

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ti6Al4V METAL ALTLIĞININ YUMURTA  
KABUĞUNDAN TÜRETİLMİŞ  
HİDROKSİAPATİT İLE SOL JEL YÖNTEMİ  
KULLANILARAK KAPLANMASI VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Ahmet Çağrı KILINÇ**

**Aralık, 2016  
İZMİR**

**Ti6Al4V METAL ALTLIĞININ YUMURTA  
KABUĞUNDAN TÖRETİLMİŐ  
HİDROKSİAPATİT İLE SOL JEL YÖNTEMİ  
KULLANILARAK KAPLANMASI VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Ahmet Çağrı KILINÇ**

**Aralık, 2016**

**İZMİR**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

AHMET ÇAĞRI KILINÇ, tarafından **PROF. DR. ALİ AYDIN GÖKTAŞ** yönetiminde hazırlanan “**Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V METAL ALTLIĞININ YUMURTA KABUĞUNDAN TÜRETİLMİŞ HİDROKSİAPATİT İLE SOL JEL YÖNTEMİ KULLANILARAK KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ali Aydın GÖKTAŞ

Yönetici

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Emine İlknur CÖCEN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

Öncelikle, Yüksek Lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca her zaman desteğiyle yanımda olan ve değerli yorumlarıyla çalışmayı şekillendiren danışmanım Sayın Prof. Dr. Ali Aydın GÖKTAŞ'a yaptığı katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım boyunca bana sıkılmadan ve yorulmadan yardımcı olan bütün bölüm akademik ve teknik personeline teşekkür eder, özellikle tüm tez sürecinde bana yardımcı olan Arş. Gör. Serhan KÖKTAŞ ve Dalyan ÖZKAN'a, analizler konusunda desteklerini esirgemeyen Metin YURDDAŞKAL ve Serdar YILDIRIM'a teşekkür ederim.

Son olarak bütün süreçte beni yalnız bırakmayan ve desteklerini hiç esirgemeyen aileme ve eşim Fidan BİLİR KILINÇ'a sonsuz teşekkür ederim.

Ahmet Çağrı KILINÇ

# Ti6Al4V METAL ALTLIĞININ YUMURTA KABUĞUNDAN TÜRETİLMİŞ HİDROKSİAPATİT İLE SOL JEL YÖNTEMİ KULLANILARAK KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

## ÖZ

Hidroksiapatit (HAp), insan kemik ve dişlerinin temel inorganik bileşenidir. Yapay HAp günümüzde medikal uygulamalarda implant veya kaplama olarak kullanılmaktadır. Yüksek biyouyumluluğu ve osteokondüktif özellikleri nedeniyle HAp geniş bir ölçüde çalışılmaktadır. Bu çalışmada, biyomedikal uygulamalarda en çok kullanılan metalik malzemelerden biri olan Ti6Al4V alaşımı altlık olarak kullanılmış olup, sol-jel yöntemi ile kaplama öncesi altlık yüzeyleri zımparalama ve kumlama işlemleri ile modifiye edilmiştir. Kalsiyum nitrat sentezi için kalsiyum kaynağı olarak yumurta kabuğu kullanılmıştır. Çözelti hazırlandıktan sonra kaplama işlemi daldırmalı kaplama yöntemiyle yapılmıştır.

Elde edilen numunelerin faz analizleri Rigaku D-max-2200-PC XRD (X-ışını difraktometresi) ile; yüzey morfolojileri ve elementel analizler JEOL-JJM 6060 model SEM (taramalı elektron mikroskobu) ve EDS (enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi) ile; yüzey pürüzlülükleri ise XP2 yüzey profilometresi (Ambios XP2 Stylus Profiler) ile belirlenmiştir.

Yaşlandırma süresinin faz oluşumu üzerinde önemli etkisi olduğu görülmüştür. Bazik katalizör kullanımının gözenekli yapı oluşumuna sebep olduğu gözlenmiştir. Kumlama işlemi ile ıslatılabilirlik artmış ve bunun sonucunda kaplama morfolojisi daha homojen bir hal almıştır.

**Anahtar kelimeler:** Ti6Al4V, sol-jel, hidroksiapatit, yumurta kabuğu, karakterizasyon

# COATING AND CHARACTERIZATION OF EGGSHELL DERIVED HYDROXYAPATITE ON Ti6Al4V METAL SUBSTRATE BY USING SOL GEL METHOD

## ABSTRACT

Hydroxyapatite (HAp) is the principal inorganic constituent of human bones and teeth. Synthetic HAP is now used in medical applications as implant or coating. Because of its high biocompatibility and osteoconductive properties, HAP is studied extensively. In this study, Ti6Al4V alloy, which is one of the most used metallic materials in biomedical applications, was used as a substrate and the surface of the substrate was modified by sandpapering and sandblasting before coating with the sol-gel method. Egg shell was used as a calcium source for calcium nitrate synthesis. After the preparation of solution, the coating process was carried out by dip coating method.

Phase analyzes of the resulting samples were made using Rigaku D-max-2200-PC XRD (X-ray diffractometer); surface morphologies and elemental analyzes were performed by JEOL-JJM 6060 model SEM (scanning electron microscopy) and EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy); surface roughness was determined by XP2 surface profilometer (Ambios XP2 Stylus Profiler).

It was observed that the aging period had a significant effect on the phase formation. It was observed that the use of basic catalyst led to formation porous structure. The wettability was increased by sandpapering, which resulted in a more homogeneous coating morphology.

**Keywords:** Ti6Al4V, sol-gel, hydroxyapatite, eggshell, characterization

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT .....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	ix
TABLolar LİSTESİ .....	xi
<b>BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>BÖLÜM İKİ - TEORİK ALTYAPI .....</b>	<b>3</b>
2.1 Biyomalzemeler.....	3
2.2 Biyomalzemelerin Özellikleri .....	6
2.3 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması.....	9
2.3.1 Metalik Biyomalzemeler.....	10
2.3.2 Polimerik Biyomalzemeler .....	12
2.3.3 Kompozit Biyomalzemeler .....	14
2.3.4 Seramik Biyomalzemeler.....	14
2.3.4.1 Biyo inert Seramikler .....	15
2.3.4.2 Biyoaktif Seramikler .....	16
2.3.4.3 Biyobozunur Seramikler.....	16
2.4 Hidroksiapatit (HAp).....	17
2.5 Hidroksiapatit Üretim Yöntemleri.....	17
2.5.1 Kuru Yöntemler .....	18
2.5.1.1 Katı-Hal Sentezi .....	18
2.5.1.2 Mekano-Kimyasal Yöntem .....	19
2.5.2 Yaş Yöntemler .....	20
2.5.2.1 Kimyasal Çöktürme.....	20
2.5.2.3 Sol-Jel Yöntemi.....	21
2.5.2.3.1 Hidroliz ve Kondenzasyon .....	23

2.5.2.3.2 Yaşlandırma ve Jelleşme .....	24
2.5.2.3.3 Kurutma ve Isıl İşlem. ....	24
2.5.2.4 Hidroliz Yöntemi.....	25
2.5.3 Yüksek Sıcaklık Yöntemleri .....	25
2.5.3.1 Yanma Yöntemi .....	25
2.5.3.2 Piroлиз Yöntemi .....	26
2.5.3 Biyolojik Kaynaklardan Üretim.....	27

## **BÖLÜM ÜÇ - DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... 30**

3.1 Malzemeler .....	30
3.2 Altlıkların Hazırlanması .....	30
3.3 Altlıkların Karakterizasyonu .....	31
3.3.1 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü.....	31
3.4 Çözeltilerin Hazırlanması .....	31
3.5 Çözelti Karakterizasyonu .....	34
3.5.1 pH Ölçümü.....	34
3.5.2 Türbidite (Bulanıklık) Ölçümü .....	34
3.5.3 Viskozite Ölçümü .....	35
3.6 Karakterizasyon Yöntemleri.....	35
3.6.1 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analizler (TGA/DTA) ....	35
3.6.2 Islatılabilirlik Ölçümleri.....	36
3.6.3 X-ışınları Kırınımı (XRD) .....	36
3.6.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçılım Spektrometresi (EDS) .....	37
3.6.5 Kaplama Kalınlığı Ölçümleri.....	37
3.6.6 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) .....	38

## **BÖLÜM DÖRT - DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... 39**

4.1 Altlıkların Karakterizasyonu .....	39
4.1.1 Yüzey Pürüzlülüğü.....	39



4.1.2 Islatma Açısı Ölçümleri .....	39
4.2 Kalsiyum Nitrat Sentezi .....	40
4.3 Çözelti Karakterizasyonu .....	42
4.4 Toz Karakterizasyonu.....	44
4.4.1 Yaşlandırma Süresinin Etkisi.....	44
4.4.2 Katalizör Etkisi .....	49
4.5 Kaplama Karakterizasyonu .....	53
<b>BÖLÜM BEŞ - SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>56</b>
5.1 Genel Sonuçlar .....	56
5.2 Öneriler.....	57
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>58</b>

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1 Vücut bölümüne bağlı olarak kullanılan biyomalzemeler .....	3
Şekil 2.2 Kalça kemiğindeki mızrak ucu .....	5
Şekil 2.3 Yapay kalp kapakçığı.....	5
Şekil 2.4 Kalça protezi .....	9
Şekil 2.5 Biyomalzemelerin sınıflandırılması.....	10
Şekil 2.6 HAp üretim yöntemleri .....	18
Şekil 2.7 Katı-hal sentezi .....	19
Şekil 2.8 Mekano-kimyasal yöntem.....	20
Şekil 2.9 Kimyasal çöktürme .....	21
Şekil 2.10 Sol-jel yöntemi.....	22
Şekil 2.11 Sol-jel yönteminde kullanılan katalizörler.....	23
Şekil 2.12 Yanma yöntemi.....	25
Şekil 2.13 Piroliz yöntemi.....	27
Şekil 2.14 a) Hayvan ve balık kemiklerinden, b) yumurta kabuğundan HAp üretimi .....	27
Şekil 2.15 Yumurta kabuğunun yapısı .....	28
Şekil 3.1 Kumlama cihazı .....	30
Şekil 3.2 Profilometre .....	31
Şekil 3.3 Trietil fosfit çözeltisinin a) üretildiği andaki, b) 30 dakika sonraki görüntüsü.....	33
Şekil 3.4 Çözelti hazırlama akış şeması.....	33
Şekil 3.5 a) Türbidimetre, b) referans numuneler .....	35
Şekil 3.6 TGA/DTA cihazı .....	36
Şekil 3.7 Islatma açısı ölçüm cihazı.....	36
Şekil 3.8 XRD cihazı.....	37
Şekil 3.9 a) Püskürtümlü kaplama cihazı b) SEM .....	37
Şekil 3.10 FTIR cihazı .....	38
Şekil 4.1 a) Parlak, b) zımparalanmış, c) kumlanmış numunelerin ıslatma açısı ölçümleri.....	39
Şekil 4.2 Farklı büyütmelelerde yumurta kabuğunun a) dış, b) iç, c) kesit görüntüleri	40

Şekil 4.3 Yumurta kabuğunun XRD analizi .....	41
Şekil 4.4 Kalsinasyon sonrası yumurta kabuğunun XRD analizi .....	41
Şekil 4.5 Üretilen kalsiyum nitrat .....	42
Şekil 4.6 K ve A çözeltisi için zamana bağlı pH değeri değişimi.....	43
Şekil 4.7 A0 ve A24 çözeltilerinden elde edilen tozların XRD analizleri .....	44
Şekil 4.8 K0 ve K24 çözeltilerinden elde edilen tozların TGA grafiği.....	45
Şekil 4.9 K0 ve K24 çözeltilerinden elde edilen tozların DTA grafiği.....	46
Şekil 4.10 K0 çözeltisinin 300 °C ve 500 °C’de elde edilen XRD grafikleri.....	47
Şekil 4.11 K24 çözeltisinin 300 °C ve 500 °C’de elde edilen XRD grafikleri.....	48
Şekil 4.12 K0 ve K24 çözeltilerinin FTIR grafiği.....	49
Şekil 4.13 Amonyak çözeltisinin katalizör etkisi.....	49
Şekil 4.14 A24 ve K24 çözeltilerinden elde edilen tozların TGA grafiği.....	50
Şekil 4.15 A24 ve K24 çözeltilerinden elde edilen tozların DTA grafiği.....	51
Şekil 4.16 A24 ve K24 çözeltilerinden elde edilen tozların FTIR grafiği .....	52
Şekil 4.17 K24 ve A25 çözeltilerinden 500 °C’de ısıtma işlem sonucu elde edilen XRD grafikleri .....	52
Şekil 4.18 K24 çözeltisinden elde edilen kaplama görüntüsü (Zımparalanmış altlık üzerine).....	53
Şekil 4.19 K24 çözeltisinden elde edilen kaplama görüntüsü (Kumlanmış altlık üzerine).....	54
Şekil 4.20 A24 çözeltisinden elde edilen kaplama görüntüsü (Zımparalanmış altlık üzerine).....	54
Şekil 4.21 A24 çözeltisinden elde edilen kaplama görüntüsü (Kumlanmış altlık üzerine).....	55

## TABLULAR LİSTESİ

	<b>Sayfa</b>
Tablo 2.1 Biyoaktif malzemeler ve uygulama alanları .....	7
Tablo 2.2 Bazı implant malzemelerinin ve insan kemiğinin mekanik özellikleri.....	11
Tablo 3.1 Numune etiketleri .....	34
Tablo 4.1 Yüzey pürüzlülüğü değerleri .....	39



## BÖLÜM BİR

### GİRİŞ

Eski çağlardan beri insan vücudundaki doku ya da organların çeşitli sebeplerden dolayı işlevini yitirmesi sonucunda kullanılan, vücudun işleyişine yardımcı olmak üzere üretilen ve geliştirilen malzemeler biyomalzemeler olarak adlandırılmaktadır. Yaşam standardı ve konforuna zarar vermeden işlevini yerine getirmesi için biyomalzemelerin biyoaktivite, biyouyumluluk, mekanik ve kimyasal özellikler yanında korozyon direnci gibi çeşitli gereksinimleri sağlaması gerekmektedir. Sürekli gelişen teknoloji sayesinde bu gereksinimlerin sağlanması oldukça kolaylaşmıştır.

Dünya üzerinde çeşitli amaçlarla farklı metalik biyomalzemeler kullanılsa da dental ve ortopedik uygulamalarda en çok kullanılan malzemelerin titanyum ve alaşımları olduğu bilinmektedir. Titanyum alaşımları içerisinde en çok kullanılan malzeme ise %50'lik kullanım Ti6Al4V alaşımıdır. Fakat son yıllarda çalışmalar implant-kemik arayüzeyinde kemik gelişiminin hızlandırılmasına odaklanmıştır (Leea, Kim, ve Kim, 2000; Mont ve Hungerford, 1997). Sert kemik dokusu mineralize-organik matriks içerisine gömülmüş hücrelerden oluşan karmaşık kompozit bir yapıdır. Kemik minerali ise yapısı hidroksiapatit (HAp) ile benzer olan kalsiyum fosfat (CaP) bileşiğidir. HAp çok iyi bilinen ve biyoaktif olan, sert kemik dokusuyla üstün biyouyumluluk özelliği gösteren bir yapıdır (Jarcho, 1981; Geesink 1990). Fakat HAp'in göreceli düşük mukavemeti, bu yapının yük taşıyan implant malzemelerin yapımında kullanılmasını engellemektedir. Bu nedenle bu tür implantların HAp ile kaplanmasıyla implantın mekanik avantajı ve HAp'in biyoaktivite özelliğini birleştirerek uygulamada büyük avantaj sağlamaktadır.

İmplant yüzeylerinin HAp ile kaplanması konusunda birçok yöntem bulunmaktadır fakat bunlardan sol-jel yöntemi moleküler seviyede karışma ile sağladığı homojenlik, göreceli düşük sıcaklıklarda kolaylıkla kristalin film oluşumu ve mikroyapının işlem parametreleri ile değiştirilebilmesi gibi kolaylıklar nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir. HAp'in sol-jel sentezinde kalsiyum ve fosfor girdileri

olarak çeşitli alkoksitler ve metal tuzları kullanılmaktadır (Cameron, Chai, Gross ve Ben-Nissan, 1998; Liu, Yang ve Troczynski 2002). Ayrıca sol-jel yöntemi ile oluşturulacak HAp filmin yüzey morfolojisi kullanılacak girdi tipinin değiştirilmesi, ısıl işlem veya çeşitli kimyasal katkıların kullanılmasıyla değiştirilebilmektedir (Weng, Zhang, Cheng, Piyi, Shen ve Yuan, 2003).

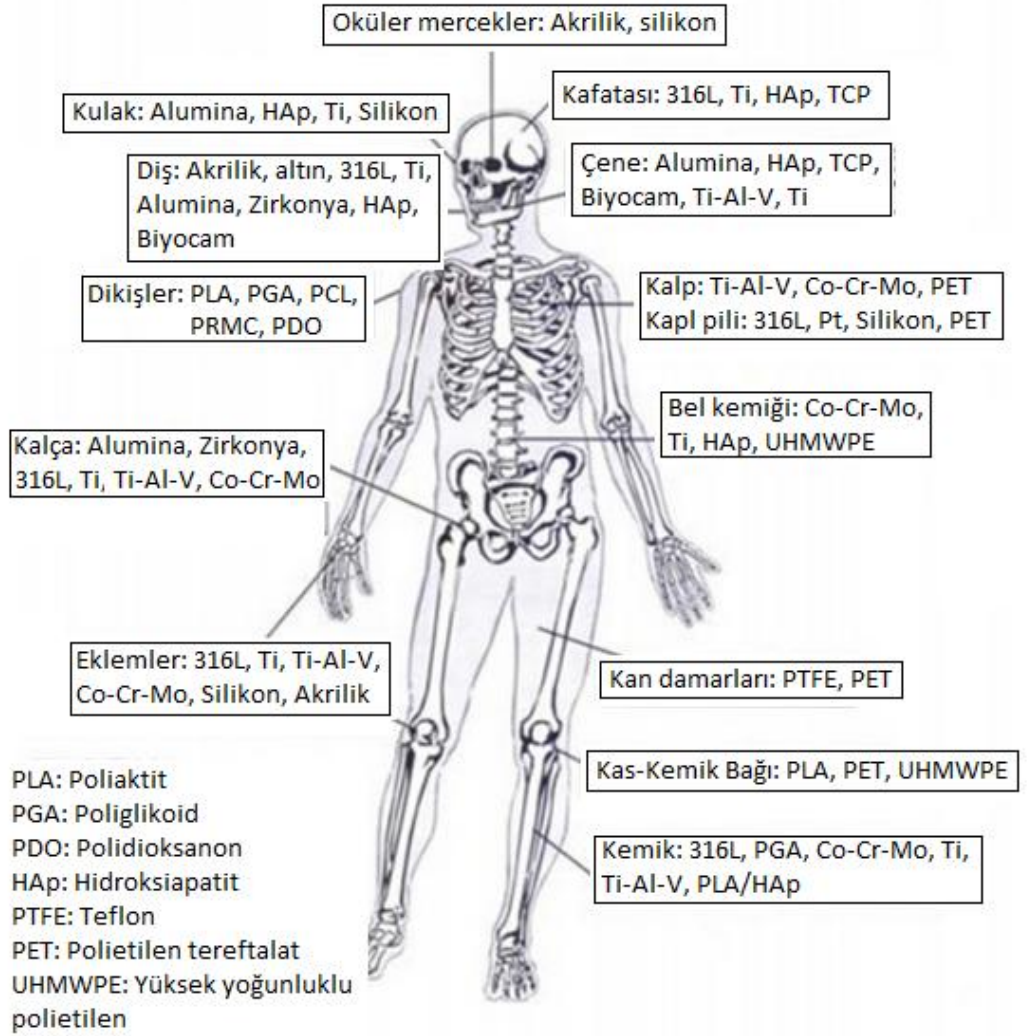
Bu çalışmada amaç, kalsiyum karbonat içeriği yüksek olan ve pastörize yumurta tesisleriyle artık toplanabilir bir atık haline gelmiş olan tavuk yumurtası kabuklarından sol-jel yöntemiyle katma değerli bir ürün olan HAp üretilmesi ve karakterizasyonu, yaygın bir implant malzemesi olarak kullanılan Ti6Al4V alaşımının yüzeyinin kaplanması ve morfolojik yapısının incelenmesidir.

## BÖLÜM İKİ

### TEORİK ALTYAPI

#### 2.1 Biyomalzemeler

Hasarlı organ veya doku gibi yapıların onarımında kullanılacak ve yaşamsal fonksiyonları yerine getirebilmesini sağlayacak, doğal ya da yapay yollarla elde edilen malzeme grubuna biyomalzemeler denilmektedir (Williams, 1987). Şekil 2.1’de vücut bölümüne bağlı olarak kullanılan biyomalzemeler gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Vücut bölümüne bağlı olarak kullanılan biyomalzemeler (Güven, 2014)

Dental reçineler, kemik çimentosu, seramik diş kaplamaları, diş dolguları, kemik plakaları, dental implantlar, kalça protezleri, burun kıkırdakları, biyoçözünür dikişler, kontak lensler ve yapay damarlar biyomalzeme örneklerindedir.

Biyomalzemelerin üretiminde kullanılacak malzeme seçilirken malzemenin kullanım koşulları, kullanılacağı bölge ve yerine konulacak dokunun özellikleri gibi kriterlerin göz önünde bulundurulması gerekir çünkü bu malzemeler insan vücudunun çok değişken koşullara sahip olan ortamında kullanılmaktadır. Günlük aktiviteler sırasında kemikler değişik gerilmelere maruz kalmaktadır ayrıca insan vücudu protein ve oksijenli tuzlu çözeltiler içerdiğinden bu malzemelerden, vücut sıvılarını bünyelerine alıp şişmemeleri, deforme olmamaları, korozyona uğramamaları beklenmektedir. Bu şartlar altında bazı implant malzemeleri, vücut tarafından kabul edilmekte bazıları da reddedilmektedir. Biyomalzemelerin, toksik ve kanserojen özellikte olmaması, mekanik dayanımlarının yeterli olması, vücutta meydana gelen reaksiyonların dışında reaksiyonlara sebep olmaması ve korozyona uğramaması gerekmektedir (Güven, 2014).

