

BOR KATKILI HİDROKSİAPATİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

MUSTAFA UĞURLU

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
HAZİRAN - 2015**

BOR KATKILI HİDROKSİAPATİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

MUSTAFA UĞURLU

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Önder ALBAYRAK**

**MERSİN
HAZİRAN - 2015**


Mustafa UĞURLU tarafından Yrd. Doç. Dr. Önder ALBAYRAK danışmanlığında hazırlanan “Bor Katkılı Hidroksiapatit Üretimi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Yusuf ZEREN

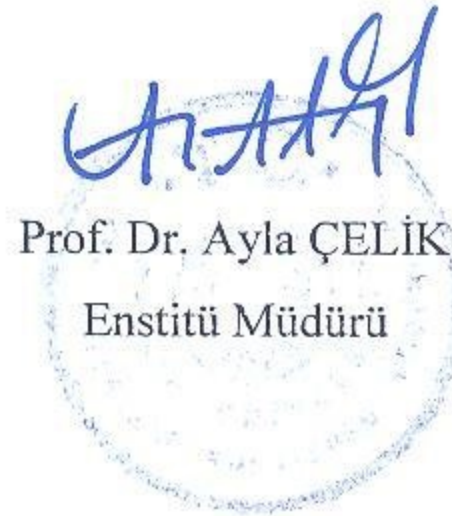
Doç. Dr. Nimet KARAGÜLLE

Yrd. Doç. Dr. Önder ALBAYRAK

İmza



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 14.10.2015 tarih ve 2015.23/862 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Ayla ÇELİK
Enstitü Müdürü

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

BOR KATKILI HİDROKSİAPATİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Mustafa UĞURLU

ÖZ

Bu tez kapsamında, bor katkıli hidroksiapatit (HA) üretimi amaçlanmış olup; sentezleme aşamasında kullanılan farklı bor oranlarının ve yaşlandırma sürelerinin, ayrıca sinterleme aşamasında kullanılan farklı sinterleme sıcaklıklarının, faz oluşumu, faz kararlılığı, faz oranı, sinterlenebilirlik, yoğunlaşma, mekanik özellikler (basma testi ve mikrosertlik) ve antibakteriyel aktivite üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen numuneler SEM, XRD, FTIR, ICP-MS ve rietveld analizlerine tabi tutulmuş olup antibakteriyel aktivite açısından incelenmiş, ayrıca numunelerin vikers mikrosertlik ve basma dayanımları belirlenmiştir. Tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda nano boyutta HA tozları sentezlenmiş olup; sinterleme sonrasında bor katkısının HA yapıya dahil olduğu belirlenmiştir. Sentezleme aşamasında kullanılan bor oranı ve yaşlandırma süresinin elde edilen parçacıkların boyutu ve morfolojisi üzerinde ve antibakteriyel aktivite üzerinde belirgin bir etkiye sahip olmadığı belirlenmiştir. Sentezleme aşamasında kullanılan bor oranının artması ile yoğunluk, sertlik ve basma dayanımı değerlerinin azaldığı, sinterleme sıcaklığının artması ile yoğunluk, sertlik ve basma dayanımı değerlerinin arttığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bor katkıli hidroksiapatit, Mekanik özellikler, Basma testi, Mikrosertlik, Sinterleme.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Önder ALBAYRAK, Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BORON-DOPED HYDROXYAPATITE

Mustafa UĞURLU

ABSTRACT

In the scope of this thesis, production of boron doped hydroxyapatite (HA) was aimed; and the effects of the boron contents and aging time used in the synthesis stage and also the effects of sintering temperatures on phase formation, phase stability, rate of phases, sinterability, densification, mechanical properties (compressive strength and microhardness) and antibacterial activity were investigated. SEM, XRD, FTIR, ICP-MS and rietveld analysis were used to characterize the obtained samples, also Vickers microhardness and compression tests were performed and antibacterial activities of the samples were determined. The experimental results verified that after sintering stage boron doped hydroxyapatite nano powders were obtained and it was determined that boron doping to HA has no apparent effect on the antibacterial activity. In addition, it was determined that boron content and the aging time used in the synthesis stage have no apparent effect on the size and morphology of the synthesis particles. As the boron content used in the precipitation stage increases, density, microhardness and compressive strength deteriorate. As the sintering temperature increases, density, microhardness and compressive strength increases.

Keywords: Boron doped hydroxyapatite, Mechanical properties, Compression test, Microhardness, Sintering.

Advisor: Asst. Prof. Dr. Önder ALBAYRAK, Mersin University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmam boyunca bilgi birikimi ve tecrübeleriyle bana her konuda yardımcı olan, yol gösteren ve karşılaştığım sorunlarda desteğini esirgemeyen tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Önder ALBAYRAK'a sonsuz teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan ve sürekli fikir alışverişinde bulunduğum Arş. Gör. Çınar ÇAĞAN'a; tez dönemi boyunca bana destek olan çalışma arkadaşım Arş. Gör. Burhan BAYHAN'a ve manevi desteğini ve yardımını benden esirgemeyen Arş. Gör. Yasin ÖZAY'a ve Arş. Gör. Görkem ŞİMŞEK'e, teşekkürü borç bilirim.

Boğaziçi Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünde basma testi ile ilgili çalışmalarımızı gerçekleştirmemize yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen Öğretim Üyesi Prof. Dr. Sabri ALTINTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezinde (MEİTAM) tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen, Dr. M. Serkan YALÇIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan ve her türlü konuda bana destek olan; başta annem Güler UĞURLU olmak üzere tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından "213M621" proje numarası altında desteklenmiştir. Tezin gerçekleştirilmesine sağladığı maddi destek için TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. BİYOMALZEMELER.....	3
2.2. HİDROKSİAPATİT.....	4
3. MATERYAL VE YÖNTEM	13
3.1. ASİT-BAZ METODU KULLANILARAK HİDROKSİAPATİT ÜRETİMİ.....	13
3.2. ASİT-BAZ METODU KULLANILARAK BOR KATKILI HİDROKSİAPATİT ÜRETİMİ.....	15
3.3. ÜRETİLEN TOZLARIN PELLET HALİNE GETİRİLMESİ.....	16
3.4. NUMUNELERİN SİNTERLENMESİ.....	17
3.5. KARAKTERİZASYON.....	18
3.5.1. X-Işını Kırınımı (XRD) ve Rietveld Analizi.....	18
3.5.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR).....	19
3.5.3. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)...	19
3.5.4. İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS).....	19
3.5.5. Antibakteriyel Test.....	20
3.6. MEKANİK ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİ.....	20
3.6.1. Yoğunluk Hesabı.....	20
3.6.2. Mikrosertlik.....	21
3.6.3. Basma Dayanımı.....	21
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	22
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	46
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Biyomalzeme uygulamaları.....	3
Çizelge 2.2. HA'nın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri.....	5
Çizelge 3.1. Tez kapsamında kullanılan parametreler ile elde edilen numune bilgileri.....	18
Çizelge 4.1. Katkısız ve bor katkılı olarak sentezlenen numunelerin sinterleme öncesi ve sonrası kafes parametreleri.....	32
Çizelge 4.2. Farklı oranlarda bor katkısı içeren ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin rietveld analizi ile belirlenen kristal fazlar ve oranları.....	33
Çizelge 4.3. Farklı oranlarda bor katkısı içeren numunelerin 1000 °C'de sinterleme sonrası ICP-MS analizi sonucuna göre yapıda yer alan Ca, P ve B ile ilgili değerler.....	33
Çizelge 4.4. Sentezleme aşamasında % 2.0 bor katkısı içeren farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin EDX analizi sonucuna göre yapıda yer alan Ca, P ve B ile ilgili değerler.....	34
Çizelge 4.5. 1100 °C'de sinterlenmiş numunelerine yapılan E. coli ekimi sonrası bakteri sayımı.....	38
Çizelge 4.6. 1100 °C'de sinterlenmiş numunelerine yapılan S. Aureus ekimi sonrası bakteri sayımı.....	38
Çizelge 4.7. 1100 °C'de sinterlenmiş numunelerin E. coli bakterilerine karşı antibakteriyel aktiviteleri.....	39
Çizelge 4.8. 1100 °C'de sinterlenmiş numunelerin S. Aureus bakterilerine karşı antibakteriyel aktiviteleri.....	40

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Hidroksiapatitin c eksenine doğrultusunda ideal kristalle yapıları.....	4
Şekil 2.2. Katı hal yöntemi ile HA'ye H ₃ BO ₃ eklenerek sentezlenen farklı oranlarda bor içeren numunelerin XRD spektrumları.....	7
Şekil 2.3. Katı hal yöntemi ile HA'ye H ₃ BO ₃ eklenerek sentezlenen numunenin FTIR spektrumları.....	8
Şekil 2.4. Kolemanit ve diamonyum hidrojen fosfat'ın katı-hal reaksiyonu ile 700, 1000, 1200 °C'de sentezlenen numunelerin XRD spektrumları	8
Şekil 2.5. Katı hal yöntemi kullanılarak sentezlenen HA ve borhidroksiapatit numunelerin FTIR spektrumları.....	9
Şekil 2.6. Katı hal yöntemi ile HA ve B ₂ O ₃ tozlarının karıştırılması sonucu elde edilen katkılı HA numunelerde B ₂ O ₃ katkı oranına göre; a) eğme dayanımının ve kırılma tokluğunun değişimi; b) HA bozunma oranının değişimi.....	10
Şekil 2.7. HA nanoçubukların ve katı hal yöntemi ile elde edilen HA-BNNT numunelerin sinterleme sonrası XRD spektrumları.....	11
Şekil 2.8. HA nanoçubukların ve katı hal yöntemi ile elde edilen HA-BNNT numunelerin sinterleme sonrası kırılma yüzeyi SEM görüntüleri: a) saf HA; b) ağırlıkça %4 oranında bor nitrat içeren HA-BNNT.....	11
Şekil 2.9. HA nanoçubukların ve katı hal yöntemi ile elde edilen HA-BNNT numunelerin sinterleme sonrası; a) Nanosertlik ile elde edilen kuvvet yer değiştirme grafiği; b) Elastik modül değerleri.....	12
Şekil 3.1. Katkısız HA ve bor katkılı HA sentezleme aşamasında kullanılan düzeneğin fotoğrafı.....	14
Şekil 3.2. Tez kapsamında üretimi yapılan katkısız HA ve bor katkılı HA tozlarının sentezlenme aşamasını gösteren akış şeması.....	15
Şekil 3.3. Üretilen tozları pellet haline getirmek amacıyla kullanılan kalıp....	16
Şekil 3.4. Üretilen tozları pellet haline getirmek amacıyla kullanılan tek eksenli pres.....	16
Şekil 3.5. Katkısız HA ve bor katkılı HA pelletlerin sinterlenme aşamasında kullanılan fırını.....	17
Şekil 3.6. Basma dayanımının belirlenmesi aşamasında kullanılan universal test cihazı.....	21
Şekil 4.1. Katkısız ve bor katkılı olarak sentezlenen HA numunelerin SEM görüntüleri: (a) Katkısız HA; (b) ağı. % 0.5 B katkılı HA; (c) ağı. % 1.0 B katkılı HA; (d) ağı. %2.0 B katkılı HA.....	23
Şekil 4.2. Sentezleme aşamasında ağı. %0.0-%2.0 B kullanılarak elde edilen toz numunelerin sinterleme öncesi XRD spektrumları.....	24

Şekil 4.3.	Sentezleme aşamasında ağ. %0.0-%2.0 B kullanılarak elde edilen toz numunelerin sinterleme öncesi FTIR spektrumları.....	24
Şekil 4.4.	Sentezleme aşamasında ağ. %0.0-%2.0 B kullanılarak elde edilen toz numunelerin 1000 °C’de sinterlenmesi sonrası XRD spektrumları.....	25
Şekil 4.5.	Sentezleme aşamasında ağ. %0.0-%2.0 B kullanılarak elde edilen toz numunelerin 1000 °C’de sinterlenmesi sonrası FTIR spektrumları.....	26
Şekil 4.6.	Sentezleme aşamasında ağ. %0.0-%2.0 B kullanılarak elde edilen numunelerin 1100 °C’de sinterlenmesi sonrası XRD spektrumları..	28
Şekil 4.7.	Sentezleme aşamasında ağ. %0.0-%2.0 B kullanılarak elde edilen numunelerin 1100 °C’de sinterlenmesi sonrası FTIR spektrumları..	28
Şekil 4.8.	Sentezleme aşamasında ağ. %0.0-%2.0 B kullanılarak elde edilen numunelerin 1200 °C’de sinterlenmesi sonrası XRD spektrumları..	29
Şekil 4.9.	Sentezleme aşamasında ağ. %0.0-%2.0 B kullanılarak elde edilen numunelerin 1200 °C’de sinterlenmesi sonrası FTIR spektrumları..	30
Şekil 4.10.	Sentezleme aşamasında ağ. %2.0 B kullanılarak elde edilen numunelerin sinterleme öncesi ve farklı sıcaklıklarda sinterleme sonrası XRD spektrumları.....	31
Şekil 4.11.	Sentezleme aşamasında kullanılan ağ.% B oranına ve sinterleme sıcaklığına göre yoğunluk değerleri.....	35
Şekil 4.12.	Sentezleme aşamasında kullanılan ağ.% B oranına ve sinterleme sıcaklığına göre numunelerin vickers mikrosertlik değerleri.....	36
Şekil 4.13.	Sentezleme aşamasında kullanılan ağ. % B oranına ve sinterleme sıcaklığına göre numunelerin basma dayanımları.....	36
Şekil 4.14.	Sentezleme aşamasında kullanılan ağ. % B oranına ve sinterleme sıcaklığına göre numunelerin basma dayanımlarının değişimi.....	37
Şekil 4.15.	Ağ. %1.0 B kullanılarak sentezleme aşamasında 1, 10 ve 20 gün yaşlandırılan numunelerin sinterleme öncesi XRD spektrumları.....	40
Şekil 4.16.	Ağ. %1.0 B kullanılarak sentezleme aşamasında 1, 10 ve 20 gün yaşlandırılan numunelerin sinterleme öncesi FTIR spektrumları.....	41
Şekil 4.17.	Ağ. %1.0 B kullanılarak sentezleme aşamasında 1, 10 ve 20 gün yaşlandırılan numunelerin 1200 °C’de sinterlenmesi sonucunda elde edilen XRD spektrumları.....	42
Şekil 4.18.	Ağ. %1.0 B kullanılarak sentezleme aşamasında 1, 10 ve 20 gün yaşlandırılan numunelerin 1200 °C’de sinterlenmesi sonucunda elde edilen FTIR spektrumları.....	43
Şekil 4.19.	Sentezleme aşamasında farklı yaşlandırma süreleri kullanılarak elde edilen ve 1200 °C’de sinterlenen ağ. %1.0 B katkılı HA numunelerin yoğunluk değerleri.....	44

Şekil 4.20. Sentezleme aşamasında farklı yaşlandırma süreleri kullanılarak elde edilen ve 1200 °C’de sinterlenen %1 B katkılı HA numunelerin basma değerleri.....	45
---	----



SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

ağ.	Ağırlıkça
B	Bor
BO ₂	Borat
BO ₃	Borat
β-TCP	Beta Trikalsiyum Fosfat
Ca	Kalsiyum
Ca(OH) ₂	Kalsiyum Hidroksit
EDAX	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HA	Hidroksiapatit
H ₃ PO ₄	Fosforik asit
H ₃ BO ₃	Borik asit
HV	Vickers sertlik değeri
ICP-MS	İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi
OH	Hidroksil
P	Fosfor
PO ₄	Fosfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TCP	Trikalsiyum Fosfat
XRD	X-ışını Kırınımı

1.GİRİŞ

Sağlık sektöründe yaygın olarak kullanılan implantlar; çeşitli tedavi yöntemlerinin yetersiz ve etkisiz kaldığı durumlarda hastayı tekrar normal hayatına döndürmeleri ve gerek fiziksel gerekse psikolojik açıdan tekrar topluma entegre olabilmelerini sağlamaları açısından büyük önem taşımaktadırlar. İmplantlarda kullanılan biyomalzemeler, sağlıklı bir hayat sürdürebilmek için hastalık ve sakatlık gibi durumlarda tedavi amacıyla kullanılmakta olup, uygulama alanları gün geçtikçe artmaktadır.

Ekonomik açıdan biyomalzeme pazarı 2012 yılı verilerine göre; 44,0 milyar \$ üzerindedir. 2017 yılına kadar da biyomalzeme pazarı hacminin 88,4 milyar \$'ı geçeceği öngörülmektedir [1]. Günümüzde, çok sayıda firma tarafından tüm dünyada çeşitli biyomalzemeler üretilmektedir. Bunlar içerisinde yaklaşık 2700'den fazla çeşitte tıbbi cihaz, 2500 kadar farklı teşhis ürünü ve yaklaşık 39000 civarında değişik eczacılık ürünü olması nedeniyle bu sektörün en büyük pazarını oluşturduğu belirtilmektedir [1]. Biyomalzeme pazarı içinde ise ortopedi ve diş implant uygulamalarının payının % 55 civarında olduğu belirtilmektedir [1].

Biyomalzemeler içinde hidroksiapatit (HA), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, yüksek biyoyumluluğu ve kimyasal açıdan kemik ile benzerliği dolayısıyla öne çıkmakta olup; implant malzemesi olarak kullanılması durumunda, implantın kemiğe daha hızlı ve kararlı tutunması, kemik ile implant arasında güçlü bir bağ oluşturması ve kemik yapıya uyum sağlaması gibi avantajları bulunmaktadır [2,3]. HA vücutta toz halde dolgu malzemesi olarak kullanılmasının yanı sıra sinterlenmiş biçimiyle de kullanılmakta olduğundan dolayı; sinterleme sonrasındaki mekanik özellikleri ve kararlılığı önem arz etmektedir.

HA'ye üretim aşamasında eklenen Zn, Ag, Cu, Mg gibi katkıların [4-8], üretilen tozun mekanik özellikleri ve antibakteriyel aktivitesi üzerinde etkisi olduğu; B katkısının ise kemik oluşumunu hızlandırıcı etkisi olduğu, bor katkılı HA numunelerin apatit oluşturma yeteneğinin bor içermeyenlere göre daha yüksek

olduğunu literatürde belirtilmektedir [9,10]. Bor katkılı HA üretimi ve üretim aşamasında kullanılan parametrelerin yapısal veya mekaniksel etkisini inceleyen çalışmalar sınırlı sayıda olup çoğunda bor katkısı sentezleme aşamasında değil, katı hal yöntemiyle (HA tozlarına bor tozlarının karıştırılması suretiyle) elde edilmiş, üretim aşamasında kullanılan yöntem ile bor katkısının HA yapıya dahil olup olmadığı incelenmiştir [10-12].

Bu tez çalışması kapsamında, yaş kimyasal yöntemler içinde yer alan asit-baz metodu ile bor katkılı HA üretime yönelik çalışmalar yapılmış olup; farklı bor oranının (ağ. %0.5, 1, 2), farklı sinterleme sıcaklığının (1000, 1100 ve 1200 °C) ve farklı yaşlandırma sürelerinin (1, 10 ve 20 gün), elde edilen HA tozlarının parçacık boyutuna ve morfolojisine, HA ve yan faz oluşumuna etkilerinin yanı sıra, tozların pelet haline getirildikten sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenmesiyle elde edilen tozların mekanik özellikleri ve antibakteriyel aktiviteleri üzerine etkileri incelenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. BİYOMALZEMELER

Biyomalzemeler, vücudun herhangi bir organ ve dokusunu iyileştirmeye yönelik ya da bir takım fonksiyonlarını gerçekleştirmek amacı ile tasarlanan araç ya da protezlerdir [13]. Vücudun zarar görmüş parçalarının değişimi ve yeniden yapılandırılması için kullanılan seramik malzemelere ise biyoseramik malzemeler denir. Biyoseramikler canlı organizma ile biyouyumluluk özelliği göstermektedirler. Biyouyumluluk terimi ile ifade edilmek istenen biyoseramiğin vücutta, implante edilen bölge ile çevre dokunun birbirine bağlanmasını ifade etmektedir [14]. Biyomalzeme türleri ve uygulama alanları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

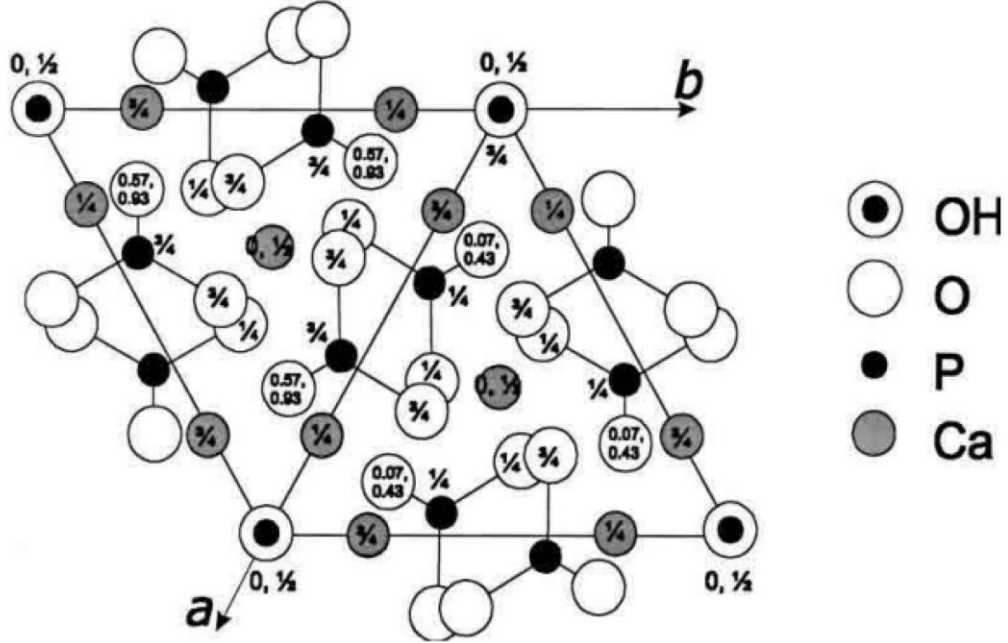
Çizelge 2.1. Biyomalzeme uygulamaları [15]

Uygulama Alanları	Malzeme Türü
<u>İskelet sistemi</u> Eklemler; Kırık kemik uçlarının tespitinde Kullanılan ince metal levhalar; Kemik dolgu malzemesi Kemikte oluşan şekil Bozukluklarının tedavisinde; Diş implantları	Ti, Ti6Al4V Paslanmaz çelik, Co-Cr Alaşımları; Poli(metil metakrilat); Hidroksiapatit; Ti, alümina, kalsiyum fosfat
<u>Kalp damar sistemi</u> Kan damarı protezleri; Kalp kapakçıkları; Kataterler	Polietilen, poliüretan, teflon; Paslanmaz çelik karbon; Silikon kauçuk, teflon
<u>Organlar</u> Yapay kalp; Yapay böbrek	Poliüretan; Selüloz, poliakrilonitrit
<u>Duyu organları</u> Göz içi lensler; İç kulak kanalında; Kornea bandajı	Silikon kauçuk, hidrojeller; Platin elektrotlar; Kollajen, hidrojeller

2.2. HİDROKSİAPATİT

Kemik yapısı inorganik, organik ve su şeklinde üç ana bileşenden oluşur. İnorganik faz neredeyse tümüyle, sentetik olarak da üretilen kalsiyum hidroksiapatit $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ olup kemik ağırlığının %70'ini ve hacimce %50'sini hidroksiapatit oluşturmaktadır [16]. Kemik dokusunun inorganik yapısını oluşturan kalsiyum fosfat esaslı HA, tıp ve dişilikte kullanılan biyoseramik bir malzeme olup, yüksek biyouyumluluğu nedeniyle yapay kemik olarak çeşitli protezlerin yapımında, çatlak ve kırık kemiklerin onarımında ve metalik biyomalzemelerin kaplanmasında kullanılmaktadır [17].

