

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO KATKILI/KATKISIZ HİDROKSİAPATİT İNCE
FİLMLERİN SİLİSYUM ALTLIKLAR ÜZERİNE SOL-GEL
YÖNTEMİYLE KAPLANMASI

MEHMET SEZER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2015

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇİNKO KATKILI/KATKISIZ
HİDROKSİAPATİT İNCE FİLMLEİN
SİLİSYUM ALTLIKLAR ÜZERİNESOL-GEL
YÖNTEMİYLE KAPLANMASI**

**MEHMET SEZER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI
PROF. DR. AHMET YAVUZ ORAL**

**GEBZE
2015**

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

ZINC DOPED/UNDOPED HYDROXYAPATITE
THIN FILMS ON SILICON WAFER COATED
BY SOL-GEL METHOD

MEHMET SEZER
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. AHMET YAVUZ ORAL

GEBZE
2015



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/06/2015 tarih ve 2015/41 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 14/07/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Mehmet SEZER'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. A. Yavuz ORAL

ÜYE

: Doç. Dr. Hüseyin YILMAZ

ÜYE

: Prof. Dr. Muhammed Hasan ASLAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada, sol-jel yöntemi kullanılıp, daldırma ile ince film kaplama yapılarak silisyum altlık üzerine çinko katkılı/katkısız HA kristalleri sentezlenmiştir. Oluşturulan sol-jel çözeltisinde Ca/P oranı 1,67 olacak şekilde ayarlanmıştır. Her numunesi 10 kat kaplanan ince filmler her kaplama sonrası 10' ar dakika tutulacak şekilde 1000 °C' lik fırında tutulmuş ve son kaplamadan sonra 40 dakika bu sıcaklıkta bekletilip, fırın ortamında soğutmaya bırakılmıştır. Farklı oranlarda kullanılan çinkonun HA kristal boyutu üzerindeki etkileri, oluşturulan ince filmlerin kalınlığı, ince filmdeki porozite oranları, mikroyapıları ve kimyasal analizleri XRD, SEM ve EDS kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışmada çinko katkısı antimikrobiyal özelliğinden dolayı tercih edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: HA Kristalleri, Çinko Katkılı HA Kristalleri, İnce Film, XRD, SEM, EDS.

SUMMARY

In this study, a sol-gel method by dip coating is used to synthesize the zinc doped-undoped hydroxyapatite (HA) crystals on silicon substrate as a thin film. The Ca/P ratio in the generated sol-gel solution is set to be 1.67. Each specimen of the thin films which are coated 10 layers are kept in the furnace at 1000 °C for 10 minutes after each layer and after the last layer these specimens are sintered at 1000 °C for 40 minutes, then they were allowed to cool in the furnace atmosphere. The effect of the doped zinc in different concentration on the HA crystal size, thin films thickness and porosity rates, microstructures and chemical compositions are investigated by using X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy Dispersion Spectroscopy (EDS). In this work, Zinc additive is preferred due to its antimicrobial properties.

Key Words: HA Crystals, Zinc Doped HA Crystals, Thin Film, Silicon Wafer, XRD, SEM, EDS.

TEŞEKKÜR

BaŐta, y¼ksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu ęalıŐmanın oluŐmasının yolunu ağan danıŐmanım Sn Prof. Dr. Ahmet Yavuz ORAL' a, j¼ri ¼yelerim, Sn Doç. Dr. H¼seyin Yılmaz ve Prof. Dr. Muhammed Hasan Aslan' a

GT¼ Malzeme Bilimi ve M¼hendislięi b¼nyesinde ęalıŐan, tezimde emekleri ve yardımları olan uzmanlara ve Mehmet Emre Aköz' e

Yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen kardeŐim Dr. Hayri Sezer' e,

Hayatımın her anında maddi ve manevi olarak hep yanımda olan sevgili eŐime ve aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---|---------------------|
| ÖZET | v |
| SUMMARY | vi |
| TEŞEKKÜR | vii |
| İÇİNDEKİLER | viii |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ | x |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xii |
| TABLOLAR DİZİNİ | xiv |
| | |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. BİYOMALZEMELER | 2 |
| 2.1. Biyouyumluluk | 2 |
| 2.2. Metalik Biyomalzemeler | 3 |
| 2.2.1. Çelikler | 3 |
| 2.2.2. Kobalt ve Alaşımları | 3 |
| 2.2.3. Dental Amalgam | 4 |
| 2.2.4. Altın | 4 |
| 2.2.5. Nikel ve Titanyum Alaşımları | 4 |
| 2.2.6. Titanyum ve Titanyum Alaşımları | 5 |
| 2.2.7. Diğer Metaller | 5 |
| 2.3. Biyoseramikler | 6 |
| 2.3.1. Biyoinert Seramikler | 6 |
| 2.3.1.1. Alümina | 6 |
| 2.3.1.2. Zirkonya | 7 |
| 2.3.2. Doğal Kemik ve Kalsiyum-Fosfat Seramikleri | 7 |
| 2.3.3. Cam ve Cam-Seramikler | 8 |
| 2.3.4. Biyoseramiklerin Dokular ile Etkileşimi | 8 |
| 2.3.5. Biyoçözünürlük | 10 |
| 2.4. Kollajen | 11 |
| 2.5. Bakteri-İmplant ve Enfeksiyon İlişkisi | 11 |
| 2.5.1 Çinko | 12 |

| | |
|--|----|
| 2.6. Hidroksiapatit (HA) | 12 |
| 2.6.1. Hidroksiapatitin Biyouyumluluğu | 15 |
| 2.6.2. Hidroksiapatit Üretim Yöntemleri | 16 |
| 2.7. Sol-Jel Yöntemi | 18 |
| 2.7.1. Sol-Jel Yönteminin Basamakları | 19 |
| 2.7.1.1. Alkoksit Hidrolizi | 19 |
| 2.7.1.2. Peptizasyon veya Polimerizasyon | 21 |
| 2.7.1.3. Jel | 22 |
| 2.7.1.4. Kalsinasyon/Sinterleme ve Yoğunlaşma | 23 |
| 2.7.2. Sol-Jel Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları | 24 |
| 2.7.3. Sol-jel Prosesinin Uygulama Alanları | 25 |
| 2.7.4. Sol-jel Yöntemini Etkileyen Parametreler | 26 |
| 2.8. Sol-Jel Yöntemiyle HA Üretim Çalışmaları | 27 |
| 2.9. Diğer Üretim Yöntemleriyle HA Üretim Çalışmaları | 29 |
| 3.1. Daldırarak Kaplama Yönteminin Basamakları | 32 |
| 3.2. Daldırarak Kaplama Yöntemi Sırasında Oluşan Kuvvetler ve Film Kalınlığının Hesaplanması | 32 |
| 3.3. Daldırarak Kaplama Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları | 35 |
| 4.1. Çalışmanın Amacı | 36 |
| 4.2. Kaplama Yapılacak Altlıkların Hazırlanması ve Temizlenmesi | 36 |
| 4.3. Çözelti ve İnce Filmin Hazırlanması | 37 |
| 4.4. Isıl İşlemler | 38 |
| 4.5. İnce Filmlerde Kimyasal Bileşim, Mikroyapı ve Faz Analizleri | 38 |
| 5.1. İnce Film Mikroyapı Karakterizasyonu | 40 |
| 5.2. X-Işınları Kırınımı (XRD) Sonuçları | 64 |
| 6. SONUÇLAR | 70 |
| | |
| KAYNAKLAR | 71 |
| ÖZGEÇMİŞ | 76 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| <u>Simgeler ve</u> | <u>Açıklamalar</u> |
|--------------------|---|
| <u>Kısaltmalar</u> | |
| BET | : Spesifik Yüzey Alan Analizörü |
| BSE | : Geri Yansımali İkincil Elektron Dedektörü |
| CNT | : Kalsiyum Nitrat Tetrahidrat |
| DP | : Dibütil Fosfat |
| DTA | : Diferansiyel Termal Analiz |
| EDS | : Enerji Ayrımlı X Işını Spektrumu |
| FTIR | : Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi |
| FWHM | : Yarı Yükseklikteki Pik |
| HA | : Hidroksiapatit |
| ICP-AES | : İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi |
| ICP-MS | : İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi |
| PA | : Poliasetal |
| PE | : Polietilen |
| PEG | : Polietilen Glikol |
| PET | : Polietilen Tetraftalat |
| PGA | : Poliglikolik Asit |
| PLA | : Poliaktik Asit |
| PMMA | : Polimetil Metakrilat |
| PS | : Polisülfon |
| PTFE | : Politetrafloro Etilen |
| PU | : Poliüretan |
| SE | : İkincil Elektron |
| SEM | : Taramalı Elektron Mikroskopi |
| SME | : Biçim Bellekli Etki |
| SR | : Silikon Kauçuk |
| STA | : Eşzamanlı Termal Analiz |
| TCP | : Trikalsiyum Fosfat |
| TEM | : Geçirimli Elektron Mikroskopi |

TGA : Termogravimetrik Analiz
XRD : X-ışını Difraksiyonu
ZAD : Çinko Asetat Dihidrat
 α -TCP : α -Trikalsiyum Fosfat
 β -TCP : β -Trikalsiyum Fosfat

ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Sekil No:</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|---------------------|
| 2.1: Biyoseramik ile biyodoku arasındaki etkileşim. | 10 |
| 2.2: HA' nın kristal yapısı. | 13 |
| 2.3: Çinko katkılı HA' nın yapısı. | 15 |
| 2.4: Sol-jel yönteminin şematik gösterimi. | 20 |
| 2.5: İnorganik polimerizasyonun şematik gösterimi. | 23 |
| 3.1: Daldırarak kaplama yönteminin kaplama basamaklarının şematik gösterimi. | 33 |
| 3.2: Daldırarak kaplama sırasında oluşan kuvvet çizgilerinin yönü. | 33 |
| 4.1: İnce filmlerin üretim aşaması. | 39 |
| 5.1: Küçük büyütme 1. numune ince film görüntüsü. | 40 |
| 5.2: Küçük büyütme 2. numune ince film görüntüsü. | 41 |
| 5.3: Küçük büyütme 3. numune ince film görüntüsü. | 41 |
| 5.4: Küçük büyütme 4. numune ince film görüntüsü. | 42 |
| 5.5: Küçük büyütme 5. numune ince film görüntüsü. | 42 |
| 5.6: Küçük büyütme 6. numune ince film görüntüsü. | 43 |
| 5.7: Küçük büyütme 7. numune ince film görüntüsü. | 44 |
| 5.8: 8. numune küçük büyütmedeki görüntüsü ve bu görüntüdeki EDS analizi | 45 |
| 5.9: Orta büyütme 1. numune ince film görüntüsü. | 46 |
| 5.10: Orta büyütme 2. numune ince film görüntüsü. | 46 |
| 5.11: Orta büyütme 3. numune ince film görüntüsü. | 47 |
| 5.12: Orta büyütme 4. numune ince film görüntüsü. | 48 |
| 5.13: Orta büyütme 5. numune ince film görüntüsü. | 48 |
| 5.14: Orta büyütme 6. numune ince film görüntüsü. | 49 |
| 5.15: Orta büyütme 7. numune ince film görüntüsü. | 50 |
| 5.16: Orta büyütme 8. numune ince film görüntüsü. | 50 |
| 5.17: Yüksek büyütme 1. numune ince film görüntüsü. | 51 |
| 5.18: Yüksek büyütme 2. numune HA ince film görüntüsü. | 51 |
| 5.19: Yüksek büyütme 3. numune ince film görüntüsü. | 52 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5.20: | Yüksek büyütmede 4. numune ince film görüntüsü. | 53 |
| 5.21: | Yüksek büyütmede 5. numune ince film görüntüsü. | 53 |
| 5.22: | Yüksek büyütmede 6. numune ince film görüntüsü. | 54 |
| 5.23: | Yüksek büyütmede 7. numune ince film görüntüsü. | 55 |
| 5.24: | Yüksek büyütmede 8. numune ince film görüntüsü. | 55 |
| 5.25: | Orta derece büyütmede 1. numune ince filmin kesit görünümü. | 56 |
| 5.26: | Orta berece büyütmede 1. numune ince filmin kesit görünümü. | 56 |
| 5.27: | Yüksek büyütmede 1. numune ince film kesit görüntüsü. | 57 |
| 5.28: | Yüksek büyütmede 8. numune ince film kesit görüntüsü. | 58 |
| 5.29: | 5. numune a noktasındaki EDS noktasal analizi. | 58 |
| 5.30: | 5. numune b noktasındaki EDS noktasal analizi. | 59 |
| 5.31: | 7. numune c noktasındaki EDS noktasal analizi. | 60 |
| 5.32: | 8. Numune ince film kesitindeki noktasal analizi. | 61 |
| 5.33: | 8. Numunenin kesit alanın EDS kimyasal analiz haritası. | 63 |
| 5.34: | 1. Numune ince film XRD sonucu. | 64 |
| 5.35: | 2. Numune ince film XRD sonucu. | 65 |
| 5.36: | 3. Numune ince film XRD sonucu. | 65 |
| 5.37: | 4. Numune ince film XRD sonucu. | 66 |
| 5.38: | 5. Numune ince film XRD sonucu. | 67 |
| 5.39: | 6. Numune ince film XRD sonucu. | 67 |
| 5.40: | 7. Numune ince film XRD sonucu. | 68 |
| 5.41: | 8. Numune ince film XRD sonucu. | 69 |

TABLolar DİZİNİ

| <u>Tablo No:</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|---------------------|
| 2.1: HA' nın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri. | 14 |
| 2.2: Hidroksiapatit üretim yöntemleri. | 17 |
| 2.3: Nano-HA sentezinde geliştirilen yöntemler. | 18 |
| 4.1: Çözeltilerde kullanılan kimyasallar. | 37 |
| 4.2: Değişen oranlarda hazırlanmış çözelti bileşimleri. | 37 |
| 5.1: 5. Numune EDS noktasal analiz değerleri. | 59 |
| 5.2: 5. Numune EDS noktasal analiz değerleri. | 60 |
| 5.3: 7. numune c noktasındaki EDS noktasal analiz değerleri. | 60 |
| 5.4: Şekil 5.32. 1 nolu bölgenin EDS noktasal analiz değerleri. | 62 |
| 5.5: Şekil 5.32. 2 nolu bölgenin EDS noktasal analiz değerleri. | 62 |
| 5.6: Şekil 5.32. 3 nolu bölgenin EDS noktasal analiz değerleri. | 62 |
| 5.7: Şekil 5.32. 4 nolu bölgenin EDS noktasal analiz değerleri. | 62 |
| 5.8: HA fazının (300) düzlemine göre hesaplanmış kristal boyutlar. | 68 |

1. GİRİŞ

Biyomalzemeler insan vücudundaki doku hasarlarının ve kayıplarının neden olduğu işlev kaybını düzeltmek üzere kullanılan malzemelere verilen addır. Bunlara günlük hayatımızda sıklıkla duyar ya da rastlarız. Kontak lensler, kalça protezleri, yapay kalp damarları, polimerik deri örtüsü ve yapay kornea bunlara birer örnektir. Bunların klasik malzemelerden farkları vücuda yerleştirildikten belli bir süre sonra hastanın kendi dokusuyla bütünleşerek hasarlı bölgeyi iyileştirmesidir.

Tıpta kullanılan ve hastanın iç vücuduna etki eden cihazlar da (sonda gibi) biyomalzemeler sınıfına girmektedir. Biyouyumluluk, bir biyomalzemenin en önemli özelliği olup, vücut ile uyuşabilirlik olarak tanımlanabilir.

Son 10 yılda biyouyumluluk konusunda çok önemli ilerlemeler kaydedilmekte ve buna paralel olarak biyomalzeme kullanımı yaklaşık yıllık %15 hızla artmaktadır. Biyomalzemeler metal seramik ya da polimerler olabilir. Polimer malzemeler biyomalzeme olarak çok yoğun kullanılmakla beraber biyofilm oluşumu bu tür maddelerde oldukça kolay olmaktadır.

Bu çalışmanın ilk kısmında; biyomalzemeler ve biyomalzemelerin vücut ile etkileşimleri, kalsiyum fosfat bileşikleri, katkılı ve katkısız hidroksiapatitin (HA) yapısı, üretim yöntemleri, özellikleri ve sol-jel daldırmalı kaplamayla üretilmesi üzerinde durulmuştur. Sol-jel ve daldırmalı kaplama yöntemleri detaylı olarak incelenmiştir.

Son kısmında ise; katkısız HA ince filmi silisyum altlık (100) üzerine kaplanmış ve karakterizasyonu; X-ışınları kırınımı difraktometresi (XRD), Taramalı Elektron mikroskopu (SEM) ve Enerji Dispersive Spektrometresi (EDS) ile yapılmıştır. Daha sonra çinko katkılı HA ince filmleri üretilmiş ve yine aynı yöntemlerle karakterizasyonları yapılmıştır. Katkılı ve katkısız HA ince filmler arasındaki farklar incelenmiştir. Ayrıca üretilen ince filmlerin altlık ile etkileşimleri incelenmiştir.

2. BİYOMALZEMELER

2.1. Biyouyumluluk

Biyomalzemeler, vücut sıvısının pH değerine, vücut ortamındaki korozyona, günlük aktiviteler sırasında iskelet ve tendonlardaki gerilmelere, iskelet sistemine binen yüke, hareket halindeyken değişen yük şartlarına ve gerilmelere, vücudun çevreyle olan etkilerine gibi şartlara uyum sağlayabilmelidir.

Biyouyumluluk, biyomalzemenin yapısal ve yüzey uyumluluğu olarak ayrı ayrı tanımlanır. Yüzey uyumluluğu; bir biyomalzemenin vücut dokusuna biyolojik, kimyasal ve fiziksel olarak uygun olmasıdır. Malzemenin, dokulara sağladığı optimum uyum ise yapısal uyumluluktur [1].

Biyomalzemeler; seramikler, metaller, kompozitler ve polimerler olmak üzere 4 gruba ayrılabilir. Paslanmaz çelikler, altın, tantal, titanyum ve alaşımları gibi metaller, şekillendirilebilir olmaları, sağlamlıkları ve aşınmaya karşı dirençli olmaları sayesinde biyomalzeme olarak tercih edilmektedirler. Ancak metallerin biyouyumluluklarının düşük olması, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları, korozyona karşı dirençlerinin düşük olması ve alerjik doku reaksiyonlarına sebep olabilecek metal iyon salınımları, dezavantajlarıdır.

Poliüretan (PU), polietilen (PE), politetrafloroetilen (PTFE), poliasetal (PA), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilentetraftalat (PET), polisülfon (PS), poliaktik asit (PLA), poliglukolik asit (PGA) ve silikon kauçuk (SR) gibi tıbbi uygulamalarda kullanılan polimerler, çok değişik şekillerde ve bileşimlerde (film, lif, boncuk, jel ve nanopartikül) hazırlandıklarından biyomalzeme olarak çok geniş bir alana sahiptirler [2]. Ancak bu malzemelerin dayanımları zayıf olup, sıvıları içine alarak şişebilir ya da istenmeyen zehirli ürünler (antioksidan ve monomer) salgılayabilirler. Ayrıca otoklavlama etilen oksit ve Co radyasyonu gibi sterilizasyon işlemleri polimer özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilir.

Alüminyum oksit, hidroksiapatit ve biyoaktif cam gibi seramiklerin biyouyumlulukları ve korozyon dirençleri yüksektir. Ancak kırılmanlı olduklarından işlenmeleri zor olan bu malzemelerin mekanik dayanımlarının düşük ve yoğunluklarının yüksek olması dezavantajdır [3].

2.2. Metalik Biyomalzemeler

Kristalin metaller güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün özelliklere sahiptirler. Bu özellikleri sayesinde metal ve metal alaşımları biyomalzeme alanında geniş bir yelpazeye sahiptirler. Ortopedik uygulamalarda kemik yenileme malzemesi, eklem protezi, yüz-çene cerrahisi malzemesi, diş implantı, kalp damar cerrahisinde yapay kalp parçaları, krater, vana ve kalp kapakçığı olarak kullanılırlar. Metalik malzemelerin en büyük kullanım alanı, teşhis ve tedavi amaçlı kullanılan cihazların aksamlarıdır [4].

2.2.1. Çelikler

Çelik basit olarak; demir, karbon ve eser miktarda kükürt, silisyum, mangan ve fosfordan oluşan bir alaşımdır. % 2 ye kadar karbon içerebilen bu alaşım diğer metalleri ve ametalleri de içerecek şekilde hazırlanarak farklı kullanım amaçlarına göre hazırlanabilir. Alaşım elementleri içeren bir çeliğin korozyon, mukavemet, sertlik, tokluk ve ısıl dirençleri yüksektir. Alaşımlı çelikler; krom, nikel, alüminyum, bakır, kobalt, mangan, fosfor, molibden, selenyum, silisyum, kükürt, titanyum, tungsten ve vanadyum içerebilir. Yüksek miktarda eklenen krom çeliğin korozyon ve ısıl direncini artırır. Bu tür çeliklere paslanmaz çelik denir. Biyomalzeme olarak 316L çeliği kullanılır. Burada “L” karbon miktarının az olduğunu ifade eder. 316 paslanmaz çeliğin karbon içeriği 1950’lerde karbon içeriği %0,08’den %0,03’ e indirilerek hazırlandı. 316L’nin yaklaşık %65’i demir, yaklaşık %18’ i krom ve % 12-14 nikelden oluşur. Yapısında az miktarda mangan, azot, silisyum, kükürt, molibden ve fosfor bulunur [5].

2.2.2. Kobalt ve Alaşımları

Bu malzemeler, temel olarak kobalt-krom-molibden ve kobalt-krom-nikel-molibden olacak şekilde iki alaşım olarak kullanılır. Kobalt-krom-nikel-molibden alaşımı yeni bir malzeme olup diz ve kalça gibi fazla yük taşıyan eklemlerde protez olarak kullanılır, diğeri ise uzun yıllardan beri dişçilikte ve son dönemlerde yapay eklem yapımında kullanılır. Bu alaşımlar temel olarak yaklaşık % 65 kobalt ve geri

kalanı kromdan oluşur. Ancak daha iyi taneler elde etmek için molibden eklenir. Bu alaşımların elastik modülleri paslanmaz çeliğinkinden daha yüksektir [3].

2.2.3. Dental Amalgam

Amalgam; gümüş, kalay ve bakır alaşımına cıva eklenmesiyle hazırlanan dayanıklı ve sert bir malzemedir. Cıva oda sıcaklığında sıvı halde bulunur ve diğer metallerle reaksiyona girer, bu reaksiyon sonucunda viskozitesi yüksek bir akışkan elde edilir. Bu sayede amalgam diş dolgusu olarak kullanılır. Cıva içermesi ve estetik görünüm sağlamaması dezavantajdır. Amalgamın içerdiği cıva, çevre için zararlı bir atık olmasından dolayı, son yıllardaki kullanımı özellikle Avrupa ülkelerinde kısıtlanmıştır, ancak bugüne kadar yapılan bilimsel çalışmalarda amalgamdaki cıvanın toksik etkisi tespit edilmemiştir [3].

2.2.4. Altın

Diş tedavisinde kullanılan altın ve altın alaşımlarının korozyon dirençleri yüksek olduğundan uzun ömürlüdürler. Altın alaşımları saf altına göre daha iyi mekanik özelliklere sahiptirler. Bu alaşımların yaklaşık % 75'i altın ve geri kalan kısmı ise soy metaldir. Bakır ve platin dayanımı artırır ancak platin % 4'ten daha fazla eklenirse alaşımın ergime sıcaklığını artırır ve işlenmesini zorlaştırır. Biraz çinko eklenerek ergime sıcaklığı düşürülebilir. % 83'ten fazla altın içeren alaşımlar yumuşaktırlar ve dolgu maddesi olarak kullanılırlar, ancak daha az altın kullanılması sertliği artıracığından sert bir yapı oluşur ve bu da kaplama malzemesi olarak kullanılmasını sağlar [3].

2.2.5. Nikel ve Titanyum Alaşımları

Bu alaşımlar deformasyon işleminden sonra ısıtıldıklarında ilk şekillerine dönme özelliğine sahiptirler. Bu özellik "şekil hafıza etkisi" (shape memory effect-SME) olarak adlandırılır [6]. Şekil hafıza etkisinden yararlanılarak kullanılan biyomalzeme uygulamaları ise kafatası içerisindeki damar bağlantıları, diş köprüleri, ortopedik protezlerin üretimi ve yapay kalpteki kaslardır [7].

2.2.6. Titanyum ve Titanyum Alaşımları

Üstün özellikleri sayesinde titanyum, 316L paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir. Titanyum, ergime sıcaklığı 1680 °C, özgül ağırlığı 4,5 gr/cm³ olan ve oda sıcaklığında sıkı dizilmiş hegzagonal kafes yapısına sahip bir metaldir. Titanyum, yüzeyinde ince bir oksit tabakası oluşturarak korozyondan korunur. Bu oksit film, porselenle kaynaşma, polimerlere yapışma ve implantlarda plazma püskürtme veya çekirdek apatit ile kaplamayı sağlar. Titanyum uzun süredir kemik içi implantı olan çubuk, blade ve post olarak saf veya alaşım şeklinde kullanılmaktadır. İmplant yüzeyindeki oksit tabakası inert olduğundan protein, fizyolojik sıvı, sert ve yumuşak dokunun malzeme yüzeyine yapışmasını sağlar. Titanyum ve alaşımları, cerrahi splint, damar stentler ve bağlayıcıları, protez eklem, dental implant ve parsiyel protez yapımında kullanılmaktadır. Metalin mekanik özelliklerini geliştirmek için, vanadyum, alüminyum ve demir gibi metallerle alaşımı yapılır.

İmplant ve canlı dokunun fonksiyonel ve statik olarak bu birleşme işlemine, osteointegration denir [8]. Biyoaktivite; bir malzemenin lifli doku arasına girmeksizin canlı dokuya bağlanmasıdır [9]. Biyoaktiflik özelliği iyi olan titanyum bu sayede kemik ile iyi bağ kurduğundan, vücuda yerleştirildikten sonra vücudun bir parçası haline gelir. Bu sayede implant maksimum dayanıklılık sağlar.

2.2.7. Diğer Metaller

Tantal, yüksek yoğunluğa sahip olduğundan ve mekanik özellikleri iyi olmadığından yaygın kullanıma sahip değildir. Vücut sıvılarının tamamına karşı dirençli olması nedeniyle, ameliyat gereçlerinin yapımında da tantal elementinden yararlanılır. Uygulama alanı, plastik cerrahisinde ameliyat ipliği olarak kullanılır.

Platin, yüksek aşınma ve kararma direncine sahiptir ve ayrıca havada hiçbir sıcaklıkta korozyona uğramaz. Platin ve soy metallerin korozyon dirençleri yüksektir, ancak mekanik özellikleri çok zayıftır. Platin diş hekimliğinin yanı sıra soy metallerle birlikte, kalpte otonom merkezde elektrot olarak kullanılırlar. Soy metal olan altın ve gümüşün antibakteriyel özellikte oldukları da bilinmektedir [3].

2.3. Biyoseramikler

Seramikler son yıllarda vücudun zarar gören veya işlevini yitiren organların onarımında, yeniden yapılandırılmasında veya yerini alması için özel olarak tasarlanarak kullanılırlar. Bu amaçla kullanılan seramiklere biyoseramikler adı verilir.

Biyoseramikler, çok kristalli seramik (hidroksiapatit ve alümina), biyoaktif cam seramikler, biyoaktif cam ve biyoaktif kompozitler (hidroksiapatit-poletilen) olarak sınıflandırılırlar. İnorganik olan bu malzemeler, sağlık sektöründe gözlük camları, teşhis cihazları, termometreler, doku kültür kapları ve endoskopide kullanılan fiber optikler olarak kullanılırlar. Ayrıca vücut içinde ise, sert doku implantı olarak iskeletteki sert bağ dokusunun tamiri veya yenilenmesinde ve dişçilikte dolgu malzemesi olarak kullanılırlar [3].

Bu malzemelere olan ihtiyaç özellikle ilerleyen yaşlarda ortaya çıkar, çünkü kemiğin dayanımı ve yoğunluğu azalır ve kemik üreten hücreler olan osteoblastların yeni kemik üretiminde ve kemikte oluşan mikro çatlakların kapanmasındaki üretkenliği azalır. Bu malzemelerin yorulma ve değişik darbe ve basınçlara dayanımları düşüktür. Bu sebepten dolayı biyoaktif kompozitler ve biyoseramik kompozitlerle daha iyi özellikler sağlanmaya çalışılır. Ayrıca bu malzemeler yüksek korozyon direncine sahip olduklarından tercih edilirler [3].

2.3.1. Biyo inert Seramikler

İnert yapıda olan ve oksijen metal iyonlarının tepkimesiyle oluşan çok kristalli zirkonya (ZrO_2) ve alümina (Al_2O_3) seramikleridir [3].

2.3.1.1. Alümina

Alümina yüksek saflığa ve yüksek yoğunluğa sahip olup korozyon direnci ve dayanımı yüksek olan ve iyi biyouyumluluk özellik gösteren inert bir malzemedir. Bu özelliklerinden dolayı diş implantlarında ve kalça protezlerinde kullanım alanı bulmaktadır. İri tane yapısına sahip çok kristalli alfa- Al_2O_3 1600-1700 °C sıcaklıklarda sinterlenerek elde edilir [3].

2.3.1.2. Zirkonya

Zirkonya inert, sert ve çatlama ve bükülme direnci yüksek bir malzemedir. Bu özelliğinden dolayı uyluk kemiği protezlerinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, vücut sıvıları içerisinde zamanla gerilme direncinin azalması, kaplama özelliğinin kötü olması ve radyoaktif malzeme içermesi dezavantajlarındandır. Zirkonya içerisinde yarılanma ömrü uzun olan radyoaktif uranyum, toryum gibi elementler bulunur. Zirkonyayı saflaştırmak çok zor ve pahalı bir işlemdir. Alfa ve gama etkileşimi sonucu ortaya çıkan alfa parçacıkları yüksek iyonlaştırmaya sebep olduklarından, dokuları tahrip edebilir [3].

2.3.2. Doğal Kemik ve Kalsiyum-Fosfat Seramikleri

İnsanda ve omurgalı canlıların çoğunda iskelet vücudun çatısını ve aynı zamanda da kaslara bağlanarak hareket sistemini oluşturur. İskeleti oluşturan kemikler, vücudun ihtiyacı olan temel minarelleri depolar. Vücuttaki bağ dokularında olduğu gibi kemik dokusu da lifler, hücreler ve temel maddeden oluşmuştur, ancak kemik yapısında bulunan kalsiyum yapının sertleşmesini sağlamıştır. Kemiğin bir kısmı bağ dokusundan gelişir. Organizmadaki kemik bir taraftan oluşur ve bir taraftan da sürekli yıkıma uğrar. Büyüme çağında yapım yıkımdan daha hızlı olduğu için kemikler kalınlaşır ve uzar [3].

Büyüme çağında yapım yıkımdan fazla olduğundan kemikler uzar ve kalınlaşır. Orta yaşlılarda kemik yapım ve yıkımı denge halindedir. Yaşlılarda ise yıkım yapımdan daha fazladır. Bu nedenle kemikler gözenekli bir hal alır.

Fosfor ve kalsiyum atomlarının çoklu oksitlenmesi sonucu ortaya çıkan malzemelerdir. Bu yapılara örnek olarak hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), oktakalsiyum fosfat ($\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_3.2\text{OH}$) ve trikalsiyum fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) yapıları verilebilir.

Bu malzemeler diş implantlarında ve ortopedik kaplamalarda, kulak ve yüz kemiklerinde, diz ve kalça protezlerinde kemik tozu olarak kullanılmaktadırlar. Kalsiyum fosfat bileşenleri genelde 1000-1500 OC' de sinterlenirler ve istenilen nihai ürüne dönüştürülürler. Kalsiyum fosfat biyomalzemeleri değişen hızlarda biyolojik olarak bozunurlar [3].

2.3.3. Cam ve Cam-Seramikler

Ana maddesi (SiO_2) silikon olan cam, ani soğutulmuş alkali ve toprak alkali metal oksitleriyle, diğer bazı metal oksitlerin çözülmesinden oluşan akışkan ve amorf bir malzemedir. Cam seramikler ise alüminyum-lityum veya alüminyum-magnezyum kristalleri içeren camlardır. Biyocam ise, fosfor, kalsiyum veya sodyum ile silika gruplarının yer değiştirmesiyle oluşur. Bu sayede doku ve implant malzeme arasında bağlanma sağlanmış olur. Biyocam olarak kullanılan kimyasal kompozisyonlar; %24,5 CaO, %45 SiO_2 , %24,5 Na_2O ve %6 P_2O_5 olup, HA'ya göre kemik oluşumunda daha iyi sonuçlar elde edilir, ancak mekanik özellikleri zayıf olduğundan ağırlık taşıyan yerlerde kullanılmazlar [10].

