

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI BOR İÇEREN APATİT MALZEMELERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Gölnaz GÜNDOĞMAZ

Balıkesir, Şubat-2007

**BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI BOR İÇEREN APATİT MALZEMELERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Gölnaz GÜNDOĞMAZ

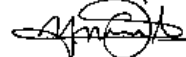
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Halil GÜLER

Sınav Tarihi: 01 / 02 /2007

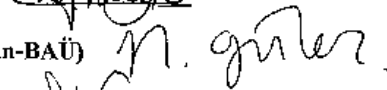
Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Oktay ARSLAN (BAÜ)



Prof. Dr. Yüksel ABALI (CBÜ)



Doç. Dr. Halil GÜLER (Danışman-BAÜ)



Doç. Dr. Ayşe MORKAN (AİBÜ)



Doç. Dr. Raif KURTARAN (BAÜ)



Balıkesir, Şubat-2007

ÖZET

BAZI BOR İÇEREN APATİT MALZEMELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Gülnaz GÜNDOĞMAZ

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı
(Doktora Tezi / Tez Danışmanı : Doç. Dr. Halil GÜLER)
Balıkesir, 2007

Bu tez çalışmasında öncelikle bor içeren apatitli bileşikler ile bunun yanında kalsiyum borat ve bor fosfat yapıları sentezlenmiş, bu amaçla, deneysel sentezlerde yüksek sıcaklıkta ısıtma, çözelti reaksiyonları, mikrodalga ve hidrotermal yöntemler kullanılmıştır.

Kalsiyum bor hidroksiapatit bileşiğinin sentezinde çalışmanın orjinalliği açısından bor ve kalsiyum kaynağı olarak kolemanit minerali kullanılmıştır. 1200 °C sıcaklıkta ısıtma sonucu kalsiyum bor hidroksiapatit bileşiği, $Ca_{10}[(PO_4)_{6-x}(BO_3)_x][(BO_2)_y(OH)_{2-y}]$, stokiyometrisine sahip olarak sentezlenmiş, elde edilen deneysel ürünler XRD, FT-IR, DTA-TG, SEM ve EDX analizleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen kalsiyum bor hidroksiapatit bileşiğinin kristal yapısının hegzagonal, uzay grubunun $P6_3/m$ ve hesaplanan hücre parametrelerinin ise $a=9.5966$ ve $c=6.9737\text{Å}$ olduğu bulunmuştur. Sıcaklık 850 °C'ye düşürüldüğünde ise CaB_2O_4 ve BPO_4 bileşiklerinin ikili faz oluşturdukları görülmüştür. 1200 °C'de kolemanit kullanılan farklı bir çalışmada ise CaF_2 ilavesi ile $Ca_5(PO_4)_3F$, $Ca_{2.589}Mg_{0.411}(PO_4)_2$ ve CaB_2O_4 bileşikleri üçlü faz olarak birlikte oluşmuştur.

Trikalsiyum fosfat ($Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$), önce laboratuarda çözelti ortamında elde edilmiş, daha sonra bir çok deneyde başlangıç reaktifi olarak kullanılmıştır. 1200, 1150 ve 1100 °C sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda florapatit ($Ca_5(PO_4)_3F$), trikalsiyum fosfat ($Ca_3(PO_4)_2$) ve hidroksiapatit ($Ca_5(PO_4)_3OH$) bileşikleri farklı başlangıç kimyasalları kullanılarak elde edilmiştir. Sıcaklık 700°C'ye düşürüldüğünde ise BPO_4 ve CaB_2O_4 bileşiklerinin oluştuğu gözlenmiştir.

Hidrotermal yöntem ile florapatit ($Ca_5(PO_4)_3F$) ve kalsiyum fosfat borat ($Ca_{9.93}(P_{5.84}B_{0.16}O_{24})(B_{0.67}O_{1.79})$) bileşikleri sentezlenmiş ve kristal yapıları çözümlenmiştir.

Bu çalışmada ilk kez mikrodalga yöntemle elde edilen bileşiklerin kimyasal formülleri ise şunlardır; $\beta-Ca_2P_2O_7$, $CaH_2P_2O_7$, $CaHPO_4$, $Ca(PO_3)_2$ ve $Ca_5(PO_4)_3F$ 'dir

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Hidroksiapatit / Florapatit / Kalsiyum boratlar / Kolemanit / Katı Hal Sentezi / X-Işını Kırınımı / Mikrodalga sentezi.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME TYPES OF BORON CONTAINING APATITES

Gülnaz GÜNDOĞMAZ

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry
(Ph. D. Thesis / Supervisor : Asoc. Prof. Dr. Halil GÜLER)
Balıkesir-Turkey, 2007

The purposes of this study is to synthesize of some types of boron containing apatites, calcium boron phosphates and calcium borates which were tried to obtain by using thermally induced solid-state reactions, aqueous phase reactions, microwave and hydrothermal methods.

In our works, originally we preferred the colemanite mineral for the boron and calcium elements. The compounds, calcium borohydroxyapatite and fluorapatite have been synthesized through solid-state reactions at 1200 °C and characterized by X-ray powder diffraction, FTIR spectra, DTA-TG, SEM and EDX analyses. The crystal structure of calcium borohydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{BO}_3)_x][(\text{BO}_2)_y(\text{OH})_{2-y}]$ was determined and the unit cell parameters were calculated in this work. The crystal structure is found as hexagonal with space $P6_3/m$ and approximate lattice unit cell parameters were calculated as; $a = 9.5966$ and $c = 6.9737 \text{ \AA}$. The compounds CaB_2O_4 and BPO_4 were synthesized together when the reaction temperature was decreased to 850 °C.

The compounds $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $(\text{Ca}_{2.589} \text{Mg}_{0.411})(\text{PO}_4)_2$ and CaB_2O_4 were obtained together at 1200 °C when the initial reactants were used as CaF_2 and colemanite mineral.

On the other hand, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was synthesized purely in our laboratory as initial reactant for the apatite syntheses. The experimental results show that hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), tricalcium phosphate ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) and fluorapatite, ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) were successfully synthesized by using different chemical reactants at the temperatures of 1200, 1150 and 1100 °C. When the reaction temperature was decreased to 700 °C the compounds, CaB_2O_4 and BPO_4 were obtained separately.

Calcium borate phosphate ($\text{Ca}_{9.93} (\text{P}_{5.84} \text{B}_{0.16} \text{O}_{24})(\text{B}_{0.67} \text{O}_{1.79})$) and fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) compounds were synthesized purely by using hydrothermal technique.

In this thesis, the compounds, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ and $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ were synthesized firstly by using microwave irradiated solid-state reactions.

KEY WORDS: Hydroxyapatite / Fluorapatite / Calcium borates / Colemanite / Solid State Synthesis / X-Ray Powder Diffraction / Microwave synthesis.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER

ABSTRACT, KEY WORDS

İÇİNDEKİLER

SEMBOL LİSTESİ

ŞEKİL LİSTESİ

TABLO LİSTESİ

ÖNSÖZ

1.GİRİŞ

| | |
|---|----|
| 1.1 Biyomalzemeler | 1 |
| 1.1.1 Biyoseramikler ve Kalsiyumfosfatlar | 3 |
| 1.1.2 Apatit Yapısı | 10 |
| 1.2 Bor Elementi | 20 |
| 1.2.1 Borfosfatlar | 22 |
| 1.2.2 Kalsiyum Boratlar | 23 |
| 1.2.3 Kalsiyum Borfosfatlar | 27 |
| 1.3 Apatitli Bileşikler Oluşturmak Amacıyla Kullanılmış Çeşitli Yöntemler | 28 |
| 1.4 Tezin Amacı | 31 |

2. MATERYAL VE YÖNTEM 33

| | |
|--|----|
| 2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler | 33 |
| 2.2 Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler | 33 |
| 2.3 Yöntem | 34 |
| 2.3.1 Yüksek Sıcaklıkta Isıtma Yöntemi | 34 |
| 2.3.2 Hidrotermal Yöntem | 34 |
| 2.3.3 Mikrodalga Yöntemi | 34 |
| 2.3.4 Çözelti Ortamında Sentez | 35 |
| 2.4 AAS(Atomik Absorbsiyon Spektrometresi) ile Metal Analizi | 35 |
| 2.5 Bor Analizleri | 35 |

3. BULGULAR

| | |
|---|----|
| 3.1 Yüksek Sıcaklıkta Isıtma Yöntemi İle Yapılan Çalışmalar | 37 |
| 3.2 Mikrodalga Yöntemiyle Yapılan Denemeler | 42 |
| 3.4 Hidrotermal Yöntem İle Yapılan Çalışmalar | 45 |

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 46

| | |
|---|----|
| 4.1 Yüksek Sıcaklıkta Isıtma Yöntemi İle Yapılan Çalışmalar | 46 |
|---|----|

| | | |
|---|--|-----|
| 4.1.1 | 1200°C'de Yapılan Deneyler | 46 |
| 4.1.1.1 | 1 CaO, (NH ₄) ₂ HPO ₄ , NH ₃ ve H ₂ O (Deney 1) | 46 |
| 4.1.1.2 | CaO, (NH ₄) ₂ HPO ₄ ve B ₂ O ₃ (Deney 2) | 49 |
| 4.1.1.3 | CaCO ₃ , (NH ₄) ₂ HPO ₄ ve H ₃ BO ₃ (Deney 3) | 52 |
| 4.1.1.4 | CaO, P ₂ O ₅ ve B ₂ O ₃ (Deney 4) | 55 |
| 4.1.2.5 | Ca(OH) ₂ ve H ₃ PO ₄ (s)(%85) (Deney 5) | 57 |
| 4.1.2.6 | Ca ₃ (PO ₄) ₂ .H ₂ O ve CaF ₂ (Deney 6) | 63 |
| 4.1.2 | Kolemanit Kullanılarak İki Farklı Yüksek Sıcaklıkta Yapılan Deneyler | 65 |
| 4.1.2.1 | 1200 °C'de Kolemanit (Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O) ve (NH ₄) ₂ HPO ₄ (Deney 7) | 65 |
| 4.1.2.2 | 850 °C'de Kolemanit (Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O) ve (NH ₄) ₂ HPO ₄ (Deney 8) | 78 |
| 4.1.2.3 | 1200 °C'de Kolemanit (Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O), CaF ₂ ve (NH ₄) ₂ HPO ₄ (Deney 9) | 81 |
| 4.1.3 | 1150 °C'de Yapılan Deneyler | 84 |
| 4.1.3.1 | Ca ₃ (PO ₄) ₂ .H ₂ O ve CaF ₂ (Deney 10) | 84 |
| 4.1.3.2 | Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O, (NH ₄) ₂ HPO ₄ ve NH ₄ Cl (Deney 11) | 86 |
| 4.1.3.3 | Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O, (NH ₄) ₂ HPO ₄ ve B ₂ O ₃ (Deney 12) | 88 |
| 4.1.3.4 | Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O ve (NH ₄) ₂ HPO ₄ (Deney 13) | 90 |
| 4.1.3.5 | CaO, P ₂ O ₅ ve B ₂ O ₃ (Deney 14) | 92 |
| 4.1.3.6 | CaCO ₃ , (NH ₄) ₂ HPO ₄ ve H ₃ BO ₃ (Deney 15) | 94 |
| 4.1.3.7 | Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O, (NH ₄) ₂ HPO ₄ ve NH ₄ Cl (Deney 16) | 97 |
| 4.1.3.8 | Ca(OH) ₂ , (NH ₄) ₂ HPO ₄ ve H ₃ BO ₃ (Deney 17) | 100 |
| 4.1.4. | 700 °C'de Yapılan Deneyler | 102 |
| 4.1.4.1 | CaO ve B ₂ O ₃ (Deney 18) | 102 |
| 4.1.4.2 | Ca(OH) ₂ , (NH ₄) ₂ HPO ₄ ve H ₃ BO ₃ (Deney 19) | 105 |
| 4.1.4.3 | Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O ve B ₂ O ₃ (Deney 20) | 107 |
| 4.1.4.4 | Ca(PO ₄) ₂ .H ₂ O ve CaF ₂ (Deney 21) | 110 |
| 4.1.5 | 1100 °C'de Yapılan Deneyler | 113 |
| 4.1.5.1 | Ca ₃ (PO ₄) ₂ .H ₂ O ve CaF ₂ (Deney 22) | 113 |
| 4.1.5.2 | Ca ₃ (PO ₄) ₂ .H ₂ O, CaF ₂ ve B ₂ O ₃ (Deney 23) | 116 |
| 4.1.6 | 750 °C'deYapılan Deneyler | 119 |
| 4.2 | Mikrodalga Yöntemiyle Yapılan Denemeler | 126 |
| 4.2.1 | Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O ve (NH ₄) ₂ PO ₄ (Deney 72) | 126 |
| 4.2.2 | Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O Ca ₃ (PO ₄) ₂ .H ₂ O ve B ₂ O ₃ (Deney 73) | 126 |
| 4.2.3 | Ca ₃ (PO ₄) ₂ .H ₂ O ve CaF ₂ (Deney 74) | 131 |
| 4.2.4 | Ca ₃ (PO ₄) ₂ .H ₂ O, CaF ₂ ve B ₂ O ₃ (Deney 75) | 133 |
| 4.2.5 | Ca ₃ (NO ₃) ₂ .4H ₂ O ve NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O (Deney 76) | 136 |
| 4.2.6 | Ca ₃ (NO ₃) ₂ .4H ₂ O ve Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O Deney (77) | 138 |
| 4.2.7 | Ca ₃ (NO ₃) ₂ .4H ₂ O ve B ₂ O ₃ (Deney 78) | 140 |
| 4.2.8 | Ca ₃ (NO ₃) ₂ .4H ₂ O ve H ₃ BO ₃ (Deney 79) | 142 |
| 4.3 | Hidrotermal Yöntem İle Yapılan Çalışmalar | 144 |
| 4.3.1 | Kolemanit (Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O) ve H ₃ PO ₄ (s)(%85) (Deney 118) | 144 |
| 4.3.2 | Hap ve TCP'nin H ₃ BO ₃ ve B ₂ O ₃ ile Reaksiyonları(Deney 119,120,121,122) | 146 |
| 4.3.3 | Kolemanit (Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O) ve (NH ₄) ₂ HPO ₄ (Deney 123) | 151 |
| 4.3.4 | Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O, (NH ₄) ₂ HPO ₄ ve NH ₄ Cl (Deney 124) | 155 |
| 4.3.5 | Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O, (NH ₄) ₂ HPO ₄ ve NH ₄ Cl (Deney 125) | 159 |
| 4.3.6 | TCP (Ca ₃ (PO ₄) ₂ .H ₂ O) ve kolemanit (Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O) (Deney 126) | 161 |
| 4.4 | Sonuçlar | 164 |
| EKLER | | |
| EK:A FT-IR SPEKTRUMU TİTREŞİM FREKANSLARI | | 168 |
| 5. KAYNAKLAR | | 170 |

SEMBOL LİSTESİ

| <u>Sembol</u> | <u>Adı</u> |
|---------------|---|
| XRD: | X-Işınları Toz Difraksiyonu |
| FT-IR: | Fourier Transformation Infrared Spectra |
| EDX: | X-Işını Enerji Yayınımı |
| SEM: | Taramalı Elektron Mikroskobu |
| AAS: | Atomik Absorbsiyon Spektrometresi |
| JCPDS: | The Joint Committee on Powder Diffraction Standards |
| I: | Intensity |
| ú: | Dalga Sayısı |
| DTA-TG: | Diferansiyel Termogravimetrik Analiz |

ŞEKİL LİSTESİ

| Şekil Numarası | Adı | Sayfa Numarası |
|----------------|--|----------------|
| Şekil 1.1 | Biyomalzemelerin sınıflandırılması | 3 |
| Şekil 1.2 | Biyomalzemelerin üretiminde kullanılan kimyasal elementler | 4 |
| Şekil 1.3 | Sentetik vücut sıvıları çözeltisi ve biyoaktif cam arasındaki kimyasal yer değiştirme. | 6 |
| Şekil 1.4 | Apatitin kristal yapısı (0001) düzlemindeki görünüşü | 11 |
| Şekil 1.5 | Hidroksiapatitin iyonlarının c-aksları boyunca görünüşü | 12 |
| Şekil 1.6 | Florapatitin kristal yapısı(a)Hidroksiapatitin kristal yapısı(b) | 13 |
| Şekil 1.7 | Florapatit kalsiyumlarının üç boyutlu görünüşü | 13 |
| Şekil 1.8 | B ₂ O ₃ –H ₂ O Sistemi Faz Diyagramı | 21 |
| Şekil 1.9 | Ortorombik Ca ₂ B ₆ O ₁₁ H ₂ O (010) Düzlemindeki Görünüşü | 25 |
| Şekil 4.1 | Deney 1'in X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 48 |
| Şekil 4.2 | Deney 1'in FT-IR Spektrumu | 49 |
| Şekil 4.3 | Deney 2'nin FT-IR Spektrumu | 50 |
| Şekil 4.4 | Deney 2'in X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 51 |
| Şekil 4.5 | Deney 3'ün X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 53 |
| Şekil 4.6 | Deney 3'ün FT-IR Spektrumu | 54 |
| Şekil 4.7 | Deney 4'ün X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 56 |
| Şekil 4.8 | Deney 4'ün FT-IR Spektrumu | 57 |
| Şekil 4.9 | Deney 5'in Isıtmadan Önce Çekilen X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 59 |
| Şekil 4.10 | Deney 5'in Isıtmadan Sonra Çekilen X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 60 |
| Şekil 4.11 | Deney 5'in Isıtmadan Önceki FT-IR | 62 |
| Şekil 4.12 | Deney 5'in Isıtmadan Sonraki FT-IR Spektrumu | 62 |
| Şekil 4.13 | Deney 6'nın X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 64 |
| Şekil 4.14 | Deney 6'nın FT-IR Spektrumu | 65 |
| Şekil 4.15 | Deney 7'nin X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 70 |
| Şekil 4.16 | Deney 7'nin FT-IR Spektrumu | 71 |
| Şekil 4.17 | H ₃ BO ₃ 'ün FT-IR Spektrumu | 72 |
| Şekil 4.18 | B ₂ O ₃ 'ün FT-IR Spektrumu | 73 |
| Şekil 4.19 | Deney 7'nin EDX Analizi Grafiği | 74 |
| Şekil 4.20 | Deney 7'nin SEM Fotoğrafı(10µm) | 75 |
| Şekil 4.21 | Deney 7'nin SEM Fotoğrafı(2µm) | 75 |
| Şekil 4.22 | Deney 7'nin DTA-TG Grafiği | 77 |
| Şekil 4.23 | Deney 7'nin X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 79 |
| Şekil 4.24 | Deney 8'in FT-IR Spektrumu | 80 |
| Şekil 4.25 | Deney 9'un X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 82 |
| Şekil 4.26 | Deney 9'un FT-IR Spektrumu | 83 |
| Şekil 4.27 | Deney 10'un X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 85 |
| Şekil 4.28 | Deney 10'un FT-IR Spektrumu | 86 |
| Şekil 4.29 | Deney 11'in X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 87 |
| Şekil 4.30 | Deney 11'in FT-IR Spektrumu | 88 |
| Şekil 4.31 | Deney 12'nin X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 89 |
| Şekil 4.32 | Deney 12'nin FT-IR Spektrumu | 90 |
| Şekil 4.33 | Deney 13'ün X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 91 |

| | | |
|------------|---|-----|
| Şekil 4.34 | Deney 13'ün FT-IR Spektrumu | 92 |
| Şekil 4.35 | Deney 14'ün X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 93 |
| Şekil 4.36 | Deney 14'ün FT-IR Spektrumu | 94 |
| Şekil 4.38 | Deney 15'in FT-IR Spektrumu | 95 |
| Şekil 4.37 | Deney 15'in X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 96 |
| Şekil 4.39 | Deney 16'nın X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 98 |
| Şekil 4.40 | Deney 16'nın FT-IR Spektrumu | 99 |
| Şekil 4.41 | Deney 17'nin X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 101 |
| Şekil 4.42 | Deney 17'nin FT-IR Spektrumu | 102 |
| Şekil 4.43 | Deney 18'in X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 104 |
| Şekil 4.44 | Deney 18'in FT-IR Spektrumu | 105 |
| Şekil 4.45 | Deney 19'un X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 106 |
| Şekil 4.46 | Deney 19'un FT-IR Spektrumu | 107 |
| Şekil 4.47 | Deney 20'nin X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 109 |
| Şekil 4.48 | Deney 20'nin FT-IR Spektrumu | 110 |
| Şekil 4.49 | Deney 21'in X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 112 |
| Şekil 4.50 | Deney 21'in FT-IR Spektrumu | 113 |
| Şekil 4.51 | Deney 22'nin X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 115 |
| Şekil 4.52 | Deney 22'nin FT-IR Spektrumu | 116 |
| Şekil 4.53 | Deney 23'ün X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 117 |
| Şekil 4.54 | Deney 23'ün FT-IR Spektrumu | 118 |
| Şekil 4.55 | Deney 24'ün X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri | 120 |
| Şekil 4.56 | Deney 24'ün FT-IR Spektrumu | 120 |
| Şekil 4.57 | Deney 25'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 121 |
| Şekil 4.58 | Deney 25'in FT-IR Spektrumu | 121 |
| Şekil 4.59 | Deney 26'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 122 |
| Şekil 4.60 | Deney 26'nın FT-IR Spektrumu | 122 |
| Şekil 4.61 | Deney 27'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 123 |
| Şekil 4.62 | Deney 27'nin FT-IR Spektrumu | 123 |
| Şekil 4.63 | Deney 28'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 124 |
| Şekil 4.64 | Deney 28'in FT-IR Spektrumu | 124 |
| Şekil 4.65 | Deney 29'un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 125 |
| Şekil 4.66 | Deney 29'un FT-IR Spektrumu | 125 |
| Şekil 4.67 | Deney 72'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 127 |
| Şekil 4.68 | Deney 72'nin FT-IR Spektrumu | 128 |
| Şekil 4.70 | Deney 73'ün FT-IR Spektrumu | 129 |
| Şekil 4.69 | Deney 73'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 130 |
| Şekil 4.71 | Deney 74'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 132 |
| Şekil 4.72 | Deney 74'ün FT-IR Spektrumu | 133 |
| Şekil 4.73 | Deney 75'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 135 |
| Şekil 4.74 | Deney 75'in FT-IR Spektrumu | 136 |
| Şekil 4.75 | Deney 76'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 137 |
| Şekil 4.76 | Deney 76'nın FT-IR Spektrumu | 137 |
| Şekil 4.77 | Deney 77'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 139 |
| Şekil 4.78 | Deney 77'nin FT-IR Spektrumu | 139 |
| Şekil 4.79 | Deney 78'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 141 |
| Şekil 4.80 | Deney 78'in FT-IR Spektrumu | 141 |
| Şekil 4.81 | Deney 79'un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 143 |
| Şekil 4.82 | Deney 79'un FT-IR Spektrumu | 143 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Şekil 4.83 | Deney 118'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 145 |
| Şekil 4.84 | Deney 118'in FT-IR Spektrumu | 145 |
| Şekil 4.85 | Deney 119'un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 147 |
| Şekil 4.86 | Deney 119'un FT-IR Spektrumu | 147 |
| Şekil 4.87 | Deney 120'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 148 |
| Şekil 4.88 | Deney 120'nin FT-IR Spektrumu | 148 |
| Şekil 4.89 | Deney 121'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 149 |
| Şekil 4.90 | Deney 121'in FT-IR Spektrumu | 149 |
| Şekil 4.91 | Deney 122'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 150 |
| Şekil 4.92 | Deney 122'nin FT-IR Spektrumu | 150 |
| Şekil 4.93 | Deney 123'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 152 |
| Şekil 4.94 | Deney 123'ün FT-IR Spektrumu | 153 |
| Şekil 4.95 | Deney 123'ün DTA-TG Grafiği | 154 |
| Şekil 4.96 | Deney 124'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 156 |
| Şekil 4.97 | Deney 124'ün FT-IR Spektrumu | 157 |
| Şekil 4.98 | Deney 124'ün DTA-TG Grafiği | 158 |
| Şekil 4.99 | Deney 125'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 160 |
| Şekil 4.100 | Deney 125'in FT-IR Spektrumu | 161 |
| Şekil 4.101 | Deney 125'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri | 162 |
| Şekil 4.102 | Deney 126'nın FT-IR Spektrumu | 163 |

TABLO LİSTESİ

| Tablo Numarası | Adı | Sayfa Numarası |
|----------------|---|----------------|
| Tablo 1.1 | Tıbbi uygulamalar için biyoseramik türleri | 3 |
| Tablo 1.2 | İnsan kan plazması ve sentetik vücut sıvıları (SBF) çözeltisinin iyonik yapısı (mM) | 6 |
| Tablo 1.3 | Kalsiyum Fosfatların Ca:P oranları | 7 |
| Tablo 3.1 | Yüksek Sıcaklıkta Isıtma Yöntemi İle 1200 °C'de Yapılan Deneyler | 37 |
| Tablo 3.2 | Kolemanit Kullanılarak İki Farklı Yüksek Sıcaklıklarda Isıtma Yöntemi İle Yapılan Deneyler | 37 |
| Tablo 3.3 | Yüksek Sıcaklıkta Isıtma Yöntemi İle 1150 °C'de Yapılan Deneyler | 38 |
| Tablo 3.4 | Yüksek Sıcaklıkta Isıtma Yöntemi İle 700 °C'de Yapılan Deneyler | 38 |
| Tablo 3.5 | Yüksek Sıcaklıkta Isıtma Yöntemi İle 1100 °C'de Yapılan Deneyler | 39 |
| Tablo 3.6 | Yüksek Sıcaklıkta Isıtma Yöntemi İle 750 °C'de Yapılan Deneyler | 39 |
| Tablo 3.7 | Mikrodalga Yöntemiyle Yapılan Denemeler | 42 |
| Tablo 3.8 | Hidrotermal Yöntem İle Yapılan Çalışmalar | 45 |
| Tablo 4.1 | Deney 1'in Toz Difraksiyon Verileri | 47 |
| Tablo 4.2 | Deney 1'in FT-IR Spektrum Verileri | 47 |
| Tablo 4.3 | Deney 2'nin Toz Difraksiyon Verileri | 50 |
| Tablo 4.4 | Deney 2'nin FT-IR Spektrum Verileri | 50 |
| Tablo 4.5 | Deney 3'ün Toz Difraksiyon Verileri | 52 |
| Tablo 4.6 | Deney 3'ün FT-IR Spektrum Verileri | 54 |
| Tablo 4.7 | Deney 4'ün Toz Difraksiyon Verileri | 55 |
| Tablo 4.8 | Deney 4'ün FT-IR Spektrum Verileri. | 55 |
| Tablo 4.9 | (1200 °C)TCP'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri | 58 |
| Tablo 4.10 | Deney 5'in FT-IR Spektrum Verileri | 61 |
| Tablo 4.11 | Deney 6'nın X-Işını Toz Difraksiyon Verileri | 63 |
| Tablo 4.12 | Deney 6'nın FT-IR Spektrum Verileri | 63 |
| Tablo 4.13 | [A(1) ₂][A(2) ₃](BO ₄) ₃ X Apatitleri (P6 ₃ /m) Hücre Parametreleri | 67 |
| Tablo 4.14 | B(OH) ₃ ve B ₂ O ₃ 'ün d(Å) Değerleri | 68 |
| Tablo 4.15 | Deney 7'in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri | 69 |
| Tablo 4.16 | Deney 7'in FT-IR Spektrum Verileri | 71 |
| Tablo 4.17 | Deney 8'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri | 78 |
| Tablo 4.18 | Deney 8'in FT-IR Spektrum Verileri | 80 |
| Tablo 4.19 | Deney 9'un X-Işını Toz Difraksiyon Verileri | 81 |
| Tablo 4.20 | Deney 9'un FT-IR Spektrum Verileri | 83 |
| Tablo 4.21 | Deney 10'un X-Işını Toz Difraksiyon Verileri | 84 |
| Tablo 4.22 | Deney 10'un FT-IR Spektrum Verileri | 86 |
| Tablo 4.23 | Deney 15'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri | 95 |
| Tablo 4.24 | Deney 15'nin FT-IR Spektrum Verileri | 95 |
| Tablo 4.25 | Deney 16'nın X-Işını Toz Difraksiyon Verileri | 97 |
| Tablo 4.26 | Deney 16'nın FT-IR Spektrum Verileri | 99 |
| Tablo 4.27 | Deney 18'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri | 103 |

| | | |
|------------|---|-----|
| Tablo 4.28 | Deney 18'in FT-IR Spektrum Verileri | 103 |
| Tablo 4.29 | Deney 20'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri | 108 |
| Tablo 4.30 | Deney 20'in FT-IR Spektrum Verileri | 108 |
| Tablo 4.31 | Deney 21'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri | 111 |
| Tablo 4.32 | Deney 21'in FT-IR Spektrum Verileri | 111 |
| Tablo 4.33 | Deney 22'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri | 114 |
| Tablo 4.34 | Deney 22'nin FT-IR Spektrum Verileri | 114 |
| Tablo 4.35 | Deney 23'ün X-Işını Toz Difraksiyon Verileri | 116 |
| Tablo 4.36 | Deney 23'ün FT-IR Spektrum Verileri | 118 |
| Tablo 4.37 | 750 °C'de Yapılan Deneyleler | 119 |
| Tablo 4.38 | Deney 72'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri | 126 |
| Tablo 4.39 | Deney 72'nin FT-IR Spektrum Verileri | 126 |
| Tablo 4.40 | Deney 73'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri | 129 |
| Tablo 4.41 | Deney 74'ün X-Işını Toz Difraksiyon Verileri | 131 |
| Tablo 4.42 | Deney 74'ün FT-IR Spektrum Verileri | 132 |
| Tablo 4.43 | Deney 75'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri | 134 |
| Tablo 4.44 | Deney 75'in FT-IR Spektrum Verileri | 134 |
| Tablo 4.45 | Deney 76'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri | 136 |
| Tablo 4.46 | Deney 77'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri | 138 |
| Tablo 4.47 | Deney 78'in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri | 140 |
| Tablo 4.48 | Deney 79'un X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri | 142 |
| Tablo 4.49 | Deney 123'ün X-Işını Toz Difraksiyon Verileri | 151 |
| Tablo 4.50 | Deney 123'ün FT-IR Spektrum Verileri | 153 |
| Tablo 4.51 | Deney 124'ün X-Işını Toz Difraksiyon Verileri | 157 |
| Tablo 4.52 | Deney 124'ün FT-IR Spektrum Verileri | 157 |
| Tablo 4.53 | Deney 125'in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri | 159 |
| Tablo 4.54 | Deney 125'in FT-IR Spektrum Verileri | 161 |
| Tablo 4.55 | Deney 126'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri | 163 |

ÖNSÖZ

Doktora Tezi olarak sunduğum bu çalışma, Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Doç. Dr. Halil Güler yönetiminde Fen- Edebiyat Fakültesi Anorganik kimya laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Başta bu çalışmamın her aşamasında yardım ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Halil Güler'e teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışmalarımı takip eden tez komisyonu üyeleri Prof. Dr. Oktay Arslan ve Yrd. Doç. Dr. Abdülhadi Baykal'a da teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım boyunca manevi desteklerini benden esirgemeyerek sürekli yanımda olan aileme teşekkürü borç bilirim.

Bu tez çalışmasında Devlet Planlama Teşkilatı kurumunca desteklenen DPT-2003-K-120-230 kodlu proje imkanlarından yararlandığım için DPT kurumuna verdiği destekten dolayı teşekkür ederim.

Yüksek sıcaklıktaki çalışmalarım için fırınlarının kullanılmasına izin vererek yardımcı olan Balıkesir SET çimento fabrika yetkililerine de teşekkür ederim.

Balıkesir, 2007

Gülnaz Gündoğmaz

BÖLÜM 1

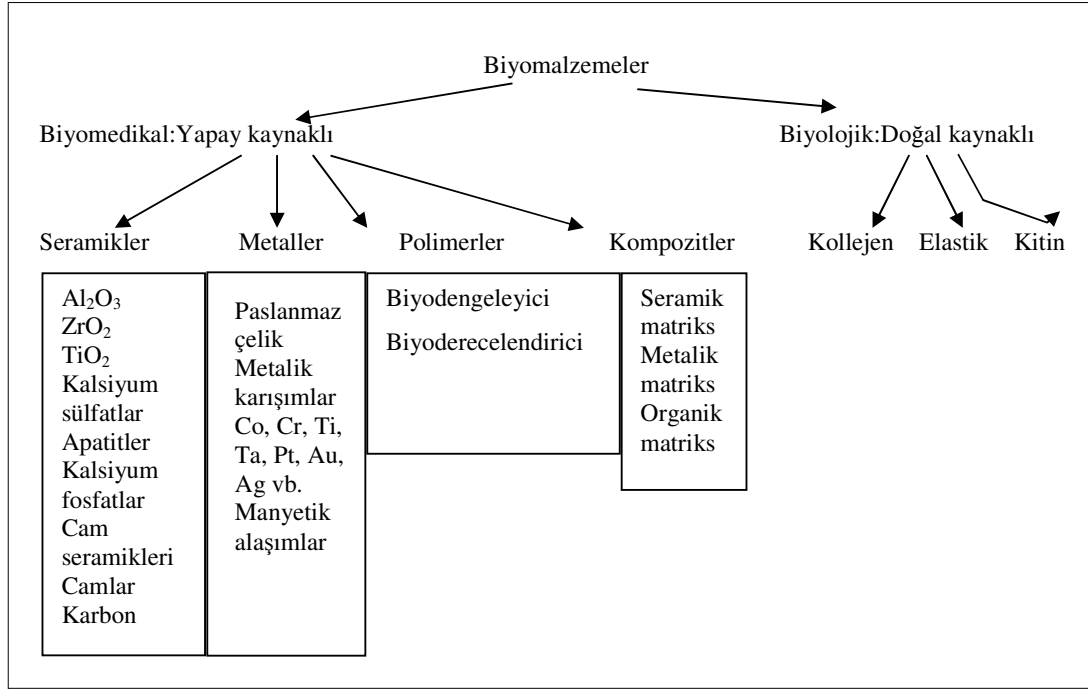
1.GİRİŞ

1.1 Biyomalzemeler

Biyomalzeme biliminde, biyolojik sistemlerle etkileştiğinde uyum sağlayabilecek yeni malzemelerin geliştirilmesi için yoğun çaba harcanmaktadır. Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut akışkanlarıyla (örneğin kan) temas ederler. Bilimsel anlamda yeni bir alan olmasına karşın, uygulama açısından biyomalzeme kullanımı tarihin çok eski zamanlarına kadar uzanmaktadır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bunun en güzel kanıtlarıdır. Altının diş hekimliğinde kullanımı, 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. Bronz ile bakır kemik ve yumuşak doku defektlerinin onarımında kullanımı, milattan önceye kadar gitmektedir. Bakır iyonunun vüdu zehirleyici etkisine karşın 19. yüzyıl ortalarına kadar daha uygun malzeme bulunamadığından bu malzemenin kullanımı devam etmiştir. 19. yüzyıl ortasından itibaren yabancı malzemelerin vücut içerisinde kullanımına yönelik ciddi ilerlemeler kaydedilmiştir. Örneğin 1880’de fildişi protezler vücuda yerleştirilmiştir. İlk metal protez, vitalyum (Vanadyum-Titanyum-Alüminyum) alaşımından 1938’de üretilmiştir. 1960’lara kadar kullanılan bu protezler, metal korozyona uğradığında ciddi tehlikeler yaratmıştır. 1972’de alumina ve zirkonya isimli iki seramik yapı herhangi bir biyolojik olumsuzluk yaratmaksızın kullanılmaya başlanmış, ancak kimyasal etkinliği düşük olan bu seramikler dokuya bağlanamadıklarından çok çabuk zayıflamışlardır. Aynı yıllarda Hench tarafından geliştirilen biyoaktif seramikler, (örneğin biyocam ve hidroksiapatit) ile bu problem çözülmüştür [1].

İlk başarılı sentetik implantlar (kemik içine aşılama), iskeletteki kırıkların tedavisinde kullanılan kemik plakalarıydı. Bunu 1950’lerde kan damarlarının

değişimi ve yapay kalp vanalarının geliştirilmesi, 1960'larda da kalça protezleri izledi. Kalp ile ilgili cihazlarda esnek yapılı sentetik bir polimer olan poliüretan kullanılırken, kalça protezlerinde paslanmaz çelik öne geçti. Bunun yanısıra, ilk olarak 1937'de diş hekimliğinde kullanılmaya başlanan (polimetilmetakrilat) (diş akriliği olarak da bilinir) ve yüksek molekül ağırlıklı polietilen de kalça protezi olarak kullanıldı. II. Dünya Savaşından sonra, paraşüt bezi (Vinyon N adıyla bilinen poliamid) damar protezlerinde kullanıldı. 1970'lerde ilk sentetik, bozunur yapıdaki ameliyat ipliği, poli(glikolik asit)den üretildi. Kısacası, son 30 yılda 40'ı aşkın metal, seramik ve polimer vücudun 40'dan fazla değişik parçasının onarımı ve yenilenmesi için kullanıldı. Biyomalzemeler, yalnızca implant olarak değil, ekstrakorporeal cihazlarda (vücut dışına yerleştirilen ama vücutla etkileşim halindeki cihazlar), çeşitli eczacılık ürünlerinde ve teşhis kitlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde, yüzlerce firma tarafından çok sayıda biyomalzeme üretilmektedir. 2700'ü aşkın çeşitte tıbbi cihaz, 2500 kadar farklı teşhis ürünü ve yaklaşık 39.000 civarında değişik eczacılık ürünü, bu teknolojinin en büyük pazarını oluşturmaktadır. Ancak, halen biyomalzemedeki kaynaklanan aşılama sorunları da vardır. Bunların çözümünde doku mühendisliği ve gen tedavisi alternatif yaklaşımlar sunuyorlar. Özellikle nanoteknoloji, bilişim teknolojileri ve fabrikasyon yöntemlerindeki gelişmelere paralel olarak daha mükemmel biyomalzemelerin geliştirilmesi hedefleniyor. Biyomalzemeler temel olarak tıbbi uygulamalarda kullanılmalarına karşın, biyoteknolojik alandaki kullanımları da göz ardı edilmemelidir. Bunlar arasında hücre teknolojisinde hücre ve hücresel ürün üretiminde destek malzeme olarak, atık su arıtımında adsorban (yakalayıcı, tutucu) malzeme olarak, biyosensörlerde, biyoayırma işlemlerinde, enzim, doku, hücre gibi biyoaktif maddelerin immobilizasyonunda (tutuklanmasında) ve biyoçiplerdeki kullanımları sayılabilir. Biyomalzemeler Şekil 1.1'deki gibi sınıflandırılmıştır [1].



Şekil 1.1 Biyomalzemelerin sınıflandırılması

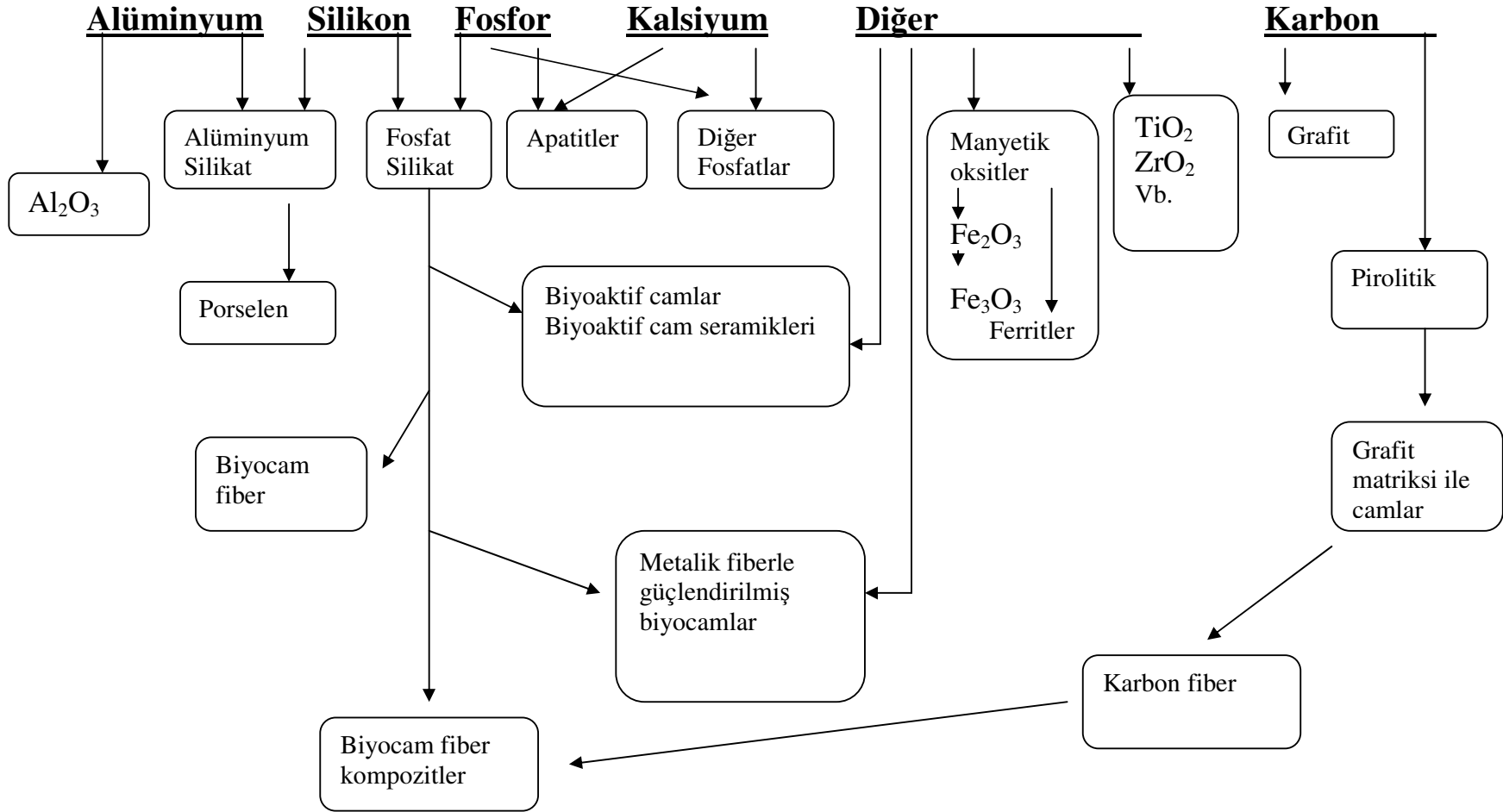
Biyomalzemelerin üretiminde kimyasal elementler kullanılır. Tüm periyodik tablodaki elementlerle karşılaştırıldığında, seramik materyallerin esas karakteristik özelliğe sahip elementleri aşağıda Şekil 1.2’de gösterilmiştir [1].

1.1.1 Biyoseramikler ve Kalsiyumfosfatlar

İdeal biyomalzeme üretiminde özellikle kalsiyumfosfatlar ve biyoseramikler kullanılır. Biyomalzemelerden seramik materyaller, tıbbi uygulamalar için önemlidir. Tablo 1.1’de tıbbi uygulamalarda kullanılan biyoseramik türleri gösterilmiştir [1].

Tablo 1.1 Tıbbi uygulamalar için biyoseramik türleri

| BİYOSERAMİKLER | | |
|---|---|---|
| Cansız yapısında | Tekrar emilen biyoaktifler | Yüzey biyoaktifler |
| Al ₂ O ₃ ZrO ₂ TiO ₂ C pirolitik | α-TCP: α-trikalsiyum fosfat β- TCP: β-trikalsiyum fosfat TetCP : tetrakalsiyum fosfat DCPD :dikalsiyumfosfat dihidrat DCPA :dikalsiyumfosfat anhidrat DCP :oktakalsiyum fosfat OHAp :hidroksiapatit | Sinterlenmiş OHAp Biyoaktif camlar Biyoaktif cam seramikler |



Şekil 1.2 Biyomalzemelerin üretiminde kullanılan kimyasal elementler

Sentetik kalsiyum fosfat bileşiklerinin yaşayan organizmalarda suni kemik protezlerinde kullanılabileceğinin, özellikle son otuz yıl içinde artan sayılarda yapılan pek çok çalışmada gösterilmesi ile global olarak bu konuya olan ilgi de artmış bulunmaktadır.

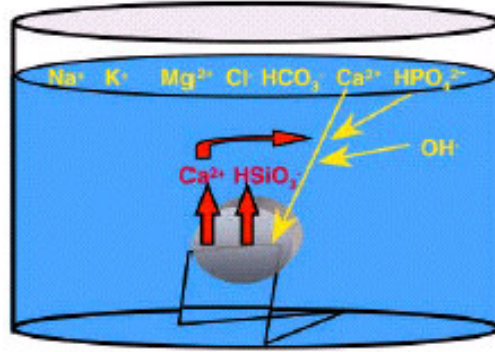
Biyoaktif seramiklerin fizyolojik sıvılarla ilişkisi, hasar gören kemiğin yerini alabilecek bir seramik türü olan kimyasal reaksiyonu oluşturmasıdır. Seramiklerin yapay sentezindeki amaç kemiğin zarar gören kısmına seramik bir materyal yerleştirerek kemiğin iyileşmesini sağlamaktır. Hücre içinde ve dışında büyüeyebilen bu sentetik biyoaktif seramikler doğal kemik kadar etkilidir .

Kemiklerin mineral içeriğinde stokiyometrik olmayan karbonat hidroksiapatit yapısı mevcuttur. Bu yapı $Ca_{8.3}(PO_4)_{4.3}(CO_3)_x(HPO_4)_y(OH)_{0.3}$ şeklinde formüle edilebilir. $x+y=1.7$ olup, yaş ilerledikçe x miktarı artar, y miktarı ise azalır [2].

Yapay kemik uygulamalarında ve özellikle ortopedi de kullanım alanı bulan, kimyasal bakımdan homojen kalsiyum hidroksiapatit tozları ilk kez Hayek ve Newesely [3] tarafından 1963 yılında kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. HA tozlarının kimyasal sentez çalışmaları, sonraki yıllarda, yine çöktürme yöntemleri tercih edilerek sürmüştür [4-10].

Na^+ , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , HPO_4^{2-} ve $H_2PO_4^{2-}$ gibi vücut sıvılarında bulunan mineral iyonlar, ozmotik basıncı korumaya yardım ederler, dokuların hidrasyon ve dehidrasyonunda hücrenin kontrol ajanlarıdır. CO_3^{2-}/HCO_3^- ve $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^{2-}$ gibi iyon grupları vücut sıcaklığında kanın pH değerinin 7.4'te tutulmasını dengeleyen tampon sistemleridir. Tablo 1.2'de insan kan plazması ve sentetik vücut sıvıları (SBF) çözeltisinin iyonik yapısı (mM) verilmiştir. Ancak antijenlere (yabancı protein) karşı bağışıklık reaksiyonlarında ve farklı kan gruplarında plazma proteinleri de ozmotik basınç ve pH dengesini korumada benzer rol oynarlar. Kokubo ve arkadaşları [11], ilk kez hücre içinde ve dışında benzer davranışlara sahip seramik kompozitler içeren, insan vücudundaki kan plazmasının inorganik bileşenlerine neredeyse eşit konsantrasyonlarda benzeyen sentetik vücut sıvılarını hazırlamışlardır. Cam seramik kompozit örnekleri sentetik vücut sıvılarında

ıslatıldığında, yüzeylerinin kalsiyum ve karbonat içeren kemik apatitlerine benzer apatitlerle kaplandığı gözlenmiştir [12,13,14]. Şekil 1.3'te sentetik vücut sıvıları çözeltisi ve biyoaktif cam arasındaki kimyasal yer değişirme verilmiştir. Tablo 1.3'te ise kalsiyum fosfat yapısındaki bileşiklerin Ca:P oranları verilmiştir [1].



Şekil 1.3 Sentetik vücut sıvıları çözeltisi ve biyoaktif cam arasındaki kimyasal yer değişirme.

Tablo 1.2 İnsan kan plazması ve sentetik vücut sıvıları (SBF) çözeltisinin iyonik yapısı (mM)

| | Na ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Cl ⁻ | HCO ₃ ⁻ | HPO ₄ ²⁻ | SO ₄ ²⁻ |
|--------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| SBF | 142.0 | 5.0 | 1.5 | 2.5 | 147.8 | 4.2 | 1.0 | 0.5 |
| Plazma | 142.0 | 5.0 | 1.5 | 2.5 | 103.0 | 27.0 | 1.0 | 0.5 |

Tablo 1.3 Kalsiyum Fosfatların Ca:P oranları

| Bileşimin Adı | Kısaltma | Formül | Ca:P oranı |
|---|----------|--|------------|
| Tetrakalsiyum fosfat | TetCp | $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ | 2.0 |
| Hidroksiapatit | OHAp | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ | 1.67 |
| Amorf kalsiyum fosfat | ACP | $\text{Ca}_{10-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ | |
| Trikalsiyum fosfat (α , β , γ) | TCP | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | 1.50 |
| Oktakalsiyum fosfat | OCP | $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 1.33 |
| Dikalsiyum fosfat dihidrat | DCPD | $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 1.0 |
| Dikalsiyum fosfat | DCP | CaHPO_4 | 1.0 |
| Kalsiyum fosfat (α , β , γ) | CPP | $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | 1.0 |
| Kalsiyum fosfat dihidrat | CPPD | $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 1.0 |
| Heptakalsiyum fosfat | HCP | $\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$ | 0.7 |
| Tetrakalsiyum fosfat diasit | TDHP | $\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$ | 0.67 |
| Kalsiyum fosfat monohidrat | MCPM | $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 0.5 |
| Kalsiyum metafosfat (α , β , γ) | CMP | $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ | 0.5 |

Vücut kemik yapısı ve kalsiyum fosfat apatit bileşikleriyle benzerliğini şu şekilde açıklayabiliriz; vücutta kortikal kemik ve trabeküler kemik olmak üzere iki ayrı kemik türü vardır. Kortikal kemik tüm vücut kemiklerinin %80' ini oluştururken, trabeküler kemik, bir arı peteği yapısında olan ve yüzey alanı daha geniş bir kemik türüdür. Uzun kemiklerin diafiz denilen (Metafizden sonra gelen ve uzun kemiğin ana gövdesini teşkil eden çevresi kortikal kemik ile çevrili, içi kemik iliği ile dolu olan bölümdür) gövde bölgesini kortikal kemik doku meydana getirir. Trabeküler kemik omurgalarda ve uzun kemiklerin uç kısımlarında yer alır ve osteoporozla bağlı kırıklara en hassas bölgeler de buralarıdır. Kemikler sürekli olarak yapım-yıkım olaylarının ard arda devam etmesiyle yenilenen canlı dokulardır. Trabeküler kemiğin yapım-yıkım hızının kortikal kemiğe göre 4-8 kat daha hızlı olması bu kemikleri kırıklara daha hassas hale getirmektedir.

İnsan kemiklerinin kortikal ve trabeküler kısımlarının matrisleri iki fazdan oluşmaktadır: Kalsiyum hidroksiapatit (HAp: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ve tri-kalsiyum fosfat (TCP: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Asıl faz olan doğal kalsiyum hidroksiapatit, kortikal

kemiklerde % 50'den az olmamak üzere gözenekli bir yapı oluşturur. Diğer yandan, trabeküler kemikler ise % 75'in üzerinde gözenekliliğe sahip bir kafese sahiptirler. İnsan kemiklerindeki gözenekler, boyutları 100 ile 500 µm aralığında değişmektedir. Esas olarak doğal kolajen ile doldurulmuşlardır. HAp biyoseramiklerinin gözenek boyutlarının 200 ile 400 µm arasında değiştiği gözlenmiştir. Doğal kolajen emdirilmiş HAp “seramer”leri de bu çalışma kapsamında üretilmiş ve bunların, saf, makro gözenekli HAp biyoseramiklerine kıyasla, daha üstün kırılma dayanımlarına sahip oldukları gösterilmiştir [15].

Kalsiyum fosfatlar ile ilgili dünyada yapılan çeşitli çalışmalardan bazıları şunlardır; nadir toprak metali elementlerinin apatit bileşikleri ile kimyasal etkileşimleri ile ilgili yapılan çalışmalardan birinde, nadir toprak elementlerinin kristalleri, (REE)'nin hidroksiapatitlerle ilgisini ölçmek için [La-OHap, Nd-OHap, ile $x=0.036$, $y=0.045$; uzay grubu $P 2_1/b$] su ve sodyumla zenginleştirilmiş fosfat yapıları uzay grubu $P6_3/m$ $R=0.019-0.025$ yoğunluğundaki tek kristal X-ışınları ile oda sıcaklığında arıtılmıştır. Hidrojen bağı karbon ekseninin OH^- iyonları ile bağlanmış olduğu görülmüştür. Nadir toprak elementlerinin (REE) kristal/erime katsayıları 3.1, 3.3, 3.0 ve 2.4; nadir toprak elementlerini kullanım yüzdeleri (REE-Ca2/ REE-Ca1) her biri sırasıyla 11, 2.0, 1.6 ve 3.3 bulunmuştur. REE içinde florapatitin (FAp) yer değiştirmesinde olduğu gibi REE-OHAp ve REE-Fap'da REE kenarının kullanım yüzdesi tek göz hacim içinde değişim oranıdır. Buda apatit yapıdaki moleküllerin uzayda yerleşimleri ile bazı kontrollerini göstermiştir. Hem kenardaki kullanım yüzdesi hem de kapsamı uçucu anyon bileşikleri ile moleküler mekanizmadan etkilendiklerini göstermiştir [16].

Bir diğer çalışmada ise Ca^{2+} , $PO_4^{3-} \leftrightarrow Ln^{3+}$, SiO_4^{4-} apatitik yapısındaki yer değiştirme reaksiyonunda, mono silikat flor britolitinin kararlılığını tesbit etmek için, mono silikat flor britolit sentetik kristallerinin nadir toprak elementleri ile karışımları hazırlanmıştır. Bileşiğin stokiyometrisi mikroprob analizi ile tesbit edilmiştir. Tek kristal Laue kırınım ve parlaklık değerleri nadir toprak elementlerinin kanal anyon bağı ilişkisi ile kovalent karakterini ortaya çıkarmıştır. Doğal ortamdaki bu gibi bileşiklerin kararlılığı bu şekilde açıklanmıştır [17].

Yapılan bir çalışmada demir iyonu ile renklendirilmiş kalsiyum ve baryum fosfat apatitleri 1100 °C'de katı hal reaksiyonları ile hazırlanmıştır. Tek kristaller 1300 °C'de Bi-M-Cu-O (M=Ca, Ba) akıları (erime noktasını düşüren maddeler olarak) kullanılarak seramiklerin eritilmesi ile büyütülmüştür. Bu toz kristaller X-ışınları, FTIR ve UV spektroskopileri ile karakterize edilerek, IR yöntemiyle hidroksil grupları aydınlatılmıştır. Manyetik ölçümlerden ise bakırın +2 halinin yükseltgenme sayısının ölçülmesinde yararlanılmıştır [18].

Bir diğer çalışmada Lazer Raman mikroprob spektroskopisini kullanarak, (Lazer mikroprob bir emisyon spektrografıdır. Burada atomun uyarılması yönlendirilmiş ve nokta üzerinde yoğunlaştırılmış lazer ışınlarıyla gerçekleştirilir. Bu ışınlar yoğunlaştıkları noktadaki maddeyi gaz haline getirir. Böylece gaz haline gelmiş maddenin atomları şiddetli bir ısı ile uyarılmış olduğundan, sadece küçük bir noktadaki maddelerin spektrumu elde edilir.) biyolojik, jeolojik ve sentetik orjinli apatitlerin doğal ve sentetik kalsiyum fosfat fazlarının atomik durumları ve hidroksilasyon dereceleri karakterize edilmiştir. Buna göre, kristalografik olarak kemikapatitinin hidroksilleneceği beklenmezken, kullanılan NMR, FT-IR ve esnek olmayan nötron saçılması analizleri kristal içinde dengenin değiştiği ve OH ucundaki atomların belirgin olmadığı görülmüştür. Kemik olmayan apatitler için, OH bantları ile hidroksil gruplarının konsantrasyonları arasında güçlü bir bağlantı olduğu Raman spektrumunda görülmüştür [19].

Farklı bir çalışmada Ca/P mol oranı 5/3 olan CaCO₃ ve CaHPO₄ sulu karışımı ısıtılarak ortalama karbonat apatitin 100 gramlık 5 grubu elde edilerek, kaynayan suda her bir ürün 1100 °C'de vakumda ısıtılarak karbonatı ayrılmıştır. Sonra 900 °C buharda hidroksilasyon ölçümleri alınmış, sonuçlar X-ışınları yöntemiyle hesaplanarak monoklinik hidroksiapatitin % 50-100' lük ürünler içerdiği bulunmuştur. Bu sonuçlar ışığında CO₃⁻² ve PO₄⁻³ iyonlarının yer değiştirdiği sonucuna varılmıştır [20].

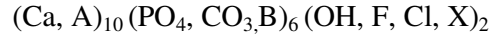
Pb₆Li₂Ca₂(PO₄)₆ prizmatik kristalleri katı hal reaksiyonu ile incelenmiş, kimyasal analizleri FT-IR spektroskopisi ile yapısı X-ışınları difraksiyon cihazı ile çalışılarak bileşiğin izo yapısal benzerinin hekzagonal fazda Pb₈Na₂(PO₄)₆ olduğu

bulunmuştur. $Pb_6Ca_2Li_2(PO_4)_6$ uzay grubu $P6_3/m$ $a=b=9.6790(15) \text{ \AA}$, $c=7.1130(7)\text{\AA}$, $Z=1$ dir. Bileşikte I. mevkide lityum oluşumu tercih edilmiş, II. mevkide ise lityum iyonun başındaki elektron çifti ile etkileşme sağlanmış ve yapı kararlı hale gelmiştir. Geniş bir sıcaklık aralığında ölçülen elektriksel iletkenlik Li iyonları ile oluşturulan bir mekanizma ile idare edilmektedir [21].

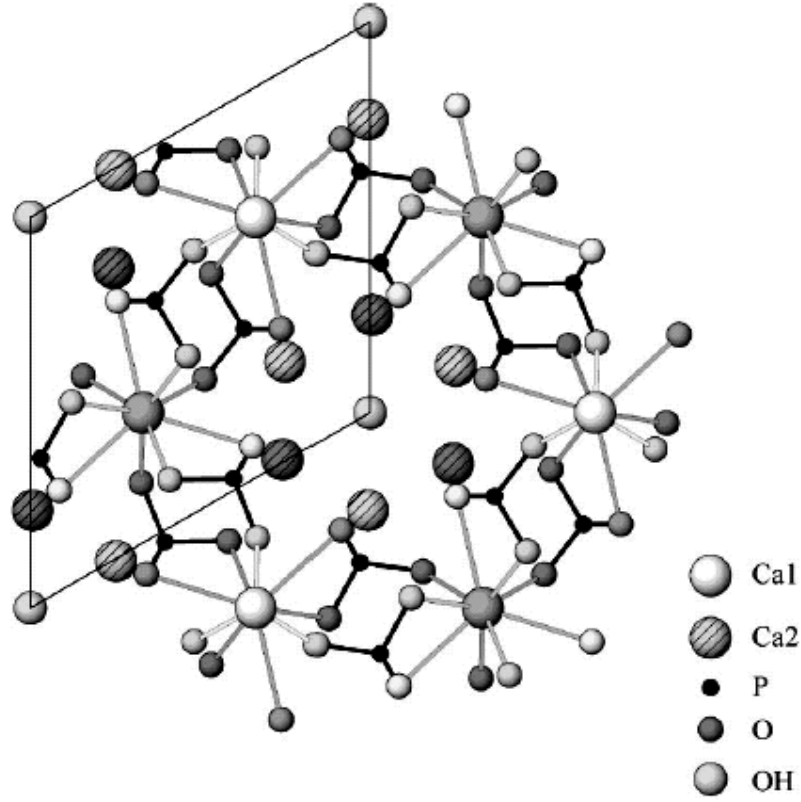
Ultrasonik püskürtme dondurma-kurutma yöntemi kullanılarak çeşitli kalsiyum fosfat tozlarının da hazırlandığı gözlenmiştir [22].

1.1.2 Apatit Yapısı

Çoğunlukla hekzagonal kristal yapıda, $P6_3/m$ uzay grubu ile indekslenen ve diğer minerallerden (aquamarine, amethyst ve olivine gibi) ayırt edilebilen malzemeler apatit olarak isimlendirilmektedir [23]. Apatit yapısı aşağıdaki gibi gösterilebilir.



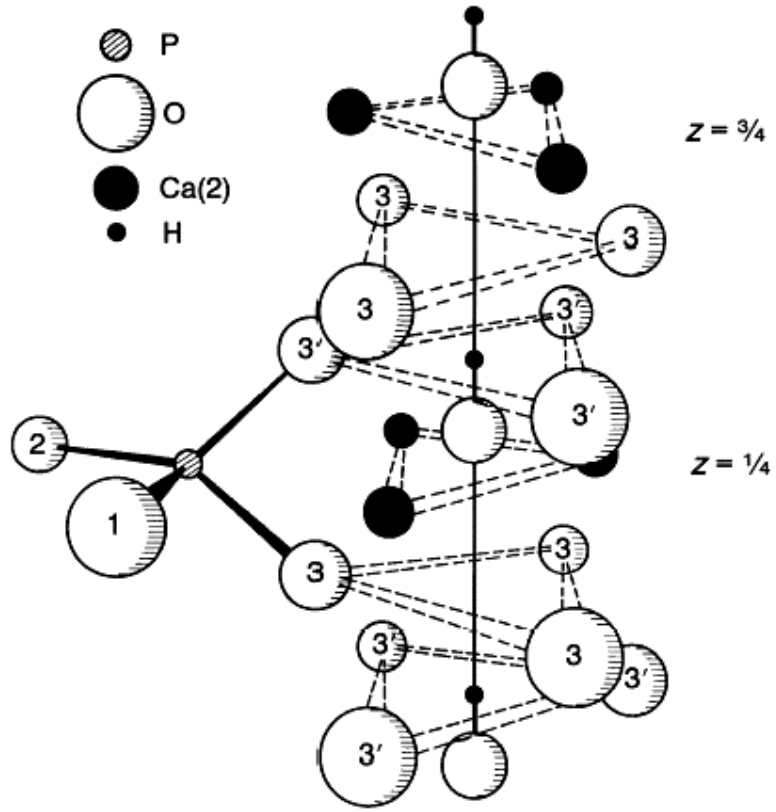
Burada A (örneğin; Na^+ , K^+ , Mg^{2+} v.b.) yada (Sr, Li, Ba) B gösterimi asit fosfatlar, HPO_4^{2-} , sülfatlar, boratlar, vanatlar v.b., X gösterimi OH, F, Cl, Br, IO_2 olabilir. Şekil 1.4'te apatitin kristal yapısının (0001) düzlemindeki görünüşü verilmiştir. Latis bandındaki elementler latis parametrelerinde önemli değişimler sağlarken, yüzey bandındaki elementlerde bu görülmez ancak kristal oranlardaki değişimler yapıya katkıda bulunur.



Şekil 1.4 Apatitin kristal yapısı (0001) düzlemindeki görünüşü [24].

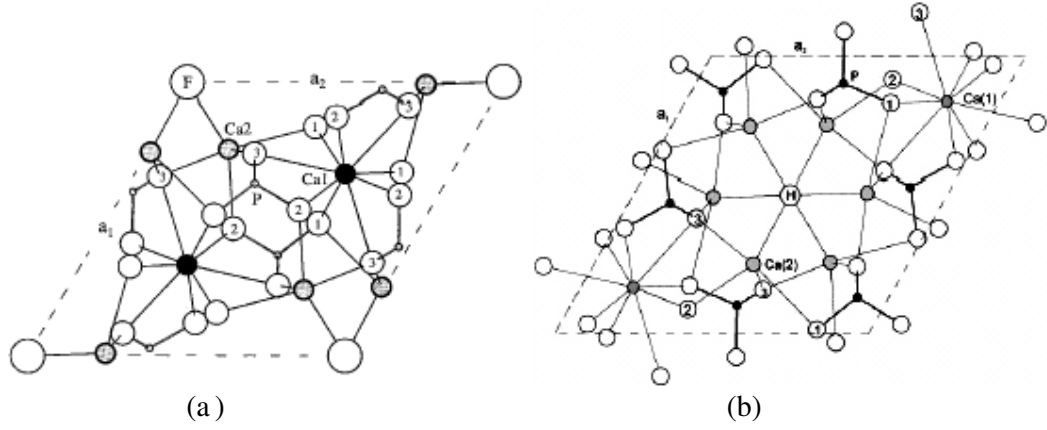
Hidroksiapatit omurgalı organizmaların iskelet sistemlerinin başlıca yapı taşlarından biri olup, kemik ve diş yapısında bulunan en önemli kalsiyum fosfat mineralidir. Bileşiğin stokiyometrik kimyasal formülü $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 'dir. Bu kimyasal yapı içindeki ideal atomik (Ca:P) oranı 1.67 olarak bulunmuştur. Bileşiğin kristal yapısı hekzagonal rombik kristallerden oluşmuştur. Uzay grubu $P6_3/m$ dir. Hidroksiapatitin kovalent bağ oranları Ca için 1.740 Å, P için 1.056 Å, O için 0.728Å, OH için 0.680 Å olarak hesaplanmıştır.

Şekil 1.5'te hidroksiapatit iyonlarının c-aksları boyunca görünüşü verilmektedir. Hidroksiapatit başta suda kimyasal çöktürme yöntemi olmak üzere, hidroliz, katı-hal reaktif ısıtma, kalsiyum pirofosfatlardan hidrotermal sentezleme ve sol-jel gibi birçok yöntem ile sentezlenebilmektedir.

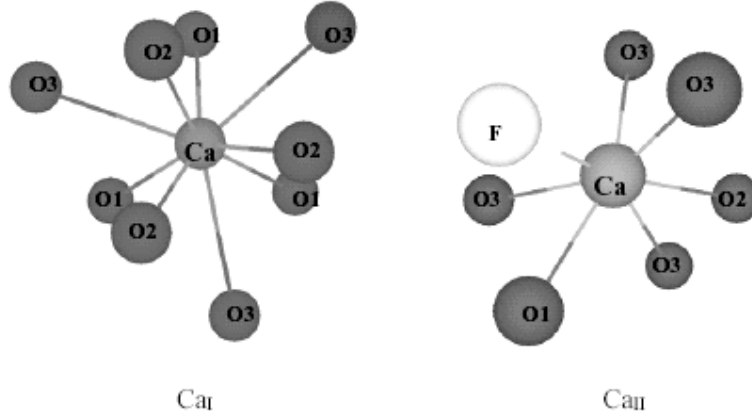


Şekil 1.5 Hidroksiapatitin iyonlarının c-aksları boyunca görünüşü [25]

Hidroksiapatite benzer diğer apatitlere örnek florapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ve klorapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ verilebilir. Apatit yapıdaki OH^- grupları F^- ve Cl^- iyonları ile yer değiştirmişlerdir. Şekil 1.6'da (a) florapatit'in ve (b) hidroksiapatitin kristal yapıları, Şekil 1.7'de ise florapatit kalsiyumlarının üç boyutlu görünüşü verilmiştir. Apatit yapısı değişikliklere çok ilgilidir. Hidroksiapatitin bu gibi iyonlarla yer değiştirmesi halinde kristal yapı parametreleri, morfoloji, kristal yapı, termal şartlar ve çözünürlükte bir çok önemli değişiklik meydana gelir. CO_3^{2-} iyonlarının her biri teorik olarak hidroksil (OH^-) yada fosfat (PO_4^{3-}) grupları ile yer değiştirirler. Buna A-tipi yada B-tipi katılma denir. CO_3^{2-} iyonunun PO_4^{3-} grubu ile yer değiştirmesi B-tipi katılmadır [26].



Şekil 1.6 Florapatitin kristal yapısı (a) [27], Hidroksiapatitin kristal yapısı (b) [25].



Şekil 1.7 Florapatit kalsiyumlarının üç boyutlu görünüşü [28].

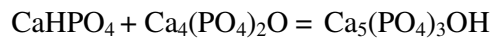
Florapatit (FAP), apatit ailesinin en yaygın üyesidir. Kristal yapısı hegzagonal, uzay grubu $P6_3/m$ dir. Florapatit doğada yeşil, mavi, beyaz gibi farklı renklerde bulunabilir [29]. Saf florapatit kristallerinin erime noktası $1923\text{ }^\circ\text{K}$ ($1650\text{ }^\circ\text{C}$) ve yoğunluğu 3.2 g/cm^3 'tür [30]. Tüm fosfat apatitlerle karşılaştırıldığında suda en düşük çözünürlüğe sahiptir. Hidroksiapatit, klorapatit ve florapatitin

çözünürlüklerinin karşılaştırılmasında en düşük çözünürlüğe florapatitin sahip olduğu görülmüştür (log Ksp klorapatit, hidroksiapatit ve florapatit için sırasıyla -112, -116, -119) [31]. Florapatitin çözünürlüğü sıcaklıkla artmakta, artan pH ile azalmaktadır [32].



