

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GÖZENEKLİ Si_3N_4 ÜZERİNE SOL JEL
YÖNTEMİ İLE YAPILAN HİDROKSİAPATİT
KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU**

Işıl Merve SONGÜR

Temmuz, 2017

İZMİR

**GÖZENEKLİ Si₃N₄ ÜZERİNE SOL JEL
YÖNTEMİ İLE YAPILAN HİDROKSİAPATİT
KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

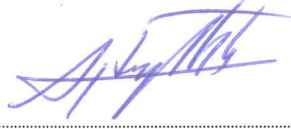
Işıl Merve SONGÜR

Temmuz, 2017

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

İŞİL MERVE SONGÜR, tarafından PROF. DR. ALİ AYDIN GÖKTAŞ yönetiminde hazırlanan “GÖZENEKLİ Si_3N_4 ÜZERİNE SOL JEL YÖNTEMİ İLE YAPILAN HİDROKSİAPATİT KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Ali Aydın GÖKTAŞ

Yönetici



Yrd. Doç. Dr. Aylin ZİYLAN

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Mustafa EROL



Jüri Üyesi



Prof. Dr. Emine İlknur CÖCEN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimi ile her zaman yanımda olan, sağladığı imkanlarla ufkumu genişleten değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Ali Aydın GÖKTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Tecrübelerini ve dostluklarını benimle paylaştıkları için bölümümüzün araştırma görevlilerine, yüksek lisans ve doktora öğrencisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarımın büyük bir kısmını yürüttüğüm TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Enstitüsü'nde birlikte çalışma imkanı bulduğum Araştırmacı Dr. Ayşen KILIÇ'a, Araştırmacı Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi Yasemin TABAK'a, Araştırmacı Bayise KAVAKLI VATANSEVER'e, Araştırmacı Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi Mutlucan SOZAK'a, Metalurji ve Malzeme Mühendisi Hakan ÜNSAL'a, teknisyen Hidayet BODUR'a ve teknisyen Erbay KELEŞ'e çalışmalarına olan katkılarının yanında dostlukları ile her zaman yanımda oldukları ve zor zamanları katlanılır hale getirdikleri için teşekkürü borç bilirim.

Çalışma 113M580 kodlu proje kapsamında Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Son olarak hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen aileme teşekkür ederim.

Işıl Merve SONGÜR

GÖZENEKLİ Si₃N₄ ÜZERİNE SOL JEL YÖNTEMİ İLE YAPILAN HİDROKSİAPATİT KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYONU

ÖZ

Silisyum nitrür; yüksek aşınma ve korozyon dayanımı, birçok biyoseramikten daha düşük olan elastisite modülü ve daha yüksek olan kırılma tokluğu ile biyoygulamalar için uygun bir malzemedir. Bu çalışmada; biyoaktif hidroksiapatit, biyo inert silisyum nitrür altlık üzerine kaplanmıştır. Hidroksiapatit, sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır ve kaplamalar daldırarak kaplama yöntemi ile yapılmıştır. Kaplamanın altlığa tutunmasının zayıf olması problemine karşı sollere çeşitli katkıları yapılmış ve altlıklara farklı ön işlemler uygulanmıştır. Kaplamaların mikroyapısal ve elemental analizleri SEM/EDS ile yapılmıştır. Kaplamaların içerdiği fazlar XRD ince film analizi ile tespit edilmiştir. Elde edilen tozların termal davranışları DTA/TGA ile tespit edilmiştir. Son olarak tozların kantitatif faz analizi Rietveld yöntemi ile yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Silisyum nitrür, hidroksiapatit, kaplama, sol-jel, biyomalzeme.

CHARACTERIZATION OF HYDROXYAPATITE SOL GEL COATINGS MADE ON POROUS Si₃N₄

ABSTRACT

Silicon nitride is a proper material for bioapplications because of its high abrasive strength and corrosion resistance, lower Young modulus and higher fracture toughness than most bioceramics. In this study, bioactive hydroxyapatite was coated on bioinert silicon nitride substrate. Hydroxyapatite was prepared via sol-gel method and coatings were done by dip coating method. To overcome problems about lackness of adhesion between coating and substrate, various additives were added to sols and different pretreatments were applied to substrates. Microstructural and elemental analysis of coatings were done by SEM/EDS. Phases which coatings contain were detected via XRD thin film analysis. Thermal behaviors of obtained powders were detected with DTA/TGA. Finally quantitative phase analyses of powders was done by Rietveld method.

Keywords: Silicon nitride, hydroxyapatite, coating, sol-gel, biomaterial.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	1
BÖLÜM İKİ - BİYOMALZEMELER	4
2.1 Giriş	4
2.2 Biyomalzemelerle İlgili Temel Kavramlar	4
2.3 Biyomalzeme Türleri ve Uygulama Alanları	5
2.3.1 Metalik Biyomalzemeler	7
2.3.2 Polimerik Biyomalzemeler.....	8
2.3.3 Kompozit Biyomalzemeler	10
2.3.4 Seramik Biyomalzemeler	10
2.3.4.1 Biyo inert ve Biyokararlı Seramikler	10
2.3.4.1.1 Silisyum Nitrür.	11
2.3.4.2 Biyoaktif ve Biyobozunur Seramikler.....	13
2.3.4.2.1 Hidroksiapatit	15
BÖLÜM ÜÇ - SOL-JEL PROSESİ.....	18
3.1 Giriş	18
3.2 Sol-Jel Yönteminin Avantajları ve Uygulamaları	18
3.3 Sol-Jel Proses Adımları	19
3.3.1 Sol Hazırlama.....	19

3.3.2 Yaşlandırma	21
3.3.3 Jelleştirme	21
3.3.4 Kurutma.....	22
3.3.5 Sinterleme/Kalsinasyon.....	22
3.4 Sol-Jel Prosesinde Meydana Gelen Reaksiyonlar	23
3.5. Kaplama	25
3.5.1 Kaplama Teknikleri.....	25
3.5.1.1 Plazma Sprey Kaplama.....	27
3.5.1.2 Elektrodepozisyon	28
3.5.1.3 Döndürerek Kaplama.....	29
3.5.1.4 Daldırarak Kaplama.....	29
3.5.2 Kaplama Kalitesi	31
3.5.2.1 Kaplama Kalitesinin Kontrolü.....	31
BÖLÜM DÖRT - DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
4.1 Numunelerin Hazırlanması	33
4.1.1 Silisyum Nitrür Altlıkların Yüzey Modifikasyonu	33
4.1.1.1 Fosforik Asit ile Dağlama	33
4.1.1.2 Silika Ön Kaplama	35
4.2 Deneyin Yapılışı	35
4.2.1 Sol Hazırlama.....	36
4.2.1.2 Magnezyum ikamesi.....	38
4.2.2 Yaşlandırma	39
4.2.3 Kaplama	39
4.2.4 Kurutma.....	40
4.2.5 Kalsinasyon	40
4.3 Karakterizasyon	41
4.3.1 Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetrik Analiz.....	41
4.3.2 X-Işını Difraksiyonu/Rietveld Analizi ve İnce Film Analizi.....	41
4.3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu/Enerji Dağılım Spektroskopisi	42

BÖLÜM BEŞ - DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA..... 43

5.1 Numune kodlarının açıklanması	43
5.2 Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetrik Analiz Sonuçları	45
5.3 X-Işını Difraksiyonu/Rietveld Analizi ve İnce Film Analizi Sonuçları	48
5.3.1 X-Işını Difraksiyonu/Rietveld Analizi Sonuçları.....	49
5.3.2 İnce Film Analizi Sonuçları	52
5.4 Taramalı Elektron Mikroskobu/Enerji Dağılım Spektroskopisi Sonuçları ..	53
5.4.1 Fosforik Asitle Dağlamanın Etkisi.....	53
5.4.2 Silika Ön Kaplamanın Etkisi.....	61
5.4.3 Bağlayıcı Katkının ve Kontrollü Kurutma Katkısının Etkisi.....	62
5.4.4 Yaşlandırma Koşullarının Etkisi	64
5.4.5 Katman Sayısının Etkisi.....	66
5.4.6 Magnezyum Oksit Katkısının Etkisi	67

BÖLÜM ALTI - SONUÇ VE ÖNERİLER..... 69

KAYNAKLAR 72

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Bazı biyomalzemelerin kullanım alanları (Rosiak ve diğer, 1995)	7
Şekil 2.2 Polimerik biyomalzemelerin kullanım alanları (Visser, Hergenrother ve Cooper, 1997).....	9
Şekil 2.3 Kemiğin yapısı (Donnelly, 2011)	12
Şekil 2.4 Hidroksiapatitin moleküler yapısı (Sanjeevi ve diğer, 2008)	16
Şekil 3.1 Plazma sprey kaplama işlemi (Ak Azem, 2008).....	26
Şekil 3.2 Elektroforetik ve elektrolitik depozisyon düzeneği (Ak Azem, 2008).....	27
Şekil 3.3 Döndürerek kaplama işlem adımları (Pilliar, 2015)	28
Şekil 3.4 Daldırarak kaplama işlem adımları (Pilliar, 2015)	29
Şekil 4.1 Silisyum nitrür altlıkların 100X ve 1000X SEM görüntüleri	32
Şekil 4.2 Geri akış düzeneği.....	33
Şekil 4.3 Akış şeması	35
Şekil 4.4 Solün hazırlanması.....	37
Şekil 4.5 Daldırarak kaplama işlemi	39
Şekil 4.6 Kaplamaların kurutulması.....	40
Şekil 4.7 Kaplamaların kalsinasyonu	40
Şekil 5.1 Sol1 tozu DTA/TGA grafiği	45
Şekil 5.2 Sol2/05M tozu DTA/TGA grafiği	46
Şekil 5.3 Sol3 tozu DTA/TGA grafiği	47
Şekil 5.4 Sol3/02M tozu DTA/TGA grafiği	47
Şekil 5.5 Sol3/03M tozu DTA/TGA grafiği	48
Şekil 5.6 Sol3/05M tozu DTA/TGA grafiği	48
Şekil 5.7 Sol1 tozu XRD analizi grafiği.....	49
Şekil 5.8 Sol3 tozu XRD analizi grafiği.....	49
Şekil 5.9 Sol3/02M tozu XRD analizi grafiği	50
Şekil 5.10 Sol3/03M tozu XRD analizi grafiği	50
Şekil 5.11 Sol3/05M tozu XRD analizi grafiği	51
Şekil 5.12 Sol4/03MA tozu XRD analizi grafiği	51
Şekil 5.13 Sol4/03MT tozu XRD analizi grafiği	52

Şekil 5.14 Sol3/K numunesi ince film analizi grafiği	53
Şekil 5.15 Sol4/03MA-Dağlanmış numunesi ince film analizi grafiği.....	53
Şekil 5.16 Sol4/03MNT ve Sol4/03MNT-Dağlanmış numunelerinin SEM görüntüleri	54
Şekil 5.17 Sol3/K ve Sol3/K-Dağlanmış numunelerinin SEM görüntüleri	55
Şekil 5.18 Sol3/K numunesinin kesitinden alınan EDS analizi	56
Şekil 5.19 Sol4/03MNT-Dağlanmış ve Sol4/03MNT numunelerinin EDS analizleri .	57
Şekil 5.20 Sol4/03MA ve Sol4/03MA-Dağlanmış numunelerinin EDS analizleri ...	58
Şekil 5.21 Sol4/03MA-Dağlanmış numunesinin kesit görüntüsü.....	59
Şekil 5.22 21Sol4/03MA-Dağlanmış numunesinin kaplama sınırından alınan SEM görüntüsü.....	59
Şekil 5.23 Sol4/03MA ve Sol4/03MA-Dağlanmış numunelerinin SEM görüntüleri	60
Şekil 5.24 Sol3/O ve Sol3/O-Dağlanmış numunelerinin SEM görüntüleri	60
Şekil 5.25 Sol4/03MT ve Sol4/03MT-Silika numunelerinin SEM görüntüleri.....	61
Şekil 5.26 Sol3/K, Sol3/G, Sol3/O numunelerinin SEM görüntüleri	62
Şekil 5.27 Sol3/03MK-Dağlanmış, Sol3/03MG-Dağlanmış, Sol3/03MO-Dağlanmış numunelerinin SEM görüntüleri.....	63
Şekil 5.28 Sol4/03MNT-Dağlanmış ve Sol4/03MT-Dağlanmış numunelerinin SEM görüntüleri	64
Şekil 5.29 Sol4/03MNT, Sol4/03MT ve Sol403MA numunelerinin EDS analizleri..	65
Şekil 5.30 Sol4/03MA-Dağlanmış-1 ve Sol4/03MT-Dağlanmış-1 numunelerinin SEM görüntüleri	66
Şekil 5.31 Sol4/03MT-Dağlanmış-1 ve Sol4/03MT-Dağlanmış numunelerinin SEM görüntüleri	66
Şekil 5.32 Sol4/03MA-Dağlanmış-1 ve Sol4/03MA-Dağlanmış numunelerinin SEM görüntüleri	67
Şekil 5.33 Sol3/O ve Sol3/03MO numunelerinin SEM görüntüleri	68
Şekil 5.34 Sol3/K-Dağlanmış ve Sol3/03MK-Dağlanmış numunelerinin SEM görüntüleri	68

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Farklı sınıftaki biyomalzemelerin genel karşılaştırılması.....	6
Tablo 2.2 Çeşitli biyoseramiklerin bazı mekanik, fiziksel ve termal özellikleri	12
Tablo 2.3 Kalsiyum fosfat bazlı seramiklerin isimleri, formülleri ve Ca/P oranları..	14
Tablo 3.1 Hidroliz ve kondenzasyon hızlarına göre oluşan ürünler	24
Tablo 3.2 HAP kaplama yöntemlerinin karşılaştırılması.....	25
Tablo 4.1 TEOS solünün içeriği, hacimsel oranlar	34
Tablo 5.1 Sol kodları ve bu sollerden elde edilen aynı kodlu toz numunelerin deney parametreleri.....	43
Tablo 5.2 Kaplama numunelerinin kodları ile bazı kaplama parametreleri.....	44

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Doku hastalık ve hasarları, özellikle kemik dokusunda olanlar, yaşam kalitesini doğrudan etkileyen ciddi sağlık sorunlarıdır (Büyüksağış, 2010; Eshtiagh-Hosseini, Housaindokht ve Chahkandi, 2007).

Bir doku hasar gördüğü veya işlevini yitirdiği zaman, hasarlı dokunun yerine sağlamlının yerleştirilmesi iki şekilde gerçekleşmektedir: Transplantasyon (nakil) ve implantasyon (yerleştirme). Transplantasyonda hastanın kendi dokusu veya başka bir insandan ya da hayvandan alınan dokuların kullanımı söz konusudur (Pasinli ve Aksoy, 2010). Bu aktarım sırasında, aktarılan doku veya organ iyi sterilize edilmezse hastalık bulaşma riski vardır. Bunun yanında alıcının vücudunun, aktarılan organa tepki geliştirmesi ve organı kabul etmemesi ihtimali mevcuttur. İmplantasyonda ise biyomalzemeler kullanılmaktadır.

Doğal hidroksiapatit, kolajen ile birlikte kemiği oluşturan iki temel bileşenden biridir. Farklı yöntemlerle üretilen sentetik hidroksiapatit ise biyoygulamalarda sıklıkla kullanılan biyoyumlu ve biyoaktif bir malzemedir. Hidroksiapatitin düşük kırılma tokluğu ve çekme dayanımı gibi mekanik özellikleri bu malzemenin yük taşıması öngörülen sert doku implantlarında yığınsal formda kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle hidroksiapatitin, mekanik özellikleri daha iyi olan titanyum ve paslanmaz çelik gibi metaller ya da alümina ve YSZ (itriya ile stabilize edilmiş zirkonya) gibi seramikler üzerinde kaplama olarak kullanılması yaygınlaşmıştır.

Biyomalzeme olarak kullanılacak metallerin korozyon dayanımının yüksek olmasına dikkat edilir. Korozyon dayanımları yüksek olsa da metaller korozif vücut sıvısı içinde tamamen inert değildir. Seramik ile kaplanmış olsalar dahi zaman içinde kaplamada meydana gelebilecek hasardan dolayı zehirli korozyon ürünleri vücuda salınabilir. Bu ürünler düşük miktarlarda bile oldukça toksiktir ve çevre dokulara

zarar verir. Bu yüzden kemik implantlarında seramiklerin kullanımı ile ilgili çalışmalar yaygınlaşmaktadır.

Sol-jel yöntemi; oksit veya oksit dışı seramiklerin geleneksel yöntemlere göre daha düşük sıcaklıkta, yüksek saflıkta ve homojen bir şekilde üretilmesine imkan sağlayan bir yöntemdir. Sol-jel yöntemi ile elde edilen malzeme yığınsal formda olabileceği gibi toz, fiber ve kaplama formunda da olabilir.

Silisyum nitrür düşük sürtünme katsayısı, yüksek aşınma dayanımı, kimyasal kararlılığı ve aynı amaçla kullanılan alümina ve zirkonya gibi seramiklere göre daha yüksek kırılma tokluğuna ve daha düşük elastisite modülüne sahip olması ile sert doku implantlarında kullanılmaya uygun bir malzemedir. Silisyum nitrür biyo inert bir malzemedir. Bu yüzden hasarlı bölgenin iyileşme hızını arttıran biyoaktif bir kaplama ile birlikte kullanılması daha uygundur.

Doku ve implant birleşimlerinde gözeneklilik, dokunun gelişimi ve biyomalzemenin doku ile birleşmesi açısından önemlidir. Gözenekli malzemeler, yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahiptirler. Gözenekli implantların en büyük avantajı; kemik, malzemenin gözenekleri içerisinde büyüdüğünde, oluşan ara yüzeyin mekanik açıdan yüksek kararlılığa sahip olmasıdır. Gözenekler dokuların iç büyümesine de izin verirler. Dolayısıyla protezin desteklenmesi ve korunması sağlanır. Ayrıca, gözenekler bir kanal sistemi gibi davranarak, kemik içerisine kan ve diğer vücut sıvılarının taşınmasını sağlar (Pasinli ve Aksoy, 2010).

Bu çalışmada biyoygulamalarda kullanılması amacıyla gözenekli silisyum nitrür altlıklar üzerine, sol-jel yöntemi ile hidroksiapatit kaplamalar yapılmıştır. Literatürde benzer amaçlarla yapılan bazı çalışmalar mevcuttur.

Hidroksiapatitin metal altlıklar üzerine kaplanması yaygın bir uygulamadır. Nitekim Usinskas ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada çeşitli ısı işlemler uygulanmış titanyum dioksit altlıklar üzerine gözenekli hidroksiapatit kaplamalar yapmışlardır.

Hidroksiapatitin termal genleşme katsayısını düşürme amacıyla Gozalian ve arkadaşları (2011) çeşitli oranlarda magnezyum doplanmış hidroksiapatit tozları üretmiş ve tozların termal davranışlarını incelenmişlerdir.

Gözenekli seramik altlıklar üzerine sol-jel kaplamaların yapıldığı çalışmalar da mevcuttur. Touzin ve Beclin (2011) çalışmalarında, gözenekli seramik altlıklar üzerine alümina katkılı silika sol-jel kaplamalar yapmışlardır.

Hwang ve arkadaşları (2000) ise gözenekli alümina üzerine sol-jel yöntemi ile hidroksiapatit kaplamalar yapmıştır.

Literatürde seramik ve metal çeşitli seramik atlıklar üzerine yapılan kaplama çalışmaları mevcut olsa da, üstün mekanik özelliklere sahip olan silisyum nitrür üzerine sol-jel yöntemi ile hidroksiapatit kaplanması bu çalışmada gerçekleştirilmiştir. Kaplama ile altlığın yapışmasını geliştirmek için altlığa ve sole çeşitli işlemler uygulanmış ve işlemlerin kaplama kalitesine etkisi çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiştir.

BÖLÜM İKİ

BİYOMALZEMELER

2.1 Giriş

Biyomalzeme, insan vücudundaki hasarlı organ ya da dokuların işlevlerini yerine getirmek veya onları desteklemek amacıyla kullanılan malzemelerin genel adıdır. Biyomalzemeler sürekli olarak ya da belirli aralıklarla vücut sıvıları ile temas halindedir (Pasinli ve Aksoy, 2010). Biyomalzemeler doğal kaynaklardan elde edilebileceği gibi sentetik de olabilirler.

Bir biyomalzemedeki beklenen bazı temel özellikler vardır. Bunların başında biyoyumluluk gelir. Biyoyumlu malzeme; yaşayan doku üzerinde toksik, mutajen bir etki yaratmamalı, kan pıhtılaşması, uzun süreli yüksek ateş gibi sorunlara sebep olmamalıdır. Uzun süreli uygulamalarda mekanik özelliklerini ve korozyon dayanımını muhafaza etmeli ve vücuda zehirli korozyon ürünleri salmamalıdır. Ayrıca uygun raf ömrüne sahip olmalı, uygulanması ve sterilize edilmesi kolay olmalıdır.

Bunun yanında implantların mekanik özellikleri, çevre dokuların mekanik özellikleriyle uyum içinde olmalıdır. Örneğin kemik implantı olarak kullanılan malzemenin Young (elastisite) modülünün kemik dokusuyla benzer olması gerekir. Bu benzerlik gerilme kalkını (stress shielding) oluşumunun önüne geçer (Asri, Harun, Hassan, Ghani ve Buyong, 2016; Rodriguez ve diğer., 2009). Aksi takdirde implantta hasar meydana gelebilir.

2.2 Biyomalzemelerle İlgili Temel Kavramlar

Biyoyumluluk: Malzemenin canlı dokuya herhangi bir olumsuz etkisinin olmamasını ifade eder. Pasinli ve Aksoy (2010) biyoyumluluğun yapısal uyumluluk ve yüzey uyumluluğu olmak üzere iki şekilde incelenebileceğini belirtmişlerdir.

Yüzey uyumluluğu, bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olmasıdır. Yapısal uyumluluk ise, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı uyumdur.

Biyoinertlik: Malzemenin biyolojik doku ile olumlu ya da olumsuz herhangi bir etkileşime girmemesidir.

Biyoaktiflik: Malzemenin canlı doku ile kimyasal bağ kurabilmesidir. Bu kavram çoğunlukla olumlu anlamda kullanılsa da olumsuz etkileşimler de bu sınıfta değerlendirilir.

Biyokararlılık: Malzemenin korozif vücut sıvısı içinde herhangi bir etkileşime girmeden kimyasal ve mekanik özelliklerini muhafaza edebilmesidir.

Biyobozunurluk: Malzemenin vücut içinde zamanla bozularak özelliklerini kaybetmesini ifade eder. Bu malzemeler çoğunlukla kısa süreli uygulamalarda ve ilaç iletimi ve salınımı uygulamalarında kullanılır. Örneğin biyobozunur doku iskeleleri, kemiğin iyileşme hızıyla uyumlu olarak bozunur. Biyobozunur malzemelerin bu süreçte gerekli mekanik dayanımı sağlaması ve bozunduktan sonra zehirli ürünler salmaması gerekir. Bu malzemelerin bozunma ürünleri genel olarak ürün sistemi ve terleme yolu ile vücuttan atılır.

Biyomalzemenin karakterine göre doku ile etkileşimi farklı şekillerde olabilir:

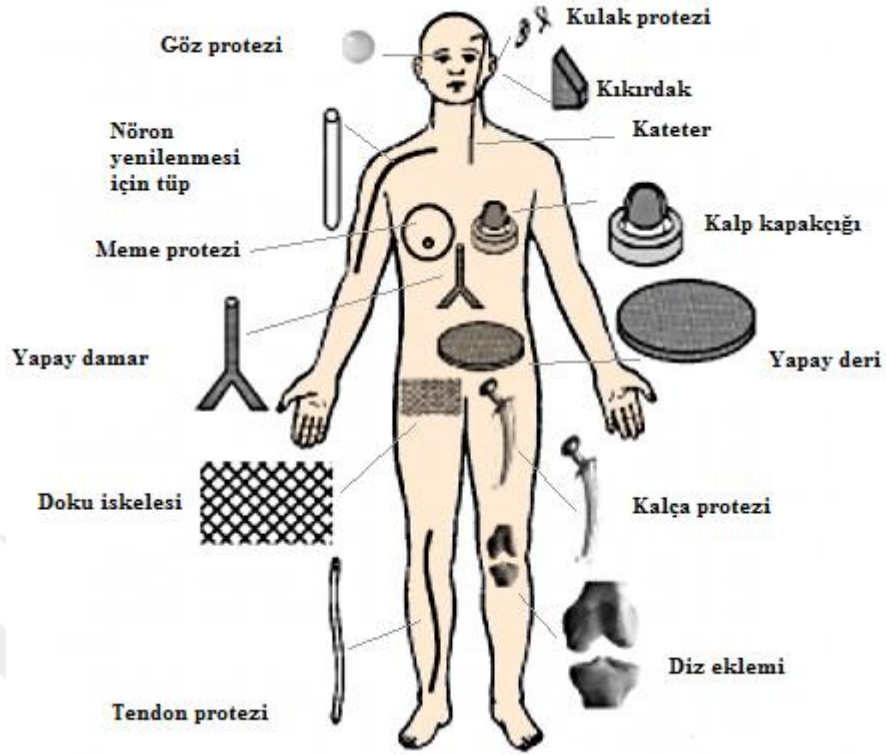
Malzeme toksikse, çevre doku ölür. Malzeme toksik değilse ve biyoinertse, çeşitli kalınlıklardaki fibröz (ağsı) doku malzemeyi sarar. Malzeme toksik değilse ve biyoaktifse, doku implant ara yüzeyinde bağlanma gerçekleşir. Malzeme toksik değilse ve biyobozunursa, doku implantın yerini alır (Hench, 1996).