2.3.4. Biyoseramiklerin Dokular ile Etkileşimi

Canlı vücuduna sonradan yerleştirilen bir malzemenin, vücut ile tamamen uyumlu olmadığı kabul edilen yaygın bir görüştür. Konak doku yanıtı reaksiyonları, vücudun otojen (tamamen uyumlu) ürettiği maddeler ile vücuda yabancı maddeler arasında gerçekleşir. Hücre-doku ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar, implant malzemenin yüzeyinde ve ara yüzeydeki dokularda zamanla değişiklik meydana getirir. Yeni biyomalzeme geliştirilirken konak ile in-vivo etkileşiminin bilinmesi gerekir. Çünkü yaşayan organizmalar yapay implantları; biyoinert, biyotoksik, biyoyumlu, biyoçözünebilir ve biyoaktif malzemeler olarak kabul ederler [11]-[15].

Biyoinert (alüminyum, zirkonyum, Ca-Cl alaşımı ve karbon ve titanyum) malzemeler canlı dokular ile toksik etki göstermezler, ancak bu dokular ile olumlu etkileşim de göstermezler. Bu malzemeler etrafında fibroz (organ ya da oluşumu saran bağ doku) kapsüller oluşur ve malzeme vücuttan etkilenmez. Bu fibroz doku tabakasının kalınlığı biyoinertliğin bir ölçüsü olarak kabul edilir [11]-[15].

Biyotoksik (kadmium, vanadyum, kurşun vb.) malzemeler vücutta toksiklerle ve/veya basit alerji ile ilişkili ümmün sistemde reaksiyonlara sebep olabilir. Ayrıca antijen oluşumuna sebep olan inflamasyonlardan (Çeşitli mikrobik ajanlar veya toksinlerine karşı vücudun göstermiş olduğu; hararet artması, kızarıklık ile karakterize iltihabi) dolayı ciddi septik (bulaşıcı, mikroplu) oluşumlara sebep olabilirler. Bu malzemeler atrofiye (normal gelişmiş organ ve dokuların; beslenme bozuklukları,

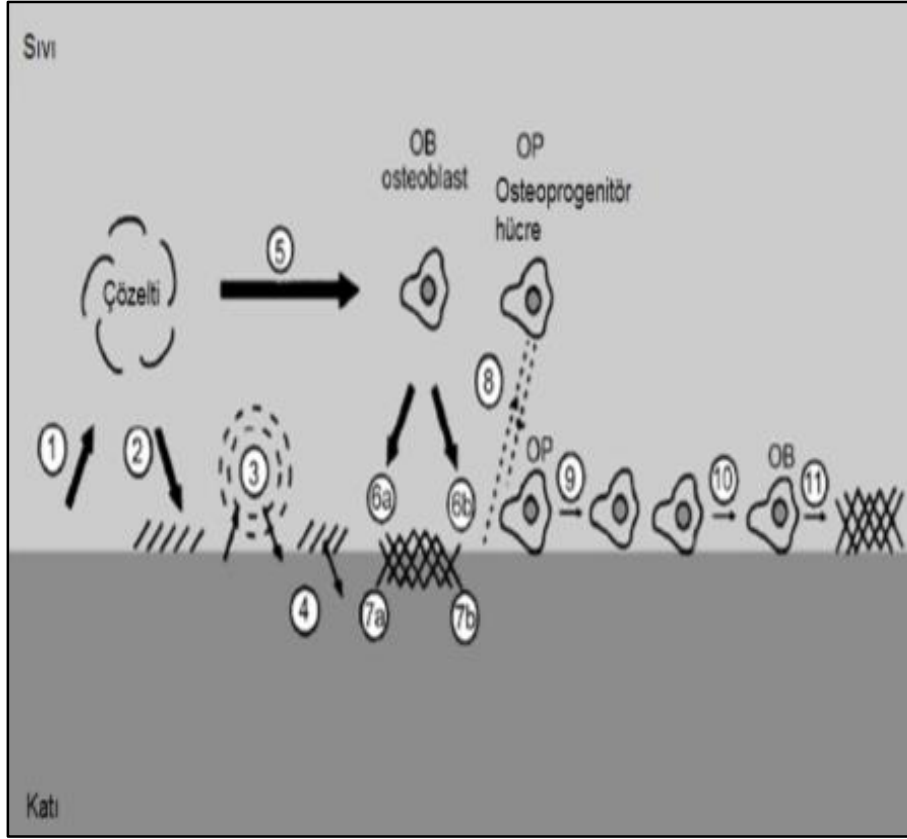
iltihaplanma veya çalışmaması sonucu erimesi, küçülmesi durumu), patolojik değişikliğe sebep olurlar [11]-[15].

Biyoaktif (biyocamlar) malzemeler ise atomik boyutta doku ile direkt olarak ara yüzey oluşturmada önce biyolojik apatitin yüzey tabakasının oluşumunu yavaşça çözünerek tetikleyecek ve bu kemik ile kimyasal bağ oluşumunu sağlayacaktır. Şekil 2.1'de [11] biyoseramiklerin hücrel tepkiyi modelleyen şematik resmi görülmektedir. Hücrel tepki; biyomalzemenin çözünmesi, solüsyonda birikmesi, biyomalzeme-doku ara yüzeyindeki iyon değişimi ve yeniden oluşumu, yüzeydeki tabakadan biyomalzeme difüzyon olması, organik fazla ya da biyomalzeme yüzeyinde faz birikimi, biriken fazın entegre olması, biyomalzeme yüzeyine kimyasal yönelmeler, hücrelerin tutunması ve yayılması, hücrenin değişimi, hücre matrisi oluşumu evreleriyle gerçekleşir [11]-[15].

Biyoçözünür malzemeler (hidroksiapatit) vücut içerisinde çözünür ve malzeme ile doğrudan ara yüzey oluşturmada, bir yüzey düzensizliğinin içine doğru yeni doku oluşumuna izin verir. Böylece biyoçözünür malzemeler kemik dokusunda yer alacak yeni oluşumlarda infiltrasyon (dokuya sızan veya toplanan madde) ve skafold (gözenekli bir yapıya sahip skafoldlar hücre büyümesini desteklemek ve dokudaki hatalı bölgenin yeniden büyümesine olanak sağlayan implant malzemeler) olarak kullanılırlar [11]-[15].

Biyoçözünür ve biyoaktif malzemeler arasında belki de sadece yapısal farklılık vardır. Mesela yoğun ve gözeneksiz HA'dan elde edilen biyoseramikler biyoinert olarak davranır, ancak biyoaktif malzemelerden elde edilen biyoseramikler vücut içerisinde yaklaşık 5-7 yıl değişiklik olmadan korunurlarken aynı bileşime sahip poröz biyoseramikler yaklaşık 1 yıl değişmeden kalabilirler. Son dönemlerde biyoçözünür ve biyoaktif malzemelerin içerik olarak birbirlerine benzer üretildiği görülmüştür [11]-[15].

Vücuda implant yerleştirildikten sonra, implant sağlıklı kemiklere bağlandığından, osteoid (içinde kollagen teller ve kalsiyum tuzları bulunan, kasların bağlanmasıyla hareketi sağlayan, uzun, kısa ya da değişik boylarda olabilen özelleşmiş bağ dokusu tipidir.) direkt olarak yumuşak doku ara yüzeyi ile biyoseramik yüzeyinde oluşur. Daha sonra osteoid minareleşerek yeni kemik oluşumu modellenmiş olur [11]-[15].



Şekil 2.1: Biyoseramik ile biyodoku arasındaki etkileşim, a) Biyoseramiğin çözünmesi (1), b) Solüsyondan birikme (2), c) biyoseramik-doku arayüzeyinde iyon değişimi ve yapısal yeniden oluşum (3), d) Yüzeydeki tabakadan biyoseramiğe difüzyon (4), e) Hüresel aktivitede solüsyon ortamının etkisi (5), f) Mineral faz birikimi; organik fazda (6a) ya da biyoseramik yüzeyinde (6b), g) Biriken fazın entegrasyonu (7), h) Biyoseramik yüzeyine kimyasal yönelme (8), ı) Hücre tutunması ve yayılması (9), i) Hücre başkalaşması (10), j) Ekstra hücre matriksi oluşumu (11).

2.3.5. Biyoçözünürlük

Genelde kalsiyum-fosfat biyoseramiklerin in-vitro biyobozunumu, malzemenin asidik tamponda bekletilmesi ve Ca^{2+} iyonların salınım hızlarına göre ölçülmüştür. Kalsiyum-fosfat biyoseramiklerin in-vivo ve in-vitro biyoçözünürlükleri; parçacık boyutuna, kompozisyonuna, poroziteye ve hazırlanma koşullarına bağlıdır. Biphasik kalsiyum fosfat (BCP)'de biyoçözünme kinetiği HA/TCP (tricalcium phosphate) oranına bağlıdır. Bu oran yüksekse bozunma hızı düşüktür. Farklı iyon katkılarında biyoçözünürlük artabilir de (CO_3^{2-} , Mg^{2+} veya Sr^{2+}), azalabilir de (F^-). Bu durumun tersine β -TCP'nin çözünürlüğü, Mg^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının katkısıyla azalır [11]-[15].

2.4. Kollajen

Doku hücrelerinin arasındaki boşlukları dolduran ve kemiğin organik fazında bulunan esnek yapıdaki lifli doğal bir polimerdir. Fibroblast denen hücreler tarafından üretilen kollajen ilerleyen yaşlarda esnekliğini kaybeder. Saflaştırılmış kollajen; biyouyumlu, biyolojik olarak parçalanabilen ve toksik olmayan üstün özelliklere sahiptir. Bu özellikleri sayesinde biyomalzeme olarak kullanılır. Kollajen hemostatik (kan akımı veya kanamayı durduran) özelliğe sahiptir. Bağ dokunun ana bileşeni olan kollajen vücut proteinlerinin yaklaşık %30'unu oluşturur. Korneoda %68, kıkırdakta % 50 ve deride %74 oranında bulunur. Kollajen in-vivo' da enzimatik olarak düzenlenen basamaklı polimerizasyon reaksiyonlarıyla sentezlenir [16].

2.5. Bakteri-İmplant ve Enfeksiyon İlişkisi

İmplantların kullanıldığı cerrahi işlemlerinde genelde iki sorunla karşılaşılır. Biri implant ile konak arasındaki doku uyumsuzluğu, diğeri ise biyomalzeme merkezli enfeksiyonlardır [17]. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda, başarılı doku bütünleşmesi; biyomalzemenin konak dokuya tutunması ile mümkün olmaktadır. Tutunma esnasında biyomalzeme yüzeyi ile konak hücre arasında kimyasal bağlar kurulur [18]. Biyomalzeme yüzeyine tutunmak için bakteriler ile doku hücreleri arasında adeta bir yarış başlar. Bu yarış implant yüzeyinde oluşacak oluşumu belirler. Eğer ilk önce doku hücreleri implant yüzeyine yerleşirse implant korunmuş olur. Bu durumda biyomalzeme yüzeyi bakteri kolonizasyonundan korunmuş olur. Aksi halde implant yüzeyinde bakteri kolonizasyonu oluşacak ve enfeksiyon süreci başlamış olacaktır [17]. Doğal ekosistemdeki çalışmalar, bakterilerin hareketsiz yüzeylerde %99,9'dan fazlasının iç yüzeylere tutunarak mikro biyofilmler oluşturdukları ve bu biyofilm tabakalarda yaşadıkları görülmüştür [19]. Biyomalzemeler üzerinde kolonize olan bu bakteriler aynı zamanda biyomalzemelere yapışarak biyofilm tabakaları içerisinde de büyürler [20]. Bir hastanın femur kemiğine yerleştirilen implant malzeme çıkarıldıktan sonra incelenmiş ve implant yüzeyinde glikokaliks (hücre zarlarının dış yüzeyinde zar proteini ve lipitlerine bağlı, karbonhidrat tabakası) kaplı biyofilmler içerisinde yaşayan bakteri kolonilerinin olduğu gözlenmiştir [21]. Bir yüzeye tutunma özelliği hemen hemen bütün bakterilerde görülür ve bakterinin bu yüzeylerde kolonize

olması, biyomalzemenin yüzeyine, onu çevreleyen sıvı alana ve bakterinin özelliklerine bağlıdır [17]. Biyomalzeme konak dokuya yerleştirildikten sonra, fibrinojen, fibronektin, kollagen ve diğer proteinleri içeren glikoprotein yapıdaki biyofilmler oluşur. Bu biyofilmler biyomalzemenin ve konak dokusunun temas yüzeylerini kaplar. Böylece konak doku hücreleri ile bakterilerin tutunacağı reseptör bölge oluşmuş olur [22], [23]. Bu film tabakasının makromoleküler yapısının her organizma veya doku hücresi için özel rolü vardır. Seramik, cam ve titanyum gibi malzemelerde, biyofilm tabakalarının oluşması için yapılan çalışmalarda, osteointegrasyonun biyofilm tabakaları tarafından engellendiği gözlemlenmiştir [24].

Günümüzde ortopedik cerrahide kullanılan biyomalzemelerin çoğu metal ve polimerlerden oluşmaktadır. Biyolojik ortamdaki biyomalzemeler, ölü dokular ve yabancı cisimler vücuda yerleştirildikten sonra biyolojik ortamlarda pasif olup fizyokimyasal olarak da aktiftirler ve ayrıca enfeksiyonlara karşı dirençleri de düşüktür [17].

2.5.1 Çinko

Çinko metabolizmada birçok görev üstlenir [25]. İnsan vücudundaki proteinlerin yaklaşık % 10' u çinko ile bağ yapar ve birçok protein içerisinde de çinko işlevsel olarak bulunur. 200' den fazla enzimde katalizör olarak çalışır [26], [27] ve bağışıklık sisteminde [27], [28] yara iyileşmesinde [29] protein sentezinde, DNA sentezinde ve hücre bölünmesinde önemli işlevi vardır. Çinko; tat ve kokunun doğru algılanmasını [29], [30] fetusun büyümesini ve gelişmesini, çocukluk ve ergenlik dönemlerinde normal büyümeyi ve gelişmeyi sağlar [31]-[34]. Aynı zamanda antioksidant özelliğine sahip çinko, erken yaşlanmayı engeller ve ayrıca yara iyileşmesini hızlandırır [32],[33]. Çinko, düşük konsantrasyonlarda bile antimikrobiyal ajan olarak görev yapar. Mide ve bağırsak iltihabı, boşaltım sisteminden ya da bağışıklık sistemi tarafından salınan çinko iyonları tarafından giderilir [27], [34].

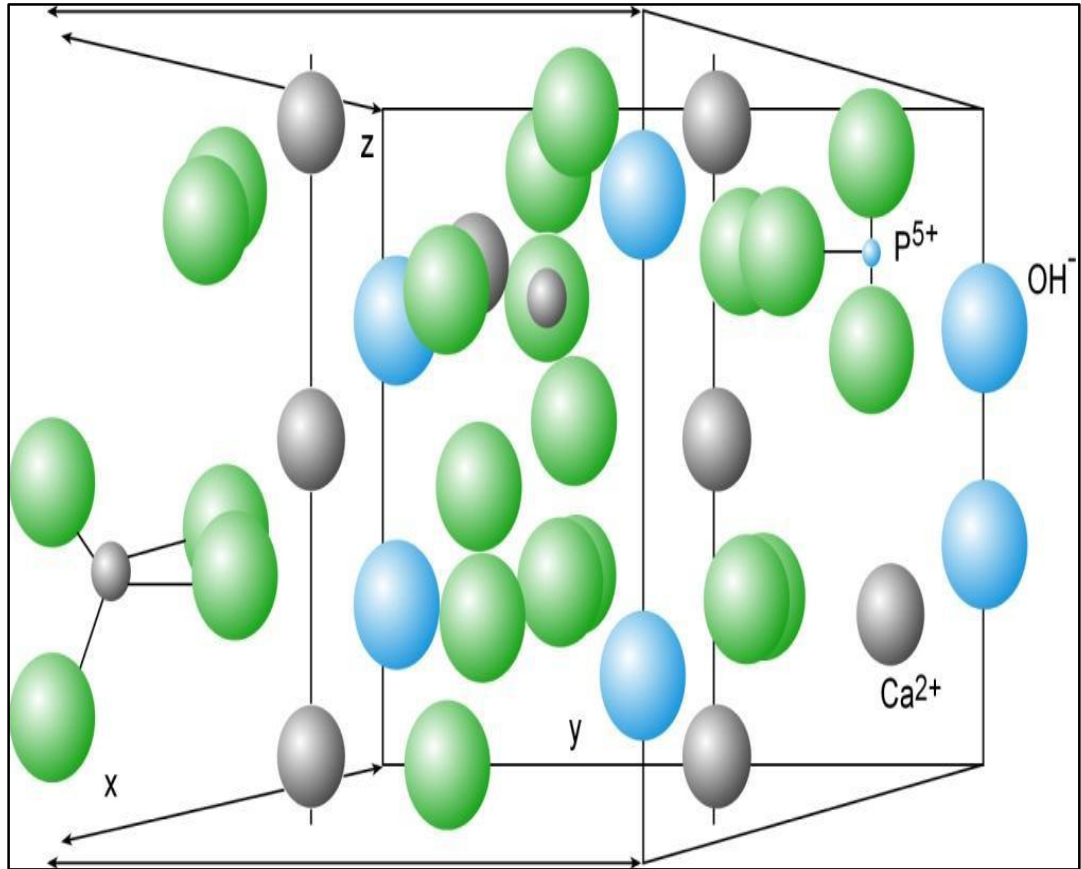
2.6. Hidroksiapatit (HA)

Formülü $A_{10}(BO_4)_6X_2$ olan apatit; volkanik, metamorfik ve tortul kayalarda bulunan bir minareldir. Burada A; Ba, Sr, Ca, Cd, Pb veya nadir element, BO_4 : PO_4^{3-} ,

SiO_4^{4-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , VO_4^{3-} ve X: CO_3^{2-} , OH^- , F^- ve Cl^- iyonları olabilir. Ek olarak apatit yapısında su olduğu da bilinmektedir [35].

Hidroksiapatit (HA); apatit grubunun ortofosfat seramikler sınıfından olup kimyasal formülü $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ' dir. Yapısı Şekil 2.2' deki gibidir. HA kemiğin ana inorganik bileşeni olduğundan kemiğin yeniden yapılanması için implant malzeme olarak kullanılır. İmplant malzemesi olarak tek başına ya da bir kompozit malzemesi olarak kullanılır.

HA' nın fizikokimyasal, mekanik ve fiziksel özellikleri Tablo 2.1' de gösterilmiştir. Hegzagonal yapıdaki HA' nın stokiometrik Ca/P oranı 1,67' dir. HA üretme aşamasında bu orana uyulmadığında farklı sıcaklık değerlerinde HA fazı dışında farklı fazların oluşma ihtimali yüksektir. Bu duruma örnek olarak $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ' de HA' nın yanında CaO ve β -TCP fazları oluşur. Bu tabloda görüldüğü gibi HA' nın kırılma dayanımı ve biyobozunma özellikleri düşükken, basma gerilmesi, hücresel uygunluk, biyoaktiflik ve biyouygunluk özellikleri çok iyidir [36].



Şekil 2.2: HA' nın kristal yapısı.

HA; kırık kemikteki onarımda, tümör sonrası kemikte oluşan boşluğun doldurulmasında, dişçilikte diş kökünü beslemede ve implant malzemesi kaplamada kullanılır. Yumuşak doku biyoaktif özelliğinden dolayı HA' ya bağlanır ve implantın kaymasını engeller. Aynı zamanda doku, implantı yabancı madde olarak algılamaz. HA dolgu maddesi olarak toz ya da gözenekli blok şeklinde kullanılır. Ek olarak HA, kemikteki boşluğu doldurarak ödem oluşumunu ve yumuşak dokunun boşluğa girmesini engeller.

Tablo 2.1: HA'nın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri.

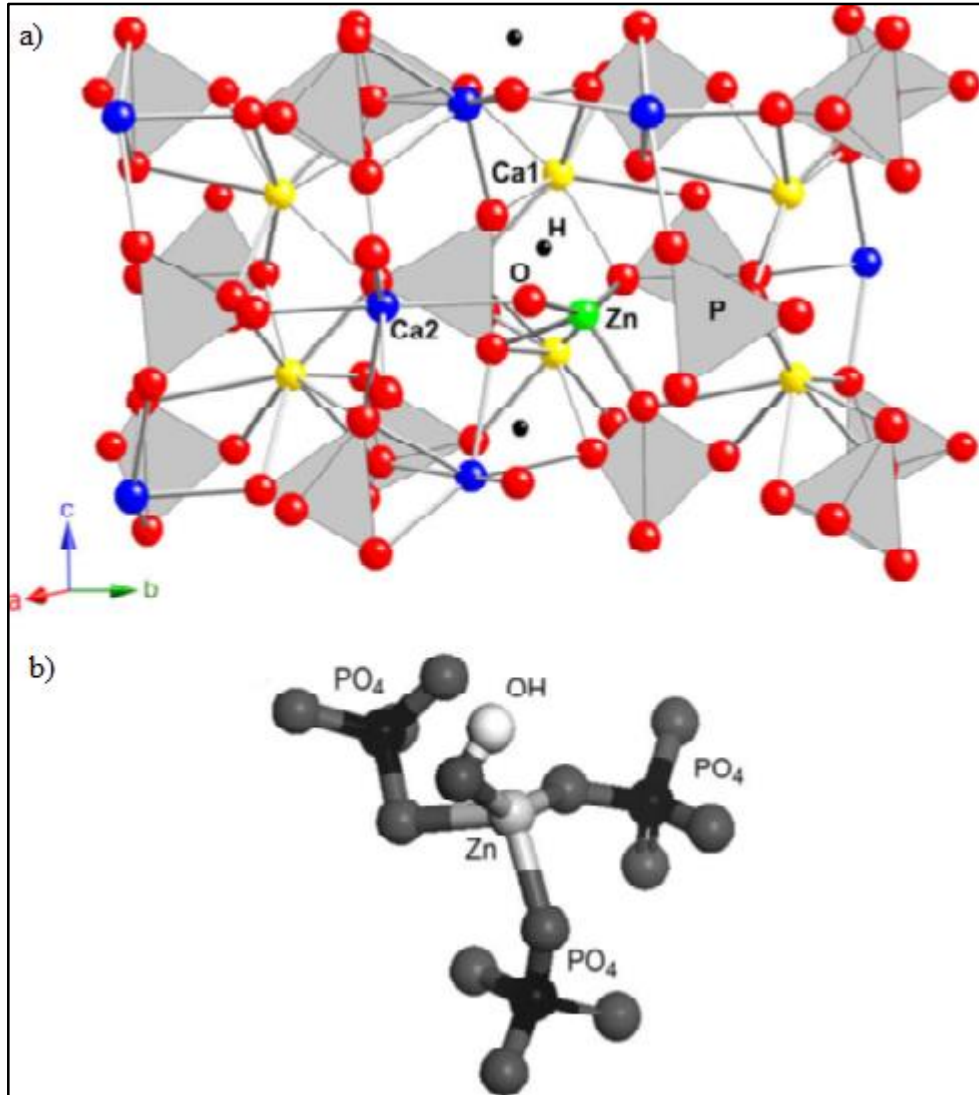
| Özellikler | DeneySEL Veri |
|--|-------------------------|
| Molekül formülü | $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ |
| Ca/P oranı | 1,67 |
| Kristal yapı | Hegzagonal |
| Space grup | P63/m |
| Hücre boyutları (Å) | a=b=9.42, c=6.88 |
| Young modülü (GPa) | 80 – 110 |
| Elastiklik modülü (GPa) | 114 |
| Baskı dayanımı (MPa) | 400 – 900 |
| Gerilme dayanımı (MPa) | 115 – 200 |
| Yoğunluk ($g.cm^{-3}$) | 3.16 |
| Bağıl yoğunluk (%) | 95 – 99.5 |
| Kırılma dayanımı ($MPa.m^{1/2}$) | 0.7 – 1.2 |
| Sertlik (HV) | 600 |
| Bozunma sıcaklığı (°C) | > 1000 |
| Ergime noktası (°C) | 1614 |
| Dielektrik sabiti | 7.40-10.47 |
| Isıl iletkenlik ($W.cm^{-1}.K^{-1}$) | 0.013 |
| Biyoaktiflik | Yüksek |
| Biyouygunluk | Yüksek |
| Biyobozunma | Düşük |
| Hüresel uygunluk | Yüksek |

Bir diğer önemli avantajı ise yapısında bulunan kalsiyum ve fosfat sayesinde yüzeyinde kemik oluşumuna izin verir ve çok yavaş bozunur [37].

2.6.1. Hidroksiapatitin Biyouyumluluğu

HA' nın en önemli özelliklerinden biri çok iyi biyouyumlu malzeme olmasıdır. HA, sert dokularla bağ kurar ve yeni doku 4-8 haftada şekillenir. HA' nın gözenekli yapısından dolayı hücreler gözenekler içine doğru büyür ve dokuların implanta nüfuz etmesi sağlanır.

Ek olarak, HA' nın yapısındaki gözenekler, kanal sistemi gibi davranır ve kemik



Şekil 2.3: Çinko katkılı HA' nın yapısı. a) Ca_I sarı, Ca_{II} mavi, O kırmızı, H siyah ve Zn yeşil küre şeklindedir, b) Çinkonun HA yapısında lokal olarak gösterimi.

yapıya kan ve diğer önemli vücut sıvılarının taşınmasını sağlar. HA; yaklaşık olarak yılda % 5-10 oranında emilir. Yapılan çalışmalarda HA implantların birincil olarak

fibrovasküler doku ile kaplandığı ve zamanla dokudaki lamellerin kemiğe dönüştüğü gözlemlenmiştir [38]. HA toksik olmasından olduğundan meydana gelebilecek vücut reaksiyonları çok azdır [37].

2.6.2. Hidroksiapatit Üretim Yöntemleri

HA ilk kez 1963 yılında Hayek tarafından kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir [39] sonraları ise su bazlı fosfat ve kalsiyum tuzları içeren çözeltilerden kimyasal çöktürme veya asit-baz titrasyonu gibi yöntemlerle elde edilmiştir [40]. Genel olarak HA üç farklı şekilde üretilir. Bunlardan birincisi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen sıvı kimyasal metot (çökeltme), ikincisi sıvı ortamda yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilen hidrotermal yöntem ve son olarak üçüncüsü de yüksek sıcaklıklarda katı hal reaksiyonudur. Bunların dışında HA'nın tek kristal üretimi için kullanılan eriyik ve jel yöntemleridir. Tablo 2.2 [41] HA üretim yöntemleri ve bu yöntemlerin özellikleri gösterilmiştir. Bu yöntemlerde öncü bileşenler ve üretim ortamları birbirinden farklı olmakla birlikte, üretilen HA morfolojisi birbirinden farklıdır. Sonuç olarak farklı boyutlarda ve farklı fiziksel özellikte HA üretilmiş olur [41].

Üretim yöntemi, doku, protezlerin birleştirilmesinde ya da biyoseramiğin sert doku değişimine göre farklılık gösterir. Sert doku yer değişimlerinde çevre dokularının protezlere nüfuzu için belirli oranda gözenekli olmasının yanı sıra mukavemet de çok önemlidir. Protez mukavemetinin çevre kemik dokusunun mukavemetinden fazla olması gerilme yığılmasına sebep olur. Biyoseramik malzemelerin mukavemeti, yoğunluklarıyla orantılıdır. Bir biyoseramiğin mukavemeti artırılmak istendiğinde yoğunluğu artırılır. Gözenekli malzemeler yüksek alan/hacim oranına sahiptir, bu da biyoyumluluğa katkı sağlar. Bu özellikleri sayesinde HA; direkt protez olarak kullanılmakla kalmayıp son yıllarda yapılan çalışmalarda özellikle korozyon dirençleri düşük olan metal yüzeylerinde, polimer malzemelerin yüzeylerinde, çene cerrahisinde kırılan çenelerin dolgu maddesi, ilaç salınımı, kemik doku yenilenmesi ve tıpta kullanılan nano-robotların kaplanmasında yaygın olarak kullanılır [42], [43].

Tablo 2.3' te nano-HA sentezinde geliştirilen yöntemler gösterilmiştir. Bu tabloda görüldüğü gibi katı hal yöntemiyle tane boyutu 500 nm büyüklüğünde olan 900-1000 °C sıcaklık değerlerinde HA üretilmektedir. Bu yöntemde üretilen HA kristallerinin tane boyutları nano ile mikro arasında değişmekle birlikte homojen

olmayan düzensiz taneler elde edilir. Yine aynı tabloda mikrodalga yöntemi kullanılarak tane boyutları 100-300 nm büyüklüğünde nano boyuttan çok az daha büyüklükte, katı hal yöntemine kıyasla daha kısa sürede ve enerji tasarrufu yapılarak homojen HA taneleri üretilmektedir.

Tablo 2.2: Hidroksiapatit üretim yöntemleri.

| Teknik | Öncü Bileşenler | Ortam | Yorumlar |
|---------------------|--|---|--|
| Katı Hal Reaksiyonu | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$ | Su buharında 900-1300°C | Ca/P= 1,67 Homojen olmayan büyük taneler |
| Sıvı Kimyasal | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | RT-100 °C pH: 11-12 | Ca/P<1,67 Homojen olmayan düşük kristalin taneler |
| Hidrotermal | Kimyasal yöntemle üretilen HA | 100-200 °C (1-2 MPa) 300-600 °C (1-2 Kbar) | Ca/P=1,67 Homojen kristaller |
| Jel Büyütme | Jel + $\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$ | RT- 60 °C pH: 7-10 | Büyük monetit, küçük HA |
| Eriyik Büyütme | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaF}_2, \text{CaCl}_2$ | 1650 °C | Geniş gerilmiş kafes |
| Akışkan Büyütme | $\text{CaF}_2, \text{CaCl}_2, \text{Ca}(\text{OH})_2$ | 1325 °C | Geniş gerilmiş kafes |

Yine aynı tabloda verilen sulu kimyasal yöntem ve pH şok dalga yöntemleriyle üretilen HA kristallerinin boyutları yaklaşık olarak 20-200 nm aralığındadır. Sulu kimyasal yöntemde, kristalleşme oldukça düşükken, pH Şok Dalgda üretim yöntemiyle üretilen HA taneleri tek kristalli nano tanelerdir. Her iki yöntemde homojen büyüklükte taneler üretilir. Hidrotermal yöntemde ise 10-80 nm tane boyutlarında kristalize olmuş homojen ve ince partiküller üretilir. Bu yöntemin dezavantajı; yüksek sıcaklık ve basınç değerlerinde üretilmesidir. Çöktürme-

hidrotermal ve mekanik-kimyasal yöntemlerde ise 10-25 nm boyutlarında oldukça ince HA partikülleri üretilebilmektedir[43].

Tablo 2.3: Nano-HA sentezinde geliştirilen yöntemler.

| Metod | Tane Boyutu | Genel izlenimler |
|------------------------|--------------------|---|
| Katı hal | 500 | Homojen olmayan, büyük tane boyutu (nano'dan mikroya), düzensiz şekiller, 900-1300 °C |
| Sulu kimyasal | 20-200 | Nano tane boyutu, düşük kristalize, homojen, RT-100 °C |
| Çöktürme / Hidrotermal | 10-25 | Homojen, ultra ince partiküller, düşük kristalize, RT-200 °C |
| Hidrotermal | 10-80 | Homojen, ince partiküller, yüksek sıcaklık ve yüksek atmosfer basıncı |
| Mekanik-Kimyasal | < 20 | Kolay üretim, iyi kristalize, ultra ince kristal, RT |
| pH Şok dalga | 20-100 | Yüksek enerji dağılımı, gözeneksiz, mono-kristal partiküller, Ca/P oranı: 1.43-1.66 |
| Mikrodalga | 100-300 | Homojen, nano boyut, zaman ve enerji tasarrufu |

2.7. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi, çözelti oluşturularak farklı uygulama alanlarına yönelik olarak cam, seramik ve kompozit malzemeler için geliştirilmiş bir üretim yöntemidir [37].

Şekil 2.3' de sol-jel yönteminin şeması gösterilmiştir. Sol-jel prosesinin temeli anorganik polimerizasyon reaksiyonları üzerine kurulmuştur. Bu yöntemle bir çözücüde bulunan metal okso polimerlerinin büyüüp gelişmelerinden faydalanarak

makro moleküller elde edebilen bir yöntemdir. Moleküller bir öncüden başlayarak, öncünün kimyasal dizaynı ile kontrol edilebilen hidroksilasyon-kondenzasyon reaksiyonları üzerinden makro moleküller oksitler elde edilir. Böylece saydam metal oksit sol ve jelleri sentezlenir. Günümüzde nano yapının bir süreci olan sol-jel; metal oksit çözeltileri veya metal tozları, hidroksitler, nitratlar ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda asit ve su ile birleştirilerek kullanılır. Sol; sıvı içinde kolloidal katı taneciklerinin oluşturduğu kararlı bir süspansiyondur. Kolloid tanecikleri 500 nm altındaki boyutlarda olan taneciklerdir. Bu taneciklerin boyutları görünür ışığın dalga boyundan küçük olduğundan gözle görünmezler.

