158	2,182	
A2-H1-B1 (3)	9,960	11,516	1,9639	1,156	2,188	
A2-H1-B1 (4)	9,856	11,846	1,9679	1,202	2,177	
A2-H1-B1 (5)	9,886	11,816	1,9593	1,195	2,160	
A2-H1-B2 (1)	9,823	11,996	1,9708	1,221	2,167	2,173
A2-H1-B2 (2)	9,856	11,846	1,9711	1,202	2,181	
A2-H1-B2 (3)	9,870	11,896	1,9723	1,205	2,167	
A2-H1-B2 (4)	9,880	11,840	1,9724	1,198	2,173	
A2-H1-B2 (5)	9,883	11,760	1,9670	1,190	2,180	
A2-H1-B3 (1)	9,820	11,843	1,9632	1,206	2,188	2,194
A2-H1-B3 (2)	9,823	11,860	1,9702	1,207	2,192	
A2-H1-B3 (3)	9,830	11,823	1,9703	1,202	2,195	
A2-H1-B3 (4)	9,813	11,840	1,9681	1,206	2,197	
A2-H1-B3 (5)	9,810	11,716	1,9501	1,194	2,202	
A2-H2-B1 (1)	9,830	12,170	1,9723	1,238	2,135	2,162
A2-H2-B1 (2)	9,813	12,050	1,9713	1,228	2,163	
A2-H2-B1 (3)	9,790	12,060	1,9698	1,231	2,170	
A2-H2-B1 (4)	9,796	12,150	1,9728	1,240	2,154	
A2-H2-B1 (5)	9,816	11,953	1,9668	1,217	2,174	
A2-H2-B2 (1)	9,760	11,950	1,9690	1,224	2,202	2,176
A2-H2-B2 (2)	9,773	12,026	1,9725	1,230	2,186	
A2-H2-B2 (3)	9,780	11,996	1,9638	1,226	2,179	
A2-H2-B2 (4)	9,803	12,030	1,9665	1,227	2,165	
A2-H2-B2 (5)	9,783	12,143	1,9615	1,241	2,150	

Tablo 4.12 (devam): Üçlü kompozit peletlerinin sinterleme sonrası fiziksel özellikleri.

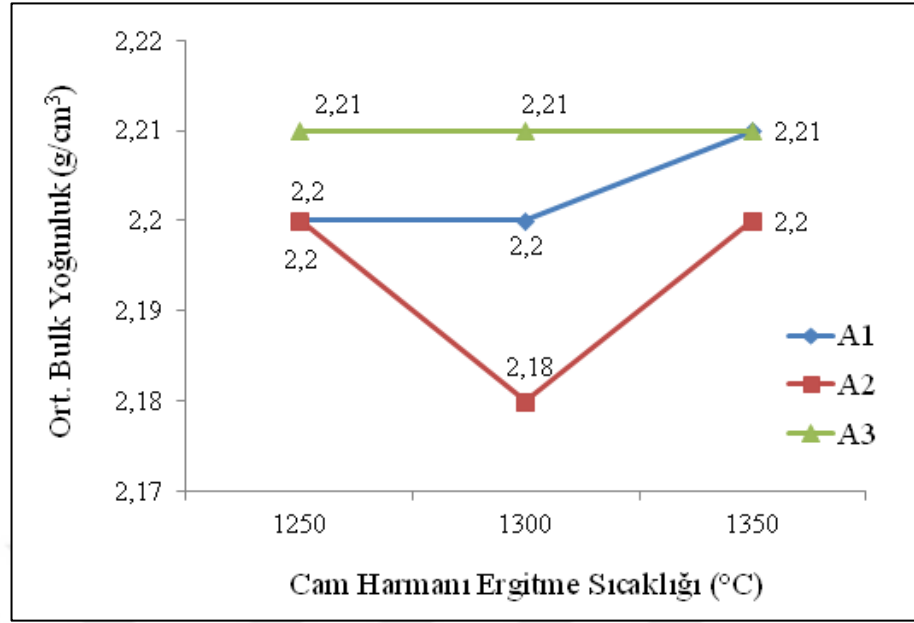
Kompozit Numune Kodu	Çap (mm)	Yükseklik (mm)	Kütle (g)	(h/d) Oranı	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Ortalama Bulk Yoğunluk (g/cm ³)
A2-H2-B3 (1)	9,760	11,946	1,9627	1,224	2,196	2,187 (en yüksek ve en düşük değerler ihmal edilmiştir.)
A2-H2-B3 (2)	9,743	11,900	1,9580	1,221	2,207	
A2-H2-B3 (3)	9,763	12,046	1,9622	1,233	2,176	
A2-H2-B3 (4)	9,753	12,026	1,9624	1,233	2,184	
A2-H2-B3 (5)	9,790	11,950	1,9632	1,220	2,182	
A2-H3-B1 (1)	9,796	11,860	1,9651	1,210	2,198	2,191
A2-H3-B1 (2)	9,803	11,860	1,9609	1,209	2,190	
A2-H3-B1 (3)	9,810	11,896	1,9647	1,212	2,185	
A2-H3-B1 (4)	9,813	12,013	1,9650	1,224	2,162	
A2-H3-B1 (5)	9,796	11,753	1,9474	1,199	2,198	
A2-H3-B2 (1)	9,783	11,930	1,9642	1,219	2,190	2,189
A2-H3-B2 (2)	9,810	11,950	1,9651	1,218	2,175	
A2-H3-B2 (3)	9,796	11,823	1,9632	1,207	2,203	
A2-H3-B2 (4)	9,800	11,956	1,9632	1,220	2,176	
A2-H3-B2 (5)	9,790	11,646	1,9441	1,189	2,217	
A2-H3-B3 (1)	9,800	11,786	1,9625	1,202	2,207	2,200
A2-H3-B3 (2)	9,796	11,913	1,9596	1,216	2,182	
A2-H3-B3 (3)	9,796	11,800	1,9615	1,204	2,205	
A2-H3-B3 (4)	9,800	11,840	1,9609	1,208	2,195	
A2-H3-B3 (5)	9,793	11,823	1,9617	1,207	2,202	
A3-H1-B1 (1)	9,820	11,786	1,9653	1,200	2,201	2,202
A3-H1-B1 (2)	9,820	11,930	1,9719	1,214	2,182	
A3-H1-B1 (3)	9,806	11,876	1,9714	1,211	2,198	
A3-H1-B1 (4)	9,826	11,776	1,9714	1,198	2,207	
A3-H1-B1 (5)	9,820	11,753	1,9688	1,196	2,371	
A3-H1-B2 (1)	9,813	11,820	1,9675	1,204	2,201	2,191
A3-H1-B2 (2)	9,853	11,756	1,9664	1,193	2,193	
A3-H1-B2 (3)	9,820	11,870	1,9664	1,208	2,187	
A3-H1-B2 (4)	9,816	11,856	1,9679	1,207	2,193	
A3-H1-B2 (5)	9,810	11,886	1,9668	1,211	2,189	
A3-H1-B3 (1)	9,810	11,853	1,9622	1,208	2,190	2,187
A3-H1-B3 (2)	9,816	11,916	1,9640	1,214	2,178	
A3-H1-B3 (3)	9,826	11,816	1,9642	1,202	2,192	
A3-H1-B3 (4)	9,820	11,890	1,9626	1,210	2,179	
A3-H1-B3 (5)	9,803	11,850	1,9630	1,208	2,194	

Tablo 4.12 (devam): Üçlü kompozit peletlerinin sinterleme sonrası fiziksel özellikleri.

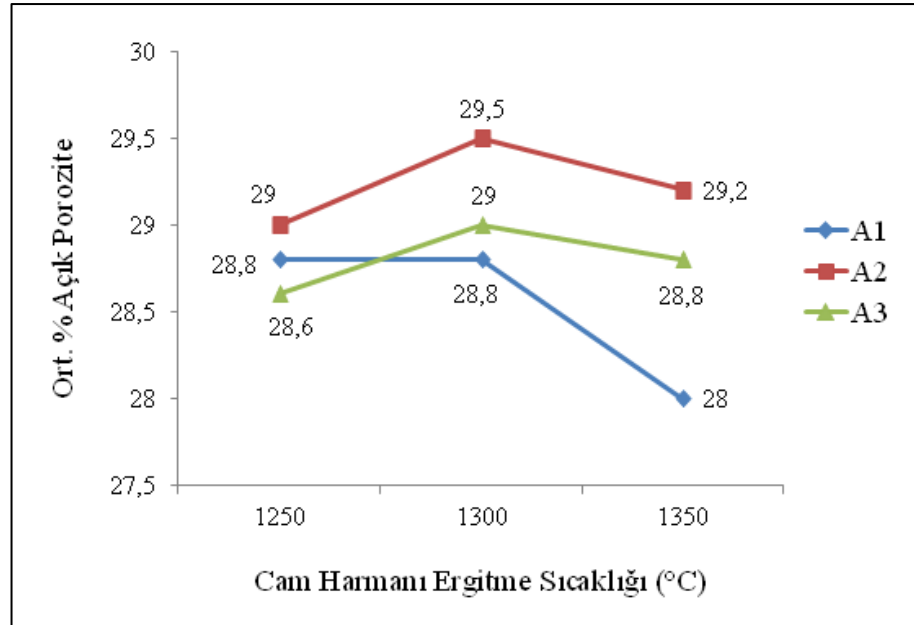
Kompozit Numune Kodu	Çap (mm)	Yükseklik (mm)	Kütle (g)	(h/d) Oranı	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Ortalama Bulk Yoğunluk (g/cm ³)
A3-H2-B1 (1)	9,790	12,180	1,9658	1,244	2,144	2,152 (en yüksek ve en düşük değerler ihmal edilmiştir.)
A3-H2-B1 (2)	9,790	12,153	1,9669	1,241	2,150	
A3-H2-B1 (3)	9,786	12,106	1,9698	1,237	2,163	
A3-H2-B1 (4)	9,790	12,230	1,9668	1,249	2,136	
A3-H2-B1 (5)	9,783	11,893	1,9647	1,215	2,197	
A3-H2-B2 (1)	9,780	12,120	1,9674	1,239	2,160	2,167
A3-H2-B2 (2)	9,780	12,230	1,9672	1,250	2,141	
A3-H2-B2 (3)	9,760	12,183	1,9641	1,248	2,154	
A3-H2-B2 (4)	9,783	11,963	1,9687	1,222	2,189	
A3-H2-B2 (5)	9,790	11,880	1,9639	1,213	2,196	
A3-H2-B3 (1)	9,780	12,000	1,9637	1,227	2,178	2,188
A3-H2-B3 (2)	9,746	12,070	1,9682	1,238	2,185	
A3-H2-B3 (3)	9,760	11,976	1,9634	1,227	2,191	
A3-H2-B3 (4)	9,760	11,996	1,9662	1,229	2,190	
A3-H2-B3 (5)	9,763	11,986	1,9648	1,227	2,189	
A3-H3-B1 (1)	9,803	11,980	1,9675	1,222	2,176	2,185
A3-H3-B1 (2)	9,803	11,883	1,9673	1,212	2,193	
A3-H3-B1 (3)	9,800	11,920	1,9686	1,216	2,189	
A3-H3-B1 (4)	9,813	11,983	1,9661	1,221	2,169	
A3-H3-B1 (5)	9,796	11,813	1,9505	1,206	2,190	
A3-H3-B2 (1)	9,796	11,930	1,9689	1,217	2,189	2,190
A3-H3-B2 (2)	9,796	11,880	1,9689	1,212	2,198	
A3-H3-B2 (3)	9,796	12,003	1,9681	1,225	2,175	
A3-H3-B2 (4)	9,813	11,913	1,9686	1,214	2,185	
A3-H3-B2 (5)	9,786	11,793	1,9600	1,205	2,209	
A3-H3-B3 (1)	9,813	11,906	1,9660	1,213	2,183	2,183
A3-H3-B3 (2)	9,813	11,980	1,9675	1,220	2,171	
A3-H3-B3 (3)	9,823	11,873	1,9649	1,208	2,183	
A3-H3-B3 (4)	9,793	11,856	1,9648	1,210	2,200	
A3-H3-B3 (5)	9,820	11,880	1,9663	1,209	2,185	

Tablo 4.13: Üçlü kompozit peletlerinin Arşimet Prensibi uygulanarak belirlenen ortalama bulk yoğunluk, ortalama % açık porozite ve ortalama % su emme özellikleri.

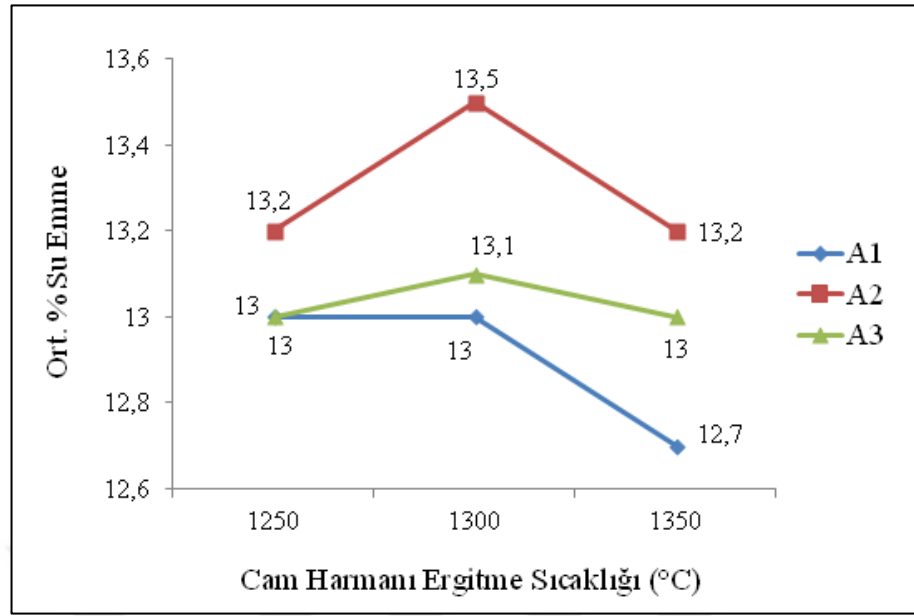
Kompozit Yapı Kodu	Ortalama Bulk Yoğunluk (ρ_b , g/cm ³)	Ortalama % Açık Porozite	Ortalama % Su Emme
A1H1B1	2,20	28,80	13,00
A1H1B2	2,20	28,80	13,00
A1H1B3	2,21	28,00	12,70
A1H2B1	2,20	28,20	12,80
A1H2B2	2,20	28,60	13,00
A1H2B3	2,20	28,10	12,70
A1H3B1	2,18	28,80	13,20
A1H3B2	2,20	27,30	12,40
A1H3B3	2,20	28,20	13,00
A2H1B1	2,20	29,00	13,20
A2H1B2	2,18	29,50	13,50
A2H1B3	2,20	29,20	13,20
A2H2B1	2,16	29,80	13,80
A2H2B2	2,20	28,70	13,00
A2H2B3	2,20	28,80	13,00
A2H3B1	2,20	29,00	13,30
A2H3B2	2,20	28,70	13,00
A2H3B3	2,20	28,40	13,00
A3H1B1	2,21	28,60	13,00
A3H1B2	2,21	29,00	13,10
A3H1B3	2,21	28,80	13,00
A3H2B1	2,17	29,40	13,50
A3H2B2	2,17	29,50	13,60
A3H2B3	2,20	28,50	13,00
A3H3B1	2,20	28,60	13,00
A3H3B2	2,21	28,30	12,80
A3H3B3	2,21	28,00	12,80



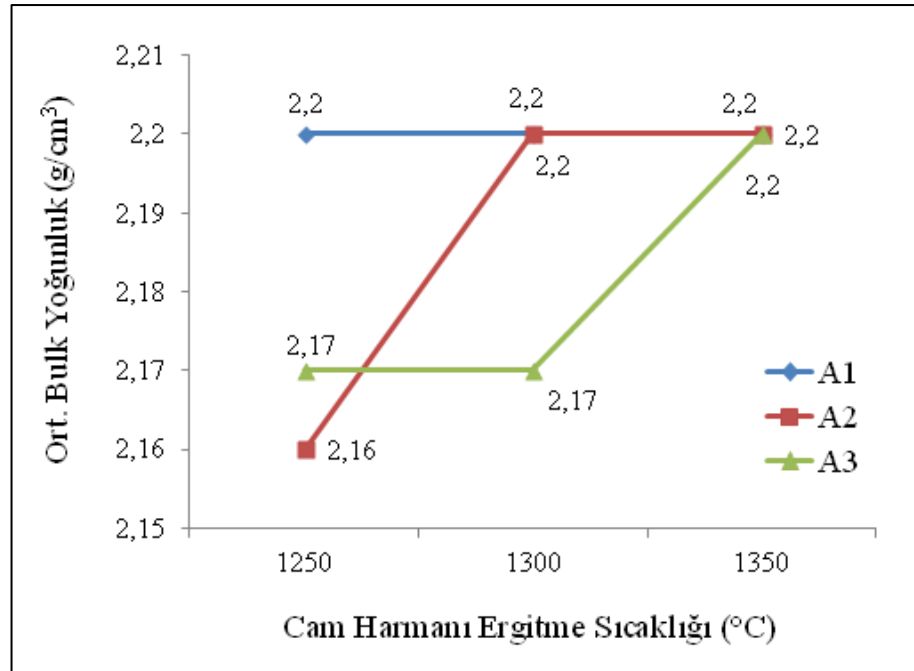
Şekil 4.44: A1H1B1-A1H1B2-A1H1B3, A2H1B1-A2H1B2-A2H1B3 ve A3H1B1-A3H1B2-A3H1B3 numunelerinin ortalama bulk yoğunluk değerleri.