Biyomalzemeler uygun bir şekilde tasarlanmadıkları takdirde çeşitli yollardan hasara uğrarlar ve bu hasarların ya da istenmeyen durumların önüne geçmek için implant yenilemekten başka çare kalmaz.

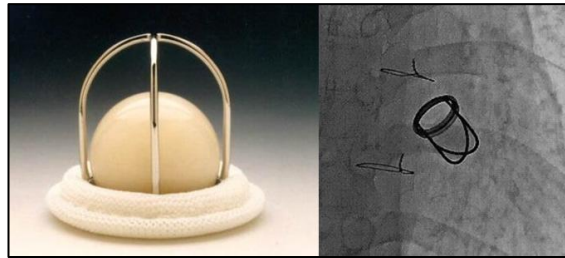
Biyomalzemelerin tarihine bakıldığında, uygulama açısından biyomalzeme tarihi neredeyse insanlıkla yaşıttır. Bu bağlamda en önemli kanıtlardan biri Mısır mumyalarında bulunan yapay dişler, burun ve gözlerdir. Ayrıca Amerika'da Washington yakınlarında bulunan ve "Kennewick Man" olarak adlandırılan 9000 yıllık insan kalıntısının kalçasında bulunan mızrak ucu buna iyi bir örnektir ve Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Bunun dışında geleneksel olarak yüzyıllardır devam eden ve vücut ile sürekli temas halinde bulunan dövme, diğer bir örnektir (Ratner, 2012).





Şekil 2.2 Kalça kemiğindeki mızrak ucu (Ratner, 2012)

H. S. Levert tarafından 1829 yılında köpekler üzerinde denenen platin, altın, gümüş ve kurşun implant çalışmaları 19. yy ortalarına dek ilerlemiş ve artık insan üzerinde yapılan bu implantasyon işlemleri için (şu an in vivo denilen) biyouyumluluk çalışmaları yapılmaya başlanmıştır. Yakın geçmişe bakıldığında ise Lane of England 1990'ların başında kırık kemiklerin onarımında kullanılması amacıyla çelikten bir plaka dizayn etmiştir. Zierold 1924'de implant malzemeler arasında en inert olan Co-Cr alaşımlarını (Stellite) bulmuştur. Judet kardeşler akrilik polimerden yapılmış ilk protezi dizayn etmişler ve bu polimer mükemmel saydamlık ve biyouyumluluk özelliklerinden dolayı 1940-1950'lerde kornea değişiminde kullanılmıştır. Damar implantlarındaki en önemli gelişme 1952 yılında Voorhees, Jaretzta ve Blackmore'un Vinyon kopolimerinden (polivinil klorür ve poliakrilonitril) ürettikleri bez protez olmuştur. Daha sonrasında bu çalışmalar naylon, Orlon, Dacron, Teflon ve Ivalon kullanılmasıyla ilerlemiştir. 1960 yılında Starr ve Edwards tarafından üretilen metal kafes içerisinde yer alan silikon kauçuk toptan oluşan sistem, ilk ticari kalp kapakçığı olmuştur (Park ve Kon Kim, 2000). Yapay kalp kapakçığı Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Yapay kalp kapakçığı (Park ve Kon Kim, 2000)

Gelişen teknoloji ışığında biyomalzeme çalışmaları gelişmiş ve zamanla malzemenin vücut içerisinde verdiği reaksiyonlar ve mekanik özellikleri de göz önüne alınarak çalışmalar ilerlemiştir (Ratner, 2012).

## **2.2 Biyomalzemelerin Özellikleri**

Vücut içerisinde oldukça farklı ve değişken koşullara sahip olan ortamlarda kullanılan biyomalzemeler, günlük aktiviteler sırasında (özellikle kemiklerde kullanılıyorsa) değişken gerilmelere maruz kalmaktadır ve bu nedenle mekanik özellikleri ve yorulma mukavemeti önem taşımaktadır. Ayrıca insan vücudu protein ve oksijenli tuzlu çözeltiler içerdiğinden dolayı bu malzemelerin vücut sıvılarını bünyelerine alıp şişmemeleri, deforme olmamaları, korozyona uğramamaları beklenmektedir. Bu şartlar altında bazı implant malzemeleri, vücut tarafından kabul edilmekte bazıları da reddedilmektedir. Biyomalzemelerin, toksik ve kanserojen özellikte olmaması, mekanik dayanımlarının yeterli olması, vücutta meydana gelen reaksiyonların dışında zararlı reaksiyonlara sebep olmaması ve korozyona uğramaması gerekmektedir.

Bahsedilen çeşitli özellikler, biyomalzemelerin sahip olması gereken özellikler; biyoyoumluluk, biyoaktivite, osseonitegrasyon, mekanik özellikler, korozyon direnci ve aşınma direnci olarak gösterilebilir. Bu özelliklerin her biri malzemenin vücuttaki doku ile bütünleşmesi ve kullanım ömrünün uzun olabilmesi için gerekli özelliklerdir.

Biyoyoumluluk, vücuda yerleştirilen malzemenin, vücuda herhangi bir zarar vermeden başarılı ve problemsiz bir şekilde işlevini yerine getirmesi veya bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal, biyolojik uyumu ve vücudun mekanik davranışına sağladığı optimum uyum olarak tanımlanmaktadır. (Williams, 2008). Vücuda yerleştirilen malzeme, bağışıklık sistemi tepkisi nedeniyle etrafını çevreleyen dokular üzerinde sürekli bir iltihaplanma ve pıhtı oluşumu gibi olumsuz etkiler göstermiyor, vücut ile malzeme bütünleşebiliyor ise malzeme biyoyoumlu bir malzemedir.

Bir malzemenin vücuda yerleştirildiği yerdeki doku ile etkileşime geçerek kimyasal bir arayüzey bağlantısı sağlaması, biyoaktivite olarak tanımlanır (Hench ve West, 1996). Biyoaktif malzemelerin hücre yayılımını, doku yenilenmesi ve iyileşmesini ve organın fonksiyonlarını tekrar yerine getirebilmesi için biyoaktif moleküllerin salınımını sağlamak gibi özelliklere sahip olması beklenmektedir. Tablo 2.1’de çeşitli biyoaktif malzemeler ve kullanım alanları gösterilmiştir.

Tablo 2.1 Biyoaktif malzemeler ve uygulama alanları (Kükürtcü, 2015)

<b>Biyoaktif Malzemeler</b>	<b>Uygulama Alanı</b>	<b>Medikal Uygulamaları</b>
HAp (hidroksiapatit) Biyocam TCP (tri-kalsiyum fosfat) HAp/TCP Metal/polimer içerikli biyoaktif moleküller	Sert doku tamiri (ortapedi)	Kemik problemi tamiri Kemik nakli Eklem değişimleri Kemik değişimi Dental uygulamalar
Kolajen Kitosan Jelatin HAp/kolajen/kitosan n-HAp/kolajen	Yumuşak doku	Estetik büyütme ameliyatları Yaralı doku tamiri Tendon ve bağların tamiri
DBM – demineralize kemik harcı Biyobozunur polimer + HAp + hücreler Biyobozunur polimer + biyocam	Doku mühendisliği	Kemik bağlantılarının tamiri

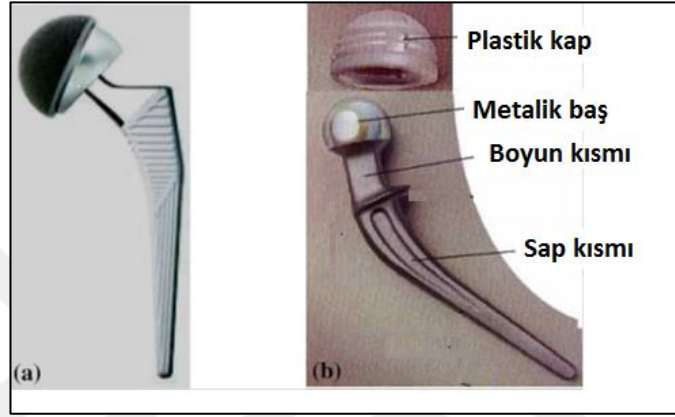
Branemark tarafından 1983 yılında, implant malzemesinin kemik dokusu ile direk teması olarak tanımlanmış olan osteointegrasyon terimi, klinik olarak da operasyon sonrası fonksiyonel yüklemeler esnasında istenmeyen belirtiler vermeyen birleştirmelerin sağlanması ve korunması anlamına gelmektedir (Albrektsson ve Johansson, 2001). Bugünkü haliyle osteointegrasyon, implant-kemik arayüzeyinin ya da başka bir deyişle implantın kemik veya başka bir doku ile birleşebilme kapasitesi olarak tanımlanmaktadır (Wenz, Bartsch, Wolfart ve Kern, 2008). İmplant ve kemik dokusu arasındaki bütünleşme, implant verimliliği ve ömrü açısından oldukça önemlidir.

Günlük aktivitelerimiz sırasında kemiklerimiz yaklaşık 4 MPa, tendonlar ise 40-80 MPa değerinde gerilmeye maruz kalırlar. Bir kalça eklemindeki ortalama yük, vücut ağırlığının 3 katına kadar çıkabilir, sıçrama gibi faaliyetler sırasında ise bu değer vücut ağırlığının 10 katı kadar olabilir. Vücudumuzdaki bu gerilmeler ayakta durma, oturma ve koşma gibi faaliyetler sırasında sürekli tekrarlanır. Biyomalzemelerin tüm bu zor koşullara dayanıklı olması gerekir. Bu nedenle biyomalzemenin sertlik, çekme ve basma mukavemetleri, işlenebilirlikleri, elastik modülü ve uzama miktarı önemlidir. Bir implantın mekanik sebeplerden dolayı kırılması veya hasara uğraması malzemenin biyomekanik anlamda uygunsuzluğuna işaret eder. Bu yüzden malzemenin mekanik özellikleri ve kemik dokusunun mekanik özelliklerinin birbirine olabildiğince yakın olması beklenir (Pasinli, 2004).

Korozyon, metallerin çevreleri ile istenmeyen bir kimyasal reaksiyona girerek oksijen, hidroksit ve diğer başka bileşikler oluşturarak bozunması ve hasara uğraması olarak tanımlanır ve elektrot yüzeyinde istenmeyen reaksiyonların meydana gelmesiyle oluşur. Burada tepkimeler elektrot-elektrolit arayüzündeki şarj transferi ile gerçekleşir ve iki temel reaksiyon meydana gelir: oksitleme ve redükleme. Redükleme esnasında ortamdan elektron alınırken oksitleme esnasında ortama elektron salınır. Daha da önemlisi, oluşan korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücrelere zarar vermektedir. Vücut sıvıları; su, çözülmüş oksijen, protein, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içermektedir. Bu nedenle; insan vücudu, biyomalzeme olarak kullanılan metaller için oldukça korozif bir ortamdır. Bu korozif ortam, metallerin dayanımını düşürmekte ve metallerle oluşturdukları bileşikler, hücrelere zarar vermektedir. Metalik biyomalzemeler için önemli noktalardan bir tanesi de, metalik biyomalzemelerin korozyona karşı dayanımlı olmaları gereğidir. İnsan vücudunda kullanılan metalik implantların yüzeylerinde oluşan pasif filmler, yüzeydeki oksitleme reaksiyonlarını yavaşlatmakta, vücut sıvısı içinde metalin minimum düzeyde çözünmesini sağlamakta ve vücut içinde kullanım süresini de uzatmış olmaktadır (Güven, 2010).

Birbiri ile temasta olan iki farklı malzemede sürtünme sonucu küçük parçacıkların kopmasıyla meydana gelen kayıp aşınma olarak adlandırılır ve sürekli hareket

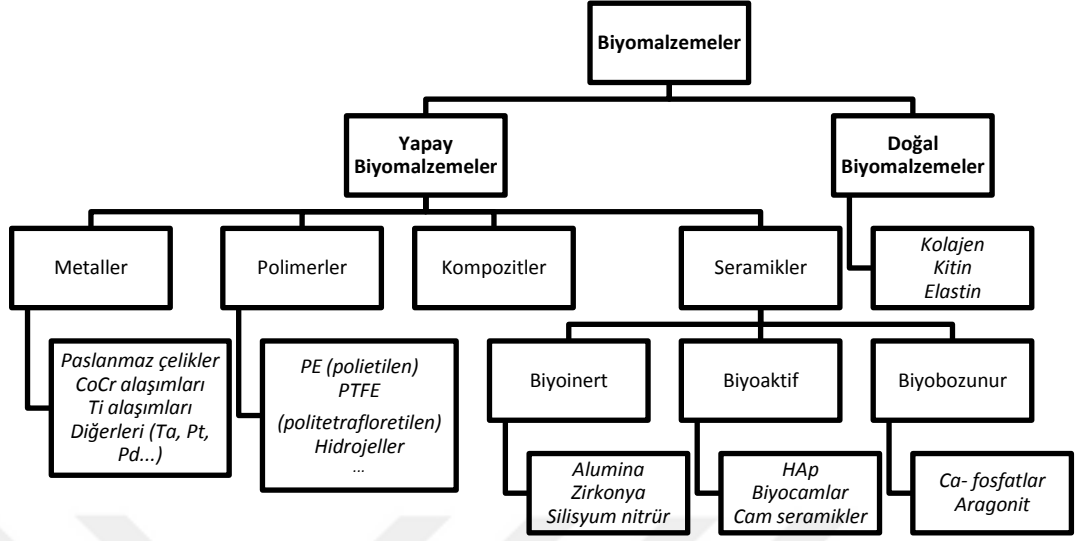
halinde bulunan oynar eklemlerde kullanılan biyomalzemelerde kaçınılmaz bir durum olarak ortaya çıkar. Özellikle kalça protezinin hareketi esnasında temas yüzeylerinin ikisinde de aşınma meydana gelmektedir. Burada aşınmanın meydana gelmemesi için metal yüzeyinde biyoinert seramik kaplama ve karşı malzeme olarak da polietilen aramalzeme kullanılmaya başlanmıştır (Blunt, Bills, Jiang, Hardaker ve Chakrabarty, 2009). Şekil 2.4'te kalça protezi örneği gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Kalça protezi (Park ve Kon Kim, 2000)

### 2.3 Biyomalzemelerin Sınıflandırılması

Günümüzde kullanılan biyomalzemeler, doğal ve yapay olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Kolajen, kitin, elastin, polipeptidler (proteinler), polisakkaritler, nükleik asitler gibi malzemeler doğal biyomalzemeler sınıfını oluştururken yapay biyomalzemeler sınıfı metaller, polimerler, seramikler ve kompozitler olarak ayrılmaktadır (Vallet-Regi, 2001). Biyomalzemelerin sınıflandırılması ve her sınıfa ait çeşitli örnekler Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Biyomalzemelerin sınıflandırılması (Vallet-Regi, 2001)

### 2.3.1 Metalik Biyomalzemeler

Metal ve alaşımlar, üstün mekanik özellikleri ve kristal yapıları nedeniyle biyomalzeme alanında önemli bir yere sahiptir. Günlük aktiviteler sırasında oluşan dinamik yükler, vücut içerisinde bulunan sıvılar nedeniyle korozyon gibi olaylar nedeniyle biyomalzemeler açısından çeşitli mekanik özellikler, yorulma, yüzey korozyonu, dokulara karşı alerjik reaksiyon özellikleri ve biyolojik uyumluluk en çok çalışılan konulardır. Metalik biyomalzemeler çene ve kalp-damar cerrahisinde, diş implantlarında ve protez uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır (Gür ve Taşkın, 2004).

Metalik malzemelerin medikal alanda implant olarak kullanılması 19. yüzyıla kadar uzanmaktadır. Metalik implantların gelişimi özellikle kırık uzun kemiklerin tedavisi nedeniyle hız kazanmıştır. Günümüzde sayısız metal ve alaşım bulunmasına rağmen bunların sadece bazıları biyoyumludur ve uzun dönem implant kullanımı açısından başarısını kanıtlamıştır (Park ve Lakes, 2007). Bu metaller paslanmaz çelikler, Co-Cr alaşımları, Ti ve alaşımlarıdır. Tablo 2.2’de bazı implant malzemelerinin ve insan kemiğinin mekanik özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.2 Bazı implant malzemelerinin ve insan kemiğinin mekanik özellikleri (Ratner, 2012)

Malzeme	Akma mukavemeti (MN/m <sup>2</sup> )	Çekme mukavemeti (MN/m <sup>2</sup> )	Kopma anındaki uzaması	Vickers sertlik (H <sub>v</sub> )	Elastik modülü (GN/m <sup>2</sup> )	Yorulma limiti (GN/m <sup>2</sup> )
316L	280	650	45	190	211	0,28
Dövme Co-Cr alaşımı	1050	1540	9	450	541	0,49
Dökme Co-Cr alaşımı	490	690	8	300	241	0,30
Titanyum	470	710	30	-	121	0,30
Ti-6Al-4V	970	1000	12	-	121	-
İnsan kemiği	-	137,3	1,49	26,3	30	-

Paslanmaz çeliğin temel alaşım elementi kromdur ve etkili bir paslanmaz çelik üretimi için alaşım içerisindeki krom miktarı en az %11 olmalıdır ve bu sayede yüzeyde koruyucu kromoksit tabakasını oluşturabilir. Paslanmaz çelik olarak ortopedik implantlarda en çok kullanılan alaşım 316 çeliğidir. Bu çeliğin karbon miktarı % 0,08'dir fakat korozyon özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla bu alaşımın karbon miktarı % 0,03'e düşürülmüş ve korozyon özellikleri iyileştirilmiş bir malzeme olan 316L adını almıştır. 316 L ile 316 paslanmaz çeliği arasındaki fark, 316 L 'de C oranının az oluşudur. ASTM standartlarında, "L" karbon içeriğinin düşük olduğunu ifade etmek için eklenmiştir (ASTM, 2000). Özellikle 316 ve 316L tipi alaşımlar deformasyonla kolaylıkla sertleştirilebildikleri için bu uygulamada kullanılmaktadırlar. Aynı zamanda az miktarda molibden katılması, alaşımı tuzlu sularda meydana gelen çukurcuk korozyonuna karşı da korur (Park ve Lakes, 2007).

Co-Cr esaslı alaşımlar dental uygulamalar ve protez gövdeleri gibi çeşitli uygulamalarda kullanılırlar. Bu alaşımlar dövme ve döküm olmak üzere iki ayrı gruba ayrılırlar. Korozyon özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla her iki grup alaşım da %20 üzerinde krom miktarına sahiptir. Dövme alaşımları döküm alaşımlarına göre daha düşük krom miktarı gerektirirler ve krom yerine molibden ve ya tungsten ilave edilir. YMK yapısını koruması için de belirli miktarlarda nikel, demir veya mangan ilaveleri yapılmalıdır (Breme ve Biehl, 1998).

Biyomalzeme uygulamalarında dövme alaşımları ağır yükler altında çalışan protez gövdelerinde kullanılırken, döküm alaşımları dental uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir (Kaya, 2011).

Titanyumun, biyomalzeme üretiminde kullanımı 1930'lu yılların sonlarıdır. Fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler gösteren titanyum, paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir. Saf metalde oksitlenmenin ilerlemesini ve korozif kimyasal maddelerle tepkimeyi engelleyici katı bir oksit tabakası oluşturması sonucu, titanyum korozyona karşı direnç kazanır (Park ve Lakes, 2007).

Titanyumun, inert özellikte olması, toksik olmayan yapısı, hafif olması, mekanik özelliklerinin iyi oluşu, karmaşık şekilli numunelerin üretilebilmesi, biyouyumluluğunun yüksek olması, korozyona karşı dirençli olması, elastisite modülünün diğer metal alaşım tiplerine göre kemiğinkine yakın olması gibi özellikleri, titanyumun ortopedik ve dental uygulamalarda biyomalzeme olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Gür ve Taşkın, 2004).

### **2.3.2 Polimerik Biyomalzemeler**

Yunanca poli (çok) ve meros (parça) kelimelerinden gelen ve “çok parçalı” anlamında olan polimer, tekrarlanabilir yapı halinde monomer adı verilen göreceli küçük molekülerin art arda gelmesiyle oluşan uzun zincir yapılı molekül olarak tanımlanır (Griffith, 2000). Polimerik malzemeler çeşitli kıstaslara göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir.

- Termosetler – İşleme dayalı sınıflandırma
- Termoplastikler – İşleme dayalı sınıflandırma
- Elastomerler – Mekanik özelliklere dayalı sınıflandırma
- Hidrojeller – Kimyasal özelliklere dayalı sınıflandırma
- Doğal Polimerler – Kökene bağlı sınıflandırma



- Biyobozunur Polimerler – Biyolojik ortam içerisindeki kararlılığına göre sınıflandırma

Polimer malzemeler kolay işlenebilme, korozyon direnci ve çeşitli biyolojik özellikleri nedeniyle biyomalzeme alanında yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Aşağıda bazı polimer malzemeler, özellikleri ve biyomalzeme olarak kullanım alanları belirtilmiştir.

Etilen molekülünün çeşitli yöntemlerle polimerleştirilmesi yoluyla elde edilen polietilen (PE) termoplastik bir polimerdir. Zincir yapısı nedeniyle sıcaklık etkisiyle tekrar tekrar şekillendirilebilir ve kimyasal direnci yüksektir. Tüp formundaki uygulamalarda ve kateterlerde kullanılır.

Politetrafloretilen (PTFE), PE zincir yapısındaki hidrojen atomlarının flor atomuyla değiştirilmesi sonucu sentezlenir ve ticari açıdan “teflon” olarak bilinir. Isıl ve kimyasal açıdan oldukça kararlı olmasına rağmen işlenebilirliği düşüktür. “Gore-tex” adıyla tanınan ticari ürünü yapay damar uygulamalarında, damar protezlerinde kullanılmaktadır.

Polidimetilsiloksan (PDMS) ana zincir yapısında karbon yerine silisyum-oksijen atomları içerir. Kauçuk ile benzer özellikler sergilemesine rağmen ısıl olarak daha karardır. Biyomedikal alanda bazı damar protezlerinde, kateterlerde, ve yüksek oksijen geçirgenliğine sahip olması nedeniyle solunum cihazlarında membran olarak uygulamaları mevcuttur. Üstün esneklik ve kimyasal kararlılık özelliklerinden dolayı diş- kulak- çene ve burun implantlarında, göğüs implantlarında ayrıca kalp kapakçığı, damar ve parmak eklemi uygulamalarında kullanılmaktadır.