Bu solüsyon belirli sıcaklıklarda karıştırılarak birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşur. Solüsyon içerisindeki tanecikler, sahip oldukları yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleri sonucu zamanla büyürler ve solüsyon içerisindeki bütün noktalara ulaşırlar. Jel yapıdaki oluşan bu ağ yapısına da jelleşme denir [44]. Jel; bol miktarda su içeren kolloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilmiş çökeleklerdir. Jel; katı ve sıvı faz arasında bir ara faz olup bütün sol-jel süreçlerinde diferansiyel vizkozite süreç esnasında anlık olarak artar ve bu artış jelleşmenin başlangıcı olarak tanımlanır [45]. Bu proses aşağıdaki gibi birkaç basamaktan oluşur;

- Saf olan çıkış maddelerinin homojen çözeltilerini hazırlamak
- Gerekli maddeler eklenerek bu çözeltiyi sol durumuna getirmek
- Sol üzerinde kondenzasyon reaksiyonları oluşturularak karışımın jel durumuna geçmesini sağlamak
- Jelin uygun işlemlerden geçirilmesiyle (ısı gibi) tasarlanan malzemeye (cam/seramik) ulaşmaktır.

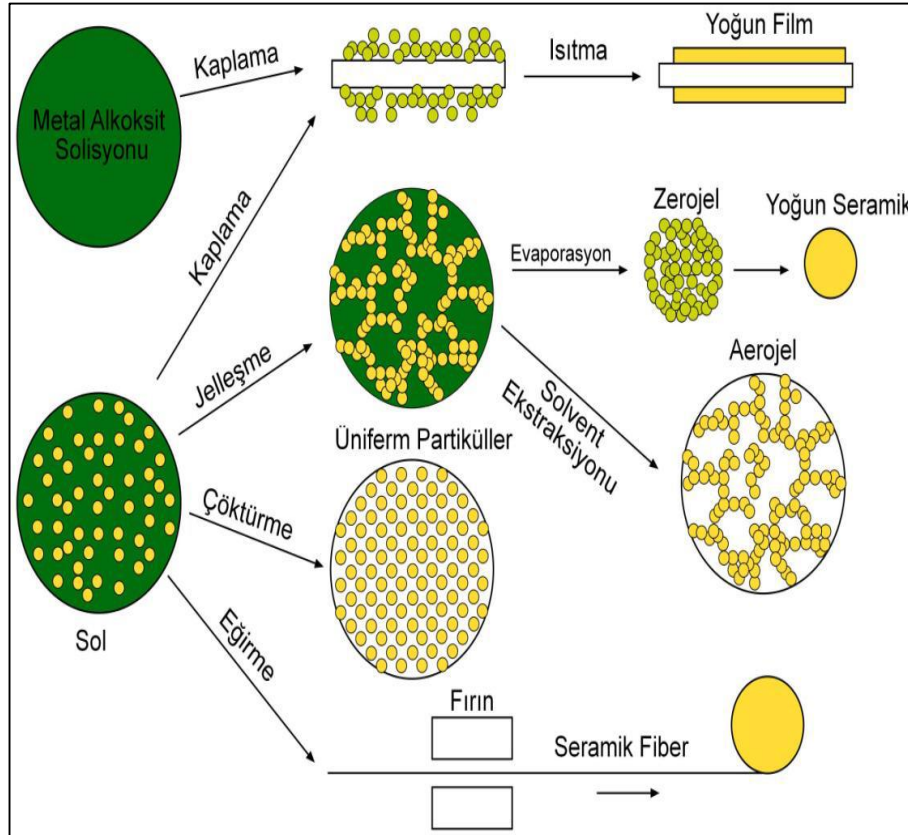
2.7.1. Sol-Jel Yönteminin Basamakları

2.7.1.1. Alkoksit Hidrolizi

Metal alkoksitler su ile kolayca tepkimeye girdiklerinden sol-jel çözeltisi hazırlamada başlangıç malzemesi olarak kullanılırlar. Metallerin hepsi alkoksit oluşturur. Metal alkoksitler kısaca $M(OR)_x$ olarak gösterilir. Burada M: metal, R: alkil, x: metalin değerlik sayısıdır. Metal alkoksitler içerdikleri yüksek elektronegatif OR grubu sayesinde reaksiyona girer ve OR' deki alkil grupları değiştirilerek fiziksel

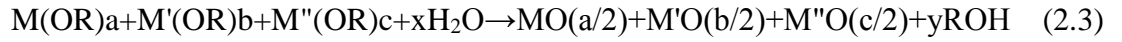
özelliklerde değişiklik sağlanır. Normalde alkoksitler alkolde çözüdür ve asidik/bazik ya da nötr durumlarda su ile hidrolize olurlar. Normal şartlarda molar su ve alkoksit oranı 100' dür. Bu sayede alkoksit tanecikleri, yeterli miktardaki su içinde birbirleri arasındaki mesafeyi açabilirler. Asit katalizörler, polimerleri zayıf bağlarla bağlarlar. Saf su ile sıcak ortamlarda ($>80^{\circ}\text{C}$) daha kararlı bir kolloidal yapı oluşturur [44].

Alkoksit hidrolizinde, su ile nükleofilik reaksiyon sonucu negatif yüklü OH^- grubu, merkezde bulunan pozitif yüklü metal iyonuna eklenir. Pozitif yüklü proton, alkoksil gruba geçer ve ROH açığa çıkar. Reaksiyon çift yönlüdür, bir taraftan su molekülleri açığa çıkarken hidroksit bağlanması yani jelleşme gerçekleşir, diğer tarafta ise kondezasyon gerçekleşir. Hidroliz istenen ürüne göre değişebilir ve genel olarak aşağıdaki gibidir:



Şekil 2.4: Sol-jel yönteminin şematik gösterimi.

ROH alifatik alkol olup yan ürün olarak ortaya çıkar ve buharlaştırılarak uzaklaştırılabilir. Silisyum ve fosfor dışındaki metal alkoksitlerin hepsi anında hidrokside ya da okside hidroliz olurlar. Silisyum alkoksitlerin hidrolizi için bazik veya asidik katalizörler gerekir. Fakat tepkime hızı yavaş olur. Bazı metal alkoksitler iki farklı metal atomu bulunduklarından çift alkoksitler olarak adlandırılırlar. $M_x'M_y''(OR)_z$ olarak gösterilirler. Metal alkoksitlerin fiziksel özellikleri alkil grubuna göre değişir. Alkoksitlerin çoğu uçucu olduğundan dolayı distilasyonla saflaştırılabilirler ve böylece saf oksit ürünler elde edilmiş olur. Ayrıca çift alkoksitlerde metaller arasındaki stokiometrik oranlar korunur. Çok bileşenli sistemlerde en basit yöntem olarak uygun bir organik çözücüde alkoksit başlatıcılarla çözelti oluşturup daha sonra oksit bir karışım elde etmek için çözelti su ile tepkimeye sokulur. Üç bileşenli bir sistem için hidroliz tepkimesi aşağıdaki gibidir;



İlk olarak Schroeder ve Dislich tarafından kullanılan yöntem klasik hidroliz tepkimelerinden daha karmaşıktır. Önce metal alkoksitler hidroksitlere dönüşür ve daha sonra bu grupların birbirleriyle veya hidroliz olmamış alkoksit gruplarıyla kondenzasyonu sonucu M-O-M bağları oluşur.



Polimerik ürünler çapraz bağlanma ya da çökme sebebiyle çözünemez. Özellikle hidroliz aşamasında tepkime hızındaki değişim elde edilen ürünün homojenliğinin bozulmasına neden olabilir [37].

2.7.1.2. Peptizasyon veya Polimerizasyon

Peptidleşme olayı çökeltilerin bir çözücü yardımıyla dağılmasıdır ve bu olay sonucunda da sol hazırlanmış olur. Peptizasyon dekoagülasyon olayıdır. Koagülasyon

ise kolloidal tanelerin elektrik yüklerinin sıfır olması sonucu büyüyerek çökmesidir. Peptizasyonda en uygun olarak elektrolitler kullanılır. Elektrolitler taneciklere belli yükler vererek kolloidlerin kararlı olmasını sağlarlar. Bir çökelti, pozitif yüklü kolloidal çözelti oluşturuyorsa H^+ iyonlarıyla yani asitlerle, negatif yüklü iyonlarla kolloidal çözelti oluşturuyorsa OH^- iyonlarıyla yani baziklerle peptitleştirilebilir. Karışımın pH değeri eklenecek asit değerleriyle ayarlanabilir. Çözeltiye eklenen elektrolit gereğinden çok veya az ise peptitleşme meydana gelmez. Şekil 2.4' te inorganik polimerizasyon şematik olarak gösterilmiştir.

Sol-jel yönteminde polimerizasyon üç aşamada meydana gelir;

- Monomerlerin polimerizasyonu ile taneciklerin oluşması
- Taneciklerin büyümesi
- Taneciklerin bir zincir içinde bağlanması ve sonra sıvı içerisinde ağ yapısı oluşması yoluyla kalınlaşarak jelleşmesi işlemleridir.

Polimerizasyon sürecinin oluşmasında sırasıyla; pH, sıcaklık, reaksiyon süresi, yaşlandırma sıcaklığı, yaşlandırma süresi, konsantrasyon ve katalizör ve miktarı etkili olur [37].

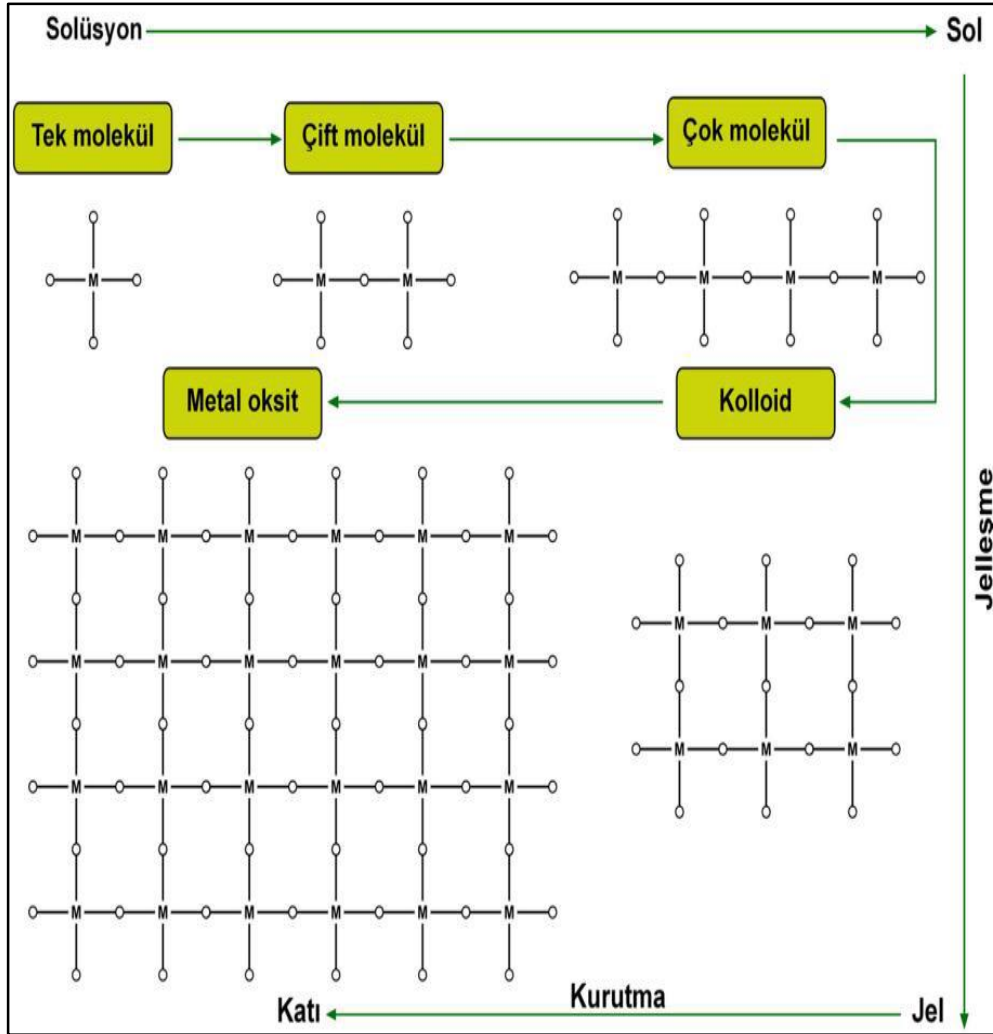
2.7.1.3. Jel

Jelleşme; polimerlerin kümeleşerek yoğunlaşması ve jel zincirlerinin büyümesi olarak tanımlanır. Jeller zayıf veya kuvvetli bağlarla birleşir ve mikron boyutunda birbirlerine bağlı olan gözeneklere sahip viskoelastik maddelerdir. Düşük sıcaklıklarda solün jele dönüşmesiyle, kaplama, fiber ve hacimli malzemelerin şekillendirilmesi yapılabilir. Jel genelde sıvı ve katı olmak üzere iki şekilde oluşur.

Jel, katısı az olan ve sıvısı çok olan katı sıvı fazlar arası bir sistemdir. Jelleşme, kolloidal taneciklerin şekilleriyle ilgilidir. Jeli oluşturan moleküller birbirine kuvvetli ya da zayıf bağlarla bağlanarak aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklindeki dokulardır. Jel oluşumunun en önemli basamağı, jelin çatlak oluşumuna imkan vermeden kurutulmasıdır. Bu sayede çok yavaş kurutma yapılarak meydana gelecek gerilimler giderilir [44].

2.7.1.4. Kalsinasyon/Sinterleme ve Yoğunlaşma

Jel elde edildikten sonraki aşama kurutma işlemidir. Fiberler ve filmlerin boyutları ince olduğundan havada hızlı bir şekilde kurutulabilirler. Filmlerde 1 mikron altındaki kalınlıklarda büzülme çok küçük boyutlarda meydana gelir. Yüzeyle açık kalacak şekilde birbirine bağlı porlarda çözücü ve su çıkışı jel 600 °C üzerinde işlem görünceye kadar devam eder. Sol-jel işleminde amaç por içermeyen yoğun oksit elde etmek olduğundan son olarak malzeme sinterlenir. Jel yüzeylerindeki geniş yüzey alanları sinterlenme için itici güç olduğundan sinterlenme geleneksel tozlardan daha düşük sıcaklıklarda meydana gelir. Bu aşamada porozite giderilir ve elde edilen ürünün geleneksel yöntemlerle elde edilen ürünlerden hiçbir farkı yoktur [37].



Şekil 2.5: İnorganik polimerizasyonun şematik gösterimi.

2.7.2. Sol-Jel Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

Sol-jel uygulaması oldukça kolay bir tekniktir. Kolay olmasının yanında malzeme biliminde yeni ufuklar açması ve birçok avantaj sunabilen bir yöntem olmasıdır. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre üstünlükleri;

- Karmaşık fabrikasyon teknikleriyle üretilmiş cam, cam-seramik ve seramik gibi malzemeler genelde yüksek sıcaklıklarda hazırlanırlar, bu durum bazı kısıtlamalar getirebilir. Yüksek sıcaklıklarda hazırlanan malzemelerin kimyasal ve fiziksel değişimlerinin kontrolü oldukça zor olduğundan malzemelerin istenen yapısal değerlere ulaşması kolay değildir.
- Bu yöntemde saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanıldığından homojenlik moleküller düzeyindedir. Bu büyük avantajlarından dolayı başlangıç maddelerinin çok kolay bir şekilde saflaştırılmasıyla elde edilen ürün büyük oranda saf olarak elde edilir.
- Bu yöntemin düşük sıcaklıklarda uygulanması yüksek sıcaklıklarda buharlaşmadan doğacak kayıpları önler. Böylece meydana gelebilecek faz değişimlerini ortadan kaldırarak, hazırlanması zor seramiklerin geliştirilmesine olanak sağlar.
- Çalışma prosesi için atmosferik ortam ve basit kaplar gerekli olduğundan oldukça avantajlıdır.
- Organik çözücüler kullanılmaktadır.
- Düşük sıcaklıklarda uygulandıklarından dolayı organik moleküller ya da boyar maddeler kolaylıkla oksit jel içine girebilirler. Kullanılan organik grup jelleşme işleminden sonra değişmeden kaldığından, metal organik modifasyonu sonucu yeni polimerler ortaya çıkabilir.
- Sollerin vizkoziteleri düşük olduğundan ince film oluşturmada kullanılır.

Bu yöntemin dezavantajları;

- Jelleşme sırasında ve jel kurutma işlemi sırasında büyük büzölmeler meydana gelir.

- Oksit ağında çok fazla miktarda gözenegin bulunmasından dolayı kontrol edilmeleri güçtür.
- Ortamda oluşabilen, istenmeyen hidroksil ve organik kalıntıların uzaklaştırılması çok zordur.
- Çıkış maddeleri pahalıdır [37].

2.7.3. Sol-jel Prosesinin Uygulama Alanları

Sol-jel prosesinin çok fazla uygulama alanı var. Sol-jel prosesinde jelleşmenin polimerleşmeye oranı kontrol edilerek malzemelerde, kırılma indisi/sertlik, yoğunluk, esneklik/aşınmaya karşı direnç/sıkılaştırabilme derecesi ve kopma eğilimi tasarlanabilir. Sol-jel prosesinin farklı özellikleri (metal-organik öncü birimler, organik çözücüler ve düşük sıcaklık kullanımı) anorganik bir yapı grubuna hassas organik moleküllerin katılmasını sağlar. Bu katılma, organik malzemelere mekanik özellikler, gözeneklerin kontrol edilebilmesi, film ve elyaf oluşturma kolaylığı ve hidrofobik/hidrofilik oranının ayarlanabilmesi gibi yeni özellikler kazandırır. Yine benzer şekilde malzemenin anorganik kısmında malzemenin optik indeksinin değişimi, mekanik ve ısı direnci, elektrokimyasal ve elektriksel ya da manyetik özellikleri geliştirilebilir. Sadece bunlar bile düşünüldüğünde sol-jel prosesinin çok geniş bir yelpazesinin olduğu görülür. Çeşitli yollardan sol-jel prosesi kullanılarak kompozit malzemeler üretmek mümkündür. Örneğin, koloidal silikanın çözelti şeklinde dağılmasıyla SiO₂ çubukları ve tüpleri hazırlanmıştır. Optik malzemeler bu yöntemle üretilebilir. Gözenekli jeller organik polimerlerle etkileşerek şeffaf, renkli ve yoğun kompozitler elde edilmiştir.

Özel optik özelliklere sahip kompozitler elde edilirken organik boyalar, jel çözeltileri içinde dağıtılır. Bu şekilde üretilmiş yeni kompozitler, renkli lazerlerin yapımında ve fotoiletkenlik alanlarda kullanılabilir.

Yüksek sıcaklık uygulamalarda üretilen malzemelerin oksit jellerinin gözenekli olduğu görülmüştür. Bu özelliklerinden dolayı bu jeller filtre ve membranların yapımında kullanılır. Bugüne kadar kullanılan filtreler organik malzemelerden üretilmiştir. Fakat oksit membranlar yüksek sıcaklıklarda üretildiğinden kimyasal dayanımları daha yüksektir. Alüminadan üretilmiş filtreler, birçok çözeltinin ve sahip

oldukları gözenekli yapılarından dolayı bazı gazların filtrelenmesinde kullanılabilirler. TiO_2 ve ZrO_2 gibi malzemelerin de membranları üretilmiştir.

İnce film yapımında da sol-jel yöntemi kullanılır. Bu yöntemle kaplama çok kolaydır ve bu yöntemde çok az saf madde kullanıldığından çok ekonomiktir. Camlar ve aynalar, yansımaları ve çift görüntüleri ortadan kaldırmak için bor-silikat ve silikat katkılı kaplamalarla kaplanırlar.

Ek olarak kırılgenliği önlemek, geçirgenliği ve sertliği artırmak için önleyici kaplamalar yapılır. Sol-jel yönteminin, elektrokromik aygıtların üretilmesi, optik nanokompozitler, resimleme teknikleri, aerojeller, $LiNbO_3$ gibi ferro-elektrik seramikler, geri dönüşümlü katotlar, elektronik ve magnetik malzemelerin üretimi gibi diğer uygulama alanları vardır [37].

2.7.4. Sol-jel Yöntemini Etkileyen Parametreler

Son ürünün parçacık boyutunu hidroliz ve yoğunlaşma hızı etkiler ve bu hızı etkileyen faktörler aşağıdaki gibidir;

- Elektronegatiflik; metal atomlarının koordinasyon sayısı ile ilgilidir. Koordinasyon sayısı arttıkça elektronegatiflik artar. Silikon oksitin jelleşme süresi titanyum alkoksitin jelleşme süresinden daha fazladır.
- Metal alkoksitlerin molekül yapısı; Merkezdeki metal iyonunun koordinasyon sayısının artmasıyla hidroliz hızı düşer. Alkoksitler genelde oligomer oluşturma eğilimindedir. Bu sebepten dolayı hidroliz hızı düşer.
- Alkoksit grupların sterik etkisi; hidroliz hızı, metal alkoksitlere bağlı OR grubunun boyutu arttıkça azalır. Küçük boyuttaki OR gruplarının su moleküllerine yönelmesi daha kısa sürede olur.
- Kurutma; bu aşamada gözeneklerdeki çözücü giderilir. Çözücü buharlaştığında sıvı-buhar ara yüzeyi gözenek içinde gelişir ve aynı anda oluşan yüzey gerilimleri gözeneklerin katı duvarlarını çeker. Kurutma sırasında farklı büyüklükteki gözeneklere etkiyen farklı kılcal basınçlar gözenek yapısını bozar.
- pH; yoğunlaşma ve hidroliz olayları çözeltilerin pH değerlerinden etkilenir. Oluşan çapraz bağlar zayıftır. pH' ın artmasıyla gözenek hacmi ve oksit yüzey alanı, yoğunlaşma oranı ve jeldeki gözeneklerle birlikte gözenek boyutları da artar.

2.8. Sol-Jel Yöntemiyle HA Üretim Çalışmaları

Liu ve arkadaşları sol-jel yöntemi kullanarak $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$, su ve etanol karıştırarak hidroksiapatit elde etmişlerdir [37]. Trietil fosfat alkolde çözünüp $\text{H}_2\text{O}/\text{P}$ oranı 3 olacak şekilde hidroliz edilmek için 30 dakika karıştırıldıktan sonra $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltiye eklenerek reaksiyon gerçekleşmiştir. Sol oda sıcaklığında 5 gün beklendikten sonra jelleşme meydana gelmemiştir, daha sonra 60°C ' de solventler giderilmiş ve jel oluşturulmuştur. Sonra ezilen jel iki saat boyunca $300\text{-}800^\circ\text{C}$ arasında kalsine edildikten sonra ürün XRD, TGA ve SEM' de karakterize edilmiştir. XRD sonuçlarına göre apatitin 350°C ' de oluştuğu gözlemlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça kristal boyutun arttığı gözlemlenmiştir. Solüsyonda kullanılan su ve alkolün kristal boyut üzerinde bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Sol-jel yöntemiyle solden jele, jelden seramik ürüne geçiş mekanizmaları FTIR, DTA, XRD, SEM ve TGA analizleri yapılarak HA oluşum aşamaları incelenmiştir. Farklı yaşlandırma süreleriyle elde edilen örnekler FTIR spektrumu ile incelenmiş olup reaksiyonların mekanizması tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu inceleme sonunda genelde oligomerik yapılı $[\text{HPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{O}-\text{Ca}-\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{OPH}]_n$ koloidal sol 120 dakikalık yaşlandırma süresinin sonunda oluşmuştur. Yaşlandırma süreleri yetersiz olduğunda safsızlık olarak tanımlanan ikincil fazların oluştuğu görülmüştür. Düzensiz fosfat yapılı koloidal sol taneciklerinin oluştuğu gözlemlenmiş ve daha sonra bu düzensiz fosfatların kristal apatitin karakteristik özelliklerine sahip olan kuru jelle birleştiği görülmüş ve kalsine edilmiş jelin yaklaşık 8-10 nm boyutlarında koloidal parçacık olduğu tespit edilmiştir. 300°C üzerindeki kalsinasyon işlemleri sonucunda amorf olan fosfat yapısının kristal yapıya dönüştüğü XRD analizi sonrası tespit edilmiştir [37].

Bezzi ve arkadaşları 2003 yılında yaptıkları bir çalışmada fosfor bileşeninin kalsiyum bileşenine damla damla ilave edilmesiyle fosfor ve kalsiyum tuzlarının kontrollü pH değerlerinde su içerisinde birlikte çözündüğü iki farklı metot kullanarak HA sentezlemişlerdir. Ca/P oranını belirlemek amacıyla induktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi kullanılmıştır. Elde edilen gözenekli ürünler doğal selülozik süngerin % 25 HA süspansiyonuna daldırılmasıyla elde edilmiş ve XRD, FTIR, STA ve SEM kullanılarak analizleri yapılmıştır. Elde edilen ürün 72 saat oda sıcaklığında kurutulmuş ve daha sonra organik kalıbı uzaklaştırmak için 1 saat süreyle

600 °C' de ısıtıl işlem uygulanmıştır. Daha sonra ürün 1250 °C' de sinterlenmiş ve yoğunluğu 1,29 g.cm⁻³ olan % 59 gözenekli bir ürün elde edilmiştir [37].

Bir başka çalışmada Ca(NO₃)₂.4H₂O ve P₂O₅ kullanılarak sol-jel yöntemiyle nano-kristal HA tozları elde edilmiştir. XRD ve FTIR analizleri sonucunda kurutulmuş örneklerin amorf HA olduğu ve daha sonra 900 °C' de 12 saat kalsine edildikten sonra kristal boyutları 50-150 nm arasında olan tek fazlı HA kristali elde edilmiştir [46].

Bir diğer çalışmada; Ca(NO₃)₂.4H₂O ve P₂O₅ kullanılarak sol-jel yöntemiyle HA nano tozları üretilmiştir. Bu çalışmada yaşlanma ve sinterlenme sürelerinin kristalleşme derecesine ve HA fazının bileşimine olan etkisi incelenmiştir. Sinterlenme sıcaklıkları 600-900 °C sıcaklıkları arasında değiştirilerek incelenmiş ve 800-900 °C sıcaklık aralığında en baskın faz HA iken CaO ve β-trikalsiyum fosfat (β-TCP) fazlarının da oluştuğu gözlemlenmiştir. 600-700 °C aralığındaki sıcaklıklarda ise kristal boyutu 10-15 nm olan tek fazlı HA oluştuğu gözlemlenmiştir [47].

Bir diğer çalışmada Ca(NO₃)₂.4H₂O ve P₂O₅ kullanılarak sol-jel reaksiyonuyla 20-60 nm boyutlarında HA sentezlenmiştir. Sulu ortamda oluşturulan bu sol-jel çözeltisinin pH değeri NH₃ kullanılarak ayarlanmıştır. 65 °C' de kurutulmuş jel daha sonra 200-800 °C sıcaklık aralıklarında ısıtıl işleme tabi tutulmuştur. Ürünler EDS, XRD ve FTIR kullanılarak karakterize edilmiş ve partikül boyutu ve morfolojisi TEM kullanılarak tespit edilmiştir. 700 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda CaO oluştuğu gözlemlenmiş, bu oluşum fosforun bu sıcaklıklarda buharlaştığından dolayı oluştuğu düşünülmüştür [37].

Bir başka çalışmada, sulu sol-jel reaksiyonuyla 70-90 nm çapında ve 400-500 nm uzunluğunda HA nano çubukların üretildiği görülmüştür. Sol-jel ortam pH değeri 9' da tutulmuş ve çözelti 60 °C' de kurutulduktan sonra ürüne 300-700 °C aralığında sıcak işlem uygulanmıştır. Sıcaklık artışıyla birlikte HA nano çubukların boyunun arttığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada HA kristallerinin tek yönde büyüdüğünü göstermiş ve bu yönelmenin yüksek enerjili düzlemde gerçekleştiği düşünülmüştür [37].

Başka bir çalışmada ise 50-70 nm boyutlarında plaka görümlü nano HA tozları alkol içine Ca(NO₃)₂.4H₂O ve (NH₄)₂.HPO₄ kimyasalları karıştırılarak oluşturulan sol-jel reaksiyonuyla üretilmişlerdir. Sol-jel çözeltisi 85 °C' de elde edilmiş ve reaksiyon esnasında organik kompleksleştirici olarak polietilen glikol kullanılmıştır.

Bir gece boyunca 40 °C’ de kurutulan ürün sırayla 400, 750 ve 1100 °C’ de ısıl işleme maruz bırakılmıştır. Bu işlemler sonunda oluşturulan ürünün XRD ve FTIR analizleri yapılmış ve reaksiyon sonrası elde edilen HA’ nın amorf olduğu gözlemlenmiş, 1100 °C’ deki ısıl işleminden sonra ise tek fazlı kristal yapıya HA elde edilmiştir.

Sonuç olarak plaka görümlü HA oluşumunun yüksek sıcaklıklarda daha esnek olan polietilen glikolün oryantasyonuyla ilgili olduğu düşünülmüştür [37].

2.9. Diğer Üretim Yöntemleriyle HA Üretim Çalışmaları

Hidrotermal bir yöntemle HA taneciklerini üretmek mümkündür. Ca(OH)₂, Ca(H₂PO₄)₂.H₂O tozlarına etanol eklenmiş ve çözelti içine ilave edilen alümina kürecikleri ile öğütülüp karışım karıştırılmıştır. Elde edilen ürün infrared lamba ile kurutulmuş ve bu tozlar damıtık su içine konarak 1-3 saat boyunca basınçlı bir kapta 109 °C’ de ısıya maruz bırakılmıştır. 130-170 nm uzunluğunda ve 15-25 nm genişliğinde iğne şeklinde HA kristalleri elde edilmiştir. Üretilen HA tozlarının spesifik yüzey alanı 31-43 m²/g ve Ca/P oranı da 1,640-1,643 olarak ölçülmüştür. Bu yöntemle basit olarak üretilmiş ekonomik ve kaliteli HA üretiminin kolayca yapılabileceği görülmüştür [48].

Başka bir çalışmada, kalsiyum fosfat biyoseramikleri (HA, tri- kalsiyum fosfat) ve Fe, Cu ve Zn kullanılarak kendiliğinden yanma reaksiyonu sonucu HA tozu sentezlenmiştir. Elde edilen ürün XRD, FTIR, SEM ve indüktif eşleşmiş plazma spektroskopisi (ICP-AES) ile analiz edilmiştir. 0,45 µm boyutlarından küçük kalsiyum fosfat biyoseramiklerin yanma sentezi yöntemiyle üretileceği tespit edilmiştir [40].

Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada HA’ yı sulu çözeltilerden elde etmeyi başarmışlardır. Yöntemlerinde Ca(NO₃)₂ ve NH₄H₂PO₄ karışımını kullanılarak Ca/P: 1,67 stokiometrik oranında ve pH>9 olacak şekilde çökelti hazırlanmış ve çökelek damıtık su ile birkaç kez yıkandıktan sonra pH değeri 7’ ye düşürülmüş ve ürün 80 °C’ de kurutulmuştur. Yapılan TEM analizlerinde HA taneciklerinin 20-30 nm eninde ve 50-60 nm boyunda olduğu tespit edilmiştir [49].

Koumoulidis ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, pH-şok dalga yöntemi ile mikro-emülsiyon yöntemi birleştirilerek HA sentezlenmiştir. Üretilen HA parçacıkları küçük gözenekler halinde dağılmış amorf yapıya parçacıklardır. Bu yöntemde yüzey

aktif madde olarak 1-bütanol ve yağ faz olarak da n-oktan kullanılmıştır. 650 °C ısıtma işleminden sonra 40-120 nm aralığında gözeneksiz HA parçacıklarının kristalleştiği görülmüştür. 900 °C sıcaklığındaki sinterlenme sonucunda; HA ve β -TCP fazlarını içeren daha uzun parçacıklardan oluşmuş kristaller tespit edilmiştir. Partiküllerin kristal boyutları; Bragg yansımalarına neden olan (002) ve (300) düzlemlerinden Sherrer eşitliğiyle hesaplanmış ve boyutların 13,6-26,7 nm aralığında değiştiği görülmüştür [50].

Cao ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada çözücü olarak karbamid (NH_2CONH_2) ve reaktan olarak da $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ kullanılarak ultrasonik ışıma yardımıyla HA nano kristalleri elde edilmiştir. Elde edilen ürünün karakterizasyonu XRD ve TEM ile yapılmış sıcaklık ve ışıma süresinin HA oluşum hızına etkisi incelenmiştir. HA kristallerinin boyutu sıcaklık ve ışıma süresinin artmasıyla artmıştır [51].

Bir başka çalışmada ultrasonikasyon ve polimer dağıtıcı olan polietilen glikol ve PEG kullanılarak ucuz, basit ve etkili bir yöntem geliştirilmiş ve alomere olmamış nano büyüklükte HA parçacıkları sentezlenmiştir. Elde edilen ürün; TEM, XRD ve BET (spesifik yüzey alan analizörü) ile karakterize edilmiştir. Ultrasonikasyon tek başına kullanıldığında aglomerizasyonun fazla olduğu ancak ultrasonikasyon ve polimer dağıtıcılar birlikte kullanıldıklarında aglomerasyonun büyük oranda engellendiği gözlemlenmiştir [52].