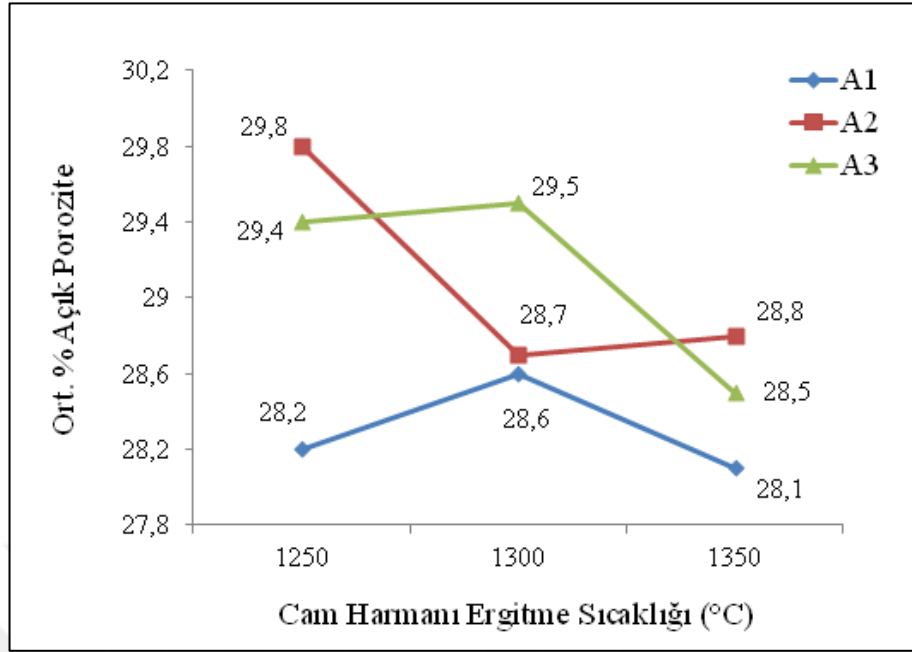
Şekil 4.45: A1H1B1-A1H1B2-A1H1B3, A2H1B1-A2H1B2-A2H1B3 ve A3H1B1-A3H1B2-A3H1B3 numunelerinin ortalama % açık porozite değerleri.



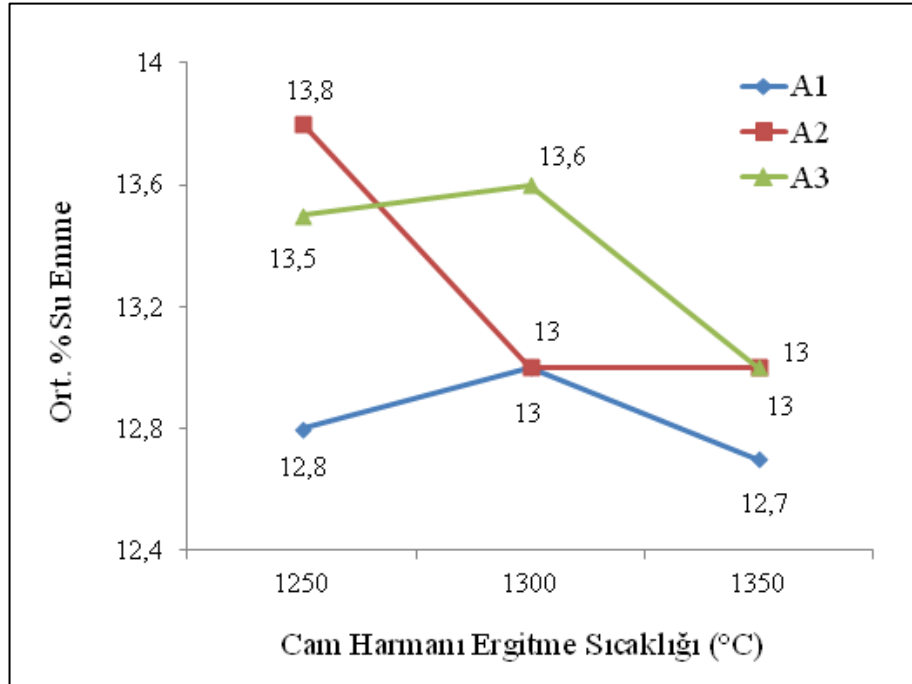
Şekil 4.46: A1H1B1-A1H1B2-A1H1B3, A2H1B1-A2H1B2-A2H1B3 ve A3H1B1-A3H1B2-A3H1B3 numunelerinin ortalama % su emme değerleri.



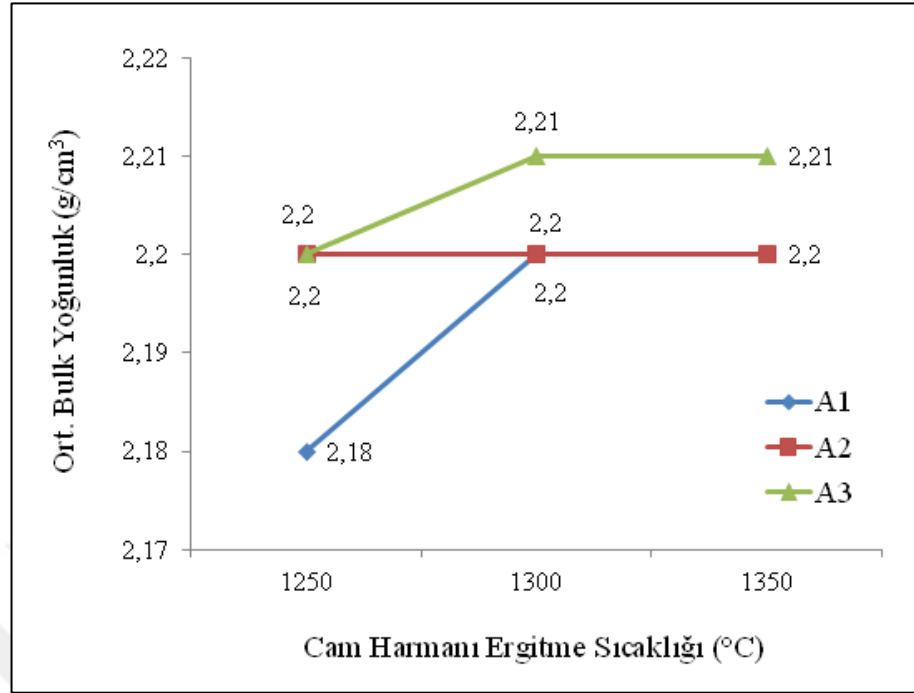
Şekil 4.47: A1H2B1-A1H2B2-A1H2B3, A2H2B1-A2H2B2-A2H2B3 ve A3H2B1-A3H2B2-A3H2B3 numunelerinin ortalama bulk yoğunluk değerleri.



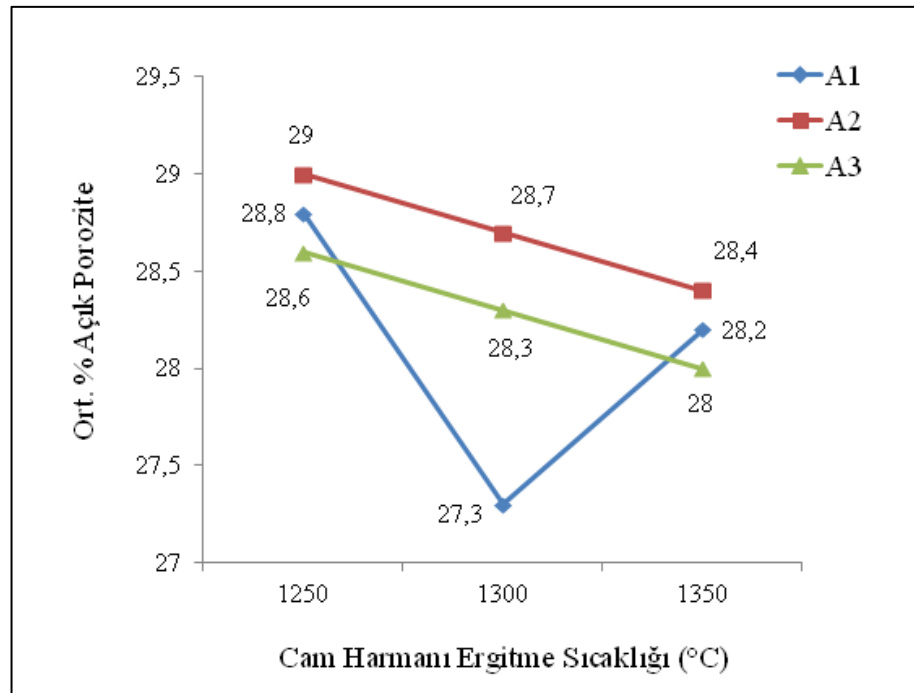
Şekil 4.48: A1H2B1-A1H2B2-A1H2B3, A2H2B1-A2H2B2-A2H2B3 ve A3H2B1-A3H2B2-A3H2B3 numunelerinin ortalama % açık porozite değerleri.



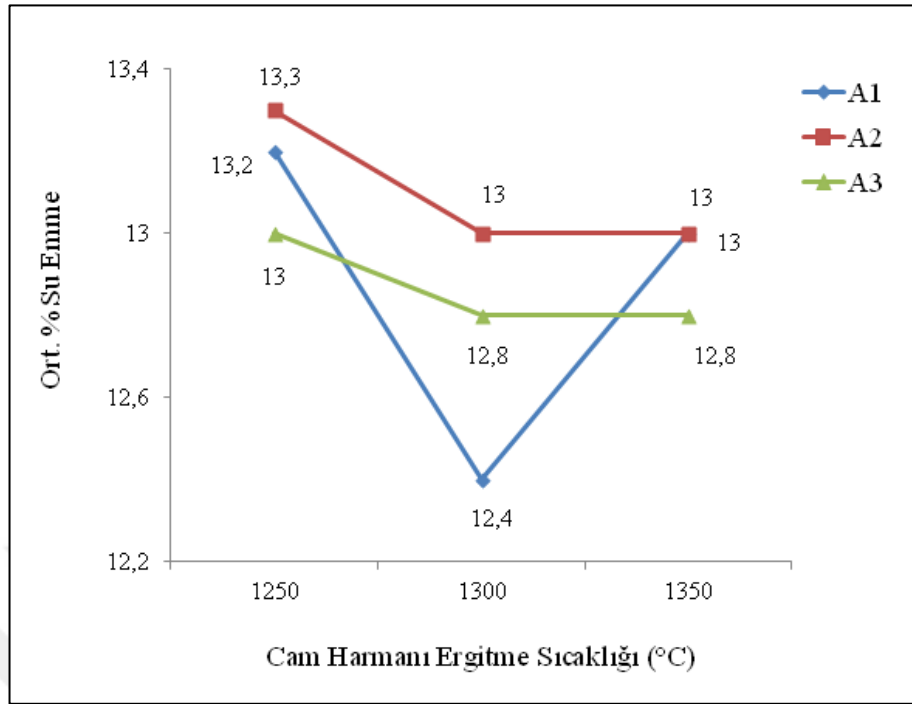
Şekil 4.49: A1H2B1-A1H2B2-A1H2B3, A2H2B1-A2H2B2-A2H2B3 ve A3H2B1-A3H2B2-A3H2B3 numunelerinin ortalama % su emme değerleri.



Şekil 4.50: A1H3B1-A1H3B2-A1H3B3, A2H3B1-A2H3B2-A2H3B3 ve A3H3B1-A3H3B2-A3H3B3 numunelerinin ortalama bulk yoğunluk değerleri.



Şekil 4.51: A1H3B1-A1H3B2-A1H3B3, A2H3B1-A2H3B2-A2H3B3 ve A3H3B1-A3H3B2-A3H3B3 numunelerinin ortalama % açık porozite değerleri.



Şekil 4.52: A1H3B1-A1H3B2-A1H3B3, A2H3B1-A2H3B2-A2H3B3 ve A3H3B1-A3H3B2-A3H3B3 numunelerinin ortalama % su emme değerleri.

4.2. MEKANİK ÖZELLİKLERİN KARAKTERİZASYONU

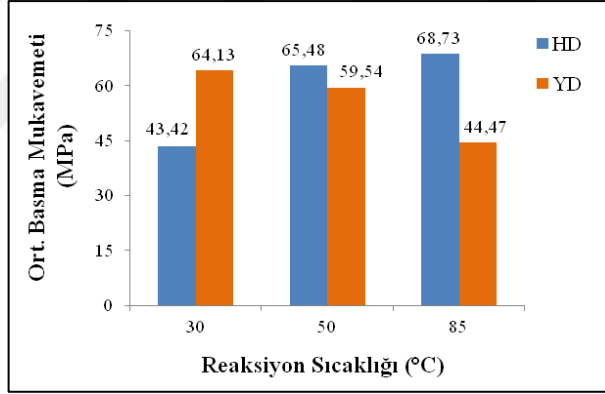
4.2.1. HA Peletlerinin Mikrosertlik ve Basma Mukavemeti Test Sonuçları

HA peletlerinin ortalama maksimum basma mukavemeti, ortalama elastisite modülü ve ortalama mikrosertlik test sonuçları Tablo 4.14'te ve Şekil 4.53-4.55'te yer almaktadır. Üçlü kompozit örneklerine dahil edilecek olan HA tozlarının basma mukavemeti, her bir HA grubu için 6 adet pelete test uygulamak suretiyle belirlenmiş olup en yüksek ortalama maksimum basma mukavemeti gösteren HA30YD1250, HA50HD1250 ve HA85HD1250 toz grupları kompozit numunelerinde kullanılmak üzere seçilmiştir. Tablo 4.14'te söz konusu HA numunelerinin mekanik özellikleri için standart sapma değerleri de verilmiştir. HA peletlerinin ortalama elastisite (E)-modül değerlerinin 1,20-2,50 GPa arasında olduğu bulunmuştur. Bahsi geçen E-modül sonuç aralığı, kemiğin uç kısımlarını oluşturan süngersi kemik yapısının E-modül aralığı (0,1-4,5 GPa) ile uyumludur [153,154]. HA peletlerinin sahip olduğu ~ % 23-26 oranındaki % açık porozite içeriğinin malzemenin süngersi kemik dokusu gibi gözenekli dokuların tamiri ve yenilenmesi uygulamalarının yanısıra doku mühendisliği için skafold (iskele) geliştirilmesi gibi çalışmalarda kullanılması için de uygun olabileceği düşünülmektedir.

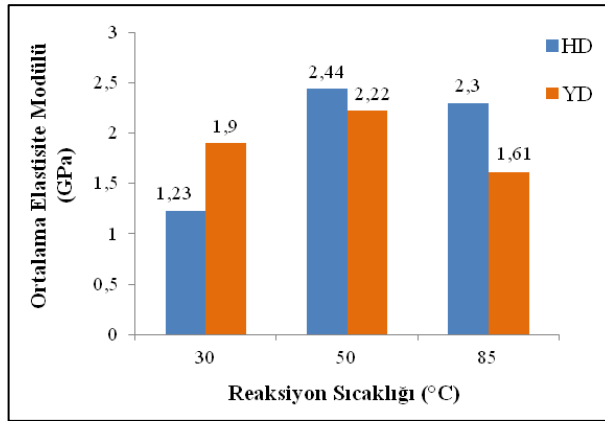
Ayrıca sentezlenen HA tozlarının matris fazını oluşturacağı üçlü kompozit yapılarının da hem benzer E-modül değerlerine sahip olması hem de biyoaktif cam bileşeninden ötürü daha iyi biyoaktivite özellikleri taşıması öngörülmüştür.

Tablo 4.14: 1250 °C’de sinterlenmiş HA pelet gruplarının mekanik özellikleri.

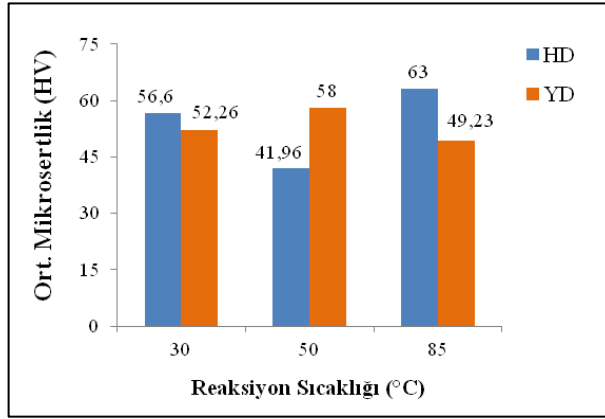
Numune Kodu	Ortalama Maksimum Basma Mukavemeti (σ_{max} , MPa)	Ortalama Elastisite Modülü (E, GPa)	Ortalama Mikrosertlik (HV0,2)
HA30HD1250	43,42	1,23	56,60
HA30YD1250	64,13±6,853	1,90±0,476	52,26±4,9
HA50HD1250	65,48±4,204	2,44±0,245	41,96±4,1
HA50YD1250	59,54	2,22	58,00
HA85HD1250	68,73±7,121	2,30±0,19	63,00±3,05
HA85YD1250	44,47	1,61	49,23



Şekil 4.53: 1250 °C’de sinterlenmiş HA pelet gruplarının ortalama maksimum basma mukavemeti değerleri.