Tekrar emilebilen kalsiyum fosfat seramiklerinin (trikalsiyumfosfat, TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) fonksiyonu, mineralize bir kemik modeli yapısı için doğal kemik yapısı sonuçlarına çok benzerdir. HAp ve TCP'nin termal kararlılığı 1100 °C ile 1300 °C arasında sinterlenme ile sağlanmıştır. Groot ve arkadaşları [33] yüksek sıcaklıkta sentetik HAp Ca/P oranı yaklaşık 1.67 olacak şekilde 1200 °C'de sinterlemiştir. Yine Groot ve arkadaşları 1200 °C'de HAp'daki OH gruplarını kaybederek oksiapatit oluşturmuş ve tekrar yüksek sıcaklıkta ısıttığında ise α -TCP, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ fazlarını elde etmiştir. Klein ve arkadaşları [34] HAp, tetra kalsiyum fosfat ($\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$) ve TCP'yi laktat, sitrat, Gomoris ve Michaelis [34] tamponlarındaki pH 6.2 ile 7.2 değerleri arasındaki çözünürlüklerine göre $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 > \text{TCP} > \text{HAp}$ şeklinde sıralamışlardır. Ayrıca Le Geros ve arkadaşları [35] da amorf kalsiyum fosfat, oksiapatit, TTCP (tetra kalsiyum fosfat), α -TCP (α - trikalsiyum fosfat), β -TCP (β - trikalsiyum fosfat) ile HAp (hidroksiapatit)'in pH=6'da 0.1M potasyum asetatteki çözünürlükleri karşılaştırmışlardır [35, 36, 37].

Hidroksiapatit alttaki reaksiyonda gösterildiği gibi CaHPO_4 ve $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ den biri ile $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ arasında oluşmaktadır [38, 39].

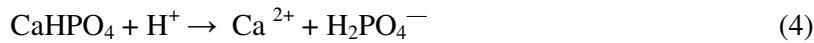
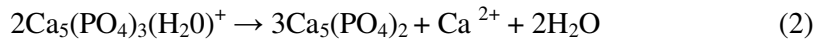
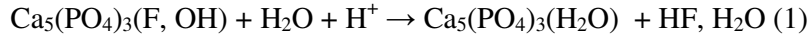


Fosforik asit çözeltisi eklemek reaksiyonu hızlandırır. Bu seramikleri sıkıştırma gücü 34 MPa (~5,000 psi) olup, portland çimentosundan fazladır. Bu gücün çoğu bir gün içinde kazanılır [40].

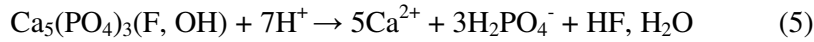
Hidroksiapatit tam olarak kemikteki aynı mineral karışımından üretilmemektedir. Kemik içeriği florlanmış ve karbonatlanmış hidroksiapatitten oluşur. Constanz ve arkadaşları [41] dahllite olarak adlandırılan bir tür karbonat apatit sentezlemişler ve alttaki stokiyometrik formülü vermişlerdir.

$\text{Ca}_{8.8}(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{PO}_4)_{4.5}(\text{CO}_3)_{0.7}(\text{OH})_{1.3}$. Dahllite, α -trikalsiyum fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), kalsiyum karbonat (CaCO_3), monokalsiyum fosfat monohidrat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) bileşiklerinin trisodyum fosfat (Na_3PO_4) çözeltisinde karıştırılması ile oluşturulmuştur. Çalışmada başlangıçta ~10 MPa güçle sıkıştırılarak ezilen toz, 24 saatte ~55 MPa güce ulaşılarak ezilmiştir. İşlem sonunda tamamen sıkıştırma gücü ~2.1 MPa olarak belirlenmiştir. Sıkıştırma gücünün dengedeki bir kemikle yaklaşık olarak aynı olduğu bulunmuştur. Gerçek kemik ile bu biyomateriyalin kristal boyutları arasındaki farkın 5 nm kadar olduğu belirlenmiş olup, yeni elde edilen bu biyomateriyalin yoğunluğu 1.3 g/cm^3 ve gözenek çapı ortalaması 30 nm olarak bulunmuştur. Dahllite klinik olarak kol bileği kırığı arasına yerleşecek şekilde enjekte edilerek test edilmiş, materyal bileğin dökümden önceki hali gibi sertleşmesine izin vererek, yaygın iyileşme yöntemlerinden daha hızlı bir iyileşme göstermiştir. Altı ay sarılı durduktan sonra iki yıl içindeki kontrollerle bu avantajlı durum tespit edilebilmiştir [41].

Gerek yapılan deneysel çalışmalar gerekse referanslardan elde edilen bilgilere dayanarak apatit çözeltisinin kimyasal işlemini tanımlayan dört reaksiyonun oluştuğu varsayılmıştır [42-44].



Bu eşitlikler sonucunda aşağıdaki 5 ve 6 nolu net reaksiyon yazılmıştır.



HAp ve TCP biyoseramik protez malzemelerinin sentezi ve bunlara ait üretim süreçlerinin geliştirilmesi konusunda 1993'ten günümüze dek ülkemizde yürütülen çalışmalar aşağıda sunulan alt-başlıklar kapsamında incelenmiştir;

a) Mikron-altı tanecikli saf HAp ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ve saf TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) biyoseramik tozlarının kimyasal çöktürme yöntemleri ile üretimi.

b) Tek-fazlı HAp tozlarının "kendiliğinden ilerleyen yanma sentezi" (SPCS: self-propagating combustion synthesis) yöntemi ile eldesi.

c) Mikron-altı tanecikli, iki-fazlı (HAp-TCP) “kompozit” (% 20 - % 90 HAp aralığında, % 10'luk faz kompozisyonu artışları şeklinde) biyoseramik tozlarının kimyasal çöktürme yöntemi ile eldesi.

d) HAp ince plakalarının (>150µm) teyp-döküm ve presleme yöntemleri ile üretimi.

e) Nano-tanecikli HAp biyoseramik tozlarının, saf su yerine, sentetik vücut sıvıları kullanılarak, biyomimetik koşullarda (37 °C ve pH=7.4) sentezi. Biyomimetik, insanların doğada bulunan sistemleri taklit ederek yaptıkları maddelerin, aletlerin, mekanizma ve sistemlerin tümünü ifade eden bir terimdir. Doğadaki tasarımlar örnek alınarak yapılan aletlere, özellikle nanoteknoloji, robot teknolojisi, yapay zeka, tıbbi endüstri ve askeri donanım gibi alanlarda kullanılmak için gerek duyulmaktadır [45].

f) Sentetik vücut sıvıları içinde, 37 °C ve pH=7.4 biyomimetik koşullarında, titanyum veya paslanmaz çelik plakaların HAp ile kaplanması.

g) Makro-gözenekli saf HAp ve saf TCP biyoseramik protez parçalarının hidrotermal yöntemle üretimi.

h) Sol-jel bazlı daldırma-kaplama (dip-coating) yöntemi ile titanyum veya paslanmaz çelik plakaların HAp ile kaplanması.

Dünyada bu konuda yapılan çalışmalardan bazıları şöyledir; kalsiyum ve karbonatı azaltılmış hidroksiapatitin kristal yapısı, sıcakta bozunması benzer sıcaklık analizleri ile incelenmiş, yüzeydeki su miktarı yapısal modeli X-ışınları ile analiz edilmiştir [24].

Su eklenmiş tek apatit kristalinin temas açısını tesbit etmek için stronsiyum ve baryum klorapatitlerinin kristalleri incelenmiş, baryumun açısının daha küçük olduğu bulunmuş, bunun nedeni olarak çekim gücünün daha ağır atomlar arasında daha geniş katı yüzeylere sahip olması gösterilmiştir [46].

Karbonat apatitin kristal yapısı flux (değişim) metoduyla CaCO_3 'ün tek bir kristali X-ışını kırınım metoduyla analiz edilmiştir. Kimyasal formülü $\text{Ca}_{9.75} [(\text{PO}_4)_{5.5}(\text{CO}_3)_{0.5}]\text{CO}_3$ olan hidroksiapatit içindeki OH^- ler ile komşu tüm bölgeleri CO_3^{2-} iyonları ile yer değiştirmiştir. Uzay grubu *P6* (hegzagonal), kristal

örgü parametreleri $a=0.9480(3)$ nm ve $c=0.6898(1)$ nm dir. CO_3^{-2} iyonunu üçgensel düzlemi rastgele A kenarından yer değiştirerek 1/6 eşdeğer kenarları etrafındaki 6 eksen 'c' eksenine paralellik göstermiştir. 6 eksen üzerinde bulunan CO_3^{-2} 'ın 1/3'ü C-O bağımlı oluşturmuştur. A(OH) kenarındaki CO_3^{-2} iyonları ve B(PO_4) kenarındaki kristaller arasındaki nicel ilişki Ca eksikliği üzerinden açıklanmıştır [47].

CaO- P_2O_5 - TiO_2 -MgO- Na_2O cam seramiklerinin hücre dışında apatit formu ve mikro yapısal karakterizasyonu incelenmiş; hücre dışındaki biyo aktivitesi vücut akışkanına benzeyen sıvıya daldırılarak test edilmiş; 4 ve 8 hafta ıslatıldıktan sonra apatit kristalleri elde edilmiştir. Bu cam seramiklerinin ilaç salınım taşıyıcısı, implantasyon (dikmek) yenilemesi ve kemiklerin tamirinde kullanılabileceği önerilmiştir [48].

Monotit ve hidroksiapatit 200 °C ve 160 °C' de (MCPM) mono kalsiyum fosfat monohidrattan hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Bu tür sentezlerin bir biyoaktif karışımı pekiştirme amacıyla yapılabileceği öne sürülmüştür [49].

Flor hidroksiapatitlerin mikrodalga ile hidrolizi incelenmiş, hidroksiapatit ve trikalsiyum fosfat tozları distile suda çözülerek sulu ortamda hidroflorik asit eklenerek mikrodalgada 2.45 GHz 5-40 dakika aralığındaki sürelerde fırınlanmıştır. Ürünler X-ışınları ile karakterize edilmiş, sonuç olarak mikrodalga radyasyonu ile sulu ortamda floridlenmiş hidroksiapatit parçalarının elde edildiği görülmüştür [50].

Mikrodalga ve hidrotermal tekniği kullanılarak hızlı ısıtma ile zamandan ve enerji kazanımı olduğu, reaksiyon kinetiğinde bir yada iki oranında artmalar ile enerji ve zaman tasarrufu olması sonucunda kristallerin seçilebildiği görülmüştür [51].

İlgili bir başka çalışmada $\text{M}^{3+} \text{M}_4^{2+} (\text{PO}_4)_3\text{O}$ ($\text{M}^{3+}=\text{Bi}$ ve La ; $\text{M}^{2+}=\text{Ca}$ ve Sr) formülü ile yeni fosfatlar sentezlenmiş, bileşiklerin bizmut kalsiyum vanat ile aynı yapıda olduğu görülmüştür. Elde edilmek istenen yapının a ve c kristal parametrelerinin her ikisinde de doğrusal olmayan bir artış, aynı zamanda katı

solüsyondaki stronsiyum içeriğinde de bir artma görülmüştür. Bileşikler FT-IR ile karakterize edilmiştir [52].

Daha önce yapılan bir çalışmada, florlanmış apatit sentezi, 80 °C, pH=7.4 te 5 adımda florla desteklenerek apatitik bir yapı şeklinde oluşturulmuştur. Deneysel sentez sırasında 0.5, 15, 20 mmol/L flor, kalsiyum ve fosfat ile birden beşe kadar deneysel periyotların her biri için oluşturulmuş, X-ışını kırınımı analizleri tipik bir apatitik yapı oluşmasına rağmen (3 0 0) yansımalarının benzer florapatit yapısından daha geniş olduğu bulunmuştur. Taramalı elektron mikroskobu göstermiştir ki, apatit yapısı florapatit ve hidroksiapatite benzer kristallerin karışımıdır [53].

Önceden yapılan bir çalışmada da görüldüğü gibi florlanmış hidroksiapatit (FHAp), CaCO_3 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve CaF_2 başlangıç materyallerinden mekhanokimyasal hidrotermal bir method ile başarı ile sentezlenmiştir. X-ışını kırınımı, FT-IR spektroskopisi, yüzey ölçümleri, taramalı elektron mikroskobu ile belirlenen sonuçlarda FHAp, özel yüzey bölgelerinin $114.72 \text{ m}^2/\text{g}$ nanokristal tozları ölçülmüştür [54].

Katı halde hazırlanan film veya tabaka halindeki florapatit/hidroksiapatit sentezi bir sol- jel metodu kullanılarak geliştirilmiştir. Kalsiyum nitrat 4 -hidrat , fosfor penta oksit ve trifloro asetik asit kullanılarak işaretlemeler yapılmış, trietanolamin ise kalsiyum fosfat içinde florlanmış bir birleştirici destek maddesi olarak kullanılmıştır. Florlanmış apatit içeriklerinin trietanolamin ve trifloroasetikasit karışımlarının miktarlarına bağlı olduğu bulunmuştur [55].

Yüksek kalitede Yb^{3+} ile desteklenmiş ve desteklenmemiş yeni oksiborapatit tek kristalleri elde edilmiştir. Örnekler, hızlı ve ekonomik bir kristal büyütme metodu olan lazer ısıtma taban büyütme olarak adlandırılan LHPG kullanılarak fiber tek kristalleri büyütülmüştür. X-ışınları kırınımı, FT-IR , Raman spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. Yb^{3+} soğurma, yayılım ve floresans çalışmaları oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda yapıldığı bu çalışmada görülmüştür [56].

Bir başka çalışmada, amorf, benzer büyüklükte karbonat içeren kalsiyum fosfat tozları etanolde fosforik asit ve kalsiyum dietoksitten sol-jel metodu ile Ca:P oranı 1.67 olarak sentezlenmiş, saf türlerden oluşan tozlar 98 MPa da preslenerek sonra 500-1300 °C arasındaki sıcaklıklarda ısıtılmıştır. 900 °C β- trikalsiyum fosfat, 600 °C karbonat hidroksiapatit tozları kristallenmiştir. 1100 °C hidroksiapatit tozları bozunmaya uğradığı bulunmuştur [57].

Dikkat çeken bir çalışmada hidroksiapatit çubukları, hidrotermal yöntemle, uçları patlayan yıldız görünümlü anyonik polyamidoamin ile hazırlanmıştır. Parçacık büyüklüğünü ayarlamak için polyamidoamin kristal morfoloji ve kristal form için bir inhibitör olmuştur [58].

Bir diğer yapılan çalışmada ise hidroksiapatit (HAp) ve tri-kalsiyum fosfat (TCP) tozları, Ca/P molar oranları 1.56 dan 1.77 ye kadar kalsiyum ve fosfor giriş maddeleri olarak 2-etilhekzanoat ($\text{Ca}(\text{O}_2\text{C}_8\text{H}_{15})_2$) ve 2-etil heksil fosfat kullanılarak sol-jel tekniği ile hazırlanmıştır. Yapıdaki değişim hidroksiapatit ve trikalsiyum fosfatın faz mekanizmaları Si ve Ti substratları kullanılarak (Ti-30 Nb-3Al and Ti-5Al-2.5Fe) X-ışını, FT-IR, SEM ile karakterize edilmiştir. Organik fonksiyonel grupların belirlenmesi için DTA ve TGA ile çalışılmıştır. Farklı iki mekanizmanın da kristalleri hesaplanmıştır. Ca/P oranı 1.67, 700 derecede β -trikalsiyum fosfat temel faz olarak, hidroksiapatit ise küçük faz olarak bulunmuş, 900 derecede bu fazların AB tipinde karbonat hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10-2x}3[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x][(\text{OH})_{2-x}3_{-2y}(\text{CO}_3)_y]$) yapısında oldukları belirlenmiştir [59].

Apatit yapılarında kalsiyum yerine çinkonun geçmesi ile ilgili bir çalışmada tetragonal çinko, monoklinik çinko, kalsiyum çinko oksit karışımları bir hidroksiapatit fazı olarak değişik bir yoldan hazırlanarak çinko hidroksiapatit tozları oluşturulmuştur [60].

Önceden yapılan bu çalışmada da belirtildiği gibi hidroksiapatit ve trikalsiyum fosfat son yıllarda kemik yapısında kullanılan biyomateryal maddelerdir. Uygulamalardan 2, 4, 8, 12, 16, 20, 28, 36 ve 48 hafta sonra kemik implant yüzeyine polimetilmetakrilat yerleştirilmiştir. PIXE metodu ile (Particle Induced X-ray

Emission) kemik yüzeyindeki Ca, P, Sr, Zn, Mn ve Fe gibi elementler ölçülmüştür [61].

İncelenen makalelerden birinde de Paladyum yerleştirilmiş hidroksiapatit çalışması yapılmış, X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), enerji saçınımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), IR ve Pd –K sınırlı X-ışını absorpsiyon yapı analizi spektrometresi (XAFS) ile yapılan tanılarda ispatlandığı gibi monomerik PdCl₂ türlerinin HAp yüzeyine yerleştirilmesi sağlanmıştır. Paladyum alkol substratları kullanılarak kontrol edilebilir. Bu sayede alkolün yükseltgenmesi ile paladyum kristallerinin elde edilebilirliği bulunmuştur [62].

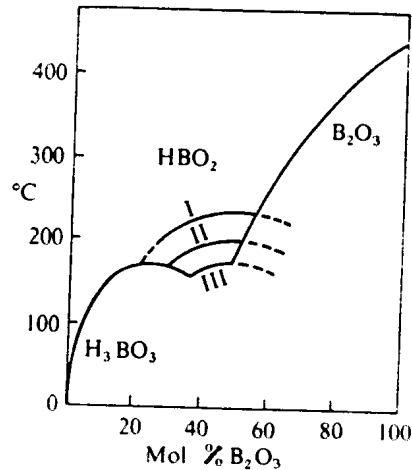
1.2 Bor Elementi

Borla ilgili genel bir bilgi ve kullanım alanlarından bahsederek, periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur. Bor elementi yer kabuğunda % 0.001 oranında, deniz suyunda ise 3-5 ppm düzeyinde bulunur. Bor elementinin fiziksel özellikleri; atom ağırlığı 10.811+0.003, ergime noktası 2190+20 °C, kaynama noktası 3660 °C'dir. Bor, doğada serbest element olarak değil, tuz şeklinde bulunur. Bor tuzlarına bor madenleri, bor madenlerinin kimyasal olarak işlenmesi sonucunda elde edilen ürünlere ise, bor ürünleri denilir. Çeşitli kullanım alanları olarak Bor, ¹⁰B olarak atom reaktörlerinin soğutma sularında, nötron tutucu olarak kullanılmaktadır. Her bir bor atomu bir nötron tutmaktadır. Cam sanayiinde, ısıya karşı dayanıklılık, yüzey sertliği ve dayanıklılık gibi özelliklerin istendiği özel camların üretiminde borik asit ve boraks kullanılmaktadır. Seramik sanayiinde, yer karoları gibi seramiklerin yüzeylerindeki kaplamalar emaye fritten yapılır. Bu emayelerin akışkanlıklarını arttırıp, yoğunluklarını ve doygunlaşma ısılarını düşürmek için boraks ve borik asit kullanılır. Temizlik sanayiinde, sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle, % 10 boraks ve toz deterjanlara da beyazlatıcı etkisini arttırmak için % 10-20 arasında sodyum perborat katılır. Yanmayı önleyici maddeler olarak borik asit ve boratlar selülozik maddelerin, ateşe karşı dayanıklılığını sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Tarımda bitki örtüsünün geliştirilmesi için gübre sanayiinde, borik asit ve boraksın

bileşiminden elde edilen oktaborat yapımında veya istenmeyen otların temizlenmesi için tarım ilacı yapımında kullanılır. Metalurji sanayiinde bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde kullanılmaktadır. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlara ve fluoborik asitler ise, kalay, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılırken, çeliğin sertliğinin artırılmasında ise ferrobora kullanılır. Ahşap sanayiinde, ahşap malzemelerin kullanım sürelerinin uzatılması için, borik asit ve borakstan elde edilen % 30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş ahşap malzemeler yavaş yavaş kurutulduğunda, bozulmadan ve çürümeden uzun süre kullanılabilir. Ticari kullanımda büyük önemi olan bor oksit ve borik asidin başlıca özellikleri şöyledir;

Bor Oksit(B_2O_3), borun temel oksidi bor oksittir (B_2O_3 e.n: $450\text{ }^\circ\text{C}$, k.n: $2250\text{ }^\circ\text{C}$). Kristallenmesi en zor olan maddelerden biridir ve 1937 'ye kadar yalnızca camsı hali bilinirdi. Genellikle borik asidin dikkatlice, dehidrasyonu ile hazırlanır.

Normal kristal yapısı ($d=2.56\text{ g / cm}^3$) oksijen atomlarının içerisine katılmış BO_3 gruplarının üç boyutlu ağını içerir, fakat $525\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 35 kbar basınç altında yoğun bir formu vardır ve düzensiz iç bağlantılı tetrahedral BO_4 ' ten yapılıdır. B_2O_3 ' ün ($d=1.83\text{ g / cm}^3$) camsı halinde muhtemelen 6 üyeli $(BO)_3$ halkasının hakim olduğu sıralı trigonal BO_3 birimlerinin ağını içerir, yapı yüksek sıcaklıklara gittikçe düzensizleşmeye başlar ve $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde polar $-B=O$ grupları oluşur [63]. Şekil 1.8'de $B_2O_3 - H_2O$ sisteminin faz diyagramında ortoborik asit ve metaborik asit oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 1.8 $B_2O_3 - H_2O$ Sistemi Faz Diyagramı [64].

Borik Asit (H_3BO_3), Borik asit yavaş yavaş ısıtıldığı zaman suyunu kaybederek metaborik asite dönüşür . Meta borik asidin 3 ayrı kristal modifikasyonu vardır.

Ortorombik metaborik asit (HBO_2 -III, ergime noktası : 176 °C) **Monoklinik metaborik asit** (HBO_2 -II, ergime noktası : 200.9 °C) **Kübik metaborik asit** (HBO_2 -I, ergime noktası : 236 °C) Sıcaklık 150 °C' nin üzerine çıkmadığı sürece dehidrasyon HBO_2 formunda kalır. Daha yüksek sıcaklıklarda borik asit bünyesindeki tüm su uzaklaştırılarak susuz borik asit elde edilir. Kristal susuz borik asit 450 °C' de erir. Amorf susuz borik asit belli bir ergime derecesine sahip değildir. Yaklaşık 325 °C' de yumuşamaya başlar ve yaklaşık 500 °C' de tamamen akışkan hale gelir. Borik asidin (H_3BO_3) tamamen ayrışması sonucunda bor oksit (B_2O_3) oluşur. TGA analizinde 50-350 °C arasında elde edilen ağırlık kaybı % 43.72 dir. Bu da borik asidin ağırlık kaybıdır [65].

1.2.1 Borfosfatlar

Borfosfatlar BO_4 , BO_3 ve PO_4 gruplarının ve onların kısmen protonlanmış türlerinin anyonik yapılar içeren M_xO_y - B_2O_3 - P_2O_5 -(H_2O) sistemlerinin ara ürün bileşikleridir. Borfosfat kristal yapıları, ilk kez susuz ve hidratize fazlar olarak ayrıldı. Diğer kristaller B:P molar oranlarını temel alır. B:P<1 molar oranında (fosfatça zengin) hidrat borfosfatlar, B:P=1 molar oranında hidrat borfosfatlar, B:P >1 molar oranında (bileşik tetrahedral koordinasyon ve 3-döngülü bor içerir) hidrat borfosfatlar olmak üzere 3 çeşit hidratize faz vardır [66, 67].

Doğrusal olmayan optik (nonlinear optic), manyetik ve elektrooptik özelliklerinden dolayı borat ve fosfat bileşikleri ileri malzeme eldesinde önem kazanmıştır. Yeni borofosfatların eldesi ve tanımlanması ileri ve yüksek teknolojide faydalı kullanım alanları bulunduğundan büyük önem taşımaktadır ve bu yüzden son yıllarda borofosfat malzemeleri geniş çalışma alanı bulmuştur. (BPO_7) türündeki $Mg_3(BPO_7)$ ve $Co_3(BPO_7)$ bileşikler laboratuvarlarda üretilmiştir [68, 69].

Bir polimer tutkal içinde, düzenlice dağılmış $M(BPO_5)$ tozları metal yüzeyini korozyondan korumak için kullanılır. Koruyucu karışım başka pigment ve tutkalları

da içerir. Genellikle nemli havada kalsiyum borofosfat çamuruyla kaplanmış çelik levhanın korozyondan korunması Ca-borat-Ca-profosfat karışımıyla kaplanmış, çelik levhadan daha iyidir. Metal borofosfatların farklı türevleri antioksidan olarak kullanılır. Alüminyum borofosfat, killer ve fosfatların tutkalı olarak kullanılır [70, 71].

Öropyum (Eu) elementi içeren stronsiyum borfosfat ve baryum-magnezyum alüminatın ışığa duyarlı olduğu bulunmuştur ve güneş enerji araştırmalarında kullanılmıştır [72].

Lityum borfosfat, tekrar şarj edilebilir lityum iyon pillerinde kullanılmaktadır. BPO_4 , endüstride, hidratasyon, dehidratasyon ve oligomerizasyonu içeren birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanılır [73, 74].

Borofosfat, cam-seramik bileşimlerinde, katot ışını tüplerinde ve plazma gösteri panellerinde floresans özelliğinden dolayı da kullanılmaktadır [75].

Borfosfatlar kullanılarak çeşitli metal fosfatların hazırlanması için yapılan bir çalışmada $Ca(OH)_2$ ve BPO_4 'ın $900^\circ C$ 'de 7 saat ısıtılmasıyla $2CaO \cdot P_2O_5 \cdot B_2O_3$ (yaklaşık 75 %) yapısı elde edilmiştir [76].

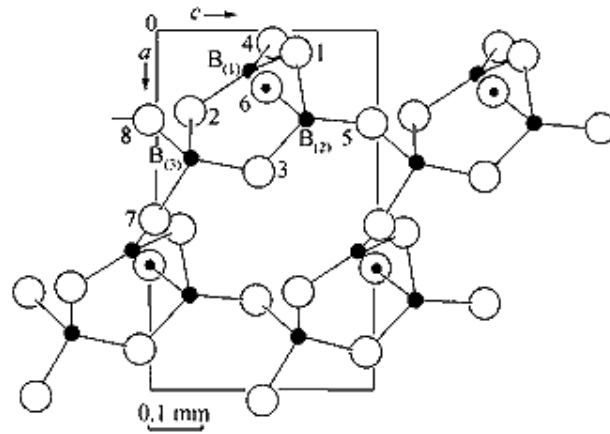
1.2.2 Kalsiyum Boratlar

Borun oksijenle bağ kurmaya çok yatkın olmasından dolayı bu bileşiklere genel olarak borat denilmektedir. Doğada şu ana kadar 230 farklı borat tipi keşfedilmiştir. Gelişen teknolojinin getirisi olarak daha fazla çeşit boratın keşfedilmesi beklenmektedir. Doğada bulunan bu boratlar, diğer çeşitli elementlerle bileşik oluşturmuştur. Bunlara da örnek olarak; sodyum borat (boraks ve kernit), sodyum-kalsiyum borat (üleksit ve probertit), kalsiyum borat (kolemanit ve pandemit) gösterilebilir. Bir borat rezervinin ekonomik değere sahip olması için, boroksit içeriğinin yüksek olması gereklidir. İşte bu noktada, diğer boratlara göre boraks (tinkal), kernit, kolemanit, üleksit, probertit, szaybelit, datolit, sasolit boratları ön plana çıkmaktadır [77]. Çok yaygın bir kalsiyum borat olan kolemanit, Kırka

dışındaki tüm borat bölgelerinde egemen mineraldir. Bütün yataklarda boratların, kalsiyum karbonat tortulların çökmesini izlediğine göre ve borat geliştirecek olan çözeltilerin bileşiminde Ca zenginliğinden dolayı ilk çökelen boratlar Ca boratlarıdır. Çökelimin ilerlemesi ve buharlaşmanın hızlı devamı ile Na-Ca boratlar çökelmeye başlar. Dünyanın en büyük kolemanit yatakları Türkiye’de bulunuyor. Bulunduğu iller ise: Bursa, Balıkesir, Kütahya ve Eskişehir’dir. Kalsiyum boratlar ve formülleri sırasıyla şöyledir. Inyoit: $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, Meyerbofferit: $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Kolemanit: $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Terşit: $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, Pandermit: $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Önemli bir kalsiyum borat olan Kolemanit’in özellikleri: Kimyasal bileşimi: $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Kristal sistemi: Monoklinik, aks oranları: a:b:c = 0.7761: 1: 0.5417 Hücre parametreleri : a = 8.743, b = 11.264, c = 6.102, Z = 2; beta = 110.116° V = 564.27 Den(Hesaplanan) = 2.42, Kristal sistem: Monoklinik- prizmatik. H-M Sembol (2/m) Uzay grubu: P 2₁/a, X R D: (I/I₀): 3.13(1), 3.85(0.5), 5.64(0.5), Formlar: [1 2 1] [1 1 1] [1 0 0] [1 1 1] [1 1 0] [0 0 1], Kristal biçimi: Çoğunlukla eş boyutlu ve kısa prizmatik kristalli; masif, kompakt, taneli. Kristal yapısı: Kolemanitte a eksenine doğrultusunda uzanan zincirler Ca iyonları ile yatay olarak iyonik bağlanarak tabaka oluştururlar. Tabakalar zincirlerdeki hidroksil gruplar ve su molekülleri nedeni ile H bağları ile tutulurlar. Zincir biçimi (B₃O₄(OH)₃)-2 bileşimindedir. Burada bir BO₃ üçgeni bir BO₃(OH) dört yüzlüsü ve bir BO₂(OH)₂ dört yüzlüsü köşe paylaşarak bir halka oluştururlar. Şekil 1.9’da ortorombik $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \text{H}_2\text{O}$ (010) düzlemindeki görünüşü verilmiştir. Kimyasal bileşimi: % 27.28 CaO, % 50.81 B₂O₃, % 21.91 H₂O. Sertlik :4.5 Mohs. Özgül ağırlık: 2.42 gr / cm³. Dilinim :(010) Renk ve şeffaflık: Renksiz, beyaz; şeffaf - yarı şeffaf. Parlaklık: Camsı. Ayırıcı özellikleri :Kristal formu, mükemmel dilinimi, diğer boratlardan daha sert olması, üfleç alevinde çatırdar, kıvrılır, sinterleşir ve erir. Sıcak HCl’ de çözünür. Çözelti soğuyunca borik asit ayrılır. Ayrışınca kalsite dönüşür. Inyoit üzerine kolemanit psödomorfları gözlenir. Üleksit ve hidroborasitten oluşabilir. Kolemanit üzerinde hidroborasit ve Viçit-A tabakalarına rastlanır. Bulunuşu: Kurak iklim bölgelerindeki playa ve tuz göllerinde boraks ile birlikte oluşur. Türkiye’ de Emet, Bigadiç, Kestelek, Kırka, Sultançayır borat yataklarında yaygın olarak oluşmuştur. Kırka hariç diğer yatakların esas cevheridir. Buralardaki kolemanitlerde izlenen görünüşler; ışınal dokulu yumrular (nodül), masif taneli saçılmış kristaller

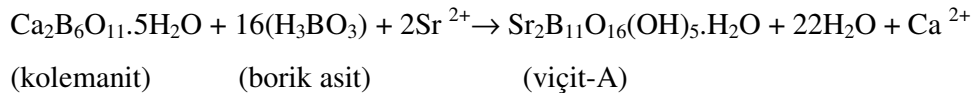
yıldızsal, nodüllerin etrafında lifsel tabakalar, kil ara katkılı tabakalar bazen breşler halinde, boşluklarda (jeodik), yassı öz biçimli kristaller halindedir [78]. DTA ile yapılan çalışmada 400°C’ de su ayrışmasının tamamlandığı görülür. İkinci endotermik reaksiyon ile kafes değişimi ve arkadan yeni kristal oluşumu (yeni kafes oluşumu) kademeli ekzotermik pikler ile görülmektedir. İlk eriyik başlangıcı 960 °C’ de, ancak ana eriyik bölgesi yaklaşık 1100 °C’ de oluşmaktadır. Eriyikten az miktarda ve kararlı bir fazın kristalizasyonu olduğu ancak ısıtmanın devam etmesi ile tamamen eriyik haline dönüştüğü açıkça görülmektedir [79, 80].

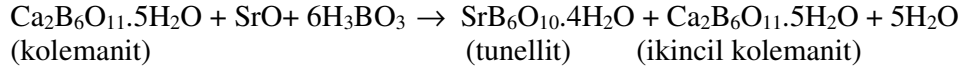


Şekil 1.9 Ortorombik $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (010) Düzlemindeki Görünüşü [81].

Yaygın bir kalsiyum borat olan kolemanit, Eskişehir dışındaki tüm borat yataklarında egemen mineraldir.

Pek çok alanda çeşitli şekillerde kullanılan ve en kalitelisinin ülkemizde bulunduğu saptanan kolemanit, seramik sanayinde de sır yapımında kullanılırken, dünyada yaşamın başlaması ile ilgili sırrı da çözecek gibi görünmektedir. Kolemanit’in aşağıda borik asit ve stronsiyumla verdiği reaksiyonlar verilmiştir [82].





Kalsiyum boratlarla ilgili yurtda ve dünyada bir çok çalışma yapılmıştır. Kalsiyum boratlarla ilgili yapılan çalışmaların bazıları ise şöyledir;

CaO ve H₃BO₃ (borik asit) karışımı 234 °C ve 300 °C'de hidrotermal olarak ısıtılmış, renksiz, saydam, ortorombik kristal yapıya sahip olan Ca₂B₆O₁₁·H₂O formüllü bileşik elde edilmiştir. Bu kristal yapının doğrusal olmayan yapılara (B₂O₃) örnek olarak verilebileceği söylenmiştir [83].

Anorthit (CaAl₂Si₂O₈) seramikleri, kaolinit, kalsit ve bor oksite kuarz ekleyerek çok iyi parçacıklara ihtiyaç duymaksızın üretilmiştir. % 87 oranında tek faz anorthit seramiği cüruf halinde 950 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Tek fazlı olmayan yapı ise 1100 °C'de serbest bordan cüruf halinde sağlanmıştır [84].

Ca₃La₃(BO₃)₅ kristal yapısı *P6₃mc* uzay grubuna sahip olduğu XRD ile belirlenmiş, *a*=10.5319(3) Å, *c*=6.4077(1)Å, *Z*=2 hücre parametrelerinin olduğu tesbit edilmiştir. Üç boyutlu yapısı çizilmiştir [85].

Lityum, magnezyum ve kalsiyum bor nitritleri low (L) ve high (H) baskı tekniği kullanılarak sentezlenmiş, tüm bu metal bor nitritlerinin, N³⁻ anyonuna sahip oldukları belirlenmiştir [86].

Raman tarama tekniği ile hekza CaB₆ ve RB₆ (*R*=Yb, Ce ve Pr) yapıları analiz edilmiş, iki yapı arasındaki farkın açıkça CaB₆ yapısında hekzaborit katyonunun iki değerlikli, diğer yapının üç değerlikli olduğu bulunmuştur. CaB₆ için 600 K'de YbB₆ için ise ferromagnetik küri (Curie) sıcaklığı (Young ve çalışma arkadaşları küçük bir manyetik momente rağmen yüksek küri sıcaklığına sahip olan küçük bir La derişimi CaB₆ için ferromagnetizma olarak adlandırmışlardır.) arasında saçılma oranları değişimi tesbit edilmiş, bunların elektronik sistemlerin değişmesinde karakteristik sıcaklık belirlemesi açısından önemli olacağı vurgulanmıştır [87].

1.2.3 Kalsiyum Borfosfatlar

Kalsiyum borfosfatlar ile ilgili dünyada yapılan çalışmalardan bazıları şunlardır:

Apatitik oksiborfosfat genel formülü $Ca_x (PO_4)_y B_2O$ ile mevcut saf olanı tesbit etmek için 1200 °C'de $CaO-P_2O_5-B_2O_3$ faz diyagramı incelenmiştir. ^{11}B ve ^{31}P NMR ölçümlerinde apatitik yapı kanalları içinde düzenlenmiş iki taraftan bağlı BO_2^- gruplarının kanallar içindeki üçgensel yapıdaki PO_4 gruplarının yerini aldığı izlenimine varılmıştır. Bu bilgilerle belirlenen apatitik alan içinde aralıksız bir katı çözeltinin varlığının bulunduğu sonucuna varılmıştır [88].

Hidroksiapatitlerde borun yapı ve sentez karakterizasyonu katı hal yöntemiyle yüksek sıcaklıklardaki fırınlar kullanılarak yapılmış, apatit yapısının tetrahedral PO_4 gruplarından oluştuğu, bor eklendiğinde ise borat grupları tarafından fosfat ve OH^- grupları yer değiştirerek yeni kalsiyum borhidroksiapatit bileşiğinin geçerli bir stokiyometrisi önerilmiştir. $Ca_{10} \{ (PO_4)_{6-x} (BO_3)_x \} \{ (BO_3)_Y (BO_2)_Z (OH)_{2-3Y-Z} \}$ P/B oranı=7.22 olduğunda bor atomları apatitik yapıda, P/B=11 iki fazlı borhidroksiapatit ve $Ca(OH)_2$ yapılarında olup P/B<7.22 olduğunda ise $Ca_3(BO_3)_2$ gözlenmiştir. IR, Raman, Kütle NMR ile yapılan deneylerde borun BO_2^- grupları ile olan yapısının apatitik, BO_3^- grupları ile PO_4^{3-} ve OH^- gruplarının ayrılmasıyla AB tipi borhidroksiapatit yapılarında oldukları belirlenmiştir [89].

Bor fosfatlar kullanılarak çeşitli metal fosfatların hazırlanması için yapılan çalışmada $Ca(OH)_2$ ve BPO_4 'ın 900 °C'de 7 saat ısıtılmasıyla $2CaO \cdot P_2O_5 \cdot B_2O_3$ (yaklaşık 75 %) yapısı elde edilmiştir [76].

$10 CaO (6-X)PO_{2.5} X BO_{1.5} t H_2O$ (x=0, 0.3, 0.5) bileşikleri %1 Ce^{+3} iyonu katılmış olarak ilk kez sentezlenmiş, bu bileşikler atmosferin havası azaltılarak katı hal reaksiyonu ile hazırlanmıştır [90].

Yb^{+3} iyonu katılmış ve katılmamış olduğu durumlarda, yüksek kalitede yeni kalsiyum bor-apatit kristali elde edilmiş ve yapısal, spektroskopik karakterizasyonu incelenmiştir. Ekonomik ve hızlı bir kullanım olan lazer ısıtma yöntemi ile

monokristal halindeki lifler büyütülerek, X- ışınları, Raman ve FT-IR spektroskopisi ile de yapısı incelenmiştir [91].

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ gibi bir apatitik yapı içinde BO_3^{3-} gibi düzgün ve açısız borat gruplarının fosfat ve hidroksil grupları ile yer değiştirmeye başladığı tesbit edilmiş, parlak nitelikteki katyonik mevkinin kalsiyum borhidroksiapatit REE (Rare Earth Elements) ayrılması ile çevresel değişime etkisini incelemek için bu yeni bileşikteki Eu^{3+} iyonlarının parlaklığının zamanla azalması görülmüştür. $^5\text{D}_0$ seviyesinde her Eu^{3+} iyonunun parlaklığının azalması 77 K'de ölçülmüştür. Bor katılmış Eu ile serbest apatitler karşılaştırıldığında parlak özellikteki Eu^{3+} 'ün borat gruplarını etkilediği görülmüştür. Spektroskopik sonuçlar muhtemel yük denge mekanizmalarına göre tartışılarak yapısal bilgilerle ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır [92].

Ayrıca örnek verilecek olursa, BPO_4 reaksiyonlarında bir fosfat kaynağı olarak kullanılabilen CaBPO_5 'in sentezi 3 farklı yolla yapılmış, X-ışınları kırınımı ve FT-IR cihazı ile tanımlaması gerçekleştirilmiştir. İlk metotta $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile H_3BO_3 6 saate 600 °C'den 900 °C'ye kadar ısıtılarak $\text{CaBPO}_5(\text{s})$ ve H_2O elde edilirken B_2O_3 kullanıldığında 900 °C'de 3 gün ısıtma ile $2\text{CaBPO}_5(\text{s})$ elde edilmiştir. BPO_4 ile 900 °C'de 4 günde ısıtma ile de $\text{CaBPO}_5(\text{s})$ elde edilmiştir [93, 94, 95].

1.3 Apatitli Bileşikler Oluşturmak Amacıyla Kullanılmış Çeşitli Yöntemler

Apatit bileşiklerinin sentezinde en çok tercih edilen yöntemler katı-hal kimyasal reaksiyonlar, çözelti reaksiyonları, hidrotermal ve mikrodalga metotlarıdır.

Katı- hal sentezi; katı hal reaksiyonlar katı bir fazın kompozisyonunda bir değişim yada atomik düzende değişimle var olduğu işlemleri kapsar [96]. Genellikle katı- hal reaksiyonları ekzotermiktir. Nedeni, bu reaksiyonlarda kristalin reaksiyona giren maddeleri ve reaksiyon ürünleri arasındaki Gibbs enerjisinin farklı olmasıdır. Katıların etkileşimleri, onların yapı kusurlarına bağlıdır. Katı-katı reaksiyonlarda

nokta kusurları önemli rol oynarlar. Katı-hal reaksiyonları gaz ve sıvı faz reaksiyonlarından daha zordur.

Mikrodalga enerjisi ve sentezlerde kullanımı; ilk defa 1988 yılında, Kanada Laurentian Üniversitesi'nde, R. Gedye [97] tarafından yapılan bir çalışmada, mikrodalgaların bazı reaksiyonları klasik ısıtma yöntemlerine göre, binlerce kat hızlandırdığı görüldü. Bu tarihten itibaren, mikrodalgaların kimyevî reaksiyonlarda ısıtma gayesiyle kullanımı hızla arttı ve birçok molekül bu yeni çalışma şartlarında daha yüksek verim ve kısa sürede yeniden sentez edildi. Meselâ parfümlerde kullanılan ve niobe yağı olarak bilinen metilbenzoatın sentezi, klasik ısıtma yöntemine göre 8 saat sürerken, reaksiyon mikrodalga fırında 5 dakikada tamamlanmaktadır. Yani reaksiyon için gereken zaman 96 kat daha azdır. Bu yüzlerce kilometrelik bir yolculuğu, uçakla, dakikalar içinde yapmaya benzemektedir. Tıbbî uygulamalarda boyar madde olarak kullanılan floresein, klasik ısıtma ile, % 72 verimle 10 saatte sentez edilebilirken, reaksiyon mikrodalga fırında yapıldığında, floresein yarım saatte %82 verimle elde edilmiştir.

Yakın zamanda mikrodalga ısıtma yöntemi, laboratuvarlardan çıkarak endüstriyel uygulamalar ile gündemde olacaktır. Bu ise daha kısa sürede, yüksek verimle ve daha ucuz üretim anlamına gelmektedir. Mikrodalgalar malzeme içinde iyonik türlerin göçü ve dipolar rotasyonu ile moleküler harekete sebep olurlar. Malzemenin mikrodalga soğurması harcama faktörüne bağlıdır. Bu faktör dielektrik kaybının malzemenin dielektrik sabitine oranı olarak ifade edilir. Dielektrik sabiti, malzeme içinden mikrodalga enerjisinin geçmesi esnasında bu enerjiyi tüketme yeteneğini yansıtır. Mikrodalga enerjisinin soğurulmasında iyonik iletim ve dipolar rotasyon gibi başlıca iki önemli mekanizma etkilidir. Maddelerin mikrodalga enerjisiyle etkileşmesi sonucu maddenin iç enerjisi hızla yükselmekte ve bu iç enerji sayesinde katı-katı kimyasal reaksiyonları gerçekleştirmektedir. Mikrodalga enerjisi 300 MHz ile 300 GHz frekans aralığını kapsayan bir elektromagnetik enerjidir. Burada genellikle mutfak tipi mikrodalga fırınlar kullanılmaktadır (2.45 GHz; max 1000 W). Böylece yaklaşık 5 dakika gibi kısa bir sürede reaksiyon oluşabilmektedir.

Hidrotermal metot; ilk kez Schafthaul tarafından 1845'te uygulanmış, bu yöntemle quarz kristalleri başarı ile sentezlenmiştir. Bu gün hidrotermal teknikler bilim ve teknolojinin bir çok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilimde malzeme mühendisliği, metalurji, fizik, kimya, biyoloji alanlarında; hidrotermal elektrokimyasal reaksiyonlarda, hidrotermal faz dengelerinde, hidrotermal cüruf (toprak) oluşturmada, metamorfoz, dehidrasyon, yeniden düzenleme ve ekstraksiyon (çıkarma), büyütme, sentez reaksiyonlarında kullanılmıştır [98].

Bu yöntem, olağan koşullarda çözülmeyen materyalleri tekrar kristallendirmek ve çözmek için yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta sulu çözücüler ve mineralleştiricileri kullanmak esasına dayanır. Bu şekilde kristallenmeyi sağlayan en güzel düzenleyici, yüksek çözünürlük bölgesinden düşük çözünürlük bölgesine materyalin geçişine yardım eden sıcaklık eğilimidir [98].

Hidrotermal metotla yapılan örnek bir çalışmada, istenen karışım belli oranlarda hazırlanarak saf su ve asit çözeltisi ile yıkanıp suda ısıtılarak teflon kaplı çelik otoklavda 160 °C'de 2 gün ısıtılmıştır. Kristallenen ürünler filtre edilip saf su ile yıkanarak 60 °C'de kurutulmuştur. Hidrotermal metotla hidroksiapatitlerin sentezi yapılmış, 1200-1300 °C'deki yüksek sıcaklıklarda topraklaşmış HA tozları sağlanmış ve X-ışınları toz difraktometresinde tanımlanmış, ayrıca SEM (Scanning Electron Micrographs) de resimlenmiştir [99].

Yüksek sıcaklıkta ısıtma yöntemi; teknolojik olarak çok önemli katı-hal reaksiyonları toz reaktantlar arasında meydana gelir. Yüksek sıcaklık fırınlarında (500-1300 °C) yapılan çalışmalarda ise, başlangıç maddesi olarak kullanılacak bileşiklerin uygun mol oranlarından, seramik havanda homojen bir karışım elde edilerek, uygun miktardaki bu karışım seramik krozelere yerleştirilir. Daha sonra hazırlanan homojen karışım, fırınlarda katı-katı kimyasal tepkimeye girmesi için genellikle 3-6 saat süreyle ısıtılır.

Yapılan şöyle bir örnek çalışmaya göre, istenen karışım 2BPO_4 ise; bu karışım B_2O_3 ile $2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ kullanılarak porselen krozelerde yapılan ısıtma ile de

dakikada 2°C sıcaklık arttırımı olacak şekilde 300 °C'ye kadar, daha sonra 1000 °C yüksek sıcaklıkta 7 saat ısıtılarak hazırlanabilir [100].

Sol-jel yöntemi; sol-jel yöntemi, çok geniş bileşimler içeren ve üstünlükler kazandıran, istenen biçim ve özellikte kaplamalar yapılmasını sağlayan bir yöntemdir. Bu tür kaplamalar; korozyona karşı metal yüzeylerin korunmasına, seramik, cam ve polimer yüzeylerin kaplanmasına ve böylelikle polimerlere yeni kullanım alanlarının doğmasına olanak sağlar. Metallerin, tarihi eserlerin korozyona karşı korunması; plastik, porselen vb. kimyasal dayanıklılığın arttırılması; plastiklerin UV ışınlarına karşı korunması, nem dayanıklılığının arttırılması, CO₂ ve O₂ geçirgenliğinin azaltılması, dekoratif görünüm kazandırılması; yüzey sertliği ve dayanıklılığının arttırılması; plastik ve camların buğulanma ve buzlanmaya karşı korunması, gözenekli filmlerin oluşturulması, fosfatlama ve kromatlama sistemleri yerine ve anti statik özellikler kazandırma amaçlı olarak kaplama, gıda, otomotiv, beyaz eşya, cam, elektronik ve telekomünikasyon sanayiinde kullanılır [101].

1.5 Tezin Amacı

İnsanlar doğumlarından itibaren çeşitli hastalıklar ve kazalarla karşı karşıya kalmaktadır. Gerek hastalık ve gerekse kazalar insan vücudundaki kimi doku ve organların hasara uğramasına ve bu nedenle bir kısım doku ve organların yenilenmesi ve değiştirilmesi gerekebilmektedir. Bu alanda kullanılacak olan malzemelerde dikkat edilmesi gereken iki temel nokta vardır; biyolojik fonksiyonları yerine getirebilme ve vücuda uyumluluk. Biyomalzemelerin kimi zaman mekanik olarak, kimi zamansa vücuda uyumluluk bakımından doğal doku ve organ özelliklerini karşılayamamaktadır. Yapılan araştırmalar kemik yapısının %68 oranında kalsiyum hidroksiapatite ve %20 oranında da kollajen fiber içermekte olduğunu göstermektedir. Bunun sonucu olarak hidroksiapatit seramikleri biyomalzeme olarak kullanılmaktadır. Hidroksiapatit vücuda uyumlu ve toksik olmayan özelliktedir. Ancak sahip olduğu mekanik özellikler açısından biyomedikal uygulamalarda yetersiz kalmaktadır. Polimer ve seramik malzemelerin yeterli olmayan özelliklerinin iyileştirilmesi ve kemik yapısına benzerliği daha çok taşıyan polimer/seramik kompozit sistemlerin geliştirilmesine neden olmuştur.

Bu tez çalışmasında, katı-hal kimyasal yöntemler kullanılarak bor içeren hidroksi ve floro apatitli bileşikler ile kalsiyum boratlı ve kalsiyum bor fosfatlı bileşiklerin sentezlenmesi hedeflenmiştir.

Sentez yöntemi olarak, katı-hal kimyasında çokça kullanılan yüksek sıcaklık ortamında gerçekleştirilen katı-hal reaksiyonları, çözelti reaksiyonları, hidrotermal ve mikrodalga yöntemlerinden yararlanılacaktır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

CaO (Carlo Erba Reagenti), CaCO₃ (Merck), B₂O₃ (Merck), H₃BO₃ (Acros Organics), H₃PO₄ (Merck %85), bor mineralleri, Ca(OH)₂ (Merck), CaF₂ (Fluka), NH₄Cl (Merck), Ca₃(PO₄)₂ (laboratuvar ortamında hazırlandı), Ca(NO₃)₂.4H₂O (Merck), Na₃PO₄.12H₂O (Merck), NaH₂PO₄.2H₂O (Merck), (NH₄)₂HPO₄ (Merck), Kolemanit (CaB₃O₄(OH)₃H₂O), P₂O₅ (Carlo Erba Reagenti), NH₄H₂PO₄ (Merck), NH₃ (Merck %24), (CH₃COO)₂Ca (Carlo Erba Reagenti) ve CaCl₂.2H₂O (Fluka).

2.2 Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler

Bu çalışmalarımızın yürütülmesi esnasında numune karakterizasyonu için X-ışını kırınım toz difraktometresi (XRD), Fourier kızılötesi transfer (FT-IR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TGA), metal tayini analizleri için (AAS) cihazlarının kullanılması amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalarda aşağıdaki cihaz ve malzemeler kullanılmıştır.

X-ışını toz difraksiyon çekimleri, CuK α (λ =1.54056 Å, 30 mA, 40 kV), radyasyonunda, PW1964 pozisyonundaki dedektör ile Philips X'Pert Pro marka X-ışını toz difraktometreleri ile elde edilmiştir. FT-IR spektrumları Perkin Elmer spektrum BX 2 FT-IR sistem spektrofotometresiyle 4000-400 cm⁻¹ aralığında çekilmiştir. Paletler KBr ile hazırlanmıştır. Diferansiyel termal analiz ölçümleri (DTA) 20-25 °C(K/min) /1300°C aralığında NETZSCH STA 409 PC/PG Germany cihazında azot atmosferinde yapılmış simultane şekilde termogravimetrik analiz (TGA) aynı cihazda azot atmosferinde aynı sıcaklık aralıkları ve değerinde gerçekleştirilmiştir. SEM fotoğrafları, ZEISS SUPRATM 50 VP Germany (1.5 kV 1.3 nm ve 1 kV 2.1nm'lik lens dedektörlerine sahip) çekilmiştir. EDX mikroanaliz sistemi bilgisayar kontrollü, dijital işlemcili olarak ve bor-uranyum arası tüm elementleri kapsayacak şekilde (10 µm 5.055keV) yapılmıştır. AAS (Atomik Absorbsiyon Spektrometresi) ölçümleri Unicam 929 AA Spectrometer ATI Unicam

cihazında, $\lambda=422.7\text{nm}$, Band Pass 0.5nm olarak gaz basıncı 18 bar, hava basıncı 30 bar asetilen-hava karışımı kullanılarak yapılmıştır. Yüksek sıcaklık fırınları olarak Carbolite Furnaces HTC 1600, Nüve MF 140 kullanılmıştır. Etüv olarak Nüve KD 285 kullanılmıştır. Hidrotermal deneylerinde istenilen sıcaklık için Arçelik MD-1300 (2000 Watt) fırın kullanılmıştır. Madde tartımları için Shimadzu marka terazi kullanılmıştır. Ayrıca porselen krozeler, havanlar ile özel olarak yaptırılmış teflon kaplar kullanılmıştır. Cam malzemelerden beher, huni, baget, erlen, saat camları kullanılmış olup süzgeç kağıtları ve çeşitli spatüllerde kullanılan araçlardandır.

2.3 Yöntem

2.3.1 Yüksek Sıcaklıkta Isıtma Yöntemi

Reaksiyon denklemine göre maddeler mol oranlarına uygun olarak tartılmıştır. Tartılan maddeler havanda ezilerek öğütülmüş, öğütülen karışımdan uygun tartımlar alınarak krozeye konularak $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 6 saat, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 6 saat, 1100, 1150 ve $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lerde 4 ve 6 saat sürelerle ısıtılmıştır. Oluşan malzemeler havanlarda dövülerek mümkün olduğunca toz haline getirilmiştir.

2.3.2 Hidrotermal Yöntem

Reaksiyon denklemine göre maddeler mol oranlarına uygun olarak tartılıp $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ (s) (%85) karışımında berrak çözelti oluşacak şekilde iyice karıştırılarak çözülmüştür. Çözelti, doluluk oranı % 60 olacak şekilde teflon otoklavın içine boşaltılmıştır. Deneyler MD –1300 (2000 Watt) gücündeki fırında 72 saat süre ile ısıtılmıştır. Oluşan malzeme saf su ile yıkanarak $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saat süre ile kurutulup, daha sonra havanda öğütülmüş ve analiz çekimlerine hazır hale getirilmiştir.

2.3.3 Mikrodalga Yöntemi

Kullanılacak maddeler mol oranlarına göre tartılarak havanda ezilerek öğütülmüştür. Homojen olarak öğütülen karışımdan belirli miktarlarda tartım alınarak krozeye konmuş, 800 watt güçte 15 dakika süreyle mikrodalga fırında

bekletilmiş, ısıtma sırasında oluşan değişimler gözlemlenmiştir. Mikrodalga etkileşimi sonucunda oluşan malzeme havanda öğütülerek analizlere hazır hale getirilmiştir.

2.3.4 Çözelti Ortamında Sentez

H₃PO₄(s) (%85) ile Ca(OH)₂ ve CaF₂ belirlenen oranlarda sulu ortamda karıştırılarak çözülmüş, çözeltiler süzülerek 80 °C'de 6 saat kurutulmuştur. Elde edilen madde havanda homojen toz haline getirilerek analizler için hazırlanmıştır.

2.4 AAS (Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi) ile Metal Analizi

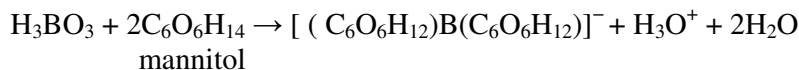
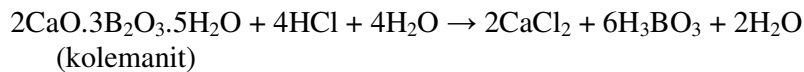
Elde edilen ürünlerden belirli miktarlar alınarak HNO₃-H₂O karışımında çözülmüştür. 40 ml'ye seyreltilmiştir. Bu çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak metal analizleri AAS spektrofotometresinde yapılmıştır.

2.5 Bor Analizleri

Kolemanit minerali için bor tayini aşağıdaki gibi yapılarak bor miktarı hesaplanmıştır.

B₂O₃ tayini; tam olarak 1 gr madde tartılmış ve bir behere alınmıştır (250 ml). Daha sonra 120 ml saf su ilave edilerek ve kaynatılmadan bir ısıtıcı üzerinde yarım saat yaklaşık 100 °C'de ısıtılarak çözünmesi sağlanmıştır. CaO, Na₂O' ler sulu ortamda çözününce Ca(OH)₂, NaOH'te dönüşürler (çözeltinin pH'sı 8.5-9). Sonra sıcak çözeltiliye 5M HCl'den 2 ml ilave edilerek ortam asidik hale getirilmiştir (bor oksitini tamamı borik aside dönüşür). Sonra asidin aşırısını metil kırmızısı indikatör kullanılarak (1-2 damla) 0.5 M NaOH ile geri titre edilmiş, ortamda borik asit kalmıştır. Sonra yaklaşık 6 gr mannitol katılarak ve tekrar 0.5 M NaOH ile titre edilmiştir. Harcanan NaOH'ten bor oksit miktarı hesaplanmıştır.

B₂O₃ miktarın hesaplanması şu şekilde yapılmıştır;



1 mol borik asit 1 mol hidronyum iyonu verdiğinden, ağığa çıkan hidronyum iyonu NaOH ile titre edilmiştir. $H_3O^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

Deneysel olarak 1 gram kolemanitte bulunan 1 mol B_2O_3 bileşiği 0.15664 gram, tek bir B elementi ise 0.0495 gram olarak bulunmuştur. Teorik olarak bu oran 1 mol B_2O_3 bileşiği için 0.1690 gram, tek bir B elementi için ise 0.05343 gram olarak hesaplanmıştır. Kolemanitteki toplam B elementi içeriği ise deneysel olarak 0.297 gram, teorik olarak B elementi içeriği ise 0.3205 gram olarak hesaplanmıştır.

3. BULGULAR

3.1 Yüksek Sıcaklıkta Isıtma Yöntemi İle Yapılan Çalışmalar

Tablo 3.1 Yüksek Sıcaklıkta Isıtma Yöntemi İle 1200 °C’de Yapılan Deneyler

| Deney No | Başlangıç Reaktifleri | Madde Oranları (Sırasıyla) | Gözlemler | Reaksiyon Süresi |
|----------|---|----------------------------|------------|------------------|
| 1 | CaO + (NH ₄) ₂ HPO ₄ + NH ₃ (s) + H ₂ O | 10:6:8:2 | Toz yapıda | 6 saat |
| 2 | CaO + (NH ₄) ₂ HPO ₄ + B ₂ O ₃ | 3:2:1 | Sert ürün | 6 saat |
| 3 | CaCO ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ + H ₃ BO ₃ | 3:2:1 | Sert ürün | 6 saat |
| 4 | CaO + P ₂ O ₅ + B ₂ O ₃ | 6:2:1 | Sert ürün | 6 saat |
| 5 | Ca(OH) ₂ + H ₃ PO ₄ + H ₂ O | 3:2:1 | Sert ürün | 6 saat |
| 6 | Ca ₃ (PO ₄) ₂ .H ₂ O + CaF ₂ | 2:1 | Sert ürün | 6 saat |

Tablo 3.2 Kolemanit Kullanılarak İki Farklı Yüksek Sıcaklıklarda Isıtma Yöntemi İle Yapılan Deneyler

| Deney No | Reaksiyon Sıcaklığı | Başlangıç Reaktifleri | Madde Oranları (Sırasıyla) | Gözlem | Reaksiyon Süresi |
|----------|---------------------|---|----------------------------|-----------|------------------|
| 7 | 1200 °C | Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 5:6 | Sert ürün | 6 saat |
| 8 | 850 °C | Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 5:6 | Sert ürün | 6 saat |
| 9 | 1200 °C | Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O + CaF ₂ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 4:2:6 | Sert ürün | 6 saat |

Tablo 3.3 Yüksek Sıcaklıkta Isıtma Yöntemi İle 1150 °C’deYapılan Deneyle

| Deney No | Başlangıç Reaktifleri | Madde Oranları (Sırasıyla) | Gözlemler | Reaksiyon Süresi |
|----------|---|----------------------------|-----------|------------------|
| 10 | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaF}_2$ | 2:1 | Sert ürün | 6 saat |
| 11 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$ | 5:3:1 | Sert ürün | 6 saat |
| 12 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{B}_2\text{O}_3$ | 3:6:1 | Sert ürün | 6 saat |
| 13 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | 3:2 | Sert ürün | 6 saat |
| 14 | $\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3$ | 6:2:1 | Sert ürün | 6 saat |
| 15 | $\text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 3:2:1 | Sert ürün | 6 saat |
| 16 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$ | 10:7:1 | Sert ürün | 6 saat |
| 17 | $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 10:5:1 | Sert ürün | 6 saat |

Tablo 3.4 Yüksek Sıcaklıkta Isıtma Yöntemi İle 700 °C’deYapılan Deneyle

| Deney No | Başlangıç Reaktifleri | Madde Oranları (Sırasıyla) | Gözlemler | Reaksiyon Süresi |
|----------|--|----------------------------|-----------|------------------|
| 18 | $\text{CaO} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 3:1 | Sert ürün | 4 saat |
| 19 | $\text{Ca}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 3:4:2 | Sert ürün | 4 saat |
| 20 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 1:1 | Sert ürün | 4 saat |
| 21 | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaF}_2$ | 3:2 | Sert ürün | 4 saat |

Tablo 3.5 Yüksek Sıcaklıkta Isıtma Yöntemi İle 1100 °C’de Yapılan Deneyler

| Deney No | Başlangıç Reaktifleri | Madde Oranları (Sırasıyla) | Gözlemler | Reaksiyon Süresi |
|----------|--|----------------------------|-----------|------------------|
| 22 | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaF}_2$ | 1:2 | Sert ürün | 4 saat |
| 23 | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaF}_2$ + B_2O_3 | 1:2:7,5 | Sert ürün | 4 saat |

Tablo 3.6 Yüksek Sıcaklıkta Isıtma Yöntemi İle 750 °C’de Yapılan Deneyler

| Deney No | Başlangıç Reaktifleri | Madde Oranları (Sırasıyla) | Gözlemler | Reaksiyon Süresi |
|----------|---|----------------------------|-----------------------------|------------------|
| 24 | $\text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ + H_3BO_3 | 2:1:4 | Toz ürün | 4 saat |
| 25 | $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 5:3 | Toz ürün | 4 saat |
| 26 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} +$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 2:1:4 | Toz ürün | 4 saat |
| 27 | $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 5:4:3 | Toz ürün | 4 saat |
| 28 | $\text{CaF}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} +$ H_3BO_3 | 1:2:2 | Toz ürün | 4 saat |
| 29 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} +$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 4:1:3 | Toz ürün | 4 saat |
| 30 | $\text{CaCO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + B_2O_3 | 2:1:2 | Değişiklik yok | 4 saat |
| 31 | $\text{CaCO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + H_3BO_3 | 2:1:4 | Toz ürün | 4 saat |
| 32 | CaCO_3 + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{B}_2\text{O}_3$ | 2:1:2 | Gaz çıkışı var, toz ürün | 4 saat |

| D deney No | Başlangıç Reaktifleri | Madde Oranları (Sırasıyla) | Gözlemler | Reaksiyon Süresi |
|------------|---|----------------------------|----------------------------|------------------|
| 33 | $\text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 2:1:4 | Gaz çıkışı var, toz ürün | 4 saat |
| 34 | $\text{CaO} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 2:1:2 | Sert yapılı bir ürün | 4 saat |
| 35 | $\text{CaO} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 2:1:4 | Sert yapılı bir ürün | 4 saat |
| 36 | $\text{CaO} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{B}_2\text{O}_3$ | 2:1:2 | Gaz çıkışı var, toz ürün | 4 saat |
| 37 | $\text{CaO} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 2:1:4 | Sert yapılı bir ürün | 4 saat |
| 38 | $\text{CaCO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3$ | 2:1:2 | Gaz çıkışı var, toz ürün | 4 saat |
| 39 | $\text{CaCO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 2:1:4 | Gaz çıkışı var, toz ürün | 4 saat |
| 40 | $\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3$ | 2:1:2 | Fazla değişiklik yok. | 4 saat |
| 41 | $\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 2:1:4 | Gaz çıkışı var, toz ürün | 4 saat |
| 42 | $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4(\%85)$ | 5:3 | Etüvde kurutuldu toz halde | 4 saat |
| 43 | $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 10:6:1 | Toz ürün | 4 saat |
| 44 | $\text{CaO} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 3:1 | Toz ürün | 4 saat |
| 45 | $\text{CaO} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 3:2 | Toz ürün | 4 saat |
| 46 | $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 5:4:3 | Toz ürün | 4 saat |
| 47 | $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 5:3 | Toz halde hiç değişim yok | 4 saat |
| 48 | $\text{CaF}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 1:2 | Toz ürün | 4 saat |

| Deney No | Başlangıç Reaktifleri | Madde Oranları (Sırasıyla) | Gözlemler | Reaksiyon Süresi |
|----------|---|----------------------------|---|------------------|
| 49 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 4.1:3 | Toz ürün | 4 saat |
| 50 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 8:2:6:1 | Toz ürün, renkte uçuk mavilikvar | 4 saat |
| 51 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 10:1/2:11/2 | Toz ürün | 4 saat |
| 52 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 1:2 | Toz ürün | 4 saat |
| 53 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 1:4 | Toz ürün | 4 saat |
| 54 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 1:1/2 | Toz ürün | 4 saat |
| 55 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 1:1 | Fazla değişim yok | 4 saat |
| 56 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 1:1 | Toz ürün | 4 saat |
| 57 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 1:2 | Toz ürün | 4 saat |
| 58 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 1:1/2 | Toz ürün | 4 saat |
| 59 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 1:1 | Toz ürün | 4 saat |
| 60 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | 5:3 | Toz ürün mavimsi | 4 saat |
| 61 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 1:2 | Toz ürün | 4 saat |
| 62 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 1:1 | Toz ürün | 4 saat |
| 63 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 5:2:3 | Fazla değişiklik yok | 4 saat |
| 64 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 5:3/2:3/2 | koyar koymaz gaz çıkışı oldu miktarda azalma toz ürün | 4 saat |
| 65 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 2:1:2 | Fazla değişiklik yok | 4 saat |
| 66 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 2:1:4 | Fazla değişiklik yok | 4 saat |
| 67 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 3:2 | Hafif mavileşme biraz sert mavilik var | 4 saat |

| Deney No | Başlangıç Reaktifleri | Madde Oranları (Sırasıyla) | Gözlemler | Reaksiyon Süresi |
|----------|--|----------------------------|----------------------|------------------|
| 68 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 1:1 | Fazla değişiklik yok | 4 saat |
| 69 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 1:2:2 | Toz ürün | 4 saat |
| 70 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 1:2 | Toz ürün | 4 saat |
| 71 | $\text{CaO} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 2:1:4 | Toz ürün | 4 saat |

3.2 Mikrodalga Yöntemiyle Yapılan Denemeler

Tablo 3.7 Mikrodalga Yöntemiyle Yapılan Denemeler

| Deney No | Başlangıç Reaktifleri | Madde Oranları (Sırasıyla) | Gözlemler | Reaksiyon Süresi |
|----------|---|----------------------------|----------------------|------------------|
| 72 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ | 1:2 | Toz ürün | 15 dakika |
| 73 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 1:1:1 | Toz ürün | 15 dakika |
| 74 | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaF}_2$ | 1:2 | Toz ürün | 15 dakika |
| 75 | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaF}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ | 1:2:1 | Toz ürün | 15 dakika |
| 76 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 5:3 | Toz ürün | 15 dakika |
| 77 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 5:6 | Toz ürün | 15 dakika |
| 78 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 1:4 | Toz ürün | 15 dakika |
| 79 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 1:4 | Toz ürün | 15 dakika |
| 80 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$ | 5:3:1 | Toz ürün | 15 dakika |
| 81 | $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 3:5:1 | Toz ürün | 15 dakika |
| 82 | $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 6:10:1/2 | Toz ürün | 15 dakika |
| 83 | $\text{CaO} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{B}_2\text{O}_3$ | 3:4:5/2 | Fazla değişiklik yok | 15 dakika |
| 84 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 1:2 | Toz ürün | 15 dakika |
| 85 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 1:3 | Toz ürün | 15 dakika |

| Deney No | Başlangıç Reaktifleri | Madde Oranları (Sırasıyla) | Gözlemler | Reaksiyon Süresi |
|----------|---|----------------------------|--------------------------|------------------|
| 86 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 1:4 | Toz ürün | 15 dakika |
| 87 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 1:5 | Toz ürün | 15 dakika |
| 88 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 1:3 | Toz ürün | 15 dakika |
| 89 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 1:4 | Toz ürün | 15 dakika |
| 90 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 1:5 | Toz ürün | 15 dakika |
| 91 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 2:1:4 | Toz ürün ve sararma var | 15 dakika |
| 92 | $\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3$ | 2:1:1 | Toz ürün | 15 dakika |
| 93 | $\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 2:1:2 | Toz ürün | 15 dakika |
| 94 | $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 5:3 | akkorlaşma, toz ürün | 15 dakika |
| 95 | $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 10:6:1 | Toz ürün | 15 dakika |
| 96 | $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{B}_2\text{O}_3$ | 10:6:1/2 | akkorlaşma oldu toz ürün | 15 dakika |
| 97 | $\text{CaO} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 3:1 | değişiklik yok | 15 dakika |
| 98 | $\text{CaO} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 3:2 | değişiklik yok | 15 dakika |
| 99 | $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 5:4:3 | değişiklik yok | 15 dakika |
| 100 | $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 5:3 | değişiklik yok | 15 dakika |
| 101 | $\text{CaF}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 1:2 | Toz ürün | 15 dakika |

| Deney No | Başlangıç Reaktifleri | Madde Oranları (Sırasıyla) | Gözlemler | Reaksiyon Süresi |
|----------|---|----------------------------|----------------------------------|------------------|
| 102 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 4.1:3 | Toz ürün | 15 dakika |
| 103 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 8:2:6:1 | Gözenekli, sert kabarak bir yapı | 15 dakika |
| 104 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 10:1/2:11/2 | Gaz çıkışı gözlendi. Toz ürün | 15 dakika |
| 105 | $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{s})(\%85) + 1/2\text{B}_2\text{O}_3$ | 10:6:1/2 | Toz ürün değişim yok | 15 dakika |
| 106 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 1:4 | Toz ürün gaz çıkışı var | 15 dakika |
| 107 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 1:2 | Fazla değişim yok | 15 dakika |
| 108 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 1:1 | Değişiklik yok | 15 dakika |
| 109 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 1:2 | Gaz çıkışı var | 15 dakika |
| 110 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 1:1/2 | Değişiklik yok | 15 dakika |
| 111 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 1:1 | Toz ürün | 15 dakika |
| 112 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{B}_2\text{O}_3$ | 2:1:2 | Değişiklik yok | 15 dakika |
| 113 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 1:1:2 | Değişiklik yok | 15 dakika |
| 114 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ | 2:1:2 | Değişiklik yok | 15 dakika |
| 115 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 2:1:4 | Değişiklik yok | 15 dakika |
| 116 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3$ | 2:1:2 | Değişiklik yok | 15 dakika |
| 117 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 2:1:4 | Değişiklik yok | 15 dakika |

3.3 Hidrotermal Yöntem İle Yapılan Çalışmalar

Tablo 3.8 Hidrotermal Yöntem İle Yapılan Çalışmalar

| Deney No | Başlangıç Reaktifleri | Madde Oranları (Sırasıyla) | Reaksiyon Süresi-Sıcaklığı | Gözlemler |
|----------|--|----------------------------|----------------------------|---------------------|
| 118 | $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{s}) (\%85)$ | 1:2 | 72 saat- 180°C | Gri renkli toz ürün |
| 119 | HAP + H_3BO_3 | 0.15g + 0.6g | 48 saat- 150°C | Gri renkli toz ürün |
| 120 | HAP + B_2O_3 | 0.05g + 0.5g | 48 saat- 150°C | Gri renkli toz ürün |
| 121 | TCP + H_3BO_3 | 0.15g + 0.75g | 48 saat- 150°C | Beyaz toz ürün |
| 122 | TCP + B_2O_3 | 0.10g + 0.5g | 48 saat- 150°C | Beyaz toz ürün |
| 123 | $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | 1.03g + 0.33g | 72saat-200 °C | Beyaz toz ürün |
| 124 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$ | 10:6:2 | 72saat-200 °C | Beyaz toz ürün |
| 125 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$ | 10:7:1 | 72saat-200 °C | Beyaz toz ürün |
| 126 | $(\text{TCP})\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 5:1 | 72saat-200 °C | Beyaz toz madde |

4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Yüksek Sıcaklıkta Isıtma Yöntemi İle Yapılan Çalışmalar

4.1.1 1200°C'de Yapılan Deneyle

4.1.1.1 10CaO + 6(NH₄)₂HPO₄ + 8NH₃ + 2H₂O (Deney 1)

CaO, (NH₄)₂HPO₄, NH₃(s) ve H₂O (10:6:8:2) mol oranında Ca/P oranı yaklaşık 1.67 olacak şekilde sulu ortamda karıştırılarak çözüldü ve süzülerek 80°C'de 6 saatte kurutuldu. Daha sonra elde edilen toz ürün porselen kroze konularak 1200 °C'de 6 saat süre ile ısıtıldı. Bu şekilde %90.96'lık verim ile laboratuvar ortamında (hidroksiapatit) Ca₅(PO₄)₃OH tozlarının elde edildiği, yapılan X-ışınları toz kırınımı desenleri (kısaca XRD) incelendiğinde (Şekil 4.1) ve ürünün literatürde belirlenen JCPDS kart numarasından (9-432) ve deneysel "d" değerlerinin bu kart verileri ile uyuşmasından anlaşılmaktadır. Tablo 4.1 deney 1'in toz difraksiyon verilerini göstermektedir.