Han ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 600 bar ve 300 °C’ de 30 dakika boyunca nano boyutlu HA tozlarını, mikrodalga-hidrotermal yöntemiyle üretmişlerdir. Bu yöntemde H_3PO_4 ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sarf malzeme olarak kullanılmıştır. Ca/P molar oranları kalsiyum fosfat üretiminde en önemli parametredir. 450 w büyüklüğünde mikro dalga gücü uygulandığında ve 1,57 Ca/P oranı olacak şekilde malzeme kullanıldığında sonuç olarak kalsiyum fosfat bileşikleri olan $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaHPO_4 ve HA’ nın sentezlendiği görülmüştür. Fakat 550 w güç uygulandığında ve Ca/P oranı 1,67 olarak ayarlandığında üretilen tozun iki farklı morfolojiye sahip tek fazlı HA olduğu saptanmıştır. Morfolojilerden birinin; 20-50 nm uzunluğunda ve 4-15 nm genişliğinde iğne şeklinde kristaller olduğu diğerinin ise; 10-30 nm çapında küreler olduğu görülmüştür. Elde edilen HA tozu ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer) yöntemiyle ölçüldüğünde % 99,995 saflıkta olduğu tespit edilmiştir [53].

Feng ve arkadaşları yaptıkları çalışmada yapay vücut sıvısı kullanarak 37 °C' de HA nano fiberleri elde etmişlerdir. Yapay vücut sıvısının içeriği; NaCl, NaHCO₃, KCl, K₂HPO₄.3H₂O, MgCl₂.6H₂O, CaCl₂ ve Na₂SO₄ kimyasallarıdır. Hazırlanan yapay vücut sıvısında Ca/P oranınının 1,67 olması için karışıma CaCl₂ ve K₂HPO₄.3H₂O eklenir. Süspansiyon farklı sürelerde 37 °C' de su banyosunda bekletildiğinde 60-100 nm boyunda ve 3-5 nm çapında nano fiberler elde edilmiştir [54].

3. DALDIRMA YÖNTEMİYLE İNCE FİLM KAPLAMA

Daldırma yönteminde ince bir altlık (cam, silisyum altlık vb.) sol içerisine belirli bir hızda daldırılır ve aynı hızda geri çekilir. Bu yöntemle plaka, düzgün olmayan yüzeyler ve silindirik şeklindeki altlıklar kaplanabilir. Kaplanacak yüzeyin geometrisi kaplama için ayırt edici bir özelliktir [55].

Daldırarak kaplama yönteminde metal bileşenin çözelti içerisinde hidrolize olması gerekir. Polikondenzasyon ve hidroliz reaksiyonları sonucu okside olan metaller kaplanacak yüzeye tutunurlar. Alkoksitlerin istenilen şartlarda kaplanması için jel ve reaksiyonun kristalizasyondan önce olması gerekir.

Kaplanacak yüzeyin iyi ıslanması için genelde etanol veya alkoksit kullanılır. Alkoksitli çözeltilerde, bütün radikaller, esterleşme tepkimesinden önce ısı etkisi ile parçalandığından tepkime hızı yavaşlar. Hidroliz tepkimesi istendiğinden çözeltide alkol kullanımı tepkimenin istenen hızlarda gerçekleşmesini sağlar [56].

3.1. Daldırarak Kaplama Yönteminin Basamakları

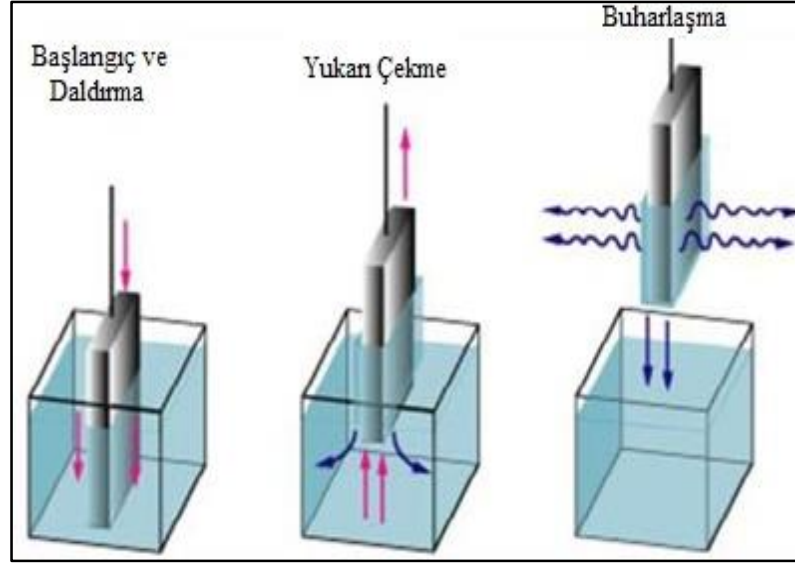
Daldırma yöntemindeki temel aşamalar aşağıdaki gibidir;

- Başlangıç ve daldırma aşaması
- Çekme, birikim ve süzülme aşaması (alkol gibi çözeltilerde süzme aşamasına gerek yoktur)
- Buharlaştırma aşaması

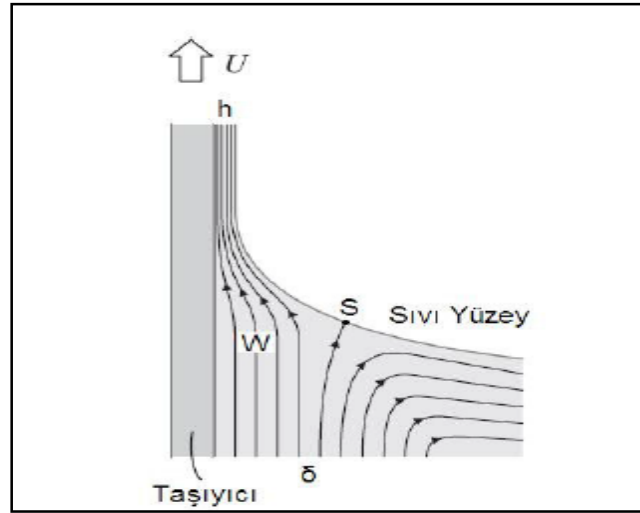
Daldırarak kaplama yönteminin aşamaları şekil 3.1.' de verilmiştir.

3.2. Daldırarak Kaplama Yöntemi Sırasında Oluşan Kuvvetler ve Film Kalınlığının Hesaplanması

Daldırarak kaplama metodunda, birikim bölgesinde 6 tane kuvvetten söz edilebilir. Bu kuvvetler Şekil 3.2.' deki gibi film kalınlığı üzerinde etkili olur.



Şekil 3.1: Daldırarak kaplama yönteminin kaplama basamaklarının şematik gösterimi.



Şekil 3.2: Daldırarak kaplama sırasında oluşan kuvvet çizgilerinin yönü.

Bu kuvvetler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Yerçekimi kuvveti
- Sıvı viskozitesinin sebep olduğu hareketli altlıkların yukarı yönlü kuvveti
- Sıvının içbükey eğrisindeki yüzey gerilimi bileşke kuvveti
- Sıvı-altlık değme noktasındaki sınır sıvı tabakasının eylemsizlik kuvveti
- Yüzey gerilim kuvvetleri
- Birleştirme ve ayırma basıncı [57]

Taşıyıcı hızı (U) ve sıvı viskozitesi (μ) yeterli değere ulaştığında oluşan filmin kalınlığı (h) aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$h=c_1(\mu U/dg)^{1/2} \quad (3.1)$$

Burada g: yerçekimi ivmesini, d: sürüklenme hızını ve c_1 ise orantı sabitidir.

Sol-jel yönteminde kaplanan filmler buharlaşarak katılaşır. Buharlaşma esnasındaki en önemli durum, buharın film yüzeyinden difüzyonla uzaklaşmasıdır. Ampirik kütle geçiş katsayısı (k) ile buharlaşma oranı (Z) arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir;

$$Z=k(P_e-P_i) \quad (3.2)$$

Burada; P_i belirli mesafedeki kısmi buhar basıncı ve P_e ise uçucu partiküllerin yüzeyde dengede oldukları buhar basıncıdır. Buharlaşma oranı sıvı dengesinden bağımsız değildir. Taşıyıcı hareketi buharlaşma oranını önemli derecede etkiler.

Normalde çözeltinin konsantrasyonu buharlaşmadan etkilenmez ama ince film oluşturulurken konsantrasyon buharlaşmadan etkilenir. Taşıyıcı hızı yavaşken ince film oluşumu daha kolaydır ve kaplama ile buharlaşma aynı anda olur. Sol-jel film oluşum sırasında kısmi kaplamalar, süzülme ve buharlaşma sonucu daha büyük çapraz bağların olduğu görülmüştür. Buharlaşma oranı, kaplama oranı ve çözelti pH' ı ile kontrol edilir [58].

Yukarıda kaplama kalınlığının hesaplanması için verilen formüller, uygulamada olumlu sonuç vermemişlerdir. Sonuçların farklı olmasının sebebi; buharlaşma, pH etkisi ve değişken viskoziteden kaynaklanır. Formüller Newton sıvıları için bulunduğundan ve deneylerde kullanılan sıvılar Newton sıvısı olmadığından deneysel sonuçlar farklı olmaktadır. Bundan dolayı kaplama, hesaplanan değerlerden daha kalın olur [59]. Sol-jelde daldırma yöntemiyle yapılan ince film kaplamalarda kimyasal, yapısal ve fiziksel özellikler kontrol edilebiliyorsa bu yöntem kaplama için çok idealdir. Çünkü farklı geometriye sahip yüzeyleri bu yöntemle kaplamak çok kolaydır [60],[61].

3.3. Daldırarak Kaplama Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

Bu yöntemin avantajları aşağıdaki gibidir;

- Değişik geometrik yüzeylere kaplama yapılabilir
- Kaplama kalınlığı kolayca kontrol edilebilir
- Numune yüzeyine kaplama genelde homojendir
- Çok katmanlı kaplamalar yapılabilir
- Bu yöntemle kaplama, çözücü ve çözüldüden etkilenmez
- Donanımı kolay olduğundan maliyeti düşüktür
- Farklı sol-jel çözüldüleri varsa çok kısa sürede farklı kaplamalar yapılabilir [62].

Yöntemin dezavantajları;

- Kaplanacak yüzey büyükse çok fazla çözüldüye ihtiyaç vardır, çözüldünün maliyeti fazla ise bu yöntem uygun olmaz.
- Bu yöntemde numunenin bütün yüzeyleri kaplanır, kaplanacak yüzey tek ise diğer yüzey maskelenmelidir [58].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada nanoteknoloji ve vücut içinde hareket edecek nanorobotlar konusundaki son gelişmeler göz önünde bulundurularak, elektronik sanayinin temel malzemesi olan silisyumun, en iyi bilinen biomalzeme olan hidroksiapatitin vücuda zarar vermeden antibakteriyel özellikleri arttıran çinko elementi katkılandırılmış haliyle vücut içinde biouyumlu olarak kullanılabilmesi amacıyla kaplamalar yapılmıştır.

Kaplamalar sol-jel yöntemiyle, daldırma ile tek kristalli silisyum altlık üzerine çinko katkılı/katkısız HA ince film kaplamalar olarak yapılmış olup ve çinkonun HA kristal boyutu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca ince film ile altlık arasındaki etkileşim çok önemli olduğundan HA ince filmin silisyum altlık ile etkileşimi incelenmiştir.

Kaplanan ince filmlerin karakterizasyonu XRD, SEM ve EDS kullanılarak yapılmıştır.

4.2. Kaplama Yapılacak Altlıkların Hazırlanması ve Temizlenmesi

Kaplama yapılacak altlıkların temiz olması çok önemlidir. Altlıklar temiz olmadığında filmin yüzeye yapışması düzgün olmayacağından homojen bir kaplama yapılamayacaktır.

Bu çalışmada kullanılan silisyum altlıklar elmas uç ile düzgün bir şekilde istenilen boyutlarda kesildikten sonra, numuneler bir gece boyunca derişik nitrik asit (HNO_3) içerisinde bekletilmiştir. Nitrik asitte bekletilen altlıklar daha sonra sırasıyla saf su, etil alkol ve saf su ile titiz bir şekilde yıkanıp kurutucu ile kurutulmuşlardır. Kurutma işleminden sonra altlıklar üzerinde herhangi bir iz kalmamalıdır.

Düzgün bir şekilde kurutulan altlıklar kaplamadan önce bir saat boyunca 100°C ' deki etüvde tutulmuşlardır. Etüvden alınan altlıklar oda sıcaklığına soğutulduktan sonra kaplama işlemine geçilmiştir.

4.3. Çözelti ve İnce Filmin Hazırlanması

Sol-jel çözeltisi hazırlamak için, beher sırasıyla saf su, etanol ve saf su ile temizlendikten sonra kurutucuda kurutuldu. Daha sonra çözelti hazırlanmadan hemen önce beher, 1 saat boyunca 100 °C sıcaklıktaki etüvde bekletildikten sonra oda sıcaklığına soğutuldu.

Tablo 4.1: Çözeltilerde kullanılan kimyasallar.

| Kimyasal Madde | Kimyasal Formül | Mol Ağırlığı (g/mol) | Marka ve %' de Sıfık |
|-----------------------------------|---|----------------------|----------------------|
| Dibitül Fosfat (DP) | $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ | 194,21 | Aldrich %96 |
| Kalsiyum Nitrat Tetrahidrat (CNT) | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 236,15 | Merck %99 |
| Çinko Asetat Dihidrat (ZAD) | $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 219,5 | Aldrich %98 |
| Etil Alkol (Etanol) | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | 46 | Merck %98 |

Tablo 4.2: Değişen oranlarda hazırlanmış çözelti bileşimleri.

| Çözelti No | Dibitül Fosfat (DP) | Kalsiyum Nitrat Tetrahidrat (CNT) | Çinko Asetat Dihidrat (ZAD) | Etil Alkol | DP/CNT/ZA mol oranı |
|------------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------|------------|---------------------|
| 1 | 23,2 g | 47,2 g | | 100 ml | 1:167 |
| 2 | 23,2 g | 47,2 g | 1,09 g | 100 ml | 100:167:5 |
| 3 | 23,2 g | 47,2 g | 2,19 g | 100 ml | 100:167:10 |
| 4 | 23,2 g | 47,2 g | 3,29 g | 100 ml | 100: 167:15 |
| 5 | 23,2 g | 47,2 g | 4,39 g | 100 ml | 100:167:20 |
| 6 | 23,2 g | 47,2 g | 5,48 g | 100 ml | 100:167:25 |
| 7 | 23,2 g | 47,2 g | 6,58 g | 100 ml | 100:167:30 |
| 8 | 23,2 g | 47,2 g | 7,68 g | 100 ml | 100:167:35 |

Beherin içerisine Tablo 4.1' deki kimyasallar sırasıyla verilen oranlarda kullanılmıştır. 0,12 mol Dibitül Fosfat (DP, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, Aldrich %96) ve 0,2 mol Kalsiyum Nitrat Tetrahidrat (CNT, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merch %99) eklenerek 100 ml' lik etanol ortamında manyetik karıştırıcı ile 1 saat karıştırılarak çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra Tablo 4.2' deki oranlarda hazırlanan HA çözeltisine Çinko

Asetat Dihidrat (ZAD, $(C_2H_3O_2)_2Zn \cdot 2H_2O$, Aldrich %98) ilave edilerek çözeltiler manyetik karıştırıcı ile 30 dakika karıştırılarak hazırlanmıştır.

Bu çalışmada Tablo 4.2' deki çözelti numaraları aynı zamanda katkısız ve katkı oranlarına göre numune isimleri olarak da (1,2.. nolu numune gibi) adlandırılacaktır.

Hazırlanan çözeltiler silisyum altlık üzerine ince film kaplamak için KSV model daldırma cihazına alınıp kaplandı.

Kaplanma aşamasında numunelerin daldırma ve çekme hızları 50 mm/dak. olacak şekilde ayarlandı. Her numune 10 kat kaplanıp her kaplamadan sonra da numuneler 1000 °C sıcaklıktaki fırında 10 ar dakika bekletildi. İnce filmlerin oluşturulması için hazırlanan çözeltiden son ürüne kadar olan aşamalar Şekil 4.1' de gösterilmiştir.

4.4. Isıl İşlemler

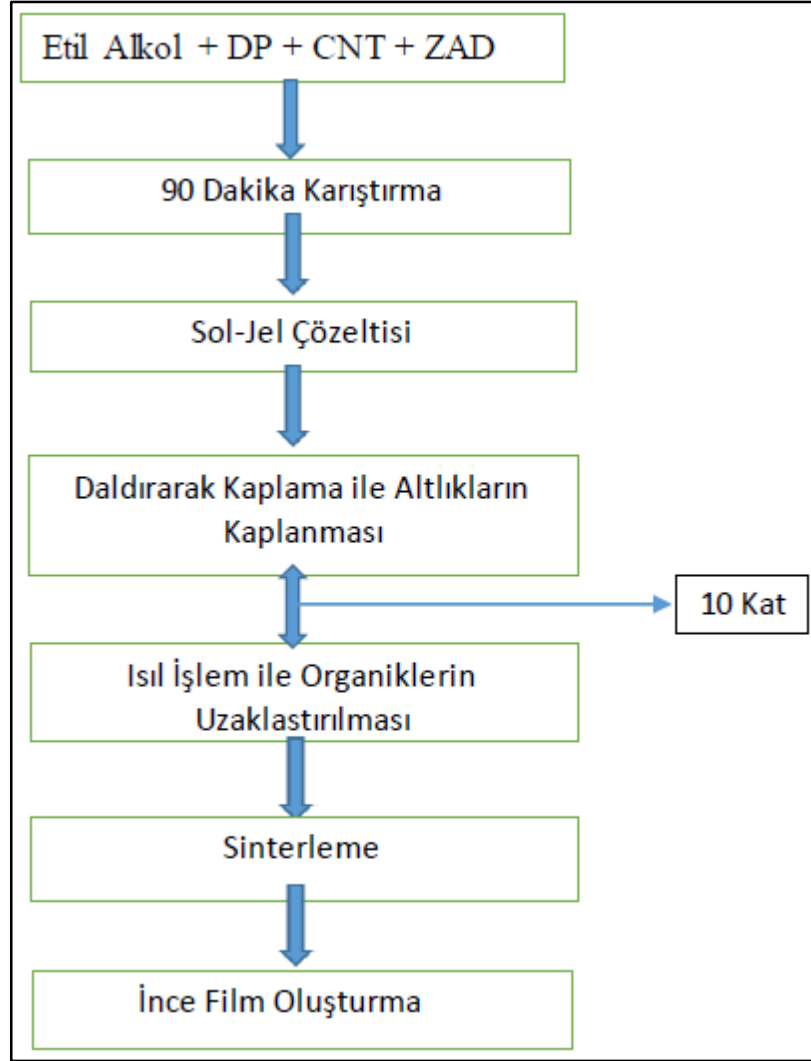
Elde edilmiş ince filmler oksitli bileşikler olup ısıl işlem sırasında inert ortama ihtiyaç duyulmadığından atmosfer ortamı kullanılmıştır.

Altlıklar iyice temizlendikten sonra kurutulmuş olan silisyum altlıklar, üzerindeki deterjan ya da diğer kimyasallardan kalan organiklerin giderilmesi için 100 °C' deki etüvde 1 saat bekletilmişlerdir. İnce film üretim aşamasında, her numune 10 kat kaplanmış olup, her kat kaplama sonrası, numuneler 10 ar dakika 1000 °C' lik fırında tutulmuştur. Her numunede son kaplama yapıldıktan sonra, numuneler 1000 °C' lik fırında 40 ar dakika tutulmuş ve fırın ortamında soğutulmaya bırakıldı.

4.5. İnce Filmlerde Kimyasal Bileşim, Mikroyapı ve Faz Analizleri

Oluşturulan ince filmlerin kristal yapılarını incelemek için D8 ADVANCE Bruker marka X-ışınları kırınım cihazı (XRD), kimyasal yapılarını incelemek için Philips XL 30 SFEG markalı SEM cihazına monte edilmiş EDAX markalı dedektör ve mikroyapıyı incelemek için ise SEM kullanıldı.

İnce filmlerin kristal boyutları aşağıdaki (4.1) Sherrer eşitliğine göre hesaplanmıştır.



Şekil 4.1: İnce filmlerin üretim aşaması.

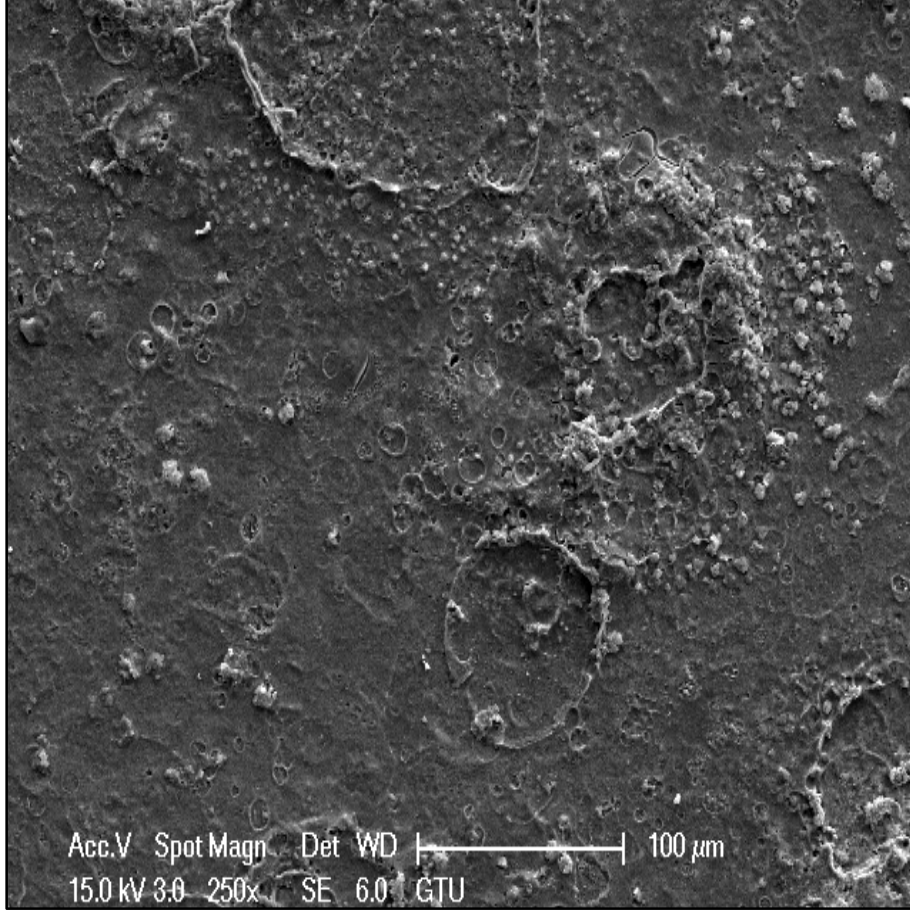
$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (4.1)$$

Burada; τ : kristal boyut, K birimsiz şekil faktörüdür ve değeri genelde 0,9 olarak kabul edilir. λ : XRD’ de kullanılan X-ışınları kaynağının dalga boyudur, D8 ADVANCE Bruker cihazında X-ışını kaynağı olarak Cu $K\alpha$ dalga kullanılmış olup büyüklüğü 0,154 nm’ dir. β : yarı yükseklikteki pik genişliği (Full width at half maximum, FWHM) birimi radyandır. θ : Bragg açısıdır.

Bütün numuneler uygun boyutlarda kesildikten sonra oluşturulan ince filmlerin kalınlığı, oluşturulan ince filmlerin farklı büyütme oranlarındaki görüntüleri SEM’ den alınıp değerlendirilmiştir. SEM görüntülerini almak için numune seramik yapıda olduğundan numuneler altın ile kaplanmıştır.

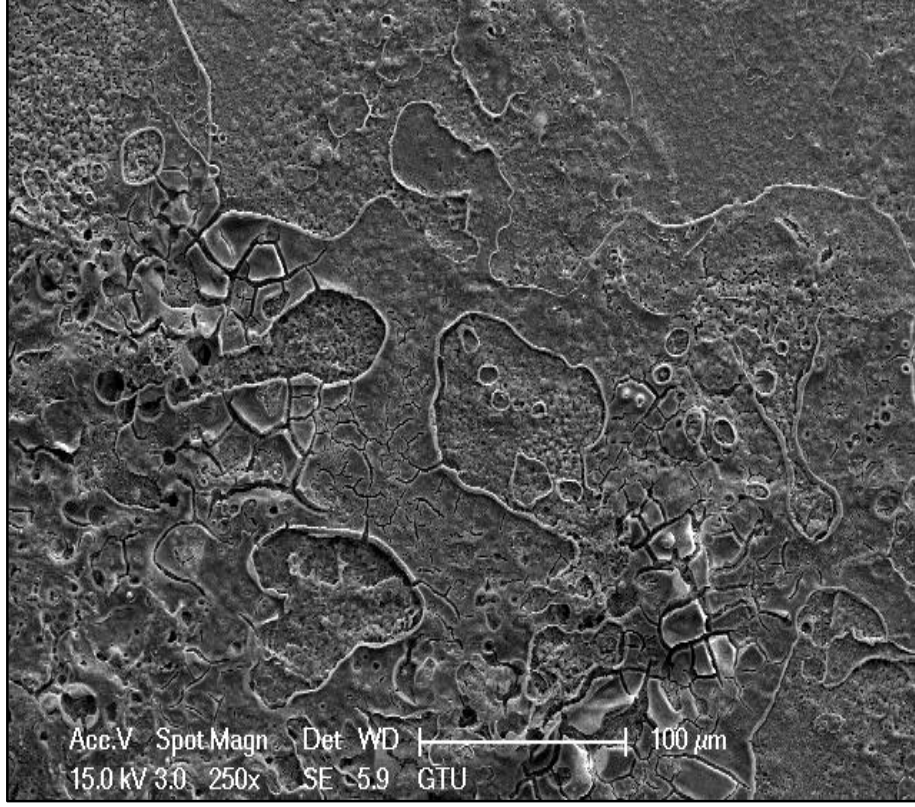
5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1. İnce Film Mikroyapı Karakterizasyonu

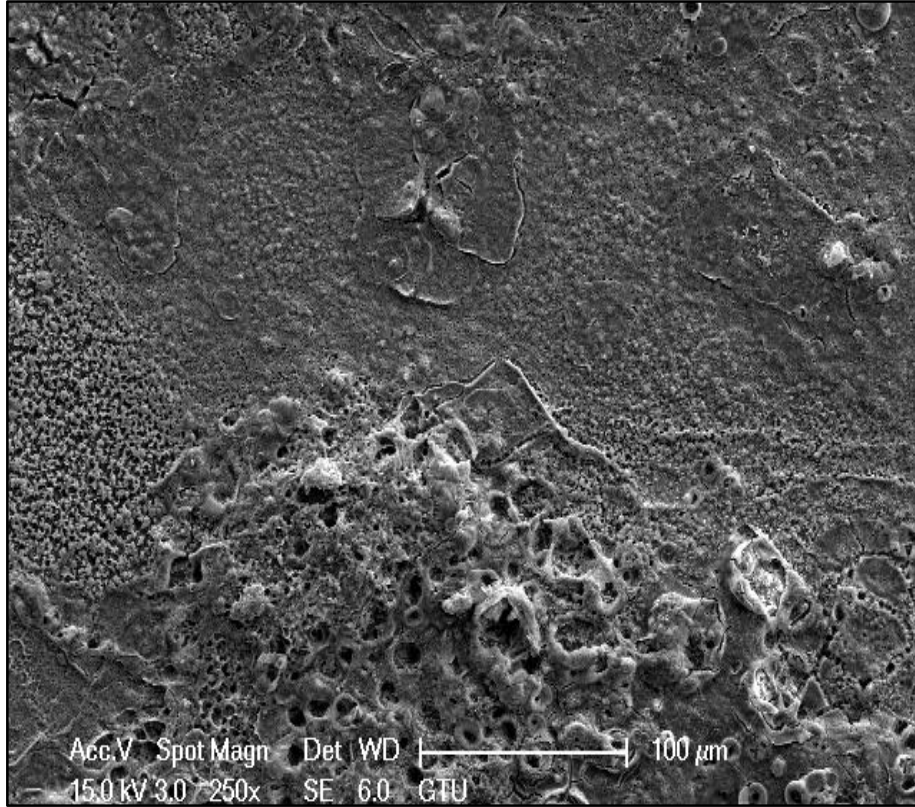


Şekil 5.1: Küçük büyütmelerde 1. numune ince film görüntüsü.

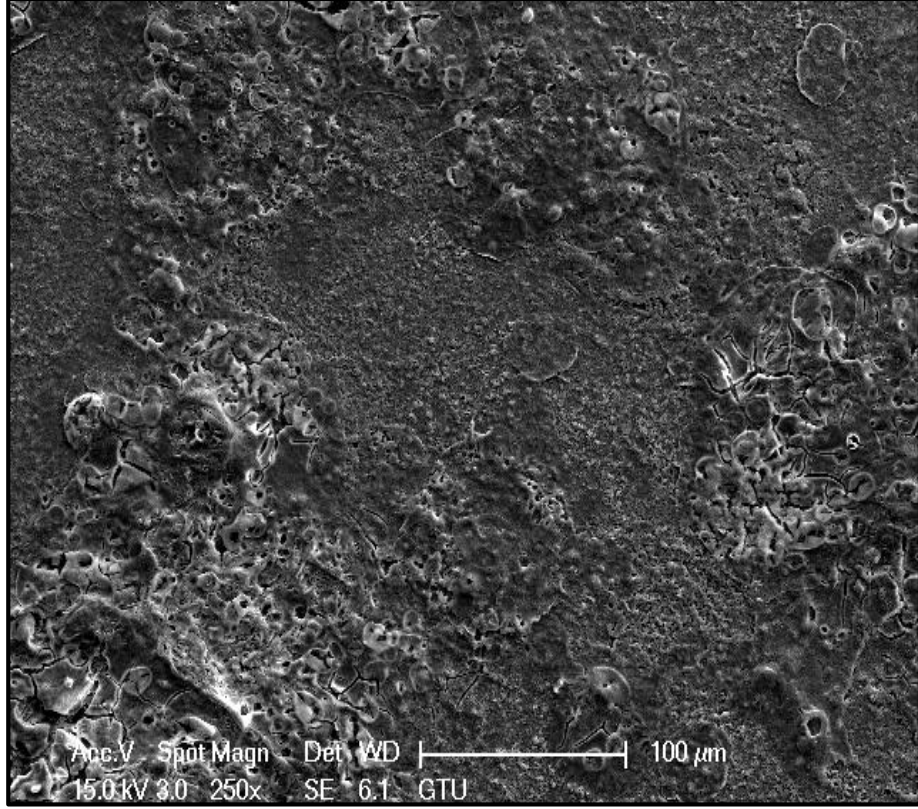
Sol-gel kaplama işleminde çözeltideki organiklerin ısıtılma sırasında buharlaşarak uzaklaşması sonucu tüm filmlerde farklı boyutlarda gözenek vardır. Yine ısıtılma sırasında yoğunlaşma sebebiyle kalınlık düşüşü sırasında oluşan gerilme dolayısıyla filmlerde çatlaklar oluşmuştur. Biyomalzeme kaplamaları için mümkün olduğunca yüksek yüzey alanı olan bir yapı istendiğinden bu tarz yapılar kullanım alanı için uygundur.



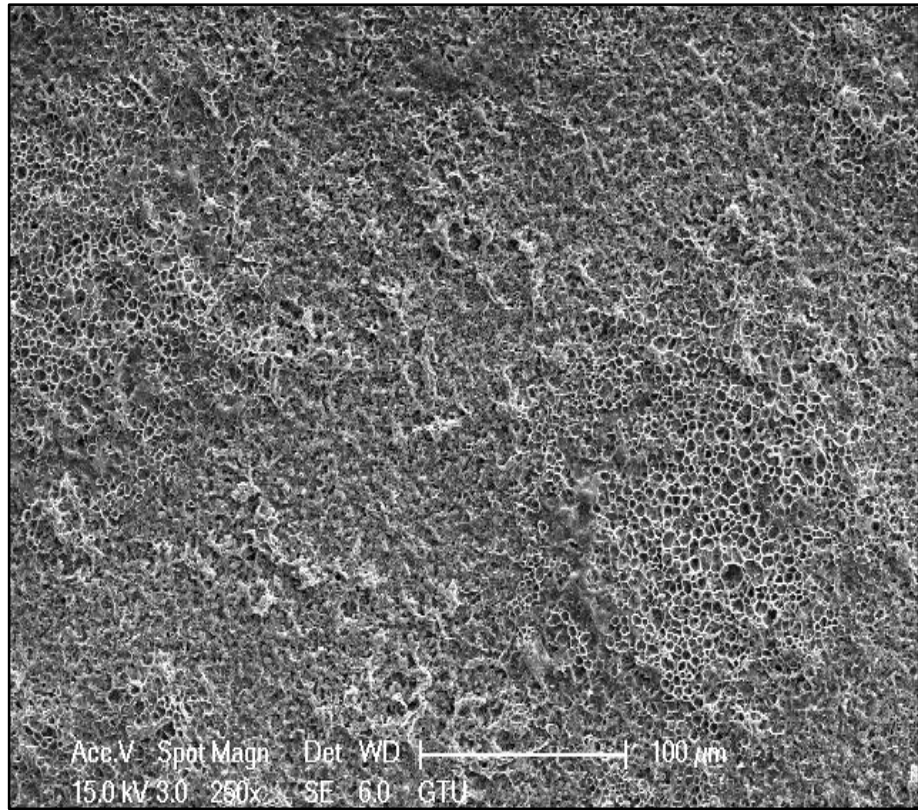
Şekil 5.2: Küçük büyütmede 2. numune ince film görüntüsü.