Şekil 4.54: 1250 °C’de sinterlenmiş HA pelet gruplarının ortalama elastisite modülü değerleri.

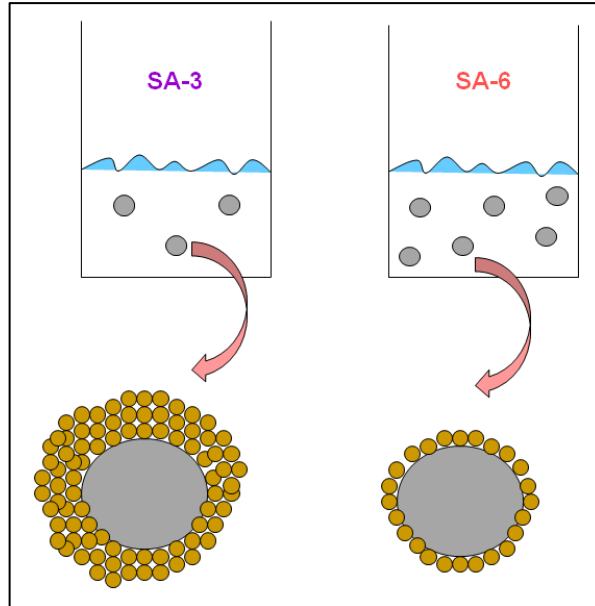


Şekil 4.55: 1250 °C’de sinterlenmiş HA pelet gruplarının ortalama mikrosertlik değerleri.

4.2.2. Alümina-Hidroksiapatit-Biyoaktif Cam Üçlü Kompozit Peletlerinin Mikrosertlik ve Basma Mukavemeti Test Sonuçları

Basma mukavemeti ve mikrosertlik sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde; A2 yani ağ. % 3 çekirdeklendirici katkılı SA-3 tozlarının bileşen olarak yer aldığı üçlü kompozit peletlerinin hem ortalama maksimum basma mukavemeti hem de mikrosertlik açısından SA-0 (A1) ve SA-6 (A3) tozlarına kıyasla daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Söz konusu durumun temelindeki faktörün çekirdeklendirici katkı malzemesinin miktarı olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.56’da sol-jel yöntemi ile üretilen AlOOH solüne ilave edilen aşılama katkı malzemesinin çekirdeklenme süreci üzerindeki etkilerine yönelik bir gösterim yer almaktadır. Sol-jel tekniği ile hazırlanan AlOOH solünden sıcaklık etkisine bağlı olarak öncelikle θ -Al₂O₃ geçiş fazına ve son olarak kararlı α -Al₂O₃ fazına doğru gerçekleşen dönüşüm serisi, çekirdeklenme ve büyüme mekanizasına dayanmaktadır. İlk çekirdekciğin oluşması, aslında büyüme ve gelişme için ihtiyaç duyulan ilk yüzeyin ortaya çıkması olarak ifade edilebilir. Çekirdeklerin gelişip yönlenmesi, söz konusu yeni yüzeye birçok çekirdeğin tutunup büyümesine bağlıdır. Yeni bir yüzey oluşturmak, enerji gerektiren bir durumdur. Ancak sistemde hali hazırda mevcut yüzeylerin var olması, çekirdeklerin potansiyel birikme/tutunma yüzey alanları bulmalarına yardımcı olarak enerji ihtiyacının daha az olmasını ve çekirdeklenme-büyüme sürecinin kısılmasını sağlamaktadır. SA-3 ve SA-6 örneklerinde de benzer yaklaşım ışığında aşılama katkı olarak ilave edilen α -Al₂O₃ tozları, θ -Al₂O₃ fazından α -Al₂O₃ fazına dönüşüm için çekirdeklenme noktaları görevini üstlenmiştir.

Şekil 4.56’da bahsi geçen birikme mekanizması temsil edilmiş olup SA-3’teki aşılama partikülleri üzerinde yığılmış olan çekirdeklerin SA-6 solüne göre daha fazla olduğu görülmektedir. Ağ. % 3 ve ağ. % 6 aşılama katkıları numuneler incelendiğinde, AlOOH jel yapısından uygulanan ısıtma işlemiyle çekirdeklenen α -Al₂O₃ fazının ağ. % 3 aşılama katkıları örnekte aşılama partikülleri üzerinde daha kalın bir birikme tabakası oluşturmak suretiyle geliştiği varsayılmaktadır. Zira ağ. % 3 aşılama katkıları örneklerde, oluşan kristallerin tutunup üzerinde büyüyecekleri heterojen çekirdeklenme bölgeleri daha seyrek bir şekilde dağılmıştır. Ağ. % 3 çekirdeklendirici katkıları α -alümina bileşeninin yer aldığı üçlü kompozit peletlerinin katkıları ve ağ. % 6 çekirdeklendirici katkıları α -alümina örneklerinin bulunduğu kompozit peletleri ile kıyaslandığında görece daha yüksek basma mukavemeti ve mikrosertlik değerleri sergilemiş olması bahsi geçen olguyu desteklemektedir. Aşılama katkısının az olduğu çalışma koşulunda, çekirdeklendirici üzerinde yönelip büyüyen ve uniform olarak gelişen bir tane yapısı meydana gelmektedir. Ancak daha fazla sayıda ve ince aşılama partiküllerinin dağılmış olduğu sol sisteminde çekirdeklerin tutunabileceği temas yüzey alanı arttığı için çekirdeklerin üst üste birikip büyümesinden ziyade aşılama partikülleri üzerinde çok daha ince bir alümina katmanının gelişmesi beklenmektedir.

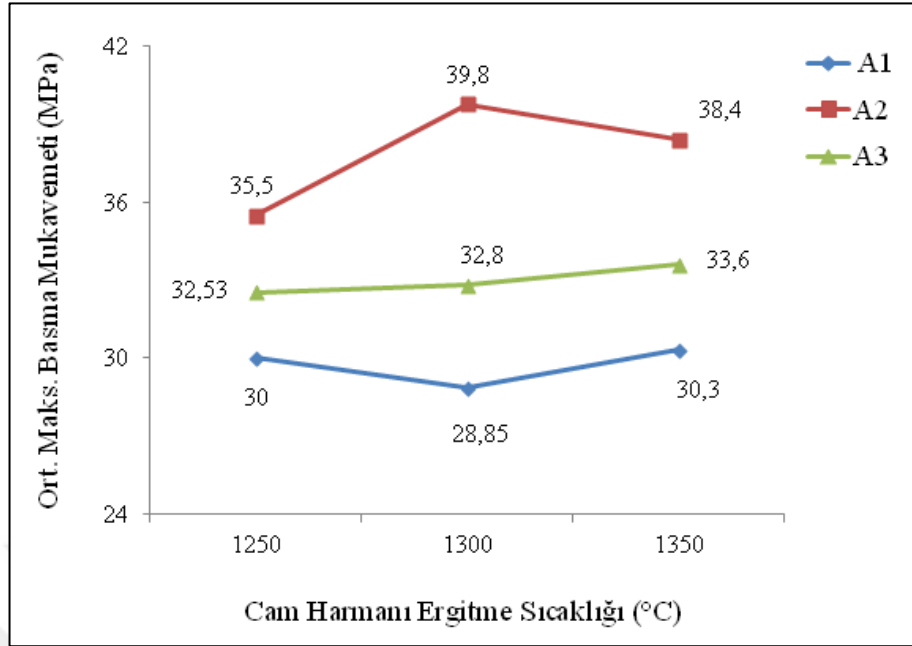


Şekil 4.56: İlave edilen aşılama katkı malzemesinin sol-jel yöntemi ile üretilen alüminanın çekirdeklenme süreci üzerindeki etkilerine yönelik bir gösterim.

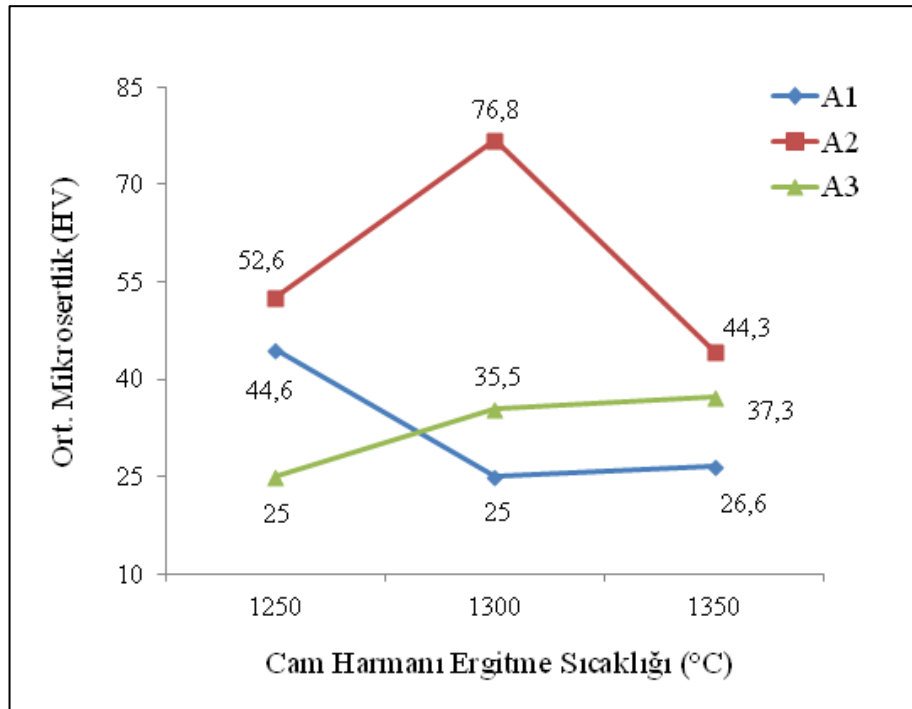
Üçlü kompozit peletlerinin ortalama maksimum basma mukavemeti, ortalama elastisite modülü ve ortalama mikrosertlik özellikleri Tablo 4.15'te ve Şekil 4.57-4.62'de sunulmuştur. Şekil 4.57'de ve 4.58'de HA30YD1250 bileşeni sabit olmak suretiyle SA-0, SA-3 ve SA-6 numuneleri ile BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 numunelerinin sırasıyla ortalama maksimum basma mukavemeti ve ortalama mikrosertlik özellikleri üzerindeki etkileri ele alınmıştır. Şekil 4.59'da ve 4.60'ta HA50HD1250 bileşeni sabit olmak suretiyle SA-0, SA-3 ve SA-6 numuneleri ile BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 numunelerinin sırasıyla ortalama maksimum basma mukavemeti ve ortalama mikrosertlik özellikleri üzerindeki etkilerine yer verilmiştir. Şekil 4.61 ve 4.62'de HA85HD1250 bileşeni sabit olmak suretiyle SA-0, SA-3 ve SA-6 numuneleri ile BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 numunelerinin sırasıyla ortalama maksimum basma mukavemeti ve ortalama mikrosertlik özellikleri üzerindeki etkilerine değinilmiştir.

Tablo 4.15: Üçlü kompozit peletlerinin mekanik özellikleri.

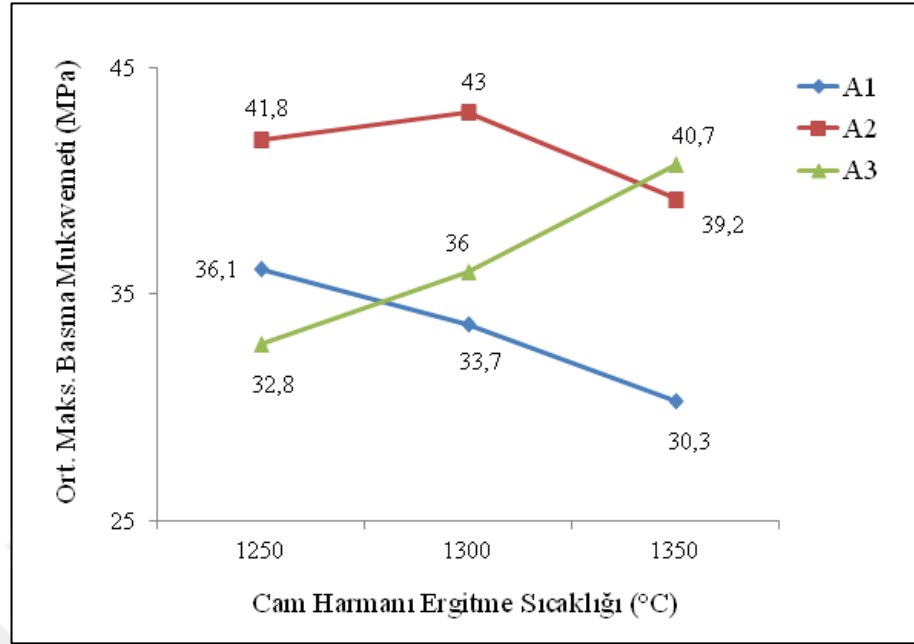
Kompozit Yapı Kodu	Ortalama Maksimum Basma Mukavemeti (σ_{max} MPa)	Ortalama Mikrosertlik (HV0,2)
A1H1B1	30,00±0,926	44,60±1,907
A1H1B2	28,85±1,375	25,00±1,823
A1H1B3	30,30±1,564	26,60±3,60
A1H2B1	36,10±2,711	35,00±5,258
A1H2B2	33,70±2,426	45,50±5,305
A1H2B3	30,30±2,223	33,00±3,975
A1H3B1	31,50±1,792	32,00±0,264
A1H3B2	32,00±3,30	37,30±6,576
A1H3B3	33,50±3,90	41,00±5,930
A2H1B1	35,50±5,082	52,60±5,236
A2H1B2	39,80±1,643	76,80±5,530
A2H1B3	38,40±0,918	44,30±8,615
A2H2B1	41,80±2,80	54,60±4,328
A2H2B2	43,00±7,854	59,00±4,347
A2H2B3	39,20±0,290	56,00±2,237
A2H3B1	35,15±4,760	53,50±2,138
A2H3B2	41,50±3,382	32,20±5,710
A2H3B3	47,13±1,841	54,40±8,90
A3H1B1	32,53±2,047	25,00±7,046
A3H1B2	32,80±1,255	35,50±6,867
A3H1B3	33,60±0,458	37,30±5,20
A3H2B1	32,80±3,751	33,60±3,595
A3H2B2	36,00±1,176	31,80±5,244
A3H2B3	40,70±2,453	35,00±4,322
A3H3B1	33,60±5,440	38,40±6,908
A3H3B2	39,20±1,995	30,30±2,040
A3H3B3	39,30±3,557	48,60±4,325



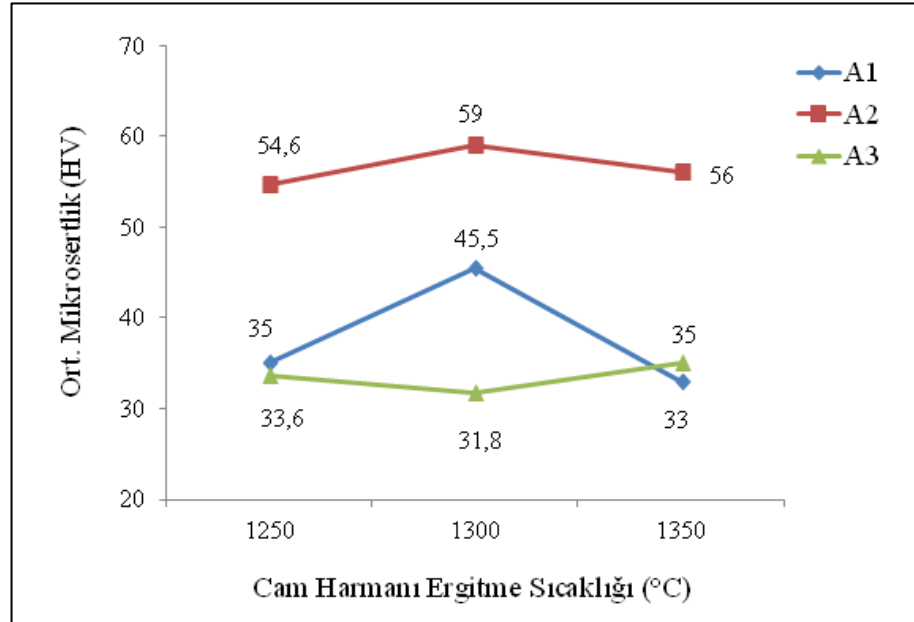
Şekil 4.57: A1H1B1-A1H1B2-A1H1B3, A2H1B1-A2H1B2-A2H1B3 ve A3H1B1-A3H1B2-A3H1B3 numunelerinin ortalama maksimum basma mukavemeti değerleri.



