



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMİŞ ALÜMİNA-BOVİNE
HİDROKSİAPATİT (BHA) KOMPOZİTLERİNİN
ÖZELLİKLERİ VE KARAKTERİZASYONU**

Azade YELTEN

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı**

Danışman

Prof. Dr. Suat YILMAZ

Aralık, 2010

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMİŞ ALÜMİNA-BOVİNE
HİDROKSİAPATİT (BHA) KOMPOZİTLERİNİN
ÖZELLİKLERİ VE KARAKTERİZASYONU**

Azade YELTEN

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı**

Danışman

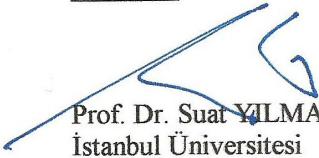
Prof. Dr. Suat YILMAZ

Aralık, 2010

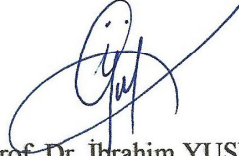
İSTANBUL

Bu çalışma 30/12/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Metalurji ve Malzeme Mühendisliği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



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



Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Enver OKTAY
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Ercan AÇMA
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 4201 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimi için gerçekleştirdiğim deneysel ve teorik çalışmalar boyunca sergilediği anlayışlı yaklaşımı ve bulunduğu değerli yönlendirmeler için danışmanım Prof. Dr. Suat YILMAZ'a teşekkür ederim.

Sol-jel teknolojisi konusunda kendimi daha da geliştirme fırsatı tanıyıp beni yüksek lisans derslerine misafir öğrenci olarak kabul eden Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ'e, deneylerimde kullandığım bovine hidroksiapatit (BHA) tozlarını bizimle paylaşan Doç. Dr. N. Faik OKTAR'a, deney sürecimle ilgili verdiği önemli fikirler için Dr. Sevgi ÖZYEĞİN'e, SEM-EDS analizlerimde yardımcı olan Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi Yusuf ÖZTÜRK'e, beni her zaman güleryüzle karşılayan tatlı arkadaşım Araş. Gör. Nuray BEKÖZ'e, desteklerini esirgemeyen Araş. Gör. Eray ERZİ'ye ve presleme kademesinde kullandığım kalıpları özenle hazırlayan Mustafa KAYA'ya da en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tezimi en iyi şekilde hazırlayabilmek adına yaşadığım tüm sıkıntıları dağıtmaya çalışırken hayatımın bütün dönemlerinde olduğu gibi canım annem ve babam yine güneşim oldu. Başarılı bir bilim insanı olma yolundaki isteklerimi inanca dönüştüren sevgili annem Ufuk, babam Muhammet ve kıtalar arası mesafeye rağmen aslında yanımda olduğunu bildiğim ağabeyim Mustafa Berke YELTEN'e kalbim minnetle doludur...

Aralık, 2010

Azade YELTEN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. BİYOMALZEMELER	4
2.1.1. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması	13
2.1.1.1. <i>Metalik Biyomalzemeler</i>	<i>13</i>
2.1.1.2. <i>Polimerik Biyomalzemeler</i>	<i>16</i>
2.1.1.3. <i>Biyokompozit Malzemeler</i>	<i>20</i>
2.1.1.4. <i>Biyoseramik Malzemeler</i>	<i>23</i>
2.2. BİYOSERAMİK MALZEMELER	24
2.2.1. Biyoseramik Malzemelerin Sınıflandırılması	26
2.2.1.1. <i>Biyoinert Seramikler</i>	<i>27</i>
2.2.1.2. <i>Biyoaktif Seramikler</i>	<i>34</i>
2.2.1.3. <i>Biyoemilebilir Seramikler</i>	<i>47</i>
2.2.2. Biyoseramik Malzemelerin Uygulama Alanları	50
2.3. SOL-JEL YÖNTEMİ	51
2.3.1. Sol-Jel Yönteminin Basamakları	58

2.3.2. Sol-Jel Yöntemi ile Biyoseramik Malzeme Üretimine Yönelik Literatür Çalışmaları	65
3. MALZEME VE YÖNTEM	79
3.1. SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ALÜMİNA-BOVINE HİDROKSİPATİT (BHA) KOMPOZİT TOZLARININ ÜRETİLMESİ.....	79
3.1.1. Sol-Jel Yöntemi ile Böhmitik Solün (AlOOH) Elde Edilmesi	79
3.1.2. Böhmitik Sol Bovine Hidroksiapatit (BHA) Tozlarının İlave Edilmesi ve Jelleştirme	82
3.1.3. Alümina-Bovine Hidroksiapatit (BHA) Kompozit Tozlarının Elde Edilmesi İçin Uygulanan Isıl İşlem Kademeleri	84
3.2. ALÜMİNA-BOVINE HİDROKSİPATİT (BHA) KOMPOZİT PELETLERİNİN HAZIRLANMASI	88
4. BULGULAR	90
4.1. SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN ALÜMİNA-BOVINE HİDROKSİPATİT (BHA) KOMPOZİT TOZLARININ KARAKTERİZASYONU	90
4.1.1. Bovine Hidroksiapatit (BHA) Tozlarının X-Işını Floresans (XRF) Analizi	90
4.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA)	90
4.1.3. X-Işını Difraksiyon (XRD) Analizi	95
4.1.4. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Işın (FTIR) Analizi	98
4.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Elektron Dağılım Spektrometresi (EDS) Analizi	101
4.2. ALÜMİNA-BOVINE HİDROKSİPATİT (BHA) KOMPOZİT PELETLERİNİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ	123
4.2.1. Açık Gözeneklilik, Su Emme ve Bulk Yoğunluk Tayini	123
4.2.2. Vickers Mikrosertlik ve Soğukta Basma Mukavemeti Testleri	133
4.2.3. Kırık Yüzeylerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	136
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	141
KAYNAKLAR	145

ÖZGEÇMİŞ	155
-----------------------	------------

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Biyomalzeme üretimine en çok katkısı olan bilim dalları	4
Şekil 2.2	: Biyomalzemelerin insan vücudundaki kullanım yerlerinden bazıları	6
Şekil 2.3	: Biyomalzemelerin sahip olması beklenen özellikler.....	8
Şekil 2.4	: Doku ile malzeme arasında biyotoksik tepki durumları	9
Şekil 2.5	: Biyoinert ile biyoaktif malzemelerin canlı dokuları ile ilişkisi.....	11
Şekil 2.6	: Biyomalzemelerin vücutta eklem olarak kullanıldığı yerler.....	15
Şekil 2.7	: Metalik kalça implantlarının tarihsel gelişimi.....	16
Şekil 2.8	: Biyoseramik malzemelerin vücut dokuları ile verdiği tepki tipleri .	26
Şekil 2.9	: Doğal korundum mineralinin görünümü.....	28
Şekil 2.10	: Türkiye’de işletilmekte olan boksit yataklarının haritada gösterimi	28
Şekil 2.11	: Alüminanın hekzagonal kristal yapısı	31
Şekil 2.12	: Zirkonya biyoinert seramik malzemesinde karşılaşılan dönüşüm toklaştırması mekanizmasının şematik gösterimi	33
Şekil 2.13	: Hidroksiapatitin kristal yapısı	36
Şekil 2.14	: Kemiğin yapısı	39
Şekil 2.15	: Bir diş implantının yapısı	50
Şekil 2.16	: Tindal etkisine bağlı olarak çözelti ile kolloid sistem karşılaştırması.....	57
Şekil 2.17	: Sol, emülsiyon ve jel kolloid sistemleri	58
Şekil 3.1	: (a) Böhmitik solü (AlOOH) hazırlamak için kurulan deney düzeneği, (b) böhmitik sol	81
Şekil 3.2	: Deneylede kullanılan BHA tozları.....	82
Şekil 3.3	: (a) Sodyum aljinat doğal polimeri, (b) sodyum aljinatın sıcak saf suda çözülmüş hali.....	83
Şekil 3.4	: (a) Böhmit solü (AlOOH) ile BHA tozlarının mekanik karıştırma işlemi, (b) böhmit/BHA jeli	85
Şekil 3.5	: (a) Isıl işlem görmeden önce böhmit/BHA jeli, (b) 2 saat boyunca ısıtıl işlem (örnekteki numuneler için 1000 °C) gördükten sonra elde edilen düzensiz şekilli, yüksek gözenekli, beyaz renkteki tozlar	87
Şekil 3.6	: Alümina/ BHA kompozit ve BHA tozlarını tablet formuna presleme aşamasında kullanılan paslanmaz çelik kalıplar.....	88
Şekil 3.7	: (a) Preslenmiş alümina/ BHA kompozit yapıları, (b) 1300 °C’de 2 saat boyunca sinterlenmiş alümina/BHA kompozit yapıları	89
Şekil 4.1	: BHA tozlarına ait TGA sonucu.....	91
Şekil 4.2	: Na-aljinat tozlarına ait DTA sonucu	91
Şekil 4.3	: AH10 örneğine ait DTA-TGA sonucu	92
Şekil 4.4	: AH20 örneğine ait DTA-TGA sonucu	92
Şekil 4.5	: AH30 örneğine ait DTA-TGA sonucu	93
Şekil 4.6	: AH50 örneğine ait TGA sonucu	93
Şekil 4.7	: BHA tozlarının XRD analizi sonucu.....	95
Şekil 4.8	: Ağ. % 10 BHA içeren alümina/BHA kompozit toz numunelerinin	

	XRD analizi sonuçları	96
Şekil 4.9	: Ağ. % 20 BHA içeren alümina/BHA kompozit toz numunelerinin XRD analizi sonuçları	96
Şekil 4.10	: Ağ. % 30 BHA içeren alümina/BHA kompozit toz numunelerinin XRD analizi sonuçları	97
Şekil 4.11	: Ağ. % 50 BHA içeren alümina/BHA kompozit toz numunesinin XRD analizi sonucu.....	98
Şekil 4.12	: BHA tozlarının FTIR analizi sonucu	99
Şekil 4.13	: 500 °C'de ısıtılmış alümina/BHA kompozit toz numunelerinin FTIR analizi sonuçları.....	99
Şekil 4.14	: 800 °C'de ısıtılmış alümina/BHA kompozit toz numunelerinin FTIR analizi sonuçları.....	100
Şekil 4.15	: 1000 °C'de ısıtılmış alümina/BHA kompozit toz numunelerinin FTIR analizi sonuçları.....	100
Şekil 4.16	: 1300 °C'de ısıtılmış alümina/BHA kompozit toz numunelerinin FTIR analizi sonuçları.....	101
Şekil 4.17	: BHA tozlarına ait SEM görüntüsü (x5000)	102
Şekil 4.18	: BHA tozlarına ait SEM görüntüsü (x20.000)	103
Şekil 4.19	: BHA tozlarına ait SEM görüntüsü (x50.000)	103
Şekil 4.20	: 1300AH10 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x500)	104
Şekil 4.21	: 1300AH10 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x1000)	104
Şekil 4.22	: 1300AH10 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x5000)	105
Şekil 4.23	: 1300AH20 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x1000)	105
Şekil 4.24	: 1300AH20 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x5000)	106
Şekil 4.25	: 1300AH20 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x5000)	106
Şekil 4.26	: 1300AH20 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x10.000)	107
Şekil 4.27	: 1300AH30 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x500)	107
Şekil 4.28	: 1300AH30 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x1000)	108
Şekil 4.29	: 1300AH30 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x1000)	108
Şekil 4.30	: 1300AH30 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x2500)	109
Şekil 4.31	: 1300AH30 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x5000)	109
Şekil 4.32	: 1300AH30 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x5000)	110
Şekil 4.33	: 1300AH50 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x500)	110
Şekil 4.34	: 1300AH50 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x1000)	111
Şekil 4.35	: 1300AH50 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x1000)	111
Şekil 4.36	: 1300AH50 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x2500)	112
Şekil 4.37	: 1300AH50 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x5000)	112
Şekil 4.38	: BHA tozlarının EDS analizi sonucu	113
Şekil 4.39	: 1300AH10 kodlu toz numunenin EDS analizi sonucu (a ve b)	115
Şekil 4.40	: 1300AH20 kodlu toz numunenin EDS analizi sonucu	116
Şekil 4.41	: 1300AH30 kodlu toz numunenin EDS analizi sonucu (a, b ve c) .	119
Şekil 4.42	: 1300AH50 kodlu toz numunenin EDS analizi sonucu (a, b ve c) .	122
Şekil 4.43	: Alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin sinterleme öncesi ortalama yoğunluk (g/cm^3) değerleri	127
Şekil 4.44	: Alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin sinterleme sonrası ortalama yoğunluk (g/cm^3) değerleri.....	127
Şekil 4.45	: Sinterlenmiş alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin ortalama açık porozite (%) değerleri	131
Şekil 4.46	: Sinterlenmiş alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin ortalama	

	su emme (%) değerleri.....	131
Şekil 4.47	: Sinterlenmiş alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin ortalama bulk yoğunluk (g/cm^3) değerleri.....	132
Şekil 4.48	: Alümina-BHA kompozit tabletlerinin ortalama Vickers mikrosertlik değerleri	133
Şekil 4.49	: Alümina-BHA kompozit tabletlerinin ortalama maksimum basma gerilimi (MPa) değerleri	134
Şekil 4.50	: BHA tablete ait kırık yüzey SEM görüntüsü ($\times 5000$).....	136
Şekil 4.51	: BHA tablete ait kırık yüzey SEM görüntüsü ($\times 20.000$).....	137
Şekil 4.52	: 1300AH20 kodlu kompozit tablete ait kırık yüzey SEM görüntüsü ($\times 5000$)	137
Şekil 4.53	: 1300AH20 kodlu kompozit tablete ait kırık yüzey SEM görüntüsü ($\times 20.000$)	138
Şekil 4.54	: 1300AH30 kodlu kompozit tablete ait kırık yüzey SEM görüntüsü ($\times 10.000$)	138
Şekil 4.55	: 1300AH30 kodlu kompozit tablete ait kırık yüzey SEM görüntüsü ($\times 20.000$)	139
Şekil 4.56	: 1300AH50 kodlu kompozit tablete ait kırık yüzey SEM görüntüsü ($\times 5000$)	139
Şekil 4.57	: 1300AH50 kodlu kompozit tablete ait kırık yüzey SEM görüntüsü ($\times 10.000$)	140

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Sıkça kullanılan bazı metalik ve polimerik biyomalzemelere ait mekanik özellikler	19
Tablo 2.2	: Biyomedikal uygulamalarda kullanılması hedeflenen alümina seramik malzemesinin taşınması gereken mekanik özelliklerin ISO 6474 Standardına göre değerleri	31
Tablo 2.3	: Azalan kalsiyum/fosfor molar oranlarına göre kalsiyum fosfat mineralleri.....	38
Tablo 2.4	: Hidroksiapatitin yoğun formuna ait mekanik özellikler	42
Tablo 2.5	: Dağılan faz ile dağıtıcı fazın hallerine bağlı olarak kolloid sistemlerine verilen isimler.....	56
Tablo 3.1	: Isıl işlemler sonucunda elde edilen toz ürünleri tanımlamak için geliştirilen numune kodlama sistemi	86
Tablo 4.1	: Alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin sinterleme öncesi çap, yükseklik, ağırlık, hacim ve ölçü yoğunluk değerleri	125
Tablo 4.2	: Alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin sinterleme sonrası çap, yükseklik, ağırlık, hacim ve ölçü yoğunluk değerleri.....	126
Tablo 4.3	: Sinterlenmiş alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin kuru ağırlık, doymuş ağırlık, askı ağırlığı ve açık porozite (%) değerleri	128
Tablo 4.4	: Sinterlenmiş alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin kuru ağırlık, doymuş ağırlık ve su emme (%) değerleri	129
Tablo 4.5	: Sinterlenmiş alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin kuru ağırlık, doymuş ağırlık, askı ağırlığı ve bulk yoğunluk değerleri	130
Tablo 4.6	: Sinterlenmiş alümina-BHA kompozit tabletlerinin maksimum basma gerilimi (MPa) ve elastisite modülü (MPa) değerleri.....	135

SEMBOL LİSTESİ

T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
a, b, c	: Hekzagonal sıkı paket yapı latis parametreleri
M	: Metal
R	: Alkol grubu
x	: Metalin bileşikteki değerliği
(R)	: Su/başlangıç malzemesi molar oranı
M_K	: Kuru ağırlık
M_D	: Doymuş ağırlık
M_A	: Askı ağırlığı
ρ_b	: Bulk yoğunluk
ρ_{su}	: Suyun yoğunluğu
H_v	: Vickers cinsinden mikrosertlik
σ_{max}	: Maksimum basma gerilimi
E	: Elastisite (Young) modülü

ÖZET

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMİŞ ALÜMİNA-BOVINE HİDROKSİAPATİT (BHA) KOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada, sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen alümina ile çevrelenmiş bovine hidroksiapatit (BHA) partiküllerinin üretim prosesi ve karakterizasyon analizleri yer almaktadır. Sol-jel yöntemi yüksek ürün safiyeti, moleküler düzeyde homojen karışım sağlama, çalışma sıcaklıklarının kısmen düşük olması gibi avantajlar sunduğu için biyoseramik malzemelerin üretiminde tercih edilen bir metottur. Biyomalzemelerin önemli bir sınıfı olan biyoseramikler, pek çok implant ve protez ihtiyacını karşılayabilecek niteliktedir. “Biyoinert” alümina ve “biyoaktif” hidroksiapatit, sahip oldukları özelliklerden ötürü en çok kullanım alanı bulan biyoseramik malzemelerdir. Gözenekli biyomalzemeler ise yapılarında doku ve hücre büyümesi/gelişimi daha kolay olacağı için “gözenekliliği” açısından önem kazanmaktadır.

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında, sol-jel yöntemi kullanılarak alüminyum izopropoksit (AIP, $Al(OC_3H_7)_3$) başlangıç malzemesinden öncelikle böhmitik sol ($AlOOH$) elde edilmiştir. Hazırlanan her bir böhmit solüne başlangıç malzemesinin ağırlıkça % 10’u, % 20’si, % 30’u ve % 50’si oranında sıgır kemiklerinin deproteinizasyonu sonucu elde edilmiş olan doğal BHA tozu ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) ile katkı maddesi olarak Na-aljinat ilave edilmiştir; böylece her bir karışım solüne 110 °C’de 3 saat boyunca jelleştirme yapılmıştır. Alümina-BHA biyoseramik kompozit tozlarının üretim aşamasının son adımı, jelleştirilmiş olan numunelere sırasıyla 500 °C, 800 °C, 1000 °C ve 1300 °C sıcaklıklarında 2’şer saat süresince uygulanan ısı işlemlerdir.

İkinci aşamada, gerçekleştirilen ısı işlemlerin ardından elde edilen alümina-BHA biyoseramik tozlarının karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bunun için DTA-TGA, FTIR, XRF, XRD, SEM-EDS gibi karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Söz konusu bu karakterizasyon analizlerinden sağlanan sonuçlar genel olarak incelendiğinde; sol-jel prosesi ile gözenekli biyoseramik kompozit yapılarının üretilbildiği görülmüştür. Faz analizi sonuçlarına göre; korundum (α -alümina), hidroksiapatit (HA) ve β -trikalsiyum fosfat (β -TCP) fazlarının birarada bulunduğu belirlenmiştir. Biyoyumlu bu fazların taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinden; iğnesel yapıdaki alümina partiküllerinin HA ve β -TCP partiküllerini sardığı gözlemlenmiştir. Biyoseramik yapılarda gözeneklilik, doku ve hücre büyümesi/gelişimi için elverişli bir özellik olduğundan alümina-BHA kompozitlerindeki yüksek gözeneklilik ilgi çekici bir sonuç olarak kaydedilmiştir.

Çalışmanın üçüncü ve son aşamasında, gözenekli alümina/BHA biyoseramik tozları, paslanmaz çelik kalıplarda hidrolik el presi ile preslenerek pelet haline şekillendirilmiştir. Daha sonra 1300 °C sıcaklıkta 2 saat sinterlenen ürünlere mikrosertlik, açık gözeneklilik, bulk yoğunluk, soğukta basma mukavemeti gibi fiziksel ve mekanik testler uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; ~ % 38-44 açık gözenekliliğe sahip alümina-BHA-TCP biyoseramik kompozit malzemesi üretildiği belirlenmiştir.

SUMMARY

PROPERTIES AND CHARACTERIZATION OF ALUMINA-BOVINE HYDROXYAPATITE (BHA) COMPOSITES PRODUCED BY SOL-GEL METHOD

In this study, production process and characterization analyses of sol-gel derived alumina covered bovine hydroxyapatite (BHA) particles are presented. Sol-gel process is a preferred method in bioceramic material production due to its usage advantages such as in the fabrication of products with high purity, in homogenous mixing at molecular level, at relatively low working temperatures, etc. Bioceramics, an important class of biomaterials, can fulfill the need for a number of implants and prostheses. “Bioinert” alumina and “bioactive” hydroxyapatite are the most frequently used bioceramic materials because of their suitable properties. Since tissue and cell growth/development is easier within their structure, porous materials become more important with respect to their porosity characteristics.

In the first part of this thesis study, boehmit sole (AlOOH) was obtained via sol-gel process by using aluminium isopropoxide (AIP, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) as the starting material. BHA ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) powders as % 10, % 20, % 30 and % 50 weight of the starting material were added to each boehmite sole. Natural BHA powders were derived from deproteinized bovine bones. Also Na-alginate was added to the boehmite sole as the dispersive agent. Subsequently gelation for 3 hours at 110 °C was applied to each sole mixture. Finally gelled samples were heat treated for 2 hours at 500 °C, 800 °C, 1000 °C and 1300 °C.

In the second part, characterization studies were performed on the alumina-BHA bioceramic powders that were obtained after heat treatment. DTA-TGA, FTIR, XRF, XRD, SEM-EDS characterization techniques were applied and corresponding outcomes are discussed in this thesis. Results generated by these characterization studies show that porous bioceramic composite structures can be produced through sol-gel process. Using the phase analysis outcomes it can be deduced that corundum (α -alumina), hydroxyapatite (HA) and β -tricalcium phosphate (β -TCP) phases exist together. If the scanning electron microscope (SEM) images of these biocompatible phases are carefully observed it can be seen that HA and β -TCP particles are surrounded with needle shaped alumina particles. Since porosity in bioceramic structures is a desirable property for tissue and cell growth/development, high porosity in alumina-BHA composites can be noted as a very interesting and useful result.

In the third and last part of this study, porous alumina-BHA bioceramic powders were pressed with hydraulic manual press in stainless steel folds and formed into pellets. Later these pellets were sintered for 2 hours at 1300 °C. Physical and mechanic tests such as microhardness, open porosity, bulk density, cold compression strength were applied to

the sintered pellets. The evaluation of these test results indicate that a novel alumina-BHA-TCP bioceramic composite material with ~ % 38-44 open porosity has been produced.

1. GİRİŞ

Vücuttaki organ ve dokuların herhangi bir kaza, hastalık vb. gibi nedenlerden ötürü zarar görmesi ya da kullanılamaz hale gelmesi durumunda söz konusu organın veya dokunun onarımı ya da yerini alma görevini üstlenen ‘*biyomalzemelerin*’ üretimine yönelik çalışmalar, günümüzün önemli bir araştırma alanını oluşturmaktadır.

Hangi işlev için kullanılacak olursa olsun bir biyomalzemenin üretimi, birbirinden ayrıntılı basamaklar takip edilerek gerçekleştirilmektedir. Söz konusu süreç;

- malzemede kullanılacak hammaddeler ve özelliklerinin incelenmesi,
- malzemenin en fonksiyonel şekilde tasarlanması ve yerleştirileceği vücut dokularıyla uyumluluğunun araştırılması,
- malzemenin üretimi için uygun yöntemin belirlenmesi ve üretimin yapılması,
- vücut sıvılarına çok benzeyen bir iyon bileşimine sahip olan çözeltiler kullanılarak ürüne gerekli vücut dışı (in-vitro) karakterizasyon analizlerinin (stimulated body fluid-SBF/yapay vücut sıvısı testi) uygulanması,
- etik kurul kararı ile vücut içi (in-vivo) testlerin tatbik edilmesi amacıyla öncelikle bir denek hayvanında ve alınan sonuçlara bağlı olarak daha sonra gönüllü hastalar üzerinde malzemenin denenmesi

şeklinde özetlenebilecek uzun süreli ve yüksek maliyetli adımları içermektedir [1].

Zahmetli uğraşlar sonucunda gerekli olan koşulları sağlayan bir biyomalzeme, vücuda yerleştirilmeden evvel malzemenin türüne (metal, seramik vb. gibi) uygun bir yöntem kullanılarak sterilize edilmelidir. Basınçlı buhar metodu, etilen oksit (EtO) yöntemi ve radyasyona (gama ışınlarına) maruz bırakma uygulanan sterilizasyon teknikleridir. Sağlıklı bir şekilde gerçekleştirilmediği takdirde biyomalzemenin elde edilmesi için harcanan tüm emeğin boşa gitmesine neden olabileceğinden sterilizasyon işlemi de tüm üretim basamaklarında olduğu gibi titizlik gerektirmektedir [1, 2].

Biyomalzemenin üretiminde tercih edilecek olan malzeme türü metal, seramik, polimer veya kompozit olabilmektedir. Bahsedilen her malzeme türünün de kendine has avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Ancak seramik biyomalzemeler, kısaca ‘*biyoseramikler*’, vücut ile uyumluluklarının çok iyi olması sebebiyle metal, kompozit ve polimer malzemelere nazaran daha fazla ilgi çekmektedir. Alümina (Al_2O_3) ve hidroksiapatit (HA, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) klinik çalışmalardaki başarılarıyla umut veren biyoseramik malzemeler olup diş ve ortopedi implantları başta olmak üzere pek çok uygulama alanında karşımıza çıkmaktadır. Ancak alümina ve hidroksiapatit tek başlarına her durumda yeterli olamamaktadır. Örneğin hidroksiapatitten yük taşıma kapasitesi zayıf ve kırılğan bir malzeme olduğu için daha çok kaplama veya dolgu malzemesi olarak faydaniılmaktadır. Alümina ise vücut dokularıyla bağlanma yeteneğinin zayıf olması nedeniyle her ne kadar mukavemetli bir malzeme olsa da dokulara sıkıca bağlanabilen bir implant malzemesi görevini istenilen düzeyde yürütememektedir. Bu sebeplerdendir ki iki veya daha fazla malzemenin olumlu yönlerinin birleştiği ve eksik kaldıkları taraflarını birbirlerinin tolare ettiği ‘*kompozit malzeme*’ fikrinden biyomalzemelerin geliştirilmesinde de yararlanılmaktadır ve kısaca ‘*biyokompozitler*’ olarak anılan kompozit biyomalzemeleri üretme yoluna gidilmektedir [1, 2]. Aynı mantık doğrultusunda alümina ve hidroksiapatit biyoseramik bileşenlerinin oluşturduğu bir biyokompozit malzemesinin hem mukavemet hem de biyolojik aktivite açısından verimli olacağı düşünülmektedir.

Biyoseramik malzemelerin elde edilmesinde toz metalurjisi, hidrotermal çöktürme, katı-hal prosesleri, elektrokimyasal biriktirme ve sol-jel tekniği gibi yöntemler kullanılmaktadır. Film, partikül, fiber gibi çeşitli formlardaki seramik ve cam malzemelerin yüksek safiyette ve nispeten düşük çalışma sıcaklıklarında (~ 90-100 °C) üretilebilmesini sağlayan sol-jel yöntemi yaygın bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır. Biyomalzemeler, biyoseramikler ve sol-jel teknolojisine yönelik ayrıntılı açıklamalar “Genel Kısımlar” bölümünde yer almaktadır.

Deneysel çalışmalar, “Malzeme ve Yöntem” bölümünde detaylı olarak anlatılmıştır. Burada kısaca değinmek gerekirse; sol-jel tekniği ile bir metal alkoksit olan alüminyum izopropoksit (AIP) başlangıç malzemesi kullanılarak öncelikle böhmitik sol ($Al(OH)_3$) elde edilmiştir. İkinci aşamada, hazırlanan her bir böhmit solüne AIP başlangıç

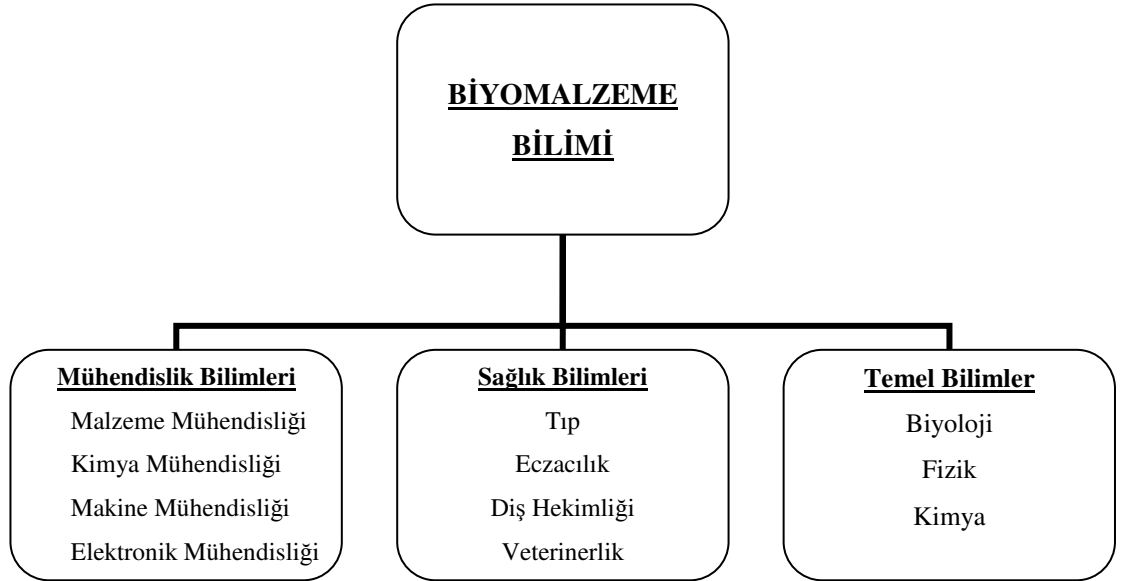
malzemesinin ağırlıkça % 10'u, % 20'si, % 30'u ve % 50'si oranında sığır kemiklerinden deproteinize edilerek üretilmiş olduğu için '*Bovine Hidroksiapatit (BHA)*' şeklinde isimlendirilen doğal hidroksiapatit tozları ilave edilmiştir ve bu halde jelleştirme işlemi yapılmıştır. Jelleştirme işleminin ardından ısı işlem kademeleri gelmektedir. 500 °C, 800 °C, 1000 °C ve 1300 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen ısı işlemler neticesinde beyaz renkte, düzensiz ve yüksek gözenekli tozlar üretilmiştir. Bu tozlara DTA-TGA, FTIR, XRF, XRD, SEM-EDS gibi karakterizasyona yönelik çeşitli analizler uygulanmıştır. Tez çalışmasının son aşamasında, üretilmiş biyokompozit tozları hidrolik el presiyle kuru şekillendirilerek tabletler elde edilmiştir. 1300 °C'de 2 saat sinterlemenin ardından mikrosertlik, açık gözeneklilik, bulk yoğunluk, soğukta basma mukavemeti gibi fiziksel ve mekanik testler uygulanarak deneysel çalışmalar sonuçlandırılmıştır.

Elde edilen sonuçlar, "Bulgular" bölümünde sergilenmiştir; "Tartışma ve Sonuç" bölümünde ise tüm yönleriyle incelenerek tartışılmış ve irdelenmeye çalışılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. BİYOMALZEMELER

Kaza, hastalık vb. gibi bir nedenden ötürü zarar görmüş veya işlevini tamamen yitirmiş olan vücut doku ve organlarının tamir edilmesi veya yenilenmesi amacıyla faydalanılan malzemeler '*Biyomalzeme*' olarak adlandırılmaktadır. İsminden de anlaşılacağı üzere biyomalzemeler, tek bir bilim dalının ürünü değildir. Her yönüyle en uygun malzemeyi biyolojik esasları dikkate alarak ortaya koyabilmek yalnızca malzeme mühendislerinin ya da tıp uzmanlarının başarabileceği bir çalışma olamamaktadır. Biyomalzemelerin üretiminde en çok katkısı olan bilim dallarının '*Biyomalzeme Bilimi*' başlığı altında üç ana gruba ayrıldığı şematik bir gösterim Şekil 2.1'de verilmiştir.



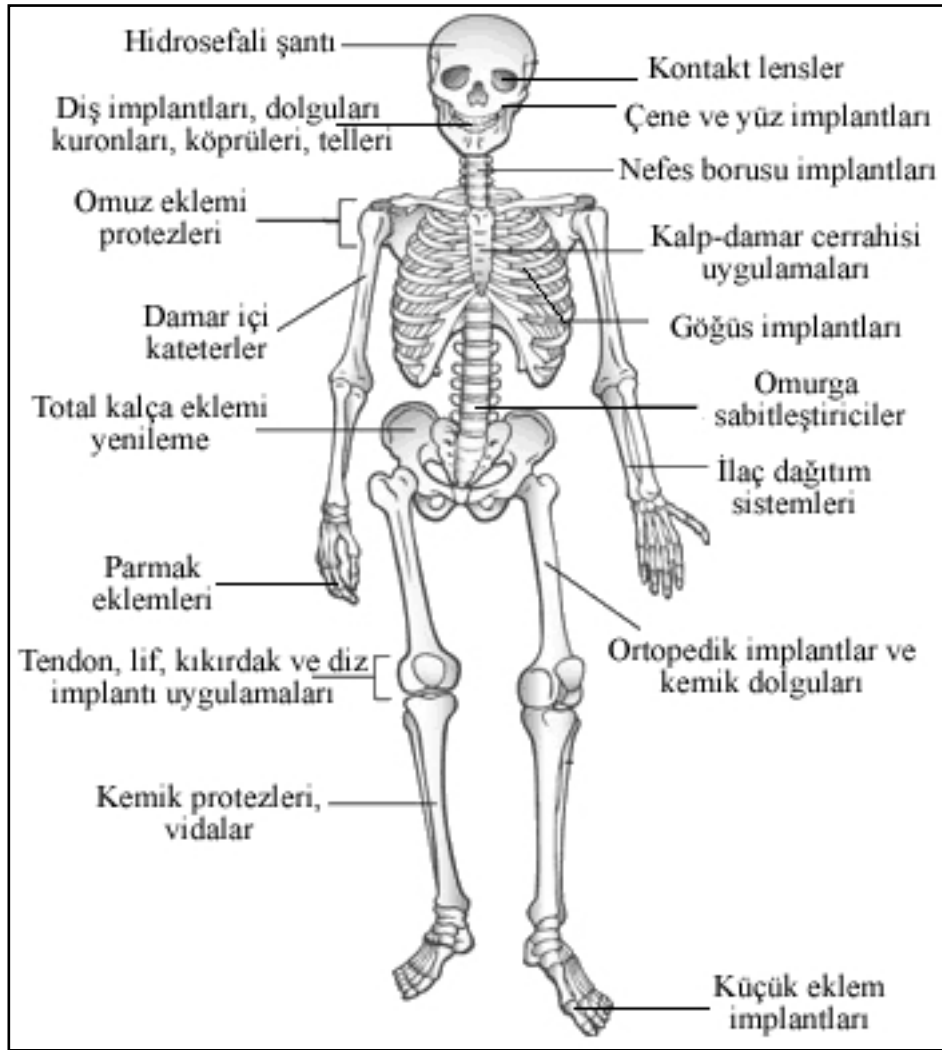
Şekil 2.1 : Biyomalzeme üretimine en çok katkısı olan bilim dalları.

Çeşitli hastalıklar, trafik ve iş kazaları, ortopedi sorunları, estetik ameliyatlara karşı yükselen ilgi ve vücudu daha fonksiyonel bir şekilde kullanabilme isteği biyomalzeme

bilimine olan talebi arttırmakta ve yukarıda açıklanan disiplinlerin bir arada çalışmasını gerekli kılmaktadır [2, 3].

Onarım veya yenileme gibi vücut içi (*in-vivo*) uygulamalarda implant ve protez olarak kullanımların yanısıra ameliyatlarda kullanılan aletler, kan ve serum sıvılarının depolandığı torbalar, doku kültürlerinin saklandığı kaplar, ilaç kapsülleri vb. gibi örnekler de biyomalzemelerden oluşmaktadır. Vücut dışına yerleştirilmiş ancak vücut dokularıyla temas/etkileşim halinde olan ve '*ekstrakorporeal*' olarak adlandırılan cihazlar da biyomalzemelerden üretilmektedir. Mısır, Maya gibi eski uygarlıklarda dahi çok basit şekillerde olsa da izleri görülen biyomalzemelerin kullanım sahaları, belirli amaçlar doğrultusunda aşağıda maddeler halinde irdelenmiş ve biyomalzemelerin insan vücudundaki kullanım yerlerinden bazıları Şekil 2.2'de gösterilmiştir [1, 2, 4, 5-7]:

- Zarar görmüş veya tamamen kullanılamaz hale gelmiş doku veya organları tamir etmek ya da yenilemek (örnek: yapay dokular-organlar-dişler, implantlar, protezler, kemik ve diş dolguları, kalp kapakçıkları)
- Tedavi sürecinin bir parçası olarak (örnek: ameliyat ipliği, vidalar, teller, şantlar, kateterler, serum şişeleri, kan torbaları)
- Hastalık teşhis çalışmalarında (örnek: biyoalgılayıcılar, endoskop, kolonoskop, enjektörler)
- Vücut fonksiyonelliğini arttırabilmek (örnek: kontakt lensler, işitme cihazları, kalp pilleri)
- Vücuttan beklenen işlevlerde görülen aksamaların giderilmesi (örnek: omurga sabitleştiriciler)
- Arzu edilen estetik görünümün sağlanabilmesi (örnek: kontakt lensler, göğüs implantları, diş telleri, porselen dişler, deri implantasyonu, yüz-çene cerrahisi)
- Vücut içerisinde ilaç dağıtımını/salımı yapan kapsüller ve mekanizmalar gibi ileri teknoloji ürünleri (biyotüpler, makro ve mikro kapsüller, akıllı cihazlar)



Şekil 2.2 : Biyomalzemelerin insan vücudundaki kullanım yerlerinden bazıları [1, 6, 7].

Bir biyomalzemenin şüphesiz taşıması gereken en önemli özellik '*biyoyumluluk*'tur. Vücuda yerleştirilen bir malzemenin temas halinde olduğu dokular ve vücut sıvıları ile etkileşim göstererek olumsuz yönde herhangi bir tepki vermemesi söz konusu malzemenin '*biyoyumlu*' olduğuna işaret etmektedir. Burada şu noktaya değinmek gerekir ki; vücut içerisine yerleştirilmiş olan her malzeme, onu çevreleyen doku ve sıvılara karşı bir tepki göstermektedir ancak bu tepki, vücuda zarar verecek nitelikteyse malzeme kesinlikle biyoyumlu değildir. Biyoyumlu olmayan bir malzeme, '*biyotoksik*' olarak da tanımlanabilmekte ve vücutta bağışıklığı zayıflatıcı, toksik, alerjik, kanserojen etkilerde bulunup iltihaplanmaya, pıhtılaşmaya, zehirlenmelere, malzeme etrafındaki dokunun ölümüne dolayısıyla uzuv kayıplarına ve hatta kişinin hayatını kaybetme riskine neden olabilmektedir. Bu bakımdan doğru uygulama alanı

için doğru malzemenin seçilmesi hayati önem taşımaktadır. Biyouyumluluk, sade anlamda vücut dokuları ile malzemenin birbirini kabul etmesi olarak belirtilebilmektedir. Biyomalzemenin çevresini saran dokular ile hem biyokimyasal hem de hücresele etkileşimlere girerek zamanla bu dokularla bağ kurabilmesi ve bu yolla malzemeye doğru bir doku büyümesinin gerçekleşmesi biyouyumluluk adına olumlu bir durumdur [1].

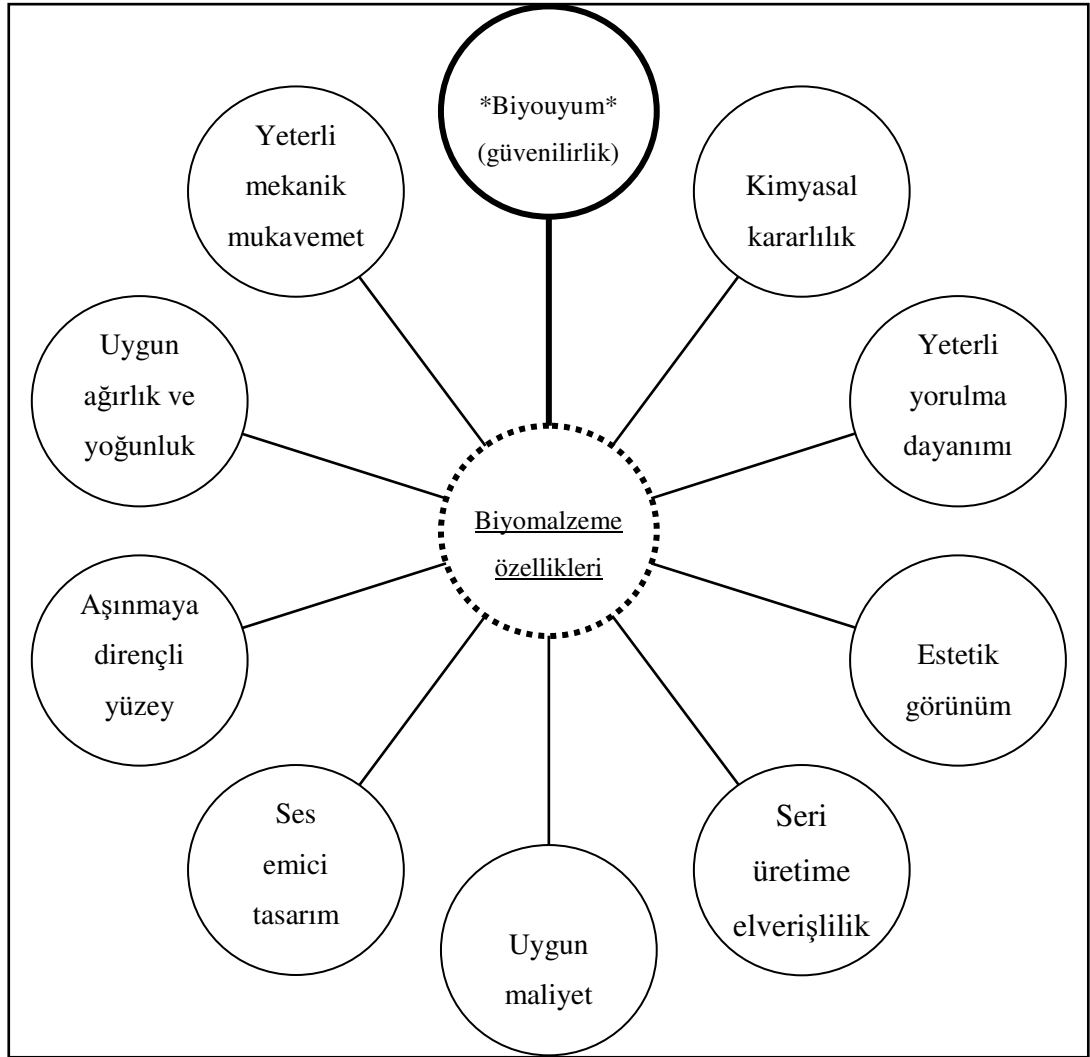
Biyouyumluluk kavramı, iki başlık altında değerlendirilmektedir [1, 4]:

- a. *Yüzey biyouyumluluğu*: Bir biyomalzemenin vücut dokuları ile fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uyumluluk göstermesidir .
- b. *Yapısal biyouyumluluk*: Bir biyomalzemenin vücut dokuları ile mekanik özellikler açısından sergilediği uyumdur. Dolayısıyla biyomalzemenin elastik modül değeri, deformasyon davranışı ve malzeme/doku arayüzeyinin taşıyabileceği maksimum gerilim değeri gibi veriler yapısal biyouyumluluk kapsamında irdelenen özellikler arasındadır.

Bir biyomalzemenin başarılı olabilmesi için temel şart durumundaki biyouyumluluğun yanısıra Şekil 2.3'te ifade edilmiş olan niteliklere de sahip olması beklenmektedir. Tüm bu niteliklere ilave olarak; vücuduna biyomalzeme yerleştirilecek olan hastanın sağlık durumu ile yerleştirme işlemini gerçekleştirecek ve cerrahi girişim sonrası gelişmeleri takip edecek olan doktorların yetkinliği de biyomalzemenin arzu edilen başarıyı sağlayabilmesinde etkili olan diğer faktörlerdir [7, 8].

Vücut içerisindeki bir implantı düşünürsek; implantın dokuyla tamamen kaynaşabilmesi ve artık vücudun bir parçasıymış gibi davranabilmesi, implante edilen malzeme yüzeyinin dokuyla aktif bir etkileşim göstermesine, doku hücrelerinin malzemeyle bağlar kurarak implanta doğru ilerleyip büyümesine ve iyileşme sürecinin doğal ihtiyacı olan zamana bağlıdır. Doku ile malzeme arasındaki etkileşimlere dayanarak biyouyumluluğun daha kapsamlı bir şekilde araştırılması, biyomalzeme bilimi gibi disiplinlerarası bir alan olan '*doku mühendisliği (tissue engineering)*'nin hedefidir. Organ ve doku nakli operasyonlarının giderek artması, doku mühendisliğinin gelişiminde etkili olmuştur. Yeni bir doku oluşturup geliştirmek adına doku nakli

yapmak yerine büyümeden sorumlu olan canlı hücrelerin veya biyomoleküllerin uygun ortam koşullarında, 'scaffold' olarak adlandırılan sentetik veya doğal, biyouyumlu ve genellikle biyoemilebilir nitelikteki bir yapı iskeleti yardımıyla yeni dokunun şekillenmesini sağlayarak doku canlandırma görevini üstlenmesi, doku mühendisliğinin çalışma alanını ortaya koymaktadır [2, 7, 9].



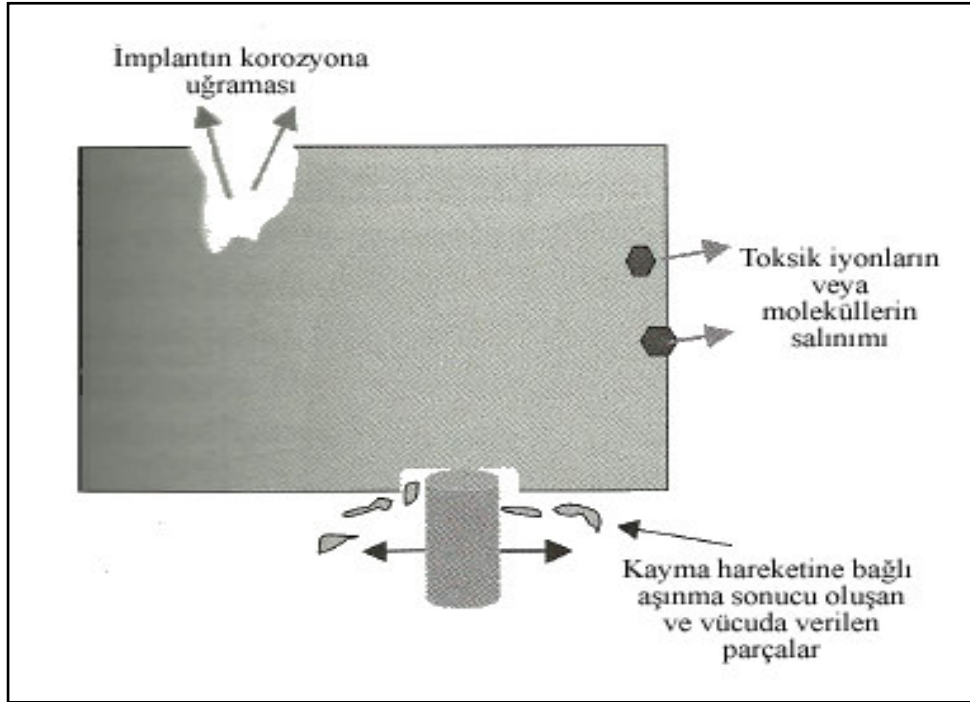
Şekil 2.3 : Biyomalzemelerin sahip olması beklenen özellikler [7, 10, 11].

Bütün biyomalzemeler, vücut içerisindeyken temas halinde olduğu dokulara karşı bir tepki göstermekte ve biyomalzemenin özelliğine göre söz konusu bu malzeme-doku tepkileri dört tipte olabilmektedir.

- a. *Biyotoksik*: Biyouyumlu olmayan malzemelerin verdiği tepki olarak da ifade edilebilmektedir.

- Vücuda yerleştirildiğinde kimyasal kararlılık gösteremediği için sürekli temas halinde olduğu kan, tükürük gibi vücut sıvılarının korozif etkisine maruz kalan,
- devamlı kayma hareketi nedeniyle oluşan sürtünme sonucu aşınmaya uğrayarak yapısından parçalar kopan,
- zamanla vücuda toksik iyonlar veya moleküller salabilen

malzemeler doku ile biyotoksik bir tepki vermektedir. İnsan sağlığı açısından tehlike taşıdığı için bu tür malzemeler kullanılmamaktadır. Biyotoksik özellikteki malzemelere örnek olarak kadmiyum, vanadyum, kurşun, nikel gibi toksik elementleri içeren alaşımlar verilebilir [1, 2, 11, 12]. Doku ile biyotoksik tepki veren bir implant malzemesinde karşılaşılabilecek durumlar Şekil 2.4'te verilmiştir.



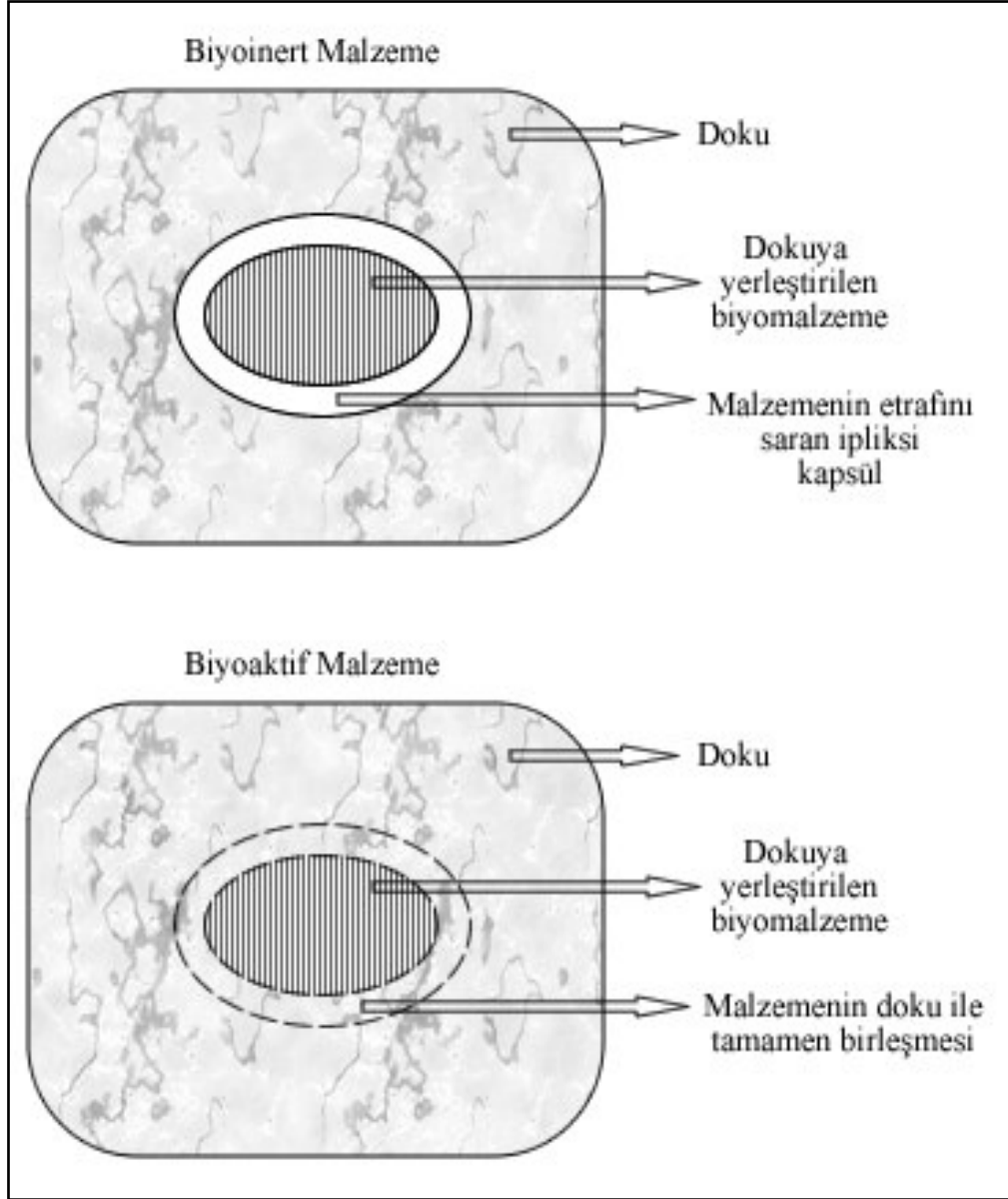
Şekil 2.4 : Doku ile malzeme arasında biyotoksik tepki durumları [1].

- b. *Biyoinert*: Temel olarak; doku ile sıkı bağlar kuramayan malzemelerin verdiği tepki şeklinde ifade edilebilmektedir. Bu tip malzemelerin kullanımında doku, malzeme ile temas haline geçtiği zaman malzemenin etrafına ipliksi/lifsi/fibersi bir kapsül oluşturma eğilimindedir. İpliksi kapsülün kalınlık değeri, malzemenin biyoinertliğinin derecesine göre değişmektedir. Söz konusu ipliksi kapsül, malzeme ile dokunun iletişim halinde olmasını engelleyerek arada bir anlamda

bariyer rolünü üstlenmektedir. Dolayısıyla biyoinert malzemelerin dokularla bağlantısı sıklık kazanamamaktadır ve malzeme, ancak hareket olmadığı taktirde ‘*morfolojik sabitleme*’ sunabilmektedir. Söz konusu malzemelere yük uygulandığı zaman, ipliksi kapsüle hapsolmuş olan biyoinert malzeme iyice gevşeyerek olumsuz durumlara yol açabilmektedir. Böyle bir riski bulunduğu için biyoinert malzemelere doku ile aktif bağlar kurabilen bir malzeme ile yüzey kaplama yapıldığı taktirde daha başarılı sonuçlar elde edilebilmektedir. Biyoinert özellikteki malzemelere örnek olarak alümina (Al_2O_3), zirkonya (ZrO_2), titanyum, titan (TiO_2) ve polietilen (PE) verilebilir [1, 2, 4, 11-13].

- c. *Biyoaktif*: Temel olarak; doku ile aktif bağlar kuran malzemelerin verdiği tepki şeklinde ifade edilebilmektedir. Biyoaktif malzemelerin biyolojik aktiviteleri yüksek olduğu için çevrelerini saran doku ile tamamen birleşme göstermektedir. Bu tür malzemeler, doku ile biyokimyasal bağlar oluşturup dokunun malzeme yüzeyine bir anlamda yapışmasını sağlamaktadır. Böylece zamanla iki yapı arasında bütünleşme meydana gelmekte ve ‘*biyoaktif sabitleme*’ gerçekleşmektedir. Biyoaktif malzemeler, kemik ve dişler gibi sert dokuların yanı sıra deri, kan damarları, kıkırdak gibi yumuşak dokularla da bağ kurabilmektedir.

Biyoaktif malzemeler, malzemenin dokuya kabulü bakımından üstün özellikler sunmaktadır. Pek çok uygulamada da bu avantajlarından ötürü biyoinert malzemelerin yüzeylerine kaplama yapılarak kullanılmaktadır. Bu şekilde; biyoinert malzemelerde eksik olan, dokulara biyolojik bağlanma yönü tolare edilmektedir. Gözenekli yapıdaki biyoaktif malzemelerde ise dokunun malzeme derinliklerine doğru ilerlemesi çok daha kolay olmaktadır; zira malzeme yapısındaki gözenekler, yeni hücrelerin yerleşip büyüyerek dokuyu geliştirmesi için elverişli boşluklardır. Biyoaktif malzemelere örnek olarak hidroksiapatit (HA), biyoaktif cam ve biyoaktif cam-seramikler verilebilir [1, 2, 11-13]. Şekil 2.5’te biyoinert ile biyoaktif malzemelerin dokularla verdiği tepkiler gösterilmiştir.



Şekil 2.5 : Biyo inert ile biyo aktif malzemelerin canlı dokuları ile ilişkisi [1].

- d. *Biyoemilebilir*: Doku ile yer değiştirebilen malzemelerin verdiği tepki şeklinde ifade edilebilmektedir. Bu tip malzemeler, vücut ortamında zamanla çözünerek kendisini çevreleyen dokunun yerini almaktadır; ancak çözünme sonrasında herhangi bir toksik kalıntı olmaması gerekmektedir. Biyoemilebilir bir malzeme ile doku arasındaki etkileşim en yüksek seviyededir dolayısıyla vücuda yerleştirilen malzeme, zaman geçtikçe dokudan ayırt edilemez hale gelmektedir. Biyoemilebilir malzemelere örnek olarak trikalsiyum fosfat (TCP), polilaktik asit (PLA), kalsiyum fosfat tuzları ve bazı biyocamlar verilebilir [1, 2, 4, 12, 13].

Biyoinert, biyoaktif ve biyoemilebilir malzemelerin hepsi biyouyumludur. Bir malzemenin biyoinert, biyoaktif veya biyoemilebilir olarak isimlendirilmesi aslında söz konusu malzemenin biyouyumluluğunun derecesini belirtmektedir. Doku-malzeme etkileşimleri, malzemenin vücut tarafından kabul edilebilirlik seviyesine göre yorumlanabilmektedir. Vücut tarafından kabul edilebilirliği en zayıf olan biyoinert malzemelerdir; bu yüzden malzeme ile doku arasında belirgin bir sınır vardır ve bu sınır kendini, malzeme çevresinde ipliksi bir kapsül oluşumu şeklinde göstermektedir. Kapsülün kalınlığı, malzemenin aktifliğini belirlemektedir; zira daha inert malzemelerin çevresinde oluşan ipliksi kapsül daha kalın olmaktadır. Biyoaktif malzemelerin vücut tarafından kabul edilebilirliği, biyoinert malzemelere nazaran çok daha iyi olduğu için artık malzeme çevresinde ipliksi kapsül oluşumu yerine doku/malzeme arayüzeyi mevcuttur. Biyoaktif malzemelerde, doku ile malzeme arasında keskin sınırlar olmadığı için doku gelişimi ve ilerlemesi daha etkindir. Biyoemilebilir malzemelerin vücut tarafından kabul edilebilirliği çok iyi bir seviyededir; öyle ki doku ile malzemenin tamamen kaynaşması ve biyoaktif malzemelerde görülen doku/malzeme arayüzeyinin kaybolması söz konusudur. Doku, biyoemilebilir malzemenin yerini alarak yeni dokunun büyüüp gelişmesini sağlamaktadır [1].

Biyomalzemeler, biyouyumluluk derecelerine göre sınıflandırılabilirler gibi üretildikleri malzeme türüne göre de gruplandırılmaktadır. Ancak öncelikle biyomalzemelerin biyolojik ve biyomedikal olarak ikiye ayrıldığını vurgulamak gerekmektedir. Biyolojik malzemelerin kökeni doğal iken biyomedikal malzemelerin kökeni yapaydır. Biyomedikal malzemeler metal, seramik, polimer ve kompozit malzemelerden elde edilebilmektedir. Canlı organizmalar tarafından üretilen tahta, pamuk, deniz kabuğu, kemik, damar, deri, lifler vb. gibi yapılar ise biyolojik malzemelerdir. Biyolojik malzemelerin '*yaşayabilme kabiliyeti/gücü*' en önemli özellikleridir. Bu özellik, biyomedikal malzemeler ile aralarındaki başlıca farktır. Dolayısıyla biyolojik ile biyomedikal malzemeler birbirine karıştırılmamalıdır [7, 14-16].

2.1.1. Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Biyomalzemeleri üretildikleri malzeme türüne göre sınıflandırdığımızda karşımıza; metalik biyomalzemeler, polimerik biyomalzemeler, biyokompozit malzemeler ve biyoseramik malzemeler olmak üzere dört sınıf çıkmaktadır.

2.1.1.1. Metalik Biyomalzemeler

Metallerin biyomalzeme olarak kullanımına yönelik girişimler eski medeniyetlere dayanmaktadır; zira arkeolojik bulgularda altın ve gümüşten faydalanılarak eksik dişlerin telafisi yoluna gitme çalışmaları belirlenmiştir. ‘*Vanadyum çeliği*’, insan vücudunda kullanılması amaçlanan ilk metal olmuştur. İlk metal protez üretimi ise 1938 yılında ‘*vitalyum*’ yani Co-Cr-Mo alaşımından yapılmıştır [4, 5, 16, 17]. Günümüzde de metalik biyomalzemelerin kullanımı, önemli ölçüde ekonomik nedenlere bağlı olarak sürmektedir. Paslanmaz çeliğin ağır olması nedeniyle, yoğunluğu düşük titanyum alaşımları da tercih edilmektedir. Biyoseramik ve biyokompozit malzemeler ile polimerik biyomalzemelere nazaran maliyeti daha az olan metalik biyomalzemelere ait özellikler aşağıda maddeler halinde irdelenmektedir:

- Metalik biyomalzemeler, sahip oldukları uniform kristal yapının getirisi olan iyi mekanik özellikler sayesinde yük taşıyıcı uygulamalarda fonksiyon gösterebilmektedir. Hem yüksek dayanıma, sertliğe, kırılma tokluğuna ve yorulma-sürünme direncine hem de sünekliğe sahip olmaları pozitif yönlerindedir. Ancak vücut dokularına göre çok daha sert ve mukavemetli olmalarından ötürü elastik modül değerleri arasında bir uyumsuzluk söz konusudur. Bu durum, metalik implant malzemesinin dokuya göre daha fazla gerilimi karşılaması demektir. Doku ile metalik implant malzemesi arasındaki bu yük dengesizliği, implanttan istenilen performansın sağlanmasına engel olmaktadır [1, 4, 16].
- Genellikle aşınmaya karşı çok iyi direnç göstermekle birlikte metalik malzemelerin (soy metaller hariç) insan vücudunda korozyona uğrama tehlikesi, kullanımlarında sorun çıkartabilen etkenlerden biridir. Vücut sıvılarında (kan, tükürük, hücre sıvıları) ağırlıklı olarak suyun, pek çok çözülmüş iyonun,

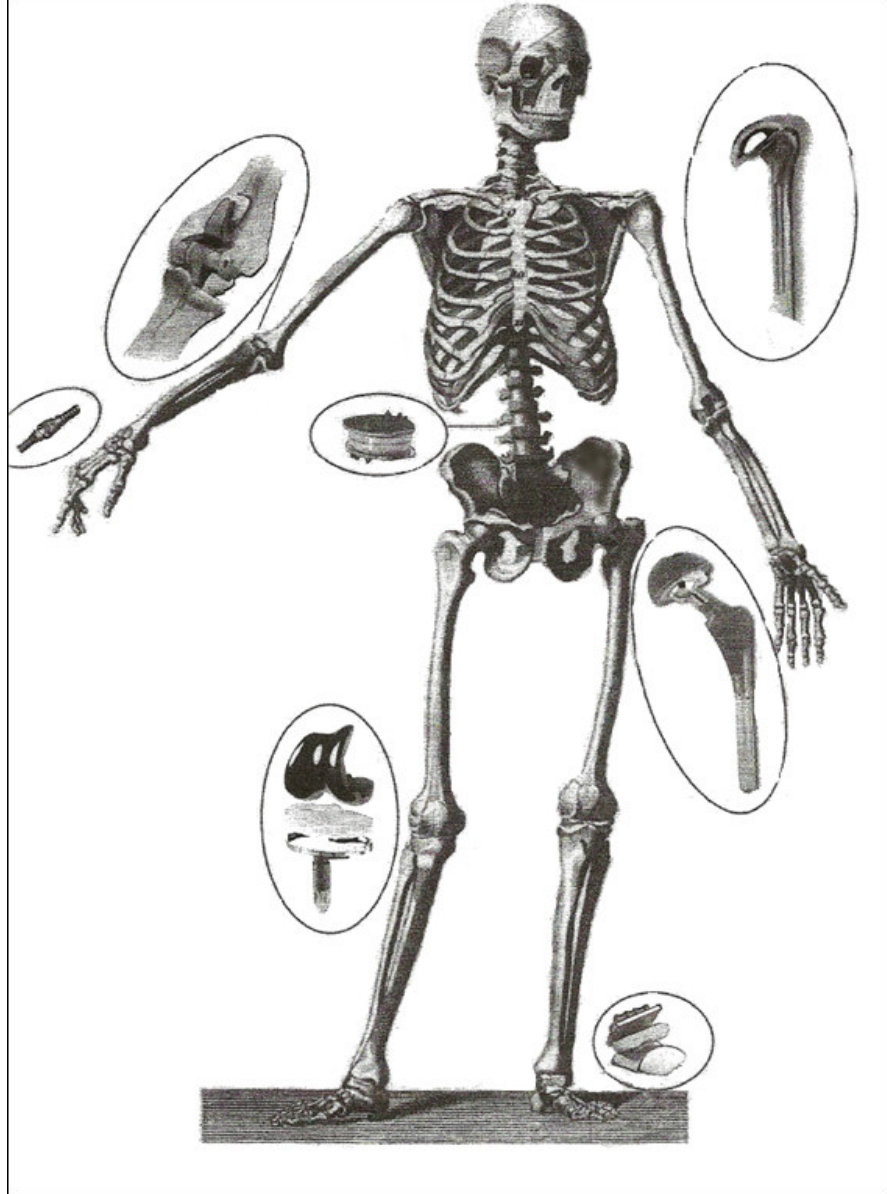
proteinin bulunması, metalik biyomalzemeler için korozif bir ortam oluşturmaktadır. Korozyon, metalik implantın vücuda toksik malzeme salımına, malzeme aşınımına ve dolayısıyla olumsuz doku reaksiyonlarına neden olacağından kesinlikle istenmeyen bir durumdur. Bu bakımdan, metalik biyomalzemelerin vücut sıvıları ile temasını kesmek amacıyla kimyasal açıdan kararlı başka bir malzemeyle (örneğin seramikler) yüzey kaplama yapılması tercih edilen bir yöntemdir [2, 4, 5].