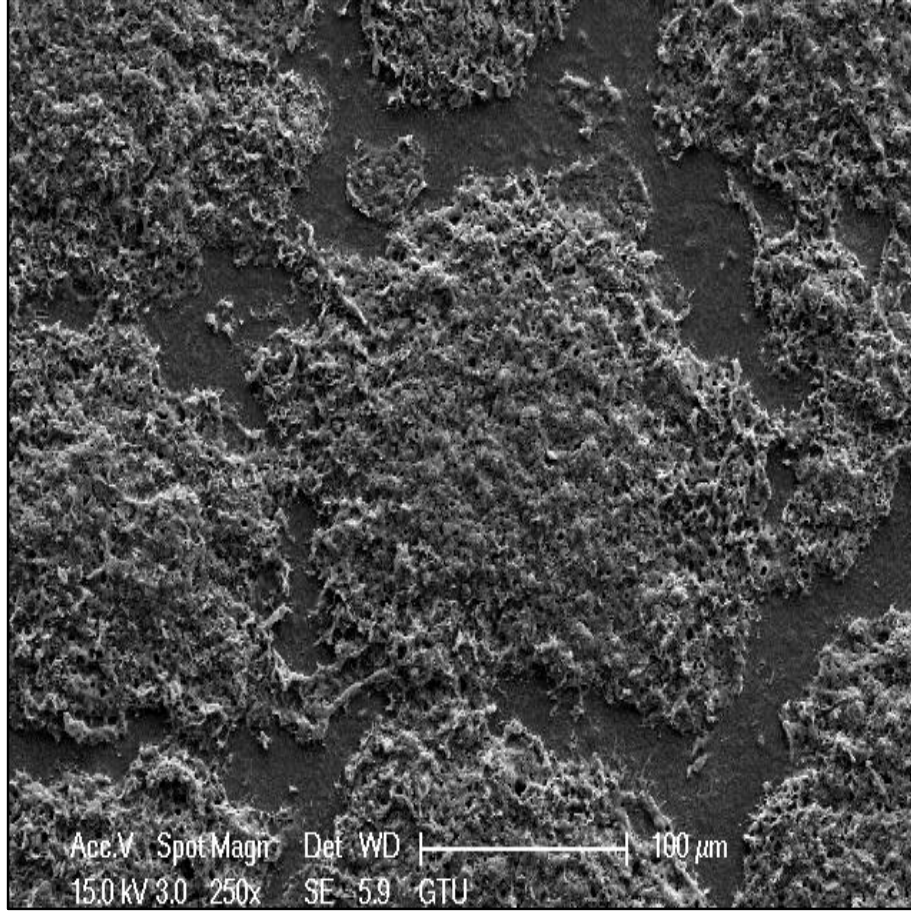
Şekil 5.3: Küçük büyütmede 3. numune ince film görüntüsü.



Şekil 5.4: Küçük büyütmede 4. numune ince film görüntüsü.



Şekil 5.5: Küçük büyütmede 5. numune ince film görüntüsü.

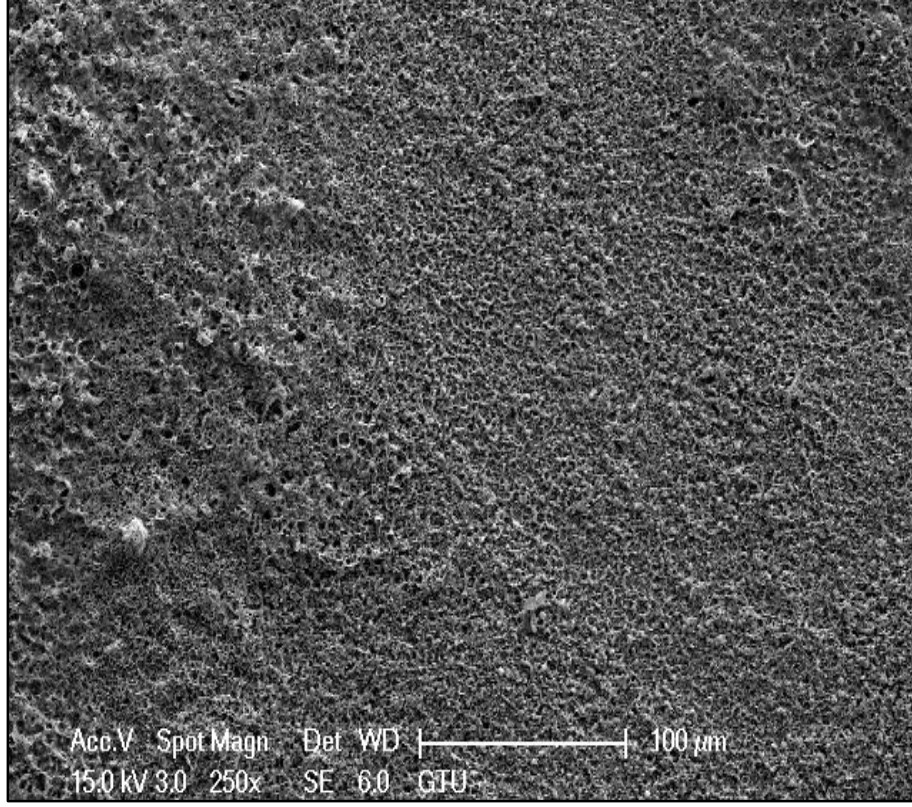


Şekil 5.6: Küçük büyütmede 6. numune ince film görüntüsü.

Şekil 5.8; EDS kimyasal analizlerinde, her element için bir renk seçilmiştir. Renklerin açık olduğu alanlar o elementin yoğun olarak bulunduğu yerlerdir. Tam tersine koyu olan alanlar da elementin az olduğu yerlerdir.

Şekil 5.8 a)' da görünen ikincil elektronlarla alınmış görüntüde hem pürüzsüz hem de pürüzlü yüzeyler yer almaktadır. Şekil 5.8 b)' de ise taratılmış olan elementlerin yoğun olduğu yerler görülmektedir. Oksijen elementinin yoğun olduğu yerler, altlık nedeniyle taratılmamış olan Si elementinin, difüzyon yoluyla film içine girerek ısıtılma sırasında film altlık ara yüzeyine yakın yerlerde oluşturduğu SiO_2 bileşiminden geldiği düşünülmektedir.

Şekil 5.8 c) ve Şekil 5.8 f) renk haritalarında görüldüğü gibi pürüzlü bölgelerde lila ve sarı renkler yoğun olarak görülmektedir. Bu sebepten, Şekil 5.8 b)' deki EDS haritasına göre pürüzlü yüzeyin, yüksek oranda CaO faz karışımı olduğu düşünülmektedir. Şekil 5.8 e) ve Şekil 5.8 f) renk haritaları incelendiğinde pürüzsüz bölgelerde pembe ve lila renkleri baskındır.

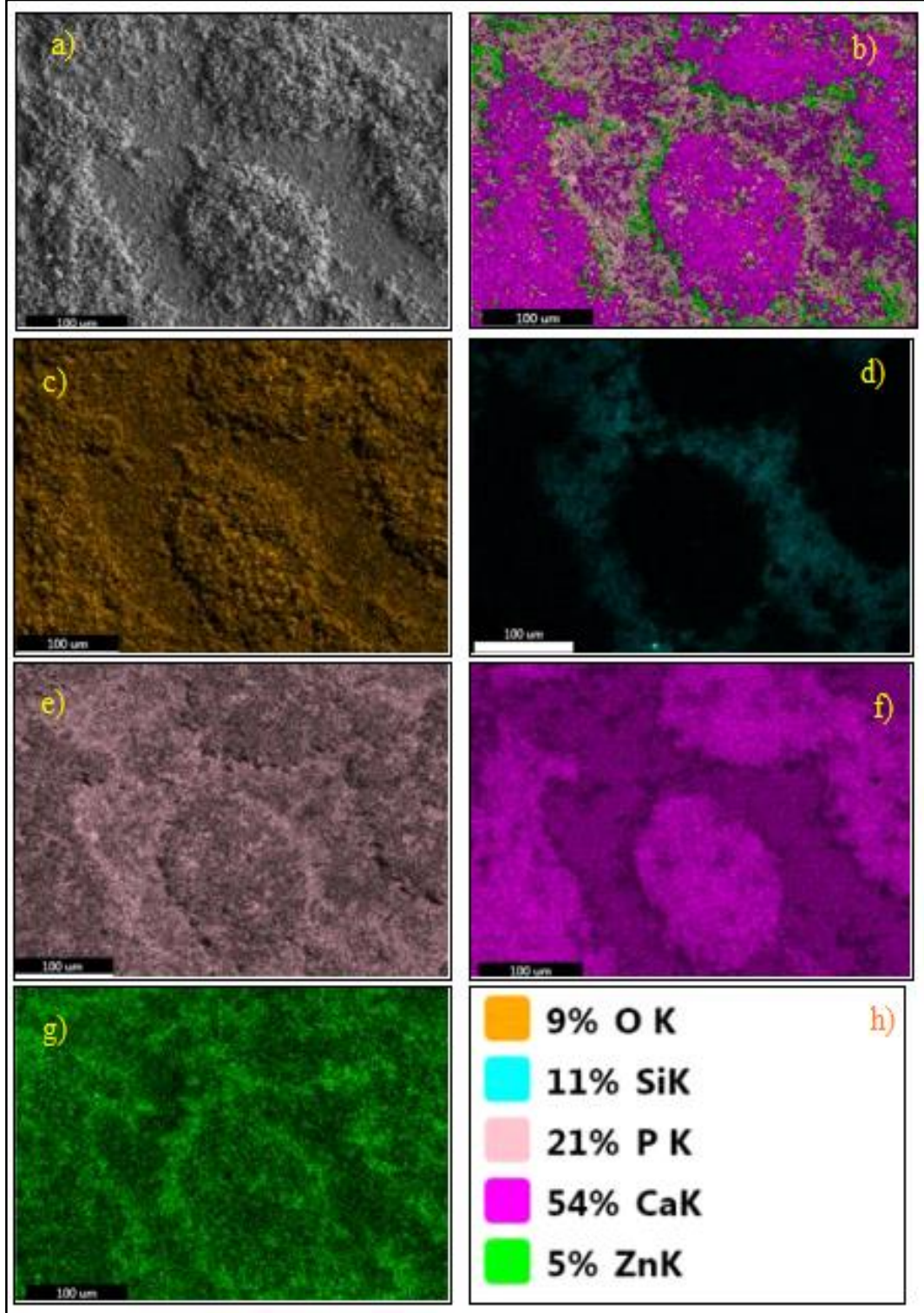


Şekil 5.7: Küçük büyütmede 7. numune ince film görüntüsü.

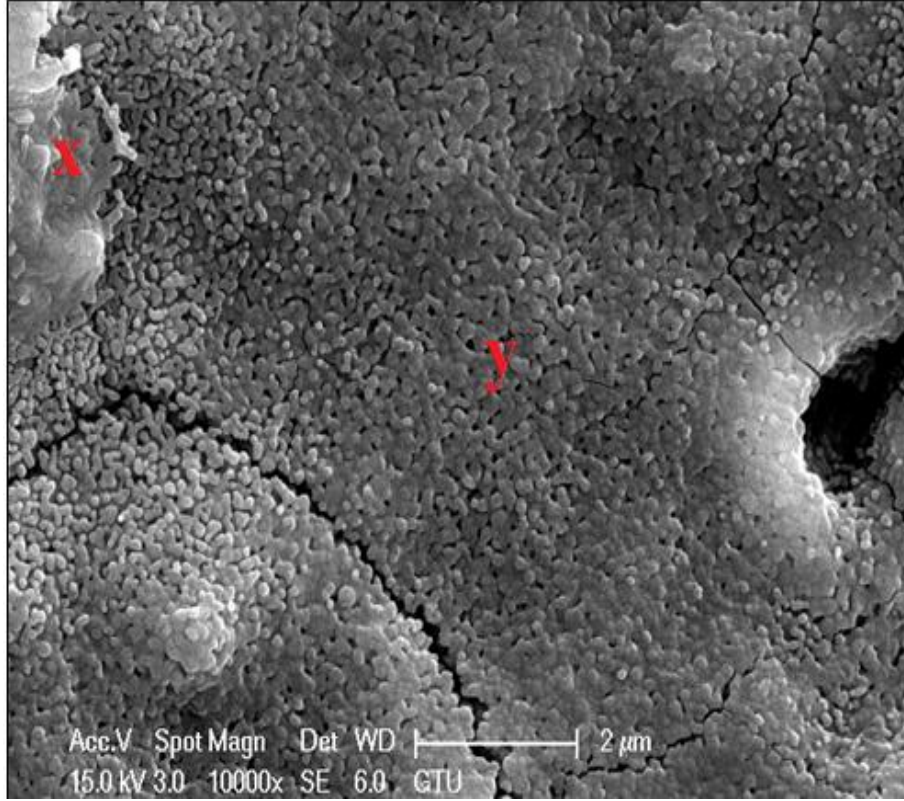
Bu sebepten Şekil 5.8 b) faz haritasına göre bu bölgelerin; HA fazına ait olduğu düşünülmektedir. Aynı şekilde c ve g renk haritaları incelendiğinde ise yine pürüzsüz ve pürüzlü bölgelerin ara yüzeylerinde bu renkler baskındır. Burada, b faz haritasına göre, bu bölgelerde soğuma sırasında, fazlar içinde çözünürlüğü düşen Zn elementinin yapı dışına atılarak, ZnO fazını oluşturduğu düşünülmektedir.

Yine aynı harita incelendiğinde; SiO₂ fazının pürüzsüz bölgelerde HA fazı içerisine homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Burada, pürüzsüz olan HA fazının kalınlığının daha düşük olması, altlık film ara yüzeyine yakın bölgelerden alınan X-ışınlarının, dedektör tarafından daha etkin toplanabilmesini sağlar. Bu sebeple, SiO₂ HA fazı içerisinde homojen olarak dağılmış gibi görünmektedir.

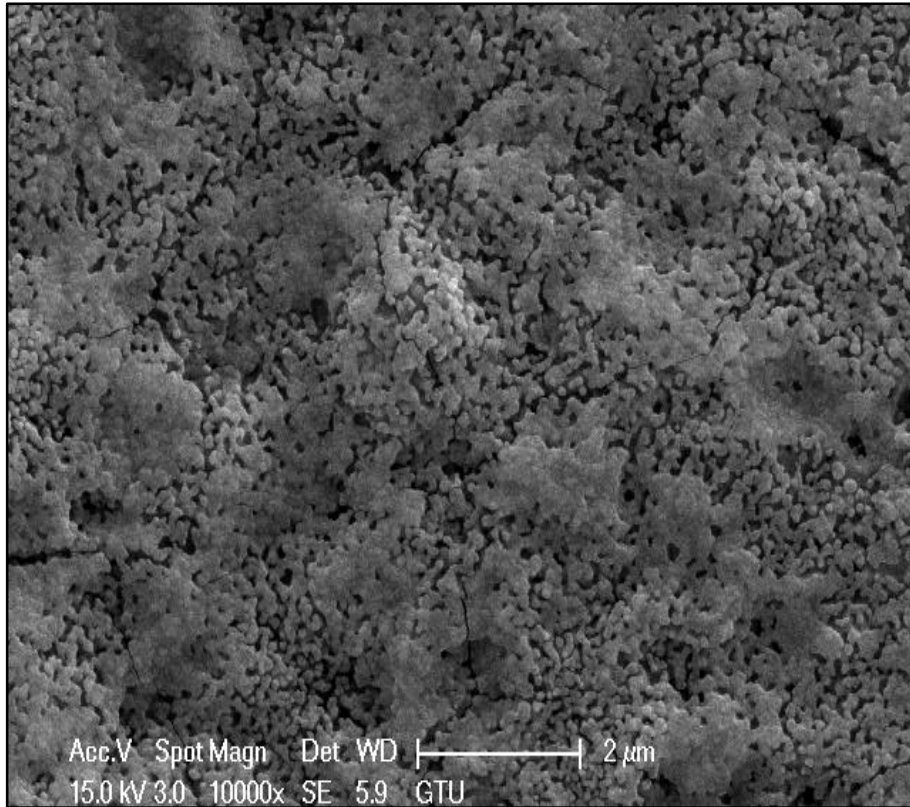
Bu görüntü sonuçları ve EDS analizleri değerlendirildiğinde, bu bulgularda ulaşılan fazların XRD' de elde edilen bulgularla örtüştüğü görülmektedir.



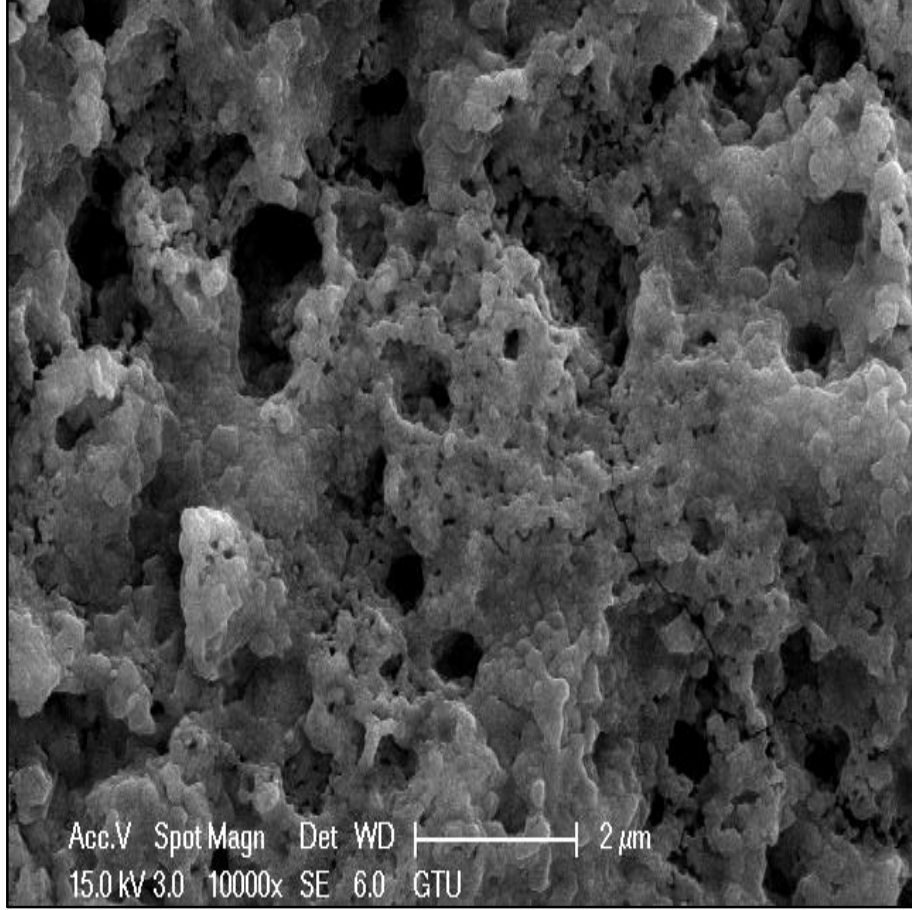
Şekil 5.8: 8. numune küçük büyütmedeki görüntüsü ve bu görüntüdeki EDS analizi. a) Küçük büyütmede 8. numune ince film görüntüsü, b) İnce film yüzeyindeki elementlerin renk haritası, c) İnce film yüzeyindeki oksijen haritası, d) İnce film yüzeyindeki silisyum haritası, e) İnce film yüzeyindeki fosfor haritası, f) İnce film yüzeyindeki kalsiyum haritası, g) İnce film yüzeyindeki çinko haritası, h) yapıdaki elementlerin % oranları.



Şekil 5.9: Orta büyütmeye 1. numune ince film görüntüsü.



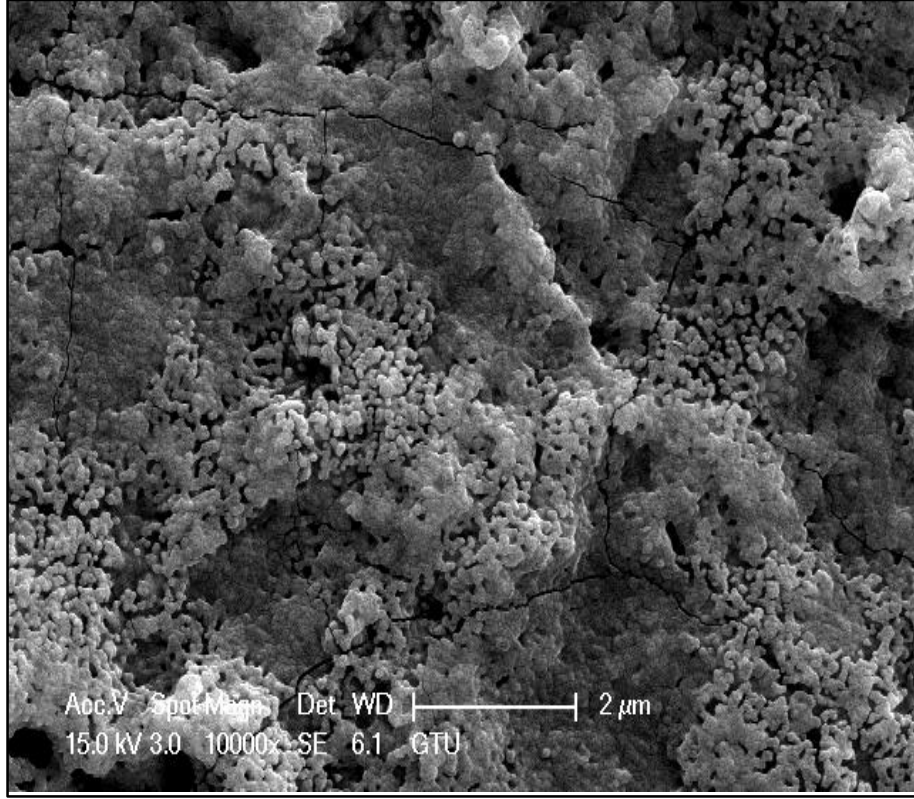
Şekil 5.10: Orta büyütmeye 2. numune ince film görüntüsü.



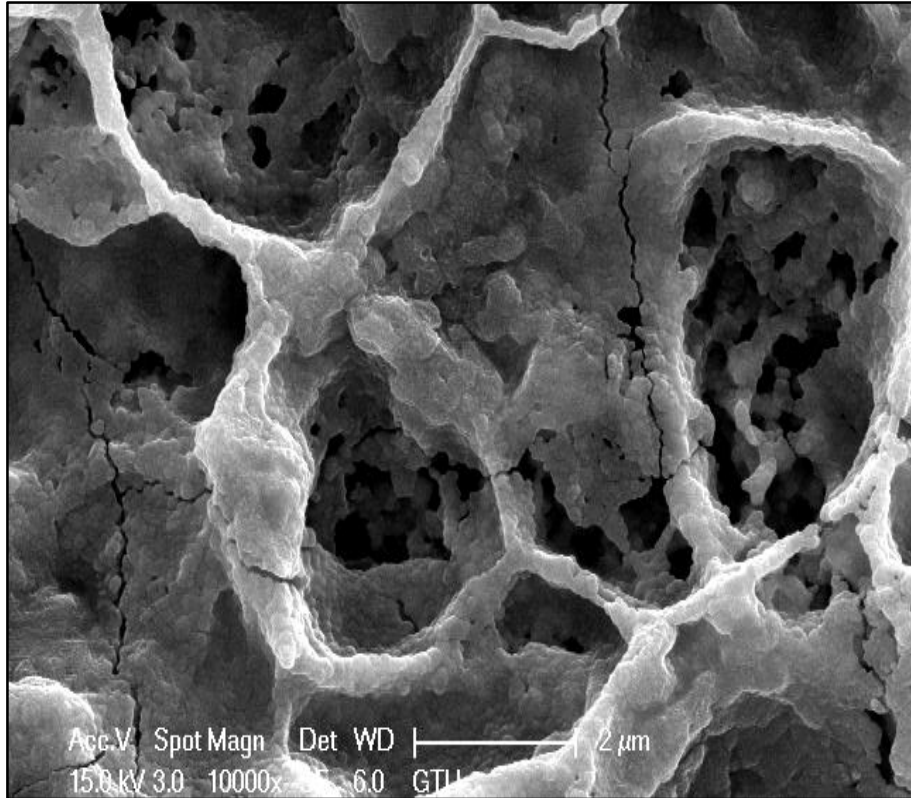
Şekil 5.11: Orta büyütmede 3. numune ince film görüntüsü.

Şekil 5.9' dan Şekil 5.16' ya kadar olan resimler sırasıyla orta büyütmedeki SEM görüntüleridir. Şekil 5.9' da homojen bölgelerde 100-200 nm civarında, daha küçük kristallerden oluşmuş kristal öbekleri dikkat çekmektedir. Küçük büyütmeli Şekil 5.1' den Şekil 5.8' e kadar olan resimlerde olduğu gibi, bu şekilde X ile gösterilmiş olan bölge, o şekillerdeki pürüzlü bölgedir. Şekil 5.8' deki EDS analiz sonuçları incelendiğinde pürüzlü bölgelerin CaO fazı ve pürüzsüz bölgelerin ise HA, ZnO ve SiO₂ fazları olduğu anlaşılmaktadır. Bu sebeple, X ile gösterilen fazın CaO olduğu düşünülmektedir. Y ile gösterilen faz bölgesi ise yine küçük büyütmeli resimlerde görülen pürüzsüz tümsek olmayan bölgelere karşılık geldiğinden, bu bölgenin HA fazına ait olduğu düşünülmektedir. Şekil 5.10' dan Şekil 5.16' ya kadar olan resimler incelendiğinde, Zn katkısı arttıkça, film yüzeyindeki HA fazının giderek azaldığı ve yüzeylerdeki porozitenin arttığı görülmektedir.

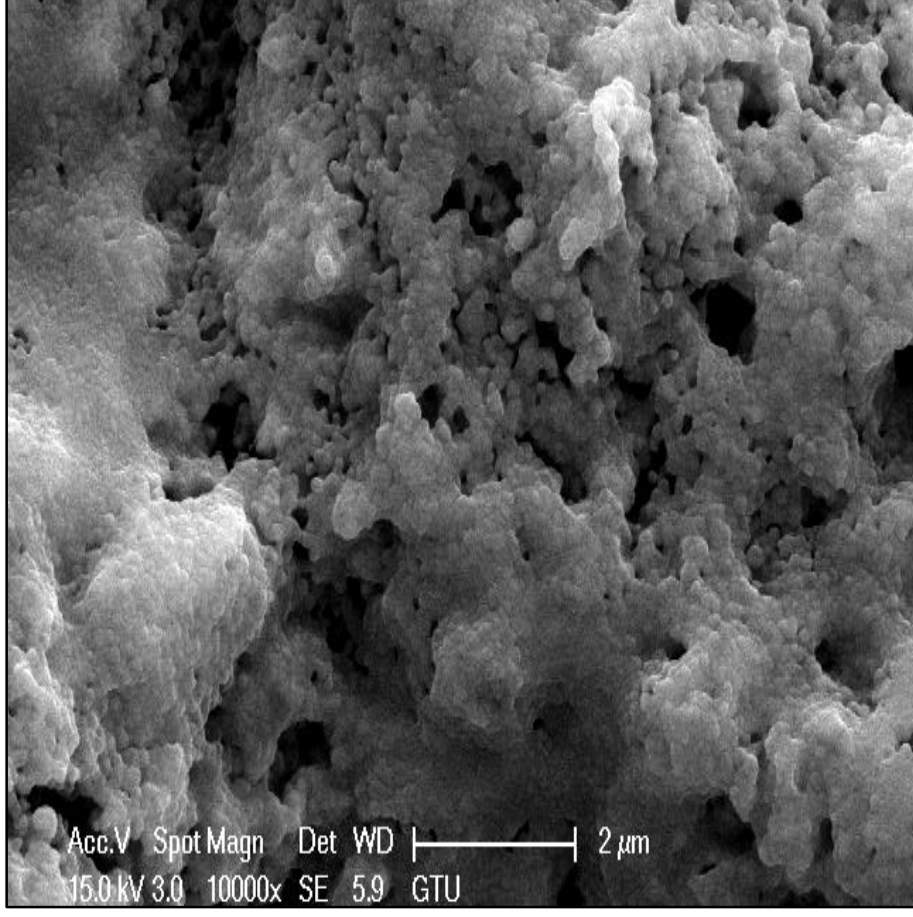
Film yüzeylerindeki mikro çatlakların numune kaplama sırasındaki, inceleme sırasındaki stres ve numunelerin 1000 °C' deki fırın ortamından direk oda sıcaklığına



Şekil 5.12: Orta büyütmelerde 4. numune ince film görüntüsü.



Şekil 5.13: Orta büyütmelerde 5. numune ince film görüntüsü.

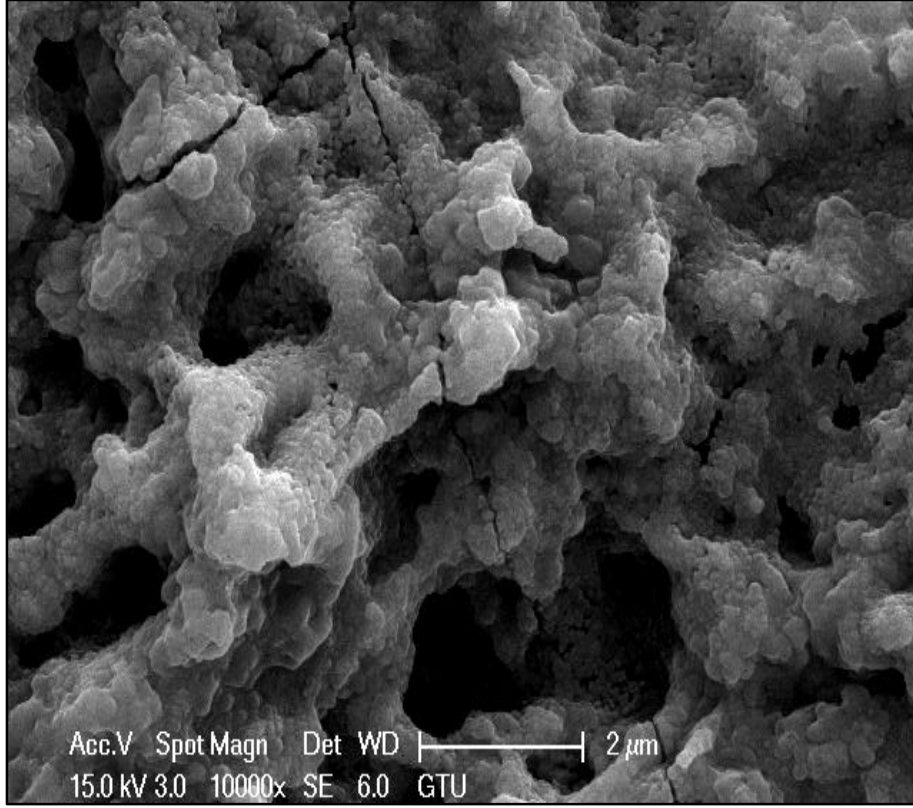


Şekil 5.14: Orta büyütmeli 6. numune ince film görüntüsü.