2.3 Biyomalzeme Türleri ve Uygulama Alanları

Vücudun farklı bölgelerindeki organ ve doku hasarlarının giderilmesinde farklı özelliklere sahip malzemelere ihtiyaç duyulur. Biyomalzemeleri genel olarak sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler ve yumuşak doku yerine kullanılacak biyomalzemeler olarak iki grupta toplamak mümkündür. Ortopedik implantlar ve diş implantları, genelde metal ve seramiklerden hazırlanırken, kalp damar sistemi ve plastik cerrahi malzemeleri polimerlerden üretilmektedir (Pasinli ve Aksoy, 2010). Tablo 2.1’de farklı sınıftaki biyomalzemelerin bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır.

Tablo 2.1 Farklı sınıftaki biyomalzemelerin genel karşılaştırılması (Bakın, 2015)

Malzeme Sınıfı	Avantajlar	Dezavantajlar
Metal	Yüksek mukavemet	Korozyona hassasiyet
	Yüksek tokluk	Yüksek elastisite modülü
	Üretim kolaylığı	Genellikle biyoaktif ve biyoemilir olmama
Polimer	Yüksek rezilyans ve yüksek tokluk	Düşük mukavemet
	Üretim kolaylığı	Düşük elastisite modülü
Seramik	Biyouyumluluk	Düşük tokluk
	Yüksek aşınma direnci	Düşük rezilyans
	Yüksek korozyon direnci	Üretim zorluğu



Şekil 2.1 Bazı biyomalzemelerin kullanım alanları (Rosiak ve diğer, 1995)

Şekil 2.1’de bazı biyomalzemelerin kullanım alanları gösterilmiştir.

2.3.1 Metalik Biyomalzemeler

Metaller, yüksek mukavemet ve yüksek tokluk gibi üstün mekanik özellikleri ile biyoygulamalarda uzun yıllardır kullanılan malzemelerdir. Özellikle yük taşıyıcı sert doku uygulamalarında önemli avantajlara sahiptirler. Nikel alaşımları, magnezyum alaşımları, kobalt-krom alaşımları, titanyum ve titanyum alaşımları, paslanmaz çelikler, altın ve bir civa alaşımı olan amalgam biyoygulamalarda kullanılan bazı metallerdir. Magnezyum alaşımları biyobozunur özellikleri sayesinde kısa süreli uygulamalarda tercih edilirken amalgam dental uygulamalarda kullanılır.

Titanyum ve paslanmaz çelik kalça ve diz eklemi gibi yük taşıyacak kısımlarda kullanılırken nikel-titanyum alaşımları kardiyovasküler sistem uygulamalarında yer alır.

Metalik implantlar her ne kadar mekanik özellikler açısından üstün sayılırlar da zayıf korozyon özellikleri ile bazı uygulamalarda dezavantajlı konuma düşmektedirler. Biyomalzemenin zamanla korozyona uğraması ve bunun yanında yorulmaya maruz kalması hasar başlangıcı için uygun ortamı sağlar. Hasar oluşmasa bile meydana gelen korozyon ürünleri çoğunlukla zehirlidir. Çok küçük miktarda vücuda salınmaları halinde dahi uzun vadede vücutta birikerek ciddi hastalıklara yol açabilirler. Bunun dışında vücut bu korozyon ürünlerine karşı alerji geliştirebilir. Aşınma da metalik biyomalzemelerin kullanımında kısıtlayıcı bir etkidir.

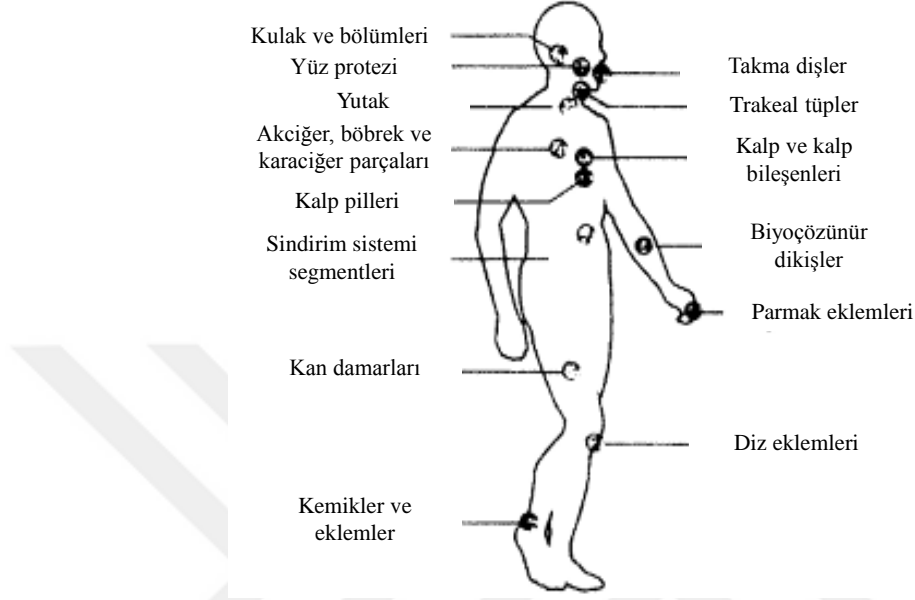
Korozyon ve aşınma dirençlerini geliştirmek için metalik biyomalzemelerin biyoyumlu seramik kaplamalar ile birlikte kullanımı yaygındır. Korozyon sonucu vücutta zararlı iyon salma ihtimali bulunan metalik altlıklar üzerine yapılan biyoyumlu ve biyoaktif kaplamalar hem iyon salınımını kısıtlar hem de biyoaktif yapıları sayesinde kemik oluşumunu destekleyerek iyileşme süresini kısaltır.

2.3.2 Polimerik Biyomalzemeler

Polimerik biyomalzemeler vücut içinde farklı bölgelerde farklı amaçlarla kullanılabilen malzemelerdir. Düşük mukavemetlerinden dolayı yüke maruz kalan bölgelerde tek başına kullanılmazlar fakat kompozit protezlerde birincil ya da ikincil faz olarak bulunabilirler. Esnek ve yumuşak olmaları, yüksek korozyon dayanımları ve bazı türlerinin biyobozunur olması polimerik biyomalzemelerin kullanım alanını genişletmektedir. İstenen biyobozunurluğa/biyokararlılığa kopolimer uygulamaları ile ulaşılabilir. Polimerler zincirleri üzerinde moleküler olarak işlem yapılabilmesi, malzemenin birçok özelliğinin kontrol edilebilmesi önemli bir avantajdır.

Şekil 2.2’de görüldüğü üzere polimerik biyomalzemeler; kulak implantları, dental implantlar, akciğer, karaciğer, mide uygulamaları ve kardiyovasküler uygulamalar, gibi oldukça çeşitli alanlarda kullanılırlar. Bunun yanında ilaç taşıma ve kontrollü salınım sistemlerinde biyobozunur, hidrofilik/hidrofobik özelliklere sahip polimerler kullanılır. Doku iskeleleri, polimerik graflar, yara iyileştirici zarlar, kan durdurucu malzemeler (Örn. kitosan), biyokararlı (Örn. naylon) ya da biyobozunur (Örn.

poliüretan) ameliyat iplikleri ve sabitleyici vidalar polimerik biyomalzemelerin kullanıldığı uygulamalardan bazılarıdır. Tedavi amaçlı kullanımların dışında, silikon ve polilaktik asit gibi biyobozunur polimerler, kozmetik amaçla da kullanılır.



Şekil 2.2 Polimerik biyomalzemelerin kullanım alanları (Visser, Hergenrother ve Cooper, 1997)

Kulak ve kulak parçaları: Akrilik, polietilen, silikon, polivinil klorür.

Dental implantlar: Akrilik, ultra moleküler ağırlıklı polietilen, epoksi.

Soluk borusu: Akrilik, silikon, naylon.

Kalp ve kalp bileşenleri: Polyester, silikon, polivinil klorür.

Kalp pilleri: Polietilen, asetal.

Akciğer, böbrek ve karaciğer parçaları: Polyester, polialdehit, polivinil klorür.

Yemek borusu ve yutak bölümü: Polietilen, polipropilen, polivinil klorür.

Kan damarları: Polivinil klorür, polyester.

Biyobozunur ameliyat iplikleri: Poliüretan.

Mide bölümü: Silikon, polivinil klorür, naylon.

Parmak eklemleri: Silikon, ultra moleküler ağırlıklı polietilen.

Kemik ve eklemler: Akrilik, naylon, silikon, poliüretan, polipropilen, ultra moleküler ağırlıklı polietilen.

Diz eklemi: Polietilen.

2.3.3 Kompozit Biyomalzemeler

İki ya da daha fazla malzeme türünden oluşan malzemelere kompozit denir. Kompozitler; istenen malzeme özelliklerine göre farklı bileşenleri, farklı oran ve biçimlerde içerirler. Kompozitler ana (birincil) faz ve güçlendirici (ikincil) fazdan oluşur. İkincil faz, ana faz içinde fiber ve partikül gibi farklı formlarda bulunabilir ve bunlar ana faz içinde düzenli ya da düzensiz, sürekli ya da süreksiz olarak bulunabilir.

Biyouygulamaların birçoğunda kompozit biyomalzemeler kullanılır. Metallerin yüksek tokluk ve mukavemet değerleri, polimerlerin elastikiyet ve korozyon dayanımı, seramiklerin yüksek basma mukavemeti, biyoyumluluğu ve biyoaktivitesi birleştirilerek üstün özellikte biyomalzemeler üretilir.

2.3.4 Seramik Biyomalzemeler

Biyoseramikler yüksek korozyon ve aşınma direnci, sterilizasyon kolaylığı ve biyoyumluluk gibi birçok avantaja sahip malzemelerdir. Farklı uygulamalarda farklı formlarda kullanılabilirler. Hasarlı dokuya uygun olarak şekillendirilmiş yığmsal formda kullanılabilecekleri gibi kompozitlerde ana faz ya da takviye faz olarak da kullanılabilirler. Biyoseramiklerin önemli bir kullanımı şekli de kaplamadır.

Biyoseramiklerin nihai özellikleri, başlangıç malzemelerine ve geçirdikleri ısı işlemlere göre değişir (Vakıfahmetoğlu, 2005). Biyoseramik malzemelerin mukavemeti, yoğunluğuyla doğru orantılıdır. Eğer bir biyoseramiğin mukavemetinin artması isteniyorsa, yoğunluk arttırıcı işlemlerden geçirilmelidir (Rodriguez ve diğer., 2009).

2.3.4.1 Biyoinert ve Biyokararlı Seramikler

Biyoinert seramikler, vücut içinde mekanik ve kimyasal özelliklerini muhafaza eden, çevre dokuyla etkileşime girmeyen seramiklerdir. Bu seramikler genellikle

yapısal destek implantı olarak kullanılırlar. Kemik plakası, kemik vidası, uyluk başı bu uygulamalara örnektir. Alümina ve zirkonya seramikleri biyoinert seramiklere örnektir. Kemik vidaları, çene kemiği ve orta kulak kemiği implantlarında bu tür seramikler kullanılır (Vakıfahmetoğlu, 2005).

Yüksek yoğunluklu α -Al₂O₃ (saflık >99,5%) yüksek korozyon ve aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı, yüksek mukavemeti ve biyouyumluluğu sayesinde bu sınıfın cerrahi operasyonlarda sıkça kullanılan bir örneğidir. Zirkonya seramikleri de (özellikle stabilize edilmiş olanlar) görece yüksek tokluk ve eğilme dayanımı ile diş implantları ve kemik vidaları gibi uygulamalarda kendine yer bulmaktadır (Vakıfahmetoğlu, 2005).

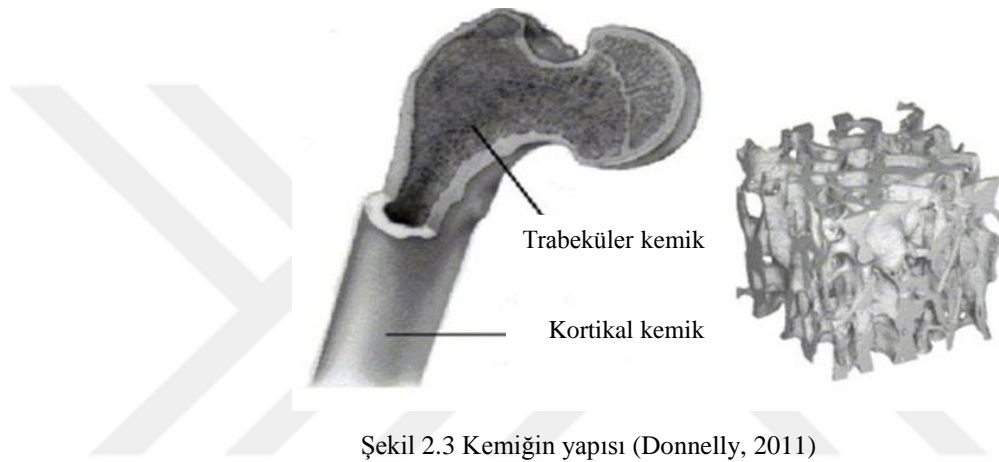
Çoğu ortopedik ve dental implant biyoinerttir, dokuyla kimyasal bağ kurmaz. Bunun sonucu olarak etrafı ağ doku ile sarılabılır. İmplant, çevre dokuya entegre olamazsa ya da uygulandığı yerde rijitliğini koruyamazsa kemik dokusu değişikliğe uğrar. Bu da implantın zamanla kullanılamaz hale gelmesine sebep olabilir (Chai ve Ben-Nissan, 1999).

2.3.4.1.1 Silisyum Nitrür. Doğada nadir olarak bulunan fakat sentetik olarak elde edilebilen oksit dışı bir seramik malzemedir. Bir meteor kayasında rastlanmasının ardından sentetik olarak üretimi 1895'te yapılmış, sentetik silisyum nitrürün ticarileşmesi ise 1950'lerde olmuştur (Bal ve Rahaman, 2012).

Silisyum nitrür (Si₃N₄); kesici uç, otomobil motoru parçaları, gaz türbini ve rulman uygulamalarında tercih edilen bir malzemedir. Fakat bu seramiğin biyolojik ortamdaki davranışıyla ilgili pek az veri bulunmaktadır. Bu seramiği iyi bir mühendislik malzemesi haline getiren kimyasal kararlılık, yüksek aşınma direnci, yüksek termal şok direnci, düşük sürtünme katsayısı ve sahip olduğu mekanik özellikler aynı zamanda onu iyi bir biyomalzeme adayı yapmaktadır. Silisyum nitrür; birçok biyoseramikten daha yüksek kırılma tokluğuna, düşük sürtünme katsayısına ve yüksek aşınma direncine sahip olan zehirsiz bir malzeme oluşuyla klinik

uygulamalar için potansiyel bir aday olarak gösterilmektedir (Guedes e Silva ve diğer., 2008).

Gözenekli silisyum nitrür, insan trabeküler kemiğiyle benzer yapıya sahiptir. Kemiğin yoğun, sert yapıya sahip koruyucu, mukavemet sağlayan kısmına kortikal kemik, daha yumuşak, gözenekli, kan akışını sağlayan kısmına trabeküler kemik denir (Guedes e Silva ve diğer., 2008). Şekil 2.3'te kemiğin yapısı gösterilmiştir.



Tablo 2.2 Çeşitli biyoseramiklerin bazı mekanik, fiziksel ve termal özellikleri

Malzeme türleri/özellikleri	Hidroksiapatit	Alüminyum oksit	İtriya ile stabilize edilmiş zirkonya	Silisyum nitrür
Yoğunluk (mg/m^3)	3,16	3-3,98	6,05	2,7-3,25
Basma mukavemeti (MPa)	294	690-5500	2000	524-5500
Kırılma tokluğu ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	1-1,20	3,3-5	2-7	1,8-7
Elastisite modülü (GPa)	40-117	215-413	205	166-297
Termal genişleme katsayısı ($10^{-6}/\text{K}$)	10-13	4,5-10,9	10	1,4-3,7

Tablo 2.2'de çeşitli biyoseramiklerin mekanik özellikleri gösterilmiştir.

2.3.4.2 Biyoaktif ve Biyobozunur Seramikler

Biyoaktif seramikler dokularla doğrudan kimyasal bağ kuran seramiklerdir. Bu seramikler sert dokulara bağlanarak hücre üremesini ve iyileşmeyi hızlandırır. Kalsiyum fosfat seramikleri, kalsiyum oksit ve kalsiyum karbonat yaygın olarak kullanılan biyoaktif ve biyobozunur seramiklerdir. Bazı biyocamlar ve cam seramikler de bu sınıfa girmektedir. Doku iskeleleri ve geçici olarak kullanılan kemik vidaları bu sınıftaki malzemelerin uygulama alanlarındandır.

Biyobozunur seramikler, hasarlı dokunun iyileşme süresiyle orantılı bir hızla bozunarak metabolik faaliyetlerle vücuttan atılırlar. Bu sırada oluşan doku, bozunarak emilen implantın yerini alır. Biyobozunma kavramının en önemli noktası, bozunan malzemenin zehirli bozunma ürünleri ortaya çıkarmamasıdır. Biyobozunma süresi malzemenin tane boyutu, kristalinitesi ve yüzey alanı gibi faktörlere bağlıdır.

Biyoaktif camlar ilk olarak 1969 yılında üretilen, %60'dan daha düşük oranda SiO_2 'nin yanında CaO , Na_2O , P_2O_5 içeren ve apatit bazlı camlardır (McEntire, Bal, Rahaman, Chevalier ve Pezzotti, 2015). Biyocamlar; diş kökü, osiküler implant ve alvoler kesecikler gibi farklı kullanım alanlarına sahiptir.

Sonrasında apatit/volastonit biyoaktif cam seramikler geliştirilmiştir. Biyoaktif cam seramikler kırılma dayanıklılıkları sebebi ile yük taşıyan uygulamalarda tek başına kullanılmaz; bunun yerine kemik dolgusu, kaplama ve kompozit olarak kullanılırlar (Bakın, 2015; Hench, 2006).

Kalsiyum fosfat seramikleri; biyoygulamalarda sıkça kullanılan biyoaktif seramiklerdir. Hidroksiapatit (HAP), α ile β trikalsiyum fosfat (α -TCP, β -TCP) ve tetrakalsiyum fosfat (TTCP) en çok bilinen kalsiyum fosfat bazlı seramiklerdir. Trikalsiyum fosfat, hızlı emilen bir kalsiyum fosfat seramiğidir. Blok TCP'nin porları küçük ve arasındaki bağlantılar tam olmadığı için malzeme tümüyle emilmeden kemik oluşumu gerçekleşemez. Bu nedenle blok TCP iyi bir yama malzemesi değildir (Pasinli ve Aksoy, 2010). Bunun yanında TCP'nin

biyobozunurluğu fazladır. Bu sebeple biyoyumluluğu sağlamak için implantlarda HAP yanında bir miktar TCP fazı istenebilir. Tablo 2.3'te kalsiyum fosfat seramiklerinin isimleri, formülleri, kısaltmaları ve Ca/P oranları gösterilmiştir.

Kalsiyum fosfat seramikleri biyomalzeme olarak ilk kez 1920 yılında Albee ve Morison tarafından önerilmiştir. Trikalsiyum fosfatı hasarlı dokuya enjekte eden ikili, iyileşmenin herhangi bir uygulama yapılmayan yüzeylerden daha hızlı olduğunu görmüştür. Hidroksiapatitin kemiğin mineral yapısında olduğu ise 1926 yılında DeJong tarafından belirtilmiştir. Buna rağmen 1970'lere kadar sentetik hidroksiapatit, ortopedik ve dental uygulamalarda kullanılacak bir biyomalzeme olarak kabul görmemiştir (Chai ve Ben-Nissan, 1999).

Tablo 2.3 Kalsiyum fosfat bazlı seramiklerin isimleri, formülleri ve Ca/P oranları (Bakın, 2015)

Bileşik adı	Kısaltma	Formül	Ca/P oranı
Kalsiyum hidrojen fosfat dihidrat (Brushite)	DCP	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Anhidrit kalsiyum fosfat (Monetite)	ADCP	CaHPO_4	1,0
Oktakalsiyum fosfat	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Trikalsiyum fosfat (Whitlockite)	TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Floroapatit	FA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$	1,67
Hidroksiapatit	HAP	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Tetrakalsiyum fosfat (Hilgenstockite)	TTCP	$\text{CaO} \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	2,0

2.3.4.2.1 *Hidroksiapatit*. İnsan sert dokularındaki hasarların onarılmasında kullanılabilen biyouyumlu ve biyoaktif bir malzemedir (Layrolle, Ito ve Tateishi, 1998). Kemik ve diş uygulamalarında hedef dokuya kimyasal benzerliğinden dolayı sıkça kullanılan hidroksiapatit, aynı zamanda implante edildiği yerde canlı dokuyla kısa sürede etkileşime girerek kemik dokusu oluşumunu destekler (Montenero ve diğer., 2000).

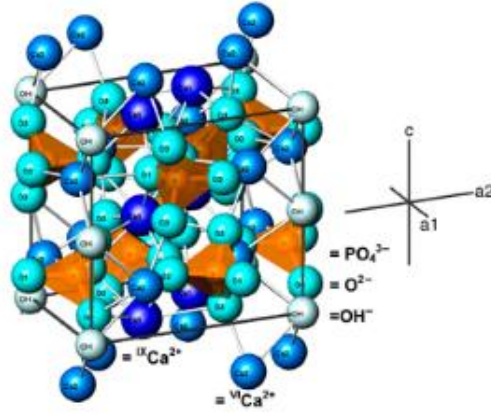
Hidroksiapatit hegzagonal rombik kafes yapısında olup, birim hücre boyutları $a=b=9,432^{\circ}A$ ve $c=6,881^{\circ}A$ 'dur. Hidroksiapatitin ideal Ca/P oranı 1,67 ve hesaplanan yoğunluğu $3,219 \text{ gr/cm}^3$ 'tür (Pasinli ve Aksoy, 2010). Hidroksiapatitin gerçek yoğunluğu, elastisite modülü, basma ve çekme mukavemeti; üretim yöntemi ve parametrelerine, içerdiği gözenek miktarına, gözeneklerin boyutuna ve yerleşimine bağlı olarak değişir. Hidroksiapatit genel olarak çekme mukavemeti ve kırılma tokluğu düşük, basma mukavemeti yüksek bir malzemedir.

Doğal kemik, kolajen ve hidroksiapatitten oluşur. Kolajen, esnek yapısıyla hidroksiapatitin gevrek kırılmasını önlerken, hidroksiapatit, sertliğiyle kolajenin plastik deformasyon bölgesine girmesini engeller (Pasinli ve Aksoy, 2010).

Hidroksiapatit doğal kemiğin kütlece %70'ini oluşturur. Bunun yanında sentetik olarak da elde edilebilir ve kimyasal formülü $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 'dir. Şekil 2.4'te hidroksiapatitin moleküler yapısı gösterilmiştir.

Hidroksiapatit, biyouyumlu ve biyoaktif olmasından dolayı çatlak ve kırık kemiklerin onarımında kemik dolgusu, plaka ya da kaplama halinde yaygın olarak kullanılır. Özellikle gözenekli hidroksiapatit, hücrelerin üzerine tutunmasını kolaylaştırır ve hücrelere daha geniş alanda çoğalma imkânı sağlar. Ayrıca hidroksiapatitin yapısındaki gözenekler, bir kanallar sistemi gibi davranıp, kemik yapıya kanın ve diğer önemli vücut sıvılarının ulaşmasını sağlar (Pasinli ve Aksoy, 2010). Protez ve canlı doku arasında kimyasal ve biyolojik etkileşim olması ara yüzey kararlılığını artırarak protezin bulunduğu yere uygun şekilde sabitlenmesini sağlar. Bunun yanında üremek için uygun altlığa ulaşan hücrelerin hızla çoğalması

ile kemik dokusu yeniden oluşur ve biyoinert yüzeylere göre çok daha kısa sürede iyileşme gerçekleşir.



Şekil 2.4 Hidroksiapatitin moleküler yapısı (Sanjeevi ve diğer, 2008)

Hidroksiapatitin vücut içindeki aktivitesi kimyasal kompozisyonuna, faz saflığına ve mikroyapısal özelliklerine (kristalinite, tane iriliği, gözeneklilik, yüzey alanı) bağlıdır (Layrolle ve diğer., 1998). Hidroksiapatit vücut içinde yılda %5-10 oranında emilir. Yapılan deneylerde hidroksiapatit bazlı implantların, öncelikle fibrovasküler doku ile kaplandığı, zamanla bu dokudaki olgun lamellerin, kemiğe dönüştüğü tespit edilmiştir. Hidroksiapatitin osteokondüktif özellikleri de implantların kemiğe sıkı yapışmasına ortam ve olanak sağlar. Ayrıca hidroksiapatitin lokal büyüme faktörlerine, özellikle kemik proteinlerine karşı kuvvetli kimyasal bağlanma eğilimi olduğu saptanmıştır. Hidroksiapatit zehirsiz olduğu için meydana gelebilecek vücut reaksiyonları da minimumdur (Pasinli ve Aksoy, 2010).