HA'nin hegzagonal kristal yapıya sahip olduğu yapılan araştırmalar ile belirlenmiş olup; Şekil 2.1'te HA'nin c eksenine doğrultusunda ideal kristal yapısı yer almaktadır [18].



Şekil 2.1. Hidroksiapatitin c eksenine doğrultusunda ideal kristal yapısı [18]

Mükemmel biyouyumluluklarından dolayı kemik için klinik uygulamalarda kullanılabilen birçok kalsiyum fosfat biyomateryali mevcuttur. En sık görülen örnekleri, yüksek kristallenebilme özellikli kalsiyum fosfatları, kimyasal çöktürme ile

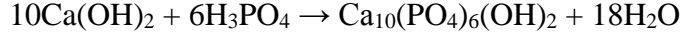
elde edilebilen nanoapatitlerdir. HA, kalsiyum fosfat bazlı seramikler sınıfındadır ve doğal kemik mineraline kimyasal ve yapısal benzerliğinden dolayı kemik aşılama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Kimyasal formülü $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ ve Ca/P oranı 1.67'dir [19]. HA'nın fizikokimyasal kombinasyonu, mekanik ve biyolojik özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. HA'nın fizikokimyasal, mekanik ve biyolojik özellikleri [20]

Kimyasal birleşimi	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
Ca/P oranı	1.67
Kristal sistemi	Hekzagonal
Uzay grubu	$P6_3/m$
Hücre elemanları	$a=9.42 \text{ \AA}$, $c=6.88 \text{ \AA}$
Elastik modül (GPa)	80-114
Basma gerilimi (GPa)	400-900
Eğme gerilimi (GPa)	115-200
Yoğunluk (g/cm^3)	3.16
Kırılma Dayanımı (MPa/m^2)	0.7-1.2
Sertlik (HV)	600
Erime Noktası ($^{\circ}C$)	1614
Bozunma Sıcaklığı ($^{\circ}C$)	>1000
Termal İletkenlik (W/cmK)	0.013
Biyoaktivite	Yüksek
Biyoyumluluk	Yüksek
Hücre Uyumlu	Yüksek
Biyo Çözünürlük	Düşük

HA üretiminde, kimyasal çökeltme, sol-jel, sprey-piroliz, hidrotermal sentez, emülsiyon işlemi ve mekanokimyasal gibi birçok yöntem kullanılmasına karşın; kimyasal çökeltme yöntemi işlemlerinin sadeliği, düşük işlem sıcaklığı, ürün kalitesi ve verim gibi konularda sağladığı avantajlar nedeniyle öne çıkmaktadır [21-24].

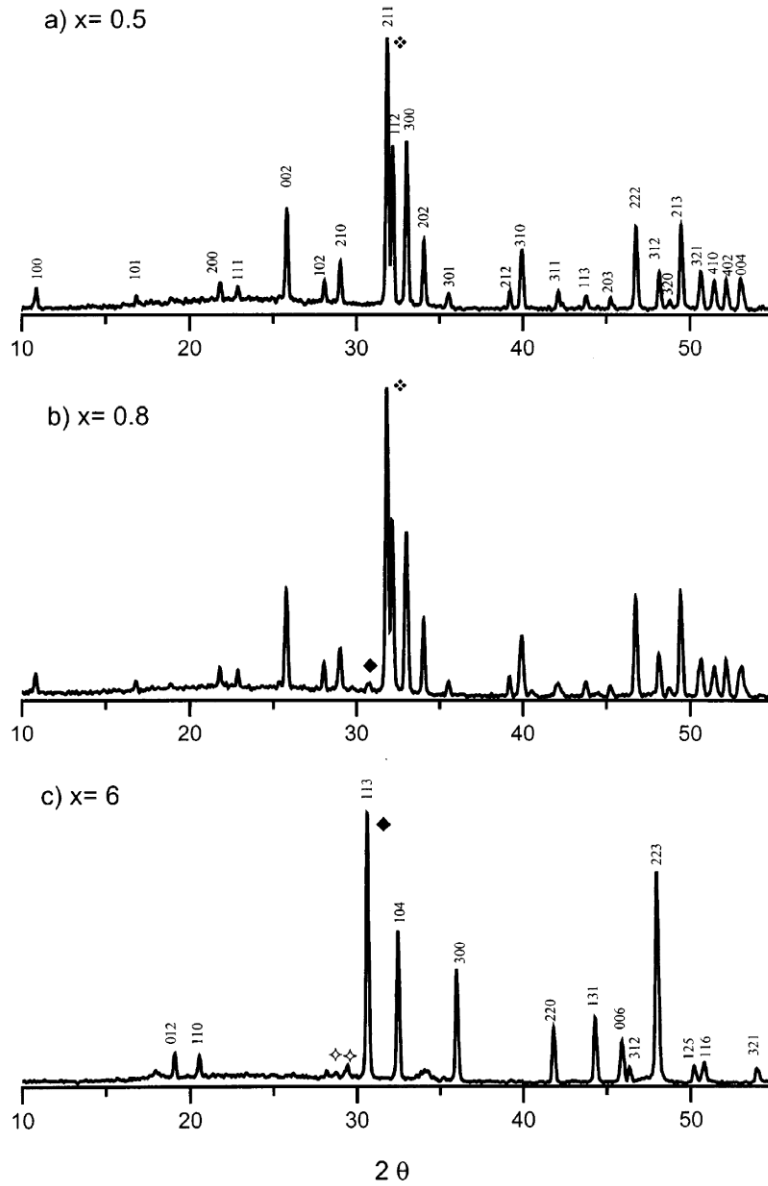
Kimyasal sentez yöntemleri içinde asit-baz metodu, kalsiyum hidroksit ile fosforik asit reaksiyonu sonucu yabancı elementler oluşmaması, çıktı olarak HA haricinde sadece su bulunması avantajlarından dolayı [24-30] tez kapsamında kontrol numunesi olarak HA sentezlenmesi aşamasında kullanılmıştır:



HA'ye üretim aşamasında eklenen Zn, Ag, B, Cu, Mg gibi katkıların, üretilen tozun mekanik özellikleri ve antibakteriyel aktivitesi üzerinde etkisi olduğu literatürde genel olarak belirtilmesine karşın; sentezleme aşamasında solüsyona bor eklenmesiyle bor katkılı HA üretimi ile ilgili olarak literatürde sınırlı sayıda çalışmaya rastlanılmış olup konu itibarıyla halen geliştirilme aşamasındadır. Literatürde, seramik malzemelere bor katkısının etkisinin incelenmesi ile ilgili çalışmaların çoğunda bor katkısı sentezleme aşamasında değil, katı hal yöntemiyle (HA tozlarına bor tozlarının karıştırılması suretiyle) elde edilmiştir. Seramiklere yapılan bor katkısının mekanik özelliklere ve antibakteriyel aktiviteye etkisinin araştırıldığı çalışmaların bazıları aşağıda sunulmuş olup, çoğunda katı hal yöntemi kullanılarak bor katkısı elde edilmiştir.

Ternane ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada [11], katı hal yöntemi ile HA'ye H₃BO₃ eklenerek, borat gruplarının, fosfat ve hidroksil grupları ile birleşmesi sonucu borohidroksiapatit elde edildiği belirtilmektedir. Bor katkılı HA oluşumu XRD (Şekil 2.2) ve FTIR (Şekil 2.3) analizleri ile belirlenmesine karşın, bor katkısının HA'ye antibakteriyel veya mekanik özellikler açısından etkisini belirleyecek herhangi bir analiz çalışmada yer almamaktadır [11].

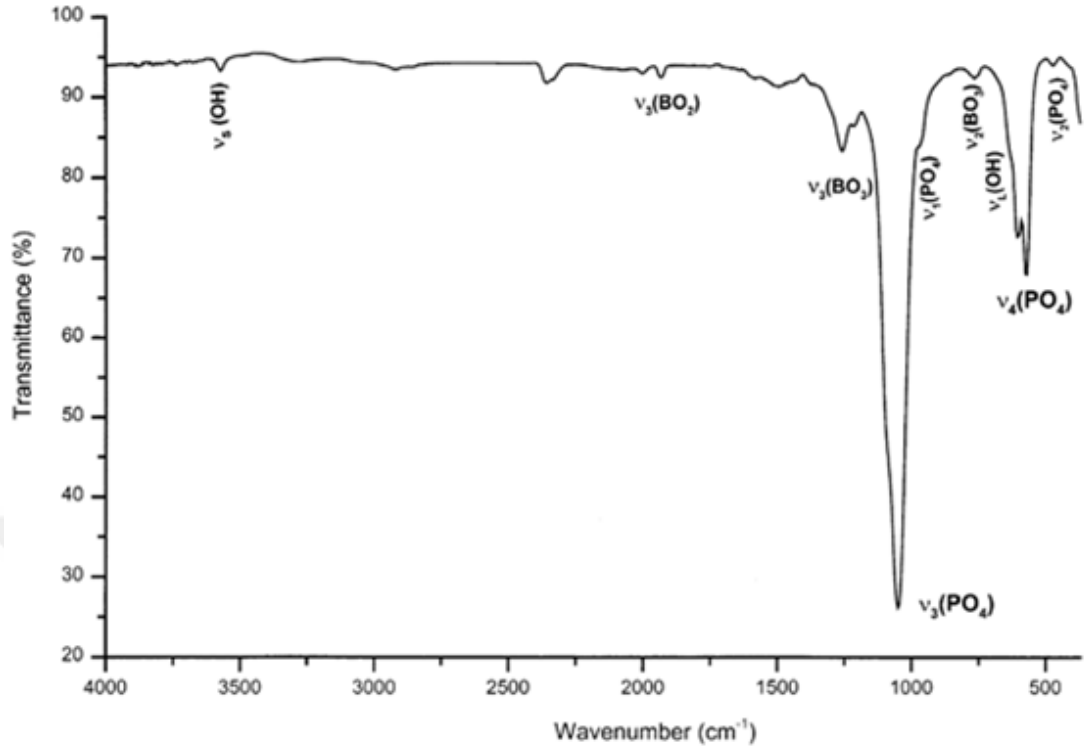
Güler ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [12], kolemanit ve diamonyum hidrojenfosfat'ın 1200 °C'de 12 saat katı-hal reaksiyonu sonucu kalsiyum borohidroksiapatit elde edildiği (Şekil 2.4) ve yapının "Ca₁₀[(PO₄)_{5.80}(BO₃)_{0.20}](OH)₂" den oluştuğu belirtilmektedir. FTIR analizi sonucunda (Şekil 2.5) OH⁻, PO₄⁻³ ve BO₃⁻³ gruplarına ait piklerin varlığı (sırasıyla, 3534, 638 cm⁻¹; 1165, 1111, 984, 560 cm⁻¹; 1220, 751 cm⁻¹) HA oluşumuna ve bor katkısına kanıt olarak gösterilmiştir [12].



Şekil 2.2. Katı hal yöntemi ile HA'ye H₃BO₃ eklenecek şekilde sentezlenen farklı oranda bor içeren numunelerin XRD spektrumları [11]

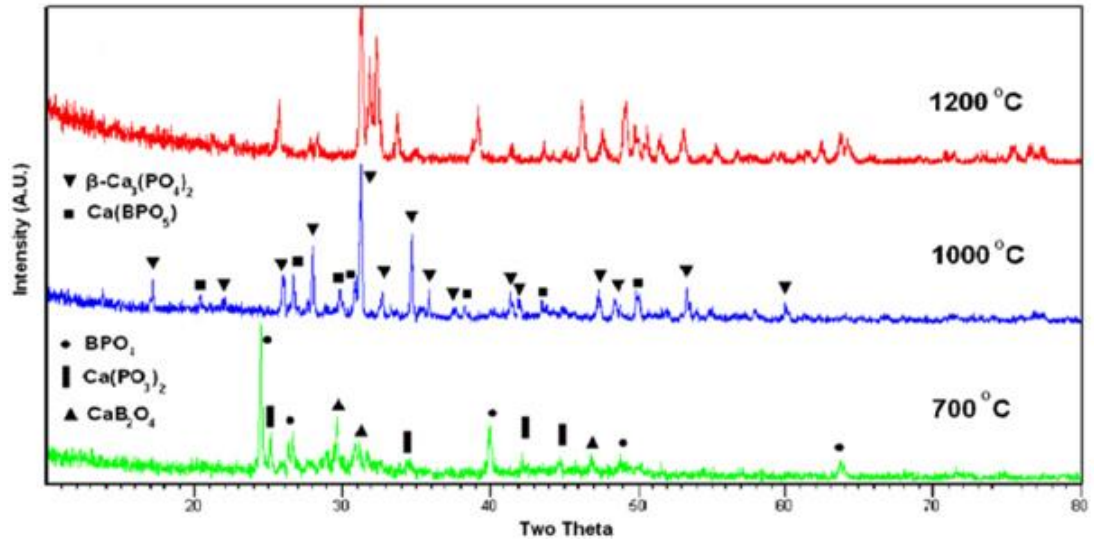
* (Elsevier'den alınan izin ile [11] numaralı kaynaktan kullanılmıştır)

Hayakawa ve çalışma arkadaşları tarafından [31], yaş kimyasal yöntem ardından uygulanan ısıtma işlemi ile bor içeren HA sentezlenmiş olup; elde edilen tozların 900 °C üzerinde sıcaklığa tabi tutulması durumunda HA ile B(OH)₃ arasındaki kimyasal reaksiyon sonucu bor içeren HA oluşumunun meydana geldiği belirtilmektedir.

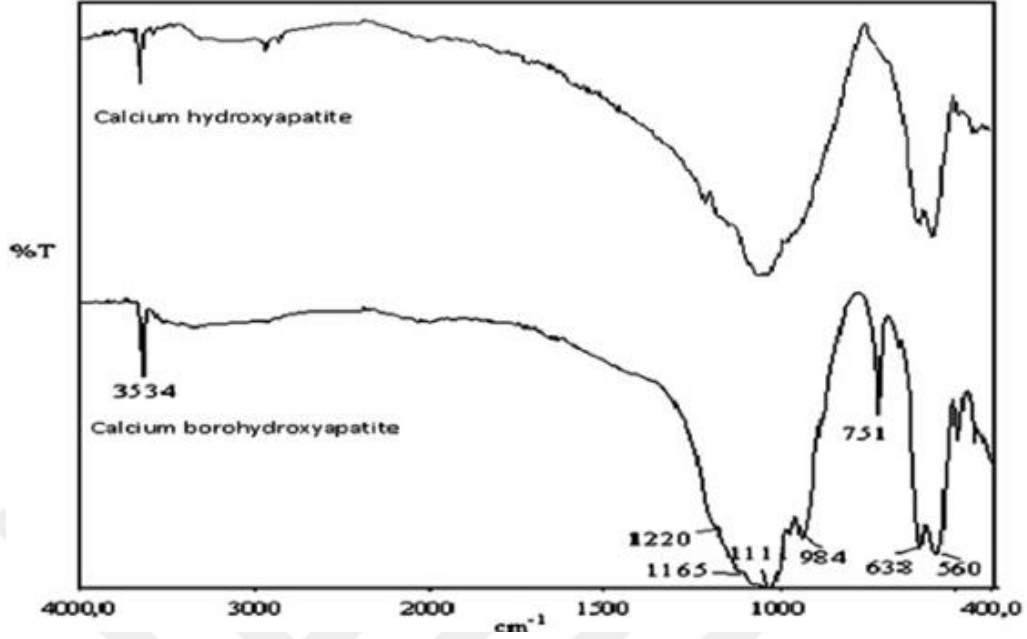


Şekil 2.3. Katı hal yöntemi ile HA'e H₃BO₃ eklenerek sentezlenen numunenin FTIR spektrumları [11]

* (Elsevier'den alınan izin ile [11] numaralı kaynaktan kullanılmıştır)



Şekil 2.4. Kolemanit ve diamonyum hidrojen fosfat'ın katı-hal reaksiyonu ile 700, 1000, 1200 °C'de sentezlenen numunelerin XRD spektrumları [12]



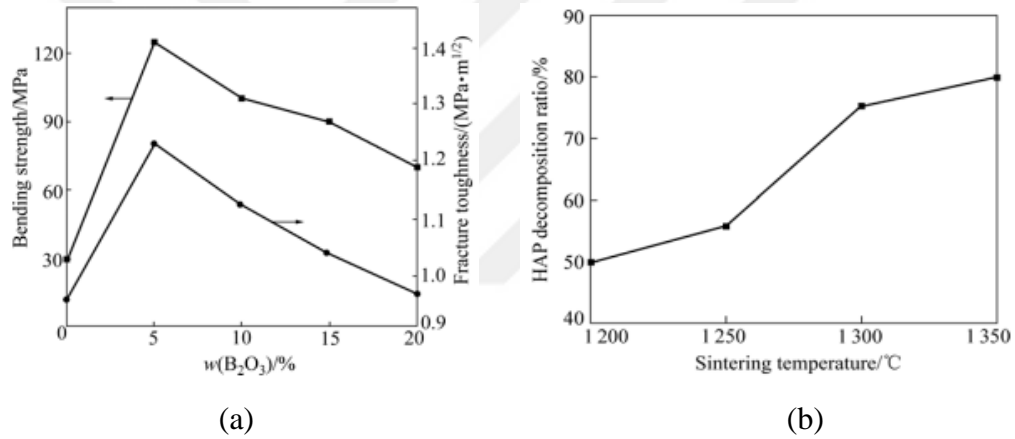
Şekil 2.5. Katı hal yöntemi kullanılarak sentezlenen HA ve borohidroksiapatit numunelerin FTIR spektrumları [12]

Baykal ve Kızılyallı [32] tarafından yapılan “Bor ihtiva eden apatit yapıların sentezi ve karakterizasyonu” başlıklı çalışmada 3 farklı katı hal yöntemi kullanılmış olup; her üç yöntem sonucunda da elde edilen ürünün Ca-B-apatit olduğu belirtilmektedir. Aynı çalışmada [32], bor içeren Ca-apatit malzemelerin ilk kez 1988 yılında Ito ve çalışma arkadaşları tarafından [33,34] sentezlendiği; sentezlenen apatitin formülünün $Ca_{9.64}(P_{5.73}B_{0.27}O_{24})(BO_2)_{0.73}$ olduğu ve Ca-B-apatit yapılarında, BO_2^- ve BO_3^{-3} grupları yer almasına rağmen BO_4 grubunun bulunmadığı belirtilmektedir. Ito ve çalışma arkadaşları tarafından [34] katı hal yöntemi ile elde edilen bor içeren apatitte, BO_3 gruplarının, apatit yapıda PO_4 'ün yerini aldığı belirtilmektedir. Ca-B-apatit yapılarında BO_2 ve BO_3 gruplarının varlığı, Ternane ve çalışma arkadaşları [11] tarafından yapılan, katı hal yöntemi kullanılarak bor katkılı HA eldesi ile ilgili çalışmada da belirtilmektedir.