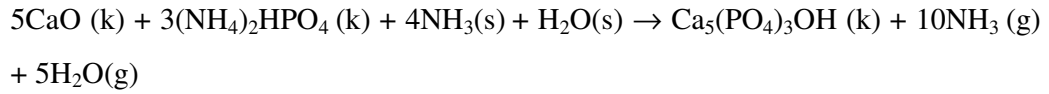
Hidroksiapatit kristal yapısının hekzagonal olduğu kristal birim hücre boyutlarının a=9.414 ve c=6.879 Å, uzay grubunun P6₃m olduğu kart bilgilerinde verilmektedir. Deneysel XRD verileri incelendiğinde sentezlenen ürünün kristal birim boyutunun a=9.407 ve c=6.871Å değerlerinde olduğu hesaplanmıştır. Elde edilen değerlerinin birbirleriyle uyduğu görülmektedir.

Bu deneyin amacı, laboratuvarımızda kullandığımız kimyasal maddelerle tezde amacımız olan apatit bileşiklerinin öncelikle benzer koşullar altında elde edilebileceğini test etmektir. Yapılan bu deneyle Ca₅(PO₄)₃OH bileşiğinin oldukça saf bir şekilde sentezleyebileceğimizi ispatlamaktır.

Tablo 4.1 Deney 1'in Toz Difraksiyon Verileri

| Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH JCPDS Kart No:09-0432 | | Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH deneysel |
|--|-----|--|
| d(Å) | I | d(Å) |
| 2.81 | 100 | 2.81 |
| 2.77 | 60 | 2.73 |
| 2.72 | 60 | 2.69 |
| 3.44 | 40 | 3.46 |
| 1.84 | 40 | 1.84 |
| 1.94 | 30 | 1.95 |
| 2.63 | 25 | 2.64 |

Deneyel olarak reaksiyon denklemi şu şekilde ifade edilebilir;



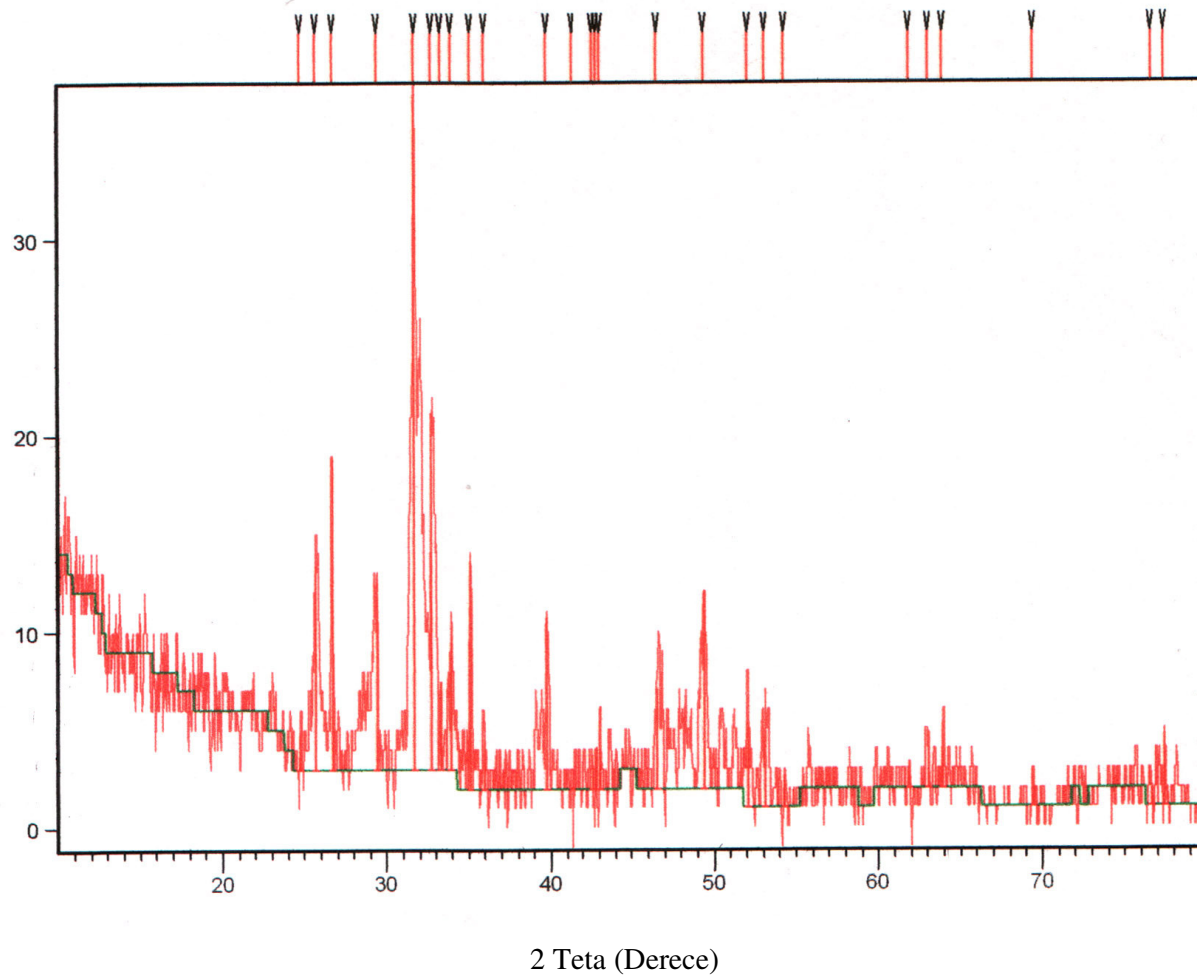
Aynı ürünün kızıl ötesi titreşim frekanslarının oluşturduğu (kısaca FT-IR) spektrum incelendiğinde Ca₅(PO₄)₃OH formülü ile ifade edilen yapının ana fonksiyonel gruplarının PO₄³⁻ ve OH⁻ oldukları açıkça görülmektedir. PO₄³⁻ ve OH⁻ titreşim frekanslarının literatür değerleri Tablo 4.2'da verilmiş olup, bu değerlerin deneyel verilerle oldukça benzer olduğu görülmektedir. Şekil 4.2 deney 5'in FT-IR spektrumunu göstermektedir.

Tablo 4.2 Deney 1'in FT-IR Spektrum Verileri

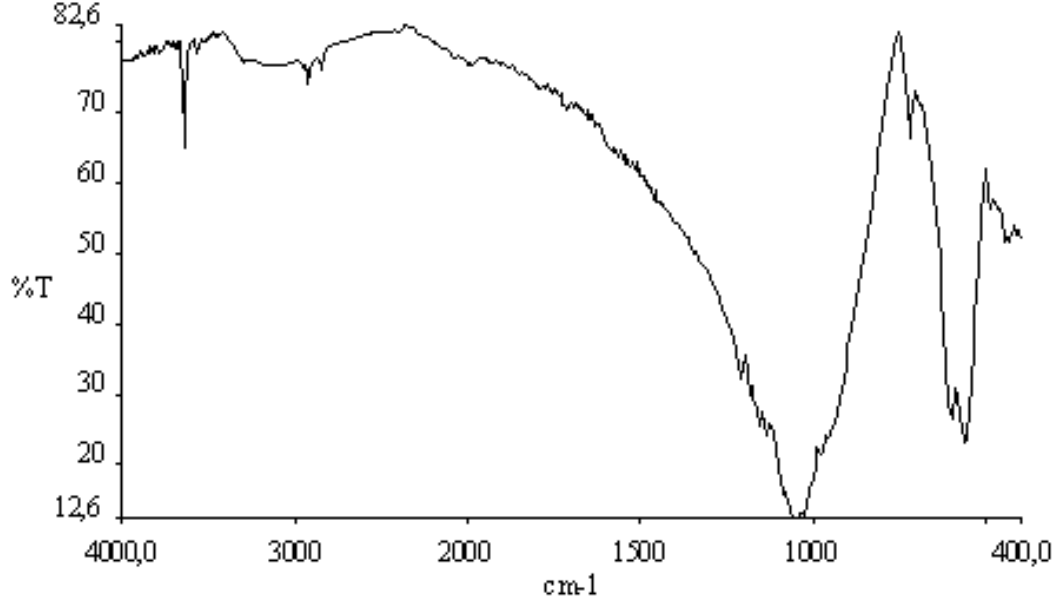
| Titreşimler | ν̄ (cm ⁻¹) |
|-----------------------------------|------------------------|
| ν _{gerilme} (OH) | 3576 |
| ν _{eğilme} (OH) | 630 |
| ν ₃ (PO ₄) | 1096, 1049 |
| ν ₁ (PO ₄) | 938 |
| ν ₂ (PO ₄) | 420 |
| ν ₄ (PO ₄) | 613, 567 |

Hidroksiapatit için yapılan çalışmalarda bulunan FT-IR spektrum değerleri ; OH⁻ gerilme titreşimi 3571 cm⁻¹, OH⁻ bükülme titreşimi 636 cm⁻¹, PO₄³⁻ bantları 1096, 1045 cm⁻¹ ν₃, 962 cm⁻¹ ν₁, 603, 570 cm⁻¹ ν₄, 470 cm⁻¹ ν₂ dir [103, 104, 105].

Şiddet (cps)



Şekil 4.1 Deney 1'in X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri

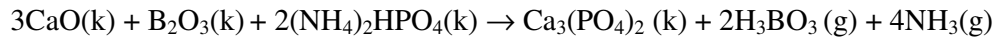


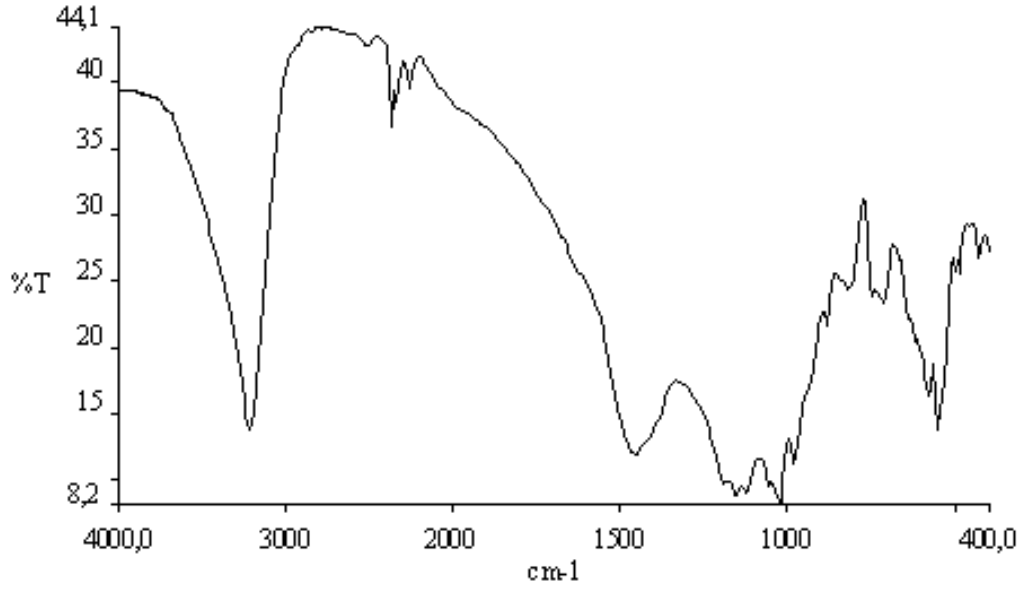
Şekil 4.2 Deney 1'in FT-IR Spektrumu

4.1.1.2 $3\text{CaO} + 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{B}_2\text{O}_3$ (Deney 2)

Giriş maddelerinden uygun tartımlar alınarak elde edilen homojen karışım porselen kroze konulmuştur. Daha sonra kroze yüksek sıcaklıklı fırın olan HTC 1600 Carbolite Furnaces' de 6 saat süre ile bekletilmiştir. Elde edilen ürünün FT-IR ve XRD sonuçlarına göre (JCPDS 2-786 numaralı karta göre) borun reaksiyona girmeyerek CaO ve $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ giriş maddelerinin $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (trikalsiyum fosfat) (Whitlockite) oluşturduğu görülmüştür. Şekil 4.4'de XRD grafiği, Şekil 4.3'de ise FT-IR spektrumu görülmektedir. Tablo 4.3'de deney 2'nin toz difraksiyon verileri, Tablo 4.4'de deney 2'nin FT-IR spektrum verileri verilmiştir.

Buna göre olası reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir;





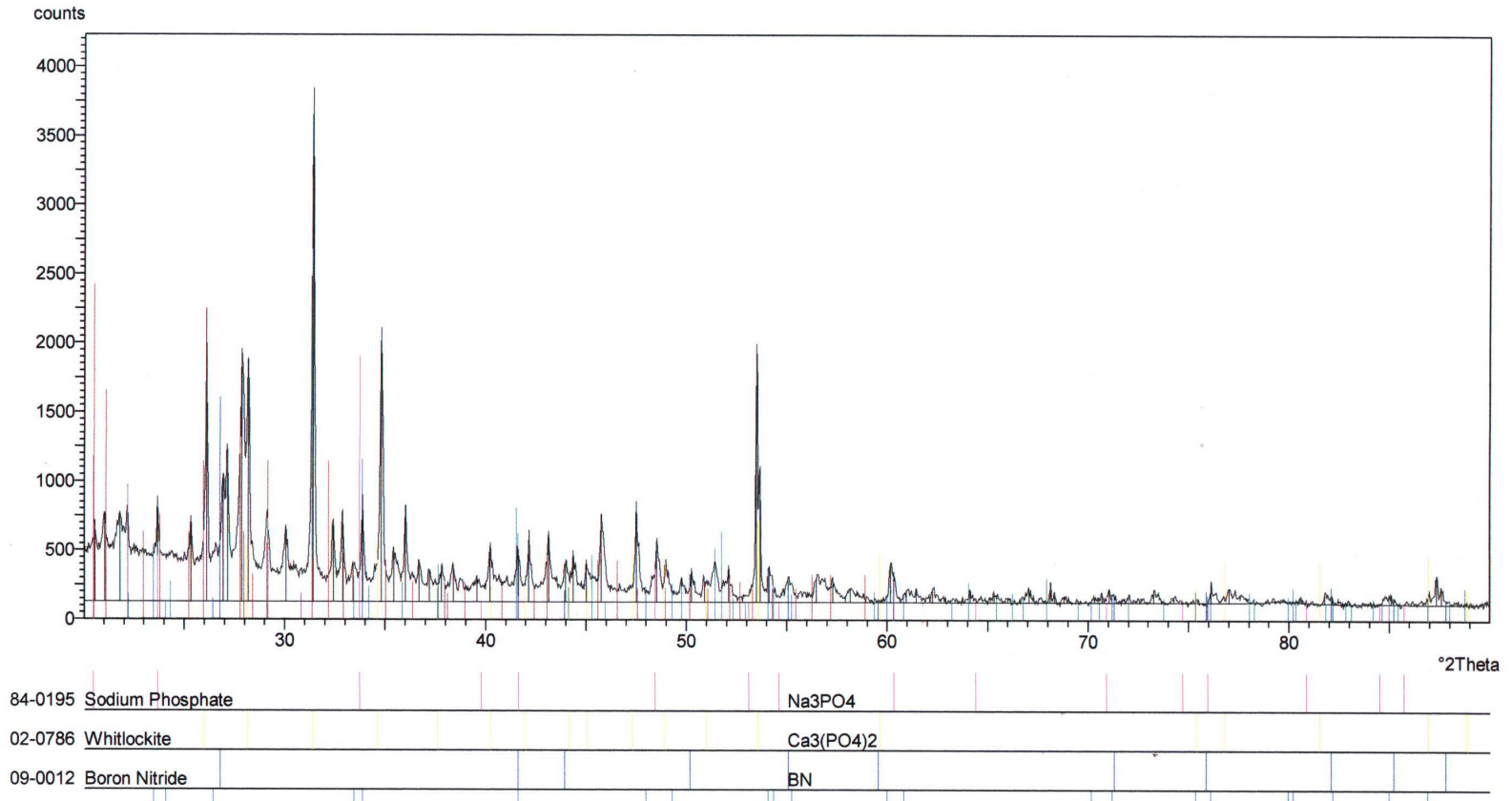
Şekil 4.3 Deney 2'nin FT-IR Spektrumu

Tablo 4.3 Deney 2'nin Toz Difraksiyon Verileri

| JCPDS Kart No:2-786 d(Å) | deneysel d(Å) |
|--------------------------------|------------------|
| 2.85 | 2.83 |
| 3.43 | 3.42 |
| 1.71 | 1.72 |
| 2.59 | 2.58 |
| 3.17 | 3.18 |
| 1.92 | 1.92 |
| 1.86 | 1.85 |

Tablo 4.4 Deney 2'nin FT-IR Spektrum Verileri

| Titreşimler | $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) |
|----------------------------|-----------------------------------|
| ν_3 (PO ₄) | 1076, 1029 |
| ν_3 (BO ₂) | 2355 |
| ν_1 (PO ₄) | 938 |
| ν_2 (PO ₄) | 420 |
| ν_4 (PO ₄) | 505, 557 |
| ν_2 (BO ₃) | 819 |
| ν_2 (BO ₃) | 751 |

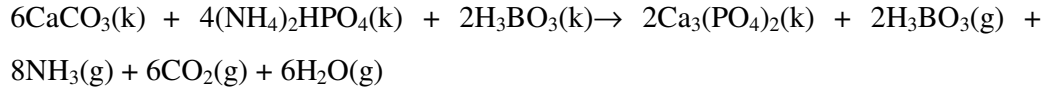


Şekil 4. 4 Deneý 2'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

4.1.1.3 3CaCO₃ + 2(NH₄)₂HPO₄ + H₃BO₃ (Deney 3)

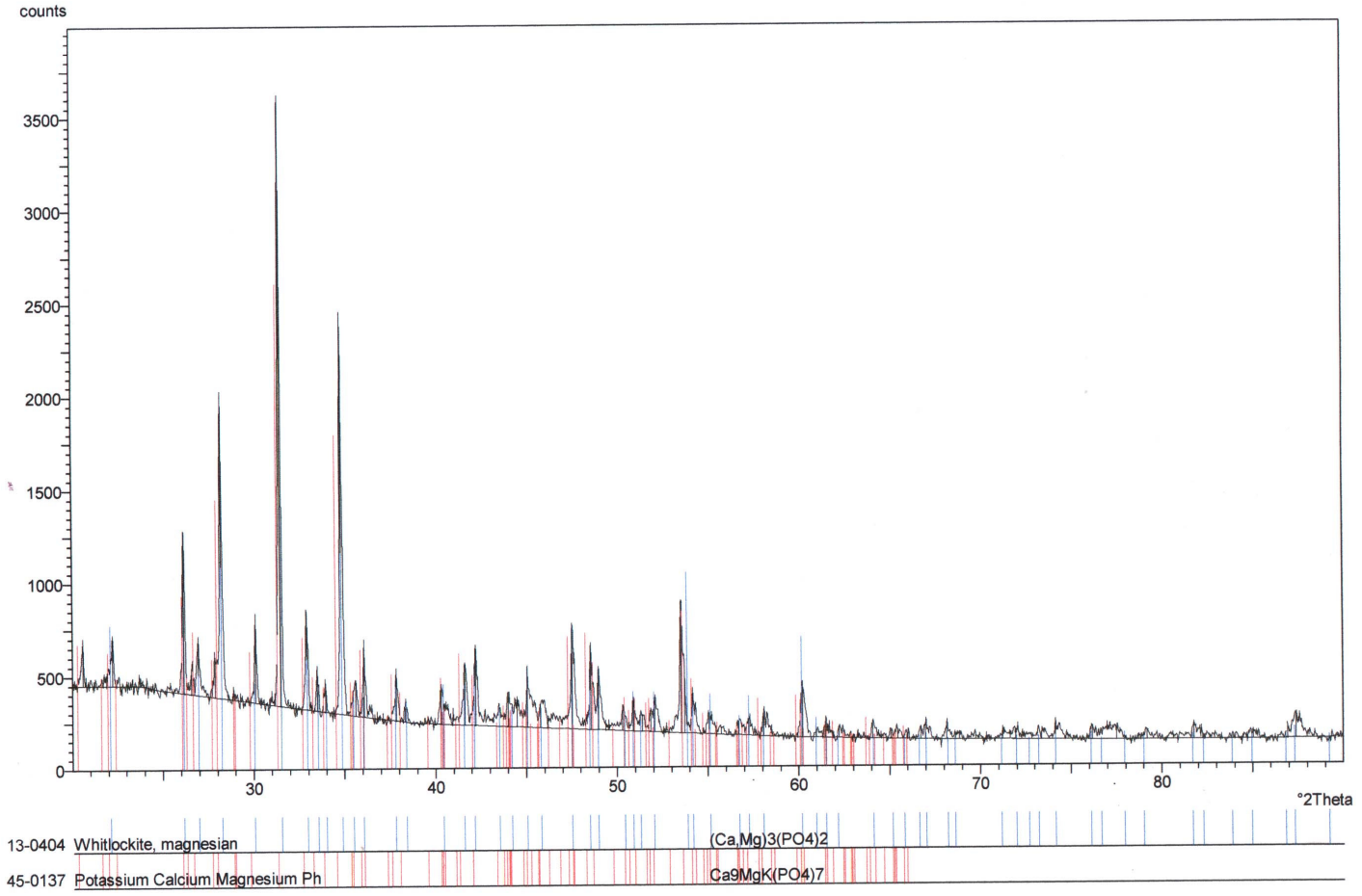
CaCO₃, (NH₄)₂HPO₄ ve H₃BO₃ (3:2:1) mol oranında Ca/P 1.67 olacak şekilde uygun tartımlar alınarak, porselen krozede yüksek sıcaklıklı fırında yapılan çalışmada alınan FT-IR ve XRD sonuçlarına göre borun reaksiyona girmeyerek β-trikalsiyum fosfat, β-Ca₃(PO₄)₂ (Whitlockite, JCPDS 13-404) oluşturduğu görülmüştür. Şekil 4.5’de XRD grafiği, Şekil 4.6’da ise FT-IR spektrumu görülmektedir. Tablo 4.5’te deney 3’ün toz difraksiyon verileri, Tablo 4.6’da ise deney 3’ün FT-IR spektrum verileri verilmiştir.

Deneysel çalışmanın olası reaksiyon denklemi ise şöyle yazılabilir;

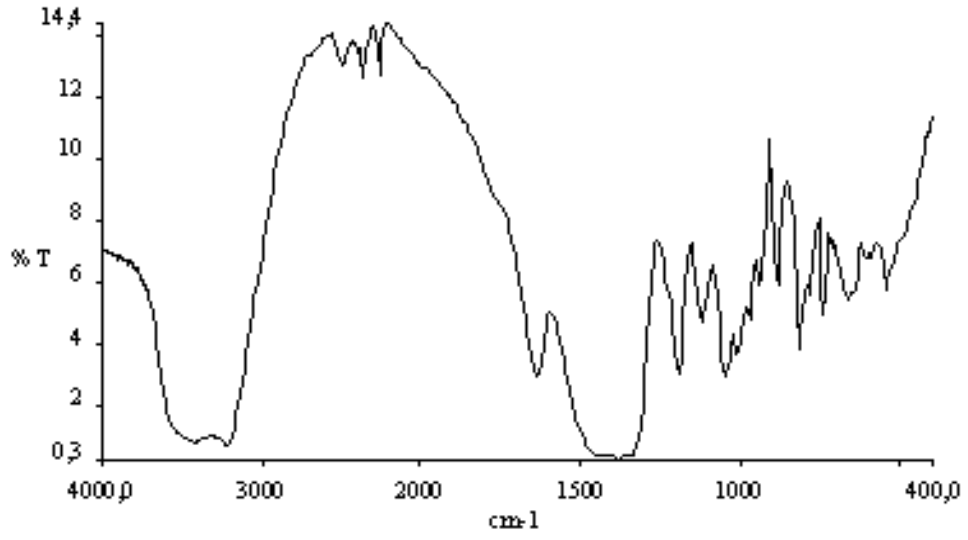


Tablo 4.5 Deney 3’ün Toz Difraksiyon Verileri

| β-Ca ₃ (PO ₄) ₂ JCPDS Kart No:13- 0404 | deneysel |
|--|----------|
| d(Å) | d(Å) |
| 2.84 | 2.85 |
| 2.57 | 2.55 |
| 1.70 | 1.70 |
| 3.16 | 3.16 |
| 3.41 | 3.40 |
| 1.91 | 1.91 |
| 1.54 | 1.54 |
| 5.22 | 5.21 |



Şekil 4.5 Deneý 3'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.6 Deney 3'ün FT-IR Spektrumu

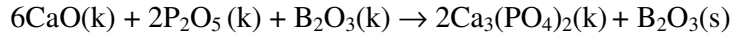
Tablo 4.6 Deney 3'ün FT-IR Spektrum Verileri.

| Titreşimler | $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $\nu_{\text{gerilme}}(\text{OH})$ | 3534 |
| $\nu_3(\text{PO}_4)$ | 1165, 1111 |
| $\nu_3(\text{PO}_4)$ | 1044 |
| $\nu_1(\text{PO}_4)$ | 984 |
| $\nu_{\text{eğilme}}(\text{OH})$ | 638 |
| $\nu_s(\text{POP})$ | 751 |
| $\nu_4(\text{PO}_4)$ | 560 |

4.1.1.4 6CaO + 2P₂O₅ + B₂O₃ (Deney 4)

CaO, P₂O₅ ve B₂O₃ (6:2:1) mol oranında Ca/P 1.67 olacak şekilde uygun tartımlar alınarak porselen krozede yüksek sıcaklıklı fırında yapılan çalışmada alınan FT-IR ve XRD sonuçlarına göre borun reaksiyona girmeyerek β-trikalsiyum fosfat β-Ca₃(PO₄)₂ (Whitlockite JCPDS 13-404) oluşturduğu görülmüştür. Şekil 4.7’de XRD ve Şekil 4.8’de ise FT-IR grafikleri görülmektedir. Tablo 4.7’te deney 4’ün toz difraksiyon verileri, Tablo 4.8’de ise deney 4’ün FT-IR spektrum verileri verilmiştir.

Deneyin olası reaksiyon denklemi şöyledir;

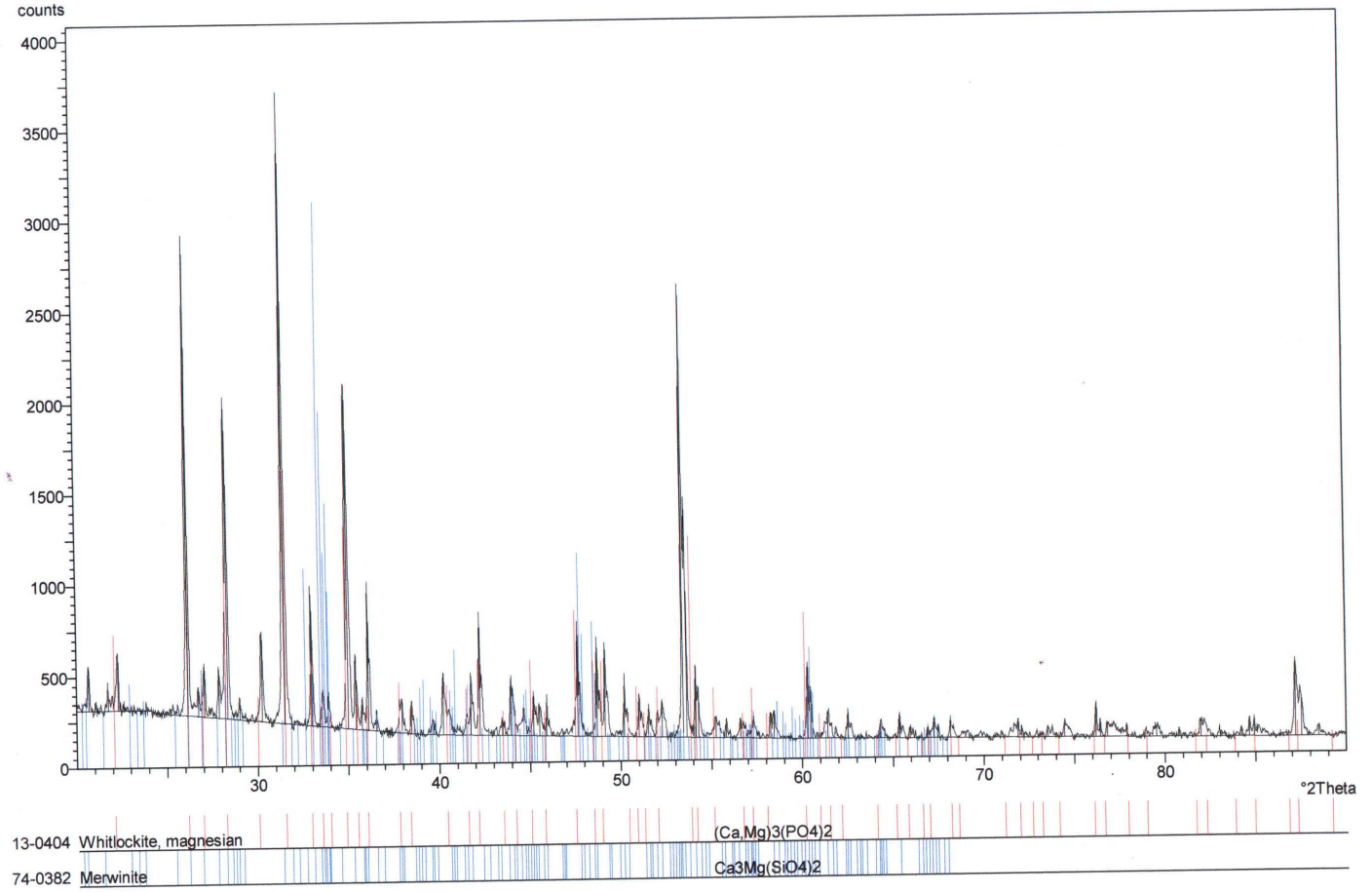


Tablo 4.7 Deney 4’ün Toz Difraksiyon Verileri

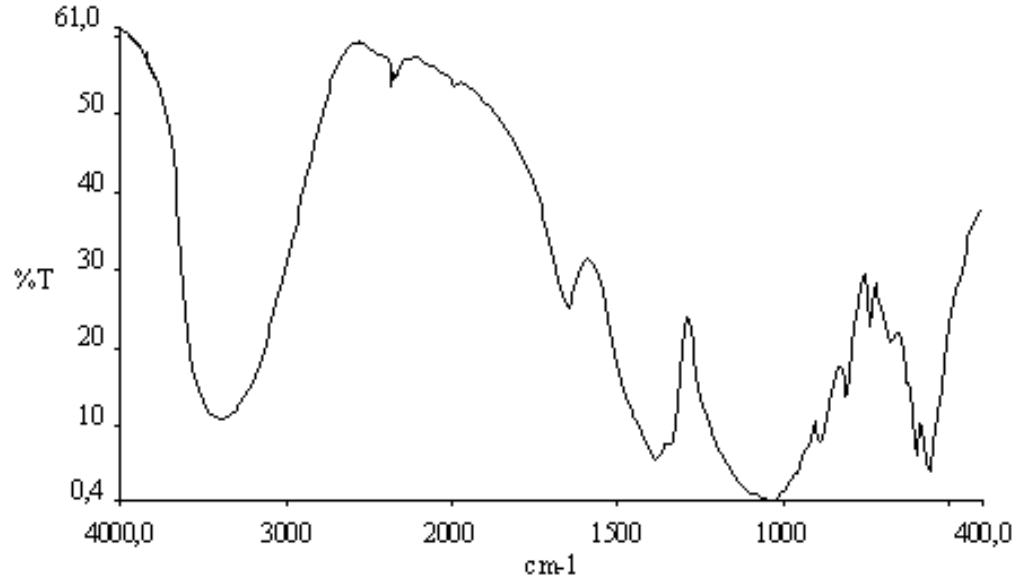
| β-Ca ₃ (PO ₄) ₂ JCPDS Kart No:13- 0404 | deneysel |
|--|----------|
| d(Å) | d(Å) |
| 2.84 | 2.84 |
| 2.57 | 2.56 |
| 1.70 | 1.70 |
| 3.16 | 3.15 |
| 3.41 | 3.40 |
| 1.91 | 1.91 |
| 1.54 | 1.54 |
| 5.22 | 5.20 |

Tablo 4.8 Deney 4’ün FT-IR Spektrum Verileri.

| Titreşimler | ν̄ (cm ⁻¹) |
|-----------------------------------|------------------------|
| v _{gerilme} (OH) | 3554 |
| v ₃ (BO ₂) | 2315 |
| v ₃ (PO ₄) | 1040 |
| v ₁ (PO ₄) | 974 |
| v ₂ (BO ₃) | 815 |
| v ₂ (BO ₃) | 741 |



Şekil 4.7 Deney 4'ün Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.8 Deney 4'ün FT-IR Spektrumu

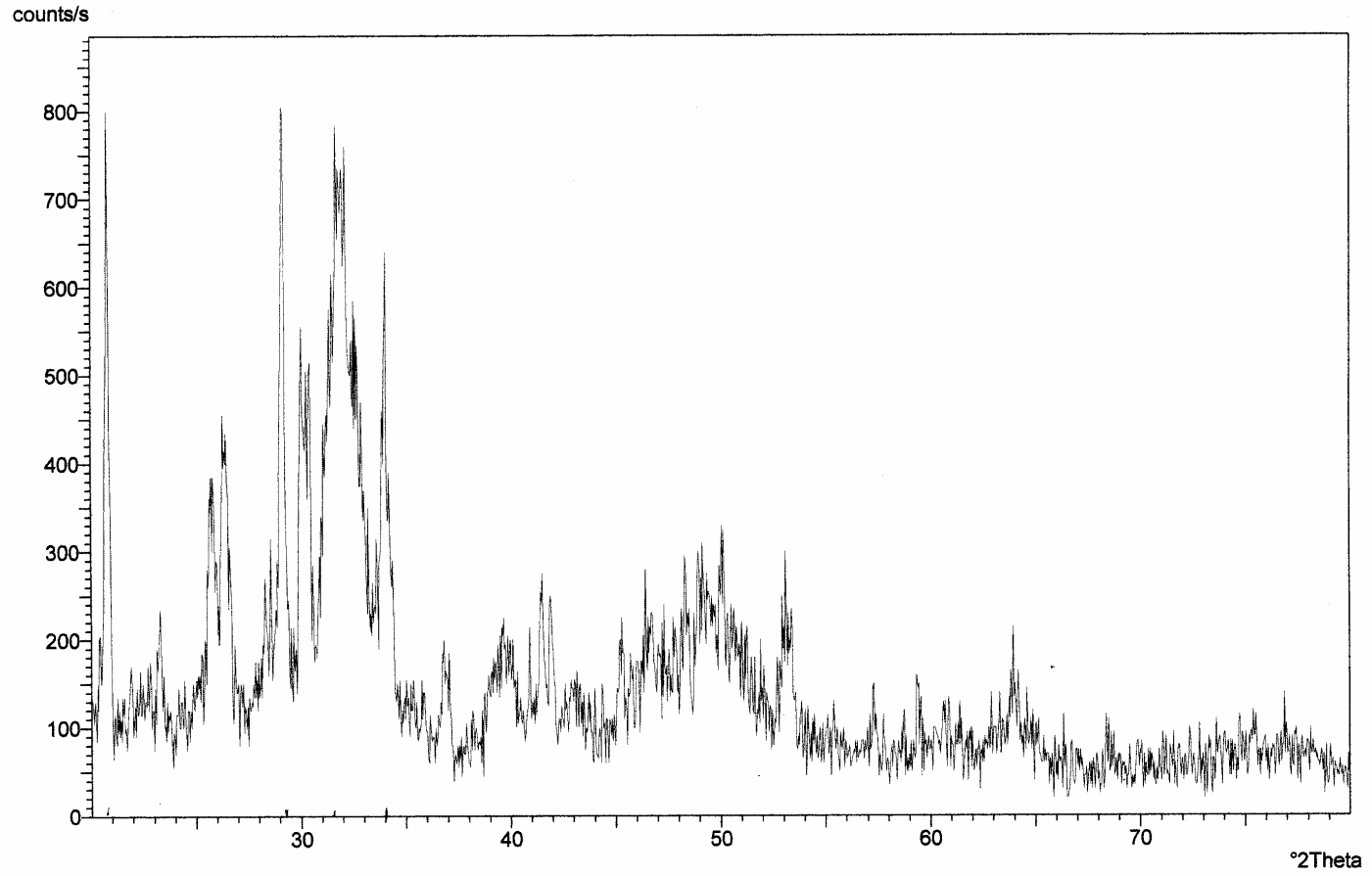
4.1.2.5 $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$ (s) (%85) (Deney 5)

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve H_3PO_4 (s) (%85) (3:2) mol oranında Ca/P oranı yaklaşık 1.67 olacak şekilde sulu ortamda karıştırılarak çözüldü ve süzülerek $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saatte kurutuldu. Daha sonra elde edilen toz ürün porselen krozeeye konularak $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat süre ile ısıtıldı. Bu şekilde %93.56'lık verimle laboratuvar ortamında (trikalsiyum fosfat) TCP tozları elde edildi. Isıtmadan önce yapılan XRD grafiği incelendiğinde (Şekil 4.9) ve ısıtmadan sonra XRD grafiği incelendiğinde (Şekil 4.10) ürünün trikalsiyum fosfat (TCP) olduğu literatürde belirtilen JCPDS 9-169 kartı ve deneysel "d" değerlerinin bu kart verileri ile uyuşmasından anlaşılmaktadır. Isıtmadan önce yapılan X-ışınları toz difraksiyon desenleri incelendiğinde (Şekil 4.9) TCP bileşiğine ait başlıca piklerin oluştuğunu, ısıtma sonucunda oluşan maddenin XRD grafiği incelendiğinde ise (Şekil 4.10) piklerin çok net bir şekilde JCPDS 9-169 numaralı karta göre TCP yapısı ile uyuştugu görülmektedir. Tablo 4.9'da deney 5'in toz difraksiyon verilerini göstermektedir.

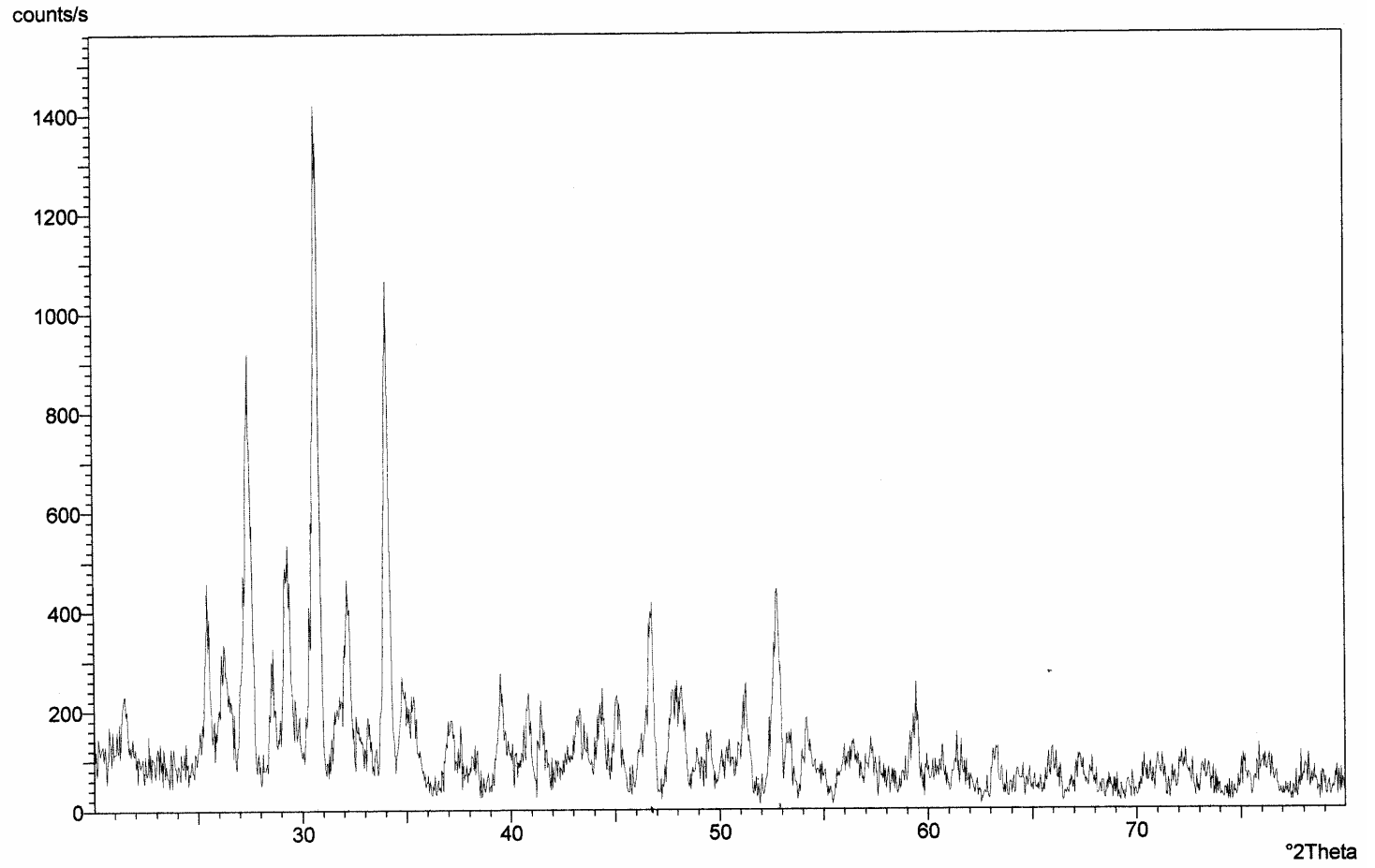
Trikalsiyum fosfat kristal yapısının rombohedral olduğu ve kristal birim hücre boyutlarının $a=10.429$ ve $c=37.38$ Å, uzay grubunun $R\bar{3}c$ olduğu kart bilgilerinde verilmektedir. Bu deneyde amaç, önce laboratuarda çözelti ortamında hazırladığımız trikalsiyum fosfat tozlarını çalışmalarımızda kullanmak ve ileriki deneylerde (deney 10'da inceleneceği gibi) elde edilen toz maddeye CaF_2 ilavesi ile florapatit malzemesinin sentezlenmesine çalışılacaktır.

Tablo 4.9 (1200 °C)TCP'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

| JCPDS Kart No: 09-169 $Ca_3(PO_4)_2$ | | deneysel |
|--|-------|----------|
| I | d(Å) | d(Å) |
| 100 | 2.880 | 2.880 |
| 65 | 2.607 | 2.607 |
| 55 | 3.210 | 3.210 |
| 25 | 1.728 | 1.728 |
| 25 | 3.450 | 3.450 |
| 20 | 1.933 | 1.933 |
| 20 | 2.757 | 2.757 |
| 16 | 3.010 | 3.010 |



Şekil 4.9 Deney 5'in Isıtmadan Önce Çekilen X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.10 Deney 5'in Isıtmadan Sonra Çekilen X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

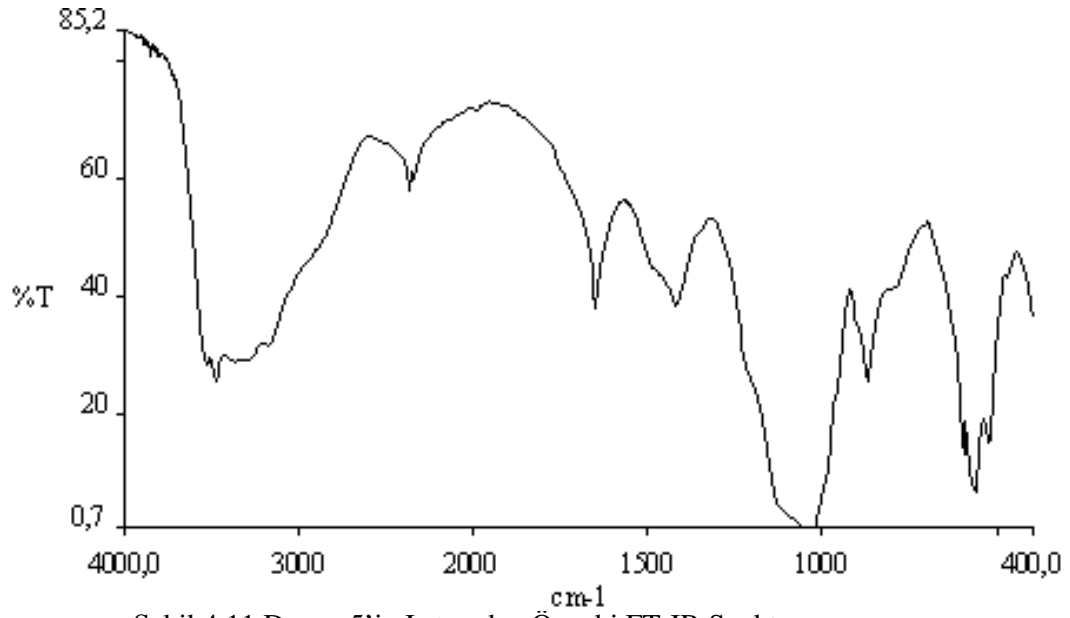
Aynı ürünün FT-IR spektrumu incelendiğinde $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ formülü ile ifade edilen yapının ana fonksiyonel gruplarının PO_4^{3-} oldukları açıkça görülmektedir. $\nu_3 (\text{PO}_4^{3-})$ ile aynı düzlemde olan $\nu_3 (\text{CO}_3^{2-})$ pikleri, $\nu_3 (\text{CO}_3^{2-})$ gibi görünse de aslında $\nu_3 (\text{PO}_4^{3-})$ grupları olduğu anlaşılmaktadır [102]. Ayrıca literatürlerden bulunan değerlere göre CO_3^{2-} 1470-1420 cm^{-1} , PO_4 1089,1053 cm^{-1} ν_3 , PO_4 962 cm^{-1} ν_1 , PO_4 603, 569 cm^{-1} ν_4 , PO_4 477, 437 cm^{-1} ν_2 , frekanslarında olması gerekir [102].

Burada titreşim frekanslarının literatür değerleri Tablo 4.10'da verilmiş olup, bu değerlerin deneysel verilerle oldukça benzer olduğu görülmektedir. Şekil 4.11 deney 9'un ısıtmadan önceki, Şekil 4.12 ise ısıtmadan sonraki FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Deneyin olası reaksiyon denklemi şu şekilde yazılabilir;

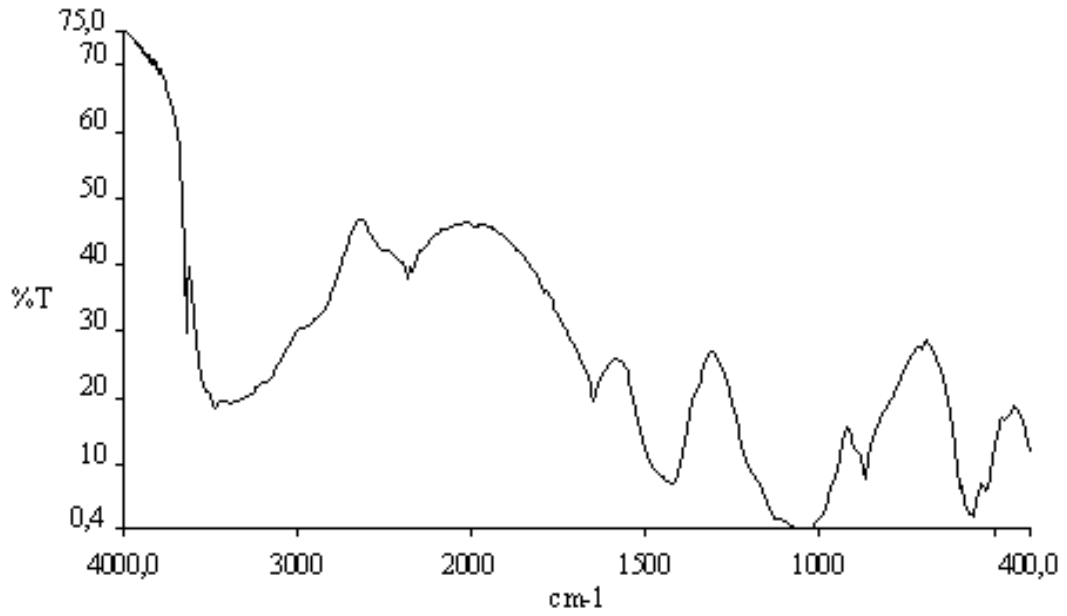
$$3\text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{k}) + 2\text{H}_3\text{PO}_4 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{k}) + 6\text{H}_2\text{O} (\text{g})$$

Tablo 4.10 Deney 5'in FT-IR Spektrum Verileri

| Titreşimler | $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$ |
|-----------------------------|--------------------------------|
| $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ | 3617 |
| $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$ | 1470, 1580 |
| $\nu_3 (\text{PO}_4)$ | 1089, 1053 |
| $\nu_1 (\text{PO}_4)$ | 948 |
| $\nu_2 (\text{PO}_4)$ | 490 |
| $\nu_4 (\text{PO}_4)$ | 603, 572 |



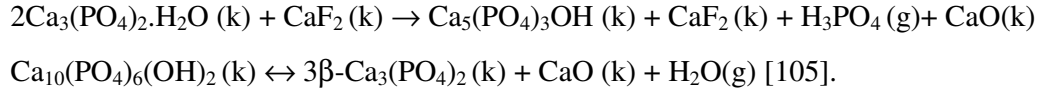
Şekil 4.11 Deney 5'in Isıtmadan Önceki FT-IR Spektrumu



Şekil 4.12 Deney 5'in Isıtımdan Sonraki FT-IR Spektrumu

4.1.2.6 $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaF}_2$ (Deney 6)

Laboratuvar ortamında elde ettiğimiz $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (trikalsiyum fosfat) tozlarından ve CaF_2 ’den (2:1) mol oranında uygun tartımlar alınarak havanda dövüldü ve $1200\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta porselen krozede yüksek sıcaklıklı fırında 6 saat süre ile ısıtıldı. JCPDS 86-740 numaralı $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ve JCPDS 77-2093 numaralı CaF_2 kartları incelendiğinde CaF_2 ’nin reaksiyona giremediği, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ’nin ise $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ’e dönüştüğü alınan XRD grafiği (Şekil 4.13) ve FT-IR spektrumu (Şekil 4.14) sonucunda görülmüştür. Tablo 4.11’de deney 6’nın X-ışını toz difraksiyon desenleri, Tablo 4.12’de ise deney 6’nın FT-IR spektrum verileri verilmiştir. Deneyin olası reaksiyon denklemi şu şekilde yazılabilir;

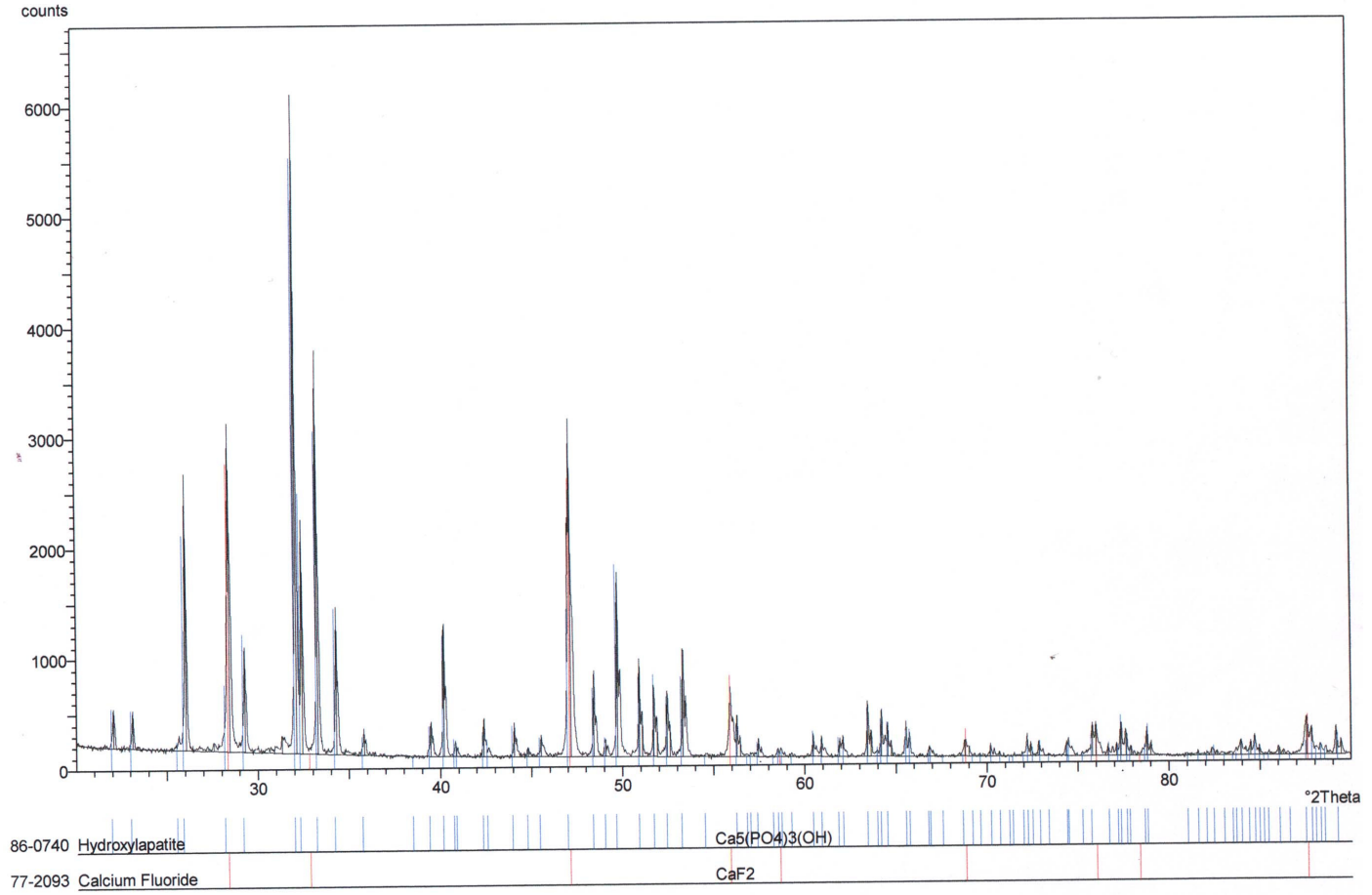


Tablo 4.11 Deney 6’nın X-ışını Toz Difraksiyon Verileri

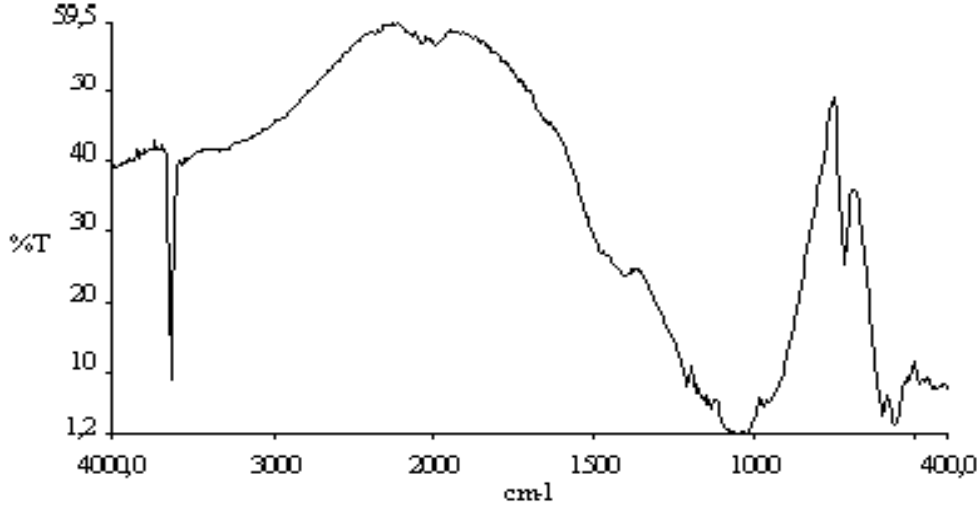
| d(Å) JCPDS Kart No:77-2093 CaF_2 | d(Å) JCPDS Kart No:86-0740 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ | d(Å) deneysel |
|--|---|------------------|
| 3.148 | 2.796 | 2.79 |
| 1.927 | 2.699 | 2.69 |
| 1.644 | 2.775 | 2.77 |
| 1.113 | 3.441 | 3.44 |
| 1.363 | 1.835 | 1.83 |
| 1.251 | | |

Tablo 4.12 Deney 6’nın FT-IR Spektrum Verileri

| Titreşimler | $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| $\nu_{\text{gerilme}}(\text{OH})$ | 3674 |
| $\nu_3(\text{PO}_4)$ | 1040 |
| $\nu_1(\text{PO}_4)$ | 937 |
| $\nu_4(\text{PO}_4)$ | 591 |
| $\nu_{\text{eğilme}}(\text{OH})$ | 674 |



Şekil 4.13 Deney 6'nın X-Işımları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.14 Deney 6'nın FT-IR Spektrumu

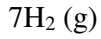
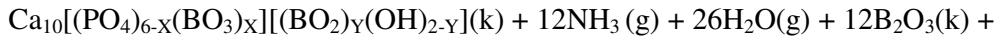
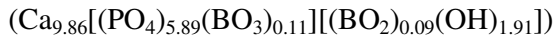
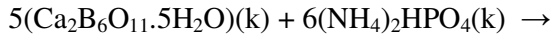
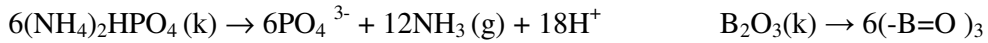
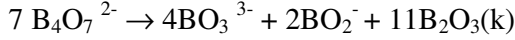
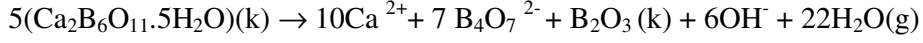
4.1.2 Kolemanit Kullanılarak İki Farklı Yüksek Sıcaklıkta Yapılan Deneyler

4.1.2.1 1200 °C'de Kolemanit $5(\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}) + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Deney7)

Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ Ca/P oranı apatitli yapı oluşturmak için ideal oran olan 1.67 olacak şekilde hesaplanarak tartılmış ve havanda homojen bir karışım elde edilinceye kadar ezilerek öğütülmüştür. Öğütülen karışım porselen krozeyle koyularak 1200 °C'de 6 saat süre ile ısıtılmıştır. Yapılan çalışmada bor içeren doğal bir mineral olan kolemanit kullanılmıştır. Deneysel ürünün yapılan XRD desenleri incelendiğinde kolemanitin $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ile bor içeren hidroksiapatit ($\text{Ca}_{9.86}[(\text{PO}_4)_{5.89}(\text{BO}_3)_{0.11}][(\text{BO}_2)_{0.09}(\text{OH})_{1.91}]$) oluşturduğu görülmüştür.

Aşağıda bor içeren hidroksiapatitli yapının olası reaksiyon denklemi verilmiştir. Buradaki reaksiyon stokiyometrisindeki deneysel değerleri $x=0.10714$ ve $y=0.08792$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca literatürlerde [89] plazma emisyon spektrometresi ve kütle NMR ^{11}B ölçümlerine bakılarak da bu tür apatit yapılarının stokiyometrilere karar verilmektedir. Bu çalışmada EDX analizinde belirlenen P/B oranı ve AAS

analizindeki Ca konsantrasyonu, çözelti ortamında yapılan bor tayini ile hesaplanan bor oranları ve $Ca/P+B = 1.6592$ oranından bileşiğin varlığı aydınlatılmış ve ilgili stokiyometri hesaplanmıştır.



Elde edilen ürün hekzagonal yapıdadır. $a=9.5966$ ve $c=6.9737\text{\AA}$ olup maksimum pik 2.86433\AA (2 1 1) olarak bulunmuştur. Oluşan bileşiğin bor hidroksiapatit olduğu, kolemanitin erimeye başladığı $960\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki ana eriyik bölgesinde [79, 80] az miktarda ve kararlı bir B_2O_3 fazının kristalizasyonu olduğu ancak bileşiğin çoğunun eriyik haline dönüştüğü görülmektedir. Yapıyı karşılaştırma amacıyla hekzagonal yapıda, $P6_3/m$ uzay grubundaki standart bir hidroksiapatit yapısı olan JCPDS 9-432 numaralı kartın "d" değerleri incelenmiştir. JCPDS 9-432 numaralı kartın hücre parametreleri $a = 9.418$ ve $c = 6.884\text{\AA}$ olarak verilmiştir. Tablo 4.13' de $[A(1)_2][A(2)_3](BO_4)_3 X$ apatitlerinin $P6_3/m$ uzay grubunda bulunan çeşitli yapılarının a ve c hücre parametreleri verilmektedir [106-116].