Hidroksiapatit geleneksel olarak sulu çözeltiden çöktürme, hidrotermal proses, katı hal reaksiyonu gibi yöntemlerle üretilebilir. Fakat bu yöntemlerle üretilen HAP tozlarının heterojen olabilmesi biyoaktivite ve biyoyumluluk açısından olumsuz sonuçlar doğurabilir. Kontrollü faz yapısı ve mikroyapıya sahip, yüksek yoğunluklu seramiklerin üretiminde kalsinasyon, öğütme, eleme bazen de yüksek basınçla sinterleme işlemleri yapılır (Layrolle ve diğer., 1998).

BÖLÜM ÜÇ

SOL-JEL PROSESİ

3.1 Giriş

Sol-jel yöntemi; inorganik yapılı monolit, fiber, toz ya da kaplamaların, inorganik (metal tuzları) ya da organik (metal alkoksitler) kimyasal başlatıcıların (prekürsörlerin) kolloidal süspansiyonlarından elde edilmesine dayanan bir ıslak kimyasal yöntemdir (Pilliar, 2015).

Bu yöntemde başlatıcı kimyasallar uygun çözücülerde çözülür, bu sırada sol içinde hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları meydana gelir. Reaksiyonlar sonucunda kolloidal süspansiyon ya da sol elde edilir. Ardından kolloidal süspansiyon ve solün içinde bulunan nanopartiküller sıvı içinde üç boyutlu bir ağ oluşturur, buna jelleşme denir. Jelleşme pek çok yolla başlatılabilir (Chai, Gross ve Ben-Nissan, 1998). Sonrasında elde edilmek istenen nihai malzemeye göre farklı işlemler yapılır. Eğer toz elde edilmek isteniyorsa jelleşme aşamasından sonra fırın ortamında kurutma ve sinterleme yapılır. Özel kurutma koşulları uygulanarak aerojel ve kserojel üretilebilir. Kaplama yapılacaksa sol, çeşitli yöntemlerle altlık üzerine kaplanır. Ardından kurutma ve kalsinasyon işlemi yapılır.

3.2 Sol-Jel Yönteminin Avantajları ve Uygulamaları

Sol-jel yöntemi; moleküler boyutta homojen karışım sağlaması, reaksiyon kinetiğinin kontrol edilebilmesi, düşük sıcaklıkta yapılması, vakum gerektirmemesi, karmaşık şekilli altlıkların homojen bir şekilde kaplanabilmesi gibi önemli avantajlara sahiptir. Yüksek sıcaklık uygulanmadığından, altlığın özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilecek faz değişimlerinin ve mekanik bozulmaların önüne geçilmiş olur (Ak Azem ve Çakır, 2009; Bezzi ve diğer., 2003; Chai ve diğer., 1998; Pierre, 1998).

Sol-jel yöntemi ile üretilen ince filmler günümüzde birçok uygulamada kullanılmaktadır. Elektronik ve optik uygulamalar, aşınma ve korozyondan koruyucu kaplamalar bunlardandır. Bunun yanında amaca uygun nano gözenekli biyomalzemelerle biyoaktivite kontrol edilebilmekte, biyolojik ve antibakteriyel ajanların iletimi sağlanabilmektedir (Pilliar, 2015). Sol-jel yöntemi ile üretilen ince filmlerde, toz süspansiyonuna daldırarak üretilen kalın kaplamalara göre, termal genişleme ve çekmeden kaynaklanan sorunlarla daha az karşılaşıldığı bilinmektedir (Chai ve Ben-Nissan, 1999).

3.3 Sol-Jel Proses Adımları

3.3.1 Sol Hazırlama

Sol hazırlama, sol-jel prosesinin ilk ve en önemli basamağıdır. Solün hazırlanmasında kullanılan başlatıcı ve çözücülerin cinsi, elde edilen solün yoğunluğu, viskozitesi ve homojenliği son derece önemlidir. İstenen nihai ürüne ulaşılabilmesi için sol hazırlanırken ortamın nemi, sıcaklığı ve kirliliği kontrol altında tutulmalı, kimyasalların eklenme sırası ve hızı gibi birçok faktöre özen gösterilmelidir. Tüm bu faktörler, solde meydana gelecek hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının hızını değiştirerek nihai malzemenin fazını etkiler.

Solün homojenliği, özellikle kaplama yapılacaksa önemlidir. Homojen olmayan sol, homojen olmayan kaplamaya sebep olur.

Solün pH'ı hidroliz reaksiyonunun seyrini doğrudan, nihai ürün özelliklerini dolaylı yoldan etkiler. TEOS (Tetra Etil Orto Silikat) bazlı silika ince filmler üzerinde yapılan bir araştırmada düşük pH'a sahip solden üretilen kaplamanın, kurutma sırasında, yüksek pH'a sahip solden üretilene göre on kat daha fazla çekmeye maruz kaldığı tespit edilmiştir. Bu da kaplamadaki termal kaynaklı kalıntı gerilmenin artması anlamına gelir ve malzemenin daha erken hasara uğramasına sebep olur (Owens ve diğer., 2016).

Solün önemli özelliklerinden biri de viskozitedir. Sol, altlığı tamamen kaplayacak kadar viskoz olmalıdır. Viskozite gereğinden düşük olursa altlık yüzeyi tamamen kaplanmaz. Yüksek olursa da vücut içinde sıvı akışını sağlayacak olan gözeneklerin kapanmasına sebep olabilir. Sol viskozitesi çözücü, bağlayıcı ve başlatıcı miktarı değiştirilerek kontrol edilebilir (Shi ve Jiang, 1998).

Hidroksiapatitin sol-jel ile üretiminde kullanılan başlangıç solünün hazırlanmasında sıklıkla kullanılan kalsiyum ve fosfor prekürsörleri vardır. Kalsiyum kaynağı olarak çoğunlukla kalsiyum nitrat tetrahidrat kullanılır. Kalsiyum nitrat sol-jel prosesinde sadece başlatıcı olarak kullanılmamakta, aynı zamanda içinde bulunan nitrat, anyonlar için oksitleyici görevi görerek organiklerin daha hızlı ayrışmasını sağlamaktadır. Böylece gerekli olan kalsinasyon sıcaklığı ve nihai ürün içindeki kalıntı organik miktarı azalmaktadır (Beganskienė, Dudko, Sirutkaitis ve Giraitis, 2003). Kalsiyum nitratın yanında kalsiyum dietoksit ve kalsiyum asetat da hidroksiapatit eldesinde kullanılan kalsiyum prekürsörlerindedir (Owens ve diğer., 2016). Fosfor alkoksitleri, hidroksiapatitin sol-jel yöntemi ile sentezinde kullanılan başlıca fosfor prekürsörleridir. Trimetil fosfat, trietil fosfat ve trietil fosfit temel prekürsörlerdir. Trimetil fosfat ve trietil fosfatın düşük hidroliz reaktivitesi, zayıf ve yüksek sıcaklık gerektiren çözünme davranışlarından dolayı daha çok trietil fosfit tercih edilir (Liu, Troczynski ve Tseng, 2001; Livage, Barboux, Vandenborre, Schmutz ve Taulelle, 1992). Amonyum fosfat ve difosfor pentaoksit, fosfor kaynağı olarak kullanılan diğer başlatıcılardır.

Bu kimyasal başlatıcılar metanol, etanol, su gibi uygun çözücülerde çözülür.

Hidroksiapatit solünü hazırlanırken kimyasalların eklenmesiyle ilgili dikkat edilmesi gereken bazı noktalar vardır. Örneğin fosfat titrasyonunun hızlı olması hızlı çökmeye ve son ürünün heterojen olmasına sebep olabilir. Yavaş titrasyon ve seyreltik sol kullanımı, elde edilen hidroksiapatitin daha homojen ve uygun sitokiyometride olmasına yardımcı olur (Beganskienė., 2003).

3.3.2 Yaşlandırma

Yaşlandırma sırasında, ileri kondenzasyon reaksiyonları ile polimerik ağ gelişimi ya da partikül aglomerasyonu gerçekleşir (Liu ve diğer., 2001).

Sollerin, başlatıcı ve çözücüye bağlı olmakla birlikte, stabilizasyonunun sağlanması için minimum 24 saat süreyle yaşlandırılmasının gerekli olduğu çeşitli çalışmalar sonucunda ortaya konmuştur (Eshtiagh-Hosseini ve diğer., 2007; Malakauskaite-Petruleviciene, Stankeviciute, Niaura, Prichodko ve Kareiva, 2015). Gerekli yaşlandırma süresi, başlatıcıların konsantrasyonu arttıkça artmaktadır (Chai ve diğer., 1998).

Yaşlandırma parametreleri ve ısıl işlem koşullarına gerekli özen gösterilmezse safsızlıklar ve zayıf yüzey özellikleri ortaya çıkabilir (Owens ve diğer., 2016).

3.3.3 Jelleştirme

Jelleşme, sıvı solün katı jele dönüştüğü aşamadır. Bu aşamada soldeki partiküller birleşerek üç boyutlu bir ağ oluşturur. Yaşlandırma ile birlikte sol içinde katı parçacıklar topaklanmaya başlar. Partikül aglomerasyonu, partiküller arasındaki çekici Van der Waals kuvvetleri, yüzeydeki itici güçten büyük olduğunda meydana gelir. Reaktan konsantrasyonu ve solün viskozitesi arttıkça aglomere olan partiküllerin boyutu artar. Sol pH'ını değiştirmek partiküllerin yüzey enerjisini değiştirip aglomerasyonu etkileyebilir (Pilliar, 2015). Bunun yanında ısıtma işleminin sebep olduğu termal dehidrasyon, polimerizasyonu ve kondenzasyonu hızlandırır (Beganskienė ve diğer., 2003). Mikroyapısal değişiklikler (yaşlanma) jel noktasına ulaşıldıktan sonra da devam eder. Jelleşme sırasında solden sıvının uzaklaşması ile büzülme gerçekleşir, elastisite modülü ve mukavemet artar (Pilliar, 2015).

3.3.4 Kurutma

Kurutma sırasında numunede tutulan sıvı; kapiler ve ozmotik basıncın etkisiyle içeri çekildiğinden, sıvı kaybı numune yüzeyinden başlar. Polikondenzasyonun ve aglomerasyonun devam etmesinden dolayı jelin sertliği artar ve bu sırada yüksek miktarda kalıntı gerilme ortaya çıkar. Bu kalıntı gerilmeler kaplamada çatlak oluşturabilecek düzeye gelebilir. Gerilmelerin miktarı ısı işlem rejimi ve süresiyle doğrudan alakalıdır. Bunun yanında kurutma aşamasında meydana gelen büzülme (sinerezis) sırasında kaplamada tane irileşmesi meydana gelir. Bu etkinin boyutları aglomerasyon/polimerizasyon hızı ve buharlaşma hızı ile ilişkilidir (Pilliar, 2015).

Sol-jel ince filmlerin kuruması yığınsal numunelere göre çok daha kısa sürede gerçekleşir. Polimerik prekürsörler ile üretilen jellerin kurutma işlemi hızlı yapıldığı takdirde daha ince taneli ve daha yoğun bir yapı elde edilir. Partikülat prekürsörle üretilen jellerde ise tersine daha düzensiz ve yüksek poroziteye sahip bir yapı oluşur (Pilliar, 2015).

3.3.5 Sinterleme/Kalsinasyon

Son yoğunlaştırma ve mukavemetin artırılması, sinterleme aşamasında gerçekleştirilir. Yüksek sıcaklıkta sinterleme yapmak, partiküller arasında boyunlar oluşmasını ve mukavemetin artmasını sağlar (Pilliar, 2015), tane irileşmesine sebep olarak relatif yoğunluğu artırır (Weng ve diğer., 2003). Fakat yüksek sıcaklıkta uzun süre ile sinterleme yapılırsa tane irileşmesine bağlı olarak mukavemet düşebilir (Pilliar, 2015). Sinterleme sıcaklığı arttıkça malzemenin kristalinitesi de artar. Termal kristalizasyon tane büyümesi, çekme ve aktif yüzey difüzyonu ile ilişkilidir (Layrolle ve diğer., 1998). Sinterleme sırasında boyunların oluşması toplam yüzey alanının ve serbest yüzey enerjisinin azalması sonucunda gerçekleşir. Bu boyunlar amorf yapılarda viskoz akış mekanizmasıyla, kristal yapılarda tane sınırı veya yüzey difüzyonu mekanizmasıyla, özel sinterleme koşullarında ise bunların kombinasyonuyla oluşur (Pilliar, 2015).

Kalsinasyon ise yapıdaki uçucu bileşenlerin tamamen uzaklaştırılmasıdır. Sol-jel ince filmlerin üretiminde kalsinasyon işlemi uygulanır. Kalsinasyon sıcaklığı, amaçlanan nihai fazın oluşma sıcaklığının üzerinde olmalıdır. Bu sayede uçucu bileşenler uzaklaşır ve istenen faz oluşur. Kalsinasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak kristalinite değişir.

Kaplamalara uygulanan kalsinasyon işlemi sırasında malzemede farklı sebeplerden dolayı hasar meydana gelebilir. Bu hasarları ısıtma sırasında meydana gelenler, kalsinasyon sıcaklığında meydana gelenler ve soğuma sırasında meydana gelenler olarak sınıflamak mümkündür. Bu kusurların oluşmasının sebebi altlık ve kaplamanın termal genleşme katsayıları arasındaki farktır. Yine aynı sebepten oluşan iç gerilmeler altlık ile kaplama ara yüzeyinde kabuk şeklinde ayrılmalara neden olabilmektedir (Ak Azem ve Çakır, 2009). Altlık ve kaplamanın termal genleşme katsayısını birbirine yaklaştırmak için MgO, SiO₂ gibi çeşitli oksitler katkı olarak kullanılabilir.

Hidroksiapatit başlatıcı tozuna ve kaplamalara yapılacak kalsinasyon sırasında dikkat edilmesi gereken bazı hususlar vardır. Örneğin ekonomik ve pratik açıdan ele alındığında hidroksiapatit kaplamalara yapılacak ısıtma işlemi, hava ortamında ve altlığın faz geçiş sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta yapılmalıdır (Liu ve diğer., 2001). Bunun yanında faz oluşma sıcaklığından daha yüksek sıcaklıkta kalsine etme ve amonyak ekleme işlemleri film içindeki HAP içeriğini arttırmaktadır (Wang, Chen, Liu ve Lei, 2007). Ayrıca fosfor prekürsörlerinin çoğu uçucu olduğu için kalsinasyon işlemi sonrasında Ca/P oranı yükselebilir ve CaO gibi kalıntı fazlar oluşabilir (Jiang ve Shi, 1999).

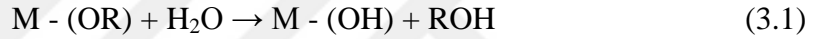
3.4 Sol-Jel Prosesinde Meydana Gelen Reaksiyonlar

Kısmi yük modeline göre reaksiyonlar temel olarak atomlar arasındaki elektronegativite farkına dayanır ve reaksiyondaki tüm bileşenlerin elektronegativiteleri eşitlendiği anda reaksiyon biter. Kısmi yük modeli, OR gruplarının ve kimyasal katkıların hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları üzerindeki

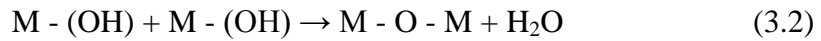
etkisini öngörmemize imkan sağlar (Pierre, 1998; Sanchez, Livage, Henry ve Babonneau, 1988).

Alkoksitler, su ile hidrolize olurlar. Bir alkoksitin hidroliz yeteneği metalin pozitif yüküyle (Livage ve diğer., 1992) ve alkol zincirlerinin uzunluğuyla (Sanchez ve diğer., 1988) bağlantılıdır. Alkoksitlerin reaktivitesi, çözücü değiştirilerek kolayca değiştirilebilir. Çözücü cinsi, jelleşmeyi etkilediği gibi oluşan oksitin tipini de etkiler (Sanchez ve diğer., 1988).

Alkoksitlerin hidrolizi sırasında hidroksil grupları nükleofilik olarak (elektron vererek) alkali grupların yerine geçer ve metal atomuna (M) bağlanır. Alkol molekülleri (ROH) yan ürün olarak serbest kalır. Reaksiyon 3.1'de gösterilmiştir.



Bunun devamında M-(OH) molekülleri arasındaki polimerizasyon-kondenzasyon reaksiyonu, M-O-M bağının oluşumuna neden olur ve su yan ürün olarak açığa çıkar. Denklem 3.2'de reaksiyon gösterilmiştir.



Hidroksiapatit sentezlenirken, kalsiyum ile hidrolize olmuş fosfit prekürsörünün kondenzasyon reaksiyonu sonucu H⁺ iyonları serbest kalır. pH değerindeki düşme, reaksiyon üzerinde ısıtma ile benzer bir etki bırakır (Liu, Troczynski ve Tseng, 2002). Isıtma işlemi termal dehidrasyonu ve polimerizasyonu/kondenzasyonu hızlandırır ve kuru jel içinde daha çok -Ca-O-P- bağı oluşmasına sebep olur (Eshtiagh-Hosseini ve diğer., 2007; Liu ve diğer., 2001; Livage ve diğer., 1992).

Denklem 3.1 ve Denklem 3.2'deki reaksiyonlar asit veya baz katalizörleri kullanılarak hızlandırılabilir (Ak Azem ve Çakır, 2008; Liu, Troczynski ve Hakimi, 2002).

Tablo 3.1’de hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının hızına göre ortaya çıkacak ürünler gösterilmiştir.

Tablo 3.1 Hidroliz ve kondenzasyon hızlarına göre oluşan ürünler (Sanchez ve diğer., 1988)

Hidroliz hızı	Kondenzasyon hızı	Sonuç
Yavaş	Yavaş	Kolloid/sol
Hızlı	Yavaş	Polimerik jel
Hızlı	Hızlı	Kolloidal jel ya da jelatinimsi çökelti
Yavaş	Hızlı	Kontrollü çöktürme

3.5. Kaplama

3.5.1 Kaplama Teknikleri

Numunelerin farklı amaçlarla, farklı kalınlık ve özelliklerde kaplanmasında kullanılan birçok kaplama yöntemi mevcuttur. Tablo 3.2’de bazı kaplama yöntemlerinin genel özellikleri gösterilmektedir.

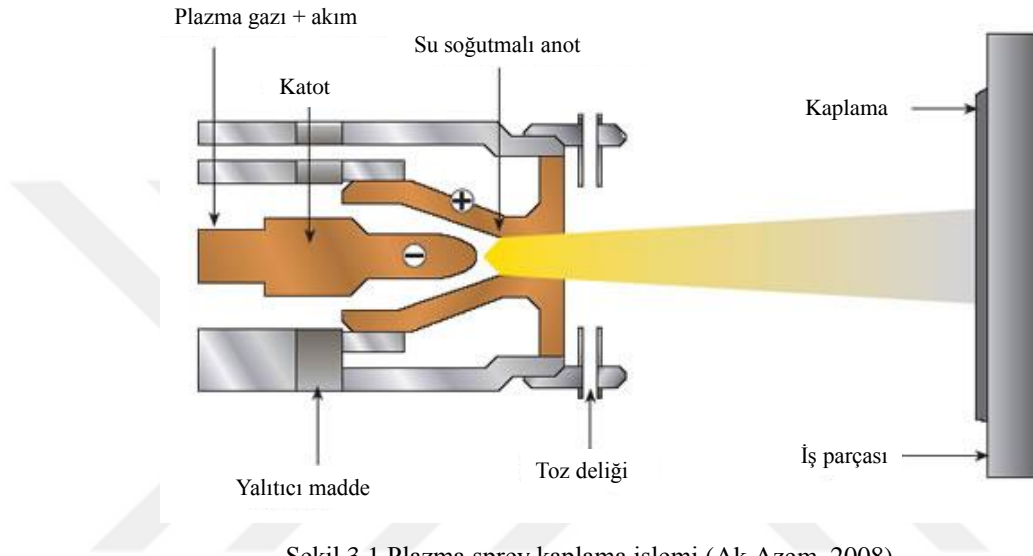
Kimyasal yöntemlerle kaplama üretiminde, sıvının gözeneklerin iç ve dış yüzeylerine teması daha iyidir (Zhang, Guan ve Zhang, 2011).

Tablo 3.2 HAP kaplama yöntemlerinin karşılaştırılması (Asri ve diğer., 2016)

Yöntem	Kalınlık	Avantajları	Dezavantajları
Sol-jel ve daldırarak kaplama	<1 μm - 15 mm	Görece ucuz, düşük proses sıcaklığı, çok ince kaplama, yüksek saflık ve homojenlikte, üniform, altlığa iyi tutunma ve kompleks şekilli altlıkları kaplayabilme	Sinterleme için yüksek sıcaklık gerekliliği, altlık ve kaplama arasında termal genleşmeden kaynaklanabilecek uyumsuzluklar
Elektrokimyasal depozisyon	0.05-0.5 mm	Düşük maliyet, kompleks şekilli altlıkları kaplamayabilme, yüksek işlem hızı, üniform kaplama kalınlığı	Kaplama ve altlık arasındaki bağın zayıf olması
Elektroforetik depozisyon	0.1-2.0 mm	Üniform kaplama kalınlığı, hızlı kaplama, kompleks şekilli altlıkları kaplayabilme	Çatlaksız altlık üretim zorluğu, yüksek sinterleme sıcaklığı gerekliliği
Plazma sprej	<20 μm	Hızlı kaplama, makul maliyet, daha düşük kaplama bozunması riski	Zayıf tutunma, kaplama işlemi sırasında HAP yapısının değişmesi, kaplama yoğunluğunun üniform olmaması, yüksek sıcaklık maruziyetinden dolayı faz değişimi ve tane irileşmesi görülmesi
Püskürterek kaplama	0.5-3 μm	Düz yüzeyde üniform kaplama kalınlığı, yoğun kaplama, altlığa iyi tutunma	Pahalı, zaman alıcı, amorf kaplamalar
Sıcak izostatik pres	0.2-2.0 mm	Yoğun kaplama, şekil ve boyut limiti yok	Kompleks altlıklar kaplanamaz, yüksek sıcaklık gereklidir, termal genleşme farkından dolayı uyumsuzluklar oluşabilir, elastik özelliklerde farklılıklar oluşur, pahalı
Darbeli lazer depozisyonu	0.5-5 μm	Kristal ve amorf, yoğun ve gözenekli kaplayabilme	Yüzeye ön işlem uygulanması gerekliliği, üniform olmayan kaplama
Biyomimetrik kaplama	<30 μm	Düşük proses sıcaklığı, kompleks şekilli altlıkların kaplanabilmesi, kemik benzeri apatitlerin oluşturulması	Zaman alıcı, yapay beden sıvısının yenilenmesi ve pH'ının dengede tutulması gerekliliği

3.5.1.1 Plazma Sprey Kaplama

Plazma sprey kaplama, iyonize olmuş gaz içinde bulunan ergimiş toz numunenin, altlık üzerine çok hızlı şekilde püskürtülmesi şeklinde yapılır. Hidroksiapatit kaplamaların yapılmasında ticari olarak kullanılan bir yöntemdir. Şekil 3.1’de plazma sprey kaplama işlemi gösterilmiştir.



Plazma sprey kaplama işleminde 6000°C ile 10000°C arasında sıcaklığa maruz kalan hidroksiapatit, kararlılığını kaybeder ve kalsiyum oksit, trikalsiyum fosfat, tetrakalsiyum fosfat ve çeşitli amorf fazlara dönüşebilir. Faz değişimi implantın vücut içinde daha kısıda çözünmesine ve emilmesine sebep olabilir ve altlık-kaplama ile kaplama-kemik tutunmasını zayıflatabilir (Stoch ve diğer., 2005).

Plazma sprey kaplama yönteminde sıcaklık akışı hızlı olduğu için kaplama hızlı katılaşır ve kaplamada termal gerilmeden kaynaklanan çatlaklar oluşur. Tavlama sırasında meydana gelen, kristalleşmeden kaynaklanan çekme, çatlak oluşumunun bir diğer sebebidir. Bu çatlaklar tutunma kaybına, laminasyona (tabakalanma) ve implantın ömrünün beklenenden kısa olmasına sebep olabilir (Liu, Yang ve Troczynski, 2002). Ayrıca bu yöntemle gözenekli kaplamalar yapmak mümkün değildir (Weng ve Baptista, 1998).