Bor içeren HA sentezlenmesinde, muhtemelen, borat gruplarının kısmen fosfat ve OH gruplarının yerine geçtiği (borun, yapıya muhtemelen PO_4^{-3} bölgesindeki BO_3^{-3} iyonları ve c-ekseni boyunca yerleşen BO_2^- iyonları olarak dahil olduğu)

ve yeni bir kalsiyum borohidroksiapatit olduğu literatürdeki sınırlı sayıdaki çalışmada belirtilmektedir [11,33-35].

Bor katkısının mekanik özellikler üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla, Chun ve çalışma arkadaşları [36] katı hal yöntemi ile HA ve B₂O₃ tozlarını karıştırarak elde ettikleri numunelerde B₂O₃ katkı oranının, eğme dayanımı, kırılma tokluğu ve bozunma üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, B₂O₃ katkısının ağırlıkça %5 olması durumunda eğme dayanımı ve kırılma tokluğunun maksimum değere ulaştığı, bozunma oranında azalma olduğu; katkı oranının %5 üzerinde olması durumunda ise eğme dayanımı ve kırılma tokluğu değerlerinde azalma, bozunma oranında artış olduğu belirtilmektedir (Şekil 2.6) [37].

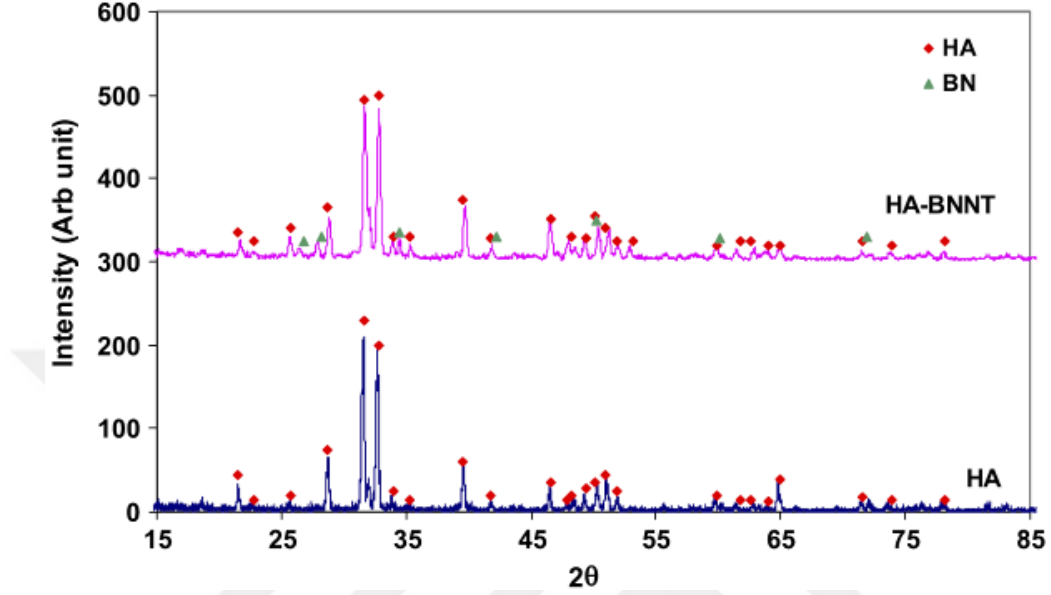


Şekil 2.6. Katı hal yöntemi ile HA ve B₂O₃ tozlarının karıştırılması sonucu elde edilen katkılı HA numunelerde B₂O₃ katkı oranına göre; a) eğme dayanımının ve kırılma tokluğunun değişimi; b) HA bozunma oranının değişimi [36].

* (Elsevier'den alınan izin ile [36] numaralı kaynaktan kullanılmıştır)

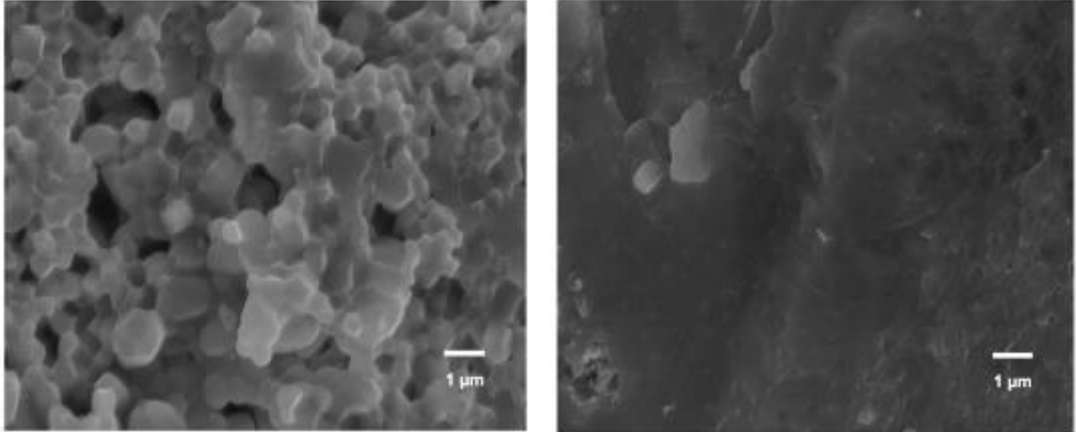
Lahiri ve çalışma arkadaşları [37], katı hal yöntemi ile, HA nanoçubuklar ile karıştırılan ağırlıkça %4 oranında bor nitrat nanotüplerin (BNNT), sinterleme sonrası mekanik özellikler ve in-vitro biyouyumluluk üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Sinterleme sonrası yapılan XRD analizinde, numunelerde HA ve BN fazlarının olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.7). Sinterleme sonrasında katkısız HA numunelerde boşluk gözlenmesine karşın, ağırlıkça %4 oranında BNNT içeren numunelerdeki boşlukların ihmal edilebilecek kadar küçük oldukları belirtilmiştir (Şekil 2.8) [37]. HA'e ağırlıkça %4 oranında BNNT eklenmesinin, elastik modülü %120, sertliği %129

(Şekil 2.9), kırılma tokluğunu %86 arttırdığı; ayrıca, BNNT katkısının osteoblast çoğalması ve hücre yaşaması üzerinde herhangi bir olumsuz etki yaratmadığı belirtilmiştir [37].



Şekil 2.7. HA nanoçubukların ve katı hal yöntemi ile elde edilen HA-BNNT numunelerin sinterleme sonrası XRD spektrumları [37].

* (Elsevier'den alınan izin ile [37] numaralı kaynaktan kullanılmıştır)

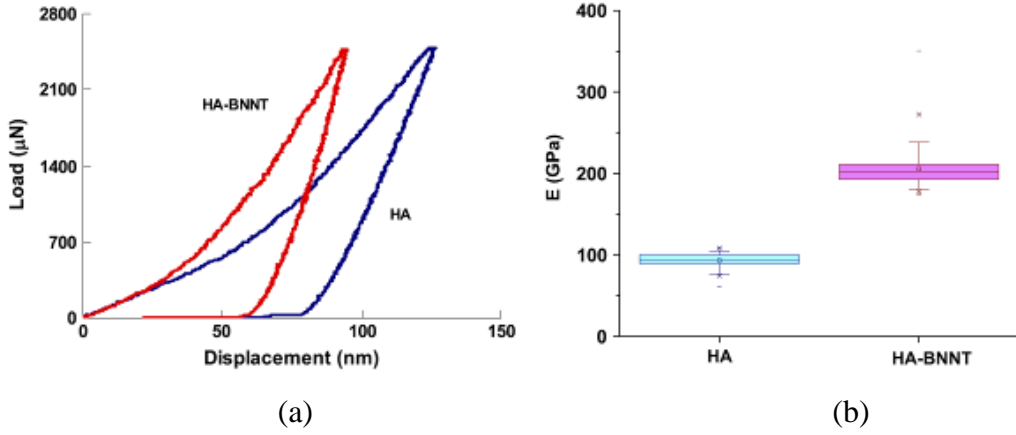


(a)

(b)

Şekil 2.8. HA nanoçubukların ve katı hal yöntemi ile elde edilen HA-BNNT numunelerin sinterleme sonrası kırılma yüzeyi SEM görüntüleri: a) saf HA; b) ağırlıkça %4 oranında bor nitrat içeren HA-BNNT [37].

* (Elsevier'den alınan izin ile [37] numaralı kaynaktan kullanılmıştır)



Şekil 2.9. HA nanoçubukların ve katı hal yöntemi ile elde edilen HA-BNNT numunelerin sinterleme sonrası; a) Nanosertlik ile elde edilen kuvvet yer değiştirme grafiği; b) Elastik modül değerleri [37].

* (Elsevier'den alınan izin ile [37] numaralı kaynaktan kullanılmıştır)

Bor katkısının biyoaktivite üzerindeki etkisi ile ilgili olarak; Barheine ve çalışma arkadaşları [10] tarafından yapılan çalışmada, katı hal yöntemi kullanılarak elde edilen bor katkılı HA'in in-vitro ortamda biyoaktivitesini incelemiş olup; bor içeren HA numunelerin apatit oluşturma yeteneğinin bor içermeyenlere göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

Bor katkısının antibakteriyel aktivite üzerindeki etkisi ile ilgili olarak, Xue ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [38], sol-gel metodu ile bor katkılı TiO_2 sentezlenmiş olup; bor katkısının TiO_2 matrisli numune üzerindeki antibakteriyel etkisi araştırılmıştır. Numunelerin antibakteriyel aktivitesini belirlemek amacıyla inhibisyon zonu çalışılmış olup (Şekil 2.10), saf TiO_2 için inhibisyon bölgesi oluşmadığı halde, bor içeren tüm TiO_2 numunelerde baskın antibakteriyel aktivite belirlenmiştir. Ayrıca, sentezleme sonrası yapılan kalsinasyon işlemi ile antibakteriyel aktivitenin ilişkili olduğu gözlemlenmiştir [38].

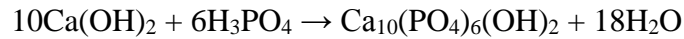
Tez kapsamında, bor katkılı HA üretimine yönelik çalışmalar yapılmış olup; 3 farklı bor oranının, 3 farklı sinterleme sıcaklığının ve 3 farklı yaşlandırma süresinin, yapı ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri belirlenmiş olup; elde edilen bor katkılı HA numunelerin antibakteriyel aktiviteleri incelenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez kapsamında kullanılan gereç ve yöntem, “Asit-Baz Metodu Kullanılarak HA Üretimi”, “Asit-Baz Metodu Kullanılarak Bor Katkılı Hidroksiapatit Üretimi”, “Üretilen Tozların Pellet Haline Getirilmesi”, “Numunelerin Sinterlenmesi”, “Karakterizasyon” ve “Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi” alt başlıkları altında detaylı olarak bahsedilmektedir.

3.1. ASİT-BAZ METODU KULLANILARAK HİDROKSİAPATİT ÜRETİMİ

HA üretiminde, kimyasal sentez (kimyasal çökeltme), sol-jel, sprej-piroliz, hidrotermal sentez, emülsiyon işlemi ve mekanokimyasal yöntem gibi birçok yöntem kullanılmasına karşın; bunlar içinde kimyasal sentez, işlemlerin sadeliği, düşük işlem sıcaklığı, ürün kalitesi ve verim açısından ön plana çıkmaktadır. Kimyasal çökeltme yöntemleri arasında yer alan asit-baz metodu, avantajları dolayısıyla (kalsiyum hidroksit ile fosforik asit reaksiyonu sonucu yabancı elementler oluşmaması, çıktı olarak HA haricinde sadece su bulunması [39,40]), tez kapsamında yapılan çalışmalarda HA ve bor katkılı HA sentezleme aşamasında kullanılmış olup; ilgili reaksiyon aşağıda sunulmaktadır:

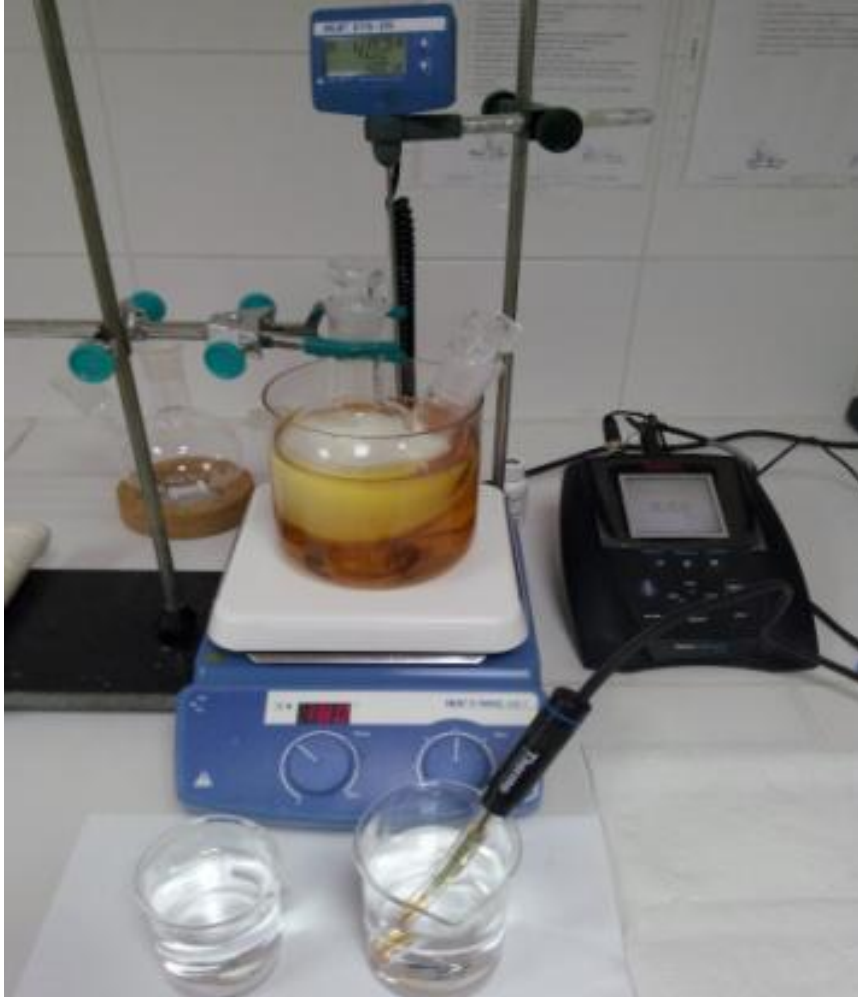


Tez kapsamında yapılan çalışmalarda kontrol numunesi olarak katkısız HA tozu üretilmesinde, 10.0 g kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (~99%, Merck, Almanya), 400 ml deiyonize su içerisinde çözüldürülmüş, elde edilen çözelti manyetik karıştırıcı üzerinde yarım saat karıştırılması ardından çözeltinin pH değeri 9.80 ± 0.02 olacak şekilde yeterli miktarda sıvı fosforik asit (H_3PO_4) (%85, Merck, Almanya) manyetik karıştırıcı üzerindeki çözeltiliye eklenmiş ve karışım ısıtılarak sıcaklığı 40°C 'de sabit tutulmuştur. 40°C 'deki çözelti manyetik karıştırıcı üzerinde, dakikada 300 devir ile 24 saat boyunca karıştırılmıştır. 24 saat yaşlandırma sonrasında elde edilen çökeltiye santrifüj - dekantasyon işlemleri 5 kez uygulanmış; her birinden sonra elde edilen çökelti 500 ml deiyonize su içinde süspansiyon haline getirilmiştir. Beşinci tekrardan

sonra elde edilen çökelti 48 saat boyunca 110 °C'lik etüvde kurutulmuştur. Kurutma sonrası elde edilen tozlar agat havanda yaklaşık 10 dk öğütülmüş ve HA tozu eldesi gerçekleşmiştir.

Asit-baz metodu kullanılarak HA üretiminde 1 gün, 10 gün ve 20 gün olmak üzere 3 farklı yaşlandırma süresi kullanılmıştır.

Katkısız HA ve bor katkılı HA sentezleme aşamasında kullanılan düzeneğin fotoğrafı Şekil 3.1'de sunulmakta olup; elde edilen toz numunelerin üretim aşamasını gösteren akış şeması Şekil 3.2'de yer almaktadır.



Şekil 3.1. Katkısız HA ve bor katkılı HA sentezleme aşamasında kullanılan düzeneğin fotoğrafı

3.2. ASİT-BAZ METODU KULLANILARAK BOR KATKILI HİDROKSİAPATİT ÜRETİMİ

Asit-baz metodu kullanılarak bor katkılı HA üretiminde, katkısız HA üretiminde kullanılan benzer aşamalar izlenmiş olup; manyetik karıştırıcı üzerindeki çözeltiye pH değeri 9.80 ± 0.02 olacak şekilde yeterli miktarda sıvı fosforik asit (H_3PO_4) (85%, Merck, Almanya) eklenmesi sonrasında, belirlenen miktarda borik asit (H_3BO_3) (%99.5, Merck, Almanya) (ağ.% 0.5, %1, %2 bor olacak şekilde) çözeltiye eklenmiştir. Asit-baz metodu kullanılarak bor katkılı HA üretiminde 1 gün, 10 gün ve 20 gün olmak üzere 3 farklı yaşlandırma süresi kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Tez kapsamında üretimi yapılan katkısız HA ve bor katkılı HA tozlarının sentezlenme aşamasını gösteren akış şeması

3.3. ÜRETİLEN TOZLARIN PELLETTİ HALİNE GETİRİLMESİ

Üretilen tozlar, Şekil 3.3’de fotoğrafı sunulan kalıp içinde, tek eksenli pres (manuel pres, MSE teknoloji, Türkiye) kullanılarak (Şekil 3.4) 75 MPa basınç altında 1 dk süre ile sıkıştırılarak pellet haline getirilmiştir.



Şekil 3.3. Üretilen tozları pellet haline getirmek amacıyla kullanılan kalıp



Şekil 3.4. Üretilen tozları pellet haline getirmek amacıyla kullanılan tek eksenli pres

3.4. NUMUNELERİN SİNTERLENMESİ

Sentezleme aşamasında kullanılan farklı bor oranlarının, farklı yaşlandırma sürelerinin ve farklı sinterleme sıcaklıklarının mekanik özelliklere ve yapıya etkisinin belirlenmesi amacıyla, pellet haline getirilen tozlar fırın içinde (Protherm, Plf 130/45, Alserteknik, Türkiye) 3 farklı sıcaklıkta (1000, 1100, 1200 °C) 2 saat sinterlenmişlerdir (Şekil 3.5). Isıtma hızı olarak 300°C/saat kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Katkısız HA ve bor katkılı HA pelletlerin sinterlenme aşamasında kullanılan fırını

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda farklı parametreler kullanılarak elde edilen numunelere ait bilgiler Çizelge 3.1 olarak sunulmaktadır.

3.5. KARAKTERİZASYON

3.5.1. X-Işını Kırınımı (XRD) ve Rietveld Analizi

Tez kapsamında üretilen katkısız HA ve bor katkılı HA tozlarının sinterleme öncesi ve sonrası kristal faz analizlerini yapmak, oluşan ana fazı belirlemek ve yan faz oluşup oluşmadığını incelemek amacıyla X-ışını kırınımı (XRD) analizi yapılmıştır (Rigaku, smartlab, Japan). XRD verileri oda sıcaklığında 10° - 70° 2θ aralığında, 0.02° adım aralığı ve $5^{\circ}/dk$ tarama hızı ile elde edilmiş olup; oluşan faz ve yan fazların ağırlık oranları rietveld metodu ile PDXL 2.1 yazılımı kullanılarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.1. Tez kapsamında kullanılan parametreler ile elde edilen numune bilgileri

Bor katkılı HA	ağ. %0 B	1 gün yaşlandırma	sinterleme öncesi
Bor katkılı HA	ağ. %0 B	1 gün yaşlandırma	sinterleme: 1000 °C
Bor katkılı HA	ağ. %0 B	1 gün yaşlandırma	sinterleme: 1100 °C
Bor katkılı HA	ağ. %0 B	1 gün yaşlandırma	sinterleme: 1200 °C
Bor katkılı HA	ağ. %0.5 B	1 gün yaşlandırma	sinterleme öncesi
Bor katkılı HA	ağ. %0.5 B	1 gün yaşlandırma	sinterleme: 1000 °C
Bor katkılı HA	ağ. %0.5 B	1 gün yaşlandırma	sinterleme: 1100 °C
Bor katkılı HA	ağ. %0.5 B	1 gün yaşlandırma	sinterleme: 1200 °C
Bor katkılı HA	ağ. %1.0 B	1 gün yaşlandırma	sinterleme öncesi
Bor katkılı HA	ağ. %1.0 B	1 gün yaşlandırma	sinterleme: 1000 °C
Bor katkılı HA	ağ. %1.0 B	1 gün yaşlandırma	sinterleme: 1100 °C
Bor katkılı HA	ağ. %1.0 B	1 gün yaşlandırma	sinterleme: 1200 °C
Bor katkılı HA	ağ. %2.0 B	1 gün yaşlandırma	sinterleme öncesi
Bor katkılı HA	ağ. %2.0 B	1 gün yaşlandırma	sinterleme: 1000 °C
Bor katkılı HA	ağ. %2.0 B	1 gün yaşlandırma	sinterleme: 1100 °C
Bor katkılı HA	ağ. %2.0 B	1 gün yaşlandırma	sinterleme: 1200 °C
Bor katkılı HA	ağ. %1.0 B	10 gün yaşlandırma	sinterleme öncesi
Bor katkılı HA	ağ. %1.0 B	10 gün yaşlandırma	sinterleme: 1200 °C
Bor katkılı HA	ağ. %1.0 B	20 gün yaşlandırma	sinterleme öncesi
Bor katkılı HA	ağ. %1.0 B	20 gün yaşlandırma	sinterleme: 1200 °C

3.5.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR)

Tez kapsamında üretilen katkısız HA ve bor katkılı HA tozlarının sinterleme öncesi ve sonrası yapılarında bulunan fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla, numuneler agat havan içinde öğütülüp fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR, PerkinElmer, FT-IR/FIR/NIR Spectrometer Frontier ATR, USA) ile incelenmiş olup, aralık olarak $4000 - 450 \text{ cm}^{-1}$ ve tarama hızı olarak 20 cm^{-1} kullanılmıştır.