Naylon, Du Pont tarafından poliamid ailesine verilen isimdir. Naylonlar, diamminlerin, dibazik asitlerle reaksiyonu sonucu oluşurlar. Naylonlar ameliyat ipliği olarak kullanılmaktadır.

Poliüretan (PU), “sert” ve “yumuşak” segmentlerden oluşan blok kopolimerlerdir. Özellikle kalp-damar uygulamalarında kullanılmaktadır.

Hidrojeller; suda şişebilen, çapraz-bağlı polimerik yapılara denir. Bir ya da daha çok sayıda monomerin polimerizasyon reaksiyonu ile hazırlanırlar. Ana zincirler arasında hidrojen bağları veya Van der Waals etkileşimleri gibi bağlanmalar mevcuttur. Hidrojeller suda çözünmeyip, kendi ağırlıklarının %20-100 katı kadar suyu yapılarında tutabilirler. Tıbbi uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan hidrojel, çapraz-bağlı Polihidroksietilmetaakrilat (HEMA), sahip olduğu içeriği nedeniyle, doğal dokulara büyük benzerlik gösterir. Normal biyolojik reaksiyonlarda inerttir. Bozunmaya dirençlidir, vücut tarafından emilmez, ısıyla steril edilebilir, Hidrojellerin diğer uygulamaları ise yapay tendon materyalleri, yara iyileşmesinde biyoyapışkan madde, yapay böbrek zarları, yapay deri, estetik cerrahide malzeme olarak kullanımları şeklinde sıralanabilir (F. Sarsılmaz ve C. Sarsılmaz, 2003).

### ***2.3.3 Kompozit Biyomalzemeler***

Birbirlerinin zayıf yönünü gidermek ve üstün özellikler elde etmek amacıyla bir araya getirilmiş, farklı tür malzemelerden veya fazlardan oluşan malzeme sistemine kompozit malzeme denir. Bilindiği gibi metal, polimer ve seramikler birbirlerinden oldukça farklı fiziksel, mekanik ve kimyasal özelliklere sahiptir ve kompozitler, bu farklı üç tür malzemenin bir araya gelmesi olarak nitelendirilebilir. İmplant olarak kullanılması düşünülen malzemeler, herhangi bir hasar veya toksik reaksiyon oluşumuna neden olmadan her türlü fizyolojik ve mekanik yükü taşıyabilmelidir. Bu nedenle, başarılı implant malzeme kriterlerini sağlayabilmek için biyomedikal uygulamalarda kullanılması amacıyla çeşitli kompozit malzemeler geliştirilmektedir (Toykan, 2015). Bu amaçla kemik tedavisi veya doku iskeleti uygulamalarında çeşitli kompozitler geliştirilmektedir.

### ***2.3.4 Seramik Biyomalzemeler***

Seramikler metal ve ametallerin, iyonik veya kovalent bağlarla bağlanarak oluşturduğu bileşiklerdir. Yüksek elastik modüle, sert ve gevrek yüzeye sahip, ayrıca

yüksek aşınma dayanımı termal ve elektriksel yalıtkanlık özellikleri sergileyen seramik malzemeler biyomedikal alanda kalça protezleri gibi yük taşıyan uygulamalarda ve dişçilik endüstrisinde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Gözenekli yapıli seramikler ise yapıları nedeniyle düşük mekanik özellik sergilemelerine karşın yüksek yüzey alanı nedeniyle metalik implantların yüzeylerine kaplama şeklinde uygulanarak çevre dokuların gelişimini sağlayarak implant-doku bağlanmasını geliştirirler (Billotte, 2003).

Biyoseramikler vücudun aşınmış veya hasarlı bölgelerinde kullanılmak üzere üretilen seramiklerdir. Biyoseramik malzemeler genel olarak sert iskelet doku onarımı veya bu dokuların yerini alma amacıyla kullanılırlar. İmplant olarak kullanılacak seramik malzeme, vücudun korozif ortamında gerekli mukavemet, aşınma direnci, tokluk ve biyouyumu sağlamalıdır. Biyoseramikler biyoinert, biyoaktif ve biyobozunur olmak üzere üç gruba ayrılırlar (Salinas, Pedro ve Vallet 2013; Toykan, 2015).

#### *2.3.4.1 Biyoinert Seramikler*

Bir seramiğin, biyomalzeme olarak potansiyeli fizyolojik ortam ile gösterdiği uyuma bağlıdır. Biyoseramikler, insan vücudunda bulunan iyonlardan ( Na, Mg, K, Ca gibi) ve toksik özellik göstermeyen iyonlardan (Zr ve Ti) oluşmaktadır. Bu nedenle vücut ile uyum sağlamaktadırlar. Vücut içerisinde buldukları süreç içerisinde kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerini koruyan seramikler biyoinert biyoseramikler olarak adlandırılmaktadır ve fizyolojik sistemle mekanik olarak bağlanma gösterirler. Yoğun ve gözenekli yapıli alüminyum oksitler, zirkonya ve tek fazlı kalsiyum-alüminatlar biyoinert seramik örneklerindedir. Biyoinert seramikler olarak en çok kullanılan seramik alüminadır ( $Al_2O_3$ ). Yüksek saflıktaki alümina biyoyumluluğu, yüksek aşınma direnci ve mükemmel korozyon dayanımı nedeniyle diş ve kalça ve diş implantlarında kullanılmaktadır. Benzer şekilde zirkonya da ( $ZrO_2$ ) çeşitli tıbbi uygulamalarda yaygın şekilde kullanılmaktadır (Toykan, 2015).

#### 2.3.4.2 Biyoaktif Seramikler

Biyoaktif seramikler kemik ile etkileşime girdiğinde bağlanma gerçekleştirebilen seramiklerdir. Bunlardan en önemlisi hidroksiapatittir. Biyoaktif seramiklerin fonksiyon prensibi, çevresini saran vücut dokuları ile direkt olarak sıkı biyokimyasal bağlar kurmaktır. İsminden de anlaşılacağı üzere biyoaktif seramik malzemelerin biyolojik aktiviteleri yüksek olduğu için doku hücrelerinin, biyomalzeme içerisine doğru büyüme eğilim ve yetenekleri çok iyidir. Biyoaktif malzemelerin implant malzemesi ile etkileşimi sırasında seramik yüzeyinde çözünme, çökme ve iyon değişimi gibi reaksiyonlar gerçekleşir. Değişen malzeme yüzeyinde proteinlerin ve diğer biyolojik moleküllerin absorpsiyonu gerçekleşir ve hücreler seramik yüzeyinde kemik büyümesi gerçekleştirir (Toykan, 2015).

#### 2.3.4.3 Biyobozunur Seramikler

Vücut içerisine yerleştirildiğinde zamanla yerini, etrafını saran vücut dokularına bırakan malzemeler biyobozunur malzemeler olarak nitelendirilmektedir. Böylelikle biyoemilebilir malzeme, dokudan ayırt edilemeyecek hale gelmektedir. Biyobozunur seramiklerin bozunması ile kemik oluşumunun eş zamanlı olarak meydana gelmesi vücut için ideal bir olaydır. Biyobozunur malzemelerin vücut içerisindeki bozunma süreci ise gözeneklilik arttıkça hız kazanmaktadır.

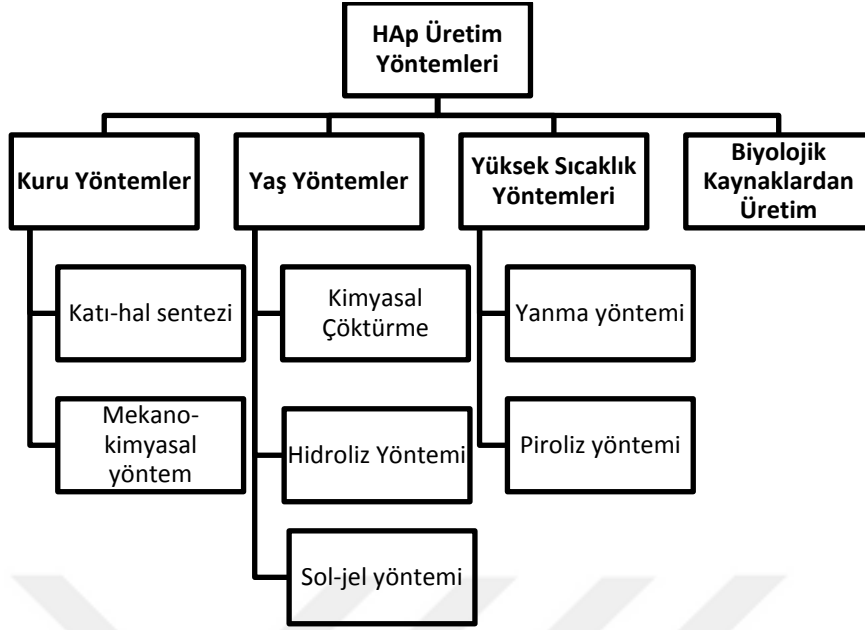
Biyobozunur seramik malzemelerin en bilinen üyesi, 1920'li yıllarda kemik boşluklarını doldurmak amacıyla kullanılan trikalsiyum fosfattır (TCP). Trikalsiyum fosfatın Ca/P oranı 1,5'tir. Trikalsiyum fosfatın düşük sıcaklık formu ( $< 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) olan  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  kimyasal formülü ile tanımlanmaktadır ve hegzagonal kristal yapısına sahiptir. Trikalsiyum fosfatın yüksek sıcaklık formu ( $> 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) olan  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  kimyasal formülü ile tanımlanmakta olup ortorombik kristal yapısına sahiptir (Tredwin, 2009).

## 2.4 Hidroksiapatit (HAp)

Biyoaktif seramik malzemeler ve kalsiyum fosfatlar arasında en tanınan mineral olan hidroksiapatit (HA), ‘apatit’ bileşik ailesinin bir üyesidir. Apatit ailesi fosfat minerallerinden oluşup genellikle (OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> ve Cl<sup>-</sup>) iyonlarını içeren sırasıyla hidroksiapatit, florapatit, klorapatit olarak bilinen bir gruptur. 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  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH,F,Cl)_2$  şeklinde ifade edilmektedir. Hidroksiapatit,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  formülü ile gösterilir ve kristal yapısı hegzagonaldır. İçerisinde bulunan kalsiyum-fosfat oranının (Ca/P) doğal kemik ve dişe yakınlığından dolayı biyoaktif olan hidroksiapatit klinik uygulamalarda implant malzemesi olarak sıkça kullanılmaktadır. Bileşimi bakımından ele alındığında hidroksiapatitteki ağırlıkça kalsiyum ve fosfor yüzdeleri sırasıyla 39,84 ve 18,52 ve Ca/P oranı mol yüzdesi olarak 1,67’dir. Hidroksiapatit esaslı malzemeler biyouyumlu ve osteokondüktif olduğu için yapay kemik dolgu malzemesi olarak sıkça kullanılmaktadırlar (Tredwin, 2009).

## 2.5 Hidroksiapatit Üretim Yöntemleri

Hidroksiapatit üretimi için literatürde birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler Şekil 2.6’te gösterilmiştir. Bu yöntemlerden en çok kullanılanları kimyasal çöktürme, sol-jel yöntemi, katı-hal sentezi ve mekano-kimyasal yöntemlerdir (Sadat-Shojai, Khorasani, Dinpanah- Khoshdargi ve Jamshidi, 2013).



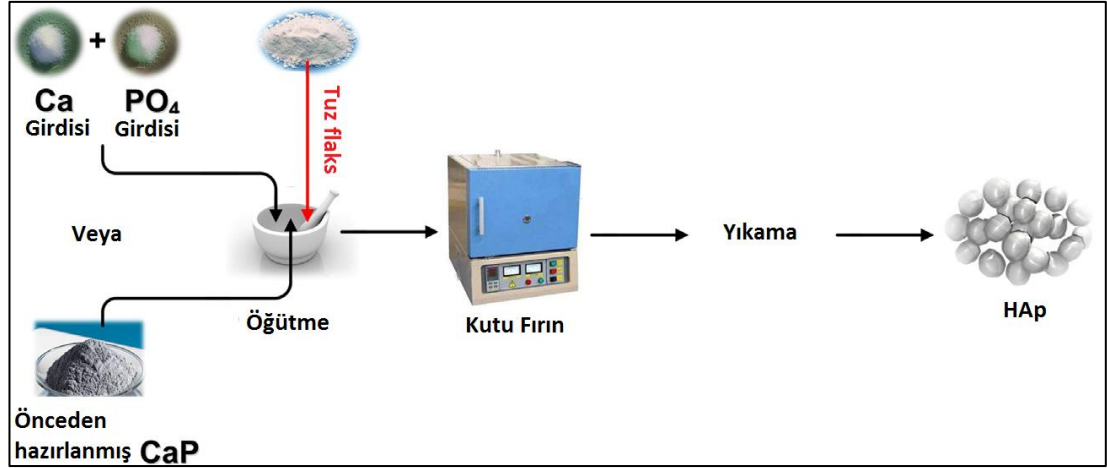
Şekil 2.6 HAp üretim yöntemleri (Sadat- Shojai ve ark., 2013)

### 2.5.1 Kuru Yöntemler

Kuru yöntemler, yaş yöntemlerin aksine çözücü kullanılmasını gerektirmez ve literatür çalışmalarına göre kuru yöntemler ile sentezlenmiş tozların özellikleri, işlem parametrelerinden çok fazla etkilenmez ve çoğu kuru yöntemde yığın üretimi için işlemin çok hassas kontrolü gerekmez (Sadat- Shojai ve ark., 2013).

#### 2.5.1.1 Katı-Hal Sentezi

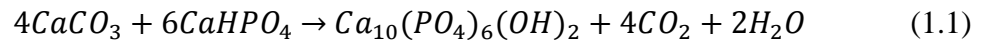
Yığın HAp toz üretimi için kullanılan ve göreceli basit olan yöntemlerden birisi katı-hal sentezidir. İşlem temelde ilk olarak girdi malzemelerinin öğütülmesi ve sonrasında bu malzemelerin yüksek sıcaklıkta (örneğin 1000 °C) kalsinasyonunu içerir. Sözü edilen girdi malzemeleri kalsiyum veya fosfat içeren çeşitli kimyasal malzemeler veya önceden hazırlanmış kalsiyum fosfat (CaP) tuzları olabilir. Yüksek sıcaklıkta kalsinasyon işlemi oldukça kristalin malzeme üretimine olanak verir. İşlem genel olarak Şekil 2.7’de gösterilmiştir (Pramanik, Agarwal, Rai ve Garg, 2007).



Şekil 2.7 Katı-hal sentezi (Sadat- Shojai ve ark., 2013)

Yöntemin dezavantajı olarak katı haldeki düşük difüzyon katsayısı nedeniyle, oluşan ürün içerisindeki heterojen faz yapısı gösterilebilir. Bu dezavantajı gidermek ve kinetik performansı geliştirmek amacıyla bazı araştırmacılar alternatif bir yaklaşım olan mekano-kimyasal yöntemi kullanmıştır. Basitlik ve düşük maliyet nedeniyle bu yöntem, homojen faz yapısının çok önemli olmadığı uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhang ve Zhu, 2006).

Arkin ve ark. (2015) kalsiyum karbonat (CaCO<sub>3</sub>) ve susuz di-kalsiyum fosfat (CaHPO<sub>4</sub>) karışımından yüksek sıcaklıkta, katı-hal sentez yöntemiyle hidroksiapatit üretmiştir. Girdi tozları havan yardımıyla 2 saat boyunca öğütülerek homojen bir şekilde karıştırılmış ve yüksek sıcaklık fırınında 1300 °C’de 7 saat boyunca ısıl işlem görmüş ve oda sıcaklığına hızlıca soğutularak denklem 2.1’e göre hidroksiapatit üretilmiştir (Arkin, Lakhera, Manjubala ve Kumar, 2015).



### 2.5.1.2 Mekano-Kimyasal Yöntem

Mekanik alaşımlama olarak da adlandırılan mekano-kimyasal yöntem, nanokristalin alaşım ve seramikler gibi çeşitli ileri malzemelerin üretiminde kullanılan kuru yöntemlerden biridir. Bu yöntemle üretilen ürünler katı-hal sentez yönteminin aksine heterojen faz yapısı içermez. Bunun nedeni ise karıştırma ve

basınç nedeniyle yüzeysel olarak bağlanmış katı partiküller arasında gelişen termodinamik ve kinetik reaksiyonlardır. Şekil 2.8’de gösterildiği gibi yöntemin temel prensibi stokiyometrik oranda hazırlanan girdilerin gezegen bilyalı öğütücülerde öğütülmesidir. İşlemden önemli parametrelerin kullanılan girdi tipi, öğütme ortamı, öğütme bilyası tipi ve çapı, öğütme atmosferi, öğütme duruş süreleri, toz-bilya ağırlık oranı ve öğütme hızı olduğu söylenebilir (Nasiri-Tabrizi, Honarmandi ve Ebrahimi-Kahrizsanghi, 2009).



Şekil 2.8 Mekano-kimyasal yöntem (Sadat- Shojai ve ark., 2013)

## 2.5.2 Yaş Yöntemler

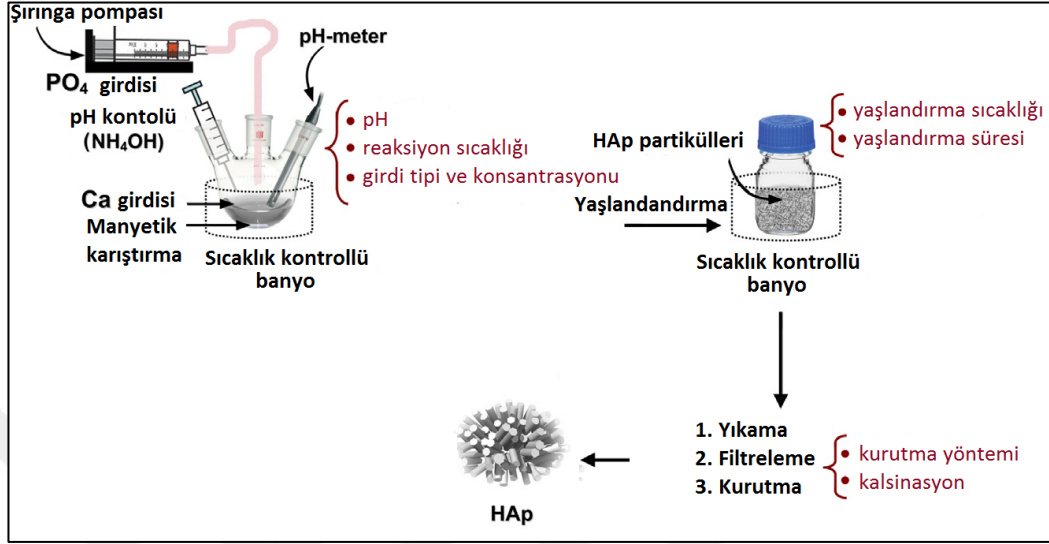
Yaş yöntemler genel olarak nano boyutlu tozların üretiminde kullanılmaktadır. Yaş yöntemlerin en büyük avantajı ortalama toz boyutu morfoloji kontrolüne olanak sağlamasıdır. Nano boyutlu toz üretimi için en çok kullanılan yöntemler yaş yöntemlerdir. Literatürdeki çalışmaların %60'tan fazlası yaş yöntemler ile HAp üretimi üzerinedir (Sadat- Shojai ve ark., 2013).

### 2.5.2.1 Kimyasal Çöktürme

Yaş yöntemler arasında HAp üretimi için kullanılan en basit yöntem geleneksel kimyasal çöktürmedir. İşlemden kalsiyum girdisi olarak kalsiyum hidroksit, kalsiyum nitrat gibi çeşitli kimyasallar kalsiyum kaynağı olarak, ortofosforik asit veya diamonyum hidrojen gibi kimyasallar ise fosfat kaynağı olarak kullanılmaktadır. İşlem genel olarak stokiyometrik oran göz önünde bulundurularak hazırlanmış hazırlanan girdilerden birinin, diğerinin içerisine sürekli karıştırma altında damlatılarak eklenmesini içerir. Son adımda oluşan süspansiyon yaşlandırılır veya



doğrudan yıkama, filtreleme ve kurutma ile ürüne dönüştürülür (Kong, Ma ve Boey, 2002). Şekil 2.9’da kimyasal çöktürme yöntemi gösterilmiştir.



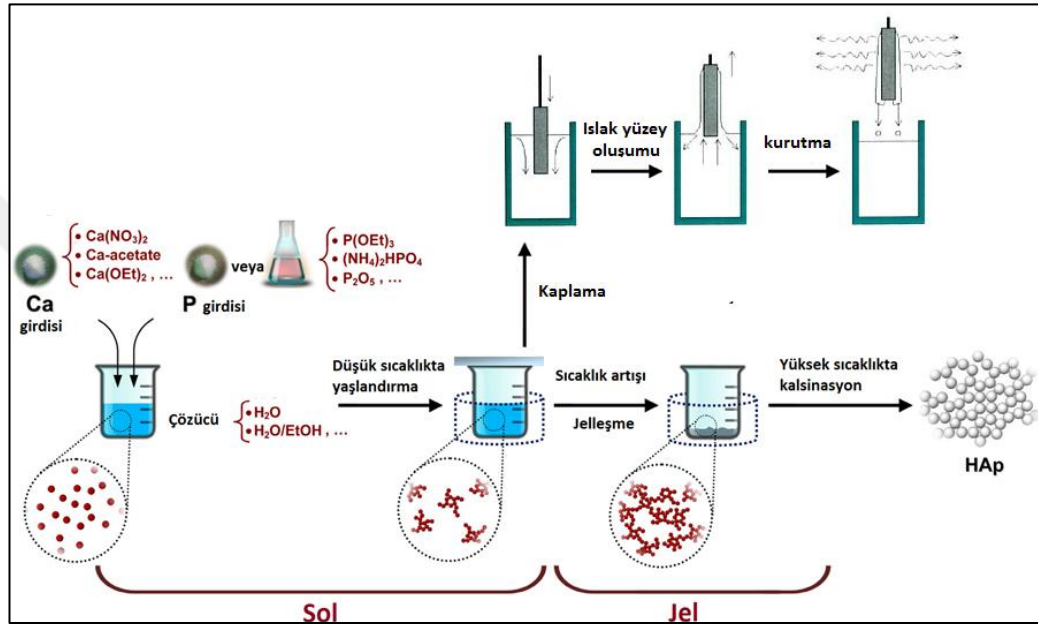
Şekil 2.9 Kimyasal çöktürme (Sadat- Shojai ve ark., 2013)

Abidi ve Murtaza (2013) kalsiyum hidroksit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve fosforik asit ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) kullanarak HAp sentezlemiştir. İlk olarak kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) 500 ml saf su içerisinde 1000 devir/dakika hızla 24 saat boyunca karıştırılmış ve sonrasında Ca/P oranı 1,67 olacak şekilde fosforik asit eklenmiştir. Asit eklemesi 1,5 ml/dakika olacak şekilde ayarlanmış ve amonyum hidroksit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ilavesiyle çözelti pH değeri 9 üzerinde tutulmuştur. Çözeltinin hazırlanmasında sonra 24 saat oda sıcaklığında yaşlandırma yapılmış ve oluşan çökelti kurutulup 800 °C’ye kadar ısıl işleme tabi tutularak karakterize edilmiştir. Sonuç olarak HAp fazı elde edilmiş ve optimum ısıl işlem sıcaklığının 600 °C olduğunu belirtmişlerdir. Bu sıcaklığın altında herhangi bir safsızlık görülmezken bu sıcaklığın üzerinde kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) fazı görülmüş ve HAp fazının kalsiyum oksite bozunduğu belirtilmiştir (Abidi ve Murtaza, 2013).