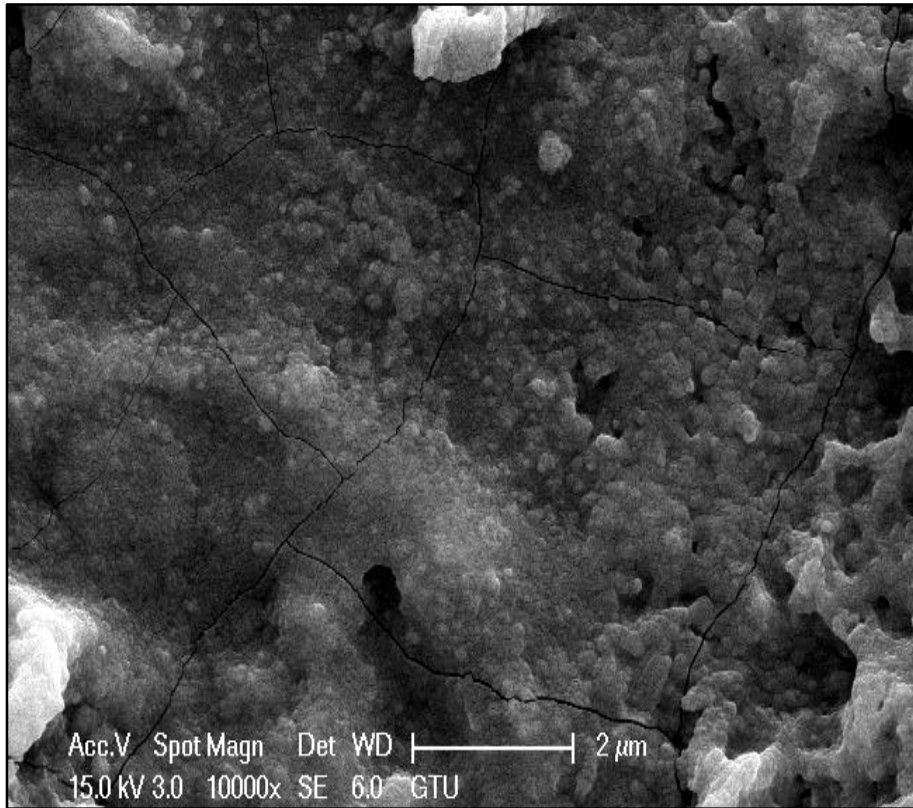
çıkarılmasından kaynaklı, altlık film arasındaki termal genleşme farkı dolayısıyla ortaya çıktığı düşünülmektedir. Bu durum orta büyütmeli Şekil 5.9, Şekil 5.10, Şekil 5.11, Şekil 5.12, Şekil 5.13, Şekil 5.15 ve Şekil 5.16’ da görülmektedir.

Yine küçük büyütmeli resimlerde olduğu gibi orta büyütmeli resimler incelendiğinde farklı morfolojide olan yapılar görülmektedir. Bu yapıların farklı fazlara ait olduğu Şekil 5.8’ de açıklanmıştır. Şekil 5.11, Şekil 5.13 ve Şekil 5.15’ deki görüntüler incelendiğinde büyük oranda por ve tümseklerin olduğu görülmektedir. Bu tümsek bölgeler, numunelerden alınmış kesit görüntülerinde açıkça görülmektedir.

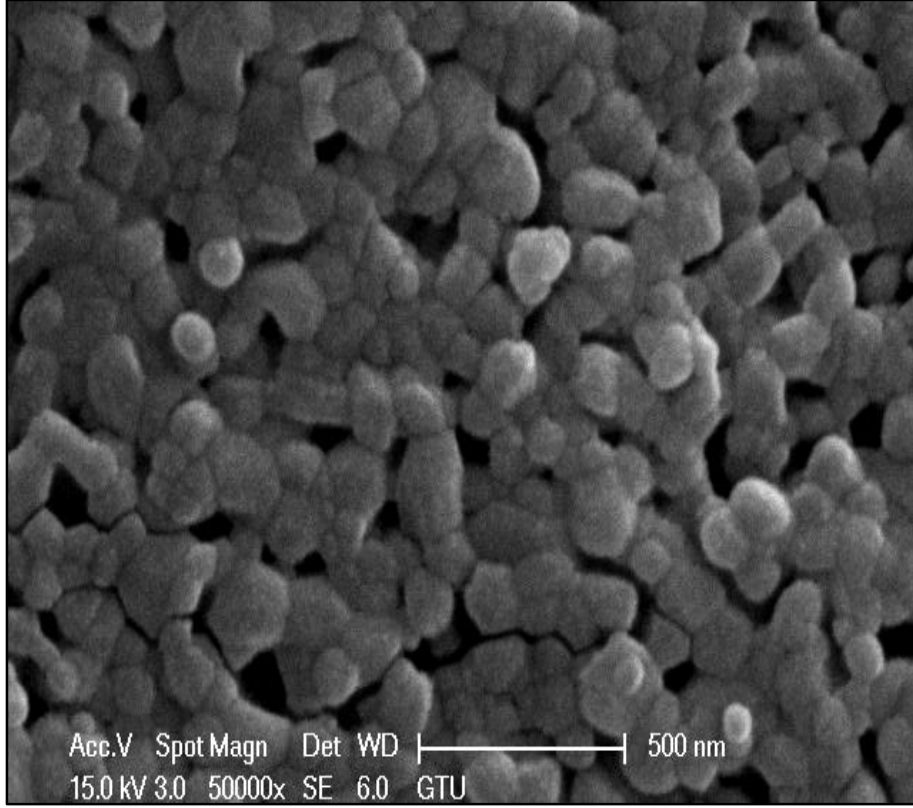
Şekil 5.9’ da y noktasında ve çevresinde bulunan HA taneleri, Şekil 5.10’ dan Şekil 5.16’ ya kadar olan resimlerde görülmektedir. Şekil 5.10 ve Şekil 5.12’ de çok yoğun bir şekilde görülen HA taneleri, Şekil 5.11, Şekil 5.13, Şekil 5.14, Şekil 5.15 ve Şekil 5.16 da çok yoğun bir şekilde görülmemektedir. Az miktarda HA taneleri görülen resimlerdeki görüntüler, genelde küçük büyütmelerdeki resimlerde görülen pürüzlü ve tümsek bölgelerden alınmıştır.



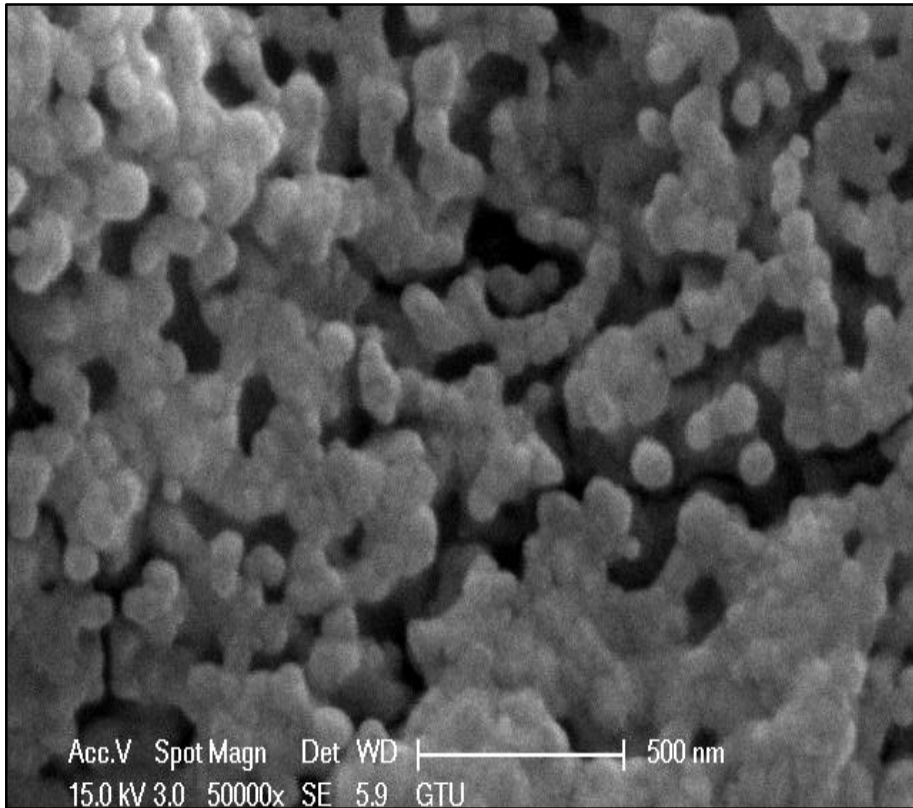
Şekil 5.15: Orta büyütmelerde 7. numune ince film görüntüsü.



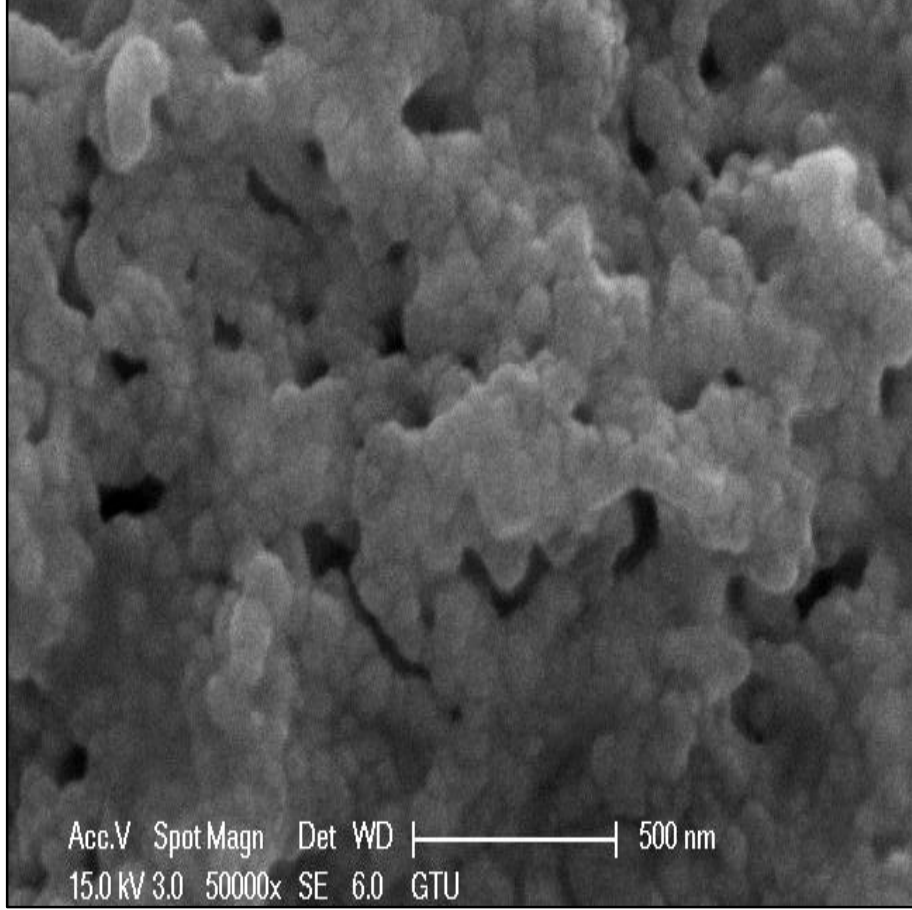
Şekil 5.16: Orta büyütmelerde 8. numune ince film görüntüsü.



Şekil 5.17: Yüksek büyütmede 1. numune ince film görüntüsü.



Şekil 5.18: Yüksek büyütmede 2. numune HA ince film görüntüsü.



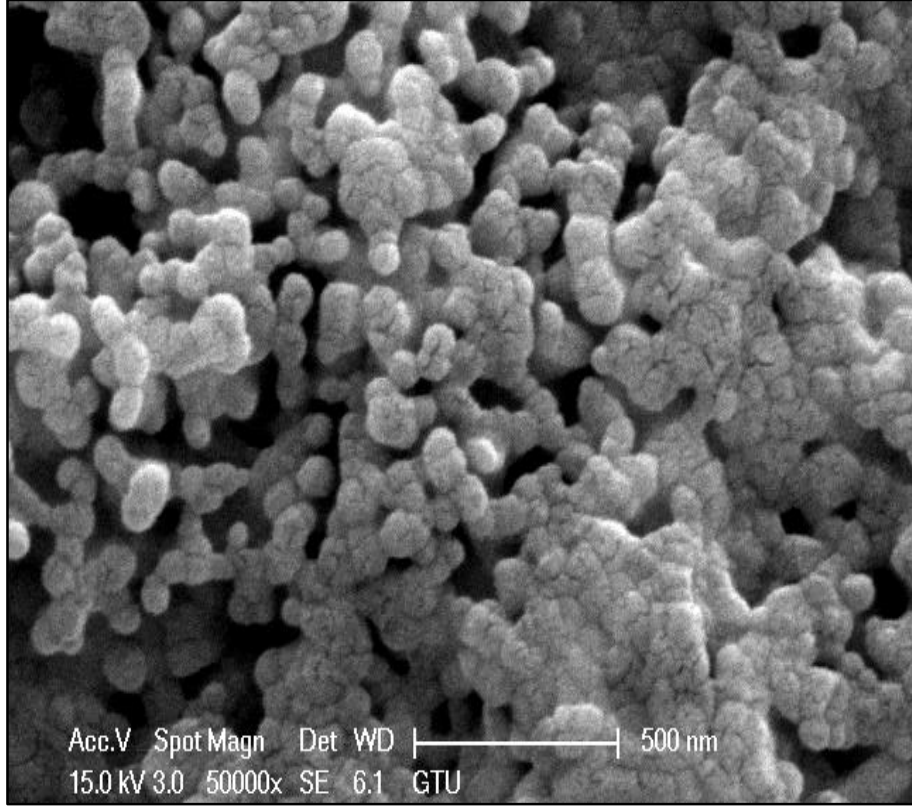
Şekil 5.19: Yüksek büyütmede 3. numune ince film görüntüsü.

Şekil 5.17 yüksek büyütmedeki 1. numune ince filmin görüntüsüdür. Şekil 5.18' den Şekil 5.24' e kadar olan resimler ise sırasıyla Zn katkısı artırılmış HA ince filmlerin yüksek büyütmedeki görüntüleridir.

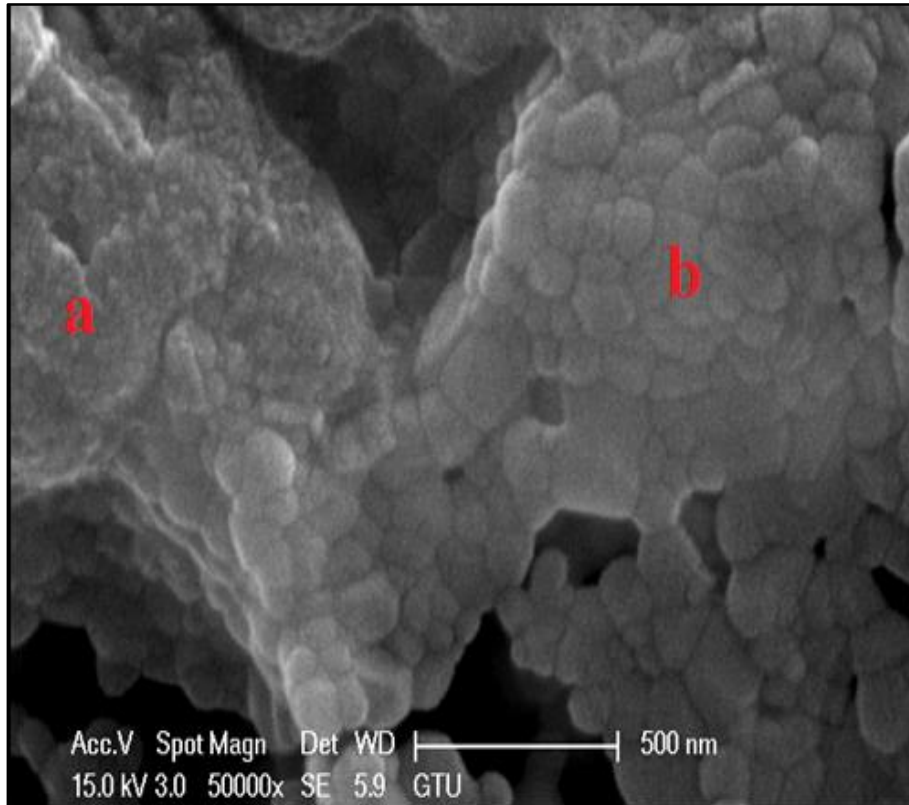
Şekil 5.17; Şekil 5.9' un yüksek büyütmedeki görüntüleridir. Bu şekilde HA tanelerinin çok düzenli bir şekilde homojen olarak dizildiği görülmektedir. Ayrıca taneler arasında gözeneklerin de homojen olarak dağıldıkları görülmektedir. Bu taneler Şekil 5.9' da görülen y noktası ve çevresindeki tanelerin büyütülmüş halleridir. Burada görülen tane boyutunun, XRD' den hesaplanan kristal boyutundan daha büyük olması, taneler içindeki alt kristallerin (subgrain) oluşumu ile açıklanabilir.

Şekil 5.18 ve Şekil 5.19 incelendiğinde ise bu görüntülerin kısmen pürüzlü ve tümsek yerlerden alındığı görülmektedir. Bu resimlerde tümsek ve pürüzlü bölgelerin tümsek olmayan bölgelerden farklı bir morfolojiye sahip oldukları görülmektedir.

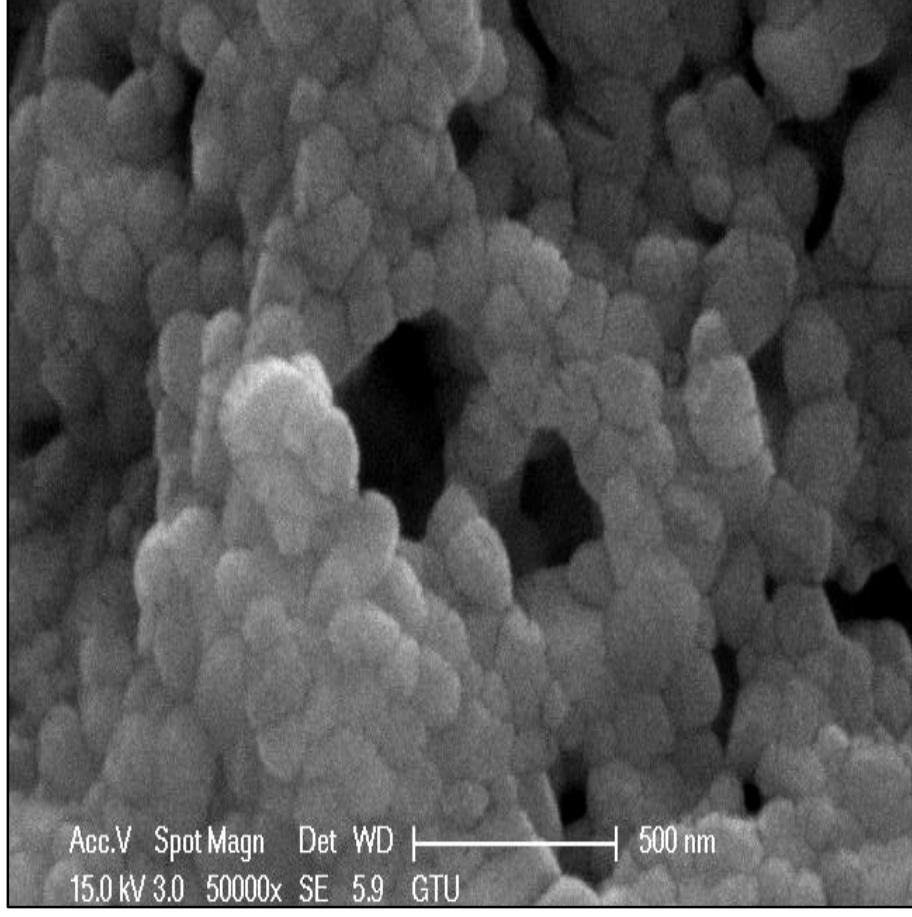
Küçük ve orta büyütmeli resimlerde görülen mikro çatlakların yine yüksek büyütmeli Şekil 5.17, Şekil 5.18 ve Şekil 5.24' te olduğu görülmektedir.



Şekil 5.20: Yüksek büyütmede 4. numune ince film görüntüsü.



Şekil 5.21: Yüksek büyütmede 5. numune ince film görüntüsü.



Şekil 5.22: Yüksek büyütmede 6. numune ince film görüntüsü.

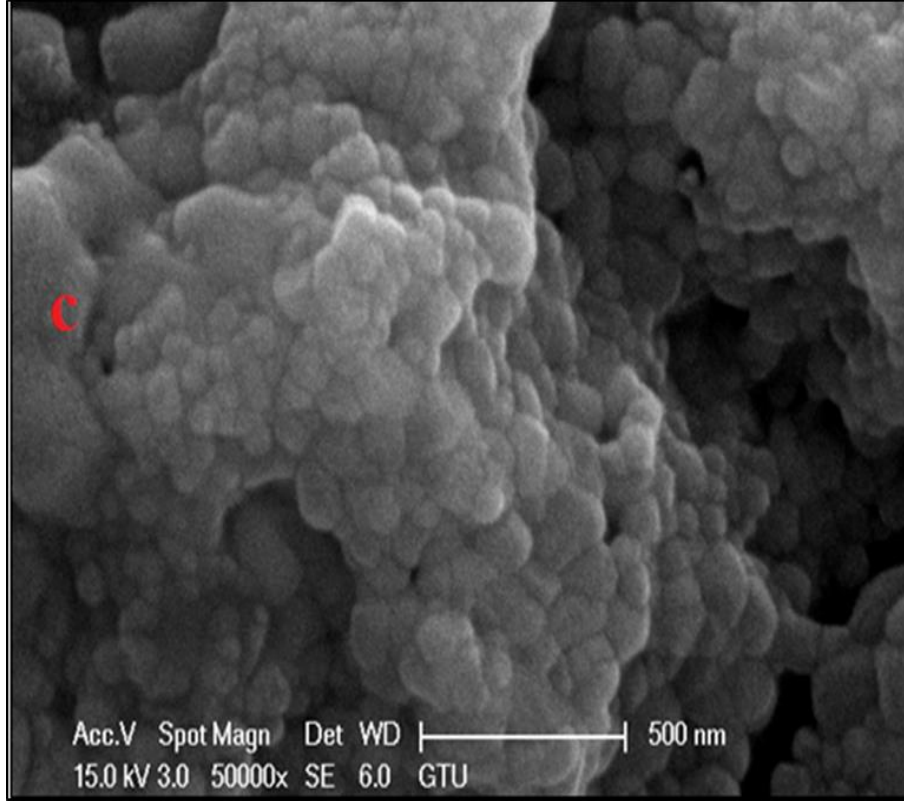
Şekil 5.21’deki a ve b noktalarında farklı tane yapılarının olduğu görülmektedir. Bu morfolojideki alanlardan farklı numunelerden alınan EDS analizi Şekil 5.29’ a göre a noktasındaki tanelerin ZnO’ya ait olduğu görülmektedir.

Şekil 30 ve XRD sonuçlarından yola çıkarak, b noktasındaki nano boyutlu tanelerin ise HA’ya ait olduğu düşünülmektedir.

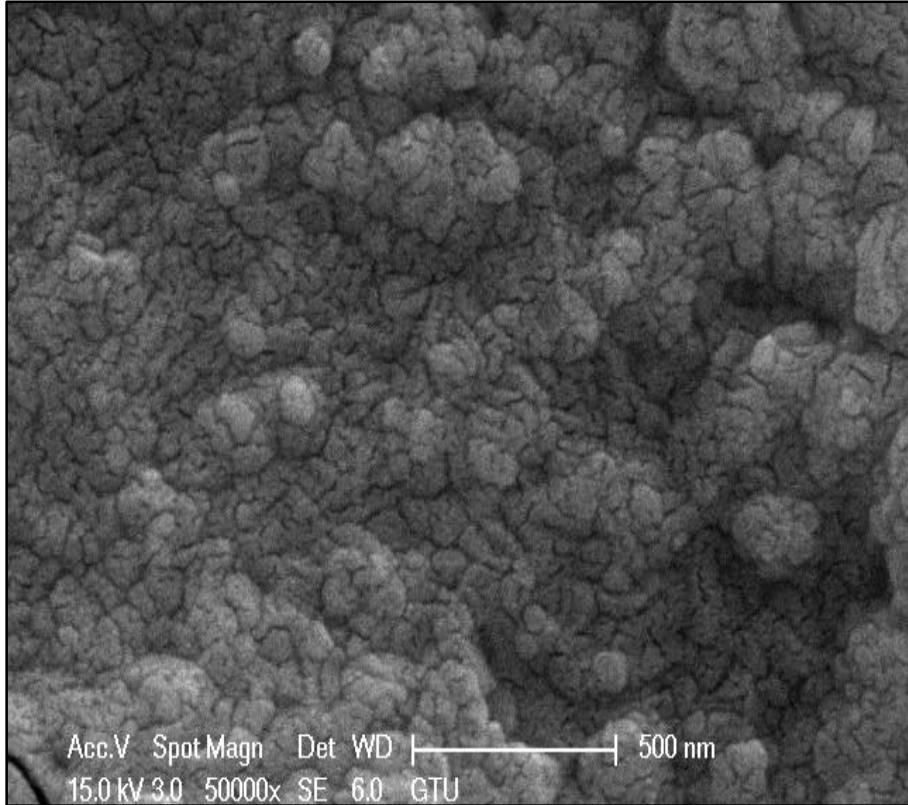
Yine Şekil 5.23’te HA tanelerinden farklı görülen c noktası ve çevresindeki tanelerin, EDS analizi yapılmış Şekil 5.31’den ve XRD sonuçlarından yola çıkarak CaO olduğu düşünülmektedir.

Şekil 5.21 ve Şekil 5.23’te olduğu gibi HA ince film içerisinde oluşan diğer fazların HA taneleri arasına homojen dağılmayıp bölgesel oluştukları görülmektedir.

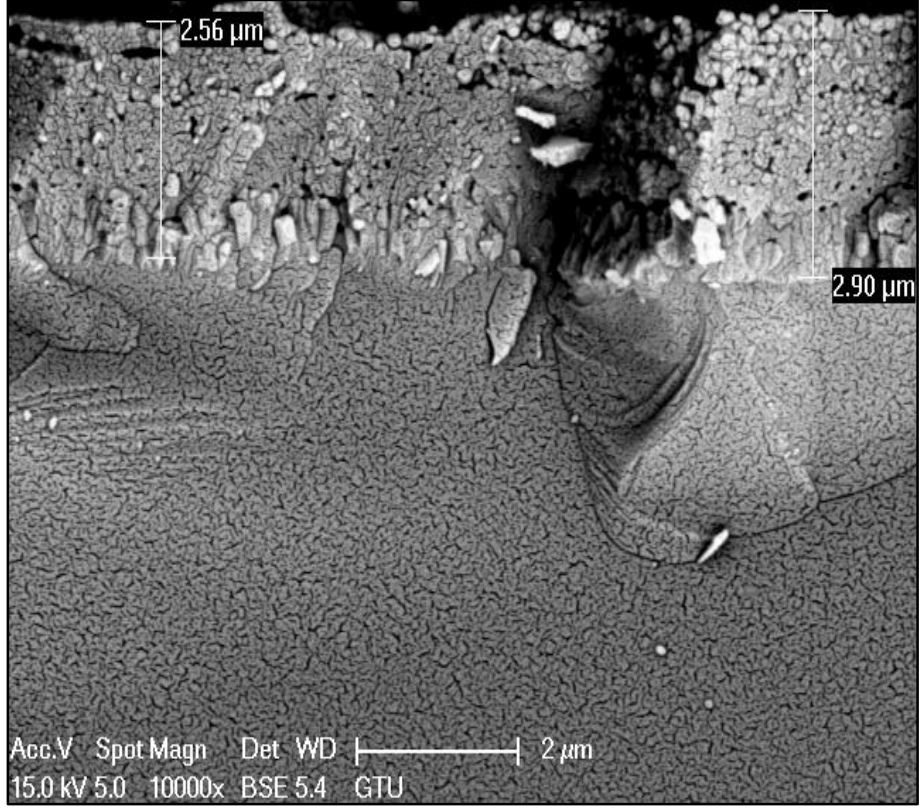
Şekil 5.21, Şekil 5.22 ve Şekil 5.23 incelendiğinde bu görüntülerin tümsek ve pürüzlü bölgelerden alındıkları anlaşılmaktadır. Yüksek büyütme resimlerinde görüldüğü gibi tümsek bölgelerin arasında da HA fazına ait tanelerin olduğu görülmektedir. Şekil 5.20 ve Şekil 5.24’teki görüntülerde görülen farklı görüntülerin altın kaplamadan kaynaklandığı düşünülmektedir.



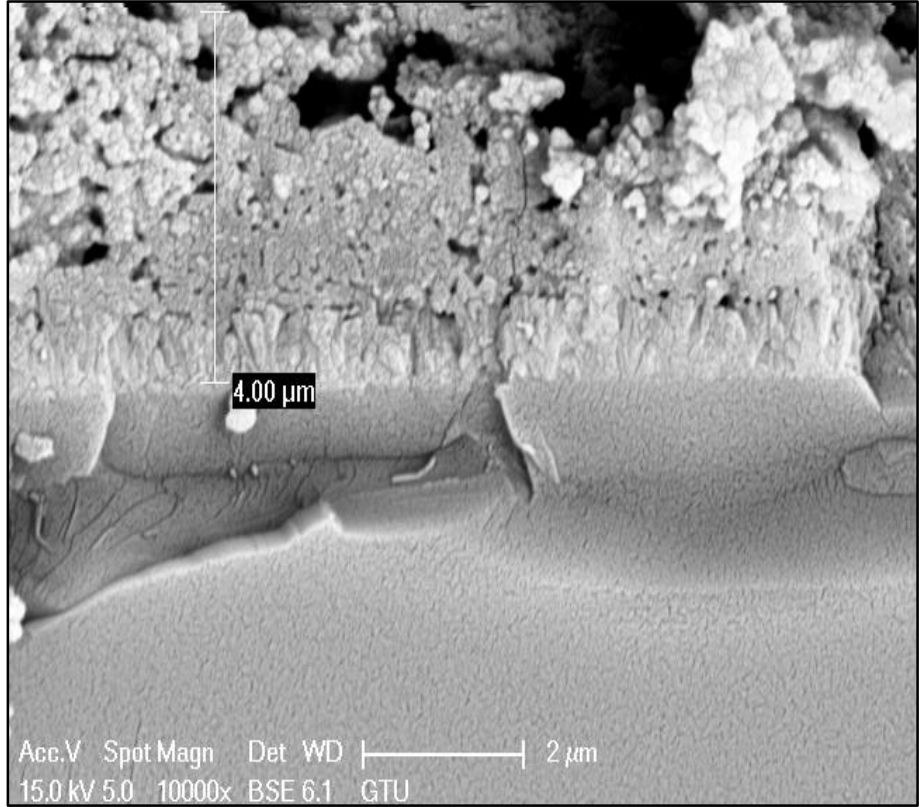
Şekil 5.23: Yüksek büyütmede 7. numune ince film görüntüsü.



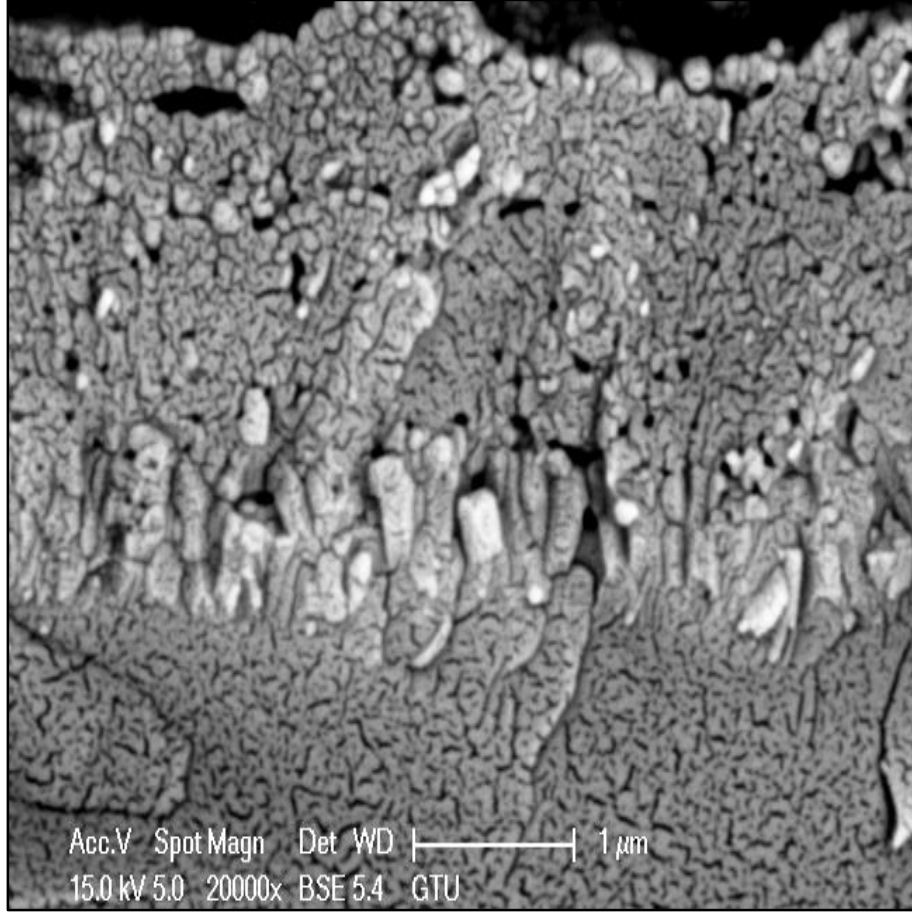
Şekil 5.24: Yüksek büyütmede 8. numune ince film görüntüsü.



Şekil 5.25: Orta büyütmeye 1. numune ince filmin kesit görünümü.



Şekil 5.26: Orta büyütmeye 8. numune ince film kesit görüntüsü.