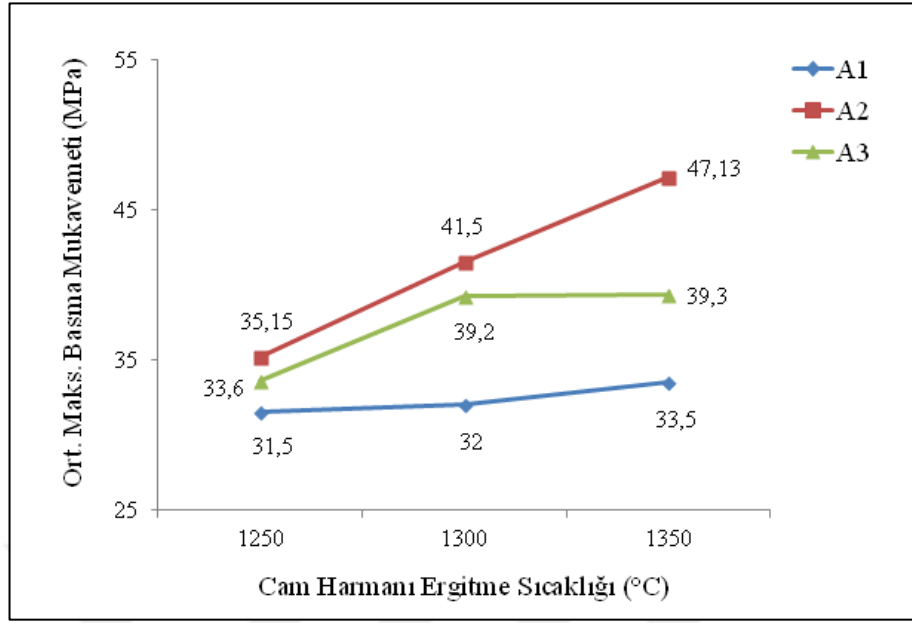
Şekil 4.58: A1H1B1-A1H1B2-A1H1B3, A2H1B1-A2H1B2-A2H1B3 ve A3H1B1-A3H1B2-A3H1B3 numunelerinin ortalama mikrosertlik değerleri.



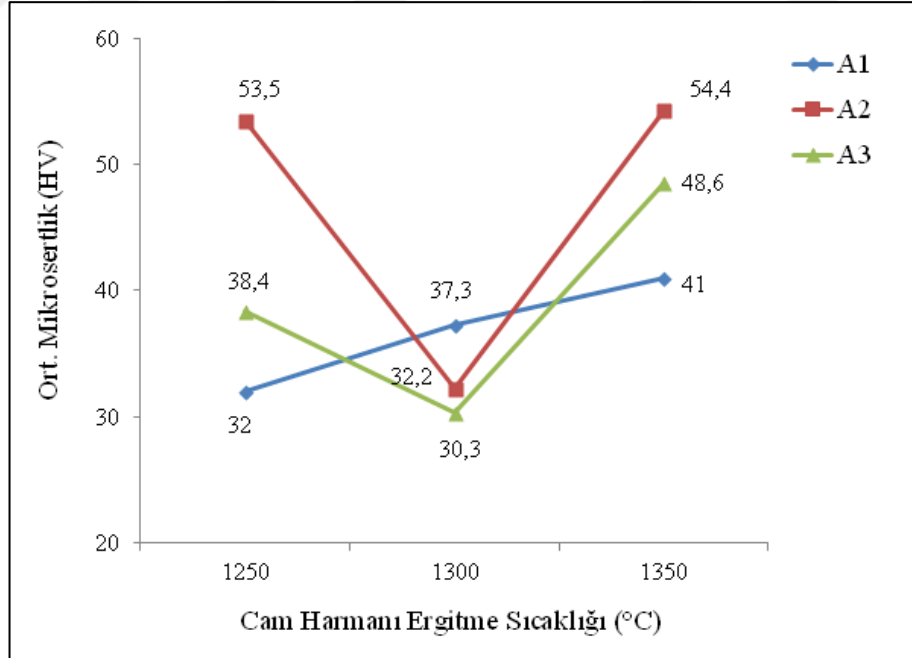
Şekil 4.59: A1H2B1-A1H2B2-A1H2B3, A2H2B1-A2H2B2-A2H2B3 ve A3H2B1-A3H2B2-A3H2B3 numunelerinin ortalama maksimum basma mukavemeti değerleri.



Şekil 4.60: A1H2B1-A1H2B2-A1H2B3, A2H2B1-A2H2B2-A2H2B3 ve A3H2B1-A3H2B2-A3H2B3 numunelerinin ortalama mikrosertlik değerleri.



Şekil 4.61: A1H3B1-A1H3B2-A1H3B3, A2H3B1-A2H3B2-A2H3B3 ve A3H3B1-A3H3B2-A3H3B3 numunelerinin ortalama maksimum basma mukavemeti değerleri.

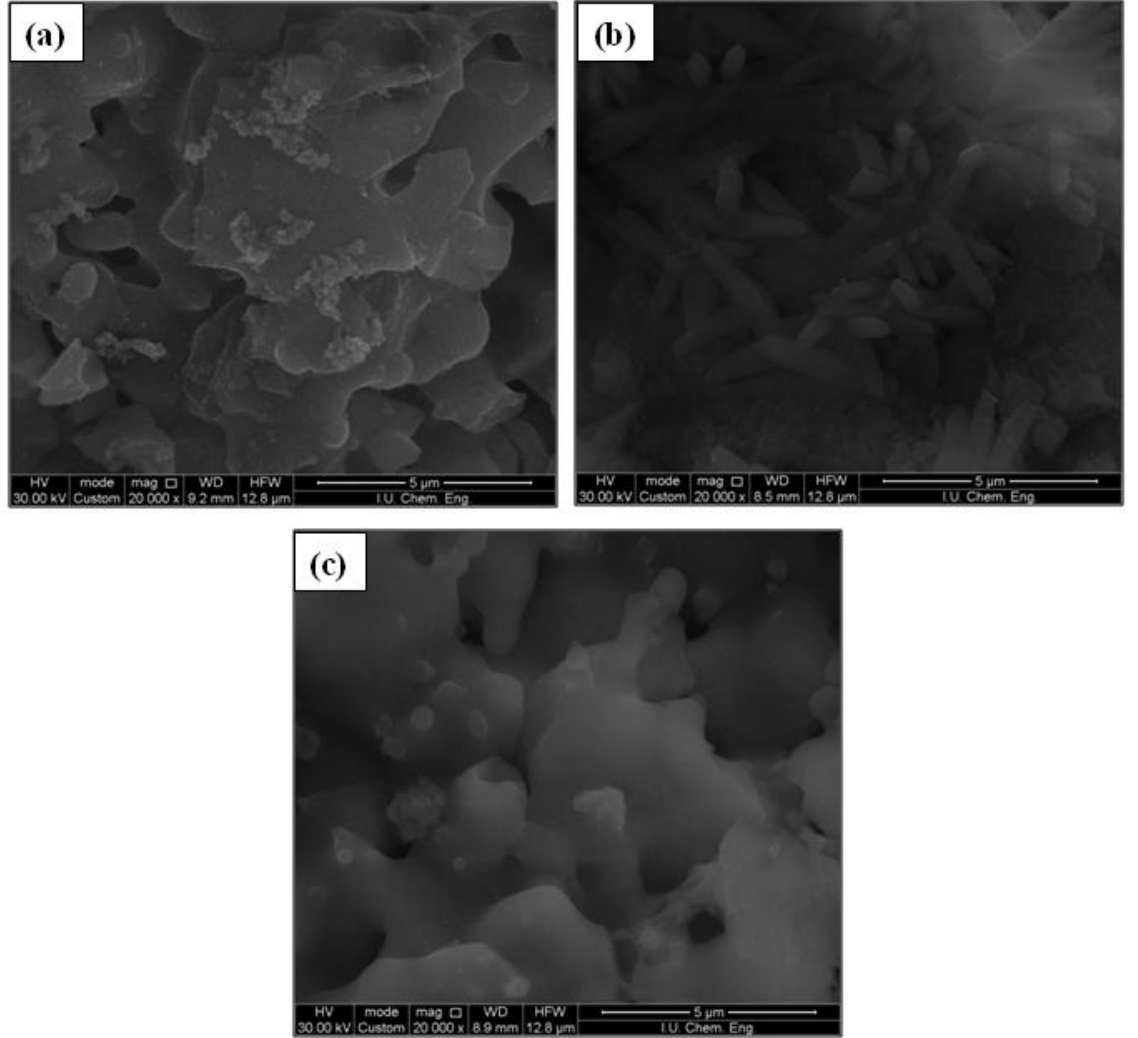


Şekil 4.62: A1H3B1-A1H3B2-A1H3B3, A2H3B1-A2H3B2-A2H3B3 ve A3H3B1-A3H3B2-A3H3B3 numunelerinin ortalama mikrosertlik değerleri.

4.3. BİYOLOJİK ÖZELLİKLERİN KARAKTERİZASYONU

4.3.1. Fosfat Tamponlu Tuz Çözeltisi (PBS) Kullanılarak Yapılan Vücut Dışı (In-Vitro) Biyoaktivite Test Sonuçları

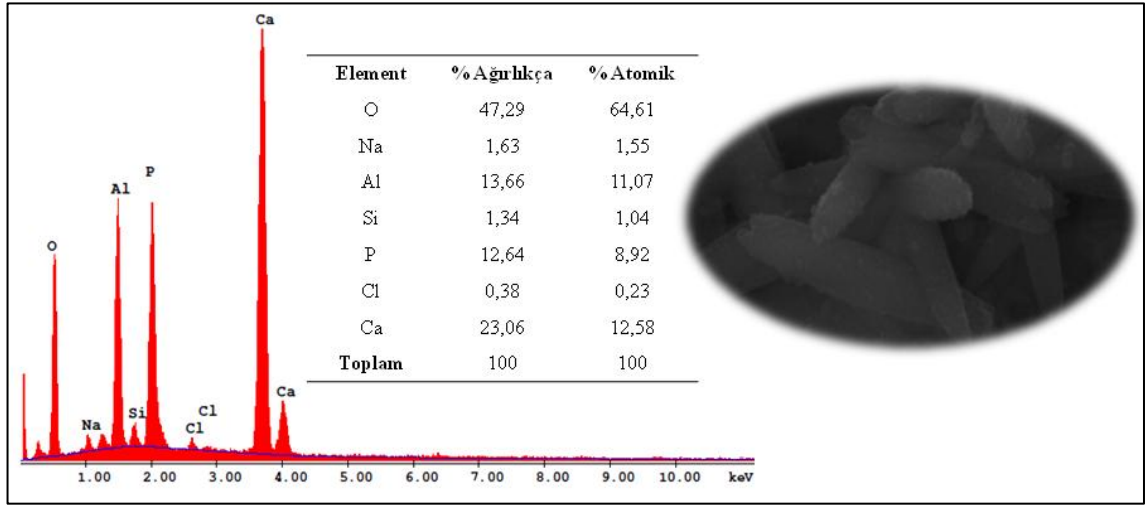
Basma mukavemeti testinden açığa çıkan A3H3B3 kompozit pelet parçalarının PBS çözeltisi içerisinde 7 gün, 14 gün ve 21 gün bekletildikten sonra yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.63 (a)'da, (b)'de ve (c)'de sunulmuştur. SEM gözlemlerinden fark edilebildiği gibi PBS çözeltisi içerisinde bekletme süresine bağlı olarak yüzeyde farklı morfolojideki yapıların birikmesi söz konusudur.



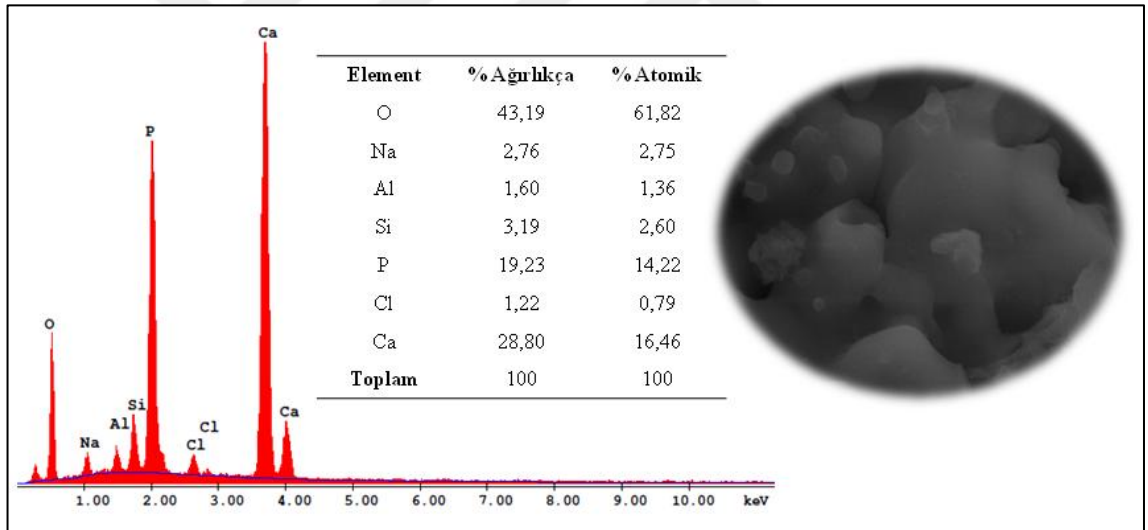
Şekil 4.63: A3H3B3 kompozit peleti parçalarının PBS test çözeltisinde bekletme sonrasında yüzeylerine ait SEM görüntüleri (x20.000) (a) 7 gün bekletme, (b) 14 gün bekletme, (c) 21 gün bekletme.

7 gün bekletme sonrasında üçlü kompozit parçalarının yüzeyinde, matris fazının üzerine üst üste yığılmış küçük çökeltiler görülmektedir. 14 günlük bekletme süreci sonunda ufak boyutlu bu birikintilerin büyümek suretiyle yerlerini fiber ya da elipsoid olarak tanımlanabilecek morfolojideki yapılara bıraktığı anlaşılmaktadır. Bahsedilen elipsoid biçimli yapıların üzerinden alınan EDS analizi sonucu Şekil 4.64'te verilmiştir. 21 günlük bekletme periyodu sonunda ise elipsoid şekilli yapıların yerine tüm matris fazının üzerini kaplamış durumdaki bir birikinti örtüsüyle karşılaşmaktadır. Pamuk görünümlü bir katman halinde yüzeyi saran bu tabakaya uygulanan EDS analizi sonucuna Şekil 4.65'te yer verilmiştir. SEM görüntülerinin ve EDS analizi sonuçlarının alınması esnasında kullanılan elektron mikroskobunun eğim verme (tilt) özelliğinden yararlanılarak yüzeyden itibaren biriken tabakanın geneline yönelik objektif bir değerlendirme yapılmasına özen gösterilmiştir. EDS sonuçlarından birikintilerde O, Na, Al, Si, P, Cl ve Ca elementleri tespit edilmiştir. Cl elementinin PBS çözeltisinden difüze olduğu düşünülmektedir.

EDS analizleri genel olarak değerlendirildiğinde; 21 günlük bekleme süresi sonunda yüzeydeki Ca, P, Si ve Na elementi ağırlık % miktarlarında 14 günlük bekletme süreci sonunda belirlenen değerlere nazaran artış olduğu gözle çarpıkmaktadır. Söz konusu elementlerin ağırlık % değerlerinde meydana gelen bu artış, bekletme süresine bağlı olarak zamanla PBS çözeltisi ile malzeme arasında gelişen iyon göçüne dayanmaktadır. Üçlü biyokompozit yapının yüzey aktif bileşenleri de CaP esaslı tabakanın birikmesini ivmelendirmektedir. Ayrıca malzemenin ~ % 28-30 oranındaki porozite içeriği de CaP birikintilerinin gözeneklerden içeriye doğru büyümesi ve ilerlemesi için elverişli bölge rolünü üstlenmiş olup mineral zengini dokunun malzemenin yüzeyinden iç kısımlara doğru yayılmasını kolaylaştırmıştır. Gerçekleştirilmiş olan vücut benzeri sıvıda bekletme testleri, üretilen üçlü kompozit yapıların biyoaktivite davranışının olumlu yönde olduğuna işaret etmektedir. Her ne kadar 1250 ° C'de uygulanan sinterleme işlemi neticesinde anorthite gibi başlangıç kompozit bileşenlerinden farklı fazların oluşumu ve HA yapısının parçalanarak β -TCP fazına ayrışması söz konusu olsa da uygulanan vücut dışı (in-vitro) biyoaktivite testleri, ileride yapılması hedeflenen vücut içi (in-vivo) denemeler adına umut vaat eden sonuçlar sergilemiştir.



Şekil 4.64: A3H3B3 kompozit pelet parçasının 14 gün PBS test çözeltisinde bekletme sonrasında yüzeyinden alınan EDS sonucu.



Şekil 4.65: A3H3B3 kompozit pelet parçasının 21 gün PBS test çözeltisinde bekletme sonrasında yüzeyinden alınan EDS sonucu.