Tablo 4.13 $[A(1)_2][A(2)_3](BO_4)_3X$ Apatitleri ($P6_3/m$) Hücre Parametreleri

| Mineral Adı | Formül | Hücre Parametreleri(Å) | Kaynaklar |
|-------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--|
| | $Na_{6.35}Ca_{3.65}(SO_4)_6F_{1.65}$ | $a = 9.4364 (21), c = 6.9186(16)$ | [106] Piotrowski, Kahlenberg & Fischer (2002) |
| Carocolite (high) | $Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$ | $a = 9.810 (20), c = 7.140 (20)$ | [107] Schneider (1967) |
| Florapatit | $Ca_5(PO_4)_3F$ | $a = 9.363 (2), c = 6.878 (2)$ | [108] Sudarsanan ve ark. (1972) |
| Klorapatit | $Ca_5(PO_4)_3Cl$ | $a = 9.5902 (6), c = 6.7666 (2)$ | [109] Kim ve ark. (2000); Hendricks ve ark. (1932) |
| Bromapatit | $Ca_5(PO_4)_3Br$ | $a = 9.761 (1), c = 6.739 (1)$ | [110] Elliot ve ark. (1981); Kim ve ark.(2000) |
| İyotapatit | $Ca_{15}(PO_4)_9IO_2$ | $a = 9.567, c = 20.758$ | [111] Alberius-Henning, Lidin& PetrůÅcek(1999) |
| | $Ca_5(CrO_4)_3OH$ | $a = 9.683, c = 7.010$ | [112]Wilhelmi & Jonsson (1965) |
| Tourneaurite | $Ca_5(AsO_4)_3Cl$ | $a = 10.076 (1), c = 6.807 (1)$ | [113] Wardojo & Hwu (1996) |
| Hedyphane | $Ca_2Pb_3(AsO_4)_3Cl$ | $a = 10.140 (3), c = 7.185 (4)$ | [114] Rouse ve ark. (1984) |
| | $Sr_5(PO_4)_3Cl$ | $a = 9.877 (0), c = 7.189 (0)$ | [115] NoÈtzold ve ark. (1994) |
| | $Sr_5(PO_4)_3OH$ | $a = 9.745 (1), c = 7.265 (1)$ | [116] Sudarsanan & Young (1972) |

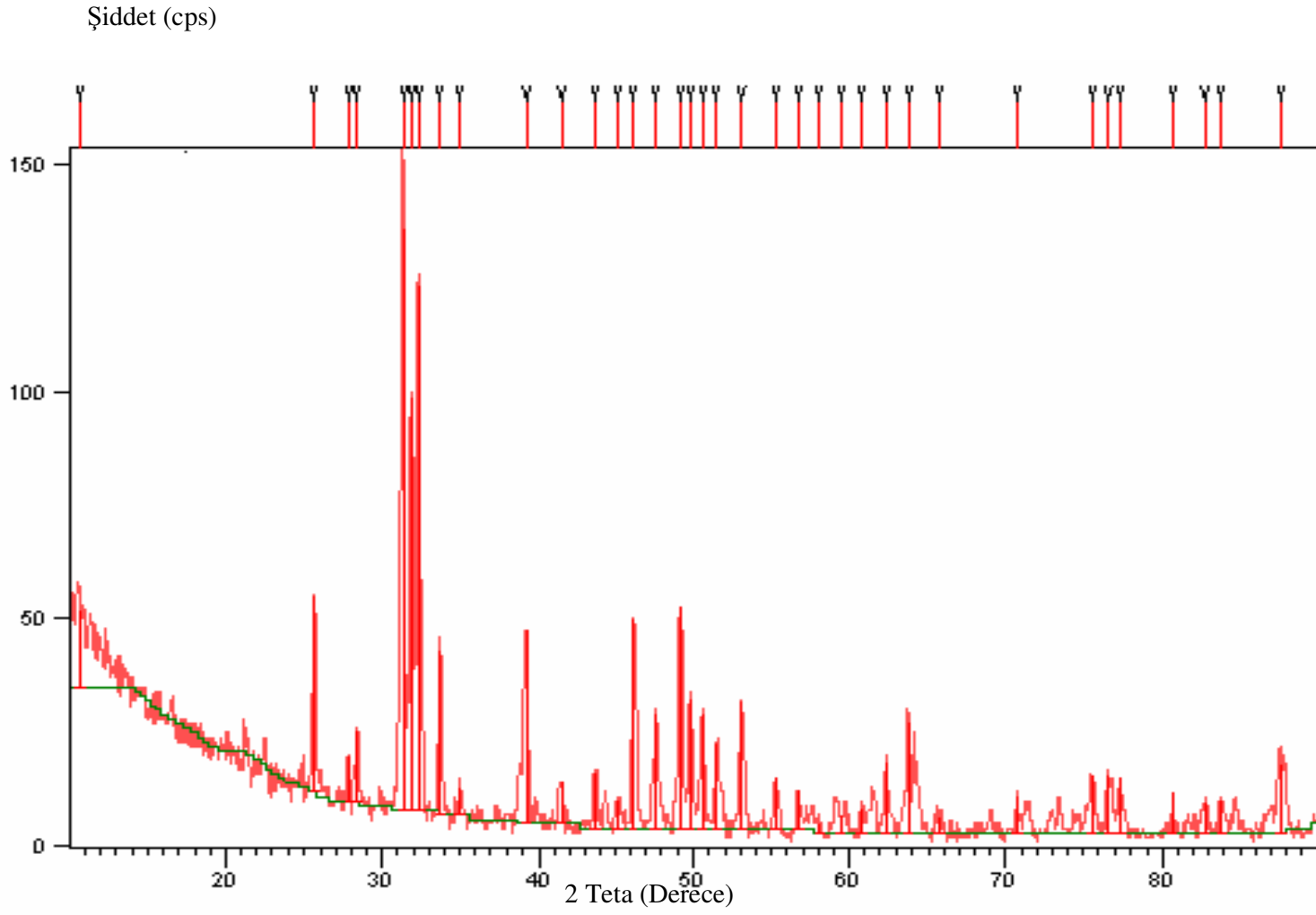
Saf borik asit ve bor oksitin XRD grafiklerindeki maksimum “d” değerleri Tablo 4.14’de verildiği gibi borik asit için JCPDS 30-199 ve JCPDS 9-335 numaralı kartlarda kristalin triklinik yapıda ve en yüksek pikin 3.18Å , bor oksit için JCPDS 6-297 numaralı kartta kristal yapının kübik olduğu ve en yüksek pikin 3.21Å , JCPDS 6-634 numaralı kartta ise B_2O_3 ’ün hekzagonal yapı için en yüksek pikinin 2.09Å olduğu belirtilmektedir. Şekil 4.15 'de deney 7’in X-ışınları toz difraksiyon verileri ve Tablo 4.15 'de X-ışınları toz difraksiyon verilerinin “d” değerleri Å birimi olarak verilmiştir.

Tablo 4.14 B(OH)₃ ve B₂O₃'ün d(Å) Değerleri

| d(Å)B(OH) ₃ JCPDS Kart No:30-199 (Triklinik) | d(Å)B(OH) ₃ JCPDS Kart No:9-335 (Triklinik) | d(Å) B ₂ O ₃ JCPDS Kart No:6-297 (Kübik) | d(Å) B ₂ O ₃ JCPDS Kart No:6-634 (Hekzagonal) |
|--|---|---|--|
| 3.18 | 3.18 | 3.21 | 2.09 |
| 6.05 | 6.04 | 6.08 | 2.78 |
| 5.91 | 5.91 | 2.26 | 2.22 |
| 3.14 | 4.60 | 2.92 | 3.41 |
| 1.59 | 4.21 | 2.60 | 1.71 |
| 3.02 | 4.06 | 2.49 | 1.40 |
| 2.95 | 3.52 | 1.98 | 1.19 |
| 2.92 | 3.03 | 1.88 | 1.17 |
| 2.64 | 2.95 | 0.94 | 1.13 |
| 4.21 | 2.92 | 0.86 | 1.07 |
| 2.84 | 2.84 | 1.68 | 1.92 |
| 2.72 | 2.72 | 1.60 | 1.82 |
| 2.23 | 2.64 | 1.41 | 1.52 |
| 4.79 | 2.56 | 1.07 | 2.16 |
| 4.60 | 2.53 | | 1.55 |
| 4.06 | 2.50 | | 1.42 |
| 2.56 | 2.30 | | 1.34 |
| 2.50 | 2.23 | | 1.32 |
| 2.55 | 2.10 | | 1.30 |
| 2.25 | 2.04 | | 1.26 |
| 2.10 | 1.95 | | 1.25 |
| 2.09 | 1.90 | | 1.13 |
| 5.00 | 1.89 | | 3.75 |
| 1.64 | 1.69 | | 1.87 |
| 2.29 | 1.67 | | 1.23 |

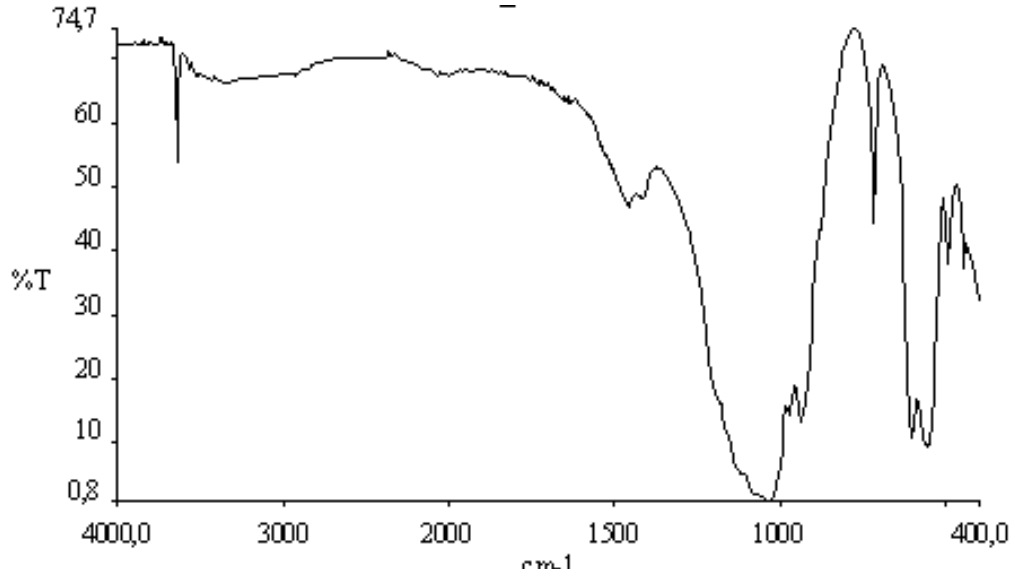
Tablo 4.15 Deneysel 7'in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

| I deneyssel | d (Å) deneyssel | Sin²θ deneyssel | h k l deneyssel | d (Å) B₂O₃ JCPDS 6-634 |
|------------------------------|------------------------------------|---|----------------------------------|---|
| 100.00 | 2.864 | 0.07233 | 2 1 1 | |
| 98.45 | 2.770 | 0.07732 | 3 0 0 | 2.78 |
| 79.35 | 2.808 | 0.07524 | 1 1 2 | |
| 39.47 | 3.474 | 0.04916 | 0 0 2 | 3.41 |
| 33.38 | 2.298 | 0.11235 | 3 1 0 | 2.22 |
| 31.39 | 1.968 | 0.15319 | 2 2 2 | |
| 31.03 | 2.656 | 0.08410 | 0 2 2 | |
| 29.47 | 1.847 | 0.17392 | 3 2 1 | |
| 20.21 | 3.147 | 0.05991 | 2 1 0 | |
| 19.95 | 1.829 | 0.17736 | 2 3 1 | |
| 16.90 | 1.801 | 0.18292 | 1 4 0 | |
| 15.11 | 1.459 | 0.27873 | 5 1 1 | |
| 13.57 | 1.909 | 0.16281 | 1 3 2 | |
| 13.53 | 1.773 | 0.18874 | 4 0 2 | |
| 11.28 | 1.723 | 0.19986 | 0 0 4 | 1.71 |
| 9.13 | 2.572 | 0.08969 | 2 1 2 | |
| 8.95 | 1.487 | 0.26833 | 3 2 3 | |
| 8.69 | 1.657 | 0.21609 | 2 3 2 | |
| 7.75 | 1.231 | 0.39154 | 3 0 5 | |
| 7.64 | 3.942 | 0.03818 | 1 1 1 | |
| 7.19 | 2.006 | 0.14744 | 4 0 1 | |
| 6.79 | 2.418 | 0.10148 | 1 3 0 | |
| 6.53 | 2.068 | 0.10873 | 2 1 2 | 2.09 |
| 5.89 | 1.324 | 0.33847 | 4 0 4 | |
| 5.43 | 1.241 | 0.38519 | 4 3 0 | |
| 4.44 | 3.580 | 0.05730 | 1 0 2 | |
| 4.10 | 4.150 | 0.03430 | 2 0 0 | |
| 3.46 | 8.310 | 0.00859 | 1 0 0 | |
| 3.40 | 6.820 | 0.01220 | 0 0 1 | |



Şekil 4. 15 Deney 7'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Şekil 4.16'da deney 7'nin FT-IR spektrumu, Şekil 4.17 H₃BO₃'ün, Şekil 4.18 B₂O₃'ün ve Tablo 4.16 ise deney 7'nin FT-IR spektrum verilerini göstermektedir.



Şekil 4.16 Deney 7'in FT-IR Spektrumu

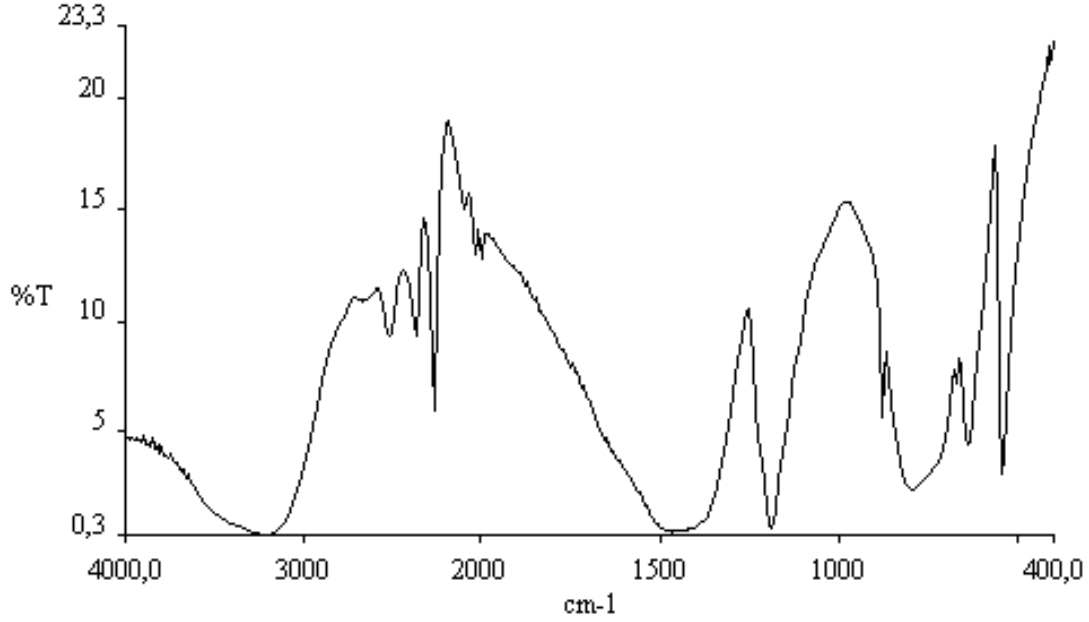
Tablo 4.16 Deney 7'in FT-IR Spektrum Verileri.

| Titreşimler | $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $\nu_{\text{gerilme}}(\text{OH})$ | 3534 |
| $\nu_3(\text{BO}_2)$ | 1464 |
| $\nu_3(\text{PO}_4)$ | 1165, 1111 |
| $\nu_3(\text{PO}_4)$ | 1044 |
| $\nu_1(\text{PO}_4)$ | 984 |
| $\nu_{\text{eğilme}}(\text{OH})$ | 638 |
| $\nu_2(\text{BO}_3)$ | 751 |
| $\nu_4(\text{PO}_4)$ | 560 |

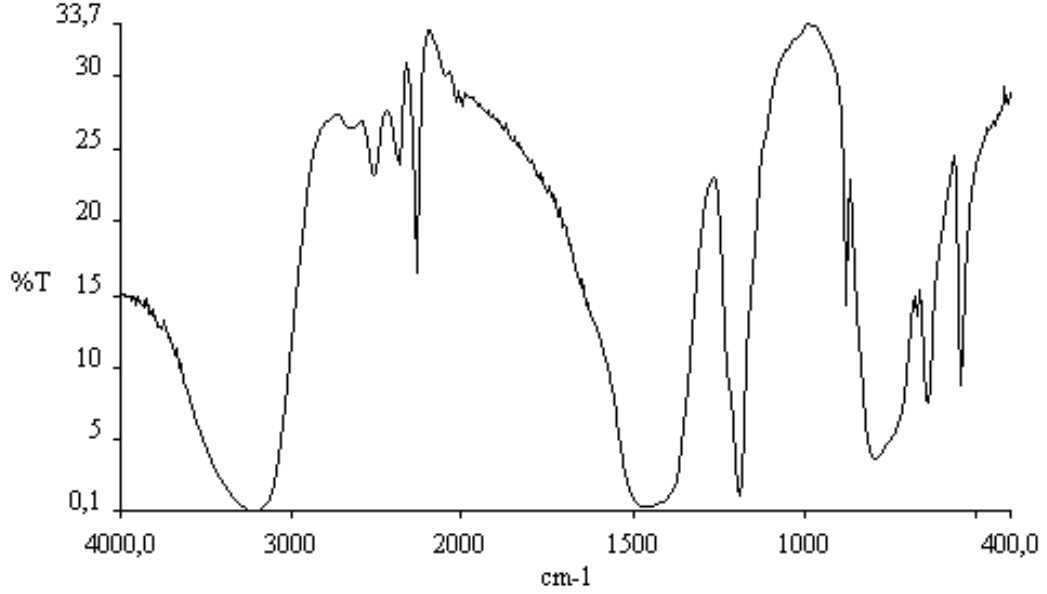
Literatürlerde [89] bu konuda yapılan FT-IR yorumlarında ise pik değerleri şu şekilde verilmiştir. 1322-2355 cm⁻¹ zayıf piki BO₂⁻ grubunun B-O asimetrik gerilme titreşimine aittir. 1314, 819 ve 751 cm⁻¹ pikleri sırası ile BO₃³⁻ grubuna ait asimetrik

gerilme ν_3 , simetrik eğilme ν_2 titreşimlerine aittir. Karakteristik OH grubuna ait titreşim bantları 638, 3534 cm^{-1} eğilme ve gerilme titreşimlerine aittir. B_2O_3 'ün $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile yer değiştirmesini Ternane ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [89]. Bileşiğin içindeki B_2O_3 içeriği arttıkça FT-IR spektrumunda $\nu_3(\text{BO}_3)$ 1280 ve 1228 cm^{-1} bantlarının oluştuğunu gözlemişlerdir. Apatitli bileşik oluştuğunda ise bu bant aralığı 1253, 1304 cm^{-1} yükselmektedir.

Deneyin FT-IR grafiği ile karşılaştırmak amacıyla borik asit (H_3BO_3) ve boroksitin (B_2O_3) FT-IR grafikleri incelenerek, elde edilen B_2O_3 yapısının varlığı incelenmiştir.



Şekil 4.17 H_3BO_3 'ün FT-IR Spektrumu

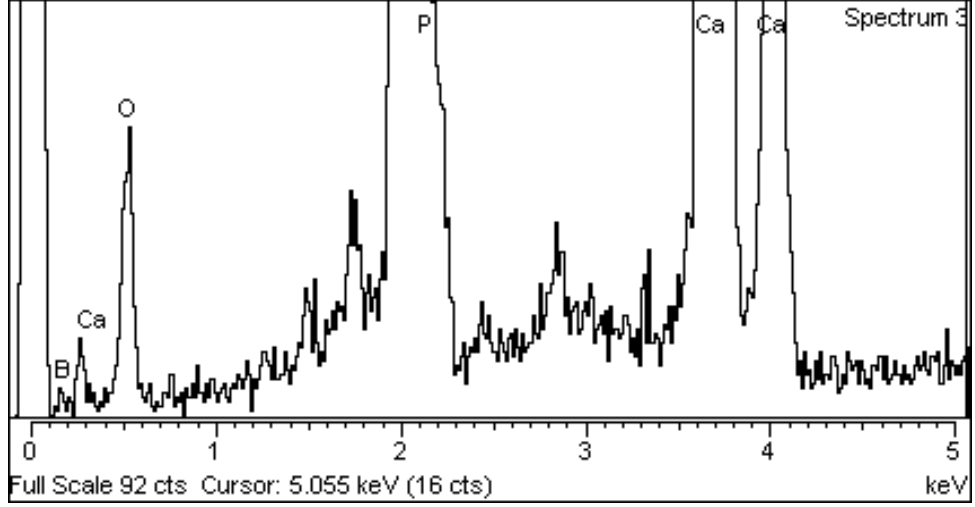


Şekil 4.18 B₂O₃'ün FT-IR Spektrumu

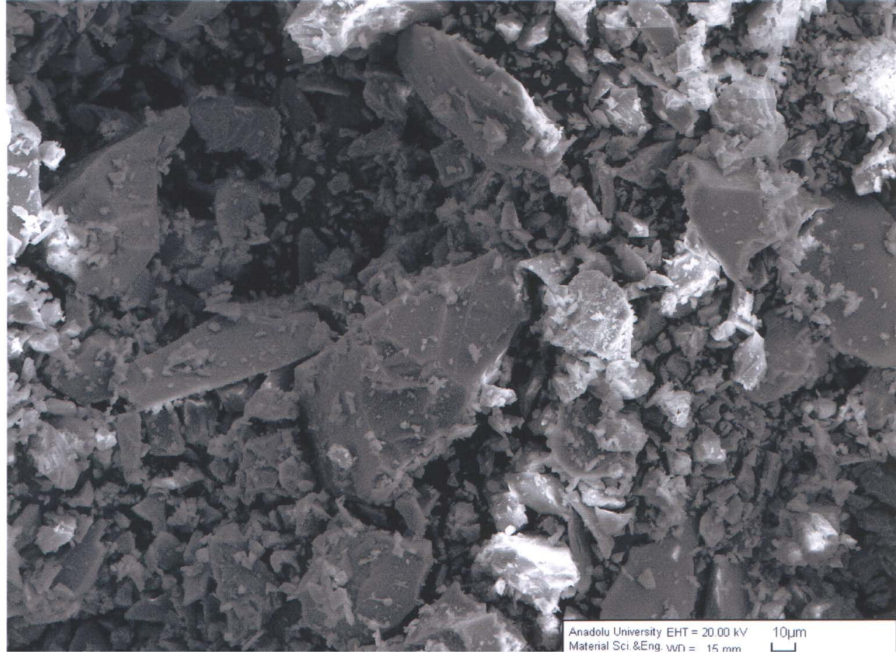
Saf borik asit ve bor oksitin alınan FT-IR spektrumlarından, borik asit spektrumunda 2510, 2360, 2261, 1467, 1193, 883, 642, 546 cm^{-1} 'lik pikler gözlenmiştir. Bor oksit spektrumunda ise 3853-3507, 3215, 2360, 1692, 1469, 1195, 884, 796, 648 ve 547 cm^{-1} 'lik pikler gözlenmiştir.

EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) analizi sonucunda yapıdaki elementlerin atomsal ve ağırlık yüzdeleri tespit edilmiş olup P/B oranı 19.84 olarak bulunmuştur. Ternane ve arkadaşları P/B oranını 7.22 olmasının tam bir apatitik yapı, P/B oranı 7.22'den küçük olması halinde ise Ca₃(BO₃)₂ yapısının oluştuğunu, P/B oranının 11 ve üzerinde olduğu durumlarda ise iki fazlı bor hidroksiapatit yapısının elde edildiğini rapor etmişlerdir [89]. Bizim çalışmamızda elde edilen P/B oranının 19.84 olarak bulunmasının, ürünün iki fazlı bir sisteme sahip olduğu, yapıdaki bor hidroksiapatit ve B₂O₃'ün polimerleşerek amorf yapıdaki varlığı ile desteklenmektedir. Şekil 4.19'da EDX analiz sonuçları verilmektedir. Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de ise çekilen SEM (Scanning Electron Microscope) fotoğrafları

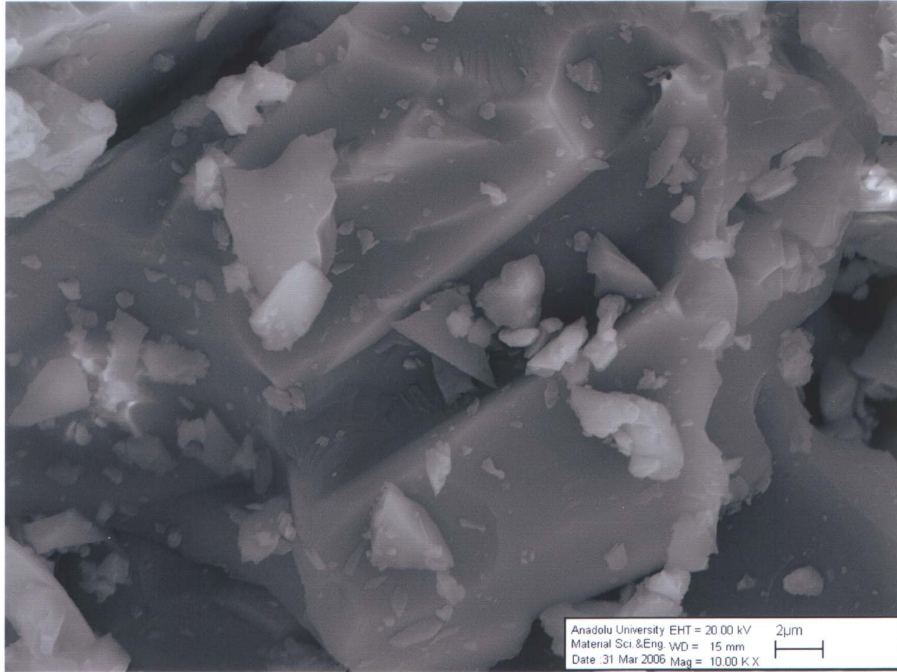
verilmiştir. SEM fotoğrafları EHT=20.00 kV'de WD=15mm'de 2µm ve 10µm büyüklüklerde çekilmiştir. Yapılan EDX analizinden yapıda Ca, P, O ve B atomlarının varlığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.19 Deney 7'in EDX Analizi Grafiği



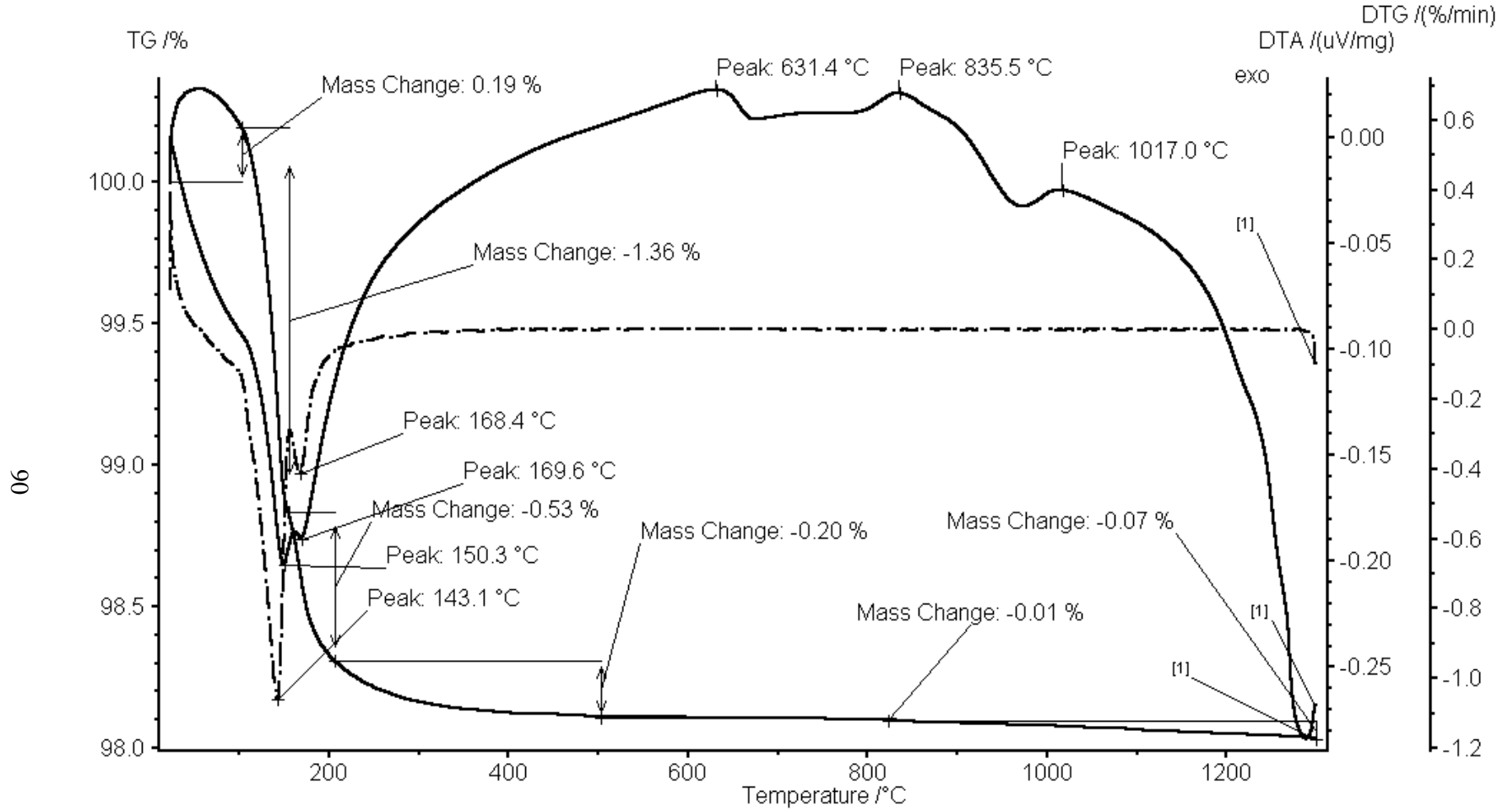
Şekil 4.20 Deney 7'nin SEM Fotoğrafı(10µm)



Şekil 4.21 Deney 7'nin SEM Fotoğrafı(2µm)

DTG ve TG kütle değişimleri %0.19, % -1.36, % -0.53, % -0.20, % -0.01 ve -% 0.07 olarak bulunmuştur. Toplam % 2.36'lık ağırlık kaybı olmuştur. Literatürde [94] bu kaybın % 10'lara kadar da çıktığı belirtilmektedir. Kütle kayıpları 143.1 ve 168.4 °C'lerde olmuştur. Bu sonuç adsorbe eden bir yapının ortamda var olduğunu göstermektedir [91]. Çünkü kolemanit 400 °C'de sudan ayrışmaktadır. Kolemanit bu sıcaklıkta yaklaşık 1/3 oranında suyunu kaybetmiştir. DTA ekzotermik pikleri 1017, 835.5, 631.4, 169.6 ve 150.3 °C'lerde dir. Sonuç olarak soğuma esnasında ağırlık geri kazanılmıştır. Raynaud ve arkadaşları [94] 1000-1450 °C'lerde geniş bir endotermik etkinin sonucu HAp'ın dehidroksilasyonunun karakteristiği olduğunu söylemişlerdir. Soğutma esnasında oluşan ekzotermik pikler ağırlığın geri kazanıldığını ifade eder. Şekil 4.22'de elde edilen ürünün DTA-TG grafiği verilmiştir.

Sonuç olarak OH⁻ kanallarına, doğrusal BO₂⁻ grupları yerleşerek borat gruplarının süstitüsyonuna sebep olmuştur. BO₃³⁻ grupları PO₄³⁻ ile yer değiştirerek B tipi apatit oluşumuna sebep olmuştur. BO₃³⁻ borat bölgelerinin aralığı BO₂⁻ 'den küçük ise OH⁻ iyonları BO₂⁻ ile yer değiştirir. BO₂⁻ ve BO₃³⁻ miktarlarındaki azalma bileşiğin bor içeriğinin azaldığını gösterir [89].

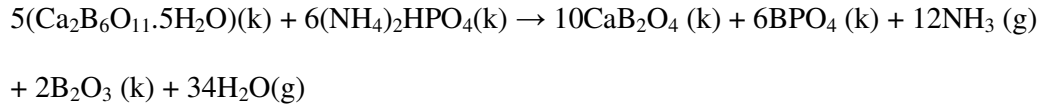


Şekil 4.22 Deney 7'nin DTA-TG Grafiği

4.1.2.2 850°C’de Kolemanit $5(\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}) + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Deney 8)

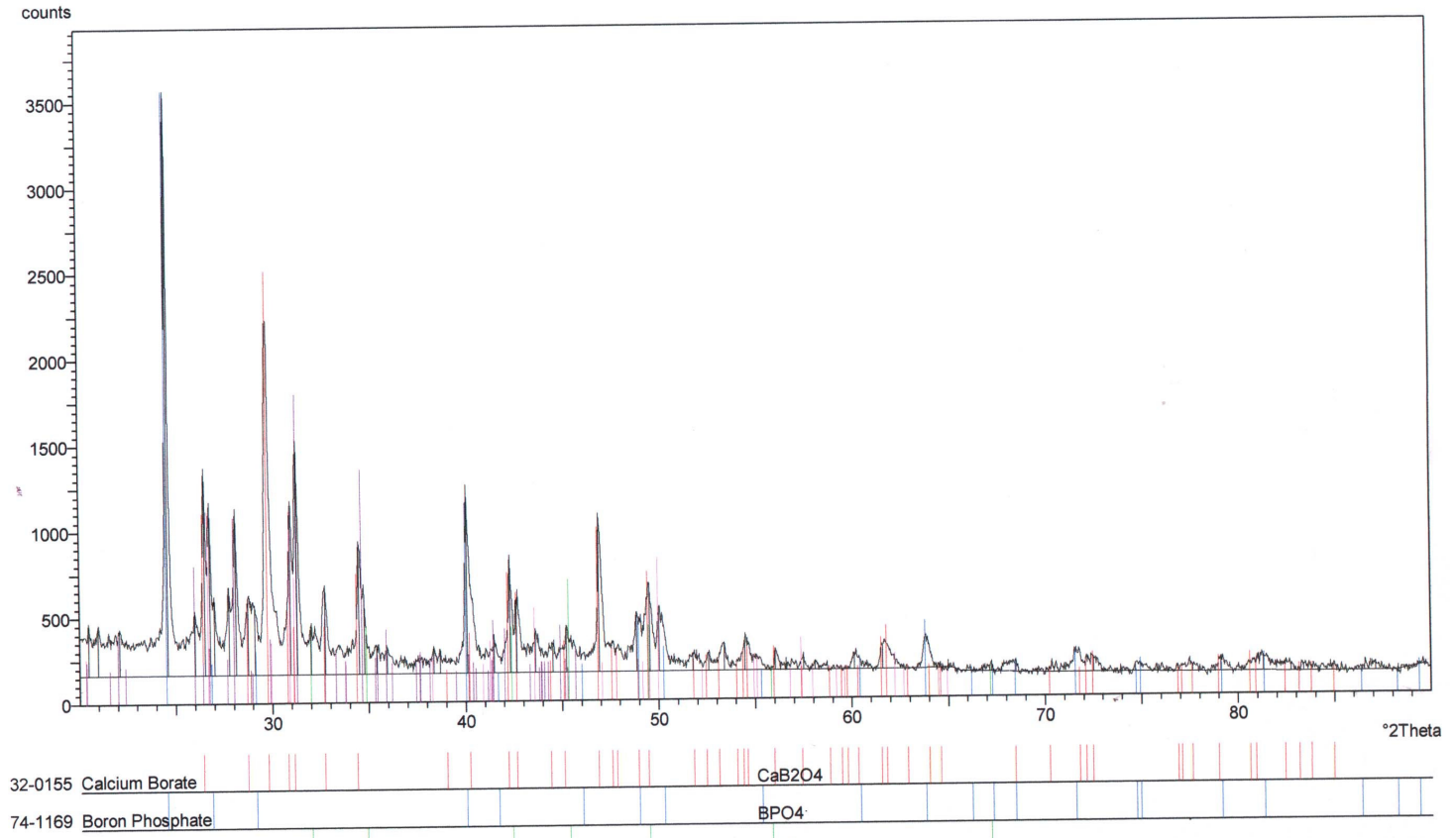
Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ Ca/P mol oranı 1.67 olacak şekilde (5:6) hesaplanarak porselen krozeyle konup, yüksek sıcaklıktaki fırında 850 °C’de 6 saat süreyle ısıtılmıştır. Yapılan XRD ve FT-IR analizleri sonucunda CaB_2O_4 ve BPO_4 bileşiklerine rastlanmıştır. Şekil 4.23’de XRD ve Şekil 4.24’de FT-IR grafikleri görülmektedir. Ayrıca Tablo 4.17’de deney 8’in X-ışını toz difraksiyon verilerini göstermektedir. Tablo 4.18 ise deney 8’in FT-IR spektrum verilerini göstermektedir.

850 °C’de yapılan çalışmanın olası reaksiyon denklemi şu şekilde yazılabilir;

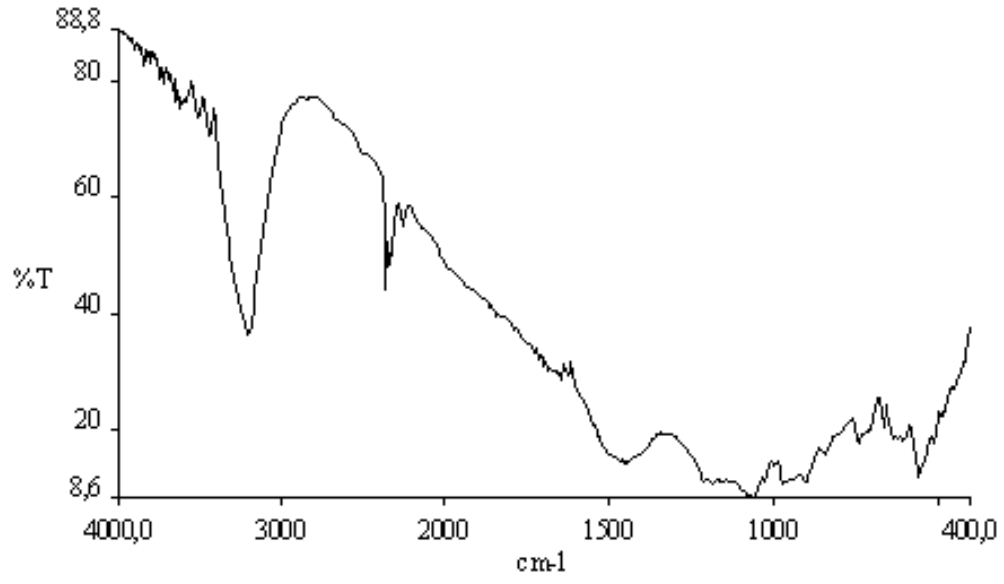


Tablo 4.17 Deney 8’in X-ışını Toz Difraksiyon Verileri

| d(Å) deneysel | d(Å) JCPDS Kart No: 32-155 CaB_2O_4 | d(Å) JCPDS Kart No: 74-1169 BPO_4 |
|------------------|--|---|
| 3.62 | 3.00 | 3.62 |
| 3.00 | 3.37 | 2.25 |
| 2.90 | 1.93 | 1.85 |
| 3.36 | 2.14 | 1.46 |
| 2.60 | 2.60 | 1.81 |
| 2.25 | 1.84 | 3.01 |
| 1.93 | 2.12 | 1.32 |
| 3.18 | 3.11 | 1.18 |
| 2.14 | 2.90 | 1.26 |
| 1.84 | | |



Şekil 4.23 Deney 8'in X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.24 Deney 8'in FT-IR Spektrumu

Tablo 4.18 Deney 8'in FT-IR Spektrum Verileri

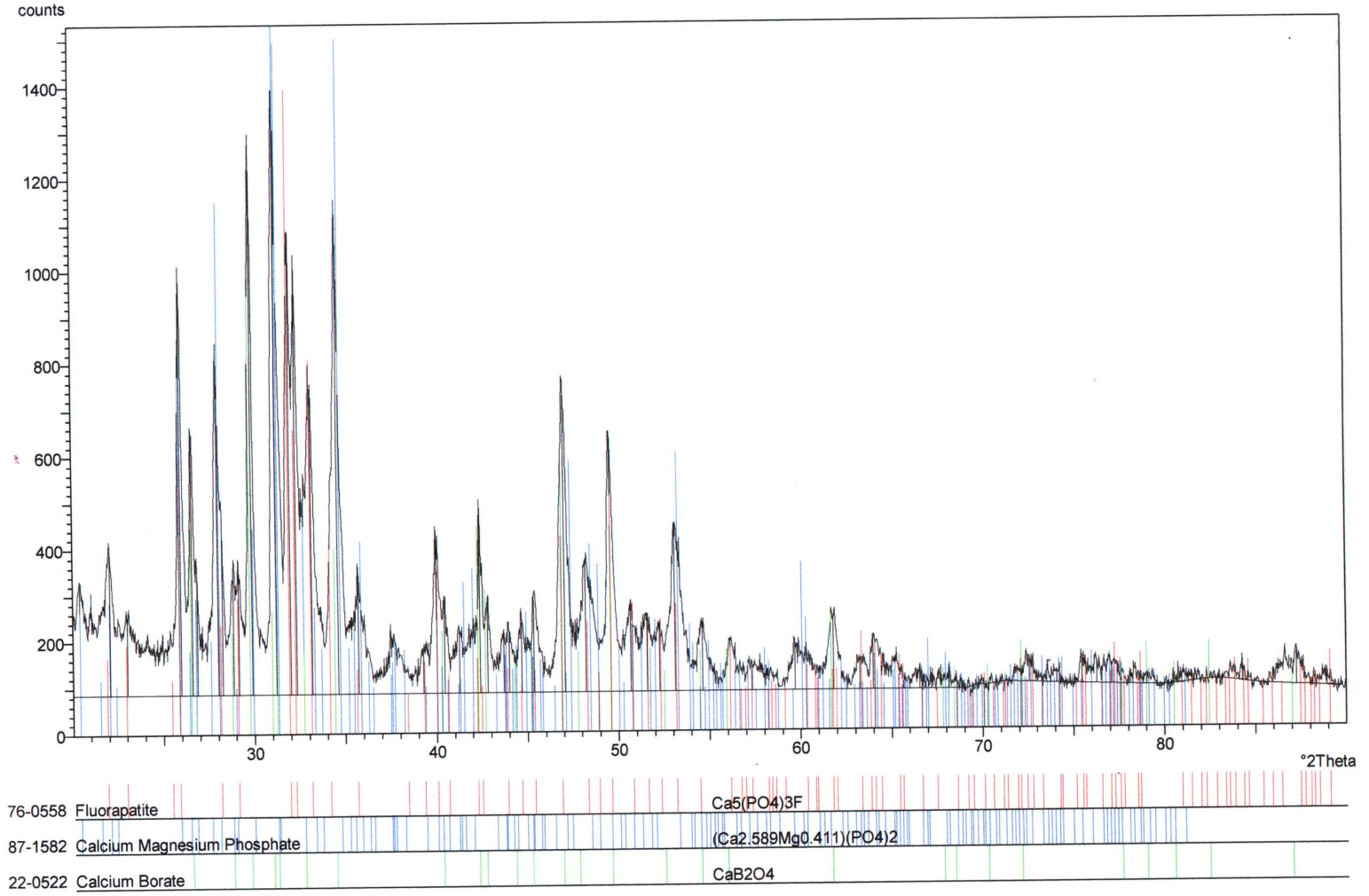
| Titreşimler | $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) |
|--|-----------------------------------|
| $\nu_{\text{gerilme}}(\text{H}_2\text{O})$ | 3441 |
| $\nu_3(\text{PO}_4)$ | 1062 |
| $\nu_3(\text{PO}_4)$ | 1653 |
| $\nu_1(\text{PO}_4)$ | 970 |
| $\nu_s(\text{POP}), \nu_s(\text{BOP})$ | 745 |
| $\nu_4(\text{BO}_4)$ | 610 |
| $\nu_4(\text{PO}_4)$ | 558 |
| $\nu_1(\text{BO}_4)$ | 980 |

**4.1.2.3 1200°C'de Kolemanit $4(\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}) + 2\text{CaF}_2 + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
(Deney 9)**

Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), CaF_2 ve $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ Ca/P mol oranı 1.67 olacak şekilde hesaplanarak porselen krozeeye konup, yüksek sıcaklıktaki fırında 1200 °C'de 6 saat süreyle ısıtılmıştır. Yapılan XRD ve FT-IR analizleri sonucunda $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $(\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411})(\text{PO}_4)_2$ ve CaB_2O_4 bileşiklerinin oluştuğu görülmüştür. Şekil 4.25'de deney 9'un XRD grafiği, Şekil 4.26'da ise deney 9'un FT-IR spektrumu verilmiştir. Ayrıca Tablo 4.19, deney 9'ün X-ışınları toz difraksiyon verilerini, Tablo 4.20 ise deney 9'ün FT-IR spektrum verilerini göstermektedir.

Tablo 4.19 Deney 9'un X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

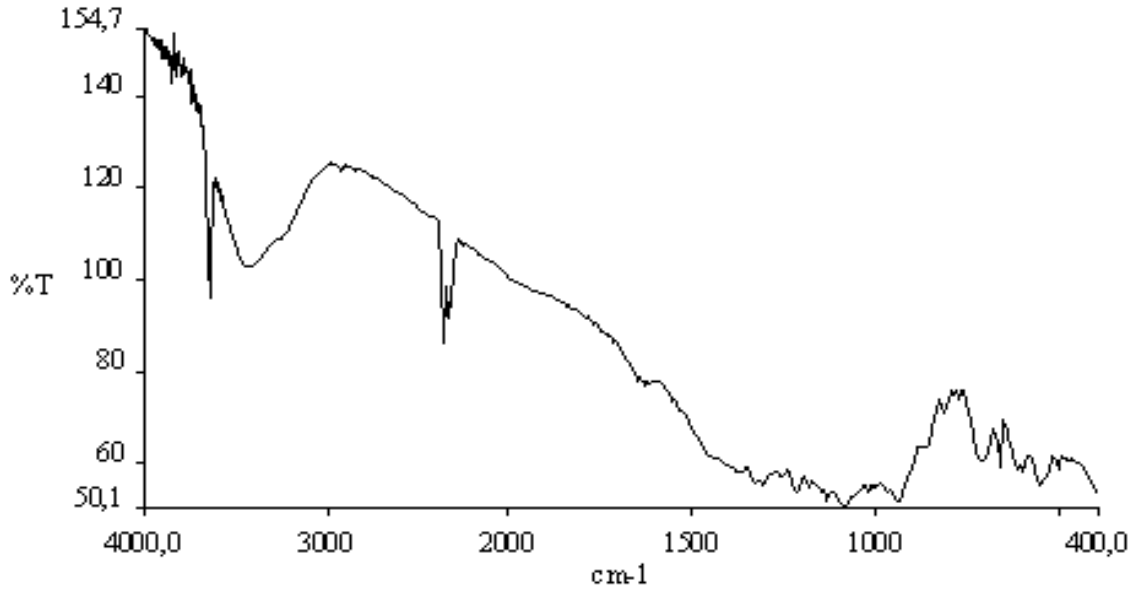
| deneysel | JCPDS Kart No:76-558 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ | JCPDS Kart No:87-1582 $(\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411})$ $(\text{PO}_4)_2$ | JCPDS Kart No:22-522 CaB_2O_4 |
|----------|---|---|---|
| d(Å) | d(Å) | d(Å) | d(Å) |
| 2.8610 | 2.8010 | 2.8613 | 3.0021 |
| 3.0076 | 2.7041 | 2.5826 | 3.3720 |
| 2.8527 | 2.7737 | 2.8534 | 1.9380 |
| 2.8002 | 3.4425 | 3.1777 | 2.1400 |
| 3.4472 | 1.8370 | 5.1661 | 2.6070 |
| 2.7756 | 1.9361 | 1.7182 | 1.8420 |
| 3.1749 | 2.6244 | 1.9170 | 2.1203 |
| 1.9396 | 2.2499 | 1.9170 | 3.1090 |
| 2.7046 | 3.0664 | 6.4485 | 2.9025 |
| 1.8365 | 1.7965 | 2.7353 | |



Şekil 4.25 Deneş 9'un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.20 Deney 9'un FT-IR Spektrum Verileri

| Titreşimler | $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $\nu_{\text{gerilme}}(\text{OH})$ | 3643 |
| $\nu_3(\text{BO}_2)$ | 2355 |
| $\nu_3(\text{BO}_3)$ | 1214 |
| $\nu_3(\text{PO}_4)$ | 1165, 1101 |
| $\nu_1(\text{PO}_4)$ | 984 |
| $\nu_{\text{eğilme}}(\text{OH})$ | 638 |
| $\nu_2(\text{BO}_3)$ | 819 |
| $\nu_2(\text{BO}_3)$ | 751 |
| $\nu_4(\text{PO}_4)$ | 560 |

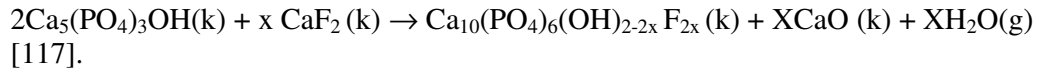
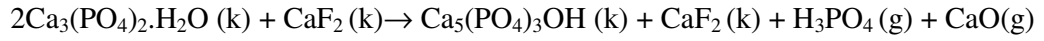
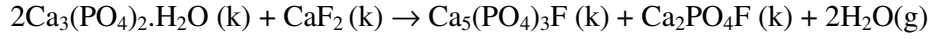


Şekil 4.26 Deney 9'un FT-IR Spektrumu

4.1.3 1150 °C’de Yapılan Deneyler

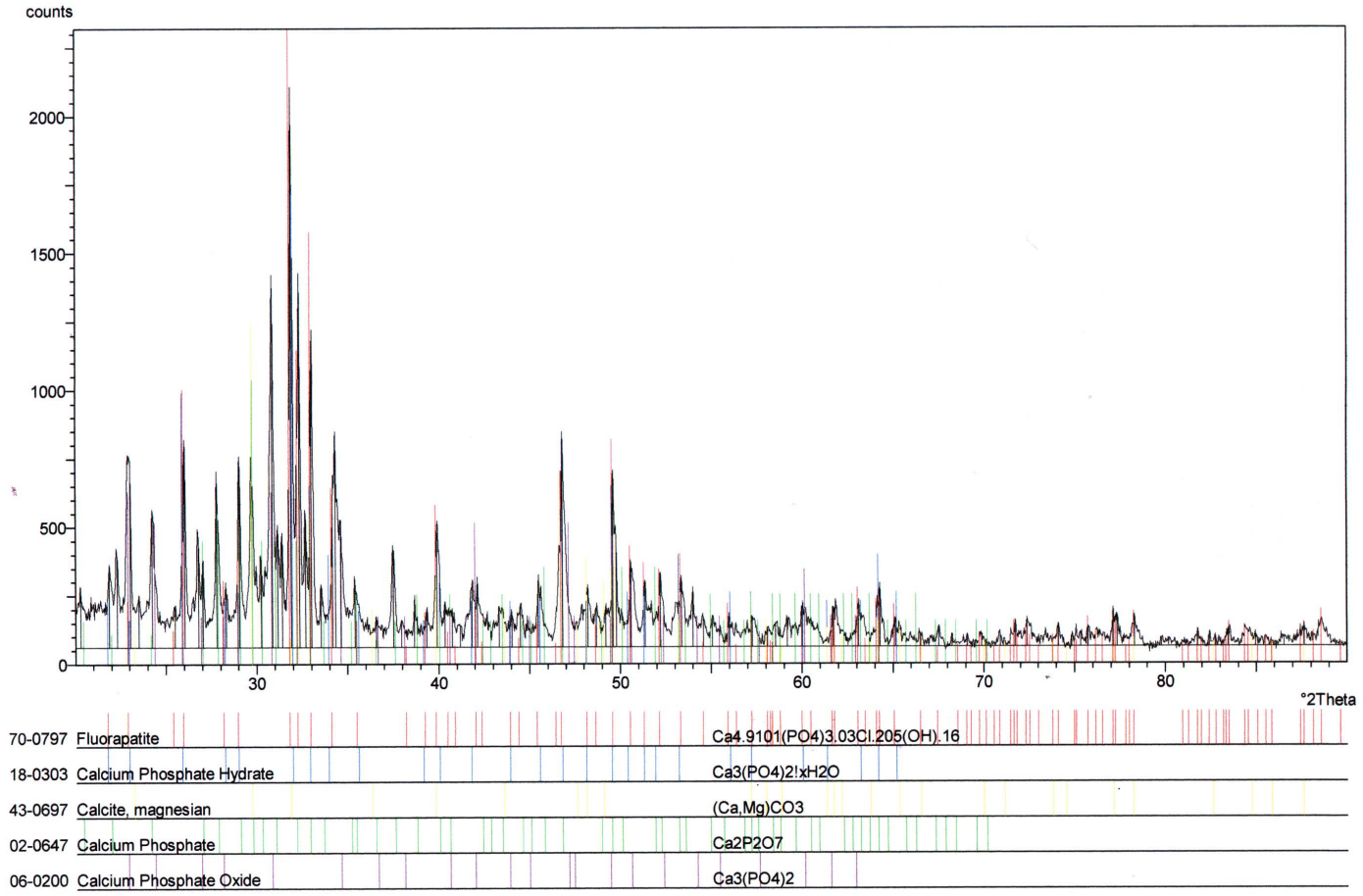
4.1.3.1 2Ca₃(PO₄)₂.H₂O + CaF₂ (Deney 10)

Laboratuvar ortamında elde edilen Ca₃(PO₄)₂.H₂O bileşiği ile ticari olarak satılan CaF₂’den (2:1) mol oranında uygun tartımlar alınarak havanda dövülmüş, fırında porselen krozede 1150 °C sıcaklıkta karışım 6 saat süre ile ısıtılmıştır. JCPDS 70-797 numaralı karta uyan florapatit bileşiğinin oluştuğu, elde edilen numunenin alınan XRD grafiği (Şekil 4.27) ve FT-IR spektrumu (Şekil 4.28) verilerine bakılarak görülmüştür. Tablo 4.21 deney 10’un X-ışınları toz difraksiyon verilerini, Tablo 4.22 ise deney 10’un FT-IR spektrum verilerini göstermektedir. Deneyin olası reaksiyon denklemi şu şekilde yazılabilir;



Tablo 4.21 Deney 10’un X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

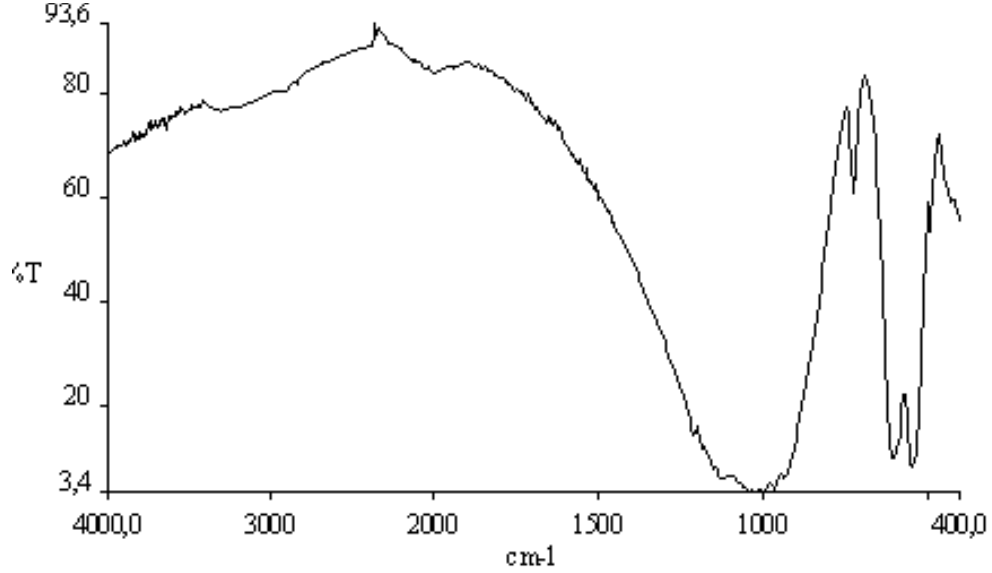
| d(Å) JCPDS Kart No:70-797 Ca ₅ (PO ₄) ₃ F | d(Å) deneysel |
|---|------------------|
| 2.8132 | 2.8122 |
| 2.7194 | 2.7179 |
| 2.7757 | 2.7752 |
| 3.4364 | 3.4356 |
| 1.8388 | 1.8385 |
| 2.6280 | 2.6271 |
| 2.2625 | 2.2622 |



Şekil 4.27 Deney 10'un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.22 Deney 10'un FT-IR Spektrum Verileri

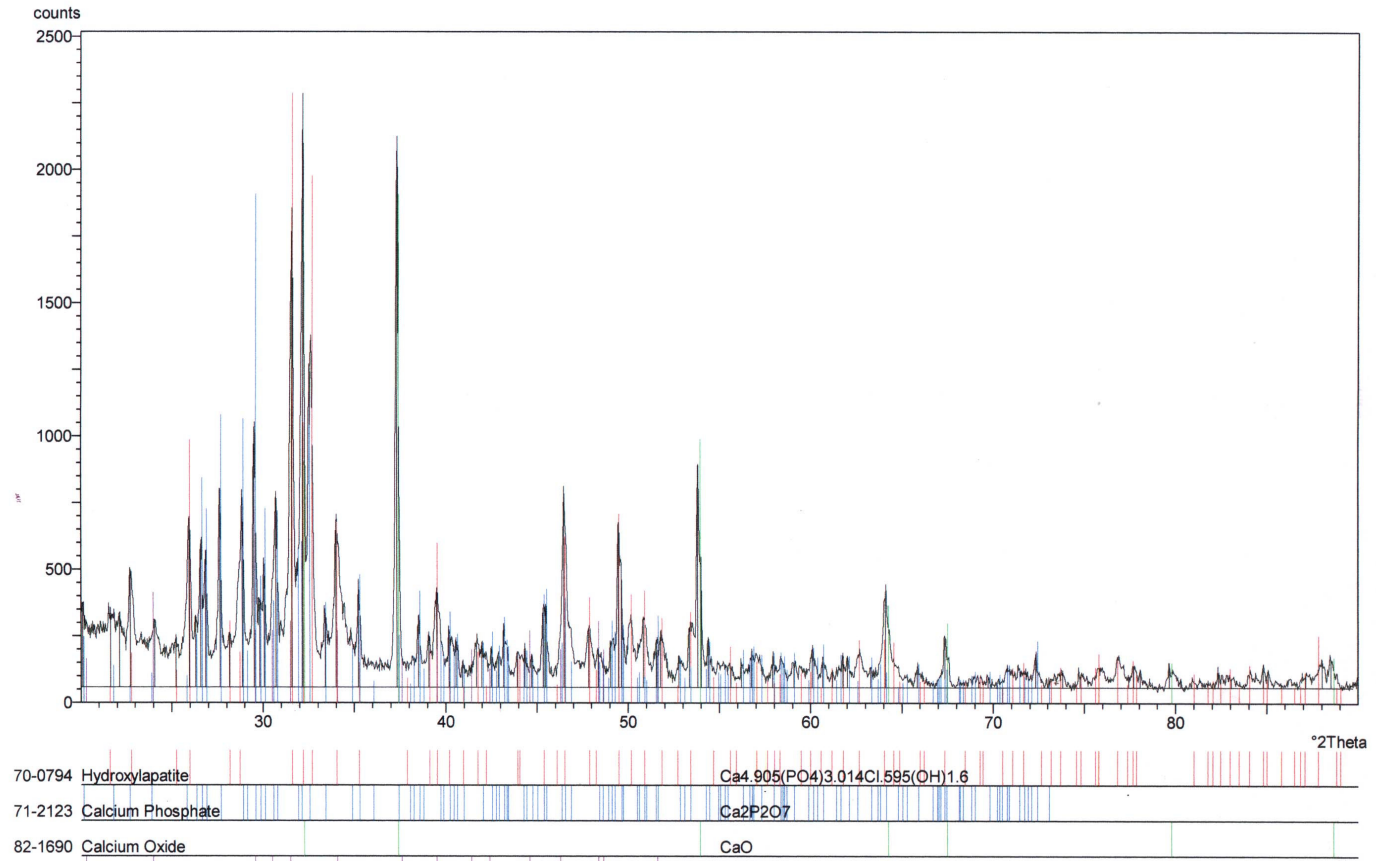
| Titreşimler | $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $\nu_{\text{gerilme}}(\text{OH})$ | 3643 |
| $\nu_3(\text{PO}_4)$ | 1026 |
| $\nu_{\text{eğilme}}(\text{OH})$ | 611 |
| $\nu_s(\text{POP})$ | 725 |
| $\nu_4(\text{PO}_4)$ | 550 |
| $\nu_4(\text{PO}_4)$ | 495 |



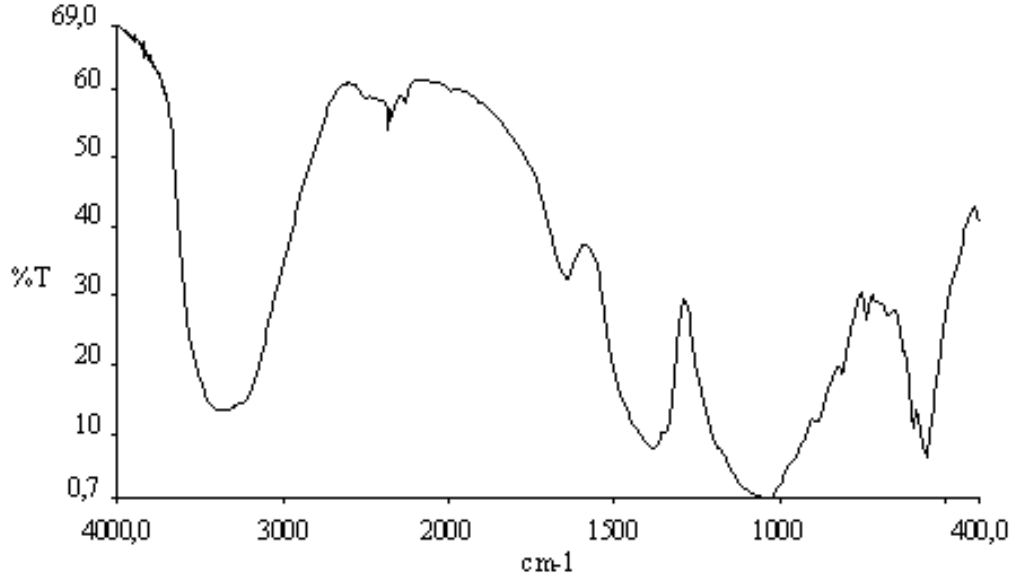
Şekil 4.28 Deney 10'un FT-IR Spektrumu

4.1.3.2 $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (Deney 11)

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve NH_4Cl (5:3:1) mol oranında uygun tartımlar alınarak havanda dövülmüş ve fırında porselen krozede 1150 °C sıcaklıkta 6 saat süre ile ısıtılmıştır. JCPDS 70-794 numaralı karta uyan hidroksilapatit yapısının, JCPDS 82-1690 numaralı karta uyan CaO ve JCPDS 71-2123 numaralı karta uyan $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bileşiklerinin üçlü faz olarak oluştuğu, elde edilen numunenin alınan XRD grafiği (Şekil 4.29) ve FT-IR spektrumu (Şekil 4.30) bakılarak anlaşılmıştır.



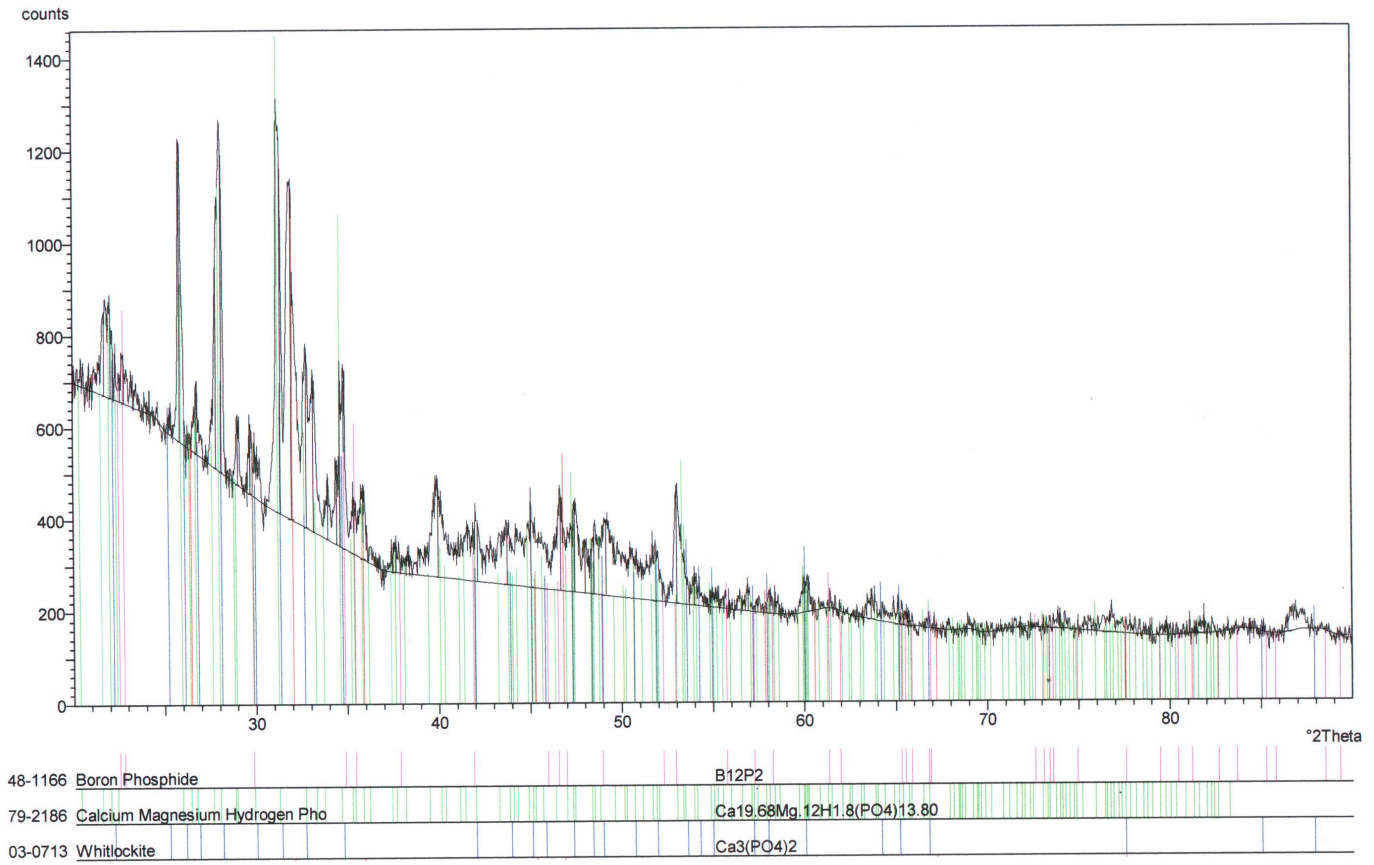
Şekil 4.29 Deney 11'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



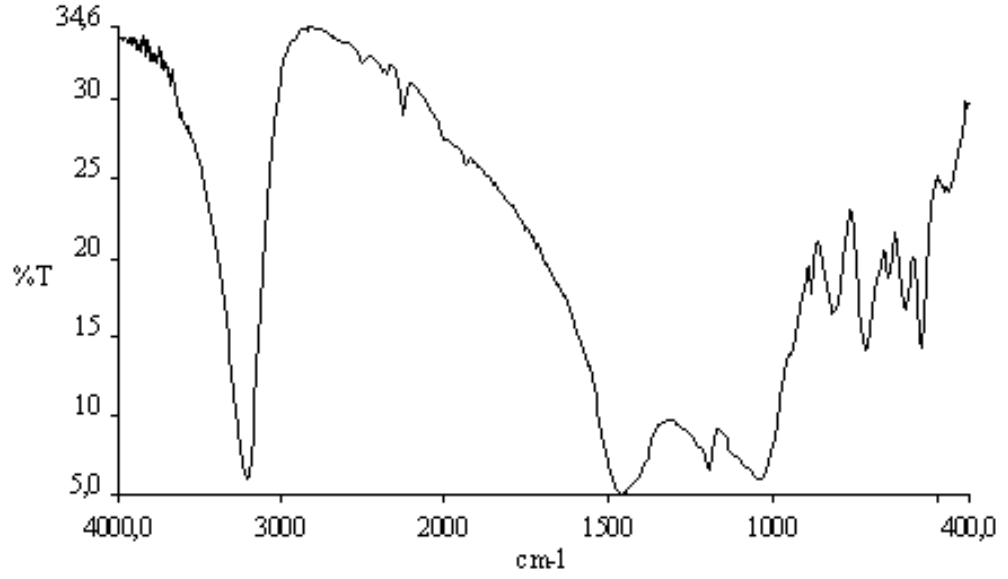
Şekil 4.30 Deney 11'in FT-IR Spektrumu

4.1.3.3 $3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{B}_2\text{O}_3$ (Deney 12)

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve B_2O_3 (3:6:1) oranında uygun tartımlar alınarak havanda dövülmüş, yüksek sıcaklıklı fırında porselen krozede $1150\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 6 saat süre ile ısıtılmıştır. JCPDS 79-2186 numaralı karta uyan kalsiyum hidrojen fosfat $\text{Ca}_{19,80}\text{H}_{1,8}(\text{PO}_4)_{13,80}$ ile JCPDS 3-713 numaralı karta uyan β -trikalsiyum fosfat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Whitlockite) yapısının oluştuğunu, elde edilen numunenin alınan XRD grafiği (Şekil 4.31) ve FT-IR spektrumu (Şekil 4.32) bakılarak anlaşılmıştır.