3.5.3. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)

Bor katkılı HA eldesinde sentezleme aşamasında kullanılan farklı bor oranlarının, sinterlenebilirliğe, yoğunluğa etkisinin belirlenmesi amacıyla, pelet haline getirilen numunelerin yüzeyleri 3 farklı sıcaklık kullanılarak ($1000, 1100, 1200 \text{ }^\circ\text{C}$) yapılan sinterleme işlemi sonrası alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak incelenmiştir (Zeiss, Supra 55, Almanya). FE-SEM öncesi numuneler gece boyunca $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de etüv içinde tutulup, cihaza yerleştirilmeden önce platin ile kaplanmışlardır (Quorum, İngiltere).

Sinterleme sonrası mikroyapının incelenmesinin yanısıra, sentezleme aşamasında farklı oranlarda bor kullanılarak üretilen bor katkılı HA tozlarında, bor katkısının parçacık boyutu ve morfolojisi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla elde edilen numuneler FE-SEM ile incelenmiştir.

Yapılan SEM analizlerine ek olarak enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) kullanılarak numune içindeki Ca, P ve B oluşumlarının miktarı belirlenmiştir.

3.5.4. İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

Bor katkılı HA üretimi aşamasında kullanılan farklı oranlarda borun sinterleme sonrası yapıda bulunan miktarının belirlenmesi amacıyla indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) analizi yapılmıştır. ICP-MS analizi için numune hazırlama aşamasında; teflon kroze içine koyulan 0.1 g toz

numune üzerine 3 ml HCl (%36) ve 1 ml HNO₃ (%99) eklenerek yapılan çözdürme işlemi sonrasında elde edilen çözelti 250 °C'deki ısıtma plakası üzerinde 10 dk bekletilmiş ve falkon tüplere dökülerek çözelti miktarı 50 ml olana kadar üzerine deiyonize su eklenmiştir.

3.5.5. Antibakteriyel Test

Bor katkılı HA üretimi aşamasında kullanılan farklı oranlarda borun antibakteriyel aktivite üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla escherichia coli (E. coli) ve staphylococcus aureus (S. aureus) bakterileri kullanılarak TÜBİTAK-MAM'da antibakteriyel test yaptırılmıştır. Farklı oranlarda bor içeren numuneler sinterleme sonrasında öğütülerek toz haline getirilmiş, otoklavda 121 °C'de 1 atm basınç altında 15 dk bekletme ile yapılan sterilizasyon işlemi ardından 10 ml'lik bakteri solüsyonu içerisine 1 g numune eklenerek karıştırılmıştır. Başlangıç bakteri yükünün belirlenmesi amacıyla karıştırıldıktan hemen sonra, 1 ve 24 saat temas sonrası etkinin belirlenmesi amacıyla ise 1 ve 24 saat inkübe edildikten sonra sayım yapılmış olup; her bir örnek 4 paralel çalışılmıştır.

3.6. MEKANİK ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİ

3.6.1. Yoğunluk Hesabı

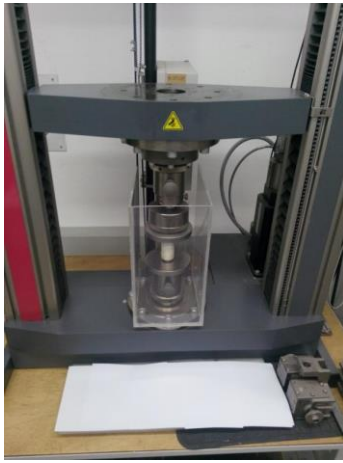
Sentezleme aşamasında kullanılan farklı bor oranlarının, farklı yaşlandırma sürelerinin ve sinterleme aşamasında kullanılan farklı sinterleme sıcaklıklarının yoğunluk üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla, pelet haline getirilmiş numunelerin sinterleme sonrasındaki kütle ve hacim değerleri kullanılarak yoğunlukları hesaplanmıştır. Yoğunluk hesabında her bir parametre için en az on farklı numuneden alınan değerler kullanılmıştır.

3.6.2. Mikrosertlik

Sentezleme aşamasında kullanılan farklı bor oranlarının ve sinterleme aşamasında kullanılan farklı sinterleme sıcaklıklarının sertlik üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla, pelet haline getirilmiş numunelerin sinterleme sonrasındaki Vickers mikrosertlik değerleri her bir parametre için 3 farklı numuneden 3 farklı ölçüm alınarak (her parametre için 9 değer) belirlenmiştir. Zımparalama-parlatma sonrasında numuneler üzerine 15 saniye boyunca 500 g yük uygulanarak elde edilen izler üzerinden Vickers mikrosertlik değerleri belirlenmiştir.

3.6.3. Basma Dayanımı

Sentezleme aşamasında kullanılan 3 farklı bor oranlarının (ağ. %0.5, %1.0, %2.0 B), 3 farklı yaşlandırma süresinin (1, 10, 20 gün) ve sinterleme aşamasında kullanılan 3 farklı sinterleme sıcaklığının (1000, 1100, 1200 °C) numunelerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla, pelet haline getirilmiş numunelere sinterleme işlemi sonrasında basma testi yapılmıştır. Basma testleri, oda sıcaklığında, 10 ton yük kapasitesine sahip universal test cihazı (Zwick/Roell Z100, Almanya) kullanılarak 1 mm/dk hızı ile gerçekleştirilmiş olup (Şekil 3.6); her bir parametre için en az 7 numuneden ölçüm alınarak basma dayanımları belirlenmiştir. Deney numuneleri için yükseklik/çap oranı yaklaşık olarak 1.2'dir.



Şekil 3.6. Basma dayanımının belirlenmesi aşamasında kullanılan universal test cihazı

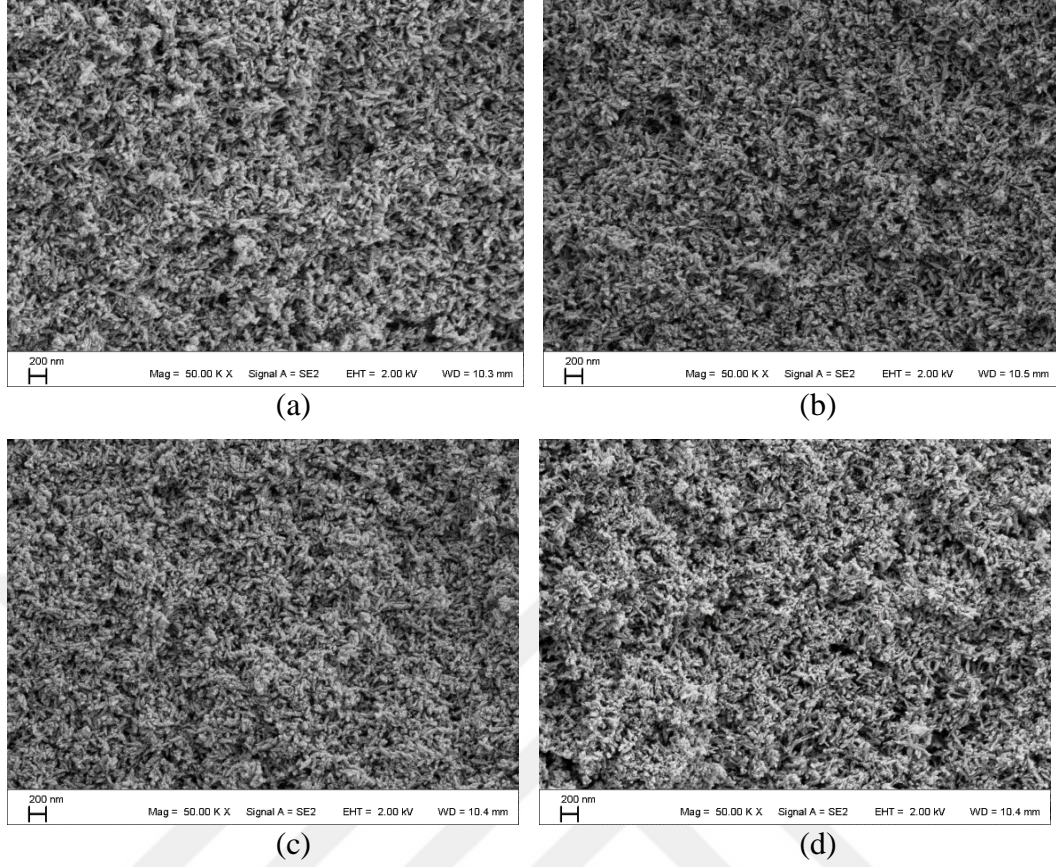
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında yaş kimyasal yöntemlerden asit-baz yöntemi kullanılarak bor katkılı HA üretimine yönelik çalışmalar yapılmış olup; farklı bor oranlarının (ağ. %0.5, %1, %2 B), farklı sıcaklıklarda yapılan sinterleme işleminin (1000, 1100, 1200 °C'de 2 saat boyunca) ve farklı sürelerle yapılan yaşlandırmanın (1 gün, 10 gün, 20 gün), yapıya ve mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir.

Şekil 3.1 de sunulan üretim akış şemasındaki prosedür uygulanarak sentezleme yapılmış olup; B oranının, elde edilen parçacık boyutu ve morfolojisi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla üretilen tozlar SEM'de incelenmiştir. Sentezleme aşamasında ağ. %0, %0.5, %1.0 ve % 2.0 B kullanılarak elde edilen tozların SEM görüntüleri Şekil 4.1 olarak sunulmuş olup; kontrol numunesi olarak ağ. %0 B kullanılarak elde edilen tozlar ile farklı oranlarda B kullanılarak elde edilen tozların parçacık boyutları ve morfolojileri arasında belirgin bir fark olmadığı şekilde görülmektedir.

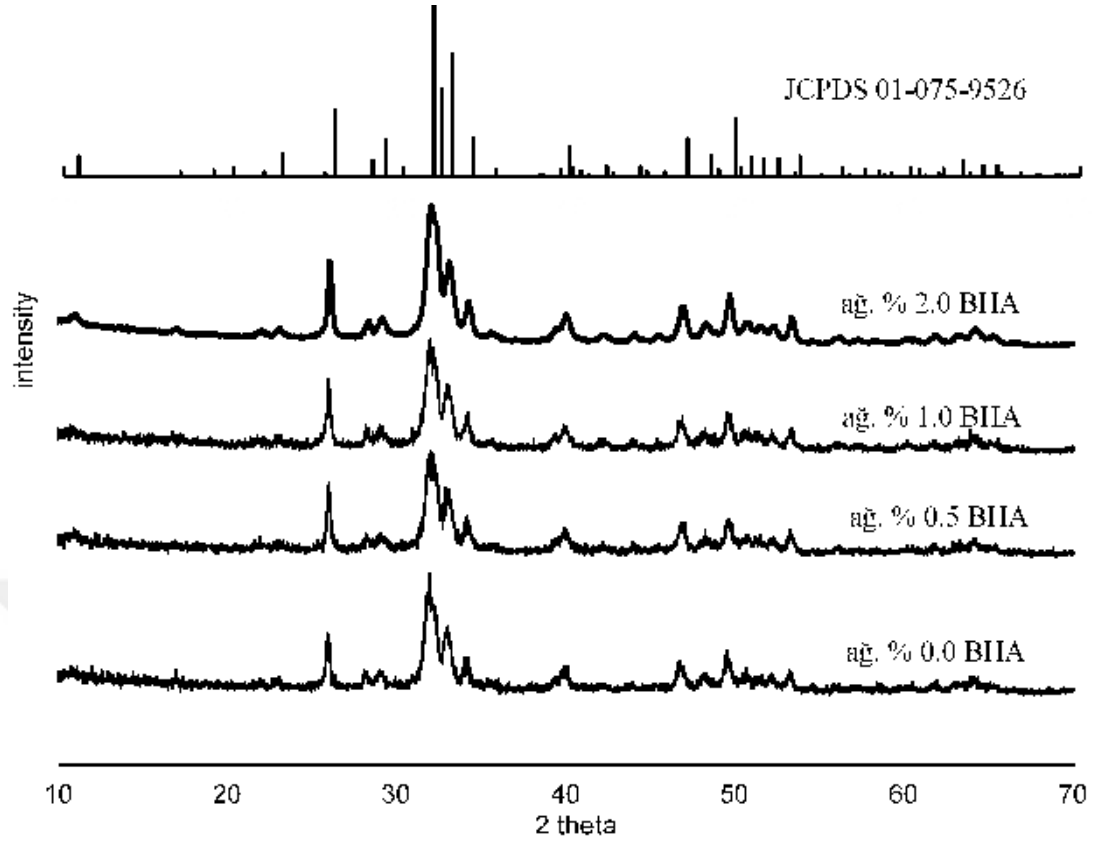
Farklı oranlarda B kullanılarak sentezlenen tozların yapısında yer alan kristal fazların belirlenmesi, HA haricinde oluşum olup olmadığının incelenmesi amacıyla yapılan XRD analizlerine ait spektrumlar Şekil 4.2 olarak sunulmaktadır. Şekil 4.2'de sunulan, ağ. %0, %0.5, %1.0 ve %2.0 B kullanılarak sentezlenmiş numunelerin XRD spektrumlarında, pikler tamamen HA (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS - Dosya Kart No. 01-075-9526) olup, yan fazlara rastlanmamıştır.

Farklı oranlarda B kullanılarak sentezlenen tozlardaki fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla FTIR analizleri yapılmış olup (Şekil 4.3); HA ile ilgili olarak PO_4^{3-} ve OH^- bantlarına ait dalga boyundaki pik oluşumları, ayrıca bor ile ilgili olarak BO_2^- ve BO_3^{3-} bantlarına ait dalga boyundaki pik oluşumları incelenmiştir.

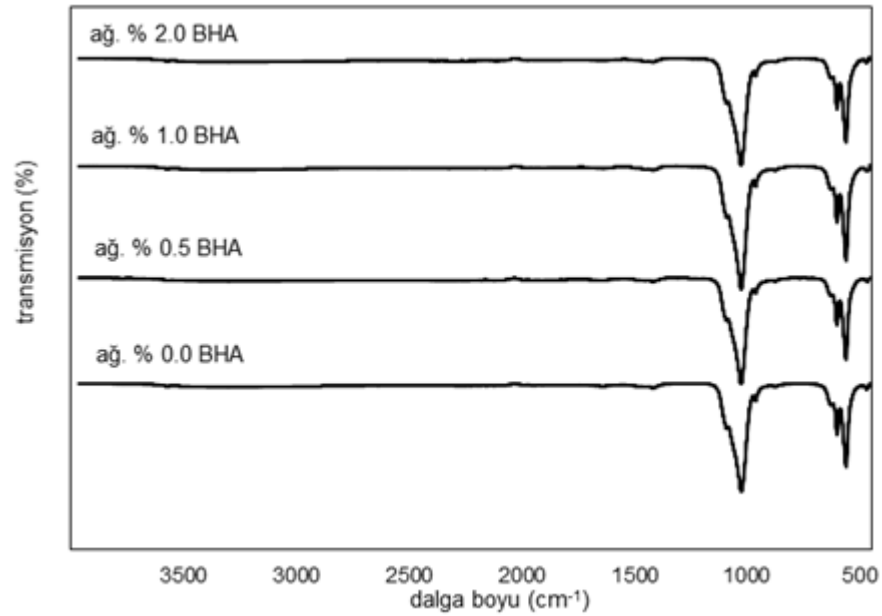


Şekil 4.1. Katkısız ve bor katkılı olarak sentezlenen HA numunelerin SEM görüntüleri: (a) Katkısız HA; (b) ağı.%0.5 B katkılı HA; (c) ağı.%1.0 B katkılı HA; (d) ağı.%2.0 B katkılı HA

Şekil 4.3'te sunulan, ağı. %0, %0.5, %1.0 ve %2.0 B kullanılarak sentezlenmiş numunelerin sinterleme öncesi FTIR spektrumlarında HA'ye ait hidroksil (OH^-) gruplarının 3570 cm^{-1} ν_s stretching bandında ve 630 cm^{-1} ν_L librational bandında yer aldığı belirlenmiş olup; fosfat (PO_4^{3-}) gruplarının 962 cm^{-1} ve 472 cm^{-1} olarak sırasıyla ν_1 symmetric stretching ve symmetric bending bandında, 1090 cm^{-1} ve 1026 cm^{-1} olarak ν_3 antisymmetric stretching bandında, 602 ve 566 cm^{-1} olarak ν_4 antisymmetric bending bandında yer aldığı görülmüştür. Yapıda yer alan fonksiyonel grupların HA ile uyduğu belirlenmiş olup, sentezleme aşamasında ağı. %0, %0.5, %1.0 ve %2.0 B kullanılarak elde edilen toz numunelerin hiçbirisinde bor ile ilgili herhangi bir pike rastlanmamıştır.



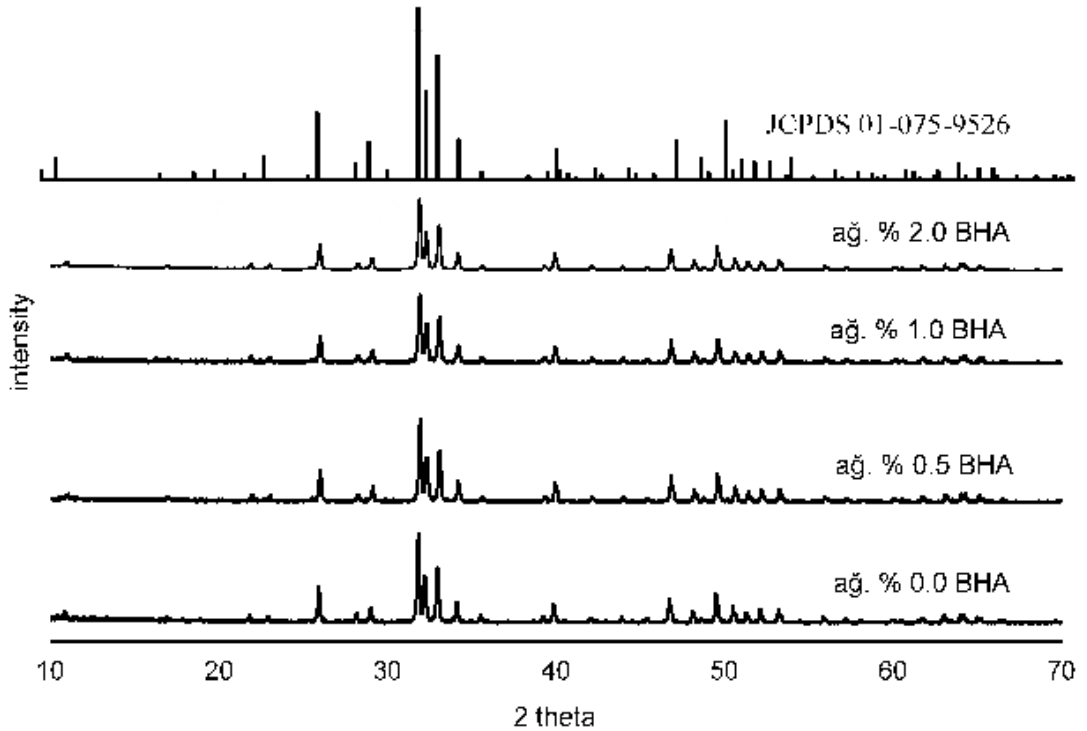
Şekil 4.2. Sentezleme aşamasında ağı. %0.0-%2.0 B kullanılarak elde edilen toz numunelerin sinterleme öncesi XRD spektrumları



Şekil 4.3. Sentezleme aşamasında ağı. %0.0-%2.0 B kullanılarak elde edilen toz numunelerin sinterleme öncesi FTIR spektrumları

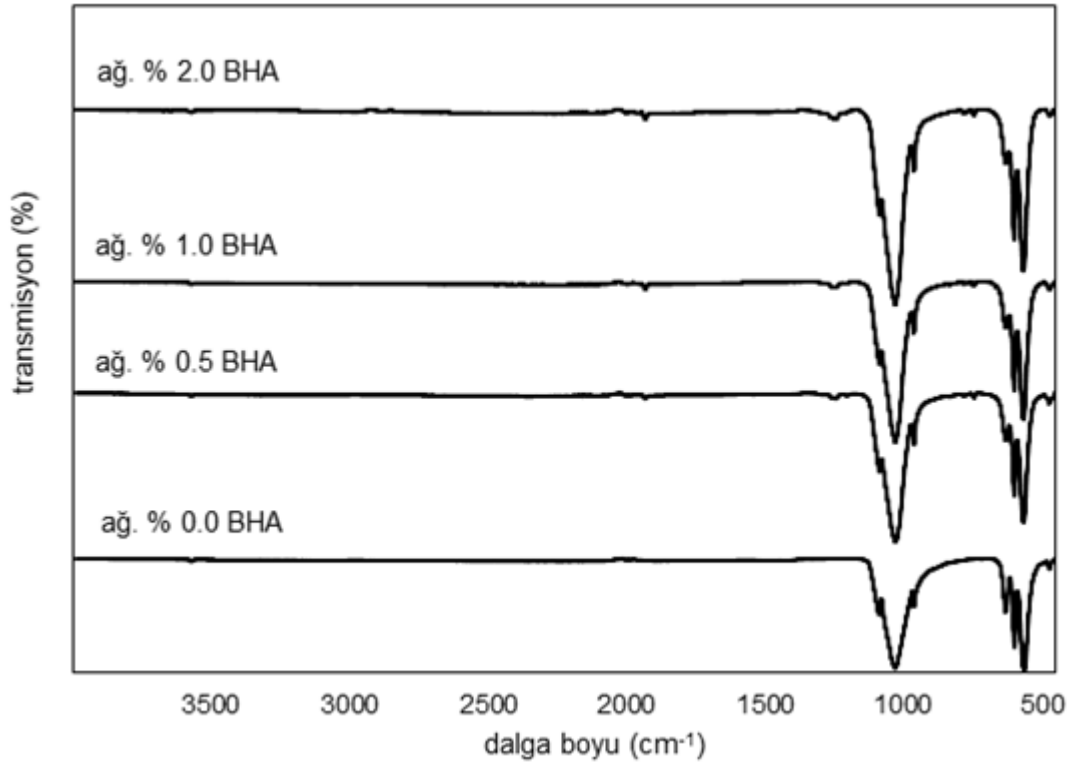
“Literatür Özeti”nde, Hayakawa ve çalışma arkadaşları tarafından [26] yaş kimyasal yöntem kullanılarak elde edilen tozların 900 °C üzerinde sıcaklığa tabi tutulması durumunda HA ile B(OH)₃ arasındaki kimyasal reaksiyon sonucu bor içeren HA oluşumunun meydana geldiği belirtilmektedir. Bu bilgidен yola çıkarak, tezde, sentezleme aşamasında ağırlık %0-%2.0 bor kullanılarak elde edilen tozlar 1000°, 1100° ve 1200 °C sıcaklıkta 2 saat sinterleme sonrasında agat havan içinde öğütülmüş ve XRD ve FTIR analizlerine tabi tutulmuşlardır.