### 2.5.2.3 Sol-Jel Yöntemi

Sol jel terimi sıvı içerisinde dağılmış nanoboyutlu katı partiküllerin (sol) aglomerasyonu sonrasında sıvı içerisinde üç boyutlu ve sürekli bir ağ yapısı oluşması (jel) prosesini tanımlar. Genel olarak sol- jel kimyası, hidroliz ve kondenzasyon

reaksiyonlarıyla oksit ağdaki moleküler ön başlatıcıların dönüşümüne dayanmaktadır (Sadat- Shojai ve ark., 2013). Su ve alkol çözeltisindeki alkoksit grupları, bazik veya asidik katalizörler varlığında hidroliz ile aşamalı olarak yer değiştirir ve sonrasında kondenzasyon reaksiyonuyla MOM bağları oluşur. Jelleşme, tüm çözelti hacmini kapsayan bir ağ yapısı oluşumu işlemidir. Şekil 2.10'da sol-jel yöntemi gösterilmiştir.



Şekil 2.10 Sol-jel yöntemi (Sadat- Shojai ve ark., 2013)

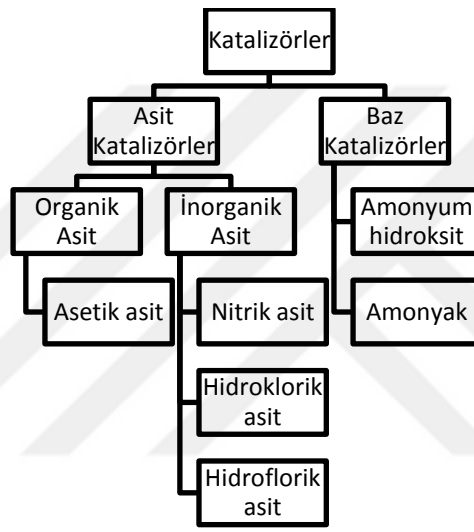
Sol-jel yönteminde ön başlatıcılar, çözücüler ve katalizörler kullanılmaktadır. Çözünebilen tüm ön başlatıcılar sol- jel işleminde kullanılırlar. Bunlar, iki ana grup altında tanımlanabilirler: Metal tuzları ve alkoksitler.

Metal tuzlarının genel formülü  $M_mX_n$  şeklindedir. Burada M metal, X bir anyonik grup, m ve n de stokiyometrik sabitlerdir. Metal tuzlarına örnek olarak  $AlCl_3$  verilebilir. Alkoksitler ise  $M(OR)_n$  genel formülü ile ifade edilirler. Metal alkoksitlere alüminyum etoksit ( $Al(OC_2H_5)_3$ ) örnek verilebilir.

Metal tuzları ve metal alkoksitlerin çözelti kimyası oldukça farklı olduğundan ön başlatıcının türüne göre çözücü seçimi yapılmalıdır. Çözücü, su veya bir organik çözücü olabilir. Alkoksit ve su birbiri ile karışmadığından sol- jel prosesinde

reaksiyonların gerçekleşmesi için uygun bir çözücüye ihtiyaç vardır. Çözücü olarak metal tuzları için su, metal alkoksitler için alkoller kullanılır. CH<sub>3</sub>OH (metanol), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (etanol), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH (propanol), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH (butanol) gibi alkoller sol- jel yönteminde başlangıç malzemesi olarak kullanılırlar ve metal oksitlerle reaksiyona girerler (Toygun ve ark., 2013).

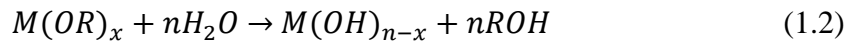
Sol- jel yönteminde baz ve asit olmak üzere iki farklı grup katalizör kullanılmaktadır ve bu katalizörler Şekil 2.11’de gösterilmiştir.



Şekil 2.11 Sol-jel yönteminde kullanılan katalizörler (Toygun ve ark., 2013)

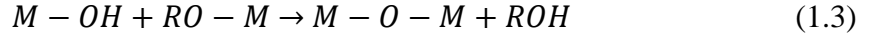
Sol- jel yöntemi genel olarak hidroliz, kondenzasyon, yaşlandırma, jelleşme, kurutma ve sonrasında ısıl işlem aşamalarını içerir.

**2.5.2.3.1 Hidroliz ve Kondenzasyon.** Hidroliz, MOR yapısındaki OR gruplarının su ile meydana gelen reaksiyon sırasında OH ile yer değiştirmesi olarak tanımlanır. Reaksiyon 1.2’de hidroliz reaksiyonu gösterilmektedir. Burada ROH bir alkol grubu bileşiğidir.

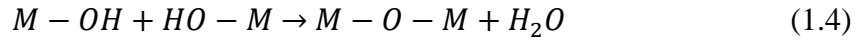


İkinci reaksiyon türü ise kondenzasyon reaksiyonudur. İlk reaksiyonda hidrolize uğramış olan iki malzeme, oksijen köprüsü ile bağlanırlar. Kondenzasyon

aşamasında hidrolize olmuş M-OH molekülleri iki farklı reaksiyonla M-O-M bağlarını oluşturur. İlk reaksiyon MOH türlerinin başka bir alkoksit ile reaksiyonu (alkoksilasyon):



Diğer reaksiyon ise MOH türleri arasındaki reaksiyon (oksolasyon):



olarak ifade edilir. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının hızı çözelti konsantrasyonu, kataliz konsantrasyonu, çözelti pH'ı, reaksiyon süresi ve sıcaklığı gibi faktörlere bağlıdır (Wright ve Sommerdijk, 2001).

*2.5.2.3.2 Yaşlandırma ve Jelleşme.* Çözeltide bulunan kimyasalların, gerçekleştireceği reaksiyonlarla kararlı yapıya dönüşmesi için beklenen süre yaşlandırma işlemi olarak tanımlanmaktadır.

Jelleşme ise hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda oluşan MOM kümeciklerinin gelişerek ve büyüyerek kümeler büyüyerek tek bir büyük kümeyi meydana getirmek için kümeler arasında bağların oluşumu olarak açıklanabilir. Bu jelleşme noktasında çözeltinin viskozitesi giderek artar (Pierre, 1998).

*2.5.2.3.3 Kurutma ve Isıl İşlem.* Kurutma oluşan yapı içerisinde bulunan su ve alkol bileşenlerinin uzaklaştırılmasıdır. Kurutma işlemin en önemli aşamalarından biridir çünkü kurutma sırasında jelde büzülme meydana gelir. Özellikle kaplama işleminde kurutmanın dikkatli bir şekilde düşük sıcaklıklarda yapılması gereklidir aksi takdirde kaplamalarda hasar oluşabilmektedir (Toygun ve ark., 2013).

Isıl işlem ise oda sıcaklığında üretilen amorf yapıdaki malzemenin, kristalin hale gelmesi için uygulanan işlemdir.

#### 2.5.2.4 Hidroliz Yöntemi

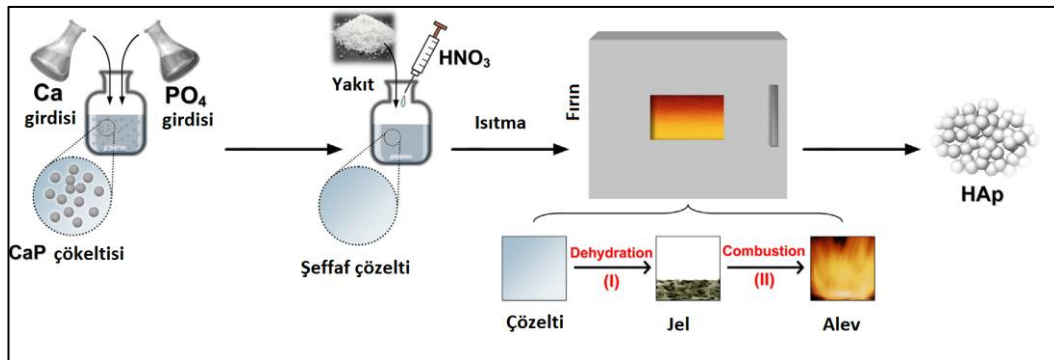
HAp tozları dikalsiyum fosfat, trikalsiyum fosfat gibi çeşitli kalsiyum fosfat bileşiklerinin hidroliziyle direk olarak üretilebilir. İşlemden önce kalsiyum fosfat bileşiği ilk olarak çözünür ve sonrasında HAp tanecikleri çöker. Kalsiyum fosfat bileşikleri arasında en kararlı olan faz HAp'tir. Daha az kararlı olan diğer kalsiyum fosfat bileşikleri pH değeri 6-7 olan sulu çözeltilerde hidrolize olarak HAp'e dönüşür (Sadat- Shojai ve ark., 2013).

#### 2.5.3 Yüksek Sıcaklık Yöntemleri

Yüksek sıcaklık yöntemleri adından da anlaşılacağı gibi öncü malzemelerin kısmen veya tamamen yüksek sıcaklıkta yakılması esasına dayanır. Literatüre göre yüksek sıcaklık yöntemleri yanma ve piroliz yöntemi olmak üzere iki bölüme ayrılmaktadır.

##### 2.5.3.1 Yanma Yöntemi

Yanma veya çözelti yanma yöntemi çeşitli oksit seramiklerin üretimi için kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Bu yöntemin en önemli özelliği hızlı bir şekilde ve tek basamakta yüksek saflığa sahip HAp tozu üretimine olanak sağlamasıdır. Yanma yöntemi Şekil 2.12'de gösterilmiştir. İşlem temel olarak kalsiyum nitrat ve nitrik asit (oksidan) ile süksinik asit, üre, glisin sulu çözeltileri (organik yakıt) arasında kendiliğinden gerçekleşen hızlı ekzotermik reaksiyonları içerir.



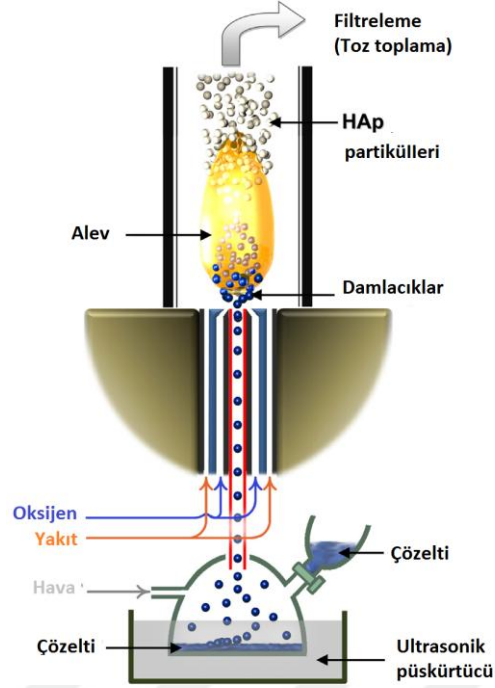
Şekil 2.12 Yanma yöntemi (Sadat- Shojai ve ark., 2013)

Bu amaçla ilk olarak kalsiyum nitrat ve fosfor girdisi (diamonyum fosfat) karıştırılır. Karıştırma sırasında oluşan çökeltileri çözmek amacıyla karışıma derişik nitrik asit ilavesi yapılır. Sonrasında uygun bir yakıt veya yakıt bileşimi çözeltiliye eklenir ve karışım fırına konur. Reaksiyon fırın içerisinde düşük sıcaklıklarda (300 °C) fırın ön ısıtması ile başlatılır. Reaksiyon başlaması ile sıcaklık bir anda yükselir. Son aşama elde edilen tozların soğutulmasıdır. Soğutma hızına bağılı olarak elde edilen tozların boyutları mikron-nano arasında değışir. Yanma işleminin ekzotermik doğası reaksiyonun devamı için gerekli olan ısıyı sağlar ve reaksiyon bir kez başladıktan sonra işlemin devamı için herhangi bir ek ısıtma gerekmez.

Yakıt/oksidan oranı, fırın ön ısıtma sıcaklığı ve yakıt tipi ve karışımı işlem sırasında oluşan sıcaklığı etkilemektedir. Literatüre göre süksinik asit 425 °C, üre 800 °C ve glisin 890 °C reaksiyon sıcaklıklarına ulaşmaktadır (Ghosh, Roy, Kundu, Datta ve Basu, 2011).

#### *2.5.3.2 Piroliz Yöntemi*

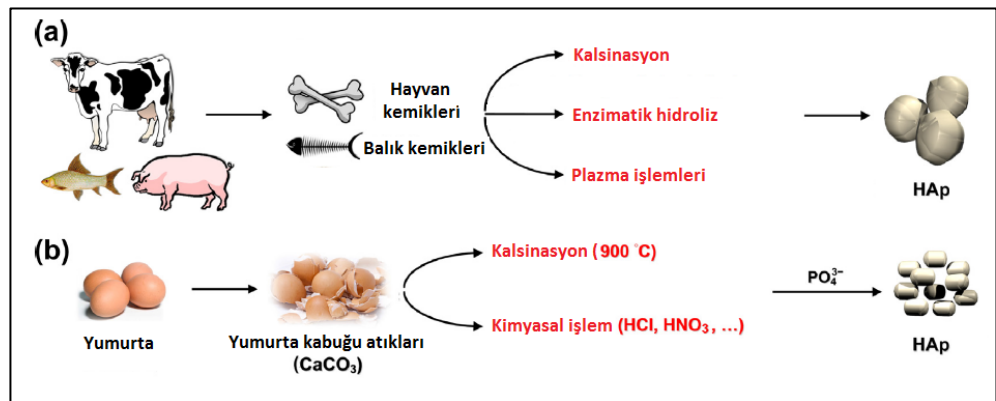
Piroliz yöntemi ile üretilen HAp ürünleri oldukça kristalin ve homojendir. Yanma yönteminin aksine çözeltili içerisinde yakıt karıştırılması gerekmez. İşlem sprey piroliz yöntemi olarak da bilinir. Yöntem temel olarak kalsiyum ve fosfor girdileri ile hazırlanan çözeltilinin aerosol halinde bir alev veya sıcaklık odasına yönlendirilerek, burada sıcaklık etkisiyle meydana gelen reaksiyonlar sonucu HAp taneciklerinin oluşumunu içerir. Şekil 2.13'te piroliz yöntemi gösterilmiştir (Itatani, Tsugawa, Umeda, Musha, Davies ve Koda, 2010).



Şekil 2.13 Piroлиз yöntemi (Sadat- Shojai ve ark., 2013)

### 2.5.3 Biyolojik Kaynaklardan Üretim

Hidroksiapatit elde etmek için kimyasal çöktürme, mikroemülsiyon, hidroliz gibi çeşitli yöntemler mevcut olmasına rağmen ekonomik ve biyolojik açıdan hem geri dönüşüm sağlanması hem de atıkların değerlendirilmesi hayvan kemiği, balık kılçığı, yumurta kabuğu ve diş gibi biyolojik kaynaklardan hidroksiapatit üretim çalışmaları gelişmektedir. Şekil 2.14'te biyolojik kaynaklardan a) hayvan-balık kemiklerinden, b) yumurta kabuğu atıklarından hidroksiapatit üretimi gösterilmektedir (Sadat-Shojai ve ark., 2013).

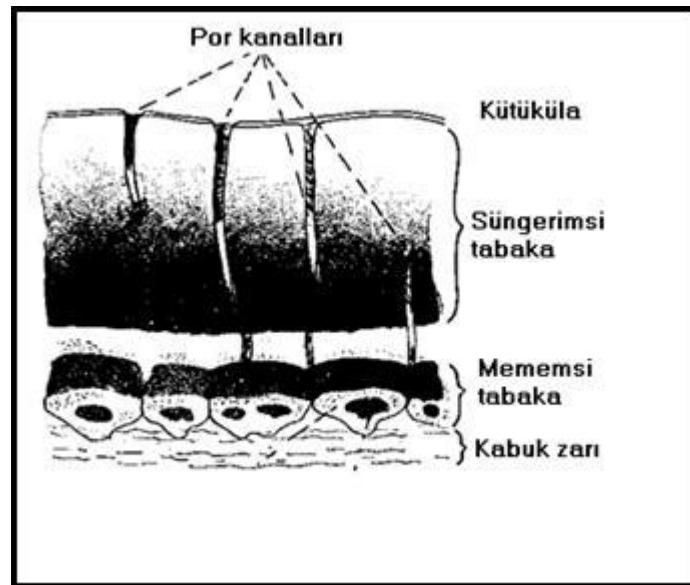


Şekil 2.14 a) Hayvan ve balık kemiklerinden, b) yumurta kabuğundan HAp üretimi

Kemiklerden HAp üretimi atık kemiklerin yüksek sıcaklıklarda uzun süreli kalsinasyonunu içerir. Bu işlemler sırasında kemik yapısında bulunan organik kısımlar yanarak bozunurken geriye HAp ürün olarak kalır.

Barakat ve ark. (2009) hayvan kemiği atıklarından termal bozunma yoluyla HAp üretmişlerdir. Kemik atıklarını 750 °C'de 6 saat ısıtılmasına tabi tutmuşlar ve sonuç olarak HAp üretmişlerdir (Barakat, Khil, Omran, Sheikh ve Kim 2009). Benzer şekilde Ooi ve ark (2007) hayvan kemiklerini 400 °C'den 1200 °C'ye kadar değişen sıcaklık ve sürelerde ısıtılmasına maruz bırakarak HAp üretmişlerdir. 600 °C'den itibaren protein ve organiklerin yapıdan tamamen uzaklaştığı belirterek bu sıcaklıktan itibaren saf HAp oluştuğunu belirtmişlerdir. Artan kalsinasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak 1100 °C'ye kadar saf HAp morfolojisinin değişerek giderek daha gözenekli bir yapı oluştuğunu, 1100 °C'den itibaren yapıda düşük miktarda B-Tri kalsiyum fosfat (TCP) görüldüğünü belirtmişlerdir (Ooi, Hamdi ve Ramesh, 2007).

HAp üretiminde sıkça kullanılan bir diğer organik kaynak yumurta kabuğudur. Yumurta kabuğu sahip olduğu yüksek kalsiyum karbonat içeriği nedeniyle oldukça değerli bir kaynaktır. Yumurta kabuğunun yapısı Şekil 2.15'te gösterilmiştir.



Şekil 2.15 Yumurta kabuğunun yapısı (Yamamoto, Juneja, Hatta ve Kim, 1996)



Yumurta ağırlığı yaklaşık olarak 50-63 g arasında değişim göstermektedir ve bu değerlerin %28-29'luk bir kısmını yumurta sarısı oluşturur. %60-63'lük kısım ise yumurta beyazını oluşturur. Kabuk kısmı ise yumurtanın ağırlıkça %9-11'lik bir kısmını kapsar ve bu değere yumurta zarı da dahildir.

Kabuk kısmının en dışında kütüküla adı verilen ve kalınlığı yaklaşık olarak 10µm olan tabaka bulunur. Bu tabaka embriyoyu nem ve çeşitli mikroorganizmalar gibi dışarıdan gelecek tehlikelere karşı korur fakat oksijen geçişine olanak sağlar. Bu tabaka çeşitli proteinler, karbohidratlar ve lipitlerden oluşur. Tabaka, kabuğun zayıf asit çözeltilerine daldırılması veya su ile yıkama ile kolaylıkla uzaklaştırılır. Kalsiyum karbonatça zengin olan kısım yaklaşık olarak 320 µm kalınlığındadır. Kabuğun yaklaşık olarak %95'i kalsiyum karbonattır. Geri kalan kısım ise %3,3 protein ve %1,6 nemdir. Yaklaşık kalınlığı 65µm olan iç ve dış zar kısmı ise büyük oranda proteinden oluşur (Yamamoto ve ark.; Oliveira, Benelli ve Amante, 2013)

## BÖLÜM ÜÇ

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1 Malzemeler

Çalışmada kullanılan yumurtalar yerel marketlerden, etanol (> % 99,5) Sigma-Aldrich şirketinden, trietil fosfit ( $C_6H_{15}O_3P$ ) Sigma-Aldrich şirketinden, altlık olarak kullanılan Ti6Al4V alaşımı 16mm çaplı profil çubuk halinde Bağ-San firmasından temin edilmiştir.

#### 3.2 Altlıkların Hazırlanması

Ti6Al4V alaşımı profil çubuklar Streuers Labatom-5 model kesme cihazıyla 5mm kalınlıklarda kesilmiştir. Kesilen numuneler sırasıyla 240, 400, 1000 ve 2000 kum SiC zımparalar ile zımparalanmıştır. Her zımpara değişiminde numuneler  $90^\circ$  çevrilmiştir. Zımparalama sonrası numunelerin bir kısmı kumlama amacı ile numuneler Rietel marka Sanduret 2-K model cihazı ile  $100 \mu m$  çaplı  $Al_2O_3$  tanecikler ile kumlanmıştır. Şekil 3.1’de kumlama cihazı görülmektedir. Ayrıca 2000 kum SiC zımpara ile zımparalanan numunelerin bir kısmı  $6\mu m$  boyutlu elmas pasta ile parlatılmıştır.