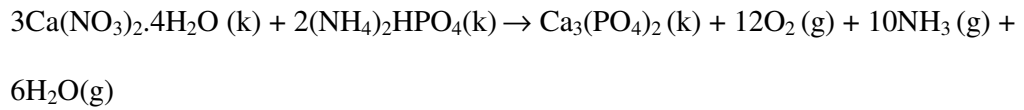
Şekil4.31 Deneý 12'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

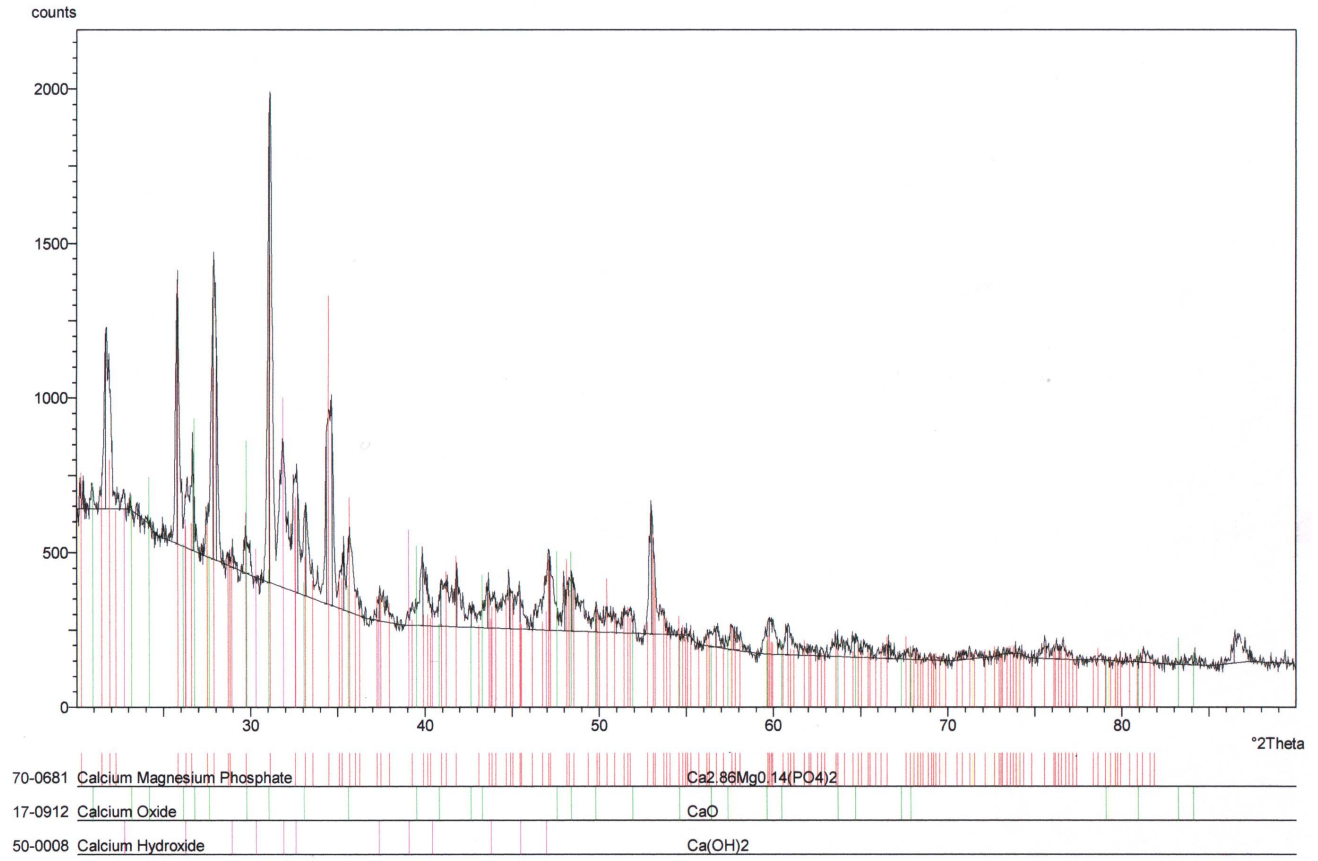


Şekil 4.32 Deney 12'nin FT-IR Spektrumu

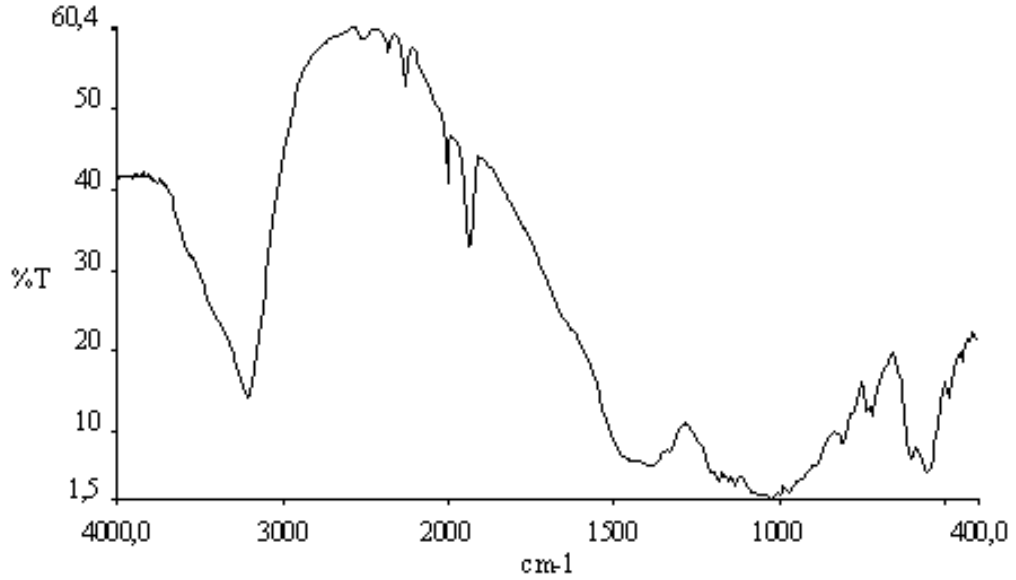
4.1.3.4 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Deney 13)

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (3:2) mol oranında uygun tartımlar alınarak havanda dövülmüş, fırında porselen krozede $1150\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 6 saat süre ile ısıtılmıştır. JCPDS 70-681 numaralı karta uyan trikalsiyum fosfat bileşiğinin oluştuğunu, elde edilen numuneden alınan XRD grafiği (Şekil 4.33) ve FT-IR spektrumu (Şekil 4.34) analiz edilerek ispatlanmıştır. Deneyin olası reaksiyon denklemi şu şekilde yazılabilir;





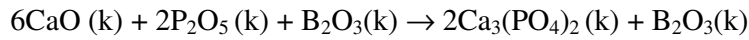
Şekil 4.33 Deneý 13'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

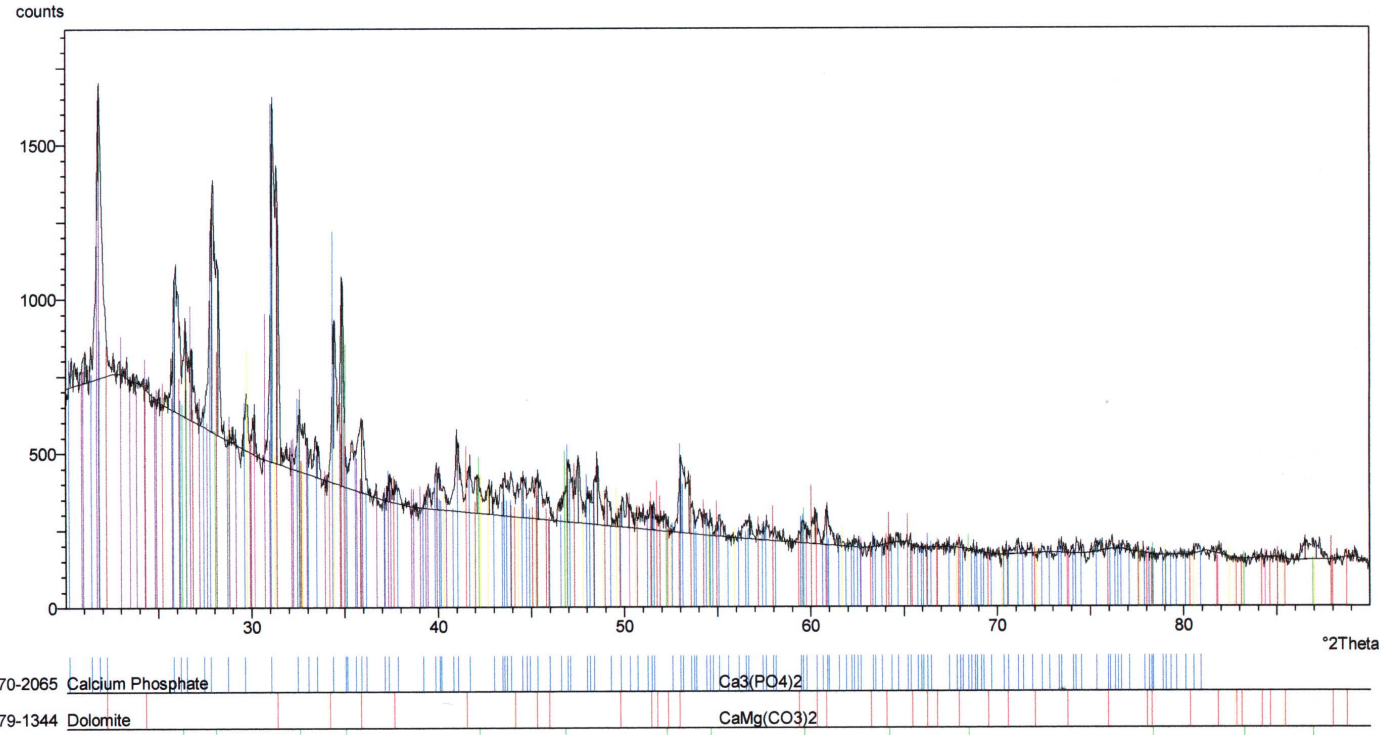


Şekil 4.34 Deney 13'ün FT-IR Spektrumu

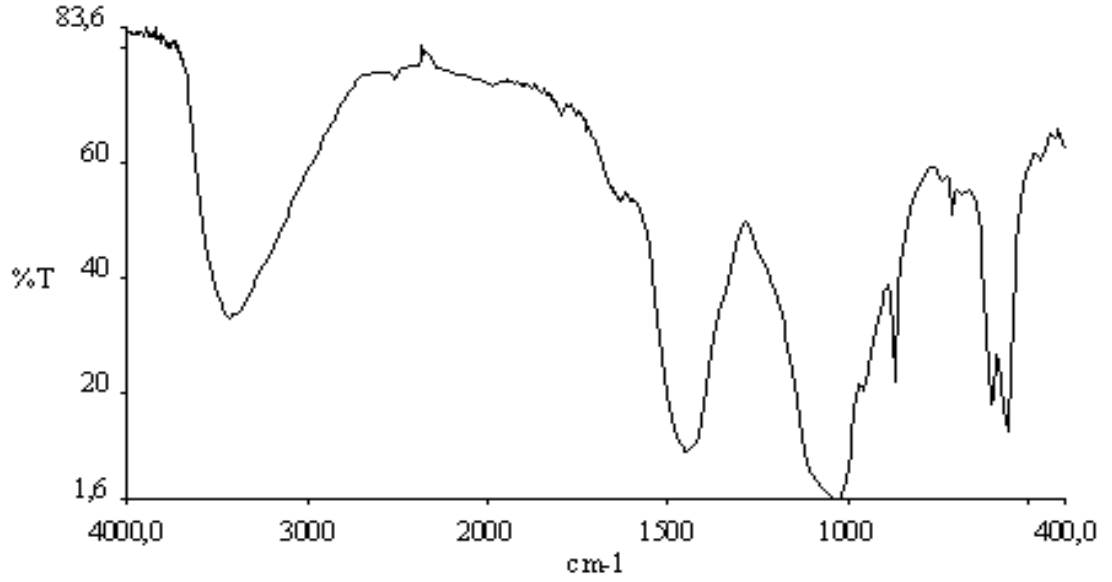
4.1.3.5 CaO, P₂O₅ + B₂O₃ (Deney 14)

CaO, P₂O₅ ve B₂O₃ (6:2:1) mol oranında Ca/P oranı trikalsiyum fosfat, Ca₃(PO₄)₂ için 1.5 olacak şekilde uygun tartımlar alınarak havanda dövülmüş, fırında porselen krozede 1150 °C sıcaklıkta 6 saat süre ile ısıtılmıştır. Elde edilen üründe, JCPDS 70-2065 numaralı karta uyan trikalsiyum fosfat Ca₃(PO₄)₂ bileşiğinin oluştuğu ve B₂O₃'ün reaksiyona girmeden kaldığını XRD grafiği (Şekil 4.35) ve FT-IR spektrumu (Şekil 4.36) göstermektedir. Deneyin olası reaksiyonunu ise şu şekilde yazılabiliriz;





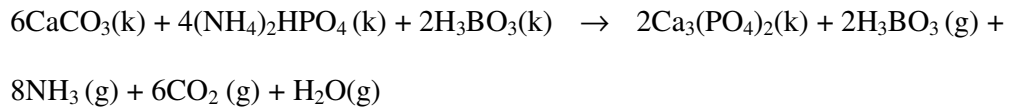
Şekil 4.35 Deney 14'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.36 Deney 14'ün FT-IR Spektrumu

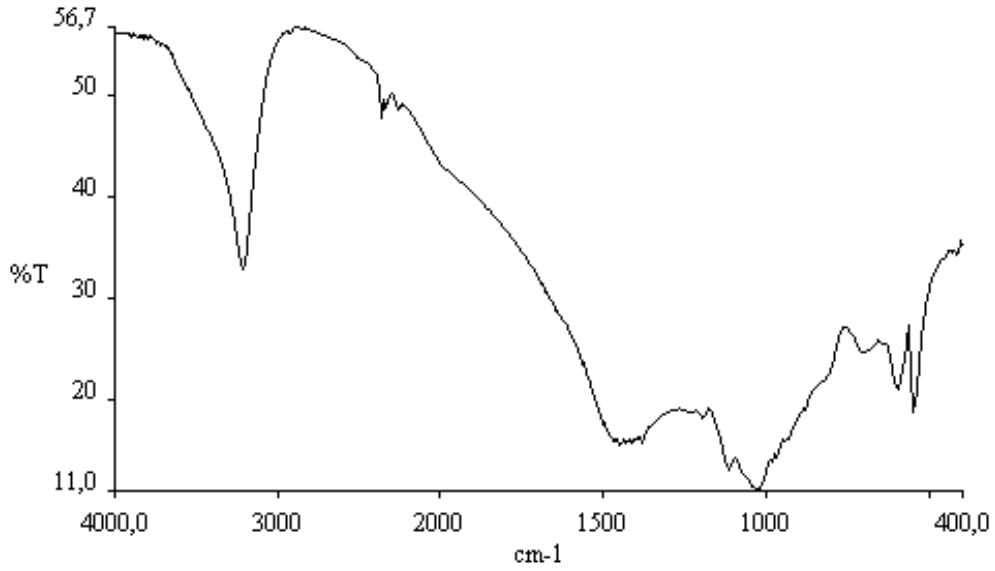
4.1.3.6 $3\text{CaCO}_3 + 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ (Deney 15)

CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve H_3BO_3 (3:2:1) mol oranında Ca/P oranı 1.5 olacak şekilde uygun tartımlar alınarak havanda ezilmiş, porselen krozede $1150\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 6 saat süre ile ısıtılmıştır. JCPDS 86-1585 numaralı karta uyan trikalsiyum fosfat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ bileşiğinin oluştuğu elde edilen numuneden alınan XRD grafiği (Şekil 4.37) ve FT-IR spektrumu (Şekil 4.38) verileri ispatlamaktadır. Tablo 4.23'de deney 15'in X-ışınları toz difraksiyon verileri, Tablo 4.24'de ise deney 15'in FT-IR spektrum verileri gösterilmiştir. Deneyin olası reaksiyon denklemini şu şekilde önerebiliriz;



Tablo 4.23 Deney 15'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

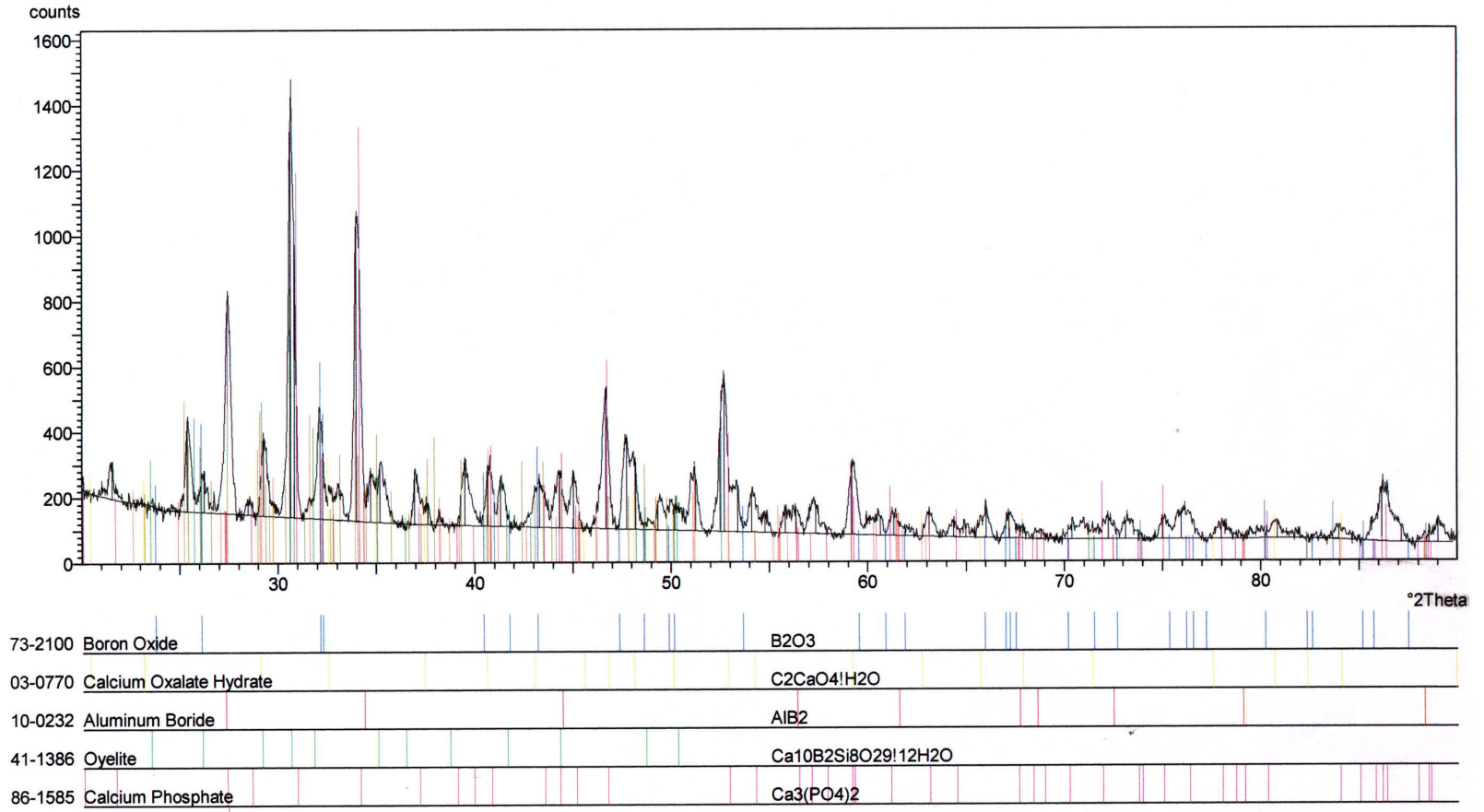
| d(Å) JCPDS Kart No:86-1585 Ca ₃ (PO ₄) ₂ | d(Å) deneysel |
|--|------------------|
| 2.62 | 2.62 |
| 2.88 | 2.88 |
| 1.94 | 1.94 |
| 1.72 | 1.72 |
| 2.20 | 2.20 |
| 1.56 | 1.56 |
| 1.31 | 1.31 |
| 1.26 | 1.26 |
| 1.51 | 1.51 |



Şekil 4.38 Deney 15'in FT-IR Spektrumu

Tablo 4.24 Deney 15'in FT-IR Spektrum Verileri

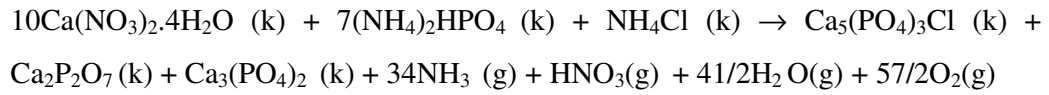
| Titreşimler | $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $\nu_{\text{gerilme}}(\text{OH})$ | 3434 |
| $\nu_3(\text{PO}_4)$ | 1064 |
| $\nu_4(\text{PO}_4)$ | 505 |
| $\nu_1(\text{PO}_4)$ | 901 |
| $\nu_4(\text{PO}_4)$ | 565 |



Şekil 4.37 Deneş 15'in X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri

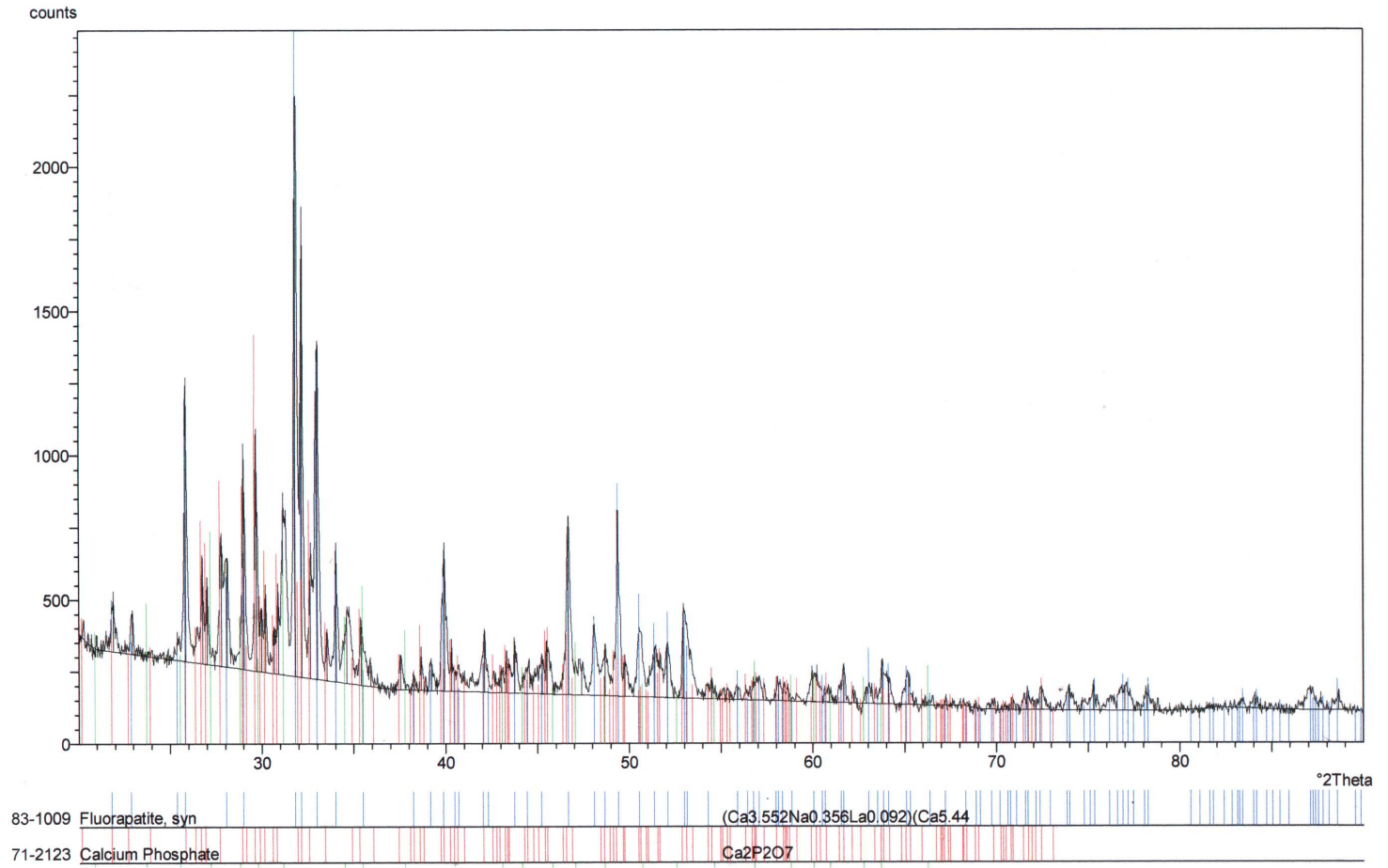
4.1.3.7 $10\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 7(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (Deney 16)

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve NH_4Cl (10:7:1) mol oranındaki karışım Ca/P oranı 1.67 olacak şekilde uygun tartımlar alınarak havanda dövülmüş ve başlangıç karışımı fırında porselen krozede $1150\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 6 saat süre ile ısıtılmıştır. JCPDS 83-1009 numaralı karta uyan florapatit ile JCPDS 71-2123 numaralı karta uyan $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bileşiğinin olduğu elde edilen numunenin alınan XRD grafiği (Şekil 4.39) ve FT-IR spektrumu (Şekil 4.40) verilerine bakılarak anlaşılmıştır. Tablo 4.25’de deney 16’nın X-ışınları toz difraksiyon verileri ve Tablo 4.26’da ise deney 16’nın FT-IR spektrum verileri gösterilmiştir. Deneyin olası reaksiyon denklemi şu şekilde yazılabilir;

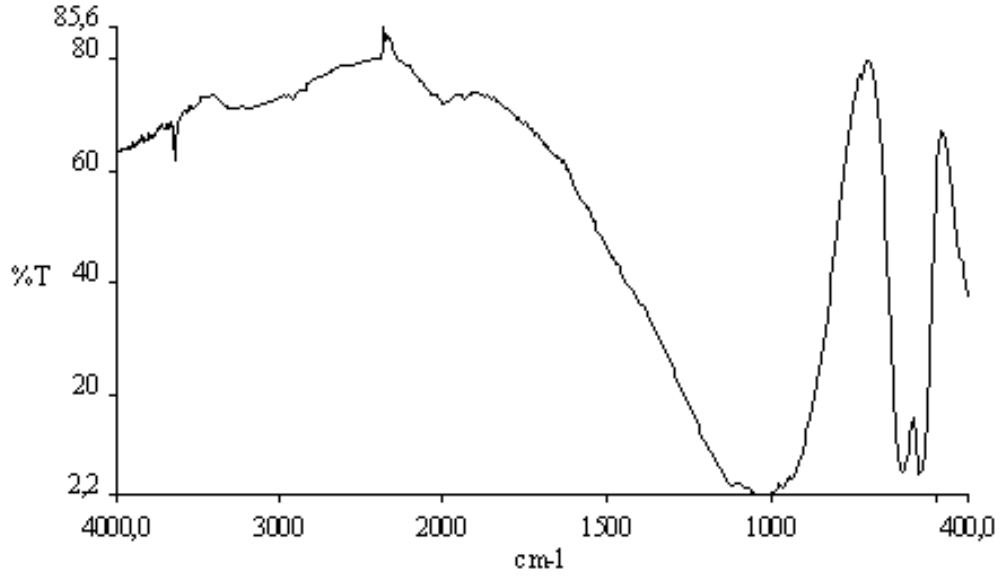


Tablo 4.25 Deney 16’nın X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

| JCPDS Kart No:71-2123 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | JCPDS Kart No:83-1009 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ | deneysel |
|---|--|----------|
| d(Å) | d(Å) | d(Å) |
| 3.0183 | 2.8138 | 2.8097 |
| 3.2209 | 2.7170 | 2.7127 |
| 3.0866 | 2.7848 | 2.7812 |
| 2.7480 | 3.4541 | 3.4449 |
| 3.3425 | 1.8445 | 3.0071 |
| 2.9666 | 1.9446 | 3.0780 |
| 3.3108 | 2.2608 | 3.2088 |
| 2.9017 | 3.0811 | 3.7397 |
| 2.7863 | 2.6352 | 3.3302 |
| 2.8025 | 1.8052 | 1.8443 |
| 2.5417 | 3.1803 | 1.9434 |
| 2.9896 | | 2.2569 |
| 1.9909 | | 3.0780 |



Şekil 4.39 Deney 16'ın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



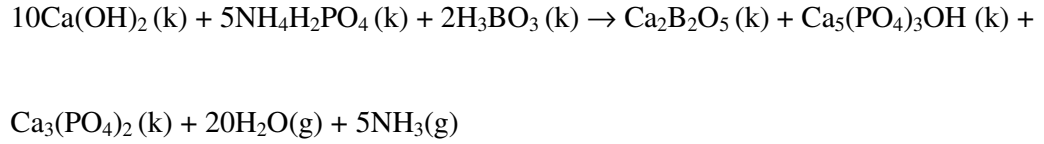
Şekil 4.40 Deneş 16'nın FT-IR Spektrumu

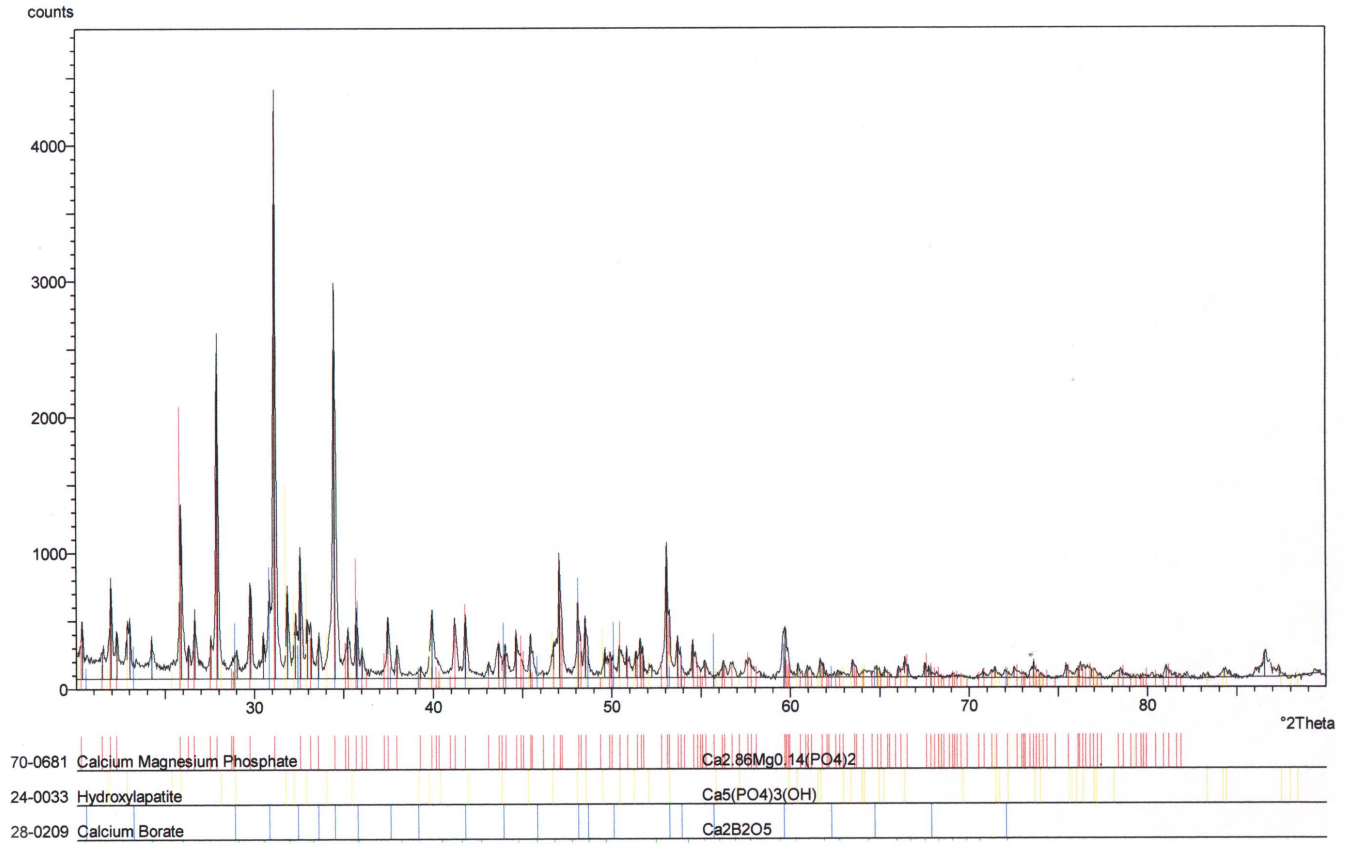
Tablo 4.26 Deneş 16'nın FT-IR Spektrum Verileri

| Titreşimler | $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $\nu_{\text{gerilme}}(\text{OH})$ | 3642 |
| $\nu_3(\text{PO}_4)$ | 1043 |
| $\nu_1(\text{PO}_4)$ | 978 |
| $\nu_4(\text{PO}_4)$ | 605, 551 |

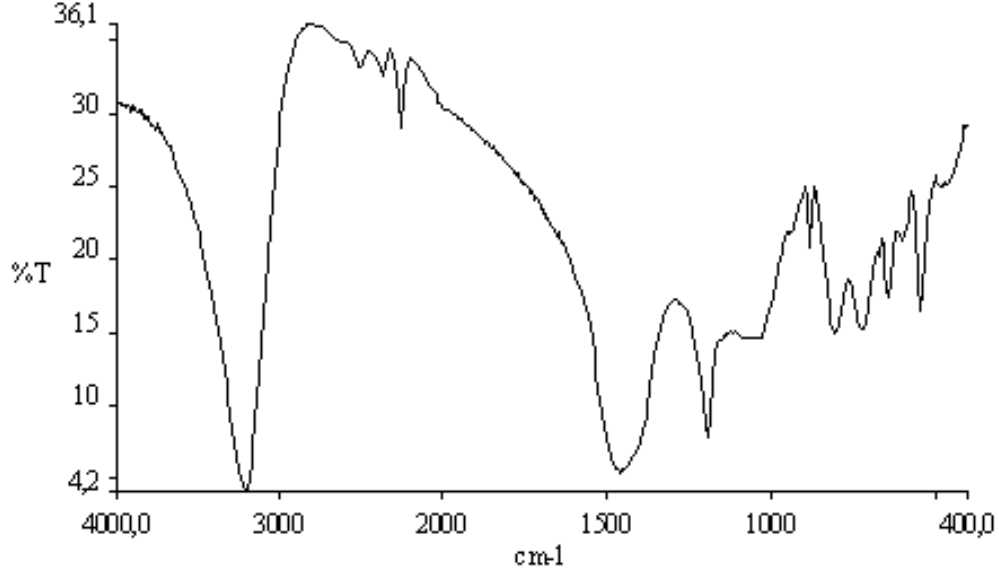
4.1.3.8 $10\text{Ca}(\text{OH})_2 + 5\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ (Deney 17)

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ve H_3BO_3 (10:5:1) mol oranında uygun tartımlar alınarak başlangıç kimyasalları havanda dövülmüş ve karışım fırında porselen krozede $1150\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 6 saat süre ile ısıtılmıştır. JCPDS 70-681 numaralı karta uyan trikalsiyum fosfat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ JCPDS 28-209 numaralı karta uyan $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ve JCPDS 24-33 numaralı karta uyan $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ bileşiklerinin oluştuğunu, elde edilen numuneden alınan XRD grafiği (Şekil 4.41) ve FT-IR spektrumu (Şekil 4.42) analizleri ispatlamaktadır. Deneyin olası reaksiyon denklemi şu şekilde yazılabilir;





Şekil 4.41 Deneý 17'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

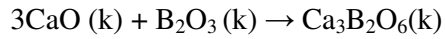


Şekil 4.42 Deney 17'nin FT-IR Spektrumu

4.1.4. 700 °C'de Yapılan Deneyler

4.1.4.1 3CaO + B₂O₃ (Deney 18)

CaO ve B₂O₃ bileşikleri (3:1) mol oranında uygun tartımlar alınarak havanda dövüldü ve porselen krozede fırında 700 °C'de 4 saat süre ile ısıtıldı. Alınan XRD (Şekil 4.43) ve FT-IR (Şekil 4.44) sonuçlarına göre JCPDS 26-3047 kart numarasına sahip Ca₃B₂O₆ bileşiğinin XRD değerlerine benzeyen bir desen elde edilmiştir. Ancak bir miktar CaO'nun ortamda kaldığı d=2.41 pikinin varlığından anlamaktayız. Tablo 4.27'de deney 18'in X-ışınları toz difraksiyon verileri, Tablo 4.28'te ise FT-IR spektrum verileri verilmiştir. Deneyin olası reaksiyon denklemi şu şekilde ifade edebiliriz;

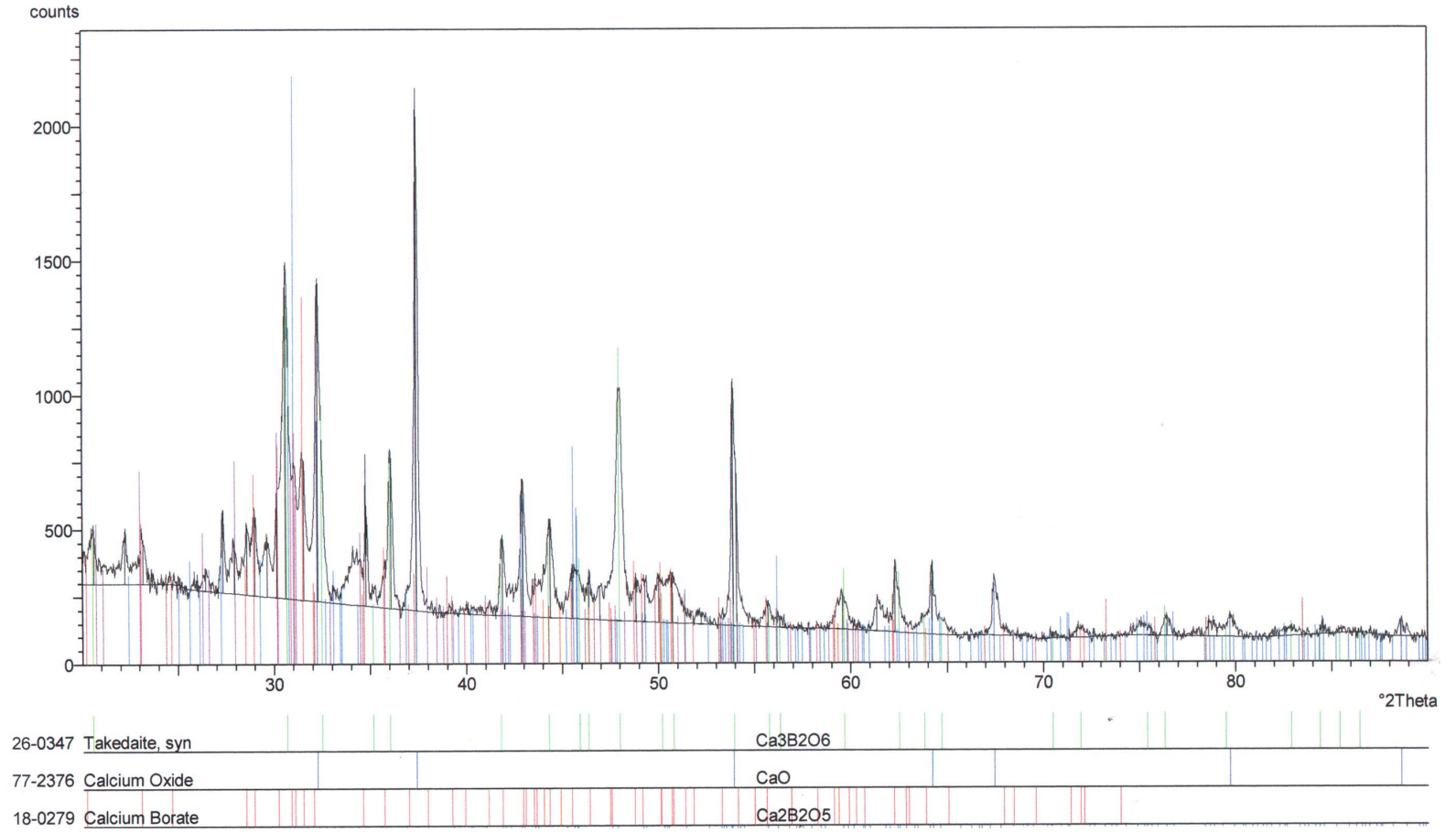


Tablo 4.27 Deney 18'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

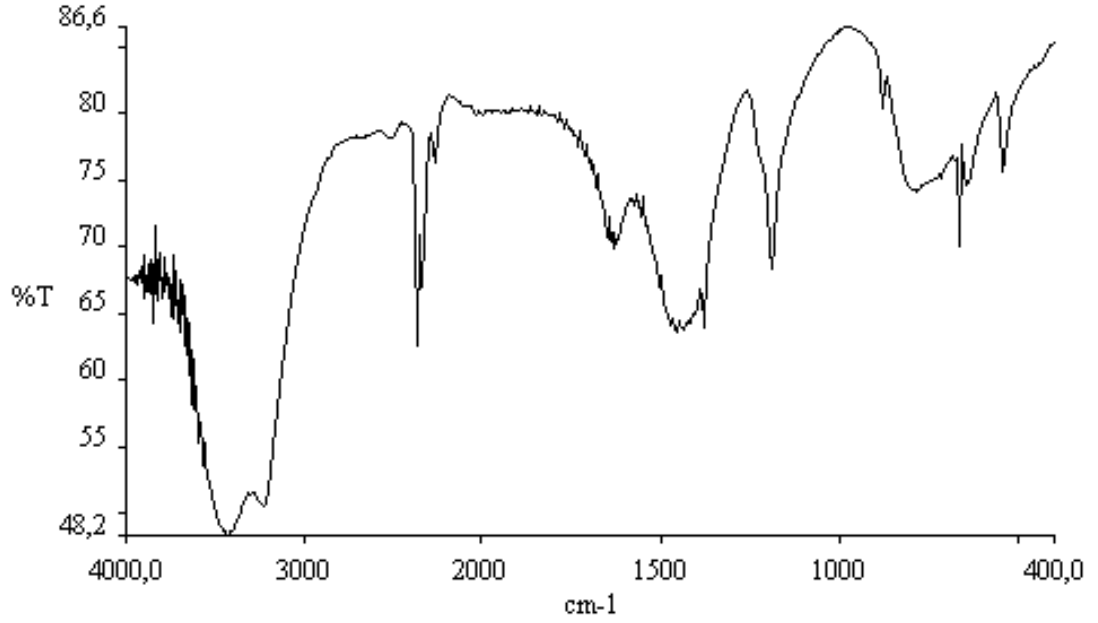
| JCPDS Kart No:26-0347 Ca ₃ B ₂ O ₆ | JCPDS Kart No:77-2376 CaO | deneysel |
|---|---------------------------------|----------|
| d(Å) | d(Å) | d(Å) |
| 2.91 | 2.41 | 2.41 |
| 1.89 | 1.70 | 2.91 |
| 2.75 | 2.77 | 2.75 |
| 2.49 | 1.45 | 1.70 |
| 2.16 | 1.38 | 1.89 |
| 2.04 | 1.07 | 2.49 |
| 1.97 | 0.80 | 2.04 |
| 1.54 | 0.98 | 2.16 |
| 1.48 | | 1.48 |

Tablo 4.28 Deney 18'in FT-IR Spektrum Verileri

| Titreşimler | $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) |
|----------------------------|-----------------------------------|
| ν_3 (BO ₄) | 1183 |
| ν_1 (BO ₄) | 895 |
| ν_4 (BO ₄) | 524 |
| ν_3 (BO ₂) | 2307 |
| ν_4 (BO ₄) | 546 |
| ν_3 (BO ₂) | 1395 |
| ν_4 (BO ₄) | 444 |



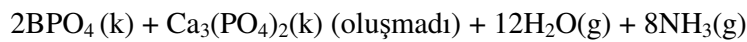
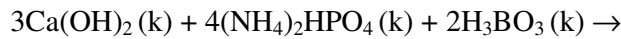
Şekil 4. 43 Deneş 18'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

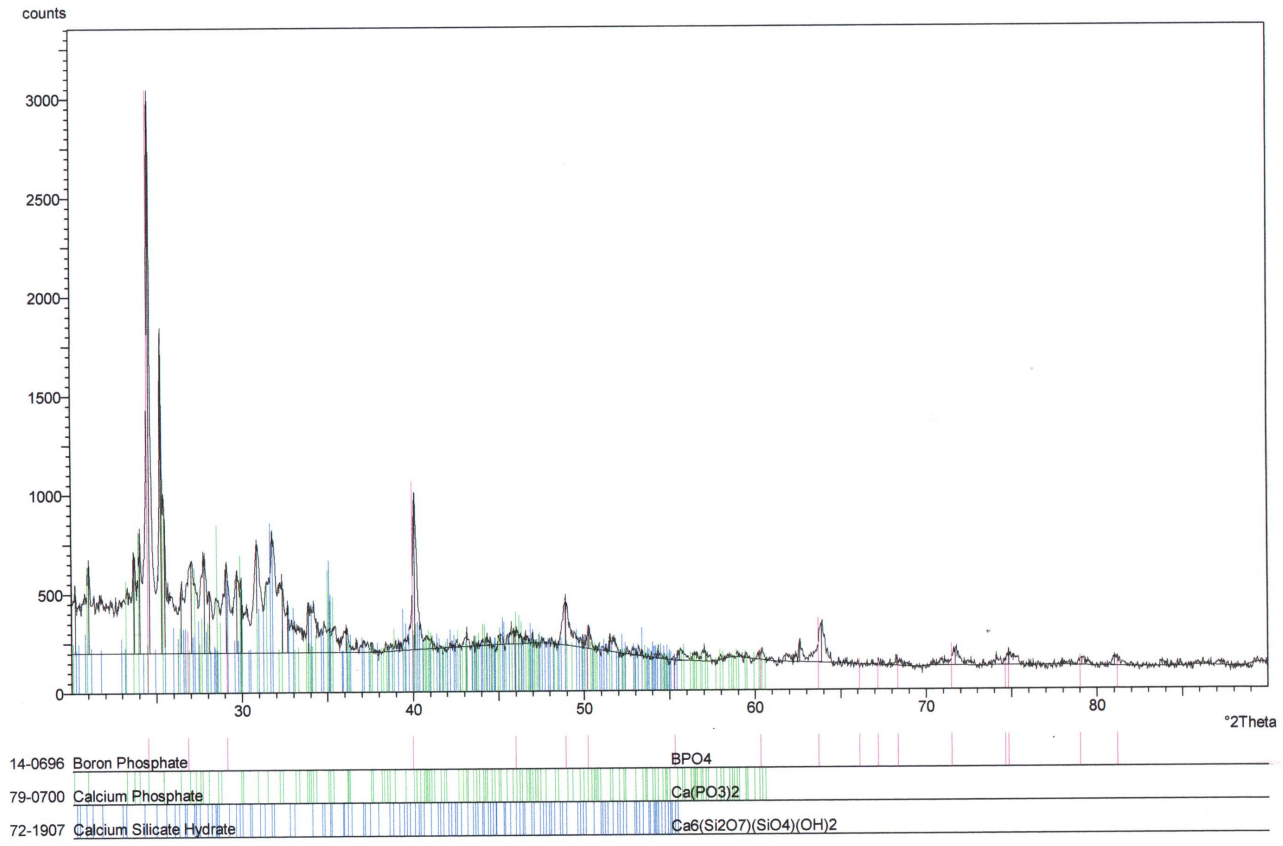


Şekil 4.44 Deney 18'in FT-IR Spektrumu

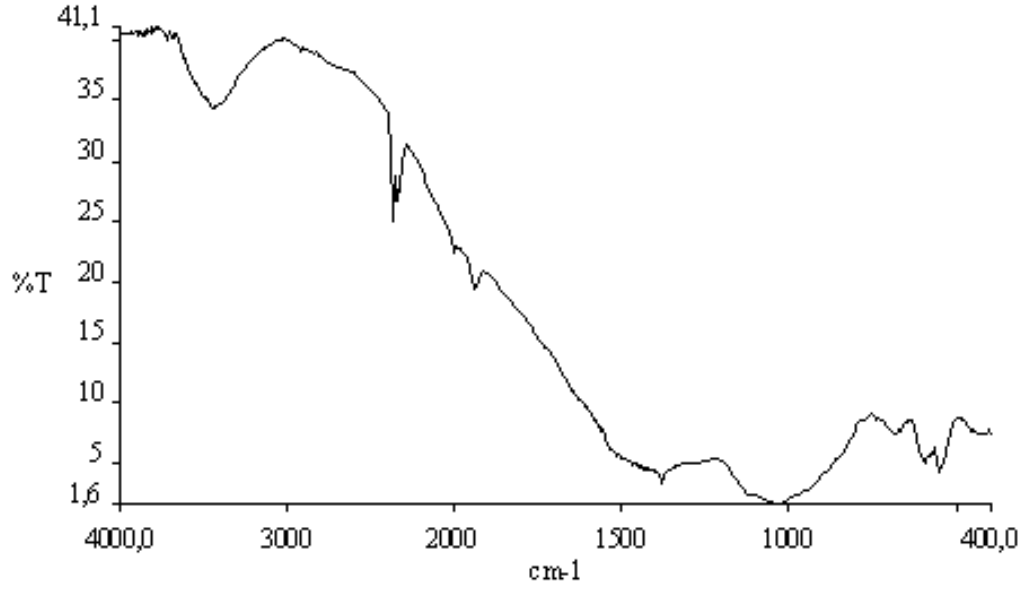
4.1.4.2 $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 4(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_3\text{BO}_3$ (Deney 19)

Başlangıç kimyasalları olan $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve H_3BO_3 bileşikleri (3:4:2) mol oranlarında uygun tartımlar yapılarak karışım havanda dövüldü ve porselen krozede yüksek sıcaklıklı fırında $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat süre ile ısıtıldı. Alınan XRD (Şekil 4.45) ve FT-IR (Şekil 4.46) sonuçlarına göre JCPDS 14-696 kart numarasına sahip BPO_4 yapısına benzeyen "d" değerleri bu deneysel çalışmada net bir şekilde elde edilmiştir. Deneyin olası reaksiyon denklemi şu şekilde gösterebiliriz;





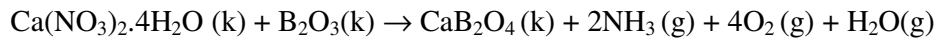
Şekil 4. 45 Deney 19'un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.46 Deney 19'un FT-IR Spektrumu

4.1.4.3 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ (Deney 20)

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve B_2O_3 (1:1) mol oranlarında uygun tartımlar alınarak havanda dövüldü ve elde edilen karışım porselen krozede yüksek sıcaklıklı fırında $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat süre ile ısıtıldı. Alınan XRD (Şekil 4.47) ve FT-IR (Şekil 4.48) sonuçlarına göre JCPDS 18-281 kart numarasına sahip CaB_2O_4 bileşiğine ait XRD "d" değerleri gözlenmiştir. Tablo 4.29'da deney 20'nin XRD desenlerini, Tablo 4.30 ise deney 20'nin FT-IR spektrum verilerini göstermektedir. Deneyin olası reaksiyon denklemi şu şekilde önerebiliriz;

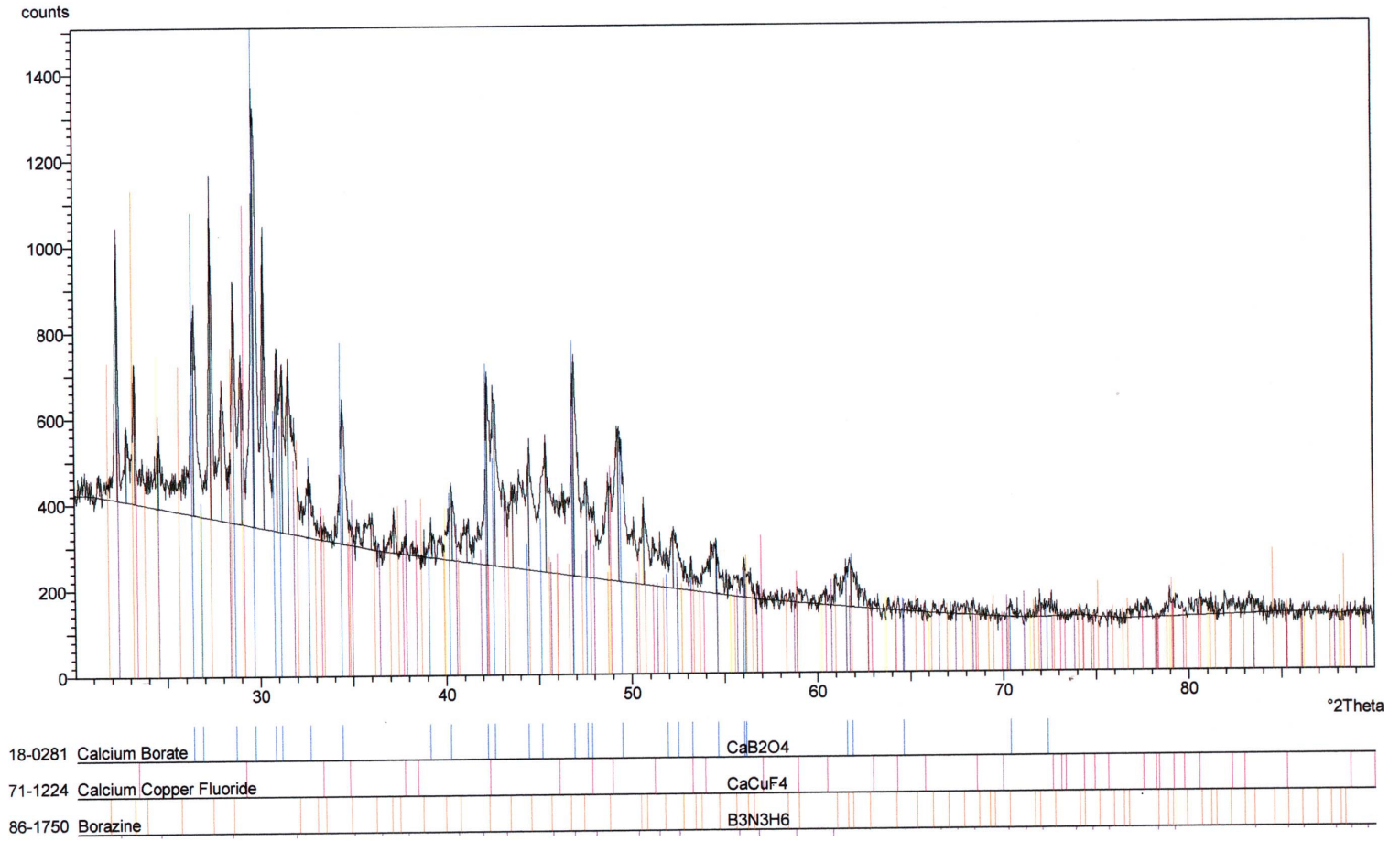


Tablo 4.29 Deney 20'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

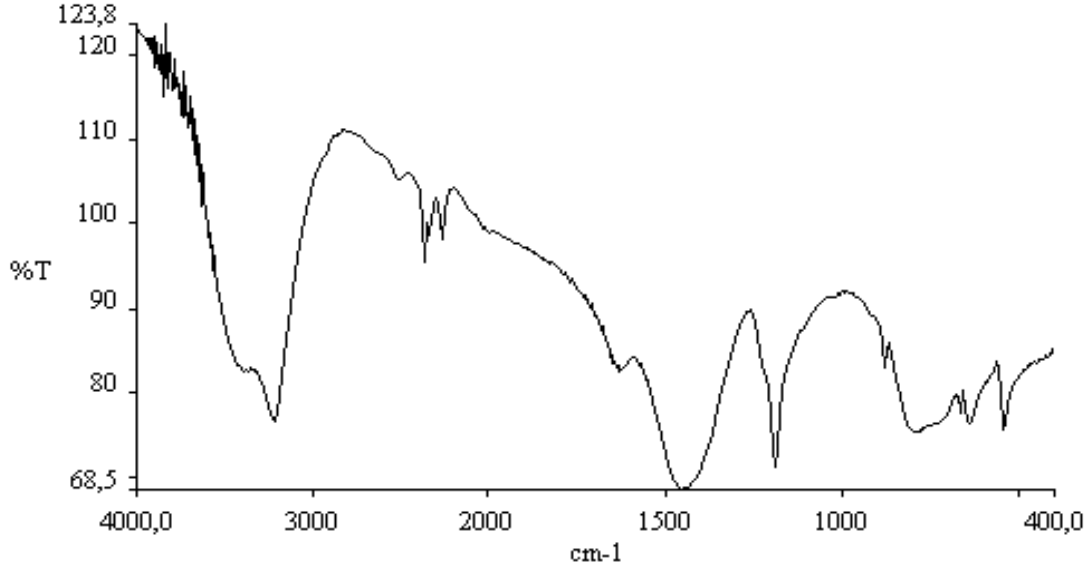
| JCPDS Kart No:18-0281 CaB ₂ O ₄ | deneysel |
|---|----------|
| d(Å) | d(Å) |
| 3.01 | 3.01 |
| 3.38 | 3.38 |
| 1.93 | 1.93 |
| 2.60 | 2.60 |
| 2.14 | 2.14 |
| 1.84 | 1.84 |
| 2.90 | 2.90 |

Tablo 4.30 Deney 20'in FT-IR Spektrum Verileri

| Titreşimler | $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) |
|----------------------------|-----------------------------------|
| ν_3 (BO ₄) | 1183 |
| ν_1 (BO ₄) | 895 |
| ν_4 (BO ₄) | 624 |
| ν_2 (BO ₂) | 502 |
| ν_3 (BO ₂) | 2307 |



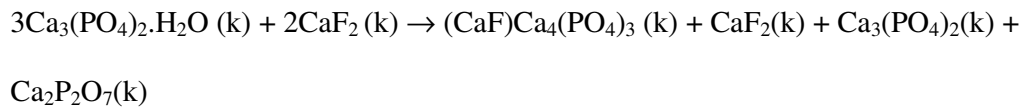
Şekil 4.47 Deney 20'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.48 Deney 20'nin FT-IR Spektrumu

4.1.4.4 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{CaF}_2$ (Deney 21)

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve CaF_2 (3:2) mol oranlarında uygun tartımlar alınarak havanda dövüldü ve kimyasal karışım porselen krozede fırında $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat süre ile ısıtıldı. Alınan XRD (Şekil 4.49) ve FT-IR (Şekil 4.50) sonuçlarına göre JCPDS 2-845 kart numarasına sahip $(\text{CaF})\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$ (floratit) ile JCPDS 3-691 kart numarasına sahip $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 'nin ortamda olduğuna, ayrıca JCPDS 77-2096 kart numarasına sahip bir miktar CaF_2 'nin reaksiyona girmeden ortamda kaldığını ve JCPDS 1-667 kart numarasına sahip $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bileşiğinin ortamda oluşmadığını, XRD deseninden elde edilen "d" değerleri incelenerek karar verilmiştir. Tablo 4.31 deney 21'in XRD desenlerini, Tablo 4.32 ise deney 21'in FT-IR spektrum verilerini göstermektedir. Deneyin olası reaksiyon denklemi şu şekilde yazılabilir;

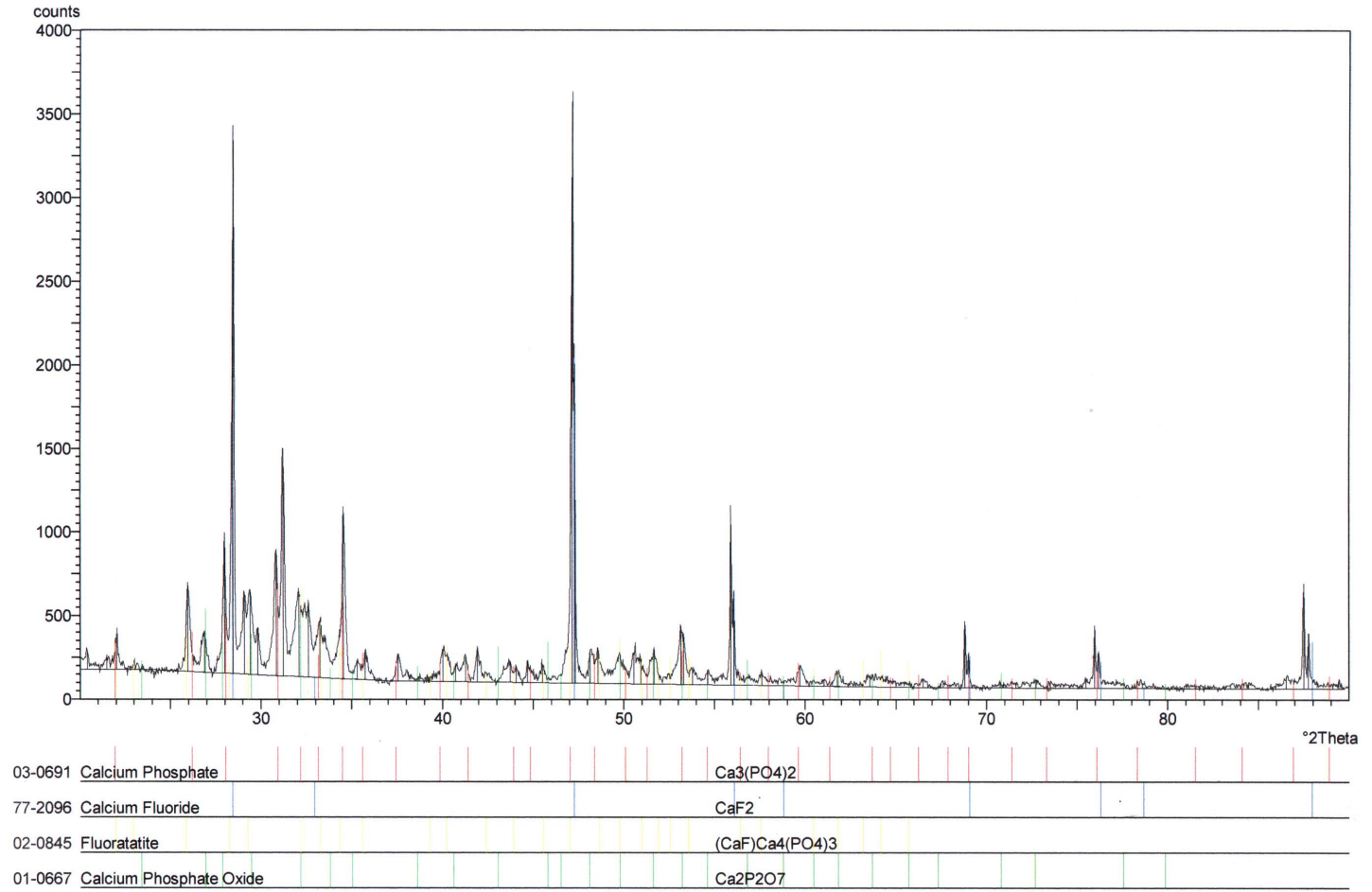


Tablo 4.31 Deney 21'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

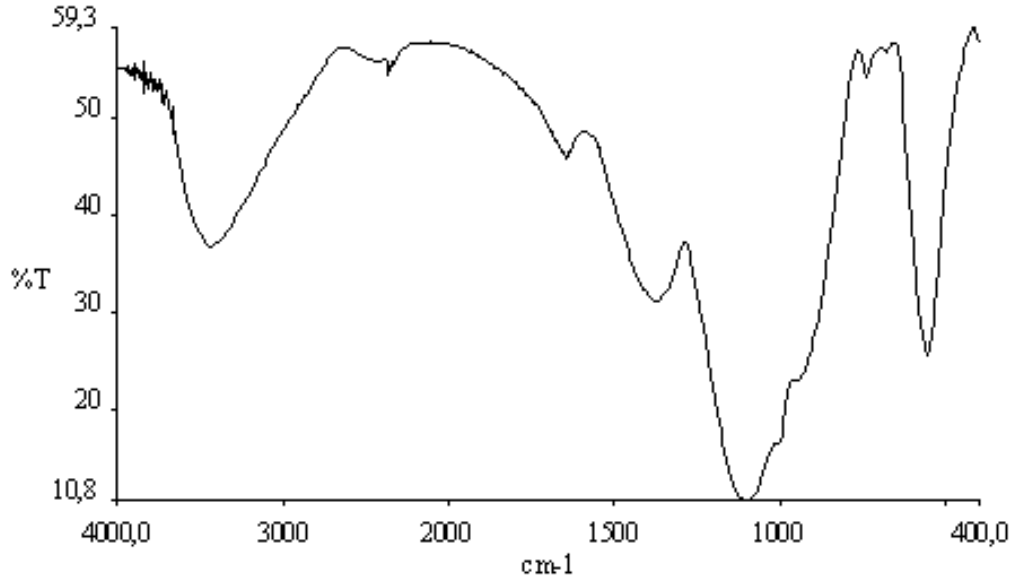
| JCPDS Kart No:2-845 (CaF)Ca ₄ (PO ₄) ₃ | JCPDS Kart No:77-2096 CaF ₂ | JCPDS Kart No:3-691 Ca ₃ (PO ₄) ₂ | JCPDS Kart No:1-667 Ca ₂ P ₂ O ₇ | deneysel |
|--|--|---|---|----------|
| d(Å) | d(Å) | d(Å) | d(Å) | d(Å) |
| 2.78 | 1.93 | 2.88 | 3.30 | 1.93 |
| 2.69 | 3.15 | 2.60 | 3.21 | 3.14 |
| 1.83 | 1.64 | 3.21 | 1.99 | 2.88 |
| 3.44 | 1.11 | 3.45 | 3.08 | 1.64 |
| 2.61 | 1.36 | 5.21 | 3.32 | 2.60 |
| 1.45 | | 2.75 | 2.65 | 2.80 |
| 1.93 | | 1.93 | 2.50 | 3.15 |

Tablo 4.32 Deney 21'in FT-IR Spektrum Verileri

| Titreşimler | $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) |
|----------------------------|-----------------------------------|
| ν_1 (H ₂ O) | 3444 |
| ν_3 (PO ₄) | 1101 |
| ν_4 (PO ₄) | 510 |
| ν_s (POP) | 744 |



Şekil 4.49 Deney 21'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

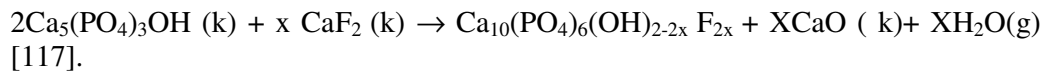
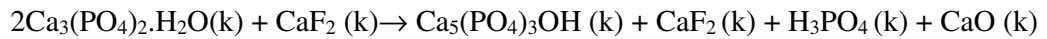


Şekil 4.50 Deney 21'in FT-IR Spektrumu

4.1.5 1100 °C'de Yapılan Deneyler

4.1.5.1 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{CaF}_2$ (Deney 22)

Laboratuarda deneysel olarak elde edilen $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiği ve CaF_2 (1:2) mol oranında olacak şekilde uygun tartımlar alınarak elde edilen karışım porselen krozede fırında 1100 °C'de 4 saat süre ile ısıtılmıştır. Verilen XRD grafiği (Şekil 4.51) ve FT-IR spektrumundan (Şekil 4.52) JCPDS 15-876 numaralı kartın “d” değerlerine uyan florapatit bileşiğinin elde edildiği görülmüştür. Tablo 4.33 elde edilen numunenin XRD desenlerini, Tablo 4.34 ise deney 22'nin FT-IR spektrum verilerini göstermektedir. Deneyin olası reaksiyon denklemi şu şekilde yazılabiliriz;