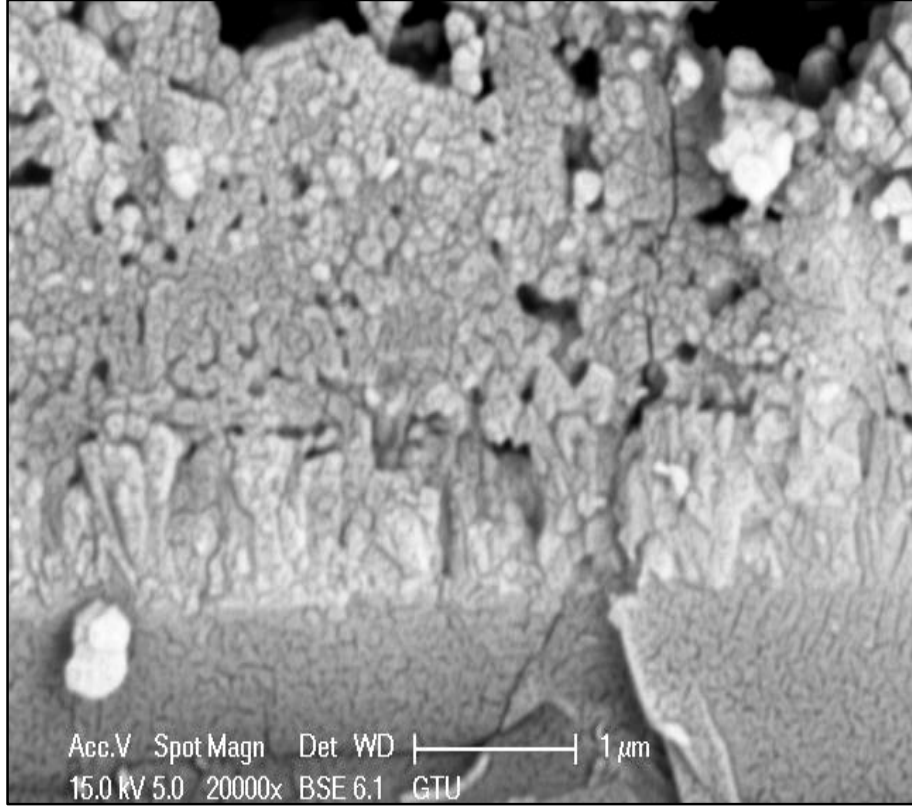


Şekil 5.27: Yüksek büyütmede 1. numune ince film kesit görüntüsü.

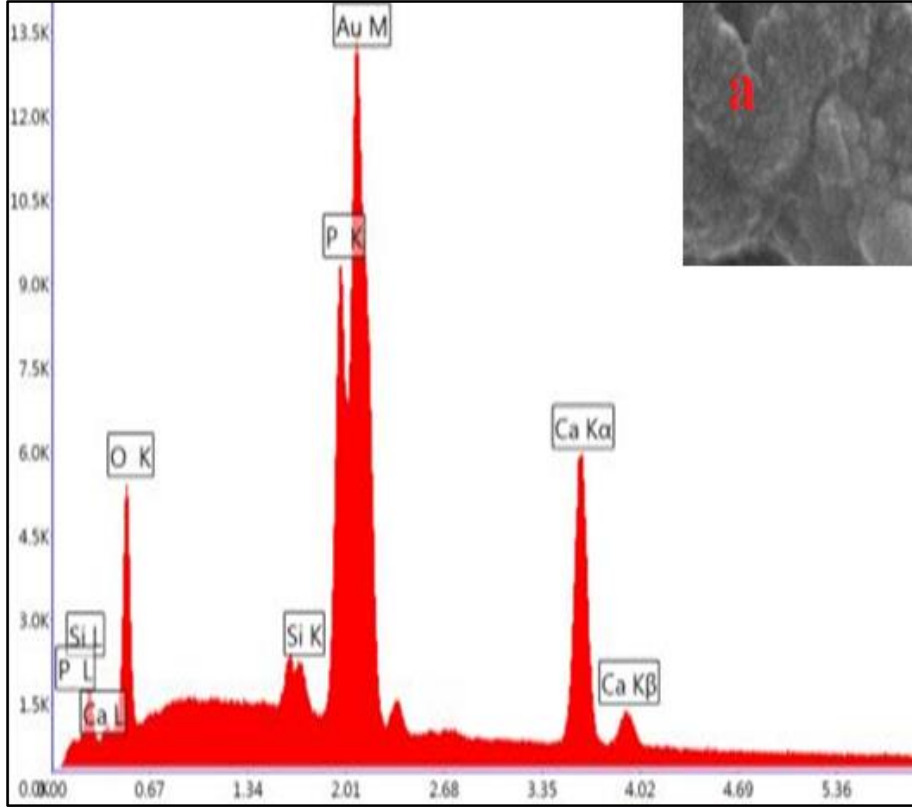
Şekil 5.25' den Şekil 5.28' e kadar olan resimler BSE dedektörü kullanılarak alınan HA ince filmlerin kesit görüntüleridir.

İnce filmlerin kesit görüntüleri incelendiğinde ince film kalınlıklarının 2,5 ile 4 μm arasında değiştiği görülmektedir. Film kalınlıklarının bu şekilde farklı olması üretilen ince filmlerin pürüzlü ve tümsek olduklarından kaynaklanmaktadır. Bu farklılıkların küçük, orta ve yüksek büyütme SEM ince film yüzey görüntülerinde daha önce açıklandığı gibi farklı fazlardan kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Yine 1. numune için alınan yüzey görüntülerinde tümsek ve pürüzlü bölgelerin az olması bu filmlerde faz çeşitliliğinin az olduğu anlamına gelir. Bu farklı fazların varlığı ve miktarlarının nasıl değiştikleri alınan XRD sonuçlarıyla kıyaslandığında anlamlı oldukları anlaşılmaktadır.

Altlıkların kesit görüntülerindeki farklılıklar; numuneleri iletken hale getirmek için kaplanan altından kaynaklanmaktadır. Şekiller incelendiğinde ince filmlerde önemli derecede mikro ve nano gözeneklerin olduğu görülmektedir.



Şekil 5.28: Yüksek büyütmede 8. numune ince film kesit görüntüsü.



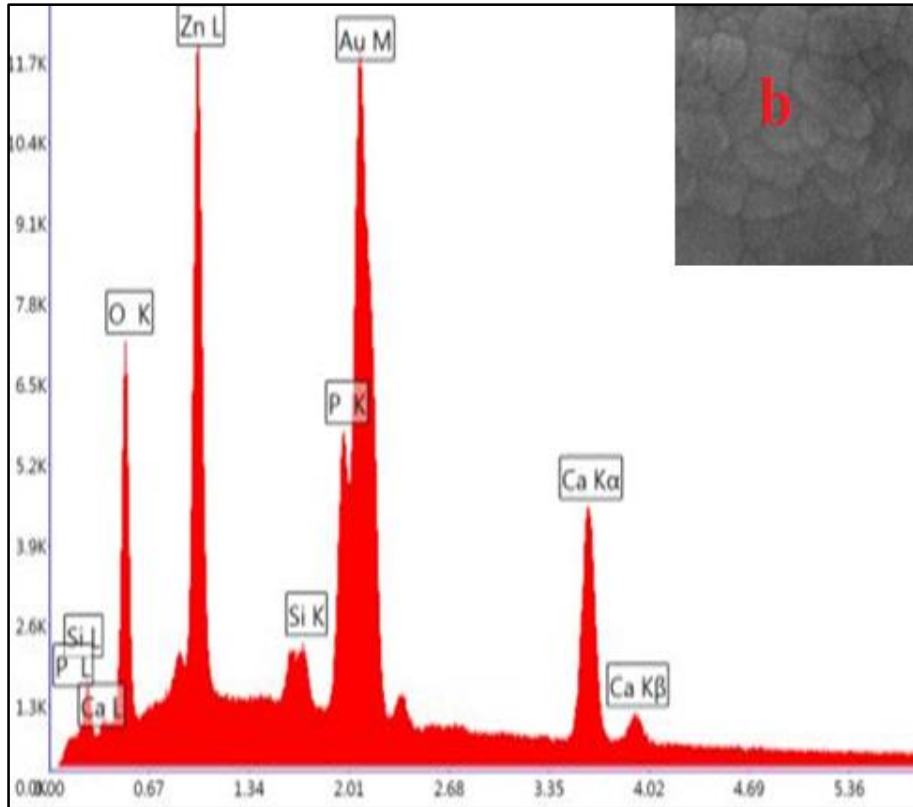
Şekil 5.29: 5. numune a noktasındaki EDS noktasal analizi.

Tablo 5.1: 5. Numune EDS noktasal analiz değerleri.

| Elemen | % Ağırlık | % Atomsal | Net Şiddet |
|--------|-----------|-----------|------------|
| O K | 13.82 | 41.37 | 1348.05 |
| ZnL | 20.09 | 14.72 | 1982.12 |
| SiK | 1.08 | 1.84 | 255.38 |
| P K | 6.66 | 10.3 | 1248.71 |
| AuM | 39.89 | 9.7 | 2985.34 |
| CaK | 18.46 | 22.06 | 1434.85 |

Şekil 5.29' dan Şekil 5.31' e kadar olan görüntüler farklı morfolojideki noktalardan alınmış EDS analiz sonuçlarıdır.

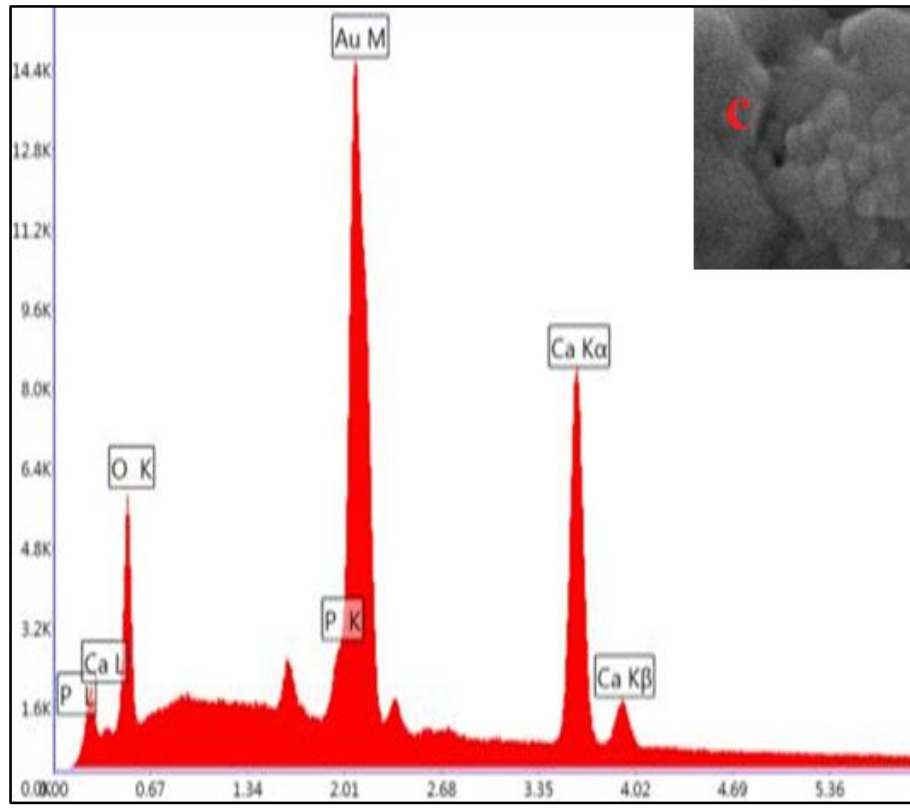
Şekil 5.29' daki a noktası küçük büyütmelede film yüzeylerindeki pürüzsüz bölgeye aittir. Bu şekilde görüldüğü gibi seçilen noktadaki taneler, çevresinde bulunan tanelerden oldukça küçük olduğundan bu tane seçilip EDS analizi yapılmıştır. Elde edilen EDS analiz sonuçları Tablo 5.1' de gösterilmiştir. Tabloda Zn ve O miktarı yüksek olduğundan bu tanelerin ZnO fazına ait olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5.30: 5. numune b noktasındaki EDS noktasal analizi.

Tablo 5.2: 5. Numune EDS noktasal analiz değerleri.

| Element | % Ağırlık | % Atomsal | %Net Şiddet |
|---------|-----------|-----------|-------------|
| O K | 12.83 | 37.48 | 995.27 |
| SiK | 0.73 | 1.21 | 173.29 |
| P K | 12.13 | 18.31 | 2229.79 |
| AuM | 47 | 11.15 | 3358.28 |
| CaK | 27.31 | 31.84 | 1962.76 |



Şekil 5.31: 7. numune c noktasındaki EDS noktasal analizi.

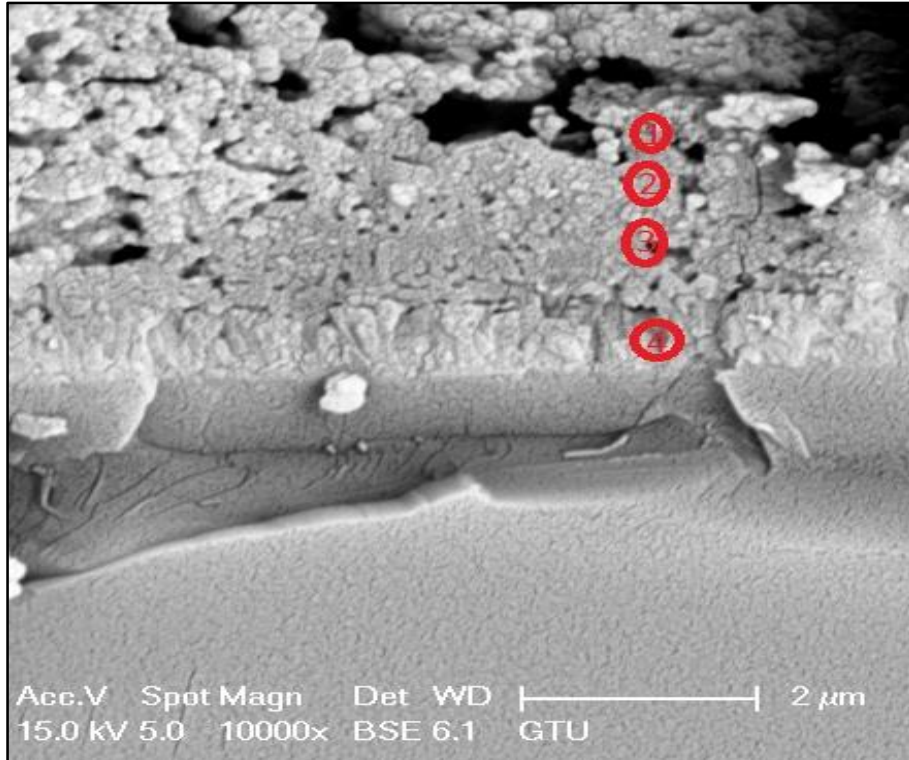
Tablo 5.3: 7. numune c noktasındaki EDS noktasal analiz değerleri.

| Element | % Ağırlık | % Atomsal | Net Şiddet |
|---------|-----------|-----------|------------|
| O K | 14.72 | 43.48 | 1173.76 |
| P K | 1.60 | 2.44 | 325.92 |
| AuM | 47.47 | 11.39 | 3819.26 |
| CaK | 36.21 | 42.69 | 2912.95 |

Şekil 5.30' daki b noktası küçük büyütmelelerde film yüzeylerindeki pürüzsüz bölgeye aittir. Bu şekilde görüldüğü gibi seçilen noktadaki taneler, çevresinde bulunan tanelerden daha büyük ve homojen olduğundan bu tane seçilip EDS analizi yapılmıştır. Elde edilen EDS analiz sonuçları Tablo 5.2' de gösterilmiştir. Tabloda Ca ve P oranları HA fazının Ca/P oranına yakın olduğundan bu tanelerin HA fazına ait olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 5.31' deki c noktası incelendiğinde buradaki tanelerin çevresindeki tanelere göre oldukça büyük olduğu ve farklı bir morfolojiye sahip olduğu görüldüğünden bu bölge seçilip noktasal EDS analizi yapılmıştır. Bu bölgeden alınan EDS sonuçları Tablo 5.3' te verilmiştir. Bu tabloda oksijen ve kalsiyum miktarlarının oldukça yüksek olduğu ve fosfor miktarının çok düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre Şekil 5.31' de görülen tanenin kalsiyum oksit fazı olduğu düşünülmektedir.

Gerek EDS analizinin, elementlerin miktarını hesaplamadaki hata payının yüksekliği, gerek karakteristik x-ışınlarının 4-5 mikron gibi bir kalınlık ve çap içeren alandan çıkması elementlerin oranlarını stokiometrik orandan yüksek oranda saptırmıştır.



Şekil 5. 32: 8. Numune ince film kesitindeki noktasal analizi.

Tablo 5.1 ve Tablo 5.2’ deki silisyum oranlarının farklı olması, seçilen noktadaki film kalınlıklarının farklı olmasından kaynaklanabileceği gibi aradaki farkın az olması deneysel hata limitine yakındır ve kesin bir şey söylenemez.

Tablo 5.4: Şekil 5.32. 1 nolu bölgenin EDS noktasal analiz değerleri.

| Element | %Ağırlık | %Atomsa | Net Şiddet |
|---------|----------|---------|------------|
| O K | 30.05 | 55.14 | 729.8 |
| P K | 14.2 | 13.46 | 1206.34 |
| CaK | 22.44 | 16.43 | 1227.27 |
| ZnK | 33.31 | 14.96 | 236.54 |

Tablo 5.5: Şekil 5.32. 2 nolu bölgenin EDS noktasal analiz değerleri.

| Element | % Ağırlık | % Atomsal | Net Şiddet |
|---------|-----------|-----------|------------|
| O K | 27.61 | 49.03 | 515.42 |
| SiK | 8.09 | 8.18 | 812.84 |
| P K | 11.92 | 10.94 | 985.32 |
| CaK | 33.1 | 23.46 | 1736.19 |
| ZnK | 19.29 | 8.38 | 130.12 |

Tablo 5.6: Şekil 5.32. 3 nolu bölgenin EDS noktasal analiz değerleri.

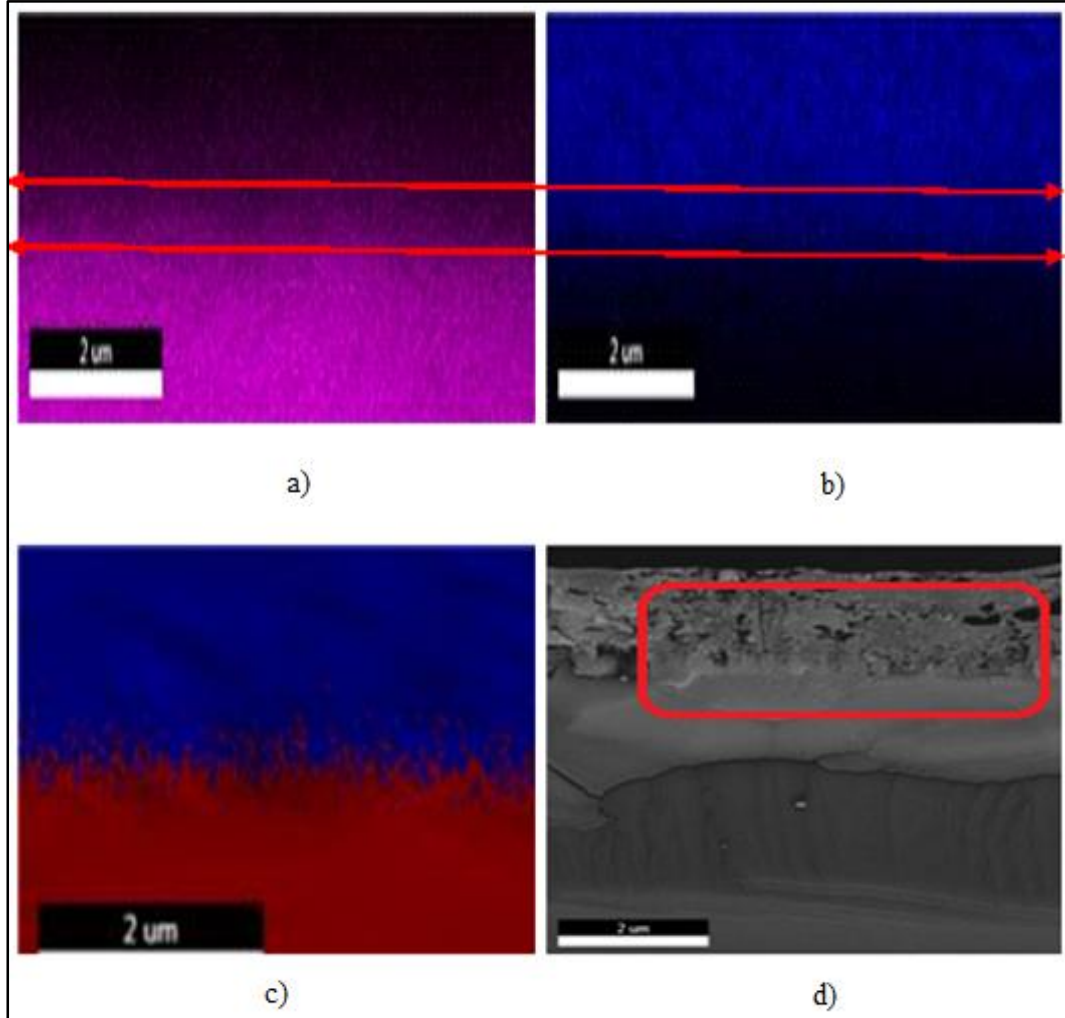
| Element | % Ağırlık | % Atomsal | Net Şiddet |
|---------|-----------|-----------|------------|
| O K | 25.01 | 41.11 | 405.26 |
| NaK | 2.1 | 2.4 | 118.92 |
| SiK | 27.43 | 25.68 | 3174.43 |
| P K | 5.1 | 4.33 | 407.21 |
| CaK | 40.36 | 26.48 | 2116.33 |

Tablo 5.7: Şekil 5.32. 4 nolu bölgenin EDS noktasal analiz değerleri.

| Element | % Ağırlık | % Atomsal | Net Şiddet |
|---------|-----------|-----------|------------|
| SiK | 86.22 | 89.93 | 9092.63 |
| CaK | 13.78 | 10.07 | 551.23 |

Şekil 5.32 kesit görüntüsünden anlaşıldığı gibi küçük büyütmedeki film yüzeylerinde görülen yüksek ve pürüzlü bölgelerde açıklandığı gibi CaO fazıdır. Bu tümsekler sayesinde film kalınlığı homojen değildir.

Şekil 5.32' de görüldüğü gibi kaplama ile altlıkların çok iyi kaynaştığı ve ayrıca kaplama temas yüzeyinden, film yüzeyine doğru bir yönelmenin olduğu görülmektedir. Bu şekilde film yüzeyinden altlığa kadar bir doğru boyunca seçilmiş farklı 4 noktadan elde edilen sonuçlar Tablo 5.4' ten Tablo 4.7' ye kadar olan tablolarda verilmiştir. Bu sonuçlara göre film yüzeyinden altlığa doğru gidildikçe Si elementinin miktarı artmaktadır. Bu durum film içinde oluşmuş Si içeren bir faz olabileceği gibi, altlığa yakın noktalarda elektron demetinin numune içinde saçılarak büyümüş ve altlıktan karakteristik x-ışını üretmiş olabileceği de mümkündür.

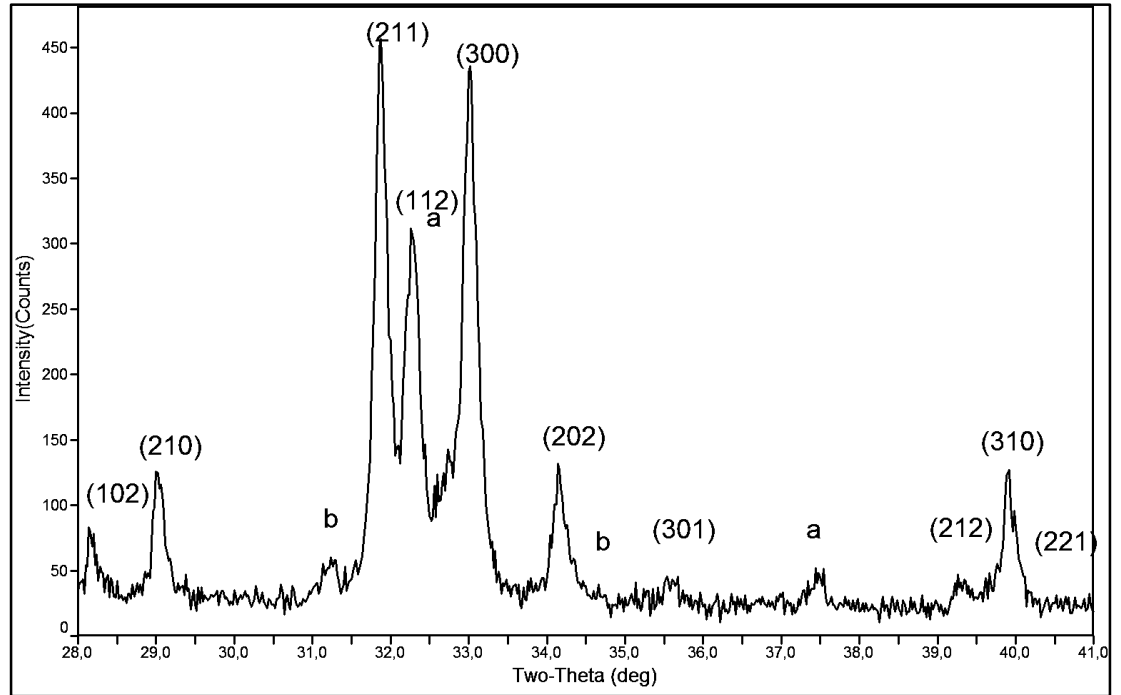


Şekil 5.33: 8. Numunenin kesit alanının EDS kimyasal analiz haritası, a) Pembe renkli alan silisyum elementi, b) Mavi renkli alan kalsiyum elementi ve c) Silisyum ve Kalsiyum elementleri birlikte verilmiştir, d) EDS kimyasal analiz haritasının tarandığı kısım.

Şekil 5.33' deki a, b ve c; d' deki film kesit alanının kimyasal haritası çıkarılarak oluşturulmuştur.

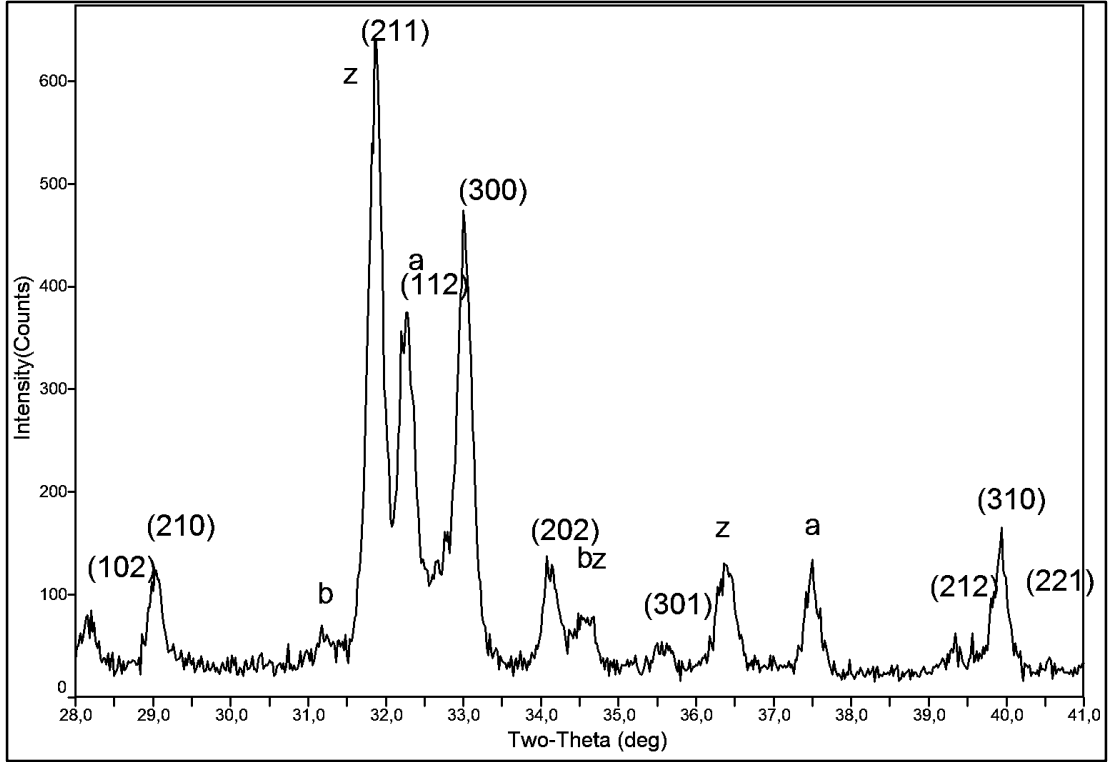
Şekil 5.32' de görüldüğü gibi kaplanan ince film, altlık ile çok iyi kaynaşmış ve altlığın hemen yüzeyinden ince film içine doğru tanelerin yönlendiği görülmektedir. Şekil 5.33' de EDS analiz sonuçlarına göre bu yönlenmiş tane bölgesinin Ca ve Si elementlerinden oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 5.33 a' da pembe renkli kısım Si elementini, hemen yandaki b' de ise mavi bölge Ca elementini göstermektedir. a ve b kıyaslandığında pembe ve mavi bölgelerin çakıştığı alanlar olduğu anlaşılmaktadır. Yine c' de ise Si ve Ca atomları birlikte verilmiştir ve Si atomları kırmızı renk ve Ca atomları mavi renk ile gösterilmiştir. Bu şekilden anlaşıldığı gibi Si atomları altlığa yakın bölgelerde Ca atomları arasına yayılarak bir faz oluşturdukları düşünülmektedir. XRD sonuçlarında böyle bir faz görünmediği için bu fazın amorf olduğu düşünülmektedir.

5.2. X-Işınları Kırınımı (XRD) Sonuçları

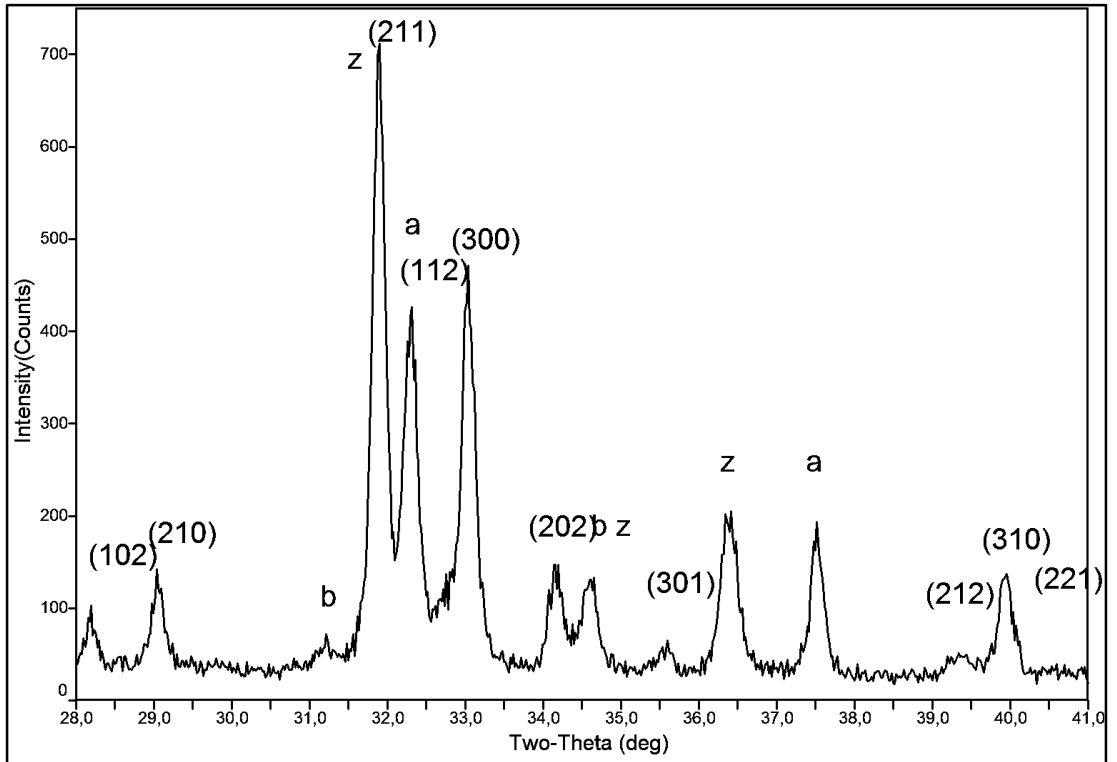


Şekil 5.34: 1. Numune ince film XRD sonucu. (İndisler HA hazını, a=CaO, b= β -TCP fazlarını göstermektedir).