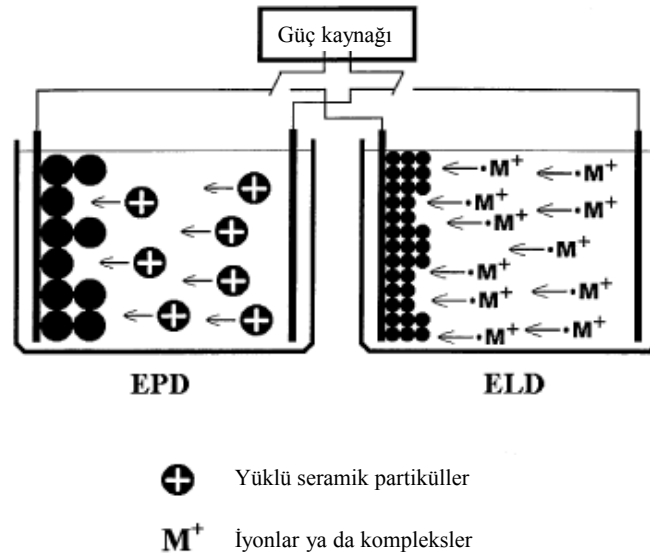
3.5.1.2 Elektrodepozisyon

Elektrodepozisyon; otomotiv, havacılık, elektronik gibi farklı alanlarda kullanılan ekonomik bir kaplama yöntemidir.

Elektrodepozisyon temel olarak iki şekilde yapılır:

Elektrolitik ya da elektrokimyasal olarak adlandırılan kaplama yönteminde metal katyonlarının bulunduğu çözeltilerden elektrik akımı geçirilmesi suretiyle katyonlar indirgenerek elektrot üzerinde metalik kaplama biriktirilir. Kullanılan çözelti, metal tuzlarının çözülmesiyle elde edilir.

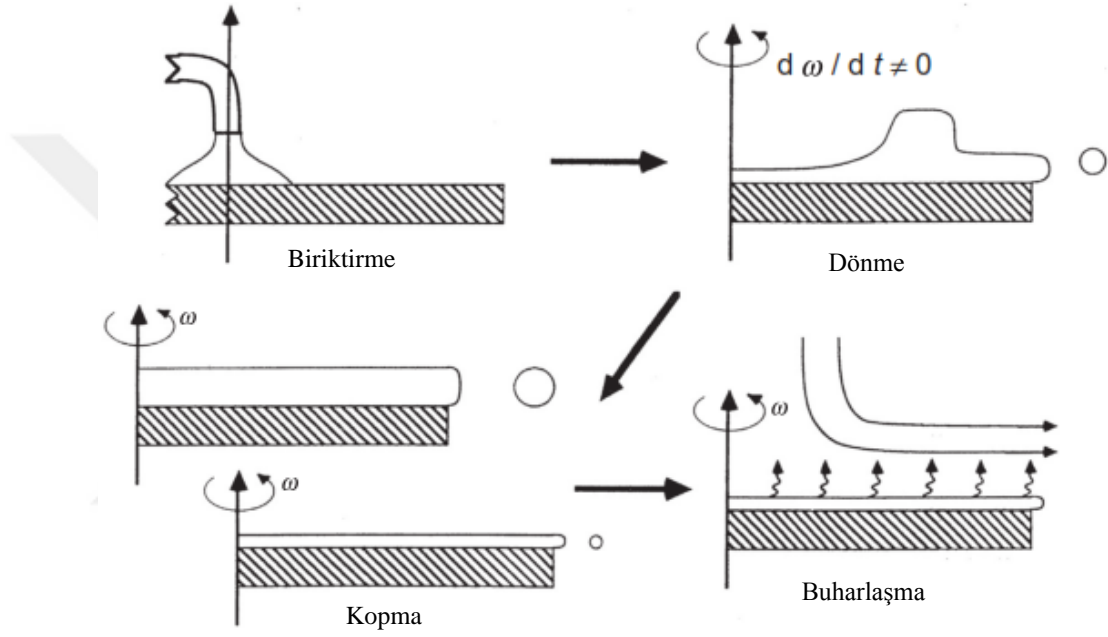
Elektroforetik depozisyon ise birçok farklı yöntemi içeren genel bir ifadedir. Genel anlamda kararlı süspansiyonu oluşturulabilen ve yük taşıyabilen bütün parçacıklar kullanılarak hazırlanabilen bir kaplama sıvısı mevcuttur. Elektriksel olarak iletken yüzeylere uygulanabilen bu kaplama polimer, seramik, boya gibi farklı malzemelerden oluşabilir. Kaplama sıvısındaki yüklü parçacıklar, elektrik akımı etkisi ile iletken altlığa kaplanır (Ak Azem, 2008). Şekil 3.2'de elektrolitik ve elektroforetik depozisyon düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Elektroforetik ve elektrolitik depozisyon düzeneği (Ak Azem, 2008)

3.5.1.3 Döndürerek Kaplama

Döndürerek kaplama, altlığın vakum altındaki döner bir tablaya sabitlenmesi ve üzerine damlatılan solün merkezkaç kuvveti yardımıyla altlık üzerine yayılması prensibi ile yapılan kaplamadır. Kaplama kalınlığı solün viskozitesine, yoğunluğuna ve döndürme hızına bağlıdır. Bu yöntemle altlığın tek yüzeyi kaplanabilir. Döndürerek kaplama düzeneği Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



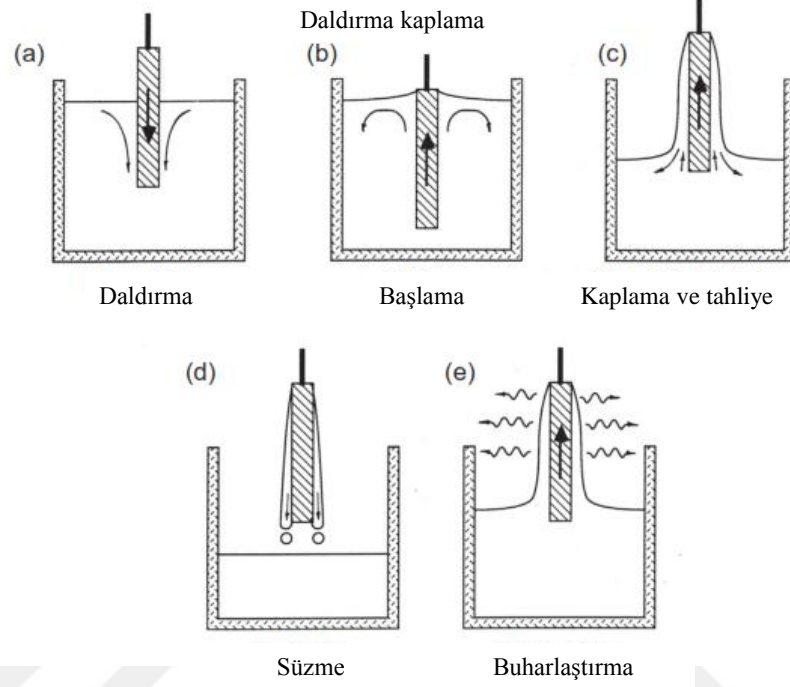
Şekil 3.3 Döndürerek kaplama işlem adımları (Pilliar, 2015)

3.5.1.4 Daldırarak Kaplama

Daldırarak kaplama, kaplanacak altlığın sole daldırılması ve solden sabit bir hızla çekilmesi şeklinde uygulanan bir yöntemdir.

Daldırarak kaplama işlemi dört basamaktan oluşur: Altlığın sole daldırılması, altlığın çekilerek solden çıkarılması, altlığın çekilmesi sırasında ve sonrasında solün altlık üzerinden akması ve son olarak altlık üzerindeki solün buharlaşması. Bu işlemlerin sonrasında genellikle numuneye düşük sıcaklıkta ısıl işlem uygulanarak

organiklerin uzaklaşması ve ardından kalsinasyon yapılarak istenen fazın oluşması sağlanır (Pilliar, 2015). Daldırarak kaplama düzeneği Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Daldırarak kaplama işlem adımları (Pilliar, 2015)

Daldırarak kaplama yöntemi ile yapılan kaplamaların kalınlığı; solün viskozitesi, çekme hızı, çözücünün buharlaşma hızı, jelin büzülmesi ve çekme sırasındaki ortam koşullarının (sıcaklık, basınç) bir fonksiyonudur. Jel filmin kalınlığını öngörmek için Landau-Levich bağıntısı kullanılabilir (Pilliar, 2015).

$$h = 0,94 (\eta U)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2} \quad (3.3)$$

h: Filmin kalınlığı, η : Solün viskozitesi, U: Çekme hızı, γ_{LV} : Sıvı-buhar yüzey gerilimi, ρ : Sol-spesifik gravitesi, g: Yerçekimi sabiti (Pilliar, 2015).

Bu yöntem özellikle sol-jel yönteminin devamı niteliğinde sıkça kullanılır. Gözenekli malzemeler içinse ayrı bir öneme sahiptir. Sıvı bir başlatıcı kullanılarak kaplama yapılan yöntemler, gözenekli malzemeler için daha uygundur. Solün düşük viskoziteli ve homojen olması gözeneklerin kapanması ihtimalini en aza indirir.

3.5.2 Kaplama Kalitesi

İmplantlara yapılan kaplamalarda sağlanması gereken bazı özellikler vardır. Kaplamanın biyouyumlu olması ve altlığa iyi tutunması, mineralin doğru sitokiyometride ve fazın kararlı olması istenir (Stipniece, Narkevica, Sokolova, Locs ve Ozolins, 2016). Bazı uygulamalarda kaplamanın gözenekli olması tercih edilir. Gözenekler; akışkanların ve besinlerin iletilmesi, oksijen difüzyonu, protein emilimi, kemik hücresi oluşumu ve tutunması için gereklidir. (Malakauskaite-Petruleviciene ve diğer., 2016) yaptıkları çalışmada gözenek boyutu 100 µm'den büyük olduğunda kemik geçirgenliğinin arttığını ve hücre çoğalmasının önünün açıldığını belirtmişlerdir. (Büyüksağış, 2010) de yaptığı çalışmada kaplama yüzeyinin homojen olmamasının osteointegrasyonu geliştirdiğini rapor etmiştir. HAP kaplamalarda biyobozunma süresini uzatmak için yüksek kristalinite istenir (Malakauskaite-Petruleviciene ve diğer., 2015).

3.5.2.1 Kaplama Kalitesinin Kontrolü

Kaplama yüzey morfolojilerinin kontrolü; farklı başlangıç kimyasallarının kullanımı, nihai ısıl işlem sıcaklığı ve kimyasal ilavelerin yapılması gibi sol-jel parametreleri ile gerçekleştirilebilir (Ak Azem ve Çakır, 2009; Weng ve diğer., 2003; You, Oh ve Kim, 2001).

Yüzeyi pürüzlendirme ve farklı bir oksit ilavesi yapışma mukavemetini arttıran etkenlerdir (Weng ve diğer., 2003). Fakat yüzey pürüzlülüğünün yüksek olduğu durumlarda, daldırarak kaplama sırasında farklı seviyelerdeki yüzeyler farklı kalınlıklarda kaplanır ve kaplama kalınlığının büyük olduğu bölgelerde çatlaklar görülebilir (Montenero ve diğer., 2000). Filmin yüzey pürüzlülüğü kaplanan katman sayısına bağlı olduğu kadar sol viskozitesine de bağlıdır (Owens ve diğer., 2016). Kimyasal bağlanma olması ve artık termal gerilmelerin olmaması da yapışma mukavemetini olumlu etkiler (Weng ve diğer., 2003).

Islatma, kaplama kalitesini etkileyen bir diğerk önemli konudur. Islatma kabiliyeti sol ve altlık kimyasına bağılı karmaşık bir fonksiyondur ve kaplamanın kalitesini etkiler. Sol partikülleri ile altlık yüzeyi arasındaki yük dengesinin dikkate alınarak uygulama yapılması islatma davranışını geliştirebilir (Butts, LaCourse ve Kim, 1988).

Sol-jel depozisyon tekniğinde, altlık ve kaplamanın termal genişleme katsayıları birbirinden farklı olduğu durumda; ısıtma ve soğutma süresince, altlık ve kaplamada farklı miktarda genişleme ve büzülme meydana gelir. Bu da kalıntı gerilmenin oluşmasına sebep olur. Altlık ve kaplama arasındaki kristal yapı farklılığı yapısal uyumsuzluğun bir diğerk sebebidir (Carradò ve Viart, 2010).

Isıl işlem sıcaklık ve rejimleri de kaplama kalitesi açısından önem arz etmektedir. Kurutma ve kalsinasyon sıcaklıkları ve rejimleri istenen nihai ürün özelliklerine göre optimize edilmelidir. Örneğin kalın ve yoğun kaplamalar isteniyorsa kaplamadaki kalıntı karbonun uzaklaştırılması için yüksek kalsinasyon sıcaklığına ihtiyaç duyulur (Shi ve Jiang, 1998).

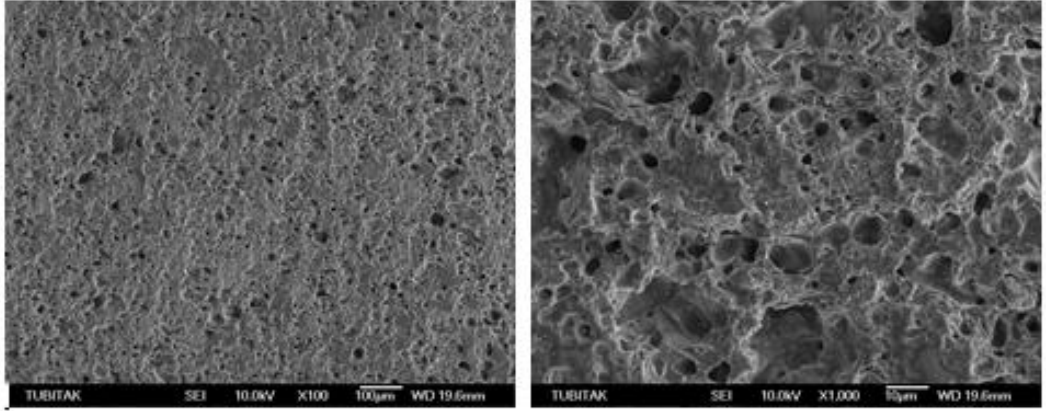
BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Numunelerin Hazırlanması

113M580 kodlu proje kapsamında TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü tarafından temin edilen; kuru pres yöntemi ile üretilmiş, %40 gözenek içeren silisyum nitrür altlıklar, zımparalama ve parlatma işlemlerinden sonra sırasıyla etanol ve saf suda ultrasonik olarak on beşer dakika süre ile temizlenmiş ve ardından etüvde kurularak kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Altlığın SEM görüntüleri Şekil 4.1’de mevcuttur.

Kaplamanın altlığa tutunmasını geliştirmek amacıyla, silisyum nitrür altlıkların bir kısmına standart numune hazırlama işlemlerine ek olarak çeşitli yüzey işlemleri uygulanmıştır.



Şekil 4.1 Silisyum nitrür altlıkların 100X ve 1000X SEM görüntüleri

4.1.1 Silisyum Nitrür Altlıkların Yüzey Modifikasyonu

4.1.1.1 Fosforik Asit ile Dağlama

Silisyum nitrürün dağlanmasında kullanılan kimyasallardan biri fosforik asittir. Bu çalışmada numuneler sıcak ortofosforik asit (H_3PO_4 , %85 Merck) içinde

dağlanmıştır. Dağlamanın yapılmasında Van Gelder ve Hauser (1967)'nin çalışmasından faydalanılmıştır.

Dağlama işlemi, ortofosforik asidin derişiminin ve buna bağlı olarak dağlama hızının değişmemesi için, Şekil 4.2'de gősterilen geri akış dőzeneđi içinde yapılmıştır. Oda sıcaklığındaki ortofosforik asit içine atılan numuneler, asidin kaynama sıcaklığı olan 180°C'ye kadar ısıtılmıştır. Dağlama, kaynayan fosforik asit içinde 2 saat sőreyle yapılmış, ardından altlıklar uygun sıcaklıktaki saf su ile yeteri kadar yıkanıp etővde kurutulmuştur.



Şekil 4.2 Geri akış dőzeneđi

Ger i akış dőzeneđi; ısıtılan bir sıvıdan buharlaşarak uzaklaşan gazın su soğutma sistemi ile yoğunlaştırılmasını, böylece sıvının derişiminin sabit tutulmasını sağlayan bir dőzenektir. Dőzenekte ısı ۆlerli manyetik karıştırmacı tabla, kristalizasyon kabı, cam balon, kondenser, ayaklı tutucu, plastik hortum ve oyuncak balon kullanılmaktadır. Cam balon içine ısıtılacak sıvı konur, kondenser ile birleştirilip

tutucuya sabitlenir. Kristalizasyon kabına silikon yağı, gliserin, parafin gibi bir sıvı belli seviyeye kadar doldurulur. Balonun boyunları tıpa ile kapatılır. Isı kontrollü tablanın termometresi, sıcaklık kontrolü için balonun bir boynundan belli aralıklarla sıvıya daldırılır. Kondenserin alt ucuna bağlanan hortum musluğa, üst ucuna bağlanan hortum dışarı bağlanarak su giriş-çıkışı sağlanır. Kondenserin üst ucuna oyuncak balon ve sıkma parçası eklenerek olası gaz çıkışında tıpanın atmaması için esneklik sağlayacak hacim yaratılır.

4.1.1.2 Silika Ön Kaplama

Kaplama tutunmasını geliştirmek amacıyla numunelerin bir kısmı, TEOS (Tetraetil ortosilikat, $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$, %99,999 Aldrich) başlatıcı kullanılarak, sol-jel yöntemi ile, bir katman SiO_2 kaplanmıştır. Başlatıcı sol, Tablo 4.1'e göre hazırlanmıştır.

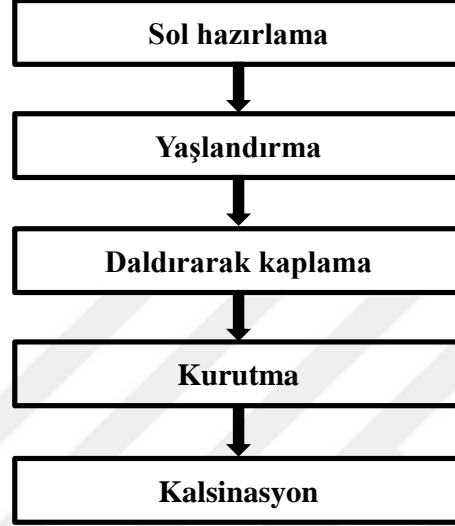
Tablo 4.1 TEOS solünün içeriği, hacimsel oranlar

TEOS	Saf su	Etil alkol	HCl (%30 hac.)
%25	%25	%48	%2

Manyetik karıştırıcı yardımıyla hazırlanan sol, oda sıcaklığında 72 saat yaşlandırılmıştır. Sonrasında silisyum nitrür altlıklar, 5 mm/dk çekme hızı ile daldırarak kaplanmıştır. Kaplanmış numuneler öncelikle 24 saat 100°C 'de kurutulmuş, ardından $3^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızla ısıtılarak 750°C 'de 1 saat kalsine edilmiştir.

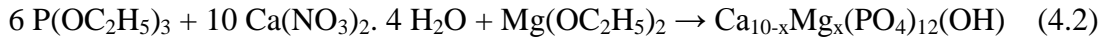
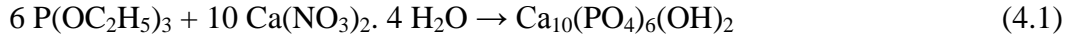
4.2 Deneyin Yapılışı

Şekil 4.3’de hidroksiapatit kaplama prosesinin akış şeması görülmektedir.



Şekil 4.3 Akış şeması

4.2.1 Sol Hazırlama



Tüm katkısız hidroksiapatit solları Denklem 4.1’e, magnezyum ikameli katkılı hidroksiapatit solları ise Denklem 4.2’ye göre hazırlanmıştır.

Tüm denemelerde başlatıcı solün hazırlanmasında; kalsiyum prekürsörü olarak kalsiyum nitrat tetrahidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\geq\%99$ Fluka), fosfor prekürsörü olarak trietil fosfit ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$, $\%98$ Aldrich) kullanılmıştır. Trietil fosfit için çözücü olarak distile su kullanılmıştır ve hidroliz süresi 24 saat olarak sabitlenmiştir. Kalsiyum prekürsörü, etil alkol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\geq\%99,8$ Aldrich) içinde çözülmüştür. Magnezyum ikameli üretimlerde başlatıcı olarak magnezyum etoksit ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{MgO}_2$, $\%98$ Acros) kullanılmış ve çözülmesinde distile su kullanılmıştır.

Magnezyum ikameli denemelerde; magnezyum etoksit solüsyonu, kalsiyum nitrat tetrahidrat solüsyonuna, çökelti oluşumuna engel olmak amacıyla, 0,5-1 ml asetik asit (CH_3COOH , $\geq\%99,8$ Aldrich) eşliğinde, damlalar halinde eklenmiştir. Ardından kalsiyum ya da kalsiyum/magnezyum solü, fosfit solüne damlalar halinde eklenmiştir.

Soller hazırlandıktan hemen sonra pH ölçümleri yapılmış ve sollere bir miktar amonyum hidroksit çözeltisi (NH_4OH , %25 AnalaR NORMAPUR[®]) eklenmiştir. Hidroksiapatitin sol-jel yöntemi ile üretiminde, başlatıcı solün pH'ının çok düşük olması kondenzasyon reaksiyonlarını yavaşlatabilir. Bu da elde edilecek nihai ürünün faz saflığını etkileyebilir.

Yeterli karıştırma uygulandıktan sonra sollerin bazılarında, birtakım kimyasallar eklenmiştir. Bağlayıcı olarak ORMOSIL olarak adlandırılan [3-(2,3-Epoksipropoksi)-propil]-trimetoksisilan ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$, $\geq\%99,7$ Merck) kullanılmıştır. Kurutma sırasında oluşacak çatlak yoğunluğunu düşürmek içinse gliserin ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, >98 Merck) kullanılmıştır.

Şekil 4.4'te solün manyetik karıştırıcı yardımıyla hazırlanması görülmektedir.



Şekil 4.4 Solün hazırlanması

4.2.1.2 Magnezyum ikamesi

Malzemelere çeşitli özellikler kazandırmak amacıyla yapılan uygulamalarda, belirli özellikteki atomlar birbirlerinin yerine kullanılabilirler. Bir atomun kafes yapısı içinde başka bir atomun yerine geçmesi ikame ya da yeralan olarak adlandırılır. Birbirinin yerini alacak atomların atom yarıçapları, elektronegativiteleri ve kafes yapıları benzer olmalıdır.

Mg atomları, hidroksiapatit kafesi içinde Ca atomlarının yerine geçebilir. Bu çalışmada magnezyumun yeralan atomu olarak kullanılma amacı, kaplamanın atlığa göre oldukça yüksek olan termal genleşme katsayısını düşürmektir. İşlem yapılan sıcaklık aralığında silisyum nitrürün termal genleşme katsayısı $1,4-3,7 \times 10^{-6}/K$ arasındadır. MgO'nun termal genleşme katsayısı $9-12 \times 10^{-6}/K$ iken katkısız hidroksiapatitin termal genleşme katsayısı $\sim 10-13 \times 10^{-6}/K$ aralığındadır.

Atom yarıçapı 173 pm olan Mg, atom yarıçapı 231 pm olan Ca'nın yerini aldığı kafes yapısında çarpılma meydana gelir. Bunun sonucunda kristalinite azalır, biyobozunurluk ve fiziksel ortamdaki çözünme artar, ekstra gözenekli bir yapı oluşur (Šupová, 2015). Ayrıca Mg, HAP- β -TCP dönüşümünü tetikler ve kristal boyutunu düşürür (Bertoni ve diğer., 1998). İlave edilen Mg miktarının her zaman apatit yapısına girenden fazla olduğu, bir miktar Mg'nin amorf halde ya da kristal halde kafes yüzeyinde toplandığı bilinmektedir. Yüksek oranda Mg ilavesi (ağırlıkça %2) daha küçük tane boyutu, daha geniş spesifik yüzey alanı doğurur. Bu da biyoyumluluğun geliştirilmesinin yanında ilaç taşıma uygulamalarında kapasitenin artırılması açısından avantajlıdır (Šupová, 2015).

Magnezyum, ağırlıkça %0,44-1,23 ile insan vücudunda en çok bulunan dördüncü katyondur. Tırnak, dentin ve kemik magnezyum içerir (Gozalian, Behnamghader, Daliri ve Moshkforoush, 2011). Bu açıdan implantın düşük miktarda Mg içermesi biyoyumluluk açısından olumludur.

Bu çalışmada kaplamanın termal genişleme katsayısını düşürerek altlığın termal genişleme katsayısına yaklaştırma yoluyla ısı işlem sırasında oluşan çatlakları azaltmak amacıyla, hidroksiapatit sollarına ağırlıkça %2, %3 ve %5 oranlarında magnezyum etoksit eklenmiştir. Bu ilave yapılırken (Ca+Mg)/P oranı sabit tutulmuştur.

4.2.2 Yaşlandırma

Hazırlanan solların hepsi oda sıcaklığında en az 24 saat süreyle yaşlandırılmıştır. Bazı denemelerde buna ek ya da alternatif olarak daha uzun süre oda sıcaklığında yaşlandırma, yaşlandırma boyunca belli aralıklarla amonyum hidroksit ekleme ve termal olarak yaşlandırma gibi farklı yaşlandırma koşulları denenmiştir. Solların yaşlandırma koşulları Tablo 5 .1'de belirtilmiştir.

4.2.3 Kaplama

Numuneler daldırarak kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Şekil 4.5'te görülen daldırarak işlemindeki çekme hızı tüm denemeler için 5 mm/dk'dır.