Sentezleme aşamasında ağırlık %0.0, %0.5, %1.0 ve %2.0 B kullanılarak elde edilen tozların 1000 °C sıcaklıkta 2 saat sinterlenmesi sonrasındaki XRD spektrumları Şekil 4.4 olarak, FTIR spektrumları ise Şekil 4.5 olarak sunulmuştur. Şekil 4.4 olarak sunulan XRD spektrumlarında pikler tamamen HA (JCPDS - Dosya Kart No. 01-075-9526) olup, belirgin herhangi bir yan faza rastlanmamıştır. 1000 °C’de 2 saat sinterleme sonrasında bor oranı arttıkça pik boyutlarında azalma gözlemlenmiş olup; bor oranındaki artış ile kristalinitenin azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.4. Sentezleme aşamasında ağırlık %0.0-%2.0 B kullanılarak elde edilen toz numunelerinin 1000 °C’de sinterlenmesi sonrası XRD spektrumları

Şekil 4.5 olarak sunulan ağ. %0.0, %0.5, %1.0 ve %2.0 B kullanılarak sentezlenmiş toz numunelerin 1000 °C'de 2 saat sinterlenmesi sonrasında elde edilen FTIR spektrumlarında HA'e ait hidroksil (OH^-) gruplarının 3570 cm^{-1} ν_s stretching bandında ve 630 cm^{-1} ν_L librational bandında yer aldığı belirlenmiş olup; fosfat (PO_4^{-3}) gruplarının 962 cm^{-1} ve 472 cm^{-1} olarak sırasıyla ν_1 symmetric stretching ve symmetric bending bandında, 1090 cm^{-1} ve 1026 cm^{-1} olarak ν_3 antisymmetric stretching bandında, 602 ve 566 cm^{-1} olarak ν_4 antisymmetric bending bandında yer aldığı belirlenmiştir. Bu gruplara ek olarak, sentezleme aşamasında farklı oranlarda (ağ. %0.5, %1.0 ve %2.0) B kullanılarak elde edilen toz numunelere ait sinterleme sonrası FTIR spektrumlarında, BO_3^{-3} gruplarının 783 , 770 ve 744 cm^{-1} olarak ν_2 symmetric bending bandında, 1304 , 1253 ve 1204 cm^{-1} olarak ν_3 antisymmetric stretching bandında yer aldığı; BO_2^- gruplarının 2002 ve 1933 cm^{-1} olarak ν_3 antisymmetric stretching bandında yer aldığı belirlenmiştir. Ulaşılan sonuçlar, 1000 °C'de 2 saat sinterleme sonrası bor katkılı HA eldesinin gerçekleştiğini kanıtlayıcı niteliktedir.



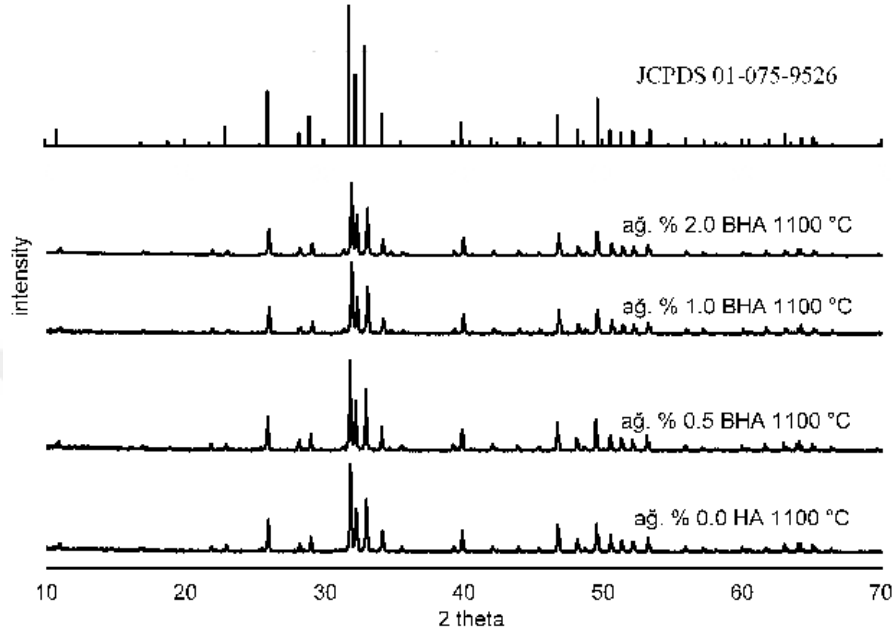
Şekil 4.5. Sentezleme aşamasında ağ. %0.0-%2.0 B kullanılarak elde edilen toz numunelerin 1000 °C'de sinterlenmesi sonrası FTIR spektrumları

Sentezleme aşamasında ağ. %0.0, %0.5, %1.0 ve %2.0 B kullanılarak elde edilen tozların 1100 °C sıcaklıkta 2 saat sinterlenmesi sonrasındaki XRD spektrumları Şekil 4.6 olarak, FTIR spektrumları ise Şekil 4.7 olarak sunulmuştur. Şekil 4.6 olarak sunulan XRD spektrumlarında, %0 B içeren numunelere ait spektrumda pikler tamamen HA (JCPDS - Dosya Kart No. 01-075-9526) olup, belirgin herhangi bir yan faza rastlanmamıştır. %0.5, %1.0 ve %2.0 B içeren numunelere ait XRD spektrumlarında ise HA'in yanısıra az miktarda β -TCP pikine rastlanmıştır (β -TCP'ye ait pik Şekil 4.6'da ok ile gösterilmiştir). 1100 °C'de 2 saat sinterleme sonrasında bor oranı arttıkça pik boyutlarında azalma gözlemlenmiş olup; bor oranındaki artış ile kristalinitenin azaldığı belirlenmiştir.

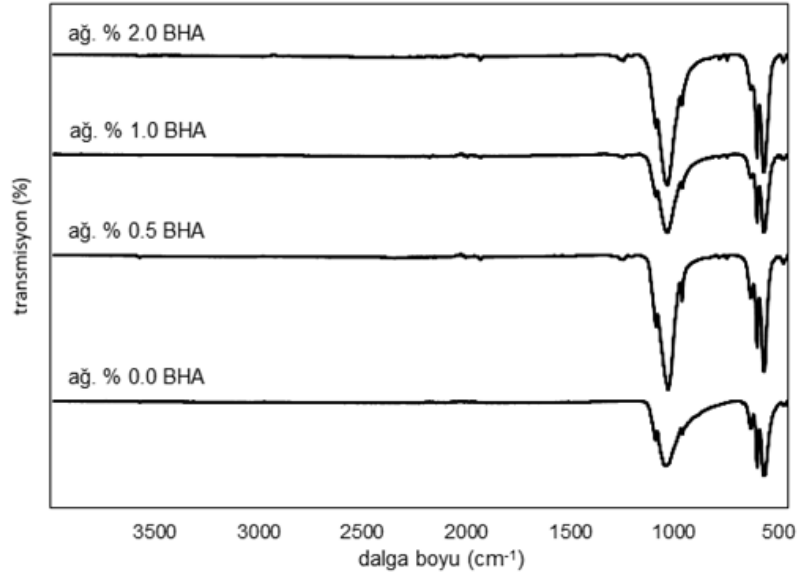
Şekil 4.7 olarak sunulan ağ. %0.0, %0.5, %1.0 ve %2.0 B kullanılarak sentezlenmiş toz numunelerin 1100 °C'de 2 saat sinterlenmesi sonrasında elde edilen FTIR spektrumlarında HA'e ait OH^- gruplarının 3570 cm^{-1} olarak ν_s stretching bandında ve 630 cm^{-1} olarak ν_L librational bandında yer aldığı; PO_4^{3-} gruplarının ise 962 cm^{-1} ve 472 cm^{-1} olarak sırasıyla ν_1 symmetric stretching ve symmetric bending bandında, 1090 cm^{-1} ve 1026 cm^{-1} olarak ν_3 antisymmetric stretching bandında, 602 ve 566 cm^{-1} olarak ν_4 antisymmetric bending bandında yer aldığı belirlenmiştir. Bu gruplara ek olarak, sentezleme aşamasında farklı oranlarda (ağ. %0.5, %1.0 ve %2.0) B kullanılarak elde edilen toz numunelere ait sinterleme sonrası FTIR spektrumlarında, BO_3^{3-} gruplarının $783, 770$ ve 744 cm^{-1} olarak ν_2 symmetric bending bandında, $1304, 1253$ ve 1204 cm^{-1} olarak ν_3 antisymmetric stretching bandında yer aldığı; BO_2^- gruplarının 2002 ve 1933 cm^{-1} olarak ν_3 antisymmetric stretching bandında yer aldığı belirlenmiştir. Ulaşılan sonuçlar, 1100 °C'de 2 saat sinterleme sonrası bor katkılı HA eldesinin gerçekleştiğini kanıtlayıcı niteliktedir.

Sentezleme aşamasında ağ. %0.0-%2.0 B kullanılarak elde edilen tozların 1200 °C sıcaklıkta 2 saat sinterlenmesi sonrasındaki XRD spektrumları Şekil 4.8 olarak, FTIR spektrumları ise Şekil 4.9 olarak sunulmuştur. %0.0 B içeren numunelere ait XRD spektrumunda pikler tamamen HA (JCPDS - Dosya Kart No. 01-075-9526) olup, belirgin herhangi bir yan faza rastlanmamıştır (Şekil 4.8). %1.0 ve %2.0 B içeren numunelere ait XRD spektrumlarında ise HA'in yanısıra az miktarda β -TCP pikine

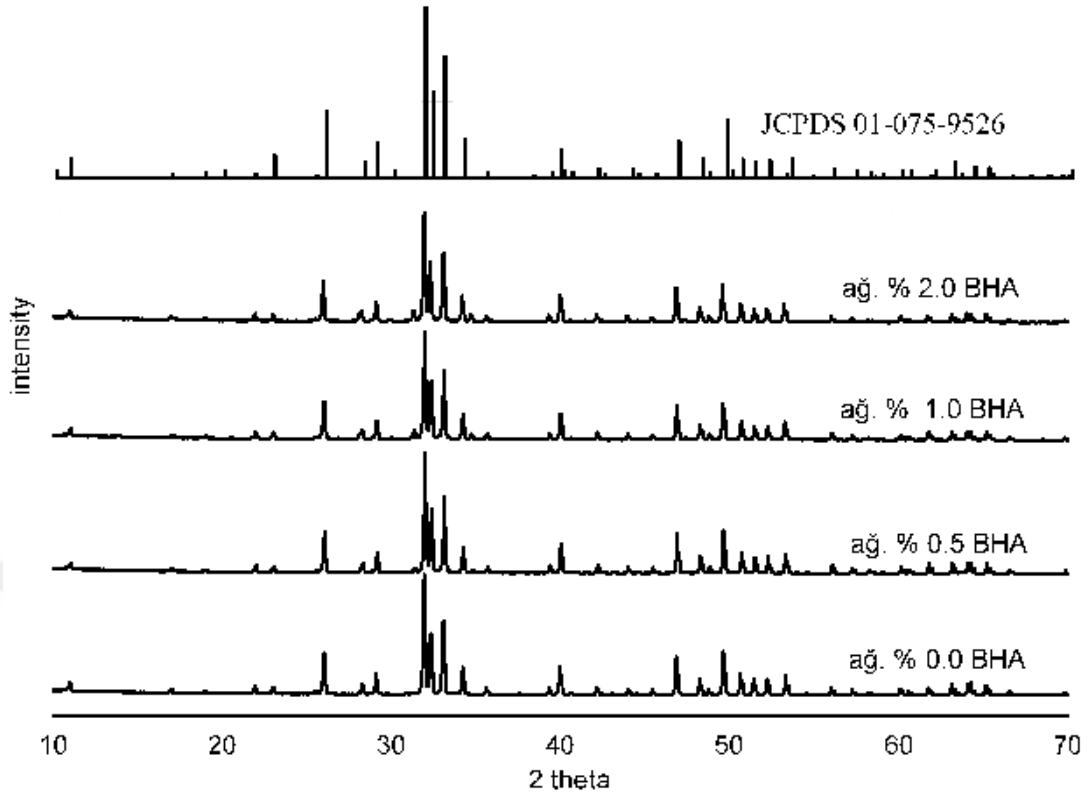
rastlanmıştır (β -TCP'ye ait pik Şekil 4.8'da ok ile gösterilmiştir). 1200 °C'de 2 saat sinterleme sonrasında bor oranı arttıkça pik boyutlarında azalma gözlemlenmiş olup; bor oranındaki artış ile kristalinitenin azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.6. Sentezleme aşamasında ağı. %0.0-%2.0 B kullanılarak elde edilen numunelerin 1100 °C'de sinterlenmesi sonrası XRD spektrumları



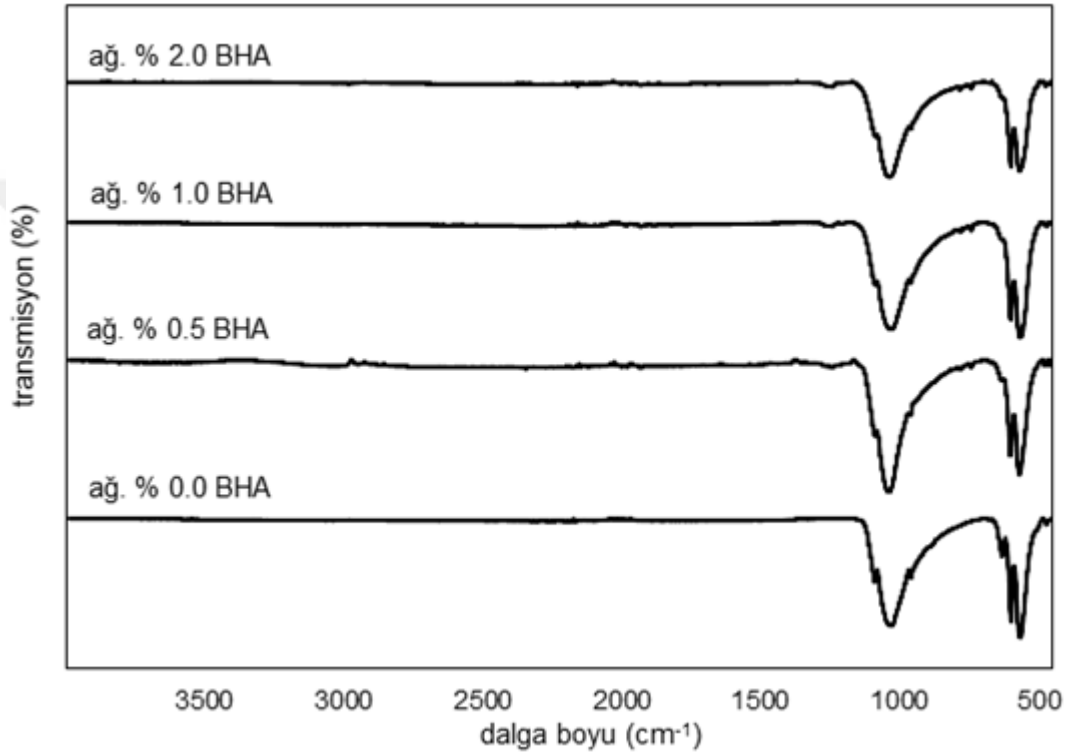
Şekil 4.7. Sentezleme aşamasında ağı. %0.0-%2.0 B kullanılarak elde edilen numunelerin 1100 °C'de sinterlenmesi sonrası FTIR spektrumları



Şekil 4.8. Sentezleme aşamasında ağı. %0.0-%2.0 B kullanılarak elde edilen numunelerin 1200 °C'de sinterlenmesi sonrası XRD spektrumları

Şekil 4.9 olarak sunulan ağı. %0.0, %0.5, %1.0 ve %2.0 B kullanılarak sentezlenmiş toz numunelerin 1200 °C'de 2 saat sinterlenmesi sonrasında elde edilen FTIR spektrumlarında HA'ye ait OH⁻ gruplarının 3570 cm⁻¹ olarak ν_s stretching bandında ve 630 cm⁻¹ olarak ν_L librational bandında yer aldığı; PO₄⁻³ gruplarının ise 962 cm⁻¹ ve 472 cm⁻¹ olarak sırasıyla ν_1 symmetric stretching ve symmetric bending bandında, 1090 cm⁻¹ ve 1026 cm⁻¹ olarak ν_3 antisymmetric stretching bandında, 602 ve 566 cm⁻¹ olarak ν_4 antisymmetric bending bandında yer aldığı belirlenmiştir. Bu gruplara ek olarak, sentezleme aşamasında farklı oranlarda (ağı. %0.5, %1.0 ve %2.0) B kullanılarak elde edilen toz numunelere ait sinterleme sonrası FTIR spektrumlarında, BO₃⁻³ gruplarının 783, 770 ve 744 cm⁻¹ olarak ν_2 symmetric bending bandında, 1304, 1253 ve 1204 cm⁻¹ olarak ν_3 antisymmetric stretching bandında yer aldığı, BO₂⁻ gruplarının 2002 ve 1933 cm⁻¹ olarak ν_3 antisymmetric stretching bandında yer aldığı belirlenmiştir. Ulaşılan sonuçlar, 1200 °C'de 2 saat sinterleme sonrası bor katkılı HA eldesinin gerçekleştiğini kanıtlayıcı niteliktedir.