4.4. ÜÇ BOYUTLU (3B) YAZICI ÇALIŞMALARI

3b yazıcı ile deneme çalışmaları kapsamında 950 °C’de ısıtma işlemi uygulanmış HA tozları kullanılmıştır. HA950 tozları Bölüm 4.1.4.1’de ifade edildiği üzere mekanik özellikler bakımından HA1250 tozları ile karşılaştırıldığında daha zayıf olmakla birlikte kolay bir öğütme prosedürü ile 3b yazıcı cihazına şarj edilmeye hazır hale gelmektedir. Malvern Zetasizer marka cihaz ile yapılan partikül boyut dağılımı analizi, 950 °C’de ısıtma

işlem görmüş ve havan öğütücüde inceltilmiş HA tozlarının ortalama partikül boyutunun $\sim 0,2-0,3 \mu\text{m}$ olduğunu göstermiştir. SEM görüntülerinden de benzer partikül boyut sonuçlarına ulaşılmıştır. Bahsi geçen değerler, literatürde [4-7] 3b yazıcı cihazlarında denenmiş pek çok toz şarj malzemesinin partikül boyutundan daha küçük olmanın yanısıra laboratuvar ortamında ekonomik bir şekilde hazırlanmıştır. 3b yazıcı uygulamalarına yönelik araştırmaların büyük bir kısmı, cihazların uyumlu olarak çalıştığı ticari tozlar üzerinden sürdürülmektedir. Dolayısıyla tek bir cihaz ile farklı toz çeşitlerinin kullanılabilmesi, ürün yelpazesini arttırma ve ürün maliyetini düşürme açısından önemli bir unsurdur. Bu çalışmada, Beckmann Institut (Almanya) ile resmi olmayan işbirliği doğrultusunda HA950 tozlarının 3b yazıcıda baskısı alınmıştır. Yazıcıdan bastırılmış parçalar, Şekil 4.66'da görülen beyaz renkteki objelerdir. Şekildeki açık mavi renkteki objeler ise 3b yazıcının orijinal tozu ile basılmıştır. Her iki tozdan üretilen parçalar, birbiriyle aynı geometride hazırlanmıştır. 3b yazıcının orijinal tozu ve HA950 tozları kullanılarak aynı geometrideki bir parçanın baskısının aynı cihaz yardımıyla alınabilmesi, sentezlenen toz malzemenin tane boyutu ve şekli gibi özelliklerini modifiye etmek suretiyle 3b yazıcılara şarj edilmeye aday olabileceğini doğrulamaktadır.



Şekil 4.66: HA950 tozları kullanılarak 3b yazıcıdan baskısı alınan parçalar (beyaz renkte olanlar).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Doktora tez çalışması kapsamında ulaşılan sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir:

- ✓ XRD analizleri, yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile elde edilen ve 950 °C ile 1250 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta ısıtılma işlemi gören tozların 09-0432 JCPDS kart numaralı hekzagonal kristal yapısına sahip ve uzay grubu P63/m olan sentetik Hidroksiapatit (HA, syn., $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) fazında olduğunu ortaya koymuştur. XRD spektrumları incelendiğinde, ısıtılma işlemi sıcaklığına göre pik genişliklerinin farklı olduğu görülmüştür. 1250 °C’de ısıtılma işlemi uygulanan HA tozları, 950 °C’de ısıtılma işlemi gören HA tozlarına göre çok daha keskin ve dar pikler oluşturmuştur. Bu durum üzerinde; artan ısıtılma işlemi sıcaklığına bağlı olarak tanelerin büyümesi ve kristalliklerinin iyileşmesi faktörlerinin etkili olduğu düşünülmektedir.
- ✓ Sol-jel yöntemi ile elde edilen SA-0, SA-3 ve SA-6 kodlu α -alümina örneklerine ait XRD analizi sonuçları, her üç örneğin de hekzagonal kristal yapısına sahip ve uzay grubu R-3c (No-167) olan 71-1127 ve 73-1512 JCPDS kart numaralı “Corundum, Al_2O_3 ” fazında olduğunu göstermiştir. Sol-jel prosesi doğrultusunda nanometre (~ 40 nm) mertebesinde kristal boyutlarında ve saf α - Al_2O_3 tozları sentezlenmiştir.
- ✓ Klasik ergitme-su verme yöntemi ile elde edilen BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 biyoaktif cam numunelerine ait XRD paternleri üzerinde herhangi bir kristal yapıya ait bir pikin bulunmaması, üretilen malzemenin amorf yapıda olduğuna işaret etmiştir.
- ✓ Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile üretilen HA tozlarına uygulanan FT-IR analizleri, stokiometrik HA molekül yapısından kaynaklanan tipik bağ (OH^- , PO_4^{3-}) titreşimlerini sergilemiştir.

- ✓ Sol-jel yöntemi ile üretilen α - Al_2O_3 tozlarına uygulanan FT-IR analizlerinde, $504\text{-}505\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısındaki sivri pik, Al-O bağlarının eğilme titreşimlerini temsil etmektedir.
- ✓ Klasik ergitme-su verme yöntemi ile üretilen biyoaktif cam tozlarına uygulanan FT-IR analizlerinden Si-O-Si gerilim titreşimleri, Si-O gerilim titreşimleri ve Si-O-Si eğilme titreşimleri tespit edilmiştir.
- ✓ Alümina-hidroksiapatit-biyoaktif cam üçlü kompozit yapılarının $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonrasındaki faz analizine yönelik XRD paternlerinden Whitlockite (β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, β -TCP, JCPDS no: 73-1140), hekzagonal kristal yapılı Corundum (Al_2O_3 , JCPDS no: 71-1127 ve 73-1512), Sodyum kalsiyum silikat ($\text{Na}_8\text{Ca}_3\text{Si}_5\text{O}_{17}$, $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ ve $\text{Na}_4\text{Ca}_8\text{Si}_5\text{O}_{20}$, sırasıyla JCPDS no: 10-0053, 12-0671 ve 30-1174) ve triklinik kristal yapılı Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, JCPDS no: 86-1706) fazlarının bulunduğu belirlenmiştir.
- ✓ Alümina-hidroksiapatit-biyoaktif cam üçlü kompozit yapılarının FT-IR analizi eğrilerinde dikkat çeken önemli nokta; HA950 ve HA1250 toz gruplarına ait FT-IR eğrilerinde $3569\text{-}3572\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında göze çarpan sivri ve şiddetli pikin ortadan kalkmış olmasıdır. Söz konusu pik, HA'nın molekül yapısındaki (OH^-) iyonlarına ait gerilim titreşimlerinden kaynaklanmakta olup $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yapılan sinterleme işlemi sonrasında alınan FT-IR sonuçlarında görülmemiştir. Kompozit peletlerinin sinterlenmesi sırasında HA'nın dehidroksilasyona uğrayarak önce oksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$) ve sonrasında da dekompoze olarak whitlockite (β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, β -trikalsiyum fosfat, β -TCP) fazlarına dönüşmesi sonucunda stokiometrik HA'nın kimyasal formülünde yapısal (OH)'ı temsil eden gerilim ve eğilme ($631\text{-}637\text{ cm}^{-1}$) titreşimlerinden bahsetmek artık mümkün değildir.
- ✓ Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile üretilen ve etüvde kurutulan ham HA çökeltisi ile $950\text{ }^\circ\text{C}$ ve $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılmış HA numunelerine ait DTA-TGA sonuçlarına göre ham HA örneğinin ağırlık azalışı ile ısıtılmış HA örneklerinin ağırlık azalışı değerleri arasında büyük bir fark olduğu görülmüştür. Kurutulmuş HA örneği için % 6,538; HA85HD950

numunesi için % 0,3998; HA30HD1250 numunesi için % 0,8439 ve HA85HD1250 numunesi için ise % 1,009 oranında ağırlık kaybı söz konusudur. HA30HD1250 ve HA85HD1250 numunelerinin çok düşük miktarda ağırlık azalışı sergilemiş olması HA'nın 1250 °C gibi yüksek bir ısı işlem sıcaklığında parçalanmadan kalabildiğine işaret etmektedir. Ayrıca 1250 °C'de ısı işlem görmüş HA toz gruplarının XRD sonuçları da tespit edilen fazlar arasında HA'nın parçalanma ürünleri olan TCP, tetrakalsiyum fosfat ($\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, TTCP) veya CaO fazlarına rastlanmadığını ve hakim olan fazın HA olduğunu göstermiştir.

- ✓ Sol-jel yönteminin hidroliz ve peptizasyon aşamaları sonucunda hazırlanan ve kurutulan böhmit (AlOOH) solüne ait DTA eğrisinde; AlOOH fazının metastabil γ -, δ - ve θ - Al_2O_3 geçiş fazlarına ve stabil α - Al_2O_3 fazına dönüşümünü gösteren ekzotermik yöndeki kristalizasyon pikleri görülmüştür. TGA eğrisinden AlOOH fazının dehidrasyonuna bağlı ağırlık kaybının % 35 oranında olduğu anlaşılmıştır. Ağırlık kaybı eğrisi ~ 600 °C'den itibaren stabil bir gidişat göstermektedir. Topotaktik dönüşümlere bağlı olarak ağırlık kaybının giderek azalması ve kararlı α - Al_2O_3 fazı oluşum (1200-1300 °C) sıcaklıklarına yaklaştıkça stabil kalması beklenen bir durumdur. SA-0, SA-3 ve SA-6 numunelerinin TGA sonuçlarına göre SA-0 numunesi için % 0,1365; SA-3 numunesi için % 0,0885 ve SA-6 numunesi için ise % 0,1282 ağırlık azalışı söz konusudur. Belirtilen kayıplar malzeme yüzeyine tutunmuş nemin uzaklaşması şeklinde yorumlanmış olup ihmal edilecek düzeydedir.
- ✓ BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 numunelerinin DTA eğrilerinde ~ 500-650 °C arasında gözlemlenen geniş endotermik pik cam oluşum aşamasını temsil etmektedir. T_g (camsı geçiş sıcaklığı) BAG-1250 numunesi için ~ 525 °C, BAG-1300 numunesi için ~ 535 °C ve BAG-1350 numunesi için ~ 550 °C olarak belirlenmiştir. Kristalizasyon prosesinin pik ya da diğer bir ifadeyle tepe noktası olan T_p değerleri, DTA eğrilerindeki belirgin ekzotermik piklerden rahatlıkla tespit edilmiş olup BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 numuneleri için sırasıyla 696 °C, 705 °C ve 707 °C olarak bulunmuştur. TGA sonuçlarına

göre BAG-1250 örneği için % 1,967; BAG-1300 örneği için % 1,354 ve BAG-1350 örneği için ise % 3,689 oranında ağırlık azalışı gerçekleşmiştir.

- ✓ Yaş kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş HA toz gruplarına ait SEM görüntüleri incelediğinde; HA30YD950 tozlarının HA30HD1250 ve HA30YD1250 tozlarından dikkat çekecek şekilde daha küçük olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun temelinde ısıtma işlem sıcaklığı yer almaktadır. Isıtma işlem sıcaklığı 950 °C'den 1250 °C'ye çıkartıldığında partiküller irileşmekte ve tane sınırları belirgin hale gelmektedir. Yüksek sıcaklığın etkisiyle partiküller birbirine yaklaşmakta ve aralarında boyun bağları oluşturmak suretiyle çökeltinin daha yüksek mekanik özellikler kazanmasını sağlamaktadır. 1250 °C'de ısıtma işlem görmüş örnekler göz önünde bulundurulduğunda; çöktürme reaksiyon sıcaklığı arttıkça partikül şeklinin küresele daha da yaklaştığı ve uniform bir morfolojiye sahip olduğu görülmüştür. Dolayısıyla asit-alkali reaksiyon sıcaklığının partiküllerin daha iyi kristallenmek suretiyle düzenli bir şekil kazanmasında rol oynadığı düşünülmektedir. HA30HD1250 ve HA85HD1250 peletlerinin basma mukavemeti testi sonrasındaki kırık yüzey SEM görüntüleri, kırılmanın taneler arasından (intergranüler tipte) meydana geldiğini ortaya koymuştur.
- ✓ Sol-jel yöntemi doğrultusunda üretilmiş çekirdeklendirici katkısız SA-0, ağırlık % 3 çekirdeklendirici katkılı SA-3 ve ağırlık % 6 çekirdeklendirici katkılı SA-6 tozlarına ait SEM görüntülerine göre partiküller, her üç toz örneğinde de keskin köşeleri, girintili ve çıkıntılı bölgeleri olmayan uniforma yakın bir morfoloji taşımaktadır.
- ✓ BAG-1250, BAG-1300 ve BAG-1350 tozlarına ait SEM görüntülerinden; cam tozlarının birbiri üzerine yerleşmiş ve aglomerele oluşturmuş düzensiz şekilli partiküllerin yanısıra çubuksu yapıda partiküller de içerdiği fark edilmiştir. EDS sonuçları kıyaslandığında; 1300 °C'de yapılan ergitme ve sonrasında su verme işlemleri doğrultusunda üretilen BAG-1300 tozlarının BAG-1250 ve BAG-1350 tozlarına nazaran 45S5 malzemesinin elementel bileşimine daha yakın olduğu belirlenmiştir.

- ✓ Üçlü kompozit peletlerinin basma mukavemeti testi sonrasında açığa çıkan parçalarından alınan kırık yüzey SEM görüntülerinde özellikle göze çarpan nokta, mikroyapının yüksek miktarda gözeneklilik sergiliyor olmasıdır. Benzer görüntüler ile HA peletlerinin kırık yüzey SEM analizlerinde de karşılaşılmış olması, kompozit yapılarındaki porozite miktarının HA peletlerindeki gözeneklilik içeriğine yakın olduğuna atfedilmiştir.
- ✓ Sinterleme işlemi sonrasında HA peletlerinin bulk yoğunluk değerlerinde beklenildiği üzere artış gözlemlenmiştir. Ancak HA'nın teorik yoğunluğu ($3,156 \text{ g/cm}^3$) göz önünde bulundurularak yapılan hesaplamalar, peletlerde sinterleme sonrası dahi maksimum $\sim \% 73$ oranında relatif yoğunluk sağlanabildiğini göstermiştir ki bu durum yapının $\sim \% 27$ oranında porozite içerdiğine işaret etmektedir. HA peletlerinin Arşimet Prensibi uygulanarak belirlenen bulk yoğunluk, $\%$ açık porozite ve $\%$ su emme özelliklerine yönelik sonuçlara göre HA peletleri, $\sim \% 23$ - 26 arasında açık porozite içeriğine sahiptir. Peletlerin $\%$ su emme değerleri de $\%$ açık porozite verileri ile uyumludur. Söz konusu sonuçlar, yaş kimyasal çöktürme tekniği ile üretilen tozların poröz bir yapı sergilediğini göstermektedir.
- ✓ $30 - 50 - 85 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılmış HA tozları, ağırlık $\% 0 - \% 3 - \% 6$ oranlarında aşılama yapılmış $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tozları ve $1250 - 1300 - 1350 \text{ }^\circ\text{C}$ ergitme prosesi sıcaklığında elde edilen biyoaktif cam tozlarından oluşan kompozit peletlerinin $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonucunda $2,18$ - $2,21 \text{ g/cm}^3$ arasında değişen bulk yoğunluğu değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Arşimet Prensibi doğrultusunda, 27 grup üçlü kompozit örneğinin $\%$ açık porozite içeriğinin $\sim \% 28$ - $29,5$ arasında değiştiği sonucuna varılmıştır.
- ✓ Saf HA'dan hazırlanan peletlerin $\sim \% 23$ - 26 oranında açık porozite içerdiği göz önünde bulundurulduğunda; üçlü kompozit örneklerinde $\%$ açık porozite miktarında az miktarda bir artış olduğu anlaşılmaktadır. Bahsi geçen artışın ham kompozit peletlerinin esas mukavemetlerini kazanabilmesi amacıyla yapılan sinterleme işlemi esnasında kompozit bileşenlerinin orijinal kimyasal yapılarını kaybetmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sinterleme sonrasında üçlü kompozit yapılarının faz analizinde CaP esaslı bileşen olarak HA yerine artık β -

TCP'nin yer alması, HA'nın α -Al₂O₃ ve biyoaktif cam bileşenleri ile bir arada bulunduğu kompozit sisteminde stokiometrik yapısının bozulmasından ötürü termal kararlılığını koruyamadığına ve ısı etkisiyle parçalandığına işaret etmektedir.