Şekil 4.5 Daldırarak kaplama işlemi

4.2.4 Kurutma

Kaplanmış numuneler; farklı sıcaklık ve sürelerde, Nüve FN 120 Kuru Hava Sterilizatörü (etüv) içinde ya da açık havada kurutulmuştur. Şekil 4.6'te kaplama numunelerinin kurutulması görülmektedir. Uygulanan farklı kurutma koşulları Tablo 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.6 Kaplamaların kurutulması

4.2.5 Kalsinasyon

Kurutulmuş kaplama numuneleri; farklı sıcaklık, süre ve ısıtma hızlarıyla Protherm PLF120/45 model fırında kalsine edilmiştir. Şekil 4.7’de kaplama numuneleri kalsinasyon fırınında görülmektedir. Numunelerin kalsinasyon koşulları Tablo 5.1’de belirtilmiştir.

Sollerin çözücülerinin buharlaştırılması ile elde edilen kuru jeller de kaplama numuneleri ile birlikte aynı koşullarda kalsine edilmiştir.



Şekil 4.7 Kaplamaların kalsinasyonu

4.3 Karakterizasyon

4.3.1 Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetrik Analiz

Hidroksiapatit solünün kurutulması ile elde edilen tozların sıcaklık karşısındaki davranışını gözlemlemek amacıyla DTA/TGA analizi uygulanmıştır. Bu analiz ile başlatıcı solden hidroksiapatit oluşumuna kadar gerçekleşen adımlar izlenmiş, bu veriler yardımıyla katkılama ve ısıl işlem koşulları düzenlenmiştir. Analizler SII EXSTAR6000 TG/DTA 6300 cihazı ile açık atmosferde, numuneye uygulanan kalsinasyon hız ve sıcaklıklarına paralel olarak yapılmıştır.

4.3.2 X-Işını Difraksiyonu/Rietveld Analizi ve İnce Film Analizi

Hidroksiapatit solünün kurutulup kalsine edilmesi yoluyla elde edilen tozların faz analizi PANalytical X'Pert Pro MPD model XRD cihazı ile yapılmıştır. Rietveld analizi numune içinde hangi fazların bulunduğunu tespit etmenin yanında, bu fazların bulunma yüzdelerini ve numunedeki amorf/kristal faz oranlarını tespit etmektedir. Kaplamaların faz saflığı ve amorf/kristal oranı biyoyumluluk ve biyobozunurluk açısından önem taşıdığından bu analiz yöntemi seçilmiştir. Kaplamaların içerdiği fazlar ise ince film analizi ile tespit edilmiştir.

4.3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu/Enerji Dağılım Spektroskopisi

SEM cihazı ile kaplamaların mikroyapı analizi yapılmış, kaplamanın homojenliği, çatlak mevcudiyeti ve kalınlığı tespit edilmiştir. Bunun yanında kaplamanın çeşitli bölgelerinde EDS analizi yapılarak element oranları tespit edilmiştir. SEM analizleri JEOL JSM-6335F cihazında yapılmış, EDS analizi için OXFORD Instruments AZTEC EDS programı kullanılmıştır.

BÖLÜM BEŞ

DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1 Numune kodlarının açıklanması

Numunelerin isimlendirilmesi:

Sol numarası/Varsa %MgO katkısı oranı

Bağlayıcı ya da kurutma kontrol katkısı: K-Katkısız, O-ORMOSİL, G-Gliserin

Yaşlandırma koşulu: Nt- Yalnızca oda sıcaklığında yaşlandırılmış, T- Oda sıcaklığında yaşlandırmaya ilaveten termal olarak yaşlandırılmış, A- Oda sıcaklığında yaşlandırma sürecinde amonyak ilave edilmiş ve sonrasında termal yaşlandırma yapılmış

Tablo 5.1 Sol kodları ve bu sollerden elde edilen aynı kodlu toz numunelerin deney parametreleri

Numune kodu	Bağlayıcı (%Hacim)	C ₄ H ₁₀ MgO ₂ ikamesi (%Mol)	Yaşlandırma	Kaplamaya uygulanan kurutma	Kaplamaya uygulanan kalsinasyon
Sol1	-	-	24 saat oda sıcaklığında	-	600°C'de 1 saat (10°C/dk)
Sol2/05M	-	%5	48 saat oda sıcaklığında+2 saat 70°C'de	125°C'de 30 dk (5°C/dk)	550°C'de 1 saat (5°C/dk)
Sol3/K	-	-	120 saat oda sıcaklığında+2 saat 70°C'de	60°C'de 24 saat+100°C'de 2 saat	750°C'de 1 saat (3°C/dk)
Sol3/O	%1,5 ORMOSIL	-	120 saat oda sıcaklığında+2 saat 70°C'de	60°C'de 24 saat+100°C'de 2 saat	750°C'de 1 saat (3°C/dk)
Sol3/G	%1 gliserin	-	120 saat oda sıcaklığında+2 saat 70°C'de	60°C'de 24 saat+100°C'de 2 saat	750°C'de 1 saat (3°C/dk)
Sol3/02M	-	%2	120 saat oda sıcaklığında+2 saat 70°C'de	60°C'de 24 saat+100°C'de 2 saat	750°C'de 1 saat (3°C/dk)
Sol3/03MK	-	%3	120 saat oda sıcaklığında+2 saat 70°C'de	60°C'de 24 saat+100°C'de 2 saat	750°C'de 1 saat (3°C/dk)
Sol3/03MO	%1,5 ORMOSIL	%3	120 saat oda sıcaklığında+2 saat 70°C'de	60°C'de 24 saat+100°C'de 2 saat	750°C'de 1 saat (3°C/dk)
Sol3/03MG	%1 gliserin	%3	120 saat oda sıcaklığında+2 saat 70°C'de	60°C'de 24 saat+100°C'de 2 saat	750°C'de 1 saat (3°C/dk)
Sol3/05M	-	%5	120 saat oda sıcaklığında+2 saat 70°C'de	60°C'de 24 saat+100°C'de 2 saat	750°C'de 1 saat (3°C/dk)
Sol4/03Mnt	-	%3	120 saat oda sıcaklığında	60°C'de 24 saat+100°C'de 2 saat	750°C'de 1 saat (3°C/dk)
Sol4/03MT	-	%3	120 saat oda sıcaklığında+2 saat 70°C'de	60°C'de 24 saat+100°C'de 2 saat	750°C'de 1 saat (3°C/dk)
Sol4/03MA	-	%3	120 saat oda sıcaklığında+2 saat 70°C'de+ amonyak ilave edilmiş	60°C'de 24 saat+100°C'de 2 saat	750°C'de 1 saat (3°C/dk)

Tablo 5.1’de sollerin hazırlanma koşulları, bu sollere yapılan işlemler ve elde edilen soller ile aynı kodu taşıyan tozların Ca/P oranları görülmektedir.

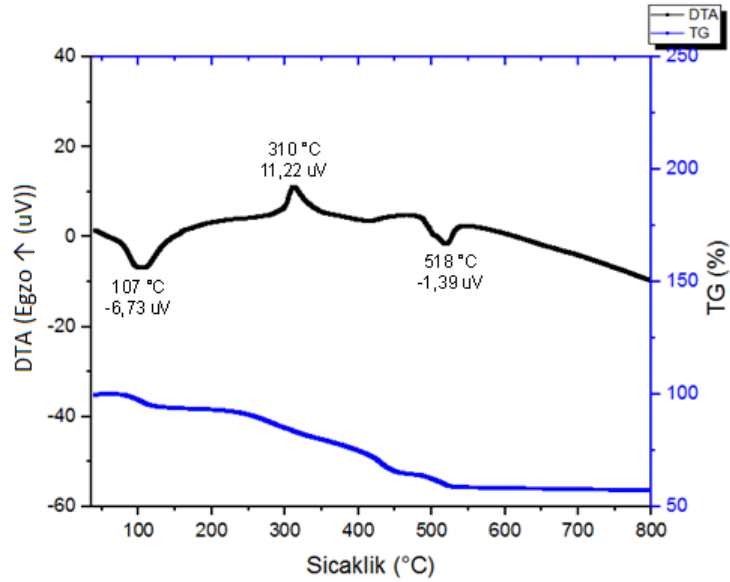
Tablo 5.2 Kaplama numunelerinin kodları ile bazı kaplama parametreleri

Numune kodu	Altığa uygulanan ön işlem	Katman sayısı
Sol2/05M-Dağlanmış	Fosforik asitle dağlama	1
Sol3/K	-	2
Sol3/O	-	2
Sol3/G	-	2
Sol3/K-Dağlanmış	Fosforik asitle dağlama	2
Sol3/O-Dağlanmış	Fosforik asitle dağlama	2
Sol3/03MK-Dağlanmış	Fosforik asitle dağlama	2
Sol3/03MO-Dağlanmış	Fosforik asitle dağlama	2
Sol3/03MG-Dağlanmış	Fosforik asitle dağlama	2
Sol4/03MT-Dağlanmış-1	Fosforik asitle dağlama	1
Sol4/03MT-Dağlanmış	Fosforik asitle dağlama	2
Sol4/03MT-Silika	Silika kaplama	2
Sol4/03MNt	-	2
Sol4/03MNt- Dağlanmış	Fosforik asitle dağlama	2
Sol4/03MA	-	2
Sol4/03MA-Dağlanmış	Fosforik asitle dağlama	2
Sol4/03MA-Dağlanmış-1	Fosforik asitle dağlama	1

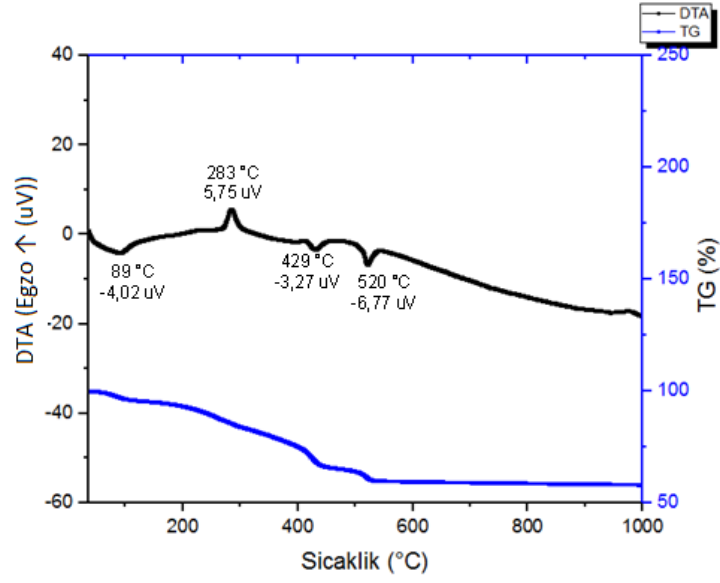
Tablo 5.2’de kaplama numunelerinin kodları ile bazı kaplama parametreleri belirtilmiştir.

5.2 Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetrik Analiz Sonuçları

Şekil 5.1’de Sol1 tozunun DTA/TGA grafiği görülmektedir. Gozalian ve arkadaşları (2011) yaptıkları çalışmada hidroksiapatit tozu içine %0, 3 ve 5 mol oranlarında Mg doplamışlar ve bu çalışmada elde edilen DTA/TGA analizlerine benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Buna göre 107°C’de numune içinde kalan suyun buharlaşmasından kaynaklanan endotermik pik görülmüştür. 310°C’de ortaya çıkan egzotermik pik organiklerin yanarak uzaklaşmasının sonucu oluşmuştur. 518°C’de hidroksiapatitin β -TCP’ye bozunması gerçekleşmiş olabilir, fakat β -TCP fazı XRD analizinde tespit edilememiştir.



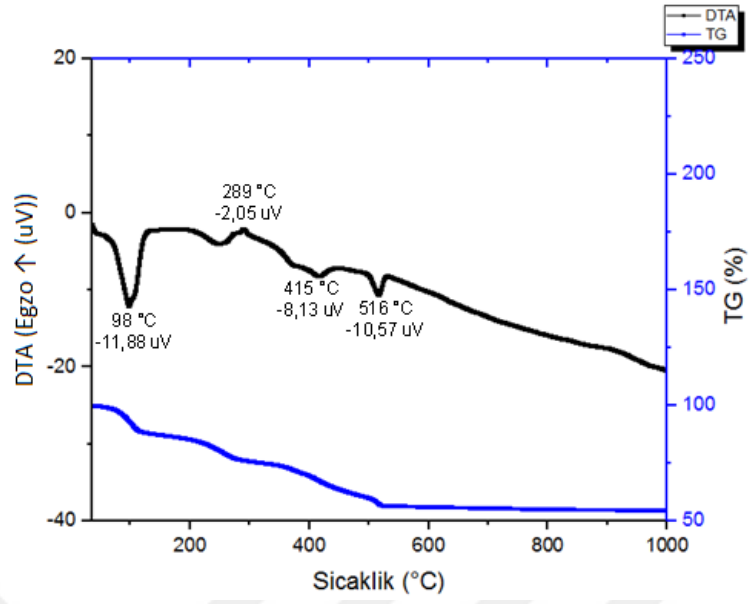
Şekil 5.1 Sol1 tozu DTA/TGA grafiği



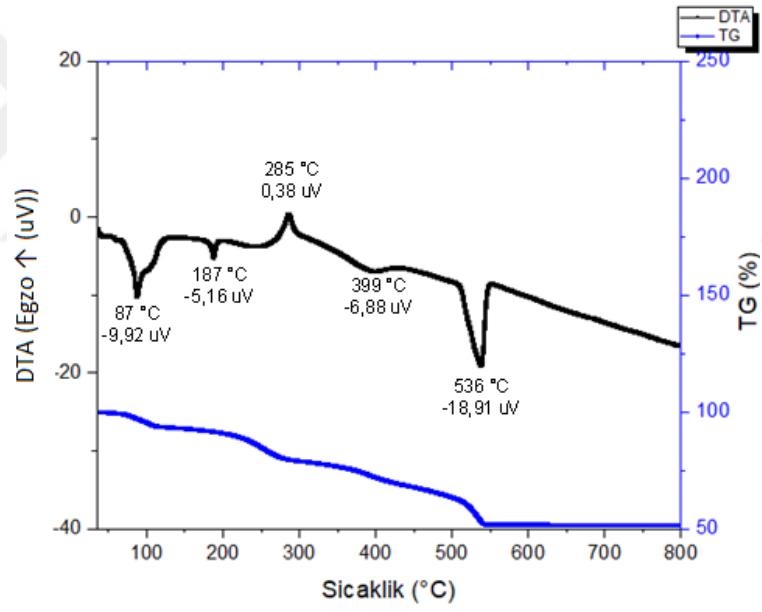
Şekil 5.2 Sol2/05M tozu DTA/TGA grafiği

Yine Gozalian ve arkadaşlarının çalışmasına göre (2011), Şekil 5.2'deki DTA grafiğinde 89°C'de çözücü olarak kullanılan etanol ve suyun buharlaştığı, 283°C'de organik içeriğin yanarak egzotermik bir pik oluşturduğu, 429-520°C arasında görülen zayıf egzotermik pik ile CaO fazının kristalize olduğu ve 520°C'deki endotermik pik ile hidroksiapatitin TCP ve CaO'ya bozunmuş olabileceği yorumu yapılabilir. Bunun yanında bu gölgede Mg-HAP fazının oluşumunun gerçekleşmiş olması da mümkündür. Bahsi geçen fazların varlığı, XRD analizi ile de gösterilmiştir.

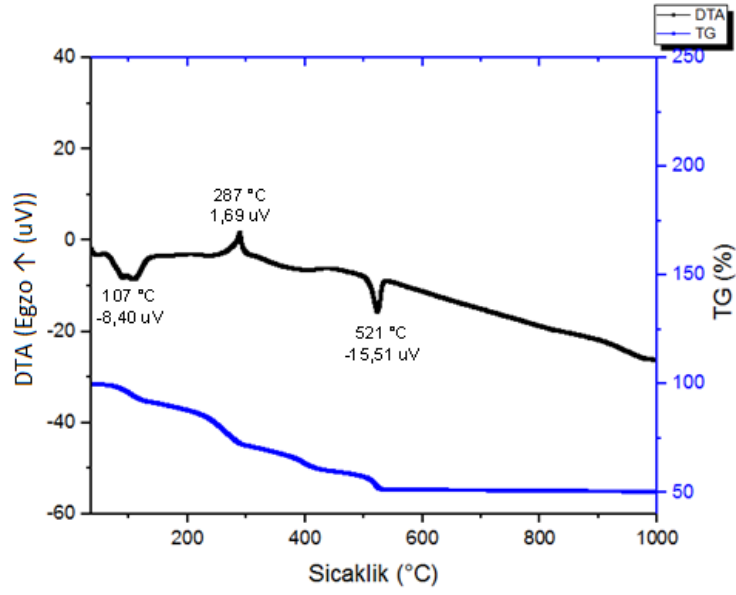
Şekil 5.3, Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da DTA/TGA grafikleri görülen tozların da benzer davranışlar gösterdiği görülmektedir.



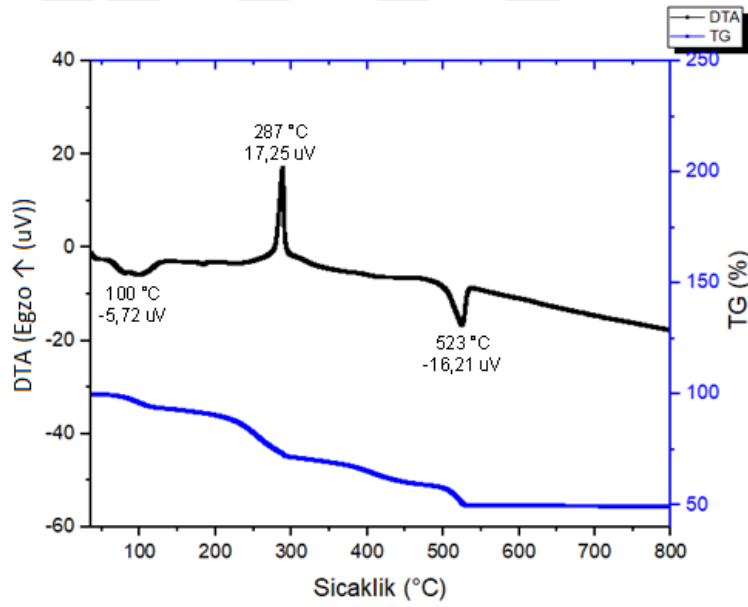
Şekil 5.3 Sol3 tozu DTA/TGA grafiği



Şekil 5.4 Sol3/02M tozu DTA/TGA grafiği



Şekil 5.5 Sol3/03M tozu DTA/TGA grafiği



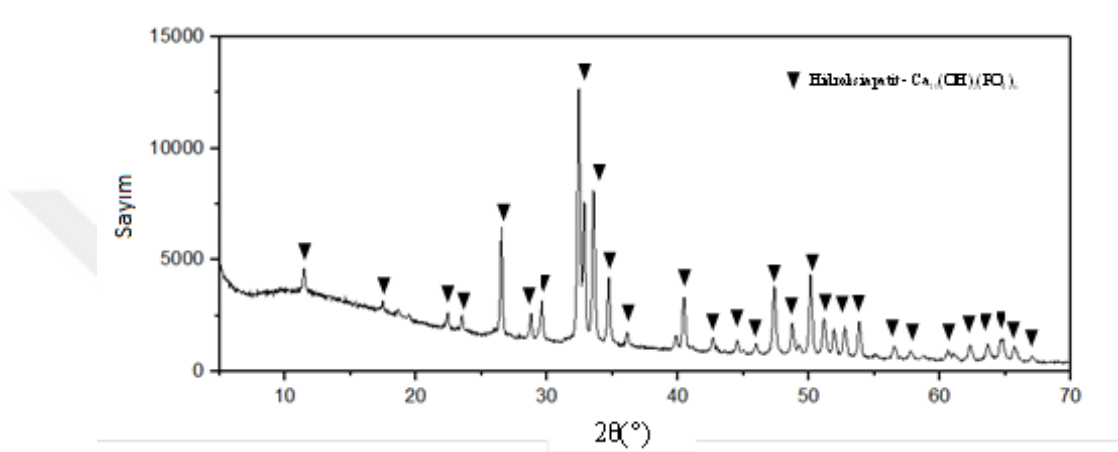
Şekil 5.6 Sol3/05M tozu DTA/TGA grafiği

5.3 X-Işını Difraksiyonu/Rietveld Analizi ve İnce Film Analizi Sonuçları

Tüm kaplamalarda ve tozlarda ana fazın hidroksiapatit olduğu görülmüştür. Bazı tozlarda ve kaplamalarda düşük miktarda CaO, CaCO₃, MgO ve Ca₃(PO₄)₂ mevcuttur. CaO, CaCO₃ ve MgO hızlı bozunur ve implantın dayanıklılığını olumsuz

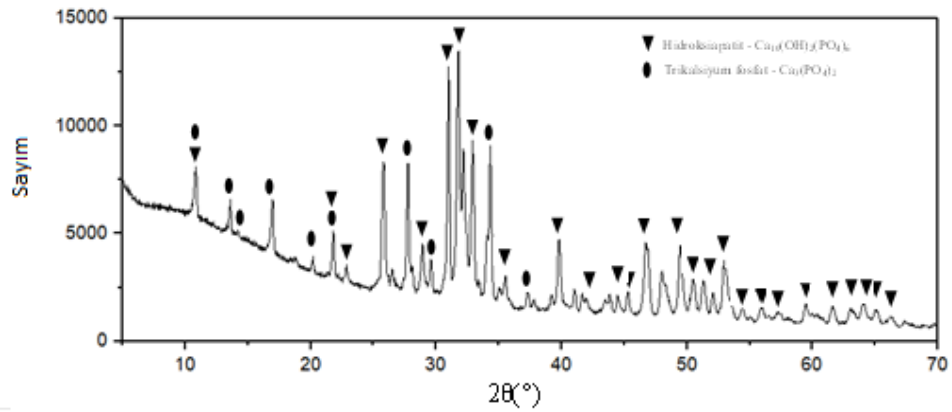
etkiler. Bu sebeple bu fazların mümkün olan en düşük oranda bulunması istenir. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (trikalsiyum fosfat) ise biyoyumlu ve biyobozunur bir malzemedir. Sert doku implantlarında, biyoaktiviteyi sağlamak amacıyla, hidroksiapatit ile birlikte kullanılır.

5.3.1 X-Işını Difraksiyonu/Rietveld Analizi Sonuçları



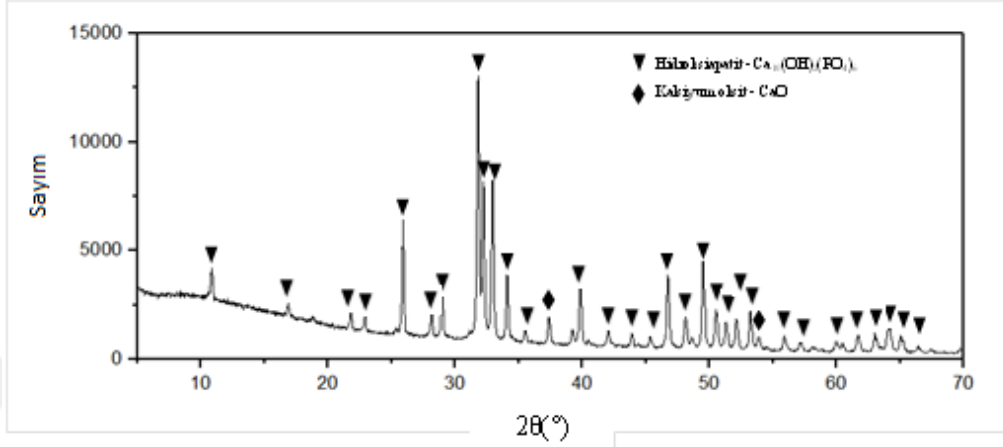
Şekil 5.7 Sol1 tozu XRD analizi grafiği

Şekil 5.7’deki grafikte yalnızca hidroksiapatit başlatıcıları kullanılarak elde edilen Sol1 tozunun hidroksiapatit fazından oluştuğu Rietveld analiziyle tespit edilmiştir.



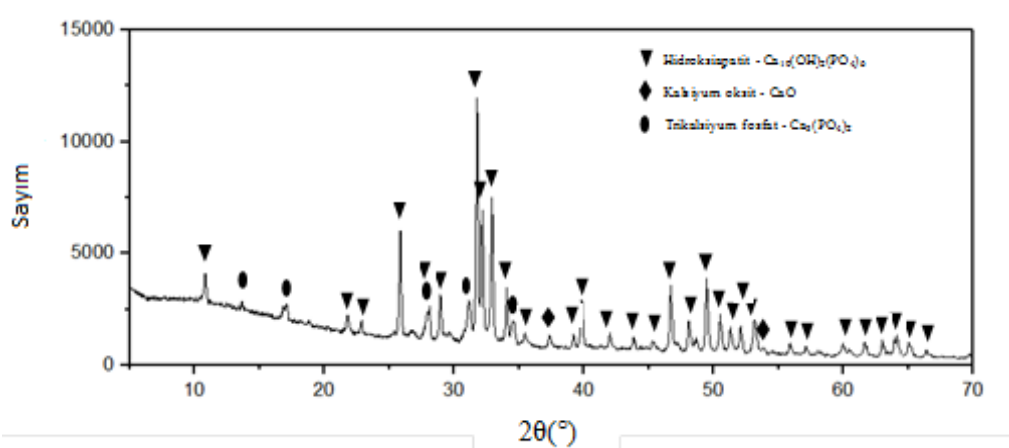
Şekil 5.8 Sol3 tozu XRD analizi grafiği

Şekil 5.8’de Sol3 tozunun XRD grafiği görülmektedir. Yapılan Rietveld analizinde tozun %60 hidroksiapatit, %40 trikalsiyum fosfattan oluştuğu tespit edilmiştir.