Şekil 3.1 Kumlama cihazı

### 3.3 Altlıkların Karakterizasyonu

#### 3.3.1 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü

Numunelerin zımparalama ve kumlama işlemleri sonrasında oluşan yüzey pürüzlülüklerinin ölçümleri için XP2 yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı (Ambios) kullanılmıştır. Yüzey pürüzlülüklerinin ölçümünde her numunenin farklı bölgelerinden 3'er adet ölçüm alınmıştır. Şekil 3.2'de profilometre cihazı görülmektedir.



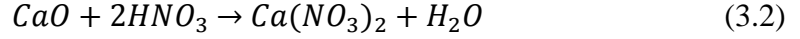
Şekil 3.2 Profilometre

#### 3.4 Çözeltilerin Hazırlanması

HAp sentezi için hazırlanan çözeltilerde yumurta kabuğundan elde edilen kalsiyum nitrat ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) kullanılmıştır. Yumurta kabuğunun yaklaşık olarak %98'i kalsiyum karbonattan ( $\text{CaCO}_3$ ) oluşmaktadır. Kalsiyum nitrat üretimi için öncelikle yumurta kabukları ayrılarak saf su içerisinde 1 saat süre ile kaynatılmıştır. Kaynatılan kabuklardan zar ayrımı manuel olarak yapılmıştır. Elde edilen kabuklar havanda öğütülerek  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süreyle kalsine edilmiş ve aşağıdaki reaksiyona göre kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) elde edilmiştir.



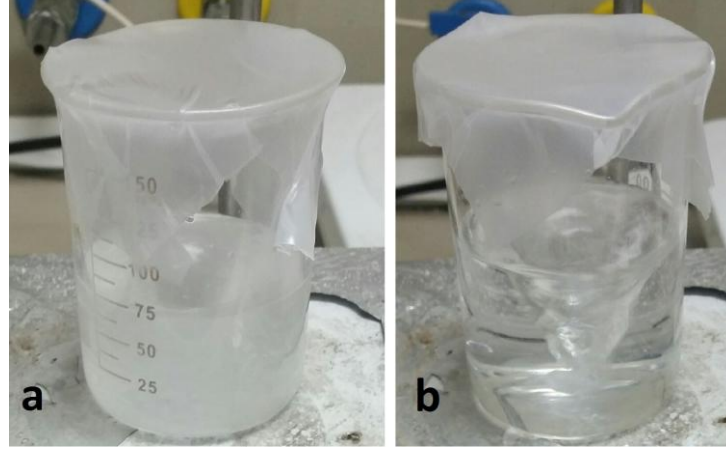
Kalsiyum oksit %65'lik nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ile reaksiyona sokulmuş ve elde edilen çözelti çözünmemiş partiküllerin ayrılması amacıyla vakum altında filtre edilmiştir.



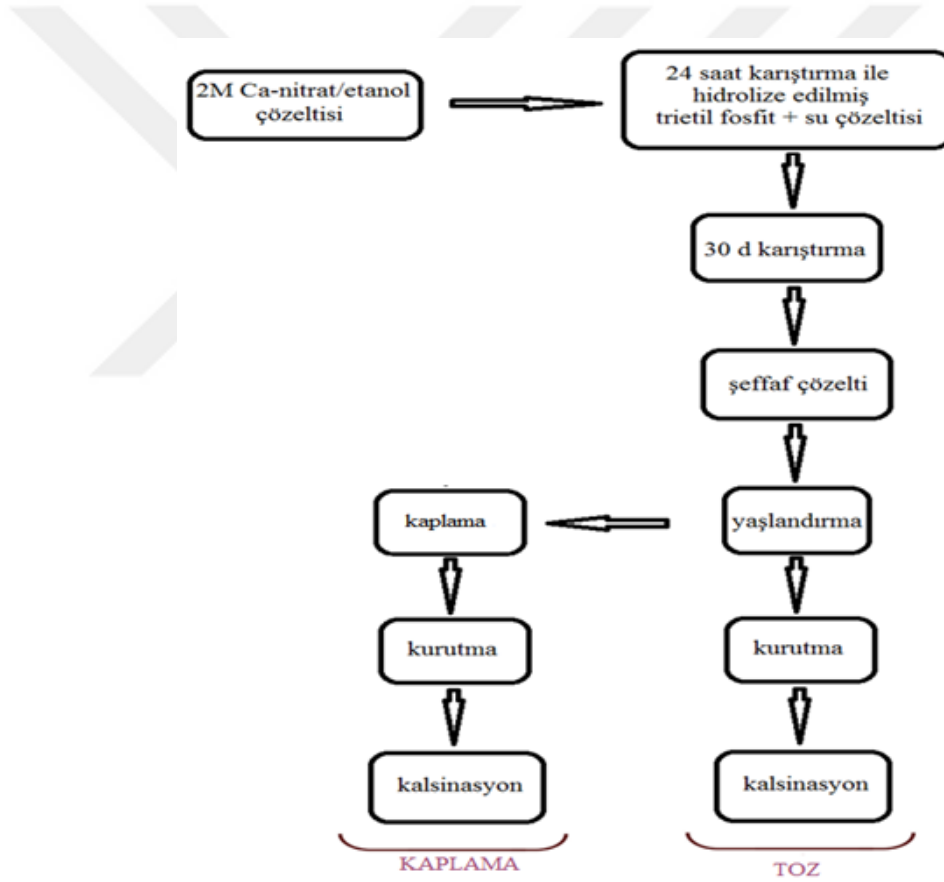
Filtre edilen çözelti 90 °C'de 2 gün süre ile etüvde kurutulmuş ve elde edilen çökelti, vakumlu desikatör içerisinde depolanmıştır. HAp sentezinde kalsiyum (Ca) ve fosfor temelli öncü malzemeleri kullanılmaktadır. Fosfor öncü malzemeleri arasında trietil fosfat ve trietil fosfit en sık kullanılanlardır. Fakat trietil fosfatın hidrolizi, trietil fosfit ile kıyaslandığında göreceli olarak zayıftır ve bu nedenle bu çalışmada fosfor öncüsü olarak daha yüksek hidroliz aktivitesi gösterdiğinden trietil fosfit (C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>P) kullanılmıştır.

Diğer taraftan kalsiyum nitrat veya farklı kalsiyum alkoksitleri kalsiyum öncüsü olarak kullanılmaktadır. Kalsiyum alkoksit kullanımını sınırlayan en büyük neden organik çözücüler içerisindeki zayıf çözünürlüğü ve nihai ürün stokiometrisinde farklılığa neden olan düşük reaktivitesidir (Azem, 2008). Bu nedenle çalışmada kalsiyum nitrat kullanılmıştır.

Kalsiyum nitrat için etanol, trietil fosfit için saf su çözücü olarak kullanılmıştır. 20,57 ml trietil fosfit çözeltisine 30 ml saf su ilave edilerek 24 saat boyunca 500 devir/dakika hızla manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hidrolize edilmiştir. İlk başta su ve trietilfosfit emülsiyon oluşturmuş ve çözelti opak bir görünüm almış fakat yaklaşık olarak 30 dakika sonrasında emülsiyon fazı şeffaf çözelti halini almıştır. Trietilfosfit-su çözeltisinin ilk ve 30 dakika sonraki görünümleri Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Ca/P oranı 1,67 olacak şekilde (2M) 32,81 g kalsiyum nitrat- 20 ml/80 ml su/etanol çözeltisi hazırlanmış ve hazırlanan bu çözelti, 24 saat yaşlandırılmış ve hidrolize edilmiş olan trietil fosfit çözeltisi içerisine damlatma yoluyla eklenmiştir (Liu, Troczynski ve Tseng 2001). Çözelti hazırlama akış şeması Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Trietil fosfit çözeltisinin a) üretildiği andaki, b) 30 dakika sonraki görüntüsü



Şekil 3.4 Çözelti hazırlama akış şeması

Yukarıda sözü edilen üretim yöntemine ek olarak, çözeltinin jelleşmesini geliştirmek amacıyla çözeltiliye bazik katalizör olarak amonyak çözeltisi (%28  $\text{NH}_3$ ) eklenmiştir. Amonyak ilavesi sırasında pH değerinin belirli bir değeri aşmasından sonra çözeltilde ani çökelti oluşumu görülmüş ve bu çalışmada çökeltme pH değeri 1,9

olarak belirlenmiştir. Çalışma sırasında amonyak ilavesi yapılmayan (katkısız numune) numune “K” ile, amonyak ilavesi yapılan numune ise “A” ile etiketlenmiştir. Tablo 3.1’de üretim durumuna bağlı olarak (yaşlandırma yapılıp yapılmaması, amonyak ilavesi) numunelere verilen etiketler gösterilmiştir.

Tablo 3.1 Numune etiketleri

Üretim Durumu	Numune Etiketi
Yaşlandırma yapılmamış, amonyak ilave edilmemiş numune	KO
24 saat yaşlandırılmış, amonyak ilave edilmemiş numune	K24
24 saat yaşlandırılmış, amonyak ilave edilmiş numune	A24

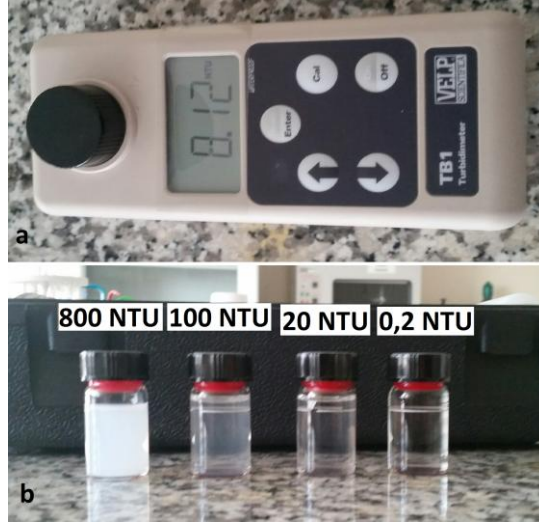
### 3.5 Çözelti Karakterizasyonu

#### 3.5.1 pH Ölçümü

pH ölçümü sulu çözeltilerde hidrojen iyonu aktivitesini ifade eder. Reaksiyon hızı ve bileşimin çözünürlüğü gibi birçok özellik çözeltinin pH değerine bağlıdır. Bu çalışmada pH değerleri Mettler Toledo Inlab 412 pH metre ile ölçülmüştür.

#### 3.5.2 Türbidite (Bulanıklık) Ölçümü

Türbidite (bulanıklık ölçümü) çözelti içerisinde askıda duran partiküllerin optik karakteristiğinin belirlenmesinde kullanılır. Işık çözelti numune içerisinde geçerek tüm yönlerde saçılır. Saçılan ışık foto-diyot yardımıyla sinyale dönüştürülür ve NTB (nefelometrik türbidite birimi; çözeltilerde süspansiyon halinde bulunan bir partikül tarafından saçılan ışığın ölçümü) olarak sonuç verir. Çözelti içerisinde askıda duran partikül miktarı arttıkça saçılan ışık miktarı artar ve doğal olarak NTB değeri artış gösterir. Bu çalışmada türbidite ölçümleri TB1 Turbidimetre ile yapılmıştır. Şekil 3.5’te türbidimetre ve referans numuneler gösterilmiştir.



Şekil 3.5 a) Türbidimetre, b) referans numuneler

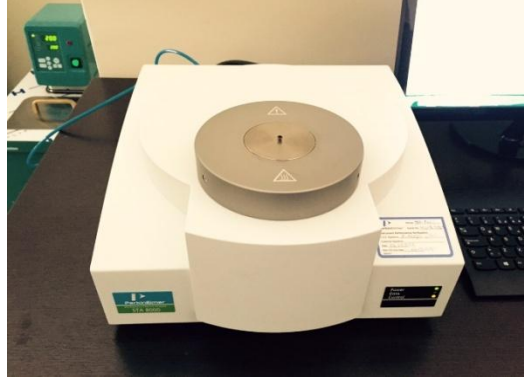
### 3.5.3 Viskozite Ölçümü

Hazırlanan çözeltilerin dinamik viskozite değerleri Bohlin CVO-50 reometre ile ölçülmüştür.

## 3.6 Karakterizasyon Yöntemleri

### 3.6.1 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analizler (TGA/DTA)

Termal analizler sıcaklık karşısında malzemenin uğradığı fiziksel değişimleri inceler. Termogravimetrik analizde numune kütlelerinde sıcaklığa bağlı değişim gözlemlenir. Sonuç olarak sıcaklığa bağlı kütle kaybı veya yüzde kayıp grafiği elde edilir. Diferansiyel termal analiz (DTA) ise deney numunesi ile referans numune arasındaki sıcaklık farkının sıcaklığa bağlı değişimini verir. Endotermik pikler aşağı yönlü (-) olurken ekzotermik pikler yukarı yönlü (+) gözlenir. Bu sayede numune hakkında sıcaklık karşısında uğradığı fiziksel değişim bilgileri faz dönüşümü, bozunma, ergime gibi bilgiler elde edilir. Bu çalışmada kurutulmuş jeller Perkin Elmer STA 8000 TGA/DTA cihazı ile oda sıcaklığı ile 900 °C arasında 10 °C/dakika hızla ısıtılarak analiz edilmiştir. Şekil 3.6'da TGA/DTA cihazı görülmektedir.



Şekil 3.6 TGA/DTA cihazı

### 3.6.2 Islatılabilirlik Ölçümleri

Yüzeysel ıslatılabilirlik çalışmaları video temelli ve bilgisayar kontrollü temas açısı ölçüm sistemi olan PHOENIX-300 Automatic ile yapılmış (İzmir Katip Çelebi Üniversitesi'nde) ve bilgisayar yazılımı ile değerlendirilmiştir. Zımparalanmış ve kumlanmış altlıkların ıslatma açısı ölçümleri saf su ve hazırlanan sol-jel çözeltileri ile ayrı ayrı yapılmıştır. ıslatma açısı ölçüm cihazı Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7 ıslatma açısı ölçüm cihazı

### 3.6.3 X-ışınları Kırınımı (XRD)

Isıl işlem sonrasında elde edilen numnelerin faz yapılarının belirlenmesi amacıyla X-ışınları Kırınımı Difraktometresi (XRD/Rigaku D/Max-2200/PC) kullanılmıştır. Ölçümler Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5406$  Å) ışınması, 4°/dakika tarama hızı ve 1,44 kW güç kullanılarak yapılmıştır. Şekil 3.8'de XRD cihazı görülmektedir.





Şekil 3.8 XRD cihazı

### 3.6.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçılım Spektrometresi (EDS)

Zımparalanmış ve kumlanmış Ti6Al4V altlıklara yapılan kaplamaların ısı işlem sonrası yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskopunda (SEM/Jeol-JSM 6060) incelenmiştir. SEM cihazına bağlı IXRF System-500 Enerji Saçılım Spektrometre (EDS) dedektörü ile kaplamalara ait alınan görüntülerin ilgili bölgelerdeki elemental analizleri yapılmış ve Ca/P oranları belirlenmiştir. SEM incelemesi için kaplama yapılmış numuneler, inceleme sırasında elektron şarjlanmasının önlenmesi amacıyla püskürtümlü kaplama cihazı (sputter coater) ile Au-Pd kaplanmıştır. Şekil 3.9'da sırasıyla a) püskürtümlü kaplama cihazı, b) SEM gösterilmiştir.



Şekil 3.9 a) Püskürtümlü kaplama cihazı b) SEM

### 3.6.5 Kaplama Kalınlığı Ölçümleri

Kaplama kalınlığı ölçümleri için kaplamalar cam altlığa yapılmıştır. Cam altlığın bir kısmı maskelenmiş ve daldırmalı kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Maskeleme

olan bölge kaplama işlemi sonrasında kaldırılmış ve sonuç olarak cam altlığın yüzeyinin bir kısmı kaplanırken bir kısmı kaplanmamıştır. Bu iki bölge arasındaki kalınlık farkı profilometre yardımı ile ölçülmüş ve kaplama kalınlığı belirlenmiştir. Kaplama kalınlığı 780  $\mu\text{m}$  ölçülmüştür.

### 3.6.6 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR cihazı 450-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığındaki kızılötesi ışığı kullanarak madde tayini yapabilmektedir. Yüzde geçirgenlik (%T), yüzde soğurma (%A), yüzde yansıtma (%R) değerlerine bağlı olarak maddenin karakteristik analiz pikleri elde edilmesi ve buna bağlı olarak numune içerisindeki madde hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlayabilmektedir. Belirli ölçüm hazırlıkları tamamlandıktan sonra maddenin tayini kolay ve kısa bir süre içerisinde yapılabilmektedir. Çalışmada FTIR testleri fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla Perkin Elmer Spectrum BX FTIR spektrometre ile 550-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyları arasında, 4  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlükte ölçümler yapılmıştır. Şekil 3.10'da FTIR cihazı görülmektedir.



Şekil 3.10 FTIR cihazı

## BÖLÜM DÖRT

### DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

#### 4.1 Altlıkların Karakterizasyonu

##### 4.1.1 Yüzey Pürüzlülüğü

Ti6Al4V altlıkların zımparalama ve kumlama sonrası yüzey pürüzlülük değerleri tablo 4.1’de verilmiştir.

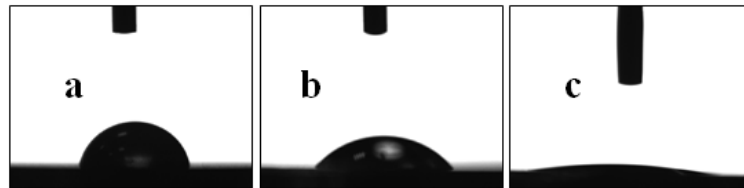
Tablo 4.1 Yüzey pürüzlülüğü değerleri

Yüzey Tipi	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rq ( $\mu\text{m}$ )	Rt ( $\mu\text{m}$ )	Rz ( $\mu\text{m}$ )
Zımparalanmış (2000 SiC)	0,083	0,113	1,77	1,01
Kumlanmış (100 $\mu\text{m}$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,78	1,01	8,29	6,51

Sonuçlara bakıldığında kumlama ile Ti6Al4V altlık numunelerin yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmektedir.

##### 4.1.2 İslatma Açısı Ölçümleri

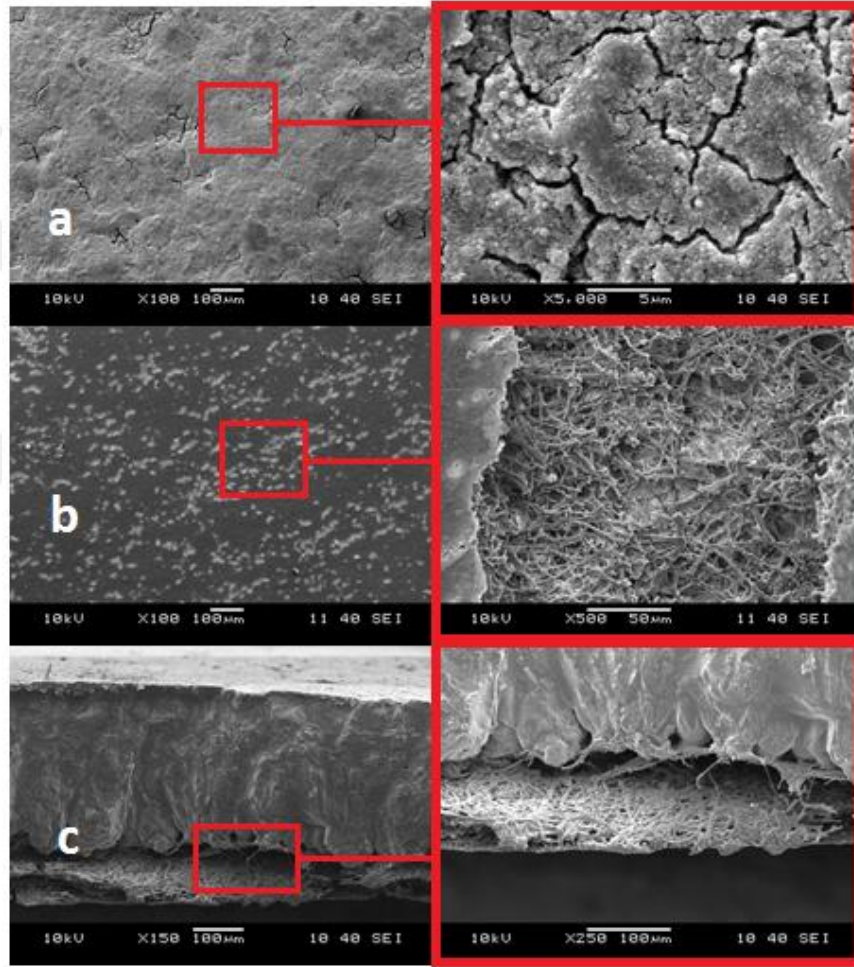
Kumlama işlemi ile altlıkların yüzey pürüzlülüğü değerleri artmış ve artan yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak ıslatma açısında düşüş görülmüştür. Bilindiği gibi ıslatma açısı azaldıkça ıslatılabilirlik artmaktadır. Şekil 4.1’de sırasıyla a) parlatılmış, b) zımparalanmış ve c) kumlama işlemi yapılmış numunelere ait ıslatma açısı fotoğrafları verilmiştir. İslatma açısı değerleri parlatılmış numune için 78,6°, zımparalanmış numune için 51,2° ve kumlanmış numune için 8,9° olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.1 a) Parlak, b) zımparalanmış, c) kumlanmış numunelerin ıslatma açısı ölçümleri

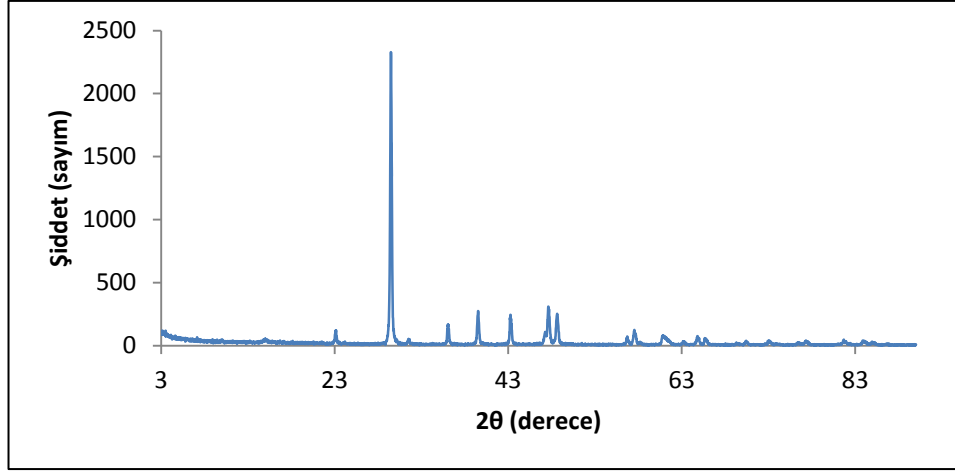
## 4.2 Kalsiyum Nitrat Sentezi

Çözelti hazırlanmadan önce yumurta kabuğundan kalsiyum nitrat üretimi amacıyla yapılan çalışmalar değerlendirilmiştir. İlk olarak yumurta kabuğunun yapısının anlaşılması amacıyla yumurta kabuğu zarından ayrılmadan önce SEM’de incelenmiştir. Şekil 4.2’de yumurta kabuğunun farklı büyütmelerde a) dış, b) iç ve c) kesit yapısı görülmektedir.