- ✓ HA peletlerinin sahip olduğu ~ % 23-26 oranındaki % açık porozite içeriği, malzemenin süngersi kemik dokusu gibi gözenekli dokuların tamiri ve yenilenmesi uygulamalarının yanısıra doku mühendisliği için skafold (iskele) geliştirilmesi gibi çalışmalarda da kullanılması için uygun olabileceği düşünülmektedir.
- ✓ Basma mukavemeti ve mikrosertlik sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde; A2 yani ağ. % 3 çekirdeklendirici katkılı SA-3 tozlarının bileşen olarak yer aldığı üçlü kompozit peletlerinin hem ortalama maksimum basma mukavemeti hem de mikrosertlik açısından SA-0 (A1) ve SA-6 (A3) tozlarına kıyasla daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Ağ. % 3 ve ağ. % 6 aşılama katkılı numuneler incelendiğinde; AlOOH jel yapısından, uygulanan ısı işleme bağlı olarak çekirdeklenen α -alümina fazının ağ. % 3 aşılama katkılı örnekte aşılama partiküller üzerinde daha kalın bir birikme tabakası oluşturmak suretiyle geliştiği varsayılmaktadır. Zira ağ. % 3 aşılama katkılı örneklerde, oluşan kristallerin tutunup üzerinde büyüyecekleri heterojen çekirdeklenme bölgeleri daha seyrek bir şekilde dağılmıştır.
- ✓ Basma mukavemeti testinden açığa çıkan kompozit pelet parçalarının PBS çözeltisi içerisinde 7 gün, 14 gün ve 21 gün bekletildikten sonraki yüzey SEM görüntülerine göre 7 gün bekletme neticesinde üçlü kompozit parçalarının yüzeyinde, matris fazı üzerine üst üste yığılmış küçük çökelti gözlemlenmiştir. 14 günlük bekletme süreci sonunda ufak boyutlu bu birikintilerin büyümek suretiyle yerlerini fiber ya da elipsoid olarak tanımlanabilecek morfolojideki yapılar bıraktığı anlaşılmıştır. 21 günlük bekletme periyodu sonunda ise elipsoid şekilli yapıların yerine tüm matris fazının üzerini kaplamış durumda bir birikinti örtüsüyle karşılaşmıştır. Kompozit malzemenin ~ % 28-30 oranındaki % açık porozite içeriği de CaP birikintilerinin gözeneklerden içeriye doğru büyümesi ve ilerlemesi için

elverişli bölge rolünü üstlenmiş olup mineral zengini dokunun malzemenin yüzeyinden iç kısımlara doğru yayılmasını kolaylaştırmıştır.

- ✓ Beckmann Institut (Almanya) ile resmi olmayan işbirliği doğrultusunda HA950 tozlarının 3b yazıcıda baskısı alınmıştır. Her iki tozdan üretilen parçalar (Şekil 4.66) birbiriyle aynı geometride hazırlanmıştır. 3b yazıcının orijinal tozu ve HA950 tozları kullanılarak aynı geometrideki bir parçanın baskısının aynı cihaz yardımıyla alınabilmesi, sentezlenen toz malzemenin tane boyutu ve şekli gibi özelliklerini modifiye etmek suretiyle 3b yazıcılara şarj edilmeye aday olabileceğini doğrulamıştır.

SONUÇ

- ✓ Yaş kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak sentetik yolla ve mikron altı boyutlarda HA tozu üretimi gerçekleştirilmiştir. Biyoimplant olarak sentetik HA, doğal HA'nın stokiometrik ölçeklerde olmaması ve hastalık taşıma riski içerebileceği düşünülen istenmeyen maddeleri barındırma ihtimalinden dolayı tercih edilmektedir. HA üretimi kapsamında farklı proses parametrelerinden biri olan “*asit (H_3PO_4) damlatma hızının*” belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bir başka proses parametresi olan “*çöktürme reaksiyon sıcaklığı*” incelendiğinde; 30 °C, 50 °C ve 85 °C’de yapılan çöktürme işlemlerinin tümünde küresele yakın morfolojiye sahip HA tozları elde edilmesine rağmen en üst sıcaklık değeri olan 85 °C reaksiyon sıcaklığının tanelerin daha belirgin oluşması ve uniform yayılması bakımından daha başarılı olduğu söylenebilir.
- ✓ Sol-jel yöntemiyle ve ağırlık % 0, % 3 ve % 6 ticari $\alpha-Al_2O_3$ ile aşılama yapılarak başarıyla $\alpha-Al_2O_3$ tozu üretimi gerçekleştirilmiştir. Çekirdeklendirici kullanılarak $\alpha-Al_2O_3$ kristallerinin daha küresel bir morfolojiye sahip olması ve yönlendirilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlardan, ağırlık % 3 katkılı ürünlerin bilhassa mekanik özelliklere katkısı olduğu görülmüştür. Zira sol-jel metodu doğrultusunda sentezlenmiş eşit miktardaki AlOOH (böhmit) solüne ağırlık % 3 ve ağırlık % 6 çekirdeklendirici katkısı yapılmıştır. Eşit miktardaki AlOOH solünden $\alpha-Al_2O_3$ ’e dönüşecek kristallerin tutunup üzerinde büyüyebileceği ticari $\alpha-Al_2O_3$ kristallerinin yüzey alanı ağırlık % 6 katkılı olanda daha büyüktür. Şekil

4.35'te verilen SEM analizi sonuçlarından da görülebileceği gibi ağ. % 3 oranında katkı yapılmış tane yüzeylerinde AlOOH 'tan dönüşen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ taneciklerinin biriktiği yüzey kalınlığı, ağ. % 6 katkı yapılmış örneğe göre daha fazladır.

- ✓ 45S5 ticari adıyla bilinen ağırlıkça % 45 SiO_2 - % 24,5 Na_2O - % 24,5 CaO - % 6 P_2O_5 içeren biyoaktif camın üretimi 1250 °C, 1300 °C ve 1350 °C sıcaklıklarında ergitme ve ardından buzlu suda su verme işlemleriyle gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.4'te, 4.5'te ve 4.6'da çok noktadan alınan ve ortalama değerler olarak verilen EDS sonuçları incelendiğinde; 1300 °C'de işlem gören cam kompozisyonunun kimyasal yapısı bakımından en iyi sonucu verdiği gözlemlenmiştir. Ergitme-su verme metodunun morfolojik olarak porozitesiz ve düzgün yüzeyli biyoaktif cam üretimi için elverişli bir yöntem olduğu görülmüştür.
- ✓ Hızlı prototipleme tekniklerinden 3b yazıcı metoduna göre; mikron altı ince dağılımlı seramik tozları, altlık üzerine "*katman katman püskürtülmekte*" ve her katman oluştuktan hemen sonra "*bağlayıcı yaydırılmaktadır*". Diğer bir yöntem olan 3b mürekkep püskürtmeli yazıcı metoduna göre ise; uygun bağlayıcı çözelti içinde dağıtılmış mikron altı ince dağılımlı seramik tozları, altlık üzerine direkt püskürtülerek 3b obje inşa edilmektedir. Tez çalışmasının temel hedefi; "*kişiye özgü*" implant imalatında dünyada önemli yer tutmaya başlayan hızlı prototipleme tekniklerinden "*3b Yazıcı*" ve "*3b Mürekkep Püskürtmeli Yazıcı*"lar için biyoseramik kompozit tozlarının üretimidir ve bunların 3b yazıcılar gibi hızlı prototipleme yöntemlerinde kullanılması özgün bir yaklaşımdır.
- ✓ Yukarıda bahsedildiği gibi değişik metodlarla ağ. % 80 "*HA*", ağ. % 10 " *$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$* " ve ağ. % 10 "*45S5-biyoaktif cam*" mikron altı tozları üretilmiş ve proses parametreleri optimize edilmiştir. Her üç biyomalzemenin bir arada kompozit olarak kullanımı, tez çalışmasının bir başka özgün noktasını oluşturmaktadır. Kompoziti oluşturan bileşenlerin ve üretim yöntemlerinin seçimi belli bir anlayışa dayanmaktadır. Yaş yöntemlerden elde edilen seramik tozlarının poröz morfolojiye sahip olduğu bilinmektedir. Her ne kadar mekanik açıdan olumsuz

gözükse de biyomalzemelerin gözenekliliği, implante edildiği yerde “osteointegrasyon” ve “stress shielding (gerilim kalkanlaması)” gibi faktörler doğrultusunda biyolojik ve mekanik açıdan uyum sağlaması için önemli bir özelliktir. Dokuların ve hücrelerin gözenekli yapı içine rahatça yerleşebilmesi, implantın organa dönüşebilmesi için hayati değer taşımaktadır. Tez çalışmasından çıkan sonuçlara bakıldığında; elde edilen kompozit yapıların ~ % 28-30 açık gözenekliliğe ve kompozitlerin matris fazını oluşturan HA tozlarından hazırlanan peletlerin 1,20-2,50 GPa arasında değişen ortalama E-modül değerlerine sahip ve bunun da süngersi kemik yapısına uygun olduğu görülmektedir [110,153-155].

- ✓ Literatürden de görülebileceği gibi; α -Al₂O₃, “biyo inert”, HA, “biyoaktif” ve biyocam “biyoemilebilir” özellikleri taşıyan biyomalzemelerdir [28,29,31,32,36,37,40]. Kompozit yapıdaki her üç bileşenin sinterleme sıcaklığında meydana gelen reaksiyonlar doğrultusunda bu özelliklerini yansıtmaları beklenmektedir. Nitekim 1250 °C’de sinterlenmiş yapıda, biyoaktif HA ve biyoemilebilir camın alüminayı da içine alan reaksiyonları sonucu; Bölüm 4.1.1.4’te açıklandığı üzere CaAl₂Si₂O₈ (CA2S, CaO.Al₂O₃.2SiO₂, Anorthite-Anortit) fazının oluştuğu belirlenmiştir. Anortit biyoyumluluğu yüksek bir fazdır ve uygulamalarda sentetik kemik külü (bone ash) olarak belirtilmektedir. Ayrıca “bone china” diye bilinen kemik külü katılmış sofrası eşyası porselenlerde anortit fazının bulunması istenen bir durumdur [141-143]. HA ise 1250 °C’de parçalanarak bir başka biyoyumlu apatitik yapı olan biyoemilebilir özellikteki β -TCP (β -trikalsiyum fosfat, Ca₃(PO₄)₂)’ye dönüşmektedir.
- ✓ In-vitro (vücut dışı) biyoyumluluk test sonuçlarına bakıldığında; üçlü kompozit yapısının 7, 14 ve 21 günlük sonuçları oldukça başarılı olmuştur. Şekil 4.63-4.65’ten fark edildiği gibi vücut benzeri sıvı çözeltisi içerisinde bekletme süresi arttıkça poröz numuneler üzerinde biriken kalsiyum fosfatça zengin apatit tabakasının kalınlaştığı görülmüştür. Böylece elde edilmiş kompozit yapıların biyoyumlu olduğunu gösteren somut bir sonuç alınmıştır.

- ✓ Gelecekte, bu şekilde üretilmiş biyoseramik malzemelerin bileşen olarak yer aldığı biyokompozit tozlarının, 3b yazıcılarda uygulanabilmesi için ek çalışmalar yapılması gereklidir. Bunlar; biyouyumlu fosforik asit, laktik asit, sitrik asit veya polimerik bazlı bağlayıcıların seçilmesi, tozların bu bağlayıcı çözeltileri içinde disperse edilmesi, akışkanlık özelliklerinin optimize edilmesi vb. çalışmaları olarak öngörülmektedir.
- ✓ Baskısı yapılan parçanın kimyasal bileşimine bağlı olarak dikkate alınması gereken toz özellikleri ayrı ayrı belirlenerek üretim sürecinin verimi arttırılabilir ve ürün özellikleri iyileştirilebilir. Aynı zamanda, toz şarj malzemesinin niteliklerine uygun hızlı prototipleme sistemlerinin geliştirilmesi veya mevcut ekipmanların revize edilmesi mümkün olabilir.
- ✓ Kompoziti oluşturan seramik malzeme çeşitleri de artırılarak çalışmalar yapılabilir. Bunlara örnek olarak; HA ile ZrO_2 , CSZ (kalsiyum oksit stabilize zirkonya), wollastonit ($CaSiO_3$), apatit-wollastonit (A-W) bileşenlerinin oluşturabileceği kompozitler verilebilir.

KAYNAKLAR

- [1]. Rengier, F., Mehndiratta, A., Von Tengg-Kobligh, H., Zechmann, C.M., Unterhinninghofen, R., Kauczor, H.U., Giesel, F.L., 2010, 3d printing based on imaging data: Review of medical applications, *International journal of computer assisted radiology and surgery*, 5, 335-341.
- [2]. Melchels, F.P.W., Domingos, M.A.N., Klein, T.J., Malda, J., Bartolo, P.J., Huttmacher, D.W., 2012, Additive manufacturing of tissues and organs, *Progress in polymer science*, 37, 1079-1104.
- [3]. Coatney S., Gandhi, B., Park, B.S., Dzilno, D., Tapia, E.M., Kamarthy, G., Sidhu, I., 2013, 3d bio-printing, http://www.funginstitute.berkeley.edu/sites/default/files/3D_Bio-Printing.pdf, [Ziyaret tarihi: 08 Mayıs 2013].
- [4]. Chumnanklang, R., Panyathanmaporn, T., Sitthiseripratip, K., Suwanprateeb, J., 2007, 3d printing of hydroxyapatite: effect of binder concentration in pre-coated particle on part strength, *Materials science and engineering C*, 27, 914-921.
- [5]. Bergmann, C., Lindner, M., Zhang, W., Koczur, K., Kirsten, A., Telle, R., Fischer, H., 2010, 3d printing of bone substitute implants using calcium phosphate and bioactive glasses, *Journal of the European ceramic society*, 30, 2563-2567.
- [6]. Michna, S., Wu, W., Lewis, J.A., 2005, Concentrated hydroxyapatite inks for direct write assembly of 3-d periodic scaffolds, *Biomaterials*, 26, 5632-5639.
- [7]. Khalyfa, A., Vogt, S., Weisser, J., Grimm, G., Rechtenbach, A., Meyer, W., Schnabelrauch, M., 2007, Development of a new calcium phosphate powder-binder system for the 3d printing of patient specific implants, *Journal of materials science: materials in medicine*, 18, 909-916.
- [8]. Yelten, A., 2010, *Sol-jel yöntemi ile üretilmiş alümina-bovine hidroksiapatit (BHA) kompozitlerinin özellikleri ve karakterizasyonu*, Tez (Yüksek lisans), İstanbul Üniversitesi.
- [9]. Pilipovic, A., Raos, P., Sercer, M., 2009., Experimental analysis of properties of materials for rapid prototyping, *The international journal of advanced manufacturing technology*, 40, 105-115.
- [10]. Chia, H.N., Wu, B.M., 2015, Recent advances in 3d printing of biomaterials, *Journal of biological engineering*, 9 (4).

- [11]. Butscher, A., Böhner, M., Hofmann, S., Gauckler, L., Müller, R., 2011, Structural and material approaches to bone tissue engineering in powder-based three-dimensional printing, *Acta biomaterialia*, 7, 907-920.
- [12]. Fielding, G.A., Bandyopadhyay, A., Bose, S., 2012, Effects of silica and zinc oxide doping on mechanical and biological properties of 3d printed tricalcium phosphate tissue engineering scaffolds, *Dental materials*, 28, 113-122.
- [13]. Kumar, S., Kruth, J.P., 2010, Composites by rapid prototyping technology, *Materials and design*, 31, 850-856.
- [14]. Melchels, F.P.W., Domingos, M.A.N., Klein, T.J., Malda, J., Bartolo, P.J., Huttmacher, D.W., 2012, Additive manufacturing of tissues and organs, *Progress in polymer science*, 37, 1079-1104.
- [15]. Huttmacher, D.W., Sittering, M., Risbud, M.V., 2004, Scaffold-based tissue engineering: rationale for computer-aided design and solid free-form fabrication systems, *Trends in biotechnology*, 22 (7), 354-362.
- [16]. Yüksel, E., Zaimoğlu, A., 2011, Hızlı prototip üretim teknolojileri ve diş hekimliğinde kullanımı: olgu sunumu, *Cumhuriyet dental journal*, 14 (3), 225-229.
- [17]. Özbolat, İ.T., 2012, Yapay organ üretimi: 3 boyutlu organ prototiplemesine doğru, *TÜBİTAK bilim ve teknik dergisi*, Ekim, 56-59.
- [18]. Yeong, W-Y., Chua, C-K., Leong, K-F., Chandrasekaran, M., 2004, Rapid prototyping in tissue engineering: Challenges and potential, *Trends in biotechnology*, 22 (12), 643-652.
- [19]. Sofu, M. M., Delikanlı, K., 2006, Hızlı direkt imalat yöntemleri ve uygulamaları, *TİMAK-Tasarım imalat analiz kongresi*, 26-28 Nisan 2006 Balıkesir, 194-200.
- [20]. Utela, B., Storti, D., Anderson, R., Ganter, M., 2008, A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP), *Journal of manufacturing processes*, 10, 96-104.
- [21]. Bose, S., Roy, M., Bandyopadhyay, A., 2012, Recent advances in bone tissue engineering scaffolds, *Trends in biotechnology*, 30 (10), 546-554.
- [22]. Butscher, A., Böhner, M., Roth, C., Ernstberger, A., Heuberger, R., Doebelin, N., Rudolf Von Rohr, P., Müller, R., 2012, Printability of calcium phosphate powders for three-dimensional printing of tissue engineering scaffolds, *Acta biomaterialia*, 8, 373-385.
- [23]. Zhou, H., Lawrence, J.G., Bhaduri, S.B., 2012, Fabrication aspects of PLA-CaP/PLGA-CaP composites for orthopedic applications: A review, *Acta biomaterialia*, 8, 1999-2016.