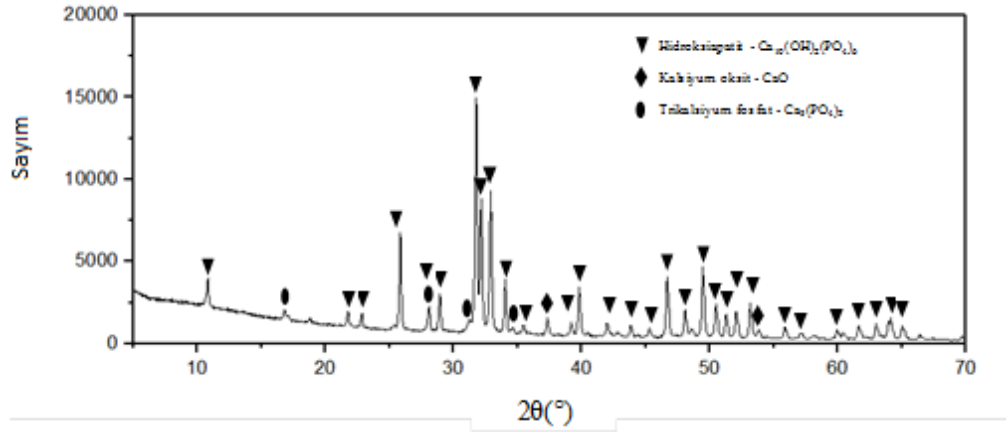
Şekil 5.9 Sol3/02M tozu XRD analizi grafiği

Şekil 5.9’da Sol3/02M tozunun XRD grafiği görülmektedir. Hidroksiapatit kafesinde Mg atomlarının, Ca atomlarının yerini alması sonucunda bir miktar Ca, oksijenle birleşerek CaO fazını oluşturabilir. Tozun kalsiyum oksit içermesinin sebebi budur. Toz %96 HAP, %4 CaO içermektedir.

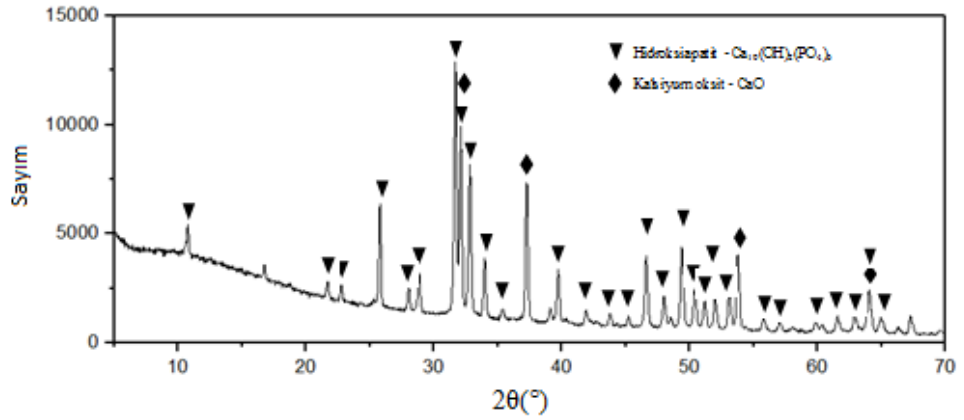


Şekil 5.10 Sol3/03M tozu XRD analizi grafiği

Şekil 5.10'da Sol3/03M tozunun XRD grafiği görülmektedir. %3 Mg ikamesi yapılmış hidroksiapatit tozunun görece yüksek trikalsiyum fosfat içerdiği tespit edilmiştir. Toz %70,4 HAP, %1,9 CaO, %27,7 TCP içermektedir.



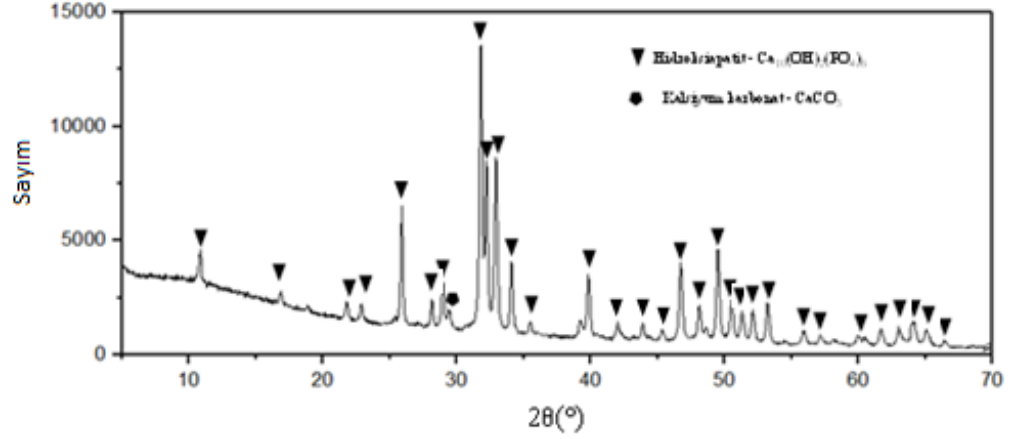
Şekil 5.11 Sol3/05M tozu XRD analizi grafiği



Şekil 5.12 Sol4/03MA tozu XRD analizi grafiği

%5 oranında Mg ikamesi yapılan tozda kalsiyum oksit ve trikalsiyum fosfatın yanında magnezyum oksit fazı da oluşmuştur. Bu durum, başlatıcı soldeki reaksiyonların tamamlanmamasından kaynaklanıyor olabilir. Şekil 5.11'de XRD grafiği görülen toz; %89,4 HAP, %5,4 TCP, %2,7 MgO, %2,5 CaO içermektedir.

Şekil 5.12’de XRD grafiği görülen Sol4/03MA tozu, hidroksiapatit ve kalsiyum oksitten oluşmaktadır.

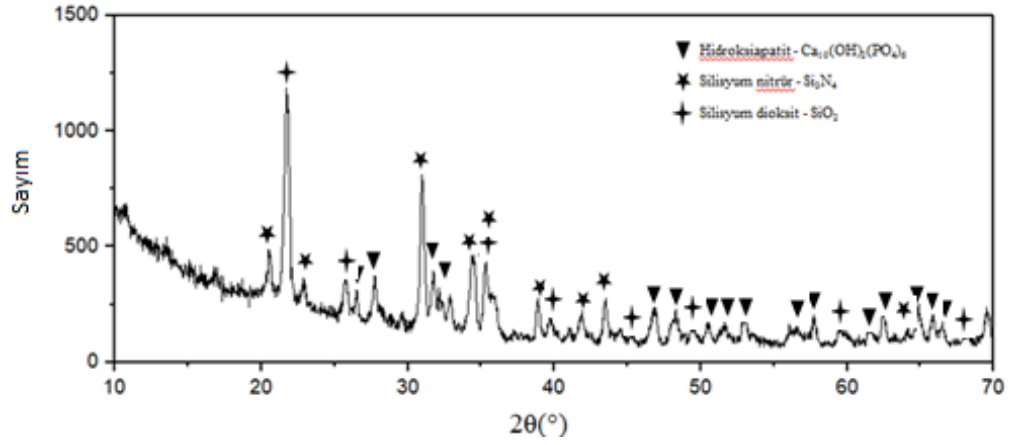


Şekil 5.13 Sol4/03MT tozu XRD analizi grafiği

Şekil 5.13’te XRD grafiği görülen Sol4/03MT tozu hidroksiapatit ve kalsiyum karbonat içermektedir.

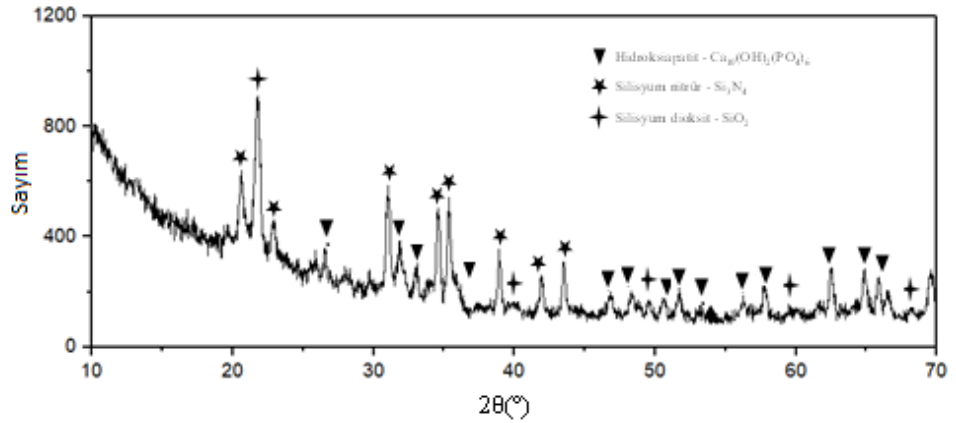
5.3.2 İnce Film Analizi Sonuçları

İnce film analizi ile yapılan kaplamaların yüzeye tutunup tutunmadığı ve içerdiği fazlar tespit edilmiştir. İnce film analizinde X-ışınları malzemeye; malzemenin türü, yoğunluğu, gözenekliliği gibi özelliklerine göre değişen şiddetlerde nüfuz etmektedir. Bu yüzden elde edilen grafiklerde altlığa ait fazlar da görülmektedir.



Şekil 5.14 Sol3/K numunesi ince film analizi grafiği

Şekil 5.14'te görülen Sol3/K kaplama numunesinin ince film analizinde dört ayrı faz tespit edilmiştir. Bu fazların ikisi altlıktan gelen nierit (Si_3N_4) ve kuartz (SiO_2), ikisi kaplamadan gelen trikalsiyum fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ve hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)'tir.

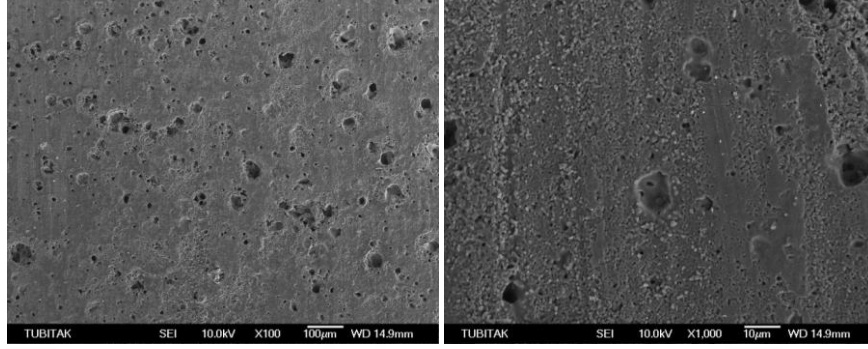


Şekil 5.15 Sol4/03MA-Dağlanmış numunesi ince film analizi grafiği

Şekil 5.15'te Sol4/03MA-Dağlanmış kaplama numunesinin ince film analizi grafiği görülmektedir. Grafikte altlığın içerdiği fazlar olan nierit ve kristobalit fazlarının yanında kaplamadan gelen hidroksiapatit fazı görülmektedir.

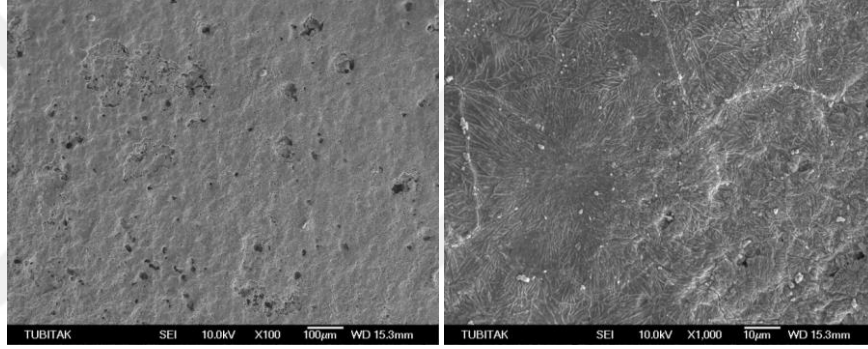
5.4 Taramalı Elektron Mikroskobu/Enerji Dağılım Spektroskopisi Sonuçları

5.4.1 Fosforik Asitle Dağlamanın Etkisi



Sol4/03MNt -100X

Sol4/03MNt -1000X

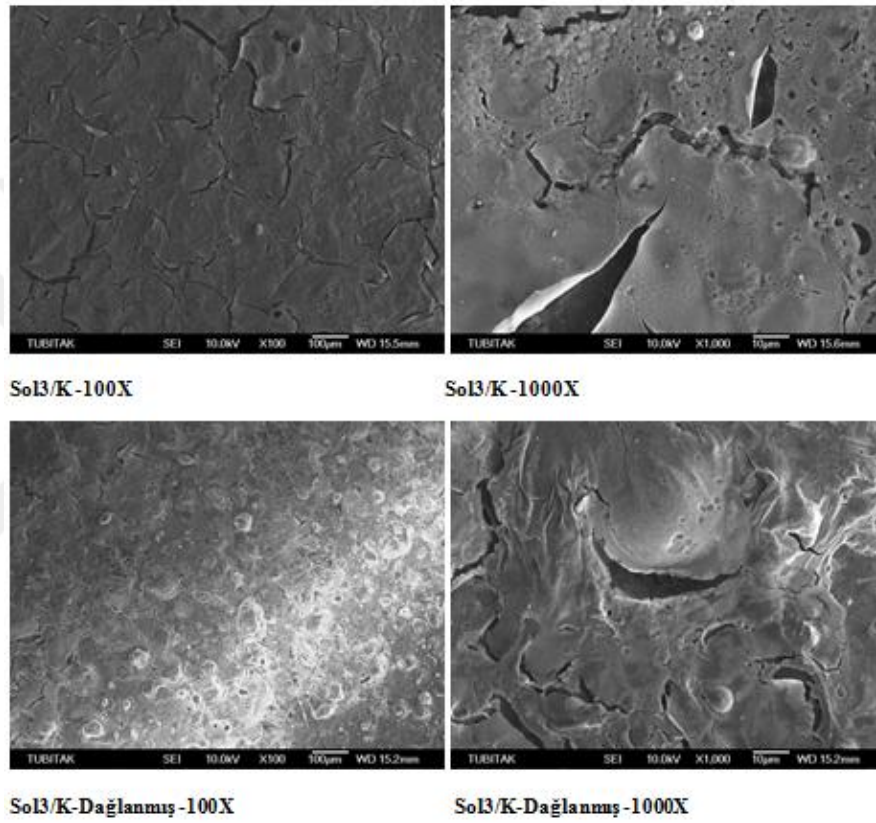


Sol4/03MNt-Dağlanmış -100X

Sol4/03MNt-Dağlanmış -1000X

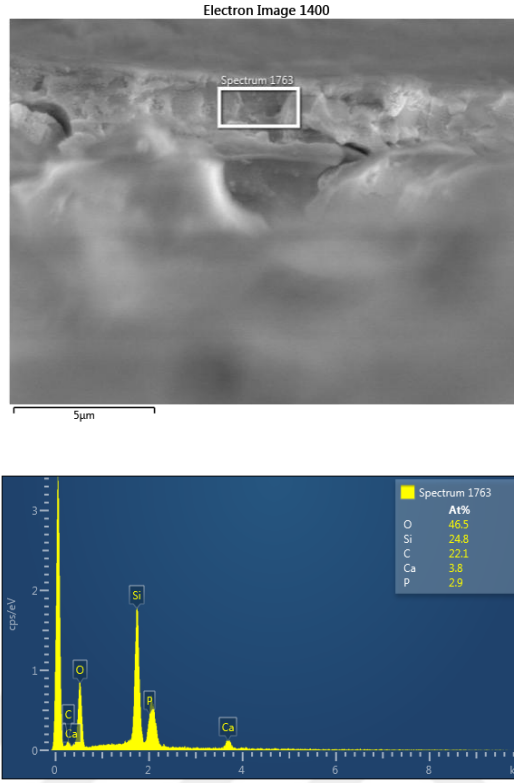
Şekil 5.16 Sol4/03MNt ve Sol4/03MNt-Dağlanmış numunelerinin SEM görüntüleri

Şekil 5.16’da Sol4/03MNt solü ile hazırlanan, fosforik asitle dağlanmış altlığa yapılan kaplama ile ve herhangi bir yüzey işlemi uygulanmamış altlığa yapılan kaplamanın 100 ve 1000 büyütmedeki SEM görüntüleri mevcuttur. Dağlanmamış altlık üzerine yapılan kaplamada tutunmanın neredeyse hiç gerçekteşmediği görölürken, dağlanmış altlık üzerine yapılan kaplamanın altlığın tamamını kapladığı görölmektedir.



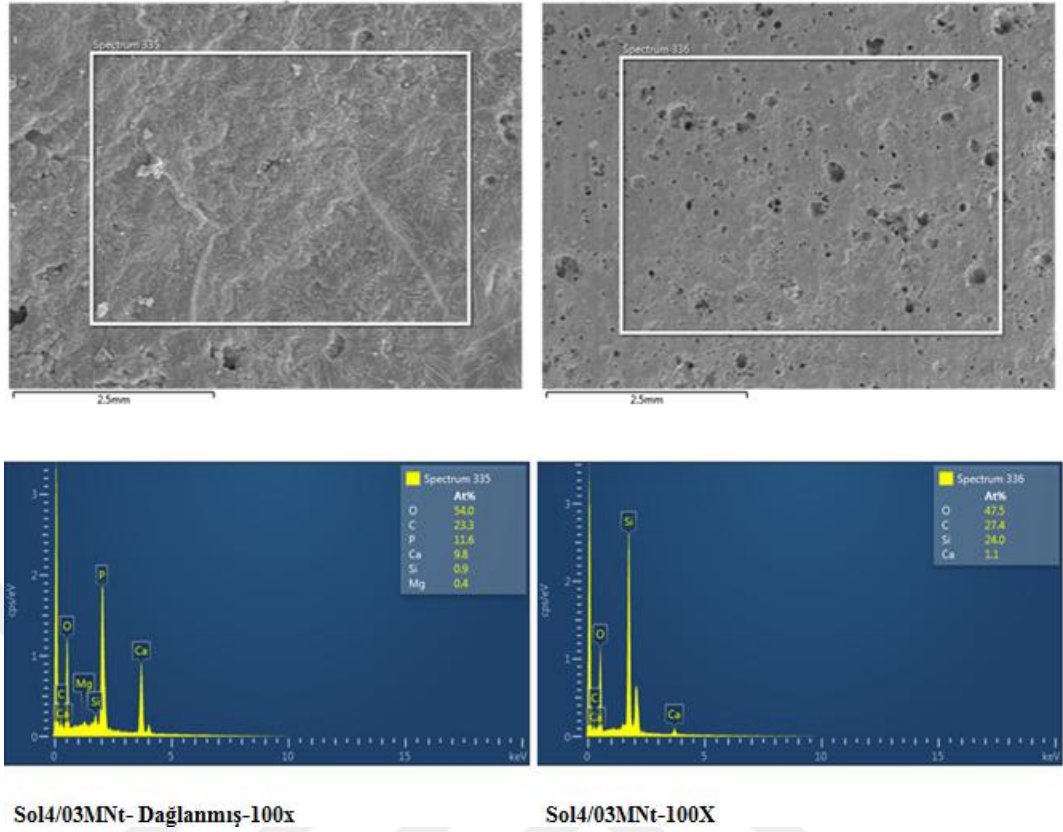
Şekil 5.17 Sol3/K ve Sol3/K-Dağlanmış numunelerinin SEM görüntüleri

Şekil 5.17’de fosforik asit ile dağlanmış ve dağlanmamış altlıklar üzerine Sol3/K solüyle yapılan kaplamalar karşılaştırılmıştır. Dağlanmamış altlık üzerine yapılan kaplamanın altlığı tam olarak kaplamadığı, çatlak ve kalkmalar olduğu görölmektedir. Dağlanmış altlık üzerine yapılan kaplamanın ise daha iyi tutunduğu ve kalın bir tabaka oluşturduğu görölmektedir. Kaplama kalınlığının yüksek olması ile birlikte bölgesel birikmeler ve gerilme çatlakları oluşmuştur.



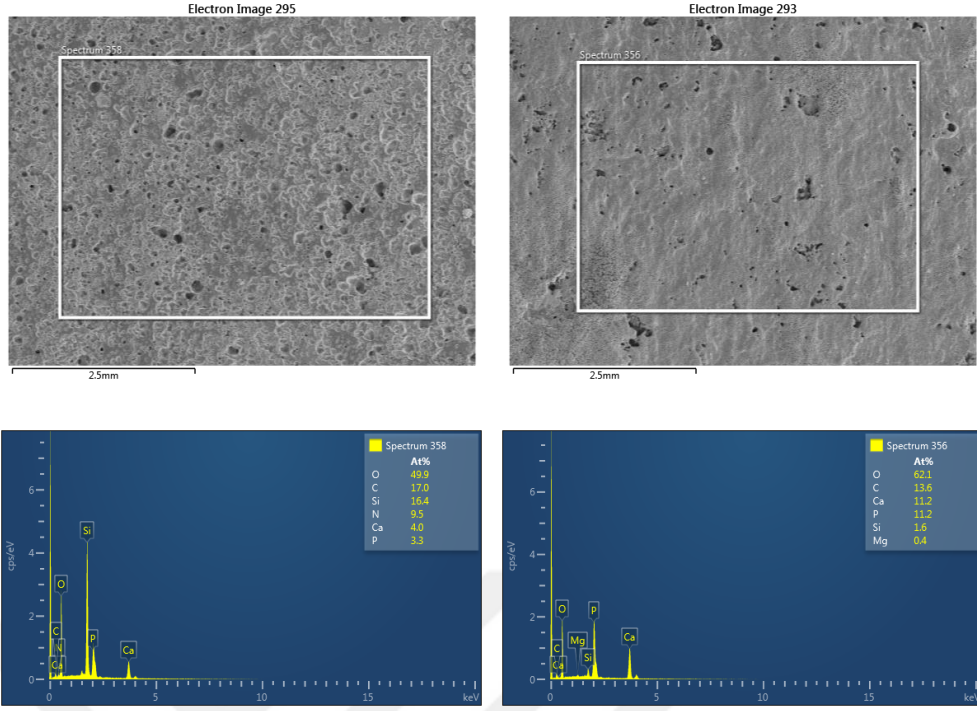
Şekil 5.18 Sol3/K numunesinin kesitinden alınan EDS analizi

Şekil 5.18’de kaplamanın kesit görüntüsü mevcuttur. Kaplamanın gözeneklere dolduğu, yapılan EDS analizinde kaplamaya ve altlığa ait elementlerin birlikte bulunduğu görülmektedir.



Şekil 5.19 Sol4/03MNt-Dağlanmış ve Sol4/03MNt numunelerinin EDS analizleri

Şekil 5.19’da fosforik asit ile dağlanmış ve dağlanmamış altlıklar üzerine Sol4/03MNt solüyle yapılan kaplamaların EDS analizleri görülmektedir. Dağlanmamış altlık üzerine yapılan kaplamanın neredeyse hiç tutunmadığı SEM görüntüsünde ve EDS analizinde anlaşılmaktadır. Dağlanmış altlık üzerine yapılan kaplamanın ise altlığa büyük ölçüde tutunduğu, element analizinde yüksek miktarda kalsiyum ve fosfor bulunduğu tespit edilmiştir.

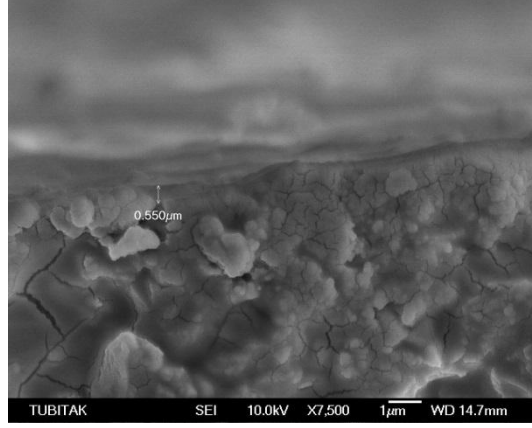


Sol4/03MA -100X

Sol4/03MA-Dağlanmış -100X

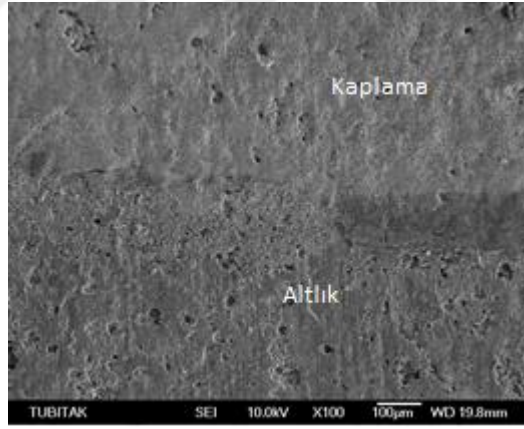
Şekil 5.20 Sol4/03MA ve Sol4/03MA-Dağlanmış numunelerinin EDS analizleri

Şekil 5.20’de fosforik asit ile dağlanmış ve dağlanmamış altlıklar üzerine Sol4/03MA solüyle yapılan kaplamaların EDS analizleri görölmektedir. Dağlanmamış altlığa yapılan kaplamada Ca ve P miktarlarının düşük olması tutunmanın zayıf olduğunu göstermektedir. Dağlanmış altlığa yapılan kaplama ise homojen şekilde tüm altlığı kaplamıştır. Ca ve P oranları daha yüksektir.