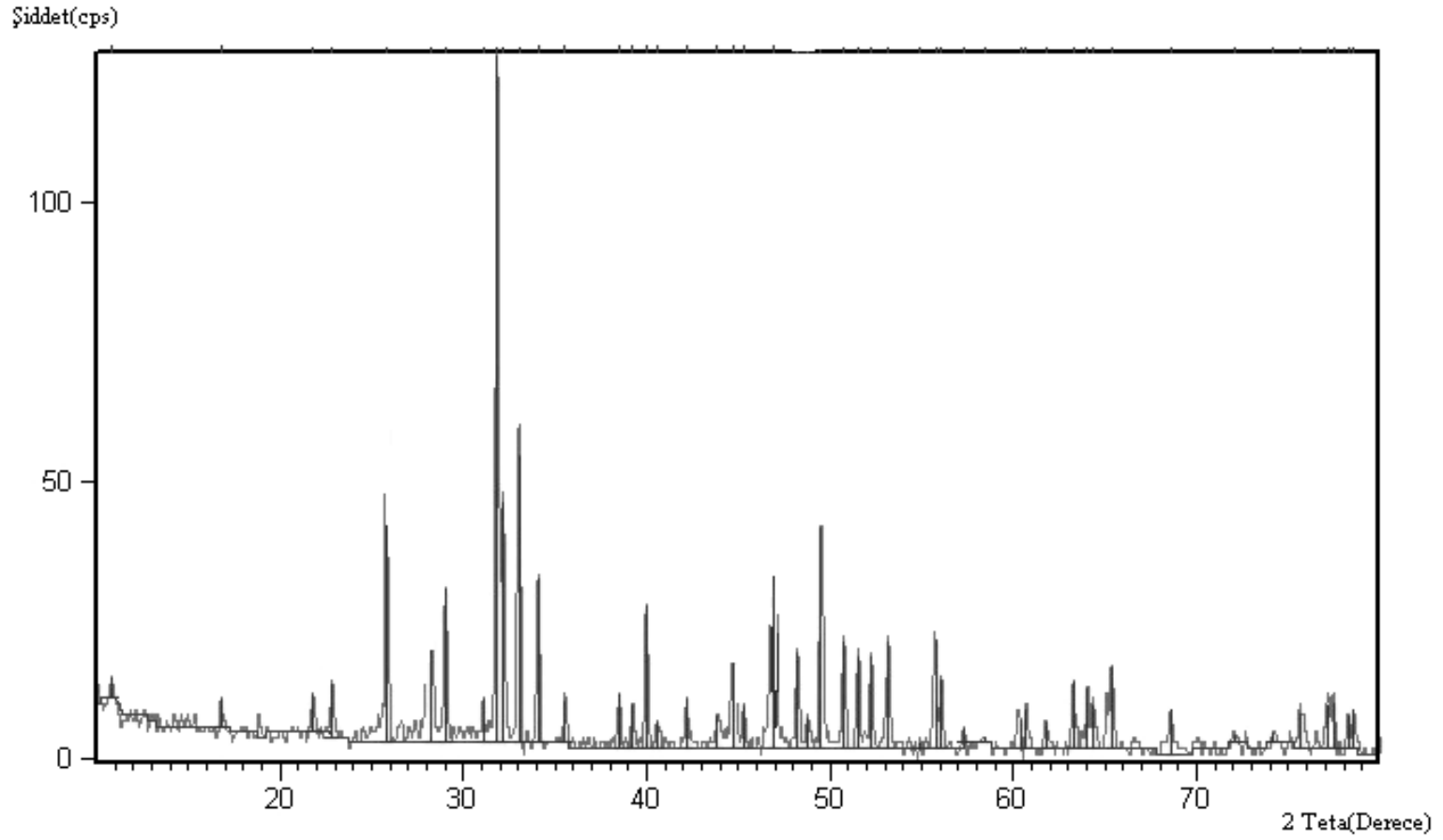


Tablo 4.33 Deney 22'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

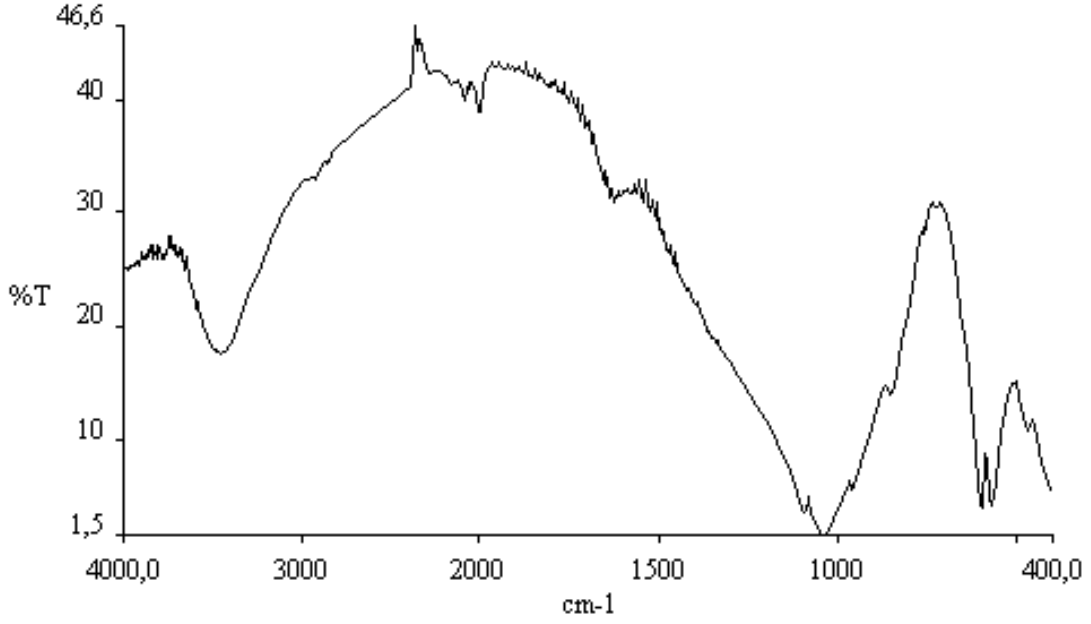
| deneyssel | JCPDS Kart No:15-876 Ca ₅ (PO ₄) ₃ F | JCPDS Kart No:28-775 CaO |
|-----------|---|-----------------------------|
| d(Å) | d(Å) | d(Å) |
| 2.79 | 2.80 | 3.33 |
| 2.69 | 2.70 | 3.00 |
| 2.77 | 2.77 | 2.28 |
| 3.42 | 3.44 | 1.91 |
| 1.83 | 1.83 | 1.88 |
| 2.61 | 2.62 | 3.68 |
| 1.93 | 1.93 | 2.09 |
| 2.24 | 2.25 | 2.52 |

Tablo 4.34 Deney 22'nin FT-IR Spektrum Verileri

| Titreşimler | $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $\nu_{\text{gerilme}}(\text{OH})$ | 3468 |
| $\nu_3(\text{PO}_4)$ | 1043 |
| $\nu_4(\text{PO}_4)$ | 577 |
| $\nu_{\text{eğilme}}(\text{OH})$ | 602 |



Şekil 4.51 Deney 22'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



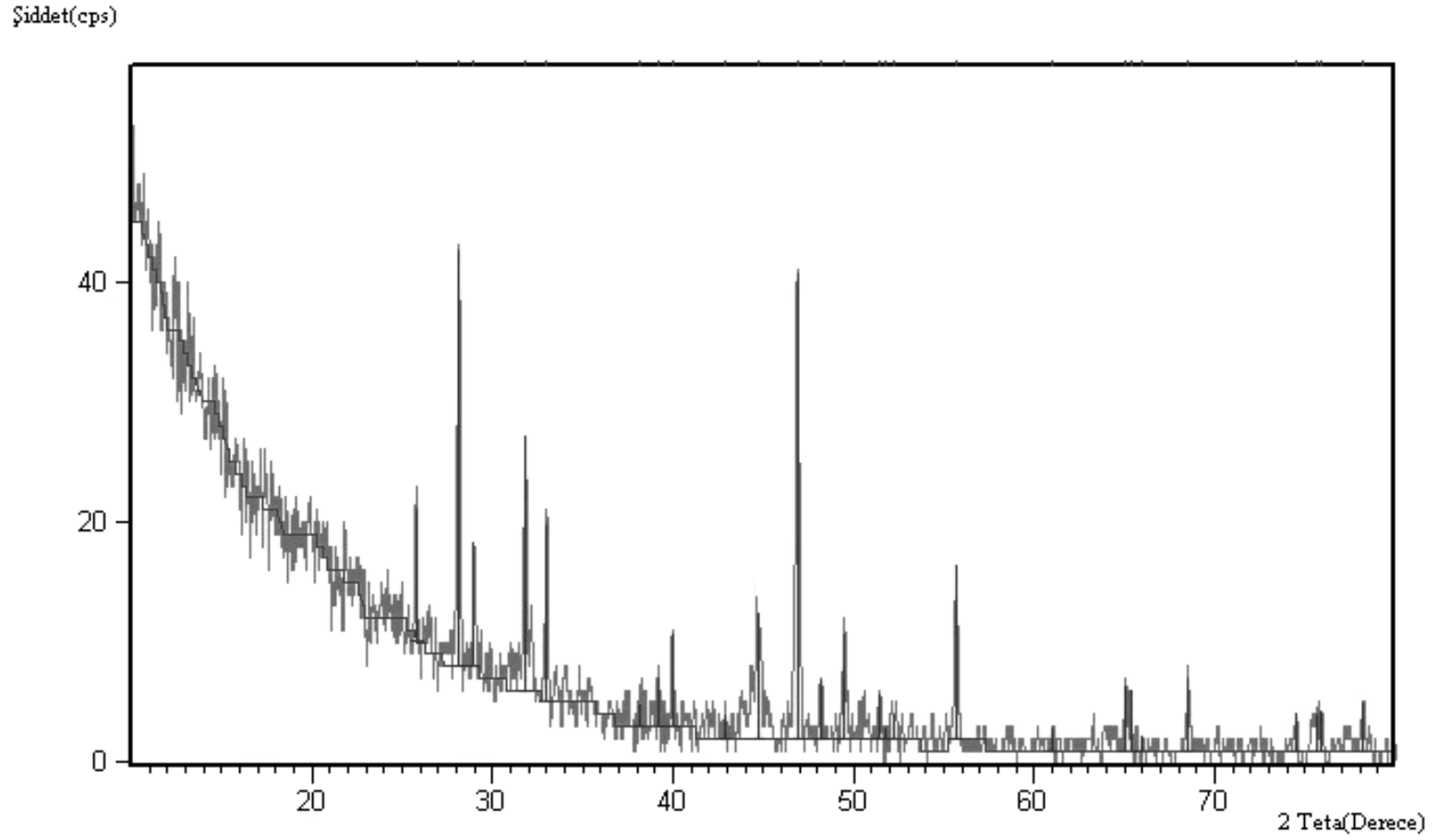
Şekil 4.52 Deney 22'nin FT-IR Spektrumu

4.1.5.2 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{CaF}_2 + 7.5\text{B}_2\text{O}_3$ (Deney 23)

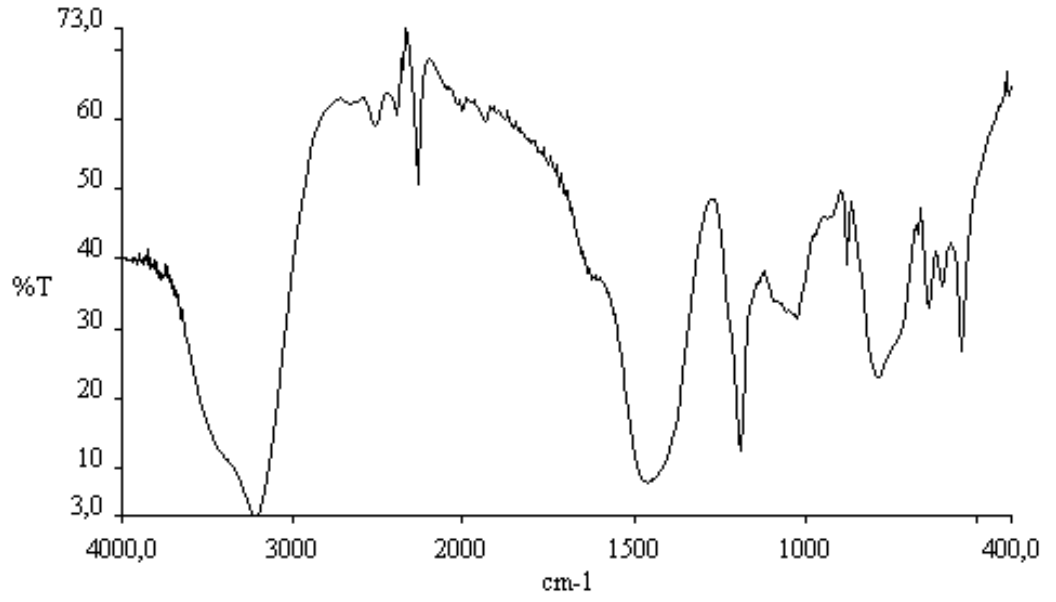
Laboratuarda deneysel olarak elde edilen $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaF_2 ve B_2O_3 bileşiklerinden (1:2:7.5) mol oranında olacak şekilde uygun tartımlar alınarak porselen krozede yüksek sıcaklıklı fırında $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat süre ile ısıtılmıştır. Aşağıda verilen XRD grafiği (Şekil 4.53) ve FT-IR spektrumundan (Şekil 4.54) JCPDS 80-1702 numaralı kartın “d” değerleri ile karşılaştırıldığında elde edilmek istenen kalsiyum borat floritin oluşmadığı, başlangıç reaktiflerinin ortamda kaldığı alınan XRD grafiğinden görülmektedir. Tablo 4.35 elde edilen numune 23'ün X-ışınları toz difraksiyon desenlerini, Tablo 4.36 ise deney 23'ün FT-IR spektrum verilerini göstermektedir.

Tablo 4.35 Deney 23'ün X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

| JCPDS Kart No:80-1702 $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ | d(Å) deneysel |
|---|------------------|
| 2.90 | 2.02 |
| 2.93 | 1.93 |
| 2.97 | 3.16 |
| 2.73 | 2.80 |
| 2.82 | 2.71 |
| 1.88 | 1.65 |



4.53 Deneý 23'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.54 Deney 23'ün FT-IR Spektrumu

Tablo 4.36 Deney 23'ün FT-IR Spektrum Verileri

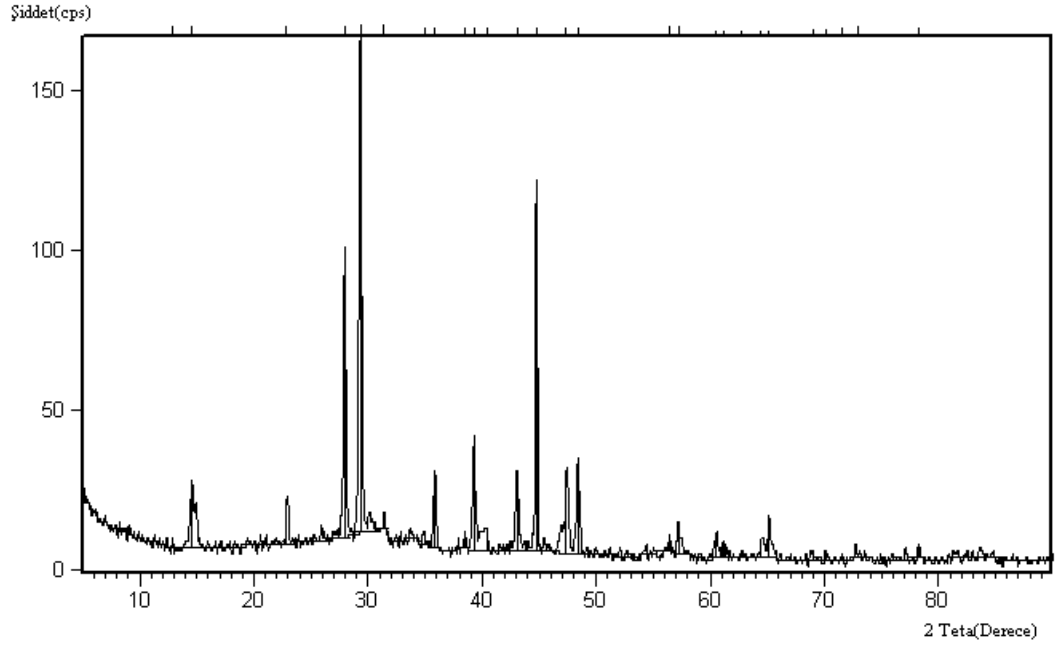
| Titreşimler | $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) |
|----------------------------|-----------------------------------|
| ν_4 (PO ₄) | 547 |
| ν_4 (PO ₄) | 604 |
| ν_3 (PO ₄) | 1105 |
| ν_8 (POP) | 744 |
| ν_1 (PO ₄) | 971 |
| ν_3 (PO ₃) | 1029 |

4.1.6 750 °C’deYapılan Deneyler

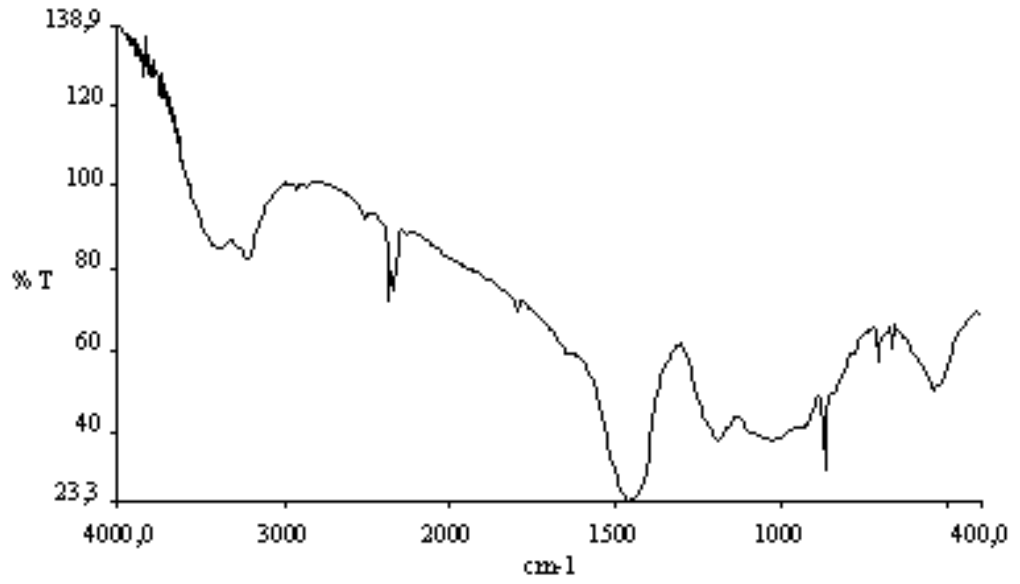
750 °C’de yapılan deneylerden elde edilen bulgular aşağıda Tablo 4.37’de verilmiştir. Başlangıç reaktifleri, uygun madde oranlarına göre tartımlar alındıktan sonra havanda ezilerek porselen krozeeye konulup, fırında 750 °C’de 4 saat süre ile ısıtılmıştır. Elde edilen ürünlerin XRD ve FT-IR spektrumları Tablo 4.37’de belirtilmiştir. XRD analizleri yorumlandığında 750 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen katı-hal kimyasal tepkimelerin oluşmadığı görülmektedir, dolayısıyla bu sıcaklık ve altında hedeflenen malzemelerin sentezinin mümkün olamayacağı bu deneysel çalışmayla ispatlanmaktadır.

Tablo 4.37 750 °C’de Yapılan Deneyler

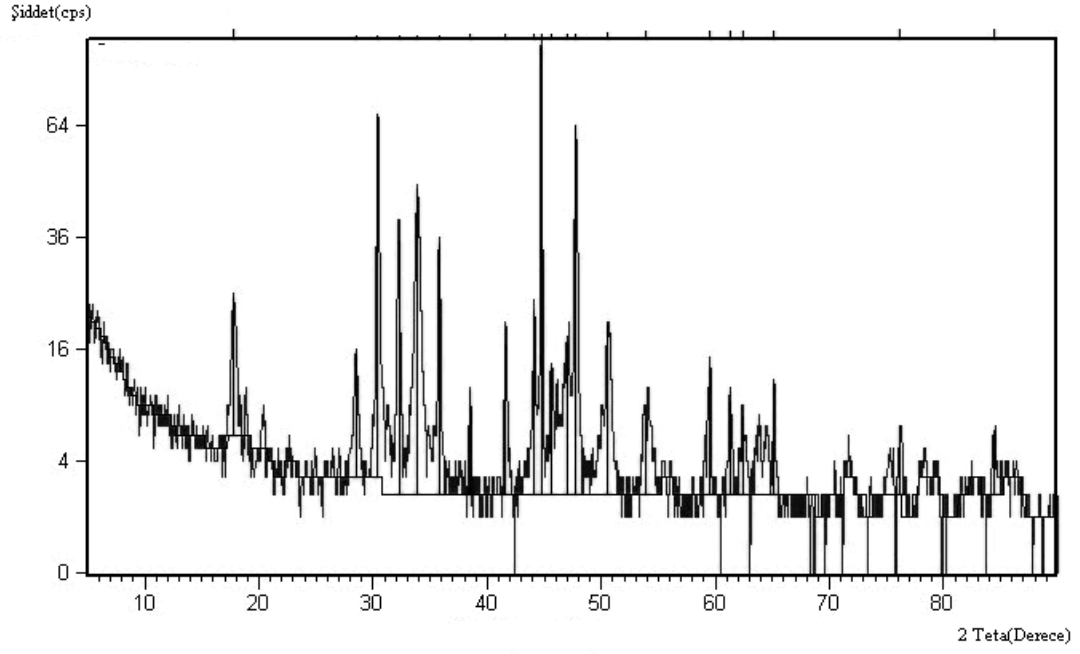
| Deney No | Başlangıç Reaktifleri | Madde Oranları (Sırasıyla) | XRD Grafiği | FT-IR Spektrumu |
|----------|--|----------------------------|-------------|-----------------|
| 24 | $\text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 2:1:4 | Şekil 4.55 | Şekil 4.56 |
| 25 | $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 5:3 | Şekil 4.57 | Şekil 4.58 |
| 26 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 2:1:4 | Şekil 4.59 | Şekil 4.60 |
| 27 | $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 5:4:3 | Şekil 4.61 | Şekil 4.62 |
| 28 | $\text{CaF}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 1:2:2 | Şekil 4.63 | Şekil 4.64 |
| 29 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ | 4:1:3 | Şekil 4.65 | Şekil 4.66 |



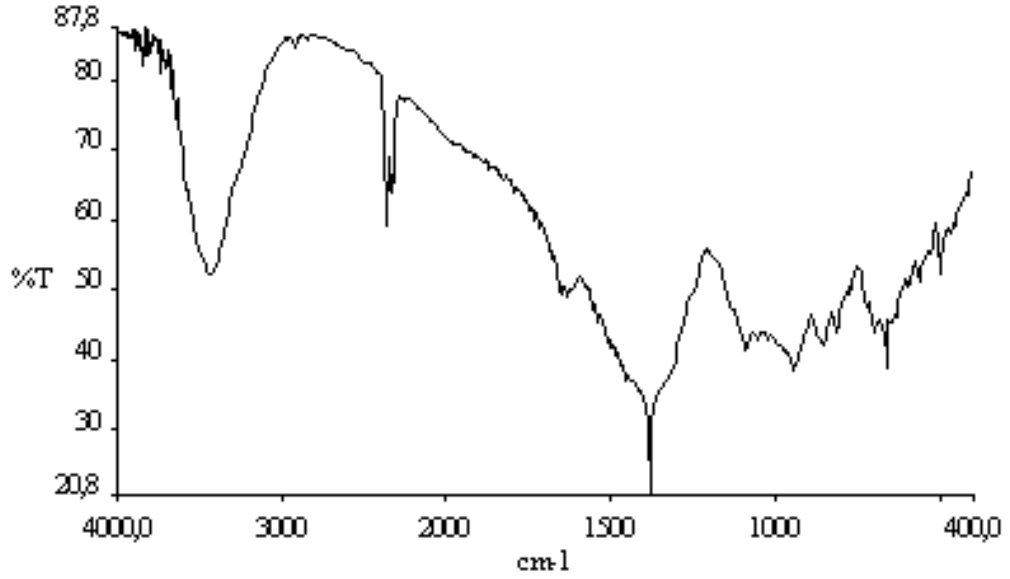
Şekil 4.55 Deney 24'ün X-Işını Toz Difraksiyon Desenleri



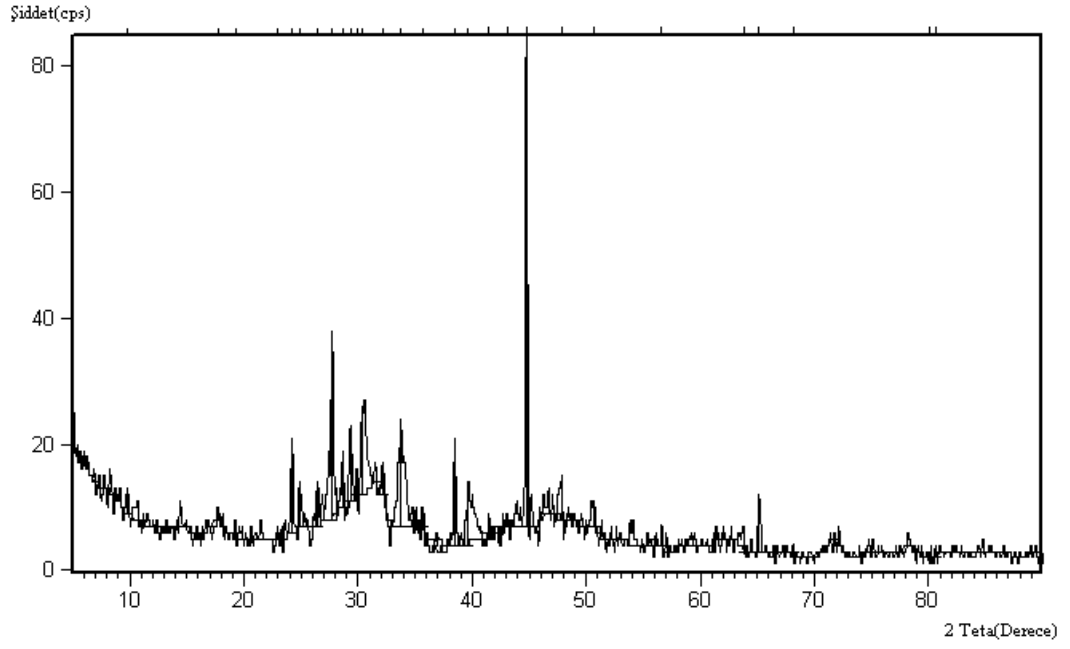
Şekil 4.56 Deney 24'ün FT-IR Spektrumu



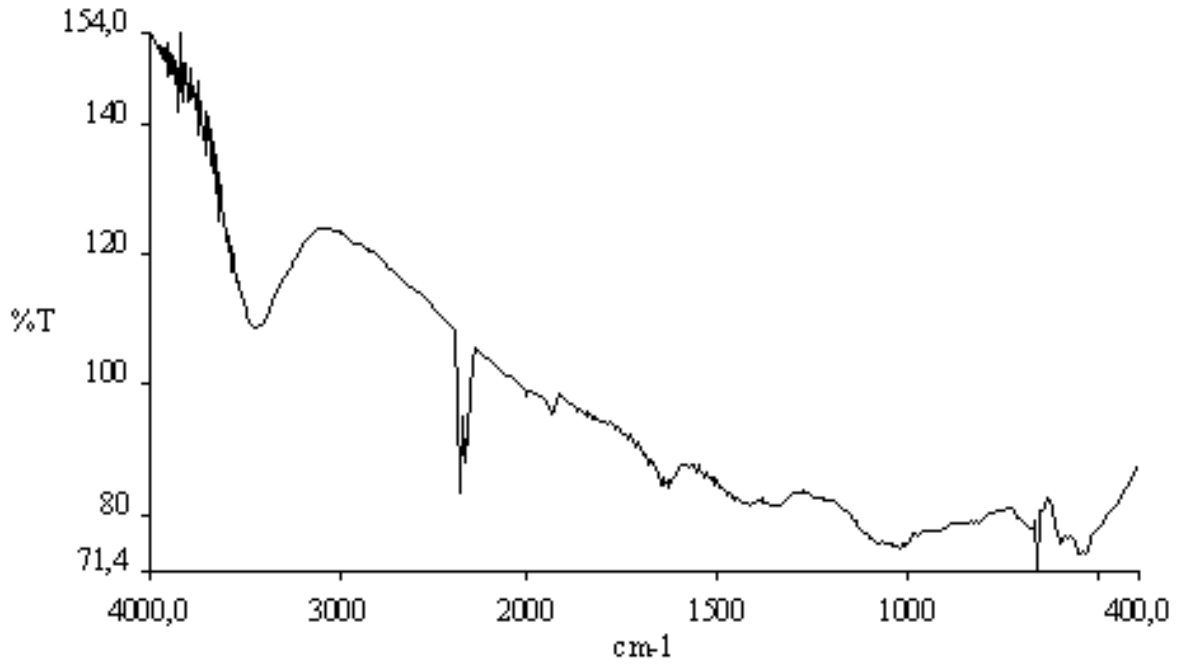
Şekil 4.57 Deney 25'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



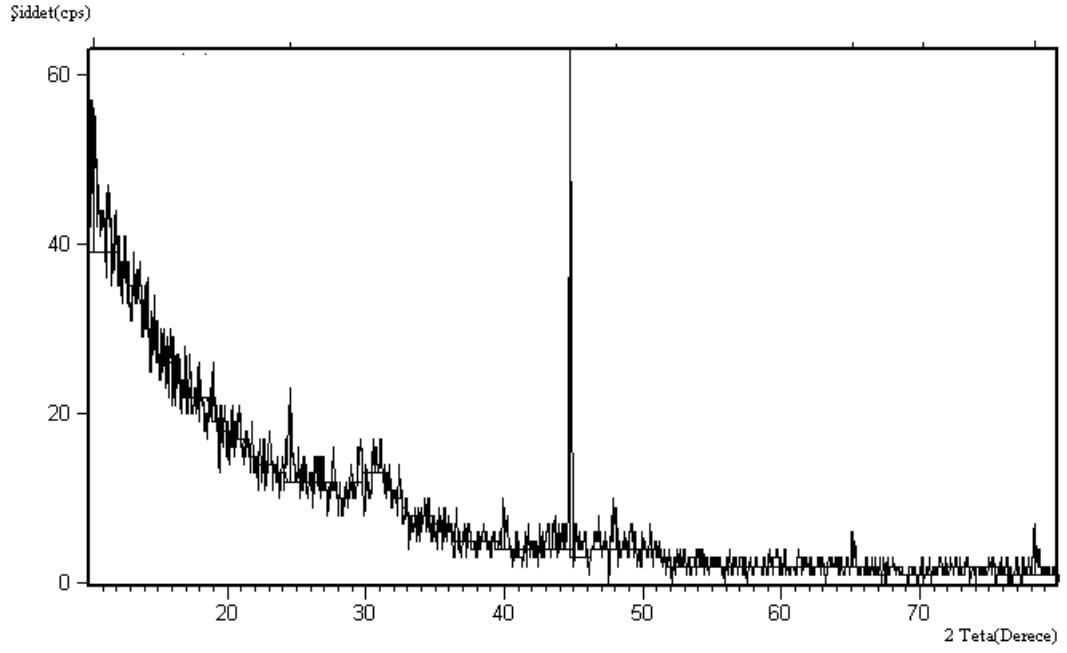
Şekil 4.58 Deney 25'in FT-IR Spektrumu



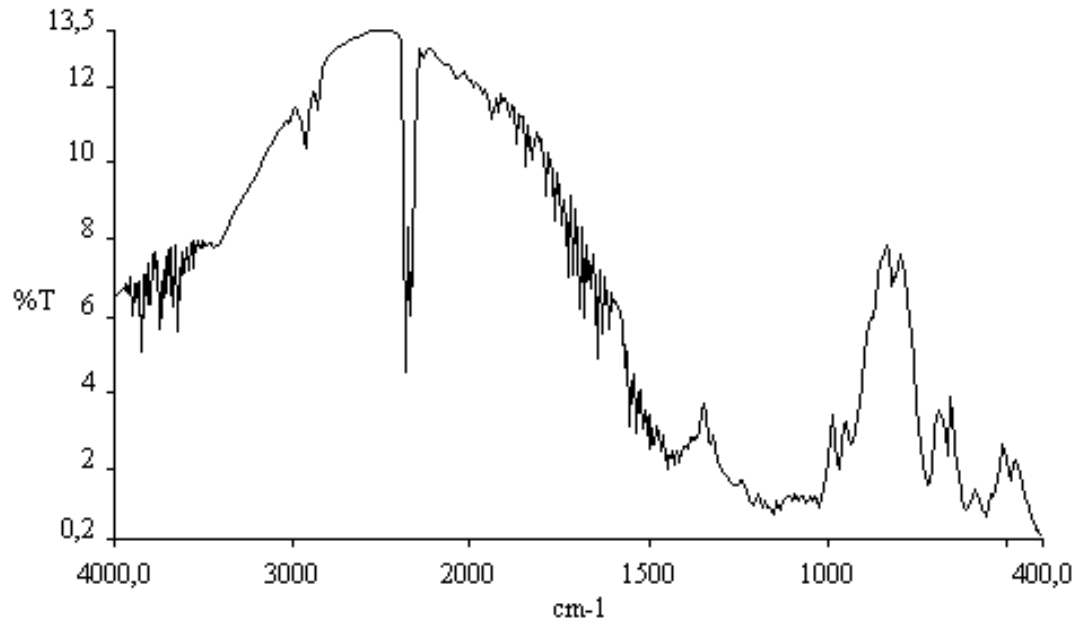
Şekil 4.59 Deney 26'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



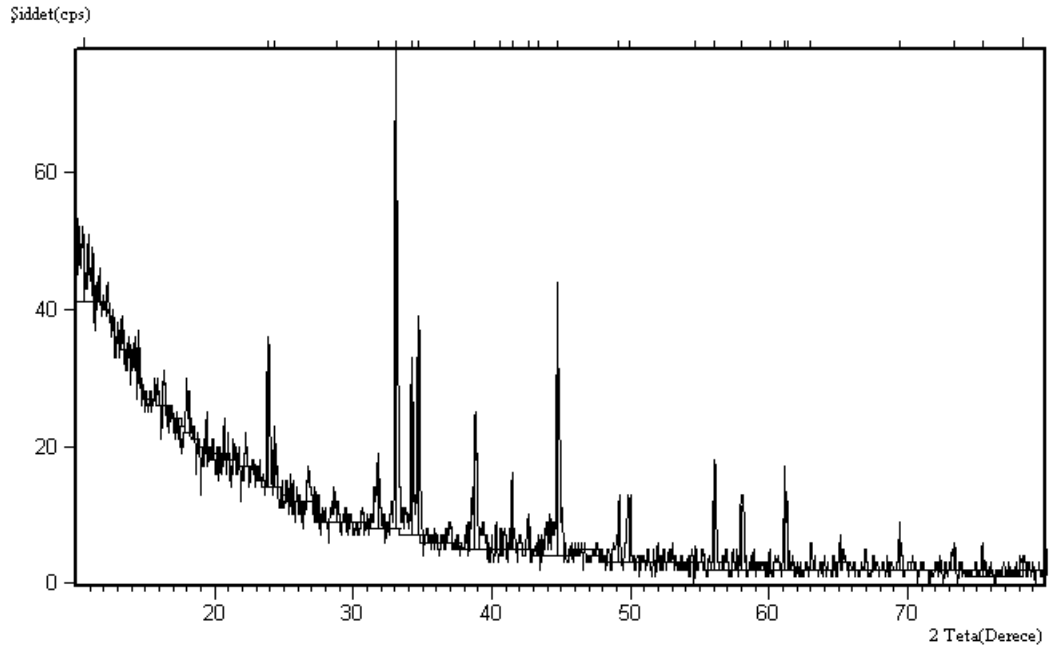
Şekil 4.60 Deney 26'nın FT-IR Spektrumu



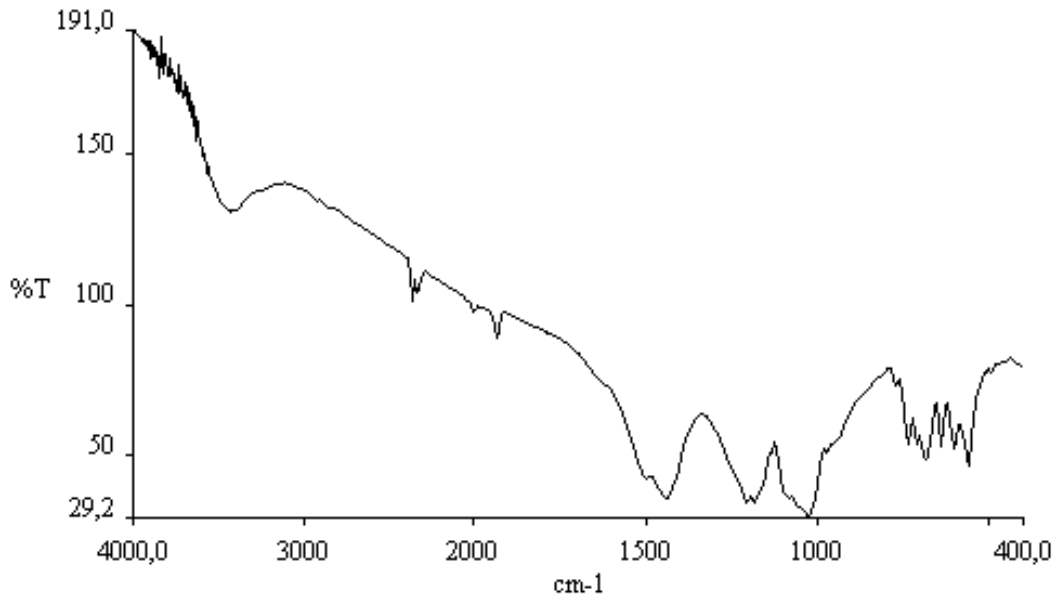
Şekil 4.61 Deney 27'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



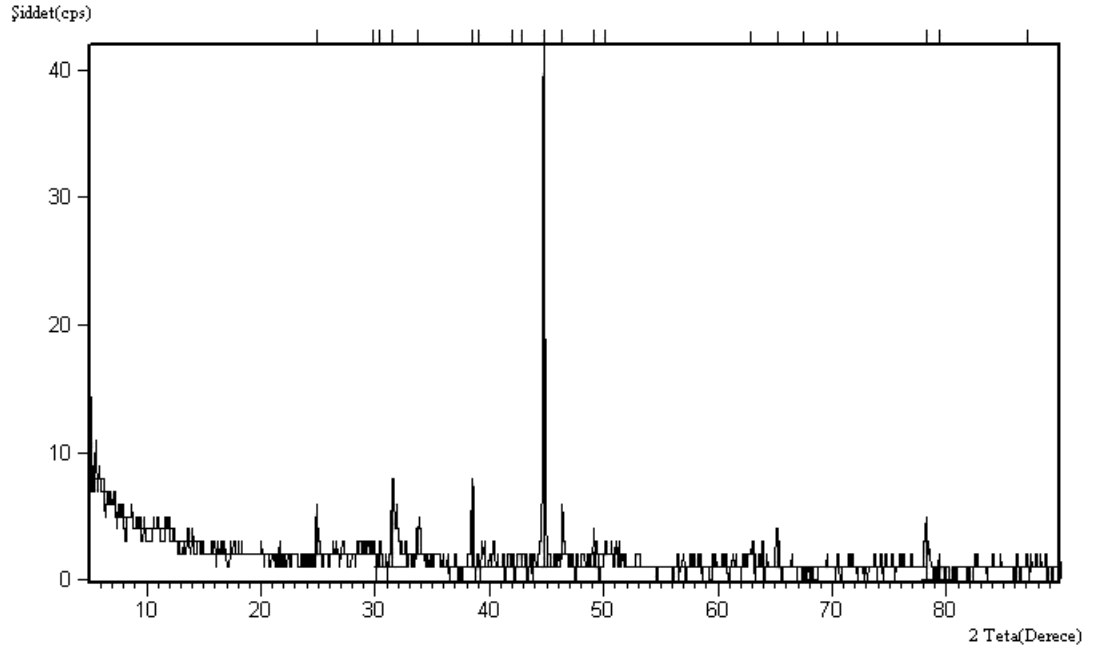
Şekil 4.62 Deney 27'nin FT-IR Spektrumu



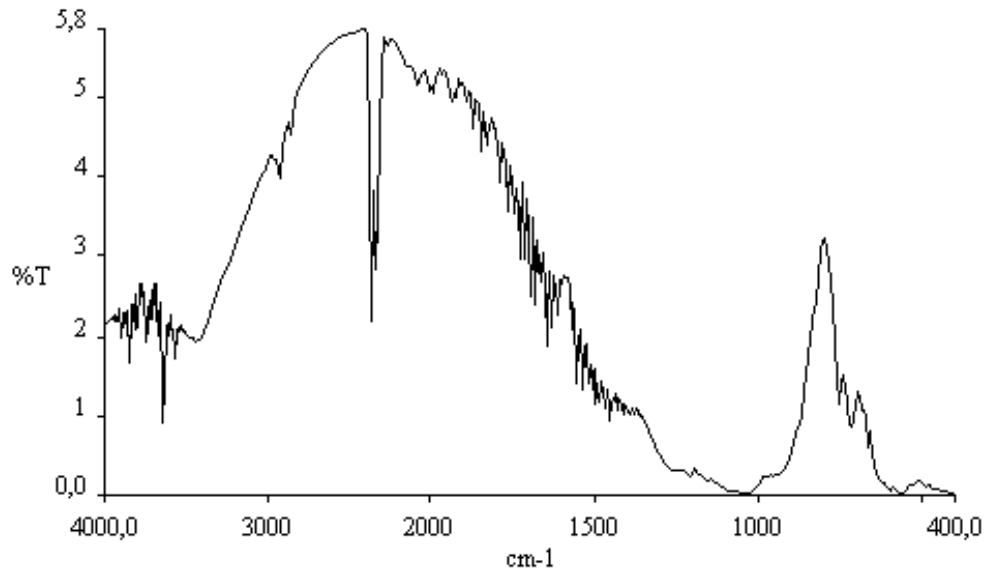
Şekil 4.63 Deney 28'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.64 Deney 28'in FT-IR Spektrumu



Şekil 4.65 Deney 29'un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

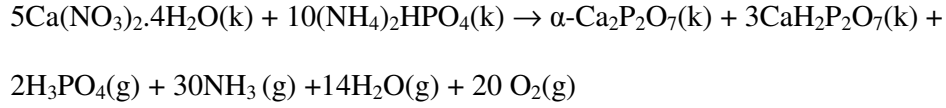


Şekil 4.66 Deney 29'un FT-IR Spektrumu

4.2 Mikrodalga Yöntemiyle Yapılan Denemeler

4.2.1 Ca(NO₃)₂·4H₂O + 2(NH₄)₂HPO₄ (Deney 72)

Ca(NO₃)₂·4H₂O ve (NH₄)₂HPO₄ bileşikleri (1:2) mol oranında hesaplanan miktarda maddeler tartılarak mikrodalga fırında (Kenwood 800W) 15 dakika süre ile bekletilmiştir. α-Ca₂P₂O₇ (JCPDS 9-345) ve CaH₂P₂O₇ (JCPDS 9-354) numaralı kartların “d” değerleri, aşağıda verilen XRD grafiği (Şekil 4.67) deneysel “d” değerleri ile karşılaştırılmış olup aynı zamanda FT-IR spektrumu (Şekil 4.68) da incelenerek ilgili bileşiklerinin varlığına karar verilmiştir. α-Ca₂P₂O₇ bileşiği daha önce Hill ve arkadaşları [118] tarafından CaHPO₄·2H₂O bileşiğinin 1140 °C’de ısıtılmasıyla elde edildiği bildirilmiştir. Tablo 4.38 deney 72’nin XRD verilerini ve Tablo 4.39 ise deney 72’nin FT-IR spektrum verilerini göstermektedir. Deneyin olası reaksiyon denklemi şu şekilde yazılabilir;

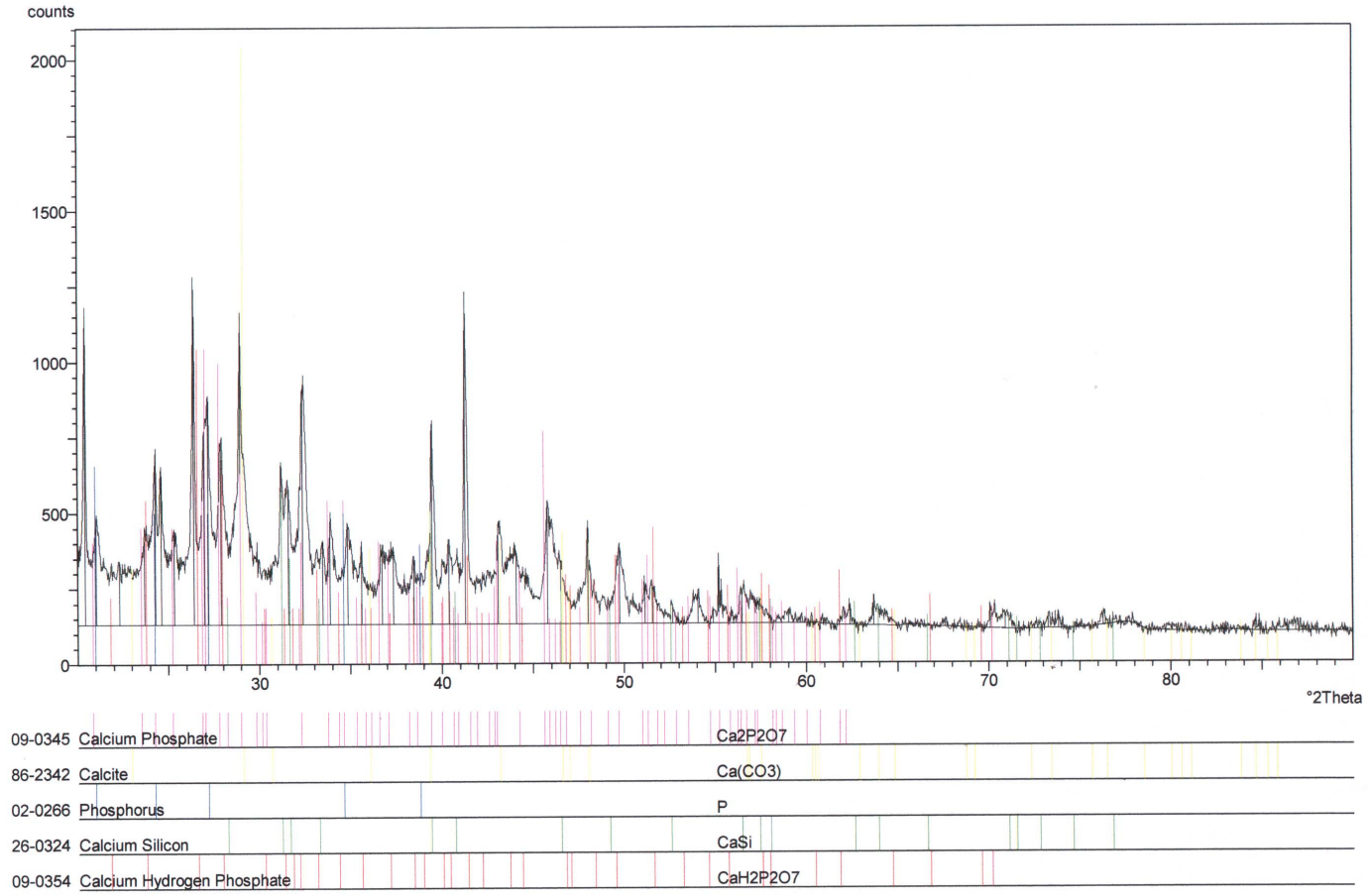


Tablo 4.38 Deney 72’nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

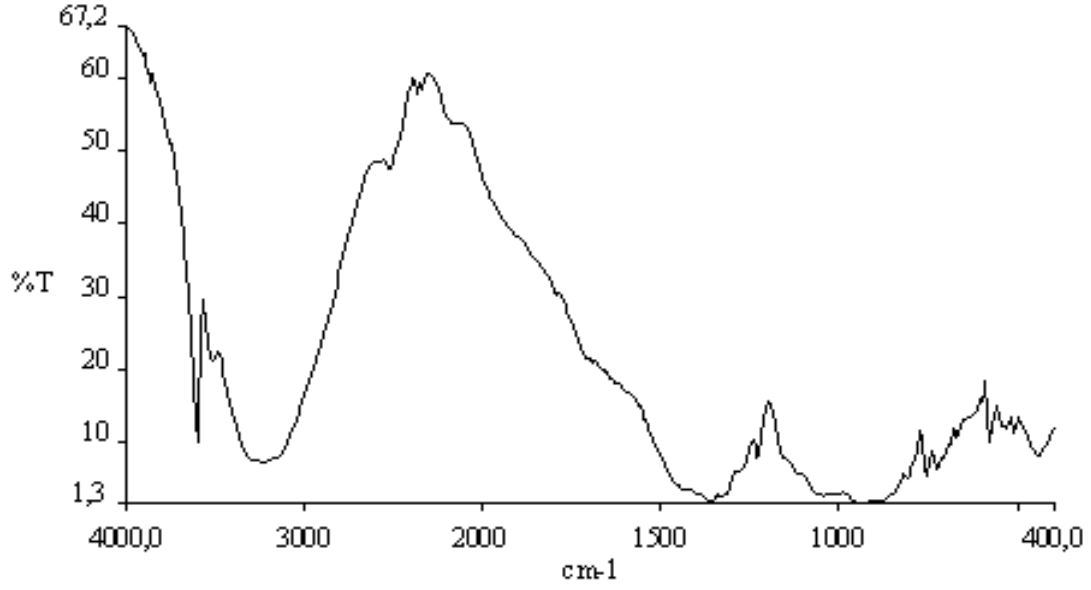
| d(Å) deneysel | I deneysel | d(Å) α-Ca ₂ P ₂ O ₇ JCPDS Kart No:9-345 | d(Å) CaH ₂ P ₂ O ₇ JCPDS Kart No:9-354 |
|------------------|---------------|---|--|
| 3.3761 | 100 | 3.3 | 3.35 |
| 2.1851 | 95 | 3.21 | 3.19 |
| 4.3432 | 70 | 1.988 | 3.74 |
| 3.0817 | 55 | 3.08 | 1.77 |
| 2.7588 | 50 | 3.32 | 4.44 |
| 2.2806 | 45 | 2.655 | 2.18 |
| 3.1895 | 45 | 2.59 | 1.84 |
| 3.6592 | 40 | 4.90 | 1.50 |
| 2.8624 | 35 | 3.78 | 2.70 |

Tablo 4.39 Deney 72’nin FT-IR Spektrum Verileri

| Titreşimler | ν̄(cm⁻¹) |
|-----------------------------------|----------------------------|
| ν _{egilme} (PH) | 1230 |
| ν _{gerilme} (OH) | 3604 |
| ν _S (POP) | 759, 731 |
| ν ₁ (PO ₄) | 938 |
| ν ₄ (PO ₄) | 580, 515, 447 |



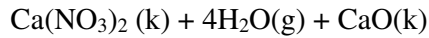
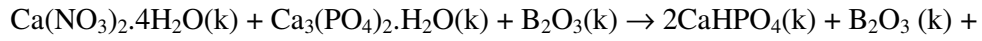
Şekil 4.67 Deneş 72'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.68 Deney 72'nin FT-IR Spektrumu

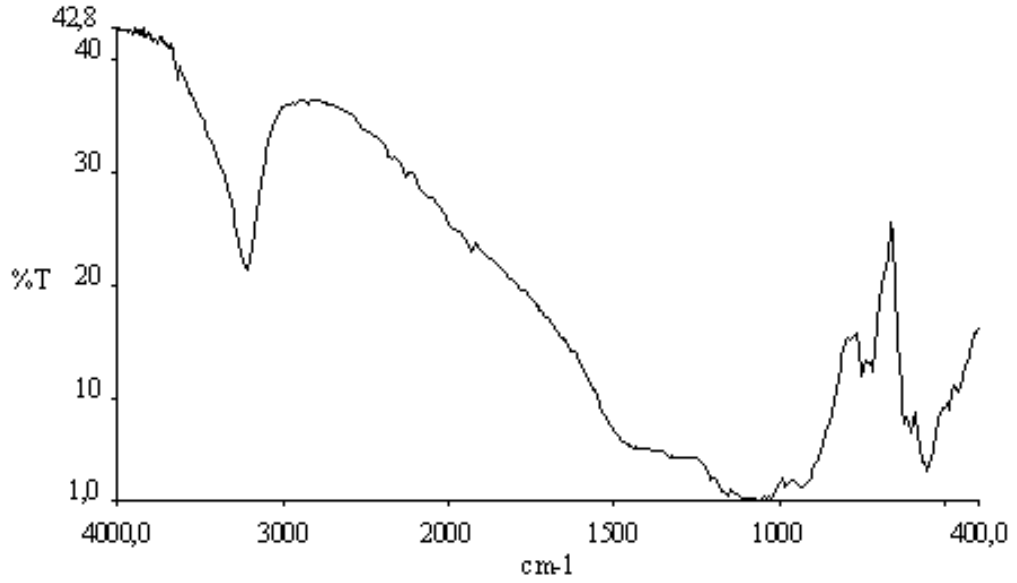
4.2.2 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ (Deney 73)

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve B_2O_3 bileşikleri (1:1:1) mol oranında hesaplanan miktarda maddeler tartılarak mikrodalga fırında 15 dakika süre ile bekletilmiştir. Elde edilen ürünün XRD deseni incelendiğinde CaHPO_4 (JCPDS 3-423) bileşiğinin varlığı göstermektedir. Bu deneyde B_2O_3 'ün reaksiyona katılmadığı ve ortamda aynen bozunmadan kaldığı verilen XRD grafiği (Şekil 4.69) ve aynı zamanda FT-IR spektrumu (Şekil 4.70) da incelendiğinde görülmektedir. Tablo 4.40 deney 73'ün X-ışını toz difraksiyon verilerini göstermektedir. Deneyin olası kimyasal eşitliğini şu şekilde yazabiliriz;

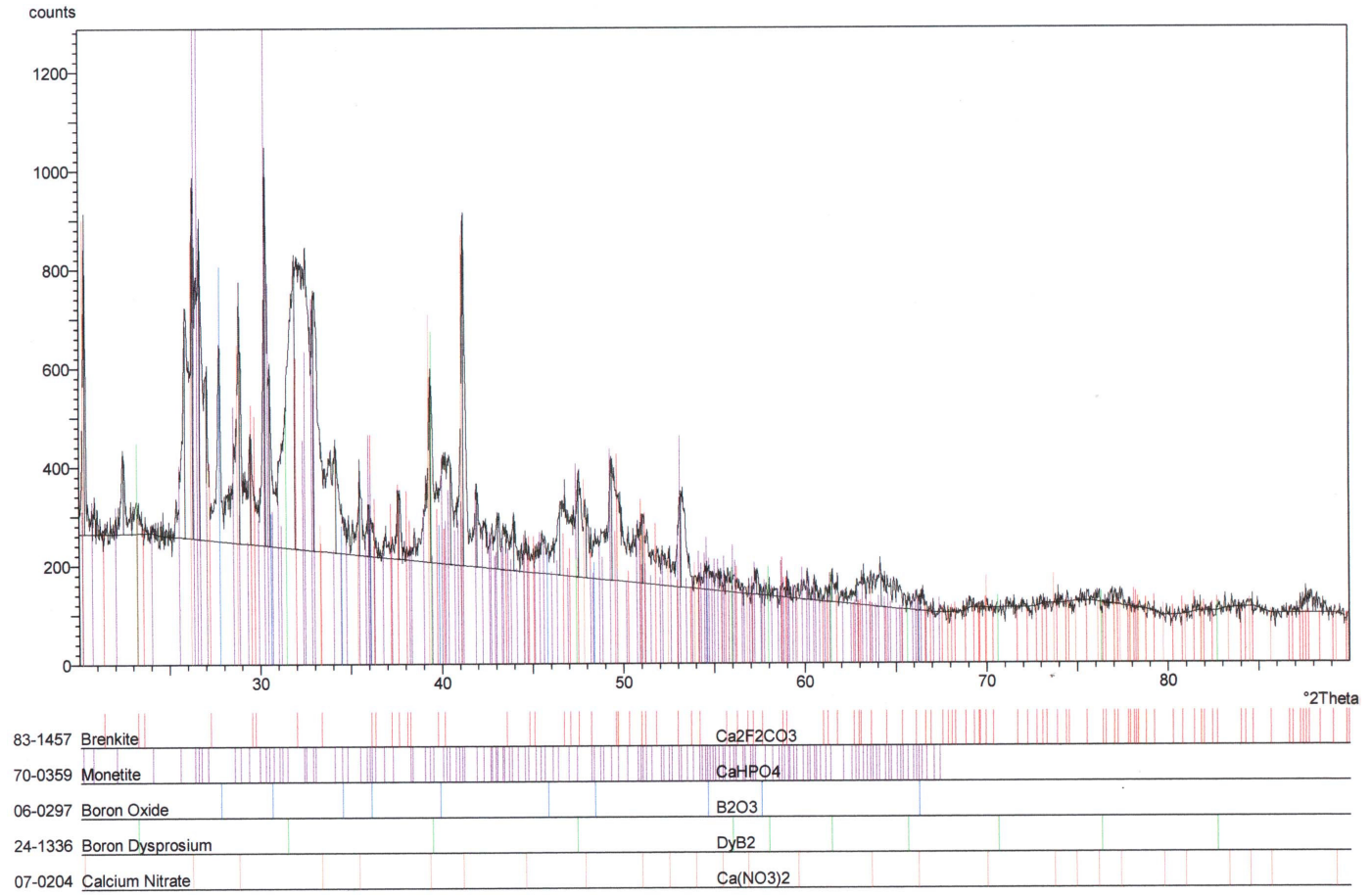


Tablo 4.40 Deneý 73'ün X-Iřınları Toz Difraksiyon Verileri

| d(Å) deneysel | I CaHPO ₄ JCPDS Kart no:3-423 | d(Å) CaHPO ₄ JCPDS Kart no: 3-423 |
|------------------|---|---|
| 3.35 | 100 | 3.35 |
| 2.91 | 93 | 2.95 |
| | 72 | 2.76 |
| 2.23 | 27 | 2.23 |
| | 24 | 2.5 |
| 3.11 | 22 | 3.11 |
| 1.83 | 22 | 1.84 |
| 1.70 | 22 | 1.71 |
| 2.62 | 12 | 2.62 |



řekil 4.70 Deneý 73'ün FT-IR Spektrumu



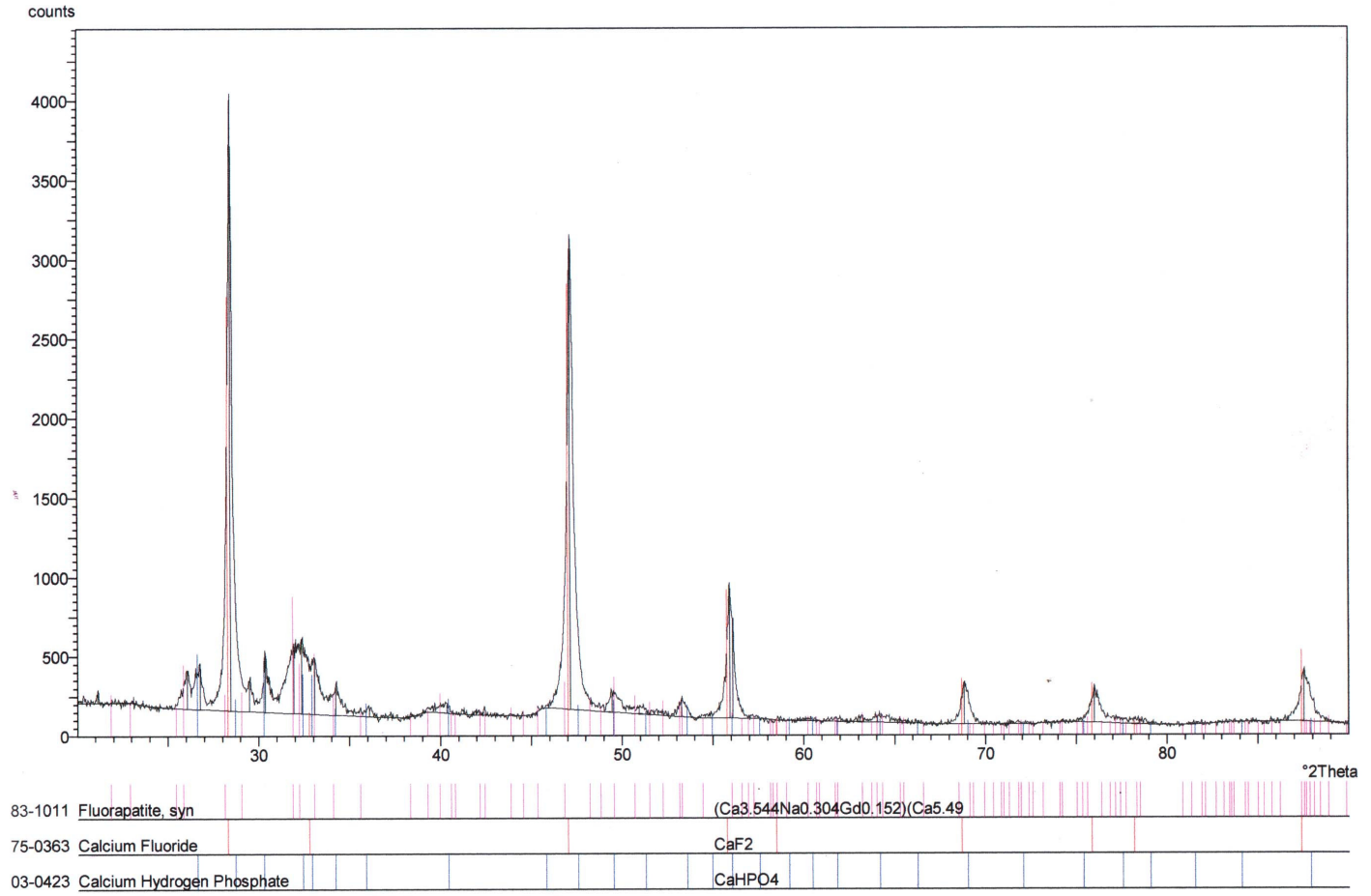
Şekil 4.69 Deney 73'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

4.2.3 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{CaF}_2$ (Deney 74)

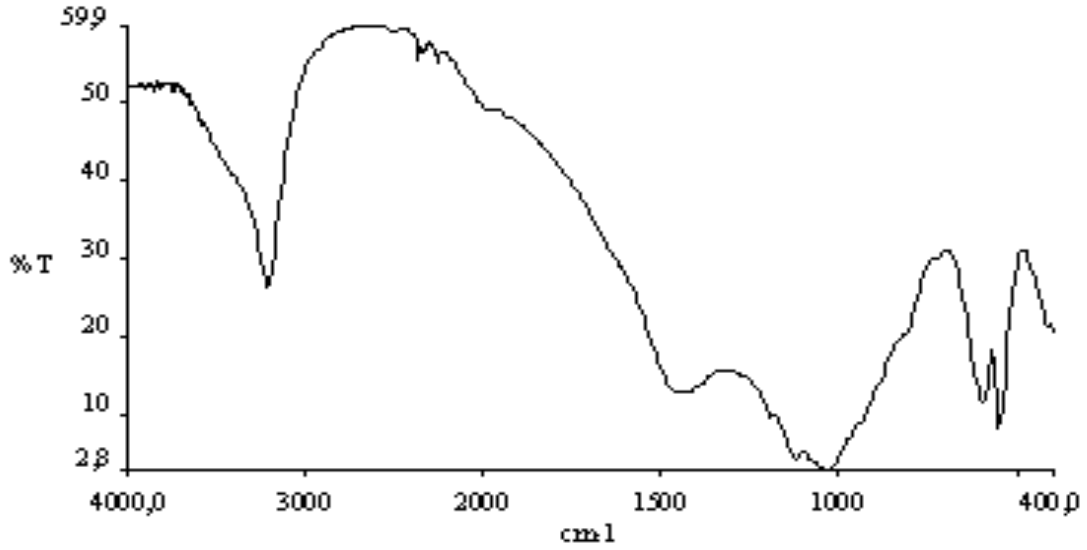
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve CaF_2 bileşikleri (1:2) mol oranında hesaplanan miktarlarda maddeler tartılarak, homojen bir karışım elde edilecek şekilde dövülerek mikrodalga fırında 15 dakika süre ile bekletilmiştir. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (JCPDS 83-1011), CaF_2 (JCPDS 75-0363) ve CaHPO_4 (JCPDS 03-0423) bileşiklerine ait kart verilerinin “d” değerleri, deneysel “d” değerleri ile karşılaştırıldığında iki ürünün ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ve CaHPO_4) deney sonucunda oluştuğunu, CaF_2 bileşiğinin ise reaksiyona girmediğini ortamda kaldığını görmekteyiz (Şekil 4.71, Tablo 4.41). Elde edilen ürünün FT-IR spektrumu da (Şekil 4.72) da incelenerek ilgili yapıların varlığına karar verilmiştir. Tablo 4.42 ise deney 74’ün FT-IR spektrum verilerini göstermektedir.