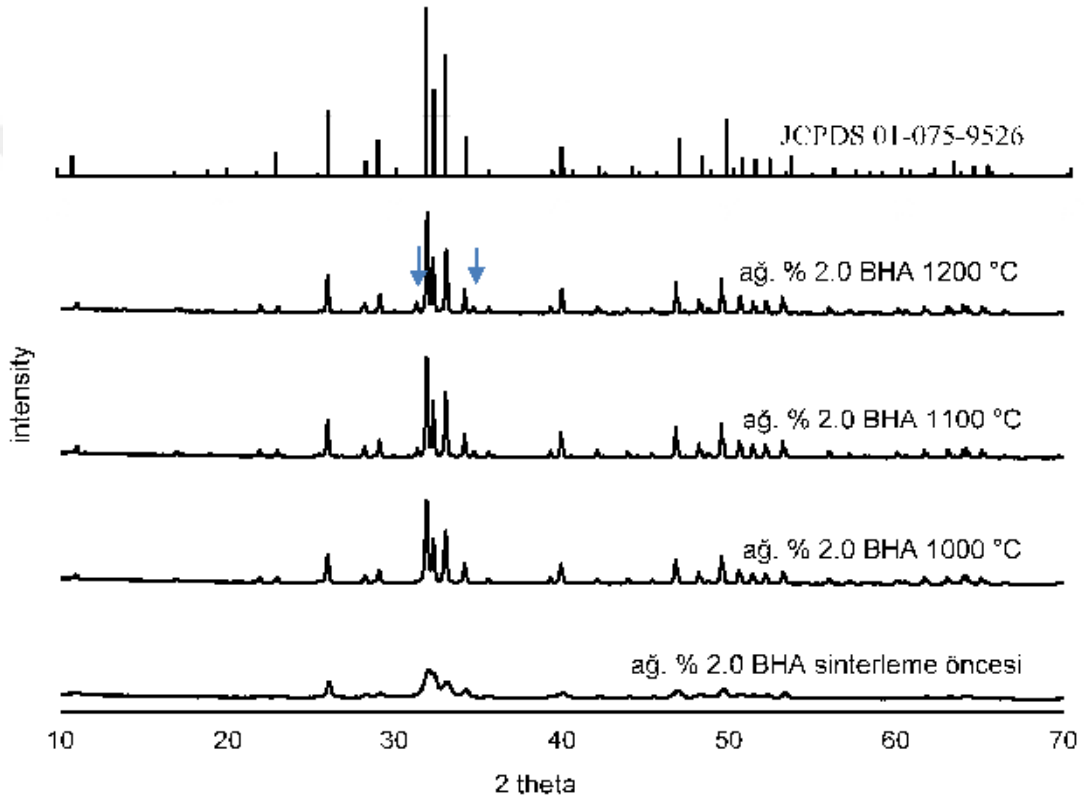
Şekil 4.4, 4.6 ve 4.8'den, aynı bor oranına sahip numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmeleri durumunda sinterleme sıcaklığı ile pik boylarının ve kristalinitenin arttığı görülmektedir. Sinterleme sıcaklığı ile kristalinitenin değişimini tek bir şekil üzerinde göstermek amacıyla, sentezleme aşamasında ağ. %2.0 B kullanılarak elde edilen tozların sinterleme öncesi ve farklı sıcaklıklarda sinterleme sonrası XRD spektrumları Şekil 4.10 olarak sunulmuştur.



Şekil 4.9. Sentezleme aşamasında ağ. %0.0-%2.0 B kullanılarak elde edilen numunelerin 1200 °C'de sinterlenmesi sonrası FTIR spektrumları

Sentezleme aşamasında ağ. %0.5, %1.0 ve %2.0 B kullanılarak elde edilen numunelere ait sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası XRD spektrumlarının incelenmesinde yapının genel olarak HA'den oluştuğu, bor ile ilgili herhangi bir pike rastlanılmadığı belirlenmiştir (Şekil 4.4, 4.6, 4.8 ve 4.10). Yaş kimyasal yöntem kullanılarak bor katkılı HA üretimi ile ilgili Hayakawa ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [26] da benzer şekilde XRD analizi sonucunda bor katkısına dair herhangi bir kanıt bulunmamakta olup; FTIR analizi sonucunda tespit edilen BO_2^- ve BO_3^{-3} gruplarına ait piklerin, borun yapıya dahil olduğunu ispat ettiği belirtilmektedir.

Literatür araştırmasında Ternane ve çalışma arkadaşlarının [6] yaptığı çalışmada da belirtildiği üzere BO_2^- gruplarının 2002 ve 1933 cm^{-1} olarak ν_3 antisymmetric stretching bandında ve BO_3^{-3} gruplarının 783 , 770 ve 744 cm^{-1} olarak ν_2 symmetric bending bandında 1304 , 1253 , ve 1204 cm^{-1} olarak ν_3 antisymmetric stretching bandında bulunması Şekil 4.5, 4.7 ve 4.9 olarak sunulan FTIR spektrumları ile uyumlu olup; görülen BO_2^- ve BO_3^{-3} gruplarına ait piklerin varlığının, yapıda bor bulunduğunu ispat ettiği kanaatine varılmıştır.



Şekil 4.10. Sentezleme aşamasında ağ. %2.0 B kullanılarak elde edilen numunelerin sinterleme öncesi ve farklı sıcaklıklarda sinterleme sonrası XRD spektrumları

Sentezleme aşamasında kullanılan farklı oranlarda bor katkısının ve sinterleme aşamasında kullanılan farklı sinterleme sıcaklıklarının, elde edilen numunelerin kafes parametreleri üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla XRD-PDXL programı kullanılmış olup; elde edilen “a-c-V” değerleri Çizelge 4.1 olarak sunulmaktadır. Çizelge 4.1 de yer alan değerler incelendiğinde, farklı sıcaklıklar kullanılarak sinterlenen ve farklı bor oranları içeren tüm numunelerde, a değerinin yaklaşık 9.42 \AA ve c değerinin yaklaşık 6.89 \AA olduğu görülmüştür. Ayrıca hacim (V)

değerlerinin de yaklaşık 529 \AA^3 olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar göz önüne alındığında, sentezleme aşamasında kullanılan bor oranı değişiminin ve/veya sinterleme aşamasında kullanılan sinterleme sıcaklığı değişiminin, numunelerin kafes parametrelerinde belirgin bir etki yaratmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. Katkısız ve bor katkılı olarak sentezlenen numunelerin sinterleme öncesi ve sonrası kafes parametreleri

Sinterleme sıcaklığı	HA	BHA (ağ. %0.5 B)	BHA (ağ. %1.0 B)	BHA (ağ. %2.0 B)
sinterleme öncesi	a: 9.418 Å c: 6.887 Å V: 529.00 Å ³	a: 9.424 Å c: 6.892 Å V: 530.10 Å ³	a: 9.425 Å c: 6.894 Å V: 530.40 Å ³	a: 9.4117 Å c: 6.8845 Å V: 528.13 Å ³
1000 °C	a: 9.4283 Å c: 6.8884 Å V: 530.29 Å ³	a: 9.4202 Å c: 6.8893 Å V: 529.45 Å ³	a: 9.422 Å c: 6.8901 Å V: 529.71 Å ³	a: 9.4228 Å c: 6.8914 Å V: 529.91 Å ³
1100 °C	a: 9.429 Å c: 6.8901 Å V: 530.51 Å ³	a: 9.4271 Å c: 6.8957 Å V: 530.72 Å ³	a: 9.4176 Å c: 6.890 Å V: 529.21 Å ³	a: 9.4199 Å c: 6.8944 Å V: 529.81 Å ³
1200 °C	a: 9.420 Å c: 6.880 Å V: 529.02 Å ³	a: 9.410 Å c: 6.890 Å V: 527.91 Å ³	a: 9.410 Å c: 6.890 Å V: 528.40 Å ³	a: 9.415 Å c: 6.897 Å V: 529.48 Å ³

Sentezleme aşamasında kullanılan farklı bor oranlarının ve sinterleme aşamasında kullanılan farklı sıcaklık değerlerinin, elde edilen numunelerde yer alan fazların oranına etkisini belirlemek amacıyla XRD-PDXL programı kullanılarak rietveld analizi yapılmıştır. Çizelge 4.2 olarak sunulan rietveld analizi sonuçları incelendiğinde, tüm numunelerde ana fazın HA olduğu yapıda az miktarda β -TCP fazının yer aldığı belirlenmiş olup; bor oranına ve sinterleme sıcaklığına göre HA/ β -TCP oranında sürekli artan veya azalan bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir.

FTIR analizlerinden (Şekil 4.5, 4.7 ve 4.9), sentezleme aşamasında kullanılan borun, sinterleme esnasında reaksiyona girerek yapıya dahil olduğu belirlenmişti. Sentezleme aşamasında kullanılan farklı oranlarda bor katkısının, sinterleme sonrası

yapıda bulunan miktarının belirlenmesi amacıyla yapılan ICP-MS analizi sonucu Çizelge 4.3 olarak sunulmuştur. Çizelge 4.3'de görüldüğü üzere, sentezleme aşamasında kullanılan ağ. %0, %1.0 ve %2.0 bor numunelerinin 1000 °C'de sinterlenmesi sonrasında, tüm numunelerde Ca/P oranının yaklaşık olarak aynı olduğu, bor oranına göre Ca/P oranında belirgin bir fark oluşmadığı görülmektedir. 1000 °C'de sinterleme sonrası yapıda bulunan ağ.% bor miktarının, sentezleme aşamasında kullanılan değerden düşük olduğu belirlenmiş olup, sentezleme aşamasında kullanılan borun tamamının değil bir kısmının sinterleme işlemi esnasında reaksiyona girdiği kanaatine varılmıştır. Çizelge 4.3'de sentezleme aşamasında kullanılan ağ. %1.0 ve %2.0 bor katkısının, 1000 °C sıcaklıkta yapılan sinterleme sonrasında yapıda sırasıyla ağ. %0.68 ve %0.8 olarak yer aldığı görülmektedir.

Çizelge 4.2. Farklı oranlarda bor katkısı içeren ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin rietveld analizi ile belirlenen kristal fazlar ve oranları

Sinterleme sıcaklığı	ağ. %0.0 B (HA / β -TCP)	ağ. %0.5 B (BHA / β -TCP)	ağ. %1.0 B (BHA / β -TCP)	ağ. %2.0 B (BHA / β -TCP)
1000 °C	(97.7 / 2.0)	(98.0 / 2.0)	(98.9 / 1.1)	(99.8 / 0.19)
1100 °C	(99.8 / 0.2)	(99.1 / 0.9)	(96.9 / 3.1)	(94.6 / 5.4)
1200 °C	(92.0 / 8.0)	(95.7 / 4.3)	(95.0 / 5.0)	(92.5 / 7.5)

Çizelge 4.3. Farklı oranlarda bor katkısı içeren numunelerin 1000 °C'de sinterleme sonrası ICP-MS analizi sonucuna göre yapıda yer alan Ca, P ve B ile ilgili değerler

Sentezleme aşamasında kullanılan ağ. %B	Sint. sonrası yapıda bulunan ağ. %Ca	Sint. sonrası yapıda bulunan ağ. %P	Sint. sonrası yapıda bulunan ağ. %B
ağ. %0.0 B	ağ. %65.1 Ca	ağ. %34.9 P	ağ. %0.00 B
ağ. %1.0 B	ağ. %66.2 Ca	ağ. %33.1 P	ağ. %0.68 B
ağ. %2.0 B	ağ. %65.5 Ca	ağ. %33.7 P	ağ. %0.80 B

Literatür özetinde, Hayakawa ve çalışma arkadaşları tarafından [26] yaş kimyasal yöntem kullanılarak elde edilen tozların 900 °C üzerinde sıcaklığa tabi tutulması durumunda HA ile B(OH)₃ arasındaki kimyasal reaksiyon sonucu bor içeren HA oluşumunun meydana geldiği belirtilmektedir. Bu bilgiden yola çıkılarak sinterleme sıcaklığının artması ile yapıda yer alan bor oranındaki değişikliği

belirlemek amacıyla 1000, 1100 ve 1200 °C’de sinterlenen numunelere EDX analizi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.4). Çizelge 4.4’te görüldüğü üzere sentezleme aşamasında %2 B katkısı içeren numunelerde sinterleme sıcaklığının artması ile yapıda yer alan bor oranının arttığı görülmektedir.

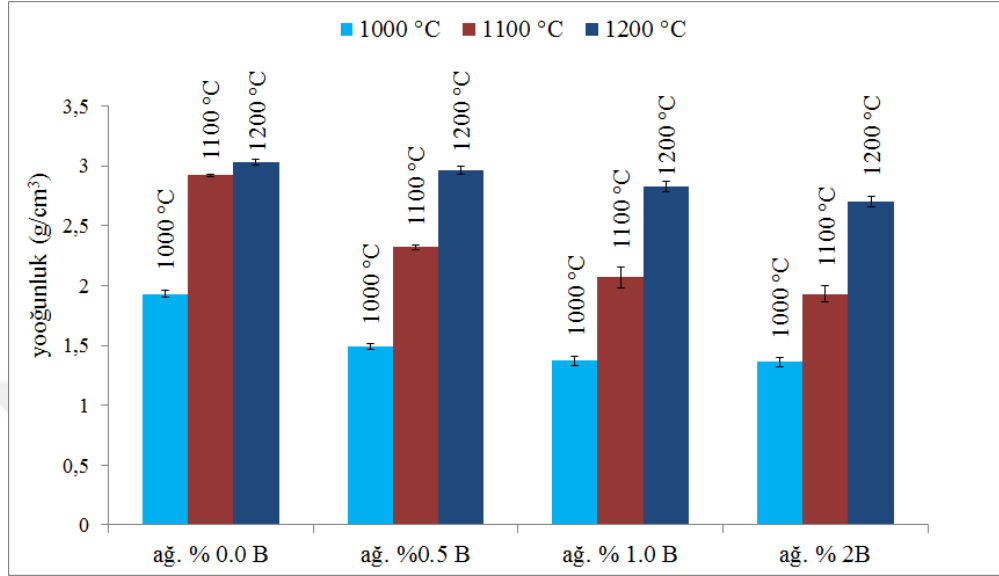
Çizelge 4.4. Sentezleme aşamasında % 2 bor katkısı içeren farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin EDX analizi sonucuna göre yapıda yer alan Ca, P ve B ile ilgili değerler

Sentezleme sonrasında kullanılan sint. sıcaklığı	Sint. sonrası yapıda bulunan ağ. %Ca	Sint. sonrası yapıda bulunan ağ. %P	Sint. sonrası yapıda bulunan ağ. %B
1000 °C	ağ. %34.45 Ca	ağ. %13.10 P	ağ. %0.79 B
1100 °C	ağ. %35.62 Ca	ağ. %15.73 P	ağ. %2.06 B
1200 °C	ağ. %36.35 Ca	ağ. %13.95 P	ağ. %5.37 B

Sentezleme aşamasında kullanılan farklı bor oranlarının ve sinterleme aşamasında kullanılan farklı sinterleme sıcaklıklarının yoğunluk üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla, pelet haline getirilmiş numunelerin sinterleme sonrasındaki kütle ve hacim değerleri kullanılarak yoğunlukları hesaplanmıştır. Yoğunluk hesabında her bir parametre için en az on farklı numuneden alınan değerlerin ortalaması kullanılmış olup; elde edilen sonuçlar Şekil 4.11 olarak sunulmuştur. Şekil 4.11’de görüldüğü üzere sinterleme sıcaklığının artması ile yoğunluk artmakta; sentezleme aşamasında kullanılan bor oranının artması ile yoğunluk azalmaktadır. Ağ. %0.5 B katkılı HA numune için sinterleme sıcaklığının 1000 °C’den 1200 °C ye çıkması durumunda yoğunlukta yaklaşık % 100 artış meydana geldiği görülmektedir.

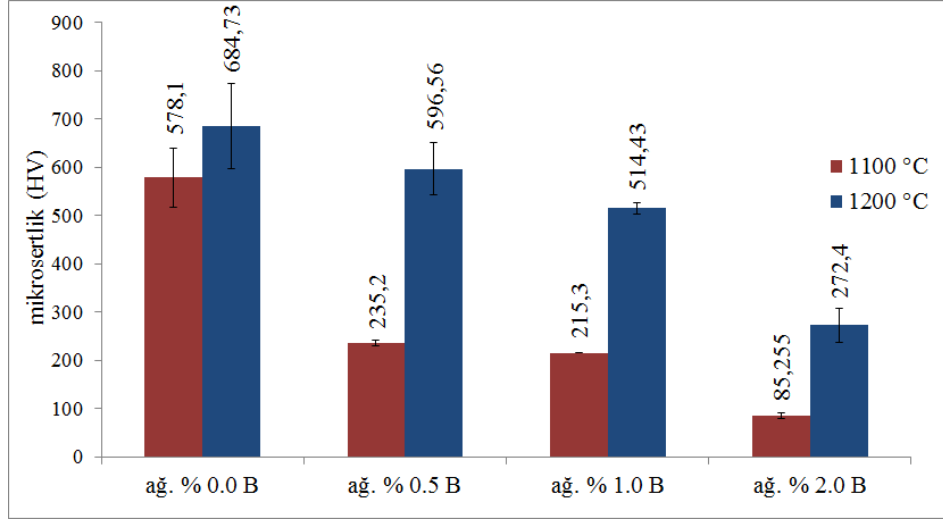
Sentezleme aşamasında kullanılan farklı bor oranlarının ve sinterleme aşamasında kullanılan farklı sinterleme sıcaklıklarının sertlik üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla, pelet haline getirilmiş numuneler üzerinde, sinterleme sonrası vickers mikrosertlik testi yapılmış olup; her bir parametre için 3 farklı numuneden 3 farklı ölçüm alınarak (her parametre için 9 değer) hesaplanan ortalama değerler Şekil 4.12 olarak sunulmuştur. Sinterleme sıcaklığının artması ile Vickers sertlik değerlerinde artış gözlenmiş olup, bor oranının artması ile Vickers sertlik değerlerinde azalma olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.12’de görüldüğü üzere, ağ. %2.0 B katkısı içeren

numunelerde, sinterleme sıcaklığının 1100 °C'den 1200 °C'ye çıkması durumunda vickers sertlik değerinde yaklaşık % 220 artış olduğu belirlenmiştir.

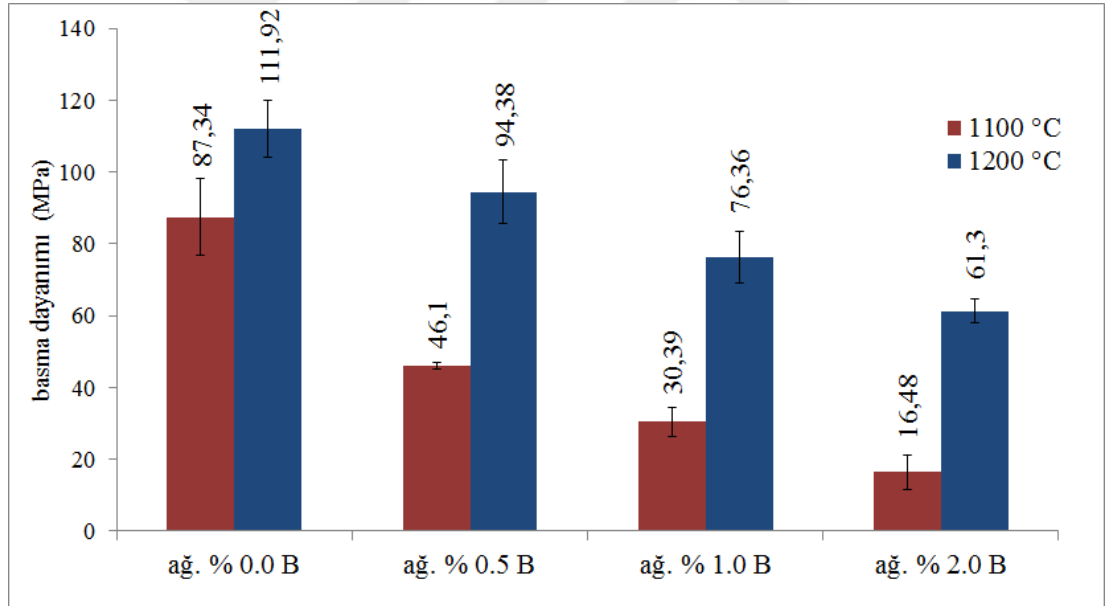


Şekil 4.11. Sentezleme aşamasında kullanılan ağ. % B oranına ve sinterleme sıcaklığına göre yoğunluk değerleri

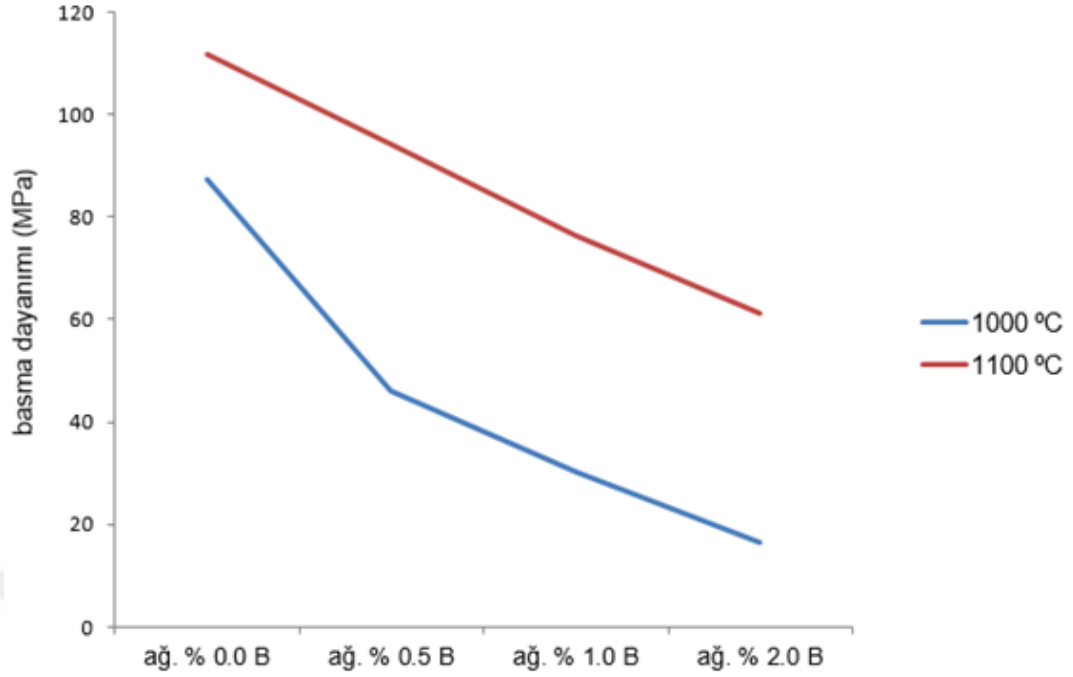
Sentezleme aşamasında kullanılan farklı bor oranlarının ve sinterleme aşamasında kullanılan farklı sinterleme sıcaklıklarının, numunelerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla, pelet haline getirilmiş numunelere sinterleme işlemi sonrasında basma testi yapılmıştır. Her bir parametre için en az 7 numuneden alınan ölçümün aritmetik ortalaması hesaplanarak basma dayanımları belirlenmiş olup, sonuçlar Şekil 4.13 ve 4.14 olarak sunulmaktadır. Şekil 4.13 incelendiğinde sinterleme sıcaklığının 1000 °C'den 1100 °C'ye çıkması durumunda numunelerin basma dayanımlarının arttığı görülmektedir. Sentezleme aşamasında kullanılan borun, basma dayanımı üzerinde negatif bir etkiye sahip olduğu belirlenmiş olup; sentezleme aşamasında kullanılan ağ. %B oranı arttıkça, basma dayanımının azaldığı Şekil 4.13 ve 4.14'de görülmektedir.