- Metalik biyomalzemelerin vücuda metal iyonu bırakma riski bulunduğundan implante edildikleri kişinin biyosisteminde alerjik etkiler (mesela nikel veya krom alerjisi) yaratabilmektedir. Korozyona uğrayabilme ve metal iyonu salabilme gibi unsurlar, metalik biyomalzemelerin biyoyumluluğunu genel anlamda kısmen zayıf kılmaktadır [1, 5, 8].
- Metalik biyomalzemelerin süneklik özelliği, implantın istenilen formda elde edilmesini mümkün hale getirmektedir. Bu noktada, metal atomları arasındaki metalik bağlar ve metallerin kristal yapıları etkili olmaktadır [4, 16].
- Metalik malzemelerin X-ışını bilgisayar tomografisi ve nükleer manyetik rezonans görüntüleme gibi ileri teşhis sistemlerinde, görüntüleme işlem hatası verme ihtimali ve ağır olmaları, biyomalzeme tasarımında göz ardı edilmemesi gereken durumlardır [1].

Metalik biyomalzemelerin fonksiyon gösterdikleri alanlar aşağıda belirtilmiştir [2, 4, 10]:

- ✓ Ortopedi cerrahisi uygulamaları (kemik yenileme malzemesi, eklem protezleri, sabitleştirici vidalar ve diskler, bilek, toplam diz ve kalça implantları) Şekil 2.6'da biyomalzemelerin vücutta eklem olarak kullanıldığı uygulamalardan örnekler gösterilmiştir.
- ✓ Kalp-damar cerrahisi uygulamaları (kalp kapakçıkları, kalp atış hızını ayarlayıcı aygıtlar)

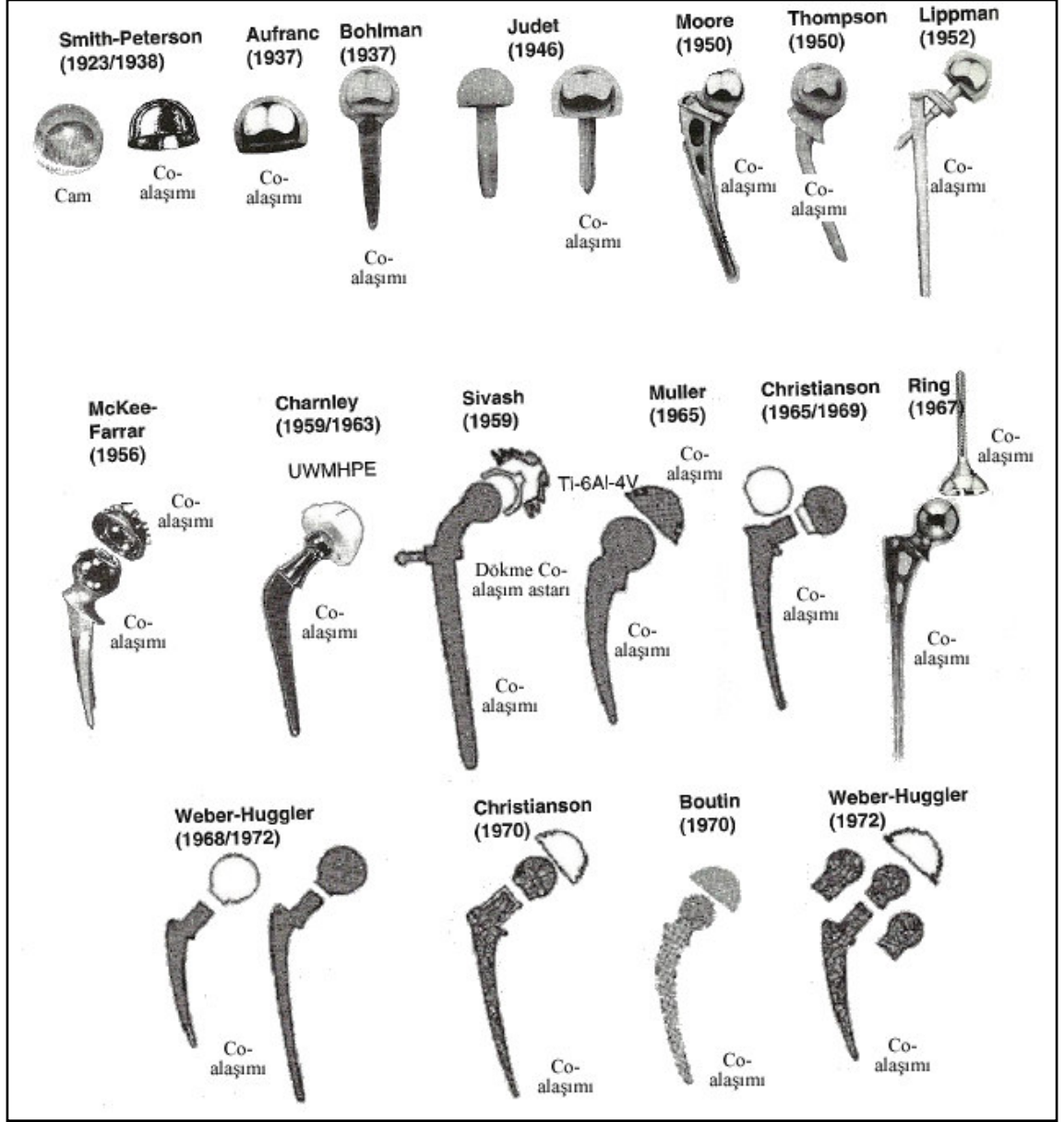
- ✓ Ağız ve çene cerrahisi uygulamaları (çene implantları, diş implantları ile kuronları, telleri, köprüleri, dolguları)
- ✓ Ameliyatlarda kullanılan aletler ve aygıtlar, teşhis cihazlarının metalden yapılmış olan kısımları



Şekil 2.6 : Biyomalzemelerin vücutta eklem olarak kullanıldığı yerler [2].

Biyomalzeme olarak en sık karşılaşılan metalik malzemeler aşağıda sıralanmış olup, Şekil 2.7’de metalik malzemelerin kullanıldığı toplam kalça implantlarının tarihsel gelişimine yer verilmiştir [2, 4, 18]:

- ❖ Paslanmaz çelik (özellikle 316L)
- ❖ Titanyum ve alaşımları (Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb ve Ti-13Nb-13Zr)
- ❖ Kobalt-krom alaşımları (Co-Cr-Mo, Co-Ni-Cr-Mo-Ti ve Co-Cr-W-Ni)
- ❖ Altın ve alaşımları, gümüş, platin grubu metaller



Şekil 2.7 : Metalik kalça implantlarının tarihsel gelişimi [2].

2.1.1.2. Polimerik Biyomalzemeler

Düşük molekül ağırlıklı aynı (monopolimer) veya farklı (kopolimer) atomik grupların tekrarlanmasıyla oluşan uzun zincirli (lineer, dallanmış veya çapraz bağlı yapıda) ve yüksek molekül ağırlıklı polimer malzemeler, metal ve seramik malzemelere göre daha

kompleks özelliklere sahip olmakla birlikte en geniş biyomalzemeler sınıfını temsil etmektedir. Düşük molekül ağırlıklı '*monomer*' isimli birimlerin polimerizasyonu sonucu '*polimer*' yapıları meydana gelmektedir [2, 4, 5].

Polimer malzemeler, sentetik ve doğal olabilmektedir. Doğal polimerler de kendi aralarında bitkisel (örnek: selüloz, sodyum aljinat, doğal kauçuk) ve hayvansal (örnek: kollajen, heparin) esaslı olarak ikiye ayrılmaktadır. Polimer malzemeler, yapılarına göre homozincir ve heterozincir polimer; kimyasal bileşimlerine göre organik ve inorganik polimer şeklinde ayrılmaktadır. Polimerler, fiziksel durumlarına göre yarı-kristal veya amorf yapıda bulunabilmektedir. Yarı-kristal yapıdaki polimerler ($<T_g$, camsı geçiş sıcaklığının altındaki), amorf polimerlere ($>T_g$, camsı geçiş sıcaklığının üstündeki) göre daha yüksek molekül ağırlığına ve daha iyi mekanik özelliklere sahiptir. '*Camsı geçiş sıcaklığı (T_g)*' basitçe; moleküllerin hareket etmeye başladığı sıcaklık olarak tanımlanabilmektedir. Polimer malzemeleri, geri dönüşümlü olmayan (tekrar kullanılamayan) '*termoset*'ler ile geri dönüşümlü olan (tekrar kullanılabilen) '*termoplastik*'ler şeklinde de gruplandırmak mümkündür [2, 5, 16]. Polimerik biyomalzemelere ait özellikler aşağıda maddeler halinde irdelenmektedir:

- Polimerik biyomalzemeler, çok çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır. Bu durumda, polimerik malzemelerin fiber, film, kumaş, yaprak, çubuk, tüp, jel, katı yapı, köpük gibi değişik formlarda kolayca hazırlanabilme veya bir altlık malzemesi üzerine kaplama halinde tatbik edilebilme alternatiflerini sunması etkili olmaktadır. Ayrıca polimerik malzemeler ile kompleks şekilli yapıların üretimi de mümkündür. Sözü edilen her bir ürün formu, farklı bir biyomedikal talebi karşıladığından polimerik malzemelere duyulan ilgi giderek artmaktadır [1, 2].
- Polimerik biyomalzemeler, viskoelastik ve düşük elastik modüle sahip olmaları nedeniyle ürün şekli bakımından sundukları toleransı mekanik özellikler açısından yeterince gösterememektedir. Genel olarak polimerik biyomalzemelerin mekanik özellikleri metalik biyomalzemeler ve biyoseramikler ile kıyaslandıklarında zayıftır. Uygulanan yükü karşılayabilmenin amaç olduğu yerlerde (kalça, diz, eklem implantları gibi)

polimerik biyomalzemeler yetersiz kalmaktadır. Ayrıca harekete bağılı sürtünme ve aşınmanın en yüksek seviyede gerçekleştiği eklemlerde kullanılacak olan implant malzemesinin çok iyi bir aşınma direnci göstermesi gerektiği için polimerik biyomalzeme tercihi, söz konusu alanlar bakımından yoğun değildir. Ancak polimerik malzemelerin mukavemetinin moleküler yapıya bağılı olduğunu ve kimi polimerlerin genelleme dışında kaldığını belirtmek gerekmektedir. Örneğin ultra yüksek molekül ağırlıklı ve yoğunluklu polietilen (UHMWPE) gibi polimerler, kristalin yapılarından ötürü çok daha iyi mekanik özellikler sergilemektedir. Yarı kristalin sınıftaki polimerik malzemeler, amorf polimerik malzemelere göre daha yüksek elastik modüle, yorulma direncine, sertliğe ve daha düşük esnekliğe sahiptir. Çok düzenli bir zincir mimarisi, polimerin kristallik derecesini arttırmakta ve bu durum da malzemeye mekanik özelliklerinin iyileşmesi şeklinde yansımaktadır [1, 2, 16]. Sıkça kullanılan metalik ve polimerik biyomalzemelere ait mekanik özellikler Tablo 2.1'de verilmiştir.

- Polimerik malzemeler, sıvıları emerek şişme niteliğine sahiptir. Kimi hallerde bu nitelik, polimerik malzemenin istenmeyen, tehlikeli sıvıları da yapısına almasına sebep olmaktadır ki bu durum, kişi sağlığı açısından ciddi risk taşıyabilmektedir. Bazı hallerde monomer, katkı maddesi, plastikleştirici, antioksidan vb. gibi yapıları vücuda bırakabilmesi polimerik malzemelerin bir dezavantajı olarak belirtilmektedir [1, 2].
- Polimerik biyomalzemelerin sterilizasyon işlemleri sırasında birtakım problemlerle karşılaşmaktadır. Zira sterilizasyon için etilen oksit yöntemi kullanıldığı zaman etilen oksitin polimer malzeme tarafından emilme ve bu zehirli kimyasalın vücuda salınma riski söz konusudur. Yüksek sıcaklıklarda çalışılması, basınçlı buhar metodunun polimerik malzemelerin sterilizasyonu için kullanımını sınırlamaktadır. Radyasyona maruz bırakarak sterilize etme, her ne kadar çok etkili bir yol olsa da polimerik malzemelerin zincir yapısını bozduğu için uygulamada zorluklar yaşatmaktadır. Bahsedilen bu olumsuz sonuçların ortaya çıkmaması için sterilizasyon işlemleri dikkatle yerine

getirilmeli ve gerekli olan tedbirler fazlasıyla alınarak uygulamaya geçirilmelidir [1, 2].

Tablo 2.1 : Sıkça kullanılan bazı metalik ve polimerik biyomalzemelere ait mekanik özellikler [1, 2].

<u>Malzeme</u>	<u>Elastik Modül</u> (GPa)	<u>Cekme Mukavemeti</u> (MPa)
Paslanmaz çelik	190	586
Co-Cr alaşımı	280	1085
Ti alaşımı	116	965
Polietilen	0,8-2,2	30-40
Polimetil metakrilat	3-4,8	38-80
Politetrafloroetilen	1-2	15-40
Polietilen tereftalat	3-4,9	42-80
Poliamidler	2,4-3,3	44-90

- Polimerik biyomalzemeler, metalik biyomalzemeler ile biyoseramik malzemelere nazaran çok daha hafiftir ve yoğunluk değerleri doğal dokulara çok yakındır. Ancak vücut içerisinde zamanla deforme olabilmekte, metallerde olduğu gibi korozyona uğramasalar da enzimatik, iyonik vb. etkilerden ötürü parçalanabilmekte ve arzu edilmeyen doku reaksiyonlarına neden olabilmektedir [7, 8, 16].

Polimerik biyomalzemelerin fonksiyon gösterdikleri alanlar aşağıda belirtilmiştir [2, 4, 18]:

- ✓ Oftalmoloji uygulamaları (kontakt lensler, göz-içi lensler, gözlük camları)
- ✓ Ortopedi cerrahisi uygulamaları (kemik dolgu maddesi, yüke dayanıklı olan türleri için toplam kalça implantları, parmak eklemleri, yapay kaslar ve tendonlar, fitik tedavisi için sabitleştiriciler)
- ✓ Kalp-damar cerrahisi uygulamaları (yapay kan damarları)
- ✓ Dermatoloji uygulamaları (yapay deri, yapay organ zarları)

- ✓ İlaç salımı/dağıtım sistemleri
- ✓ Estetik uygulamaları (göğüs implantları, kulak-burun implantları)
- ✓ Teşhis, tedavi ve iyileşme sürecinde kullanılan araçlar ve aletler (hidrosefali şantı, serum ve kan torbaları, şırıngalar, ameliyat iplikleri, kateterler, drenaj tüpleri, sütürler, biyoyapıştırıcılar)
- ✓ Eczacılık uygulamaları (ilaç üretimi, deri implantasyonu)

Biyomalzeme olarak en sık karşılaşılan polimerik malzemeler aşağıda sıralanmıştır [2, 4]:

- ❖ Polietilen (PE)
- ❖ Polipropilen (PP)
- ❖ Polilaktik asit (PLA)
- ❖ Polimetil metakrilat (PMMA)
- ❖ Politetrafloroetilen (PTFE)
- ❖ Polivinil klorür (PVC)
- ❖ Silikon kauçuk ve poliamidler
- ❖ Polietilen tereftalat (PET)
- ❖ Hidrojeller

2.1.1.3. Biyokompozit Malzemeler

Tek başına bir malzemenin sergileyemediği bazı özellikleri ve fonksiyonları karşılayabilmek adına ‘kompozit malzemeler’den yararlanılmaktadır. Kompozit malzemeler, en az iki farklı malzemenin kombinasyonundan oluşmaktadır ve söz konusu bu iki malzemenin ancak bir araya gelince sunabileceği nitelikleri taşıdığı için malzeme dünyasında ayrı bir değere sahiptir. Bu şekilde her iki malzeme de birbirinin eksik kalan yönlerini tolare edici yönde bir rol oynamakta ve ortaya çıkardıkları kompozit yapının en iyi performansı göstermesini sağlamaktadır. Kompozit malzemeyi meydana getiren bileşenlerden biri matris fazı olup diğeri de matris fazını mekanik açıdan destekleyen takviye elemanı fazıdır. Matris fazı ile takviye bileşeni, bir ara yüzey ile birbirinden ayrılmaktadır.

Kompozit yapıların özellikleri, bünyelerinde birbirinden farklı malzemeler buldukları için sadece metaller, polimerler veya seramikler düşünüldüğünde daha karmaşık kalmaktadır. Öyle ki kompozit yapıyı üretmek için kullanılan malzeme çeşitleri değiştiği gibi katılan malzemelerin bileşimi, miktarı, tane morfolojileri vb. gibi diğer karakteristikleri de farklı olabilmektedir. Kompozit yapı özelliklerinin etkilendiği faktörler aşağıda sıralanmıştır [1, 2]:

- kompozit yapıyı oluşturan bileşenlerin türü (seramik, metal veya polimer), miktarı, dağılımı, fiziksel ve mekanik özellikleri,
- kompozit yapıyı oluşturan bileşenler arasındaki etkileşimler,
- takviye bileşeninin morfolojisi-geometrisi (sürekli-süresiz fiber, partikül, yaprak, whisker vb.)

Kompozit malzemelere en güzel örnekler insan vücudundan verilebilmektedir. Zira dokular, kemikler, tendonlar, damarlar, kırıkta, diş minesi gibi uzuvlarımız bünyelerinde farklı molekülleri bir arada bulduran ve günlük yaşamda ihtiyaç duyulan mekanik dayanımı en aktif şekilde karşılamakta olan doğal birer anizotropik kompozit yapıdır. Söz konusu bu heterojen yapıları oluşturan inorganik ve organik bileşenler, hem fiziksel hem de mekanik özellikler bakımından çeşitlilik meydana getirerek anizotropi sağlamaktadır [2, 19]. Vücudumuzun fark edemediğimiz bir şekilde büyüme, gelişme, dış etkenlere karşı kendini koruyabilme, yenilenebilme, iyileşebilme gibi aktiviteleri yerine getirebilmesi; değişik çalışma mekanizmalarına sahip moleküllerin birlikte uyumlu bir şekilde fonksiyon göstermesine dayanmaktadır. Böylesine kompleks yapılara çok benzeyen malzemelerin elde edilebilmesi ancak biyokompozit malzemelerin tasarımı ve üretimi ile mümkün olabilmektedir. Bu fikirden yola çıkıldığında kompozit malzemelerden ulaşım, savunma, beyaz eşya gibi alanların yanı sıra biyomedikal sektörde de yararlanmak giderek daha cazip hale gelmektedir.

Biyokompozit malzemelerde kullanılan takviye bileşenleri tamamen emilebilir, kısmen emilebilir veya inert karakterde olabilmektedir. Emilebilirlik kavramı, malzemenin vücut tarafından absorbe edilebilmesi anlamına gelmekte olup dokular ile malzeme arasındaki biyolojik aktivitenin efektif olduğuna işaret etmektedir. Bahsi geçen takviye bileşenleri arasında karbon fiberler, polimer fiberler, cam fiberler ve seramik partiküller

yer almaktadır. Polimerler, biyokompozitlerde matris bileşeni olarak en sık karşılaşılan malzeme türü olmakla birlikte emilebilirlik (biyobozunabilirlik) dereceleri uygulama sahasına bağlı olarak belirlenmektedir [1, 2]. Biyokompozit malzemelere ait özellikler aşağıda irdelenmektedir:

- Biyokompozitlere duyulan ihtiyacın temelinde doku ile biyomalzeme arasındaki mekanik özellik uyumsuzluğu bulunmaktadır. “Metalik Biyomalzemeler” başlığı altında ele alındığı gibi implant malzemesinin dokuya göre çok daha sert olması, uygulanan yükün doku ile malzeme arasında eşit oranda dağılmamasına bağlı olarak sorunlara neden olmaktadır. Biyoseramik malzemelerde de benzer bir problemle karşılaşıldığından her ne kadar polimerik biyomalzemeler dikkate alınsa da bu seçenek elenmektedir. Şöyle ki polimerik biyomalzemeler, biyoseramiklere ve metalik biyomalzemelere nazaran daha düşük bir elastisite modülü ve sürtünme katsayısı değerine sahip oldukları halde çok hızlı bir şekilde aşınma gösterdikleri için tercih edilememektedir. Aşınma sonucu ortaya çıkan artıklar, vücutta zararlı doku-malzeme reaksiyonlarına sebebiyet verebileceğinden tehlikeli bir durum oluşturmaktadır. Tüm bu unsurlar göz önüne alındığında biyokompozit malzemeler, çok yönlü birer alternatif olarak vücut kullanımına sunulmaktadır [1, 4].
- Biyokompozit malzemelerin tercih edilebilirliklerini kısıtlayan en önemli faktör maliyet olarak belirtilebilmektedir. Söz konusu bu malzemelerin üretimi için kullanılan teknikler, daha farklı yöntemlerin geliştirilmesi için yapılmakta olan araştırmalar, faydalanılan teçhizat ve sistemler ürünün ekonomik sınırlar dışına çıkmasında etkili olan unsurlar olarak sayılabilmektedir. Ancak zamanla daha pratik üretim metodlarının devreye sokulmasıyla pek çok biyokompozit malzeme daha fazla uygulama alanında kendini göstermektedir [2].
- Biyokompozit malzemeler metal ve seramiklerin aşırı sertliğini, polimer malzemelerin kolay aşınabilirliğini tolare edebilme, korozyona uğramama, estetik görünme, biyoyumluluk sergileme, yüksek kırılma tokluğu ve yorulma direnci gibi avantajlar sunabilme, üretildikleri bileşenlerine (örneğin plastik) bağlı olarak hafif olabilme, manyetik alanlarının insan dokusuna yakınlığı

sayesinde ileri teşhis sistemleri ile uyumlu olabilme gibi olumlu nitelikler taşımaktadır [1].

Biyokompozit malzemelerin fonksiyon gösterdikleri alanlar aşağıda belirtilmiştir [1, 2]:

- ✓ Ortopedi cerrahisi uygulamaları (toplam kalça ve diz eklemi protez gövdeleri, parmak eklemleri, kemik yenileyici bileşenler, ortopedik kemik levhaları, kemik dolgu maddeleri, kemik kırıkları için iç ve dış sabitleştiriciler, çiviler, vidalar ve cıvatalar, protez oyukları, tendonlar ve lifler, protez kol ve bacaklar, omurga cerrahisi tedavileri)
- ✓ Ağız ve çene cerrahisi uygulamaları (diş implantları, telleri, dolguları ve köprüleri, diş estetiği tedavileri)
- ✓ Kalp-damar cerrahisi uygulamaları (damar nakilleri)
- ✓ Dermatoloji uygulamaları (yapay deri implantasyonları)

Biyoinert, biyoaktif ve biyoemilebilir olarak sınıflandırılabilen biyokompozitlerin biyomalzeme uygulamalarında en sık karşılaşılan örnekleri aşağıda sıralanmıştır [2, 18]:

- ❖ Karbon fiber takviyeli polimer matrisler (örnek: PMMA, PE, PP, epoksi reçine)
- ❖ Seramik partikül (örnek: hidroksiapatit) takviyeli polimer matrisler (örnek: PE)
- ❖ Cam fiber (örnek: biyocam) takviyeli polimer matrisler
- ❖ Polimer fiber (örnek: ultra yüksek molekül ağırlıklı PE) takviyeli polimer matrisler (örnek: PMMA)
- ❖ Karbon/grafit fiber takviyeli seramik matrisler (örnek: kalsiyum fosfat)
- ❖ Alümina takviyeli hidroksiapatit ya da hidroksiapatit takviyeli alümina
- ❖ Alümina-zirkonya-hidroksiapatit biyokompozitleri

2.1.1.4. *Biyoseramik Malzemeler*

Biyomalzeme dünyasında günümüzde giderek daha da popüler bir konuma gelen biyoseramik malzemeler, hem sentetik hem de doğal bileşenlerden elde edilebilmeleri ve sundukları mükemmel biyoyuymuluk gibi temel özellikleri doğrultusunda geniş bir kullanım alanına yayılmış vaziyettedir. Biyoseramik malzemelere yönelik bilgiler, 2.2 numaralı “Biyoseramik Malzemeler” başlığı altında detaylandırılmıştır.

2.2. BİYOSERAMİK MALZEMELER

Metaller, polimerler ve en az iki malzemenin karması olan kompozitler, biyomalzeme dünyasında kendine has bir yer edinmekteyken seramik malzemelerin bu çerçevede dışında kalması olanaksızdır. Günlük yaşantı sürdürülürken ayırımında olmadan pek çok seramik malzemedan faydalanılmaktadır. Mutfaklardaki tabak, fincan vb. eşyalar, banyolardaki lavabo, küvet gibi donanımlar seramik malzemelerin geleneksel kapsamdaki yoğun kullanım alanları olarak karşımıza çıkmaktadır. Seramik malzemeler savunma, elektronik, optik, telekomünikasyon, ulaşım, ağır sanayi gibi sektörlerde ise ileri teknoloji ürünleri statüsünde fonksiyon göstermektedir. Seramik malzemelerin özellikle 1970'lerden itibaren rol aldığı farklı bir ileri teknoloji sahası ilgi çekmeye başlamıştır: *'biyoseramikler'*.

'Zarar vermeyen aynı zamanda zarar da görmeyen' sloganı, biyoseramik malzemeleri özet olarak tanımlayan doğru bir ifadedir [2]. Biyoseramikleri cazip kılan yönlerinden biri, vücut dokuları ile çok iyi bir uyum göstermeleridir. Öyle ki en bilinen biyoseramiklerden olan hidroksiapatit (HA), insan ve hayvan kemikleri ile dişlerinde doğal bir bileşen olarak zaten yer almaktadır. Dolayısıyla bu tip malzemelerin biyomedikal amaçlar için kullanımı, hem daha güvenli hem de vücut dokularıyla kaynaşma bakımından daha etkili olmaktadır. Sığır kemikleri, yumurta kabukları, midye kabukları, balık kılçıkları, deniz kestaneleri, mercan kayalıkları gibi doğal kaynaklardan da elde edilebilir olması, biyoseramik malzemelere ayrı bir değer katmaktadır. Ayrıca mukavemet, sertlik, aşınma direnci gibi mekanik özellikler açısından biyoseramik malzemelerin sunduğu olanaklar tatmin edicidir. Biyoseramik malzemelerin gevreklik, düşük kırılma tokluğu gibi olumsuz yönleri de uygulama alanı ve malzeme özellikleri dikkate alınarak metaller ve polimerlerle birer kompozit yapı oluşturmak suretiyle tolare edilebilmektedir. Kompozit yapılar oluşturmanın yanısıra biyoseramik malzemelerden metal substrat üzerine kaplama şeklinde faydalanılması da sık rastlanılan çalışmalardandır [12].

Bir biyomalzemedan beklenen gerekliliklerin başında gelen biyoyumluluğun dışında mekanik dayanım şartını da taşıması sayesinde klinik uygulamalarda başarılı bir profile

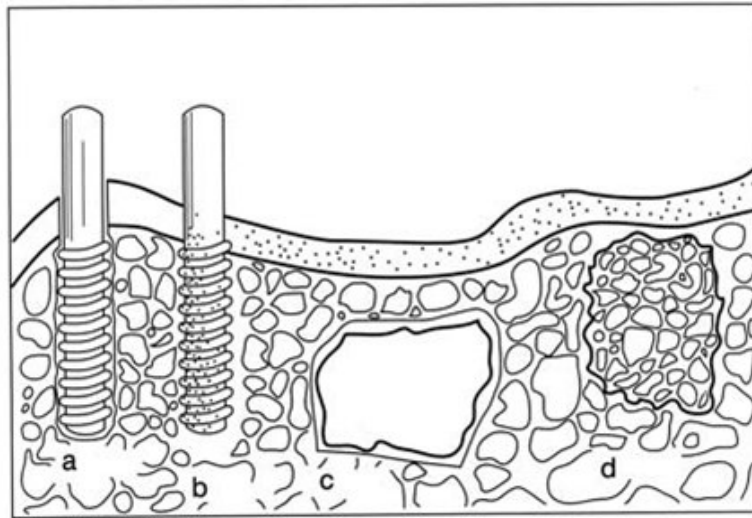
sahip olan biyoseramik malzemelerin ayrıntılı olarak incelenebilmesi adına öncelikle seramik malzemelerin genel nitelikleri aşağıda maddeler halinde ifade edilmektedir:

- Seramik malzemeler, inorganik ve metalik olmayan bileşime sahip, atomları arasında iyonik, kovalent veya her ikisini birden bulundurabilen kompleks kristal (bazı hallerde amorf) yapılar olarak tanımlanabilmektedir [14, 20].
- Seramik malzemelerin termal genişleme katsayıları, metallere nazaran genellikle daha küçüktür ve ısı/elektrik iletiminde zayıf oldukları için ısı/elektrik yalıtım uygulamalarında kullanılabilir [20, 21].
- Seramik malzemeler, korozyon gibi kimyasal ve sürtünme gibi mekanik etkilerden ötürü oluşabilecek aşınma durumlarına karşı direnç göstermektedir.
- Gevrek dolayısıyla kırılma yapıları, seramik malzemelerin darbeye dayanımın gerekli olduğu alanlardaki fonksiyonelliklerini kısıtlamaktadır. Bu bakımdan seramik malzemeler, basma mukavemetleri iyi olmasına rağmen plastik deformasyon davranışı sergilemeksizin kırılmaktadır [1, 14].
- Seramik malzemelerin yüzey düzgünlüğü (yüzey pürüzsüzlüğü) ve ıslatılabilirlik özelliklerinin çok iyi olması, doku ile malzeme arasındaki biyolojik tepki gelişimlerinin olumlu yönde ilerlemesini sağlamaktadır [14, 18].
- Seramik malzemelerin vücut tarafından biyomalzeme olarak kabul edilebilirlikleri çok iyi olup doku ve hücre büyümesine elverişli bölgeler halinde görev yapmaktadır. Metallere göre kimyasal kararlılıklarının ve polimerlere göre aşınma dirençlerinin çok daha yüksek olması, biyomedikal uygulamalardaki kullanımlarını üst seviyelere çıkarmaktadır [14, 22].
- Üretim yöntemleri her ne kadar zorluklar içerse de uygun proses parametreleri belirlenerek gözenekli formdaki seramik malzemeler elde edilebilmekte ve söz konusu bu poröz yapılar, özellikle biyomedikal uygulamalar için yoğun talep görmektedir.

- Seramik malzemeler, pek çok kullanım yerinde olduğu gibi biyomedikal uygulama alanlarında da arzu edilen estetik görünümü sağlamaktadır [23].

2.2.1. Biyoseramik Malzemelerin Sınıflandırılması

Metallerin borür, karbür, nitrür ve oksitleri, kalsiyum fosfatik yapılar, cam-seramikler ve camlar seramik malzemelere verilebilecek bilinen örnekler olup biyomedikal hedeflerde kullanılan seramik ailesi üyelerinin özellikleri birtakım ayrıcalıklar taşımaktadır [20]. Zira biyoseramik malzemelerin elde edilmesinde rol alan elementler, periyodik tablo ile kıyaslandığı zaman küçük bir grubu oluşturmaktadır [14]. Biyomalzemelerde yapıldığı gibi biyoseramikler için de yerleştirildikleri vücut dokuları ile etkileşimlerine bağlı olarak bir sınıflandırma yapmak mümkündür. Vücut dokuları ile etkileşim, aslında biyoseramik malzemenin aktifliğini derecelendiren bir unsur olarak da düşünülebilmektedir. Biyoseramik malzemeler, temasta buldukları vücut dokuları ile üç temel tipte reaksiyon verebilmektedir: biyoinert, biyoaktif ve biyoemilebilir [12, 14, 24-27]. Söz konusu biyoseramik tiplerinin vücut içerisindeki davranışları, şematik olarak Şekil 2.8’de gösterilmiştir. Biyoseramik malzemenin türü ne olursa olsun her birinin hedefi, hasarlı dokuyu onarmak veya yerini almak suretiyle acıyı azaltma, iyileşmeyi optimum düzeyde tutma ve bu şekilde kişinin sağlığına yeniden kavuşmasını sağlamaktır.



Şekil 2.8 : Biyoseramik malzemelerin vücut dokuları ile verdiği tepki tipleri: (a) biyoinert, (b) biyoaktif, (c) yüzey aktif, (d) biyoemilebilir seramik malzeme [24].

2.2.1.1. Biyoinert Seramikler

Yaklaşık 40 yıllık bir klinik araştırma-uygulama geçmişine sahip olan biyoinert seramiklerin kemik sabitleştirme vidaları/çivileri ve kemik dolgu malzemesi olarak ilk kullanımı Japonya'da gerçekleştirilmiştir. Ortopedi cerrahisi için ilk seramik implant malzemeleri ise Boutin (Fransa) tarafından uygulamaya konulmuştur [22, 28].

Biyoinert seramik malzemelerin temelinde, vücut dokuları ile mekanik birleşme yeteneği bulunmaktadır. Zira malzeme ile doku arasında hızı son derece yavaş olduğu için herhangi bir kimyasal reaksiyon mümkün olamamakta ve bu durum da malzemeye yüksek ölçüde inertlik kazandırmaktadır [14]. Şekil 2.8 (a)'dan da görüldüğü üzere biyoinert seramik malzemelerin çevresinde vücut dokuları ile temasa geçtikleri andan itibaren ipliksi bir kapsül oluşmaya başlamakta ve bu kapsül, malzemenin etrafını tamamen sarmaktadır. Söz konusu bu ipliksi kapsülün kalınlık değeri, biyoinert seramik malzemesinin türüne göre değişmektedir [23, 25]. Bu ipliksi kapsül, malzemenin doku ile iletişimini sınırlayıcı bir görev gördüğü için dokudaki büyüme hücrelerinin malzeme içerisine doğru ilerlemesiyle yeni dokunun gelişmesi zorlaşmaktadır. Ancak bu ipliksi kapsülün organizmaya karşı herhangi bir toksik etkisi bulunmamakta ve malzeme ile dokular arasında morfolojik bir sabitlenme sağlanmaktadır. Önemli biyoinert seramik malzemeleri aşağıda açıklanmıştır:

Alümina:

Alüminyum oksit (Al_2O_3) yani bilinen adı ile '*alümina*', biyoinert seramik malzemelerin en önemli temsilcisidir. Alüminanın tek kararlı fazı olan $\alpha-Al_2O_3$, '*korundum*' şeklinde adlandırılmakta ve biyomalzeme olarak yoğun bir ilgi görmektedir. Korundum doğal kristal yapısı içerisinde krom (Cr) iyonu empüriteleri içerirse '*yakut*', titanyum (Ti) iyonu emprüteleri içerirse '*safir*' ve klor (Cl) iyonu emprüteleri içerirse '*zümrüt*' ismini almaktadır. Bu empürite çeşidine göre malzemenin rengi de farklılaşmaktadır. Yakut kırmızı, safir mavi ve zümrüt yeşil renktedir [22, 29]. Şekil 2.9'da doğal korundum mineralinin görünümü verilmiştir. α -alümina hakkında sürdürülen araştırmalar; safiyeti arttırma, teorik yoğunluğa yaklaşma, daha ince taneli üretme ve daha iyi mekanik özelliklere ulaşma unsurları doğrultusunda devam etmektedir [30].

Bayer Prosesi ile alümina eldesi çeşitli adımlardan oluşmaktadır. Kaynağından çıkarılan boksit cevherleri öncelikle kırma, eleme ve öğütme gibi cevher zenginleştirme işlemlerinden geçmektedir. Zenginleşen boksit cevherleri, çözümlendirme aşamasına alınmaktadır. NaOH çözeltisinde çözümlendirme, yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı kaplar şeklinde tanımlanan otoklavlar içerisinde gerçekleştirilmektedir. Çözümlendirmeden gelen çözelti, basınç altında seyreltmeye yollanmakta ve buradan alınan çözeltiliye katı-sıvı ayrımı yapılmaktadır. Katı kısım, yıkama ve filtrasyon neticesinde kırmızı çamur olarak ayrılmaktadır. Katı-sıvı ayrımından gelen sıvı kısım yani NaAl(OH)_4 çözeltisi, filtrasyon sonrasında temiz çözelti şeklinde geri alınmaktadır. Temiz çözelti, katı Al(OH)_3 ile aşılama yapılmak suretiyle çökeltme adımından geçmenin sonrasında hidroksit katısıyla bir karışım haline gelmekte ve bu karışım yeniden filtrasyona gönderilmektedir. Sırasıyla filtrasyon ve yıkama kademelerinin neticesinde çok temiz durumdaki Al(OH)_3 katısına ulaşılmaktadır. 1200-1300 °C sıcaklıklarında kalsinasyon işlemine tabi tutulan Al(OH)_3 'den saf alümina (Al_2O_3) elde edilmektedir [33].

Bir biyomalzeme konumundaki ilk denemesi Rock tarafından 1930'lu yıllarda yapılan alümina; günümüzde yüksek sıcaklık fırınları için refrakter malzemesi, yüksek voltaj yalıtım malzemesi vb. gibi ileri mühendislik ve teknoloji kullanım sahalarında rol almaktadır. Biyomedikal açıdan bilhassa yük taşıyıcı ortopedi protezleri ve diş implantı uygulamalarında fonksiyon gösteren alüminanın özellikleri maddeler halinde aşağıda sıralanmaktadır [4, 11, 21-23, 26-28, 34-41]:

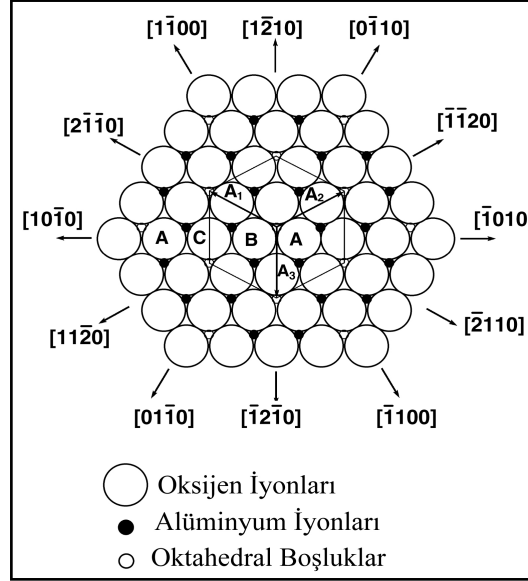
- Vücut doku ve sıvıları ile iyi biyouyumluluk (Özellikle ortopedi ve diş implantlarında yoğun olarak kullanılmaktadır.)
- Yüksek yoğunluk
- Atomlar arasında kuvvetli seramik bağların bulunduğu kristal yapısı
- Yüksek sertlik (Mohs sertlik derecesi 9'dur ve en yüksek Mohs sertlik derecesine (10) sahip olan elmas göz önünde bulundurulduğunda korundumun çizilmeye karşı gösterdiği direncin ne kadar güçlü olduğu anlaşılmaktadır.)
- Yüksek basma mukavemeti
- Yüksek elastik modül (Kemiğe göre çok daha sert olması, alüminanın çok daha fazla yükü karşılama kabiliyetini ortaya koymakta ve bu durum, özellikle genç

hastalarda kemik yapıları daha sağlam olduğu için daha uzun bir servis ömrü sunmaktadır.)

- İyi yorulma dayanımı
- Çok iyi triboloji özellikleri (yüzey düzgünlüğü ve düşük sürtünme katsayısı sayesinde yüksek aşınma direnci dolayısıyla yavaş aşınma hızı)
- Yüksek kimyasal kararlılık (kuvvetli asidik veya bazik ortamlara, korozyona karşı direnç)
- Isı ve elektrik iletkenliğinin zayıf olması (iyi bir yalıtkan)
- Yüksek ergime sıcaklığı ve düşük termal genleşme katsayısı $\alpha = \sim (9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$
- Alerjik, toksik ve kanserojen etkiler göstermeme
- Islatılabilir (hidrofilik) ve son ürün hali için kolayca hazırlanabilen yüzey (Vücut sıvıları, hidrofilik yüzeyi sorunsuzca ıslatabilmekte ve malzemenin vücut dokuları ile temasa geçtiği andan itibaren büyüme hücrelerini uyaran, harekete geçiren ve ilerlemelerini sağlayan protein gibi bileşenler, düzgün malzeme yüzeyine tutunabilmektedir.)
- Zayıf çekme mukavemeti (gevrek yapı)
- Zayıf kırılma tokluğu

Alüminanın farklı polimorfları bulunmasına rağmen kristal özellik gösteren ve bu bakımdan son derece kararlı olan tek formu korundum (α -alümina) dur. Korundumun kristal yapısı hekzagonal sıkı pakettir (HSP). Yani latis parametrelerinden a ve b (0,4758 nm) birbirine eşit olup c (1,299 nm) farklı değerdedir. Hekzagonal sıkı paket yapıda; köşelerden (12/6 = 2), alt ve üst yüzeyden (2/2 = 1) ve latisin içinden 3 adet olmak üzere toplam 6 atom bulunmaktadır. α -alüminanın kristal yapısı Şekil 2.11'de gösterilmiştir. Polimorf alüminanın kararsız yapıları ise γ -, δ -, θ -, β -, k-, x-alümina olarak bilinmektedir [37, 42, 43].

Biyomedikal amaçlı kullanılmak istenen alümina seramik malzemesinden beklenen mekanik özelliklere ait değerler, ISO (International Standarts Organization-Uluslararası Standart Organizasyonu) 6474 Standardına göre Tablo 2.2'de sunulmuştur.



Şekil 2.11 : Alüminanın hekzagonal kristal yapısı [37].

Tablo 2.2 : Biyomedikal uygulamalarda kullanılması hedeflenen alümina seramik malzemesinin taşıması gereken mekanik özelliklerin ISO 6474 Standardına göre değerleri [2, 12, 23, 26-28].

<u>Özellik</u>	<u>ISO 6474 Standardına göre sahip olması gereken değer</u>
Alümina miktarı (ağırlıkça %)	$\geq 99,50$
Yoğunluk (g/cm^3)	$\geq 3,90$
Ortalama tane boyutu (μm)	< 7
Sertlik (Vickers)	> 2000
Basma mukavemeti (MPa)	≈ 4000
Eğme mukavemeti (MPa)	≥ 400
Elastik modül (GPa)	≈ 380
Korozyon direnci ($\text{mg/m}^2.\text{gün}$) (Ringer ¹ çözeltisi içerisinde)	0,1

¹ Ringer çözeltisi, vücut sıvısında yer alan çeşitli iyonları bulundurduğu için benzer korozyon etkiye sahip ve üretilen biyomalzemenin ilk denemesinin (vücut dışı-in vitro test) malzemeyi içerisinde genel vücut sıcaklığı olan $37\text{ }^\circ\text{C}$ 'de belirli bir süre bekletmek suretiyle yapılabildiği özel çözeltilerden biridir [23, 44].

α -alümina en iyi basma dayanımını, elastikiyeti ve tribolojik özellikleri, yüksek yoğunlukta (safiyeti % 99,7'nin üzerinde) ve ortalama tane boyutu 4 μm 'den küçük olduğunda göstermektedir. Ortalama tane boyutunun artması (~ 7 μm 'ye) ile mekanik özelliklerin verimliliği düşmektedir. Alümina eldesi için takip edilen proseslerin bir parçası olan sinterleme işlemleri sırasında gerçekleşmesi muhtemel tane büyüme durumlarını önlemek amacıyla magnezyum oksit (MgO) kullanılmaktadır. '*Sinterleme katkı maddesi*' olarak tanımlanan MgO, ağırlıkça % 0,5'ten daha düşük miktarlarda katıldığı takdirde sinterleme esnasındaki tane büyümesi kontrol altına alınmaktadır. Ancak katılan sinterleme katkı maddelerinin miktarı büyük önem taşımaktadır; zira safiyetin bozulması korundumun mekanik niteliklerine ve biyouyumluluğuna olumsuz yönde etki edebilmektedir [2, 22, 23, 26-28, 40].

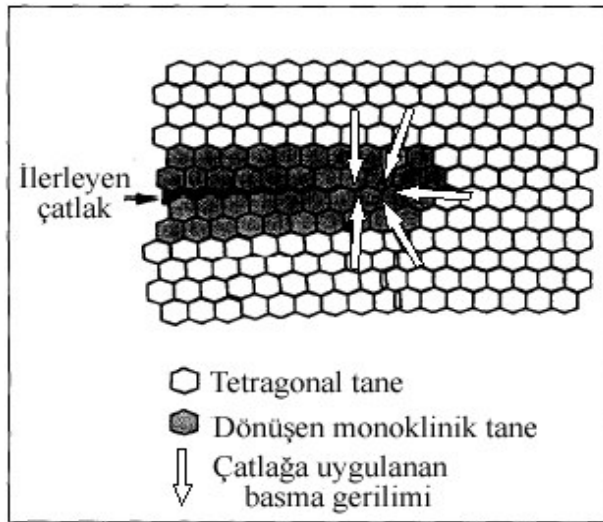
Zirkonya:

Zirkonyum oksit (ZrO_2) yani bilinen adı ile '*zirkonya*', alüminaya alternatif olarak gösterilen altın renkli bir başka biyoinert seramik malzemesidir. Zirkonyum kelimesi, Farsça altın renginde anlamını taşıyan '*zergûn*' kelimesinden türetilmiştir [22]. 1980'li yılların sonuna doğru ismini sıkça duyurmaya başlayan zirkonya, alümina ile benzer uygulamalarda kullanılmaktadır. Alüminaya göre daha düşük elastisite modülüne, basma dayanımına, kararlılığa ve daha yüksek çekme dayanımı ile kırılma tokluğuna sahiptir. Böylelikle alümina ile iyi bir kompozit yapı oluştururlar. Zirkonyanın biyomalzeme olarak en önemli uygulamaları diş ve kalça protezleridir [2, 35].

Bileşiminde radyoaktif element barındırma riski zirkonyanın biyomalzeme olarak kullanımını sınırlandırmaktadır. Zira uranyum oksit (UO_2) ile benzer struktura yani florit strukturuna sahiptir ve bu nedenle '*zirkon*' olarak adlandırılan zirkonyum silikattan (ZrSiO_4) veya monoklinik kristal yapısındaki '*baddeleyit*' minerali gibi doğal kaynaklardan üretilen zirkonyada bazen az miktar dahi olsa uranyum ve toryum radyoaktif empüriteleri kalabilmektedir. Bu duruma uranyum ile toryumun kristal yapıda zirkonyumun yerini alması yol açmaktadır. Radyoaktif elementlerden neredeyse tamamen arındırma adına her ne kadar yeni cevher zenginleştirme, saflaştırma ve üretim yöntemleri geliştiriliyor olsa da tüm bu çalışmaların zaman, ekonomik güç gerektirdiği ve yapıda çok az da olsa halen radyoaktif elementin mevcut olma ihtimali göz ardı edilmemelidir [11, 28, 38]. Radyoaktif elementlere uzun süreli maruz kalma halinin

doğuracağı olumsuz sonuçların ortadan kalkabilmesi için biyomalzeme üretiminde kullanılacak olan malzemenin bu bileşenlerden temizlenmiş olması şarttır.

Zirkonyanın monoklinik (oda sıcaklığından ~ 1100 °C'ye kadar), tetragonal (~ 1100 °C'den ~ 2372 °C'ye kadar) ve kübik (~ 2372 °C'den erime sıcaklığı olan ~ 2680 °C'ye kadar) kristal yapılarına sahip 3 polimorfu bulunmaktadır. Zirkonyanın gelişmesini tetikleyen en büyük faktör, korundumun zayıf kırılma tokluğu yüzünden arayışlara gidilmesidir. Zirkonyanın elastikiyeti korunduma göre daha iyidir ve bu durum da malzemenin kırılma tokluğunun artması anlamına gelmektedir. Diğer seramik malzemelere göre yüksek kırılma tokluğu sağlamakla birlikte iyi yorulma dayanımı da zirkonyanın olumlu yönlerindedir. Alümina implantlarda tokluk (5-6 MPa.m^{1/2}) iken tetragonal zirkonya için kırılma tokluğu (15 MPa.m^{1/2}) değerindedir. Zirkonyanın söz konusu avantajının temelinde '*dönüşüm toklaştırması mekanizması*' yer almaktadır. Zira sinterleme işlemi tamamlanıp soğuma aşamasına geçildiğinde sıcaklığın düşmesiyle birlikte zirkonya, tetragonal kristal yapısından monoklinik kristal yapısına dönüşmektedir. Kristal yapının monokliniğe dönüşümü, tane büyümesinden ötürü % 11'e ulaşan hacim artışı ile sonuçlanmaktadır. Meydana gelen bu hacim artışı, malzeme yapısında bulunan çatlakları baskılayarak kırılma enerjisini absorblamakta ve çatlakların ilerlemesine engel olmaktadır. Böylelikle çatlakların ilerleyebilmesi için fazladan enerji ihtiyacı doğmaktadır [2, 11, 22, 23, 28, 35, 38]. Şekil 2.12'de dönüşüm toklaştırması mekanizmasının şematik bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.12 : Zirkonya biyoinert seramik malzemesinde karşılaşılan dönüşüm toklaştırması mekanizmasının şematik gösterimi [28].

Zirkonyanın yüksek sıcaklık formu olan tetragonalden düşük sıcaklık formu olan monokliniğe dönüşmesi ile daha iyi kırılma tokluğu, çekme dayanımı ve elastiklik elde edilmektedir. Tetragonal kristal yapısına sahip zirkonya, daha küçük taneli ve metastabil (yarı kararlı) iken; monoklinik kristal yapısındaki zirkonya, daha büyük taneli ve kararlıdır. Daha büyük taneli bir forma dönüşme, malzeme hacminin artmasına dolayısıyla da yoğunluğunun azalmasına neden olmaktadır. Daha düşük yoğunluklu zirkonya polimorfunda malzeme bünyesindeki çatlak, basma mukavemetleri ile karşı karşıya kalmakta ve ilerlemesi bir müddet sonra durmaktadır. Çatlağın çevrenmesi ve büyümesinin engellenmesi, malzemenin kırılma tokluğunun artmasını sağlamaktadır ki bu mekanik açıdan olumlu bir gelişmedir. Zirkonyanın tetragonal kristal yapılı formu, yitriya (Y_2O_3) ile stabilize edildiği takdirde çok daha iyi kırılma tokluğu değerlerine ulaşılmaktadır. Zirkonyadan $\alpha-Al_2O_3$ ile kompozit oluşturmak suretiyle de faydalanılmaktadır. Bu şekilde çok daha uzun servis ömrüne, çok daha yüksek performans ve daha iyi kaliteye sahip biyomalzemeler üretilebilmektedir. Ancak daha önce de ifade edildiği üzere zirkonyanın son derece saf hammaddelerden elde edilmiş olması büyük önem taşımaktadır [11, 23].

2.2.1.2. Biyoaktif Seramikler

Biyoaktif seramiklerin kendini göstermesi 1970'li yılların başlarına uzanmaktadır. Larry Hench'in, 1967 yılında seramik ve cam malzemelerin bileşimlerini biyomedikal amaçlar için kullanma adına gerçekleştirdiği araştırmalar, biyoaktif seramik malzemelerin farkına varılması yolunda ilk ve diğer çalışmalara temel oluşturan adımlardır. Öyle ki biyoaktif seramiklerin keşfedilmesi, biyoaktif seramik malzemelerin yetersiz kaldığı doku ile sıkı bağlar kurabilme hususunda artık başarılı sonuçlar alınabileceğine işaret etmiştir [23].

Şekil 2.8 (b)'den de görüldüğü üzere biyoaktif seramiklerin fonksiyon prensibi, çevresini saran vücut dokuları ile direkt olarak sıkı biyokimyasal bağlar kurmaktır; dolayısıyla biyoaktif seramik malzemelerde görülen ipliksi kapsül oluşumu söz konusu değildir. İsminden de anlaşılacağı üzere biyoaktif seramik malzemelerin biyolojik aktiviteleri yüksek olduğu için doku hücreleri içerisine doğru büyüme eğilim ve yetenekleri çok iyidir. 'Osteointegrasyon' olarak tanımlanan kemik ile birleşme/bütünleşme, biyoaktif seramik malzemelerin sunduğu en önemli

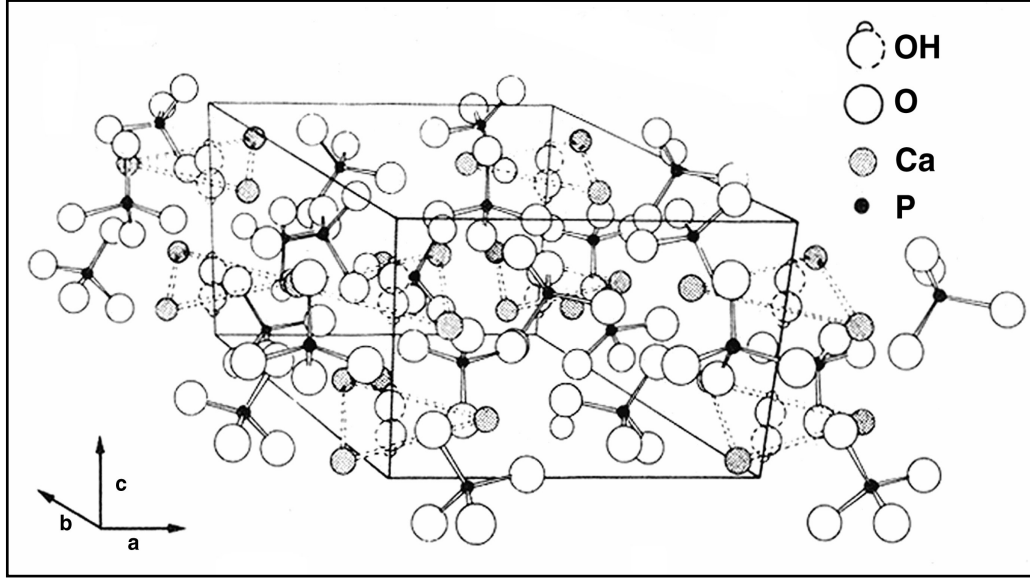
avantajlardandır. Biyoaktif malzeme ile doku arasında ipliksi kapsül mevcut olmadığından malzeme gevşek bir halde kalmamaktadır ve uygulanan gerilimleri çok daha kuvvetli bir şekilde karşılayabilmektedir [11]. Kemiği onarma, destekleme veya yenileme gibi uygulamalarda malzemenin kemik dokuları ile aktif bağlar kurarak onunla bir bütünlük oluşturabilmesi; vücudun tedaviye daha kolay cevap vermesinde ve acının azalmasında, hızlı bir şekilde verim alınabildiğinden günlük yaşantının eskisi gibi sürdürülmesinde ve mükemmel biyouyumluluk sayesinde kişiye uzun süreli rahatlık kazandırmasında etkili olmaktadır. Önemli biyoaktif seramik malzemeleri aşağıda açıklanmıştır:

Hidroksiapatit (HA):

Biyoaktif seramik malzemeler ve kalsiyum fosfatlar arasında en tanınan mineral olan hidroksiapatit (HA), ‘apatit’ bileşik ailesinin bir üyesidir ve $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ kimyasal formülüne sahiptir. İlk kez 1789 yılında Alman jeolog Abraham Gottlob Werner tarafından kullanılan apatit terimi, Latince ‘apatê’den türemiş olup ‘yanılma/aldanma’ manasını taşımaktadır. Zira apatitler, birçok formda ve renkte bulunabilmekte; dolayısıyla beril veya turmalin gibi başka mineraller ile karıştırılabilmektedir. Mohs sertlik derecesi 5 olan apatit mineralleri ailesini, benzer kristal yapısı taşıyan ve farklı bileşimlerdeki kalsiyum fosfat esaslı bileşikler oluşturmaktadır. Apatit grubunun genel kimyasal formülü $Ca_{10}(PO_4)_6(OH,F)_2$ şeklinde ifade edilmektedir. ‘Osteokondüktif” yani hücre ve doku büyümesini destekleyen bir malzeme olan hidroksiapatitin gözenekli formları kemiğin gelişip yenilenmesine yoğun formlarına göre daha fazla destek olmaktadır. Hücrelerin büyüüp dokuyu geliştirebilecekleri boşluklar sayesinde doku ile malzemenin kaynaşma aktivitesi daha hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Ayrıca vücut sıvılarının malzemeye kolayca erişebilmesi bakımından gözenekli bir yapıdan faydalanılması daha avantajlıdır. Her ne kadar poröz malzemeler, yoğun malzemelere göre mekanik açıdan genellikle daha zayıf bir performans sergilese de kompozit yapıların kullanımı bu durumun giderilmesine alternatif oluşturabilmektedir [12, 16, 23, 37, 41, 45, 46].

Hidroksiapatit, hekzagonal kristal yapısına sahiptir ve latis parametreleri (a,b: 0,9432 nm) ile (c: 0,6101 nm) değerindedir. Hidroksiapatitin kristal yapısı Şekil 2.13’te gösterilmiştir. Bileşimi bakımından ele alındığında hidroksiapatitteki ağırlıkça kalsiyum

ve fosfor yüzdeleri sırasıyla 39,84 ve 18,52'dir. Yetişkin bir bireyin kemik bileşiminde ölçüm yapıldığında kalsiyum ve fosfor yüzdelerinin sırasıyla 34,8 ve 15,2 olduğu belirlenmektedir ki bu durum, kemiğe yoğunluğunu ve mukavemetini sağlayan kalsiyum ile fosfor kaynağının hidroksiapatit olduğuna işaret etmektedir [23, 45, 47].



Şekil 2.13 : Hidroksiapatitin kristal yapısı [37].

Doğal kemik, diş kemiği ve diş minesi gibi uzuvların yapısında bulunan bir mineral olması hidroksiapatite biyolojik bir değer kazandırmaktadır. Bu nedendir ki hidroksiapatitin üretimi için doğal kaynaklardan (sığır kemikleri, mercan kayalıkları, fildişi, midye kabuğu, yumurta kabuğu vb.) yola çıkma fikri üzerinde uğraş verilmekte ve çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Ancak 'biyolojik apatit' olarak adlandırılan bu malzemelerden elde edilen hidroksiapatit, stokiyometrik değildir ve yapısında kalsiyum eksikliği mevcuttur. Kalsiyumun yerine karbonat grubu (CO_3^{2-}) yer almaktadır. Bu tip apatitlere 'karbohidroksiapatit veya karbonat apatitleri' adı verilmektedir. Mineral ismi 'dahlit' olarak bilinen karbohidroksiapatitin kimyasal formülü $(\text{Ca},\text{Mg},\text{Na})_{10}(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_6(\text{OH})_2$ şeklinde belirtilmektedir ve kristal yapısında iyon yer değiştirmelerinin (özellikle de CO_3^{2-}) yol açtığı latis hataları bulunmaktadır. Bahsedilen latis hataları, kristalliği azaltmakta ve malzemenin kararlılığını zayıflatarak emilimi/çözünme eğilimini arttırmaktadır. Ayrıca farklı yöntemler kullanılarak sentetik hidroksiapatit eldesi de günümüzde ticari olarak yoğun bir şekilde sürmektedir. En

önemli üretim biçimlerinden biri de sol-jel yöntemidir. Ticari hidroksiapatitin kristallliği ve kararlılığı stokiyometrik olmasından ötürü çok daha iyidir [14, 23, 45, 46, 48-50].

Kalsiyum fosfat ailesinin üyeleri, Tablo 2.3'te azalan kalsiyum/fosfor (Ca/P) molar oranlarına göre sıralanmıştır. (Ca/P) molar oran parametresi, mineralin biyomalzeme olarak kullanılma sınırları konusunda belirleyici bir rol üstlenmektedir. Biyomalzeme uygulamaları için (Ca/P) molar oranının en az (1/1) olması gerekmektedir. (Ca/P) molar oranı (1/1)'den düşük olan kalsiyum fosfat mineralleri, biyomalzeme olarak kullanıma uygun değildir. Zira (Ca/P) molar oranı, (1/1)'den düşük olduğu takdirde asitlik derecesi ve kalsiyum fosfat mineralinin çözünme eğilimi artmaktadır. (Ca/P) molar oranı (1/1)'in üzerinde ise asidite ve ona bağlı olarak çözünme eğilimi azalmaktadır. Stokiyometrik hidroksiapatitin (Ca/P) molar oranı 1,67 olup ideal değerdir ve bir tepe noktası olarak düşünülebilmektedir. Hidroksiapatit en iyi mukavemete, çözünme direncine ve kristallğe (Ca/P) molar oranı 1,67 iken ulaşmaktadır. Hidroksiapatit, vücut sıvısının korozif, değişken pH'lı etkilerine karşı en kararlı kalsiyum fosfat fazıdır. Ancak bu noktada hidroksiapatitin stokiyometrik olması önem kazanmaktadır. Hidroksiapatitin vücut sıvılarındaki stabilitesi, (Ca/P) molar oranı ile doğrudan bağlantılıdır. (Ca/P) molar oranı 1,67'nin altında ve üzerinde olduğu takdirde hidroksiapatitin mukavemeti düşmekte ve yapı, vücut sıvılarında çözünme davranışı göstermektedir. (Ca/P) molar oranı düştükçe kalsiyum fosfatların hem çözünürlüğü hem de hidroliz hızı artmaktadır. Hidroksiapatitin (Ca/P) molar oranı 1,67'nin altında olduğu zaman trikalsiyum fosfat (TCP) fazına dönüşme eğilimi söz konusu olmaktadır. (Ca/P) molar oranı 1,5 olan trikalsiyum fosfat fazının kararlılığı hidroksiapatite göre çok daha zayıftır ve vücut sıvılarının agresif ortam koşullarına direnç gösteremeyerek çözünmektedir ki bu özelliği onun biyoemilebilir bir malzeme olmasını sağlamaktadır. Hidroksiapatitin sulu ortamlarda 4,2-8,0 pH aralığında kararlı kaldığı bilinmektedir ve bu durum, pH değeri temasta bulunduğu dokulara göre değişebilen vücut sıvıları için dayanıklı bir kalsiyum fosfat minerali olduğuna işaret etmektedir. Apatit grubu bileşiklerin vücut sıvıları içerisindeki çözünürlükleri en yüksekten en aza doğru şu şekilde sıralanabilmektedir:



TTCP, tetrakalsiyum fosfat fazını temsil etmekte olup hidroksiapatit mineralinin dekompozisyonu sonucu trikalsiyum fosfat fazı ile birlikte oluşan diğer bir üründür.