- [24]. Lu, K., Hiser, M., Wu, W., 2009, Effect of particle size on three dimensional printed mesh structures, *Powder technology*, 192, 178-183.
- [25]. Suwanprateeb, J., Sanngam, R., Panyathanmaporn, T., 2010, Influence of raw powder preparation routes on properties of hydroxyapatite fabricated by 3d printing technique, *Materials science and engineering: C*, 30 (4), 610-617.
- [26]. Butscher, A., Bohner, M., Doebelin, N., Galea, L., Loeffel, O., Müller, R., 2013, Moisture based three-dimensional printing of calcium phosphate structures for scaffold engineering, *Acta biomaterialia*, 9, 5369-5378.
- [27]. Klammert, U., Gbureck, U., Vorndran, E., Rodiger, J., Meyer-Marcotty, P., Kubler, A.C., 2010, 3d powder printed calcium phosphate implants for reconstruction of cranial and maxillofacial defects, *Journal of cranio-maxillo-facial surgery*, 38, 565-570.
- [28]. Dubok, V.A., 2000, Bioceramics-yesterday, today, tomorrow, *Powder metallurgy and metal ceramics*, 39, 381-394.
- [29]. Hench, L.L., 1998, Bioceramics, *Journal of the American ceramic society*, 81 (7), 1705-1728.
- [30]. Kumta, P.N., Sfeir, C., Lee, D.H., Olton, D., Choi, D., 2005, Nanostructured calcium phosphates for biomedical applications: novel synthesis and characterization, *Acta biomaterialia*, 1, 65-83.
- [31]. De Aza, P.N., De Aza A.H., De Aza, S., 2005, Crystalline bioceramic materials, *Boletin de la sociedad Espanola de ceramica y vidrio.*, 44 (3), 135-145.
- [32]. Orlovskii, V.P., Komlev, V.S., Barinov, S.M., 2002, Hydroxyapatite and hydroxyapatite-based ceramics, *Inorganic materials*, 38 (10), 973-984.
- [33]. Ferraz, M.P., Monteiro, F.J., Manuel, C.M., 2004, Hydroxyapatite nanoparticles: a review of preparation methodologies, *Journal of applied biomaterials & biomechanics*, 2, 74-80.
- [34]. Angelescu, N., Ungureanu, D.N., Anghelina, F.V., 2011, Synthesis and characterization of hydroxyapatite obtained in different experimental conditions, *The scientific bulletin of Valahia University – materials and mechanics*, 6 (9), 15-18.
- [35]. Eslami, H., Solati-Hashjin, M., Tahriri M., 2008, Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanocrystals via chemical precipitation technique, *Iranian journal of pharmaceutical sciences*, 4 (2), 127-134.
- [36]. Nissan, B.B., 2003, Natural bioceramics: from coral to bone and beyond, *Current opinion in solid state and materials science*, 7, 283-288.
- [37]. Hench, L.L., 1991, Bioceramics: from concept to clinic, *Journal of the American ceramic society*, 74 (7), 1487-1510.

- [38]. Choi, J.W., Kong, Y.M., Kim, H.E., 1998, Reinforcement of hydroxyapatite bioceramic by addition of Ni_3Al and Al_2O_3 , *Journal of the American ceramic society*, 81 (7), 1743-1748.
- [39]. Best, S.M., Porter, A.E., Thian, E.S., Huang, J., 2008, Bioceramics: Past, present and for the future, *Journal of the European ceramic society*, 28, 1319-1327.
- [40]. Dorozhkin, S.V., 2010, Bioceramics of calcium orthophosphates (review), *Biomaterials*, 31, 1465-1485.
- [41]. Victor, O., Ajibola, V.O., Agbaji, E.B., Giwa, A.A., 2015, Synthesis of calcium hydroxyapatite nanocrystals using chemical precipitation technique: A review, *International journal of nano and material sciences*, 4 (1), 39-54.
- [42]. Kehoe, S., 2008, *Optimisation of hydroxyapatite (HAp) for orthopaedic application via the chemical precipitation technique*, Thesis (PhD), Dublin City University.
- [43]. Paz, A., Guadarrama, D., Lopez, M., Gonzales, J.E., Brizuela, N., Aragon, J., 2012, A comparative study of hydroxyapatite nanoparticles synthesized by different routes, *Quimica nova*, 35 (9), 1724-1727.
- [44]. Ramesh, S., Aw, K.L., Tolouei, R., Amiriyani, M., Tan, C.Y., Hamdi, M., Purbolaksono, J., Hassan, M.A., Teng, W.D., 2013, Sintering properties of hydroxyapatite powders prepared using different methods, *Ceramics international*, 39 (1), 111-119.
- [45]. Abidi, S.S.A., Murtaza, Q., 2014, Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite powder using wet chemical precipitation reaction, *Journal of materials science & technology*, 30 (4), 307-310.
- [46]. Malina, D., Biernat, K., Sobczak-Kupiec, A., 2013, Studies on sintering process of synthetic hydroxyapatite, *Acta biochimica Polonica*, 60 (4), 851-855.
- [47]. Salma, K., Berzina-Cimdina, L., Borodajenko, N., 2010, Calcium phosphate bioceramics prepared from wet chemically precipitated powders, *Processing and application of ceramics*, 4 (1), 45-51.
- [48]. Nayak, A.K., 2010, Hydroxyapatite synthesis methodologies: An overview, *International journal of ChemTech research*, 2 (2), 903-907.
- [49]. Sinha, A., Ingle, A., Munim, K. R., Vaidya, S. N., Sharma, B.P., Bhisey, A.N., 2001, Development of calcium phosphate based bioceramics, *Bulletin of materials science*, 24 (6), 653-657.
- [50]. Ruys, A.J., Wei, M., Sorrell, C.C., Dickson, M.R., Brandwood, A., Milthome, B.K., 1995, Sintering effects on the strength of hydroxyapatite, *Biomaterials*, 16, 409-415.

- [51]. Arsad, M.S.M., Lee, P.M., Kong Hung, L., 2011, Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles and β -TCP Particles, *2nd International conference on biotechnology and food science*, 1-3 April 2011, IPCBEE 7, IACSIT Press, Singapore, 184-188.
- [52]. Regi, M.V., 2001, Ceramics for medical applications, *Journal of the chemical society, Dalton transactions*, 97-108.
- [53]. Rangavittal, N., Canovas, A.R.L., Calbet, J.M.G., Regi, M.V., 2000, Structural study and stability of hydroxyapatite and β -Tricalcium phosphate: Two important bioceramics, *Journal of biomedical materials research*, 51, 660-668.
- [54]. Lazic, S., Zec, S., Miljevic, N., Milonjic, S., 2001, The effect of temperature on the properties of hydroxyapatite precipitated from calcium hydroxide and phosphoric acid, *Thermochimica acta*, 374, 13-22.
- [55]. Donadel, K., Laranjeira M.C.M., Goncalves V.L., Favere, V.T., de Lima, J.C., Prates, L.H.M., 2005, Hydroxyapatites produced by wet-chemical methods, *Journal of the American ceramic society*, 88 (8), 2230-2235.
- [56]. Heimann, R.B., 2002, Materials science of crystalline bioceramics: A review of basic properties and applications, *Chiang Mai University journal*, 1(1), 23-46.
- [57]. Liu, Y., Hou, D., Wang, G., 2004, A simple wet chemical synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods, *Materials chemistry and physics*, 86, 69-73.
- [58]. Hazar Yoruç, A.B., Koca, Y., 2009, Double step stirring: A novel method for precipitation of nano-sized hydroxyapatite powder, *Digest journal of nanomaterials and biostructures*, 4 (1), 73-81.
- [59]. Garcia, C., Paucar, C., Gaviria, J., Duran, A., 2005, Effect of some physical-chemical variables in the synthesis of hydroxyapatite by the precipitation route, *Key engineering materials*, 284-286, 47-50.
- [60]. Pang, Y.X., Bao, X., 2003, Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles, *Journal of the European ceramic society*, 23, 1697-1704.
- [61]. Liu, C., Huang, Y., Shen, W., Cui, J., 2001, Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH 10 to 11, *Biomaterials*, 22, 301-306.
- [62]. Kong, L.B., Ma, J., Boey, F., 2002, Nanosized hydroxyapatite powders derived from coprecipitation process, *Journal of materials science*, 37, 1131-1134.
- [63]. İpekoğlu, M., Gören, Ş., İpek, M., Gümüşpala, S., Altıntaş, S., 2004, A comparison of different techniques in hydroxyapatite production, *National meeting on biomedical engineering (BIYOMUT 2004)*, 78-83.

- [64]. Vazquez, C.G., Barba, C.P., Munguia, N., 2005, Stochiometric hydroxyapatite obtained by precipitation and sol gel processes, *Revista Mexicana de fisica*, 51 (3), 284-293.
- [65]. Gergely, G., Weber, F., Lukacs, I., Toth, A.L., Horvath, Z.E., Mihaly, J., Balazsi, C., 2010, Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell, *Ceramics international*, 36, 803-806.
- [66]. Stoia, M., Ionescu, M., Stefănescu, O., Murgan, R., Stefanescu, M., 2008, Preparation of β -tricalcium phosphate from precursors obtained by a wet precipitation method, *Chemical Bulletin of "Politehnica" University of Timisoara*, 53(67), 1-2, 204-207.
- [67]. Mostafa, N.Y., 2005, Characterization, thermal stability and sintering of hydroxyapatite powders prepared by different routes, *Materials chemistry and physics*, 94, 333–341.
- [68]. Anitha, P., Pandya, H.M., 2014, Comprehensive review of preparation methodologies of nano hydroxyapatite, *Journal of environmental nanotechnology*, 3 (1), 101-121.
- [69]. Gentile, P., Wilcock, C.J., Miller, C.A., Moorehead, R., Hatton, P.V., 2015, Process optimisation to control the physico-chemical characteristics of biomimetic nanoscale hydroxyapatites prepared using wet chemical precipitation, *Materials*, 8, 2297-2310.
- [70]. Monmaturapoj, N., 2008, Nano-size hydroxyapatite powders preparation by wet-chemical precipitation route, *Journal of metals, materials and minerals*, 18 (1), 15-20.
- [71]. Kothapalli, C., Wei, M., Vasiliev, A., Shaw, M.T., 2004, Influence of temperature and concentration on the sintering behavior and mechanical properties of hydroxyapatite, *Acta materialia*, 52, 5655-5663.
- [72]. Ramesh, S., Adzila, S., Jeffrey, C.K.L., Tan, C.Y., Purbolaksono, J., Noor, A.M., Hassan, M.A., Sopyan, I., Teng, W.D., 2013, Properties of hydroxyapatite synthesized by wet chemical method, *Journal of ceramic processing research*, 14 (4), 448-452.
- [73]. Pandharipande, S.L., Sondawale, S.S., 2016, Review on synthesis of hydroxyapatite and its bio-composites, *International journal of scientific engineering and technology research*, 5(17), 3410-3416.
- [74]. Afshar, A., Ghorbani, M., Ehsani, N., Saeri, M.R., Sorrell, C.C., 2003, Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite, *Materials and design*, 24, 197-202.

- [75]. Abidi, S.S.A, Murtaza, Q., 2013, Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite powder using wet chemical precipitation reaction, *U.P.B. Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and materials science*, 75 (3), 3-13.
- [76]. Santos, M.H., de Oliveira, M., de Freitas Souza, L.P., Mansur, H.S., Vasconcelos, W.L., 2004, Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process, *Materials research*, 7 (4), 625-630.
- [77]. Kumar, R., Prakash, K.H., Cheang, P., Khor, K.A., 2004, Temperature driven morphological changes of chemically precipitated hydroxyapatite nanoparticles, *Langmuir*, 20, 5196-5200.
- [78]. Bouyer, E., Gitzhofer, F., Boulos, M.I., 2000, Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension, *Journal of materials science: Materials in medicine*, 11, 523-531.
- [79]. Sung, Y.M., Lee, J.C., Yang, J.W., 2004, Crystallization and sintering characteristics of chemically precipitated hydroxyapatite nanopowder, *Journal of crystal growth*, 262, 467-472.
- [80]. Kumar, A.R., Kalainathan, S., Saral, A.M., 2010, Microwave assisted synthesis of hydroxyapatite nano strips, *Crystal research and technology*, 45 (7), 776-778.
- [81]. Nedunchezian, G., Anburaj, D.B., Gokulakumar, B., Jeyakumar, S.J., 2016, Microwave assisted synthesis and characterization of silver and zinc doped hydroxyapatite nanorods from mussel shell (Mollusk), *Romanian journal of biophysics*, 26 (1), 11-20.
- [82]. Wu, H., Li, Q., 2012, Application of mechanochemical synthesis of advanced materials, *Journal of advanced ceramics*, 1 (2), 130-137.
- [83]. Wieczorek-Ciurowa, K., Gamrat, K., 2007, Some aspects of mechanochemical reactions, *Materials science-Poland*, 25 (1), 219-232.
- [84]. Chakraborty, J., Basu, D., 2005, Bioceramics-A new era, *Transactions of the Indian ceramic society*, 64 (4), 171-192.
- [85]. Marti, A., 2000, Inert bioceramics (Al_2O_3 , ZrO_2) for medical application, *Injury, International journal of the care of the injured*, 31, S-D33-36.
- [86]. Lashneva, V.V., Kryuchkov, Y.N., Sokhan, S.V., 1998, Bioceramics based on aluminum oxide, *Glass and ceramics*, 55, 357-359.
- [87]. Pria, P.D., 2007, Evolution and new application of the alumina ceramics in joint replacement, *European journal of orthopaedic surgery & traumatology*, 17, 253-256.
- [88]. Lukin, E.S., Tarasova, S.V., Popova, N.A., Makarov, N.A., 2003, Corundum ceramics for medical purposes, *Glass and ceramics*, 60, 26-29.

- [89]. Cordingley, R., Kohan, L., Nissan, B.B., Pezzotti, G., 2003, Alumina and zirconia bioceramics in orthopedic applications, *Journal of the Australian ceramic society*, 39 (1), 20-28.
- [90]. Chandradass, J., Bae, D.S., Balasubramanian, M., 2008, Synthesis and characterization of sol-gel alumina fiber by seeding α -alumina through extended ball milling, *Materials and manufacturing processes*, 23 (8), 786-790.
- [91]. Bagwell, R.B., Messing, G.L., 1999, Effect of seeding and water vapor on the nucleation and growth of α -Al₂O₃ from γ -Al₂O₃, *Journal of the American ceramic society*, 82 (4), 825-832.
- [92]. Yang, Y., Jiao, X., Chen, B., Chen, D., 2013, Preparation of fine-grained α -alumina powder from seeded boehmite, *Journal of nanoparticle research*, 15, 1855.
- [93]. Bor, F. Y., 1989, *Ekstraktif metalurji prensipleri kısım II*, Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul.
- [94]. Wright, J.D., Sommerdijk, N.A.J.M., 2001, *Sol-gel materials chemistry and applications (Advanced chemistry texts)*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, ISBN: 978-90-5699-326-9.
- [95]. Kaşgöz, A., 2009, “Sol-jel teknolojisi” yüksek lisans ders notları, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı.
- [96]. Livage, J., 1997, Sol-gel processes, *Current opinion in solid state & Materials science*, 2, 132-138.
- [97]. Zarzycki, J., 1997, Past and present of sol-gel science and technology, *Journal of sol-gel science and technology*, 8, 17-22.
- [98]. Uhlmann, D.R., Teowee, G., 1998, Sol gel science and technology: Current state and future prospects, *Journal of sol-gel science and technology*, 13, 153-162.
- [99]. Hench, L.L., 1997, Sol-gel materials for bioceramic applications, *Current opinion in solid state & Materials science*, 2 (5), 604-610.
- [100]. Belleville, P., 2010, Functional coatings, *Comptes rendus chimie*, 13, 97-105.
- [101]. Yoldas, B.E., 1975, Alumina sol preparation from alkoxides, *American ceramic society bulletin*, 54 (3), 289-290.
- [102]. Kaşgöz, A., 1992, *Bazı metal oksit-silisyum dioksit (M_xO_y-SiO₂) sistemlerinin sol-gel metodu ile oluşumunun ve bazı özelliklerinin incelenmesi*, Tez (Doktora), İstanbul Üniversitesi.