Şekil 4.12. Sentezleme aşamasında kullanılan ağ.% B oranına ve sinterleme sıcaklığına göre numunelerin vickers mikrosertlik değerleri



Şekil 4.13. Sentezleme aşamasında kullanılan ağ. % B oranına ve sinterleme sıcaklığına göre numunelerin basma dayanımları



Şekil 4.14. Sentezleme aşamasında kullanılan ağ. % B oranına ve sinterleme sıcaklığına göre numunelerin basma dayanımlarının değişimi

Tez kapsamında yapılan FTIR analizlerinden (Şekil 4.5, 4.7 ve 4.9), sentezleme aşamasında kullanılan borun, sinterleme esnasında reaksiyona girerek yapıya dahil olduğu belirlendiğinden dolayı; sinterleme işlemi sonrası antibakteriyel aktivite incelenmiştir. Sentezleme aşamasında farklı bor oranları kullanılarak elde edilen numuneler 1100 °C’de 2 saat sinterlenmeleri ardından antibakteriyel aktivitelerinin belirlenmiş; escherichia coli (E. coli) ve staphylococcus aureus (S. aureus) bakterileri kullanılarak başlangıç, 1 saat sonra ve 24 saat sonra bakteri sayımı yapılmıştır (Çizelge 4.5 ve 4.6).

Çizelge 4.7’de yer alan, 24 saat sonrasında yapılan E Coli sayımı sonucunda katkısız ile ağ. %0.5 B katkısı içeren HA numuneler arasında belirgin bir fark görülmezken; ağ. %1.0 ve %2.0 B katkısı içeren numunelerde oran arttıkça bakteri sayısının çoğaldığı belirlenmiştir. 1 ve 24 saat sonrasında S. Aureus bakterileri ile yapılan analizin yer aldığı Çizelge 4.8’e göre, 1 saat sonrasında bakteri sayısında artış gözlenmesine karşın 24 saat sonunda başlangıç durumuna göre bakteri sayısında azalma olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5. 1100 °C’de sinterlenmiş numunelerine yapılan E. coli ekimi sonrası bakteri sayımı

Numune Adı	E. Coli	
	Mikrobiyal yük (kob/ml)	
	Başlangıç	24. saat
ağ. % 0 B - 1100 °C	3.00×10^5	3.62×10^5
ağ. %0.5 B - 1100 °C	4.05×10^5	4.95×10^5
ağ. % 1.0 B - 1100 °C	3.80×10^5	7.75×10^5
ağ. % 2.0 B - 1100 °C	3.55×10^5	19.00×10^5
Bakteri Kontrol - 1100 °C	7.20×10^5	6.05×10^5

Çizelge 4.6. 1100 °C’de sinterlenmiş numunelerine yapılan S. Aureus ekimi sonrası bakteri sayımı

Numune Adı	S. aureus		
	Mikrobiyal yük (kob/ml)		
	Başlangıç	1. saat	24. saat
ağ. % 0 B - 1100 °C	1.99×10^5	3.25×10^5	3.60×10^4
ağ. % 2.0 B - 1100 °C	2.65×10^5	3.20×10^5	1.19×10^4
Bakteri Kontrol - 1100 °C	4.00×10^5	4.70×10^5	8.05×10^4

Çizelge 4.5 ve 4.6 olarak sunulan sonuçlar, karşılaştırma kolaylığı açısından, aynı başlangıç değerine sahip olacak şekilde belirli bir katsayı ile çarpılarak Çizelge 4.7 ve 4.8 elde edilmiştir.

Bor katkısının antibakteriyel aktivite üzerindeki etkisi ile ilgili olarak, Xue ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [38] bor katkısının TiO₂ matrisli numune üzerindeki antibakteriyel etkisi araştırılmış olup; saf TiO₂ için inhibisyon

bölgesi oluşmadığı halde, bor içeren tüm TiO₂ numunelerde baskın antibakteriyel aktivite belirlendiği belirtilmektedir. Tez kapsamında sentezleme aşamasında farklı oranlarda bor katkısı kullanılarak elde edilen numunelere, 1100 °C’de 2 saat sinterleme sonrası E. coli ve S. aureus kullanılarak yapılan bakteri sayımı sonuçlarına göre (Çizelge 4.6-4.8) bor katkısının HA yapıya belirgin bir antibakteriyel etki kazandırmadığı sonucuna varılmıştır.

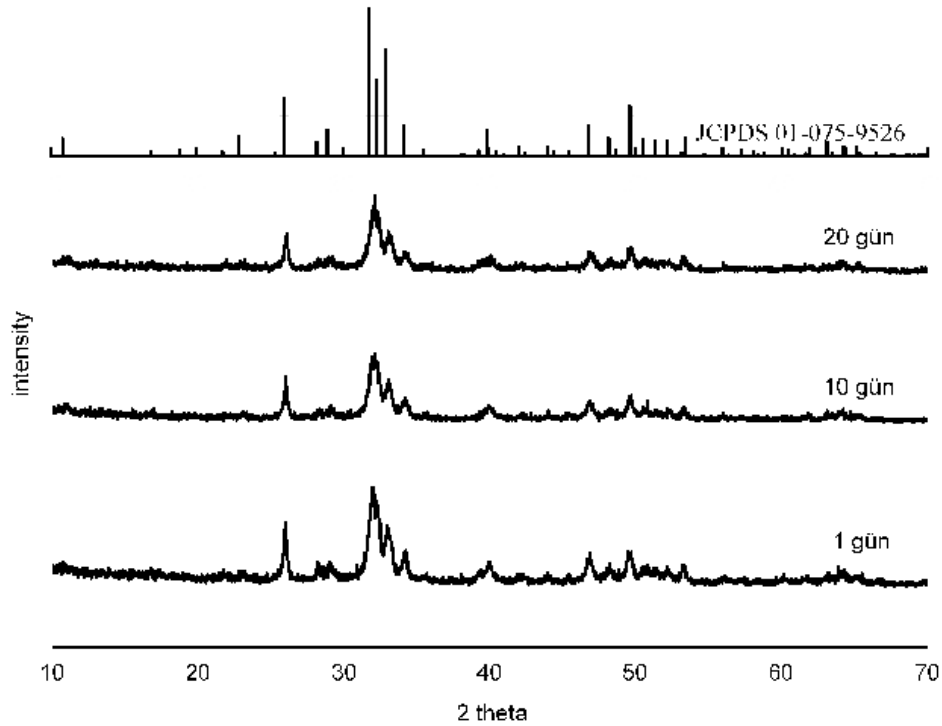
Çizelge 4.7. 1100 °C’de sinterlenmiş numunelerin E. coli bakterilerine karşı antibakteriyel aktiviteleri

Numune Adı	E. Coli	
	Mikrobiyal yük (kob/ml)	
	Başlangıç	24. saat
ağ. % 0 B - 1100 °C	(3.00 × 10 ⁵ × 1.33) 4.00 × 10 ⁵	(3.62 × 10 ⁵ × 1.33) 4.82 × 10 ⁵
ağ. %0.5 B - 1100 °C	(4.05 × 10 ⁵ × 0.98) 4.00 × 10 ⁵	(4.95 × 10 ⁵ × 0.98) 4.88 × 10 ⁵
ağ. % 1.0 B - 1100 °C	(3.80 × 10 ⁵ × 1.053) 4.00 × 10 ⁵	(7.75 × 10 ⁵ × 1.053) 8.16 × 10 ⁵
ağ. % 2.0 B - 1100 °C	(3.55 × 10 ⁵ × 1.127) 4.00 × 10 ⁵	(1.90 × 10 ⁶ × 1.127) 21.2 × 10 ⁵
Bakteri Kontrol - 1100 °C	(7.20 × 10 ⁵ × 0.55) 4.00 × 10 ⁵	(6.05 × 10 ⁵ × 0.55) 3.35 × 10 ⁵

Farklı yaşlandırma süreleri kullanılarak sentezlenen katkısız ve bor katkılı HA tozların yapısında yer alan kristal fazların belirlenmesi, HA haricinde oluşum olup olmadığının incelenmesi amacıyla yapılan XRD analizlerine ait spektrumlar Şekil 4.15 olarak sunulmaktadır. Şekil 4.15’te sunulan, ağ. %1.0 B içeren 1, 10 ve 20 gün yaşlandırma kullanılarak sentezlenmiş numunelerin XRD spektrumlarında, pikler tamamen HA (JCPDS - Dosya Kart No. 01-075-9526) olup, yan fazlara rastlanılmamıştır.

Çizelge 4.8. 1100 °C'de sinterlenmiş numunelerin S. Aureus bakterilerine karşı antibakteriyel aktiviteleri

Numune Adı	S. aureus		
	Mikrobiyal yük (kob/ml)		
	Başlangıç	1. saat	24. saat
ağ. % 0 B - 1100 °C	(1.99×10 ⁵ ×2.01) 4.00 × 10 ⁵	(3.25×10 ⁵ ×2.01) 6.53 × 10 ⁵	(3.60×10 ⁴ ×2.01) 7.24 × 10 ⁵
ağ. % 2.0 B - 1100 °C	(2.65×10 ⁵ ×1.51) 4.00 × 10 ⁵	(3.20×10 ⁵ ×1.51) 4.83 × 10 ⁵	(1.19×10 ⁴ ×1.51) 1.80 × 10 ⁵
Bakteri Kontrol - 1100 °C	(4.00×10 ⁵ ×1.00) 4.00 × 10 ⁵	(4.70×10 ⁵ ×1.00) 4.70 × 10 ⁵	(8.05×10 ⁴ ×1.00) 8.05 × 10 ⁵

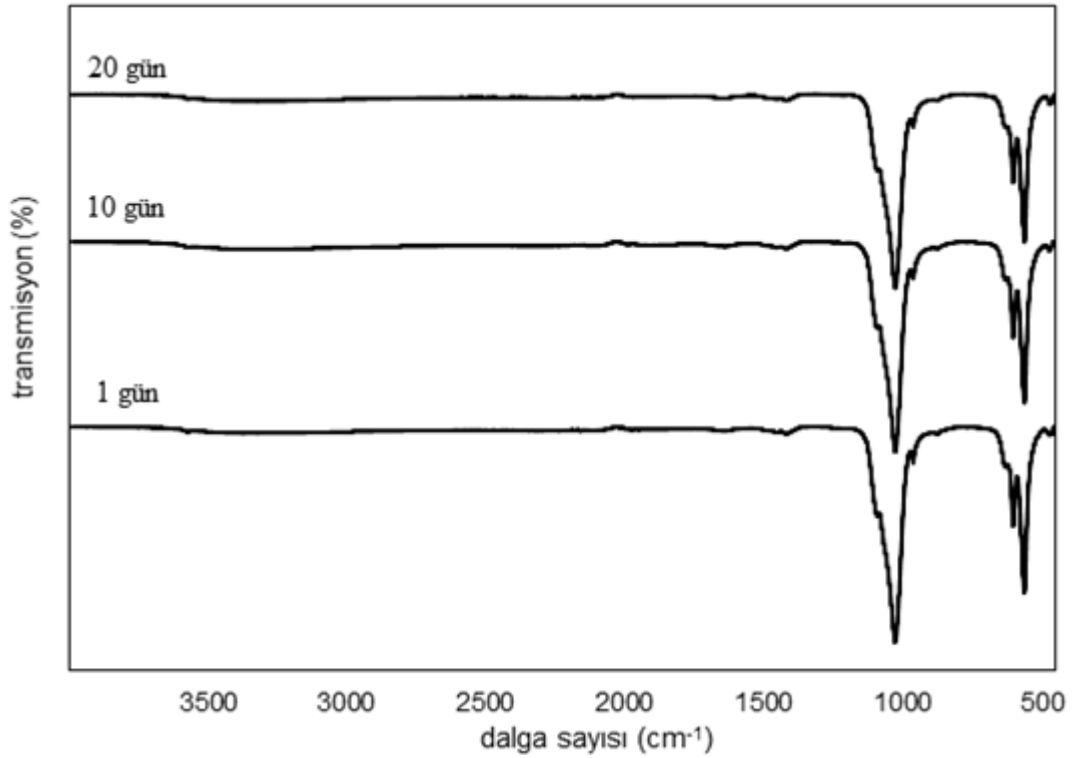


Şekil 4.15. Ağ.%1.0 B kullanılarak sentezleme aşamasında 1, 10 ve 20 gün yaşlandırılan numunelerin sinterleme öncesi XRD spektrumları

Farklı yaşlandırma süreleri uygulanarak sentezlenen tozlardaki fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla FTIR analizleri yapılmış olup (Şekil 4.16); HA ile ilgili

olarak PO_4^{3-} ve OH^- bantlarına ait dalga boyundaki pik oluşumları, ayrıca bor ile ilgili olarak BO_2^- ve BO_3^{3-} bantlarına ait dalga boyundaki pik oluşumları incelenmiştir.

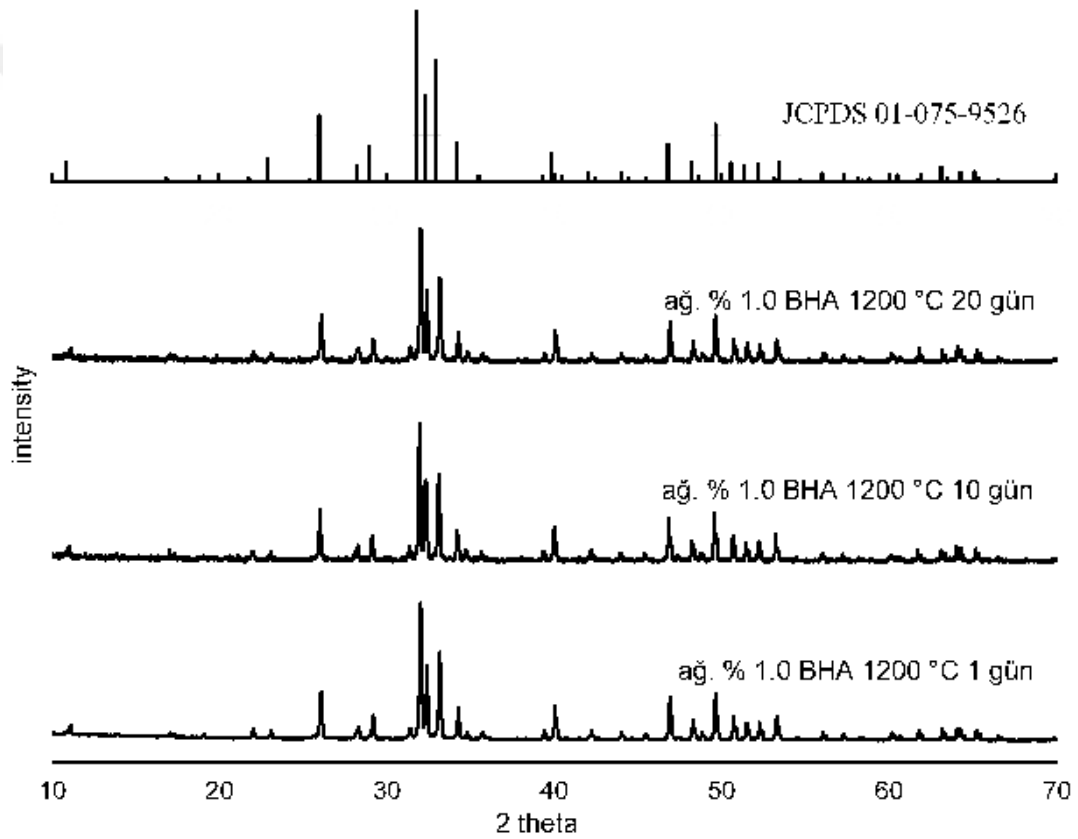
Şekil 4.16'da sunulan, sentezleme aşamasında ağ. %1.0 B ve farklı yaşlandırma süreleri (1, 10 ve 20 gün) kullanılarak elde edilen numunelerin sinterleme öncesi FTIR spektrumlarında, HA'ye ait OH^- gruplarının 3570 cm^{-1} ν_s stretching bandında ve 630 cm^{-1} ν_L librational bandında yer aldığı belirlenmiş olup; PO_4^{3-} gruplarının 962 cm^{-1} ve 472 cm^{-1} olarak sırasıyla ν_1 symmetric stretching ve symmetric bending bandında, 1090 cm^{-1} ve 1026 cm^{-1} olarak ν_3 antisymmetric stretching bandında, 602 ve 566 cm^{-1} olarak ν_4 antisymmetric bending bandında yer aldığı görülmüştür. Yapıda yer alan fonksiyonel grupların HA ile uyduğu belirlenmiş olup, sentezleme aşamasında 1, 10 ve 20 gün yaşlandırma gerçekleştirilerek elde edilen toz numunelerin hiçbirisinde bor ile ilgili herhangi bir pike rastlanmamıştır.



Şekil 4.16. Ağ. %1.0 B kullanılarak sentezleme aşamasında 1, 10 ve 20 gün yaşlandırılan numunelerin sinterleme öncesi FTIR spektrumları

Sentezleme aşamasında ağ. %1.0 B oranı kullanılarak farklı yaşlandırma süreleri (1, 10 ve 20 gün) uygulanan tozların $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 2 saat sinterlenmesi sonrasındaki XRD spektrumları Şekil 4.17 olarak, FTIR spektrumları ise Şekil 4.18

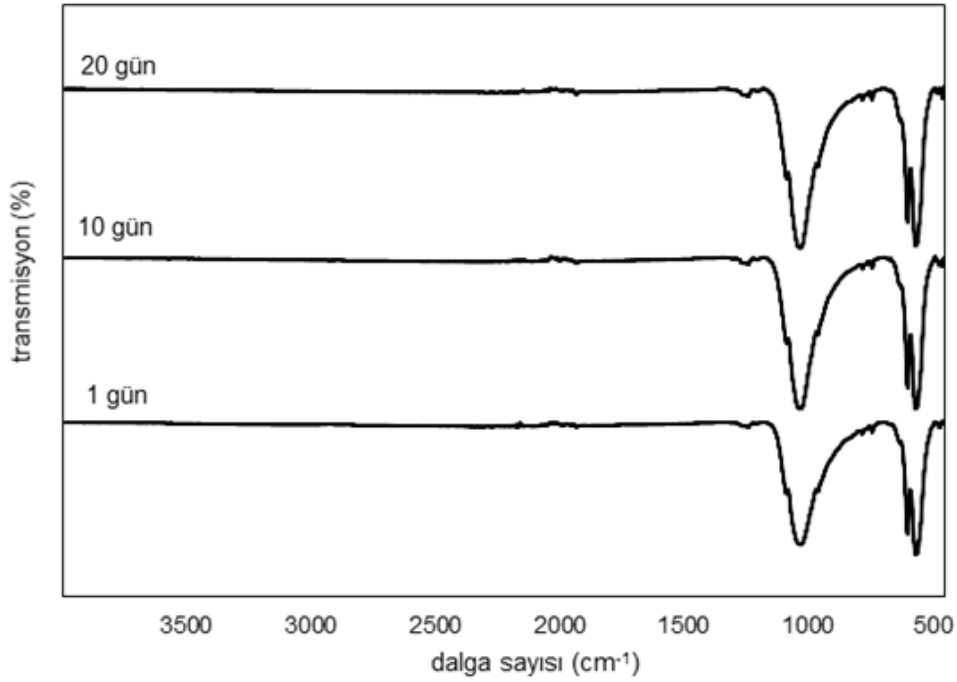
olarak sunulmuştur. Şekil 4.17 olarak sunulan XRD spektrumlarında, tüm numunelere ait spektrumlarda pikler ana yapının HA (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS - Dosya Kart No. 01-075-9526) olduğunu belirtmekte olup, spektrumlarda HA'in yanısıra çok az miktarda β -TCP pikine rastlanmıştır (β -TCP'ye ait pik Şekil 4.17'de ok ile gösterilmiştir). Farklı yaşlandırma süreleri kullanılarak elde edilen ağ. %1.0 B katkılı numunelerde, sinterleme öncesi ve 1200 °C'de 2 saat sinterleme sonrasında yapılan XRD analizlerinde (Şekil 4.15 ve 4.17), yaşlandırmanın XRD spektrumlarında belirgin bir değişiklik yaratmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.17. Ağ. %1.0 B kullanılarak sentezleme aşamasında 1, 10 ve 20 gün yaşlandırılan numunelerin 1200 °C'de sinterlenmesi sonucunda elde edilen XRD spektrumları