ACP, amorf kalsiyum fosfat fazını ifade etmektedir. α -TCP ve β -TCP fazları, trikalsiyum fosfat mineralinin farklı sıcaklıklarda kararlı olan polimorflarıdır [2, 4, 12, 23, 25, 37, 45, 47, 51, 52].

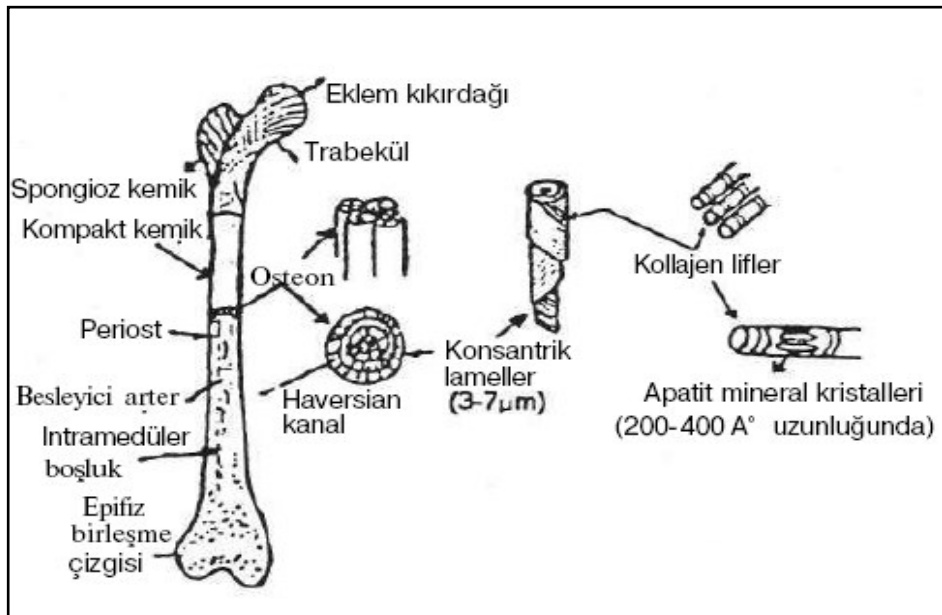
Tablo 2.3 : Azalan kalsiyum/fosfor molar oranlarına göre kalsiyum fosfat mineralleri [14, 53].

<u>Mineralin Adı ve Kısaltması</u>	<u>Mineralin Kimyasal Formülü</u>	<u>Mineraldeki (Ca/P) Molar Oranı</u>
Tetrakalsiyum Fosfat (TTCP veya TetCP)	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ ' <i>Hilgenstockite</i> '	2,0
Hidroksiapatit (HA veya OHAP)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Florapatit (FA veya FAp)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1,67
Kalsiyum Eksikli Hidroksiapatit (CDHA)	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ $0 < x < 1$	1,50-1,67
Amorf Kalsiyum Fosfat (ACP)	$\text{Ca}_{10-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,2-2,2
α -Trikalsiyum Fosfat (α -TCP)	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
β -Trikalsiyum Fosfat (β -TCP)	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ' <i>Whitlockite</i> '	1,5
Oktakalsiyum Fosfat (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Dikalsiyum Fosfat (DCP)	$\text{CaH}(\text{PO}_4)$ ' <i>Monetite</i> '	1,0
Dikalsiyum Fosfat Dihidrat (DCPD)	$\text{CaH}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ' <i>Brushite</i> '	1,0
Kalsiyum Pirofosfat (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,0
Kalsiyum Pirofosfat Dihidrat (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Heptakalsiyum Fosfat (HCP)	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	0,7
Monokalsiyum Fosfat Monohidrat (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5
Kalsiyum Metafosfat (CMP)	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,5

Hidroksiapatitin hem kimyasal hem de kristalografik açıdan doğal insan kemiği ve diş minesine uyumlu olması, onun çok daha güvenli ve verimli bir şekilde fonksiyon göstermesini sağlamaktadır. Kemiğin bileşimi açısından incelendiğinde üç temel bileşenden oluştuğu belirlenmekte ve kompozit malzemelere ne kadar güzel bir örnek olduğu görülmektedir:

- 1) Kalsiyum fosfatik fazlar (% 69)
- 2) Kollajen (% 20)
- 3) Su (% 9)

Kemikte, bahsedilen bileşenlerin yanısıra protein, polisakkarit ve yağlar ile birlikte Mg^{+2} , CO_3^{-2} , OH^- , Cl^- , F^- iyonlarına da rastlanılmaktadır. Kemik yapısının ayrıntılarıyla ele alındığı Şekil 2.14'ten de incelenebildiği üzere doğal kemik, paralel konumdaki kollajen lifler içerisinde dağılmış durumda olan iğnesel formdaki apatit kristallerinden oluşmaktadır. İnsan vücudunda en bol bulunan ve fibröz bir protein çeşidi olan kollajen, kemiğin organik; hidroksiapatit kristalleri ise kemiğin inorganik fazıdır. İlk olarak 1926'da De Jong'un gerçekleştirdiği kemiğin x-ışını difraksiyon (XRD) analizi neticesinde kemikte temel mineral bileşeni olarak apatit kristallerinin var olduğu gözlemlenmiştir. Apatit kristallerini bünyesinde en fazla bulunduran (% 97) diş minesidir ve bu durum ona vücudun en sert uzuvlarından biri olma özelliğini kazandırmaktadır [2, 16, 18, 21, 24, 47].

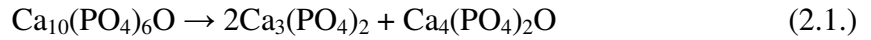


Şekil 2.14 : Kemiğin yapısı [8].

Hidroksiapatit biyoaktif seramik malzemesinin özellikleri aşağıda maddeler halinde sıralanmaktadır [2, 21, 23, 25, 27, 37, 53]:

- İyonik bir karakter sergileyen hidroksiapatitin kimyasal formülünde yer alan iyonlar, yerlerini farklı iyonlara kolayca bırakabilmektedir. Örneğin (OH)⁻ iyon grubu ile F⁻ iyonunun yer değiştirmesi sonucu florapatit fazı ortaya çıkmaktadır. Benzer yer değişimleri, Mg⁺² ile Ca⁺² iyonları veya (CO₃)⁻² ile (PO₄)⁻³ iyon grupları arasında gerçekleşebilmektedir. Böylelikle kristal yapısı, kararlılık, çözünebilirlik, termal stabilite gibi özelliklerde değişim meydana gelmektedir.
- Yüksek derecede biyoaktiflik hidroksiapatitin göze çarpan en önemli niteliği olarak ifade edilebilmektedir. Vücuda yerleştirilen malzemenin etrafında ipliksi kapsül oluşumu yerine yalnızca malzeme-doku arayüzeyi meydana gelmektedir ve bu arayüzeyde malzeme ile doku (kemik) arasında kurulan biyokimyasal bağlar dikkat çekmektedir.
- Gevrek yapısından ötürü hidroksiapatitin kırılğan bir karakter taşıması, yüke dayanım gerektiren uygulamalarda tek başına kullanımını kısıtlamaktadır. Dolayısıyla genellikle yüke maruz kalmayan küçük implantlar veya az miktarda yük uygulanan poröz implantlar halinde, dolgu malzemesi olarak, kaplama şeklinde ya da toz formda fonksiyon göstermesi mümkün olmaktadır. Hidroksiapatit, kendisine mukavemet sağlayacak bir bileşenin desteği ile kompozit malzemelerde de yer alabilmektedir.
- Hidroksiapatitin gözenekli yapılar halinde kullanılması yaygın bir uygulamadır. Gözeneklilik makro (por çapı > 100 µm) ve mikro (por çapı < 10 µm) ölçeklerde olabilmektedir. Porozite, yüzey alanını arttırarak kemik hücresi gelişimi için daha fazla alan sağlamaktadır. Böylece yeni hücrelerin malzemeye adhezyonu ve vücut sıvılarının dolaşımı kolaylaşmaktadır ancak gözenekli yapıların mekanik etkilere karşı mukavemeti yoğun yapılara göre daha zayıftır.
- Hidroksiapatitin belirli bir yoğunluk ve mukavemet kazanabilmesi için sinterlenmesi, 950-1300 °C sıcaklık aralığında olmaktadır. ~ 1300 °C'den itibaren hidroksiapatit kararlılığını yitirerek dekompoze olmaya eğilim göstermektedir. Sinterleme sıcaklığının 1300 °C'nin üzerinde olduğu durumlarda hidroksiapatit parçalanmaktadır. Sinterleme sıcaklığının gereken değerden daha yüksek olması, tane büyümesine dolayısıyla da mukavemet düşüşüne sebebiyet

vermektedir. Sinterleme sıcaklığı düştükçe hidroksiapatitin termal kararlılığı iyileşmekte, tane boyutu küçüldüğü için de mikroporozite miktarı, yüzey alanı, yoğunluğu ve mekanik mukavemeti daha yüksek olan yapılar elde edilmektedir. Hidroksiapatitin stokiometrik olmaması da daha düşük sinterleme sıcaklıklarında kararlılığını kaybetmesine ve dekompoze olmasına yol açabilmektedir. (Ca/P) molar oranı 1,67 olan hidroksiapatit fazının 1300 °C gibi yüksek sinterleme sıcaklıklarında dahi termal kararlılığını koruyarak yoğunlaşma prosesine devam etmesi mümkündür. Ayrıca sistemde hidroksiapatit ile birlikte yer alan yabancı bileşenler de hidroksiapatitin dekompoze olma sıcaklığını düşürürerek parçalanmayı hızlandırıcı bir etkide bulunabilmektedir [11, 37, 47, 49, 53]. Hidroksiapatit, dekompoze olmaya başladığında öncelikle bünyesindeki su uzaklaşmakta ve ‘oksiapatit’ ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$) halini almaktadır. Oksiapatitin parçalanması sonucunda gerçekleşen trikalsiyum fosfat ve tetrakalsiyum fosfat fazlarının oluşum reaksiyonu ise eşitlik 2.1’de verildiği gibidir:



Parçalanma aşamalarının devamında tetra ve trikalsiyum fosfat fazlarının her ikisi de kalsiyum oksit (CaO) ve fosfor pentaoksit (P_2O_5) bileşiklerine ayrılmaktadır [11].

- Pek çok seramik malzemesine göre daha büyük bir termal genişleme katsayısına ($\alpha = 16,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) sahiptir. Bu bakımdan kompozit yapılarda hidroksiapatit ile diğer bileşenin termal genişleme katsayısı değerleri arasında fark olması, malzemede gerilimler yaratarak çatlaklara sebebiyet verebileceğinden söz konusu bileşenlerin miktarı, ısıl işlem süresi, sıcaklığı gibi parametreler önem kazanmaktadır.
- Hidroksiapatitin elektriksel özellikleri hakkında yüzeyi negatif yüklenmiş olanların kemik ve doku büyümesini hızlandırdığı; yüzeyi pozitif yüklenmiş olanların ise yavaşlattığı belirtilmektedir.
- Hidroksiapatit, asidik çözeltilerde çözünürken bazik çözeltilerde çözünmemektedir. Suda ise kısmen çözünme göstermektedir. Vücut sıvısı da içerdiği proteinler, enzimler, yağlar, polisakkaritler, çözülmüş iyonlar vb. diğer

organik ile inorganik bileşenlerinden ve pH etkeninden ötürü hidroksiapatit için çözücü bir ortam sunmaktadır. Ancak sinterlenmiş hidroksiapatitin mukavemeti arttığından çözünmeye karşı direnci daha iyidir ve vücut içerisinde çözünmesi, dokular ve vücut sıvıları ile etkileşimine, yüzey düzgünlüğüne, partikül boyutlarına dolayısıyla yüzey alanına bağlı olarak daha kontrollü bir hızla gerçekleşmektedir.

- Estetik görünümü, hidroksiapatitin ağız ve çene cerrahisinde yoğun olarak tercih edilmesindeki etkenlerden biridir.

Hidroksiapatit biyoaktif seramik malzemesinin yoğun formuna ait mekanik özellikler Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4 : Hidroksiapatitin yoğun formuna ait mekanik özellikler [2].

<u>Özellik</u>	<u>Hidroksiapatitte Karşılık Gelen Değer</u>
Teorik yoğunluk (g/cm^3)	3,156
Sertlik (Vickers)	500-800
Sertlik (Knoop)	2000-3500
Çekme mukavemeti (MPa)	40-100
Basma mukavemeti (MPa)	100-900
Eğme mukavemeti (MPa)	20-80
Elastik modül (GPa)	70-120
Kırılma tokluğu ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	~ 1

Hidroksiapatit, sentetik yöntemlerle veya doğal kaynaklardan yola çıkılarak elde edilebilmektedir. Hidroksiapatit üretimi için kullanılan metodlar; çöktürme, katı hal reaksiyonları, sol-jel teknolojisi, hidrotermal yöntemler, emülsiyon ve mikroemülsiyon teknikleri, mekanokimyasal reaksiyonlar, mekanokimyasal ve hidrotermal reaksiyonların kombinasyonu, ultrasonik olarak desteklenen reaksiyonlar şeklinde sıralanabilmektedir. Söz konusu bu metodların dışında giderek daha fazla işlerlik kazanmakta olan bir yol da sığır kemikleri, yumurta kabukları, fildişi, mercan

kayalıkları, balık kılçıkları, deniz kestaneleri, midye kabukları, diş minesi gibi doğal kaynaklardan hidroksiapatit üretiminin yapılmasıdır. Sayılan tüm bu malzemeler, doğal birer kalsiyum deposu olmakla birlikte; kemik ve diş minesi dışındaki kaynakların ancak fosfat bileşikleriyle reaksiyonu sonucunda hidroksiapatit fazına ulaşabilmektedir. Kemik ve diş minelerinde ise organik ve inorganik fazı birbirinden ayırmak suretiyle doğrudan hidroksiapatit fazı elde edilebilmektedir [45, 54-56]. Hidroksiapatitin doğal orijinlerden sağlanmasına yönelik çalışmalardan birkaç örnek aşağıda özet halinde sunulmaktadır:

Lee ve Oh [57], yumurta kabuğu ve fosforik asit kullanarak kalsiyum fosfat biyoseramikleri (hidroksiapatit ile trikalsiyum fosfat) üretmişlerdir. Bu amaç doğrultusunda; yıkanmış yumurta kabuklarını hava atmosferinde 1000 °C'ye kadar varan farklı sıcaklıklarda kalsine etmişlerdir. Kalsine olmuş yumurta kabuklarını topaklanmalarını engellemek ve homojen bir karışım sağlamak adına öğüttükten sonra fosforik asit ile belirli oranlarda karıştırmışlardır. 90-100 °C sıcaklıklarında kuruttukları karışımlara farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulamışlardır. Gerçekleştirdikleri karakterizasyon analizlerinin sonuçlarına göre başlangıçtaki yumurta kabukları CaCO_3 ; kalsine edilmiş yumurta kabukları ise CaO fazındadır. Kalsine edilmiş yumurta kabukları ile fosforik asitin karışımdaki oranlarının kalsiyum fosfat tozlarının kristalliği üzerinde etkili olduğunu belirlemişlerdir. Zira 900 °C'de, ağırlıkça karışım oranı (1:1,1) (kalsine edilmiş yumurta kabuğu:fosforik asit) olduğu takdirde hidroksiapatit fazını; ağırlıkça karışım oranları (1:1,3) ve (1:1,5) olduğu zaman ise β -trikalsiyum fosfat (β -TCP) fazını sentezleyebilmişlerdir.

Balazsi ve diğerleri [58], farklı karışım oranlarında yumurta kabuğu ve fosforik asit kullanarak kalsiyum fosfat seramikleri üretmişlerdir. Yumurta kabuklarını 900 °C'de kalsine ettiklerinde kabukların zamanla siyahtan beyaza şeklinde bir renk değişimi geçirdiğini gözlemlemişlerdir. Bu durumun kabuklardaki organik yapıların uzaklaşmasıyla ilgili olduğunu belirtmişlerdir. Kalsinasyondan çıkan yumurta kabuklarını agat havanda öğütmenin ardından fosforik asit ile karıştırarak ekzotermik bir reaksiyona sokmuşlardır. Pelet formuna getirdikleri tozları, 900 °C ve 1000 °C sıcaklıklarında 2 saat boyunca hava atmosferinde sinterlemişlerdir. Karakterizasyon analizlerinin sonucunda (asit/yumurta kabuğu) karışım oranı, öğütme zamanı ve ısıtma

işlem sıcaklığı faktörlerinin ürün özellikleri üzerinde etkisi olduğunu belirlemişlerdir. Öyle ki daha yüksek (asit/yumurta kabuğu) karışım oranları ve daha uzun öğütme süresi ile sağlanan kalsiyum fosfat yapılarının daha geniş bir spesifik yüzey alanına sahip olduğunu ifade etmişlerdir.

Gergely ve diğerleri [56], yumurta kabuklarından hidroksiapatit üretmişlerdir. Toplayıp yüzeylerini temizledikleri yumurta kabuklarını 900 °C’de hava atmosferinde kalsine etmişlerdir. Kalsinasyondan çıkan yumurta kabuklarını top değirmeni ve atritör değirmeni olmak üzere iki farklı yolla öğütmüşlerdir. Kalsine edilmiş ve öğütülmüş bu yumurta kabuklarını fosforik asit ile karıştırarak ekzotermik bir reaksiyona sokmuşlardır. Karışımları atritör değirmeninde 5 saat boyunca ve 4000 rpm’de; top değirmeninde ise 10 saat boyunca ve 350 rpm’de öğütmek suretiyle topaklanmayı engelleyerek homojen bir karışım sağlamışlardır. Öğütmenin ardından tozları 900 °C’de 2 saat boyunca hava atmosferinde ısıtma işlemi tabii tutmuşlardır. Uyguladıkları karakterizasyon analizlerinin sonucunda, atritör değirmeninde öğütme ile nano boyutta ve homojen tanelerin; top değirmeninde öğütme ile mikroboyutta ve birbirine yapışmış haldeki kaba tanelerin elde edildiğini belirlemişlerdir.

İpekoğlu ve diğerleri [54], dana femurundan farklı yöntemleri takip ederek hidroksiapatit üretmişlerdir. Bu farklı yöntemler arasında dana femurlarını NaOH ile deproteinize etme ve kalsinasyon işlemi uygulama ile dana femurlarına yalnızca kalsinasyon işlemi uygulama yer almaktadır. Ayrıca midye kabuklarından yola çıkarak da hidroksiapatit üretmişlerdir. Çeşitli temizleme işlemleri sonucunda hazır hale gelen bir grup dana femurunu değişik konsantrasyonlardaki NaOH çözeltilerinde farklı sıcaklıklarda bekletmiş ve daha sonra çözeltiden çıkarıp temizledikleri bu kemikleri 850 °C’de 8 saat boyunca kalsine etmişlerdir. Bir miktar dana femurunu da NaOH çözeltisi içerisinde bekletmeden doğrudan kalsinasyona tabii tutmuşlardır. Çalışmanın üçüncü kısmında ise temizleme ve 900 °C’de 2 saat süresince kalsine ederek organik yapılarından arındırma işlemlerinden geçirdikleri midye kabuklarını yüksek saflıktaki diamonyum fosfat ile reaksiyona sokmuşlardır. Gerçekleştirdikleri karakterizasyon analizleri neticesinde, kemiğin organik fazdan arındırılabilmesi için sadece kalsinasyon işlemi uygulanmasının yeterli olduğunu belirlemişlerdir. Zira NaOH çözeltisi ile deproteinize etmenin ancak yüksek konsantrasyonlarda verimli olabildiğini fakat bu

durumun da iyon değişimine ve hidroksiapatit üzerinde çözücü bir etkiye yol açtığı için tek başına kalsinasyon işleme yöneldiklerini belirtmişlerdir. Ayrıca kemikteki tüm organik fazın uzaklaştırılabilmesi için NaOH ile deproteinizasyon işleminin devamında daima kalsinasyon adımına ihtiyaç duyulduğunu da ifade etmişlerdir. Dolayısıyla tüm organik fazın elimine edilmesinde kalsinasyon yöntemi tek adım olarak fonksiyonel niteliktedir. Bu verilere ilaveten; midye kabuklarından ve kemiklerden elde ettikleri hidroksiapatit yapısında sentetik hidroksiapatitten farklı olarak CO_3^{2-} iyonunun bulunduğunu saptamışlardır.

Oktar ve diğerleri [59], sığır kemiklerinden hidroksiapatit elde etmiş ve bu ürünü '*Bovine Hidroksiapatit (BHA)*' şeklinde isimlendirmişlerdir. Sığırlardan aldıkları taze femurların (kalça kemiği) baş kısımlarını kesip ayırmışlardır. Geriye kalan uzun gövdeleri NaOH ile deproteinize etmişlerdir. Deproteinizasyondan çıkan kemik gövdelerini yıkama işleminde geçirdikten sonra 850 °C'de 4 saat boyunca hava atmosferinde kalsine etmişlerdir. Bu şekilde kemik gövdelerindeki organik yapıların uzaklaşmasını sağlamışlardır. Kalsinasyondan çıkan kemik gövdelerini küçük parçalara bölmenin ardından ortalama partikül boyutları 5-10 µm arasında olana dek top değirmeninde öğütmüşlerdir. Böylelikle uniform BHA tozlarını üretmişlerdir.

Ooi ve diğerleri [60], sığır kemiğine 400-1200 °C sıcaklıkları arasında ısıl işlem uygulayarak gözenekli hidroksiapatit elde etmişlerdir. Yetişkin bir sığıra ait femuru, yüzeyini temizledikten sonra belirli boyutlarda kesmişlerdir. Söz konusu bu kemik parçalarını 400-1200 °C arasındaki 9 farklı sıcaklık değerinde 2 saat boyunca ısıl işleme tabi tutmuşlardır. Karakterizasyon analizlerine göre; ısıl işlem sıcaklığı 400 °C, 500 °C ve 600 °C olduğunda kemikte siyah, koyu gri ve açık gri şeklinde renk değişimlerinin meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Isıl işlem sıcaklığı ≥ 700 °C olduğu zaman kemik beyaz renk almaktadır ve bu durum, kemikteki organik yapının (proteinler, kollajen, yağlar vb.) yanmak suretiyle tamamen uzaklaştığının göstergesidir. Hidroksiapatitin 1000 °C'ye kadar kararlılığını koruduğunu ancak ısıl işlem süresince dehidroksilasyonun (hidroksil gruplarının yapıdan ayrılması) devam ettiğini belirlemişlerdir. 1000 °C'nin üzerindeki ısıl işlem sıcaklıklarında, hidroksiapatitin bir kısmının β -trikalsiyum fosfat (β -TCP) fazına dekompoze olduğunu ve 1200 °C'de ise β -TCP fazının kristalliğinin arttığını ifade etmişlerdir. Genel olarak düşünülüğünde

(1100 °C ve 1200 °C ısıl işlem sıcaklıkları dışında) sıcaklık arttıkça sığır kemiğinden türetilen hidroksiapatitin kristalliğinin de arttığını belirtmişlerdir.

Biyoaktif Camlar ve Cam-Seramikler:

Biyoaktif seramikler grubu arasında yer alan biyoaktif camlar (amorflı katı malzemeler), özellikle sert vücut dokularıyla (kemikler, dişler) bağ kurma yeteneği ile SiO₂, Na₂O, CaO ve P₂O₅ esaslı bir bileşime sahip biyouyumlu yapılardır. Ayrıca biyoaktif camların bileşimlerinde MgO, Al₂O₃ de yer alabilmekte ve kimi durumlarda malzemenin bileşimine bağlı olarak yumuşak vücut dokularıyla da bağ oluşturabilmektedir. SiO₂, camsı yapılarda ağ şebekesini meydana getirerek ana iskeleti inşa eden bileşen konumundadır. Üretimi Larry Hench ve ekibinin çalışmalarıyla başlayan, ağırlıkça % 45 SiO₂, % 24,5 Na₂O, % 24,5 CaO ve % 6 P₂O₅ bileşimindeki ürünler 'biyocam' olarak adlandırılmakta ve 45S5 ile 45S5.4F gibi ticari isimlerle tanınmaktadır. 45S5 ticari isminde S, SiO₂ bileşenini; 45, SiO₂ bileşeninin ağırlıkça yüzdesini; 5 ise ağırlıkça (CaO/P₂O₅) oranını ifade etmektedir. (CaO/P₂O₅) oranının daha düşük değerlerde olması, malzemenin biyoaktifliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Zira (CaO/P₂O₅) oranının yüksek olması, biyocamların diğer camlardan farklı olan taraflarından biridir [2, 14, 24-27, 50].

Biyomedikal uygulamalarda fonksiyon gösteren 'apatit-wollastonit (A-W) cam seramiği', biyoaktif malzemeler sınıfının önemli bir üyesi olmakla birlikte tıpkı biyocamlarda olduğu gibi ortopedi ile diş implantlarında ve çene-yüz cerrahisinde kullanım alanı bulmaktadır. Kokubo ve ekibinin geliştirdiği bu yapıda; ağırlıkça % 38 oranındaki oksiflorapatit (Ca₁₀(PO₄)₆(O,F)₂) partikülleri, MgO-CaO-SiO₂ matrisi içerisinde ağırlıkça % 34 oranındaki β-wollastonit (CaO.SiO₂) ile takviye edilmektedir. A-W cam seramiklerinin eğme mukavemeti, kırılma tokluğu ve Young modülü cam-seramikler ve biyoaktif camlar arasında en yüksek değerleri taşımaktadır. Biyoaktif cam seramiklerin diğer bir üyesi olan 'Ceravital'; ağırlıkça % 40-50 SiO₂, % 30-35 CaO, % 10-50 P₂O₅ başta olmak üzere düşük miktarlarda Na₂O, MgO ve K₂O içermektedir [2, 25, 27].

2.2.1.3. Biyoemilebilir Seramikler

Şekil 2.8 (d)'den de gözlemlenebildiği üzere biyoemilebilir seramik malzemeler, vücuda yerleştirildiğinde malzeme etrafında ipliksi bir kapsül oluşumu ya da doku ile malzeme arasında bir arayüzeyin varlığı söz konusu değildir. Biyoemilebilir malzeme, zamanla yerini etrafını saran vücut dokularına bırakmaktadır. Böylelikle biyoemilebilir malzeme, dokudan ayırt edilemeyecek hale gelmektedir. Bu durum, alümina ve hidroksiapatit gibi vücut içerisine yerleştirildikten sonra hiç bozulmadan yıllarca kalabilen biyoseramik malzemeler göz önünde bulundurulduğunda bir avantaj olarak düşünülebilmektedir ki biyoemilebilir malzemenin bozunması ile kemik oluşumunun eş zamanlı olarak meydana gelmesi vücut için ideal bir olaydır. Yüksek derecede poröz bir yapıda üretildiği takdirde biyoemilebilir malzemenin emilim prosesi ayrıca bir hız kazanmaktadır. 1969 yılından beri kullanım alanı bulan biyoemilebilir seramiklerin parçalandıkları zaman vücuda zararlı bileşenler bırakmayan malzemeler olduğunu; ancak bu parçalanma sürecinin aynı zamanda malzemenin mekanik açıdan zayıflama süreci olduğunu da belirtmek gerekmektedir. Biyoemilebilir malzemelerin bozunma prosesini hızlandırıcı yönde etki eden faktörler aşağıda ifade edilmektedir [2, 12, 15, 23, 61]:

- Malzemenin tane ve kristal boyutu küçülüp dolayısıyla yüzey alanı arttıkça (Tozlar, yüzey alanının en fazla olduğu yapılar olup yoğun katı, yüzey alanının en az olduğu yapıdır ve gözenekli yapılar, yüzey alan değeri bakımından tozlar ile yoğun katı arasında yer almaktadır.)
- Malzemenin kristalliği azaldıkça ve kristal hataları arttıkça (Kalsiyum fosfat minerali yapısında iyon veya iyon grubu yer değişimleri olduğu takdirde mineralin kristal yapı özellikleri farklılaşabilmekte ve kristalliği azalabilmektedir. Bu durum, yapının kararsızlaşmasına ve çözünme eğilimi göstermesine neden olmaktadır. Mesela hidroksiapatitte CO_3^{-2} , Mg^{+2} ve Sr^{+2} iyonlarının yer alması, mineralin stabilitesini zayıflatmaktadır.)
- Malzemenin porozitesi arttıkça (Gözeneklerin çok sayıda olması, vücut sıvılarının malzeme derinliklerine hızla ilerleyebilmesine fırsat tanımaktadır.)
- Ayrıca çeşitli biyolojik etmenler de biyoemilebilirliği hızlandırabilmektedir.

Biyomilebilir malzemelerin bozunma prosesini yavaşlatıcı yönde etki eden faktörler ise şu şekilde açıklanabilmektedir [2, 23, 62]:

- Hidroksiapatit yapısında F⁻ iyonlarının yer alması (Flor iyonu, yapıya kararlılık kazandırarak çözünme kinetiğini yavaşlatmaktadır.)
- ‘Çift fazlı bileşikler’ olarak adlandırılan β -TCP/HA (veya α -TCP/HA) kombinasyonlarında β -TCP bileşeninden daha az miktarda olması, emilebilirliği azaltmaktadır. Zira β -TCP, hidroksiapatite göre çok daha hızlı bir şekilde çözünebilir bir kalsiyum fosfat mineralidir.

Trikalsiyum Fosfat (TCP):

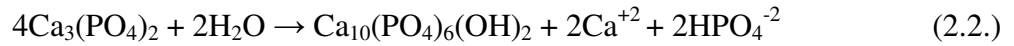
Biyomilebilir seramik malzemelerin en bilinen üyesi olan trikalsiyum fosfat (TCP), 1920’li yıllarda kemik boşluklarını doldurmak amacı ile kullanılmaktaydı. Biyomedikal uygulamalar için biyomilebilirlik özelliğinin avantaj sağladığına inanılan trikalsiyum fosfat, ((Ca,Mg)₃(PO₄)₂) genel kimyasal formülüne ve 1,5 (Ca/P) molar oranına sahiptir. Trikalsiyum fosfat, hidroksiapatit dekompoze olduğunda elde edilen ürünlerden biridir ve (Ca/P) molar oranının 1,5 olması nedeniyle hidroksiapatite göre çok daha kolay bir şekilde bozunabilmekte bir başka deyişle vücut tarafından seri bir şekilde emilebilmektedir. Trikalsiyum fosfat, hidroksiapatite göre daha düşük bir mukavemete sahiptir ve bu durumun temelinde yine azalan (Ca/P) molar oranı yer almaktadır [11, 23, 25, 30]. Trikalsiyum fosfat, hidroksiapatit fazı ile beraber bulunduğu ortamlarda da biyolojik çözünmeyi hızlandırıcı etkisini göstermektedir. Hidroksiapatitin trikalsiyum fosfata dönüşme eğiliminin; sisteme dahil olan yabancı maddelerin varlığı, yüksek sinterleme sıcaklıkları (~ 1300 °C’nin üzerinde) gibi sebeplere bağlı olarak arttığı belirtilebilmektedir [47, 49].

Trikalsiyum fosfatın 4 adet polimorfu bulunmaktadır. Söz konusu polimorflar aşağıda kısaca açıklanmıştır [12, 23, 25, 26, 48]:

1. β -TCP: Trikalsiyum fosfatın düşük sıcaklık formu (< 1300 °C) olan bu faz, β -Ca₃(PO₄)₂ kimyasal formülü ile tanımlanmaktadır. Yapısal benzerliğinden ötürü ‘Whitlockite’ mineral ismiyle de anılan β -TCP, hegzagonal kristal yapısına sahiptir. Whitlockite minerali, çok az yüzdelerde Fe, Mn ve Mg gibi empüriteler içermektedir.

2. β^I -TCP: β^I -Ca₃(PO₄)₂ kimyasal formülü ile tanımlanan ve yüksek basınç altında kararlı olan bir fazdır.
3. α -TCP: Trikalsiyum fosfatın yüksek sıcaklık formu (> 1300 °C) olan bu faz, α -Ca₃(PO₄)₂ kimyasal formülü ile tanımlanmakta olup ortorombik kristal yapısına sahiptir.
4. α^I -TCP: α^I -Ca₃(PO₄)₂ kimyasal formülü ile tanımlanmakta olup 1470 °C'nin üzerinde kararlı olan bir fazdır ve monoklinik kristal yapısına sahiptir.

Trikalsiyum fosfat fazı, vücut içerisinde iken su veya vücut sıvıları ile etkileşime girerek hidroksiapatit oluşturmaktadır. Böylece trikalsiyum fosfatın çözünürlük derecesi, hidroksiapatite yaklaştığı için sistemin pH'ı düşmektedir. Bu şekilde trikalsiyum fosfatın çözünürlüğü artmakta ve emilim de hızlanmaktadır. Vücut sıvısı içerisinde yer alan trikalsiyum fosfat oluşumu, eşitlik 2.2'de ifade edildiği gibidir. Atmosferde suyun var olmadığı ortamlarda trikalsiyum fosfat, kararlı faz olarak kalmaktadır [27, 38, 48].

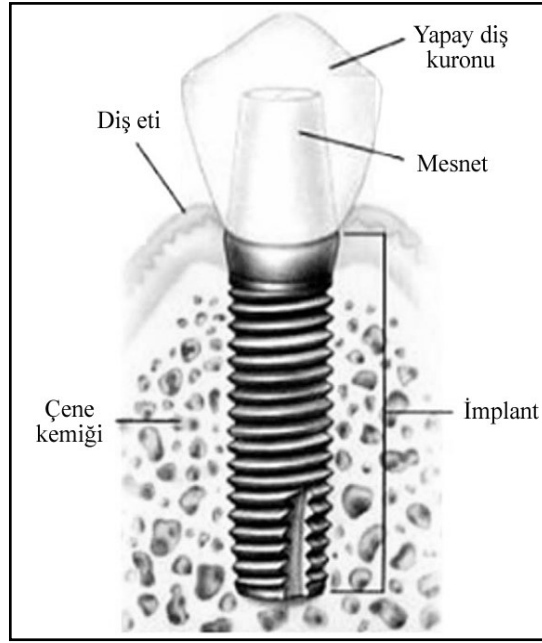


Biyoaktif hidroksiapatit ile biyoemilebilir α veya β -trikalsiyum fosfat seramik malzemelerinin birlikteliğinden meydana gelen '*biphasic*' yani '*çift fazlı*' kalsiyum fosfat yapıları, biyobozunmanın daha yavaş olarak gerçekleşmesinin hedeflendiği kimi biyomalzeme uygulamaları için fonksiyonel bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Bahsedilen kalsiyum fosfat karışımlarının kararlılığı, yapıya katılan α veya β -TCP fazının miktarına bağlıdır. Zira trikalsiyum fosfat miktarının hidroksiapatitten daha fazla olduğu durumlarda biyoçözünürlük hızı daha yüksek olmaktadır. Hidroksiapatitin daha fazla olduğu hallerde ise karışımın stabilitesi daha iyidir. Ancak α -TCP ile β -TCP fazları kıyaslandığında α -TCP'nin β -TCP'ye göre yeni kemik oluşumunda biyolojik açıdan çok daha etkin olduğu tespit edilmiştir. Çift fazlı kalsiyum fosfat malzemelerinde, trikalsiyum fosfat fazının biyoemilebilirliği hidroksiapatitin biyoaktifliği ile dengelenmektedir [53, 62].

2.2.2. Biyoseramik Malzemelerin Uygulama Alanları

Biyoinert seramik malzemelerin fonksiyon gösterdiği alanlar aşağıda maddeler halinde sıralanmaktadır [2, 12, 22-24, 26, 27, 37, 38, 40]:

- ✓ Ortopedi uygulamaları (toplam kalça ve diz protezleri, omuz, dirsek, bilek eklemi implantları, kemik sabitleştirici vidalar, orta kulakta yer alan küçük kemiklerin onarımı ve yenilenmesi, kafatası cerrahisi, omurga ara halkaları ve ekstansörleri (gerici/açıcı), kol kemiği uçları)
- ✓ Ağız ve çene cerrahisi uygulamaları (diş implantları, çene ve yüz estetikleri, üst ve alt çene kemiklerinin onarımı ve yenilenmesi, diş kökü implantları) Şekil 2.15'te tipik bir diş implantının yapısı gösterilmiştir.
- ✓ Oftalmoloji uygulamaları (orbital çerperler, kornea yenilenmesi)



Şekil 2.15 : Bir diş implantının yapısı [18].

Biyoaktif seramik malzemelerin fonksiyon gösterdiği alanlar aşağıda maddeler halinde sıralanmaktadır [2, 18, 23, 25, 26, 45, 46]:

- ✓ Ortopedi uygulamaları (kemik kusurlarının iyileştirilmesi, kemikler için dolgu malzemeleri, kırık tedavileri, toplam eklem implantları, kafatası kemiklerinin onarımı, omurga cerrahisi, omurga dolgu malzemeleri, orta kulakta yer alan küçük kemiklerin onarımı ve yenilenmesi)

- ✓ Ağız ve çene cerrahisi uygulamaları (çene ve yüz estetikleri, çene kemiklerinin onarımı ve yenilenmesi, periodontal kusurların düzeltilmesi, diş kökü implantları, diş dolguları, diş kaplamaları)
- ✓ Oftalmoloji uygulamaları (göz implantları, göz küreleri)
- ✓ İlaç salımı/dağıtım sistemleri (çeşitli antibiyotikler, aşılar, kanser tedavisi için özel ilaçlar)
- ✓ Protein ve DNA salımı sistemleri

Biyomimetik seramik malzemelerin fonksiyon gösterdiği alanlar aşağıda maddeler halinde sıralanmaktadır [12, 23, 26, 27]:

- ✓ Ortopedi uygulamaları (kemik boşlukları için 'geçici' dolgu malzemesi, kemik kusurlarının iyileştirilmesi ve yenileme çalışmaları, tendon ve kıkırdakların onarımı, eklem implantları)
- ✓ Ağız ve çene cerrahisi uygulamaları (periodontal yani diş etrafını saran dokudaki rahatsızlıkların iyileştirilmesi, periodontal oyuklar ve aşınmalar için dolgu malzemesi, dişler için biyolojik dolgu malzemeleri, diş kökü implantları, çene ve yüz estetikleri)
- ✓ Kalp ve damar cerrahisi uygulamaları (kalp damarlarının ve sinir fiberlerinin onarımı)

2.3. SOL-JEL YÖNTEMİ

Biyoseramik malzeme üretiminde tercihi giderek artan 'yaş kimyasal yöntem'lerden biri olan 'sol-jel teknolojisi', ismini 'solution' (çözelti) ve 'gelation' (jelleşme) kelimelerinin kısaltmalarından almaktadır. Tarihin eski dönemlerinde (yaklaşık 17.000 yıl öncesi) sol-jel metodunun temellerini çağrıştıran deneysel yaklaşımlar kaydedilmiştir. 1845'te Ebelmen'in ilk silikon alkoksitleri –sol-jel ile sentezlenmiş silika– hazırlaması ve 1960'lı yılların başlarında düz cam üzerine sol-jel kaplamaların ticari olarak ilk kez üretimi sol-jel biliminin gelişimi bakımından önemli adımlardır. Ancak sol-jel bilimi açısından atılımlar, özellikle son 20 yılda büyük hız kazanmıştır. Sol-jel yöntemini araştırmaya ve uygulamaya yönelik çalışmalar, hem akademik topluluklar hem de sanayi kolları tarafından çok yönlü bir şekilde sürdürülmekte olup konuyla ilgili sempozyumlar, kongreler ve fuarlar düzenlenmektedir. Bilim insanlarınc

sol-jel metodunda kullanılan hammaddeler, sol-jel teknolojisinin avantaj ve dezavantajları, sol-jel yöntemi ile elde edilen ürünler ve bu ürünlerin fonksiyon gösterdiği sahalar, sol-jel prosesine etki eden parametreler, sol-jel metodu ile optimum faydayı sağlama amacıyla öne sürülen çözümler gibi başlıklar altında irdelenmeye devam edilen bu kimyasal yol, gelecekte de pek çok ileri teknoloji taleplerine karşılık verecek kapasiteye sahiptir [63-65]. Sol-jel yönteminin giderek daha da popüler bir hale gelmesinde etkili olan en önemli faktörlerden biri de sunduğu geniş ürün yelpazesidir. Özellikle filmlere ve kaplamalara gösterilen talep giderek artmakta olup söz konusu bu ürün form çeşitliliği aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır [66]:

- toz, nanopartikül
- monolit (üç boyutlu bloklar)
- kaplama
- film
- membran
- fiber
- poröz yapılar
- nanokompozit yapılar
- hibrit yapılar
- amorf yapılar

Sol-jel yöntemiyle elde edilen ürünlerin kullanım alanları da aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır [13, 63, 66-69]:

- Optik uygulamaları (soğurucu-emici kaplamalar, UV geçişini engelleyici kaplamalar, su geçirmez/suyu kolay akıtan kaplamalar/camlar, dekoratif-estetik görünüm hedefli kaplamalar, özel mimari camları, optik sensörler, renkli-saydam dayanıklı camlar, fotokromik camlar ve kaplamalar, fiber optik malzemeler, leke tutmayan camlar, optik filtreler, renkli filmler, otomobiller için özel aynalar)
- Elektrik ve elektronik uygulamaları (iletken filmler, ferroelektrik filmler ve kaplamalar, elektrokromik filmler ve kaplamalar, katı elektrolitler, transparant iletkenler, dielektrik filmler, çok komponentli filmler, elektrod malzemeleri)

- Katalizör uygulamaları (mikrofiltreler, büyük spesifik alanlı yapılar, gözenek boyutu kontrol edilebilen yapılar, çok komponentli katalitik yapılar, porozite miktarı yüksek membranlar, ayırım sistemleri, kromatografi malzemeleri, enzimatik katalizörler)
- İleri teknoloji seramik, polimer ve cam malzemesi üretim uygulamaları (alümina, zirkonya, silika vb. seramik tozları, nanotozları veya nanokompozit tozları, optik ve iletkenlik özellikleri özel amaçlar için geliştirilmiş camlar vb.)
- Biyomedikal uygulamalar (implantlar, dolgu malzemeleri, kontakt lensler ve bazı özel oftalmoloji ürünleri, biyokatalizörler, ilaç dağıtım kapsülleri, kapsülleme sistemleri, biyosensörler, biyoaktif camlar)
- Termal uygulamalar (ısıya dirençli boyalar, cam yünü için yangından koruyucu malzemeler, köpük malzemeler, ince film arojeller, yalıtım amaçlı monolit arojeller, sıcaklık sensörleri)
- Mekanik/aşınma/pasifleştirme ve ıslatma uygulamaları (mukavemeti yüksek ve aşınmaya dayanıklı seramik malzemeler, filmler, kaplamalar ve fiberler, plastik, metal ve cam malzemeler üzerine koruyucu kaplamalar; fonksiyonel kaplamaların korunması, yarı iletkenlerin pasivasyonu; temizlenmesi kolay kaplamalar ve yüzeyler, yapışma ve çürüme önleyici kaplamalar)

Sol-jel yöntemi ile elde edilen ürünlerin yukarıda da belirtildiği üzere pek çok sahada tercih edilip fonksiyon göstermesinde prosesin sergilediği çok yönlü avantajlar etkili olmaktadır. Bahsedilen bu avantajlar aşağıda maddeler halinde anlatılmıştır [63, 65-68, 70, 71]:

- Hizmet üstünlüğü sunması ve atık bırakmadığı için çevreci bir teknoloji olması
- Çok küçük tane boyutuna (nano seviyesinde) sahip malzemelerin üretilebilmesi
- Elde edilen ürünün safiyetinin çok yüksek olması
- Moleküler düzeyde homojen bir karışımın sağlanması
- Proses parametrelerini kontrollü bir şekilde değiştirerek farklı ürün özelliklerine (film kalınlığı, por boyutları, yüzey yapısı, tane boyutu, tane şekli vb.) ulaşılabilmesi
- Prosesin uygulanabilirliğinin pratik olması ve klasik eritme prosesleriyle üretimi mümkün olmayan bileşimlerin elde edilebilmesi

- Düşük sıcaklıkta çalışılması (dolayısıyla enerji harcamalarının ve diğer enerji kayıplarının en aza indirgenmesi)
- Çeşitli formlarda (toz, monolit, fiber, amorf yapı vb.) ürün elde edilebilmesi
- Tane boyut dağılımı çok küçük böylelikle porozite miktarı yüksek malzemelerin üretilebilmesi
- Karmaşık şekilli substratların yüzeylerine kolaylıkla kaplama yapılabilmesi
- Üretim için kullanılan ekipmanların pahalı olmaması

Sol-jel teknolojisinin geliştirilmesi gereken tarafları ve kullanımını sınırlayan yönleri de dezavantajları olarak şu şekilde ifade edilebilmektedir [63, 66-68, 70]:

- İhtiyaç duyulan başlangıç malzemelerinin (hammaddelerin) pahalı ve neme karşı duyarlı olması
- Ürünlerin genellikle yüksek bir maliyetle elde edilmesi
- Üretim hızının yavaş ve dolayısıyla üretim süresinin uzun olması
- Seri üretime yönelik bir metod olmaması
- Ürün porozitesi kontrolünün zor olması
- Üründe karbon bakiye (kalıntı) ve hidroksil gruplarının kalması sonucunda malzemenin özelliklerinin (optik, iletkenlik, elektriksel, işlenebilirlik vb.) farklı yönlerde etkilenebilmesi
- Jelleşme-yoğunlaştırma aşamasında meydana gelen büzülme ve hacim azalmalarından dolayı çatlaksız ürün elde etmede zorluklar yaşanması

Sol-jel yöntemi, metal alkoksit veya metalik tuz başlangıç malzemelerinden yola çıkılarak öncelikle sol hazırlanması ve onu takip eden jelleştirme, ısıl işlem safhaları sonucunda inorganik veya organik/inorganik kompoziti katı ürünlerin elde edilmesini esas almaktadır. Bu noktada sol-jel prosesinde takip edilen temel 4 basamağı ele almadan önce kolloid, çözelti, sol, jel gibi kavramların tam olarak neyi ifade ettikleri ve aralarındaki farkların irdelenmesi önem taşımaktadır:

Kolloid: 1 nm (10 Å) ile 1 µm (10⁴ Å) arasında boyutlara sahip partiküllerin oluşturduğu sistemler olarak tanımlanmaktadır. Bu partiküllerin kendilerini çözmeyen bir matris içerisinde homojen bir şekilde dağılmasıyla kolloid sistemler oluşmaktadır.

Kolloid yapılarını meydana getiren bileşenler katı, sıvı veya gaz halinde olabilmektedir. Bu bileşenler, '*dağılan/disperse/iç faz*' ve '*dağıtıcı/sürekli/ana/dış faz veya matris fazı*' şeklinde adlandırılmaktadır. Dağılan faz kolloid partiküllerini, bu partiküllerin disperse olduğu ortam ise dağıtıcı fazı temsil etmektedir. Dağılan faz ile dağıtıcı fazın hallerine bağlı olarak kolloid sistemlerine verilen isimler Tablo 2.5'te sunulmuştur. Kolloidler, kimyasal bileşimlerine (anorganik, organik); kararlılığına (liyofilik, liyofobik); yapılarına (misel tipi, moleküler) ve partikül şekline (küresel, lineer) göre sınıflandırılmaktadır [42, 63, 67, 71]. Kolloid sistemleri oluşturan partiküller üzerinde yer çekimi kuvvetinin etkisi çok küçüktür; bu partiküllerin sistemde askıda kalmasını sağlamada özellikle elektriksel (elektrostatik) kuvvetler, yüzey enerjisi, Van der Waals bağları, moleküllerin adsorpsiyonu, çözücü moleküllerin çarpışması gibi faktörler rol almaktadır. Kolloid sistemlerinden solü ele aldığımızda; sol içerisindeki partiküllerin '*zig-zag*' yani '*Brown Hareketi*' yapmak suretiyle askıda kaldığı belirtilmektedir. Brown hareketi, tane boyutu ve miktarı ile ters orantılı olarak ilerlemektedir. Tane boyutu ve miktarı arttıkça Brown hareketi yavaşlamakta; tane boyutu küçüldükçe ise Brown hareketi hız kazanmaktadır. Sol içerisindeki tanecikler arasında gerçekleşen itme kuvvetleri ise kolloid sistemdeki tüm partiküllerin aynı elektriksel yükü yüklenmiş olmasından ileri gelmektedir. Bu elektriksel yük, partiküllere adsorbe olmuş iyonlardan kaynaklanmaktadır. Zira bu iyonların taşıdığı elektriksel yük, taneler arasındaki itme kuvvetlerine yol açmaktadır. Matris fazının partiküllerin tersi yönde elektriksel yüke sahip olması sayesinde kolloid sistemin nötrlüğü ve kararlılığı sağlanmaktadır [63, 67, 71].

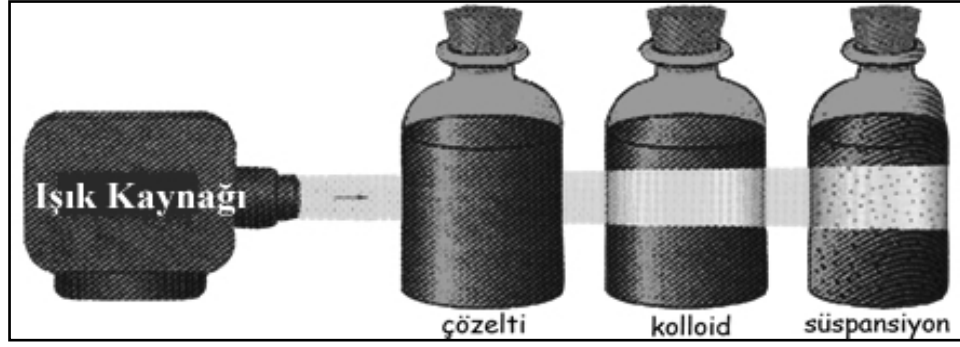
Çözelti: Sıvı içerisinde partiküllerin moleküler/atomik düzeyde dağılım göstermesi sonucu oluşan yapı olarak tanımlanmaktadır. Çözelti, görünüm bakımından homojen karakterdedir ve '*tek faz*' özelliği sergilemektedir. Öyle ki; çözelti, santrifüj (savurma) yoluyla içerdiği iki faza ayıramamaktadır. Çözeltiyi oluşturan bileşenlerin birbirleri içerisinde çözünme nitelikleri, kolloidal sistemlerden farklı olan yönleridir. Bu duruma en basit örnek olarak şekerin çayda çözünmesi verilebilmektedir. Çözeltide moleküler düzeyde dağılmış olan tanelerin gözle görülmesi mümkün değildir. Işık ışınları, söz konusu bu çok küçük tanelere çarpıp yansımamakta bilakis tane aralarından süzülüp geçmektedir. Zira ışığın dalga boyu (400-700 nm), çözülmüş tane boyutundan daha

büyük bir değere sahiptir. Bu bakımdan çözeltilerden geçen ışık ışınlarını insan gözü algılayamamaktadır [68].

Tablo 2.5 : Dağılan faz ile dağıtıcı fazın hallerine bağlı olarak kolloid sistemlerine verilen isimler [42, 67, 71].

<u>Dağılan Faz</u>	<u>Dağıtıcı Faz</u>	<u>Kolloidal Sistem</u>
Katı	Katı	Jel
Katı	Sıvı	Sol/ Kolloidal çözelti
Katı	Gaz	Aerosol/Duman
Sıvı	Katı	Jel
Sıvı	Sıvı	Emülsiyon
Sıvı	Gaz	Aerosol/Çiğ/Sis
Gaz	Katı	Katı köpük
Gaz	Sıvı	Köpük

Sol: Katı partiküllerin sıvı matris içerisinde dağılmasıyla meydana gelen kolloid sistemi olarak tanımlanmaktadır. Sol, görünüm bakımından homojen karakterdedir ancak çözeltilerde olduğu gibi ‘tek faz’ durumu söz konusu değildir. Zira soller, santrifüj (savurma) yoluyla kendini oluşturan iki faza ayrılabilir. Işık ışınlarının katı partiküllere çarpıp yansımaya bağlı olarak gelişen ‘Tindal (Tyndall) Olayı/Etkisi’ sol ile çözeltiler arasındaki temel ayırmadır. Sollerde ışık ışınları her yöne saçılabilir ve bu durum insan gözüyle algılanabilir. Sol bünyesinde dağılmış partiküllerin tane boyutunun Tindal etkisi ile doğrudan ilgisi bulunmakta olup saçılmanın şiddeti, partikül boyutu hakkında fikir vermektedir. Özetle; ışığa maruz bırakılan bir çözeltilerden geçen ışık huzmelerini insan gözüyle fark etmek mümkün değilken ışığa maruz bırakılan bir solden geçen ışık huzmeleri ayırt edilebilir. Işık altındaki süspansiyonlarda ise kolloid sistemden geçen ışık huzmeleriyle birlikte kolloid sistemindeki partiküller de görülebilmektedir. Tindal etkisine bağlı olarak çözelti ile kolloid sistem karşılaştırması Şekil 2.16’da gösterilmiştir [68, 71-73].

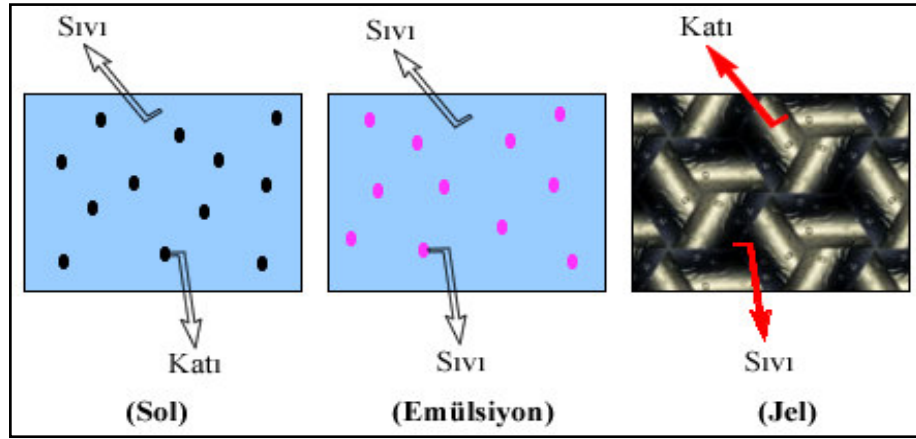


Şekil 2.16 : Tindal etkisine bağlı olarak çözelti ile kolloid sistem karşılaştırması [72].

Jel: Sıvının katı bir polimerik ağ şebekesi içerisinde dağılmış olduğu kolloid sistemi olarak tanımlanmaktadır. Katı polimerik ağ şebekesinin arasına sıvı faz hapsolmüş durumdadır. Jel, ne tam anlamıyla katı ne de sıvıdır; sıvı ile katı arasında yer alan bir kolloid sistemdir. Şekil 2.17’de sol, emülsiyon ve jel kolloid sistemleri verilmiştir. Sıvı faz ile polimerik ağ şebekesini oluşturan katı faz birbirinden herhangi bir etki sonucunda bir molekül düzeyinde olsun ayrıldığı takdirde jel özelliği bozulmaktadır. Kendisini oluşturan sıvı ve katı fazlardan çok farklı fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olan jel yapısı, birbirlerine karşıt bağlarla bağlanmış olan polimer zincirlerinden meydana gelmektedir. Birbirlerine birincil bağlar olarak da bilinen kimyasal bağlarla bağlı olan polimer zincirlerinin oluşturduğu yapılar (örneğin kauçuk) darbe ile şekil değiştirmemekte, çözücü bir ortamda çözünmemekte ve ısıtma durumunda erimemektedir. Polimer zincirlerinin birbirlerine daha az miktarda kimyasal bağ ile bağlanmaları halinde ise oluşan yapı gene çözücü ortamda çözünme davranışı sergilemekte ancak çözücü bünyesine alarak şişme yoluna gitmektedir. Söz konusu şişme olgusu, jel kolloid sisteminde karşımıza çıkmaktadır. Sol-jel prosesi ile elde edilen şişmiş ağ yapısındaki jel malzemelerinin birer polimerizasyon ürünü olduğu ifade edilebilmektedir. Bazı jel yapılarında (örneğin jöle) ise birincil bağlar yerine daha zayıf olan ikincil bağlar bulunmaktadır. Böylelikle kuvvetli ya da zayıf bağların varlığı ile sıvının katı polimerik ağ şebekesi arasında kaldığı jel kolloid sistemleri elde edilmektedir [68, 71].

Jeller yapısal niteliklerine göre elastik, rijit ve tiksotropik şeklinde 3 sınıfa; sol-jel metodu kullanılarak üretilen jeller ise kolloidal ve polimerik şeklinde 2 sınıfa ve kolloidal jeller de kendi aralarında monodispers ile polidispers olmak üzere 2 sınıfa

ayrılmaktadır. Monodispers kolloidal jellerde aynı şekil ve boyuttaki partiküllerin; polidispers kolloidal jellerde ise düzensiz şekil ve boyuttaki partiküllerin varlığı söz konusudur. Polimerik jeller, metal oksitlerinin hidroliz, peptizasyon, yoğunlaşma (kondenzasyon), kurutma ve ısıl işlem gibi çeşitli proses adımlarından geçmesi neticesinde meydana gelen yapılarıdır [67, 68, 71].



Şekil 2.17 : Sol, emülsiyon ve jel kolloid sistemleri.

2.3.1. Sol-Jel Yönteminin Basamakları

Sol-jel yöntemi ile ürün elde etme süreci, 4 aşamada tamamlanmakta olup bu proses adımları sırasıyla hidroliz, peptizasyon/kondenzasyon, jelleştirme/kurutma ve ısıl işlem şeklinde uygulanmakta ve aşağıda ayrıntılı olarak ele alınmaktadır.

Hidroliz:

'Su ile parçalama, su ile reaksiyona sokma' anlamı ile tanımlanan hidroliz işlemi, sol-jel prosesinin birinci basamağıdır. Elde edilmek istenen ürün dikkate alınarak seçilen başlangıç malzemesine ilk olarak hidroliz adımı uygulanmaktadır. Sol-jel metodunu sınırlayan en önemli problemlerden biri, başlangıç malzemelerinin pahalılığı olup bu amaç için metal alkoksitlerden ve metalik tuzlardan faydalanılmaktadır. Ancak bu pahalılık durumu, sol-jel yöntemi ile elde edilen ürünün sunduğu hizmet kalitesinin üstünlüğü karşısında tolare edilebilir boyutlarda olmaktadır. Örneğin; alüminanın boksit cevherlerinden üretimi için takip edilen cevher zenginleştirme (kırma-eleme-öğütme), çözümlendirme, filtrasyon ve diğer tüm işlemlerin maliyeti, sol-jel yolu ile alümina eldesi için kullanılan başlangıç malzemesinin maliyetine eşdeğer hatta ondan daha fazla

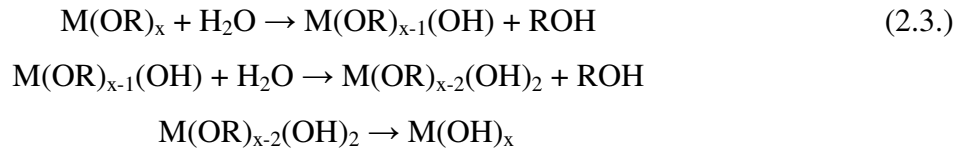
bile olabilmektedir. Bu bakımdan kimi hallerde başlangıç malzemesi pahalılığı, sağlanacak üründen beklenen spesifik özellikler göz önüne alındığında kabul edilebilir düzeyde kalmaktadır. Ayrıca başlangıç malzemesinin son derece saf ve homojen oluşu, proses esnasında dışarıdan bu durumu bozacak bir müdahale olmadığı takdirde, ürün özelliklerine doğrudan saflık ve homojen moleküler dağılım olarak yansımaktadır [68].

Sol-jel metodunda kullanılması hedeflenen başlangıç malzemelerinin çeşitli özellikler taşıması gerekmektedir. Başlangıç malzemeleri, organik çözücülerde (veya suda) çözünebilmeli ve hidrolize olabilmelidir. Ayrıca polimerleşebilir ya da polimerleşebilir bir yapıya dönüşebilecek nitelikte olmalıdır. Başlangıç malzemesi olarak ‘*organometalik bileşikler*’ şeklinde de tanımlanan ‘*alkoksitler*’, ‘*metalik tuzlar*’a nazaran daha sık tercih edilmektedir. Metal alkoksitlerin genel formülü $M(OR)_x$ şeklindedir. Formüldeki M, bir metali; R, bir alkol grubunu ve x, metalin bileşikteki değerliğini temsil etmektedir. Metalik tuzların genel formülü ise M_xN_y şeklinde ifade edilmektedir. Formüldeki M, bir metali; N, bir anyon grubunu; x, anyon grubunun bileşikteki değerliğini ve y, metalin bileşikteki değerliğini göstermektedir. Genellikle metal alkoksitleri kullanmanın mümkün olmadığı durumlarda metalik tuzlardan yararlanılmaktadır. Bu tuzlar arasında klorürler, sülfatlar, asetatlar ve nitratlar yer almakla birlikte klorür ile sülfat tuzlarının jel yapısında kalma ve jel özelliklerini etkileme ihtimalinden ötürü çoğunlukla asetat ve nitrat tuzları kullanım alanı bulmaktadır. Metalik tuzlar, organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin zayıf olması nedeniyle kurutma aşamasında çözücünün buharlaşması sonucu çökme yoluna gitmekte ve heterojenliğe sebebiyet vermektedir. Bu bakımdan tuzlar, yapı jel halindeyken yani esnek bir durumda iken sistemden buharlaşarak ayrılmalıdır. Aksi takdirde jel esnekliğini kaybederek katılaştıkça ve rijit bir hal aldıkça tuzların buharlaşarak uzaklaşması zorlaşmakta, hatta mümkün olmayarak tuz buharları yapıda olduğu gibi kalmakta ve oksit oluşumlarına, çatlaklara yol açmaktadır. Sol-jel yönteminde başlangıç malzemesi olarak kullanılması planlanan metalik tuzların iyi bir çözünürlüğe (kolay hidrolize olma) sahip olması ve jelleştirme aşamasında sorunsuzca buharlaşabilmesi istenmektedir [68, 71, 74].

Metal alkoksitler, uçucu olmaları sayesinde destilasyon (atmosferik basınç altında ya da vakum altında) veya süblimasyon yoluyla kolayca son derece saf bir hale

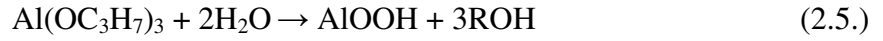
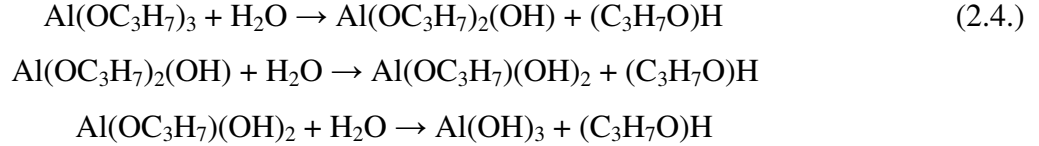
getirilebilmekte ve böylece sol-jel prosesi için gerekli olan yüksek safiyetteki hammadde ihtiyacını karşılayabilmektedir. Bileşik formülü incelendiğinde yapısında bir metalin ve alkol grubunun olduğu görülen metal alkoksitler, genellikle hızlı hidrolize olma özelliği sayesinde sol-jel proseslerinde başlangıç malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Silisyum ve fosfor alkoksitler, hidroliz reaksiyonları çok yavaş bir hızda gerçekleştiği için bu genelleme dışında kalmaktadır. Söz konusu bu alkoksitlerin üretimi için farklı hidroliz hızlarına sahip bileşenlerden oluşan sistemlerden faydalanılmaktadır. Alüminyum alkoksitler, hidroliz reaksiyonuna çok çabuk cevap veren başlangıç malzemeleri olup alüminyum izopropoksit (AIP, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$), alüminyum sekonder bütoksit (ASB, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$), alüminyum nitrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) sol-jel yönteminde kullanılabilen hammadde örnekleridir [63, 68, 74].