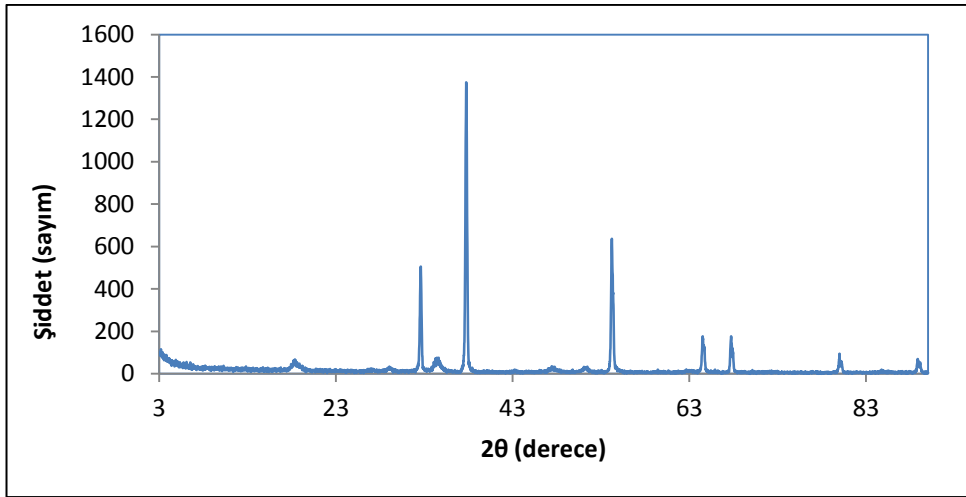
Şekil 4.2 Farklı büyütmelerde yumurta kabuğunun a) dış, b) iç, c) kesit görüntüleri

Şekil 4.2’de de görüldüğü gibi yumurta kabuğundan faydalanılması için zar kısmının ayrılması gerekmektedir. Zar kısmı manuel ayrıldıktan sonra yumurta kabukları havanda dövülerek XRD analizi yapılmıştır. XRD grafiği Şekil 4.3’te görülmektedir.



Şekil 4.3 Yumurta kabuğunun XRD analizi

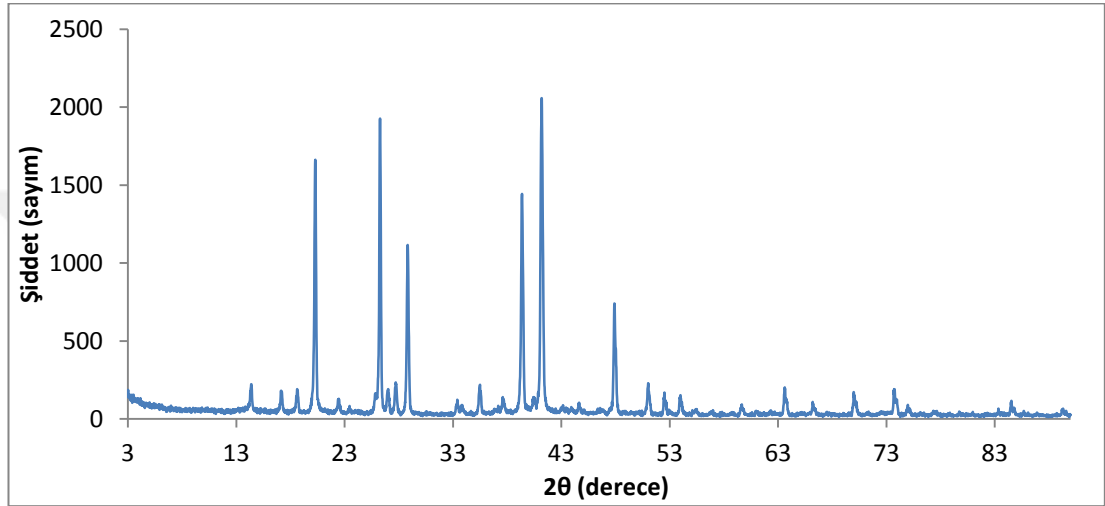
XRD grafiğinden de görüldüğü üzere yumurta kabuğuna ait bütün pikler kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) yapısını işaret etmektedir. Yumurta kabuğu oldukça kristalin ve saf kalsiyum karbonattan oluşmaktadır. Yumurta kabuğu yapısında bulunan protein ve diğer organik bileşenlerin yapıdan uzaklaştırılması amacıyla  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat uygulanan kalsinasyon işlemi sonrası elde edilen kalsiyum oksite ( $\text{CaO}$ ) ait XRD grafiği Şekil 4.4'te görülmektedir.



Şekil 4.4 Kalsinasyon sonrası yumurta kabuğunun XRD analizi

Şekil 4.4'ten de görülebileceği gibi kalsinasyon sonrası kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) kalsiyum oksite ( $\text{CaO}$ ) dönüşmüştür.

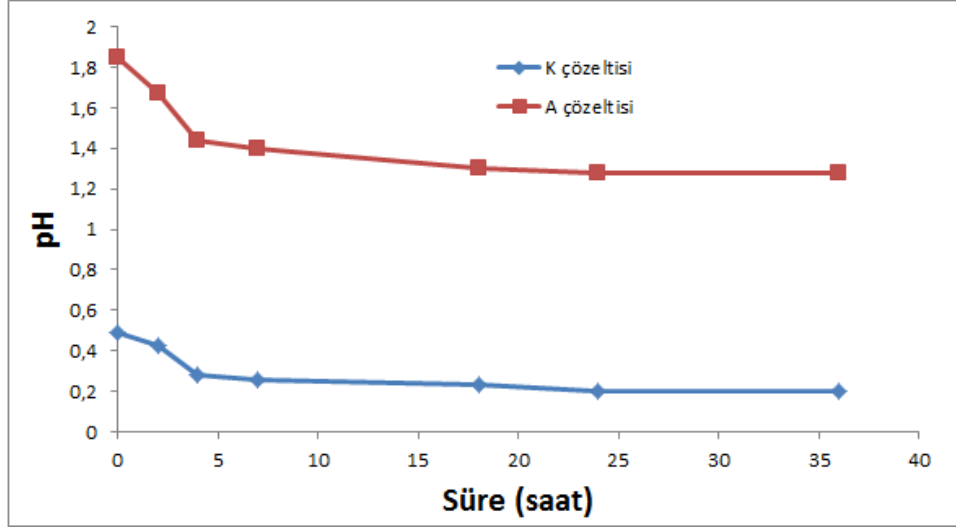
Nitrik asit ile reaksiyon sonrası oluşan çözelti kurutulmuştur ve faz yapısı Şekil 4.5'te görüldüğü gibi kalsiyum nitrattır ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ). Kalsiyum nitratin higroskopik davranışı nedeniyle, grafikte oluşan kalsiyum nitrat-hidrat yapısının, XRD analizi sırasında maddenin havadaki nemi bünyesine çekmesiyle oluştuğu düşünülmektedir. Bu nedenle kurutma sonrası elde edilen malzemeler desikatöre konularak vakum altında depolanmıştır.



Şekil 4.5 Üretilen kalsiyum nitrat

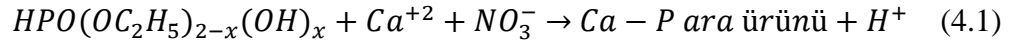
### 4.3 Çözelti Karakterizasyonu

Hazırlanan çözeltilerin pH değerleri K çözeltisi için 0,46 ve A çözeltisi için 1,85 olarak ölçülmüştür. 24 saat yaşlandırılmış çözeltilerin ise pH değerleri K çözeltisi için 0,20 ve A çözeltisi için 1,28 olarak ölçülmüştür. Yaşlandırma süresince pH değerlerindeki değişim Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6 K ve A çözeltisi için zamana bağlı pH değeri değişimi

Yaşlandırma süresince pH değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Bunun nedenini Liu ve ark. (2002)  $Ca^{+}$  iyonunun kondenzasyon reaksiyonu sırasında Ca-P ara ürününü oluştururken hidrolize olmuş fosfit çözeltisi ile etkileşerek  $H^{+}$  salımı yapması olarak açıklamıştır (Liu ve ark., 2001). Söz konusu reaksiyon aşağıda gösterilmektedir.



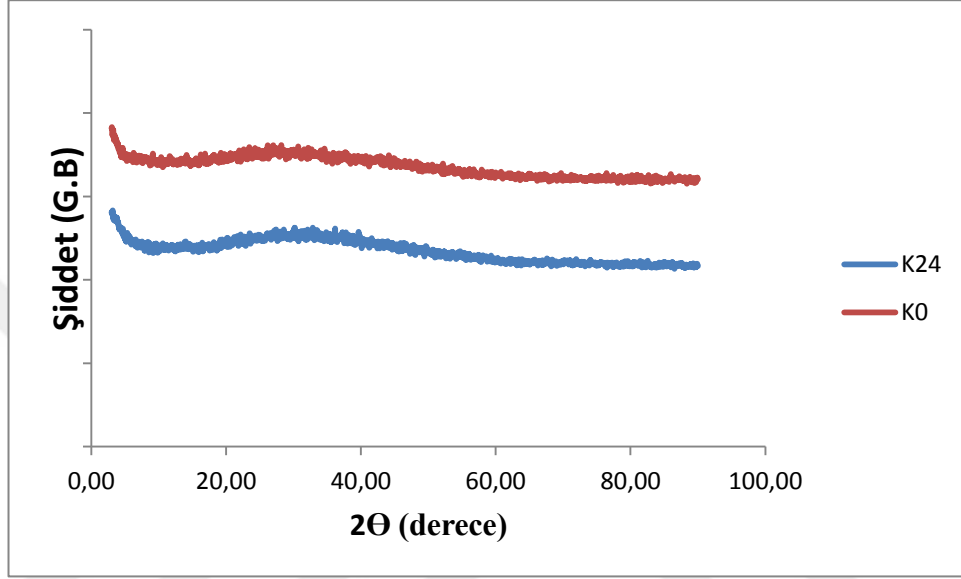
Türbidite ölçümlerine bakıldığında K çözeltisinin bulanıklık değeri 6,8 NTU iken A çözeltisinde bu değer 8,1 olarak ölçülmüştür. 24 saat sonunda tekrar ölçüm yapıldığında ise bu değerlerde kayda değer bir değişim olmadığı görülmüştür. Bu durum yaşlanma süresinden bağımsız olarak çözeltilerin şeffaf kaldığını göstermektedir. Bu sonuçlar Azem'in (2009) çalışmalarıyla örtüşmektedir (Azem ve Çakır, 2009).

Viskozite değerlerine bakıldığında ise başlangıç ve 24 saat sonundaki değerler bu süreç içerisinde viskozite değerlerinin artması, jelleşmenin gerçekleştiğini destekler niteliktedir. Başlangıç anında K0 ve A0 çözeltileri için viskozite değerleri sırasıyla  $1,97 \cdot 10^{-3}$  Pa.s ve  $2,55 \cdot 10^{-3}$  Pa.s iken, 24 saat sonrasında bu değerler K24 ve A24 çözeltileri için sırasıyla  $3,26 \cdot 10^{-3}$  Pa.s ve  $4,28 \cdot 10^{-3}$  Pa.s olarak ölçülmüştür.

## 4.4 Toz Karakterizasyonu

### 4.4.1 Yaşlandırma Süresinin Etkisi

K çözeltilerden elde edilen tozların yaşlandırma yapılmamış ve 24 saat yaşlandırılmış durumları için elde edilen XRD grafikleri Şekil 4.7’de görülmektedir.

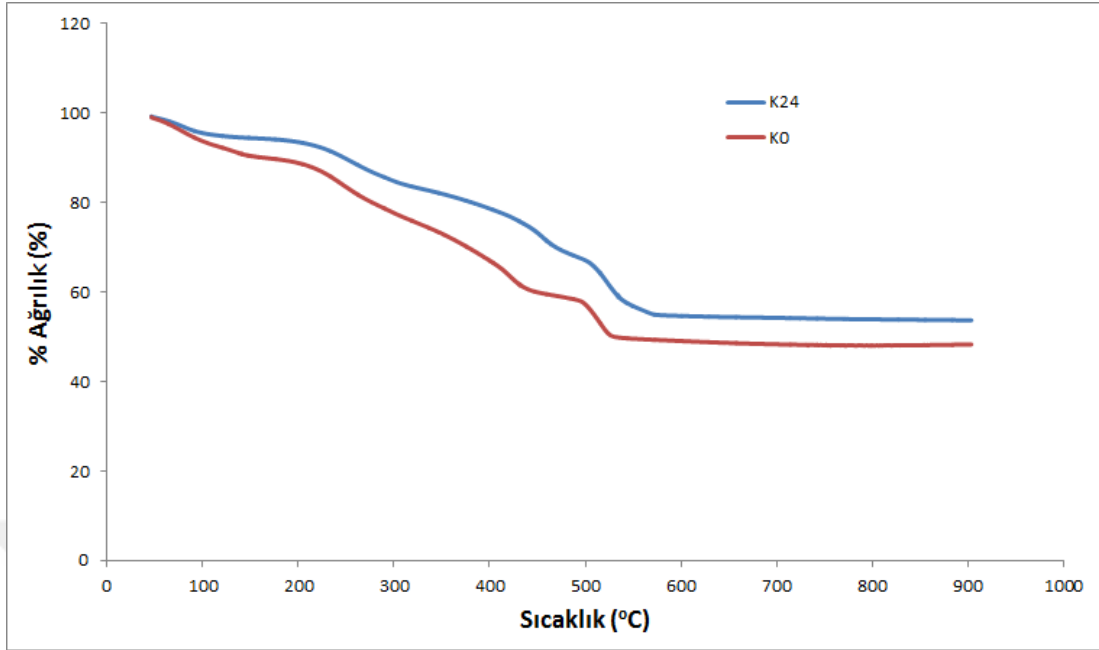


Şekil 4.7 A0 ve A24 çözeltilerinden elde edilen tozların XRD analizleri

Oda sıcaklığında yaşlandırma süresinden bağımsız olarak her iki çözeltiden elde edilen tozların amorf olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar ışığında sol-jel prosesinin başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir.

Tozların sıcaklığa bağlı davranışlarını gözlemlemek ve faz oluşum sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla uygulanan TGA ve DTA sonuçları sırasıyla Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da K0 ve K24 çözeltilerinden elde edilen tozlar için gösterilmiştir. Toplam ağırlık kaybının K0 ve K24 çözeltilerinden elde edilen tozlar için sırasıyla %51,8 ve %46,4 olduğu belirlenmiştir. K0 çözeltisinden elde edilen toz tüm işlem süresince K24 çözeltisinden %5,4 daha fazla ağırlık kaybetmiştir. TGA grafiğine bakıldığında her iki çözelti için de çok aşamalı ağırlık kayıpları meydana geldiği görülmektedir. K0 ve K24 çözeltileri için ağırlık kayıpları sırasıyla 1. aşamada (30 °C-150°C) % 9,6 ve % 6,6, 2. aşamada (150 °C-300 °C) % 12,8 ve % 9,7, 3. aşamada (300 °C-440 °C) % 17 ve % 10, 4. aşamada (440 °C-530 °C) % 11,2 ve % 18 olarak ölçülmüştür.

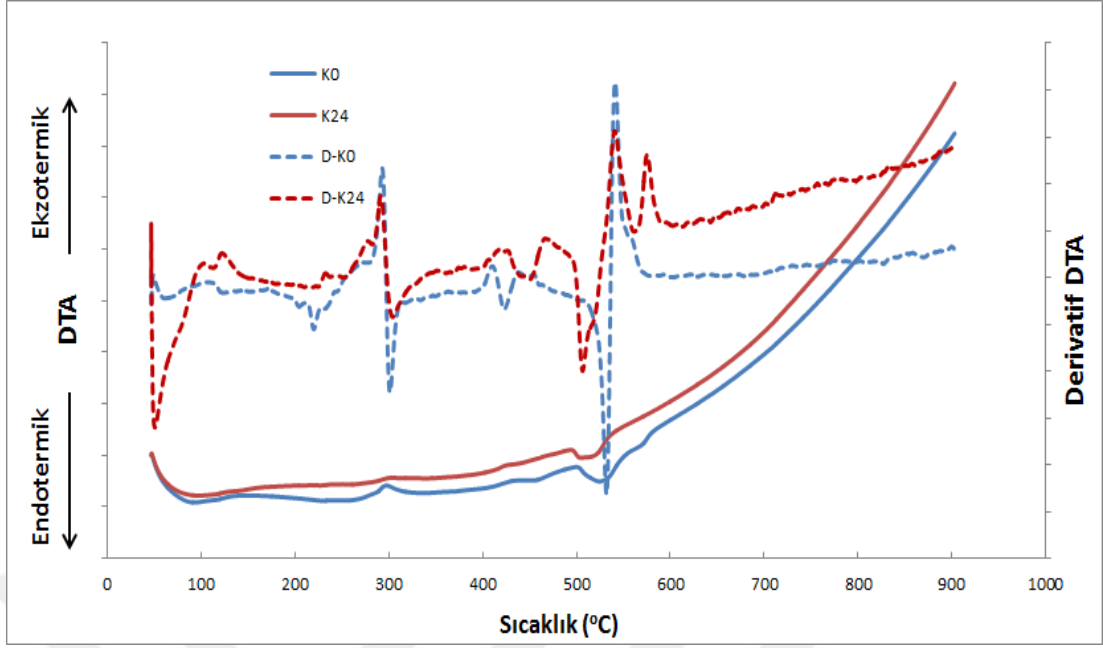




Şekil 4.8 KO ve K24 çözeltilerinden elde edilen tozların TGA grafiği

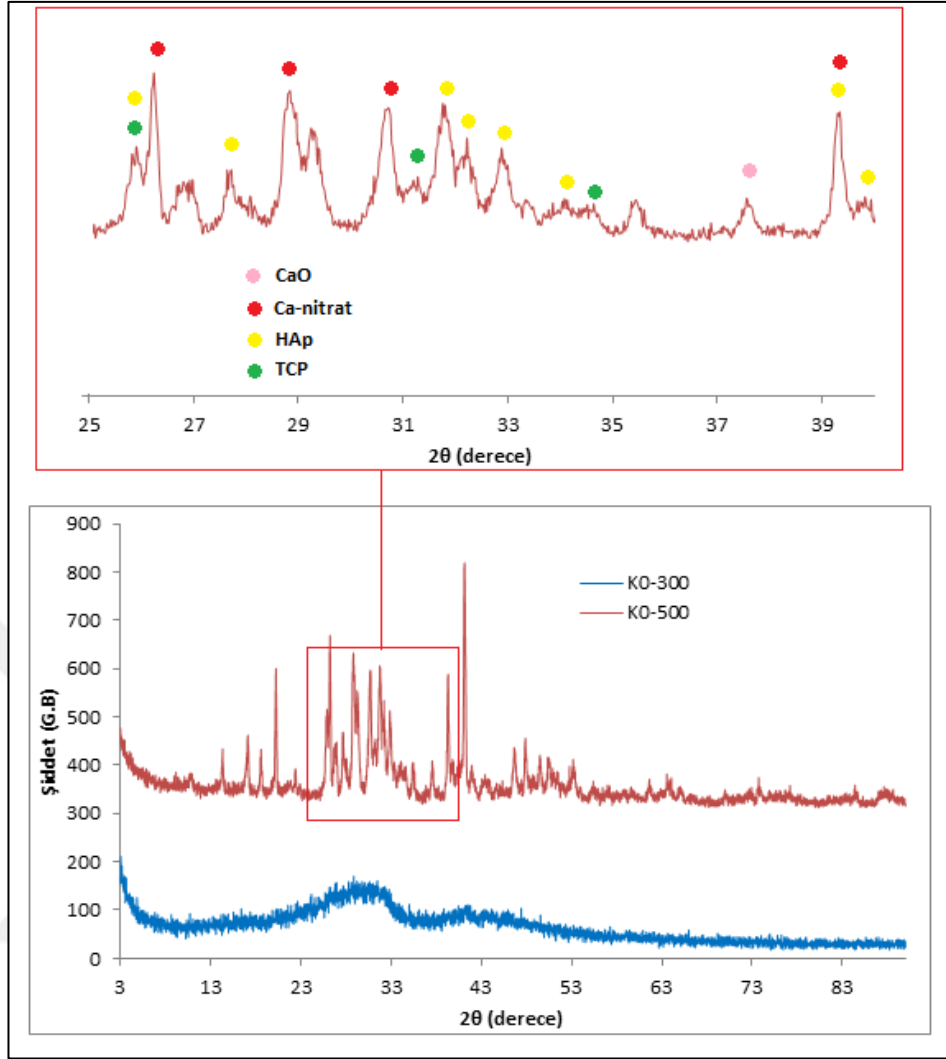
Toplam ağırlık kaybı sonuçları Liu ve ark. (2002) yaptığı çalışmayla örtüşmektedir. Çalışmada yaşlandırma süresi 0,5 saat olan çözeltilerden elde edilen tozlar benzer şekilde 16 saat yaşlandırılan çözeltilerden elde edilen tozdan daha fazla ağırlık kaybına uğradığı belirtilmiştir (Liu ve ark., 2002).