Tablo 4.41 Deney 74’ün X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

| d(Å) deneysel | d(Å) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ JCPDS Kart No:83-1011 | I CaF_2 JCPDS Kart No:75-363 | d(Å) CaF_2 JCPDS Kart No:75-363 | I $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ JCPDS Kart No:83-1011 |
|------------------|--|--|---|---|
| 3.1382 | 2.8056 | 100 | 1.9319 | 100 |
| 1.9395 | 2.7093 | 97 | 3.1542 | 52 |
| 1.6427 | 2.7767 | 30 | 1.6471 | 43 |
| 2.7752 | 3.4441 | 17 | 1.1151 | 37 |
| 2.8066 | 1.8390 | 11 | 1.3657 | 31 |
| 2.7098 | 1.9390 | 9 | 1.2533 | 24 |
| 3.4449 | 2.6275 | 0.7 | 1.2216 | 18 |
| 1.8396 | 2.2542 | 0.5 | 2.7315 | 17 |
| 2.6271 | 3.0725 | | | 17 |
| 2.2549 | 1.7999 | | | 16 |



Şekil 4.71 Deneş 74'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.72 Deney 74'ün FT-IR Spektrumu

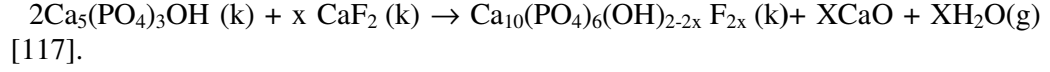
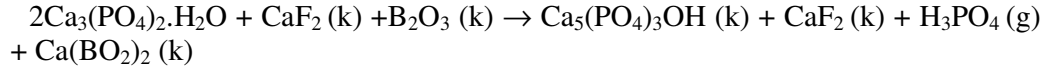
Tablo 4.42 Deney 74'ün FT-IR Spektrum Verileri

| Titreşimler | $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) |
|----------------------------|-----------------------------------|
| C-H gerilmesi | 3216 |
| P-H gerilmesi | 2360 |
| ν_3 (PO ₄) | 1037 |
| ν_4 (PO ₄) | 601, 557 |

4.2.4 Ca₃(PO₄)₂.H₂O + 2CaF₂ + B₂O₃ (Deney 75)

Ca₃(PO₄)₂.H₂O, CaF₂ ve B₂O₃ bileşikleri (1:2:1) mol oranında hesaplanan miktarda maddeler tartılarak havanda ezilerek homojen bir karışım elde edildikten sonra mikrodalga fırında 15 dakika süre ile bekletilmiştir. JCPDS 3-736 numaralı florapatit kartının “d” değerleri, aşağıda verilen XRD grafiği (Şekil 4.73) deneysel “d” değerleri ile karşılaştırılmış olup aynı zamanda FT-IR spektrumu (Şekil 4.74) incelenerek ilgili bileşiğin varlığına (Ca₅(PO₄)₃F) karar verilmiştir. Burada bir miktar florapatit oluşturmak üzere kalsiyum fosfat ile kalsiyum florür reaksiyona girmiştir. Tablo 4.43, deney 75'in XRD verilerini, Tablo 4.44 ise deney 75'in FT-

IR spektrum verilerini göstermektedir. Deneyin olası reaksiyon denklemi şu şekilde ifade edebiliriz;

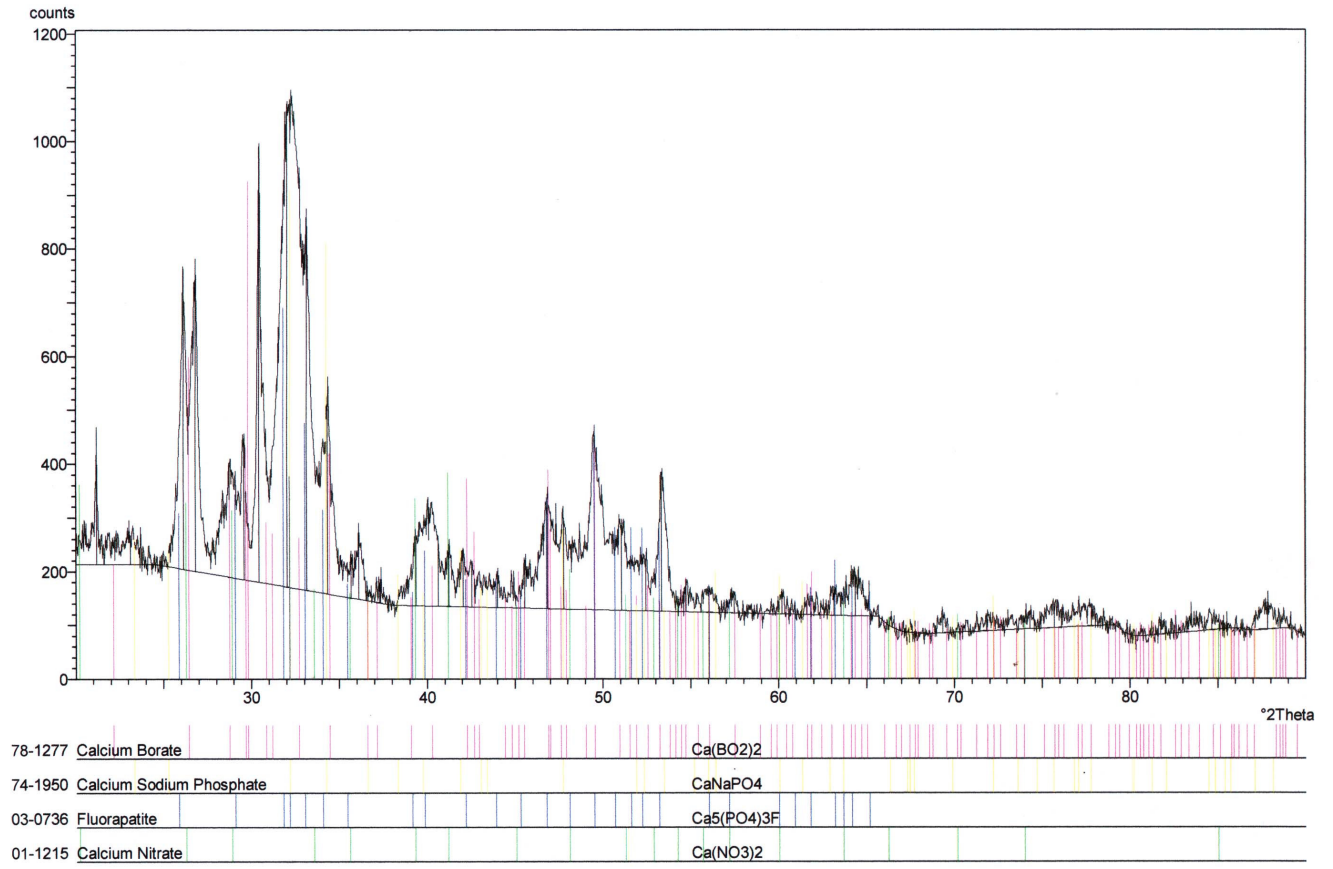


Tablo 4.43 Deney 75'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

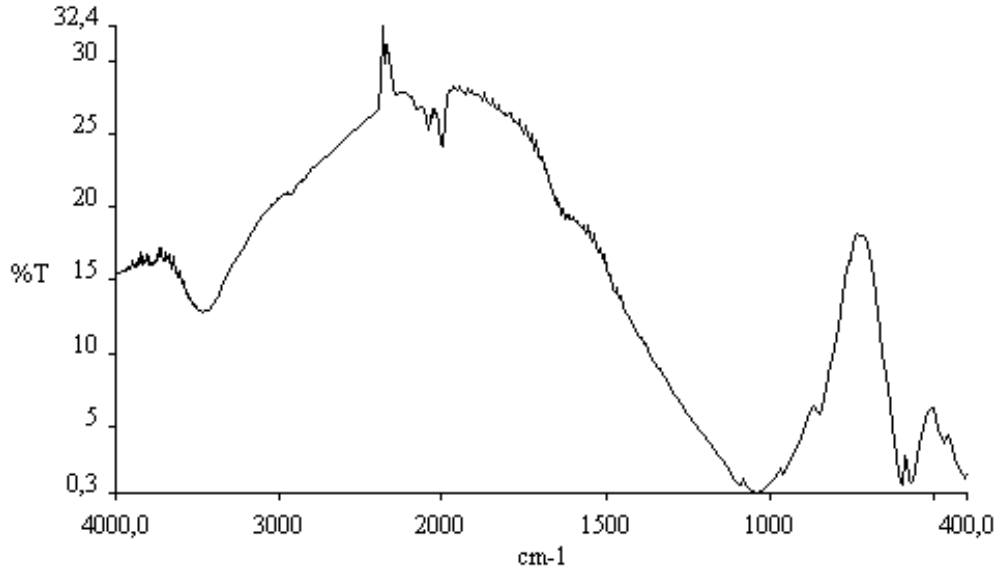
| d(Å) deneysel | I deneysel | d(Å) Ca ₅ (PO ₄) ₃ F JCPDS Kart No:3-736 | I Ca ₅ (PO ₄) ₃ F JCPDS Kart No:3-736 |
|------------------|---------------|---|--|
| 2.7727 | 100 | 2.81 | 100 |
| 2.8010 | 60 | 2.71 | 60 |
| 2.7812 | 56 | 1.84 | 60 |
| 2.7017 | 41 | 2.78 | 40 |
| 3.3223 | 40 | 1.94 | 40 |
| 2.6075 | 30 | 3.07 | 30 |
| 1.8407 | 30 | 2.63 | 30 |
| 1.7147 | 30 | 1.80 | 30 |
| | | 1.77 | 30 |

Tablo 4.44 Deney 75'in FT-IR Spektrum Verileri

| Titreşimler | ν̄ (cm ⁻¹) |
|-----------------------------------|------------------------|
| v _{gerilmesi} (OH) | 3642 |
| v ₃ (PO ₄) | 1059 |
| v ₁ (PO ₄) | 975 |
| v ₄ (PO ₄) | 567 |
| v _{eğilmesi} (OH) | 665 |



Şekil 4.73 Deney 75'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



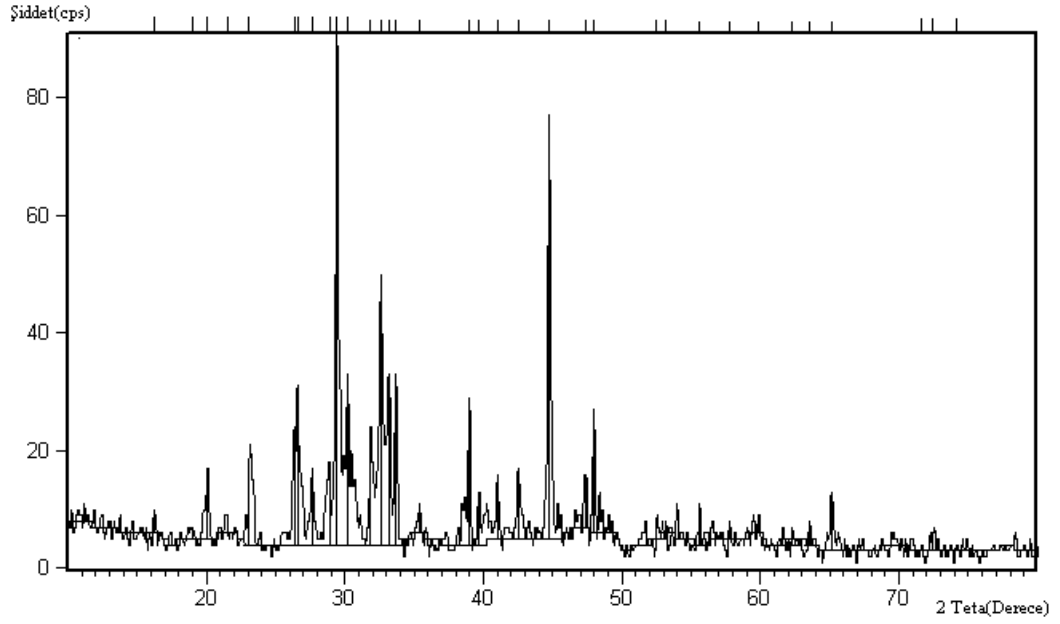
Şekil 4.74 Deney 75'in FT-IR Spektrumu

4.2.5 $5\text{Ca}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Deney 76)

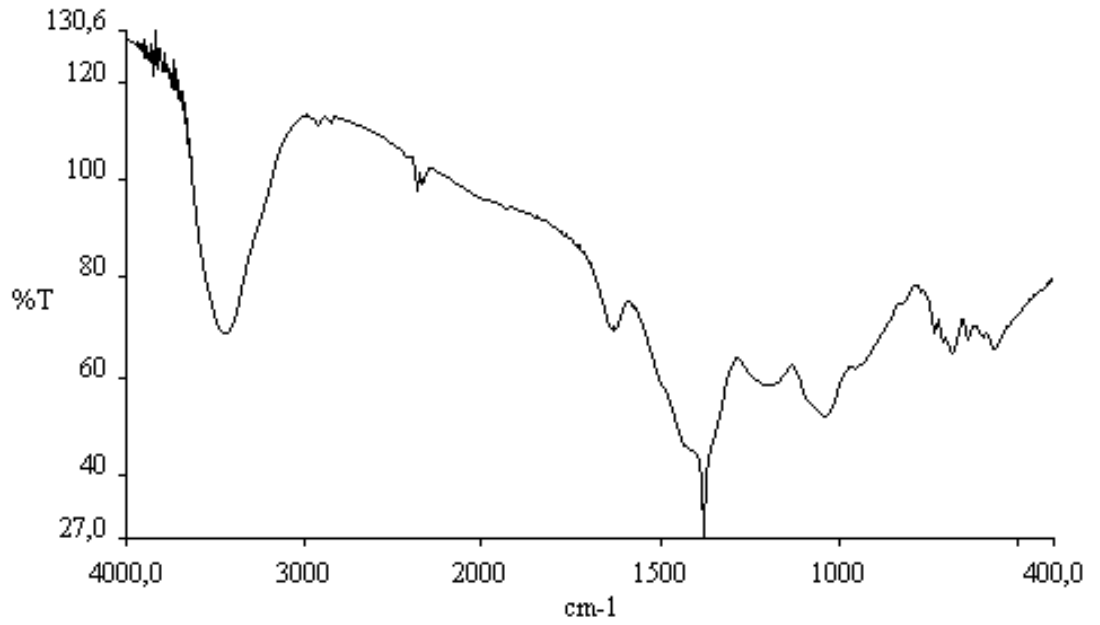
$\text{Ca}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşikleri (5:3) mol oranında hesaplanan miktarda maddeler tartılarak mikrodalga fırında 15 dakika süre ile bekletilmiştir. JCPDS 20-24 numaralı karta ait $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bileşiğinin “d” değerleri, aşağıda verilen XRD grafiği (Şekil 4.75) deneysel “d” değerleri ile karşılaştırılmış olup aynı zamanda FT-IR spektrumu (Şekil 4.76) da incelenerek ilgili bileşiğin varlığına karar verilmiştir. Bu deney esnasında hafif bir gaz çıkışı gözlenmiştir. Deneyin XRD verileri Tablo 4.45’de verilmiştir.

Tablo 4.45 Deney 76'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

| d(Å) deneysel | I deneysel | d(Å) $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ JCPDS Kart No:20-24 | I $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ JCPDS Kart No:20-24 |
|------------------|---------------|---|--|
| 3.03 | 100 | 3.02 | 100 |
| 2.02 | 81 | 3.22 | 56 |
| 2.74 | 51 | 2.74 | 54 |
| 2.95 | 33 | 3.09 | 54 |
| 3.00 | 32 | 3.34 | 42 |
| 2.30 | 28 | 2.96 | 37 |
| 3.35 | 23.7 | 3.31 | 36 |



Şekil 4.75 Deney 76'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



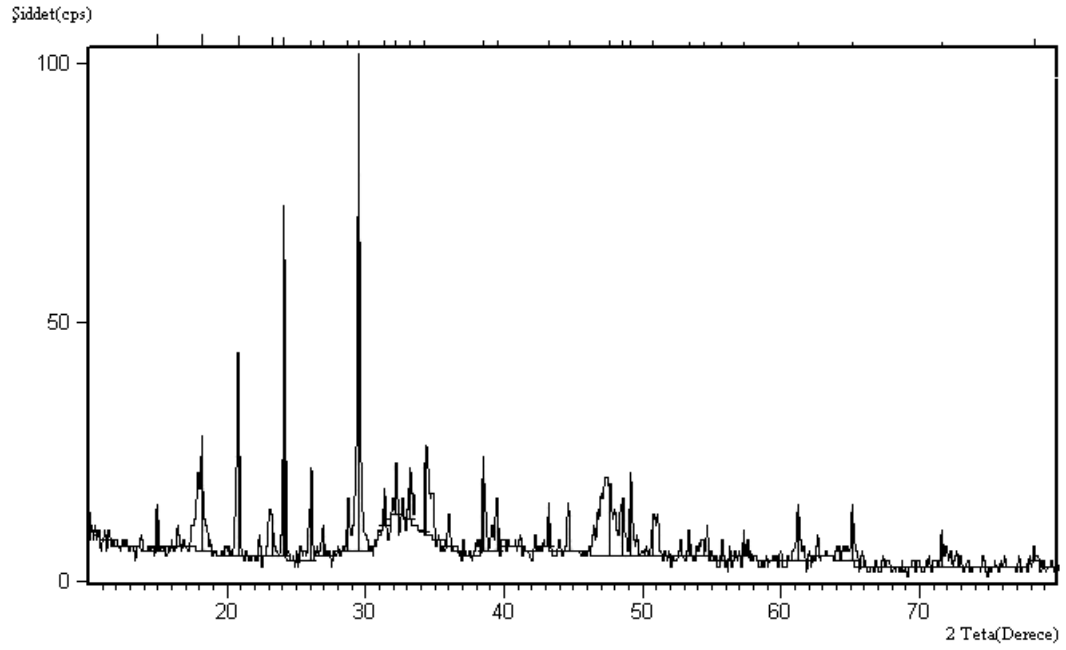
Şekil 4.76 Deney 76'nın FT-IR Spektrumu

4.2.6 $5\text{Ca}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Deney (77)

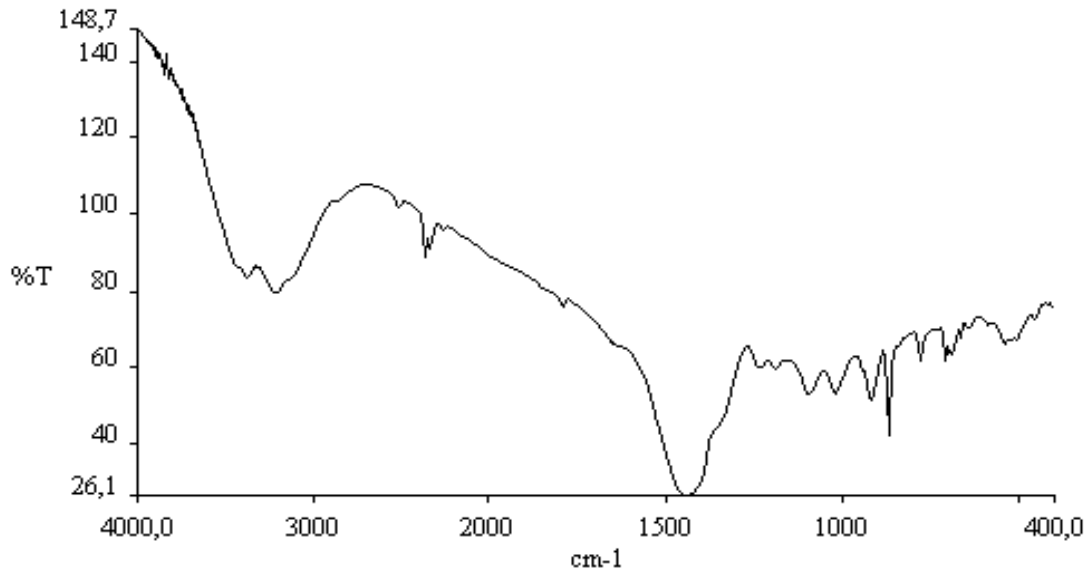
$\text{Ca}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bileşikleri (5:6) mol oranında hesaplanan miktarlardaki maddeler tartılarak seramik kroze içinde mikrodalga fırında 15 dakika süre ile bekletilmiştir. JCPDS 79-700 numaralı kalsiyum meta fosfat ($\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) bileşiğine ait kartın “d” değerleri, aşağıda verilen XRD grafiği (Şekil 4.77) deneysel “d” değerleri ile karşılaştırılmış olup aynı zamanda FT-IR spektrumu (Şekil 4.78) da incelenerek $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ nin kristallenerek tek faz olarak oluştuğu anlaşılmaktadır. Bu deney esnasında çok fazla miktarda Na_2O gazı çıkışı, reaksiyon boyunca akkorlaşma ve küçük patlamalar gözlenmiştir. Deneyin X-ışınları toz difraksiyon verileri Tablo 4.46’de verilmiştir. $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ daha önce $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 ve H_3PO_4 ’ten termal olarak çeşitli oranlar kullanılarak yapılan bir çalışmada elde edilmiştir [119].

Tablo 4.46 Deney 77’nin X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

| d(Å) deneysel | I deneysel | d(Å) $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ JCPDS Kart No:79-700 | I $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ JCPDS Kart No:79-700 |
|------------------|---------------|---|--|
| 3.08 | 100 | 3.51 | 100 |
| 3.82 | 76 | 3.08 | 81 |
| 3.02 | 71 | 3.82 | 77 |
| 4.26 | 49 | 3.02 | 62 |
| 4.88 | 25 | 4.26 | 60 |
| 3.41 | 23 | 4.88 | 55 |
| 2.33 | 21 | 3.41 | 52 |



Şekil 4.77 Deney 77'nin X-Işımları Toz Difraksiyon Desenleri



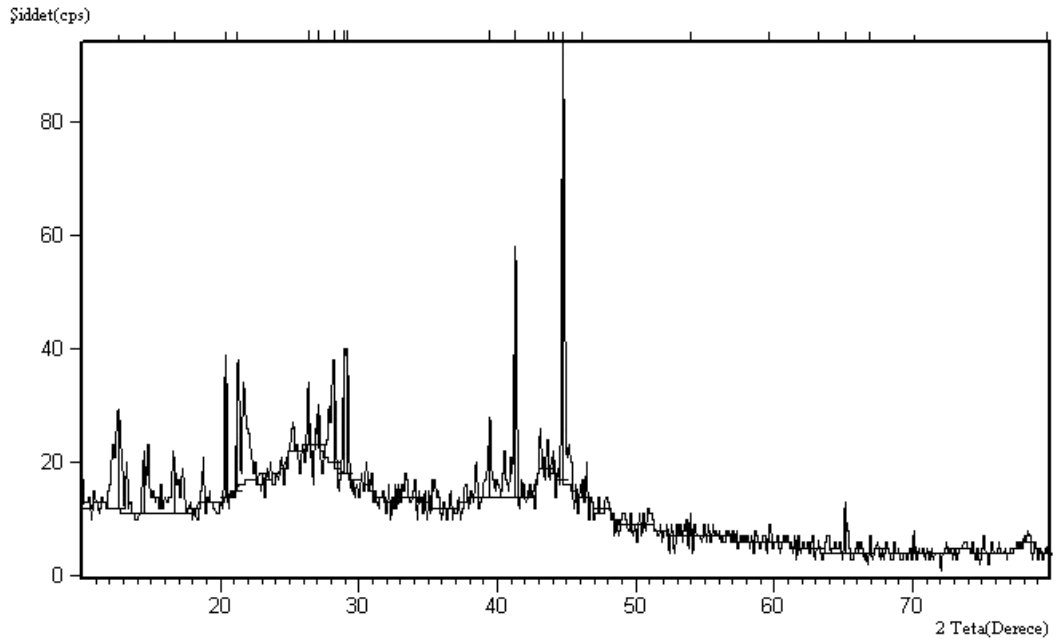
Şekil 4.78 Deney 77'nin FT-IR Spektrumu

4.2.7 $\text{Ca}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{B}_2\text{O}_3$ (Deney 78)

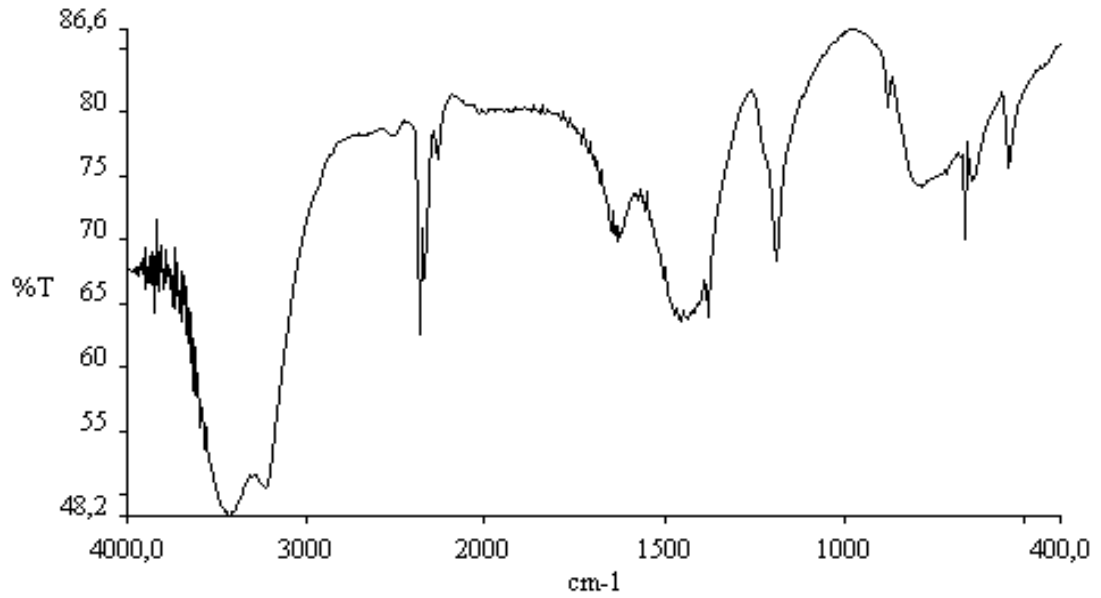
$\text{Ca}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve B_2O_3 bileşikleri (1:4) mol oranında tartılarak elde edilen karışım mikrodalga fırında (Kenwood 800W) 15 dakika süre ile bekletilmiştir. XRD grafiği (Şekil 4.79), FT-IR spektrumu (Şekil 4.80) ve Tablo 4.47’de deney 78’in XRD deneysel “d” değerleri verilmiştir. Bu deney esnasında NO_2 gaz çıkışı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında B_2O_3 ’ün H_3BO_3 ’e dönüşerek reaksiyona girmeyerek ortamda kaldığı anlaşılmaktadır.

Tablo 4.47 Deney 78’in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

| d(Å) deneysel | I deneysel |
|------------------|---------------|
| 2.02 | 100 |
| 2.18 | 59 |
| 4.35 | 33 |
| 4.17 | 31 |
| 3.07 | 28 |
| 3.16 | 23 |
| 6.04 | 20 |



Şekil 4.79 Deney 78'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



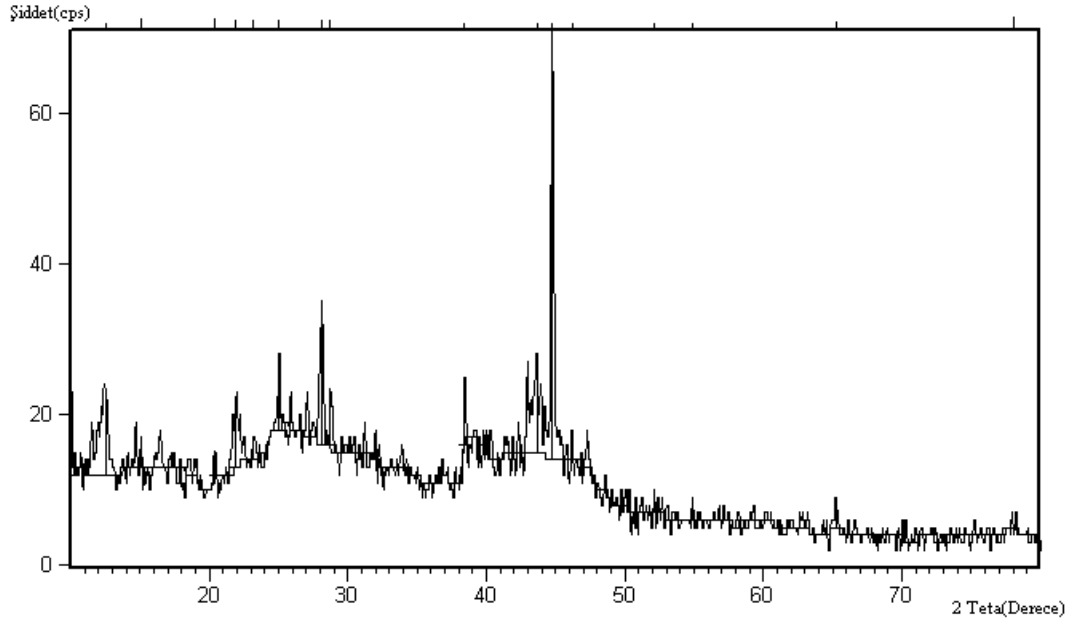
Şekil 4.80 Deney 78'in FT-IR Spektrumu

4.2.8 $\text{Ca}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_3\text{BO}_3$ (Deney 79)

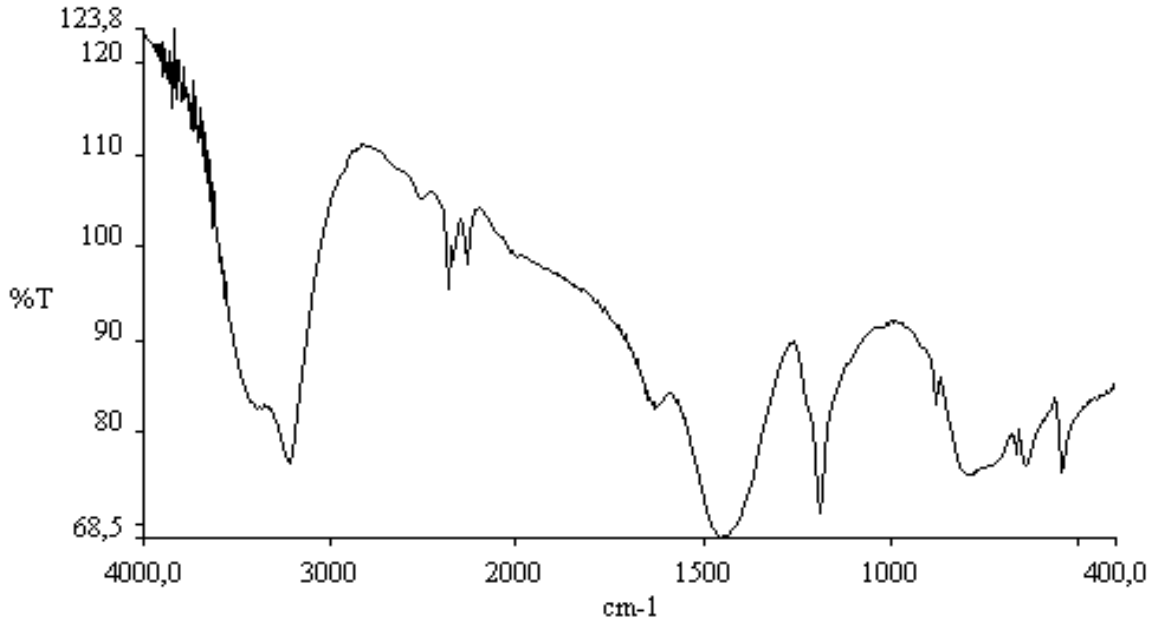
$\text{Ca}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve H_3BO_3 başlangıç maddeleri (1:4) mol oranında hesaplanan miktarlarda maddeler tartılarak mikrodalga fırında 15 dakika süre ile bekletilmiştir. XRD grafiği (Şekil 4.81), FT-IR spektrumu (Şekil 4.82) ve Tablo 4.48’de deney 79’un X-ışınları toz difraksiyon verileri deneysel “d” değerleri olarak verilmiştir. Bu deney esnasında NO_2 gaz çıkışı gözlenmiştir. $\text{Ca}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bileşiği mikrodalga ortamda açığa çıkan NO_2 gazı sonucunda CaO bileşiğine dönüşmüştür. XRD deseninden CaO (JCPDS 28-775) bileşiğinin varlığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında H_3BO_3 ’ün, reaksiyona girmeyerek ortamda kaldığı görülmüştür.

Tablo 4.48 Deney 79’un X-ışınları Toz Difraksiyon Verileri

| d(Å) deneysel | I deneysel |
|------------------|---------------|
| 2.02 | 100 |
| 3.07 | 31 |
| 3.35 | 29 |
| 7.12 | 19 |
| 2.09 | 18 |
| 4.04 | 13 |



Şekil 4.81 Deney 79'un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



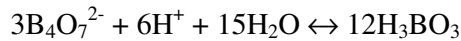
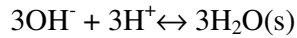
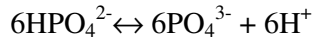
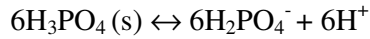
Şekil 4.82 Deney 79'un FT-IR Spektrumu

4.3 Hidrotermal Yöntem İle Yapılan Çalışmalar

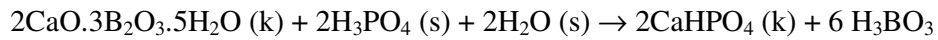
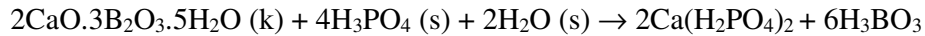
4.3.1 Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) + H_3PO_4 (s) (%85) (Deney 118)

Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve H_3PO_4 (s) (%85) (1:2) mol oranında 180°C 'de 72 saat teflon kaptaki ısıtılmasıyla gri renkli yumuşak kristaller elde edilmiş, aşağıda XRD grafiği (Şekil 4.83) ve FT-IR spektrumu (Şekil 4.84) ile yapılan karakterizasyon da amaçlanan bor apatit yapısının oluşmadığı ancak bu deney sonucunda JCPDS 9-80 numaralı karta ait olan CaHPO_4 bileşiğinin oluştuğu görülmüştür.

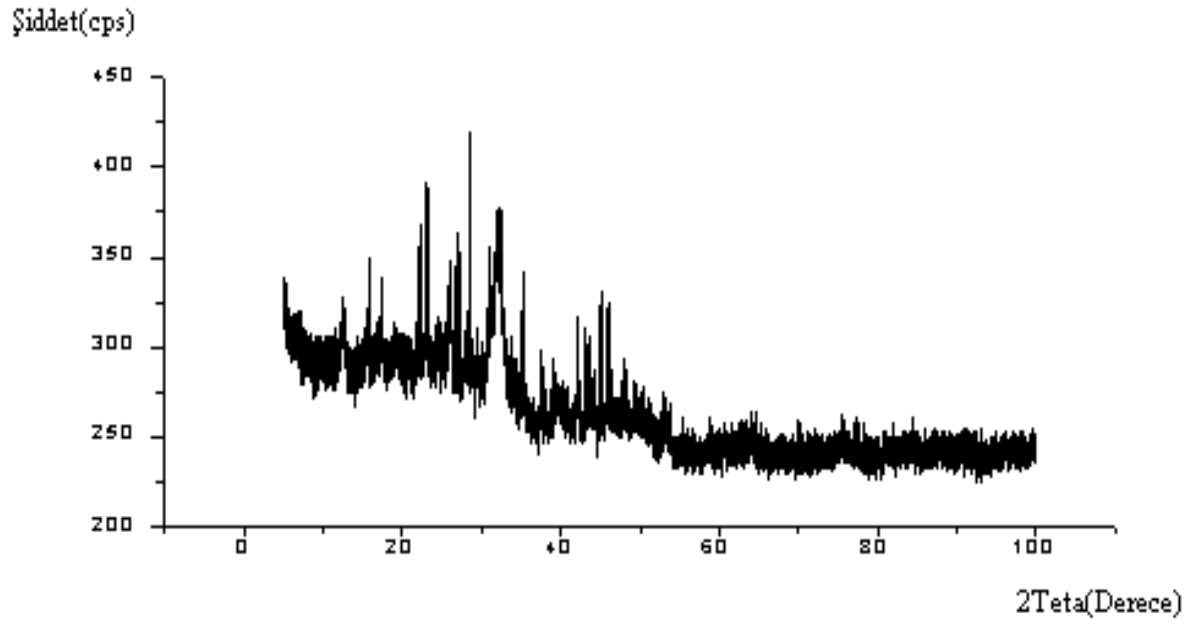
Kolemanit cevherinin fosforik asit çözeltisindeki çözünürlüğü için aşağıdaki reaksiyonların meydana geldiği düşünülmüştür.



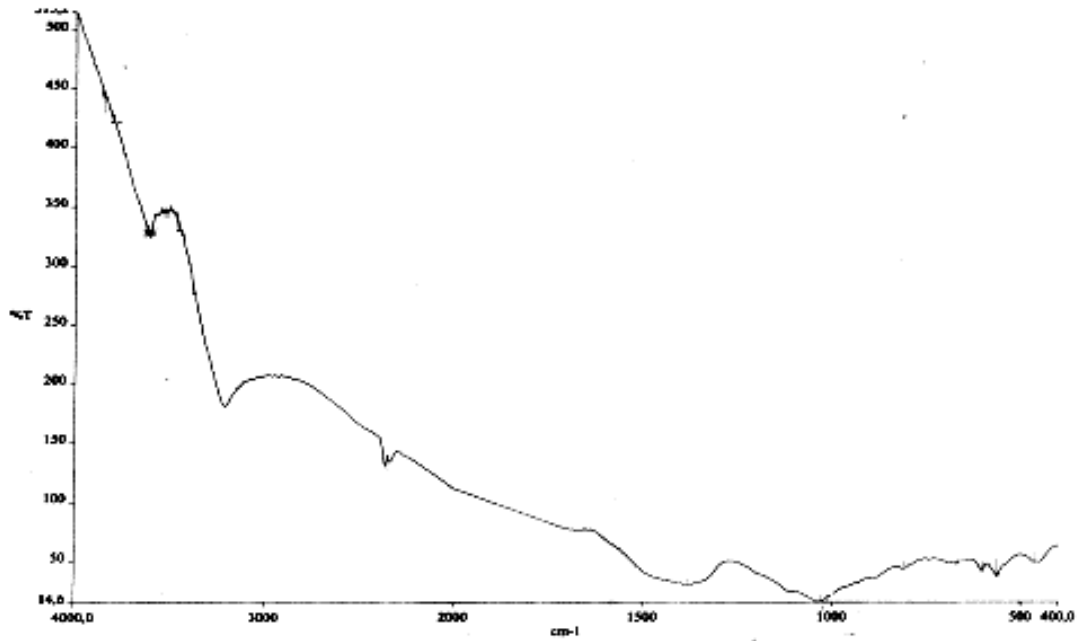
Toplam reaksiyon şöyledir;



$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ reaksiyon sonucunda sulu ortamda çözülerek sıvı faza geçtiği yapılan analizlerle tespit edilmiştir. Asit derişimi arttırıldığında borik asidin oluşma hızı da artmaktadır. Asit derişimi arttırıldığında kolemanit cevheriyle reaksiyona girecek olan proton sayısı artmış olacağından çözünme hızının artması beklenen bir sonuçtur. Ancak asit derişimi %10-15 aralığına ulaştığında borik asidin oluşum hızı çözeltiliye transfer hızına yaklaşık olarak eşit olmakta [120], %15'ten daha yüksek asit derişimlerinde ise derişim arttıkça borik asidin oluşma hızı, çözeltiliye transfer hızından daha yüksek bir değere ulaşmaktadır. Bunun sonucu olarak kolemanitin çözünme hızında bir azalma görülmektedir.



Şekil 4.83 Deney 118'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.84 Deney 118'in FT-IR Spektrumu

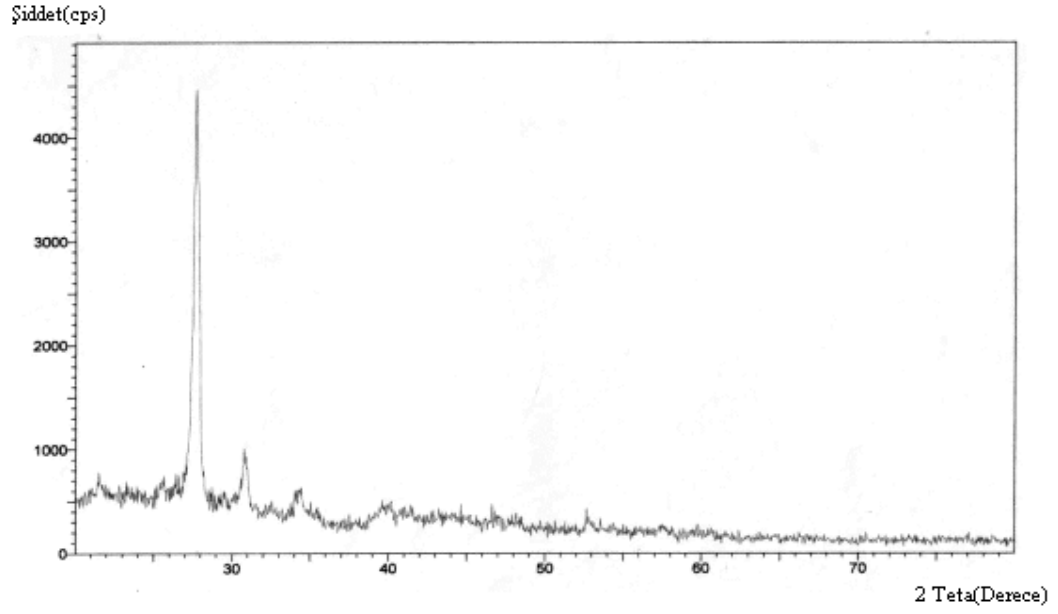
4.3.2 HAp ve TCP'nin H₃BO₃ ve B₂O₃ ile Reaksiyonları (Deney 119, 120, 121, 122)

Deney 119: Laboratuvar ortamında elde edilen HAp (4.1.1.1 10CaO + 6(NH₄)₂HPO₄ + 8NH₃ + 2H₂O başlığı adı altında verilmiş olan yüksek sıcaklıkta ısıtma yöntemi ile 1200 °C sıcaklıkta ve 6 saat sürede ısıtma ile yapılan deney 1'de elde edilişi açıklanmıştır.) ve H₃BO₃ 48 saat süre ile 150 °C'de teflon kapta ısıtılmış, aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Deneysel “d(Å)” değerleri sırasıyla 3.206 ve 2.968 Å olarak bulunmuştur. Bu çalışmada Hap'ın reaksiyona girmediği anlaşılmaktadır. XRD grafiği (Şekil 4.85) ve FT-IR spektrumu (Şekil 4.86) verilmiştir.

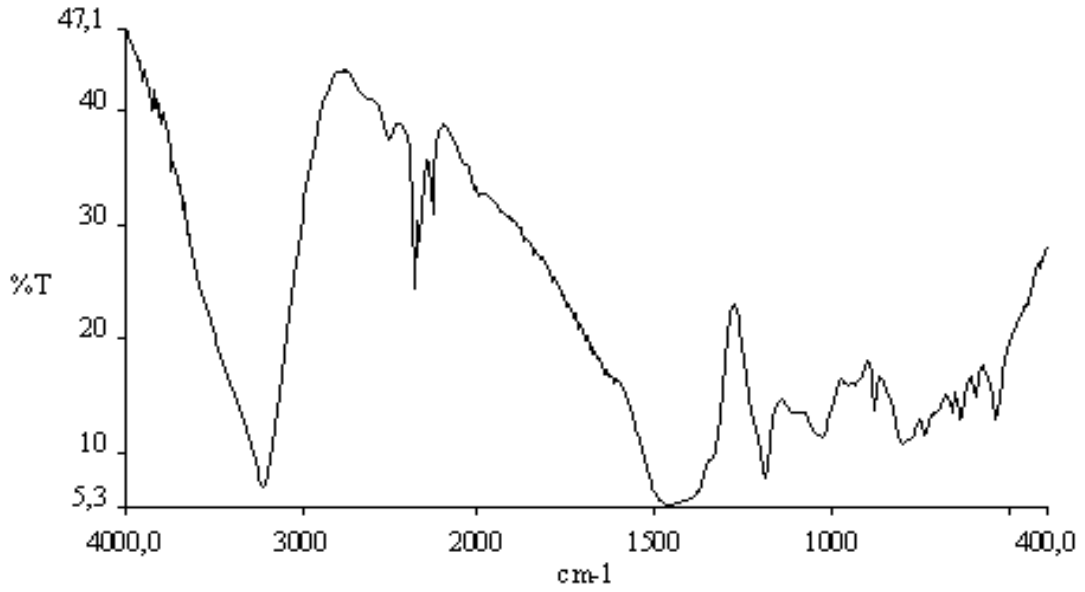
Deney 120: Ayrıca HAp ve B₂O₃ bileşiklerinden sırasıyla 0.15 ve 0.6 gram alınarak 48 saat süre ile 150 °C'de teflon kapta ısıtılmış, aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Deneysel “d(Å)” değerleri sırasıyla 3.277, 2.932 ve 2.6379 Å olarak bulunmuştur. Bu çalışmada Hap'ın reaksiyona girmediği anlaşılmaktadır. Elde edilen ürünün XRD grafiği (Şekil 4.87) ve FT-IR spektrumu (Şekil 4.88) verilmiştir.

Deney 121: Laboratuvar ortamında elde edilen TCP yani trikalsiyum fosfat (Ca₃(PO₄)₂.H₂O) (4.1.2.5 3Ca(OH)₂ + 2H₃PO₄ (s) (%85) başlığı adı altında verilmiş olan yüksek sıcaklıkta ısıtma yöntemi ile 1200 °C sıcaklıkta 6 saat sürede ısıtma ile yapılan deney 5'de elde edilişi açıklanmıştır.) ve H₃BO₃ bileşikleri sırasıyla 0.15 ve 0.75 gram alınarak 48 saat süre ile 150 °C'de teflon kapta ısıtılmış, aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Deneysel “d(Å)” değerleri sırasıyla 3.206, 2.86, 2.604, 3.464 ve 1.7265 Å olarak bulunmuştur. Bu çalışmada TCP'nin reaksiyona girmediği anlaşılmaktadır. Elde edilen toz ürünün XRD grafiği (Şekil 4.89) ve FT-IR spektrumu (Şekil 4.90) verilmiştir.

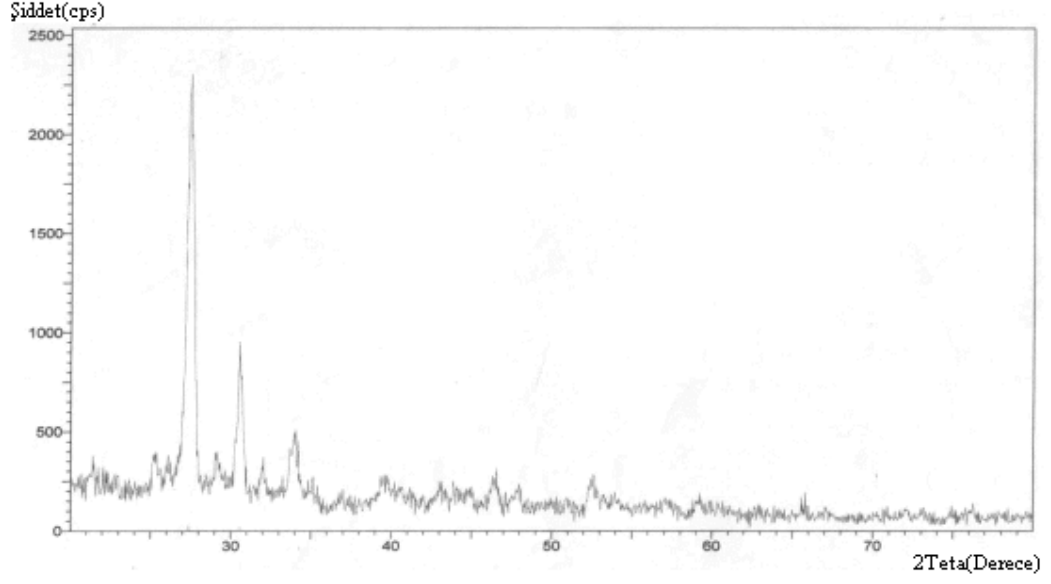
Deney 122: TCP ve B₂O₃ bileşikleri sırasıyla 0.1 ve 0.5 gram alınarak 48 saat süre ile 150 °C'de teflon kapta ısıtılmış, aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Deneysel “d(Å)” değerleri sırasıyla 3.184, 2.882, 2.583 ve 3.480 Å olarak bulunmuştur. Bu çalışmada TCP'nin reaksiyona girmediği anlaşılmaktadır. Elde edilen toz ürünün XRD grafiği (Şekil 4.91) ve FT-IR spektrumu (Şekil 4.92) verilmiştir.



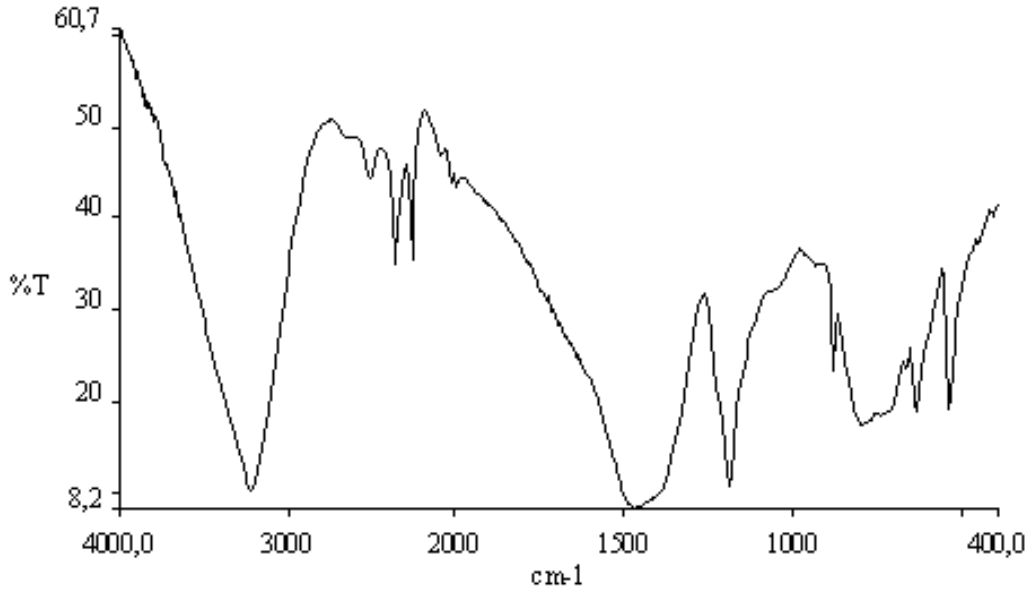
Şekil 4.85 Deney 119'un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



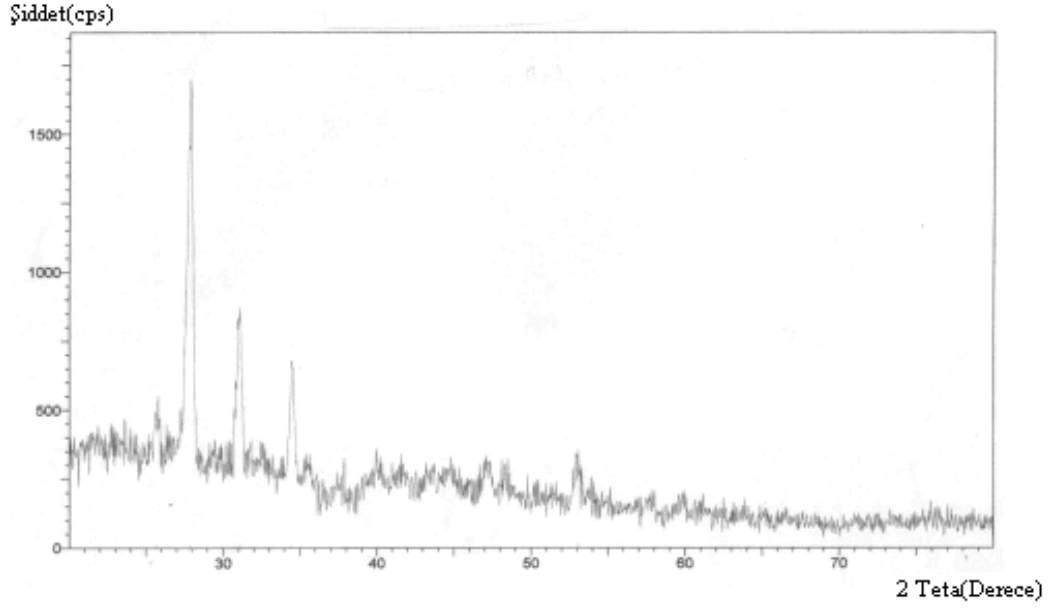
Şekil 4.86 Deney 119'un FT-IR Spektrumu



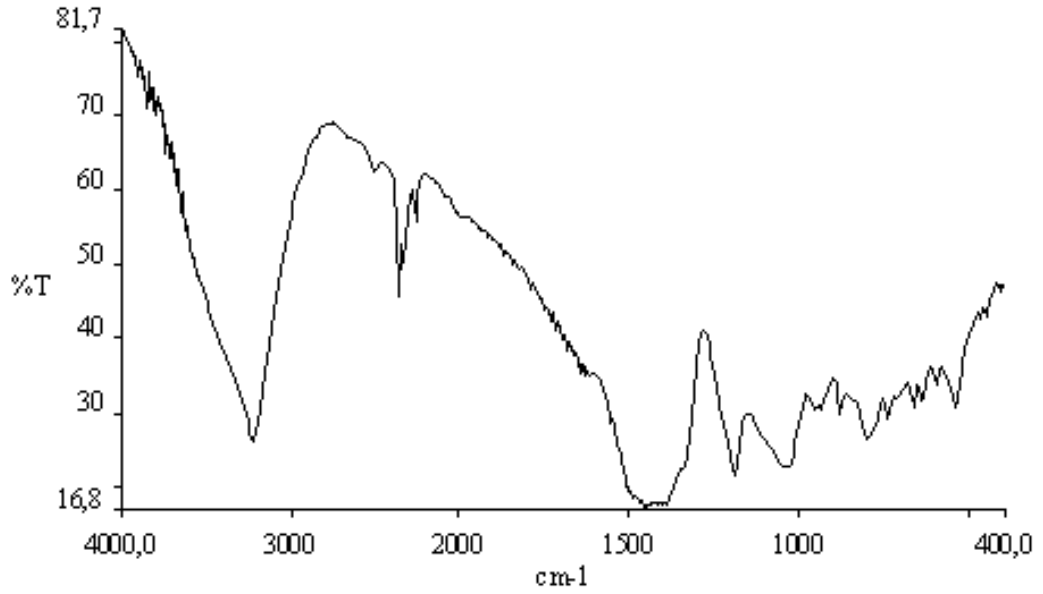
Şekil 4.87 Deney 120'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



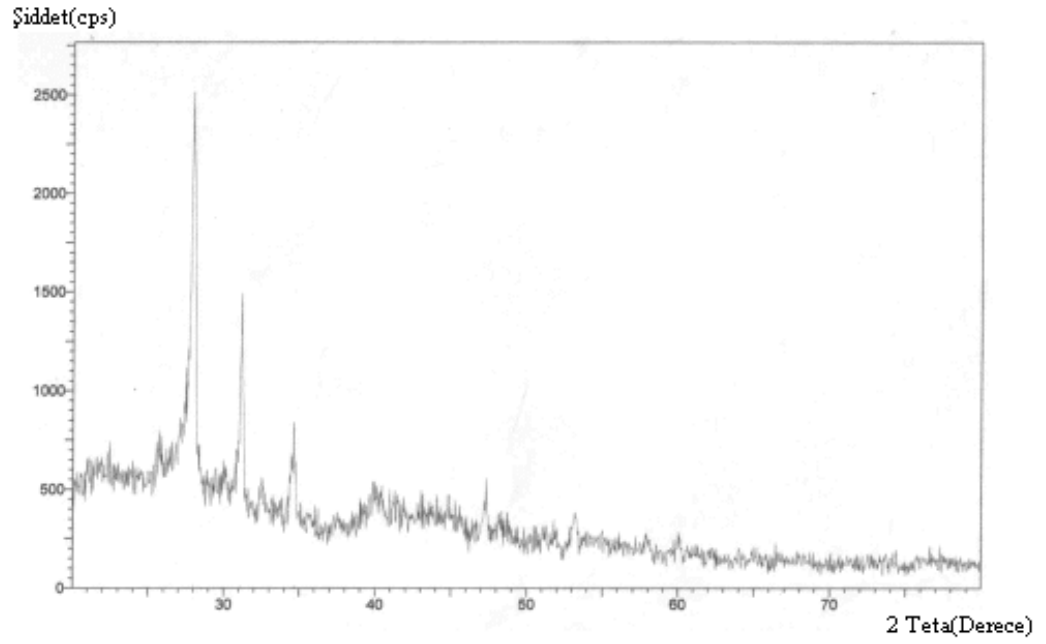
Şekil 4.88 Deney 120'nin FT-IR Spektrumu



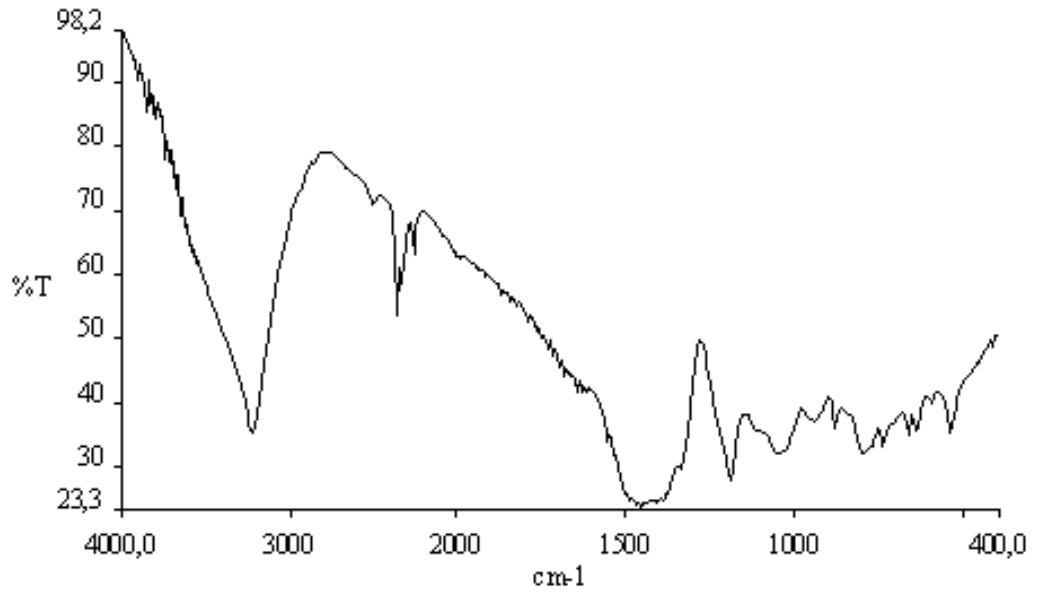
Şekil 4.89 Deney 121'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.90 Deney 121'in FT-IR Spektrumu



Şekil 4.91 Deney 122'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



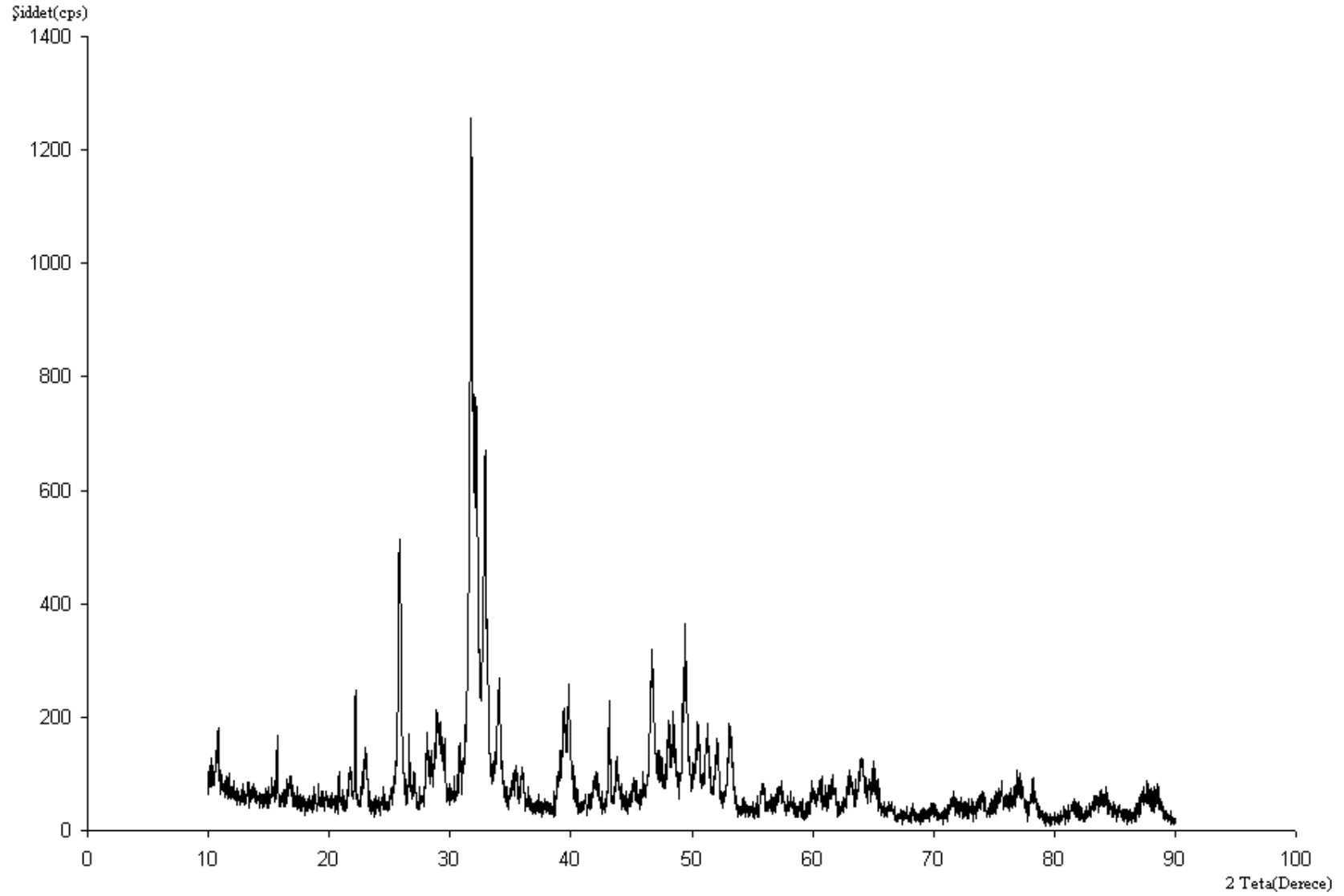
Şekil 4.92 Deney 122'nin FT-IR Spektrumu

4.3.3 Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Deney 123)

Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ Ca/P mol oranı 1.67 olacak şekilde hesaplanarak tartılmış ve havanda homojen bir karışım elde edilinceye kadar ezilerek öğütülmüştür. Karışım suda çözülerek teflon kaba konmuş, 72 saat 200 °C sıcaklıkta bekletilmiştir. Deneyin XRD grafiği (Şekil 4.93) ve FT-IR spektrumu (Şekil 4.94) verilmiştir. Deneyin X-ışınları toz difraksiyon verileri incelendiğinde JCPDS 80-537 kartına ait olan kalsiyum fosfat borat $\text{Ca}_{9.93}(\text{P}_{5.84} \text{B}_{0.16} \text{O}_{24})(\text{B}_{0.67} \text{O}_{1.79})$ bileşiğinin oluştuğu anlaşılmaktadır. Bu yapı ilk defa Ito ve arkadaşları [121] tarafından sentezlenmiştir. Tablo 4.49 deney 123'ün XRD verilerini ve Tablo 4.50 ise deney 123'ün FT-IR spektrum verilerini göstermektedir. Şekil 4.95 ise deneyin DTA-TG grafiğini vermektedir.

Tablo 4.49 Deney 123'ün X-ışını Toz Difraksiyon Verileri

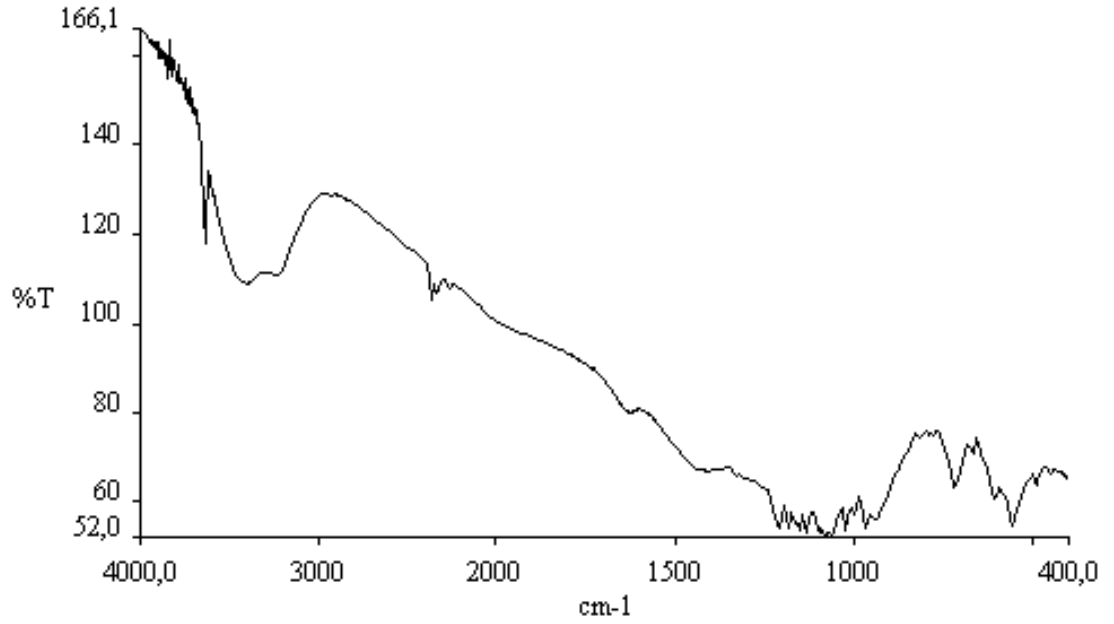
| d(Å) deneysel | d(Å) JCPDS Kart No:80-537 | I JCPDS Kart No:80-537 | I deneysel |
|------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------|
| 2.8649 | 2.8246 | 100 | 100 |
| 2.7757 | 2.7300 | 68 | 69 |
| 2.8179 | 2.7883 | 63 | 65 |
| 3.4402 | 3.4526 | 36 | 59 |
| 1.8467 | 1.8469 | 30 | 41 |
| 1.9228 | 1.9505 | 29 | 39 |
| 2.2641 | 2.2715 | 21 | 37 |
| 2.6397 | 2.6397 | 19 | 37 |
| 3.0953 | 3.0953 | 17 | 32 |
| 1.8122 | 1.8128 | 15 | 22 |
| 1.7309 | 1.7263 | 13 | 21 |
| 1.8974 | 1.8974 | 12 | 20 |



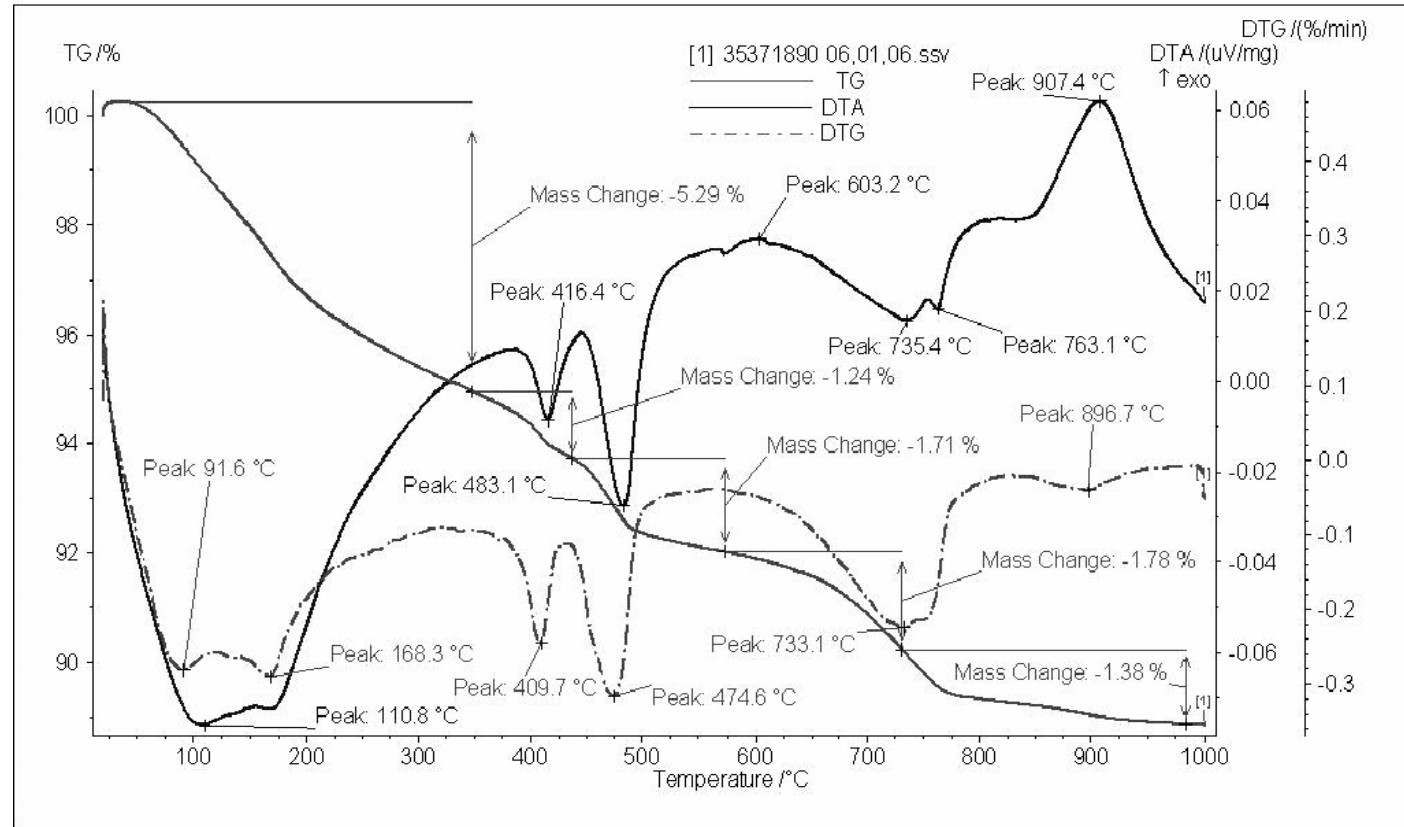
Şekil 4.93 Deney 123'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.50 Deney 123'ün FT-IR Spektrum Verileri

| .Titreşimler | $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $\nu_{\text{gerilme}}(\text{OH})$ | 3534 |
| $\nu_3(\text{BO}_3)$ | 1314 |
| $\nu_3(\text{PO}_4)$ | 1111 |
| $\nu_3(\text{PO}_4)$ | 1044 |
| $\nu_1(\text{PO}_4)$ | 984 |
| $\nu_{\text{egilme}}(\text{OH})$ | 638 |
| $\nu_2(\text{BO}_3)$ | 819 |
| $\nu_2(\text{BO}_3)$ | 751 |
| $\nu_4(\text{PO}_4)$ | 560 |



Şekil 4.94 Deney 123'ün FT-IR Spektrumu



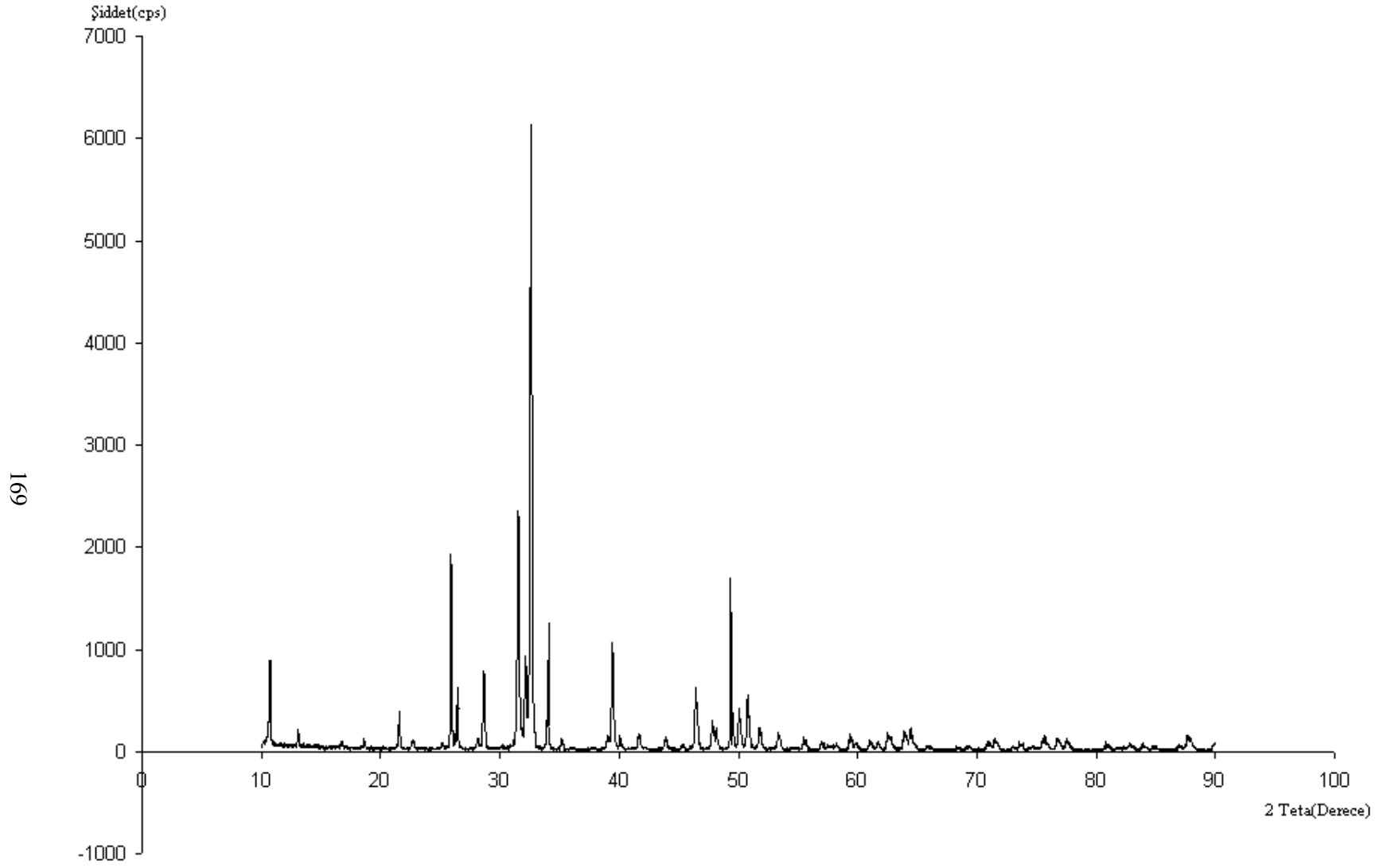
Şekil 4.95 Deney 123'ün DTA-TG Grafiği

Çalışmanın termal davranışları ve kararlılığı yapılan DTA ve TGA analizleri ile incelenmiştir. DTA-TG grafikleri ile belli sıcaklık aralığındaki kütle kayıpları incelenmiştir.