Başlangıç malzemesinin sol içerisinde homojen bir dağılım sergileyebilmesi için kullanılan su miktarının başlangıç malzemesinden fazla olması gerekmektedir. Bu bakımdan (su/başlangıç malzemesi) molar oranı önem taşımaktadır. Literatür verilerine dayanılarak en ideal (saf su/başlangıç malzemesi) molar oranı (R), 100 olarak belirlenmiştir. (R) değerinin artması ile hidroliz reaksiyonlarının hızlandığı bilinmektedir. Bir metal alkoksit başlangıç malzemesi ($\text{M}(\text{OR})_x$) için hidroliz reaksiyonu serisi eşitlik 2.3'te verildiği gibi meydana gelmektedir:



Bu çalışmada kullanılan başlangıç malzemesi olan alüminyum izopropoksitin (AIP) hidroliz reaksiyonu neticesinde '*böhmit* (AlOOH)' fazı elde edilmekte ve oluşan ROH'lar buharlaşma yoluyla sistemi terk etmektedir. ROH'ların yapıdan tamamen uzaklaşması için kesin bir sıcaklık belirlemek zordur; zira bu aktivite solden jele dönüşen yapının kurutulması aşamasında da devam edebilmektedir. Daha önce yapılmış olan literatür çalışmaları incelendiğinde; AIP'nin hidroliz reaksiyonu ancak 80 °C'nin üzerinde gerçekleştirildiğinde böhmit fazının elde edilebildiği, 80 °C'nin altında ise peptize edilmesi mümkün olmayan '*bayerit* ($\text{Al}(\text{OH})_3$)' fazının meydana geldiği ifade edilmektedir. Bayerit fazı, peptize edilemediği için sol üretimine elverişli değildir.

AIP'nin 80 °C'nin altındaki sıcaklık değerlerinde oluşan hidroliz reaksiyonuna bağlı olarak bayerit eldesi eşitlik 2.4'te yer almaktadır. AIP'nin hidrolizi için 80 °C'nin üzerindeki sıcaklık değerlerinde çalışıldığında; peptizasyon işlemi hızlı bir şekilde gelişmektedir ve üretimi hedeflenen böhmit fazı oluşmaktadır. Söz konusu bu reaksiyon ise eşitlik 2.5'te gösterilmiştir [67, 68, 71, 74-77].



Peptizasyon (Peptitleştirme)/Kondenzasyon:

Hidroliz reaksiyonu, dışarıdan herhangi bir ajan ilavesi yapılmadan kendi başına da gerçekleşebilmekte ancak asidik (H^+ iyonu etkisi) veya bazik (OH^- iyonu etkisi) bir katalizör kullanıldığı takdirde çok daha kısa bir sürede meydana gelmektedir. Dolayısıyla sol-jel prosesinin ikinci adımında peptizleştirme yapılmaktadır. Peptizleştirme, sol içerisindeki katı partikülleri çökmelerine izin vermeksizin homojen bir şekilde dağıtma işlemidir. Peptizasyon sırasında yeterli sıcaklık ile süre şartlarının sağlanması ve karıştırma desteğinin de temin edilmesi, işlemin verimini ve hızını arttırmaktadır. Peptizasyon sayesinde herhangi bir çökelti barındırmayan, görünüm açısından berrak solların hazırlanması mümkün olmaktadır. Sol bünyesindeki partiküller belirli bir elektriksel yüke sahip olduğu takdirde çökmeme, homojen dağılma davranışı sergiledikleri için asit veya baz gibi bir elektolit yardımıyla bu durum yerine getirilmektedir. Peptizleştirmede tercih edilen asit veya baz katalizörlerin cinsi ve konsantrasyonu, hidroliz işleminde etkili olan faktörlerdendir. Katalizör görevindeki asit veya baz, metal ile kompleks oluşturmamalı ve düşük konsantrasyonda kullanıldıklarında bile soldeki partiküllerin dağılımını sağlayacak kadar kuvvetli olmalıdır. Asit anyonlarının metal iyonları ile birleşmemesi gerekmektedir. Ayrıca asit katalizörün miktarı arttıkça düzensiz, uniform olmayan partiküllerin meydana geldiği; bu bakımdan katalizör miktarının partikül şekli ve boyutu üzerinde belirleyici bir rol oynadığı ifade edilmektedir. Sıkça kullanılan asit katalizörler arasında HNO_3 , HCl , CH_3COOH yer almakta iken baz katalizörlerin en bilineni NH_3 yani amonyaktır.

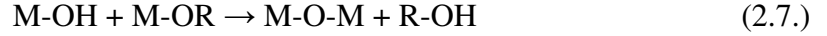
Seçilen asitin kuvvetlilik derecesi önemlidir; öyle ki zayıf asitlerle hidroliz reaksiyonlarının tamamlanması kuvvetli asitlere göre daha uzun sürmektedir. Dolayısıyla asitin veya bazın kuvveti azaldıkça aynı etkiyi göstermesi için sisteme eklenmesi gereken miktarı artmaktadır. Asit ile baz katalizörlerin kıyaslaması yapıldığında; aynı miktardaki asit katalizörlerin baz katalizörlere göre daha aktif olduğu belirtilmektedir [67, 68, 71, 74, 75, 76, 78].

Asit ile baz katalizörlerin sol üzerindeki etkileri farklıdır. Asit katalizör kullanıldığında hidroliz reaksiyonları hızlı iken kondenzasyon reaksiyonları yavaştır ve baz katalizörler için bu durumun tam tersi geçerlidir. Asit katalizörler ile lineer (uzun, düz, rastgele dallanmış) polimer zincirlerinden oluşan bir yapı ve baz katalizörler ile çok daha fazla dallanmış (kümelenmiş, karışık) polimer zincirlerinden oluşan bir yapı elde edilmektedir. Zincirsel yapıya sahip moleküllerin hareket kabiliyeti-serbestliği, karışık-dallanmış bir yapıya sahip moleküllere göre çok daha fazladır ve bu durum da solden elyaf çekimi konusunda işlevsel bir rol oynamaktadır. Asit katalizörler, mikrogözenekli; baz katalizörler ise mezogözenekli (çapları 2-50 nm arasında değişen) ürünlerin elde edilmesini sağlamaktadır. Asit katalizör kullanılan ürünlerin polimerik şebekesinde zayıf bağlar; baz katalizör kullanılan ürünlerin polimerik şebekesinde ise kuvvetli bağlar bulunmaktadır. Bahsedilen bu polimerik yapıların gelişimine bağlı olarak viskozite yükselmekte ve jelleşme meydana gelmektedir. Böylece yapının kondenzasyonu (polimerizasyon veya yoğunlaşma) sağlanarak polimerik bir ağ şebekesinin (jel yapısının) oluşumu gerçekleştirilmektedir. Kondenzasyon adımı, alkol ve su kondenzasyonu olmak üzere 2 seviyede ilerlemektedir. Bir metal alkoksitin (M-OR) hidroliz reaksiyonu eşitlik 2.6'da, alkol kondenzasyonu tepkimesi eşitlik 2.7'de ve su kondenzasyonu tepkimesi ise eşitlik 2.8'de verilmiştir. Kondenzasyon reaksiyonlarının tamamen bittiği bir zaman dilimi saptamak hidroliz reaksiyonlarına göre daha zordur; her iki reaksiyon serisinin aynı anda tamamlanması mümkün olmamaktadır. Hidroliz reaksiyonları ile kondenzasyon reaksiyonlarının birbirleriyle dengede olacak şekilde yürümesi gerekmektedir. Bir olayın diğerinden daha hızlı ya da daha yavaş olması, prosesin olağan ilerleyişinde aksamalara ve olumsuz sonuçlara yol açmaktadır [63, 68, 71, 74, 78, 79].

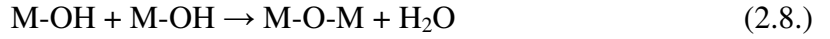
Bir metal alkoksitin (M-OR) hidroliz reaksiyonu:



Hidroliz reaksiyonu sonucunda oluşan (M-OH)'ın başlangıç malzemesi metal alkoksit (M-OR) ile tekrar reaksiyona girmesi sonucu '*alkol kondenzasyonu*' adımı gerçekleşmekte ve bu tepkimeye '*alkoksilasyon*' adı verilmektedir [63]:



Hidroliz reaksiyonu sonucunda oluşan (M-OH)'ın daha önce meydana gelmiş bir başka (M-OH) ile reaksiyona girmesi sonucu '*su kondenzasyonu*' adımı gerçekleşmekte ve bu tepkimeye '*oksolasyon*' adı verilmektedir [63]:



Bu çalışmada kullanılan başlangıç malzemesi olan alüminyum izopropoksitin (AIP) peptizasyonunda genellikle nitrik asit (HNO₃) ve hidroklorik asitten (HCl) yararlanılmaktadır. Tüm bu verilerden yola çıkılarak; AIP'nin hidroliz ve peptizleştirme işlemlerinin sıcaklık ve pH kontrollü olarak geliştiği belirtilebilmektedir. Asit veya baz katalizör miktarının ve cinsinin yanısıra sıcaklık, pH ve (saf su/başlangıç malzemesi) molar oranı (R) da hidroliz reaksiyonuna etki eden diğer parametrelerdir. Sıcaklık artışı ile hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının hızı da artmaktadır. Bu etkenlere ilaveten reaksiyon süresi, başlangıç malzemelerinin miktarı gibi hususlar da dikkate alınmaktadır. Sol-jel prosesinin avantajlarında ifade edildiği üzere sözü geçen bu parametrelerle ilgili değişiklikler yapılması halinde malzemenin özellikleri ve yapısı istenilen yönde farklılaştırılabilir [68, 78].

Jelleştirme/Kurutma:

Kondenzasyon (polimerizasyon) reaksiyonları boyunca çözücüyü/suyu katı bir iskelet şeklinde sararak hapseden polimerik ağ şebekesinin yani jelin kurutulmasıyla yapıda kalmış su buharı ile alkol uzaklaşmaktadır ve bu duruma bağlı olarak ağırlık kaybı, büzülme ile viskozite artışı meydana gelmektedir. Jelin katı ağ şebekesi içerisine sıkışmış sıvı fazdan ibaret bir ürün olduğu daha önce belirtilmişti. Bu bilgiden de anlaşıldığı gibi; jel yapısı, bünyesindeki sıvı içeriği nedeniyle esnek (elastik) bir vaziyettedir ve mekanik açıdan mukavemetli değildir. Ancak içerdiği sıvı fazı kaybettiği

zaman rijit (sıkılaşmış) bir karakter ve mukavemet kazanmaktadır. Zamanla da bu rijit yapının yoğunluğu artmaktadır. Jeli kurutma esnasında sıvı ile buhar fazı arayüzeyinde ortaya çıkan kapiler etkinin sebep olduğu kapiler gerilimler ve bu gerilimlerin yarattığı kapiler basınç, jel yapısının çatlaksız bir şekilde yoğun forma dönüştürülmesini engellemektedir. Özellikle jeldeki, içleri çözücü/su dolu küçük gözenekler, buharlaşma hızının artışı ile desteklenen sıvı-gaz yüzey geriliminin ve kapiler basıncın en yüksek olduğu kilit noktalarıdır. Bu bakımdan kurutmanın yavaş ve hassas bir şekilde yapılması, elde edilecek ürünün mekanik özelliklerine doğrudan tesir etmektedir. Ancak kapiler etkiye bağlı olarak gelişen gerilimler yok edilebildiği takdirde çatlaksız, yoğun, monolit formundaki ürünler sağlanabilmektedir. Kontrollü kurutma işlemi, çatlak oluşum dezavantajını kısıtlamak amacıyla sıkça tercih edilen bir yoldur. Polimerik ağ şebekesinden sıvının buharlaştırılması yolu ile kurutulan jellere '*xerojel*'; süper kritik kurutma metodu ile kurutulan jellere ise '*aerojel*' adı verilmektedir [68, 71, 74].

Isıl İşlem:

Kurutulmuş jelin yoğun bir yapı ve esas mukavemetini kazanabilmesi için kurutma sıcaklığından çok daha yüksek sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilen ısıl işlemler sonucunda; monolit, fiber, toz vb. olmak üzere çeşitli formlarda ürünler elde edilmektedir. Isıl işlem ile jel içerisinde kalmış olabilecek tüm su ve alkol grupları tamamen uzaklaştırılmaktadır. Jellere uygulanan bu ısıl işlemin klasik seramik sinterleme metodundan ayırıcı olan tarafı, partiküllerin birbirlerine yaklaşma prosedürlerinin farklılığıdır. Sol-jel yönteminde partiküllerin birbirlerine yaklaşması, jeli oluşturan katı ağ şebekesinde boşluklara yerleşmiş olan suyun ya da çözücünün buharlaşarak uzaklaşmasıyla gelişmektedir. Oysaki seramik malzemelerin sinterlenme prosesinde, partiküller birbirlerine aralarında boyun bağı oluşturmak suretiyle yaklaşmaktadır. Bu çalışmada, alüminyum izopropoksit (AIP) başlangıç malzemesinden yola çıkılarak üretilen böhmit jeli ele alındığında; jele tatbik edilen ısıl işlem neticesinde, artan ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak yapının bazı allotropik dönüşümler geçirdiği ve bu şekilde nihai alümina (Al_2O_3) seramik malzemesine ulaşıldığı belirlenmiştir. Böhmitten $\gamma-Al_2O_3$ fazına dönüşüm 450-500 °C; $\gamma-Al_2O_3$ fazından $\delta-Al_2O_3$ fazına dönüşüm 750-850 °C; $\delta-Al_2O_3$ fazından $\theta-Al_2O_3$ fazına dönüşüm 1000-

1100 °C ve θ -Al₂O₃ fazından alüminanın tek kararlı kristal yapısı olan α -Al₂O₃ fazına dönüşüm ise 1100-1300 °C sıcaklık değerlerinde gerçekleşmektedir. Böylelikle safiyeti yüksek, homojen korundum tozlarına ulaşılmaktadır [63, 67, 68, 71, 80, 81].

2.3.2. Sol-Jel Yöntemi ile Biyoseramik Malzeme Üretimine Yönelik Literatür Çalışmaları

Hidroksiapatit ve alümina biyoseramik malzemelerinin üretimine yönelik çeşitli çalışmaların özetleri aşağıda bir literatür taraması halinde sunulmuştur. Özellikle sol-jel yönteminin kullanımına yönelik çalışmalar değerlendirilmiş olup farklı metodların uygulamaları hakkında da birkaç örneğe yer verilmiştir.

Shi ve Jiang [82], çözelti esaslı çeşitli teknikler kullanarak gözenekli bir alümina substratın üzerini ince hidroksiapatit film tabakası ile kaplamışlardır. Alümina substratlar üzerine hidroksiapatit film kaplamak amacıyla temel olarak 2 yöntem geliştirmişlerdir. Süspansiyon metodu olarak isimlendirdikleri birinci yöntemde; alümina substratlar, hidroksiapatit tozu içeren bir süspansiyon ile kaplanmakta ve daha sonra sinterleme işlemi uygulanmaktadır. Termal biriktirme şeklinde adlandırdıkları ikinci yöntemde ise kalsiyum 2-etil hekzan ile 2-etilhekzil fosfatı stokiometrik olarak etanol içerisinde 2 gün boyunca, oda sıcaklığında karıştırmışlardır. Daha sonra alümina substratları elde ettikleri bu çözelti ile kaplayarak sinterlemişlerdir. Gerçekleştirdikleri karakterizasyon analizleri sonucunda; mikroyapısal ve kimyasal açıdan uniform olan hidroksiapatit kaplamanın substrata arayüzey difüzyonu aracılığıyla kuvvetlice bağlandığını belirlemişlerdir.

Hwang ve diğerleri [83], sol-jel yönteminden faydalanarak alümina substratların üzerini hidroksiapatit film ile kaplamışlardır. Hidroksiapatit solünü elde edebilmek için başlangıç malzemesi olarak kalsiyum nitrat [Ca(NO₃)₂.4H₂O] ile fosforik asit (H₃PO₄) ve solü seyreltmek için metanol kimyasallarını kullanmışlardır. Yüzey hazırlama işlemlerinden geçirdikleri alümina substratların üzerine spin kaplama yoluyla hidroksiapatit solünü kaplamışlardır. Kaplanmış ilk film tabakasına uygulanan bir ön ısıl işleminin ardından spin kaplama prosesini 10 kez tekrarlamışlardır. 300 °C, 500 °C ve 700 °C sıcaklıklarında gerçekleştirdikleri ısıl işlemler sonucunda kalın bir film

tabakası üretmişlerdir. Karakterizasyon çalışmalarının neticesinde; artan ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak film tabakasının 500 °C'de hidroksiapatit kristallerine dönüştüğünü belirlemişlerdir.

Tkalcec ve diğerleri [84], kalsiyum 2-etil hekzan ($\text{Ca}(\text{O}_2\text{C}_8\text{H}_{15})_2$) ve 2-etilhekzil fosfat başlangıç malzemelerini kullanarak (kalsiyum/fosfor) molar oranları 1,56-1,77 arasında değişen hidroksiapatit ve trikalsiyum fosfat toz ve kaplamalarını sol-jel tekniği ile üretmişlerdir. Solleri kurutarak elde ettikleri jellere 400-1400 °C sıcaklıklarında ısı işlem uygulamışlardır. Kaplama prosesini ise yüzeyleri hazırlanmış titanyum alaşımı plakalar ve silisyum altlıkları sole daldırma-solden çıkarma-kurutma-kalsine etme adımlarını takip ederek gerçekleştirmişlerdir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda; ürettikleri hidroksiapatit tozlarında belirli bir miktar karbonat anyonunun mevcut olduğunu ve bu anyonların hidroksiapatit kristal yapısındaki yerleşimlerinin (Ca/P) molar oranına ve jelleri sinterleme sıcaklığına bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca daldırma yoluyla kaplama sayesinde substratlar üzerinde oldukça uniform ve homojen filmler sağlamışlardır.

Liu ve diğerleri [85], sol-jel yöntemi ile yoğun hidroksiapatit film üretimi için trietil fosfat ve kalsiyum nitrat kimyasallarından yola çıkmışlardır. Hidrolize ettikleri trietil fosfata damla damla olmak suretiyle sulu kalsiyum nitrat çözeltisi ilave etmişlerdir. Bu şekilde hazırlanan karışım halindeki solü, paslanmaz çelik substratlar üzerine daldırma metodu ile kaplamışlardır. Kaplamaları önce kurutma (80 °C) sonra da tavlama işlemlerine (375 °C'de 60 dakika, 400 °C'de 20 dakika ve 500 °C'de 15 dakika) tabi tutmuşlardır. Araştırmacıların elde ettikleri kaplama, oldukça düzgün olduğu için biyolojik uygulamalar açısından avantaj sunmaktadır. Apatit esaslı kaplamaların oluşması için gerekli olan sıcaklık değeri, 375-400 °C arasındadır. Sol-jel metodu kullanılarak substratla hidroksiapatit tabakası arasında mekanik ve kimyasal yönlerden sağlanan bağ mukavemeti (44 MPa), daha önce denenmiş olan diğer yöntemlerle üretilen kaplamalara göre çok daha iyidir.

Won-Kim ve diğerleri [86], zirkonya substratlar üzerine sol-jel metodu ile flor-hidroksiapatit film kaplamışlardır. Hidroksiapatit yapısına dahil etmek üzere sol hazırlama aşamasında belirli bir miktar F^- iyonu ilave etmişlerdir. $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F})_2$

bileşimine sahip bir flor-hidroksiapatit tabakası elde edebilmek için kalsiyum nitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), trietil fosfat ($\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$) ve amonyum klorür (NH_4F) başlangıç malzemelerini kullanmışlardır. Yüzeyi hazırlanmış zirkonya substratlar üzerine söz konusu karışım solünü spin kaplama yolu ile uygulayıp, 400-800 °C arasında ısıl işleme tabi tutarak flor-hidroksiapatit filminin oluşmasını sağlamışlardır. Gerçekleştirdikleri karakterizasyon analizlerinin neticesinde; 400 °C'deki ısıl işlemin ardından filmde, kristalin apatit fazını gözlemlemişlerdir. Apatit piklerinin şiddetinin ve aynı zamanda flor-hidroksiapatit filmlerinin bağ kuvvetinin, 500 °C'nin üzerindeki ısıl işlem sıcaklıklarında arttığını belirlemişlerdir. Ayrıca biyokimyasal olarak incelediklerinde; flor-hidroksiapatit filmlerinin fizyolojik tuzlu su çözeltilerinde hidroksiapatit filmlerine göre daha yavaş bir şekilde çözündüğünü tespit etmişlerdir.

Azem ve Çakır [87], 316L paslanmaz çelik substratların yüzeylerini sol-jel yöntemi ile ürettikleri hidroksiapatit ile kaplamışlardır. Hidroksiapatit solünü üretebilmek için kalsiyum ve fosfor kaynağı olarak sırasıyla kalsiyum nitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve trietilfosfat ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$) başlangıç malzemelerini kullanmışlardır. Söz konusu kimyasalların kullanım miktarlarını belirlerken (Ca/P) molar oranının 1,67 olmasına dikkat etmişlerdir; zira hidroksiapatitin stokiometrik (Ca/P) molar oranı 1,67'dir. pH değerinin kaplama yapısı üzerindeki etkilerini inceleyebilmek için hazırladıkları sole % 3 ve % 7 hacimsel oranlarında amonyak ilave etmişlerdir. Amonyak içeren ve amonyak içermeyen sollar ile yüzeylerini kapladıkları 316L paslanmaz çelik substratları önce 80 °C'de kurutmuş sonra da 500 °C'de ısıl işleme tabi tutmuşlardır. Gerçekleştirdikleri karakterizasyon testlerinin sonuçlarına göre hacimce % 3 oranında amonyak ilavesi yaparak elde ettikleri kaplamada, hacimce % 7 oranında amonyak ilavesi yaparak elde ettikleri kaplamaya göre gözenekliliğin ve homojen dağılımın daha iyi olduğunu belirlemişlerdir.

Fellah ve Layrolle [88], kalsiyum fosfat tozlarını kalsiyum metali ve fosforik asitten, etanol içerisinde çöktürme yoluyla elde etmişlerdir. Reaktanların miktarına bağlı olarak; ısıl işlem sonrasında CaP tozlarının sahip oldukları kimyasal bileşimler; β -trikalsiyum fosfat (β -TCP), hidroksiapatit (HA) veya her ikisinin karışımı olan çift fazlı kalsiyum fosfat (BCP) şeklinde değişmektedir. $\text{Ca}(\text{OEt})_2$ çözeltisine H_3PO_4 ilave ederek etanol içerisinde çöktürdükleri beyaz renkteki jölemsi kalsiyum fosfat çökeltisini oda

sıcaklığında kuruttuktan sonra öğütmüşlerdir. CaP peletlerine uyguladıkları dilatometrik analizler (20-1300 °C arası) sonucunda; büzülmenin 650 °C civarında gerçekleştiğini ve bu sıcaklığın da CaP tozlarının β -TCP, HA veya BCP fazlarına kristallenme sıcaklığına denk geldiğini belirlemişlerdir. Ayrıca üre boncukları ile kalsiyum fosfat tozlarını birlikte presleyip kısmen düşük sıcaklıklarda sinterledikleri zaman makro ve mikro gözeneklilik taşıyan seramik malzemeler üretmişlerdir.

Hosseini ve diğerleri [89], alkoksit esaslı bir sol-jel tekniği ile hidroksiapatit tozları elde etmişlerdir. Nanokristalin hidroksiapatit tozlarını sol-jel metodu ile üretebilmek için başlangıç malzemesi olarak trietil fosfat ($P(C_2H_5O)_3$) ve kalsiyum nitrat ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) kimyasallarını kullanmışlardır. Susuz etanol içerisinde seyrelttikleri trietil fosfatı saf suda çözdürdükleri kalsiyum nitrate ilave ederek karışım solünü hazırlamışlardır. Karıştırma, yaşlandırma, kurutma (150 °C) ve kalsinasyon (500 °C'de 10 dakika, 600 °C'de 30 dakika ve 700 °C'de 2 saat) aşamalarından geçirdikleri solları kristalin hidroksiapatit tozlarına ulaştırmışlardır. FTIR, XRD ve termal analizlerden faydalanarak sol-jel prosesine etki eden karışım solü sıcaklığı, solü bekletme süresi ve ısı işlem gibi parametreleri incelemişlerdir. Karakterizasyon çalışmalarının sonucunda; hidroksiapatit oluşum sıcaklığını 400 °C olarak belirlemişlerdir. Isıl işlem yani kalsinasyon sıcaklığı arttıkça kristal boyutu büyümektedir. Karışım sol sıcaklığının artması, trietil fosfatın hidroliz reaksiyonunu hızlandırıcı bir etkide bulunmaktadır.

Balamurugan ve diğerleri [90], sol-jel yöntemi ile daldırarak kaplama yolunu kullanarak titanyum oksit (TiO_2) katkılı hidroksiapatit kaplamalar elde etmişlerdir. Bu amaçla TiO_2 solü için titanyum (IV) izopropoksit; hidroksiapatit solü için ise trietil fosfat ve kalsiyum nitrat başlangıç malzemelerinden faydalanmışlardır. Stokiyometrik (Ca/P) molar oranına sahip hidroksiapatit solünü hacimce % 10-50 konsantrasyonlarında olacak şekilde TiO_2 solüne ilave ederek karıştırmışlardır. Söz konusu karışım solünü yüzeyi hazırlanmış 316L paslanmaz çelik substratlar üzerine daldırma yolu ile kaplamışlardır. Gerçekleştirdikleri vücut dışı biyoyumluluk testinin sonuçlarına göre; sol-jel metodu ile üretilmiş TiO_2 takviyeli hidroksiapatit kaplamaların hücreler için zehirli olmadığını ve hatta hücre farklılaşmasına izin verdiğini belirlemişlerdir. Oluşturdukları TiO_2 takviyeli hidroksiapatit sol-jel kaplamaların yapısal, mekanik ve

elektrokimyasal açılardan biyomedikal uygulamalar için uygun olduğunu saptamışlardır.

Sopyan ve Natasha [91], manganez (molce % 2, % 5, % 10 ve % 15 konsantrasyonlarında olmak üzere) ile katkılandırılmış çift fazlı kalsiyum fosfat seramiklerini sol-jel yöntemi ile üretmişlerdir. Söz konusu kaplamayı elde edebilmek için kullandıkları başlangıç malzemeleri kalsiyum nitrat tetrahidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), di-amonyum hidrojen fosfat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) ve manganez (II) nitrat tetrahidrat ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). XRD analiz sonuçlarına göre tüm tozlarda hidroksiapatit ve β -trikalsiyum fosfat fazları bulunmaktadır. Manganez içeriği arttıkça tozların kristalliği de artmaktadır. Dolayısıyla manganez katkılı çift fazlı kalsiyum fosfat tozları, manganez içermeyenlere göre çok daha kristalin bir yapıdadır. FTIR analizinden yola çıkarak çift fazlı kalsiyum fosfat yapısının 700-800 °C sıcaklık aralığında oluştuğunu belirlemişlerdir ki bu durum, termal analiz sırasında aynı sıcaklık aralığında meydana gelen ağırlık kaybı ile uyumludur.

Petrovic ve diğerleri [92], kullanılan asit tipinin ve miktarının sol-jel yöntemi ile böhmit partikülleri üretim prosesine olan etkisini incelemişlerdir. Sulu $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sıcak çözeltisine NH_3 ilavesiyle oluşan $\text{Al}(\text{OH})_3$ çökeltisinin peptizasyonu sonucu böhmit sollarını elde etmişlerdir. Saf su içerisindeki $\text{Al}(\text{OH})_3$ çözeltisine farklı miktarlarda konsantre HCl ve HNO_3 katmışlardır. Gerçekleştirdikleri karakterizasyon analizi sonuçlarına göre; yüksek $n(\text{HCl})/n(\text{Al}(\text{OH})_3)$ oranlarının, böhmit kristal düzlemine ait difraksiyon piklerinin daha büyük d değerlerine kaymasına ve sollerden elde edilen tozların kristallik dereceleri ile spesifik yüzey alanı değerlerinin azalmasına neden olduğunu belirlemişlerdir. Peptizasyon için HNO_3 kullandıklarında böhmit solünden sağlanan katı partiküllerde kristalliğin daha iyi ve spesifik yüzey alanının da daha geniş olduğunu tespit etmişlerdir.

Dressler ve diğerleri [93], alümina kaplamalar elde edebilmek için alüminyum tri-sekonder bütoksit ve sulu alüminyum nitrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi (85 °C) başlangıç malzemelerinden faydalanarak sol-jel yöntemini kullanmışlardır. Yoldaş prensibine göre hazırladıkları solları, yoğunlaşma sırasında meydana gelen büzölmeler sonucu çatlak oluşumlarını azaltabilmek için $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korundum) süspansiyonu ile

karıştırmışlardır. Yüzey temizleme işlemlerinden geçmiş farklı substratlar (soda-kireç camı, korundum, metal (nikel esaslı süperalaşım Inconel-718)) üzerine korundum süspansiyonu ile karıştırılmış solları ve korundum süspansiyonu içermeyen saf solları kaplamışlardır. Ayrıca saf sol ile korundum süspansiyonlu solların bir arada bulunduğu tabakalı kaplamaları da denemişlerdir. Saf solları korundum süspansiyonunu dahil etmeleri sayesinde daha kalın kaplama tabakaları üretmişlerdir ve bu tabakaların da tıpkı saf sol kaplamalarında olduğu gibi 900 °C'ye kadar substrattan ayrılma göstermeksizin ısıtılabilmesini belirlemişlerdir.

Kim ve diğerleri [94], sol-jel yöntemi ile alüminyum izopropoksit (AIP), asetik asit (AA) ve 2-propanol (IPA) başlangıç malzemelerini kullanarak geniş yüzey alanına sahip böhmit üretmişlerdir. Çalışmalarının amacı, sol-jel metodu ile elde ettikleri böhmit fazının kalsinasyon sonrasında gösterdiği değişimleri, ticari Catapal-A böhmit hammaddesinin kalsinasyon sonrasında gösterdiği değişimler ile karşılaştırmaktır. DTA-TGA analizlerine göre; sol-jel prosesi ile oluşturulmuş böhmit fazı, 1100 °C'deki 5 saatlik kalsinasyon işlemi sonucunda alüminanın yarı kararlı fazlarına dönüşmektedir; dolayısıyla daha geniş yüzey alanına, por hacmine ve ortalama por çapına sahiptir. Ticari Catapal-A böhmit örneğinde 1200 °C civarında gözlemledikleri ekzotermik pik, böhmit fazından direkt olarak α -alümina fazına dönüşüm olduğunu göstermektedir. Bu bakımdan ticari böhmit örneğinden sağlanan α -alümina, daha düşük yüzey alanı, por hacmi ve ortalama por çap değerleri sergilemektedir.

Chandradass ve Balasubramanian [95], sol-jel yönteminden faydalanarak alümina fiberler üretmişlerdir. Alüminyum tri-izopropoksiti saf su ile karıştırıp asit katalizör ile peptize ederek böhmitik solü hazırlamışlardır. Solü fiberler halinde çekebilmek için bağlayıcı kullanmışlardır. Solü enjeksiyonla fiber formuna getirmiş ve bu fiberleri, 1600 °C'de 2 saat süresince sinterlemişlerdir. Gerçekleştirdikleri XRD analizlerine göre sinterlenmiş fiberlerde bulunan tek faz α -alümina olup DTA-TGA analizleri de α -alümina fazına dönüşümün 1100 °C'de meydana geldiğini belirtmektedir. Organik madde miktarı arttıkça alümina fiberlerin çekme mukavemetinin düştüğünü belirlemişlerdir. Organik madde (bağlayıcı) miktarının artması, fiber gözenekliliğinin ve yüzey pürüzlülüğünün artmasına yol açmaktadır.

Kritikaki ve Tsetsekou [96], çalışmalarında sol-jel yöntemi ile ürettikleri alümina nanopartiküllerini mikron boyuttaki ticari alümina ile karıştırmak için farklı yollar denemişlerdir. Nanomalzemeyi toz formunda (γ -Al₂O₃) veya sol halinde (böhmit solü) ilave etmişlerdir. Toz formundaki nanomalzeme ile karıştırma prosesinde, γ -Al₂O₃ tozlarını alüminyum nitrat başlangıç malzemesini kullanarak sol-jel yöntemi ile sentezlemişlerdir. 600 °C'deki ısı işlem neticesinde oluşan γ -Al₂O₃ tozlarını ticari alümina tozları ile karıştırmışlardır. Nanomalzemeyi sol halinde iken ticari tozlarla karıştırma yolu da ikinci denemeleridir. Jelleşmenin engellenmesi adına hidrolizi aşırı miktarda su içerisinde gerçekleştirmiş, elde ettikleri solü jelleşme noktasından önce ticari alümina tozlarına katarak karıştırmış ve 400 °C'de kalsine etmişlerdir. Ağırlıkça % 4-6 miktarında nanomalzemenin ticari alümina tozlarına ilavesinin açık gözeneklilikte ve eğme mukavemetinde artış sağladığını belirlemişlerdir. Nanomalzemeyi sol halinde ilave etme durumunda ise mikroyapının çok uniform olduğunu gözlemlemişlerdir.

Viswanath ve Ravishankar [49], iki önemli biyoseramik malzemesi olan alümina ile hidroksiapatitin oluşturduğu nanokompozitlerdeki arayüzey olaylarını incelemişlerdir. Nanokristalin hidroksiapatiti kalsiyum nitrat çözeltisine damla damla di-amonyum fosfat ilavesi yaparak elde etmişlerdir. Nanokristalin alüminayı üretmek için sulu alüminyum nitrat çözeltisine amonyum hidroksit çözeltisini ekleyerek oluşan çökeltiyi 1100 °C'de kalsinasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Ağırlıkça % 10, % 20 ve % 30 oranlarında kalsine edilmiş alümina ile hidroksiapatitten meydana gelen kompozit yapıları uyguladıkları karakterizasyon analizlerinin sonuçlarına göre; alümina miktarı arttıkça hidroksiapatitin trikalsiyum fosfat fazına parçalanması kolaylaşmaktadır. Sinterleme sıcaklığı arttıkça da hidroksiapatitin dekompoze olma eğilimi artmaktadır. Nanokristalin alüminanın ilavesi, hidroksiapatitin daha düşük sıcaklıklarda parçalanmasına yol açmaktadır. Bununla birlikte alümina ilavesinin hidroksiapatitin kırılma tokluğunda bir iyileşme sağladığını belirlemişlerdir. Bu durum, biyomedikal çalışmalar için önemli bir avantaj olarak yorumlanabilmektedir.

Kim ve diğerleri [97], proses başlangıç tozlarına uygulanan kalsinasyon işlemlerinin hidroksiapatit-alümina biyoseramik kompozitlerinin mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Kullandıkları başlangıç malzemeleri, ticari hidroksiapatit ve

alümina tozlarıdır. Alümina tozları ile karıştırmadan önce hidroksiapatit tozlarını 900 °C'de 4 saat boyunca sinterlemişlerdir. Hacimce % 40 oranına kadar alüminayı hidroksiapatit tozuna ilave ederek karıştırmışlardır. Hidroksiapatit ile alüminadan oluşan kompozit yapılarına uyguladıkları karakterizasyon analizlerinin sonuçlarına göre; alümina ilavesi sayesinde hidroksiapatitin mukavemeti artmaktadır. Ayrıca kalsine edilmiş hidroksiapatit tozu kullandıklarında kompozit yapı mukavemetinin daha da iyileştiğini belirlemişlerdir. Zira kalsinasyon işlemi neticesinde partikül boyutu büyümekte ve hidroksiapatit tozlarının topaklanması engellenmektedir.

Evis ve Doremus [98], Ti-6Al-4V altlıklar üzerine hidroksiapatit ile nanoboyutta α -alümina biyoseramiklerinden oluşan bir kompozit kaplama uygulamışlardır. Hidroksiapatiti kalsiyum nitrat ve di-amonyum hidrojen fosfat kullanarak çöktürme yoluyla sentezlemişlerdir. Hidroksiapatit tozlarını nano boyuttaki γ -alümina tozlarının sinterlenmesiyle elde ettikleri nano boyuttaki α -alümina tozları ile karıştırmışlardır. Ağırlıkça % 10, % 25 ve % 40 oranlarında α -alümina içeren hidroksiapatit/ α -Al₂O₃ kaplamalarını Ti-6Al-4V çubukları üzerine gerçekleştirmişlerdir. Dilatometre analizlerinin sonucuna dayanarak; seramik kaplama ile metal substratın termal genişleme katsayıları birbirleriyle uyumlu olduğu zaman çatlak oluşumunun azaldığını ve kaplama ile substrat arasındaki bağlanmanın iyileştiğini belirlemişlerdir. Bu durumu hidroksiapatite nano boyuttaki α -alüminanın ilavesi sağlamaktadır. Böylece seramik kaplamada, Ti-6Al-4V'ninkine yakın bir termal genişleme katsayısına ulaşmışlardır.

Oktar ve diğerleri [59], kalsine edilmiş taze sığır kemiklerinden ürettikleri bovine hidroksiapatit (BHA) tozlarını ağırlıkça % 5 ve % 10 oranlarında SiO₂, MgO, Al₂O₃ ve ZrO₂ ile takviye etmişlerdir. Alümina ve zirkonya biyo inert seramikleri ile takviyede bulunmanın hidroksiapatitin mekanik özelliklerini iyileştireceğini düşünerek gerçekleştirdikleri bu çalışmada, yüksek safiyetteki ticari Al₂O₃ ve ZrO₂ tozlarını BHA tozları ile karıştırarak preslemiş ve 1000-1300 °C sıcaklık aralığında sinterlemişlerdir. Karakterizasyon analizlerinin sonuçlarına göre; sinterlenmenin yüksek sıcaklıklarda iyileştiğini ve bu durumun genellikle Al₂O₃ ile ZrO₂ takviye seramik oksitlerinin yer aldığı numunelerde görüldüğünü belirlemişlerdir. Al₂O₃ ve ZrO₂'nin sinterlenme sıcaklıkları ile BHA'nın sinterlenme sıcaklığı arasında büyük bir fark bulunmasından ötürü kompozit partiküllerinin düşük sıcaklıklarda birbirleriyle bağlar oluşturması

zorlaşmaktadır. Dolayısıyla BHA kompozitlerinden beklenen düzeyde mukavemet sağlanabilmesi için daha yüksek sinterleme sıcaklıklarında çalışılması gerektiğini ifade etmişlerdir.

Jun ve diğerleri [99], yüzeyi hazırlanmış titanyum diskler üzerine fiziksel buhar biriktirme, anodizasyon, elektrobiriktirme ve hidrotermal işlem aşamalarını içeren çok adımlı yeni bir teknik kullanarak hidroksiapatit/alümina biyokompozit kaplaması uygulamışlardır. Öncelikle fiziksel buhar biriktirme yoluyla titanyum substrat yüzeyine alüminyum filmini, daha sonra da alüminyum film üzerine elektrobiriktirme yöntemiyle hidroksiapatit tabakasını oluşturmuşlardır. Son olarak hidrotermal işlem neticesinde titanyum yüzeyinde alümina ve hidroksiapatit tabakalarından meydana gelen kompozit kaplamayı elde etmişlerdir. Karakterizasyon çalışmalarının sonucunda; geliştirdikleri biyomedikal üründen tek başına hidroksiapatit kaplamalı titanyuma göre çok daha iyi mekanik özelliklerin ve biyouyumluluğun sağlanabileceğini belirlemişlerdir. Zira titanyum yüzeyine yalnızca hidroksiapatit kaplama yapıldığı takdirde metal ile kaplama arasında termal genleşme katsayısı uyumsuzluğu, metalden toksik iyon salınımı gibi riskler söz konusu olmaktadır. Ancak alümina, bu olumsuzlukların tolare edilebilmesi adına alternatif çözüm yolları sunmaktadır.

Kong ve diğerleri [100], zirkonya-alümina nanokompozitlerinin biyouyumluluğunun biyoaktif bir seramik malzemesi olan hidroksiapatit ilavesi ile önemli ölçüde arttığını gösteren bir çalışma yapmışlardır. Zirkonya-alümina matris malzemesi, Pechini isimli bir prosesten faydalanarak elde ettikleri nanokompozit tozlardan meydana gelmektedir. Nanokompozit tozları oluşturabilmek için Pechini prosesinde Zr ve Al metalik iyonlarını kullanmışlardır. Bu metalik iyonlar, polimerik bir ağ içerisinde homojen bir şekilde dağılmaktadır. Hidroksiapatit takviyesi yapılmış zirkonya-alümina nanokompozitlerine uyguladıkları karakterizasyon testlerinin sonucunda; hem biyouyumluluğun korunduğunu hem de kompozit yapı mukavemetinin arttığını belirlemişlerdir. Ayrıca ilave edilen hidroksiapatit miktarı arttıkça, büyüme hücresi aktivitelerinin de hızlandığını tespit etmişlerdir.

Park ve diğerleri [101], florür iyonu ilavesinin hidroksiapatit-alümina kompozitlerinin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Başlangıç malzemesi olarak

hidroksiapatit ve alümina tozlarını kullanmışlardır. Florür bileşiklerini (MgF_2 ve CaF_2) magnezyum nitrat ve kalsiyum nitratı florik asit ile karıştırarak elde etmişlerdir. Soğuk izostatik presleme ile oluşturdukları kompozit peletlerini 1250-1450 °C sıcaklıkları arasında sinterlemişlerdir. Hidroksiapatit-alümina (hacimce % 20) kompozitlerine hacimce % 5 oranında MgF_2 ilavesi yaptıklarında hidroksiapatitin dekompozisyonunun zorlaştığını belirlemişlerdir. Bu durumu, hidroksiapatit kristal yapısındaki OH^- iyonunun yerini F^- iyonunun alması sağlamaktadır. Ayrıca hidroksiapatit-alümina kompozitlerine florür bileşikleri ile takviye yapılmasının mekanik özellikleri de iyileştirdiğini ifade etmişlerdir. Zira florür iyonları, yoğunlaşma hızına katkıda bulunmaktadır.

Jing ve diğerleri [102], Al_2O_3 içeriği yüksek alümina solünden faydalanarak yoğun, çatlaksız alümina film üretmişlerdir. Yüksek miktardaki Al_2O_3 içeriğinin, koloidal partiküllerinin bir araya gelerek büyümesini ve dolayısıyla jel filmde çatlaklara yol açacak çok sayıda küçük porun gelişimini engelleyebilmesi amacıyla bu çalışmayı yapmışlardır. Alümina solünü elde edebilmek için alüminyum sekonder bütoksit ($Al(O\text{-}sec\text{-}Bu)_3$, ASB), etilasetoasetat ($CH_3COCH_2COOC_2H_5$, EAcAc) ve nitrik asit başlangıç malzemelerini kullanmışlardır. Soldeki (ASB/saf su) molar oranı (1:25)'tir. Ayrıca (ASB/saf su) molar oranı (1:100) olan ancak EAcAc ilavesi yapılmamış başka bir sol de sentezlemişlerdir. Hazırladıkları solü borosilikat cam substratlar üzerine daldırarak kaplama metodu ile kaplamışlardır. Kaplanmış substratları kurutup 700 °C'de ısı işleme tabi tutmuşlardır. Alümina filme uyguladıkları karakterizasyon analizlerinin sonucunda; EAcAc ilavesinin Al_2O_3 içeriği yüksek bir solü stabilize etmede etkili olduğunu belirlemişlerdir. EAcAc'nin jel filmde çatlak oluşumuna sebebiyet veren kapiler gerilimi de önemli ölçüde azalttığını ifade etmişlerdir. Zira EAcAc'li solde yüzey gerilimi, EAcAc ilavesiz sole göre çok daha düşüktür. Böylece EAcAc ilaveli jel filmde, yoğunlaşma daha başarılı olduğu için çatlak oluşumunu önlemişlerdir.

Kobayashi ve diğerleri [103], alkoksit ve inorganik tuz kaynaklarından faydalanarak alümina filmler üretmişlerdir. Bu şekilde iki farklı yol denemişlerdir. Birincisinde alüminyum izopropoksit ile asetik asit ve hidroklorik asit; ikincisinde ise $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ve NH_3 başlangıç kimyasallarını kullanmışlardır. Birinci yol ile elde ettikleri saydam jel filmi "alkoksit film", ikincisini ise "inorganik alümina film" şeklinde tanımlamışlardır.

Her iki filme de uyguladıkları karakterizasyon analizlerinin neticesinde; faz dönüşümlerinin başlangıç malzemesinin türüne, partikül yapısına ve içerdiği empüritelere bağlı olarak farklılık gösterebileceğini belirlemişlerdir. Öyle ki alkoksit filmleri için faz dönüşümlerini böhmit (< 300 °C), pseudo böhmit + γ -Al₂O₃ (400 °C), γ -Al₂O₃ (600-1000 °C) ve α -Al₂O₃ (1000 °C); inorganik alümina filmleri için faz dönüşümlerini ise γ -Al₂O₃ (300-800 °C), δ -Al₂O₃ (800 °C), θ -Al₂O₃ + α -Al₂O₃ (1100 °C) ve α -Al₂O₃ (1200 °C) sırasında ifade etmişlerdir.

Sol-jel yöntemi ile ilgili olarak önemli deneysel çalışmalarda bulunan araştırmacılardan biri olan Yoldaş'ın [77], $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{alkoksit}) = 100$ formülasyonu literatürde '*Yoldaş Prensibi*' adı altında kullanılmaktadır. Başlangıç malzemesi olarak alüminyum izopropoksit (Al(OC₃H₇)₃) ve alüminyum sekonder bütoksitten (Al(OC₄H₉)₃) yola çıkmıştır. Peptizasyon için HCl ve HNO₃ ilave etmiş böylelikle asit katalizör tipinin prosese etkisini incelemiştir. Gerçekleştirdiği karakterizasyon analizlerinin sonuçlarından; peptizasyon için tercih edilecek olan asitten beklenen iki temel gerekliliği belirlemiştir. Asit, alüminyum ile kompleks oluşturmayacak bir anyona ve düşük konsantrasyonlarda ilave edilmesi halinde dahi ihtiyaç duyulan yük etkisini sağlayabilecek kuvvetliliğe sahip olmalıdır. HCl ve HNO₃, söz konusu nitelikleri bulundurmasından ötürü peptizasyon işlemi için uygundur.

Kurokawa ve diğerleri [104], saydam alümina filmleri hazırlayabilmek için başlangıç malzemesi olarak sulu AlCl₃ ile sulu NH₃ çözeltilerini kullanmışlardır. Çözeltilerin reaksiyonu sonucu oluşan alüminyum hidroksit çözeltisini asetik asit ile peptizleştirmiş ve berrak bir sol elde etmişlerdir. Oluşan filmleri 500 °C, 700 °C, 900 °C ve 1200 °C sıcaklıklarında ısıl işleme tabi tutmuşlardır. Filmlere uyguladıkları karakterizasyon analizlerinin sonuçlarına dayanarak; yüksek asit konsantrasyonlarında partiküllerin büyüyüp düzensiz bir şekil aldığı belirlemiştir. 1100 °C'nin üzerinde filmde hakim olan faz α -alümina'dır ve saydam solden beyaz film tabakasına geçiş gerçekleşmektedir. Film yapısındaki por boyutlarının ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak farklı dağılımlar gösterebileceğini ifade etmişlerdir.

Huang ve diğerleri [76], bu çalışmada sol-jel yöntemi ile γ -alümina membranlar hazırlamışlardır. Çatlaksız alümina membranlar elde edebilmek için hızlı jelleştirme

prosesinden faydalanmışlardır. Başlangıç malzemesi olarak alüminyum izopropoksit kullanmışlardır. Bunun için bir substrat üzerine böhmit solünü atomizasyon yolu ile püskürtmüş ve oluşan jel tabakasında herhangi bir çatlak tespit etmemişlerdir. Hızlı jelleştirme prosesi sonucu sağlanan böhmit jel membranına $> 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de uyguladıkları ısı işlem ile γ -alümina membranını üretmişlerdir. Literatürde alüminyum izopropoksitin hidrolizi için çalışma sıcaklığının $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde olması gerektiği aksi taktirde daha düşük sıcaklıklarda çalışıldığında böhmit yerine, peptize edilemediğinden sol eldesine de uygun olmayan bayerit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) fazının meydana geldiği belirtildiği halde karakterizasyon analizlerinin neticesinde; kendi deneylerinde hidroliz sıcaklığının $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde olmasının böhmit oluşumu için yeterli olduğunu ifade etmişlerdir. Hızlı jelleştirme prosesi ile kapiler gerilimleri azaltarak daha kısa bir jelleşme süresinde çatlaksız bir jel filmi sağlamışlardır.

Kurokawa ve diğerleri [105], alüminyum klorür ve alüminyum izopropoksit olmak üzere iki farklı başlangıç malzemesinden faydalanarak iki farklı saydam alümina jeli üretmişlerdir. Peptizasyon için hem inorganik tuz hem de alkoksit durumunda da asetik asit kullanmışlardır. İnorganik tuz ve alkoksit başlangıç malzemesinden sağladıkları filmlerin $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar saydam olduğunu ancak $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde sıcaklığın artmasıyla birlikte opak bir görünüme ulaştığını ve α -alümina fazının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Alkoksit kaynağından hazırlanan alüminaya $400\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında ısı işlem uyguladıklarında; γ -alümina ve δ -alümina fazlarının meydana geldiğini ifade etmişlerdir.

Buelna ve Lin [106], alkoksitler ve ticari böhmit tozları başlangıç malzemelerinden yola çıkarak sol-jel yöntemi ile mezoporöz (çap: $2\text{-}50\text{ nm}$ arasında) γ -alümina granülleri üretmişlerdir. Bunun için alüminyum sekonder bütoksit (ALTSB), alüminyum izopropoksit (ALISOP) ve Catapal ile Dispal olmak üzere iki adet ticari böhmit tozunu kullanmışlardır. Peptizleştirici ajan olarak HNO_3 'ten faydalanmışlardır. Mezoporöz granüler γ -alüminayı, böhmit sollarının viskozitesini arttırmak suretiyle damlalıklardan küresel formda ürün çıkarma esasına dayanan yağ-damla metodu ile sağlamışlardır. Gerçekleştirdikleri karakterizasyon analizleri sonucunda; başlangıç malzemesi türünün ve solün asit konsantrasyonunun ürünün por yapısında etkili olduğunu belirlemişlerdir.

Buna göre yüksek asit konsantrasyonu; daha düşük bir yüzey alanına, por hacmine ve por boyutuna sahip alüminanın oluşmasına sebebiyet vermektedir.

Kundu ve diğerleri [107], böhmit sollarından saydam ve poröz böhmit, γ -alümina ve θ -alümina ince yapraklar hazırlamışlardır. Seryum ile takviye edilmiş saydam alüminayı optik özelliklerini inceleyebilmek için üretmişlerdir. Başlangıç malzemesi olarak alüminyum sekonder bütoksiti; peptizleştirici ajan olarak ise HCl'i ve HNO₃'ü kullanmışlardır. Seryum katkılı jelleri elde edebilmek için seryum amonyum nitrati metanol içerisinde çözdükten sonra böhmit solüne ilave etmişlerdir. Belirli boyutlarda oluşturdukları jelleri, 900 °C'de ısıtılma tabii tutmuşlardır. Söz konusu jellere uyguladıkları karakterizasyon çalışmalarının sonucunda; böhmitten türetilen saydam alümina jellerinin 1300 °C'ye ısıtılma boyunca çeşitli yapısal dönüşümlere uğradığını belirlemişlerdir. Saydam böhmit jelleri, 500 °C'deki ısıtılma sonrasında γ ile δ -alümina fazlarına; 900 °C ısıtılma sonrasında θ -alümina fazına; 1000 °C'deki ısıtılma sonrasında daha iyi kristalize olmuş θ -alümina fazına ve 1000 °C'nin üzerindeki ısıtılma sonrasında ise α -alümina fazına dönüşmektedir. Jellerin 500 °C'nin üzerinde yoğunlaşmaya başladığını dolayısıyla por hacminin ve yüzey alanının azaldığını ifade etmişlerdir.

Kamiya ve diğerleri [108], bu çalışmada başlangıç alkoksit çözeltisi bileşiminin ve korundum ile katkılama yapmanın, jel yapısından düşük sıcaklıklarda α -alümina fazının oluşumu üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Reaksiyon koşullarını kontrol ederek alüminyum sekonder bütoksit (ASB) başlangıç malzemesinden sol-jel yöntemi ile 500 °C civarında kısmen α -alüminaya dönüşmüş olan alümina jelleri üretmişlerdir. Peptizleştirici olarak HCl kullanmışlardır. Korundum partiküllerini ASB/etanol çözeltisine hidroliz aşamasından önce ilave etmişlerdir. Elde ettikleri saydam solları 80 °C'de jelleştirmiş, 100 °C'de kurutmuş, 300-1000 °C sıcaklıkları arasında ısıtılma tabii tutmuş ve bu şekilde α -alümina fazına ulaşmışlardır. Uyguladıkları karakterizasyon testlerinin sonucunda; korundum katkılanmasının α -alüminanın düşük sıcaklıkta oluşumunu desteklediğini belirlemişlerdir. Ancak 600 °C'nin altında meydana gelen α -alümina fazının jelin kalan kısmının da α -alümina formuna dönüşebilmesi için bir çekirdek görevini ~ 1000 °C'ye kadar yerine getiremediğini ifade etmişlerdir. Ayrıca başlangıç çözeltisine ilave ettikleri korundum partiküllerinin, sol-jel prosesi ile α -

alümina fazına dönüşümlerin sağlanabilmesine elverişli jel iskeleti için çekirdek rolünü üstlendiğini öngörmektedirler.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ALÜMİNA-BOVINE HİDROKSİAPATİT (BHA) KOMPOZİT TOZLARININ ÜRETİLMESİ

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilmiş olan deneyler, elde edilen ürünün formu bakımından '*biyoseramik kompozit tozu*' ve '*biyoseramik kompozit yapı*' olmak üzere iki başlık altında incelenmiştir. İlk aşamada sol-jel yöntemi ile alümina-BHA biyoseramik kompozit tozları üretilmiştir ve çeşitli karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sonraki aşamada ise elde edilen bu kompozit tozları şekillendirilerek tablet formuna getirilme işlemleri uygulanmış; fiziksel ve mekanik özelliklerin belirlenmesine yönelik karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Üretim yöntemi olarak sol-jel prosesinden yararlanılmıştır.

3.1.1. Sol-Jel Yöntemi ile Böhmitik Solün (AlOOH) Elde Edilmesi

Sol-jel yöntemi kullanılarak alümina-BHA tozlarının elde edilmesinde birinci aşama, alümina üretiminin kaynağı olan böhmitik solün (AlOOH) hazırlanmasıdır. Böhmitik solün hazırlanabilmesi için safiyeti % 98'den yüksek olan Aldrich marka alüminyum izopropoksit (AIP, $Al(OC_3H_7)_3$) toz hammaddesi kullanılmıştır. Bir metal alkoksit olan AIP, hidroliz reaksiyonuna kolay ve hızlı bir şekilde cevap verebildiği için böhmitik sol üretimine elverişli bir hammaddedir. Sol-jel yöntemiyle alümina üretimi konusunda ilk çalışmaları gerçekleştiren Yoldaş [77]'a göre; böhmit solü eldesinde (saf su/AIP) molar oranı (R) 100 olarak uygulanmıştır. Bu nedenle deneylerde kullanılan saf su miktarı 40 mol (720 ml) ve AIP miktarı ise 0,4 mol (81,6 g) olarak belirlenmiştir.

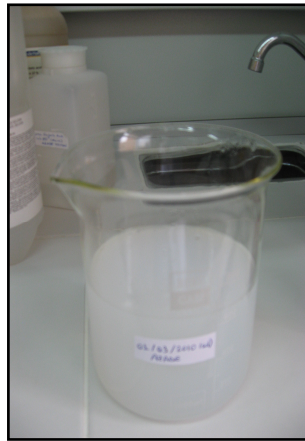
Böhmitik sol hazırlanmasında öncelikle 40 mol saf su (720 ml) dört boyunlu cam reaktör içerisinde ısıtıcı manyetik karıştırıcı ile 90 °C'ye ısıtılmıştır. Zira 80 °C'nin altındaki sıcaklık değerlerinde çalışıldığında bayerit ($Al(OH)_3$) fazı oluşmakta ve oluşan bayerit, daha sonra peptize edilemediği için alümina üretimi yapılamamaktadır [77]. 90

°C'ye ısıtılan saf suya 0,4 mol (81,6 g) AIP alkoksit hammaddesi katılarak hidroliz işlemi başlatılmış ve reaksiyonların tamamlanabilmesi için 1 saat boyunca karıştırma yapılmıştır. Bu sürenin sonunda, % 10'luga seyreltilmiş olan HCl (Merck, % 37) çözeltiliye ilave edilerek peptizasyon tepkimelerinin gerçekleşmesi amaçlanmıştır. HCl, böhmitik sol üretiminde sıklıkla kullanılan bir asit katalizör olup sol bünyesindeki partikül dağılımını çökeltisiz, homojen bir düzeyde tutma görevini görmektedir. Böylelikle toplam 30 ml HCl, yarım saat bekleme aralıkları ile 10 ml'lik üç parti halinde çözeltiliye eklenmiş ve üçüncü parti HCl ilavesinden sonra karıştırma işlemine 1 saat daha devam edilmiştir. AIP'nin hidroliz ve peptizasyon reaksiyonlarının sıcaklık ve pH kontrollü olarak gelişmesinden ötürü; sistemin pH ve sıcaklık değerleri, WTW marka pH metre ile sürekli takip edilmiştir ve sonuç olarak yarı saydam böhmitik sol hazırlanmıştır. Bu saydamlık elde edildiği andaki pH değerleri 2-2,50 arasında değişmiş ve yapılan tüm böhmitik sol hazırlama deneyleri dikkate alındığında; solların ortalama pH değerinin ~ 2,43 olduğu tespit edilmiştir. Hidroliz ve peptizasyon işlemleri esnasında oluşan hafif şiddette patlamalar/fokurdamalar ve kokular, alkoksitin çözünmesiyle alkol gruplarının sistemden uzaklaştığını göstermiştir. Zira bu hafif patlama anlarında pH değeri, ROH çıkışına bağlı olarak yükselmiş ve gaz çıkışları normale döndüğünde pH düşerek tekrar eski değerine ulaşmıştır. Böhmitik solü hazırlamak için kurulan deney düzeneği Şekil 3.1 (a)'da ve deney sonucunda elde edilen saydam böhmitik solün fotoğrafı ise Şekil 3.1 (b)'de gösterilmiştir.

Hidroliz ve peptizasyon işlemleri sonlandırıldığında; görünüm bakımından yarı saydam ve dört boyunlu reaktörden behere alınma safhasında dahi fark edilecek düzeyde yarı akışkan özellikteki böhmitik sol (AlOOH) elde edilmiştir. Böhmitik solün hazırlanmasından sonraki aşama, sole BHA tozlarının ilave edilerek karıştırılması ve bu karışımın jelleştirilmesi işlemleridir.



(a)



(b)

Şekil 3.1 : (a) Böhmitik solü ($Al(OH)_3$) hazırlamak için kurulan deney düzeneği,
(b) böhmitik sol.

3.1.2. Böhmitik Sole Bovine Hidroksiapatit (BHA) Tozlarının İlave Edilmesi ve Jelleştirme

Alümina-BHA biyoseramik kompozit tozlarının eldesinde ikinci aşama, hazırlanan böhmitik sole BHA tozlarının ilave edilmesidir. BHA tozları, Oktar ve diğerlerinin [59] ifade ettiği gibi çeşitli aşamaların izlenmesi sonucu kullanıma hazır hale getirilmiş ve bu gruptan temin edilmiştir. Buna göre; baş kısımları kesilerek ayrılan sığır (bovine) kemikleri NaOH içerisinde deproteinize edilerek organik kısımlarından arındırılmıştır. Deproteinizasyondan çıkan kemikler, yıkamanın ardından bünyelerinde kalmış olabilecek protein, yağ vb. diğer yapıların tamamen uzaklaştırılabilmesi için kalsine edilmiştir.

Bu çalışmada, kalsine edilmiş BHA kemik külleri agat havanda öğütülerek BHA tozları sağlanmıştır. BHA tozları, direkt olarak sığır kemiklerinden üretildiği için doğal bir malzemedir. Doğal hidroksiapatitin bünyesinde kalsiyum ve fosfor ana katyonlarının yanısıra karbon, sodyum, magnezyum gibi diğer elementler de düşük miktarlarda bulunabilmektedir. BHA tozlarına ait karakterizasyon verileri “Bulgular” kısmında yer almakta olup Şekil 3.2’de BHA tozlarının fotoğrafı sunulmuştur.



Şekil 3.2 : Deneyleerde kullanılan BHA tozları.

BHA tozlarının böhmit solüne ilavesi, başlangıç malzemesinin (AIP) ağırlıkça % 10'u, % 20'si, % 30'u ve % 50'si oranlarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan öncü deneylerin neticesinde; her ne kadar dispersiyonu kolaylaştırmak amacıyla öğütülmüş olsa da BHA tozlarının sol içerisinde çökme davranışı sergilediği gözlemlenmiştir. Dolayısıyla BHA'nın böhmit solünde homojen bir şekilde dağılabilmesi için sodyum aljinat (Na-alg, $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$, Aldrich) doğal polimeri dispersan olarak kullanılmıştır. Sodyum aljinat, kahverengi alglerin hücre çeperlerinde bol miktarda bulunan ve dahil olduğu sistemin kıvamını arttıran, üronik asitlerden oluşmuş zararsız bir polisakkarittir. Kişisel temizlik sektörü, kimyasal uygulama sahaları, seramik malzeme üretim prosesleri, gıda ve kozmetik endüstrisi gibi alanlarda sıkça kullanılan Na-aljinattan biyoyumlu doğal bir polimer olmasından ötürü biyolojik ve biyomedikal (tıp, diş) çalışmalarda da faydalanılmaktadır. Sodyum aljinat, su içerisinde çözündüğü zaman suyu absorblayarak şişmektedir ve viskozitesi artarak dahil olduğu sistemin akış özelliklerini zayıflatmakta, akışa karşı direnç göstermesini sağlamaktadır [109-112]. Bu çalışmada da sodyum aljinatın jelleşme prosesini destekleyici ve hidroksiapatiti bir anlamda askıda tutucu bir rol üstlenmesi amaçlanmıştır. Kahverengi sodyum aljinat tozları, böhmitik sole kaynar saf su içerisinde çözündürülmüş vaziyette ilave edilmiştir. Şekil 3.3 (a)'da sodyum aljinat tozlarının ve Şekil 3.3 (b)'de ise sodyum aljinat tozlarının sıcak saf su içerisinde çözünerek kazandığı viskoz yapının fotoğrafı yer almaktadır.