DTA sonuçlarına bakıldığında (Şekil 4.9) 100 °C civarında oluşan endotermik pikin yapıdaki fiziksel suyun uzaklaşması, 230 °C'deki endotermik pikin yapıdaki kimyasal bağlı suyun uzaklaşması ve 300 °C'deki ekzotermik pikin organik bileşenlerin uzaklaşması, 430 °C'deki küçük ekzotermik piklerin HAp kristallenmesini (Bogdanoviciene, Tõnsuaadu, Mikli, Grigoraviciute-Puroniene, Beganskiene ve Kareiva, 2010), 500 °C -530 °C'deki piklerin ise kimyasal bileşimdeki karbonatlı bileşiklerin bozunması ile ortaya çıkan CO<sub>2</sub> oluşumu nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir (Liu ve ark., 2002).



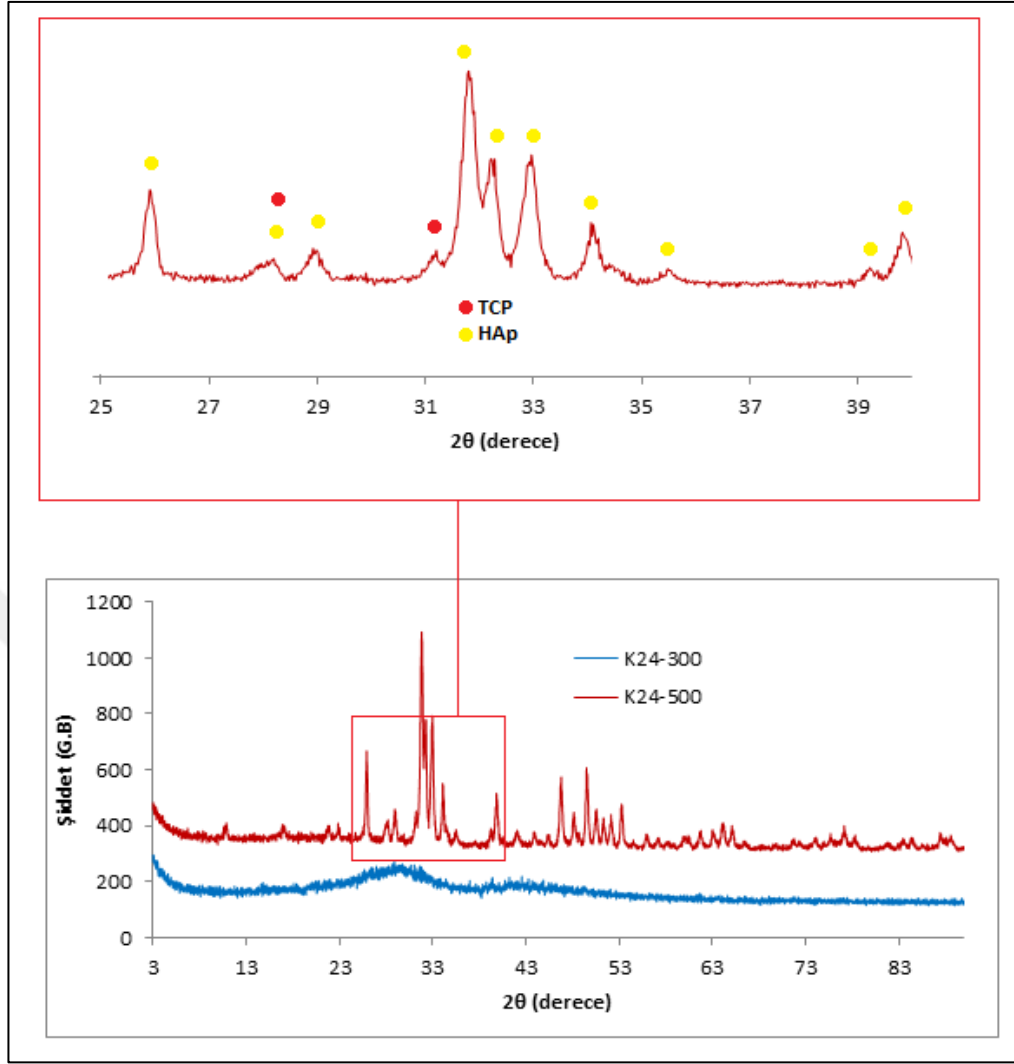
Şekil 4.9 K0 ve K24 çözeltilerinden elde edilen tozların DTA grafiği

Şekil 4.10'da K0 çözeltisi için, Şekil 4.11'da K24 çözeltisi için 300 °C ve 500 °C'de 1 saat ısıtılma sonrası elde edilen XRD grafikleri gösterilmiştir. 300 °C'de her iki çözelti de amorf karakter sergilerken 500 °C'de 1 saat ısıtılma sonrası K24 numunesinde HAp ve TCP fazı oluştuğu görülürken K0 çözeltisinde HAp ve trikalsiyum fosfat fazı yanında kalsiyum oksit, kalsiyum nitrat gibi safsızlıklar da oluştuğu görülmektedir.



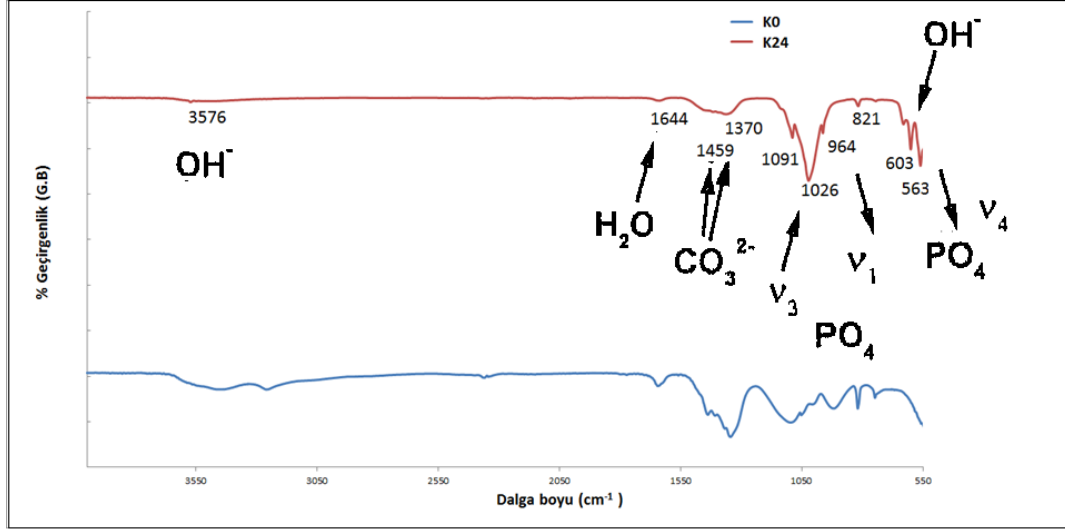
Şekil 4.10 K0 çözeltisinin 300 °C ve 500 °C’de elde edilen XRD grafikleri

Yaşlandırma süresinde reaksiyonların gerçekleşmesi için yeterli süre tanınmadığından safsızlıkların ortaya çıktığı söylenebilir. Bu sonuçlar Liu ve ark. (2002) çalışmalarının sonuçlarıyla örtüşmektedir. Yaşlandırma yapılmayan çözeltilerde kalsiyum oksit, kalsiyum nitrat, kalsiyum pirofosfat gibi safsızlıklara rastlanmıştır (Liu ve ark., 2002).



Şekil 4.11 K24 çözeltisinin 300 °C ve 500 °C’de elde edilen XRD grafikleri

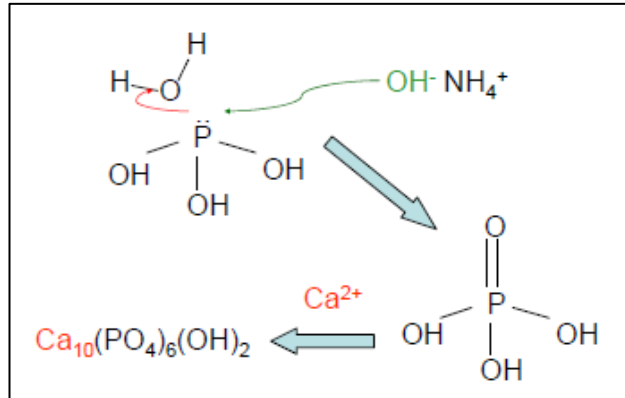
K0 ve K24 çözeltilerinden elde edilen numunelerin FTIR sonuçları Şekil 4.12’de görülmektedir. Grafikte de görüldüğü gibi K24 numunesi için pikler  $563$  ve  $603\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler  $\text{PO}_4^{-3}$  grubunun eğilme titreşiminden ve  $\text{OH}^-$  grubundan,  $964$ - $1026$ - $1091\text{ cm}^{-1}$ ’deki piklerin  $\text{PO}_4^{-3}$  gerilme titreşiminden,  $1370$  ve  $1459\text{ cm}^{-1}$ ’deki geniş pikin ve  $821\text{ cm}^{-1}$ ’deki piklerin karbonatlardan ve su içeriğinden,  $3576\text{ cm}^{-1}$  pikinin ise  $\text{OH}^-$  gerilme titreşiminden kaynaklandığı literatürde belirtilmiştir (Mujahid, Sarfraz ve Amin, 2015). K0 çözeltisinde karakteristik HAp pikleri net olarak görülmemektedir. Ayrıca karbonatlardan kaynaklı piklerin K0 çözeltisinde daha baskın olduğu görülmektedir.  $3100$  ve  $3500\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikler ise yapıdaki fiziksel su ve  $\text{OH}^-$  gruplarından kaynaklanırken bu pikler daha belirgin hale gelmiştir.



Şekil 4.12 K0 ve K24 çözeltilerinin FTIR grafiği

#### 4.4.2 Katalizör Etkisi

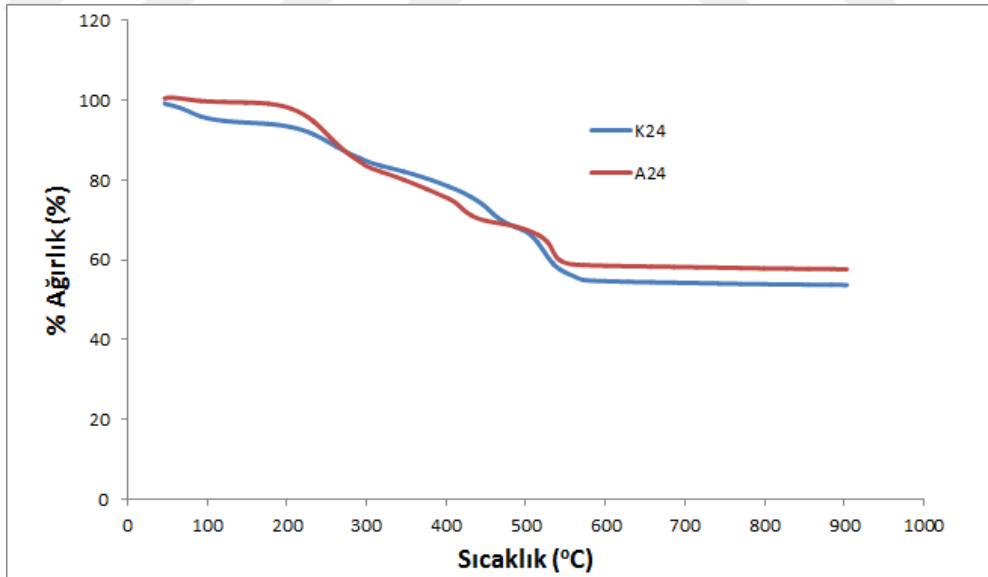
Bu çalışmada katalizör olarak amonyak çözeltisi kullanılmıştır. Amonyak çözeltisinin kataliz özelliği şu şekilde açıklanabilir; amonyak çözeltisinden kaynaklanan  $\text{OH}^-$  iyonları hidrolize olmuş tri-etilfosfit çözeltisi ile etkileşime girerek tri-etilfosfiti daha reaktif hale getirir ve  $\text{Ca}^{+2}$  iyonlarıyla meydana gelecek reaksiyonu hızlandırır. Çözeltide katalizör bulunmaması halinde de bu reaksiyon gerçekleşecektir fakat bu durumda reaksiyon ya tamamlanmaz ya da çok yavaş bir şekilde ilerler (Tredwin, 2009). Şekil 4.13'te amonyak çözeltisinin katalizör etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.13 Amonyak çözeltisinin katalizör etkisi

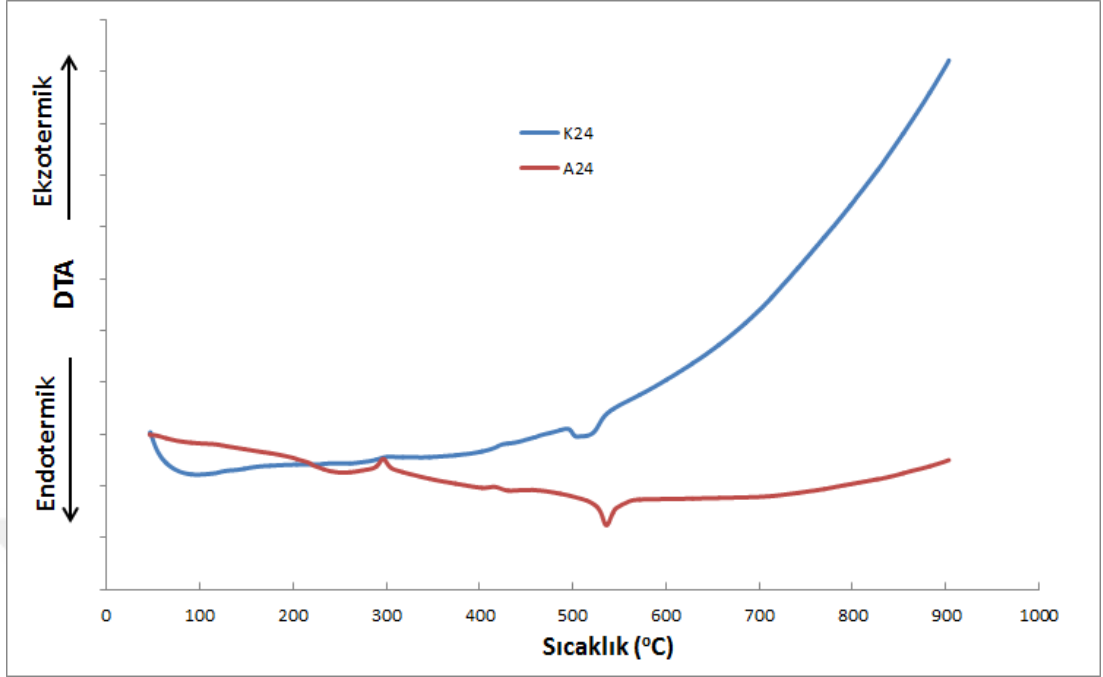
Sol-jel yöntemi ile HAp sentezinde kalsiyum ve fosfor girdilerinin moleküler düzeyde karışır. Kalsiyum ve fosfor girdilerinin yavaş şekilde reaksiyonu jelleşme açısından önemlidir. Literatürde kabul edilebilir bir ürün için 24 saat veya daha fazla süre ile yaşlandırma yapılması gerektiğinden bahsedilmektedir. Literatürde çözelti pH değerinin çeşitli asit veya baz katalizörlerle değiştirilerek jelleşme ve kondenzasyon reaksiyonlarının hızlanması veya yavaşlatılması araştırılmıştır (Beganskiene, Dudko, Sirutkaitis ve Giraitis, 2003). Bu çalışmada bazik katalizörün son ürün özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla amonyak çözeltisi kullanılmıştır.

A24 ve K24 çözeltilerinin TGA sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.14'te verilmiştir. A24 çözeltisi için ağırlık kayıpları sırasıyla 1. aşamada (30 °C-150°C) % 0,6, 2. aşamada (150 °C-300 °C) % 16,9, 3. aşamada (300 °C-440 °C) % 12,3 ve 4. aşamada (440 °C-530 °C) % 11,2. A24 çözeltisinde süreç boyunca meydana gelen ağırlık kaybı daha azdır. Her iki çözelti için de yaklaşık olarak 550 °C sonrasında ağırlık kaybı gözlenmemiştir.



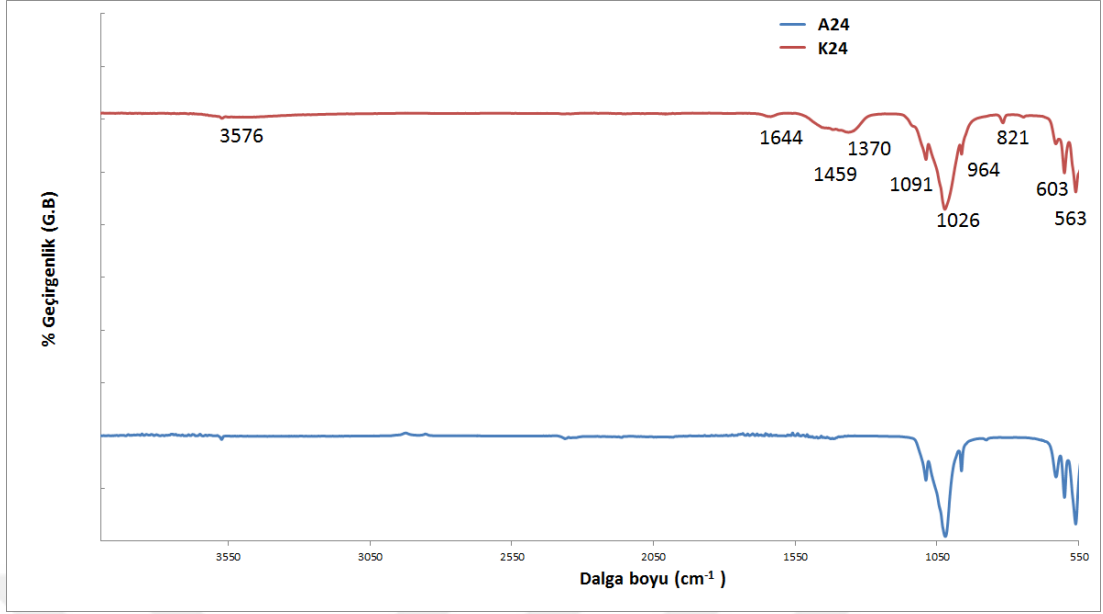
Şekil 4.14 A24 ve K24 çözeltilerinden elde edilen tozların TGA grafiği

K24 ve A24 çözeltilerinin DTA sonuçları Şekil 4.15'te gösterilmiştir. DTA sonuçları da TGA sonuçları ile uyum içerisinde olup kristallenme sıcaklığında önemli bir değişim görülmemiştir.



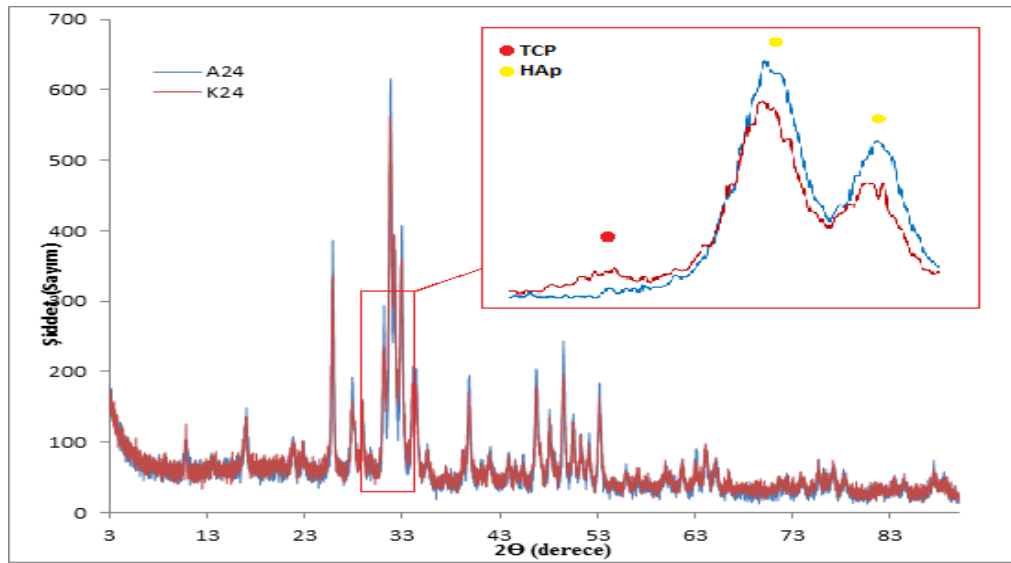
Şekil 4.15 A24 ve K24 çözeltilerinden elde edilen tozların DTA grafiği

A24 ve K24 çözeltilerinin FTIR sonuçları Şekil 4.16'da verilmiştir. FTIR sonuçları incelendiğinde K24 ve A24 çözeltileri için pikler benzer konumdadır. P-O yapısından kaynaklı karakteristik pikler daha belirgin ve keskin hale gelirken karbonatlardan kaynaklı pikler kaybolmuştur. Bu durum azalan safsızlık fazları nedeniyle ortaya çıkmış olabilir.



Şekil 4.16 A24 ve K24 çözeltilerinden elde edilen tozların FTIR grafiği

Şekil 4.17’te A24 ve K24 çözeltilerinden elde edilen 500 °C’de 1 saat süreyle ısıtılmış numunelerin XRD grafikleri görülmektedir. Grafikten de görülebildiği gibi amonyak ilavesi ile TCP fazını işaret eden pik şiddeti oldukça azalmıştır. Bu durum TCP faz miktarının azalması olarak yorumlanabilir. Ayrıca TCP faz miktarları Jade XRD yazılımı ile Rietveld metodu kullanılarak hesaplanmıştır ve sonuçlar TCP faz miktarının % 15,8’den % 4,3’e düştüğünü göstermiştir.