Şekil 4.18 olarak sunulan ağ. %1.0 B kullanılarak ve farklı yaşlandırma süreleri (1, 10 ve 20 gün) uygulanarak sentezlenen tozların 1200 °C sıcaklıkta 2 saat sinterlenmesi sonrasında elde edilen FTIR spektrumlarında HA'e ait OH⁻ gruplarının 3570 cm⁻¹ olarak ν_s stretching bandında ve 630 cm⁻¹ olarak ν_L librational bandında yer

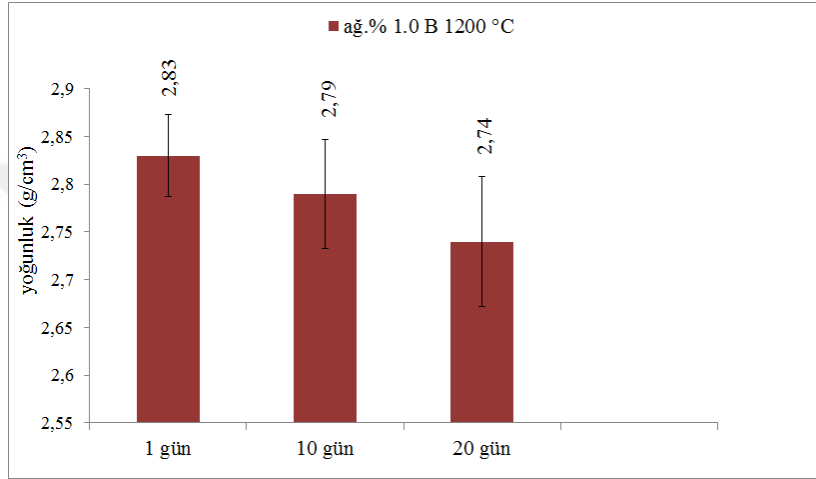
aldığı; PO_4^{3-} gruplarının ise 962 cm^{-1} ve 472 cm^{-1} olarak sırasıyla ν_1 symmetric stretching ve symmetric bending bandında, 1090 cm^{-1} ve 1026 cm^{-1} olarak ν_3 antisymmetric stretching bandında, 602 ve 566 cm^{-1} olarak ν_4 antisymmetric bending bandında yer aldığı belirlenmiştir. Bu gruplara ek olarak, sentezleme aşamasında ağ. %1.0 B oranı kullanılarak elde edilen farklı sürelerde yaşlandırılmış toz numunelere ait sinterleme sonrası FTIR spektrumlarında, BO_3^{3-} gruplarının 783 , 770 ve 744 cm^{-1} olarak ν_2 symmetric bending bandında, 1304 , 1253 ve 1204 cm^{-1} olarak ν_3 antisymmetric stretching bandında yer aldığı, BO_2^- gruplarının 2002 ve 1933 cm^{-1} olarak ν_3 antisymmetric stretching bandında yer aldığı belirlenmiştir. Farklı yaşlandırma süreleri kullanılarak elde edilen ağ. %1.0 B katkılı numunelerde, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat sinterleme sonrasında yapılan FTIR analizlerinde (Şekil 4.18), yaşlandırmanın FTIR spektrumlarında belirgin bir değişiklik yaratmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.18. Ağ. %1.0 B kullanılarak sentezleme aşamasında 1, 10 ve 20 gün yaşlandırılan numunelerin $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmesi sonucunda elde edilen FTIR spektrumları

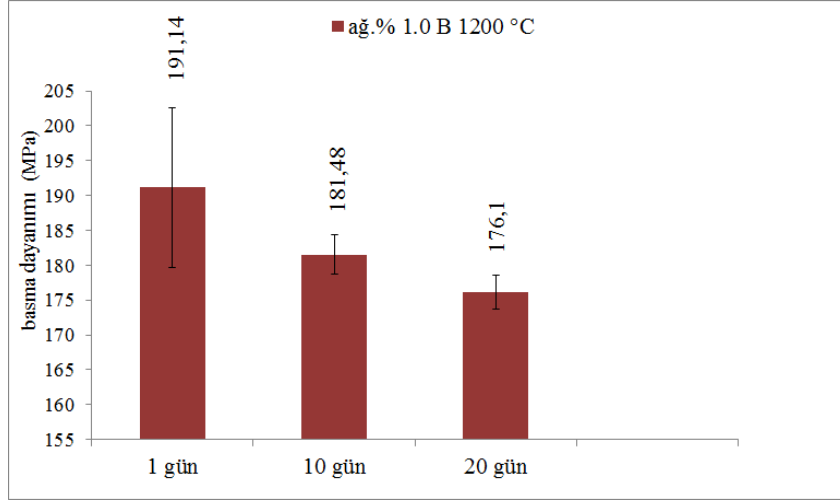
Sentezleme aşamasında farklı yaşlandırma süreleri (1, 10 ve 20 gün) uygulanarak ve ağ. %1.0 B kullanılarak elde edilen elde edilen numunelerde, yaşlandırma işleminin yoğunluk üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla, pelet

haline getirilmiş numunelerin sinterleme sonrasındaki kütle ve hacim değerleri kullanılarak yoğunlukları hesaplanmıştır. Yoğunluk hesabında her bir parametre için en az on farklı numuneden alınan değerlerin ortalaması kullanılmış olup; elde edilen sonuçlar Şekil 4.19 olarak sunulmuştur. Şekil 4.19'da görüldüğü üzere sentezleme aşamasında kullanılan yaşlandırma süresinin artması ile yoğunluk değerlerinde azalma olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.19. Sentezleme aşamasında farklı yaşlandırma süreleri kullanılarak elde edilen ve 1200 °C'de sinterlenen ağ. %1.0 B katkılı HA numunelerin yoğunluk değerleri

Sentezleme aşamasında kullanılan farklı yaşlandırma sürelerinin (1, 10 ve 20 gün), numunelerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla, pelet haline getirilmiş numunelere sinterleme işlemi sonrasında basma testi yapılmıştır. Her bir parametre için en az 7 numuneden alınan ölçümlerin aritmetik ortalaması hesaplanarak basma dayanımları belirlenmiş olup, sonuçlar Şekil 4.20 olarak sunulmaktadır. Şekil 4.20'de görüldüğü üzere sentezleme aşamasında kullanılan yaşlandırma süresinin artması ile numunelerin basma dayanımlarının azalmakta olduğu belirlenmiş olup; elde edilen sonuçlar Şekil 4.19 olarak sunulan yoğunluk sonuçları ile tutarlıdır.



Şekil 4.20. Sentezleme aşamasında farklı yaşlandırma süreleri kullanılarak elde edilen ve 1200 °C’de sinterlenen %1 B katkılı HA numunelerin basma değerleri

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, bor katkılı HA üretimi gerçekleştirilmiş olup; sentezleme aşamasında kullanılan farklı bor oranlarının (ağ. %0.0, %0.5, %1.0 ve %2.0), farklı yaşlandırma sürelerinin (1, 10 ve 20 gün), farklı sinterleme sıcaklıklarının (1000, 1100 ve 1200 °C) elde edilen numunelerin yapısal ve mekaniksel özelliklerine etkisi incelenmiş, sentezleme aşamasında kullanılan bor oranlarının sinterleme sonrası antibakteriyel aktiviteleri belirlenmiştir. “Bor Katkılı HA Üretimi ve Karakterizasyonu” başlığı altında yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur:

Sentezleme sonrası elde edilen tozların SEM incelemesinde, üretim aşamasında kullanılan bor katkısının parçacık boyutu ve morfolojisi üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı belirlenmiştir.

Katkısız ve farklı oranlarda bor katkısı kullanılarak (%0.5, %1.0 ve %2.0 B) sentezlenen toz numunelerin sinterleme öncesi XRD analizlerinde, oluşan yapının tamamen HA olduğu ve herhangi bir yan faza rastlanmadığı tespit edilmiştir. Numunelerin FTIR spektrumlarında HA ile ilgili olarak PO_4^{3-} ve OH^- bantlarına ait dalga boyundaki pik oluşumları tespit edilmiş olup, bor ile ilgili BO_2^- ve BO_3^{3-} bantlarına ait dalga boyundaki pik oluşumlarına rastlanmamıştır. FTIR sonuçları XRD analizlerini destekleyici nitelikte olup; katkısız ve farklı oranlarda bor katkısı kullanılarak sentezlenen tozların tamamen HA olduğu belirlenmiştir.

Bor katkısı kullanılmadan sentezlenen toz numunelere farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonrası (1000, 1100 ve 1200 °C’de 2 saat) yapılan XRD analizlerinde, oluşan yapının tamamen HA olduğu ve herhangi bir yan faza rastlanmadığı tespit edilmiştir. Numunelerin FTIR spektrumlarında HA ile ilgili olarak PO_4^{3-} ve OH^- bantlarına ait dalga boyundaki pik oluşumları tespit edilmiş olup, FTIR sonuçları XRD analizlerini destekleyici niteliktedir. Bor katkısı kullanılmadan sentezlenen numunelerin 1000, 1100 ve 1200 °C’de 2 saat sinterlenmesi sonrası yapıda herhangi bozunma tespit edilmemiş olup; tamamen HA olduğu belirlenmiştir.

Farklı oranlarda bor katkısı kullanılarak (%0.5, %1.0 ve %2.0 B) sentezlenen tozların farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonrası (1000, 1100 ve 1200 °C'de 2 saat) elde edilen numunelerin XRD spektrumlarında HA'in yanısıra az miktarda β -TCP pikine rastlanmıştır. Aynı sıcaklık değeri kullanılarak sinterlenmiş farklı bor oranlarına sahip numunelerin XRD spektrumlarından; bor oranı arttıkça pik boyutlarında azalma gözlemlenmiş olup; bor oranındaki artış ile kristalinitenin azaldığı belirlenmiştir. Aynı bor oranına sahip farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin XRD spektrumlarından; sinterleme sıcaklığı arttıkça pik boyutlarında artma gözlemlenmiş olup; sinterleme sıcaklığındaki artış ile kristalinitenin arttığı belirlenmiştir.

Farklı oranlarda bor katkısı kullanılarak sentezlenen tozların farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonrası elde edilen numunelerin FTIR spektrumlarında HA ile ilgili olarak PO_4^{3-} ve OH^- bantlarına ait dalga boyundaki pik oluşumlarının belirlenmesinin yanısıra, bor ile ilgili olarak BO_2^- ve BO_3^{3-} bantlarına ait dalga boyundaki pik oluşumları da tespit edilmiştir. Sinterleme öncesi FTIR spektrumlarında görünmeyen BO_2^- ve BO_3^{3-} fonksiyonel gruplarına ait piklerin sinterleme sonrası tespit edilmesi sonucunda; sinterleme aşamasında kullanılan sıcaklık değerinde borun tepkimeye girerek yapıya dahil olduğu kanaatine varılmıştır. Bu durum literatür özetinde bahsedilen iki çalışma ile uyumludur. Tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda, sentezleme aşamasında kullanılan farklı oranlarda bor katkısı sinterleme sonrasında yapıya dahil olarak, bor katkılı HA elde edilmiştir.

Bor katkısız ve farklı oranlarda bor katkısı kullanılarak sentezlenip pelet haline getirilen numunelerde, sinterleme sonrası yoğunluk, mikrosertlik ve basma dayanımı sonuçlarının birbirleri ile tutarlı olduğu belirlenmiş olup; sinterleme sıcaklığı ile birlikte yoğunluk, mikrosertlik ve basma dayanımları değerlerinde artış olduğu tespit edilmiştir. Sentezleme aşamasında kullanılan bor oranındaki artışın mekanik özellikleri olumsuz etkilediği; bor oranı arttıkça, yoğunluk, mikrosertlik ve basma dayanımları değerlerinde azalma olduğu tespit edilmiştir.

Tez kapsamında sentezleme aşamasında farklı oranlarda bor katkısı kullanılarak elde edilen numunelere, 1100 °C’de 2 saat sinterleme sonrası E. coli ve S. aureus kullanılarak yapılan bakteri sayımı sonuçlarına göre, bor katkısının yapıya belirgin bir antibakteriyel etki kazandırmadığı tespit edilmiştir.

Sentezleme aşamasında kullanılan farklı yaşlandırma sürelerinin, sinterleme öncesi ve sonrası XRD ve FTIR spektrumlarında belirgin bir etki yaratmadığı; buna karşın yaşlandırma süresindeki artış ile yoğunluk ve basma dayanımı değerlerinde azalma olduğu tespit edilmiştir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen “bor katkılı HA” numunelerin in-vitro ve in-vivo ortamda biyoaktivitelerinin, yeni kemik oluşumu üzerindeki etkilerinin belirlenmesine yönelik çalışma yapılması ileriki aşamada planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biomaterials-393.html>, Markets and Markets, (2012).
- [2] Afshar, A., Ghorbani M., saeri M.R., Ehsani N., Sorrell C.C. “Some important factors in the wet precipitation process of hydroxyapatite”, *Materials and Design*, 24, 197-202, (2003).
- [3] Ipekoglu, M., Altıntas S., “Sintering naturally hydroxyapatite with boron oxide addition”, in 20th International Conference on Composites/Nano Engineering, Spain (2005).
- [4] Kaygılı, O., Keser S. “Sol-gel synthesis and characterization of Sr/Mg, Mg/Zn and Sr/Zn co-doped hydroxyapatites”, *Materials Letters*, 141, 161-164 (2015)
- [5] Guerra-Lopez, J.R., Echeverria G.A., Guida J.A., Vina R., Punte G., “Synthetic hydroxyapatites doped with Zn(II) studied by X-ray diffraction, infrared, raman and thermal analysis”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 81, 57-65 (2015)
- [6] Zhou, K., Dong C., Zhang X., Shi I., Chen Z., Xu Y., Cai H., “Preparation and characterization of nanosilver-doped porous hydroxyapatite scaffolds”, *Ceramics International*, 41, 1671-1676, (2015)
- [7] Fereshteh, Z., Mallakpour F., Fathi M., Mallakpour S., Bagri A., “Surface modification of Mg-doped fluoridated hydroxyapatite nanoparticles using bioactive amino acids as the coupling agent for biomedical applications”, *Ceramics International*, 41, 10079-10086, (2015).

- [8] Aryal, S., Matsunaga K., Ching W., “Ab initio simulation of elastic and mechanical properties of Zn and Mg doped hydroxyapatite (HAP)”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 47, 135-146, (2015).
- [9] Hakkı, S.S., “Boron regulates mineralized tissue -associated proteins in osteoblasts”, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 243-250, (2010).
- [10] Barheine, S., Hayakawa S., Jager C., Shirotsaki Y., Osaka A., “Effect of disordered structure of boron containing calcium phosphates on their in vitro biodegradability”, *Journal of American Ceramic Society*, 94, 2656-2662, (2011).
- [11] Ternane, R., “Introduction of boron in hydroxyapatite: synthesis and structural characterization”, *Journal of Alloys and Compounds*, 62-71, (2002).
- [12] Guler, H., “Solid State Synthesis of Calcium Borohydroxyapatite”, *Solid State Sciences*, 1916-1920, (2011).
- [13] Kweh, S.W.K., Khor K.A., “The Production and Characterization of Hydroxyapatite (HA) Powders”, *Journal of Materials Processing Technology*, 373-377, (1999).
- [14] Geçer, A., “Kitin kalsiyum fosfat biyoseramik kompozitinin hazırlanması”, *Ankara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*, (2004).
- [15] Zümrüt Z., “Tam faktöriyel deney tasarımı tekniği ile hidroksiapatit kaplı titanyum implant malzemelerin mekanik özellikleri üzerine parametrelerin etkisi”, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, (2009).

- [16] Barut, I., “Kalsiyum hidroksiapatit tozunun plazma sprej yöntemi ile kaplanması”, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Lisans Tezi, (2006).
- [17] Pasinli, A., Aksoy R.S., “Yapay kemik uygulamaları için hidroksiapatit”, *Biyoteknoloji Elektronik Dergisi*, 1, 41-51, (2010).
- [18] Bodur, B., “Katkı maddelerinin hidroksiapatitin gözenek yapısına etkileri”, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2012)
- [19] Uysal, U., “Nano ve mikron boyutta hidroksiapatit üretimine proses parametrelerinin etkisinin incelenmesi”, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (2012)
- [20] Ergün, Y., “Titanyum yüzeyine sol-jel ve biyomimetik yöntemleriyle ince film şeklinde hidroksiapatitin kaplanması ve karakterizasyonu”, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2010
- [21] Albayrak, O., “Hydroxyapatite Coating on Ti and Ti6Al4V Substrates by Using Electrophoretic Deposition Method”, PhD thesis, Bogazici University, (2008).
- [22] Kong, L.B., Ma J., Boey F., “Nanosized hydroxyapatite powders derived from coprecipitation process”, *Journal of Materials Science*, 37, 1131-1134 (2002).
- [23] Albayrak, O., Altıntaş S., “Bioceramic coating on metallic substrates: hydroxyapatite coating on Ti and Ti6Al6V substrates by electrophoretic deposition method”, VDM Verlag Dr. Müller, Saarland-Germany, (2011).

- [24] Kumta, P.N., Sfeir C., Lee D.H., Olton D., Choi D., “Nanostructured calcium phosphates for biomedical applications: novel synthesis and characterization”, *Acta Biomaterialia*, 1, 65-83, (2005).
- [25] Albayrak, O., El-Atwani O., Altıntaş S., “Hydroxyapatite coating on titanium substrate by electrophoretic deposition method: effects of titanium dioxide inner layer on adhesion strength and hydroxyapatite decomposition”, *Surface & Coatings Technology*, 202, 2482-2487, (2008).
- [26] Albayrak, O., Altıntaş S., “Production of ‘tricalcium phosphate / titanium dioxide’ coating surface on titanium substrates”, *Journal of Materials Science & Technology*, 26, 1006-1010, (2006).
- [27] Albayrak, O., Ipekoglu M., Oncel C., Altıntaş S., “Naturally derived and synthesized hydroxyapatite coating on titanium substrates by electrophoretic deposition method”, in *Congress e-Book: 13th International Metallurgy & Materials Congress, Istanbul*, (2006).
- [28] Albayrak, O., Oncel C., Tefek M., Altıntaş S., “Effects of calcination on electrophoretic deposition of naturally derived and chemically synthesized hydroxyapatite”, *Reviews on Advanced Materials Science*, 15, 10-15, (2007).
- [29] Albayrak, O., Ipekoglu M., Mahmutyazıcıoğlu N., El-Atwani O., Altıntaş S., “Densification and decomposition behavior of isostatically pressed and sintered hydroxyapatite powders of nano and submicron sizes”, in *Proceedings of the 10th International Conference of the European Ceramic Society, Berlin*, (2008).
- [30] Nagai, H., Nishimura Y., “Hydroxyapatite, ceramic material and process for preparing thereof”, *Patent US Patent 4330514*, (1980).

- [31] Hayakawa, S., “Preparation and characterization of boron containing hydroxyapatite”, *Key Engineering Materials Vols.*, 191-194, (2008).
- [32] Baykal, A., Kızılyallı M., “Bor ihtiva eden apatit yapıların sentezi ve karakterizasyonu”, *BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5, 153-160, (2003).
- [33] Ito, A., Aoki H., Miura N., Otsuka R., Tsutsumi A., “Flux growth and crystal structure of boron-containing apatite”, *Journal of Ceramic Society of Japan*, 96, 305-309, (1988).
- [34] Ito, A., Aoki H., Miura N., Otsuka R., Tsutsumi A. “Structure of borate groups in boron-containing apatite”, *Journal of Ceramic Society of Japan*, 96, 707-709, (1988).
- [35] Barheine, S., Hayakawa S., Osaka A., Jaeger C., “Surface, interface, and bulk structure of borate containing apatitic biomaterials”, *Chemistry of Materials*, 21, 3102-3109, (2009).
- [36] Yang, C., Guo Y.K., Zhang M.L., “Thermal decomposition and mechanical properties of hydroxyapatite ceramic”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, 254-258, (2010).
- [37] Lahiri, D., “Boron nitride nanotube reinforced hydroxyapatite composite”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 4, 44-56, (2011).
- [38] Xue, X., Wang Y., Yang H., “Preparation and characterization of boron-doped titania nano-materials with antibacterial activity”, *Applied Surface Science*, 264, 94-99, (2013).

- [39] Valiense, H., Barreto M., Resende R.F., Alves A.T., Rossi A.M., Mavropolous E., Granjeiro J.M., Calasans-Maia M.D., “In vitro and in vivo evaluation of strontium-containing nanostructured hydroxyapatite/sodium alginate for sinus lift in rabbits”, *Journal of Biomedical Materials Research Part B*, (2015).
- [40] Farina, N.M., Guzon F.M., Pena M.L., “In vivo behavior of two different biphasic ceramic implanted in mandibular bone of dogs”, *Journal of Material Science: Materials in Medicine*, vol. 19, 1565-1573, (2008).



ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Mustafa UĞURLU

Doğum Tarihi: 10/01/1991

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Selim Nevzat Şahin Anadolu Lisesi	-	2004-2008
Lisans	Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü	Mersin Üniversitesi	2008-2012
Yüksek Lisans	Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü	Mersin Üniversitesi	2012-2015

Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Arş. Görevlisi	Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı	2013- ...

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. Ugurlu, M. and Albayrak, O., “Preparation and characterization of boron doped biphasic calcium phosphate bioceramics”, Materials Today Asia 2014, (poster sunum)