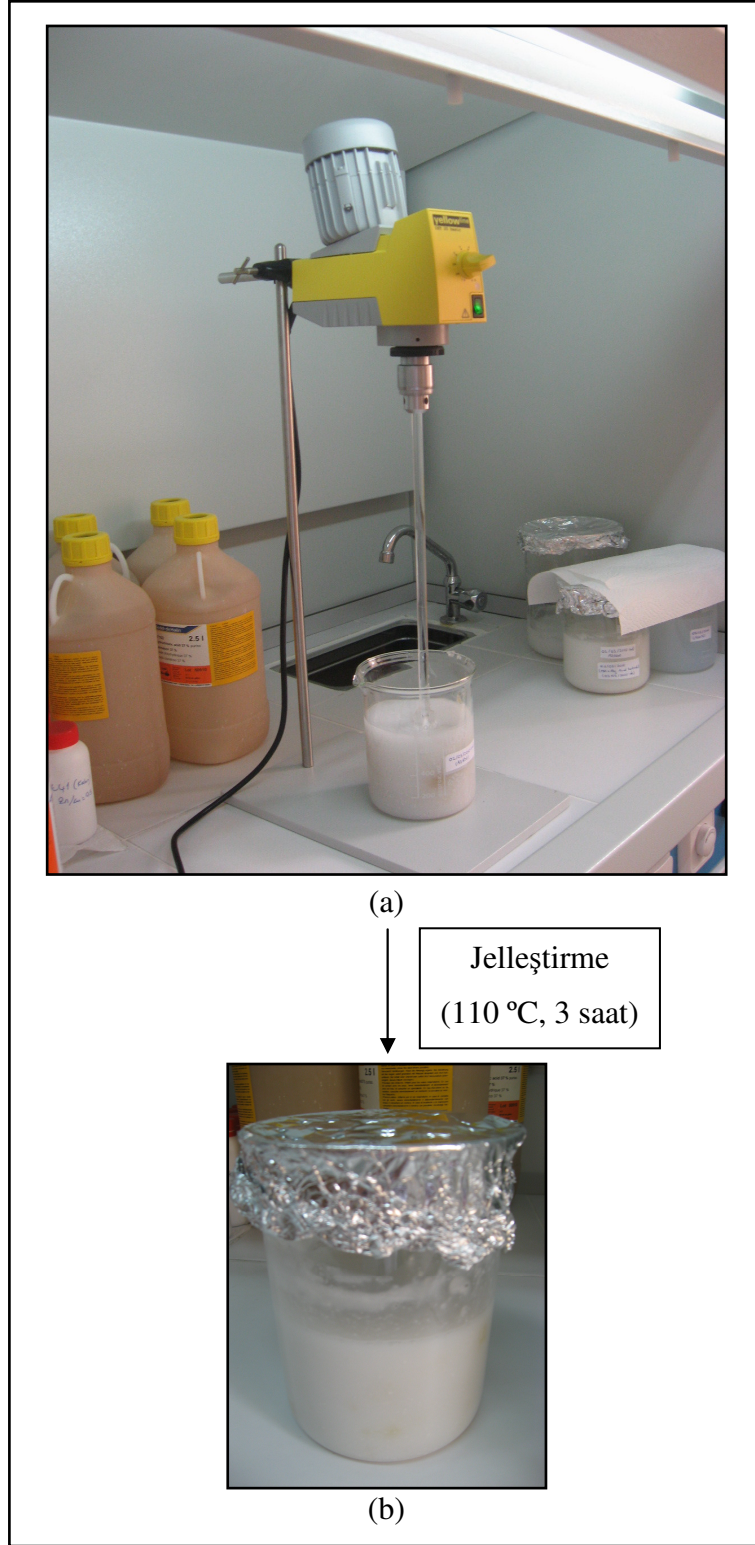
Şekil 3.3 : (a) Sodyum aljinat doğal polimeri, (b) sodyum aljinatın sıcak saf suda çözünmüş hali.

Na-aljinat, kendi ağırlığının % 1'i, % 2'si, % 3'ü ve % 5'i olacak şekilde sıcak saf su içerisinde çözüldürülerek hızlıca böhmitik sole katılmıştır. Sıcak saf su içerisinde çözünen Na-aljinat, başlangıçtaki toz yapısını kaybederek yapışkan bir hal almaktadır. Na-aljinat ilavesinin hemen ardından BHA tozları da karışıma dahil edilmiştir. Karışım, mekanik karıştırıcı ile 1 saat süresince karıştırıldıktan sonra etüve alınmış ve 3 saat boyunca 110 °C'de bekletilerek jelleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Böhmit solüne BHA ve Na-aljinat ilave etme kademesi için kullanılan mekanik karıştırma düzeneği Şekil 3.4 (a)'da; karıştırma ve jelleştirme aşamaları sonucunda elde edilen böhmit-BHA jelinin fotoğrafı ise Şekil 3.4 (b)'de verilmiştir. Na-aljinat kullanılmadan üretilen böhmit-BHA jeli ile Na-aljinat kullanılarak üretilen böhmit-BHA jeli kıyaslandığında; Na-aljinatın bilhassa etüvde sıcaklığın artmasıyla birlikte jelleştirme prosesine destek olduğu ve BHA tozlarının çökmesini zorlaştıracak şekilde jele kıvam verdiği fark edilmiştir. Ancak katılan Na-aljinat miktarı arttıkça viskozitenin de arttığı ve karıştırma işleminin zorlaştığı gözlemlenmiştir. Optimum denge kurulduktan sonra yapılan çalışma ile elde edilen ideal böhmit-BHA karışım jelleri, ısı işlem görmeye hazır hale getirilmiştir.

3.1.3. Alümina-Bovine Hidroksiapatit (BHA) Kompozit Tozlarının Elde Edilmesi İçin Uygulanan Isıl İşlem Kademeleri

Böhmit-BHA karışım jellerine 500 °C, 800 °C, 1000 °C ve 1300 °C olmak üzere farklı sıcaklıklarda ısıl işlemler uygulanmıştır. Zira böhmit (AlOOH), sıcaklığın artırılması ile sırasıyla γ -alümina (γ -Al₂O₃), δ -alümina (δ -Al₂O₃) ve θ -alümina (θ -Al₂O₃) kararsız alümina fazlarına ve en sonunda alüminanın tek kristal formu olan α -alüminaya (α -Al₂O₃) yani korundum fazına dönüşmektedir. α -Al₂O₃ kristalleri, 1300 °C'ye yakın sıcaklıklarda oluşup gelişmeye başlamakta ve sıcaklığın artmasıyla da bu gelişimini sürdürmektedir. Isıl işlemler sırasında α -Al₂O₃'ya kadar dönüşüm yaşanırken, karışım içindeki BHA'nın tamamen bozunarak biyomalzeme özelliği göstermeyen fazlara dönüşmemesi amaçlanmıştır. Zira BHA'nın parçalanma prosesinin 1300-1350 °C'den sonra hızlandığı bilinmektedir. Uygulanacak ısıl işlem rejimleri, bu sınırlar arasında belirlenmiştir. Jel numuneler, Nabertherm marka LHT 08/17 model yüksek sıcaklık laboratuvar fırını kullanılarak alümina krozeler içerisinde 10 °C/dak ısıtma hızı ile 500 °C, 800 °C, 1000 °C ve 1300 °C'ye ısıtılmış ve söz konusu ısıl işlem sıcaklıklarında 2

saat boyunca bekletilmişlerdir. Isıl işlemlerin sonucunda dzensiz morfolojiye sahip, poröz, beyaz renkli tozların üretimi sağlanmıştır.

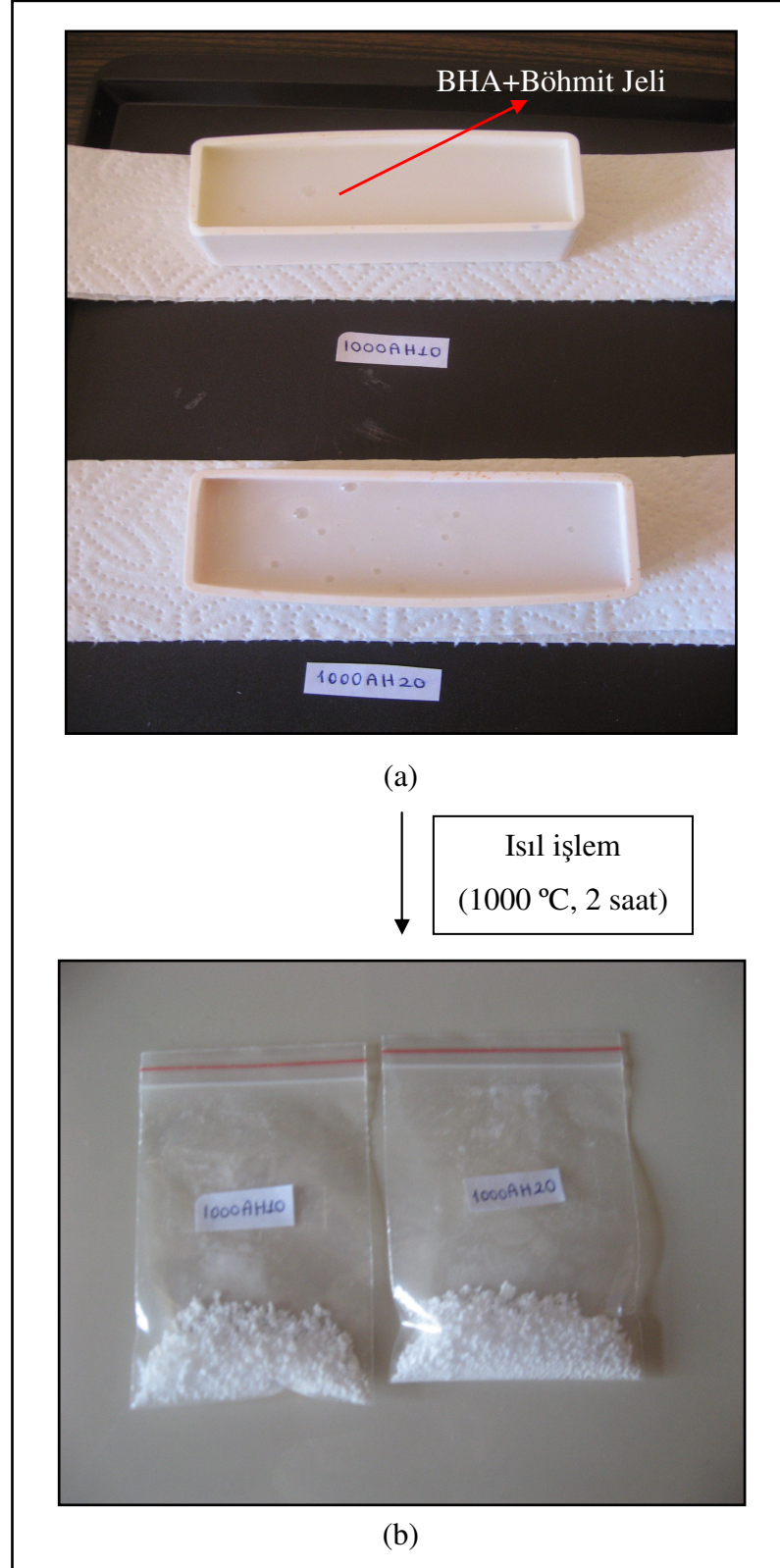


şekil 3.4 : (a) Böhmit solü (AlOOH) ile BHA tozlarının mekanik karıştırma işlemi,
(b) böhmit/BHA jeli.

Alümina krozelere yerleştirilmiş böhmit-BHA jelinin ısıtım işlem uygulanmadan önceki fotoğrafı Şekil 3.5 (a)'da ve jel ısıtım işlem gördükten sonra elde edilen düzensiz şekilli beyaz renkteki tozlara ait fotoğraf ise Şekil 3.5 (b)'de verilmiştir. Tozların düzensiz şekilli olması, yüksek miktarda porozitenin sağlanacağına işaret etmektedir. Söz konusu toz numunelerin kodları ise Tablo 3.1'de sunulmuştur. Numune isimlerindeki A harfi, alümina fazını; H harfi ise BHA fazını temsil etmektedir. 500, 800, 1000 ve 1300 değerleri, numunenin hangi ısıtım işlem sıcaklığında bekletilerek üretildiğini göstermektedir. AIP'nin % 10'u, % 20'si, % 30'u ve % 50'si oranlarında olacak şekilde böhmit solüne (AIOOH) katılan BHA tozunun miktarını numune ismindeki 10, 20, 30 ve 50 değerleri belirtmektedir. Örneğin '500AH10' numune koduna göre; AIP'nin % 10'u kadar BHA tozu içermekte olan 500 °C'de gerçekleştirilmiş ısıtım işlem neticesinde elde edilen ürün tanıtılmaktadır.

Tablo 3.1 : Isıtım işlemler sonucunda elde edilen toz ürünleri tanımlamak için geliştirilen numune kodlama sistemi.

<u>Numune Kodu</u>	<u>Isıtım İşlem Sıcaklığı (°C)</u>	<u>Katılan BHA (ağ. %)</u>
500AH10	500	10
800AH10	800	10
1000AH10	1000	10
1300AH10	1300	10
500AH20	500	20
800AH20	800	20
1000AH20	1000	20
1300AH20	1300	20
500AH30	500	30
800AH30	800	30
1000AH30	1000	30
1300AH30	1300	30
1300AH50	1300	50



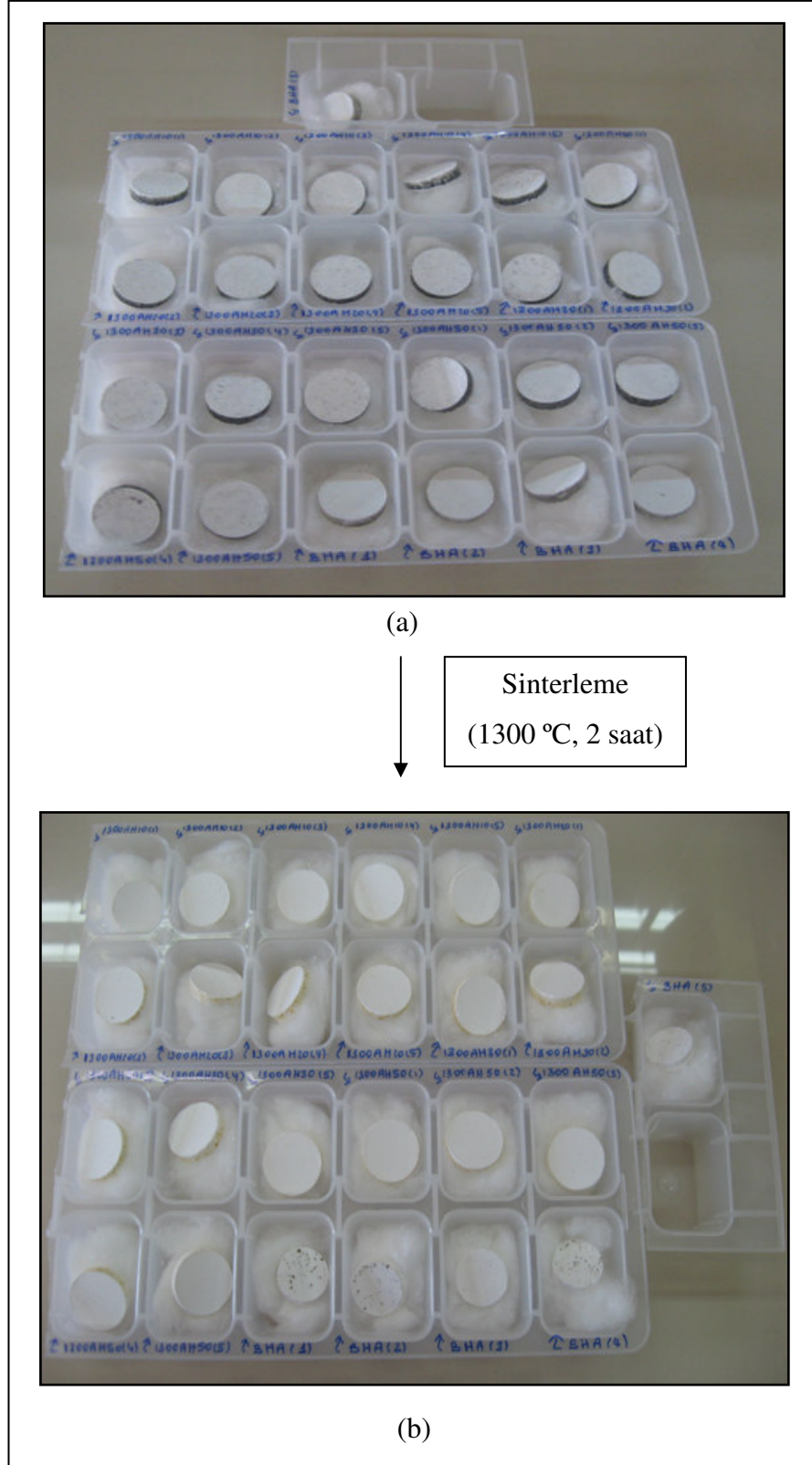
Şekil 3.5 : (a) Isıl işlem görmeden önce böhmit/BHA jeli, (b) 2 saat boyunca ısıl işlem (örnekteki numuneler için 1000 °C) gördükten sonra elde edilen düzensiz şekilli, yüksek gözenekli, beyaz renkteki tozlar.

3.2. ALÜMİNA-BOVİNE HİDROKSİPATİT (BHA) KOMPOZİT PELETLERİNİN HAZIRLANMASI

Deneysel çalışmanın ikinci kısmı olan alümina/BHA kompozit yapılarının (h: 4,41-5,11 mm) hazırlanabilmesi için tek yönlü hidrolik el presi ile paslanmaz çelik kalıplar kullanılmış ve 150 MPa basınç uygulanmıştır. Presleme işlemi için kullanılan paslanmaz çelik kalıplara ait fotoğraf Şekil 3.6'da yer almaktadır. Kompozit tabletlerinin oluşturulması için; 1300 °C'de ısıl işlem görmüş olan alümina/BHA kompozit toz numuneleri tercih edilmiştir. Zira 1300 °C, BHA ile α -Al₂O₃'ün bir arada bulunabileceği sıcaklık değeridir. Böylelikle 1300AH10, 1300AH20, 1300AH30, 1300AH50 kodlu toz numunelerin ve BHA tozunun her birinden 5'er tane olacak şekilde toplam 25 adet tablet preslenmiştir. Presleme sırasında 1300AH30 ve 1300AH50 kodlu toz numunelerine 1300AH10 ve 1300AH20 kodlu toz numunelerine göre daha kolay bir şekilde form verildiği gözlemlenmiştir. Kuru mukavemete sahip tabletler, Nabertherm marka LHT 08/17 model yüksek sıcaklık laboratuvar fırını kullanılarak 10 °C/dak ısıtma hızı ile 1300 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 2 saat süresince sinterlenmiştir. Kompozit tabletlerinin sinterleme işlemi sonucunda esas mukavemetlerini kazanmaları sağlanmıştır. Preslenerek tablet formuna getirilmiş kompozit yapıların fotoğrafı Şekil 3.7 (a)'da ve 1300 °C'de 2 saat boyunca sinterlenmiş olan kompozit yapıların fotoğrafı ise Şekil 3.7 (b)'de gösterilmiştir. Fotoğraflardan da fark edilebildiği üzere; özellikle BHA tabletlerinde ısıl işlem sonrasında beklenildiği gibi büzülme meydana gelmiştir.



Şekil 3.6 : Alümina/BHA kompozit ve BHA tozlarını tablet formuna presleme aşamasında kullanılan paslanmaz çelik kalıplar.



Şekil 3.7 : (a) Preslenmiş alümina/BHA kompozit yapıları,
(b) 1300 °C’de 2 saat boyunca sinterlenmiş alümina/BHA kompozit yapıları.

4. BULGULAR

4.1. SOL-JEL YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN ALÜMİNA-BOVINE HİDROKSİAPATİT (BHA) KOMPOZİT TOZLARININ KARAKTERİZASYONU

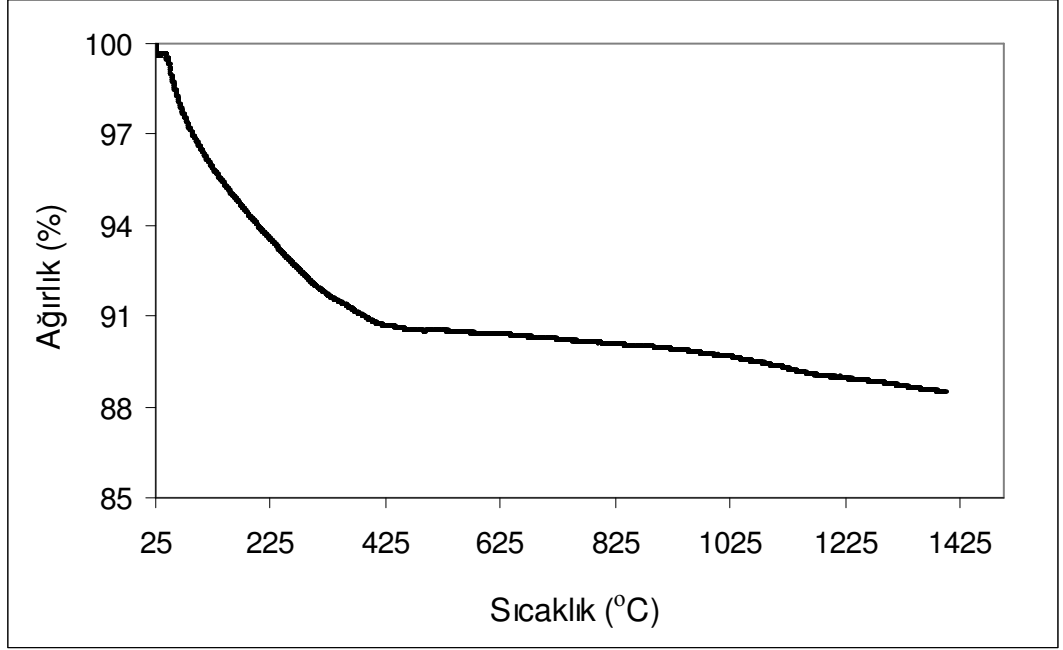
4.1.1. Bovine Hidroksiapatit (BHA) Tozlarının X-Işını Floresans (XRF) Analizi

Deneyleerde kullanılan BHA tozlarının (Ca/P) molar oranını belirleyebilmek için Panalytical Axios Minerals marka cihaz ile X-Işını Floresans analizi (XRF) uygulanmıştır. Analizin sonuçlarına göre; ağı. % 19,74 P ve ağı. % 39,12 Ca'nın varlığı belirlenmiştir. Sentetik bir hidroksiapatitte $[(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)]$ stokiyometrik (Ca/P) molar oranı 1,67 ya da (Ca/P) ağırlıkça oranı 2,15'tir. Deneyleerde kullanılan BHA tozlarının XRF kimyasal analizi sonucuna göre; ağırlıkça (Ca/P) oranı 1,98 olarak bulunmuştur; böylece sığır kemiğinden elde edilen doğal BHA'nın kimyasal yapısının sentetik hidrosiapatit yapısına benzer olduğu teyit edilmiştir.

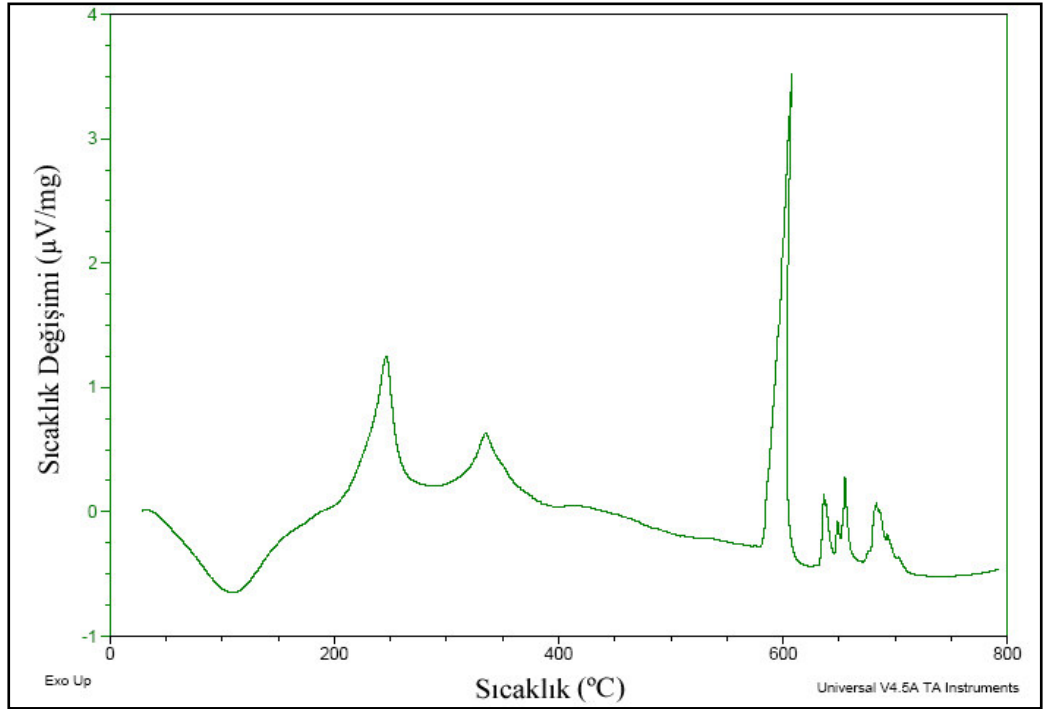
4.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA)

Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) için başlangıç maddesinin % 10' u, 20'si, 30' u ve 50' si kadar BHA içeren her bir böhmit/BHA jelinden alınan bir parça örnek, etüvde yaklaşık 4 saat boyunca 110 °C' de tutulmuştur. Böylece jel halindeki numunelerin analiz için yeterli kuruluğa ulaşmaları sağlanmıştır. Elde edilen örneklere AH10, AH20, AH30 ve AH50 şeklinde numune kodları verilmiştir. (A: Alümina, B: Bovine Hidroksiapatit fazını temsil etmektedir.) BHA tozuna ait TGA sonucu Şekil 4.1'de, Na-aljinat tozlarına ait DTA sonucu Şekil 4.2'de, AH10 örneğine ait DTA-TGA sonuçları Şekil 4.3'te, AH20 örneğine ait DTA-TGA sonuçları Şekil 4.4'te, AH30 örneğine ait DTA-TGA sonuçları Şekil 4.5'de ve AH50 örneğine ait TGA sonucu ise Şekil 4.6'da verilmiştir.

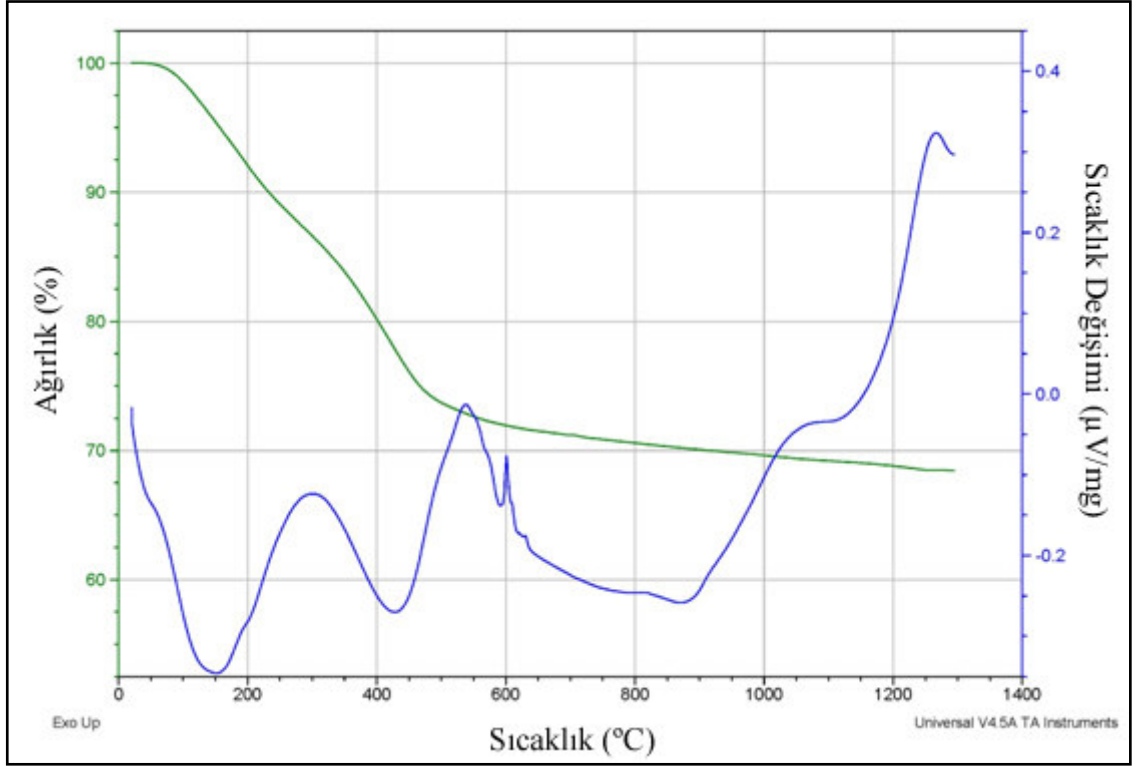
TA marka SDT Q600 model DTA-TGA cihazında gerçekleştirilen analiz işlemi için belirlenen çalışma parametreleri belirtildiği gibidir; ulaşılan maksimum sıcaklık: 1400 °C, ısıtma hızı: 10 °C/dakika, atmosfer: kuru hava, gaz akış hızı: 100 ml/dakika, ilk ağırlık: 47-49 mg.



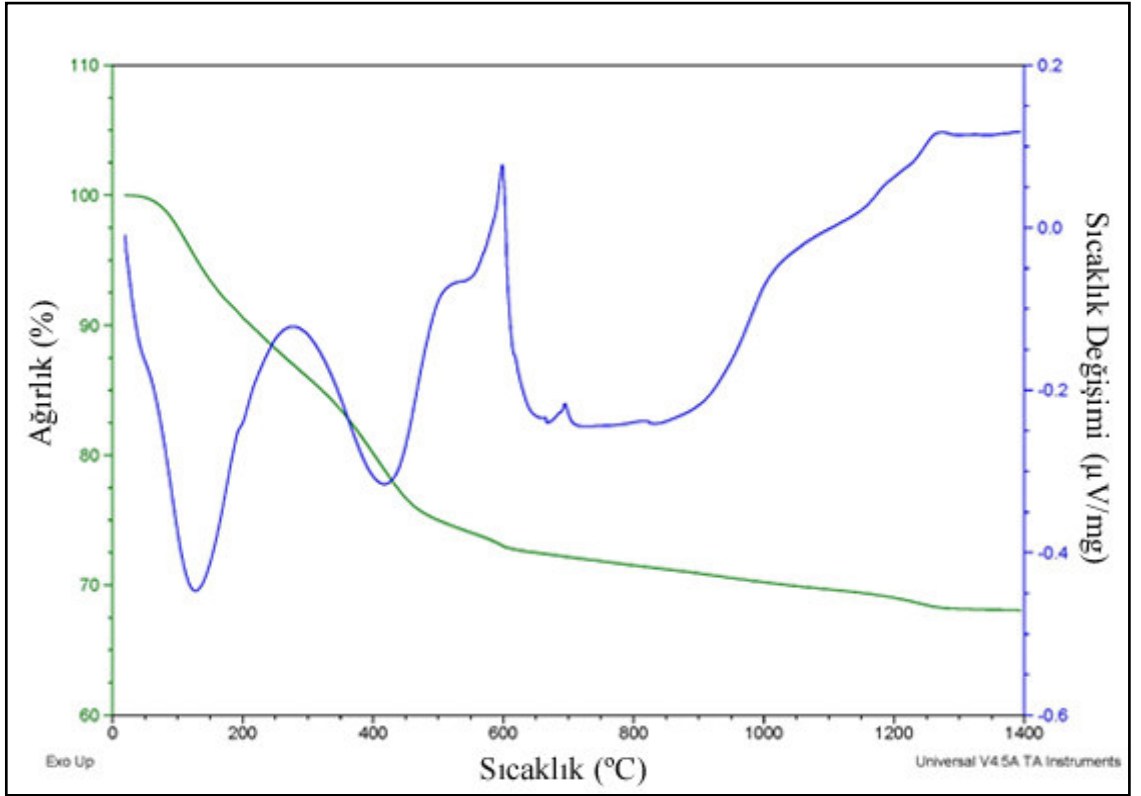
Şekil 4.1 : BHA tozlarına ait TGA sonucu.



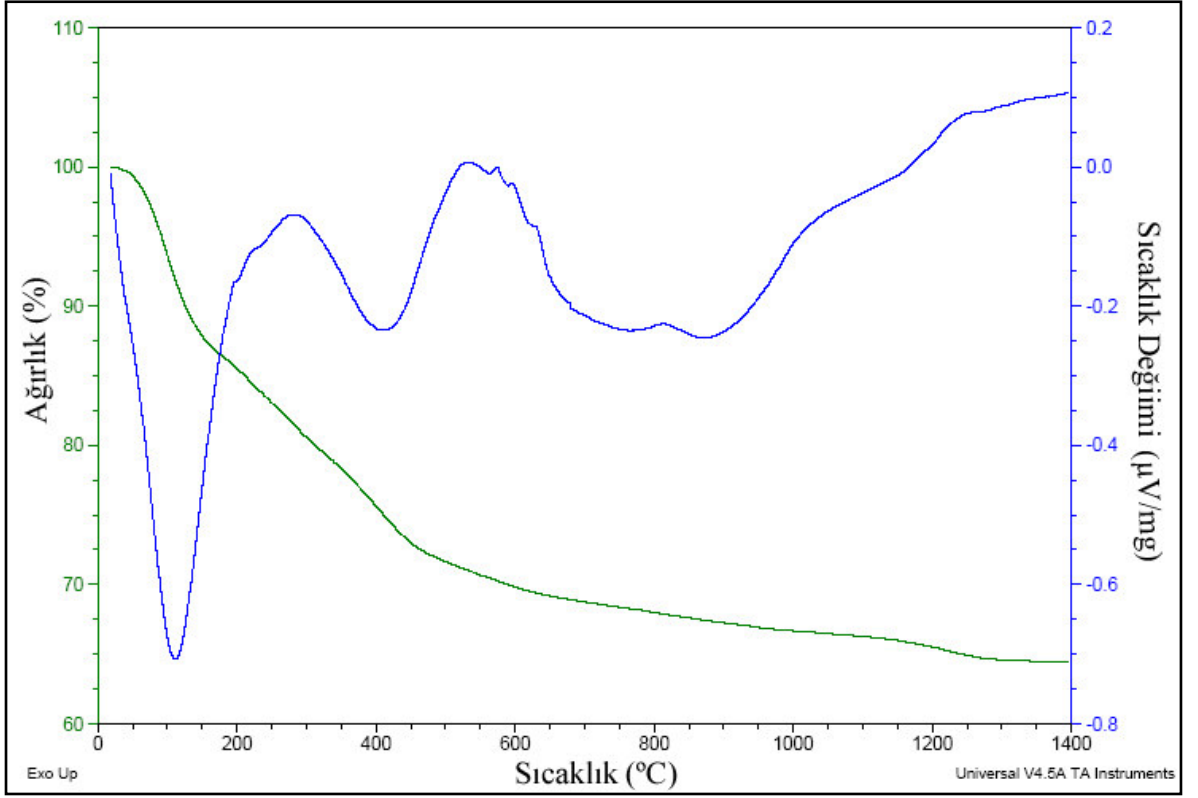
Şekil 4.2 : Na-aljinat tozlarına ait DTA sonucu.



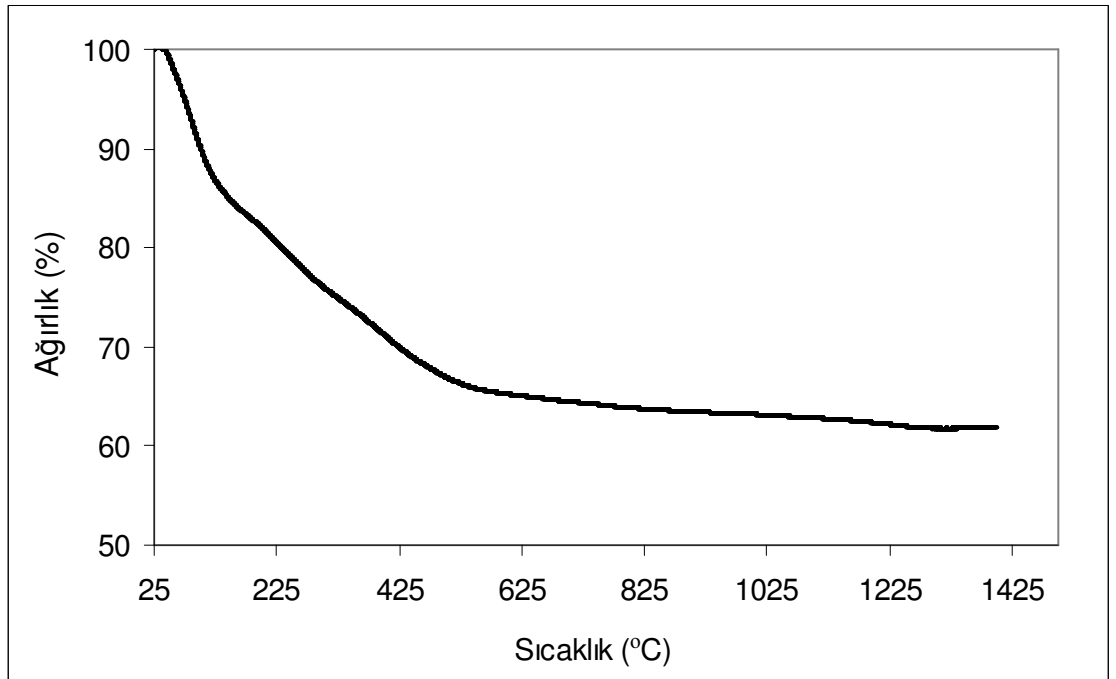
Şekil 4.3 : AH10 örneğine ait DTA-TGA sonucu.



Şekil 4.4 : AH20 örneğine ait DTA-TGA sonucu.



Şekil 4.5 : AH30 örneğine ait DTA-TGA sonucu.



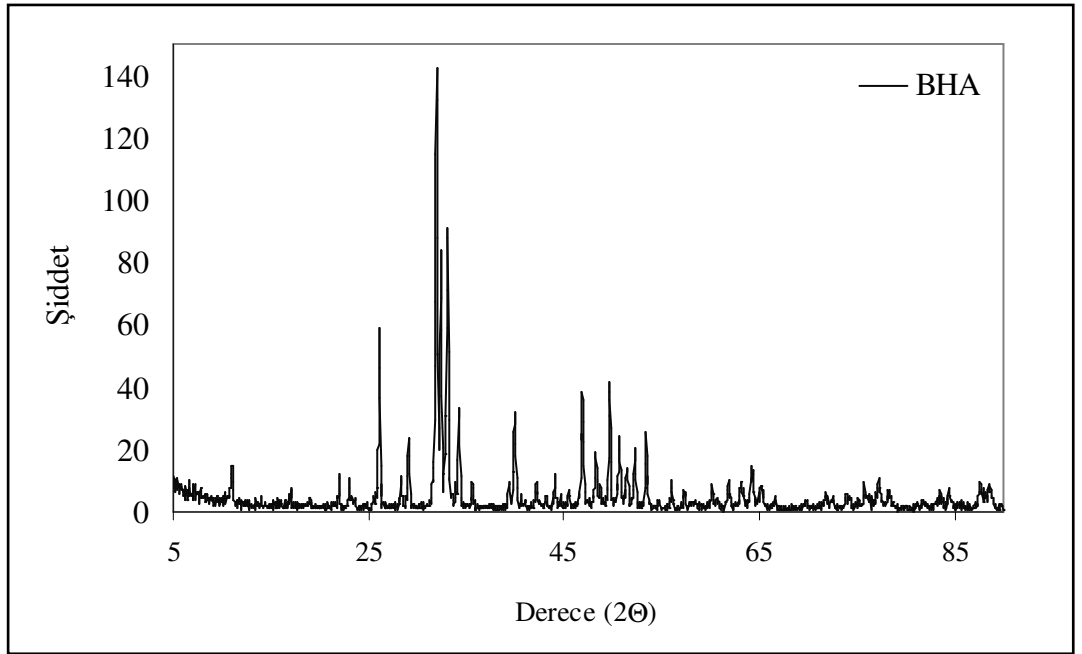
Şekil 4.6 : AH50 örneğine ait TGA sonucu.

AH10, AH20, AH30 ve AH50 kodlu numunelerin DTA eğrileri incelendiğinde; öncelikle 150 °C ve 450 °C’de olmak üzere iki endotermik pik görülmektedir. Bunların kompozit jeldeki çözücünün, organik grupların, yüzeye adsorbe olmuş suyun ve böhmitin (AlOOH) yapısındaki kristalize olmuş suyun buharlaşmasına ait olduğu tespit edilmiştir. Jelin dehidrasyonunu ve organik grupların uzaklaşmasını 200-600 °C arasında Na-aljinat organik yapısının parçalanarak sistemden ayrılması takip etmektedir. 500-650 °C’de görülen ekzotermik pik, böhmit fazından γ -alümina fazına dönüşüme işaret etmektedir. ~ 800 °C’deki ekzotermik pik, γ -alümina fazından δ -alümina fazına dönüşümü, 900-1050 °C arasındaki ekzotermik pik δ -alümina fazından θ -alümina fazına dönüşümü göstermektedir. 1250-1300 °C arasındaki ekzotermik pik ise θ -alümina fazının alüminanın tek kararlı fazı olan α -alüminaya dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Söz konusu polimorfik yapılardan γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃ ve θ -Al₂O₃ fazları, kararsız ve amorf olmalarından ötürü XRD analizi sonuçlarında tespit edilememiştir. Ancak DTA-TGA analiz eğrileri incelendiğinde; bu dönüşümler gözlemlenmiş ve konuya yönelik literatür çalışmalarından benzer bilgi ve veriler ile karşılaştırılarak sonuçlar değerlendirilmiştir [94, 108].

BHA tozlarının TGA eğrisine göre; ~ % 11 miktarında ağırlık kaybı olduğu belirlenmiştir. AH10, AH20, AH30 ve AH50 kodlu numunelerin TGA eğrileri incelendiğinde; ağırlık kayıplarının büyük bir kısmının kompozit jel yapısındaki adsorbe olmuş suyun, çözücünün ve organik grupların buharlaşması neticesinde gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Zira TGA eğrileri, 500 °C’ye kadar hızlı ve sürekli bir düşüş sergilemektedir. 500 °C’den sonra ağırlık azalışı yavaşlamaktadır; bahsedilen bu sıcaklıktan itibaren böhmit fazından alümina fazlarına dönüşümler başlamaktadır. Dolayısıyla ağırlık kaybı, böhmit yapısındaki OH gruplarının ayrılması şeklinde bir süre daha devam etmektedir. Alümina dönüşümleri tamamlandığı halde 1250-1300 °C arasında görülen düşük miktardaki ağırlık azalışının hidroksiapatit yapısındaki OH gruplarının bir kısmının uzaklaşmasına bağlı olduğu düşünülmektedir. Nitekim XRD analizleri incelendiğinde; bu numunelerde hidroksiapatitin yanında trikalsiyum fosfat fazının da varlığı tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi hidroksiapatitteki (HA, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) OH gruplarının bu sıcaklıkta ayrılması ve yapının parçalanması sonucu biyoemilebilir özellikteki trikalsiyum fosfat (TCP, Ca₃(PO₄)₂) oluşmaktadır.

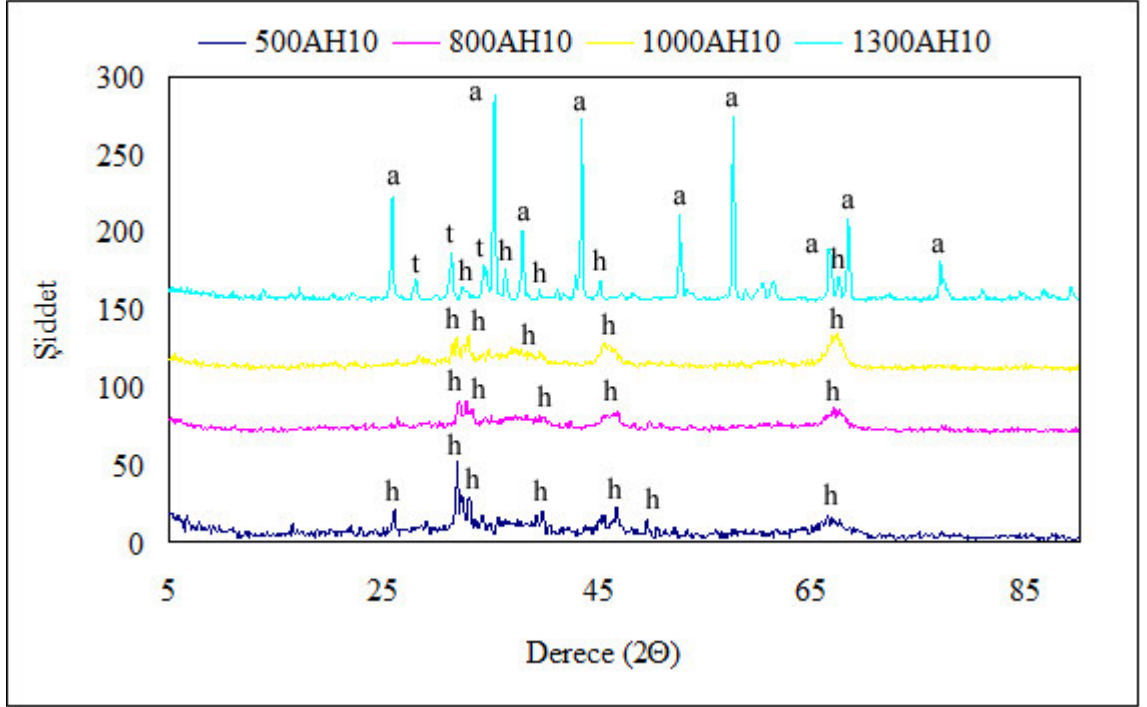
4.1.3. X-Işını Difraksiyon (XRD) Analizi

X-Işını Difraksiyon (XRD) analizleri, Rigaku D/Max-2200/PC marka cihaz ve monokromatik Cu-K α ışını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. BHA tozlarının XRD analizi sonucu Şekil 4.7’de; 500AH10, 800AH10, 1000AH10 ve 1300AH10 kodlu toz numunelerin XRD analizi sonuçları Şekil 4.8’de; 500AH20, 800AH20, 1000AH20 ve 1300AH20 kodlu toz numunelerin XRD analizi sonuçları Şekil 4.9’da ve 500AH30, 800AH30, 1000AH30 ve 1300AH30 kodlu toz numunelerin XRD analizi sonuçları ise Şekil 4.10’da sunulmuştur.

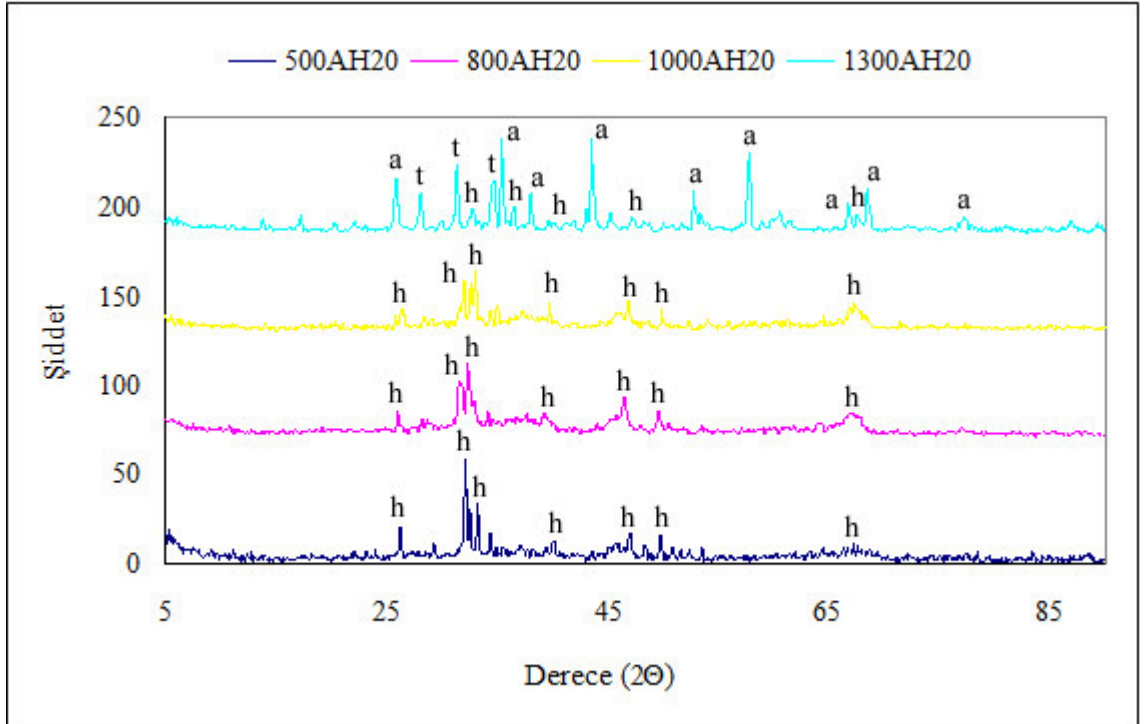


Şekil 4.7 : BHA tozlarının XRD analizi sonucu.

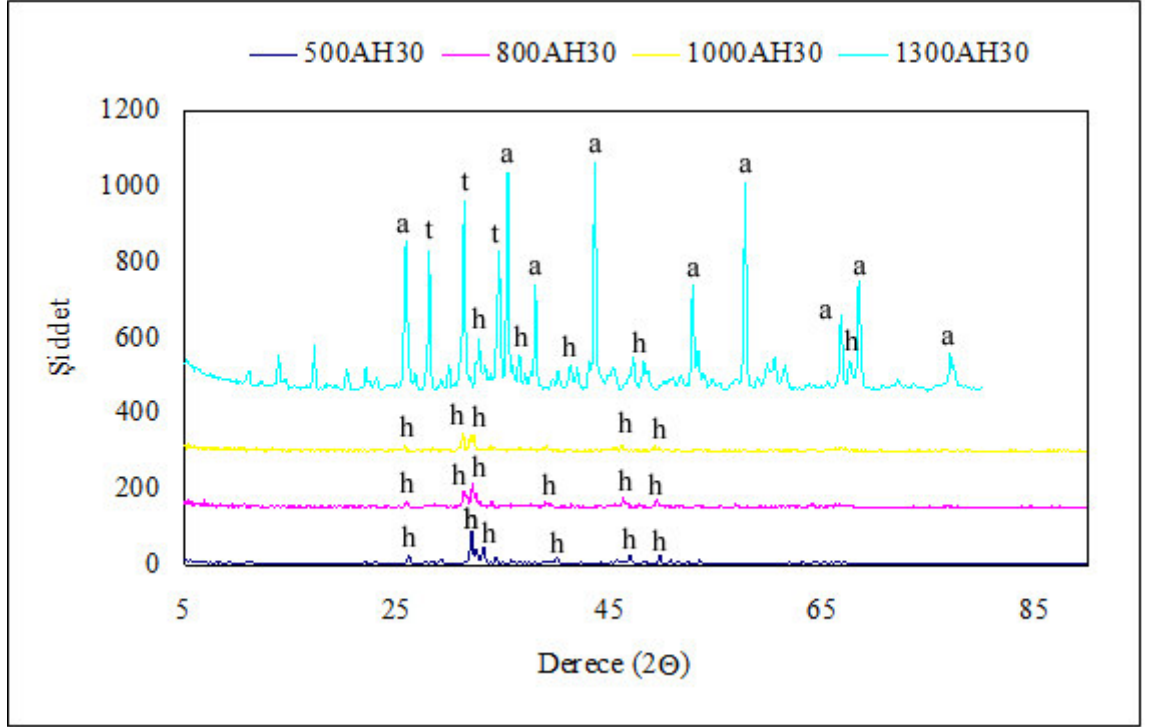
Doğal BHA tozuna yapılan XRD analizi sonucuna göre Şekil 4.7’de görüldüğü gibi yapının PDF 74-0566 ve PDF 84-1998 nolu hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.8 : Ağ. % 10 BHA içeren alümina/BHA kompozit toz numunelerinin XRD analizi sonuçları (a: α -Alümina, h: Bovine Hidroksiapatit, t: Trikalsiyum fosfat)
(a: PDF 74-1081, h: PDF 76-0694 ve 89-6438, t: PDF 09-0169 ve 70-2065).



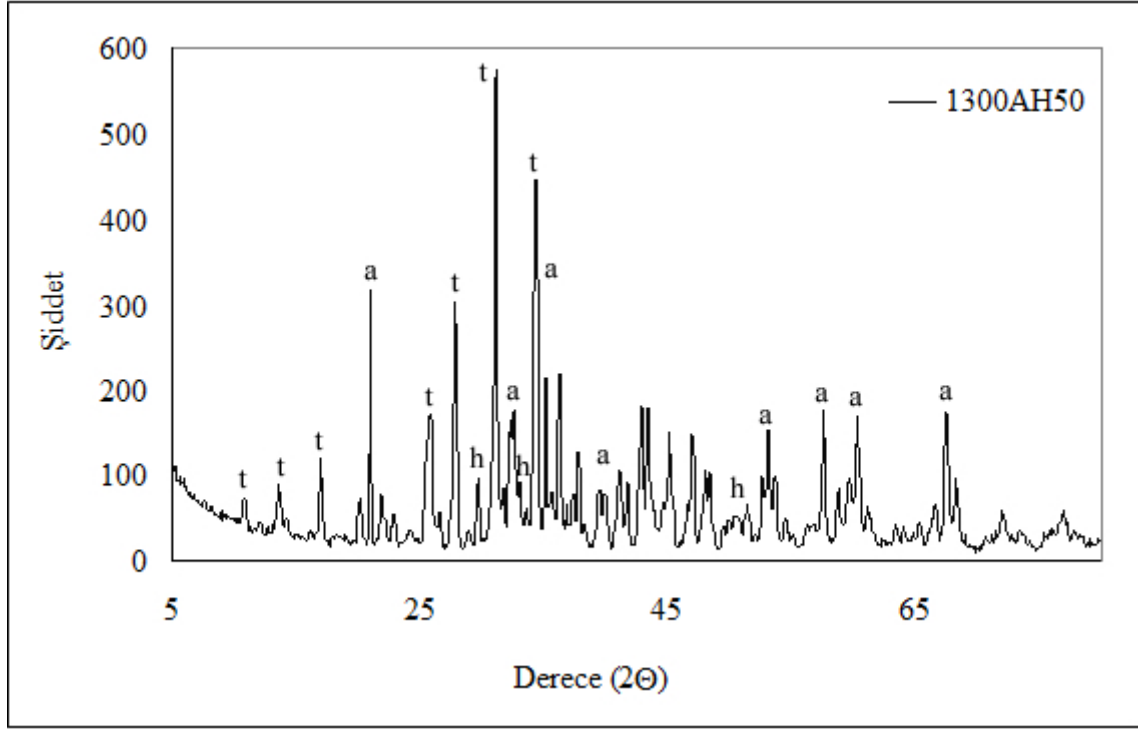
Şekil 4.9 : Ağ. % 20 BHA içeren alümina/BHA kompozit toz numunelerinin XRD analizi sonuçları (a: α -Alümina, h: Bovine Hidroksiapatit, t: Trikalsiyum fosfat)
(a: PDF 74-1081, h: PDF 76-0694 ve 89-6438, t: PDF 09-0169 ve 70-2065).



Şekil 4.10 : Ağ. % 30 BHA içeren alümina/BHA kompozit toz numunelerinin XRD analizi sonuçları (a: α -Alümina, h: Bovine Hidroksiapatit, t: Trikalsiyum fosfat) (a: PDF 74-1081, h: PDF 76-0694 ve 89-6438, t: PDF 09-0169 ve 70-2065).

Şekil 4.8-4.10'da yer alan ağ. % 10, % 20 ve % 30 BHA içeren ve farklı sıcaklıklarda ısıtılmış numunelere ait XRD analizlerinin sonuçları incelendiğinde; her üç numunede de hidroksiapatit fazı tespit edilmiştir. Bu noktada, alüminanın kararsız polimorflarına değinmek gerekmektedir; zira böhmit fazından başlamak suretiyle gerçekleştirilen ısıtılmış işlemler neticesinde polimorfik dönüşümlere bağlı olarak 500 °C'de γ - Al_2O_3 , 800 °C'de δ - Al_2O_3 ve 1000 °C'de θ - Al_2O_3 kararsız fazlarının meydana geldiği bilinmektedir [94, 108]. Nitekim DTA-TGA analizi sonuçlarından; söz konusu polimorfik dönüşümler incelenebilmiştir. Şekil 4.11'de ise ağ. % 50 BHA içeren toz numunenin 1300 °C'deki XRD analizi sonucu verilmiştir. Buradaki fazlar; **hidroksiapatit**, **β -trikalsiyum fosfat (β -TCP)** ve **α - Al_2O_3** olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi hidroksiapatit ile alümina arasında kimyasal bir yapı oluşmamıştır. 1300 °C'de, kararlı α - Al_2O_3 fazına ulaşılmıştır. Ancak bu ısıtılmış işlem sıcaklığında, karışımda bulunan hidroksiapatitin ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) bir kısmı yapısını korurken; bir kısmı ısıtılmış işlem sırasında parçalanarak β -TCP'ye (β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) dönüşmüştür. Bahsi geçen parçalanma reaksiyonu, daha önce de ifade edildiği üzere oksipatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$) fazı

üzerinden gelişmektedir. Hidroksiapatit, dekompoze olmaya başladığında öncelikle yapısındaki suyu kaybederek oksiapatit fazına dönüşmektedir ve bu yapı, daha sonra trikalsiyum fosfat ve tetrakalsiyum fosfat fazlarına ayrışmaktadır. β -TCP, biyoemilebilir özellik gösteren apatitik bir başka yapıdır ve biyomalzeme olarak kullanılabilir [11, 12, 23, 25, 26, 30, 47-49].

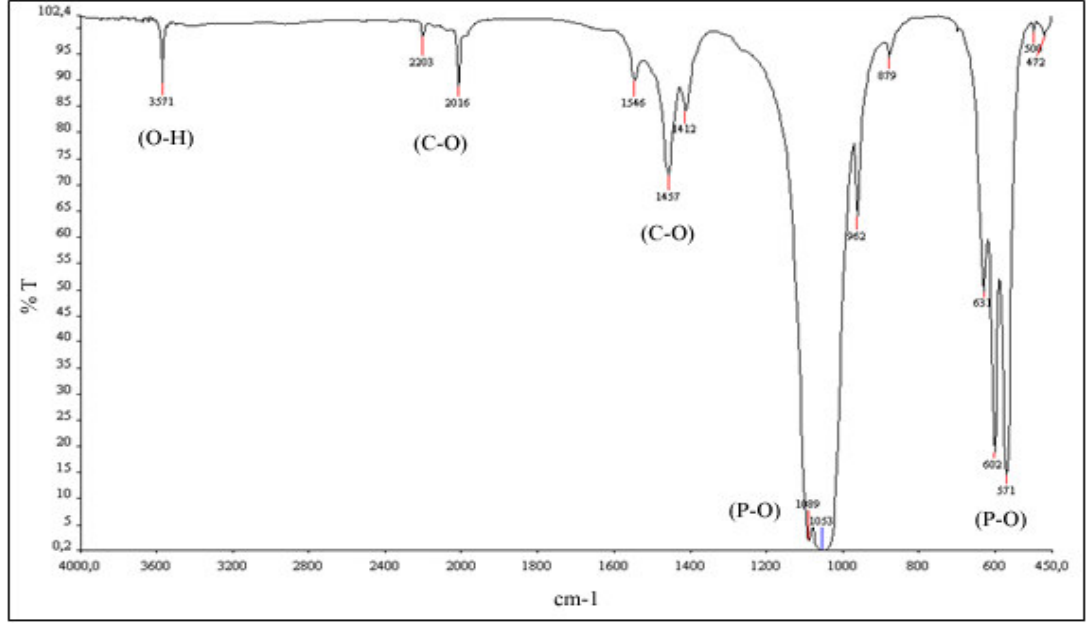


Şekil 4.11 : Ağ. % 50 BHA içeren alümina/BHA kompozit toz numunesinin XRD analizi sonucu (a: α -Alümina, h: Bovine Hidroksiapatit, t: Trikalsiyum fosfat) (a: PDF 74-1081, h: PDF 76-0694 ve 89-6438, t: PDF 09-0169 ve 70-2065).

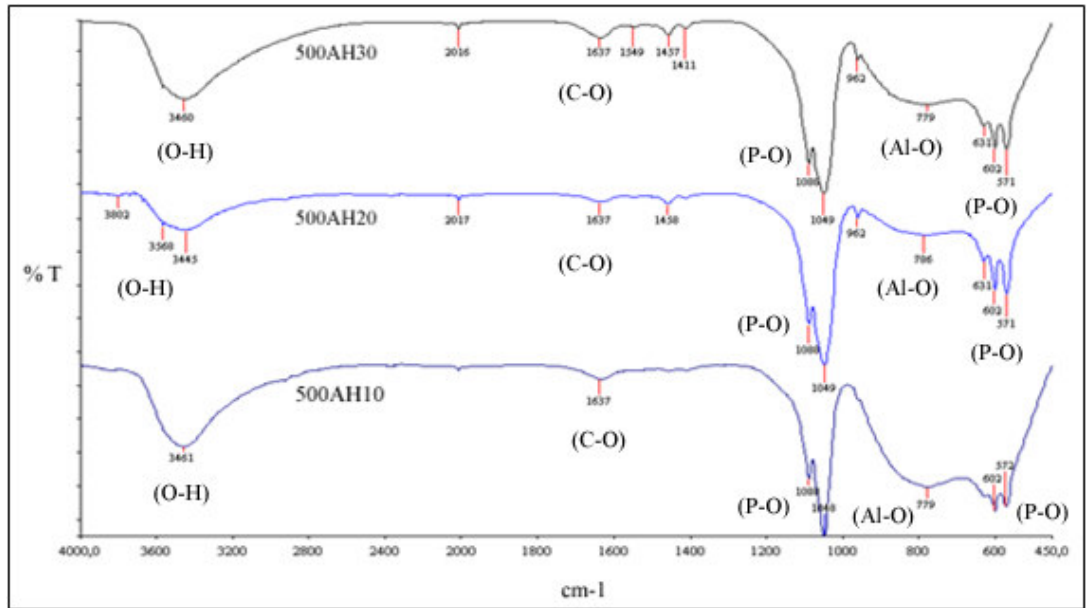
4.1.4. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Işın (FTIR) Analizi

Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Işın (FTIR) analizleri, Perkin Elmer Precisely Spectrum One marka cihaz ve KBr yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. BHA tozunun FTIR analizi sonucu Şekil 4.12’de; 500AH10, 500AH20 ve 500AH30 kodlu toz numunelerin FTIR analizi sonuçları Şekil 4.13’te; 800AH10, 800AH20 ve 800AH30 kodlu toz numunelerin FTIR analizi sonuçları Şekil 4.14’te; 1000AH10, 1000AH20 ve 1000AH30 kodlu toz numunelerin FTIR analizi sonuçları Şekil 4.15’te ve 1300AH10, 1300AH20, 1300AH30 ve 1300AH50 kodlu toz numunelerin FTIR analizi sonuçları ise Şekil 4.16’da verilmiştir. Söz konusu sonuçlara göre; 3500-3400

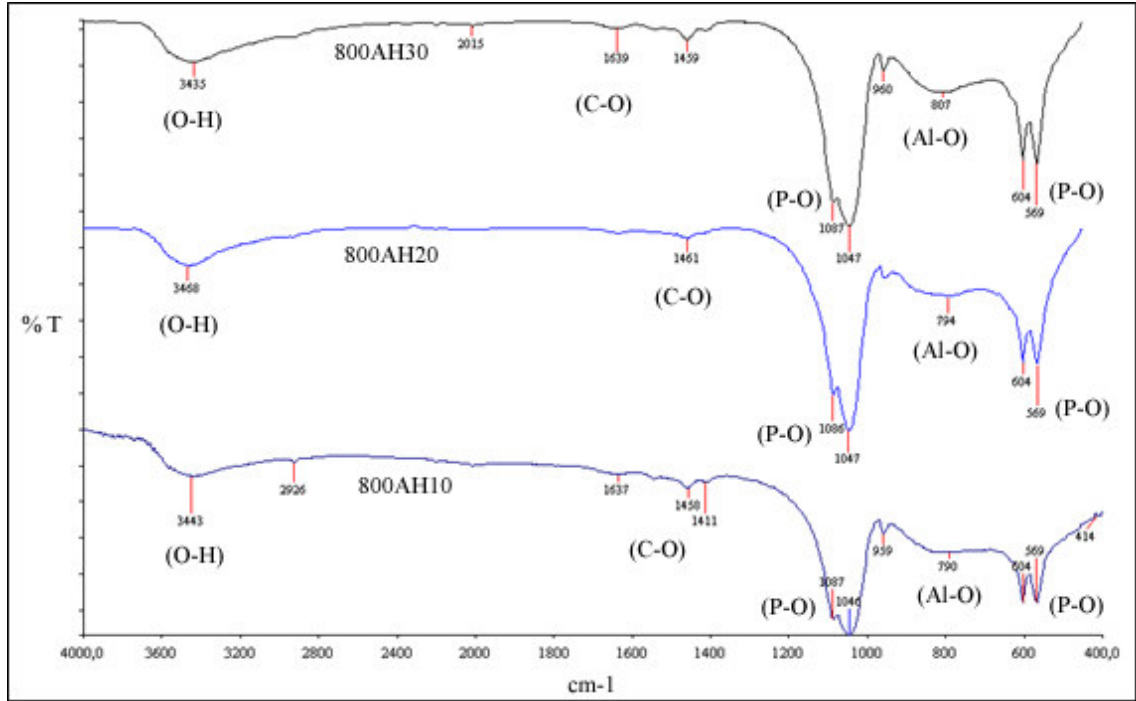
cm^{-1} bandında (O-H) bağlarından kaynaklanan titreşim pikleri; ~ 2000 , 1600 , 1500 , 1400 cm^{-1} 'de (C-O) bağ titreşimleri; ~ 1100 ve 1000 cm^{-1} ile ~ 630 ve 600 cm^{-1} 'deki pik gruplarında (P-O) bağ titreşimleri; ~ 830 ve 770 cm^{-1} 'deki piklerde ise (Al-O) bağ titreşimleri belirlenmiştir [2, 52, 102, 107, 113]. Uygulanan ısı işlem sıcaklık değeri arttıkça (Al-O), (P-O) ve (C-O) piklerindeki titreşim hareketliliğinin hızlandığı gözlemlenmiştir.