- [103]. Huang, X., Meng, G., Huang, Z., Geng, J., 1997, Preparation of unsupported alumina membrane by sol-gel techniques, *Journal of membrane science*, 133, 145-150.
- [104]. Tarar, S. S., 1993, *Sol-jel yöntemi ile alümina jel ve toz üretimi*, Tez (Yüksek lisans), İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [105]. Yoldas, B.E., 1976, Thermal stabilization of an active alumina and effect of dopants on the surface area, *Journal of materials science*, 11, 465-470.
- [106]. Kumagai, M., Messing, G.L., 1985, Controlled transformation and sintering of a boehmite sol-gel by α -alumina seeding, *Journal of the American ceramic society*, 68 (91), 500-505.
- [107]. Yen, F.S., Lo, H.S., Wen H.L., Yang, R.J., 2003, θ - to α -Phase transformation subsystem induced by α - Al_2O_3 -seeding in boehmite-derived nano-sized alumina powders, *Journal of crystal growth*, 249, 283–293.
- [108]. Doremus, R.H., 1994, *Glass science*, 2nd ed., John Wiley&Sons Inc., USA, ISBN: 0-471-89174-6.
- [109]. *Advanced vitreous state: The structure of glass*, https://www.lehigh.edu/imi/teched/GlassCSC/Lecture_1_Martin.pdf, [Ziyaret tarihi: 11 Nisan 2017].
- [110]. Göller, G., 2011, “*Biyomalzemeler*” yüksek lisans ders notları ve “*Bioceramics*” yüksek lisans ders notları, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.
- [111]. Liu, J., Miao, X., 2004, Sol-gel derived bioglass as a coating material for porous alumina scaffolds, *Ceramics international*, 30, 1781-1785.
- [112]. Goller, G., Demirkıran, H., Oktar, F.N., Demirkesen, E., 2003, Processing and characterization of bioglass reinforced hydroxyapatite composites, *Ceramics international*, 29, 721-724.
- [113]. Kokubo, T., Kim, H.M., Kawashita, M., 2003, Novel bioactive materials with different mechanical properties, *Biomaterials*, 24, 2161-2175.
- [114]. Bellucci, D., Cannillo, V., Sola, Antonella, 2011, Calcium and potassium addition to facilitate the sintering of bioactive glasses, *Materials letters*, 65, 1825-1827.
- [115]. Chatzistavrou, X., Zorba, T. Chrissafis, K., Kaimakamis, G., Kontonasaki, E., Koidis, P., Paraskevopoulos, K. M., 2006, Influence of particle size on the crystallization process and the bioactive behavior of a bioactive glass system *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 85 (2), 253–259

- [116]. Jones, J.R., 2013, Review of bioactive glass: From Hench to hybrids, *Acta biomaterialia*, 9, 4457-4486
- [117]. Lefebvre, L., Chevalier, J., Gremillard, L., Zenati, R., G., Thollet, Bernache-Assolant, D., Govin, A., 2007, Structural transformations of bioactive glass 45S5 with thermal treatments, *Acta materialia*, 55 (10), 3305-3313.
- [118]. Kulan, M., Ulukapı, I., 2011, Diş hekimliğinde biyoaktif camlar, *İstanbul Üniversitesi diş hekimliği fakültesi dergisi.*, 45 (1), 65-70.
- [119]. Hupa, L., 2011, *Melt derived glasses*, Bioactive glasses: Materials, properties and applications, In: Ylanen H.O. (ed.), Chapter 1, Woodhead Publishing Limited, Cornwall, UK, ISBN: 978-1-84569-768-6, 3-23.
- [120]. Volzone, C., Stábile, F.M., 2013, Structural changes by thermal treatment up to glass obtention of P_2O_5 - Na_2O - CaO - SiO_2 compounds with bioglass composition types, *New journal of glass and ceramics*, 3, 53-57.
- [121]. Romeis, S., Hoppe, A., Detsch, R., Boccaccini, A.R., Schmidt, J., Peukert, W., Top-down processing of submicron 45S5 Bioglass® for enhanced in vitro bioactivity and biocompatibility, 2015, *The 7th world congress on particle technology (WCPT7)*, Procedia Engineering, 102, 534-541.
- [122]. Bellucci, D., Cannillo, V., Sola, A., 2010, An overview of the effects of thermal processing on bioactive glasses, *Science of sintering*, 42, 307-320.
- [123]. Sepulveda, P., Jones, J.R., Hench, L.L., 2002, *In vitro* dissolution of melt-derived 45S5 and sol-gel derived 58S bioactive glasses, *Journal of biomedical materials research*, 61 (2), 301-311.
- [124]. Hench, L.L., 2006, The story of Bioglass, *Journal of materials science: Materials in medicine*, 17, 967-978.
- [125]. Filho, O.P., LaTorre, G.P., Hench, L.L., 1996, Effect of crystallization on apatite-layer formation of bioactive glass 45%, *Journal of biomedical materials research*, 30, 509-514.
- [126]. Gibson, I.R., Best, S.M., Bonfield, W., 1999, Chemical characterization of silicon-substituted Hydroxyapatite, *Journal of biomedical materials research*, 44, 422-428.
- [127]. Ravarian, R., Moztarzadeh, F., Solati Hashjin, M., Rabiee, S. M., Khoshakhlagh, P., Tahriri, M., 2010, Synthesis, characterization and bioactivity investigation of bioglass/hydroxyapatite composite, *Ceramics international.*, Vol.36, 291-297.
- [128]. *Biyoaktif camın vücut benzeri sıvı (SBF) içerisindeki değişiminin şematik gösterimi*, University of Minnesota, <http://www.chem.umn.edu/groups/stein/researchtopic6.html>, [Ziyaret tarihi: 02 Haziran 2012].

- [129]. Chen, X., Meng, Y., Li, Y., Zhao, N., 2008, Investigation on bio-mineralization of melt and sol-gel derived bioactive glasses, *Applied surface science*, 255, 562–564.
- [130]. Arstila, H., 2008, *Crystallization characteristics of bioactive glasses*, Report 08-07, Abo Akademi, Process Chemistry Centre-Laboratory of Inorganic Chemistry.
- [131]. Mandal, S., 2013, *Development and characterization of doped&undoped biphasic calcium phosphate*, Thesis (Master), Jadavpur University.
- [132]. Kim, W., Saito, F., 2001, Sonochemical synthesis of hydroxyapatite from H_3PO_4 solution with $Ca(OH)_2$, *Ultrasonics sonochemistry*, 8, 85-88.
- [133]. ISO 13779-1:2008, *Implants for surgery – Hydroxyapatite - Part 1: Ceramic hydroxyapatite*, <https://www.iso.org/standard/43826.html>, [Ziyaret tarihi: 17 Ağustos 2016].
- [134]. Dressler, M., Nofz, M., Saliwan-Neumann, R., Dorfel, I., Griepentrog, M., 2008, Sol-gel derived alumina layers on nickel-base superalloy Inconel-718 (IN-718), *Thin solid films*, 517(2), 786-792.
- [135]. Dressler, M., Nofz, M., Gemeinert, M., 2006, Rheology, UV-vis transparency and particle size of modified Yoldas sols, *Journal of sol-gel science and technology*, 38(3), 261-269.
- [136]. *Phosphate buffered solution*, <http://www.protocolonline.com/recipes/phosphate-buffered-saline-pbs/>, [Ziyaret tarihi: 20 Nisan 2017].
- [137]. Cullity, B.D., 1978, *Elements of x-ray diffraction*, 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Company Inc., USA-Canada.
- [138]. Monmaturapoj, N., Yatongchai, C., 2010, Effect of sintering on microstructure and properties of hydroxyapatite produced by different synthesizing methods, *Journal of metals, materials and minerals*, 20 (2), 53-61.
- [139]. Ou, S.F., Chiou, S.Y., Ou, K.L., Phase transformation on hydroxyapatite decomposition, 2013, *Ceramics international*, 39, 3809–3816.
- [140]. Hung I-M., Shih W.-J., Hon, M.-H., and Wang, M.-C., 2012, The properties of sintered calcium phosphate with $[Ca]/[P] = 1.50$, *International journal of molecular sciences*, 2012, 13, 13569-13586.
- [141]. Sousa, J., Fernandes, B.L., Kuniyoshi Rebelatto, C.L., Barchiki, F., Abud, A.P., Brofman, P., de Oliveira, S., Buchi, D., Fernandes, C.R., 2012, Osteoinduction test of anorthite by human mesenchymal stem cell culture, *Materials research*, 15 (2), 224-228.
- [142]. Agathopoulos, S., Tulyaganov, D.U., Marques, P.A.A.P., Ferro, M.C., Fernandes, M.H.V., Correia, R.N., 2003, The fluorapatite–anorthite system in biomedicine, *Biomaterials*, 24, 1317-1331.

- [143]. Ngah, D.S., 2014, Synthetic anorthite ceramic from local raw materials, *Journal of industrial technology*, 22 (1), 39-50.
- [144]. Rehman, I., W., Bonfield, 1997, Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy, *Journal of materials science: Materials in medicine*, 8 (1), 1-4.
- [145]. Gangwar, J., Gupta, B.K., Tripathi, S.K., Srivastava, A.K., 2015, Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al_2O_3 nanostructures with different morphogenesis, *Nanoscale*, 7, 13313-13344.
- [146]. Prashanth, P.A., Raveendra, R.S., Hari Krishna, R., Ananda, S., Bhagya, N.P., Nagabhushana, B.M., Lingaraju, K., Raja Naika, H., 2015, Synthesis, characterizations, antibacterial and photoluminescence studies of solution combustion-derived $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles, *Journal of Asian ceramic societies*, 3, 345-351.
- [147]. Fagerlund, S., Hupa, Leena, 2017, *Melt-derived bioactive silicate glasses*, Bioactive glasses: Fundamentals, technology and applications, Smart materials no. 23, In: Boccaccini, A.R., Brauer, D.S., Hupa, L. (ed.), Chapter 1, RSC (Royal Society of Chemistry) Publishing, Cambridge, UK, 1-26.
- [148]. Bretcanu, O., Chatzistavrou, X., Paraskevopoulos, K., Conradt, R., Thompson, I., Boccaccini, A.R., 2009, Sintering and crystallisation of 45S5 Bioglass® powder, *Journal of the European ceramic society*, 29, 3299-3306.
- [149]. Majhi, M.R., Pyare, R., Singh, S.P., 2011, Studies on preparation and characterizations of $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ bioglass ceramics substituted with Li_2O , K_2O , ZnO , MgO , and B_2O_3 , *International journal of scientific & engineering research*, 2 (9), 1-9.
- [150]. Mirhadia, B., Mehdikhanib, B., 2012, Investigation of crystallization and microstructure of $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ bio glass ceramic system, *New journal of glass and ceramics*, 2, 1-6.
- [151]. Yelten, A., Yilmaz, S., Oktar, F.N., 2012, Sol-gel derived alumina-hydroxyapatite-tricalcium phosphate porous composite powders, *Ceramics international*, 38 (4), 2659-2665.
- [152]. Eroğlu, Ş., 2014, “Malzeme bilimi II” lisans ders notları, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, <http://aves.istanbul.edu.tr/seref/dokumanlar>, [Ziyaret tarihi: 12 Mayıs 2017].
- [153]. Keaveny, T.M., Hayes, W.C., 1993, *Mechanical properties of cortical and trabecular bone*, Bone, Volume 7: Bone growth-B, In: Hall, B.K. (ed.), Chapter 10, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 285-344.
- [154]. Levingstone, T.J., 2008, *Ceramics for medical applications*, Graduate Level Resources in Materials Engineering, In: Looney, L. (ed.), Issue 1, Dublin City University, Ireland, 1-50.

- [155]. Ustundag, C.B., Kaya, F., Kamitakahara, M., Kaya, C., Ioku, K., 2012, Production of tubular porous hydroxyapatite using electrophoretic deposition, *Journal of the ceramic society of Japan*, 120 (12), 569-573.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Azade YELTEN
Doğum Yeri	Beyoğlu-İstanbul
Doğum Tarihi	28.05.1987
Uyruğu	■ T.C. □ Diğer:
Telefon	0535 951 01 21
E-Posta Adresi	azade.yelten@istanbul.edu.tr
Web Adresi	http://aves.istanbul.edu.tr/azade.yelten/



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
Mezuniyet Yılı	2008

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı
Mezuniyet Tarihi	2011

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı
Mezuniyet Tarihi	2017

Makale ve Bildiriler
Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayınlanan Makaleler:
Yelten, A., Yilmaz, S., 2017, Comparison of naturally and synthetically derived hydroxyapatite powders, <i>Acta physica Polonica A</i> , 131 (1), 55-58.
Birtane, Y.F., Yelten, A., Erzi, E., Arıkan, M.M., Yilmaz, S., 2017, Oxidation prevention of silicon carbide powders", <i>International journal of global</i>

warming, 11 (3), 273-284.

Yelten, A., Yilmaz, S., 2016, Various parameters affecting the synthesis of the hydroxyapatite powders by the wet chemical precipitation technique, *Materials today: Proceedings*, 3 (9), Part A, 2869-2876.

Yelten, A., Yilmaz, S., Oktar, F.N., 2012, Sol-gel derived alumina-hydroxyapatite-tricalcium phosphate porous composite powders, *Ceramics international*, 38 (4), 2659-2665.

Tam Metin Olarak Basılan Uluslararası Bildiriler:

Yelten, A., Yilmaz, S., 2016, More practically synthesis of the hydroxyapatite powders, *1st International Mediterranean science and engineering congress (IMSEC 2016)*, 26-28 Ekim 2016, Adana-Türkiye, 2966-2972.

Yelten, A., Yilmaz, S., 2016, Influence of starting material molar ratio on the properties of alumina powders, *18th International metallurgy and materials congress (IMMC 2016)*, 29 Eylül-1 Ekim 2016, İstanbul-Türkiye, 126-128.

Yelten, A., Yilmaz, S., 2014, Effect of grinding on the properties of alumina-bovine hydroxyapatite composite powders, *17th International metallurgy and materials congress*, 11-13 Eylül 2014, İstanbul-Türkiye, 86-93.

Beköz, N., Yelten, A., 2012, Freze talaşlarından üretilen gözenekli çeliğin mekanik özelliklerine proses parametrelerinin etkisi, *14. Uluslararası malzeme sempozyumu (IMSP'2012)*, 10-12 Ekim 2012, Denizli-Türkiye, 564-570.

Beköz, N., Yelten, A., 2012, Fabrication of porous material from milling scraps, *16th International metallurgy&materials congress (IMMC 2012)*, 13-15 Eylül 2012, İstanbul-Türkiye, 863-868.

Yelten, A., Yilmaz, S., Oktar, F.N., 2012, Comparison of microstructures of bovine hydroxyapatite and sol-gel derived porous alumina-hydroxyapatite biocomposite powders, *23rd Symposium and Annual Meeting of International Society for Ceramics in Medicine (ISCM)-Bioceramics 23*, 06-09 Kasım 2011, İstanbul-Türkiye, Key Engineering Materials, 493-494, 551-555.

Yelten, A., Yilmaz, S., Oktar, F.N., 2010, Sol-jel yöntemiyle üretilmiş alümina-bovine hidroksiapatit kompozit tozlarının karakterizasyonu, *15. Uluslararası metalurji ve malzeme kongresi ve fuarı*, 11-13 Kasım 2010, İstanbul-Türkiye, 597-603.

Özet Olarak Basılan Uluslararası Bildiriler:

Yelten, A., Yilmaz, S., 2016, Comparison of naturally and synthetically derived hydroxyapatite powders, *6th International advances in applied physics and materials science congress & exhibition (APMAS 2016)*, 01-03 Haziran 2016,

İstanbul-Türkiye, 69.

Yelten, A., Yilmaz, S., 2015, Investigation of the influence of different process parameters on hydroxyapatite powder production, *27th European conference on biomaterials (ESB 2015)*, 30 Ağustos-3 Eylül 2015, Krakow-Polonya, 534.

Yelten, A., Yilmaz, S., 2015, Various parameters affecting the synthesis of the hydroxyapatite powders by the wet chemical precipitation technique, *5th International advances in applied physics and materials science congress & exhibition (APMAS 2015)*, 16-19 Nisan 2015, Muğla-Türkiye, 214.

Yelten, A., Yilmaz, S., 2015, Production of alumina matrix ceramic composites by using the sol-gel method, *Uluslararası katılımlı 1. savunma sanayi sempozyumu*, 9-10 Nisan 2015, Kırıkkale-Türkiye, 130-131.

Birtane, Y.F., Yelten, A., Erzi, E., Arıkan, M.M., Yilmaz, S., 2014, Oxidation prevention of silicon carbide powders, *2nd International conference on recycling and reuse*, 04-06 Haziran 2014, İstanbul-Türkiye, 85-86.

Yelten, A., Yilmaz, S., 2013, Mechanical properties of the sol-gel derived alumina-bovine hydroxyapatite composites, *19th International biomedical science and technologies symposium (BIOMED 2013)*, 12-15 Kasım 2013, Kuşadası-Türkiye, 63.

Yelten, A., Yilmaz, S., Oktar, F.N., 2011, Effect of hydroxyapatite addition on the physical properties of alumina-hydroxyapatite biocomposites, *European congress and exhibition on advanced materials and processes (Euromat 2011)*, 12-15 Eylül 2011, Montpellier-Fransa, 505.

Yelten, A., Yilmaz, S., Oktar, F.N., 2009, Sol-gel derived alumina coated bovine hydroxyapatite (BHA) composite powders, *22nd European conference on biomaterials*, 07-11 Eylül 2009, Lozan-İsviçre, 744.

Tam Metin Olarak Basılan Ulusal Bildiriler:

Yelten, A., Yilmaz, S., 2017, Bioactive glass powders produced by melting at different temperatures, *31. Şişecam cam sempozyumu*, 21 Ekim 2016, İstanbul-Türkiye, Teknik Bülten (Şişecam Topluluğu Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı), 46-1(230), 47-51.

Yelten, A., Yilmaz, S., 2016, Glass as a biomaterial, *30. Şişecam cam sempozyumu*, 20 Kasım 2015, İstanbul-Türkiye, Teknik Bülten (Şişecam Topluluğu Araştırma ve Teknolojik Geliştirme Başkanlığı), Nisan 2016, 45-226(1), 110-113.