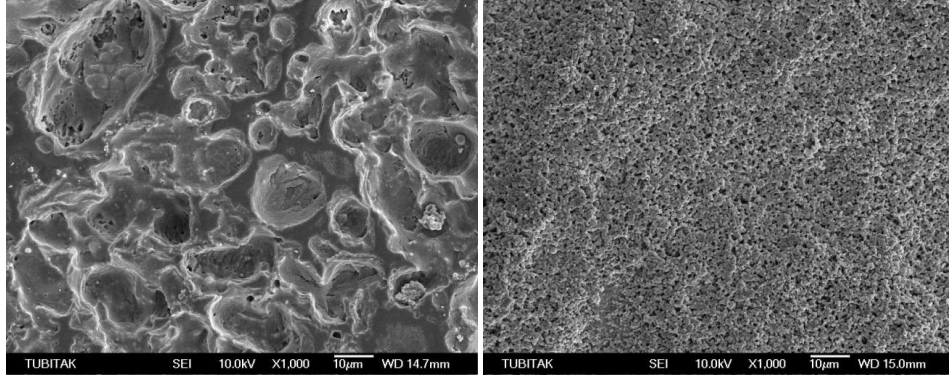
Şekil 5.21 Sol4/03MA-Dağlanmış numunesinin kesit görüntüsü

Şekil 5.21’de Sol4/03MA-Dağlanmış numunesinin kesitinin SEM görüntüsü mevcuttur. Kaplamanın yüzeydeki boşluklara dolarak yüzeyde ince bir tabaka oluşturduğu görülmektedir.



Şekil 5.22 21Sol4/03MA-Dağlanmış numunesinin kaplama sınırından alınan SEM görüntüsü

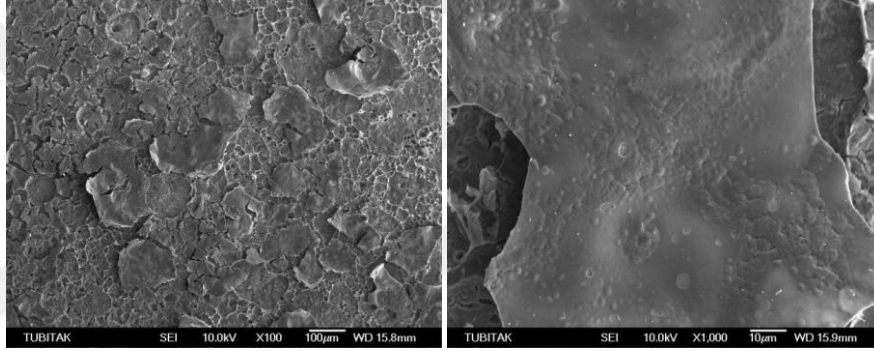
Şekil 5.22’de kaplamanın gözeneklerin birçoğunu kapatacak şekilde yüzeyde oluştuğu görülmektedir.



Sol4/03MA -1000X

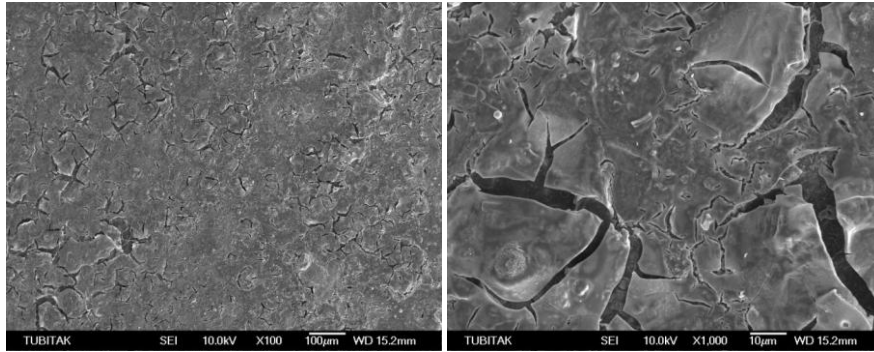
Sol4/03MA-Dağlanmış -1000X

Şekil 5.23 Sol4/03MA ve Sol4/03MA-Dağlanmış numunelerinin SEM görüntüleri



Sol3/O -100X

Sol3/O -1000X



Sol3/O-Dağlanmış -100X

Sol3/O-Dağlanmış -1000X

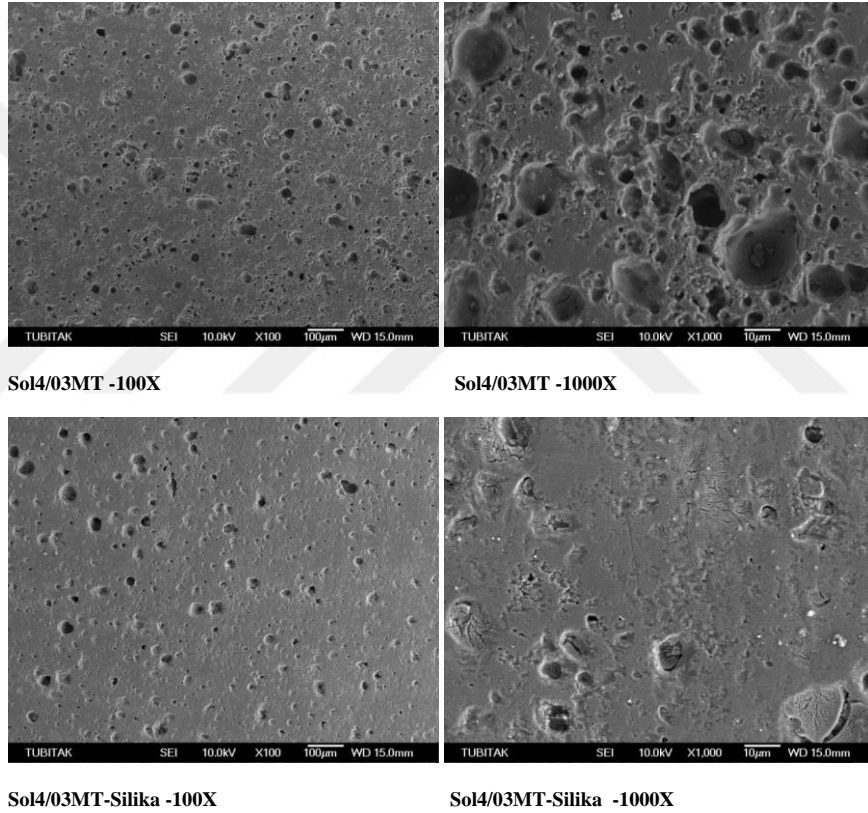
Şekil 5.24 Sol3/O ve Sol3/O-Dağlanmış numunelerinin SEM görüntüleri

Şekil 5.23'te dağlanmamış altlığın görüntüsünde homojen bir kaplama tabakası gözlenmemekle birlikte kaplama kalınlığı yeterli değildir. Dağlanmış altlığa yapılan

kaplamada ise kalınlık farkları görülmekle birlikte kalın ve homojen bir kaplama görmek mümkündür.

Şekil 5.24’de fosforik asit ile dağlanmış ve dağlanmamış altlıklar üzerine Sol3/O solüyle yapılan kaplamaların SEM görüntüleri mevcuttur. Dağlanmamış altlık üzerine yapılan kaplamada tutunmanın dağlanmış altlığa yapılan kaplamaya göre daha zayıf olduğu ve çatlak yoğunluğunun fazla olduğu görülmektedir.

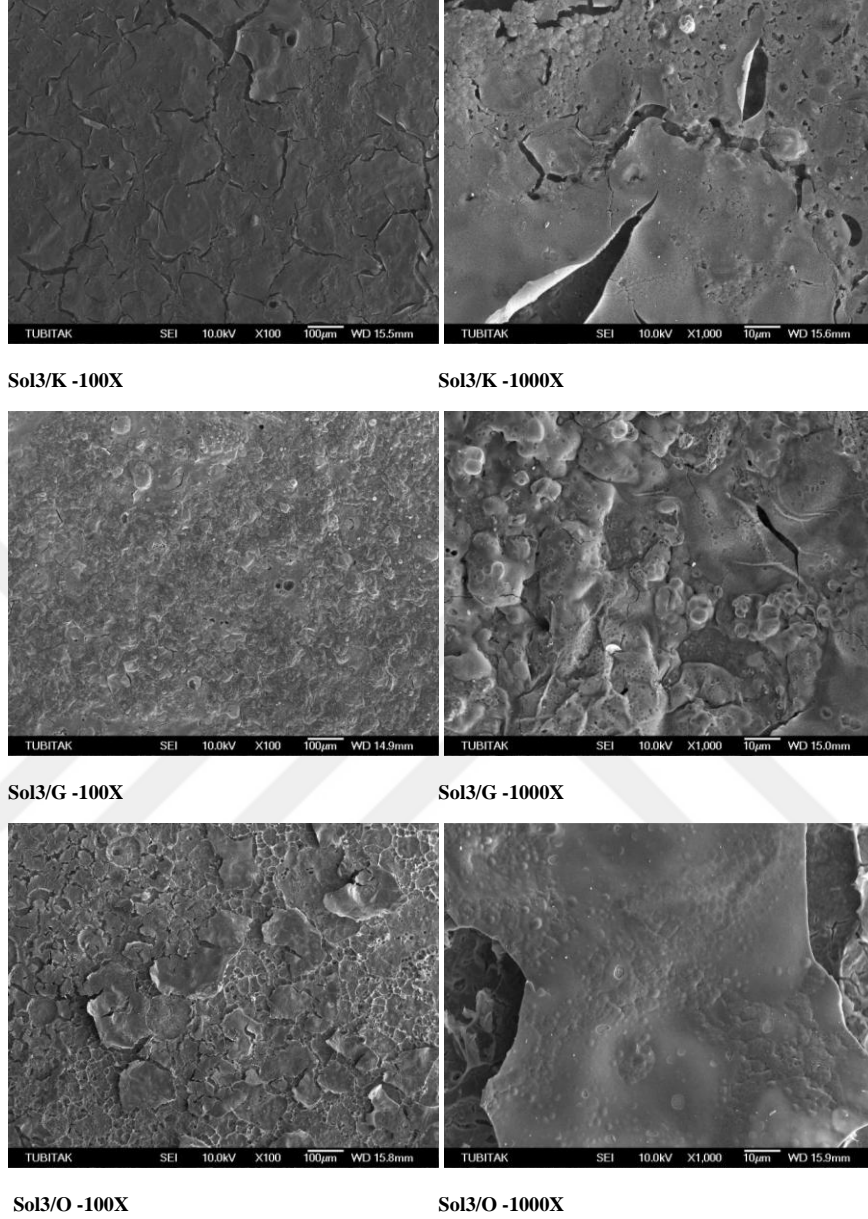
5.4.2 Silika Ön Kaplamanın Etkisi



Şekil 5.25 Sol4/03MT ve Sol4/03MT-Silika numunelerinin SEM görüntüleri

Şekil 5.25’te silika ön kaplama yapılan ve yapılmayan altlıklara Sol4/03MT solü ile yapılan kaplamalar görülmektedir. İki kaplama arasında belirgin bir fark olmamakla birlikte, silika ön kaplama yapılmış numunede gözeneklerin daha fazla kapandığı görülmektedir.

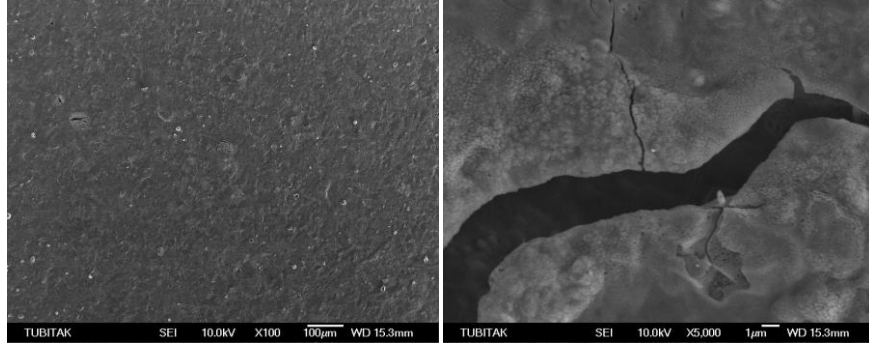
5.4.3 Bağlayıcı Katkının ve Kontrollü Kurutma Katkısının Etkisi



Şekil 5.26 Sol3/K, Sol3/G, Sol3/O numunelerinin SEM görüntüleri

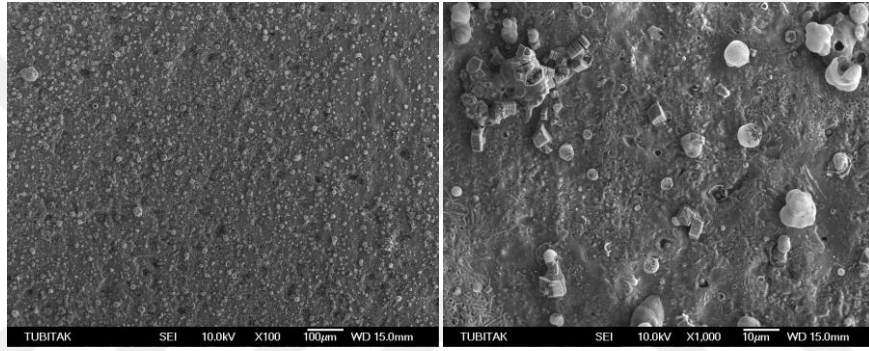
Şekil 5.26’da katkısız, gliserin katkılı ve ORMOSIL katkılı soller ile yapılan kaplamaların SEM görüntüleri mevcuttur. Katkısız sol ile yapılan kaplamanın yüzeyden kalktığı, tutunmanın çok zayıf olduğu görülmüştür. Gliserin katkılı sol ile yapılan kaplamanın altlığa tam olarak tutunduğu fakat kaplamada bölgesel birikmeler olduğu görülmektedir. Bunun yanında kaplama kalınlığı yüksek olduğu için

gerilmeye bağlı çatlak oluşmuştur. ORMOSIL katkılı sol ile yapılan kaplamada ise çatlak yoğunluğunun çok yüksek olduğu grlmştir.



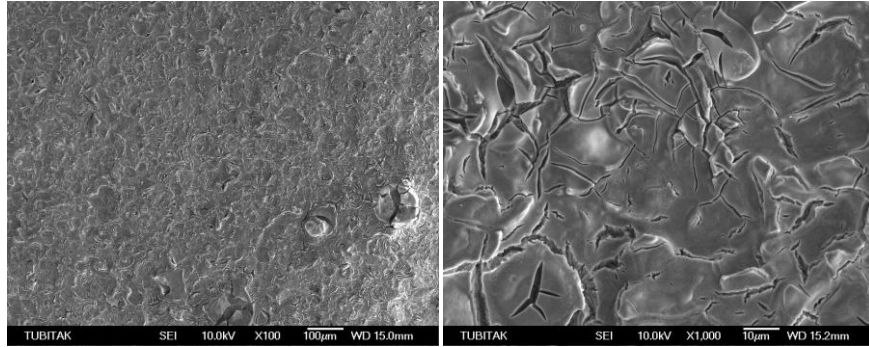
Sol3/03MK-Dağlanmış -100X

Sol3/03MK-Dağlanmış -5000X



Sol3/03MG-Dağlanmış -100X

Sol3/03MG-Dağlanmış -1000X



Sol3/03MO-Dağlanmış -100X

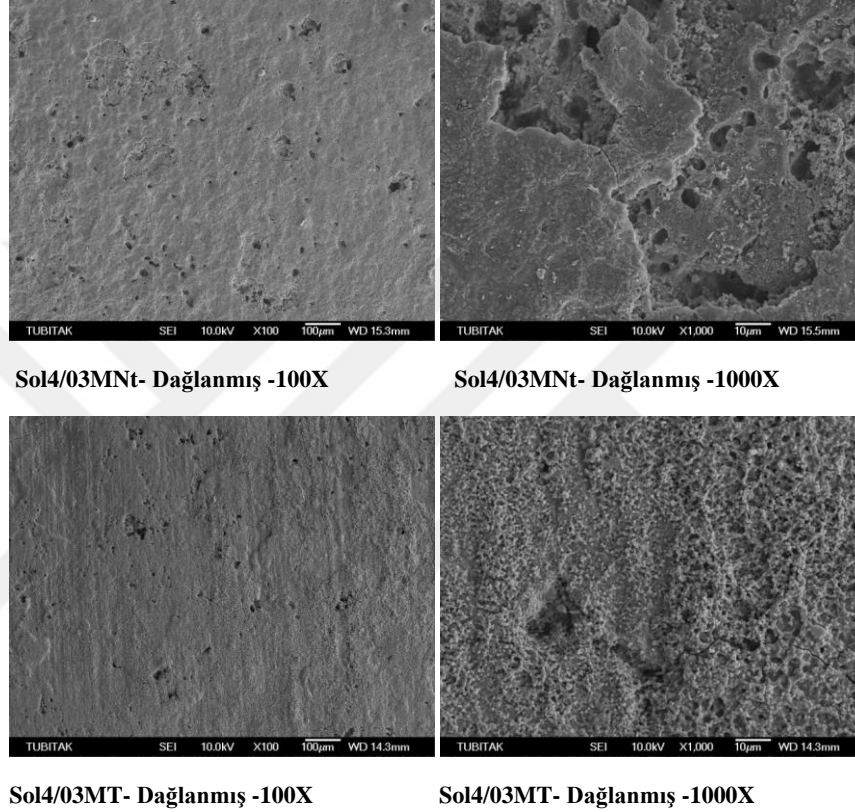
Sol3/03MO-Dağlanmış -1000X

şekil 5.27 Sol3/03MK-Dağlanmış, Sol3/03MG-Dağlanmış, Sol3/03MO-Dağlanmış numunelerinin SEM görüntüleri

şekil 5.27'de fosforik asitle dağlanmış altlıklar üzerine katksız, gliserin katkılı ve ORMOSIL katkılı sollar ile yapılan kaplamaların SEM görüntüleri grlmektedir. Tüm kaplamalar altlık üzerinde sürekli bir yapı göstermekle birlikte katksız sol ile

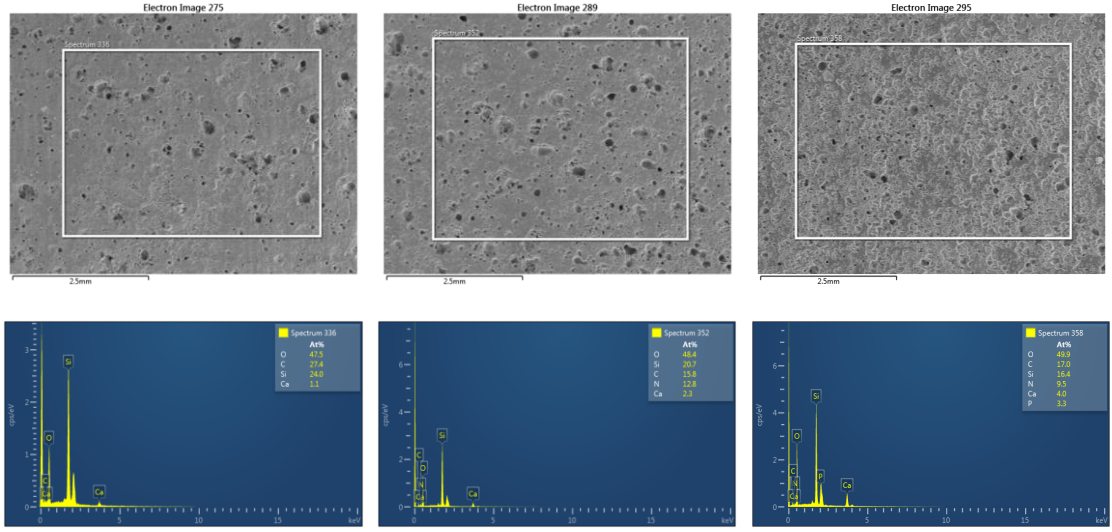
yapılan kaplamanın bölgesel olarak altlıktan ayrıldığı, gliserin katkılı sol ile yapılan kaplamada bölgesel birikmeler ve kalınlık farkları olduğu, ORMOSİL katkılı sol ile yapılan kaplamada ise yoğun olarak çatlak bulunduğu görülmektedir.

5.4.4 Yaşlandırma Koşullarının Etkisi



Şekil 5.28 Sol4/03MNt-Dağlanmış ve Sol4/03MT-Dağlanmış numunelerinin SEM görüntüleri

Şekil 5.28’de dağlanmış altlıklar üzerine, Sol4/03MNt ve Sol4/03MT solü ile yapılan kaplamaların SEM görüntüleri karşılaştırılmıştır. İki kaplama da altlık yüzeyini tamamen örtmüş olsa da, sadece oda sıcaklığında yaşlandırılmış sol ile yapılan kaplamada iyi tutunmayan bölgeler görülmektedir. Oda sıcaklığında yapılan yaşlandırmaya ek olarak termal yaşlandırmaya tabi tutulan sol ile kaplanan numunede ise homojen bir kaplama mevcuttur.



Sol4/03MNt -100X

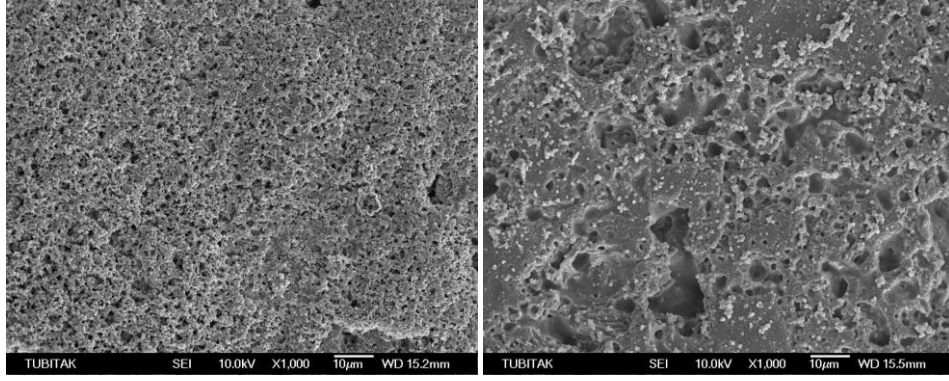
Sol4/03MT-100X

Sol4/03MA -100X

Şekil 5.29 Sol4/03MNt, Sol4/03MT ve Sol4/03MA numunelerinin EDS analizleri

Şekil 5.29’da yalnız oda sıcaklığında yaşlandırılmış, oda sıcaklığında ve termal olarak yaşlandırılmış numune ile oda sıcaklığındaki yaşlandırma sırasında amonyum hidroksit ilave edilmiş ardından termal yaşlandırma uygulanmış numunenin EDS analizleri görülmektedir. Altılığa herhangi bir ön işlem yapılmadığından kaplama tutunması her üç numunede de yok denecek kadar azdır. Element analizleri dikkate alındığında en yüksek oranda Ca ve P içeren numune amonyum hidroksit katkılı sol ile yapılan, sonraki termal yaşlandırma uygulanmış sol ile yapılan, en düşük oranda Ca ve P içeren numune ise yalnızca oda sıcaklığında yaşlandırılmış sol ile yapılan kaplamadır.

Şekil 5.30’deki SEM görüntülerinde, yaşlandırma sırasında amonyak ilave edilmiş sol ile yapılan tek katmanlı kaplamanın oldukça düzenli bir yapıya sahip olduğu görülürken, termal olarak yaşlandırılmış sol ile yapılan tek katmanlı kaplamanın tam olarak tutunmadığı ve yüzeyi tamamen kapatacak kaplama kalınlığına ulaşamadığı görülmüştür.