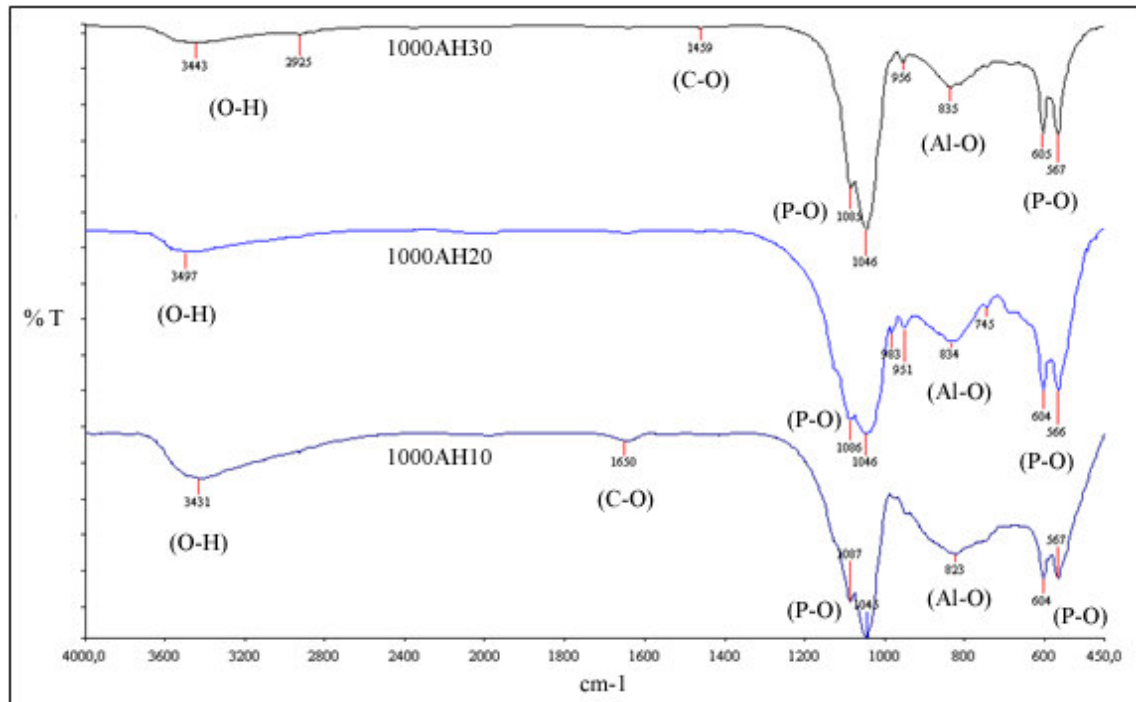
Şekil 4.12 : BHA tozlarının FTIR analizi sonucu.



Şekil 4.13 : $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ısı işlem görmüş alümina/BHA kompozit toz numunelerinin FTIR analizi sonuçları.



Şekil 4.14 : 800 °C'de ısıtılmış alümina/BHA kompozit toz numunelerinin FTIR analizi sonuçları.

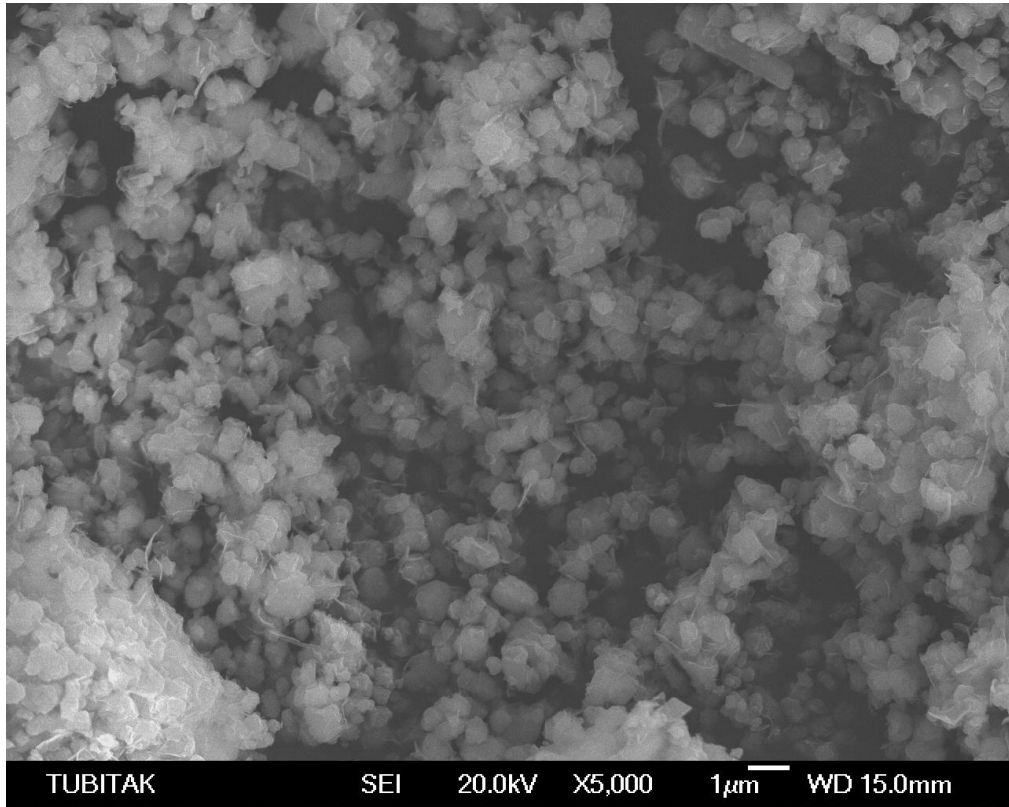


Şekil 4.15 : 1000 °C'de ısıtılmış alümina/BHA kompozit toz numunelerinin FTIR analizi sonuçları.

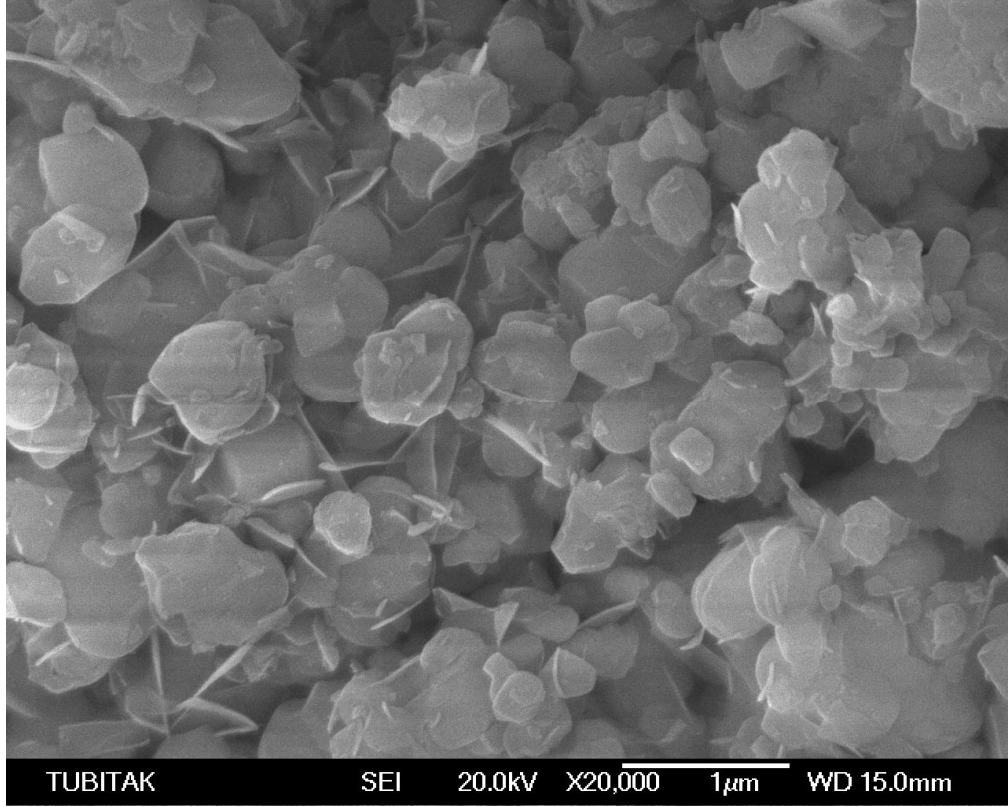
taneler arası bağ yapısı ve taneler arasında kalan boşlukların poroziteye etkisi hakkında görsel verilere dayanarak yorum yapabilme hedefleri gözetilmiştir.

Şekil 4.17-4.19 arası şekillerde BHA tozlarına ait SEM görüntüleri; Şekil 4.20-4.22 numaralı şekillerde 1300AH10 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüleri; Şekil 4.23-4.26 arası şekillerde 1300AH20 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüleri; Şekil 4.27-4.32 numaralı şekillerde 1300AH30 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüleri; Şekil 4.33-4.37 arası şekillerde 1300AH50 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüleri verilmiştir.

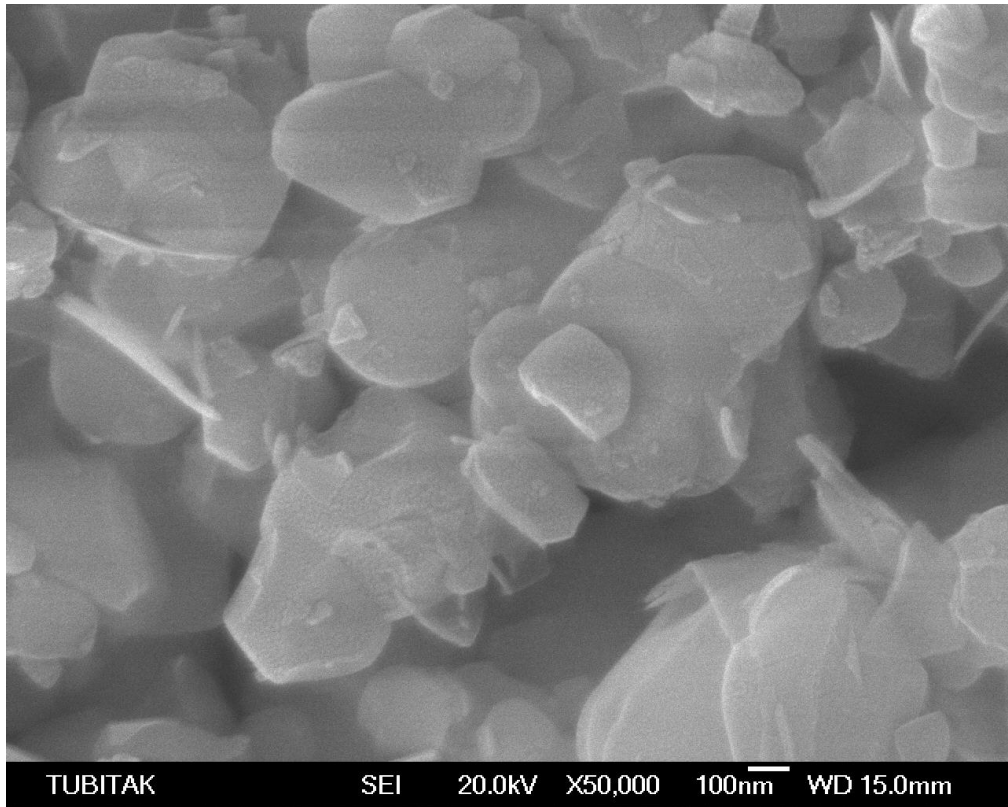
Şekil 4.38'de BHA tozlarına, Şekil 4.39 (a)-(b)'de 1300AH10, Şekil 4.40'da 1300AH20, Şekil 4.41 (a)-(c)'de 1300AH30 ve Şekil 4.42 (a)-(c)'de ise 1300AH50 kodlu kompozit tozlarına ait EDS analizi sonuçları sunulmuştur.



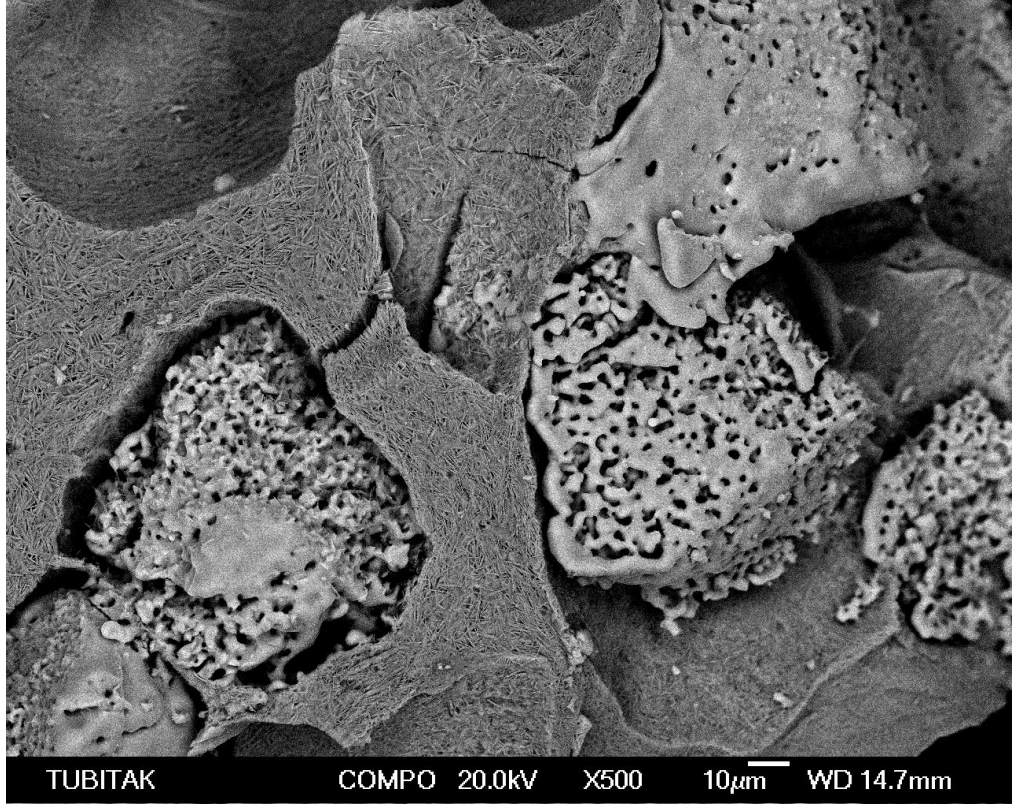
Şekil 4.17 : BHA tozlarına ait SEM görüntüsü (x5000).



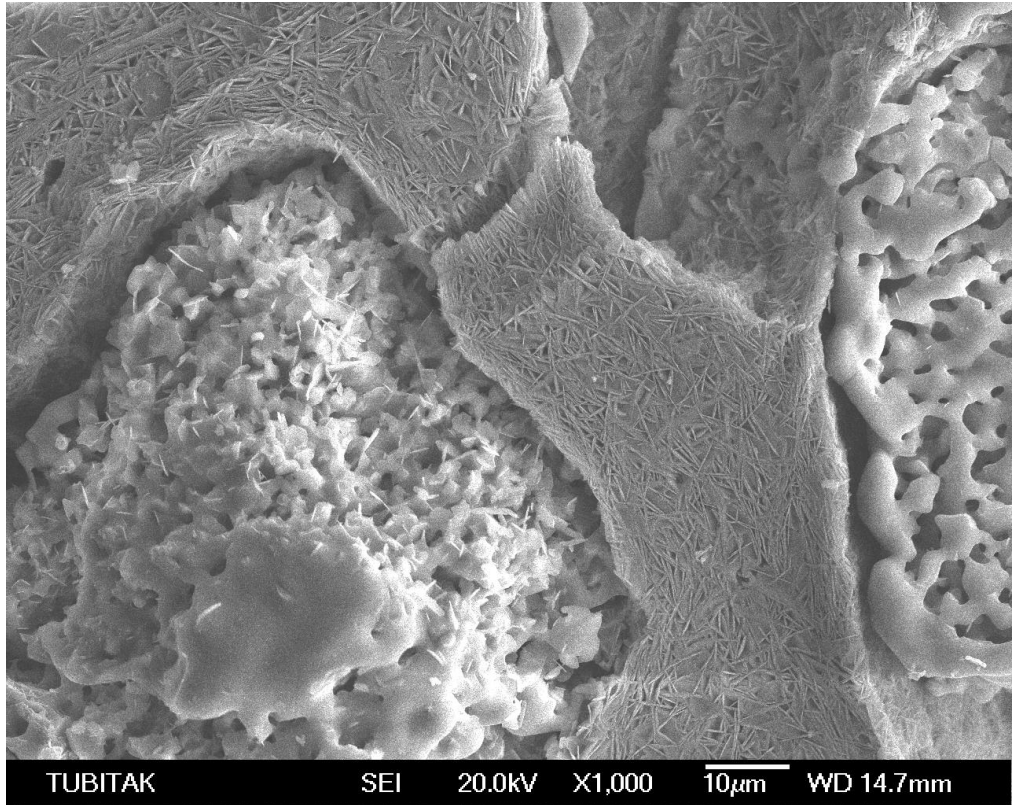
Şekil 4.18 : BHA tozlarına ait SEM görüntüsü (x20.000).



Şekil 4.19 : BHA tozlarına ait SEM görüntüsü (x50.000).



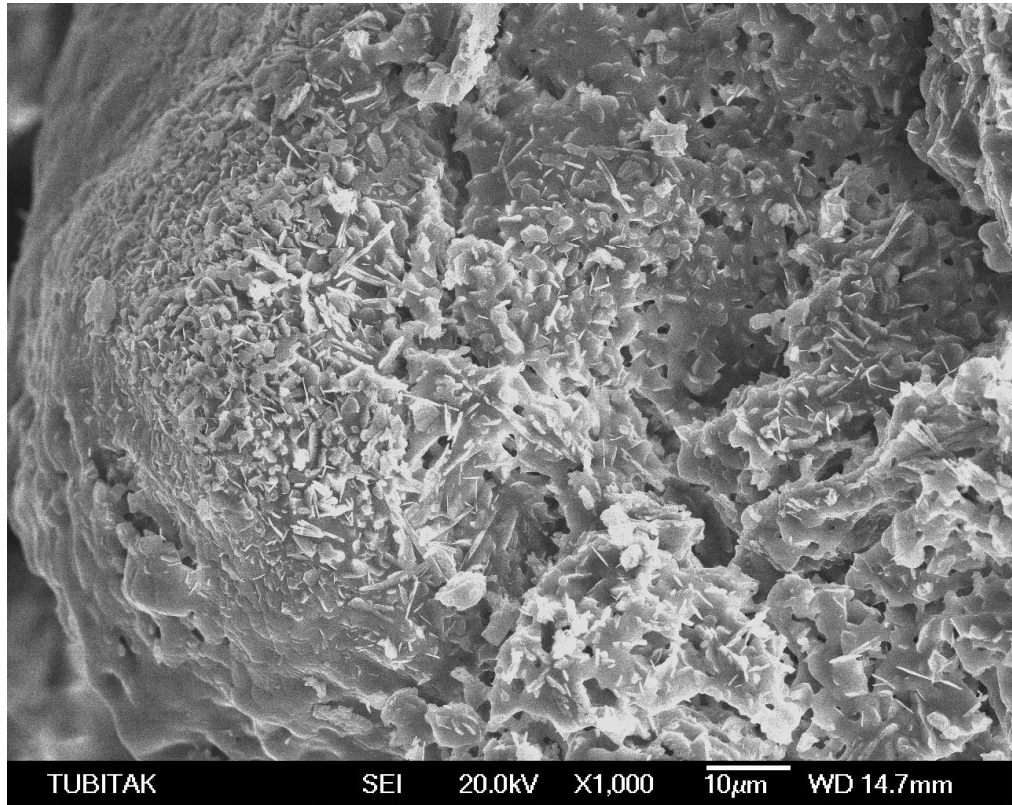
Şekil 4.20 : 1300AH10 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x500).



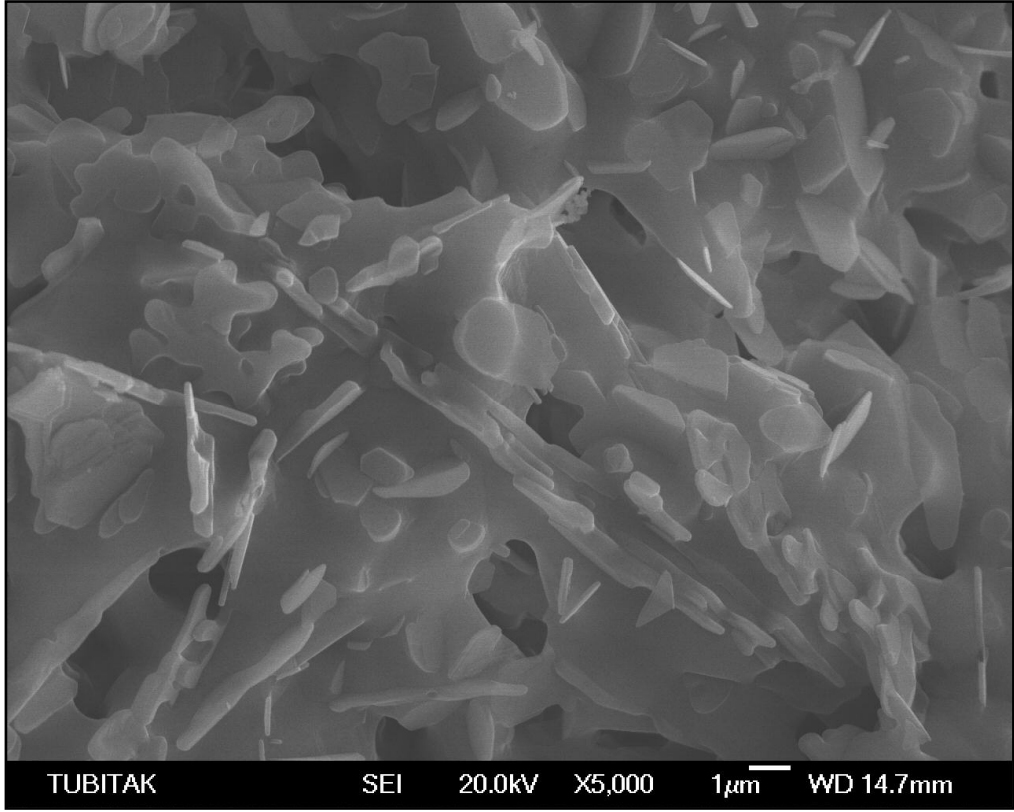
Şekil 4.21 : 1300AH10 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x1000).



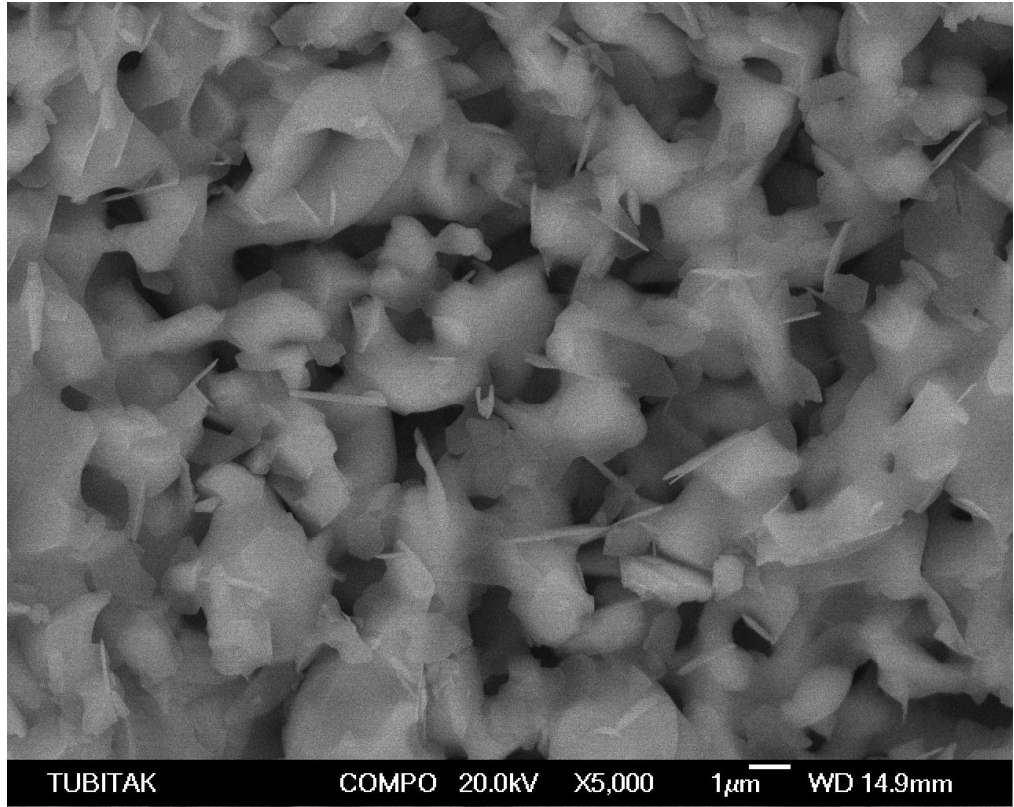
Şekil 4.22 : 1300AH10 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x5000).



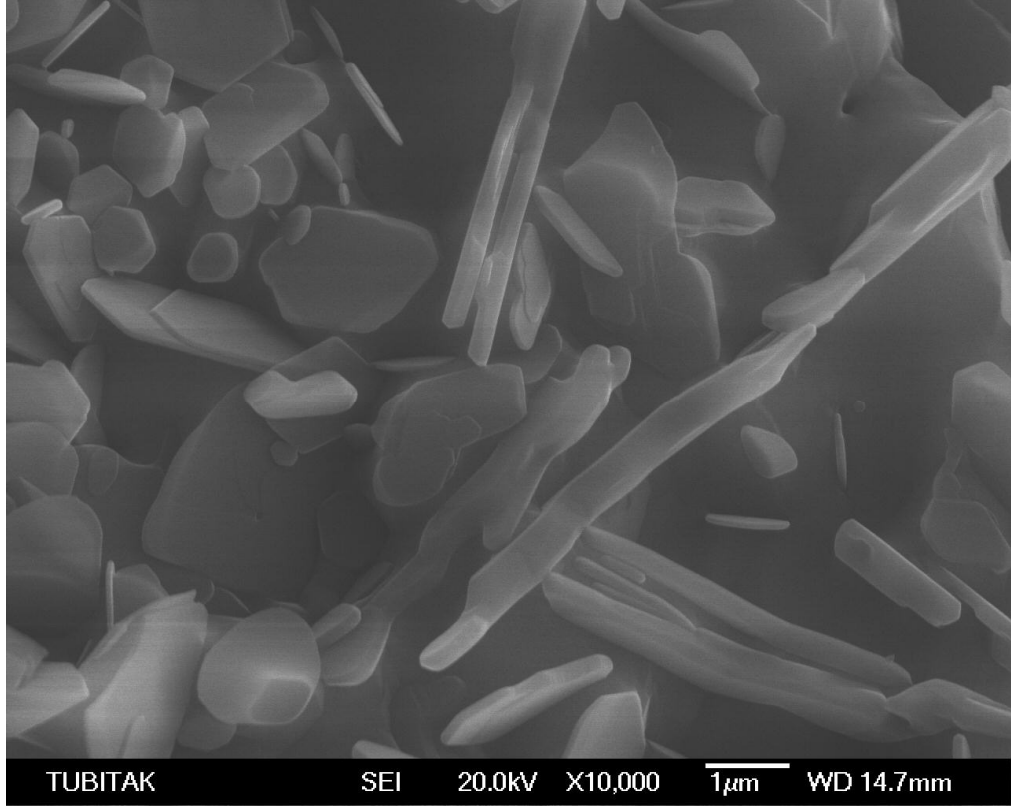
Şekil 4.23 : 1300AH20 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x1000).



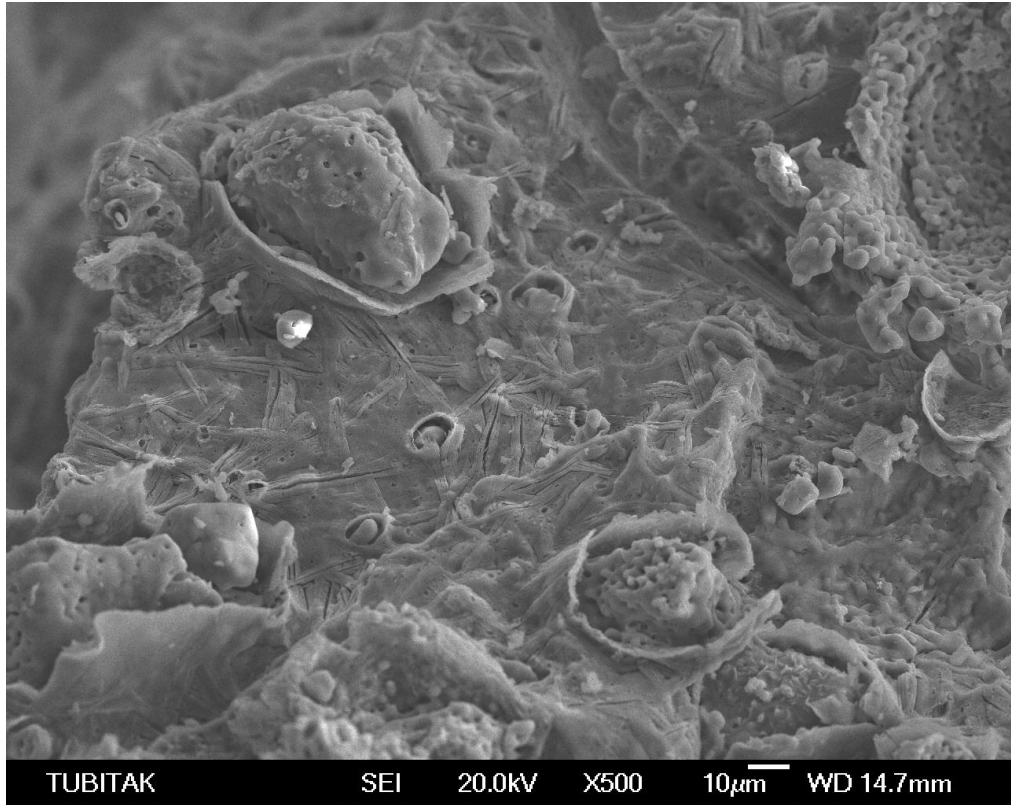
Şekil 4.24 : 1300AH20 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x5000).



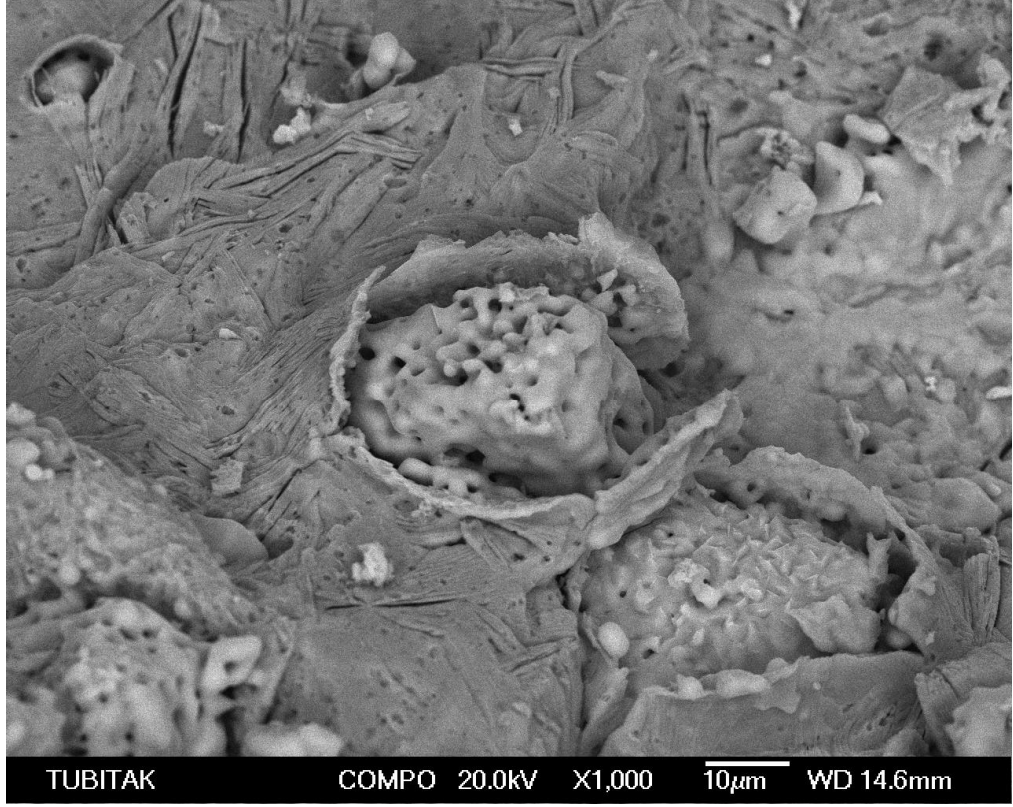
Şekil 4.25 : 1300AH20 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x5000).



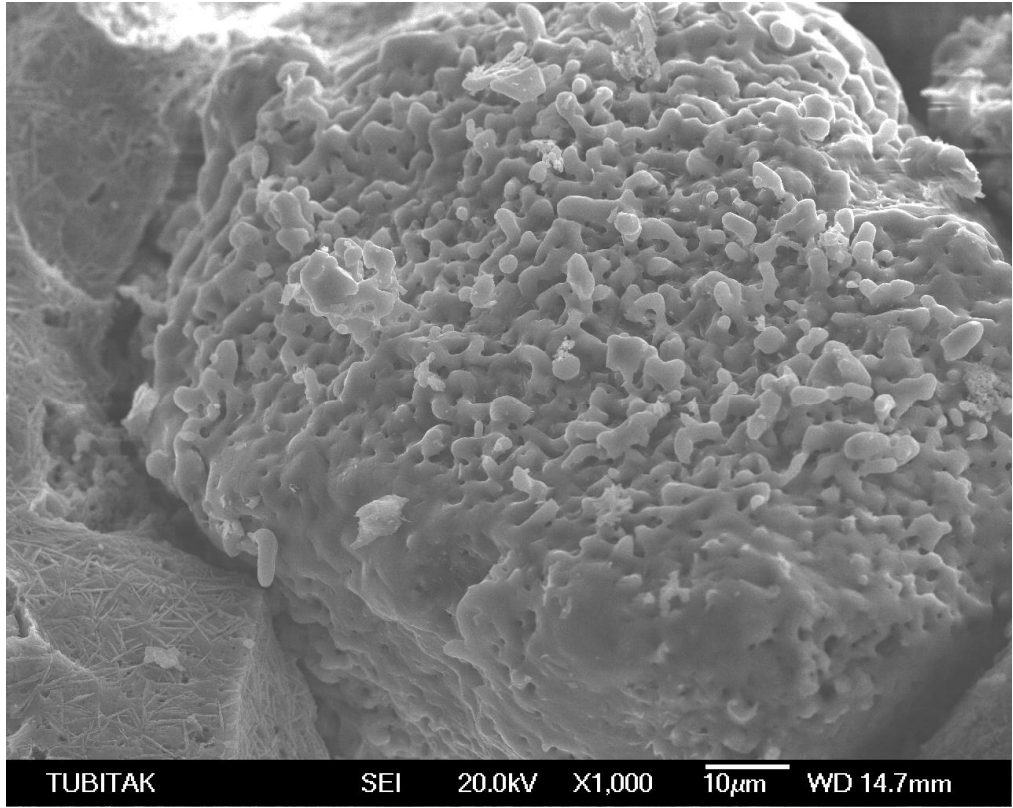
Şekil 4.26 : 1300AH20 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x10.000).



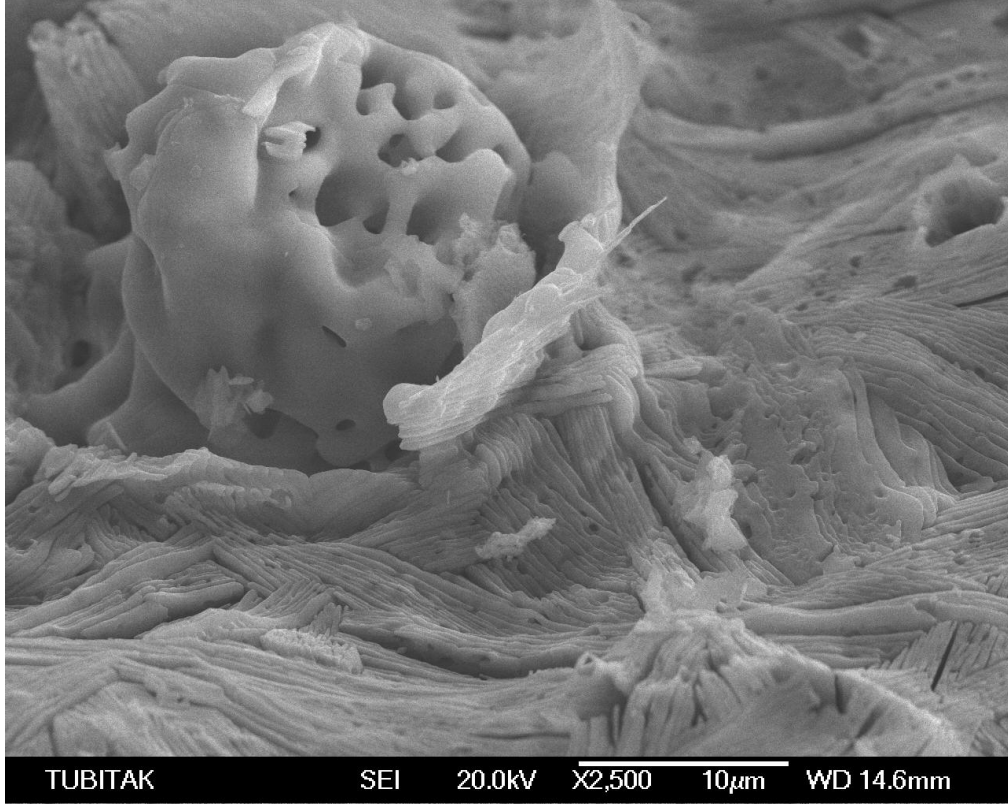
Şekil 4.27 : 1300AH30 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x500).



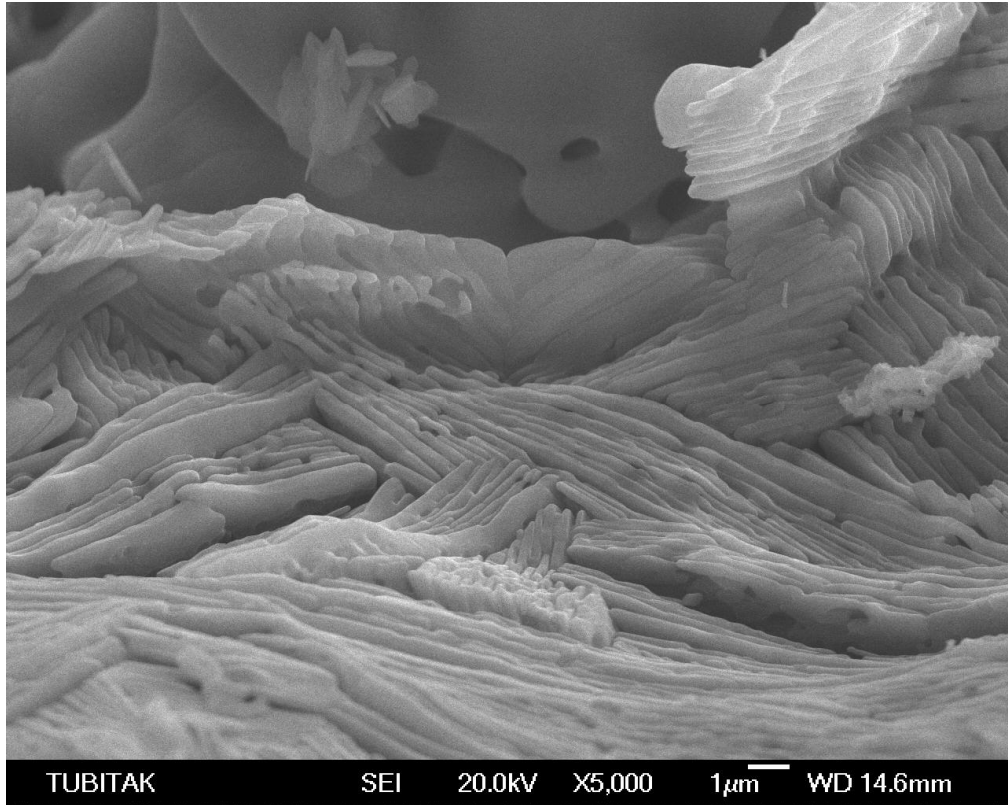
Şekil 4.28 : 1300AH30 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x1000).



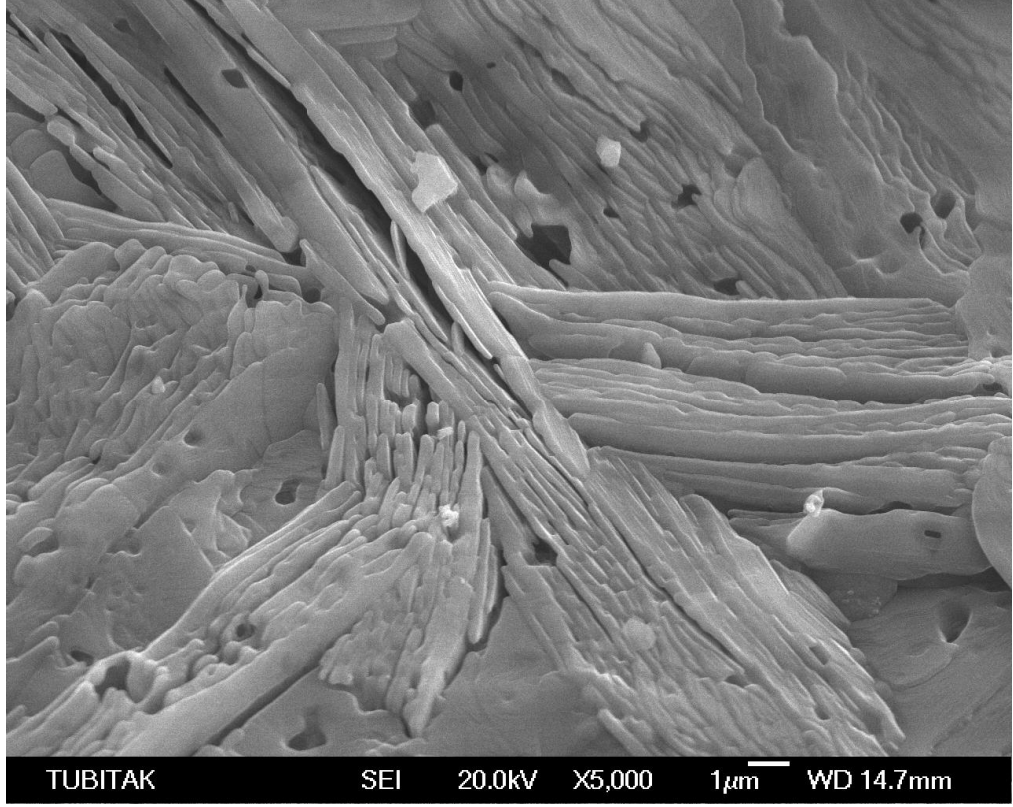
Şekil 4.29 : 1300AH30 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x1000).



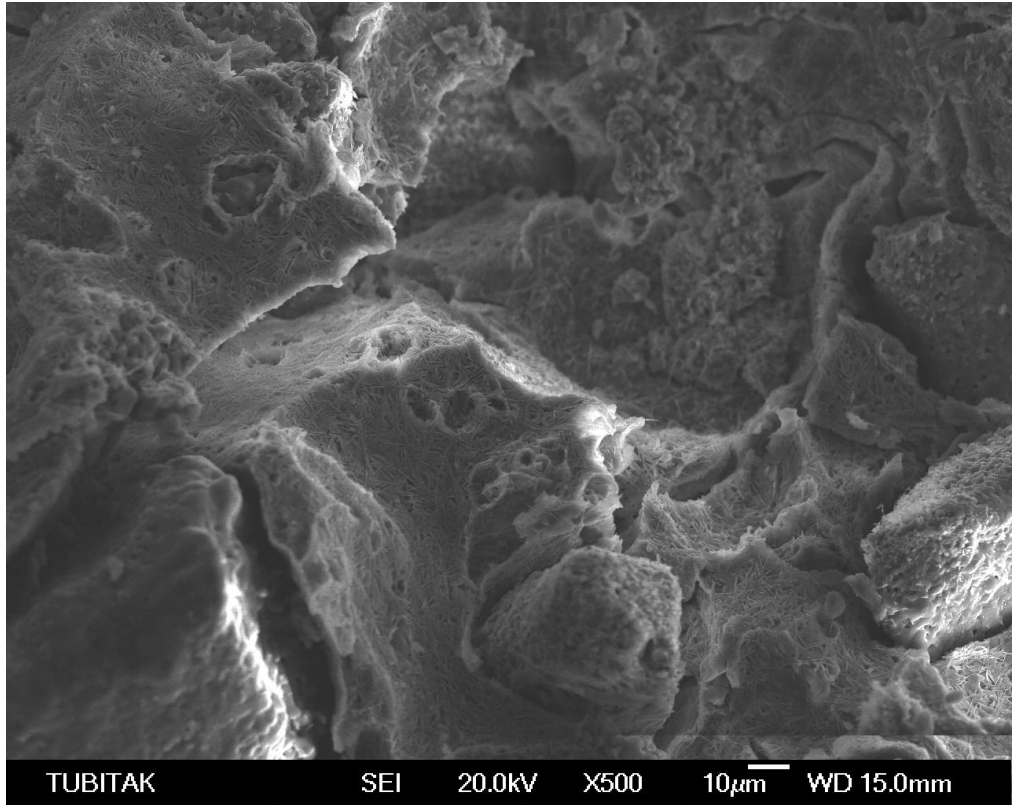
Şekil 4.30 : 1300AH30 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x2500).



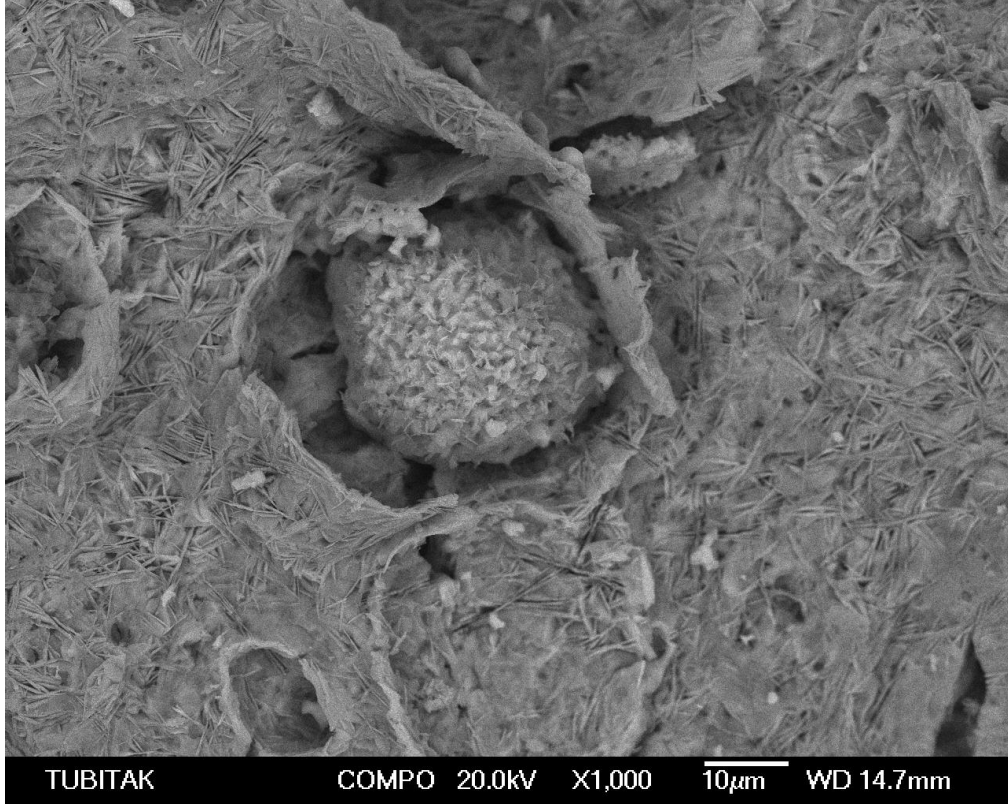
Şekil 4.31 : 1300AH30 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x5000).



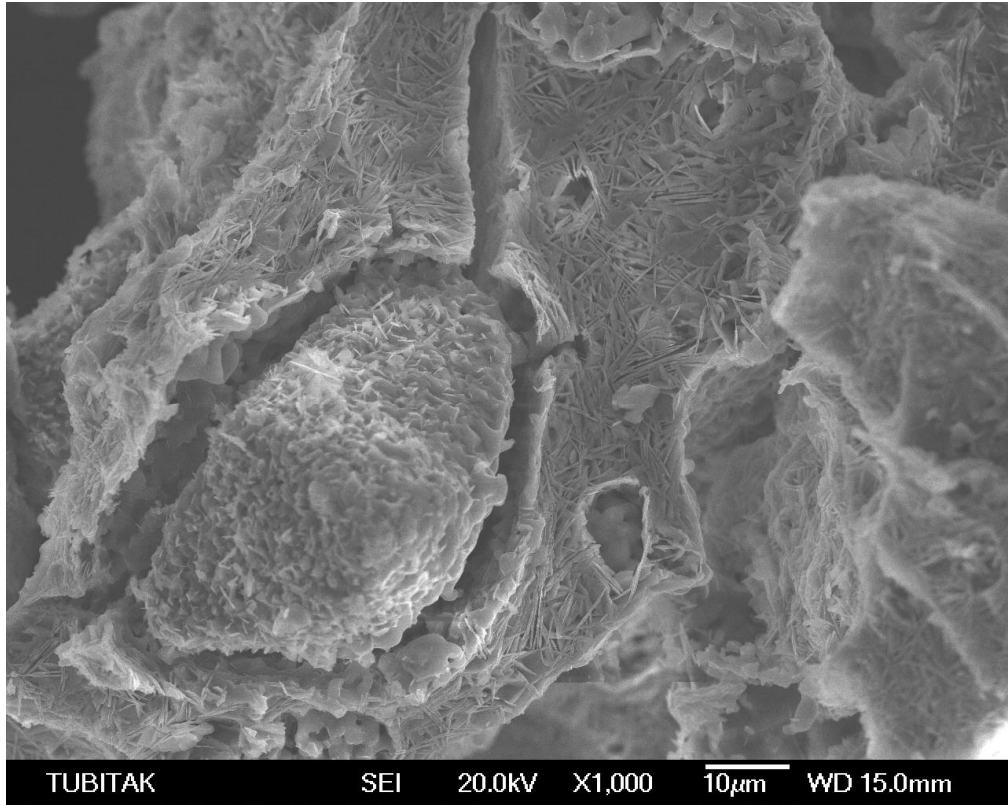
Şekil 4.32 : 1300AH30 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x5000).



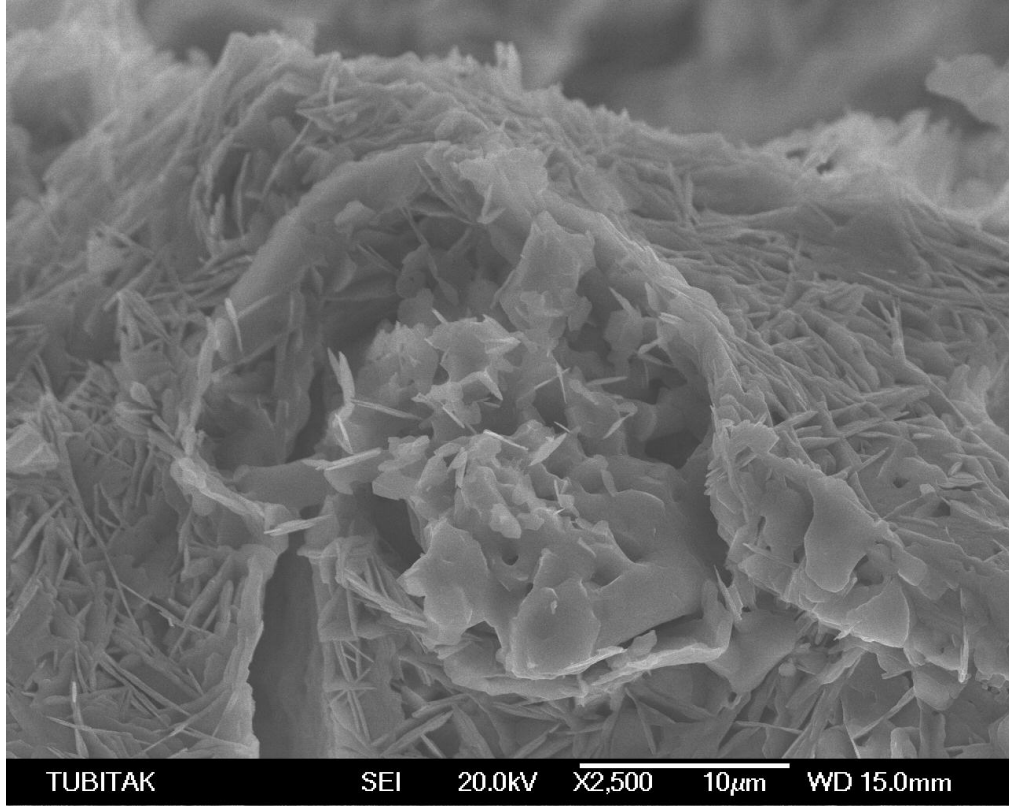
Şekil 4.33 : 1300AH50 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x500).



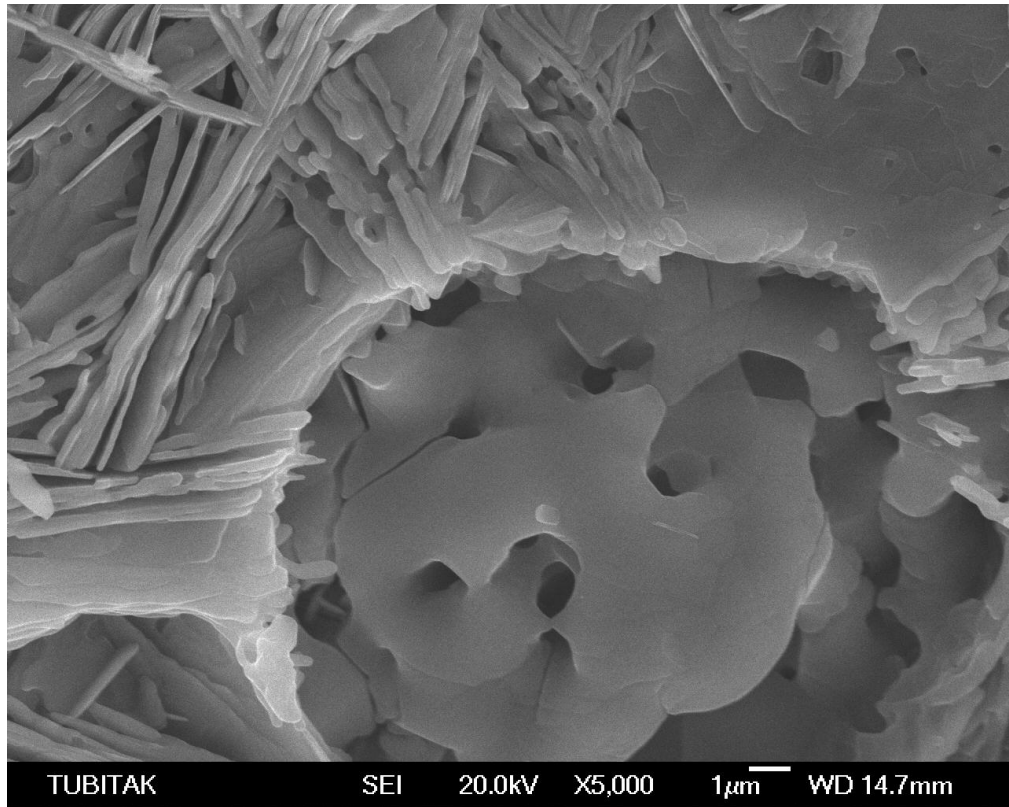
Şekil 4.34 : 1300AH50 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x1000).



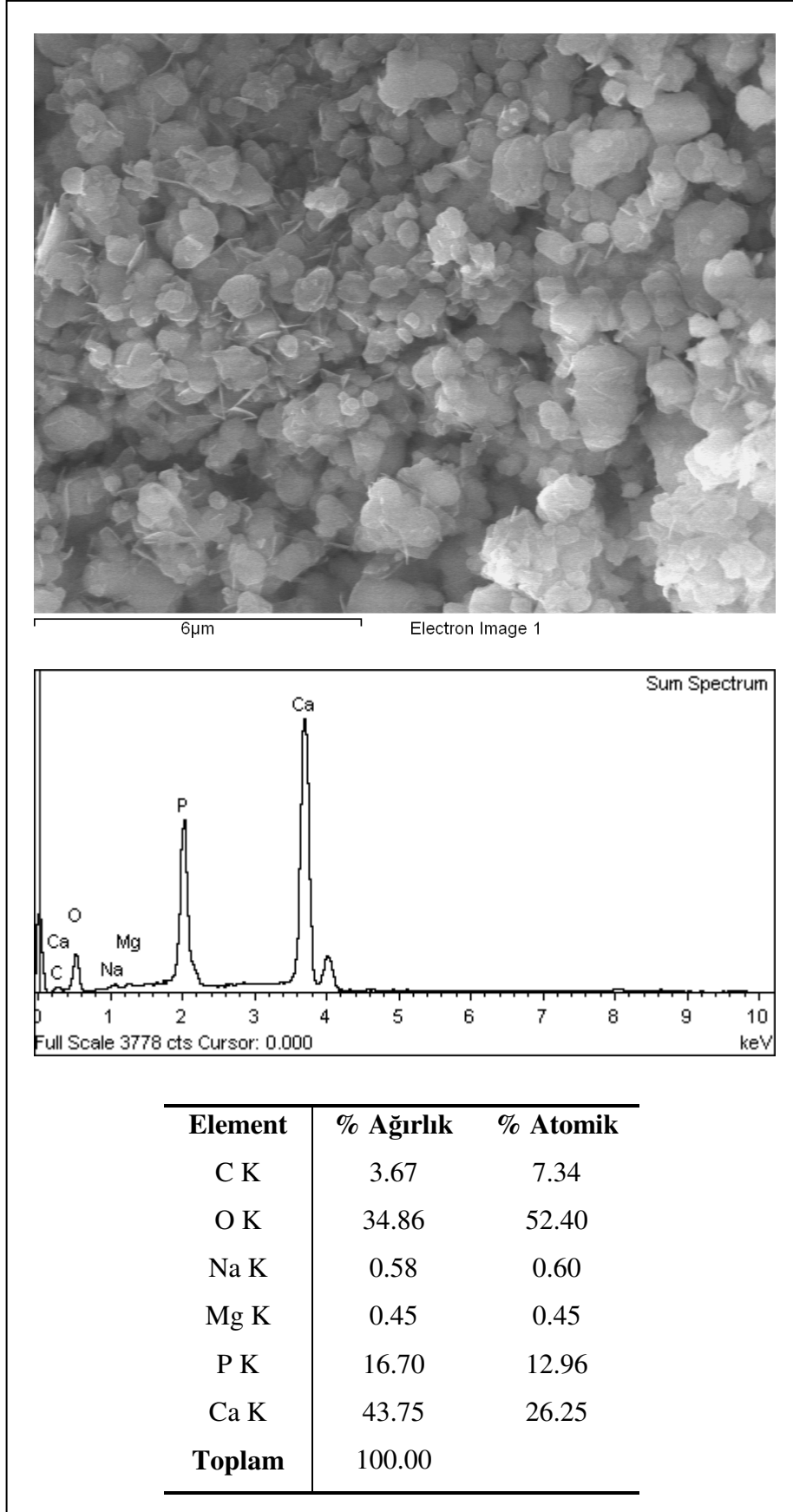
Şekil 4.35 : 1300AH50 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x1000).



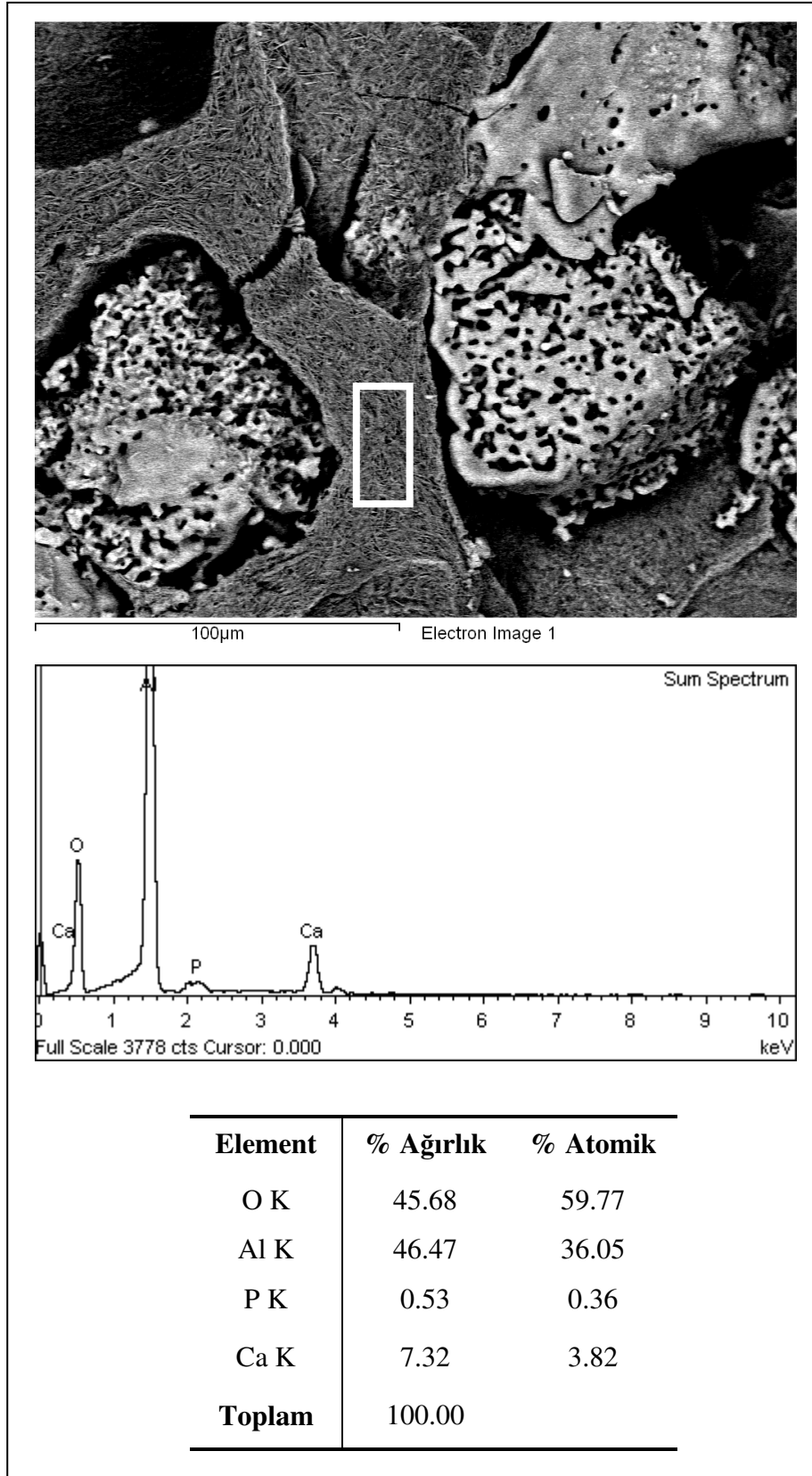
Şekil 4.36 : 1300AH50 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x2500).