Yapılan çalışmada DTA çekimleri (20-1100/1100-20°C) aralığında yapılmış olup, aynı andaki kütle kayıpları da TGA ile ölçülmüştür. DTA ekzotermik pikleri 907.4, 763.1, 735.4, 603 ve 416 °C'dir. Grafikte de görüldüğü gibi 400 °C de sudan ayrılan kolemanit burada da 416 °C'de sudan ayrılmıştır. 900-1000 °C'lerde maksimum ekzotermik pike sahip olduğu da görülmektedir. DTG pikleri 896.7, 733.1, 474.6 ve 409.7 °C'dir. TGA % kayıpları ise % -5.29, % -1.78, % -1.71 ve % -1.24 olarak bulunmuştur. Elde edilen bileşik kalsiyum fosfat borat incelenirken literatürden [118] iki çeşit sulu apatit yapısının olduğu adsorbe (yüzeyle tutan) ve lattice (kafes yapısında) olarak ikiye ayrıldığı görülmüş, adsorbe eden sulu yapının 50-200 °C sıcaklıkta, lattice yapısının ise 200-400 °C sıcaklıklarda sudan ayrıştıkları yapılan DTA analizleri ile kanıtlanmıştır.

4.3.4 $10\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ (Deney 124)

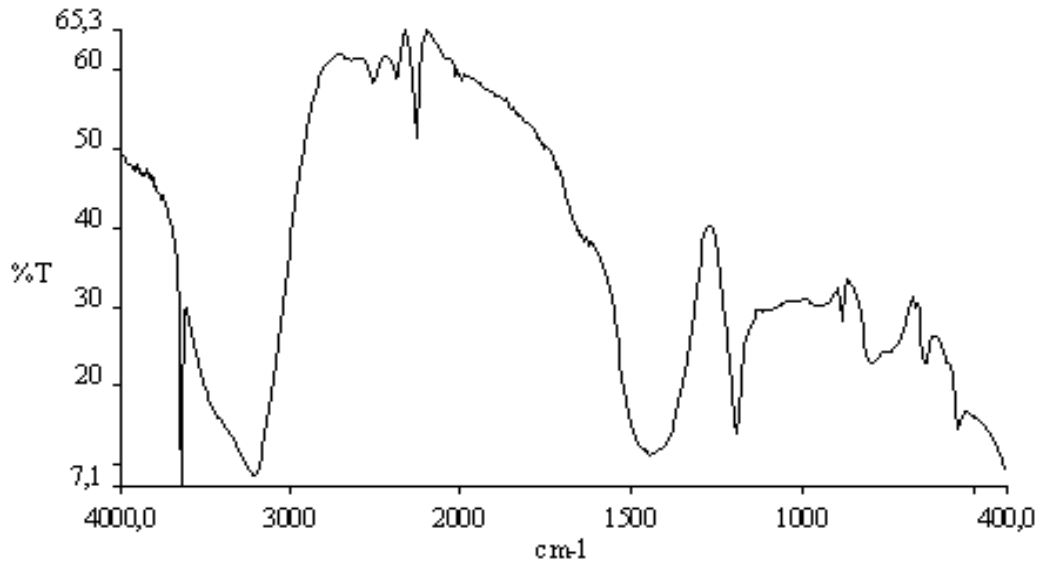
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve NH_4Cl bileşikleri Ca/P mol oranı 1.67 olacak şekilde hesaplanarak tartılmış ve havanda homojen bir karışım elde edilinceye kadar ezilerek öğütülmüştür. Karışım suda çözülerek teflon kaba konmuş, 72 saat süre ile 200 °C sıcaklıkta ısıtılmıştır. Aşağıda deneyin XRD grafiği (Şekil 4.96) ve FT-IR spektrumu (Şekil 4.97) verilmiştir. Deneyin X-ışınları toz difraksiyon verileri incelendiğinde JCPDS 70-797 karta ait florapatit bileşiğinin olduğu anlaşılmaktadır. Sudarsanan ve arkadaşları [125] tarafından sentezlenmiştir. Tablo 4.51 deney 124'ün X-ışınları toz difraksiyon verilerini ve Tablo 4.52 ise deney 124'ün FT-IR spektrum verilerini göstermektedir. Şekil 4.98 ise deneyin DTA-TG grafiğini vermektedir.



Şekil 4.96 Deney 124'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.51 Deney 124'ün X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

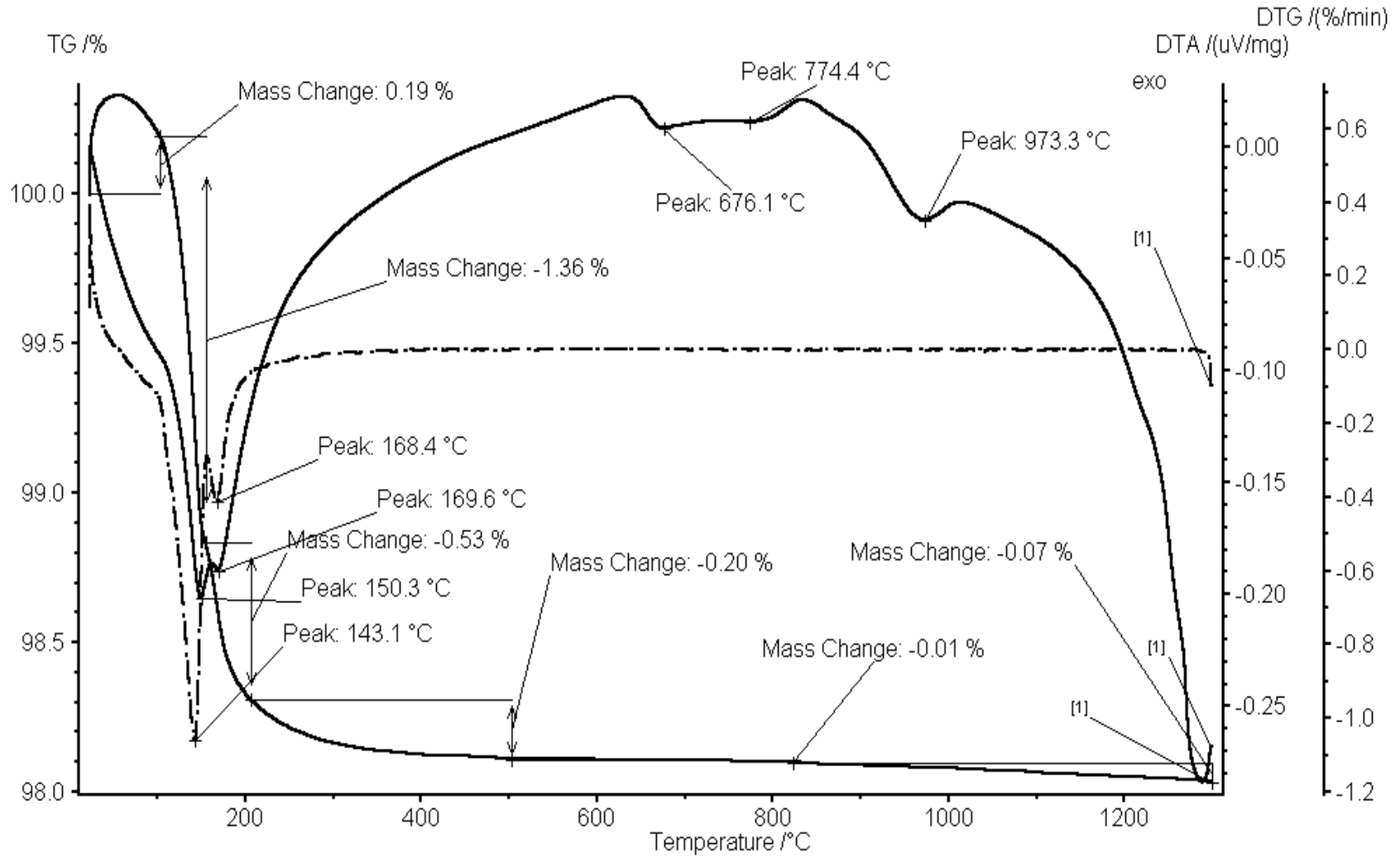
| d(Å) JCPDS Kart No:70-797 Ca ₅ (PO ₄) ₃ F | deneysel d(Å) |
|---|------------------|
| 2.8132 | 2.812 |
| 2.7194 | 2.717 |
| 2.7757 | 2.775 |
| 3.4364 | 3.435 |
| 1.8388 | 1.838 |
| 2.6280 | 2.627 |
| 2.2625 | 2.262 |



Şekil 4.97 Deney 124'ün FT-IR Spektrumu

Tablo 4.52 Deney 124'ün FT-IR Spektrum Verileri.

| Titreşimler | $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $\nu_{\text{gerilme}}(\text{OH})$ | 3635 |
| $\nu_3(\text{PO}_4)$ | 1099 |
| $\nu_4(\text{PO}_4)$ | 601 |
| $\nu_1(\text{PO}_4)$ | 964 |
| $\nu_{\text{eğilme}}(\text{OH})$ | 638 |
| $\nu_4(\text{PO}_4)$ | 560 |



Şekil 4.98 Deney 124'ün DTA-TG Grafiği

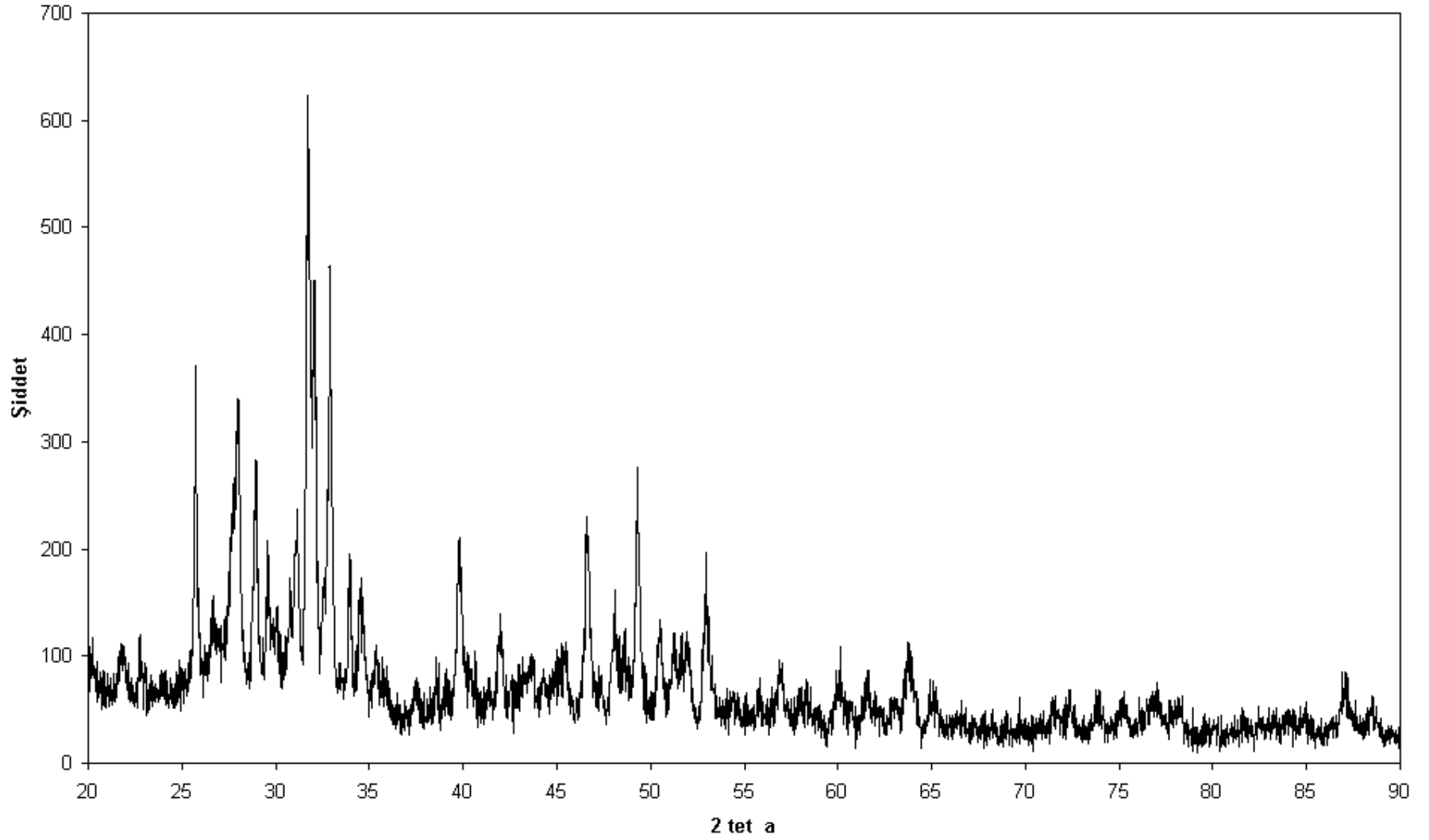
Yapılan çalışmada DTA çekimleri (20-1300 / 1300-20°C) aralığında yapılmış olup, aynı andaki kütle kayıpları da TGA ile ölçülmüştür. DTA ekzotermik pikleri 973.3, 774.4, 676.1, 169.6 ve 150.3 °C'dir. 900-1000 °C'lerde maksimum ekzotermik pike sahip olduğu da görülmektedir. DTG pikleri 168.4 ve 143.1 °C'dir. TG % kayıpları ise DTG piklerine göre sırasıyla %0.19, % -1.36, % -0.53 olarak bulunmuştur. 200'den 500 °C'ye kadar % -0.20, % -0.07 ve % -0.01'lik bir kütle kaybı daha olmuştur.

4.3.5 10Ca(NO₃)₂·4H₂O + 7(NH₄)₂HPO₄ + NH₄Cl (Deney 125)

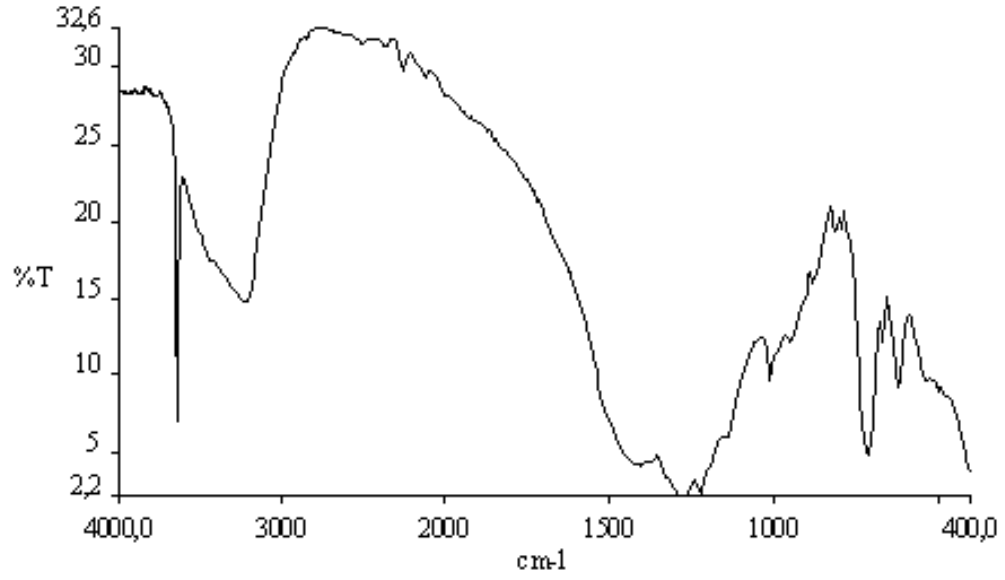
Ca(NO₃)₂·4H₂O, (NH₄)₂HPO₄ ve NH₄Cl bileşikleri mol oranları (10:7:1) olacak şekilde hesaplanarak tartılmış ve havanda homojen bir karışım elde edilinceye kadar ezilerek öğütülmüştür. Karışım suda çözülerek teflon kaba konmuş, 72 saat süreyle 200 °C sıcaklıkta ısıtılmıştır. Aşağıda deneyin XRD grafiği (Şekil 4.99) ve FT-IR spektrumu (Şekil 4.100) verilmiştir. Deneyin X-ışınları toz difraksiyon verileri incelendiğinde JCPDS 83-1009 karta ait florapatit bileşiğinin olduğu anlaşılmaktadır. İlk kez bu yapı Fleet ve Pan tarafından [122] sentezlenmiştir. Tablo 4.54 deney 125'in X-ışınları toz difraksiyon verilerini ve Tablo 4.55 ise deney 125'in FT-IR spektrum verilerini göstermektedir.

Tablo 4.54 Deney 125'in X-ışınları Toz Difraksiyon Verileri

| d(Å) JCPDS Kart No:83-1009 Ca ₅ (PO ₄) ₃ F | deneysel d(Å) |
|--|------------------|
| 2.82 | 2.82 |
| 2.72 | 2.72 |
| 2.79 | 2.79 |
| 3.45 | 3.46 |
| 1.84 | 1.84 |
| 1.94 | 1.94 |
| 2.26 | 2.26 |
| 3.08 | 3.08 |
| 2.63 | 2.27 |



Şekil 4.99 Deney 125'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



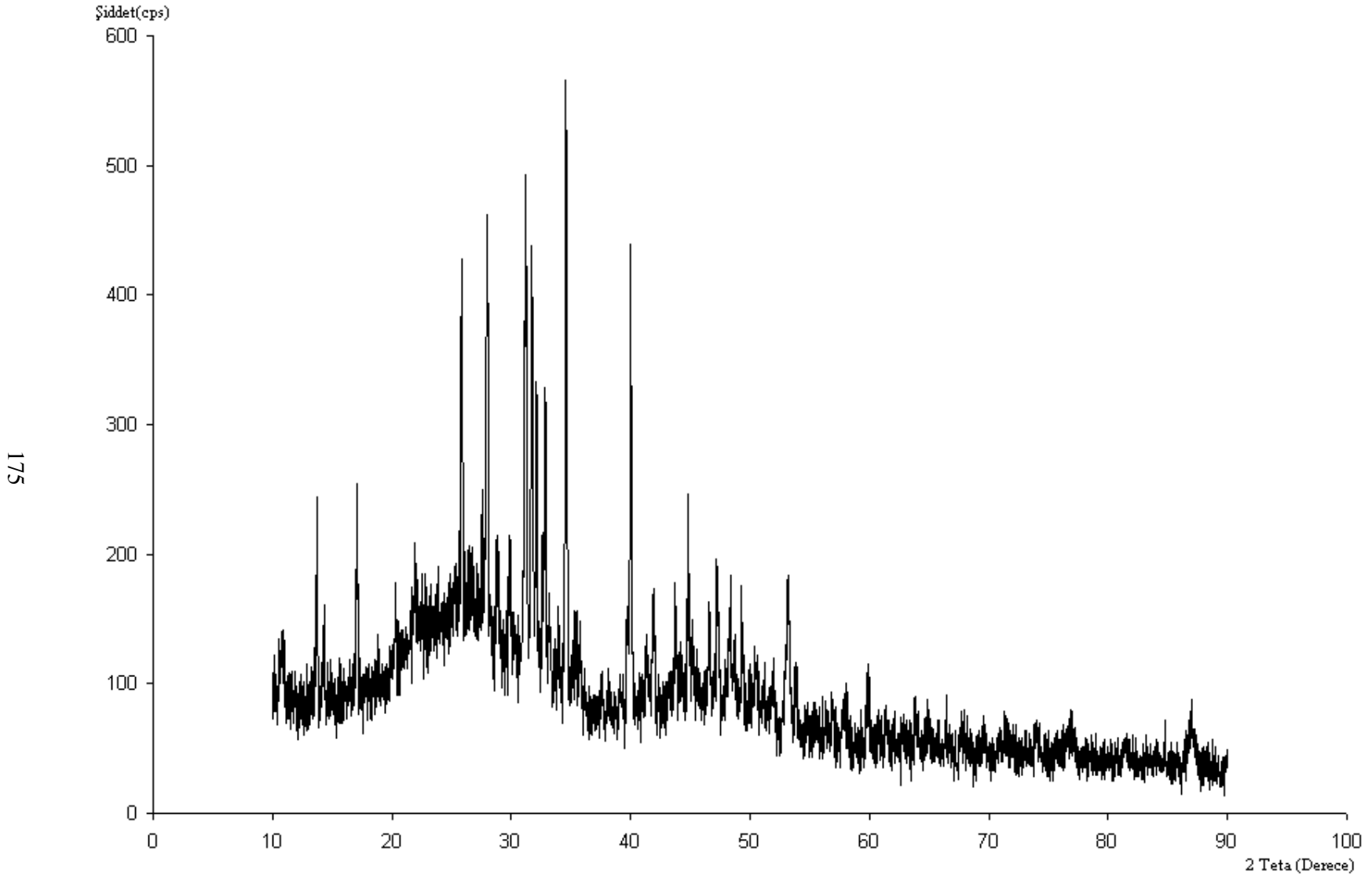
Şekil 4.100 Deneş 125'in FT-IR Spektrumu

Tablo 4.55 Deneş 125'in FT-IR Spektrum Verileri.

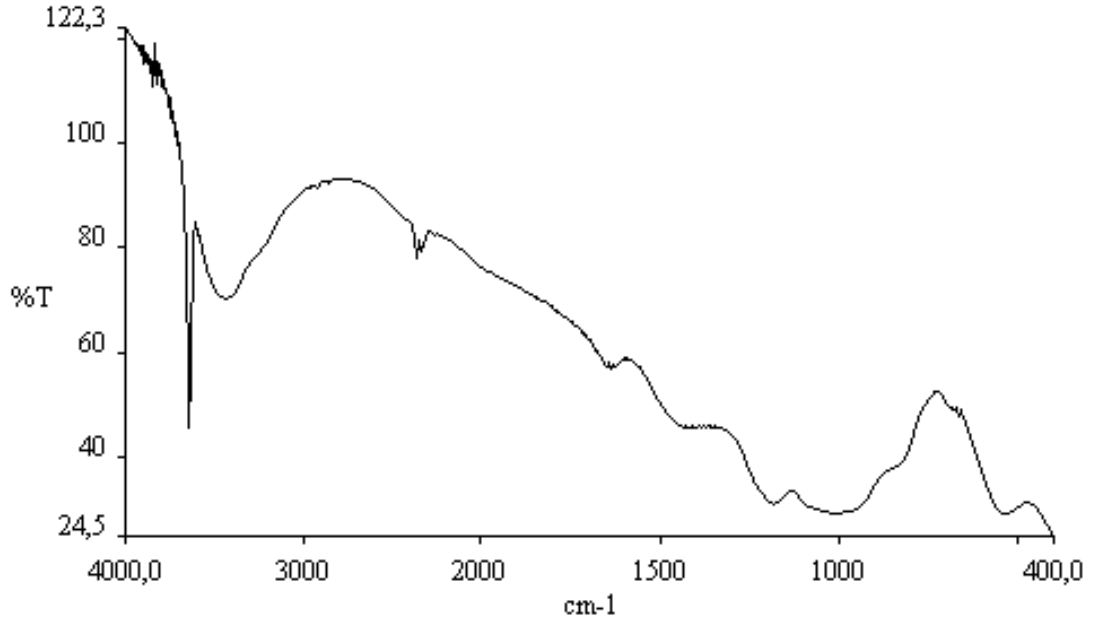
| Titreşimler | $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $\nu_{\text{gerilme}}(\text{OH})$ | 3625 |
| $\nu_3(\text{PO}_4)$ | 1069 |
| $\nu_4(\text{PO}_4)$ | 607 |
| $\nu_1(\text{PO}_4)$ | 974 |
| $\nu_{\text{eşilme}}(\text{OH})$ | 628 |
| $\nu_4(\text{PO}_4)$ | 564 |

4.3.6 5TCP (Ca₃(PO₄)₂.H₂O) + Kolemanit (Ca₂B₆O₁₁.5H₂O) (Deneş 126)

TCP (Ca₃(PO₄)₂.H₂O) ve kolemanit (Ca₂B₆O₁₁.5H₂O) bileşikleri Ca/P mol oranı 1.7 olacak şekilde (5:1) oranında hesaplanarak tartılmış ve havanda homojen bir karışım elde edilinceye kadar ezilerek öğütülmüştür. Karışım suda çözülerek teflon kaba konmuş, 72 saat süreyle 200 °C sıcaklıkta ısıtılmıştır. Aşağıda deneyin XRD grafiği (Şekil 4.101) ve FT-IR spektrumu (Şekil 4.102) verilmiştir. İlgili grafikler incelendiğinde elde edilmek istenen kalsiyum borat fosfat bileşiğinin oluşmadığı görülmektedir. Ca₃(PO₄)₂, CaO ve B₂O₃ bileşiklerinin ortamda bulunduğu Tablo 4.56 deneş 126'nın X-ışınları toz difraksiyon verilerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.101 Deney 126'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.102 Deney 126'nın FT-IR Spektrumu

Tablo 4.56 Deney 126'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

| d(Å) deneysel | I deneysel |
|------------------|---------------|
| 2.25 | 100.0 |
| 2.59 | 95.2 |
| 3.18 | 77.8 |
| 2.86 | 75.2 |
| 1.73 | 65.0 |
| 2.81 | 59.6 |
| 1.72 | 57.4 |
| 3.45 | 42.4 |
| 2.27 | 40.9 |
| 1.78 | 40.7 |

4.4 Sonuçlar

Tez çalışmasında öncelikle bor içeren apatitli bileşiklerin ve bunun yanında da kalsiyum borat ve bor fosfatlı yapıların çeşitli yöntemlerle sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla tezde ki sentez çalışmalarında yüksek sıcaklıkta ısıtma, çözelti reaksiyonları, mikrodalga ve hidrotermal yöntemlerden yararlanılmıştır.

Öncelikle özelti ortamında trikalsiyum fosfat (TCP), florapatit (FAP) ve hidroksiapatit (HAP) elde edilmek istenmiştir. Gerek bu malzemeler gerekse diğer fosfatlı bileşikler kullanılarak ilgili deneysel çalışmalar yapılmıştır. TCP ve HAP bileşikleri çözelti ortamında deneysel çalışmalarımızda kullanılmak üzere laboratuvarımızda saf olarak başarıyla sentezlenmişlerdir.

Özellikle yüksek sıcaklıkta yapılan deneysel çalışmalarda oldukça başarılı sonuçlar alınmıştır. Gerek 1200 C'deki sıcaklıklarda yapılan denemelerde istenen bor içerikli apatitli bileşik yapıları, gerekse 1100 ve 1150 C'lerde TCP ve HAP yapıları çok daha belirgin bir şekilde oluşmuştur. 1200 C'deki sıcaklığın bor hidroksi apatit sentezi için optimize bir sıcaklık değerisi olduğu deneysel çalışmamızda kanıtlanmıştır. Sıcaklık düştükçe kalsiyum borat ve bor fosfatlı bileşiklerin oluştuğunu XRD analizleri ispatlamaktadır.

Mikrodalga yönteminde sentez sresinin kısa oluşu bir çok deneme yapma kolaylığı getirmiştir. Fosfatlı bileşiklerin mikrodalga ortamında reaksiyona daha yatkın oluşunun gözlemlenmesi ile kalsiyum fosfat içeren bileşikler mikrodalga için kullanıldığında daha iyi sonuçlar elde edildiği ve bunun yanında kalsiyum boratlı bileşiklerin oluştuğu da grlmştir.

Hidrotermal denemelerde florapatit ve kalsiyum borat fosfat bileşikleri elde edilmiştir. Çözelti ortamında elde edilen trikalsiyum fosfat ve hidroksiapatite borik asit ve boroksit eklenmeye çalışılmış ancak bor bu denemelerde reaksiyona girmemiştir.

Yapılan çalışmanın ilk bölümünde kolemanit kullanılarak bor içeren apatitli bileşiklerin oluşumu incelenmiştir. Çalışmada kolemanit kullanılmasının en önemli

nedenleri kalsiyum bor hidroksi apatitli bileşiğin sentezinde, çalışmanın orjinalliği açısından kolemanitin bor ve kalsiyum elementlerine bileşik içerisinde sahip olmasıdır.

1200°C ve 850 °C’lerde kolemanit kullanılarak yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar şunlardır;

1200 °C’de 6 saat süre ile kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ kullanılarak bor içeren kalsiyum hidroksi apatit bileşiği ($\text{Ca}_{9.86}[(\text{PO}_4)_{5.89}(\text{BO}_3)_{0.11}][(\text{BO}_2)_{0.09}(\text{OH})_{1.91}]$), $\text{Ca}_{10}[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{BO}_3)_x][(\text{BO}_2)_y(\text{OH})_{2-y}]$ stokiyometrisine sahip olarak elde edilmiştir (Deney 11). SEM, EDX ve DTA-TG analizleri kullanılarak sentezlenen bileşiğin kristal yapısı net bir şekilde aydınlatılmıştır. Bu bileşik daha önce CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve H_3BO_3 kullanılarak 400 °C, 700 °C ve 1000 °C’lerde kademeli olarak 2’ şer saat sürede bekletilmek suretiyle katı-hal kimyasal reaksiyonu ile $\text{Ca}_{10}[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{BO}_3)_x][(\text{BO}_3)_y(\text{BO}_2)_z(\text{OH})_{2-3y-z}]$ şeklindeki stokiyometride elde edilmiştir [89]. Yine kolemanit ve $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ kullanılarak 850 °C’de aynı sürede CaB_2O_4 ve BPO_4 bileşiklerinin iki faz olarak oluştuğu yapılan XRD ve FT-IR analizlerinden anlaşılmıştır. Yine 1200 °C’de kolemanit kullanılan farklı bir çalışmada ise CaF_2 ilavesi ile flor içeren apatitli bileşik oluşturulmasıdır. Kolemaniti borat kaynağı olarak kullanmamızın nedeni reaksiyona girme kabiliyetini görmek ve farklı kimyasallarla ulaşmak istediğimiz bor ve flor içeren apatitli bileşik oluşturmaktır. Sonuç olarak, elde edilen üründe florapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $(\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411})(\text{PO}_4)_2$ ve CaB_2O_4 bileşikleri elde edilmiştir. Burada kalsiyum florürün kolemanitle ve diamonyum fosfat ile bu koşullarda florapatit ve trikalsiyum fosfat yapısını tercih ettiği, kolemanitin bir kısmının ise su kaybederek CaB_2O_4 yapısını oluşturduğu görülmüştür. $(\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411})(\text{PO}_4)_2$ daha önce β -trikalsiyum fosfatın sentetik magnezyum ile yerdeğiştirmesi şeklinde rietveld analizi ile incelenmiştir [123]. Mackie ve arkadaşları tarafından [124] $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ bileşiğine Nd_2O_3 eklenmesine çalışılmasıyla JCPDS 76-558 numaralı karta ait $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ bileşiği indekslenmiştir.

1200 °C’de 6 saat süre ile çeşitli bileşikler kullanılmak suretiyle reaksiyonlar oluşturularak elde edilen yeni bileşikler incelenmiştir. Bu konuda yapılan çalışmaların sonuçları şöyledir;

Başlangıç kimyasalları olarak CaO, B₂O₃ ve (NH₄)₂HPO₄ kullanılarak Ca₃(PO₄)₂ bileşiği elde edilmiş; CaCO₃, H₃BO₃ ve (NH₄)₂HPO₄ kullanıldığında, yine Ca₃(PO₄)₂ bileşiği elde edilmiş olup aynı bileşik CaO, P₂O₅ ve B₂O₃ başlangıç kimyasalları kullanıldığında da çalışmamızda sentezlenmiştir. Ayrıca Ca(OH)₂ ve H₃PO₄ karışımından Ca₃(PO₄)₂.H₂O çözelti ortamında elde edildikten sonra aynı karışım 1200°C’de Ca₃(PO₄)₂ olarak net bir şekilde elde edilmiştir. Çözelti ortamında elde edilen Ca₃(PO₄)₂.H₂O, CaF₂ ile reaksiyona sokularak flor içeren apatit yapısı oluşturulmak istenmiş, ancak CaF₂ reaksiyona girmemiş ve Ca₃(PO₄)₂.H₂O bileşiği hidroksiapatite dönüşmüştür.

1150 °C’de 6 saat süre ile yapılan çalışmaların sonuçları şöyledir;

Ca₃(PO₄)₂.H₂O ve CaF₂ bileşiği ile reaksiyona sokularak florapatitli bileşiğin Ca₅(PO₄)₃F olduğu görülmüştür. Sudarsanan ve arkadaşları tarafından [125] F, Cl ve OH apatitlerin yapısı incelenmiştir. Yukarıdaki başlangıç maddeleri kullanılarak Ca₅(PO₄)₃F bileşiği bu sıcaklıkta ilk defa sentezlenmiştir. Aynı sıcaklık ve sürede Ca(NO₃)₂.4H₂O ve (NH₄)₂HPO₄ kullanılarak Ca₃(PO₄)₂ bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşik CaO, P₂O₅ ve B₂O₃ karışımları ve CaCO₃, (NH₄)₂HPO₄ ve H₃BO₃ karışımları ile ayrı ayrı denenerek de bulunmuştur. Ca(NO₃)₂.4H₂O, NH₄Cl ve (NH₄)₂HPO₄ bileşiklerinin karışımından ise aynı sıcaklık ve sürede hidroksil apatit Ca_{4.905}(PO₄)_{3.014}Cl_{0.595}(OH)_{1.6} ve Ca₂P₂O₇ elde edilmiştir. Hidroksil apatit ilk kez Sudarsanan ve arkadaşları tarafından [125] indekslenmiştir. Ca(OH)₂, NH₄H₂PO₄ ve H₃BO₃ bileşiklerini kullanarak Ca₂B₂O₅, Ca₅(PO₄)₃OH ve Ca₃(PO₄)₂ bileşiklerini elde edilmiştir.

700°C’de 4 saat süre ile yapılan çalışmaların sonuçları şöyledir;

CaO ve B₂O₃ bileşiklerinin karışımından Ca₃B₂O₆ bileşiği elde edilmiştir. Aynı sıcaklıkta farklı bileşikler kullanılarak ta BPO₄ ve CaB₂O₄ bileşiklerinin

oluştugu yapılan analizler sonucunda görülmektedir. Kalsiyum boratlar literatürde CaCO_3 ve H_3BO_3 den $900\text{ }^\circ\text{C}$ ve $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de katı-hal reaksiyonu ile sentezlendiği rapor edilmiştir [85]. BPO_4 bileşiğinin ise literatürde hidrotermal, mikrodalga ve katı-hal sentezi ile $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve B_2O_3 bileşiklerinin karışımından sentezlendiği belirtilmiştir [100].

1100°C'de 4 saat süre ile yapılan çalışmaların sonuçları şöyledir;

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile CaF_2 karıştırıldığında florapatit malzemesinin saf bir şekilde oluştuğu görülmüştür. Literatür çalışmalarında, bu bileşiğin hidrotermal [54], mikrodalga [50], sol-jel [55] ve katı-hal reaksiyonları ile sentezlendiği belirtilmiştir. Çalışmamızda florapatit bileşiği laboratuvarımızda sentezlediğimiz $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'yi başlangıç materyali olarak kullanılmasıyla saf bir şekilde elde edilmiştir.

750°C'de 4 saat süre ile yapılan çalışmaların sonuçları şöyledir;

Bu sıcaklıkta gerçekleştirilen katı-hal kimyasal deneylerin sonucunda gerek apatitli bileşiklerin gerekse de kalsiyum boratlı bileşiklerin sentezlenemediği dolayısıyla $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin bu tür bileşiklerin sentezlenmesinde yetersiz kaldığı gözlemlenmiştir.

Mikrodalga da 15 dakika süre ile 2.45 GHz ve 800 W güç ortamında bir çok deneme yapılmış, bu deneyler sonucunda başağıdaki bileşikler elde edilmiştir;

$\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ve $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 'dir. Bu bileşikler, XRD grafiklerinin referans JCPDS kart bilgileri ile karşılaştırılarak, bileşik formülleri ve kristal yapıları tanımlanmıştır. Başlangıç reaktifleri dikkate alındığında mikrodalga yöntemiyle yukarıdaki bileşiklerin sentezi orijinal olarak ilk kez bu tez çalışmasında gerçekleştirilmiştir.

Tüm bu çalışmalar sonucunda; $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $(\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ reaktifleri ile orijinal olarak $(\text{Ca}_{9.86}[(\text{PO}_4)_{5.89}(\text{BO}_3)_{0.11}][(\text{BO}_2)_{0.09}(\text{OH})_{1.91}])$, 1200 , 1150 ve $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'lerde $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, 1200 ve $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 'lerde $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2$ çözelti

ortamında $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, hidrotermal yöntemle $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ve $(\text{Ca}_{9.93} \text{P}_{5.84} \text{B}_{0.16} \text{O}_{24})(\text{B}_{0.67} \text{O}_{1.79})$, mikrodalga yöntem ile ise $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ve $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ bileşikleri sentezlenmiştir.

EKLER

EK:A FT-IR SPEKTRUMU TİTREŞİM FREKANSLARI

Borat, fosfat ve borfosfatların fonksiyonel gruplarının belirgin kızılötesi frekansları[50],[55],[90],[126],[127],[128],[129],[130],[131],[132],[133], [134].

| Titreşim Türleri (fosfatlar) | ($\tilde{\nu}$) cm^{-1} | Titreşim Türleri (borat ve borfosfatlar) | ($\tilde{\nu}$) cm^{-1} |
|---|------------------------------------|---|------------------------------------|
| $\nu(\text{P}=\text{O})$ gerilmesi | 1315-1180 | $\nu_1(\text{BO}_3)$ simetrik gerilmesi | 947-914 |
| $\nu_3(\text{PO}_4)$ asimetric gerilmesi | 1068-1040-1104 | $\nu_3(\text{BO}_3)$ asimetric gerilmesi | 1304-1272-1253 |
| $\nu_1(\text{PO}_4)$ simetrik gerilmesi | 974 | $\nu_2(\text{BO}_3)$ simetrik eğilmesi | 804-780 |
| $\nu_2(\text{PO}_4)$ simetrik eğilmesi | 449-400 | $\nu_4(\text{BO}_4)$ asimetric eğilmesi | 627-517-439 |
| $\nu_4(\text{PO}_4)$ asimetric eğilmesi | 604-596-485-439-426 | $\nu_3(\text{BO}_4)$ asimetric gerilmesi | 1185-1120-1100 |
| $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$ asimetric gerilmesi | 971 | $\nu_1(\text{BO}_4)$ simetrik gerilmesi | 899-882 |
| $\nu_s(\text{P}-\text{O}-\text{P})$ simetrik gerilmesi | 750-700 | $\nu_3(\text{BO}_2)$ asimetric gerilmesi | 1322-2357 |
| $\delta(\text{OPO})$ | 588-506 | $\nu_2(\text{BO}_2)$ simetrik eğilmesi | 505-464 |
| P-O-R (P-O) gerilmesi | 1190 (tek band) | $\nu_1(\text{BO}_2)$ simetrik gerilmesi | 994-1070 |
| P-OH(H'ye bağlı OH gerilmesi) | 2600 (geniş band) | $\delta(\text{BOP})$ | 673-650 |
| P-OH (OH eğilmesi) | 1050 | $\nu_s(\text{B}-\text{O}-\text{P})$ simetrik gerilmesi | 750-700-681 |
| P-H gerilmesi | 2425-2325 | $\nu_{\text{as}}(\text{B}-\text{O}-\text{P})$ asimetric gerilmesi | 850-841-800-796 |
| P-H eğilmesi | 1250-950 | $\nu_3(\text{BPO}_7)$ | 1079-577 |
| $\nu_1(\text{PO}_3)^{3-}$ simetrik gerilmesi | 938 | $\nu(\text{B}_2\text{O}_3)$ | 801-862-884 |
| $\nu_2(\text{PO}_3)^{3-}$ simetrik eğilmesi | 420 | $\nu_1(\text{H}_3\text{BO}_3)$ | 1060-1193 |
| $\nu_3(\text{PO}_3)^{3-}$ asimetric gerilmesi | 1017 | $\nu_2(\text{H}_3\text{BO}_3)$ | 668-642 |
| $\nu_4(\text{PO}_3)^{3-}$ asimetric eğilmesi | 567 | $\nu_3(\text{H}_3\text{BO}_3)$ | 1490-1467-1428 |
| $\nu_s(\text{OPO})$ | 1104-1061 | $\nu_4(\text{H}_3\text{BO}_3)$ | 545 |
| $\delta(\text{POP})$ | 365 | | |

Bazı Grupların Kızılötesi Titreşim Frekansları

| Titreşim Türleri | Grup | ($\tilde{\nu}$) cm^{-1} | Titreşim Türleri | Grup | ($\tilde{\nu}$) cm^{-1} |
|-------------------------------------|------------------------------|---|--|-----------------|---|
| ν_1 | H ₂ O | 3450 | ν_{gerilme} (stretching) | C=O | 1650-1800 |
| ν_2 | H ₂ O | 1640 | ν_{gerilme} (stretching) | C-O, C-N | 1300-1000 |
| ν_3 | H ₂ O | 3615 | ν_1 | CO ₂ | 1337 |
| ν_{gerilme} (stretching) | OH | 3600-3400 | ν_3 | CO ₂ | 2360-2340 |
| $\nu_{\text{eğilme}}$ (librate) | OH | 668 | ν_2 | CO ₃ | 873-824 |
| ν_{gerilme} (stretching) | NH | 3400-3200 | ν_3 | CO ₃ | 1558-1652-1418 |
| ν_{gerilme} (stretching) | CH | 3300-3050 | ν_1 simetrik gerilmesi | NO ₂ | 1300-1250 |
| $\nu_{\text{eğilme}}$ (librate) | NH ₂ | 1600 | ν_2 simetrik eğilmesi | NO ₂ | 690 |
| $\nu_{\text{eğilme}}$ (librate) | NH | 1540 | ν_{gerilme} (stretching) | N-O | 870-855 |
| ν_{gerilme} (stretching) | NH ₄ ⁺ | 3300-3030 | ν_{gerilme} (stretching) iki band | N=O | 1680-1610 |
| $\nu_{\text{eğilme}}$ (librate) | NH ₄ ⁺ | 1430-1390 | ν_{gerilme} (stretching) | B-N | 1550-1330 |
| ν_{gerilme} (stretching) | C=C | 1650 | ν_{gerilme} (stretching) | B-H | 2640-2200 |
| ν_{gerilme} (stretching) | C=N | 1600 | ν_{gerilme} (stretching) | B-O | 1380-1310 |
| ν_{gerilme} (stretching) | C-Cl | 760-540 | ν_{gerilme} (stretching) | B-C | 1240-620 |

5. KAYNAKLAR

- [1] Vallet-Regi., M., *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 2001, 97.
- [2] Glimcher, M. J., *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B*, 1984, 304, 479.
- [3] Hayek, E. and Newesely, H., "Pentacalciummonohydroxyorthophosphate," *Inorg. Synt.*, **7**, (1963) 63.
- [4] Moreno, E.C., Gregory, T.M., and Brown, W.E., "Preparation and Solubility of Hydroxyapatite," *Natl. Bur. Stand.*, **72A**, (1968) 773.
- [5] Jarcho, M., Bolen, .H., Thomas, M.B., Bobick, J., Kay, J.P., and Doremus, R.H., "Hydroxyapatite Synthesis and Characterization in Dense Polycrystalline Form," *J. Mater. Sci.*, **11**, (1976) 2027.
- [6] Peelen, J.G.J., Rejda, B.V., and de Groot, K., "Preparation and Properties of Sintered HA," *Ceramurgia Int.*, **4**, (1978) 71.
- [7] Uchida, A., Nade, S.M.L., McCartney, E.R., and Ching, W., "The Use of Ceramics for Bone Replacement," *J. Bone and Joint Surg.*, **66-B**, (1984) 269.
- [8] Jarcho, M., "Calcium Phosphate Ceramics as Hard Tissue Prosthetics," *Clin. Orthop.*, **157**, (1981) 259.
- [9] Asada, M., Miura, Y., Osaka, A., Oukami, K., and Nakamura, S., "Hydroxyapatite Crystal Growth on Calcium Hydroxyapatite Ceramics," *J. of Mat. Sci.*, **23**, (1988) 3202.
- [10] Ebrahimpour, E., Johnson, M., Richardson, C.F., and Nancollas, G.H., "The Characterization of HA Precipitation," *J. Coll. Int. Sci.*, **159**, (1993) 158.
- [11] Kokubo at all. "Bioactive Glass-Ceramics; Properties and Applications" *Biomaterials*, **12**, (1991) 155.
- [12] Radin, S., Ducheyne, P., Rothman, B. and Conti, A., *J. Biomed. Mater. Res.*, **37** (1997) 363.
- [13] Pantano, C. G., Clark, A. E. and Hench, L. L., *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, (1974) 412.
- [14] Kokubo, T., Kushitani, H., Sakkc, S., Kitsugi, T. and Yamamuro, T., *J. Biomed. Mater. Res.*, **24**, (1990) 721.
- [15] Tas, A.C. ve TÜBITAK, "Makro-gözenekli Kalsiyum Hidroksiapatit (HA) ve Tri-Kalsiyum Fosfat (TCP) Biyoseramiklerinin Üretimi," *Patent Bsv.*, Türk Patent Enstitüsü, 11 Ocak 1999.

- [16] Fleet, M. E. and Liu, X. "Site Preference of Rare Earth Elements in Hydroxyapatite [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂]." *Journal of Solid State Chemistry*, **149**, (2000) 391.
- [17] Carpena, J., Boyer, L., Fialin, M., Kienast, J. R., Lacount, J. L. "Ca²⁺, PO₄³⁻ ↔ Ln³⁺, SiO₄⁴⁻ coupled substitution in the apatitic structure : stability of the monosilicated fluor-britholite." *Earth and Planetary Sciences*, **333**, (2001) 373.
- [18] Karpov, A. S., Nuss, J., Jansen, M., Kazin, P. E., Tretyakov, Y. D. "Synthesis, crystal structure and properties of calcium and barium hydroxyapatites containing copper ions in hexagonal channels." *Solid State Sciences*, **5**, (2003) 1277.
- [19] Pasteris, J. D., Wopenka, B., Freeman, J. J., Rogers, K., Valsami-Jones, E., Van der Houwen, J. A. M., Silva, M. J. "Lack of OH in nanocrystalline apatite as a function of degree of atomic order: implications for bone and biomaterials." *Biomaterials*, **25**, (2004) 229.
- [20] Morgan, H., Wilson, R.M., Elliot, J.C., Dowker, S.E.P., Anderson, P. "Preparation and characterization of monoclinic hydroxyapatite and its precipitated carbonate apatite intermediate." *Biomaterials*, **21**, (2000) 617.
- [21] Naddari, T., Savariault, J. M., Feki, E. F., Salles, P. and Salah, A. B. "Conductivity and Structural Investigations in Lacunary Pb₆Ca₂Li₂(PO₄)₆ Apatite." *Journal of Solid State Chemistry*, **166**, (2002) 237.
- [22] Itatani, K., Iwafune, K., Howell, F. S., Aizawa, M. *Materials Research Bulletin*, **35**, (2000) 575.
- [23] Averbuch, M.T., & Durif, A.P., Topics in Phosphate Chemistry, *Word Scientific Publication*, London, 1996.
- [24] Ivanova, T. I., Frank-Kamenetskaya, O. V., Kol'tsov, A. B., and Ugolkov, V. L. "Crystal Structure of Calcium-Deficient Carbonated Hydroxyapatite" *Journal of Solid State Chemistry*, **160**, (2001) 340.
- [25] Elliot, J. C., Wilson, R.M. and Dowker, S.E.P., "Apatite Structures" *JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Advances in X-ray Analysis*, **45**, (2002) 172.
- [26] Leroy, N. and Bres, E.. "Structure and substitutions in fluorapatite" *European Cells E. and Materials*, **2**, (2001) 36.
- [27] Fleet, E. M., Pan, Y., "Site preference of rare earth elements in fluorapatite" *American Mineralogist*, **80**, (1995) 329.
- [28] Chirantha, P.R., "Synthesis and Characterization of Strontium Fluorapatite." Bachelor of Science University of Colombo, Sri Lanka (2001).

- [29] Hughes, J.M., Ertl, A., Bernhardt, H.J., Rossmam, G.R., Rakovan, J., *American Mineralogist*, **89**, (2004) 629.
- [30] Lexa, D; *Metallurgical and Materials Transaction A*, **30A**, (1999) 147.
- [31] Manecki, M., Maurice, P.A. and Traina, S.J., *American Mineralogist*, **85**, (2000) 932.
- [32] Sugiyama, S., Nakanishi, T., Ishimura, T., Moriga, T.; *Journal of Solid State Chemistry*, **143**, (1999) 296.
- [33] Yuan, H., Kurashina, K., de Bruijin, J.D., Li, Y., de Groot, K., Xingdong Z., *Biomaterials*, **20**, (1999) 1799
- [34] Klein, C.P., de Blicck-Hogervorst, J.M., Wolke, J.G., de Groot, K. “Studies of the solubility of different calcium phosphate ceramic particle in vitro.” *Biomaterials Sep*; **11(7)** (1990) 509.
- [35] Le Geros, R. Z., Le Geros, J . P ., Kijkowska, R., Zhenf R., Baptista, C. and Wong, J. L., in “Ceramic Transactions, Vol. 48. *Bioceramics: Materials and Applications*,” edited by G. Fischman, A. Clare and L. Hench (*American Ceramic Society*), (1995) 173.
- [36] Le Geros, R.Z., Le Geros, J.P.,. Dense hydroxyapatite, in: An Introduction to Bioceramics. *World Scientific*, Singapore, 1993.
- [37] Le Geros, R.Z., Tung, M.S., *Caries. Res.*, **17**, (1983) 419.
- [38] Lavernia, C. and Schoenung, J. “Calcium phosphate ceramics as bone substitutes.” *Ceramic Bull.*, **70(1)**, (1991) 95.
- [39] Brown, W. and Chow, L. “A new calcium phosphate, water-setting cement, in Cement Research Progress”, *Amer. Ceram. Soc.*, (1986) 351.
- [40] Fukase, Y., Eanes, E., Takagi, S., Chow, L., and Brown, W., “Setting reactions and compressive strengths of calcium phosphate cements”, *J. Dental Res.*, **69**, 1852.
- [41] Constantz, B., et al. “Skeletal repair by in-situ formation of the mineral phase of bone”, *Science*, **67**, (1995) 1796.
- [42] Dorozhkin, S.V., *J. Colloid Interface Sci.*, **191**, (1997) 489.
- [43] Dorozhkin, S.V., *J. Crystal Growth*, **182**, (1997) 133.
- [44] Dorozhkin, S.V., *Comments Znorg. Chem.*, **20**, (1999) 285.

- [45] Taş, C. A., Bayraktar D., “Biomimetic Preparation of HA Powders at 37 C in Urea-AND EnzymeUrease-Containing Synthetic Body Fluids” *Turk J. Med. Sci.*, TUBİTAK **30** (2000) 235.
- [46] Suzuki, T., Hirose, G., Oishi, S., “Contact angle of water droplet on apatite single crystals”, *Materials Research Bulletin*, **39**, (2004) 103.
- [47] Suetsugu, Y., Takahashi, Y., Okamura, F. P., and Tanaka, J., “Structure Analysis of A-Type Carbonate Apatite by a Single-Crystal X-Ray Diffraction Method”, *Journal of Solid State Chemistry*, **155**, (2000) 292.
- [48] Zhang, Y., Santos, J. D. “Microstructural characterization and in vitro apatite formation in CaO-P₂O₅-TiO₂-MgO-Na₂O glass-ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, (2001) 169.
- [49] Jinawath, S., Pongkao, D., Suchanek, W., Yoshimura, M., “Hydrothermal synthesis of monetite and hydroxyapatite from monocalcium phosphate monohydrate”, *International Journal of Inorganic Materials*, **3**, (2001) 997.
- [50] Siva Rama Krishna, D., Chaitanya, C. K., Seshadri, S. K. and Sampath Kumar, T. S., “Fluorinated Hydroxyapatite by Hydrolysis Under Microwave Irradiation”, *Trends Biomater. Artif. Organs.*, Vol (16)**1**, (2002) 15.
- [51] Komarneni, S. and Katsuki, H., “Nanophase materials by a novel microwave-hydrothermal process”, *Pure Appl. Chem.*, Vol.74, No.**9**, (2002) 1537.
- [52] Buvanewari, G. and Varadaraju, U.V., “Synthesis and Characterization of New Apatite-Related Phosphates”, *Journal of Solid State Chemistry*, **149**, (2000) 133.
- [53] Okazaki, M., Miake, Y., Tohda, H., Yanagisawa, T., Takahashi, J., “Fluorinated apatite synthesized using a multi-step fluoride supply system”, *Biomaterials*, **20**, (1999) 1303.
- [54] Zhang, H. G., Zhu, Q., Xie, Z. H., “Mechanochemical-hydrothermal synthesis and characterization of fluoridated hydroxyapatite”, *Materials Research Bulletin*, **3007**, (2005) 1.
- [55] Cheng, K., Shen, G., Weng, W., Han, G., Ferreira, J., M. F., Yang, J., “Synthesis of hydroxyapatite/fluoroapatite solid solution by a sol-gel method”, *Materials Letters*, **51**, (2001) 37.
- [56] Ternane, R., Boulon, G., Guyot, Y., Cohen-Adad, M. T., Trabelsi-Ayedi, M., Kbir-Arighuib, N., “Crystal growth, structural and spectroscopic characterization of undoped and Yb³⁺-doped oxyborapatite fibers”, *Optical Materials*, **22**, (2003) 117.

- [57] Layrolle, P., Ito, A., and Tateishi, T., "Sol-Gel Synthesis of Amorphous Calcium Phosphate and Sintering into Microporous Hydroxyapatite Bioceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (6), (1998) 1421.
- [58] Zhang, F., Zhuo-Hua, Z., Yang, T S. P., Mao, L. H., Chen, H. M., Yu, X. B., "Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanorods in the presence of anionic starburst dendrimer", *Materials Letters*, **59**, (2005) 1422.
- [59] Tkalce, E., Sauer, M., Nonninger, R., Schmidt, H., "Sol-gel-derived hydroxyapatite powders and coatings", *Journal of Materials Science*, **36**, (2001) 5253.
- [60] Miyaji, F., Kono, Y., Suyama, Y., "Formation and structure of zinc-substituted calcium hydroxyapatite", *Materials Research Bulletin*, **40**, (2005) 209.
- [61] Jallot, E., Irigaray, J.L., Oudadesse, H., Brun, V., Weber, G. and Frayssinet, P., "Resorption kinetics of four hydroxyapatite-based ceramics by particle induced X-ray emission and neutron activation analysis", *Eur. Phys. J. AP.*, **6**, (1999) 205.
- [62] Mori, K., Hara, T., Mizugaki, T., Ebitani, K., and Kaneda, K. "Hydroxyapatite-Supported Palladium Nanoclusters: A Highly Active Heterogeneous Catalyst for Selective Oxidation of Alcohols by Use of Molecular Oxygen" *J. Am Chem. Soc.*; ASAP Web Release Date 7-Aug-2004.
- [63] Kirk-Othmer, 'Encyclopedia of Chemical Technology', Smith, R., Boric Oxide, *Boric Acid, and Borates*, Vol 1, No:4, (1990).
- [64] Demiral Kurtuluş, F., "Bazı Metal Borfosfatların ve Borkarbürlerin Katı-Hal Yöntemiyle Sentezlenmesi ve Malzemelerin Karakterizasyon Çalışmaları", Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2003).
- [65] Kocakuşak, S., Akçay, K., Ayok, T., Köroğlu, J., Savaşçı, T. ve Tolun, R., "Akışkan Yatakta Bor Oksit Üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi", Tübitak Araştırma Merkezi, Rapor No:KM 323, (1998).
- [66] Shi, Y.J., *Solid State Chem.*, **45**, (1997) 129.
- [67] Palinka, K.K., Makasimova, S. I., Chibiskova, N.T., Dzhuvinskir, B.F., Gokhman, L.Z., *Inorg. Mater.*, **20**, (1984) 919.
- [68] Baykal, A., Kızılyallı, M., and Kniep, R., "Synthesis of $\text{NaMg}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]$ ", *J. of Mat.Sci.*, **35**, Sep. (2000) 4620.

- [69] Yılmaz, A., BU, X., Kızılyallı, M., Kniep, R., Stucky, G.D., "Cobalt Borate Phosphate, $\text{CO}_3[\text{BPO}_7]$, Synthesis and Characterisation", *J. Solid State Chemistry*, **156**, (2001) 281.
- [70] Coddington, J. M., and Taylor, M. J., *J. Coord. Chem.*, **20**, (1989) 27.
- [71] Goetzman, K., Karlheinz, D., Hans-Dieter, N., and Ralf, G., Patent CA, C09K015, (1996).
- [72] Bulur, E., Goeksu, H.Y., Wieser, A., Figel, M., and Oezer, A.M., *Radiation Prot. Dosim.*, **65**, (1996) 373.
- [73] Jak, M.J.K., Kelder, E.M., Van Zomeren, A.A., and Schoonman, J., *Proc. Electrochem. Soc.*, **96-14**, (1996) 58.
- [74] Sevov, S.C., *Angew Chem.*, 108, (1996) 2814; *Angew Chem Int. Ed. Engl.*, **36**, (1996) 2630.
- [75] Trompeter, W.J., Reyes, A.G., Vickridge, I.C., Markwitz, A., "Lithium and Boron Distributions in Geological Samples", *Nuclear Instruments and Methods in Physic Research*, **B 158**, (1999) 568.
- [76] Vasovic, D. D. and Stajakovic, D.R. Zec, S.P., *Materials Research Bulletin*, Vol. 32, No.6, (1997) 779.
- [77] Serpek, E. Bor mucizesi I: Bor nedir, kimlerdendir?. *Pivolka*, **2(3)**, (2003) 10.
- [78] Maden Tetkik Arama Enstitüsü web sayfası (<http://www.mta.gov.tr/>).
- [79] Şener, S., Özbayoğlu, G. ve Demirci, Ş., "Changes in The Structure of Ulexite on Heating", *Thermochimica Acta* , **362** , (1997) 107.
- [80] Tunç, M., Erşahan, H., Yapıcı, S. ve Çolak, S., " Dehydration Kinetics of Ulexite Fom Thermogravimetric Data", *Journal of Thermal Analysis*, **48**, (1997) 403.
- [81] Fan, G., Peizhen, F., Liu Feng, W. J., Zhiping, Y., Yicheng, W., "Hydrothermal synthesis, characterization and nonlinear optical effect of orthorhombic phase $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ", **45**, (2000) 1756.
- [82] Helvacı, C., *BAÜ Fen Bil. Enst. Derg.5*. **1**, (2003).
- [83] Fan, G., Peizhen, F., Junxin, W., Feng, L., Zhiping, Y. & Yicheng, W., "Hydrothermal synthesis, characterization and nonlinear optical effect of orthorhombic phase $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ", *Chinese Science Bulletin*, Vol.45 No.19 (2000).

[84] Mergen, A., Aslanoğlu, Z., “Low-temperature fabrication of anorthite ceramics from kaolinite and calcium carbonate with boron oxide addition”, *Ceramics International*, **29**, (2003) 667.

[85] Zhang, Y., Liang, J. K., Chen, X.L., He, M., Xu, T., “A structural study of $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ ”, *Journal of Alloys and Compounds*, **327**, (2001) 96.

[86] Kulinich, S. A., Zhukov, A. N., Sevast'yanova, L. G., Burdina, K. P., “On some alkali- and alkaline-earth-metal boron nitrides, unsaturated with boron”, *Diamond and Related Materials*, **8**, (1999) 2152.

[87] Ogita, N., Nagai, S., Okamoto, N., Iga, F., Kunii, S., Akamitsu, T., Akimitsu, J. and Udagawa, M., “Raman scattering study of CaB_6 and YbB_6 ”, *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, (2004) 461.

[88] Ternane, R., Cohen-Adad, M. Th., Boulon, G., Florian, P., Massiot, D., Trabelsi-Ayedi, M., Kbir-Ariguib, N., “Synthesis and characterization of new oxyborapatite. Investigation of the ternary system $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ ”, *Solid State Ionics*, **160**, (2003) 183.

[89] Ternane, R., Cohen-Adad, M.Th., Panczer, G., Goutaudier, C., Kbir-Ariguib, N., Trabelsi-Ayedi, M., Florian, P., Massiot, D., “Introduction of boron in hydroxyapatite: synthesis and structural characterization”, *Journal of Alloys and Compounds*, **333**, (2002) 62.

[90] Ternane, R., Cohen-Adad, M.Th., Panczer, G., Goutaudier, C., Dujardin, C., Boulon, G., Kbir-Ariguib, N., Trabelsi-Ayedi, M., “Structural and luminescent properties of new Ce^{3+} doped calcium borophosphate with apatite structure”, *Solid State Sciences*, **4**, (2002) 53.

[91] Elliot, J.C., Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, Studies in Inorganic Chemistry, Vol.18, Elsevier, Amsterdam, 1994.

[92] Ternane, R., Panczer, G., Th.Cohen-Adad, M., Goutaudier, C., Boulon, G., Kbir-Ariguib, N., Trabelsi-Ayedi, M., “Relationships between structural and luminescence properties in Eu^{3+} doped new calcium borohydroxyapatite”, *Optical Materials*, **16**, (2001) 291.

[93] Raynaud, S., Champion, E., Bernache-Assollant, D., Thomas, P., “Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders”, *Biomaterials*, **23**, (2002) 1065.

[94] Baykal, A., Gözel, G., Kızılyallı, M., Toprak, M., Kniep, R., “X-RAY Powder Diffraction and IR Study of Calcium Borophosphate, CaBPO_5 ”, *Turk J Chem.*, **24**, (2000) 381.

- [95] Baykal, A., "Synthesis and Characterization of Alkaline Earth and Rare Earth Borophosphate Compounds", Ph. D. Thesis, METU Ankara, 1999.
- [96] Robert, L.E.J., *Solid State Chemistry*, Vol .10, Butter Univ. Park Press, London (1972).
- [97] Gedye, R.; Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., *Tetrahedron Lett.*, **27**, (1986) 279.
- [98] Byrappa, K., "Hydrothermal Growth of Crystals, in: *Handbook of Crystal Growth*, (D. T. J. Hurle, ed.), pp. 465–562, *Elsevier Science B.V.*, England (1994).
- [99] Liu, H. S., Chin, T. S., Lai, L. S., Chiu, S.Y., Chung, K.H., Chang, C. S. and Lui, M. T., "Hydroxyapatite Synthesized by a Simplified Hydrothermal Method." *Ceramics International*, **23**, (1997) 19.
- [100] Baykal, A., Kızılyallı, M., Toprak, M., Kniep, R., "Hydrothermal and Microwave Synthesis of Boron Phosphate, BPO₄", *Turk J. Chem.*, **25**, (2001) 425.
- [101] <http://www.mam.gov.tr/enstituler/me/me-egitim-soljel.htm>
- [102] Sargin, Y., Kızılyallı, M., Telli, C. & Güler, H., "A New Method for the Solid-State Synthesis of Tetracalcium Phosphate, a Dental Cement:X-Ray Powder Diffraction and IR Studies", *Journal of the European Ceramic Society*, **17**, (1997) 963.
- [103] Taş, A. C. "Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders." *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, (2000) 2389.
- [104] Taş, A. C., "X-ray diffraction data for flux-grwn calcium hydroxyapatite whiskers", *Powder Diffraction*, **16 (2)**, June 2001.
- [105] Yingchao, H., Shipu, L., Xinyu, W., Xiaoming, C., *Materials Research Bulletin*, **39**, (2004) 25.
- [106] Piotrowski, A., Kahlenberg, V., Fischer, R. X., Lee, Y. & Parize, J. B., *Am. Mineral.*, **87**, (2002) 715.
- [107] Schneider, W. N., *Jahrb. Mineral. Monatash.* (1967) 284.
- [108] Sudarsanan, K., Mackie, P. E. & Young, R. A., *Mater. Res. Bull.*, **7**, (1972) 1331.
- [109] Kim, J. Y., Fenton, R. R., Hunter, B. A. & Kennedy, B. J., *Aust. J. Chem.*, **53**, (2000) 679.
- [110] Elliot, J. C., Dykes, E. & Mackie, P. E., *Acta Cryst.*, **B37**, (1981) 435.

- [111] Alberius-Henning, P., Landa-Canovas, A. R., Larsson, A.K. & Lidin, S., *Acta Cryst.*, **B55**, (1999) 170.
- [112] Wilhelmi, K. A. & Jonsson, O., *Acta Chem. Scand.*, **19**, (1965) 177.
- [113] Wardojo, T. A. & Hwu, S. J., *Acta Cryst.*, **C52**, (1996) 2959.
- [114] Rouse, R. C., Dunn, P. J. & Peacor, D. R., *Am. Mineral.*, (1984) 920.
- [115] Noetzel, D., Wulff, H. & Herzog, G. J., *Alloys Compd.*, **215**, (1994) 281.
- [116] Sudarsanan, K. & Young, R. A., *Acta Cryst.*, **B28**, (1972) 3668.
- [117] Kim, H. V., Noh, H. J., Koh, H. Y., Kim, H. E., Kim, H. M., “Effect of CaF₂ on densification and properties of hydroxyapatite zirconia composites for biomedical applications”, *Biomaterials*, **23**, (2002) 4113.
- [118] Hill, et al., *Am. J. Sci.*, **242**, (1944) 457.
- [119] Lee, J. S., Hsu, C. K., “A study on thermal properties of β -Ca(PO₃)₂ whiskers and on devitrification mechanism of calcium phosphate glass system”, *Thermochimica Acta*, **339**, (1999) 103.
- [120] Temur, H., Kocaman Cevherinin Fosforik Asit Çözeltilerinde Çözünürlüğü. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Tez No:76950.
- [121] Ito, A., et. al., *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, **96**, (1988) 305.
- [122] Fleet, M. E., Pan, Y. M., *Am. Mineral.*, **80**, (1995) 329.
- [123] Bıgı, A., Falın, G., Foresti, E., Ripamonti, A., Gazzano, M., Roveri, N., “Rietveld structure refinement of synthetic magnesium substituted β -tricalcium phosphate”, *Z. Kristallogr.*, **211**, (1996) 13.
- [124] Mackie, P. E., Young, R. A., *J. Appl. Crystallogr.*, **6**, (1973) 26.
- [125] Sudarsanan, K., Young, R. A., *Acta Crystallogr., Sec. B*, **34**, (1978) 1401.
- [126] Manjubala, I., Sivakumar, M., “In-situ synthesis of biphasic calcium phosphate ceramics using microwave irradiation”, *Materials Chemistry and Physics*, **71**, (2001) 272.
- [127] Baykal, A., Gürbüz, G., Kızılyallı, M. and Kniep, R., “Discussion On The Structure of Boron Containing Apatite”, *Key Engineering Materials Vols. 264-268*, (2004) 2017.

- [128] Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, (1998) 82.
- [129] Cao, J. M., Feng, J., Deng, S. G., Chang, X., Wang, J., Liu, J. S., Lu, P., Lu, H. X., Zheng, M. B., Zhang, F., Tao, J., *Journal of Materials Science*, (2005).
- [130] Baykal, A., Kızılyallı, M., “Bor ihtiva eden apatit yapıların sentezi ve karakteriasyonu”, *BAÜ Fen Bil. Enst. Derg.5. 1*, (2003).
- [131] Torrent-Burgues, J., Gomez-Morales, J., Lopez-Macipe, A., Rodriguez-Clemente, R., *Cryst. Res. Technol.*, **34**, (1999) 757.
- [132] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, A. Willey-Interscience Publication, John Willey and Sons, 1986.
- [133] Raynaud, S., Champion, E., Bernache-Assollant, D., Thomas, P., *Biomaterials*, **23**, (2002) 1065.
- [134] Hughes, J. M., Cameron, M., and Crowley, K.D., “Ordering of divalent cations in the apatite structure:Crystal structure refinements of natural Mn and Sr bearing apatite”, *American Mineralogist*, **76**, (1991) 1857.