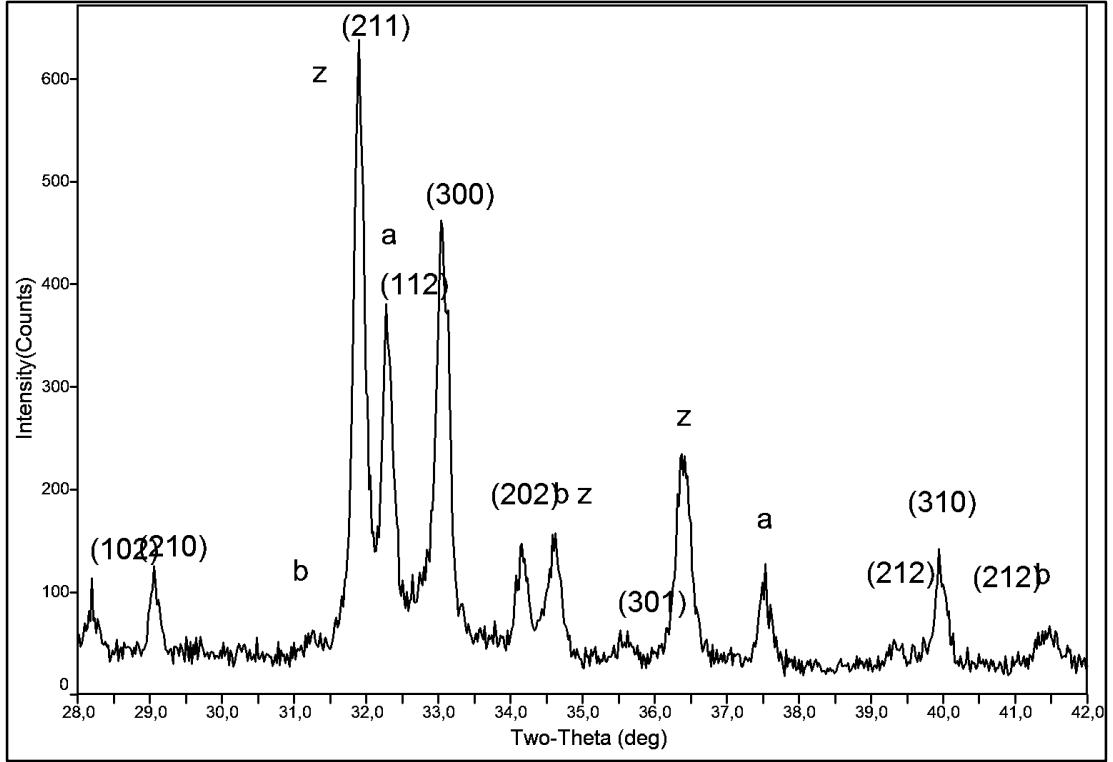
Şekil 5.34 katkısız HA ince film olan 1. Numuneye aittir. Burada görüldüğü gibi HA ve çok az miktarda CaO ve β -TCP fazlarının olduğu görülmektedir.



Şekil 5.15: 2. Numune ince film XRD sonucu. (İndisler HA fazını, a=CaO, b= β -TCP ve z=ZnO fazlarını göstermektedir).



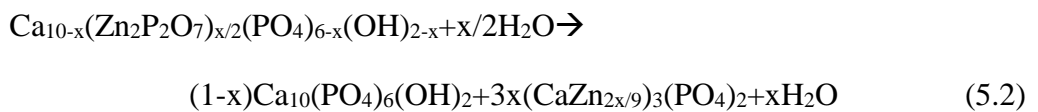
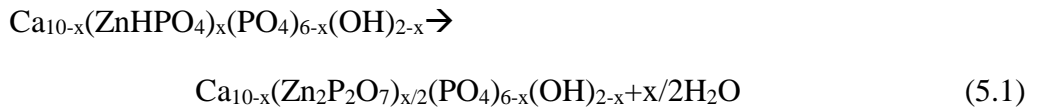
Şekil 5.36: 3. Numune HA ince film XRD sonucu (İndisler HA fazını, a=CaO, b= β -TCP ve z=ZnO fazlarını göstermektedir).

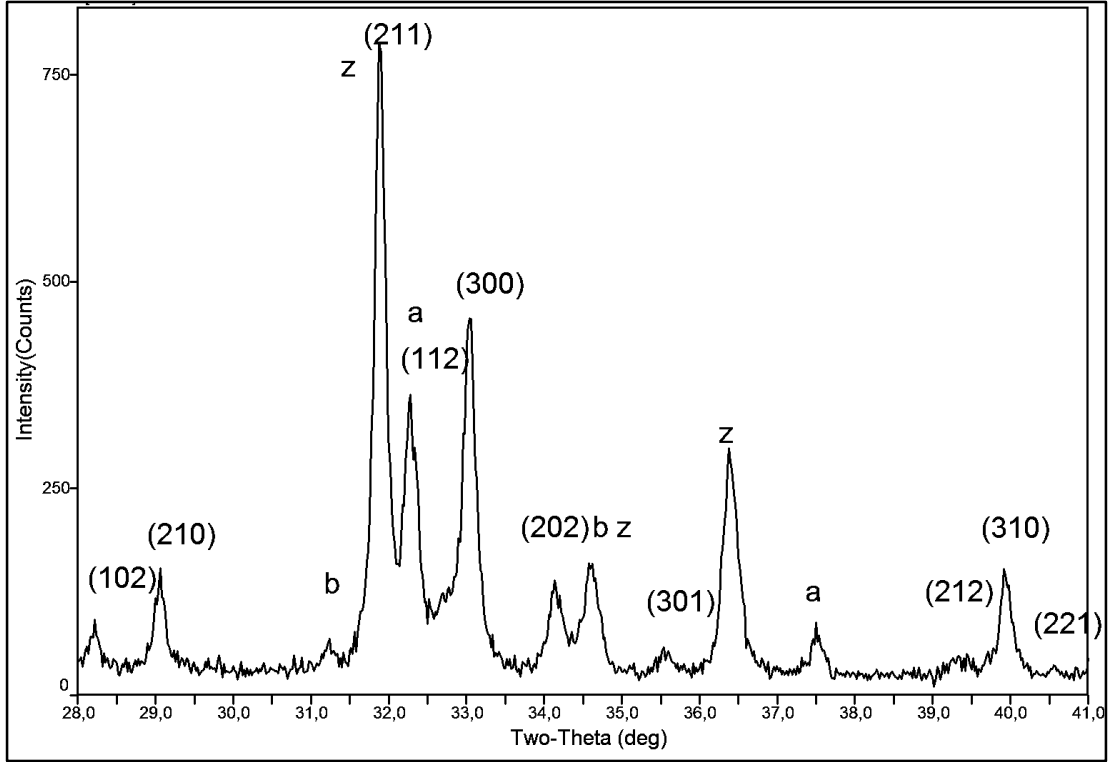


Şekil 5.37: 4. Numune ince film XRD sonucu. (İndisler HA fazını, a=CaO, b=β-TCP ve z=ZnO fazlarını göstermektedir).

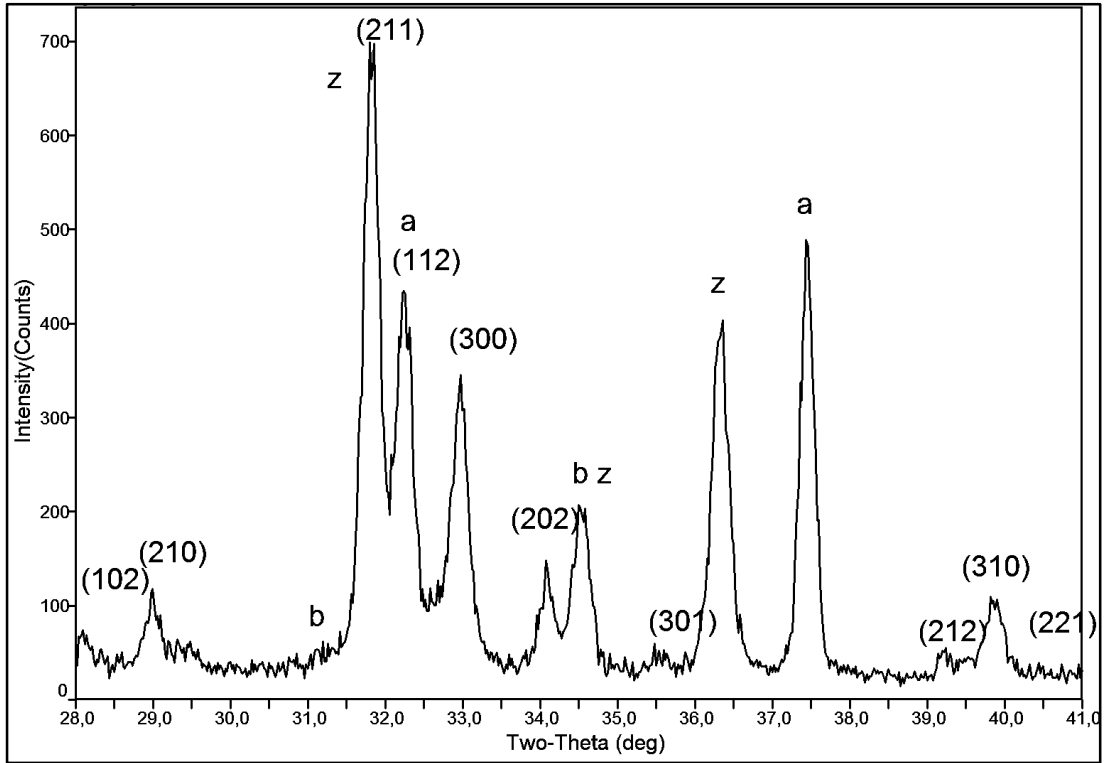
Şekil 5.35' den Şekil 5.41' e kadar olan grafikler sırasıyla Zn katkısı artırılmış ince filmlerin XRD sonuçlarıdır.

HA kristal yapısı içerisinde Zn' nin girebileceği 3 tane konum vardır. Bu konumlar CaI, CaII ve P' nin bulunduğu yerlerdir. CaI kendisine komşu olan 9 tane ve CaII ise 6 tane oksijen atomu ile bağ kurar. P ise PO₄' ün ortasında tetrahedral yapıda 4 tane oksijen atomuyla bağ kurar. Zn²⁺ ve P⁵⁺ in yüklerinin ve atom çaplarının çok farklı olması (sırasıyla, 0,74 ve 0,31 Å) Zn' nin P ile yer değiştirmesini imkansız kılmaktadır [63]. Buradan Zn; CaI ve CaII konumlarında yer alan atomu olarak yapıda yer alır, sonucu çıkarılabilir.

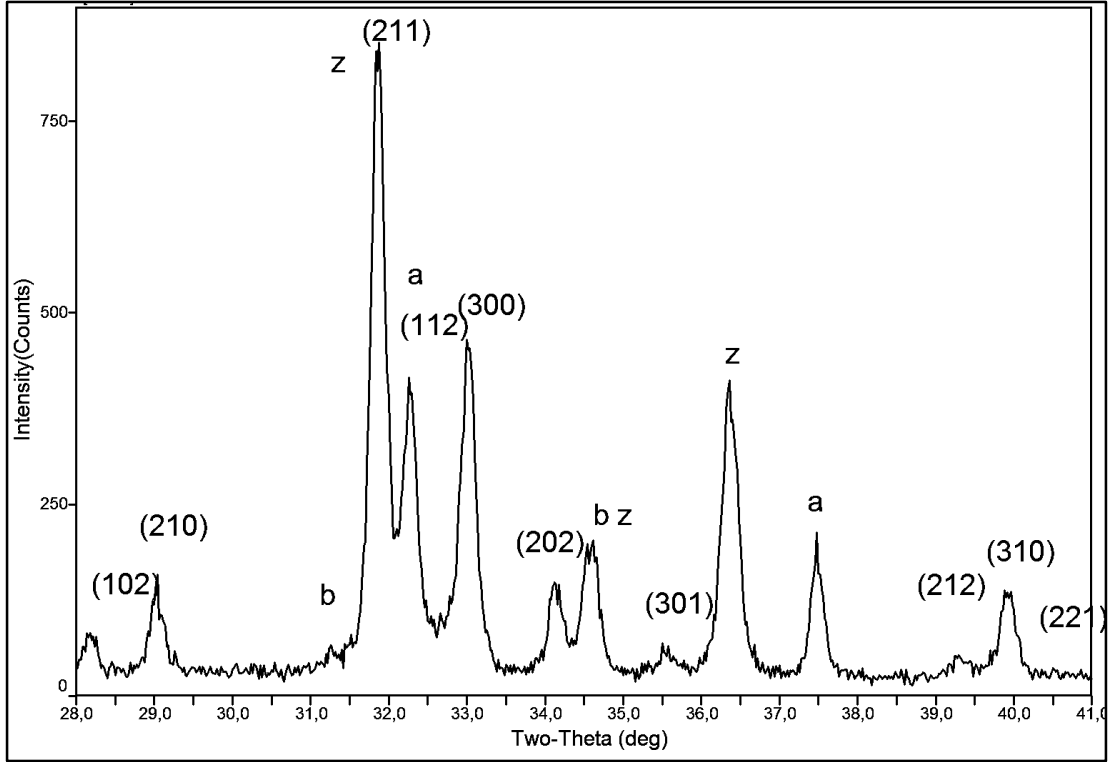




Şekil 5.38: 5. Numune ince film XRD sonuçları. (İndisler HA fazını, a=CaO, b=β-TCP ve z=ZnO fazlarını göstermektedir).



Şekil 5.39: 6. Numune ince film XRD sonuçları. (İndisler HA fazını, a=CaO, b=β-TCP ve z=ZnO fazlarını göstermektedir).



Şekil 5.40: 7. Numune ince film XRD sonuçları. (İndisler HA fazını, a=CaO, b= β -TCP ve z=ZnO fazlarını göstermektedir).

Eşitlik 5.1 ve 2' de çinkonun HA ve β -TCP yapısında nasıl oluştuğu gösterilmiştir. Bu eşitliğe göre HA için $(Ca + Zn)/P$ molar oranı 1,67 alınmıştır. Bu çalışmada XRD grafiklerinden pik çakışması yüzünden güvenilir faz miktarları analizi yapılamamıştır. Bu yüzden katılan Zn atomlarının HA kristal yapısına, hangi oranlarda yerleştiğini tespit etmemiz mümkün değildir.

Literatürde yapılmış çalışmalarda HA kristal fazının 1000 0C' de kısmen farklı fazlara dönüştüğü tespit edilmiştir [64].

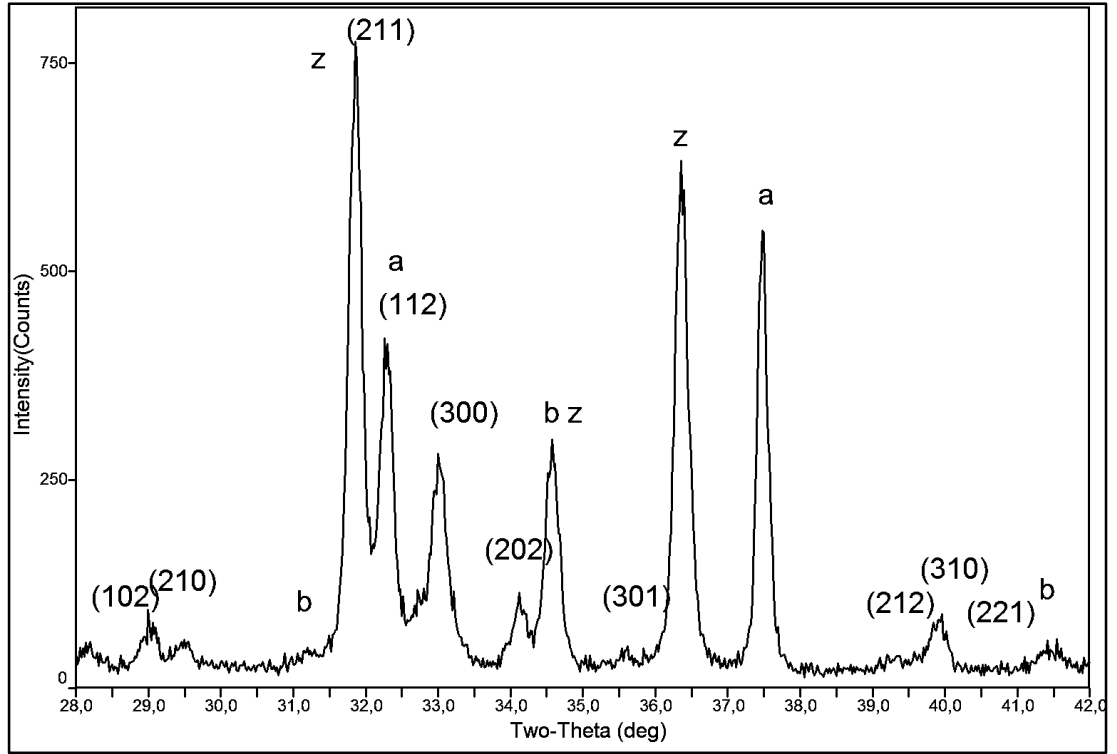
Tablo 5.8: HA fazının (300) düzlemine göre hesaplanmış kristal boyutlar.

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. |
|---------|---------|---------|-------|---------|---------|---------|---------|
| 39,4 nm | 37,6 nm | 37,6 nm | 44 nm | 33,9 nm | 32,4 nm | 43,8 nm | 30,5 nm |

Tablo 5.8' deki HA fazının kristal boyutu, ince filmlerin (300) düzlemine ait piklerinin, FWHM değerlerinden faydalanarak hesaplanmıştır. Bu şekiller incelendiğinde 4 ve 7 nolu numuneler hariç, diğer numunelere ait analiz sonuçlarına göre Zn katkısı arttıkça, HA fazının kristal boyutun azaldığı görülmüştür. Şekil 5.35'

ten Şekil 5.41' e kadar olan XRD sonuçlarına göre Zn katkısı arttıkça β -TCP fazının oranının azaldığı ve ayrıca HA piklerinde bir miktar kayma olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan artan Zn miktarıyla birlikte CaO ve ZnO faz oranlarının arttığı görülmektedir.

Şekil 5.34' teki XRD verilerinden yola çıkarak oluşan tanelerin yönelenip yönelmedikleri bilinmediğinden, β -TCP ve CaO fazlarının HA fazına oranını, tespit etmek çok güçtür.



Şekil 5.41: 8. Numune ince film XRD sonuçları. (İndisler HA fazını, a=CaO, b= β -TCP ve z=ZnO fazlarını göstermektedir).

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada; katkılı ve katkısız HA ince filmler silisyum altlık (100) üzerine sol-jel yöntemi kullanılarak daldırılmalı kaplama ile kaplanmış ve karakterizasyonu; X-ışınları kırınımı difraktometresi (XRD), Taramalı Elektron mikroskopu (SEM) ve Enerji Dispersive Spektrometresi (EDS) ile yapılmıştır. Katkılı ve katkısız HA ince filmler arasındaki farklar incelenmiştir.

1000 0C sıcaklıkta sinterlenen HA ince filmleri incelendiğinde, bu sıcaklıkta HA fazının ayrıştığı gözlemlenmiştir. SEM, EDS ve XRD sonuçları kıyaslandığında; ince filmlerin yapısında HA, β -TCP, CaO ve ZnO fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir.

Artan çinko miktarı HA fazının oluşumunu engellemekte ve HA kristal yapısında bölgesel gerilmelere neden olmaktadır.

Ayrıca üretilen ince filmlerin altlık ile etkileşimleri incelendiğinde altlıktan ince film ara yüzeyine Si atomlarının Ca atomları arasına yayıldığı yapılan EDS analizlerinden tespit edilmiştir. Yine alınan SEM görüntülerinden altlık ile ince filmin çok sıkı, arada çatlak ve boşluk oluşmayacak şekilde kaynaştığı görülmektedir.

Bu aşamadan sonra; antimikrobiyal özelliği olan çinko katkılı HA ince filmlerin mikroplar üzerindeki etkileri yapay vücut sıvısında incelenmelidir. Ayrıca silisyum altlıkların, vücut sıvısı ile etkileşimleri incelenmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] Wintermantel E., Mayer J., Eckert K. L., Lüscher P., Mathey M., (1996), “Tissue Engineering Scaffolds Using Superstructures”, *Biomaterials*, 17, 83-91.
- [2] Lee H. B., Khang G., Lee J. H., (2000), "Polymeric Biomaterials, The Biomedical Engineering Handbook,: 2nd Edition, CRC Press LLC.
- [3] Pasinli A., (2004), “Hidroksiapatit Biyoseramiklerin Biyomedikal Uygulamaları”, Doktora Tezi, Celal Bayar Üniversitesi.
- [4] Gümüşderelioğlu M., Aslankaraoğlu E., Gürhan S.I., (2001), “Rabies Virüs Production in Nonwoven Polyester Fabric (NWPF) Packed-bed Reactors”, *Biotechnology and Applied Biochemistry.*, 33, 167-172.
- [5] Tirrell M., Kokkoli E., (2001), “The Role of Surface Science in Bioengineering Materials”, *Surface Science*, 500, 61–83.
- [6] Buehler W. J., Gilfrich J. V., Wiley R. C., (1963), “Effect of Low Temperature Phase Changes on the Mech. Properties of Alloys Near Composition Ti-Ni”, *Journal of Applied Physics*, 34, 1475-1477.
- [7] Duering T. W., Welton K. N., Stockel D., Wayman C. M., (1990), “Engineering Aspects of Shape Memory Alloys”, *Materials and Manufacturing Processes*, 8, 4-5, 499.
- [8] Branemark P. I., (1983), “Osseointegration and Its Experimental Background”, *Journal of Prosthetic Dentistry*, 50, 399-410.
- [9] Williams D. F., (1991), “Materials for Surgical Implants”, *Metals and Materials International.*, 1, 24-29.
- [10] Hamadouche M., Sedel L., (2000), “Ceramics in Orthopaedics”, *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 82-B, 1095-1096.
- [11] Dorozhkin S. V., (2010), “Bioceramics of Calcium Orthophosphates”, *Biomaterials*, 31, 1465–1485.
- [12] Dorozhkin S. V., (2009), “Calcium Orthophosphate-based Biocomposites and Hybrid Biomaterials”, *J. Mater. Sci.*, 44, 2343–2387.
- [13] Dorozhkin S. V., (2008), “Calcium Orthophosphate Cements for Biomedical Application”, *Journal of Materials Science*, 43, 3028–3057.
- [14] Dorozhkin S. V., (2007), “Calcium Orthophosphates”, *Journal of Materials Science*, 42, 1061–1095.

- [15] Dorozhkin S. V., (2002), "A Review on the Dissolution Models of Calcium Apatites", *Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2, 45-61.
- [16] Shobert E., (1964), "I. II. Carbon and Graphite", Academic Press, 3, 296-298.
- [17] Gristina A. G., (1987), "Biomaterials Centered Infection. Microbial Adhesion versus Tissue Integration", *Science*, 237, 1588-95.
- [18] Gristina A. G., Hobgood C. D., Barth E., Pulverer G., Quie P.G., Peters G. (1987), "in Pathogenesis and Clinical Significance of Coagulase-negative Staphylococci", *Science*, 7, 143-57.
- [19] Christensen G. D., Simpson W. A., (1985), "Beachey EH. in Bacterial Adhesion: Mechanisms and Physiological Significance", *Science*, 4, 279-305.
- [20] Gristina A. G., Costerton J. W., (1984), "Bacterial Adherence and the Glycocalyx and Their Role in Musculoskeletal Infection", *Orthopedic Clinics of North America*, 15, 517-535.
- [21] Gristina A. G., Costerton J. W., Leake E., Kolkin J., Jon M. J., Wright M. J., (1981), "Bacteria and Their Relationship to Biomaterials", *Orthopaedic Transactions*, 5, 332.
- [22] Baier R. E., Meyer A. E., Natiella J. R., Natiella R. R., Carter J. M., (1984), "Surface Properties Determine Bioadhesive Outcomes: Methods and Results", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 18, 337-355.
- [23] Dankert J., Hogt A. H., Feijen J., (1986), "Biomedical Polymers: Bacterial Adhesion, Colonization, and Infection", *CRC Critical Reviews in Biocompatibility*, 2, 219-301.
- [24] Albetsson T., Arnebrandt T., Larsson K., Nylander T., Sennerby L., (1985), "In transactions of the 5th European Conference on Biomaterials", Williams DF, Ed. Elsevier, 151- 152, Amsterdam, Holland, 10-13 April.
- [25] Classen H. G., Gröber U., Löw D., Schmidt J., Stracke H., (2011), "Zinc Deficiency: Symptoms, Causes, Diagnosis and Therapy", *Medizinische Monatsschrift für Pharmazeuten*, 34, 87-95.
- [26] Sandstead H. H., (1994), "Understanding Zinc: Recent Observations and Interpretations", *Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, 124, 322-327.
- [27] McCarthy T. J., Zeelie J. J., Krause D. J., (1992), "The Antimicrobial Action of Zinc Ion/ Antioxidant Combinations", *Clinical Pharmacology & Therapeutics*, 2, 17-25.
- [28] Solomons N. W., (1998), "Mild Human Zinc Deficiency Produces an Imbalance Between Cell-mediated and Humoral Immunity", *Nutrition Reviews*, 56, 27-28.

- [29] Heyneman C. A., (1996), "Zinc Deficiency and Taste Disorders", *Annals of Pharmacotherapy*, 30, 186-187.
- [30] Prasad A. S., Beck F. W., Grabowski S. M., Kaplan J., Mathog R. H., (1997), "Zinc Deficiency: Changes in Cytokine Production and T-cell Subpopulations in Patients with Head and Neck Cancer and in Noncancer Subjects", *Proceedings of the Association of American Physicians*, 109, 68-77.
- [31] Simmer K., Thompson R. P., (1985), "Zinc in the Fetus and Newborn", *Acta Paediatrica Scandinavica. Supplement*, 319, 158-163.
- [32] Fabris N., Mocchegiani E., (1995), "Zinc, Human Diseases And Aging", *Aging*, 7, 77-93.
- [33] Maret W., Sandstead H. H., (2006), "Zinc Requirements and the Risks and Benefits of Zinc Supplementation", *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 20, 3-18.
- [34] Institute of Medicine, Food and Nutrition Board, (2004), "Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc", Washington, DC., 1th Edition, National Academy Press.
- [35] Rink L., Gabriel P., (2000), "Zinc and the Immune System", *Proceeding of Nutrition Society*, 59, 541.
- [36] Hoepfner T. P., Case E. D., (2000), "Physical Characteristics of Sintered Hydroxyapatite. Bioceramics: Materials and Applications III", *Ceramic Transactions*, 110, 53-54.
- [37] Bakan F., (2011), "Biyomedikal Uygulamalar İçin Nano Boyutlu Hidroksiapatit Üretimi ve Karakterizasyonu", *Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi*.
- [38] Yetkin, H., (2001), "Ortopedi ve Travmatolojide Biomateriyaller", 8th Biomedical Science and Technology Symposium, 35-42, METU/Ankara/TURKEY, 13-17 September.
- [39] Hayek E., Newesly H., (1963), "Pentacalciummonohydroxyorthoph", *Inorganic Synthesis*, 7, 63.
- [40] Tas A. C., (2000), "Synthesis of Biomimetic Ca-Hydroxyapatite Powders at 37°C in Synthetic Body Fluids", *Biomaterials*, 21, 1429-1438.
- [41] Brown W. P., Constantz B., (1994), "Hydroxyapatite and Related Materials", 1th Edition, CRC Press.
- [42] Tas A. C., (1998), "In situ Coating of Calcium Hydroxyapatite on Titanium or Stainless Steel Surfaces at 37 °C in Synthetic Body Fluids", 4. Seramik Kongresi, Tebliğler Kitabı, 2661-2667, Eskişehir/Türkiye, 22-25 Eylül 1998.

- [43] Oktar F. N., Goller G., Heybeli N., Varol R., (2002), "İnsan Dişi Kullanılarak Gözenekli Biyoseramik Üretimi", *Deneysel Araştırma*, 13, 2, 99-104.
- [44] Klein C. L., (1996), "Handbook of Nanophase Materials", 1-8, Marcel Dekker.
- [45] Regi M. V., Arcos D., (2008), "Biomimetic Nanoceramics in Clinical Use Materials to Applications", 1th Edition, RSC Publishing.
- [46] Kim S., Prashant N. K., (2004), "Sol-Gel Synthesis and Characterization of Nanostructured Hydroxyapatite Powder", *Materials Science and Engineering*, 111, 232-236.
- [47] Feng W., Li M. S., Lu Y. P., Qi, Y. X., (2005), "A Simple Sol-Gel Technique for Preparing Hydroxyapatite Nanopowders", *Materials Letters*, 59, 916-919.
- [48] Liu H. S., Chin T. S., Lai L. S., Chiu Y. S., Chung K. H., Chang C. S., Lui, M. T., (1997), "Hydroxyapatite Synthesized by a Simplified Hydrothermal Method", *Ceramics Internationals*, 23, 19-25.
- [49] Chen F., Wang Z. C., Lin C. J., (2002), "Preparation and Characterization of Nano-Sized Hydroxyapatite Particles and Hydroxyapatite/Chitosan Nano-Composite for Use in Biomedical Materials", *Materials Letters*, 57, 858-861.
- [50] Koumoulidis G. C., Katsoulidis A. P., Ladavos A. K., Pomonis P. J., Trapalis C. C., Sdoukos A. T., Vaimakis T. C., (2003), "Preparation of Hydroxyapatite via Microemulsion Route", *Journal of Colloid and Interface Science*, 259, 254-260.
- [51] Cao L. Y., Zhang C. B., Huang J. B., (2005), "Synthesis of Hydroxyapatite Nanoparticles in Ultrasonic Precipitation", *Ceramics International*, 31, 1041-1044.
- [52] Xiao F., Ye J., Wang Y., Rao P., (2005), "Deagglomeration of During the Precipitation Synthesis", *Journal of Materials Science*, 40, 5439 – 5442.
- [53] Han J. K., Song H. Y., Saito F., Lee B. T., (2006), "Synthesis of High Purity Nano-Sized Hydroxyapatite Powder by Microwave-Hydrothermal Method", *Materials Chemistry and Physics*, 99, 235-239.
- [54] Feng W., Li M. S., Lu Y. P., Qi Y. X., Liu Y. X., (2006), "Synthesis and Microstructure of Hydroxyapatite Nanofibers Synthesized at 37C", *Materials Chemistry and Physics*, 95, 145-149.
- [55] Sönmez A., (2014), "Zirkonyum Oksit Katkılı TiO₂/SiO₂ İnce Filminin Üretim ve Karakterizasyonu ", *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*.
- [56] Schroeder H., (1969), "Physics of Thin Films", 5th Edition, Academic Press.
- [57] Uluadaoğlu E., (2008), "Co, Mn, Nd Katkılı SiO₂ ve SiO₂ – TiO₂ İnce Filmlerin Elde Edilmesi ve Optik Özellikleri", *Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi*.

- [58] Albayrak, Ö., (2008), "Hydroxyapatite Coating on Ti and Ti6Al4V Substrates by Using Electrophoretic Deposition Method", Doktora Tezi, Boğaziçi Üniversitesi.
- [59] Sönmezoğlu, S., (2010), "Nano Tanecikli TiO₂ İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi.
- [60] Gan L., Pilliar R., (2004), "Calcium Phosphate Sol-gel-Derived Thin Films on Porous Surfaced Implants for Enhanced Osteoconductivity Part I: Synthesis and Characterization", *Biomaterials*, 25, 5303–5312.
- [61] Dedeoğlu, S., (2007), "Hydroxyapatite Coating on 316L Stainless Steel by Dip Coating Method", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [62] Krause B., (1997), "Thin Films on Glass", 1st Edition, Springer.
- [63] Shannon R. D., (1976), "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides And Chalcogenides", *Acta Crystallographica*, A32, 751–67.
- [64] Esfahani H., Salahi E., Tayebifard A., Rahimipour M. R., Keyanpour-Rad M., (2014), "Influence of Zinc Incorporation on Microstructure of Hydroxyapatite to Characterize the Effect of Ph and Calcination Temperatures", *Journal of Asian Ceramic Societies*, 84, 1–5.

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet Sezer 1980 yılında Hürriyet Köyü, Pazarcık/Kahramanmaraş' ta doğdu. 1999 yılında Gaziantep Lisesinden mezun olduktan sonra başladığı İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü 2006 yılında bitirdi. 2007 yılında Kürüm Holding' e ait Arnavutluk' un Elbasan ilindeki demir çelik fabrikasında bir yıl kadar işletme şefliği yaptıktan sonra askerlik sebebiyle oradan ayrılıp 2008 yılında askerliğini yapmıştır. Daha sonraları bir süreliğine ticaretle uğraştıktan sonra 2010-2012 yıllarında 18 ay Gaziantep' te Naksan Holding' e ait Naksan Plastik fabrikasında bölüm mühendisi, bölüm şefi ve müdür olarak çalıştı. 2012 yılında Kırıkkale Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Bölümünde 1 yıl Araştırma Görevlisi olarak çalışmıştı. 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2013 senesinden beri Gebze Teknik Üniversitesi İnce Film Laboratuvarında, Araştırma Görevlisi olarak Prof. Dr. Ahmet Yavuz Oral danışmanlığında çalışmalarına devam etmektedir.