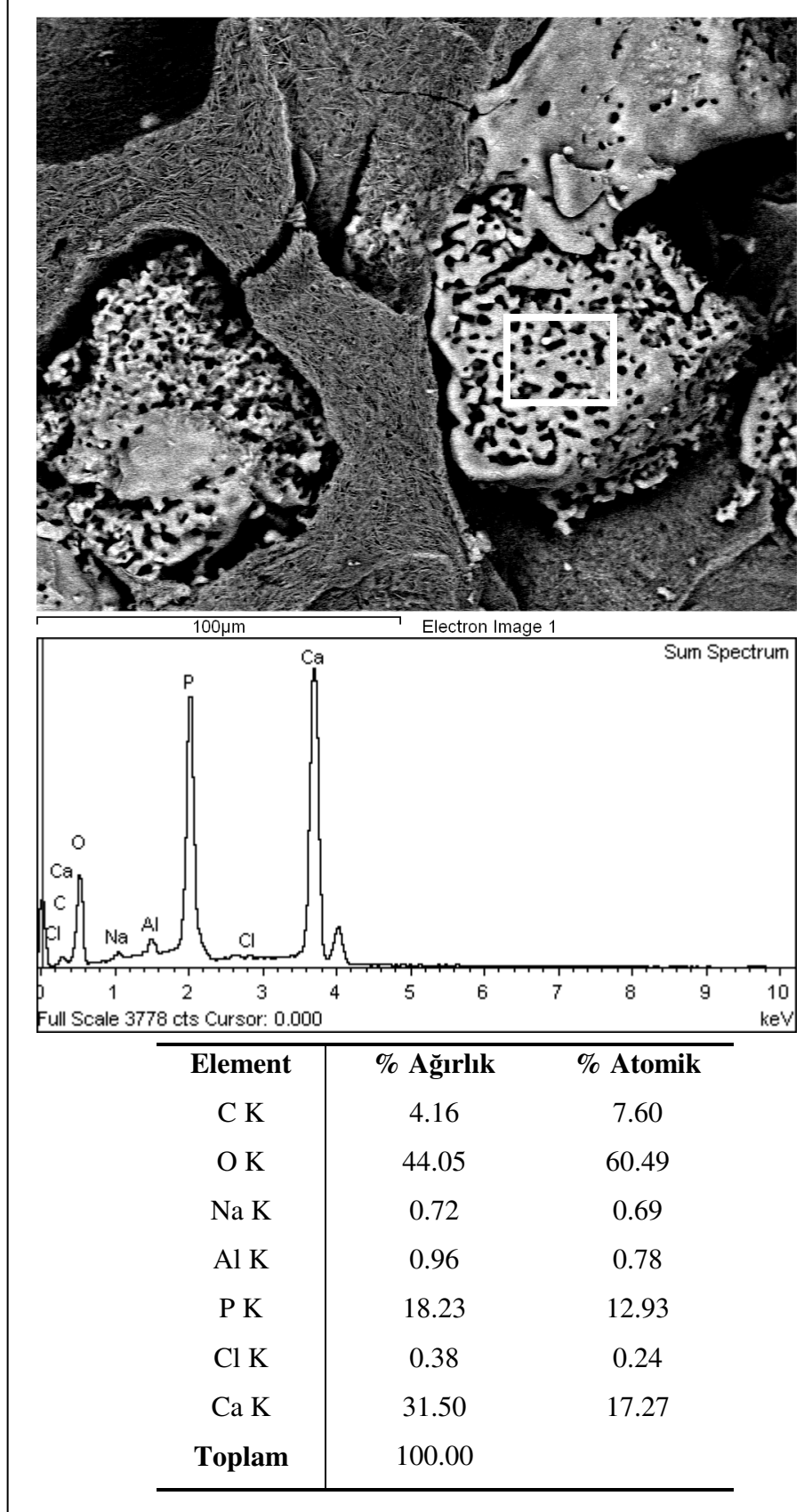
Şekil 4.37 : 1300AH50 kodlu toz numuneye ait SEM görüntüsü (x5000).



Şekil 4.38 : BHA tozlarının EDS analizi sonucu.

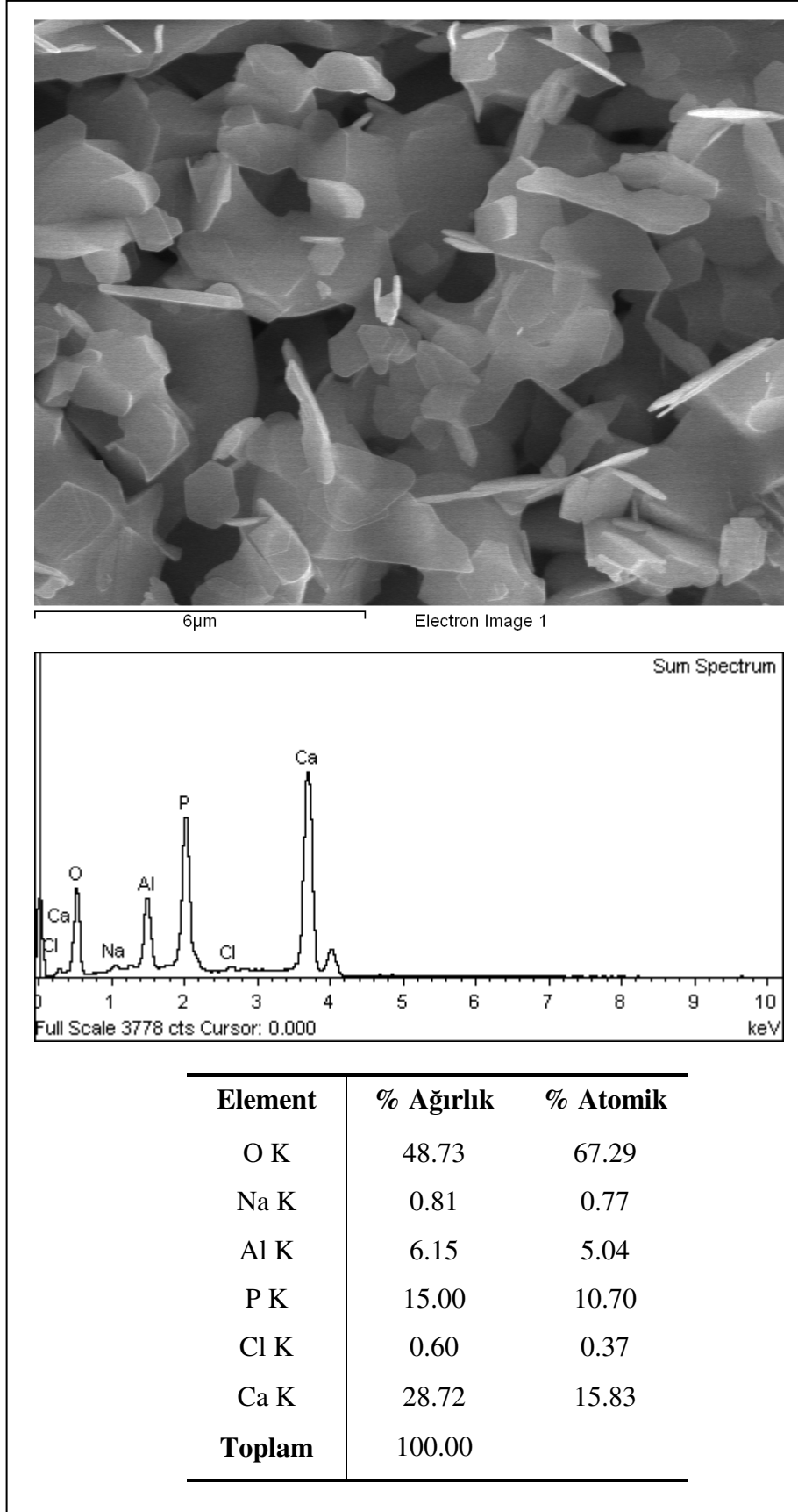


(a)

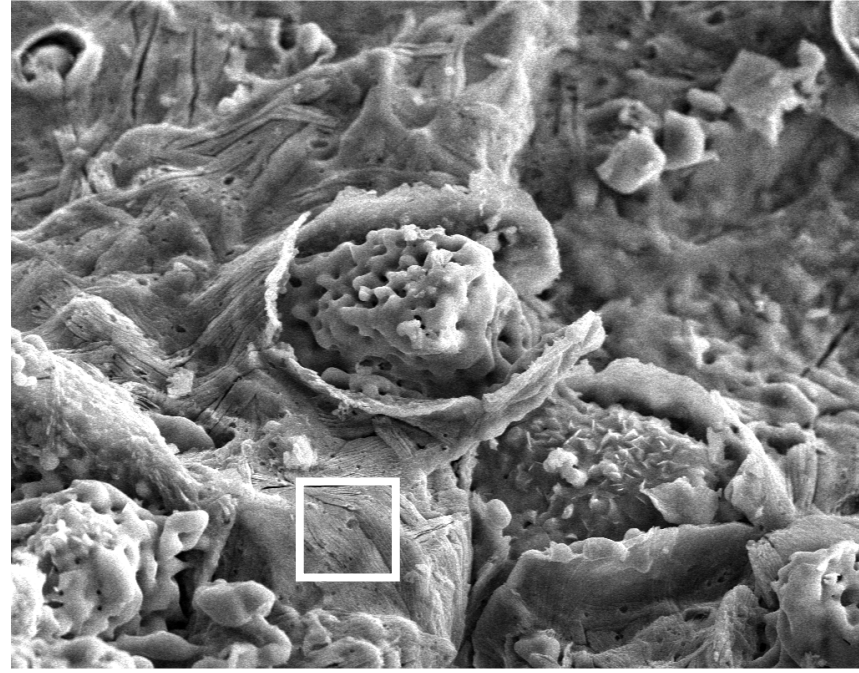


(b)

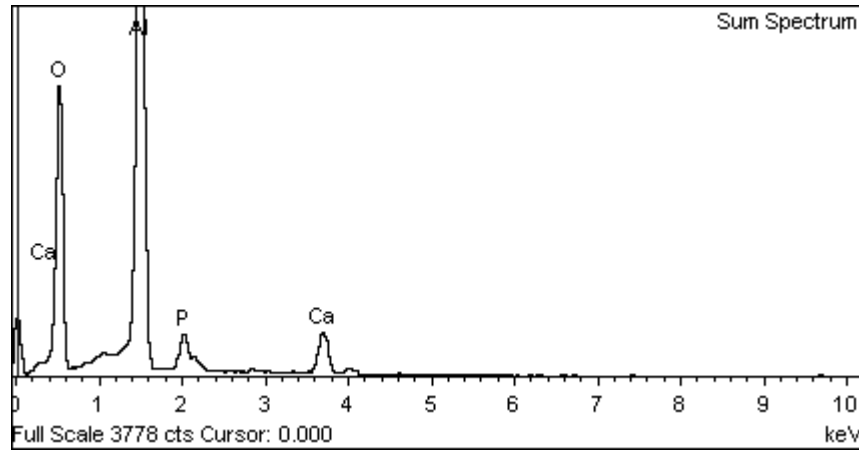
Şekil 4.39 : 1300AH10 kodlu toz numunenin EDS analizi sonucu (a ve b).



Şekil 4.40 : 1300AH20 kodlu toz numunenin EDS analizi sonucu.

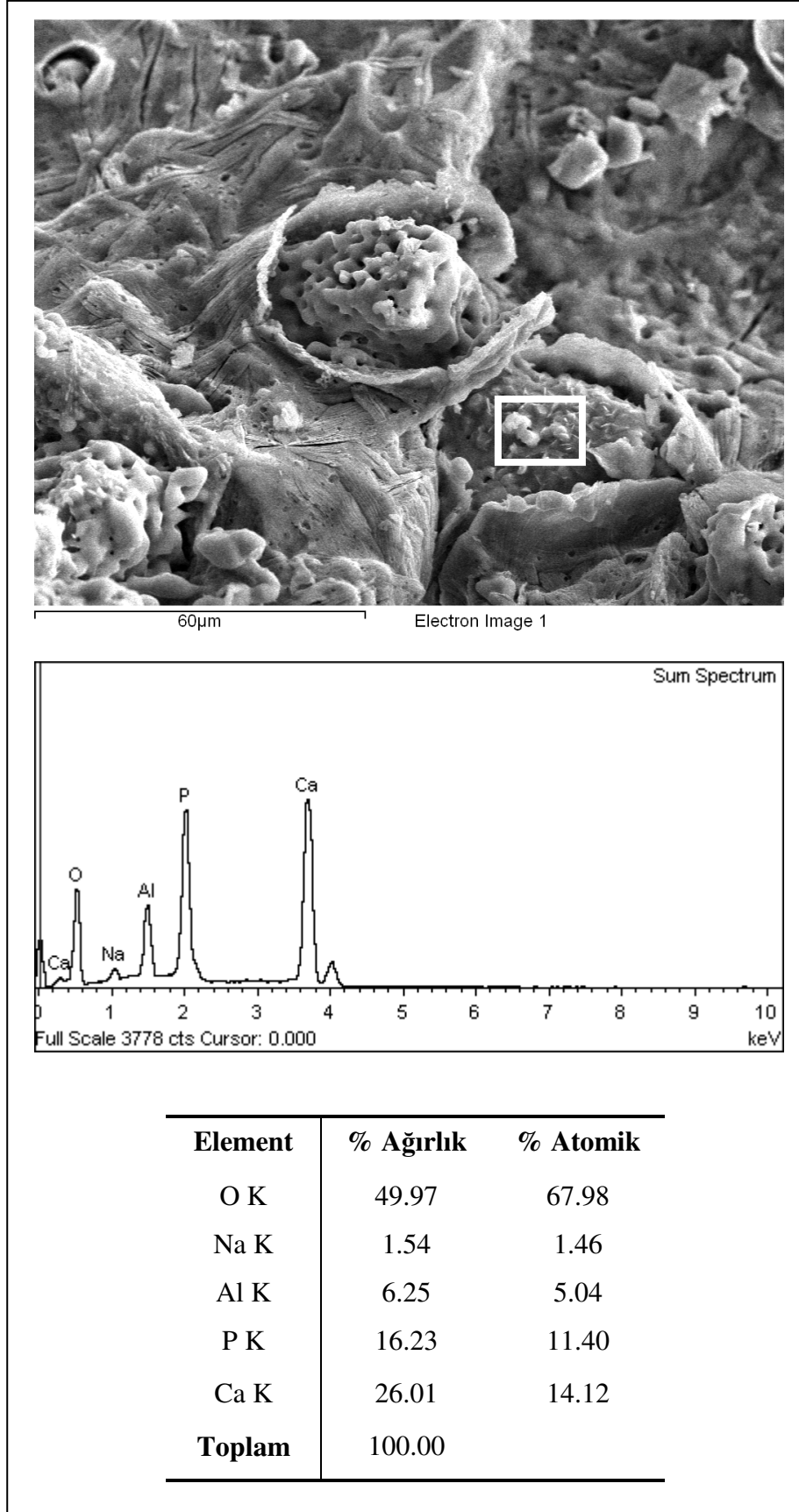
60 μ m

Electron Image 1

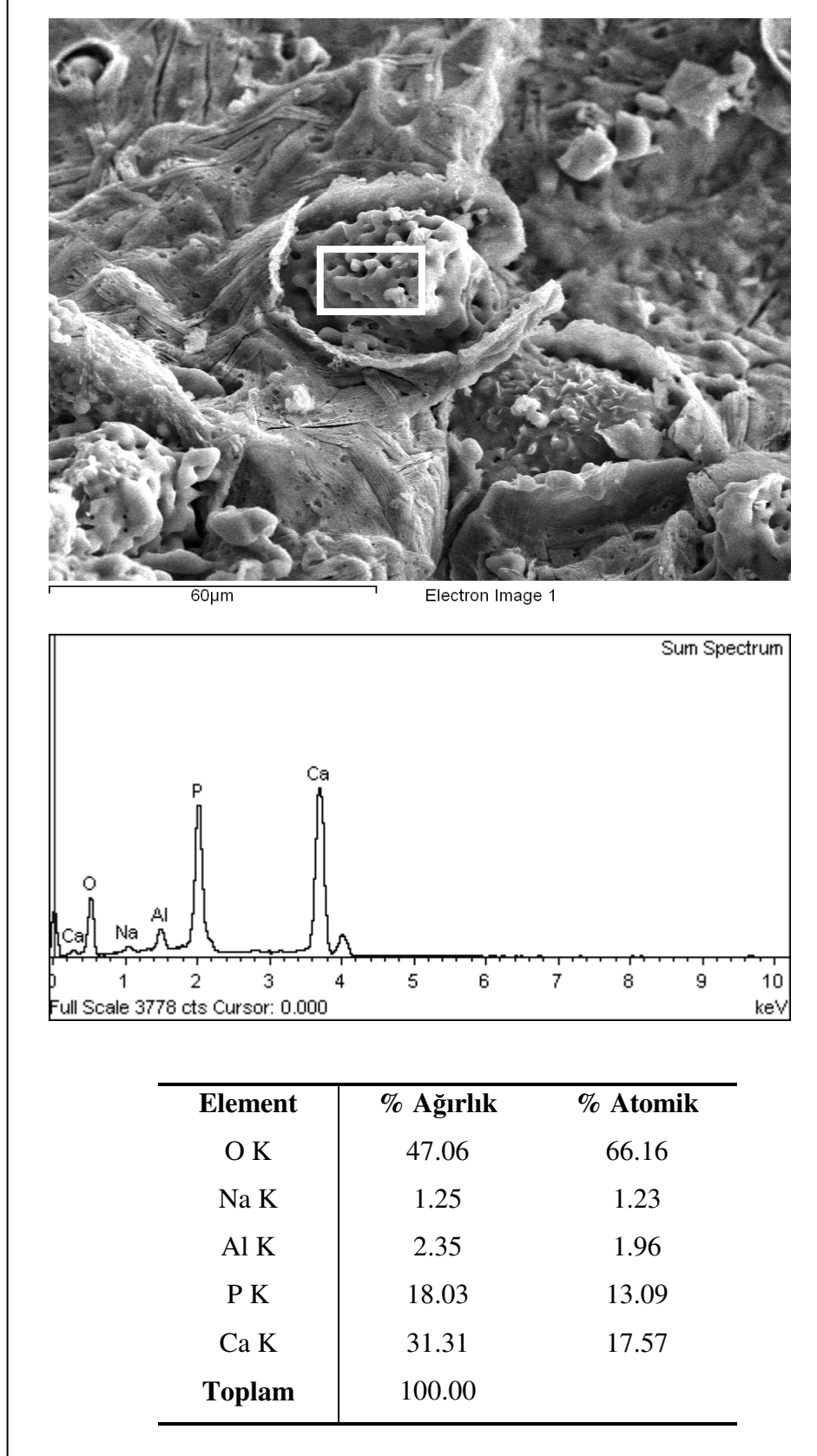


Element	% Ağırlık	% Atomik
O K	55.81	68.96
Al K	36.99	27.10
P K	2.69	1.72
Ca K	4.51	2.22
Toplam	100.00	

(a)

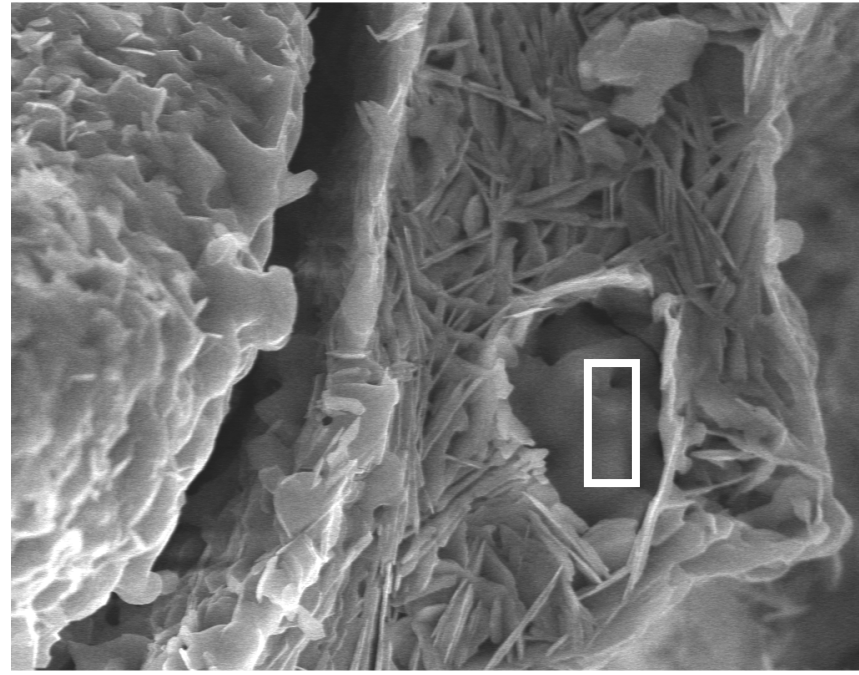


(b)



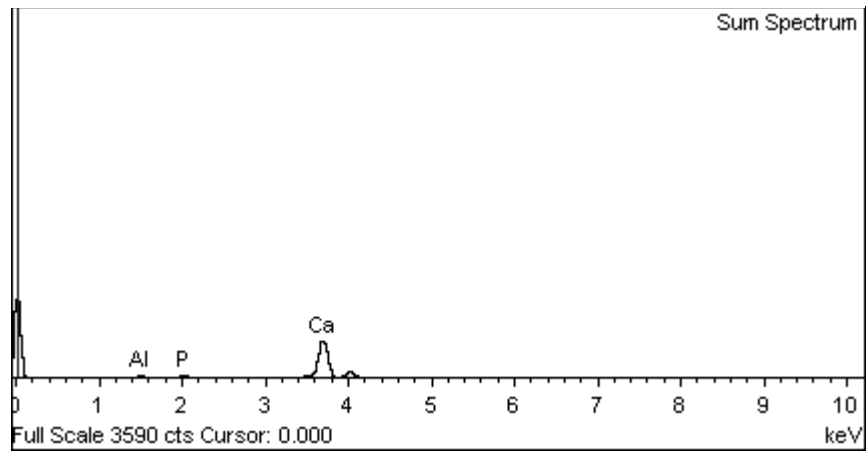
(c)

Şekil 4.41 : 1300AH30 kodlu toz numunenin EDS analizi sonucu (a, b ve c).



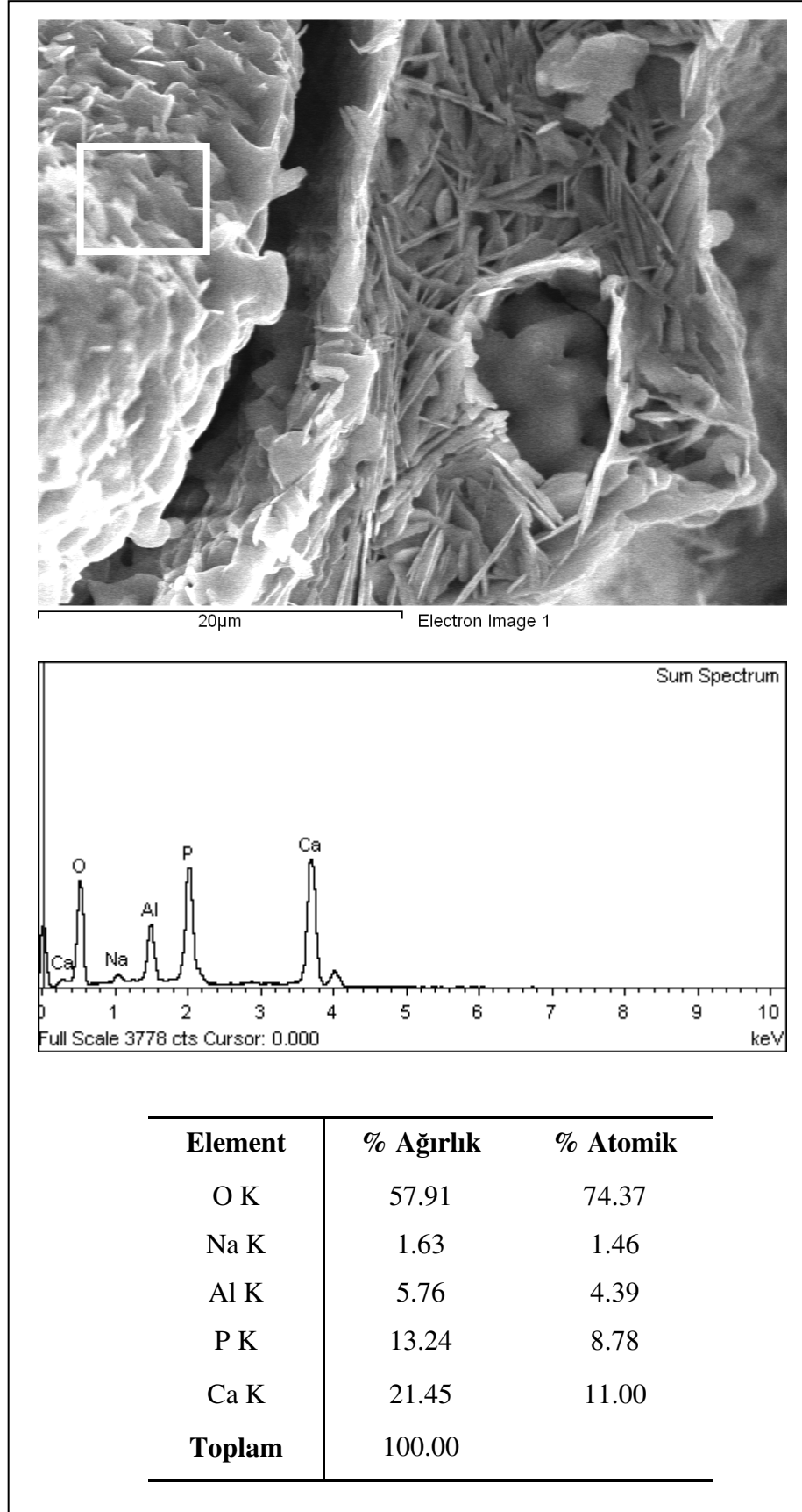
20µm

Electron Image 1

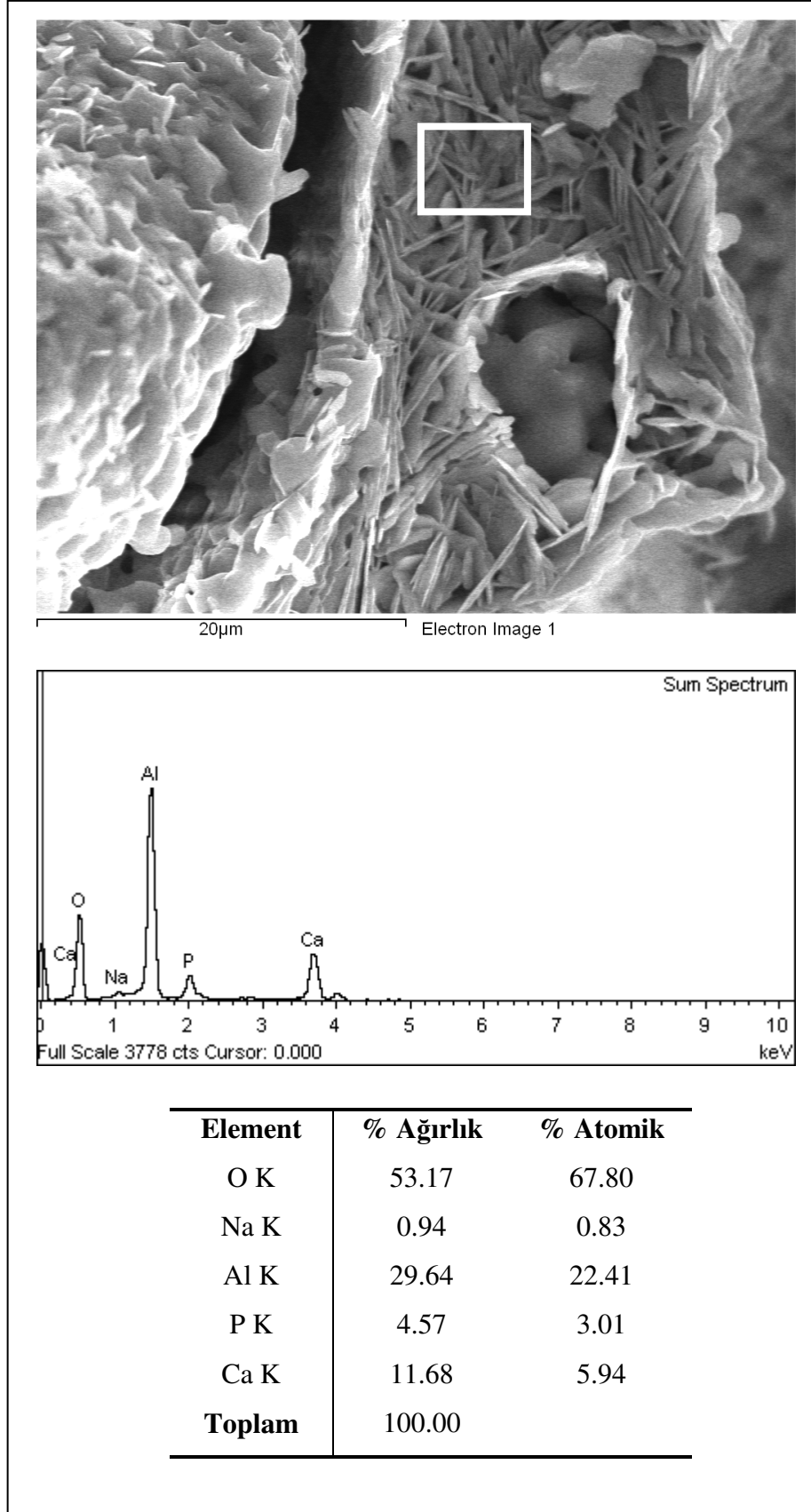


Element	% Ağırlık	% Atomik
O K	21.94	40.62
Al K	3.15	3.46
P K	2.52	2.41
Ca K	72.39	53.51
Toplam	100.00	

(a)



(b)



(c)

Şekil 4.42 : 1300AH50 kodlu toz numunenin EDS analizi sonucu (a, b ve c).

Alümina-BHA biyokompozit tozlarında Şekil 4.20-4.37’de verilen SEM görüntüleri ile Şekil 4.39–4.42’de verilen EDS analizleri birlikte ele alındığında; BHA partiküllerinin, alümina matris fazı ile çevrelendiği görülmüştür. BHA partiküllerinin alümina matris içerisindeki yerleşimi, tıpkı bir krater görünümündedir. EDS sonuçlarına göre; BHA partikülleri üzerinde düşük miktarda alümina ve alümina fazı üzerinde düşük miktarda hidroksiapatit tespit edilmesine karşın alümina matrisi ile BHA partikülleri arasında sıkı bir bağ meydana gelmediği anlaşılmıştır (Şekil 4.20, 4.21, 4.28, 4.34, 4.35). Alümina taneleri, ince tabakalı ve iğnemsî kristallerden oluşmaktadır (Şekil 4.21, 4.22, 4.24, 4.30, 4.34, 4.35). Bu kristaller yeterince sinterleşme olanağı ve zamanı bulamadığından boyun oluşturup büyüme gösterememiştir (Şekil 4.22, 4.24, 4.25, 4.29, 4.30, 4.31, 4.32). Dolayısıyla SEM görüntülerinde, alümina-BHA tane sınırlarında daha yoğun olmakla birlikte yüksek oranda gözeneklilik göze çarpmaktadır (Şekil 4.20, 4.22, 4.24, 4.25, 4.28, 4.34, 4.35). SEM görüntülerinden; BHA partiküllerinin büyük ölçüde küresel yakın bir şekil tipine sahip olduğu belirlenmiştir. EDS analizlerine göre; BHA’da, hidroksiapatit molekülünün temel bileşenleri olan kalsiyum ile fosforun yanısıra karbon, magnezyum ve sodyum gibi diğer elementler de yer almaktadır. Bu durum, BHA’nın sığır kemiğinden türetilmiş doğal bir malzeme olmasından kaynaklanmaktadır. NaOH içerisinde deproteinize edilmiş sığır kemiklerinin yapısında, yıkama işleminin sonrasında kalmış olabilecek Na, BHA’nın EDS analizinde tespit edilen sodyum elementini oluşturan olası bir unsurdur. Söz konusu bu faktöre ilave olarak; BHA tozlarını böhmit solü bünyesinde disperse edebilmek için kullanılan Na-aljinat da alümina-BHA kompozit tozlarının EDS analizlerinde belirlenen sodyum elementinin olası sebeplerindedir.

4.2. ALÜMİNA-BOVINE HİDROKSİAPATİT (BHA) KOMPOZİT PELETLERİNİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ

4.2.1. Açık Gözeneklilik, Su Emme ve Bulk Yoğunluk Tayini

Seramik malzemelerin açık gözeneklilik, su emme ve bulk yoğunluk özelliklerini belirleyebilmek için ‘*Arşimed Metodu*’ olarak bilinen ve ASTM C373 standardından faydalanılarak suda kaynatma yöntemi kullanılmıştır. Bu metod, yüzeye açık porozitesi olan malzemelerde sıkça başvurulan bir methodtur [114]. 1300AH10, 1300AH20,

1300AH30, 1300AH50 kodlu kompozit ve BHA tozları, Bölüm 3.2’de açıklandığı gibi numunelerin her birinden 5’er tane olmak üzere toplam 25 adet tablet haline şekillendirilmiş ve söz konusu tabletler, sinterlenmiştir. Sinterlenen tabletler, hassas terazide tartılarak öncelikle ‘*kuru ağırlık (M_K)*’ değerleri saptanmıştır. Daha sonra tabletler, uygun genişlikte ve içi su dolu bir kaba her iki yüzeyleri de su ile temas halinde olacak şekilde yerleştirilmiştir. Kapiler basınç etkisiyle suyun kaynatarak numunenin açık gözeneklerine dolabilmesi için kap, bu haliyle ısıtılmaya bırakılmıştır ve numuneler kaynayan suda yaklaşık 2 saat tutulmuştur. Kaynatma işleminden sonra sudan çıkarılan tabletler, nemli bir bez üzerine dizilmiş ve yüzeylerindeki ince su film tabakası nemli bez ile hafifçe giderilmiştir. Bu kademedен sonra tüm tabletler hassas terazide tartılmış ve böylelikle ‘*doymuş ağırlık (M_D)*’ değerleri tespit edilmiştir. Hassas terazinin tabanında bulunan kancaya bakır telden yapılmış bir sepet takılmış ve bu sepete sırayla konulan her bir numune, su dolu bir beher içerisine daldırılarak sudaki ağırlıkları tartılmıştır. Bu şekilde tabletlerin suyun kaldırma kuvveti etkisi altındaki ağırlığını ifade eden ‘*askı ağırlığı (M_A)*’ değerleri belirlenmiştir. Açık (görünür) gözeneklilik yüzdesini hesaplamak için 4.1; yüzde su emme miktarını hesaplamak için 4.2 ve bulk (yığın) yoğunluk değerlerini hesaplamak için ise 4.3 eşitlikleri kullanılmıştır.

$$\% \text{ Görünür (Açık) Porozite} = [(M_D - M_K) / (M_D - M_A)] \times 100 \quad (4.1.)$$

$$\% \text{ Su Emme} = [(M_D - M_K) / M_K] \times 100 \quad (4.2.)$$

$$\text{Bulk Yoğunluk } (\rho_b) = [M_K / (M_D - M_A)] \times \rho_{su} \quad (4.3.)$$

M_D : Doymuş ağırlık (g) M_K : Kuru ağırlık (g) M_A : Askı ağırlığı (g)

ρ_b : Bulk yoğunluk (g/cm^3) ρ_{su} : Suyun yoğunluğu (1 g/cm^3)

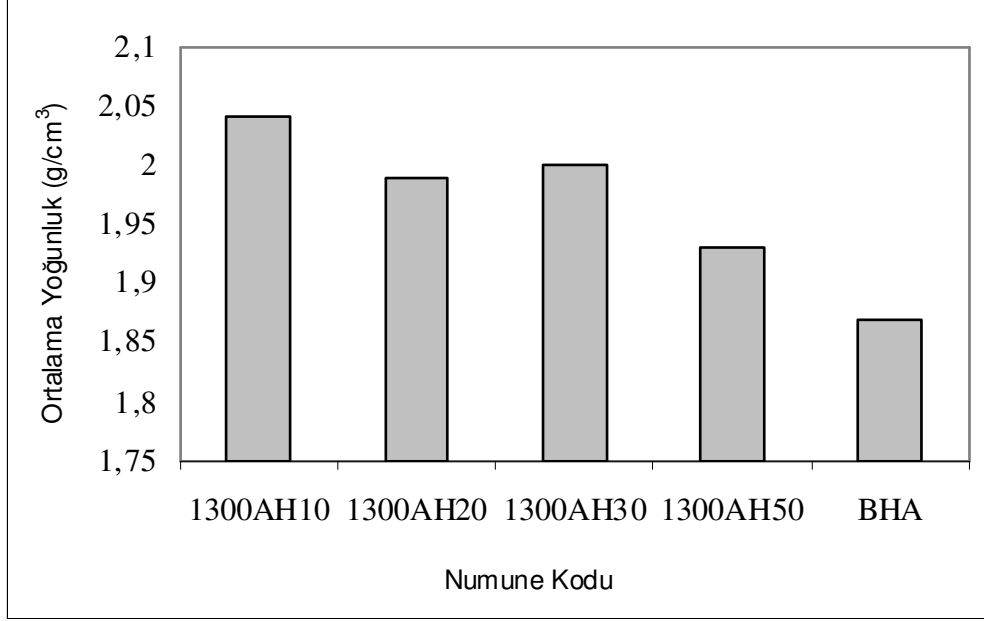
Tablo 4.1’de alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin sinterleme işlemi öncesinde; Tablo 4.2’de ise 1300 °C’de 2 saat boyunca sinterleme işlemi sonrasında sahip oldukları çap, yükseklik, ağırlık, hacim ve ölçü yoğunluk değerleri sunulmuştur. Alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin sinterleme öncesi ölçülmüş ağırlık (m) ve hacmine (V) bağlı olarak hesaplanmış ortalama yoğunluk değerleri ($d=m/V$) Şekil 4.43’te; 1300 °C’de 2 saat boyunca sinterleme sonrası ölçülmüş ortalama yoğunluk değerleri ise Şekil 4.44’te grafiksel olarak ifade edilmiştir.

Tablo 4.1 : Alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin sinterleme öncesi çap, yükseklik, ağırlık, hacim ve ölçü yoğunluk değerleri.

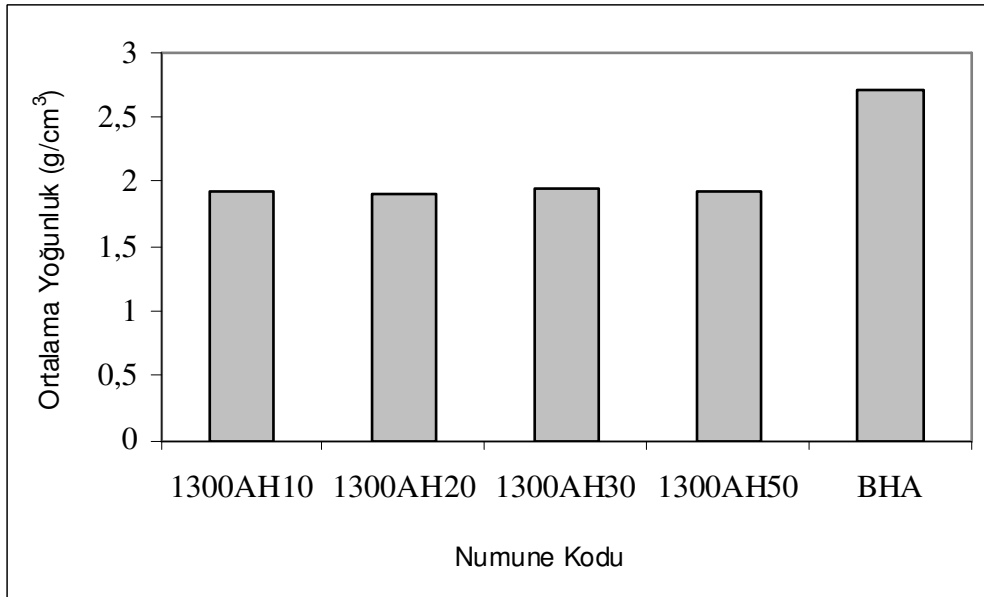
Numune	Çap (mm)	Yükseklik (mm)	Ağırlık (g)	Hacim (mm ³)	Yoğunluk (g/mm ³)	Ortalama Yoğunluk (g/cm ³)
1300AH10(1)	20	4,74	3,01	1489,115	2,021 x 10 ⁻³	
1300AH10(2)	20	4,88	3,04	1533,10	1,983 x 10 ⁻³	
1300AH10(3)	20	4,61	2,98	1448,27	2,057 x 10 ⁻³	2,04
1300AH10(4)	20	4,70	2,99	1476,55	2,025 x 10 ⁻³	
1300AH10(5)	20	4,41	2,93	1385,44	2,115 x 10 ⁻³	
1300AH20(1)	20	4,79	3,00	1504,82	1,993 x 10 ⁻³	
1300AH20(2)	20	4,91	3,01	1542,52	1,951 x 10 ⁻³	
1300AH20(3)	20	4,79	3,02	1504,82	2 x 10 ⁻³	1,99
1300AH20(4)	20	4,72	3,00	1482,83	2,023 x 10 ⁻³	
1300AH20(5)	20	4,83	3,00	1517,38	1,977 x 10 ⁻³	
1300AH30(1)	20	4,79	3,04	1504,82	2,02 x 10 ⁻³	
1300AH30(2)	20	4,92	3,06	1545,66	1,979 x 10 ⁻³	
1300AH30(3)	20	4,77	3,03	1498,54	2,022 x 10 ⁻³	2,00
1300AH30(4)	20	4,71	3,02	1479,70	2,041 x 10 ⁻³	
1300AH30(5)	20	4,78	2,98	1501,68	1,984 x 10 ⁻³	
1300AH50(1)	20	5,04	3,00	1583,36	1,895 x 10 ⁻³	
1300AH50(2)	20	5,01	3,02	1573,94	1,918 x 10 ⁻³	
1300AH50(3)	20	4,92	2,93	1545,66	1,895 x 10 ⁻³	1,93
1300AH50(4)	20	4,82	3,00	1514,24	1,981 x 10 ⁻³	
1300AH50(5)	20	4,85	2,98	1523,67	1,956 x 10 ⁻³	
BHA(1)	20	5,11	3,02	1605,35	1,881 x 10 ⁻³	
BHA(2)	20	5,10	3,02	1602,21	1,885 x 10 ⁻³	
BHA(3)	20	4,98	2,91	1564,51	1,86 x 10 ⁻³	1,87
BHA(4)	20	4,99	2,99	1567,65	1,907 x 10 ⁻³	
BHA(5)	20	5,01	2,93	1573,94	1,861 x 10 ⁻³	

Tablo 4.2 : Alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin sinterleme sonrası çap, yükseklik, ağırlık, hacim ve ölçü yoğunluk değerleri.

Numune	Çap (mm)	Yükseklik (mm)	Ağırlık (g)	Hacim (mm ³)	Yoğunluk (g/mm ³)	Ortalama Yoğunluk (g/cm ³)
1300AH10(1)	20,36	4,98	2,99	1621,34	1,844 x 10 ⁻³	
1300AH10(2)	20,38	4,83	2,99	1575,60	1,898 x 10 ⁻³	
1300AH10(3)	20,36	4,68	2,96	1523,67	1,943 x 10 ⁻³	1,92
1300AH10(4)	20,33	4,73	2,97	1535,41	1,934 x 10 ⁻³	
1300AH10(5)	20,34	4,45	2,92	1445,94	2,02 x 10 ⁻³	
1300AH20(1)	20,37	4,76	2,97	1551,24	1,914 x 10 ⁻³	
1300AH20(2)	20,26	4,93	3,01	1589,33	1,894 x 10 ⁻³	
1300AH20(3)	20,31	4,73	2,98	1532,40	1,945 x 10 ⁻³	1,90
1300AH20(4)	20,27	4,93	2,96	1590,90	1,860 x 10 ⁻³	
1300AH20(5)	20,25	4,80	2,98	1545,89	1,927 x 10 ⁻³	
1300AH30(1)	20,24	4,96	3,02	1595,85	1,892 x 10 ⁻³	
1300AH30(2)	20,48	4,75	3,03	1564,74	1,936 x 10 ⁻³	
1300AH30(3)	20,28	4,67	3,01	1508,50	1,995 x 10 ⁻³	1,94
1300AH30(4)	20,29	4,91	2,98	1587,58	1,877 x 10 ⁻³	
1300AH30(5)	20,28	4,58	2,96	1479,42	2 x 10 ⁻³	
1300AH50(1)	20,23	4,83	2,96	1552,49	1,907 x 10 ⁻³	
1300AH50(2)	20,18	4,89	2,99	1564,01	1,912 x 10 ⁻³	
1300AH50(3)	20,29	4,66	2,90	1506,74	1,925 x 10 ⁻³	1,92
1300AH50(4)	20,23	4,78	2,96	1536,42	1,926 x 10 ⁻³	
1300AH50(5)	20,15	4,77	2,96	1521,10	1,946 x 10 ⁻³	
BHA(1)	17,58	4,27	2,93	1036,46	2,827 x 10 ⁻³	
BHA(2)	17,81	4,67	2,95	1163,41	2,535 x 10 ⁻³	
BHA(3)	17,70	4,32	2,84	1062,96	2,672 x 10 ⁻³	2,70
BHA(4)	17,60	4,36	2,91	1060,72	2,743 x 10 ⁻³	
BHA(5)	17,60	4,21	2,86	1024,23	2,792 x 10 ⁻³	



Şekil 4.43 : Alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin sinterleme öncesi ortalama yoğunluk (g/cm³) değerleri.



Şekil 4.44 : Alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin sinterleme sonrası ortalama yoğunluk (g/cm³) değerleri.

1300 °C’de 2 saat boyunca sinterlenen alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin açık porozite (%) değerleri Tablo 4.3’te, su emme (%) değerleri Tablo 4.4’te ve bulk yoğunluk değerleri Tablo 4.5’te verilmiştir. Şekil 4.45’de söz konusu tabletlerin ortalama açık porozite (%) değerleri, Şekil 4.46’da ortalama su emme (%) değerleri ve Şekil 4.47’de ise ortalama bulk yoğunluk (g/cm³) değerleri grafik halinde sunulmuştur.

Tablo 4.3: Sinterlenmiş alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin kuru ağırlık, doymuş ağırlık, askı ağırlığı ve açık porozite (%) değerleri.

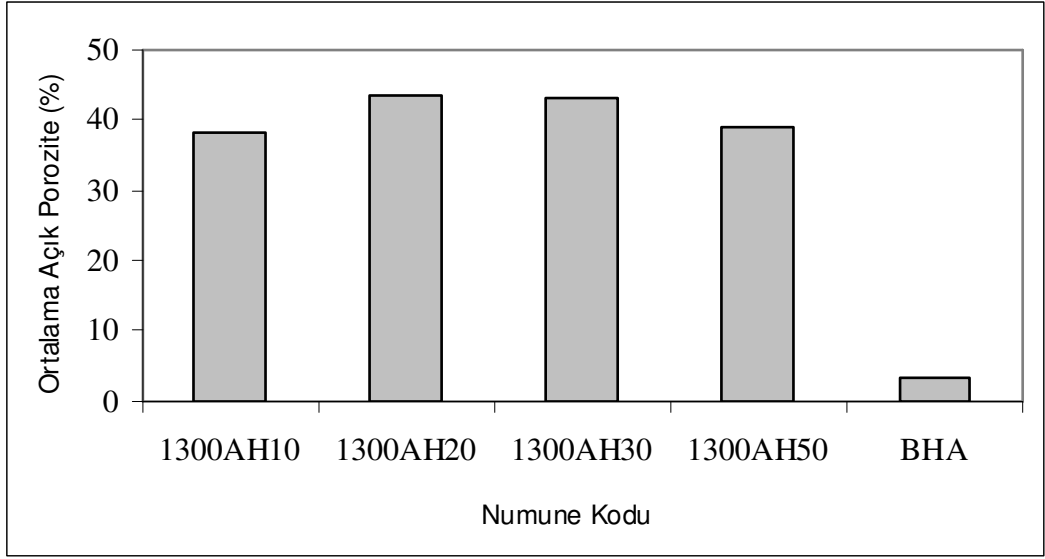
Numune	Kuru Ağı. (M_K , g)	Doymuş Ağı. (M_D , g)	Askı Ağı. (M_A , g)	Açık Porozite (%)	Ortalama Açık Porozite (%)
1300AH10(1)	2,99	3,5230	2,0588	36,40	
1300AH10(2)	2,99	3,5520	2,0725	37,98	
1300AH10(3)	2,96	3,5520	2,0971	40,69	38,29
1300AH10(4)	2,97	3,5503	2,0829	39,55	
1300AH10(5)	2,92	3,4297	2,0460	36,83	
1300AH20(1)	2,97	3,6350	2,1183	43,84	
1300AH20(2)	3,01	3,6622	2,1447	42,98	
1300AH20(3)	2,98	3,6283	2,1212	43,02	43,43
1300AH20(4)	2,96	3,6236	2,1163	44,03	
1300AH20(5)	2,98	3,6337	2,1232	43,28	
1300AH30(1)	3,02	3,6822	2,1513	43,25	
1300AH30(2)	3,03	3,6908	2,1617	43,21	
1300AH30(3)	3,01	3,6636	2,1436	43,00	43,33
1300AH30(4)	2,98	3,6352	2,1277	43,46	
1300AH30(5)	2,96	3,6154	2,1171	43,74	
1300AH50(1)	2,96	3,5325	2,0577	38,82	
1300AH50(2)	2,99	3,5915	2,0820	39,85	
1300AH50(3)	2,90	3,5008	1,9138	37,86	39,00
1300AH50(4)	2,96	3,5389	2,0496	38,87	
1300AH50(5)	2,96	3,5820	2,0123	39,62	
BHA(1)	2,93	2,9640	1,9348	3,30	
BHA(2)	2,95	2,9800	1,3196	1,81	
BHA(3)	2,84	2,8892	1,8681	4,82	3,40
BHA(4)	2,91	2,9490	1,9101	3,75	
BHA(5)	2,86	2,8938	1,8763	3,32	

Tablo 4.4 : Sinterlenmiş alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin kuru ağırlık, doymuş ağırlık ve su emme (%) değerleri.

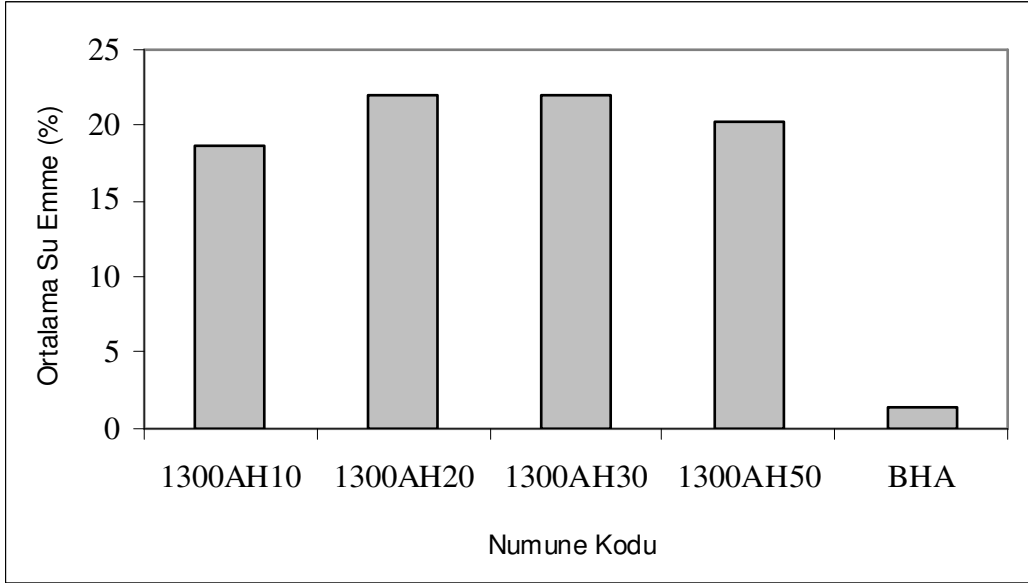
Numune	Kuru Ağ. (M_K , g)	Doymuş Ağ. (M_D , g)	Su Emme (%)	Ortalama Su Emme (%)
1300AH10(1)	2,99	3,5230	17,82	
1300AH10(2)	2,99	3,5520	18,79	
1300AH10(3)	2,96	3,5520	20	18,72
1300AH10(4)	2,97	3,5503	19,54	
1300AH10(5)	2,92	3,4297	17,45	
1300AH20(1)	2,97	3,6350	22,40	
1300AH20(2)	3,01	3,6622	21,66	
1300AH20(3)	2,98	3,6283	21,75	22,032
1300AH20(4)	2,96	3,6236	22,42	
1300AH20(5)	2,98	3,6337	21,93	
1300AH30(1)	3,02	3,6822	21,92	
1300AH30(2)	3,03	3,6908	21,81	
1300AH30(3)	3,01	3,6636	21,71	21,912
1300AH30(4)	2,98	3,6352	21,98	
1300AH30(5)	2,96	3,6154	22,14	
1300AH50(1)	2,96	3,5325	19,34	
1300AH50(2)	2,99	3,5915	20,12	
1300AH50(3)	2,90	3,5008	20,71	20,146
1300AH50(4)	2,96	3,5389	19,55	
1300AH50(5)	2,96	3,5820	21,01	
BHA(1)	2,93	2,9640	1,16	
BHA(2)	2,95	2,9800	1,02	
BHA(3)	2,84	2,8892	1,73	1,286
BHA(4)	2,91	2,9490	1,34	
BHA(5)	2,86	2,8938	1,18	

Tablo 4.5 : Sinterlenmiş alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin kuru ağırlık, doymuş ağırlık, askı ağırlığı ve bulk yoğunluk değerleri.

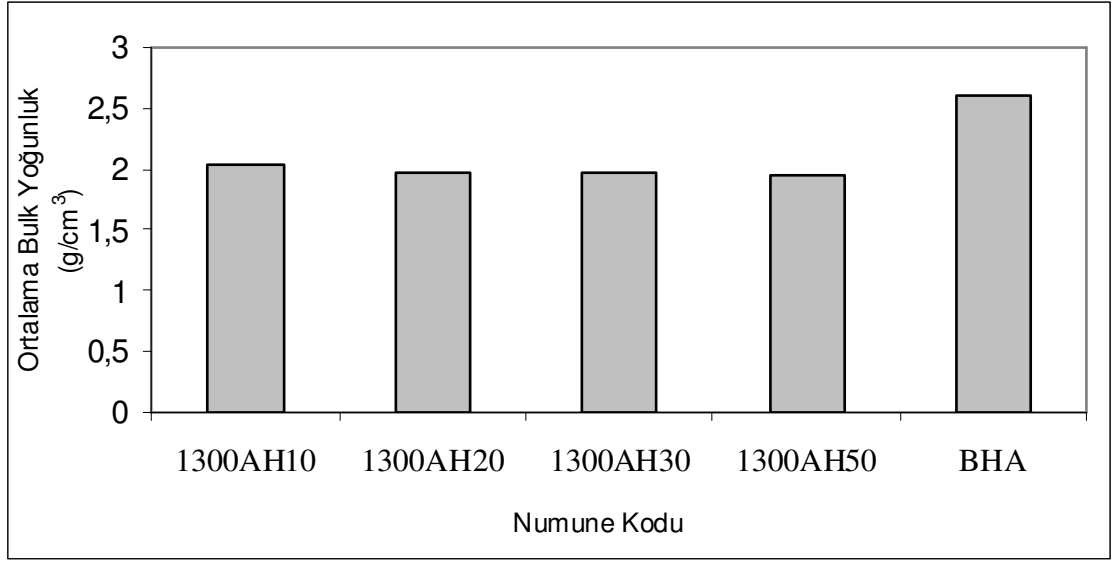
Numune	Kuru Ağ. (M_K , g)	Doymuş Ağ. (M_D , g)	Askı Ağ. (M_A , g)	Bulk Yoğunluk (ρ_b , g/cm ³)	Ortalama Bulk Yoğunluk (ρ_b , g/cm ³)
1300AH10(1)	2,99	3,5230	2,0588	2,0420	
1300AH10(2)	2,99	3,5520	2,0725	2,0210	
1300AH10(3)	2,96	3,5520	2,0971	2,0345	2,046
1300AH10(4)	2,97	3,5503	2,0829	2,0240	
1300AH10(5)	2,92	3,4297	2,0460	2,1103	
1300AH20(1)	2,97	3,6350	2,1183	1,9582	
1300AH20(2)	3,01	3,6622	2,1447	1,9835	
1300AH20(3)	2,98	3,6283	2,1212	1,9773	1,971
1300AH20(4)	2,96	3,6236	2,1163	1,9637	
1300AH20(5)	2,98	3,6337	2,1232	1,9728	
1300AH30(1)	3,02	3,6822	2,1513	1,9727	
1300AH30(2)	3,03	3,6908	2,1617	1,9815	
1300AH30(3)	3,01	3,6636	2,1436	1,9802	1,977
1300AH30(4)	2,98	3,6352	2,1277	1,9767	
1300AH30(5)	2,96	3,6154	2,1171	1,9755	
1300AH50(1)	2,96	3,5325	2,0577	2,0070	
1300AH50(2)	2,99	3,5915	2,0820	1,9807	
1300AH50(3)	2,90	3,5008	1,9138	1,8273	1,937
1300AH50(4)	2,96	3,5389	2,0496	1,9875	
1300AH50(5)	2,96	3,5820	2,0123	1,8857	
BHA(1)	2,93	2,9640	1,9348	2,8468	
BHA(2)	2,95	2,9800	1,3196	1,7766	
BHA(3)	2,84	2,8892	1,8681	2,7813	2,603
BHA(4)	2,91	2,9490	1,9101	2,8010	
BHA(5)	2,86	2,8938	1,8763	2,8108	



Şekil 4.45 : Sinterlenmiş alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin ortalama açık porozite (%) değerleri.



Şekil 4.46 : Sinterlenmiş alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin ortalama su emme (%) değerleri.



Şekil 4.47 : Sinterlenmiş alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin ortalama bulk yoğunluk (g/cm³) değerleri.

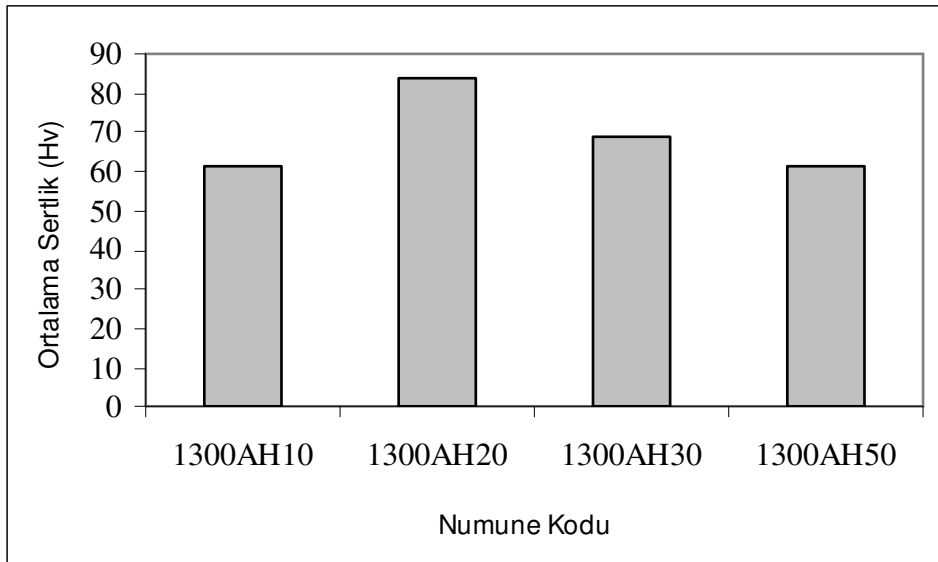
BHA ile alümina-BHA kompozitlerinin (1300AH10, 1300AH20, 1300AH30 ve 1300AH50) sinterleme işlemi öncesindeki ve sonrasındaki ortalama ölçülmüş yoğunluk değerleri incelendiğinde; sinterleme sonucu BHA'nın yoğunluğunda biraz artış olduğu ancak alümina-BHA kompozit numunelerinde ise yoğunluğun biraz azaldığı gözlemlenmiştir. Sinterleme sonrası elde edilen açık gözeneklilik (%), su emme (%) ve bulk yoğunluk sonuçları incelendiğinde; alümina-BHA kompozitlerinin gözenekliliğinin BHA'ya göre oldukça yüksek olduğu, buna paralel olarak bulk yoğunluklarının ise daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Tablo 4.3'te ve Şekil 4.45'de verildiği gibi alümina-BHA kompozitlerinin gözenekliliği % 38-44 arasında değişirken BHA'nın gözenekliliğinin % 3,40 olduğu görülmektedir. Tablo 4.5'te ve Şekil 4.47'de verildiği gibi; alümina-BHA kompozitlerinin bulk yoğunlukları 1,93-2,05 g/cm³ arasında değişirken BHA'nın bulk yoğunluğunun 2,603 g/cm³ olduğu görülmektedir. Beklenmedik şekilde; sinterlemeyle alümina-BHA kompozitlerinin gözenekliliği artmıştır. Bu durum, sol-jel yönteminden elde edilmiş alümina-BHA kompozit tozlarının ısıtma işlemleri sırasında yapıdan uzaklaşan gazların yarattığı gözeneklilik şeklinde düşünülmektedir. Zira bu kompozit tozlarına yapılan TGA analizleri değerlendirildiğinde ~ % 35 miktarda ağırlık kaybı olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.3-4.6). Ayrıca sol-jel prosesinden üretilmiş alüminanın iğnesel-tabakalı yapısı ve 1300 °C'deki düşük sinterleme sıcaklığı sonucu, güçlü seramik bağlar tam oluşmamış ve

zayıf kalmıştır. Bunun yanısıra SEM fotoğraflarında da net olarak görüldüğü üzere alümina ile BHA arasında güçlü bir bağ oluşmadığı tespit edilmiştir (Şekil 4.20, 4.21, 4.27, 4.28, 4.34, 4.35, 4.36).