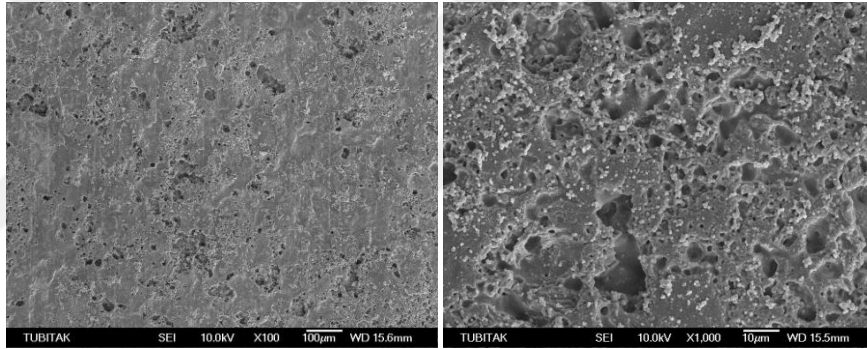


Sol4/03MA-Dağlanmış-1 -1000X

Sol4/03MT-Dağlanmış-1 -1000X

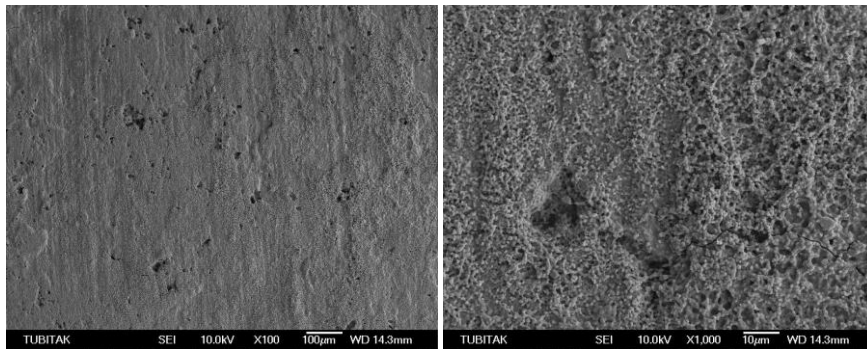
Şekil 5.30 Sol4/03MA-Dağlanmış-1 ve Sol4/03MT-Dağlanmış-1 numunelerinin SEM görüntüleri

5.4.5 Katman Sayısının Etkisi



Sol4/03MT-Dağlanmış-1 -100X

Sol4/03MT-Dağlanmış-1 -1000X



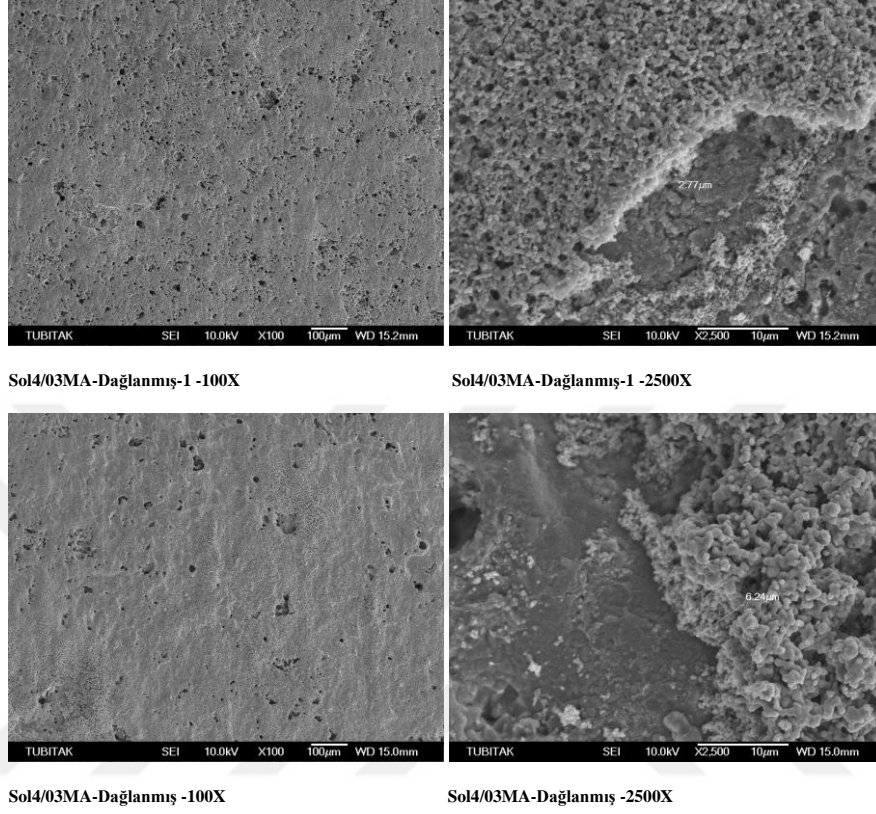
Sol4/03MT-Dağlanmış -100X

Sol4/03MT-Dağlanmış -1000X

Şekil 5.31 Sol4/03MT-Dağlanmış-1 ve Sol4/03MT-Dağlanmış numunelerinin SEM görüntüleri

Şekil 5.31’de dağlanmış altlıklara Sol4/03MT solü ile tek ve iki katman olarak yapılan kaplamaların görüntüleri karşılaştırılmıştır. Tek katmanlı kaplamaların altlığı

tamamen örtmediği görülmüştür. İki katmanlı kaplamada ise altlık tamamen kaplanmıştır.

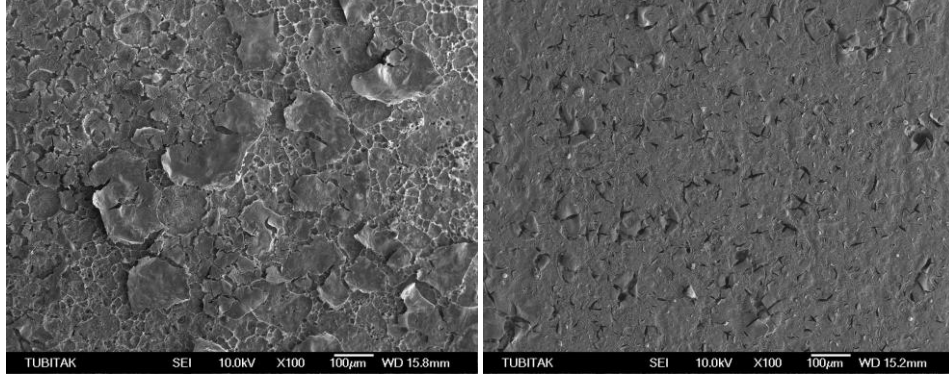


Şekil 5.32 Sol4/03MA-Dağlanmış-1 ve Sol4/03MA-Dağlanmış numunelerinin SEM görüntüleri

Şekil 5.32’de dağlanmış altlıklara Sol4/03MA solü ile tek ve iki katman olarak yapılan kaplamaların görüntüleri karşılaştırılmıştır. İki kaplamanın da altlık yüzeyini tamamen örttüğü görülmüştür. Bununla birlikte çift katmanlı kaplamada gözeneklerin daha fazla kapandığı ve kaplama kalınlığının oldukça yüksek olduğu görülmüştür.

5.4.6 Magnezyum Oksit Katkısının Etkisi

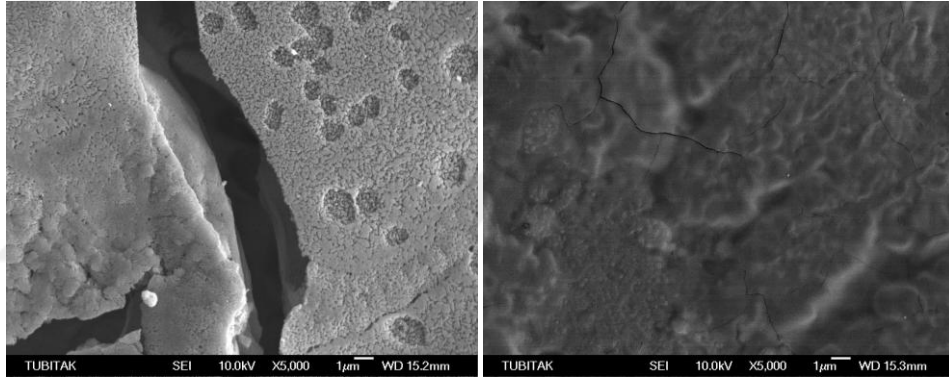
Şekil 5.33’te MgO katkısı yapılmış ve yapılmamış sollar ile hazırlanan kaplamalar görülmektedir. MgO katkısı yapılmış olan numunede çatlak yoğunluğunun MgO katkısı yapılmamış sol ile yapılan kaplamaya göre daha düşük olduğu anlaşılmıştır.



Sol3/O -100X

Sol3/03MO -100X

Şekil 5.33 Sol3/O ve Sol3/03MO numunelerinin SEM görüntüleri



Sol3/K-Dağlanmış -5000X

Sol3/03MK-Dağlanmış-5000X

Şekil 5.34 Sol3/K-Dağlanmış ve Sol3/03MK-Dağlanmış numunelerinin SEM görüntüleri

Şekil 5.34'teki SEM görüntüleri dikkate alındığında MgO katkısının çatlak yoğunluğunun azaltılmasında rol oynadığı sonucuna varılabilir.

BÖLÜM ALTI

SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında sol-jel yöntemi ile üretilen hidroksiapatit kaplamalar, gözenekli silisyum nitrür altlıklar üzerine başarıyla kaplanmıştır. Başarı kriteri olarak kaplamanın altlık yüzeyini homojen şekilde kaplaması, büyük boyutlu ve birbirine bağlı çatlak içermemesi ile hidroksiapatit fazında olması alınmıştır.

En iyi kaplama; fosforik asitle dağlanmış altlıklar üzerine, 120 saat oda sıcaklığında yaşlandırmaya ek olarak 2 saat süreyle 70°C'de termal olarak yaşlandırılmış sol ile yapılan numunelerde elde edilmiştir. Bu kaplamalar 24 saat 100°C'nin altındaki sıcaklıklarda kurutulmuş ve 3°C/dk ısıtma hızı ile 750°C'ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 1 saat kalsine edilmiştir.

Kurutma işlemi 24 saat 60°C gibi düşük bir sıcaklıkta, ardından kısa bir süre 100°C gibi yüksek bir sıcaklıkta yapıldığında çatlaksız kaplama elde edilebildiği görülmüştür. Daha hızlı kurutma yapıldığında kaplamanın içerdiği çatlak miktarı da artmaktadır.

Isıl işlem, hidroksiapatitin DTA analizi ile tespit edilen faz oluşum sıcaklığının üzerinde bir sıcaklık olan 750°C'de yapılmıştır. Fazın oluşumunun tamamlanması ve kristal yapının oluşması için bu sıcaklık tercih edilmiştir. Agrawal ve arkadaşları (2011) da yaptıkları çalışmada hidroksiapatit öncü tozlarını 400-750°C arasında değişen sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutmuş ve 750°C'de maksimum kristaliniteye ulaşmışlardır. Isıl işlem için uygulanan düşük ısıtma hızı da (3°C/dk) çatlak oluşumunun engellenmesinde rol oynamıştır.

Yüzey işlemleri genel olarak yorumlandığında, fosforik asitle dağlama işleminin kaplama tutunmasını önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. Kimyasal olarak dağlanmış bu altlıklara yapılan kaplamaların altlığı daha fazla örttüğü, daha homojen olduğu ve yapılan bir kaplama katmanında, daha kalın kaplama oluşturduğu tespit

edilmiştir. Silika ön kaplama işleminin hidroksiapatit kaplama tutunması üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Yaşlandırma koşulları incelendiğinde; literatürdeki örneklerle bakılarak yaşlandırma süresi minimum 24 saat olarak belirlendiğinden, kaplamada, yetersiz yaşlandırmaya bağlı kalıntı faz oluşumu gözlenmemiştir. 24 saat ve üzeri sürelerde oda sıcaklığında yapılan yaşlandırmanın ardından yapılan kısa süreli termal yaşlandırmanın kaplama tutunmasına olumlu etki ettiği gözlenmiştir. Bu durum sol viskozitesinin artması ile ilgili olabileceği gibi kondenzasyon reaksiyonlarının gelişmesi ile de ilgili olabilir. Termal yaşlandırmaya ilaveten, oda sıcaklığındaki yaşlandırma süresince belli aralıklarla amonyum hidroksit eklenmesi de kaplama kalitesini olumlu yönde etkilemiştir. Bu koşullarda yaşlandırılmış sol ile yapılan kaplamaların uygun fazda ve homojen olup tüm altlığı kapladığı görülmüştür. Bu kaplamalarda bir katmanda elde edilen kaplama kalınlığı artmıştır ve yüksek kalınlıkta çatlaksız kaplamalar elde edilmiştir.

Gliserin ilavesinin homojen olmayan ve yüksek kaplama kalınlığına sebep olduğu anlaşılmıştır. Bu katkı, kurutma ve kalsinasyon sırasında oluşan çatlakların azaltılması konusunda başarılı olsa da kaplamada meydana gelen kalınlık farkı ve birikmeler kaplamanın farklı bölgelerindeki özelliklerin farklı olmasına sebep olduğundan olumlu sonuç vermemiştir. ORMOSIL ilave edilen sollar ile yapılan kaplamalarda ise kaplama tutunmasının bir miktar arttığı fakat çatlak yoğunluğunun çok yüksek olduğu görülmüştür.

Kaplamanın termal genleşme katsayısını düşürme amacıyla yapılan MgO katkısının olumlu sonuç verdiği SEM görüntüleri ile gösterilmiştir. Optimum katkı oranı %3 (mol) olarak belirlenmiştir.

Kaplamanın tek yerine çok katmanlı olarak yapılması, ilk katmanda kaplanmayan bölgelerin tamamen kaplanmasına olanak verdiği ve belli bir kaplama kalınlığına çatlak oluşmadan ulaşılabilmesi açısından olumlu sonuç vermiştir.

Bu çalışmada varılan sonuçlara ek olarak, hidroksiapatitin içerdiği Mg oranı yüksek doğrulukla tespit edilerek Mg miktarının termal genleşme katsayısı üzerine etkisi dilatometre deneyi ile tespit edilebilir. Farklı element ilaveleri ile termal genleşme özellikleri geliştirilebilir. Böylece termal genleşme katsayısı farkından kaynaklanan çatlakların azaltılması ile ilgili daha hassas çalışmalar yapılabilir.

Hidroksiapatit solünün oda sıcaklığında yaşlandırılması sırasında ilave edilen amonyum hidroksit miktarı ve yaşlandırma süresi optimize edilerek termal yaşlandırma gerekliliği ortadan kaldırılabilir.

Kaplamaların yapışma mukavemeti ve mekanik özellikleri nano indentasyon testi ile tespit edilebilir ve sonuçlara göre bu özellikleri geliştirmek için ek çalışmalar yapılabilir.

Elde edilmiş olan kaplamalara biyoaktivite testleri uygulanıp kaplamanın amacına uygunluğu tespit edilebilir.

KAYNAKLAR

- Agrawal, K., Singh, G., Puri, D., Prakash S. (2011) Synthesis and characterization of hydroxyapatite powder by sol-gel method for biomedical applications. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 10(8), 727-734.
- Ak Azem, F. (2008). *Sol-jel yöntemi ile implant kalite 316L paslanmaz çelik üzerine üretilen hidroksiapatit kaplamaların morfolojisi üzerine ısı işlem rejiminin etkisi*. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Ak Azem, F. ve Çakır, A. (2008). 316L paslanmaz çelik altlıkların üzerine sol-jel tekniği ile amonyak takviyeli çözelti kullanılarak hidroksiapatit (HAP) kaplanması. *Science-Technology*, 26.
- Ak Azem, F. ve Çakır, A. (2009). Sol-jel yöntemi ile implant kalite 316L paslanmaz çelik üzerine üretilen hidroksiapatit kaplamaların morfolojisi üzerine ısı işlem rejiminin etkisi. *Anadolu University Journal of Science and Technology*, 10(1), 291-298.
- Asri, R. I. M., Harun, W. S. W., Hassan, M. A., Ghani, S. A. C. ve Buyong, Z. (2016). A review of hydroxyapatite-based coating techniques: Sol-gel and electrochemical depositions on biocompatible metals. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 57, 95-108.
- Bakın, B. (2015). *Bioactive coatings for functionalization of the medical implants*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Bal, B. S. ve Rahaman, M. N. (2012). Orthopedic applications of silicon nitride ceramics. *Acta Biomaterialia*, 8, 2889-2898.

- Beganskienė, A., Dudko, O., Sirutkaitis, R. ve Giraitis, R. (2003). Water based sol-gel synthesis of hydroxyapatite. *Materials Science*, 9(4), 383-386.
- Bertoni, E., Bigi, A., Cojazzi, G., Gandolfi, M., Panzavolta, S. ve Roveri, N. (1998). Nanocrystals of magnesium and fluoride substituted hydroxyapatite. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 72(1-2), 29-35.
- Bezzi, G., Celotti, G., Landi, E., La Torretta, T. M. G., Sopyan, I. ve Tampieri, A. (2003). A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation. *Materials Chemistry and Physics*, 78(3), 816-824.
- Butts, D. I., LaCourse, W. C. ve Kim, S. (1988). Influence of sol and substrate chemistry on the formation of sol-gel derived coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1), 514-518.
- Büyüksağış, A. (2010). 316L paslanmaz çelik ve Ti6Al4V alaşımı üzerine sol-jel yöntemi ile hidroksiapatit (HAP) kaplanması. *Electronic Journal of Machine Technologies*, 7(1), 1-11.
- Carradò, A. ve Viart, N. (2010). Nanocrystalline spin coated sol-gel hydroxyapatite thin films on Ti substrate: Towards potential applications for implants. *Solid State Sciences*, 12(7), 1047-1050.
- Chai, C. S. ve Ben-Nissan, B. (1999). Bioactive nanocrystalline sol-gel hydroxyapatite coatings. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 10(8), 465-469.
- Chai, C. S., Gross, K. A. ve Ben-Nissan, B. (1998). Critical ageing of hydroxyapatite sol-gel solutions. *Biomaterials*, 19(24), 2291-2296.

- Chevalier, J. ve Gremillard, L. (2009). Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(7), 1245-1255.
- Donnelly, E. (2011). Methods for assessing bone quality: a review. *Clinical Orthopedic Related Research*, 469(8), 2128-2138.
- Eshtiagh-Hosseini, H., Housaindokht, M. R. ve Chahkandi, M. (2007). Effects of parameters of sol-gel process on the phase evolution of sol-gel-derived hydroxyapatite. *Materials Chemistry and Physics*, 106(2-3), 310-316.
- Gozalian, A., Behnamghader, A., Daliri, M. ve Moshkforoush, A. (2011). Synthesis and thermal behavior of Mg-doped calcium phosphate nanopowders via the sol gel method. *Scientia Iranica*, 18(6), 1614-1622.
- Guedes e Silva, C. C., König Jr, B., Carbonari, M. J., Yoshimoto, M., Allegrini Jr, S. ve Bressiani, J. C. (2008). Bone growth around silicon nitride implants—An evaluation by scanning electron microscopy. *Materials Characterization*, 59(9), 1339-1341.
- Hench, L. L. (1996). Ceramics, glasses, and glass-ceramics. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine* (1. Baskı) içinde (73-84). California: Academic Press.
- Hench, L. L. (2006). The story of Bioglass®. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 17(11), 967-978.
- Jiang, G. ve Shi, D. (1999). Coating of hydroxyapatite on porous alumina substrate through a thermal decomposition method. *Journal of Biomedical Materials Research*, 48(2), 117-120.

- Layrolle, P., Ito, A. ve Tateishi, T. (1998). Sol-gel synthesis of amorphous calcium phosphate and sintering into microporous hydroxyapatite bioceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(6), 1421-1428.
- Liu, D., Troczynski, T. ve Hakimi, D. (2002). Effect of hydrolysis on the phase evolution of water-based sol-gel hydroxyapatite and its application to bioactive coatings. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 13(7), 657-665.
- Liu, D., Troczynski, T. ve Tseng, W. J. (2001). Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development. *Biomaterials*, 22(13), 1721-1730.
- Liu, D., Troczynski, T. ve Tseng, W. J. (2002). Aging effect on the phase evolution of water-based sol-gel hydroxyapatite. *Biomaterials*, 23(4), 1227-1236.
- Liu, D., Yang, Q. ve Troczynski, T. (2002). Sol-gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. *Biomaterials*, 23(3), 691-698.
- Livage, J., Barboux, P., Vandenborre, M. T., Schmutz, C. ve Taulelle, F. (1992). Sol-gel synthesis of phosphates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147, 18-23.
- Malakauskaite-Petruleviciene, M., Stankeviciute, Z., Niaura, G., Garskaite, E., Beganskiene, A. ve Kareiva, A. (2016). Characterization of sol-gel processing of calcium phosphate thin films on silicon substrate by FTIR spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 85, 16-21.
- Malakauskaite-Petruleviciene, M., Stankeviciute, Z., Niaura, G., Prichodko, A. ve Kareiva, A. (2015). Synthesis and characterization of sol-gel derived calcium hydroxyapatite thin films spin-coated on silicon substrate. *Ceramics International*, 41(6), 7421-7428.

- McEntire, B. J., Bal, B. S., Rahaman, M. N., Chevalier, J. ve Pezzotti, G. (2015). Ceramics and ceramic coatings in orthopaedics. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(16), 4327-4369.
- Montenero, A., Gnappi, G., Ferrari, F., Cesari, M., Salvioli, E., Mattogno, L. ve diğ er. (2000). Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium substrate. *Journal of Materials Science*, 35(11), 2791-2797.
- Owens, G. J., Singh, R. K., Foroutan, F., Alqaysi, M., Han, C.-M., Mahapatra, C. ve diğ er. (2016). Sol-gel based materials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*, 77, 1-79.
- Pasinli, A. ve Aksoy, R. S. (2010). Yapay kemik uygulamaları için hidroksiapatit. *Electronic Journal of BioTechnology*, 1, 41-51.
- Pierre, A. C. (1998). *Introduction to sol-gel processing* (1. Baskı). New York: Springer Science & Business Media.
- Pilliar, R. (2015). Sol-gel surface modification of biomaterials. C. Wen (Ed), *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials içinde* 185-217. Amsterdam: Woodhead Publishing.
- Rodriguez, R., Estevez, M., Vargas, S., Gonzalez, M., Salazar, R. ve Pacheco, F. (2009). Synthesis and characterization of HAp-based porous materials. *Materials Letters*, 63(17), 1558-1561.
- Rosiak, J.M., Ulanski, P., Pajewski, L.A., Yoshii, F., Makuuchi, K. (1995). Radiation formation of hydrogels for biomedical purposes. Some remarks and comments. *Radiation Physics and Chemistry*, 46(2),161-168.
- Sanchez, C., Livage, J., Henry, M. ve Babonneau, F. (1988). Chemical modification of alkoxide precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1), 65-76.

- Sanjeevi, K., Goetz-Neunhoeffler, F., Neubaer, J., Ferreira, J. (2008). Ionic substitutions in biphasic hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate mixtures: Structural analysis by Rietveld refinement. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(1), 1-12.
- Shi, D. ve Jiang, G. (1998). Synthesis of hydroxyapatite films on porous Al₂O₃ substrate for hard tissue prosthetics. *Materials Science and Engineering: C*, 6(2), 175-182.
- Stipniece, L., Narkevica, I., Sokolova, M., Locs, J. ve Ozolins, J. (2016). Novel scaffolds based on hydroxyapatite/poly(vinyl alcohol) nanocomposite coated porous TiO₂ ceramics for bone tissue engineering. *Ceramics International*, 42(1, Part B), 1530-1537.
- Stoch, A., Jastrzebski, W., Długoń, E., Lejda, W., Trybalska, B., Stoch, G. J. ve diğer. (2005). Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium and its alloy Ti6Al4V. *Journal of Molecular Structure*, 744-747, 633-640.
- Šupová, M. (2015). Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review. *Ceramics International*, 41(8), 9203-9231.
- Touzin, M., Beclin, F. (2011). Fabrication and characterization of composite sol-gel coatings on porous ceramic substrate. *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 1661-1667.
- Usinskas P., Stankeviciute, Z. Beganskiene, A., Kareiva A. (2016). Sol-gel derived hydrophilic calcium hydroxyapatite coating on modified titanium substrate. *Surface and Coatings Technology*, 307, 935-940.
- Vakıfahmetoğlu, Ç. (2005). *Cam bağlı apatit-volastonit biyoseramiklerin üretimi ve özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi.

- Van Gelder, W. ve Hauser, V. (1967). The etching of silicon nitride in phosphoric acid with silicon dioxide as a mask. *Journal of the Electrochemical Society*, 114(8), 869-872.
- Visser, S. A., Hergenrother, R. W. ve Cooper, S. L. (1997). Polymers. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine* (1. Baskı) içinde (50-60). California: Academic Press.
- Wang, D., Chen, C., Liu, X. ve Lei, T. (2007). Effects of sol-gel processing parameters on the phases and microstructures of HA films. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 57(2), 237-242.
- Weng, W. ve Baptista, J. L. (1998). Sol-gel derived porous hydroxyapatite coatings. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 9(3), 159-163.
- Weng, W., Han, G., Du, P. ve Shen, G. (2003). The effect of citric acid addition on sol-gel preparation of apatite films. *Materials Chemistry and Physics*, 77(2), 578-582.
- Weng, W., Zhang, S., Cheng, K., Qu, H., Du, P., Shen, G. ve diğer. (2003). Sol-gel preparation of bioactive apatite films. *Surface and Coatings Technology*, 167(2-3), 292-296.
- You, C., Oh, S. ve Kim, S. (2001). Influences of Heating Condition and Substrate-Surface Roughness on the Characteristics of Sol-Gel-Derived Hydroxyapatite Coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 21(1), 49-54.
- Zhang, J. X., Guan, R. F. ve Zhang, X. P. (2011). Synthesis and characterization of sol-gel hydroxyapatite coatings deposited on porous NiTi alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(13), 4643-4648.