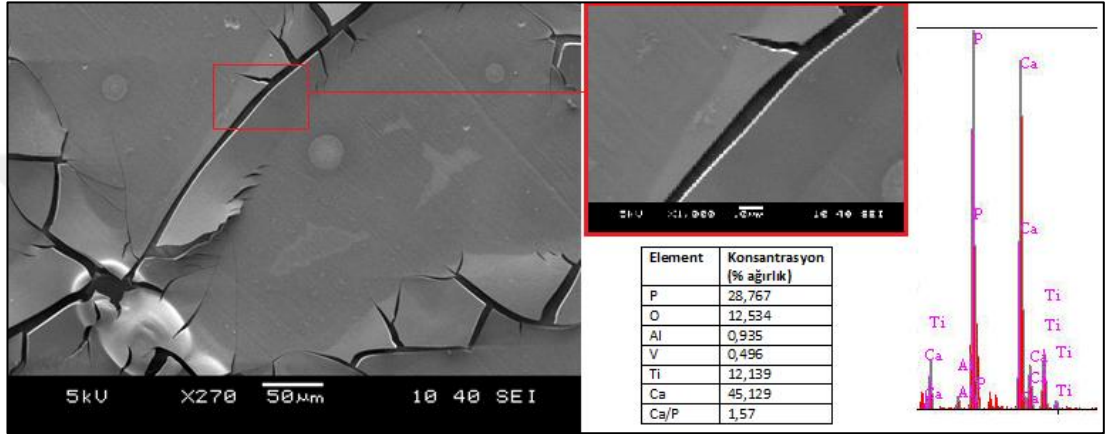


Şekil 4.17 K24 ve A25 çözeltilerinden 500 °C’de ısıtılmış numunelerin XRD grafikleri



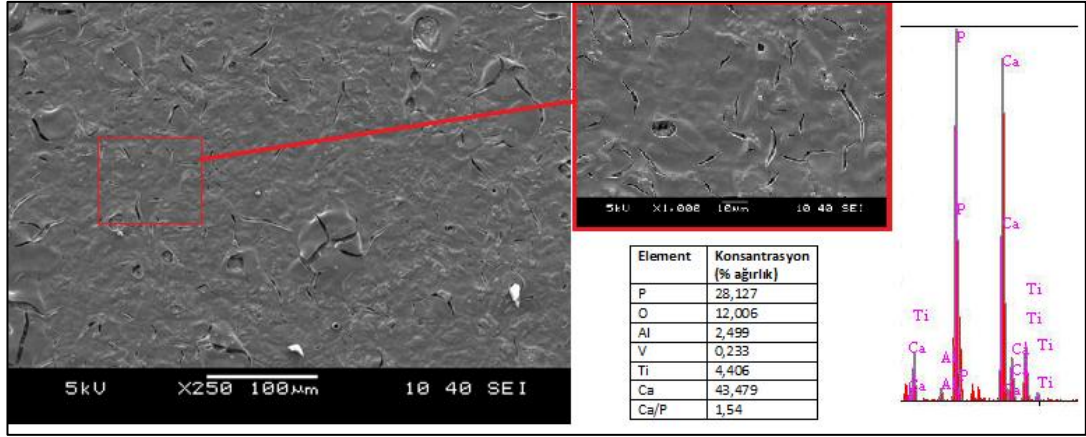
#### 4.5 Kaplama Karakterizasyonu

A24 ve K24 çözeltilerinden elde edilen, 500 °C’de 1 saat ısıtılma tabi tutulmuş kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 4.18’de K24 çözeltisi zımparalanmış yüzeye kaplama, Şekil 4.19’da K24 çözeltisi için kumlanmış yüzeye kaplama, Şekil 4.20’de A24 çözeltisi için zımparalanmış yüzeye kaplama ve Şekil 4.21’de A24 çözeltisi için kumlanmış yüzeye kaplama olarak gösterilmiştir.



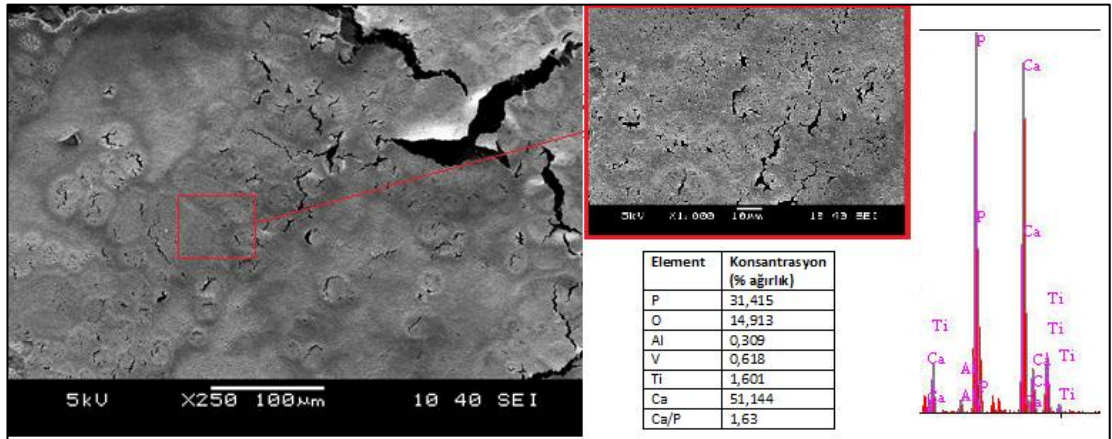
Şekil 4.18 K24 çözeltisinden elde edilen kaplama görüntüsü (Zımparalanmış altlık üzerine)

Görüldüğü gibi amonyak katkısı içermeyen K24 çözeltisinden elde edilen kaplamalar plaka görünümündedir ve genel olarak çatlaklı yapıdadır. Altlığa uygulanan kumlama işlemi ile kaplama morfolojisi farklılık göstermiştir. Kumlama işlemi ile her iki çözelti için de (A24 ve K24) kaplama morfolojisinin daha az çatlak içerdiği ve daha homojen bir görünüme kavuştuğu söylenebilir. Kumlama işlemi ile artan ıslatılabilirlik, çözeltinin kurutma aşamasında altlık ile daha iyi bir uyum yakalamasını sağlayarak jelin büzülmesi sırasında çatlak oluşumunu engellemiş olabilir.



Şekil 4.19 K24 çözeltisinden elde edilen kaplama görüntüsü (Kumlanmış altlık üzerine)

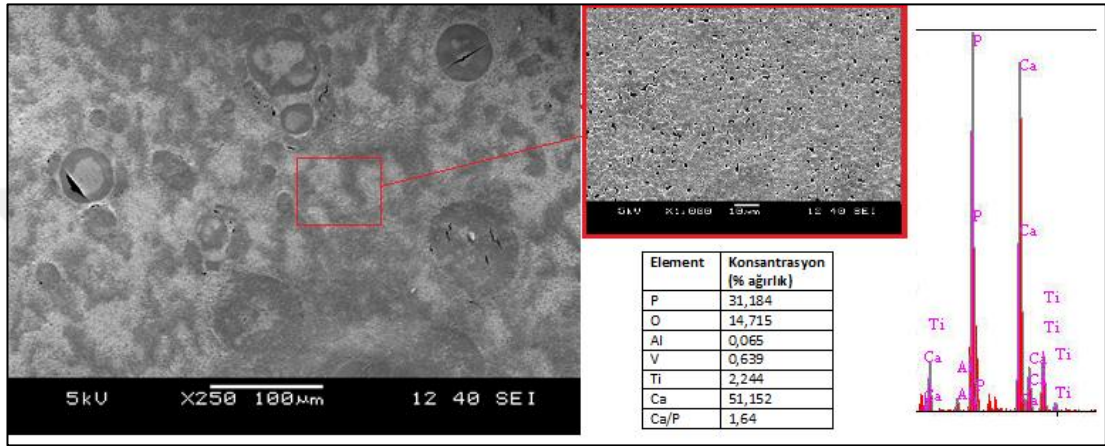
Amonyak katkısı durumunda ise kaplama gözenekli bir yapı halini almıştır. Bunun nedeni bazik katalizör kullanımı olarak yorumlanabilir. Asidik katalizörler genel olarak lineer dallanmış yapı oluşumuna neden olurken bazik katalizörlerin daha çok birbirleriyle temas halinde partikül yapısı sergileyen oluşumlara neden olduğu düşünülmektedir (Brinker ve Scherer 1989). Ayrıca gözenekli yapı oluşumuyla jelin büzülme sırasında meydana gelen çatlak sorunu özellikle kumlanmış numunede görülmemektedir. Gözenekli yapı kaplamanın mekanik özelliklerini düşürecek olsa da yüksek yüzey alanı ve gözenek yapısı nedeniyle hücre ve doku gelişimini geliştirecektir.



Şekil 4.20 A24 çözeltisinden elde edilen kaplama görüntüsü (Zımparalanmış altlık üzerine)

EDS sonuçları göz önüne alındığında K24 ve A24 çözeltileri için Ca/P oranları ortalama olarak sırasıyla 1,55 ve 1,63 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar XRD sonuçları ile de tutarlılık içerisindedir. K24 çözeltisinden elde edilen XRD sonuçları

yapıda HAp fazı yanında TCP fazının da bulunduğunu göstermiştir. Bilindiği gibi Ca/P oranı 1,67'den düşük olduğu durumlarda yapıda TCP fazını da içeren safsızlıkların oluştuğu literatürde belirtilmiştir. Amonyak ilavesi ile A24 çözeltisinden elde edilen sonuçlar ise yapıdaki TCP fazının miktarsal olarak azaldığını göstermiştir. Bu sonuç EDS verilerine göre amonyak ilavesiyle 1,67'ye yaklaşan Ca/P oranı ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.21 A24 çözeltisinden elde edilen kaplama görüntüsü (Kumlanmış altlık üzerine)

## BÖLÜM BEŞ

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

#### 5.1 Genel Sonuçlar

Bu çalışma ile yumurta kabuğu atıkları kullanılarak sol-jel yöntemi ile HAp üretimi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yumurta kabuğu atıklarının kalsiyum esaslı başlangıç malzemesi olarak kullanılması ile hazırlanan çözelti, Ti6Al4V altlıklar üzerine kaplama olarak uygulanmıştır. Kumlama ve zımparalama işlemleri ile yüzey pürüzlülüğünün arttığı ve artan yüzey pürüzlülüğünün ıslatılabilirliği iyileştirdiği görülmüştür. Bu çalışmada en iyi ıslatma 8,9° ile kumlama işlemi sonucunda elde edilmiştir.

Yaşlandırma süresinin faz oluşumu üzerindeki etkisi ile ilgili sonuçlar göz önüne alındığında, yaşlandırma süresinin faz oluşumu için büyük önem taşıdığı görülmektedir. Yapılan yaşlandırma işlemi ile HAp fazının beraberinde ortaya çıkan kalsiyum oksit, tri kalsiyum fosfat gibi safsızlıkların oluşumunun engellendiği tespit edilmiştir.

TGA ve DTA sonuçları ışığında 300 °C de ısıl işlem sonrası malzemenin amorf olduğu ve HAp fazı kristallenme sıcaklığının 430 °C olduğu görülmüştür ve bu sonuçlar XRD çalışmalarıyla desteklenmiştir. Bu sıcaklığın üzerinde malzemelerde kayda değer bir ağırlık değişimi gözlenmemiştir.

Çözeltinin pH değeri ile elde edilen toz yapısı arasındaki ilişki ele alındığında; bazik katalizör kullanımının son ürün faz yapısı üzerinde olumlu etki yarattığını, oluşan safsızlıkların azalmasına neden olduğunu göstermiştir.

Altlığa uygulanan yüzey işlemleri açısından sonuçlar değerlendirildiğinde, kumlama işlemi ile kaplamalarda çatlak oluşumunun azaldığı görülmüştür. Çözelti pH değeri arttırılmasıyla ise kaplamalarda gözenekli yapının oluştuğu görülmüştür.

## 5.2 Öneriler

Bu çalışmada yumurta kabuğunun zarından ayrılması manuel olarak yapılmıştır. Bu çalışma ile yumurta kabuğunun şeffaf çözelti şeklinde hazırlanarak kaplama uygulamasının yapılabilirliği kanıtlanmıştır. Fakat çalışmanın endüstriyel boyutlara taşınması için zar- kabuk ayrımının sürekli ve hızlı yapılabilmesi gerekmektedir. Bu nedenle ayırım işleminde bilyalı değirmenlerde kabuğun öğütülmesinden sonra flotasyon (DAF: dissolved air flotation) ile ayırım sağlanabilir. Yumurta kabuğunun kalsiyum karbonat yönünden zengin kısmının yoğunluğu, zar kısmın yoğunluğundan daha fazladır. Böylece öğütme ile mekanik zayıflatma yapılırken, flotasyon ile ayırım tamamlanabilir. Yoğunluğu yüksek olan kısım yüzdürme haznesinde dibe doğru çökerken, çözeltiden geçirilen hava kabarcıkları yoğunluğu düşük olan zar kısmının sıvı yüzeyine çıkmasını sağlayabilir.

Ayrıca yumurta kabuğundan üretilen hidroksiapatitin biyolojik uyumu hücre kültürü veya yapay vücut sıvısı çalışmalarıyla test edilebilir.

Kaplamanın mekanik özellikleri incelenerek altlık-kaplama arasındaki bağ mukavemeti belirlenip, çeşitli katkılarla arayüzey çalışmaları yapılabilir.

## KAYNAKLAR

- Abidi, S. S. A. ve Murtaza, Q. (2014). Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite powder using wet chemical precipitation reaction. *Journal of Materials Science and Technology*, 30(4), 307-310.
- Albrektsson, T. ve Johansson, C. (2001). Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration. *European Spine Journal*, 10(2), 96-101.
- Arkin, V. H., Lakhera, M., Manjubala, I. ve Kumar, U. N. (2015). Solid state synthesis and characterization of calcium phosphate for biomedical application. *International Journal of ChemTech Research*, 8(6), 264-267
- ASTM (2000). *Annual book of ASTM standards*. West Conshohocken, PA: ASTM
- Azem, N. F. (2008). *Production of hydroxyapatite coating by sol-gel technique on 316l stainless steel and its corrosion properties*. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir
- Azem, F. A. ve Cakir, A. (2009). Synthesis of HAP coating on galvanostatically treated stainless steel substrates by sol–gel method. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 51(2), 190-197.
- Barakat, N. A., Khil, M. S., Omran, A. M., Sheikh, F. A. ve Kim, H. Y. (2009). Extraction of pure natural hydroxyapatite from the bovine bones bio waste by three different methods. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(7), 3408-3415.
- Beganskiene, A., Dudko, O., Sirutkaitis, R. ve Giraitis, R. (2003). Water based sol-gel synthesis of hydroxyapatite. *Materials Science*, 9 (4), 383-86.

- Billotte, W. G. (2003). Ceramic biomaterials. Joseph, D. B. (Ed.), *The biomedical engineering handbook*, (2. Baskı). CRC Press LLC, Boca Raton, FL, 38-39.
- Blunt, L., Bills, P., Jiang, X., Hardaker, C. ve Chakrabarty, G. (2009). The role of tribology and metrology in the latest development of bio-materials. *Wear*, 266 (3-4), 424–431.
- Bogdanoviciene, I., Tõnsuaadu, K., Mikli, V., Grigoraviciute-Puroniene, I., Beganskiene, A. ve Kareiva, A. (2010). pH impact on the sol-gel preparation of calcium hydroxyapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , using a novel complexing agent, DCTA. *Central European Journal of Chemistry*, 8(6), 1323-1330.
- Breme, J. ve Biehl, V. (1998). Metallic Biomaterials. J. Black ve G. Hastings (Ed.), *Handbook of biomaterial properties* içinde (135-213). London: Chapman & Hall.
- Brinker, C. J., ve Scherer, G. W. (1989). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* (1. Baskı) içinde (145). San Diego: Academic press.
- Cameron, S., Chai, Gross, K. A. ve Ben-Nissan, B. (1998). Critical ageing of hydroxyapatite sol-gel solutions. *Biomaterials*, 19, 2291-2296.
- Geesink, R. G. T. (1990). Hydroxyapatite-coated to total hip prostheses. *Clinical Orthopedics and Related Research*, 261, 39-58.
- Ghosh, S. K., Roy, S. K., Kundu, B., Datta, S. ve Basu, D. (2011). Synthesis of nano-sized hydroxyapatite powders through solution combustion route under different reaction conditions. *Materials Science and Engineering: B*, 176(1), 14-21.
- Griffith, L. G. (2000). Polymeric biomaterials. *Acta Materialia*, 48(1), 263-277.
- Gür, A. K. ve Taşkın, M. (2004). Metalik biyomalzemeler ve biyouyum. *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları Dergisi*, 2, 107-114.

- Güven, Ş. Y. (2010). Ortopedik malzemelerin biyouyumlulukları ve mekanik özelliklerine göre seçimi. 2. *Ulusal Tasarım İmalat ve Analiz Kongresi*. Balıkesir.
- Güven, Ş. Y. (2014). Biyouyumluluk ve biyomalzemelerin seçimi. *SDÜ Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 2(3), 303-311.
- Hench L. L. ve West J. K. (1996). Biological applications of bioactive glasses. *Life Chemistry Reports*, 13, 187-241.
- Itatani, K., Tsugawa, T., Umeda, T., Musha, Y., Davies, I. J. ve Koda, S. (2010). Preparation of submicrometer-sized porous spherical hydroxyapatite agglomerates by ultrasonic spray pyrolysis technique. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 118(1378), 462-466.
- Jarcho, M. (1981). Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics. *Clinical Orthopedics and Related Research*, 157, 259-278.
- Kaya, A. (2011). *Physical and electrochemical characterization of co-deposited TiO<sub>2</sub> and MgO layer on Ti6Al4V by micro arc oxidation (MAO)*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Kong, L. B., Ma, J. ve Boey, F. (2002). Nanosized hydroxyapatite powders derived from coprecipitation process. *Journal of Materials Science*, 37(6), 1131-1134.
- Kükürtçü, B. (2015). *Biyoaktif cam ve cam-seramik malzemelerin üretimi ve yapay vücut sıvısı içerisindeki davranımlarının incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Leea, I. U., Kim, H. ve Kim, S. (2000). Studies on calcium phosphate coatings. *Surface and Coatings Technology*, 131, 181-186.



- Liu, D. M., Troczynski, T. ve Tseng, W. J. (2001). Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development. *Biomaterials*, 22, 1721-1730.
- Liu, D. M., Yang, Q. ve Troczynski, T. (2002). Sol-gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. *Biomaterials*, 23, 691–698.
- Mont, M. A. ve Hungerford, D. S. (1997). Proximally coated ingrowth prostheses: a review. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 344, 139-149.
- Mujahid, M., Sarfraz, S. ve Amin, S. (2015). On the formation of hydroxyapatite nano crystals prepared using cationic surfactant. *Materials Research*, 18(3), 468-472.
- Nasiri-Tabrizi, B., Honarmandi, P., Ebrahimi-Kahrizsangi, R. ve Honarmandi, P. (2009). Synthesis of nanosize single-crystal hydroxyapatite via mechanochemical method. *Materials Letters*, 63(5), 543-546.
- Ooi, C. Y., Hamdi, M. ve Ramesh, S. (2007). Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone. *Ceramics International*, 33(7), 1171-1177.
- Oliveira, D. A., Benelli, P. ve Amante, E. R. (2013). A literature review on adding value to solid residues: egg shells. *Journal of Cleaner Production*, 46, 42-47.
- Park, J.B. ve Kon Kim, Y. (2000). Metallic biomaterials. Joseph, D. B. (Ed.), *The Biomedical engineering handbook*, (2. Baskı). CRC Press LLC, Boca Raton, FL, 37-38
- Park, J. ve Lakes, R.S. (2007). *Biomaterials an introduction* (3. Baskı). New York: Springer Science Business Media
- Pasinli, A. (2004). Biyomedikal uygulamalarda kullanılan biyomalzemeler. *Makine teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4, 25-34.

- Pierre, A. C. (1998). *Introduction to sol-gel processing* (1. Baskı). New York: Springer Science Business Media.
- Pramanik, S., Agarwal, A. K., Rai, K. N. ve Garg, A. (2007). Development of high strength hydroxyapatite by solid-state-sintering process. *Ceramics International*, 33(3), 419-426.
- Ratner, B. D. (2012). A history of biomaterials. Ratner B.D, Hoffman A.S, Schoen, F. J. ve Lemons, J. E. (Ed.), *Biomaterials Science: An introduction to materials in medicine* (3. Baskı). Academic Press, San Diego, 41-53
- Sadat-Shojai, M., Khorasani, M. T., Dinpanah-Khoshdargi, E. ve Jamshidi, A. (2013). Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*, 9(8), 7591-7621.
- Salinas, A. J., Pedro, E. ve Vallet, R., M. (2013). A tissue engineering approach based on the use of bioceramics for bone repair. *Biomaterials Science*, 1(1), 40-51.
- Sarsılmaz, F. ve Sarsılmaz, C. (2003). Ortopedide kullanılan polimer esaslı kompozit malzemeler. *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları*, 3, 113-117
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G. ve Kalpaklı, Y. (2013). General principles of sol-gel. *Sigma*, 31, 456-476.
- Toykan, D. (2015). *Biyomedikal uygulamalar için titanyum takviyeli hidroksiapatit kompozitlerinin geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Tredwin, C., J. (2009). *Sol-gel derived hydroxyapatite, fluorhydroxyapatite and fluorapatite coatings for titanium implants*. Doktora Tezi, Londra Kolej Üniversitesi, İngiltere.

- Vallet-Regí, M. (2001). Ceramics for medical applications. *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, 2, 97-108.
- Weng, W., Zhang, S., Cheng, K., Piyi D. H., Shen, G. ve Yuan, J. (2003). Sol-gel preparation of bioactive apatite films. *Surface and Coatings Technology*, 167,292-296.
- Wenz, H. J., Bartsch, J., Wolfart, S. ve Kern, M. (2008). Osseointegration and clinical success of zirconia dental implants: A systematic review. *International Journal of Prosthodontics*, 21(1), 27-36.
- Williams, D.F. (1987). Definition in Biomaterials. *Progress in biomedical engineering* (1. Baskı) içinde (67). Amsterdam: Elsevier.
- Williams, D. F. (2008). On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials*, 29(20), 1941-2953.
- Wright, J. D. ve Sommerdijk, N. A. (2000). *Sol-gel materials: chemistry and applications*. Amsterdam: CRC press.
- Yamamoto, T., Juneja, L. R., Hatta, H. ve Kim, M. (1996). *Hen eggs: basic and applied science*. Amsterdam: CRC Press.
- Zhang, H. G. ve Zhu, Q. (2006). Preparation of fluoride-substituted hydroxyapatite by a molten salt synthesis route. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 17(8), 691-695.