Elde edilen alümina-BHA kompozitlerinin bu yüksek poroziteli yapısı, implant malzemelerinde ve biyomedikal uygulamalarda avantaj sağlayan bir özelliktir. Zira hücre büyümesi ve doku gelişiminin daha kolay olması nedeniyle gözenekli biyomalzemeler aranan ve tercih edilen ürünlerdir.

4.2.2. Vickers Mikrosertlik ve Soğukta Basma Mukavemeti Testleri

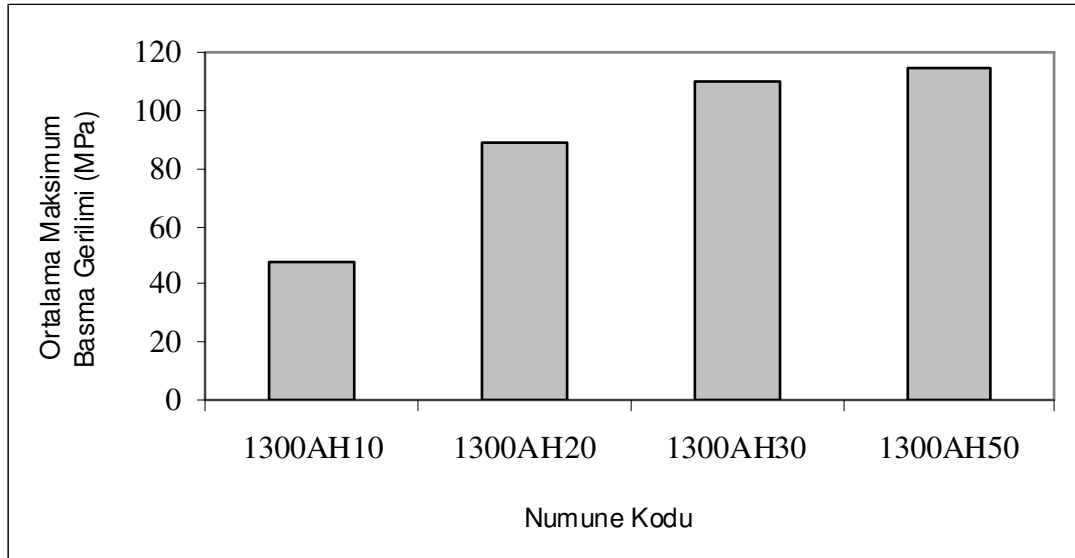
Tek yönlü hidrolik preste basılarak hazırlanmış 1300AH10, 1300AH20, 1300AH30 ve 1300AH50 kodlu kompozit tabletlerine Mikrohardness Tester Unit SMT7 marka mikrosertlik ölçüm cihazında Vickers mikrosertlik testi uygulanmıştır. Ölçümler sırasında uygulanan yük 300 gramdır. Örnekler üzerinde 5 farklı noktada ölçüm yapılmış ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır. Şekil 4.48’de söz konusu numunelere ait ortalama Vickers mikrosertlik değerleri grafik halinde sunulmuştur. Şekil 4.48’den anlaşıldığı üzere mikrosertlik değerleri birbirine yakın olmakla birlikte en yüksek mikrosertlik değeri 1300AH20 kodlu kompozit tabletinden sağlanmıştır.



Şekil 4.48 : Alümina-BHA kompozit tabletlerinin ortalama Vickers mikrosertlik değerleri.

1300AH10, 1300AH20, 1300AH30 ve 1300AH50 kodlu toz numunelerin her birinden 5'er tane olacak şekilde preslenip ardından sinterlenen kompozit tabletlerine Devotrans marka DVT FU model, maksimum yük kapasitesi 50 kN olan basma cihazında soğukta basma mukavemeti testi uygulanmıştır. Testlerin gerçekleştirildiği ortam sıcaklığı 20 °C ve nem oranı % 80'dir. Basma hızı 3 mm/dak'dır ve basma mesafesi 50 mm'dir. 1300AH10, 1300AH20, 1300AH30, 1300AH50 kodlu kompozit tabletlerinin ortalama maksimum basma mukavemeti (σ_{max} , MPa) değerlerinin grafiksel gösterimi Şekil 4.49'da sunulmuştur. Kompozit tabletlerinin her birine ait soğukta basma mukavemeti sonuçları ise Tablo 4.6'da verilmiştir.

Alümina-BHA kompozit numunelerine uygulanan soğukta basma mukavemeti testinin sonuçları incelendiğinde; böhmite katılan BHA'nın miktarı (ağırlıkça % 10, % 20, % 30 ve % 50) arttıkça yapının basma mukavemetinin de arttığı belirlenmiştir. 114 MPa ile 1300AH50 en yüksek basma mukavemetine sahip olan numunedir. Ayrıca Tablo 4.6'da 1300AH10, 1300AH20, 1300AH30 ve 1300AH50 kompozit numunelerine ait elastisite modül (E, MPa) değerleri de verilmiştir. Benzer şekilde; sole katılan BHA oranı arttıkça E-modül değerlerinin arttığı görülmüştür.



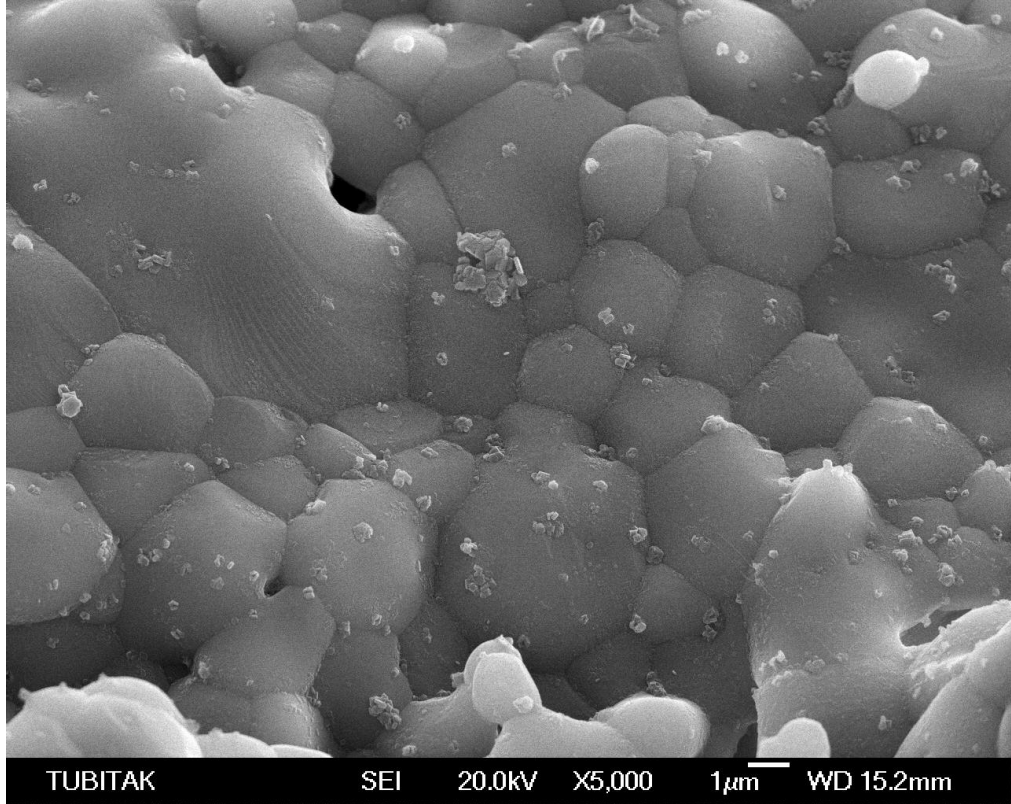
Şekil 4.49 : Alümina-BHA kompozit tabletlerinin ortalama maksimum basma gerilimi (MPa) değerleri.

Tablo 4.6 : Sinterlenmiş alümina-BHA kompozit tabletlerinin maksimum basma gerilimi (MPa) ve elastisite modülü (MPa) değerleri.

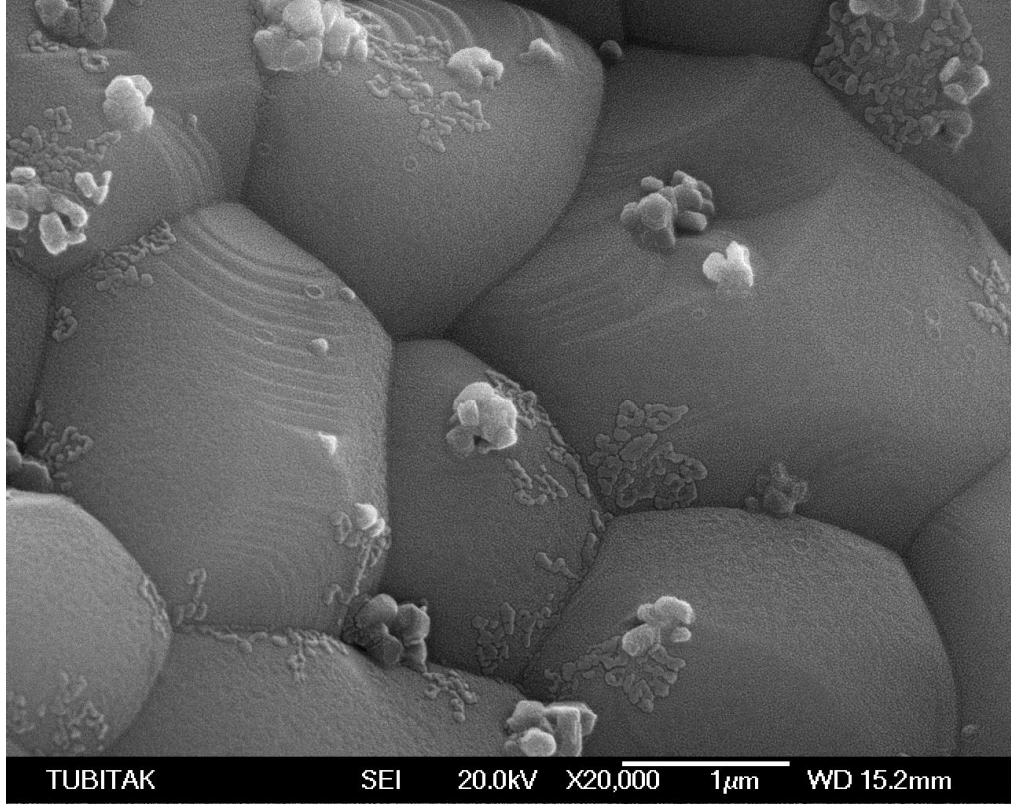
Numune	σ_{\max} (MPa)	Ortalama σ_{\max} (MPa)	E-Modül (MPa)	Ortalama E-Modül (MPa)
1300AH10(1)	15,833		79,85	
1300AH10(2)	54,614		160,30	
1300AH10(3)	53,272	47,5724	147,177	141,960
1300AH10(4)	53,571		155,652	
1300AH10(5)	60,572		166,822	
1300AH20(1)	80,379		236,714	
1300AH20(2)	98,935		252,948	
1300AH20(3)	85,009	88,5904	176,885	223,213
1300AH20(4)	93,929		239,013	
1300AH20(5)	84,700		210,508	
1300AH30(1)	110,848		238,00	
1300AH30(2)	88,549		225,266	
1300AH30(3)	124,389	109,5926	240,578	252,275
1300AH30(4)	112,007		303,490	
1300AH30(5)	112,170		254,045	
1300AH50(1)	132,331		323,657	
1300AH50(2)	103,586		243,554	
1300AH50(3)	128,627	114,0438	280,397	259,549
1300AH50(4)	102,819		222,983	
1300AH50(5)	102,856		227,155	

4.2.3. Kırık Yüzeylerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

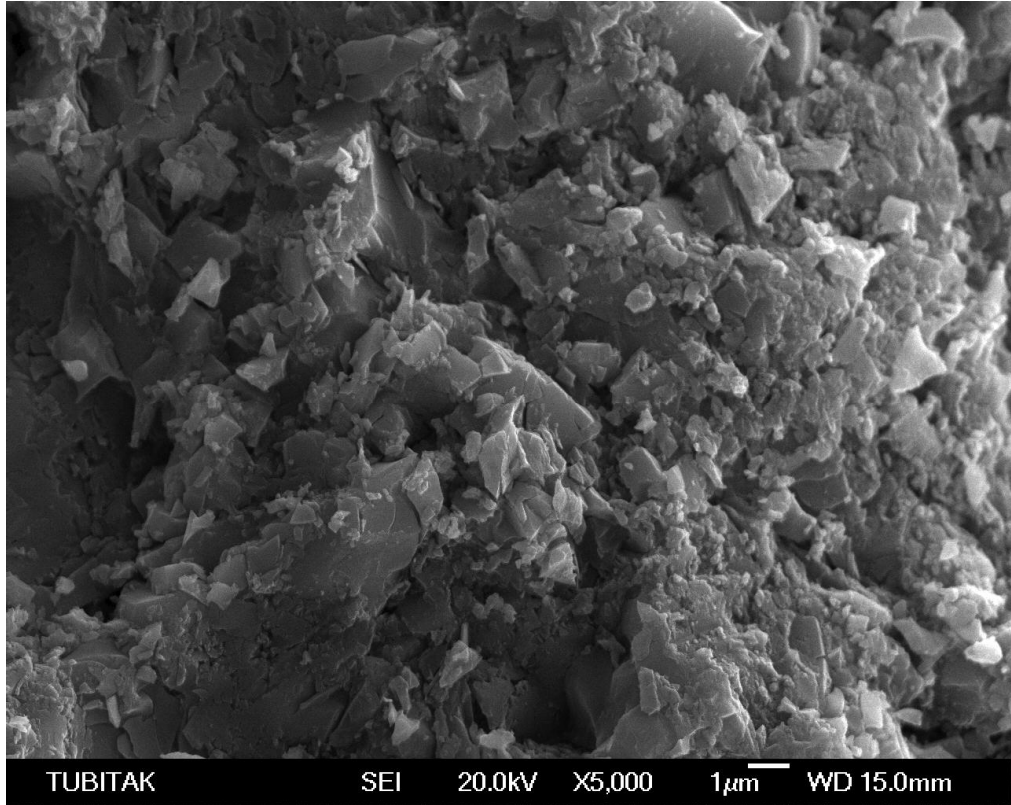
1300AH20, 1300AH30 ve 1300AH50 kodlu alümina/BHA kompozit ve BHA tabletlerinin kırık yüzeylerine Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi uygulanmıştır. SEM incelemeleri, Jeol marka JSM 6335F (field emission) model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kırık parçalar, altlıklar üzerine yerleştirildikten sonra argon gazı atmosferi altındaki kaplama ünitesine alınarak yüzeyleri iletkenliğin sağlanabilmesi için altın-palladyum (% 80 Au - % 20 Pd) karışımı ile kaplanmıştır. Şekil 4.50 ile 4.51'de BHA, Şekil 4.52 ile 4.53'te 1300AH20; Şekil 4.54 ile 4.55'de 1300AH30 ve Şekil 4.56 ile 4.57'de 1300AH50 kodlu kompozit tabletlerinin kırık yüzey SEM görüntüleri verilmiştir.



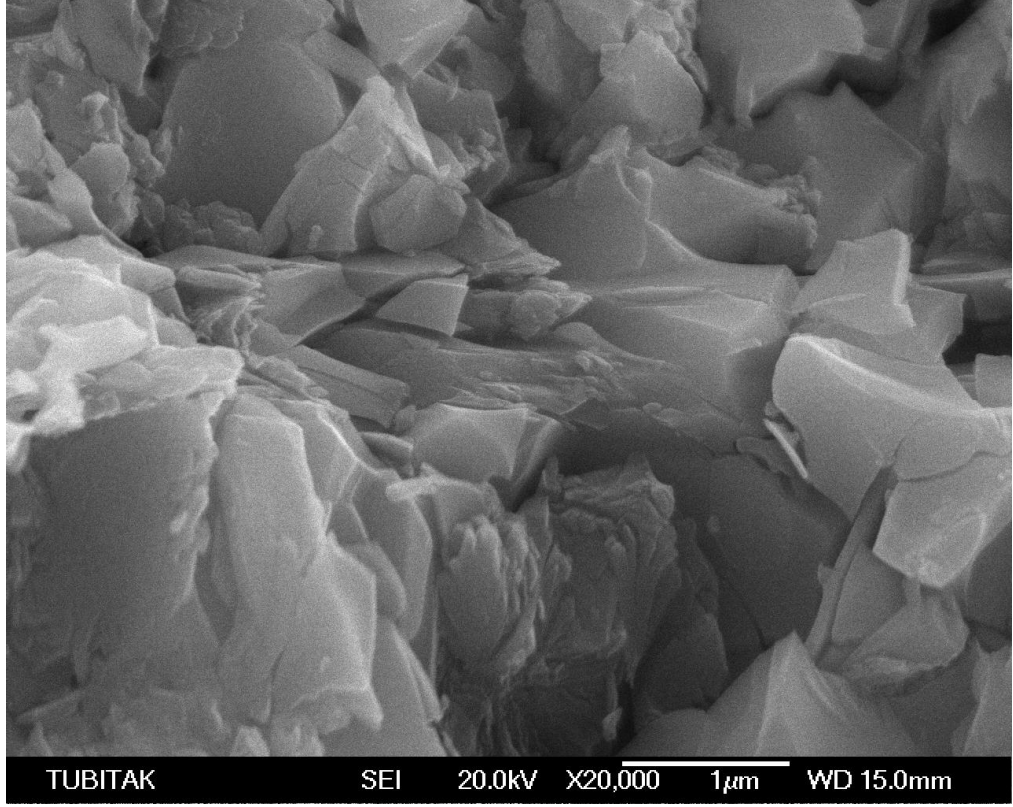
Şekil 4.50 : BHA tablete ait kırık yüzey SEM görüntüsü (x5000).



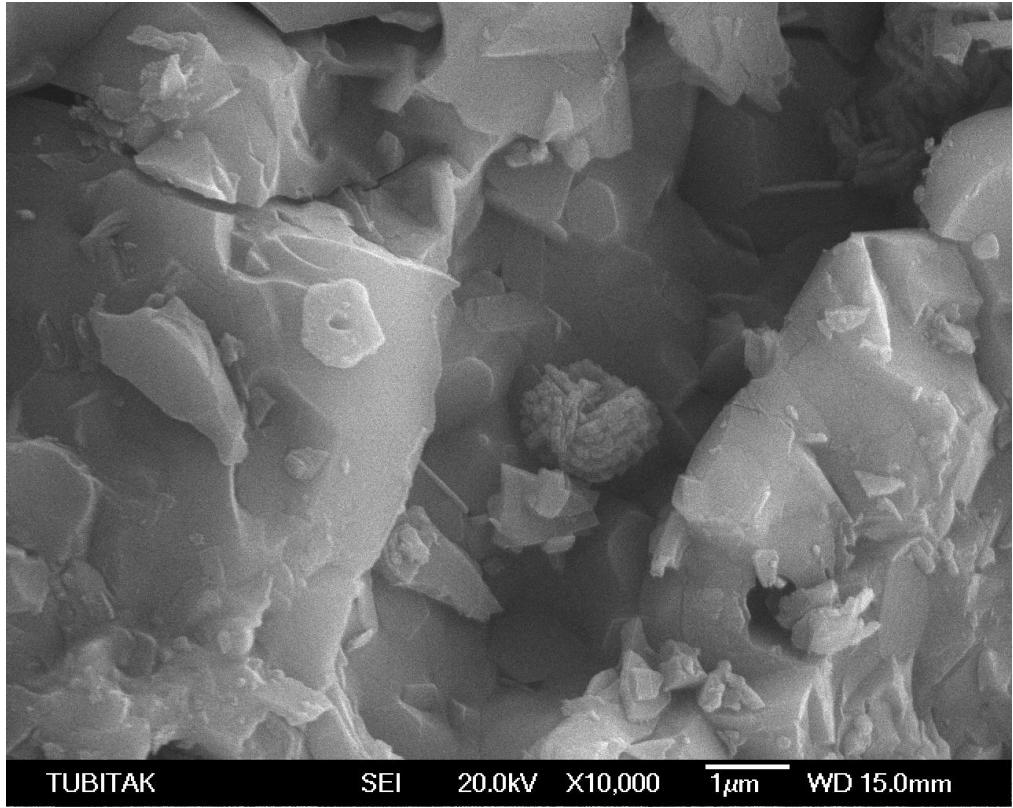
Şekil 4.51 : BHA tabletine ait kırık yüzey SEM görüntüsü (x20.000).



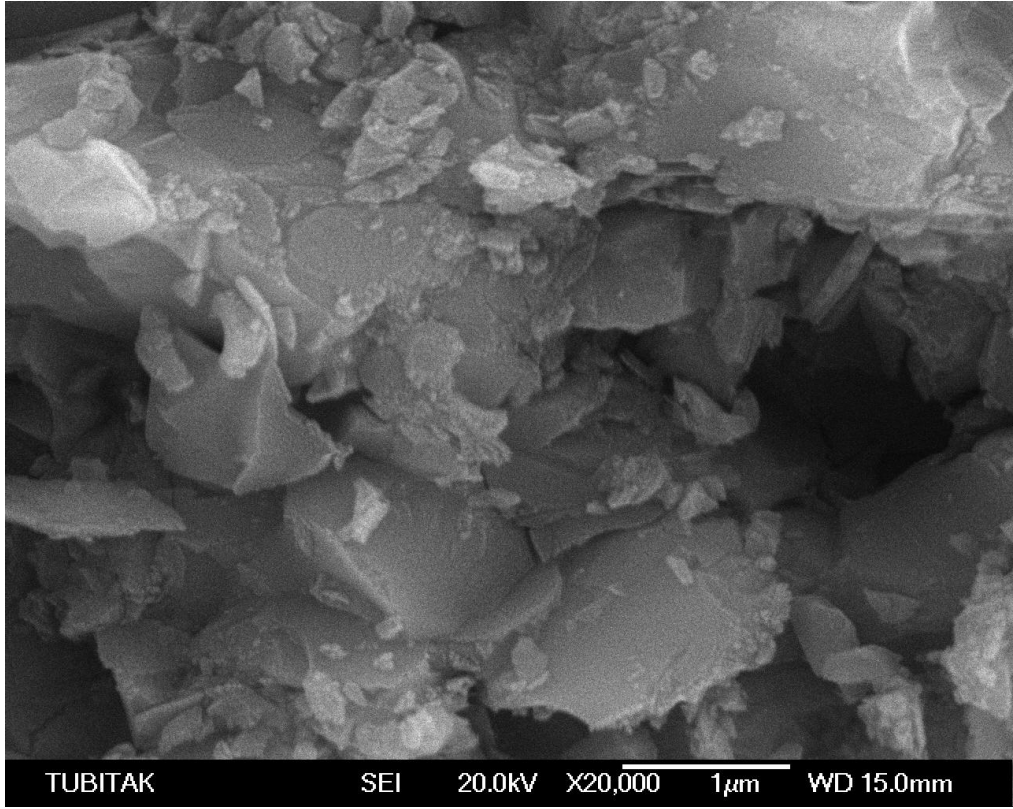
Şekil 4.52 : 1300AH20 kodlu kompozit tabletine ait kırık yüzey SEM görüntüsü (x5000).



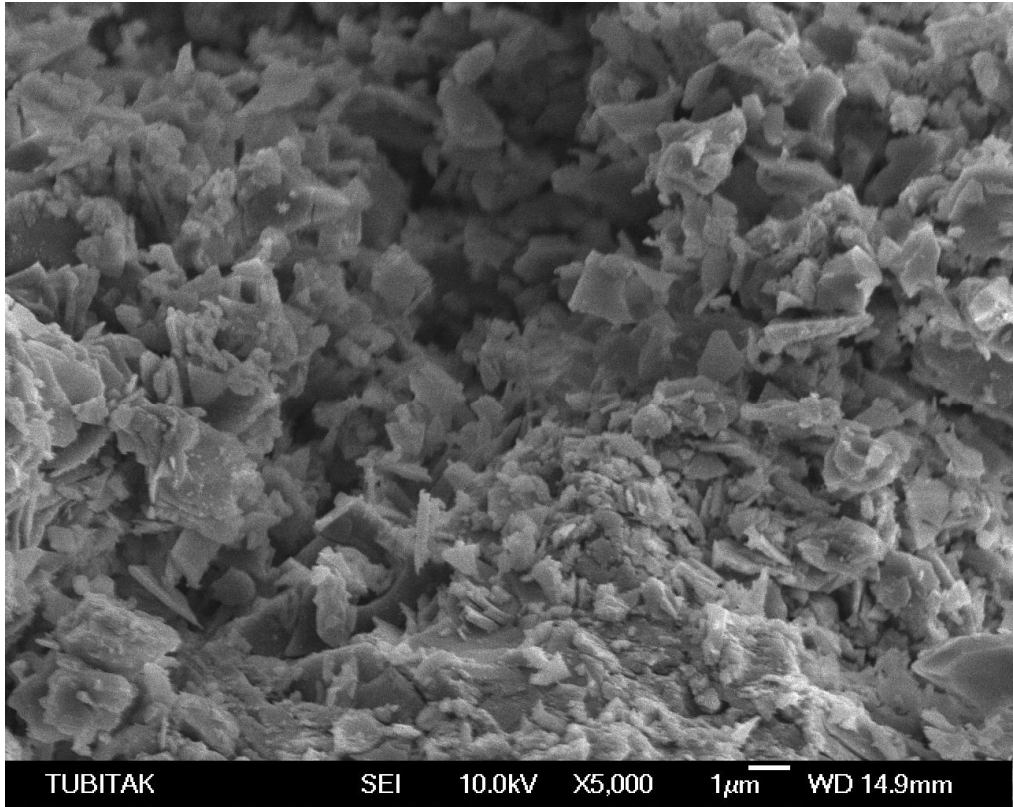
Şekil 4.53 : 1300AH20 kodlu kompozit tabletine ait kırık yüzey SEM görüntüsü (x20.000).



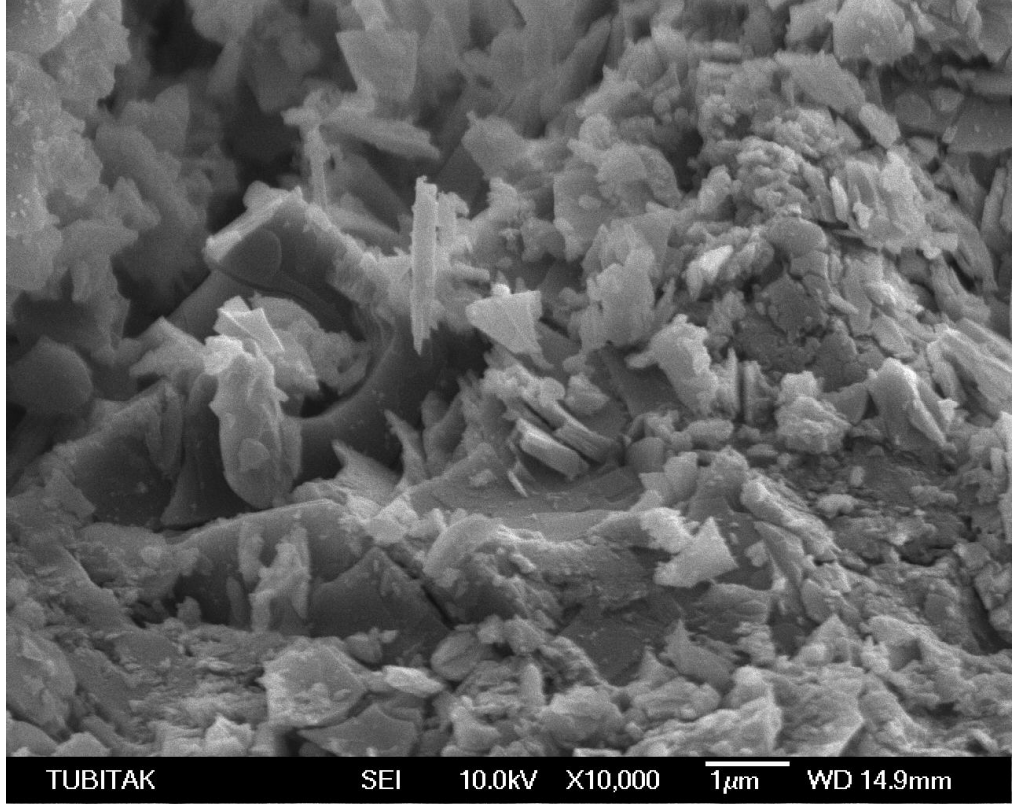
Şekil 4.54 : 1300AH30 kodlu kompozit tabletine ait kırık yüzey SEM görüntüsü (x10.000).



Şekil 4.55 : 1300AH30 kodlu kompozit tabletine ait kırık yüzey SEM görüntüsü (x20.000).



Şekil 4.56 : 1300AH50 kodlu kompozit tabletine ait kırık yüzey SEM görüntüsü (x5000).



Şekil 4.57 : 1300AH50 kodlu kompozit tablete ait kırık yüzey SEM görüntüsü (x10.000).

Alümina-BHA kompozit ve BHA tabletlerinin Şekil 4.50-4.57’de verilen kırık yüzey SEM görüntülerine bakıldığında; kırılmaların tane sınırlarında meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca kırık yüzeylerinde alümina kristallerinin büyümediği ve taneler arasında büyük, açık ve kapalı gözenekliliklerin bulunduğu tespit edilmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Gözenekli biyomalzemeler, hücre ve doku yerleşmesi-büyümesi-gelişmesine daha kolay olarak sağladığından tercih edilen ürünlerdir. Bu tez çalışmasında, sol-jel yönteminden yararlanılarak yüksek porozite içeren alümina-BHA-TCP biyokompozit toz ve yapıları elde edilmiştir. Çalışmanın gerçekleştirilmesi sırasında ulaşılan önemli sonuçlar aşağıda tartışılmıştır.

- Sol-jel yöntemi ile alüminyum izopropoksit (AIP, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) başlangıç hammaddesi kullanılarak α -alümina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) elde edilebilmiştir.
- Sığır kemiklerinden türetilen doğal kemik tozlarının (Bovine Hidroksiapatit, BHA) kimyasal analizi sonucuna göre (Ca/P) ağırlıkça oranı 1,98 bulunmuştur. Bu oran, stokiyometrik hidroksiapatitin ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) 2,15 olan ağırlıkça (Ca/P) oranına yakındır.
- BHA tozlarının böhmitik sol içerisinde homojen dispersiyonunu sağlamak üzere; Ca^{2+} iyonlarını askıda tutabilen [109-112] kahverengi alglerin hücre çeperlerinden üretilmiş sodyum aljinat (Na-alg.) doğal polimeri kullanılmıştır.
- DTA-TGA sonuçlarına göre $\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ ve $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kompozit jeldeki çözücünün, organik grupların, yüzeye adsorbe olmuş suyun ve böhmitin (AlOOH) yapısındaki kristalize olmuş suyun buharlaşması; $200\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ arasında Na-aljinat organik yapısının parçalanarak sistemden ayrılması gerçekleşmektedir. Literatür ile kıyaslama yapıldığı zaman; $500\text{-}650\text{ }^\circ\text{C}$ arasında böhmit fazından γ -alümina fazına, $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de γ -alümina fazından δ -alümina fazına, $900\text{-}1050\text{ }^\circ\text{C}$ arasında δ -alümina fazından θ -alümina fazına ve $1250\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$ arasında θ -alümina fazından alüminanın tek kararlı fazı olan α -alüminaya dönüşümlerin meydana geldiği belirlenmiştir. $1250\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$ arasında ise BHA, bir miktarının

parçalanmasıyla biyoemilebilir özellikteki β -trikalsiyum fosfata (β -TCP) dönüşmektedir. BHA'nın TGA eğrisi incelendiğinde, ~ 425 °C'ye kadar hızlı bir ağırlık kaybı olduğu tespit edilmiştir. Bu aşamada, yüzeye tutunmuş su ile kristal suyu yapıdan uzaklaşmaktadır. Sıcaklığın daha da artmasıyla 1250-1300 °C'de hidroksiapatitin bir kısmı dehidrate olarak oksiapatite dönüşmektedir. Zamanla oksiapatit fazının ayrışmasıyla da TCP fazı meydana gelmektedir [115].

- XRD analizlerinin sonuçları incelendiğinde; 500, 800 ve 1000 °C'deki ısıtma işlemler neticesinde elde edilen tozlarda yalnızca hidroksiapatit fazına rastlanılmıştır. Kararsız ve amorf olmalarından ötürü γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃ fazları, XRD analizleri ile tespit edilememiş olup DTA-TGA analizleri ve genel literatür bilgisi ile değerlendirilebilmiştir. 1300 °C'deki ısıtma işlem sonucu üretilen tozlarda ise **hidroksiapatit, β -trikalsiyum fosfat (β -TCP) ve α -Al₂O₃** fazları belirlenmiştir. Görüldüğü üzere; hidroksiapatit ile alümina arasında kimyasal bir yapı oluşmamıştır. 1300 °C'de, kararlı α -Al₂O₃ fazına ulaşılmıştır. Ancak bu ısıtma işlem sıcaklığında, karışımda bulunan hidroksiapatitin (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) bir kısmı yapısını korurken; bir kısmı ısıtma işlem sırasında parçalanarak β -TCP'ye (β -Ca₃(PO₄)₂) dönüşmüştür. Bahsi geçen parçalanma reaksiyonu, oksiapatit (Ca₁₀(PO₄)₆O) fazı üzerinden gelişmektedir. Oksiapatit, hidroksiapatitin 1300 °C civarında yavaş yavaş dehidrate olması ile meydana gelen bir fazdır. Oksiapatit, kuru ortam koşullarında kararlılığını korumakta iken nemli ortam koşullarında hidroksiapatite dönüşme eğilimindedir [115, 116]. Oksiapatit, parçalanması halinde; TCP ve tetrakalsiyum fosfat (TTCP) fazlarına ayrışmaktadır. β -TCP, biyoemilebilir özellik gösteren apatitik bir başka yapıdır ve biyomalzeme olarak kullanılabilir. 1300 °C'deki ısıtma işlem ile elde edilen tozlarda TTCP fazı bulunamamıştır. Böylelikle ayrışmanın bir kısmının tamamlandığı belirtilebilmektedir. Bozunmadan kalan hidroksiapatit, α -Al₂O₃ ve β -TCP fazları ile birlikte bir kompozit yapısı oluşturmaktadır. Ayrıca FTIR sonuçlarına bakıldığında (O-H), (C-O), (P-O) ve (Al-O) bağ titreşimleri saptanmıştır.
- Gerçekleştirilen SEM-EDS analizleri sonucunda; alümina-BHA ara yüzeylerinde alüminanın krater çevresine benzer bir görünüm kazandığı gözlemlenmiştir. Bu duruma böhmitten (AlOOH) alüminaya (Al₂O₃) dönüşüm

sırasında yapıdan uzaklaşan OH gruplarının neden olduğu düşünülmektedir. Nitekim aynı nedene bağlı olarak; fazları ayıran ara yüzey bölgelerinin büyük boşluklar içerdiği tespit edilmiştir. BHA partikülleri ile alümina matris fazı arasında kalan bu boşluklardan ötürü kompozit tozlarının gözenekli bir yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır. Aynı durum, alümina-BHA kompozit tozlarının gözle de görülebilen düzensiz ve gözenekli morfolojisini açıklamaktadır.

Bilindiği üzere ~ 1300 °C'de kararsız yapıdan kararlı α -Al₂O₃ kristallerinin oluşumu hızlanırken, hidroksiapatitin dekompozisyon sıcaklığına yaklaşılmaktadır. 1250-1300 °C'de hidroksiapatit, dehidrate olarak öncelikle oksiapatite ve daha sonra da dekompoze olmak suretiyle biyoemilebilir β -TCP'ye dönüşmektedir. Sıcaklığın daha da artmasıyla β -TCP, biyomalzeme özelliği göstermeyen inorganik yapılara ayrışmaktadır. Bu nedenle kompozit yapısında hidroksiapatitin tam olarak bozunması ya da β -TCP'den öteye ayrışması istenmemektedir. Dolayısıyla alümina-BHA kompozit tozu üretilirken üst ısıl işlem sıcaklığı olarak 1300 °C seçilmiştir. 1300AH30 kodlu numunede alümina kristallerinin ince tabakalar halinde düzenli bir şekilde sıralandığı net olarak görülmektedir. Bunlar α -Al₂O₃'nın yeni oluşan kristalleridir. Bilindiği gibi α -Al₂O₃, 1300 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenmekte ve katı hal difüzyon sistemiyle tane büyümesine uğrayarak taneler arası güçlü seramik bağları oluşturabilmektedir. Ancak söz konusu yüksek sıcaklıklarda bu defa BHA kararlılığını iyice yitirerek tamamen parçalanabilmektedir. Yani 1300 °C kritik bir sıcaklık olarak belirlenmiştir. Gerek XRD gerekse EDS analizi sonuçlarından alınan bilgilere göre; üretilen biyokompozit tozları üç ana faz içermektedir. Bunlar; biyo inert α -Al₂O₃, biyoaktif hidroksiapatit (HA) ve biyoemilebilir β -trikalsiyum fosfat (β -TCP) fazlarıdır. Hepsi biyouyumlu olan söz konusu fazların oluşturduğu bu kompozit yapısındaki β -TCP, BHA'nın bir kısmının bozunmasıyla meydana gelmiştir.

- Fiziksel ve mekanik testlerin sonuçları incelendiğinde; alümina-BHA kompozitlerinin yüksek gözenekliliğe ve dolayısıyla düşük bulk yoğunluğuna sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, doğal olarak mekanik özellikleri olumsuz etkilemiştir. Ancak aynı zamanda biyomalzemelerin gözenekli olması,

tercih edilen bir durumdur. Zira biyomedikal uygulamalarda zor bir olay olan canlı hücrelerin ve dokuların yerleşmesi-büyümesi-gelişmesi, gözenekli yapılarda daha kolay ve hızlı hale gelmektedir. Poröz biyomalzemeler; özellikle yük dayanımı gerektirmeyen implantlarda, kemik dolgu malzemelerinde, biyoemilebilir tipteki malzemelerden üretilen protezlerde ve ilaç, protein salımı/dağıtım sistemlerinde fonksiyon gösterebilmektedir [117]. Bu çalışmanın en verimli sonucu; *'biyo inert'* α -alümina, *'biyo aktif'* hidroksiapatit ve *'biyoemilebilir'* β -trikalsiyum fosfat fazlarından oluşan *'gözenekli'* biyokompozit malzemenin üretilmiş olmasıdır.

KAYNAKLAR

- [1]. RAMAKRISHNA, S., HUANG, Z. M., KUMAR, G. V., BATCHELOR, A. W., MAYER, J., 2004, *An Introduction to Biocomposites-Series on Biomaterials and Bioengineering Vol.1*, Imperial College Press, London, 1-15, 18-32.
- [2]. RATNER, B. D., HOFFMAN, A. S., SCHOEN, F. J., LEMONS, J. E., 2004, *Biomaterials Science An Introduction to Materials in Medicine 2nd Edition*, Elsevier Academic Press, New York-London, 1-10, 67, 68, 70, 73, 74, 77-79, 137-141, 143, 144, 148, 151-166, 181-186, 195, 355, 526-530, 533-536, 591, 602, 709-711.
- [3]. MEYERS, M. A., HODGE, A. M., 2008, Advances in Biological Materials and Biomaterials Science, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, Vol.March, 18.
- [4]. GÜMÜŞDERELİOĞLU, M., 2002, Biyomalzemeler, *Bilim ve Teknik Dergisi Yeni Ufuklara Eki*, Temmuz.
- [5]. EVCİN, A., 2007, *Biyomalzemeler Lisans Ders Notları*, Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü, <http://www2.aku.edu.tr/~evcin/>, [Ziyaret Tarihi: 20 Aralık 2009].
- [6]. Oracle Education Foundation ThinkQuest Library, The Human Body-Bones-Diagram of the Skeleton, <http://library.thinkquest.org/J0111100/graphics/bones2.html> [Ziyaret Tarihi: 26 Haziran 2010]
- [7]. PARK, J., LAKES, R. S., 2007, *Biomaterials An Introduction Third Edition*, Springer Science+Business Media, LLC, New York, 1-6.
- [8]. ÖZALP, Y., ÖZDEMİR, N., 1996, Biyomateryaller ve Biyouyumluluk, *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, Cilt.25, Sayı.2, 57-72.
- [9]. WILLIAMS, D. F., 2003, Biomaterials and Tissue Engineering in Reconstructive Surgery, *Sadhana*, Vol.28, Parts.3&4, 563-574.
- [10]. CÖMERT, I., CÖMERT, Z. Y., BAKKALOĞLU, A., 2006, Biomaterials Used in Powder Metallurgy, *Proceedings of 11th International Materials Symposium*, 826-834.

- [11]. HEIMANN, R. B., 2002, Materials Science of Crystalline Bioceramics: A Review of Basic Properties and Applications, *Chiang Mai University Journal*, Vol.1(1), 23-46.
- [12]. DUBOK, V. A., 2000, Bioceramics-Yesterday, Today, Tomorrow, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol.39, 381-394.
- [13]. HENCH, L. L., 1997, Sol-Gel Materials for Bioceramic Applications, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, Vol.2(5), 604-610.
- [14]. REGI, M. V., 2001, Ceramics for Medical Applications, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 97-108.
- [15]. DOROZHKIN, S. V., 2007, Bioceramics Based on Calcium Orthophosphates (Review), *Glass and Ceramics*, Vol.64, 442-447.
- [16]. PARK, J. B., 1980, *Biomaterials An Introduction*, Plenum Press, New York, 41, 42, 73, 74, 79, 80, 84-90, 97, 98, 202, 203.
- [17]. GÜR, A. K., TAŞKIN, M., 2004, Metalik Biyomalzemeler ve Biyouyum, *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları*, 106-113.
- [18]. PAITAL, S. R., DAHOTRE, N. B., 2009, Calcium Phosphate Coatings for Bio-Implant Applications: Materials, Performance Factors and Methodologies, *Materials Science and Engineering R*, Vol.66, 1-70.
- [19]. YILDIRIM, O., 2004, Preparation and Characterization of Chitosan/Calcium Phosphate Based Composite Biomaterials, Master of Science, İzmir Institute of Technology, 9.
- [20]. TOY, Ç., BAYKARA, T., 1994, 21. Yüzyılın Malzemesi Seramikler, *Bilim ve Teknik Dergisi*, Nisan, 6-13.
- [21]. CHOI, J. W., KONG, Y. M., KIM, H. E., 1998, Reinforcement of Hydroxyapatite Bioceramic by Addition of Ni₃Al and Al₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.81(7), 1743-1748.
- [22]. PICONI, C., MACCAURO, G., MURATORI, F., BRACH DEL PREVER, E., 2003, Alumina and Zirconia Ceramics in Joint Replacements, *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics*, Vol.1, 19-32.
- [23]. DE AZA, P. N., DE AZA A. H., DE AZA, S., 2005, Crystalline Bioceramic Materials, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, Vol.44(3), 135-145.
- [24]. HENESS, G., NISSAN, B. B., 2004, Innovative Bioceramics, *Materials Forum*, Vol.27, 104-114.

- [25]. 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*, Vol.28, 1319-1327.
- [26]. CHAKRABORTY, J., BASU, D., 2005, Bioceramics-A New Era, *Transactions of the Indian Ceramic Society*, Vol.64(4), 171-192.
- [27]. HENCH, L. L., 1998, Bioceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.81 (7), 1705-1728.
- [28]. MARTI, A., 2000, Inert Bioceramics (Al_2O_3 , ZrO_2) for Medical Application, *Injury, Int. J. Care Injured*, Vol.31, S-D33-36.
- [29]. NOFZ, M., DORFEL, I., SOJREF, R., 2007, Microstructure of Sol-Gel Derived Corundum Containing Coatings, *Thin Solid Films*, Vol.515, 7145-7154.
- [30]. RIEGER, W., 2001, Ceramics in Orthopedics-30 Years of Evolution and Experience, *World Tribology Forum in Arthroplasty*, 2-14.
- [31]. Geology.Neab-Corundum, <http://www.geology.neab.net/minerals/corundum.htm>, [Ziyaret Tarihi: 29 Temmuz 2010].
- [32]. Maden Tetkik ve Arama (MTA) Genel Müdürlüğü-Türkiye Maden Yatakları Haritaları -Boksit Yatakları Haritası, http://www.mta.gov.tr/v1.0/daire_baskanliklari/metut/maden_yataklari_hrt/boksit.jpg, [Ziyaret Tarihi: 30 Haziran 2010].
- [33]. BOR, F. Y., 1989, *Ekstraktif Metalurji Prensipleri Kısım II*, Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul, 243-244.
- [34]. LASHNEVA, V. V., KRYUCHKOV, Y. N., SOKHAN, S. V., 1998, Bioceramics Based on Aluminum Oxide, *Glass and Ceramics*, Vol.55, 357-359.
- [35]. PRIA, P. D., 2007, Evolution and New Application of the Alumina Ceramics in Joint Replacement, *Eur J Orthop Surg Traumatol*, Vol.17, 253-256.
- [36]. LUKIN, E. S., TARASOVA, S. V., POPOVA, N. A., MAKAROV, N. A., 2003, Corundum Ceramics for Medical Purposes, *Glass and Ceramics*, Vol.60, 26-29.
- [37]. PARK, J., 2008, *Bioceramics: Properties, Characterizations and Applications*, Springer Science+Business Media, LLC, New York, 118-124, 128-132, 184-195, 197.
- [38]. THAMARAISELVI, T. V., RAJESWARI, S., 2004, Biological Evaluation of Bioceramic Materials-A Review, *Trends Biomater. Artif. Organs*, Vol.18(1), 9-17.
- [39]. HASHIGUCHI, T., HIRANO, T., SHINDO, H., BABA, K., 1999, Wear of Alumina Ceramics Prosthesis, *Arch. Orthop. Trauma Surg.*, Vol.119, 30-34.

- [40]. CORDINGLEY, R., KOHAN, L., NISSAN, B. B., PEZZOTTI, G., 2003, Alumina and Zirconia Bioceramics in Orthopedic Applications, *J. Aust. Ceram. Soc.* Vol.39(1), 20-28.
- [41]. Vikipedi-Mohs Sertlik Skalası,
http://tr.wikipedia.org/wiki/Mohs_sertlik_skalas%C4%B1, [Ziyaret Tarihi: 29 Temmuz 2010].
- [42]. ONARAN, K., 2009, *Malzeme Bilimi*, Bilim Teknik Yayınevi, İstanbul, 38.
- [43]. YILMAZ, S., 1992, Alümina İçeren Seramik Kompozitlerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 24, 25.
- [44]. SkinEthic Laboratories-In Vitro Test Approach,
<http://www.skinethic.com/invitro.asp>, [Ziyaret Tarihi: 10 Mart 2010].
- [45]. 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*, Vol.1, 65-83.
- [46]. NISSAN, B. B., 2003, Natural Bioceramics: from Coral to Bone and Beyond, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol.7, 283-288.
- [47]. ORLOVSKII, V. P., KOMLEV, V. S., BARINOV, S. M., 2002, Hydroxyapatite and Hydroxyapatite-Based Ceramics, *Inorganic Materials*, Vol.38, No.10, 973-984.
- [48]. 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, *J Biomed Mater Res.*, Vol.51, 660-668.
- [49]. VISWANATH, B., RAVISHANKAR, N., 2006, Interfacial Reactions in Hydroxyapatite/Alumina Nanocomposites, *Scripta Materialia*, Vol.55, 863-866.
- [50]. SINHA, A., INGLE, A., MUNIM, K. R., VAIDYA, S. N., SHARMA, B. P., BHISEY, A. N., 2001, Development of Calcium Phosphate Based Bioceramics, *Bull. Mater. Sci. Indian Academy of Sciences*, Vol.24, No.6, 653-657.
- [51]. ŞAHİN, E., 2006, Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite-Alumina-Zirconia Biocomposites, Master of Science, İzmir Institute of Technology, 8.
- [52]. RAMANAN, S. R., VENKATESH, R., 2004, A Study of Hydroxyapatite Fibers Prepared via Sol-Gel Route, *Materials Letters*, Vol.58, 3320-3323.
- [53]. DOROZHKIN, S. V., 2010, Bioceramics of Calcium Orthophosphates (Review), *Biomaterials*, Vol.31, 1465-1485.

- [54]. İPEKOĞLU, M., GÖREN, Ş., İPEK, M., GÜMÜŞPALA, S., ALTINTAŞ, S., 2004, A Comparison of Different Techniques in Hydroxyapatite Production, *National Meeting on Biomedical Engineering (BIYOMUT 2004)*, 78-83.
- [55]. VAZQUEZ, C. G., BARBA, C. P., MUNGUÍA, N., 2005, Stoichiometric Hydroxyapatite Obtained by Precipitation and Sol Gel Processes, *Revista Mexicana De Fisica*, Vol.51(3), 284-293.
- [56]. 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*, Vol.36, 803-806.
- [57]. LEE, S. J., OH, S. H., 2003, Fabrication of Calcium Phosphate Bioceramics by Using Eggshell and Phosphoric Acid, *Materials Letters*, Vol.57, 4570-4574.
- [58]. BALAZSI, C., WEBER, F., KOVER, Z., HORVATH, E., NEMETH, C., 2007, Preparation of Calcium-Phosphate Bioceramics from Natural Resources, *Journal of European Ceramic Society*, Vol.27, 1601-1606.
- [59]. OKTAR F. N., AGATHOPOULOS S., OZYEGIN L. S., GUNDUZ, O., DEMIRKOL, N., BOZKURT, Y., SALMAN, S., 2007, Mechanical Properties of Bovine Hydroxyapatite (BHA) Composites Doped with SiO₂, MgO, Al₂O₃ and ZrO₂, *J Mater Sci: Mater Med*, Vol.18, 2137-2143.
- [60]. OOI, C. Y., HAMDI, M., RAMESH, S., 2007, Properties of Hydroxyapatite Produced by Annealing of Bovine Bone, *Ceramics International*, Vol.33, 1171-1177.
- [61]. LU, J., DESCAMPS, M., DEJOU, J., KOUBI, G., HARDOUIN, P., LEMAITRE, J., PROUST, J. P., 2002, The Biodegradation Mechanism of Calcium Phosphate Biomaterials in Bone, *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol.63(4), 408-412.
- [62]. YUBAO, L., XINGDONG, Z., DE GROOT, K., 1997, Hydrolysis and Phase Transition of Alpha-Tricalcium Phosphate, *Biomaterials*, Vol.18, 737-741.
- [63]. WRIGHT, J. D., SOMMERDIJK, N. A. J. M., 2001, *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications (Advanced Chemistry Texts)*, CRC Press, Boca Raton, 1-8, 97-106, 109-114.
- [64]. LIVAGE, J., 1997, Sol-Gel Processes, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, Vol.2, 132-138.
- [65]. ZARZYCKI, J., 1997, Past and Present of Sol-Gel Science and Technology, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol.8, 17-22.
- [66]. UHLMANN, D. R., TEOWEE, G., 1998, Sol Gel Science and Technology: Current State and Future Prospects, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol.13, 153-162.

- [67]. GEÇKİNLİ, A. E., 1992, *İleri Teknoloji Malzemeleri*, Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul, 10-14, 20, 21, 29-38.
- [68]. KAŞGÖZ, A., 2009, *Sol-Jel Teknolojisi Yüksek Lisans Ders Notları*, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı.
- [69]. PHALIPPOU, J., 2000, *Sol-Gel: A Low Temperature Process for the Materials of the New Millennium*, The Sol-Gel Gateway, <http://www.solgel.com/articles/June00/phalip/introsolgel.htm>, [Ziyaret Tarihi: 09 Aralık 2008].
- [70]. BELLEVILLE, P., 2010, Functional Coatings, *Comptes Rendus Chimie*, Vol.13, 97-105.
- [71]. EVCİN, A., *Sol-Jel Proseslerine Giriş Yüksek Lisans Ders Notları*, Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü, <http://www2.aku.edu.tr/~evcin/>, [Ziyaret Tarihi: 21 Aralık 2009].
- [72]. Karışımlar-Tyndall Etkisi-Power Point Sunusu, http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:P1Tes_w6RU0J:www.odugvo.k12.tr/webue/dersler/kimya/kar%C4%B1%C5%9F%C4%B1mlar%2520ve%2520%C3%A7%C3%B6zeltiler.ppt+tyndall+etkisi&cd=6&hl=tr&ct=clnk&gl=tr, [Ziyaret Tarihi: 10 Ekim 2010].
- [73]. Elektromanyetik Işıma-Tyndall Etkisi-Power Point Sunusu, <http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/Elektromanyetik%20Isima.ppt>, [Ziyaret Tarihi: 10 Ekim 2010]
- [74]. KAŞGÖZ, A., 1992, Bazı Metal Oksit-Silisyum Dioksit ($M_xO_y-SiO_2$) Sistemlerinin Sol-Gel Metodu ile Oluşumunun ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2-6, 8-17.
- [75]. TARAR, S. S., 1993, Sol-Jel Yöntemi ile Alümina Jel ve Toz Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 15-17, 19.
- [76]. HUANG, X., MENG, G., HUANG, Z., GENG, J., 1997, Preparation of Unsupported Alumina Membrane by Sol-Gel Techniques, *Journal of Membrane Science*, Vol.133, 145-150.
- [77]. YOLDAS, B. E., 1975, Alumina Sol Preparation from Alkoxides, *American Ceramic Society Bulletin*, Vol.54, No.3, 289-290.
- [78]. Mauritz-Sol Gel Research-Sol Gel Chemistry, <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html>, [Ziyaret Tarihi: 1 Ağustos 2009].
- [79]. Sol Gel Process-Sol Gel Glass, <http://optoweb.fis.uniroma2.it/opto/solgel/>, [Ziyaret Tarihi: 1 Ağustos 2009].

- [80]. GITZEN, W. H., 1970, *Alumina as a Ceramic Material*, The American Ceramic Society, Ohio, 15, 17, 18.
- [81]. YOLDAS, B. E., 1976, Thermal Stabilization of an Active Alumina and Effect of Dopants on the Surface Area, *Journal of Materials Science*, Vol.11, 465-470.
- [82]. SHI, D., JIANG G., 1998, Synthesis of Hydroxyapatite Films on Porous Al₂O₃ Substrate for Hard Tissue Prosthetics, *Materials Science and Engineering*, Vol.C 6, 175-182.
- [83]. HWANG, K., SONG, J., KANG, B., PARK, Y., 1999, Sol-Gel Derived Hydroxyapatite Films on Alumina Substrates, *Surface Coatings and Technology*, Vol.123, 252-255.
- [84]. TKALCEC, E., SAUER, M., NONNINGER, R., SCHMIDT H., 2001, Sol-Gel Derived Hydroxyapatite Powders and Coatings, *Journal of Materials Science*, Vol.36, 5253-5263.
- [85]. LIU, D., YANG, Q., TROCZYNSKI, T., 2002, Sol-Gel Hydroxyapatite Coatings on Stainless Steel Substrates, *Biomaterials*, Vol.23, 691-698.
- [86]. KIM, H., KONG, Y., BAE, C., NOH, Y., KIM, H., 2004, Sol-Gel Derived Flour-Hydroxyapatite Biocoatings on Zirconia Substrate, *Biomaterials*, Vol.25, 2919-2926.
- [87]. AZEM, F. A., ÇAKIR, A., 2008, 316L Paslanmaz Çelik Altlıkların Üzerine Sol-Jel Tekniği ile Amonyak Takviyeli Çözelti Kullanarak Hidroksiapatit (HAP) Kaplanması, *Bilim-Teknoloji*, No.26, 136-143.
- [88]. FELLAH, B. H., LAYROLLE, P., 2009, Sol-Gel Synthesis and Characterization of Macroporous Calcium Phosphate Bioceramics Containing Microporosity, *Acta Biomaterialia*, Vol.5, 735-742
- [89]. HOSSEINI, H. E., HOUSAINDOKHT, M. R., CHAHKANDI, M., 2007, Effects of Parameters of Sol-Gel Process on the Phase Evolution of Sol-Gel Derived Hydroxyapatite, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.106, 310-316.
- [90]. BALAMURUGAN, A., BALOSSIER, G., KANNAN, S., MICHEL, J., RAJESWARI, S., 2007, In Vitro Biological, Chemical and Electrochemical Evaluation of Titania Reinforced Hydroxyapatite Sol-Gel Coatings on Surgical Grade 316L SS, *Materials Science and Engineering*, Vol.C 27, 162-171.
- [91]. SOPYAN, I., NATASHA, A. N., 2009, Preparation of Nanostructured Manganese-Doped Biphasic Calcium Phosphate Powders via Sol-Gel Method, *Ionics*, Vol.15, 735-741.
- [92]. PETROVIC, R., MILONJIC, S., JOKANOVIC, V., GVOZDENOVIC, L. K., PRELEVIC, I. P., JANACKOVIC, D., 2003, Influence of Synthesis Parameters on the Structure of Boehmite Sol Particles, *Powder Technology*, Vol.133, 185-189.

- [93]. DRESSLER, M., NOFZ, M., NEUMANN, R. S., DORFEL, I., GRIEPENTROG, M., 2008, Sol-Gel Derived Alumina Layers on Nickel-Base Superalloy Inconel-718 (IN-718), *Thin Solid Films*, Vol.517, 786-792.
- [94]. KIM, S. M., LEE, Y. J., JUN, K. W., PARK, J. Y., POTDAR, H. S., 2007, Synthesis of Thermo-Stable High Surface Area Alumina Powder from Sol-Gel Derived Boehmite, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.104, 56-61.
- [95]. CHANDRADASS J., BALASUBRAMANIAN, M., 2006, Sol-Gel Processing of Alumina Fibres, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.173, 275-280.
- [96]. KRITIKAKI, A., TSETSEKOU, A., 2009, Fabrication of Porous Alumina Ceramics from Powder Mixtures with Sol-Gel Derived Naonameter Alumina: Effect of Mixing Method, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.29, 1603-1611.
- [97]. KIM, S., KONG, Y. M., LEE, I. S., KIM, H. E., 2002, Effect of Calcinations of Starting Powder on Mechanical Properties of Hydroxyapatite-Alumina Bioceramic Composite, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol.13, 307-310.
- [98]. EVIS, Z., DOREMUS, R. H., 2005, Coatings of Hydroxyapatite-Nanosize Alpha Alumina Composites on Ti-6Al-4V, *Materials Letters*, Vol.59, 3824-3827.
- [99]. JUN, W. Z., PING H. L., ZHANG, C. Z., 2006, Fabrication and Characterization of Hydroxyapatite/Al₂O₃ Biocomposite Coating on Titanium, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol.16, 259-266.
- [100]. KONG, Y. M., BAE, C. J., LEE, S. H., KIM, H. W., KIM, H. E., 2005, Improvement in Biocompatibility of ZrO₂-Al₂O₃ Nano-Composite by Addition of HA, *Biomaterials*, Vol.26, 509-517.
- [101]. PARK, S. Y., KIM, S. J., BANG, H. G., SONG, J. H., 2009, Effect of Fluoride Additive on the Mechanical Properties of Hydroxyapatite/Alumina Composites, *Ceramics International*, Vol.35, 1647-1650.
- [102]. JING, C., ZHAO, X., ZHANG, Y., 2007, Sol-Gel Fabrication of Compact, Crack-Free Alumina Film, *Materials Research Bulletin*, Vol.42, 600-608.
- [103]. KOBAYASHI, Y., ISHIZAKA, T., KUROKAWA, Y., 2005, Preparation of Alumina Films by the Sol-Gel Method, *Journal of Materials Science*, Vol.40, 263-283.
- [104]. KUROKAWA, Y., SHIRAKAWA, T., SAITO, S., YUI, N., 1986, Transparent Alumina Film from Ultrafine Alumina Sol, *Journal of Materials Science Letters*, Vol.5, 1070-1072.

- [105]. KUROKAWA, Y., SUGA, T., NAKATA, S., IKOMA, T., KUBOTA, S. T., 1998, Transparent Alumina Films Derived from Two Sources of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Aluminium Iso-Propoxide by Sol-Gel Method, *Journal of Materials Science Letters*, Vol.17, 275-278.
- [106]. BUELNA, G., LIN, Y. S., 1999, Sol-Gel-Derived Mesoporous γ -Alumina Granules, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.30, 359-369.
- [107]. KUNDU, D., MANNA, T., DE, G., 2002, Preparation and Characterization of Thin Optically Transparent Alumina and Ce-Doped Alumina, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol.23, 145-150.
- [108]. KAMIYA, K., HIOKI, N., HASHIMOTO, T., NASU, H., 2001, Formation of α -Alumina Around 500 °C in Alkoxy-Derived Alumina Gels Under Ambient Pressure-Effects of Starting Solution Composition and Seeding, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol.20, 275-285.
- [109]. Wikipedia-Alginic Acid, http://en.wikipedia.org/wiki/Alginic_acid, [Ziyaret Tarihi: 18 Aralık 2009].
- [110]. TIAN, X. Y., LI, M. G., CAO, N., LI, J. W., CHEN, X. B., 2009, Characterization of the Flow Behavior of Alginate/Hydroxyapatite Mixtures for Tissue Scaffold Fabrication, *Biofabrication*, Vol.1, No.4, 1-8.
- [111]. AKHONDI, H., NASSAJ, E. T., GILAN, A. T., 2009, Gelcasting of Alumina-Zirconia-Yttria Nanocomposites with Na-Alginate System, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.484, 452-457.
- [112]. JIA, Y., KANNO, Y., XIE, Z. P., 2002, New Gel-Casting Process for Alumina Ceramics Based on Gelation of Alginate, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.22, 1911-1916.
- [113]. MOBINI, S., JAVADPOUR, J., HOSSEINALIPOUR, M., GHAZI-KHANSARI, M., KHAVANDI, A., REZAIE, H. R., 2008, Synthesis and Characterization of Gelatin-Nano Hydroxyapatite Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering, *Advances in Applied Ceramics*, Vol.107, No.1, 4-8.
- [114]. BENGİSU, M., 2006, *Seramik Bilimi ve Mühendisliği*, Nobel Basımevi, Ankara, 433, 434.
- [115]. LIAO, C. J., LIN, F. H., CHEN, K. S., SUN, J. S., 1999, Thermal Decomposition and Reconstitution of Hydroxyapatite in Air Atmosphere, *Biomaterials*, Vol.20, 1807-1813.
- [116]. GROSS, K. A., GROSS, V., BERNDT, C. C., 1998, Thermal Analysis of Amorphous Phases in Hydroxyapatite Coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.81(1), 106-112.

- [117]. HENCH, L. L., 1991, Bioceramics: From Concept to Clinic, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.74(7), 1487-1510.

ÖZGEÇMİŞ

Azade Yelten, 28 Mayıs 1987 tarihinde İstanbul'da doğmuştur. İlköğrenimini Özel Kültür İlköğretim Okulu'nda yapmıştır. Ortaöğrenimini Özel Kültür Lisesi'nde birincilikle tamamlamıştır. 2004 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü kazanmıştır. 2008 yılında bölüm birincisi ve fakülte ikincisi olarak mezun olmuştur. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'na yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edilmiştir. Halen bu anabilim dalında biyoseramik malzemeler ve sol-jel teknolojisi ile ilgili çalışmalarına devam etmektedir. 2009-2010 eğitim-öğretim yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Öğrenci Temsilciliği yapan Azade Yelten, iyi derecede İngilizce ve orta derecede Almanca bilmekte olup amatör olarak Latin dansları ve web tasarımcılığıyla ilgilenmektedir.

Yayınlar

17-18 Mayıs 2008, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası 1. Öğrenci Kurultayı, “*Yetkin Mühendislik Çözüm Mü?*”, İstanbul-Türkiye, sözlü sunum ile katılım.

07-11 Eylül 2009, 22nd European Conference on Biomaterials, “*Sol-Gel Derived Alumina Coated Bovine Hydroxyapatite (BHA) Composite Powders*”, Lozan-İsviçre, poster ile katılım.

11-13 Kasım 2010, 15. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi ve Fuarı, “*Sol-Jel Yöntemiyle Üretilmiş Alümina-Bovine Hidroksiapatit Kompozit Tozlarının Karakterizasyonu*”, İstanbul-Türkiye, poster ile katılım.